

**BAZI AZOT DÖNOR LİGANDLARI ile Mo(0) ve Pd(II) KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ ve MMA POLİMERİZASYONUNA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

Murat Emre HANHAN

**Zonguldak Karaelmas Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalında
Doktora Tezi
Olarak Hazırlanmıştır**

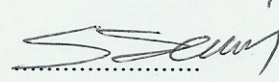
ZONGULDAK

Şubat 2008

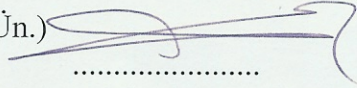
KABUL:

Murat Emre HANHAN tarafından hazırlanan "Bazı Azot Dönör Ligandları ile Mo(0) ve Pd(II) Komplekslerinin Sentezi ve MMA Polimerizasyonuna Etkilerinin İncelenmesi" başlıklı bu çalışma jürimiz tarafından değerlendirilerek, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında doktora tezi olarak ~~oybirliğiyle~~ (veya oyçokluğuyla) kabul edilmiştir. 21/01/2008

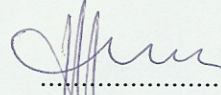
Başkan: Prof. Dr. Selahattin SERİN (Çukurova Ün.)



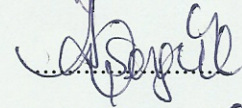
Üye : Prof. Dr. Ulvi AVCIATA (Yıldız Teknik Ün.)



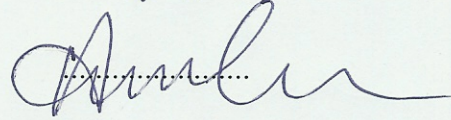
Üye : Prof. Dr. Baki HAZER (Z.K.Ü.)



Üye : Doç. Dr. Abdurrahman ŞENGÜL



Üye : Doç. Dr. Ayfer MENTEŞ (Z.K.Ü.)
(Tez Danışmanı)



ONAY:

Yukarıdaki imzaların, adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.



Prof. Dr. Mustafa SÖZEN
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

“Bu tezdeki tüm bilgilerin akademik kurallara ve etik ilkelere uygun olarak elde edildiğini ve sunulduğunu; ayrıca bu kuralların ve ilkelerin gerektirdiği şekilde, bu çalışmadan kaynaklanmayan bütün atıfları yaptığımı beyan ederim.”

Murat Emre HANHAN

ÖZET

Doktora Tezi

BAZI AZOT DÖNOR LİGANDLARI ile Mo(0) ve Pd(II) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ ve MMA POLİMERİZASYONUNA ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

Murat Emre HANHAN

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Ayfer MENTEŞ

Ocak 2008, 115 sayfa

Sulu-faz organometalik katalizörler tekrar kazanımları açısından “yeşil katalizörler” olarak son zamanlarda hem araştırma gruplarınca hem de endüstriyel alanda ilgi çekmektedir. N-hetereosiklik ligandlardan olan piridiniliminler geçiş metalleri ile kompleks verirler. Bu çalışmada, suda çözünebilir α -diimin ligandlar, substitute piridinler ile sülfolanmış veya karboksillenmiş aminobenzenlerin kondenzasyon reaksiyonlarından hazırlandı. Bu α -diimin ligandlarının molibden(0) tetrakarbonil ve palladium(II) klorür kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin hepsi elemental analiz, LC-MS (APCI), FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektroskopisi ile karakterize edildi. Bu komplekslerin pH'ya bağlı faz transferi incelendi. Bu pH'ya bağlı faz transferi bazı molibden komplekslerinde bozunmadan en az 10 defa gerçekleştirildi. Böylece bu komplekslerin organik ve sulu faz arasındaki transferi basit bir pH ayarlaması ile yapılabileceği gösterildi. Komplekslerin metil metakrilatı polimerleşirmesi üzerine katalitik etkileri belirlendi.

ÖZET (devam ediyor)

Anahtar Sözcükler : Suda çözünebilir kompleks, Sülfolanmış aminobenzen, N-heterosiklik ligand, Molibden(0) tetrakarbonil, Palladyum(II) klorür, Polimetilmetakrilat.

Bilim Kodu : 405.01.01

ABSTRACT

Ph. D. Thesis

THE SYNTHESIS of Mo(0) and Pd(II) COMPLEXES WITH SOME NITROGEN DONOR LIGANDS and INVESTIGATION OF THEIR EFFECT ON MMA POLYMERIZATION

Murat Emre HANHAN

**Zonguldak Karaelmas University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry**

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ayfer MENTEŞ

January 2008, 115 pages

Aqueous-phase organometallic catalysts as recoverable “green catalysts” have been of growing interest in recent years by research groups and industrial interest. Pyridinylimines are belonging to N-heterocyclic ligands give complexes with transition metals. In this work, water-soluble α -diimine ligands were prepared from the condensation reactions of sulfonated or carboxylated aminobenzene with substituted pyridine. Molybdenum(0) tetracarbonyl and palladium(II) chloride complexes of these α -diimine ligand were synthesized. All the complexes were characterized by elemental, LC-MS (APCI), FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ spectroscopy. The pH dependent phase transfer of these complexes was investigated. This pH dependent phase transfer was accomplished over 10 times with no evidence of decomposition for some molybdenum complexes. Thus these complexes can demonstrate their ability to be transferred between organic and aqueous phases *via* a simple pH adjustment. Their catalytic activities on methyl methacrylate polymerization were determined.

ABSTRACT (continued)

Key Words: Water-soluble complex, Sulfonated aminobenzene, N-heterocyclic ligand, Molybdenum(0) tetracarbonyl, Palladium(II) chloride, Polymethylmethacrylate.

Science Code: 405.01.01

TEŞEKKÜR

Doktora tez danışmanlığımı üstlenen ve her konuda yardımlarını gördüğüm sayın hocam Doç. Dr. Ayfer MENTEŞ' e sonsuz saygı ve Őükranlarımı sunarım.

Bu çalışmanın yürütülmesinde değerli fikirleri ile katkıda bulunan sayın hocam Prof. Dr. Baki HAZER' e yardımlarından dolayı çok teşekkür ederim.

Yaşamım boyunca bana her konuda destek olan, güvenen ve başarımda en büyük paya sahip olan anneme ve babama çok teşekkür ederim. Çalışmalarım süresince yakın ilgi ve desteğini benden esirgemeyen ve beni cesaretlendiren sevgili eşim **Hayal**'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Zonguldak Karaelmas Üniversitesi (BAP 2007-13-02-05) ve TÜBİTAK'a (104T364) sağladıkları maddi destekten dolayı teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxi
BÖLÜM 1 GİRİŞ.....	
1.1 KATALİZÖR NEDİR?.....	1
1.1.1 Homojen ve Heterojen Katalizörlerin Karşılaştırılması.....	2
1.1.2 Faz Transfer Katalizörleri.....	3
1.1.3 Homojen Katalizörlerin Heterojenasyonu.....	5
1.1.4 Yeşil Kimya ve Katalizörler.....	7
1.2 SUDA ÇÖZÜNEBİLİR ORGANOMETALİK KATALİZÖRLERİN SENTEZİ.....	9
1.2.1 Suda Çözünebilir Organometalik Bileşiklerin Katalitik Özellikleri.....	17
BÖLÜM 2 GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN MMA POLİMERİZASYONUNDA KULLANIMI.....	19
2.1 KARBON HALOJEN BAĞLARININ GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ İLE AKTİVASYONU.....	22
BÖLÜM 3 DENEYSEL KISIM.....	27

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.1 KULLANILAN MADDELER.....	27
3.2 KULLANILAN ALETLER.....	28
3.3 LİGANGLARIN SENTEZİ.....	29
3.3.1 Genel Yöntem (41 ve 43) Sentezi.....	29
3.3.2 Genel Yöntem (44 ve 46) Sentezi.....	29
3.3.3 Genel Yöntem (47 ve 48) Sentezi.....	29
3.3.4 3-(piridin-2-iletülenamino)benzoik asit, (41) Sentezi.....	30
3.3.5 3-(fenil(piridin-2-il)metülenamino)benzoik asit, (43) Sentezi.....	31
3.3.6 Sodyum-3-(piridin-2-iletülenamino)benzensulfonat, (44) Sentezi.....	31
3.3.7 Sodyum-3-(fenil(piridin-2-il)metülenamino)benzensulfonat, (46) Sentezi	31
3.3.8 3,3'-bütan-2,3-diyilidenbis(azan-1-il-1-iliden)dibenzoik asit, (47)	
Sentezi.....	32
3.3.9 Sodyum 3,3'-bütan-2,3-diyilidenbis(azan-1-il-1-iliden) dibenzen	
sulfonat, (48) Sentezi.....	32
3.4 KOMPLEKSLERİN SENTEZİ.....	33
3.4.1 Genel Yöntem (49, 51, 52, 54, 61 ve 63) Sentezi.....	33
3.4.2 Genel Yöntem (50 ve 53) Sentezi.....	34
3.4.3 Genel Yöntem (52, 57, 58, 60, 62 ve 64) Sentezi.....	35
3.4.4 Genel Yöntem (53 ve 59) Sentezi.....	35
3.4.5 (41) Ligandının Mo(CO) ₆ ile verdiği Kompleks, [Mo(CO) ₄ (41)], 49.....	36
3.4.6 (42) Ligandının Mo(CO) ₆ ile verdiği Kompleks, [Mo(CO) ₄ (42)], 50.....	36
3.4.7 (43) Ligandının Mo(CO) ₆ ile verdiği Kompleks, [Mo(CO) ₄ (43)], 51.....	36
3.4.8 (44) Ligandının Mo(CO) ₆ ile verdiği Kompleks, [Mo(CO) ₄ (44)], 52.....	37
3.4.9 (45) Ligandının Mo(CO) ₆ ile verdiği Kompleks, [Mo(CO) ₄ (45)], 53.....	37
3.4.10 (46) Ligandının Mo(CO) ₆ ile verdiği Kompleks, [Mo(CO) ₄ (46)], 54.....	37
3.4.11 (41) Ligandının Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂ ile verdiği Kompleks, [PdCl ₂ (41)], 55.	38
3.4.12 (42) Ligandının Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂ ile verdiği Kompleks, [PdCl ₂ (42)], 56	38
3.4.13 (43) Ligandının Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂ ile verdiği Kompleks, [PdCl ₂ (43)], 57	38
3.4.14 (44) Ligandının Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂ ile verdiği Kompleks, [PdCl ₂ (44)], 58	39
3.4.15 (45) Ligandının Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂ ile verdiği Kompleks, [PdCl ₂ (45)], 59	39
3.4.16 (46) Ligandının Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂ ile verdiği Kompleks, [PdCl ₂ (46)], 60.	39

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
3.4.17 (47) Ligandının Mo(CO) ₆ ile verdiği Kompleks, [Mo(CO) ₄ (47)], 61.....	40
3.4.18 (47) Ligandının Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂ ile verdiği Kompleks, [PdCl ₂ (47)], 62	40
3.4.19 (48) Ligandının Mo(CO) ₆ ile verdiği Kompleks, [Mo(CO) ₄ (48)], 63.....	40
3.4.20 (48) Ligandının Pd(CH ₃ CN) ₂ Cl ₂ ile verdiği Kompleks, [PdCl ₂ (48)], 64	41
3.5 DİĞER SENTEZLER.....	41
3.5.1 3,5-Dimetil-4-[(piridin-2-iletillen)amino]-benzensülfonik asit sentezi, 65.....	41
3.5.2 3,5-dimetil-4-[1-(piridin-2-il)etilidenamino]benzensülfonik asit sentezi, 66.....	42
3.5.3 [CuCl ₂ (41)] Sentezi, 67.....	42
3.5.4 [CuCl ₂ (42)] Sentezi, 68.....	43
3.6 POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI.....	43
3.6.1 Genel Yöntem.....	43
3.6.2 Boş Denemeler.....	44
3.6.3 Polimerizasyon Reaksiyonu.....	44
3.6.4 Katalizör Geri Kazanımı.....	45
BÖLÜM 4 BULGULAR VE TARTIŞMA.....	47
4.1 SENTEZLENEN LİGAND VE KOMPLEKSLERİN KARAKTERİZASYONU.....	47
4.2 KOMPLEKSLERİN pH'a BAĞLI OLARAK FAZ TRANSFERLERİNİN İNCELENMESİ.....	51
4.3 KOMPLEKSLERİN KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ.....	52
4.4 SENTEZLENEN POLİMERLERİN TAKTİSİTELERİNİN BELİRLENMESİ.	61
KAYNAKLAR.....	65
BİBLİYOGRAFYA.....	69
EK AÇIKLAMALAR A SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ¹ H-NMR SPEKTRUMLARI.....	71

İÇİNDEKİLER (devam ediyor)

	<u>Sayfa</u>
EK AÇIKLAMALAR B SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ¹³ C-NMR SPEKTRUMLARI.....	81
EK AÇIKLAMALAR C SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI.....	91
EK AÇIKLAMALAR D SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN LC-MS SPEKTRUMLARI.....	101
ÖZGEÇMİŞ.....	115

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	Basit bir katalitik dönüşüm.....	2
1.2	Faz transfer katalizinde ekstraksiyon mekanizması.....	4
1.3	Polimer destekli molibden karbonil katalizörünün sentez aşaması.....	6
1.4	Suda çözünebilir fosfinler.....	9
1.5	Suda çözünebilir asimetric ve simetric diimin ligandları.....	10
1.6	Pt(0) kompleksi sentezi.....	11
1.7	Pt(II) ve Pd(II) klorür komplekslerinin sentezi.....	11
1.8	Hidrofilik piridinimin ligantları ile iki değerlikli geçiş metal komplekslerinin sentezi.....	12
1.9	Suda çözünebilir W(0) kompleksi.....	13
1.10	Suda çözünebilir Pt(II) kompleksleri.....	14
1.11	Suda çözünebilir çinko kompleksi.....	15
1.12	Schiff bazı monomerinin sentezi.....	16
1.13	Aromatik vinillerin 2-arilpropionik aside karbonilasyonu.....	17
1.14	Suda çözünebilir palladyum kompleksi.....	17
1.15	Etilen (R=H), stiren (R=H) ve propenin (R=CH ₃) palladyum katalizli hidrokarbonilasyonu.....	18
2.1	α-Olefinlerin yaşayan polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmesi.....	20
2.2	2,5-Didodesil-1,4-dipropinilbenzenin polimerizasyon reaksiyonu ve kullanılan katalizörler.....	21
2.3	Molibden tetrakarbonil polieterik Schiff bazı kompleksi.....	22
2.4	Molibden tetrakarbonil difosfin kompleksi.....	22
2.5	MMA'ın CCl ₄ /[RuCl ₂ (PPh ₃) ₃]/MeAl(ODBP) ₂ katalizör sistemi ile polimerizasyonu.....	23
2.6	Kullanılan başlatıcılar.....	24
3.1	Sentezlenen ligandların gösterimi.....	30
3.2	Sentezlenen komplekslerin gösterimi.....	33
3.3	49, 51, 52, 54, 61 ve 63 komplekslerinin sentezi.....	34
3.4	55, 57, 58, 60, 62 ve 64 komplekslerinin sentezi.....	35
3.5	65 ligandı.....	41

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
3.6	66 ligandı.....	42
3.7	67 kompleksi.....	42
3.8	68 kompleksi.....	43
3.9	Polimerizasyon deney düzeneği.....	44
4.1	Komplekslerin fazlar arasındaki geçişi.....	51
4.2	Polimerizasyon mekanizması.....	54
4.3	CCl ₄ miktarındaki değişimin M _n üzerine etkisi.....	55
4.4	Kompleks miktarındaki değişimin M _n üzerine etkisi.....	55
4.5	MMA miktarının M _n üzerine etkisi.....	56
4.6	CCl ₄ miktarının polimer verimine etkisi.....	56
4.7	Kompleks miktarının polimer verimine etkisi.....	57
4.8	MMA miktarının polimer verimine etkisi.....	57
4.9.a	Sentezlenen komplekslerin MMA polimerizasyonuna etkisi.....	60
4.9.b	Sentezlenen komplekslerin polimer verimi üzerine etkisi.....	60
4.10	PMMA'nın 0.5-1.2 ppm aralığındaki ¹ H-NMR spektrumu.....	63
A.1	41 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	73
A.2	43 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	73
A.3	44 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	73
A.4	46 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	74
A.5	47 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	74
A.6	48 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	74
A.7	49 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	75
A.8	50 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	75
A.9	51 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	75
A.10	52 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	76
A.11	53 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	76
A.12	54 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	76
A.13	55 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	77
A.14	56 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	77
A.15	57 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	77
A.16	58 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	78
A.17	59 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	78

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
A.18	60 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	78
A.19	61 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	79
A.20	62 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	79
A.21	63 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	79
A.22	64 bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	80
B.1	41 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	83
B.2	43 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	83
B.3	44 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	83
B.4	46 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	84
B.5	47 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	84
B.6	48 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	84
B.7	49 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	85
B.8	50 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	85
B.9	51 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	85
B.10	52 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	86
B.11	53 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	86
B.12	54 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	86
B.13	55 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	87
B.14	56 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	87
B.15	57 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	87
B.16	58 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	88
B.17	59 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	88
B.18	60 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	88
B.19	61 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	89
B.20	62 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	89
B.21	63 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	89
B.22	64 bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	90
C.1	41 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	93
C.2	43 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	93
C.3	44 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	93
C.4	46 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	94
C.5	47 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	94

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
C.6	48 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	94
C.7	49 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	95
C.8	50 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	95
C.9	51 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	95
C.10	52 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	96
C.11	53 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	96
C.12	54 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	96
C.13	55 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	97
C.14	56 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	97
C.15	57 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	97
C.16	58 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	98
C.17	59 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	98
C.18	60 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	98
C.19	61 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	99
C.20	62 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	99
C.21	63 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	99
C.22	64 bileşiğinin FT-IR spektrumu.....	100
D.1	41 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	103
D.2	43 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	103
D.3	44 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	104
D.4	46 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	104
D.5	47 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	105
D.6	48 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	105
D.7	49 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	106
D.8	50 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	106
D.9	51 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	107
D.10	52 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	107
D.11	53 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	108
D.12	54 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	108
D.13	55 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	109
D.14	56 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	109
D.15	57 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	110

ŞEKİLLER DİZİNİ (devam ediyor)

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
D.16	58 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	110
D.17	59 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	111
D.18	60 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	111
D.19	61 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	112
D.20	62 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	112
D.21	63 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	113
D.22	64 bileşiğinin LC-MS spektrumu.....	113

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>No</u>		<u>Sayfa</u>
1.1	Homojen kataliz ile heterojen katalizin karşılaştırılması.....	3
1.2	Sulu-bifazik kataliz reaksiyonları.....	5
1.3	Suda çözünebilir N-döner ligandların Michael katılması ile sentezi.....	15
4.1	Polimerizasyon sonuçları.....	53
4.2	GPC sonuçlarının karşılaştırılması.....	59
4.3	Komplekslerin geri dönüşüm özellikleri.....	61
4.4	Polimerlerin hesaplanan taktisite oranları.....	62-

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

α	: alfa
acac	: asetilasetonat
AN	: akrilonitril
Ar	: aril
Bu ^t	: <i>t</i> -bütil
<i>n</i> -Bu	: <i>n</i> -bütil
br	: geniş
°C	: santigrat derece
CHCl ₃	: kloroform
CH ₂ Cl ₂	: diklorometan
CH ₃ CN	: asetonitril
CCl ₄	: karbontetraklorür
cm ⁻¹	: dalgasayısı
Dak	: dakika
Δ	: delta
δ	: delta
DMF	: dimetilformamit
DMSO	: dimetilsülfoksit
η	: eta
Et	: Etil
ν	: frekans
GPC	: jel geçirgenlik kromatografisi
H ₂ O	: su Hz : Hertz
HCl	: hidroklorik asit
h ν	: elektromanyetik ışın
IR	: infrared
L	: litre
LC-MS	: sıvı kromatograf - kütle spektrometresi
m	: multiplet

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ (devam ediyor)

M_n	: sayıca ortalama mol kütlesi
M_w	: kütlece ortalama mol kütlesi
M_w/M_n	: molekülağırlığı dağılımı
MAO	: metilalüminoksan
Me	: metil
MeOH	: metanol
mHz	: megahertz
MMA	: metilmetakrilat
[MeAl(ODBP) ₂]	: metilalüminyum bis(2,6-di-tert-bütilfenoksit)
mg	: miligram
μ L	: mikrolitre
mL	: mililitre
m/z	: kütle / yük
NaOH	: sodyum hidroksit
nm	: nanometre
NMR	: nükleer manyetik rezonans
Ph	: fenil
PMMA	: polimetilmetakrilat
ppm	: part per million
PPh ₃	: trifenilfosfin
ⁱ Pr	: <i>i</i> -propil
R	: alkil
s	: singlet
scCO ₂	: süperkritik karbondioksit
t	: triplet
THF	: tetrahidrofur
TMS	: tetrametilsilan
tppts	: tris(<i>m</i> -sülfenil)fosfin trisodyum tuzu
tppms	: trifenilfosfin monosülfat
TsO ⁻	: paratoluensülfonat
UV	: ultraviyole
X	: süstitüe grup

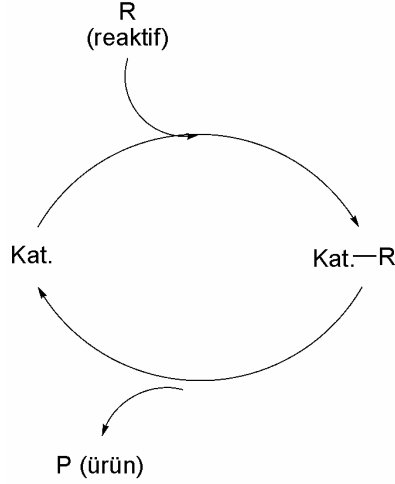
BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 KATALİZÖR NEDİR?

Katalizörler kimyasal dönüşümleri için anahtar konumundadırlar. Bir çok endüstriyel sentez ve hemen hemen bütün biyolojik reaksiyonlar katalizöre ihtiyaç duyarlar. Ayrıca, katalizörler çevrenin korunması için de ayrı bir önem taşırlar. Buna verilecek en iyi örnek arabalarda kullanılan katalitik dönüştürücülerdir. Katalitik reaksiyonlar antik çağlardan beri kullanılmasına rağmen katalizin nasıl gerçekleştiği o zamanlar bilinmemekteydi. Örneğin, şekerin fermentasyon ile etanole dönüşümü ve etanolün de asetik aside dönüşümü enzimler (biyokatalizörler) yardımı ile gerçekleşmektedir. Ancak eski dönemlerde bu bilinmemekteydi. Katalizörlerin sentezi ve kullanımı bundan 200 yıl önce başlamış ve önemi artarak günümüze kadar gelmiştir (van Leeuwen 2004).

Katalizör terimi, 1836 yılında Berzelius tarafından çeşitli bozunma ve dönüşüm reaksiyonları üzerine ortaya atılmıştır. Ancak günümüzde kullandığımız katalizör terimi Ostwald tarafından bulunmuştur. Bu tanıma göre katalizör kimyasal reaksiyonu hızlandıran ve reaksiyondan etkilenmeden çıkan bileşiğe denir. Bilindiği gibi katalizör reaksiyon sonunda değişmeden kalır. Bunun yanında katalizör, katalitik reaksiyon esnasında reaktifler ile kimyasal bağlanma yapar. Bu nedenle kataliz bir çevrimli prosestir. Reaktifler katalizörün bir ucuna bağlanırken, katalizörün diğer tarafında ürünler oluşur ve katalizörden ayrılır. Bu dönüşüm basit olarak Şekil 1.1'de gösterilmiştir. Ara ürün, katalizör kompleksleri oldukça aktiftir ve bu nedenle belirlenmeleri oldukça zordur (Hagen 2006).



Şekil 1.1 Basit bir katalitik dönüşüm.

1.1.1 Homojen ve Heterojen Katalizörlerin Karşılaştırılması

Katalizörler günümüzde iki ana başlık altında toplanmaktadır. Birincisi heterojen katalizörler (katı-hal katalizörleri) ve diğeri de homojen katalizörlerdir. Bunların yanında katı destekli homojen katalizörlerde ara noktada yer edinmişlerdir. Katı destekli katalizörlerde katalitik olarak aktif bileşik, bir destek maddesine tutturulur. Gaz veya sıvı faz içerisinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda kullanılan katalizörlere homojen katalizör denir. Homojen katalizörlere örnek olarak geçiş metal kompleksleri verilebilir. Heterojen katalizörler ise birkaç faz arasında kullanılırlar. Genellikle katalizör katıdır ve reaktifler de gaz veya sıvı fazdadır (Hagen 2006).

Heterojen katalizde, reaktifler ile katalizör ayrı fazlarda iken homojen katalizde hem reaktifler hem de katalizör aynı fazda bulunur. Bu nedenle homojen katalizörlerin dağılımı, heterojen katalizörlere göre çok daha iyidir. Dağılım özelliklerinin yüksek olması nedeniyle homojen katalizörler, heterojen katalizörlere göre daha yüksek aktiflik ve seçicilik gösterirler (Hagen 2006).

Günümüzde, heterojen katalizörler üzerine eleştiriler hızla artmaktadır. Bu nedenle heterojen ve homojen kataliz arasındaki karşılaştırmalar artış göstermektedir. Bu karşılaştırmalarda, homojen katalizin sterik ve elektronik özelliklerinin çeşitliliği ve mekanizmanın anlaşılabilirliğinden dolayı daha avantajlı olduğu açıktır (Çizelge 1.1). Homojen katalizörlerin

en temel endüstriyel dezavantajı, katalizörün geri kazanımıdır. Çizelge 1.1 de görüldüğü üzere homojen katalizörlerin heterojenasyonunun yapılması öngörülmektedir. Buna örnek olarak, homojen bir katalizörün bir katı desteğe bağlanması verilebilir. Böylece homojen katalizör bir heterojen katalizör gibi davranabilir ve katalizörün geri kazanımındaki sorun ortadan kaldırılabılır. Ancak, bu çözümlerin endüstriyel olarak kullanılması da ayrı bir önem taşımaktadır. Katı destekli katalizörlerin ömrünün çok uzun olmadığı deneysel çalışmalar sonucu bulunmuş ve büyük endüstriyel proseslerde kullanılmasının mümkün olmadığı görülmüştür. Bu nedenle homojen katalizörlerin heterojenlenmesi üzerine çalışmalara devam edilerek çok daha mükemmel bir yöntem bulunmuştur. Manassen ve arkadaşları tarafından bulunan bu yönteme göre birbiri ile karışmayan iki sıvı fazı kullanılır ve bu fazlardan birisi katalizör diğeri ise reaktifi içerir (Papadogianakis ve Sheldon 1996; Cornils ve Hermann'dan, 2004). Bu yönteme genel olarak iki fazlı kataliz sistemi denilmiştir.

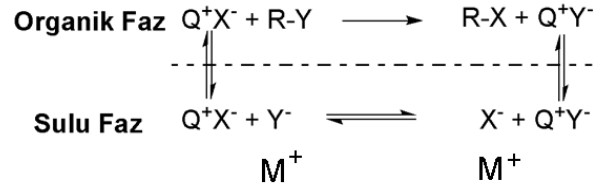
Çizelge 1.1 Homojen kataliz ile heterojen katalizin karşılaştırılması.

	Homojen Kataliz	Heterojen Kataliz
Aktiflik	Yüksek	Değişken
Seçicilik	Yüksek	Değişken
Reaksiyon şartları	Orta	Zorlu
Katalizörün ömrü	Değişken	Uzun
Katalizör zehirlenmesine karşı seçicilik	Düşük	Yüksek
Diffüzyon problemi	Yok	Önemli olabilir
Katalizör dönüşümü	Pahalı	Gerekli değil
Katalizörün sterik ve elektronik çeşitliliği	Mümkün	Mümkün değil
Reaksiyon mekanizmasının anlaşılabilirliği	Uygun koşullarda olabilir	Olabilir

1.1.2 Faz Transfer Katalizörleri

Faz transfer katalizörleri, iki karışmayan sıvı içerisinde reaksiyonları hızlandırır. Faz transfer katalizörleri bir çok anyon ve nötral molekül suda çözünüp organik çözücülerde çözünmediği için gereklidir. Bunun yanında organik reaktantlar da su içinde çözünmezler. Burada katalizör, fazlar arasında gidip gelerek, anyon veya nötral molekülü sıvı veya katı fazdan organik faza çeker. Böylece anyonik veya nötral molekül, organik reaktantlar ile kolayca

reaksiyona girer. Faz transfer katalizörleri genellikle kuarterner amonyum tuzlarıdır ve Q^+ ile gösterilirler. İyon çifti ise Q^+X^- (X^- reaksiyona giren anyon) ile gösterilir. Reaksiyon sonunda, bir ayrılan anyonik grup oluşur. Bu anyonik ayrılan grup, katalizör tarafından, sıvı veya katı fazda bırakılır ve böylece atık madde üründen kolayca ayrılır. Bu mekanizma faz transfer katalizinde, ekstraksiyon mekanizması olarak adlandırılır (Şekil 1.2) (Starks 1971).



Şekil 1.2 Faz transfer katalizinde ekstraksiyon mekanizması.

Bifazik katalizde suyun kullanılması ise oldukça önemlidir. En önemli özelliği, organik üründen kolaylıkla ayrılabilmesidir. Bunun yanında oldukça önemli özellikleri de vardır. Bunlardan bazıları;

- Polardır, apolar çözücü ve ürünlerden kolaylıkla ayrılır; polarlık aktifliği artırır.
- Patlayıcı ve yanıcı değildir.
- Geniş bir kullanım alanı vardır.
- Renksiz ve kokusuzdur. Oluşan kirlilik kolaylıkla gözlenebilir.
- 1g/cm^3 lük yoğunluk birçok organik substrattan ayrılmasını sağlar.
- Çok yüksek dielektrik sabitine sahiptir.
- Yüksek termal iletkenliği, yüksek ısı kapasitesi ve yüksek buharlaşma entalpisi vardır.
- Düşük refraktif indekse sahiptir.

Suyun pozitif özelliklerine ilave olarak, iki fazlı proste özellikle fizyolojik, ekonomik, ekolojik (güvenli), teknik ve fiziksel özellikleri de önemlidir. Bu çeşitli özellikleri, farklı etkiler göstermesine neden olur. Örneğin, suyun yüksek polarlığı ve yoğunluğu organik ürünlerden kolaylıkla ayrılmasını sağlar. Diğer taraftan su, yanmaz, kokusuz ve her yerde bulunabilir. Bu özellikleri ile bu tür katalitik sistemlerin endüstride kullanılabilirliğini sağlar. Sulu bifaz sistemleri homojen katalizin bu versiyonunda oldukça geniş avantaj sağladığı için gelecekte oldukça önem kazanacaktır. Claisen kondenzasyonu ve C-C eşleşme reaksiyonları sulu bifazik sistemde şimdiden çalışmaya başlanmıştır. Çizelge 1.2' de bifazik katalitik

reaksiyonlar ile ilgili bugüne kadar yapılmış reaksiyonlar görülmektedir (Cornils ve Hermann 2004)

Çizelge 1.2 Sulu-bifazik kataliz reaksiyonları.

Reaksiyon Türü	İçerdiği Metal
Aldolizasyon	Sc, In, Cu, Ln
Alkilasyon	K, Pd
Aminasyon	Pd
Karbonilasyon	Pd, Rh
Siyanasyon	Pd, Ln
Siklokatılma, siklotrimerizasyon	Co
Hidrasyon	Au, Pt, Rh
Hidroaminometilasyon	Rh, Ir
Hidrokarboksilasyon	Pd
Hidrosülfürizasyon	Ru, Rh
Hidrojenasyon	Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Pd
İzomerizasyon	Ni
Metatez	Ru, In
Oligomerizasyon	Pd, Al
Polimerizasyon	Cu, Ti, Ni, Pd, Rh, Co
Epoksidasyon	W, Re, Mn

1.1.3 Homojen Katalizörlerin Heterojenasyonu

Endüstride homojen katalizörlerin ayrılması, geri dönüşümü sürekli problem yaratmıştır. Bu sorunu aşmak için son yıllarda homojen katalizörlerin heterojenasyonu üzerine sürekli çalışmalar yapılmaktadır. Bunun için, organometalik kompleks katalizörü reaksiyon ortamında çözünmez hale getirilir. Bu işlem katalizörün bir organik veya inorganik polimer desteğe tutturulması ile mümkün hale gelmiştir. Bu şekilde kullanılan katalizörlere “katı destekli katalizörler” adı verilmiştir. Katı destekli katalizörlerin endüstride kullanım alanı henüz yaygınlaşmamıştır. Bu tür katalizörlerin de çeşitli avantajları ve dezavantajları vardır.

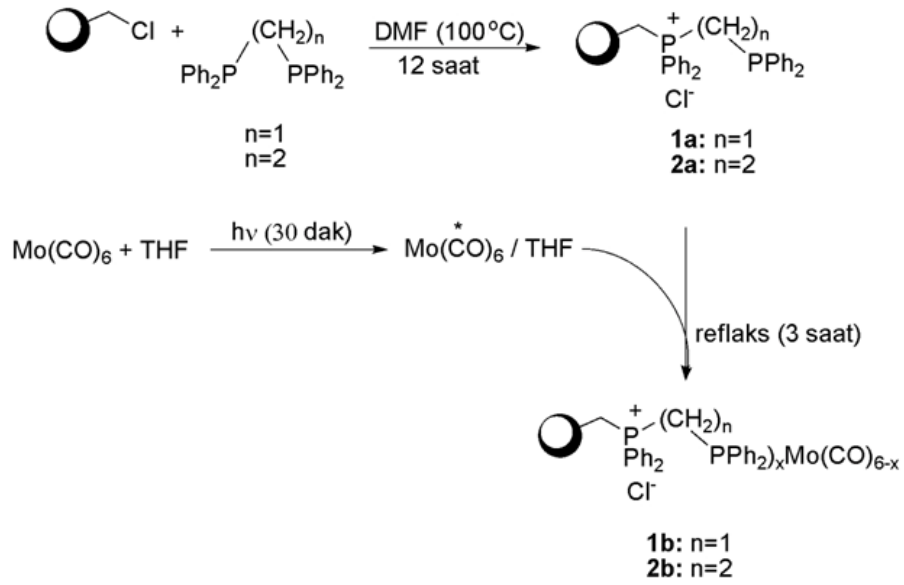
Avantajları:

- Üründen katalizörün ayrılması ve geri dönüşümü kolaydır.
- Oldukça reaktiftir. Koordinasyon olarak doymamış türler heterojenasyonu kararlı hale getirir.

Dezavantajları:

- Kararlı değildir. Pahalı metaller sürekli bozunarak ortamdaki ayrılır.
- Homojen katalizdeki korozyon, katalizör geri dönüşümü gibi problemler tamamen çözülememiştir.
- Homojen katalizden daha düşük aktiflik gösterir.

Bu konuda çalışmalar hızla devam etmektedir. Örneğin, Tangestaninejad ve arkadaşları 2006 yılında molibden karbonil komplekslerini (Şekil 1.3), polimere bağlı fosfinlere tutturarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu katalizörlerin, alkenlerin epoksidasyonunu katalizlediği görülmüştür. Bu katalizörün en önemli özelliği ise reaksiyon sonunda özelliğini kaybetmeden, süzülme ile kolayca ortamdaki ayrılmasıdır (Tangestaninejad et al.).



Şekil 1.3 Polimer destekli molibden karbonil katalizörünün sentez şeması.

1.1.4 Yeşil Kimya ve Katalizörler

Yeşil kimya, zararlı bileşiklerin oluşumunu ve kullanımını engellemeye çalışan, ürünleri ve prosesleri dizayn eden bir bilim dalıdır. Çevre kimyası, doğal çevrenin ve doğadaki kirleticilerin kimyasıdır ve yeşil kimya ile karıştırılmamalıdır. Yeşil kimya, kirliliği kaynağında arar ve ortadan kaldırmaya çalışır. Yeşil kimya terimi, organik kimya, inorganik kimya, biyokimya, analitik kimya ve fiziko kimyadan türetilmiştir. Bütün kimya dallarını içerse de yeşil kimya bunun yanında endüstriyel prosesler ile de ilgilenmektedir. Bu nedenle yeşil kimya tam anlamıyla disiplinler arası çalışmanın bir ürünüdür. Yeşil kimyanın temel amacı ise aslında, zararı en aza indirmek ve etkiyi arttırmaktır (Wikipedia 2007).

2005 yılında Ryoji Noyori yeşil kimyanın gelişimi için üç temel anahtar noktaya değinmiştir (Wikipedia 2007). Bunlar;

- a) Çözücü olarak süperkritik CO₂ kullanımı
- b) Temizlik, oksidasyon için sulu hidrojenperoksit kullanımı
- c) Asimetrik sentezde hidrojen kullanımınıdır.

Yeşil Kimya' nın Prensipleri

Paul Anastas ve John L. Warner, yeşil kimyanın 12 temel prensibini belirlemişlerdir (E.P.A., 1998). Bu prensiplerden kısaca bahsedilirse;

1. Atıktan korunmalı: Dizayn edilen kimyasallar atık oluşturmayacak şekilde sentezlenmeli.
2. Daha güvenli kimyasallar dizayn etmeli: Dizayn edilen ürünler oldukça etkili olmalı ve zehirli olmamalıdır.
3. Tehlikesi olmayan veya az tehlikeli olan kimyasallar sentezlenmeli: Çevreye ve insanlara karşı zehirli etkisi olmayan bileşikler dizayn edilmeli.
- 4.Yenilenebilir hammaddeler kullanılmalı: İşlenmemiş maddeler ve yenilenebilir hammaddeler kullanarak dizaynlar gerçekleştirilmelidir.
5. Katalizör kullanılmalı: Oluşacak atık, katalizör kullanımı ile minimuma indirilmelidir. Katalizörler reaksiyon içinde çok az miktarlarda kullanılırlar ve tek reaksiyonu defalarca yürütebilirler.
6. Kimyasal türevlerden kaçınılmalı: Engelleme veya koruyucu grupların kullanımından kaçınılmalıdır. Ek olarak kullanılan her reaktif atık oluşturur.

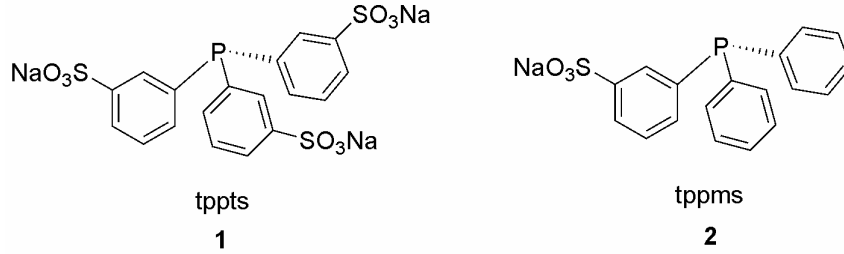
7. Atom ekonomisi maksimum olmalı: Dizayn edilen sentez sonucu oluşan üründe başlangıç maddeleri maksimum oranda olmalıdır.
8. Güvenli çözücüler ve reaksiyon şartları kullanılmalı: Çözücü, ayırma ajanları ve yardımcı kimyasalların kullanımından kaçınılmalıdır. Eğer bu tür kimyasallar kullanılmak zorunda ise zararsız olanları seçilip kullanılmalıdır. Eğer çözücü kullanmak gerekiyorsa, su çok uygun bir çözücüdür.
9. Enerji verimi arttırılmalı: Kimyasal reaksiyonlar oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında yürütülmelidir.
10. Dizayn edilen ürünler kullanımdan sonra bozunmalı: Dizayn edilen ürünler kullanıldıktan sonra zararsız bileşiklere parçalanmalı ve çevrede birikime neden olmamalıdır.
11. Kirliliğe engel olmak için gerçek zamanlı analiz yapılmalı: Sentez esnasında yapılan tam zamanlı analiz sayesinde oluşabilecek yan ürünler engellenebilir veya minimuma indirilebilir.
12. Kaza riskleri minimuma indirilmeli: Dizayn edilen kimyasalların patlayıcı, yanıcı olmamasına dikkat edilmelidir.

Yeşil kimya alanında sürdürülen en yoğun çalışmaların bir kısmı, çözücülerle ilgili olanıdır. Kimya çevreleri bugünlerde, hep başlarını ağrıtan, doğaya zararlı çözücülerin yerine, alternatif çözümler geliştirmekle meşguldür. Bir çok araştırma grubu, birçok farklı yöntem üzerine çalışmaktadır. Şimdilik bunlardan en bilineni süperkritik karbondioksit, (scCO₂) üzerine yapılan çalışmalardır. Metal katalizli reaksiyonlarda çözücü olarak scCO₂ kullanımı, ekolojik olarak zararsız ve ekonomik olarak da oldukça uygun reaksiyon şartları sağlamaktadır (Kaupp 1994; Arai et al.'dan 1999). scCO₂' in zehirsiz olması, patlayıcı olmaması ve çalışmasındaki kolaylık gibi çeşitli avantajları vardır. Bu özellikleri de scCO₂'i klasik çözücülerin bir alternatifi yapmıştır. scCO₂' in fizyolojik özellikleri basınç ve sıcaklıkla ayarlanabilir. Organometalik katalizörlerin scCO₂ içinde kullanımı oldukça ilginçtir ve bu konu üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Noyori 1994; Arai et al.'dan 1999). Suda çözünebilir organometalik katalizörler, reaktiflerden kolay ayrılabilirlikleri için homojen katalizde çok önemli bir yer oluşturmaktadırlar. Ancak endüstride suda çözünebilir organometalik katalizörlerin yeri çok fazla değildir. Bunun nedeni, bifazik sistemlerde sıvı-sıvı kütle transferinin sınırlı olması ve bu nedenle reaksiyon hızının yavaşlamasıdır. Suda çözünebilir metal komplekslerinin avantajları yanında scCO₂' in avantajlarını da düşünürsek bu iki yöntemi birleştirerek çevreye zararsız prosesler üretilmesi mümkün olabilir. Böyle bir yöntemde organik çözücü kullanımı tamamen ortadan kaldırılabilir ve bunun yanında kolay katalizör-ürün ayrımı ve katalizörün geri kazanımı sağlanabilir (Arai et al. 1999).

1.2 SUDA ÇÖZÜNEBİLİR ORGANOMETALİK KATALİZÖRLERİN SENTEZİ

Suda çözünebilir organometalik sistemlere karşı ilgi, geri kazanılabilen yeşil katalizörler oldukları için oldukça büyüktür. Bu tür kompleksler biyoorganometalik kimyada, biyomedikal tanımda ve tedavi amaçlı reaktiflerde kullanılmaktadır. Organometalik geçiş metal kompleksleri, bu tür ligandları kullanarak sulu çözelti içinde bir çok kimyasal dönüşümü katalizlemektedir (Fache et al. 2000; Buffin et al.'dan 2003).

Suda çözünebilir fosfinler, özellikle katalizör olarak günümüzde oldukça fazla kullanılmaktadır. Endüstriyel boyutta bütiraldehit' in üretiminde rodyum ile birlikte katalizör olarak kullanılan tris(m-sülfofenil)fosfin trisodyum tuzu (tppts) (**1**) bileşiğinin yanında monosülfolanmış, trifenilfosfin monosülfonat (tppms) (**2**) bileşiği de önemlidir (Şekil 1.4). Her iki bileşik de (sodyum tuzları halinde bulunurlar) trifenilfosfinin sülfolanması ile elde edilirler (Sinou et al. 1989; Hermann ve Kohlpainter'den 1993).

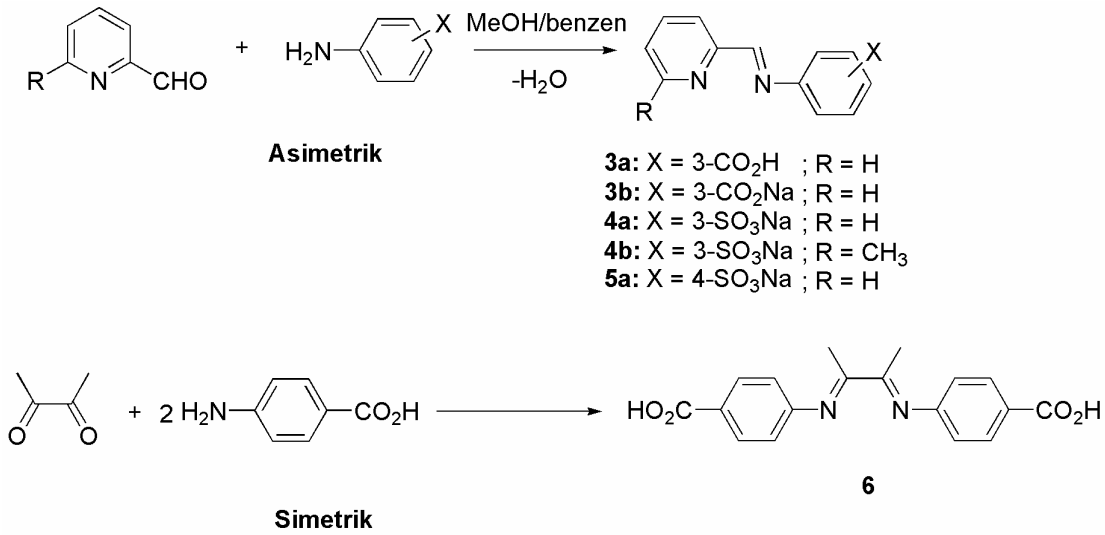


Şekil 1.4 Suda çözünebilir fosfinler.

Azot içeren ligand ile sentezlenen katalizörün, kendi fosfor benzerine göre bir çok avantajı vardır. Ancak, iyonik veya polar süstitüentler takılan (-SO₃Na, -PO₃Na₂, -CO₂H, -OH) azot dñnor ligandlarının metale koordinasyonu esnasında su moleküllerinin de koordinasyon için yarışması nedeniyle, imin ligandları hızla hidrolize uğramaktadır. Yeşil kimyaya olan ilginin artması nedeniyle, daha kararlı azot dñnor atomlu ligandlar ve bu ligandların metal kompleksleri sentezlenmeye çalışılmaktadır. Bu komplekslerin, alkol oksidasyonunda (ten Brink et al. 2000; Buffin ve Kundu'dan 2001), koordinasyon polimerizasyonunda (Held et al., 2000; Buffin ve Kundu'dan 2001), hidrojen peroksit üretiminde (Bortolo et al. 2000; Buffin ve Kundu'dan 2001) kullanıldığı bilinmektedir.

İki dişli azot d6n6r ligandlarının metale koordinasyonunun, su ile yerdeğiştirmeye karşı kompleksi kararlı kıldığı bilinmektedir. Bunun i7in 2001 yılında Buffin ve Kundu, bir dizi suda 76z6nebilir asimetrik veya simetrik diimin ligandları sentezlemişlerdir (Şekil 1.5) (Buffin ve Kundu 2001).

Şekil 1.5' de g6r6ld6đ6 gibi 2-piridinkarboksialdehitin s6bstit6te anilinlerle olan reaksiyonu, şelat ligandları **3 - 5**'i verir. Ligand sentezleri, susuz alkol i7inde formik asit kataliz6rl6đ6nde ger7ekleştirilir ve kondenzasyon reaksiyonu sonucu 7ıkan su, benzen yardımıyla azeotropik olarak uzaklaştırılır. Simetrik 1,4-diaza-1,3-b6tadien ligandı **6**, *p*-aminobenzoik asidin 2,3-butandione ile kondenzasyonu sonucu elde edilmiştir (Buffin ve Kundu 2001).

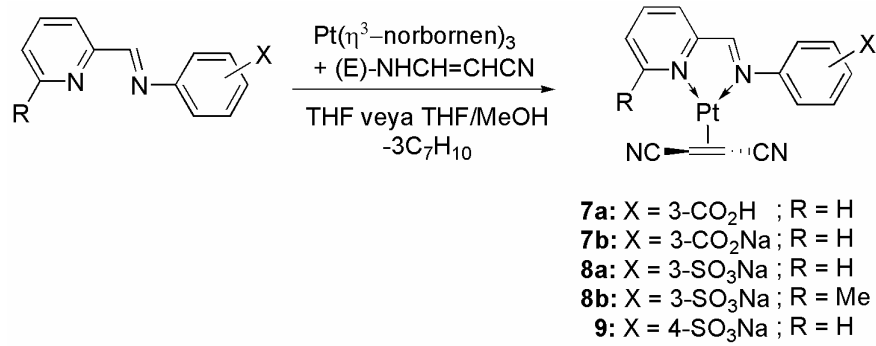


Şekil 1.5 Suda 76z6nebilir asimetrik ve simetrik diimin ligandları.

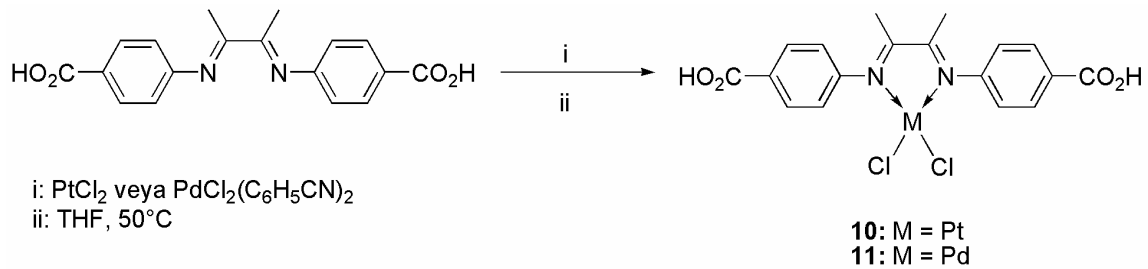
B6t6n bu ligandların platin(0) olefin kompleksleri sentezlenmiş ve Şekil 1.6' da g6sterilmiştir. Sentezlenen platin kompleksleri, havaya karşı kararlı, kırmızı-turuncu renktedir. Serbest ligandlar ile kompleksler karşılaştırıldığında, **7b**, **8a**, **8b** ve **9** un su i7inde bir s6re kararlı kaldığı g6r6lm6řt6r. 3-SO₃Na grubu i7eren **8a**, **8b** kompleksleri sulu 76zelti i7inde en kararlı olduğu yapılan 7alışma sonucu bulunmuştur. İlgin7 olanı, 4- SO₃Na grubu i7eren **9** kompleksinin sulu 76zelti i7inde bir ka7 saat i7inde bozulmasıdır. Kompleks **7a**, 3-CO₂H grubunu i7erir ve THF, DMF gibi organik 76z6c6c6lerde 76z6n6rken suda 76z6nmez. **7a**'nın suda 76z6nebilir formu NaOH ilavesi ile yapılmaya 7alışılırken, kompleksin hızla

bozulduğu saptanmıştır. Bunun nedeni olarak, yüksek nükleofilik özellik gösteren hidroksit anyonunun kompleksi bozması gösterilmiştir (Buffin ve Kundu 2001).

Suda çözünebilir piridin-imin ligandlarının düşük değerlikli Pt(0) ve Pd(0) metallere koordinasyonu sonucu imin bağının hidrolize karşı dayanıklı olduğu görüldükten sonra Buffin ve arkadaşları diazobutadiene ligandı ile platin(II) ve palladyum(II) kompleksleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.7). Kompleksler metanol, DMSO, DMF gibi polar organik çözücülerde çözünürler. Fakat suda çözünmezler. **10** ve **11** komplekslerine NaOH ilave edildiğinde ise kompleksler, $-CO_2H$ grubunun protonunun kopması ile hızla çözünmektedir. Ancak bu komplekslerin bazik ortamda kararsız oldukları ve hızla bozdukları görülmüştür (Buffin et al. 2003).

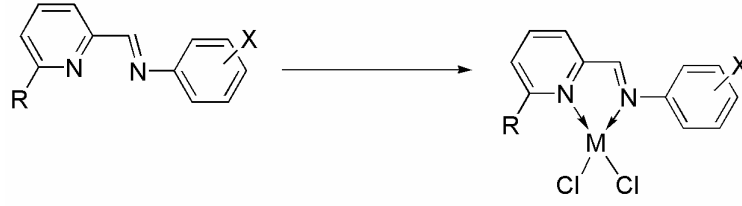


Şekil 1.6 Pt(0) kompleksi sentezi.



Şekil 1.7 Pt(II) ve Pd(II) klorür komplekslerinin sentezi.

Buffin ve arkadaşları, hidrofilik-piridin imin ligandları kullanarak suda çözünebilir kompleks sentezine, bir seri Pt(II) ve Pd(II) kompleksleriyle devam etmişlerdir (Şekil 1.8).



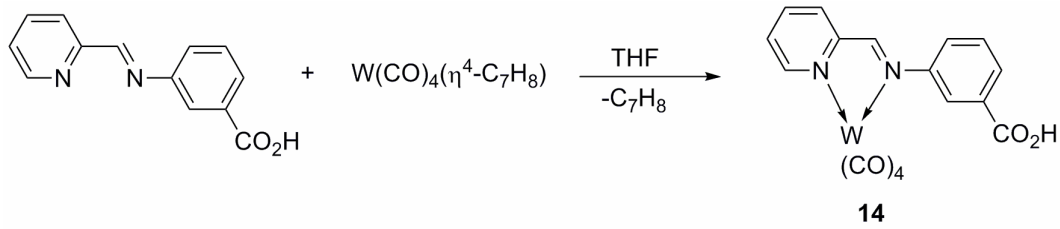
- 12a:** X = 3-CO₂H ; R = H ; M = Pd
12b: X = 3-SO₃Na ; R = H ; M = Pd
12c: X = 3-SO₃Na ; R = Me ; M = Pd
12d: X = 4-CO₂H ; R = H ; M = Pd
12e: X = 4-SO₃Na ; R = H ; M = Pd
13: X = 3-CO₂H ; R = H ; M = Pt

Şekil 1.8 Hidrofilik piridinimin ligantları ile iki değerlikli geçiş metal komplekslerinin sentezi.

Şekil 1.8’ de görüldüğü gibi 2-piridinkarboksialdehit veya 6-metil-2-piridinkarboksialdehitin süstitüe anilinler ile reaksiyonu sonucu hidrofilik piridin-imin ligandları sentezlenmiştir. Sentezlenen bütün diklorür kompleksleri kararlı yapıdadırlar. Kompleks **12a** - **12d** ve **13** metanol, etanol, DMSO ve DMF gibi organik çözücülerde çözünmekte fakat apolar hidrokarbon çözücülerinde çözünmemektedir. Anyonik ligand içeren kompleksler **12b**, **12c** ve **12e** suda çözünmektedir ve oluşan sulu çözelti oda sıcaklığında bir kaç saat kararlı kalmaktadır. Buna göre imin, Pd(II) kompleksine koordine olarak hidrolize karşı kararlı hale gelmiştir. Buffin ve Kundu tarafından daha önce sentezlenen Pd(0) ve Pt(0) kompleksleri de, sulu çözelti içinde imin ligandları ile kararlı hale getirilmiştir (Buffin ve Kundu 2001). Örneğin, Pt(II) kompleksleri, iminin hidrolizi ile bozunmaya 1-2 saatte başlarken, bazı Pt(0) imin kompleksleri su içinde bozunmadan bir kaç gün kalabilmektedir. Bunun nedenini, sıfır değerlikli Pt kompleksinde, π -asidik liganda elektron akışının, iki değerlikli platin kompleksine oranla daha fazla olması şeklinde açıklamışlardır. Fonksiyonel grubu -CO₂H olan komplekslerden **12a**, **12d** ve **13** suda çözünmezken, suda çözünebilir hale getirebilmek için NaOH çözeltisi ilave edilmiştir. Kompleksler hızla suda çözünmesine rağmen bazik ortamda 5 dakikadan daha fazla kararlı halde kalmamıştır. Bunun nedeni ise, daha önce bahsedildiği gibi nükleofilik hidroksit iyonunun doymamış imin karbonu ile reaksiyona girmesi veya imin azotu ile metale koordinasyonu için yarışması şeklinde açıklanmıştır (Buffin et al. 2003).

2004 yılında Buffin ve arkadaşları tarafından, asidik piridin imin ligandı ile tungsten(0), **14**, kompleksi hazırlanmıştır (Şekil 1.9). Sentezlenen kompleksin pH’ a bağlı olarak organik ve sulu faz arasındaki geçiş kabiliyeti incelenmiştir. **14** kompleksi, metanol, etanol, THF,

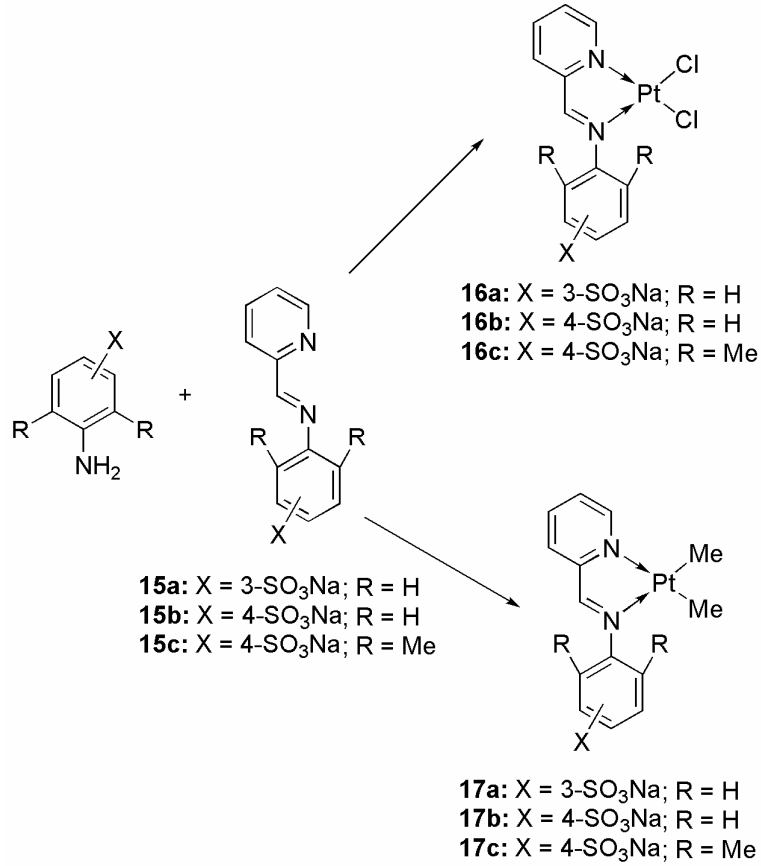
CH₂Cl₂, DMF ve DMSO gibi organik çözücülerde çözünmektedir. Kompleks suda çözünmemesine rağmen, NaOH ilave edildiğinde hızla suda çözünmektedir. Bu reaktif imin grubunun, metale koordinasyonu sonucu hidrolize karşı kararlı hale geldiğini göstermektedir. Karboksilat iyonunun protonlanması sonucu ise organometalik kompleks, iki fazlı sistemde yeniden organik faza geçmektedir. Anyonik kompleksi oluşturmak için ortama tekrar baz ilave edildiğinde kompleks iki fazlı sistemde tekrar sulu faza hızla geçmektedir. Bu pH'a bağlı olan fazlar arası geçiş, kompleks bozunmadan en az 20 kere başarıyla denenmiştir (Buffin et al. 2004).



Şekil 1.9 Suda çözünebilir W(0) kompleksi.

Britovsek ve arkadaşları, 2003 yılında ikidişli imino piridin ligandlarını kullanarak suda çözünebilir platin(II) kompleksleri sentezlemişlerdir (Şekil 1.10). Sentezledikleri bu komplekslerin C-H aktivasyonunda etkili olduğunu ve anti kanser ajanı olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir (Britovsek et al. 2003).

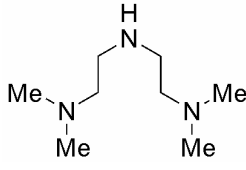
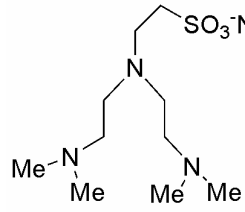
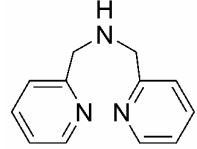
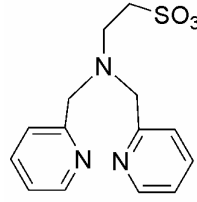
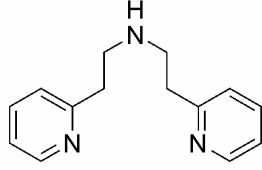
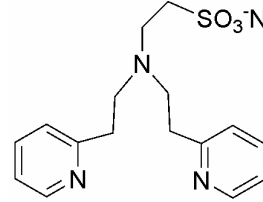
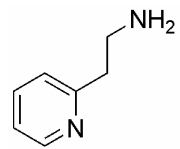
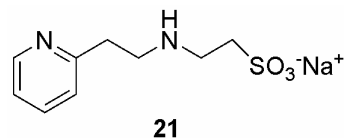
15a - 15c ligandları ile sentezlenen **16a - 16c** Pt(II) komplekslerinin diklorometan, THF, toluen gibi organik çözücülerde çözünmediği fakat DMSO, su, DMF gibi polar çözücülerde çok iyi çözüldüğü ve su içinde kararlı oldukları görülmüştür. Örneğin, **16b** kompleksinin D₂O içindeki çözeltisi 80 °C' de 24 saat karıştırıldığında bile bozunmaya uğramamıştır. Platin(II) dimetil kompleksleri ise (**17a - 17c**) D₂O içinde hızla bozunmaktadır. Dimetil Pt(II) ve dihalojenür Pt(II) kompleksleri arasındaki bu farklılık metil ligandlarının güçlü *trans* etkisinden kaynaklanmakta ve buna bağlı olarak bu komplekslerde Pt-N bağı zayıflamaktadır. Buna göre kararlı suda çözünebilir kompleksler sentezlemek için, ligandların metal ile güçlü bir şekilde koordinasyona girmesi ve böylece hidrolizinin engellenmesi gerekmektedir (Britovsek et al. 2003).

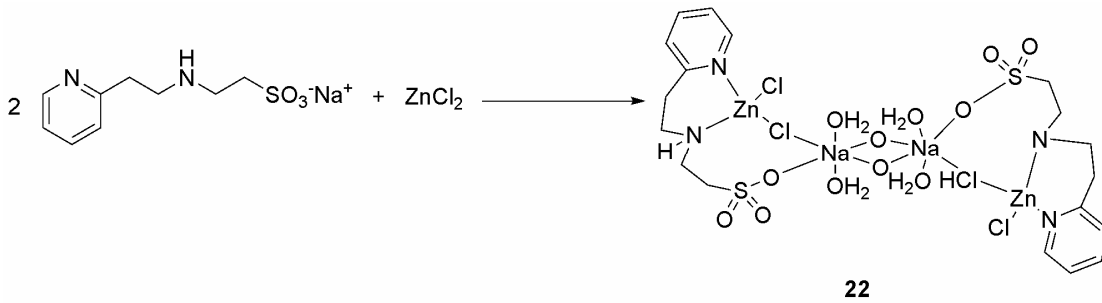


Şekil 1.10 Suda çözünebilir Pt(II) kompleksleri.

Liang ve arkadaşları, 2005 yılında **18 – 21** ligandlarını sentezlemişler (Çizelge 1.3) ve bu ligandların Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) ile suda çözünebilir komplekslerini hazırlamışlar ve bu sentezler Yeşil Kimya kriterlerine uygun bir şekilde gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.11) **18 – 21** ligandlarının sentezi, normal reaksiyon koşullarından daha uzun süre ve daha yüksek sıcaklık gerektirmiştir. Sodyum vinilsülfonat'ın aktifliğinin düşüklüğünün nedeni, nötral vinyl bileşikleri ile karşılaştırıldığında sülfonat ucunun anyonik yapısıdır. Ligandlar **18 – 21** Zn(II), Cu(II) ve Ni(II) metallerine kolaylıkla bağlanarak suda çözünebilir kompleksler vermiştir. Örneğin **21** ligandı ile ZnCl₂ reaksiyona sokulduğunda, kompleks **22** oluşmuştur (Şekil 1.11). **18 - 21** gibi “Yeşil Kimya” sentezine uygun ligandlar ile yapılan **22** gibi kompleksler, 4-nitrofenil asetat, bis(4-nitrofenil)fosfat gibi aktive edilmiş esterlerin ve fosfatların sulu ortamda hidrolizini katalizlemektedir ve bu işlemin çevresel önemi çok fazladır. Örneğin **21** numaralı bileşik 4-nitrofenil asetatın hidrolizini katalizlemektedir (Liang et al. 2005).

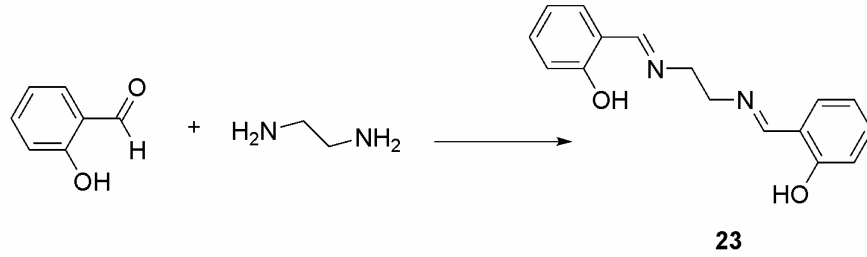
Çizelge 1.3 Suda çözünebilir *N*-dönör ligandların Michael katılması ile sentezi.

Başlangıç Amini	Ürün	Reaksiyon süresi zaman/gün	Verim (%)
	 <p>18</p>	5	78
	 <p>19</p>	3	74
	 <p>20</p>	4	58
	 <p>21</p>	1	86



Şekil 1.11 Suda çözünebilir çinko kompleksi.

2006 yılında Özbülül ve arkadaşları alkali ortamda çözünebilen, diimin grubu içeren Schiff bazı monomeri **23**' ü sentezlemişlerdir (Şekil 1.12). Schiff bazı polimerinin sentezi ise sulu alkali ortamda NaOCl ile 90 °C' de gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bu polimerlerin bakır(II) kompleksleri yapılmış, oluşan kompleksin çözünürlüğü ile polimerin çözünürlüğü arasında farklılıklar gözlemlenmiştir. Ligand alkali ortamda, THF, DMSO ve DMF gibi çözücülerde çözünürken, kompleksin bu çözücülerin hiçbirinde çözünmediğini görülmüştür. Bunun nedeninin ise, polimer-metal kompleksinde metal-oksijen ve metal-azot bağları olduğunu spektroskopik verilere dayanarak göstermişlerdir (Özbülül et al. 2006).

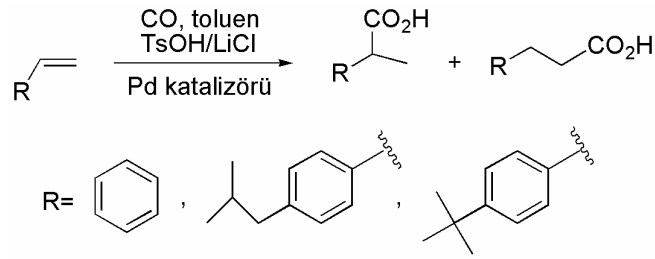


Şekil 1.12 Schiff bazı monomerinin sentezi.

1.2.1 Suda Çözünebilir Organometalik Bileşiklerin Katalitik Özellikleri

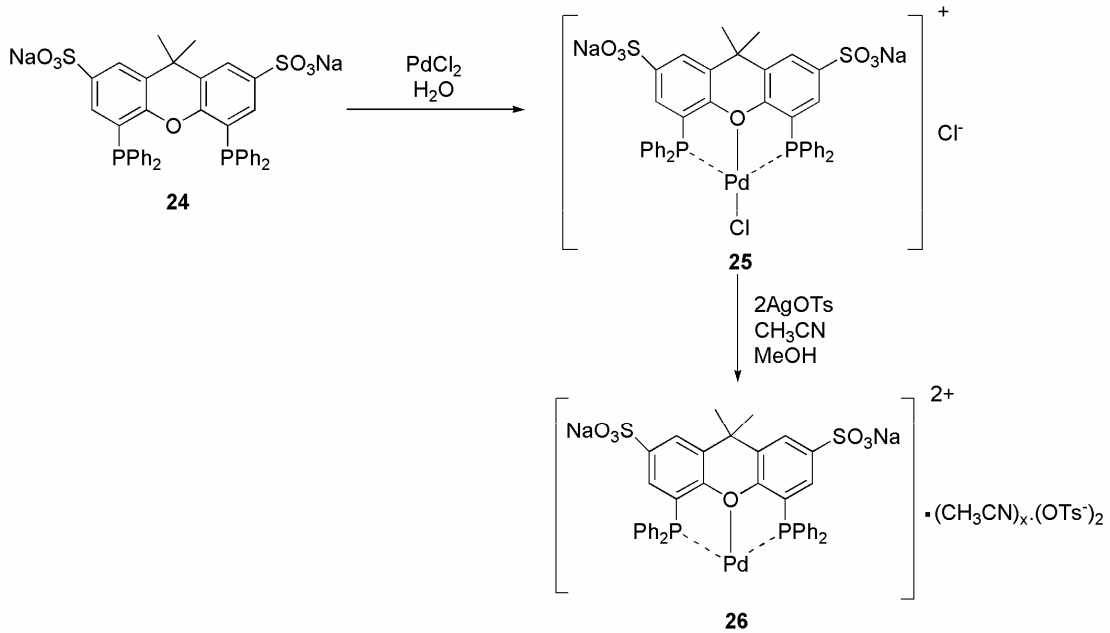
Suda çözünebilir geçiş metal komplekslerinin bifazik katalitik reaksiyonları, katalizörün üründen ayrılması sırasındaki kolaylıktan dolayı oldukça ilgi çekmektedir. Endüstride olefinlerin suda çözünebilir Rh katalizörü ile bifazik hidroformilasyonu kullanılmaya başlanmışken, olefinlerin bifazik hidrokarboksilasyonu için çalışılan katalizör sistemlerinin düşük katalitik aktifliği ve seçiciliğinden dolayı gelişme aşamasındadır (Cornils ve Kuntz 1995; Chaudhari et al.'dan 2000).

2000 yılında Chaudhari ve arkadaşları, aromatik vinil bileşiklerinin bifazik karbonilasyonunu sağlayan çeşitli Pd(II) kompleksleri sentezlemişlerdir. Bu Pd(II) kompleksleri piridin karboksilat, PPh₃ ve TsO⁻ (*p*-CH₃C₆H₄SO₃)⁻ ligandlarını içermektedir. Bu ligandlardan PPh₃' in tppts ile yer değiştirmesi sonucunda oluşan katalizörün bifazik koşullarda aromatik vinillerin karbonilasyonunda oldukça etkili olduğunu görmüşlerdir (Şekil 1.13). Çalışmanın devamında katalizörün reaksiyon sonunda tekrar kullanılabilirliğini incelemişler, yüksek sıcaklıkta katalizörün aktifliğinde önemli bir düşüş gözlenirken, sıcaklık düştüğünde katalizörün aktifliğinde çok az kayıp olduğunu görmüşlerdir (Chaudhari et al. 2000).



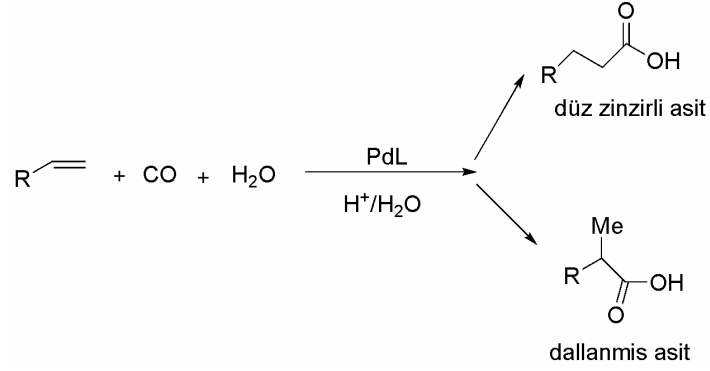
Şekil 1.13 Aromatik vinillerin 2-arilpropiyonik aside karbonilasyonu.

1998 yılında Leeuwen ve arkadaşları suda çözünebilir palladyum katalizörleri kullanarak alkenlerin hidrokarbonilasyonunu incelemişler ve bir çok alkenin, su içinde CO ve diğer bazı geçiş metal kompleksleri ile de hidrokarbonilasyona uğrayarak ilgili asitlerine dönüştüğünü görmüşlerdir. Çalışmalarında suda çözünebilir iki dişli fosfinleri, palladyum ile birlikte aktif katalizörler elde etmek için kullanmışlardır (Şekil 1.14). Leeuwen ve arkadaşlarının alkenlerin rodyum katalizörü ile iki fazlı hidroformulasyonunda iki dişli difosfinin 2,7-bis(SO₃Na)-Ksantfos **24** mükemmel bir şekilde uyum sağladığını görmüşlerdir. Bu bilgilere dayanarak iki dişli fosfinin palladyum kompleksinin katalizör olarak kullanılmasıyla alkenlerden karboksilik asit oluşumunu incelemişlerdir (van Leeuwen et al. 1998).



Şekil 1.14 Suda çözünebilir palladyum kompleksi.

Kompleks **25**, **24**'ün PdCl₂ ile reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. **25** çözeltisine 2 eşdeğer AgOTs ilave edildiğinde dikatyonik palladyum kompleksi **25** elde edilmiştir. Sentezlenen kompleks **26**'in katalitik özellikleri incelendiğinde, alkenlerin hidrokarbonilasyon ile karboksilik aside dönüşmesinde oldukça etkili ve %100 seçici olduğu görülmüştür (Şekil 1.15) (van Leeuwen et al, 1998).



Şekil 1.15 Etilen (R = H), stiren (R = Ph) ve propenin (R = CH₃) palladyum katalizli hidrokarbonilasyonu.

BÖLÜM 2

GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİNİN MMA POLİMERİZASYONUNDA KULLANIMI

Yılda 2 milyon tondan fazla akrilik ve metakrilik merkezli ürünler üretilmektedir. Metakrilat ürünlerinin bir alt kolu ise kopolimerlerdir. Birçok akrilat ürünü kopolimerdir. Metil metakrilat (MMA), en önemli metakrilat ester monomeridir ve metakrilik ester monomerlerinin % 90 ını oluşturur (Yasuda et. al. 1992).

Poli (metil metakrilat) (PMMA), çözelti, süspansiyon veya emülsiyon prosesleri ile hazırlanır. PMMA tamamen amorf olmasına rağmen oldukça dayanıklı ve sert polimer zincirleri nedeniyle de oldukça kararlıdır. Ayrıca optik seçicilikleri vardır, darbeye ve birçok kimyasala karşı dayanıklıdır.

Sert metakrilat polimeri ile yapılan ürünler arasında güvenlik camları, iç ve dış aydınlatması, lensler, mimari yapılar, ışık geçirgenliği için optik fiberler, plastik gözlük camları, dış dolgu malzemeleri verilebilir.

Hala kullanım alanlarına yenisi eklenen PMMA ve kopolimerlerinin sentezi için yeni yöntemler denenmektedir. Geçiş metal komplekslerinin ilk defa poli merizasyonda kullanımı Natta tarafından 20. yüzyılın ortalarında yapılmıştır. Bu reaksiyonda titanyum metali ile hazırlanan katalizör, propeni izotaktik polipropene dönüştürmüştür (van Leeuwen 2004).

Polimerlerin sentezinde değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılır ve bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından;

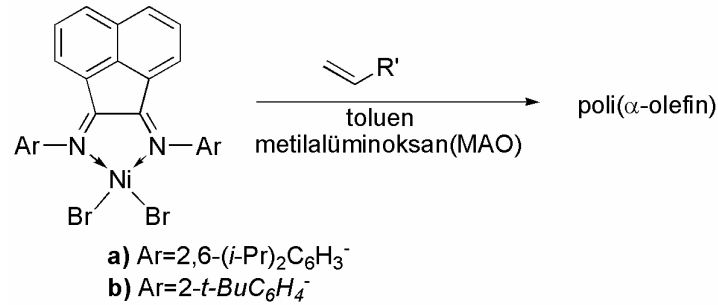
- Basamaklı Polimerizasyon
- Katılma Polimerizasyonu

adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Basamaklı polimerizasyonda zincir büyümesi adım adım ve yavaştır. Katılma polimerizasyonunda ise

monomer molekülleri polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Katılma polimerizasyonu serbest radikallerden yararlanılarak başlatılabilir ve bu reaksiyona da “Serbest Radikal Polimerizasyonu” denir (Saçak 2002).

Serbest radikal polimerizasyonu üç aşamadan oluşur. Başlangıçta monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu, ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır. Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil grubundaki çift bağa saldırır ve polimerizasyon işlemini başlatır. Radikalik polimerizasyonun en önemli elemanlarından birisi geçiş metal kompleksleridir. Bu metal kompleksleri redoks reaksiyonu ile karbon-halojen ve ilgili kovalent bağları, geçici radikal türlere dönüştürerek radikalik polimerizasyonu başlatırlar.

Geçiş metalleri kullanılarak gerçekleştirilen yaşayan radikal polimerizasyonu veya atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), özellikle akrilik monomerlerin kontrollü polimerizasyonu için etkili bir yöntemdir. Burada kullanılan metal kompleksleri, ligand olarak Schiff bazlarını içermektedir. Bu katalizörleri bu kadar çekici kılan nokta ise, Schiff bazlarının kolay sentezlenmesi, liganddaki sübstitüent gruplarının kolaylıkla değiştirilmesi ile katalizörün özelliğinde değişiklik yapılmasına izin vermesidir (örn., redoks potansiyeli, çözünürlük). Sonuç olarak istenilen mimaride ve özellikle polimerler sentezlenmektedir (Haddleton et al. 1999). 1995 yılında Brookhart ve arkadaşları Pd(II) ve Ni(II) α -diimin kompleksleri sentezlemişler ve bu kompleksleri kullanarak etilen ve α -olefinleri yüksek molekül ağırlıklı polimerlerine dönüştürmüşlerdir (Brookhart et al. 1995). 1996 yılında Brookhart ve arkadaşları Ni(II) α -diimin komplekslerini kullanarak α -olefinleri yaşayan polimerizasyon yöntemi ile de polimerleştirmişlerdir (Şekil 2.1) (Brookhart et al. 1996).

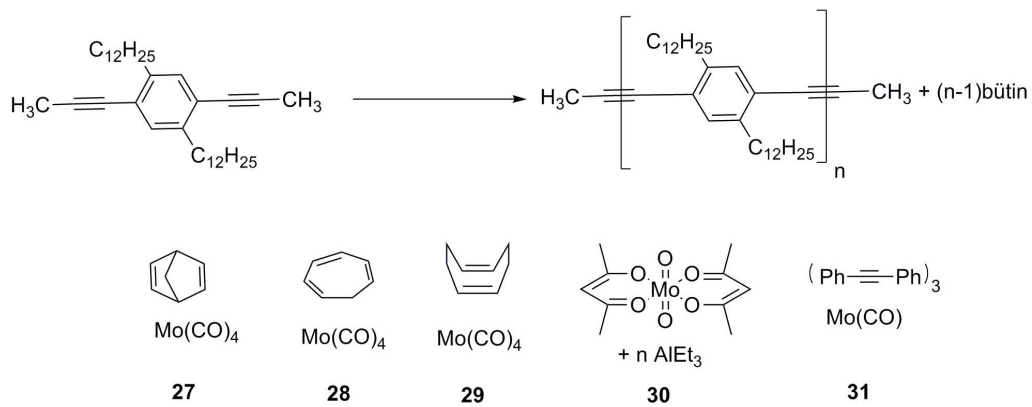


Şekil 2.1 α -Olefinlerin yaşayan polimerizasyon yöntemi ile polimerleştirilmesi.

Metal karbonillerin ilk defa polimerizasyonda kullanılması Bamford ve Mullik tarafından 1976 yılında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada bazı geçiş metal kompleksleri, MMA ve akrilonitrilin (AN) polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır (Bamford ve Mullik, 1976). Ancak bu çalışmalar o yıllarda gerekli ilgiyi görmemiştir.

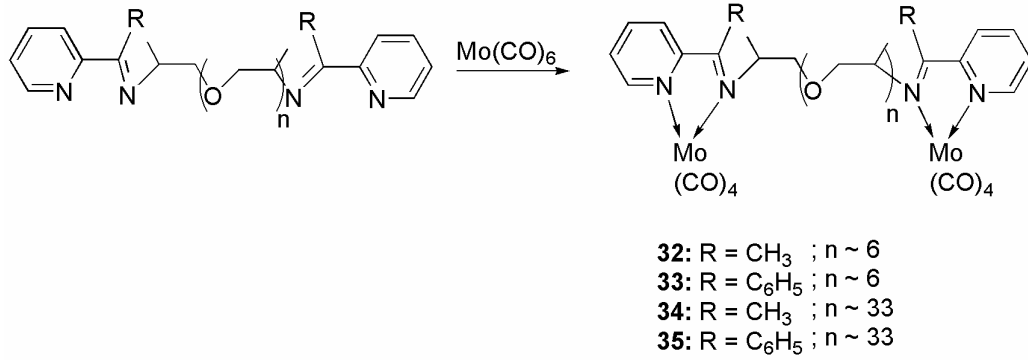
Grup VIB metalleri de çeşitli polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadır. 2000 yılında Tang ve arkadaşları metal-karbonil temelli katalizörleri, asetilen polimerizasyonunda kullanmışlardır. Yaptıkları çalışma sonucunda $[M(CO)_3(NCCH_3)_3]$ ($M = Mo, W$) tipindeki komplekslerin asetilen polimerizasyonu için iyi birer katalizör olduklarını göstermişlerdir (Tang et al. 2000).

2005 yılında Bly ve arkadaşları ise 2,5-didodesil-1,4-dipropinilbenzenin polimerizasyonunu çeşitli molibden katalizörlerini kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Katalizör olarak kullanılan molibden kompleksleri $Mo(CO)_6$, (norbornadien) $Mo(CO)_4$ (**27**), (siklooktadien) $Mo(CO)_4$ (**28**), (sikloheptatrien) $Mo(CO)_4$ (**29**), $(acac)_2MoO_2/AlEt_3$ (**30**), $(PhC\equiv CPh)_3Mo(CO)$ (**31**) ve polimerizasyon reaksiyonu Şekil 2.2’de verilmiştir. Reaksiyon sonunda katalizör **27 - 29**’ un ve $Mo(CO)_6$ ’nın eşit aktifliğe sahip olduğu görülmüştür. Karbonil grubu içermeyen **30** numaralı katalizörün, katalizörler arasında en aktif olduğu bulunmuştur. **30**’un diğer karbonil komplekslerine göre en önemli avantajı uçucu olmamasıdır. Böylece katalizör kaybı söz konusu değildir. En önemli dezavantajı ise kararsızlığıdır. Karbonil içeren kompleksler buzdolabında birkaç ay kararlı halde saklanırken $MoO_2(acac)_2/AlEt_3$ hızla bozulmaktadır. Diğer taraftan katalizör **31** nin ise aktifliğinin en az olduğu görülmüştür (Bly et al. 2005).

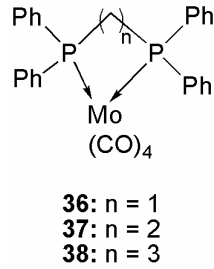


Şekil 2.2. 2,5-Didodesil-1,4-dipropinilbenzenin polimerizasyon reaksiyonu ve kullanılan katalizörler

2005 ve 2006 yılında Menteş ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalarda molibden tetrakarbonil polieterik Schiff bazı (**32 - 35**) (Şekil 2.3) ve difosfin komplekslerinin (**36 - 38**) (Şekil 2.4) MMA polimerizasyonda etkili olduğu görülmüştür. Difosfin kompleksleri ile yapılan çalışmada hem metalin hem de ligandın polimerizasyona etkileri ayrıntılı bir şekilde çalışılmıştır. Ortamda metal olmadığı zaman polimerizasyon gerçekleşmemiştir. Bunun yanında ligandın metal ile yaptığı bağlanma açısında oluşan polimerlerin molekül ağırlıklarına doğrudan etki ettiği görülmüştür (Menteş et al. 2005, 2006).



Şekil 2.3: Molibden tetrakarbonil polieterik Schiff bazı kompleksi

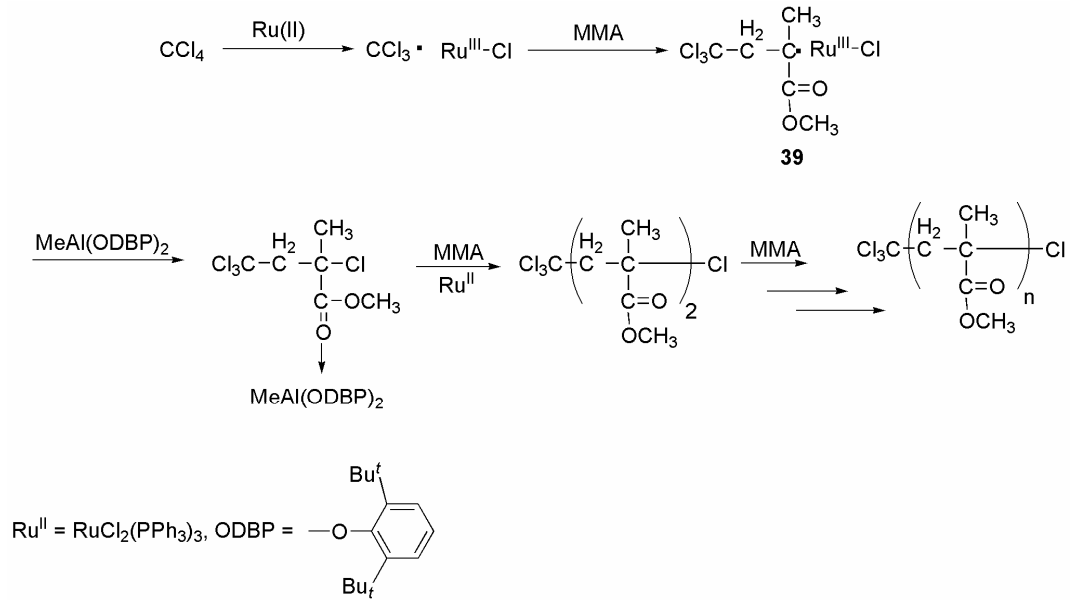


Şekil 2.4: Molibden tetrakarbonil difosfin kompleksi

2.1 KARBON HALOJEN BAĞLARININ GEÇİŞ METAL KOMPLEKSLERİ İLE AKTİVASYONU

1995 yılında Sawamoto ve arkadaşları katalizör olarak diklorotris(trifenilfosfin) rutenyum(II) kullanarak MMA' ı polimerleştirmeye çalışmışlar, ancak CCl₄/RuCl₂(PPh₃)₃ sistemini toluen içinde 60 °C de denemiş fakat 40 saat sonunda herhangi bir polimerizasyon olmadığı görmüşlerdir. Bunun üzerine karbon klorür bağımlı aktifleştirebilmek için metilalüminyum

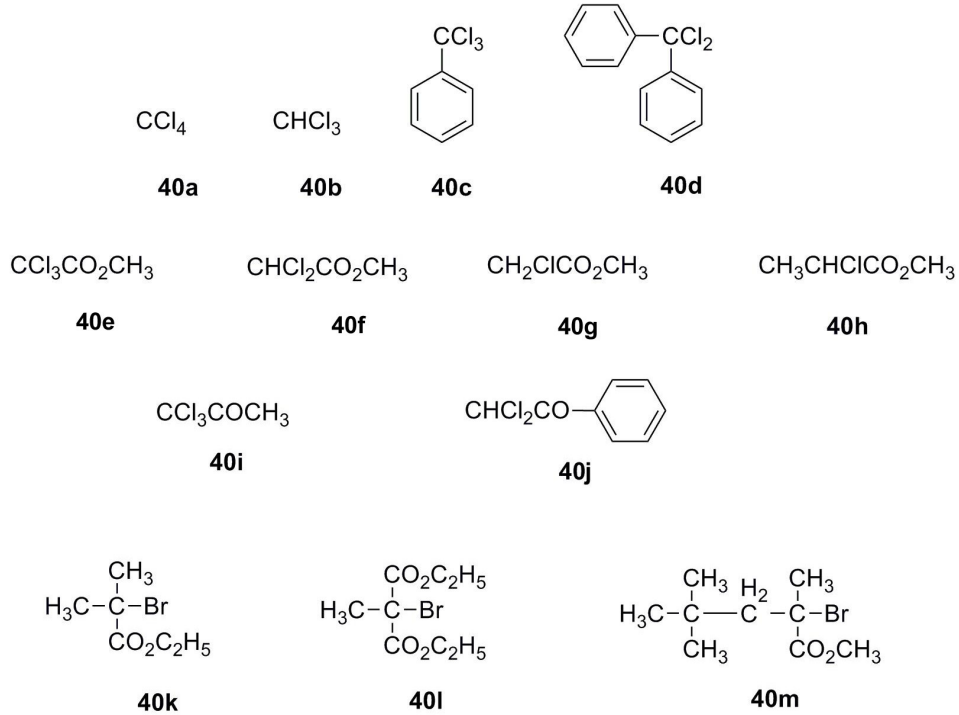
bis(2,6-di-*tert*-bütilfenoksit) [MeAl(ODBP)₂] ilave etmişlerdir. CCl₄/RuCl₂(PPh₃)₃/MeAl(ODBP)₂ sisteminde ise 4 saat içinde monomer dönüşümünün % 90'a ulaştığı görülmüştür. Reaksiyon mekanizması incelendiğinde (Şekil 2.5), RuCl₂(PPh₃)₃, CCl₄'den triklorometil radikalinin oluşumunu katalizler ve kendisi bir elektron vererek yükseltgenerek üç değerlikli duruma dönüşür. Oluşan radikal MMA'ya karbon-klor bağı ile bağlanır. Eklenme esnasında rutenyum üç değerlikli halden iki değerlikli hale indirgenir. MeAl(ODBP)₂ ise büyük bir Lewis asitidir ve **39** numaralı ürünün ester karboniline bağlanarak karbon-klorür bağına aktif hale getirir. Böylece rutenyum kompleksi radikal oluşturmaya devam edebilir. Reaksiyon esnasında metal merkezi, iki değerlikli ve üç değerlikli durumlar arasında tersinir redoks reaksiyonunu gerçekleştirir (Sawamoto et al 1995, Sawamoto ve Kamigaito 1996).



Şekil 2.5 MMA'nın CCl₄/[RuCl₂(PPh₃)₃]/MeAl(ODBP)₂ katalizör sistemi ile polimerizasyonu.

1997 yılında Sawamoto ve arkadaşları 1995 yılında yaptıkları çalışmanın devamı niteliğinde yeni bir çalışma yapmışlar ve bu çalışmada, MMA polimerizasyonunda kullanılan başlatıcıların etkilerini incelemişlerdir. Bu başlatıcılar Şekil 2.6'da görülmektedir. Çalışma sonunda, çoklu halojenür grubu içeren bileşiklerin rutenyum kompleksi varlığında MMA polimerizasyonunu başlattığı görülmüştür. **40a - 40m** komplekslerinde polimerizasyon hızı başlatıcının yapısına bağlı olarak değişiklik göstermekte, bunun yanında monoklorometanların ise MMA polimerizasyonuna etki etmediği görülmüştür. Sadece iki klor grubunun yerdeğiştirmiş olmasına rağmen CH₂Cl₂, radikal oluşturmada kendi difenil benzeri

olan **40d** bileşiğinden çok daha az etkilidir. Bu da bazı konjuge sistemlerin veya fenil karbonil gibi radikal stabilizatörlerin α -karbonuna bağlanması ile radikal oluşturduğunu göstermektedir. Monokloroesterler **40g** - **40h**, MMA polimerizasyonu için etkili başlatıcılar değildir. Asetat **40g** polimerizasyonu başlatamazken propiyonat **40h** dönüşümden bağımsız olarak yüksek molekül ağırlıklı polimer vermiştir. Diğer taraftan, trikloro ve dikloroasetatlar (sırasıyla **40e** ve **40f**) MMA'ı CCl_4 ile aynı hızda polimerleştirmiştir. Bu bilgilerden faydalanarak tek karbona bağlı birden fazla halojenin, başlatıcının etkinliği için çok önemli olduğunu söylenebilir. Kloroetonlar (**40i** - **40j**) rutenyum kompleksi ile birlikte, MMA'ın yaşayan polimerizasyonu için bilinen en iyi başlatıcılardır. Bu başlatıcılar kullanılarak elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarındaki dağılım birbirine çok yakındır. Ketonlarda başlama, ester benzerlerine göre daha hızlıdır. Bunun nedeni, keton karbonilinin güçlü elektron çekme kuvvetidir. Son olarak α -bromoesterler (**40k** - **40m**) incelenmiş ve bu başlatıcıların da MMA'ı CCl_4 'ün hızına benzer bir şekilde polimerleştirdiği görülmüştür (Sawamoto et al. 1997).



Şekil 2.6 Kullanılan başlatıcılar.

Sun ve arkadaşları 2002 yılında Pd(II) ve Ni(II) asetilid komplekslerini kullanarak Şekil 3.5 deki mekanizmaya göre metil metakrilatı polimerleştirmişlerdir. Genel olarak geçiş metali ile alkil veya arilin yaptığı M-C σ -bağı oda sıcaklığında kararsız ve neme karşı hassas olmaktadır. Eğer fosfor gibi güçlü π bağı yapabilecek ligandlar veya geçiş metali ile kuvvetli σ -bağı yapabilecek asetilid bağlar molekülde var ise kararlı alkinler sentezlenebilir. Son yıllarda geçiş metal asetilidlerin alkil siklotrimerizasyonu veya polimerizasyonu için aktif katalizör olduğu bulunmuştur. Sun ve arkadaşları oldukça aktif Pd(II) ve Ni(II) asetilid kompleksleri $(PR'_3)_2M(C\equiv CR)_2$ [$M = Pd, Ni$; $R' = Ph, n-Bu$; $R = H, CH_2OH, CH_2O_2CCH_3, CH_2O_2CPh, o-CH_2O_2CPhOH, C\equiv CC_6H_4C\equiv CH$] sentezlemişlerdir. Bu sentezledikleri kompleksleri MMA polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanmışlardır (Sun et al, 2002).

BÖLÜM 3

DENEYSEL KISIM

3.1 KULLANILAN MADDELER

- 1- 3-Aminobenzoik asit
- 2- 3-Aminobenzen-sülfonik asit
- 3- 2-Piridin karboksialdehit
- 4- 2-Asetil piridin
- 5- 2-Benzoil piridin
- 6- Molibden heksakarbonil
- 7- Palladyum(II) klorür
- 8- Bakır(II) klorür
- 9- Metil metakrilat (MMA): Aldrich' den alındı. Kalsiyum hidrür (CaH_2) üzerinden $30\text{ }^\circ\text{C}$ ve 27 mmHg da destillendi.
- 10- Etil asetat
- 11- Hekzan
- 12- Etanol
- 13- Metanol
- 14- Tetrahidrofuran
- 15- Kloroform
- 16- Dimetilsülfoksit
- 17- Karbon tetraklorür
- 18- Diklorometan

Kullanılan tüm kimyasallar Aldrich kimyasal firmasından alındı ve çözücüler kurutulduktan sonra, diğerleri ise olduğu gibi kullanıldı.

Tüm kolon kromatografik ayırma işlemleri Merck firmasından alınan Kiesegel 60 (230 – 400 mesh) kullanılarak etilasetat – kekzan (% 50 – 50) karışımında yürütüldü. Reaksiyon takibi için ince tabaka kromatografisi (Merck silicagel 60 F – 254 kaplı, 0.25 mm TLC plaka) kullanılarak yapıldı.

3.2 KULLANILAN ALETLER

Vakumlu Etüv

Vacucell marka yağlı yüksek vakum pompası bağlı etüvdür.

Fourier Transform Infrared Spektrofotometresi (FT - IR)

IR spektrumları Jasco serisi FT - IR 300 E model FT-IR spektrometresi ile KBr palet yapılarak 400-4000 cm^{-1} aralığında alındı.

Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotometre (NMR)

Numunelerin NMR spektrumları Bruker marka 400 MHz ve BRUKER BIOSPIN marka 300 MHz marka spektroskopu cihazları kullanılarak dimetilsulfoksit (DMSO – d_6) içinde alınmıştır. Standart olarak tetrametilsilan (TMS) kullanılmıştır.

Sıvı Kromatograf-Kütle Spektrometresi (LC-MS)

LC/MSD Diod-Array marka spektrofotometre kullanılarak APCI (Atmosferik Basınç Kimyasal İyonizasyon) moduyla Na ile bombardıman yapılarak gerçekleştirilmiştir.

Elementel Analiz Cihazı

Elementel analizler CHNS-932 (LECO) Elementel Analiz Cihazı kullanılarak alınmıştır.

Manyetik Susseptibilite Cihazı

MSB Mk1 Modeli, Sherwood Scientific Marka, cihazı ile ölçümler yapılmıştır.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC)

Polimerlerin molekül ağırlık ölçümleri Knauer marka Jel Geçirgenlik Kromatografi cihazı ile ChromGate Software Version 2.5 kullanılarak yapılmıştır. Sistem; Knauer WellChrom HPLC K-501 Pump (10 mL/dak), Knauer WellChrom enjeksiyon valfli kolon fırını (5-85 °C), Knauer WellChrom K-2301 model refraktif indeks detektörü, interface box model V7566 ve birbirlerine seri bağlanmış 10 μm çaplı çapraz bağlı polistiren kürelerle doldurulmuş B73,

B72 ve B71 kodlu sırasıyla 1 milyon, 100 bin ve 10 binlik üç adet Knauer Eurogel® marka ayırma kolonundan oluşmaktadır. Taşıyıcı sıvı olarak CHCl₃ kullanılmış, kolon sıcaklığı 35 °C ve akış hızı 1.0 mL/dak. olarak ayarlanmıştır. Örnekler, kolonlara 10 mg/mL derişiminde 100 µL olarak enjekte edilmiştir. Molekül ağırlıkları 2.89x10⁶, 9.73x10⁵, 2.33x10⁵, 9.0x10⁴, 5.2x10⁴, 9.0x10³, 5050, 2950 ve 104 g/ml olan, düşük M_w/M_n (MAD)' ye sahip 10 adet polistren kullanılarak kalibrasyon eğrisi çizilmiş ve R² (uyumluluk katsayısı) değeri 4. dereceden polinom kullanılarak 0.999 olarak hesaplanmıştır.

3.3 LİGANDLARIN SENTEZİ

3.3.1 Genel Yöntem (41 ve 43) Sentezi

Ligand **41** ve **43** aşağıdaki yöntemle sentezlenmiştir (Şekil 3.1). Bunun yanında ligand **42**' in sentezi başarılı olmamıştır. Ürün oda sıcaklığında hızla bozunmaktadır.

İlgili aldehit veya keton ile 3-aminobenzoik asit 1:1 oranında etanol içinde Dean-Stark düzeneği kullanılarak 3 saat reflaks yapıldı. Oluşan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Vakum altında çözücüsü uçuruldu. Kalan ürün dietil eter ile yıkandı ve vakumda kurutuldu.

3.3.2 Genel Yöntem (44 ve 46) Sentezi

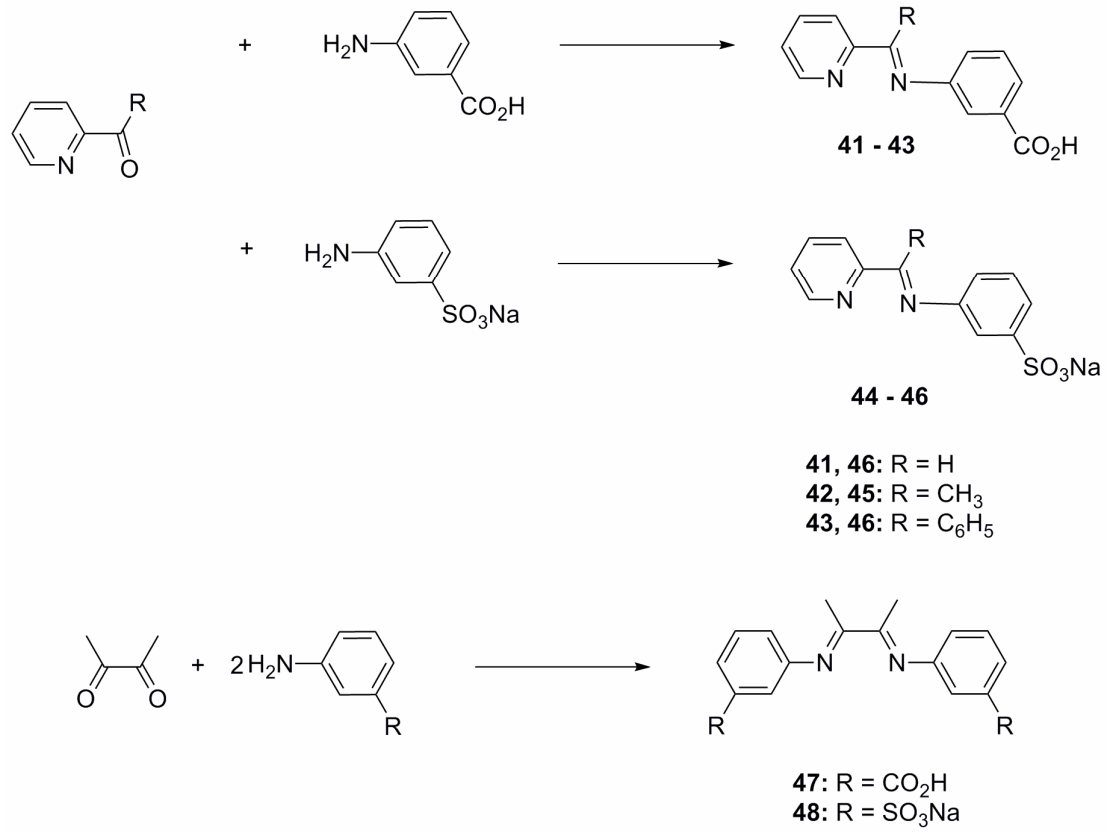
Ligand **44** ve **46** aşağıdaki yöntemle sentezlenmiştir (Şekil 3.1). Bunun yanında ligand **45**' in sentezi başarılı olmamıştır. Ürün oda sıcaklığında hızla bozunmaktadır.

İlgili aldehit veya keton ile sülfanilik asidin sodyum tuzu 1:1 oranında etanol içinde Dean-Stark düzeneği kullanılarak 3 saat reflaks yapıldı. Oluşan çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Vakum altında çözücüsü uçuruldu. Kalan ürün dietil eter ile yıkandı ve vakumda kurutuldu.

3.3.3 Genel Yöntem (47 ve 48) Sentezi

3-aminobenzoik asit veya sodyum 3-aminobenzenesulfonat 30 mL etanolde çözüldükten sonra üzerine stokiyometrik miktarın 2 katı kadar biasetil ilave edilir ve 3 saat reflaks yapılır. Reaksiyon sonunda çözücü 3/2 oranında uzaklaştırılır ve buzdolabında ürünün çökmesi

sağlanır. Çöken ürün bir kere 5 mL soğuk etanol ve iki kere 5 mL petrol eteri ile yıkanır ve kurutulur (Şekil 3.1).



Şekil 3.1 Sentezlenen ligandların gösterimi.

3.3.4 3-(piridin-2-ilmetlenamino)benzoik asit, (41) Sentezi

Verim % 73; e.n.: 245-247 °C; *FT-IR* (KBr, ν , cm^{-1}) 2400 (OH, dimer), 1720 (C=O), 1600 (C=N), 1440 (OH); *¹H-NMR* (DMSO- d_6 , δ , ppm): 12.14 (br, 1H), 8.76 (d, 1H), 8.63 (s, 1H), 8.21 (d, 1H), 7.96 (m, 1H), 7.87 (m, 2H), 7.58 (m, 3H); *¹³C-NMR* (DMSO- d_6 , δ , ppm): 166.93, 161.92, 153.79, 150.72, 149.73, 137.08, 132.05, 129.66, 127.34, 125.82, 125.22, 121.84, 121.46; *LC - MS* m/z 226.

Anal. C₁₃H₁₀N₂O₂ için,

Hesaplanan: C, 69.02; H, 4.46; N, 12.38

Deneysel: C, 69.15; H, 4.63; N, 12.36

3.3.5 3-(fenil(piridin-2-il)metilenamino)benzoik asit, (43) Sentezi

Verim % 78; e.n.: 210 °C; *FT-IR* (KBr, ν , cm^{-1}) 1680 (C=O), 1610 (C=N); *¹H-NMR* (DMSO- d_6 , δ , ppm): 12.83 (br, 1H), 8.57 (s, 1H), 7.71 (m, 2H), 7.56 (m, 2H), 7.20-6.63 (m, 8H); *¹³C-NMR* (DMSO- d_6 , δ , ppm): 175.11, 168.35, 155.00, 149.70, 149.17, 138.12, 136.50, 131.92, 131.68, 129.65, 129.29, 128.65, 127.18, 124.71, 124.60, 124.10, 121.56; *LC-MS* m/z 302.

Anal. $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ için,

Hesaplanan: C, 75.48; H, 4.67; N, 9.27

Deneysel: C, 75.83; H, 4.26; N, 9.53

3.3.6 Sodyum-3-(piridin-2-iletlenamino)benzensulfonat, (44) Sentezi

Verim % 51; e.n.: 271°C; *FT-IR* (KBr, ν , cm^{-1}) 1580 (C=N), 1406-1475 (doublet) ve 1200 (-SO₂-O-); *¹H-NMR* (DMSO- d_6 , δ , ppm): δ 8.73 (d, 1H), 8.58 (s, 1H), 8.19 (m, 1H), 7.97 (m, 2H), 7.84 (t, 1H), 7.55 (m, 1H), 7.46 (m, 1H), 7.21 (m, 1H); *¹³C-NMR* (DMSO- d_6 , δ , ppm): 161.77, 154.14, 151.37, 148.81, 147.21, 138.41, 128.90, 126.30, 124.21, 122.21, 119.61, 118,21; *LC-MS* m/z : 285.

Anal. $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{NaO}_3\text{S}$ için,

Hesaplanan: C, 50.70; H, 3.19; N, 9.85.

Deneysel: C, 51.12; H, 2.91; N, 9.12.

3.3.7 Sodyum-3-(fenil(piridin-2-il)metilenamino)benzensulfonat, (46) Sentezi

Verim % 61; e.n.: 257 °C; *FT-IR* (KBr, ν , cm^{-1}) 1607 (C=N), 1421-1473 (doublet) ve 1194 (-SO₂-O-); *¹H-NMR* (DMSO- d_6 , δ , ppm): 8.73 (d, 1H), 8.04 (t, 3H), 7.72 (t, 2H), 7.55 (m, 2H), 7.21 – 7.29 (m, 1H), 7.12 (m, 2H), 6.97 (d, 1H), 6.83 (d, 1H); *¹³C-NMR* (DMSO- d_6 , δ , ppm): 167.31, 164.61, 149.76, 148.72, 142.30, 132.40, 131.01, 128.20, 127,79, 126.70, 124.09, 123.82; *LC-MS* m/z : 360.

Anal. $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{NaO}_3\text{S} \cdot 0.4\text{H}_2\text{O}$ için

Hesaplanan: C, 58.82; H, 3.78; N, 7.62.

Deneysel: C, 59.12; H, 4.01; N, 6.98.

3.3.8 3,3'-bütan-2,3-diyilidenbis(azan-1-il-1-iliden)dibenzoik asit, (47) Sentezi

Verim % 78; e.n.: 211 °C; *FT-IR* (KBr, v, cm⁻¹) 1705 (C=O), 1592 (C=N); ¹*H-NMR* (DMSO-d₆, δ, ppm): 12.94 (br, 1H), 7.76 (d, 1H), 7.38-7.61 (m, 2H), 7.12 (d, 1H), 2.13 (s, 3H); ¹³*C-NMR* (DMSO-d₆, δ, ppm): 169.94, 162.51, 145.93, 132.41, 130.19, 129.63, 127.14, 126.21, 19.34; *LC-MS* m/z: 323.

Anal C₁₈H₁₆N₂O₄ için,

Hesaplanan: C, 66.66; H, 4.97; N, 8.64

DeneySEL: C, 66.41; H, 4.63; N, 8.71.

3.3.9 Sodyum 3,3'-bütan-2,3-diyilidenbis(azan-1-il-1-iliden) dibenzen sülfonat, (48) Sentezi

Verim % 71; e.n.:241-243 °C; *FT-IR* (KBr, v, cm⁻¹) 1602 (C=N), 1440–1480 (doublet) ve 1198 (-SO₂-O); ¹*H-NMR* (DMSO-d₆, δ, ppm): 7.85 (d, 1H), 7.53–7.57 (m, 2H), 7.44 (m, 1H), 2.02 (s, 3H); ¹³*C-NMR* (DMSO-d₆, δ, ppm): 161.43, 149.92, 145.49, 132.78, 127.52, 125.24, 124.51, 18.15; *LC-MS* m/z: 442.

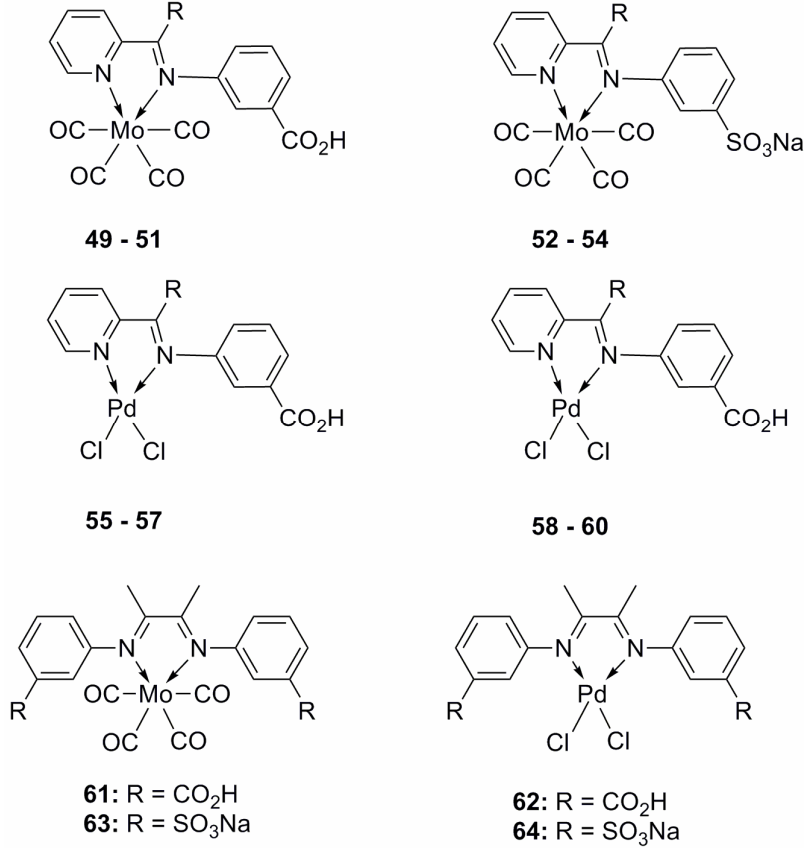
Anal. C₁₆H₁₄N₂Na₂O₆S₂ için,

Hesaplanan: C, 43.64; H, 3.20; N, 6.36

DeneySEL: C, 43.28; H, 3.49; N, 6.11

3.4 KOMPLEKSLERİN SENTEZİ

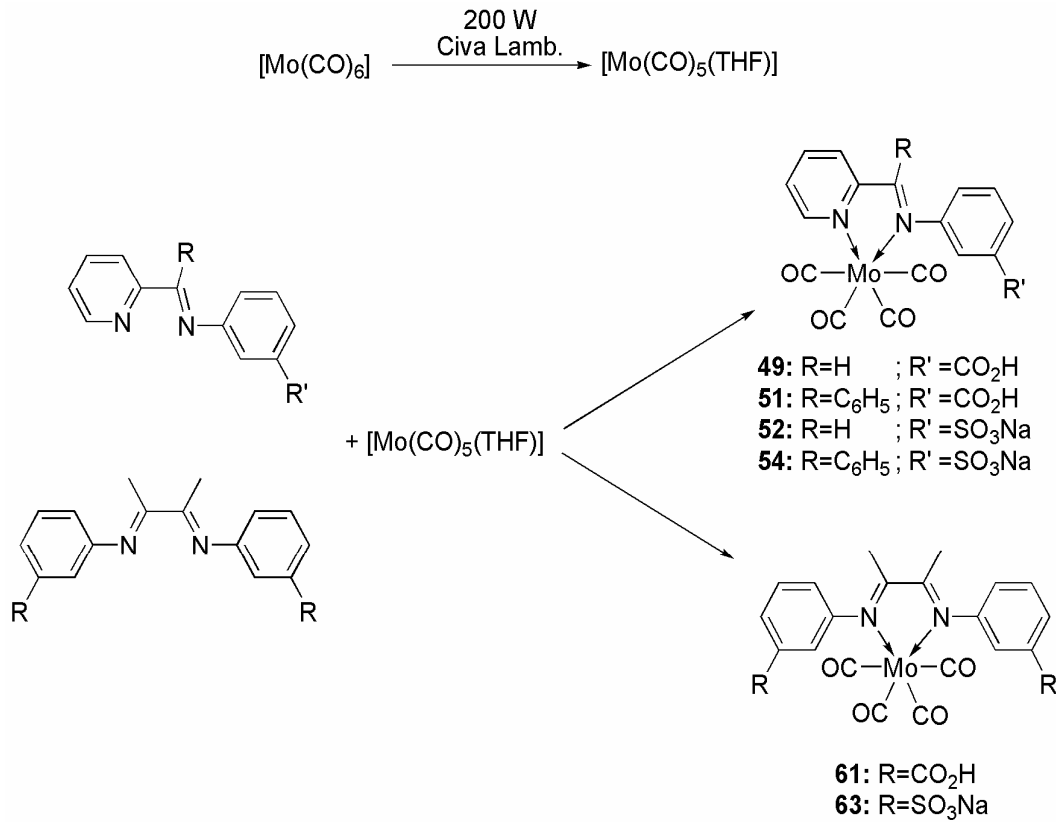
Sentezlenen ligandların molibden(0) ve palladyum(II) kompleksleri (Şekil 3.2) aşağıda açıklanan yöntemlere göre sentezlenmiştir.



Şekil 3.2 Sentezlenen komplekslerin gösterimi.

3.4.1 Genel Yöntem (49, 51, 52, 54, 61 ve 63) Sentezi

Molibden heksakarbonil (Mo(CO)₆), tetrahidrofuran (THF) içinde çözüldükten sonra yarım saat 200 Watt civa lambası ile etkileştirildi ve labil ara ürün [Mo(CO)₅(THF)] nin oluşumu sağlandı (Şekil 3.3). Bu çözelti üzerine stokiometrik oranda ligand (41, 43, 44, 46, 47 veya 48) THF içinde çözümlenerek ilave edildi ve bir saat daha civa lambası altında karıştırıldı. Reaksiyon sonunda çözeltinin çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı ve diklorometan (CH₂Cl₂) içinde çözümlenerek kolona yüklendi. Ürün 1:1 oranında etilasetat-hekzan karışımı ile kolondan alındı ve vakumda kurutuldu (Şekil 3.3).



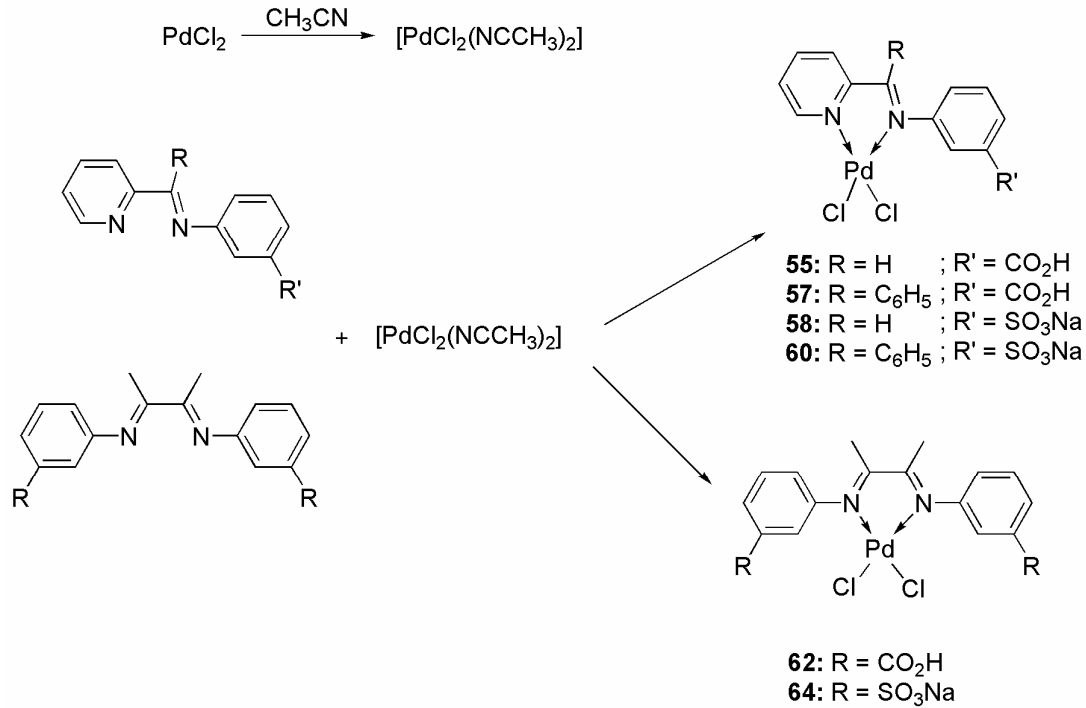
Şekil 3.3 49, 51, 52, 54, 61 ve 63 komplekslerinin sentezi.

3.4.2 Genel Yöntem (50) ve (53) Sentezi

Ligand (42) ve (45) havaya karşı hassas olduğu için izole edilememiştir. Bu nedenle kompleks sentezinde bu ligandlar *in situ* olarak kullanıldı. 3-aminobenzoik asit veya sodium 3-aminobenzenesulfonat, 5 mL etanol içinde çözüldükten sonra üzerine stokiometrik oranda 2-asetilpiridin ile 40 mL toluen ilave edilerek Dean-Stark düzeneği yardımıyla 3 saat reflaks yapılır. Reaksiyon sonunda bu çözeltiye stokiometrik oranda Mo(CO)₆ ilave edilir ve 2 saat daha reflaks edilir. Reaksiyon sonunda çözücü basınç altında uzaklaştırılarak elde edilir. Elde edilen ürün, diklorometan içinde çözülür ve eluent olarak etilasetat:hekzan (1:1) karışımı kullanılarak kolon kromatografisi yardımıyla saflaştırılır.

3.4.3 Genel Yöntem (55, 57, 58, 60, 62 ve 64) Sentezi

Palladyum(II) klorür (PdCl_2) asetonitril (CH_3CN) içinde çözüldükten sonra çözücüsü vakum altında uzaklaştırıldı ve $\text{PdCl}_2(\text{NCCH}_3)_2$ elde edildi. Stokiyometrik oranlarda $[\text{PdCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ ve ligand (**41**, **43**, **44**, **46**, **47** veya **48**) THF içinde çözüldü ve 18 saat azot atmosferi altında karıştırıldı. Çöken ürün süzöldükten sonra iki kere 10 mL soğuk metanol ile ve bir kere 5 mL petrol eteri ile yıkanarak kurutuldu (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 55, 57, 58, 60, 62 ve 64 komplekslerinin sentezi.

3.4.4 Genel Yöntem (56 ve 59) Sentezi

Bölüm 3.4.2. de anlatıldığı şekilde ligand (**42**) ve (**45**) sentezlendikten sonra çözücü vakum altında 3 mL kalıncaya kadar uzaklaştırılır. Reaksiyon kabına stokiyometrik oranda 40 mL THF içinde çözülmüş $[\text{PdCl}_2(\text{NCCH}_3)_2]$ ilave edilir ve azot atmosfer altında 18 saat karıştırılır. Çöken ürün süzöldükten sonra iki kere 10 mL soğuk metanol ile ve bir kere 5 mL petrol eteri ile yıkanarak kurutuldu.

3.4.5 (41) Ligandının Mo(CO)₆ ile verdiği Kompleks, [Mo(CO)₄(41)], 49

Verim % 61; e.n.: 312 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, ν , cm^{-1}) 2001, 1910, 1880, 1841 (C \equiv O), 1607 (C=N); *¹H-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 12.66 (br, 1H), 9.52 (d, 1H), 9.34 (s, 1H), 8.32 (d, 1H), 8.07 (m, 1H), 7.69 (t, 1H), 7.61 (s, 1H), 7.42 (m, 3H); *¹³C-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 224.24, 221.13, 203.18, 167.95, 167.05, 155.66, 152.65, 150.49, 138.51, 131.61, 129.34, 128.76, 127.81, 127.14, 126.91, 122.49; *LC-MS m/z*: 435.

Anal. C₁₇H₁₀N₂O₆Mo için,

Hesaplanan: C, 47.02; H, 2.32; N, 6.45

Deneysel: C, 47.91; H, 2.03; N, 6.98

3.4.6 (42) Ligandının Mo(CO)₆ ile verdiği Kompleks, [Mo(CO)₄(42)], 50

Verim % 28; e.n.: 286 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, ν , cm^{-1}) 2003, 1905, 1857, 1820 (C \equiv O), 1695 (C=N); *¹H-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 12.63 (br, 1H), 9.52 (s,1H), 8.29 (t,1H), 8.23 (m,1H), 7.91 (d, 1H), 7.79 (d,1H), 7.63 (m,1H), 7.42 (s,2H), 2.91 (s,3H); *¹³C-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 216.15, 211.17, 198.31, 168.91, 165.24, 159.64, 149.16, 149.12, 137.52, 130.53, 128.92, 125.60, 125.20, 125.13, 124.04, 123.47, 17.88; *LC-MS m/z*: 448.

Anal. C₁₈H₁₂N₂O₆Mo 0.1Hekzan için,

Hesaplanan: C, 48.90; H, 2.96; N, 6.13.

Deneysel: C, 48.81; H, 2.93; N, 6.41.

3.4.7 (43) Ligandının Mo(CO)₆ ile verdiği Kompleks, [Mo(CO)₄(43)], 51

Verim % 48; e.n.: 280 °C (bozunma), *FT-IR* (KBr, ν , cm^{-1}) 2003, 1905, 1878, 1820 (C \equiv O), 1680 (C=N), *¹H-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 12.61 (br, 1H), 9.08 (d, 1H), 7.94-6.96 (m, 12H), *¹³C-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 215.77, 212.26, 210.05, 207.65, 184.22, 177.22, 163.91, 158.83, 158.61, 139.68, 138.71, 133.52, 133.31, 131.61, 131.28, 131.01, 129.64, 129.55, 129.23, 126.82, 124.45, 124.21, 122.31. *LC-MS m/z*: 510.

Anal. C₂₃H₁₄N₂O₆Mo 0.1THF için,

Hesaplanan: C, 54.31; H, 2.88; N, 5.41.

Deneysel: C, 54.75; H, 2.29; N, 5.13.

3.4.8 (44) Ligandının Mo(CO)₆ ile verdiği Kompleks [Mo(CO)₄(44)] Sentezi, 52

Verim % 26; e.n.: 277 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, ν , cm^{-1}) 2003, 1921, 1844 (C≡O); 1546 (C=N) 1440 ve 1198 (-SO₂-O); ¹*H-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 9.43 (s, 1H), 9.09 (d, 1H), 8.86 (m, 1H), 8.47 (m, 2H), 8.11-8.17 (m, 2H), 7.73-7.87 (m, 2H); ¹³*C*-(DMSO-d₆, δ , ppm): 218.32, 214.18, 199.21, 173.31, 162.85, 154.34, 151.22, 148.34, 144.28, 137.95, 129.99, 128.35, 125.21, 124.84, 123.31; *LC-MS* *m/z*: 492.

Anal. C₁₆H₉MoN₂NaO₇S 0.3H₂O için

Hesaplanan C, 38.62; H, 1.94; N, 5.63.

Deneysel: C, 38.71; H, 2.26; N, 6.29.

3.4.9 (45) Ligandının Mo(CO)₆ ile verdiği Kompleks, [Mo(CO)₄(45)], 53

Verim % 36; e.n.: 264 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, ν , cm^{-1}) 2009, 1905, 1895, 1820 (C≡O); 1607 (C=N) 1438 ve 1202 (-SO₂-O); ¹*H-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 9.18 (d, 1H), 8.56 (m, 1H), 8.32 (m, 1H), 8.27 (t, 1H), 7.93 (d, 1H), 7.80 (t, 1H), 7.66 (m, 1H), 7.42 (t, 1H), 2.88 (s, 3H); ¹³*C-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): δ 216.28, 213.14, 198.74, 169.12, 166.94, 151.88, 149.74, 149.11, 135.93, 127.54, 126.44, 126.12, 122.48, 121.13, 16.75; *LC-MS* *m/z*: 507.

Anal. C₁₇H₁₁MoN₂NaO₇S 1H₂O için

Hesaplanan: C, 38.94; H, 2.50; N, 5.34.

Deneysel: C, 38.97; H, 2.91; N, 4.92.

3.4.10. (46) Ligandının Mo(CO)₆ ile verdiği Kompleks, [Mo(CO)₄(46)], 54

Verim: % 51; e.n.: 271 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, ν , cm^{-1}) 2010, 1922, 1820 (C≡O); 1608 (C=N), 1440 ve 1198 (-SO₂-O); ¹*H-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): δ 9.11 (d, 1H), 7.94 (m, 2H), 7.76 (m, 2H), 7.63 (m, 4H), 7.26 – 7.35 (m, 3H), 7.08 (d, 1H); ¹³*C-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): δ 219.31, 213.14, 199.87, 180.13, 169.35, 162.34, 153.45, 151.36, 147.33, 144.18, 140.72, 132.20, 131.96, 131.25, 129.24, 127.32, 127.15, 125.57, 122.11, 121.93; *LC-MS* *m/z*: 568.

Anal. C₂₂H₁₃MoN₂NaO₇S 0.3H₂O için

Hesaplanan C, 46.05; H, 2.39; N, 4.88.

Deneysel: C, 45.73; H, 2.41; N, 5.28.

3.4.11 (41) Ligandının Pd(NCCH₃)₂Cl₂ ile verdiği Kompleks, [PdCl₂(41)], 55

Verim % 77; e.n.: 330 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, v, cm⁻¹) 1690 (C=O), 1620 (C=N); ¹*H-NMR* (DMSO-d₆, δ, ppm): 13.26 (br, 1H), 9.07 (d, 1H), 8.82 (s, 1H), 8.42 (m, 1H), 8.22 (d, 1H), 8.03 – 7.94 (m, 3H), 7.67 (m, 2H); ¹³*C-NMR* (DMSO-d₆, δ, ppm): 173.91, 167.01, 156.29, 150.56, 147.64, 141.83, 131.52, 130.24, 129.81, 129.66, 129.24, 129.08, 125.15; *LC-MS m/z*: 403.

Anal. C₁₃H₁₀N₂O₂PdCl₂ için

Hesaplanan: C, 38.69; H, 2.50; N, 6.94.

Deneysel: C, 39.28; H, 2.13; N, 7.09.

3.4.12 (42) Ligandının Pd(NCCH₃)₂Cl₂ ile verdiği Kompleks, [PdCl₂(42)], 56

Verim % 76; e.n.: 300 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, v, cm⁻¹) 2350 (OH, dimer), 1694 (C=O), 1593 (C=N); ¹*H-NMR* (DMSO-d₆, δ, ppm): 12.61 (br, 1H), 7.93(s, 1H), 7.79 (d, 1H), 7.42 – 7.64 (m, 1H), 7.11 (m, 3H), 6.77 (d, 2H), 2.32 (3H); ¹³*C-NMR* (DMSO-d₆, δ, ppm): 175.92, 170.21, 164.63, 151.15, 150.98, 141.51, 135.53, 132.92, 130.60, 129.20, 128.91, 128.05, 127.91, 22.19; *LC-MS m/z*: 417.

Anal. C₁₄H₁₂N₂O₂PdCl₂ 1.1H₂O için

Hesaplanan: C, 38.44; H, 3.27; N, 6.55.

Deneysel: C, 38.44; H, 3.27; N, 6.40.

3.4.13 (43) Ligandının Pd(NCCH₃)₂Cl₂ ile verdiği Kompleks, [PdCl₂(43)], 57

Verim % 78; e.n.: 315 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, v, cm⁻¹) 1700 v(C=O), 1596 v(C=N); ¹*H-NMR* (DMSO-d₆, δ, ppm): 13.36 (br, 1H), 9.64 (d, 2H), 8.12 (m, 2H), 7.71 – 6.73 (m, 9H), ¹³*C-NMR* (DMSO-d₆, δ, ppm): 178.11, 168.24, 163.36, 152.34, 152.01, 143.15, 140.74, 133.89, 132.20, 131.96, 131.01, 130.22, 127.18, 126.21, 125.97, 124.32, 123.77; *LC-MS m/z*: 478.

Anal. C₁₉H₁₄N₂O₂PdCl₂ 0.43H₂O için,

Hesaplanan: C, 46.82; H, 3.07; N, 5.75,

Deneysel: C, 46.81; H, 2.93; N, 5.73.

3.4.14 (44) Ligandının Pd(NCCH₃)₂Cl₂ ile verdiği Kompleks, [PdCl₂(44)], 58

Verim: % 52; e.n.: 185 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, ν , cm⁻¹) 1580 (ν (C=N)), 1423 ve 1208 (–SO₂-O-); ¹*H-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 9.27 (d, 1H), 9.11 (s, 1H), 8.75 (m, 1H), 8.53 (d, 1H), 8.06 (m, 1H), 7.95 (m, 2H), 7.78 (m, 1H), 7.53 (m, 1H); ¹³*C-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 171.71, 157.31, 152.29, 151.91, 146.31, 141.21, 128.91, 128.21, 126.34, 125.97, 124.21, 121.14; *LC-MS* *m/z* 462.

Anal. C₁₂H₉N₂NaO₃SPdCl₂ için,

Hesaplanan C, 31.22; H, 1.97 N; 6.07.

Deneysel: C, 31.53; H, 2.35 N; 5.42.

3.4.15 (41) Ligandının Pd(NCCH₃)₂Cl₂ ile verdiği Kompleks, [PdCl₂(45)], 59

Verim: % 60; e.n.: 158 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, ν , cm⁻¹) 1583 (C=N), 1419 ve 1210 SO₂-O-); ¹*H-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 9.17 (d, 1H), 8.31 (m, 2H), 7.83 – 7.12 (m, 5H), 3.11 (s, 3H); ¹³*C-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 175.22, 172.49, 149.11, 148.22, 137.58, 128.75, 127.69, 127.12, 126.79, 121.19, 117.65, 115.45, 25.61; *LC-MS* *m/z* 476.

Anal. C₁₃H₁₁N₂NaO₃SPdCl₂ 2H₂O için

Hesaplanan C, 32.58; H, 2.40 N; 5.85.

Deneysel: C, 32.64; H, 2.12 N; 5.61.

3.4.16 (41) Ligandının Pd(NCCH₃)₂Cl₂ ile verdiği Kompleks, [PdCl₂(46)], 60

Verim: % 78; e.n.: 221 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, ν , cm⁻¹) 1580 (C=N), 1195 ve 1403 (–SO₂-O-); ¹*H-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 9.29 (d, 1H), 8.91 (d, 1H), 8.14 (m, 2H), 7.61 – 7.9-7.1 (m, 9H); ¹³*C-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 174.25, 166.27, 164.29, 154.342, 153.91, 153.05, 145.31, 142.61, 134.18, 132.75, 132.21, 131.97, 130.61, 126.31, 125.91, 124.72, 123.38, 122.82; *LC-MS* *m/z* 537.

Anal. C₁₈H₁₃N₂NaO₃SPdCl₂ 0.1H₂O için

Hesaplanan: C, 40.07; H, 2.47 N; 5.19.

Deneysel: C, 40.11; H, 2.23 N; 5.64.

3.4.17 (47) Ligandının Mo(CO)₆ ile verdiği Kompleks, [Mo(CO)₄(47)], 61

Verim: % 41; e.n.: 218 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, ν , cm^{-1}) 2002, 1911, 1895, 1840 (C \equiv O); 1692 (C=O), 1605 (C=N); *¹H-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 13.88 (br, 2H), 7.86- 7.03 (m, 8H), 2.19 (s, 6H); *¹³C-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 223.42, 221.19, 205.51, 171.91, 168.77, 135.13, 134.51, 130.93, 130.45, 128.12, 127.66, 21.54; *LC-MS m/z* 533.

Anal. C₂₂H₁₆MoN₂O₈ 0.3H₂O için

Hesaplanan: C, 49.14; H, 3.11; N, 5.21

Deneyisel: C, 49.32; H, 3.31 N; 5.46.

3.4.18 (47) Ligandının Pd(NCCH₃)₂Cl₂ ile verdiği Kompleks, [PdCl₂(47)], 62

Verim: % 69; e.n.: 196 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, ν , cm^{-1}) 1697 (C=O), 1610 (C=N); *¹H-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 13.12 (br, 2H), 7.94 - 7.32 (m, 8H), 2.36 (s, 6H), *¹³C-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 170.26, 165.93, 149.26, 132.42, 129.74, 129.23, 128.91, 128.44, 20.12; *LC-MS m/z* 501.

Anal. C₁₈H₁₆Cl₂N₂O₄Pd 0.6H₂O için

Hesaplanan: C, 42.19; H, 3.38; N, 5.47.

Deneyisel: C, 42.26; H, 3.36; N 5.55.

3.4.19 (48) Ligandının Mo(CO)₆ ile verdiği Kompleks, [Mo(CO)₄(48)], 63

Verim: % 57; e.n.: 175 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, ν , cm^{-1}) 2009, 1913, 1886, 1843 (C \equiv O); 1642 (C=N), 1198 ve 1384 (-SO₂-O-); *¹H-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 7.96 - 7.32 (m, 4H), 2.33 (s, 3H), *¹³C-NMR* (DMSO-d₆, δ , ppm): 217.24, 215.31, 198.14, 162.72, 150.41, 147.42, 133.62, 130.17, 127.96, 127.32, 19.97; *LC-MS m/z* 650.

Anal. C₂₀H₁₄MoN₂Na₂O₁₀S₂ 0.2H₂O için

Hesaplanan: C, 43.28; H, 3.27; N, 6.31.

Deneyisel: C, 43.19; H, 3.36; N 6.29.

3.4.20 (48) Ligandının Pd(NCCH₃)₂Cl₂ ile verdiği Kompleks, [PdCl₂(48)], 64

Verim: % 73; e.n.: 142 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, ν , cm⁻¹) 1651 (C=N), 1203 ve 1420 (–SO₂–O–); ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ , ppm): 8.23- 7.64 (m, 8H), 2.24 (s, 6H), ¹³C-NMR (DMSO-d₆, δ , ppm): 159.72, 149.11, 144.52, 132.92, 132.31, 129.03, 128.61, 21.23; *LC-MS* *m/z* 617.

Anal. C₁₆H₁₄Cl₂N₂Na₂O₆PdS₂için

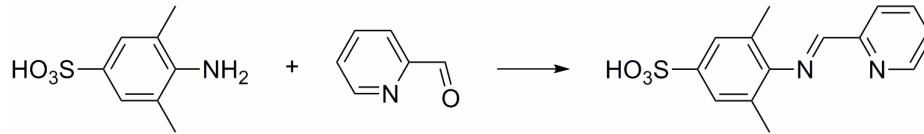
Hesaplanan: C, 31.11; H, 2.28; N, 4.53.

Deneysel: C, 31.36; H, 2.13; N 4.31.

3.5 DİĞER SENTEZLER

3.5.1 3,5-Dimetil-4-[(piridin-2-ilmetlen)amino]-benzensülfonik asit sentezi, 65

0.10 g (0.50 mmol) 4-amino-3,5-dimetilbenzensülfonik asit 25 mL bütanol içinde çözüldükten sonra üzerine 0.06 mL (0.50 mmol) piridinkarboksialdehit ilave edildi ve Dean-Stark düzeneği ile 2 saat reflux yapıldı. Deney sonunda yeşil renkli bir çözelti elde edildi. Elde edilen çözelti 1:1 oranında etilasetat-hekzan karışımı ile kolondan geçirildi. Daha sonra kalan madde etanol ile kolondan alındı (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 65 ligandı.

Verim: % 41; e.n.: 112 °C; *FT-IR* (KBr, ν , cm⁻¹) 3450 (OH), 1600 (C=N); ¹H-NMR (DMSO-d₆, δ , ppm): 9.71 (m, 4H), 6.55 (m, 3H), 9.17 (d, 1H), 8.31 (m, 2H), 7.83–7.12 (m, 5H), 3.1 (s, 6H), 2.1 (m, 4H); *LC-MS* *m/z* 290.

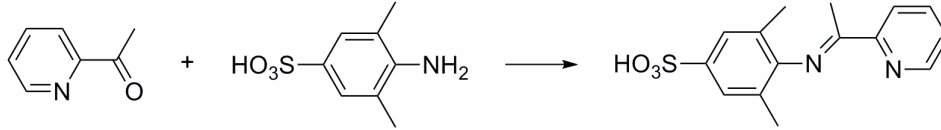
Anal. C₁₄H₁₄N₂O₃S için

Hesaplanan C, 57.9; H, 4.9 N; 9.7.

Deneysel: C, 41.1; H, 3.2 N; 6.3.

3.5.2 3,5-dimetil-4-[1-(piridin-2-il)etilidenamino]benzensulfonik asit sentezi, 66

0.10 mL (0.83 mmol) 2-asetilpiridin üzerine 0.17 g (0.83 mmol) 4-amino-3,5-dimetilbenzensülfonik asit ilave edildi ve 30 mL bütanol içinde Dean-Stark deney düzeneği kullanılarak 2 saat reflux yapıldı. Reaksiyonun rengi kahverengi-yeşile döndü (Şekil 3.6).



Şekil 3.6 66 ligandı

Verim: % 58; e.n.: 92 °C; *FT-IR* (KBr, ν , cm^{-1}) 3400 (OH), 1640 (C=N); *¹H-NMR* (DMSO- d_6 , δ , ppm): 9.41 (m, 4H), 9.11 (m, 2H), 8.73 (s, 1H), 8.36 (s, 1H), 8.04 (m, 1H), 7.62 (m, 1H) 7.02-7.16 (m, 3H), 2.52 (s, 6H), 2.38 (s, 3H); *LC-MS* m/z 304.

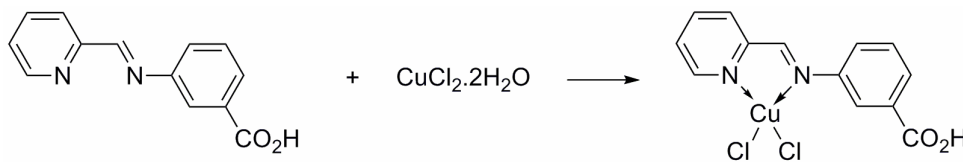
Anal. $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$ için

Hesaplanan C, 59.2; H, 5.3 N; 9.2.

Deneysel: C, 47.6; H, 2.1 N; 7.4.

3.5.3 $\text{CuCl}_2(41)$ Sentezi, 67

0.10 g (0.44 mmol) **41** ligandı 10 mL etanol içinde çözüldükten sonra üzerine 10 mL etanol içinde çözülmüş 0.08 g (0.44 mmol) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ilave edildi ve 2 saat reflaks yapıldı. Reaksiyon sonunda oluşan yeşil renkli ürün süzülerek alındı ve etanol ile yıkanarak vakum altında kurutuldu (Şekil 3.7).



Şekil 3.7 67 kompleksi

Verim: % 69; e.n.: 280 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, ν , cm^{-1}) 3400 (OH), 1694 (C=N); *LC-MS* m/z 377. μ_{eff} : 1.33 B.M. Bu değer 1 ortaklanmamış elektrona denk gelmektedir.

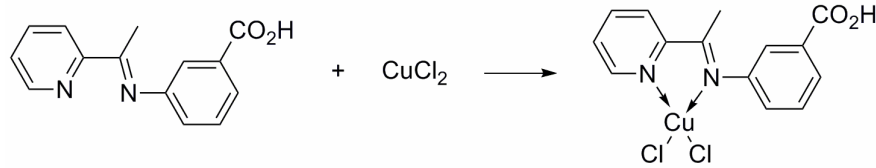
Anal. C₁₃H₁₀N₂O₂Cl₂Cu için

Hesaplanan C, 43.3; H, 2.8; N, 7.8.

Deneysel: C, 43.3; H, 3.8; N, 7.9.

3.5.4 CuCl₂(42) Sentezi, 68

Bölüm 3.4.2. de anlatıldığı şekilde ligand **42** sentezlendikten sonra stokiyometrik oranda CuCl₂.2H₂O etanol içinde çözülerek ilave edildi ve 2 saat reflux yapıldı. Reaksiyon sonunda oluşan yeşil renkli ürün süzülerek alındı ve etanol ile yıkanarak vakum altında kurutuldu (Şekil 3.8).



Şekil 3.8 68 kompleksi.

Verim: % 69; e.n.: 250 °C (bozunma); *FT-IR* (KBr, v, cm⁻¹) 3400 (OH), 1694 (C=N); *LC-MS* *m/z* 303. μ_{eff} : 1.52 B.M. Bu değer 1 ortaklanmamış elektrona denk gelmektedir.

Anal. C₁₄H₁₂N₂O₂Cl₂Cu için

Hesaplanan C, 44.9; H, 3.2; N, 7.5.

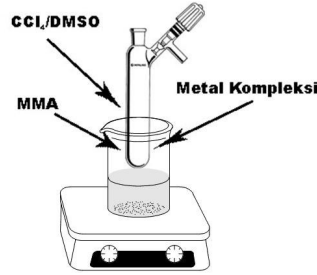
Deneysel: C, 50.3; H, 4.1; N, 8.1

3.6 POLİMERİZASYON REAKSİYONLARI

3.6.1 Genel Yöntem

Komplekslerin polimerizasyon reaksiyonları Şekil 3.9'deki düzenek kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu düzeneğe göre, Schlenk tüpüne önce MMA konular ve üzerine şartlara göre CCl₄/DMSO veya CCl₄/toluen karışımı içinde çözülmüş olan kompleks ilave edilir. Optimum koşulları belirlemek için önce farklı sıcaklıklarda polimerizasyon denendi ve en yüksek verimin elde edildiği sıcaklık, polimerizasyon reaksiyonu için seçildi. Daha sonra

zamana karşı verim grafiği çizilerek polimerizasyon reaksiyonu için uygun süre belirlendi. Bundan sonraki deneylerde polimerizasyon 85 °C de 24 saat sürede gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon sonlandıktan sonra süzme işlemi yapılarak bozunmuş olan kompleks ortamdan uzaklaştırılır ve 30 mL metanol ilave edilerek PMMA çökmesi sağlanır. Çöken PMMA, 5 mL kloroform kullanılarak çözülür, üzerine tekrar 30 mL metanol ilave edilerek çöktürülür ve kurutulur.



Şekil: 3.9 Polimerizasyon deney düzeneği

3.6.2 Boş Denemeler

Komplekslerin polimerizasyon denemeleri yapılmadan önce, deneysel sapmaları önlemek amacı ile boş denemeler yapıldı. Boş denemelerin ilkinde radikal başlatıcı CCl₄ reaksiyon kabına ilave edilmezken ikincisinde ise metal kompleksi reaksiyon kabına ilave edilmemiştir. Her iki reaktifin eksik olduğu reaksiyonlarda herhangi bir polimerleşme gözlenmemiştir. Bunun yanında ligandın polimerizasyona etki edip etmediğini anlamak için reaksiyon ortamına kompleks yerine ligand konulmuş ve yine herhangi bir polimerleşme gözlenmemiştir.

3.6.3 Polimerizasyon Reaksiyonu

MMA'nın polimerizasyonunda metal komplekslerinin kullanımı iki türlü gerçekleşmiştir. Birinci kısımda liganda bağlı olan R gruplarının polimerizasyona etkisi incelenmeye çalışılmıştır. İkinci kısımda ise sentezlenen bütün kompleksler birbirleri ile karşılaştırılarak en verimli katalizör belirlenmeye çalışılmıştır.

Denemelerin birinci kısmında CCl₄/toluen çözücü karışımı kullanılırken ikinci kısımda Pd(II) komplekslerinin toluen içinde çözünmemesinden dolayı CCl₄/DMSO karışımı kullanılmıştır.

Denemelerin birinci kısmı için reaksiyon şartları çizelge 4.1 de belirtilmiştir. Denemelerin ikinci kısmı ise 2 mL MMA monomeri, 2×10^{-4} mol kompleks ve CCl_4/DMSO (1:4 mL) karışımı kullanılarak 3.6.1. de anlatılan yönteme göre uygulanmıştır.

3.6.4 Katalizörün Geri Kullanımı

Kompleksler, MMA polimerizasyonu için bir kez denendikten sonra, tekrar kullanılabilir olup olmadıkları belirlenmeye çalışıldı. Bunun için önce bütün kompleksler ile 3.6.1 de anlatıldığı şekilde polimerizasyon reaksiyonu yapıldı (DMSO/CCl_4 , 1:4 mL). Polimer çöktürüldükten sonra süzüntünün içindeki metanol ve CCl_4 vakum altında uçuruldu. Kalan süzüntü içinde kompleks ve DMSO olduğu için üzerine tekrar 4 mL CCl_4 ve 2 mL MMA ilave edilerek bölüm 3.6.1 deki şartlarda polimerizasyon tekrarlandı.

BÖLÜM 4

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 SENTEZLENEN LİGAND VE KOMPLEKSLERİN KARAKTERİZASYONU

Bu çalışmada azot d6n6r ligandlar ile bu ligandların Mo(0) ve Pd(II) kompleksleri sentezlenmiştir. Reaksiyon esnasında ortaya çıkan suyun 6r6n6 bozması nedeniyle ligand sentezi çok dikkatli yapılmalıdır ve oluşan su mutlaka ortamdan uzaklaştırılmalıdır. Bu sorunu aşmak için Buffin ve arkadaşları, reaksiyonu su ile karışmayan bir 6z6c6 olan benzen içinde gerçekleştirmişlerdir (Buffin et al. 2003). Bu çalışmada, benzer bir y6nlemle (Dean-Stark d6zeneği yardımı ile) kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan su ortamdan uzaklaştırılmış ve ligand sentezleri gerçekleştirilmiştir.

Sentezlenen **41**, **43**, **44** ve **46** ligandlarından **41** ve **44** Buffin ve arkadaşları tarafından 2003 yılında sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Buffin et al, 2003). Sentezlenen ligandların FT-IR spektrumunun 1580 - 1610 cm⁻¹ aralığında g6r6len (-C=N) piki, imin ligandının oluştuğuna dair bilgi vermektedir. **41**, **43** ligandlarını **44**, **46** ligandlarından ayıran tek fark fonksiyonel gruplarıdır. Bu farklılık FT-IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile kolaylıkla ayırt edilebilmektedir. **41** ve **43** ligandlarının FT-IR spektrumları incelendiğinde, asit grubuna ait C=O titreşimi 1700 cm⁻¹ yakınlarında çıkan pik **44** ve **46** ligandlarında g6r6lmemektedir. **44** ve **46** ligandlarına bağlı olan -SO₃Na grubunun varlığı ise spektrumda 1200 ve 1400 cm⁻¹ de -SO₂-O- titreşimi ile g6r6lmektedir. **41** ve **43** ligandlarının ¹H-NMR spektrumlarında sırasıyla 12.14 ve 12.83 ppm de -CO₂H grubuna ait asit protonu yayvan bir pik olarak g6zlenirken **44** ve **46** ligandlarının ligandların ¹H-NMR spektrumlarında bu geniş pikler g6r6lmemektedir. **41** ligandının FT-IR spektrumunda, 2400 cm⁻¹ de yayvan olarak g6r6len titreşim frekansı, asit dimerinin OH titreşimidir. **43** ligandının k6tle spektrumunda [C₁₉H₁₄N₂O₂] molek6ler piki *m/z* 302 de ve sodyum ile bombardımana uğramış halinin [C₁₉H₁₃N₂O₂Na] molek6ler piki *m/z* 324 de g6r6lm6řt6r. **46** ligandının k6tle spektrumunda [C₁₈H₁₃N₂NaO₃S] molek6ler piki *m/z* 360 da g6r6lm6řt6r. Ligandların hem ¹H-NMR hem de ¹³C-NMR spektrumunda proton sayıları ve

karbon sayıları ile spektrumlar uyum göstermektedir. Ligandların elementel analiz sonuçları yapı ile uyum içindedir.

Simetrik olarak sentezlenen **47** ve **48** ligandlarının FT-IR spektrumları incelendiğinde (-C=N) titreşim frekansları sırasıyla 1592 ve 1602 cm^{-1} dir. **47** ligandının FT-IR spektrumunda 1705 cm^{-1} de asit grubuna ait C=O titreşim frekansı görülmektedir. **48** ligandına bağlı olan -SO₃Na grubunun varlığı spektrumda 1200 ve 1400 cm^{-1} de -SO₂-O- titreşimi ile görülmektedir. Ligandların ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde, **47** ve **48** için sırasıyla 2.13 ve 2.02 ppm' de görülen singletler molekülün yapısındaki CH₃ leri doğrulamaktadır. **47** ligandına bağlı olan -CO₂H grubuna ait olan asit protonu yayvan bir şekilde 12.94 ppm' de görülmektedir. Ligandların proton sayıları, spektrumdaki proton integrallerinden yararlanılarak hesaplanmış ve yapı ile uyum gösterdiği görülmüştür. **47** ve **48** ligandların ¹³C- NMR spektrumu incelendiğinde sırasıyla 19.34 ve 18.15 ppm'de CH₃ gruplarına ait titreşimler görülmektedir. Ayrıca spektrumdaki karbon sayıları ile molekül yapısının uyum içinde olduğu görülmüştür. **47** ligandının kütle spektrumu incelendiğinde [C₁₈H₁₄N₂O₄]⁻² moleküler piki *m/z* 323 de görülmüştür. **48** ligandının kütle spektrumunda ise [C₁₆H₁₄N₂Na₂O₆S₂] moleküler piki *m/z* 442 de görülmüştür. Ligandların elementel analiz sonuçları da yapılar ile uyum içindedir.

Sentezlenen ligandlar ile ilk defa hazırlanan molibden(0) komplekslerinin, (**49** - **54**) elementel analiz ve kütle spektrumları incelendiğinde komplekslerin yapıları ile uyum göstermektedir. Bütün komplekslerin proton sayıları, ¹H-NMR spektrumdaki proton integrallerinden yararlanılarak hesaplanmış ve yapı ile uyum gösterdiği görülmüştür. Komplekslerin karbon sayılarının, ¹³C-NMR spektrumları ile uyumlu olduğu görülmüştür. FT-IR spektrumları incelendiğinde 1820 - 2010 cm^{-1} aralığında gözlenen üç titreşim piki metal tetrakarbonil pikidir ve kompleksin yapısının pseudo C_{2v} simetrisinde olduğunu göstermektedir. C=N titreşim pikleri 1546 - 1695 cm^{-1} aralığında gözlenmiştir. **52** - **54** komplekslerinin FT-IR spektrumunda 1200 ve 1400 cm^{-1} de -SO₂-O- titreşimleri görülmektedir ve bu titreşimler kompleksin yapısındaki -SO₃Na gösterir. ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde 224.24 - 198.31 ppm aralığında gözlenen 3 pik metale bağlı olan karbonil karbonlarına aittir. **49** ve **52** komplekslerinin ¹H-NMR spektrumlarında sırasıyla 9.34 ve 9.43 ppm deki pikler imine bağlı olan protona aittir. Ligandlardaki imin protonları ile karşılaştırıldığında, buradaki yüksek frekansa kayma, kompleks ile ligandın koordinasyona girdiğini göstermektedir. **50** ve **53** komplekslerinin ¹H-NMR spektrumunda sırasıyla 2.91 ve 2.88 ppm de gözlenen singletler ve ¹³C-NMR spektrumlarında sırasıyla 17.88 ve 16.75 ppm' de gözlenen pik imine bağlı olan -

CH₃ grubunu göstermektedir. **49** - **51** komplekslerinin yapılarındaki -CO₂H grubuna ait proton yayvan bir pik olarak 12.66 - 12.61 ppm aralığında görülmüştür. **49** kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde [Mo(CO)₄(**41**)] *m/z* 435 bulunmuştur. Temel pik liganda aittir ve [C₁₃H₁₀N₂O₂] *m/z* 226 olarak spektrumda görülmektedir. Ayrıca kompleksin sodyumla bombardıman edilmiş hali [Mo(CO)₄(**41**)]⁻Na⁺ *m/z* 455 spektrumda görülmüştür. **49** kompleksinin elementel analiz sonuçları, kompleks yapısı ile uyum göstermektedir. **50** kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde moleküler pik [Mo(CO)₄(**42**)] *m/z* 448 olarak görülmüştür. Temel pik ise **41** ligandına aittir ve [C₁₃H₁₀N₂O₂]⁻ *m/z* 225 olarak görülmüştür: **50** kompleksinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde, kompleks yapısında 0.1 mol hekzan olduğu görülmüş ve hesaplamalar buna göre yapılmıştır. **51** kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde moleküler pik [Mo(CO)₄(**43**)] *m/z* 510 olarak görülmüştür. Kompleksin elementel analiz sonuçları incelendiğinde yapısında 0.1 mol THF bulunduğu görüldü ve hesaplamalar buna göre yapıldı. **52** kompleksinin kütle spektrumunda temel pik [Mo(CO)₄(**44**)] *m/z* 492 da görülmüştür. Ayrıca **44** ligandına ait pik [C₁₂H₉N₂NaO₃S] *m/z* 285 da görülmüştür. Kompleksin elementel analiz sonuçları incelendiğinde yapısında 0.3 mol H₂O olduğu görülmüş ve hesaplamalar buna göre yapılmıştır. **53** ve **54** komplekslerinin kütle spektrumları incelendiğinde moleküler pikler [Mo(CO)₄(**45**)] *m/z* 507, [Mo(CO)₄(**46**)] *m/z* 568 olarak görülmüştür. Komplekslerin elementel analiz sonuçları incelendiğinde yapılarında su bulunduğu görülmüş ve hesaplamalar buna göre yapılmıştır.

Sentezlenen ligandlar ile hazırlanan Pd(II) komplekslerinden **55** ve **58** Buffin ve arkadaşları tarafından 2003 yılında sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir (Buffin et al, 2003). **55** - **60** komplekslerinin elementel analiz ve kütle spektrumları komplekslerin yapıları ile uyum göstermektedir. Komplekslerin ¹³C-NMR spektrumları incelendiğinde ise spektrumdaki karbon sayılarının molekül yapısı ile uyumlu olduğu görülmüştür. ¹H-NMR spektrumları incelendiğinde ise bütün komplekslerin proton sayıları, spektrumdaki proton integralleri ile karşılaştırılmış ve proton sayılarının yapı ile uyum gösterdiği görülmüştür. Komplekslerin FT-IR spektrumları incelendiğinde, 1580 - 1620 cm⁻¹ aralığında gözlenen pik, -C=N titreşim pikine aittir. **55** - **57** komplekslerinin FT-IR spektrumunda 1690 - 1700 cm⁻¹ de asit grubuna ait C=O titreşim piki görülmektedir. **55** kompleksinin FT-IR spektrumunda 2350 cm⁻¹ de görülen geniş titreşim piki asit dimerine aittir. **58** - **60** komplekslerinin FT-IR spektrumunda 1195- 1423 cm⁻¹ aralığında -SO₂-O- titreşimleri görülmektedir. **56** ve **59** komplekslerinin ¹H-NMR spektrumlarında ise sırasıyla 2.32 ve 3.11 ppm deki ve ¹³C-NMR spektrumlarında 22.19 ve 25.61 ppm de gözlenen titreşimler imine bağlı olan CH₃ karbonuna aittir. **55** - **57**

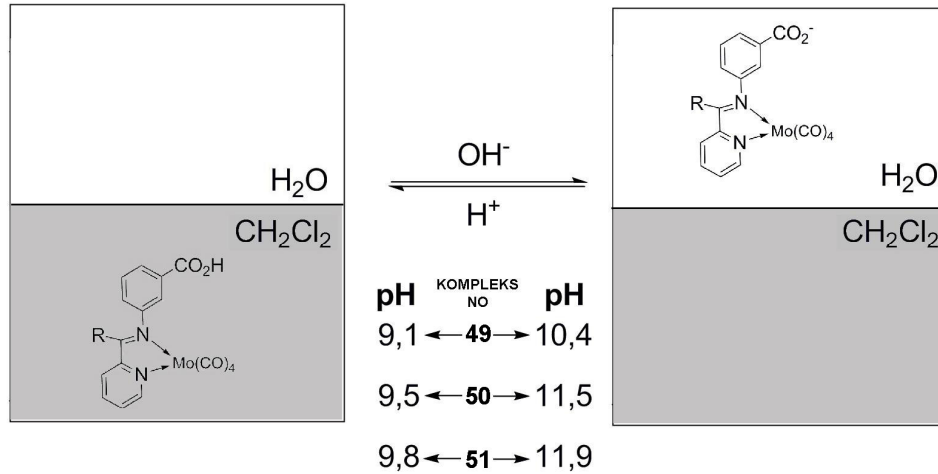
komplekslerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında, komplekslere bağılı olan $-\text{CO}_2\text{H}$ grubuna ait proton 12.61 - 13.36 ppm aralığında yayvan bir pik olarak görülmüştür. **55** kompleksinin kütle spektrumu incelendiğinde moleküler pik $[\text{PdCl}_2(\mathbf{41})]$ m/z 403 ve dimeri m/z 807 olarak görülmüştür. **55** kompleksinin elementel analiz sonuçları kompleks yapısı ile uyum göstermektedir. **56** ve **57** komplekslerinin kütle spektrumları incelendiğinde moleküler pikler sırasıyla $[\text{PdCl}_2(\mathbf{42})]$ m/z 417 ve $[\text{PdCl}_2(\mathbf{43})]$ m/z 478 olarak görülmüştür. **56** ve **57** komplekslerinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde yapılarında su bulunduğu görülmüş ve hesaplamalar buna göre yapılmıştır. **58**, **59** ve **60** komplekslerinin kütle spektrumları incelendiğinde moleküler pikler sırasıyla $[\text{PdCl}_2(\mathbf{44})]$ m/z 462, $[\text{PdCl}_2(\mathbf{45})]$ m/z 476 ve $[\text{PdCl}_2(\mathbf{46})]$ m/z 537 olarak görülmüştür. **58** kompleksinin elementel analiz sonuçları, kompleks yapısı ile uyum içindedir. Ancak **59** ve **60** komplekslerinin elementel analiz sonuçları incelendiğinde yapılarında su olduğu görüldü ve hesaplamalar buna göre yapıldı.

Simetrik ligandlar **47** ve **48** ile yapılan **61** - **64** komplekslerinin elementel analiz, kütle spektrumları, $^1\text{H-NMR}$ spektrumları ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları komplekslerin yapıları ile uyum göstermektedir. Komplekslerin FT-IR spektrumları incelendiğinde 1605 - 1651 cm^{-1} arasında C=N piki görülmüştür. **61** ve **62** komplekslerinin FT-IR spektrumlarında sırasıyla 1692 ve 1697 cm^{-1} de asit grubuna ait C=O piki görülmüştür. **63** ve **64** komplekslerinin FT-IR spektrumlarında 1198 - 1203, 1384 - 1420 cm^{-1} aralıklarında gözlenen pikler $-\text{SO}_2-\text{O}-$ titreşimlerine aittir. **61** ve **63** komplekslerinin FT-IR spektrumlarında 1840 - 2009 cm^{-1} aralığında gözlenen üç titreşim piki metal tetrakarbonil pikidir. Komplekslerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında 2.19 - 2.36 ppm aralığında gözlenen singlet piki imin karbonlarına bağılı olan CH_3 leri gösterir. Benzer şekilde komplekslerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 19.97 - 21.54 ppm aralığında gözlenen pik yine imin karbonlarına bağılı olan CH_3 leri gösterir. **61** ve **62** komplekslerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları incelendiğinde sırasıyla 13.88 ve 13.12 ppm de gözlenen geniş pik $-\text{CO}_2\text{H}$ grubuna ait olan protonu gösterir. Komplekslerin yapılarındaki karbon sayıları $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu ile uyum göstermektedir. Komplekslerin kütle spektrumlarında sadece moleküler pikler tanımlanabilmiştir. Bu pikler sırasıyla $[\text{Mo}(\text{CO})_6(\mathbf{47})]$ m/z 533, $[\text{PdCl}_2(\mathbf{47})]$ m/z 501, $[\text{Mo}(\text{CO})_6(\mathbf{48})]$ m/z 649 ve $[\text{PdCl}_2(\mathbf{48})]$ m/z 617 tür. Komplekslerin elementel analizleri incelendiğinde **61** - **63** komplekslerinin yapısında su olduğu görülmüş ve hesaplamalar buna göre yapılmıştır. **64** kompleksinin elementel analiz sonuçları ise kompleks yapısı ile uygunluk göstermiştir.

4.2 KOMPLEKSLERİN pH'a BAĞLI OLARAK FAZ TRANSFERLERİNİN İNCELENMESİ

Suda çözünebilir katalizörlerin üzerine ilginin hızla artmasına rağmen bu katalizörlerin en temel eksikliği hidrofobik organik bileşiklerin katalizör fazına transferinin sınırlı olmasıdır. Bu da katalizörün etkinliğini oldukça düşürmektedir. Metale iki dişli olarak bağlanan piridinimin ligandı taşıyan kararlı metal karbonil kompleksleri sentezlendi ve bu komplekslerin organik ve sulu faz arasındaki geçişlerini pH'a bağlı olarak Buffin ve arkadaşları tarafından 2004 yılında yapılan çalışmadaki yöntem kullanılarak incelendi (Şekil 4.1) (Buffin et al. 2004).

Komplekslerin pH denemeleri için önce NaOH ile oluşturulan sodyum asetat-asetik asit tamponu denendi. Ancak özellikle pH = 6 dan sonra ortamdaki asetik asitin tükenmesi nedeniyle pH bir anda 13 e sıçramakta idi. Bu nedenle aradaki noktadaki değişimler gözlenemediğinden bu tampondan vazgeçildi. Bunun yerine NaOH ile oluşturulan $\text{NaH}_2\text{PO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ tamponu denendi. Bu tampon pH = 4 ile 13 arasında yavaşça ölçüm yapılmasına olanak verdi. Komplekslerden sadece **49** - **51**'in pH'a bağlı olarak fazlar arası geçiş yaptığı görüldü. Diğer komplekslerin hepsi bazik ortamda bozunduğu için fazlar arası geçişleri incelenemedi.



Şekil 4.1 Komplekslerin fazlar arasındaki geçişi

4.3 KOMPLEKSLERİN KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Çalışmanın bu bölümünde sentezlenen ve karakterizasyonu yapılan komplekslerin metil metakrilat (MMA) polimerizasyonu üzerine etkileri incelenmiş ve sonuçlar karşılaştırılmıştır. Polimerlerin molekül kütleleri farklı yöntemlerle bulunabilir. Kullanılan yöntemden elde edilen sonuçlar, polimer çözeltisinin hangi özelliği ile ilgili ise, molekül kütlesi türü de o adla anılır. Bu nedenle polimerlerde;

- a. Sayıca ortalama mol kütlesi (M_n),
- b. Kütlece ortalama mol kütlesi (M_w),

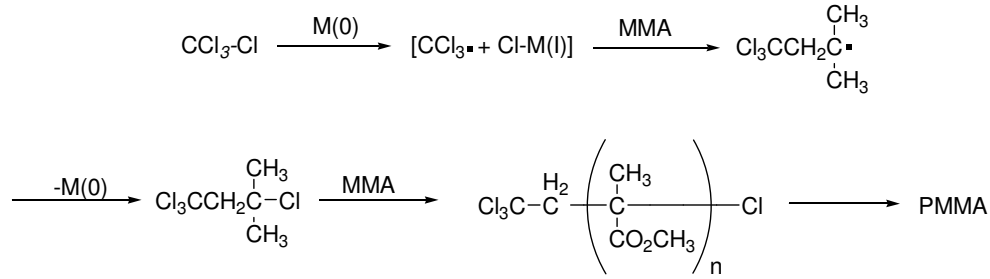
sıkça kullanılan molekül kütlesi tanımlarıdır. Bu tanımların yanında viskozite ortalama mol kütlesi (M_v) ve z-ortalama mol kütlesi (M_z) tanımları da kullanılmaktadır. Sayıca ortalama mol kütlesi, ölçüm ortamındaki tanecik sayısına göre değişen bir özelliğin izlenmesi ile bulunur. Örneğin, donma noktası alçalmasından yararlanılarak bulunan mol kütlesi bu türdendir. Işık saçılması yöntemi ile bulunan mol kütlesi ise kütlece ortalama mol kütlesidir. Bu yöntemde, bir polimer çözeltisi üzerine ışık gönderilir ve çözeltinin saçtığı ışığın yoğunluğu ölçülür. Saçılan ışığın yoğunluğu, ortamda bulunan moleküllerin sayısından çok moleküllerin büyüklüğüne bağlıdır. Mol kütesinin dağılımının geniş ya da dar oluşu M_w/M_n oranıyla değerlendirilir. Heterojenlik indeksi olarak bilinen bu oran, polimer zincirlerinin büyüklükleri birbirlerine yaklaştıkça küçülür ve tek dağılımlı bir örnekte 1 sayısal değerini alır (ideal durum) (Saçak 2002).

Sentezlenen polimerlerin M_n ve M_w değerleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile yapıldı. Literatürde yapılan araştırmalara göre halojenli çözücüler içerisinde CCl_4 'ün en iyi radikal oluşturucu olduğu anlaşıldıktan sonra sentezlenen tüm komplekslerin CCl_4 varlığında MMA'ı polimerleştirdiği gözlenmiştir. Klorlu çözücü ve metal kompleksi olmadan polimerizasyonun olmadığı boş (kör) deneme yapılarak görülmüştür. Bu polimerleşme için önerilen mekanizması Şekil 4.2'de verilmiştir.

MMA polimerizasyonda öncelikle molibden komplekslerinden **49 - 51** kendi aralarında R grubuna bağlı olarak incelenmiş ve R grubunda H olması halinde (Run No: 49-1 ile 49-8 arasındakiler) elde edilen polimerin molekül ağırlığının ve veriminin yüksek, geçirgenlik indeksinin ise düşük olduğu görülmüştür. Çizelge 4.1'de polimerizasyon sonuçları verilmiştir.

Çizelge 4.1 49, 50 ve 51 no'lu komplekslerin MMA polimerizasyonunda çözücü miktarının, katalizör miktarının ve monomer konsantrasyonunun etkisinin incelenmesi (Koşullar: 85 °C, N₂ altında).

Kod No	Kompleks No	Kompleks Miktarı (mol)x10 ⁻⁴	[MMA] Miktarı (mL)	CCl ₄ /Toluen (mL)	M _w (10 ³)	M _n (10 ³)	M _w /M _n	Polimer Verimi (g)	% Dönüşüm
49-1	49	1	2	1:4	39	33	1.8	1.71	86
49-2	49	1	2	2:3	48	36	1.4	1.34	67
49-3	49	1	2	3:2	64	55	1.2	0.75	38
49-4	49	0.5	2	2:3	21	17	1.3	0.68	34
49-5	49	2	2	2:3	53	44	1.2	1.49	75
49-6	49	4	2	2:3	58	41	1.4	1.88	94
49-7	49	1	1	2:3	41	31	1.1	0.91	91
49-8	49	1	3	2:3	53	41	1.5	1.44	48
50-1	50	1	2	1:4	31	20	1.6	0.62	31
50-2	50	1	2	2:3	40	30	1.3	1.21	61
50-3	50	1	2	3:2	51	43	1.2	1.64	82
50-4	50	0.5	2	2:3	19	13	1.5	0.56	28
50-5	50	2	2	2:3	42	31	1.4	1.35	68
50-6	50	4	2	2:3	49	37	1.3	1.82	91
50-7	50	1	1	2:3	34	28	1.2	0.48	48
50-8	50	1	3	2:3	45	33	1.4	1.82	61
51-1	51	1	2	1:4	22	14	1.6	0.56	28
51-2	51	1	2	2:3	34	22	1.9	1.14	57
51-3	51	1	2	3:2	38	21	1.8	1.57	79
51-4	51	0.5	2	2:3	26	18	1.8	0.78	39
51-5	51	2	2	2:3	36	27	1.8	1.23	62
51-6	51	4	2	2:3	39	31	1.2	1.61	81
51-7	51	1	1	2:3	28	16	1.8	0.23	23
51-8	51	1	3	2:3	38	27	1.4	1.92	64



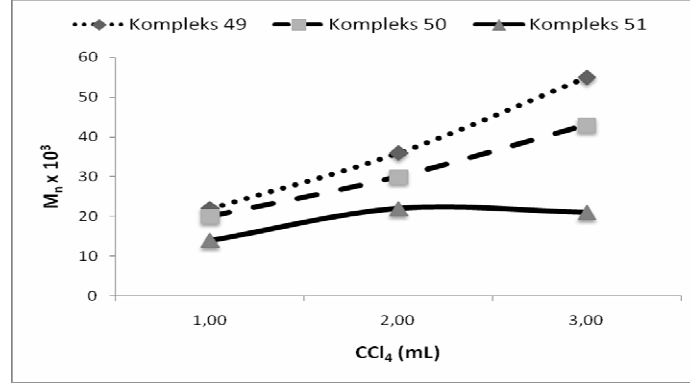
M(0) = 49 - 54 kompleksleri.

Şekil 4.2 Polimerizasyon Mekanizması.

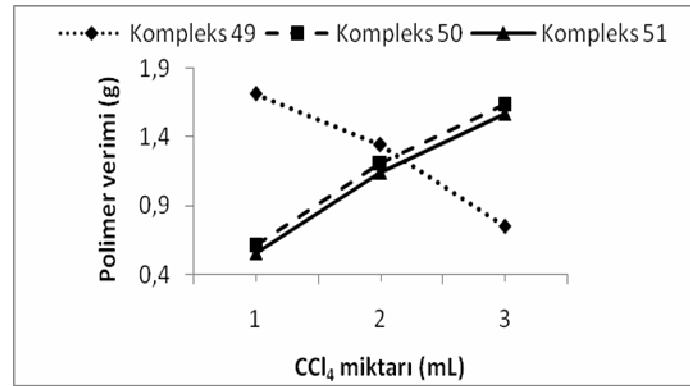
Ayrıca kullanılan molibden kompleksleri reaksiyon esnasında bozdukları için polimerizasyonda tekrar kullanılması mümkün olmamıştır.

GPC sonuçları incelendiğinde, CCl₄ miktarının artması (Kod No: 49-1, 49-2, 49-3, 50-1, 50-2, 50,2 ve 51-1, 51-2, 51-3) ile molekül ağırlığının (M_n) arttığı görülmüştür. Bunun nedeni, ortamdaki CCl₄ miktarının fazla olması nedeniyle oluşacak radikal sayısının fazla olmasıdır. CCl₄ miktarının artmasının molekül ağırlığına olan etkisi Şekil 4.3’de, polimer verimine etkisi ise Şekil 4.4’de gösterilmiştir. Grafiklerden görüldüğü gibi **49** kompleksi ile oluşturulan polimerlerin molekül ağırlığındaki artış en yüksektir. Daha sonra **50** ve en son **51** gelmektedir. Bu sıralamanın nedeni, komplekslerdeki R gruplarına bağlı olarak kompleksin kararlılığının değişmesidir. 2000 yılında Burgess ve arkadaşları komplekslerdeki bu kararlılık değişimini açıklamışlardır. Bilindiği gibi metal-diimin ligandlarında iki farklı metal-azot bağı bulunmaktadır. Bunlardan bir tanesi Mo – (piridin-azot), diğeri ise Mo – (amin-azot) bağıdır. Bu iki bağ uzunlukları arasındaki fark (Δ) Schiff-bazının yapısına göre çeşitlilik gösterir. Metal ile koordinasyonu kuvvetli olan Schiff-bazlarında Δ pozitifdir. Burgess ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, piridin 2-karboksialdehit kullanılarak sentezlenen Schiff-bazlarının molibden tetrakarbonil komplekslerinde Δ negatif çıkarken, 2-asetilpiridin kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarının molibden tetrakarbonil komplekslerinde pozitif çıkmıştır. Bu sonuçlara göre 2-asetilpiridin ile hazırlanan Schiff-bazı kompleksinin, piridin 2-karboksialdehit ile hazırlanan Schiff-bazı kompleksinden daha kuvvetli koordinasyona girdiğinden kararlı olduğunu bulmuşlardır (Burgess et al. 2000). CCl₄ etkisi, polimer verimine karşı incelendiğinde komplekslerin sıralanmasında Şekil 4.4 de görüldüğü gibi değişiklikler göze çarpmaktadır. CCl₄ miktarı 3 mL’ ye çıkartıldığında elde edilen polimerlerinin verimlerinin sıralaması **50** ≈ **51** > **49** şeklinde oluşmaktadır. Bu sıralamanın komplekslerdeki R gruplarının (sırasıyla Me, Ph, H) neden olduğu komplekslerin kararlılığının yanısıra ikinci

olarak elektronik ve sterik etkilerin neden olduğu düşünülmektedir. Sonuç olarak metil grubunun elektron d6n6r 6zelliği ile kompleksi kararlı hale getirmesi sonucunda polimerizasyon verimi artmıştır (Haddleton et al. 1999).



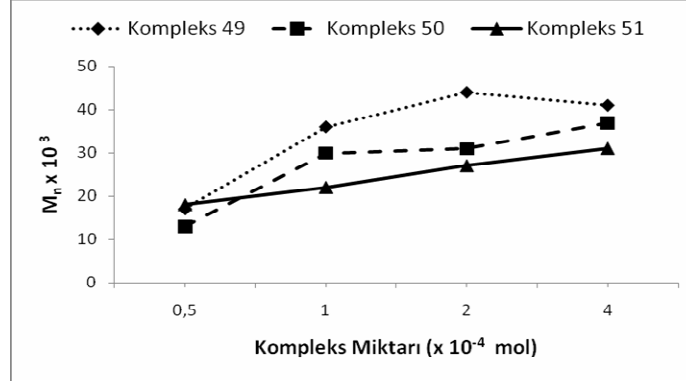
Şekil 4.3 CCl₄ miktarındaki değişimin M_n üzerine etkisi (Koşullar: Kompleks Miktarı = 2x10⁻⁴ mol, MMA = 2 mL, 85 °C, N₂ altında).



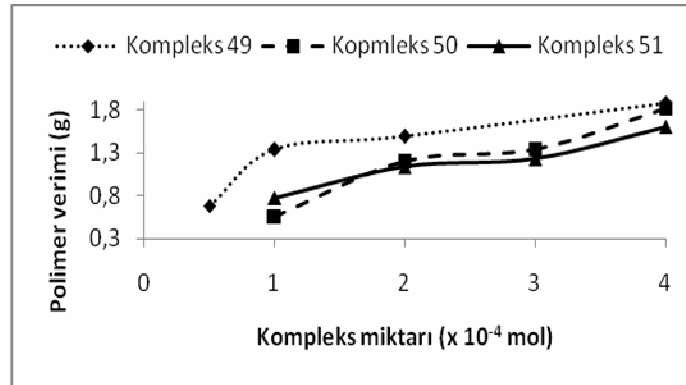
Şekil 4.4 CCl₄ miktarının polimer verimine etkisi (Koşullar: Kompleks Miktarı = 2x10⁻⁴ mol, MMA = 2 mL, 85 °C, N₂ altında).

Kompleks miktarının arttırılması ile polimerizasyon incelendiğinde (kod no 49-4, 49-2, 49-5, 49-6 ile 50-4, 50-2, 50-5, 50-6 ve 51-4, 51-2, 51-5, 51-6) kompleks miktarının artması ile polimerin molek6l ağırlığında lineer bir artış g6zlenmemiştir. Ancak Şekil 4.5 ve 4.6'da g6r6ld6đü gibi MMA'nın komplekse oranı 400 kat ile 200 arasında olduğunda (Kod no 49-2 ve 49-4, 50-2 ve 50-4, 51-2 ve 51-4) polimerin molek6l ağırlığında ve veriminde %100 ler civarında çok bariz bir artış olduğu g6zlenirken M_n'deki bu artışın kompleksin 2x10⁻⁴ mol6nden sonra (49-5, 49-6 ile 50-5, 50-6 ve 51-5, 51-6) sabit kaldığı g6zlenmiştir. Bu

noktadan sonra yapılacak deneylerde MMA/kompleks oranı ($2 \text{ mL} / 2 \times 10^{-4} \text{ mol}$) yaklaşık 100 kat olarak alınmıştır. Metal kompleksinin miktarının 8 kat artmasıyla (Kod no: 49-4 - 49-6 ve 50-4 – 50-6 ile 51-4 – 51-6) % dönüşümde yaklaşık 3 kat artış olmuştur.

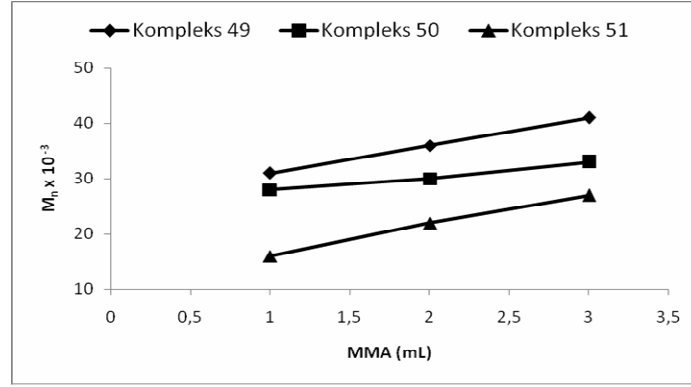


Şekil 4.5 Kompleks miktarındaki değişimin M_n üzerine etkisi (Koşullar: $\text{CCl}_4/\text{toluen}$: 2:3 mL, MMA = 2 mL, 85°C , N_2 altında).

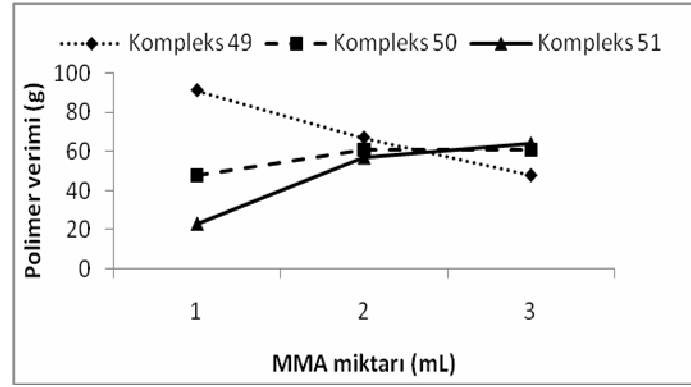


Şekil 4.6 Kompleks miktarının polimer verimine etkisi (Koşullar: $\text{CCl}_4/\text{toluen}$: 2:3 mL, MMA = 2 mL, 85°C , N_2 altında).

Son olarak MMA miktarı artırılarak polimerizasyon üzerine etkisi incelenmiş (kod no 51-7, 51-2, 51-8 ile 50-7, 50-2, 50-8 ve 49-7, 49-2, 49-8) ve bu etkileşimler Şekil 4.7 ve 4.8' de gösterilmiştir. MMA miktarının artması ile oluşan polimerin molekül ağırlığında değişim olmamıştır. Ancak önemli bir sonuç % dönüşümde gözlenmiştir. Kompleks **50** ve **51** kullanılarak yapılan polimerizasyonlarda dönüşüm MMA miktarı ile önemli bir artış göstermiş ve sonra artış yavaşlamıştır. Kompleks **49** için kod no 49-7, 49-2 ve 49-8 karşılaştırıldığında % dönüşümde lineer bir düşme görülmüştür (Şekil 4.8).



Şekil 4.7 MMA miktarının M_n üzerine etkisi (Koşullar: Kompleks Miktarı = 2×10^{-4} mol, CCl_4 /Toluen: 2:3 mL, $85^\circ C$, N_2 altında).



Şekil 4.8 MMA miktarının polimerizasyona etkisi (Koşullar: Kompleks Miktarı = 2×10^{-4} mol, CCl_4 /Toluen: 2:3 mL, $85^\circ C$, N_2 altında)

Çalışmanın devamında ise sentezlenen bütün komplekslerin polimerizasyona olan katkıları komplekslerin tamamının DMSO da çözünmesinden dolayı DMSO/ CCl_4 çözücü karışımında incelenmiş ve sonuçlar Çizelge 4.2 de verilmiştir. Kod no 49-a ve 54-a arası molibden komplekslerini gösterirken Kod no 55-a ve 60-a palladyum komplekslerini göstermektedir. 61-a ile 64-a arasındakiler ise simetrik ligandların Mo(0) ve Pd(II) kompleksleridir. Farklı metallerin kullanımı özellikle molekül ağırlığında (M_n) de bariz değişikliğe neden olmuştur. R grubu H olan kod no 49-a, 52-a, 55-a ve 58-a da polimer M_n ve veriminin diğerlerine göre çok az fazla olduğu gözlenmiştir. Yüzde dönüşüm 19 ile 39 arasında gözlenmiştir. Toluen/ CCl_4 karışımında yapılan polimerizasyon ile DMSO/ CCl_4 çözücü karışımında yapılan polimerizasyon arasında aynı şartlarda bir çalışma yapılmadığından karşılaştırma yapılmamıştır.

61-a – 64-a arasındaki polimerler, simetrik ligandların Mo(0) ve Pd(II) kompleksleri kullanılarak elde edilmişlerdir. Bu komplekslerin polimerizasyon üzerine etkilerini karşılaştırdığımızda Pd(II) kompleksleri ile elde edilen polimerlerin molekül ağırlıklarının Mo(0) ile elde edilen polimerlerden daha yüksek olduğu görüldü. % dönüşümleri ise birbirlerine benzerlik göstermektedir.

Sentezlenen komplekslerin MMA polimerizasyonuna etkileri Şekil 4.9 ve 4.10'da verilmektedir. Görüldüğü gibi, Pd(II) (**55-60**) kompleksleri Mo(0) komplekslerine (**49-54**) göre daha yüksek aktivite gösterdiğinden daha yüksek M_n değerine sahip PMMA vermiştir. Bu aslında beklenen bir durumdur, çünkü Pd(II) komplekslerinin bir çok katalitik reaksiyonda yüksek aktiflik gösterdiği bilinmektedir. Komplekslerdeki ligandların fonksiyonel grubu olan $-CO_2H$ ve $-SO_3Na$ 'ın ise polimerizasyona çok büyük fark yaratacak bir etkisinin olmadığı da ayrıca gözlenmiştir.

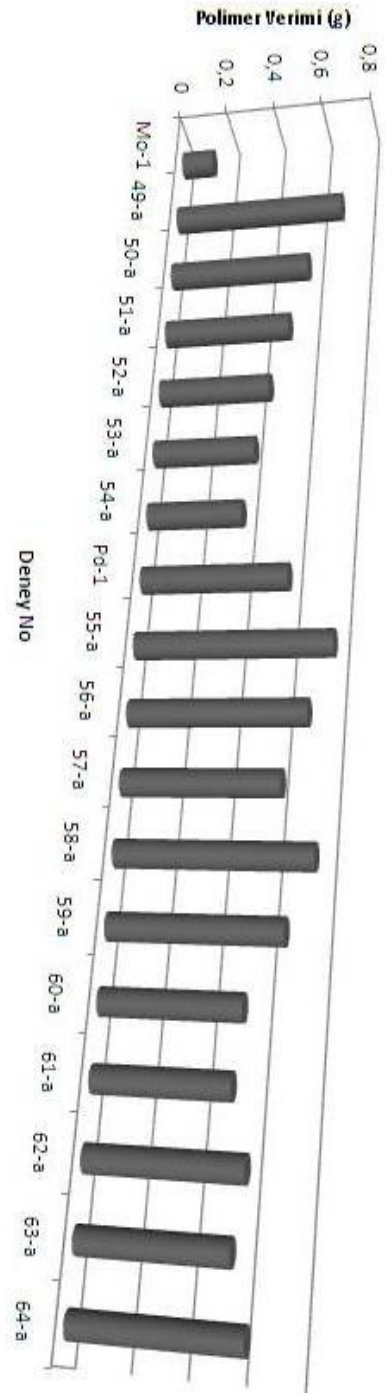
Başlangıç komplekslerinin de polimerizasyon üzerine etkisi incelenmiştir. $Mo(CO)_6$ nın Çizelge 4.2 deki verileri incelendiğinde % dönüşümün çok düşük olduğu görülmektedir. Kod no Pd-1 incelendiğinde $PdCl_2$ ile yapılan polimerizasyonun sentezlenen kompleksler ile benzer sonuçlar verdiği gözlenmiştir.

Çizelge 4.2 GPC Sonuçlarının Karşılaştırılması (Kompleks Miktarı: 2×10^{-4} mol, MMA: 2 mL, DMSO/ CCl_4 , mL, 1:4, 85 °C, N_2 altında).

Run No	Kompleks	($M_w \times 10^{-3}$)	($M_n \times 10^{-3}$)	M_w/M_n	Polimer Verimi(g)	% Dönüşüm
Mo-1	Mo(CO)₆	11.4	7.1	1.61	0.13	7
49-a	49	17.6	9.3	1.89	0.69	35
50-a	50	15.3	8.1	1.89	0.57	29
51-a	51	12.9	7.8	1.65	0.51	26
52-a	52	16.4	8.2	2.00	0.45	23
53-a	53	14.7	7.6	1.93	0.41	21
54-a	54	11.1	7.6	1.46	0.38	19
Pd-1	PdCl₂	22.7	12.6	1.80	0.59	30
55-a	55	31.3	22.3	1.40	0.77	39
56-a	56	26.9	18.4	1.46	0.69	35
57-a	57	23.5	13.7	1.72	0.61	31
58-a	58	28.3	18.6	1.52	0.75	38
59-a	59	29.6	15.3	1.93	0.66	33
60-a	60	22.2	11.7	1.90	0.53	27
61-a	61	13.6	9.7	1.40	0.51	26
62-a	62	19.5	16.9	1.15	0.58	29
63-a	63	11.3	8.1	1.40	0.55	28
64-a	64	18.9	14.5	1.30	0.62	31



a



b

Şekil 4.9 Sentezlenen komplekslerin a. PMMA moleköl ağırlığı üzerine etkileri b. polimer verimi üzerine etkileri.

Sentezlenen komplekslerin hepsi MMA polimerizasyonunu başlatmaktadır. Bunun üzerine komplekslerin tekrar kullanılabilir özelliklerinin araştırılması için bölüm 3.6.4 de anlatıldığı gibi bir seri deneme daha yapılmıştır ve bu denemeler sonunda **56**, **57** ve **60** komplekslerinin iki çevrimle reaksiyonu devam ettirebildiği görülmüştür. Ancak polimer verimi ve M_n düşüşler gözlenmiştir (Çizelge 4.2 ve Çizelge 4.3). Bu sonuçlar, çözelti ortamında katalitik etki gösteren türlerin azaldığını göstermektedir. Diğer kompleksler ise ilk polimerizasyon reaksiyonu sonunda hızla bozulmaktadır. Sonuç olarak **56**, **57** ve **60** komplekslerinin diğer komplekslere göre daha kararlı olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.3 Komplekslerin polimerizasyonda tekrar kullanımı – 2. Çevrim (Koşullar: MMA: 2 mL, DMSO/CCl₄, mL, 1:4, 85 °C, N₂ altında)

Kod No	1.Çevrim No	($M_n \times 10^{-3}$)	Polimer Verimi (g)
56-b	56-a	7.7	0.26
57-b	57-a	11.3	0.22
60-b	60-a	14.6	0.19

4.4 SENTEZLENEN POLİMERLERİN TAKTİSİTELERİNİN BELİRLENMESİ

Polimerlerin fiziksel özelliklerinin kontrolü oldukça önemlidir. Bu nedenle sentezlenen polimerlerin taktisite değerleri hesaplandı. Radikalik polimerizasyon yöntemi ile elde edilen PMMA'nın % 60-82 dolaylarında sindiyotaktik olması beklenir (Lecomte et al. 1997, Lansalot-Matras et al. 2008, Kaneko et al. 2008). Ancak lantanit kompleksleri ile sentezlenen PMMA'nın % 95 sindiyotaktik olduğu görülmüştür (Lansalot-Matras et al. 2008). Katalizör, monomer, sıcaklık ve çözücünün polimer stereokimyasını etkilediği bilinmektedir (Kamigaito 2008). PMMA'nın sterik itmelerden dolayı sindiyotaktik yapıyı daha çok tercih etmesi beklenir. İzotaktik PMMA da T_g (camsı geçiş sıcaklığı) 65 °C dolaylarında olurken sindiyotaktik olanın 140 °C civarında olması sonucu PMMA'nın kullanım alanı genişlemektedir. PMMA'ın yapısal analizi ¹H-NMR veya ¹³C-NMR spektrumu kullanılarak yapılabilir. Elde edilen polimerlerin taktisiteyi literatüre göre ¹H-NMR da α -metil karbonuna bağlı olan protonlara ait olan diadların integrallerinden yararlanılmış (Şekil 4.6) ve sonuçlar Çizelge 4.4 de verilmiştir (He et al. 2006, Kaneko et al. 2008, Arslan 2001) (Şekil 4.6). Diadlar s (sindiyo) ve i (izo) olmak üzere küçük harflerle, triadlar ise I (izo), S (sindiyo) ve H

(hetero) olmak üzere büyük harfler ile ifade edilirler. PMMA polimerinin taktisiteyi şu şekilde hesaplandı; (Şekil 4.6).

$$i = I + H/2$$

$s = S + H/2$ dir. Eğer $s > i$ ise PMMA bloğu sindiyotaktiktir denir.

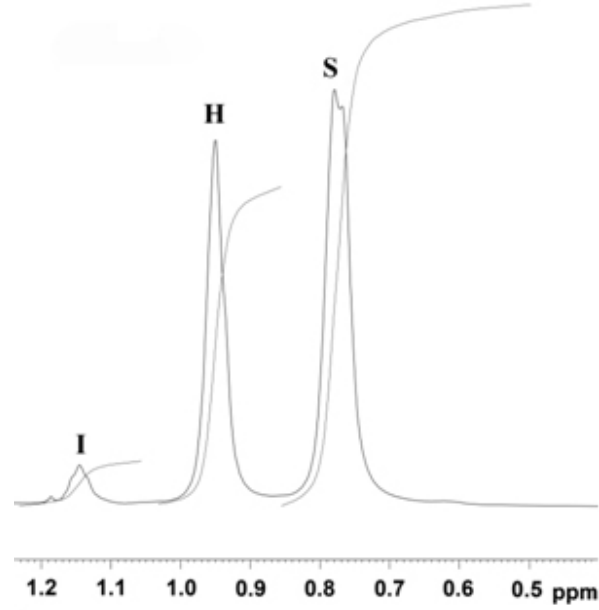
Sonuç olarak % 55-69 civarında sindiyotaktik zengin polimerler elde edilmiştir. Daha önce ikidişli fosfin ligandlarının molibden(0) tetrakarbonil kompleksleri ile elde edilen PMMA % 73 sindiyotaktik bulunmuştur (Menteş et al. 2006).

Çizelge 4.4 Polimerlerin hesaplanan taktisite oranları.

Kod No	% i	% s	Taktisite
49-a	36	64	Sindiyotaktik
50-a	39	61	Sindiyotaktik
51-a	39	61	Sindiyotaktik
52-a	42	58	Sindiyotaktik
53-a	45	55	Sindiyotaktik
54-a	43	57	Sindiyotaktik
55-a	31	69	Sindiyotaktik
56-a	34	66	Sindiyotaktik
57-a	35	65	Sindiyotaktik
58-a	32	68	Sindiyotaktik
59-a	31	69	Sindiyotaktik
60-a	36	64	Sindiyotaktik
61-a	42	58	Sindiyotaktik
62-a	40	60	Sindiyotaktik
63-a	41	59	Sindiyotaktik
64-a	43	57	Sindiyotaktik

i = izotaktik

s = sindiyotaktik



Şekil 4.10 PMMA' ın 0.5-1.2 ppm aralığındaki ¹H-NMR spektrumu

Komplekslerin suda çözünür olmasını sağladıktan sonra suda çözünebilir bir monomer (örn. 2-(dimetilamino)etilmetakrilat) kullanılarak polimerizasyonun suda yapılması amaçlandı. Başlatıcı olarak suda çözünebilir, halojenürlü bir grup içeren etil α -bromoizobutirat kullanıldı ancak polimerizasyon reaksiyonu esnasında kompleksin su içerisinde bozunmasından dolayı polimerizasyon başarısız olmuştur.

Bu çalışmanın tamamında, komplekslerdeki ligandın ve metalin polimerizasyona etkisi incelendi. Yalnız sentezlenen tüm metal kompleksleri DMSO'da çözüldüğü için polimerizasyon DMSO/CCl₄ karışımında yapıldı.

Sentezlenen metal komplekslerinin CCl₄ varlığında MMA monomerini polimerleştirdiği gözlemlendi. En fazla % 94 dönüşüm ve 55000 molekül ağırlığında PMMA elde edildi. Polimer veriminin CCl₄, kompleks ve monomer miktarı ile değiştiği görüldü. Elde edilen polimerlerin taktisiteri incelenerek % 55 – 69 aralığında sindiyotaktikçe zengin polimerler elde edildiği gözlemlendi.

KAYNAKLAR

- Arai M, Shirai M, Ikushima Y and Bhanage B M** (1999) Multiphase catalysis using water-soluble metal complexes in supercritical carbon dioxide, *Chem. Commun.*, 1277-1278.
- Arslan H** (2001) PHB, PTHF, PCl, PGA, PEG Bloklarını İçeren Polimetilmetakrilat Blok Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Zonguldak, 127s.
- Bamford C H and Mullik S U.** (1976) New thermal initiators of free-radical polymerization and block copolymerization, *Polymer*, 17: 94-95.
- Bly R K, Dyke K M and Bunz U H F** (2005) A study of molybdenum catalysts in the polymerization of 2,5-didodecyl-1,4-dipropylbenzene, *J. Organomet. Chem.*, 690:825-829.
- Britovsek G J P, Woo G Y Y and Assavathorn N** (2003) Synthesis and reactivity of water soluble platinum(II) complexes containing nitrogen ligands, *J. Organomet. Chem.*, 679: 110-115.
- Brookhart M, Johnson L K and Killian C M** (1995) New Pd(II)- and Ni(II)- Based Catalysts for Polymerization of Ethylene and α -Olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, 117:6414-6415.
- Brookhart M, Killian C M, Tempel D J and Johnson L K** (1996) Living polymerization of α -olefins using Ni^{II} – α -diimine catalysts. synthesis of new block polymers based on α -olefins, *J. Am. Chem. Soc.*, 118: 11664- 11665.
- Buffin B P and Kundu A** (2001) Aqueous organometallic chemistry with nitrogen ligands: synthesis of hydrophilic platinum(0) olefin complexes, *Organometallics*, 20: 3635 – 3637.
- Buffin B P, Fonger E N and Kundu A** (2003) Palladium (II) complexes containing hydrophilic pyridinylimine-based ligands, *Inorganic. Chim. Acta.*, 355: 340-346.
- Buffin B P and Kundu A** (2003) Synthesis, characterization, and crystal structure of platinum(II) and palladium(II) chlorides with an α -diimine ligand, *Inorg. Chem. Commun*, 6: 680-684.
- Buffin B P, Squattrito P J and Ojewole A O** (2004) The pH dependent phase transfer of an organometallic complex: synthesis, characterization, and crystal structure of a W(0) tetracarbonyl with an acidic pyridine-imine ligand, *Inor. Chem. Commun.*, 7: 14 – 17.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Burgess J, Fawcett J, Russell S R, Sawbridge J and Vu H** (2000) Structures of three molybdenum – tetracarbonyl – Schiff base compounds, *Transition Met. Chem.*,25: 547-551.
- Chaudhari R V, Seayad A and Jayasree S** (2000) Highly active water-soluble palladium catalyst for the regioselective carbonylation of vinyl aromatics to 2-arylpropionic acids, *Chem. Commun.*, 1239-1240.
- Cornils B and Hermann W A** (2004) *Aqueous-Phase Organometallic Catalysis*, Second Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA. Weinheim, 727s
- E.P.A.** (Environmental Protection Agency) (1998) Twelve Principles of Green Chemistry, <http://www.epa.gov/greenchemistry/pubs/principles.html>
- Haddleton D M, Duncalf D J, Kukulj D and Radigue A P** (1999) 3-Aminopropyl silica supported living radical polymerization of methyl methacrylate: dichloro(triphenylphosphine)ruthenium(II) mediated atom transfer polymerization, *Macromolecules*, 32: 4769-4775.
- Haddleton D M, Crossman M C, Dana B H, Duncalf D J, Heming A M, Kukulj D and Shooter A J** (1999) Atom transfer polymerization of methyl methacrylate mediated by alkylpyridylmethanimine type ligands, copper(I) bromide, and alkyl halides in hydrocarbon solution, *Macromolecules*, 32: 2110-2119
- Hagen J** (2006) *Industrial Catalysis*, Second Edition, WILEY-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA. Weinheim, 520s.
- Hermann W A and Kohlpaintner C W** (1993) Water-soluble ligands, metal complexes, and catalysts: synergism of homogeneous and heterogeneous catalysis, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.*, 32: 1524-1544.
- Kaneko Y, Iwakiri N, Sato S and Kadokawa J** (2008) Stereospecific free-radical polymerization of methacrylic acid calcium salt for facile preparation of isotactic-rich polymers, *Macromolecules*, 41: 489-492.
- Lansalot – Matras C, Bonnette F, Mignard E and Lavastre O** (2008) N-tripodal ligands to generate copper catalysts for the syndiotactic polymerization of methyl-methacrylate: Crystal structures of copper complexes, *J. Organomet. Chem.*, 693: 393 – 398.
- Lecomte P, Drapier I, Dubois P, Teysie P and Jerome R** (1997) Controlled radical polymerization of methyl methacrylate in the presence of palladium acetate, triphenylphosphine, and carbon tetrachloride, *Macromolecules*, 30: 7631 – 7633.
- Liang H C, Das S K, Galvan J R, Sato S M, Zhang Y, Zakharov L N and Rhenigold A L** (2005) Syntheses of water-soluble N-donor ligands for aqueous catalysis using green, Michael type addition reactions, *Green Chemistry*, 7: 410-412.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

- Mann F G and Millar I T** (1952) The Cyanoethylation of Aryl Phosphines, *J. Chem. Soc.*, 4453-4457.
- Menteş A, Sarbay M, Hazer B and Arslan H** (2005) Molybdenum tetracarbonyl complexes with linear chain polyether-containing schiff base ligands and their reactivity in the polymerization of methyl methacrylate, *Appl. Organomet. Chem.*, 19: 76-80.
- Menteş A, Hanhan M E and Hazer B** (2006) Free radical polymerization of methyl methacrylate initiated by the diphosphine Mo(0) complexes, *Appl. Organomet. Chem.*, 20: 754-757.
- Özbülül A, Mart H, Tunçel M and Serin S** (2006) A new soluble schiff base polymer with a double azomethine group synthesized by oxidative polycondensation, *Designed Monomers and Polymers*, 9 (2): 169-179.
- Saçak M** (2002) *Polimer Kimyası*. 1. Basım, Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti: 118, Polimerlerde Mol Kütleli Türleri, Ankara, 483s.
- Sawamoto M and Kamigaito M** (1996) Living radical polymerizations based on transition metal complexes, *Trends in Polymer Science*, 4: 371-377.
- Sawamoto N, Kamigaito M and Ando T** (1997), Design for initiators for living radical polymerization of methyl methacrylate mediated by ruthenium(II) complex, *Tetrahedron*, 53: 15445-15457.
- Sawamoto M, Higashimura T, Kamigaito M and Kato M** (1995) Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride / dichloridetrakis-(triphenylphosphine) ruthenium(II) / methylaluminum bis(2,6-di-*tert*-butylphenoxide) initiating system: possibly of living radical polymerization, *Macromolecules*, 28: 1721-1723.
- Starks C M** (1971) Phase-Transfer Catalysis. I. Heterogeneous Reactions Involving Anion Phase Transfer by Quaternary Ammonium and Phosphonium Salts, *J. Am. Chem. Soc.*, 93: 195 – 199.
- Sun H, Shen Q, Peng X and Yang M** (2002) Neutral Pd(II) and Ni(II) acetylidyde catalysts for the polymerization of methyl methacrylate, *Catalysis Letters*, 80: 11-17.
- Tang B Z, Xu K, Peng H, Lam J W Y, Poon T W H P, Dong Y, Xu H, Sun Q, Cheuk K K L, Salhi F and Lee P S** (2000) Transition metal carbonyl catalysts for polymerizations of substituted acetylenes, *Macromolecules*, 33: 6918 – 6924.
- Tangestaninejad S, Habibi H M, Mirkhani V, Moghdam M and Grivani G** (2006) Readily prepared polymer-supported molybdenum carbonyls as novel reusable and highly active epoxidation catalysts, *Inorg. Chem. Commun.*, 9: 575-578
- Van Leeuwen P W N M** (2004) *Homogeneous Catalysis*, First Edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 422s.

KAYNAKLAR (devam ediyor)

Van Leeuwen P W N M, Kamer P C J, Reek J N H and Goedheijt M S (1998) A highly selective water-soluble dicationic palladium catalyst for biphasic hydrocarbonylation of alkenes, *Chem. Commun.*, 2431-2432.

Yasuda H, Yamamoto H, Yokota K, Miyake S and Nakamura A (1992) Synthesis of monodispersed high molecular weight polymers and isolation of an organolanthanide(III) intermediate coordinated by a penultimate poly(MMA) unit, *J. Am. Chem. Soc.* 114: 1908 – 4910.

BİBLİYOGRAFYA

Bortolo R, Bianchi D, D'Aloisio R, Querci C and Ricci M (2000) Production of hydrogen peroxide from oxygen and alcohols, catalyzed by palladium complexes, *J. Mol. Catal A: Chem.*, 153: 25-29.

Cornils B and Kuntz E (1995) Introducing TPPTS and related ligands for industrial biphasic processes, *J. Organomet. Chem.*, 502: 177-186.

Fache F, Schulz E, Tommasino M L and Lemaire M (2000) Nitrogen-containing ligands for asymmetric homogeneous and heterogeneous catalysis, *Chem. Rev.*, 100: 2159-2232.

Held A, Bauers F M and Mecking S (2000) Coordination polymerization of ethylene in water by Pd(II) and Ni(II) catalyst, *Chem. Commun.*, 301-302.

Kaupp G (1999) *Chem. Rev.* 99.

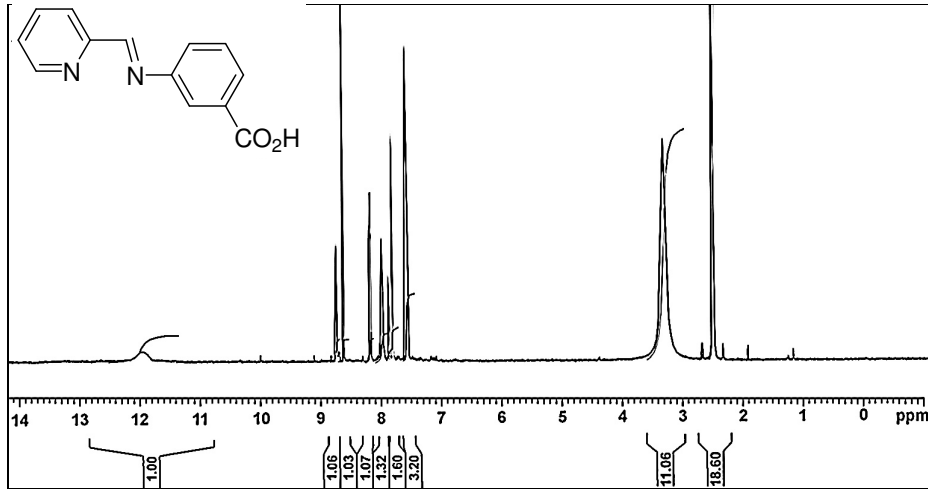
Noyori R, Ikariya T and Jessop P G (1994) Homogeneous catalytic hydrogenation of supercritical carbon dioxide, *Nature*, 368: 231-233.

Schindlbauer H (1965) *Monatsh. Chem.*, 96: 2051-2057.

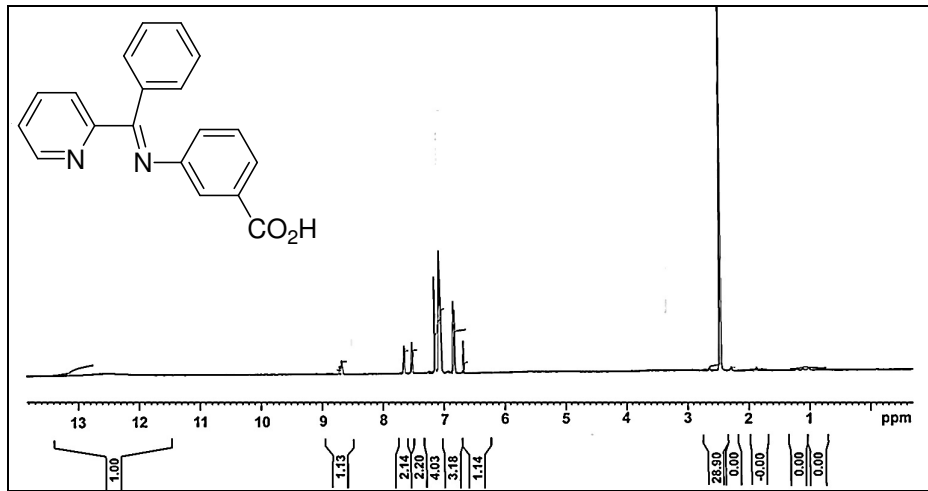
ten Brink G J, Arends I W C E and Sheldon R A (2000) Green, catalytic oxidation of alcohols, *Science*, 287: 1636-1639.

EK AÇIKLAMALAR A

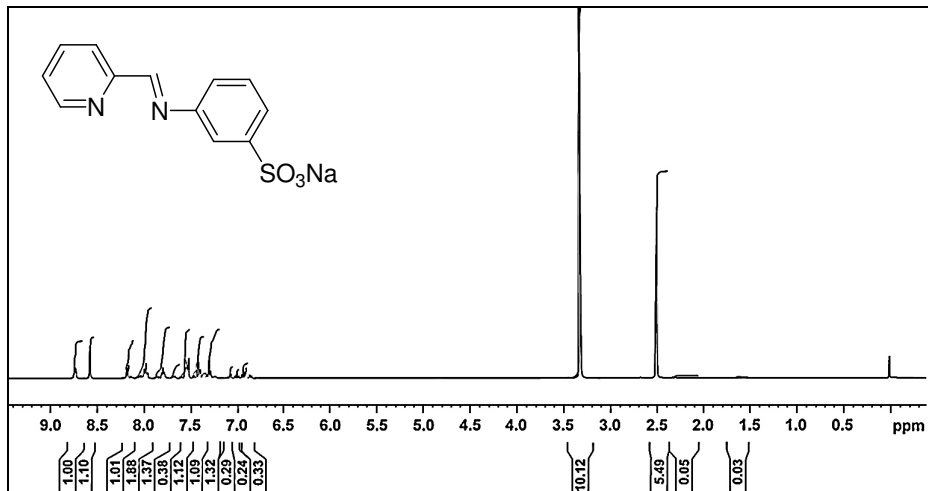
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ¹H-NMR SPEKTRUMLARI



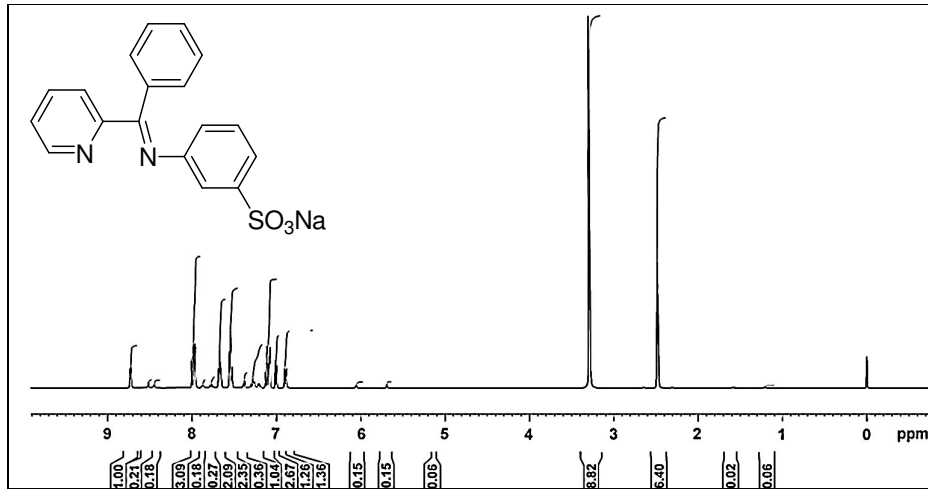
Şekil A.1: **41** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



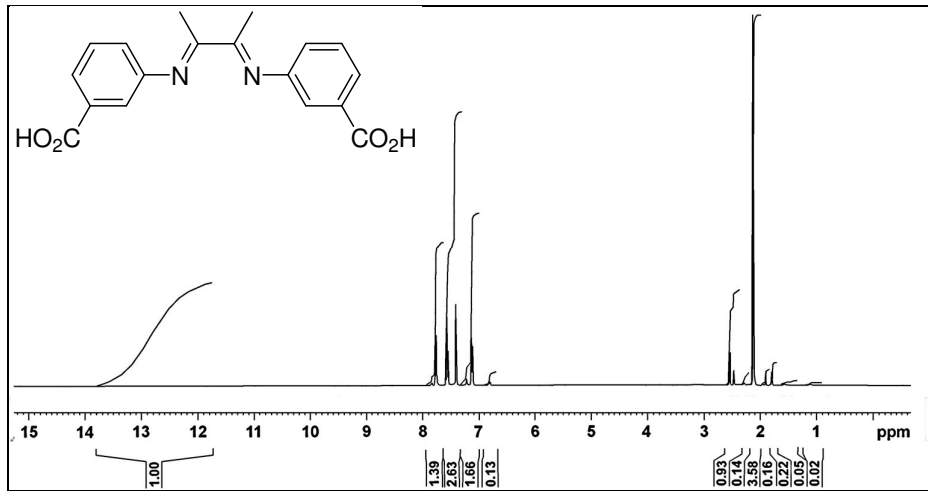
Şekil A.2: **43** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



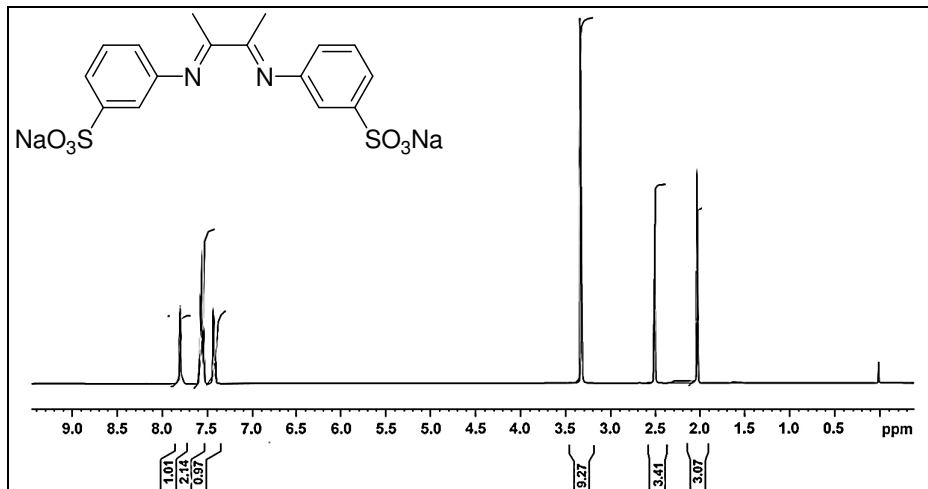
Şekil A.3: **44** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



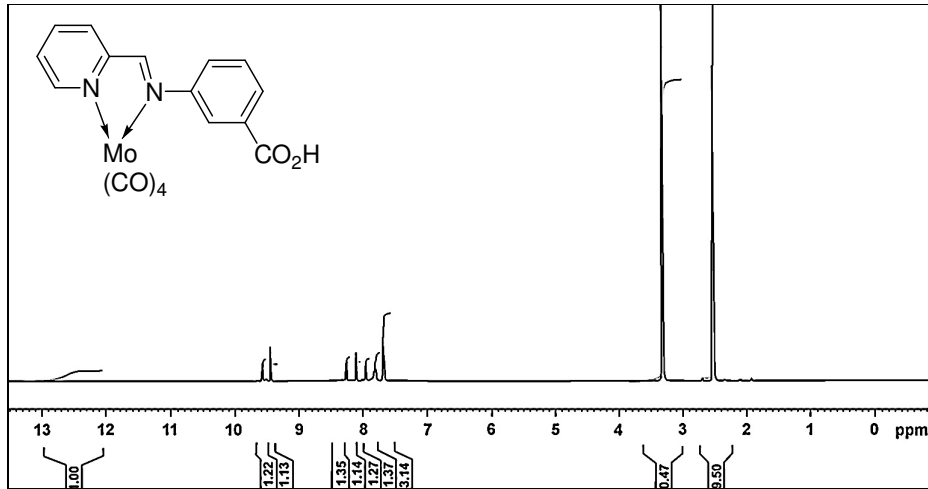
Şekil A.4: **46** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



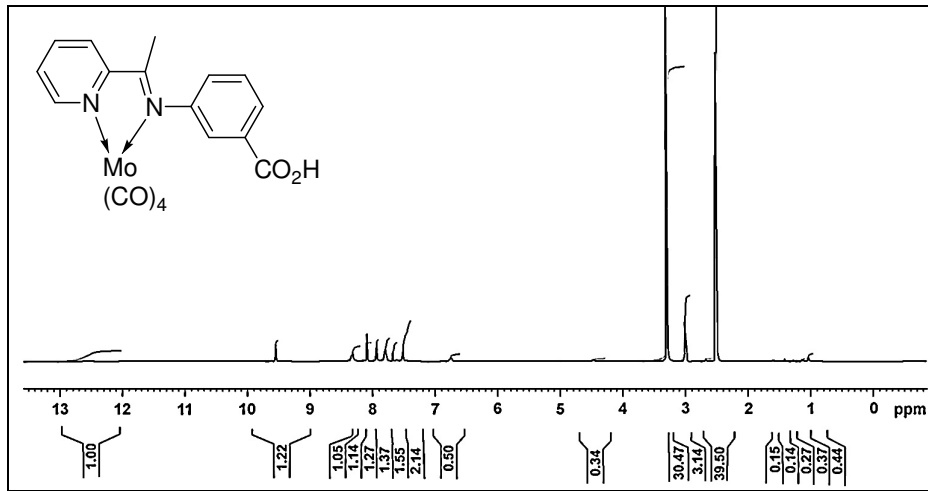
Şekil A.5: **47** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



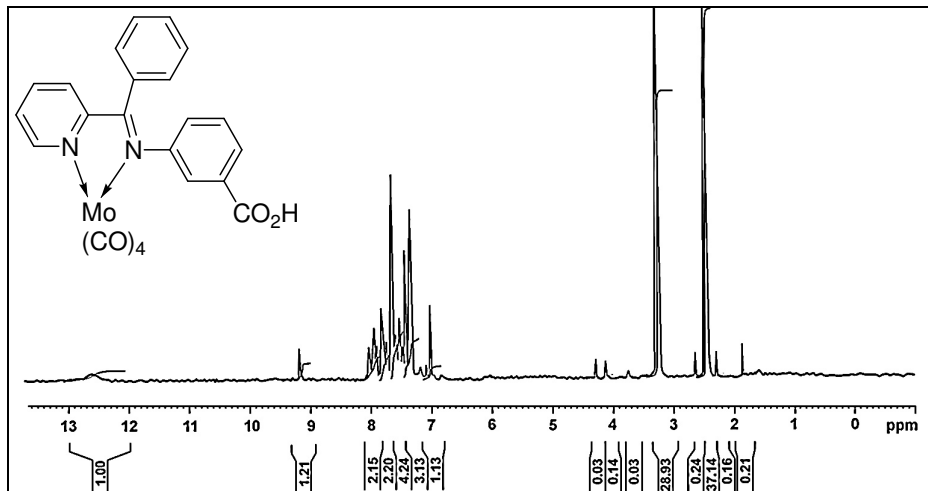
Şekil A.6: **48** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



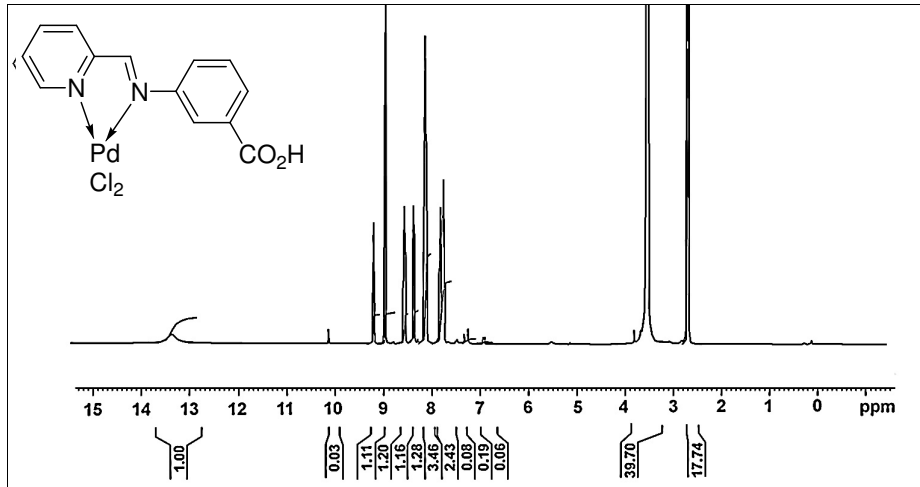
Şekil A.7: **49** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



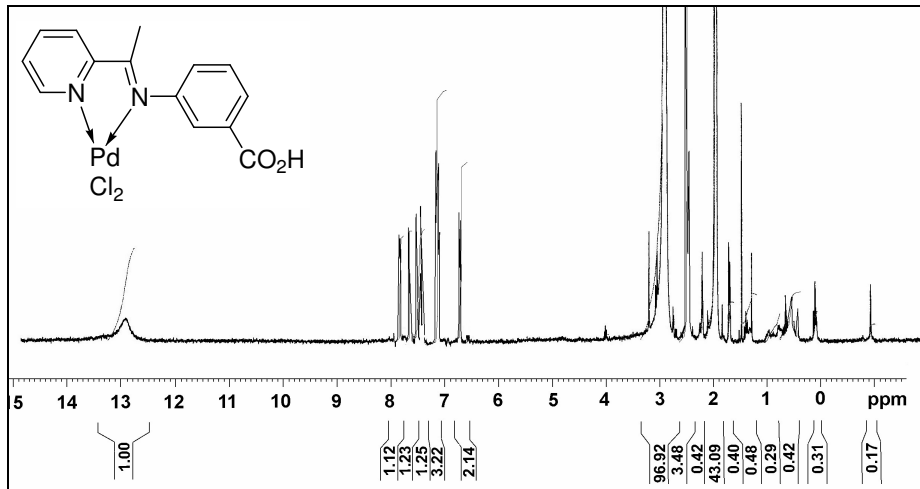
Şekil A.8: **50** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



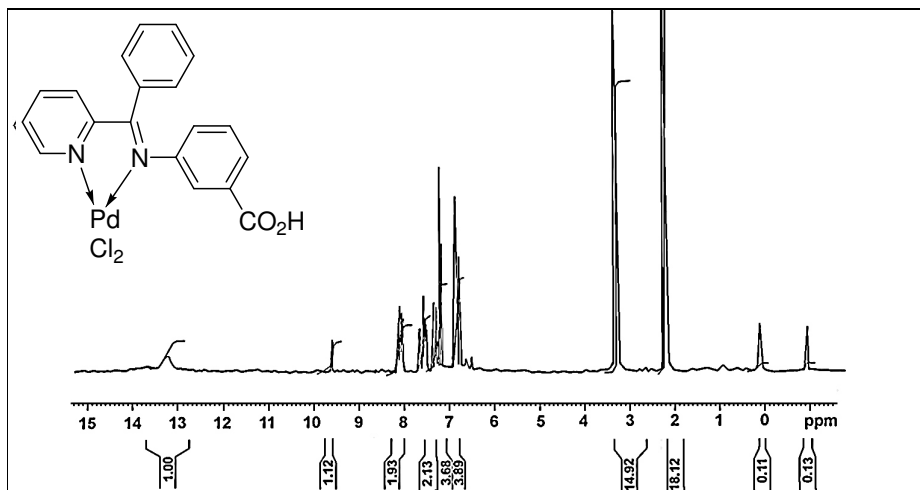
Şekil A.9: **51** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



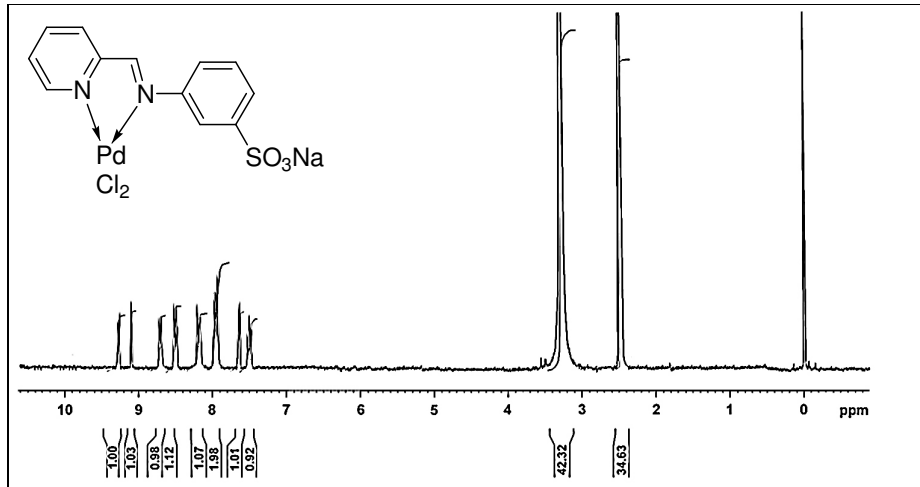
Şekil A.13: **55** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



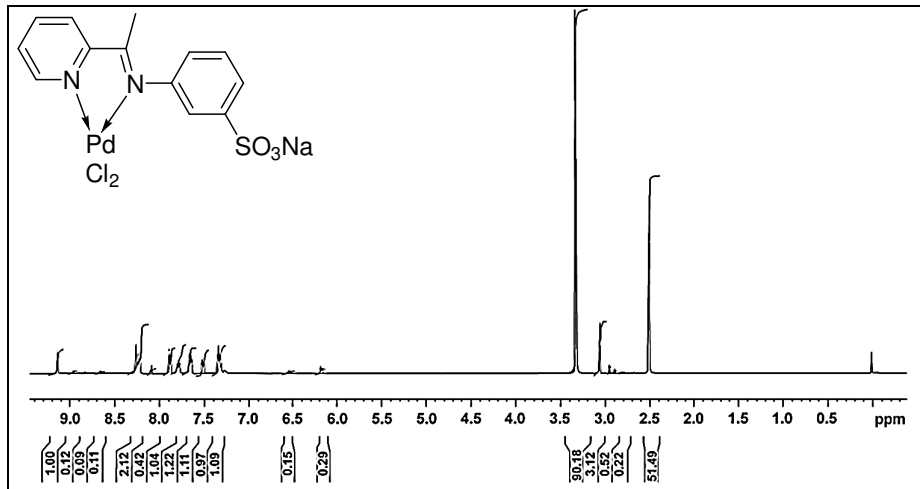
Şekil A.14: **56** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



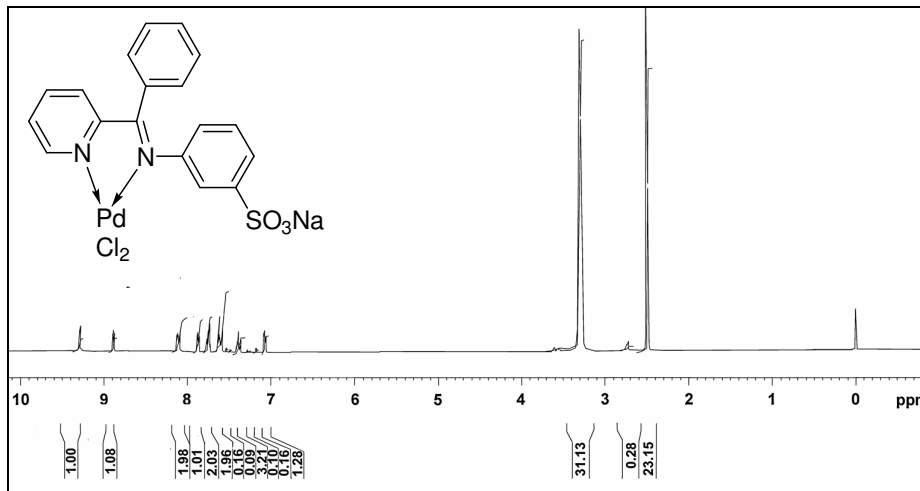
Şekil A.15: **57** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



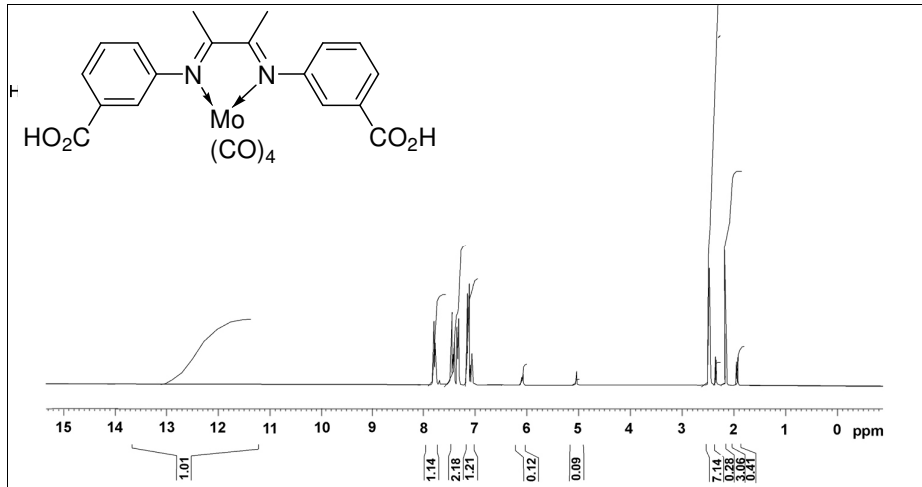
Şekil A.16: **58** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



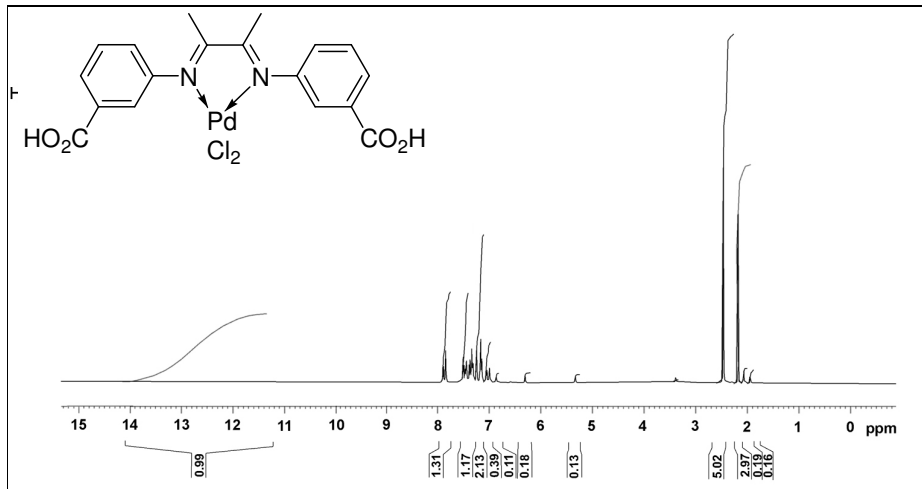
Şekil A.17: **59** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



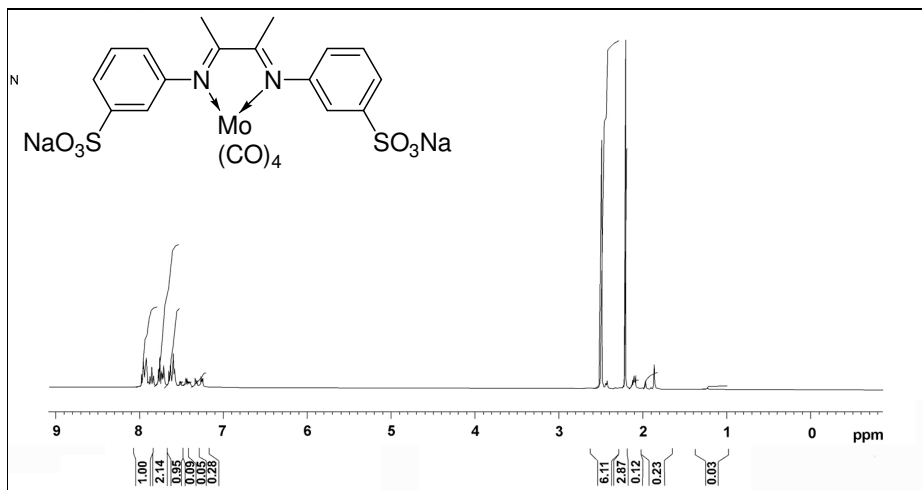
Şekil A.18: **60** bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu



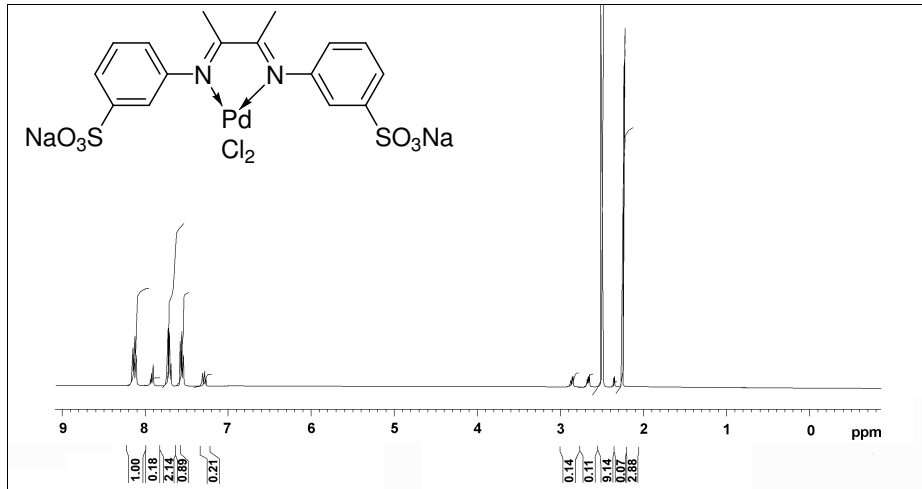
Şekil A.19: **61** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



Şekil A.20: **62** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



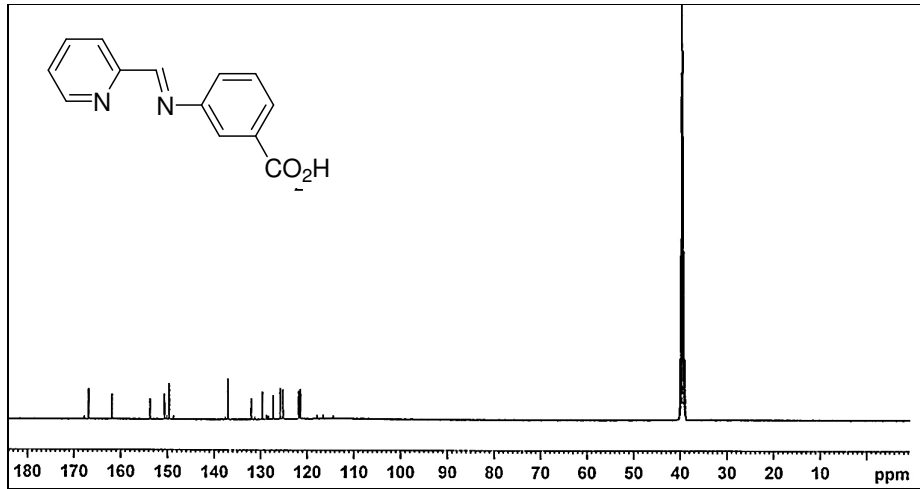
Şekil A.21: **63** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu



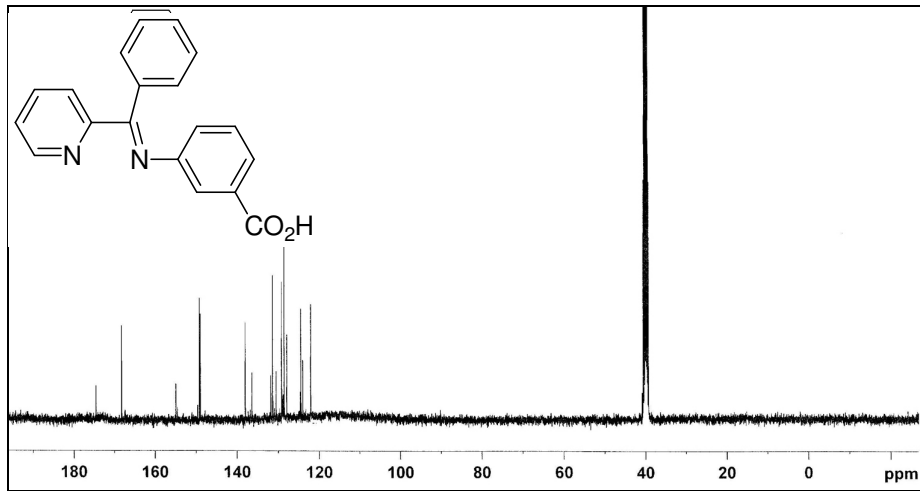
Şekil A.22: **64** bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

EK AÇIKLAMALAR B

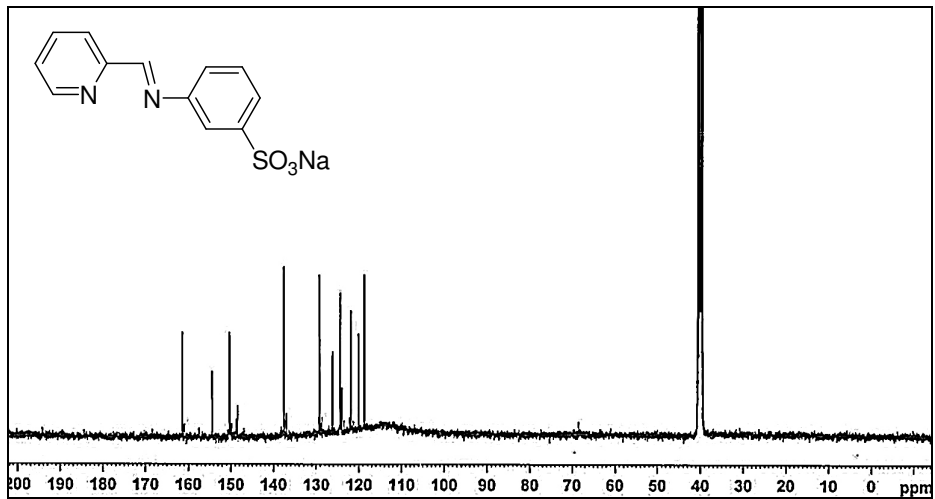
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN ¹³C-NMR SPEKTRUMLARI



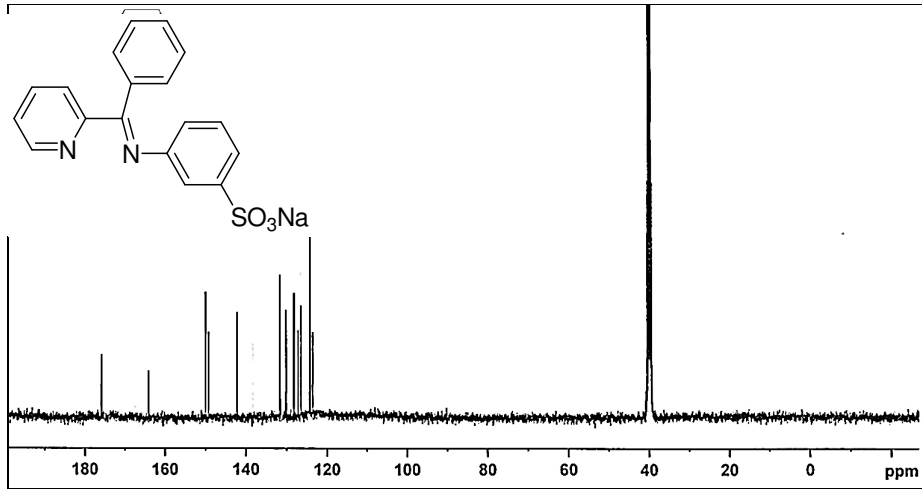
Şekil B.1: 41 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



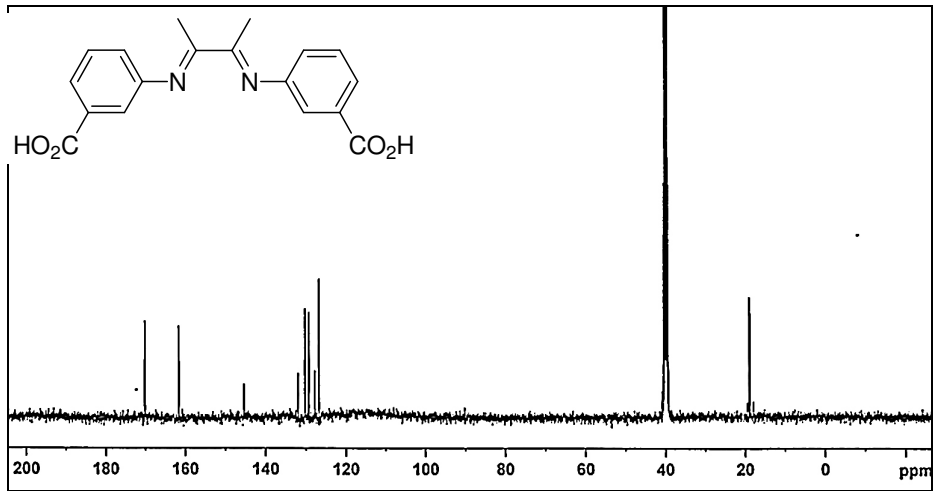
Şekil B.2: 43 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



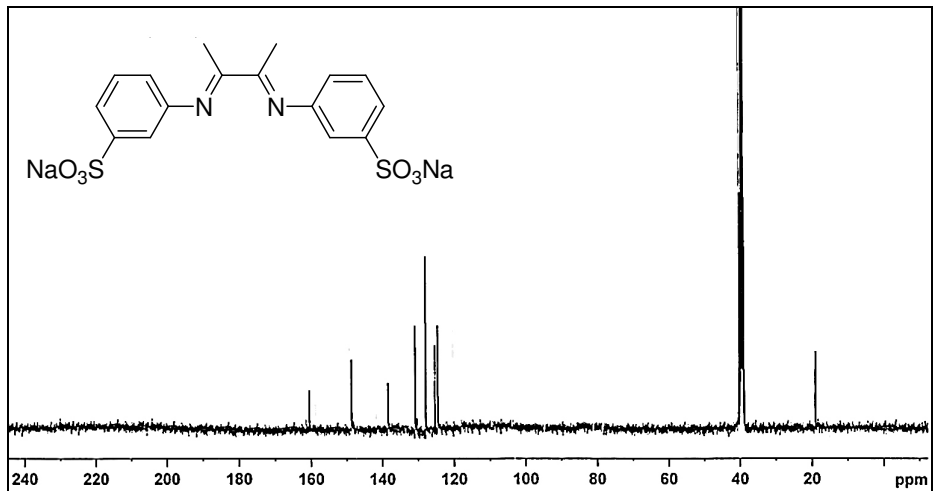
Şekil B.3: 44 bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



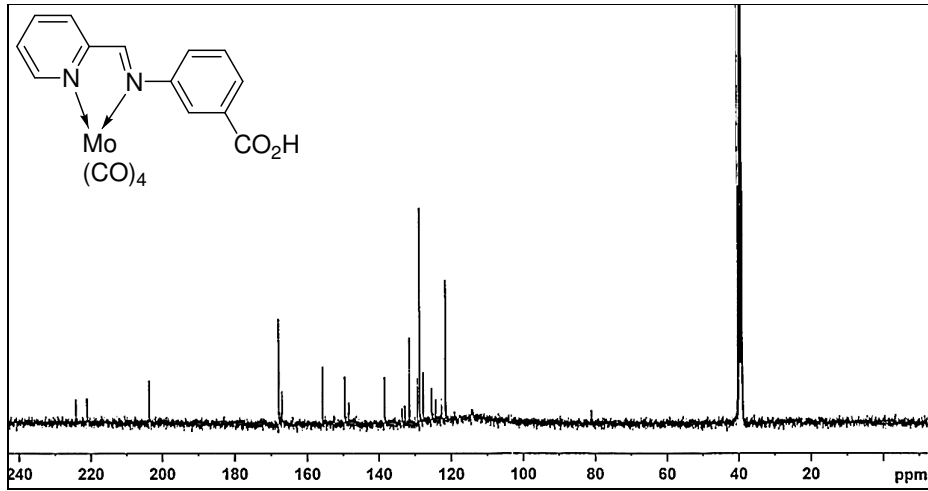
Şekil B.4: **46** bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



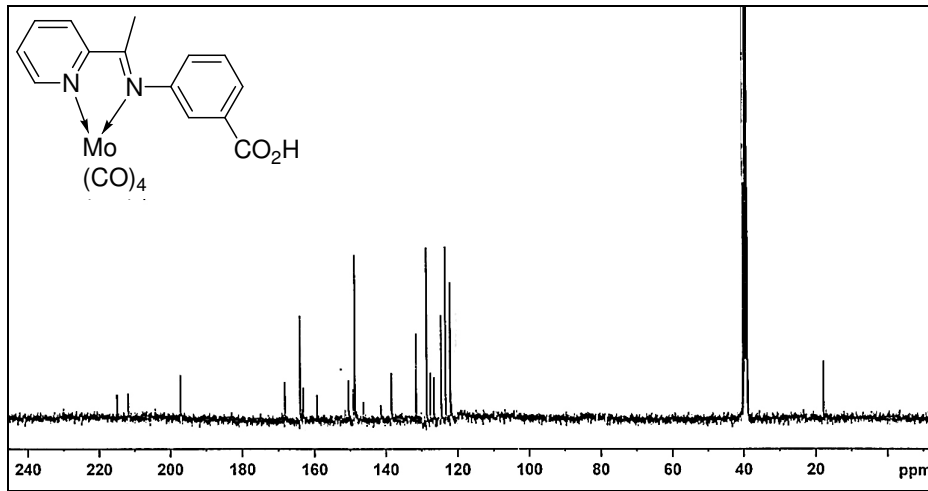
Şekil B.5: **47** bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



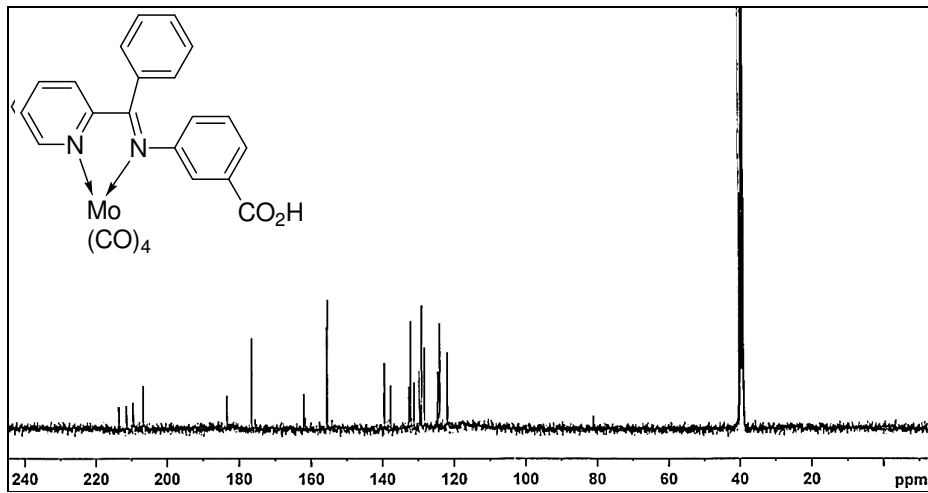
Şekil B.6: **48** bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



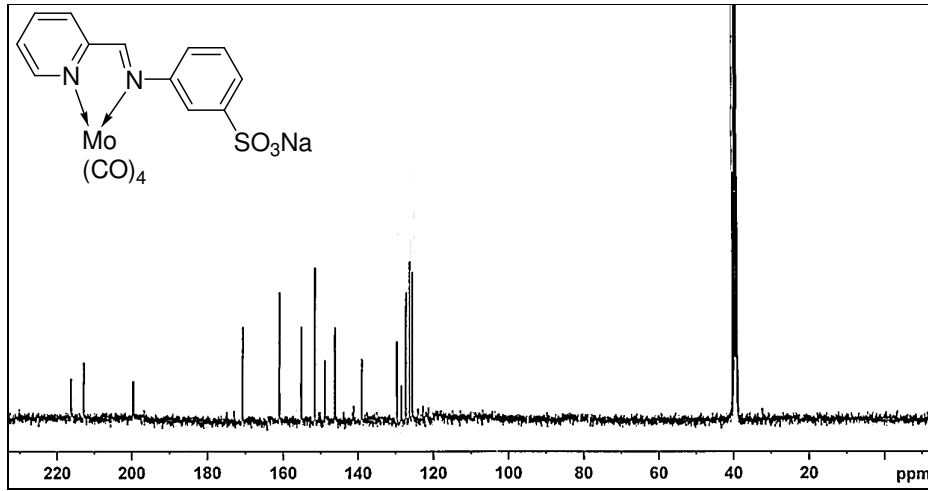
Şekil B.7: **49** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



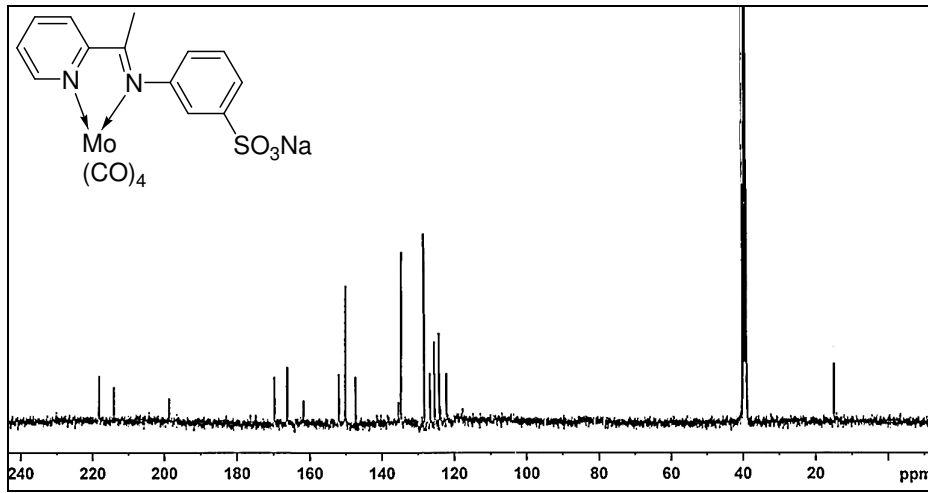
Şekil B.8: **50** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



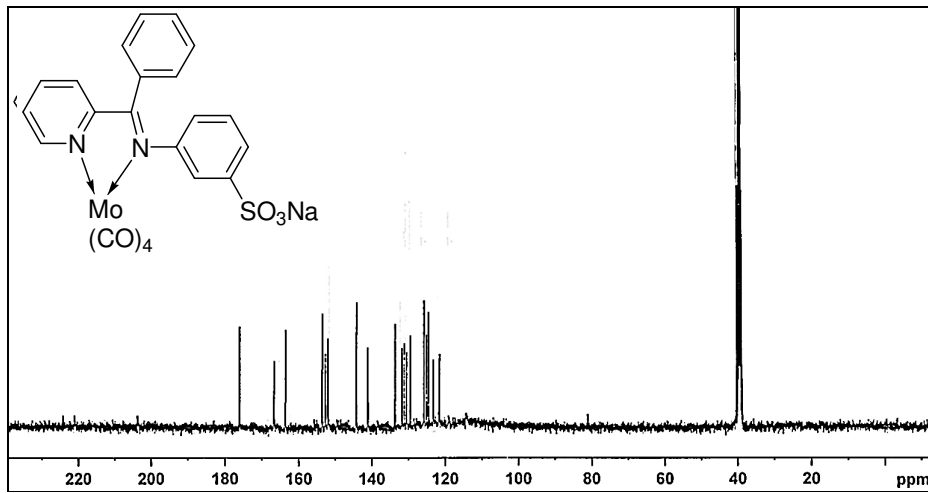
Şekil B.9: **51** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



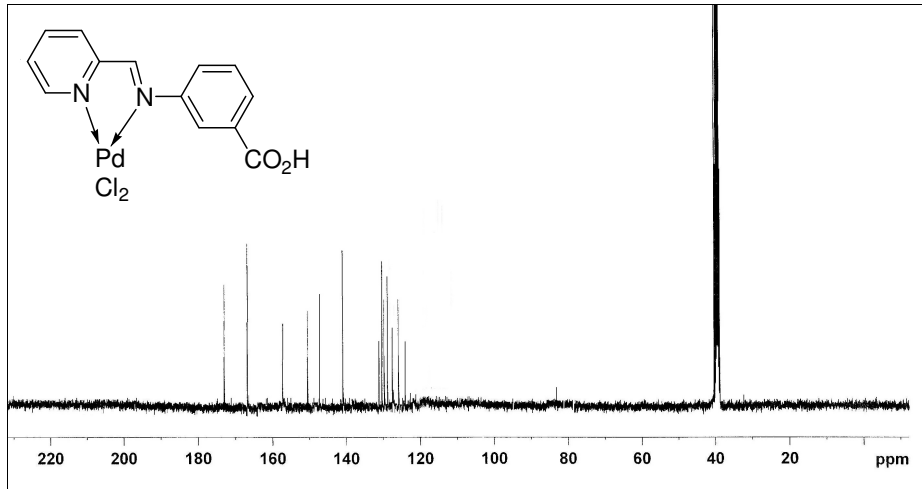
Şekil B.10: **52** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



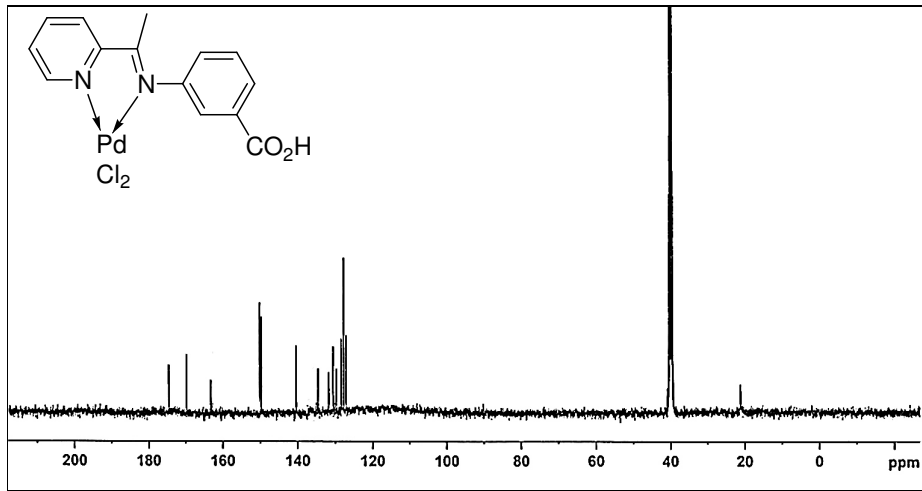
Şekil B.11: **53** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



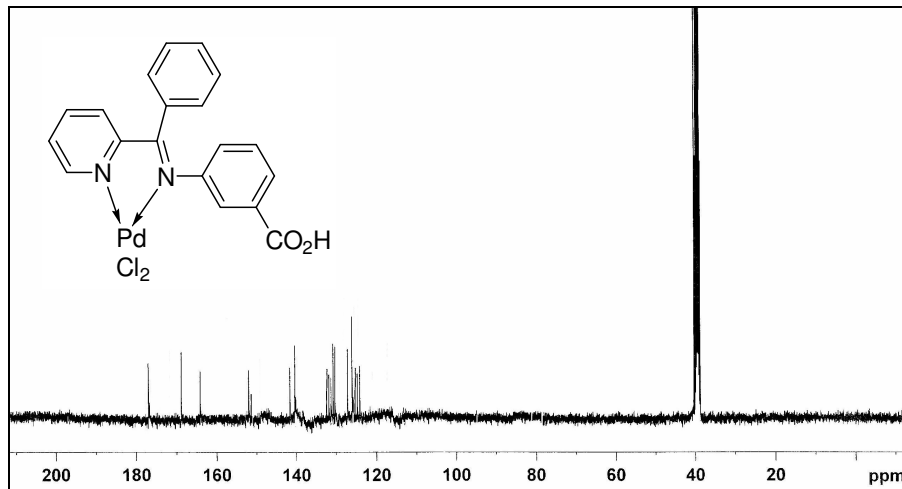
Şekil B.12: **54** bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu



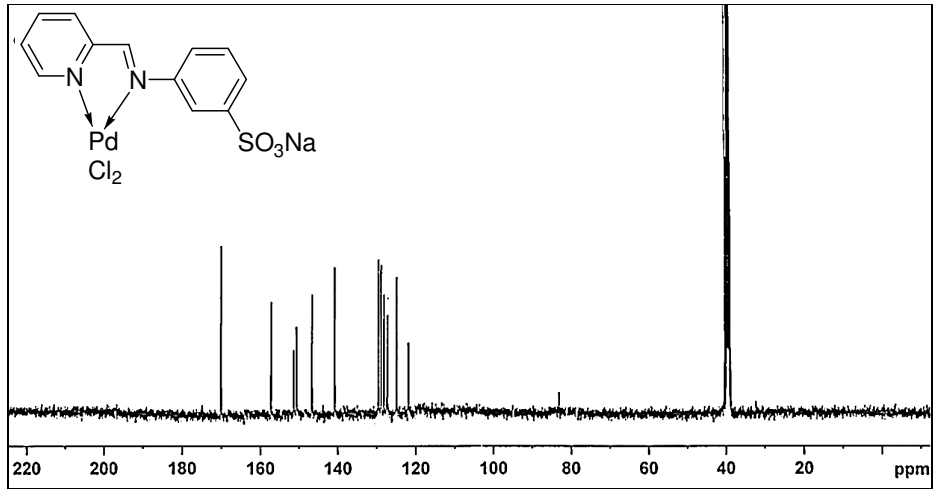
Şekil B.13: **55** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



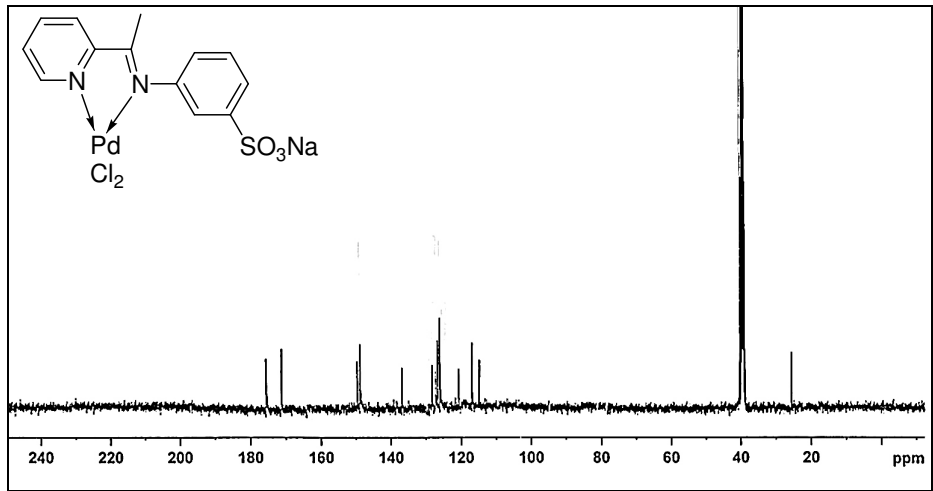
Şekil B.14: **56** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



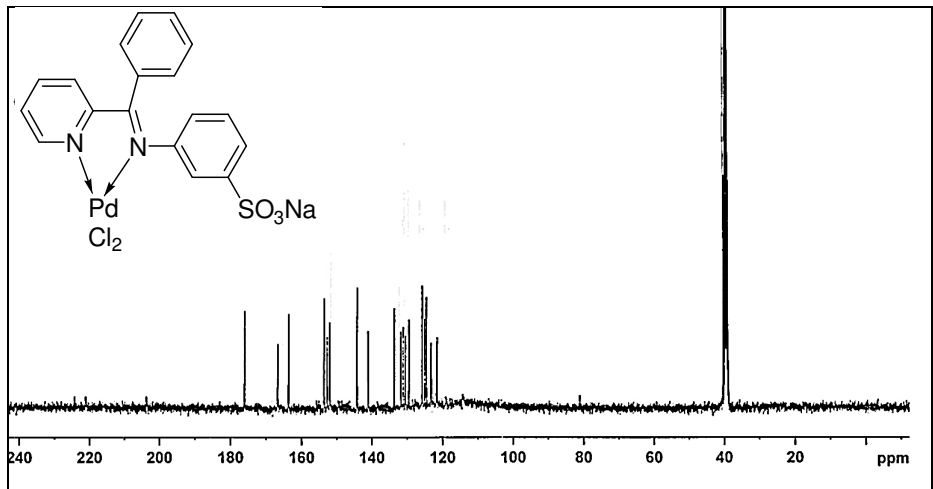
Şekil B.15: **57** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



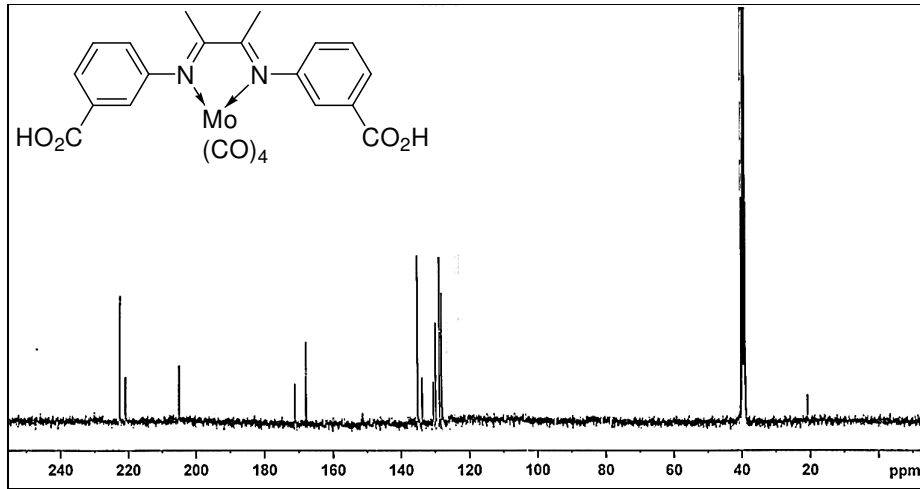
Şekil B.16: **58** bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



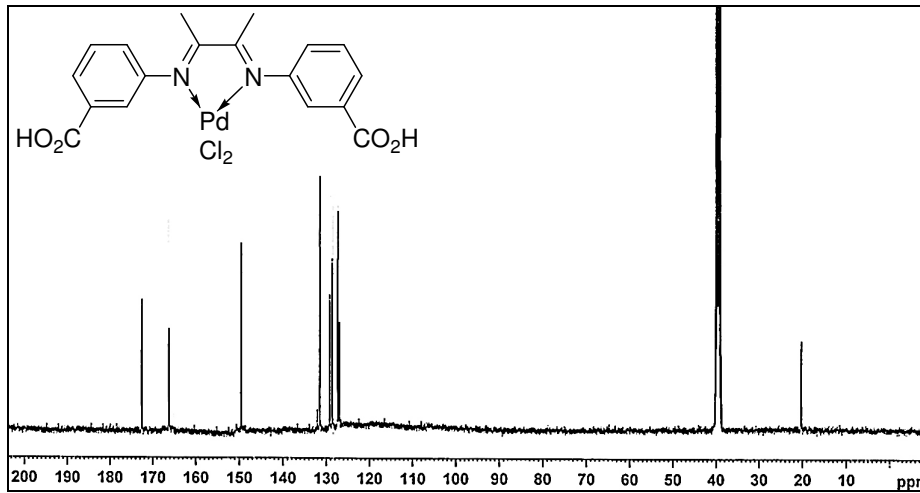
Şekil B.17: **59** bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



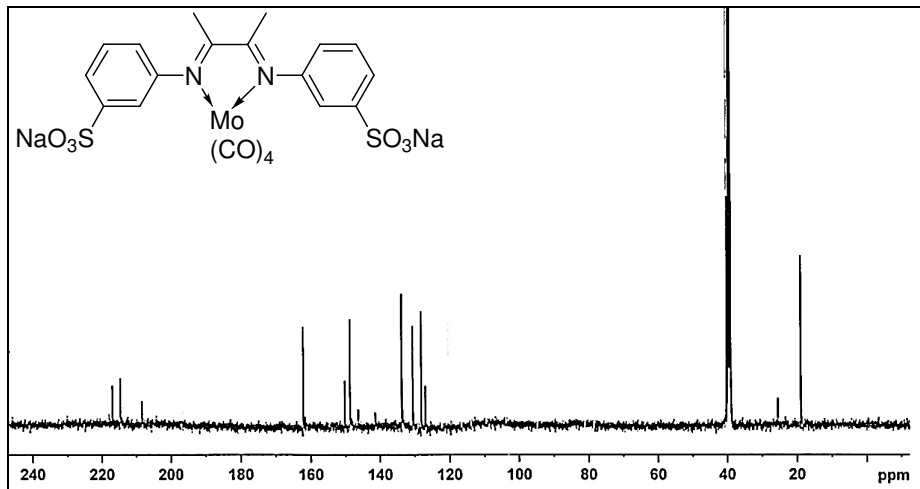
Şekil B.18: **60** bileşiğinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu



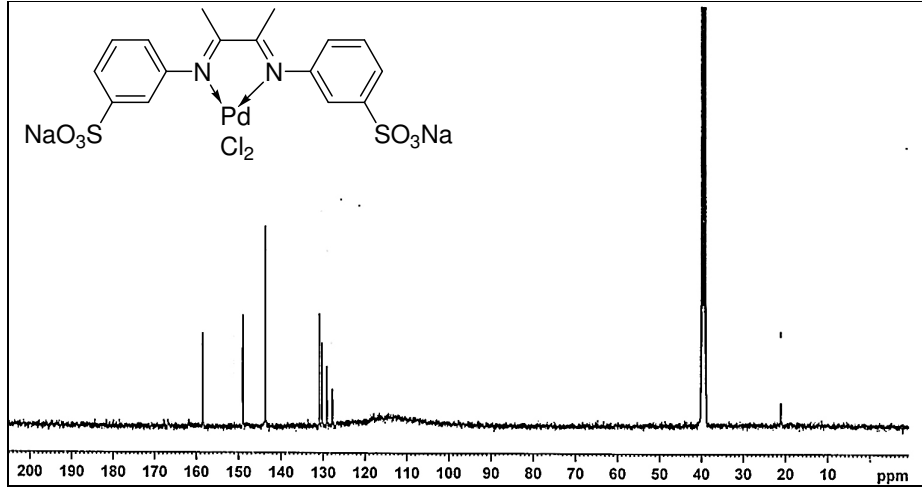
Şekil B.19: **61** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



Şekil B.20: **62** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



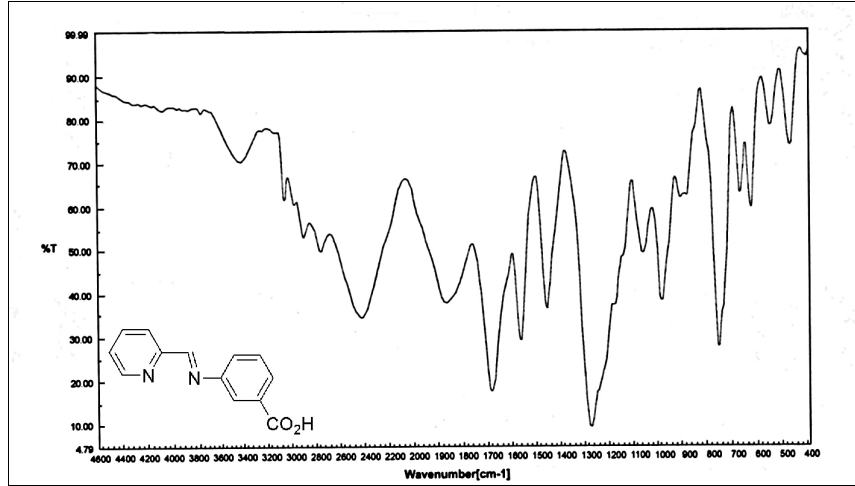
Şekil B.21: **63** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu



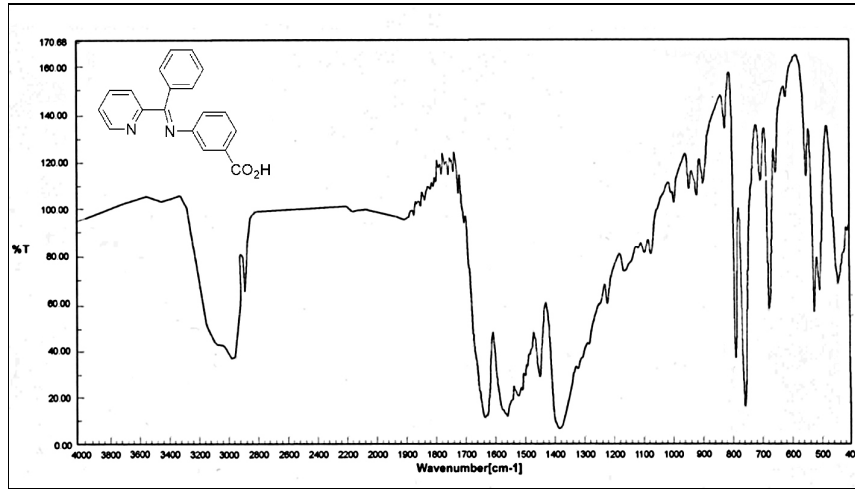
Şekil B.22: **64** bileşiğinin ¹³C-NMR spektrumu

EK AÇIKLAMALAR C

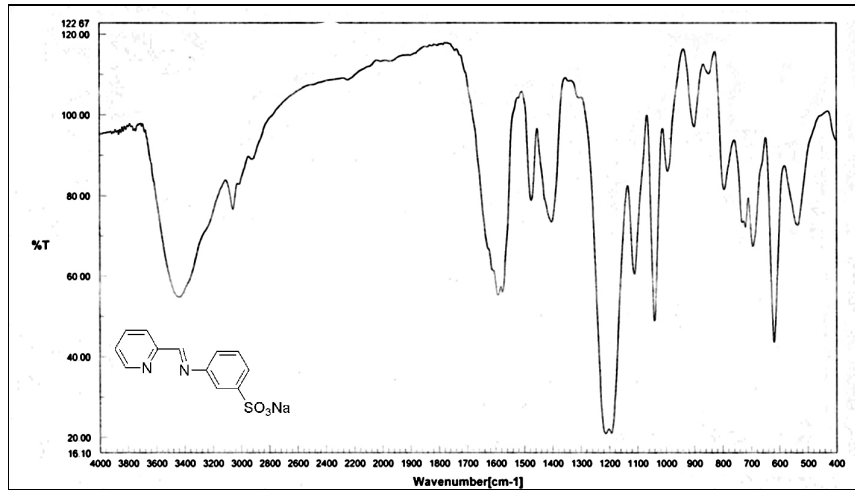
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN FT-IR SPEKTRUMLARI



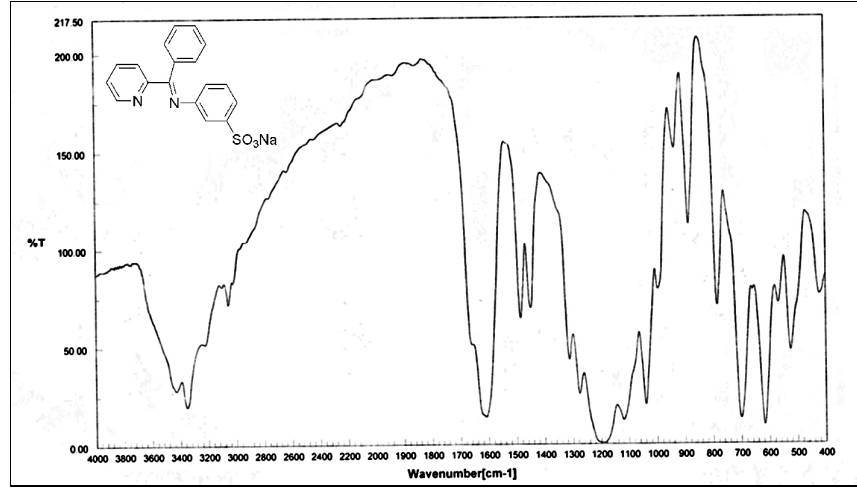
Şekil C.1: **41** bileşiminin FT-IR spektrumu



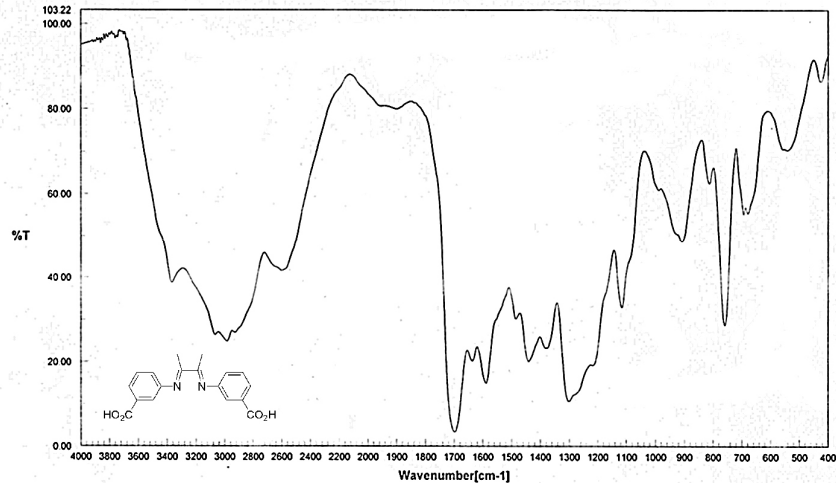
Şekil C.2: **43** bileşiminin FT-IR spektrumu



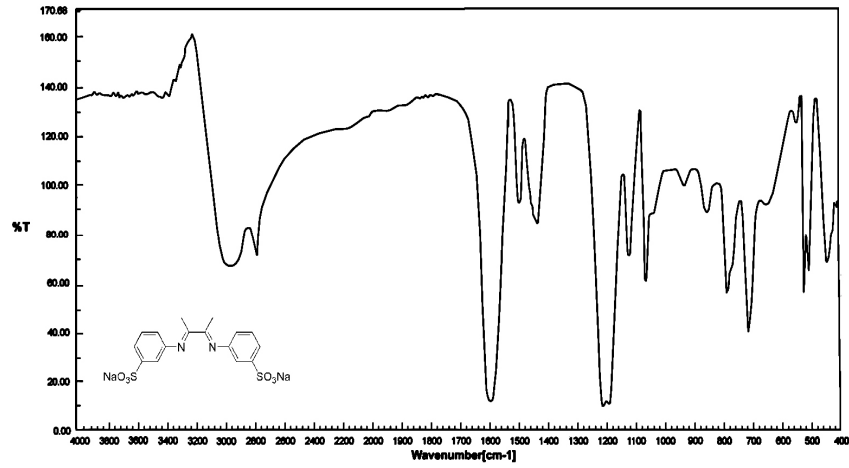
Şekil C.3: **44** bileşiminin FT-IR spektrumu



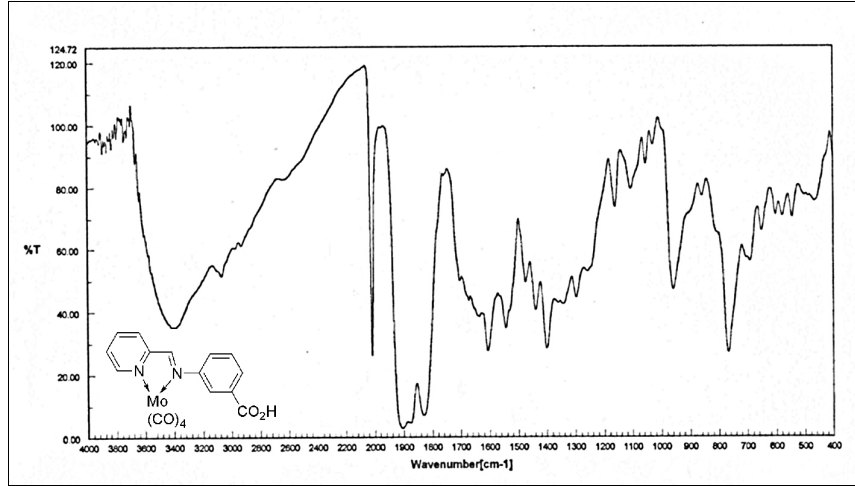
Şekil C.4: **46** bileşiğinin FT-IR spektrumu



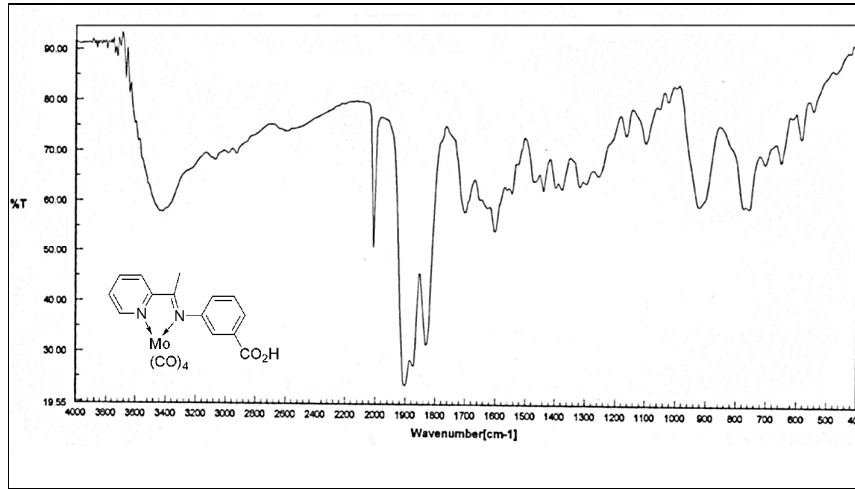
Şekil C.5: **47** bileşiğinin FT-IR spektrumu



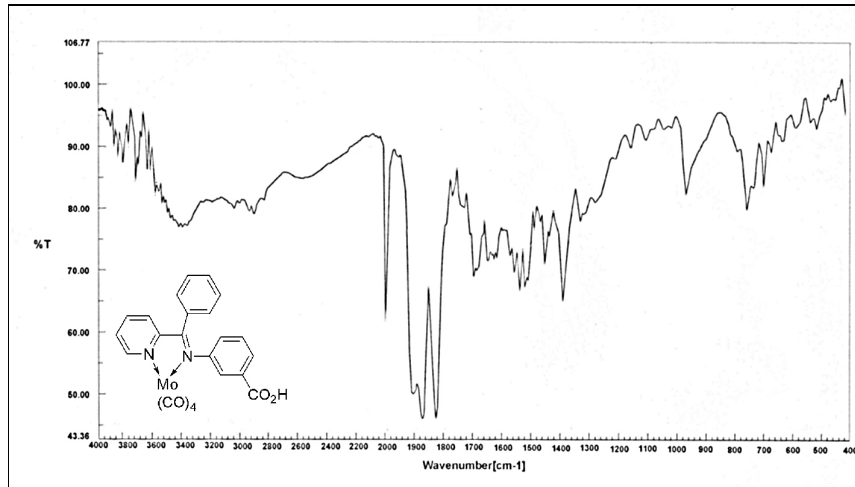
Şekil C.6: **48** bileşiğinin FT-IR spektrumu



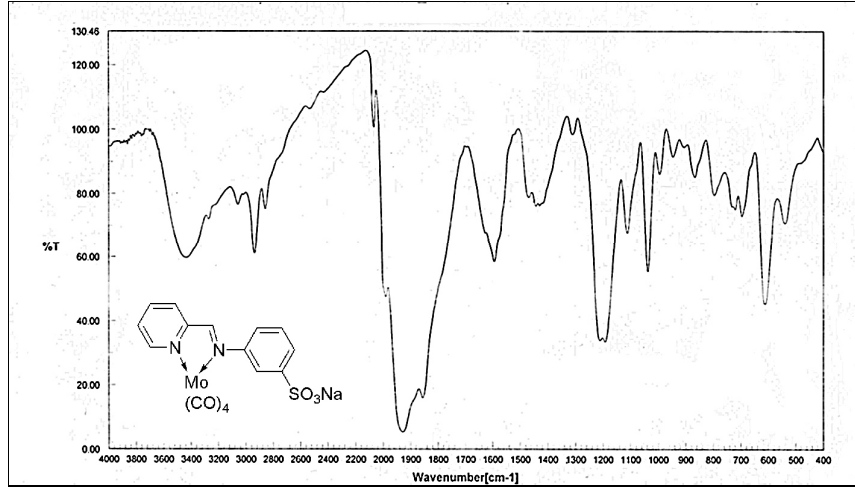
Şekil C.7: **49** bileşiminin FT-IR spektrumu



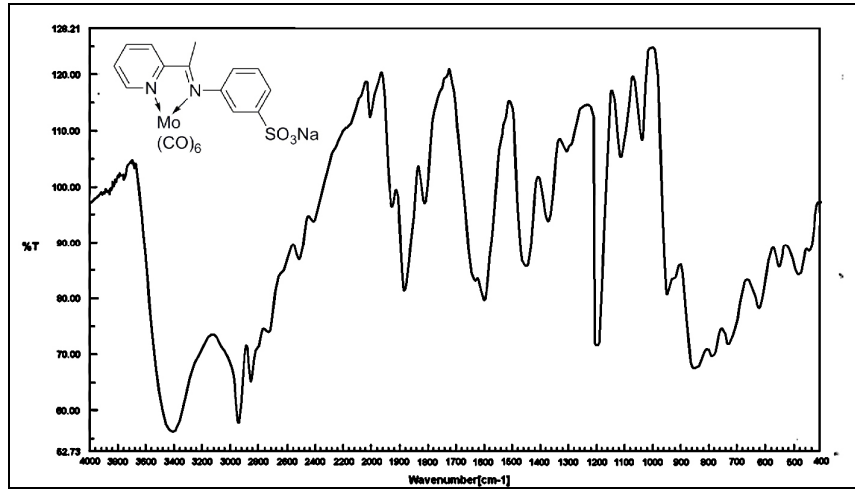
Şekil: C.8: **50** bileşiminin FT-IR spektrumu



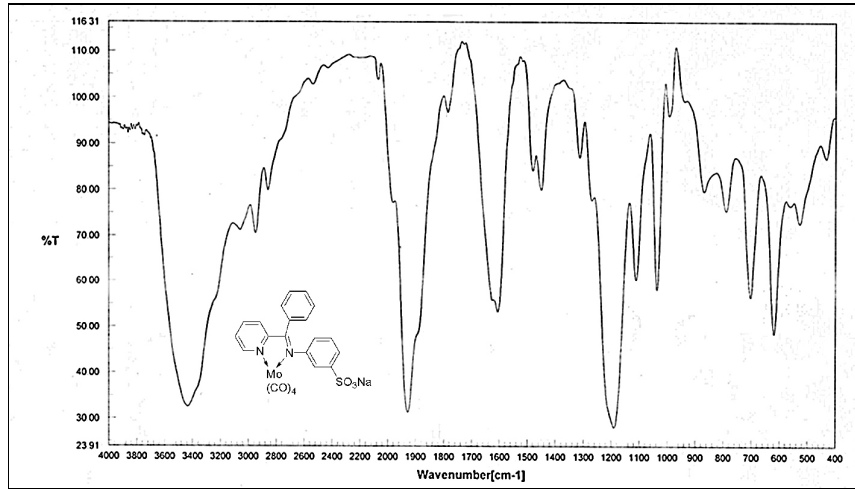
Şekil C.9: **51** bileşiminin FT-IR spektrumu



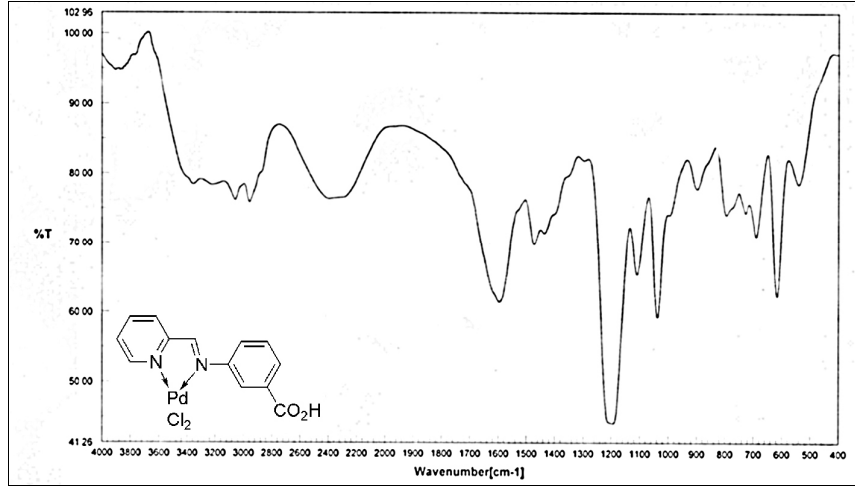
Şekil C.10: **52** bileşiğinin FT-IR spektrumu



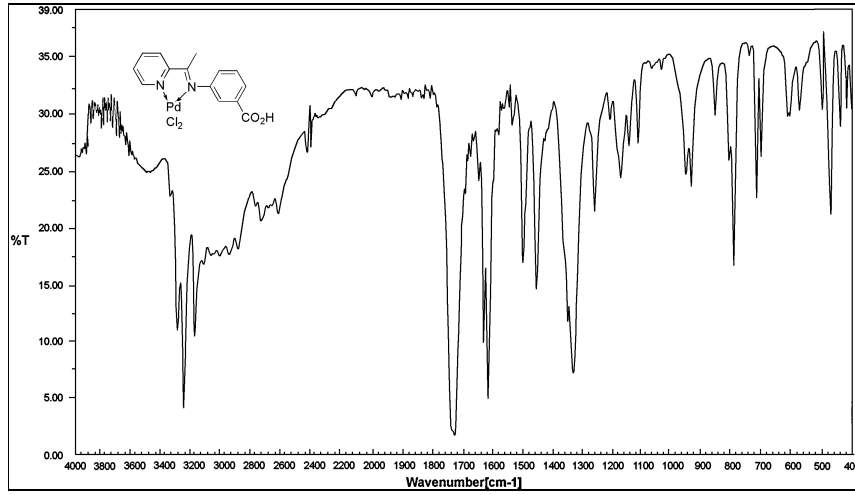
Şekil C.11: **53** bileşiğinin FT-IR spektrumu



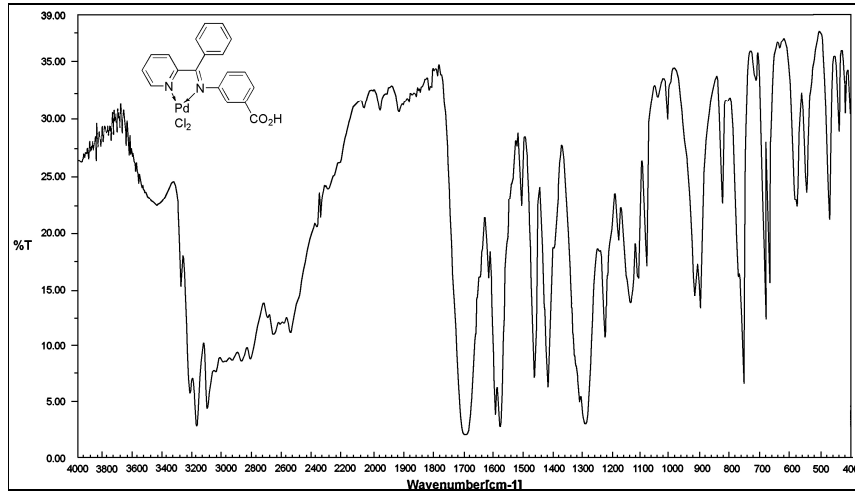
Şekil C.12: **54** bileşiğinin FT-IR spektrumu



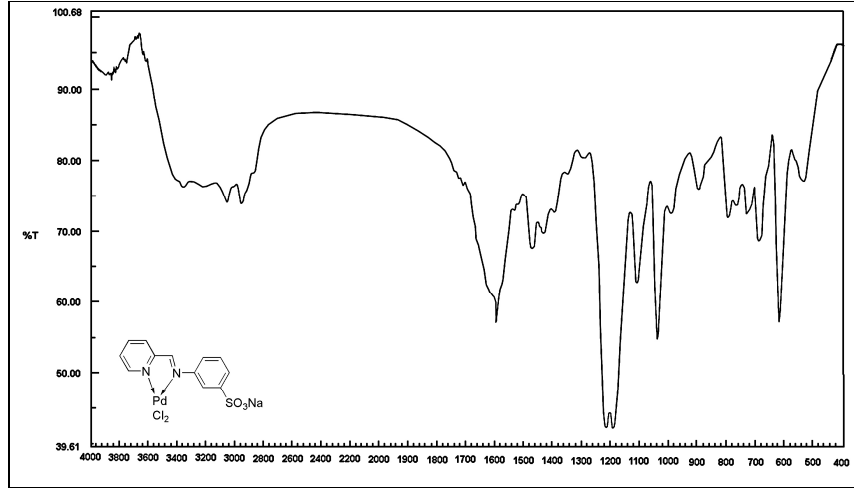
Şekil C.13: **55** bileşiğinin FT-IR spektrumu



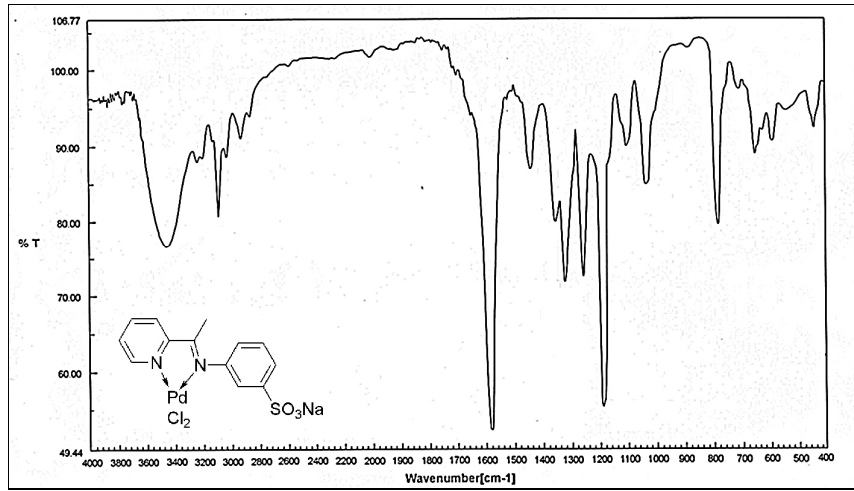
Şekil C.14: **56** bileşiğinin FT-IR spektrumu



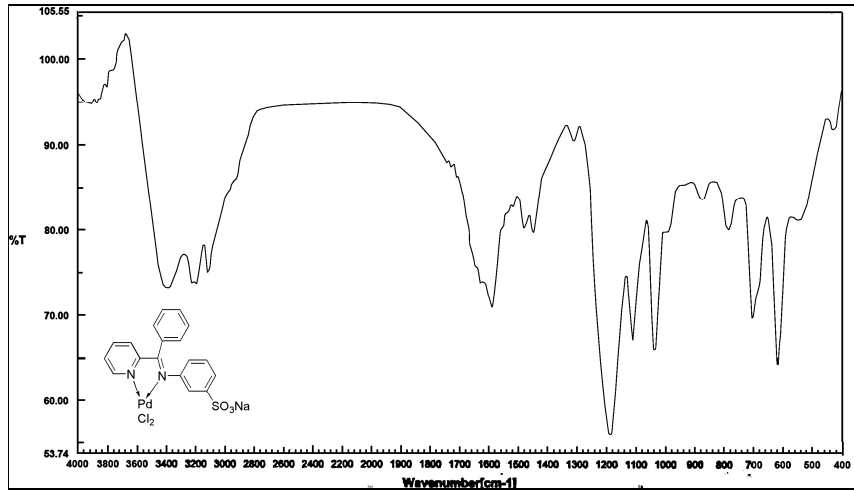
Şekil C.15: **57** bileşiğinin FT-IR spektrumu



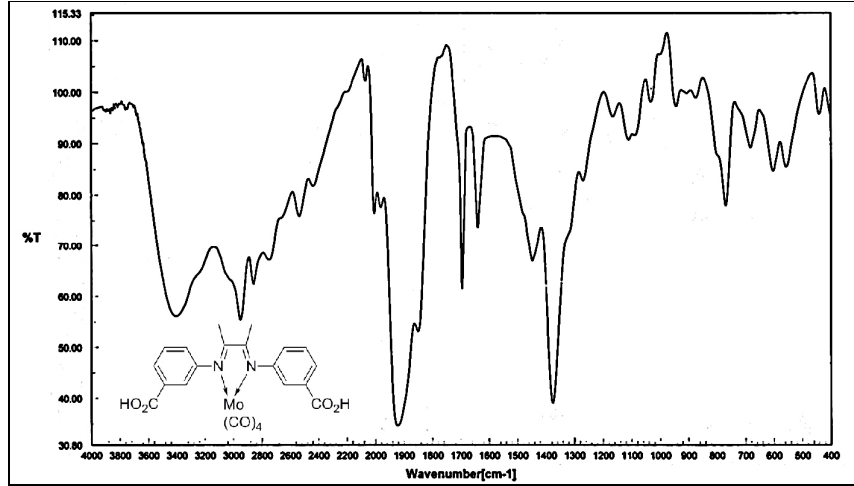
Şekil C.16: **58** bileşiğinin FT-IR spektrumu



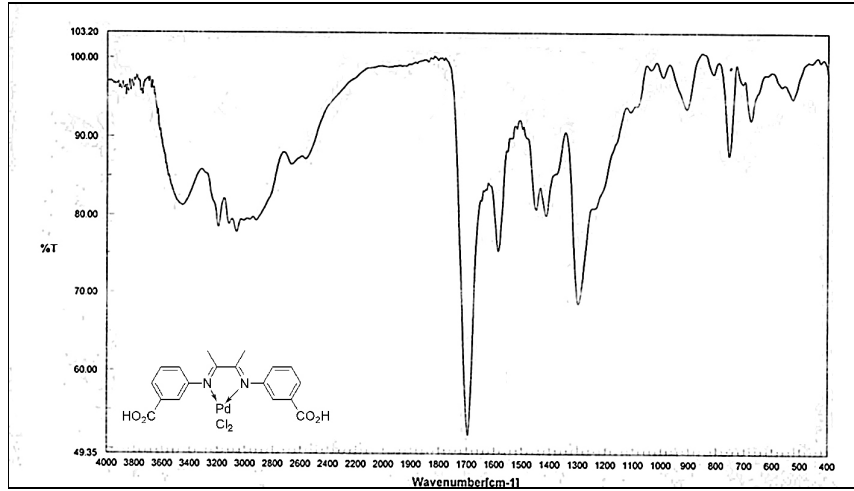
Şekil C.17: **59** bileşiğinin FT-IR spektrumu



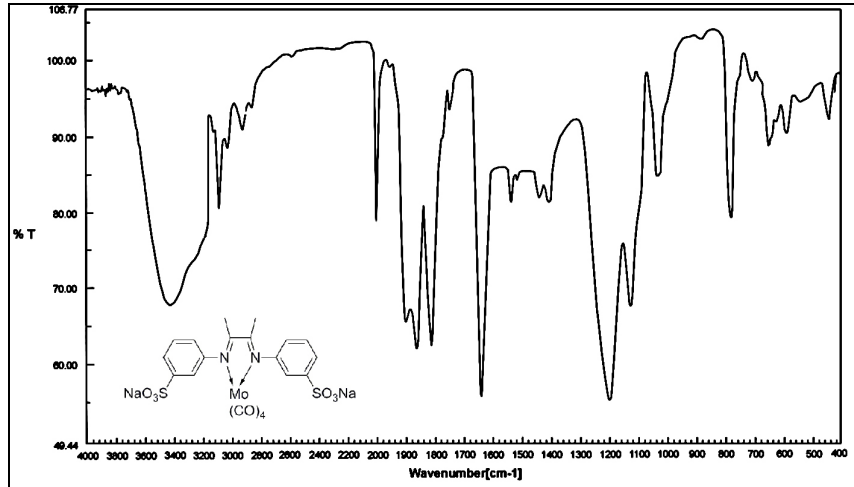
Şekil C18: **60** bileşiğinin FT-IR spektrumu



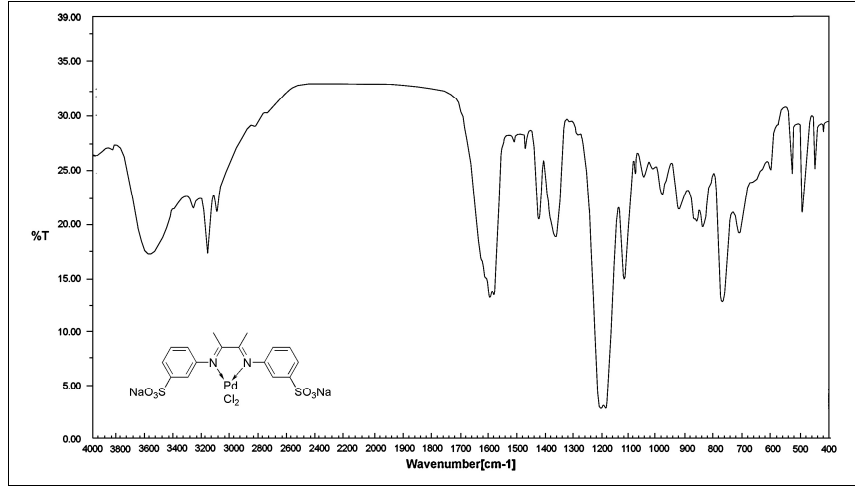
Şekil C.19: **61** bileşiğinin FT-IR spektrumu



Şekil C.20: **62** bileşiğinin FT-IR spektrumu



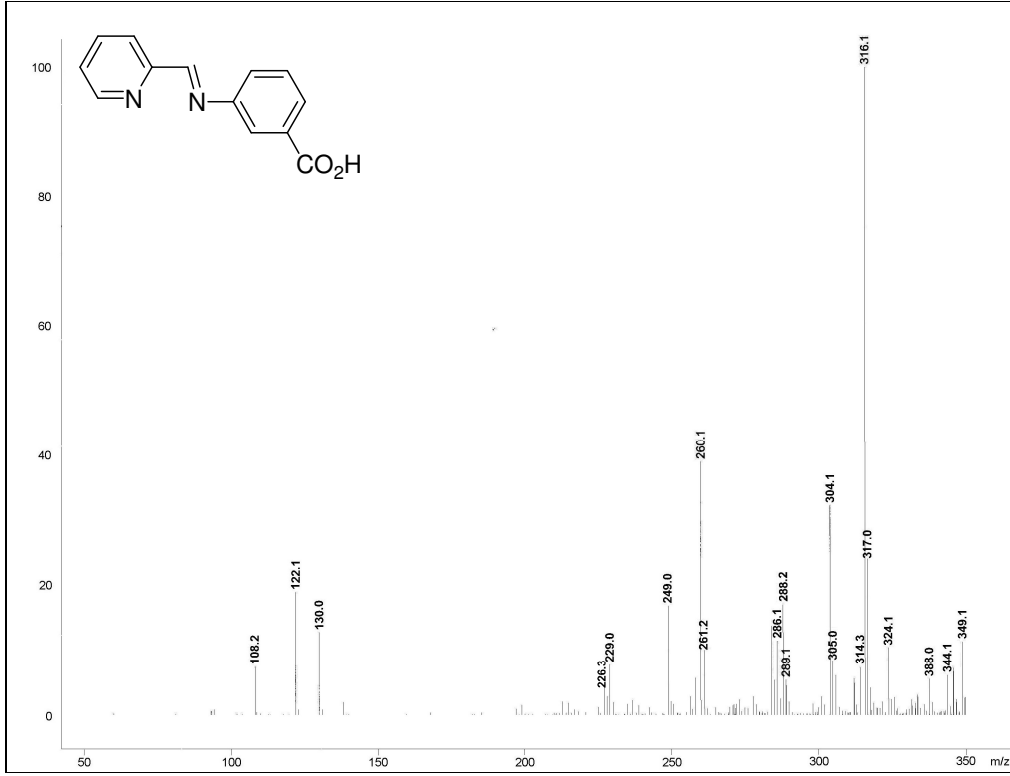
Şekil C.21: **63** bileşiğinin FT-IR spektrumu



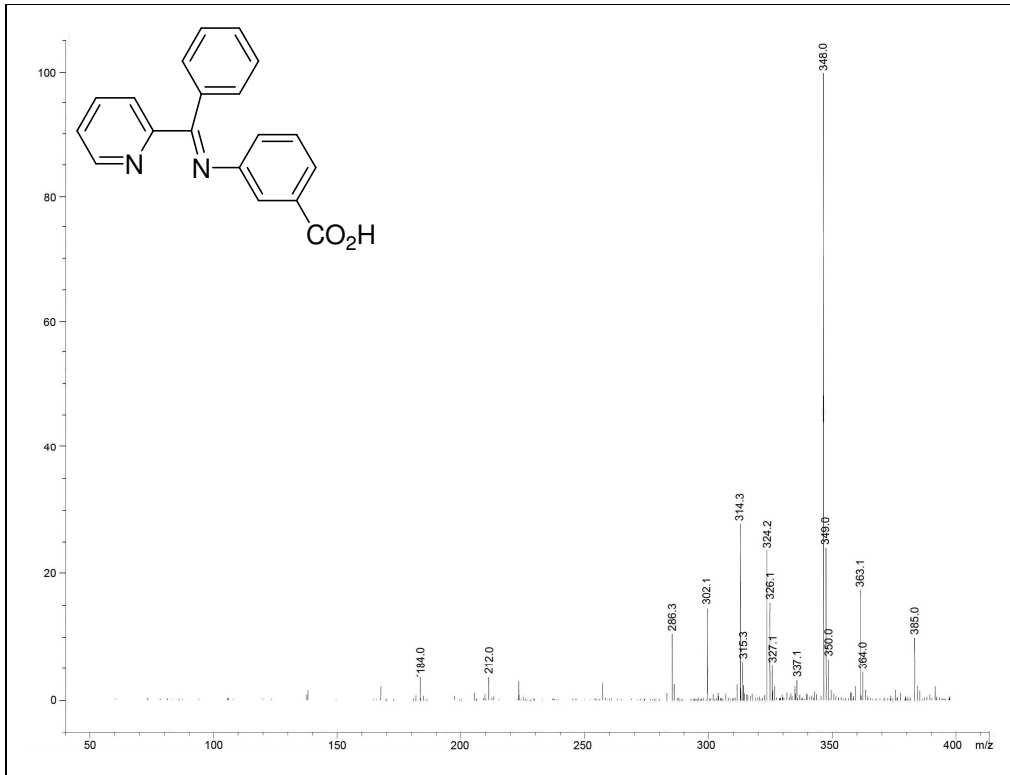
Şekil C.22: **64** bileşiğinin FT-IR spektrumu

EK AÇIKLAMALAR D

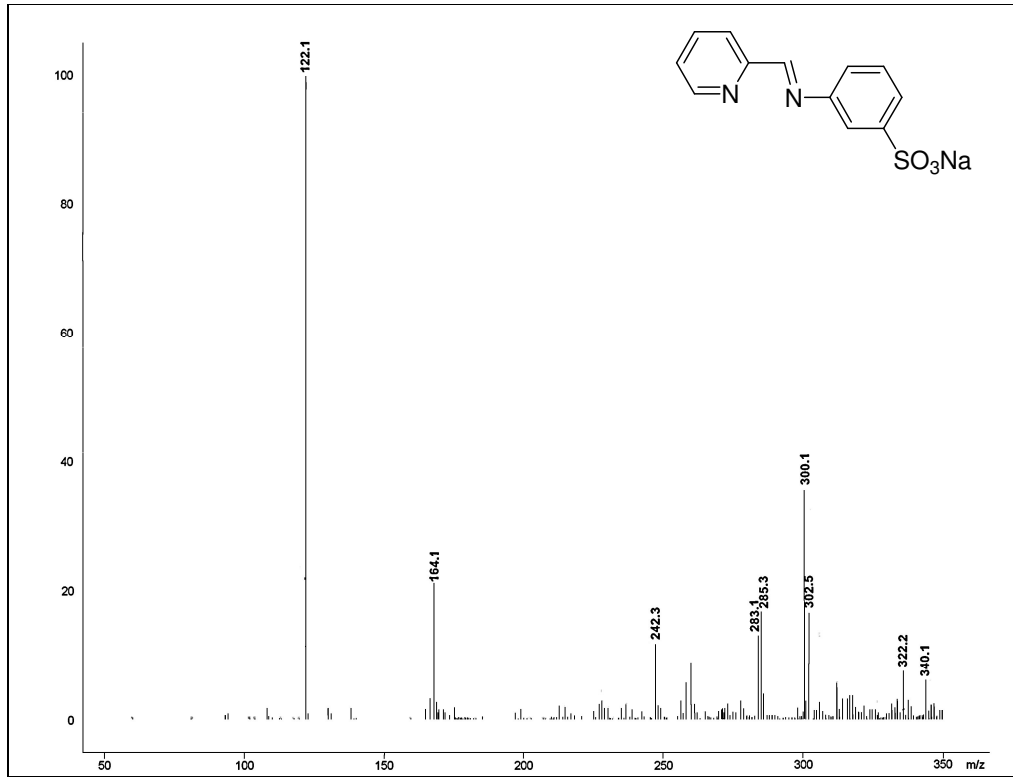
SENTEZLENEN BİLEŞİKLERİN LC-MS SPEKTRUMLARI



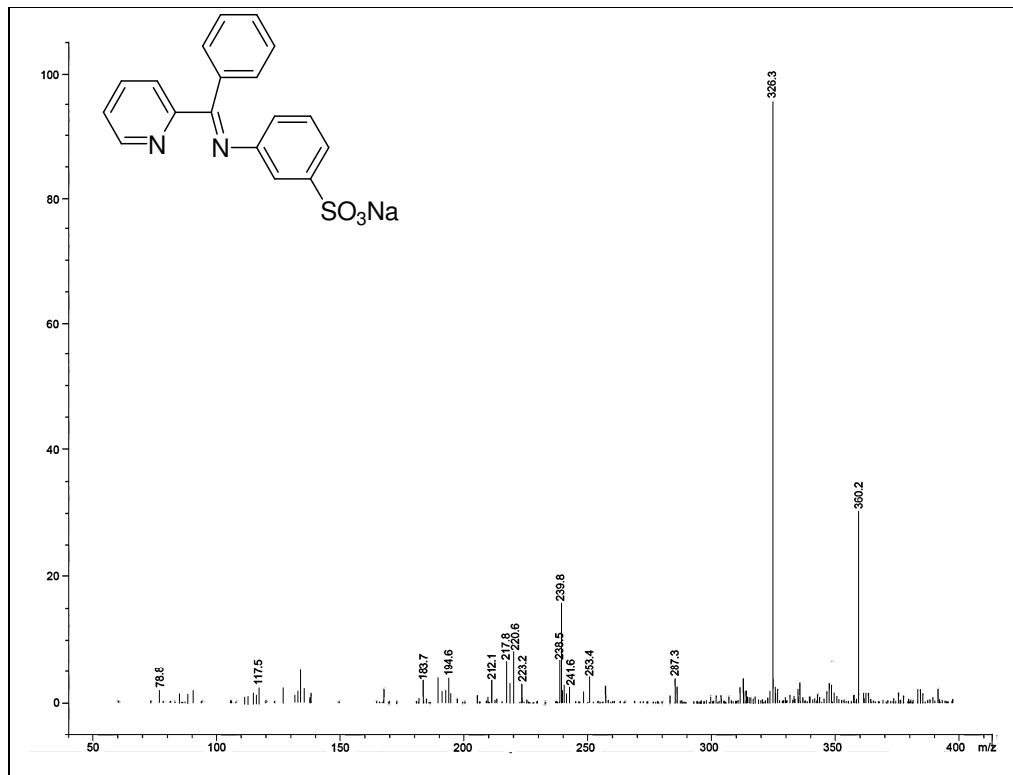
Şekil D.1: **41** bileşiğinin LC-MS spektrumu



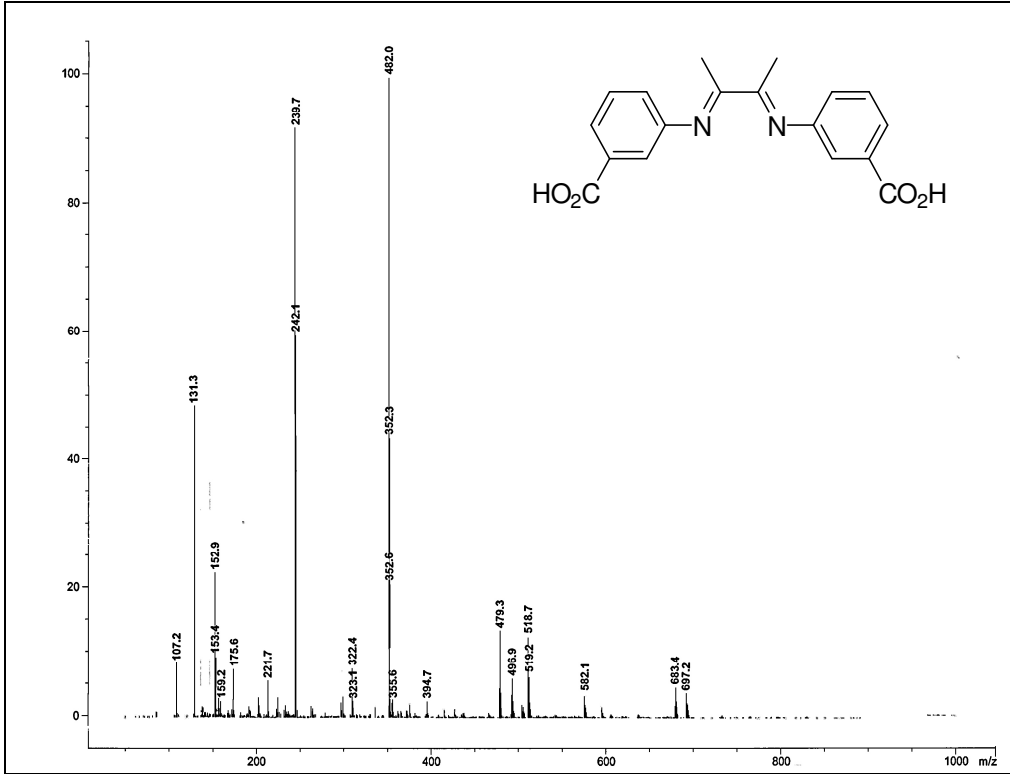
Şekil D.2: **43** bileşiğinin LC-MS spektrumu



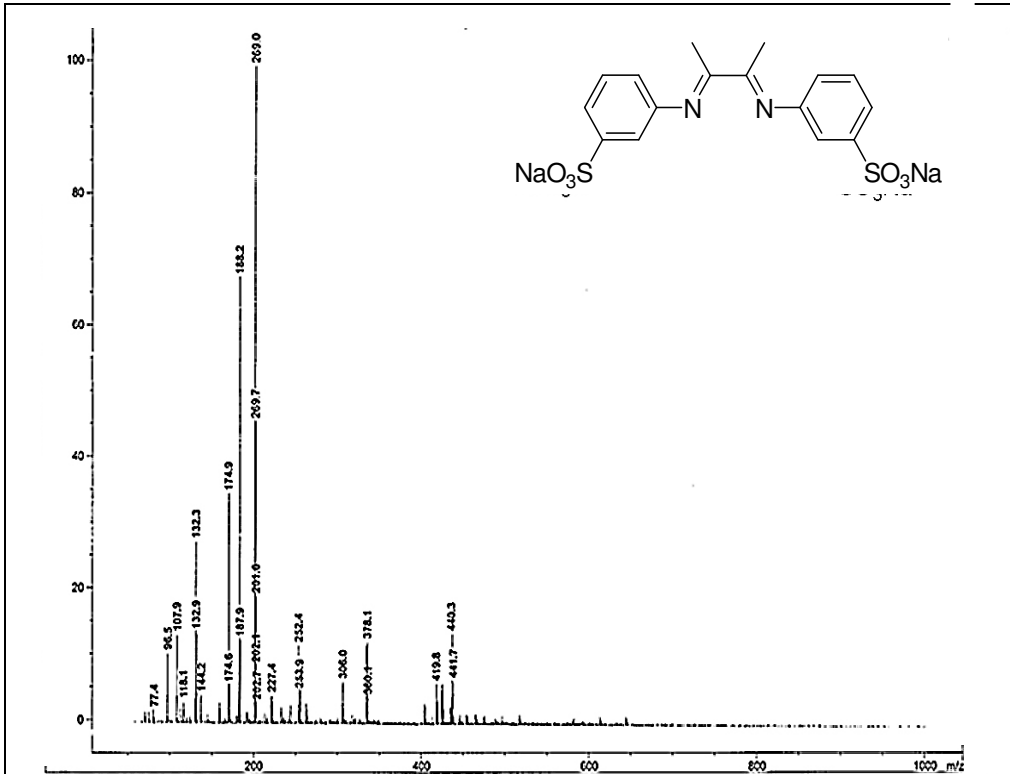
Şekil D.3: 44 bileşiğinin LC-MS spektrumu



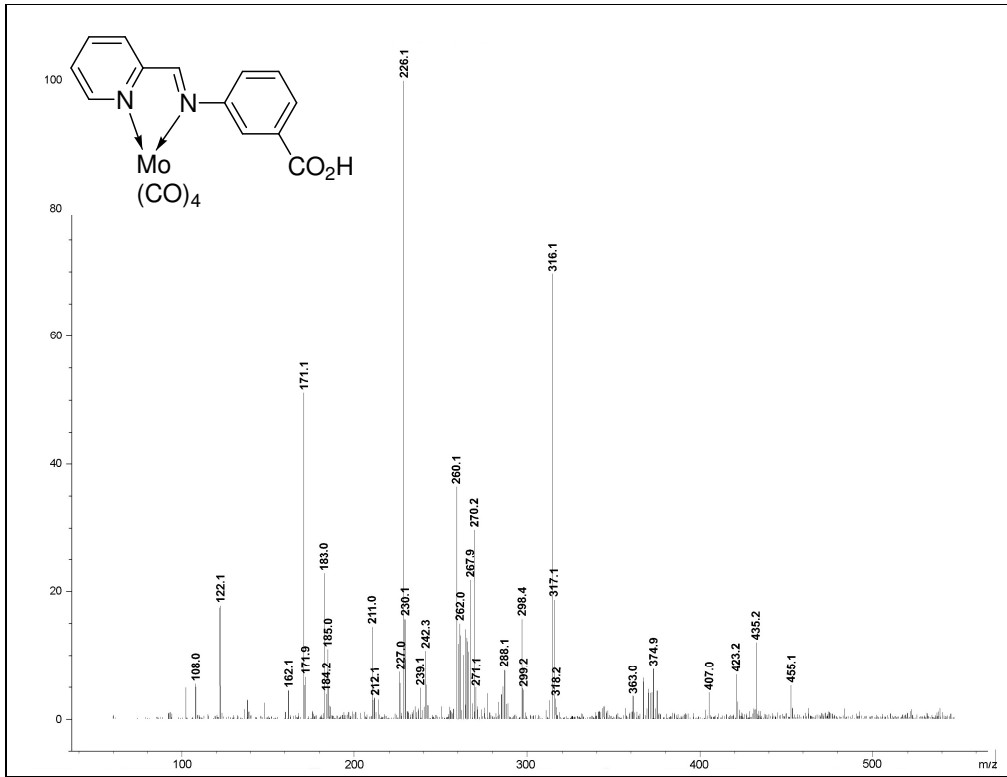
Şekil D.4: 46 bileşiğinin LC-MS spektrumu



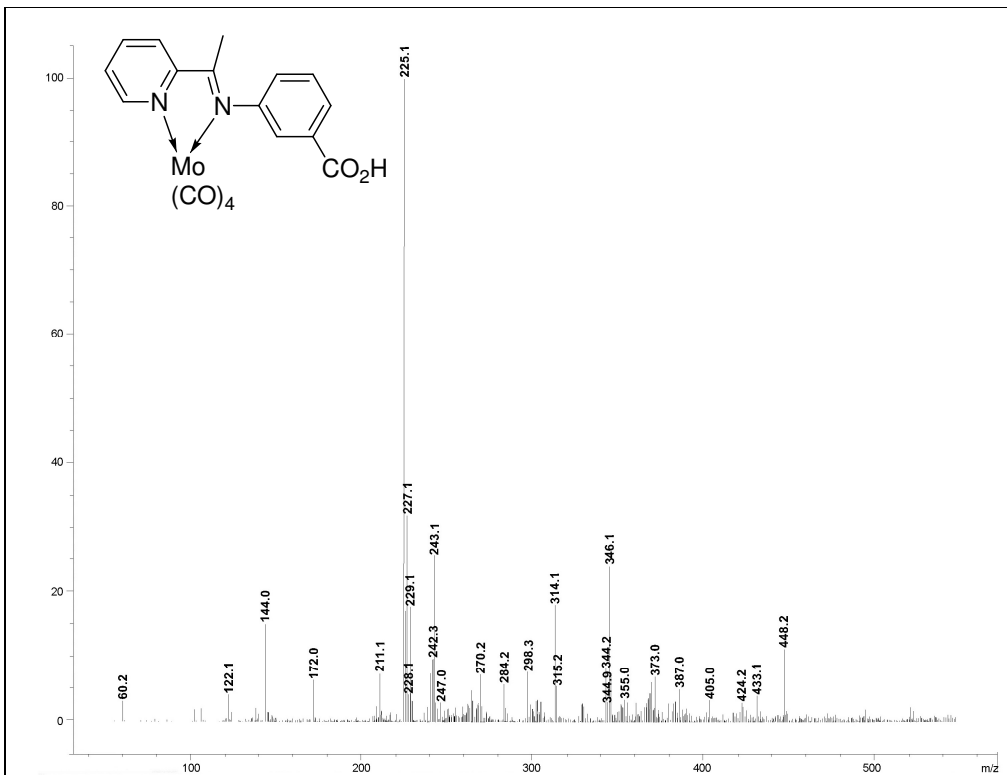
Şekil D.5: 47 bileşiğinin LC-MS spektrumu



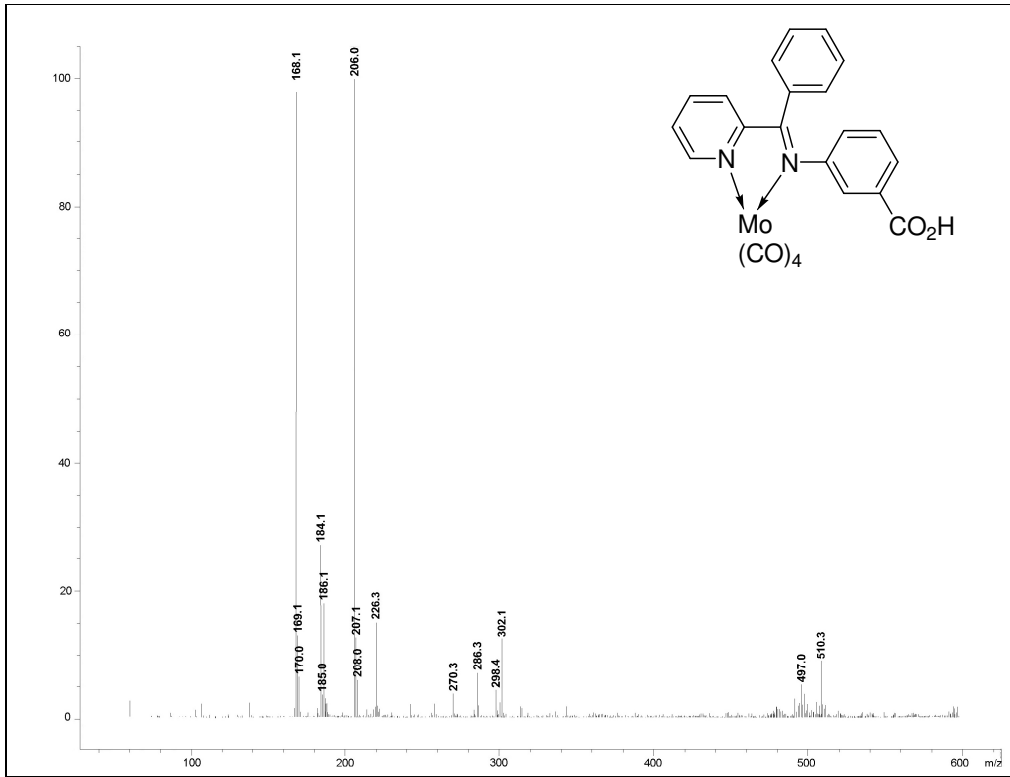
Şekil D.6: 48 bileşiğinin LC-MS spektrumu



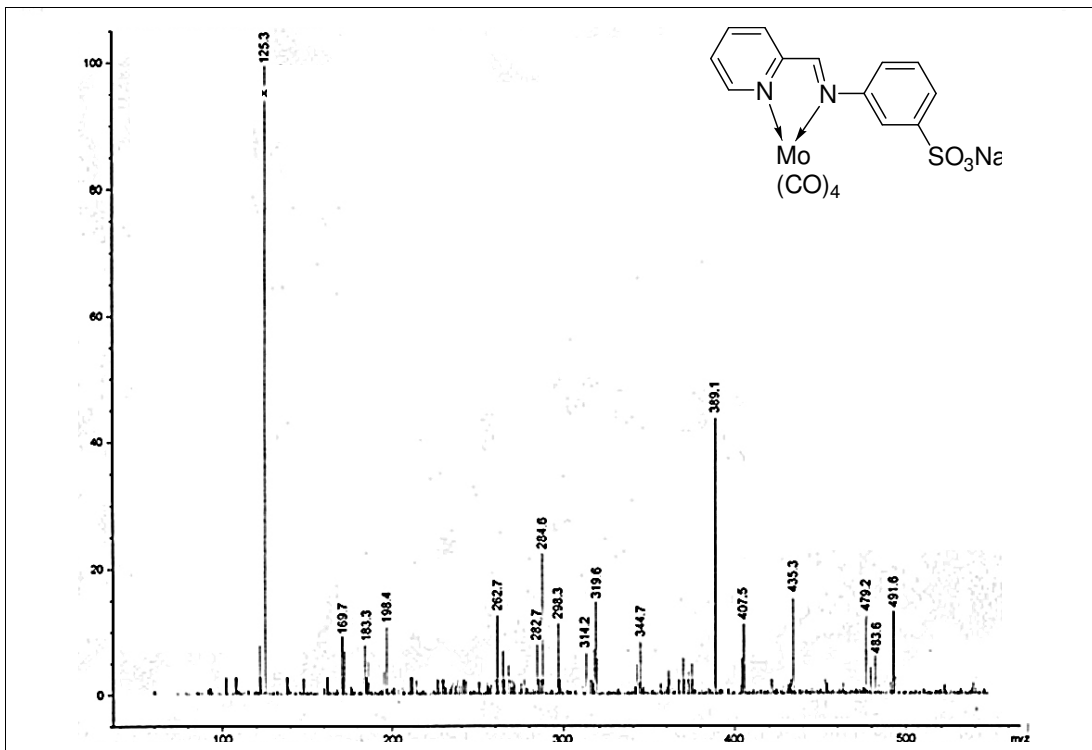
Şekil D.7: **49** bileşiğinin LC-MS spektrumu



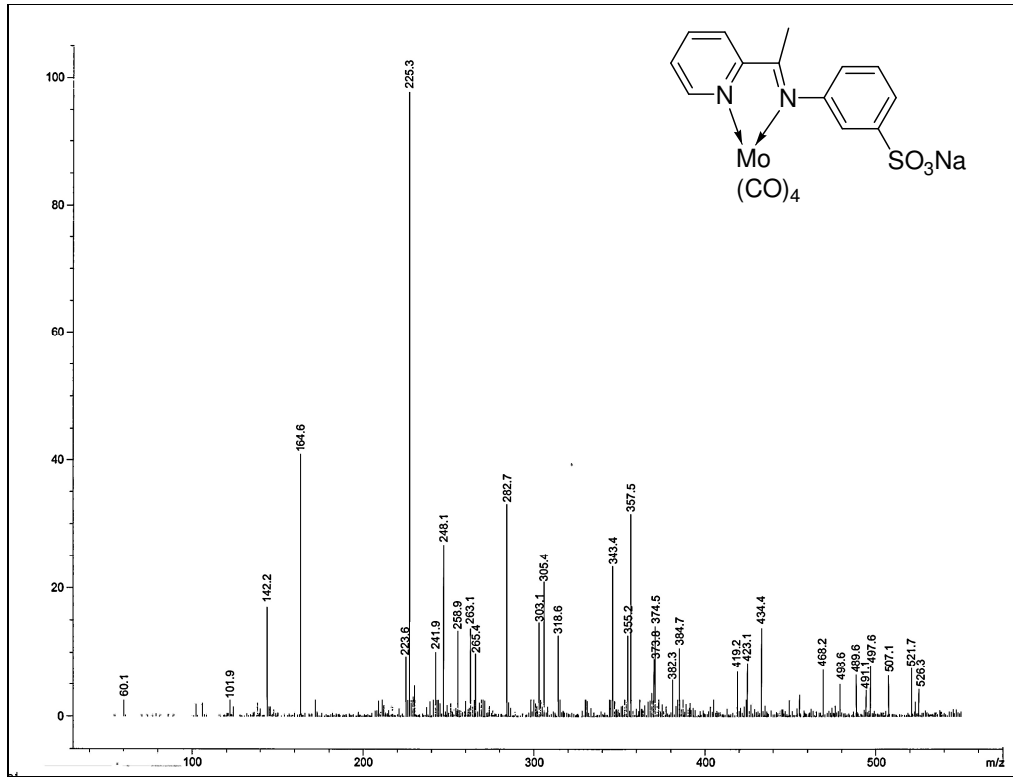
Şekil D.8: **50** bileşiğinin LC-MS spektrumu



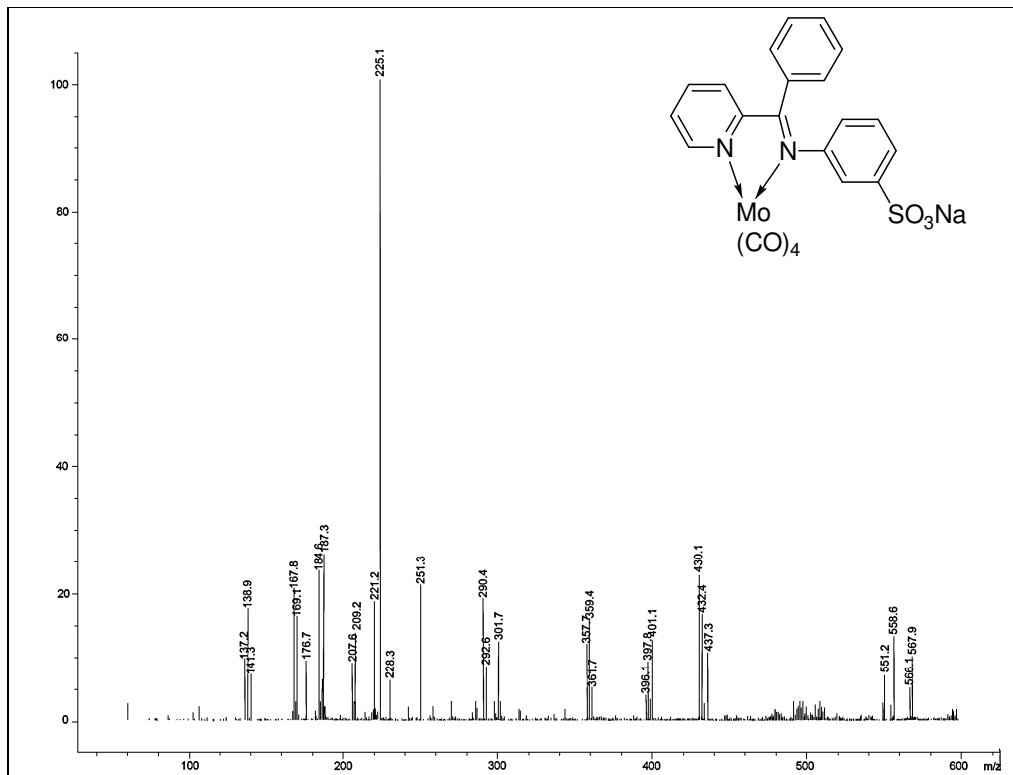
Şekil D.9: **51** bileşiğinin LC-MS spektrumu



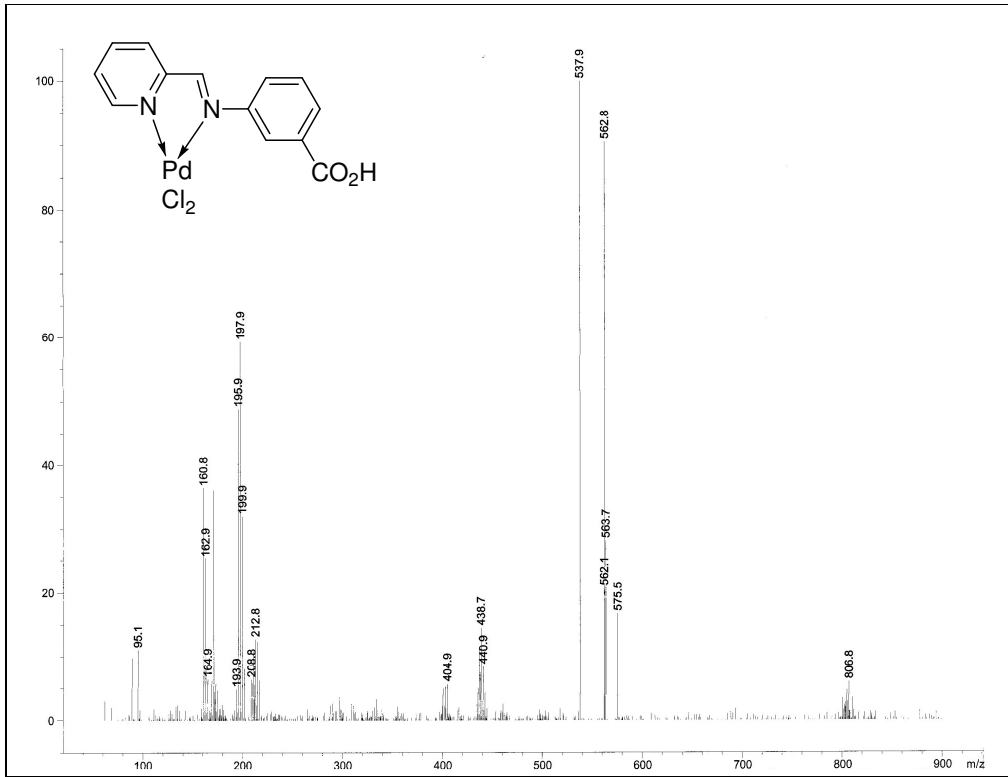
Şekil D.10: **52** bileşiğinin LC-MS spektrumu



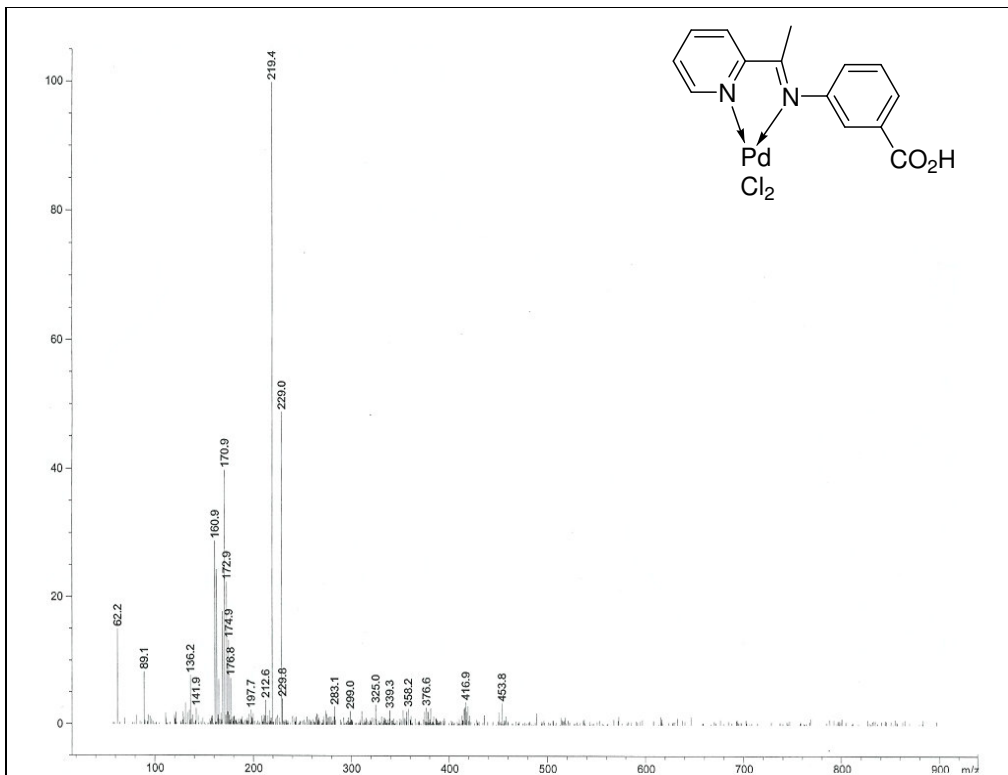
Şekil D.11: 53 bileşinin LC-MS spektrumu



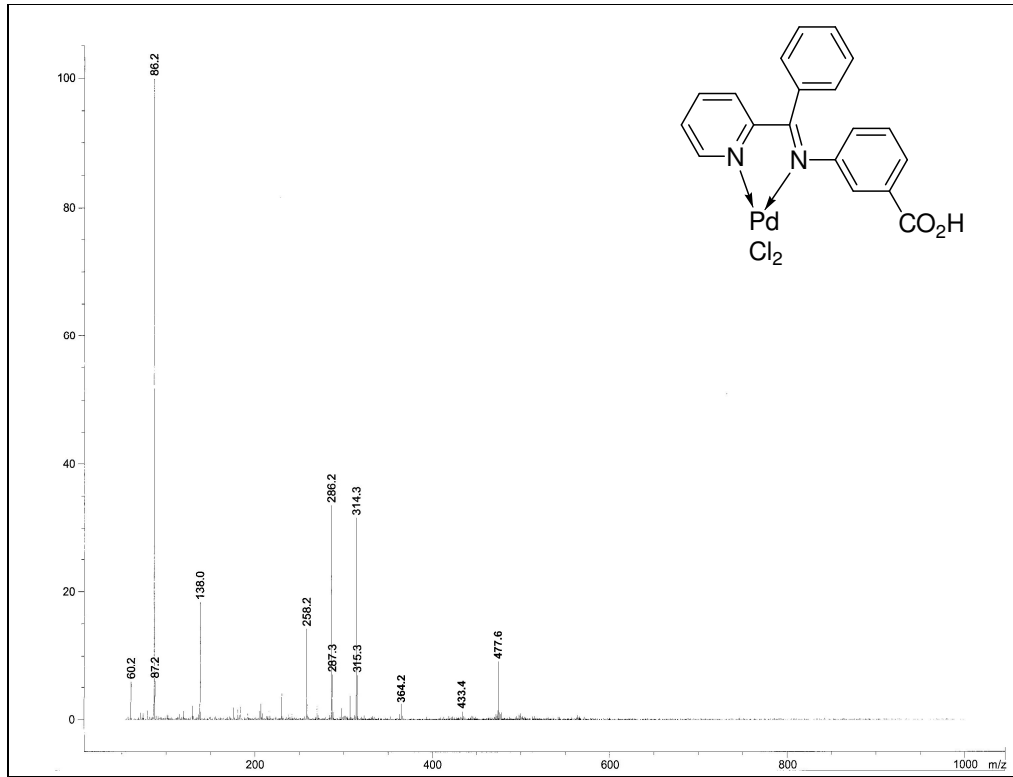
Şekil D.12: 54 bileşinin LC-MS spektrumu



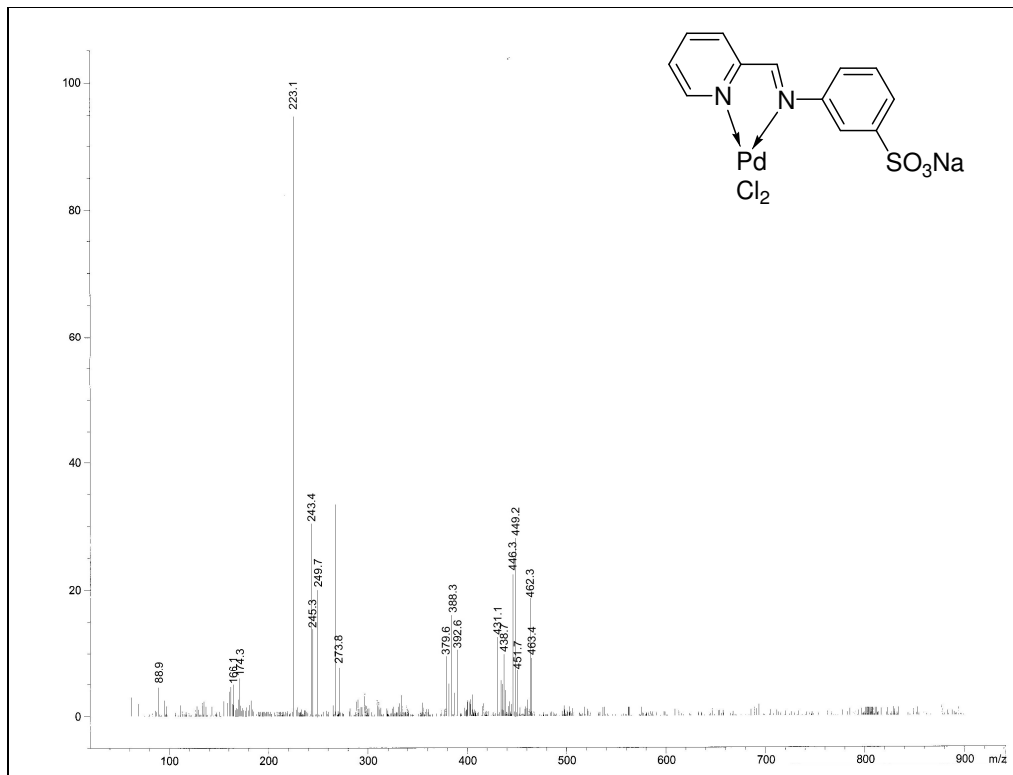
Şekil D.13: **55** bileşiminin LC-MS spektrumu



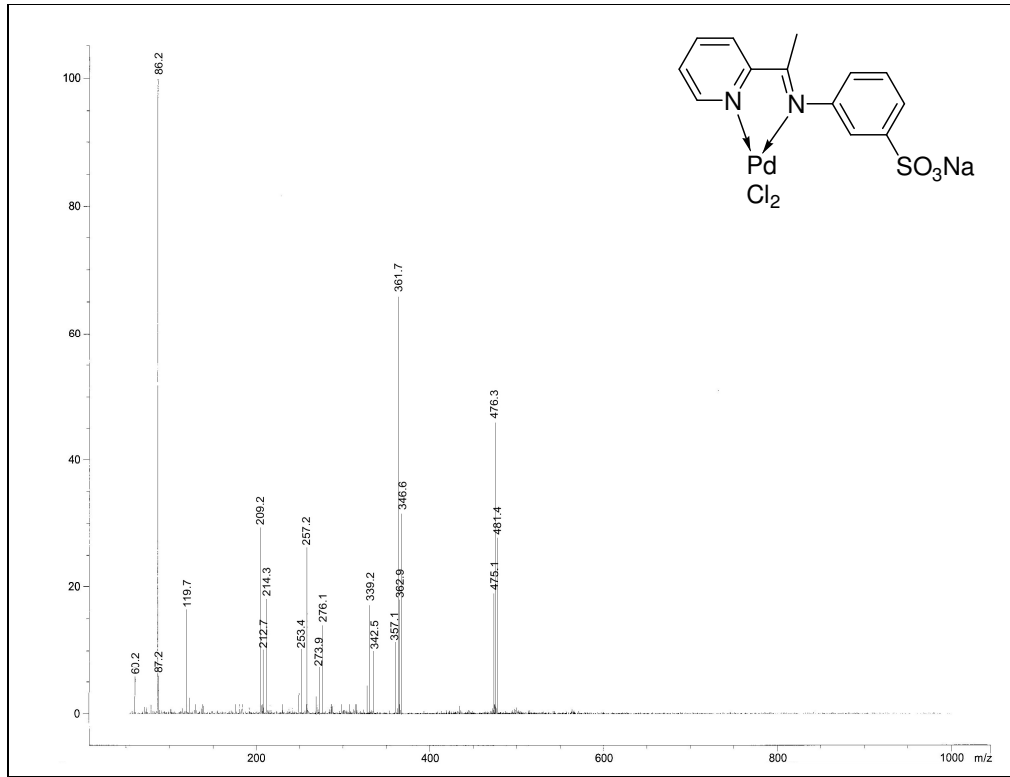
Şekil D.14: **56** bileşiminin LC-MS spektrumu



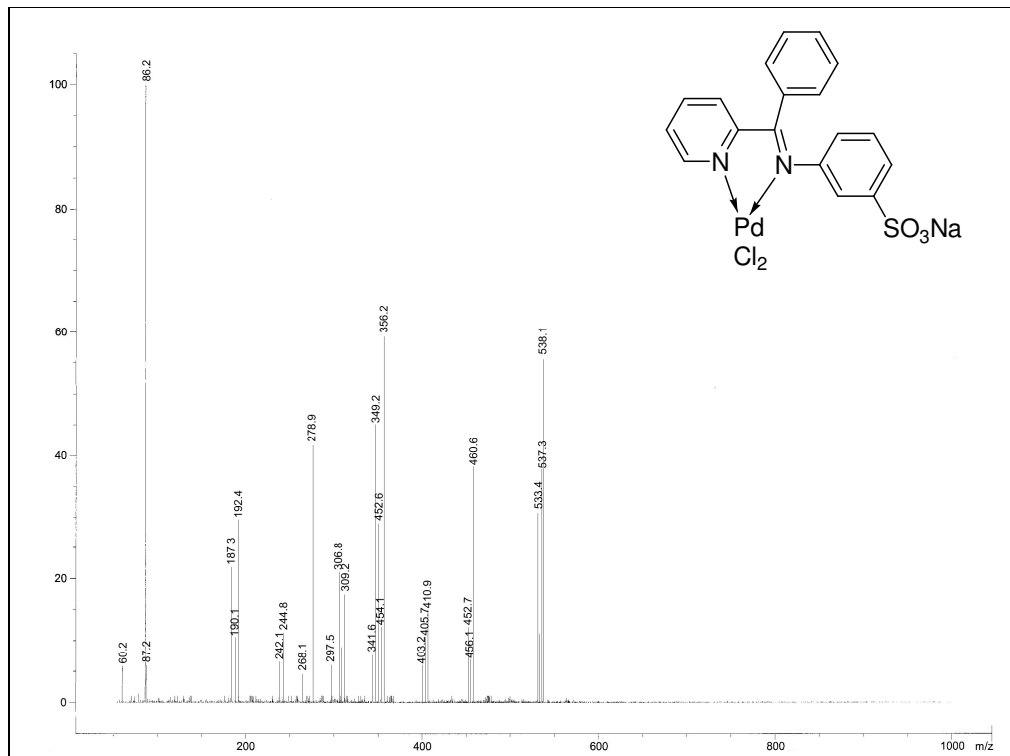
Şekil D.15: **57** bileşiminin LC-MS spektrumu



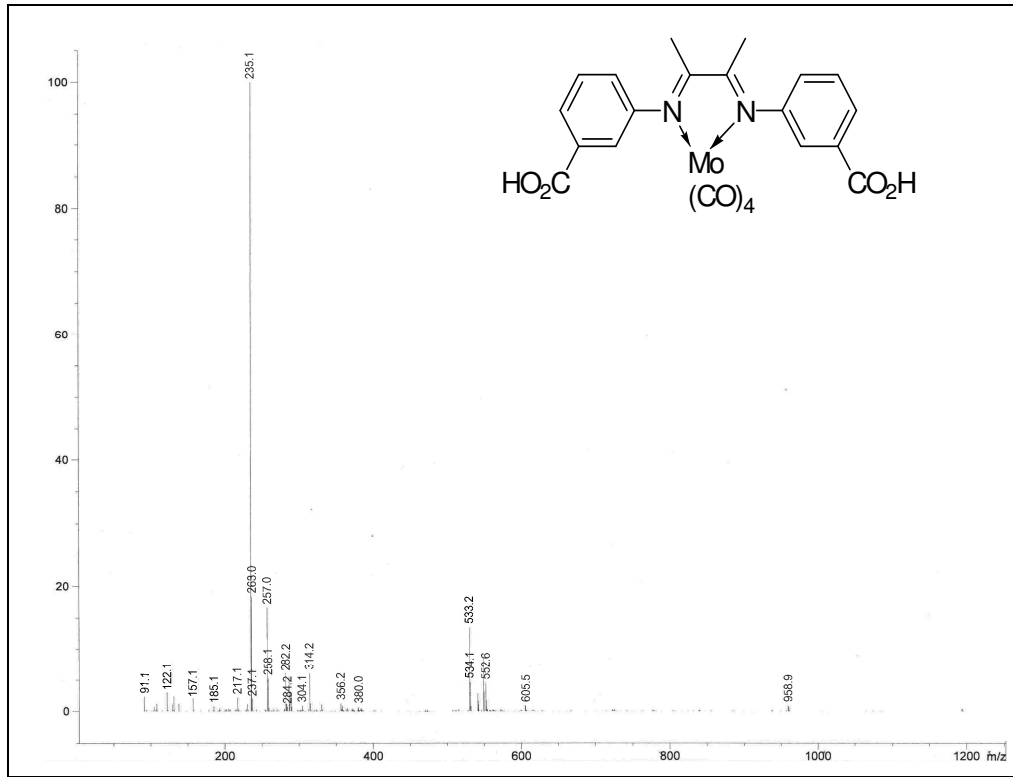
Şekil D.16: **58** bileşiminin LC-MS spektrumu



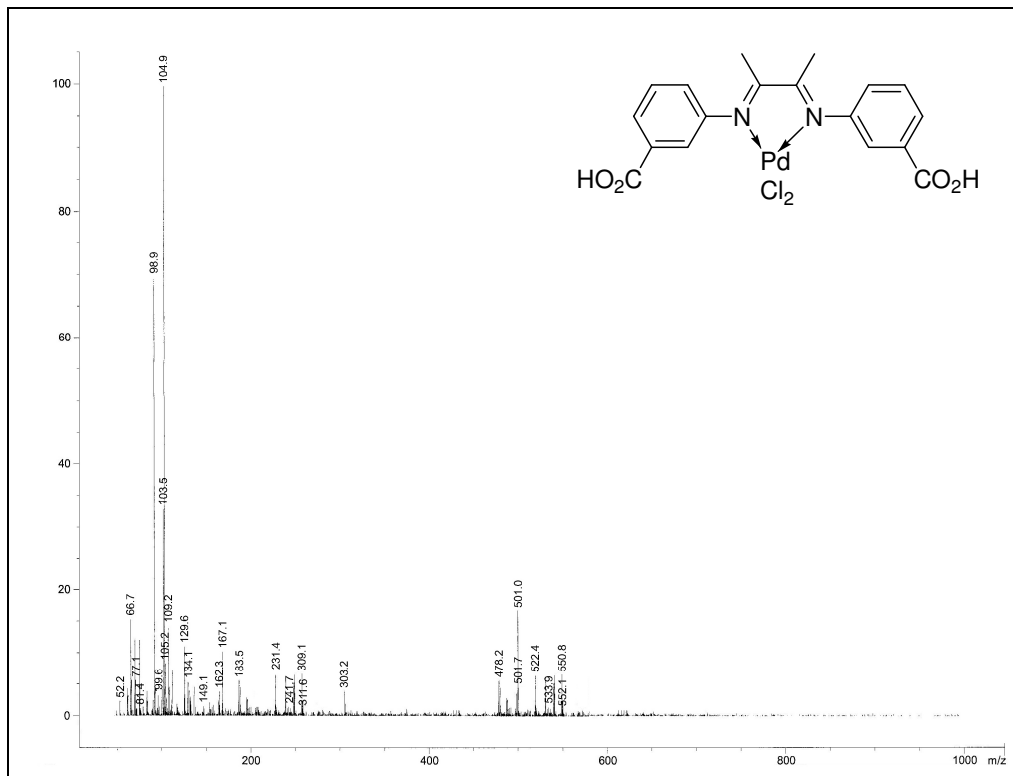
Şekil D.17: **59** bileşiminin LC-MS spektrumu



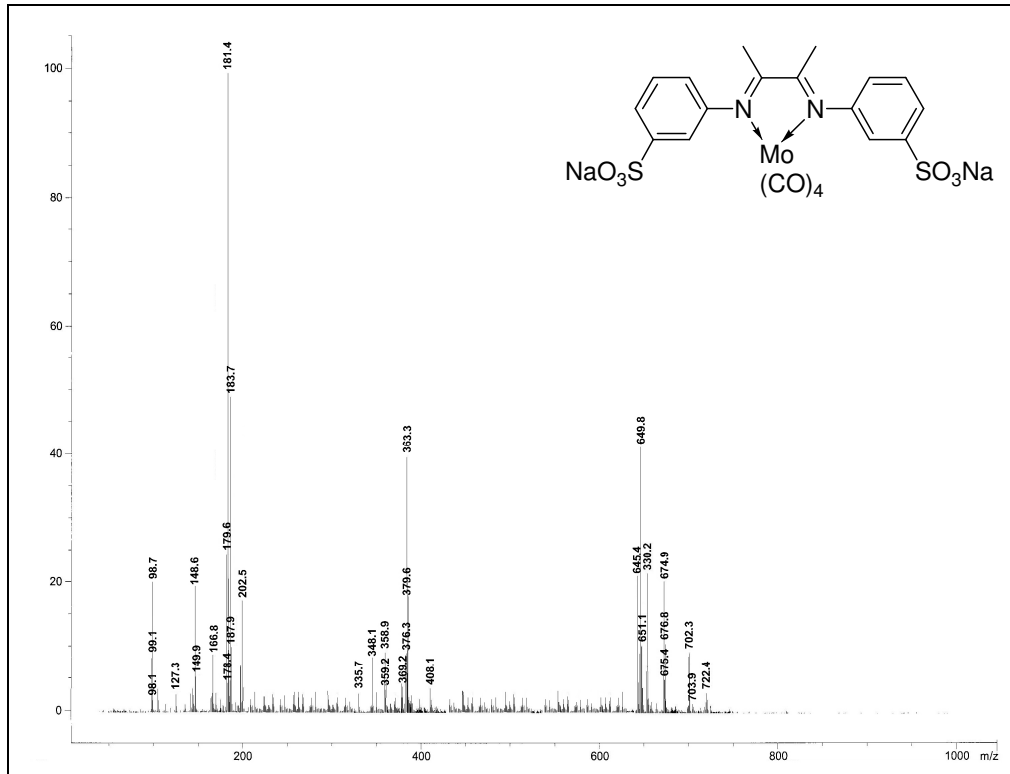
Şekil D.18: **60** bileşiminin LC-MS spektrumu



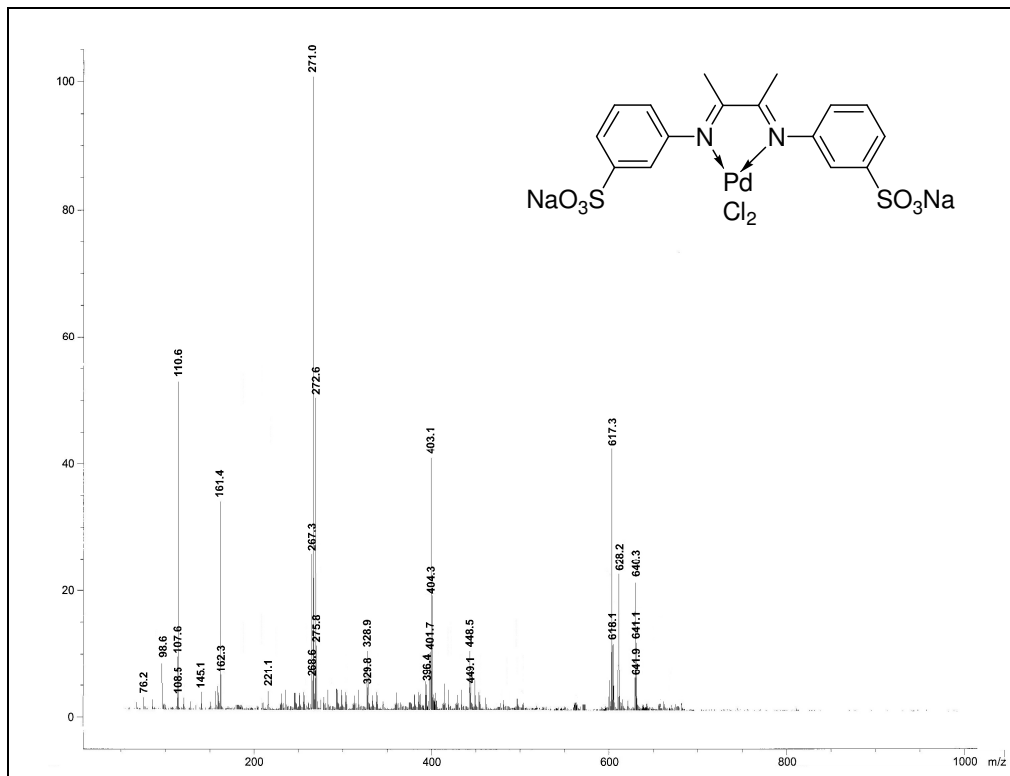
Şekil D.19: **61** bileşiğinin LC-MS spektrumu



Şekil D.20: **62** bileşiğinin LC-MS spektrumu



Şekil D.21: **63** bileşiminin LC-MS spektrumu



Şekil D.22: **64** bileşiminin LC-MS spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Murat Emre HANHAN 1979'da Zonguldak'ta doğdu; ilk ve orta öğrenimini aynı şehirde tamamladı; T.E.D. Zonguldak Kolejinden mezun olduktan sonra 1997 yılında ZKÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girdi; 2001'de mezun olduktan sonra Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Kimya Bölümünde araştırma görevlisi olarak işe başladı. 2003 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalından "Bilim Uzmanı" olarak mezun oldu. Halen 2003 yılında girdiği ZKÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Doktora programını sürdürmektedir.

ADRES BİLGİLERİ

Adres: Zonguldak Karaelmas Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi
Kimya Bölümü
67100 ZONGULDAK
Tel: (372)257 4010
Faks: (372)257 4181
E-posta: emrehanhan@hotmail.com