

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**TİTANYUM ALKOKSİT TÜREVLERİNİN SENTEZİ  
KARAKTERİZASYONU VE HALKA AÇILMA  
POLİMERİZASYONUNDA KATALİZÖR OLARAK  
KULLANILMASI**

**BEGÜM CANAN YILDIZ ARAS**

**KOCAELİ 2021**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA**  
**ANABİLİM DALI**

**DOKTORA TEZİ**

**TİTANYUM ALKOKSİT TÜREVLERİNİN SENTEZİ**  
**KARAKTERİZASYONU VE HALKA AÇILMA**  
**POLİMERİZASYONUNDA KATALİZÖR OLARAK**  
**KULLANILMASI**

**BEGÜM CANAN YILDIZ ARAS**

**Prof. Dr. Asgar KAYAN**

**Danışman, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Prof. Dr. Ahmet BİLGİN**

**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Doç. Dr. Olcay MERT**

**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniversitesi**

.....

**Prof Dr. Bünyemin ÇOŞUT**

**Jüri Üyesi, Gebze Teknik Üniversitesi**

.....

**Dr. Öğr. Üyesi Murat MISIR**

**Jüri Üyesi, Ahi Evran Üniversitesi**

.....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 23.09.2021**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

Dijital dönüşüm çağına girdiğimiz son yıllarda teknolojinin de ilerlemesiyle insanlar her alanda hayatını kolaylaştıracak malzemeler, cihazlar, teknikler geliştirmekte ve zamandan tasarruf etmek için farklı alanlarda kullanılacak yeni ve efektif katalizörlere ihtiyaç duymaktadır. Bu doğrultuda kimya, endüstri, sağlık, uzay gibi pek çok alanda araştırma ve geliştirmeye verilen önem gittikçe artmaktadır. Bu amaçla son yıllarda siklik esterlerin polimerizasyon reaksiyonlarında kullanılmak üzere çeşitli titanyum alkoksit türevlerine olan ilgi artmıştır. Katalizör sentezi için çeşitli süstitüe ligandların araştırılması ve titanyum alkoksit başlangıç maddeleri kullanılarak katalizörlerin sentezlenmesi bilim dünyasında ilgi uyandıran çalışma alanlarından olmuştur.

Literatüre, kimya sanayisine, ilaç geliştirmeye ve bilime katkı sunmak amacıyla bu çalışmanın yapılması düşünülmüştür. Yapılan çalışmada, titanyum izopropoksitin ( $Ti(O^iPr)_4$ ) Salen türü ligandlarla ve salisilik asit türevleri ile bileşikler hazırlanmış ve bu bileşikler özellikle endüstriyel önemi olan  $\epsilon$ -kaprolakton ve L-laktid gibi siklik esterlerin halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Elde edilen sonuçlar SCI kapsamında yer alan ve impakt faktörü yüksek olan "Sustainable Chemistry and Pharmacy" ve "Catalysis Surveys from Asia" dergilerinde yayımlanmıştır.

Titanyum alkoksit türevi katalizörlerin sentezinin ve karakterizasyonunun kolay olması, toksik olmayışı ve tepkin olması açısından yapılacak olan yeni çalışmalara, literatüre ve bilim dünyasına önemli katkılar sağlayacağını düşünmekteyim.

Doktora tez çalışmam boyunca bilgi ve birikimini esirgemeyen, bilimsel yaklaşımlarıyla beni yönlendiren ve desteğini esirgemeyen kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Asgar KAYAN'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tezime bilimsel katkılarını ve deneyimlerini sunan, analitik düşünmemi ve bilimsel bakış açısı kazanmamı sağlayan, beni yönlendiren değerli hocam Prof. Dr. Ahmet BİLGİN'e, Doç. Dr. Olcay MERT'e, Prof. Dr. Bünyemin ÇOŞUT'a ve Dr. Öğr. Üyesi Murat MISIR'a teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında beni destekleyen ve yanımda olan anneme, babama ve kardeşime, bu zorlu süreçte her türlü desteği sunan ve sabrını esirgemeyen sevgili eşim Akın'a teşekkürlerimi sunarım.

Eylül 2021

Begüm Canan YILDIZ ARAS

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
TABLolar DİZİNİ .....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	xi
ÖZET.....	xiii
ABSTRACT.....	xiv
GİRİŞ.....	1
1. GENEL BİLGİLER.....	4
1.1. Metal Alkoksitler .....	4
1.2. Metal Alkoksitlerin Uygulama Alanları .....	4
1.3. Metal Alkoksitlerin Tepkimeleri.....	6
1.3.1. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri.....	6
1.3.2. Metal alkoksitlerin organik asitlerle tepkimeleri .....	8
1.3.2.1. Metal-karboksilat etkileşimleri.....	8
1.3.3. Metal alkoksitlerin $\beta$ -keto bileşikleriyle tepkimeleri.....	13
1.4. Titanyum Alkoksitlerin Özellikleri.....	17
1.4.1. Titanyum alkoksitlerin kimyasal özellikleri .....	17
1.4.2. Titanyum ligand bağlanması .....	18
1.4.2.1. Salen ligandları ve bileşikleri .....	20
1.4.3. Titanyum alkoksitlerde moleküler karmaşıklık ve yapı.....	26
1.4.4. Titanyum alkoksitlerin elektronegativitesi.....	27
1.4.5. Titanyum alkoksitlerin uçuculuğu .....	28
1.4.6. Titanyum alkoksitlerin reaktiviteleri.....	28
1.4.7. Titanyum alkoksitlerin endüstriyel uygulamaları .....	29
1.3.7.1. Titanyum alkoksitlerin metal oksit filmler için başlatıcı olarak kullanımı .....	29
1.3.7.2. Sol-Jel proseslerinde titanyum alkoksitlerin kullanımı.....	29
1.3.7.3. Titanyum alkoksitlerin organik dönüşümlerde katalizör olarak kullanılması.....	30
1.3.7.4. Titanyum alkoksitlerin polimerizasyon proseslerinde katalizör olarak kullanılması.....	30
1.4. Literatürdeki Farklı Metal Alkoksit Katalizörler.....	33
1.5. Halka Açılma Polimerizasyonu .....	42
1.6.1. Laktonların ve laktidlerin halka açılma polimerizasyonu.....	43
1.6.1.1. Anyonik ROP .....	45
1.6.1.2. Katyonik ROP.....	46
1.6.1.3. Koordinasyon-arayagirme ROP .....	47
1.6.2. Lakton ve laktidlerin halka açılması polimerizasyonu için başlatıcı olarak titanyum alkoksitler .....	49
1.6.3. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) .....	51
1.6.4. Poli(L-Laktid) .....	52

1.6.5. Poliesterlerin biyobozunurluğu .....	53
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR .....	55
2.1. Kullanılan Maddeler .....	55
2.2. Kullanılan Cihazlar .....	55
2.2.1. Vakum evaporatörü.....	55
2.2.2. Etüv.....	55
2.2.3. Isıtıcıli magnetik karıştırıcı .....	55
2.2.4. Erime noktası tayin cihazı.....	56
2.2.5. Elementel analiz .....	56
2.2.6. ATR-FTIR spektroskopisi.....	56
2.2.7. NMR spektroskopisi .....	56
2.2.8. Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (HRMS).....	56
2.2.9. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) .....	57
2.2.10. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) .....	57
2.2.11. Termogravimetrik analiz (TGA).....	56
2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi .....	57
2.3.1. SPIMPH <sub>2</sub> (1) ve türevlerinin (2, 3, 4, 5, 6) sentezi .....	57
2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi .....	60
2.4.1. [(SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O (7) sentezi .....	60
2.4.2. [(3-MeO-SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O (8) sentezi.....	61
2.4.3. [(4-OH-SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O (9) sentezi .....	61
2.4.4. [(5-Br-SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O (10) sentezi.....	62
2.4.5. [(3-Me-SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O (11) sentezi .....	63
2.4.6. [(3- <i>tert</i> -Bu-SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O (12) sentezi.....	64
2.4.7. (SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (13) sentezi .....	65
2.4.8. (5-Cl-SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (14) sentezi .....	66
2.4.9. (5-NO <sub>2</sub> -SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (15) sentezi .....	67
2.4.10. (3-Me-SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (16) sentezi .....	68
2.4.11. (4-Me-SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (17) sentezi .....	69
2.4.12. (4-HO-SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (18) sentezi .....	69
2.4.13. (3,5-di- <i>tert</i> -Bu-SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (19) sentezi .....	70
2.5. Halka Açılma Polimerizasyonu .....	71
3. SONUÇLAR TARTIŞMALAR .....	74
3.1. [(SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O (7) Bileşiminin Sentezi ve Karakterizasyonu .....	74
3.2. [(3-MeO-SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O (8) Bileşiminin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	77
3.3. [(4-OH-SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O (9) Bileşiminin Sentezi ve Karakterizasyonu .....	80
3.4. [(5-Br-SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O (10) Bileşiminin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	82
3.5. [(3-Me-SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O (11) Bileşiminin Sentezi ve Karakterizasyonu .....	85
3.6. [(3- <i>tert</i> -Bu-SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O (12) Bileşiminin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	88
3.7. (SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (13) Bileşiminin Sentezi ve Karakterizasyonu .....	91
3.8. (5-Cl-SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (14) Bileşiminin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	93
3.9. (5-NO <sub>2</sub> -SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (15) Bileşiminin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	96

3.10. (3-Me-SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (16) Bileşğinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	98
3.11. (4-Me-SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (17) Bileşğinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	101
3.12. (4-HO-SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (18) Bileşğinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	103
3.13. (3,5-di- <i>tert</i> -Bu-SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (O <sup>i</sup> Pr) <sub>2</sub> (19) Bileşğinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	105
3.14. (7)-(12) Bileşiklerin Halka Açılma Polimerizasyonu.....	107
3.15. (13)-(19) Bileşiklerinin Halka Açılma Polimerizasyonu.....	118
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	126
KAYNAKLAR.....	131
EKLER.....	164
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	178
ÖZGEÇMİŞ.....	181



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Metal alkoksitlerin hidroliz tepkimesi.....	6
Şekil 1.2. Kondenzasyon reaksiyonlarının alkoksilasyon mekanizması .....	7
Şekil 1.3. Kondenzasyon reaksiyonlarının oksolasyon mekanizması .....	7
Şekil 1.4. Kondenzasyon reaksiyonlarının olasyon mekanizması.....	7
Şekil 1.5. İyonik bağlanma gösterimi.....	9
Şekil 1.6. Tek dişli bağlanma gösterimi .....	9
Şekil 1.7. Çift dişli bağlanma gösterimi .....	9
Şekil 1.8. Çift dişli bağlanmış çinko bileşikler.....	10
Şekil 1.9. İki metal merkez içeren karboksil köprü türleri .....	10
Şekil 1.10. ‘Paddle Wheel’ yapısı, syn-syn köprü karboksilatlar.....	11
Şekil 1.11. Üç metal merkez arasında karboksil grubunun köprü modu.....	11
Şekil 1.12. Bazı Cu(I) ve Ag(I) karboksilatlarda olan köprü yapısı.....	11
Şekil 1.13. Dört metal merkeze köprü olan karboksilat yapısı.....	11
Şekil 1.14. Dimerik titanyum ve zirkonyum salisilat bileşikleri .....	12
Şekil 1.15. Titanyum ftalat ve zirkonyum ftalat bileşikleri.....	13
Şekil 1.16. Zirkonyum salisilat bileşikleri.....	13
Şekil 1.17. Pirazol çinko salisilat bileşikleri .....	14
Şekil 1.18. Titanyum salisilat bileşikleri .....	14
Şekil 1.19. Keto-enol tautomerisi .....	15
Şekil 1.20. $\beta$ -Diketo bileşiklerinin tek dişli bağlanması .....	15
Şekil 1.21. $\beta$ -Diketo bileşiklerinin çift dişli bağlanması .....	16
Şekil 1.22. Karbon bağlı $\beta$ -diketo bileşiklerinin genel yapısı .....	16
Şekil 1.23. $\beta$ -diketo şelat bileşiklerinin yapısı .....	16
Şekil 1.24. $\beta$ -Diketo bileşiklerinin olefin bileşiklerinin yapısı .....	17
Şekil 1.25. Olası bağlanma modları: sırasıyla uç, $\mu_2$ ve $\mu_3$ .....	18
Şekil 1.26. Alkoksit ligandlarındaki oksijen atomunun $\sigma$ ve $\pi$ orbitalleri.....	19
Şekil 1.27. Salen ligandı.....	20
Şekil 1.28. İlk yayımlanan salen ligandı.....	20
Şekil 1.29. Jacobsen katalizörü .....	21
Şekil 1.30. Katsuki'nin katalizörü .....	21
Şekil 1.31. Kobalt-salen bileşiği.....	22
Şekil 1.32. Polimer destekli Pd-salen bileşikleri .....	22
Şekil 1.33. Heterojen katalizörün şematik gösterimi.....	23
Şekil 1.34. M-salen bileşiklerinin yapısı .....	23
Şekil 1.35. Mn-salen türevi bir katalizör .....	24
Şekil 1.36. Glaser ve arkadaşları tarafından geliştirilen triple salen(talen) bileşikleri.....	24
Şekil 1.37. Zn-salen bileşikleri.....	25
Şekil 1.38. Zirkonyum sililiminofenolat bileşikleri .....	26
Şekil 1.39. Titanyum tetra-metoksitin yapısı .....	27

Şekil 1.40. Titanyum neopentoksitin kristal yapısı .....	27
Şekil 1.41. Sharpless epoksidasyonu .....	30
Şekil 1.43. Tek uçlu katalizörün şematik diyagramı .....	32
Şekil 1.44. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörü .....	33
Şekil 1.45. Meerwein-Ponndorf-Verley hidrit transferi ve asetal formu.....	33
Şekil 1.46. CL ve VL polimerizasyonu için kullanılan alüminyum fenoksit bileşiği.....	34
Şekil 1.47. Çinko alkoksit bileşiği.....	34
Şekil 1.48. Alüminyum alkoksit türevleri .....	35
Şekil 1.49. Chisholm'un geliştirdiği çinko(II) Schiff bazı bileşikleri.....	36
Şekil 1.50. Mg(II) β-diiminat bileşiği .....	37
Şekil 1.51. Siklik esterlerin halka açılma polimerizasyonu için geliştirilen demir bileşikleri.....	38
Şekil 1.52. Titanyum bazlı başlatıcılar .....	39
Şekil 1.53. Titanyum alkoksitler .....	40
Şekil 1.54. Titanyum bazlı bileşiklerin bağlanma modları.....	41
Şekil 1.55. ONO-Tridentat Schiff bazı ile sentezlenmiş titanyum bileşikleri.....	41
Şekil 1.56. Halka açılma polimerizasyonunda sıklıkla kullanılan siklik esterler.....	42
Şekil 1.58. Bir siklik esterin ROP reaksiyonu .....	44
Şekil 1.59. ε-Kaprolakton için AROP mekanizması .....	45
Şekil 1.60. Laktid için AROP mekanizması.....	46
Şekil 1.61. Alkil-oksijen bağının bölünmesi yoluyla laktidin katyonik mekanizması.....	46
Şekil 1.62. Açıl-oksijen bağının bölünmesi yoluyla laktidin katyonik mekanizması.....	47
Şekil 1.63. Metal alkoksit başlatıcı ile siklik esterlerin koordinasyon arayagirme ROP mekanizması .....	48
Şekil 1.64. Laktid monomerinin koordinasyon-arayagirme halka açılma polimerizasyonunun mekanizması .....	48
Şekil 1.65. Grup (IV) aminbisfenolat türevleri .....	49
Şekil 1.66. Dimerik titanyum alkoksit türevleri .....	50
Şekil 1.67. Amin trisfenolat türevi bileşikler .....	49
Şekil 1.68. Dimerik titanyum bileşikleri .....	51
Şekil 1.69. Trimetrik titanyum alkoksit bileşikleri.....	51
Şekil 1.70. Tetramerik titanyum alkoksit başlatıcılar.....	50
Şekil 1.71. Polikaprolakton .....	52
Şekil 1.72. Poli-L-Laktid.....	53
Şekil 1.73. Laktid oluşumu ve bozunma aşamalarını gösteren PLA döngüsü .....	54
Şekil 2.1. X,Y,Z-salisilaldehit ve 3-DEMSPA arasındaki reaksiyonlar.....	59
Şekil 3.1. [(SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O Bileşiğine ait reaksiyon denklemi.....	75
Şekil 3.2. [(SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O Bileşiğine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	76
Şekil 3.3. [(SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O Bileşiğine ait <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	76
Şekil 3.4. [(SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O Bileşiğine ait kütle spektrumu .....	77
Şekil 3.5. [(3-MeO-SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O Bileşiğine ait FT-IR spektrumu .....	78
Şekil 3.6. [(3-MeO-SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O Bileşiğine ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	79
Şekil 3.7. [(3-MeO-SPIMP)Ti(O <sup>i</sup> Pr)] <sub>2</sub> O Bileşiğine ait <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	79



Şekil 3.8.	$[(3\text{-MeO-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ Bileşiğine ait kütle spektrumu .....	80
Şekil 3.9.	$[(4\text{-OH-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	81
Şekil 3.10.	$[(4\text{-OH-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	81
Şekil 3.11.	$[(4\text{-OH-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu .....	82
Şekil 3.12.	$[(5\text{-Br-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	83
Şekil 3.13.	$[(5\text{-Br-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	83
Şekil 3.14.	$[(5\text{-Br-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	84
Şekil 3.15.	$[(5\text{-Br-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ Bileşiğine ait kütle spektrumu.....	84
Şekil 3.16.	$[(3\text{-Me-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ Bileşiğine ait FT-IR spektrumu .....	86
Şekil 3.17.	$[(3\text{-Me-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	86
Şekil 3.18.	$[(3\text{-Me-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu .....	87
Şekil 3.19.	$[(3\text{-Me-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ Bileşiğine ait TGA spektrumu .....	88
Şekil 3.20.	$[(3\text{-tert-Bu-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ Bileşiğine ait FT-IR spektrumu .....	89
Şekil 3.21.	$[(3\text{-tert-Bu-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	89
Şekil 3.22.	$[(3\text{-tert-Bu-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	90
Şekil 3.23.	$[(3\text{-tert-Bu-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{O}]$ Bileşiğine ait kütle spektrumu .....	91
Şekil 3.24.	$(\text{SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait reaksiyon denklemi .....	91
Şekil 3.25.	$(\text{SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	92
Şekil 3.26.	$(\text{SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu .....	93
Şekil 3.27.	$(\text{SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait kütle spektrumu.....	93
Şekil 3.28.	$(5\text{-Cl-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu.....	94
Şekil 3.29.	$(5\text{-Cl-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	94
Şekil 3.30.	$(5\text{-Cl-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu .....	95
Şekil 3.31.	$(5\text{-Cl-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait kütle spektrumu .....	95
Şekil 3.32.	$(5\text{-NO}_2\text{-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait FT-IR spektrumu .....	96
Şekil 3.33.	$(5\text{-NO}_2\text{-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	97
Şekil 3.34.	$(5\text{-NO}_2\text{-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu .....	97
Şekil 3.35.	$(5\text{-NO}_2\text{-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait kütle spektrumu.....	97
Şekil 3.36.	$(3\text{-Me-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait FT-IR spektrumu .....	98
Şekil 3.37.	$(3\text{-Me-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	99
Şekil 3.38.	$(3\text{-Me-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu .....	99
Şekil 3.39.	$(3\text{-Me-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait kütle spektrumu .....	100
Şekil 3.40.	$(3\text{-Me-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait TGA spektrumu .....	100
Şekil 3.41.	$(4\text{-Me-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	101
Şekil 3.42.	$(4\text{-Me-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu .....	102
Şekil 3.43.	$(4\text{-Me-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu .....	102
Şekil 3.44.	$(4\text{-Me-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait kütle spektrumu.....	103
Şekil 3.45.	$(4\text{-HO-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait FT-IR spektrumu .....	104
Şekil 3.46.	$(4\text{-HO-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	104
Şekil 3.47.	$(4\text{-HO-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait kütle spektrumu .....	105
Şekil 3.48.	$(3,5\text{-di-tert-Bu-SA})_2\text{Ti}_2(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait FT-IR spektrumu.....	105
Şekil 3.49.	$(3,5\text{-di-tert-Bu-SA})_2\text{Ti}_2(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.....	106
Şekil 3.50.	$(3,5\text{-di-tert-Bu-SA})_2\text{Ti}_2(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ Bileşiğine ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu.....	107

Şekil 3.51. (3,5-di- <i>tert</i> -Bu-SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -O <sup><i>i</i></sup> Pr) <sub>2</sub> (O <sup><i>i</i></sup> Pr) <sub>2</sub> Bileşiğine ait kütle spektrumu.....	107
Şekil 3.52. Sentezlenen (7)-(12) nolu bileşiklerin ε-CL için ROP mekanizması.....	108
Şekil 3.53. PLLA için ROP mekanizması.....	108
Şekil 3.54. PCL için ROP mekanizması.....	109
Şekil 3.55. PCL'ye ait FT-IR spektrumu.....	110
Şekil 3.56. PCL'ye ait <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	110
Şekil 3.57. PCL'ye ait <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	111
Şekil 3.58. Bileşik (11) kullanılarak 20 saatte hazırlanan PCL ve PLA .....	113
Şekil 3.59. Bileşik (11) kullanılarak hazırlanan PCL'nin DSC spektrumu .....	114
Şekil 3.60. Bileşik (7) kullanılarak 72 saat, 80°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği .....	114
Şekil 3.61. Bileşik (7) kullanılarak 40mg, 24 saat, 90°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği .....	115
Şekil 3.62. Bileşik (7) kullanılarak 24 saat, 100°C'de hazırlanan PLA için GPC grafiği .....	115
Şekil 3.63. Bileşik (7) kullanılarak 24 saat, 100°C'de, antrasen ile hazırlanan PCL-PLA için GPC grafiği .....	115
Şekil 3.64. Bileşik (13)-(19) sentezlerinde kullanılan başlangıç maddeleri.....	119
Şekil 3.65. Bileşik (14) kullanılarak hazırlanan PCL için DSC spektrumu .....	120
Şekil 3.66. Bileşik (13) kullanılarak 5 saat, 100°C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği .....	122
Şekil 3.67. Bileşik (13) kullanılarak 16 saat, 100°C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği .....	122
Şekil 3.68. Bileşik (14) kullanılarak 5 saat, 100°C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği .....	122
Şekil 3.69. Bileşik (14) kullanılarak 16 saat, 100°C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği .....	122
Şekil 3.70. Bileşik (15) kullanılarak 5 saat, 100°C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği .....	123
Şekil 3.71. Bileşik (15) kullanılarak 16 saat, 100°C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği .....	123
Şekil 3.72. Bileşik (16) kullanılarak 5 saat, 100°C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği .....	123
Şekil 3.73. Bileşik (16) kullanılarak 16 saat, 100°C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği .....	123
Şekil 3.74. Bileşik (17) kullanılarak 5 saat, 100°C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği .....	124
Şekil 3.75. Bileşik (17) kullanılarak 16 saat, 100°C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği .....	124
Şekil 3.76. Bileşik (18) kullanılarak 5 saat, 100°C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği .....	124
Şekil 3.77. Bileşik (18) kullanılarak 16 saat, 100°C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği .....	124

Şekil 3.78. Bileşik (19) kullanılarak 5 saat, 100°C’de hazırlanan PCL’nin GPC grafiği .....	125
Şekil 3.79. Bileşik (19) kullanılarak 16 saat, 100°C’de hazırlanan PCL’nin GPC grafiği .....	125
Şekil 3.80. Ti-sililiminofenolat ve türevleri (7)-(12) için önerilen yapı.....	127
Şekil 3.81. Bileşik (13)-(18) için önerilen yapı.....	128
Şekil 3.82. Bileşik (19) için önerilen yapı.....	129



## TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Polikaprolaktona ait özellikler.....	52
Tablo 1.2. Polilaktidin özellikleri.....	53
Tablo 2.1. SPIMPH <sub>2</sub> ve türevlerine ait bilgiler.....	60
Tablo 2.2. SPIMPH <sub>2</sub> ve türevleri.....	61
Tablo 3.1. (7)-(12) no'lu katalizörler ile $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin halka açılma polimerizasyonu reaksiyonunun GPC sonuçları..	116
Tablo 3.2. (7), (11) ve (12) no'lu katalizörler ile $\epsilon$ -CL/L-LA kopolimerlerinin halka açılma polimerizasyonu reaksiyonunun GPC sonuçları ..	118
Tablo 3.3. (7), (11) ve (12) no'lu katalizörler ile L-Laktid monomerinin halka açılma polimerizasyonu reaksiyonunun GPC sonuçları ..	117
Tablo 3.4. (13)-(19) no'lu katalizörler ile $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin halka açılma polimerizasyonu reaksiyonunun GPC sonuçları.....	121

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Å	: Angström
°C	: Derece Santigrat
g	: Gram
mmol	: Milimol
M	: Molarite
mL	: Mililitre
δ ppm	: Kimyasal Kayma Değeri
T <sub>m</sub>	: Erime sıcaklığı
T <sub>g</sub>	: Camsı geçiş sıcaklığı

### Kısaltmalar

BDI	: β-Diiminat
BHET	: Bishidroksietil tereftalat
5-Br-SPIMPH <sub>2</sub>	: 5-Bromo sililiminofenolat
3,5-di- <i>tert</i> -Bu-SAH	: 3,5-Ditersiyeerbütül salisilik asit
3- <i>tert</i> -Bu-SPIMPH <sub>2</sub>	: 3-tersiyeerbütül sililiminofenolat
CDCl <sub>3</sub>	: Dötero kloroform
5-Cl-SAH	: 5-Klorosalisilik asit
<sup>13</sup> C-NMR	: Karbon-13- Nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
DSC	: Differential scanning calorimetry (Diferasiyel taramalı kalorimetre)
3-DEMSPA	: 3-Aminopropildietoksimetilsilan
<i>d</i> <sub>6</sub> -DMSO	: Dötero dimetil sülfoksit
EXAFS	: Extended X-ray absorption fine structure (X-ışını soğurma spektroskopisi)
FT-IR	: Fourier transform infrared spectroscopy (Fourier transform kızılötesi spektroskopisi)
GPC	: Gel permeation chromatography (Jel geçirgenlik kromatografisi)
GPTS	: (3-glisidiloksipropil)trimetoksisilan
GO	: Grafen oksit
<sup>1</sup> H-NMR	: Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
HRMS	: High resolution mass spectrometry (Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometrisi)
LUMO	: Lowest unoccupied molecular orbital (En düşük enerjili boş molekül orbital)
MCM-41	: Mobil composition of matter no:41 (Mezogözenekli malzeme)
3-Me-SAH	: 3-Metilsalisilik asit
4-Me-SPIMPH <sub>2</sub>	: 4-Metil sililiminofenolat
3-MeO-SPIMPH <sub>2</sub>	: 3-Metoksi sililiminofenolat

MOCVD	: Metal organic chemical vapor (Organometalik buhar fazlı epitaksi veya metalorganik kimyasal buhar biriktirme)
[M] <sup>+</sup>	: Moleküler iyon piki
5-NO <sub>2</sub> -SAH	: 5-Nitrosalisilik asit
4-OH-SA	: 4-Hidroksisalisilik asit
4-OH-SPIMPH <sub>2</sub>	: 4-Hidroksi sililiminofenolat
PCL	: Polikaprolakton
PDI	: Poly dispersity index (Heterojenlik indeksi)
PET	: Polietilen tereftalat
PL	: Propilolakton
PLA	: Polilaktid
PLLA	: Poli-L-Laktid
ROP	: Ring opening polymerization (Halka açılma polimerizasyonu)
SAH	: Salisilikasit
Salen	: ( <i>N, N'</i> -bis(salisiliden)-1,2-etilendiamin)
SPIMPH <sub>2</sub>	: Sililiminofenolat
TGA	: Thermogravimetric Analysis (Termogravimetrik Analiz)
XANES	: X-ray absorption near edge structure (X-ışını absorpsiyon spektroskopisi)
VL	: Valerolakton
(7) Nolu bileşik	: [(SPIMP)Ti(O <sup><i>i</i></sup> Pr)] <sub>2</sub> O
(8) Nolu bileşik	: [(3-MeO-SPIMP)Ti(O <sup><i>i</i></sup> Pr)] <sub>2</sub> O
(9) Nolu bileşik	: [(4-OH-SPIMP)Ti(O <sup><i>i</i></sup> Pr)] <sub>2</sub> O
(10) Nolu bileşik	: [(5-Br-SPIMP)Ti(O <sup><i>i</i></sup> Pr)] <sub>2</sub> O
(11) Nolu bileşik	: [(3-Me-SPIMP)Ti(O <sup><i>i</i></sup> Pr)] <sub>2</sub> O
(12) Nolu bileşik	: [(3- <i>tert</i> -Bu-SPIMP)Ti(O <sup><i>i</i></sup> Pr)] <sub>2</sub> O
(13) Nolu bileşik	: (SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup><i>i</i></sup> Pr) <sub>2</sub>
(14) Nolu bileşik	: (5-Cl-SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup><i>i</i></sup> Pr) <sub>2</sub>
(15) Nolu bileşik	: (5-NO <sub>2</sub> -SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup><i>i</i></sup> Pr) <sub>2</sub>
(16) Nolu bileşik	: (3-Me-SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup><i>i</i></sup> Pr) <sub>2</sub>
(17) Nolu bileşik	: (4-Me-SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup><i>i</i></sup> Pr) <sub>2</sub>
(18) Nolu bileşik	: (4-OH-SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O(O <sup><i>i</i></sup> Pr) <sub>2</sub>
(19) Nolu bileşik	: (3,5-di- <i>tert</i> -Bu-SA) <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> (μ <sub>2</sub> -O <sup><i>i</i></sup> Pr) <sub>2</sub> (O <sup><i>i</i></sup> Pr) <sub>2</sub>

# TİTANYUM ALKOKSİT TÜREVLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE HALKA AÇILMA POLİMERİZASYONUNDA KATALİZÖR OLARAK KULLANILMASI

## ÖZET

Bu çalışmada Ti(IV) izopropoksitin sililiminofenolat türevleri (SPIMPH<sub>2</sub>, 3-MeO-SPIMPH<sub>2</sub>, 4-OH-SPIMPH<sub>2</sub>, 5-Br-SPIMPH<sub>2</sub>, 4-Me-SPIMPH<sub>2</sub>, 3-*tert*-Bu-SPIMPH<sub>2</sub>) ve salisilik asit türevleri (salisilik asit, 5-klorosalisilik asit, 5-nitrosalisilik asit, 4-hidroksisalisilik asit, 3-metilsalisilik asit, 4-metilsalisilik asit ve 3,5-di-*tert*-butilsalisilik asit) ile reaksiyonu sonucu yeni titanyum alkoksit bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen bu bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopileri, kütle spektrometresi (HRMS), termogravimetrik analiz (TGA) gibi enstrümental teknikler kullanılarak yapısal olarak karakterize edildi.

(7)-(12) nolu bileşiklerin  $\epsilon$ -kaprolakton ve L-Laktid monomerleri için, (13)-(19) nolu bileşiklerin de  $\epsilon$ -kaprolakton monomeri için halka açılma polimerizasyon reaksiyonunda katalizör etkinliği araştırıldı. Elde edilen polimerler <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi, diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılarak analiz edildi.

Ti(IV) sililiminofenolat bileşiklerinin  $\epsilon$ -kaprolakton ve L-Laktid monomerlerinin başlatıcılı veya başlatıcısız gerçekleştirilen halka açılma polimerizasyonu reaksiyonunda aktif bir katalizör olduğu tespit edildi. Bu katalizörlerin %10-100 dönüşüm oranı ile orta düzeyde aktiflik gösterdiği sonucuna varıldı. Ayrıca  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin titanyum salisilat türevleri ile yapılan halka açılma reaksiyonları sonucu salisilat ligandları üzerinde elektron verici gruplar içeren katalizörlerin, elektron çekici gruplar içeren katalizörlere göre daha etkili olduğu gözlemlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Halka Açılma Polimerizasyonu,  $\epsilon$ -Kaprolakton, , Katalizör, L-Laktid, Salisilik Asit, Sililiminofenolat, Ti-izopropoksit.

# SYNTHESIS CHARACTERIZATION OF TITANIUM ALKOXIDE DERIVATIVES AND THEIR USAGE AS CATALYST IN RING OPENING POLYMERIZATION

## ABSTRACT

In this study, new titanium alkoxide compounds were synthesized as a result of the reaction of Ti(IV) isopropoxide with silyliminophenolate derivatives (SPIMPH<sub>2</sub>, 3-MeO-SPIMPH<sub>2</sub>, 4-OH-SPIMPH<sub>2</sub>, 5-Br-SPIMPH<sub>2</sub>, 4-Me-SPIMPH<sub>2</sub>, 3-*tert*-Bu-SPIMPH<sub>2</sub>) and salicylic acid derivatives (salicylic acid, 5-chlorosalicylic acid, 5-nitrosalicylic acid, 4-hydroxysalicylic acid, 3-methylsalicylic acid, 4-methylsalicylic acid and 3,5-di-*tert*-butylsalicylic acid). The structures of these synthesized compounds were characterized using instrumental techniques such as elemental analysis, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR spectroscopies, mass spectrometry (HRMS) and thermogravimetric analysis (TGA).

Catalyst efficiency in the ring opening polymerization reaction was investigated for  $\epsilon$ -caprolactone and L-Lactide monomers of compounds (7)-(12) and for  $\epsilon$ -caprolactone monomer of compounds (13)-(19). These polymers were analyzed using <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopies, differential scanning calorimetry (DSC) and gel permeation chromatography (GPC).

It was determined that Ti(IV) silyliminophenolate compounds are active catalyst in the ring-opening polymerization reaction of  $\epsilon$ -caprolactone and L-Lactide monomers which are carried out or without initiator. It was concluded that these catalysts showed moderate activity with a conversion rate of 10-100 %. In addition, as a result of ring opening reactions of  $\epsilon$ -caprolactone monomer with titanium salicylate derivatives, it was observed that catalysts containing electron donating groups on salicylate ligands were more effective than catalysts containing electron withdrawing groups.

**Keywords:** Ring Opening Polymerization,  $\epsilon$ -Caprolactone, Catalyst, L-Lactide, Salicylic Acid, Silyliminophenolate, Ti-isopropoxide.



## GİRİŞ

Metal alkoksitlerin kimyası, ilk kez gözlemlendiği 1840'lara dayanmaktadır. Aynı yıl alkoksit terimi, alkollerin alkali türevleri için Kuhlmann tarafından önerilmiş ve kullanılmıştır. O yıllarda metal alkoksitlere en büyük katkı Tishchenko'nun alüminyum alkoksitlerle ilgili tezi olmuştur [1]. Sonraki yıllarda alkoksitlerin kimyası, özellikle saf metal oksitlerin sentezi için katalizde, sol-jel ve MOCVD (metal organic chemical vapor deposition) yöntemlerinde, nano malzemeler ve seramikler gibi farklı alanlarda çok fazla uygulanabilirliği nedeniyle araştırmacılar için oldukça büyük ilgi uyandırmıştır [2-9].

Alkoksitler ( $[M(OR)_x]_n$ ), ligand olarak alkoksi grupları (OR) ile bir veya daha fazla metal atomu veya yarı metal atomu (M) içeren bileşiklerdir. Bir alkoksi ligandı, bir alkolden (ROH) hidrojen atomu ayrıldığında veya bir eter (ROR) molekülünden R grubu ayrıldığında meydana gelir. Alkoksitler periyodik tablodaki elementlerin çoğu için bilinmektedir. Metalik elementlerin çoğu oksijene karşı aktiftir [10, 11].

İlerleyen yıllarda yapılan çalışmalarda metal alkoksitler heterojen kataliz, manyetizma, termoelektrik, süperiletkenlik, elektronik, optik, alkali metal iyon piller gibi alanlarda da çok sayıda uygulama bulmuştur. Tüm bu bahsedilen proseslerin gerçekleşmesi başlangıç molekülüne bağlıdır. Metal alkoksitlerin değişken bir koordinasyon küresinin olması, onları moleküler düzeyde uyarlamak ve istenen özelliklere sahip farklı materyal formlarına dönüştürmek için en uygun hale getirir. Bununla birlikte metal iyonunun elektronegatifliği, koordinasyon sayılarını artırma kabiliyeti, alkoksi gruplarındaki sterik engele bağlı olan moleküler yapıları ve yüksek reaktivitesi de istenen özelliklere katkı sağlar [12-14].

Metal alkoksitler, metal-oksijen bağları içerdiklerinden dolayı termal birikim veya ayrıştırma prosesleri, diğer inorganik tuzları içeren geleneksel yöntemlere kıyasla nispeten düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilebilir. Bu özellikler, metal alkoksitlerden türetilen metal oksitleri yüksek sertlik, kimyasal ve mekanik direnç ve yüksek sıcaklık kararlılığı gibi spesifik özelliklerle oldukça özel hale getirir [15, 16].

Farklı başlangıç maddeleri, stokiyometrik oranı kontrol altında tutarak nihai üründeki fiziksel ve kimyasal özellikleri etkileyen yapısal çevrenin özelliklerinde değişikliğe yol açabilir. Bu özellikler yüksek güvenilirlik, doğruluk ve tekrarlanabilir sonuçlarla modern uygulamalar için uygun morfolojiyi tahmin etmeye yardımcı olmaktadır. Yukarıda bahsedilen özelliklerden dolayı metal alkoksitlerin, çok iyi fonksiyonlara ve şekillere sahip materyallerin hazırlanmasında anahtar rol oynadığı açıktır [17].

Titanyum alkoksitlerin bir diğer uygulama alanı da katalizörlerdir. Titanyum metalinin katalitik uygulaması, temel olarak M(IV) bileşiklerinin Lewis asidik doğasından kaynaklanmaktadır. Çünkü titanyum oldukça elektropozitif ve nispeten küçük bir atomdur. Alkoksit ve ariloksit ligandlarının titanyum bileşikleri, zengin bir koordinasyon kimyası ve reaktivite sergilemektedir [18].

Titanyum alkoksitler yüksek aktiviteleri ve düşük toksisiteleri nedeniyle halkalı monomerlerin polimerizasyonu için farklı bileşiklerin geliştirilmesinde oldukça fazla araştırma konusu olmuştur. Bu durum titanyum metali için yeni şelatlayıcı ligand arayışı yaratmıştır [19]. Bileşikler ligandlar üzerindeki sterik gruplar tarafından etkilenebilirler. Ayrıca bir katalizörle polimerizasyonun reaktivitesi, metalin etrafındaki yığılmaya büyük ölçüde bağlı olabilir. Çünkü hacimli bir grup, gelen bir olefinin yaklaşımını engelleyebilir ve diğer yandan sonlandırma işlemlerini yavaşlatabilir. Bu sebeplerle polimerleşme reaksiyonlarında kullanılacak bileşikler için ligand seçimi oldukça önemlidir [20].

Metal etrafında farklı sterik gruplara sahip çeşitli tipte aminbis(fenolat)titanyum bileşikleri sentezlenmektedir. [ONNO]-tipi ligandlar metale dört dişli bir şekilde bağlanır, aromatik halka içeren grupların sterik hacmine bakılmaksızın oktahedral bis(izopropoksit) bileşiklerine yol açarlar. Bu bileşikler halkalı monomerlerin polimerleşme reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılır. Ayrıca bileşikteki elektron sunan ve elektron çeken süstitüe gruplar da katalitik özelliklerin geliştirilmesinde önemli rol oynar [21-23].

Katalitik aktiviteleri nedeniyle karboksilat ligandları içeren metal bileşikleri üzerinde de pek çok araştırma yapılmıştır. Salisilik asit türevleri sadece yapısal çeşitleri ile değil aynı zamanda biyolojik uygulamaları, spektroskopik ve elektrokimyasal davranışlarıyla da büyük ilgi görmektedir. Karboksilik asitler tek dişli, iki dişli ve

köprü gibi çeşitli modlarda metal iyonları ile koordine edebildikleri için iyi organik ligandlar olarak kategorize edilirler [24, 25].

Son yirmi yıldır metal bi- ve poli-nükleer alkokso ve alkokso-organometalik bileşiklerin kimyasının geliştirilmesine artan bir ilgi gözlenmektedir. Bu artan ilginin sebebi yukarıda bahsedilen sebeplerin yanı sıra kolay erişilebilir ve ucuz olmalarıdır [26].

Bu doktora çalışması kapsamında titanyum sililiminofenolat ve titanyum salisilat türevi bileşikler sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve bazı siklik esterlerin halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak işlevi araştırılmıştır. Sililiminofenolat türevlerinde ve salisilik asit türevlerinde elektron çekici ve elektron salıcı gruplar kullanılarak polimerleştirme reaksiyonlarına etkisi incelenmiştir. Ayrıca sıcaklık, süre, katalizör miktarı, ko-katalizör ilavesi gibi farklı parametrelerde halka açılma polimerizasyonu reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve bu parametrelerin de polimerleşmeye etkisi tartışılmıştır.

## 1. GENEL BİLGİLER

### 1.1. Metal Alkoksitler

Metal alkoksitler,  $[M(OR)_x]_n$  genel formülüne sahiptir. Burada M metal atomu, R bir aril veya alkil grubudur ve n, moleküler birleşme derecesidir. Metal alkoksitler en az bir M-O-R bağına içerirler [27]. Metal alkoksitlerin ilk sentezi Ebelman tarafından 1846 yılında gerçekleştirilmiştir. Ebelman yaptığı çalışmada izoamilalkol ve silisyum tetraklorürün tepkimesinden  $Si(OR)_4$  sentezini gerçekleştirmiştir.



Bouquet ve Ebelmanın yaptığı bir başka çalışmada ise bor metoksit, bor etoksit gibi bileşikler sentezlenmiştir. Bu çalışmalar Friedel-Crafts ve birkaç araştırmacının silisyum alkoksit türevlerini sentezlemesine ışık tutmuştur [28].

İlerleyen yıllarda birçok araştırmacı yaptıkları çalışmalarla metal alkoksitler kimyasına katkılar sağlayarak bugün de farklı amaçlarla kullanılan silisyum, bor, talyum, titanyum, alüminyum alkoksit gibi bileşikleri elde etmişler ve bunların türevlerini çeşitli uygulamalarda kullanmışlardır [29-31].

Metal alkoksitlerin endüstrideki ilk kullanımı dekarboksilasyon ve dehidrasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanmak amacıyla alüminanın sentezidir. Alkoksitlerin katalizör olarak kullanılmasındaki öncü kişi Tischtsenko'dur [32]. Aldehit ve ketonların alkollere indirgenmesinde alüminyum trietoksitlerin katalizör işlevini keşfetmiştir. Günümüzde neredeyse tüm metallerin alkoksitleri sentezlenebilmekte, özellikleri ve uygulama alanları hakkındaki çalışmalar çok hızlı ilerlemektedir [33].

### 1.2. Metal Alkoksitlerin Uygulama Alanları

Metal alkoksit türevleri, yapılarının ve özelliklerinin çeşitliliğinden dolayı kimya ve endüstri alanlarında oldukça fazla kullanım alanı bulmaktadır. Örneğin sideroforlar ve doğal pigmentler gibi biyolojik sistemlerde [34], host-guest(konak-konuk)

kimyasında, grup 4 ariloksitler metallokaliks[3,4]aren yapılarını oluşturmada sıklıkla görülmektedir [35]. Ayrıca titanyum katekolatların sarmal koordinasyon bileşiklerine kendiliğinden birleştiği bilinmektedir [36]. Koordinasyon kimyasında, katekol ligandları bu metaller için olağandışı polihedra koordinasyonunu stabilize edebilir. Bu da elektrokimyasal özelliklerin iyi ayarlanmasını sağlar [37].

Grup 4 metal alkoksit bileşikleri organik sentezlerde reaktif olarak yaygın şekilde uygulanmaktadır. Ketonlara kontrollü stereoselektif nükleofilik katılma örnekleri görülmektedir. Kemoselektif alkilasyon süreçlerinde alkillityum ve Grignard reaktiflerine alternatif olarak kullanılmaktadır [38]. Bu bileşiklerin endüstride son derece önemli uygulama alanları vardır. Seramik ve cam malzemelerin yanı sıra metaloksit filmler de kullanılmaktadır [39-42].

Geçiş metal alkoksitleri, bir dizi farklı işlemde katalizör olarak yaygın bir şekilde kullanılmakta ve metalosen bazlı katalizörlere oldukça rastlanmaktadır [43, 44]. Alkoksit, ariloksit gibi ligandların d-blok metalleri ile reaksiyonlarına ilgi büyüktür. Alkoksit ve ariloksit donör ligandları tipik katalizörlerle kıyaslandığında daha çok aktiflik göstermektedir [45]. Sonuç olarak grup 4 alkoksitler katalizör dizaynına geniş ölçüde katılmaktadır [46-49].

Grup 4 alkoksit türevi katalizörler [2+2] ve [2+3] siklo katılmalarda, esterifikasyon ve transesterifikasyon proseslerinde ve enantiyoselektif C-C bağı oluşturma reaksiyonlarında asimetric katalizör olarak kullanılmaktadır. Grup 4 alkoksit ve ariloksitler çeşitli polimerleşme reaksiyonlarında başlatıcı olarak kullanılmaktadır. İlk titanyum bazlı Ziegler-Natta tipi katalizörlerin  $\alpha$ -olefinlerin polimerleşme reaksiyonlarında kullanılması buna örnek olarak verilebilir [50-52].

Titanyum metali katalizör tasarımında kullanmak için oldukça dikkat çekicidir. Elektropozitif ve nispeten küçük olması kullanım açısından avantaj sağlamaktadır. Bu özellikler titanyumu oldukça yüksek lewis asiti yapar. Titanyum tetraalkoksitlerin izosiyanatlarla insertion reaksiyonlarını gerçekleştirdiği ve bunların potansiyel katalitik aktiviteleri olduğu keşfedilmiştir [53]. Titanyum tetraizopropoksitin reaktivitesi, esterleştirme ve ester değişim reaksiyonlarında çok iyi bir katalizör olarak kullanılması literatüre geçmiştir [54-56].

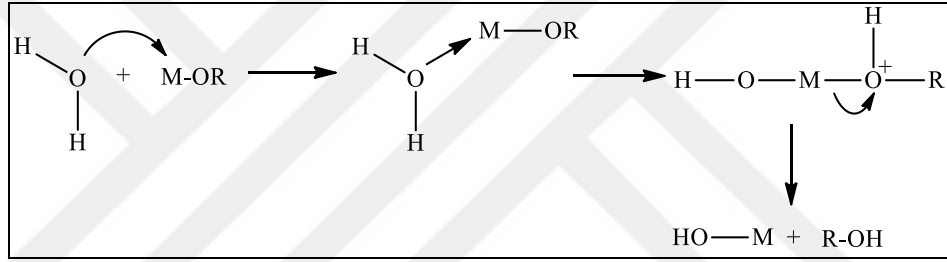
### 1.3. Metal Alkoksitlerin Tepkimeleri

#### 1.3.1. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri

Metal alkoksitler M-O-C bağından dolayı yüksek polariteye sahiptir. Bu nedenle kondenzasyon ve hidroliz gibi pek çok katılma ve nükleofilik yer değiştirme tepkimeleri verirler. Su ile de kolaylıkla tepkime vererek hidroksit meydana getirirler. Bu tepkimeye hidroliz denir [57].



Yukarıdaki tepkime sonucunda metal hidroksit ve alkol oluşur. Bu tepkime aşağıda Şekil 1.1.'de gösterilen basamaklardan meydana gelir [58].



Şekil 1.1. Metal alkoksitlerin hidroliz tepkimesi

Hidroliz tepkimesinde ise ilk olarak su molekülündeki oksijen atomu metale nükleofilik olarak saldırır. İkinci adımda metalin alkoksit grubuna sudan proton transferi gerçekleşir. Son olarak da alkol molekülü ayrılır.

Hidroliz tepkimesinin hızı bazı değişkenlere bağlıdır. Metal atomunun kısmi yükü arttıkça, ayrılan molekülün nükleofilik karakteri arttıkça ve metalin doymamlık derecesi arttıkça hidroliz hızı artar. Katalizör (asit veya baz) kullanımı da hidroliz hızını arttırmaktadır [59, 60].

Hidroliz reaksiyonu sonucunda oluşan metal hidroksitler kondenzasyon tepkimesi verirler. Üç farklı mekanizma üzerinden kondenzasyon gerçekleşir.

Alkoksilasyon: Bu mekanizmada Şekil 1.2'de gösterilen alkol eliminasyonu ile iki metal arasında oksijen köprüsü oluşur. Oksolasyon: Şekil 1.3'de gösterildiği gibi alkoksilasyonun izlediği mekanizma üzerinden gerçekleşir. Fakat burada ayrılan molekül sudur. Oksolasyon: Bu mekanizma metal atomunun koordinasyon küresi dolu

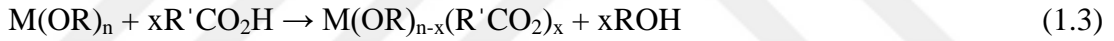


gerçekleşir. Hidroliz oranı n'den büyük ise olasyon ile gerçekleşir. Sıcaklığın artması hem hidroliz hem de kondenzasyon hızını arttırmaktadır [61, 62].

Silisyum alkoksitlerin dışında metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri çok hızlı ve kontrolsüz olarak gerçekleşmektedir. Kontrolsüz gerçekleşen tepkimeler sonucu elde edilen ürünler fazla bir öneme sahip değildir. Metal alkoksitlerin hidrolizini kontrollü olarak gerçekleştirmek için çeşitli organik ligantlar kullanılmaktadır. Bu organik ligantlar çeşitli fonksiyonel gruplara sahip asitler (metakrilikasit, vinilasetikasit),  $\beta$ -ketoesterler (etilasetoasetat, alil asetoasetat),  $\beta$ -ketonlar (asetilaseton, 3-alil pentan-2, 4-dion) polioller (polietilen glikol) gibi bileşiklerden oluşur. Bu ligantlar metal alkoksitler ile koordine edilerek hidroliz tepkimeleri kontrol altına alınır veya durdurulur [63, 64].

### 1.3.2. Metal alkoksitlerin organik asitlerle tepkimeleri

Metal alkoksitlerin asitler ile verdiği tepkime aşağıdaki gibi ifade edilebilir. Tepkime sonucunda bir eşdeğer asite karşılık bir eşdeğer alkol oluşur.



Burada x'in değeri yani ligantın maksimum kompleksleşme oranı alkolatın disosiyasyon derecesine bağlıdır. Oluşan bileşiğin hidrolizi sırasında ligant-metal bağı hidrolize uğramadan kalmaktadır. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sona erince asite bağlı yan gruplar daha değişik tepkimelerde (polimerizasyon gibi) kullanılabilir. Karboksilat ligandının metale dört farklı şekilde bağlanma olasılığı vardır [55, 66].

#### 1.3.2.1. Metal-karboksilat etkileşimleri

Bugün metal karboksilatlar hem araştırma için hem de endüstri için önemli bir bileşik sınıfıdır. Boyalarda, gres yağlarında, sabunlarda, tarım ilaçlarında ve tıbbi ilaçlarda olmak üzere pek çok alanda kullanılırlar. Bunun yanı sıra reaktif ve katalizör olarak da kullanıldıkları bilinmektedir.

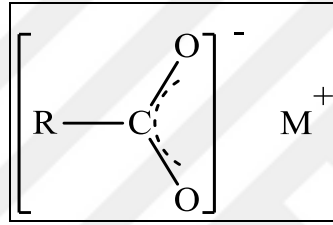
Metal bileşikleri oluşturmak için kullanılacak çok çeşitli karboksilik asitler vardır. Bazıları basit alkil veya aril grupları içerir bazıları ise tersiyer bütül ve mesitil



gibi hacimli gruplar içerir. Bir kısmı da donör özellik gösteren amin, hidroksil, fosfin, piridil ve karboksil grupları içerirler. Bu açıdan bakıldığında karboksilatı değiştirerek bir metal bileşiğinin özelliklerini değiştirmek mümkündür [67].

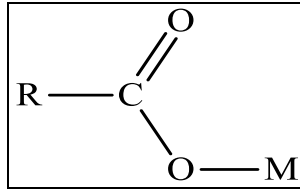
Metal karboksilat etkileşimleri dört ana tür adı altında toplanmıştır. Bunlar iyonik, tek dişli, çift dişli ve köprü şeklinde sınıflandırılır [68].

İyonik bağlanma modu, Şekil 1.5'te gösterildiği gibi elektropozitif metallerde gözlemlenir ve karboksil grubunun simetrik doğası ile karakterize edilir. İdeal olarak eşit C-O bağ uzunlukları mevcuttur, O-C-O grubunun simetrik ve asimetrik uzantıları arasında küçük bir fark kızılötesi spektrumunda gözlenir.

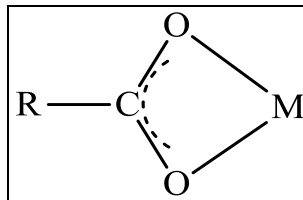


Şekil 1.5. İyonik bağlanma gösterimi

Tek dişli bağlanma modu, koordinasyonu doymuş metal merkezlerinde sıklıkla gözlemlenir. Karboksilat bağlarının asimetrik yapısı C-O bağ titreşiminde önemli farklılıklar gösterir  $\Delta[\nu_{\text{asym(o-c-o)}}-\nu_{\text{sym(o-c-o)}}]$  (Şekil 1.6).

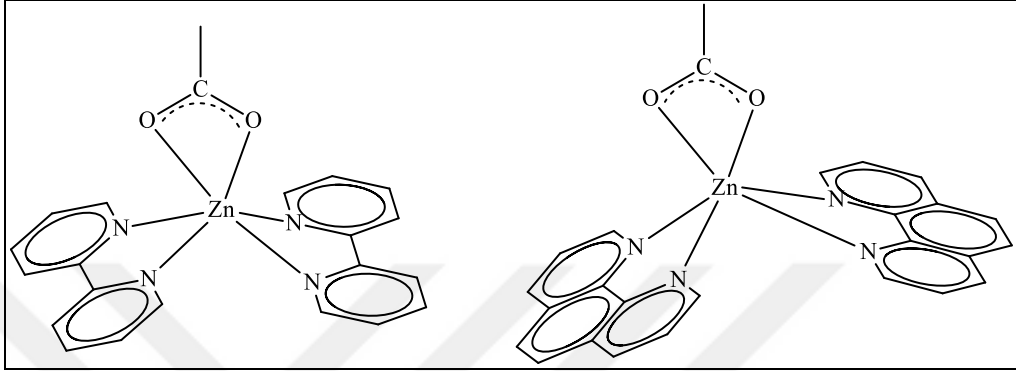


Şekil 1.6. Tek dişli bağlanma gösterimi



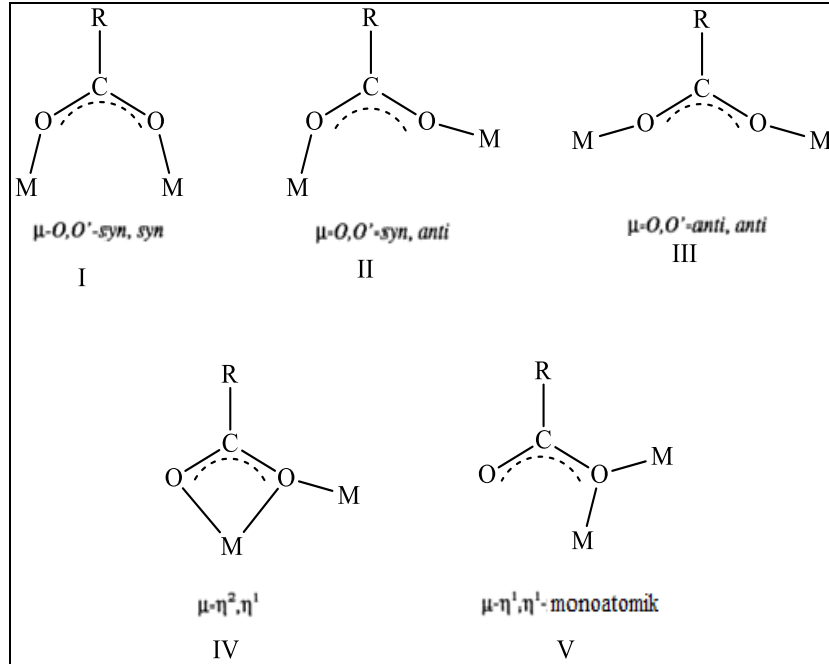
Şekil 1.7. Çift dişli bağlanma gösterimi

Çift dişli (şelat) bağlanma simetrik veya çoğunlukla da asimetrik olabilir. Simetrik şelat yapılar iyonik ve iki C-O bağı eşit olan tek dişli köprü karboksilatlarla benzerlik gösterirler. Bu, iyonik sistemlerden daha düşük olan küçük gerilme frekansı farklılıklarına yol açar. Simetrik olmayan sistemlerde olduğu gibi, simetrik şelatlar küçük O-C-O ve O-M-O açılarında sahiptir (Şekil 1.7).

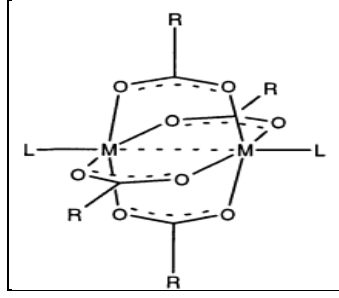


Şekil 1.8. Çift dişli bağlanmış çinko bileşikler

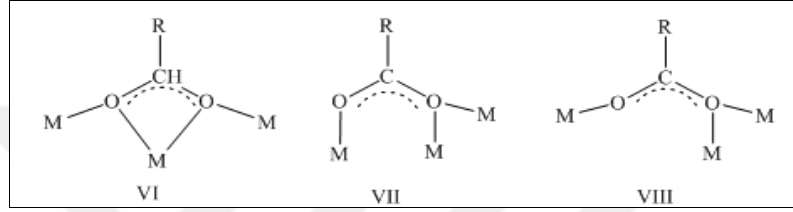
Metal karboksilatlarında köprü modu en sık gözlemlenen koordinasyon türüdür (Şekil 1.9-1.13.). Bu bileşik türleri kaç tane metal merkezinin birbirine bağlandığına, şelasyon meydana gelip gelmediğine, metal oksijen bağlarının nasıl olduğuna bağlı olarak karboksil fonksiyonuna göre yönlendirilir [69, 72].



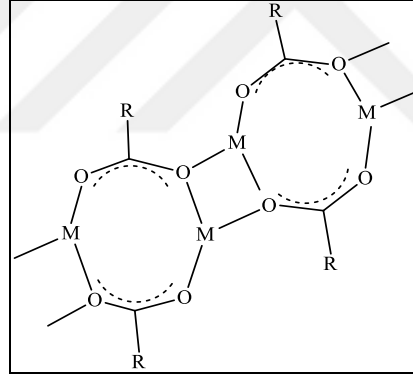
Şekil 1.9. İki metal merkez içeren karboksil köprü türleri



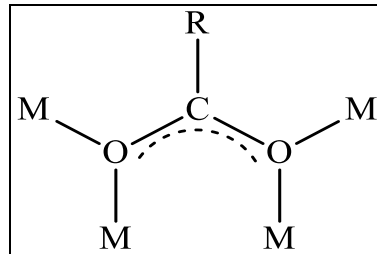
Şekil 1.10. 'Paddle Wheel' yapısı, syn-syn köprü karboksilatlar



Şekil 1.11. Üç metal merkez arasında karboksil grubunun köprü modü

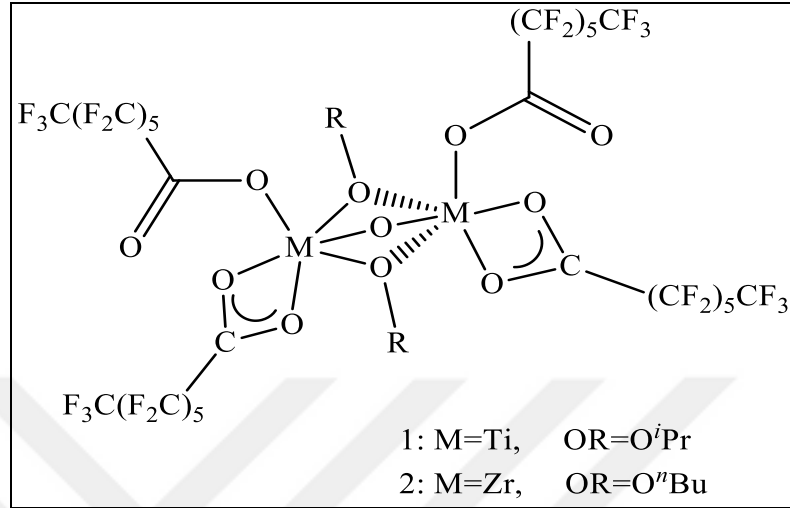


Şekil 1.12. Bazı Cu(I) ve Ag(I) karboksilatlarında olan köprü yapısı



Şekil 1.13. Dört metal merkeze köprü olan karboksilat yapısı

Yapılan bir çalışmada aktif bir alkoksit grubu içeren binükleer titanyum, zirkonyum ve alüminyum perfloroheptanoat bileşikleri sentezlenmiştir. Bu bileşikler alkoksit ve okso köprüleriyle formülize edilmiştir (Şekil 1.14.).



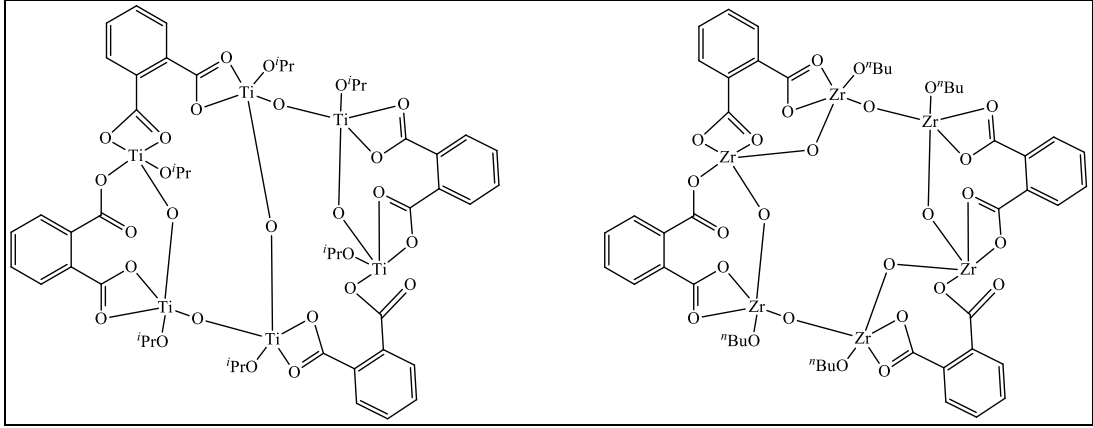
Şekil 1.14. Dimerik titanyum ve zirkonyum salisilat bileşikleri

Şekil 1.14'de gösterildiği gibi simetrik tip alkoksit köprüler içeren dititanyum ve dizirkonyum bileşikleri, şelat perfloroheptanoat ligandlarıyla stabilize edilmiştir. Spektroskopik verilere dayanarak dimerik bir yapı önerilmiş ayrıca aynı bileşime sahip tetramer ya da heksamer yapıların da oluşabileceği öne sürülmüştür. Bununla birlikte bu bileşikler GPTS monomerinin halka açılma polimerizasyonunda 75 °C'de aktiflik göstermiştir [73].

Bu tip köprülü bileşiklerin siklik monomerlerin halka açılma reaksiyonunu başlatması uç alkoksitlere sahip aktif türleri oluşturmasına bağlıdır dolayısıyla alkoksit molekülünün kırılması gerekir [74].

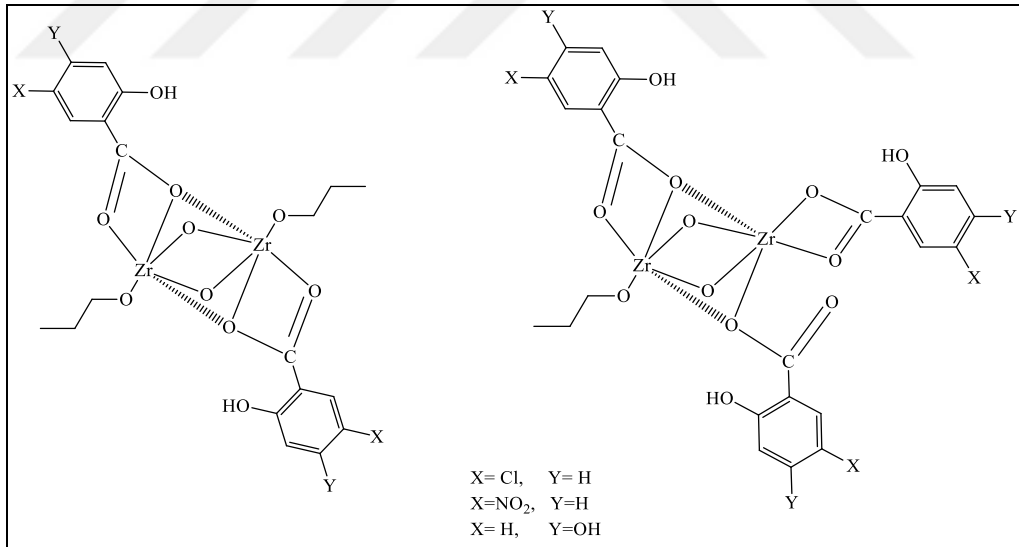
Bu çalışmada perfloroheptanoat ligandının elektron çekici özelliği sayesinde metal iyonunun merkezinde elektron yoğunluğu azalmıştır. Bu etkiden dolayı metal-alkoksit bağı daha polar hale gelmiş ve alkoksit grubu kolaylıkla halka açılma reaksiyonunu başlatmıştır [75].

Diğer bir çalışmada Şekil 1.15'deki bileşikler sentezlenmiş ve halka açılma reaksiyonlarında test edilmiştir. 75 °C'de 48 saatte GPTS monomeri kullanılarak titanyum ftalat için %70, zirkonyum ftalat için %88 dönüşüm elde edilmiştir [76].



Şekil 1.15. Titanyum ftalat ve zirkonyum ftalat bileşikleri

Şekil 1.16'da gösterilen zirkonyum salisilat bileşikleri  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin halka açılma reaksiyonunda çalışılmıştır. Salisilat üzerindeki elektron çekici grupların katalitik aktiviteyi arttırdığı ve polimerizasyon reaksiyonlarını desteklediği bilinmektedir. Klor süstitüenti içeren salisilat bileşiği en yüksek aktiviteyi göstermiştir. Oniki saat, 100 °C'de en yüksek 36810 Da molekül kütlesi elde edilmiştir. Bu etki zirkonyum merkezinin asitliğinin artmasına atfedilmiştir [24].

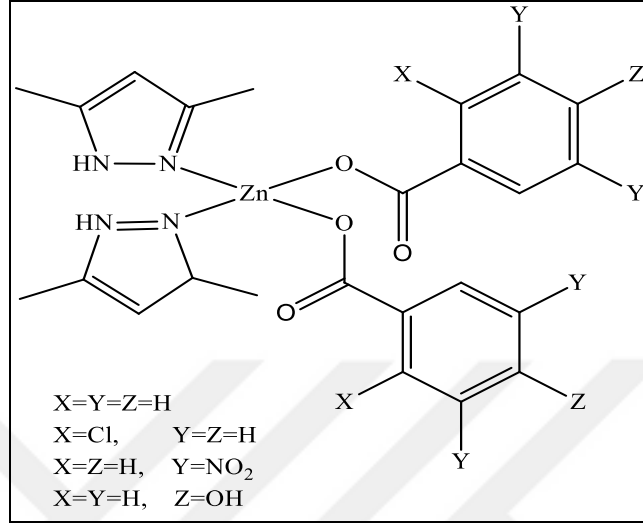


Şekil 1.16. Zirkonyum salisilat bileşikleri

Sonuç olarak zirkonyum bileşiklerinin katalitik aktivitesinin hem ligandlar üzerindeki süstitüe gruplara hem de karboksilat ligandlarının sayısına bağlı olduğu sonucuna varılmıştır [24].

Benzer bir çalışma çinko bileşikleri ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 1.17.). Elde edilen çinko bileşiği  $\epsilon$ -kaprolakton ve D,L-Laktid monomerlerinin halka açılma

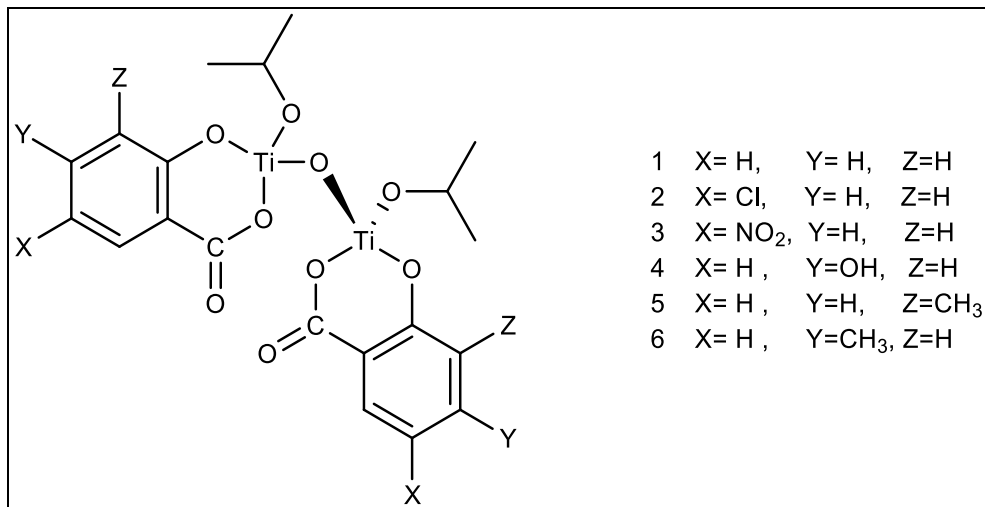
reaksiyonunda sırasıyla çözücüsüz ortamda ve toluende, yüksek sıcaklıklarda çalışılmıştır. Bu bileşiklerin halka açılma polimerizasyonu için çok iyi başlatıcılar olduğu tespit edilmiştir [77].



Şekil 1.17. Pirazol çinko salisilat bileşikleri

Yıldız tarafından yapılan bir çalışmada elektron çekici ve elektron sunucu sübstitüentlere sahip titanyum salisilat bileşikleri sentezlenmiş ve  $\epsilon$ -kaprolakton için halka açılma reaksiyonu 100 °C'de 5 ve 16 saatte çalışılmıştır (Şekil 1.18.).

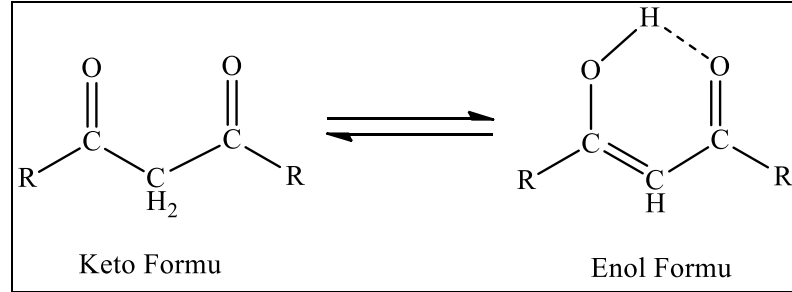
Sonuç olarak elektron verici sübstitüe gruplara sahip titanyum salisilat bileşiklerinin, elektron çekici sübstitüe gruplara sahip titanyum salisilat bileşiklerinden daha fazla katalitik etkinlik gösterdiği sonucuna varılmıştır [78].



Şekil 1.18. Titanyum salisilat bileşikleri

### 1.3.3. Metal alkoksitlerin $\beta$ -keto bileşikleri ile tepkimeleri

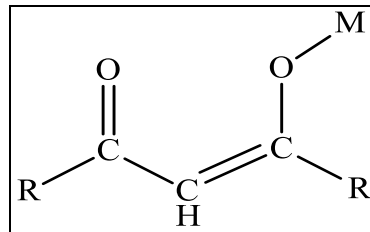
$\beta$ -keto bileşikleri  $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$  grubunu içeren  $\beta$ -ketoesterler,  $\beta$ -ketoamitler,  $\beta$ -diketonlar gibi bileşiklerdir. Bu bileşikler keto-enol tautomerisine sahiptir.



Şekil 1.19. Keto-enol tautomerisi

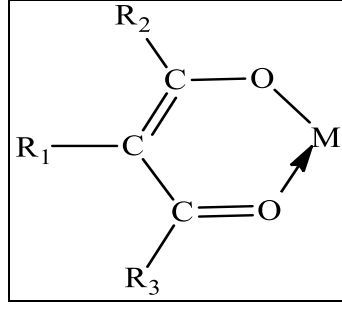
Keto-enol formu dengesi karbonil karbonlarına bağlı gruplara göre değişmektedir. Bağlı grupların elektronegativitesi arttıkça enol formunun miktarı artmaktadır.  $\beta$ -diketo bileşiklerinin enol tautomerisi aktif hidroksil grubu içermektedir. Bu hidroksil grubu nedeniyle  $\beta$ -diketo bileşikleri metal alkoksitler ile tepkimeye girerler. Ligandın metal alkoksit ile yaptığı bileşiğin bağı oldukça kararlı olup hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerinde kolaylıkla kırılmaz. Aşırı su eklendiğinde bile ligand metal alkoksitten uzaklaştırılmaz [79].

$\beta$ -diketo bileşikleri metallerle dört şekilde bağlanarak bileşik oluştururlar. Oksijen bağlı  $\beta$ -diketo bileşikleri, oksijen üzerinden Şekil 1.20'deki gibi tek dişli ve Şekil 1.21'deki gibi çift dişli olarak bağlanırlar.



Şekil 1.20.  $\beta$ -Diketo bileşiklerinin tek dişli bağlanması

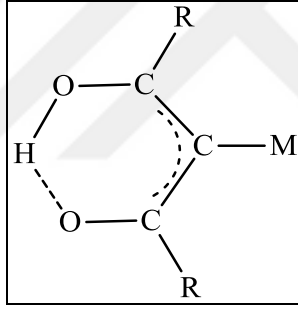
Ligandın çift dişli bileşik oluşturma olasılığı altı üyeli halka oluşumu ve şelat etki nedeniyle daha fazladır (Şekil 1.21.).



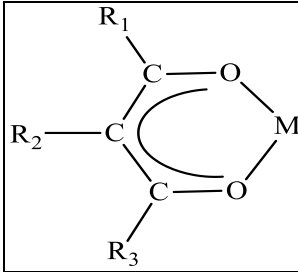
Şekil 1.21.  $\beta$ -Diketo bileşiklerinin çift dişli bağlanması

Karbon bağı  $\beta$ -diketo bileşiklerinde, bileşikler alkali ortamlarda hazırlandığından oldukça kararlıdır (Şekil 1.22.).

$\beta$ -diketo şelat bileşiklerinde Şekil 1.23'de gösterildiği gibi her iki keto oksijeni üzerinden bağlanma gerçekleşir. Bu bağlanma aromatik karakter ve şelat etki nedeniyle oldukça kuvvetlidir.



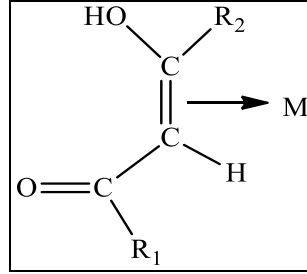
Şekil 1.22. Karbon bağı  $\beta$ -diketo bileşiklerinin genel yapısı



Şekil 1.23.  $\beta$ -diketo şelat bileşiklerinin yapısı



Olefin bağılı β-diketo bileşikleri genellikle polar olmayan organik çözücülerde kararlıdır (Şekil 1.24.). Yapılan çalışmalar sonucu çoğunlukla oksijen ve karbon bağılı β-diketo bileşiklerinin oluştuğu gözlemlenmiştir [80].



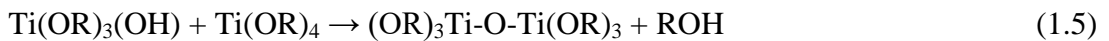
Şekil 1.24. β-Diketo bileşiklerinin olefin bileşiklerinin yapısı

#### 1.4. Titanyum Alkoksitlerin Özellikleri

##### 1.4.1. Titanyum alkoksitlerin kimyasal özellikleri

Titanyum alkoksitlerin kimyası ve aktifliği metal-oksijen bağının doğasına bağlıdır. Bu bağın polarizasyonunu oksijen atomu üzerindeki  $\delta^-$  yük ve metal üzerindeki  $\delta^+$  yük oluşturur. Bu durum metali nükleofillerin saldırısına ve oksijeni de elektrofillerin saldırısına açık hale getirir. Bu özellikler titanyum alkoksitleri alkol, fenol gibi hidroksilik ajanlara ve özellikle suya karşı oldukça aktif yapar [81].

Titanyum alkoksitler alkoks, oks ve hidroks gruplarının bir kombinasyonu ile bileşikler oluşturmak üzere su ile kolayca reaksiyona girebilirler. Reaksiyonun suyun nükleofilik koordinasyonu, hidroliz ve ardından titanoksan ürünlerinin oluşumu yoluyla başlayacağı varsayılmıştır [82].

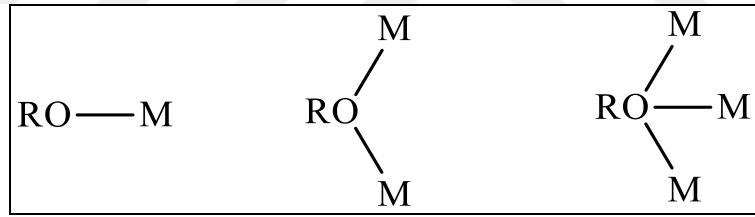


Bu reaksiyon çok kolay gerçekleştiği için özellikle önemlidir. Eğer bu reaksiyondan kaçınılması gerekiyorsa titanyum alkoksitler kullanılırken susuz koşullarda muhafaza edilmelidir.

#### 1.4.2. Titanyum ligand bağlanması

Titanyum alkoksitlerin bağ uzunlukları farklılık göstermektedir (Şekil 1.25.). Bağ uzunlukları sırası ( $\mu_3$ ) köprü > ( $\mu_2$ ) köprü > uç bağlanma sırasındadır. Bununla birlikte uç alkoksitler özellikle de ariloksitlerin bağ uzunlukları daha kısa ve bağ açıları daha geniştir hatta bazı durumlarda  $180^\circ$ 'ye yakındır. Bu etki genellikle titanyumun d orbitallerine oksijen atomunun bir çift  $\pi$  elektronu vermesiyle açıklanmaktadır. Bununla birlikte oksijenden metale verilen  $\pi$  elektronları 2 ile 4 arasında değişebilir. Genelde daha geniş açılar daha fazla miktarda  $\pi$  elektron sunmayla ilişkilendirilmiştir [83, 84].

Molina, Sundberg ve arkadaşları  $TiX_3(OMe)$  (X=Hidrür ya da halojenür) bileşiklerinin bağ açılarını karşılık gelen germanyum bileşikleriyle karşılaştırmak için hesaplamalı yöntemler kullanmıştır. Germanyum bileşiklerinin LUMO d orbitallerinin enerjisi çok yüksek iken titanyum bileşiklerinin d orbitallerinin enerjisi daha düşüktür. Bu da germanyumun  $\pi$  elektron alıcılığını azaltır [85, 86].

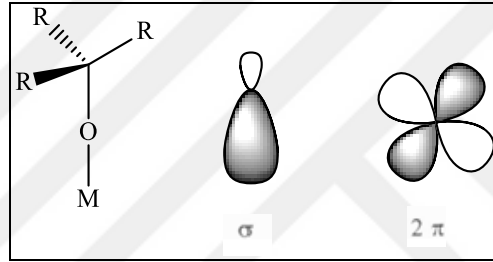


Şekil 1.25. Olası bağlanma modları: sırasıyla uç,  $\mu_2$  ve  $\mu_3$

Önceki çalışmalar M-OR mesafesinin uç bağlanmadan ikili ve üçlü köprü bağlanma moduna geçerken giderek arttığını göstermiştir ( $\mu^3$  köprü >  $\mu^2$  köprü > uç bağlanma modu). Uç alkoksitler genellikle doğrusal modda bağlanır ve M-O mesafesi kısa ve güçlüdür [87]. Geçmişte bu etki genellikle oksijen atomlarından  $\pi$  elektron çiftinin titanyum üzerindeki boş d orbitallerine sunulmasına, iki ya da dört elektron arasında değişen sayıda elektron sunulması çoklu bağ karakterinin varlığına atfedilmiştir [88]. Bu nedenle beklenti, bu bileşiklerdeki metal-oksijen bağının temel olarak sigma bağından ve ayrıca M-O vektörüne dik olan iki p orbitalinden oluşmasıdır (Şekil 1.26.).

Alkoksit, ariloksit ve ilgili oksijen verici ligandların metale bağlanmasında, oksijen ve metal arasındaki bağlanma ve iyonik bağlanma modelinin nispi katkısı en yaygın

vurgulanan konudur. Alkoksi ve ariloksi gruplarında bulunan oksijen atomundan gelen  $\pi$  elektron yoğunluğu yapıyı ve reaktiviteyi belirler. Bu özelliklerinden dolayı da yoğun inceleme konusu olmuştur [89]. Böyle bir bağın varlığı oksijen atomu için bazı geometrik sonuçlar doğurur. Birkaç grup bu etkileşimleri kanıtlamak için geçiş metal alkoksitlerini araştırmaya çalışmıştır. Genelde daha büyük M-O-C açılarının daha fazla  $\pi$  elektron sunma miktarıyla ve daha fazla çoklu bağ karakteriyle ilişkili olduğu düşünülmüştür. Tüm bu bilgiler göz önünde bulundurulduğunda M-O bağ uzunluğu ve M-O-R bağ açısı arasında bir ilişki olduğu bekleniyordu ama yapılan bir çalışmada M-O-R açısının genel olarak M-O bağının bir ölçüsü olarak kullanılamayacağı ve bu bileşiklerdeki bağlanmanın özünde iyonik olduğu vurgulanmıştır [90-93].



Şekil 1.26. Alkoksit ligandlarındaki oksijen atomunun  $\sigma$  ve  $\pi$  orbitalleri

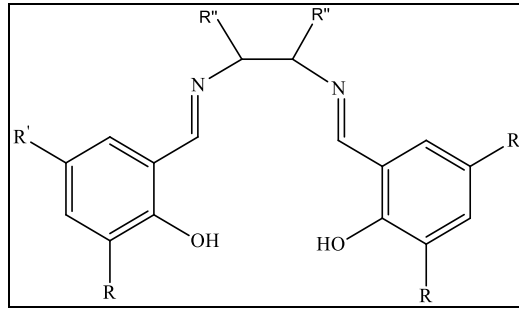
Rothwell ve Parkin yaptıkları bir çalışmada M-O bağ uzunluğunu Nb, Ta ve Zr bileşikleri için M-O-R açısının bir fonksiyonu olarak araştırmış ancak iki parametre arasında herhangi bir korelasyon bulamamıştır [94, 95]. Yine aynı parametreler için bir lantanit olan Sm bileşikleri incelenmiş, onda da herhangi bir ilişki bulunamamıştır [96]. Bunun yerine kısa M-O bağı için elektrostatik bir yaklaşım önerilmiştir [97]. Bu iki atom arasındaki elektronegatiflik farkı dikkate alınarak önerilmiştir. Bu durumda M-O-R bağ açısının güçlü bir sterik kontrolün sonucu olduğu gösterilmiştir. Bu sonuçlar metal alkoksit bileşiklerinde yapısal olarak  $\pi$  etkileşimi için olan önemli bilgileri büyük ölçüde zayıflatır ama  $\pi$ -bağı olmadığı anlamına da gelmez.

Yapılan son çalışmalarda genel formülü  $MX_3(OMe)$  olan titanyum ve germanyum bileşiklerinin M-O-C bağ açıları kıyaslandığında titanyum bileşiklerinde d orbitallerinin daha düşük enerjide olduğu görülmüştür. Her iki bileşikteki M-O-C

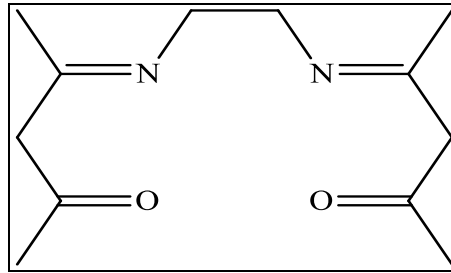
açılarının analizi, titanyum bileşiklerinin esas olarak çoklu bağ karakterinden dolayı doğrusal olduğunu göstermiştir [98].

#### 1.4.2.1. Salen ligandları ve bileşikleri

Salen tipi ligandlar, salisilaldehit ya da türevleri ile diamin bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenir. Tetradentat  $N_2O_2$  donor Schiff bazı ligandları meydana gelir. Bu tür ligandlar Salen ailesine aittir ve basitçe "Salen-tipi" ligandlar olarak adlandırılır. Bu Salen tipi ligandlar, geçiş metallerinin çok sayıda polinükleer bileşiklerinin hazırlanmasında kullanılmıştır [99-102]. En yaygın örnekleri yukarıdaki Şekil 1.27'deki (*N, N'*-bis(salisiliden)-1,2-etilendiamin) türevleridir. Aşağıdaki Şekil 1.28'deki salen ligandı, ve bunun bakır(II) bileşiği Combes tarafından sentezlenmiştir [103].



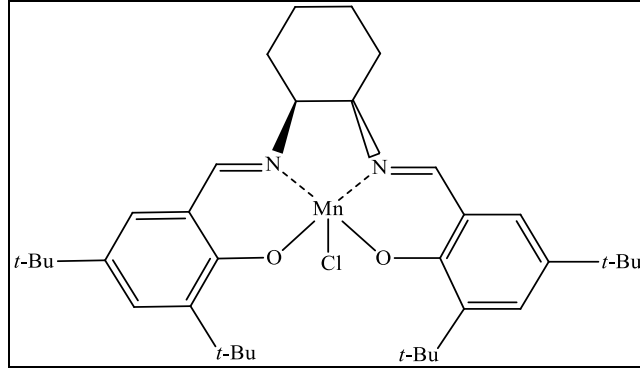
Şekil 1.27. Salen ligandı



Şekil 1.28. İlk yayınlanan salen ligandı

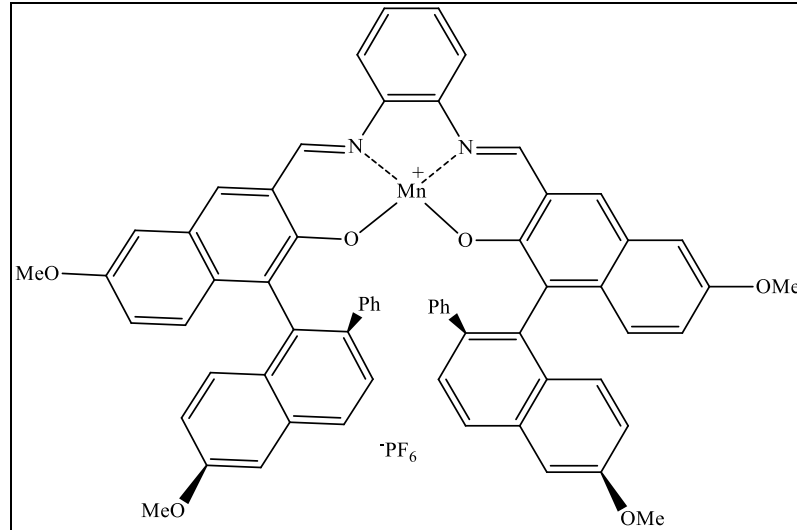
Daha yakın zamanlarda bis-salisilaldimin salen ligandlarının bileşikleri ve bunların türevleri, özellikle asimetrik reaksiyonlarda katalizde giderek daha önemli hale gelmiştir [104-106]. Asimetrik katalizde kullanılan en yaygın salen bileşikleri mangan bileşikleridir. En iyi bilinen mangan salen katalizörü, Şekil 1.29'da gösterilen Jacobsen'in katalizörüdür.

Jacobsen katalizörü olefinlerin enantiyoselektif epoksidasyonu için en verimli katalizördür. Reaksiyon %97 verimle gerçekleşmiştir [107].



Şekil 1.29. Jacobsen katalizörü

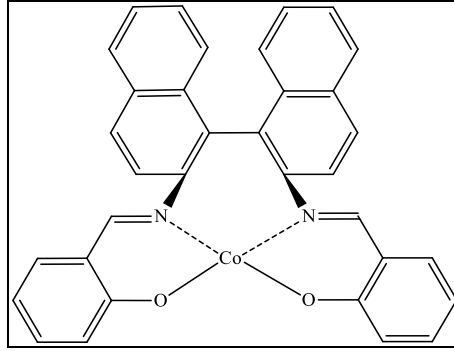
Katsuki de aynı zamanlarda aynı reaksiyon için aşağıda gösterilen katalizörü kullandığı çalışmasını yayınlamıştır (Şekil 1.30.). Bu bileşik, Jacobsen'in katalizöründen daha az enantioselektiflik göstermiştir. Katsuki, donör yardımcı bir oksidanın enantioselektiflik için gerekli olduğunu ilk gösteren kişi olmuştur [108, 109].



Şekil 1.30. Katsuki'nin katalizörü

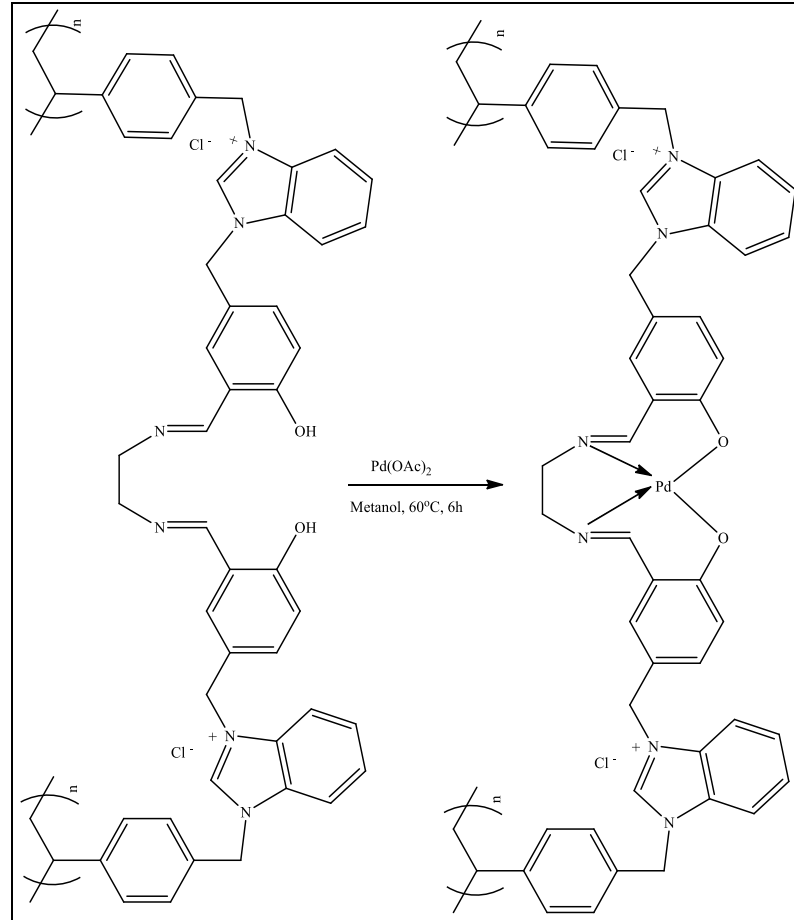
Jacobsen katalizörü epoksidasyon reaksiyonunda kullanıldıktan sonra sülfidlerin oksidasyonu, hidroksilasyon, aziridasyon, keto-silil eterlerin oksidasyonu ve rasemik allenlerin çözünürlüğü gibi çeşitli diğer organik dönüşümlerde kullanılmıştır [110]. Aşağıda farklı metallerle sentezlenmiş ve farklı amaçlarla katalizör olarak kullanılmış literatür örnekleri verilmiştir.

Şekil 1.31’de gösterildiği gibi salen benzeri ligandların kobalt bileşikleri, hidroksilasyonlar, siklopropanasyon, epoksit halka açılması dahil olmak üzere çeşitli organik dönüşümler için kullanılmıştır [111-114].



Şekil 1.31. Kobalt-salen bileşiği

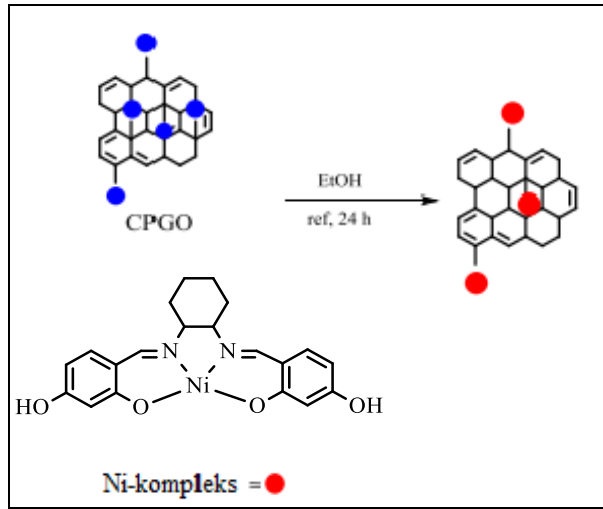
Aşağıda Şekil 1.32’de gösterilen palladyum-salen türevi heterojen katalizör Mirozoki-Heck C-C çapraz bağlama reaksiyonunda kullanılmıştır. Katalizörün yeniden kullanılabilirliği de araştırma konuları arasındadır.



Şekil 1.32. Polimer destekli Pd-salen bileşikleri

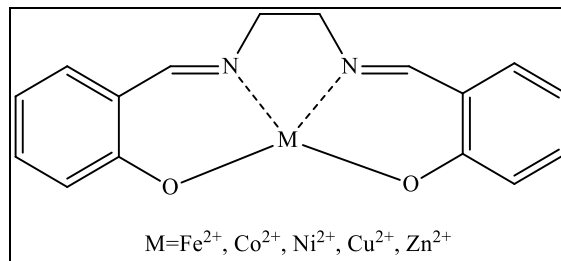
Katalizör filtrasyon ile kolayca ayrılmış ve yeniden kullanılabilirliği optimize koşullar altında değerlendirilmiştir. Sıcak filtrasyon testi katalizörün heterojen olduğunu, reaksiyon koşulları altında çok aktif olduğunu, yeni hazırlanmış taze katalizörüne benzer aktiviteleri beşinci döngüye kadar koruduğunu tespit etmiştir [115, 116].

Şekil 1.33’de gösterilen çalışmada homojen Ni(II) bileşiğinin grafen oksite (GO) kovalent bağlanması tasarlanmış, karakterize edilmiş ve bir oksidan olarak *t*-BuOOH kullanılarak olefinlerin epoksidasyonundaki katalitik özellikleri incelenmiştir. Sonuç olarak katalizör epoksidasyon reaksiyonlarında önemli derecede aktivasyon kaybı olmaksızın yeniden kullanılabilirlik ve seçicilik göstermiştir [117].



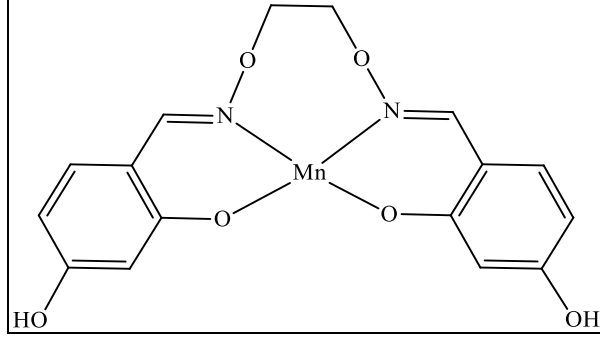
Şekil 1.33. Heterojen katalizörün şematik gösterimi

Yapılan bir diğer çalışmada M-salen bileşikleri (M=Fe(II), Co(II), Cu(II), Ni(II)) sentezlenmiş, benzoinin benzile katalitik oksidasyonunda kullanılmıştır (Şekil 1.34.). Kataliz sonuçları Fe-salen ve Co-salen bileşiklerinin benzoinin benzile oksidasyon reaksiyonunda yüksek katalitik aktivite sergilediğini göstermiştir [118, 119].



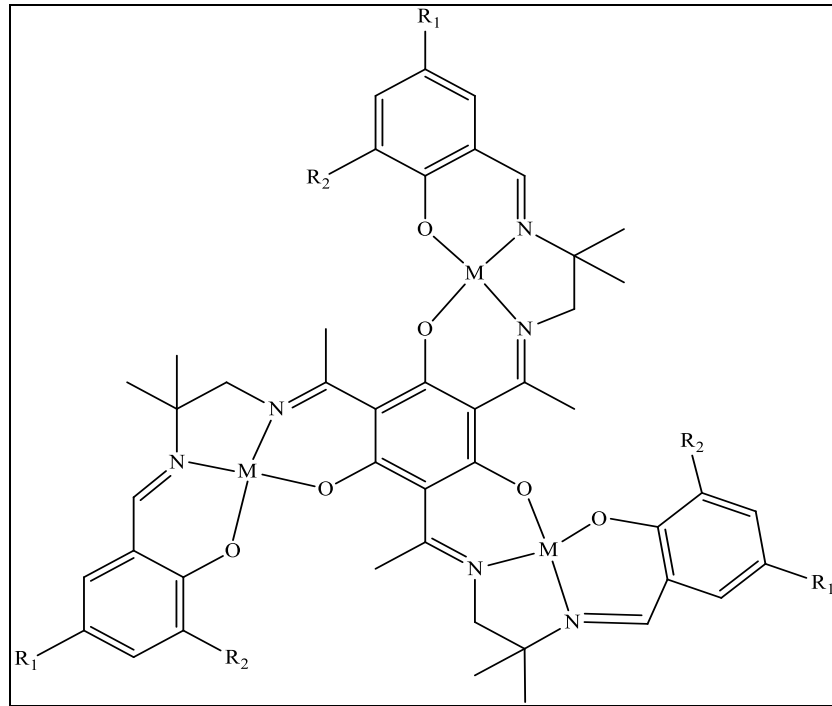
Şekil 1.34. M-salen bileşiklerinin yapısı

Aşağıda Şekil 1.35’de gösterilen Mn-salen türevi katalizörün hidroksil grupları (fenolik kısım) aracılığıyla bağlanma ajanı olarak 1,4-diizosiyanatobütan ile MCM-41 üzerine tutturularak incelenmiştir. Elde edilen bu katalizör H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında alkenlerin oksidasyonu için kullanılmıştır [120].



Şekil 1.35. Mn-salen türevi bir katalizör

Glaser ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada triple-salen ligandları manyetizma uygulamaları için geliştirilmiştir (Şekil 1.36.). Heptanükleer bileşiklerde manyetik etkileşimi gözlemlemişlerdir [121].

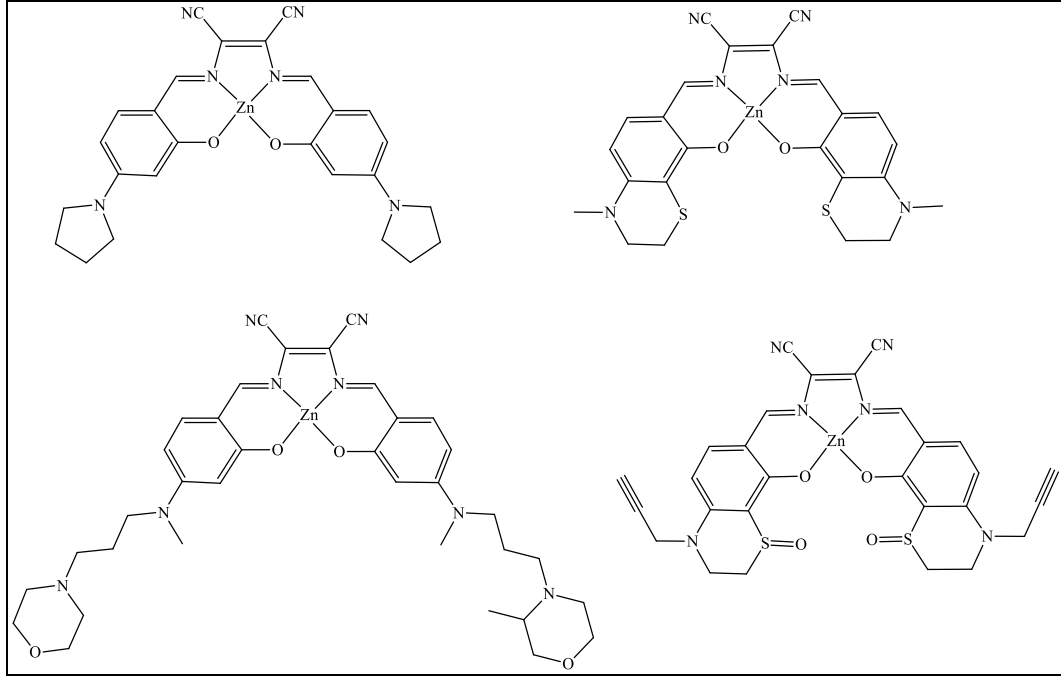


Şekil 1.36. Glaser ve arkadaşları tarafından geliştirilen triple salen(talen)bileşikleri

Zn-salen bileşiklerinde metal iyon değişimi nedeniyle pH algılamayla etkileşim gözlenmiştir (Şekil 1.37.). Zn-salen bileşiklerinin düşük redoks aktivite, düşük



toksinite, yüksek parlaklık, iyi derecede foto ve kemostabilite gibi avantajlarından dolayı canlı hücrelerin lüminesans görüntülenmesi için prob olarak kullanılabilceği sonucuna varılmıştır [122- 124].



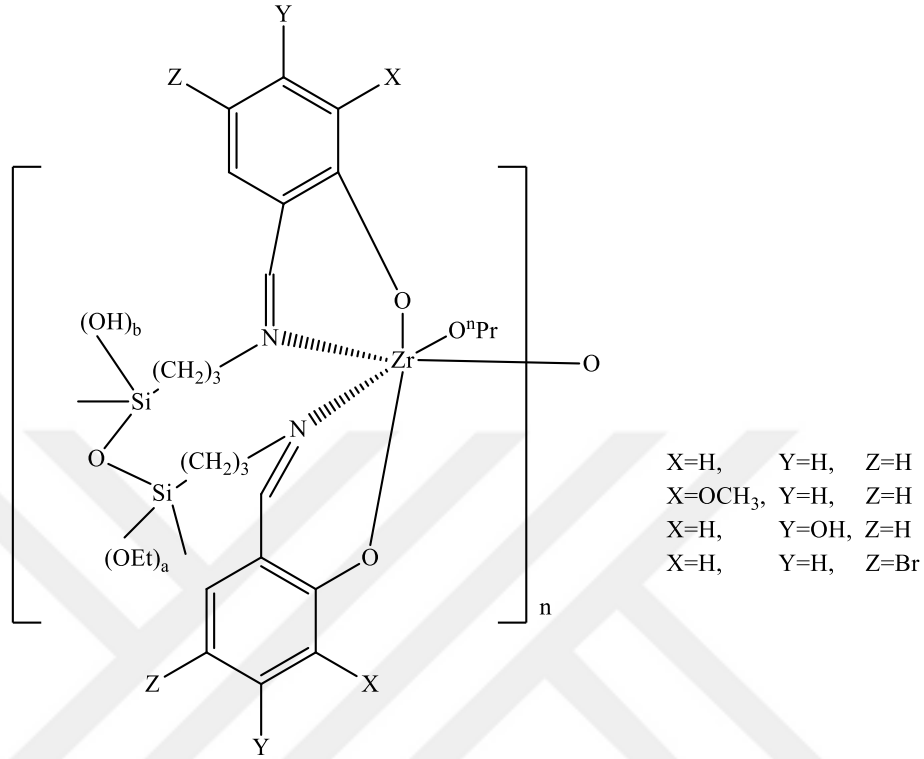
şekil 1.37. Zn-salen bileşikleri

Mert tarafından yapılan bir çalışmada zirkonyum sililiminofenolat bileşikleri sentzlenerek karakterize edilmiştir. Bileşikler için önerilen yapı şekil 1.38'de gösterilmektedir. Elde edilen bileşikler GPTS ve LLA monomerlerinin halka açılma polimerizasyonunda test edilmiştir. Polimerizasyon reaksiyonunda kokatalizör kullanılmamıştır. Reaksiyon koordinasyon-arayagirme mekanizması üzerinden gerçekleşmiştir. Zr-O<sup>n</sup>Pr bağı daha polar olmasından ve iyonik çevresinden dolayı yüksek aktivite göstermiştir [239].

Yıldız tarafından da titanyum sililiminofenolat bileşikleri çalışılmış, elektron sunucu ve elektron çekici sübstitüentlerin PCL ve PLLA sentezindeki etkisi araştırılmıştır. Reaksiyonlar farklı sürelerde ve sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon koordinasyon-arayagirme mekanizması üzerinden gerçekleşmiştir [125].

Elde edilen sonuçlara göre daha yüksek verimle daha yüksek molekül kütleli polimerler elektron sunucu sbstitente sahip titanyum bileşiklerinde gözlemlenmiştir. Bu gözlemlere göre elektron sunucu sbstitente sahip titanyum

bileşiklerinin elektron çekici sübstitüente sahip titanyum bileşiklerine göre halka açılma reaksiyonunda daha etkili olduğu söylenebilir [125].



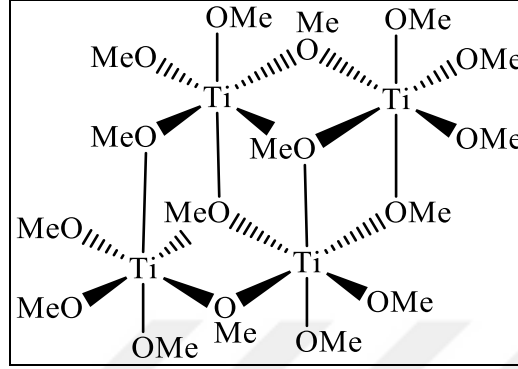
Şekil 1.38. Zirkonyum sililiminofenolat bileşikleri

### 1.4.3. Titanyum alkoksitlerde moleküler karmaşıklık ve yapı

Titanyum alkoksitlerde metal atomları  $\mu_2$ ,  $\mu_3$  alkoksit köprüleri oluşturarak oktahedral bir geometri oluşturma meyilindedirler. Gerçekte titanyum alkoksit bileşiklerinin oluşması ligandın alkil grubunun dallanma seviyesine ve büyüklüğüne bağlıdır. Kısa zincirli dallanmamış bileşiklere göre daha geniş ve daha çok dallanmış grupların birleşme ihtimali daha düşüktür.

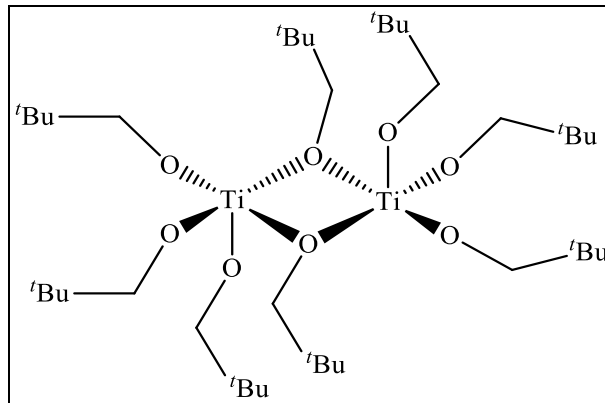
Ebulioskopi ve kriyoskopi homoleptik titanyum bileşikleri ([Ti(OMe)<sub>4</sub>], [Ti(OEt)<sub>4</sub>], [Ti(O<sup>i</sup>Bu)<sub>4</sub>]) için moleküler karmaşıklık önermiştir. Ayrıca moleküler karmaşıklık EXAFS ve XANES ile de çalışılmış ve etoksit ve n-bütoksitin trimerler, izopropoksitin ise monomer olduğunu öne sürmüştür [126, 127]. Bununla birlikte son elde edilen veriler tetraizopropoksitin gaz fazında önemli miktarda dimerik karaktere sahip olduğunu ve bu nedenle çözelti içinde bir dimer olarak var olması gerektiğini gösteren kütle spektroskopisinin kullanılması nedeniyle yakın zamanda tartışılmıştır [128-131].

Kristolografik olarak sadece üç homoleptik titanyum alkoksit karakterize edilmiştir. Titanyum etoksit ve metoksit aşağıdaki şekilde gösterilen yapıya benzer tetramerik bir yapı gösterir. Aşağıda Şekil 1.39’da dört  $\mu_2$  ve iki  $\mu_3$  köprü alkoksit içeren tetrametoksit gösterilmiştir [132].



Şekil 1.39. Titanyum tetra-metoksitin yapısı

Titanyum neopentoksitte durum diğerinin aksine dimeriktir ve iki tane  $\mu_2$  alkoksit köprüsü vardır (Şekil 1.40.). Bu yapı titanyum tetra-izopropoksit için kütle spektroskopi sonuçlarının doğrulanması amacıyla kullanılmıştır. Çünkü titanyum neopentoksit sterik olarak izopropoksitten daha büyüktür ve bu nedenle birleşme olasılığı da daha düşüktür [133-135].



Şekil 1.40. Titanyum neopentoksitin kristal yapısı

#### 1.4.4. Titanyum alkoksitlerin elektronegativitesi

Metal alkoksitler en az bir M-O-R bağı içermektedirler. Oksijenin güçlü elektronegatif karakteri (Pauling skalasına göre elektronegativite değeri 3,5)

nedeniyle  $M^{\delta+}-O^{\delta-}-C$  bağı güçlü polar karaktere sahiptir. Bu bağı polaritesi metalin elektropozitivitesine göre de değişmektedir. Bu bağ, metalin elektronegativitesi 1,5-1,3 olması durumunda (örneğin Al, Ti, Zr) % 65 civarında, 1,2-0,9 olması durumunda (örneğin alkali metaller, toprak alkaliler, lantanitler) ise % 80 civarında iyonik karaktere sahiptir [136].

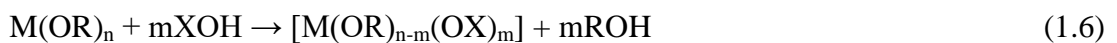
Aynı metalin farklı organik gruplarla oluşturduğu alkoksitlerde M-O-C bağının polaritesi, alkil grubunun indüktif etkisine (+I) bağlıdır. Burada +I arttıkça metal üzerindeki pozitif kısmi yükün azalması nedeniyle M-O-C bağının polaritesi düşmektedir. Örneğin titanyum tetraoksit, titanyum tetra n-bütoksitten daha polar bir bağa sahiptir. Alkil grubunun zincir dallanması +I indüktif etkisini arttırdığından M-O-C bağının polaritesi azalmaktadır [137].

#### 1.4.5. Titanyum alkoksitlerin uçuculuğu

Titanyum alkoksitlerin uçuculuğu birkaç faktörlere bağlıdır. Bunlar moleküler büyüklük, alkoksit grubunun şekli ve buharlaşma entropisidir. Aynı metalin monomerik alkoksit serisi için alkil grubunun zincir uzunluğu artarken uçuculuk azalmaktadır. İzomerik alkil gruplarında alkil zincirinin dallanması moleküller arası kuvvetleri azalttığından uçuculuk artmaktadır [138]. Molekül kütesinin de buharlaşma entropisi üzerinde bir etkisi vardır. Bu etkinin bir sonucu olarak uçucukta bir artış vardır. Çünkü bu bileşikler aynı buharlaşma entalpilerine sahiptir.  $Hf(OBu^t)_4 > Zr(OBu^t)_4 > Ti(OBu^t)_4$  [283].

#### 1.4.6. Titanyum alkoksitlerin reaktiviteleri

Titanyum alkoksitler polar  $M^{\delta+}-O^{\delta-}-C$  bağına sahip olduklarından reaktiviteleri çok yüksektir. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri başta olmak üzere birçok nükleofilik yer değiştirme ve katılma tepkimeleri verirler. Genel tepkime eşitliği aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Bu tepkimedeki X, hidrojen (H) için hidroliz, metal (M) için kondenzasyon ve organik bir ligant (L) için kompleksleşme tepkimesini ifade etmektedir. Metal alkolatın reaktivitesi, nükleofilin gücüne, metal atomunun elektronegativitesine ve metalin koordinasyon sayısını genişletme kabiliyetine bağlıdır [139].

#### **1.4.7. Titanyum alkoksitlerin endüstriyel uygulamaları**

Titanyum alkoksitler organik dönüşümler için katalizör olarak, elektrik santrallerinde  $\text{NO}_x$ 'in giderilmesi amacıyla, yeni malzemelerin üretilmesinde öncül olarak, bulk kimyasal proseslerde katalizör olarak, mürekkeplerde, boyalarda ve yapıştırıcılarda katkı maddesi olarak kullanılmaktadırlar [140-143].

##### **1.3.7.1. Titanyum alkoksitlerin metal oksit filmlerde başlatıcı olarak kullanımı**

İnce metal oksit filmleri elektronik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Elektronik cihazlarda  $\text{TiO}_2$  katmanları yaygın bir şekilde yalıtkan malzeme olarak kullanılırlar. Bu uygulama için gerekli olan ince homojen tabakaları üretmenin en yaygın yöntemi uçucu metal öncüleri kullanan metal oksit kimyasal buhar biriktirmedir [144]. Bunlar daha sonra bir inert gaz akımı içinde uçucu hale gelir. Titanyum alkoksitler aynı zamanda çoklu oksijen içeren ligandlara sahip olan nispeten uçucu metal kaynakları olma avantajına sahip oldukları için bu uygulama için idealdir. Bu uygulama için en yaygın olarak kullanılan metal alkoksit  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 'tür [145].

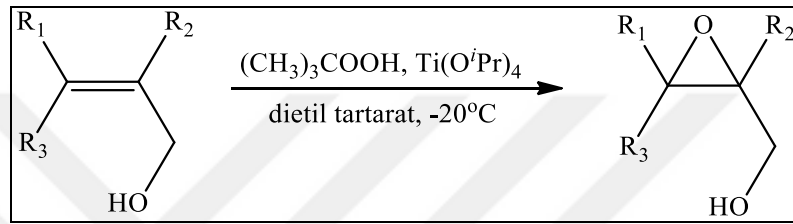
##### **1.3.7.2. Sol-Jel proseslerinde titanyum alkoksitlerin kullanımı**

Titanyum alkoksitlerin ikinci bir endüstriyel kullanım alanı seramik malzemelerin üretimi için sol-jel prosesleridir [146]. Nihai ürün  $\text{TiO}_2$ 'dir. İlk hidroliz için yüksek sıcaklıklar gerekli değildir ve alkoksitin uçuculuğu nispeten önemsizdir. Bu işlem alkoksitlerin su ile hızlı bir şekilde reaksiyona girme eğilimini kullanır. Titanyum alkoksitin veya türevlerinin kontrollü bir şekilde bir çözücü içinde hidrolizini içerir. Bu çözücü daha sonra buharlaştırma işlemiyle uzaklaştırılır ve ince  $\text{TiO}_2$  tozları oluşur. Daha sonra seramik oluşturmak için  $\text{TiO}_2$  tozları ısıtılır ve sıkıştırılır. Yüksek kalitede ürünlerin oluşumunu sağlamak için hidroliz reaksiyonunun kontrolü önemli olduğundan, hidroliz oranını azaltmak için alkoksite genellikle  $\beta$ -diketonlar gibi katkı maddeleri eklenir.

Sol-jel işleminde oluşturulan seramikler ve camlar yüksek saflıktaki titanyum ürünlerinin oldukça tercih edildiği elektronik ve optik endüstrisinde yaygın olarak kullanılmaktadır [147].

### 1.3.7.3. Titanyum alkoksitlerin organik dönüşümlerde katalizör olarak kullanılması

Titanyum alkoksitler ve bunların türevleri bir dizi organik dönüşümde basit katalizörler olarak ve enantiyoselektif reaksiyonların asimetrik kontrolüne izin vermek için kullanılırlar. Organik sentezlerde metal alkoksit türevi bir katalizörün en önemli rolü, ilk olarak 1980 yılında Katsuki ve Sharpless tarafından bildirilen allilik alkollerin asimetrik epoksidasyonudur (Şekil 1.41.). Sonraki yıllarda farklı bilim adamları tarafından farklı çalışmalar da yapılmıştır [148, 151].



Şekil 1.41. Sharpless epoksidasyonu

Sharpless ve Katsuki titanyum tetraizopropoksit ve dietiltartaratdan oluşan bir katalizörün tersiyer bütül peroksit kullanılarak allilik alkollerden epoksitlerin enantiyoselektif sentezi için oldukça etkili olduğunu keşfetmişlerdir. Reaksiyon %90' dan fazla enantiyomerik olarak ilerlemiştir. Hem doğal ürünlerin ve ilaçların sentezinde hem de rasemik allilik alkollerin kinetik çözünürlüğünde kullanılmıştır [152, 153].

### 1.3.7.4. Titanyum alkoksitlerin polimerizasyon proseslerinde katalizör olarak kullanılması

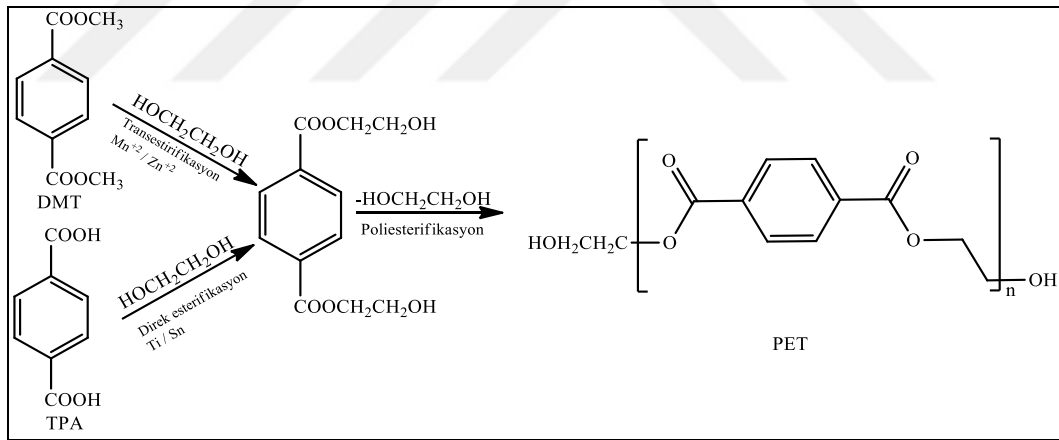
Titanyum alkoksitler endüstride polimerizasyon süreçlerinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Bunun en iyi bilinen örneği olefinlerin Ziegler-Natta polimerizasyonu ile ilgili süreçlerde katalizör görevinde kullanılmasıdır. Metalosen içeren titanyum alkoksit türlerinden literatürde bahsedilmiştir [154].

Titanyum alkoksitlerin ikinci en önemli role sahip olduğu endüstri uygulaması esterleşmedeki kullanımınıdır. Basit alkoksitler karboksilik asitler ve alkoller arasındaki reaksiyon için basit esterlerin oluşumunda katalizör olarak kullanılır. Bu uygulama, katalizörün yoğunlaşma sırasında oluşan suyun neden olduğu hidroliz

nedeniyle etkisiz hale gelmesine rağmen yaygındır. Katalizör sentetik yağlayıcıların sentezinde kullanılır [155, 156].

Homoleptik alkoksitlerin dahil olduğu ikinci proses metil metakrilatın endüstriyel sentezidir. Polimetil metakrilatın sentezi için başlangıç malzemesi olan bu önemli monomerin sentezi, titanyum alkoksitin aracılık ettiği bir karşılıklı esterlenme reaksiyonu ile gerçekleştirilir. Son olarak titanyum alkoksitler tarafından katalizlenen üçüncü ve en önemli esterleştirme reaksiyonu; poliesterler oluşturmak için di-karboksilik asitlerin ve glikollerin kondenzasyon polimerizasyonudur. Poliesterler paketlenme, fiber ve manyetik bantlar gibi çok çeşitli uygulama alanına sahip önemli bir polimer grubudur [157].

Endüstriyel olarak üretilen en yaygın poliester hem fiber hem de mühendislik plastiği olarak çok sayıda kullanıma sahip olan polietilentereftalattır (PET). PET ve eşdeğerleri gibi yüksek molekül kütleli poliesterler bis-hidroksietil tereftalatı (BHET) ara ürününü içeren iki yoldan biriyle sentezlenebilir (Şekil 1.42).



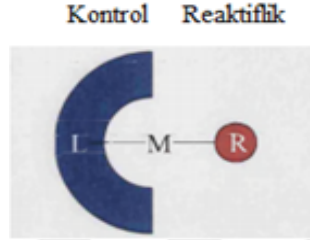
Şekil 1.42. Poliester sentezi

Titanyum tetraalkoksitler yukarıdaki şekilde gösterilen esterleşme reaksiyonu için mükemmel katalizörlerdir. Titanyum alkoksitler ve türevlerinin önemli bir katalitik role sahip olduğu üçüncü bir endüstriyel polimerizasyon PCL ve PLA üretimidir [158, 159].

Mekanik çalışmaları kullanarak reaksiyon yollarını moleküler düzeyde inceleyebilmek için single-site katalizörler bir potansiyel oluşturur. Bu tür katalizörler çeşitli polimer sınıfları için hız, stereokimya ve polimer molekül kütlesi

dağılımının (PDI) kontrolü için önemlidir [160, 161]. Bu bağlamda metal alkoksit katalizörler genellikle tek uçlu katalizörler olarak kullanılırlar.

Tek uçlu katalizörler tek dişli reaktif bir liganda ya da reaktif bir uca sahiptirler. Tek uçlu katalizörler metale bağlı kararsız bir R(OR, Cl, NO<sub>2</sub> gibi) grubu ve inert bir ligandan oluşur (Şekil 1.43).



Şekil 1.43. Tek uçlu katalizörün şematik diyagramı

Tek uçlu katalizörlerin özellikleri incelenecek olursa, yan reaksiyonları ve zincir sonlanmasını önlemek için metal, redoks inaktif olmalı ve  $\alpha$ ,  $\beta$ -hidrojen ayrılmasına izin vermemelidir [162]. Kararsız OR grubu alkol değişimine yatkın olmalıdır ve insertion (araya girme) reaksiyonlarına duyarlı olmalıdır. Böylelikle polimerde zincir transferi ve fonksiyonlandırma gerçekleşebilir. Ligand (L) kataliz boyunca metal merkezine bağlı kalmalı ve yalnızca metalin aktivitesini ve seçiciliğini değiştirmek için görev yapmalıdır [163].

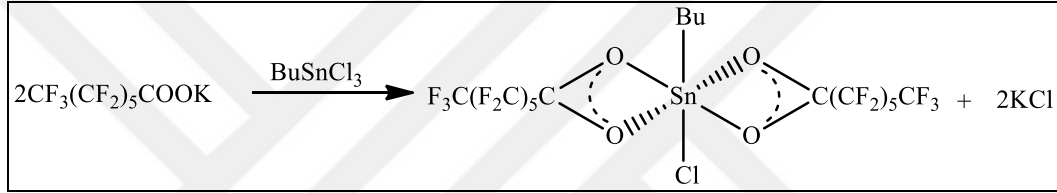
Ligandın bağlanma bölgelerini yapısal olarak metal iyonu tamamlamalıdır [164]. Bileşik reaksiyon koşullarında karıştırılırken ligand değişime uğramamalı ve monomerik kalmalıdır. Metal iyonları ve ligandlar ucuz, renksiz, kokusuz ve biyolojik olarak zararsız olmalıdır çünkü eser miktarda da olsa katalizör polimerin içinde kalabilir [165].

Titanyum alkoksitler benzer alkil ve amid türevlerinden daha iyi ele alınırlar. Ayrıca daha kolay sentezlendikleri, iyonik veya kovalent oldukları, tepkinliği yüksek olduğu için daha çok çalışılırlar. Büyük organik ligandları içeren metal alkoksit bileşiklerinin sentezlenmesi de nispeten kolaydır. Toksik değildirler ve iyi bilinirler [166].



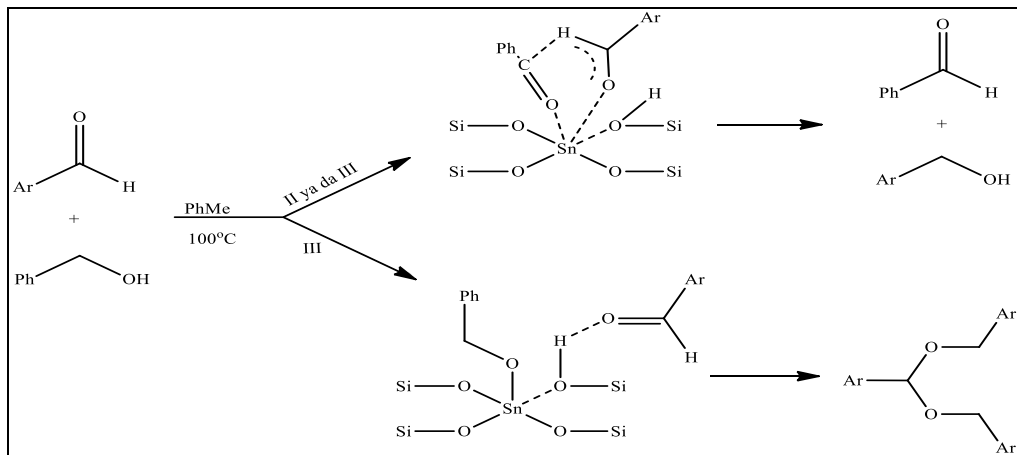
#### 1.4. Literatürdeki Farklı Metal Alkoksit Katalizörler

Ticari polilaktid (PLA) üretimi 2000 yılında ABD’de Cargill DOW tarafından başlatılmıştır. Bu işlemde Sn(II) 2-etilhekzanoat (kalay oktaat) kullanılmıştır [167]. Kalay oktaat laktidin halka açılma polimerleşmesi reaksiyonunda en yaygın kullanılan katalizördür [168, 169]. Polimerleşme yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, reaksiyon kolayca kontrol edilemediği için ideal bir reaksiyon gerçekleşmez. Reaksiyon ortamında kontrolsüz bir şekilde 2-etilhekzanoik asit oluşarak kirliliğe sebep olmakta ve kontrolsüz ikincil polimerleşmelere sebep olmaktadır [170]. Bu nedenle iyi tanımlanmış kalay bazlı yeni katalizörler geliştirilmiştir.



Şekil 1.44. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörü

Yıldız tarafından yapılan bir araştırmada yukarıda Şekil 1.44’de gösterilen bileşik sentezlenmiş ve  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonunda kullanılarak 80 °C’de reaksiyon gerçekleştirilmiştir. %100 dönüşüm on yedi saatte sağlanarak  $M_w=30800$  Da olarak elde edilmiştir. Ayrıca PDI=1.51 olarak bulunmuştur [171].

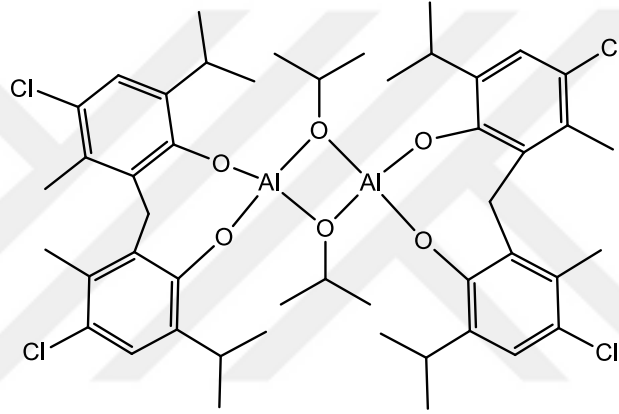


Şekil 1.45. Meerwein-Ponndorf-Verley hidrit transferi ve asetal formu

Beletskiy ve arkadaşları yüksek yüzey alanlı silika üzerinde desteklenen tek tip tetrahedral Sn(IV) merkezlerine sahip katı bir Lewis asidinin sentezlemiştir. Bu Sn

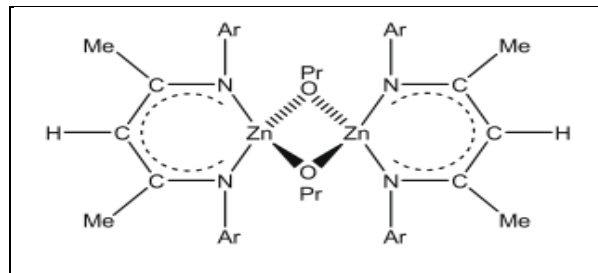
merkezleri Meerwein-Ponndorf-Verley reaksiyonu, epoksit halka açılması, asetal oluşumu ve glikoz izomerizasyonu dahil olmak üzere birçok reaksiyonu katalize eden Lewis asitleridir.

Bu Sn katalizörü, hidrit transfer reaksiyonlarında tipik bir katı Lewis asidi olarak aktiflik göstermiştir (Şekil 1.45.). Bununla birlikte, Sn merkezleri alkolü alkoksit olarak güçlü bir şekilde bağlayarak ve hidroksil hidrojenini komşu Sn-O-Si bağına aktararak alkolle Brønsted asitliği de oluşturabilir. Ortaya çıkan asidik silanolün, epoksit halkasının açılması ve asetalizasyon reaksiyonlarında aktif olduğu bildirilmiştir [172].



Şekil 1.46. CL ve VL polimerizasyonu için kullanılan alüminyum fenoksit bileşiği

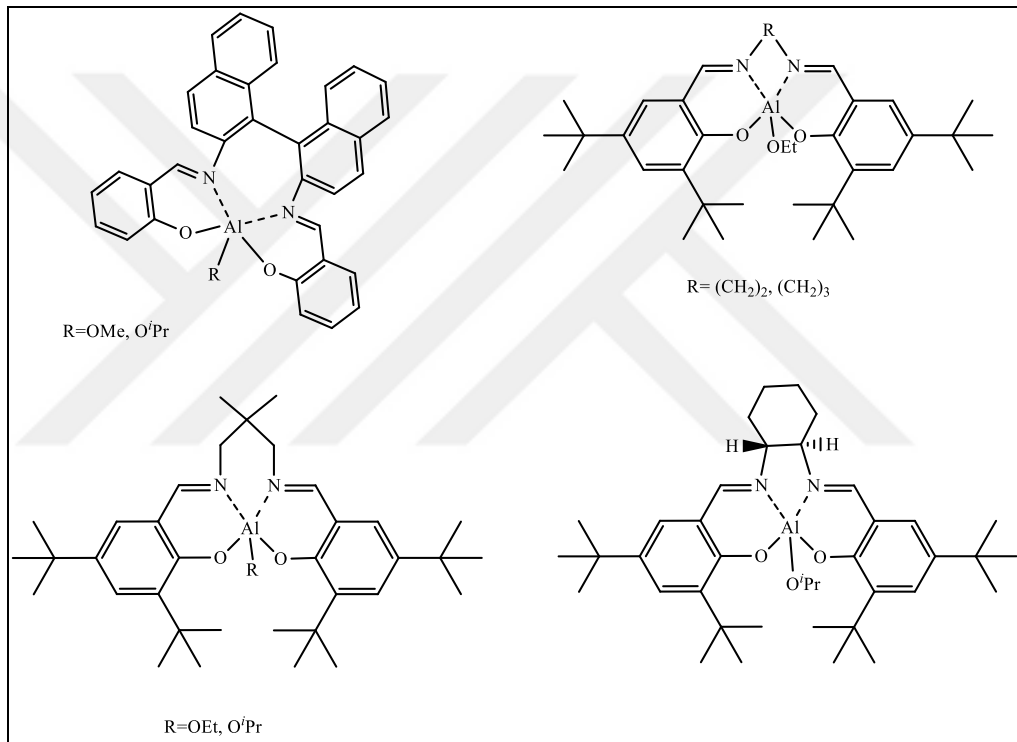
Yüksek Lewis asidi ve düşük toksisite özelliklerinden dolayı siklik esterlerin halka açılma polimerizasyonu için alüminyum bazlı katalizörlerin iyi bir seçenek olduğu düşünülmektedir (Şekil 1.46.). Fakat bu katalizörler renklenme yapabilir ve polimerden uzaklaştırılması zor olabilir. Chen tarafından geliştirilmiş bir dizi fenoksit alüminyum katalizörleri  $\epsilon$ -kaprolaktonun ( $\epsilon$ -CL) ve valerolaktonun (VL) polimerizasyonunda kullanılmıştır [173].



Şekil 1.47. Çinko alkoksit bileşiği

Coates tarafından yapılan bir çalışmada hazırlanan çinko bileşikleri (Şekil 1.47.) laktid monomerinin polimerleşme reaksiyonunda kullanılmış ve aynı ligandların magnezyum bileşiklerinden daha az aktif olduğu sonucuna varılmıştır [174].

Chakraborty ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada  $\epsilon$ -kaprolaktonun polimerizasyonunda kullanılmak amacıyla yeni hacimli şelat ligandlar alüminyum merkezine koordine edilmiştir [175]. Bununla birlikte başlatma önerilen kararsız R grubu yerine organik ligandın Al-N bağına monomer katılmasıyla gerçekleşmiştir (Şekil 1.48).



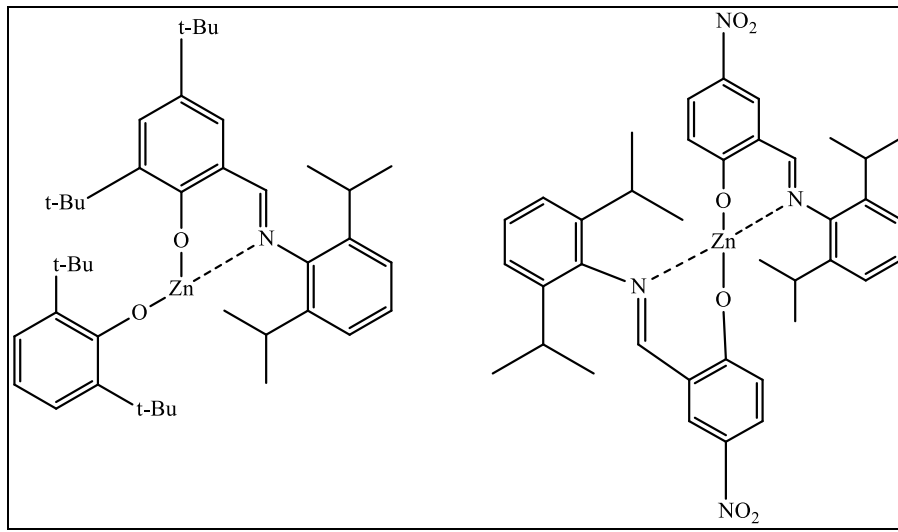
Şekil 1.48. Alüminyum alkoksit türevleri

Pieter ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada laktidlerin stereoselektif polimerizasyonunu indükleyen tek uçlu katalizör sistemlerine odaklanılmıştır. Şimdiye kadar yapılan çalışmalarda yüksek düzeyde izotaktik ve heterotaktik PLA malzemeleri, *rac*-LA'dan oluşturulurken, yüksek düzeyde sindiyotaktik PLA, *mezo*-LA'dan hazırlanmıştır.

Kullanılan metal, ligandın kiralitesi ve hacimli süstitüe grupların dâhil edilmesi, stereo kontrolünü etkileyen parametreler olmuştur. Yeni, verimli ve stereoselektif katalizör sistemleri tasarlamak için, monomerin aktif bölgede konformasyonel olarak

konumlandırılma şeklinin, ligandın stereokimyasının ve metalin sertliğinin incelenmesi gerektiğini yayınlamışlardır [176].

Başka bir çalışmada Chisholm ve arkadaşları laktid polimerizasyonu için bir dizi çinko Schiff bazı katalizörü kullanmıştır [177]. PLA için hem amid hem de fenoksit türevleri aktif katalizörler olarak belirlenmiştir (Şekil 1.49.). Amid türevleri daha aktif olduğu tespit edilmiştir. 3 saatte %90 dönüşüm gerçekleşmiştir. Bu durumun hacimli fenoksit grubunun başlatma hızının daha yavaş olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.



Şekil 1.49. Chisholm'un geliştirdiği çinko(II) Schiff bazı bileşikleri

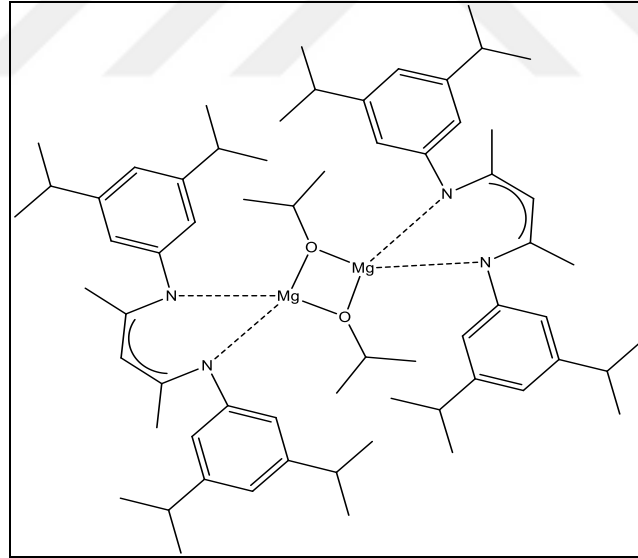
Coates ve arkadaşları tarafından Chakraborty'nin alüminyum katalizörüne benzer bir çinko katalizör geliştirilmiş ve *rac*-laktidin polimerleşme reaksiyonunda kullanılmıştır. Yapılan bu çalışmada hacimli  $\eta^2$ -şelat ligandı kullanılarak %90 üzerinde stereokimyasının kontrolünün mümkün olduğu sonucuna varılmıştır. Dimerik bir yapıya sahip olmasına rağmen kontrollü zincir sonlandırma mekanizmasıyla heterotaktik PLA elde etmek mümkündür. Bu çalışma sonraları daha da ileriye götürülerek ligand üzerinde farklı labil gruplar, farklı süstitüentler kullanılarak epoksit ve CO<sub>2</sub> kopolimerizasyonunda da kullanımı araştırılmıştır [178].

Coates ve grubu  $\beta$ -diiminat (BDI) Zn(II) ile  $\beta$ -diiminat Mg(II) sistemlerini karşılaştırmak için çalışmalar yapmıştır. Katalizörlerin yapısında meta pozisyonunda (3, 5) çeşitli süstitüe grupları ve metale bağlı farklı labil OR grupları vardır. Yapılan çalışmalarda Mg(II) bileşikleri PLA üretiminde stereo kontrol göstermemiştir. OR

grubu polimerizasyon başlatma basamağında yer almıştır ( $R=O^iPr$  ve  $OCHMeCO_2Me$ ). Bununla birlikte reaksiyon karışımındaki safsızlıklardan dolayı başlama hızının yavaş olduğu düşünülmüştür. Çünkü bu safsızlıklar transesterifikasyona sebep olmuştur. Başlatıcıyı oluşturmak için ek bir aşama olması gerektiği düşünülmüştür. Bu durum daha geniş bir PDI ve daha yüksek bir ortalama  $M_w$ 'ye yol açmıştır.

Sentezlenen  $LMgO^iPr$  dimerlerinden biri için kinetik çalışmalar yapılmış ve bir oran gösterilmiştir (Şekil 1.50.). Bu gösterilen oran 1.56 olarak belirlenmiştir. Ve bu 1.56 faktörü ile katalizör konsantrasyonunun orantılı olduğu belirlenmiştir. Bu faktör aktif türlerin kümelenmesine (agregasyonuna) denk gelmektedir. Bununla birlikte bir eşdeğer mol  $HO^iPr$  kullanıldığında dar PDI'lar gözlemlenmiş ve reaksiyonlar  $20^\circ C$ 'de iki dakikada %100 tamamlanmıştır [179].

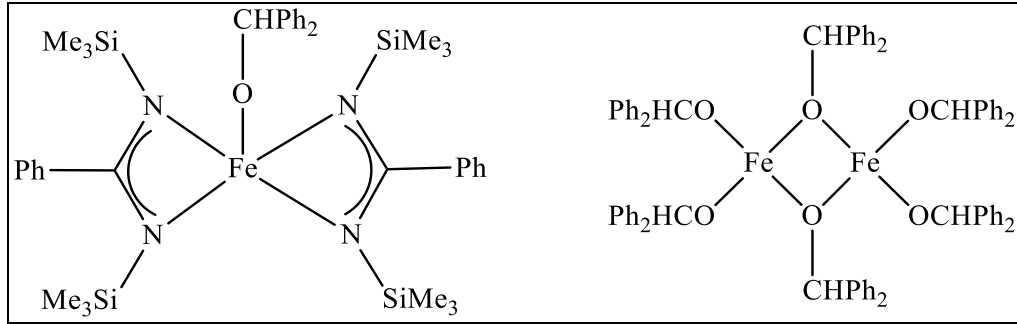
Gibson da  $Mg(II)$  bileşikleri üzerinde çalışmış metilmetakrilatın polimerleştirilmesinde sentezlediği bileşiği katalizör olarak kullanmıştır [180].



Şekil 1.50.  $Mg(II)$   $\beta$ -diiminat bileşiği

Düşük toksisitesinden dolayı demir bileşiklerinin katalizör olarak iyi bir potansiyel oluşturabileceği düşünülmüştür. Tolman ve arkadaşları tek uçlu  $Fe(III)$  bileşiklerini geliştirerek  $\epsilon$ -kaprolaktonun ve D,L-Laktidin halka açılma polimerizasyonunda kullanmışlardır. Homoleptik demir bileşiği ( $Fe_2(OCHPh_2)_6$ ), tek uçlu katalizörden

daha fazla aktiflik göstermiştir (Şekil 1.51.). Bu durum Şekil 1.45'teki sağda yer alan hacimli ligandların sterik inhibisyonundan kaynaklanmaktadır [181].



Şekil 1.51. Siklik esterlerin halka açılma polimerizasyonu için geliştirilen demir bileşikleri

Bu durum tek uçlu katalizörlerle ilgili bir kanı oluşturmuştur. Oligomerizasyonu azaltmak için hacimli ligandlar gereklidir ancak bu hacimli ligandlar sterik olarak yavaşlamaya yol açacak kadar engel olmamalıdır ve yan reaksiyonlarla kinetiği karmaşık hale getirmemelidir.

Bir diğer çalışmada CH<sub>4</sub> oluşum hızının uygulanan potansiyel ile nasıl değiştiği analiz edilmiştir. Fe-N-C katalizörleri ve Fe içermeyen N-C (kontrol) katalizörleri için potansiyelle bağlı elektrokatalitik metan üretim oranı ve faradaik metan verimliliği gösterilmiştir. Fe içermeyen katalizörler, çok az CH<sub>4</sub> verimi göstermişler veya hiç göstermemişlerdir. Bu CH<sub>2</sub>O aktivasyonunu ve ardından metana protonasyonun hızlı olduğunu, CO<sub>2</sub> veya CO'dan CH<sub>2</sub>O'ya katalitik kademedeki aktivasyon engellerinin indirgeme kinetiklerini geciktirdiğini göstermektedir [182].

Timothy ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada etilen oligomerizasyonu için krom(III) katalizörler ile çalışılmıştır. Cr<sup>3+</sup> ile modifiye edilmiş NU-1000 hem destek olarak hemde katalizör olarak kullanılmıştır. Desteğin gözenekliliği nedeniyle daha erişilebilir aktif alanlar elde edilerek katalizör aktivitesi artırılmıştır. Böylece gerekli kısmi etilen basıncı 50'den 30 bar'a düşürülmüştür. Ayrıca endüstriyel katalizörler genellikle 80-110 °C'de aktifken bu katalizörün oda sıcaklığında aktif olduğu bildirilmiştir [183].

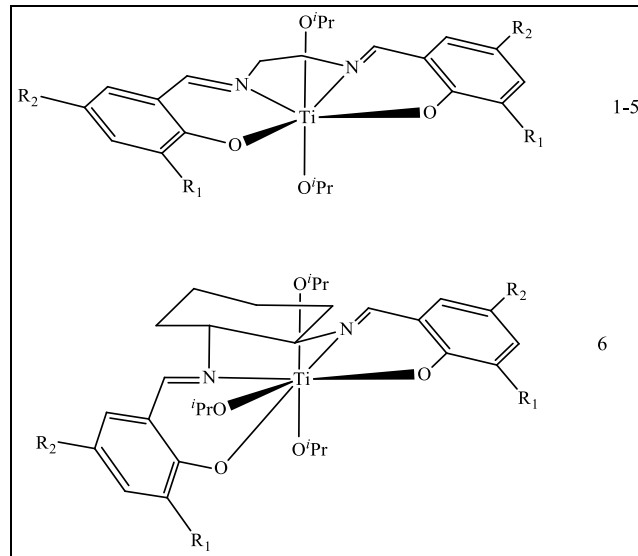
HCl varlığında trietil ve triizopropil borat gibi bor alkoksitler asit varlığında siklik karbonatların halka açılma reaksiyonlarında kullanılmıştır. Reaksiyonlar ılımlı

koşullarda, yüksek verimle iyi bilinen polikarbonatlar için uygulanmıştır. Shibasaki'nin yaptığı bu çalışmada güçlü Lewis asiti olan organoboranların propilen oksitin halka açılma reaksiyonu için aktif olduğu bildirilmiştir [184].

Bir diğer çalışmada Chakraborty flor sübstituenti içeren organoboron Lewis asitleri kullanmıştır [185]. Bor triflorür ( $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$ ), metiltriflat ( $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{OCH}_3$ ) ve florosülfürik asit ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ) başlatıcı olarak kullanılmıştır. 1,3-oksazolidin-2-iyon ve monotiyokarbonat gibi sülfür içeren siklik monomerlerin halka açılma polimerizasyonu çalışılmıştır. Bununla birlikte tüm alkali metal ve organoboron Lewis asiti katalizörlerinin iyonik bir mekanizmaya sahip olduğu, daha fazla yan reaksiyonlara sahip olduğu ve dolayısıyla polimerizasyonun kontrol edilemediği bildirilmiştir [186].

Titanyum alkoksitlerin siklik esterlerin halka açılma polimerizasyonunda kullanımına dair pek çok araştırma mevcuttur. Bunlardan bazılarını aşağıda örnek gösterilmiştir.

Gregson ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada laktitin halka açılma polimerleşmesi için yeni başlatıcılar sentezlenmiş ve araştırılmıştır. Bu bağlamda Ti(IV) salen bileşikler sentezlenerek karakterize edilmiştir (Şekil 1.52.).



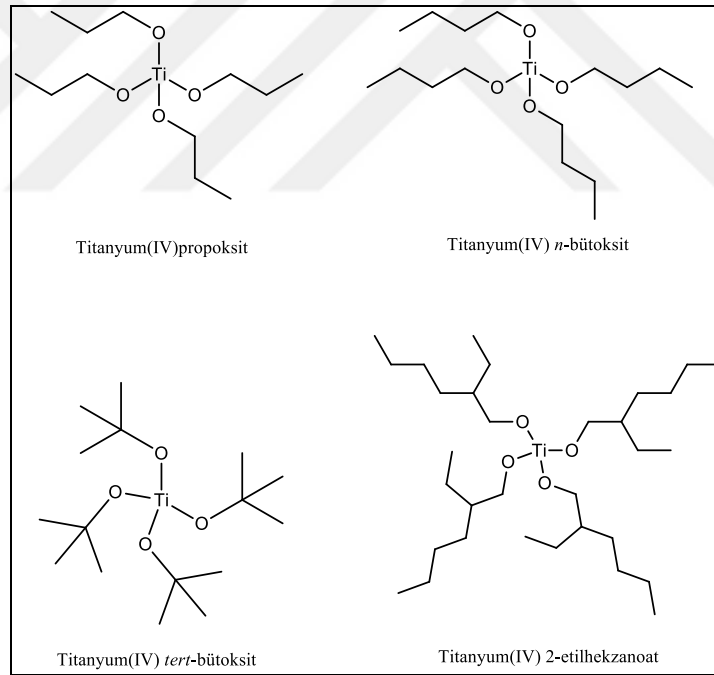
Şekil 1.52. Titanyum bazlı başlatıcılar

Polimerizasyon reaksiyonlarının salen ligandına bağlı sübstitüe grupların elektronik özelliklerinden etkilendiği sonucuna varılmıştır. Alüminyum-salen başlatıcıların

aksine, Schiff bazı ligandındaki elektron çekici sübstitüentler, polimerizasyon aktiviteleri üzerinde olumsuz bir etkiye sahipken, elektron veren alkoksi fonksiyonlu ligandların titanyum bazlı bir başlatıcı için yüksek aktivite gösterdiği gözlemlenmiştir [187].

Bir başka çalışmada Ti(IV) alkoksit türevi katalizörler  $\epsilon$ -CL monomerinin halka açılma polimerizasyon reaksiyonunda karşılaştırılmıştır (Şekil 1.53.). Kinetik çalışmalar Ti(IV) *n*-propoksit ile gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonlarında en yüksek aktivasyon enerjisini elde etmiştir [188].

Orlando ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada tüm bileşikler  $\epsilon$ -CL ve *r*-LA'nın halka açılma polimerizasyon reaksiyonunda sırasıyla 100 ve 140 °C'de, [monomer]/[Ti]=200/1 oranıyla çözücüsüz koşullar altında katalizör olarak test edilmiş ve %90'dan daha yüksek dönüşümler elde edilmiştir [189].

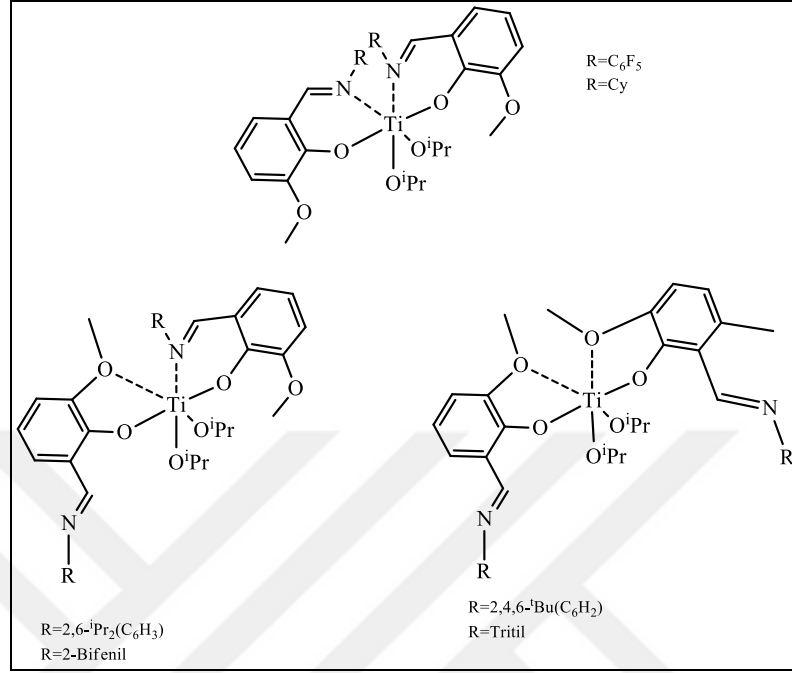


Şekil 1.53. Titanyum alkoksitler

Yapılan başka bir çalışmada ONO-tridentate Schiff bazları ligandları ile bir dizi titanyum (Ti) bileşiği sentezlenmiş ve bunların L-Laktid ve  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonuna uygulamaları incelenmiştir (Şekil 1.54.). ONO-üç dişli Schiff bazları taşıyan Ti bileşikleri, çok dişli fenolat ligandları taşıyan daha önce

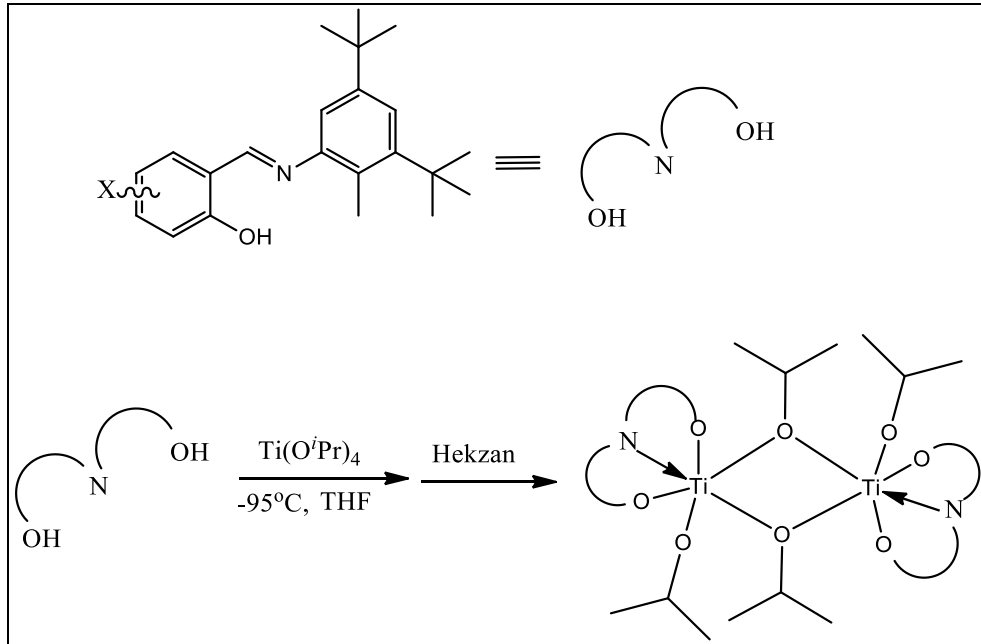


sentezlenmiş diğer Ti bileşiklerine kıyasla daha büyük bir katalitik aktivite ortaya koymuştur.



Şekil 1.54. Titanyum bazlı bileşiklerin bağlanma modları

Ligandlar olarak ONO-tridentate Schiff bazlarını kullanmanın işgal edilen alanı azalttığını ve Ti merkezi etrafındaki monomer koordinasyonunu arttırdığını, böylece katalitik aktiviteyi arttırdığını varsayımlardır (Şekil 1.55.).



Şekil 1.55. ONO-Tridentat Schiff bazı ile sentezlenmiş titanyum bileşikleri

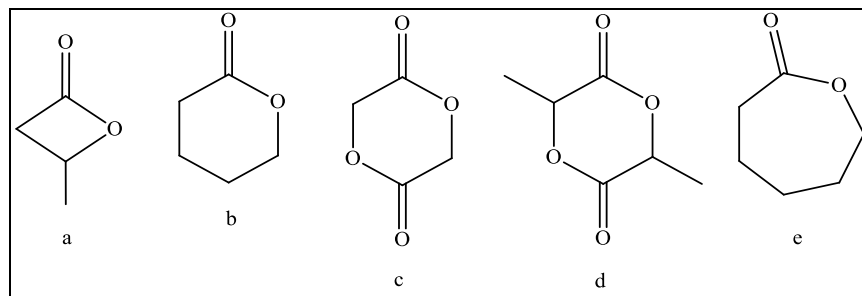
Fenolat grubunun polimerizasyon hızı üzerindeki elektronik etkisi de incelenerek ligandlar üzerindeki elektron veren süstitüe grupların bulunmasının polimerizasyon aktivitesini büyük ölçüde artırabildiğini göstermiştir [190].

### 1.5. Halka Açılma Polimerizasyonu

Halkalı monomer kullanarak elde edilen halkasız veya daha az halkalı yapı içeren polimerleşme yöntemi IUPAC tarafından halka açılma polimerizasyonu (ROP) olarak tanımlanmıştır. Bazı halka açılma polimerleşmeleri zincir polimerleşmesi olarak değerlendirilirken (monomerin büyüyen zincir ucuna eklenmesi), birçok tepkime daha karmaşık mekanizmalarla açıklanmaktadır. Teknolojik açıdan bakıldığında halka açılma polimerleşmesi, özellikleri kontrol edilebilir ve özgün birçok polimerin hazırlanmasında kullanılmaktadır.

Halka açılma polimerleşmesinde genellikle küçük bir grubun veya molekülün ayrılması olmamaktadır. ROP için kullanılan halka yapılı monomerler 3-8 atomludur ve halka geriliminin azalmasından kaynaklanan entalpi değişiminin sürükleyici kuvveti ile polimerleşirler. Halka gerilim enerjisi okziran için 116 kJ/mol'dür ve bu nedenle polimerleşme entalpi olarak yürümektedir.

Altı halkaya sahip yapılarda halka gerginliği daha az olduğundan bu yöntemle polimerleşmezler. Disülfid, silisyum veya karbonat içeren halkalı yapılarda artan dönme serbestliği doğrusal zincirlerin oluşmasına neden olur. Bu polimerleşmede sürükleyici kuvvet entropi artışı olmaktadır [191-193].



Şekil 1.56. Halka açılma polimerizasyonunda sıklıkla kullanılan siklik esterler

Yukarıda Şekil 1.56'da gösterilen siklik esterler: a= $\beta$ -bütirolakton, b= $\delta$ -valerolakton, c=glidik, d=laktid, e= $\epsilon$ -kaprolaktondur.

Halka açılma polimerizasyonu (ROP) ile sentezlenen endüstriyel polimerler; polietilenimin, polietilen oksit, polilaktidler, polisiloksan, oksazolin, Nylon-6, poliüretan, polilaktonlar, poliglikolitler ve polilaktamlardır. Farklı mekanizmalarla farklı monomerler kullanılarak polimerleşme reaksiyonları gerçekleşmektedir. Örnek olarak eter, olefin, lakton, tiyoeter, laktam, amin, tiyolakton, anhidrit, disülfit, fosfazen karbonat, fosfit ve silikon monomerleri verilebilir.

Polimerleşmeyi başlatan katyon, anyon veya radikal olabilir. Bazı halkalı monomerler metal katalizör kullanarak yüksek molekül kütleli polimerlere dönüştürülebilirler. ROP yöntemi biyopolimerlerin hazırlanmasında en fazla kullanılan polimerleşme yöntemidir. ROP polimerleşmesinin sürükleyici kuvveti atomlar ve halkadaki atomlar arasındaki bağ açısının gerginliği ve sterik itme kuvvetidir. Entalpi değişimi negatiftir [194-196]. Polimerizasyon-depolimerizasyon dengelerinden dolayı polimerleşme karmaşık bir mekanizma izler. Monomerin halkası üzerinde hetero-atom varsa nükleofilik ya da elektrofilik başlatıcı saldırıları kolaylaşır ve polimerleşme gerçekleşir [197].

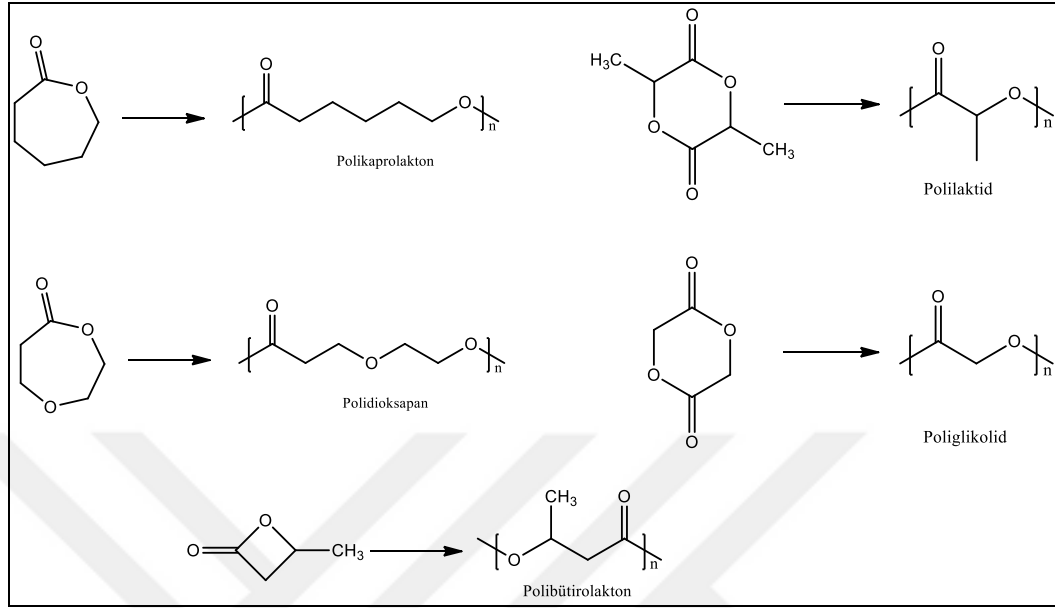
#### **1.6.1. Laktonların ve laktidlerin halka açılma polimerizasyonu**

Poliesterler, halkalı esterlerin halka açılma polimerizasyonu ve hidroksikarboksilik asitlerin polikondenzasyonu olmak üzere iki farklı şekilde elde edilebilirler. Polikondenzasyon daha ucuz bir yöntem olmakla birlikte bu yöntemle yüksek molekül kütesine ve spesifik uç gruplara ait polimer eldesi zordur. Yüksek sıcaklık, yan ürünlerin uzaklaştırılmaması ve stokiometri hassasiyeti karşılaşılan önemli zorluklardandır [198, 199].

Molekül kütleli yüksek olan polilaktonlar ve polilaktidler, halka açılması polimerizasyonu ile daha kolay sentezlenebilir. Bu konuda ilk yapılan çalışma Carothers ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Laktonların halka açılma polimerizasyonu ile elde edilmesi işleminin öncüsü olmuşlardır [198, 199].

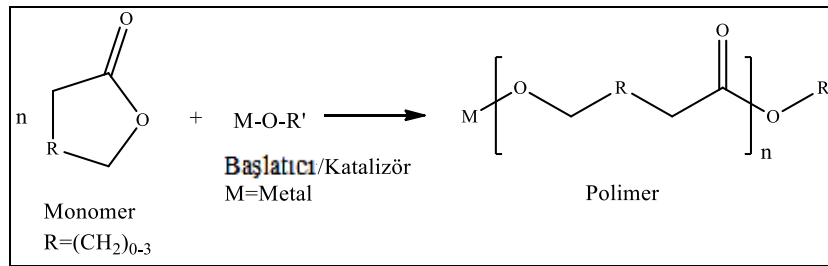
Polilakton ve polilaktid gibi poliesterler halkalı bir monomerin, bir başlatıcı veya katalizörle reaksiyona girerek polimerleşmesi ile elde edilir. Reaksiyonun gerçekleşmesi için bir başlatıcı ya da katalizöre ihtiyaç vardır. Halka açılma

reaksiyonu dört farklı ortamda gerçekleşebilir. Bunlar çözelti, emülsiyon, bulk ve dispersiyon olarak bilinmektedir.



Şekil 1.57. Bazı poliesterlerin yapısı

Reaksiyon uygulama alanına göre istenen molekül kütlesine ulaşıldığında sonlandırılabilir. Polimere ait fonksiyonel gruplar kullanılacağı alana göre değiştirilebilir. Düşük PDI değerine sahip polimerler uygun koşullar sağlanarak elde edilebilir.



Şekil 1.58. Bir siklik esterin ROP reaksiyonu

Titanyum alkoksitler gibi birçok metal alkoksit siklik esterlerin halka açılma polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmaktadır. Polimerizasyon reaksiyonun mekanizması başlatıcının türüne göre değişir.

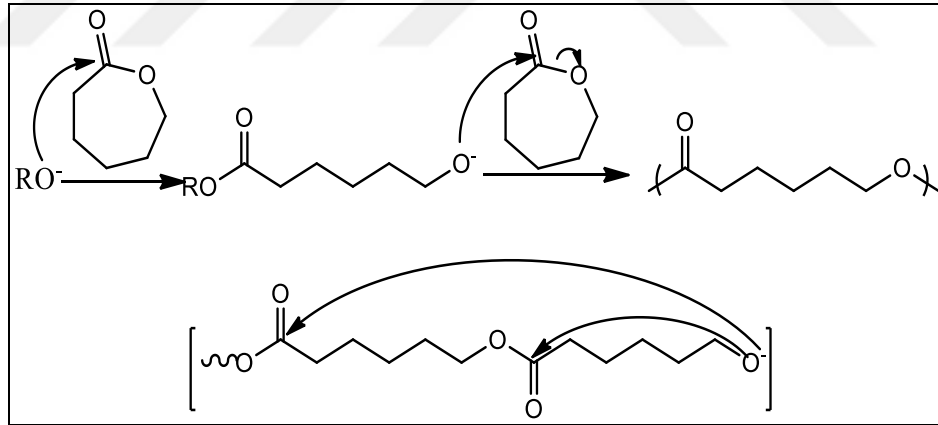
Yapılan çalışmalarda başlatıcıya bağlı olarak 3 temel mekanizma önerilmiştir. Bunlar koordinasyon-arayagirme, anyonik ve kationik halka açılma polimerizasyonu olarak bilinmektedir [200-202].

### 1.6.1.1. Anyonik ROP

Bir monomer molekülüne, büyüyen bir polimer zinciri sonunun nükleofilik saldırısı anyonik halka açılma polimerizasyonu olarak tanımlanmaktadır. Bu polimerizasyon türü için metal alkoksitler, aminler, fosfinler, alkoller, organometaller, su ve metal amidlerin oldukça etkili bir başlatıcı olduğu bilinmektedir [203-205].

Pozitif yüklü bir iyon ile büyüyen negatif yüklü türler dengededir. Polimerizasyon reaksiyonu monomere, reaksiyon koşullarına ve başlatıcı türüne göre yaşayan(canlı) ya da yaşamayan şekilde ilerleyebilir [206-208].

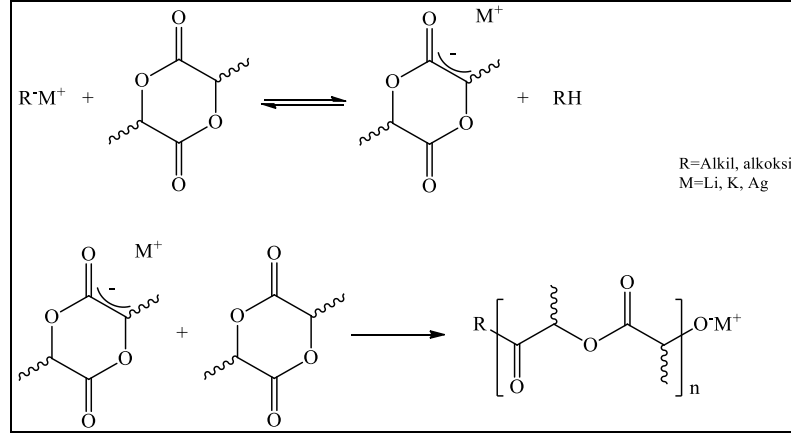
$\epsilon$ -Kapolaktonun (CL) anyonik halka açılma polimerizasyonunda ilk aşama olarak polimerizasyon bir alkoksit ( $RO^-$ ) aracılığı ile başlatılır. Halka açılması, alkoksit başlatıcının CL monomerindeki karbonil grubuna ait karbon atomuna nükleofilik saldırısı ile gerçekleşir (Şekil 1.59.). Yeni oluşmuş bu zincir sonundaki alkoksit, bir başka lakton molekülüyle reaksiyon verir [209-211]. Polimerleşmenin devamı yeni monomerlerin zincire eklenmesiyle devam eder [212, 213].



Şekil 1.59.  $\epsilon$ -Kapolakton için AROP mekanizması

Laktid monomerinin anyonik halka açılma polimerizasyonunda ilk aşama olarak deprotonasyon ikinci aşamada ise direk nükleofilik atak gerçekleşmektedir (Şekil 1.60.).

Anyonik halka açılma polimerizasyonu zincir sonlandırma, moleküller arası moleküller içi transesterifikasyon gibi yan reaksiyonlardan dolayı kontrolsüz moleküler ağırlıklar ve PDI verme eğilimindedir [214, 215].

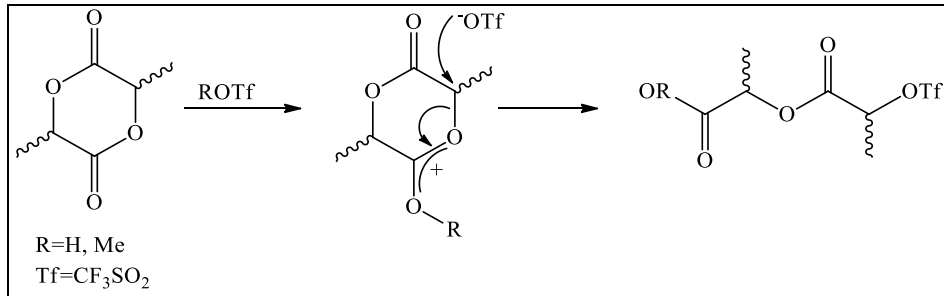


Şekil 1.60. Laktid için AROP mekanizması

### 1.6.1.2. Katyonik ROP

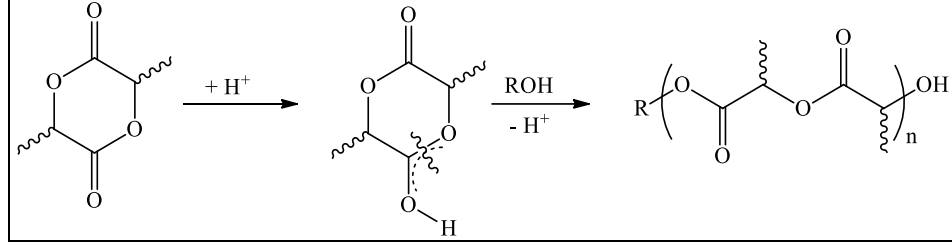
Çeşitli siklik heterosikliklerin ROP'si için katyonik polimerizasyon uygulanmıştır [216]. Laktonların katyonik ROP'u, alkilliyici ajanlar, açılleyici ajanlar, Lewis asitleri ve protik asitler kullanılarak elde edilmiştir. Örneğin, metil triflat gibi alkilliyici ajanlar, Kricheldorf ve arkadaşları tarafından 1980'lerde propiolakton (PL), CL, VL, LA ve glikolid dahil olmak üzere çeşitli laktonların katyonik polimerizasyonu için önerilmiştir [217-219]. Açılleme ajanları, CL ve PLA'nın katyonik ROP'u için Penczek ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir [220].

Katyonik halka açılma polimerizasyonu ile endüstriyel anlamda pek çok önemli polimer elde edilmektedir. Tetrahidrofuran, oksiran ve politetrahidrofuran kopolimerleri, oksiran, 1,3- dioksilan ve 1,3,5-trioksan kopolimerleri, etilenimin, polisiloksan ve fosfazen polimerleri bu endüstriyel polimerlere örnek verilebilir [221]. Aşağıda Şekil 1.61 ve 1.62'de katyonik halka açılma reaksiyon mekanizmasına örnek verilmiştir.



Şekil 1.61. Alkil-oksijen bağının bölünmesi yoluyla laktidin katyonik mekanizması

Katyonic halka açılma polimerizasyonu için iki mekanizma önerilmektedir. İlk olarak pozitif yüklü bir tür oluşur sonra reaksiyon  $S_N^1$  ya da  $S_N^2$  mekanizmalarından biri ile devam eder [222].



Şekil 1.62. Açıl-oksijen bağının bölünmesi yoluyla laktidin katyonic mekanizması

Bu yöntemin dez avantajı verimin düşük olması, optimum reaksiyon sıcaklığının  $50^\circ C$  olması ve düşük molekül kütleli ürünlerin oluşup yavaş bir dönüşümle sonuçlanmasıdır [223, 224].

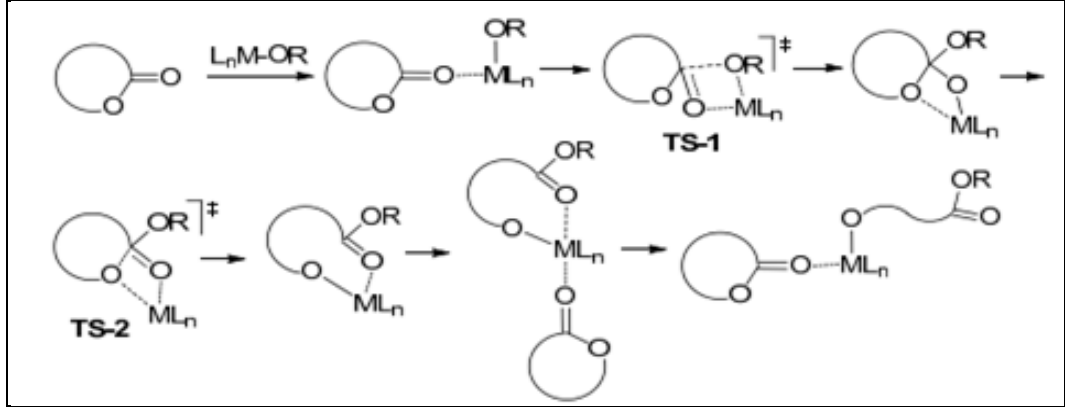
### 1.6.1.3. Koordinasyon-arayagirme ROP

Metal atomu, siklik esterin molekülünü koordine eden elektrofilik katalitik merkez rolünü oynar. Bu koordinasyon, siklik esterler için karbonil grubunun karbon atomunun veya siklik fosfatlar için fosfor atomunun aktivasyonu ile sonuçlanır. Başlatıcı (alkoksi, amino, alkil vb.) metal ile doğrudan bağlanabilir veya zayıf bir şekilde koordine edilebilir. Bu tür ikili monomer ve başlatıcı koordinasyonu, bir bileşik oluşturur [225, 226].

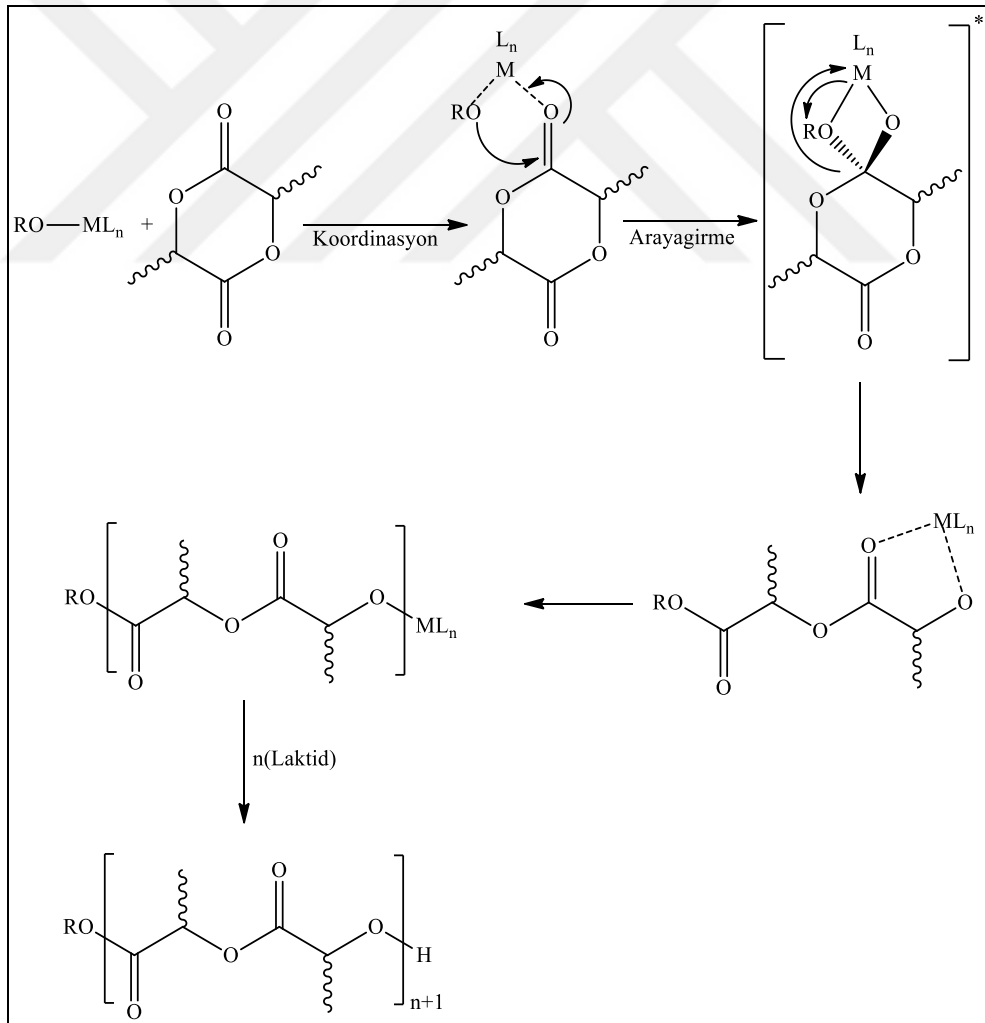
Başlatma aşamasının ilk adımı, metal atomu ile oksijen atomunun geçici koordinasyonudur ve ardından oksijenin koordinasyonu ile nükleofilik bir saldırı gerçekleşir. İkinci adım bir halka açılmasıdır, monomerin açıl-oksijen bağı kırılır. Monomer başlatıcının metal oksijen bağı arasına girer [227-229]. Zincir büyümesi diğer monomerlerin halka açılmasına uğrayarak komşu oksijen atomu ve metal atomu arasına girmesiyle devam eder. Başlatıcının alkoksit ucu ölü bir zincire dönüşür (Şekil 1.63) [230].

Bu polimerizasyon mekanizması için kalay ve alüminyum gibi boş d orbitaline sahip alkoksitler ve karboksilatlar en çok kullanılan başlatıcılardır. Bu başlatıcılar

yardımla moleköl kütlesi kontrolü, mimarinin iyi tanımlanması, dar moleköl kütlesi dağılımı ve son grubu belirlenebilen stereodüzenli polimerler elde edilebilir.



Şekil 1.63. Metal alkoksit başlatıcı ile siklik esterlerin koordinasyon arayagırme ROP mekanizması



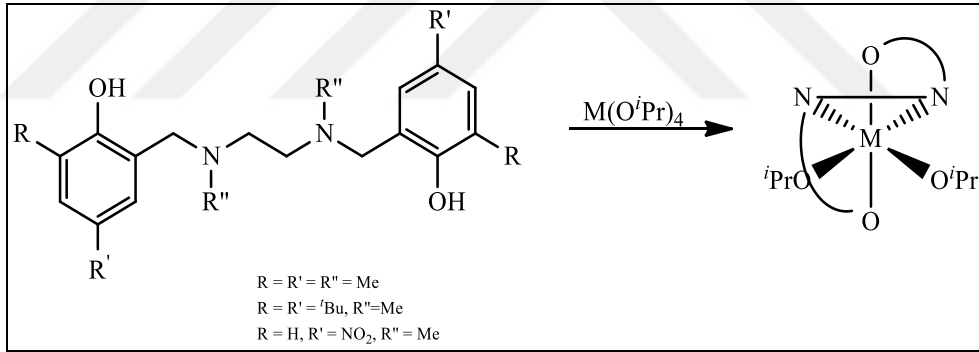
Şekil 1.64. Laktid monomerinin koordinasyon-arayagırme halka açılma polimerizasyonunun mekanizması



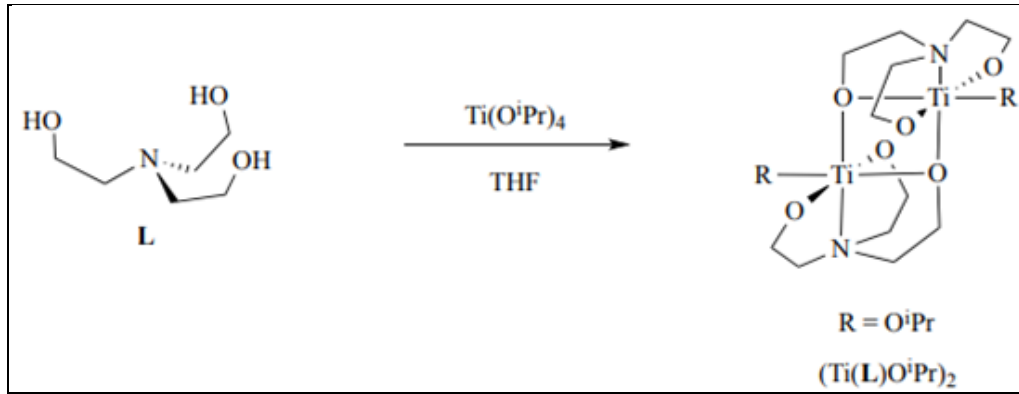
Alkoksitlerle karboksilatlar kıyaslandığında, karboksilatların başlatıcı yerine katalizör olarak davrandığı düşünülür. Bunun sebebi de alkoksitlere göre daha zayıf nükleofilik özellik göstermeleri olarak açıklanabilir. Bu nedenden ötürü metal karboksilatlar aktif bir hidrojen bileşiği içeren alkol gibi bileşiklerle birlikte kullanılır. Burada yardımcı başlatıcı olarak görev yaparlar [231, 232].

### 1.6.2. Lakton ve laktidlerin halka açılması polimerizasyonu için başlatıcı olarak titanyum alkoksitler

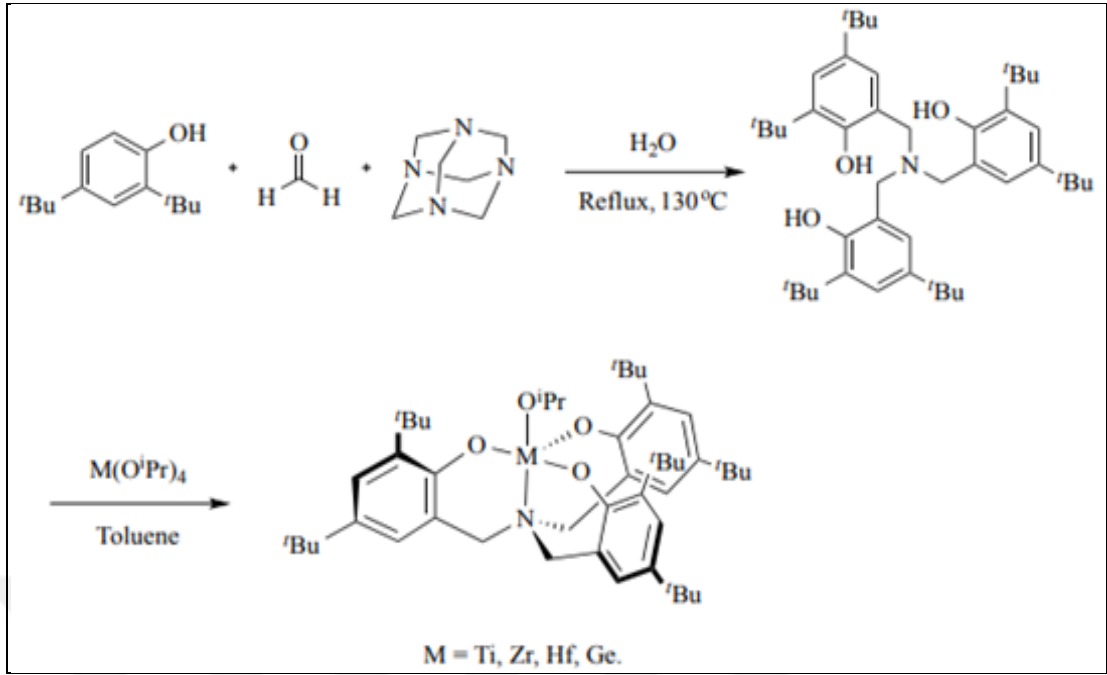
Metal alkoksitler ve metal karboksilatlar gibi birçok organometalik bileşik etkili polimer sentezi için başlatıcı veya katalizör olarak çalışılmaktadır. Metal bileşiklerle katalize edilen birçok reaksiyon son derece spesifikdir. Metal ve ligandlar dikkatli seçildiğinde reaksiyon istenen polimer yapısını vermek üzere ilerler [233, 235]. Serbest p veya d orbitallerine sahip kovalent metal alkoksitler anyonik veya kationik başlatıcı olarak değil, koordinasyon başlatıcıları olarak davranır [236, 237]. Aşağıda bazı titanyum alkoksit katalizör ve başlatıcılarına örnekler verilmiştir.



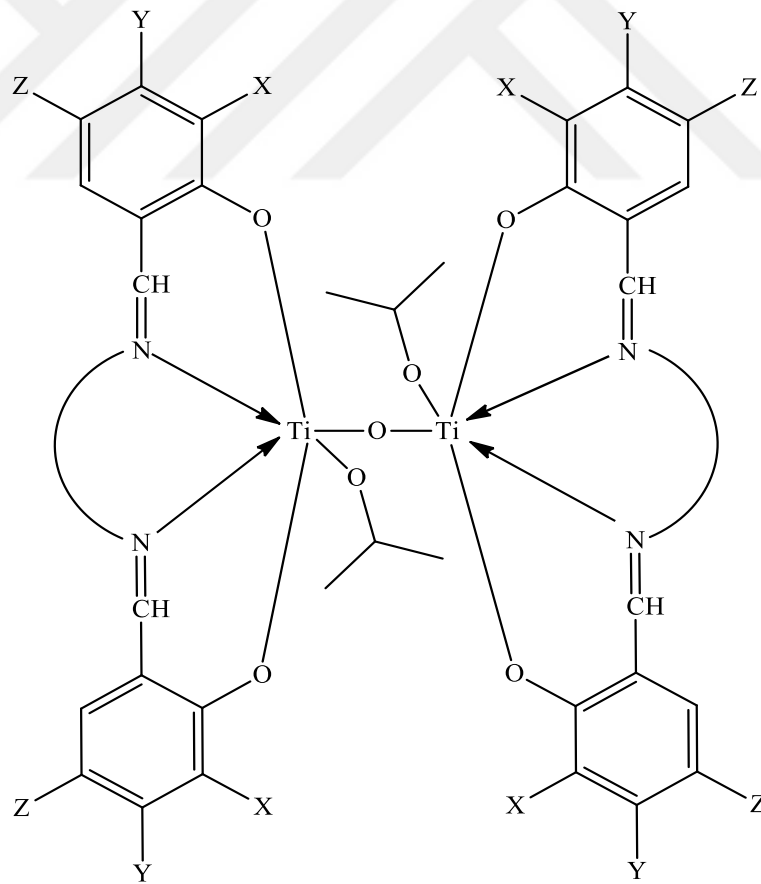
Şekil 1.65. Grup (IV) aminbisfenolat türevleri



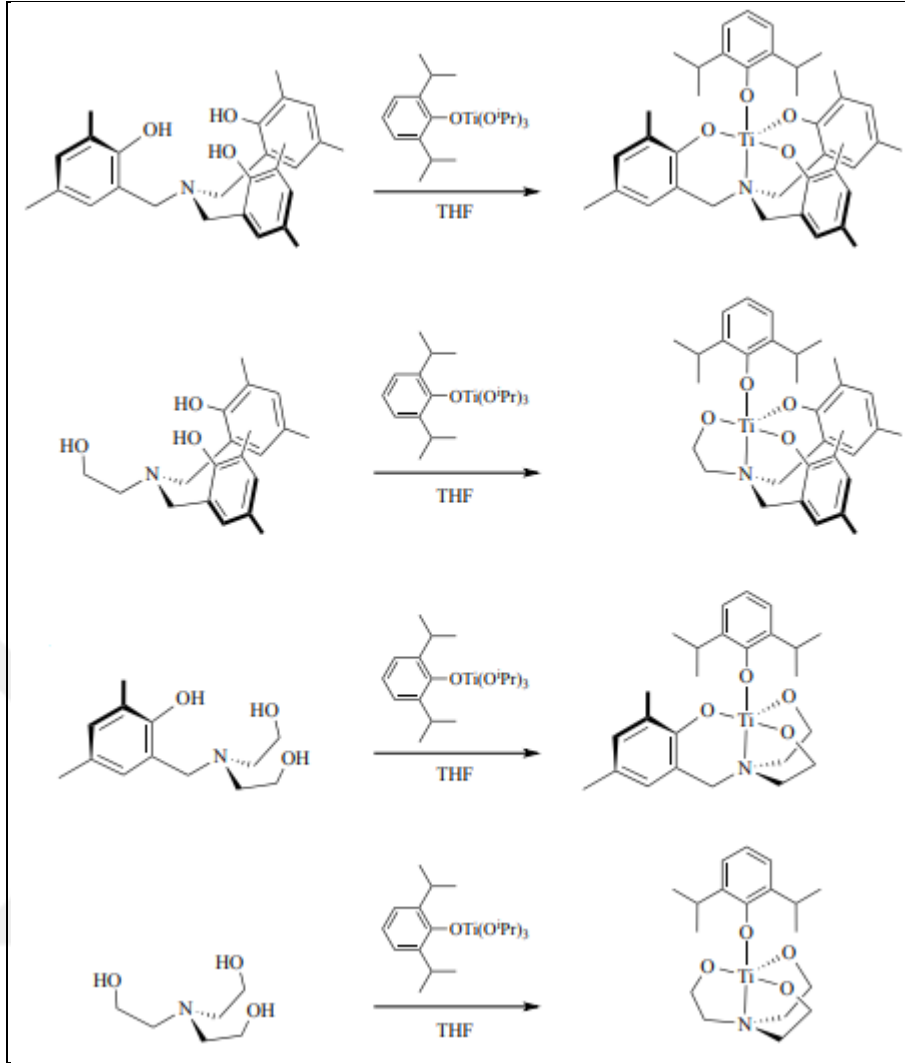
Şekil 1.66. Dimerik titanyum alkoksit türevleri



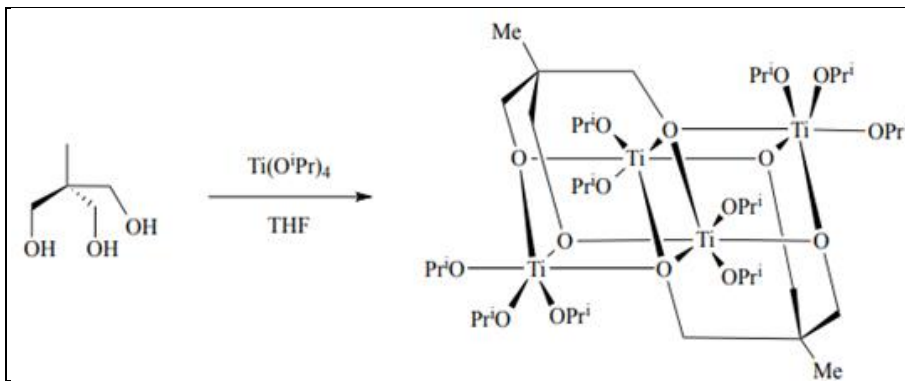
Şekil 1.67. Amin trisfenolat türevi bileşikler



Şekil 1.68. Dimerik titanyum bileşiği



Şekil 1.69. Trimetrik titanyum alkoksit bileşikleri

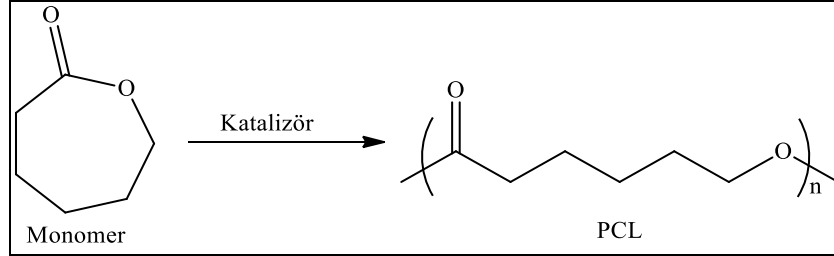


Şekil 1.70. Tetramerik titanyum alkoksit başlatıcılar

### 1.6.3. Poli( $\epsilon$ -kaprolakton)

Polikaprolakton (PCL),  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin enzimler ya da metal alkoksit gibi katalizörler aracılığıyla sentezlenebildiği bir poliester türüdür. Polikaprolakton

monomerinin yapısında apolar beş metilen grubu ve bir ester grubu bulunur. Biyobuzunur bir moleküldür. Bunun sebebi alifatik ester bağının hidrolize olan yatkınlığıdır [197].



Şekil 1.66. Polikaprolakton

Carothers tarafından sentezlenen PCL pek çok özelliğe sahiptir. Bu özelliklerden en önemlileri Tablo 1.1.'de bahsedilmiştir [200, 238].

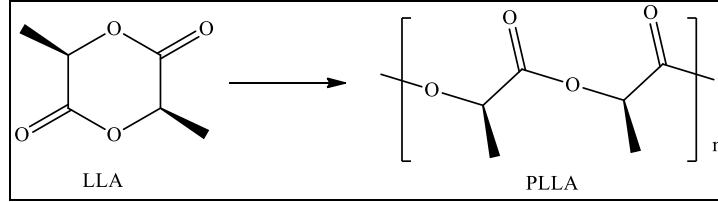
Tablo 1.1. Polikaprolaktona ait özellikler

Yarı kristalindir	Bozunma ürünleri toksik değildir
Doğrusaldır	Alifattiktir
Hidrofobiktir	Diğer polimerlerle karışabilir
2-3 yılda tamamen degrade olabilir	Toksik değildir
Erime sıcaklığı ( $T_m$ ) 59-64°C	Camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) yaklaşık -60°C
Biyobozunurdur	Biyouyumludur
İyi reolojik özelliklere sahiptir	Vizkoelastik özelliktedir
Kolay üretilebilir	Düşük sıcaklıklarda şekillenebilir
Ticari polimerlerle kopolimer oluşturabilir	Organik çözücülerde çözünürlüğü yüksektir
İlaç salım sistemlerinde kullanılır	Doku mühendisliği uygulamaları mevcuttur
Biyomedikal uygulamalarda yer alır	Ambalaj sanayisinde kullanılır

#### 1.6.4. Poli(L-Laktid)

Polilaktid (PLA), laktik asit monomerlerinin polikondenzasyonu ya da çeşitli metallerle halka açılma polimerizasyonu aracılığıyla oluşan bir polimerdir. L ve D optik izomerleri bulunur. PLLA, canlı organizmalarda kas kasılması sonucu oluşan

laktik asite hidroliz olur. Laktik asit de karbondioksit ve suya dönüşür. PLA sentezi için çeşitli metal katalizörler kullanılabilir [239]. Aşağıda Tablo 1.2.'de PLA'nın özelliklerinden bahsedilmiştir [239, 240].



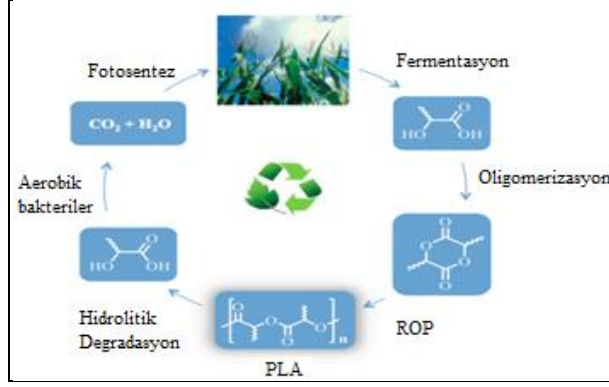
Şekil 1.67. Poli-L-laktid

Tablo 1.2. Polilaktidin özellikleri

Biyobozunurdur	Biyouyumludur
Geri dönüştürülebilir	Endüstriyel kompostlamaya uygundur
Erime sıcaklığı ( $T_m$ ) 175-178°C	Camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 60-65°C'dir
Yarı kristalindir	Termoplastiktir
Bozunma süresi 6 ay ile 2 yıl arasında değişir	Toksik olmayan doğal metabolitlere dönüşür
Bitkisel kaynaklardan üretilebilir	Gübre olabilir
Yüksek dayanımlıdır	Düşük uzama özelliği gösterir
Kopolimerleri medikal, hijyen ve ilaç sektöründe kullanılır	Fiziksel ve mekaniksel özellikleri değiştirilebilir
Petrokimyada kullanılabilir	Tekstil endüstrisinde kullanılır
Modifiye edilebilir	Ambalaj sektöründe kullanılır

### 1.6.5. Poliesterlerin biyobozunurluğu

Poliesterlerin bozunma mekanizması hidroliz ile gerçekleşir. Polilaktid ve polikaprolakton gibi polimerlerin bozunması polimerik yapının zincir uzunluğuna, kristalinite derecesine, hidrofobikliğine, ortamın pH ve sıcaklığına ayrıca kopolimer bileşenlerine bağlı olarak altı aydan iki yıla kadar değişkenlik göstermektedir. Genellikle kristalin polimerler amorf polimerlerden daha hızlı bozunmaktadır [241, 242].



Şekil 1.68. Laktid oluşumu ve bozunma aşamalarını gösteren PLA döngüsü

Biyobozunur polimerlerin degradasyonunda ilk olarak suyun polimer matriksine nüfuzu gerçekleşir. Sonrasında zincirin hidroliz adımları başlar. Difüzyon yöntemi ile bozunma ürünleri matriks yüzeyinden uzaklaşırlar. Biyobozunur polimerin degradasyon hızını çözünürlük, su geçirgenliği ve hidrolitik kararsız bağlar gibi parametreler etkiler [243].

Bozunma işleminde önce su molekülleri daha çok amorf bölgelere difüze olarak başlar. Sonrasında da hidroliz rastgele gerçekleşir ve devamında madde parçalanır. Son olarak difüzyon ile sonlanır [244, 245].

## 2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

### 2.1. Kullanılan Maddeler

Titanyum(IV)izopropoksit (%97, Aldrich), salisilikasit (SAH, Merck), 3-metilsalisilik asit (3-Me-SAH, %97, Aldrich), 4-metilsalisilik asit (4-Me-SAH, %99, Aldrich), 3,5-di-*tert*-butilsalisilik asit (3,5-di-*tert*-Bu-SAH, %98, Aldrich), 5-klorosalisilik asit (Cl-SAH, %98, Aldrich), 4-hidroksisalisilik asit (HO-SAH, %97, Aldrich), 5-nitrosalisilik asit (O<sub>2</sub>N-SAH, %99, Aldrich), salisilaldehit (%98, Sigma Aldrich), 5-bromosalisilaldehit (%98, Sigma Aldrich), 4-hidroksisalisilaldehit (%98, Sigma Aldrich), 3-metoksisalisilaldehit (%99, Sigma Aldrich), 3-metilsalisilaldehit (%98, Sigma Aldrich), 3-*tert*-bütilsalisilaldehit (%96, Aldrich), 3-(dietoksimetilsilil)propilamin (%97, Aldrich, 3-DEMSPA), formik asit (%98-100, Merck), 9-antrasenmetanol (9-AnOH, %97, Sigma Aldrich), izopropil alkol (%99, Sigma Aldrich), *n*-hekzan (Merck), ε-kaprolakton (%98, Sigma Aldrich), L-laktid (%98, Sigma Aldrich) metanol (Sigma Aldrich), diklorometan (Sigma Aldrich), etanol (%99,5, Merck), tetrahidrofuran (%99,9, Sigma Aldrich, THF), aseton (Sigma Aldrich), toluen (%99,9, Sigma Aldrich).

### 2.2. Kullanılan Cihazlar

#### 2.2.1. Vakum Evaporatörü

Heidolph Laborota 4000 model olup, çözücüyü reaksiyon ortamından uzaklaştırmak için kullanıldı.

#### 2.2.2. Etüv

Memmert marka olup, sabit sıcaklık sistemi ile kurutma amaçlı kullanıldı.

#### 2.2.3. Isıtıcı magnetik karıştırıcı

Heidolph marka ısıtıcı magnetik karıştırıcılar reaksiyon sentezinde istenilen karıştırmayı ve belirlenen sıcaklığı sağlamak için kullanıldı.

#### **2.2.4. Erime noktası tayin cihazı**

Stuart SMP30 model erime noktası tayin cihazı kullanılarak sentezlenen maddelerin erime noktasına bakıldı.

#### **2.2.5. Elementel analiz**

CHNS-932 model elementel analiz cihazı ile homojen ve az miktarda (~2 mg) örnek kullanılarak karbon, hidrojen ve azot elementleri eş zamanlı analiz yapıldı.

#### **2.2.6. ATR-FTIR spektroskopisi**

ATR-FTIR (Azaltılmış toplam reflektans-fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi) spektrumu ATR Bruker-Tensor 27 model spektrometre kullanılarak 4000-400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında tarama yapılarak alındı. Sentezlenen ligandların, bileşiklerin ve polimerlerin karakterizasyonunda kullanıldı.

#### **2.2.7. NMR spektroskopisi**

Nükleer manyetik rezonans spektroskopisi (NMR) ile sentezlenen ligandların, bileşiklerin, monomerlerin ve polimerlerin yapısal tayini için  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumları 400 MHz ve 100 MHz'de alındı.

#### **2.2.8. Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (HRMS)**

Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (Waters SYNAPT G1 MS) kullanılarak maddeler çeşitli tekniklerle artı ya da eksi yüklü iyon haline getirilmiş ve bu yüklü moleküllerin ya da molekül parçalarının kütleleri; kütle/yük oranı üzerinden tespit edilmiştir. Ölçümlerde 4-kutuplu kütle spektrometresi ve uçuş zamanlı kütle spektroskopisi yöntemleri uygulandı.

#### **2.2.9. Termogravimetrik analiz (TGA)**

Perkin Elmer Pyris 1 model termogravimetrik analiz cihazı (TGA) kullanılmıştır. Katı toz numuneler 20-1100 °C arasında ve azot atmosferinde, TS ISO EN 11358-1 akredite metodu kullanılarak ölçülmüştür.



### 2.2.10. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

GPC analizleri 30 °C'de RID-10A refraktif indeks dedektör, LC-20AD çözücü dağıtım birimi ve PSS SDV 5 µL 1000 Å ve PSS SDV 5 µL 50 Å olmak üzere iki kolon içeren CTO-10AS kolon fırın ile donatılmış Shimadzu GPC cihazı ile yapıldı. THF (HPLC saflıkta) 1 mL/dk akış hızında hareketli faz olarak kullanıldı. Numune konsantrasyonu 2-5 mg/mL ve enjeksiyon hacmi 50 µL'dir. Kalibrasyon eğrisi 162–34300 Da aralığındaki yedi tane polistiren standardı ile yapıldı.

### 2.2.11. Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) analizleri Perkin Elmer DSC 4000 cihazı kullanılarak -100 ile 110 °C aralığında, polimerlerin erime ve camı geçiş sıcaklıkları için 10 °C/dk ısıtma hızında çift tarama yapılarak, azot atmosferi altında gerçekleştirildi.

## 2.3. Başlangıç Maddelerinin Sentezi

### 2.3.1. SPIMPH<sub>2</sub> (1) ve türevlerinin (2, 3, 4, 5, 6) sentezi

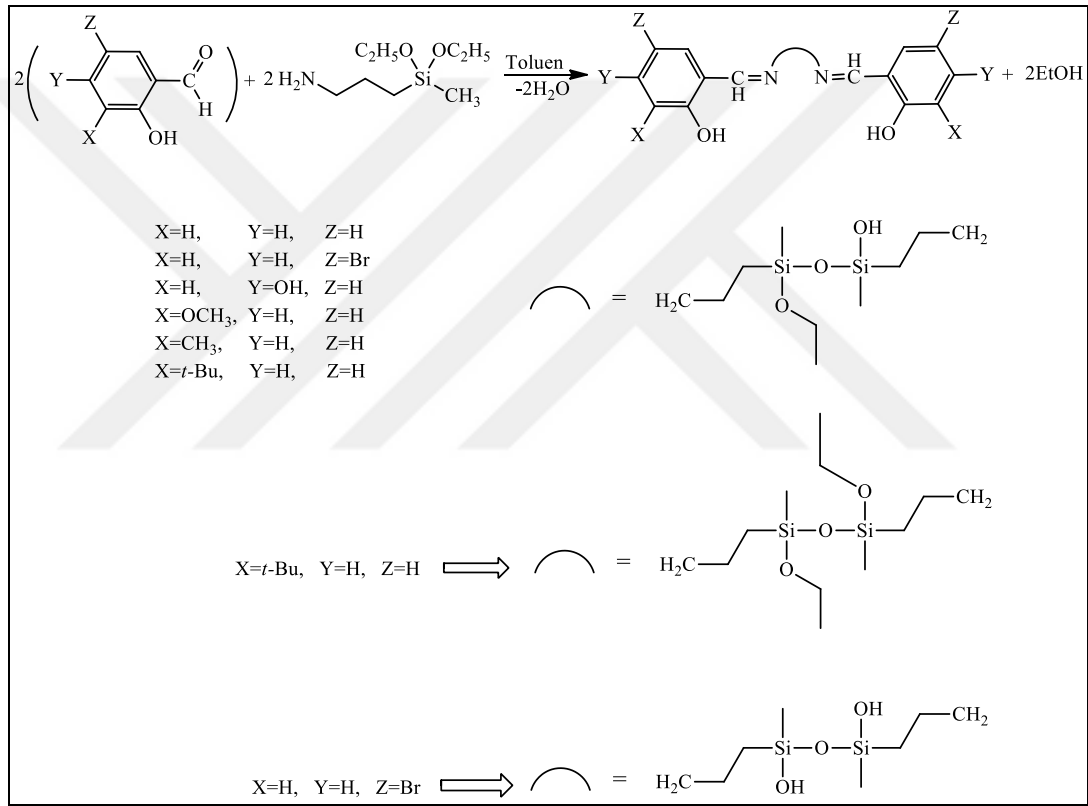
Tek boyunlu 100 mL'lik bir balona 3-(dietoksimetilsilil)propilamin (2,20 g,  $1,1 \times 10^{-2}$  mol) ve salisilaldehit (1,39 g,  $1,1 \times 10^{-2}$  mol) (1) ya da türevleri: 3-metoksisalisilaldehit (1,73 g,  $1,1 \times 10^{-2}$  mol) (2), 4-hidroksisalisilaldehit (1,57 g,  $1,1 \times 10^{-2}$  mol) (3), 5-bromosalisilaldehit (2,29 g,  $1,1 \times 10^{-2}$  mol) (4), 3-metilsalisilaldehit (1,52 g,  $1,1 \times 10^{-2}$  mol) (5), 3-*tert*-butilsalisilaldehit (2,04 g,  $1,1 \times 10^{-2}$  mol) (6) ayrı ayrı sırasıyla 70 mL toluen içerisinde eklendi. Reaksiyon karışımına birkaç damla formik asit eklenerek Dean Stark aparatı takıldı. Reaksiyon 20 saat boyunca reflaks sıcaklığında devam etti. Reaksiyon süresi boyunca oluşan su Dean Stark aparatının ölçülü kısmında birikerek ortamdan uzaklaştırıldı. Toluene vakumda 55 °C'de uzaklaştırıldı. Ürün hekzan ile yıkanarak vakumlu evaporatörde kurutuldu [246]. Bu işlemlerin hepsi ayrı ayrı her bir bileşik için uygulandı. Sarı renkli yağmsı ürünler oluştu.

Tablo 2.1. SPIMPH<sub>2</sub> ve türevlerine ait bilgiler

Ligandlar	FT-IR	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR
SPIMPH <sub>2</sub> (1)	3445(O-H), 3060, 2972, 2925, 2879, 1632(C=N), 1581(C=C),1496(C=C,Ar), 1460, 1413, 1390, 1342, 1279(C-O,Ph),1257, 1208, 1164, 1102, 1073, 1021, 946, 896, 868, 795, 752, 736, 639, 567, 553, 515, 458, 420.	13,58 (s, OH), 8,34 (m, CH=), 7,28 (dt, CH-4,6, Ar), 6,95-6,87 (dt,CH-3,5,Ar), 3,77 (q,OCH <sub>2</sub> , OEt), 3,58 (t, CH <sub>2</sub> -N), 1,77 (m, CH <sub>2</sub> ), 1,23 (t, CH <sub>3</sub> , OEt), 0,65 (t, CH <sub>2</sub> -Si), 0,15 (s, Si-CH <sub>3</sub> )	161,80 (=C-OH, Ar), 157,54 (CH=N), 132,40 (C, Ar), 131,6, 119,20, 118,80, 117,40, 62,30 (CH <sub>2</sub> -N), 58,60 (SiOCH <sub>2</sub> ), 24,90 (CH <sub>2</sub> ), 18,80 (CH <sub>3</sub> , OEt), 15,30 (CH <sub>2</sub> -Si), 0,00, -1,60 (CH <sub>3</sub> -Si)
3-MeO-SPIMPH <sub>2</sub> (2)	3249(O-H), 3060(C-H, Ar), 2972, 2928, 2881, 1632(C=N), 1582(C=C), 1497(C=C,Ar), 1460, 1414, 1342, 1281(C-O, Ph),1259, 1182, 1151, 1001, 1076, 1038, 951, 802, 754, 638, 566.	8,35 (s, OH), 8,16 (m, CH=N), 6,80 (d,CH-4,CH-6,Ar),6,65 (t,CH <sub>5</sub> , Ar), 3,83 (s, OCH <sub>3</sub> ), 3,61 (q,CH <sub>2</sub> , OEt), 3,45 (t, CH <sub>2</sub> N), 1,60 (d, CH <sub>2</sub> ve HO-Si), 1,12 (t, CH <sub>3</sub> , OEt), 0,50 (t, CH <sub>2</sub> -Si), 0,00 (s, Si-CH <sub>3</sub> )	165,30 (CH=N), 153,76 (=COH,Ar),149,40(=CO-Me, Ar), 123,40, 118,80, 117,90, 114,30, 61,90 (CH <sub>2</sub> N), 58,57 (SiOCH <sub>2</sub> ), 56,60 (CH <sub>3</sub> O), 25,10 (CH <sub>2</sub> ), 19,00 (CH <sub>3</sub> , OEt), 15,10 (CH <sub>2</sub> -Si), 13,70, 0,00, -1,99 (CH <sub>3</sub> -Si),
4-HO-SPIMPH <sub>2</sub> (3)	3410(O-H), 3053(CH, Ar), 2972, 2930, 2880, 1643(C=N), 1539(C=C), 1506, 1470, 1365, 1287 (C-O, Ph) 1259, 1232, 1113, 1078, 1038, 1020, 846, 793, 609.	12,89 (s, OH), 8,20 (m, CH=N)	165,31 (CH=N), 153,70 (C-OH, Ar), 149,40 (C-OH, Ar), 123,40, 118,80, 117,90, 114,30, 65,70 (CH <sub>2</sub> -N), 58,40 (OCH <sub>2</sub> Si), 24,00 (CH <sub>2</sub> ), 18,40 (CH <sub>3</sub> , OEt), 13,75 (CH <sub>2</sub> -Si), 0,00 (CH <sub>3</sub> -Si).
5-Br-SPIMPH <sub>2</sub> (4)	3387(O-H), 3061 (CH,Ar), 2972, 2930, 2881, 1634(C=N), 1607, 1574(C=C),1479 (C=C,Ar), 1443, 1391, 1366, 1342, 1279(C-O Ph), 1259, 1198, 1180, 1167, 1105, 1078, 951, 877, 820, 800, 764, 627	13,10 (s, OH), 8,15 (m, CH=N), 7,20 (m, CH-4, 6, Ar), 6,71 (d, CH-3, Ar), 5,50 (s, OH-Si), 3,61 (q, OCH <sub>2</sub> , OEt), 3,40 (t, CH <sub>2</sub> -N), 1,60 (m, CH <sub>2</sub> ), 1,10 (t, CH <sub>3</sub> , OEt), 0,43 (t, CH <sub>2</sub> -Si), 0,00 (s, Si-CH <sub>3</sub> ).	162,35 (CH=N), 159,43 (C-OH, Ar), 133,60 (C-4, Ar), 132,10 (C-6, Ar), 118,90 (C-1, Ar), 117,90 (C-3, Ar), 108,60 (CBr, Ar), 60,90 (CH <sub>2</sub> -N), 57,00 (OCH <sub>2</sub> Si), 23,20 (CH <sub>2</sub> ), 17,30 (CH <sub>3</sub> , OEt), 13,70 (CH <sub>2</sub> -Si), 12,00, -1,65 (CH <sub>3</sub> -Si),-3,79.
3-CH <sub>3</sub> -SPIMPH <sub>2</sub> (5)	3355(O-H), 2971, 2924, 2880, 1628(C=N), 1582 (C=C), 1491, 1447, 1387, 1343, 1259(C-O Ph), 1165, 1074, 946, 796, 749, 625, 530, 429	13,20 (s, OH), 8,02 (m, CH=), 7,28 (m, CH-6, Ar), 7,10 (brd, CH-4, Ar), 6,72 (t, CH-5, Ar), 3,65 (q, OCH <sub>2</sub> , OEt), 3,45 (t, CH <sub>2</sub> -N), 2,97 (s, Si-OH), 2,38 (s, CH <sub>3</sub> -Ar), 1,15 (t, CH <sub>3</sub> , OEt), 0,58 (t, CH <sub>2</sub> -Si), 0,10 (s, Si-CH <sub>3</sub> ),-0,14(s,SiCH <sub>3</sub> ).	165,70 (CH=N), 162,55 (C-OH, Ar), 137,02 (=C, Ar), 132,50, 125,70, 122,82, 118,40, 58,95 (CH <sub>2</sub> -N), 19,96 (CH <sub>2</sub> ), 18,40 (CH <sub>3</sub> , OEt), 15,65 (CH <sub>3</sub> -Ar), 13,85 (CH <sub>2</sub> -Si), 0,03 (CH <sub>3</sub> -Si(OEt)), -1,88 (CH <sub>3</sub> -Si(OH)).
3-tert-Bu-SPIMPH <sub>2</sub> (6)	3371(O-H), 3055, 2961, 2924, 2877, 1630(C=N), 1438(C=C), 1388, 1303, 1262(C-O Ph), 1196, 1161, 1075, 1018, 946, 861, 795, 751, 679, 617, 552, 502, 432	8,12 (m, CH= ), 7,41 (d, CH-6, Ar), 7,09 (d, CH-4, Ar), 6,72 (t, CH-5, Ar), 3,68 (q, CH <sub>2</sub> , OEt), 3,56 (t, CH <sub>2</sub> N), 1,56 (s, <sup>t</sup> Bu), 1,27 (t, CH <sub>3</sub> , OEt), 0,74 (t, SiCH <sub>2</sub> ), 0,02 (s, SiCH <sub>3</sub> ), -0,15 (s, SiCH <sub>3</sub> )	167,20 (CH=N), 163,07 (C-OH, Ar), 139,21 (=C <sup>t</sup> Bu, Ar), 130,02 (=C, Ar), 125,86, 120,19, 116,30, 58,94 (CH <sub>2</sub> N), 58,65 (SiOCH <sub>2</sub> ), 35,76 (C, <sup>t</sup> Bu), 29,05 (CH <sub>3</sub> , <sup>t</sup> Bu), 27,33, 18,90 (Si-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ), 18,20 (CH <sub>3</sub> ,OEt), 13,02 (CH <sub>2</sub> Si), 0,01(CH <sub>3</sub> Si),-3,04(CH <sub>3</sub> Si).

Tablo 2.2. SPIMPH<sub>2</sub> ve türevleri

Ligandlar	Renk	Verim	Çözücü	Form
SPIMPH <sub>2</sub> (1)	Sarı	2,42 g; %90	Diklorometan, Kloroform	Yağimsı
3-MeO-SPIMPH <sub>2</sub> (2)	Sarı	2,66 g; %88	Kloroform	Yağimsı
4-HO-SPIMPH <sub>2</sub> (3)	Sarı	1,81 g; %61	Kloroform	Yağimsı
5-Br-SPIMPH <sub>2</sub> (4)	Sarı	2,66 g; %75	Kloroform(az), Diklorometan(az)	Yağimsı
3-CH <sub>3</sub> -SPIMPH <sub>2</sub> (5)	Sarı	2,49 g; %83	Kloroform	Yağimsı
3- <i>tert</i> -Bu-SPIMPH <sub>2</sub> (6)	Sarı	2,69 g; %78	Kloroform	Yağimsı



Şekil 2.1. X,Y,Z-salisilaldehit ve 3-DEMSPA arasındaki reaksiyonlar

Reaksiyon sırasında silil grubuna bağlı bazı etoksi grupları hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonlarına girmiştir. SPIMPH<sub>2</sub> üzerindeki süstitüe gruplara bağlı olarak, hidroliz miktarı değişmiştir. SPIMPH<sub>2</sub> üzerindeki süstitüe grup *tert*-butil olduğunda daha az hidroliz meydana gelirken, süstitüe grup brom olduğunda daha fazla hidroliz olmuştur. X, Y, Z-SPIMPH<sub>2</sub> ligandlarının formülasyonu (elektron çekici süstitüe gruplar için), spektroskopik (FT-IR, NMR, kütle, vb.) ölçümlerle ve elementel analizle A. Kayan ve O. Mert tarafından 2013 yılında yayımlanan bir

makalede bildirilmiştir [239]. Elektron sunucu sübstitüe gruplar ise aynı teknikler kullanılarak bu tez çalışmasında belirlenmiştir [125].

## 2.4. Orijinal Maddelerin Sentezi

### 2.4.1. [(SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O (7) sentezi

Tek boyunlu 50 mL'lik bir balonda 25 mL izopropil alkol içerisinde çözülmüş Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (0,77 g, 3,0x10<sup>-3</sup> mol) üzerine SPIMPH<sub>2</sub> (1,47 g, 3,0x10<sup>-3</sup> mol) ligandı eklendi. Reaksiyon karışımı dört saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Vakum evaporatöründe 40 °C'de çözücü uzaklaştırıldı. Sarı renkli katı formdaki ürün hekzan ile üç kez yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bir gece vakumda bekletildikten sonra yapıyı aydınlatmak için analize gönderildi. Elde edilen sonuçlar <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, kütle ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Erime aralığı: 173-182 °C. Verim: 1,58 g (%87).

Elementel analiz: C<sub>54</sub>H<sub>82</sub>N<sub>4</sub>O<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>, [(SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O, M<sub>w</sub> = 1203,32 g/mol

Hesaplanan (%): C: 53,90; H: 6,87; N: 4,66

Bulunan (%): C: 52,80; H: 6,69; N: 4,96

FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3445 (OH, SiOH), 3050 (CH, Ar), 2970, 2924, 2875, 1620 (C=N), 1597 (C=C), 1552 (C=C, Ar), 1474, 1448, 1393, 1305 (C-O, fenolik), 1257, 1148, 1073, 1005, 944, 912, 723, 602, 420.

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO) (δ:ppm): -0,02(s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0,00 (s, 6H, Si-CH<sub>3</sub>), 0,52 (t, 8H, CH<sub>2</sub>-Si), 1,00 (d, 12H, CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr), 1,13 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, OEt), 1,60 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3,38 (brd, 8H, CH<sub>2</sub>-N), 3,70 (q, 4H, OCH<sub>2</sub>, OEt), 4,02 (m, 2H, OCH, O<sup>i</sup>Pr), 6,67 (d, 4H, CH, Ar), 7,24 (td, 4H, CH-5, Ar), 7,37 (d, 4H, CH-3, Ar), 8,24 (m, 4H, CH-4,6, Ar), 8,46 (s, 4H, CH=N), 13,40 (s, 2H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO) (δ:ppm): 0,02 (CH<sub>3</sub>-Si), -3,83 (CH<sub>3</sub>-Si), 11,98 (CH<sub>2</sub>-Si), 18,49 (CH<sub>3</sub>, OEt), 22,6 (CH<sub>2</sub>, O<sup>i</sup>Pr), 24,25 (CH<sub>2</sub>), 25,43 (CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr), 56,00 (SiOCH<sub>2</sub>), 64,15 (CH<sub>2</sub>-N), 116,50, 117,62, 118,27, 118,55, 122,59, 131,50, 132,13, 134,26 (=C, Ar), 161,00 (=C-OH, Ar), 165,64 (CH=N).

HRMS (ESI<sup>+</sup>), m/z: 649,26; C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>TiK, [(SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)OH+K]<sup>+</sup>.

#### 2.4.2. [(3-MeO-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O (8) sentezi

Tek boyunlu 50 mL'lik bir balonda 25 mL izopropil alkol içerisinde çözülmüş Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (0,77 g, 3,0x10<sup>-3</sup> mol) üzerine 3-MeO-SPIMPH<sub>2</sub> (1,65 g, 3,0x10<sup>-3</sup> mol) ligandı eklendi. Reaksiyon karışımı dört saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Vakum evaporatöründe 40 °C'de çözücü uzaklaştırıldı. Turuncu renkli katı formdaki ürün hekzan ile üç kez yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bir gece vakumda bekletildikten sonra yapıyı aydınlatmak için analize gönderildi. Elde edilen sonuçlar <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Bozunma sıcaklığı: 250 °C. Verim: 1,70 g (%85).

Elementel analiz: C<sub>58</sub>H<sub>90</sub>N<sub>4</sub>O<sub>17</sub>Si<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>, [(3-MeO-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O, M<sub>w</sub> = 1323,43 g/mol

Hesaplanan (%): C: 52,64; H: 6,85; N: 4,23

Bulunan (%): C: 50,03; H: 6,49; N: 4,42

FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3438 (OH, SiOH), 3057 (CH, Ar), 2966, 2923, 2875, 1620 (C=N), 1597 (C=C), 1559, 1453, 1397, 1305, (C-O, fenolik), 1247, 1103, 1079, 1009, 941, 867, 793, 733, 567, 497, 418.

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO) (δ:ppm): -0,20 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Si(OH)), 0,03 (s, 6H, CH<sub>3</sub>Si(OEt)), 0,58 (t, 8H, CH<sub>2</sub>Si), 0,75 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, OEt), 0,90 (d, 12H, CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr), 1,21 (m), 1,73 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3,57 (t, 8H, CH<sub>2</sub>N), 3,74 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>, OEt), 3,89 (s, 12H, OCH<sub>3</sub>), 4,04 (brd s, 2H, OCH, O<sup>i</sup>Pr), 6,85 (q, 4H, CH-5, Ar), 7,28 (d, 4H, CH-4,6, Ar), 8,03 (s, 4H, CH=N), 8,26 (q, 4H, Ar), 14,18 (s, 2H, OH).

<sup>13</sup>C-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO) (δ:ppm): -0,79 (CH<sub>3</sub>Si), 13,77 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Si), 18,58 (CH<sub>3</sub>, OEt), 24,06(CH<sub>2</sub>), 25,42 (CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr), (34,65), 55,76 (SiOCH<sub>2</sub>), 60,36 (CH<sub>2</sub>N), 114,48, 117,30, 118,19, 123,16, 130,36, 136,22 (=C, Ar), 148,21 (=COMe, Ar), (152,56), 162,97 (=COH), 165,73 (CH=N).

HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: 688,68; C<sub>29</sub>H<sub>48</sub>N<sub>2</sub>O<sub>10</sub>Si<sub>2</sub>Ti, [(3-MeO-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr).H<sub>2</sub>O]OH.

#### 2.4.3. [(4-OH-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O (9) sentezi

Tek boyunlu 50 mL'lik bir balonda 25 mL izopropil alkol içerisinde çözülmüş Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (0,77 g, 3,0x10<sup>-3</sup> mol) üzerine 4-OH-SPIMPH<sub>2</sub> (1,57 g, 3,0x10<sup>-3</sup> mol)

ligandı eklendi. Reaksiyon karışımı dört saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Vakum evaporatöründe 40 °C'de çözücü uzaklaştırıldı. Sarı renkli katı formdaki ürün hekzan ile üç kez yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bir gece vakumda bekletildikten sonra yapıyı aydınlatmak için analize gönderildi. Elde edilen sonuçlar <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Bozunma sıcaklığı: 280 °C. Verim: 1,34 g (%70).

Elementel analiz: C<sub>54</sub>H<sub>82</sub>N<sub>4</sub>O<sub>17</sub>Si<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>, [(4-OH-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O, M<sub>w</sub> = 1267,32 g/mol

Hesaplanan (%): C: 51,18; H: 6,52; N: 4,42

Bulunan (%): C: 49,31; H: 6,62; N: 4,66

FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3400 (OH, SiOH), 3186 (OH, OH-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>), 2967 (CH, Ar), 2925, 2865, 1618 (C=N), 1596 (C=C), 1451, 1362, 1285 (C-O, fenolik), 1256, 1160, 1121, 1001, 885, 730, 679, 602, 489.

<sup>1</sup>H-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO) (δ:ppm): 0,00 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0,44 (brd, 8H, CH<sub>2</sub>Si), 0,99 (d, 12H, CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr), 1,54 (brd, 6H, CH<sub>3</sub>, OEt), 2,68 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3,38 (q, 8H, CH<sub>2</sub>-N), 3,71 (hept, 2H, OCH, O<sup>i</sup>Pr), 6,08 (s, 2H, SiOH), 6,16 (m, COH-4), 7,05 (m, 8H, CH-3,5, Ar), 8,15 (q, 4H, CH-6, Ar). 8,35 (s, 4H, CH=N).

<sup>13</sup>C-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO) (δ:ppm): 0,00 (SiCH<sub>3</sub>), 14,64 (SiCH<sub>2</sub>), 19,27 (CH<sub>3</sub>, OEt), 21,86 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 24,97 (CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr), 56,83, (OCH<sub>2</sub>Si), 59,65 (CH<sub>2</sub>-N), 103,60 (C3, Ar), 107,52 (C5, Ar), 111,78 (C1, Ar), 134,15 (C6, Ar), 163,04 (CH=N), 165,09 (C2-O, Ar), 166,34 (C4-OH, Ar).

HRMS (ESI+) m/z: 642,19; C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Si<sub>2</sub>Ti, [(4-HO-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)OH].

#### 2.4.4. [(5-Br-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O (10) sentezi

Tek boyunlu 50 mL'lik bir balonda 25 mL izopropil alkol içerisinde çözülmüş Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (0,77 g, 3,0x10<sup>-3</sup> mol) üzerine 5-Br-SPIMPH<sub>2</sub> (1,93 g, 3,0x10<sup>-3</sup> mol) ligandı eklendi. Reaksiyon karışımı dört saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Vakum evaporatöründe 40 °C'de çözücü uzaklaştırıldı. Sarı renkli katı formdaki ürün hekzan ile üç kez yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bir gece vakumda bekletildikten sonra yapıyı aydınlatmak için analize gönderildi. Elde edilen sonuçlar <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-

NMR, FT-IR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Bozunma sıcaklığı: 270 °C. Verim: 1,76 g (%80).

Elementel analiz:  $C_{50}H_{70}Br_4N_4O_{13}Si_4Ti_2$ , [(5-Br-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O,  $M_w = 1462,80$  g/mol

Hesaplanan (%): C: 41,05; H: 4,82; N: 3,83

Bulunan (%): C: 41,74; H: 4,99; N: 3,89

FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3493 (OH, SiOH), 2967 (CH, Ar), 2922, 2874, 1622 (C=N), 1589, 1538 (C=C), 1462, 1378, 1302 (C-O, fenolik), 1256, 1182, 1162, 1072, 944, 819, 760, 733, 645.

<sup>1</sup>H NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO) (δ:ppm): 0,00 (s, 12H, SiCH<sub>3</sub>), 0,80 (t, 8H, CH<sub>2</sub>Si), 1,00 (d, 12H, CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr), 1,33 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 3,38 (t, 8H, CH<sub>2</sub>N), 3,71 (hept, 2H, OCH, O<sup>i</sup>Pr), 4,22 (s, 4H, HOSi), 6,64 (d, 8H, CH-3,5, Ar), 7,50 (m, 8H, CH-4,6, Ar), 8,26 (m, 4H, CH=N).

<sup>13</sup>C-NMR (*d*<sub>6</sub>-DMSO) (δ:ppm): 0,00, -2,39, (CH<sub>3</sub>Si), 13,76 (CH<sub>2</sub>Si), 18,51 (CH<sub>3</sub>, OEt), 18,58 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 25,45 (CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr), 34,65, 56,01 (OCH<sub>2</sub>Si), 62,00 (CH<sub>2</sub>-N), 64,13 (OCH, O<sup>i</sup>Pr), 108,71 (CBr, Ar), 120,11 (C-3, Ar), 124,60 (C-1, Ar), 133,42 (C-6, Ar), 135,95 (C-4, Ar), 137,33, 161,21 (C-2-O, Ar), 165,76 (CH=N).

HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: 662,93; C<sub>25</sub>H<sub>39</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>Ti, [(5-Br-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)OH+H]<sup>+</sup>.

#### 2.4.5. [(3-Me-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O (11) sentezi

Tek boyunlu 50 mL'lik bir balonda 25 mL izopropil alkol içerisinde çözülmüş Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (0,39 g, 1,5x10<sup>-3</sup> mol) üzerine 3-Me-SPIMPH<sub>2</sub> (0,94 g, 1,5x10<sup>-3</sup> mol) ligandı eklendi. Reaksiyon karışımı dört saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Vakum evaporatöründe 40 °C'de çözücü uzaklaştırıldı. Sarı renkli vizkoz sıvı formdaki ürün hekzan ile üç kez yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bir gece vakumda bekletildikten sonra yapıyı aydınlatmak için analize gönderildi. Elde edilen sonuçlar <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Bozunma sıcaklığı: 208 °C. Verim: 1,54 g (%82).

Elementel analiz:  $C_{58}H_{90}N_4O_{13}Si_4Ti_2$ , [(3-Me-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O,  $M_w = 1259,43$  g/mol

Hesaplanan (%): C: 55,31; H: 7,20; N: 4,45

Bulunan (%): C: 54,76; H: 6,81; N: 4,38

FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3387 (OH, Si-OH), 3050 (CH, Ar), 2964, 2906, 2867, 1618 (C=N), 1565 (C=C), 1453, 1433, 1395, 1294, (C-O, fenolik), 1248, 1165, 1079, 959, 866, 791, 742, 638, 511, 422.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) (δ:ppm): -0,24 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0,13 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0,70 (t, 8H, CH<sub>2</sub>Si), 1,24 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, OEt), 1,28 (d, 12H, CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr), 2,39 (8H, CH<sub>2</sub>), 2,40 (12H, CH<sub>3</sub>-Ar), 2,97 (OH), 3,63 (t, 8H, CH<sub>2</sub>N), 3,72 (t, 4H, OCH<sub>2</sub>, OEt), 3,91 (m, 2H, OCH, O<sup>i</sup>Pr), 6,75, (t, 4H, CH-5, Ar), 7,11 (brd, 4H, CH-4, Ar), 7,32, (brd, 4H, CH-6, Ar), 8,00 (s, 4H, CH=N).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) (δ:ppm): -1,82 (CH<sub>3</sub>Si(OH)), 0,03 (CH<sub>3</sub>Si(OEt)), 13,78 (CH<sub>2</sub>Si), 15,55 (CH<sub>3</sub>Ar), 16,70 (CH<sub>3</sub>, OEt), 18,46 (Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25,39 (CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr), 57,49 (SiOCH<sub>2</sub>), 58,65 (CH<sub>2</sub>-N), 64,45 (OCH, O<sup>i</sup>Pr), 117,77, 122,01, 126,87, 131,51, 135,03, (=C, Ar), 161,25 (=C-OTi, Ar), 164,85 (CH=N).

HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: 649,16; C<sub>27</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>2</sub>TiK, [(3-Me-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)OH+K]<sup>+</sup>.

#### 2.4.6. [(3-<sup>t</sup>Bu-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O (12) sentezi

Tek boyunlu 50 mL'lik bir balonda 25 mL izopropil alkol içerisinde çözülmüş Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> (0,39 g, 1,5x10<sup>-3</sup> mol) üzerine 3-<sup>t</sup>Bu-SPIMPH<sub>2</sub> (1,06 g, 1,5x10<sup>-3</sup> mol) ligandı eklendi. Reaksiyon karışımı dört saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Vakum evaporatöründe 40 °C'de çözücü uzaklaştırıldı. Sarı renkli vizkoz sıvı formdaki ürün hekzan ile üç kez yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bir gece vakumda bekletildikten sonra yapıyı aydınlatmak için analize gönderildi. Elde edilen sonuçlar <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Bozunma sıcaklığı: 227 °C. Verim: 1,66 g (%76).

Elementel analiz:  $C_{74}H_{122}N_4O_{13}Si_4Ti_2$ , [(3-<sup>t</sup>Bu-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O,  $M_w = 1483,86$  g/mol

Hesaplanan (%): C: 59,90; H: 8,29; N: 3,78



Bulunan (%): C: 59,22; H: 8,17; N: 3,60

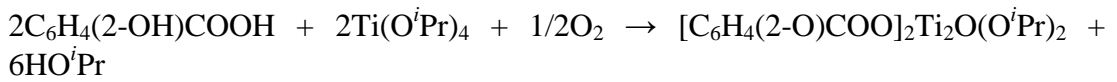
FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3052 (CH, Ar), 2956, 2905, 2864, 1618 (C=N), 1589 (C=C), 1554, 1460, 1425, 1394, 1297 (C-O, fenolik), 1256, 1115, 1067, 900, 870, 790, 746, 637, 585, 503, 431.

<sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) (δ:ppm): -0,02 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0,02 (s, 6H, SiCH<sub>3</sub>), 0,94 (t, 8H, SiCH<sub>2</sub>), 1,15 (d, 6H, CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr), 1,17 (d, 6H, CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr), 1,24 (t, 6H, CH<sub>3</sub>, OEt), 1,54 (s, 36H, <sup>t</sup>Bu), 3,66 (t, 8H, CH<sub>2</sub>N), 3,77 (q, 4H, CH<sub>2</sub>, OEt), 4,05 (m, 1H, OCH, O<sup>i</sup>Pr), 4,57 (m, 1H, OCH, O<sup>i</sup>Pr), 6,70 (t, 4H, CH-5, Ar), 7,09 (d, 4H, CH-4, Ar), 7,39 (d, 4H, CH-6, Ar), 8,05 (s, 4H, CH=N).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) (δ:ppm): -5,07 (CH<sub>3</sub>Si), 0,01 (CH<sub>3</sub>Si), 10,71 (CH<sub>2</sub>Si), 16,70 (CH<sub>3</sub>, OEt), 18,45 (Si-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 25,38 (CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr), 29,33, 29,85 (CH<sub>3</sub>, <sup>t</sup>Bu), 35,04 (C, <sup>t</sup>Bu), 58,03 (SiOCH<sub>2</sub>), 58,47 (CH<sub>2</sub>N), 64,45 (OCH, O<sup>i</sup>Pr), 117,40, 122,19, 126,87, 131,32 (=C, Ar), 138,41 (=C <sup>t</sup>Bu, Ar), 161,25 (=C-OTi, Ar), 166,13 (CH=N).

HRMS (ESI<sup>+</sup>) m/z: 807,43; C<sub>37</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>TiK, [(3-<sup>t</sup>Bu-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)OH.H<sub>2</sub>O+K]<sup>+</sup>.

#### 2.4.7. (SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (13) sentezi



Tek boyunlu 50 mL'lik bir balona salisilik asit (1,0 g, 7,24x10<sup>-3</sup> mol) konularak oda sıcaklığında 20 mL izopropanol içerisinde çözülmüş Ti(IV) izopropoksit (1,06 g, 3,62 x10<sup>-3</sup> mol) eklendi. Reaksiyon karışımı 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonrasında 35 °C'de çözücü uzaklaştırıldı. Ürün hekzan ile üç kez yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bir gece vakumda bekletildikten sonra analize gönderildi. Ürün turuncu katıdır. Elde edilen sonuçlar <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Verim salisilik asite göre hesaplandı. Bozunma sıcaklığı: 211 °C. Verim: 1,65 g (%91).

Elementel analiz: C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>Ti<sub>2</sub>, (SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>, M<sub>w</sub> = 502,12 g/mol

Hesaplanan (%): C: 47,84; H: 4,42

Bulunan (%): C: 48,28; H: 4,24

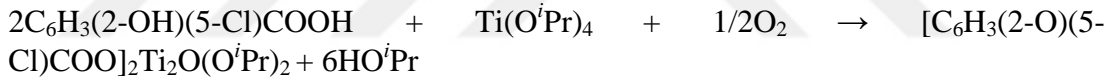
FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3070 (C-H, asym, Ph), 2974 (C-H, CH<sub>3</sub>), 2928 (C-H, CH<sub>3</sub>), 1619 (COO, asym), 1598 (C=C, Ph), 1577, 1512, 1454 (C-H, CH<sub>3</sub>), 1390 (COO, sym), 1316, 1234, 1146, 1105, 1030, 890, 837, 806, 754, 700, 668, 640, 594, 529, 450.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) (δ:ppm): 7,89 (d, 2H, H-6, Ph), 7,50 (brd, 2H, H-4, Ph), 6,99 (t, 2H, H-5, Ph), 6,91 (brd, 2H, H-3, Ph), 4,04 (brd ya da m, 2H, OCH, O<sup>i</sup>Pr), 1,21 (d, 12H, CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) (δ/ppm): 173,28 (COO), 162,09 (C-2, Ph), 136,42 (C-4, Ph), 130,78 (C-6, Ph), 119,33 (C-5, Ph), 117,61 (C-3, Ph), 111,68 (C-1, Ph), 64,83 (OCH, O<sup>i</sup>Pr), 25,81 (CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr).

HRMS (ESI<sup>+</sup>), m/z: 540,99; C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>Ti<sub>2</sub>K, [(SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>+K]<sup>+</sup>, 438,08; C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>8</sub>Ti, [C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>O<sub>9</sub>Ti<sub>2</sub>-TiO].

#### 2.4.8. (5-Cl-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (14) sentezi



Tek boyunlu 50 mL'lik bir balona 5-kloro salisilik asit (1,07 g, 6,08x10<sup>-3</sup> mol) konularak oda sıcaklığında 20mL izopropanol içerisinde çözülmüş Ti(IV)izopropoksit (0,88 g, 3,04x10<sup>-3</sup> mol) damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonrasında 35 °C'de çözücü uzaklaştırıldı. Ürün hekzan ile üç kez yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bir gece vakumda bekletildikten sonra analize gönderildi. Ürün turuncu katıdır. Elde edilen sonuçlar <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Verim 5-Cl-salisilik asite göre hesaplandı. Bozunma sıcaklığı: 210 °C. Verim: 1,51 g (% 87).

Elementel analiz: C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>9</sub>Ti<sub>2</sub>, (5-Cl-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>, M<sub>w</sub> = 571,01 g/mol

Hesaplanan (%): C: 42,07; H: 3,53

Bulunan (%): C: 43,32; H: 3,39

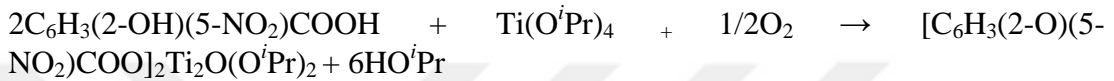
FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 3062, 2971, 2919, 1603 (COO, asym), 1567 (C=C, Ph), 1506, 1461, 1420, 1369 (COO, sym), 1290, 1225, 1107, 1002, 898, 826, 793, 728, 669, 616, 472.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta/\text{ppm}$ ): 7,89 (d, 2H, H-6, Ph), 7,50 (brd, 2H, H-4, Ph), 6,91 (brd, 2H, H-3, Ph), 4,04 (brd ya da m, 2H, OCH, O<sup>i</sup>Pr), 1,21 (d, 12H, CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta/\text{ppm}$ ): 173,28 (COO), 162,09 (C-2, Ph), 136,42 (C-4, Ph), 130,78 (C-6, Ph), 119,33 (C-5, Ph), 117,61 (C-3, Ph), 111,68 (C-1, Ph), 64,83 (OCH, O<sup>i</sup>Pr), 25,81 (CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr).

HRMS ( $\text{ESI}^+$ ),  $m/z$ : 528,89  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{O}_8\text{TiNa}$ ,  $[(5\text{-Cl-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2\text{-(TiO)+Na}]^+$ .

#### 2.4.9. (5-NO<sub>2</sub>-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (15) sentezi



Tek boyunlu 50 mL'lik bir balona 5-nitro salisilik asit (1,02 g,  $5,45 \times 10^{-3}$  mol) konularak oda sıcaklığında 20 mL izopropanol içerisinde çözülmüş Ti(IV) izopropoksit (0,78 g,  $2,74 \times 10^{-3}$  mol) damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonrasında 35 °C'de çözücü uzaklaştırıldı. Ürün hekzan ile üç kez yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bir gece vakumda bekletildikten sonra analize gönderildi. Ürün turuncu katıdır. Elde edilen sonuçlar  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Verim 5-NO<sub>2</sub>-salisilik asite göre hesaplandı. Bozunma sıcaklığı: 216 °C. Verim: 1,37 g (%85).

Elementel analiz:  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_{13}\text{Ti}_2$ , (5-NO<sub>2</sub>-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>,  $M_w = 592,11$  g/mol

Hesaplanan (%): C: 40,57; H: 3,40; N: 4,73

Bulunan (%): C: 41,74; H: 4,02; N: 5,47

FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3088, 2971, 2932, 1603 (COO, asym), 1578 (C=C, Ph), 1506, 1461, 1434, 1382 (COO, sym), 1310, 1251, 1146, 1107, 1075, 1002, 924, 839, 799, 715, 662, 623, 466, 415.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta/\text{ppm}$ ): 8,85 (d, 2H, H-6, Ph), 8,36–8,39 (dd, 2H, H-4, Ph), 7,11 (d, 2H, H-3, Ph), 4,09 (sept., 2H, OCH, O<sup>i</sup>Pr), 1,24 (d, 12H, CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta/\text{ppm}$ ): 170,89 (COO), 166,80 (C-2, Ph), 139,93 (C-5, Ph), 130,68 (C-4, Ph), 127,28 (C-6, Ph), 116,70 (C-3, Ph), 116,10 (C-1, Ph), 64,91 (OCH, O<sup>i</sup>Pr), 25,17 (CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr).

HRMS (ESI<sup>+</sup>), m/z: 550,96 C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>11</sub>TiK, [(5-NO<sub>2</sub>-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>-(TiO<sub>2</sub>)+ K]<sup>+</sup>.

#### 2.4.10. (3-Me-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (16) sentezi



Tek boyunlu 50 mL'lik bir balona 3-metil-salisilik asit (1,05 g, 6,68x10<sup>-3</sup> mol) konularak oda sıcaklığında 20 mL izopropanol içerisinde çözülmüş Ti(IV)izopropoksit (0,99 g, 3,34x10<sup>-3</sup> mol) damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonrasında 35 °C'de çözücü uzaklaştırıldı. Ürün hekzan ile üç kez yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bir gece vakumda bekletildikten sonra analize gönderildi. Ürün turuncu katıdır. Elde edilen sonuçlar <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Verim 3-Me-salisilik asite göre hesaplandı. Bozunma sıcaklığı: 170 °C. Verim: 1,57 g (%89).

Elementel analiz: C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>Ti<sub>2</sub>, (3-Me-SA)<sub>2</sub>TiO(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>, M<sub>w</sub> = 530,17 g/mol

Hesaplanan (%): C: 49,84; H: 4,94

Bulunan (%): C: 50,54; H: 4,80

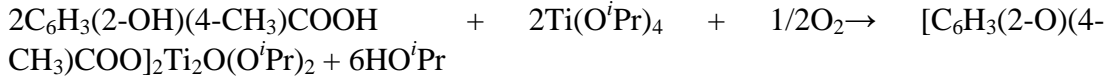
FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2967, 2921, 2862, 1614 (COO, asym), 1594 (C=C, Ph), 1535, 1502, 1450, 1391 (COO, sym), 1306, 1220, 1147, 1082, 1003, 879, 793, 753, 675, 622, 524, 451, 425.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) (δ/ppm): 7,75 (d, 2H, H-6, Ph), 7,36 (d, 2H, H-4, Ph), 6,81 (t, 2H, H-5, Ph), 4,07 (m, 2H, OCH, O<sup>i</sup>Pr), 2,28 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, 3-Me-SA), 1,20 (d, 12H, CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) (δ/ppm): 174,16 (COO), 160,57 (C-2, Ph), 137,23 (C-4, Ph), 128,32 (C-6, Ph), 126,68 (C-3, Ph), 118,67 (C-5, Ph), 110,94 (C-1, Ph), 64,86 (OCH, O<sup>i</sup>Pr), 25,05 (CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr), 15,64 (CH<sub>3</sub>, 3-MeSA)

HRMS (ESI<sup>+</sup>), m/z: 489,0129 C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>TiNa, [(3-Me-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>-(TiO)+Na]<sup>+</sup>.

#### 2.4.11. (4-Me-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (17) sentezi



Tek boyunlu 50 mL'lik bir balona 4-metil-salisilik asit (1,03 g, 6,66x10<sup>-3</sup> mol) konularak oda sıcaklığında 20 mL izopropanol içerisinde çözülmüş Ti(IV) izopropoksit (0,98 g, 3,33x10<sup>-3</sup> mol) damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonrasında 35 °C'de çözücü uzaklaştırıldı. Ürün hekzan ile üç kez yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bir gece vakumda bekletildikten sonra analize gönderildi. Ürün turuncu katıdır. Elde edilen sonuçlar <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Verim 4-Me-salisilik asite göre hesaplandı. Bozunma sıcaklığı: 175 °C. Verim: 1,64 g (%93).

Elementel analiz: C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>9</sub>Ti<sub>2</sub>, (4-Me-SA)<sub>2</sub>TiO(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>, M<sub>w</sub> = 530,17 g/mol

Hesaplanan (%): C: 49,84; H: 4,94

Bulunan (%): C: 50,56; H: 4,80

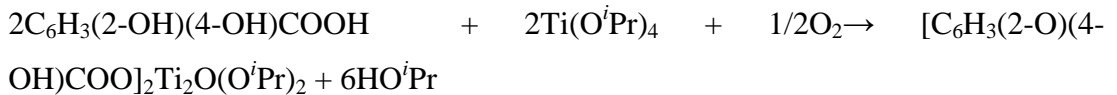
FT-IR (cm<sup>-1</sup>): 2974, 2915, 2862, 1607 (COO, asym), 1575 (C=C, Ph), 1489, 1424, 1378 (COO, sym), 1318, 1246, 1167, 1108, 1010, 957, 859, 780, 753, 701, 629, 537, 438.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) (δ/ppm): 7,75 (d, 2H, H-6, Ph), 6,80 (s, 2H, H-3, Ph), 6,71 (d, 2H, H-5, Ph), 4,05 (sept, 2H, OCH, O<sup>i</sup>Pr), 2,35 (s, 6H, CH<sub>3</sub>, 4-Me-SA), 1,20 (d, 12H, CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) (δ/ppm): 173,48 (COO), 162,07 (C-2, Ph), 147,91 (C-4, Ph), 130,60 (C-6, Ph), 120,64 (C-5, Ph), 117,71 (C-1, Ph), 109,12 (C-3, Ph), 64,75 (OCH, O<sup>i</sup>Pr), 25,10 (CH<sub>3</sub>, O<sup>i</sup>Pr), 21,92 (CH<sub>3</sub>, 4-MeSA).

HRMS (ESI<sup>+</sup>), m/z: 489,0129 C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>8</sub>TiNa, [(4-Me-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>-(TiO)+Na]<sup>+</sup>.

#### 2.4.12. (4-HO-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (18) sentezi



Tek boyunlu 50 mL'lik bir balona salisilik asit (1,04 g,  $6,54 \times 10^{-3}$  mol) konularak oda sıcaklığında 20 mL izopropanol içerisinde çözülmüş Ti(IV) izopropoksit (0,96 g,  $3,27 \times 10^{-3}$  mol) damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonrasında 35 °C'de çözücü uzaklaştırıldı. Ürün hekzan ile üç kez yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bir gece vakumda bekletildikten sonra analize gönderildi. Ürün turuncu katıdır. Elde edilen sonuçlar  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Verim 4-OH-salisilik asite göre hesaplandı. Bozunma sıcaklığı: 177 °C. Verim: 1,19 g (%68).

Elementel analiz:  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{11}\text{Ti}_2$ , (4-HO-SA) $_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ ,  $M_w = 534,12$  g/mol

Hesaplanan (%): C: 44,97; H: 4,15

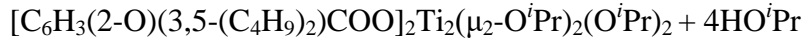
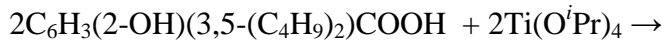
Bulunan (%): C: 45,50; H: 4,39

FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3177 (OH), 2967, 2930, 1606 (COO, asym), 1587 (C=C, Ph), 1542, 1476, 1437, 1378 (COO, sym), 1233, 1147, 1095, 977, 937, 845, 773, 629, 491, 425.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta/\text{ppm}$ ): 7,78 (d, 2H, H-6, ph), 7,47 (d, 2H, H-4, ph), 7,06 (t, 2H, H-5, ph), 6,40 (s, 2H, OH), 4,02 (m, 2H, OCH,  $\text{O}^i\text{Pr}$ ), 1,22 (d, 12H,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^i\text{Pr}$ ).

HRMS (ESI $^+$ ), m/z: 492,9738  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_{10}\text{TiNa}$ , [(4-HO-SA) $_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ -(TiO)+Na] $^+$ .

#### 2.4.13. (3,5-di- $^t\text{Bu}$ -SA) $_2\text{Ti}_2(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ (19) sentezi



Tek boyunlu 50 mL'lik bir balona 3,5-ditertbütül-salisilik asit (1,00 g,  $3,90 \times 10^{-3}$  mol) konularak oda sıcaklığında 20 mL izopropanol içerisinde çözülmüş Ti(IV)izopropoksit (0,57 g,  $1,95 \times 10^{-3}$  mol) damla damla eklendi. Reaksiyon karışımı 3 saat oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonrasında 35 °C'de çözücü uzaklaştırıldı. Ürün hekzan ile üç kez yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Bir gece vakumda bekletildikten sonra analize gönderildi. Ürün turuncu katıdır. Elde edilen sonuçlar  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR, kütle spektroskopisi ve elementel analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Verim 3,5-di- $^t\text{Bu}$ -salisilik asite göre hesaplandı. Bozunma sıcaklığı: 184 °C. Verim: 1,33 g %82.

Elementel analiz:  $C_{42}H_{68}O_{10}Ti_2$ ,  $(3,5\text{-di-}^i\text{Bu-SA})_2Ti_2(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$ ,  $M_w = 828,72$  g/mol

Hesaplanan (%): C: 60,87; H: 8,27

Bulunan (%): C: 62,48; H: 7,92

FT-IR ( $cm^{-1}$ ): 2954, 2908, 2869, 1614 (COO, asym), 1578 (C=C, Ph), 1522, 1437, 1391 (COO, sym), 1358, 1299, 1233, 1194, 1122, 1016, 912, 852, 806, 760, 734, 681, 642, 563, 498, 445, 400.

$^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) ( $\delta/ppm$ ): 8,06–7,19 (d, 4H, Ph), 4,72 (sept., H, OCH,  $O^iPr$ ), 4,67 (sept, H, OCH,  $O^iPr$ ), 4,03 (sept, 2H, OCH,  $O^iPr$ ), 1,54–1,35 (birkaç s, 36H,  $CH_3$ ,  $^iBu$ -SA), 1,29 (d, 6H,  $CH_3$ ,  $O^iPr$ ), 1,26 (d, 6H,  $CH_3$ ,  $O^iPr$ ), 1,20 (d, 12H,  $CH_3$ ,  $O^iPr$ ).

$^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ) ( $\delta/ppm$ ): 176,04 (COO), 162,72, 142,51, 136,61, 130,74, 126,06, 115,55, 86,09, 83,99, 64,53 (OCH,  $O^iPr$ ), 35,34–29,47 (3,5- $^iBu$ ), 25,23–24,02 (üç pik,  $CH_3$ ,  $O^iPr$ )

HRMS (ESI<sup>+</sup>), m/z: 453,0663 [ $C_{21}H_{34}O_5Ti+K$ ]<sup>+</sup>.

## 2.5. Halka Açılma Polimerizasyonu

Sentezlenen bileşiklerin  $\epsilon$ -kaprolakton, L-Laktid gibi halkalı monomerleri polimerleştirme aktivitesi saat, sıcaklık, katalizör miktarı gibi parametreleri incelenerek araştırıldı.

Bu amaçla (7)-(12) no'lu titanyum bileşiklerinin herbirinden ayrı ayrı 15, 20 ve 40 mg kullanılarak 1 mL  $\epsilon$ -kaprolakton monomeri içerisine azot atmosferinde eklendi. Reaksiyon çözücüsüz ortamda gerçekleştirildi. Farklı sıcaklıklar (60, 80, 85, 90, 100 ve 110 °C) için her bir katalizör ayrı ayrı denendi. Bu reaksiyon sürelerinin sonucunda vizkozlaşma oluştu. 24, 48, 72 saatler sonunda parlak sarı renk polimerler elde edildi. Elde edilen polimerik maddelerin içerisindeki katalizör ve reaksiyona girmemiş monomeri uzaklaştırmak için maddeler 1-10 mL THF içerisinde çözülerek, kullanılan THF'in on katı kadar soğuk metanol eklenerek PCL çöktürüldü. Bu işlem iki kez tekrarlandıktan sonra beyaz/açık sarı renkli katı madde vakum altında kurutuldu.

Son aşamada ise verim hesapları yapıldı ve GPC analizi ile molekül kütleleri dağılımı, heterojenlik indeksi (PDI), % dönüşüm gibi özellikleri belirlenerek tablo şeklinde verildi. ([Monomer]/Katalizör=20mg/1g oranı kullanılmıştır).

FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2940 (CH, asym), 2865 (CH, sym), 1722 (C=O, asym), 1467, 1420, 1366 (C=O, sym) 1292, 1240, 1162, 1098, 1046, 960, 849, 731, 640, 575, 523, 496, 452.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta/\text{ppm}$ ): 4,06 (t,  $\text{CH}_2\text{-OC=O}$ ), 3,65 ( t,  $^{\epsilon}\text{CH}_2\text{-OH}$  uç grup), 2,31 (t,  $^{\alpha}\text{CH}_2$ ), 1,65 (m,  $^{\beta,\delta}\text{CH}_2$ ), 1,38 (m,  $^{\gamma}\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta/\text{ppm}$ ): 177,96, 173,62 (C=O), 64,16 ( $\epsilon\text{-CH}_2\text{O}$ ), 62,48 ( $\epsilon\text{-CH}_2\text{O}$ ), 34,10 ( $^{\alpha}\text{CH}_2$ ), 28,31 ( $^{\delta}\text{CH}_2$ ), 25,50 ( $^{\beta}\text{CH}_2$ ), 24,55 ( $^{\gamma}\text{CH}_2$ ). [ $\text{O=C-}^{\alpha}\text{CH}_2\text{-}^{\beta}\text{CH}_2\text{-}^{\gamma}\text{CH}_2\text{-}^{\delta}\text{CH}_2\text{-}^{\epsilon}\text{CH}_2\text{O-}$ ].

(7), (11) ve (12) no'lu titanyum bileşiklerinin herbirinden ayrı ayrı 20 mg kullanılarak 300 mg LLA monomeri içerisine azot atmosferinde eklendi. Reaksiyon 1 mL toluen eklenerek 100 °C için denendi. Reaksiyon süresi sonunda ortamdaki toluen vakumlu evaporatörde uzaklaştırıldı.

(7), (11) ve (12) no'lu titanyum bileşiklerinin herbirinden ayrı ayrı 15 ve 20 mg kullanılarak  $\epsilon$ -kaprolakton/LLA kopolimer reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyon 1mL toluen eklenerek, 100 °C için, farklı sürelerde (20, 44 ve 67) denendi. Bazı reaksiyonlarda başlatıcının etkisini görmek için 9-AnOH kullanıldı. Reaksiyon süresi sonunda ortamdaki toluen vakumlu evaporatörde uzaklaştırıldı.

(13)-(19) no'lu titanyum bileşikleri (20 mg), 1mL  $\epsilon$ -kaprolakton monomeri ile azot atmosferinde karıştırıldı. Reaksiyon çözücüsüz ortamda gerçekleştirildi ve bulk yapıldı. Reaksiyon 100 °C'de 5 ve 16 saat sürelerinde gerçekleştirildi. Reaksiyon süresinin sonunda vizkozlaşma oluştu ve parlak sarı renk polimerler elde edildi. Elde edilen polimerik maddelerin içerisindeki katalizör ve reaksiyona girmemiş monomeri uzaklaştırmak için maddeler 2-6 mL THF içerisinde çözülerek, THF'in on katı kadar soğuk metanol eklenerek polimer çöktürüldü. Bu işlem iki kez tekrarlandıktan sonra beyaz/açık sarı renkli katı madde vakum altında kurutuldu.



FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2940, 2865, 1722 ( $-\text{C}=\text{O}$ ), 1467 ( $\text{C}=\text{C}$ ), 1420, 1366, 1292 ( $-\text{C}-\text{O}$  ve  $-\text{C}-\text{C}$  gerilme), 1240 (asimetrik  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$  gerilme), 1162, 1098 ( simetrik  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$  gerilme), 1046, 960, 849, 731, 640, 575, 523, 496, 452.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta/\text{ppm}$ ): 4,08 (t,  $^{\epsilon}\text{CH}_2-\text{O}$ ), 2,32 (t,  $^{\alpha}\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ ), 1,66 (m,  $^{\beta,\delta}\text{CH}_2$ ), 1,40 (m,  $^{\gamma}\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) ( $\delta/\text{ppm}$ ): 173,8 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 64,4 ( $^{\epsilon}\text{CH}_2\text{O}$ ), 34,3 ( $^{\alpha}\text{CH}_2$ ), 28,6 ( $^{\delta}\text{CH}_2$ ), 25,8 ( $^{\beta}\text{CH}_2$ ), 24,8 ( $^{\gamma}\text{CH}_2$ ). [ $\text{O}=\text{C}-^{\alpha}\text{CH}_2^{\beta}\text{CH}_2^{\gamma}\text{CH}_2^{\delta}\text{CH}_2^{\epsilon}\text{CH}_2\text{O}$ ].



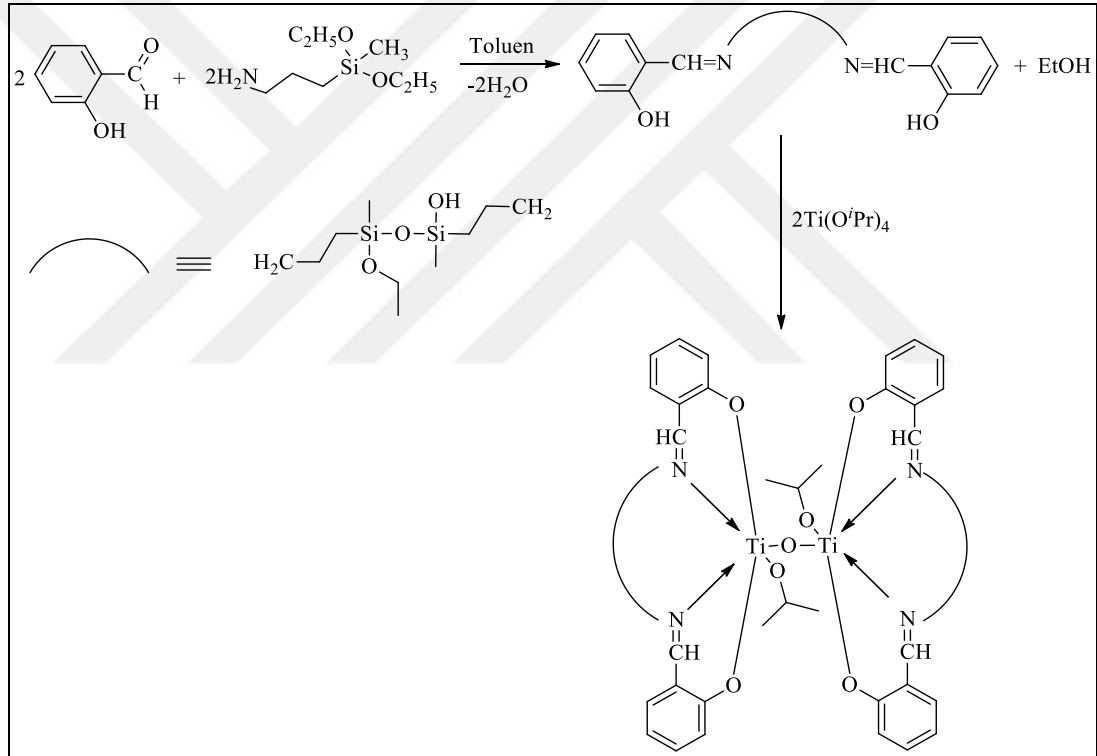
### 3. SONUÇLAR TARTIŞMALAR

Bu çalışmada titanyum sililiminofenolat ve titanyum salisilat türevi yeni bileşikler sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, HRMS ve elementel analiz verileri kullanılarak aydınlatılmıştır. Elde edilen polimerlerin yapıları FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, HRMS, GPC, DSC, TGA teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır. Titanyum bileşiklerinin yapıları HRMS spektrumlarıyla, polimerik maddelerin yapıları ise DSC tekniği ile desteklenmiştir. Bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR ölçümleri alınırken çözücü olarak CDCl<sub>3</sub> ve DMSO kullanılmıştır. Titanyum bileşiklerin ve polimerin DSC ölçümleri 10 °C/dakika tarama hızında -100 °C ile 100 °C arasında çalışılmıştır. Bazı bileşiklerin TGA analizleri 10 °C/dakika ısıtma hızında 25-955 °C arasında gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimerlerin GPC analizlerinde RID-10A dedektör ve hareketli faz olarak THF (1 mL/dk akış hızında) kullanılmıştır. Numune konsantrasyonu 2 mg/mL ve enjeksiyon hacmi 50 µL olarak çalışılmıştır. Bu tez çalışmasında sentezlenen yeni bileşiklere ait sonuçlar şekil ve tablolar halinde sunularak literatürdeki verilerle karşılaştırılmış ve yapı analiz sonuçları tartışılmıştır.

#### 3.1. [(SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O (7) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

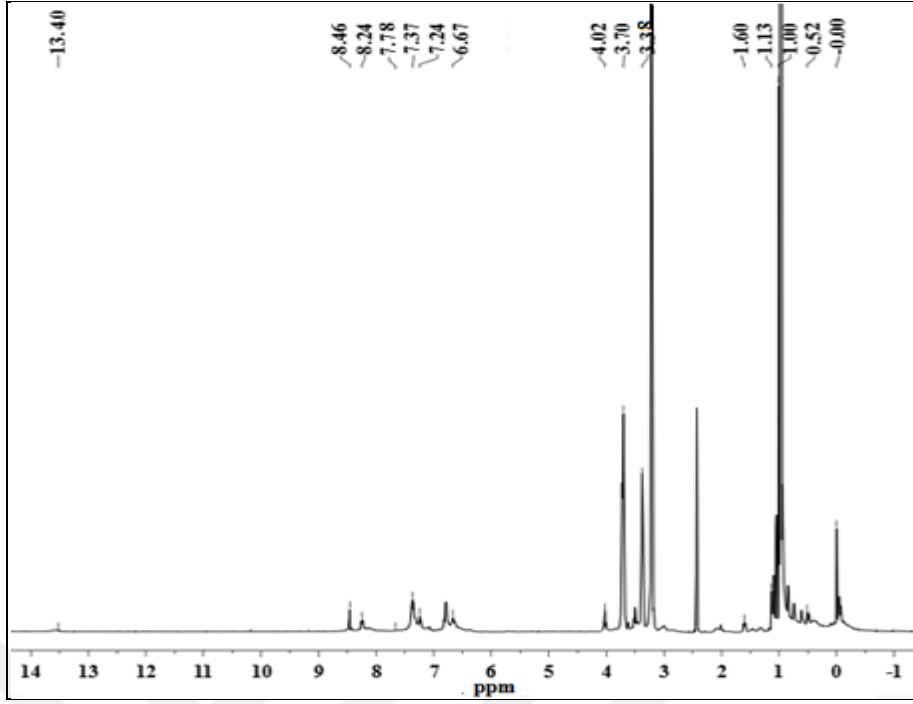
Sentez prosedürü deneysel çalışmalar bölümünde verilen [(SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O (7), SIMPH<sub>2</sub> bileşiğindeki -OH fonksiyonel gruplarının hidrojeni metale bağlı izopropil grubu ile izopropil alkol oluşturarak ayrılmış ve ligand titanyum merkez atomuna oksijen atomu üzerinden koordine olmuştur [247, 248]. Aynı zamanda ligand üzerindeki azot atomları titanyum merkezine koordine kovalent bağ ile bağlanmıştır. Salen tipi ligandlar merkez atoma iki oksijen atomundan iki de azot atomundan [ONNO] olmak üzere dört atom üzerinden bağlanmıştır [249]. Erime aralığı 173-182 °C'dir. Verim: 1,58 g (%87). (7) bileşiğinin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, HRMS teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

(7) No'lu bileşiğin FT-IR spektrumunda SPIMPH<sub>2</sub> başlangıç ligandının O-H gerilme titreşimine ait 3445 cm<sup>-1</sup>'deki pikin şiddetinin azalması ve ligandaki 1632 cm<sup>-1</sup>'de gelen C=N bandının daha düşük bir değere (1620 cm<sup>-1</sup>) kayması, SPIMPH<sub>2</sub> ligandının titanyum merkezine hem oksijenden hem de azottan bağlandığına atfedilebilir. N atomunun titanyum merkezine bağlanmasının kanıtı C=N yapısının çift bağ karakterini azaltması ve C=N gerilme frekansının değerini düşürmesidir. 3435 cm<sup>-1</sup>'de gelen pik Si-OH grubuna atfedilebilir. Bu bilgiler literatür verileriyle uyumludur [250]. Bununla birlikte sililminofenolat ligandına ait tekli C-O bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelen 1305 cm<sup>-1</sup>'deki bant fenolik oksijenden bağlanmanın bir diğer kanıtı niteliğindedir [251].

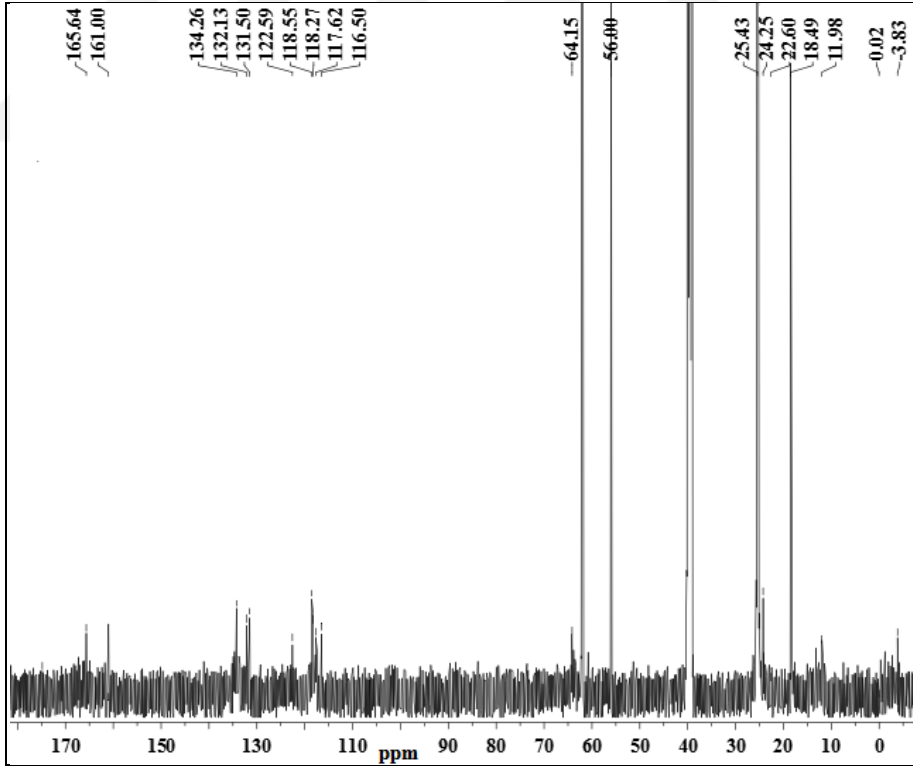


Şekil 3.1 [(SPIMP)Ti(O'Pr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O Bileşiğine reaksiyon denklemi

Bileşiğe (7) ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında -0,02 ve 0,00 ppm'de görülen pikler, farklı çevrelere sahip metilsilil gruplarının varlığını göstermiştir [252]. Ayrıca liganda 8,15 ppm'de görülen imin pikinin bileşikte 8,46 pp'de görülmesi, titanyuma koordine edilmiş imin grubunun (CH=N) kanıtıdır [246, 249-253]. Ligandın bağlanmadan önceki <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 13,30 ppm'de ortaya çıkan, iminofenol grubundaki C-OH protonuna ait pikin kaybolması, SPIMPH<sub>2</sub> ligandının titanyum iyonuna bağlandığına atfedilebilir.



Şekil 3.2. [(SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

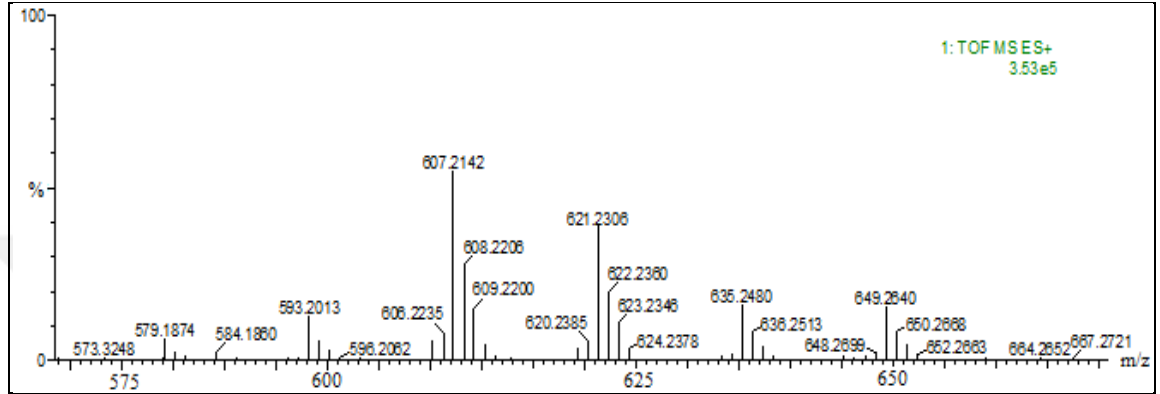


Şekil 3.3. [(SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

Bileşiğe (7) ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna bakıldığında, serbest ligandındaki C=N piki 157,54 ppm'de görülürken, bileşik (7)'de 165,64 ppm'de ortaya çıkmıştır. -3,83 ve

0,02 ppm'de görülen pikler farklı çevrelere sahip metilsilil gruplarına atfedilmiştir. Bu bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri, salen veya salisilaldiminato metal bileşikleri için verilen literatür verileriyle tutarlıdır [250-253].

Sentezlenen (7) bileşiğine ait HRMS spektrumuna bakıldığında  $m/z$ : 649,26'da  $[(\text{SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})\text{OH}+\text{K}]^+$  fragmanına ait pik gözlenmiştir.



Şekil 3.4.  $[(\text{SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})]_2\text{O}$  Bileşiğine ait kütle spektrumu

### 3.2. $[(3\text{-MeO-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})]_2\text{O}$ (8) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

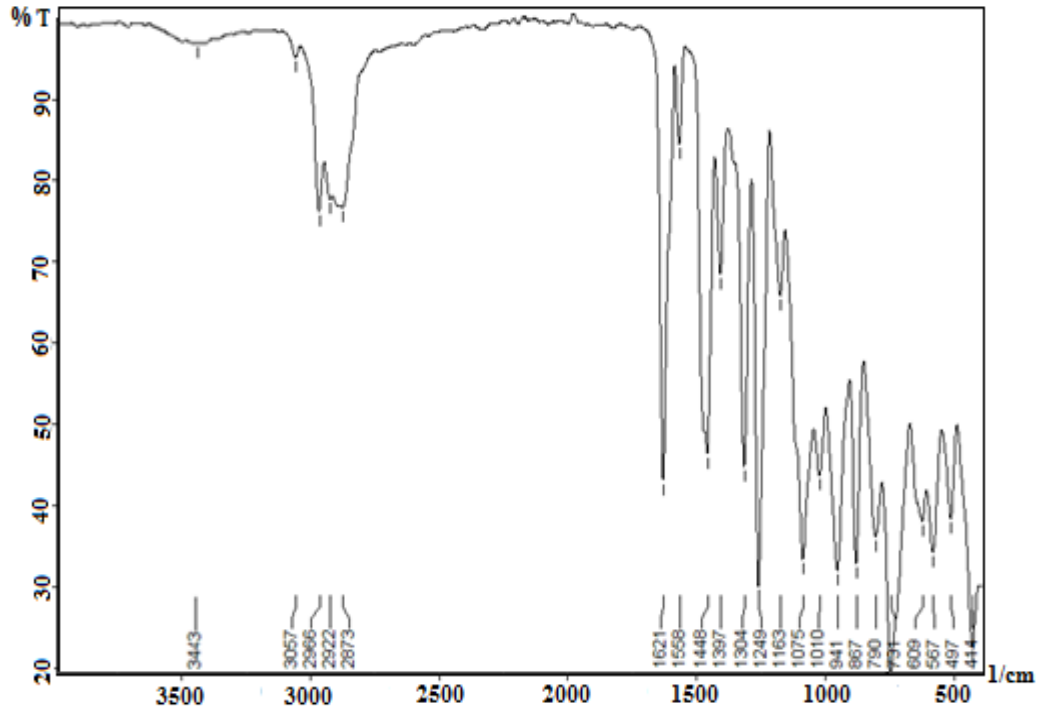
Sentezlenen (8), (9), (10), (11) ve (12) bileşikler (7) no'lu bileşikteki aynı yaklaşımlarla açıklanmıştır. Bozunma noktası  $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Verim: 1,0 g, (%85). (8) Bileşiğinin yapısı FT-IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve HRMS teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

(8) No'lu bileşiğin FT-IR spektrumunda 3-MeO-SPIMPH<sub>2</sub> başlangıç ligandının O-H gerilme titreşimine ait  $3379\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin şiddetinin azalması ve ligandaki  $1631\text{ cm}^{-1}$ 'de gelen C=N bandının daha düşük bir değere ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ) kayması, SPIMPH<sub>2</sub> ligandının titanyum merkezine hem oksijenden hem de azottan bağlandığına atfedilebilir. N atomunun titanyum merkezine bağlanmasının, C=N yapısının çift bağ karakterini azaltması ve C=N gerilme frekansının değerini düşürmesi literatür verileriyle uyumludur [247, 250].  $3438\text{ cm}^{-1}$ 'de gelen pik Si-OH grubuna atfedilebilir. Bununla birlikte sililminofenolat ligandına ait tekli C-O bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelen  $1305\text{ cm}^{-1}$ 'deki bant fenolik oksijenden bağlanmanın bir diğer kanıtı niteliğindedir [251].

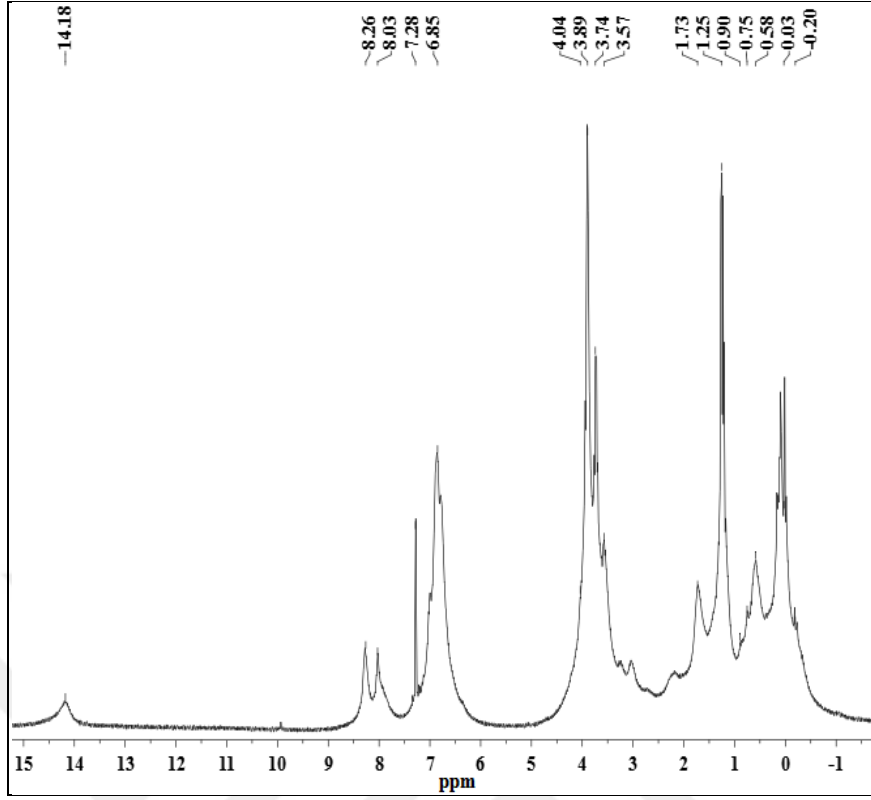
Bileşiğe (8) ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna bakıldığında -0,20 ve 0,03ppm'de görülen pikler, farklı çevrelere ait metilsilil gruplarının varlığını göstermiştir. Ayrıca ligandda 8,16 ppm'de görülen imin pikinin bileşikte 8,03 ppm'de görülmesi, titanyuma koordine edilmiş imin grubunun (CH=N) kanıtıdır. Ligandın bağlanmadan önceki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 8,35 ppm'de ortaya çıkan, iminofenol grubundaki C-OH protonunun kaybolması, 3-MeO-SPIMPH<sub>2</sub> ligandının tamamen titanyum iyonuna bağlandığına atfedilebilir [246, 249-253].

Bileşiğe (8) ait  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumuna bakıldığında, serbest ligandındaki C=N piki 165,30 ppm'de görülürken, bileşik (8)'de 165,73 ppm'de ortaya çıkmıştır. Bu kayma ligandın azot atomundan bağlandığına atfedilebilir [250-253]. 148,21'de görülen pik de (CH<sub>3</sub>O, Ar) grubuna atfedilmiştir.

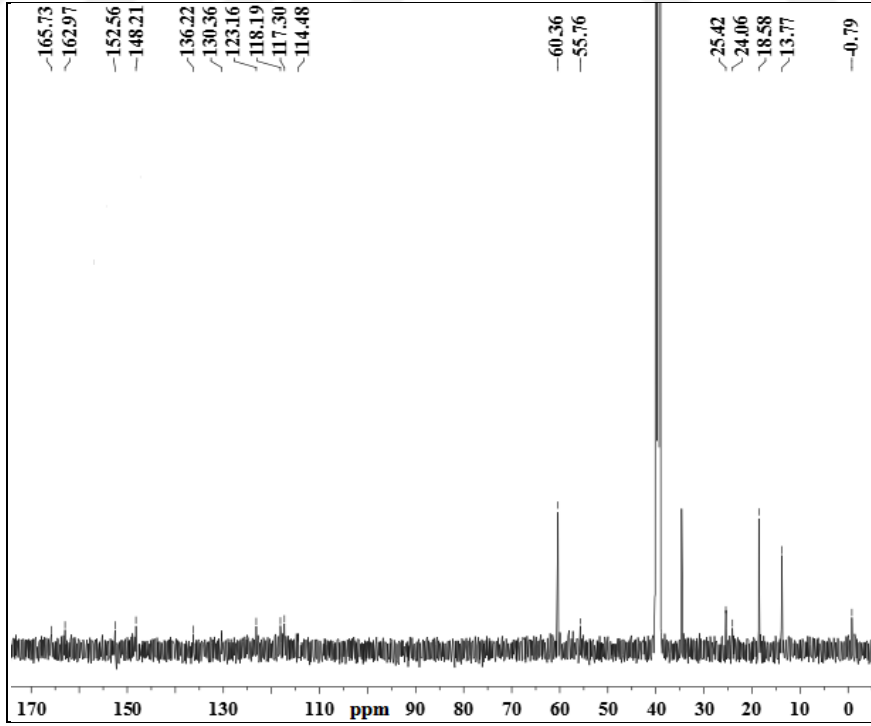
Bileşiğin (8) kütle spektrumu incelendiğinde [(3-MeO-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr).H<sub>2</sub>O]OH fragmanı için m/z 688,68'de gözlenmiştir. Bu 688,68 g/mol MS değeri molekülün yarısına karşılık gelmektedir. Bu değer ölçüm sırasında bileşik (8)'in köprü konumundan koptuğu anlamına gelmektedir.



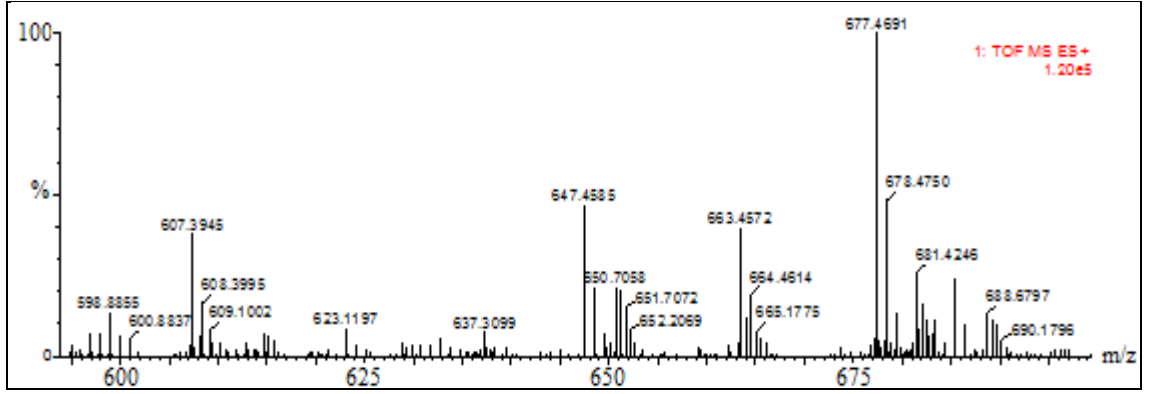
Şekil 3.5. [(3-MeO-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.6. [(3-MeO-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 3.7. [(3-MeO-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



Şekil 3.8. [(3-MeO-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait kütle spektrumu

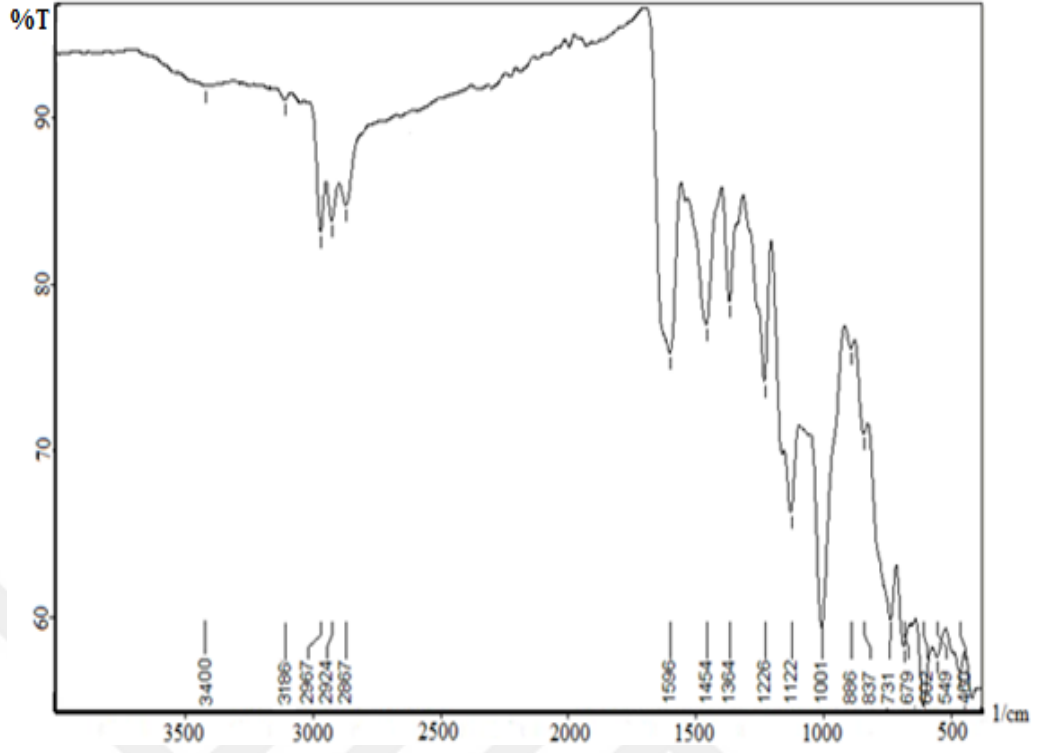
### 3.3. [(4-OH-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O (9) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

(9) No'lu bileşik benzer şekilde açıklanmıştır. Bozunma noktası 280 °C'dir. Verim: 1,34 g (%70). (9) Bileşiğinin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, HRMS teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

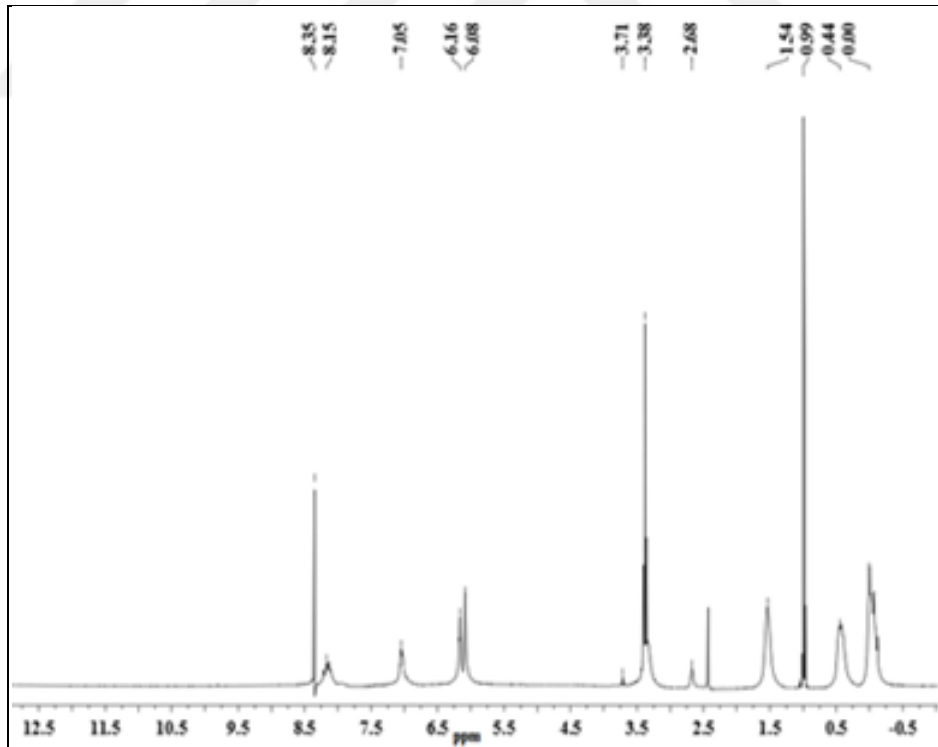
(9) No'lu bileşiğin FT-IR spektrumunda HO-SPIMPH<sub>2</sub> başlangıç ligandının O-H gerilme titreşimine ait 3410 cm<sup>-1</sup>'deki pikin kayması, şiddetinin azalması ve ligandaki 1643 cm<sup>-1</sup>'de gelen C=N bandının daha düşük bir değere (1618 cm<sup>-1</sup>) kayması, SPIMPH<sub>2</sub> ligandının titanyum merkezine hem oksijenden hem de azottan bağlandığına atfedilebilir. N atomunun titanyum merkezine bağlanmasının, C=N yapısının çift bağ karakterini azaltması ve C=N gerilme frekansının değerini düşürmesi diğer bileşiklere ait verilerle uyumludur. Bununla birlikte sililminofenolat ligandına ait tekli C-O bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelen bantın bileşikte 1285 cm<sup>-1</sup>'ye kayması fenolik oksijenden bağlanmanın bir diğer kanıtı niteliğindedir. Ayrıca 3400 cm<sup>-1</sup>'de gelen pik Si-OH grubuna atfedilmiştir [247-251].

Bileşiğe (9) ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında 0,00 ppm'de görülen pik, metilsilil gruplarının varlığını göstermiştir. Ayrıca liganda 8,20 ppm'de görülen imin pikinin bileşikte 8,35 ppm'de görülmesi, titanyuma koordine edilmiş imin grubunun (CH=N) kanıtıdır. Ligandın bağlanmadan önceki <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 12,89 ppm'de ortaya çıkan, iminofenol grubundaki C-OH protonunun kaybolması, HO-SPIMPH<sub>2</sub> ligandının tamamen titanyum iyonuna bağlandığına atfedilebilir. Ayrıca (OH, Ar) grubuna ait pik 6,16 ppm'de görülmüştür [246, 249-253].

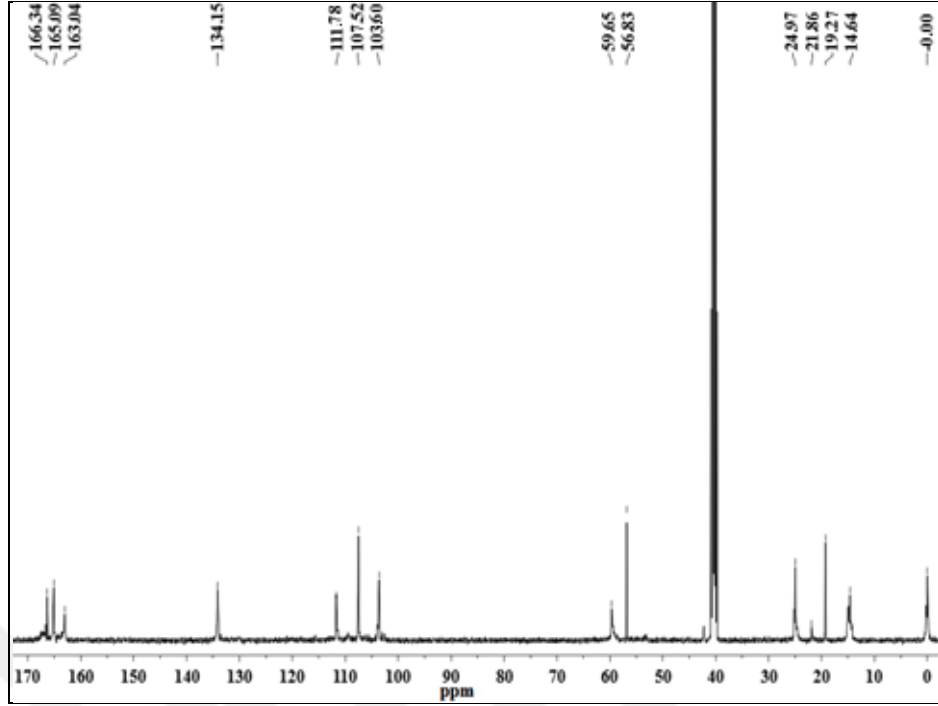




Şekil 3.9. [(4-OH-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.10. [(4-OH-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



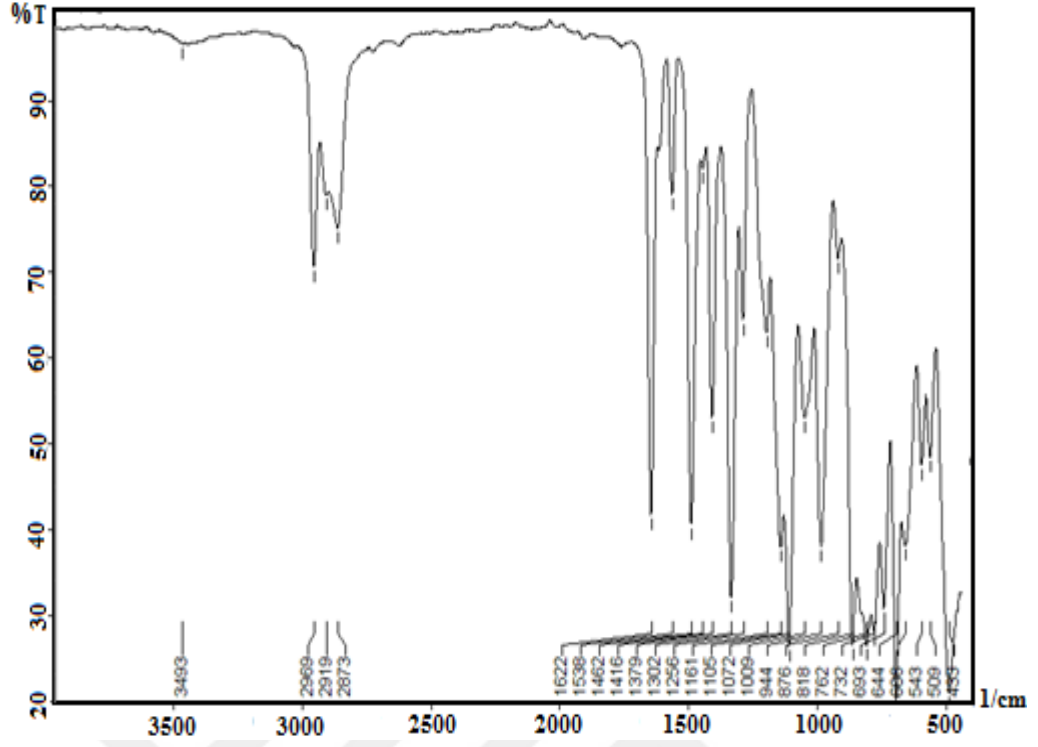
Şekil 3.11. [(4-OH-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

Bileşiğe (9) ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumuna bakıldığında, serbest ligandındaki C=N piki 165,31 ppm'de görülürken, bileşik (9)'da 163,04 ppm'de ortaya çıkmıştır [250-253]. Bileşiğe ait kütle spektrumuna bakıldığında ise [(HO-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)OH] fragmanına ait pik 642,19 g/mol'de görülmektedir.

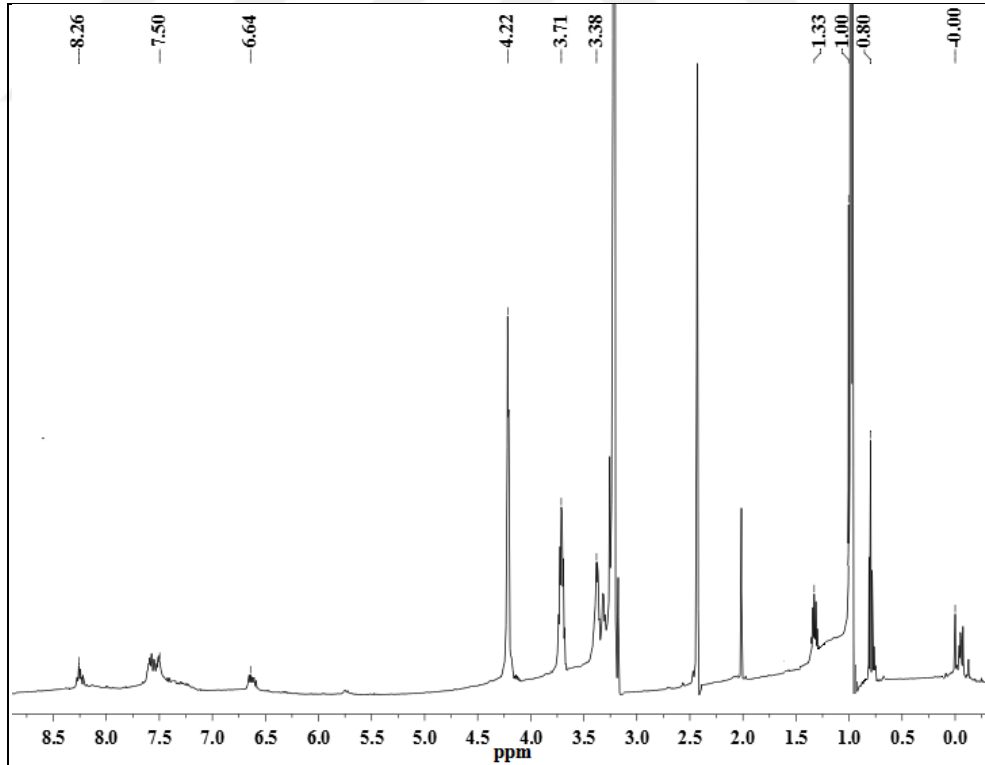
#### 3.4. [(5-Br-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O (10) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

(10) No'lu bileşik benzer şekilde açıklanmıştır. Bozunma sıcaklığı 270 °C'dir. Verim: 1,76 g (%80). (10) Bileşiğinin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve HRMS teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

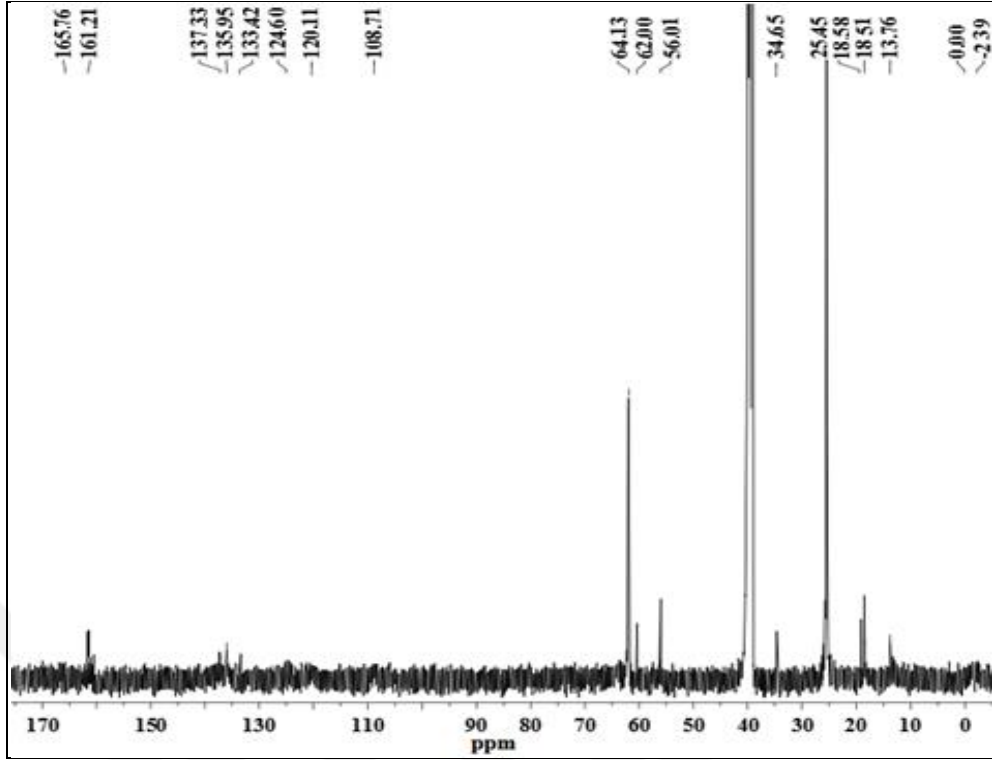
(10) No'lu bileşiğin FT-IR spektrumunda Br-SPIMPH<sub>2</sub> başlangıç ligandının O-H gerilme titreşimine ait 3387 cm<sup>-1</sup>'deki pikin şiddetinin azalması ve ligandaki 1634 cm<sup>-1</sup>'de gelen C=N bandının daha düşük bir değere (1622 cm<sup>-1</sup>) kayması, Br-SPIMPH<sub>2</sub> ligandının titanyum merkezine hem oksijenden hem de azottan bağlandığına atfedilebilir. 3493 cm<sup>-1</sup>'de gelen pik Si-OH grubuna atfedilmiştir. Bununla birlikte sililminofenolat ligandına ait tekli C-O bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelen 1302 cm<sup>-1</sup>'deki bant fenolik oksijenden bağlanmanın bir diğer kanıtı niteliğindedir [247-251].



Şekil 3.12. [(5-Br-SPIMP)Ti(O'Pr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

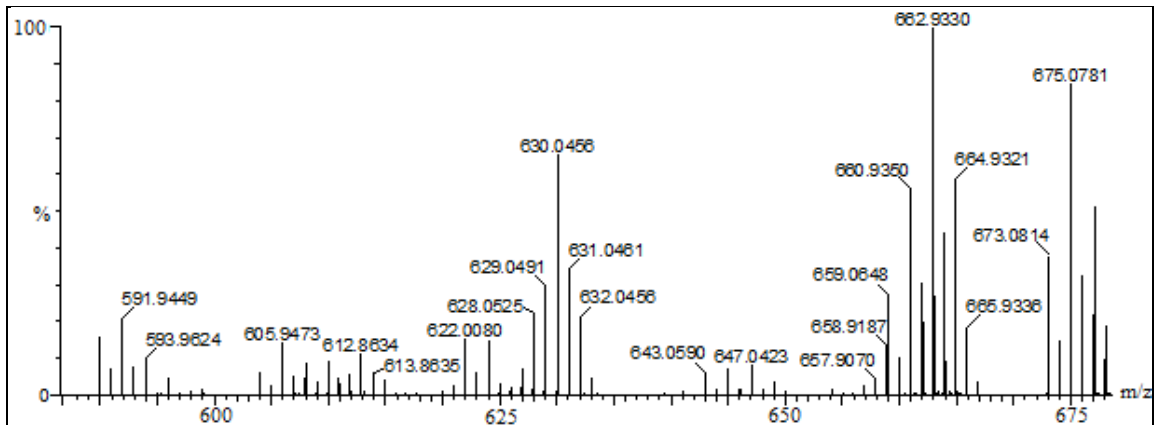


Şekil 3.13. [(5-Br-SPIMP)Ti(O'Pr)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 3.14. [(5-Br-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

Bileşiğe (10) ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında 0,00 ppm'de görülen pik, metilsilil gruplarının varlığını göstermiştir. Ayrıca liganda 8,15 ppm'de görülen imin pikinin bileşikte 8,26 ppm'de görülmesi, titanyuma koordine edilmiş imin grubunun (CH=N) kanıtıdır. Ligandın bağlanmadan önceki <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 13,10 ppm'de ortaya çıkan, iminofenol grubundaki C-OH protonunun kaybolması, Br-SPIMPH<sub>2</sub> ligandının tamamen titanyum iyonuna bağlandığına atfedilebilir [246, 249-253].



Şekil 3.15. [(5-Br-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait kütle spektrumu

Bileşiğe (10) ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumuna bakıldığında, serbest ligandındaki C=N piki 162,35 ppm'de görülürken, bileşik (10)'da 161,21 ppm'de ortaya çıkmıştır [250-253]. Kütle spektrumuna bakıldığında [(5-Br-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)OH+H]<sup>+</sup> fragmentine ait pik 662,93 g/mol'de gözlenmiştir.

### 3.5. [(3-Me-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O (11) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

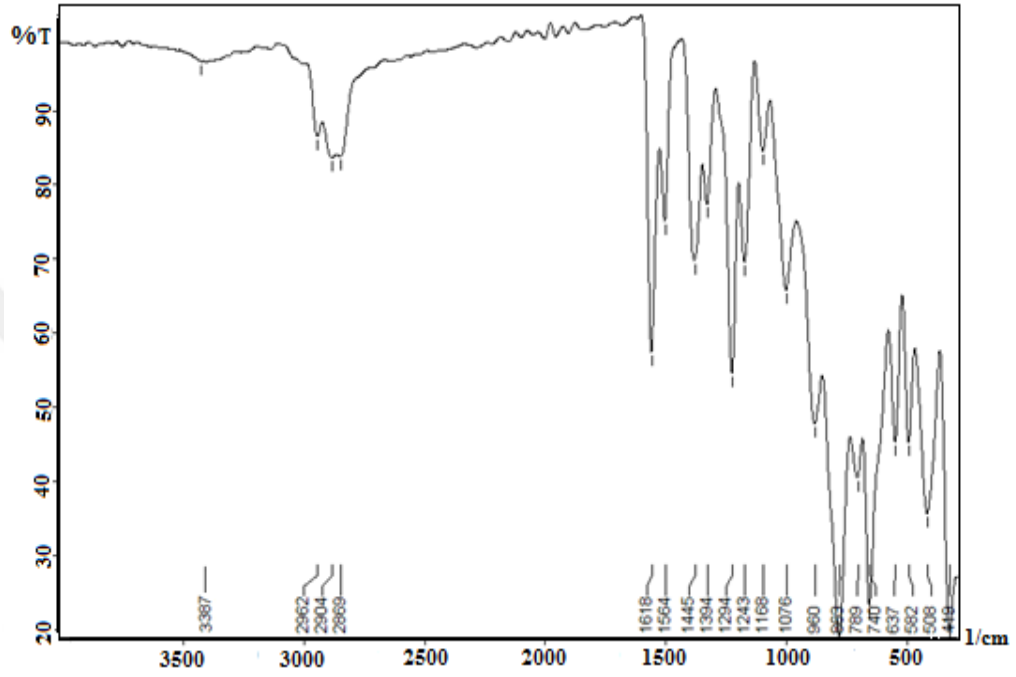
(11) No'lu bileşik benzer şekilde açıklanmıştır. Bozunma noktası 208 °C'dir. Verim: 1,54 g (%82). (11) Bileşiğinin yapısı FT-IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, HRMS ve TGA teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

(11) No'lu bileşiğin FT-IR spektrumunda 3-Me-SPIMPH<sub>2</sub> başlangıç ligandının O-H gerilme titreşimine ait 3355 cm<sup>-1</sup>'deki pikin şiddetinin azalması ve ligandaki 1628 cm<sup>-1</sup>'de gelen C=N bandının daha düşük bir değere (1618 cm<sup>-1</sup>) kayması, 3-Me-SPIMPH<sub>2</sub> ligandının titanyum merkezine hem oksijenden hem de azottan bağlandığına atfedilebilir. Bununla birlikte sililminofenolat ligandlarının tekli C-O bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelen 1294 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen bant oksijenden bağlanmanın bir diğer kanıtı niteliğindedir [247-251].

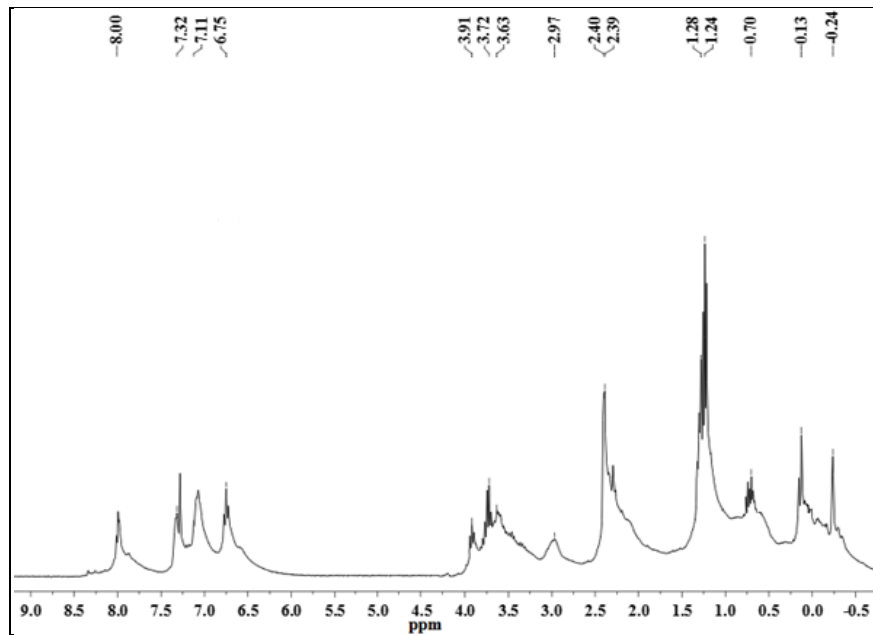
Bileşiğin (11)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda -0,24 ve 0,13 ppm'de görülen pikler, farklı kimyasal ortamlara sahip metilsilil (Si-CH<sub>3</sub>) gruplarının varlığını göstermiştir ve bu da Şekil 3.79'da önerilen formülü doğrulamıştır. Ayrıca 8,00 ppm'deki pik, titanyuma koordine edilmiş imin grubunun (CH=N) kanıtıdır. Ligandın bağlanmadan önceki  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda 12,90 ppm'de ortaya çıkan, iminofenol grubundaki C-OH protonunun kaybolması, 3-Me-SPIMPH<sub>2</sub> ligandının tamamen titanyum iyonuna bağlandığını göstermiştir. Ayrıca (Me, Ar) grubuna ait pik 2,40 ppm'de görülmüştür [246, 249-253].

(11) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumuna bakıldığında, karbon atomları için beklenen karakteristik pikler görülmektedir. -1,82 ppm'de (CH<sub>3</sub>Si(OH)) ve 0,03 ppm'de (CH<sub>3</sub>Si(OEt)) gruplarına ait iki pikin ortaya çıkması, silile bağlı etoksi gruplarından birinin hidrolize olduğunu ve dolayısıyla silil gruplarının kimyasal çevrelerinin farklı olduğunu göstermiştir. Fenolik (=CO) ve imin (C=N) gruplarının karbon atomu pikleri,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında serbest 3-Me-SPIMPH<sub>2</sub> ligand pikleri ile karşılaştırıldığında farklı bölgelere hafifçe kaymıştır. Serbest liganddaki C=N piki

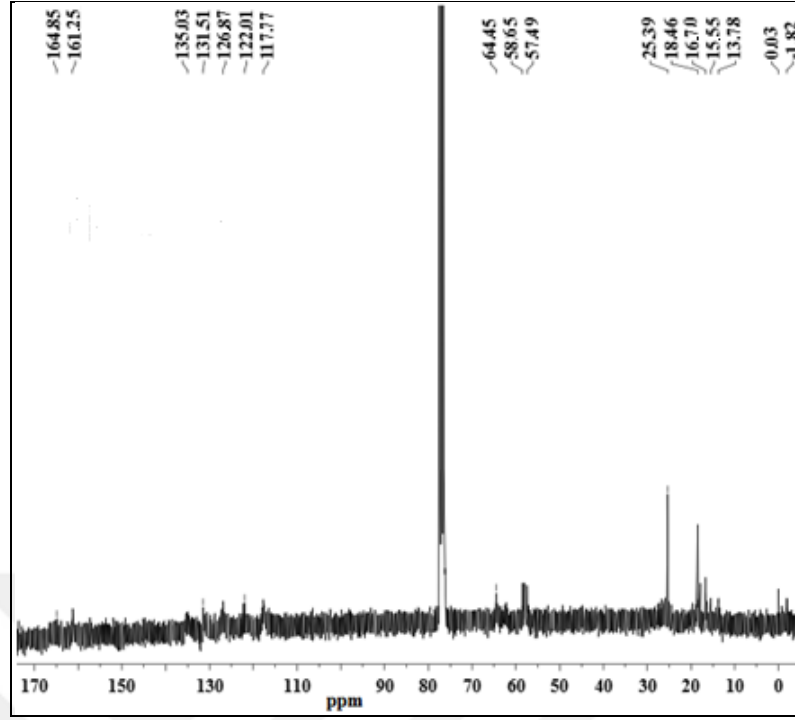
160,50 ppm'de görülürken, bileşik (11)'de 164,85 ppm'de ortaya çıkmıştır. Bu veriler salen veya salisilaldiminato metal bileşikleri için verilen literatür verileriyle tutarlıdır [250-253]. 15,55 ppm'deki pik ( $\text{CH}_3$ , Ar) grubuna atfedilmiştir. Bileşiğe ait kütle spektrumunda  $[(3\text{-Me-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})\text{OH}+\text{K}]^+$  fragmanına ait pik 649,16 g/mol'de gözlenmiştir.



Şekil 3.16.  $[(3\text{-Me-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})]_2\text{O}$  Bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.17.  $[(3\text{-Me-SPIMP})\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})]_2\text{O}$  Bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

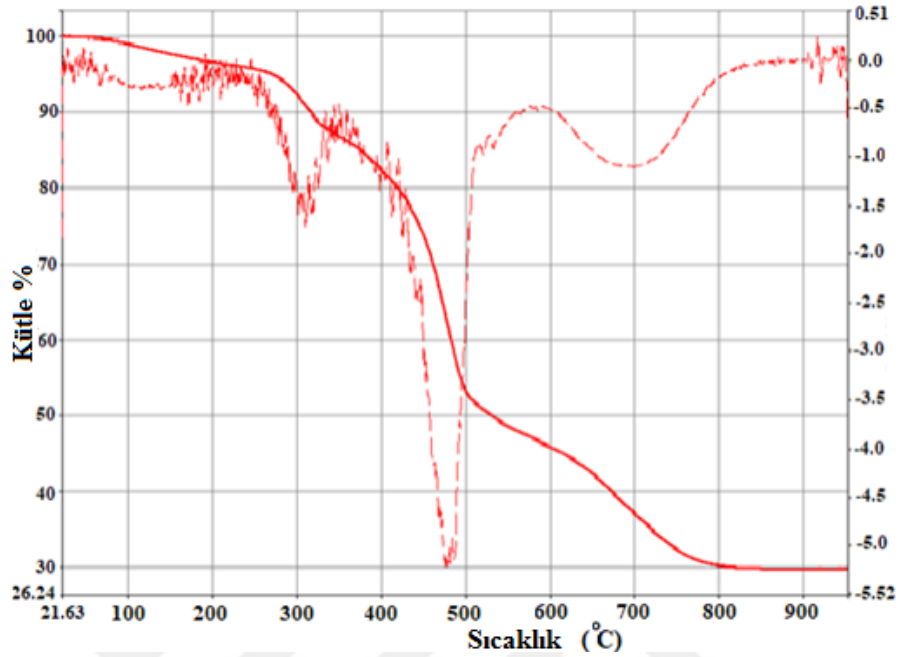


Şekil 3.18. [(3-Me-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

(11) Bileşiğinin termal bozunması, azot gazı altında 260 °C'ye kadar stabilite göstermiştir. Sıcaklık 200 °C'ye ulaşana kadar %3 kütle kaybı görülmüştür. Bu %3'lük kütle kaybı, kurutma işlemi sırasında titanyum bileşiklerinde kalmış olabilecek çözücü veya havadaki nem miktarına atfedilebilir. Sıcaklık artmaya devam ederken sırasıyla %8, %35 ve %63 kütle kaybıyla yaklaşık 310, 485 ve 700 °C'de üç pik vermiştir. Bu pikler, [(3-Me-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O (11) bileşiğinin sıcaklığa bağlı olarak farklı miktarda organik grup içeren titanyumdioksit ve silisyumdioksite ayrışmasının sonucudur. Sıcaklık 950 °C'ye ulaştığında toplam kütle kaybı %70,27 ve geriye kalan titanyum dioksit miktarı %29,73 olmuştur. Bulunan kütle kaybı (%70,27) önerilen molekül formülü ve 1259,43 g/mol molekül kütlesini doğrulamıştır.

[(3-Me-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O bileşiği için teorik % kütle kaybı ve kalan TiO<sub>2</sub> miktarı hesaplanmış ve sırasıyla %68,23 ile %31,77 olarak bulunmuştur. ((2TiO<sub>2</sub>+4SiO<sub>2</sub>)=2x79,865+4x60,08=400,07g/mol; 400,07/1259,43 g mol<sup>-1</sup>x100= %31,77). Kütle kaybının teorik değeri (%68,23) ölçülen değerle (%70,27) tutarlıdır. Bu kütle kaybı, bileşik (11), {(3-Me-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O<sub>n</sub> (n=2, 3)'ün büyük oranda dimerik yapısını bununla birlikte aynı bileşimdeki trimerik veya oligomerik

yapısını da desteklemektedir. Bu TGA sonuçları, spektroskopik ölçümlere ve elementel analize dayalı olarak bileşik için önerilen formülü desteklemiştir.



Şekil 3.19. [(3-Me-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait TGA spektrumu

### 3.6. [(3-<sup>t</sup>Bu-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O (12) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

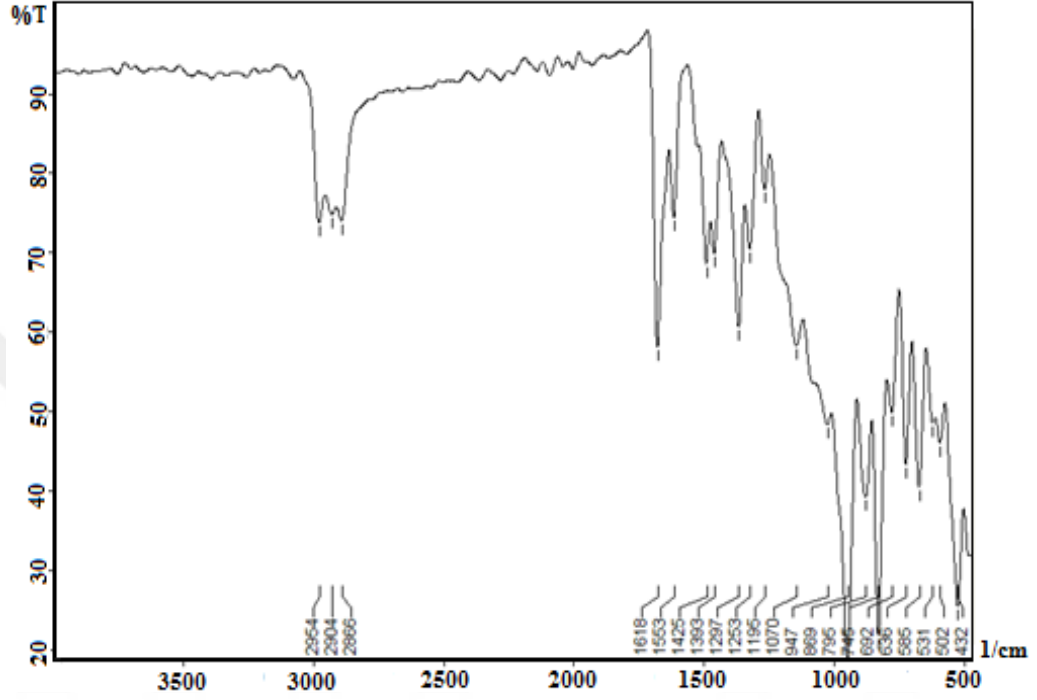
(12) No'lu bileşik benzer şekilde açıklanmıştır. Bozunma noktası 227 °C'dir. Verim: 1,66 g (%76). (12) Bileşiğinin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, HRMS ve TGA teknikleri kullanılarak aydınlatılmıştır.

(12) No'lu bileşiğin FT-IR spektrumunda 3-<sup>t</sup>Bu-SPIMPH<sub>2</sub> başlangıç ligandının O-H gerilme titreşimine ait 3371 cm<sup>-1</sup>'deki pikin şiddetinin azalması ve ligandaki 1630 cm<sup>-1</sup>'de gelen C=N bandının daha düşük bir değere (1618 cm<sup>-1</sup>) kayması, <sup>t</sup>Bu-SPIMPH<sub>2</sub> ligandının titanyum merkezine hem oksijenden hem de azottan bağlandığına atfedilebilir. Bununla birlikte sililminofenolat ligandlarının tekli C-O bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelen 1262 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen bant oksijenden bağlanmanın bir diğer kanıtı niteliğindedir [247-251].

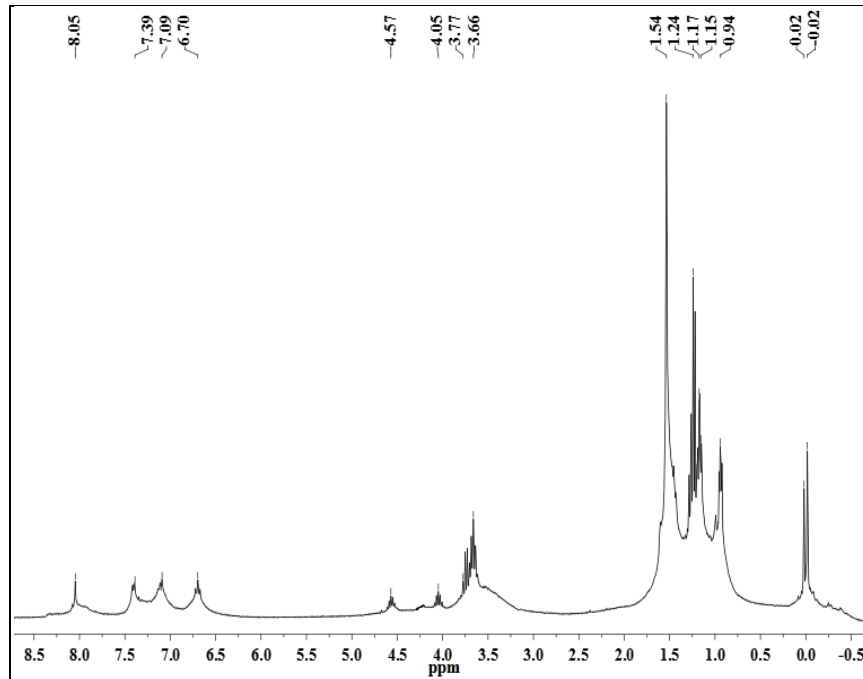
Bileşiğin (12) <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda -0,02 ve 0,02 ppm'de görülen pikler, metilsilil gruplarının varlığını göstermiştir ve bu da Şekil 3,79'da önerilen formülü doğrulamıştır. Ayrıca, 8,05 ppm'deki pik, titanyuma koordine edilmiş imin grubunun



(CH=N) kanıtıdır. Ligandın bağlanmadan önceki  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 8,12 ppm'de ortaya çıkan, iminofenol grubundaki C-OH protonunun kaybolması,  $^t\text{Bu-SPIMPH}_2$  ligandının tamamen titanyum iyonuna bağlandığını göstermiştir. Bunun yanı sıra ( $^t\text{Bu}$ , Ar) grubuna ait pik 1,54 ppm'de görülmüştür [246, 249-253].

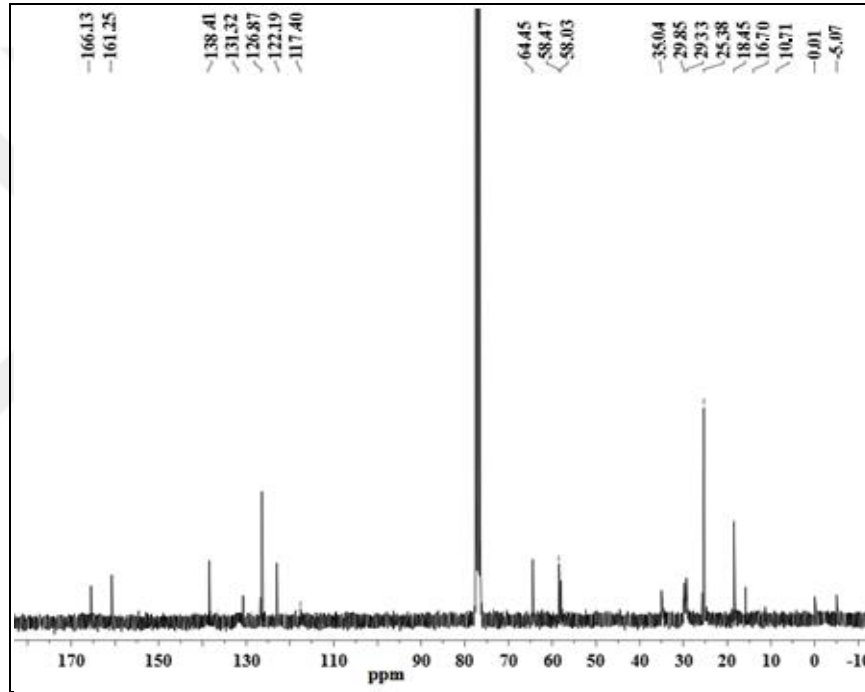


Şekil 3.20. [(3- $^t\text{Bu-SPIMP}$ )Ti(O $^i\text{Pr}$ ) $_2$ O] Bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.21. [(3- $^t\text{Bu-SPIMP}$ )Ti(O $^i\text{Pr}$ ) $_2$ O] Bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

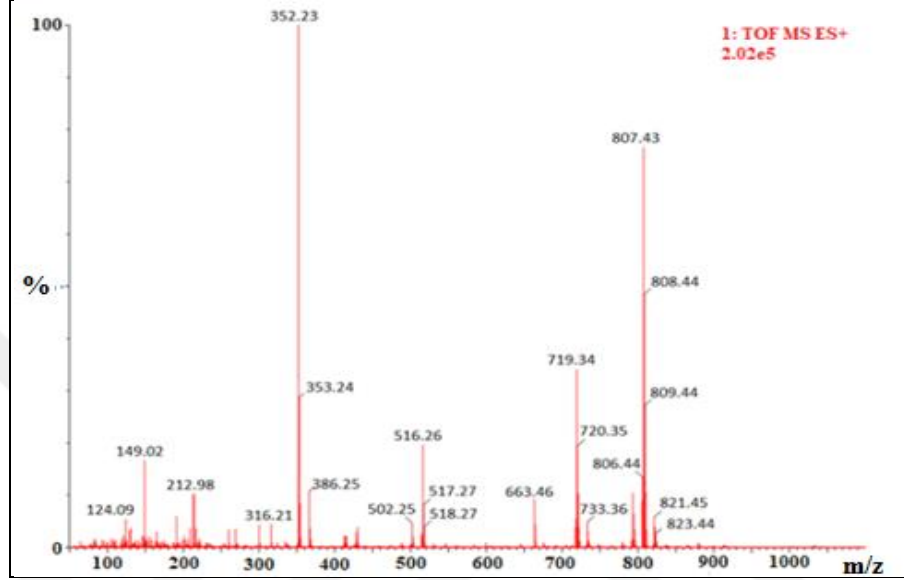
(12) Bileşiğinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumuna bakıldığında, karbon atomları için beklenen karakteristik pikler görülmektedir. -5,07 ppm'de ve 0,01 ppm'de ( $\text{CH}_3\text{Si}$ ) gruplarına ait pikler olduğunu göstermiştir. Fenolik ( $=\text{CO}$ ) ve imin ( $\text{C}=\text{N}$ ) gruplarının karbon atomu pikleri,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında serbest  $^t\text{Bu}$ -SPIMPH<sub>2</sub> ligand pikleri ile karşılaştırıldığında farklı bölgelere hafifçe kaymıştır [250-253]. Bileşik (12)'de  $\text{C}=\text{N}$  grubuna ait pik 166,13 ppm'de ortaya çıkmıştır. 29,85 ppm'deki pik ( $\text{CH}_3$ ,  $^t\text{Bu}$ .Ar) grubuna ve 35,04'deki pik de ( $\text{C}$ ,  $^t\text{Bu}$ ) grubuna atfedilmiştir. Bileşiğe ait HRMS spektrumuna bakıldığında [(3- $^t\text{Bu}$ -SPIMP)Ti(O $^i$ Pr)OH.H<sub>2</sub>O+K]<sup>+</sup> fragmanına ait pikin 807,43 g/mol'de olduğu gözlenmiştir.



Şekil 3.22. [(3- $^t\text{Bu}$ -SPIMP)Ti(O $^i$ Pr)]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

(12) Bileşiğine ait moleküler iyon piki m/z 807,43 (%100), 808,44 ve 809,44'te, (( $^t\text{Bu}$ -SPIMP)Ti(O $^i$ Pr)](OH).H<sub>2</sub>O+K]<sup>+</sup>, (C<sub>37</sub>H<sub>64</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Si<sub>2</sub>TiK, m/z=807,33 g/mol) görülmektedir (Şekil 3.23.). Yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi 1100 g/mol'e kadar ölçüm yapabildiğinden, 807 g/mol'deki bu MS değeri (m/z) molekülün yarısına karşılık gelmektedir. Kütle spektrumundaki 821 ve 879 g/mol'de görülen çok küçük m/z pikleri, bu yapının aslında monomerik olmadığını, ölçüm sırasında köprü konumundan kırıldığını göstermiştir. Bileşik (12) için verilerin elementel analiz verileri de yukarıdaki kütle sonuçlarıyla tutarlı bulunmuştur.

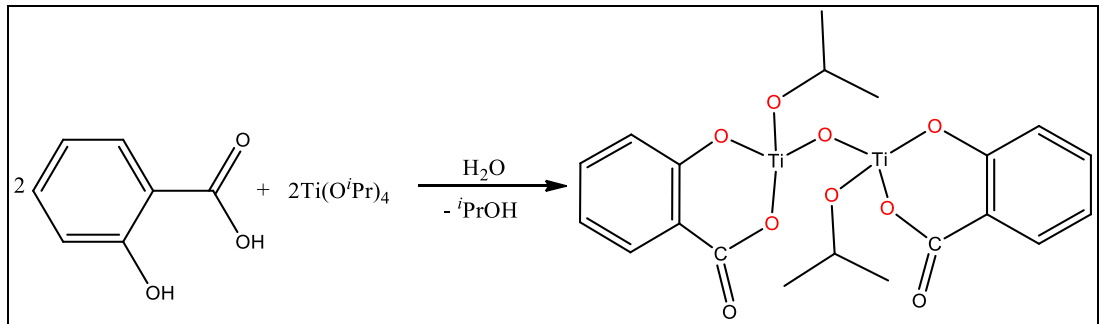
[(<sup>t</sup>BuSPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O bileşiği de bileşik (11)'de olduğu gibi yakılarak TGA ölçümü yapılmıştır. Bileşik (12) için kütle kaybı 950 °C'ye kadar %67,185 (kalan kısım %32,815) olarak ölçülmüştür. Bu TGA sonuçları, spektroskopik ölçümlere ve elementel analize dayalı olarak (12) bileşiği önerilen formülü [(<sup>t</sup>Bu-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O desteklemiştir.



Şekil 3.23. [(3-<sup>t</sup>Bu-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O Bileşiğine ait kütle spektrumu

### 3.7. (SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (13) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Yapılan çalışmalar bölümünde sentezinden bahsedilen (SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (13) bileşiği izopropanol içerisinde Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> ve salisilik asitin 1:2 mol oranında 3 saat oda sıcaklığında karıştırılmasıyla sentezlenmiştir. Ürün hekzanla 3 kez yıkama işleminin ardından iki gece vakumda bekletilmiştir. Ürünün bozunma sıcaklığı 211 °C'dir. Verim 1,65 g (%91). Bileşiğin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, kütle ve elementel analiz spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

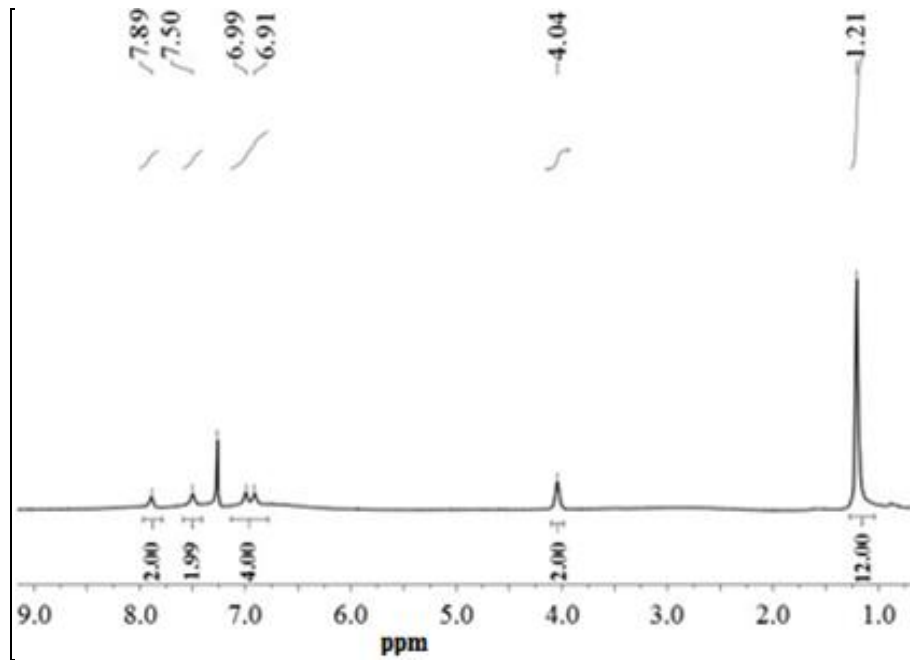


Şekil 3.24. (SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> Bileşiğine ait reaksiyon denklemi

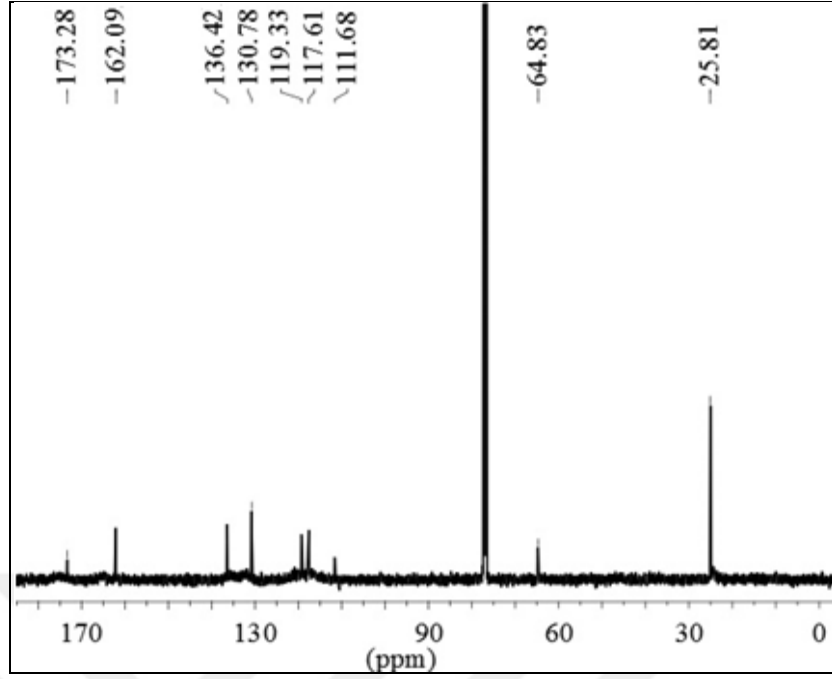
Bileşiğin (13) FT-IR spektrumu incelendiğinde salisilik asite ait karakteristik pikin kaybolması titanyum atomuna koordine olduğunu kanıtlamaktadır. Serbest salisilik asite ait karboksil grubu (COO) pikleri  $1655\text{ cm}^{-1}$  (asimetrik) ve  $1436\text{ cm}^{-1}$  (simetrik)'de görülmektedir. Salisilatın titanyum izopropoksite koordinasyonundan önce  $1655\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik koordinasyondan sonra  $1619$  (asym)  $\text{cm}^{-1}$  ve  $1390$  (sym)  $\text{cm}^{-1}$  olarak daha düşük dalga boyuna kaymıştır. Bileşiğe ait (C=C, Ph) grubuna ait pik  $1598\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür [255, 256].

(13) Bileşiğine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuna bakıldığında  $7,89$ - $6,91$  ppm'de görülen doublet ve triplet pikler fenil grubuna ait pikleri göstermektedir.  $4,04$  ppm'de CH protonlarına ait pikler,  $1,21$  ppm'deki dublet pik ise  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$  grubuna ait  $\text{CH}_3$  pikleridir [257-259].

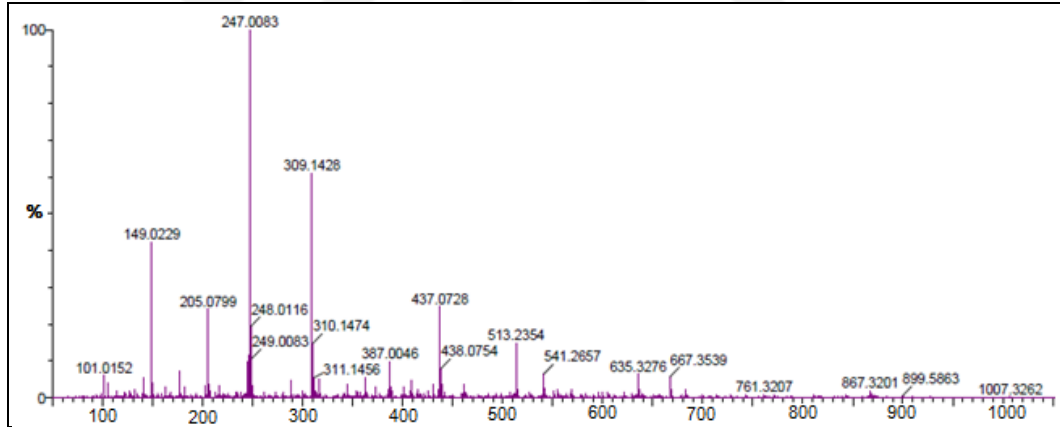
Sentezlenen (13) bileşiğe ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde COO grubuna ait pikler  $173,28$  ppm'de, fenil karbonlarına ait pikler  $162,09$ - $111,68$  ppm'de, OCH'a ait pik  $64,83$  ppm'de, O'Pr grubundaki  $\text{CH}_3$  pikleri  $25,81$  ppm'de görülmüştür [24, 258-260]. Bileşiğin kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki  $m/z=541,2657$   $[\text{M}+\text{K}]^+$  olarak bulunmuştur. Bu pikin yanı  $438,0754$ 'te  $[\text{M}-\text{TiO}]$  fragmanına ait pik gözlenmiştir.



Şekil 3.25.  $(\text{SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}'\text{Pr})_2$  Bileşiğine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 3.26. (SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> Bileşiğine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

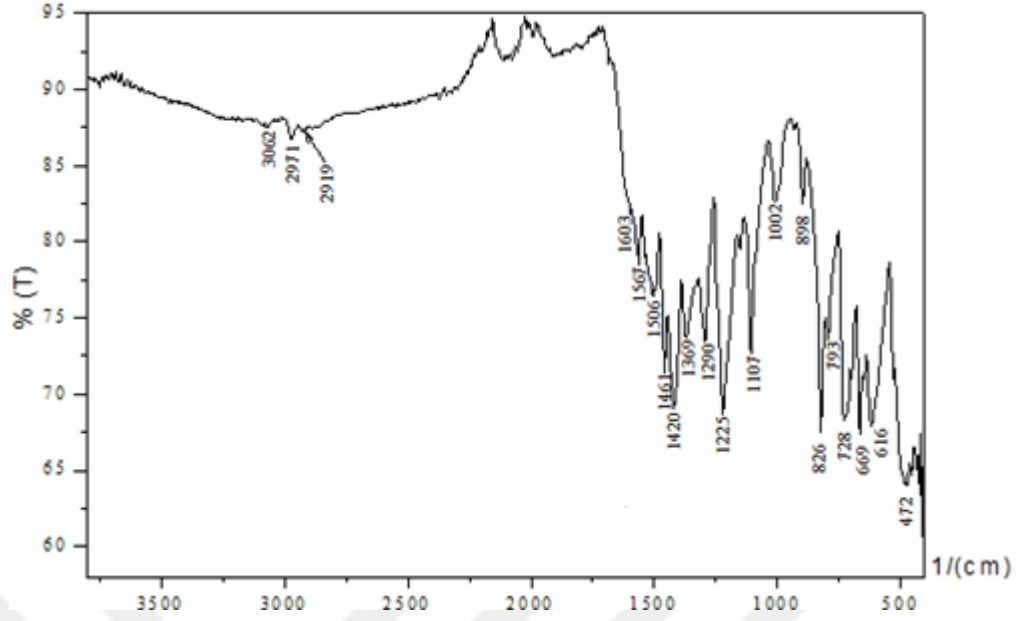


Şekil 3.27. (SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> Bileşiğine ait kütle spektrumu

### 3.8. (5-Cl-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (14) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

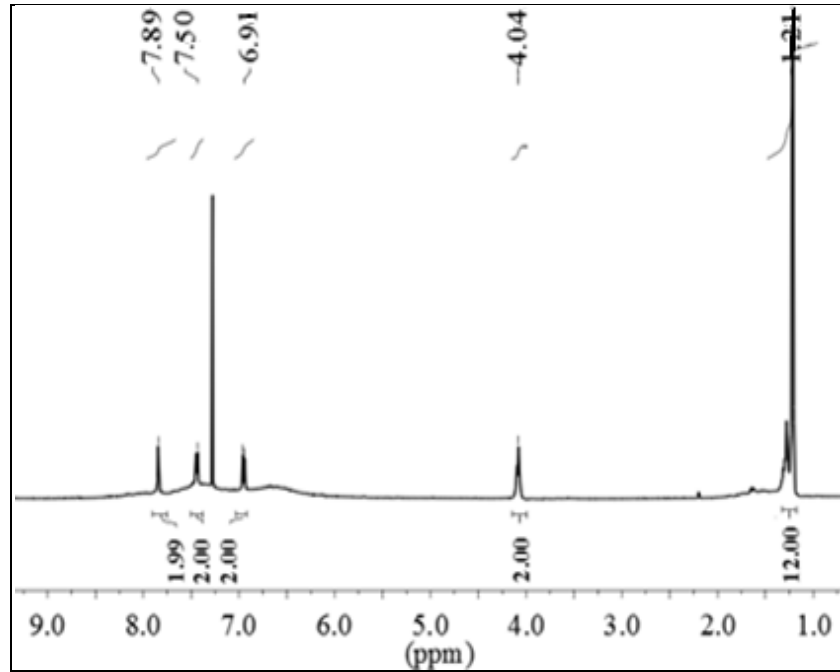
(14)-(19) Bileşikleri benzer yöntemlerle elde edilmiştir. Ürünün bozunma sıcaklığı 210 °C'dir. Verim 1,51 g (%87). Bileşiğin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, kütle ve elementel analiz spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Bileşiğin (14) FT-IR spektrumu incelendiğinde 1603 cm<sup>-1</sup>'de νCOO<sub>asym</sub> ve 1369 cm<sup>-1</sup>'de νCOO<sub>sym</sub> bantları görülmektedir. Spektrumda 3200-3300 cm<sup>-1</sup> de pik görülmemesi OH grubunun olmadığını kanıtlamaktadır. Bu değerler salisilat metal(IV) türevlerinde elde edilenlerle uyumludur [255, 256].



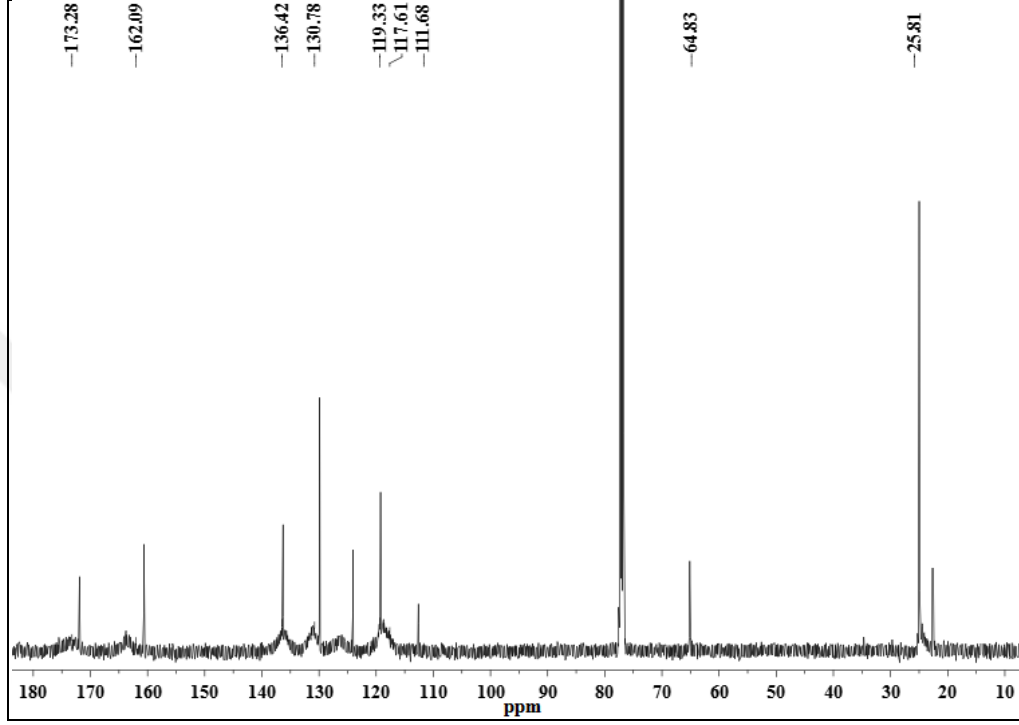
Şekil 3.28. (5-Cl-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> Bileşiğine ait FT-IR Spektrumu

(14) Bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında 7,89-6,91 ppm'de görülen doublet ve triplet pikler fenil grubuna ait pikleri göstermektedir. 4,04 ppm'de CH protonlarına ait pikler, 1,21 ppm'deki dublet pik ise OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> grubuna ait CH<sub>3</sub> pikleridir [257-259].



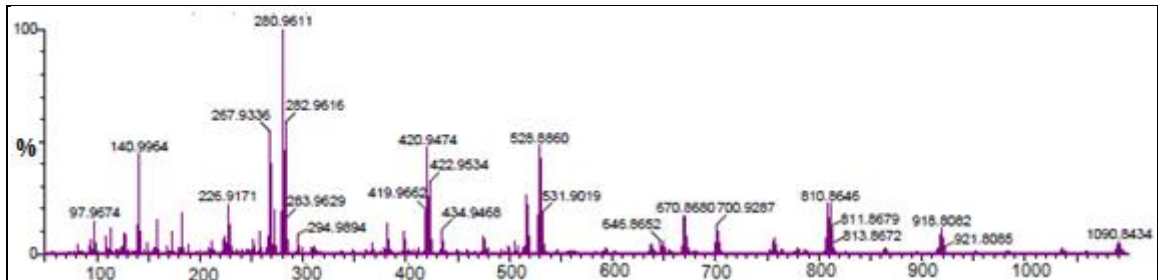
Şekil 3.29. (5-Cl-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> Bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Sentezlenen (14) bileşiğine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde COO grubuna ait pikler 173,28 ppm'de, fenil karbonlarına ait pikler 162,09-111,68 ppm'de, OCH'a ait pik 64,83 ppm'de, O<sup>i</sup>Pr grubundaki CH<sub>3</sub> pikleri 25,81 ppm'de görülmüştür [24, 258-260].



Şekil 3.30. (5-Cl-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> Bileşiğine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

(14) Bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde moleküler iyon piki  $m/z=592,9867$  [M+Na]<sup>+</sup> olarak bulunmuştur. Bu pikin yanı sıra 528,9053'te [M-TiO+Na]<sup>+</sup> fragmanına ait pik gözlenmiştir. Şekil 3.31'de görüldüğü gibi 810.86 Da'da ortaya çıkan pik (beklenen  $m/z$ : 569.94 Da) bu tür bileşiklerin büyük oranda dimerik olduğu düşünüyor kısmen de olsa monomerik ve oligomerik (aynı bileşimde trimerik, tetramerik ve heksamerik) olabilir.



Şekil 3.31. (5-Cl-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> Bileşiğine ait kütle spektrumu

### 3.9. (5-NO<sub>2</sub>-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (15) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

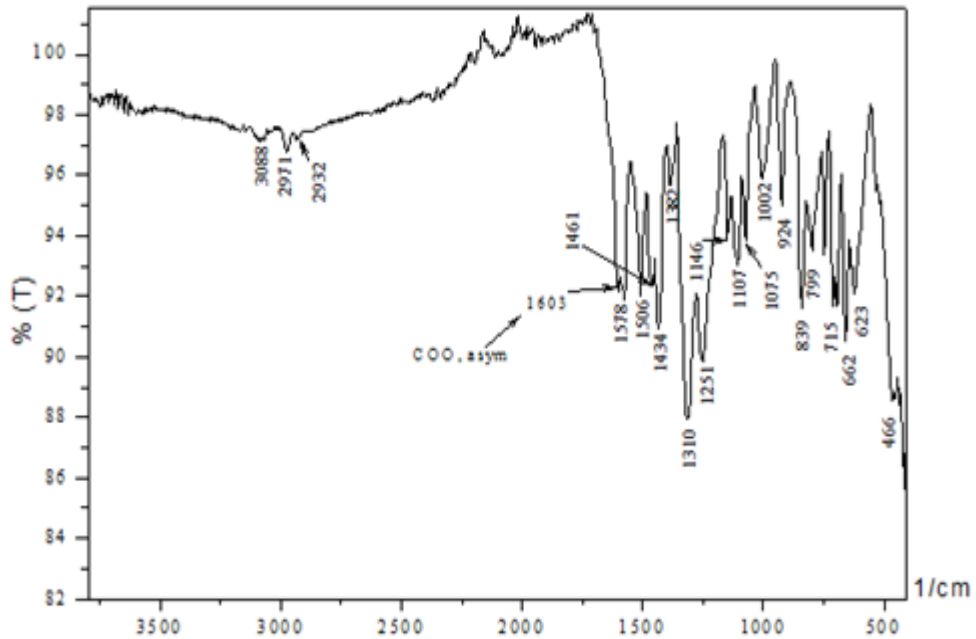
Ürünün bozunma sıcaklığı 216 °C'dir. Verim 1,37 g (%85). Bileşiğın yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, kütle ve elementel analiz spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Bileşiğın (15) FT-IR spektrumu incelendiğinde 1603 cm<sup>-1</sup>'de νCOO<sub>asym</sub> ve 1382 cm<sup>-1</sup>'de νCOO<sub>sym</sub> bantları görülmektedir. Spektrumda 3200-3300 cm<sup>-1</sup> de pik görülmemesi OH grubunun olmadığını kanıtlamaktadır [255, 256].

(15) Bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında 8,85-7,11 ppm'de görülen doublet ve triplet pikler fenil grubuna ait pikleri göstermektedir. 4,09 ppm'de CH protonlarına ait pikler, 1,24 ppm'deki doublet pik ise OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> grubuna ait CH<sub>3</sub> pikleridir [257-259].

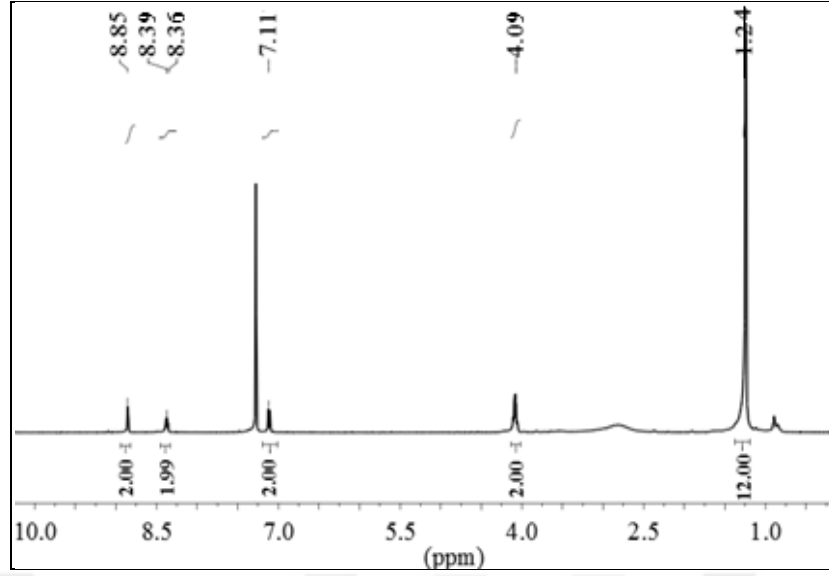
Sentezlenen (15) bileşiğine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumu incelendiğinde COO grubuna ait pikler 170,89 ppm'de, fenil karbonlarına ait pikler 166,80-116,10 ppm'de, OCH'a ait pik 64,91 ppm'de, O<sup>i</sup>Pr grubundaki CH<sub>3</sub> pikleri 25,17 ppm'de görülmüştür [24, 258-260].

(15) Bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde 550,9566'da [M-TiO<sub>2</sub>+K]<sup>+</sup> fragmanına ait pik gözlenmiştir.

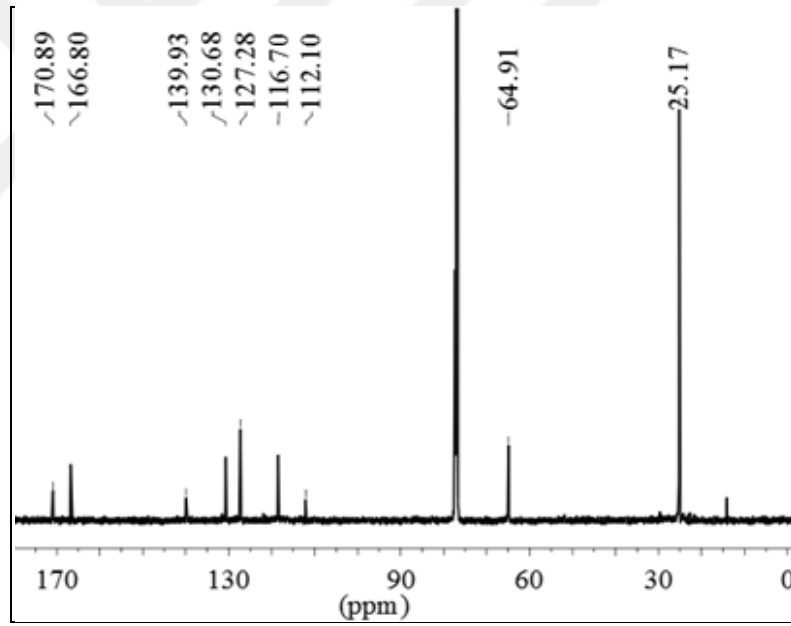


Şekil 3.32. (5-NO<sub>2</sub>-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

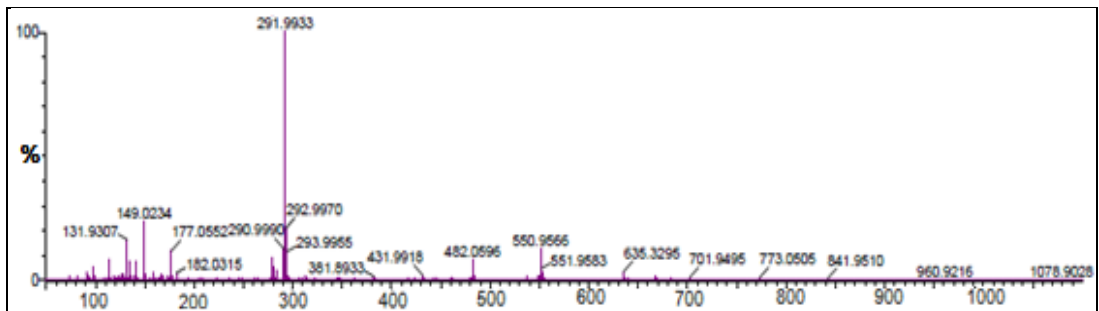




Şekil 3.33.  $(5\text{-NO}_2\text{-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  Bileşiğine ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



Şekil 3.34.  $(5\text{-NO}_2\text{-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  Bileşiğine ait  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

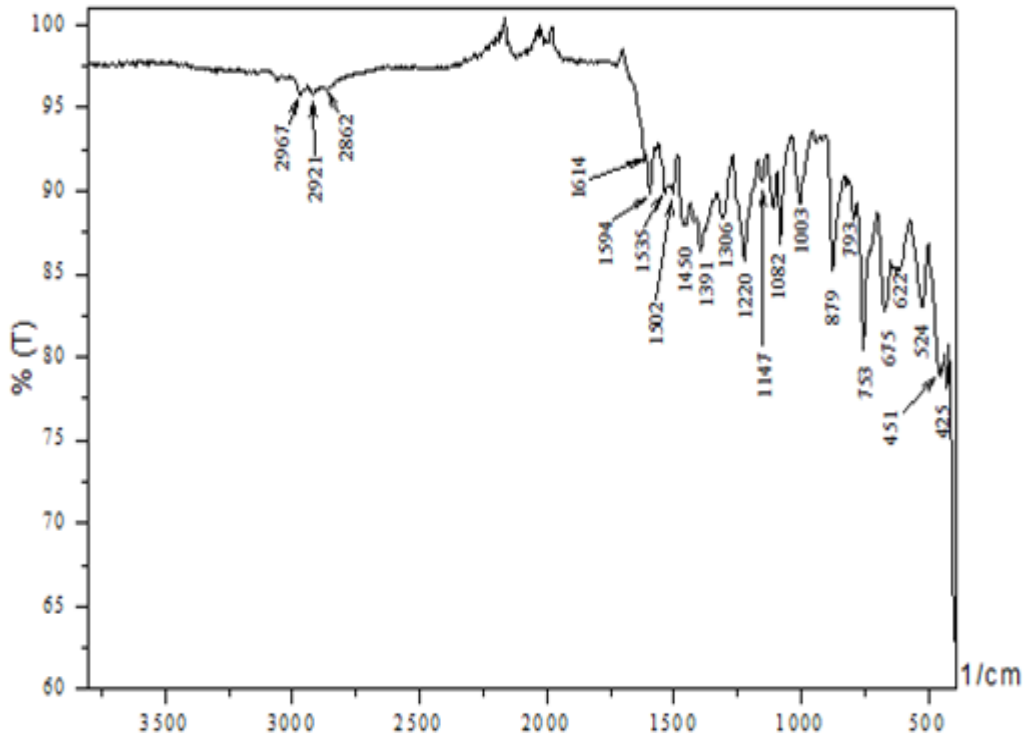


Şekil 3.35.  $(5\text{-NO}_2\text{-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  Bileşiğine ait kütle spektrumu

### 3.10. (3-Me-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (16) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Ürünün bozunma sıcaklığı 170 °C'dir. Verim 1,57 g (%89). Bileşiğın yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, kütle ve elementel analiz spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

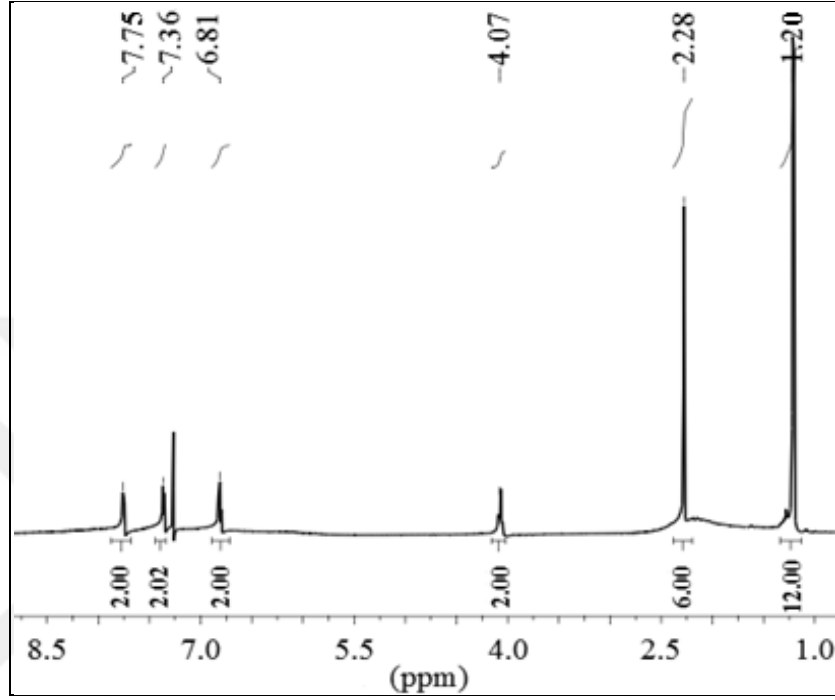
Bileşiğın (16) FT-IR spektrumu incelendiğinde 1614 cm<sup>-1</sup>'de νCOO<sub>asym</sub> ve 1391 cm<sup>-1</sup>'de νCOO<sub>sym</sub> bantları görülmektedir. Sodyum tuzlarıyla kıyaslandığında Δν<sub>asym-sym</sub>= 234 cm<sup>-1</sup> değeri daha yüksektir (ΔνCO<sub>2</sub>Na =211 cm<sup>-1</sup>). Bu durum gösteriyorki titanyum iyonları salisilat ligandına tek dişli olarak bağlanmıştır. Spektrumda 3200-3300 cm<sup>-1</sup>'de pik görülmemesi OH grubunun olmadığını kanıtlamaktadır. Bu değerlerin tümü salisilat metal(IV) türevlerinde elde edilenlerle uyumludur [255, 256].



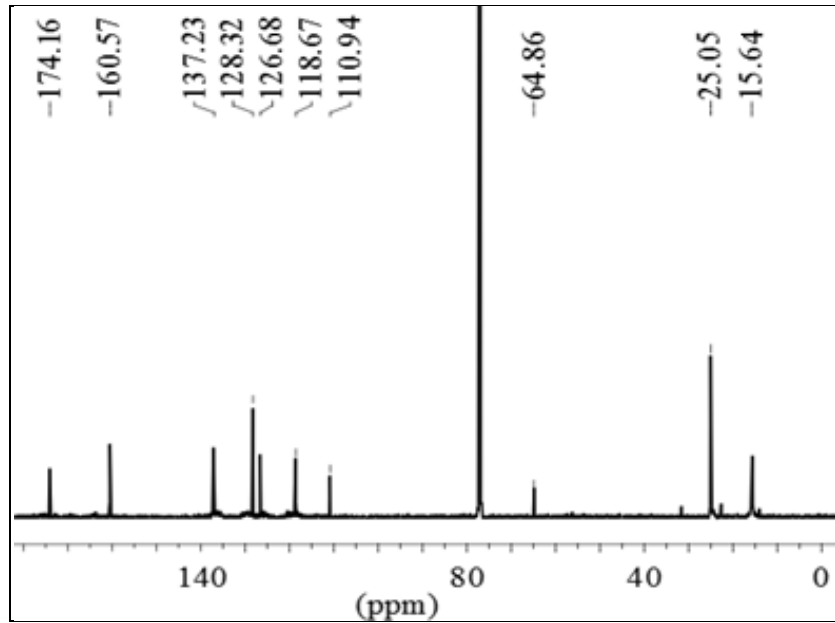
Şekil 3.36. (3-Me-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

(16) Bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında 7,75-6,81 ppm'de görülen doublet ve triplet pikler fenil grubuna ait pikleri göstermektedir. 4,07 ppm'de CH protonlarına ait pikler 2,28 ppm'de salisilat grubundaki CH<sub>3</sub> protonlarına ait singlet pik gözlemlenmektedir. 1,20 ppm'deki doublet pik ise OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> grubuna ait CH<sub>3</sub> pikleridir [257-259].

Sentezlenen (16) bileşiğe ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde COO grubuna ait pikler 174,16 ppm'de, fenil karbonlarına ait pikler 160,57-110,94 ppm'de, OCH'a ait pik 64,86 ppm'de, O<sup>i</sup>Pr grubundaki CH<sub>3</sub> pikleri 25,05 ppm'de, salisilat gruplarına ait CH<sub>3</sub> pikleri de 15,64 ppm'de görülmüştür [24, 258-260].

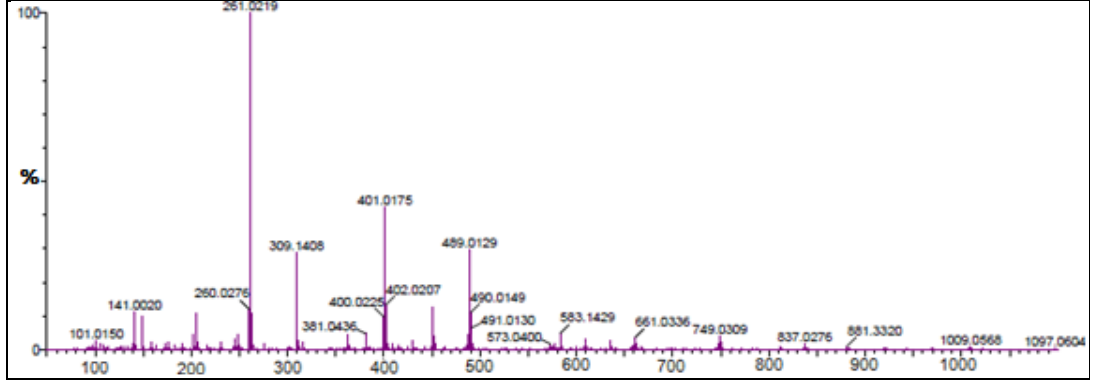


Şekil 3.37.  $(3\text{-Me-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  Bileşiğine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

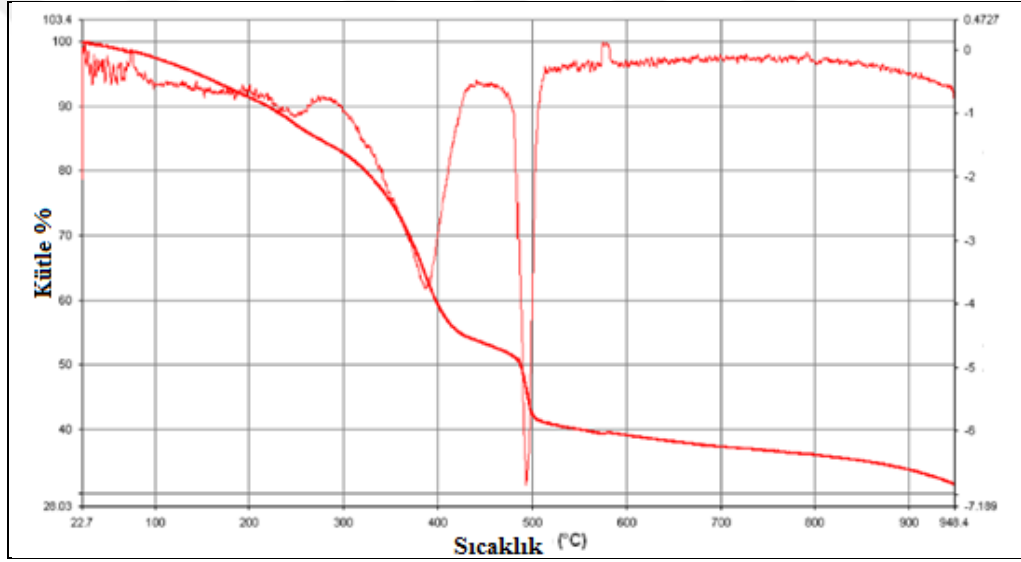


Şekil 3.38.  $(3\text{-Me-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  Bileşiğine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

(16) Bileşiminin kütle spektrumu incelendiğinde 489,0129'da  $[M-TiO+Na]^+$  fragmanına ait pik gözlenmiştir.



Şekil 3.39.  $(3-Me-SA)_2Ti_2O(OiPr)_2$  Bileşiğine ait kütle spektrumu



Şekil 3.40.  $(3-Me-SA)_2Ti_2O(OiPr)_2$  Bileşiğine ait TGA spektrumu

(16) Bileşiği için yapılan TGA analizinde azot gazı altındaki termal degradasyon 270 °C' ye kadar stabilizasyon göstermektedir. 100 °C' ye kadar %2'lik kütle kaybı gözlemlenmiştir. Bu %2'lik kayıp titanyum bileşiklerini kurutma sırasında ortamda kalan nem ya da çözücü olabilir. Sıcaklık arttırıldığında yaklaşık 390 °C ve 495 °C de sırasıyla %35 ve %55 kütle kaybı görülmektedir. Bu pikler bileşiğe ait bazı organik ligandların degrade olduğunu göstermektedir. 950 °C'ye ulaşıldığında ise %68,51 oranında kütle kaybı olmuştur. Geriye kalan %31,49'luk kısım ise titanyum dioksittir. %68,51'lik kütle kaybı önerilen yapıya ait 530,17 g/mol olan molekül kütlelerini doğrulamaktadır. Teorik olarak hesaplandığında aynı bileşiğe ait teorik %

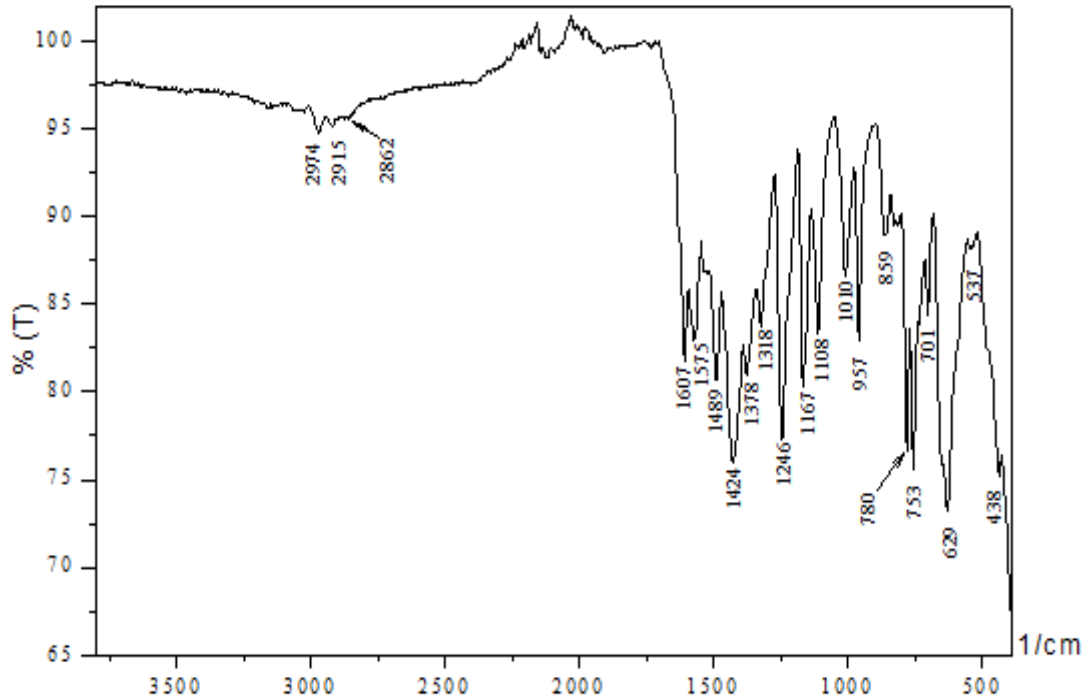
kayıp kütlesi ve kalan madde yüzdesi sırasıyla %69,87 ve %30,13'tür ( $2 \times 79,865 \text{ g TiO}_2 / 530,17 \text{ g mol}^{-1} \times 100 = \%30,13$ ).

Teorik ölçümler, deneysel ölçümlerle uyumludur. Bu ölçüm sonuçları sadece dimerik yapıyı değil aynı zamanda oligomerik yapıyı da desteklemektedir  $[(3\text{-Me-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2]_n$  ( $n=2,3$ ). Benzer bir çalışmada titanium izopropoksit ile benzeno dikarboksilat arasındaki reaksiyon sonucu bileşik titanium-okso-küme bileşiği olarak önerilmiştir. Bu veriler doğrultusunda bileşiğin termogravimetrik analiz sonuçları elementel analiz sonuçlarını ve kütle spektral verilerini desteklemektedir [261].

### 3.11. $(4\text{-Me-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$ (17) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

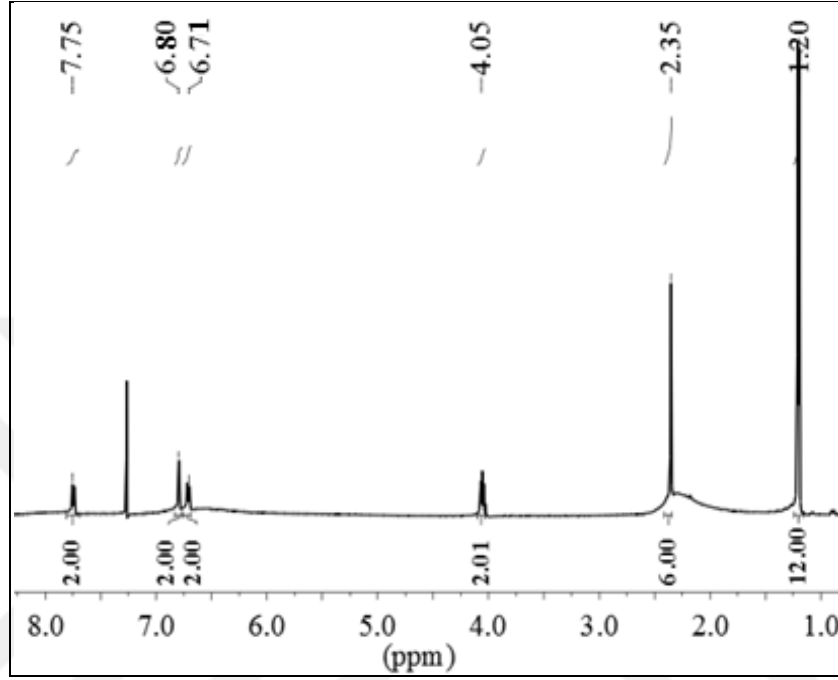
Ürünün bozunma sıcaklığı  $175 \text{ }^\circ\text{C}$ 'dir. Verim  $1,64 \text{ g}$  (%93). Bileşiğin yapısı FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , kütle ve elementel analiz spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Bileşiğin (17) FT-IR spektrumu incelendiğinde  $1607 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\nu\text{COO}_{\text{asym}}$  ve  $1378 \text{ cm}^{-1}$ 'de  $\nu\text{COO}_{\text{sym}}$  bantları görülmektedir. Bileşiğe ait (C=C, Ph) grubuna ait pik  $1575 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür. Spektrumda  $3200\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$  de pik görülmemesi OH grubunun olmadığını kanıtlamaktadır [255-256].

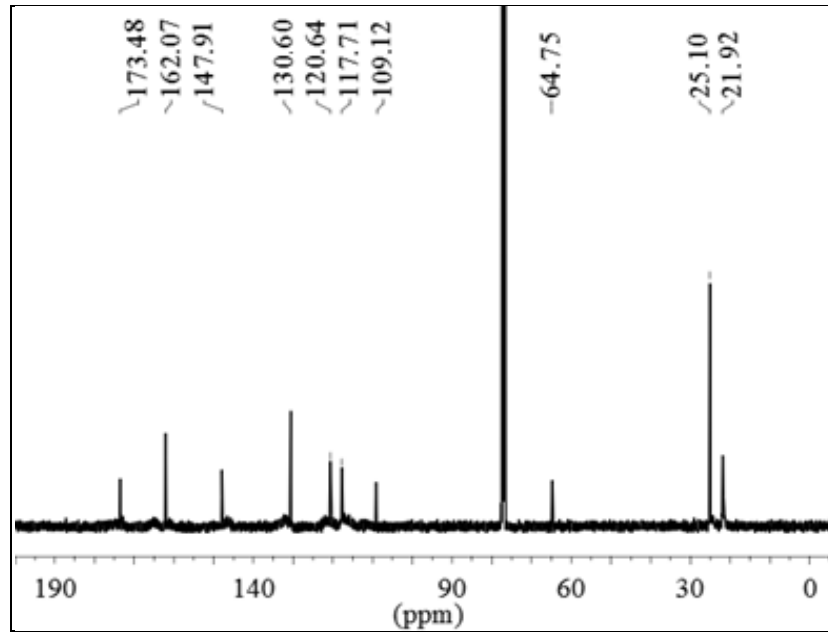


Şekil 3.41.  $(4\text{-Me-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

(17) Bileşiğine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuna bakıldığında 7,75-6,71 ppm'de görülen doublet ve triplet pikler fenil grubuna ait pikleri göstermektedir. 4,05 ppm'de CH protonlarına ait pikler, 1,20 ppm'deki doublet pik ise  $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$  grubuna ait  $\text{CH}_3$  pikleridir [257-259].



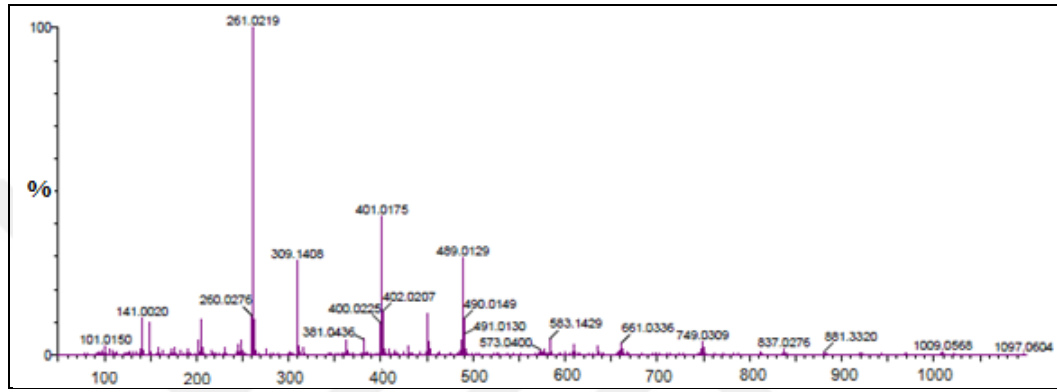
Şekil 3.42.  $(4\text{-Me-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  Bileşiğine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 3.43.  $(4\text{-Me-SA})_2\text{Ti}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  Bileşiğine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Sentezlenen (17) bileşiğine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde COO grubuna ait pikler 173,48 ppm'de, fenil karbonlarına ait pikler 162,07-109,12 ppm'de, OCH'a ait pik 64,75 ppm'de, O<sup>i</sup>Pr grubundaki CH<sub>3</sub> pikleri 25,10 ppm'de, aromatik halkaya bağlı CH<sub>3</sub> pikleri de 21,92 ppm'de görülmüştür [24, 258-260].

(17) Bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde 489,01'de  $[\text{M-TiO+Na}]^+$  fragmanına ait pik gözlenmiştir.



Şekil 3.44. (4-Me-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> Bileşiğine ait kütle spektrumu

### 3.12. (4-HO-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (18) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

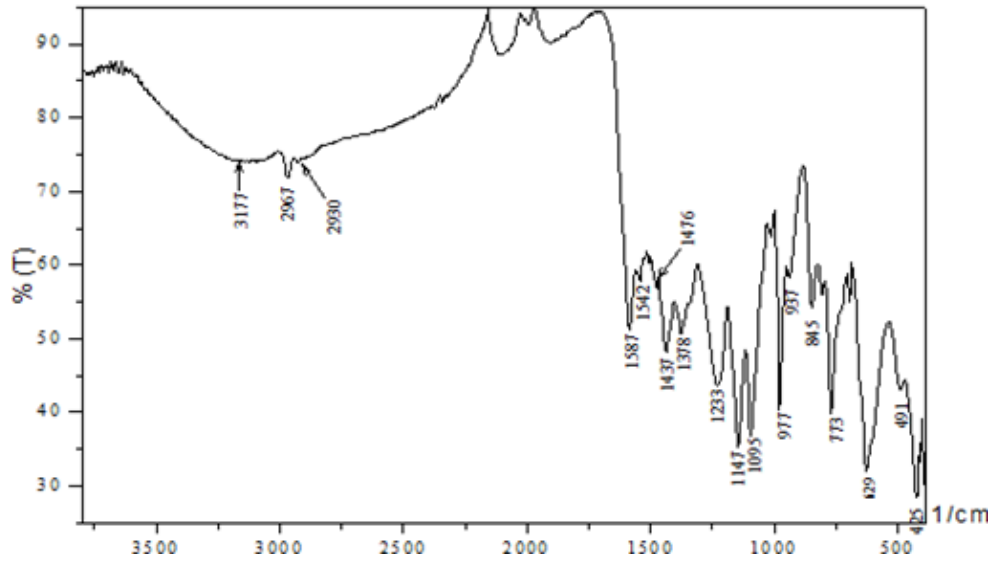
Ürünün bozunma sıcaklığı 177 °C'dir. Verim 1,19 g (%65). Bileşiğin yapısı FT-IR,  $^1\text{H}$ -NMR,  $^{13}\text{C}$ -NMR, kütle ve elementel analiz spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Bileşiğin (18) FT-IR spektrumu incelendiğinde 1606 cm<sup>-1</sup>'de  $\nu\text{COO}_{\text{asym}}$  ve 1378 cm<sup>-1</sup>'de  $\nu\text{COO}_{\text{sym}}$  bantları görülmektedir. Spektrumda 3177 cm<sup>-1</sup>'de pik görülmesi OH grubuna atfedilmiştir [255, 256].

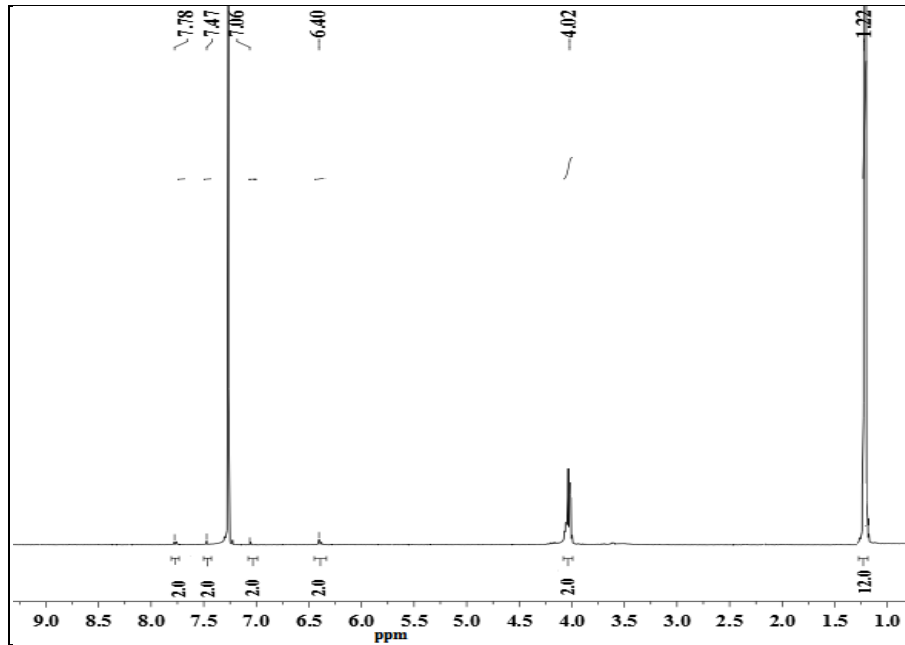
(18) Bileşiğine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumuna bakıldığında 7,78-7,06 ppm'de görülen pikler fenil grubuna ait pikleri göstermektedir. 6,40 ppm'de görülen pik OH grubuna aittir. 4,02 ppm'de CH protonlarına ait pikler, 1,22 ppm'deki dublet pik ise OCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> grubuna ait CH<sub>3</sub> pikleridir [257-259].

(18) Bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde 492,9738'de  $[\text{M-TiO+Na}]^+$  fragmanına ait pik gözlenmiştir. Spektroskopik ölçüm sonuçları 2 pozisyonundaki fenolik OH grubunun tersine (18) no'lu bileşikteki gibi 4 pozisyonundaki fenolik OH'ın serbest olduğunu desteklemektedir. Bu bileşik diğer Ti-O<sup>i</sup>Pr ile reaksiyona

girmemiştir. Literatür çalışmaları incelendiğinde birkaç tane Ti ve Zr salisilat bileşiminde serbest fenolik OH gruplarına rastlanmaktadır [262, 263]. Literatürde rastlanılan bu durumun sebeplerinden biri OH ve O<sup>i</sup>Pr grubu arasındaki asit-baz reaksiyonunu önleyen titanyum bileşiminin moleküler yapısının uzamsal etkisidir [264]. Diğer bir sebep ise 2 ya da 4 pozisyonundaki fenolik OH grubunun mezomerik etkisi olabilir. 2 pozisyonundaki fenolik OH, 4 pozisyonundaki fenolik OH grubunun asiditesini azaltır ve bu yüzden 4 pozisyonundaki fenolik OH grubu izopropoksit grubuyla reaksiyon vermez.

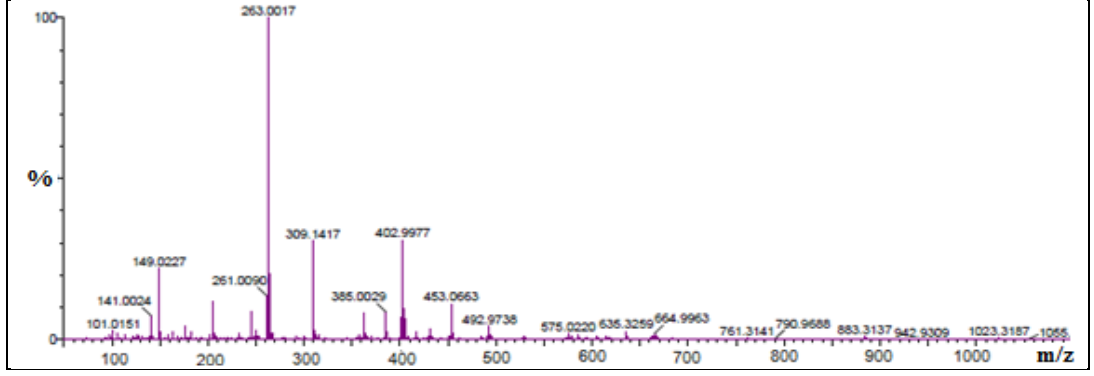


Şekil 3.45. (4-HO-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> Bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.46. (4-HO-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> Bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu





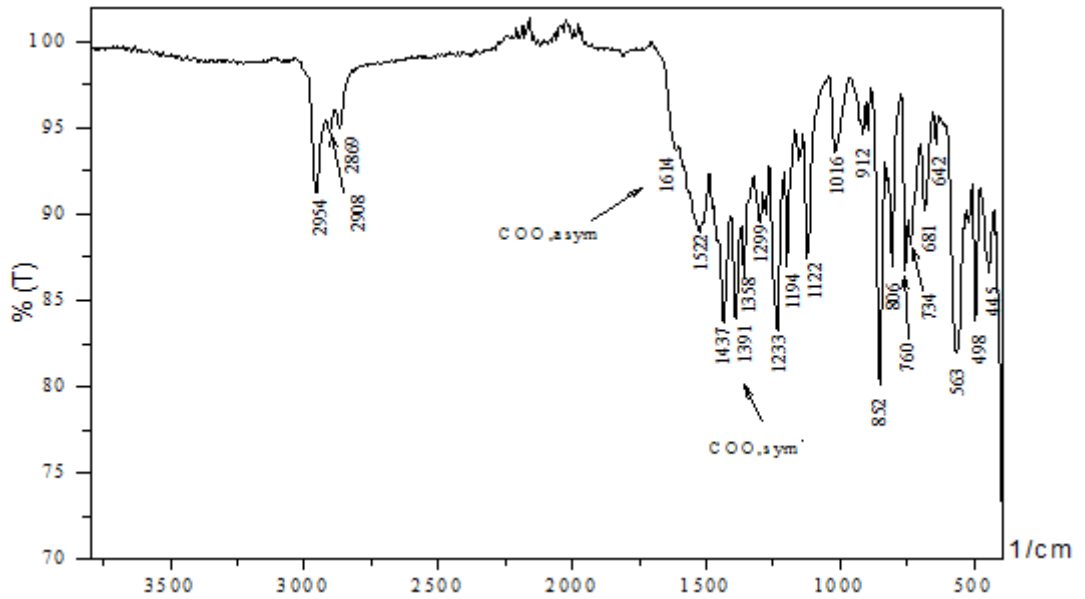
Şekil 3.47. (4-HO-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> Bileşiğine ait kütle spektrumu

### 3.13. (3,5-di-<sup>t</sup>Bu-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> (19) Bileşiğinin Sentezi ve Karakterizasyonu

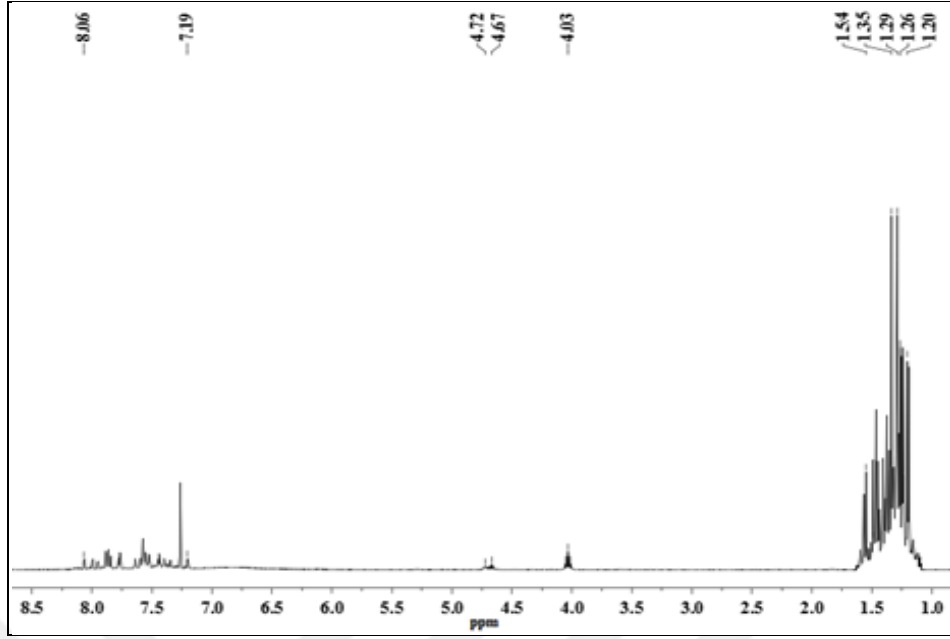
Ürünün bozunma sıcaklığı 184 °C'dir. Verim 1,33 g (%82). Bileşiğin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, kütle ve elementel analiz spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Bileşiğin (19) FT-IR spektrumu incelendiğinde 1614 cm<sup>-1</sup>'de νCOO<sub>asym</sub> ve 1391 cm<sup>-1</sup>'de νCOO<sub>sym</sub> bantları görülmektedir [255, 256].

(19) Bileşiğine ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna bakıldığında diğer bileşiklerde önerilen okso köprülerinin yerine izopropoksit köprüleriyle dimerik bir yapı oluşturduğu düşünülmektedir. Bileşiğe ait <sup>1</sup>H-NMR'da 4,72, 4,67 ppm (sept., H, OCH, O<sup>i</sup>Pr, köprü) oluşumunu göstermektedir [257-259].



Şekil 3.48. (3,5-di-<sup>t</sup>Bu-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub> Bileşiğine ait FT-IR spektrumu

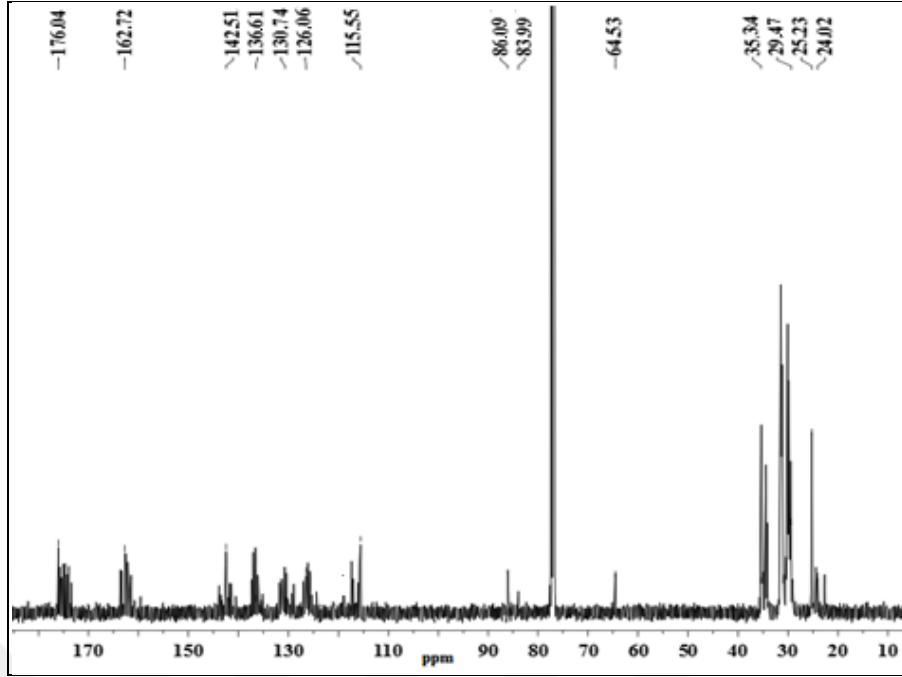


Şekil 3.49.  $(3,5\text{-di-}^t\text{Bu-SA})_2\text{Ti}_2(\mu_2\text{-O}^i\text{Pr})_2(\text{O}^i\text{Pr})_2$  Bileşiğine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

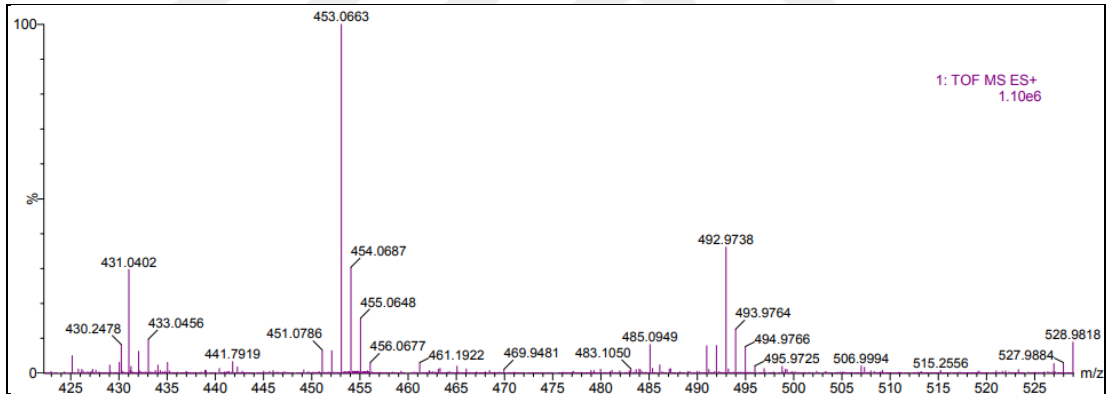
Sentezlenen (19) bileşiğe ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda 86,09, 83,99 ppm'de (OCH,  $\text{O}^i\text{Pr}$ , köprü) gözlenen bu pikler izopropoksi gruplarının oluşturduğu köprü yapının varlığını doğrulamaktadır. Genellikle köprü protonları ve karbonları NMR spektrumunda düşük alanda veya yüksek değerlerde görülür. Salisilat ligandlarındaki bulk grupların (*tert*-butil) sterik etkisinden ve daha yüksek molekül kütesinden dolayı izopropil gruplarının köprü oluşturarak dimerik bir yapı oluşturduğu söylenebilir [24, 258-260].

(19) Bileşiğinin kütle spektrumu incelendiğinde ise 453,0663'te  $[\text{C}_{21}\text{H}_{34}\text{O}_5\text{Ti}+\text{K}]^+$  fragmanına ait pik görülmektedir. Bu değer tahmin edilen yapının molekül kütesinin yarısına eşittir. Bu değer bileşikteki köprü izopropoksit bağlarının zayıf olmasına atfedilebilir. Bu yüzde bileşim elementel analiz ve  $^1\text{H}$ -NMR datalarının yorumlanmasıyla doğrulanmıştır [261].

Bileşiğe (19) ait TGA analizindeki kütle kaybına bakıldığında 950 °C'ye çıkıldığında %81,15 (kalan %18,85) kütle kaybı olarak belirlenmiştir. Teorik olarak yapılan hesaplamada ise %19,28 olarak kalan kütle miktarı belirlenmiştir ( $2 \times 79,865\text{g TiO}_2 / 828,7173\text{g mol}^{-1} \times 100 = \%19,28$ ). Teorik hesaplama ile ölçüm değeri uyumludur. Bu TGA ölçümleri, önerilen yapı için elde edilen kütle spektral verileri ve diğer tekniklerden elde edilen verileri doğrulamaktadır.



Şekil 3.50. (3,5-di-*t*-Bu-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub>(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub> Bileşiğine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



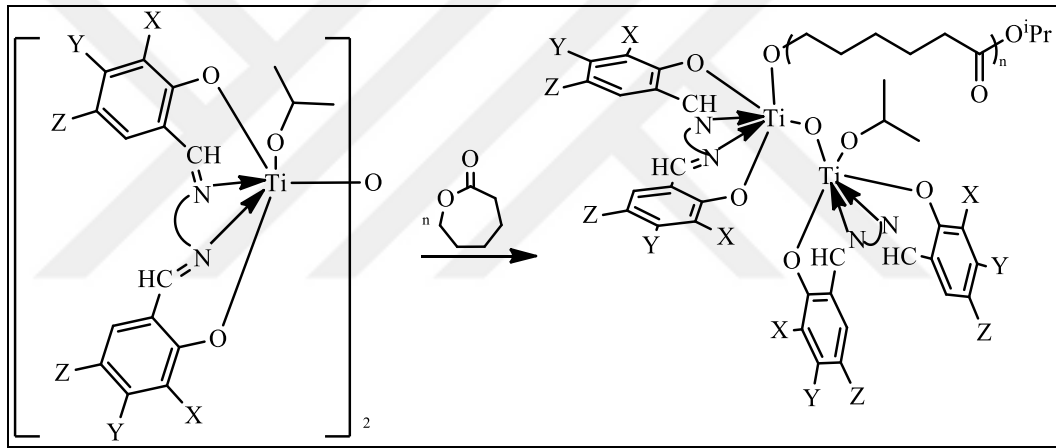
Şekil 3.51. (3,5-di-*t*-Bu-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>(μ<sub>2</sub>-O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub>(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>2</sub> Bileşiğine ait kütle spektrumu

### 3.14. (7)-(12) Bileşiklerin Halka Açılma Polimerizasyonu

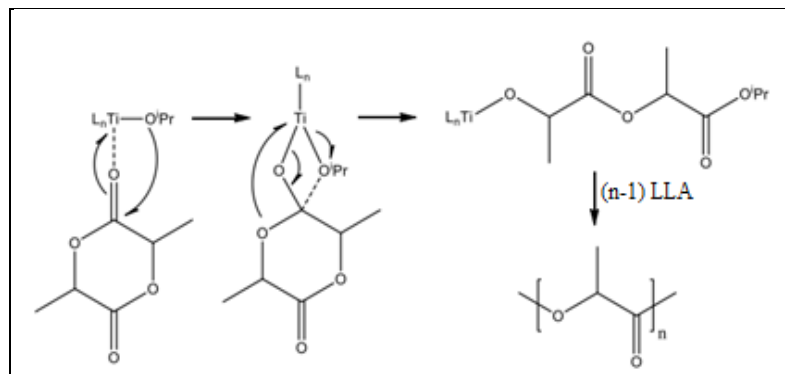
(7)-(12) Titanyum bileşiklerinin katalitik aktiviteleri  $\epsilon$ -kaprolakton ( $\epsilon$ -CL), L-laktid (LLA) ve  $\epsilon$ -CL/LLA ko-monomerlerinin halka açılma polimerizasyonu (ROP)'unda test edilmiştir. Homoleptik titanyum(IV) alkoksit katalizörleri,  $\epsilon$ -CL ve LLA halka açılma reaksiyonu için aktif katalizörlerdir ancak dört alkoksi grubu içerdikleri için polimerlerin çoklu zincir büyümesine ve polimerizasyonun kontrolü üzerinde yıkıcı etkilere neden olmaktadır [265]. Titanyum merkezi başına birden fazla zincir büyümesini önlemek için, tek uçlu izopropoksit birimine sahip katalizörler bu

çalışma için hedeflenmiştir. Farklı sübstitüe edilmiş sililiminofenolat ligandları dahil olmak üzere tek uçlu titanyum izopropoksit bileşikleri,  $\epsilon$ -CL ve LLA monomerlerinin kontrollü polimerizasyonları için orta derecede katalitik aktivitelere sahip etkili başlatıcılar olarak sonuç vermiştir.

Bu bileşiklerin bir bileşeni olan izopropoksit grubu,  $\epsilon$ -CL ve LLA'nın halka açılışında aktif olarak bir başlatıcı olarak hareket ederken, sililiminofenolat grubu titanyum merkezinin elektronik ve katalitik aktivitesinin artmasında rol oynamaktadır. Siliminofenolat ligandlarının sterik etkisi aynı zamanda  $\epsilon$ -CL ve LLA polimerizasyon işlemi üzerinde daha yüksek bir kontrol seviyesi geliştirmek için de yararlıdır. PLLA oluşumuna yol açan polimerizasyon mekanizması Şekil 3.53'de verilmiştir.



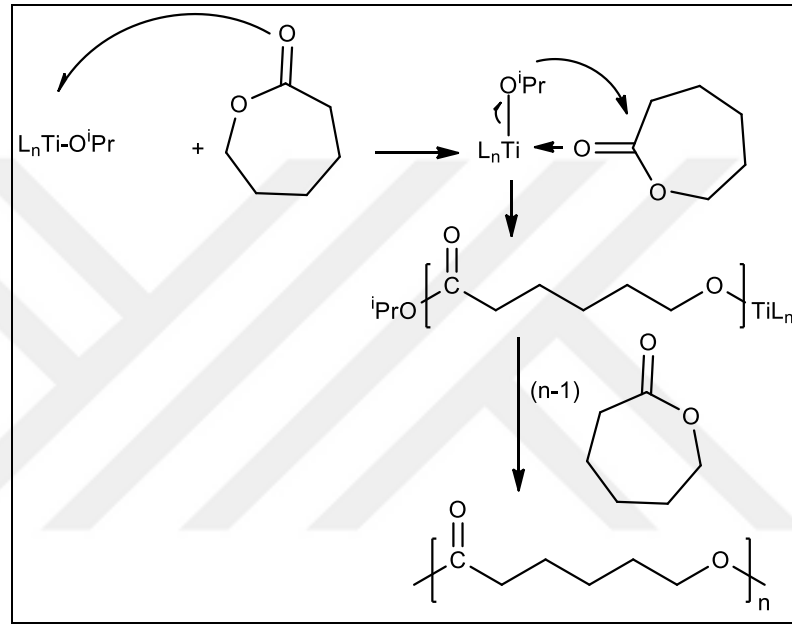
Şekil 3.52. Sentezlenen (7)-(12) nolu bileşiklerin  $\epsilon$ -CL için ROP mekanizması



Şekil 3.53. PLLA için ROP mekanizması

Sililiminofenolat titanyum izopropoksit bileşikleri, bir koordinasyon araya girme mekanizması ile LLA ve  $\epsilon$ -CL monomerlerinin halka açılma polimerizasyonunu

gerçekleştirir. Yukarıda gösterildiği gibi, ilk olarak L-Laktid monomeri, karbonil oksijen atomu yoluyla titanyum merkezine koordine olur. Daha sonra Ti bileşiklerinin nükleofilik izopropoksit grubu, L-Laktidin aktif karbonil grubuna bağlanarak açıl-oksijen bağı bölünmesine yol açar. Son aşamada LLA monomerleri titanyum merkezine koordine olur ve titanyum alkoksit bağına eklenir, ardından PLLA oluşumuyla sonuçlanır [24, 266]. Şekil 3.54'te laktid monomeri için gösterilen mekanizmaya benzer bir mekanizma, PCL oluşumu için gösterilmiştir.



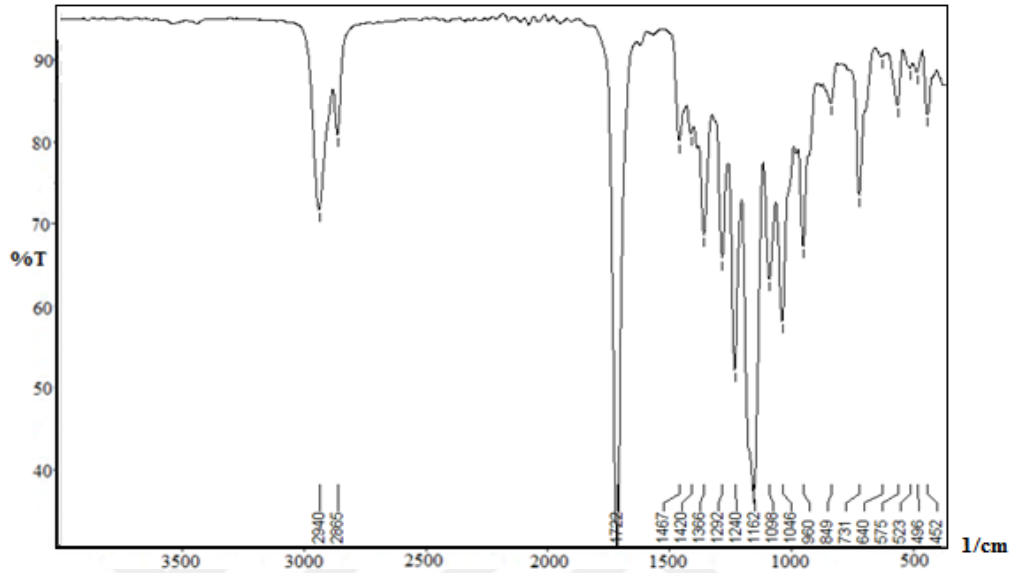
Şekil 3.54. PCL için ROP mekanizması

LLA ve  $\epsilon$ -CL'nin halka açma polimerizasyonundan elde edilen polimerik maddeler N-MR, FT-IR, GPC ve DSC yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

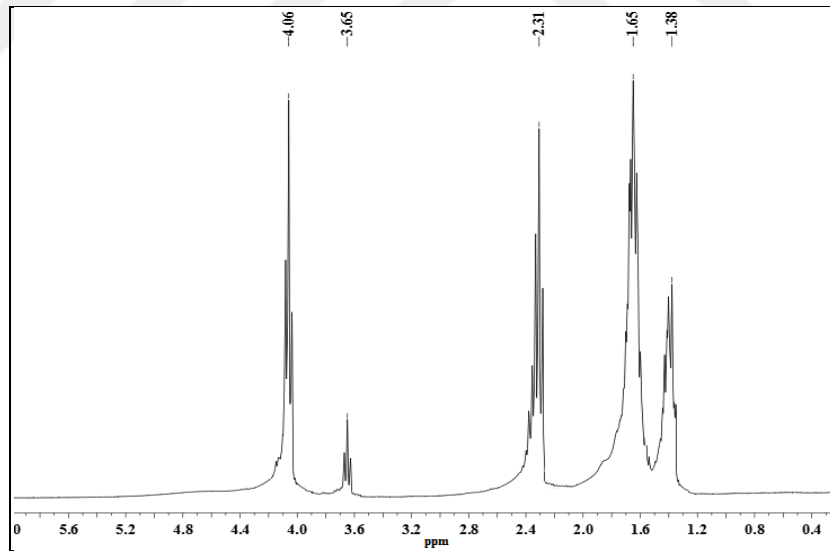
FT-IR çalışmaları, PCL karbonil bandının kristalin bir banda ait piklerinin  $1722\text{ cm}^{-1}$  (asym, COO) ve  $1366\text{ cm}^{-1}$ 'de (sym, COO) görüldüğünü göstermiştir.  $2940$  ve  $2865\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen PCL bantları sırasıyla CH asimetrik ve simetrik gerilme titreşimi ile ilişkilendirilmiştir.  $1467$ ,  $1420$ ,  $1292\text{ cm}^{-1}$ 'deki karakteristik absorpsiyon bantları,  $CH_2$  gruplarının deformasyonuna atfedilmiştir.  $1240$ ,  $1162$ ,  $1198$ ,  $1046$ ,  $960\text{ cm}^{-1}$  ve benzeri diğer bantlar asym C-O-C, sym C-O-C, C-O, C-C ve C-H bağ titreşimlerine aittir [267].

24 saat  $90\text{ }^\circ\text{C}$ 'de katalizör (11) ile hazırlanan PCL'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $3,65\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkan  $\epsilon$ - $CH_2O$  (uç grup) ve  $4,06\text{ ppm}$ 'de ortaya çıkan PCL'nin

CH<sub>2</sub>OC=O grubuna ait protonları görülmüştür. PCL'nin <sup>13</sup>C-NMR verilerine bakıldığında C=O piki 173,62 ppm'de görülmektedir (Şekil 3.57.). Bununla birlikte PCL için ε-CH<sub>2</sub>O piki 64,16 ppm'de görülmüştür [268].



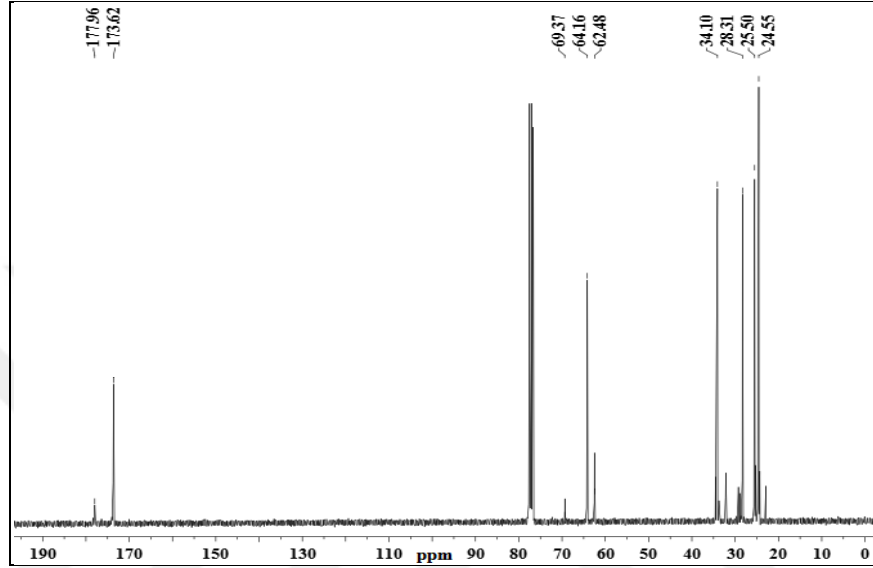
Şekil 3.55. PCL'ye ait FT-IR spektrumu



Şekil 3.56. PCL'ye ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

PLLA'nın karakteristik bantları için FT-IR spektrumunda PCL için elde edilen verilere benzer veriler elde edilmiştir [269]. LLA monomerlerinin PLLA'ya dönüştürülmesinde, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarında bazı kaymalar gözlemlenmiştir. LLA polimerize edildiğinde, metin grubunun (CH) proton piki PLA'nın <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 4,96 ppm'den 5,16 ppm'e kaymıştır. PLA'nın <sup>13</sup>C-

NMR spektrumunda da benzer kaymalar gözlenmiştir. LLA, PLLA'ya dönüştüğünde,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumundaki metin (CH) ve keto (C=O) gruplarının karbon pikleri sırasıyla 72 ve 168 ppm'den 69,1 ve 170 ppm'e kaymıştır. Beklendiği gibi, bu sonuçlar  $\epsilon$ -CL ve LLA homopolimerleri için daha önce literatürde yayınlanan spektroskopik verilerle uyumludur [268].



Şekil 3.57. PCL'ye ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) molekül kütlelerini, polidispersite indeksini,  $\epsilon$ -CL ve LLA monomerlerinin % dönüşümünü belirlemek için kullanılmıştır. Reaksiyon sürelerini, katalizör miktarlarını, ko-katalizör varlığını ve sıcaklıkları değiştirerek farklı sayıca ortalama molekül kütlesi ( $M_n$ ), kütlece ortalama molekül kütlesi ( $M_w$ ) ve farklı polidispersite indeksleri (PDI) olan PCL ve PLLA polimerleri elde edilmiştir ve Tablo 3.1., 3.2. ve 3.3.'de gösterilmiştir.  $\epsilon$ -CL'nin maksimum polimerizasyon hızı 110 °C'de Ti-bileşikleri (7)-(10) ile ve 100 °C'de Ti-bileşikleri (11) ve (12) ile 24 saat karıştırılarak meydana gelmiştir.

Bileşik (8) ile hazırlanan PCL'nin  $M_w$ 'si 90 ve 110 °C'de 24 saat karıştırılarak 1373 (dönüşüm %61) ve 8458 g/mol (dönüşüm %98) olarak ve PDI'ler sırasıyla 1,12 ve 1,41 olarak belirlenmiştir. Tablo 3.1.'de görüldüğü gibi, bileşik (11) katalizör olarak kullanıldığında, düşük moleküler kütle ( $1128 \text{ g mol}^{-1}$ ) ve dönüşüm (%36) ile düşük sıcaklıkta (60 °C) aktif olmuştur. Beklendiği gibi, sıcaklık daha yüksek bir dereceye çıktığında, monomerlerin polimerlere dönüşümü doğrusal olarak artarak yüksek molekül kütlelerine yani 1128 g/mol'den (60 °C, %36) 12930 g/mol'e (100 °C, %100)

yükselmiştir. SPIMP-Ti bileşikleri, yüksek polimer seçiciliği sergilemiş ve 20 ile 72 saat arasında orta derecede polimerizasyon aktiviteleri göstermiştir (Tablo 3.1.). Br ve OH sübtitüe gruplarına sahip bileşikler (9) ve (10) ROP reaksiyonlarında en düşük molekül kütlesini vermiştir. ROP reaksiyonlarında, iminofenol üzerinde metil ve *tert*-butil sübtitüe gruplara sahip bileşikler (11) ve (12), OMe, OH ve Br sübtitüe gruplarına sahip bileşiklerinden (7)-(10)'dan daha yüksek polimer molekül kütlesine sahiptir. Bu yüksek molekül kütlesi, izopropoksit grubunun ayrışma oranlarını hızlandıran Ti(IV) merkezindeki artmış elektron yoğunluğuna atfedilebilir [270, 271]. Ayrıca titanyum katalizörün difenolat ligandı üzerindeki ekstra donör koordinasyonu şelat etkisi uygulayarak katalitik performansı arttırmıştır [280].

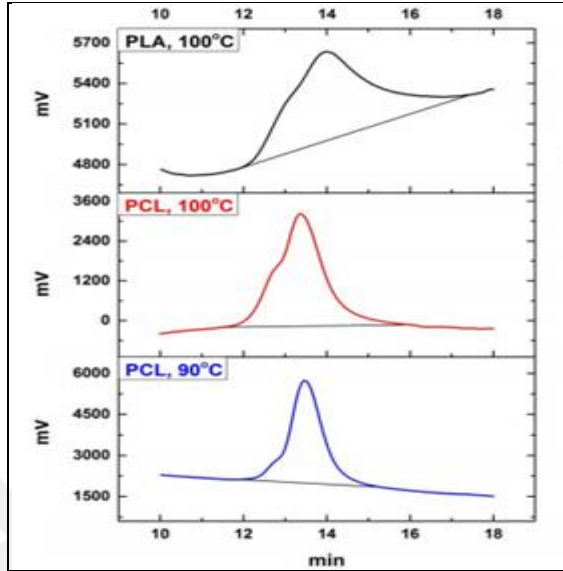
Katalizör (11) ve (12)'nin (7)-(10)'dan daha aktif olduğu düşünülerek laktid polimerizasyonunda ve  $\epsilon$ -CL/LLA kopolimerizasyonunda katalizör olarak denenmiştir. PLLA ve ko-polimerin sonuçlarını daha iyi yorumlamak için, (11) ve (12)'ye ek olarak katalizör (7)'nin aktivitesi de incelenerek karşılaştırılmış, sonuçlar Tablo 3.2. ve Tablo 3.3.'de sunulmuştur. LLA'nın (7), (11) ve (12) katalizörleri ile polimerizasyonunda sırasıyla 3365, 9540 ve 11595  $\text{gmol}^{-1}$  PLLA molekül kütlesine 20 saatte ve 100 °C'de ulaşılmıştır. Titanyum katalizörleri,  $\epsilon$ -CL monomerine kıyasla L-Laktid'e karşı daha yüksek aktiflik göstermiştir. Bunun tersi beklense de, özellikle (11) ve (12) bileşikleri olmak üzere kovalent karakterli Ti bileşikleri, iyonik karakterli SPIMP-Zr bileşiklerine göre ROP polimerizasyonunda (LLA= %100, 100 °C, 20 saat) daha fazla aktiflik göstermiştir (LLA dönüşümü= %100, 100 °C, 70 saat).

Tablo 3.2 'den görülebileceği gibi ko-katalizörün (9-AnOH) varlığı, polimerlerin molekül kütlelerinde bir miktar artışa neden olmuştur. Örneğin, 15 mg katalizör (11) kullanıldığında 1894  $\text{gmol}^{-1}$ 'de ko-polimer oluşurken, aynı koşullar altında reaksiyon ortamına ko-katalizör eklendiğinde 4520  $\text{gmol}^{-1}$ 'de ko-polimer oluşturulmuştur. Bu sonuçlardan, kokatalizörün titanyum izopropoksit bağlarını bir dereceye kadar aktive ettiği sonucuna varılabilir.

PCL ve PLA'nın bozunması, çevresel koşullara ve polimerlerin moleküler ağırlık ve kristallik gibi özelliklerine bağlı olarak genellikle yaklaşık 2-3 yıl sürmektedir. Düşük veya orta moleküler ağırlıklı polimerler daha çözünür ve parçalanabilirdir



[272]. Tablo 3.1., 3.2. ve 3.3.'den görüldüğü gibi, polimerler ve ko-polimerler, orta moleküler ağırlıklarla elde edilmiştir. Elde edilen PCL ve PLA'nın orta molekül kütleli polimerlerin kullanıldığı ilaç sektöründe kullanılabileceğini düşünmekteyiz.



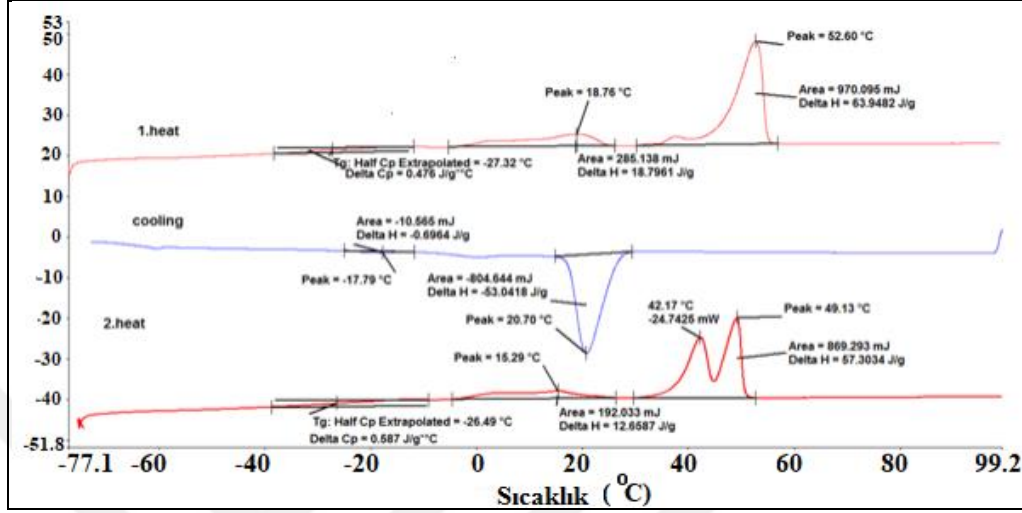
Şekil 3.58. Bileşik (11) kullanılarak 20 saatte hazırlanan PCL ve PLA

(11) Katalizörü ile 100 °C'de sentezlenen PCL ve PLLA polimerlerinin jel geçirgenlik kromatogramları Şekil 3.58'de verilmiştir. Şekil 3.58'de gösterildiği gibi, polimerlerin GPC kromatogramı PCL için 90 °C'de hemen hemen mono-modal, PCL ve PLA için sırasıyla 100 °C'de bi-modal moleküler kütle dağılımları vermiştir.

PCL ve PLLA polimerlerinin molekül kütleleri, monomer dönüşümü ile neredeyse doğrusal olarak artmış ve dar molekül kütle dağılımlarını korumuştur (1,01-1,41). Bununla birlikte, 100-110 °C'de çalışmak, polimer yapısında bazı düzensizliklere neden olmuş ve bi-modal davranış göstermiştir. Dar dağılımlar (PDI: 1,01-1,41), polimerizasyonun canlı olduğunu göstermiştir. 2000 Da'dan düşük molekül kütlelerine sahip PCL'ler 1,01-1,12 aralığında PDI değerlerine sahip viskoz sıvı formundadırlar.

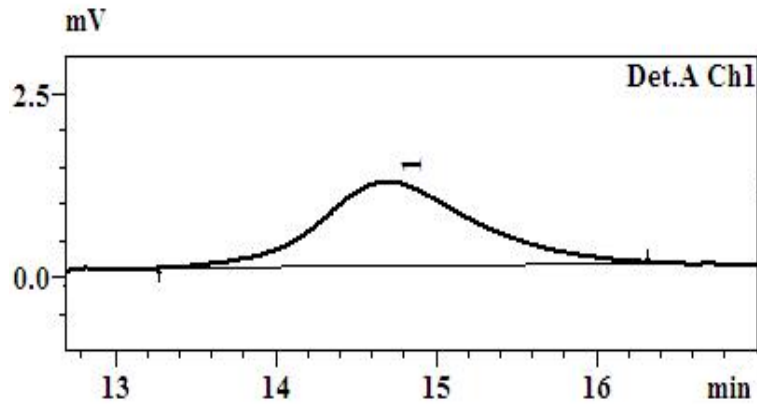
Bileşik (11) ile hazırlanan PCL'nin DSC grafiği Şekil 3.59'da verilmiştir. PCL tipik olarak -60 °C'lik bir camsı geçiş sıcaklığına sahiptir ve 52,60 °C bölgesinde bir erime noktası görülmüştür. DSC eğrisinde kristalizasyonun başlangıç sıcaklığı ~27 °C'de belirgin hale gelmiştir. Maksimum olan kristalizasyon ekzoterm zirvesi 20.70 °C'de görülmüştür. Bu DSC verileri, polikaprolakton için erime ve kristalizasyon

hakkında yayınlanan makaleler ile tutarlıdır [172, 267]. PCL 52.6 °C'de Tm değeri göstermiş, bu da PCL ve çok az miktarda  $\epsilon$ -CL monomer içeren hetero-faz sistemine dönüşmüştür.

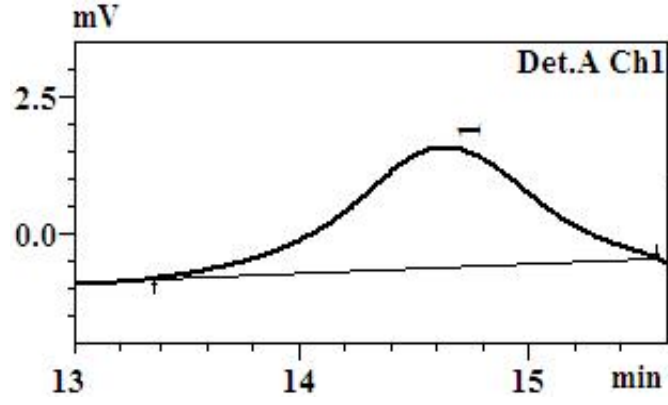


Şekil 3.59. Bileşik (11) kullanılarak hazırlanan PCL'nin DSC spektrumu

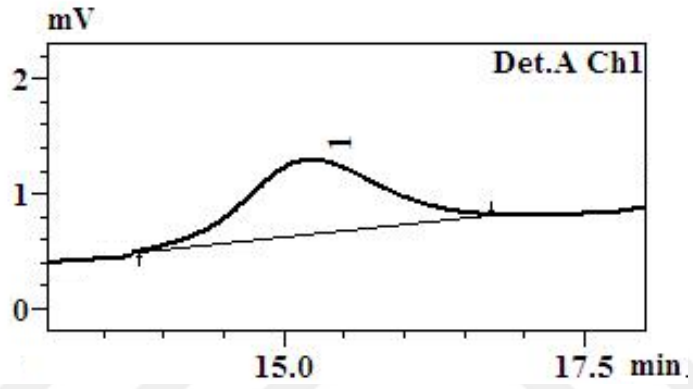
Katalizörlerin siklik esterlerin halka açılma polimerizasyonuna yönelik aktiviteleri; monomerin katalizöre oranı, sıcaklık, merkezi metal atomu, ligandlar, ligandlar üzerindeki sübstitüe gruplar, çözücü vb. gibi çeşitli parametrelere bağlıdır. Bu nedenle çok fazla parametre varken her katalizörün aktivitesini karşılaştırmak kolay değildir. Bu çalışmanın katalizörlerinin aktivitesinin, diğer titanyum salen veya fenolat katalizörleri ile karşılaştırıldığında genel olarak orta düzeyde olduğu bulunmuştur.



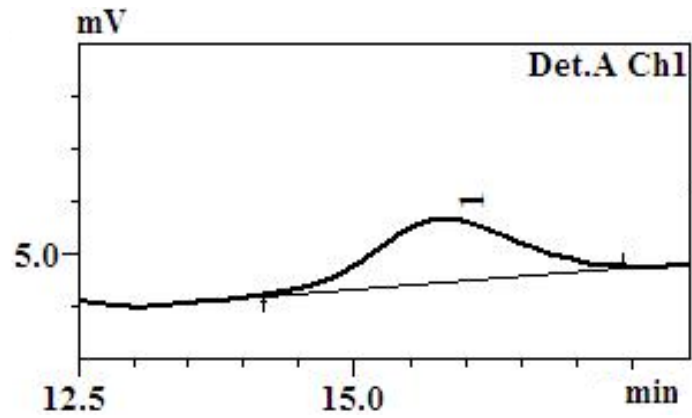
Şekil 3.60. Bileşik (7) kullanılarak 72 saat, 80 °C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



Şekil 3.61. Bileşik (7) kullanılarak 40mg, 24 saat, 90 °C’de hazırlanan PCL için GPC grafiği



Şekil 3.62. Bileşik (7) kullanılarak 24 saat, 100 °C’de hazırlanan PLA için GPC grafiği



Şekil 3.63. Bileşik (7) kullanılarak 24 saat, 100 °C’de, antrasen ile hazırlanan PCL-PLA için GPC grafiği

Tablo 3.1. (7)-(12) no'lu katalizörler ile  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin halka açılma polimerizasyonu reaksiyonunun GPC sonuçları

Katalizör	Sıcaklık (°C)	Zaman (h)	$M_w$ (Da)	$M_n$ (Da)	$(M_w/M_n)$ (PDI)	Katalizör Miktarı (mg)	9-An-OH	Dönüşüm (%)
7	80	48	7840	6740	1.16	20		55
7	80	48	4396	3981	1.10	15	+	74
7	80	72	4581	4142	1.10	15		62
7	85	72	8039	6589	1.22	20		69
7	90	24	2031	1961	1.03	20		94
7	90	24	2823	2527	1.11	20	+	77
7	90	24	5099	4781	1.06	40	+	72
7	110	24	7523	5441	1.38	20	+	96
8	80	48	2015	1972	1.02	20		69
8	80	48	1656	1540	1.07	15	+	41
8	80	72	4876	4415	1.10	15		72
8	85	72	7139	6913	1.12	20		61
8	90	24	1373	1222	1.12	20	+	61
8	90	24	1259	1131	1.02	20		60
8	90	24	3945	3665	1.10	40	+	79
8	110	24	8458	5980	1.41	20	+	98
9	80	48	350	348	1.01	20		18
9	80	48	550	543	1.01	15	+	18
9	85	72	1456	1387	1.04	20		27
9	90	24	1438	1414	1.02	20		33
9	90	24	339	338	1.01	20	+	30
9	90	24	335	334	1.01	40	+	30
9	110	24	1509	1399	1.11	20	+	76
10	80	48	2448	2330	1.05	20		12
10	80	48	1490	1471	1.01	15	+	32
10	80	72	4414	4114	1.07	15		66
10	90	24	1577	1520	1.03	20		61
10	90	24	2041	1858	1.07	20	+	70
10	90	24	2320	2100	1.10	40	+	61
10	110	24	7617	5352	1.42	20	+	88
11	60	24	1128	1098	1.02	20		36
11	60	48	2154	2053	1.04	20		61
11	80	24	1471	1368	1.07	15		71
11	80	48	2254	2001	1.12	15		95

Tablo 3.1. (Devam) (7)-(12) no'lu katalizörler ile  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin halka açılma polimerizasyonu reaksiyonunun GPC sonuçları

11	90	24	4311	4106	1.05	15		97
11	90	48	5275	4930	1.06	15		100
11	90	24	11040	9946	1.11	20		97
11	100	24	12930	10515	1.23	20		100
12	60	24	1171	1170	1.01	20		73
12	60	48	1429	1427	1.01	20		83
12	80	24	1405	1305	1.07	15		73
12	80	48	2257	2163	1.04	15		97
12	90	24	1912	1800	1.06	20		82
12	90	24	2394	2269	1.05	20	+	84
12	90	48	6506	6208	1.05	20		100
12	100	24	12638	10236	1.23	20		100

- (7) Nolu bileşik : [(SPIMP)Ti(O'Pr)]<sub>2</sub>O  
(8) Nolu bileşik : [(3-MeO-SPIMP)Ti(O'Pr)]<sub>2</sub>O  
(9) Nolu bileşik : [(4-OH-SPIMP)Ti(O'Pr)]<sub>2</sub>O  
(10) Nolu bileşik : [(5-Br-SPIMP)Ti(O'Pr)]<sub>2</sub>O  
(11) Nolu bileşik : [(3-Me-SPIMP)Ti(O'Pr)]<sub>2</sub>O  
(12) Nolu bileşik : [(3-'Bu-SPIMP)Ti(O'Pr)]<sub>2</sub>O

Tablo 3.2. (7), (11) ve (12) no'lu katalizörler ile  $\epsilon$ -CL/L-LA kopolimerlerinin halka açılma polimerizasyonu reaksiyonunun GPC sonuçları

Katalizör	Sıcaklık (°C)	Zaman (h)	$M_w$ (Da)	$M_n$ (Da)	$(M_w/M_n)$ (PDI)	Katalizör Miktarı (mg)	9-An-OH	Dönüşüm (%)
7	100	20	1165	1017	1.14	20		52
7	100	20	3111	2365	1.31	20	+	54
11	100	20	1209	1065	1.13	15		60
11	100	20	1931	1699	1.13	15	+	61
11	100	20	3426	2923	1.17	20		70
11	100	44	1894	1714	1.10	15		87
11	100	44	4520	4050	1.11	15	+	98
11	100	67	2590	2280	1.14	15		100
11	100	67	6013	4920	1.22	15	+	100
12	100	20	1027	892	1.15	15		55
12	100	20	1025	1022	1.01	15	+	56
12	100	44	2513	2273	1.11	15		65
12	100	44	2819	2402	1.17	15	+	80
12	100	67	3435	3135	1.10	15		100
12	100	67	3825	3276	1.16	15	+	100

Tablo 3.3. (7), (11) ve (12) no'lu katalizörler ile L-Laktid monomerinin halka açılma polimerizasyonu reaksiyonunun GPC sonuçları

Katalizör	Sıcaklık (°C)	Zaman (h)	$M_w$ (Da)	$M_n$ (Da)	$(M_w/M_n)$ (PDI)	Katalizör Miktarı (mg)	Dönüşüm (%)
7	100	20	3365	3115	1.08	20	98
7	100	24	6410	4555	1.41	20	99
11	100	20	9540	7410	1.29	20	100
12	100	20	11595	8870	1.31	20	100

### 3.15. (13)-(19) Bileşiklerinin Halka Açılma Polimerizasyonu

(13)-(19) Nolu bileşikler  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonunda kullanılmıştır. Katalizörler  $\epsilon$ -kaprolaktonun aktivasyonu için Lewis asidi olarak davranırlar aynı zamanda da O<sup>i</sup>Pr grupları başlatıcı nükleofil olarak davranırlar.

İlk olarak  $\epsilon$ -kaprolakton monomeri titanyum merkezine koordine olur sonrasında O<sup>i</sup>Pr grubu  $\epsilon$ -CL'nin karboksil grubuna saldırır. Sonuç olarak katalizörden türetilmiş bir izopropoksit uç grubuna sahip PCL elde edilir. Salisilat titanyum bileşikleri  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonunu koordinasyon-arayagirme mekanizması üzerinden gerçekleştirirler. Bu öneri siklik organik bileşiklerin ROP'u için koordinasyon-arayagirme mekanizması için bildirilen literatürdeki verilerle uyumludur [273, 274].

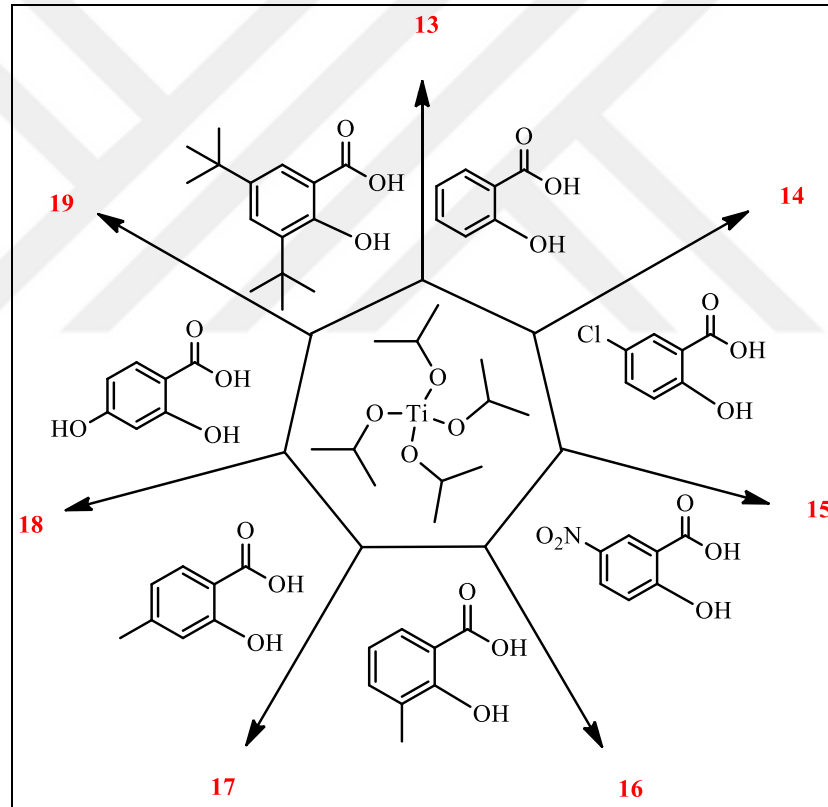
Elde edilen titanium bileşikleri ile  $\epsilon$ -CL monomeri için optimum polimerizasyon koşulları 100 °C olarak belirlenmiş ve PCL için ortalama molekül kütlesi ( $M_w$ ), PDI,  $M_n$  değerleri jel geçirgenlik kromatografisi ile ölçülmüştür. Sentezlenen katalizörlerin  $\epsilon$ -CL monomeri için halka açılma polimerizasyonu reaksiyonları sonucunda iyi bir aktivite gösterdiği gözlemlenmiştir.

(17) Katalizörü için tablodaki veriler incelenecek olursa 5 ve 16 saat süreyle yapılan reaksiyon sonucu sırasıyla 13,264 g/mol ve 16,612 g/mol'de ortalama molekül kütlesi dağılımı ve 1,14 ve 1,26 olarak da PDI değerlerinin elde edildiği görülmektedir.

PCL'nin molekül kütlesi monomer dönüşümüyle lineer olarak artmıştır.  $\epsilon$ -CL monomerinin dönüşümü 5 saatten 16 saate kadar %90'dan %100'e çıkmıştır.

Sentezlenen tüm katalizörlerle gerçekleştirilen halka açılma polimerizasyonu reaksiyonları sonucunda dar bir molekül kütlesi dağılımı elde edilmiştir (1,0-1,26). Katalizörler için TON ve TOF değerleri hesaplanmış ve sırasıyla  $2,13 \times 10^2$ - $3,52 \times 10^2$  ve  $13$ - $22 \text{h}^{-1}$  değerleri elde edilmiştir. (16), (17) ve (19) numaralı titanyum katalizörleri elektron verici gruplar içermekte ve 5 saat içerisinde %90 ve üzeri dönüşüm göstermektedir.

Bu çalışmadaki katalizörler kısa sürede iyi sonuç vermiştir.  $\epsilon$ -CL monomerinin polimer reaksiyonu 5 saatte neredeyse tamamlanmıştır. Fakat 16 saat süren reaksiyonlarda PCL zincirleri arasında trans-esterifikasyon olmuştur bu da bimodal molekül kütlesi dağılımına neden olmuştur.



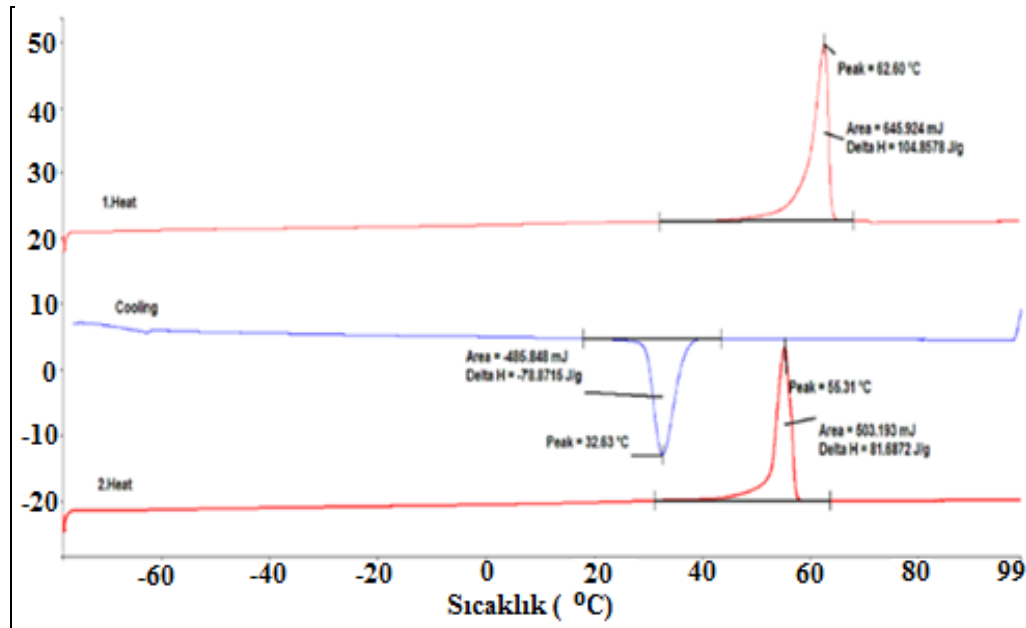
Şekil 3.64. Bileşik (13)-(19) sentezlerinde kullanılan başlangıç maddeleri

Şelat ligandlar güçlü bağlarından dolayı polimerleşme reaksiyonlarında aktif değildir. Bazı karboksilat bileşikleri alkoksit veya alkil grupları gibi aktif gruplar içermezler. Karboksil grupları yüksek sıcaklıklarda ( $80$ - $140 \text{ } ^\circ\text{C}$ ) başlatıcı olarak davranış sergileyebilirler [275].

Literatürdeki bazı çalışmalarda sentezlenen katalizörlerin nükleofilik özellik gösteren DMAP (4-dimetilaminopiridin), [PPN]X (bis(trifenilfosfin)-iminyum tuzları), benzil alkol gibi kokatalizörlerin varlığında en çok aktivite gösterdiği görülmüştür [276]. Bu bahsedilen kokatalizörler nükleofilik özellik gösterirler ve başlatma için kararsızlığı arttırlar [277, 278]. Bu çalışmada halka açılma reaksiyonu 100 °C'de gerçekleştirilmiş ve GPC sonuçlarında dar bir molekül kütlesi dağılımı elde edilmiştir (PDI=  $M_w/M_n$ = 1,04-1,26).

Sonuç olarak substitute titanyum salisilat bileşiklerinin  $\epsilon$ -CL monomerinin halka açılma reaksiyonu sonucunda kokatalizör kullanmadan yüksek aktivite gösterdiği sonucuna varılmıştır.

(16) Bileşiği ile 100 °C'de sentezlenen PCL'nin GPC eğrisi Şekil 3.73'te verilmiştir. Şekil 3.73'den görülebileceği gibi , PCL'nin GPC kromatogramı mono-modal moleküler kütle dağılımı vermiştir. Bu çalışmada fenil halkası üzerinde elektron çekici (Cl, NO<sub>2</sub>) ve elektron veren sübstitüentler (metil, tertbutil ve hidroksil) içeren titanyum bileşikleri sentezlendi. Hem elektron çeken gruplar hem de elektron verici sübstitüentler polimerizasyon hızını arttırdı. Elektron çeken sübstitüe gruplar içeren titanyum katalizörlerin daha yüksek verimle daha yüksek molekül kütleli polimerler elde etmede daha etkili olduğu söylenebilir [281-282].



Şekil 3.65. Bileşik (14) kullanılarak hazırlanan PCL için DSC spektrumu



Salisilat titanyum bileşikleri (16), (17) ve (18) için, benzer koşullar altında katalizör (14) ve (15) ile karşılaştırıldığında aktivite gelişmeleri görülmektedir. Bu gözlemler, literatürde bulunan elektron çeken ve elektron veren grupları içeren metal alkoksit bileşikleri ile tutarlıdır [17, 279].

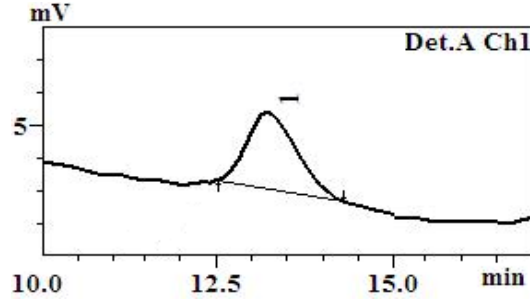
Gelecekte, bu katalizörlerin kullanımı, laktitlerin ve epoksitlerin polimerizasyonunda veya CO<sub>2</sub>'nin epoksitler ve laktonlarla kopolimerizasyonunda literatürde olduğu gibi genişletilebilir.

PCL için DSC sonucuna baktığımızda erime noktası 62,60 °C ve erime entalpisi 104,8578 Jg<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur. %100 kristalin PCL'nin entalpisi= 139,3 Jg<sup>-1</sup> baz alınarak kristalinite derecesi %75,27 olarak hesaplanmıştır [172]. DSC kromatogramında omuz piki görülmemektedir bu da homofaz olduğunu gösterir. PCL için camsı geçiş sıcaklığı -62 °C'dir.

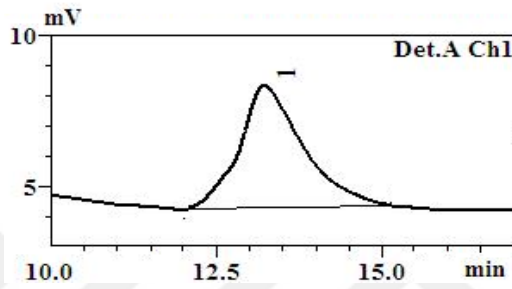
Tablo 3.4. (13)-(19) no'lu katalizörler ile ε-kaprolakton monomerinin halka açılma polimerizasyonu reaksiyonunun GPC sonuçları

Katalizör (20 mg)	Sıcaklık (°C)	Zaman (h)	$M_w$ (Da)	$M_n$ (Da)	$(M_w/M_n)$ (PDI)	Dönüşüm (%)
13	100	5	8500	7590	1.12	80
13	100	16	12960	12365	1.05	100
14	100	5	7910	7445	1.06	64
14	100	16	13260	11657	1.13	74
15	100	5	10053	9405	1.06	67
15	100	16	13836	11957	1.15	80
16	100	5	14171	11620	1.21	90
16	100	16	16893	13444	1.25	100
17	100	5	13264	11539	1.14	90
17	100	16	16612	13150	1.26	100
18	100	5	6613	6200	1.06	76
18	100	16	11199	9954	1.12	100
19	100	5	5723	5467	1.04	94
19	100	16	19643, 9316	18861, 9128	1.04	100

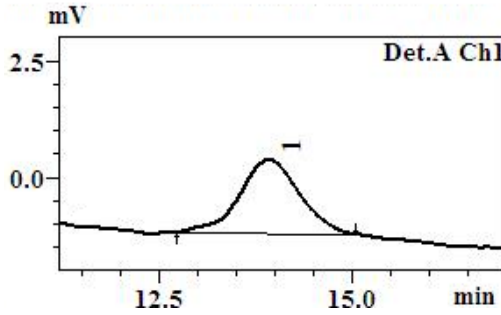
(13) Nolu bileşik : (SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O'Pr)<sub>2</sub>  
(14) Nolu bileşik : (5-Cl-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O'Pr)<sub>2</sub>  
(15) Nolu bileşik : (5-NO<sub>2</sub>-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O'Pr)<sub>2</sub>  
(16) Nolu bileşik : (3-Me-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O'Pr)<sub>2</sub>  
(17) Nolu bileşik : (4-Me-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O'Pr)<sub>2</sub>  
(18) Nolu bileşik : (4-OH-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O'Pr)<sub>2</sub>  
(19) Nolu bileşik : (3,5-di-Bu-SA)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O(O'Pr)<sub>2</sub>



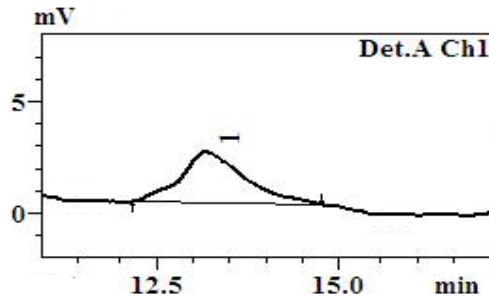
Şekil 3.66. Bileşik (13) kullanılarak 5 saat, 100 °C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği



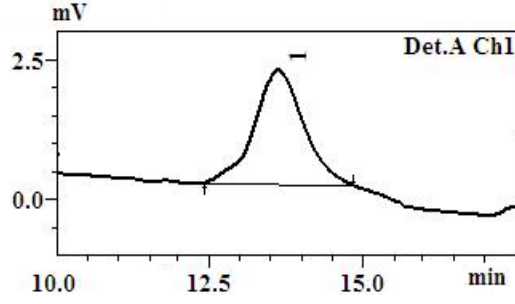
Şekil 3.67. Bileşik (13) kullanılarak 16 saat, 100 °C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği



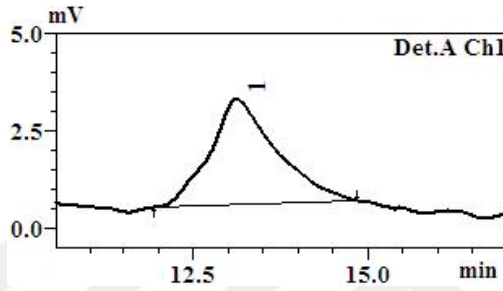
Şekil 3.68. Bileşik (14) kullanılarak 5 saat, 100 °C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği



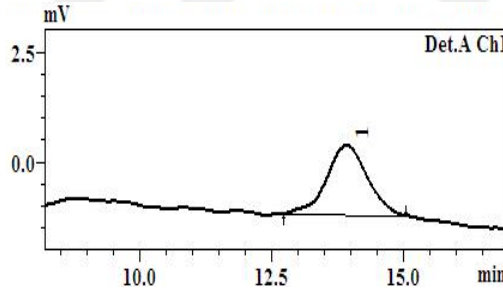
Şekil 3.69. Bileşik (14) kullanılarak 16 saat, 100 °C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği



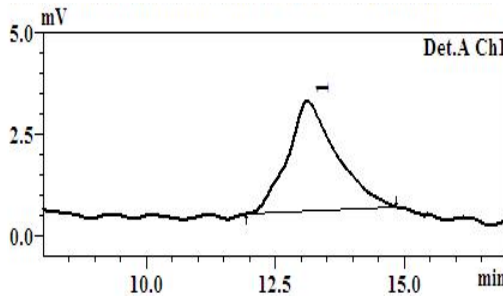
Şekil 3.70. Bileşik (15) kullanılarak 5 saat, 100 °C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği



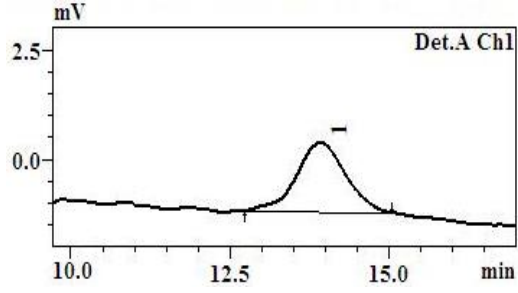
Şekil 3.71. Bileşik (15) kullanılarak 16 saat, 100 °C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği



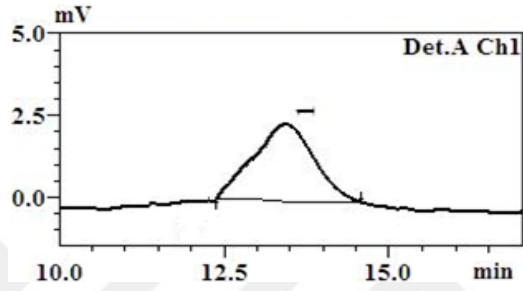
Şekil 3.72. Bileşik (16) kullanılarak 5 saat, 100 °C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği



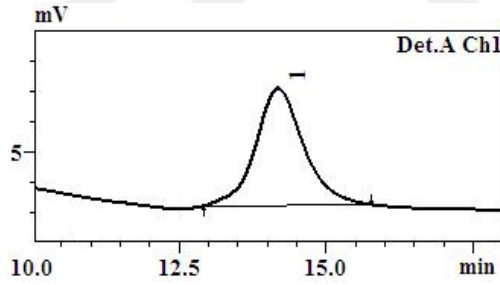
Şekil 3.73. Bileşik (16) kullanılarak 16 saat, 100 °C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği



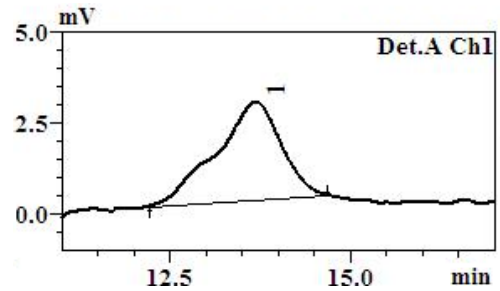
Şekil 3.74. Bileşik (17) kullanılarak 5 saat, 100 °C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği



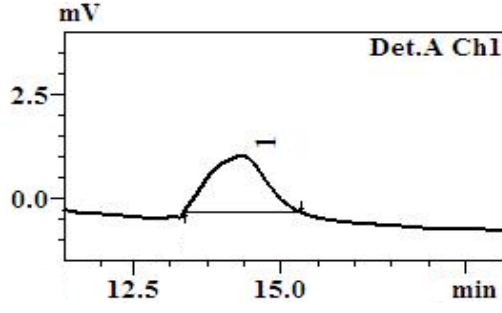
Şekil 3.75. Bileşik (17) kullanılarak 16 saat, 100 °C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği



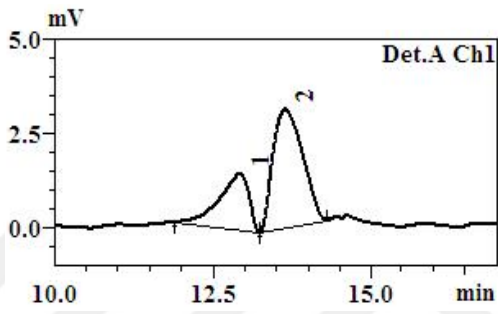
Şekil 3.76. Bileşik (18) kullanılarak 5 saat, 100 °C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği



Şekil 3.77. Bileşik (18) kullanılarak 16 saat, 100 °C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği



Şekil 3.78. Bileşik (19) kullanılarak 5 saat, 100 °C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği



Şekil 3.79. Bileşik (19) kullanılarak 16 saat, 100 °C'de hazırlanan PCL'nin GPC grafiği

#### 4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

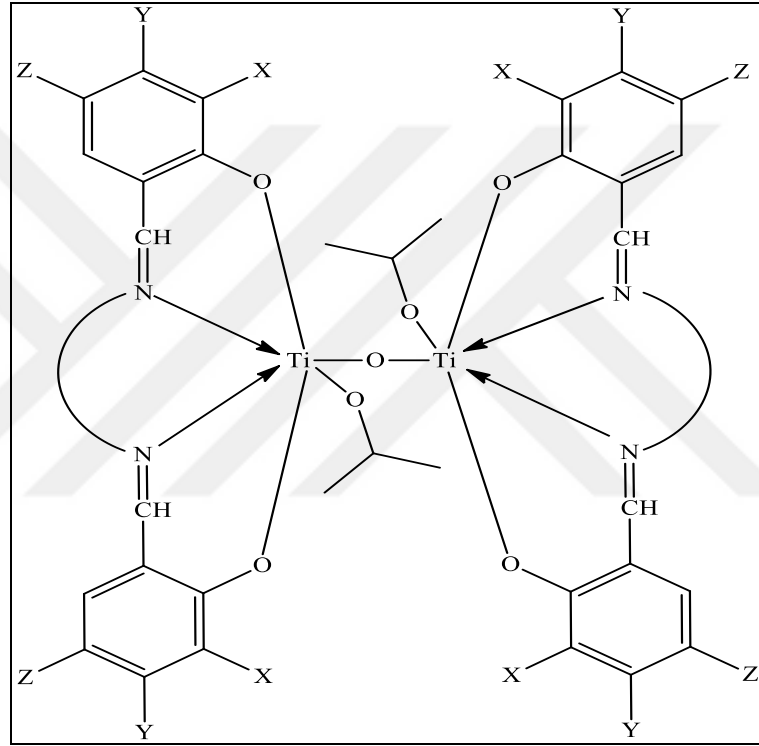
Bu doktora tez çalışmasında farklı titanyumsililiminofenolat ve titanyumsalisilat bileşikleri sentezlenmiştir. Sentezlenen titanyum alkoksit türevi bu bileşikler  $\epsilon$ -kaprolakton ve L-Laktid monomerleri için halka açılma polimerizasyonunda kullanılmıştır. Sentezlenen bileşikler  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR, HRMS ve elementel analiz yöntemleriyle yapısal olarak aydınlatılmıştır. Polimer moleküllerinin yapısı da  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR, TGA, DSC ve GPC yöntemleriyle analiz edilmiştir.

$\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ 'ün  $\text{SPIMPH}_2$  ve türevleri ile reaksiyonları izopropanol içinde 1:1 molar oranında oda sıcaklığında gerçekleştirilmiş ve (7)-(12) bileşikleri elde edilmiştir. Bileşiklerin formülasyonları, yukarıda bahsedilen spektroskopik teknikler kullanılarak yapılmıştır. X, Y, Z- $\text{SPIMPH}_2$  ligandları salen türevleri olduğundan, hem O hem de N atomları aracılığıyla dört bölgeden titanyum iyonuna koordine edilmiştir. Titanyum bileşiklerinin spektroskopik verilerine dayanarak bileşiklerin yapıları Şekil 3.79'da gösterildiği gibi önerilmiştir.

$\text{SPIMPH}_2$  ligandının imin grubuna ait  $\text{C}=\text{N}$  piki  $1632\text{ cm}^{-1}$ 'de güçlü bir bant olarak gözlenmiştir. Titanyuma koordine olduktan sonra bu bant  $1621\text{ cm}^{-1}$ 'ye kaymıştır.  $\text{C}=\text{N}$  bantına ait bu pikin daha düşük değere kayması ligandın N atomundan bağlandının kanıtıdır. Azot atomundan titanyum metaline bağlanma gerçekleştiğinde  $\text{C}=\text{N}$  grubunun çift bağ karakterinin azalması ve gerilme frekansı değerinin düşmesi beklenir. Sililiminofenolat ligandlarının tekli C-O bağlarının gerilme titreşimlerine karşılık gelen  $1220\text{-}1370\text{ cm}^{-1}$  bölgesindeki bantlar FT-IR spektrumlarında görünen yoğun bantlardır. Bu bölgedeki bantlar fenolik oksijenden bağlanmanın bir diğer kanıtı niteliğindedir.  $^1\text{H-NMR}$  verilerinden faydalanarak  $\text{C}=\text{N}$  ve  $-\text{OH}$  fonksiyonel gruplarına ait pikler yorumlanmıştır. (7)-(12) Bileşiklerinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları X, Y, Z- $\text{SPIMPH}_2$  ligandlarının karbon atomları ( $=\text{CO}$  ve  $\text{C}=\text{N}$  karbonları hariç) olduğunda serbest X, Y, Z- $\text{SPIMPH}_2$  ligandlarına benzer bazı karbon rezonans verileri göstermiştir. X, Y, Z- $\text{SPIMPH}_2$  ligandları titanyum iyonuna koordine edildiğinde çok fazla etkilenmemiştir. Fenolik ( $=\text{CO}$ ) ve imin ( $\text{C}=\text{N}$ ) gruplarının

karbon atomu pikleri  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarında serbest SPIMPH<sub>2</sub> ligand pikleri ile karşılaştırıldığında farklı bölgelere hafifçe kaymıştır [260-261].

Sentezlenen bazı bileşiklerde bazı alkoksi grupları ve X, Y, Z-SPIMPH<sub>2</sub> ligandlarının varlığında okso grubu oluşturmuş ve hidroliz reaksiyonları gerçekleşmiştir. Literatür verilerine göre bu sonuçlar beklenmekteydi. Okso grubunun varlığı kütle, TGA ölçümleri ve elementel analiz sonuçlarının yorumlanmasıyla önerilmiştir.

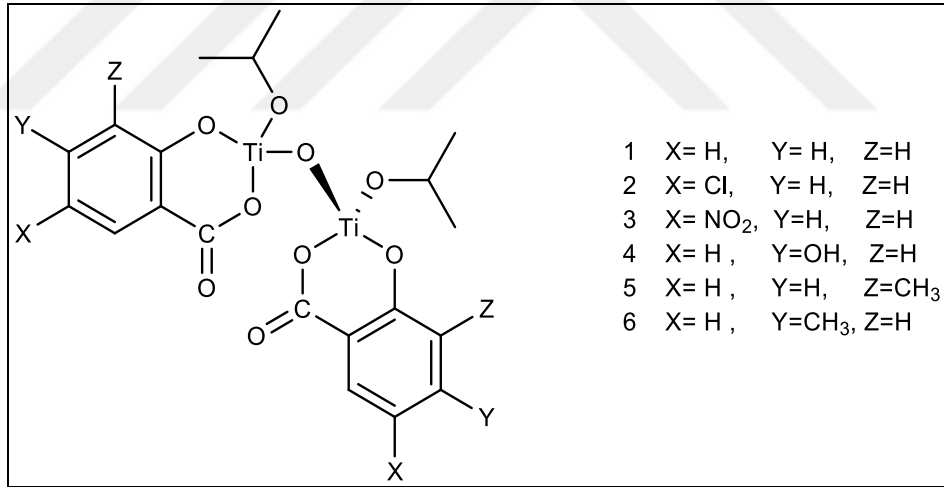


Şekil 3.80. Ti-sililiminofenolat ve türevleri (7)-(12) için önerilen yapı

X, Y, Z-SPIMP-Ti bileşiklerinin kütleleri, yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresi (HRMS) ile ölçülmüştür. Ti bileşiklerine bağlı bir mol su görülmesinin nedenini, MS ölçümleri sırasında havaya maruz kalan metanol solventinden kaynaklandığını düşünmekteyiz. Bu sonuca varılmasının nedeni Dean Stark yöntemi ile suyun uzaklaştırılması ve  $^1\text{H}$ -NMR ve FT-IR gibi spektroskopik ölçümlerde su molekülü bulunmamasıdır. [(X, Y, Z-SPIMP)Ti(O<sup>i</sup>Pr)]<sub>2</sub>O bileşiklerinin termogravimetrik analizi (TGA), kütle ölçümlerine ve elementel analize daha fazla katkı sağlamak için yapılmıştır.

(13)-(19) Bileşikleri titanyum izopropoksit ile salisilik asit türevlerinin 1:2 mol oranında izopropil alkol içerisinde oda sıcaklığında reaksiyona sokularak elektron çekici ve sunucu gruplara sahip titanyum katalizörleri sentezlenmiştir. Ürünler etanol ve hekzanla yıkama işleminin ardından dekante edilerek vakum altında kurutulmuş bir gece vakumda bekletilmiştir. Bileşiklerin yapısı FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, TGA, kütle ve elementel analiz spektral verileri kullanılarak aydınlatılmıştır.

Bu çalışmada kullanılan kütle ölçümü HRMS olup 50-1100 Da ölçüm aralığındadır. Kütle ölçüm sonuçlarına göre bu bileşiklerin formülde gösterildiği gibi büyük oranda dimerik olabileceği, kısmen de monomerik ya da oligomerik olabileceği düşünülmektedir. Önerilen formülasyon yukarıda bahsedilen diğer spektral verilerle desteklenmiştir. Sentezlenen titanyum bileşikleri için tek kristal çalışmaları yapılmış fakat sonuç elde edilememiştir. Bununla birlikte aynı bileşime sahip bu bileşiklerin tetramer yapıdaki [(SA)<sub>4</sub>Ti<sub>4</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub>(O)<sub>2</sub>] veya hekzamer yapıdaki [(SA)<sub>6</sub>Ti<sub>6</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>6</sub>(O)<sub>3</sub>] oligomerik bir yapı da oluşturabileceği varsayılmaktadır [24].

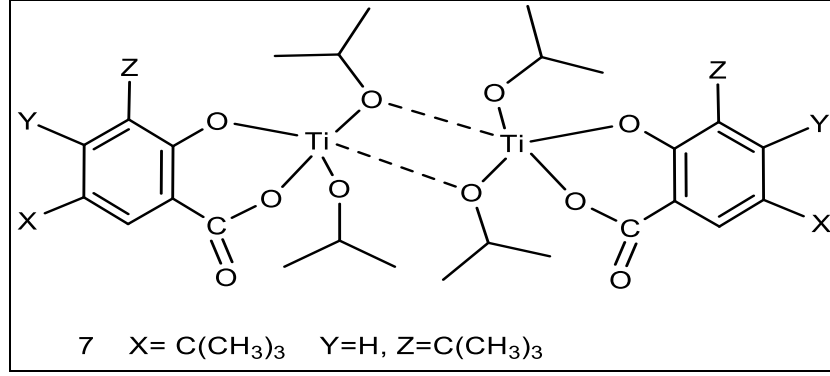


Şekil 3.81. Bileşik (13)-(18) için önerilen yapı

Sentezlenen (13-18) nolu bileşiklerin okso grubuna sahip olduğu gözlemlenmiştir. Ortamda çok az miktarda nem bulunması hidroliz ya da kondenzasyon reaksiyonlarına yol açmaktadır. Metal alkoksit birimleri arasındaki kondenzasyon eter ve alkol eliminasyonu ile okso köprülere sebep olmaktadır.

Bu okso köprüleri oluşturma eğilimi (19) nolu bileşikteki 'Bu gibi büyük grupların süstitüe olduğu salisilat ligandlarında gözlemlenmemiştir.





Şekil 3.82. Bileşik (19) için önerilen yapı

Salisilik asit, sadece protonu giderilmiş karboksilat grubu ile bir monoanyon veya fenol OH'nin deprotonasyonu ile bir dianyon olabileceği yerde bağlanma esnekliği sağlamaktadır. Bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR'da karboksil (COOH) ve hidroksil (OH) gruplarına ait sinyaller görülmemektedir. Spektrumda ~11 ve ~8,6 ppm'de karboksilik asit ve hidroksit proton sinyallerinin olmaması, salisilat ligandlarının iki dişli modlarda titanyum atomuna tamamen koordine edildiğini göstermiştir. (13)-(19) Bileşiklerinin <sup>13</sup>C-NMR spektrumu incelendiğinde, salisilik asit ve türevlerinin bileşiklerdeki aynı gruplarla karşılaştırılması sonucu spektrumdaki piklerin yerinde kaymalar gözlemlenmiştir. Yapılan çalışmalar kısmında verilen kimyasal kaymaların ve eşleşme sabitlerinin, daha önce yapılmış literatürde kayıtlı salisilat zirkonyum(IV)propoksit ve salisilaldehit titanyum(IV)izopropoksit bileşikleri için verilen değerlerle uyumlu olduğu gözlenmiştir.

(13)-(19) Nolu bileşiklerin kütle verileri HRMS ile elde edilmiştir. Bileşikler pozitif ve negatif iyonizasyon koşulları altında analiz edilmiştir. Bu bileşikler için TGA, element analiz ve NMR sonuçları yorumlanarak dimerik yapılar önerilmiştir.

Daha önce benzer koşullarda zirkonyum propoksite koordine edilmiş salisilat ligandları arasındaki reaksiyonlar dimerik olarak formüle edilmiştir. Bu bileşikler dimer olarak formüle edilmiştir ancak aynı yüzde bileşimiyle tetramer ya da heksamer de olabildikleri gibi kısmen de monomerik olabilirler. Bu tür bileşikler genel olarak [(SA)<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>z</sub>O]<sub>n</sub> olarak formülize edilirler. Örneğin titanyum alkoksit ve 2,2'-bifenol, pirokatekol ve siklobüten karboksilik asit türevi ligandların reaksiyonu sonucu yapılan formülasyonlar okso grubu içeren heksamer yapılar olarak önerilmiştir [284-285]. Karboksilat gruplarıyla metal (Ti, Zr, Sn, Al)

alkoksitlerin reaksiyonları sonucu oluşan yapıların farklı formulize edilmesi; karboksilat/metal alkoksit oranı, başlangıç malzemelerinin tazeliği, reaksiyon süresi, reaksiyonu havaya maruz bırakma, çözücü tipleri, buharlaşma sıcaklıkları ve ölçüm koşulları gibi pek çok parametreye bağlı olduğu bildirilmiştir. Bahsedilen bu parametreler hangi tür bileşiklerin oluştuğunu belirlemede oldukça etkilidir.

Yapılan doktora çalışmasındaki bileşikler yeni olduğu için farklı süstitüe gruplar ile titanyum alkolat türevleri ve o bileşiklerin farklı özellikleri incelenebilir. Ayrıca yan gruplar değiştirilerek farklı amaçlar doğrultusunda yapılacak yeni çalışmalara ışık tutacağı düşünülmektedir. Bununla birlikte farklı monomerler için polimerleştirme reaksiyonlarında da kullanılabilir.



## KAYNAKLAR

- [1] Turova N. Y., Turevskaya E. P., Kessler V. G., Yanovskaya M. I., *The Chemistry of Metal Alkoxide*, 1st ed., *Kluwer Academic Publisher*, America, 2002.
- [2] Bradley D. C., Metal Alkoxides as Precursors for Electronic and Ceramic Materials, *Chemical Reviews*, 1989, **89**, 1317-1322.
- [3] Gilman H., Jones R. G., Organometallic Compounds of Titanium, Zirconium and Lanthanum, *Journal of The American Chemical Society*, 1945, **67**, 505-515.
- [4] Mazdiyasi K. S., Lynch C. T., Smith J. S., The Preparation and Some Properties of Yttrium, Dysprosium, and Ytterbium Alkoxides, *Inorganic Chemistry*, 1966, **5**(3), 342-346.
- [5] Chong J. M., Sharpless K. B., Nucleophilic Opening of 2,3-Epoxy Acids and Amides Mediated by Titanium Isopropoxide Highly Enhanced C-3 Selectivity, *Organic Chemistry*, 1985, **50**(9), 1560-1563.
- [6] Okuyama K., Kousaka Y., Tohge N., Yamamoto S., Wu J. J., Flagan R. C., Seinfeld J. H., Production of Ultrafine Metal Oxide Aerosol Particles by Thermal Decomposition of Metal Alkoxide Vapors, *AIChE Journal*, 1986, **32**(12), 2010-2019.
- [7] Schubert U., Chemical Modification of Titanium Alkoxides for Sol-Gel Processing, *Materials Chemistry*, 2005, **15**, 3701-3715.
- [8] Barakat N. A. M., Hamza A. M., Al-Deyap S. S., Qurashi A., Kim H. Y., Titanium-based Polymeric Electrospun Nanofiber Mats as A Novel Organic Semiconductor, *Materials Science and Engineering: B*, 2012, **177**(1), 34-42.
- [9] Keller A., Wlokas I., Kohns M., Hasse H., Thermophysical Properties of Mixtures of Titanium(IV) Isopropoxide (TTIP) and *p*-Xylene, *Chemical and Engineering Data*, 2020, **65**(2), 869-876.
- [10] Bradley D., Mehrotra R., Rothwel I., Singh A., Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals, First edition, *Academic Press*, 2001, 390-402.
- [11] Schubert U., Bendova M., Czakler M., Maurer C., Visinescu C., The Structural Chemistry of Titanium Alkoxide Derivatives with OH-Substituted Bidentate Ligands, *Monatshefte Für Chemie: Chemical Monthly*, 2020, **151**, 1697-1703.

- [12] Mishra S., Daniele S., Molecular Engineering of Metal Alkoxides for Solution Phase Synthesis of High-Tech Metal Oxide Nanomaterials, *Chemistry-A European Journal*, 2020, **26**, 9292- 9303.
- [13] Seisenbaeva G. A., Kessler V. G., Precursor Directed Synthesis – “Molecular” Mechanisms in the Soft Chemistry Approaches and Their Use for Template-free Synthesis of Metal, Metal Oxide and Metal Chalcogenide Nanoparticles and Nanostructures, *Nanoscale*, 2014, **6**, 6229-6244.
- [14] Su C. K., Chuang H. J., Li C. Y., Yu C. Y., Ko B. T., Chen J. D., Chen M. J., Oxo-Bridged Bimetallic Group 4 Complexes Bearing Amine-Bis(benzotriazole phenolate) Derivatives as Bifunctional Catalysts for Ring-Opening Polymerization of Lactide and Copolymerization of Carbon Dioxide with Cyclohexene Oxide, *Organometallics*, 2014, **33**(24), 7091-7100.
- [15] Sanchez C., Belleville P., Popal M., Nicole L., Applications of Advanced Hybrid Organic–Inorganic Nanomaterials: from Laboratory to Market, *Chemical Society Review*, 2011, **40**, 696-753.
- [16] Kricheldorf H. R., *Handbook of Polymer Synthesis Part A*, 2nd ed., Marcel Dekker Inc., New York, 1991.
- [17] Kayan A., Recent Studies on Single Site Metal Alkoxide Complexes as Catalysts for Ring Opening Polymerization of Cyclic Compounds, *Catalysis Surveys from Asia*, 2020, **24**, 87-103.
- [18] Duparc V. H., Shakaroun R. M., Slawinski M., Carpentier J. F., Guillaume S. M., Ring-opening (Co)polymerization of Six-membered Substituted  $\delta$ -Valerolactones with Alkali Metal Alkoxides, *European Polymer Journal*, 2020, **134**, 1-7.
- [19] Raman S. K., Deacy A. C., Carrodegua L. P., Reis N. V., Kerr R. W. F., Phanopoulos A., Morton S., Davidson M. G., Williams C. K., Ti(IV)–Tris(phenolate) Catalyst Systems for the Ring-Opening Copolymerization of Cyclohexene Oxide and Carbon Dioxide, *Organometallics*, 2020, **39**, 1619-1627.
- [20] Durr C., B., Williams C. K., New Coordination Modes for Modified Schiff Base Ti(IV) Complexes and Their Control over Lactone Ring-Opening Polymerization Activity, *Inorganic Chemistry*, 2018, **57**(22), 14240-14248.
- [21] Cohen C. T., Coates G. W., Alternating Copolymerization of Propylene Oxide and Carbon Dioxide with Highly Efficient and Selective (Salen)Co(III) Catalysts: Effect of Ligand and Cocatalyst Variation, *Polymer Chemistry*, 2006, **44**(17), 5182-5191.
- [22] Huang Y., Tsai Y. H., Hung W. C., Lin C. S., Wang W., Huang J. H., Dutta S., Lin C. C., Synthesis and Structural Studies of Lithium and Sodium Complexes with OOO-Tridentate Bis(phenolate) Ligands: Effective Catalysts for the Ring-Opening Polymerization of l-Lactide, *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**(20), 9416-9425.

- [23] Kremer A. B., Mehrkhodavandi P., Dinuclear Catalysts for the Ring Opening Polymerization of Lactide, *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, **380**, 35-37.
- [24] Mert O., Kayan A., Synthesis and Characterization of Substituted Salicylate Zirconium Compounds and Their Catalytic Activity over  $\epsilon$ -Caprolactone, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, 2014, **80**, 409-416.
- [25] Sanwaria A. R., Gopal R., Jain J., Nagar M., Chaudhary A., Highly Pure Brookite Phase of  $\text{TiO}_2$  from Salicylaldehyde Modified Titanium(IV) Isopropoxide: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Applications, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2020, **30**, 1393-1403.
- [26] Coward D. L., Lake B. R. M., Poli R., Shaver M. P., Radically Initiated Group Transfer Polymerization of Methacrylates by Titanium Amino-Phenolate Complexes, *Macromolecules*, 2019, **52**(9), 3252-3256.
- [27] Bradley D. C., Mehrotra R.C. and Gaur D.P., Metal Alkoxides, *Angewandte Chemie*, 1980, **74**(15), 975.
- [28] Akarsu M., Metal Alkolatların Değişik Ligandlar ile Kompleksleştirilmesi ve Komplekslerin Hidroliz Tepkimelerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya, 2000, 407926.
- [29] Amgoune A., Thomas C. M., Roisnel T., Carpentier J. F., Ring-Opening Polymerization of Lactide with Group 3 Metal Complexes Supported by Dianionic Alkoxy-Amino-Bisphenolate Ligands: Combining High Activity, Productivity, and Selectivity, *Chemistry*, 2006, **12**, 169-179.
- [30] Osakada K., Chemistry of Transition Metal Complexes with Group 16 Elements: Transition Metal Complexes with Two Lone Pairs of Electrons on the Coordinating Atom, Editors: Nakazawa H., Koe J., *Organometallic Chemistry*, 1st ed., Japan Society of Coordination Chemistry, Japan, 10-32, 2021.
- [31] Gromada J., Carpentier J. F., Mortreux A., Group 3 Metal Catalysts for Ethylene and  $\alpha$ -Olefin Polymerization, *Coordination Chemistry Reviews*, 2004, **248**, 397-410.
- [32] Chisholm M. H., Concerning The Ring-opening Polymerization of Lactide and Cyclic Esters by Coordination Metal Catalysts, *Pure and Applied Chemistry*, 2010, **82**(8), 1647-1662.
- [33] Yalcin G., Kayan A., Ring-opening Polymerization of Isopropylglycidyl Ether (IPGE) with New Catalysts of Ti, Sn, Al-alkoxides and Comparison of Its Reactivity, *Designed Monomers and Polymers*, 2012, **15**(4), 405-416.
- [34] Raymond K.N., Carano C.J., Coordination Chemistry and Microbial Iron Transport, *Accounts of Chemical Research*, 1979, **12**, 183-190.

- [35] Miller-Shakesby D. M., Nigam S., Hughes D. L., Lopez-Estelles E., Elsegood M. R. J., Cawthorne C. J., Archibald S. J., Redshaw C., Synthesis Crystal Structure and Cytotoxicity Studies of Titanacalix[4 and 8]arene Complexes, *Dalton Transaction*, 2018, **47**, 8992-8999.
- [36] Albrecht M., Kotila S., Formation of a “meso-Helicate” by Self-Assembly of Three Bis(catecholate) Ligands and Two Titanium(IV) Ions, *Angewandte Chemie International Edition*, 1995, **34**(19), 2134-2137.
- [37] Karpishin T.B., Stack T.D.P., Raymond K.N., Octahedral Versus Trigonal Prismatic Geometry in A Series of Catechol Macrobicyclic Ligand-metal Complexes, *Journal of The American Chemical Society*, 1993, **115**(1), 182-192.
- [38] Matsumoto Y., Yamada K., Tomioka K.,  $C_2$  Symmetric Chiral NHC Ligand for Asymmetric Quaternary Carbon Constructing Copper-Catalyzed Conjugate Addition of Grignard Reagents to 3-Substituted Cyclohexenones, *Journal of Organic Chemistry*, 2008, **73**(12), 4578-4581.
- [39] Bradley D.C., Mehrotra R.C., Rothwell I.P., Singh A., *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, 1st ed., Academic Press, London, 2001.
- [40] Bradley D.C., Volatile Metallo-Organic Precursors for Depositing Inorganic Electronic Materials, *Polyhedron*, 1994, **13**(8), 1111-1121.
- [41] Papiernik R., Hubert-Pfalzgraf L. G., Massiani M. C., Synthesis, Characterization and Reactivity of Lead(II) Alkoxides and Oxoalkoxides: Condensation to Oxoalkoxides as a General Structural Feature, *Polyhedron*, 1991, **10**(14), 1657-1662.
- [42] Flaschen S.S., An Aqueous Synthesis of Barium Titanate, *Journal of The American Chemical Society*, 1955, **77**, 6194.
- [43] Gibson V.C., Spitzmesser S.K., Advances in Nonmetallocene Olefin Polymerization Catalysis, *Chemical Reviews*, 2003, **103**(1), 283-316.
- [44] Britovsek G.J.P., Gibson V.C., Wass D.F., The Search for New Generation Olefin Polymerization Catalysts, *Angewandte Chemie*, 1999, **38**(4), 428.
- [45] Visciglio V.M., Clark J.R., Nguyen M.T., Mulford D.R., Fanwick P.E., Rothwell I.P., *Journal of The American Chemical Society*, 1997, **119**(15), 3490-3499.
- [46] Roux E. L., Recent Advances on Tailor-Made Titanium Catalysts for Biopolymer Synthesis, *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, **306**(1), 65-85.
- [47] Yu C. J., Li C. Y., Tsai C. Y., Ko B. T., Titanium, Zirconium and Hafnium Complexes Bearing Amino-benzotriazole Phenolate Ligands as Efficient Catalysts for Ring-Opening Polymerization of Lactides, *Inorganic Chemistry Communications*, 2019, **109**, 107561.

- [48] Lai F. J., Huang T. W., Chang Y. L., Chang H. Y., Lu W. Y., Ding S., Chen H. Y., Chiu C. C., Wu K. H., Titanium Complexes Bearing 2,6-Bis(o-hydroxyalkyl)pyridine Ligands in The Ring-opening Polymerization of L-Lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone, *Polymer*, 2020, **204**, 122860.
- [49] Bae D. Y., Kim Y., Cha J., Lee E., Early Transition Metal Complexes with Triphenolamine Ligands: Synthesis and Applications, *Coordination Chemistry Reviews*, 2020, **419**, 213402.
- [50] Koichi N., Nobuo S., Yujiro H., Hiraku I., Synthesis, Molecular Structure and Some Reactions of Bis(dimethylphenylsilyl) Ketone, *Chemistry Letters*, 1990, **19**(8), 1411-1414.
- [51] Rehwinkel H., Steglich W., Racemization-free Reesteration of n-Protected Dipeptidesters with The Aid of Titanium (IV) Alcoxides, *Pascal and Francis Bibliographic Databases*, 1982, **10**, 826-827.
- [52] Natta G., A New Class of  $\alpha$ -Olefin Polymers with Exceptional Structural Regularity, *Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1955, **34**(3), 321-332.
- [53] Meth-Cohn O., Thorpe D., Twitchett H. J., Insertion Reactions of Titanium Alcoxides with Isocyanates and Carbodiimides, *Chemical Society C:Organic*, 1970, **1**, 132-135.
- [54] Boyle T. J., Barnes D. L., Heppert J. A., Morales L., Takusagawa F., Connolly J. C., Kinetics and Thermodynamics of Intra- and Intermolecular Rearrangement in Binaphtholate Complexes of Titanium(IV), *Organometallics*, 1992, **11**(3), 1112-1126.
- [55] Coward D. L., Lake B. R. M., Poli R., Shaver M. P., "Radically Initiated Group Transfer Polymerization of Methacrylates by Titanium Amino-Phenolate Complexes", *Macromolecules*, 2019, **52**(9), 3252-3256.
- [56] Chisholm, M. H., Eilerts, N. W., Huffman, J. C., Iyer, S. S., Pacold, M., Phomphrai, K., Molecular Design of Single-Site Metal Alkoxide Catalyst Precursors for Ring-Opening Polymerization Reactions Leading to Polyoxxygenates. 1. Polylactide Formation by Achiral and Chiral Magnesium and Zinc Alcoxides, ( $\eta^3$ -L)MOR, Where L=Trispyrazolyl- and Trisindazolylborate Ligands, *Journal of The American Chemical Society*, 2000, **122**, 11845-11854.
- [57] Blanchard J., In M., Schaudel B., Sanchez B., Hydrolysis and Condensation Reactions of Transition Metal Alcoxides: Calorimetric Study and Evaluation of the Extent of Reaction, *Journal of Inorganic Chemistry*, 1998, **8**, 1115-1127.
- [58] Mehrotra R. C., Synthesis and Reactions of Metal Alkoxide, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 1988, **100**, 1-15.

- [59] Sanchez C., Ribot F., Design of Hybrid Organic Materials Synthesized via Sol-Gel Chemistry, *New Journal of Chemistry*, 1994, **18**, 1007-1047.
- [60] Zhang J., Jian C., Gao Y., Wang L., Tang N., Wu J., Synthesis and Characterization of Multi-Alkali-Metal Tetraphenolates and Application in Ring-Opening Polymerization of Lactide, *Inorganic Chemistry*, 2012, **51**(24), 13380-13389.
- [61] Sanchez C., Livage J., Sol-gel Chemistry from Metal Alkoxide Precursors, *New Journal of Chemistry*, 1990, **14**, 513-521.
- [62] Kayan A., Complexation of Titanium Alkoxides with *Cis*-2-butene-1,4-diol and Hydrolysis of Their Products, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 2003, **13**, 29-39.
- [63] Livage J., Henry M., Sanchez C., Sol-Gel Chemistry of Transition Metal Oxides, *Progress in Solid State Chemistry*, 1988, **18**, 259-341.
- [64] Kayan A., Hoebbel D., Schmidt H., Complexation of Titanium Alkoxides with Pentenoic Acid and Allylacetoacetate and Their Hydrolysis and Addition Reactions with H-silanes, *Applied Polymer Science*, 2005, **95**(4), 790-796.
- [65] Schubert U., Arpac E., Glaubitt W., Helmerich C., Chau C., Primer Hydrolysis Products of Methacrylate Modified Ti- and Zr- Alkoxide, *Chemistry of Materials*, 1992, **4**(2), 291-295.
- [66] Mehrotra R.C., Bohra R., A Review of Metal Carboxylates, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry, 1984, **14**(3), 441-442.
- [67] John P. T., Bis(cyclopentadienyl)titanium(IV) Derivatives of Carboxylic Acids Containing Additional Donor Atoms and Their Use as Building Blocks for Heterobimetallic Complexes, Doctoral Thesis, Bath University, England, 1996, U082996.
- [68] Cui Y., Zou G. D., Li H. M., Huang Y., Fan Y., 4-Chlorosalicylate-stabilized Titanium-oxo Clusters with Structures Mediated by Tetrazole and Their Photophysical Properties, *Polyhedron*, 2019, **157**, 177-182.
- [69] Yamamoto A., Kambara S., Chelate Compounds of Titanium with Salicylaldehyde and Methyl Salicylate, *Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1961, **21**, 58-63.
- [70] Edwards D. A., Mahon M. F., Paget T. J., Summerhill N. W., The Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl)titanium(IV)-Salicylate System Revisited and The Characterisation of Two 3,5-di-*t*-butylsalicylate Analogues The Molecular Structure of [Cp<sub>2</sub>Ti(sal)], (sal=O<sub>2</sub>CC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub><sup>-</sup>), *Transition Metal Chemistry*, 2001, **26**, 116-119.
- [71] Baul T. S. B., Manne R., Tiekink E. R. T., Mono- and di-anionic coordination modes of arylazosalicylates in their bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl)titanium(IV)



- complexes: Syntheses and crystal structures, *Inorganica Chimica Acta*, 2019, **484**, 469-480.
- [72] Kaushal R., Thakur A., Bhatia A., Arora S., Nehra K., Synthesis Characterization DNA-binding and Biological Studies of Novel Titanium(IV) Complexes, *Journal of Chemical Sciences*, 2020, **132**(141), 1-17.
- [73] Yalcin G., Yildiz U., Kayan A., Preparation of Al, Ti, Zrperfluoroheptanoate Compounds and Their Use in Ring Opening Polymerization, *Applied Catalysis A*, 2012, **423**, 205–210.
- [74] Leeuwen V., Piet W. N. M., *Homogeneous catalysis*, 1<sup>st</sup> ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2004.
- [75] Darensbourg D. J., Yarbrough J. C., Mechanistic Aspects of The Copolymerization Reaction of Carbon Dioxide and Epoxides, Using A Chiral Salen Chromium Chloride Catalyst, *Journal of The American Chemical Society*, 2002, **124**, 6335–6342.
- [76] Yalcin G., Kayan A., Synthesis and Characterization of Zr, Ti, Al-phthalate and Pyridine-2-carboxylate Compounds and Their Use in Ring Opening Polymerization, *Applied Catalysis A*, 2012, **433**, 223–228.
- [77] Appovoo D., Omondi B., Guzei I. A., Wyk J. L., Zinyemba O., Darkwa J., Bis(3,5-dimethylpyrazole) Copper(II) and Zinc(II) Complexes as Efficient Initiators for the Ring Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone and D,L-lactide, *Polyhedron*, 2014, **69**(17), 55-60.
- [78] Yildiz B. C., Kayan A., Non-Toxic and Environmentally Friendly Titanium Complexes and Their Effects on  $\epsilon$ -Caprolactone Polymerization, *Catalysis Surveys from Asia*, 2020, **24**, 313-324.
- [79] Yang F., Zhao J., Tang X., Zhou G., Song W., Meng Q., Enantioselective  $\alpha$ -Hydroxylation by Modified Salen-Zirconium(IV) Catalyzed Oxidation of  $\beta$ -Keto Esters”, *Organic Letters*, 2017, **19**(3), 448-451.
- [80] Costin T. A., Dutra L. G., Bortoluzzi A. J., Sa M. M., Amine-mediated Synthesis of Amides from 1,3-Dicarbonyl Compounds Through a Domino Diazo Transfer/Aminolysis Process, *Tetrahedron*, 2017, **73**, 4549-4559.
- [81] Huger-Pfalzgraf L.G., Alkoxides as Molecular Precursors for Oxide-Based Inorganic Materials: Opportunities for New Materials, *New Journal of Chemistry*, 1987, **11**(10), 663-675.
- [82] Berkovich E. G., Shur V. B., Vol'pin M. E., Lorenz B., Rummel S., Wahren M., The Reaction of Nitrogen with Dehydrobenzene in The Coordination Sphere of Titanium, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1980, **113**(1), 70-78.

- [83] Dobado J. A., Molina J. M., Ugglá R., Sundberg M. R., Multiple Bonding in Four-Coordinated Titanium(IV) Compounds, *Inorganic Chemistry*, 2000, **39**(13), 2831-2836.
- [84] Chisholm M. H., Zhou Z., New Generation Polymers: The Role of Metal Alkoxide as Catalysts in The Production of Polyoxxygenates, *Journal of Materials Chemistry*, 2004, **14**, 3081-3092.
- [85] Adhikari D., Basuli F., Orlando J. H., Gao X., Huffman J. C., Pink M., Mindiola D. J., Zwitterionic and Cationic Titanium and Vanadium Complexes Having Terminal M–C Multiple Bonds. The Role of the  $\beta$ -Diketiminato Ligand in Formation of Charge-Separated Species, *Organometallics*, 2009, **28**(14), 4115-4125.
- [86] Basuli F., Bailey B. C., Watson L. A., Tomaszewski J., Huffman J. C., Mindiola D. J., Four-Coordinate Titanium Alkylidene Complexes: Synthesis, Reactivity, and Kinetic Studies Involving the Terminal Neopentylidene Functionality, *Organometallics*, 2006, **25**(26), 6170.
- [87] Bradley D. C., Mehrotra R. C., Rothwell I. P., Singh, A., *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press, A Harcourt Science and Technology Company, London, 2001.
- [88] Huheey J. E., Keiter E. A., Keiter R. L., *Inorganic Chemistry Principles of Structure and Reactivity*, 4th ed., Harper Collins, New York, 1993.
- [89] Mehrotra, R. C., Alkoxides and Alkylalkoxides of Metals and Metalloids, *Inorganica Chimica Acta Reviews*, 1967, **1**, 99-112.
- [90] Coffindaffer T. W., Steffy B. D., Rothwell I. P., Folting K., Huffman J. C., Streib W. E., *Journal of The American Chemical Society*, 1989, **111**(13), 4742-4749.
- [91] Steffey B. D., Fanwick P. E., Rothwell I. P., Solid State Structure of The Tantalum Bis-aryl Compounds  $\text{Ta}(\text{OAr-2,6R}_2)_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{Pr}^i$ ;  $\text{OAr-2,6R}_2 = 2,6\text{-dialkylphenoxide}$ ): Observation of a Lack of Correlation of M-OAr distances and M-O-Ar Angles for Aryloxo Derivatives of Niobium(V) and Tantalum(V), *Polyhedron*, 1990, **9**(7), 963-968.
- [92] Smith G. D., Fanwick P. E., Rothwell I. P., Synthesis Structure and Spectroscopic Properties of Germanium and Tin Compounds Containing Aryloxo Ligation: Comparison of Aryloxo Bonding to Group 4 and Group 14 Metal Centers, *Inorganic Chemistry*, 1990, **29**(17), 3221-3226.
- [93] Howard W. A., Trnka T. M., Parkin G., Syntheses of the Phenylchalcogenolate Complexes  $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Zr}(\text{EPh})_2$  ( $\text{E}=\text{O},\text{S},\text{Se},\text{Te}$ ) and  $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Zr}(\text{OPh})_2$ : Structural Comparisons within a Series of Complexes Containing Zirconium-Chalcogen Single Bonds, *Inorganic Chemistry*, 1995, **34**(23), 5900-5909.

- [94] Steffey B. C., Fanwick P. E., Rothwell I. P., Solid State Structure of The Tantalum Bis-aryl Compounds  $Ta(OAr-2,6R_2)_3(C_6H_5)_2$  ( $R = CH_3, Pr^i$ ;  $OAr-2,6R_2 = 2,6$ -dialkylphenoxide): Observation of a Lack of Correlation of M-OAr Distances and M-O-Ar Angles for Aryloxy Derivatives of Niobium(V) and Tantalum(V), *Polyhedron*, 1990, **9**(7), 963-968.
- [95] Huang B. H., Tsai C. Y., Chen C. T., Ko B. T., Metal Complexes Containing Nitrogen-Heterocycle Based Aryloxy or Arylamido Derivatives as Discrete Catalysts for Ring-opening Polymerization of Cyclic Esters, *Dalton Transactions*, 2016, **45**, 17557-17580.
- [96] Hillier A. C., Liu S. Y., Sella A., Elsegood M. R. J., Lanthanide Chalcogenolate Complexes: Synthesis and Crystal Structures of the Isoleptic Series  $[Sm(Tp^{Me,Me})_2ER]$  ( $E=O, S, Se, Te$ ;  $Tp^{Me,Me} = tris$ -3,5-Dimethylpyrazolylborate), *Inorganic Chemistry*, 2000, **39**(10), 2635-2644.
- [97] Shibasaki M., Yoshikawa N., Lanthanide Complexes in Multifunctional Asymmetric Catalysis, *Chemical Reviews*, 2002, **102**(6), 2187-2210.
- [98] Dobado J. A., Molina J. M., Ugglá R., Sundberg M. R., Multiple Bonding in Four-Coordinated Titanium(IV) Compounds, *Inorganic Chemistry*, 2000, **39**(13), 2831-2836.
- [99] Mondal I., Chattopadhyay S., Development of Multi-metallic Complexes Using Metal-salen Complexes as Building Blocks, *Journal of Coordination Chemistry*, 2019, **72**, 3183-3209.
- [100] Das L. K., Kadam R. M., Bauza A., Frontera A., Ghosh A., Differences in Nuclearity, Molecular Shapes, and Coordination Modes of Azide in the Complexes of Cd(II) and Hg(II) with a "Metalloligand"  $[CuL](H_2L=N, N'$ -Bis(salicylidene)-1,3-propanediamine): Characterization in Solid and in Solutions, and Theoretical Calculations, *Inorganic Chemistry*, 2012, **51**(22), 12407-12418.
- [101] Bhunia A., Roesky P. W., Lan Y., Kostakis G. E., Powell A. K., Salen-Based Infinite Coordination Polymers of Nickel and Copper, *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**, 10483-10485.
- [102] Bouyahyi M., Ajellal N., Kirillov E., Thomas C. M., Carpentier J. F., Exploring Electronic Versus Steric Effects in Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Lactide and  $\beta$ -Butyrolactone with Amino-alkoxy-bis(phenolate)-Yttrium Complexes, *Chemistry*, 2011, **17**(6), 1872-1883.
- [103] McCarthy P. J., Hovey R. J., Ueno K., Martell A. E., Inner Complex Chelates I. Analogs of Bisacetylacetonediimine and Its Metal Chelates, *Journal of The American Chemical Society*, 1955, **77**, 5820-5824.
- [104] Canali L., Sherrington D. C., Utilisation of Homogeneous and Supported Chiral Metal(salen) Complexes in Asymmetric Catalysis, *Chemical Society Review*, 1999, **28**, 85-93.

- [105] Alaaeddine A., Thomas C. M., Roisnel T., Carpentier J. F., Aluminum and Yttrium Complexes of an Unsymmetrical Mixed Fluorous Alkoxy/Phenoxy-Diimino Ligand: Synthesis, Structure, and Ring-Opening Polymerization Catalysis, *Organometallics*, 2009, **28**(5), 1469-1475.
- [106] Yang Y., Wang H., Ma H., Stereoselective Polymerization of rac-Lactide Catalyzed by Zinc Complexes with Tetradentate Aminophenolate Ligands in Different Coordination Patterns: Kinetics and Mechanism, *Inorganic Chemistry*, 2015, **54**(12), 5839-5854.
- [107] Palucki M., McCormick G. J., Jacobsen E. N., Low Temperature Asymmetric Epoxidation of Unfunctionalized Olefins Catalyzed by (salen)Mn(III) Complexes, *Tetrahedron Letters*, 1995, **36**, 5457-5462.
- [108] Katsuki T., Mn-salen Catalyst Competitor of Enzymes for Asymmetric Epoxidation, *Molecular Catalysis A: Chemical*, 1996, **113**, 87-107.
- [109] Saito B., Katsuki T., Ti(salen)-catalyzed Enantioselective Sulfoxidation Using Hydrogen Peroxide as A Terminal Oxidant, *Tetrahedron Letters*, 2001, **42**(23), 3873-3876.
- [110] Larrow J. P., Jacobsen E. N., Asymmetric Processes Catalyzed by Chiral (Salen)Metal Complexes, *Organometallics in Process Chemistry*, 2004, **6**, 123-152.
- [111] Nishinaga A., Yamato H., Abe T., Maruyama K., Matsuura T., Asymmetric Induction in Oxygenation of Styrene Catalyzed by Cobalt Schiff Base Complex, *Tetrahedron Letters*, 1988, **29**(48), 6309-6312.
- [112] Jacobsen E. N., Kakiuch F., Konsler R. G., Larrow J. F., Tokunaga M., Enantioselective Catalytic Ring Opening of Epoxides with Carboxylic Acids, *Tetrahedron Letters*, 1997, **38**(5), 773-776.
- [113] Hamachi K., Irie R., Katsuki T., Asymmetric Benzylic Oxidation Using a Mn-salen Complex as Catalyst, *Tetrahedron Letters*, 1996, **37**(28), 4979-4982.
- [114] Lunn M, D. G., Development and Application of Well-defined Titanium Alkoxide Pre-catalysts, Doctoral Thesis, Bath University, England, U153766.
- [115] Balinge K. R., Bhagat P. R., A Polymer-Supported Salen-Palladium Complex as A Heterogeneous Catalyst for The Mizoroki-Heck Cross-Coupling Reaction, *Inorganica Chimica Acta*, 2019, **495**, 119017.
- [116] O'Connor K. J., Wey S. J., Burrows C. J., Alkene Aziridination and Epoxidation Catalyzed by Chiral Metal Salen Complexes, *Tetrahedron Letters*, 1992, **33**(8), 1001-1004.
- [117] Allahresani A., Ni (II) Schiff Base Complex Immobilized on Graphene Oxide Nano-Sheets Catalyzed Epoxidation of Alkenes, *Iran Chemical Society*, 2017, **14**, 1051-1057.

- [118] Shao L., Chen Q., Qi C., Air Oxidation of Benzoin Catalyzed by Metal-Salen Complexes, *Kinetics and Catalysis*, 2017, **58**(6), 758-762.
- [119] Jacobsen E. N., MacMillan D. W. C., Organocatalysis, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2010, **107**, 20618–20619.
- [120] Zakeri H., Rayati S., Zarei G., Synthesis and characterization of a Mn-Schiff Base Complex Anchored on Modified MCM-41 As A Novel and Recyclable Catalyst for Oxidation of Olefins, *Applied Organometallic Chemistry*, 2018, **32**(12), 1-9.
- [121] Clarke R. M., Storr T., The Chemistry and Applications of Multimetallic Salen Complexes, *Dalton Transactions*, 2014, **43**, 9380-9391.
- [122] Erxleben A., Transition Metal Salen Complexes in Bioinorganic and Medicinal Chemistry, *Inorganica Chimica Acta*, 2018, **472**, 40-57.
- [123] Atwood D. A., Harvey M. J., Group 13 Compounds Incorporating Salen Ligands, *Chemical Reviews*, 2001, **101**(1), 37-52.
- [124] Kleij A. W., Nonsymmetrical Salen Ligands and Their Complexes: Synthesis and Applications, *Inorganic Chemistry*, 2009, **2**, 193-205.
- [125] Yıldız B. C., Kayan A., Ti(IV)-Silyliminophenolate Catalysts for  $\epsilon$ -Caprolactone and L-Lactide Polymerization, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2021, **21**, 100416.
- [126] Barraclough C. G., Martin R. L., Winter G., Dioxan-induced Association of n-Alkyl Titanates, *Chemical Society*, 1964, **0**, 758-762.
- [127] Babonneau F., Doeuff S., Leautic A., Sanchez C., Cartier C., Verdaguer M., XANES and EXAFS Study of Titanium Alkoxides, *Inorganic Chemistry*, 1988, **27**, 3166-3172.
- [128] Hustad P. H., Tian J., Coates G. W., Mechanism of Propylene Insertion Using Bis(phenoxyimine)-Based Titanium Catalysts: An Unusual Secondary Insertion of Propylene in a Group IV Catalyst System, *Journal of The American Chemical Society*, 2002, **124**(14), 3614-3621.
- [129] Yang S., Nie K., Zhang Y., Xue M., Yao Y., Shen Q., New [ONOO]-Type Amine Bis(phenolate) Ytterbium(II) and -(III) Complexes: Synthesis, Structure, and Catalysis for Highly Heteroselective Polymerization of rac-Lactide, *Inorganic Chemistry*, 2014, **53**(1), 105-115.
- [130] Gokalp Y., Titanyum ve Zirkonyum Esaslı Metal Alkolat Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2018, 544103.
- [131] Svensson F. G., Kessler V. G., Solid-State Structure and Solution Behavior of Two Titanium Oxo-Alkoxide Complexes with Phenylphosphonate Ligands, *Polyhedron*, 2020, **178**(1), 114276.

- [132] Wright D. A., Williams D. A., The Crystal and Molecular Structure of Titanium Tetramethoxide, *Acta Crystallographica Section B*, 1968, **24**, 1107-1114.
- [133] Boyle T. J., Alam T. M., Mechenbier E. M., Scott B. L., Ziller J. W., Titanium(IV) Neopentoxides X-ray Structures of  $\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_3\text{-Cl})(\mu\text{-OCH}_2\text{CMe}_3)_3(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_6$  and  $[\text{Ti}(\mu\text{-OCH}_2\text{CMe}_3)(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_3]_2$ , *Inorganic Chemistry*, 1997, **36**(15), 3293-3300.
- [134] Zhang J., Jian C., Gao Y., Wang L., Tang N., Wu J., Synthesis and Characterization of Multi-Alkali-Metal Tetraphenolates and Application in Ring-Opening Polymerization of Lactide, *Inorganic Chemistry*, 2012, **51**(24), 13380-13389.
- [135] Cai B., Panek J. S., Titanium Alkoxide-Based Regioselective Alkyne–Alkyne Reductive Coupling Mediated by In Situ Generated Arylamidate, *Journal of The American Chemical Society*, 2020, **142**(8), 3729-3735.
- [136] Bradley D. C., Mehrotra R. C., Gaur D. P., Metal Alkoxides, Academic Press, London, 1978.
- [137] Pierre A. C., *Introduction to Sol-Gel Processing*, 2<sup>nd</sup> ed., Springer, Switzerland, 2020.
- [138] Mehrotra R. C., Alkoxides and Alkylalkoxides of Metals and Metalloids, *Inorganica Chimica Acta Reviews*, 1967, **1**, 99-112.
- [139] Doherty C. L., Structural Studies on Hydrogen-Bonded and Metal-Organic Complexes, Doctoral Thesis, Bath University, Chemistry Department, England, 2005, U206782.
- [140] Jain I., Malik P., Advances in Urea and Thiourea Catalyzed Ring Opening Polymerization: A Brief Overview, *European Polymer Journal*, 2020, **133**(15), 109791.
- [141] Chisholm M. H., Gallucci J., Phomphrai K., Coordination Chemistry and Reactivity of Monomeric Alkoxides and Amides of Magnesium and Zinc Supported by the Diiminato Ligand  $\text{CH}(\text{CMeNC}_6\text{H}_3\text{-2,6-}^i\text{Pr}_2)_2$ . A Comparative Study, *Inorganic Chemistry*, 2002, **41**(10), 2785–2794.
- [142] Strassfeld D. A., Algera R. F., Wickens Z. K., Jacobsen E. N., A Case Study in Catalyst Generality: Simultaneous, Highly-Enantioselective Brønsted- and Lewis-Acid Mechanisms in Hydrogen-Bond-Donor Catalyzed Oxetane Openings, *Journal of The American Chemical Society*, 2021, **143**(25), 9585-9594.
- [143] Chisholm M. H., Eilerts N. W., Huffman J. C., Iyer S. S., Pacold M., Phomphrai K., Molecular Design of Single-Site Metal Alkoxide Catalyst Precursors for Ring-Opening Polymerization Reactions Leading to Polyoxxygenates. 1. Polylactide Formation by Achiral and Chiral Magnesium and Zinc Alkoxides,  $(\eta^3\text{-L})\text{MOR}$ , Where L = Trispyrazolyl- and

- Trisindazolylborate Ligands, *Journal of The American Chemical Society*, 2000, **22**(48), 11845-11854.
- [144] Kim B., Lee N., Lee J., Park T., Park H., Kim Y., Jin C., Lee D., Kim H., Jeon H., Remote Plasma Enhanced Atomic Layer Deposition of Titanium Nitride Film Using Metal Organic Precursor ( $C_{12}H_{23}N_3Ti$ ) and  $N_2$  plasma, *Applied Surface Science*, 2021, **541**, 148482.
- [145] Wu Y. M., Bradley D. C., Nix R. M., Studies of Titanium Dioxide Film Growth From Titanium Tetraisopropoxide, *Applied Surface Science*, 1993, **64**(1), 21-28.
- [146] Parashar M., Shukla V. K., Singh R., Metal Oxides Nanoparticles via Sol–Gel Method: A Review on Synthesis Characterization and Applications, *Materials Science: Material in Electronics*, 2020, **31**, 3729-3749.
- [147] Alulema Pullupaxi P., Fernandez L., Debut A., Santacruz C., Villacis W., Fierro C., Espinoza Montero P. J., Photoelectrocatalytic Degradation of Glyphosate on Titanium Dioxide Synthesized by Sol-Gel/Spin-Coating on Boron Doped Diamond ( $TiO_2/BDD$ ) as A Photoanode, *Chemosphere*, 2021, **278**, 130488.
- [148] Katsuki T., Sharpless K. B., The Sharpless Epoxidation, *Journal of The American Chemical Society*, 1980, **102**, 5974-5976.
- [149] Reinartz S., Mason A. F., Lobkovsky E. B., Coates G. W., Titanium Catalysts with Ancillary Phenoxyketimine Ligands for Living Ethylene Polymerization, *Organometallics*, 2003, **22**(13), 2542-2544.
- [150] Kobayashi S., Makino A., Enzymatic Polymer Synthesis: an Opportunity for Green Chemistry, *Chemical Reviews*, 2009, **109**, 5288–5353.
- [151] Yalcin G., Metal Alkolat Esaslı Yeni Katalizörlerin Hazırlanması ve Bunların Halka-açılma Polimerizasyonunda Kullanılması, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2015, 398891.
- [152] Sharpless K. B., Behrens C. H., Katsuki T., Lee A. W. M., Martin V. S., Takatani M., Viti S. M., Walker F. J., Woodward S. S., Stereo and Regioselective Openings of Chiral 2,3-Epoxy Alcohols Versatile Routes to Optically Pure Natural Products and Drugs Unusual Kinetic Resolutions, *Pure and Applied Chemistry*, 1983, **55**, 589-604.
- [153] Martin V. S., Woodward S. S., Katsuki T., Yamada Y., Ikeda M., Sharpless K. B., Asymmetric Epoxidation Provides Shortest Routes to Four Chiral Epoxy Alcohols Which are Key Intermediates in Syntheses of Methymycin, Erythromycin, Leukotriene C-1, and Disparlure, *Journal of The American Chemical Society*, 1981, **103**(20), 6237-6240.
- [154] Woodruff, M. A., Hutmacher, D. W., The Return of a Forgotten Polymer Polycaprolactone in the 21st Century, *Progress in Polymer Science*, 2010, **35**, 1217–1256.

- [155] Bouyahyi M., Roisnel T., Carpentier J. F., Aluminum Complexes of Bidentate Fluorinated Alkoxy-Imino Ligands: Syntheses, Structures, and Use in Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters, *Organometallics*, 2012, **31**(4), 1458-1466.
- [156] Dechy-Cabaret O., Martin-Vaca B., Bourissou D., Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide, *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 6147–6176.
- [157] Leeuwen P. W. N. M., *Homogeneous Catalysis*, 1st ed., Kluwer Academic Publishers, London, 2004.
- [158] Kricheldorf H. R., Weidner S. M., High Molecular Weight Poly(L-lactide) via Ring-Opening Polymerization with Bismuth Subsaliolate—The role of Cocatalysts, *Applied Polymer Science*, 2021, **138**(19), 1-11.
- [159] Kricheldorf H. R., Weidner S. M., High Molar Mass Cyclic Poly(L-lactide) via Ring-Expansion Polymerization with Cyclic Dibutyltin Bisphenoxides, *European Polymer Journal*, 2018, **105**, 158-166.
- [160] Coates, G. W. J., Polymerization Catalysis at The Millennium: Frontiers in Stereoselective, Metal-Catalyzed Polymerization, *Dalton Transaction*, 2002, **4**, 467-475.
- [161] Agrawal C. M., Ray R. B. J., Biodegradable Polymeric Scaffolds for Musculoskeletal Tissue Engineering, *Biomedical Materials Research*, 2001, **55**, 141-150.
- [162] Chisholm M. H., Eilerts N. W., Huffman J. C., Iyer S. S., Pacold M., Phomphrai K. J., Molecular Design of Single-Site Metal Alkoxide Catalyst Precursors for Ring-Opening Polymerization Reactions Leading to Polyoxigenates Polylactide Formation by Achiral and Chiral Magnesium and Zinc Alkoxides, ( $\eta$ (3)-L)MOR, Where L=trispyrazolyl- and Trisindazolylborate Ligands, *Journal of The American Chemical Society*, 2000, **122**(48), 11845-11854.
- [163] Cheng M., Attygalle A. B., Lobkovsky E. B., Coates G. W. J., Single-Site Catalysts for Ring-Opening Polymerization: Synthesis of Heterotactic Poly(lactic acid) from *rac*-Lactide, *Journal of The American Chemical Society*, 1999, **121**, 11583-11584.
- [164] Lumetta G. J., Rapko B. M., Garza P. A., Hay B. P., Gilbertson R. D., Weakley T. J. R., Hutchison J. E. J., Deliberate Design of Ligand Architecture Yields Dramatic Enhancement of Metal Ion Affinity, *Journal of The American Chemical Society*, 2002, **124**, 5644-5645.
- [165] Coates G. W., Precise Control of Polyolefin Stereochemistry Using Single-Site Metal Catalysts, *Chemical Reviews*, 2000, **100**(4), 1223-1252.
- [166] Gao B., Duan R., Pang X., Li X., Qu Z., Tang Z., Zhuang X., Chen X., Stereoselective Ring-Opening Polymerization of *rac*-Lactides Catalyzed



- by Aluminum Hemi-Salen Complexes, *Organometallics*, 2013, **32**(19), 5435-5444.
- [167] Lorenzo M. L., Androsch R., Synthesis Structure and Properties of Poly(lactic acid), 1st ed., Springer, Switzerland, 2018.
- [168] Aubrecht K. B., Hillmyer M. A., Tolman W. B., Polymerization of Lactide by Monomeric Sn(II)alkoxide Complexes, *Macromolecules*, 2002, **35**, 644-650.
- [169] Kowalski A., Duda A., Penczek S., Mechanism of Cyclic Ester Polymerization Initiated with Tin(II) Octoate. 2 Macromolecules Fitted with Tin(II) Alkoxide Species Observed Directly in MALDI-TOF Spectra, *Macromolecules*, 2000, **33**, 689-695.
- [170] Gref R., Rodrigues J., Couvreur P., Polysaccharides Grafted with Polyesters: Novel Amphiphilic Copolymers for Biomedical Applications, *Macromolecules*, 2002, **35**, 9861-9867.
- [171] Yildiz B.C., Kayan A., Preparation of Single-site Tin(IV) Compounds and Their Use in The Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone, *Designed Monomers and Polymers*, 2017, **20**(1), 89-96.
- [172] Beletskiy E. V., Hou X., Shen Z., Gallagher J. R., Miller J. T., Wu Y., Li T., Kung M. C., Kung H. H., Supported Tetrahedral Oxo-Sn Catalyst: Single Site, Two Modes of Catalysis, *Journal of The American Chemical Society*, 2016, **138**(13), 4294-4297.
- [173] Chen H. L., Ko B. T., Huang B. H., Lin C. C., Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone and L-Lactide Using Aluminum Thiolates as Initiator, *Organometallics*, 2001, **20**, 5076- 5083.
- [174] Moore D. R., Cheng M., Lobkovsky E. B., Coates G. W., Mechanism of the Alternating Copolymerization of Epoxides and CO<sub>2</sub> Using  $\beta$ -Diiminate Zinc Catalysts: Evidence for a Bimetallic Epoxide Enchainment, *Journal of The American Chemical Society*, 2003, **125**(39), 11911-11924.
- [175] Chakraborty D., Chen E. Y. X., Neutral, Three-Coordinate, Chelating Diamide Aluminum Complexes: Catalysts/Initiators for Synthesis of Telechelic Oligomers and High Polymers, *Organometallics*, 2002, **21**, 1438-1442.
- [176] Dijkstra P. J., Du H., Feijen J., Single Site Catalysts for Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Lactides, *Polymer Chemistry*, 2011, **2**, 520-527.
- [177] Chisholm M. H., Gallucci J. C., Zhen H., Huffman J. C., Three-Coordinate Zinc Amide and Phenoxide Complexes Supported by a Bulky Schiff Base Ligand, *Inorganic Chemistry*, 2001, **40**, 5051-5054.
- [178] Cheng M., Moore D. R., Reczek J. J., Chamberlain B. M., Lobkovsky E. B., Coates G. W., Single-Site  $\beta$ -Diiminate Zinc Catalysts for the Alternating Copolymerization of CO<sub>2</sub> and Epoxides: Catalyst Synthesis and

- Unprecedented Polymerization Activity, *Journal of The American Chemical Society*, 2001, **123**, 8738-8749.
- [179] Chamberlain B. M., Cheng M., Moore D. R., Ovitt T. M., Lobkovsky E. B., Coates G. W., Polymerization of Lactide with Zinc and Magnesium  $\beta$ -Diiminato Complexes: Stereocontrol and Mechanism, *Journal of The American Chemical Society*, 2001, **123**(14), 3229-3238.
- [180] Dove A. P., Gibson V. C., Marshall E. L., White A. J. P., Williams D. J., A Well-Defined Magnesium Enolate Initiator for The Living and Highly Syndioselective Polymerisation of Methylmethacrylate, *Chemical Communications*, 2002, **11**, 1208-1209.
- [181] O'Keefe B. J., Breyfogle L. E., Hillmyer M. A., Tolman W. B., Mechanistic Comparison of Cyclic Ester Polymerizations by Novel Iron(III)-Alkoxide Complexes: Single vs Multiple Site Catalysis, *Journal of The American Chemical Society*, 2002, **124**, 4384-4393.
- [182] Ju W., Bagger A., Wang X., Tsai Y., Lou F., Möller T., Wang H., Rossmeis J., Verela A. S., Strasser P., Unraveling Mechanistic Reaction Pathways of the Electrochemical CO<sub>2</sub> Reduction on Fe-N-C Single-Site Catalysts, *Energy Letters*, 2019, **4**, 1663-1671.
- [183] Goetjen T. A., Zhang X., Liu J., Hupp J. T., Farha O. K., Metal-Organic Framework Supported Single Site Chromium(III) Catalyst for Ethylene Oligomerization at Low Pressure and Temperature, *Sustainable Chemistry and Engineering*, 2019, **7**(2), 2553-2557.
- [184] Shibasaki Y., Sanda F., Endo T., Acid-Promoted Living Ring-Opening Polymerization of Cyclic Carbonates with B(OR)<sub>3</sub>, *Macromolecules*, 2000, **33**, 3630-3633.
- [185] Chakraborty D., Rodriguez A., Chen E. Y. X., Catalytic Ring-Opening Polymerization of Propylene Oxide by Organoborane and Aluminum Lewis Acids, *Macromolecules*, 2003, **36**, 5470-5481.
- [186] Kricheldorf H. R., Syntheses and Application of Polylactides, *Chemosphere*, 2001, **43**(1), 49-54.
- [187] Gregson C. K. A., Blackmore I. J., Gibson V. C., Long N. J., Marshall E. L., White A. J. P., Titanium-Salen Complexes as Initiators for The Ring Opening Polymerisation of rac-Lactide, *Dalton Transactions*, 2006, **25**, 3134-3140.
- [188] Meeluna W., Molloy R., Meepowpan P., Punyodom W., Isoconversional Kinetic Analysis of Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone: Steric Influence of Titanium(IV) Alkoxides as Initiators, *Polymer Research*, 2012, **19**, 1-11.

- [189] Santoro O., Zhang X., Redshaw C., Synthesis of Biodegradable Polymers: A Review on the Use of Schiff-Base Metal Complexes as Catalysts for the Ring Opening Polymerization (ROP) of Cyclic Esters, *Catalysts*, 2020, **10**(7), 1-48.
- [190] Ou H. W., Lu W. Y., Vandavasi J. K., Lin Y. F., Chen H. Y., Lin C. C., Improvement in titanium complexes supported by Schiff bases in ring-opening polymerization of cyclic esters: ONO-tridentate Schiff bases, *Polymer*, 2018, **140**, 315-325.
- [191] Seçkin T., *Polimer Kimyası Fonksiyonel Yaklaşım ve Uygulamaları*, 1st ed., Seçkin Yayıncılık, Ankara, 2015.
- [192] Penczek S., Cypriak M., Duda A., Kubisa P., Slomkowski S., Living ring-opening polymerizations of heterocyclic monomers, *Progress in Polymer Science*, 2007, **32**(2), 247-282.
- [193] Yaman H., Kalay Porfirin Türevlerinin Sentezi ve Bu Bileşiklerin Epoksi ve Lakton Polimerizasyonunda Kullanılması, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2020, 653915.
- [194] Saçak M., *Polimer Teknolojisi*, 1st ed., Gazi Kitapevi, Ankara, 2005.
- [195] Tsai C. Y., Du H. C., Chang J. C., Huang B. H., Ko B. T., Lin C. C., Ring-opening Polymerization of Cyclic Esters Initiated by Zirconium, Titanium and Yttrium Complexes, *RSC Advances*, 2014, **4**, 14527-14537.
- [196] Li C. Y., Yu C. J., Ko B. T., Facile Synthesis of Well-Defined Titanium Alkoxides Based on Benzotriazole Phenoxide Ligands: Efficient Catalysts for Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters, *Organometallics*, 2013, **32**(1), 172-180.
- [197] Mısır M., Yeni Başlatıcı Sistemleri ile  $\epsilon$ -Kapolaktonun Halka Açılma Polimerizasyonu (rop) ve Çeşitli Monomerlerin Atom Transfer Radikal Polimerizasyonu (ATRP), Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon, 2011, 275482.
- [198] Carothers W. H., Dorough G. L., Van Natta F. J., The Reversible Polymerization of Six-Membered Cyclic Esters, *Journal of The American Chemical Society*, 1932, **54**, 761-772.
- [199] Carothers W. H., Van Natta F. J., Glycol Esters of Carbonic Acid, *Journal of The American Chemical Society*, 1930, **52**, 314-326.
- [200] Yağcı Ç., Monomerik ve Polimerik Birimler İçeren Yeni Ftalosiyanınların Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2017, 466641.
- [201] Carpentier J. F., Method for Preparing Compounds with An Alkoxysilyl Group, 2021, US 2021/0163671 A1, Amerika.

- [202] Sarazin Y., Carpentier J. F., Discrete Cationic Complexes for Ring-Opening Polymerization Catalysis of Cyclic Esters and Epoxides, *Chemical Reviews*, 2015, **115**(9), 3564-3614.
- [203] Albertsson A. C., Indra K. Varma, Recent Developments in Ring Opening Polymerization of Lactones for Biomedical Applications, *Biomacromolecules*, 2003, **4**, 1466–1486.
- [204] Nuyken O., Pask S. D., Ring-Opening Polymerization-An Introductory Review, *Polymers*, 2013, **5**, 361–403.
- [205] Dubois P., Coulembier O., Raquez J. M., *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [206] Keul H., Höcker H., Expected and Unexpected Reactions in Ring-Opening (co)Polymerization, *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, **21**(13), 869–883.
- [207] Ricco L., Casazza E., Mineo P., Russo S., Scamporrino E., Nature of A Low Molar Mass Peak in Anionic Poly( $\epsilon$ -caprolactam) Main Aspects of Its Formation, *Macromolecules*, 2008, **41**, 3904–3911.
- [208] Bernat P., Hladka O., Fismanova M., Roda J., Brozek J., Polymerization of Lactams. 98: Influence of Water on The Non-Activated Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactam, *European Polymer Journal*, 2008, **44**, 32–41.
- [209] Mason A. F., Coates G. W., New Phenoxyketimine Titanium Complexes: Combining Isotacticity and Living Behavior in Propylene Polymerization, *Journal of The American Chemical Society*, 2004, **126**(50), 16326-16327.
- [210] Ageyeva T., Sibikin I., Karger-Kocsis J., Polymers and Related Composites via Anionic Ring-Opening Polymerization of Lactams: Recent Developments and Future Trends, *Polymers*, 2018, **10**(4), 357-403.
- [211] Mason A. F., Coates G. W., Gel Permeation Chromatography as a Combinatorial Screening Method: Identification of Highly Active Heteroligated Phenoxyimine Polymerization Catalysts, *Journal of The American Chemical Society*, 2004, **126**(35), 10798-10799.
- [212] Mecerreyes D., Jerome D., From Living to Controlled Aluminium Alkoxide Mediated Ring Opening Polymerization of (di)Lactones, a Powerful Tool for the Macromolecular Engineering of Aliphatic Polyesters, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1999, **200**, 2581–2590.
- [213] Bailey B. C., Basuli F., Huffman J. C., Mindiola D. J., Oxidatively Induced  $\alpha$ -Hydrogen Abstraction. A Mild Protocol to Generate Terminal Titanium Alkylidenes Containing a  $\beta$ -Hydrogen, *Organometallics*, 2006, **25**(16), 3963-3968.
- [214] Fuchs M., Schmitz S., Schafer P. M., Secker T., Metz A., Ksiazkiewicz A. N., Pich A., Kögerler P., Monakhov K. Y., Herres Pawlis S., Mononuclear

zinc(II) Schiff Base Complexes as Catalysts for The Ring-Opening Polymerization of Lactide, *European Polymer Journal*, 2020, **122**, 109302.

- [215] Penczek S., Pretula J., Slomkowski S., Ring-Opening Polymerization, *Chemistry Teacher International*, 2021, **3**(2), 33-57.
- [216] Penczek S., Cationic Ring-Opening Polymerization (CROP) Major Mechanistic Phenomena, *Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2000, **38**(11), 1919-1933.
- [217] Kricheldorf H. R., Jonte J. M., Dunsing R., The Mechanism of Cationic Polymerization of  $\beta$ -Propiolactone and  $\epsilon$ -Caprolactone, *Makromolekulare Chemie*, 1986, **187**(4), 771-785.
- [218] Kricheldorf H. R., Dunsing R., Serra A., Cationic Polymerization of Valerolactone by Means of Alkylating Reagents, *Macromolecules*, 1987, **20**, 2050-2057.
- [219] Kricheldorf H. R., Kreiser I., Polylactones 11. Cationic Copolymerization of Glycolide with L,L-Dilactide, *Makromolekulare Chemie*, 1987, **188**(8), 1861-1873.
- [220] Hofman A., Szymanski R., Slomkowski S., Penczek S., Structure of Active Species in The Cationic Polymerization of  $\beta$ -Propiolactone and  $\epsilon$ -Caprolactone, *Makromolekulare Chemie*, 1984, **185**(4), 655-667.
- [221] Kamber N. E., Jeong W., Waymouth R. M., Organocatalytic Ring-Opening Polymerization, *Chemical Reviews*, 2007, **107**, 5813-5840.
- [222] Manton L. B., Ring-Opening Polymerisation of Lactide and Other Related Monomers, Doctoral Thesis, Bath University, Chemistry Department, England, 2014.
- [223] Labet M., Thielemans W., Synthesis of Polycaprolactone: a Review, *Chemical Society Reviews*, 2009, **38**, 3484-3504.
- [224] Dagonne S., Normand M., Kirillov E., Carpentier J. F., Gallium and Indium Complexes for Ring-opening Polymerization of Cyclic Ethers, Esters and Carbonates, *Coordination Chemistry Reviews*, 2013, **257**, 1869-1886.
- [225] Darensbourg D. J., Wang Y., Carbon dioxide-based functional polycarbonates: Metal catalyzed copolymerization of CO<sub>2</sub> and epoxides, *Coordination Chemistry Reviews*, 2018, **372**, 85-100.
- [226] Ko B. T., Lin C. C., Efficient "Living" and "Immortal" Polymerization of Lactones and Diblock Copolymer of  $\epsilon$ -CL and  $\delta$ -VL Catalyzed by Aluminum Alkoxides, *Macromolecules*, 1999, **32**(25), 8296-8300.

- [227] Liu D., Wang M., Chai Y., Wan X., Cui D., Self-Activated Coordination Polymerization of Alkoxy-styrenes by a Yttrium Precursor: Stereocontrol and Mechanism, *Catalysis*, 2019, **9**(3), 2618-2625.
- [228] Durr C. B., Williams C. K., New Coordination Modes for Modified Schiff Base Ti(IV) Complexes and Their Control over Lactone Ring-Opening Polymerization Activity, *Inorganic Chemistry*, 2018, **57**(22), 14240-14248.
- [229] D'Alterio M. C., Rosa C., Talarico G., Stereoselective Lactide Polymerization: the Challenge of Chiral Catalyst Recognition, *Catalysis*, 2020, **10**(3), 2221-2225.
- [230] Coates G. W., Abel B., Lidston C., Catalysts and Methods for Epoxide-Based Polymerizations, 2020, US20200384450A1, America.
- [231] Liu Y. C., Ko B. T., Lin C. C., A Highly Efficient Catalyst for the "Living" and "Immortal" Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone and L-Lactide, *Macromolecules*, 2001, **34**(18), 6196-6201.
- [232] Jérôme C., Lecomte P., Recent Advances in the Synthesis of Aliphatic Polyesters by Ring-Opening Polymerization, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 2008, **60**, 1056-1076.
- [233] Kricheldorf H. R., Berl M., Scharnagl N., Polymerization Mechanism of Metal Alkoxide Initiated Polymerizations of Lactide and Various Lactones, *Macromolecules*, 1988, **21**, 286-293.
- [234] Bailey B. C., Basuli F., Huffman J. C., Mindiola D. J., Terminal Titanium(IV) (Trimethylsilyl)imides Prepared by Oxidatively Induced Trimethylsilyl Abstraction, *Organometallics*, 2006, **25**(11), 2725-2728.
- [235] Nuyken O., Pask S. D., Ring-Opening Polymerization-an Introductory Review, *Polymers*, 2013, **5**, 361-403.
- [236] Raman S. K., Deacy A. C., Carrodegua L. P., Reis N. V., Kerr R. W. F., Phanopoulos A., Morton S., Davidson M. G., Williams C. K., Ti(IV)-Tris(phenolate) Catalyst Systems for the Ring-Opening Copolymerization of Cyclohexene Oxide and Carbon Dioxide, *Organometallics*, 2020, **39**(9), 1619-1627.
- [237] Ajellal N., Lyubov D. M., Sinenkov M. A., Fukin G. K., Cherkasov A. V., Thomas C. M., Carpentier J. F., Trifonov A. A., Bis(guanidinate) Alkoxide Complexes of Lanthanides: Synthesis, Structures and Use in Immortal and Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters, *Chemistry*, 2008, **14**(18), 5440-5448.
- [238] Chmura A. J., Group 4 Metal Alkoxide Complexes as Initiators for the Ring Opening Polymerisation of Cyclic Esters, Doctoral Thesis, Bath University, Chemistry Department, England, 2008.

- [239] Erdoğan S., İlaç Salım Sistemleri için Yeni Isıya Hassas Amin Fonksiyonel Poliglükolid-Polilaktid-PEG Kopolimerlerinin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2017, 455555.
- [240] Çavuş G., Polilaktad Esaslı Amfifilik Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Zonguldak, 2011, 292479.
- [241] Ajellal N., Carpentier J. F., Guillaume C., Guillaume S. M., Helou M., Pourier V., Sarazin Y., Trifonov A., Metal-Catalyzed Immortal Ring-opening Polymerization of Lactones, Lactides and Cyclic Carbonates, *Dalton Transactions*, 2010, **39**, 8363-8376.
- [242] Kremer A. B., Mehrkhodavandi P., Dinuclear Catalysts for The Ring Opening Polymerization of Lactide, *Coordination Chemistry Reviews*, 2019, **310**, 35-57.
- [243] Zhong Y., Godwin P., Jin Y., Xiao H., Biodegradable Polymers and Green-Based Antimicrobial Packaging Materials: A Mini-Review, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2020, **3**(1), 27-35.
- [244] George A., Shah P. A., Shrivastav P. S., Natural Biodegradable Polymers Based Nano-Formulations for Drug Delivery: A review, *Pharmaceutics*, 2019, **561**, 244-264.
- [245] Gricajeva A., Nadda A. K., Gudiukaite R., Insights into Polyester Plastic Biodegradation by Carboxyl Ester Hydrolases, *Chemical Technology and Biotechnology*, 2021.
- [246] Mert O., Kayan A., Synthesis of Silyliminophenolate Zirconium Compounds and Their Catalytic Activity over Lactide/Epoxy, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **464**, 322-331.
- [247] Gurung R. K., McMillen C. D., Jarrett W. L., Holder A. A., Synthesis, Characterization, NMR Spectroscopic, and X-ray Crystallographic Studies of New Titanium(IV) Schiff Base Salen Complexes: Formation of Intriguing Titanium(IV) Species, *Inorganic Chimica Acta*, 2020, **505**, 119496.
- [248] Baryshnikova S. V., Fukin G. K., Poddel'sky A. I., The Synthesis and Structure of New Ferrocenyl-containing o-iminophenol Schiff Bases and Nickel(II), Copper(II) bis-o-iminophenolato Complexes, *Organometallic Chemistry*, 2020, **923**, 121421.
- [249] Tzubery A., Tshuva E. Y., Cytotoxic Titanium(IV) Complexes of Salalen-Based Ligands, *Inorganic Chemistry*, 2017, **12**, 1695-1705.
- [250] Li T., Lan Z., Xie G., Luo D., Li L., Xiong S., Zhang L., Ouyang L., Zhang A., Binuclear Titanium Catalysts Based on Methylene-Bridged Tridentate Salicylaldiminato Ligands for Ethylene Homo- and Copolymerization, *Catalysis Letter*, 2017, **147**, 996-1005.

- [251] Svensson F. G., Daniel G., Tai C. W., Seisenbaeva G. A., Kessler V. G., Titanium Phosphonate Oxo-alkoxide “Clusters”: Solution Stability and Facile Hydrolytic Transformation into Nano Titania, *RSC Advances*, 2020, **10**, 6873-6883.
- [252] Santoro O., Zhang X., Redshaw C., Synthesis of Biodegradable Polymers: A Review on The Use of Schiff-Base Metal Complexes as Catalysts for The Ring Opening Polymerization (ROP) of Cyclic Esters, *Catalysts*, 2020, **10**(7), 1-48.
- [253] Andrea K. A., Beckett A. R., Briand G. G., Martell S. A., Masuda J., Morrison K. M., Yammine E. M. T., Synthesis and Structural Characterization of Methylindium Imino/Aminophenolates: Comparison to Aluminum Analogues and Reactivity Toward the Coupling Reactions of Carbon Dioxide with Epoxides, *Organometallic Chemistry*, 2020, **919**, 121307.
- [254] Chakroborty D., Mandal D., Ramkumar V., Subramanian V., Sundar J. V., A New Class of MPV Type Reduction in Group 4 Alkoxide Complexes of Salicylaldiminato Ligands: Efficient Catalysts for The ROP of Lactides, Epoxides and Polymerization of Ethylene, *Polymer*, 2020, **56**, 157-170.
- [255] Stavila V., Thurston J. H., Whitmire K. H., Selective Arylation Reactions of Bismuth-transition Metal Salicylate Complexes, *Inorganic Chemistry*, 2009, **48**, 6945–6951.
- [256] Liu C., Hu J., Liu W., Zhu F., Wang G., Tung C. H., Wang Y., Binding Modes of Salicylic Acids to Titanium Oxide Molecular Surfaces, *Chemistry*, 2020, **26**(12), 2666-2674.
- [257] Zhu B. C., Fang W. H., Emayavaramban P., Zhang L., Zhang J., Structures and Photophysical Performances of (fuoro) Salicylate Stabilized Polyoxo-titanium Clusters, *CrystEngComm*, 2018, **20**, 5964–5968.
- [258] Edwards D. A., Mahon M. F., Paget T. J., Summerhill N. W., The Bis( $\eta$ -cyclopentadienyl) Titanium (IV)-salicylate System Revisited and The Characterization of Two 3,5-di-*t*-butylsalicylate Analogues. The Molecular Structure of  $[\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{sal})_2]$ , ( $\text{sal}=\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{O}_2^-$ ), *Transition Metal Chemistry*, 2001, **26**, 116–119.
- [259] Gigant K., Rammal A., Henry M., Synthesis and Molecular Structures of Some New Titanium (IV) Aryloxides, *Journal of The American Chemical Society*, 2001, **123**(47), 11632–11637.
- [260] Janek M., Radtke A., Muzioł T., Jerzykiewicz M., Piszczek P., Tetranuclear Oxo-titanium Clusters with Diferent Carboxylate Aromatic Ligands: Optical Properties, DFT Calculations, and Photoactivity, *Materials*, 2018, **11**, 1661-1667.
- [261] Wu Y. Y., Luo W., Wang Y. H., Pu Y. Y., Zhang X., You L. S., Dai J., Titanium–oxo–clusters with Dicarboxylates: Single-crystal Structure and Photochromic Effect, *Inorganic Chemistry*, 2012, **51**, 8982–8988.



- [262] Kickelbick G., Schubert U., Hydroxy Carboxylate Substituted Oxozirconium Clusters, *Dalton Transactions*, 1999, **8**, 1301–1306.
- [263] Baul T. S. B., Manne R., Tiekink E. R., Mono- and di-anionic Coordination Modes of Arylazosalicylates in Their Bis( $\eta^5$ -cyclopentadienyl) Titanium(IV) Complexes: Syntheses and Crystal Structures, *Inorganic Chimica Acta*, 2019, **484**, 469–480.
- [264] Jiang M. T., Kosuru S. R., Lee Y. H., Lu W. Y., Vandavasi J. K., Lai Y. C., Chen H. Y., Factors Influencing Catalytic Behavior of Titanium Complexes Bearing Bisphenolate Ligands Toward Ring-opening Polymerization of L-lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone, *Express Polymer Letters*, 2018, **12**, 126–135.
- [265] Meelua W., Molloy R., Meepowpan P., Punyodom W., Isoconversional Kinetic Analysis of Ring-opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone: Steric Influence of Titanium(IV) Alkoxides as Initiators, *Polymer Research*, 2012, **19**, 9799.
- [266] Chakraborty D., Mandal D., Ramkumar V., Subramanian V., Sundar J. V., A New Class of MPV Type Reduction in Group 4 Alkoxide Complexes of Salicylaldehyde Ligands: Efficient Catalysts for The ROP of Lactides, Epoxides and Polymerization of Ethylene, *Polymer*, 2015, **56**, 157–170.
- [267] Murphy S. H., Leeke G. A., Jenkins M. J., A Comparison of The Use of FTIR Spectroscopy with DSC in The Characterisation of Melting and Crystallisation in Polycaprolactone, *Thermal Analysis Calorimetry*, 2012, **107**, 669–674.
- [268] Lapenta R., Mazzeo M., Grisi F., Monoamidinate Titanium Complexes: Highly Active Catalysts for The Polymerization and Copolymerization of L-lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone, *RSC Advances*, 2015, **5**, 87635–87644.
- [269] Di Lisio V., Sturabotti E., Francolini I., Piozzi A., Martinelli A., Effects of Annealing Above  $T_g$  on The Physical Aging of Quenched PLLA Studied by Modulated Temperature FTIR, *Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2019, **57**, 174–181.
- [270] Raman S. K., Deacy A. C., Pena Carrodegua L., Reis N. V., Kerr R. W., Phanopoulos A., Morton S., Davidson M. G., Williams C. K., Ti(IV)–Tris(phenolate) Catalyst Systems for the Ring-Opening Copolymerization of Cyclohexene Oxide and Carbon Dioxide, *Organometallics*, 2020, **39**(9), 1619–1627.
- [271] Ou H. W., Chen H. Y., Tseng H. C., Hsiao M. W., Chang Y. L., Jheng N. Y., Chen H. Y., Catalytic Improvement of Titanium Complexes Bearing Bis(aminophenolate) in Ring-opening Polymerization of L-lactide and  $\epsilon$ -Caprolactone, *Molecular Catalysis A: Chemical*, 2014, **394**, 97–104.
- [272] Raja, M.M., Lim, P.Q., Wong, Y.S., Xiong, G.M., Zhang, Y., Venkatraman, S., Huang, Y., Chapter 18 - Polymeric Nanomaterials: Methods of

Preparation and Characterization, *In Nanocarriers for Drug Delivery Elsevier*, 2019, **100**, 557–653.

- [273] Fuoco T., Pappalardo D., Aluminum Alkyl Complexes Bearing Salicylaldiminato Ligands: Versatile Initiators in The Ring-opening Polymerization of Cyclic Esters, *Catalysts*, 2017, **7**(2), 64-71.
- [274] Medina D. A., Contreras J. M., López-Carrasquero F. J., Cardozo E. J., Contreras R. R., Use of Samarium (III)–Amino Acid Complexes as Initiators of Ring-opening Polymerization of Cyclic Esters, *Polymer Bulletin*, 2018, **75**, 1253–1263.
- [275] Mandal M, Monkowius U, Chakraborty D., Cadmium Acetate as A Ring Opening Polymerization Catalyst for The Polymerization of Rac-lactide,  $\epsilon$ -Caprolactone and as A Precatalyst for The Polymerization of Ethylene, *Polymer Research*, 2016, **23**(10), 220.
- [276] Proverbio M, Galotto N. G., Losio S, Laura I. T., Influence of Co-catalysts and Polymerization Conditions on Properties of Poly(anhydride-alt-epoxide)s from ROCOP Using Salen Complexes with Diferent Metals, *Polymers*, 2019, **11**, 1222-1229.
- [277] Trott G, Saini P. K., Williams C. K., Catalysts for CO<sub>2</sub>/epoxide Ring-opening Copolymerization, *Philosophical Transactions Royal Society A: Mathematical Physical and Engineering Science*, 2016, **374**, 20150085.
- [278] Carpentier J. F., Guillaume S. M., Li H., Shakaroun R., Recent Advances in Metal-mediated Stereoselective Ring-opening Polymerization of Functional Cyclic Esters Towards Well-defined Poly(hydroxy acid)s from Regioselectivity to Sequence-Control, *Chemistry A European Journal*, 2020, **26**, 128–138.
- [279] Chen H. Y., Liu M. Y., Sutar A. K., Lin C. C., Synthesis and Structural Studies of Heterobimetallic Alkoxide Complexes Supported by Bis(phenolate) Ligands: Efcient Catalysts for Ring-opening Polymerization of L-lactide, *Inorganic Chemistry*, 2010, **49**, 665–674.
- [280] Takashima Y., Nakayama Y., Hirao T., Yasuda H., Harada A.: Bis(amido)titanium Complexes Having Chelating Diaryloxo Ligands Bridged by Sulfur or Methylene and Their Catalytic Behaviors for Ring-opening Polymerization of Cyclic Esters, *Organometallic Chemistry*, 2004, **689**, 612–619.
- [281] Martos A., Sebastian R. M., Marquet J., Studies on The Ring-opening Polymerization of Benzoxazines: Understanding The Effect of The Substituents, *European Polymer Journal*, 2018, **108**, 20-27.
- [282] Le Roux E., Recent Advances on Tailor-made Titanium Catalysts for Biopolymer Synthesis, *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, **306**, 65-85.

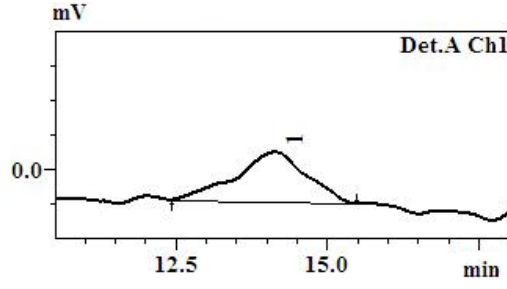
- [283] Bradley D. C., Metal Alkoxides as Precursors for Thin Film Growth, *Philosophical Transaction of The Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1990, **330**, 167-171.
- [284] Jiang M. T., Kosuru S. R., Lee Y. H., Lu W. Y., Vandavasi J. K., Lai Y. C., Chen H. Y., Factors Influencing Catalytic Behavior of Titanium Complexes Bearing Bisphenolate Ligands Toward Ring-opening Polymerization of L-lactide and  $\epsilon$ -caprolactone, *Express Polymer Letters*, 2018, **12**, 126–135.
- [285] Gigant K., Rammal A., Henry M., Synthesis And Molecular Structures of Some New Titanium (IV) Aryloxides, *Journal of The American Chemical Society*, 2001, **123**, 1632–1637.



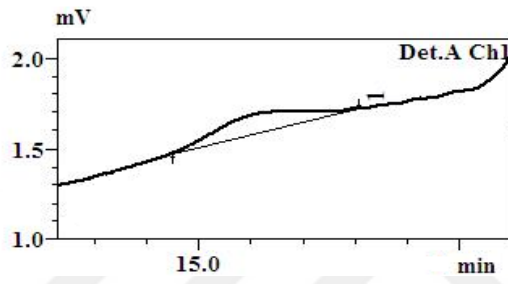


**EKLER**

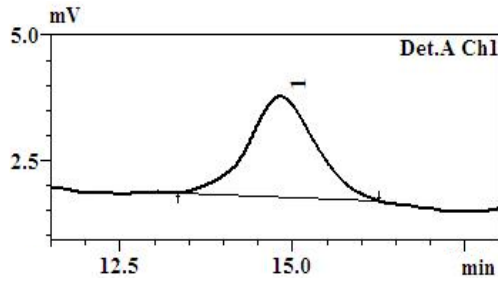
## EK-A. GPC Spektrumları



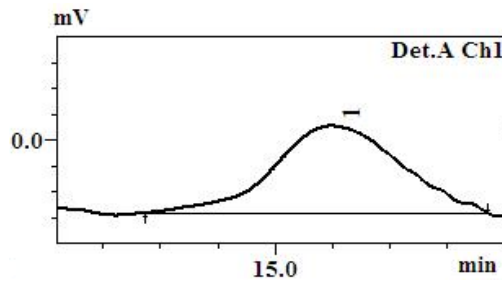
Şekil A.1. Bileşik (7) kullanılarak 24 saat, 80°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



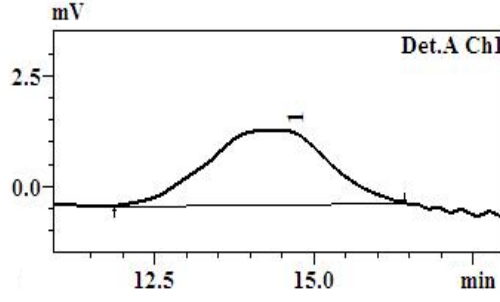
Şekil A.2. Bileşik (7) kullanılarak 48 saat, 80°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



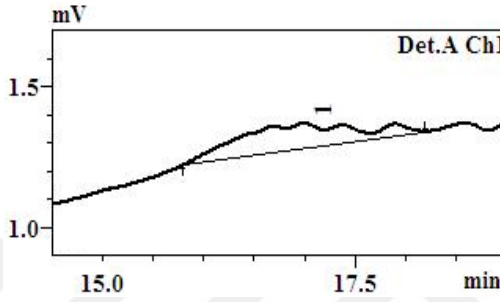
Şekil A.3. Bileşik (7) kullanılarak 48 saat, 80°C'de, antrasen ile hazırlanan PCL için GPC grafiği



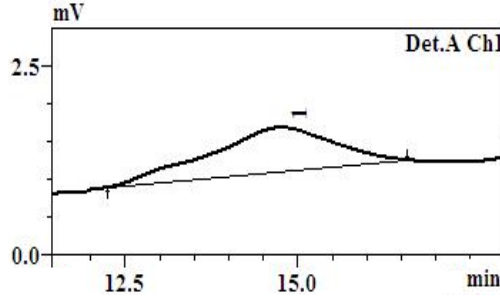
Şekil A.4. Bileşik (7) kullanılarak 20mg, 24 saat, 90°C'de, antrasen ile hazırlanan PCL için GPC grafiği



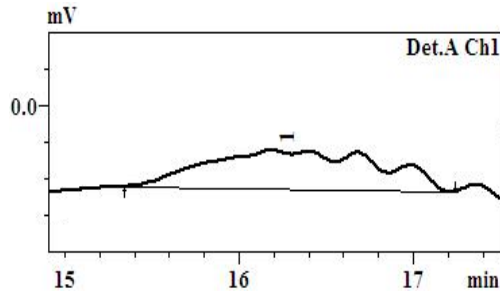
Şekil A.5. Bileşik (7) kullanılarak 24 saat, 110°C'de, antrasen ile hazırlanan PCL için GPC grafiği



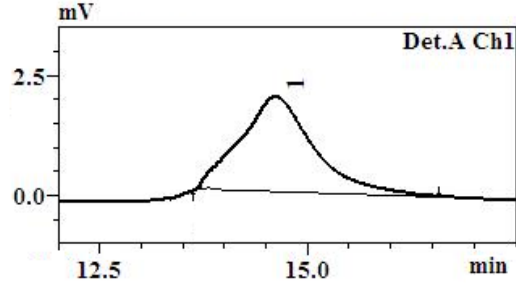
Şekil A.6. Bileşik (7) kullanılarak 24 saat, 100°C'de hazırlanan PCL-PLA için GPC grafiği



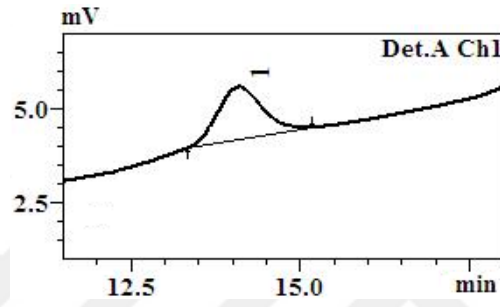
Şekil A.7. Bileşik (7) kullanılarak 24 saat, 100°C'de hazırlanan PLA için GPC grafiği



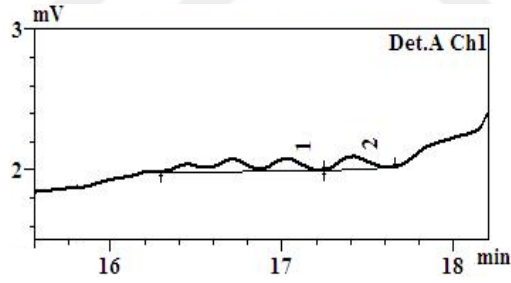
Şekil A.8. Bileşik (8) kullanılarak 48 saat, 80°C'de, antrasen ile hazırlanan PCL için GPC grafiği



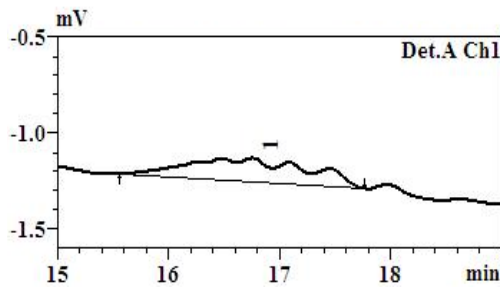
Şekil A.9. Bileşik (8) kullanılarak 72 saat, 80°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



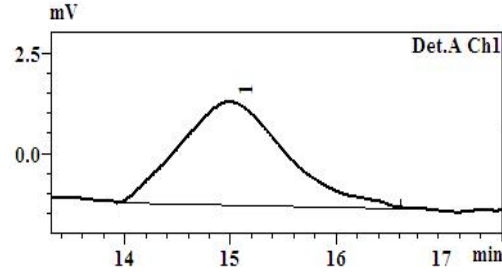
Şekil A.10. Bileşik (8) kullanılarak 72 saat, 85°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



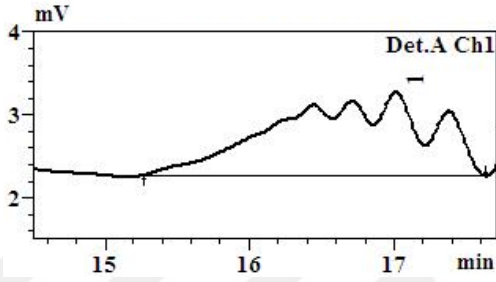
Şekil A.11. Bileşik (8) kullanılarak 48 saat, 80°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



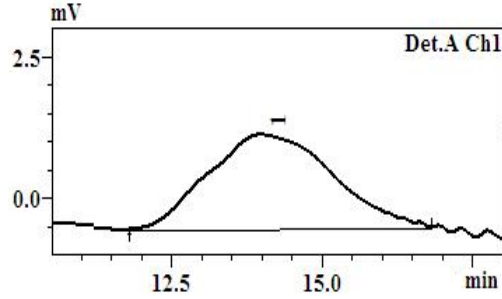
Şekil A.12. Bileşik (8) kullanılarak 24 saat, 90°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



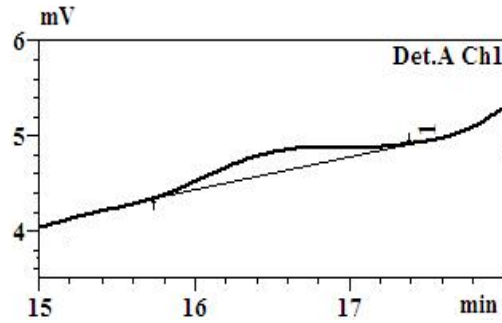
Şekil A.13. Bileşik (8) kullanılarak 40mg, 24 saat, 90°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



Şekil A.14. Bileşik (8) kullanılarak 20mg, 24 saat, 90°C'de, antrasen ile hazırlanan PCL için GPC grafiği

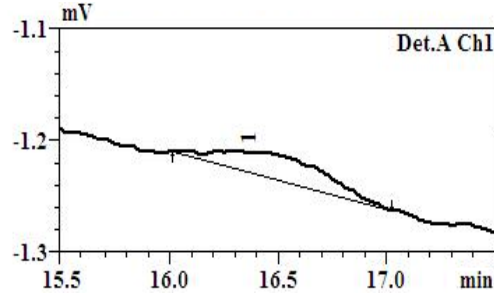


Şekil A.15. Bileşik (8) kullanılarak 24 saat, 110°C'de, antrasen ile hazırlanan PCL için GPC grafiği

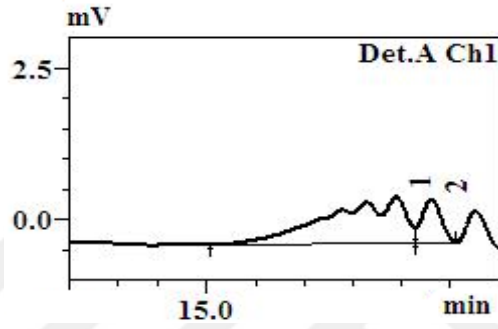


Şekil A.16. Bileşik (9) kullanılarak 72 saat, 85°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği

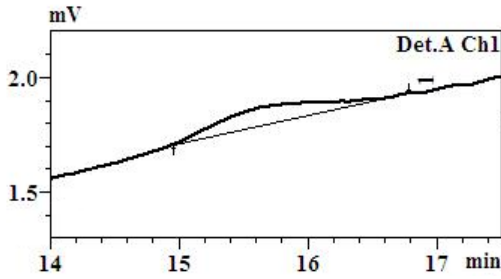




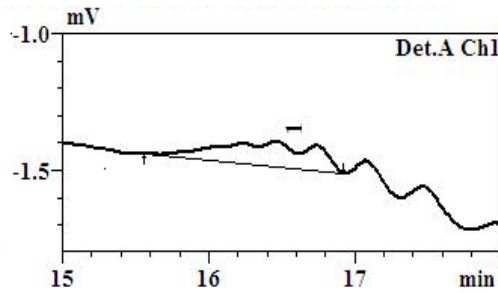
Şekil A.17. Bileşik (9) kullanılarak 24 saat, 90°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



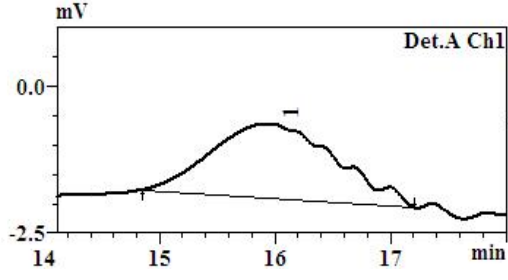
Şekil A.18. Bileşik (9) kullanılarak 24 saat, 110°C'de, antrasen ile hazırlanan PCL için GPC grafiği



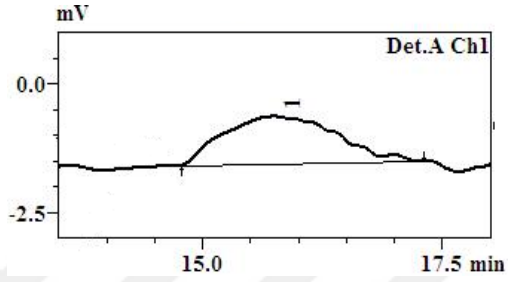
Şekil A.19. Bileşik (10) kullanılarak 48 saat, 80°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



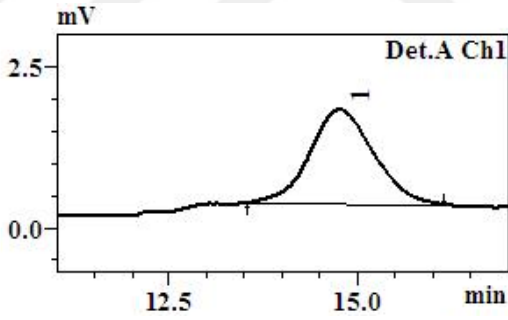
Şekil A.20. Bileşik (10) kullanılarak 24 saat, 90°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



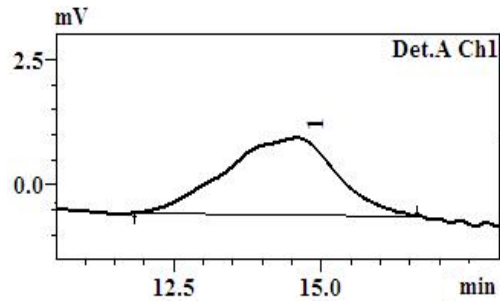
Şekil A.21. Bileşik (10) kullanılarak 20mg, 24 saat, 90°C'de, antrazen ile hazırlanan PCL için GPC grafiği



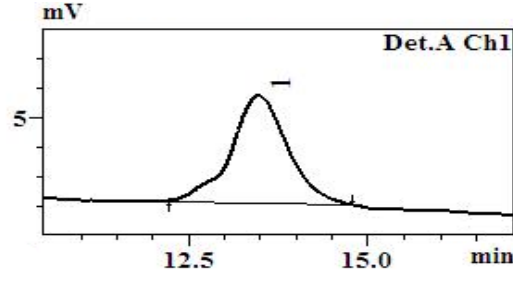
Şekil A.22. Bileşik (10) kullanılarak 40mg, 24 saat, 90°C'de, antrazen ile hazırlanan PCL için GPC grafiği



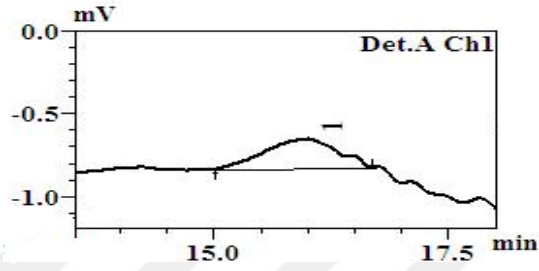
Şekil A.23. Bileşik (10) kullanılarak 72 saat, 80°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



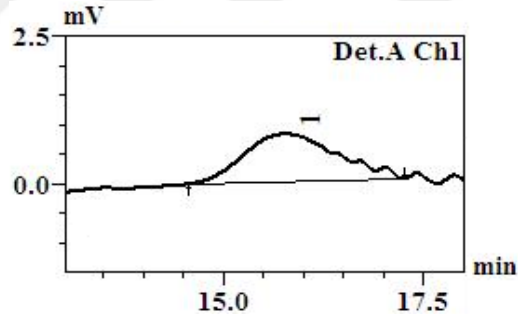
Şekil A.24. Bileşik (10) kullanılarak 24 saat, 110°C'de, antrazen ile hazırlanan PCL için GPC grafiği



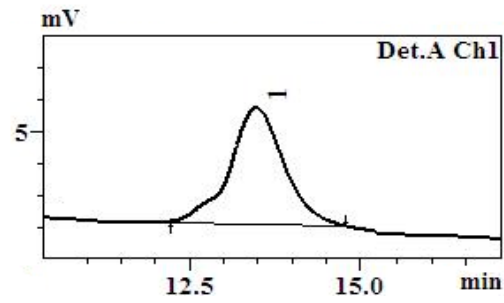
Şekil A.25. Bileşik (11) kullanılarak 20mg, 24 saat, 90°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



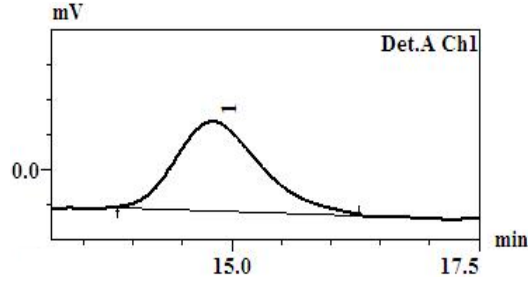
Şekil A.26. Bileşik (11) kullanılarak 48 saat, 60°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



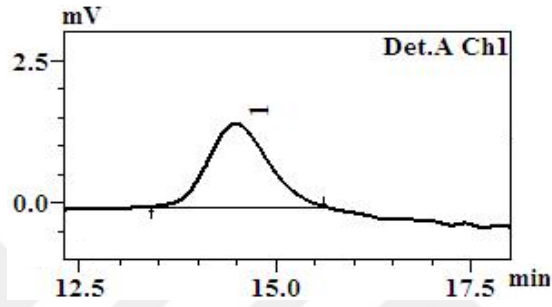
Şekil A.27. Bileşik (11) kullanılarak 48 saat, 80°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



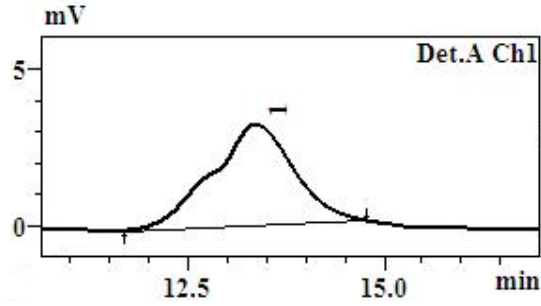
Şekil A.28. Bileşik (11) kullanılarak 24 saat, 90°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



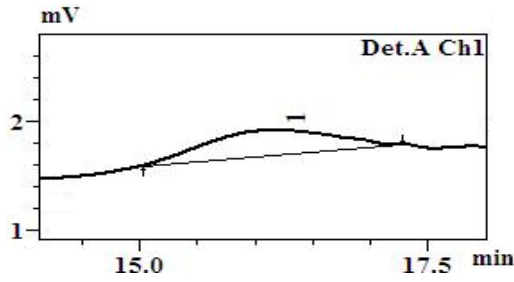
Şekil A.29. Bileşik (11) kullanılarak 15mg, 24 saat, 90°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



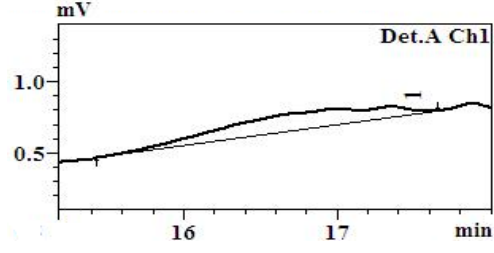
Şekil A.30. Bileşik (11) kullanılarak 48 saat, 90°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



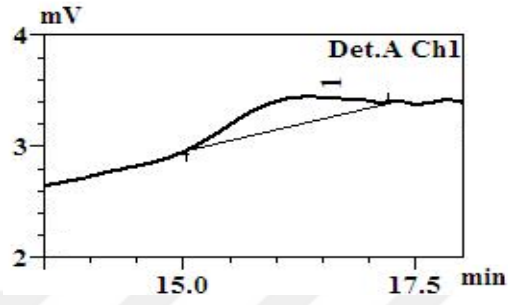
Şekil A.31. Bileşik (11) kullanılarak 24 saat, 100°C'de hazırlanan PCL için GPC grafiği



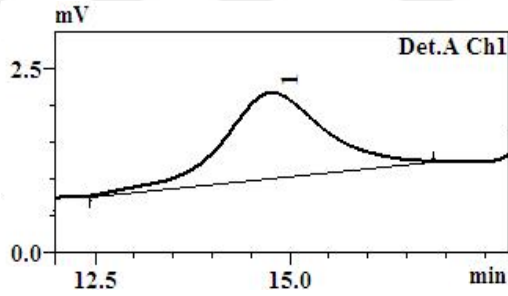
Şekil A.32. Bileşik (11) kullanılarak 15mg, 20 saat, 100°C'de, antrasen ile hazırlanan PCL-PLA için GPC grafiği



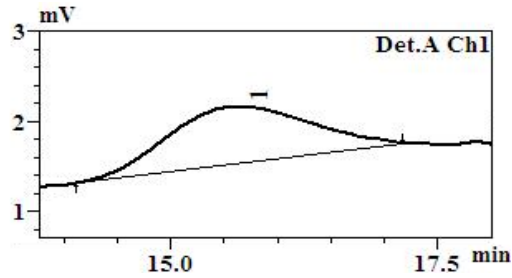
Şekil A.33. Bileşik (11) kullanılarak 20mg, 20 saat, 100°C'de hazırlanan PCL-PLA için GPC grafiği



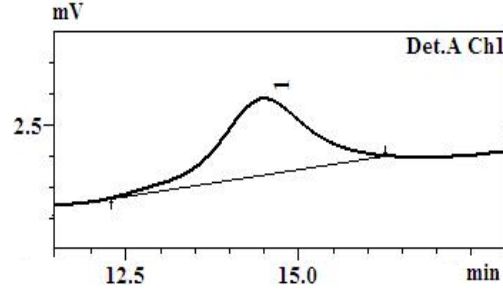
Şekil A.34. Bileşik (11) kullanılarak 44 saat, 100°C'de hazırlanan PCL-PLA için GPC grafiği



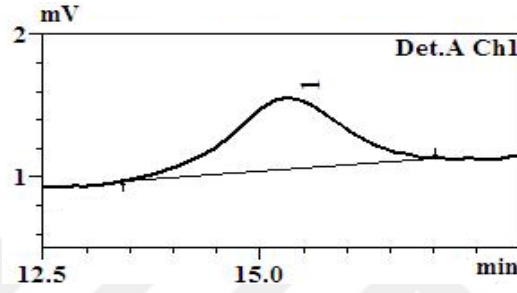
Şekil A.35. Bileşik (11) kullanılarak 44 saat, 100°C'de, antrasen ile hazırlanan PCL-PLA için GPC grafiği



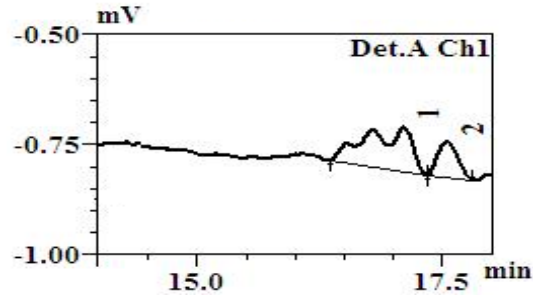
Şekil A.36. Bileşik (11) kullanılarak 67 saat, 100°C'de hazırlanan PCL-PLA için GPC grafiği



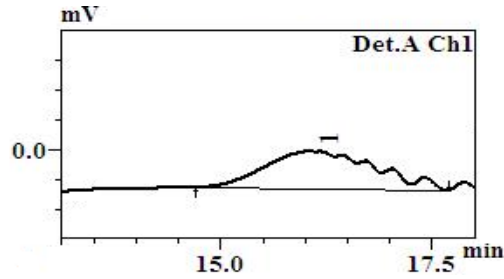
Şekil A.37. Bileşik (11) kullanılarak 67 saat, 100°C’de, antrasen ile hazırlanan PCL-PLA için GPC grafiği



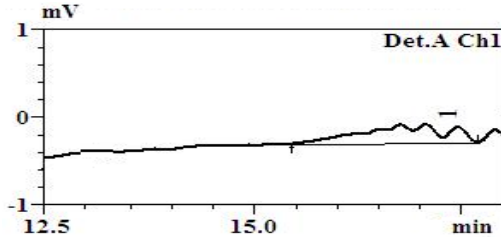
Şekil A.38. Bileşik (11) kullanılarak 67 saat, 100°C’de hazırlanan PLA için GPC grafiği



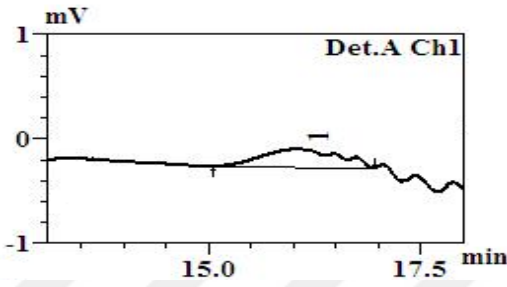
Şekil A.39. Bileşik (12) kullanılarak 24 saat, 60°C’de hazırlanan PCL için GPC grafiği



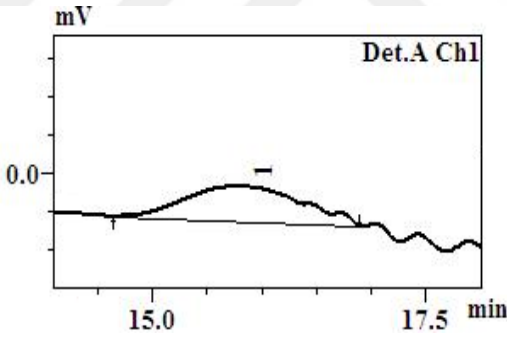
Şekil A.40. Bileşik (12) kullanılarak 48 saat, 80°C’de hazırlanan PCL için GPC grafiği



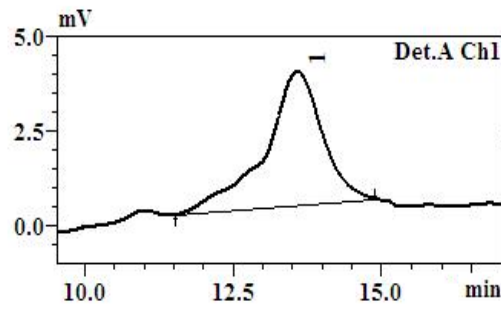
Şekil A.41. Bileşik (12) kullanılarak 24 saat, 80°C’de hazırlanan PCL için GPC grafiği



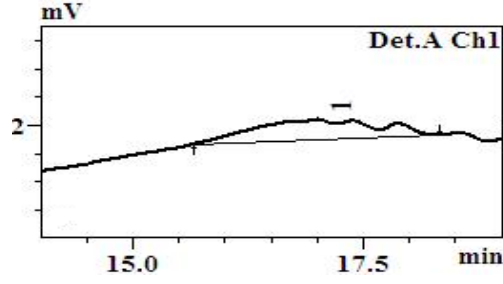
Şekil A.42. Bileşik (12) kullanılarak 24 saat, 90°C’de hazırlanan PCL için GPC grafiği



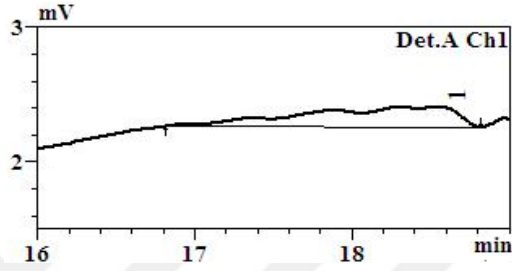
Şekil A.43. Bileşik (12) kullanılarak 48 saat, 90°C’de hazırlanan PCL için GPC grafiği



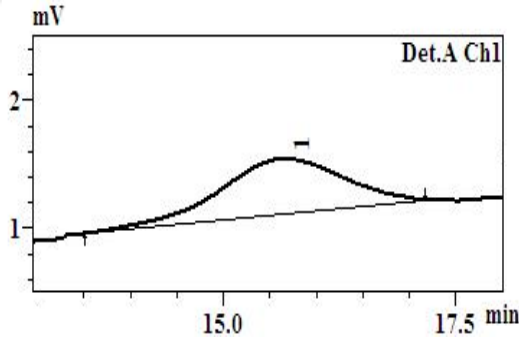
Şekil A.44. Bileşik (12) kullanılarak 24 saat, 100°C’de hazırlanan PCL için GPC grafiği



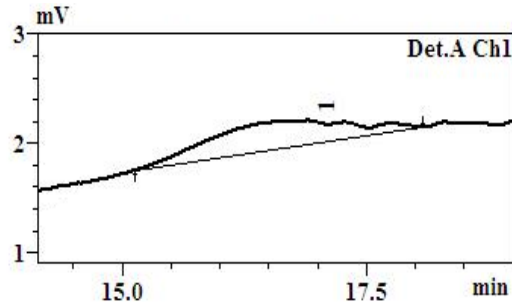
Şekil A.45. Bileşik (12) kullanılarak 20 saat, 100°C'de hazırlanan PCL-PLA için GPC grafiği



Şekil A. 46. Bileşik (12) kullanılarak 20 saat, 100°C'de, antrasen ile hazırlanan PCL-PLA için GPC grafiği

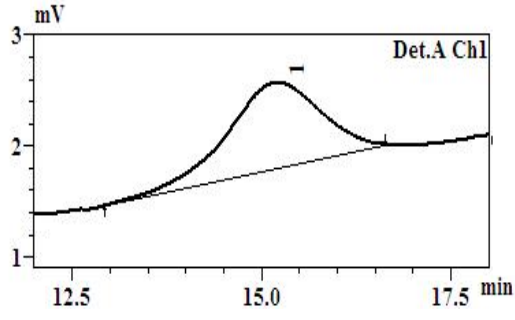


Şekil A.47. Bileşik (12) kullanılarak 44 saat, 100°C'de, antrasen ile hazırlanan PCL-PLA için GPC grafiği

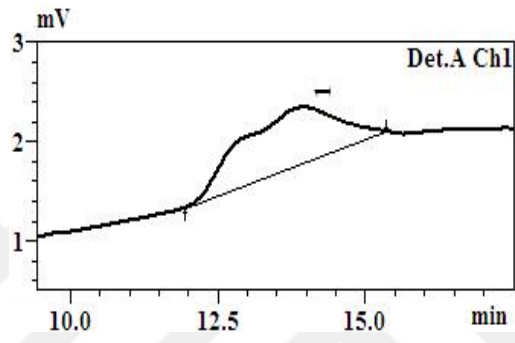


Şekil A.48. Bileşik (12) kullanılarak 67 saat, 100°C'de hazırlanan PCL-PLA için GPC grafiği



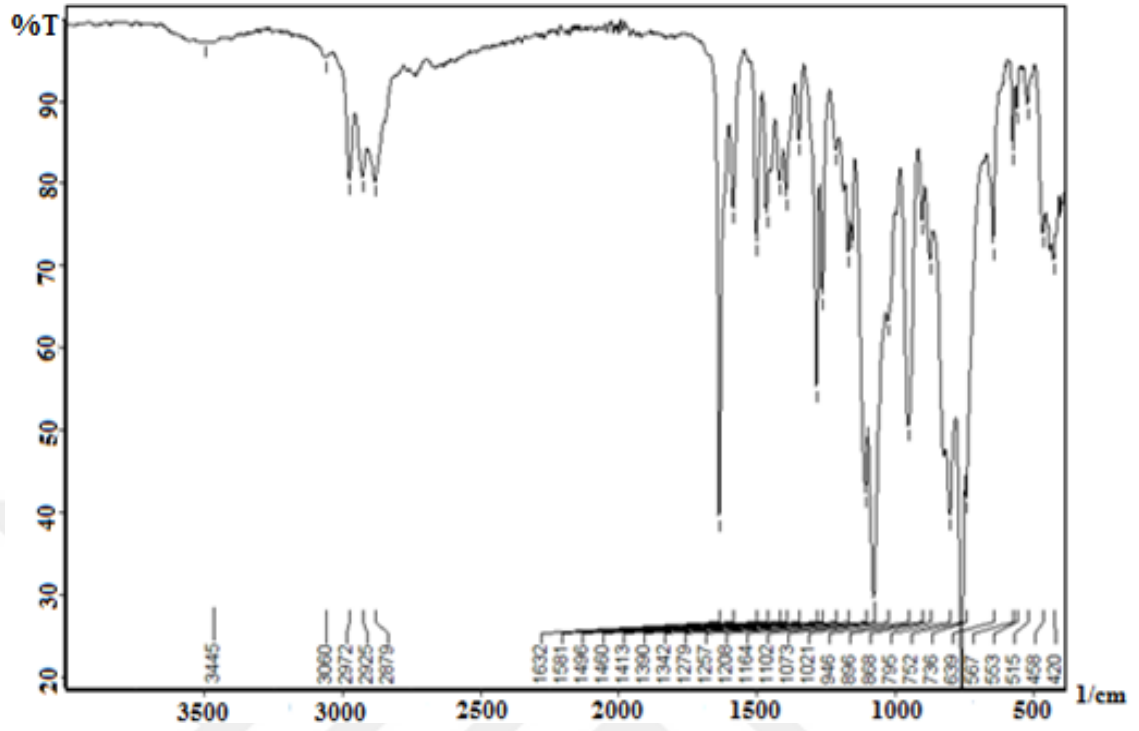


Şekil A.49. Bileşik (12) kullanılarak 67 saat, 100°C'de, antrasen ile hazırlanan PCL-PLA için GPC grafiği

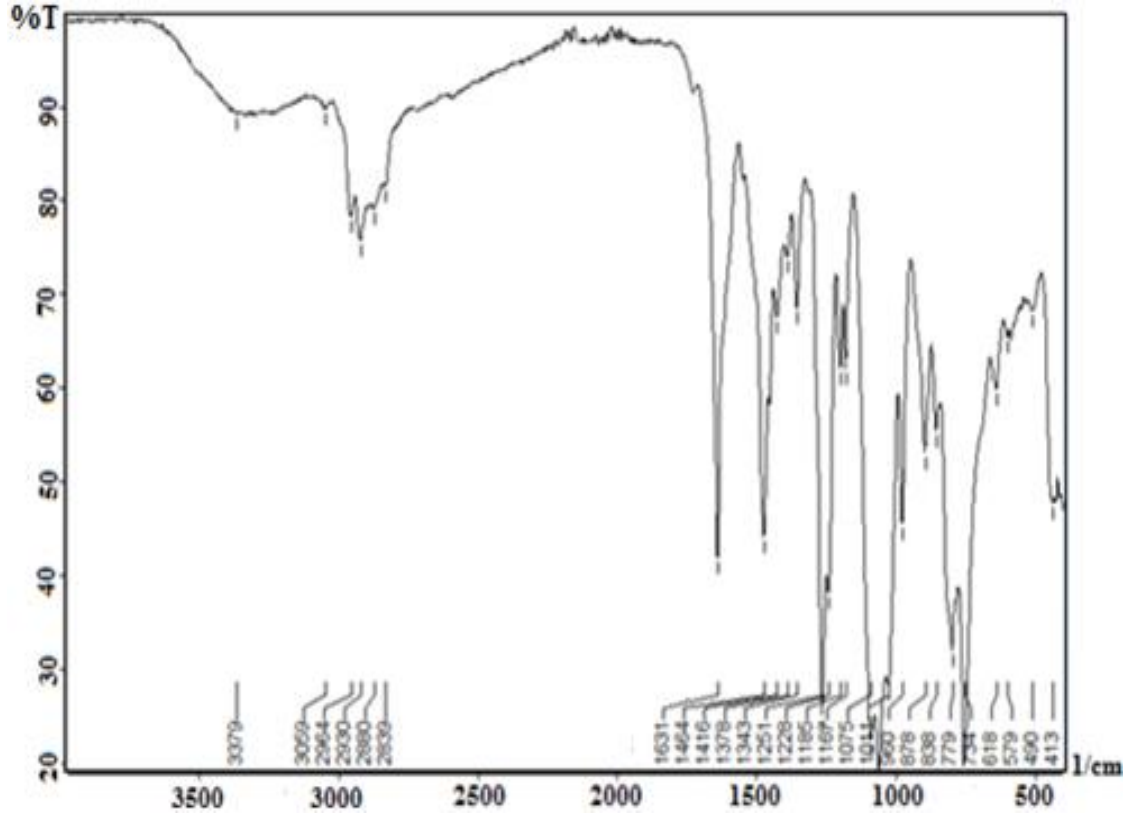


Şekil A.50. Bileşik (12) kullanılarak 67 saat, 100°C'de hazırlanan PLA için GPC grafiği

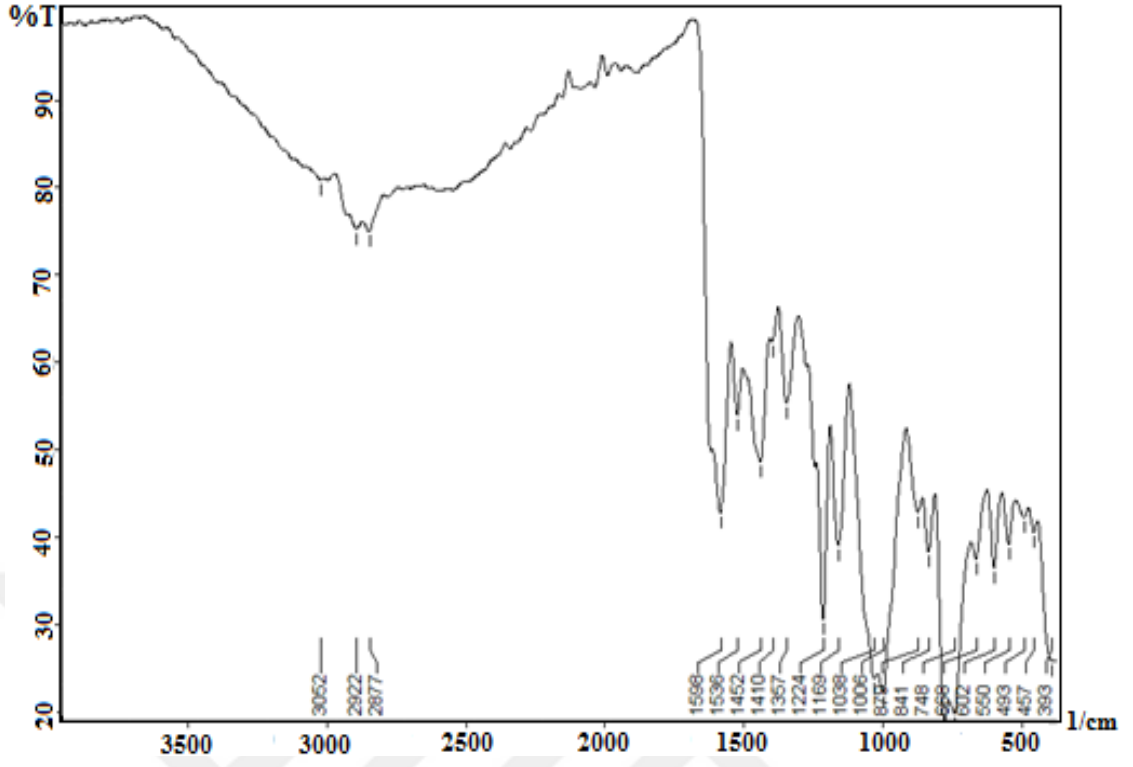
## EK-B. FT-IR Spektrumları



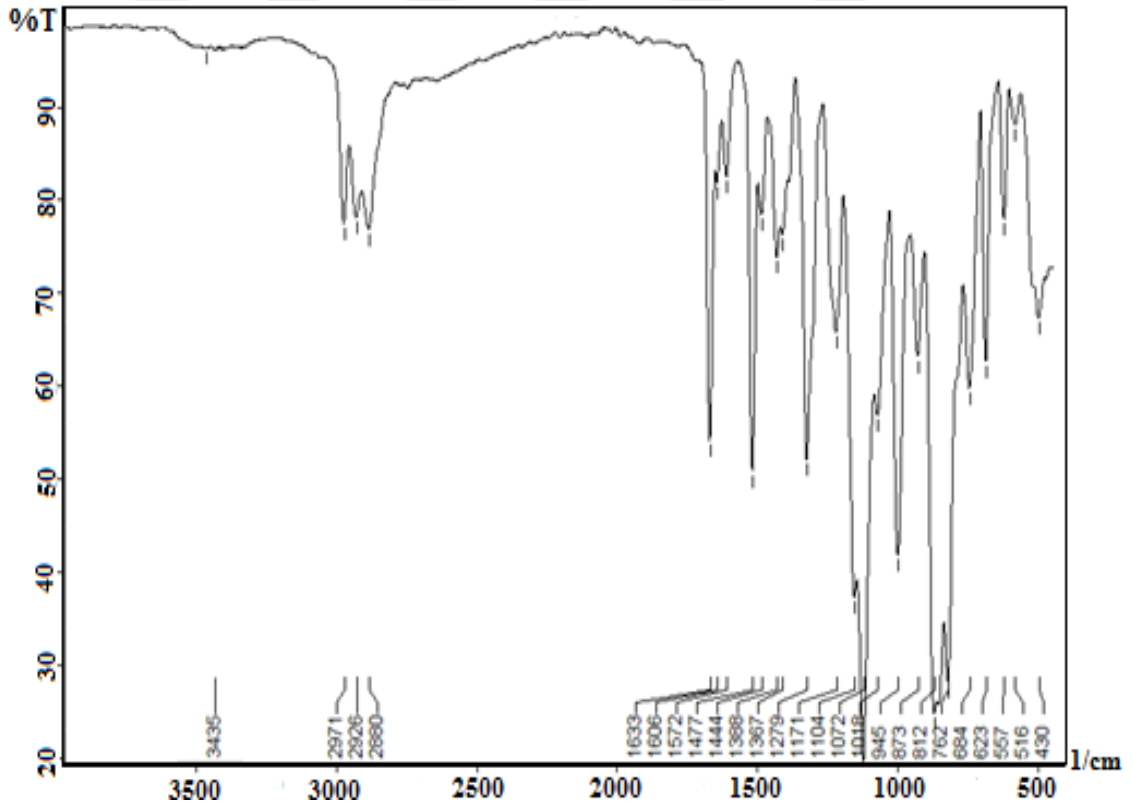
Şekil B.1. SPIMPH<sub>2</sub>'e ait FT-IR spektrumu



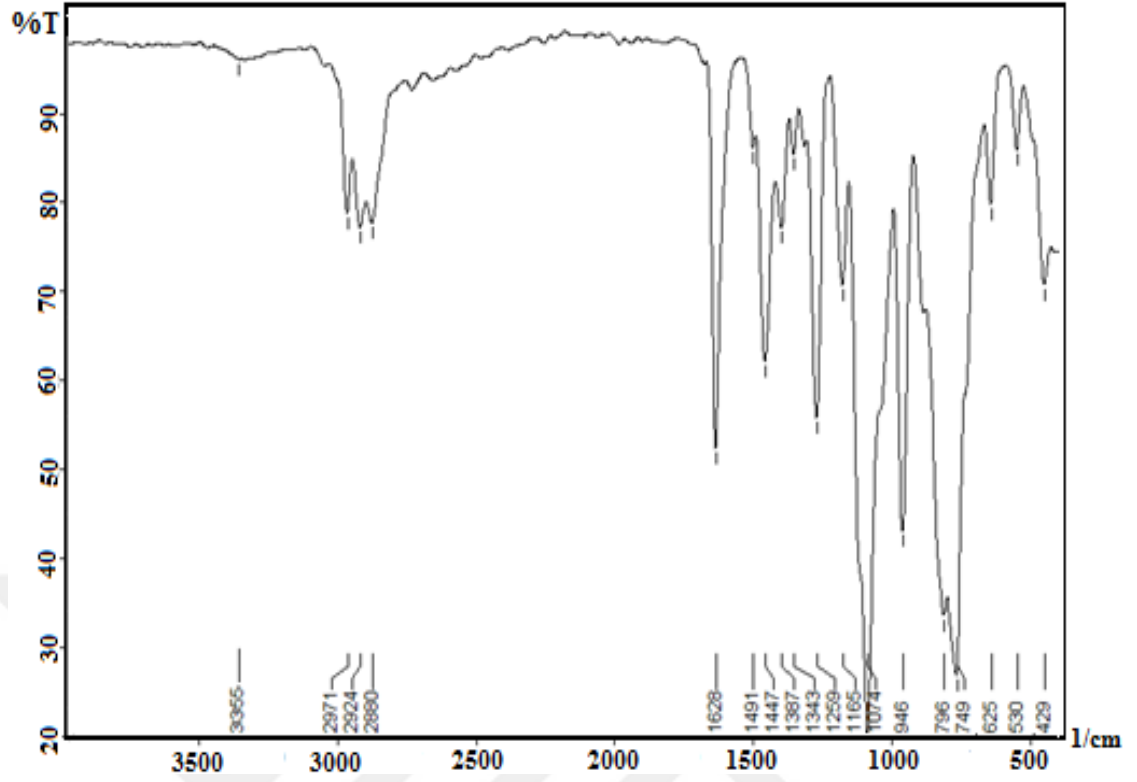
Şekil B.2. 3-MeO-SPIMPH<sub>2</sub>'e ait FT-IR spektrumu



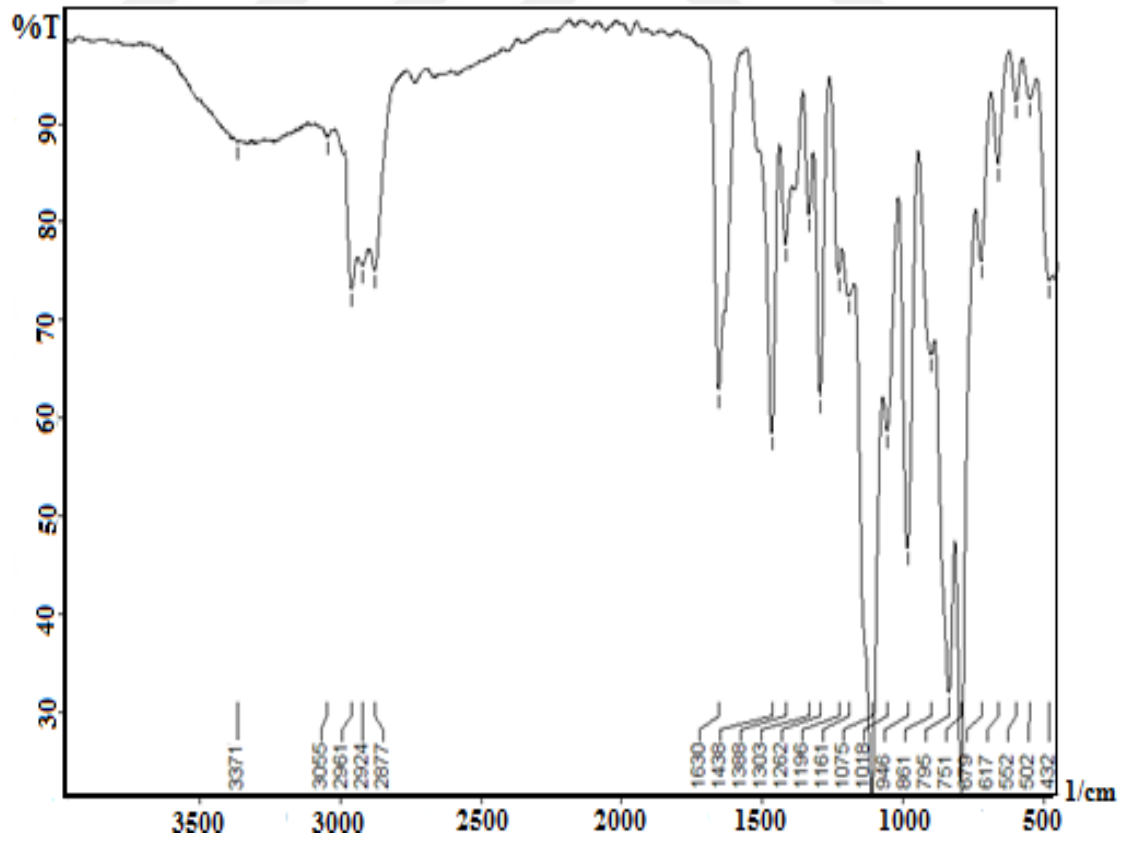
Şekil B.3. 4-OH-SPIMPH<sub>2</sub>'e ait FT-IR spektrumu



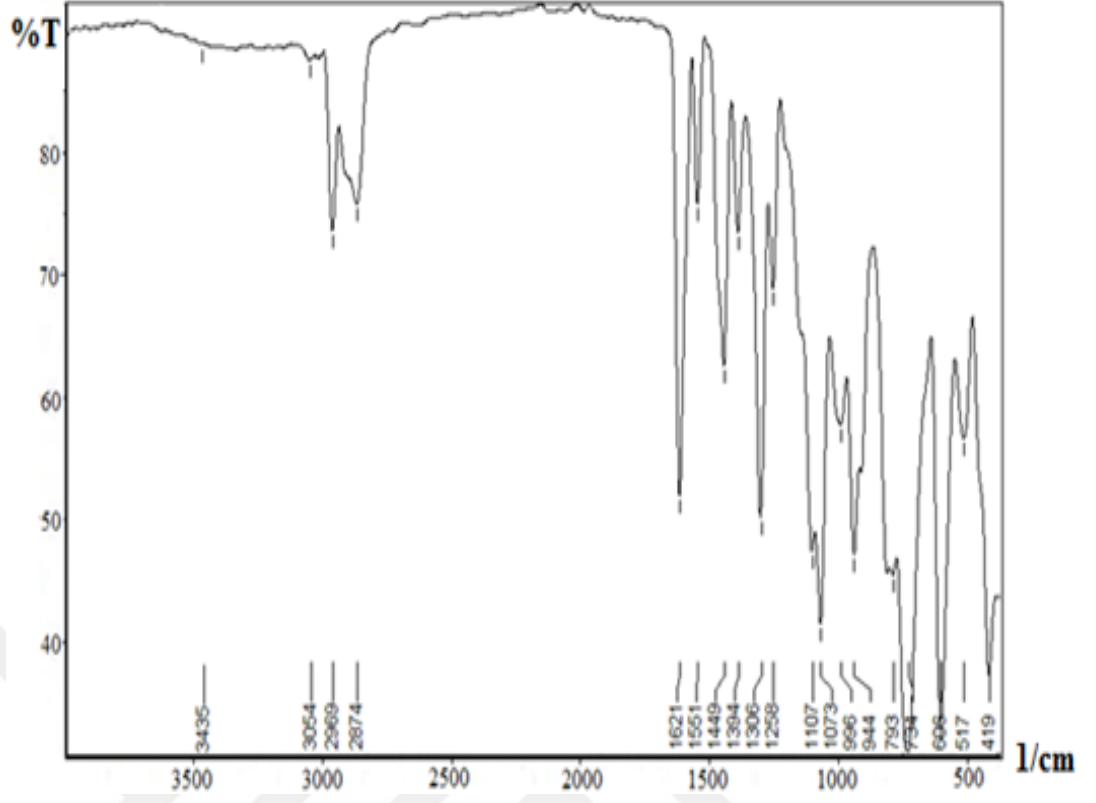
Şekil B.4. 5-Br-SPIMPH<sub>2</sub>'e ait FT-IR spektrumu



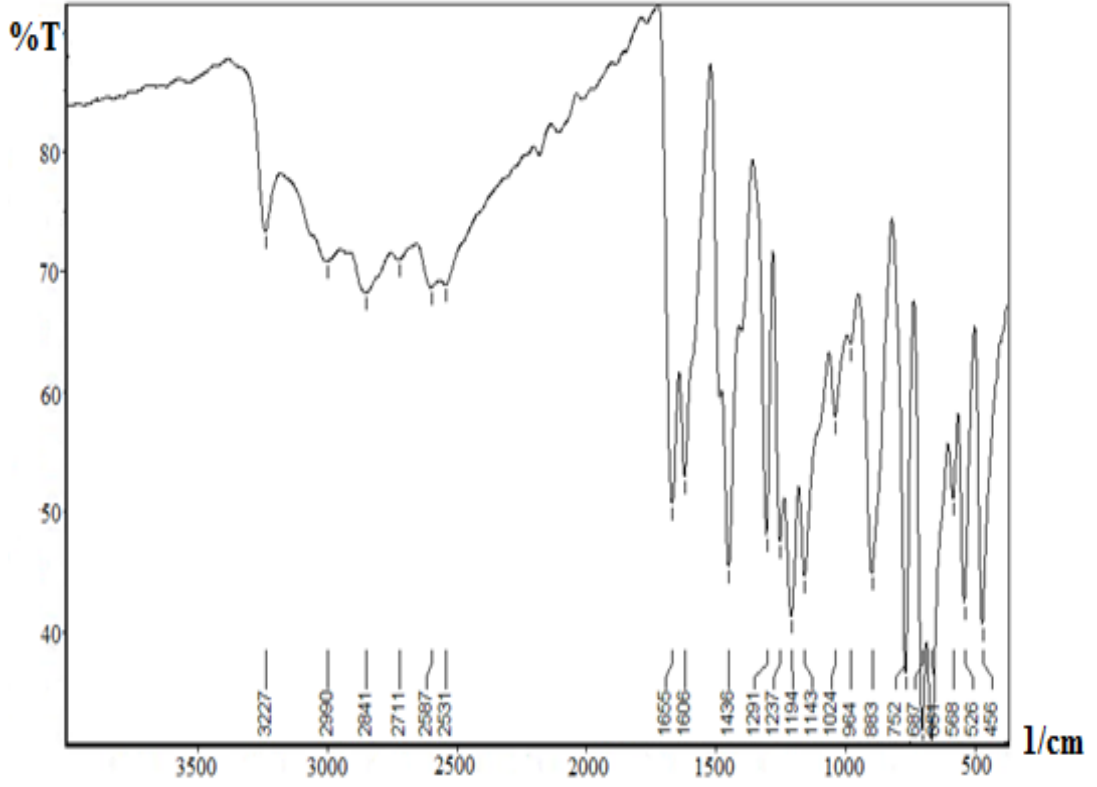
Şekil B.5. 3-Me-SPIMPH<sub>2</sub>'e ait FT-IR spektrumu



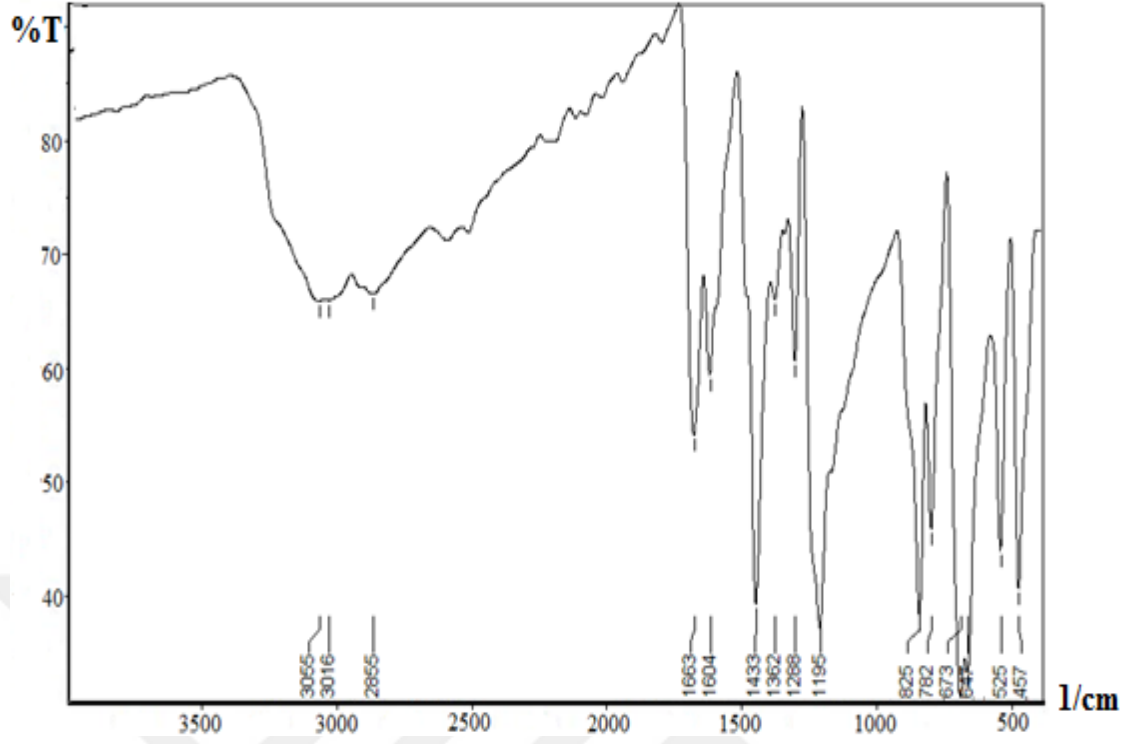
Şekil B.6. 3-t-Bu-SPIMP<sub>2</sub>'e ait FT-IR spektrumu



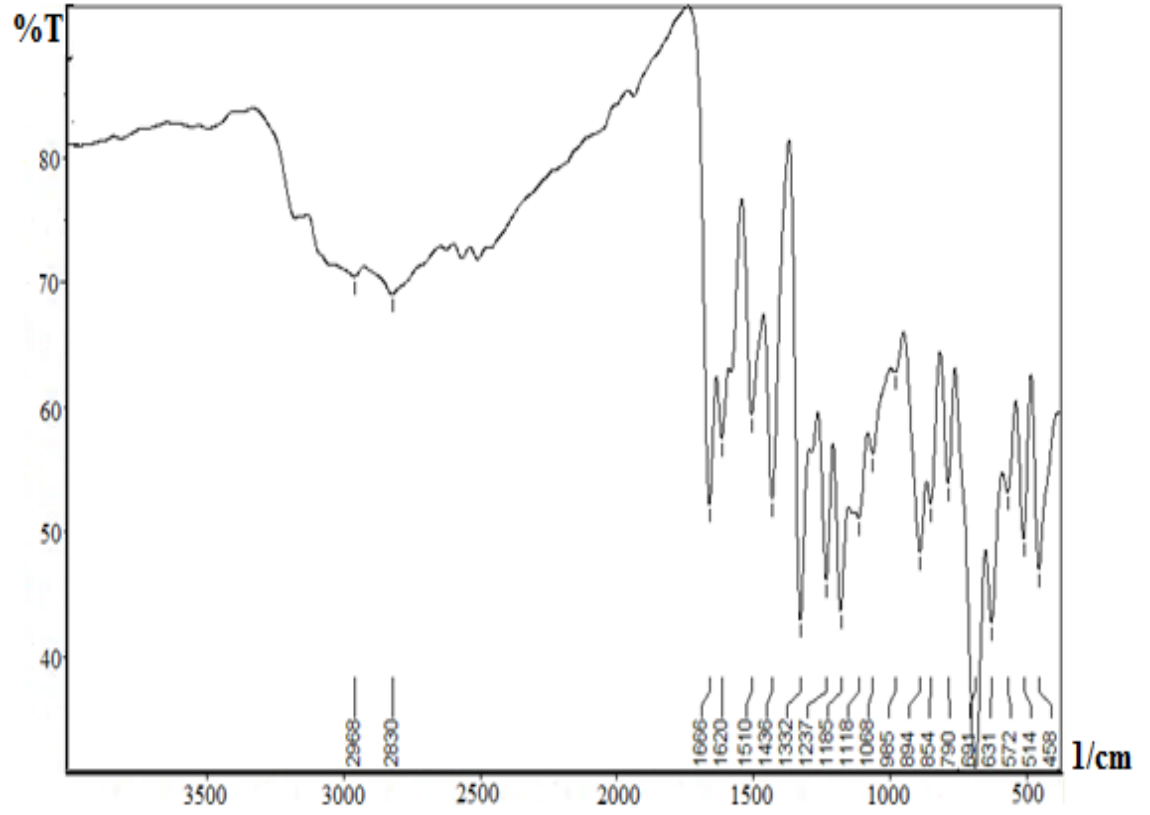
Şekil B.7.  $[(SPIMP)Ti(O'Pr)]_2O$  Bileşiğine ait FT-IR spektrumu



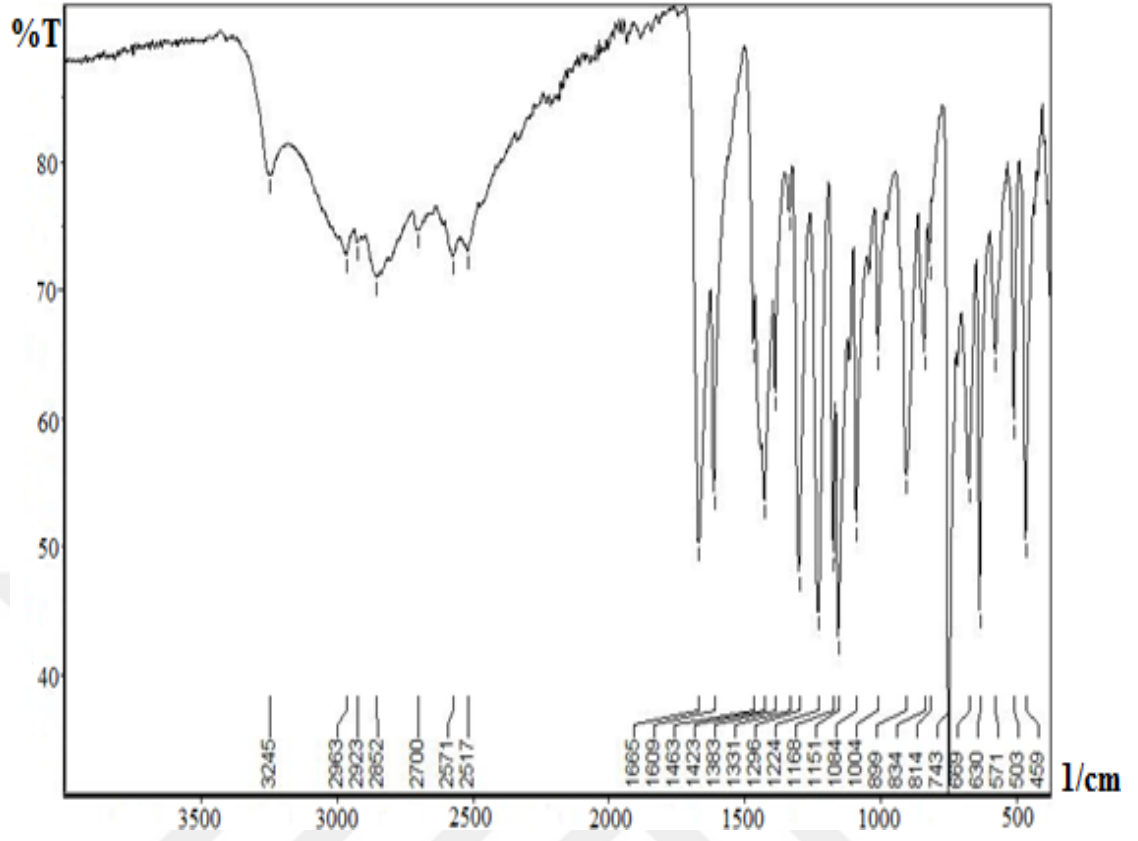
Şekil B.8. Salisilik asite ait FT-IR spektrumu



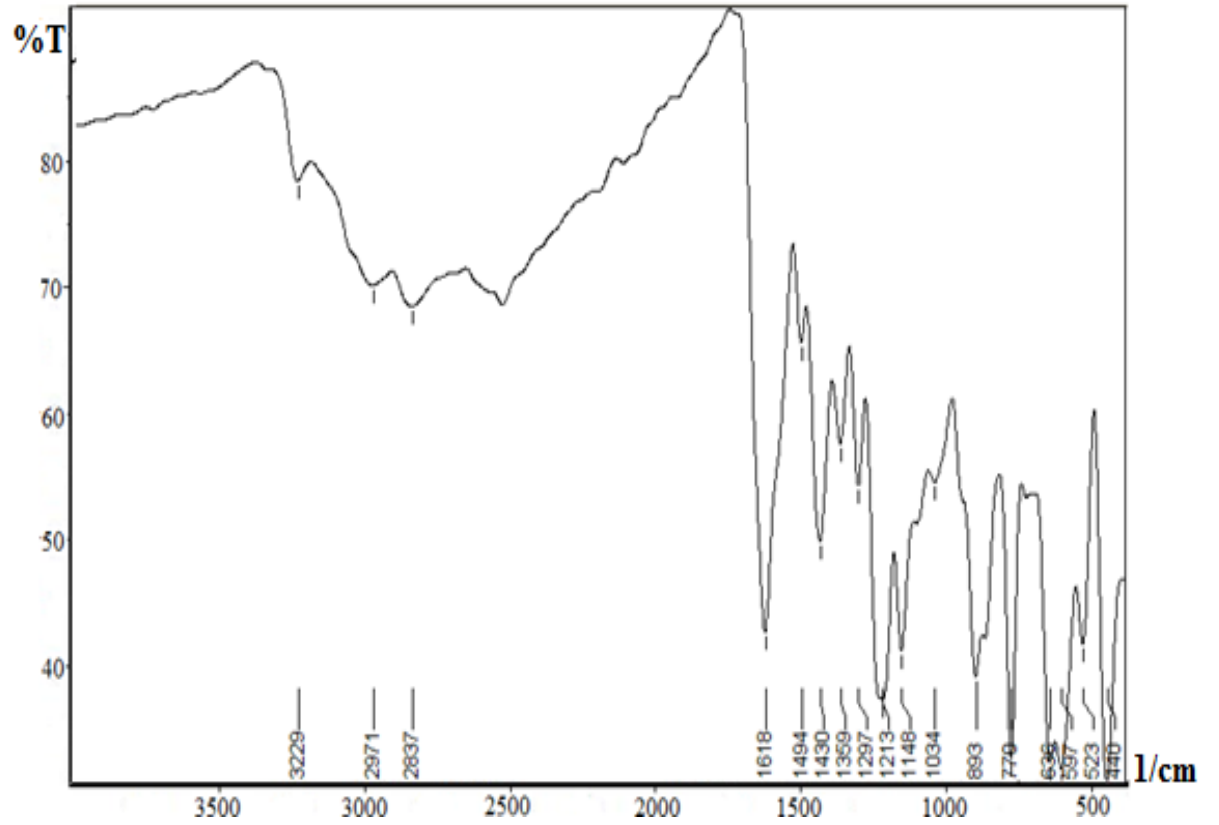
Şekil B.9. 5-Klorosalisilik asite ait FT-IR spektrumu



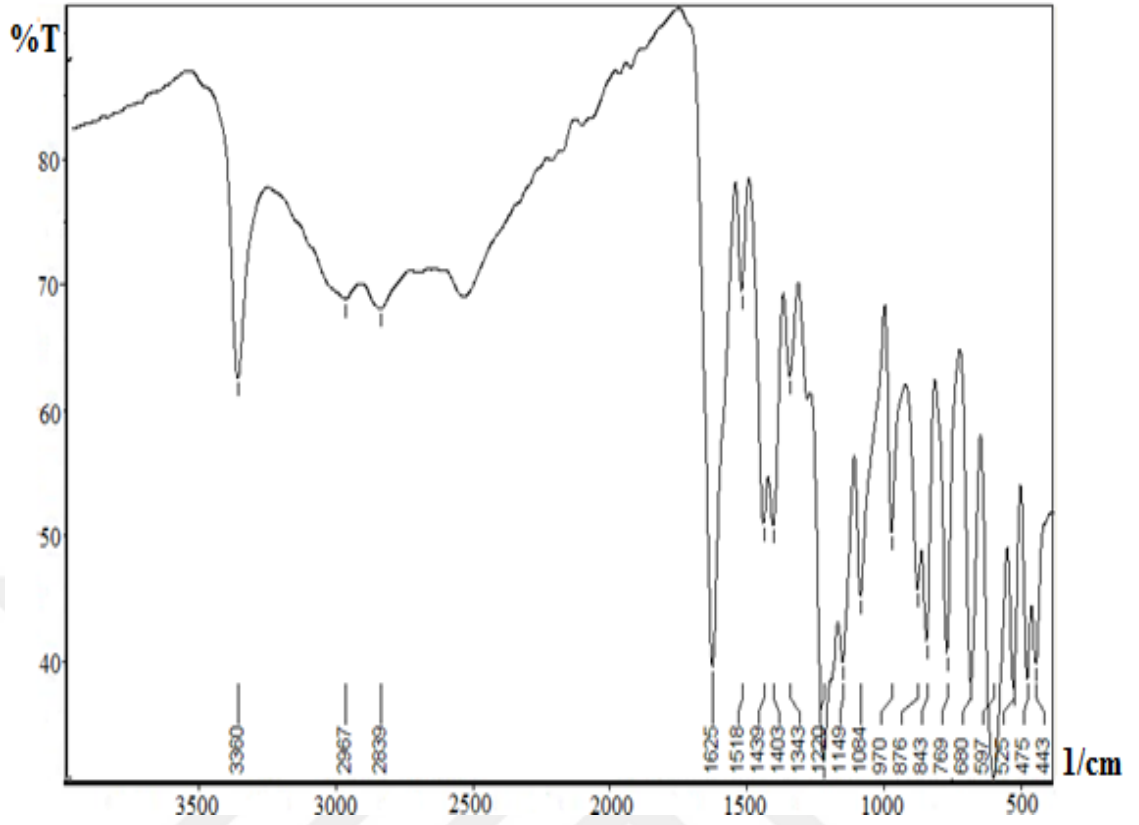
Şekil B.10. 5-Nitrosalisilik asite ait FT-IR spektrumu



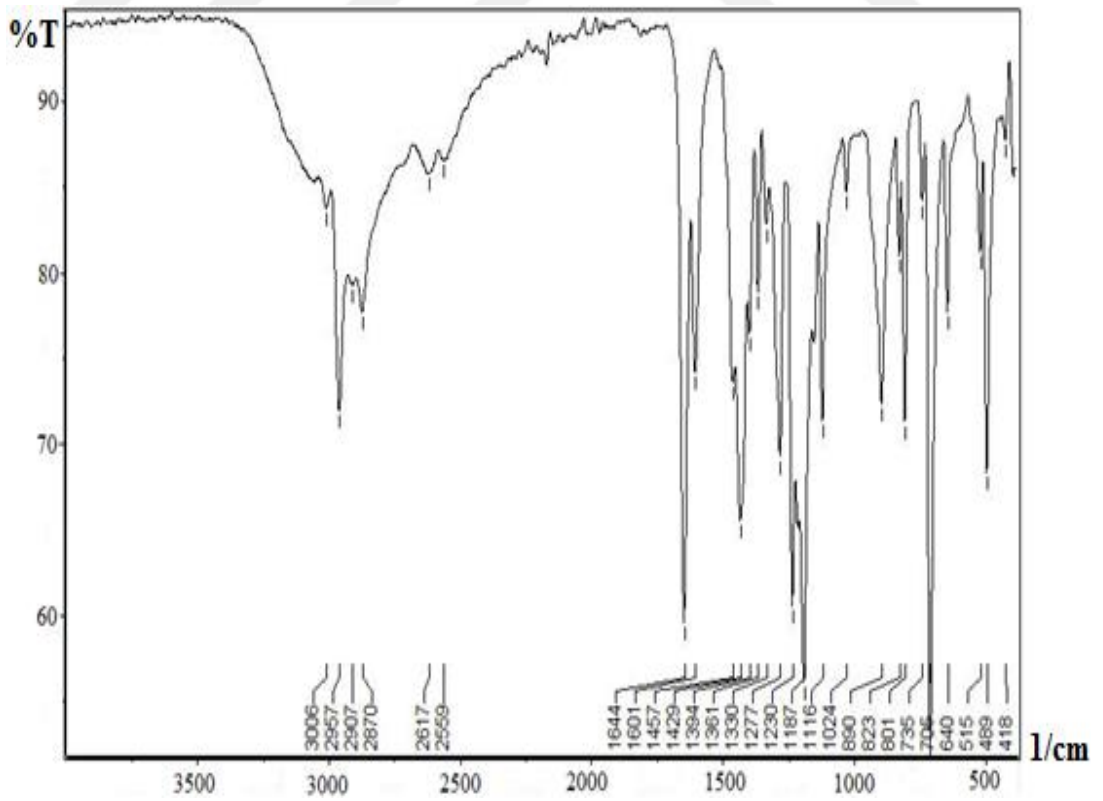
Şekil B.11. 3-Metilsalisilik asite ait FT-IR spektrumu



Şekil B.12. 4-Metilsalisilik asite ait FT-IR spektrumu

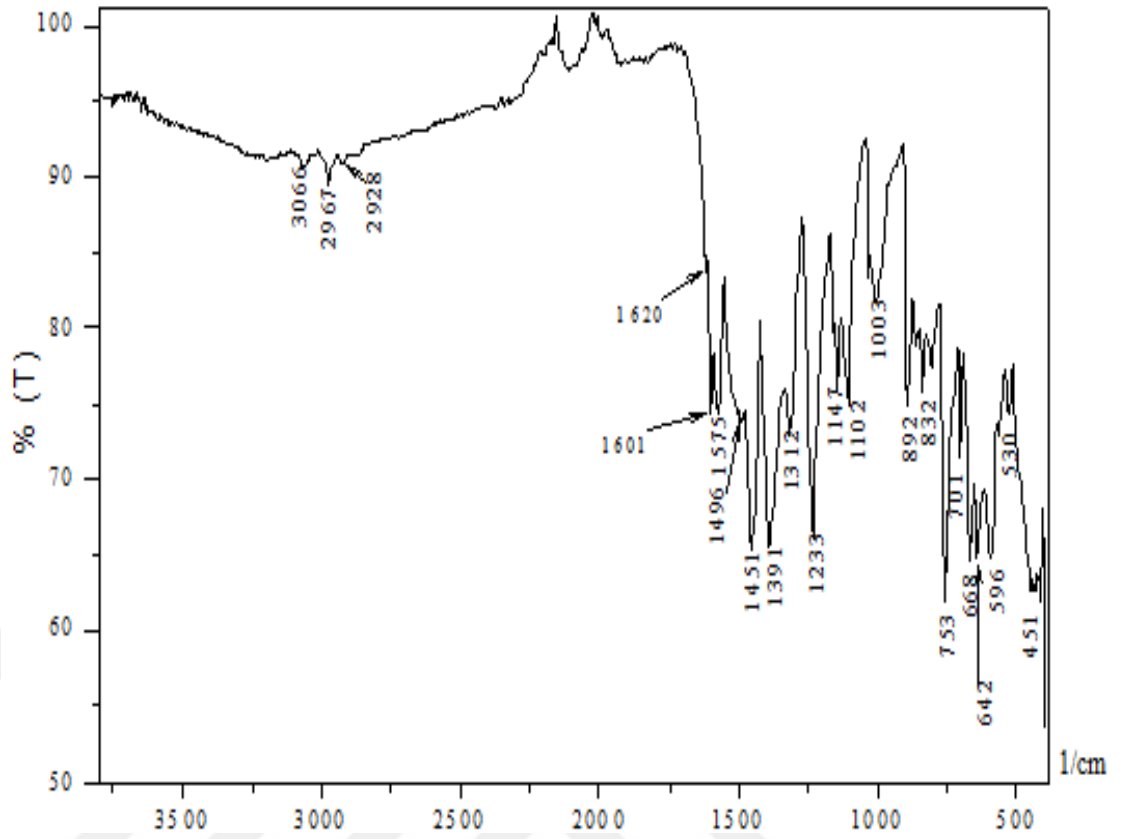


Şekil B.13. 4-Hidroksisalisilik asite ait FT-IR spektrumu

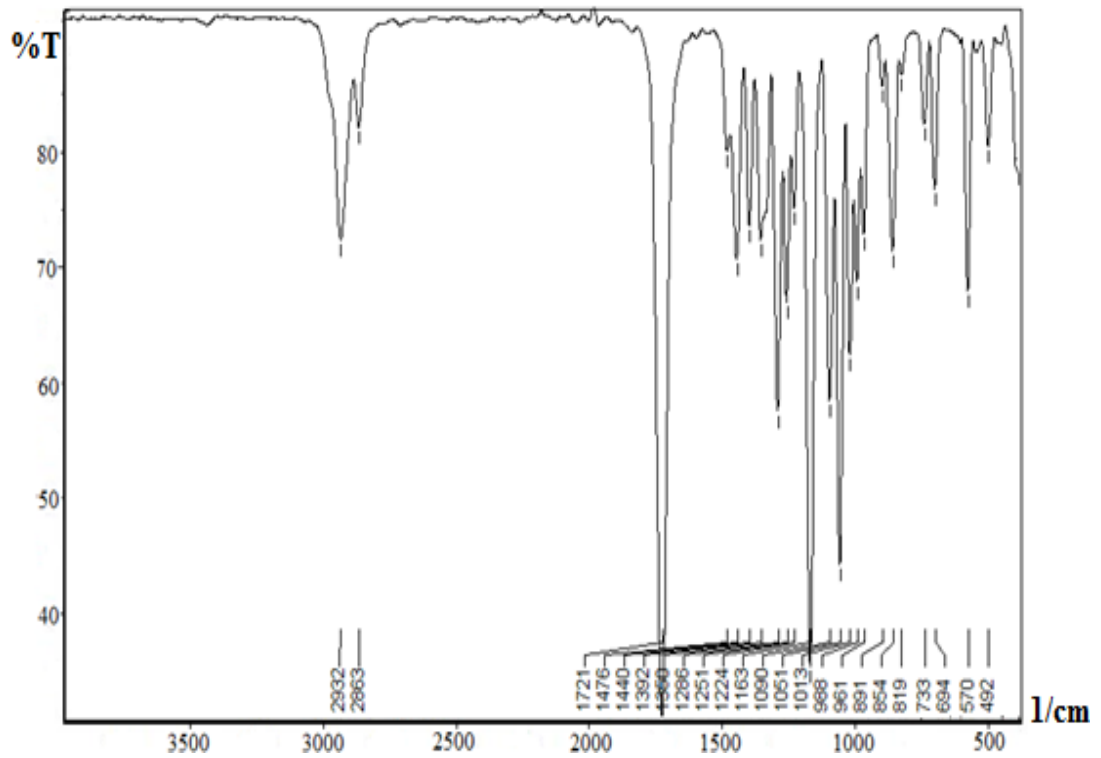


Şekil B.14. 3,5-Ditertbutilsalisilik asite ait FT-IR spektrumu



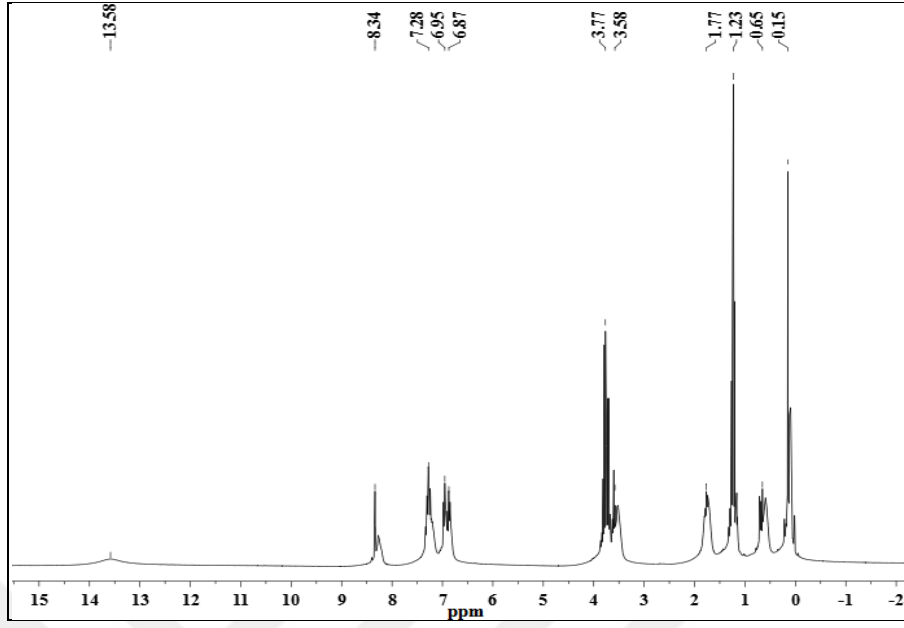


Şekil B.15.  $(SA)_2Ti_2O(OiPr)_2$  Bileşiğine ait FT-IR spektrumu



Şekil B.16.  $\epsilon$ -CL'a ait FT-IR spektrumu

**EK-C.**  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumları



Şekil C.1. SPIMPH<sub>2</sub>'e ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **Yıldız B. C.**, Kayan A., Ti(IV)-Silyliminophenolate Catalysts for  $\epsilon$ -Caprolactone and L-Lactide Polymerization, *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, 2021, **21**, 100416.
- [2] **Yıldız B. C.**, Kayan A., Non-Toxic and Environmentally Friendly Titanium Complexes and Their Effects on  $\epsilon$ -Caprolactone Polymerization, *Catalysis Surveys from Asia*, 2020, **24**, 313-324.
- [3] **Yıldız B. C.**, Kayan A., Preparation of Single-site Tin(IV) Compounds and Their Use in The Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone, *Designed Monomers and Polymers*, 2017, **20**(1), 89-96.
- [4] Uzun G., **Yıldız B.C.**, Kayan A., Zirkonyum Propoksit ve Zirkonyum Bütoksit'in Sübstitüe Salisilik Asit ile Tepkimesi ve Katalizör Etkisi, 32. *Ulusal Kimya Kongresi*, Eskişehir, Türkiye, 17 - 19 Eylül 2020.
- [5] Karayünlü Bozbaş S., **Yıldız B. C.**, Karabulut M., Kayan A., Synthesis and Characterization of Newly Synthesized Schiff Base Ligand and Study Adsorption of Murexide dye, 4th International Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST 2018), Kiev, Ukrayna, 7 - 10 Eylül 2018.
- [6] **Yıldız B. C.**, Kayan A., Synthesis of Tin(IV)  $\alpha$ -Benzoin Oxime Compounds and Their Catalytic Activity over Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone, *International Congress on Chemistry and Materials Science*, Ankara, Türkiye, 2-5 Ekim 2017.
- [7] **Yıldız B. C.**, Kayan A., Synthesis of New Materials of Tin(IV) Compounds and Their Catalytic Activity over Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone, *16<sup>th</sup> EPF European Polymer Congress*, Lyon, France, 2-7 Haziran 2017.
- [8] **Yıldız B. C.**, Karabulut M., Karayünlü Boşbaş S., Kayan A., New and Effective Material for Removal of Murexide Dye from Aqueous Solution, *AACD 2016 International Conference: 10th Aegean Analytical Chemistry Days*, Çanakkale, Türkiye, 29 Eylül - 2 Ekim 2016.
- [9] **Yıldız B. C.**, Kayan A., New and Effective Tin Catalyst and Its Catalitic Activity Over Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone, 28. *Ulusal Kimya Kongresi*, Mersin, Türkiye, 15-21 Ağustos 2016.

- [10] **Yıldız B. C.**, Kayan A., Synthesis of New and Effective Catalysts of Sn and Their Catalytic Activity over Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone, *Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis IUPAC International Symposium*, Sitges, Barcelona, 28 Haziran - 2 Temmuz 2015.
- [11] **Yıldız B. C.**, Kayan A., Synthesis and Investigation of Catalytic Effect of Sn-SPİMP and Sn-SPAMP Compounds, *V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi*, Mersin, Türkiye, 22-25 Nisan 2015.



## ÖZGEÇMİŞ

İlkokulu ve ortaokulu Fatih İlköğretim Okulu'nda, lise öğrenimini ise Sinop Anadolu Öğretmen Lisesi'nde tamamladı. 2007 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde başladığı üniversite eğitimini 2012 yılında, Kimyager olarak, onur derecesi ile tamamladı. 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimini tamamladı. 2016 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda doktora programına başladı. 2014 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır. Yabancı dili İngilizce'dir.

