

168850

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL PROSESİ ile ZİRKONYUM TETRA BUTOKSİT'İN
3-PENTENOİK ASİT ile KOMPLEKSLEŞTİRİLMESİ,
OLUŞAN ÜRÜNLERİN REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Ezgi MERCANCI

Anabilim Dalı: Kimya

Danışmanı :Yrd. Doç. Dr. Asgar KAYAN

MAYIS 2005

KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ * FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**SOL-JEL PROSESİ ile ZİRKONYUM TETRA BUTOKSİT'İN
3-PENTENOİK ASİT ile KOMPLEKSLEŞTİRİLMESİ,
OLUŞAN ÜRÜNLERİN REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Kimyager Ezgi MERCANCI

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 25 Mart 2005

Tezin Savunulduğu Tarih : 20 Nisan 2005

Tez Danışmanı

Yrd. Doç. Dr. Asgar KAYAN

(....*Asgar Kayan*....)

Üye

Yrd. Doç. Dr. Gülnur ARABACI

(....*Gülnur Arabacı*....)

Üye

Doç. Dr. Ufuk YILDIZ

(....*Ufuk Yıldız*....)

MAYIS 2005

**SOL-JEL PROSESİ ile ZİRKONYUM TETRA BUTOKSİT'İN
3-PENTENOİK ASİT ile KOMPLEKSLEŞTİRİLMESİ,
OLUŞAN ÜRÜNLERİN REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

Ezgi MERCANCI

Anahtar Kelimeler: Sol-jel, zirkonyumtetrabutoksit, 3-pentenoik asit, silan, hidroliz, spektroskopi.

ÖZET: Sol-jel prosesi ile $Zr(OBu^n)_4$ 'ün 3-pentenoik asit ile 1:1 molar oranda reaksiyonu, bütanol çözeltilisinde, oda sıcaklığında ile çalışıldı. Kompleksleşme, $^{13}C\{^1H\}$, 1H -NMR ve FT-IR spektroskopisi ile incelendi. $^{13}C\{^1H\}$, 1H -NMR ve FT-IR spektrumları 3-pentenoik asidin $Zr(OBu^n)_4$ ile tamamen tepkidiğini gösterdi. Yeni ürünler 1:4 oranında su ile hidroliz edildi ($Zr(OBu^n)_4/H_2O$).

Hidroliz olmuş ürünlerin kararlılığı spektroskopik olarak incelendi. Hidroliz sonrasında, çalışılan reaksiyon koşullarında $[Zr(OBu^n)_3(PA)]$ kompleksinden 3-pentenoik asidin ayrışmadığı gözlemlendi.

Kompleksteki C=C çift bağının katılma tepkimelerine (trietoksisilan ve trietilsilan) karşı aktifliği FT-IR spektroskopisiyle incelendi.

**COMPLEXATION OF ZIRCONIUM TETRA BUTOXIDE WITH
3-PENTENOIC ACID BY SOL-GEL PROCESS, INVESTIGATION OF
REACTIONS OF RESULTANT PRODUCTS.**

Ezgi MERCANCI

Keywords: Sol-gel, zirconiumtetrabutoxide, 3-pentenoic acid, silane, hydrolysis, spectroscopy.

ABSTRACT: Reaction of $Zr(OBu^n)_4$ with 3-pentenoic acid in 1:1 molar ratio was studied in butanol solution at room temperature by the sol-gel process. The complexation was investigated by $^{13}C\{^1H\}$, 1H -NMR and FT-IR spectroscopy. The $^{13}C\{^1H\}$, 1H -NMR ve FT-IR spectra showed that 3-pentenoic acid completely reacted with $Zr(OBu^n)_4$. The new products were hydrolyzed by water in a ratio of 1:4 ($Zr(OBu^n)_4/H_2O$).

The stability of hydrolyzed product was investigated by spectroscopically. After hydrolysis, it was observed that no 3-pentenoic acid was released from the complex, $[Zr(OBu^n)_3(PA)]$, under the reaction conditions.

The activity of the C=C double bonds toward addition reactions (triethoxysilane and triethylsilane) in the complex was investigated by FT-IR spectroscopy.

ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim boyunca gerek ders, gerek tez aşamasında, bilimsel alanda engin bilgisi ile yardımlarını benden esirgemeyen ve her türlü engeli aşmamda destek olan değerli hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Asgar KAYAN'a bütün katkılarından ve her şeyden önemlisi yüksek anlayışından dolayı teşekkürü bir borç bilirim.

Hayatım boyunca bir an olsun varlıklarını benden esirgemeyen, içine düştüğüm zorluklarda hep yanımda olan ve bir birey olarak toplumda yer almamı sağlayan, bütün doğrularımın, duygularımın ve başarılarımın kaynağı anneme ve babama teşekkürler. Tez yazım aşamasında yardımları ve manevi desteği ile yanımda olan Evrim ÖRNEK'e teşekkürler.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| ÖZET..... | ii |
| ABSTRACT | iii |
| ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR | iv |
| İÇİNDEKİLER | v |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | vii |
| TABLolar DİZİNİ | viii |
| | |
| BÖLÜM 1. GİRİŞ | 1 |
| | |
| BÖLÜM 2. SOL-JEL PROSESİ | 2 |
| 2.1. Sol-Jel Prosesinin Avantajları | 5 |
| 2.2. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları | 7 |
| 2.3. Sol-Jel Prosesinde Kullanılan Maddeler..... | 7 |
| 2.4. Sol-Jel Prosesinin Kullanım Alanları..... | 10 |
| | |
| BÖLÜM 3. METAL ALKOKSİTLER (ALKOLATLAR)..... | 14 |
| 3.1. Metal Alkoksitlerin Tepkimeleri..... | 15 |
| 3.1.1. Alkollerle tepkimeleri..... | 15 |
| 3.1.2. Organik asitlerle tepkimeleri | 16 |
| 3.1.3. β -diketonlar ve β -ketoesterler ile tepkimeleri | 17 |
| 3.1.4. Glikoller ile tepkimeleri..... | 19 |
| 3.1.5. Metal alkoksitlerin hidrolizi | 20 |
| 3.1.6. Silan katılma tepkimesi..... | 23 |
| | |
| BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM..... | 25 |
| 4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler..... | 25 |
| 4.2. Kullanılan Aletler..... | 25 |

| | |
|---|----|
| 4.3. Sol-Jel Prosesi ile Zirkonyumtetrabutoksit'in 3-Pentenoik Asit ile Kompleksleştirilmesi, Oluşan Ürünlerin Reaksiyonlarının İncelenmesi..... | 25 |
| 4.3.1. $[\text{Zr}(\text{OBu}^n)_3(\text{PA})]$ 'nin sentezi..... | 25 |
| 4.3.2. $[\text{Zr}(\text{OBu}^n)_3(\text{PA})]$ 'nin hidrolizi..... | 26 |
| 4.3.3. $[\text{Zr}(\text{OBu}^n)_3(\text{PA})]$ 'nin TREOS ile tepkimesi..... | 27 |
| 4.3.4. $[\text{Zr}(\text{OBu}^n)_3(\text{PA})]$ 'nin TRES ile tepkimesi..... | 28 |
| | |
| BÖLÜM 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA..... | 29 |
| KAYNAKLAR | 48 |
| ÖZGEÇMİŞ | 52 |



ŞEKİLLER DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Şekil 2.1. Sol-jel teknolojisinin işleyiş şeması..... | 4 |
| Şekil 2.2. Sol-jel teknoloji ve ürünlerinin şeması..... | 5 |
| Şekil 3.1. Ti-alkoksidin AAA ile kompleksleştirilmesi şeması..... | 18 |
| Şekil 3.2. Alken hidrosilasyonu için Chalk-Harrod mekanizması..... | 23 |
| Şekil 5.1. Saf 3-Pentenoik Asidin ¹³ C-NMR spektrumu | 29 |
| Şekil 5.2. [Zr(OBu ⁿ) ₃ PA] _n 'nın ¹³ C-NMR spektrumu | 30 |
| Şekil 5.3. [Zr(OBu ⁿ) ₃ PA]'nın ¹ H-NMR spektrumu | 31 |
| Şekil 5.4. Saf 3-Pentenoik Asidin FT-IR spektrumu | 32 |
| Şekil 5.5. [Zr(OBu ⁿ) ₃ PA]'nın FT-IR spektrumu..... | 33 |
| Şekil 5.6. [Zr(OBu ⁿ) ₃ PA]'nın çözücü varlığındaki FT-IR spektrumu..... | 35 |
| Şekil 5.7. [Zr(OBu ⁿ) ₃ PA]'nın hidroliz ürününün ¹³ C-NMR spektrumu | 36 |
| Şekil 5.8. [Zr(OBu ⁿ) ₃ PA]'nın hidroliz ürününün ¹ H-NMR spektrumu | 37 |
| Şekil 5.9. [Zr(OBu ⁿ) ₃ PA]'nın hidroliz ürününün FT-IR spektrumu..... | 38 |
| Şekil 5.10. [Zr(OBu ⁿ) ₃ PA]'nın hidroliz ürününün termogravimetriden sonraki FT-IR spektrumu..... | 39 |
| Şekil 5.11. Saf [(EtO) ₃ SiH]'in FT-IR spektrumu | 41 |
| Şekil 5.12. [Zr(OBu ⁿ) ₃ PA]'nın 1:1 oranında [(EtO) ₃ SiH] ile tepkimesinin FT-IR spektrumu..... | 42 |
| Şekil 5.13. Saf Et ₃ SiH'in FT-IR spektrumu..... | 43 |
| Şekil 5.14. [Zr(OBu ⁿ) ₃ PA]'nın 1:1 oranında Et ₃ SiH ile tepkimesinin FT-IR spektrumu..... | 44 |

TABLULAR DİZİNİ

| | |
|---|----|
| Tablo 2.1. Sol-jel prosesinde kullanılan bazı bileşikler..... | 9 |
| Tablo 5.1. $[\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_3\text{PA}]$ 'nın FT-IR spektrumuna ait pik değerleri..... | 34 |
| Tablo 5.2. $[\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_3\text{PA}]$ 'nın hidroliz ürününün FT-IR spektrumuna ait pik değerleri..... | 40 |
| Tablo 5.3. Silan gruplarının FT-IR spektrumlarına ait pik değerleri..... | 46 |



BÖLÜM 1. GİRİŞ

Endüstrinin ihtiyaçlarını karşılamak için değişik yapısal malzemeler kullanılmaktadır. Bu yapısal malzemelerin en önemlileri metaller, seramikler ve polimerlerdir. Seramiklerin, yüksek ısıya karşı dayanıklı ve kararlı olmalarına karşı yüksek yoğunlukları, yüksek sıcaklıkta oluşmaları ve çok kırılğan yapıya sahip olmaları kullanımlarını sınırlamaktadır. Polimerler ise kimyasal olarak çok kolay işlenirler ve çok elastik (kopmaz,kırılmaz) bir yapıya sahiptirler. Ama yüksek ısıya karşı dayanıksızlardır. Metaller de endüstriyel kullanımda bazı avantajlarının yanında dezavantajlar sergilemektedirler. Örneğin kolay aşınmaya uğramakta ve belli bir ısıya dayanabilmektedirler.

Son yıllarda bu malzemelerden beklenen özellikler daha da artmıştır. Örneğin özel olarak üretilmiş aramid (poliamid türevleri) fiberler yüksek sıcaklığa dayanıklılığı, yüksek derecede sertliği ve düşük yoğunluklarından dolayı özellikle uzay gemilerinde uygulamada çelik ve cam fiberlerin yerini almıştır. Polimerlerin özelliklerinin ise, polimer seramik malzemelerin (silika, titanya, zirkonya...vb) birleştirilmesi ile geliştirilmesine çalışılmaktadır. Özellikle son on yılda polimer ve seramiklerin kombinasyonu ile organik-inorganik hibrit malzemelerin sentezlenmesi ve ürünlerin her iki malzemenin ortak özelliğini göstermesi gittikçe önem kazanmaktadır. Bu yeni malzemelerin (kompozit) hazırlanmasında kullanılan en önemli kimyasal yöntemlerden biri sol-jel prosesidir. Bu yöntemle yeni, yüksek performansa sahip organik-inorganik hibrit kompozitler kolaylıkla hazırlanabilmektedir. (Ahmad ve diğ.1997)

Bu çalışmada, sol-jel prosesi ile, 3-pentenoik asit ile Zirkonyumtetrabütoksit arasındaki reaksiyon gerçekleştirilerek yeni organik-anorganik hibrit bileşiklerin sentezlenmesi, oluşan ürünün hidrolitik stabilitesinin araştırılması ve bu ürüne silan ilave edilerek Zr-O-C-Si bağlarını içeren ağ yapılı bileşiklerin hazırlanması amaçlanmıştır.

BÖLÜM 2. SOL-JEL PROSESİ

Sol-jel prosesi, cam ve seramik malzemelerin hazırlanması için uygulanan bir çözelti prosesidir. Sol-jel prosesi bir sıvı ‘sol’ sisteminin bir katı ‘jel’ sistemine geçişini içerir. Sol-jel prosesinin uygulanmasıyla, çok değişik biçimlerde seramik ve cam malzemeler üretmek mümkündür.

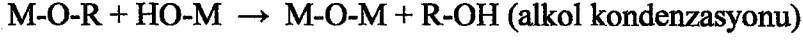
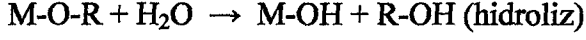
Sol-jel malzemelerine duyulan ilgi sadece onların fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı değil, aynı zamanda kolloid durumunun malzeme üretimde sağladığı kolaylıklardan dolayıdır.

Sol, sıvı faz içerisinde birkaç yüz nm büyüklükteki katı partiküllerin asılı kalmasıyla oluşur. Katı makromoleküllerin sıvı faz (çözücü) içine daldırılmasıyla, yeni faz içinde (jel) tanecikler yoğunlaşır. (Sayılkan 1992)

Başka bir deyişle Sol-jel prosesi; sıvı faz içerisinde nm büyüklüğünde katı makro moleküller veya partiküllerin asılı bulunduğu koloidal çözelti yani ‘sol’ üzerinden, iki fazlı ‘jel’ konumuna dönmeyi içerir. Jelin düşük sıcaklıklarda (25-100 °C) kurutulmasıyla gözenekli katı yapının da elde edilmesi mümkündür (kurujel). (Brinker ve diğ. 1982, Brinker ve Scherer 1990)

Sol-jel prosesinin temeli anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur. Bir çözücüde bulunan metal okso polimerlerin büyüüp gelişmesinden faydalanarak makro moleküller elde edilebilen bir yöntemdir.

Bu proses ile; organometalik başlangıç maddelerinin (TMOS-tetrametoksisilan, Zirkonyum(IV)bütoksit, Titanyum(IV)propoksit gibi) sulu çözeltiler içinde hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları üzerinden makro moleküler bir oksit ağı elde edilebilmektedir. Böylece, saydam metal oksit sol ve jelleri sentezlenebilmektedir.

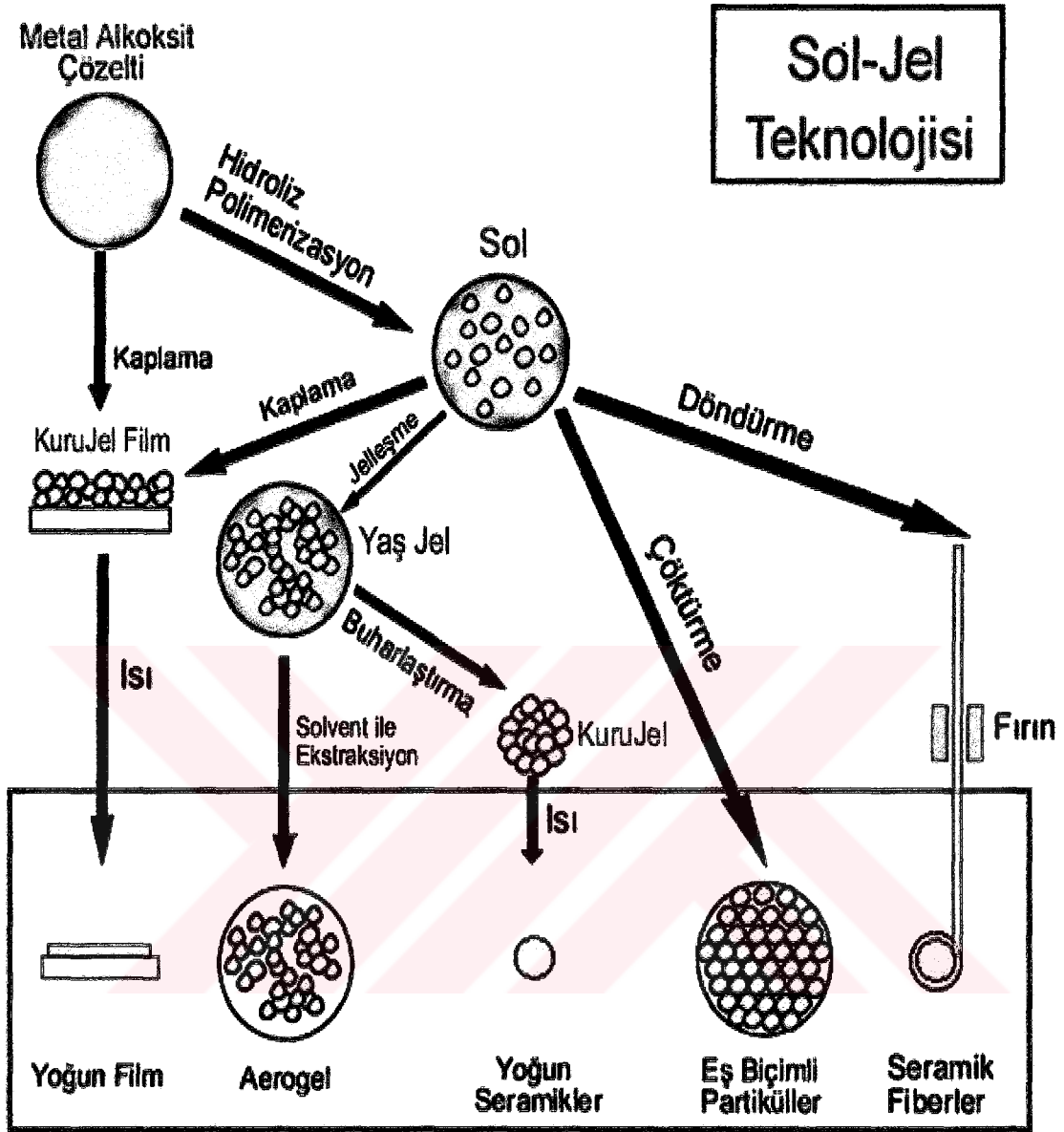


(M=Si, Zr, Ti) (Schmidt ve diğ. 1999)

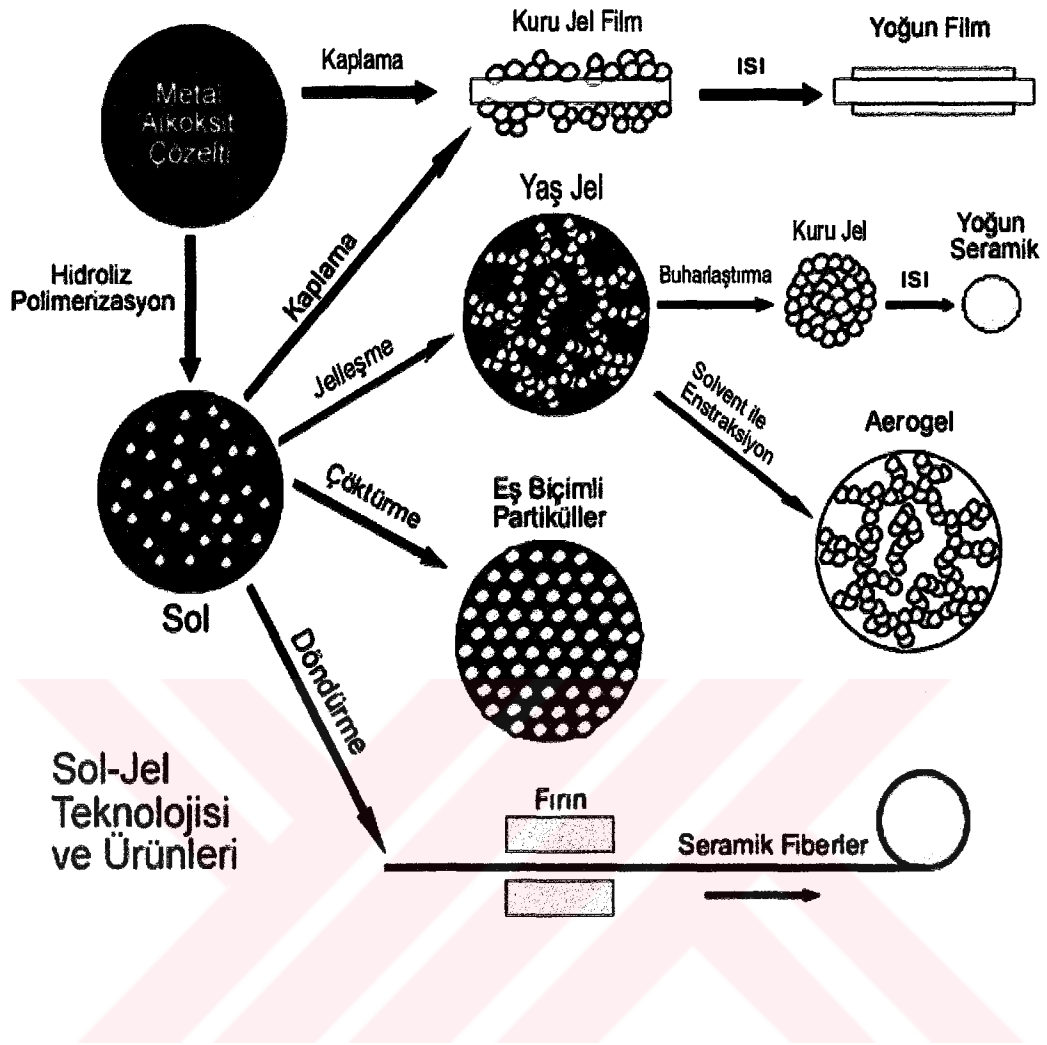
Bu proses ile aslında metalik olmayan anorganik maddeler sentez edildiği gibi çözüldüden kristallenme olmaksızın amorf katılar da sentez edilmektedir. (Schmidt 1988)

Yeni özelliklere sahip maddelerin (cam, seramik, kaplama malzemeleri vb.) hazırlanması için (Klein 1988, Mehrotra 1992) yoğun bir şekilde kullanılan sol-jel prosesinin çalışma prensibi birkaç basamaktan oluşmaktadır. Bunlar:

- Düşük viskoziteye sahip metal türevli (anorganik-organik) çıkış maddelerinin uygun bir çözücüde çözülmesi ile homojen çözeltilerinin hazırlanması,
- Gerekli maddelerin eklenmesiyle, kimyasal homojenliği sağlamak için sol oluşturulması,
- Sol üzerinden kondenzasyon reaksiyonları oluşturularak karışımın jel durumuna geçirilmesi,
- Bu jelin uygun işlemlerden geçirilmesiyle (ısı gibi) tasarlanan malzemeye (cam, seramik...vb) ulaşılması. (Mehrotra 1989)



Şekil 2.1. Sol-jel teknolojisinin işleyiş şeması



Şekil 2.2.Sol-jel teknolojisi ve ürünlerinin şeması

2.1. Sol-Jel Prosesinin Avantajları

Sol-jel prosesi diğer proseslerle (çöktürme, polimerizasyon vb.) karşılaştırıldığında daha avantajlıdır. (Mckenzie 1982) Bu avantajlar şunlardır;

- Reaksiyonlar, basit düzeneklerde gerçekleştirilir.
- Reaksiyonlar, atmosferik ortamda gerçekleştirilir; argon, azot gibi inert bir ortama ihtiyaç duyulmaz.

- Reaksiyonlar, düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığı) gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklık uygulanması ile organik moleküller ya da boyar maddeler kolaylıkla oksit jel ağına sokulabilmektedir. Kullanılan organik grup jelleştikten sonra değişmeden kaldığı için, metal organik biriminin modifikasyonu sonucu yeni polimerleri oluşmaktadır. Gelişmiş ve karmaşık fabrikasyon teknolojilerinde cam, seramik, cam-seramik gibi malzemelerin hazırlanmasında genellikle yüksek sıcaklık kullanılır. Ancak bu şekilde malzemelerin hazırlanması sırasında fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler kontrol altında tutulamamaktadır. Bu da istenilen teorik yapısal değerlere ulaşılmasını zorlaştırmaktadır.
- Çıkış maddelerinin sıvı çözeltileri kullanılmaktadır. Böylece homojenleşmenin moleküler seviyede sağlanması başarılmaktadır.
- Reaksiyonların akışı üzerinde etkili olan parametrelerin (çözücü, sıcaklık...vb) kontrol edilebilmesi ile elde edilecek ürünün özellikleri kontrol edilebilmektedir.
- Bu proses ile çok bileşenli homojen sistemler hazırlanabilmektedir.
- Metal alkolatların başlangıç maddesi olarak kullanılması, sentezlenen ürünün saflığının yüksek olmasını sağlar.
- Bu yöntemle, elyaf, film, kaplama maddelerinin sentezi mümkündür. (Brinker ve diğ.1982, Schmidt 1988) Sollerin viskozitelerinin düşük olması ince kaplama filmlerinin hazırlanmasını çok kolaylaştırmaktadır.
- Jellerin kontrollü ısıtılması, gözenekleri kontrol edilebilen seramik ve kristal olmayan çok ince tanecikli katıların oluşmasını sağlar. Gözeneklerin anorganik-organik maddelerle doldurulması sonucu kompozitler oluşur. (Mckenzie 1984)

- Metal alkolatların doymamış organik şelat ligantlarla modifiye edilmesi ile yeni bileşikler sentezlenir, bunların polimerleştirilmesi ile de yeni özelliklere sahip polimerler elde edilir. (Phillip ve Schmidt 1984)
- Bu prosesle hazırlanan ürünler hem ekonomiktir hem de uygulama alanları çoktur. Örneğin Almanya'da sol-jel prosesi ile camların kaplanmasında kullanılmak üzere maliyeti düşük olarak hazırlanan ürünler elde edilmiştir. (Dislich ve Husmann 1981)

2.2. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları

Her sentez yönteminin olduğu gibi sol-jel prosesinin de çok fazla olmamakla birlikte bazı dezavantajları vardır. Bunlar şu şekilde özetlenebilir:

- Jelleşme veya jellerin kurutulması sırasında büyük bir büzülme meydana gelmektedir. Yüksek sıcaklıklardaki kurutmalarda oksit ağında gözenek oluşur. Bu, özellikle kaplamalarda istenilmeyen bir olaydır. Yani, gözenekli ürünler elde etmek için, istenmeyen hidroksil veya organik grupların uzaklaştırılması sonucu, gözenek konsantrasyonu artmakta ve jeller kurutulurken bu gözenekler iç içe girerek büzülebilme ve daralabilmektedir.
- Bazı başlangıç maddelerinin pahalı olması, dezavantaj olarak düşünülebilir. Fakat sol-jel prosesinde hammaddeler çok küçük oranlarda kullanıldığından bu büyük bir dezavantaj olarak görülmemelidir.

2.3. Sol-Jel Prosesinde Kullanılan Maddeler

Sol-jel prosesinde kullanılacak başlangıç maddelerinin yeterli oranda tepkin olmaları ve tepkime ortamında kolay çözünmeleri beklenmektedir. Sol-jel prosesinde kullanılacak maddeler şöyle sıralanabilir;

- Tuzlar: Asetatlar, nitratlar, formiyatlar gibi kolay iyonlaşan tuzlar ile, $ZrO(NO_3)_2$ gibi ağ oluşturan tuzlar kullanılabilirler.

- Oksitler: Özellikle ağı modifiye edebilen oksitler (sodyum ve potasyum oksitler gibi) tercih edilir.
- Hidroksitler
- Kelat ligantlar: β -diketonlar, β -ketoesterler
- Aminler
- Açılmatlar
- Alkoksitler: $Ti(OEt)_4$, $Zr(OBu^m)_4$,.....gibi. Alkoksitler, sol-jel prosesinde kullanılan hemen hemen en önemli çıkış maddeleridir. Temel kimyaları çok iyi bilinmektedir. (Bradley ve diğ. 1978)

Sol-jel prosesinde kullanılan çıkış maddeleri için yapılan bu genel sınıflandırmanın yanında, son yıllarda genellikle, sıvı halde bulunan silikat esterleri ve türevleri ile, $[Si(OR)_4$, $R_1Si(OR)_3$, $R_1R_2Si(OR)_2]$, özellikle metal alkoksitler (alkolatlar) çok yaygın olarak cam, seramik, kaplama maddeleri hazırlamak için kullanılmaktadır. Bu amaçla, silikat esterleri metal alkoksitlerin kısmi ve planlı hidrolizi ile kondenzasyonu sonucu yeni bileşiklerin sentezlenmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmış (Schmidt 1996) ve çalışmalar hala devam etmektedir.

Sol-jel prosesinde yaygın bir şekilde kullanılan bileşiklerden bazıları Tablo 2.1’de örnek olarak verilmiştir.

Tablo 2.1. Sol-jel prosesinde kullanılan bazı bileşikler

| BİLEŞİK ADI | FORMÜL |
|---|----------------------------------|
| Zirkon alkolatlar | $Zr(OBu^n)_4, Zr(OPr^n)_4$ |
| Titan alkolatlar | $Ti(OEt)_4, Ti(OPr^n)_4$ |
| Alüminyum alkolatlar | $Al(OBu^s)_3$ |
| Silikat esterleri | $Si(OMe)_4, Si(OEt)_4$ |
| Trietoksisilan | $(EtO)_3Si-H$ |
| Trietilsilan | Et_3Si-H |
| 3-Aminopropiltrimetoksisilan | $H_2N(CH_2)_3 Si(OMe)_3$ |
| 3-Metakriloksipropiltrimetoksisilan (GLYMO) | $CH_2=C(Me)COO(CH_2)_3Si(OMe)_3$ |
| Viniltrimetoksisilan | $CH_2=CHSi(OMe)_3$ |
| Propiltrimetoksisilan | $C_3H_7-Si(OMe)_3$ |
| Difenildietoksisilan | $(C_6H_5)_2Si(OEt)_2$ |
| Vinilmetildietoksisilan | $(CH_2=CH(Me)Si(OEt)_2$ |
| Allilasetoasetat | $CH_2=CHCH_2O(C=O)CH_2(C=O)CH_3$ |
| Metakrilik asit | $CH_2=C(CH_3)COOH$ |
| Cis-but-2-en-1,4-diol | $CH_2(OH)CH=CHCH_2(OH)$ |
| Asetik asit | $CH_3(C=O)OH$ |
| Difenilsilandioli | $Ph_2Si(OH)_2$ |
| Kalay tetra butoksit | $Sn(OBu^n)_4$ |

2.4. Sol-Jel Prosesinin Kullanım Alanları

Sol-jel prosesi, kompozit, film, elyaf, cam, seramik, kaplama maddeleri ve anorganik-organik polimerlerin sentezinde kullanılan bir prosestir. Sol-jel prosesinin uygulama alanlarını ana başlıklar halinde sıralayacak olursak bunlar;

- Sol-jel kaplamalar:

Metal alkolatlar (Al, Zr, Ti, Si) kullanılarak çelik yüzeylerin, yüksek ısıya, paslanmaya ve korozyona karşı direnç göstermelerini sağlamak amacıyla, yüksek ısıya dayanıklı seramik kaplama maddeleri sentezlenmiştir (Murakami ve diğ. 1988). Seramik yüzeyli cam malzemelerin ısıya karşı dayanıklı olmalarını sağlamak amacıyla boyar kaplama maddeleri (Nishihara ve Thunashima 1987) ; metal yüzeyine kolayca yapışarak esneklik kazandıran, yüksek ısıya ve kimyasal etkilere dayanıklı seramik kaplama maddeleri (Tabata ve diğ. 1986); yüzeylerin su etkisinden korunmasını sağlamak amacıyla metal alkolat türevlerinden hazırlanmış kaplama malzemeleri (Yoldaş 1975) ; epoksisilan bileşikleri kullanılarak, maddeleri ısı etkisinden korumak amacıyla demir (II) ve vanadyum (IV) içerikli silika-jel kaplama maddeleri (Hutter ve diğ. 1986); fotoğraf endüstrisinde film kaplama maddesi olarak, yarı iletken özelliğe sahip V_2O_5 tabakaları (Sanchez ve diğ. 1983); polietilentetraftalatın aşınmaya karşı direnç göstermesi ve esneklik kazanması için, anorganik-organik polimer (ormocer) kaplama maddeleri (Nass ve diğ.1990, Nass ve Schmidt 1990); elektronik alanda, cam yapımında ve yüzey kaplamada kullanılarak, mekaniksel, elektriksel ve ısıl etkilere dayanıklı yeni seramik maddeler (Schmidt 1988) üretilmiştir.

Geçirgen ve yansımaya karakterlerine sahip optik sistemler, sol-jel prosesiyle yapılan arayüzey kaplamaların uygulamalarıyla açıklanabilirler. Bu amaçla sol-jel prosesi, optiksel SiO_2 ve TiO_2 kaplamaların hazırlanmasında kullanılmıştır. Sol-jel tekniği camların (3x12m büyüklüğüne kadar) NIR reflektif veya antireflektif (AR) kaplamaları ve renk filtreleri gibi büyük alanların, arayüzey filtrelerinin hazırlanmasında uygulanan endüstriyel bir prosestir. (Mennig ve diğ.1999)

- Organik gruplarla modifiye edilmiş soller:

Bunlar organik grup içeren anorganik oksit solları içerir. Örneğin, poliorgano siloksanların, Ti, Zr ve Al alkoksitlerle çözelti içerisindeki solları.

Organik modifiye edilmiş sollar da sol-jel prosesiyle hazırlanan ve geniş kullanım alanı bulunan malzemelerdir. Başlıca kaplamacılıkta kullanılırlar. Bunun da başlıca nedeni, kaplamada kullanılan daldırma tekniğinin, kompleks yüzeylerinin kolayca kaplanmasını sağlamasıdır. Bir diğer neden ise, çok küçük miktarlarda hammadde gerektirdiğinden, ucuza mal olmasıdır.

- Seramikler: Seramiklerin sentezinde yaygın bir şekilde metal alkoksitler kullanılmaktadır.(Brinker ve diğ. 1984)

- Elektroseramikler:

LiNbO_3 , NaNbO_3 , KNbO_3 ferro-elektrik seramik, CaTiO_3 , SiTiO_3 , BaSnO_3

- Camlar ve cam-seramikler:

Metal alkoksit jellerden cam üretimi, ikili, üçlü ve çoklu oksit sistemlerde yapılmaktadır.

İkili oksit camlar:

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$

$\text{SiO}_2\text{-CaO... vb}$

Üçlü oksit camlar:

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O...vb}$

Çoklu oksit camlar:

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-Na}_2\text{O}$

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$

$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{...vb}$ örnekler verilebilir. (Jones, 1989)

- Mikroküreler:

Sol-jel prosesi ile yapılan çalışmalardan biri de mikrokürelerdir. (örneğin silika mikroküreler) (Kolbe 1956, Sakka 1982, Sakka ve Kamiya 1982)

- Fiberler:

Sol-jel prosesini kullanarak Sakka aşağıda listelenen fiberleri üretmiştir.

TiO₂-SiO₂ (10-50 w/o TiO₂)

Al₂O₃-SiO₂ (10-30 w/o Al₂O₃)

ZrO₂-SiO₂ (10-33 w/o ZrO₂)

Na₂-ZrO₂-SiO₂ (25w/o ZrO₂) (Sakka 1985)

- Refraktörler:

Sol-jel prosesi refraktörlerin üretiminde uzun yıllardan beri kullanılmaktadır.

Örneğin alümina hazırlanmasında, polimerik jel [AlCl(OH)_{3-x}]_n (x=0,4-0,8), hidrolize olmuş klorür bileşiğinden hazırlanabilir. (Isherwood ve Palfreyman 1969)

- Elektronik materyaller:

Ormosil içeren lityum tuzları, Na ve Li zirkono-silikofosfatlar ve V₂O₅, WO₃ gibi geçiş metal oksit jellerden elektronik materyaller hazırlanabilir. Camlar ve seramikler de elektronik uygulamalar için kullanılabilir. (Jones, 1989)

- Biyomateryaller

Önceleri gen taşıyıcısı olarak, poli etilen imin kullanılmakta iken günümüzde nano boyuttaki toksit etkisi olmayan SiO₂ kullanılmaktadır. Kalsiyum fosfattan üretilen hidroksiapatit titanyum dolgu maddesinin kaplanmasında ve bu maddenin mükemmel biyo uygunluğu ve hücre aktivitesinden dolayı ortopedi ve diş alanında kullanılmaktadır. (Tkalcec ve diğ. 2001)

- Kompozit materyaller (Jones, 1989)

Sol-jel prosesi ile, gözenekli jellerin gözenekleri metakrilat polimerleri gibi organik polimerlerle doldurularak, mekaniksel ve optik özelliklere sahip, geçirgen, renkli ve yoğun kompozitler, jel çözeltileri içerisinde organik boyar maddelerin katılması

sonucu, yeni optik özelliklere sahip kompozitler üretilir. Bu kompozitler, optik veri saptanmasında, renkli lazerlerin yapımında ve fotoiletkenlik alanlarında kullanılmaktadır. (Pope ve Mackenzie 1987) Sol-jel prosesinden yararlanılarak, karbon elyafı içeren cam matriks kompozitleri ile silikajel matriks kompozitleri, jel çözeltileri kullanılarak üretilmiştir. (Lee ve Hench 1986)

- Filtre ve membran:

Membran ve filtre yapımında, metal oksit jeller kullanılmaktadır. Bunun nedeni, metal-oksit jellerinin yüksek sıcaklıklarda bile, gözenekli yapılarının uzun süre değişmeden kalabilmesidir. Alüminyum oksitten yapılan filtreler, çözeltilerin ve gazların saflaştırılmasında kullanılabilir. ZrO_2 ve TiO_2 gibi oksitlerin filtreleri de saflaştırma amaçları ile kullanılmaktadır.

Bu ana başlıklar dahilinde sol-jel prosesinin uygulama alanlarını çeşitli örneklerle de açıklayabiliriz.

- Silikanın çözelti içerisinde kolloidal olarak dağılması sonucu, SiO_2 çubuklar ve tüpleri hazırlanmıştır. (Rabinovich 1986) Bu silika içerikli ürünler optik amaçlı uygulama alanına sahiptirler.
- Sol-jel prosesinin yaygın bir şekilde kullanıldığı alanlardan biri de, çok ince ve gözenekleri kontrol edilebilen tozların hazırlanmasıdır.

Görüldüğü gibi sol-jel prosesi, birçok endüstri alanında başarı ile uygulanan bir prosestir. Hemen hemen bütün endüstri alanlarında, bu proses ile sentezlenen maddeler için en büyük rolü metal alkolatlar oynamaktadır.

BÖLÜM 3. METAL ALKOKSİTLER (ALKOLATLAR)

Metal alkoksitler ve onların organik türevleri, sol-jel prosesinin kullanılmasıyla; inorganik-organik materyaller, seramik ve camların sentezinde önemli rol oynar. (Hoebbel ve diğ. 1997) Metal oksitlerin tamamen saf ve kontrollü bir şekilde elde edilmesi için çok yaygın olarak kullanılan çıkış maddeleridir.

Metal alkolatların genel formülleri $M(OR)_x$ şeklinde olup, alkol türevleri olarak varsayırlar. Bunun yanı sıra metal hidroksitlerin, $M(OH)_x$ türevleri olarak da düşünülebilirler. (Bradley ve diğ. 1978)

Metal alkolatlarda M-O-C bağı mevcuttur. Oksijen atomunun elektonegativitesinin büyük olmasından dolayı bu bağı polaritesinin büyük olacağı tahmin edilebilir. Bağı polarizasyon derecesi, metal atomunun elektronegativitesine, büyüklüğüne ve alkil gruplarında görülen dallanmaya bağlı olarak değişmektedir (Bradley ve diğ. 1978, Mehtora, 1989)

Metal alkoksitler özellikle suya karşı oldukça reaktif bileşiklerdir. Ancak organik asitler, diketonlar veya glikoller gibi organik gruplarla modifikasyonu sonucu kararlı hale gelirler. (Sayılkan ve Arpaç 1993)

Metal alkoksit kompleksler için, doymamış bağ içeren kompleksleştirici ligantların ilk grubu akrilik ve metakrilik asit ($McOH$) gibi organik asitlerdir. Allilasetoasetat ve metakriloetil asetoasetat gibi β -ketoesterler ve doymamış bağlar içeren kompleksleştirici organik bileşikler ikinci grubu oluşturur. (Kayan 2003)

Organik asitler veya β -ketoesterler metal alkoksit çözeltisine eklendiğinde, başlangıç materyalindeki alkoksi grupların bazıları kelatlaşan organik gruplarla yer değiştirir.

Organik-modifiye metal alkoksit komplekslerin hidroliz reaksiyonlarında kelatlaşan organik grup metale bağlı kalırken, yalnızca alkoksit grup substitüsyona maruz kalır.

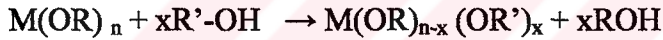
Kompleksleştirici diğer organik grup ise glikoller içerir. Glikoller ve metal alkoksitler arasındaki reaksiyon glikolat komplekslerinin oluşumuyla sonuçlanır. (Kayan 2003, Sanchez 1992)

3.1. Metal Alkoksitlerin Tepkimeleri

3.1.1. Alkollerle tepkimeleri

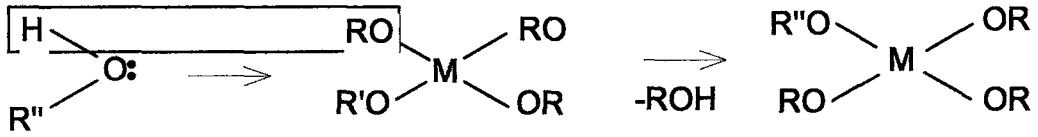
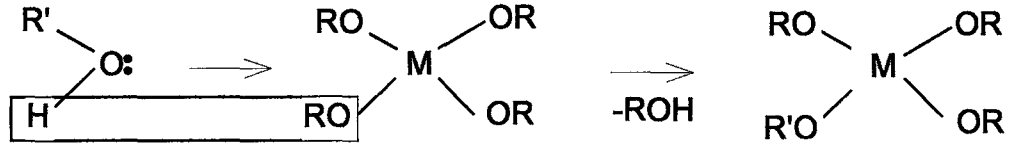
Metal alkoksitler hem benzer alkolat grubu içeren alkoller içerisinde, hem de farklı alkolat grubu içeren alkollerde çözünür. Bu çözünme sonucu, alkoller ile metale bağlı olan alkolat grupları genellikle yer değiştirir.

Metal alkoksitlerin, alkol içerisinde çözünmesi ile gerçekleşen tepkimeye alkoliz tepkimesi denir. Bu tepkime genel olarak şöyle gösterilir:



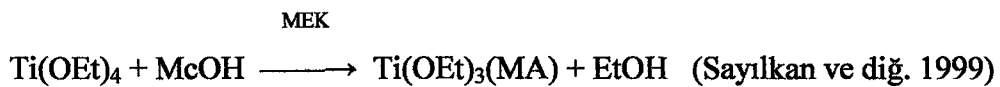
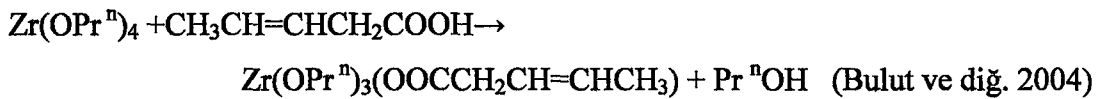
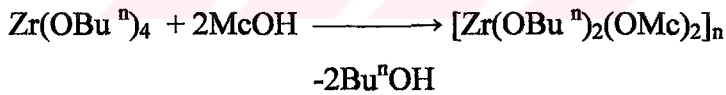
Alkoliz tepkimeleri, sentetik olarak çok yaygın bir kullanım alanına sahip olan alkoksit ürünlerinin hazırlanması için çok kullanılan tepkimelerdir. Bu amaçla; B, Al, In, Sn, Ti, Zr, Hf, Sb, Nb, Ta gibi birçok elementin alkoksit türevi hazırlanmıştır

Alkoliz reaksiyonlarının S_N2 mekanizması üzerinden yürüdüğü tahmin edilmektedir.

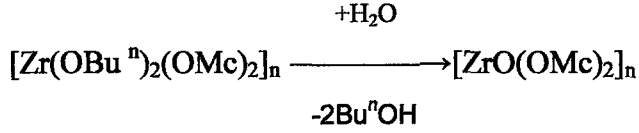


3.1.2. Organik asitlerle tepkimeleri

Metal alkoksitler organik asitler ile kolay bir şekilde tepkimeye girerek alkol ve metal-karboksilatları oluştururlar. Diğer bir deyişle, organik asit, metal alkoksilat çözeltisine eklendiğinde bir kısım alkoksi grubu ile karboksilat grubu yer değiştirir. (Schubert ve diğ. 1992)



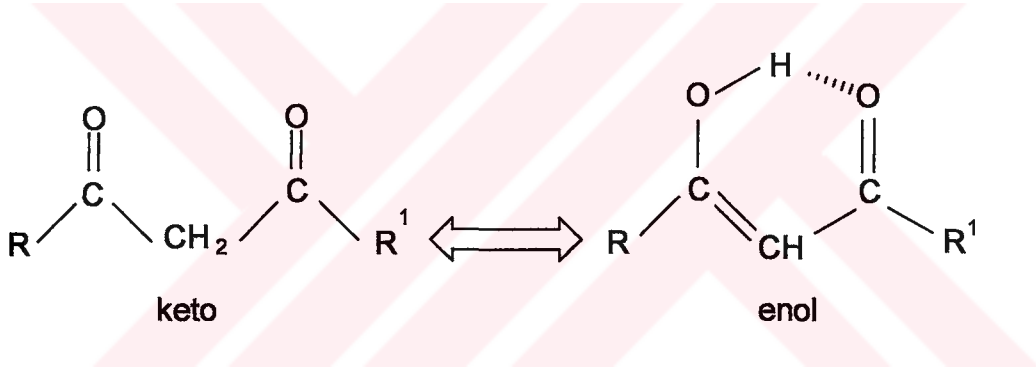
McOH:metakrilik asit, MEK:metil etil keton



Bu oluşum, kelat bağ şekillenmesinin ve sterik engellemenin bir sonucudur.

3.1.3. β -diketonlar ve β -ketoesterler ile tepkimeleri

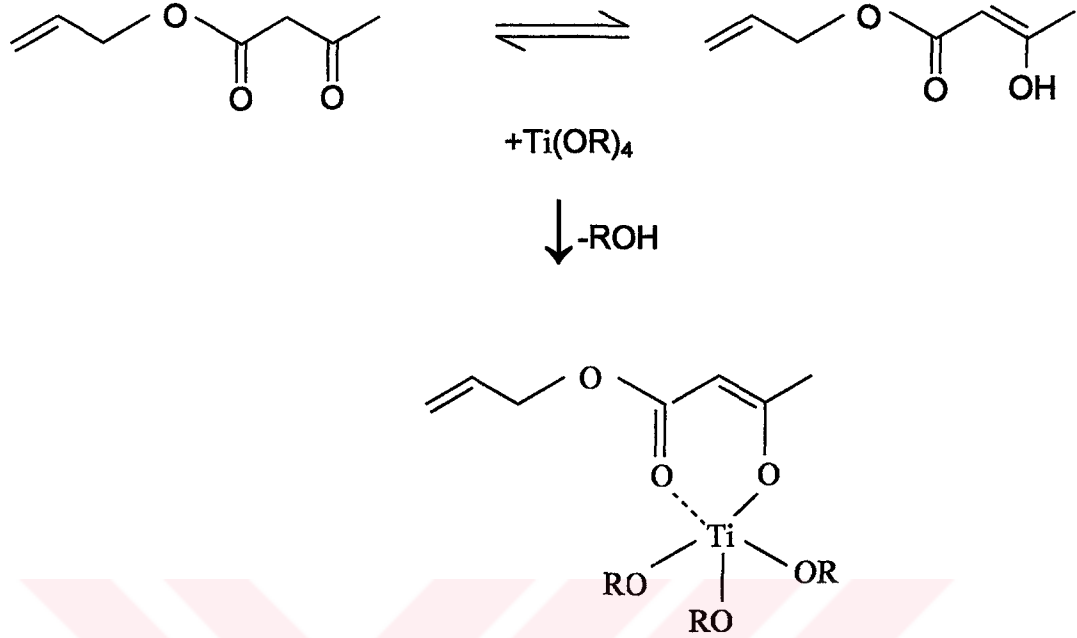
β -diketonlar, CH_2 grubundaki asidik protonundan dolayı metal alkolatlar ile alkol açığa çıkararak kolay bir şekilde tepkimeye girer. β -diketonlar keto-enol tautomerisine sahip çift dişli ligantlardır.



Metal alkoksitlerin, özellikle; Ti, Al, Zr, alkolatların, hidrolize karşı kararlı komplekslerinin oluşturulmasında en fazla kullanılan β -diketon, asetil asetondur.

Son zamanlarda yaygın bir şekilde β -ketoester olarak ise allilasetoasetat kullanılmaktadır.

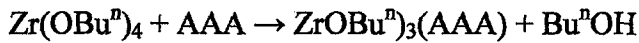
Keto-Enol Yapısı



Şekil 3.1. Ti-alkoksidin AAA ile kompleksleştirilmesi şeması (Hoebbel ve diğ. 1997)

Ti(OEt)_4 'in AAA ile kompleksleştirilmesi gibi $\text{Zr(OBu}^n)_4$ 'in de AAA ile kompleksleştirilmesi örnek olarak verilebilir. (Kayan ve diğ. 2005)

1 mol AAA 1 mol $\text{Zr(OBu}^n)_4$ 'e bütanol içerisinde ilave edilirse aşağıdaki tepkime gerçekleşir; (Hoebbel ve diğ. 1997)

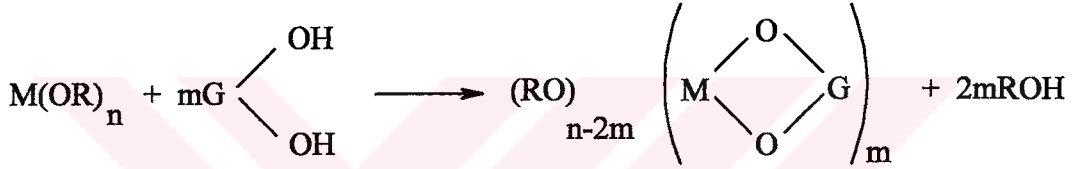


Metal alkoksitlerden Al-, Ti-, ve Zr- butoksitin β -diketonlar (3-allylpentan-2,4-dion-APD, asetilaseton-ACAC) ve β -ketoesterler (metakriloksietil-asetoasetat-MEAA (Gerardin ve diğ 1995), allilasetoasetat-AAA, etilasetoasetat-EAA) gibi organik ligantlarla kompleksleşme derecesi IR ve ^{13}C NMR spektroskopileriyle incelenmiş ve $\text{L:M} \geq 1.5$ bulunmuştur. Ligantların Ti-kompleksi içindeki hidrolitik kararlılıkları

ise ACAC>APD>AAA>EAA>MEAA şeklinde belirlenmiştir. (Hoebbel ve diğ. 1997)

3.1.4. Glikoller ile tepkimeleri

Glikoller dihidroksi bileşikler olup, metal alkoksitler ile kolayca tepkime verirler. Bazı metal alkolatlar (B, Ti, Si, Se, Sb, Fe^{III}, Ti, Zr, Ta) glikoller ile glikolat veya aşağıdaki tepkimeye göre, alkoksit-glikolat karışımı türev oluştururlar. (Zhao ve diğ. 2000, Gugliclmi ve Carturan 1988, Guizard ve diğ. 1986)

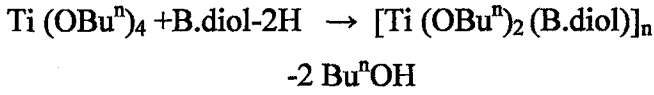
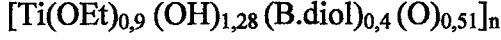
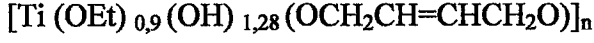
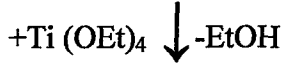
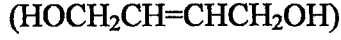


(G:Alkil veya alkilen grup)

Glikolat türevleri büyük polimerik türler oluşturabildiğinden, hidrolize karşı başlangıç metal alkolatlardan daha karardır. Böylece metal alkolatlar, glikoller ile kompleksleştirilip daha kararlı bileşikler oluşturabilirler. Bu yeni bileşikler de amaca uygun polimerleştirilebilir, hidroliz edilebilir ve katılma tepkimeleri verirler.

Ti(OPrⁱ)₄ ile cis-2-büten-1,4-diol [HOCH₂CH=CHCH₂OH] arasında 1:1 stokiyometrideki reaksiyon [Ti₄(OPrⁱ)₈(μ₃,η²-OCH₂CH=CHCH₂O)₂-(μ₃,η²-OCH₂CH=CHCH₂O)₂] veya basitçe [Ti(OPrⁱ)₂(OCH₂CH=CHCH₂O)]_n ürününü oluşturur. (Miele-Pajot ve diğ. 1999)

Benzer şekilde, Ti(OEt)₄ ve Ti(OBuⁿ)₄ ile cis-2-büten-1,4-diol (B.diol-2H) arasındaki reaksiyon da incelenmiştir.



(Kayan 2003)

3.1.5. Metal alkoksitlerin hidrolizi

Metal alkoksitler hidrolize karşı çok duyarlı bileşiklerdir.

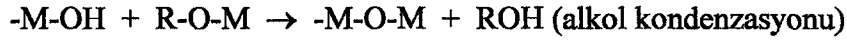
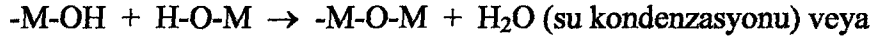
Metal alkoksitlerin çok kolay hidroliz olmaları, hızlı bir şekilde hidroksit veya hidrat oksitlerin oluşumuna neden olur. Metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri camlar ve diğer seramik malzemelerin hazırlanması için geniş uygulama alanı bulmaktadır.

Sol-jel prosesinde hidroliz tepkimesi, aşağıdaki şekilde özetlenebilir;

hidroliz



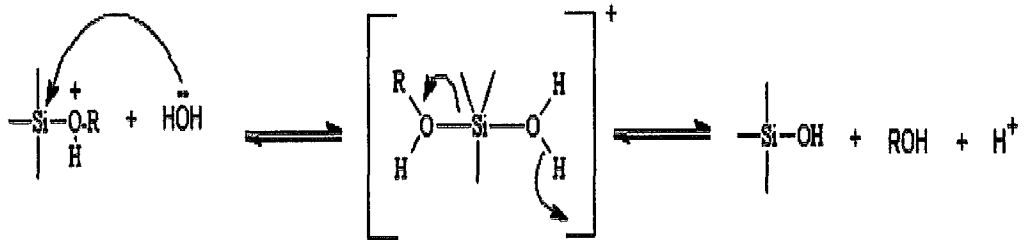
Yukarıdaki tepkimedeki hidroksit ara ürün çok kararlı olmadığından hidrat oksitlerin veya hidroksitlerin oluşumunu sağlayan kondenzasyon tepkimeleri oluşur. Alkolatlar içerisinde en fazla silisyum alkolatların hidrolizi incelenmiştir. (M=Si... gibi)



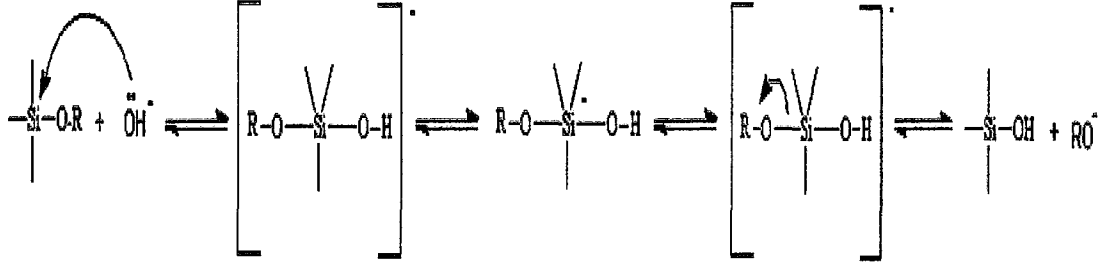
Çözücü, sıcaklık, kompleksleştirici ligant ve pH gibi parametreler ürünün özelliklerini (tanecik boyutu, jelleşme gibi) direkt etkiler.

Silisyum alkolatlar'ın hidrolizlerinde genellikle asidik veya bazik karakterli katalizörler kullanılmaktadır. Çünkü bunlar katalizörsüz ortamda hidrolize karşı dayanıklıdırlar.

Asidik ortamda ilk basamak hızlı bir şekilde alkoksit grubun protonlanması ile gerçekleşir. Sonra su molekülü elektrofilik silisyum merkez atomuna saldırır. Böylece beş koordinasyonlu ara ürün (asosiyasyon mekanizması ile, SN_2) oluşur. Bu ara üründen proton ve alkol grubu ayrılarak, hidrolizasyon tamamlanır.

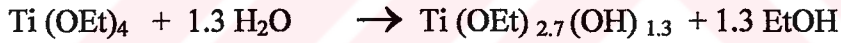


Bazik ortamda ise aşağıdaki şekilde yürür.

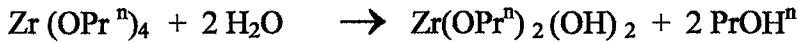
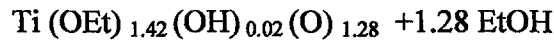


(Mauritz, Home page)

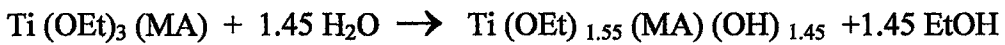
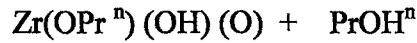
Si alkoksitlerin yanı sıra, Ti, R, Al alkoksitler üzerine de bir çok çalışma yapılmıştır. Bunların ya değişik organik çözümlerin bulunduğu ortamlarda doğrudan hidrolizleri, ya da kelat ligantlar ile modifiye edildikten sonra hidrolizleri incelenmiştir. (Sayılkan ve diğ. 1999, Shubert ve diğ. 1992, Şener ve diğ. 2000)



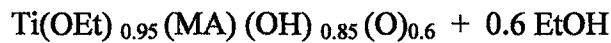
↓ kondenzasyon



↓ kondenzasyon



↓ kondenzasyon



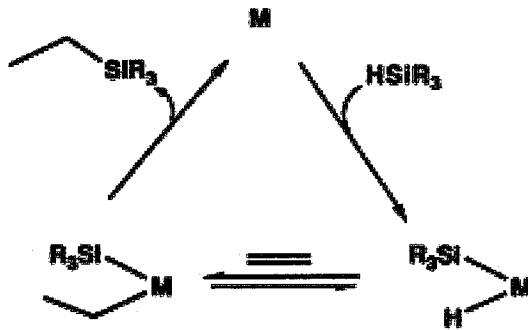
Cam, seramik ve kaplamacılık gibi alanlarda kullanılmak üzere, bütün alkolatların hidroliz ürünleri hazırlanmıştır.

3.1.6. Silan katılma tepkimesi

Doymamış organik grup içeren metal alkoksit bileşiklerine silan katılması ayrı bir öneme sahiptir.

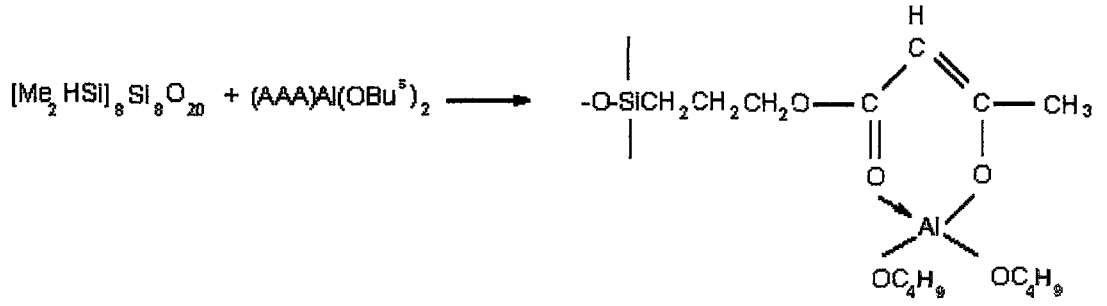
Alkoksil silanlar ile diğer metal alkolatların reaksiyonları heterometal oksit malzemelerin hazırlanmasında en yaygın yöntemlerden biridir. Oluşan ürünlerin çok geniş kullanım alanı vardır. (Örneğin; seramikler, yapıştırıcılar, elektronik malzemeler, kaplama maddeleri) (Schmidt 1996)

Hidrosilasyon, silanın (R_3Si-H), karbon karbon çift bağına katılması işlemidir. Silikon içeren monomerlerin sentezinde ticari öneme sahiptir. Bu katılma tepkimesi kolloidal Pt katalizörünün varlığında gerçekleşir. Katalizörün miktarı 0,1 ppm civarındadır. İncelemeler katalizörün heterojen bir katalizör olduğunu göstermiştir. Chalk ve Harrod mekanizması şekil 3.2'de gösterilmektedir. Görüldüğü gibi yükseltgen katılmayı içermektedir. Alken M-H bağına katılır. Daha sonra metal üründen ayrılır. Ürünün miktarı alkene ve katalizöre bağlı olarak değişmektedir. (Crabtree 1994)



Şekil 3.2. Alken hidrosilasyonu için Chalk ve Harrod mekanizması (Harrod ve Chalk 1966)

Örneğin 1 mol silisik asit $[(\text{Me}_2\text{HSi})_8\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{Q}_8\text{M}_8^{\text{H}})]$, 1 mol $(\text{AAA})\text{Al}(\text{OBU}^{\text{s}})_2$ 'e katılırsa aşağıdaki tepkime gerçekleşir. (Hoebbel ve diğ. 1993)



BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM

4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler

Zirkonyum tetrabütoksit ($Zr(OBu^n)_4$, %80, Fluka, %20 tersiyer bütanol içerisinde)

3-pentenoik asit (PA, 97%, Fluka)

Trietilsilan ($(C_2H_5)_3SiH$, ABCR)

Trietoksisilan ($(C_2H_5O)_3SiH$, ABCR),

Platinyum-diviniltetrametil disiloksan kompleksi (Aldrich)

Butanol (Fluka)

4.2. Kullanılan Aletler

FT-IR ölçümleri: Shimadzu 8201/86601 PC spektrometre

1H , ^{13}C -NMR ölçümleri : Bruker Avance-500 Spektrometre

Termogravimetri ölçümleri: Furnace Type ELF 11/6.

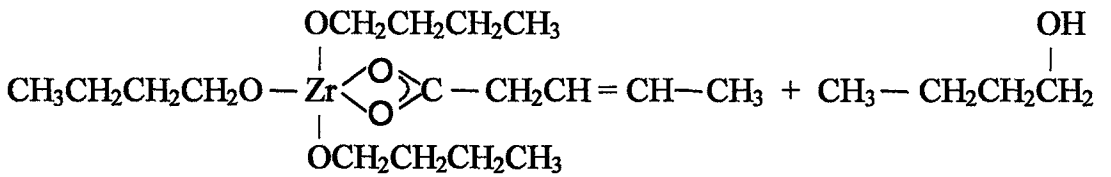
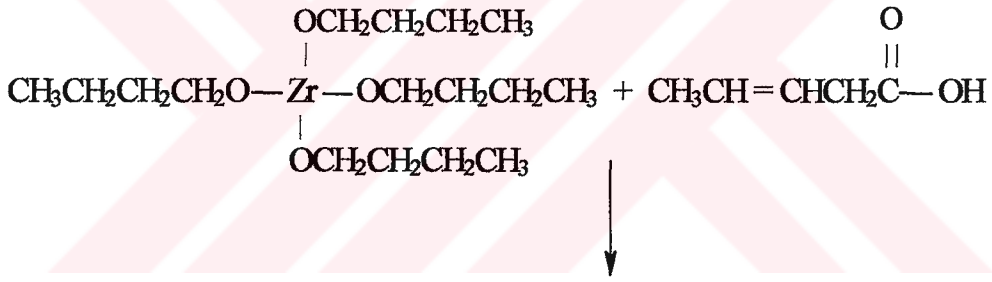
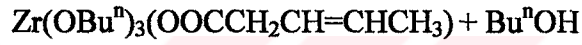
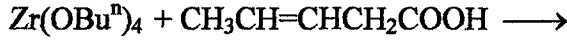
Abbe refraktometresi

4.3. Sol-Jel Prosesi ile Zirkonyumtetrabutoksitin 3-Pentenoik Asit ile Kompleksleştirilmesi ve Oluşan Ürünlerin Reaksiyonlarının İncelenmesi.

4.3.1. $[Zr(OBu^n)_3PA]_n$ ' nın sentezi (1)

0.01 mol zirkonyum tetrabütoksit $[Zr(OBu^n)_4]$, 10 gram bütanol içerisinde 10 dakika karıştırıldı ve bu çözeltiye 0.01 mol 3-pentenoik asit ilave edildi. Çözelti karışımı oda sıcaklığında 1.5 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Karışım esnasında, başlangıçta renksiz olan çözeltilde hafif yeşile doğru renk değişimi gözlemlendi. 1.5 saat karıştırıldıktan sonra çözücü bütanol ve ayrılan bütanol karışımdan 60^0C sıcaklıkta ve düşük basınçta (1×10^{-4} bar) uzaklaştırıldı. Böylece, açık yeşil sıvı ürün elde edildi.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CDCl_3), δ ppm: 13.2 ($^1\text{CH}_3$, OBU), 18.9 (CH_3 , PA_k), 19.7 ($^3\text{CH}_2$, OBU), 34.8 ($^2\text{CH}_2$, OBU), 38.07 (CH_2 , PA_k), 64.5 (OCH_2 , OBU), 123.1 ($\text{CH}_3\text{-CH=}$, PA_k), 129.0 ($=\text{CH-CH}_2$, PA_k), 172.5 (COO-Zr , PA_k) (Şekil 5.2). ^1H -NMR (CDCl_3), δ ppm: 0.91 (t, $^2\text{J} = 7.3$ Hz, CH_3 , OBU), 1.32-1.58 (m, $^3\text{CH}_2^2\text{CH}_2$, OBU), 1.68 (s, CH_3 , PA_k), 2.98 (br, tekli, CH_2 , PA_k), 3.6 (s, 4H, O^1CH_2 , OBU), 4.0 (m, 2H, O^1CH_2 , OBU), 5.54 (br, birçok pik, CH=CH , PA_k) (Şekil 5.3). (PA_k = koordine olmuş asit.) FT-IR (NaCl), ν (cm^{-1}): 2961 (s), 2934 (s), 2873 (s), 1560-1541 (s), 1458-1437 (s), 1398 (m), 1375 (m), 1257 (w), 1137 (s), 1039 (m), 991 (m), 864 (m), 736 (w) 669 (w), 517 (br, m). [$\text{ZrO}_5\text{C}_{17}\text{H}_{34}$: 22.3 wt.% Zr. Bulunan: 23.7 wt. % Zr (veya 32 wt. % ZrO_2). ($^4\text{CH}_3^3\text{CH}_2^2\text{CH}_2^1\text{CH}_2\text{O-Zr}$).



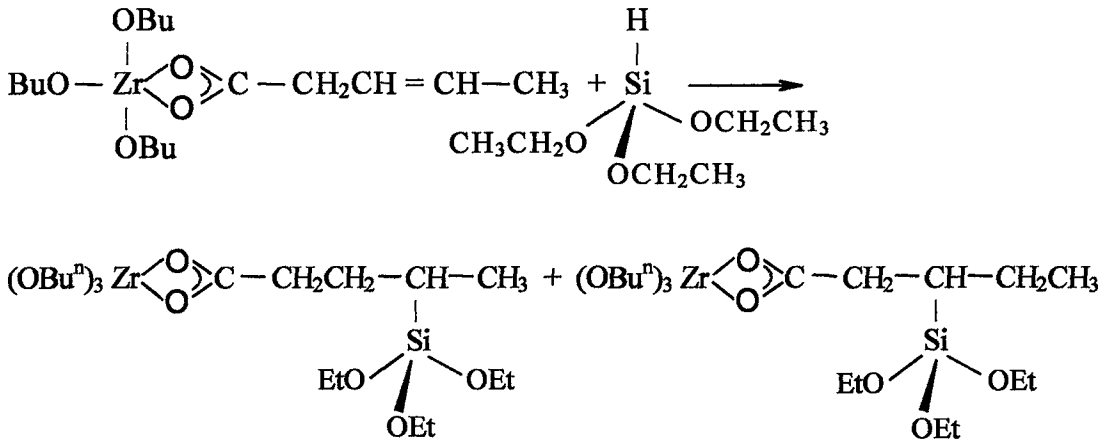
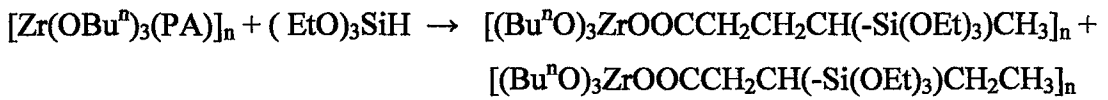
4.3.2. [$\text{Zr}(\text{OBU}^n)_3\text{PA}$] $_n$ ' nın hidrolizi (2)

[$\text{Zr}(\text{OBU}^n)_3\text{PA}$] $_n$ kompleksi aynı şekilde hazırlandı. Çözücü bütanol uzaklaştırılmadan önce, bir mol $\text{Zr}(\text{OBU}^n)_4$ için çözeltiliye 4 mol su ilave edildi ve çözeltili oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 60 °C de çözücü bütanol düşük basınç altında vakum evaporatörü ile uzaklaştırıldı. Beyaz katı ürün elde edildi.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO), δ ppm: 13.8 (CH_3 , OBu), 18.6 (CH_3 , PA_k), 18.9 ($^3\text{CH}_2$, OBu), 34.8 ($^2\text{CH}_2$, OBu), 37.4 (CH_2 , PA_k), 63.6 (OCH_2 , OBu), 123.3 ($\text{CH}_3\text{-CH}=\text{PA}_k$), 128.4 ($=\text{CH-CH}_2$, PA_k), 171.3 (COO-Zr , PA_k). ^1H -NMR (DMSO), δ ppm: 0.9 (t, $^2\text{J}=7.3$ Hz, CH_3 , OBu), 1.32-1.55 (m, $^3\text{CH}_2^2\text{CH}_2$, OBu), 1.68 (s, CH_3 , PA_k), 3.0 (br, singlet, CH_2 , PA_k), 4.0 (t, $^2\text{J}=6.67$ Hz, OCH_2 , OBu), 4.3 (s, OH, Zr-OH), 5.6 (br, $\text{CH}=\text{CH}$, PA_k). FT-IR (KBr pelet), ν (cm^{-1}): 3541 (br, s), 2970 (w), 2936 (w), 2920 (w), 1564 (s), 1460 (s), 1394 (s), 1321(m), 1257 (m), 1180 (w), 1109 (w), 968 (s), 949 (m), 644-606 (br, m), 459 (m). (Bulunan: 48 wt.% ZrO_2 , veya 35.5 wt.% Zr.)

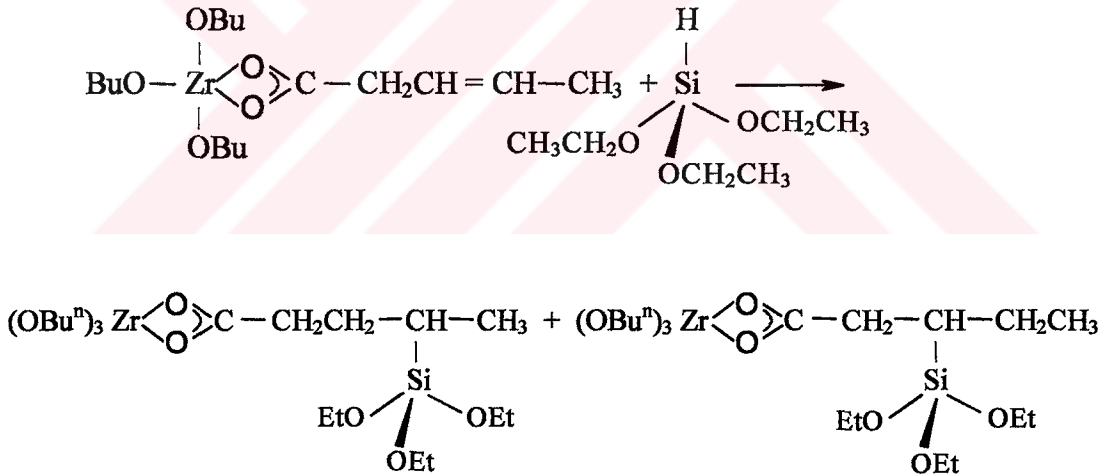
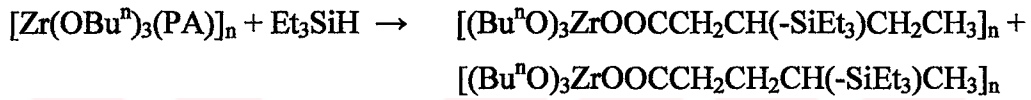
4.3.3. $[\text{Zr}(\text{OBu}^n)_3(\text{PA})]_n$ 'in TREOS ile tepkimesi (3)

0.01 mol zirkonyum tetrabütoksit $[\text{Zr}(\text{OBu}^n)_4]$, 10 gram bütanol içerisinde 10 dakika karıştırıldı ve bu çözeltiye 0.01 mol 3-pentenoik asit ilave edildi. Çözelti karışımı oda sıcaklığında 1.5 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 0.01 mol trietoksisilan karışıma (TREOS/PA:1\1) ilave edildi. Ardından yaklaşık 20 mg Pt-diviniltetrametil disiloksan katalizör olarak ilave edildi. Karışım bütanol içerisinde 80°C da 4 saat reflaks edildi. 4 saatten sonra, çözücü bütanol 60°C sıcaklıkta ve düşük basınçta (1×10^{-4} bar) uzaklaştırıldı. Böylece, viskoz kahverengi sıvı ürün elde edildi.



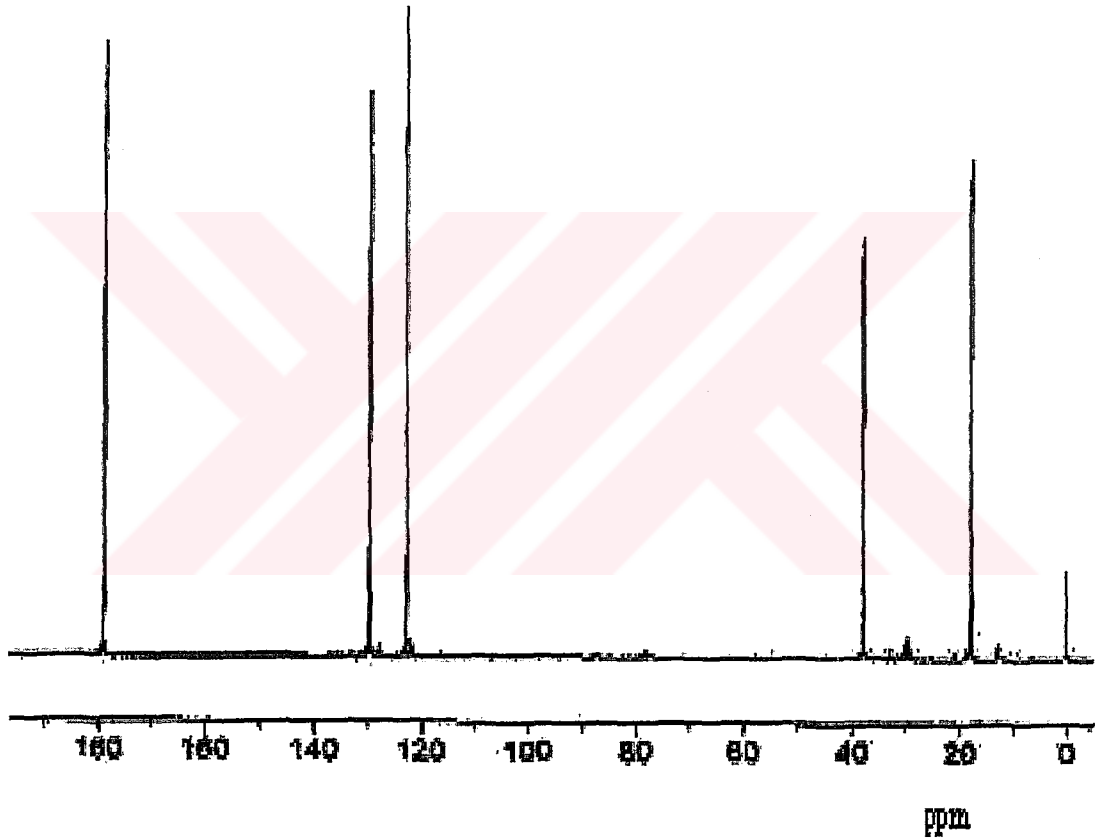
4.3.4. [Zr(OBuⁿ)₃(PA)]'in TRES ile tepkimesi (4)

0.01 mol zirkonyum tetrabütoksit [Zr(OBuⁿ)₄], 10 gram bütanol içerisinde 10 dakika karıştırıldı ve bu çözeltiliye 0.01 mol 3-pentenoik asit ilave edildi. Çözelti karışımı oda sıcaklığında 1.5 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 0.01 mol trietilsilan karışıma (TRES/PA: 1\1) ilave edildi. Ardından yaklaşık 20 mg Pt-diviniltetrametil disiloksan katalizör olarak ilave edildi. Karışım bütanol içerisinde 80 °C da 4 saat reflaks edildi. 4 saatten sonra, çözücü bütanol 60 °C sıcaklıkta ve düşük basınçta (1×10⁻⁴ bar) uzaklaştırıldı. Böylece, viskoz kahverengi sıvı ürün elde edildi.



BÖLÜM 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Saf 3-pentenoik asidin (PA) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu, 17.7 (CH₃), 37.8 (CH₂), 122.8 (CH₃CH=), 129.6 (=CHCH₂) ve 179 ppm (COOH) de karakteristik pikler verir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Saf 3-pentenoik asidin ^{13}C -NMR spektrumu

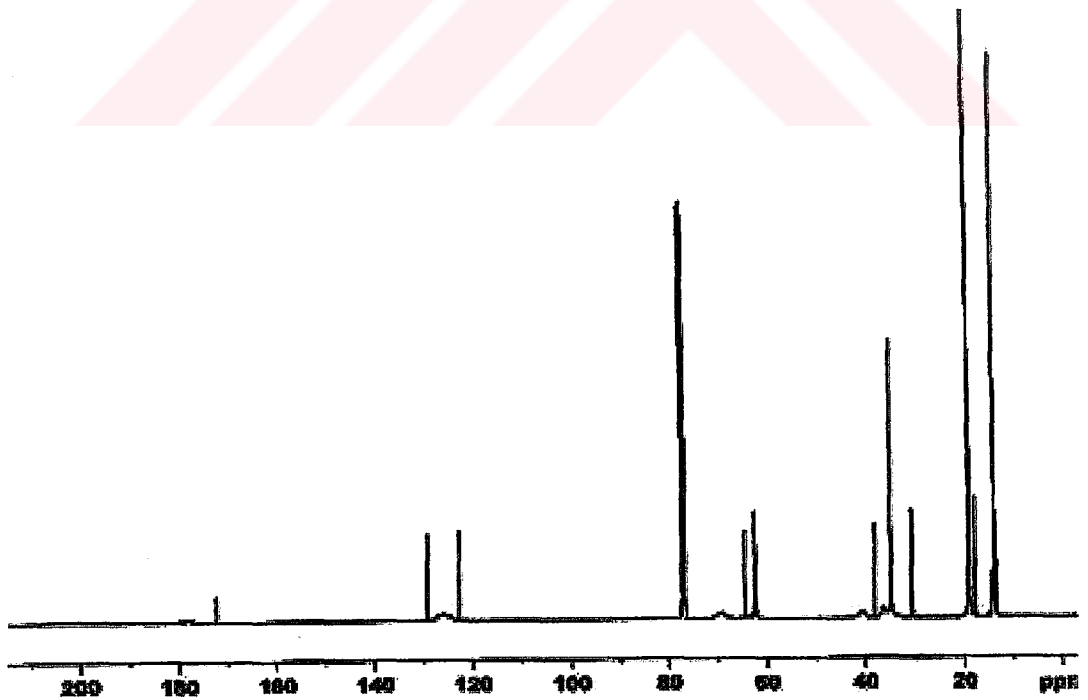
PA 1:1 oranda zirkonyum tetrabutosit ile tepkimeye sokulursa, butoksi grup PA ile yer değiştiriyor. Yeni ürünün $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu koordine olmuş PA'nın karbon atomlarının piklerinin farklı bölgelere kaymış olduğunu gösterdi.

Örneğin koordine olmuş PA_k için karakteristik pikler 18.9, 38.07, 123.1, 129.0 ve 172.5 ppm'de sırasıyla ortaya çıkar (Şekil 5.2). Tepkimeye girmemiş PA gözlenmedi.

Bununla birlikte $^{13}C\{^1H-NMR\}$ spektrumunda çok küçük miktarda yan ürün gözlemlendi. 178, 124, 69.5, 40.7 ve 30.6 ppm'deki küçük pikler yan ürüne aittir (bileşik 1).

Bu çalışmada başlangıç malzemesi olarak 80 wt.% $Zr(OBu^n)_4$ (20 wt.% t-bütanol içerisinde) kullanıldı. Ortaya çıkan az miktardaki yan ürün n-bütoksi grubun t-butoksi grup ile yer değiştirmesinden ortaya çıkabilir ve muhtemelen $[Zr(OBu^n)_{3-x}(OBu^t)_x(PA)]_n$ bileşiği oluşabilir.

Bileşik 1'in $^{13}C\{^1H\}$ -NMR spektrumu (şekil 5.2) çok küçük miktarda bütanolün varlığını 62.5 ppm'de (CH_2OH grup, n-bütanol'den gelen) çıkan pikle göstermektedir.

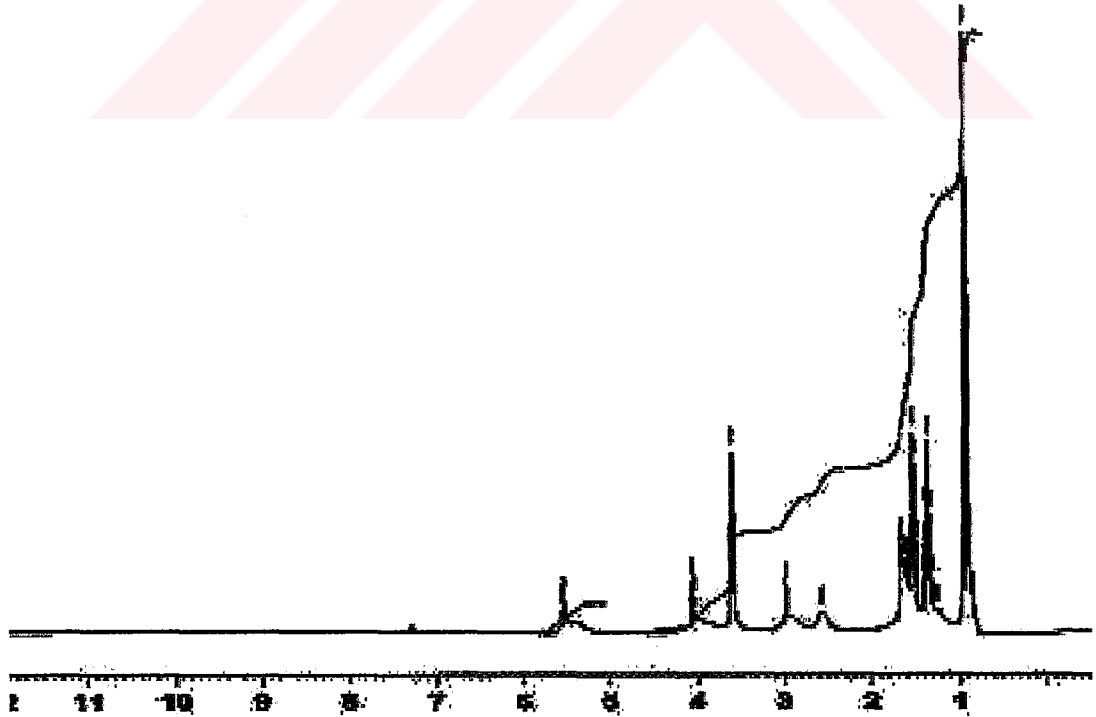


Şekil 5.2. $[Zr(OBu^n)_3PA]$ 'in ^{13}C -NMR spektrumu

Bileşik 1'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu (şekil 5.3) koordine olmuş PA için 1.68 (CH_3), 2.98 (CH_2), ve 5.54 ppm'de ($\text{CH}=\text{CH}$) pikler verir. COOH protonu için spektrumda sinyal yok. Karboksil grubunun protonu için spektrumda pik çıkmayışı PA'nın tamamen zirkonyuma bağlandığını gösterir. Aynı zamanda spektrumdan bütanolün $^3\text{CH}_2^2\text{CH}_2$ protonları 1.32-1.58 ppm'de açığa çıkar.

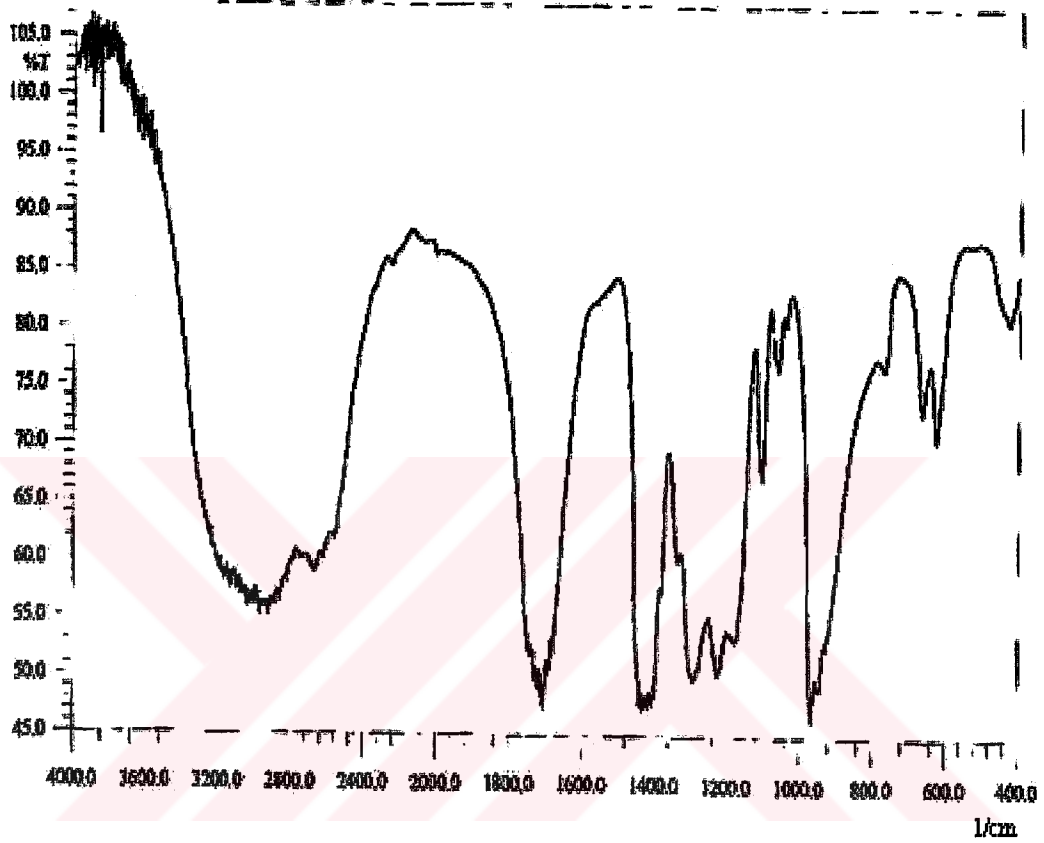
Pik şiddetlerinin intergrasyonu 1:1 oranında tepkimenin gerçekleştiğini göstermektedir. Örneğin, $\text{CH}=\text{CH}$ (4.91) (2H, PA_k 5.54 ppm)'in OCH_2 (4.93) (2H, OBu , 4.0 ppm) ye pik alanlarının integrasyonu kompleksleşmenin 1:1 oranında olduğunu gösterir. Bütoksi grubunun OCH_2 protonları magnetik olarak eşit olmadıkları ve OCH_2 için 3.6 ppm ve 4.0 ppm de ortaya çıkmaktadır.

3.66 ppm deki pik teklidir. Niçin singlet olduğuna dair açık bir kanıt yoktur, ama polimerik yapıdan dolayı iki bütoksi grubunun iki zirkonyum metali arasında köprü konumunda olabileceğinden kaynaklanabilir. Bu, $\text{H}^1\text{-NMR}$ spektrumunda iki OCH_2 için kötü bir pik ayrışmasına neden olur.



Şekil 5.3. $[\text{Zr}(\text{OBu}^n)_3\text{PA}]$ 'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Saf PA'nın FTIR spektrumu (şekil 5.4) 1720-1705 cm^{-1} de karboksil grubuna karşılık gelen kuvvetli bant içerir. Spektrum trans C=C ($\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$) çift bağı için beklenen zayıf piki içermez.

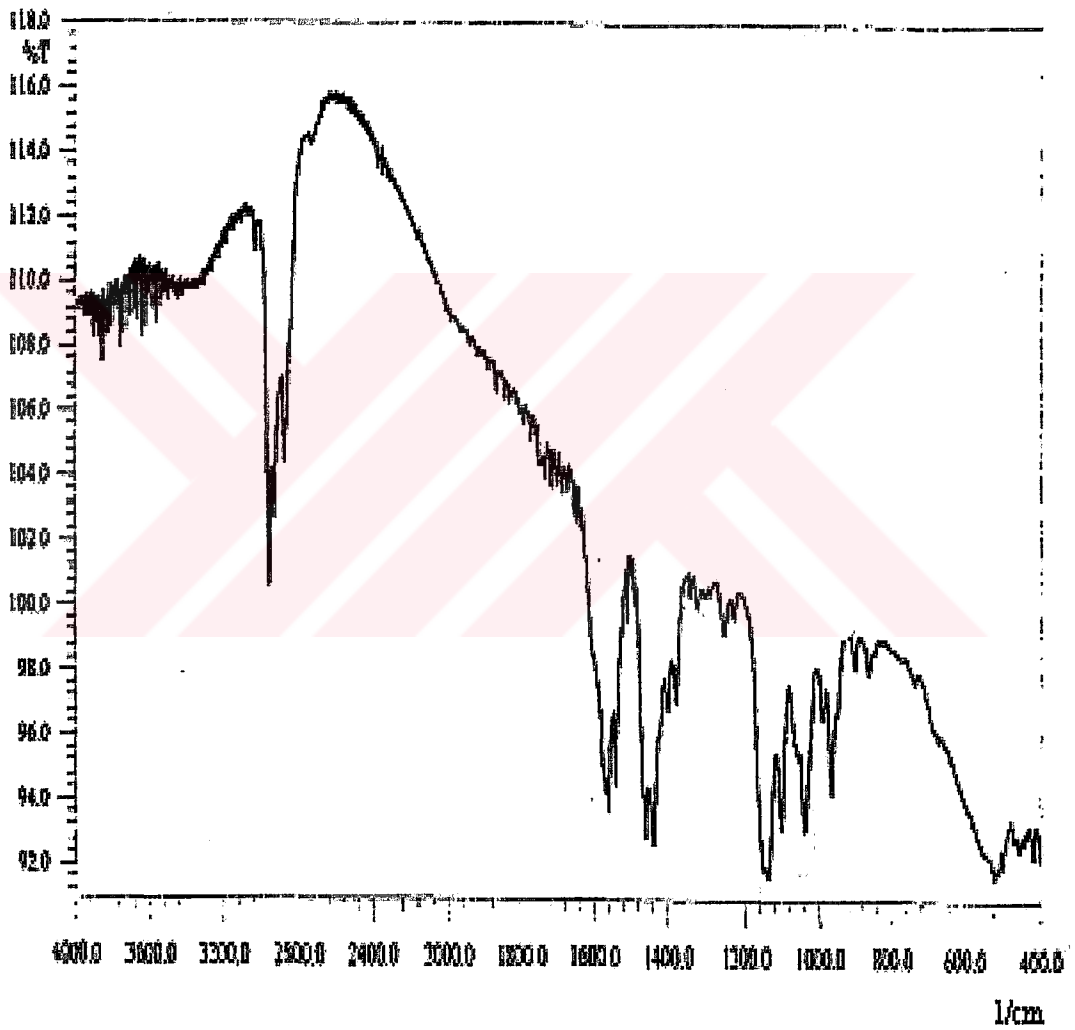


Şekil 5.4. Saf 3-pentenoik asidin FT-IR spektrumu

PA metal alkoksida koordine olduktan sonra, karboksil bandları 1560 cm^{-1} de $\nu\text{COO}_{\text{asim}}$ için ve 1458 cm^{-1} de $\nu\text{COO}_{\text{sim}}$ için gözlenir (Tablo 5.1).

$\nu\text{COO}_{\text{asim}}$ ve $\nu\text{COO}_{\text{sim}}$ (102 cm^{-1}) arasındaki frekans farkı PA'nın zirkonyuma çift dişli ligand olarak bağlandığını gösterir (Sayılkan ve diğ., 1999).

Bu sonuç, PA ile zirkonyum alkoksit arasında tam bir kompleksleşmenin olduğunu önerir (şekil 5.5). Bileşik 1'in 800 °C deki termogravimetrik analizi %68 kütle kaybının olduğunu gösterdi. Bu sıcaklığa erişinceye kadar bütün organik grupların uzaklaşmış olduğu, arta kalan beyaz oksit bileşiğinin FT-IR'ının alınması ile kanıtlandı.



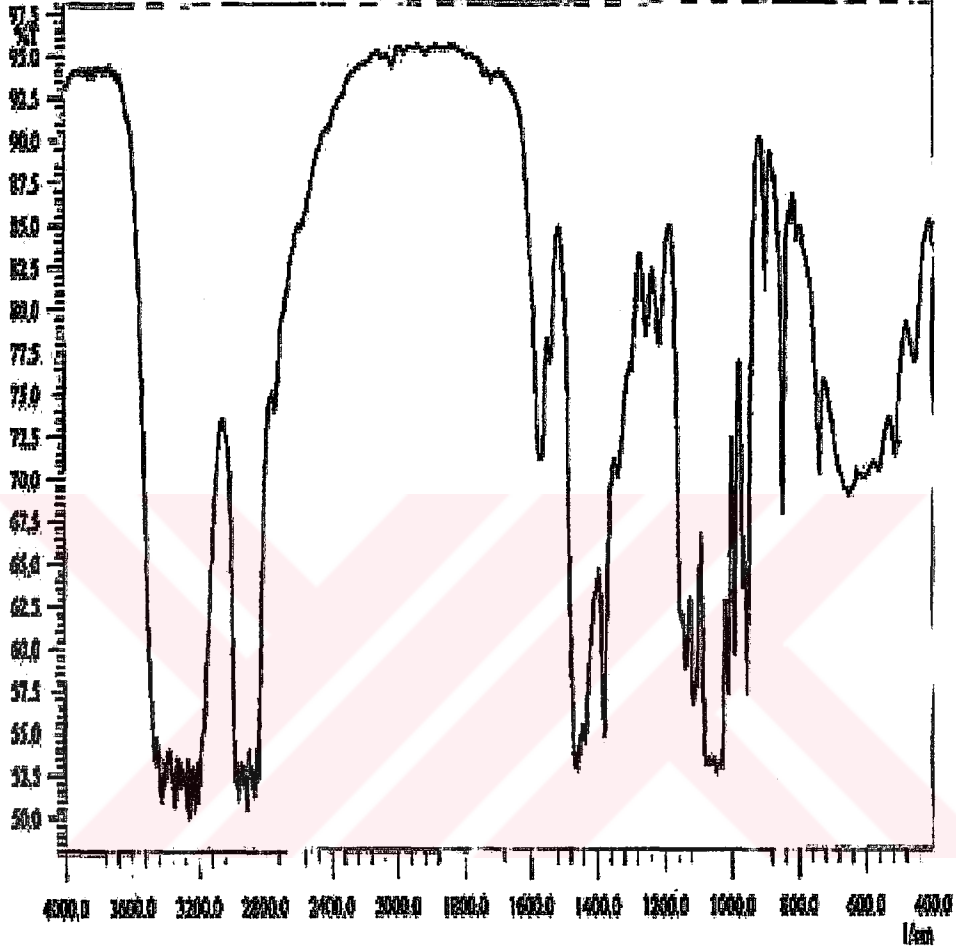
Şekil 5.5. [Zr(OBuⁿ)₃PA]'in FT-IR spektrumu

Tablo 5.1. [Zr(OBuⁿ)₃PA]'in FT-IR spektrumuna ait pik değerleri

| |
|--|
| Bileşik-1 |
| 2961 (-CH ₃ , asim ger., s) |
| 2934 (-CH ₂ , asim ger., s) |
| 2873 (-CH ₃ , sim ger., s) |
| 1560-1541 (COO, asim ger., s) |
| 1445-1437 (COO, sim ger., s) |
| 1398 (-CH ₃ , asim bük., m) |
| 1375 (-CH ₃ , sim bük., m) |
| 1257 (-CH ₂ , düzlem dışı bükülme , w) |
| 1137 (C-O ger., s) |
| 1039 (C-C ger., m) |
| 991 (CH=CH, C-H düzlem dışı bük., m) |
| 864 (CH ₃ -C, ger., m) |
| 736 -669 (şelat Zr-O, ger., sh, w) |
| 517 (Zr-O, ger., br, m) |

^aSpektrumlar NaCl hücrelerinde alındı. ^b KBr pellet, s: kuvvetli, m: orta, w: zayıf, br: geniş, sh: omuz, ger: gerilme titreşimleri, bük:bükülme titreşimleri. (Crews ve diğ. 1998)

Bileşik 1 in çözücü bütanolün varlığında kararlılığını incelemek için, çözeltinin FT-IR spektrumu (şekil 5.6) alındı ve spektrum PA'nın kompleksten ayrışmadığını gösterdi.



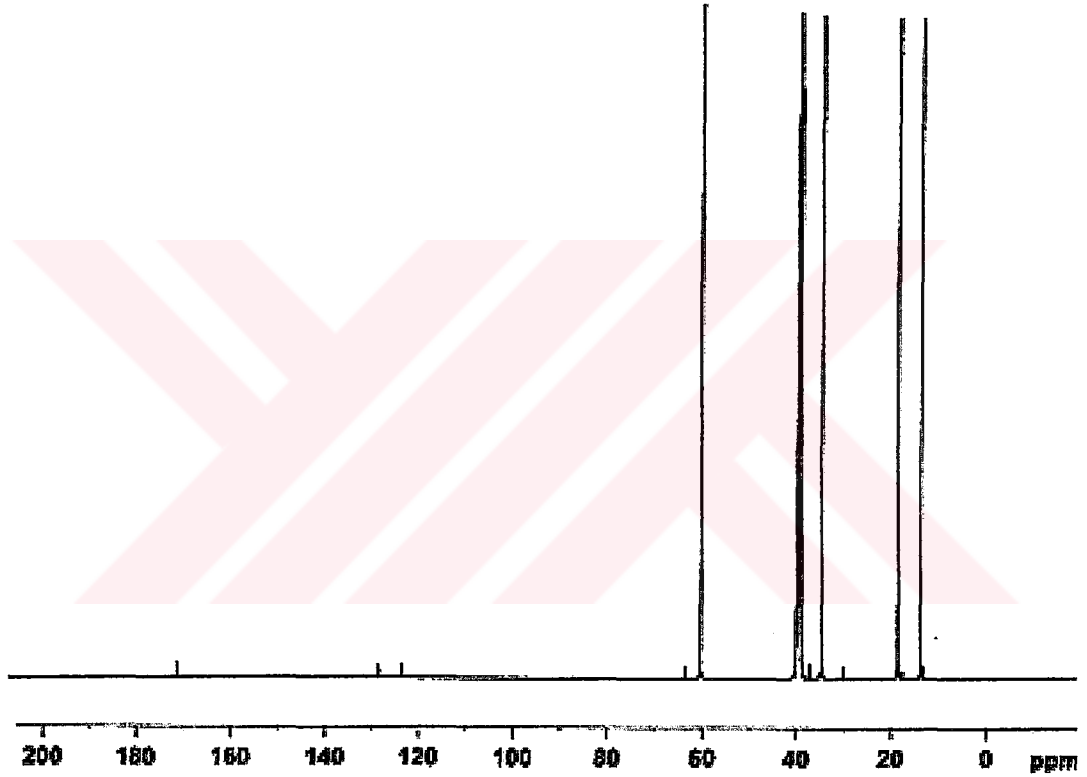
Şekil 5.6. $[Zr(OBu^n)_3PA]$ 'in çözücü varlığındaki FT-IR spektrumu

Bileşik 1'in abbe refraktometrisi ile yapılan kırılma indisindeki ölçüm ise kırılma indisinde artma olduğunu gösterdi. Başlangıç maddesi için $[Zr(OBu^n)_4]$, 1.47 iken ürün için $[Zr(OBu^n)_3PA]$, 1.52 civarında olmaktadır. Bu da bu tür bileşiklerin yansıtıcı kaplama maddesi için uygun bir ürün olduğunu göstermektedir.

Hidroliz ürünü de spektroskopik olarak incelendi. Hidroliz ürününün NMR'ının iyi alınabilmesi için 16 saat kadar döteryumlu çözücüde bekletilerek daha iyi çözünmesi sağlandı.

Hidroliz ürününün ^{13}C spektrumu (şekil 5.7) zirkonyum kompleksinden PA'nın ayrışmadığını gösterdi.

Spektrum koordine olmuş PA_k için 21.9 (CH_3 , PA_k), 38.1 (CH_2 , PA_k), 123 ($\text{CH}_3\text{-CH=}$, PA_k), 129 ($=\text{CH-CH}_2$, PA_k) ve 172 (COO-Zr , PA_k) ppm'de pikler verir. Eğer PA hidroliz edilmiş kompleksten ayrılmış olsaydı 17.7 (CH_3), 37.8 (CH_2), 122.8 ($\text{CH}_3\text{CH=}$), 129.6 ($=\text{CHCH}_2$), 179 ppm (COOH) de saf PA için pikler ortaya çıkardı.



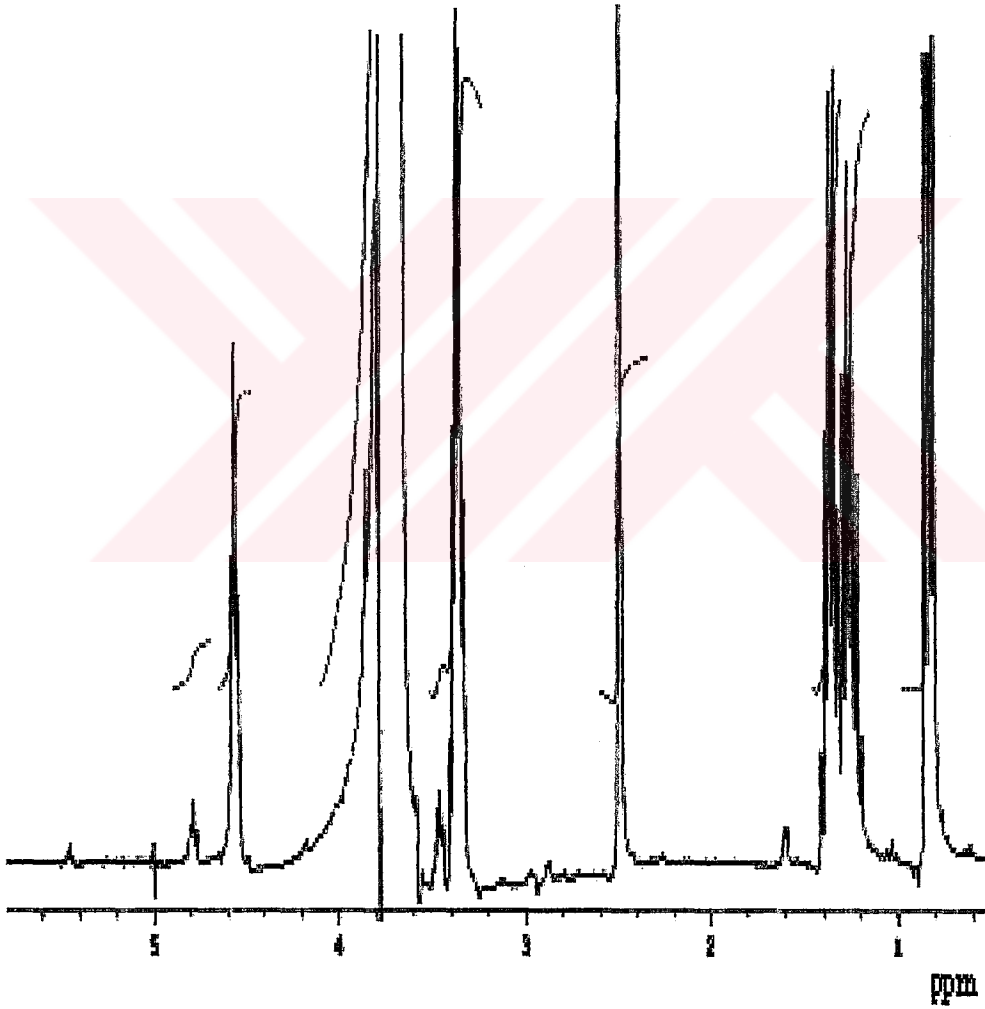
Şekil 5.7. $[\text{Zr}(\text{OBU}^n)_3\text{PA}]$ 'in hidroliz ürününün ^{13}C -NMR spektrumu

Bu sonuç aynı zamanda ^1H -NMR spektrumu ile de doğrulanmaktadır. ^1H -NMR spektrumunda karboksilik asit protonu için 9-12 ppm'de pikin ortaya çıkmayışı, ^{13}C -NMR sonuçlarını doğrulamaktadır.

Çözücünün varlığında PA'nın hidroliz edilmiş kompleksten ayrılmayışı, PA'nın kuvvetli bağlandığının bir sonucudur.

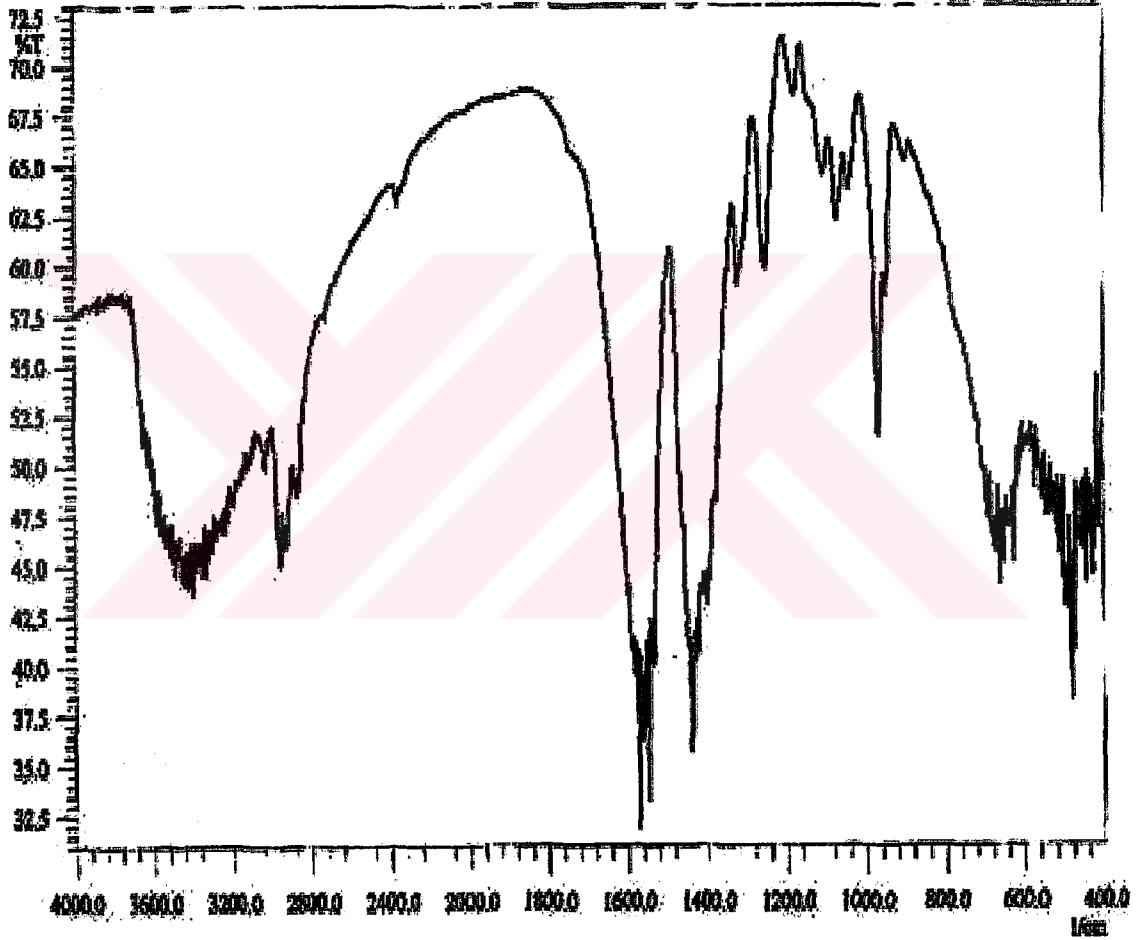
Hidrolize edilmiş ürünün ^1H -NMR spektrumu 4.4 ppm'de zirkonyuma bağlı OH (Zr-OH) grubu için pik vermektedir (şekil 5.8).

Spektrumdan çıkarılan sonuç da eser miktarda da olsa çözücü bir miktar ortamda kalmaktadır. Hidroliz edilmiş kompleksin $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu çözücü bütanolün CH_2OH karbonu için 60.32 ppm'de pik içermektedir. Diğer pikler bağlı bütoksi pikleri ile örtüşmektedir veya yakın değerlerde ortaya çıkmaktadır.



Şekil 5.8. $[\text{Zr}(\text{OBu}^n)_3\text{PA}]$ 'in hidroliz ürününün ^1H -NMR spektrumu

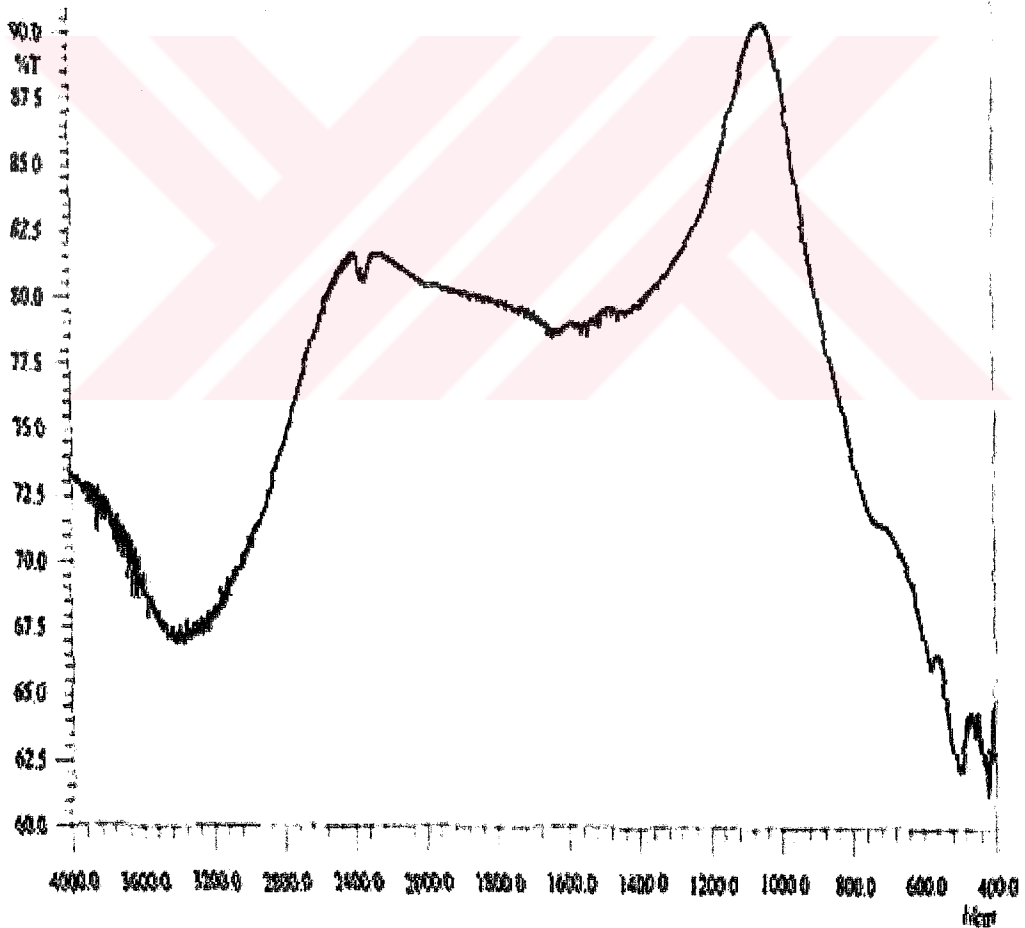
Hidroliz edilmiş ürünün FT-IR spektrumu (şekil 5.9) 1720-1705 cm^{-1} bölgesinde COOH absorpsiyonu için pik içermemektedir. Bu da koordine olmuş PA'nın hidrolize karşı kararlı olduğu anlamına gelir. Bununla birlikte 3564 cm^{-1} de OH için kuvvetli bir pik ortaya çıkmaktadır. Bu şu anlama gelir: komplekse bağlı bazı bütoksi grupları OH grupları ile hidroliz sonucu yer değiştirir. Yani su varlığında hidroliz-kondenzasyon reaksiyonları gerçekleşir.



Şekil 5.9. $[\text{Zr}(\text{OBu}^t)_3\text{PA}]$ 'in hidroliz ürününün FT-IR spektrumu

Bileşik 2 deki 648 ve 448 cm^{-1} de ortaya çıkan iki pik şelat Zr-OC bağlarına aittir. Hidroliz ürünü için karakteristik pikler tablo 5.2'de gösterilmiştir.

Bileşik 1'in termogravimetrik analizi sonucu ağırlıkça %32 ZrO₂ kalmaktadır. Ama hidrolize edilmiş ürünün termogravimetrik analizi ağırlıkça %48 ZrO₂ vermektedir. Bu fark hidroliz kondenzasyon reaksiyonunun bir sonucudur (Bulut ve diğ. 2004). Hidroliz kondenzasyonunun bir sonucu olarak zirkonyuma bağlı bütoksi grupların sayısı azalmakta ve OH ve oksijen grupların sayısı artmaktadır. Yani hidroliz kondenzasyon reaksiyonu ZrO₂ miktarını %32 ZrO₂ den %48 ZrO₂'e çıkarır. Hidroliz reaksiyonu 1 saat yerine 24 saat karıştırılırsa yaklaşık %15 PA kompleksten ayırır. Bu sonuç FT-IR ölçümü ile belirlenmiştir. Hidroliz edilmiş ürün kül fırınında yakıldıktan sonra alınan FT-IR ölçümü (şekil 5.10) zirkonyuma bağlı organik grubun kalmadığını göstermektedir.



Şekil 5.10. [Zr(OBu^D)₃PA]'in hidroliz ürününün termogravimetriden sonraki FT-IR spektrumu

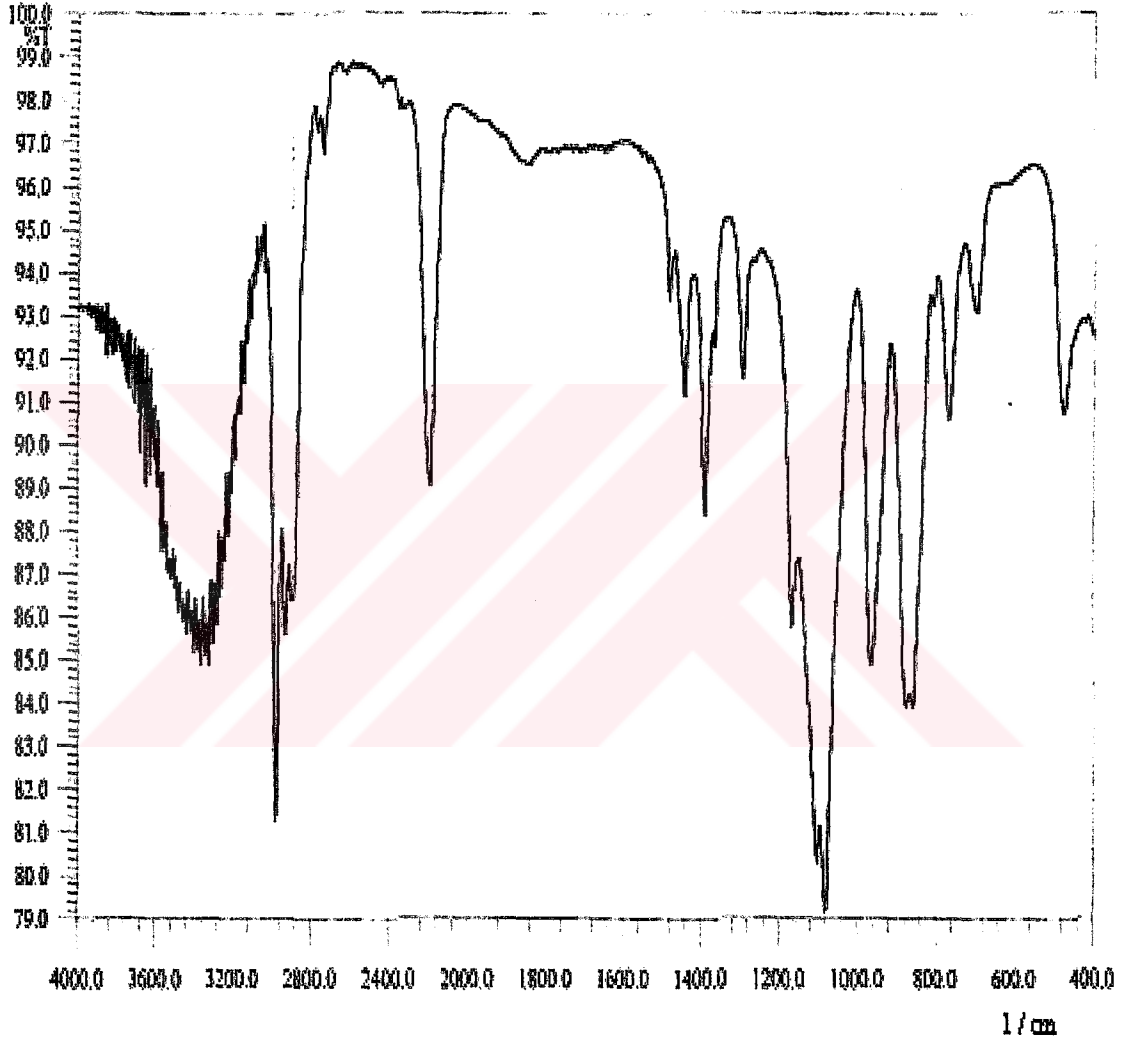
Tablo 5.2. $[Zr(OBu^b)_3PA]$ 'in hidroliz ürününün FT-IR spektrumuna ait pik değerleri

| |
|---|
| Bileşik-2 |
| 3541 (O-H, ger., br., s) |
| 2970 (-CH ₃ , asim ger., w) |
| 2936 (-CH ₂ , asim ger., w) |
| 2920 (-CH ₃ sim ger., w) |
| 1564 (COO, asim ger., s) |
| 1460 (COO, sim ger., s) |
| 1394 (-CH ₃ , asim bük, s) |
| 1321 (O-H, düzlem içi bük., m) |
| 1257 (-CH ₂ , düzlem dışı bük., m) |
| 1180-1109 (C-O ve C-C ger., w) |
| 968 (CH=CH, C-H düzlem dışı bük., s) |
| 949 (CH ₃ -C, ger., m) |
| 664-606 (şelat Zr-O, ger. ve Zr-O, br., m) |
| 459 (Zr-O, ger., m) |

^aSpektrumlar NaCl hücresinde alındı. ^b KBr pellet, s: kuvvetli, m: orta, w: zayıf, br: geniş, sh: omuz. (Crews ve diğ.1998)

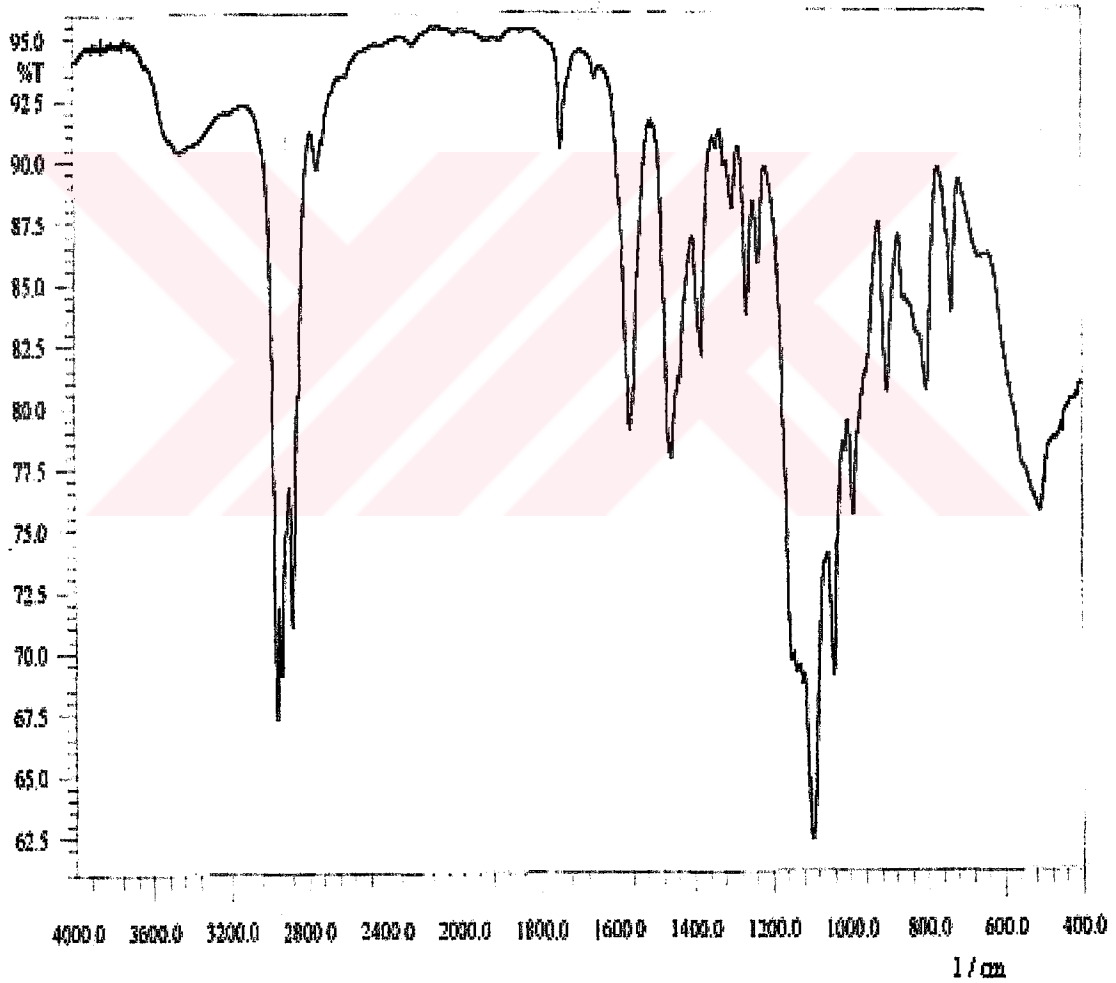
Bileşik 1 doymamış çift bağ (C=C) içerdiğinden H-silan (örneğin, trietoksisilan ve trietilsilan) bileşiklerine karşı çok duyarlıdır.

Trietoksisilan ve trietilsilan bileşikleri zirkonyum pentenoat (zirkonyum / H-Silan) kompleksine 1:1 oranda ilave edilirse, silan gurubu çift bağa Markownikoff ve anti Markownikoff kuralı gereğince katılır. Trietoksisilana ait Si-H piki FTIR spektrumunda 2200 civarında ortaya çıkmaktadır (şekil 5.11).



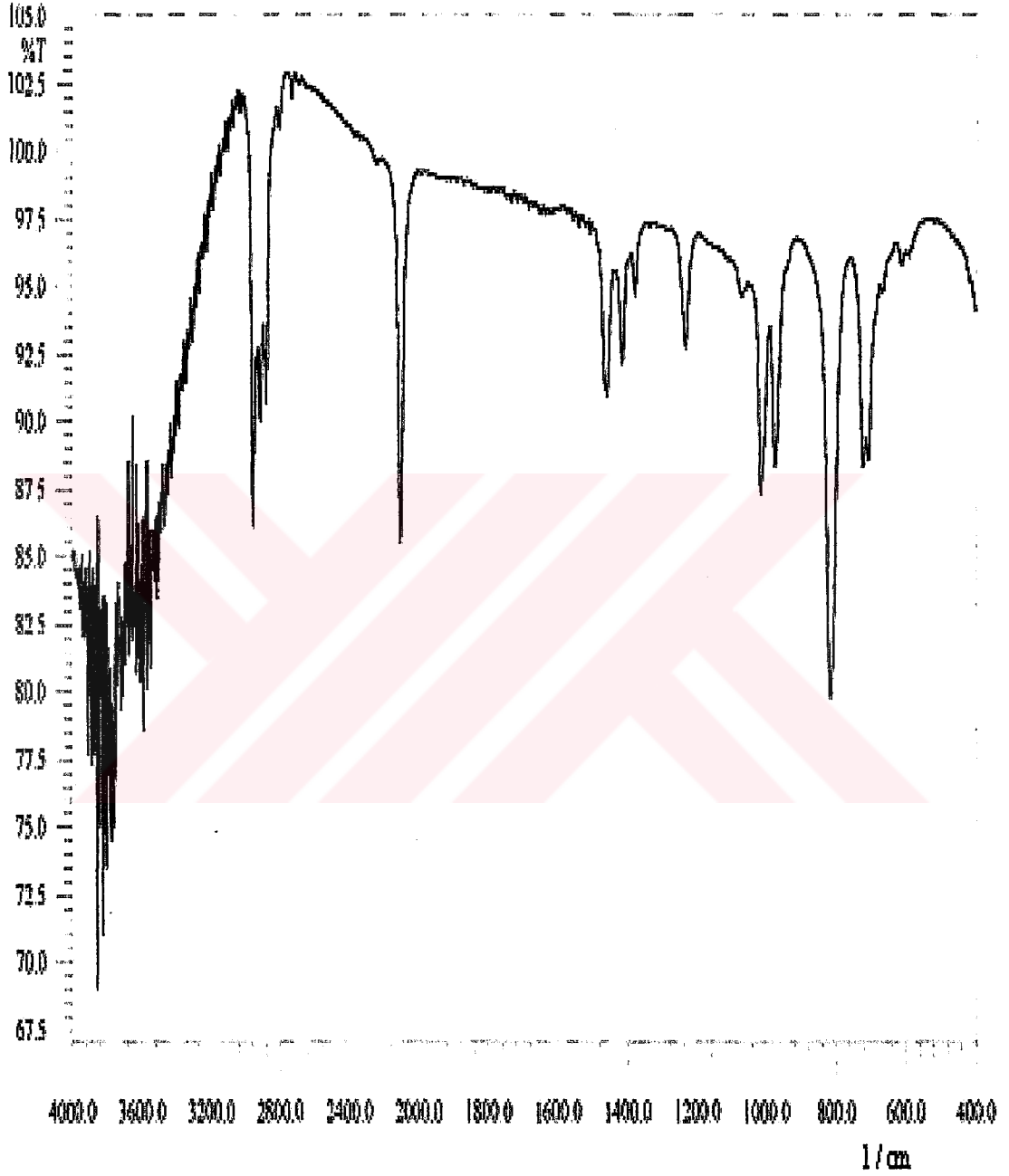
Şekil 5.11. Saf [(EtO)3SiH]'nin FT-IR spektrumu

Trietoksisilan, zirkonyum pentenoat (zirkonyum / H-Silan) ile 1:1 oranda tepkirse, $(EtO)_3Si-H$ grubu çift bağa katılır. H-silan için karakteristik olan 2200 cm^{-1} deki pik, tepkime gerçekleştirildikten sonra kaybolmaktadır (şekil 5.12). Tepkime sonucu oluşan başlıca ürünler, $(EtO)_3Si-CH(CH_3)CH_2CH_2C(O)OZr(OBu^t)_3$ ve $(EtO)_3Si-CH(CH_2CH_3)CH_2C(O)OZr(OBu^t)_3$ 'dir. Bu tepkime, çözücü buharlaştırılmadan önce de FT-IR spektroskopisi ile incelendi. Bu çalışma çözücü ortamında tepkimeye girmemiş veya tepkimedenden ayrılan trietoksisilan'ın ortamda olmadığını gösterdi.



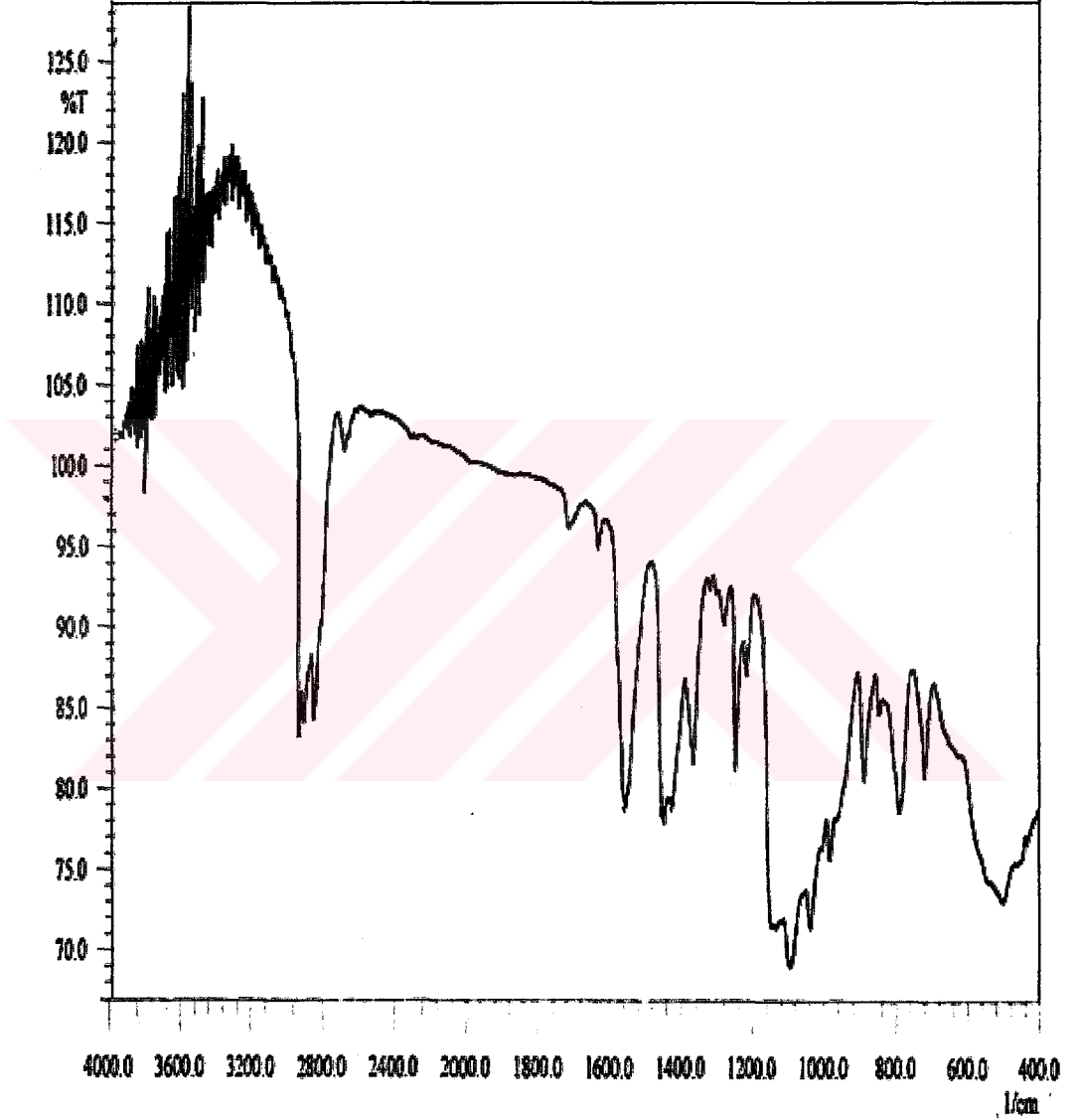
Şekil 5.12. $[Zr(OBu^t)_3PA]$ 'in 1:1 oranında $[(EtO)_3SiH]$ ile tepkimesinin FT-IR spektrumu

Trietilsilana ait Si-H piki FT-IR spektrumunda 2200-2100 civarında ortaya çıkmaktadır (şekil 5.13).



Şekil 5.13. Saf Et₃SiH'nin FT-IR spektrumu

Trietilsilan, zirkonyum pentenoat (zirkonyum / H-Silan) ile 1:1 oranda tepkirse, $\text{Et}_3\text{Si-H}$ grubu çift bağa katılır. H-silan için karakteristik olan $2200\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$ deki pik, reaksiyon geręekleřtirildikten sonra kaybolmaktadır (şekil 5.14).



şekil 5.14. $[\text{Zr}(\text{OBU}^n)_3\text{PA}]$ 'in 1:1 oranında Et_3SiH ile tepkimesinin FT-IR spektrumu

Bu çalışmalar Pt-katalizörü yerine daha ucuz olan Cu-tozu ile de gerçekleştirildi. Bu şekilde de tepkimenin tamamen yürüdüğü izlendi ama FT-IR sonuçlarından (900-1500 cm^{-1} arasındaki pik artmasından) daha fazla yan ürün olduğu tahmin edilebilir. $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ yada HSiEt_3 gibi grupların katılması inorganik-organik ağına yeni özellikler kazandırmaktadır. Bunlar hidrofobik, optiksel, mekaniksel, esneklik, kırılma indisinde değişiklik ve elektriksel özelliklerdir. $\text{HSi}(\text{OEt})_3$ ilavesi komplekse Si-C bağı kazandırmaktadır. Bu bağ hidrolize karşı çok dayanıklıdır.(Sanchez, 1994).

Bu çalışmanın daha kapsamlısı titanyum-pentenoat bileşikler için Kayan ve grup arkadaşları tarafından ^{13}C ve ^{29}Si NMR ve FT-IR çalışmaları ile doğrulandı (Kayan ve diğ. 2005). NMR çalışmaları bu asıl ürünlere ilave olarak yan ürünlerin de oluştuğunu gösterdi.

Bu yan ürünlerin başlıcaları, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{C}(\text{O})\text{OSi}(\text{OEt})_3$, [$(\text{EtO})_3\text{SiH}$ ilavesi için] $-\text{C}(\text{O})_2\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{O})_2\text{C}-$ (T^1 , trifonksiyonel gruplu ürün), kondenzasyondan dolayı $(\text{EtO})_4\text{Si}$ (Q^0 , kuartet) ve $-(\text{O})_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{O})_3-$ (Q^1) dir.

Tablo 5.3. Silan gruplarının FT-IR spektrumlarına ait pik değerleri

| | |
|--|--|
| Si-OH | 3690 cm ⁻¹ keskin bant (serbest) 3400-3200 cm ⁻¹ (molekül içi etkileşim) 980-810 cm ⁻¹ (tek geniş bant) |
| Si-H | 2280-2080 cm ⁻¹ (kuvvetli bant) 950-800 |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{Si-O-C-CH}_3 \end{array}$ | 1770-1726-1370 cm ⁻¹ , 1260-1195 cm ⁻¹ , 1050-1000 cm ⁻¹ , 970-925 cm ⁻¹ |
| Si-CH ₂ -CH ₃ | 1280-1200 cm ⁻¹ |
| $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-Si-O}^- \text{ (t)} \\ \\ \text{O}^- \end{array}$ | 1270 cm ⁻¹ , 780-760 cm ⁻¹ |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O-Si-O}^- \text{ (d)} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 1260 cm ⁻¹ , 860 cm ⁻¹ (zayıf), 800 cm ⁻¹ |
| $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{-Si-O}^- \text{ (m)} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | 1250 cm ⁻¹ (kuvvetli), 840-755 cm ⁻¹ (kuvvetli) |
| Si-O-CH ₂ -CH ₃ | 1170-1160 cm ⁻¹ (kuvvetli doublet) 1100-1085 cm ⁻¹ (bir veya birden fazla kuvvetli bant) 970-940 cm ⁻¹ |
| Si-O-Si | 1130-1000 cm ⁻¹ (bir veya birden fazla kuvvetli bant) |
| R ₃ Si-O-SiR ₃ | 1080-1040 cm ⁻¹ (disiloksan) |
| Si-O-Metal | 1000-900 cm ⁻¹ (kuvvetli bant) |

Sonuç olarak bu çalışmada, ilk olarak zirkonyum tetrabütoksit $[Zr(OBu^n)_4]$ 'in 3-pentenoik asit ile reaksiyonu gerçekleştirildi. $^{13}C\{^1H\}$, 1H -NMR ve FT-IR spektroskopileri incelendi. Saf 3-pentenoik aside ait karakteristik piklerin ürüne ($[Zr(OBu^n)_3PA]$ kompleksi) ait spektrumda gözlenmemesi reaksiyon sonrasında ortamda saf pentenoik asidin kalmadığını ve reaksiyonun gerçekleştiğini gösterdi. Böylece yeni organik-anorganik hibrit bileşikler sentez edildi. Aynı şekilde hidroliz ürünü de spektroskopik olarak incelendi ve hidroliz sonrasında 3-pentenoik asidin kompleksten ayrılmadığı gözlemlendi. Daha sonra kompleksteki C=C çift bağına katılma tepkimeleri gerçekleştirildi. Bunun için $[Zr(OBu^n)_3PA]$ kompleksine $Si(OEt)_3H$ ve $SiEt_3H$ ilave edilerek Zr-O-C-Si bağlarını içeren ağ yapılı bileşikler elde edildi. FT-IR spektrumlarından alınan sonuçlar bu yapıları oluşumunu destekledi.

KAYNAKLAR

1. AHMAD, Z., SARWAR, M.I., KRUG, H., SCHMIDT, H., 1997, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 248, 139-151.
2. BRADLEY, D.C., MEHROTRA, R.C. and GAUR, D.P., 1978, Metal Alkoxides Academic Press, London.
3. BRINKER, C.J. and SCHERER, G.W., 1990, Sol-Gel Science –The Physics And Chemistry Of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York.
4. BRINKER, C.J., KEEFER, K.D., SCHAEFER, D.W. and ASHLEY, C.S., 1982, J. Non-Cryst. Solids., 48, 47.
5. BRINKER, C.J., CLARK, D.E., and ULRICH, D.R., 1984, Better Ceramics Through Chemistry, Elsevier, New York.
6. BULUT, G., MERCANCI, E., KAYAN, A., 2004, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 14, 3, 191-200.
7. CRABTREE, H.R., 1994, The Organometallic Chemistry Of The Transition Metals, John Wiley & Sons, 230, New York.
9. CREWS, P., RODRIGUEZ, J. and JASPARS, M., 1998, Organic Structure Analysis, Oxford University Press, Oxford.
10. DISLICH, H. and Husmann, E., 1981, Thin Solid Films, 77, 129.
11. GUGLIelmi, M. and CARTURAN, G., 1988, J. Non-Cryst. Solids, 100, 16.
12. GUIZARD, C., CYGANKIEWICZ, N., LARBOT, A. and COT, L., 1986, J. Non-Cryst. Solids, 82, 86.
13. HARROD, J.F., CHALK, A.J., 1966, J. Am. Chem., 17, 407.
14. HOEBBEL, D., REINERT, T., ENDRES, K., SCHMIDT, H., KAYAN, A. and ARPAC, E., 1993, Proc. First Europ. Workshop on Hybrid Organic-Inorganic Materials, 319-323, Bierville, France.
15. HOEBBEL, D., REINERT, T., SCHMIDT, H. and ARPAC, E., 1997, Journal Of Sol-Gel Science And Technology 10, 115-126.
16. HUTTER, F., SCHMIDT, H. and SCHOLZE, H., 1986, J. Non-Cryst. Solids, 82, 373-77.
17. IN, M., GERARDIN, C., LAMBARD, J. and SANCHEZ, C., 1995, J. Sol-Gel Sci. Technol., 5, 101.

18. ISHERWOOD, T.H., PALFREYMAN, M., 1969, R&D Polymers Ltd., U.K.1142201.
19. JONES, J.W., 1989, Fundamental Principles Of Sol-Gel Technology, The Institute Of Metals.
20. KAYAN, A., 2003, J. Inorg. Organomet. Polym., 13, 29-39.
21. KAYAN, A., HOEBBEL, D., SCHMIDT, H., 2005, J. Appl. Polym.Sci., 95, 790-796.
22. KLEIN, L.C., (ed.), 1988, Sol-Gel Technology for Thin Films, Fibers, Preforms, Electronics and Specialty Shapes, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey.
23. KOLBE, G., 1956, Das Komplexchemische Verhalten der Kieselsaure Dissertation Jena, Ref.(d).
24. LEE, B.I. and HENCH, L.L., 1986, eds: HENCH, L.L. and ULRICH, D:R., Science of Ceramic Chemistry Processing, c.p.25, Wiley, New York.
25. MAURITZ, K., Sol-Gel Chemistry, Home Page
26. MCKENZIE, J.D., 1984, eds: HENCH, H.L. and ULRICH, D:R., Proc. Int. Congress on Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites, Wiley, New York.
27. MCKENZIE, J.D., 1982, J. Non-Cryst. Solids., 48,1.
28. MCKENZIE, J.D., 1985, J. Non-Cryst. Solids., 73, 631.
29. MEHROTRA, R.C., 1989, Sol-Jel Science And Technology, Sao-Carlos (Sp), Brazil.
30. MEHROTRA, R.C., 1992, in Chemistry, Spectroscopy and Applications of Sol-Gel Glasses, REISFELD, R. and JORGENSEN, C.K.,eds Springer-Verlag, Berlin.
31. MENNIG, M., OLIVEIRA, P.W., SCHMIDT, H., 1999, Coating On Glass, 16, 168,171
32. MIELE-PAJOT, N., HUBERT-PFALZGRAF, L.G., PAPIERNIK, R., VAISSERMANN, J. and COLLIER, R., 1999, J. Mater. Chem., 9, 3027.
33. MURAKAMI, M., DEGUCHI, T. and IZUMI, K., 1988, Jpn. Kokai Tokyo Koho JP.63/190174 A2, 5.
34. NASS, R. and SCHMIDT, H., 1990, J. Non-Cryst. Solids, 121, 329.

35. NASS, R., ARPAÇ, E., GLAUBITT, W. and SCHMIDT, H., 1990, *J.Non-Cryst. Solids.*, 121, 370-374.
36. NISHIHARA, A., THUNASHIMA, M., 1987, *Eur. Pat. Appl. EP 249710*, A2,10.
37. NOLL, W., 1968, *Chemie Und Technologie Der Silicone*. 2.Aufl. Weinheim, Verl. Chemie.
38. PHILLIP, G., SCHMIDT, H., 1984, *J.Non-Cryst. Solids.*, 63, 283.
39. POPE, E.J.A., MCKENZIE, J.D., 1987, *Mat. Res. Soc. Bull.*, 12,29
40. RABINOVICH, E.M., 1986, eds: HENCH, L.L. and ULRICH, D:R., *Science of Ceramic Chemistry Processing*, c.p.22, Wiley, New York.
41. SAKKA, S. and KAMIYA, K., 1982, *J. Non-Cryst.Solids.*, 48,31
42. SAKKA, S., 1982, *Treatise on Materials Science and Technology*, Academic Press, 22, New York.
43. SAKKA, S., 1985, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 64.
44. SANCHEZ, C. and IN, M., 1992, *J.Non-Cryst. Solids*, 1, 147,148.
45. SANCHEZ, C. and RIBOT, F., 1994, *New J. Chem.*, 18, 1007.
46. SANCHEZ, C., BABONNEAU, F., MORINEAU, R., LIVAGE, J. and BULLOT, J., 1983, *Phil. Mag. D.*, 47(3), 279-90.
47. SAYILKAN, H., 1992, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, doktora tezi
48. SAYILKAN, H., ARPAC, E., 1993, *J.Of Chemistry*, 17, 92-97, Tübitak.
49. SAYILKAN, H., SENER, S., SENER, E. and ARPAC, E., 1999, *J. Mater. Sci.*, 34, 5325-5330.
50. SCHMIDT, H., 1988, *J. Non-Cryst. Solids*, 100,51.
51. SCHMIDT, H.K., 1996, *Organosilicon Chemistry II From Molecules to Materials*, eds. Norbert and Johann Weis, VCH, 737-739
52. SCHMIDT, H.K., OLIVEIRA, P.W. and SEPEUR, S., 1999, *Novel Ormocers and Nanomers For Coating*, 451-465.
53. SCHUBERT, U., ARPAC, E., GLAUBITT, W., HELMERICH, A. and CHAU, C., 1992, *Chem. Mater.*, 4, 291-295.

54. SENER, S., SAYILKAN, H. and SENER, E., 2000, Bull. Chem. Soc. Jpn., 73, 1419.
55. TABATA, K., FUJII, Y., ASAMI, H., MINAMINOZO, H. and YAMAMOTO, S., 1986, Shinagava Giho, 30, 101
56. TKALCEC, E., SAUER, M., NONNINGER, R. and SCHMIDT, H., 2001, Journal of Materials Science, 36, 5253-5263.
57. YOLDAŞ, B.E., 1975, Amer. Ceram. Soc. Bull., 54(3), 298-90.
58. ZHAO, J., FAN, W., WU, D. and SUN, Y., 2000, J. Non-Cryst. Solids, 261, 15



ÖZGEÇMİŞ

1981 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ve orta öğreniminin ardından 1995 yılında girdiği Özel Ahmet Şimşek Fen Lisesinden 1998 yılında mezun oldu. 1998 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'ne girerek lisans öğrenimine başladı. 2002 yılında lisans öğrenimini tamamlayarak aynı sene Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı.

