

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ZİRKONYUM PROPOKSİT VE ZİRKONYUM BÜTOKSİT'İN  
SALİSİLAT TÜREVLERİYLE OLUŞTURDUKLARI  
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU VE  
ε-KAPROLAKTONUN HALKA AÇMA  
POLİMERİZASYONUNDA UYGULANMASI**

**GAMZE UZUN**

**KOCAELİ 2021**

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

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ZİRKONYUM PROPOKSİT VE ZİRKONYUM BÜTOKSİT'İN SALİSİLAT  
TÜREVLERİYLE OLUŞTURDUKLARI KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU VE  $\epsilon$ -KAPROLAKTONUN HALKA AÇMA  
POLİMERİZASYONUNDA UYGULANMASI**

**GAMZE UZUN**

**Prof.Dr. Asgar KAYAN**  
**Danışman, Kocaeli Üniv.**

.....

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

.....

**Doç.Dr. Gülnur ARABACI**  
**Jüri Üyesi, Sakarya Üniv.**

.....

**Tezin Savunulduğu Tarih:11.06.2021**

## **ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans öğrenimim boyunca bilgi ve tecrübelerinden yararlanma imkanı bulduğum danışman hocam sayın Prof. Dr. Asgar KAYAN'a bu süreçte ki desteği, sabrı ve anlayışı için çok teşekkür ederim.

Tez çalışmamın deneysel kısmında verdiği bilgiler ile yol gösteren ve her türlü yardımlarından dolayı Arş. Gör. Begüm Canan YILDIZ'a teşekkür ederim.

Tüm eğitim hayatım boyunca gerek maddi gerek manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen ve her zaman yanımda olan annem Hatice UZUN ve babam Mustafa UZUN' a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs-2021

Gamze UZUN

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR .....	i
İÇİNDEKİLER .....	ii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	iv
TABLolar DİZİNİ .....	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	ix
ÖZET .....	x
ABSTRACT .....	xi
GİRİŞ .....	1
1.KATALİZÖRLER .....	3
1.1. Katalizörlerde Aranılan Özellikler .....	4
1.1.1. Katalizörlerde aktivite .....	4
1.1.2. Katalizörlerde seçicilik .....	5
1.1.3. Katalizörlerde kararlılık .....	5
1.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması .....	5
1.2.1. Homojen katalizörler .....	5
1.2.2. Heterojen katalizörler .....	6
1.3. Katalizör Hazırlama Yöntemleri .....	7
1.3.1. Emdirme yöntemi .....	7
1.3.2. Birlikte çöktürme yöntemi .....	8
1.3.3. Sol-jel yöntemi .....	8
1.3.3.1. Sol-jel prosesinin avantajları .....	11
1.3.3.2. Sol-jel prosesinin dezavantajları .....	11
1.3.3.4. Sol-jel prosesinde kullanılan maddeler .....	12
1.4. Metal Alkolatlar .....	14
1.4.1. Metal alkolatların tepkimeleri .....	14
1.4.1.1. Hidroliz tepkimesi .....	14
1.4.1.2. Kondenzasyon tepkimesi .....	15
1.4.2. Metal alkolatların kimyasal modifikasyonu (Şelatlaşma) .....	17
2. POLİMERLER .....	18
2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması .....	18
2.3. Polimerlerde Molekül Ağırlığı .....	23
2.3.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ) .....	24
2.3.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) .....	24
2.3.3. Viskozite-ortalama molekül ağırlığı ( $M_v$ ) .....	25
2.3.4. z-Ortalama molekül ağırlığı ( $M_z$ ) .....	26
2.4. Polimerlerde Molekül Ağırlık Dağılımı .....	27
2.5. GPC Tekniği ile Molekül Ağırlığı Tayini .....	27
2.6. Camsı Geçiş Sıcaklığı .....	29
2.7. Halka Açılma Polimerizasyonu (Ring-Opening Polymerization (ROP)) .....	30
2.7.1. Katyonik polimerizasyon .....	31
2.7.2. Anyonik polimerizasyon .....	34
2.7.3. Koordinasyon-yerleştirme polimerizasyonu .....	35
3. LİTERATÜR TARAMASI .....	36

4. MATERYAL VE YÖNTEM .....	67
4.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	67
4.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar .....	68
4.3. Yöntem.....	69
4.3.1. Katalizörlerin hazırlanması.....	69
4.3.1.1. Zirkonyum(IV)propoksit ve 4-metilsalisilik asit esaslı katalizörün hazırlanması (1:2) .....	72
4.3.1.2. Zirkonyum(IV)propoksit ve 3-metilsalisilik asit esaslı katalizörün hazırlanması (1:2) .....	73
4.3.1.3. Zirkonyum(IV)propoksit ve salisilik asit esaslı katalizörün hazırlanması (1:2) .....	74
4.3.1.4. Zirkonyum(IV)propoksit ve 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit esaslı katalizörün hazırlanması (1:2) .....	74
4.3.1.5. Zirkonyum(IV)bütoksit ve 3-metilsalisilik asit esaslı katalizörün hazırlanması (1:2) .....	75
4.3.1.6. Zirkonyum(IV)bütoksit ve 4-metil salisilik asit esaslı katalizörün hazırlanması (1:2) .....	76
4.3.1.7. Zirkonyum(IV)bütoksit ve salisilik asit esaslı katalizörün hazırlanması (1:2) .....	76
4.3.1.8. Zirkonyum(IV)bütoksit ve 3,5-di-tert-bütilsalisilik esaslı katalizörün hazırlanması (1:2) .....	77
4.3.2. Katalizörlerin halka açılma polimerizasyonunda kullanılması .....	78
5. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	79
5.1. Katalizör Sonuçlarının Değerlendirilmesi .....	79
5.1.1. Zirkonyum(IV)propoksit ve 4-metilsalisilik asit esaslı katalizörün değerlendirilmesi .....	79
5.1.2. Zirkonyum(IV)propoksit ve 3-metilsalisilik asit esaslı katalizörün değerlendirilmesi: .....	82
5.1.3. Zirkonyum(IV)propoksit ve salisilik asit esaslı katalizörün değerlendirilmesi .....	84
5.1.4. Zirkonyum(IV)propoksit ve 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit esaslı katalizörün değerlendirilmesi .....	86
5.1.5. Zirkonyum(IV)bütoksit ve 3-metilsalisilik asit esaslı katalizörün değerlendirilmesi.....	88
5.1.6. Zirkonyum(IV)bütoksit ve 4-metilsalisilik asit esaslı katalizörün değerlendirilmesi.....	91
5.1.7. Zirkonyum(IV)bütoksit ve salisilik asit esaslı katalizörün değerlendirilmesi .....	94
5.1.8. Zirkonyum(IV)bütoksit ve 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit esaslı katalizörün değerlendirilmesi.....	96
5.2. Katalizörlerin Halka Açma Polimerizasyonunda Kullanılması .....	102
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	109
KAYNAKLAR.....	111
EKLER.....	116
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER.....	120
ÖZGEÇMİŞ .....	121

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyonların enerji-zaman grafiği.....	3
Şekil 1.2.	Heterojen katalizörlerin reaksiyon mekanizması .....	7
Şekil 1.3.	Sol-jel prosesinin genel mekanizması ve kserojel oluşumu .....	9
Şekil 1.4.	Metal alkoksitlerin sol-jel prosesi ile ürettiği malzemeler.....	10
Şekil 1.5.	Hidroliz tepkimesinin basitçe gösterimi .....	15
Şekil 1.6.	Alkoksilasyon mekanizması .....	16
Şekil 1.7.	Oksolasyon mekanizması.....	16
Şekil 1.8.	Olasyon mekanizması .....	16
Şekil 2.1.	Kimyasal mimarisine göre polimer zincirleri .....	19
Şekil 2.2.	Poli(etilen tereftalat) (PET) sentezi (etilen glikol + tereftalik asit) .....	20
Şekil 2.3.	Benzoil peroksitin benzoil oksid radikale dönüşümü .....	21
Şekil 2.4.	Benzoil oksid radikallerinin vinil klorür monomerlerine katılımı .....	21
Şekil 2.5.	(a) Ostwald viskozimetresi (b) Ubbelohde viskozimetresi .....	25
Şekil 2.6.	Polimerlerin ortalama molekül ağırlık türlerinin dağılım eğrisi.....	26
Şekil 2.7.	GPC cihazı .....	28
Şekil 2.8.	Polipropilen ve polistirenin $T_c$ sıcaklıkları .....	29
Şekil 2.9.	Polimetil metakrilatın $T_c$ sıcaklığı.....	30
Şekil 2.10.	$\gamma$ -hidroksibütirik asidin kondenzasyonu sonucu $\gamma$ -bütirolakton oluşumu .....	31
Şekil 2.11.	Lewis asiti ile gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonun başlama adımı .....	32
Şekil 2.12.	Lewis asiti ile gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonun büyüme adımı .....	32
Şekil 2.13.	Lewis asiti ile gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonun sonlanma adımı .....	33
Şekil 2.14.	Kuvvetli protonik asit kullanarak gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonun büyüme adımı.....	33
Şekil 2.15.	Kuvvetli protonik asit kullanarak gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonun sonlanma adımı .....	34
Şekil 2.16.	Anyonik başlatıcılarla gerçekleştirilen halka açılma polimerizasyonunun genel mekanizması .....	34
Şekil 3.1.	$\epsilon$ -kaprolakton monomerinin salisilat-zirkonyum bileşiklerinin merkezi zirkonyum atomuna saldırısı .....	37
Şekil 3.2.	Gowda ve arkadaşları tarafından önerilen aktive monomer mekanizması .....	38
Şekil 3.3.	$R_1O^-$ grubunun IPGE'nin CHR karbonuna saldırma mekanizması .....	39
Şekil 3.4.	Reyes-Lopez ve Richa tarafından önerilen reaksiyon mekanizması .....	40

Şekil 3.5.	Reyes-Lopez ve Richa'nın hidroksilik türlerin varlığında molibden(VI)oksit( $\text{MoO}_3$ ) ile $\epsilon$ -kaprolakton polimerizasyonu için önerdiği mekanizma .....	40
Şekil 3.6.	L-Laktit (LLA)'in halka açma polimerizasyonu .....	41
Şekil 3.7.	$\epsilon$ -kaprolaktonun kalay(IV)karboksilat ile polimerizasyonu için önerilen mekanizma .....	43
Şekil 3.8.	Alüminyum komplekslerinin sentezi 1-3 .....	45
Şekil 3.9.	Pan ve arkadaşlarının önerdiği halka açma polimerizasyonu için önerdiği halka açma polimerizasyonu.....	46
Şekil 3.10.	GPTS'nin polimerizasyon mekanizması .....	47
Şekil 3.11.	Al, Ti ve Zr-perfloroheptanoat komplekslerinin yapıları .....	48
Şekil 3.12.	Yıldız ve Kayan tarafından önerilen halka açma polimerizasyonu.....	49
Şekil 3.13.	Titanyum kompleksi ile katalize edilen $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açma polimerizasyonu.....	50
Şekil 3.14.	Zr( $\text{O}^n\text{Pr}$ ) <sub>4</sub> ve TAMPH arasındaki reaksiyon .....	52
Şekil 3.15.	Zr( $\text{O}^n\text{Pr}$ ) <sub>4</sub> ve TIMPH arasındaki reaksiyon.....	52
Şekil 3.16.	$\epsilon$ -kaprolaktonun metal-alkolat bileşiğinin metal merkezine saldırısı (I:birinci adım, II:ikinci adım).....	53
Şekil 3.17.	Prasanth ve arkadaşlarının sentezlediği zirkonyum(IV) türevleri .....	55
Şekil 3.18.	<sup>C1MO</sup> BTP-H ve grup IV metal komplekslerinin sentetik yolları 1-3 .....	57
Şekil 3.19.	Umare ve arkadaşları tarafından sentezlenen Ti kompleksleri 1-6 .....	57
Şekil 3.20.	Umare ve arkadaşları tarafından önerilen halka açma polimerizasyonu.....	58
Şekil 3.21.	2a ve 2b komplekslerinin sentezi .....	59
Şekil 3.22.	Sırasıyla 2a ve 2b komplekslerinin molekül yapıları .....	60
Şekil 3.23.	Ti(IV)n-propoksit, Ti(IV)n-bütoksit, Ti(IV)2-etil-hekzoksit ve Ti(IV)t-bütoksit komplekslerinin yapıları.....	61
Şekil 3.24.	Sırasıyla Al(III)etoksit, Al(III)izopropoksit, Al(III)tert-bütoksit, Al(III)sek-bütoksit .....	62
Şekil 3.25.	Hu ve arkadaşları tarafından önerilen reaksiyon mekanizması .....	63
Şekil 3.26.	2,6-bis(hidroksialkil) piridin ligantlarının ve ilişkili titanyum komplekslerinin sentezi.....	64
Şekil 3.27.	Potasyum komplekslerinin hazırlanması .....	65
Şekil 3.28.	$\epsilon$ -kaprolaktonun Al kompleksleri ile polimerizasyonu.....	66
Şekil 4.1.	Katalizör hazırlama düzeneği .....	69
Şekil 4.2.	Polimerizasyon düzeneği .....	78
Şekil 5.1.	Zirkonyum(IV)propoksit ile 4-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün FTIR spektrumu .....	80
Şekil 5.2.	Zirkonyum(IV)propoksit ile 4-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	81
Şekil 5.3.	Zirkonyum(IV)propoksit ile 4-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	81
Şekil 5.4.	Zirkonyum(IV)propoksit ile 3-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün FTIR spektrumu .....	82

Şekil 5.5.	Zirkonyum(IV)propoksit ile 3-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	83
Şekil 5.6.	Zirkonyum(IV)propoksit ile 3-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	84
Şekil 5.7.	Zirkonyum(IV)propoksit ile salisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün FTIR spektrumu .....	85
Şekil 5.8.	Zirkonyum(IV)propoksit ile salisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	86
Şekil 5.9.	Zirkonyum(IV)propoksit ile 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün FTIR spektrumu .....	87
Şekil 5.10.	Zirkonyum(IV)propoksit ile 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	88
Şekil 5.11.	Zirkonyum(IV)bütoksit ile 3-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün FTIR spektrumu .....	89
Şekil 5.12.	Zirkonyum(IV)bütoksit ile 3-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	90
Şekil 5.13.	Zirkonyum(IV)bütoksit ile 3-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	91
Şekil 5.14.	Zirkonyum(IV)bütoksit ile 4-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün FTIR spektrumu .....	92
Şekil 5.15.	Zirkonyum(IV)bütoksit ile 4-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	93
Şekil 5.16.	Zirkonyum(IV)bütoksit ile 4-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	94
Şekil 5.17.	Zirkonyum(IV)bütoksit ile salisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün FTIR spektrumu .....	95
Şekil 5.18.	Zirkonyum(IV)bütoksit ile salisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	96
Şekil 5.19.	Zirkonyum(IV)bütoksit ile 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit reaksiyonun oluşan ürünün FTIR spektrumu .....	97
Şekil 5.20.	Zirkonyum(IV)bütoksit ile 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	98
Şekil 5.21.	Zirkonyum(IV)bütoksit ile 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	99
Şekil 5.22.	Sentezlenen katalizörler (1-4) için önerilen yapı .....	99
Şekil 5.23a.	Sentezlenen katalizör 1'in kütle spektrumu .....	100
Şekil 5.23b.	Sentezlenen katalizör 5'in kütle spektrumu.....	
Şekil 5.24.	(3-Me-SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> O(O <sup>n</sup> Pr) <sub>2</sub> bileşiğinin (Katalizör 2) TGA'sı .....	101
Şekil 5.25.	Zirkonyum bileşikleriyle ε-kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu için önerilen mekanizma .....	102
Şekil 5.26.	Saf ε-kaprolaktonun <sup>1</sup> H-NMR rezonansları .....	103
Şekil 5.27.	Zr(O <sup>n</sup> Bu) <sub>4</sub> -4-metilsalisilat'ın kullanılmasıyla elde edilen polikaprolaktonun <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	103
Şekil 5.28.	Saf ε-kaprolaktonun <sup>13</sup> C-NMR rezonansları .....	104
Şekil 5.29.	(4-Me-SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Bu) <sub>2</sub> O bileşiği ile polimerleştirilen ε-kaprolakron monomerinin GPC spektrumu .....	105
Şekil 5.30.	(SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Bu) <sub>2</sub> O bileşiği ile polimerleştirilen ε-kaprolakron monomerinin GPC spektrumu .....	105



Şekil 5.31.	Katalizör <b>6</b> ( $Zr(O^iBu)_4$ -4-metilsalisilat) ile hazırlanan PCL'nin DSC termogramı .....	108
Şekil A.1.	Zirkonyum(IV)propoksit ile salisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün $^{13}C$ -NMR spektrumu .....	117
Şekil A.2.	Zirkonyum(IV)propoksit ile 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün $^{13}C$ -NMR spektrumu .....	117
Şekil A.3.	Zirkonyum(IV)bütoksit ile salisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün $^{13}C$ -NMR spektrumu .....	118
Şekil B.1.	$(SA)_3Zr_2(O^iPr)_2O$ bileşiği ile polimerleştirilen $\epsilon$ -kaprolakron monomerinin GPC spektrumu .....	119
Şekil B.2.	$(SA)_3Zr_2(O^iPr)_2O$ bileşiği ile polimerleştirilen $\epsilon$ -kaprolakron monomerinin GPC spektrumu .....	119
Şekil B.3.	$(3-Me-SA)_3Zr_2(O^iBu)_2O$ bileşiği ile polimerleştirilen $\epsilon$ -kaprolakron monomerinin GPC spektrumu .....	119



## TABLolar DİZİNİ

Tablo 1.1.	Sol-jel prosesinde kullanılan bazı çıkış maddeleri.....	13
Tablo 3.1.	GPC ölçümlerinden elde edilen PCL verileri.....	44
Tablo 3.2.	DSC ölçümlerinden elde edilen ve hesaplanan PCL verileri .....	44
Tablo 3.3.	GPC ölçümlerinden elde edilen GPTS polimerleri için veriler.....	47
Tablo 3.4.	TAMP-Ti katalizörlerinin GPC ölçüm sonuçları .....	53
Tablo 4.1.	DeneySEL çalışmada kullanılan kimyasallar.....	67
Tablo 4.2.	Metal alkolatların molekül yapıları ve ağırlıkları .....	70
Tablo 4.3.	Ligantların molekül yapıları ve ağırlıkları .....	71
Tablo 5.1.	GPC ölçümlerinden elde edilen PCL polimerleri için sonuçlar (90 °C).....	106
Tablo 5.2.	GPC ölçümlerinden elde edilen PCL Polimerleri için sonuçlar (110 °C).....	107

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Da	: Dalton
$1/\lambda$	: Dalga Sayısı
$M_w$	: Kütlece Ortalama Molekül Kütlesi (Da)
$M_n$	: Sayıca Ortalama Molekül Kütlesi (Da)
N	: Koordinasyon Sayısı
T	: Sıcaklık, (°C)
%T	: Yüzde Geçirgenlik
Z	: Metal Atomunun Kısmi Yüğü

### Kısaltmalar

FTIR	: Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi
GPC	: Gel Permeation Chromatography ( Jel Geçirgenlik Kromatografisi)
HI	: Heterojenlik İndeksi
M	: Metal
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
OR	: Alkoksı Grubu
PCL	: Polycaprolactone (Polikaprolakton)
ROP	: Ring Opening Polymerization (Halka Açılma Polimerizasyonu)
$Zr(O^iBu)_4$	: Zirkonyum(IV)bütoksit
$Zr(O^iPr)_4$	: Zirkonyum(IV)propoksit

# ZİRKONYUM PROPOKSİT VE ZİRKONYUM BÜTOKSİT'İN SALİSİLAT TÜREVLERİYLE OLUŞTURDUKLARI KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU VE $\epsilon$ -KAPROLAKTONUN HALKA AÇMA POLİMERİZASYONUNDA UYGULANMASI

## ÖZET

Bu çalışmada zirkonyum propoksit ( $Zr(O^iPr)_4$ ) ve zirkonyum bütoksit'in ( $Zr(O^iBu)_4$ ) süstitüye salisilik asit ile 1:2 mol oranıyla gerçekleştirilmiş ve oluşturulan bileşiklerin yapısı spektroskopik yöntemlerle karakterize edildikten sonra bu bileşikler katalizör olarak  $\epsilon$ -kaprolaktonun ( $\epsilon$ -CL) halka açma polimerizasyonunda kullanılmıştır. Oluşan polikaprolaktonun kütlesi jel-geçirgenlik kromatografisiyle (GPC) ve yapısı  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR ve FT-IR spektroskopisiyle karakterize edilmiştir. Halka açma polimerizasyonu deneyleri çeşitli sıcaklıklarda, çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmiştir. Spektroskopik yöntemlerle bulunan sonuçların monomer değerinden farklı olması ve GPC sonuçlarının oligomer değerinden büyük olması halka açma polimerizasyonunun başarılı bir şekilde gerçekleştiğinin ve dağılım indeksinin bir civarında olması oluşan polimerlerin düzgün ve büyüyebilir olduğunu göstermektedir.

**Anahtar Kelimeler:** Katalizör, Polimerizasyon, Zirkonyum Alkolatlar,  $\epsilon$ -kaprolakton.

# **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZIRCONIUM PROPOXIDE AND ZIRCONIUM BUTOXIDE COMPLEXES WITH SALICYLATE DERIVATIVES AND APPLICATION OF $\epsilon$ -CAPROLACTONE IN RING OPENING POLYMERIZATION**

## **ABSTRACT**

In this study, the reaction of zirconium propoxide ( $Zr(O^iPr)_4$ ) and zirconium butoxide ( $Zr(O^iBu)_4$ ) with substituted salicylic acid was carried out with a molar ratio 1:2 and after the structure of the compounds formed was characterized by spectroscopic methods, these compounds were used as catalysts in the ring opening polymerization of  $\epsilon$ -caprolactone ( $\epsilon$ -CL). The molecular mass of the polycaprolactone formed was characterized by gel-permeation chromatography (GPC) and its structure was characterized by  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, FT-IR spectroscopy. Ring opening polymerization experiments were carried out in a solvent-free environment at various temperatures. The fact that the results found by spectroscopic methods differ from the monomer value and the GPC results are greater than the oligomer value indicates that the ring opening polymerization has been successfully carried out and the dispersion index is around one that the polymers formed are straight and growable.

**Keywords:** Catalyst, Polymerization, Zirconium Alcoholates,  $\epsilon$ -caprolactone.

## GİRİŞ

Katalizörler genel olarak ‘kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkimeyi hızlandıran ve tepkime sonunda kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik olmayan maddelerdir’ ifadesiyle tanımlanmaktadır [1]. Katalizörlerin endüstri ve laboratuvarlar başta olmak üzere geniş kullanım alanları mevcuttur. Endüstri ve tarımın önemli girdilerinden olan amonyak ( $\text{NH}_3$ ),  $\text{H}_2$ 'nin  $\text{N}_2(\text{g})$  ortamında FeO katalizörlüğünde yaklaşık olarak 400-600 °C’de ve 150-600 atm basınçta katalitik indirgenmesiyle oluşmaktadır. Üretilen amonyanın %20’si doğrudan gübrelemede; %60’ı diğer gübrelemede; %19’u kimyasal ara ürün olarak; kalan %1’lik kısmı ise diğer çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır. Ayrıca, katalizörler kirleticilerin yok edilmesinde önemli rol oynadıklarından çevre dostudurlar.

Polimerler de tıpkı katalizörler gibi endüstride önemli bir yere sahiptirler. Polimerleri doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayırmak mümkündür. Doğal polimerlere DNA ve RNA (polinükleotitler), selüloz, nişasta (polisakkaritler) örnek olarak gösterilebilir [2]. Sentetik polimerlere ise, tez çalışmamı da kapsayan poliesterleri örnek verebiliriz. Poliesterler yapısında ‘ester’ fonksiyonel grubunu içeren yoğuşma polimerleridirler [3]. Özellikle poli( $\epsilon$ -kaprolakton)(PCL), poli(laktit)(PLA) gibi alifatik poliesterler ve bunların kopolimerleri, biyolojik olarak parçalanabilirlikleri, biyoyumlulukları ve geçirgenlikleri nedeniyle çeşitli alanlarda geniş uygulanabilirlik göstermektedir [4]. PCL ve PLA’nın sentezlenmesi için yapılan birçok çalışmalar neticesinde, halka açma polimerizasyonu (ROP) en etkili ve en yaygın kullanılan yöntem olmuştur [4].

Bu tez çalışması iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölüm,

$\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$  ve  $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  metal alkolatlarının salisilik asit, 3-metilsalisilik asit, 4-metilsalisilik asit, 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit ligantlarıyla modifiye edilerek yeni özelliklere sahip katalizörlerin sentezlenmesi ve bu katalizörlerin spektroskopik (FTIR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ ), elemental ve kütle analiz yöntemleriyle karakterizasyonunu kapsamaktadır.

İkinci bölüm,

Sentezlenen bu katalizörlerin  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açma polimerizasyonunda kullanılması ve elde edilen poli( $\epsilon$ -kaprolakton) polimerlerinin jel-geçirgenlik kromatografisi (GPC) tekniğiyle molekül ağırlıklarının ve molekül ağırlık dağılımlarının tayin edilmesini kapsamaktadır.

Mevcut çalışmanın amacı, metal alkoksitin çift dişli ve daha kararlı ligantlarla süstitüsüyonu ile alkoksi sayısını azaltmak ve polimerleşme sırasında halkalı yapının seçimli olarak açılmasını sağlayarak daha düzgün yapı ve daha aktif polimerler elde etmektir.

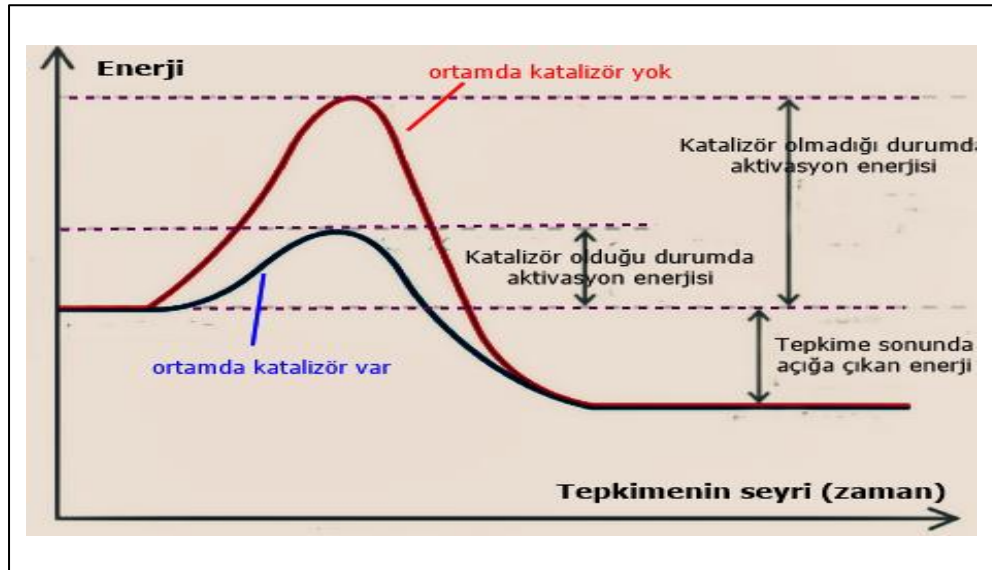


## 1.KATALİZÖRLER

Katalizör terimi, ilk kez 1835'te İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından kullanılmıştır. Berzelius'a göre katalizör, reaksiyona giren reaktanların bağlarını çözerek reaksiyonu daha hızlı bir şekilde gerçekleştiren maddedir [5].

Katalizör Yunanca 'çözülme/gevşeme' anlamına gelen, kimyasal tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek tepkimeyi hızlandıran, tepkimede harcanmaksızın ve tepkime sonunda genellikle fiziksel yapısı değişse bile kimyasal yapısında herhangi bir değişiklik meydana gelmeyen maddeler olarak tanımlanabilir. Katalizörler, kimyasal bir tepkimede reaktanların ve ürünlerin enerjilerine etki etmezler. Dolayısıyla tepkimenin termodinamiğiyle ilgili olmayıp, kinetiğiyle ilgilidir [1].

Şekil 1.1'de katalizörlü ve katalizörsüz ortamda gerçekleştirilen reaksiyonların enerji-zaman grafiği verilmiştir.



Şekil 1.1. Katalizörlü ve katalizörsüz reaksiyonların enerji-zaman grafiği [6]



Reaksiyon ortamına hiçbir şey katılmadığında reaksiyonun mevcut bir aktifleşme enerjisi vardır. Aktifleşme enerjisi çok yüksek olan reaksiyonların gerçekleşebilmesi için çok yüksek sıcaklık gerekir. Katalizörler, bu tip reaksiyonlarda aktifleşme enerjisini düşürerek tepkimenin hızını arttırlar ve yüksek sıcaklıklar yerine düşük sıcaklıklarda reaksiyonun gerçekleşmesini sağlarlar [5].

Enzim adı verilen katalizörlerin, vücut sıcaklığını 36.5 °C' de sabit tutarak vücuttaki tüm biyokimyasal tepkimeleri bu sıcaklıkta gerçekleştirmesi bu duruma güzel bir örnektir [5].

Katalizörlerin küçük miktarlarının oldukça etkili olduğunu ve kendisinden çok yüksek ağırlığa sahip olan maddelerin reaksiyonlarını katalizleyebileceğini söyleyebiliriz [5].

Katalizör, çift yönlü (tersinir) bir reaksiyonun denge durumuna etki etmez, dengedeki maddelerin bağıl konsantrasyonlarını değiştirmez, yalnızca tepkimeyi hızlandırarak reaksiyonun daha kısa sürede dengeye ulaşmasını sağlar. Yani bir reaksiyonun katalizörsüz ortamda gerçekleşmesi ve dengeye ulaştığındaki reaksiyona giren maddelerin miktarı, katalizörlü bir ortamda gerçekleştirilen reaksiyonun dengedeki maddelerinin miktarına eşittir [5].

Metalik bileşikler ve metal tozları yaygın olarak kullanılan katalizörlerdir [5].

## **1.1. Katalizörlerde Aranılan Özellikler**

Katalizörlerde 3 önemli özellik aranmaktadır. Bunlar:

1. Aktivite
2. Seçicilik
3. Kararlılık

### **1.1.1. Katalizörlerde aktivite**

Aktivite, bir reaksiyonun katalizör varlığında ne kadar hızlı gerçekleşebileceğinin bir göstergesi ya da elde edilmesi gereken ürüne ne kadar kısa sürede ulaşılabilmesinin bir ölçüsü olarak tanımlanabilir [7].

Aktivite genellikle sıcaklıkla artış gösterse de fazla sıcaklık artışı katalizörün ömrünün kısalmasına ve katalizörün aktivitesini kaybetmesine neden olur. Bu durum hem seçiciliğin hem de verimliliğin azalmasına yol açar [8,9].

### **1.1.2. Katalizörlerde seçicilik**

Katalizörlerde seçicilik, birden fazla reaksiyonun gerçekleştiği sistemlerde, istenen reaksiyonda katalizörün daha aktif olması durumudur [7].

Katalizörlerde seçiciliğin iyi olması reaksiyon sonucunda oluşan ürünlerin kolaylıkla saflaştırılmasını sağlar. Ayrıca düşük verimli proseslerde istenen ürünün oluşum hızını arttırır [7].

### **1.1.3. Katalizörlerde kararlılık**

Katalizör, kimyasal bir tepkimede herhangi bir değişikliğe uğramadan tepkimeyi ilerleten ve dengeye ulaştıran hızlandırıcı faktördür. Katalizörün bu yapısal özelliğini tepkime sonrasında da koruyabilmesi kararlılık olarak tanımlanmaktadır. Kısacası kararlılık katalizörün ömrü anlamına gelip, kararlılığı yüksek olan katalizörlerin daha uzun ömürlü olabileceğini söyleyebiliriz. Ancak reaksiyon sırasında açığa çıkan bazı gazlar katalizör zehirlenmesine neden olabilir ve reaksiyon sonrasında katalizörün kullanılma derecesine bağlı olarak bazı bozulmalar meydana gelebilir [7,9].

## **1.2. Katalizörlerin Sınıflandırılması**

Katalizörler, homojen ve heterojen katalizörler olarak ikiye ayrılırlar.

### **1.2.1. Homojen katalizörler**

Tepkimedeki reaktif ve ürünler ile aynı fazda olan katalizörlerdir. Homojen katalizörlerin aktif bölgelerinin metal ve buna bağlı ligandlardan oluşması yapılarının aydınlatılmasında ve reaksiyon kinetiklerinin spektroskopik yöntemlerle çözümlenmesini sağlar [8].

Uygun reaksiyon ortamında homojen katalizörler yüksek seçicilik gösterirler.

Ancak homojen katalizörlerin sıcaklığa karşı hassas olmaları, oluşan ürünlerin katalizörlerden ve reaktanlardan güçlükle ayrılması ve kullanılan organik çözücülerin toksik etkiye sahip olması gibi dezavantajları da mevcuttur [7,10,11].

Homojen katalizörler; hidrojenasyon, oligomerizasyon, polimerizasyon, hidrosiyandırleme, izomerizasyon ve oksidasyon gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadırlar.

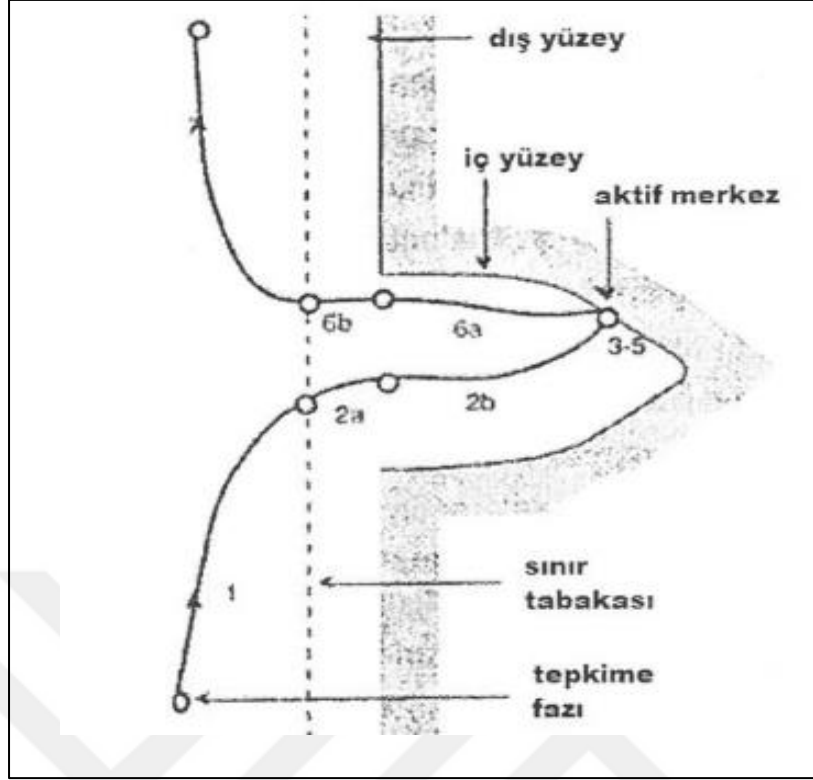
### **1.2.2. Heterojen katalizörler**

Homojen katalizörlerin aksine, tepkimedeki reaktif ve ürünler ile farklı fazda olan katalizörlerdir. Heterojen katalizörler, sadece aktif yüzey alanı bölgesinde tepkimeye giren maddelerle reaksiyon gerçekleştirirler [12]. Ayrıca heterojen katalizörler genellikle katı halde olup, gaz veya sıvı çözeltilerinde reaktanlar katalizörün yüzeyine tutunurlar [13].

Heterojen katalizörlerin moleküler yapılarından dolayı aktif bölgelerinin tanımlanması ve dolayısıyla reaksiyon mekanizmalarının tam olarak bilinmesi zordur. d orbitalleri kısmen boş olmasından dolayı tepkimeye giren maddeleri kimyasal olarak kolaylıkla absorplayabildikleri için genellikle geçiş metalleri heterojen katalizörler olarak kullanılmaktadır [7,12].

Heterojen katalizörlerin reaksiyon mekanizması 7 basamakta gerçekleşir:

- 1.Sınır tabaka boyunca reaktantların katalizör yüzeyine difüzyonu,
  - 2.Reaktantların gözenekler içerisine difüzyonu
  - 3.Reaktantların gözeneklerin iç yüzeyinde adsorpsiyonu,
  - 4.Katalizör yüzeyinde reaktanlardan ürünlerin oluşumu reaksiyonu,
  - 5.Oluşan ürünlerin katalizör yüzeyinde desorpsiyonu,
  - 6.Ürünlerin gözeneklerden dışarı difüzyonu,
  - 7.Ürünlerin aktif merkezden katının dış yüzeyindeki gözeneğe ve katının dış yüzeyinden hidrodinamik sınır tabakasının dış yüzeyine difüzyonu [7,12].
- Şekil 1.2'de bu basamakların genel mekanizmaları gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Heterojen katalizörlerin reaksiyon mekanizması [14]

### 1.3. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

Katalizör hazırlamak için yaygın olarak kullanılan 3 yöntem vardır:

1. Emdirme yöntemi
2. Birlikte çöktürme yöntemi
3. Sol-jel yöntemi (prosesi)

#### 1.3.1. Emdirme yöntemi

Bu yöntem, metal tuzlarının uygun bir çözücü içerisinde çözündürülüp destek üzerine belirli bir sıcaklıkta karıştırılarak emdirilmesiyle gerçekleştirilen basit bir yöntemdir [15]. Emdirme işleminden sonra katalizörler kurutulur ve ısıtma ile metal tuzları oksitleri şeklinde ayrılır. Daha sonra metal oksitler  $N_2$  ile seyreltilmiş  $H_2$  akımı altında ya da CO ile metallere indirgenirler.

İndirgeme işlemi bazen prosese başlanmadan önce de yapılmaktadır. Ancak bu durumda sıcaklık kontrolünde bazı problemler ortaya çıkabilmektedir [16].

### 1.3.2. Birlikte çöktürme yöntemi

Birlikte çöktürme yöntemiyle, metal tuzlarının uygun bir alkali hidroksit çözeltisi veya alkali karbonat çözeltisi ile karıştırılarak çözünmeyen metal hidroksit veya metal karbonat çöktürülür. Bu metal hidroksit ve metal karbonat bileşikleri ısıtma işlemi ile oksitlerine dönüştürülürler. Ayrıca bu yöntemle metal-destek etkileşiminin artırılması sağlanabilir [7,17].

Kolay uygulanabilirliği, saflaştırma kolaylığı, ekonomik açıdan ucuz olması ve basit cihazların kullanılması gibi özelliklerinden dolayı bu yöntem oldukça kullanışlıdır [18]. Bu yöntemde dikkat edilmesi gereken iki özellik vardır:

1.Karıştırma hızının iyi kontrol edilmesi

2.Uygun sıcaklıkta çökme işleminin gerçekleştirilmesidir [18].

Emdirme yöntemiyle hazırlanan katalizörler çöktürme yöntemiyle hazırlanan katalizörlere göre daha geniş yüzey alanlarına ve gözenek yapılarına sahiptirler. Çöktürme yöntemi ise katalizörlerdeki gözenek büyüklüğü ve aktif merkezlerinin kontrollü dağılımı açısından elverişli bir yöntemdir [7].

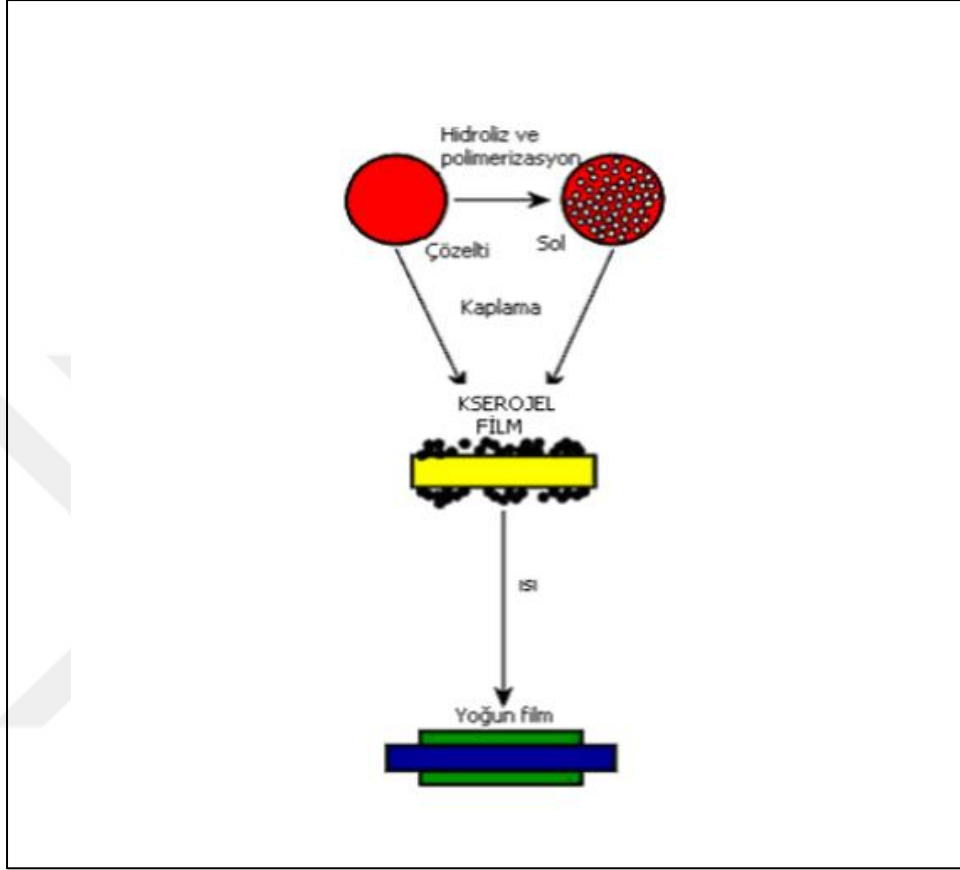
### 1.3.3. Sol-jel yöntemi

Sol-jel terim olarak, ilk kez 1845 yılında M.Ebelmen'in tetraetil silikat'ın  $[Si(OEt)_4]$  havadaki nem ile reaksiyona girmesiyle oluşan camsı katı maddeyi gözlemlemesiyle ortaya çıkmıştır [7]. Bundan dolayı sol-jel prosesi ile yapılan çoğu çalışma tetraetil ortosilikatlara (TEOS) dayanmaktadır [19].

Sol-jel prosesi düşük sıcaklıkta, yüksek saflık ve homojenlikle seramik ve camların üretilmesine olanak sağlayan bir prosestir. Ayrıca sol-jel prosesi optik filmler, biomateriyaller, kompozit materyaller, ince film kaplamalar, sensörler, fiberler, elektroseramikler gibi oldukça geniş bir malzeme üretme potansiyeline sahiptir [19].

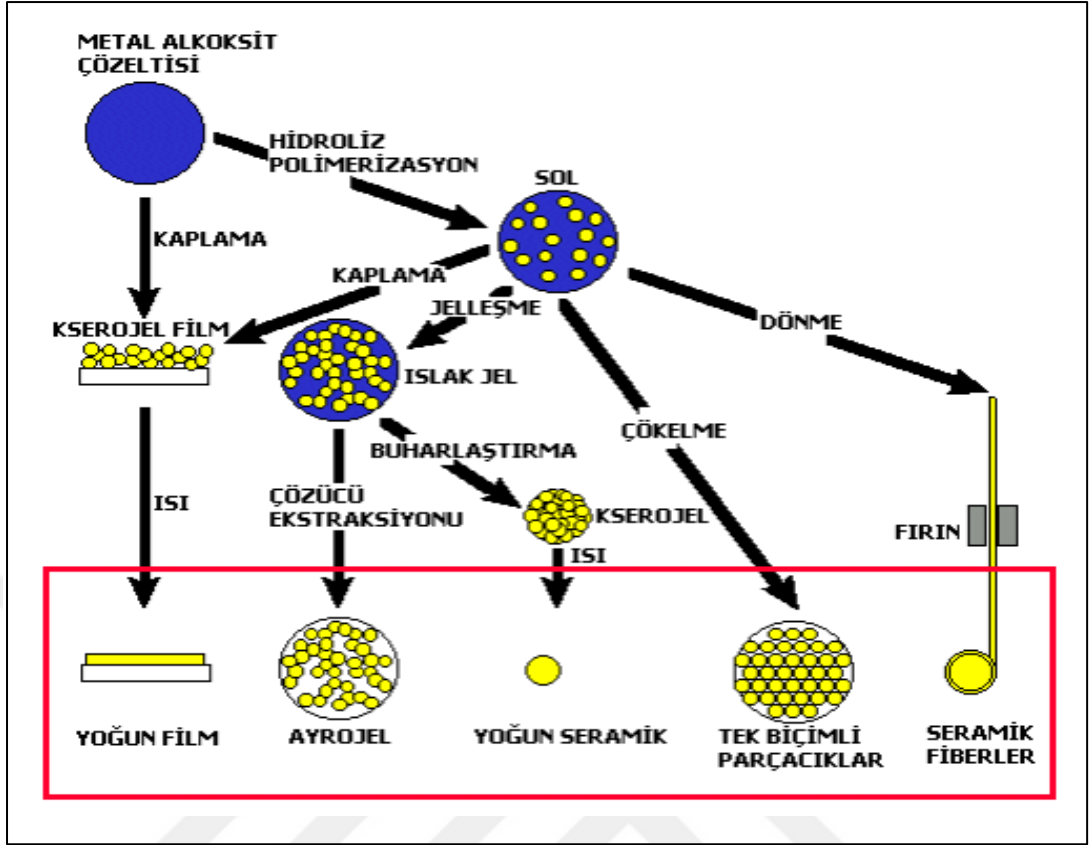
Sol-jel prosesi, sıvı (sol) dan katı (jel) faza geçiş sistemidir. Sol, sıvı faz içerisinde nano(nm) boyutundaki katı partiküllerin asılı kalmasıyla oluşur. Bu katı makromoleküllerinin sıvı faz yani çözücü içerisine daldırılmasıyla jelleşme başlar. Islak jel kurutma ve ısıtma işlemi (25-100°C) tabii tutulduktan sonra yoğun katı materyale (kserojel) dönüşür.

Islak jel içerisindeki sıvı süperkritik koşullarda kurutulursa yüksek gözenekli ve oldukça düşük yoğunluklu madde olarak bilinen ayrojel (aerogel) oluşur [19]. Şekil 1.3'te kserojelin oluşum mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 1.3. Sol-jel prosesinin genel mekanizması ve kserojel oluşumu [19]

Genellikle inorganik metal tozu ya da metal alkoksit gibi metal organik bileşikleri sol'un hazırlanmasında başlangıç materyali olarak kullanılmaktadır. Sol-jel prosesinde başlangıç maddesi olarak metal alkoksitler kullanıldığında oluşan kserojel yapılarının ısıtılmasıyla yoğun seramiklerin ve diğer ürünlerin oluşumu Şekil 1.4'te gösterilmiştir [19].



Şekil 1.4. Metal alkoksitlerin sol-jel prosesi ile ürettiği malzemeler [19]

Sol-jel malzemelerine yapılarındaki kolloidal durumun malzeme üretiminde sağladığı kolaylıklardan dolayı oldukça ilgi duyulmaktadır [6].

Sol-jel elde etmek için iki yöntem mevcuttur. Bunlar:

1. Organik çözücü içerisinde metal alkoksitler ile yapılan metal-organik yolu,
2. Sulu çözelti içerisinde klorit, nitrat... gibi metal tuzları ile yapılan anorganik yoludur. Bu ikinci yöntem metal alkoksitlere göre daha ucuz ve daha kolaydır, ancak reaksiyonları kontrol etmek daha zordur [19].

Sol-jel prosesi esas olarak anorganik polimerizasyon yöntemine dayanmaktadır. Bu yöntemin çalışma prosesi birkaç basamakta gerçekleşmektedir:

1. Düşük viskoziteye sahip metal-organik çıkış maddesinin uygun bir çözücüde çözünmesi ile veya metal-organik çıkış maddelerinin su içerisinde çözünmesi ile homojen çözeltilerin hazırlanması,
2. Gerekli uygun reaktiflerin eklenmesiyle sol oluşturması,
3. Sol üzerinden hidroliz ve kondenzasyon reaksiyonları ile jel durumunun oluşumu,

- 4.Oluşan jele istenilen malzemeye göre şekil verilmesi,
- 5.Jele şekil verme işleminden sonra ısı gibi uygun işlemlerden geçirilip istenilen malzemeye (cam,seramik) ulaşılması [7,14].

#### **1.3.3.1. Sol-jel prosesinin avantajları**

- 1.Reaksiyonlar basit düzeneklerde ve atmosferik ortamda gerçekleştirilir.
- 2.Bu prosesle yüksek kalitede kaplama üretmek hem ekonomik hem de oldukça etkili bir yöntemdir. Ayrıca bu yöntemlerin uygulama alanları genişdir.
- 3.Sol-jel prosesinin en önemli özelliklerinden biri de çok fazla kimyasal ve karışık proses olmamasıdır.
- 4.Sol-jel prosesi, organik-anorganik çıkış maddelerinin karıştırılmasıyla hibrid materyallerinin üretimini mümkün kılar.
- 5.Uygun ısı ve kurutma metoduna göre düşük ya da yüksek gözeneklilik elde edilebilir.
- 6.Organik çözücüler kullanılmaktadır.
- 7.Bu prosesin düşük sıcaklıkta çalışabilmesi yüksek sıcaklıkta meydana gelen buharlaşmanın önüne geçerek oluşabilecek kayıpları önlemektir. Böylece faz değişimleri ortadan kaldırılarak normalde yüksek sıcaklıkta hazırlanan seramiklerin düşük sıcaklıkta da üretilebilmesine olanak sağlar.
- 8.Reaktifler moleküler seviyede karıştırıldıklarında yüksek derecede homojenlik sağlanmaktadır.
- 9.Çözücünün yapısı, sıcaklık gibi reaksiyon akışına etki eden parametrelerin kontrol edilebilmesi elde edilecek ürünün özelliklerinin de kontrol altına alınabileceğini gösterir.
- 10.Sol'lerin viskozitelerinin düşük olması ince kaplama filmlerinin hazırlanmasını kolaylaştırmaktadır [19].

#### **1.3.3.2. Sol-jel prosesinin dezavantajları**

- 1.Jelleşme sırasında veya jellerin kurutulması esnasında büzülme meydana gelebilir.
- 2.Oksit ağında çok sayıdaki gözenegin kontrol edilememesi bazı problemlere yol açabilir.
- 3.Ortamda oluşabilen istenmeyen hidroksil ve organik kalıntıların ayrılması zor olabilmektedir [19].



#### 1.3.3.4. Sol-jel prosesinde kullanılan maddeler

Sol-jel prosesinde başlangıç maddelerinin reaktif olmaları ve tepkime ortamında kolaylıkla çözünebiliyor olmaları son derece önemlidir.

a) Sol-jel prosesinde kullanılabilecek başlangıç maddeleri şunlardır:

1. Oksitler:  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ...

2. Kelat oluşturan ligandlar:  $\beta$ -diketonlar,  $\beta$ -ketoesterler, dioller

3. Tuzlar: Asetatlar, nitratlar, formiyatlar

4. Karboksilli asitler: Valerik asit, Metakrilik asit...

5. Aminoasitler

6. Hidroksitler

7. Asetatlar

8. Aminler: 3-aminopropiltrimetoksisilan

9. Alkoksitler: Başlangıç maddelerinden biri olan alkoksitler sol-jel prosesinde yaygın olarak kullanılmaktadır [19].

b) Sol-jel prosesinde kullanılan çözücüler ise başlatıcının türüne göre değişmektedir. Metal tuzları için su kullanılırken, metal alkoksitler için  $\text{CH}_3\text{OH}$  (metanol)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (etanol),  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  (propanol),  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  (bütanol) veya etil metil keton gibi organik çözücüler kullanılmaktadır [17].

c) Sol-jel prosesinde katalizörler olarak, asit (asetik asit, nitrik asit, hidroklorik asit...) ve baz (amonyum hidroksit) katalizörler kullanılır ve bunlar tanecik boyutunun daha küçük olmasını ve reaksiyonların kontrollü olarak gerçekleşebilmesini sağlarlar [17]. Tablo 1.1 'de sol-jel prosesinde kullanılan bazı çıkış maddeleri verilmiştir.

Tablo 1.1.Sol-jel prosesinde kullanılan bazı çıkış maddeleri [19]

BİLEŞİK ADI	BİLEŞİK
Silan alkolatlar	Si(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> , Si(O <sup>n</sup> Bu) <sub>4</sub>
Titan alkolatlar	Ti(OEt) <sub>4</sub> , Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> , Ti(O <sup>n</sup> Bu) <sub>4</sub> , Ti(O <sup>i</sup> Pr) <sub>6</sub>
Zirkon alkolatlar	Zr(O <sup>n</sup> Bu) <sub>4</sub> , Zr(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>
Alüminyum alkolatlar	Al(O <sup>n</sup> Bu) <sub>3</sub> , Al(O <sup>s</sup> Bu) <sub>3</sub>
Seryum alkolatlar	Ce(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub>
Kalay alkolatlar	Sn(O <sup>i</sup> Pr) <sub>4</sub> , Sn(O <sup>i</sup> Bu) <sub>4</sub>
Silikat esterleri	Si(OMe) <sub>4</sub> , Si(OEt) <sub>4</sub>
Trietilsilan	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SiH
Trietoksisisilan	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> SiH
3-Aminopropiltrimetoksisisilan	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OMe) <sub>3</sub>
Propiltrimetoksisisilan	(CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> )Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Difenildietoksisisilan	(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Si(OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Viniltrimetoksisisilan	CH <sub>2</sub> =CHSi(OMe) <sub>3</sub>
Pentanoik asit	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH
Lösin	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CH <sub>2</sub> -CH-(COOH)(NH <sub>2</sub> )
Tirozin	HO-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -CH <sub>2</sub> -CH-(COOH)(NH <sub>2</sub> )

Metal alkolatlar sol-jel prosesinde çıkış maddesi olarak kullanılmışlardır.

Sol-jel teknolojisinin; aşınmaya karşı dayanıklı olması, su, yağ ve kir itici güce sahip olması, güçlü tutuşurluk, kokuların kontrollü salınımı, antimikrobiyal ve biyokatalitik

özellikler, elektrik iletkenliği, fotokromik, elektrokromik ve termokromik gibi özelliklerinden dolayı bir çok alanda kullanımını mevcuttur [19].

#### **1.4. Metal Alkolatlar**

Metal alkolatların sentezi ilk olarak, 1846 yılında Ebelman'ın silisyum tetra klorür ile izoamilalkolden silisyum tetraizoamiloatı sentezlemesiyle gerçekleştirilmiştir [20].

1881 yılında Galdstone ve Tribe, iyot katalizörlüğünde alüminyum ve etanolü reaksiyona sokarak sentezledikleri alüminyum trietolat, metal alkolatların sentezlenmesindeki en önemli buluşlardan biridir. Alüminanın dehidrasyon ve dekarboksilasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılmasıyla metal alkolatlar endüstriyel alanda yerini almıştır [20].

Metal alkolatlar  $M(OR)_x$  şeklinde formülize edilirler. Burada M:metal (Ti, Al, Zr...) , OR:( OEt, O<sup>n</sup>Pr, O<sup>n</sup>Bu, O<sup>s</sup>Bu) ve x: metalin valens değeridir [7].

Metal alkolatlar, en az bir tane  $M^{\delta+}-O^{\delta-}-C$  bağı içermektedirler. Oksijenin güçlü elektronegatif karakterinden dolayı (Pauling skalasına göre elektronegatif değeri 3,5)  $M^{\delta+}-O^{\delta-}-C$  bağı oldukça polardır.  $M^{\delta+}-O^{\delta-}-C$  bağının polaritesi, metalin elektronegativitesine göre ve alkil gruplarının indüktif etkisine (+I) göre değişiklik göstermektedir. Metal alkolatlar,  $M^{\delta+}-O^{\delta-}-C$  bağının polar olması nedeniyle oldukça yüksek reaktiviteye sahiptirler. Bu reaktivite, alkil gruplarının nükleofilik gücüne, metal atomunun elektronegativitesine ve metal atomunun koordinasyon sayısını genişletebilme kabiliyetine bağlıdır [20].

Metal alkoksitler alkoksi grubunun büyüklüğüne bağlı olarak uçucu olmaları sebebiyle atmosferik basınç veya vakum altında distilasyon ve süblimasyon yöntemleriyle kolaylıkla saflaştırılabilirler [20].

##### **1.4.1. Metal alkolatların tepkimeleri**

###### **1.4.1.1. Hidroliz tepkimesi:**

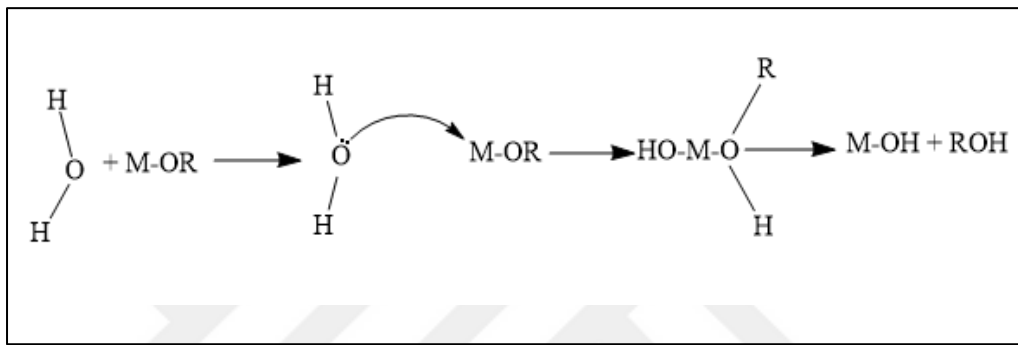
Metal alkolatlar  $M^{\delta+}-O^{\delta-}-C$  bağının yüksek polariteye sahip olması nedeniyle su ile kolaylıkla tepkime (hidroliz) verirler.

Hidroliz , metal alkolatlardaki (OR) grubunun hidroksil (OH) grubuna dönüşmesini içeren en önemli reaksiyondur (Hidroksilleme) [20].

Hidroliz tepkimesi üç basamakta gerçekleşir:

1. Sudaki oksijen atomunun pozitif yüklü metale nükleofilik saldırısı,
2. Su molekülünden metalin alkoksit grubuna proton transferinin gerçekleşmesi,
3. Alkol molekülünün ayrılması [7].

Şekil 1.5'te hidroliz tepkimesinin mekanizması verilmiştir.



Şekil 1.5. Hidroliz tepkimesinin basitçe gösterimi [7]

Hidroliz tepkimesinin hızı;

Metal atomunun kısmi yükü arttıkça,  
Metalin doymamışlık derecesi (N-n) arttıkça,  
Katalizör (asit veya baz) kullanımıyla artmaktadır [20].

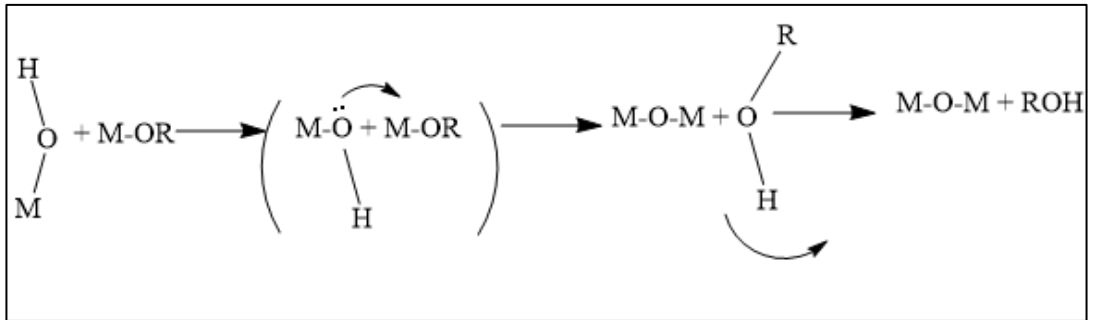
#### 1.4.1.2. Kondenzasyon tepkimesi

Ortama su eklenmesiyle gerçekleştirilen hidroliz sonucunda ortaya çıkan metal hidroksitler (MOH) kendiliğinden kondenzasyon tepkimeleri verirler.

Deney şartlarına göre üç farklı mekanizma üzerinden kondenzasyon gerçekleşir.

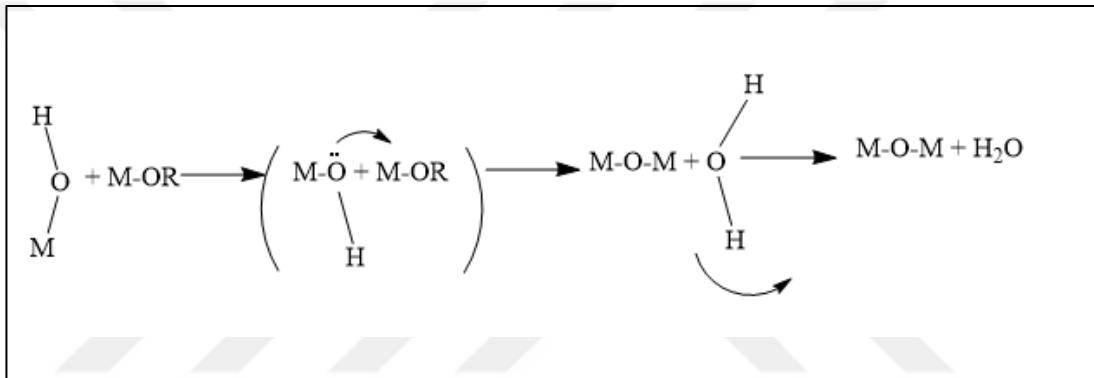
Şekil 1.6, Şekil 1.7 ve Şekil 1.8'de sırasıyla alkoksilasyon, oksalasyon ve olasyon mekanizmaları gösterilmiştir.

Alkoksilasyon:



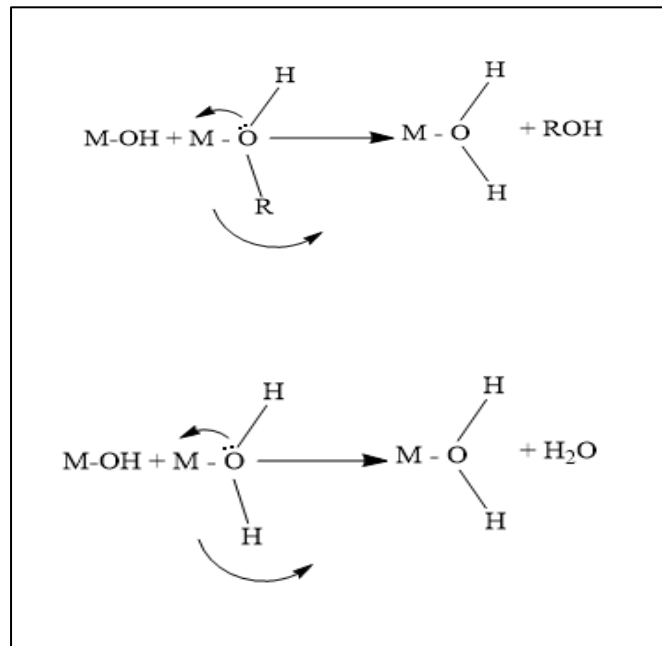
Şekil 1.6. Alkoksilasyon mekanizması [7]

Oksolasyon:



Şekil 1.7. Oksolasyon mekanizması [7]

Olasyon:



Şekil 1.8. Olasyon mekanizması [7]

Hidroliz hızına etki eden faktörler genellikle kondenzasyon hızına da etki etmektedir. Ek olarak, ortamın pH'ı , hidroliz oranı, sıcaklık ve çözügen gibi faktörleri de sıralayabiliriz [20].

Hidroliz ve kondenzasyon tepkimelerinde kullanılan metal alkoksitler çok reaktif olduklarından havadaki nem ile tepkimeye girerler [20].

#### **1.4.2. Metal alkolatların kimyasal modifikasyonu (Şelatlaşma)**

Metal alkolatların (silisyum alkolat hariç) hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri çok hızlı ve kontrolsüz bir şekilde gerçekleştiğinde istenmeyen ürünler elde edilmektedir. Bu nedenle metal alkolatların tepkimelerini kontrollü gerçekleştirmek için çeşitli ligandlar kullanılmaktadır. Bu organik ligandlar çeşitli fonksiyonel gruplara sahip asitler (metakrilik asit, vinilasetil asit,....),  $\beta$ -ketoesterler(etilasetoasetat, allilasetoasetat,metilasetoasetat,....), $\beta$ -ketonlar(asetilaseton,....), polioller(polietilenglikol,...) gibi bileşiklerdir. Ayrıca bu organik ligandlar metal alkolatları modifiye etmekle birlikte fonksiyonel gruplar içerdikleri için polimerizasyon veya katılma tepkimeleri sonucunda başka bir bileşiğe eklenerek anorganik-organik hibrid polimerler sentezlenebilir [20].

Karboksilatlar,  $\beta$ -diketonatlar ve schiff bazları ile modifiye edilmiş metal alkoksitler, camlarda kaplama malzemesi olarak, antikanser terapötiklerinde sitotoksik malzeme, katalizör, adsorban gibi çeşitli uygulama alanlarında kullanılmaktadır [30].

## 2. POLİMERLER

Polimerler, Yunanca 'çok tanecik' anlamına gelen 'polimeros' (poli:çok , meros: tanecik) kelimesinden türetilmiştir. Bu terim 1833'te IUPAC adından farklı tanımla Jöns Jacob Berzelius tarafından keşfedilmiştir [21].

Monomer adı verilen çok sayıda küçük molekülün uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucunda, kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturdukları makromoleküllere polimer adı verilir. Basitçe, n sayıdaki etilen monomerinin ardarda kimyasal bağlarla birbirine bağlanmasıyla polietilene dönüşümü bu duruma örnektir [22].



Polimerleri diğer kimyasal maddelerden ayıran en önemli özellik yüksek moleküler ağırlığa sahip maddelerden oluşmasıdır. Moleküllerinin büyük olması sebebiyle makromoleküller olarak da adlandırılmaktadırlar [22].

Maddenin halleri katı, sıvı, gaz olarak gruplarına ayrılırken; katı halde kendi içerisinde düşük ve yüksek moleküler ağırlıklı katılar olmak üzere iki gruba ayrılır. Polimerler, davranış ve özellikleri bakımından katıların alt grubunu oluşturur [22].

### 2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri özellikleri bakımından 7 başlık altında sınıflarına ayrabiliriz:

Molekül ağırlığına göre

- a) Oligomerler: Polimerlere göre daha az sayıda monomer içerirler.
- b) Polimerler

Kaynağına göre

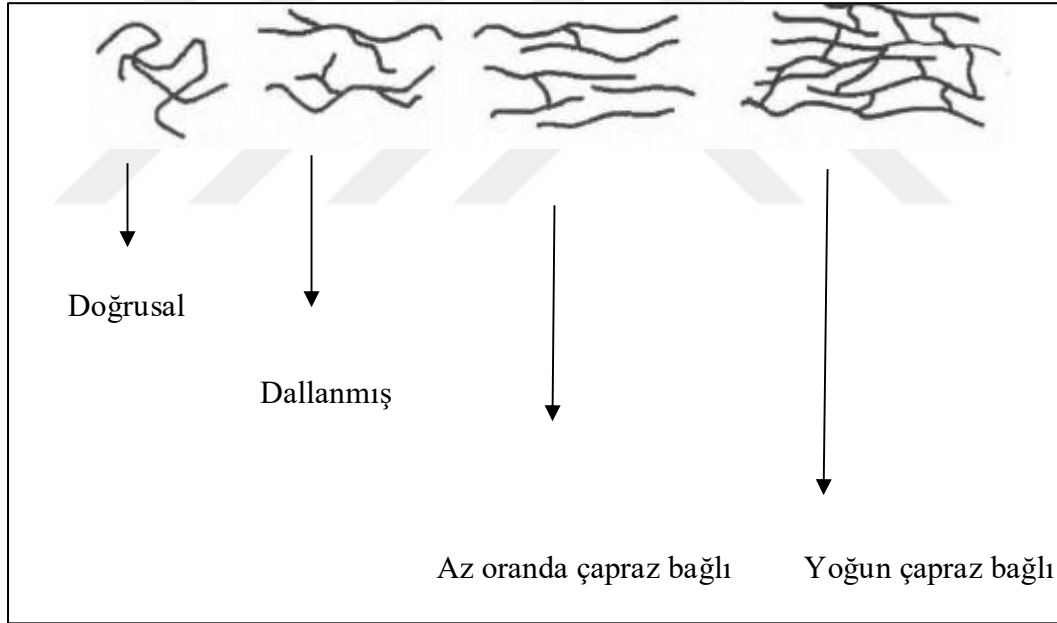
- Doğal polimerler: Protein, selüloz, yün, kitin, DNA
- Yarı sentetik polimerler: İlk yarı sentetik polimer nitroselülozdur. (Selüloz +  $\text{HNO}_3$  + Kafur  $\longrightarrow$  Nitroselüloz)
- Sentetik polimerler: Polietilen(PE), Polipropilen(PP), Polistiren(PS), Poliamitler

Organik veya inorganik oluşuna göre

C, H, O içeren polimerler organik polimerler olup, Si-O-Si (polisiloksan) ve S-S-S (polisülfan) içerenler ise inorganik polimerlerdir [23].

Kimyasal mimarisine göre

Kimyasal mimarisine göre polimer zincirleri Şekil 2.1’de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Kimyasal mimarisine göre polimer zincirleri

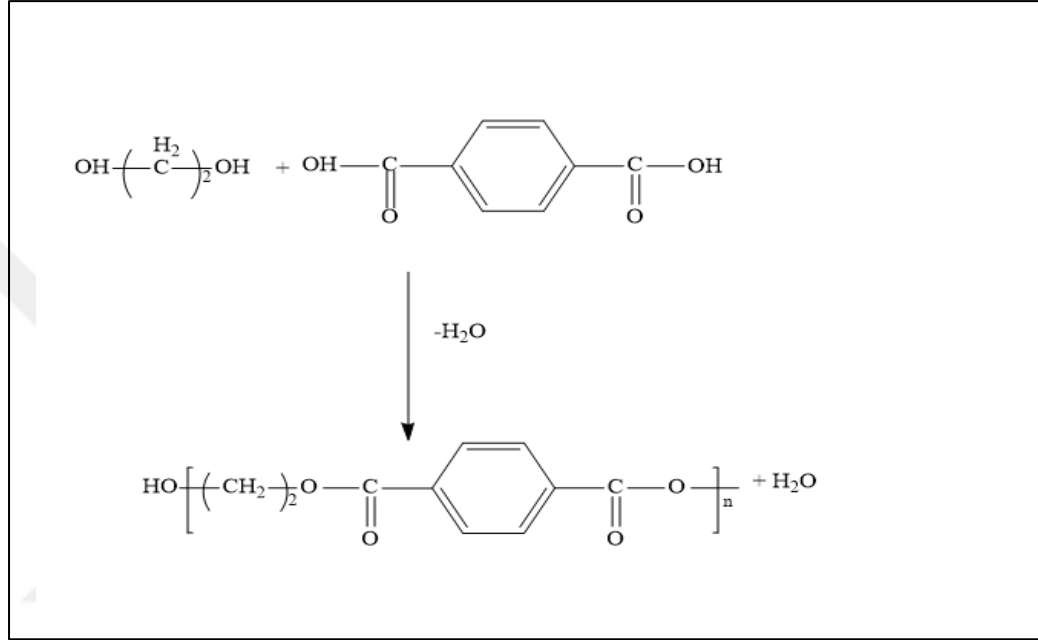
Doğrusal ve dallanmış yapıda olan polimerler eritilip uygun çözücülerde çözünürken, çapraz bağlı (ağ yapılı) polimerler eritilemez ve çözünemezler. Bu nedenle çapraz bağlı hiçbir polimerde kristallenme gözlenmemektedir [23].



Sentez reaksiyonuna göre

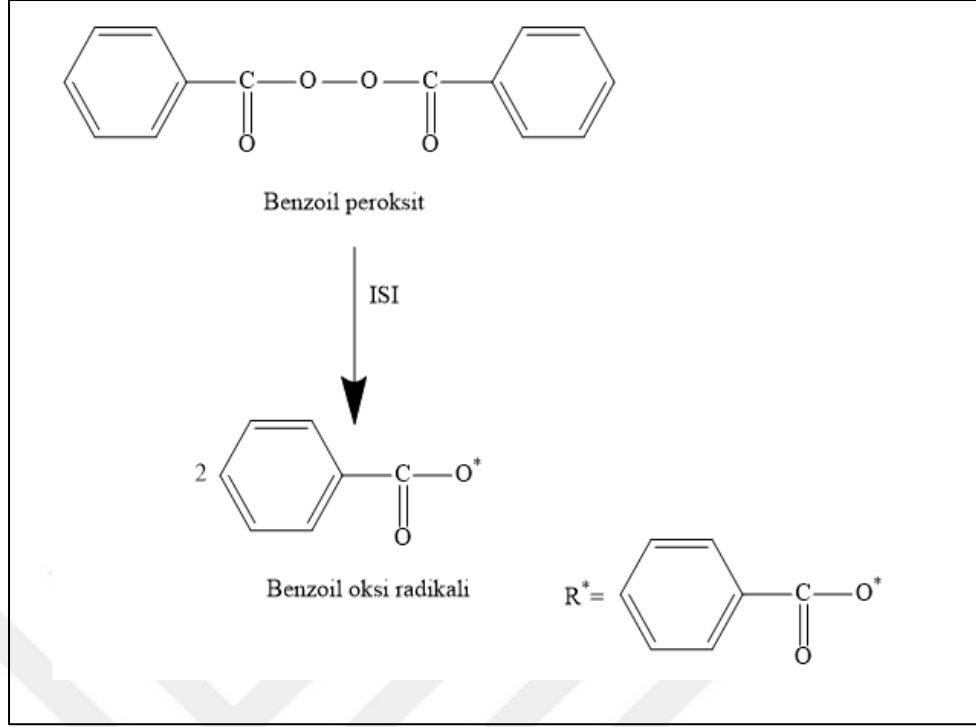
a) Kondenzasyon reaksiyonu (Basamaklı Polimerizasyon): Bu polimerizasyona, fonksiyonellik molekül başına en az 2 olmalıdır.

-OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH gibi bifonksiyonel gruplar bulunduran çıkış maddeleri kullanılır [22]. Kondenzasyon reaksiyonuna örnek olarak Şekil 2.2’de PET sentezi verilmiştir.



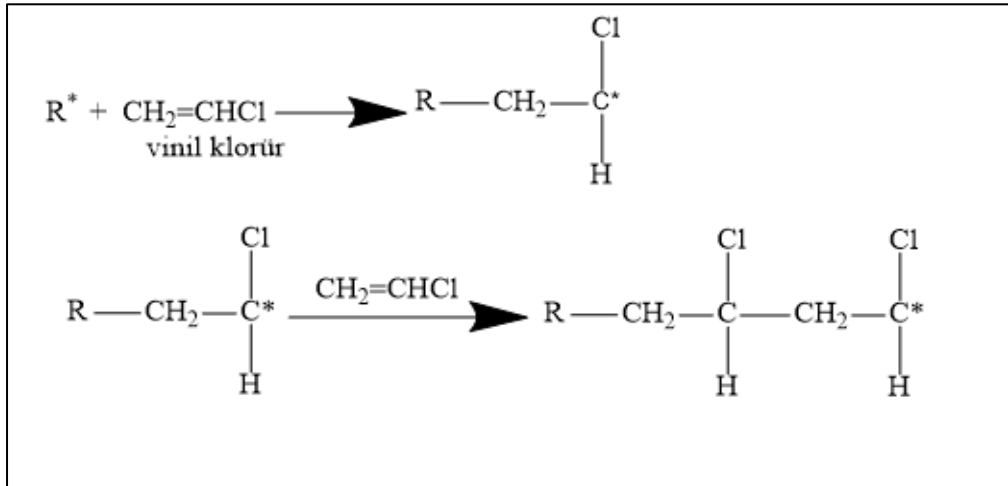
Şekil 2.2. Poli(etilen tereftalat) (PET) sentezi (etilen glikol + tereftalik asit) [23]

b) Katılma reaksiyonu (Zincir Polimerizasyonu): Bu polimerizasyonun gerçekleşebilmesi için monomerin mutlaka çift bağ içermesi gerekmektedir. Ayrıca iyon, başlatıcı, radikal gibi aktif bir bileşene ihtiyaç vardır. Başlatıcının monomere bağlanmasıyla monomer aktifleştirilmiş olur. Polietilen, polistiren, polipropilen gibi vinil kökünden elde edilen polimerler katılma polimerizasyonu ile elde edilir [22]. Şekil 2.3 ve Şekil 2.4 ‘te sırasıyla benzoil peroksitin radikale dönüşümü ve oluşan radikalın vinil klorür monomerine katılma reaksiyonu gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Benzoil peroksitin benzoil oksî radikaline dönüşümü [22]

Benzoil peroksit ısıyla benzoil oksî radikaline dönüşmüştür. Bu radikal, vinil klorür monomerini aktifleştirerek ilk aktif monomerik merkez oluşturulur. Aktif monomerik merkez ard arda vinil klorür monomerlerini ekleyerek polimer zincirlerinin büyümesini/uzamasını sağlar [22].



Şekil 2.4. Benzoil oksî radikallerinin vinil klorür monomerlerine katılımı [22]

Morfolojisine göre

a) Amorf yapı: Polimer zincirleri herhangi bir düzen içermeyen, rastgele düzenlenmiş biçimdeki yapılardır. Bu tür yapıdaki polimerler, camsı geçiş sıcaklığının ( $T_c$ ) altında kırılındırlar. Isıtılmaya devam edildiğinde,  $T_c$  noktasında bu polimerler yumuşar, esnek ve kolayca deforme olabilen davranış sergilerler. Yani, camsı geçiş sıcaklığının altında eğilme-bükülme hareketi yapamayan polimer zincirleri  $T_c$  üzerinde bu hareketleri yapabilmektedirler [22].

b) Yarı-kristalin yapı: Amorf ve kristal yapıları birlikte içeren polimerlerdir. Amorf ve kristal yapıların oranı polimerden polimere değişiklik göstermektedir. Yarı-kristalin polimerlerde hem  $T_c$  hem de  $T_e$  gözlenmektedir. Bu polimerler  $T_c$ 'nin altında amorf polimerlerde olduğu gibi sert ve kırılındırlar.  $T_c$ 'nin üzerinde ise esnek davranış sergilerler. Tam kristalin yapılara göre erime sıcaklıkları daha düşüktür [22].

c) Kristalin yapı: Yalnızca erime sıcaklığı ( $T_e$ ) gösterirler. Polimer zincirleri erime noktasında akışkan özellik göstererek sıvı hale geçerler. Erime noktası üzerinde ise sıcaklığın artmasıyla viskozite düşerek daha akıcı hale gelirler [22].

Bir polimer %100 kristal yapıda olamaz. Kristalin diyorsa, yarı-kristalin yapıdaki bir polimerden bahsediyordur.

Eriyik haldeki polimer amorf yapıdadır. Bu durumdaki polimerler kontrollü olarak soğutulduklarında polimer zincirlerinin bazı bölgelerinde katlanmalar olarak kristallenme meydana gelir. Örneğin; polistiren yapısındaki uç grup olan fenil grubundan dolayı katlanmayı gerçekleştiremez ve kristal yapı oluşturamaz. Oysa, poli(etilen tereftalat)(PET)'ta fenil grubu zincir içerisinde yer aldığından katlanmayı gerçekleştirir ve kristallenebilir. Ayrıca, kristallenme polimerlerin mekanik özelliklerini arttırır [23].

Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre

a) Termoplastikler: Günlük hayatta en yaygın olan polimerler termoplastiklerdir. Termoplastikler (Termo+Plastik) adından da anlaşılacağı üzere ısıyla şekillendirilenbilen polimerlerdir.

Termoplastiklerin ısıyla şekillendirilmesi fiziksel bir prosestir. Genellikle doğrusal bazen de dallanmış yapıda olmalarıyla ısı ile eritilip kolayca şekillendirilebilirler ve uygun çözücülerde çözünebilirler. Termoplastikler, amorf veya yarı-kristalin yapıda olabilirler (PE, PS,PET, PET, Nylon 6,6) [22].

b) Termosetler: Viskoz sıvı (reçine) haldeki polimerler ısıyla termosetting polimerlere dönüşürler. Termosetting polimerler ısı ile muamele edildikten sonra ilk hallerine geri dönemediklerinden dolayı bu işlem kimyasal bir prosestir. Termosetting polimerler termosetting reçineler olarak da karşımıza çıkmaktadırlar. Termosettingler yoğun çapraz bağlı ve network(ağ yapılı) yapıdadırlar. Bu nedenle ısı ile eritilip şekillendirilemezler ve çözücüde çözünemezler. Yalnızca yüksek sıcaklıklarda zincir ve bağ kırılmasıyla parçalanarak bozunurlar. Termosettingler %100 amorf yapıdaki polimerlerdir. Genellikle katkı ve dolgu malzemesi olarak kullanılmaktadırlar [22].

c) Elastomerler: Elastomerler ya da kauçuklar oldukça esnek ve elastik malzemelerdir. Çekme ile yüksek oranda uzayabilme kabiliyetine sahiptirler. Ancak çekme kuvveti kaldırıldığında ilk boyutlarına geri dönerler. Elastomerler, termoset sınıfına girerler. Yalnız, bir termoset yapısında yaklaşık olarak %30 oranında çapraz bağ bulundururken, elastomerler yapılarında %1-2 oranında çapraz bağ bulundurulur ve elastomerlerde çapraz bağlı kısımlar arasındaki mesafe termosettinglerde olduğu gibi birbirlerine yakın mesafede değildirler. Bu nedenle deformasyona uğradıktan sonra ilk hallerine dönebilirler. Ayrıca çapraz bağ oluşumundan sonra elastomerlerin eritilmesi mümkün değildir [22].

### **2.3. Polimerlerde Molekül Ağırlığı**

Bir polimeri oluşturan moleküllerin aynı zincir uzunluğuna sahip olmaması dolayısıyla farklı molekül ağırlıklı zincirlerin polimeri oluşturmamasından ve polimer oluşumu esnasında bu moleküllerin rastgele çarpışmalarından dolayı tam veya kesin molekül ağırlığından bahsedilmez, ortalama bir molekül ağırlığından söz edilir.

Polimerleri oluşturan bu molekül zincirlerinin hepsi farklı uzunlukta oldukları için molekül ağırlık dağılımı görülür. Polimerlerin karakterizasyonu açısından da molekül ağırlığı yerine molekül ağırlık dağılımının bilinmesi gerekmektedir [22].

Polimerlerin molekül ağırlıkları çoğu polimerin fiziksel, kimyasal ve mekanik özelliklerini (gerilme, sertlik, mukavemet...) önemli derecede etkilemektedir.

Ayrıca polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının ve erime noktalarının belirlenebilmesi için molekül ağırlıklarını iyi tespit etmek gerekir. Molekül ağırlığın artmasıyla  $T_c$  ve  $T_e$  sınırlı artış gösterirler.

Polimerlerin ortalama molekül ağırlıklarını hesaplayabilmek için 4 farklı yöntem kullanılmaktadır.

### 2.3.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ )

Sayıca ortalama molekül ağırlığının belirlenmesinde buhar basıncı alçalması , donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmotik basınç(membran sistemi), son grup analiz yöntemi ve sayısal (kolligatif) özellikler gibi yöntemler kullanılmaktadır [22].

$M_n$  değeri, polimeri oluşturan farklı moleküllerin sayısına ve polimerin molekül ağırlığına bağlı olarak aşağıda verilen denklemle hesaplanabilir (2.1);

$$M_n = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} N_i} \quad (2.1)$$

### 2.3.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ )

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığının belirlenmesinde genellikle ışık saçılması yöntemi kullanılmaktadır [22].

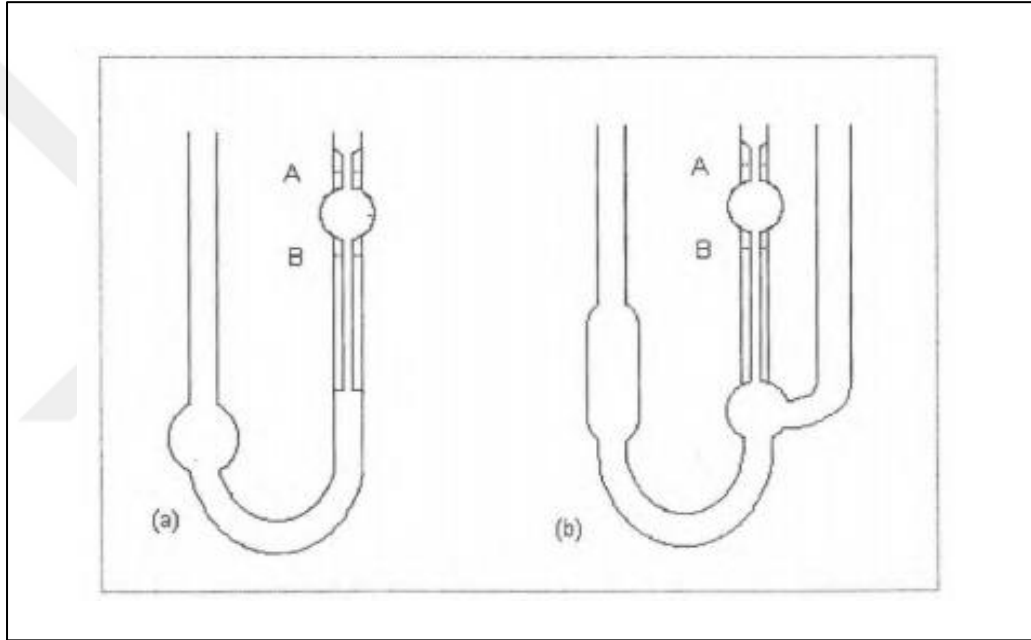
$M_w$  değeri belirli boydaki moleküllerin ağırlık kesri ve polimerin molekül ağırlığına dayanarak denklem 2.2'deki gibi hesaplanabilir;

$$M_w = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} \quad (2.2)$$

### 2.3.3. Viskozite-ortalama molekül ağırlığı ( $M_v$ )

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri, aynı ağırlığa sahip küçük moleküllerin oluşturduğu çözeltilere göre yüksektir. Ayrıca polimerler sulu çözeltilerinde çok düşük konsantrasyonda olmalarına rağmen çözücünün viskozitesini artırıcı etkileri vardır.

Polimerlerin bu özelliklerinden yola çıkılarak viskozite-ortalama molekül ağırlıkları belirlenebilir. Bu yöntemde viskoziteyi belirlemek için Şekil 2.5'te gösterilen Ostwald veya Ubbelohde viskozimetreleri kullanılmaktadır [22].



Şekil 2.5. (a) Ostwald viskozimetresi (b) Ubbelohde viskozimetresi [22]

Viskozite-ortalama molekül ağırlığı denklem 2.3'de verilen eşitlikle hesaplanabilir;

$$M_v = \left[ \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^{1+a} N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i N_i} \right]^{1/a} \quad (2.3)$$

Bu formüldeki 'a' değeri Mark-Howink sabitidir. Genellikle 0.5-1.0 aralığında bir değer alır.  $M_v$  değeri  $M_n$  ile  $M_w$  arasında olup,  $M_w$ 'ye daha yakın olduğu bilinmektedir.  $M_v = M_w$  olduğunda ise a'nın sayısal değeri 1'e eşit olmaktadır [22].

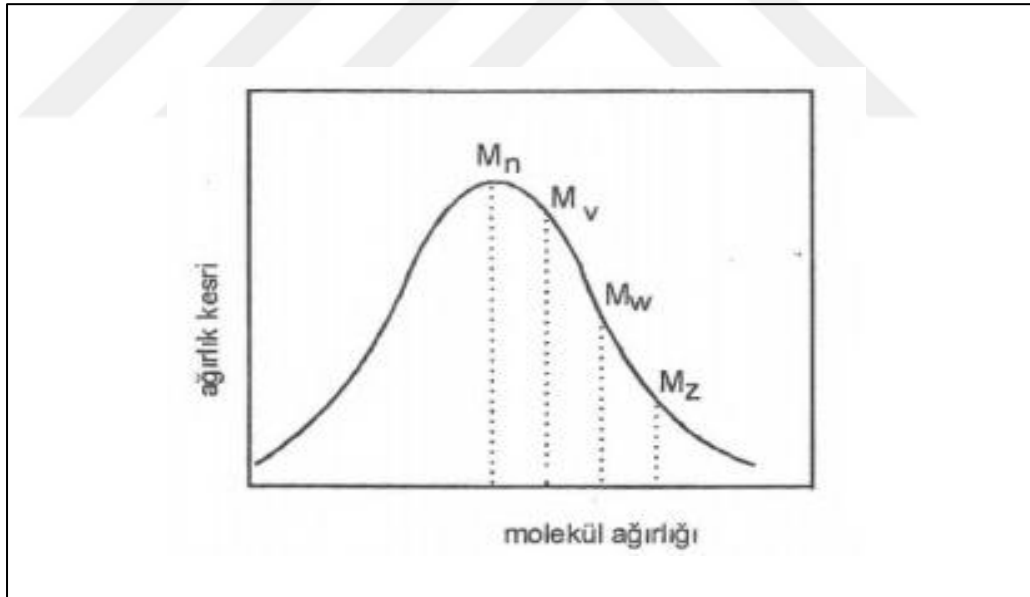
### 2.3.4. z-Ortalama molekül ağırlığı ( $M_z$ )

z-Ortalama molekül ağırlığını belirlemek için ultrasantrifüj yöntemi kullanılmakla birlikte çok fazla kullanılmayan bir yöntemdir [22].

Polimerlerin sedimentasyon dengesine göre z-ortalama molekül ağırlığı denklem 2.4'teki gibi hesaplanabilir;

$$M_z = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^3 N_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 N_i} \quad (2.4)$$

Şekil 2.6'da polimerlerin ortalama molekül ağırlık türlerinin ( $M_n$ ,  $M_v$ ,  $M_w$ ,  $M_z$ ) dağılım eğrisi verilmiştir.



Şekil 2.6. Polimerlerin ortalama molekül ağırlık türlerinin dağılım eğrisi [22]

Formüllerinden ve grafikten de anlaşılacağı gibi en küçük değerin  $M_n$ , en büyük değerin  $M_z$  olduğu görülmektedir. Dolayısıyla ' $M_n < M_v < M_w < M_z$ ' sıralamasını yapmak mümkündür.

Ayrıca sayısal-ortalama molekül ağırlığı yöntemi diğer yöntemlere göre daha geniş bir molekül ağırlığı sınırına (20.000-2.000.000) sahip olduğu için polimerlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesinde kullanılan en uygun yöntemdir [22].

#### **2.4. Polimerlerde Molekül Ağırlık Dağılımı**

Polimerlerin molekül ağırlık dağılımlarının çokdağılımlı olduğu koşullarda heterojenlik indeksi veya polidispersite kullanılmaktadır. Heterojenlik indeksi 'HI= $M_w/M_n$ ' bağıntısıyla belirlenir [24].

Heterojenlik indeksi 2-5 aralığında değerler almaktadır ve  $M_n$  ve  $M_w$  değerlerinin birbirine yakın veya uzak olmasıyla değişiklik göstermektedir.

Kalibrasyon için kullanılan polimerlerin heterojenlik indeksi 1.02-1.10 aralığında olup bunlar çok iyi kontrolle üretilmiş polimerlerdir [24]. Doğal polimerlerde (örneğin; DNA, protein gibi) HI değeri 1'e eşittir. Bunlara 'monodispers' denir ve buradaki bütün polimer zincirleri eşit uzunluktadır. Sentetik polimerlerin ise tamamı polidispersitedir.

#### **2.5. GPC Tekniği ile Molekül Ağırlığı Tayini**

Jel-geçirgenlik kromatografisi (GPC), yüksek mol kütleli türlere uygulanan, polimerlerin fraksiyonlanmasında ve molekül ağırlığı dağılım eğrilerinin eldesinden kullanılan bir yöntemdir [22]. GPC tekniğinin amacı, birbirinden farklı uzunluklardaki polimer zincirlerini birbirinden ayırarak molekül ağırlıklarının sayıca oranlarını belirlemektir.

Jel-geçirgenlik kromatografi yöntemi en basit şekliyle, seyreltik polimer çözeltilerinin bir ayırma kolonundan geçişi şeklinde uygulanır [22]. GPC'de kolon, polimer moleküllerini boyutlarına göre ayırabilen kısımdır. Bu ayırma kolonu çözünen madde ve çözücü moleküllerinin içine difüzlenebileceği düzgün bir gözenek ağı içeren küçük boyutlu silis veya polimer taneciklerinden meydana gelmektedir. Kolon maddeleri; silika, polistiren, polietilen glikol, polimetil metakrilat ve bunların modifiye edilmiş türleri olabilir ( tanecik çapları 5-10 $\mu\text{m}$ 'dir).



Bu kolon maddelerinden silika, yüksek basınçta çalışmaya uygun olması, geniş bir çözücü aralığında kullanılabilmesi ve yüksek sıcaklıkta kararlı olabilmesi gibi özelliklerinden dolayı diğerlerine göre daha avantajlıdır [25].

Çapları kolon dolgu maddesindeki gözeneklerden küçük olan moleküller, gözeneklere nüfuz edebilir veya gözeneklerden geçebilirler. Böylece bu küçük moleküller en uzun sürede kolon içerisinde tutunarak en son kolondan çıkarlar. Orta boyuttaki moleküllerin dolgu maddesinin gözenekleri içerisinde nüfuz etmesi yarıçaplarına bağlı olarak değişmektedir. Gözeneklere giremeyecek kadar büyük olan moleküller ise küreler arasından geçerek kolon dibine giderler, böylelikle ilk olarak kolondan çıkan büyük moleküllerdir. Genellikle belli bir dolgu malzemesinin tutabildiği mol kütlelerinin alt sınırı 100, üst sınırı 300 olarak belirlenmiştir [25].

Kolondan farklı zaman aralıklarında alınan polimer çözeltisi örnekleriyle polimerlerin molekül ağırlık dağılımları belirlenir. Mol kütlesi kalibrasyonunda kullanılacak standartlar, örneklerdeki bileşenlerle yapı bakımından benzer olmalıdır [22].

Jel-geçirgenlik kromatografisi, polimerlerin ya da yüksek molekül ağırlıklı diğer maddelerin, mol kütlelerini ve mol kütlesi dağılımını hızlı tayin etmesi ve bu maddeleri düşük molekül kütleli safsızlıklardan uzaklaştırmasıyla oldukça avantajlı bir metoddür [25]. Şekil 2.7’de laboratuvar ortamında kullanılan GPC cihazı verilmiştir.



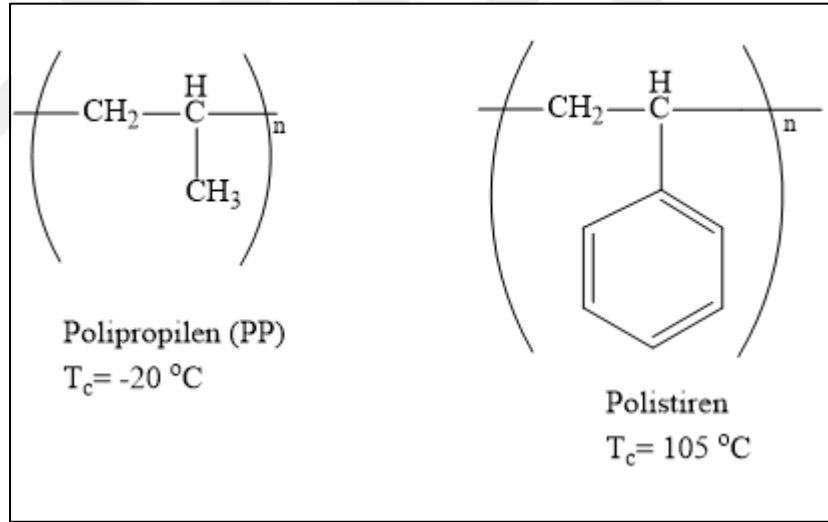
Şekil 2.7. GPC cihazı

## 2.6. Camsı Geçiş Sıcaklığı

Camsı geçiş noktası, 6 ve 7 C'lu moleküllerin dönme ve ötelenme hareketleri arasında segmentel hareketliliğin başladığı sıcaklıktır.

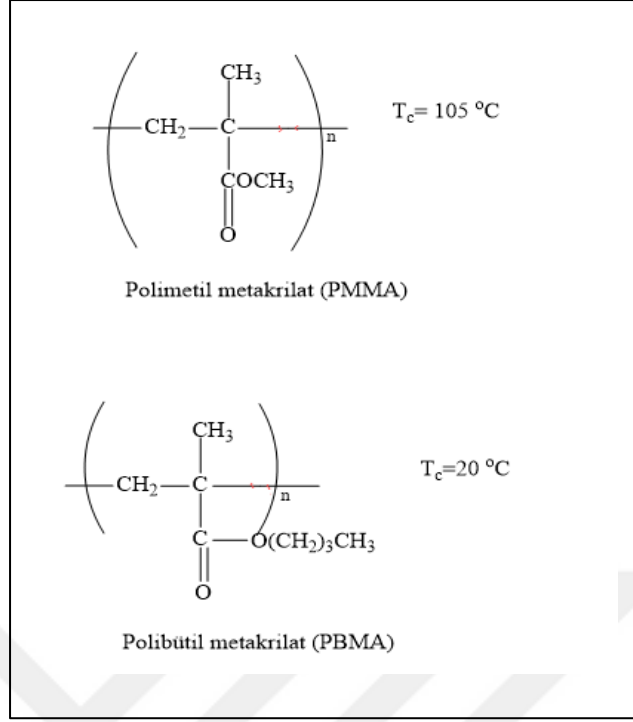
Bu hareket 'Micro-Brownian Motion' olarak adlandırılır. Camsı geçiş sıcaklığı sadece polimerlerde gözlenir.  $T_c$  ikinci dereceden bir geçiş olup burada faz değişimi gözlenmez, yalnızca malzeme daha akışkan bir hal alır. Erime sıcaklığı ( $T_e$ ) ise birinci dereceden geçiş olup faz değişimi gözlenir (kristal fazdan sıvı faza geçiş). Polimerler  $T_c$ 'nin altında cama benzer özellik gösterirler ve darbeye karşı mukavemet gösteremezler [23].

Polimer zincirindeki büyük sarkaç grupları (benzen halkası gibi) zincir hareketliliğini zorlaştırdığı için  $T_c$ 'yi artırır [23]. Şekil 2.8'de bu duruma örnek olarak polipropilenin ve polistirenin  $T_c$  sıcaklıkları verilmiştir.



Şekil 2.8. Poliproilen ve polistirenin  $T_c$  sıcaklıkları [23]

Büyük ancak esnek gruplar ise Şekil 2.9'daki örneklerde olduğu gibi  $T_c$  değeri düşürmektedir [23].



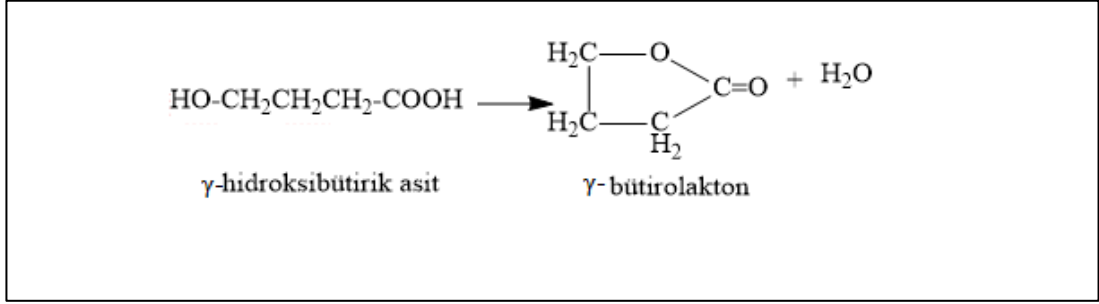
Şekil 2.9. Polimetil metakrilatın T<sub>c</sub> sıcaklığı [23]

## 2.7. Halka Açılma Polimerizasyonu (Ring-Opening Polymerization (ROP))

$\omega$ -hidroksi karboksilik asitlerin kondenzasyon tepkimeleri doğrusal polimer zincirleri oluştururken, bazı durumlarda halka oluşumu da gözlenebilir [22].

Hidroksi karboksilik asitlerin halka oluşturma eğilimleri, 3- ve 4- üyeli gerginliğin yüksek olduğu halkalı sistemlerde oldukça düşüktür. 5,6 ve 7-üyeli halkalar da ise gerginliğin düşük olması sebebiyle bu oran daha yüksektir.

Örneğin; Şekil 2.10'da gösterilen  $\gamma$ -hidroksibütirik asit bileşiğinin kondenzasyonu sonucu lineer polimer zinciri yerine lakton oluşmaktadır. Bunun nedeni 5'li halkalarda gerginliğin neredeyse hiç olmamasından kaynaklanmaktadır. 6'lı ve 7'li halkalarda bu gerginlik kısmen artarak doğrusal polimer zincirlerinin oluşumuna yol açmaktadır [22].



Şekil 2.10.  $\gamma$ -hidroksibütirik asitin kondenzasyonu sonucu  $\gamma$ -bütirolakton oluşumu [22]

Gerginliğin yüksek olduğu 3- ve 4- üyeli halkalı sistemlerde halkaların kolayca açılmasıyla halka açılması polimerizasyonu gerçekleşir. Gerginliğin olmadığı 5- üyeli halkalarda polimerizasyon gerçekleşmez. Gerginliğin az da olsa olduğu 6'lı ve 7'li halkalarda ise doğrusal polimer verecek şekilde polimerizasyonu gerçekleşir [22].

Halka-açılma polimerizasyonu lakton, laktit(L-laktit) gibi halkalı bileşiklerin polimerizasyonunda kullanılan kontrollü polimerizasyon yöntemlerinden biridir. Laktonların düşük toksite, biyobozunurluk ve diğer polimerlerle karışabilmesi özelliklerinden dolayı polimerizasyonları büyük ilgi görmektedir. Bazı halkalı bileşikler kendiliğinden veya ısıtılarak polimerleşmesine rağmen, birçoğunun polimerleşmesi için uygun bir başlatıcı veya katalizör gerekmektedir [17].

Oksitler, karboksilatlar, alkoksitler halka-açılma polimerizasyonunda(ROP) etkili başlatıcılardır [17].

Polimerleşme mekanizması başlatıcının türüne göre üç reaksiyon mekanizması üzerinden gerçekleşir [17].

### 2.7.1. Katyonik polimerizasyon

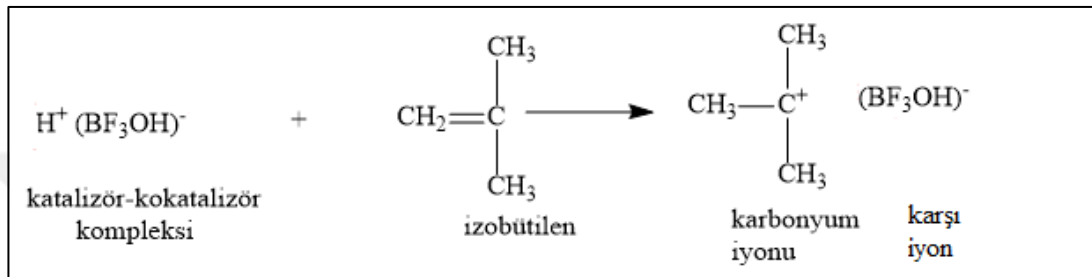
Katyonik polimerizasyonun başlatılmasında, lewis asitleri ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3$ ...) ve kuvvetli protonik asitler olmak üzere ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ...) iki tür yöntem kullanılmaktadır [22].

Bu yöntemlerden ilki, başlatıcı olarak lewis asitleri tek başlarına yeterli etkiyi gösteremedikleri için reaksiyon ortamında az miktarda su veya alkil halojenürler gibi

yardımcı katalizörler (kokatalizör) bulundurulur. Polimerizasyon başlama, büyüme ve sonlanma evrelerinden oluşmaktadır [22].

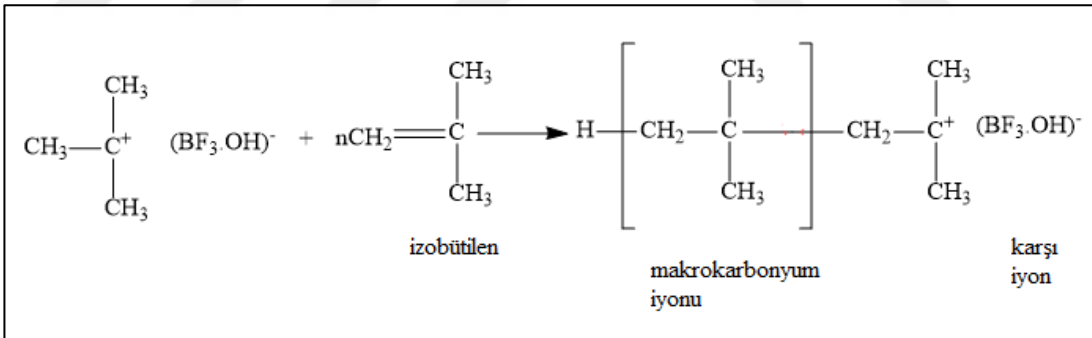
Şekil 2.11, Şekil 2.12 ve Şekil 2.13 'te lewis asitleri ile gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonun başlama, büyüme ve sonlanma evreleri verilmiştir.

Başlama: Katalizör-kokatalizör kompleksi polimerizasyonu başlatarak ilk aktif uç oluşur [22].



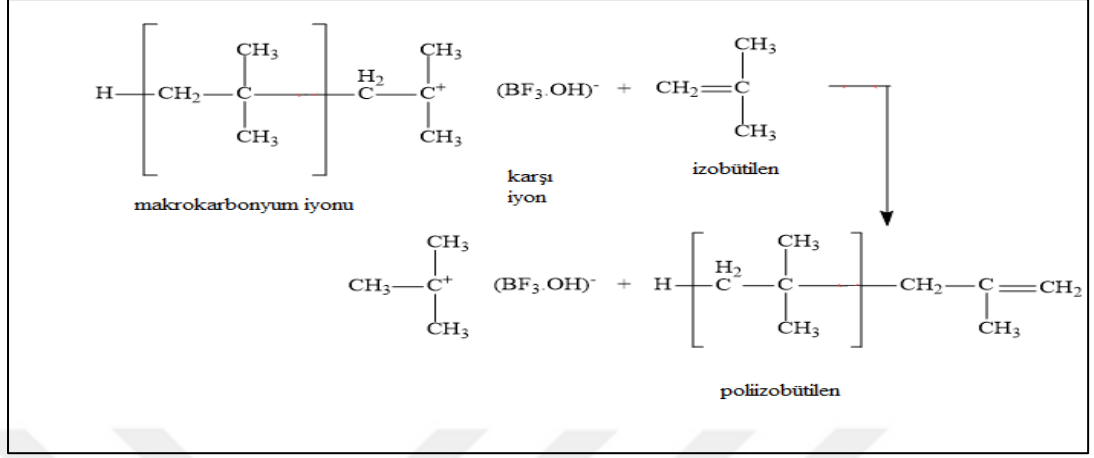
Şekil 2.11. Lewis asiti ile gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonun başlama adımı [22]

Büyüme: Bu adımda izobütülen monomeri ard arda zincire katılır [22].



Şekil 2.12. Lewis asiti ile gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonun büyüme adımı [22]

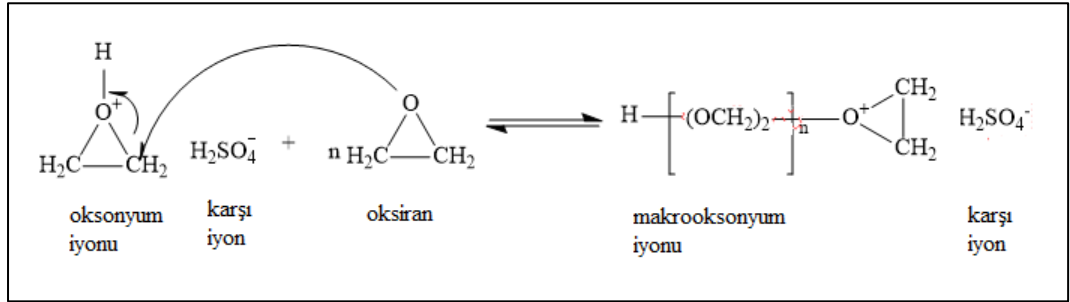
Sonlanma: Katalizör-kokatalizör kompleksinin monomer molekülüne aktarılmasıyla sonlanma gerçekleşir [22].



Şekil 2.13. Lewis asiti ile gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonun sonlanma adımı [22]

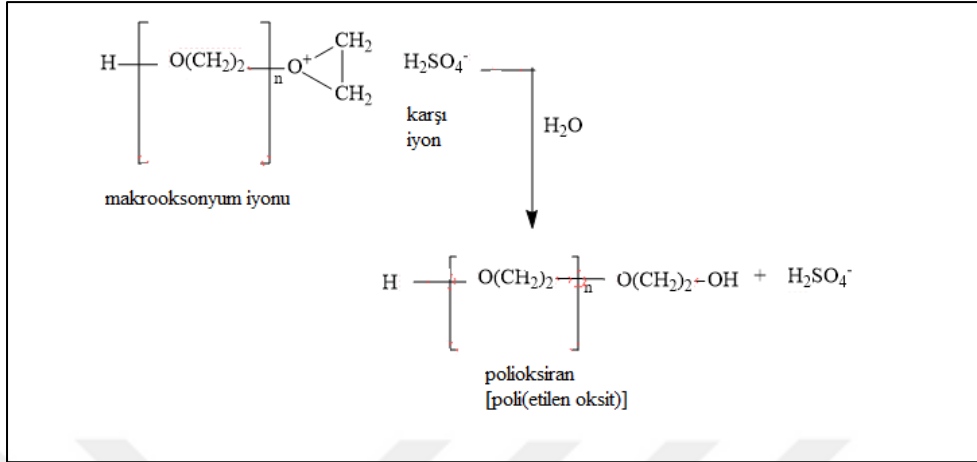
İkinci yöntem ise, kuvvetli protonik asit olan  $H_2SO_4$ 'ün oksiran (etilen oksit) ile reaksiyonu katyonik polimerizasyona örnektir [22]. Bu polimerizasyonun Şekil 2.14 ve Şekil 2.15'te sırasıyla büyüme ve sonlanma reaksiyonları verilmiştir.

Büyüme: Monomerin (oksiranın) eksi yüklü oksijeni oksonyum iyonundaki elektrona fakir olan  $\alpha$ -karbonuna saldırır [7,22].



Şekil 2.14. Kuvvetli protonik asit kullanarak gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonun büyüme adımı [22]

Sonlanma: Makrooksonyum iyonuna su katıldığında sonlanma aşağıdaki gibi gerçekleşir:

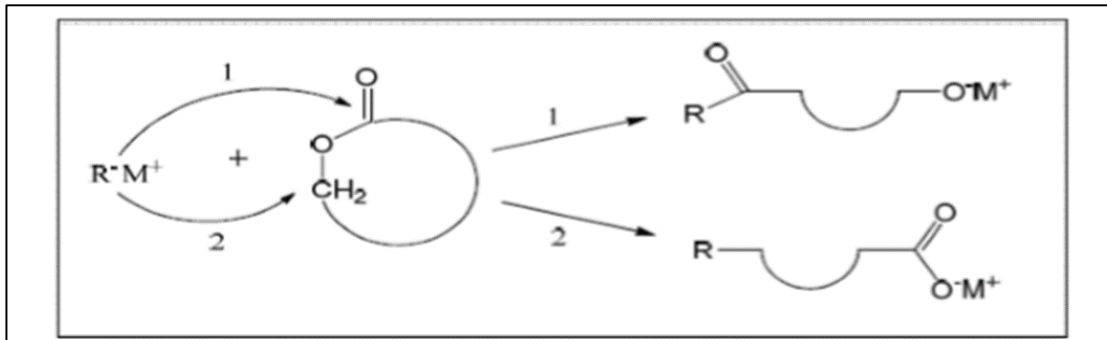


Şekil 2.15. Kuvvetli protonik asit kullanarak gerçekleştirilen katyonik polimerizasyonun sonlanma adımı [22]

Su veya amonyak kullanılarak gerçekleştirilen sonlanmada hidroksil veya amin fonksiyonelliğine sahip polimer zincirleri elde edilebilir [7].

### 2.7.2. Anyonik polimerizasyon

Potasyum amit ( $\text{KNH}_2$ ), potasyum hidroksit, potasyum-tert-bütoksit, n-alkil lityum bileşikleri anyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak kullanılırlar [22]. Çoğu anyonik polimerizasyon sistemlerinde sonlanma tepkimeleri gerçekleşmez. Anyonik polimerizasyon, negatif yüklü başlatıcının karbonil grubunun karbon atomuna veya alkil grubunda oksijene komşu olan karbon atomuna saldırmasıyla başlar ve polimerizasyon sonucunda doğrusal polimerler elde edilir [17]. Şekil 2.16'da anyonik polimerizasyonun genel mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 2.16. Anyonik başlatıcılarla gerçekleştirilen halka açılma polimerizasyonunun genel mekanizması [17]

### 2.7.3. Koordinasyon-yerleştirme polimerizasyonu

Boş 'd' orbitallerine sahip kovalent metal alkoksitler veya karboksilatlar (alüminyum ve kalay alkoksitler-karboksilatlar gibi) koordinasyon–yerleştirme polimerizasyonunda başlatıcı/katalizör olarak kullanılmaktadırlar [17]. Metallere bağlı olan bu aktif alkoksit grupları polimerizasyon reaksiyonunda aktivitelerinin oldukça zayıf olması nedeniyle, yardımcı ligandlarla modifiye edilerek yüksek aktivite ve seğiciliğe sahip tek-bölgeli homojen katalizörlerin sentezlenmesi gerekliliği daha önce yapılan çalışmalar neticesinde ortaya koyulmuştur. Bu başlatıcılarla geręekleřtirilen polimerizasyon sonucunda düşük polidispersite indeksine (PDI) sahip ve moleküler ağırlığı kontrol edilebilen polimerler elde edilebilir [17].

Koordinasyon-ekleme (yerleştirme) polimerizasyonu dar moleküler ağırlık dağılımlarına sahip polimerler üretebilmesi nedeniyle oldukça önemlidir [27].



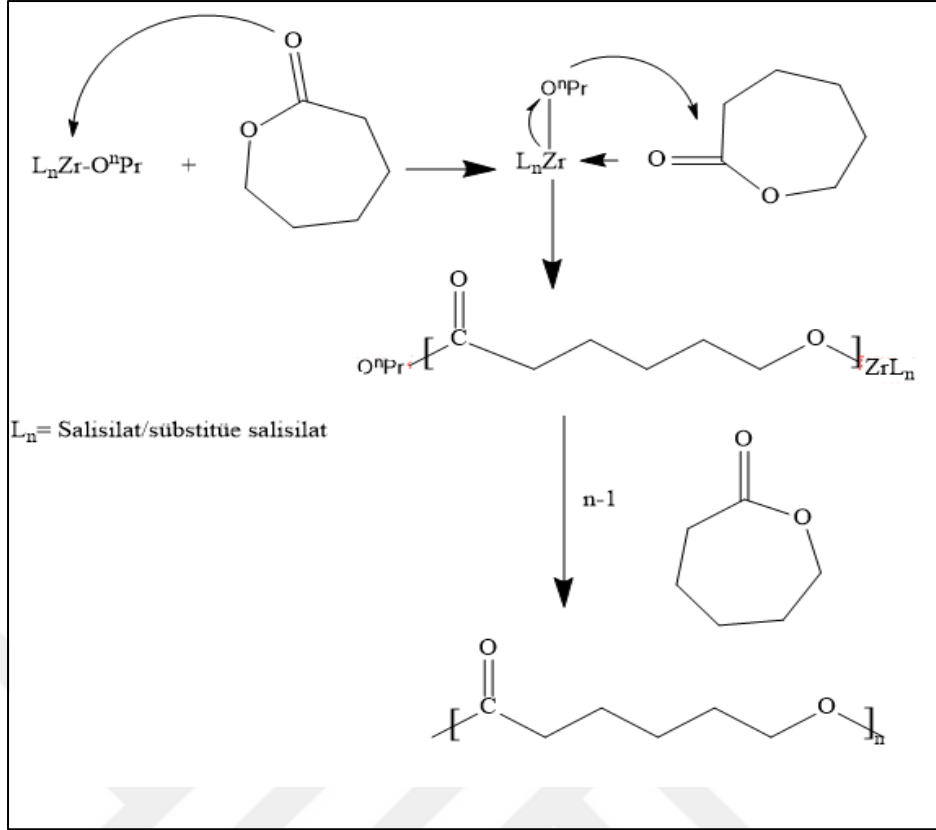
### 3.LİTERATÜR TARAMASI

Mert ve Kayan, yapmış oldukları bu çalışmada zirkonyum(IV)propoksidin 1-propanol içerisinde sırasıyla 5-klorosalisilik asit,4-hidroksisalisilik asit ve 5-nitrosalisilik asit ligandlarıyla uygun reaksiyon koşullarında 1:2 mol oranında reaksiyona sokarak zirkonyum-salisilat bileşiklerini sentezlemişlerdir. Hazırlanan bu bileşikleri katalizör olarak  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin halka-açma polimerizasyonunda (ROP) kullanmışlardır. Ayrıca zirkonyum atomuna bağlı salisilat ligandlarının sayısı ve salisilat ligandları üzerinde bulunan sübstitüentlerin (Cl, NO<sub>2</sub>, OH) polimerizasyon reaksiyonlarındaki etkisi ilk kez bu çalışma ile araştırılmıştır. Sentezlenen her bir katalizörü element analizi, kütle ölçümü, FT-IR,<sup>1</sup>H-NMR,<sup>13</sup>C-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle karakterize etmişlerdir [26].

$\epsilon$ -kaprolakton monomerinin poli-kaprolaktona dönüşümü, moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılım tayinini jel-geçirgenlik kromatografi (GPC) yöntemiyle belirlemişlerdir [26].

Sonuç olarak, literatürde her ne kadar karboksilat ligandları zirkonyum alkoksitlerin reaktivitesini düzenlemek için kullanılmış olsa da, salisilat türevlerinin de Zr(IV) propoksidin modifikasyonu için oldukça etkili ligandlar olduğunu bu çalışmayla göstermişlerdir [26].

Şekil 3.1’de  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin, zirkonyum salisilat bileşiklerinin zirkonyum atomuna saldırma mekanizması verilmiştir.



Şekil 3.1.  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin salisilat-zirkonyum bileşiklerinin merkezi zirkonyum atomuna saldırısı [26]

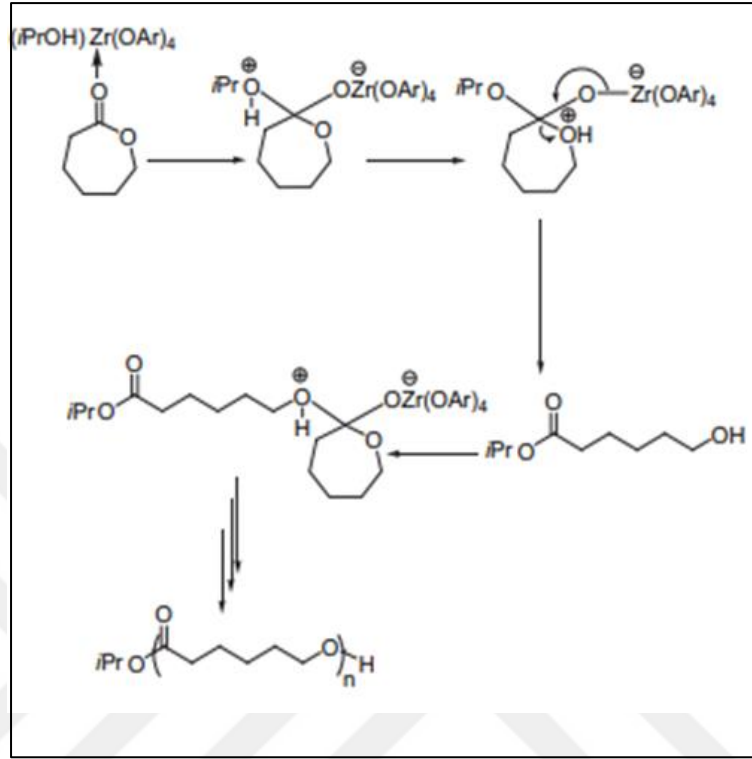
Gowda ve arkadaşları, bir dizi zirkonyum(IV) ariloksi bileşiklerini ve benziloksi türevlerini alkoliz yoluyla son derece iyi verimlilikte ve saflıkta sentezlemişlerdir. Bileşiklerin X-ışını kırınım çalışmaları, katı halde merkezci simetrik dimerler olduklarını kanıtlamıştır [27].

Bu bileşiklerin, laktonların ( $\epsilon$ -kaprolakton ve  $\delta$ -valerolakton) halka açma polimerizasyonunda etkili başlatıcılar olduklarını belirtmişlerdir. Ayrıca benziloksi türevlerinin, ariloksi türevlerine kıyasla daha düşük aktivite gösterdiğini yaptıkları analizler sonucunda bulmuşlardır [27].

Kinetik çalışmalar, zirkonyum bileşiklerinin polimerizasyon hızının, titanyum bileşiklerinin polimerizasyon hızına göre daha yavaş olduğunu göstermektedir [27].

Bu çalışmada,  $HO^iPr$  sübtitüentli bileşiklerinin polimerizasyonunun aktive edilmiş monomer mekanizması ile ilerlediğini, bu nedenle yumuşak lewis asitlerinin, siklik

ester monomerlerinin polimerizasyonunda etkili oldukları vurgulanmıştır. Şekil 3.2’de Gowda ve arkadaşları tarafından önerilen aktive monomer mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 3.2. Gowda ve arkadaşları tarafından önerilen aktive monomer mekanizması [27]

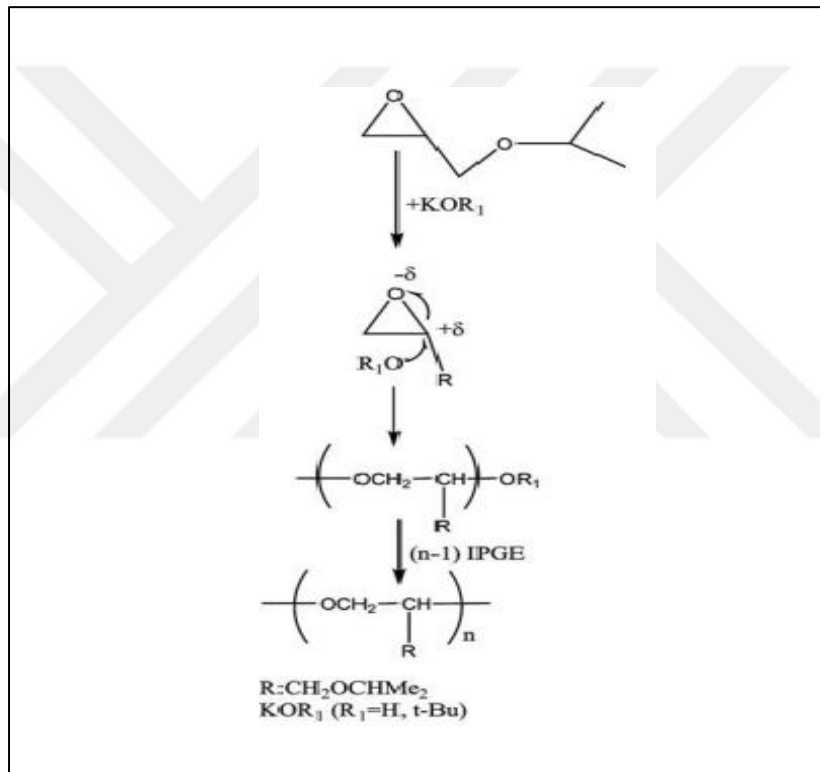
Yalçın ve Kayan, 2012 yılında izopropilglisidil eterin (IPGE) polimerizasyonunu, potasyum hidroksit, potasyum tert-bütoksit, tetrafloroftalat alüminyum tert-bütoksit, tetrafloroftalat kalay tert-bütoksit, tetrafloroftalat titanyum izopropoksit kompleksleriyle gerçekleştirmişlerdir [28].

Tetrafloroftalat-alüminyum, kalay,titanyum katalizörlerini alüminyum sek-bütoksit, kalay tert-bütoksit ve titanyum izopropoksiti alkol ve tetrafloroftalik asit içerisinde hazırlamışlardır. Sentezledikleri bu bileşikleri katalizör olarak IPGE'nin halka açma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Poli-IPGE ve katalizörleri  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR, FT-IR, elemental analiz ve jel-geçirgenlik kromatografi yöntemleriyle karakterize etmişlerdir [28].

Epoksitlerin polimerizasyon hızlarını 'PO>GPTS>IPGE' şeklinde sıralamak mümkündür. IPGE'nin tetrafloroftalat-titanyum katalizörü ile polimerizasyon reaksiyonu 50 °C'de 2 gün boyunca karıştırılarak %84 ile en yüksek dönüşümünü

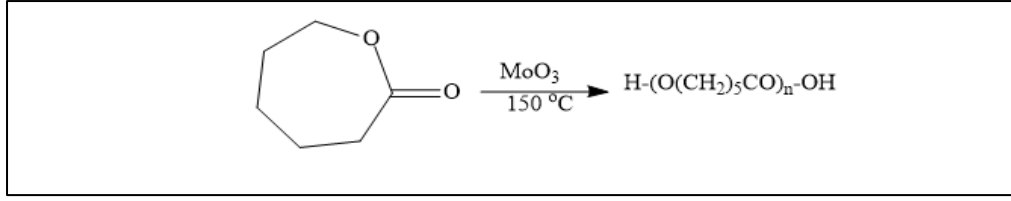
gözlemişlerdir. Bazı katalizörlere karşı bu eylemsizliği, IPGE'nin yan izopropoksümetil grubunun hem elektronik hem de sterik etkiden kaynaklı olabileceğini belirtmişlerdir. Polimerizasyon sonucunda izotaktik ve sindiyotaktik polimerler elde etmişlerdir [28].

Tetraftalat-metal katalizörlerinin kullanıldığı IPGE polimerleşmesinden sonra alınan  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumlarının çok karmaşık olmayışı, polimerin sindiyotaktik ya da izotaktik olduğunu gösterir. Şekil 3.3'te  $\text{R}_1\text{O}^-$  grubunun IPGE monomerinin CHR karbonuna saldırma mekanizması verilmiştir [28].



Şekil 3.3.  $\text{R}_1\text{O}^-$  grubunun IPGE'nin CHR karbonuna saldırma mekanizması [28]

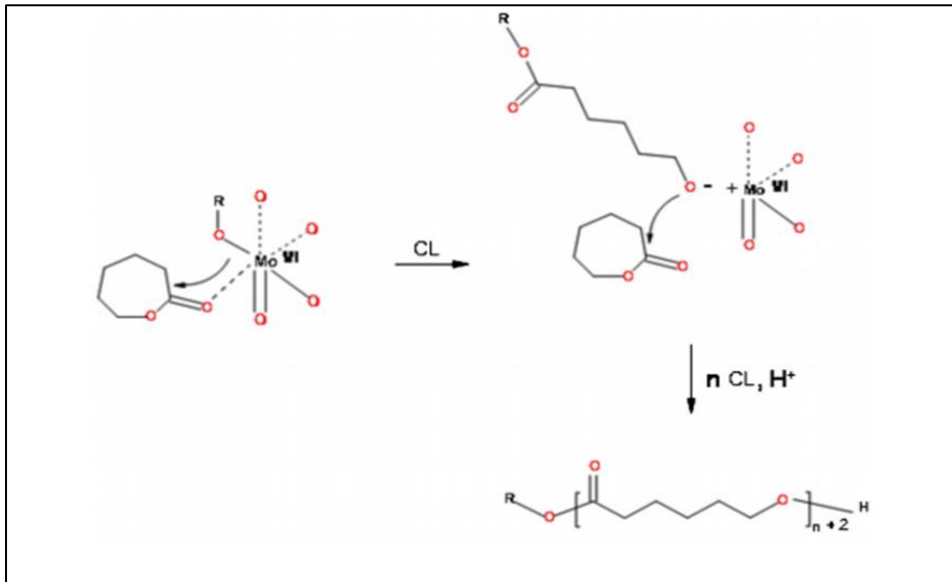
Reyes-Lopez ve Richa, molibden trioksit ile katalize edilen  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonunu (ROP)  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de azot atmosferi altında incelemişlerdir. Şekil 3.4'te basitçe reaksiyon mekanizması gösterilmiştir.



Şekil 3. 4. Reyes-Lopez ve Richa tarafından önerilen reaksiyon mekanizması

$\epsilon$ -kaprolaktonun yığın polimerizasyonunu 150 °C’de 20 saatte tamamlanmıştır. Polimerizasyon reaksiyonunun, az miktarda su ve n-oktanol varlığında hızlandığını ve polimerizasyonun 6 saatte tamamlandığını belirtmişlerdir. Polikaprolaktonun moleküler ağırlığının n-oktanol varlığında (suya kıyasla) daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir [29].

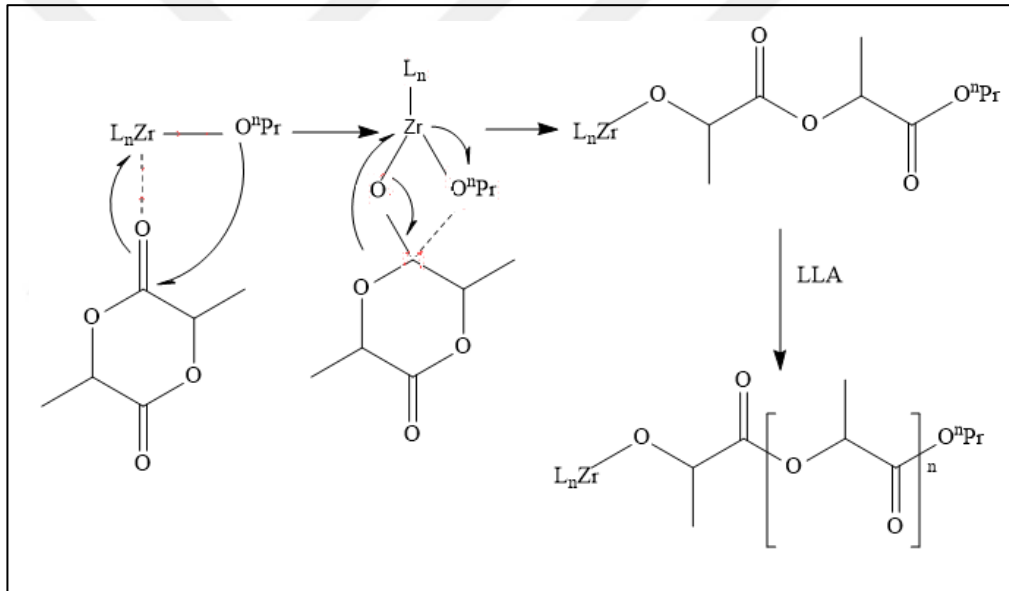
Polimerizasyon hızının monomer konsantrasyonuna ve başlatıcıya birinci dereceden bağlı olduğunu; susuz ve n-oktanol­süz ortamda monomer konsantrasyonunun başlatıcının konsantrasyonuna oranı 100 iken ( $[CL]_0/[I]_0=100$ ), su varlığında bu oranın 120’lere ( $[CL]_0/[H_2O]=120$ ) çıktığını yapmış oldukları kinetik çalışmalarla belirlemişlerdir. Şekil 3.5’te Reyes-Lopez ve Richa tarafından önerilen, hidroksilik türlerin varlığında  $MoO_3$  ile gerçekleştirilen  $\epsilon$ -kaprolakton polimerizasyonun mekanizması verilmiştir. Bu mekanizmada altıncı oksijen, merkezi molibden atomuna zayıf bir şekilde bağlandığından gösterilmez [29].



Şekil 3.5. Reyes-Lopez ve Richa'nın hidroksilik türlerin varlığında molibden(VI)oksit ( $MoO_3$ ) ile  $\epsilon$ -kaprolakton polimerizasyonu için önerdiği mekanizma [29]

Reyes-Lopez ve Richa, molibden trioksit'in yüksek moleküler ağırlıklı poli(kaprolakton) verdiği için  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonunda etkili bir başlatıcı olduğunun sonucuna varmışlardır [29].

Mert ve Kayan 2013 yılında yaptıkları çalışmada, sentezledikleri siliminofenolat zirkonyum bileşiklerinin laktit ve epoksitlerin halka açılma polimerizasyonuna nasıl etki ettiğini belirlemeyi amaçlamışlardır. Bu doğrultuda, öncelikle benzer reaksiyon koşullarında 1:1 mol oranında 30 mL etanol içinde 3-aminopropildietoksimetilsilan (3-APS) çözeltisine 3-metoksisalisilaldehit, 4-hidroksisalisilaldehit, salisilaldehit ve 5-bromosalisilaldehit ilave ederek SPIMPH, MeO-SPIMPH, Br-SPIMPH bileşiklerini sentezlemişlerdir. Şekil 3.6'da koordinasyon-ekleme mekanizması ile gerçekleşen L-Laktit'in halka açılma polimerizasyonu mekanizması verilmiştir [30].



Şekil 3.6. L-Laktit (LLA)'in halka açılma polimerizasyonu [30]

Sentezledikleri SPIMPH ve türevlerini 20 mL propanol içerisinde  $Zr(O^iPr)_4$  ile oda koşullarında 3 saat boyunca reaksiyona sokarak  $(MeO-SPIMP)_2Zr_2(O^iPr)_2O$ ,  $(SPIMP)_2Zr_2(O^iPr)_2O$ ,  $(HO-SPIMP)_2Zr_2(O^iPr)_2O$ ,  $(Br-SPIMP)_2Zr_2(O^iPr)_2O$  katalizörlerini elde etmişlerdir. Tüm bu bileşiklerin, polimerlerin ve kopolimerlerin yapıları  $^1H$ ,  $^{13}C$ -NMR, FT-IR, elemental analiz, termogravimetrik analiz ve jel-geçirgenlik kromatografi (GPC) yöntemleriyle analiz etmişlerdir [30].

Propoksi grubuna sahip bu yeni sınıf bileşikler 100 °C’de L-laktit(LLA), GPTS’nin polimerizasyonunda ve LLA/GPTS kopolimerizasyonunda oldukça etkili katalizör olduklarını belirtmişlerdir [30].

(Br-SPIMP)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>(O<sup>n</sup>Pr)<sub>2</sub>O, (MeO-SPIMP)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>(O<sup>n</sup>Pr)<sub>2</sub>O, (HO-SPIMP)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>(O<sup>n</sup>Pr)<sub>2</sub>O, (SPIMP)<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>(O<sup>n</sup>Pr)<sub>2</sub>O katalizörleri tarafından katalize edilen LLA,GPTS polimerizasyonu ve LLA/GPTS kopolimerizasyonunda dar moleküler ağırlık dağılımlarına sahip polimerler ve kopolimerler elde etmeyi başarmışlardır [30].

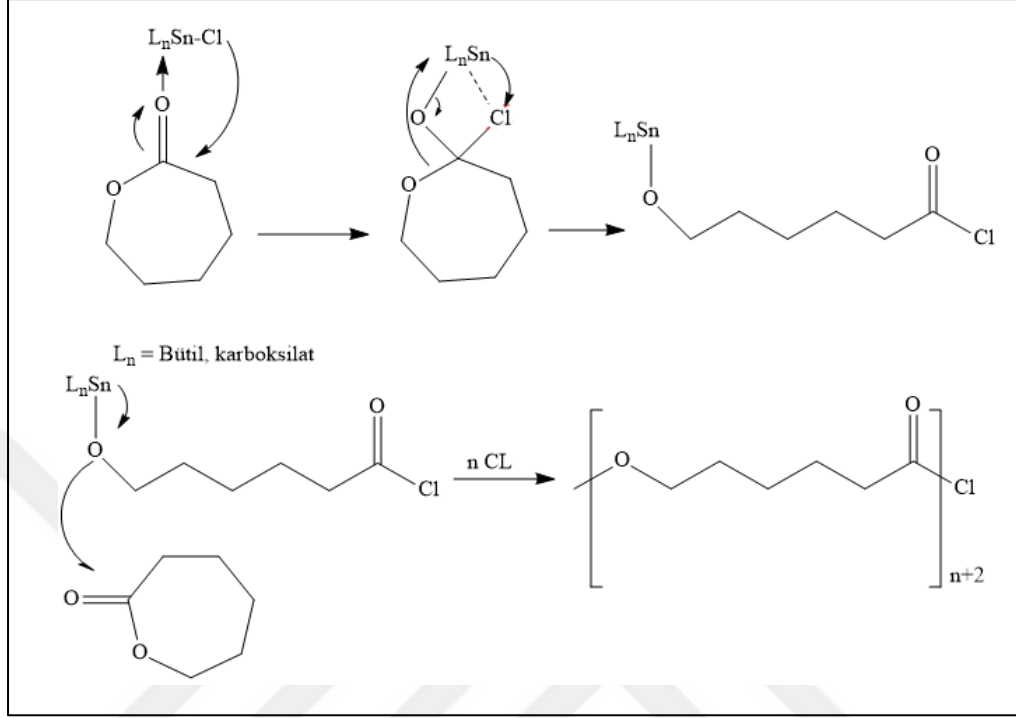
Bu katalizörleri kullanarak gerçekleştirdikleri halka açılma polimerizasyonunda, GPC ölçümlerinde de LLA monomerinin GPTS monomerinden daha reaktif olduğunun (%100 dönüşümle) sonucuna ulaşmışlardır [30].

Yıldız ve Kayan, 2016 yılındaki çalışmalarında, tek-bölgeli organokalay türevlerinin sentezi ve ε-kaprolakton ve L-laktit gibi siklik esterlerin halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanımı hakkında çok fazla bilginin olmaması, sentezledikleri bütikalay(IV) karboksilat bileşiklerinin ε-kaprolakton monomerinin halka açılma polimerizasyonuna etkisini araştırmışlardır [31].

Bu bağlamda; ilk olarak, tek-bölgeli bütikalay(IV) pivalat, perfloroheptanoat, ftalat, metakrilat ve 2,6-piridinkarboksilat bileşiklerini bu çalışmayla ilk kez sentezlenmiştir.Sentezlenen kalay-karboksilat bileşikleri ε-kaprolaktonun polimerizasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Elde ettikleri tüm bileşikleri ve polikaprolakton polimerlerini <sup>1</sup>H,<sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, MS ve GPC ölçümleriyle karakterize etmişlerdir. Bu ölçümler sonucunda elde ettikleri verilerle ε-kaprolaktonun düzenli polimerizasyonunun gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Ayrıca bu veriler literatür verileriyle uyumludur [31].

MS ölçümleri sonucunda kalay-metakrilat ve kalay-pivalat bileşiklerinin dimerik yapıda olduklarının ancak kalay-perfloroheptanoat bileşiği için [(C<sub>6</sub>F<sub>13</sub>COO)<sub>2</sub>Sn(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)Cl+H<sup>+</sup>] 938.9 Da’da monomer bir yapıda olduğunu belirtmişlerdir. Bu tür kalay-karboksilat bileşiklerinin monomerik, dimerik veya oligomerik olmasının nedeninin ligandlardan kaynaklandığı sonucuna varmışlardır. (Dimerik veya oligomerik bileşikler, iki kalay atomu arasında köprü oluşturan karboksilat ligandlarını içermektedir) [31].

Şekil 3.7’de Yıldız ve Kayan tarafından,  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin kalay(IV)karboksilat ile polimerizasyonu için önerilen mekanizma verilmiştir.



Şekil 3.7.  $\epsilon$ -kaprolaktonun kalay(IV)karboksilat ile polimerizasyonu için önerilen mekanizma [31]

Bu mekanizmada, ilk olarak  $\epsilon$ -kaprolaktonun kalay merkezine saldırıldığını ve ardından nükleofil Cl<sup>-</sup> iyonunun  $\epsilon$ -kaprolaktondaki ‘C=O’ karbon atomuna son olarak da lakton ekzosiklik oksijen atomunun kalay atomuna saldırıldığı gösterilmektedir [31].

BuL<sub>2</sub>SnCl’deki klor atomunun varlığı, halka açılmasında aktif bir başlatıcı görevi görmüştür. Tablo 3.1’de BuL<sub>2</sub>SnCl katalizörleri ile gerçekleştirilen  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin halka açma polimerizasyonu sonucunda elde edilen GPC sonuçları verilmiştir.



Tablo 3.1. GPC ölçümlerinden elde edilen PCL verileri [31]

Katalizör	T, (°C)	Zaman (saat)	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	PDI	Dönüşüm (%100)
[Bu(PFH) <sub>2</sub> SnCl]	60	10	6490	5600	1.03	60
[Bu(PFH) <sub>2</sub> SnCl]	60	17	11655	11125	1.05	100
[Bu(PFH) <sub>2</sub> SnCl]	80	1	34120	31640	1.07	100
[Bu(MAc) <sub>2</sub> SnCl] <sub>2</sub>	80	1	6680	6472	1.03	80
[Bu(Piv) <sub>2</sub> SnCl]	80	1	21530	20460	1.05	100
[Bu(PH) <sub>2</sub> SnCl]	80	1	6640	6120	1.08	92
[Bu(Pyd) <sub>2</sub> SnCl]	80	1	5050	4370	1.15	70

GPC, polimerlerin moleküler ağırlık ve moleküler ağırlık dağılım indekslerini belirlemek için kullanılmıştır. Reaksiyon süresi, sıcaklık ve katalizör parametreleri değiştirilerek farklı moleküler ağırlık dağılımlarına sahip ε-CL'nin polimerizasyonun 60 °C'de 17 saatte tamamlanırken, 80 °C'de 1 saatte tamamlanmıştır [31]. Tablo3.2'de [Bu(PFH)<sub>2</sub>SnCl] ve [Bu(Piv)<sub>2</sub>SnCl]<sub>2</sub> ile hazırlanan polikaprolaktonun (PCL) diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ölçümleri verilmiştir.

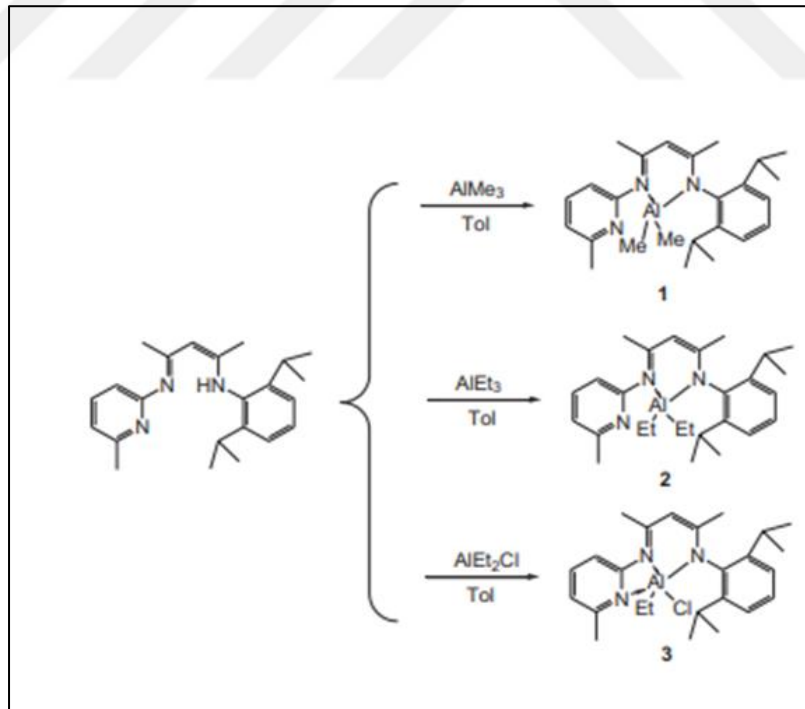
Tablo 3.2. DSC ölçümlerinden elde edilen ve hesaplanan PCL verileri [31]

	Başlangıç sıcaklığı (°C)	Pik sıcaklığı (°C)	Son sıcaklık (°C)	Erime ısısı (j/g)	Kristallenme derecesi
[Bu(PFH) <sub>2</sub> SnCl] ile hazırlanmış	61.40	64.78	67.54	-97.69	70.13
[Bu(Piv) <sub>2</sub> SnCl] <sub>2</sub> ile hazırlanmış	59.25	64.04	66.99	-94.19	67.62

DSC ölçümlerinden, [Bu(PFH)<sub>2</sub>SnCl] ile hazırlanan PCL'nin [Bu(Piv)<sub>2</sub>SnCl]<sub>2</sub> ile hazırlanan PCL'den daha kristal bir yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir [31].

Diğer asidik veya bazik katalizörlerle karşılaştırıldığında, tek-bölgeli kalay katalizörlerinin kısa sürede ε-kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonunda oldukça etkili olduğu sonucuna varılmıştır. Bu durum kalay katalizörlerinin karakteristikliğini göstermektedir [31].

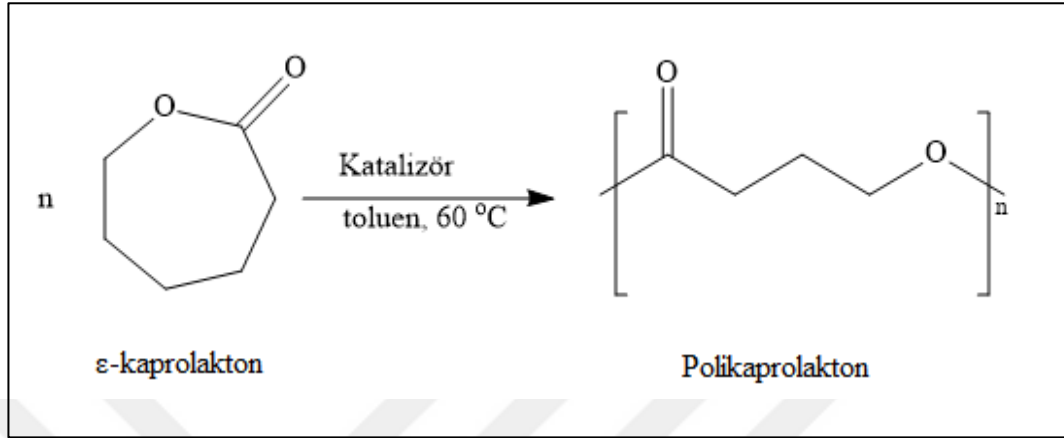
Pan ve arkadaşları, piridin grubu içeren asimetrik β-diketiminat ligandı olan HL 'yi (HL=N{-4-[(2,6-diizopropil-fenilamino)pent-3-en-2-yliden]-6-metil}piridin-2) toluen içerisinde sırasıyla AlMe<sub>3</sub>, AlEt<sub>3</sub> ve AlEt<sub>2</sub>Cl kompleksleriyle reaksiyona sokarak yüksek verimlilikte [LAlMe<sub>2</sub>](1), [LAlEt<sub>2</sub>](2) ve [LAlEtCl] (3) komplekslerini elde etmişlerdir. Sentezledikleri bu komplekslerin yapılarını X-ışını kırınım analizi, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi ve elemental analiz yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Şekil 3.8'de Pan ve arkadaşlarının sentezledikleri alüminyum kompleksleri verilmiştir [32].



Şekil 3.8. Alüminyum komplekslerinin sentezi **1-3** [32]

Kompleks 1 ve 2, dört koordineli tek çekirdekli alüminyum merkezi içerirken, kompleks 3 'ün alüminyum merkezi beş koordinatlıdır [32].

Bu kompleksleri  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır. Pan ve arkadaşlarının önerdiği halka açma polimerizasyonu Şekil 3.9'da verilmiştir.



Şekil 3.9. Pan ve arkadaşlarının önerdiği halka açma polimerizasyonu

Komplekslerin benzil alkol yokluğunda  $\epsilon$ -kaprolakton polimerizasyonunda orta düzeyde aktivite gösterirken, benzil alkol varlığında polimerizasyon hızının önemli ölçüde arttığını ve dönüşümlerin büyük ölçüde iyileştiğini gözlemlemişlerdir [32].

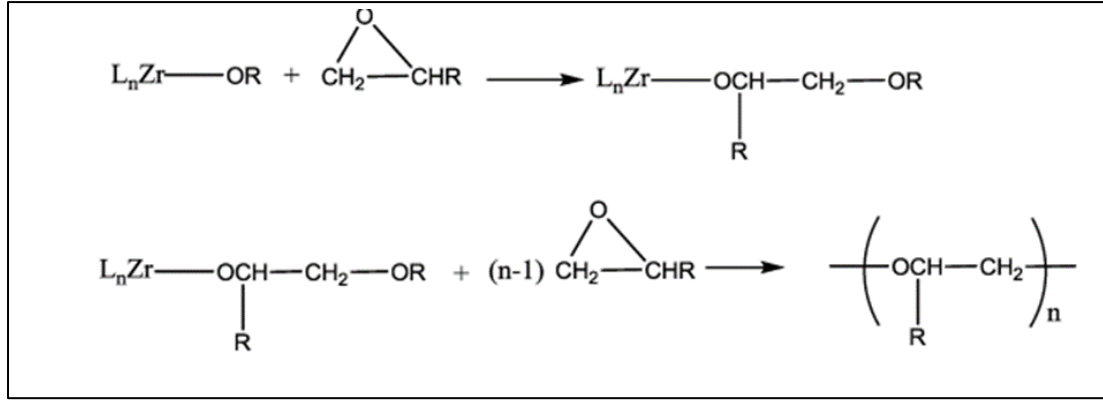
Komplekslerle katalize edilen polikaprolaktonun monomer dönüşümü ve ortalama moleküler ağırlığı arasında doğrusal bir ilişki gözlemlemişlerdir. Bu sonuç sentezledikleri komplekslerin halka açılma polimerizasyonunda kontrol edilebilir olduklarını göstermektedir [32].

Sonuç olarak Pan ve arkadaşları daha yüksek katalitik aktiviteye sahip alüminyum bileşiklerini sentezlemeyi başarmışlardır.

Yalçın, Yıldız ve Kayan, 2012 yılında yapmış oldukları bu çalışmada, alüminyum, titanyum ve zirkonyum-alkoksitleri sırasıyla sek-bütoksit, izopropoksit ve n-bütoksit içerisinde perfloroheptanoik asit (PFHA) ligandıyla reaksiyona sokarak alüminyum, titanyum ve zirkonyum-perfloroheptanoat komplekslerini hazırlamışlardır. Sentezledikleri tüm bileşikler NMR spektroskopisi, FT-IR, MS ve elemental analiz yöntemleriyle karakterize etmişlerdir [33].

Literatürde, tetraflorofalat-zirkonyum kompleksinin daha önceki yıllarda sentezlendiği ve karakterize edildiği mevcuttur [33].

Tetrafloroftalat-zirkonyum kompleksinin ve 3-glisidilpropiltrimetoksisilanın (GPTS) polimerizasyon mekanizması Şekil 3.10'daki gibidir [33]:



Şekil 3.10. GPTS'nin polimerizasyon mekanizması [33]

Hazırlanan bu bileşikler inorganik ve organik hibrid polimerlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmakta olan epoksitlerden GPTS (3-glisidilpropiltrimetoksisilan)'nin polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılmışlardır [33].

GPTS'nin polimerizasyon reaksiyonlarında, PFH-Zr (zirkonyum perfloroheptanoat) katalizörü 75 °C'de 48 saatte en yüksek polimerizasyon oranı ve %92 oranında bir dönüşüm göstermiştir [33]. Tablo 3.3'de perfloroheptanoat esaslı Ti, Al ve Zr bileşikleriyle gerçekleştirilen GPTS monomerinin halka açma polimerizasyonu sonucu elde edilen polimerlerin GPC (jel-geçirgenlik kromatografisi) sonuçları verilmiştir.

Tablo 3.3. GPC ölçümlerinden elde edilen GPTS polimerleri için veriler [33]

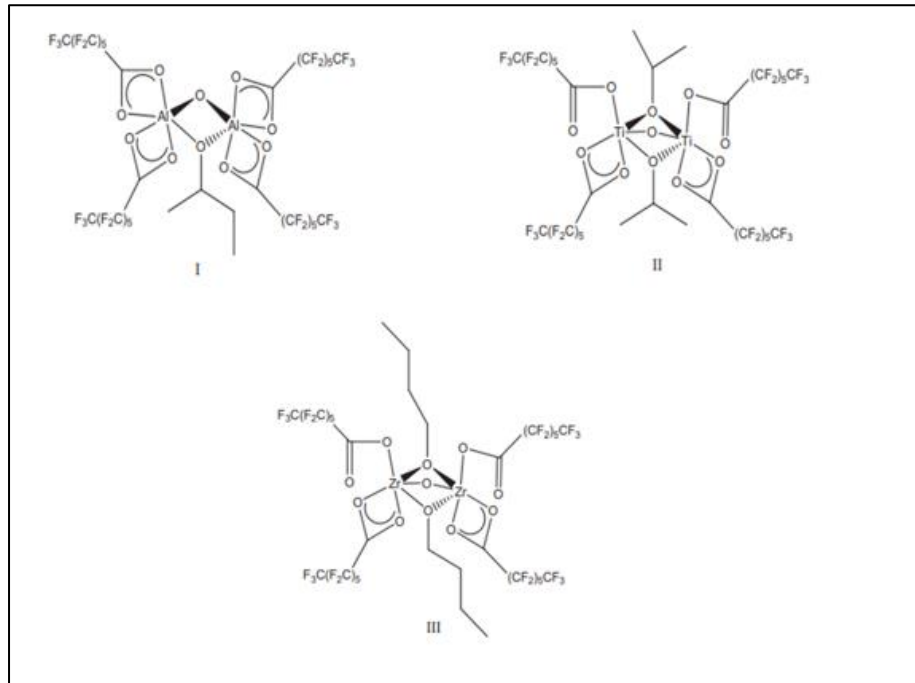
Katalizör	T, °C	Zaman (saat)	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Dönüşüm (%100)
PFH-Ti	50	24	2300	1864	1.23	33
PFH-Ti	50	72	2438	1916	1.27	58
PFH-Ti	75	48	3764	2240	1.68	75
PFH-Al	50	24	874	719	1.22	19

Tablo 3.3. (Devam) GPC ölçümlerinden elde edilen GPTS polimerleri için veriler

PFH-Al	75	48	2909	1475	1.97	35
PFH-Zr	50	72	2833	1793	1.58	62
PFH-Zr	75	48	8672	4766	1.82	92

GPTS'nin polimerizasyonu sonucu elde ettikleri polimerleri NMR spektroskopisi, FT-IR ve jel-geçirgenlik kromatografi (GPC) ile karakterize etmişlerdir. GPTS'nin polimerizasyon hızını 'Zr>Ti>Al' olarak sıralamışlardır. Bunun nedeni zirkonyum atomunun büyük olmasından dolayı zirkonyum ile alkoksi grubunun oksijeni arasında kuvvetli örtüşmenin olmayışına bağlanmaktadır [33].

Bu çalışmayla, sentezlenen perfloroheptanoat-metal alkoksit komplekslerinin bilinen asit katalizörlerle karşılaştırıldığında epoksitlerin halka açılma polimerizasyonunda oldukça etkili oldukları sonucuna varılmıştır. Şekil 3.11'de sentezlenen alüminyum, titanyum ve zirkonyum-perfloroheptanoat komplekslerinin yapıları gösterilmiştir [33].



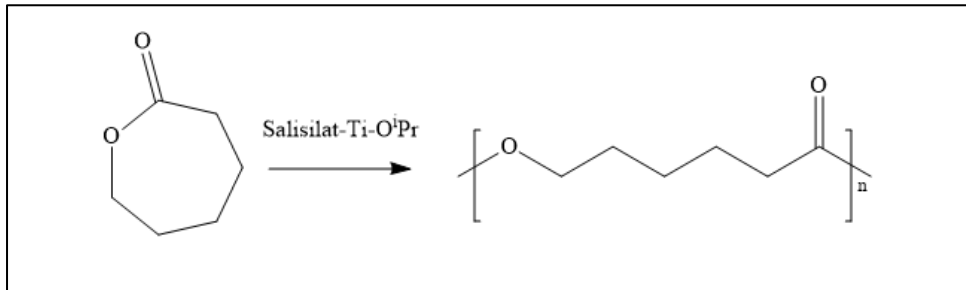
Şekil 3.11. Al, Ti ve Zr-perfloroheptanoat komplekslerinin yapıları [33]

Chang ve arkadaşları, bir dizi heterosiklik amin ligandı taşıyan alüminyum kompleksi sentezlemişler ve bu kompleksleri  $\epsilon$ -kaprolakton , L-laktit polimerlerinin polimerizasyonunda ve kopolimerizasyonunda etkilerini incelemişlerdir [34].

Elektronegavitesi daha yüksek atom içeren ligandların  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin polimerizasyonunu hızlandırdığını ortaya çıkarmışlardır. Sentezledikleri Al kompleksleri arasından 'NON-AlMe<sub>3</sub>' taşıyan benzofurazan ligandının,  $\epsilon$ -kaprolakton polimerizasyonunda en iyi ve en etkili katalizör olduğunu tespit etmişlerdir. ([NON-AlMe<sub>3</sub>]=10mM, oda sıcaklığında 4 dakikada %94 dönüşüm gözlemlenmiştir. Laktit polimerizasyonunda ise en etkili katalizör NCN-AlMe<sub>3</sub>' dir. ([NCN-AlMe<sub>3</sub>] = 10 mM, oda sıcaklığında 45 dakikada %90 dönüşüm gözlemlenmiştir) [34].

Bu çalışmayla, heterosiklik amin ligandları taşıyan dört koordineli trimetil Al komplekslerinin kolaylıkla sentezlenebileceğinin ve  $\epsilon$ -CL monomerinin polimerizasyonunda oldukça etkili ve ideal katalizör olduklarını ortaya koymuşlardır [34].

Yıldız ve Kayan 2020 yılında gerçekleştirdikleri çalışmada, titanyum iyonunun toksik olmaması, herhangi bir biyolojik yan etkiye sahip olmaması ve sürdürülebilir polimerizasyonda etkili metal iyonlarından biri olması özelliklerinden dolayı, salisilat ve türevi ligandlarla titanyum komplekslerini uygun koşullarda reaksiyona sokarak yeni katalizörler elde etmeyi amaçlamışlardır [35]. Yıldız ve Kayan tarafından önerilen halka açma polimerizasyonu Şekil 3.12'deki gibidir.



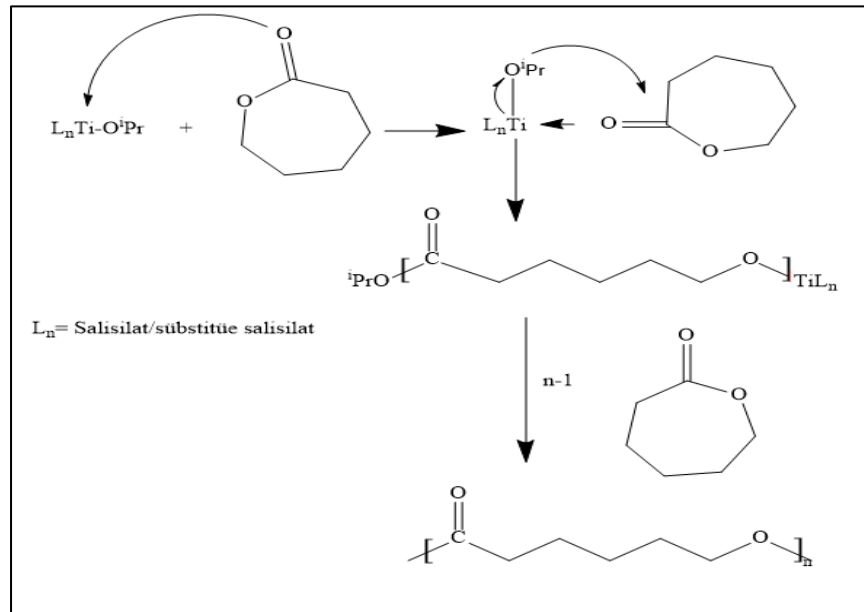
Şekil 3.12.Yıldız ve Kayan tarafından önerilen halka açma polimerizasyonu

Bu amaç doğrultusunda, öncelikle titanyum(IV) izopropoksit salisilik, 5-klorosalisilik, 5-nitrosalisilik, 4-hidroksisalisilik, 4-metilsalisilik, 3,5-di-tert-bütilsalisilik asiti izopronal içinde '1:2' mol oranında reaksiyona sokarak titanyum salisilat komplekslerini sentezlemişlerdir. Ayrıca bazı alkoksit gruplarında gözlenen, metal merkezinde çoklu zincir büyümesini önlemek için tek-bölgeli alkoksit grubu seçimine dikkat edilmiştir [35].

Bu çalışmada, elektron verici ( $\text{CH}_3$ , tert-C( $\text{CH}_3$ ) $_3$  ve OH) ve elektron çekici ( $\text{NO}_2$  ve Cl) gruplara sahip ligandların titanyum kompleksleri üzerindeki sterik ve elektronik etkilerinin incelenmesi amaçlanmıştır [35].

Salisilat-titanyum komplekslerinin moleküler ağırlıklarını yüksek çözünürlüklü kütle spektrometrisinde (HRMS) pozitif ve negatif iyonizasyon ayarları altında inceleyerek, bu bileşiklerin dimerik yapıda oldukları sonucuna varmışlardır. Komplekslerin formülasyonları ayrıca  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları, FT-IR verileri, elemental analiz ve TGA çalışmalarıyla desteklenmiştir. Sentezlenen salisilat-titanyum komplekslerini  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka-açma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır [35].

Şekil 3.13'te  $\epsilon$ -kaprolaktonun titanyum kompleksleriyle gerçekleşen halka açma polimerizasyon mekanizması verilmiştir.



Şekil 3.13. Titanyum kompleksi ile katalize edilen  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açma polimerizasyonu [35]

Titanyum iyonu  $\epsilon$ -CL'yi aktive etmek için lewis asidi olarak davranırken, O<sup>i</sup>Pr grubu halka açma polimerizasyonunda bir başlatıcı nükleofil olarak davranmaktadır. Yukarıdaki mekanizmada, öncelikle  $\epsilon$ -kaprolaktonun karbonil grubu titanyum merkezine saldırır ve ardından O<sup>i</sup>Pr grubu  $\epsilon$ -CL'nin karbonil grubuna saldırarak katalizörlerden türetilen bir izopropoksit uç gruba sahip polikaprolakton elde edilir [35].

Jel-geçirgenlik kromatografi (GPC) yöntemiyle,  $\epsilon$ -kaprolaktonun ( $\epsilon$ -CL) polikaprolaktona dönüşümünü, ortalama moleküler ağırlığı ( $M_w$ ) ve polikaprolaktonun moleküler kütle dağılım indeksini (PDI) belirlemiştir.

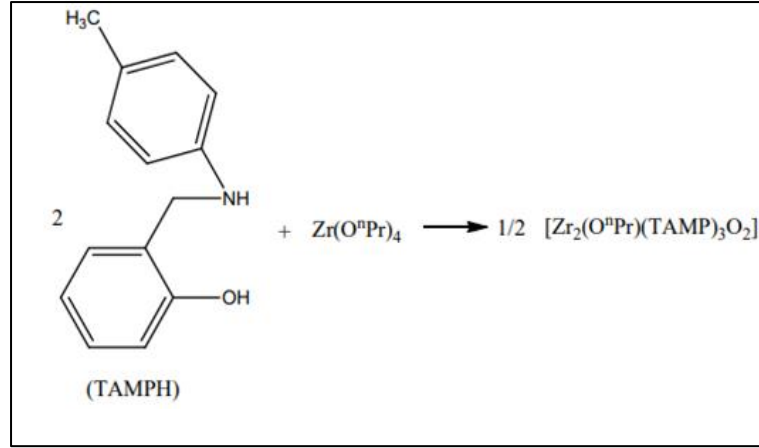
İzopropoksi grubuna sahip bu yeni salisilat-titanyum kompleksleri, farklı zaman aralıklarında, 100 °C'de  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin halka açma polimerizasyonunda dar moleküler ağırlık dağılımlarına sahip poli-CL elde ederek oldukça verimli ve etkili katalizör oldukları kanıtlanmıştır. Elde ettikleri polikaprolakton türevlerini GPC, DSC ve spektroskopik yöntemlerle karakterize etmişlerdir [35].

Sonuç olarak, elektron verici gruplara sahip salisilat-titanyum katalizörleri elektron çekici gruplar içeren salisilat-titanyum katalizörlerine göre aktivitede daha çok etkili olmuştur. Ek olarak, bu titanyum komplekslerinin toksik olmaması, çevreye duyarlı olmaları sebebiyle onları dikkat çekici kılmıştır [35].

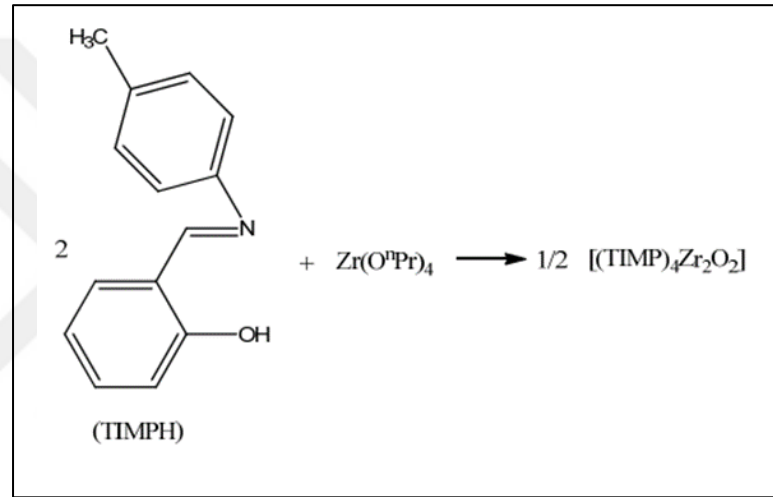
Kayan 2016 yılındaki çalışmasında, etil alkol içerisinde 2-((p-tollilamino) metil) fenol (TAMPH) ve 2-((p-tollilimino) metil) fenol (TIMPH) bileşiklerini titanyum ve zirkonyum alkolatlarla uygun koşullarda reaksiyona sokarak titanyum ve zirkonyum 2-((p-tollilamino/p-tollilimin) metil) fenolat (TAMP ve TAMP) katalizörlerini elde etmiş ve bu bileşiklerin propilen oksit (PO) ve  $\epsilon$ -kaprolakton monomerlerinin halka açılma polimerizasyonunda katalitik aktivitelerini belirlemeyi amaçlamıştır. Tüm bileşiklerin karakterizasyonu <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR, FT-IR, MS ve elemental analiz yöntemleriyle yapılmıştır. Polimerizasyon sonucunda elde edilen poli-propilen oksit (PPO) ve polikaprolakton (PCL) ise <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-NMR ve jel-geçirgenlik kromatografi (GPC) ile karakterize edilmiştir [36].

Şekil 3.14 ve Şekil 3.15'te Zr(O<sup>n</sup>Pr)<sub>4</sub>'ün sırasıyla TAMPH VE TIMPH katalizörleri ile gerçekleştirdiği reaksiyonlar verilmiştir.





Şekil 3.14.  $Zr(O^iPr)_4$  ve TAMPH arasındaki reaksiyon [36]



Şekil 3.15.  $Zr(O^iPr)_4$  ve TIMPH arasındaki reaksiyon [36]

Bu çalışmayla, ayrıca polimerizasyon reaksiyonları için tek-bölgeli katalizörler hazırlamak ve metal alkolatlardaki alkoksi gruplarının sayılarının azaltılması amaçlanmıştır. Bu nedenle, bazı alkolat grupları atmosferik koşullar altında TAMPH ve TIMPH ligandlarının varlığında okso grupları oluşturmak için kondenzasyon reaksiyonlarına tabi tutulmuştur [36].

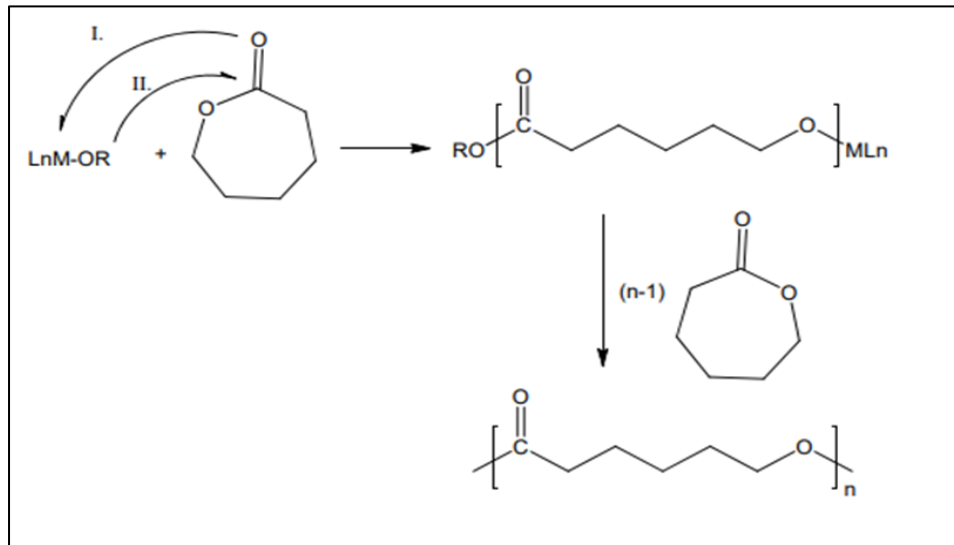
TIMP-M bileşiklerinin  $^1H, ^{13}C$ -NMR spektrumları, TAMP-M bileşiklerine kıyasla bu kondenzasyon reaksiyonlarından kaynaklı metale bağlı hiçbir alkolat grubunun kalmadığını göstermektedir [36].

Bu çalışmada kullanılan propilen oksit(PO) ve  $\epsilon$ -kaprolakton( $\epsilon$ -CL) monomerlerinin polimerlere dönüşümü ve PPO ve PCL'nin moleküler ağırlık dağılımları jel-geçirgenlik kromatografi ile izlenmiştir. Tablo 3.4'de PO ve  $\epsilon$ -kaprolakton polimerlerinin GPC ölçümleri görülmektedir.

Tablo 3.4. TAMP-Ti katalizörlerinin GPC ölçüm sonuçları [36]

Katalizör	T, °C	Zaman (saat)	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Dönüşüm (%100)
TAMP-Ti	25	72	2072/PO	1912/PO	1.08	28.6
TAMP-Ti	50	48	2385/PO	2175/PO	1.09	32.7
TAMP-Ti	75	48	5022/PO	3989/PO	1.26	100
TAMP-Ti	75	48	11400/ $\epsilon$ -CL	10200/ $\epsilon$ -CL	1.12	30
TAMP-Ti	100	12	35656/ $\epsilon$ -CL	30835/ $\epsilon$ -CL	1.15	99

GPC ölçümlerine göre, TAMP-Ti katalizörü PO monomerinin polimerizasyonunu 25 °C'de 72 saatte %28.6 dönüşüm ile tamamlarken sıcaklığın 25 °C'den 75 °C'ye çıkartılmasıyla %100'lük dönüşümle daha kısa bir sürede tamamlanmıştır. Aynı katalizör  $\epsilon$ -CL'nin halka açılma polimerizasyonu 100 °C'de %99'lük yüksek bir dönüşümle daha kısa sürede tamamlamıştır [36]. Şekil 3.16'da  $\epsilon$ -kaprolakton monomeri ile metal alkolat bileşiği arasındaki reaksiyon mekanizması verilmiştir.



Şekil 3.16.  $\epsilon$ -kaprolaktonun metal-alkolat bileşiğinin metal merkezine saldırısı (I:birinci adım, II:ikinci adım) [36]

Geçiş metalleri (d orbitallerine sahip) genellikle bir koordinasyon-ekleme mekanizmasıyla  $\epsilon$ -CL, PO gibi monomerlerinin halka açılma polimerizasyonunu gerçekleştirir [36].

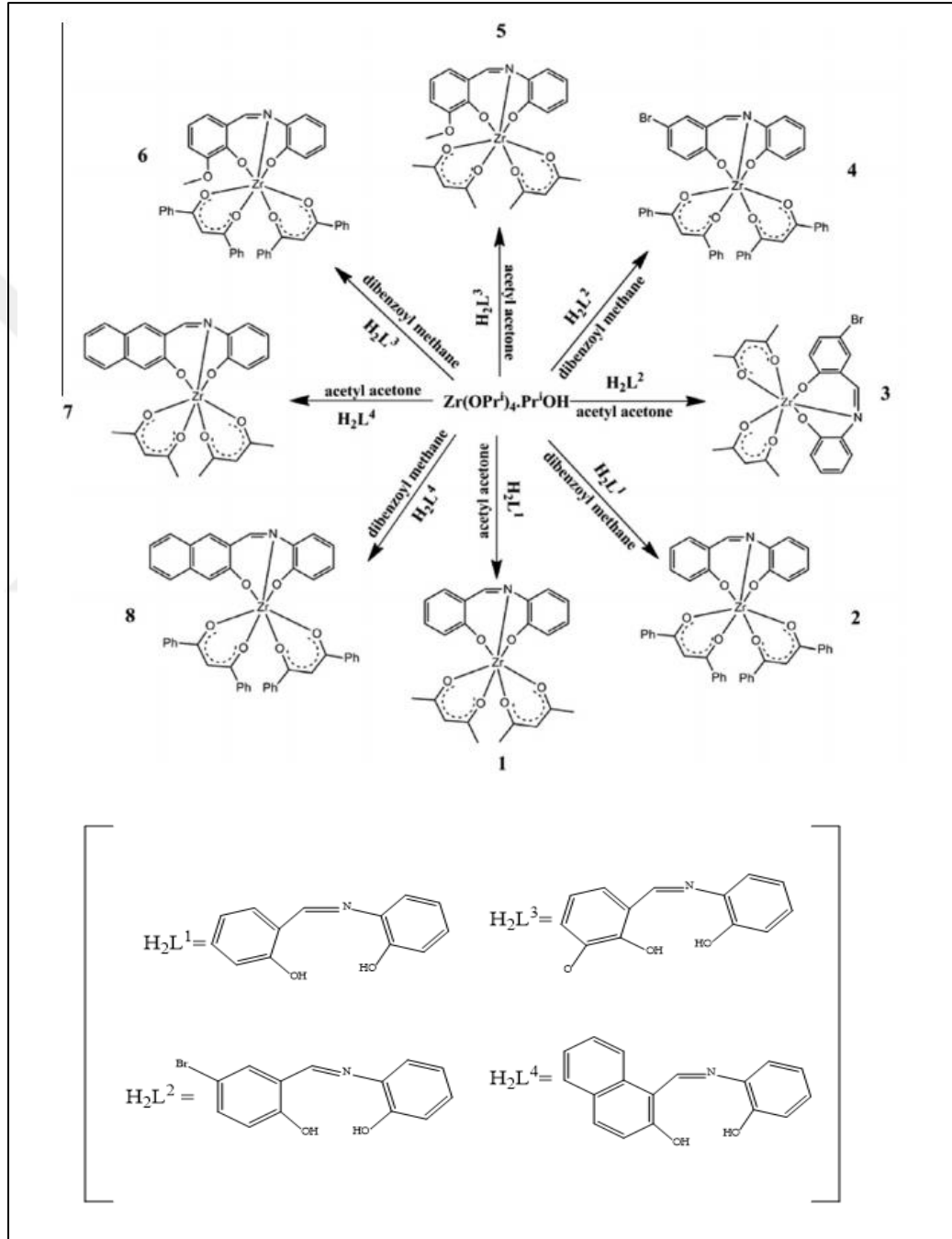
Şekil 3.12'deki  $\epsilon$ -CL'nin polimerizasyon mekanizmasında;  $\epsilon$ -kaprolaktonun öncelikle metal atomunun merkezine saldırdığını ve ardından nükleofil  $OR^-$  iyonunun  $\epsilon$ -CL'nin 'C=O' karbonil karbon atomuna saldırdığı gösterilmektedir [36].

Bu çalışmanın sonucunda yapılan tüm analiz verilerinin literatür çalışmalarıya uyumlu olduğu ve TAMP-Ti katalizörünün PO ve  $\epsilon$ -CL'nin polimerizasyonunda oldukça etkili olduğu belirtilmiştir [36].

Prasanth ve arkadaşları, kuru benzen ve etanol içerisinde 1:1:2 mol oranında tridentat schiff bazı ligandlarını  $H_2L^x$  ( $H_2L^1=C_{13}H_{11}NO_2$  ;  $H_2L^2=C_{13}H_{10}BrNO_2$  ;  $H_2L^3=C_{14}H_{13}NO_3$  ;  $H_2L^4=C_{17}H_{13}NO_2$ ) ve  $\beta$ -diketonları (asetiaseton/dibenzoilmetan) ile  $Zr(O^iPr)_4.Pr^iOH$ 'i tepkimeye sokarak zirkonyum(IV)'un yeni yedi bileşenli heteroleptik türevlerini  $((CH_3COCHCOCH)_2ZrL$  (1,3,5 ve 7) ve  $(C_6H_5COCHCOC_6H_5)_2ZrL$  (2,4,6 ve 8) ; L= bir dianyonik [ONO]-tridentat yardımcı ligand) niceliksel olarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu yeni sınıf bileşikler FT-IR, NMR ( $^1H$  ve  $^{13}C$ ) ve elemental analiz yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Sentezledikleri 1,2,3 ve 5 komplekslerinin XRD analiz verileri, bu komplekslerin hepta koordinasyonlu ve monomerik olduklarını göstermişlerdir. Ayrıca tüm bileşiklerin  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açma polimerizasyonunda katalitik aktivitelerini test etmişlerdir [37].

Dibenzoilmetan komplekslerinin asetilasetonat komplekslerine kıyasla  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin polimerizasyonunda etkisiz olduklarını belirtmişlerdir. Elde ettikleri polikaprolakton türevlerinin molekül ağırlıklarını ve polidispersite indeks (PDI) değerlerini GPC yöntemiyle analiz etmişlerdir. Schiff bazı ligandları ile sentezlenmiş oldukları komplekslerde üzerinde elektronegatif atom olan brom atomu sayesinde polimerizasyonun 2-3 saatte  $>95\%$ 'lik büyük bir dönüşümle tamamlandığını gözlemlemişlerdir [37].

Prasanth ve arkadaşları, yaptıkları kinetik çalışmalar sonucunda katalitik olarak aktif olan zirkonyum komplekslerinin  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin polimerizasyonunda, polimerizasyon hızının monomer konsantrasyonuna birinci dereceden bağımlı olduğunu doğrulamışlardır [37]. Şekil 3.17’de Prasanth ve arkadaşlarının sentezlediği zirkonyum kompleksleri verilmiştir.



Şekil 3.17. Prasanth ve arkadaşlarının sentezlediği zirkonyum(IV) türevleri [37]

Yu ve arkadaşları, titanyum, zirkonyum ve hafniyum alkoksitlerini 2-(2H-benzotriazol(-2-il)-4-metil-6(morfollinometil) fenolat ligandıyla toluen içerisinde reaksiyona sokarak hekza-koordineli bis-eklentili  $[(C^{1MO}BTP)_2M(O^iPr)_2]$  metal bileşiklerini elde etmişlerdir. Sentezledikleri bu bileşikleri yapısal olarak karakterize etmişlerdir. Grup IV metal komplekslerinin tek-bölgeli katalizörlerle  $[L_nM(OR)_m]$  (L= ligand ; M = Ti, Zr, Hf ; OR : alkoksi ; n,m = tam sayı ) kolaylıkla reaksiyon verdiği ve bu bileşiklerin laktonların halka açma polimerizasyonunda mükemmel katalitik performanslar gösterdiklerini belirtmişlerdir [38].

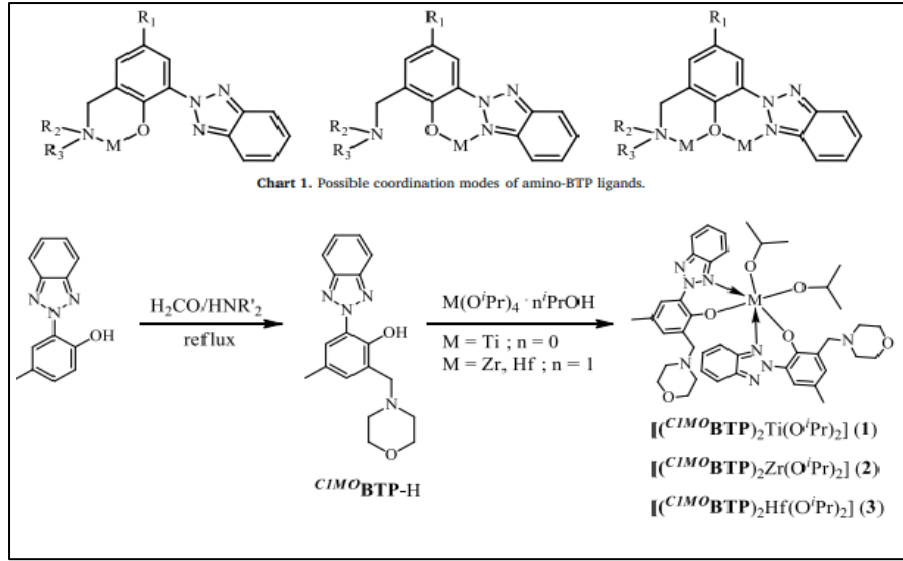
Yu ve arkadaşları bu çalışmada, mükemmel katalitik sistemi elde etmek için metal atomunda N,O-bidentat şelatlaşmasını sağlayan amino-benzotriazol fenoksit (BTP) türevlerine odaklanmışlardır. Ayrıca, benzotriazol fenolat ile grup IV metal alkoksit komplekslerinin laktidin halka açma polimerizasyonunda etkili başlatıcılar olup olmadıklarını incelemişlerdir [38].

Deneysel sonuçlar, Hf kompleksi ile katalize edilen L-laktid (L-LA)'in koordinasyon-yerleştirme mekanizmasını benimsediğini ve 'O<sup>i</sup>Pr' grubunun halka açma polimerizasyonunu ilerletmek için etkili bir başlatıcı olduğunu göstermektedir [38].

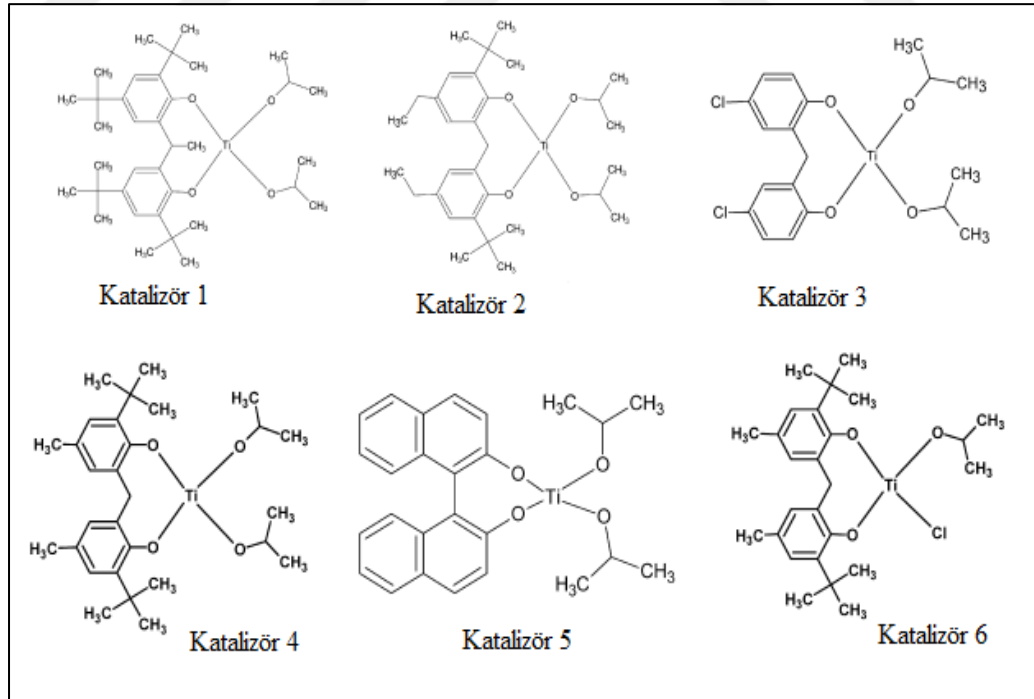
Sonuç olarak, üç yeni grup IV amino-BTP ligand kompleksleri Yu ve arkadaşları tarafından başarıyla sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bis-(amino-BTP) Hf kompleksinin aynı koşullar altında diğer sentezlenen komplekslere göre daha yüksek katalitik aktivite göstererek L-LA'nın ROP'unda etkili bir başlatıcı olduğunun sonucuna varmışlardır [38].

Bu çalışma, Hf kompleksinin kontrol edilebilir polimerizasyonunun dışında küçük miktarlarda katalizör kullanarak poliesterlerin üretilmesi için de etkili bir yol sunmuştur [38].

Şekil 3.18'de Yu ve arkadaşları tarafından sentezlenen Grup IV metalleri ile  $C^{1MO}BTP-H$  ligandı ile oluşturulan kompleks yapılar gösterilmektedir.

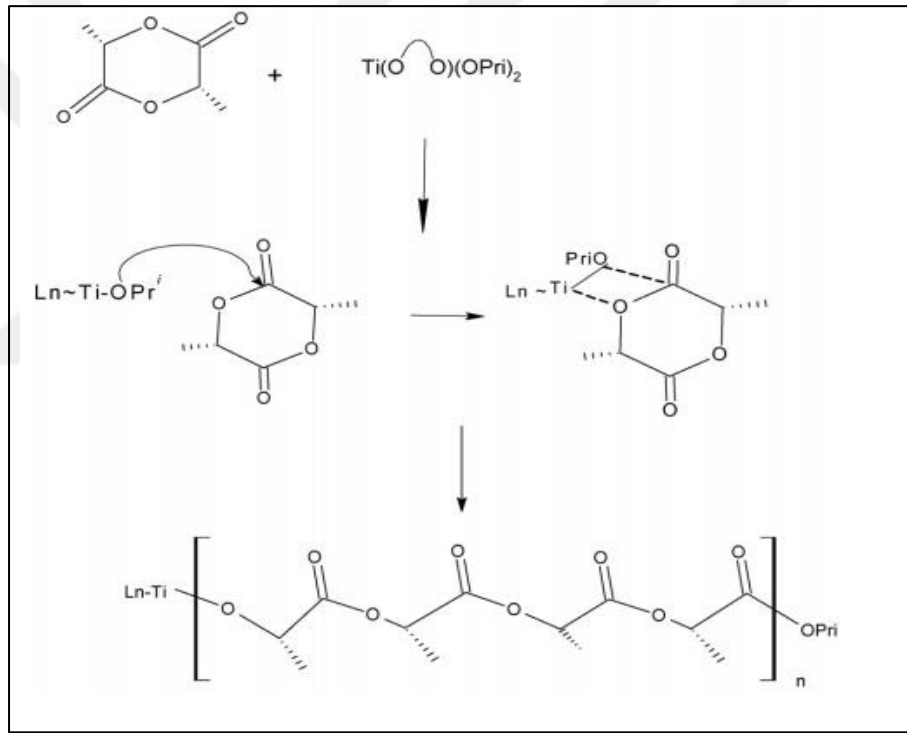


Umare ve arkadaşları, bu çalışmada altı farklı titanyum bifenolat komplekslerini sentezleyerek bu bileşiklerin L-laktidin halka açma polimerizasyonunda başlatıcı/katalizör olarak etkilerini araştırmışlardır [39]. Şekil 3.19'da Umare ve arkadaşlarının bu çalışmada sentezledikleri titanyum kompleksleri verilmiştir



Titanyum merkezine koordine edilmiş bifenoksi (fenolik) ligandlarının yapısı ve sterik kütlelerinin polimerin özelliklerini önemli ölçüde etkilediğini belirtmişlerdir.

Umare ve arkadaşları, bu metal komplekslerinin L-Laktidin halka açma polimerizasyonunda oldukça aktif olduklarını ve katalitik aktivitenin reaksiyon sıcaklığına ve polimerizasyon süresine bağlı olduğunu bulmuşlardır. Yapmış oldukları ön deneyler neticesinde, yüksek reaksiyon sıcaklığının daha yüksek moleküler ağırlıklı polimerler oluşturacağını ve bunun monomer dönüşümünü iyileştireceğini göstermişlerdir. Polimerizasyon sonucunda düşük moleküler ağırlığa ve dar polidispersite (PDI =1.5-1.7) aralığına sahip polilaktitler elde etmişlerdir.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR analizleri izotaktik polimerlerin oluşumunu göstermiştir [39]. Şekil 3.20'de Umare ve arkadaşları tarafından önerilen, titanyum kompleksleriyle gerçekleştirilen halka açma polimerizasyon mekanizması verilmiştir.

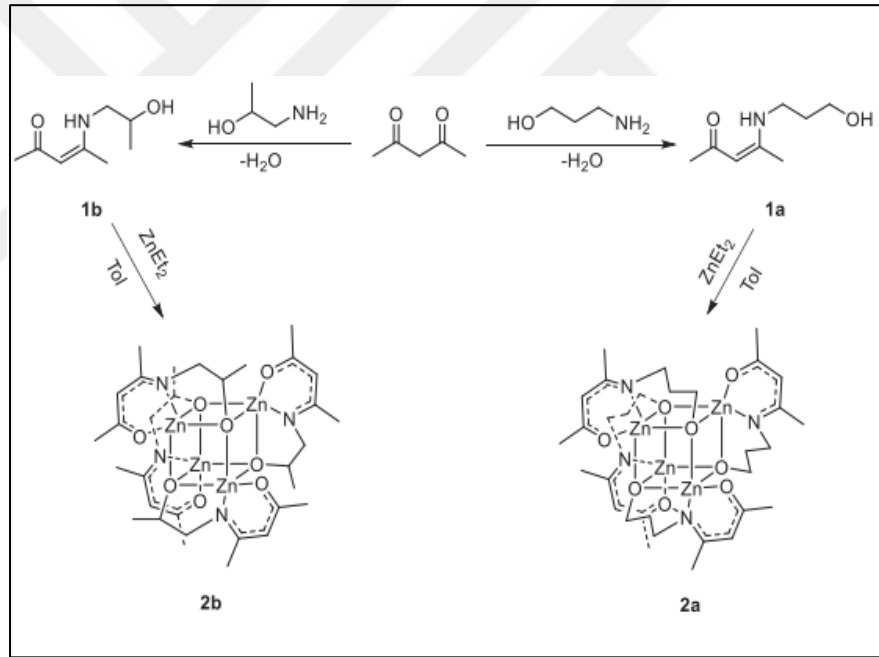


Şekil 3.20. Umare ve arkadaşları tarafından önerilen halka açma polimerizasyon mekanizması [39]

Umare ve arkadaşları yapmış oldukları bu çalışmayla, polimerizasyon sırasında moleküller arası transesterifikasyonun olmaması ve bu yeni sınıf titanyum merkezli başlatıcıların nano bölgeye yakın polilaktitleri sentezleme olasılığı ile umut vaat etmektedirler [39].

Yang ve arkadaşları, bu çalışmada iki tane tetranükleer çinko N-alkoksit ketoiminat komplekslerini sentezleyerek, yapılarını ve rac-laktidin halka açma polimerizasyonundaki aktivitelerini değerlendirmişlerdir. B-ketoiminat ligandlarının karışık oksijen ve nitrojen koordinasyon atomlarına sahip olması nedeniyle metal merkezlerine iyi bağlanmaktadır [40].

Asetilasetona sırasıyla 3-aminopropan-1-ol ve 1-aminopropan-2-ol ilave ederek bilinen literatür yöntemlerine göre yüksek verimlilikte 1a ve 1b ketoiminat ligandlarını sentezlemişlerdir. Daha sonra  $ZnEt_2$ 'yi toluen içerisinde ( $50\text{ }^\circ\text{C}$ ) 1a ve 1b ile reaksiyona sokarak Şekil 3.21 'de gösterilen 2a ve 2b tetranükleer çinko komplekslerini elde etmeyi başarmışlardır. Bu çinko komplekslerini elemental analizlerle birlikte  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR yöntemleriyle de ayrıntılı olarak karakterize etmişlerdir [40].



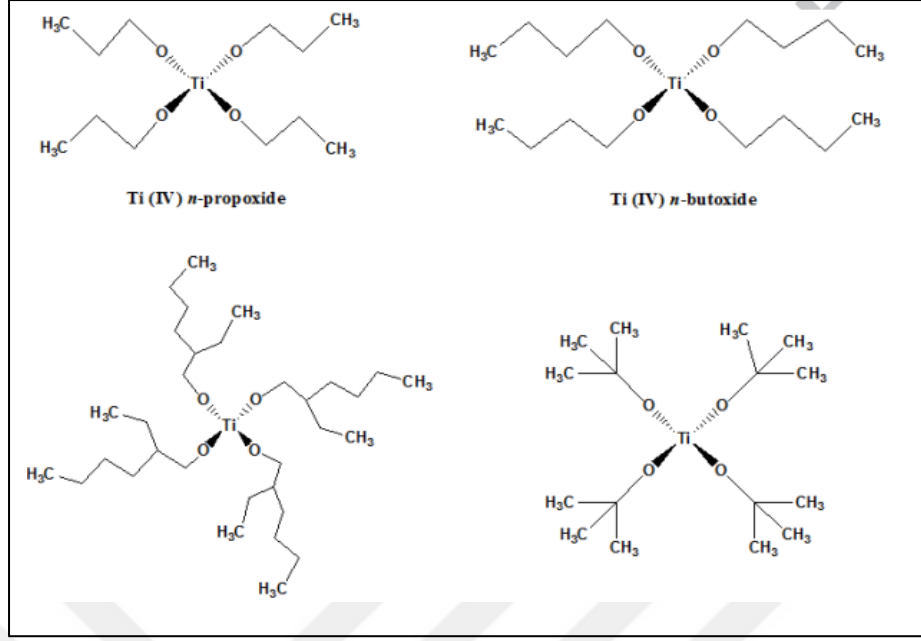
Şekil 3.21. **2a** ve **2b** komplekslerinin sentezi [40]

2a ve 2b komplekslerinin, dört çinko atomu ve dört alkoksit köprüsündeki oksijen atomları ile katı halde tetranükleer,  $Zn_4O_4$  heteroküban tipi yapıları benimseyeceklerini belirtmişlerdir [40].

2a ve 2b kompleksleri çözelti içerisinde veya  $130\text{ }^\circ\text{C}$ 'de çözücüsüz bir ortamda ilave başlatıcılar olmaksızın rac-laktidin halka açma polimerizasyonunda katalitik aktivite





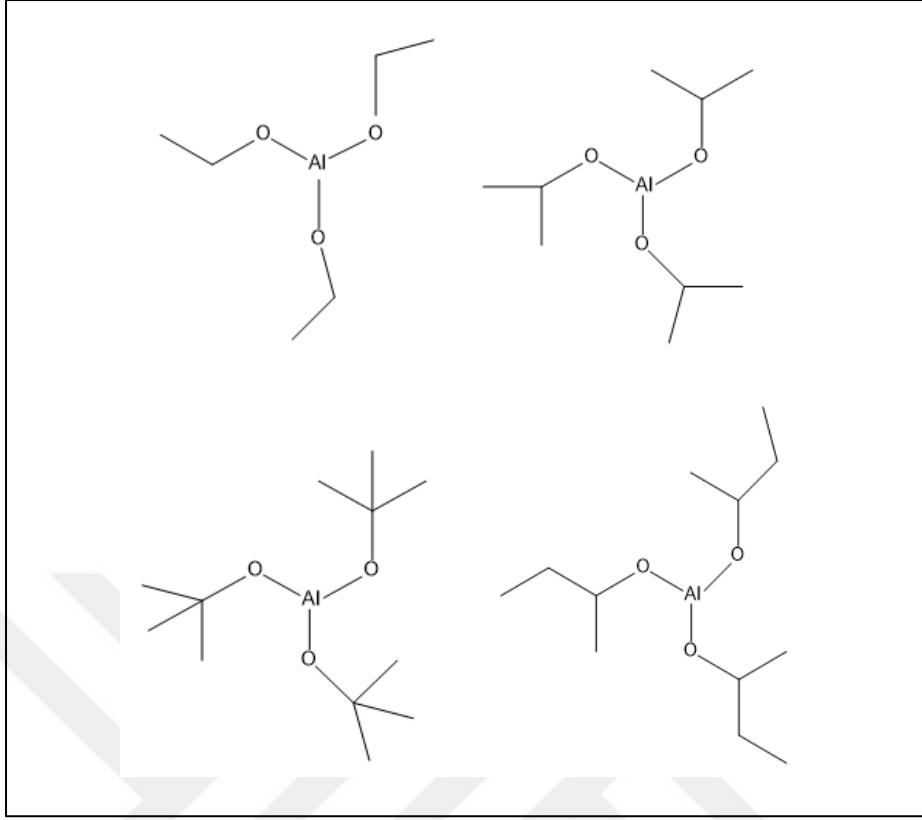


Şekil 3.23. Ti(IV)n-propoksit, Ti(IV)n-bütoksit, Ti(IV)2-etil-hekzoksit ve Ti(IV)t-bütoksit komplekslerinin yapıları [41]

Yapmış oldukları ‘yoğunluk fonksiyonel teori (DFT)’ hesaplamaları sonucunda, Ti(IV)n-propoksit’in düşük sterik engelleme sahip olması nedeniyle en düşük potansiyel enerji bariyerine; Ti(IV)t-bütoksit’in ise en hacimli grup olmasıyla en yüksek potansiyel enerjiye sahip olduğunu göstermişlerdir [41].

Silawanich ve arkadaşları, başlatıcının daha uzun zincir uzunluğu ve daha hacimli grup içermesi, başlatıcının ε-kaprolaktona yaklaşımını ve ε-kaprolaktonun halka açılmasını bloke ettiğinden, düşük reaktivite ile sonuçlanacağını ve buna göre bu çalışmadaki en iyi başlatıcının Ti(IV)n-propoksit’in olduğunu belirtmişlerdir [41].

Jitnom ve arkadaşları, Şekil 3.24’te gösterilen Al(III)etoksit, Al(III)izopropoksit, Al(III)tert-bütoksit ve Al(III)sec-bütoksit metal-alkoksitlerini bazı laktonların (γ-bütirilakton (GBL), γ-valerolakton (GVL), δ-valerolakton (VL) ve ε-kaprolakton (CL)) halka açma polimerizasyonunda başlatıcılar olarak etkinliklerini incelemişlerdir [42].



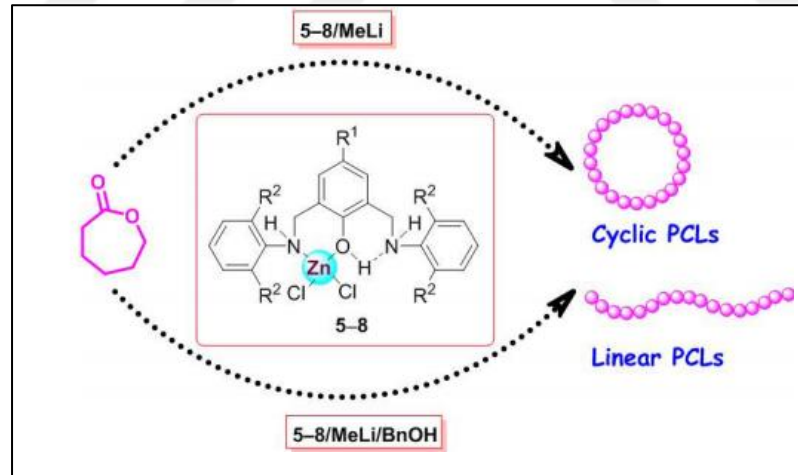
Şekil 3.24. Sırasıyla Al(III)etoksit, Al(III)izopropoksit, Al(III)tert-bütoksit, Al(III)sek-bütoksit [42]

Başlatıcı metal-alkoksitlerin, laktonların halka açma polimerizasyonundaki başlatma aktivitesini ve mekanizma üzerindeki etkilerini ‘DFT’ metoduyla hesaplamışlardır. Bu hesaplamalara göre alüminyum bileşiklerinin başlatma verimliliğini, ‘Al (O<sup>s</sup>Bu)<sub>3</sub> > Al (O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> > Al (O<sup>t</sup>Bu)<sub>3</sub> > Al (OEt)<sub>3</sub>’ olarak sıralamışlardır. Ayrıca tüm başlatıcıların koordinasyon-ekleme mekanizmasını izledikleri bulunmuştur. Al (O<sup>s</sup>Bu)<sub>3</sub> ve Al (O<sup>i</sup>Pr)<sub>3</sub> komplekslerinin dallanmış süstitüe grupları, daha düşük reaksiyon enerjilerine ve aktivasyon engellerine yol açtıkları için ara ürünleri ve geçiş durumlarını etkili bir biçimde stabilize ettiklerinden dolayı oldukça etkili başlatıcılar oldukları Jitonnom ve arkadaşları tarafından bu çalışmayla belirtilmiştir [42].

Hu ve arkadaşları, tridentat 2,6-bis-(imino)fenol ve 2,6-bis(amino)fenol ligandlarını çinko kompleksleriyle reaksiyona sokarak elde ettikleri bu yeni sınıf bileşikleri FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, elemental analiz ve tek kristalli X-ışını kırınım yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Ayrıca bu bileşikleri ε-kaprolakton monomerinin halka açma polimerizasyonunda katalizör olarak kullanmışlardır [43].

Hu ve arkadaşları, bu çalışmada polimerizasyon reaksiyonlarında benzilalkolün (BnOH) varlığının ya da yokluğunun çinko diklorür komplekslerinin tek başına  $\epsilon$ -CL'nin ROP'unda herhangi bir aktiviteye sahip olmadıklarını ve bu nedenle metillityum (MeLi) ilavesi ile çinko-metil türleri oluşturarak çinko diklorür komplekslerini etkin hale getirmişlerdir. Metillityum (MeLi)'un (benzilalkol varlığında ya da yokluğunda) 2,6-bis(imino)fenol ligandlarını taşıyan kompleksleri  $\epsilon$ -CL'nin polimerizasyonunda inaktif kalırken, imino gruplarının amino gruplarına indirgenmesiyle birlikte MeLi'nin 2,6-bis(amino)fenol ligandları taşıyan komplekslerin  $\epsilon$ -CL'nin polimerizasyonunda mükemmel katalitik aktivite gösterdiklerini açıklamışlardır. Her iki durumda da 'canlı' polimerizasyon gözlemlenmiştir. Elde ettikleri polimerlerin yapılarını ve termal özelliklerini sırasıyla NMR, MALDI-TOF kütle spektroskopileri, DSC ve TGA yöntemleriyle analiz etmişlerdir [43].

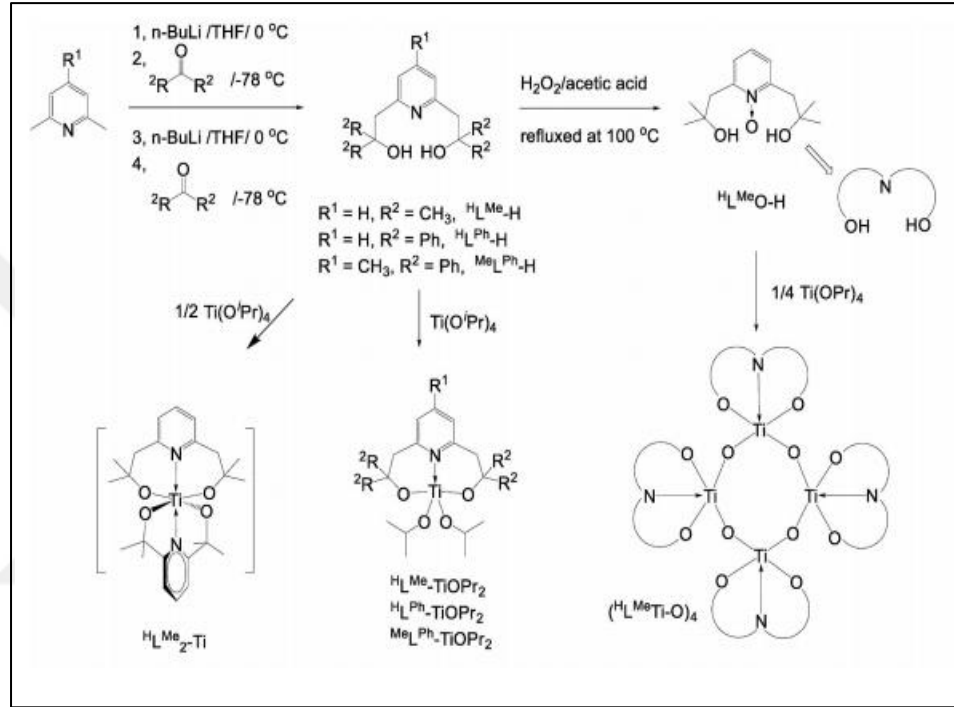
Benzilalkol ilavesinin, daha doğrusal poli- $\epsilon$ -kaprolakton oluşumuna yol açtığı da Hu ve arkadaşları tarafından belirtilmiştir. Bu durum aşağıdaki şemada gösterildiği gibi özetlenmiştir (Şekil 3.25) [43]:



Şekil 3.25. Hu ve arkadaşları tarafından önerilen reaksiyon mekanizması [43]

Lai ve arkadaşları, 2,6-bis(*o*-hidroksialkil) piridin ligandları taşıyan bir dizi titanyum bileşiklerini sentezlemişler ve bu bileşiklerin  $\epsilon$ -kaprolakton ve L-laktidin halka açma polimerizasyonunda katalizör olarak aktivitelerini incelemişlerdir.

Piridin halkalarının elektron çekici grup olması veya sterik hacimli hidroksimetil gruplarına sahip titanyum komplekslerinin  $\epsilon$ -kaprolakton ve L-laktit polimerizasyonunda katalitik aktiviteyi azalttığını belirtmişlerdir. Ayrıca en yüksek katalitik aktiviteyi  $MeL^{Ph}\text{-TiOPr}_2$  kompleksi göstermiştir [44]. Şekil 3.26 'da 2,6-bis(*o*-hidroksialkil) piridin ligandı taşıyan titanyum komplekslerinin nasıl hazırlandığına dair reaksiyon mekanizması verilmiştir.

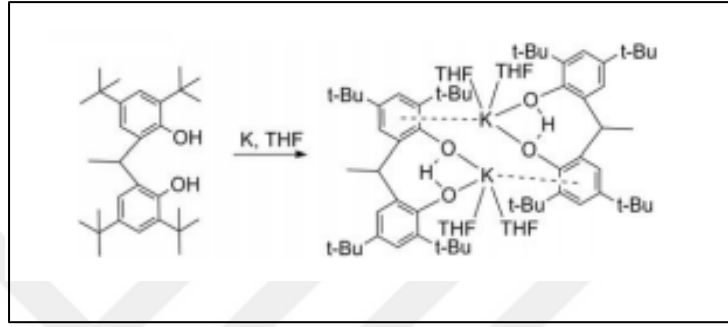


Şekil 3.26. 2,6-bis(hidroksialkil) piridin ligantlarının ve ilişkili titanyum bileşiklerinin hazırlanması [44]

Polilaktitlerin sentezi için en etkili yöntem halka açma polimerizasyonudur. İyi kontrol edilebilen moleküler ağırlığa sahip ve düşük polidispersite indeksi (PDI) avantajlarından dolayı laktitlerin halka açma polimerizasyonunu katalize etmek için birçok metal kompleksi kullanılmaktadır. Bu metal komplekslerinden bazıları çinko, kalay gibi ağır metal bileşikleridir. Bunlar yüksek verimlilikte lakton/laktitlerin ROP'unda oldukça etkili katalizörler olmalarına rağmen, metal katyonunun toksitesinden dolayı kullanımları oldukça sınırlıdır. Bu nedenle son zamanlarda laktitlerin ROP'unda ağır metaller içermeyen sodyum, magnezyum, kalsiyum gibi oldukça aktif olduklarının sonucuna varılan metaller tercih edilmektedir.

Ayrıca bu metallerin EDBP ligandı ile oluşturdukları komplekslerin, siklik esterlerin halka açma polimerizasyonunda kontrollü özelliklere sahip mükemmel katalizör oldukları tespit edilmiştir [45].

Yukarıdaki bilgiler ışığında, Pan ve arkadaşları laktitlerin halka açma polimerizasyonunu katalize etmek için Şekil 3.27’de gösterilen yeni bir potasyum EDBP kompleksi sentezlemiştir.



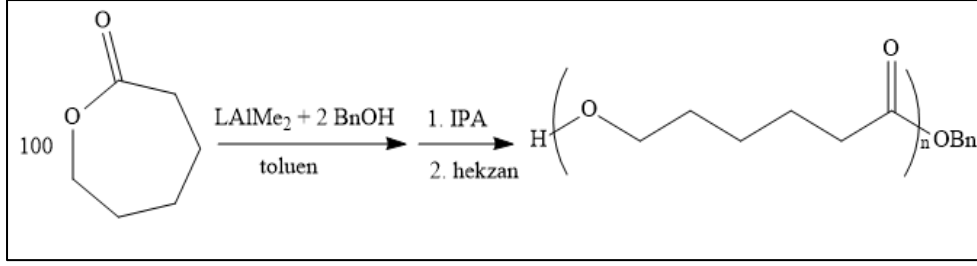
Şekil 3.27. Potasyum komplekslerinin hazırlanması [45]

2,2'-etilidenbis(4,6-di-tert-bütilfenol) (EDBP-H<sub>2</sub>)’nin THF içerisinde potasyum ile reaksiyonu, %92 verimle [EDBPH.K.(THF)<sub>2</sub>] kompleksini vermektedir [45].

Pan ve arkadaşları, bu potasyum kompleksinin, hafif izotaktik seçicilik ile kontrollü bir şekilde laktidin halka açma polimerizasyonunda etkili bir katalizör olduğunu rapor etmişlerdir [45].

Chang ve arkadaşları, dietil 2-((arilamino) metilen)malonat ve dietil 2-(alkilamino) metilen) malonat ligandları (AMM ligandlar) taşıyan alüminyum komplekslerini sentezlemiştir. Bu komplekslerin ε-kaprolakton monomerinin polimerizasyonunda başlatıcı olarak etkilerini incelemiştir. Yapmış oldukları analizler neticesinde O<sup>iPr</sup>AlMe<sub>2</sub> kompleksinin diğer alüminyum komplekslerine kıyasla daha düşük aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir. Buna ek olarak elektron çekici gruplar içeren ligandlarla sentezlenen kompleks bileşiklerinin daha yüksek katalitik aktivite gösterdiğini açıklamışlardır [46].

Şekil 3.28’de ε-kaprolakton monomerinin, Chang ve arkadaşları tarafından sentezlenen yeni sınıf alüminyum kompleksleriyle gerçekleştirilen halka açma polimerizasyon mekanizması verilmiştir.



Şekil 3.28. ε-kaprolaktonun Al kompleksleri ile polimerizasyonu [46]

Fuchs ve arkadaşları, havaya ve neme oldukça duyarlı, kolay sentezlenebilen dört yeni schiff bazı ligandları ve bunların çinko komplekslerini sentezlemiştir. Sentezledikleri bu tetra koordineli komplekslerinin laktidin halka açma polimerizasyonunda katalizör olarak etkilerini incelemiştir. Tüm katalizörlerin polimerizasyonlarının yaklaşık %50'lik dönüşümle 1 saatten daha kısa sürede tamamlandığını ve polimerizasyonun koordinasyon-eleme mekanizması üzerinden gerçekleştiğini belirtmişlerdir [47].

Bu çalışmayla, toksik olmayan bir metalin sağlam anyonik ligandlarla oluşturduğu komplekslerin uygun koşullar altında laktidin halka açılma polimerizasyonunda oldukça etkili başlatıcılar oldukları sonucuna varılmıştır [47].

## 4. MATERYAL VE YÖNTEM

### 4.1. Deneysel Çalışmada Kullanılan Kimyasal Maddeler

Deneysel çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Tablo 4.1’de verilmiştir.

Tablo 4.1. Deneysel çalışmada kullanılan kimyasallar

	Madde	Kapalı Formül	Marka
Metal alkolatlar	Zirkonyum(IV)propoksit %70	$C_{12}H_{28}O_4Zr$	Aldrich
	Zirkonyum(IV)bütoksit %80	$C_{16}H_{36}O_4Zr$	Aldrich
Ligandlar	Salisilik asit	$C_7H_6O_3$	Merck
	3-metilsalisilik asit	$C_8H_9O_3$	Aldrich
	4-metilsalisilik asit	$C_8H_9O_3$	Aldrich
	3,5-di-tert-bütilsalisilik asit	$C_{15}H_{22}O_3$	Sigma-Aldrich
Monomer	$\epsilon$ -kaprolakton	$C_6H_{10}O_2$	Alfa Aesar
Çözücüler	n-propanol %99	$C_3H_8O$	Merck
	n-bütanol %99	$C_4H_{10}O$	Fluka



## 4.2. Deneysel Çalışmada Kullanılan Cihazlar

Bu çalışmada katalizörlerin hazırlanması için kullanılan kimyasal maddelerin tartımı Precisa XB220A cihazıyla, katalizörlerin reaksiyonları Heidolph MR 3001 K cihazı üzerinde karıştırılarak hazırlandı. Reaksiyon sonrasında ortamdan çözücünün uzaklaştırılması için Heidolph Laboratta 4000 Efficient evaporatör cihazı kullanıldı. Kullanılan tüm cam malzemelerin yıkandıktan sonra kurutulması Memmert 400 model etüvde gerçekleştirildi. <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR ölçümleri, Bruker 400 Mhz spektrometresi ile yapıldı. Komplekslerin kızılötesi spektrumları Bruker Tensor 27 FTIR spektrofotometresinde (ATR, elmas kristalli) kayıt edildi. Element analizleri LECO CHNS-932 element analizörü ile gerçekleştirildi. Sentezlenen komplekslerin kütle spektrumları elektropray iyonizasyon (ESI) donanımlı yüksek çözünürlüklü kütle spektrometresinde (HRMS, Waters SYNAPT G1 MS) ölçüldü.

Polikaprolaktonun (PCL) camsı geçiş sıcaklığı sıvı azot soğutma sistemi ile donanımlı Perkin Elmer DSC 8000 ile ölçüldü (soğutma hızı 10 °C/min).

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizi, 30 °C'de Shimadzu GPC sistemi; bir RID-10A kırılma indeksi dedektörü, bir LC-20AD çözücü verme ünitesi, bir CTO-10AS kolon fırını ve iki GPC kolonu, PSS SDV 5 µL 1000 Å ve PSS SDV 5 µL 50 Å ile donatılmış bir sistemde gerçekleştirildi. Numune konsantrasyonu 2 mg/1 mL ve enjeksiyon hacmi 50 µL'dir. Kalibrasyon eğrisi, moleküler ağırlığı 162 ile 34.300 Da arasında olan yedi polistiren standardı ile yapılmıştır. GPC cihazı ε-kaprolakton monomerlerinin polikaprolaktona dönüşümünü, polikaprolaktonun moleküler ağırlığı ve moleküler ağırlık dağılımını belirlemek için kullanılmıştır.

### 4.3. Yöntem

#### 4.3.1. Katalizörlerin hazırlanması

Katalizörler, zirkonyum alkolatların 1:2 mol oranında salisilik asit türevleri ile alkol içerisinde ve magnetik karıştırıcı üzerinde oda koşullarında 3 saat boyunca karıştırılması ile hazırlandı. Reaksiyon ortamında bulunan çözücü evaporatör yardımıyla (propanol için 35 °C, bütanol için 50 °C) uzaklaştırıldı. Daha sonra vakum altında kurutuldu.

Elde edilen katı maddeler FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, kütle analiz ve elemental analiz yöntemleriyle karakterize edildi.

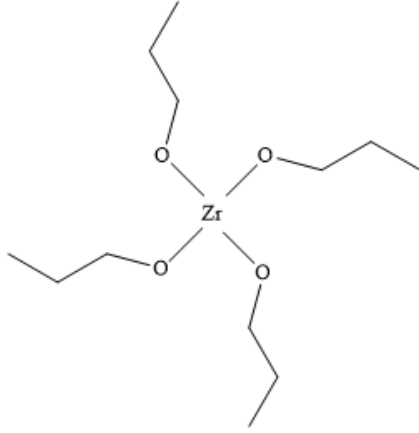
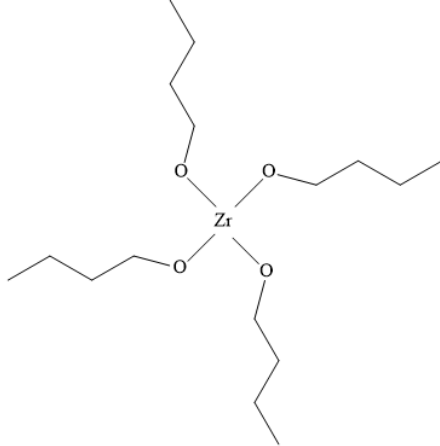
Şekil 4.1’de laboratuvar ortamında hazırlanan katalizör düzeneği verilmiştir.



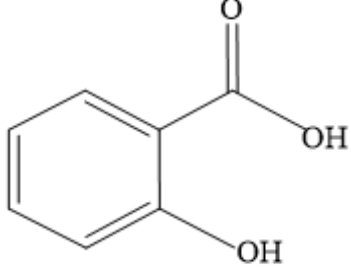
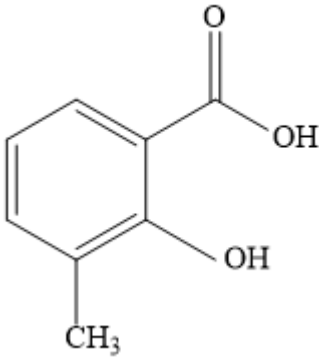
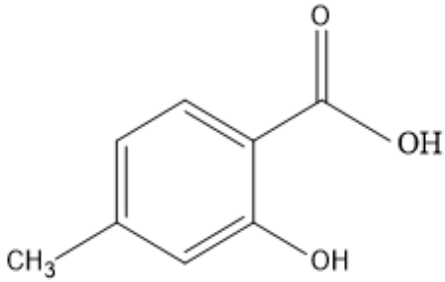
Şekil 4.1. Katalizör hazırlama düzeneği

Katalizör sentezinde kullanılan metal alkolatların ve ligantların molekül yapıları ve molekül ağırlıkları sırasıyla Tablo 4.2 ve Tablo 4.3’de gösterilmiştir.

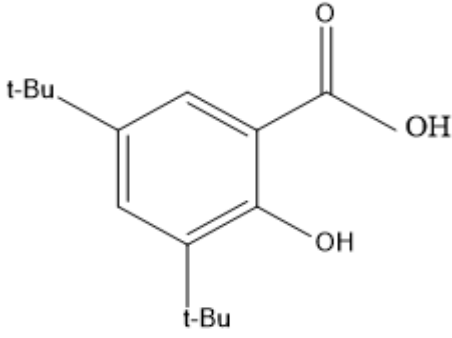
Tablo 4.2. Metal alkolatların molekül yapıları ve ağırlıkları

	Madde	Molekül Yapısı	Molekül ağırlığı (g/mol)
Metal alkolatlar	Zirkonyum(IV) propoksit		327,57
	Zirkonyum(IV) bütoksit		383,68

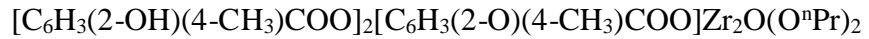
Tablo 4.3. Ligantların molekül yapıları ve ağırlıkları

	Madde	Molekül Yapısı	Molekül ağırlığı (g/mol)
Ligantlar	Salisilik asit		138,12
	3-metil salisilik asit		152,15
	4-metil salisilik asit		152,15

Tablo 4.3. (Devam) Ligantların molekül yapıları ve ağırlıkları

	Madde	Molekül Yapısı	Molekül ağırlığı (g/mol)
Ligantlar	3,5-di-tert-bütülsalisilik asit		250,33

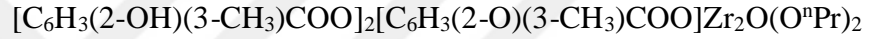
#### 4.3.1.1. Zirkonyum(IV)propoksit ve 4-metilsalisilik asit esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)



Zirkonyum(IV) propoksit (1,86g, 3,98 mmol) ve 4-metil salisilik asit (1,22g, 8,10 mmol) 30 ml n-propanol içerisine yavaşça karıştırılarak ilave edildi. Hazırlanan bu karışım 3 saat manyetik karıştırıcıda karıştıktan sonra evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı (30 °C). Daha sonra heksanda yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Elde edilen katı beyaz madde aşağıdaki yöntemlerle karakterize edildi. Elemental analiz:  $C_{30}H_{34}O_{12}Zr_2$ ,  $M_w:769.03$  g/mol. % Hesaplanan: C 46.85, H 4.46; % Bulunan: C 45.13, H 3.63. Kütle ölçümü (m/z, Da veya g/mol): Hesaplanan:  $C_{30}H_{34}O_{12}Zr_2= 766.01$ . Bulunan: 764.54. FTIR ( $cm^{-1}$ ): 3261.76 (OH), 2960.63 ( $C_{sp^3}-H$ ), 2920.82, 2876.40, 1614.02 (COO, asym), 1576.62, 1493.86, 1437.37 ( $CH_3$  eğilme), 1381.78 (COO, sym), 1248.97 ( $C_{sp^2}-O$ ), 1167.32, 1110.74, 1037.74, 1009.86 ( $C_{sp^3}-O$ ), 956.56, 866.15, 780.85, 754.36, 704.08, 619.21, 526.57 (Zr-O).

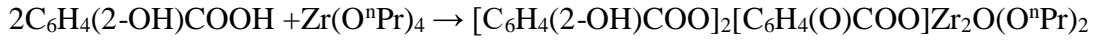
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$  : 10.5 (s, 2H, 2OH), 7.75 (d, 2H,  $J= 7.94$  Hz, H-6, Ph), 7.28 (d, 2H,  $J= 7.22$  Hz, H-4, Ph), 6.90 (t, 2H,  $J= 7.65$  Hz, H-5, Ph), 3.60(t, 4H,  $J = 6.6$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$  ), 2.48 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ , 4-Me-SA), 1.49 (sext, 4H,  $J = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ), 0.84 (t, 6H,  $J = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 173.12 (COO), 161.09 (C-2, Ph), 146.78 (C-4, Ph), 130.85 (C-6, Ph), 120.50 (C-3, Ph), 117.62 (C-5, Ph), 110.94 (C-1, Ph), 64.81 ( $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ), 25.48 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ), 21.77 ( $\text{CH}_3$ , 4-Me-SA), 10.35 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ).

#### 4.3.1.2. Zirkonyum(IV)propoksit ve 3-metilsalisilik asit esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)



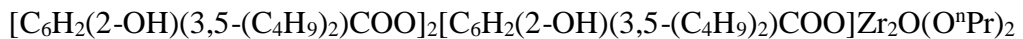
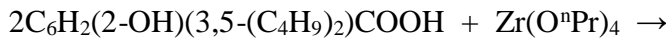
Zirkonyum(IV) propoksit(1,82g, 3,90 mmol) ve 3-metil salisilik asit (1,22g, 8,27 mmol) 30 ml n-propanol içerisinde karıştırılarak ilave edildi. Hazırlanan bu karışım 3 saat manyetik karıştırıcıda karıştıktan sonra evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı (35 °C). Daha sonra heksanda yıkandı ve vakum altında kurutuldu. Elde edilen katı beyaz madde aşağıdaki yöntemlerle karakterize edildi. Elemental analiz:  $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{O}_{12}\text{Zr}_2$ ,  $M_w$ :769.03 g/mol. % Hesaplanan: C 46.85, H 4.46; % Bulunan: C 45.58, H 3.64. FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3289.72 (OH), 3018.19 ( $\text{Csp}^2\text{-H}$ ), 2956.99 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 2916.05, 2874.68, 1600.52 (COO, asym), 1537.32, 1459.97, 1429.18 ( $-\text{CH}_3$  eğilme), 1393.51 (COOsym), 1238.62 ( $\text{Csp}^2\text{-O}$ ), 1191.04, 1156.64, 1081.28, 1004.68 ( $\text{Csp}^3\text{-O}$ ), 873.57, 753.62, 657.85 (Zr-O).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 10.5 (s, 2H, 2OH), 7.75 (d, 2H,  $J= 7.94$  Hz, H-6, Ph), 7.36 (d, 2H,  $J= 7.22$  Hz, H-4, Ph), 6.81 (t, 2H,  $J= 7.65$  Hz, H-5, Ph), 3.35 (t, 4H,  $J = 6.6$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ), 2.28 (s,  $\text{CH}_3$ , 3-Me-SA), 1.42 (sext, 4H,  $J = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ), 0.84 (t, 6H,  $J = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta/\text{ppm}$ : 174.02 (COO), 163.43 (C-2,Ph), 136.81 (C-4,Ph), 128.47 (C-6, Ph),126.50 (C-3,Ph), 118.59 (C-5,Ph), 113.89 (C-1,Ph), 62.43 ( $\text{OCH}_2$ , $\text{O}^n\text{Pr}$ ), 25.33 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ), 15.76 ( $\text{CH}_3$ ,3-Me-SA), 10.35 ( $\text{CH}_3$ , $\text{O}^n\text{Pr}$ ).

#### 4.3.1.3. Zirkonyum(IV)propoksit ve salisilik asit esash katalizörün hazırlanması (1:2)



Zirkonyum(IV)propoksit (1,78g , 3,81 mmol) ve salisilik asit (1,05g, 7,60 mmol) 30 ml n-proponal içerisine karıştırılarak ilave edildi. Hazırlanan katalizör 3 saat manyetik karıştırıcıda karıştıktan sonra evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı (35 °C). Daha sonra heksanda yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Elde edilen katı beyaz madde aşağıdaki yöntemlerle karakterize edildi. Elemental analiz:  $C_{27}H_{28}O_{12}Zr_2$ ,  $M_w:726.95$  g/mol. % Hesaplanan: C 44.61, H 3.88; %Bulunan: C 42.44, H 2.96. Kütle ölçümü (m/z, Da veya g/mol): Hesaplanan:  $C_{27}H_{28}O_{12}Zr_2=723.97$ . Bulunan: 713.42 ( $C_{27}H_{28}O_{12}Zr_2$  den metil koptuğunda ortaya çıkar). FTIR ( $cm^{-1}$ ): 3238.45 (OH), 3056.95 ( $C_{sp^2-H}$ ), 2957.73 ( $C_{sp^3-H}$ ), 1579.52 (COO, asym), 1523.52, 1463.10, 1398.95 (COO, sym), 1241.18 ( $C_{sp^2-O}$ ), 1146.49, 1101.44, 1031.32 ( $C_{sp^3-O}$ ), 954.10, 888.43, 864.42, 805.82, 754.84 (Zr-O).  $^1H-NMR$  ( $CDCl_3$ )  $\delta/ppm$ : 10.5 (s, 2H, 2OH), 7.90 (d, 2H,  $J=6.32$  Hz, H-6, Ph), 7.33 (brd, 2H, H-4, Ph), 7.06 (t, 2H,  $J= 5.60$  Hz, H-5, Ph), 7.03 (brd, 2H, H-3, Ph), 3.35 (t, 4H,  $J = 6.6$  Hz,  $OCH_2$ ,  $O^iPr$ ), 1.61 (sext, 4H,  $J = 7.4$  Hz,  $CH_2$ ,  $O^iPr$ ), 0.91 (t, 6H,  $J = 7.4$  Hz,  $CH_3$ ,  $O^iPr$ ).  $^{13}C-NMR$  ( $CDCl_3$ )  $\delta/ppm$ : 173.28 (COO), 162.09 (C-2, Ph), 136.74 (C-4, Ph), 130.78 (C-6, Ph), 119.45 (C-5, Ph), 117.61 (C-3, Ph), 111.68 (C-1, Ph), 62.43 ( $OCH_2$ ,  $O^iPr$ ), 25.57 ( $CH_2$ ,  $O^iPr$ ), 10.35 ( $CH_3$ ,  $O^iPr$ ).

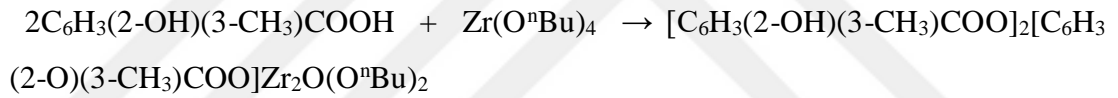
#### 4.3.1.4. Zirkonyum(IV)propoksit ve 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit esash katalizörün hazırlanması (1:2)



Zirkonyum(IV)propoksit (0,45g, 0,962 mmol) ve 3,5-di-tert-bütül salisilik asit (0,5g, 2,06 mmol) 30 ml n-propanol içerisine yavaşça ilave edildi. Hazırlanan katalizör 3 saat manyetik karıştırıcıda karıştıktan sonra evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı (35 °C). Daha sonra heksanda yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Elde edilen katı beyaz madde aşağıdaki yöntemlerle karakterize edildi.

Elemental analiz: (C<sub>51</sub>H<sub>76</sub>O<sub>12</sub>Zr<sub>2</sub>, M<sub>w</sub>:1063.59 g/mol). %Hesaplanan: C 57.59, H 7.20; %Bulunan: C 56.65 H 7.53. Kütle ölçümü (m/z, Da veya g/mol): Hesaplanan: C<sub>51</sub>H<sub>76</sub>O<sub>12</sub>Zr<sub>2</sub>=1060.34 Bulunan: 1060.33. FTIR (cm<sup>-1</sup>): 3203.06 (OH), 2955.55 (Csp<sup>3</sup>-H), 2907.84, 2871.13, 2034.89, 1612.87 (COO, asym), 1534.24, 1444.96 (CH<sub>3</sub> eğilme), 1388.97 (COO, sym), 1360.97, 1280.93, 1242.61 (Csp<sup>2</sup>-O), 1199.04, 1148.38, 1124.41, 1045.39, 1005.80 (Csp<sup>3</sup>-O), 958.55, 895.85, 851.21, 808.73, 752.31, 723.11, 677.17, 641.98, 540.62 (Zr-O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 11.5-10.5 (geniş singlet, 2H, 2OH), 7.60-7.19 (doublets, 4H, J= 9.07 Hz, Ph), 3.64 (t, 4H, J = 6.6 Hz, OCH<sub>2</sub>, O<sup>n</sup>Pr), 1.60-1.48 (a few singlets, 36H, CH<sub>3</sub>, tert-butilsalicilat), 1.42 (sext, 4H, J = 7.4 Hz, CH<sub>2</sub>, O<sup>n</sup>Pr), 0.85 (t, 6H, J = 7.4 Hz, CH<sub>3</sub>, O<sup>n</sup>Pr). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 176.04 (COO), 165.58, 148.61, 140.08, 130.74, 123.41, 108.52, 86.09, 83.99, 64.77 (OCH<sub>2</sub>, O<sup>n</sup>Pr), 31.29-25.76 (3,5-<sup>1</sup>Bu), 25.57 (CH<sub>2</sub>, O<sup>n</sup>Pr), 10.35 (CH<sub>3</sub>, O<sup>n</sup>Pr).

#### 4.3.1.5. Zirkonyum(IV)bütoksit ve 3-metilsalisilik asit esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)

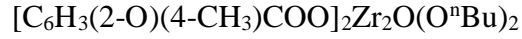


Zirkonyum(IV)bütoksit (1,22 g, 2,55 mmol) ve 3-metil salisilik asit (0,81g, 5,49 mmol) 30 ml n-bütanol içerisine karıştırılarak ilave edildi. Hazırlanan katalizör 3 saat manyetik karıştırıcıda karıştıktan sonra evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı (50 °C). Daha sonra heksanda yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Elde edilen katı beyaz madde aşağıdaki yöntemlerle karakterize edildi. Elemental analiz: (C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>O<sub>12</sub>Zr<sub>2</sub>, M<sub>w</sub>:797.08 g/mol. % Hesaplanan: C 48.22, H 4.81; % Bulunan: C 45.00, H 4.15%. Kütle ölçümü (m/z, Da veya g/mol): Hesaplanan: C<sub>32</sub>H<sub>38</sub>O<sub>12</sub>Zr<sub>2</sub>+K= 833.01 835.01, 837.01. Bulunan: 834.65. FTIR (cm<sup>-1</sup>): 2954.89 (Csp<sup>3</sup>-H), 2918.03, 2868.17, 1660.79 (COO,asym), 1327.95, 1237.95 (Csp<sup>2</sup>-O), 1154.50, 1080.82, 1004.60 (Csp<sup>3</sup>-O), 872.74, 752.41, 656.01, 525.83 (Zr-O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 10.7 (s, 2H, 2OH), 7.82 (d, 2H, J= 7.94 Hz, H-6, Ph), 7.36 (d, 2H, J= 7.22 Hz, H-4, Ph), 6.81 (t, 2H, J= 7.65 Hz, H-5, Ph), 3.6 (t, 4H, J = 6.6 Hz, OCH<sub>2</sub>, O<sup>n</sup>Bu), 2.28 (s, CH<sub>3</sub>, 3-Me-SA), 1.54-1.32 (m, CH<sub>2</sub>, O<sup>n</sup>Bu), 0.91 (t, 6H, J = 7.4 Hz, CH<sub>3</sub>, O<sup>n</sup>Bu).



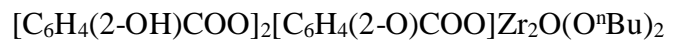
$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 174.31 (COO), 160.38 (C-2, Ph), 137.32 (C-4, Ph), 128.49 (C-6, Ph), 126.72 (C-3, Ph), 118.58 (C-5, Ph), 110.58 (C-1, Ph), 63.19 ( $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 34.32 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 18.44 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 15.77 ( $\text{CH}_3$ , 3-Me-SA), 13.62 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ).

#### 4.3.1.6. Zirkonyum(IV)bütoksit ve 4-metil salisilik asit esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)



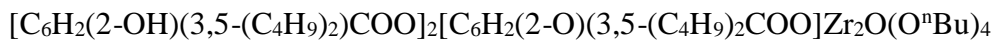
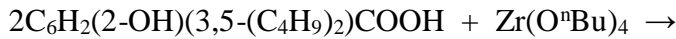
Zirkonyum(IV)bütoksit (1,21g, 2,52 mmol) ve 4-metil salisilik asit (0,78g, 5,18 mmol) 30 ml n-bütanol içerisine karıştırılarak ilave edildi. Hazırlanan katalizör 3 saat manyetik karıştırıcıda karışıktan sonra evaporatörde çözücüsü uzaklaştırıldı (50 °C). Daha sonra heksanda yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Elde edilen katı beyaz madde aşağıdaki yöntemlerle karakterize edildi. Elemental analiz: ( $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_{12}\text{Zr}_2$ ,  $M_w$ :797.08 g/mol. % Hesaplanan: C 48.22, H 4.81; % Bulunan: C 45.29, H 4.12%. Kütle ölçümü (m/z, Da veya g/mol): Hesaplanan:  $\text{C}_{32}\text{H}_{38}\text{O}_{12}\text{Zr}_2+\text{K}=833.01$  835.01, 837.01. Bulunan: 834.65. FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3245.84 (OH), 2956.87 ( $\text{Csp}^3\text{-H}$ ), 2927.15, 2869.48, 1576.49 (COO, asym), 1496.34, 1438.16, 1380.71 (COO, sym), 1249.55 ( $\text{Csp}^2\text{-O}$ ), 1166.38, 1108.16, 1066.64, 1031.34 ( $\text{Csp}^3\text{-O}$ ), 952.83, 855.76, 828.39, 780.26, 754.06, 646.49, 618.07, 499.54 (Zr-O).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 10.5 (s, 2H, 2OH), 7.71 (d, 2H,  $J=7.94$  Hz, H-6, Ph), 7.46 (d, 2H,  $J=7.22$  Hz, H-4, Ph), 6.75 (t, 2H,  $J=7.65$  Hz, H-5, Ph), 3.49 (t, 4H,  $J=6.6$  Hz,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 2.36 (s,  $\text{CH}_3$ , 4-Me-SA), 1.37-1.03 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 0.83 (t, 6H,  $J=7.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ).  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ /ppm: 173.04 (COO), 161.28 (C-2, Ph), 146.44 (C-4, Ph), 131.56 (C-6, Ph), 130.50 (C-3, Ph), 117.61 (C-5, Ph), 111.43 (C-1, Ph), 62.95 ( $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 35.74 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 21.79 ( $\text{CH}_3$ , 4-Me-SA), 19.7 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 12.32 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ).

#### 4.3.1.7. Zirkonyum(IV)bütoksit ve salisilik asit esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)



Zirkonyum(IV)bütoksit (1,20 g , 2.51 mmol) ve salisilik asit (0,70g, 5,07 mmol) 30 ml n-bütanol içerisinde karıştırılarak ilave edildi. Hazırlanan katalizör 3 saat manyetik karıştırıcıda karışıktan sonra dekantasyon işlemi ile bütanolün bir kısmı uzaklaştırıldı ve daha sonra kalan çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı (50 °C). Ürün hekszanda yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu. Elde edilen katı beyaz madde aşağıdaki yöntemlerle karakterize edildi. Elemental analiz:  $(C_{29}H_{32}O_{12}Zr_2)$ ,  $M_w:755.01$  g/mol. % Hesaplanan: C 46.13, H 4.27; % Bulunan: C 40.18, H 3.37%. FTIR ( $cm^{-1}$ ): 3237.61 (OH), 2956.49 ( $C_{sp^3}$ -H), 2898.25, 2868.10, 1577.11 (COO, asym), 1527.66, 1462.79, 1390.72 (COO, sym), 1242.42 ( $C_{sp^2}$ -O), 1145.42, 1101.35, 1067.17, 1030.75 ( $C_{sp^3}$ -O), 754.49 (Zr-O).  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ /ppm: 10.5 (s, 2H, 2OH), 7.99 (d, 2H,  $J=6.32$  Hz, H-6, Ph), 7.57 (brd, 2H, H-4, Ph), 6.99 (t, 2H,  $J= 5.60$  Hz, H-5, Ph), 6.91 (brd, 2H, H-3, Ph), 3.70 (t, 4H,  $J = 6.6$  Hz,  $OCH_2$ ,  $O^nBu$ ), 1.60-1.25 (m, 4H,  $J = 7.4$  Hz,  $CH_2$ ,  $O^nBu$ ), 0.93 (t, 6H,  $J = 7.4$  Hz,  $CH_3$ ,  $O^nBu$ ).  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ /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), 62.86 ( $OCH_2$ ,  $O^nBu$ ), 34.70 ( $CH_2$ ,  $O^nBu$ ), 18.80 ( $CH_2$ ,  $O^nBu$ ), 13.81 ( $CH_3$ ,  $O^nBu$ ).

#### 4.3.1.8. Zirkonyum(IV)bütoksit ve 3,5-di-tert-bütilsalisilik esaslı katalizörün hazırlanması (1:2)



Zirkonyum(IV)bütoksit (0,46g, 0,959 mmol) ve 3,5-di-tert-bütül salisilik asit (0,5g, 2,06 mmol) 30 ml n-bütanol içerisinde karıştırılarak ilave edildi. Hazırlanan katalizör 3 saat manyetik karıştırıcıda karışıktan sonra dekantasyon işlemi ile bütanolün bir kısmı uzaklaştırıldı ve daha sonra kalan çözücü evaporatör ile uzaklaştırıldı (50 °C). Ürün hekszanda yıkandıktan sonra vakum altında kurutuldu.

Elde edilen açık sarı renkteki madde aşağıdaki yöntemlerle karakterize edildi. Elemental analiz  $(C_{53}H_{80}O_{12}Zr_2)$ ,  $(3,5\text{-di-}^tBu\text{-SA})_2Zr_2(\mu_2\text{-OPr})_2(OPr)_2$ ,  $M_w = 1091.64$  g/mol. % Hesaplanan: C 58.31, H 7.39%. Bulunan: C 58.26, H 7.56%. FTIR ( $cm^{-1}$ ): 3176.37 (OH), 3154.09 ( $C_{sp^2}$ -H), 2955.20 ( $C_{sp^3}$ -H), 2908.79, 2869.70, 1652.53 (COO, asym), 1613.24, 1551.36, 1440.74 ( $CH_3$ , eğilme), 1389.25 (COO, sym),

1361.13, 1280.34, 1241.09 (C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-O), 1198.22, 1150.15, 1121.28, 1067.08, 1025.76 (C<sub>sp</sub><sup>3</sup>-O), 939.56, 851.10, 806.97, 720.49, 669.73, 640.27, 540.84, 514.33, 477.71, 431.42 (Zr-O). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 11.2 (s, 2H, 2OH), 7.84-7.28 (doublets, 6H, J= 9.07 Hz, Ph), 3.8 (t, 4H, J = 6.6 Hz, köprü-OCH<sub>2</sub>, O<sup>n</sup>Bu), 3.6 (t, 4H, J = 6.6 Hz, uç-OCH<sub>2</sub>, O<sup>n</sup>Bu), 1.59-1.32 (beş tane tekli pikler, 36H, CH<sub>3</sub>, *tert*-bütilsalisilat), 1.54-1.4-32 (m, 8H, J = 7.4 Hz, CH<sub>2</sub>, O<sup>n</sup>Bu), 0.91 (t, 6H, J = 7.4 Hz, CH<sub>3</sub>, O<sup>n</sup>Bu). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) δ/ppm: 175.07 (COO), 159.62, 140.60, 137.25, 131.21, 124.46, 111.02, 86.09, 83.99, 62.82 (OCH<sub>2</sub>, O<sup>n</sup>Bu), 35.13-29.47 (3,5-<sup>4</sup>Bu), 34.27 (CH<sub>2</sub>, O<sup>n</sup>Bu), 19.7 (CH<sub>2</sub>, O<sup>n</sup>Bu), 10.07 (CH<sub>3</sub>, O<sup>n</sup>Bu).

#### 4.3.2. Katalizörlerin halka açılma polimerizasyonunda kullanılması:

Ligandlarla modifiye edilmiş metal alkolatların oluşturdukları bu bileşiklerin katalizör olarak kullanılabilmesi için reaktivitelerinin ölçülmesinde ε-kaprolakton monomeri kullanıldı. Bu kapsamda hazırlanan katalizörlerden 20 mg tartılarak üzerlerine 1,2 ml ε-kaprolakton monomeri ilave edildi. İnert ortamın sağlanması için N<sub>2</sub> gazı geçirildi. Şekil 4.2’de gösterilen magnetik karıştırıcı üzerinde bulunan yağ banyosunda farklı sıcaklıklarda polimerizasyon işlemi gerçekleştirildi. Elde edilen polimerlerin GPC tekniğiyle moleküler ağırlıklarına ve moleküler ağırlık dağılımlarına bakıldı.



Şekil 4.2. Polimerizasyon düzeneği

## 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

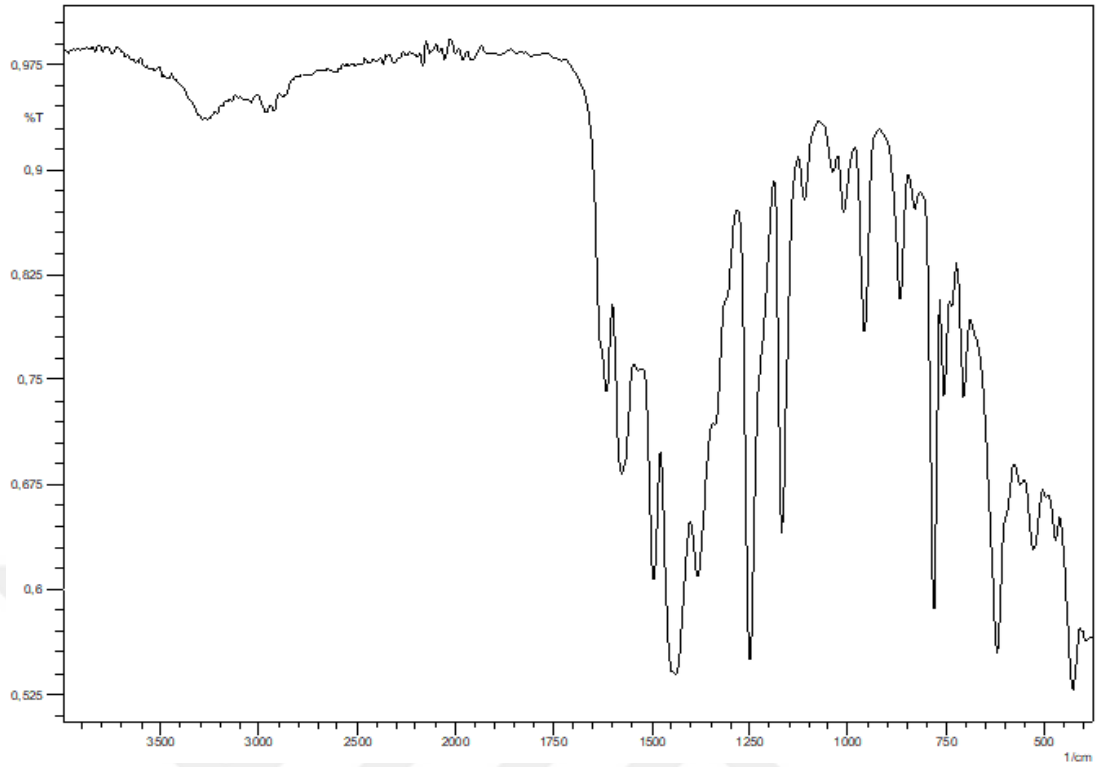
### 5.1. Katalizör Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Zirkonyum(IV)propoksit ve zirkonyum(IV)bütoksit karşılık gelen alkolde 1:2 mol oranında 3-metilsalisilik asit, 4-metilsalisilik asit, 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit ve salisilik asit ligantlarıyla oda koşullarında reaksiyona sokularak zirkonyum salisilat kompleksleri elde edilmiştir. Bu bileşiklerin formülasyonlarında spektroskopik ( $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FTIR) yöntemler, elemental analiz ve kütle ölçümleri kullanılmıştır.

Salisilik asit varlığında metal alkoksitler arasındaki yoğunlaşma reaksiyonları okso köprülerinin oluşumuna neden oldu [26]. Okso gruplarının oluşmasının bir diğer nedeni de reaksiyon ortamında bir miktar nemin bulunması veya çözücülerde eser miktarda suyun bulunması hidroliz ve yoğunlaşma reaksiyonlarına yol açmaktadır. Okso gruplarının sayısı elemental analiz ve kütle ölçümleriyle belirlenmiştir.

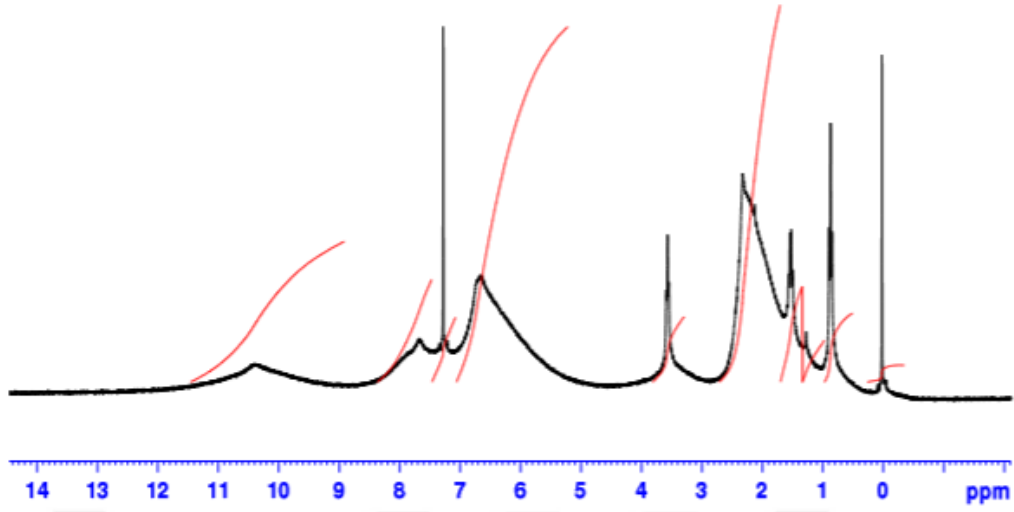
#### 5.1.1. Zirkonyum(IV)propoksit ve 4-metilsalisilik asit esaslı katalizörün değerlendirilmesi:

Zirkonyum-4-metilsalisilat esaslı katalizör (Katalizör 1),  $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$  ile 4-metilsalisilik asitin reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Şekil 5.1'de Katalizör 1'in FTIR spektrumu gösterilmektedir. Karboksil grupları FTIR spektrumlarında yaklaşık  $1700\text{-}1750\text{ cm}^{-1}$  civarında şiddetli bant gösterirler. Ancak metal alkoksit-karboksilat gibi komplekslerde ligandın metale koordinasyonu ile liganttan metale yük aktarımı gerçekleştiği için bu bant daha düşük dalga sayısına kaymaktadır. Katalizör 1'in FTIR spektrumunda  $\gamma\text{COO}_{\text{asym}}$  için  $1614.02\text{ cm}^{-1}$  de ve  $\gamma\text{COO}_{\text{sym}}$  için  $1381.78\text{ cm}^{-1}$  de karboksilat gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme rezonansına uyan güçlü bantlar (pikler) gözlenmiştir.  $3261.76\text{ cm}^{-1}$  deki bant OH gerilme titreşimine atfedilir.  $1576.62$ ,  $1493.86\text{ cm}^{-1}$  de görülen pikler ise benzen halkasına ait piklerdir. Ayrıca  $526.57\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkan pik ise Zr-O-Zr gerilmesine atfedilebilir.



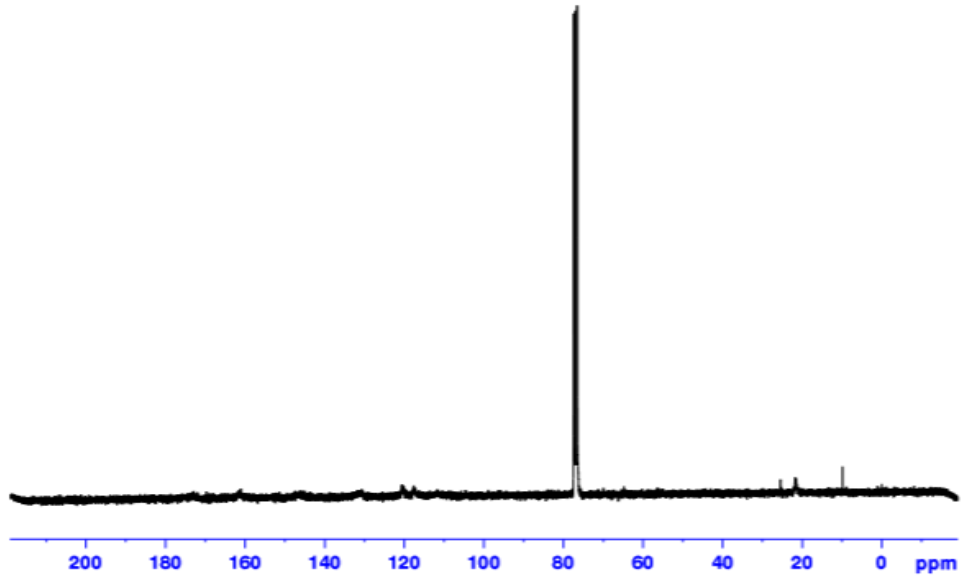
Şekil 5.1. Zirkonyum(IV)propoksit ile 4-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün FTIR spektrumu

Salisilik asit, sadece proton giderilmiş karboksilat grubu ile bir monoanyon veya fenol OH'ın protonsuzlaşması ile bir dianyon olabileceği durumlarda bağlanma esnekliği sağlar [35]. Şekil 5.2'de zirkonyum 4-metil salisilat esaslı katalizörün (Katalizör 1) <sup>1</sup>H-NMR spektrumu verilmiştir. Katalizör 1'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 11-12 ppm civarında ligandın karboksilik asit protonuna (COO(H)) ait pik vermemesi salisilat ligandlarının metal atomuna koordine olduğunu gösterir [26]. Spektrumdaki yaklaşık 10.5 ppm de ortaya çıkan pik 4-metil salisilatın iki biriminin sadece karboksilat üzerinden bağlandığını yani fenolik OH'ın korunduğunu göstermektedir. Spektrumdaki 3.60 (t, OCH<sub>2</sub>, O<sup>n</sup>Pr), 1.49 (sext, CH<sub>2</sub>, O<sup>n</sup>Pr), 0.84 (t, CH<sub>3</sub>, O<sup>n</sup>Pr) pikler n-propoksit grubuna aittir.



Şekil 5.2. Zirkonyum(IV)propoksit ile 4-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

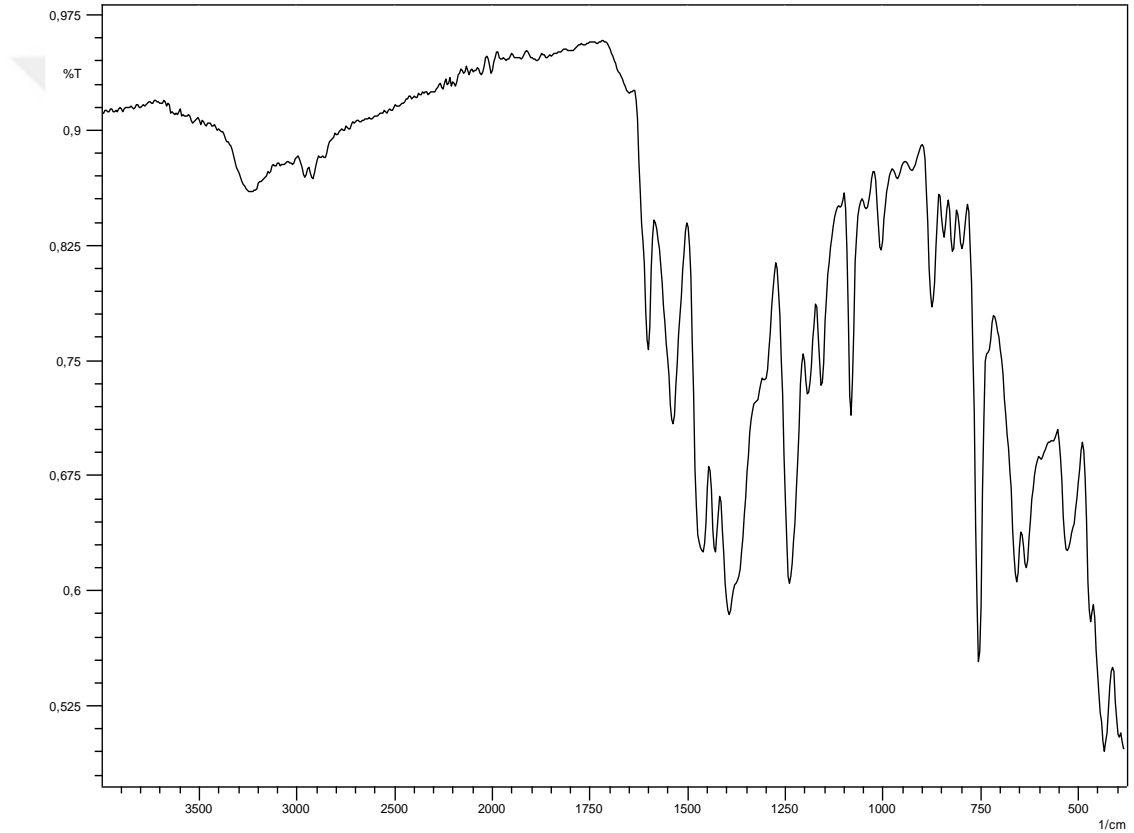
Şekil 5.3'te verilen Katalizör **1**'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda 173.12 ppm'de gözlenen pik COO grubuna, 110.94-161.09 ppm aralığındaki pikler ise aromatik halkadaki karbon atomlarına atfedilir. Ayrıca  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda 64.81 ( $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ), 25.48 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ), 10.35 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ) ppm n-propoksit grubuna ait pikler ve bunlara ilaveten 21.77 ppm de salisilat üzerindeki  $\text{CH}_3$  grubuna ait pik gözlenmiştir.



Şekil 5.3. Zirkonyum(IV)propoksit ile 4-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

### 5.1.2. Zirkonyum(IV)propoksit ve 3-metilsalisilik asit esasl katalizörün değerlendirilmesi:

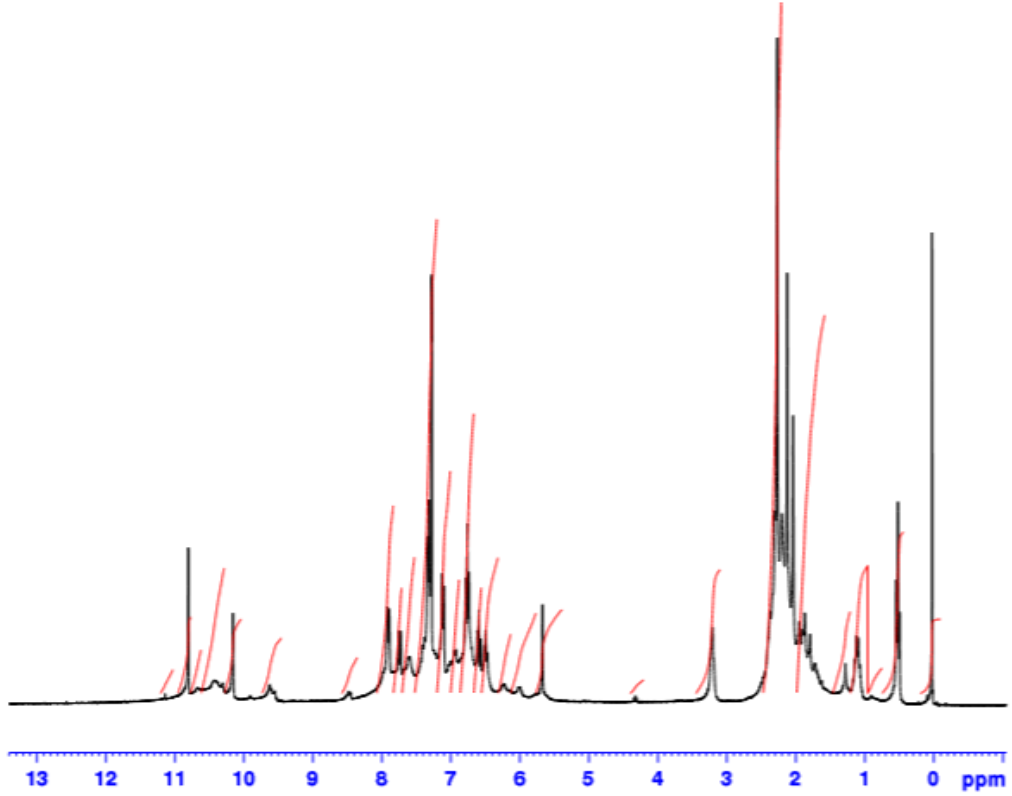
Zirkonyum-3-metilsalisilat katalizörü (Katalizör 2),  $Zr(O^iPr)_4$  ile 3-metilsalisilik asitin reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Şekil 5.4'te Katalizör 2'nin FTIR spektrumu verilmiştir. FTIR spektrumunda  $3289.72\text{ cm}^{-1}$  deki geniş bant OH gerilme titreşimine atfedilir.  $1600.52\text{ cm}^{-1}$  de  $\gamma\text{COO}_{\text{asym}}$  ve  $1393.51\text{ cm}^{-1}$  de  $\gamma\text{COO}_{\text{sym}}$  ait pikler görülmüştür.  $1537.32$  ve  $1459.97\text{ cm}^{-1}$  deki pikler benzene halkasının varlığını göstermektedir. Zr-O-Zr gerilmesine ait pik  $657.85\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkmıştır.



Şekil 5.4. Zirkonyum(IV)propoksit ile 3-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün FTIR spektrumu

Katalizör 2'nin fenil gruplarına ait pikler Şekil 5.5'te verilen  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $7.75\text{-}6.81\text{ ppm}$  aralığında gözlenmiştir.  $3.35$  (t,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^i\text{Pr}$ ),  $1.42$  (sext,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^i\text{Pr}$ ),  $0.84$  (t,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^i\text{Pr}$ ) ppm'deki pikler n-propoksit grubuna aittir. Ayrıca  $2.28$  (s,  $\text{CH}_3$ , 3-Me-SA) ppm'de süstitüye metil grubunun protonuna ait pik gözlenmiştir.

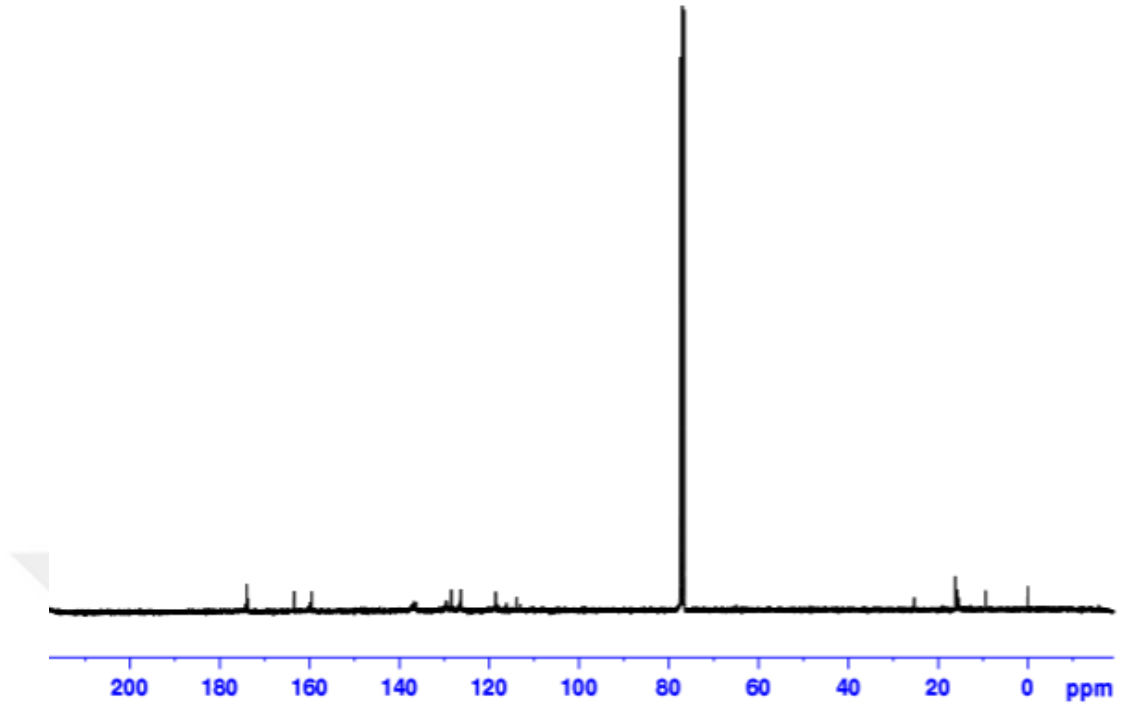
Katalizör 2 ürününde bir miktar tepkimeye girmemiş 3-metilsalisilik asit safsızlığı bulunmaktadır ve  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda 11-10 ppm bölgesinde ortaya çıkan piklerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 5.5. Zirkonyum(IV)propoksit ile 3-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Katalizör 2'nin Şekil 5.6'da verilen  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda COO piki 174.02 ppm'de gözlenmiştir. Benzen halkasına ait karbon atomları 163.43-113.89 ppm aralığında çıkmıştır. 62.43 ( $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ), 25.33 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ) ve 10.35 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ) ppm'deki pikler n-propoksite atfedilmektedir.



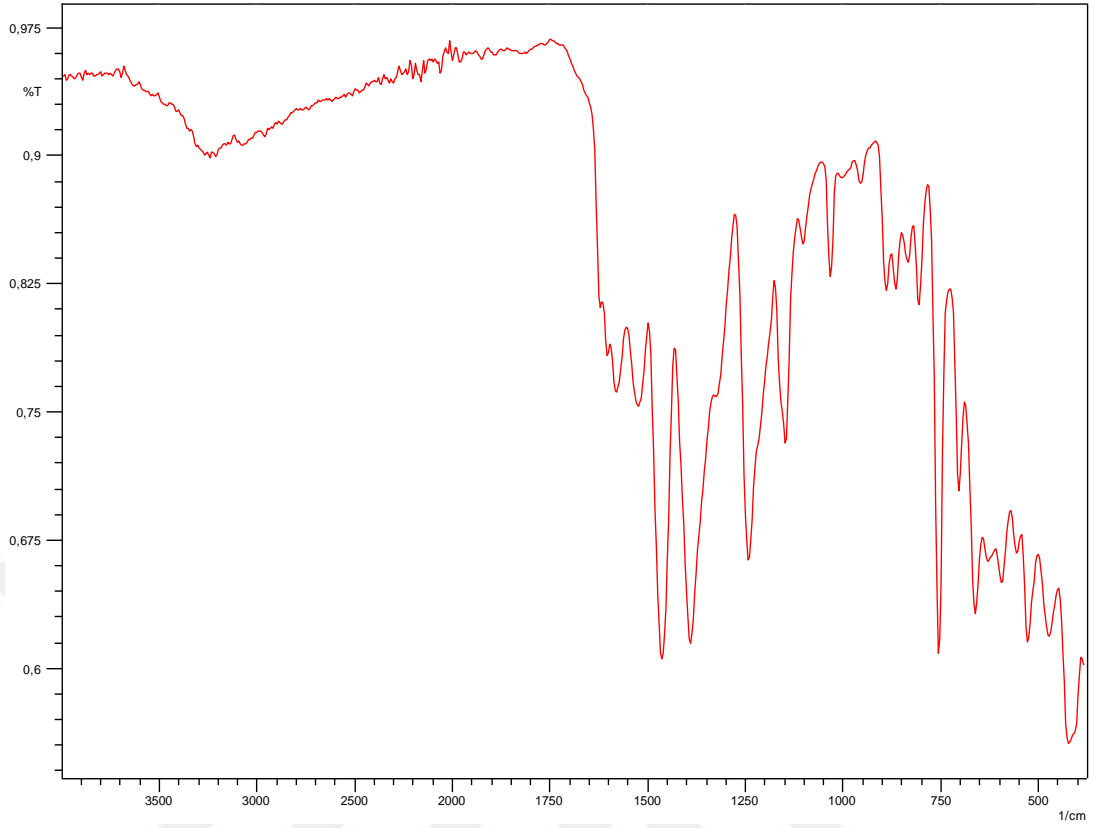


Şekil 5.6. Zirkonyum(IV)propoksit ile 3-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

### 5.1.3. Zirkonyum(IV)propoksit ve salisilik asit esaslı katalizörün değerlendirilmesi:

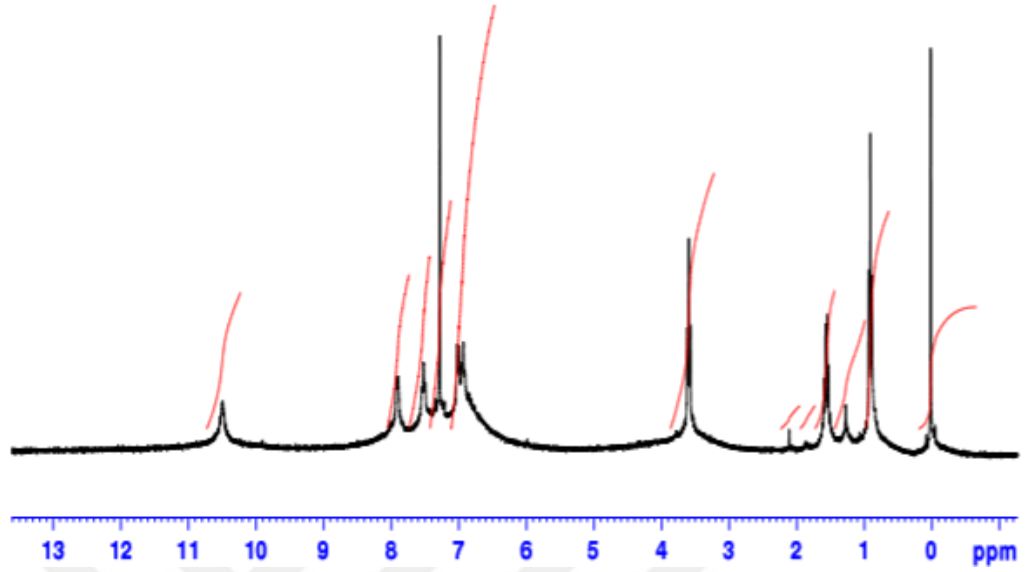
Zirkonyum-salisilat esaslı katalizör (Katalizör **3**)  $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Pr})_4$  ile salisilik asitin reaksiyona girmesi sonucu elde edilmiştir.

Katalizör **3**'ün FTIR spektrumu Şekil 5.7'de verilmiştir.  $3238.45\text{ cm}^{-1}$  deki bant OH gerilme titreşimine atfedilmektedir.  $\gamma_{\text{COO}_{\text{asym}}}$  için  $1579.52\text{ cm}^{-1}$ ,  $\gamma_{\text{COO}_{\text{asym}}}$  için  $1398.95\text{ cm}^{-1}$  de pikler gözlenmiştir ( $\Delta\gamma_{\text{asym-sym}}=180.57\text{ cm}^{-1}$ ).  $\Delta\gamma_{\text{asym-sym}} < 211\text{ cm}^{-1}$  değeri şelatlaşmış karboksil grubunun varlığına atfedilebilir [26].  $1523.52\text{-}1463.10\text{ cm}^{-1}$  deki pikler benzene halkasının varlığını göstermektedir.  $754.84\text{ cm}^{-1}$  deki pik Zr-O-Zr gerilmesine aittir.



Şekil 5.7. Zirkonyum(IV)propoksit ile salisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün FTIR spektrumu

Katalizör 3'ün Şekil 5.8'de verilen  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki 10.6 ppm de ortaya çıkan pik salisilat ligandının iki biriminin sadece karboksil grubundan zirkonyum atomuna (zirkonyum-alkoksit) bağlandığını, diğer biriminin hem karboksil hem de fenolik OH üzerinden bağlandığını göstermektedir. Bunun nedeni, salisilat ile zirkonyum propoksit arasındaki reaksiyonun daha polimerik karakterli olması ve 1:2 mol oranında çalışılması polimerik yapıda fenolik OH'ın bağlanmasını zorlaştırabilir.  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki 7.90-7.03 ppm aralığındaki pikler benzen halkasının varlığına atfedilir. 3.35 (t,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ), 1.61 (sext,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ), 0.91 (t,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ) ppm'deki pikler n-propoksit grubuna aittir. Katalizör 3 için COO piki  $^{13}\text{C-NMR}$  de 173.28 ppm'de görülmüştür. 162.09-111.68 ppm aralığındaki pikler benzen halkasının karbon atomlarına atfedilmektedir. n-Propoksite ait pikler 62.43 ( $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ), 25.57 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ) ve 10.35 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ) ppm'de ortaya çıkmıştır.

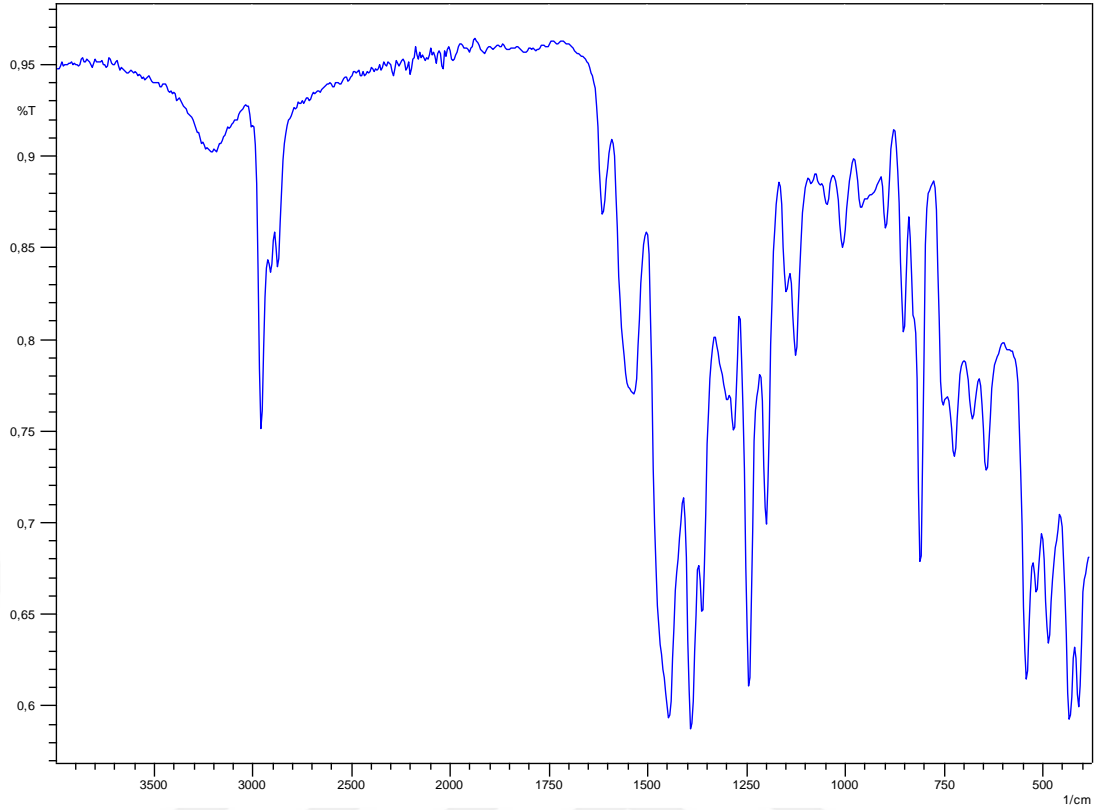


Şekil 5.8. Zirkonyum(IV)propoksit ile salisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 5.1.4. Zirkonyum(IV)propoksit ve 3,5-di-tert-bütülsalisilik asit esaslı katalizörün değerlendirilmesi:

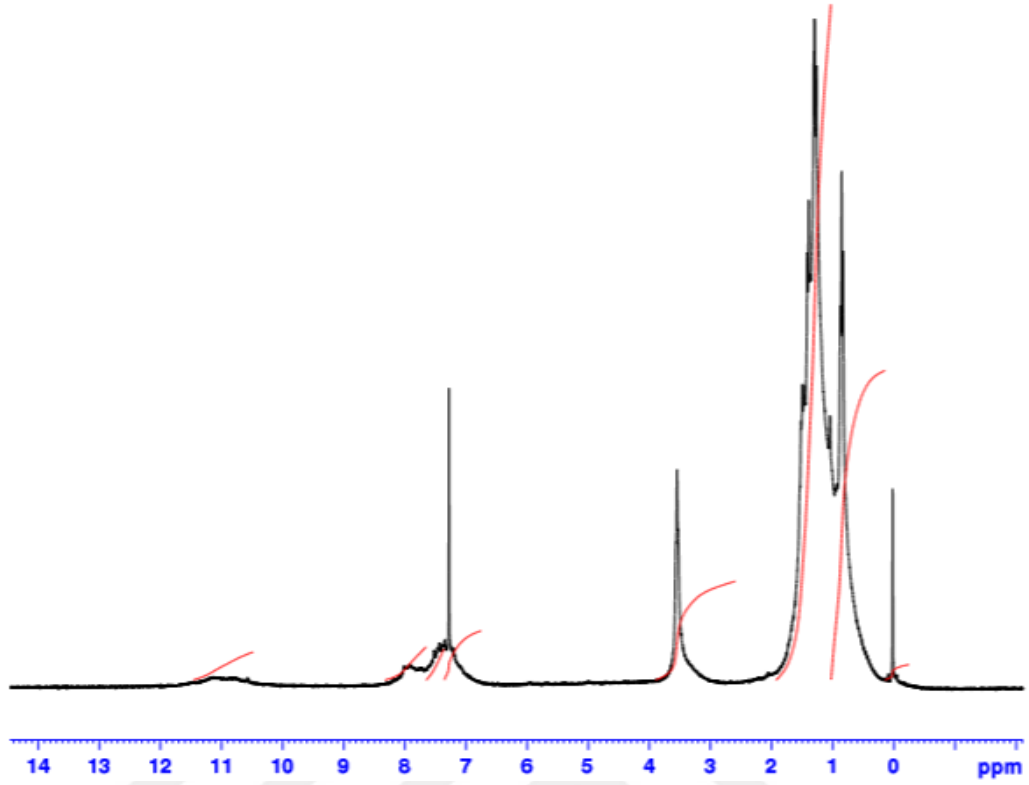
Zirkonyum-3,5-di-tert-bütülsalisilat,  $Zr(O^tPr)_4$  ile 3,5-di-tert-bütülsalisilik asidin reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Katalizör 4'ün FTIR spektrumu Şekil 5.9'da verilmiştir.

Zirkonyum-3,5-di-tert-bütülsalisilat katalizörünün (Katalizör 4) FTIR spektrumundaki  $3203.06\text{ cm}^{-1}$  deki pik OH gerilmesine atfedilebilir. Asimetrik ve simetrik karboksil pikleri sırasıyla  $1612.87$  ve  $1388.97\text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür.  $1534.24$ - $1444.96\text{ cm}^{-1}$  deki pikler benzen halkasına atfedilir. Zr-O bağları ya da Zr-O-Zr gerilmesi  $540.62\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde de ortaya çıkmıştır.



Şekil 5.9. Zirkonyum(IV)propoksit ile 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün FTIR spektrumu

Katalizör **4**'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 5.10'da verilmiştir. Katalizör **4**'ün OH pikleri 11.5-10.5 ppm de, fenil gruplarına ait pikler ise 7.60-7.19 ppm aralığında çıkmıştır. 1.60-1.48 ppm' deki pikler sübstitüe metil gruplarına atfedilmektedir. 3.64 (t,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ), 1.42 (sext,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ) ve 0.85 (t,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^n\text{Pr}$ ) ppm'deki pikler n-propoksit grubuna aittir. Katalizör **4**'ün  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda COO piki 176.04 ppm'de görülmüştür. Ayrıca benzen halkasındaki karbon atomlarının pikleri 165.58-108.52 ppm aralığında ortaya çıkmıştır.

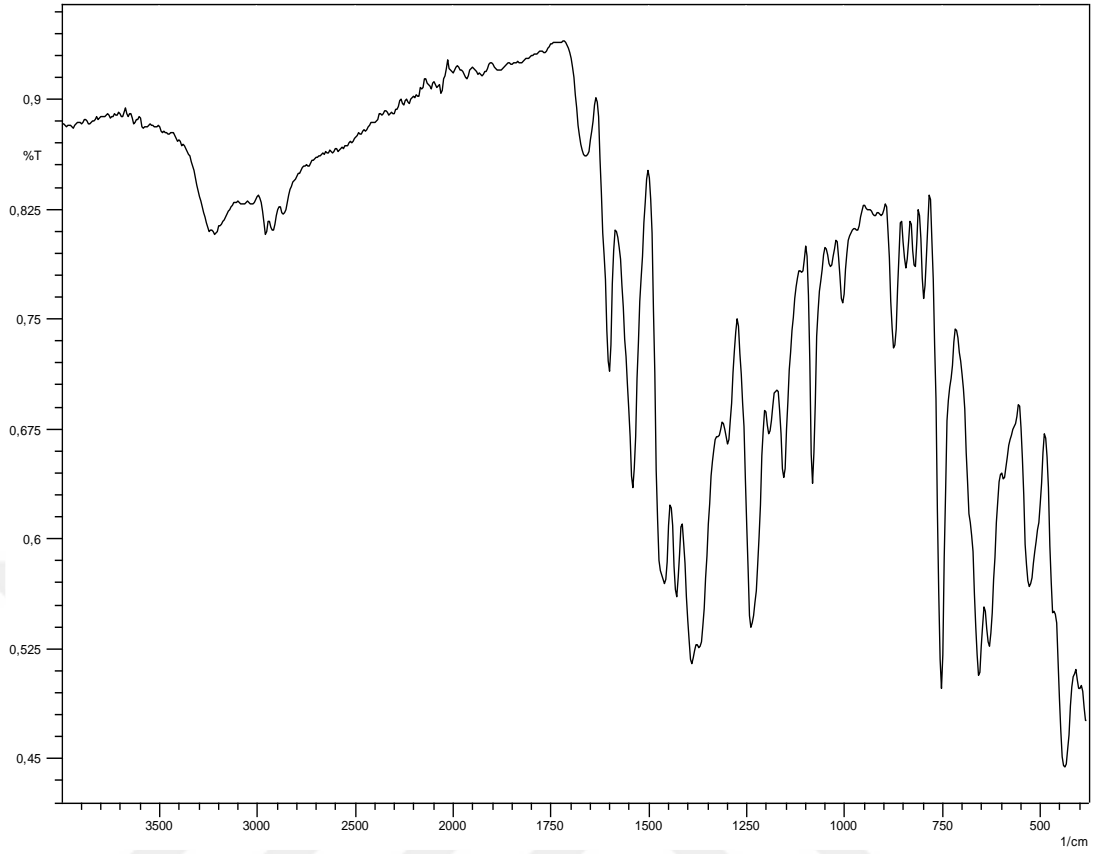


Şekil 5.10. Zirkonyum(IV)propoksit ile 3,5-di-tert-bütülsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

#### 5.1.5. Zirkonyum(IV)bütoksit ve 3-metilsalisilik asit esaslı katalizörün değerlendirilmesi:

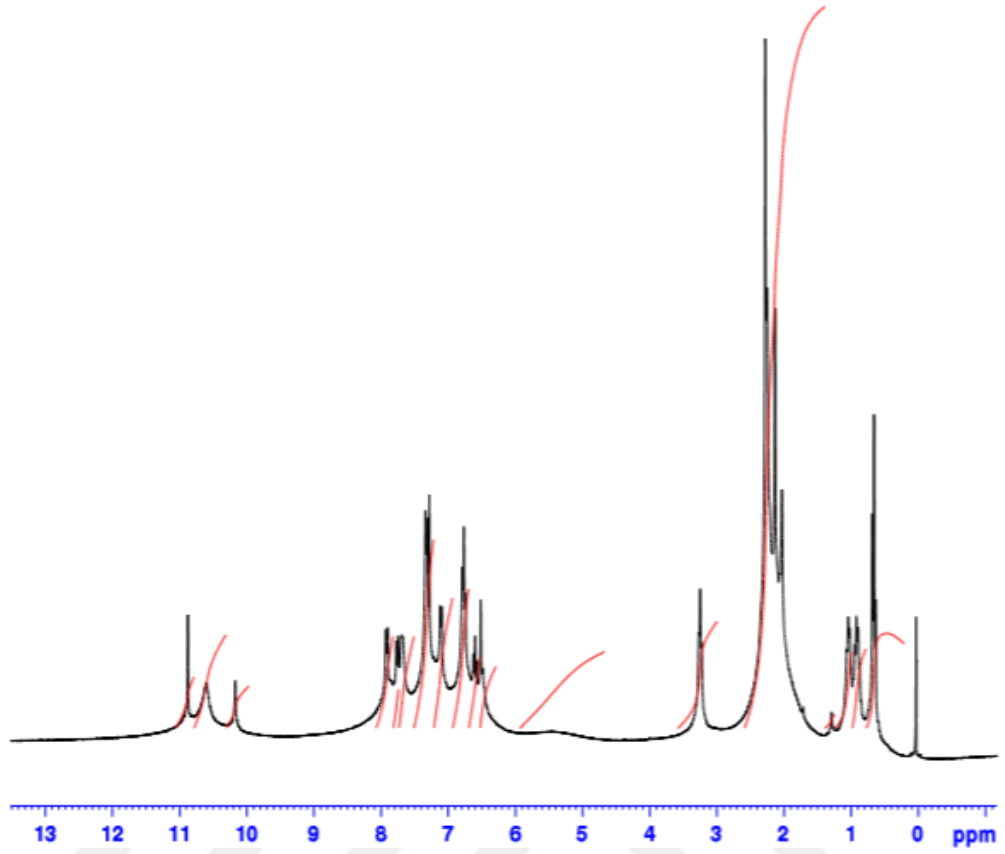
Zirkonyum-3-metilsalisilat esaslı katalizör (Katalizör 5), Zr(O<sup>n</sup>Bu)<sub>4</sub> ile 3-metilsalisilik asitin reaksiyonu sonucu elde edilmiştir.

Şekil 5.11’de katalizör 5’in FTIR spektrumu verilmiştir. Asimetrik karboksil piki 1660.79 cm<sup>-1</sup> de görülmüştür. 525.83 cm<sup>-1</sup> deki pik Zr-O-Zr gerilmesine atfedilir.



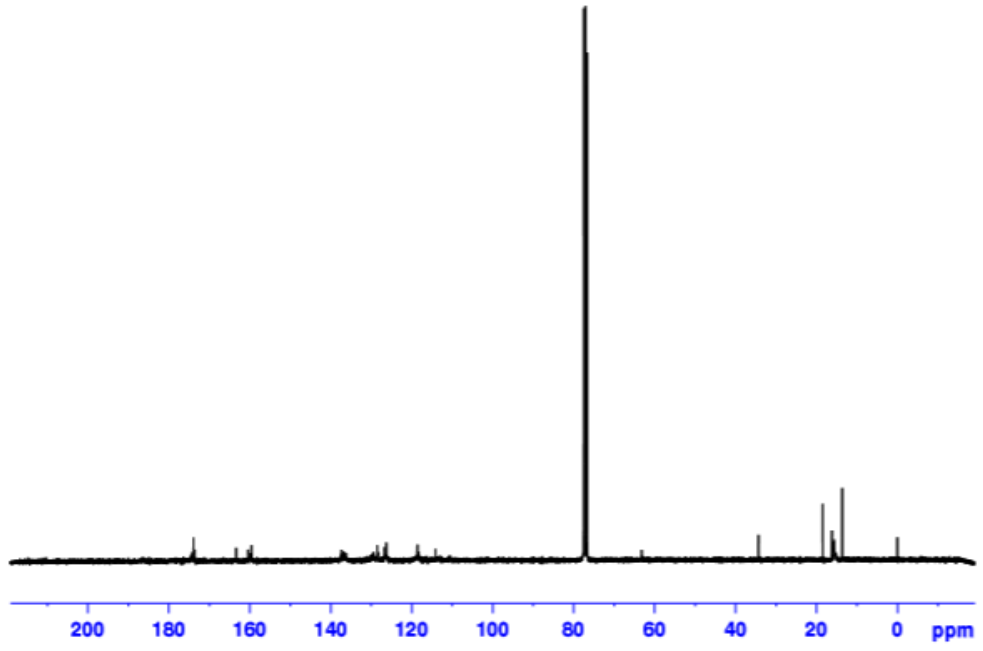
Şekil 5.11. Zirkonyum(IV)bütoksit ile 3-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün FTIR spektrumu

Katalizör **5**'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 5.12'de verilmiştir. Katalizör **5**'in fenil grubuna ait protonlar 7.82-6.81 ppm aralığında görülmüştür. Spektrumdaki 10.1-11.2 ppm aralığındaki pikler bir miktar sübstitüe salisilatın tepkimeye girmeden ortamda kaldığını ve yıkama ile giderilemediğini göstermektedir. 2.28 ppm'deki tekli pik sübstitüe metil grubunun (s,  $\text{CH}_3$ , 3-Me-SA) protonuna atfedilebilir. 3.6 (t,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^t\text{Bu}$ ), 1.54-1.32 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^t\text{Bu}$ ) ve 0.91 (t,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^t\text{Bu}$ ) ppm'de görülen piklerin n-bütoksite ait olduğu bilinmektedir.



Şekil 5.12. Zirkonyum(IV)bütoksit ile 3-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Katalizör **5**'in Şekil 5.13'te verilen  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumundaki COO piki 174.31 ppm'de görülmüştür. 160.38-110.58 ppm aralığındaki pikler benzen halkasının karbon atomlarına atfedilebilir. Sübstitute metil grubunun karbon atomu ise 15.77 ppm'de çıkmıştır. 63.19 ( $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 34.32 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 18.44 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ) ve 13.62 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ) ppm'deki pikler n-bütoksite ait piklerdir.

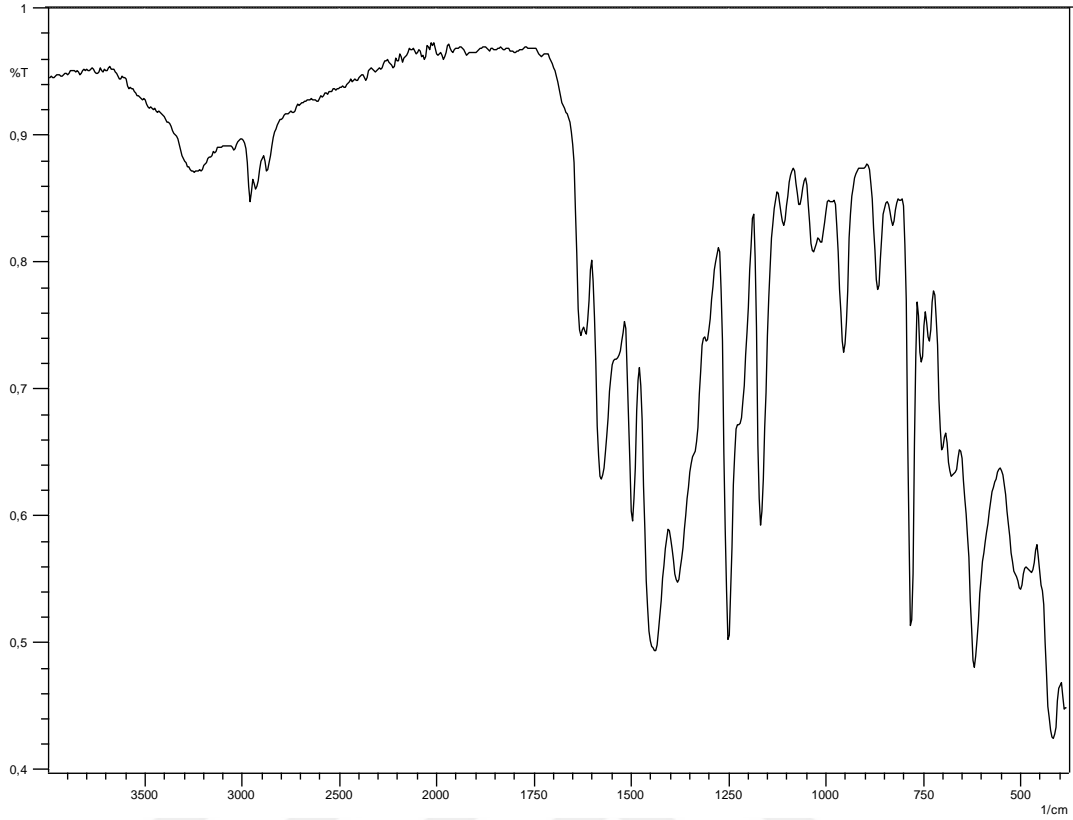


Şekil 5.13. Zirkonyum(IV)bütoksit ile 3-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

#### **5.1.6. Zirkonyum(IV)bütoksit ve 4-metilsalisilik asit esaslı katalizörün değerlendirilmesi:**

Zirkonyum-4-metilsalisilat esaslı katalizör (Katalizör 6),  $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  ile 4-metilsalisilik asitin reaksiyona sokulmasıyla elde edilmiştir. Katalizör 6'nın FTIR spektrumu Şekil 5.14'te verilmiştir.

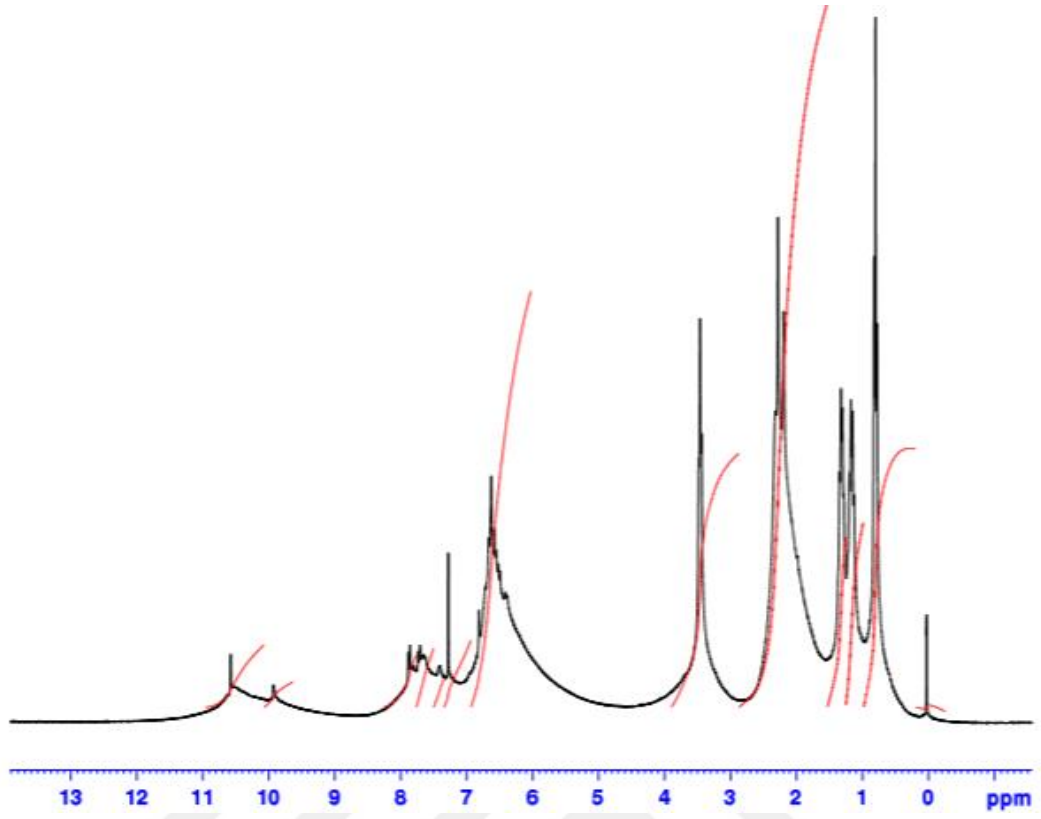




Şekil 5.14. Zirkonyum(IV)bütoksit ile 4-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün FTIR spektrumu

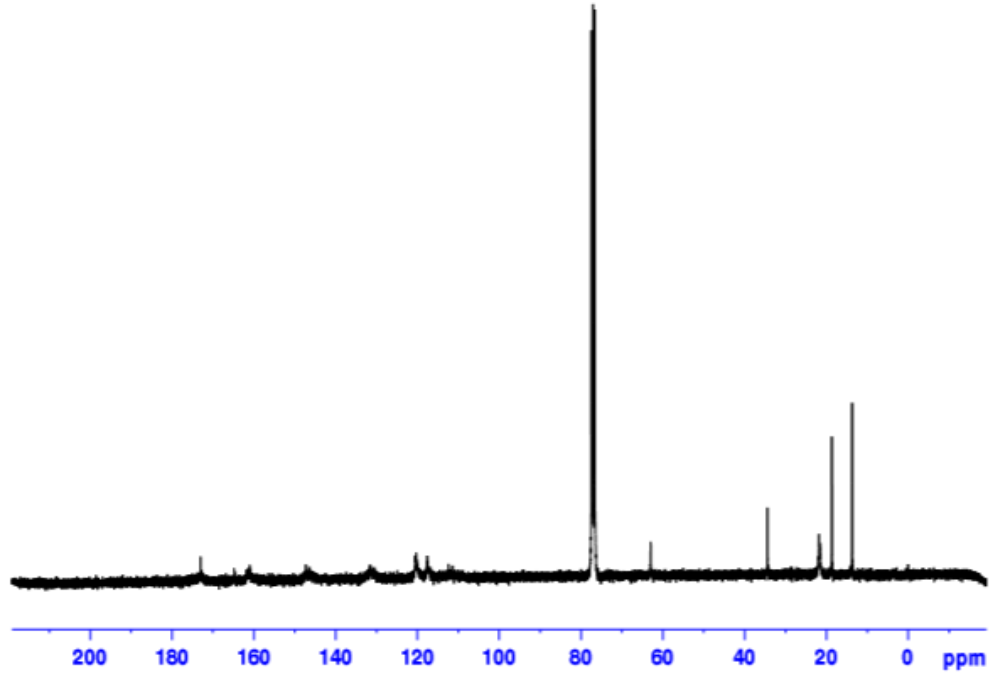
Katalizör **6**'nın FTIR spektrumundaki  $3245.84 \text{ cm}^{-1}$  deki pik OH gerilimine atfedilir. Spektrumdaki asimetrik ve simetrik karboksil grupları sırasıyla  $1576.49$  ve  $1380.71 \text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür ( $\Delta_{\text{asym-sym}}=195.78 \text{ cm}^{-1}$ ).  $\Delta_{\text{asym-sym}} < 211 \text{ cm}^{-1}$  olduğundan şelatlaşmış karboksil grubunun varlığına atfedilir [26]. Zr-O-Zr gerilmesi  $499.54 \text{ cm}^{-1}$  de görülmüştür.

Katalizör **6**'nın Şekil 5.15'te verilen  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda fenil grubuna ait protonların pikleri  $7.71\text{-}6.75$  ppm aralığında görülmüştür.  $2.36$  ppm'deki tekli pik süstitüe metil grubunun protonuna atfedilir.  $3.49$  (t,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ),  $1.37\text{-}1.03$  (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ),  $0.83$  (t,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ) ppm'deki piklerin n-bütoksite ait olduğu düşünülmektedir.  $9.8\text{-}11.2$  arasında gelen piklerde bir miktar 4-metil salisilik asidin tepkimelediğini göstermektedir.



Şekil 5.15. Zirkonyum(IV)bütoksit ile 4-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Katalizör **6**'nın Şekil 5.16'da verilen  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda COO piki 173.04 ppm'de çıkmıştır. Benzen halkasına ait karbon atomlarının pikleri 161.28-111.43 ppm aralığında görülmüştür. 21.79 ppm'deki pik sübstitüe metil grubunun karbon atomuna atfedilir. 62.95 ( $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 35.74 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 19.7 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 12.32 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ) ppm'deki pikler ise n-bütoksit grubuna aittir.

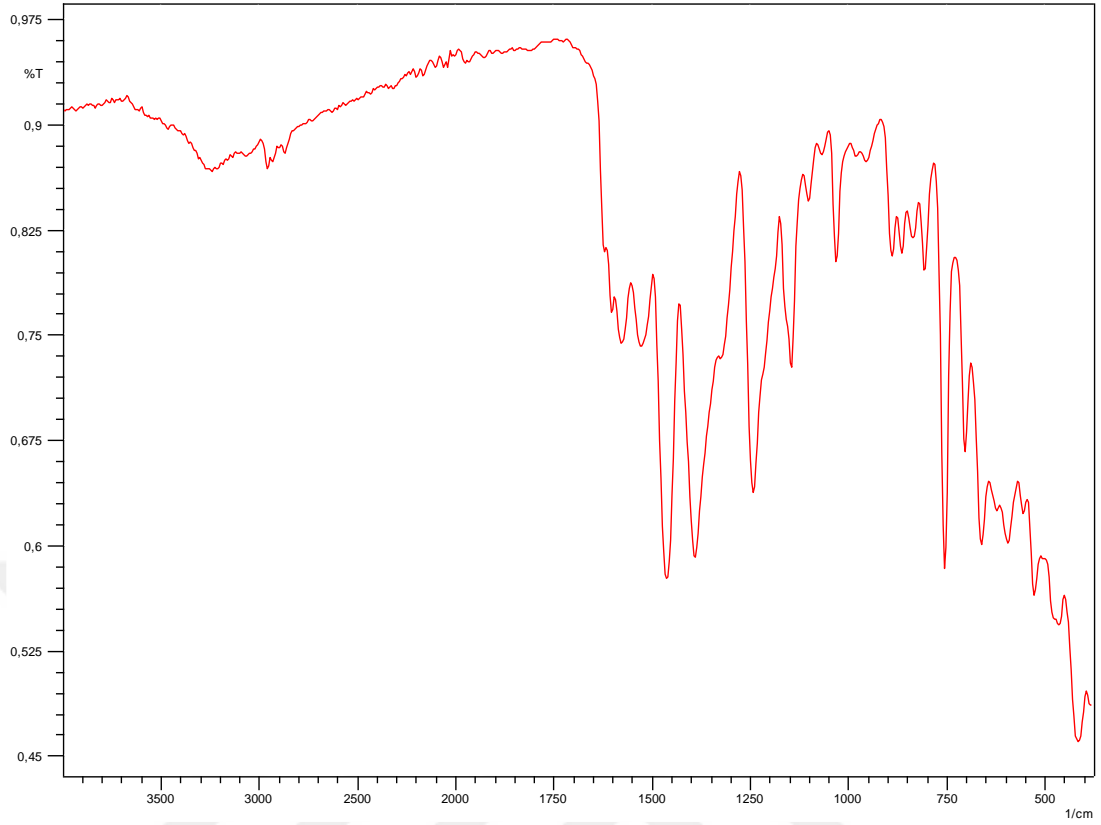


Şekil 5.16. Zirkonyum(IV)bütoksit ile 4-metilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

#### 5.1.7. Zirkonyum(IV)bütoksit ve salisilik asit esaslı katalizörün değerlendirilmesi:

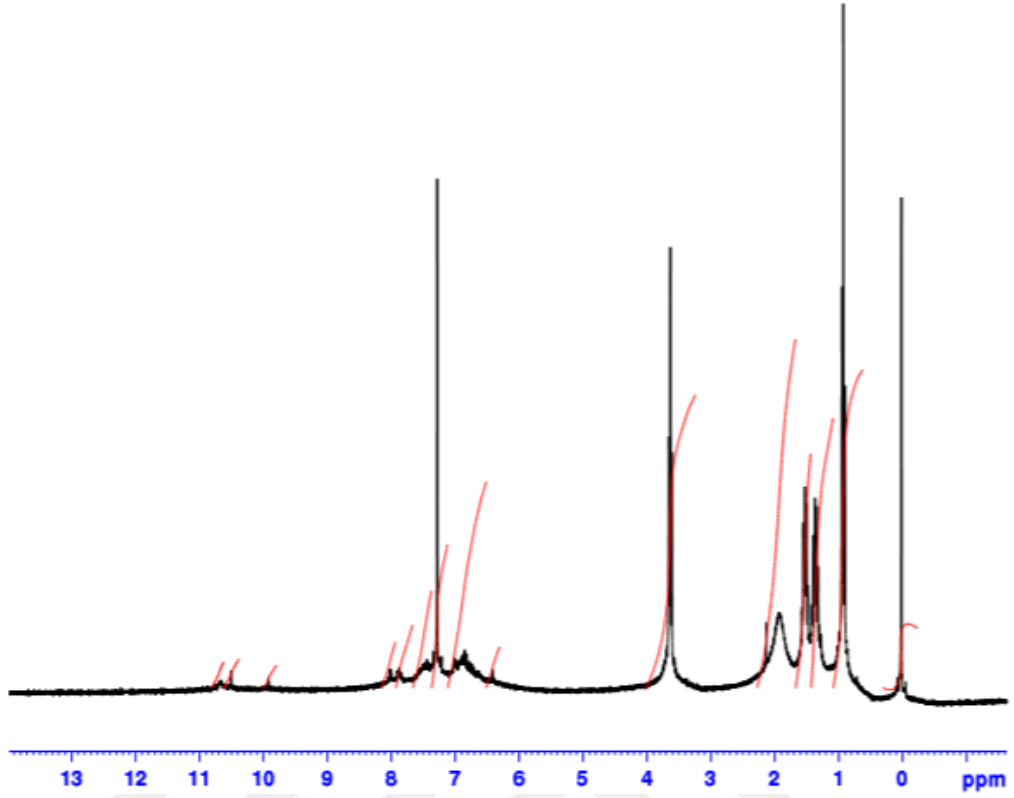
Zirkonyum-salisilat esaslı katalizör (Katalizör 7)  $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  ile salisilik asitin reaksiyona girmesi sonucu elde edilmiştir.

Katalizör 7'nin Şekil 5.17'de verilen FTIR spektrumunda görülen  $3237.61\text{ cm}^{-1}$  deki geniş piki OH gerilimine atfedilir. Asimetrik ve simetrik şelatlaşmış karboksil pikleri sırasıyla  $1577.11$  ve  $1390.72\text{ cm}^{-1}$  de çıkmıştır ( $\Delta_{\text{asym-sym}}=186.39\text{ cm}^{-1}$ ).  $1527.66$ - $1462.79\text{ cm}^{-1}$  arasındaki pikler benzene halkasının varlığını göstermektedir.  $499\text{ cm}^{-1}$  görülen pik Zr-O-Zr gerilimine atfedilir.



Şekil 5.17. Zirkonyum(IV)bütoksit ile salisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün FTIR spektrumu

Katalizör **7**' nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 5.18'de verilmiştir. Spektrumda 10.7 ppm de görünen pik OH protonuna, 7.99-6.91 ppm aralığındaki pikler fenil grubunun protonlarına atfedilir. 3.70 (t,  $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 1.60-1.25 (m,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 0.93 (t,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ) ppm'deki pikler ise n-bütoksite aittir. Katalizör **7**'nin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumundaki karboksil piki 173.28 ppm'de ortaya çıkmıştır. 162.09-11.68 ppm aralığındaki pikler benzen halkasındaki karbon atomlarına atfedilmektedir. 62.86 ( $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 34.70 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 18.80 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ), 13.81( $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^n\text{Bu}$ ) ppm'deki pikler n-bütoksit grubuna aittir.

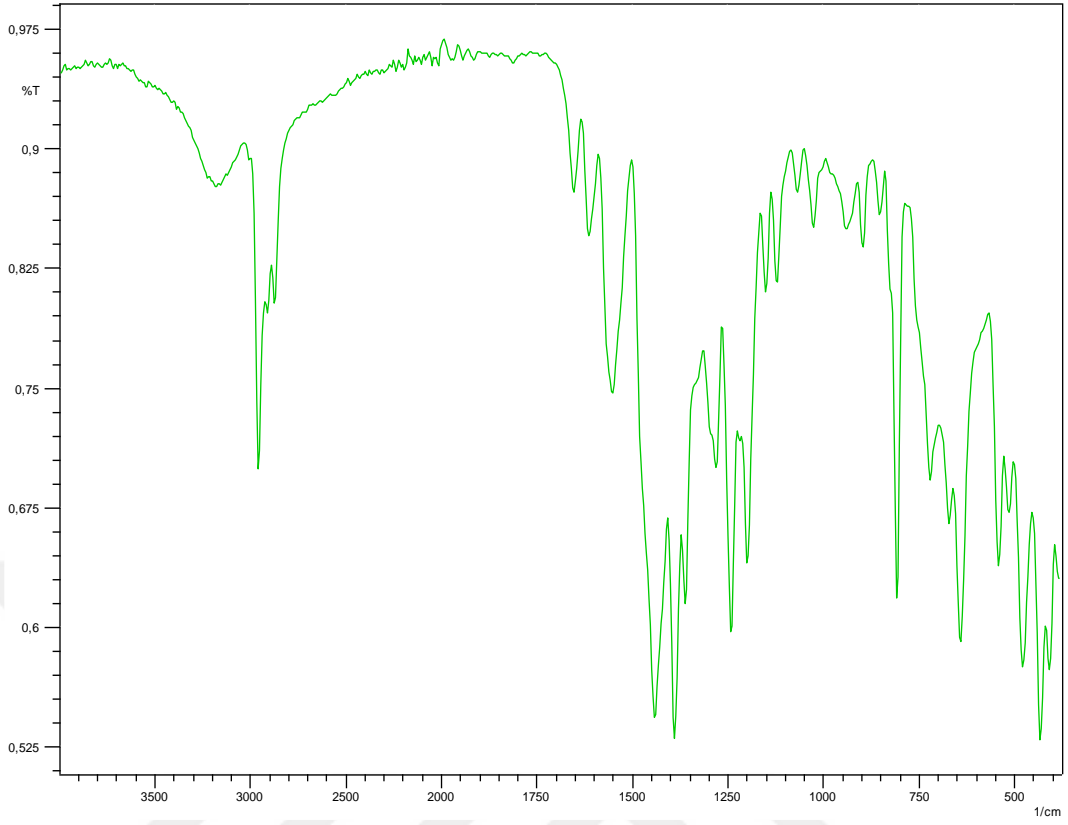


Şekil 5.18. Zirkonyum(IV)bütoksit ile salisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

#### 5.1.8. Zirkonyum(IV)bütoksit ve 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit esaslı katalizörün değerlendirilmesi:

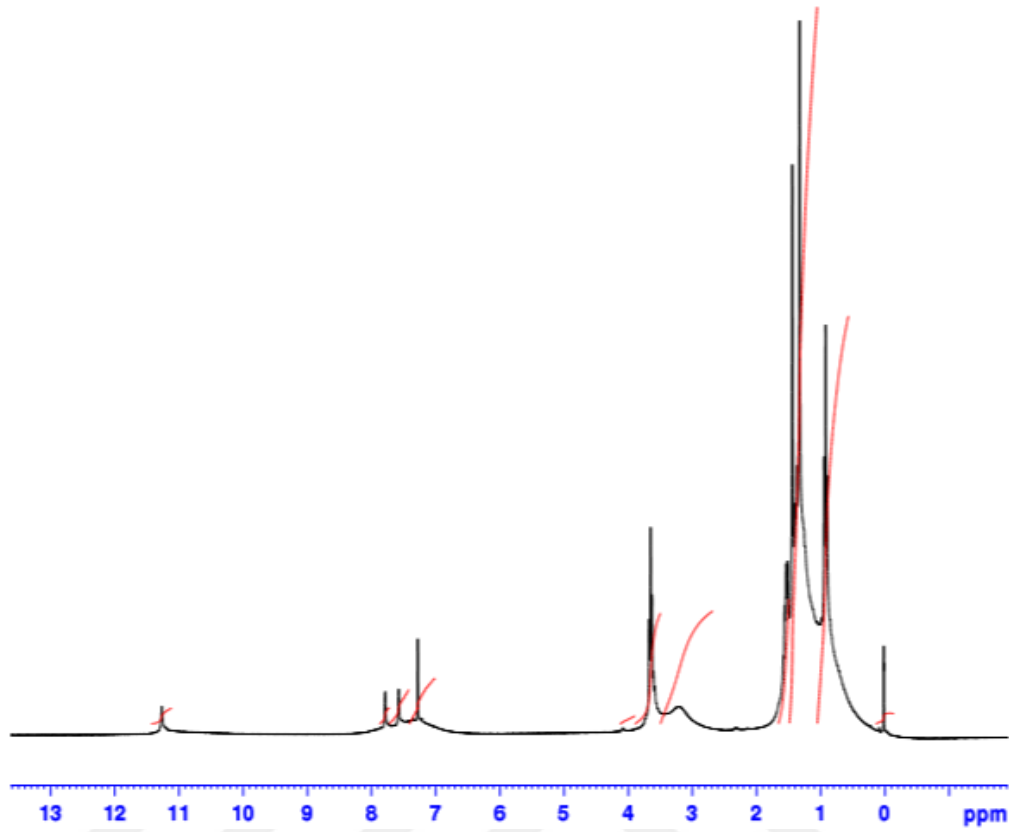
Zirkonyum-3,5-di-tert-bütilsalisilat esaslı katalizör (Katalizör 8),  $\text{Zr}(\text{O}^n\text{Bu})_4$  ile 3,5-di-tert-bütilsalisilik asitin reaksiyon sonucu elde edilmiştir.

Katalizör 8'in Şekil 5.19'da verilen FTIR spektrumunda görülen  $3176.37\text{ cm}^{-1}$  deki pik OH gerilimine atfedilir. Asimetrik ve simetrik karboksil grubunun pikleri sırasıyla  $1652.53$  ve  $1440.74\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir ( $\Delta_{\text{asym-sym}} > 211$ ). Zr-O-Zr gerilmesine ait pik  $499\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmüştür.



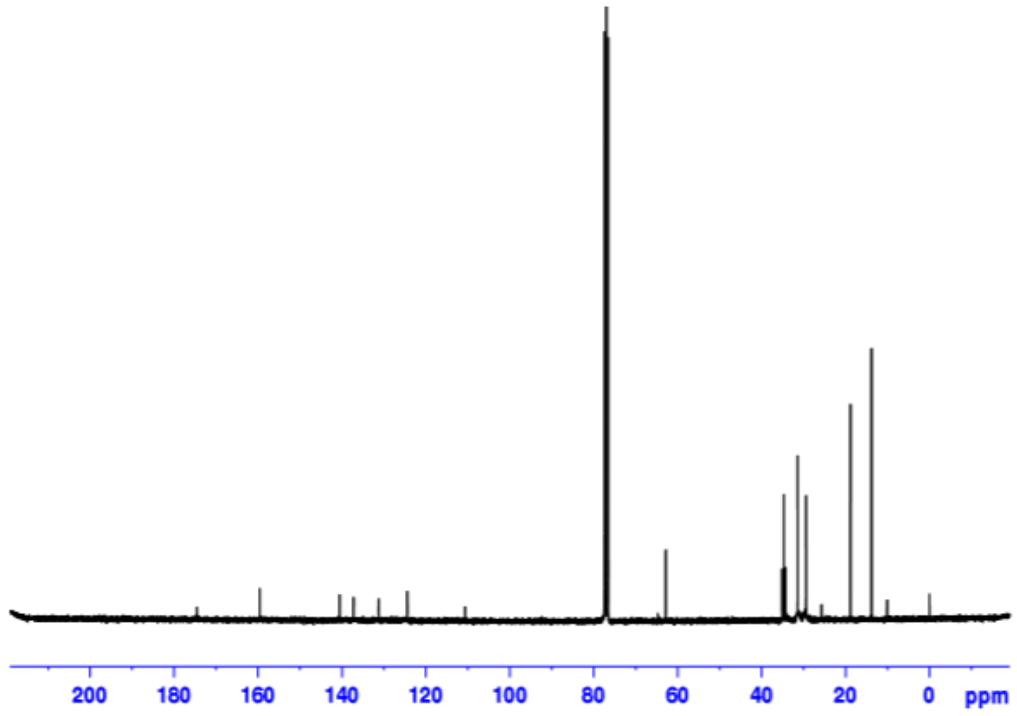
Şekil 5.19. Zirkonyum(IV)bütoksit ile 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün FTIR spektrumu

Katalizör **8**'in Şekil 5.20'de verilen <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 11 ppm civarında gözlenen pik süstitüe salisilatın iki biriminin zirkonyum atomuna her iki uçtan koordine olmadığını gösterir yani ligandın iki biriminin sadece karboksil grubundan bağlandığını fenolik OH dan bağlanmadığını gösterir. 7.84-7.28 ppm'deki pikler ise benzen halkasındaki protonlara atfedilmektedir. Süstitüe metil gruplarının protonları 1.59-1.32 ppm civarında beş tane tekli pikler şeklinde görülmüştür. 3.6 (t, OCH<sub>2</sub>, O<sup>t</sup>Bu), 1.54-1.32 (m, CH<sub>2</sub>, O<sup>t</sup>Bu), 0.91 (t, CH<sub>3</sub>, O<sup>t</sup>Bu) ppm'deki pikler ise n-bütoksit grubuna aittir.



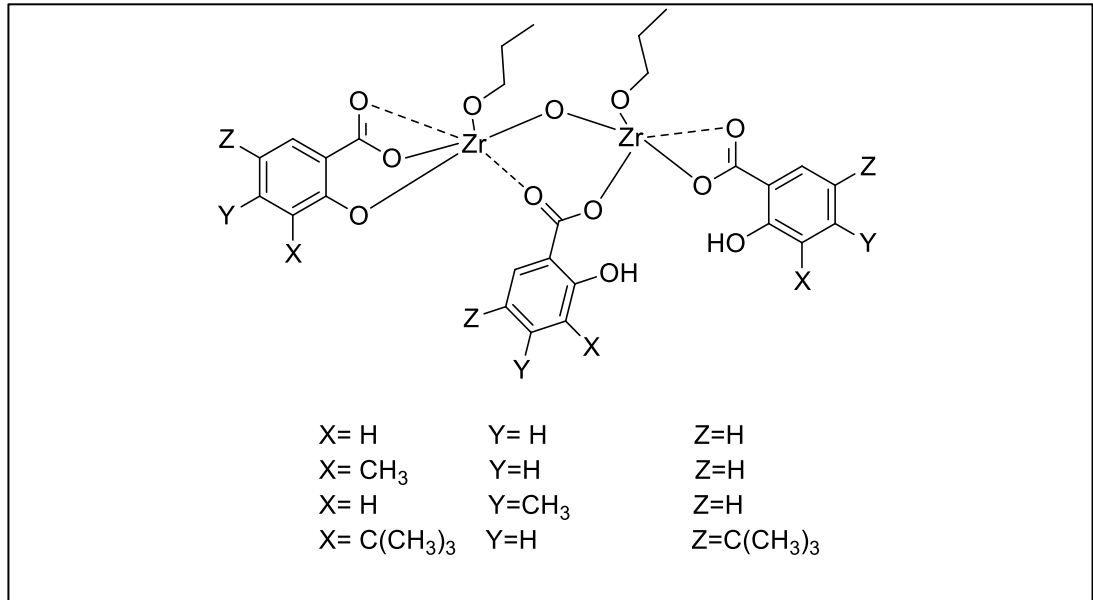
Şekil 5.20. Zirkonyum(IV)bütoksit ile 3,5-di-tert-bütülsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

Katalizör **8**'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu Şekil 5.21'te verilmiştir. Spektrumdaki COO piki 175.07 ppm'de görülmüştür. 159.62-111.02 ppm aralığındaki pikler benzen halkasındaki karbon atomlarına ait piklerdir. 35.13-29.47 ppm'deki pikler süstitüe metil gruplarının karbon atomlarına atfedilmektedir. n-Bütoksit grubuna ait pikler 62.82 ( $\text{OCH}_2$ ,  $\text{O}^t\text{Bu}$ ), 34.27 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^t\text{Bu}$ ), 19.7 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{O}^t\text{Bu}$ ) ve 10.07 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{O}^t\text{Bu}$ ) ppm'de gözlemlenmiştir. Katalizörlerin  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları uç bütoksit gruplarının varlığını doğrulamaktadır.



Şekil 5.21. Zirkonyum(IV)bütoksit ile 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

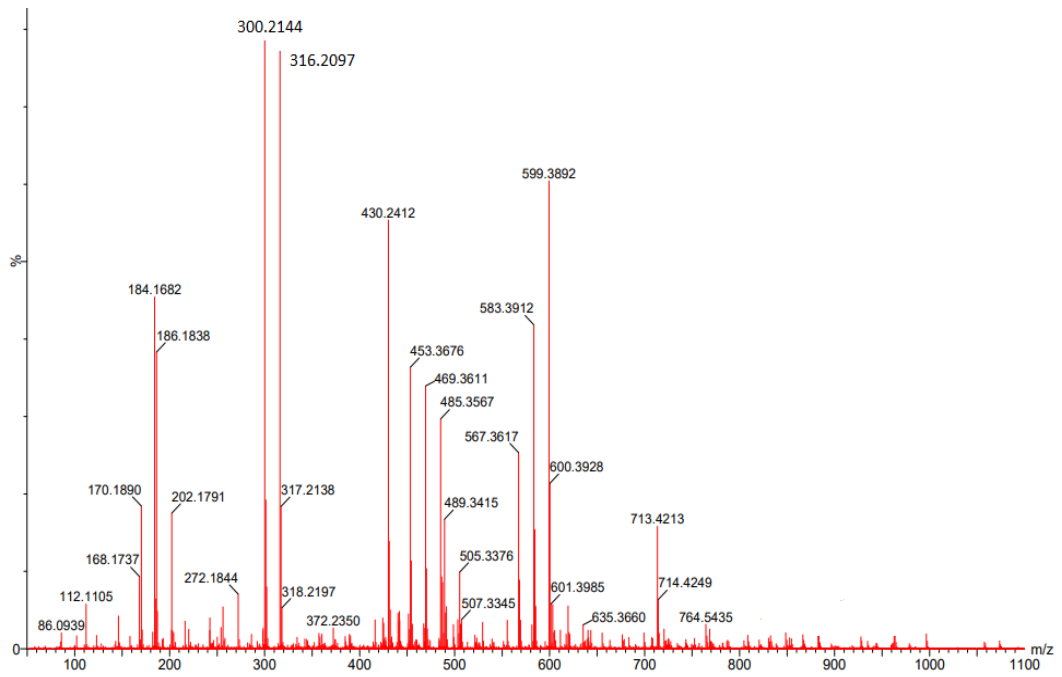
Katalizörler için önerilen açık yapılar Şekil 5.22’de çizilmiştir.



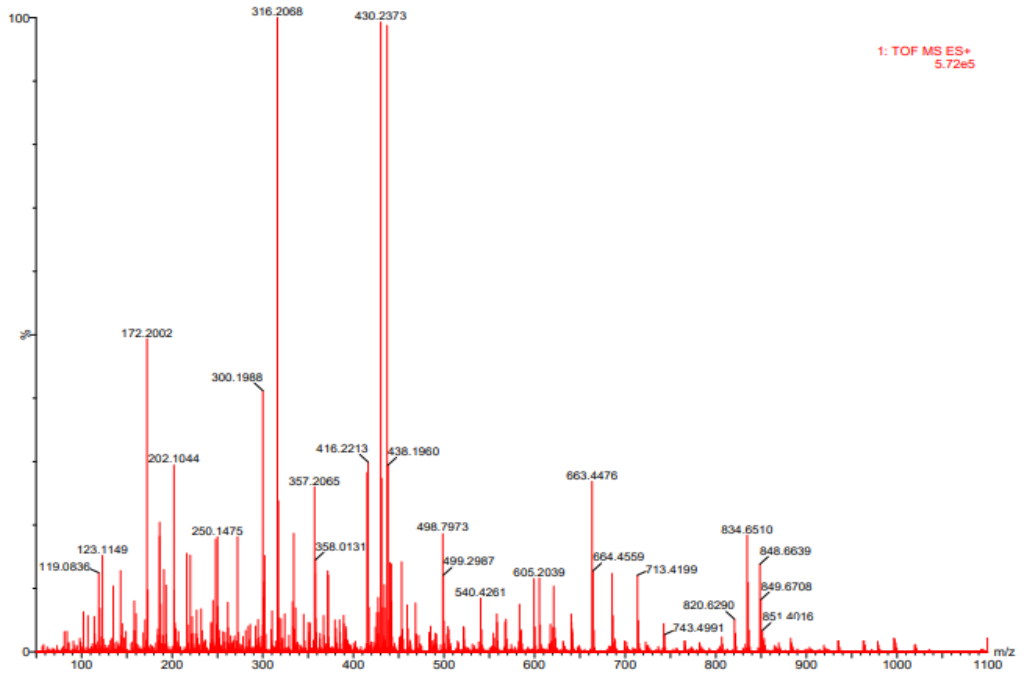
Şekil 5.22. Sentezlenen katalizörler (**1-4**) için önerilen yapı, (**5-8** yapılarında **1-4** 'ün aynısıdır, sadece propoksitin yerine 5-8 de bütoksit mevcuttur).



Katalizörlerden 4-Me-salisilat'ın  $Zr(O^iPr)_4$  ile tepkimesinden oluşan ürünün kütle spektrumu deneysel kısımda anlatıldığı gibi 764.54 Da bileşiğinin kütesini vermiştir (Şekil 5.23a). Bir diğer spektrum (Şekil 5.23b), 3-Me-salisilat'ın  $Zr(O^iBu)_4$  ile tepkimesinden oluşan ürünün kütle spektrumunu göstermektedir ve deneysel kısımda anlatıldığı gibi 834.65 Da bileşiğin kütesini vermiştir (Şekil 5.23b). Yapısında bir miktar su bulunmaktadır (848.66-851.40 Da daki pikler), ya ölçüm sırasında ya da deneysel aşamada havanın nemini kapmış olabilir.

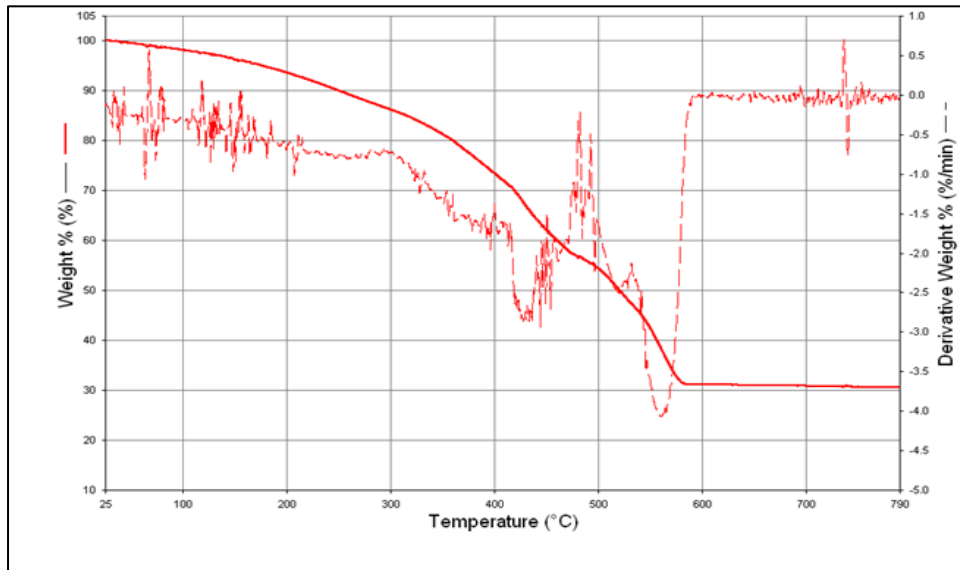


Şekil 5.23a. Sentezlenen katalizör 1'in kütle spektrumu



Şekil 5.23b. Sentezlenen katalizör 5 'in kütle spektrumu

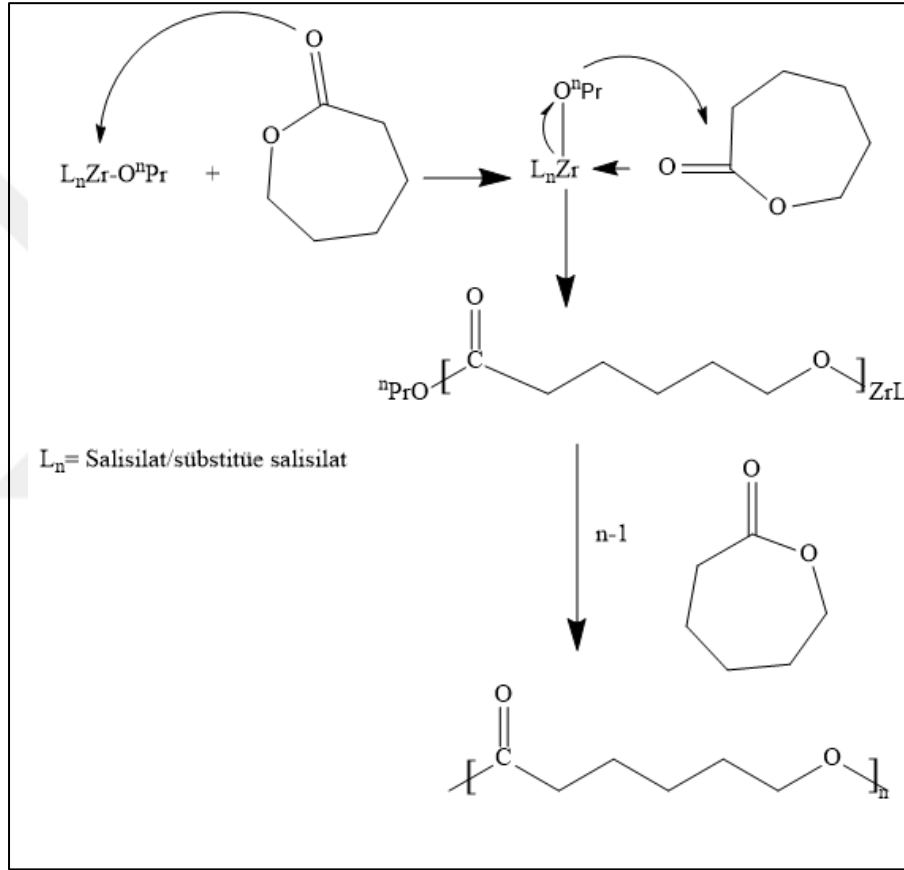
Şekil 5.24'te  $(3\text{-Me-SA})_2\text{Zr}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  bileşiğinin (Katalizör 2) TGA' sı verilmiştir. Bu bileşik de kütle kaybı % 69.513' dir, yani organik grupların miktarı yüzde 69.513 iken geriye kalan  $\text{ZrO}_2$ 'in miktarı yüzde 30.487 gramdır. Termal bozunma yaklaşık 140 °C de başlamış ve 585 °C ye kadar devam etmiştir. Bu kütle kayıpları, spektroskopik yöntemler, elemental analiz, ve kütle spektrometresi ile bu bileşik için önerilen formülasyonu doğrulamaktadır.



Şekil 5.24.  $(3\text{-Me-SA})_3\text{Zr}_2\text{O}(\text{O}^i\text{Pr})_2$  bileşiğinin (Katalizör 2) TGA'sı

## 5.2. Katalizörlerin Halka Açma Polimerizasyonunda Kullanılması

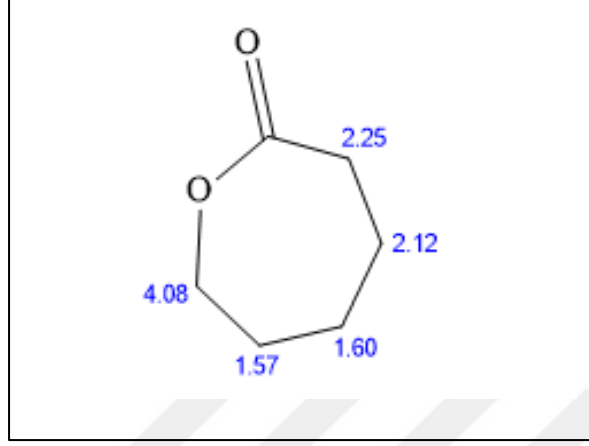
Zirkonyum salisilat kompleksleri  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açma polimerizasyonunda (ROP) başlatıcı/katalizör olarak kullanıldı. Polimerizasyon reaksiyonunda zirkonyum atomu  $\epsilon$ -kaprolakton monomerini aktive etmek için lewis asidi olarak,  $O^{\text{nPr}}$  grubu ise reaksiyonu başlatıcı nükleofil olarak hareket etmektedir. Geçiş metali kompleksleri ile gerçekleştirilen polimerizasyon genellikle koordinasyon-ekleme mekanizması üzerinden yürümektedir [35].



Şekil 5.25. Zirkonyum bileşikleriyle  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka açılma polimerizasyonu için önerilen mekanizma

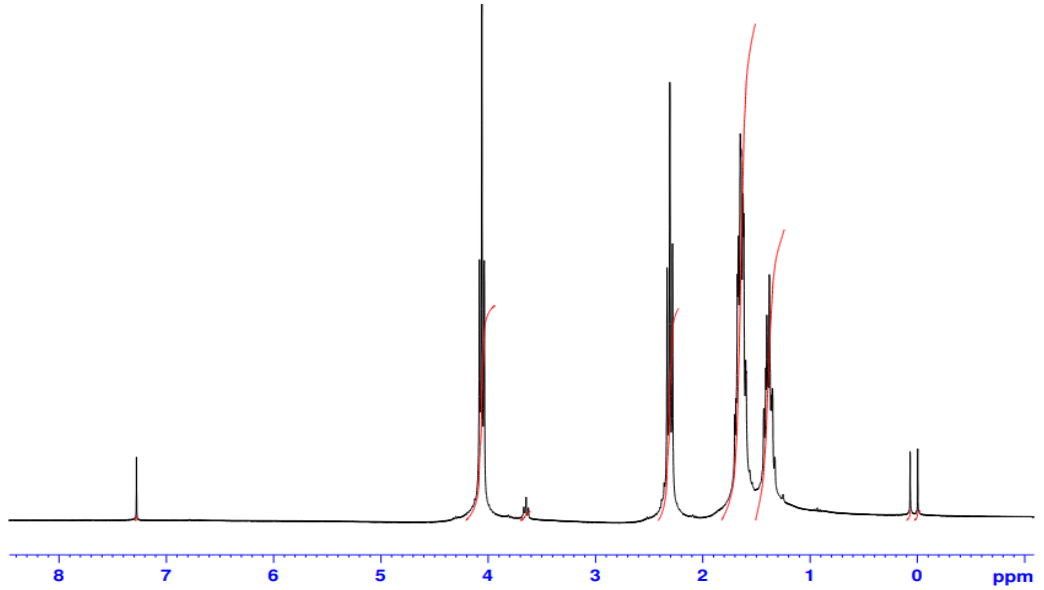
Yukarıdaki reaksiyonda ilk olarak  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin karbonil grubu merkezi zirkonyum atomuna ve daha sonra  $O^{\text{nPr}}$  grubu  $\epsilon$ -kaprolaktonun karbonil grubuna saldırır. Reaksiyon sonunda katalizörlerden gelen propoksit uç gruba sahip polikaprolakton (PCL) polimeri elde edilir [35].

Saf  $\epsilon$ -kaprolaktonun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki rezonans değerleri Şekil 5.26'da gösterilmiştir ( $\delta/\text{ppm}$  : 4.08  $^\epsilon\text{CH}_2\text{-O}$  , 2.25  $^\alpha\text{CH}_2\text{-C=O}$  , 2.12  $^\beta\text{CH}_2$  , 1.60  $^\gamma\text{CH}_2$  , 1.57  $^\delta\text{CH}_2$  ).



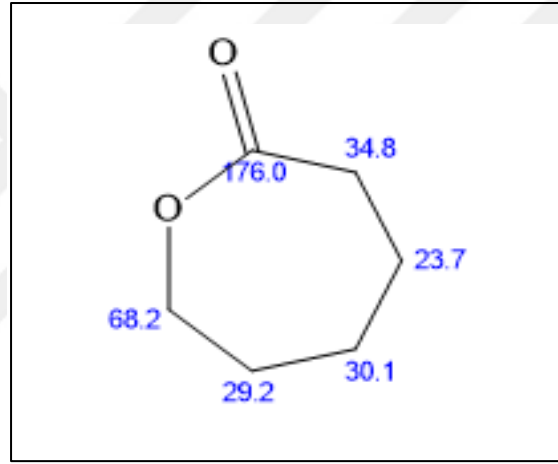
Şekil 5.26. Saf  $\epsilon$ -kaprolaktonun  $^1\text{H-NMR}$  rezonansları

$\epsilon$ -kaprolaktonun  $\text{Zr(IV)}$ bütoksit-4-metil salisilat (Katalizör **6**) ile polimerizasyonundan sonra  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda  $\delta/\text{ppm}$  : 4.061 (t,  $J=6.64$  Hz,  $^\epsilon\text{CH}_2\text{-O}$ , 96%), 3.648 (t, 6.44 Hz,  $\epsilon\text{-CL}$ , 4% dnüşmeyen monomer), 2.309 (t,  $J=7.46$  Hz,  $^\alpha\text{CH}_2\text{-C=O}$ ), 1.650 (m,  $J=7.34$  Hz,  $^\beta,\delta\text{CH}_2$ ), 1.403 (m,  $J=7.25$  Hz,  $^\gamma\text{CH}_2$ ) pikler gözlenmiştir (Şekil 5.27).



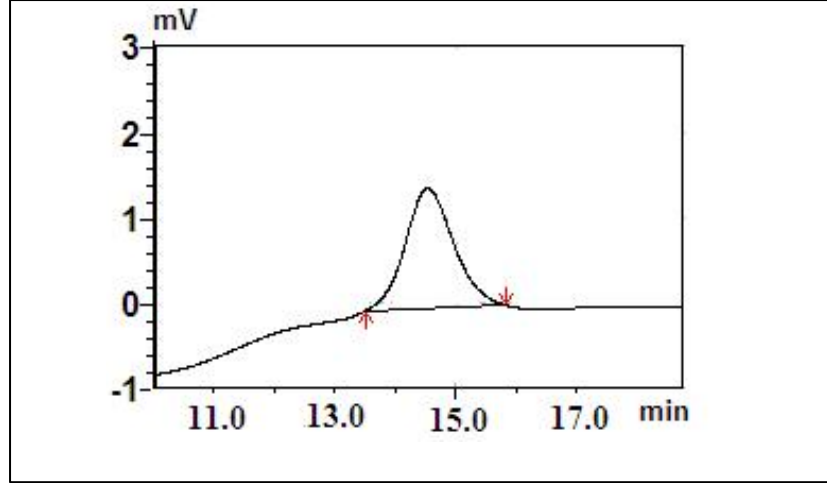
Şekil 5.27.  $\text{Zr(O}^n\text{Bu)}_4$ -4-metilsalisilat'ın kullanılmasıyla elde edilen polikaprolaktonun  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Saf  $\epsilon$ -kaprolaktonun  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda  $\delta/\text{ppm}$ : 176.0 (COO) , 68.2 ( $^{\epsilon}\text{CH}_2\text{-O}$ ), 34.8 (halka- $^{\alpha}\text{CH}_2\text{-C=O}$ ), 30.1 (halka- $^{\gamma}\text{CH}_2$ ), 29.2 (halka- $^{\delta}\text{CH}_2$ ), 23.7 (halka- $^{\beta}\text{CH}_2$ ) ait altı karbona ait rezonanslar gözlenmiştir (Şekil 5.28, Bio Chem Draw Ultra 12 ile çizilmiş ve pikler belirlenmiştir). Zr(IV)bütoksit-4-metil salisilat (Katalizör **6**) ile polimerizasyon reaksiyonundan sonra  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda bazı kaymalar gerçekleşmiştir; COO piki 173.57 ppm  $\text{CH}_2\text{O}$  piki ise 64.15 ppm'e kaymıştır. Halkadaki alifatik  $\text{CH}_2$  pikleri sırasıyla 34.11 ( $^{\alpha}\text{CH}_2$ ), 28.32 ( $^{\delta}\text{CH}_2$ ), 25.51 ( $^{\beta}\text{CH}_2$ ), 24.56 ( $^{\gamma}\text{CH}_2$ ) ppm'de gözlemlenmiştir.  $[\text{O}=\text{C}-^{\alpha}\text{CH}_2^{\beta}\text{CH}_2^{\gamma}\text{CH}_2^{\delta}\text{CH}_2^{\epsilon}\text{CH}_2\text{O}-]$ .



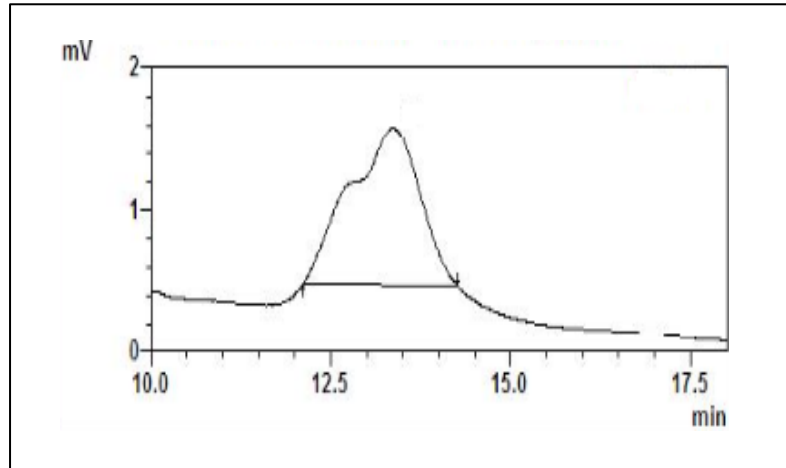
Şekil 5.28. Saf  $\epsilon$ -kaprolaktonun  $^{13}\text{C}$ -NMR rezonansları

Zr( $\text{O}^n\text{Bu}$ )<sub>4</sub>-4-metilsalisilat esaslı katalizör ile 90 °C'de 24 saat boyunca karıştırılan  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin GPC analizi ortalama moleküler ağırlığı ( $M_w$ ) değeri 7486 Da, sayıca ortalama moleküler ağırlığı ( $M_n$ ) 7273 Da ( $M_w/M_n= 1.03$ ) ve %100'lük dönüşümle sonuçlanmıştır (Şekil 5.29). Aynı katalizör ile gerçekleştirilen polimerizasyon reaksiyonunda sıcaklığı 110 °C'ye çıkardığımızda daha kısa sürede (8 saat) %>97 dönüşüm gözlenmiştir ( $M_w=6777$  Da,  $M_n=6333$ ,  $M_w/M_n= 1.07$ , %97.72). Aynı katalizör ve yine 110 °C 'de reaksiyon süresi 24 saate çıkarıldığında daha yüksek moleküler ağırlığa sahip PCL elde edilmiştir ( $M_w =18905$ ,  $M_w/M_n= 1.29$ , %100 dönüşüm).



Şekil 5.29. (4-Me-SA)<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>(O<sup>n</sup>Bu)<sub>2</sub>O bileşiği ile polimerleştirilen ε-kaprolakton monomerinin GPC spektrumu (110 °C, 8 saat)

Zr(O<sup>n</sup>Bu)<sub>4</sub>-salisilat esaslı katalizör ile gerçekleştirilen ε-kaprolakton monomerinin halka açma polimerizasyonu , 90 °C’de 24 saat karıştırılmasıyla elde edilen GPC analizi ortalama moleküler ağırlığı (M<sub>w</sub>) 7242 Da, ortalama sayıca moleküler ağırlığı ise (M<sub>n</sub>) 6920 Da (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>= 1.05) ve %100 dönüşümle sonuçlanmıştır. Aynı katalizör sıcaklık 110 °C’ye çıkarıldığında daha kısa sürede (7 saat) daha yüksek moleküler ağırlığa sahip ve >%97 dönüşüm ile bi-modal moleküler kütle dağılımı sergilemiştir (M<sub>w</sub>=14650 Da, M<sub>n</sub>=12936 Da, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.13, %97.85) (Şekil 5.30).



Şekil 5.30. (SA)<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>(O<sup>n</sup>Bu)<sub>2</sub>O bileşiği ile polimerleştirilen ε-kaprolakton monomerinin GPC spektrumu (110 °C, 7 saat)

Tablo 5.1 ve Tablo 5.2’de polikaprolaktonun 90 °C ve 110 °C’deki GPC ölçüm sonuçları verilmiştir.

Tablo 5.1. GPC ölçümlerinden elde edilen PCL polimerleri için sonuçlar (90 °C)

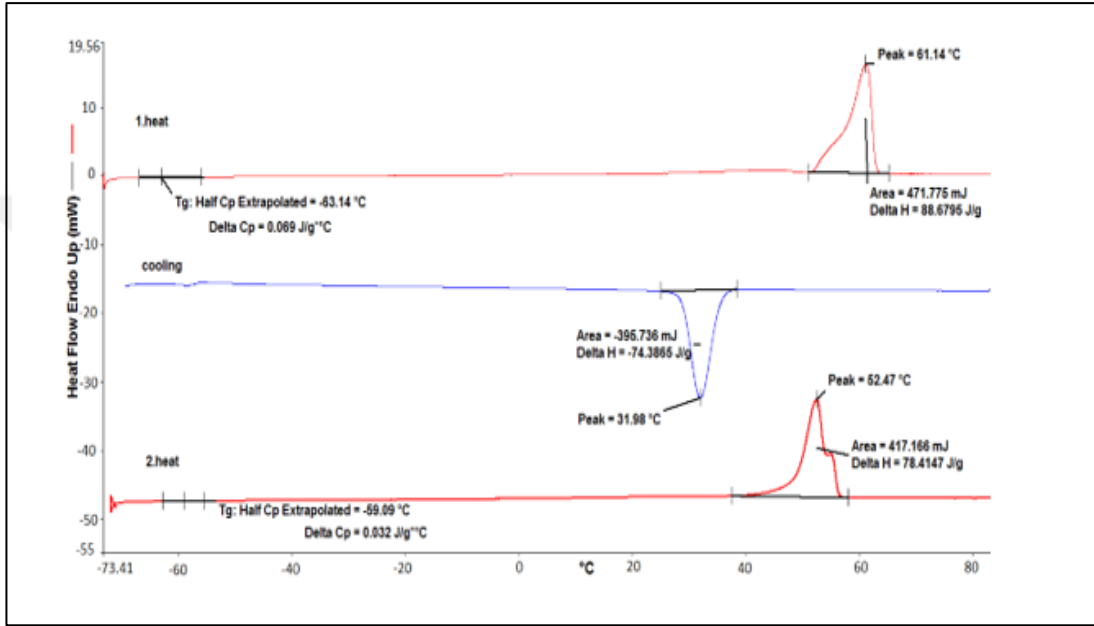
<b>Katalizör</b>	<b>Sıcaklık (°C)</b>	<b>Zaman (saat)</b>	<b>M<sub>w</sub></b>	<b>M<sub>n</sub></b>	<b>M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub></b>	<b>Dönüşüm %</b>
(3-Me- SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Pr) <sub>2</sub> O	90	24	3448 <b>ε- CL</b>	3335 <b>ε- CL</b>	1.03	99.99
(4-Me- SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Pr) <sub>2</sub> O	90	24	7420 <b>ε- CL</b>	7206 <b>ε- CL</b>	1.03	99.99
(SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Pr) <sub>2</sub> O	90	24	2709 <b>ε- CL</b>	2610 <b>ε- CL</b>	1.04	99.93
(tert-butil- SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Pr) <sub>2</sub> O	90	24	2021 <b>ε- CL</b>	1825 <b>ε- CL</b>	1.11	100.00
(3-Me- SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Bu) <sub>2</sub> O	90	24	2663 <b>ε- CL</b>	2558 <b>ε- CL</b>	1.04	99.99
(4-Me- SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Bu) <sub>2</sub> O	90	24	7486 <b>ε- CL</b>	7273 <b>ε- CL</b>	1.03	100.00
(SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Bu) <sub>2</sub> O	90	24	7242 <b>ε- CL</b>	6920 <b>ε- CL</b>	1.05	100.00
(tert-butil- SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Bu) <sub>2</sub> O	90	24	1521 <b>ε- CL</b>	1219 <b>ε- CL</b>	1.23	99.92

Tablo 5.2. GPC ölçümlerinden elde edilen PCL polimerleri için sonuçlar (110 °C)

Katalizör	Sıcaklık (°C)	Zaman	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Dönüşüm %
(3-Me-SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Pr) <sub>2</sub> O	110	24	9148 ε- CL	8619 ε- CL	1.06	100.00
(4-Me-SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Pr) <sub>2</sub> O	110	24	17506 ε- CL	15304 ε- CL	1.14	100.00
(SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Pr) <sub>2</sub> O	110	24	18737 ε- CL	15530 ε- CL	1.21	100.00
(tert-butil-SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Pr) <sub>2</sub> O	110	24	18415 ε- CL	16694 ε- CL	1.10 1.09	11.21(pik1) 88.18(pik2)
(3-Me-SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Bu) <sub>2</sub> O	110	24	5112 ε- CL	4953 ε- CL	1.03	100.00
(4-Me-SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Bu) <sub>2</sub> O	110	8	6777 ε- CL	6333 ε- CL	1.07	97.72
(SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Bu) <sub>2</sub> O	110	7	14650 ε- CL	12936 ε- CL	1.13	97.85
(tert-butil-SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Bu) <sub>2</sub> O	110	24	3138 ε- CL	2981 ε- CL	1.05	98.43
(4-Me-SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Bu) <sub>2</sub> O	110	18	15903 ε- CL	12883 ε- CL	1.23	98.39
(4-Me-SA) <sub>3</sub> Zr <sub>2</sub> (O <sup>n</sup> Bu) <sub>2</sub> O	110	24	18905 ε- CL	14617 ε- CL	1.29	99.99



Katalizör 6 ( $Zr(O^nBu)_4$ -4-metilsalisilat) ile hazırlanan polikaprolaktonun erime noktasını ve kristallik derecesini belirlemek için DSC analizi yapıldı (Şekil 5.31). Polikaprolakton 61.14 °C’de erime sıcaklığına, 88.6795  $kg^{-1}$  erime entalpisine ( $\Delta H = 88.6795$  j/g) ve tipik olarak -63.14 °C’lik bir camlı geçiş sıcaklığına sahiptir (Şekil 5.31). DSC eğrisinde kristalizasyonun başlangıç sıcaklığı yaklaşık olarak 37 °C de belirgin hale geldi. Maksimum kristalizasyon ekzoterm piki 31.98 °C’de görüldü.



Şekil 5.31. Katalizör 6 ( $Zr(O^nBu)_4$ -4-metilsalisilat) ile hazırlanan PCL'nin DSC termogramı

## 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Mevcut çalışmanın ilk amacı, farklı alkoksit gruplarına sahip zirkonyum bileşiklerinin sübstitüe salisilat ligandları ile sentezini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmektir. İkinci amaç, sentezlenen bu zirkonyum(IV) salisilat bileşiklerinin  $\epsilon$ -kaprolakton monomerinin halka açma polimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmasıdır. Üçüncü amaç ise salisilat ligandı üzerinde bulunan sübstitüentlerin  $\epsilon$ -kaprolaktonun polimerizasyonundaki etkilerini incelenmesidir [26]. Polimerizasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen polikaprolaktonların moleküler ağırlıklarını ve moleküler ağırlık dağılımlarını belirlemek için jel-geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılmış, ayrıca  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -NMR ve DSC yöntemleriyle de polimerler tam karakterize edilmişlerdir.

Biyouyumlu ve biyolojik olarak parçalanabilen poli( $\epsilon$ -kaprolakton) (PCL) ve poli(laktit) (PLA) gibi poliesterler bu özelliklerinden dolayı son yıllarda oldukça dikkat çekmektedirler. Bu tür polimerlerin sentezlenebilmesi için kullanılan en etkin ve yaygın yöntem, sübstitüe grup içeren yardımcı ligandlar ( $\beta$ -diketiminat, bifenolat, karboksilat...) ile koordine edilmiş tek-bölgeli metal-alkoksit komplekslerinin katalizör olarak kullanılmasıyla kaprolakton ve laktit gibi siklik esterlerin halka açma polimerizasyonudur [38].

Son zamanlarda da kokatalizörü olmayan tek-bölgeli metal alkoksit katalizörleri siklik bileşiklerin polimerizasyonunda yüksek katalitik aktivite göstermeleri nedeniyle önemli derecede dikkat çekmektedirler [48]. Bu çalışmada da, farklı sübstitüe gruplara sahip salisilat ligandları içeren tek-bölgeli zirkonyum(IV) alkoksit bileşikleri sentezlenmiş ve kontrollü polimerizasyon gerçekleştirdikleri için  $\epsilon$ -kaprolaktonun polimerizasyonunda oldukça etkili ve yüksek potansiyele sahip katalizör ve aynı zamanda başlatıcı olarak kullanılmışlardır.

Zirkonyum bileşiklerinin polimerizasyon reaksiyonlarındaki katalitik aktiviteleri zirkonyum atomuna bağlı salisilat ligandlarının sayısı ve salisilat ligandı üzerindeki sübstitüentlere bağlıdır [26].

Zirkonyuma bağlı salisilat ligandı üzerindeki aynı sayıdaki fakat farklı konumdaki sübstitüentlerin (3-metil, 4-metil) farklı moleköl ağırlığına sahip polimerler oluşturmaları sübstitüent etkisinin sonuçlarıdır. Bu durum, sübstitüenlerin konumlarına göre sterik oluşlarına ve halkaya farklı derecede elektron sunuşlarına atfedilebilir.

Sonuç olarak, zirkonyum(IV)propoksit ve zirkonyum(IV)bütoksit'in sübstitüe salisilik asit ile tepkimesi sonucunda elde edilen katalizörler çözücüsüz ortamda gerçekteşirilen  $\epsilon$ -kaprolaktonun halka-açma polimerizasyonunda oldukça etkilidir.



## KAYNAKLAR

- [1] Solomons, T.W., Graham; Fryhle, Craig B., 'Organic Chemistry' 8th Edition, John Wiley Of Sons, Inc., 310-311 (2004).
- [2] Demir B., Polimer Nedir ?, <https://malzemebilimi.net/polimer-nedir/polimer-cestitleri-nelerdir/> (Ziyaret Tarihi: 10 Ocak 2021).
- [3] Polyester, <https://tr.wikipedia.org/wiki/polyester/> (Ziyaret Tarihi: 10 Ocak 2021).
- [4] Ou H.-W., Chen H.-Y., Tseng H.-C., Hsiao M.-W., Chang Y.L., Jheng N.Y., Lai Y.-C., Shih T.-Y., Lin T.Y., Chen H.-Y.\* , Catalytic Improvement Of Titanium Complexes Bearing Bis(Amino-Phenolate) In Ring-Opening Polymerization Of L-Lactide And  $\epsilon$ -Caprolactone, *Journal Of Molecular Catalysis A:Chemical*, 2014, **394**, 97-104.
- [5] Abacıoğlu K., Raney-Kobalt Tipi Katalizörlerin Hazırlanmasında Katı-Sıvı Reaksiyon Kinetiğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2007, 213478.
- [6] Katalizör Nedir ?, <https://bilgioloji.com/pages/fen/bilim/biyoloji/katalizor-nedir/>, (Ziyaret Tarihi: 10 Ocak 2021).
- [7] Yalçın G., Metal Alkolat Esaslı Yeni Katalizörlerin Hazırlanması ve Bunların Halka Açılma Polimerizasyonunda Kullanılması, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2015, 398891.
- [8] İçten O., Sorgum Biyokütlesinden Sulu Faz Reformlama İle Hidrojen Gazı Eldesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2011, 2999398.
- [9] Aslan G., Metal Alkoksit İle İyileştirilmiş Alkan Dehidrojenasyon İkili Katalizörlerinin Hazırlanması ve Tanımlanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2005, 197282.
- [10] Balıkçı F., Gümüş Kobalt Seryum Karışık Oksit Katalizörlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Düşük Sıcaklıkta Seçici Karbon Monoksit Oksidasyonunun Reaksiyon Mekanizmasının İncelenmesi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 201008.
- [11] Avşar G., Orijinal Nitelikte Florlanmış Fosfin ve Rodyum (I) Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Düşük Sıcaklıkta Seçici Karbon Monoksit Oksidasyonunun İncelenmesi, Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2007, 201008.

- [12] Aydın M. , Sodyum Borhidrür'ün Hidroliz Reaksiyonu İçin Etkin Co-Ti-B Üçlü Katalizörlerinin Hazırlanması ve Kinetik Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Gebze, 2016, 424509.
- [13] Balıkçı F., Yüceer S.B. and Güldür Ç., Comparative Study Of Ag<sub>2</sub>O/Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Catalysts Prepared By The Sol-Jel and Co-Precipitation Techniques: Characterization and CO Activity Studies, *Chemical Engineering Communications*, 2009, **196**, 171-181.
- [14] Tonbul Y.,Bentonit Taşıyıcılı HPA Katalizörlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Esterleşme Tepkimelerine Uygulanması, Doktora Tezi, Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Diyarbakır, 2002, 121413.
- [15] Çelepçi A., Perovskit-Tipi La<sub>x</sub>Ce<sub>y</sub>Co<sub>(2-x-y)</sub>O<sub>3±δ</sub> Katalizörlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Metanın Katalitik Yanmasından Aktifliğinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2006, 197714.
- [16] Baygın A., İyileştirici İçeren Nanoboyutlu Sülfate Zirkon Tipi Katalizörlerinin Hazırlanması ve Tanımlanması, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2006, 182496.
- [17] Gökalp Y., Titanyum ve Zirkonyum Esaslı Metal Alkolat Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2018, 544103.
- [18] Kılınç Y.S., Rh ve Ru Katkılı NiO/CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> Katalizörlerinin Sentezi ve Seçici CO Metanlaşması İçin Aktivitelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2013, 352601.
- [19] Şen L., Sol- Jel Prosesi İle Aminoasitlerin Metal Alkolatlarla Olan Reaksiyonların İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2007, 232686.
- [20] Akarsu M., Metal Alkolatların Değişik Ligantlar İle Kompleksleştirilmesi ve Komplekslerin Hidroliz Tepkimelerinin Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Akdeniz Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya, 2000, 407926.
- [21] Polimer, <https://tr.wikipedia.org/Polimer>, (Ziyaret Tarihi: 14 Şubat 2021).
- [22] Saçak M., *Polimer Kimyasına Giriş*, A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara, 1998.
- [23] Seymour R.B. and Carraher C.E., *Structure-Property Relationship in Polymers*, Plenum Press, New York, 1984.
- [24] Polimerlerin Molekül Ağırlığı, <https://acikders.ankara.edu.tr/>, (Ziyaret Tarihi: 17 Şubat 2021).

- [25] Skoog D.A., Holler F.J., Crouch S.R., Principle Of Instrumental Analysis, 6th Edition, Thomson Brook/Cole, Canada, 2007.
- [26] Mert O., Kayan A., Synthesis and Characterization Of Substituted Salicylate Zirconium Compounds and Their Catalytic Activity Over  $\epsilon$ -Caprolactone, *J Incl Phenom Macrocycl Chem*, 2014, **80**, 409-416.
- [27] Gowda R.R., Chakraborty D., Ramkumar V., Aryloxy and Benzoyloxy Compounds Of Zirconium: Synthesis, Structural Characterization and Studies On Solvent-Free Ring-Opening Polymerization Of  $\epsilon$ -Caprolactone and  $\delta$ -Valerolactone, *Journal Of Organometallic Chemistry*, 2010, **696**(2011), 572-580.
- [28] Yalçın G., Kayan A., Ring-Opening Polymerization Of Isopropylglycidylether (IPGE) With New Catalysts Of Ti, Sn, Al-Alkoxides and Comparison Of Its Reactivity, *Designed Monomers and Polymers*, 2015, **15:4**, 405-416.
- [29] Reyes-López S.Y., Richa A.M., The Ring-Opening Polymerization Of  $\epsilon$ -Caprolactone Catalyzed By Molybdenum Trioxide: A Kinetic Approach Study Using NMR and DSC Data, *Macromol. Symp.*, 2013, **325-326**, 21-37.
- [30] Mert O., Kayan A., Synthesis Of Silyminophenolate Zirconium Compounds and Their Catalytic Activity Over Lactide/Epoxide, *Applied Catalysis A:General*, 2013, **464-465**(2013), 322-331.
- [31] 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*, 2016, **20:1**, 89-96.
- [32] Pan H., Li Y., Wang Y., Ge Y., Xia S., Li Y. \*, A Series Of Aluminium Complexes Based On A  $\beta$ -Diketiminatate Ligand: Synthesis, Structures and Their Application to Ring-Opening Polymerization Of  $\epsilon$ -Caprolactone, *Polyhedron*, 2019, **166**, 210-216.
- [33] Yalçın G., Yıldız U., Kayan A., Preparation Of Al,Ti,Zr-Perfluoroheptanoate Compounds and Their Use In Ring-Opening Polymerization, *Applied Catalysis A: General*, 2012, **423-424**, 205-210.
- [34] Chang C.J., Chiu C.F., Wu K.-H., Chang Y.-L., Lai Y.-C., Ding S., Chen H.Y., N-Heterocyclic Ligand Optimization For Aluminium Complexes In  $\epsilon$ -Caprolactone and L-Lactide Polymerization, *Polymer*, DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122572.
- [35] Yıldız B.C., Kayan A., Non-Toxic and Environmentally Friendly Titanium Complexes and Their Effects On  $\epsilon$ -Caprolactone Polymerization, *Catalysis Surveys from Asia*, DOI: 10.1007/s10563-020-09307-3.

- [36] Kayan A., Preparation and Characterization Of TAMP/TIMP-Ti and Zr Compounds and Their Activity Over Propylene Oxide and  $\epsilon$ -Caprolactone, *Journal Of The Turkish Chemical Society Chemistry*, DOI: 10.18596/jotcsa.14346.
- [37] Prasanth V.G., Rathore R.S., Pathak M., Sathiyarayanan K.I., Hepta-Coordinated Heteroleptic Derivatives Of Zirconium(IV): Synthesis, Structural Characterization and Ring-Opening Polymerization Of  $\epsilon$ -Caprolactone, *Polyhedron*, 2016, **107**, 163-171.
- [38] 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*, DOI: 10.1016/j.inochc.2019.107561.
- [39] Umare P.S., Tembe G.L., Rao K.V., Satpathy U.S., Trivedi B., Catalytic Ring-Opening Polymerization Of L-Lactide By Titanium Biphenoxy-Alkoxide Initiators, *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006, **268**, 235-243.
- [40] Yang C., Pen Y., Wang J., Chen P., Gong X., Syntheses and Catalysis Of Tetranuclear Zinc N-Alkoxide Ketoiminate Complexes For Ring-Opening Polymerization Of rac-Lactide, *Inorganic Chemistry Communications*, 2020, **119**, 1-5.
- [41] Silawanich A., Muangpil S., Theoretical Study Of Efficiency Comparison Of Ti(IV) Alkoxides as Initiators For Ring-Opening Polymerization Of  $\epsilon$ -Caprolactone, *Computational and Theoretical Chemistry*, 2016, **1090**, 17-22.
- [42] Jitnom J., Molloy R., Punyodom W., Meelua W., Theoretical Studies On Aluminium Trialkoxide-Initiated Lactone Ring-Opening Polymerization: Roles Of Alkoxide Substituent and Monomer Ring Structure, *Computational and Theoretical Chemistry*, DOI: 10.1016/j.comptc.2016.10.009.
- [43] Hu Q., Jie S., Braunstein P., Li B.G., Highly Active Tridentate Amino-Phenol Zinc Complexes For The Catalytic Ring-Opening Polymerization Of  $\epsilon$ -Caprolactone, *Journal Of Organometallic Chemistry*, DOI: 10.1016/j.orgchem.2018.12.013.
- [44] Lai F.-J., Huan 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*, DOI: 10.1016/j.polymer.2020.122860.
- [45] Pan X., Liu A., Yang X., Wu J., Synthesis, Characterization Of Potassium Bulky Phenolate and Application In Ring-Opening Polymerization Of L-Lactide, *Inorganic Chemistry Communications*, 2010, **13**, 376-379.

- [46] Chang C.-C., Chang Y.-C., Lu W.Y., Lai Y.-C., Wu K.-H., Lin Y.-F., Chen H.-Y., Novel Aluminium Complexes Bearing 2-(Aminomethylene)malonate Ligands With High Efficiency and Controllability In Ring-Opening Polymerization Of  $\epsilon$ -Caprolactone, *European Polymer Journal*, 2019, **115**, 399-408.
- [47] Fuchs M., Schmitz S., Schäfer P.M., Secker T., Metz A., Ksiazkiewicz A.N., Pich A., Kögerler P., Monakhov K.Y., Pawlis S.H., Mononuclear Zinc(II) Schiff Base Complexes As Catalysts For The Ring-Opening Polymerization Of Lactide, *European Polymer Journal*, DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2019.109302.
- [48] Kayan A., Recent Studies On Single Site Metal Alkoxide Complexes As Catalysts For Ring-Opening Polymerization Of Cyclic Compounds, *Catalysis Surveys from Asia*, DOI: 10.1007/s10563-019-09291-3.

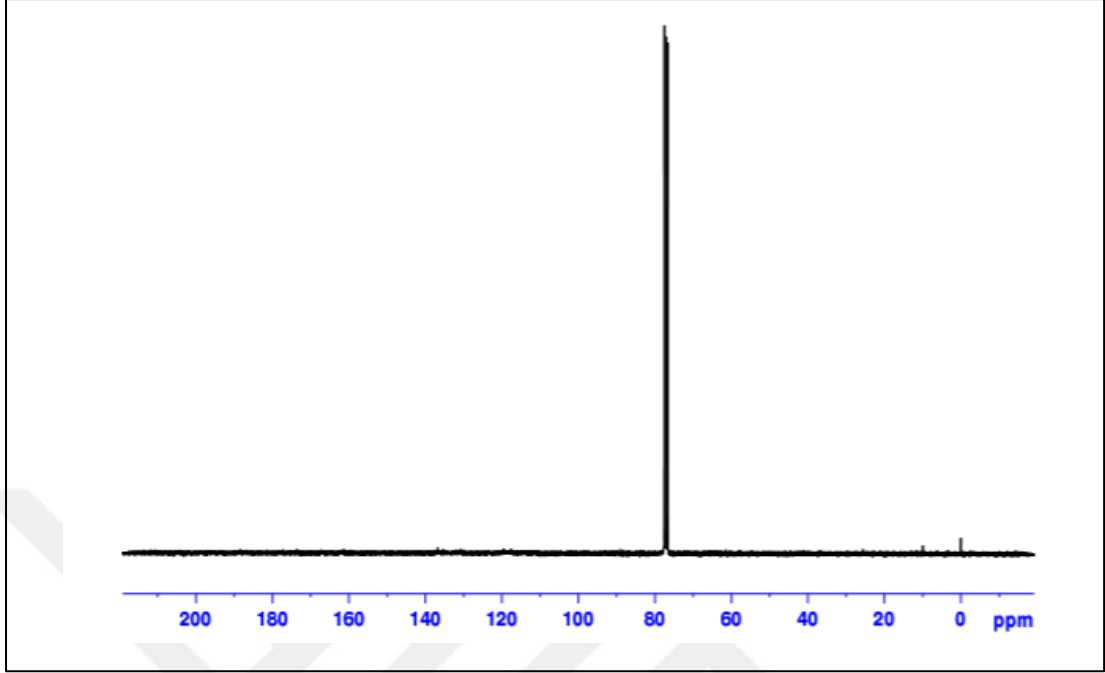




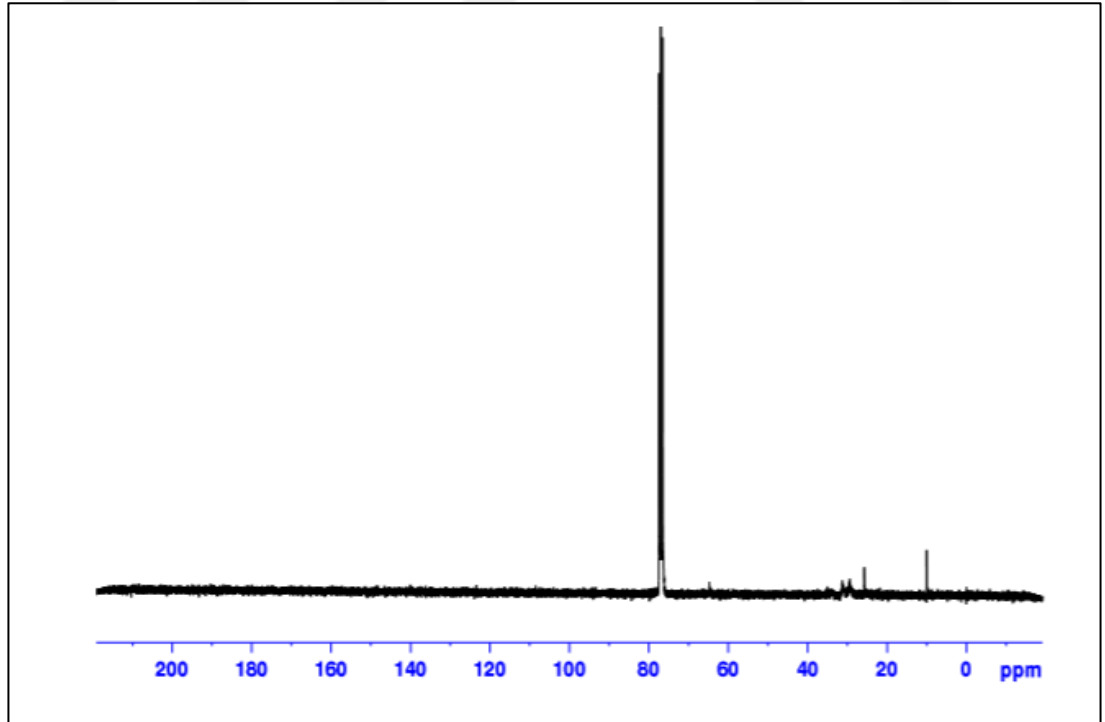


**EKLER**

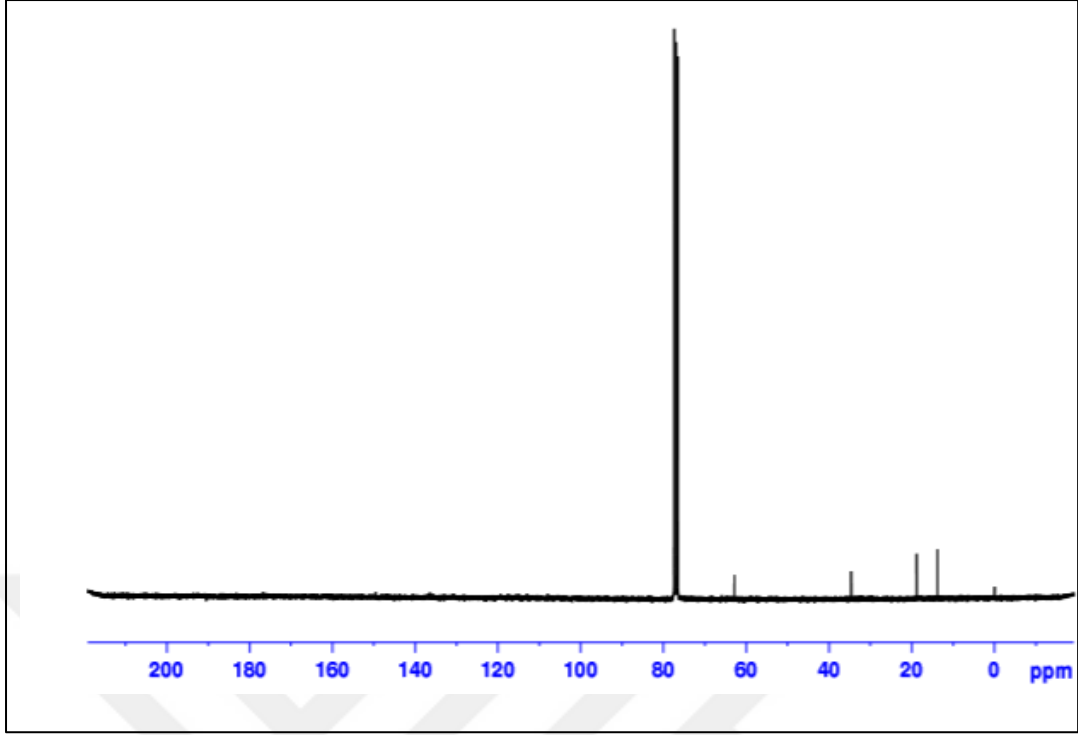
## EK-A-<sup>13</sup>C-NMR SPEKTRUMLARI



Şekil A. 1. Zirkonyum(IV)propoksit ile salisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

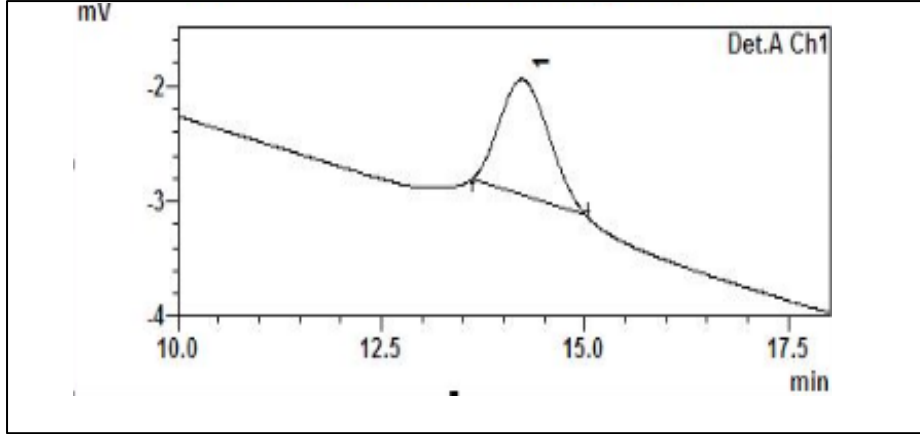


Şekil A. 2. Zirkonyum(IV)propoksit ile 3,5-di-tert-bütilsalisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

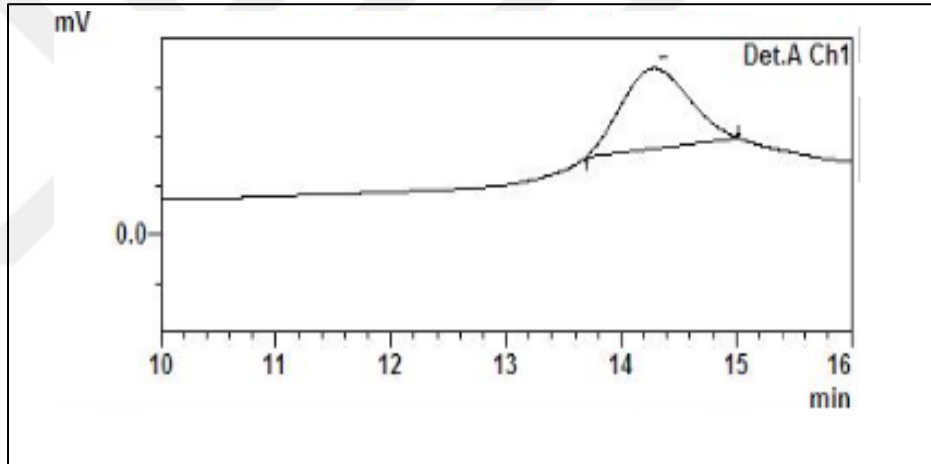


Şekil A. 3. Zirkonyum(IV)bütoksit ile salisilik asit reaksiyonundan oluşan ürünün <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

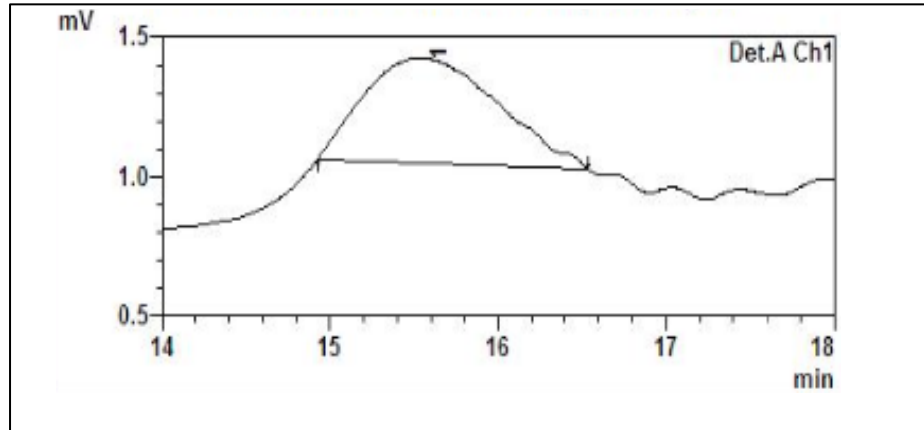
## EK-B-GPC SPEKTRUMLARI



Şekil B. 1. (SA)<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>O bileşiği ile polimerleştirilen ε-kaprolakton monomerinin GPC spektrumu (90 °C, 24 saat)



Şekil B. 2. (SA)<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Pr)<sub>2</sub>O bileşiği ile polimerleştirilen ε-kaprolakton monomerinin GPC spektrumu (110 °C, 24 saat)



Şekil B. 3. (3-Me-SA)<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>(O<sup>i</sup>Bu)<sub>2</sub>O bileşiği ile polimerleştirilen ε-kaprolakton monomerinin GPC spektrumu (90 °C, 24 saat)

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

- [1] **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.



## **ÖZGEÇMİŞ**

İlk, orta ve lise öğrenimini Gebze’de tamamladı. 2013 yılında girdiği Gazi Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünü 2018 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’nden mezun olarak tamamladı. 2019 yılında Kocaeli Üniversitesi’nde Anorganik Kimya Anabilim Dalında yüksek lisansa başladı.

