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

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# ORGANOKALAYŞELAT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

**BEGÜM CANAN YILDIZ**

**KOCAELİ 2016**

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

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

# ORGANOKALAYŞELAT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI

**BEGÜM CANAN YILDIZ**

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

**Prof.Dr. Ahmet BİLGİN**
**Jüri Üyesi, Kocaeli Üniv.** .....

**Prof.Dr. Salih Zeki YILDIZ**
**Jüri Üyesi, Sakarya Üniv.** .....

**Tezin Savunulduğu Tarih: 13.06.2016**

## ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR

**'**Organokalay şelat bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve uygulamaları**'** adlı çalışma, Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı Anorganik Kimya Bilim dalında yüksek lisans tezi olarak hazırlanmıştır. Bu tez çalışmasında bütiltriklorokalay(IV) başlatıcısı farklı şelatlaştırıcı ligandlarla tepkimeye sokularak aktif gruplar içeren yeni özelliklere sahip katalizörlerin elde edilmesi ve FTIR, $^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi teknikleri kullanılarak yapılarının aydınlatılması hedeflenmiştir. Uygulama alanı olarak da sentezlenen bu katalizörlerin kaprolakton ve epoksitlerin halka-açılma polimerizasyonunda kullanılması amaçlanmıştır. Elde edilecek polimerlerin reçinelerde, yapıştırıcılarda, deterjanlarda, plastiklerde ve kompozit malzeme olarak kullanılabileceği ayrıca bazı polimerlerin biyobozunur özelliklerinden dolayı özellikle tıp, diş hekimliği ve mühendislik alanlarında ve diğer yeni teknolojik alanlarda kullanılabileceği düşünülmektedir.

Yüksek Lisans tezim boyunca bilgi ve birikimlerini paylaşan, fikirleriyle yönlendiren ve desteğini esirgemeyen kıymetli hocam Sayın Prof. Dr. Asgar KAYAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Değerli bilgilerini paylaşarak akademik kariyerime katkıda bulunan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Ahmet BİLGİN'e ve Sayın Prof. Dr. Zeki Salih YILDIZ'a teşekkür ederim.

Yaşamımın her anında varlığını her daim her koşulda ve her yerde hissettiğim, dert ortağım canım annem Sennur YILDIZ'a, dünyadaki en büyük zenginliğin dürüstlük olduğunu öğreten canım babam Cihan YILDIZ'a ve bitanem, miniğim, canım kardeşim Berkcan YILDIZ'a teşekkür ederim.

İzmit'in bana kazandırdığı, kan bağım olmasa da can bağımın olduğu, canım ablam Hürriyet EKİCİ'ye, her an desteğini ve varlığını esirgemeyen canım ablam Ayşe NALÇİK'e ve can dost, dert ortağı, kız kardeşim Ayşegül TARAKÇI'ya teşekkür ederim.

Tez aşamasında desteğini esirgemeyen kıymetli arkadaşlarım Sezgi ERDOĞAN'a, Seda ÇETİNTAŞ'a ve Mehmet Onur ARICAN'a teşekkür ederim.

Hayatımın her aşamasında beni yalnız bırakmayan, hep destekleyen geniş aileme, dostlarıma ve arkadaşlarıma teşekkür ederim.

Haziran - 2016 Begüm Canan YILDIZ

## İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ VE TEŞEKKÜR ..... i
İÇİNDEKİLER ..... i
ŞEKİLLER DİZİNİ ..... iii
TABLOLAR DİZİNİ ..... vi
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ ..... vii
ÖZET ..... viii
ABSTRACT ..... ix
GİRİŞ ..... 1
1. KATALİZÖR VE KATALİZ ..... 3
1.1. Katalizör Bileşenleri ..... 4
1.2. Katalizörlerin Genel Özellikleri ..... 5
1.3. Heterojen Kataliz ..... 8
1.4. Homojen Kataliz ..... 8
1.5. Katalizör Hazırlama Yöntemleri ..... 11
1.5.1. Emdirme metodu ..... 11
1.5.2. Sol-Jel metodu ..... 12
1.5.3. Çöktürme metodu ..... 12
1.5.4. Kimyasal indirgeme yöntemi ..... 12
2. POLİMER ..... 14
2.1. Polimerizasyon Yöntemleri ..... 14
2.1.1. Halka-açılma polimerizasyonu mekanizması ..... 15
2.1.2. Halka-açılma polimerizasyonuna örnekler ..... 16
2.1.2.1. Halkalı eterler ..... 16
2.1.2.2. Tetrahidrofuran ..... 17
2.1.2.3. Laktonlar ..... 17
2.1.2.4. Halkalı anhidritler ..... 17
2.1.2.5. Laktamlar ..... 18
2.1.2.6. Etilenimin ..... 18
2.1.3. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ..... 19
3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI ..... 20
4. MATERYAL VE YÖNTEM ..... 31
4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar ..... 31
4.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler ..... 31
4.1.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar ..... 32
4.2. Yöntem ..... 33
4.2.1. Katalizörlerin hazırlanması ..... 34
4.2.1.1. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörünün hazırlanışı ..... 34
4.2.1.2. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörünün hazırlanışı ..... 35
4.2.1.3. Bütilklorobis(metakrilato)kalay(IV) katalizörünün hazırlanması ..... 36

4.2.1.4. Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörünün hazırlanması ..... 38
4.2.1.5. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörünün hazırlanması ..... 39
4.2.1.6. Bütiltriklorobis(SPIMP)kalay(IV) katalizörünün hazırlanması ..... 39
4.2.1.7. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) katalizörünün hazırlanması ..... 41
4.2.2. Katalizörlerin halka-açılma polimerizasyonunda kullanılması ..... 42
5. BULGULAR VE TARTIŞMA ..... 44
5.1. Katalizör Sonuçlarının Değerlendirilmesi ..... 44
5.1.1. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörünün değerlendirilmesi ..... 44
5.1.2. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörünün değerlendirilmesi ..... 48
5.1.3. Bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV) katalizörünün değerlendirilmesi ..... 52
5.1.4. Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörünün değerlendirilmesi ..... 55
5.1.5. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörünün değerlendirilmesi ..... 58
5.1.6. Bütiltriklorobis(SPIMP)kalay(IV) katalizörünün değerlendirilmesi ..... 61
5.1.7. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) katalizörünün değerlendirilmesi ..... 64
5.1.8. Halka-açılma polimerizasyonuna ait deney sonuçlarının değerlendirilmesi ..... 68
5.1.8.1. Poli(ε-kaprolakton) için deney sonuçları ve bu sonuçların değerlendirilmesi ..... 68
5.1.8.2. Poli(L-Laktit) için deney sonuçları ve bu sonuçların değerlendirilmesi ..... 70
5.1.8.3. Poli(GPTS) için deney sonuçları ve bu sonuçların değerlendirilmesi ..... 71
5.1.8.4. Poli(İPGE) için deney sonuçları ve bu sonuçların değerlendirilmesi ..... 72
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER ..... 74
KAYNAKLAR ..... 77
EKLER ..... 83
KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER ..... 90
ÖZGEÇMİŞ ..... 91

## ŞEKİLLER DİZİNİ


Şekil 1.1. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi (URL-5) ..... 4
Şekil 1.2. Akrilaldehit hidrojenasyonunda kimyasal seçicilik ..... 6
Şekil 1.3. Stiren hidroformilasyonunda bölgesel (regio) seçicilik ..... 6
Şekil 1.4. Enantiyo seçicilik ..... 6
Şekil 1.5. Diastereo seçicilik ..... 7
Şekil 1.6. Katalizör çeşitleri ..... 7
Şekil 1.7. Bazı homojen katalitik tepkimeler ..... 9
Şekil 1.8. Basit katalitik dönüşüm şeması ..... 11
Şekil 2.1. Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi ..... 15
Şekil 2.2. Halkanın açılmadığı bir ara ürün üzerinden yürüyen mekanizma ..... 15
Şekil 2.3. Halka açılması olan mekanizma ..... 16
Şekil 2.4. Etilen oksitin polimerleşmesi ..... 16
Şekil 2.5. Tetrahidrofuranın polimerleşmesi ..... 17
Şekil 2.6. δ-Valerolaktonun polimerleşmesi ..... 17
Şekil 2.7. Adipik anhidritin polimerleşmesi ..... 18
Şekil 2.8. Kaprolaktamın polimerleşmesi ..... 18
Şekil 2.9. Etilenimin polimerleşmesi ..... 18
Şekil 3.1. 2- Benzoilpiridin tiyosemikarbazon ile $SnCl_4$'ün reaksiyonu ..... 20
Şekil 3.2. 2-Benzoilpiridin tiyosemikarbazon ile $Ph_2SnCl_2$'ün reaksiyonu ..... 20
Şekil 3.3. (SPIMP)2Zr2(OnPr2)O katalizörü ..... 21
Şekil 3.4. ε-Kaprolaktonun halka-açılma reaksiyon mekanizması ..... 21
Şekil 3.5. 3,4-Dihidro-2H-1,3-benzoksazin eldesi ..... 22
Şekil 3.6. $Me_3SnCl$ ile çeşitli ligandların tepkimeleri ..... 23
Şekil 3.8. Kompleks I(R=$CH_3$), II(R=p-$ClC_6H_4$) ve III(R=$C_6H_5$) ..... 24
Şekil 3.9. Kompleks IV(R=$CH_3$) ve V($C_6H_5$) ..... 25
Şekil 3.10. Sn(IV) ve 2,6-piridindikarboksilat arasında meydana gelen reaksiyon sonucu oluşan kompleksler ..... 25
Şekil 3.11. Sn(IV) türevleri ..... 26
Şekil 3.12. Çeşitli ligandlar ..... 26
Şekil 3.13. Sn(IV) kompleksleri ..... 27
Şekil 3.14. (sal-p-pdaH2) ligandı ve reaksiyon sonucu oluşan kompleks ..... 27
Şekil 3.15. Kalay(IV) kompleksi ..... 28
Şekil 3.16. Laktitin polimerleşme mekanizması ..... 28
Şekil 3.17. ε-Kaprolaktonun polimerleşme mekanizması ..... 29
Şekil 3.18. İPGE'nin polimerleşme mekanizması ..... 29
Şekil 3.19. GPTS'in polimerleşme mekanizması ..... 30
Şekil 4.1. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörü ..... 35
Şekil 4.2. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörü ..... 36
Şekil 4.3. Bütilklorobis(metakrilato)kalay(IV) katalizörü ..... 37

Şekil 4.4. Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörü ..... 38
Şekil 4.5. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörü ..... 39
Şekil 4.6. SPIMPH ligandı ..... 40
Şekil 4.7 TIMPH ligandı ..... 41
Şekil 5.1. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörü ..... 44
Şekil 5.2. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörüne ait FT-IR spektrumu ..... 45
Şekil 5.3. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{1}$H-NMR spektrumu ..... 46
Şekil 5.4. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{13}$C-NMR spektrumu ..... 47
Şekil 5.5. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV)'e ait kütle spektrumu ..... 47
Şekil 5.6. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörü ..... 48
Şekil 5.7. Bütilklorobis(perfloroheptanato)kalay(IV) katalizörüne ait FT-IR spektrumu ..... 49
Şekil 5.8. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{1}$H-NMR spektrumu ..... 50
Şekil 5.9. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{13}$C-NMR spektrumu ..... 50
Şekil 5.10. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV)'e ait kütle spektrumu ..... 51
Şekil 5.11. Bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV) katalizörü ..... 52
Şekil 5.12. Bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV) katalizörüne ait FT-IR spektrumu ..... 52
Şekil 5.13. Bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{1}$H-NMR ..... 53
Şekil 5.14. Bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{13}$C-NMR ..... 54
Şekil 5.15. Bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV)'e ait kütle spektrumu ..... 54
Şekil 5.16. Bütilklorobis(2,6-piridindi karboksilato)kalay(IV) katalizörü ..... 55
Şekil 5.17. Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörüne ait FT-IR spektrumu ..... 55
Şekil 5.18. Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{1}$H-NMR spektrumu ..... 56
Şekil 5.19. Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{13}$C-NMR spektrumu ..... 57
Şekil 5.20. Bütilkloro(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV)'e ait kütle spektrumu ..... 57
Şekil 5.21. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörü ..... 58
Şekil 5.22. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörüne ait FT-IR spektrumu ..... 59
Şekil 5.23. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{1}$H-NMR spektrumu ..... 59
Şekil 5.24. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) Katalizörüne ait $^{13}$C-NMR spektrumu ..... 60
Şekil 5.25. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV)'e ait kütle spektrumu ..... 61
Şekil 5.26. Bütiltriklorobis(SPIMP)kalay(IV) katalizörü ..... 61
Şekil 5.27. Bütiltriklorobis(SPIMP)kalay (IV) katalizörüne ait FT-IR spektrumu ..... 62

Şekil 5.28. Bütiltriklorobis(SPIMP)kalay (IV) Katalizörüne ait $^{1}$H-NMR spektrumu ..... 62
Şekil 5.29. Bütiltriklorobis(SPIMP)kalay(IV)'e ait kütle spektrumu ..... 63
Şekil 5.30. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) Katalizörü ..... 64
Şekil 5.31. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) katalizörüne ait FT-IR spektrumu ..... 65
Şekil 5.32. Bütilklorobis(TIMP) kalay(IV) katalizörüne ait $^{1}$H-NMR spektrumu ..... 65
Şekil 5.33. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) katalizörüne ait $^{13}$C-NMR spektrumu ..... 66
Şekil 5.34. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV)'e ait kütle spektrumu ..... 67
Şekil 5.35. ε-kaprolaktonun polimerleşme mekanizması (Sinha ve diğ., 2004) ..... 68
Şekil 5.36. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) katalizörünü ile polimerleştirilen ε-kaprolaktonun GPC spektrumu ..... 70
Şekil 5.37. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) katalizörü ile polimerleştirilen L-Laktitin GPC spektrumu ..... 71
Şekil 5.38. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörünü ile polimerleştirilen GPTS'in GPC spektrumu ..... 72
Şekil 5.39. Bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV) Katalizörünü ile polimerleştirilen İPGE'nin GPC spektrumu ..... 73

## TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1.1. Homojen ve heterojen katalizin kıyaslanması ..... 10
Tablo 3.1. R ve $R^1$ grupları ..... 22
Tablo 4.1. Kullanılan Kimyasallar ..... 31
Tablo 4.2. Katalizör sentezinde kullanılan yapılar ve molekül kütleleri ..... 33
Tablo 4.3. Halka-açılma polimerizasyonunda kullanılan monomerler ..... 42
Tablo 5.1. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörüne ait elementel analiz sonuçları ..... 47
Tablo 5.2. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörüne ait elementel analiz sonuçları ..... 51
Tablo 5.3. Bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV) katalizörüne ait elementel analiz sonuçları ..... 54
Tablo 5.4. Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörüne ait elementel analiz sonuçları ..... 57
Tablo 5.5. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörüne ait elementel analiz sonuçları ..... 59
Tablo 5.6. Bütiltriklorobis(SPIMP)kalay (IV) katalizörününe ait elementel analiz sonuçları ..... 63
Tablo 5.7. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) katalizörüne ait elementel analiz sonuçları ..... 66
Tablo 5.8. ε-kaprolakton için sonuçlar ..... 68
Tablo 5.9. L-Laktit için sonuçlar ..... 69
Tablo 5.10. GPTS için sonuçlar ..... 70
Tablo 5.11. İPGE için sonuçlar ..... 72

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

### Kısaltmalar

| | |
|---|---|
| $^{13}$C-NMR | : Karbon Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi |
| $^{1}$H-NMR | : Proton Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi |
| Å | : Ångström |
| ATR-FTIR | : Azaltılmış Toplam Reflektans-Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektrofotometresi |
| Bu | : Bütil |
| $BuSnCl_3$ | : Bütilkalay(IV)triklorür |
| Bzac | : Benzoilasetonato |
| GPC | : Jel Geçirgenlik Kromotogrofisi |
| GPTS | : (3-Glisidiloksipropil)trimetoksisilan |
| İPGE | : İzopropil Glisidil Eter |
| L-Laktit | : (3S)-cis-3,6-dimetil-1,4-dioksan-2,5-dion |
| Mac | : Metakrilat |
| MAcH | : Metakrilik Asit |
| PFH | : Perfloroheptanoik Asit |
| Ph | : Fenil |
| PH | : Ftalat, |
| Piv | : Pivalik Asit |
| Pyd | : 2,6-Piridindikarboksilat |
| ROP | : Halka Açılma Polimerizasyonu |
| SPIMPH | : 2,2'-((((1-etoksi-3-hidroksi-1,3-dimetilsiloksan-1,3-diil)bis(propan-3,1-diil))bis(azanililden))bis(metanililden))difenol |
| TIMPH | : (E)-2-((p-tolilimino)metil)fenol |
| Vin | : Vinil |

**ORGANOKALAYŞELAT BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMALARI**

## ÖZET

Bu çalışmada yeni özelliklere sahip seçimli katalizörler elde etmek amacıyla farklı ligandlar sentezlenmiş ve bunlar Sn içerikli katalizörlerin sentezinde kullanılmıştır. Bu katalizörler FT-IR, $^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Spektroskopik ölçümler sonucunda pivalat, metakrilat ve perfloroheptanoatın metal merkezine karboksil grubu üzerinden çift dişli olarak bağlandığı, 2,6-dikarboksilat ve ftalatın hem tek dişli hem de çift dişli bağlandığı, SPIMPH ve TIMPH ligandlarının da N- atomu üzerinden bağlandığı tespit edilmiştir.

Sentezlenen bu katalizörlerin aktivitesini anlamak için bu katalizörler L-laktit, GPTS, İPGE ve ε-kaprolakton gibi halkalı moleküllerin halka açılma polimerizasyonunda kullanılmıştır. Polimerlerin molekül kütlesi GPC yöntemi ile belirlenmiştir. Deneyler çeşitli sıcaklıklarda, çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmiştir. GPC sonuçlarının ortalama 3000'den yukarı olması bunun bir polimer olduğunu kanıtlamaktadır. Sentezlenen katalizörlerden bütilklorobis(TIMP)kalay(IV)'ün en iyi ε-kaprolaktonun ve L-Laktidin polimerleştirilmesinde, bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV) katalizörünün İPGE'nin polimerleştirilmesinde ve bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörünün de GPTS'in polimerleştirilmesinde en iyi sonuç verdiği tespit edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Halka Açılma Polimerizasyonu (ROP), Katalizör, Metal Katalizör.

**SYNTHESIS CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF ORGANOTINCHELATE COMPOUNDS**


## ABSTRACT

In this study, different ligands were synthesized in order to obtain selective catalysts having new properties and they were used in the synthesis of catalysts including tin atom. These catalyst were characterized by Fourier transform infrared (FT-IR), nuclear magnetic resonance ($^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR), elemental analysis and mass (MS) spectroscopies.

It was understood that pivalate, methacrylate and perfluoroheptanoate ligands coordinated to tin center by carboxylate groups in chelate mode, 2,6-dicarboxylate and phthalate coordinated to tin center by carboxylate groups in two different modes bidentate chelating and monodentate modes at the same times, SPIMPH and TIMPH ligands coordinated to tin center by nitrogen atom of imine groups. These catalysts were tested in order to see their activity in ring-opening polymerization of heterocyclic molecules such as L-lactide, GPTS, İPGE and ε-caprolactone. Molecular weight of polymers was determined by GPC measurements. Experiments were done at different temperatures and solvent free atmosphere. The results of molecular weights above 3000 Da. (GPC results) were proof of the products which were polymers.

The synthesized catalysts demonstrated that butylchlorobis(TIMP)tin(IV), butylchlorobis(methacrylate)tin(IV) and butylchlorobis(perfluoroheptanoate)tin(IV) catalysts were more effective in the polymerization of ε-caprolactone/L-Lactide, İPGE and GPTS, respectively.



**Anahtar Kelimeler:** Ring-Opening Polymerization (ROP), Catalyst, Metal Catalyst.

## GİRİŞ

Metal-karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak bilinen organometalik kimya, yirminci yüzyılın ikinci yarısında disiplinler arası yeni bir bilim dalı olarak ortaya çıkmış ve son kırk yıldan beri çok hızlı bir gelişme göstermiştir. Organometalik kimya farklı metallerin bileşiklerinin sentezlenmesiyle ortaya çıkmış ve bir yandan bu bileşiklerin yapılarını aydınlatılmaya çalışılırken diğer yandan da bunların kullanılması konusunda yoğun arayışlara gidilmiştir (URL-3). Organometalik kimya, 1970'lerin sonuna kadar yalnızca temel araştırmaların yapıldığı bir alan iken her geçen yıl bilimsel makale sayısının hızla arttığı bir alan haline gelmiştir. Yapılan çalışmalarda yeni organometalik bileşikler sentezlenmiş ve bunların yapıları NMR (çekirdek manyetik rezonans) spektroskopisi ve X-ışınları kırınımı gibi yeni yöntemlerle aydınlatılmaya çalışılmıştır. 1970'lerin sonlarına doğru, organometalik bileşiklerin gerek organik sentezlerde ve gerekse olefinlerin hidrojenlenme, izomerleşme, polimerleşme gibi tepkimelerinde homojen katalizör olarak kullanılması yönündeki çalışmalar büyük bir ivme kazanmış ve geliştirilen bazı katalizörler endüstriyel ölçekte kullanılmaya başlanmıştır. Özellikle olefinlerin hidrojenlenmesi (margarin ve petrokimya sanayii gibi), izomerleşmesi, karbonillenmesi, hidroformillenmesi, hidrosililleşmesi ve hidroboranlanması gibi tepkimelerinde organometalik kompleksler homojen katalizör olarak endüstriyel ölçekte kullanılmaktadır. Sanayide büyük önemi olan silikon bileşiklerinin üretiminde de katalitik hidrosililleme tepkimelerinden yararlanılmaktadır. Organometalik bileşiklerin biyolojik sistemlerdeki tepkimelerde de katalizör olarak etkin olduğunun anlaşılmasıyla organometalik kimya yeni bir boyut daha kazanmıştır. Organometalik kimya bugün iki alanda geniş uygulama alanı bulmaktadır. Bunlardan biri, organometalik bileşiklerin homojen katalizör olarak kullanılmasıdır ki, bu hem endüstriyel hem de biyo-organometalik kimyayı kapsamaktadır. İkincisi ise, ileri malzemelerin geliştirilmesidir (Miessler ve Tarr, 2002).

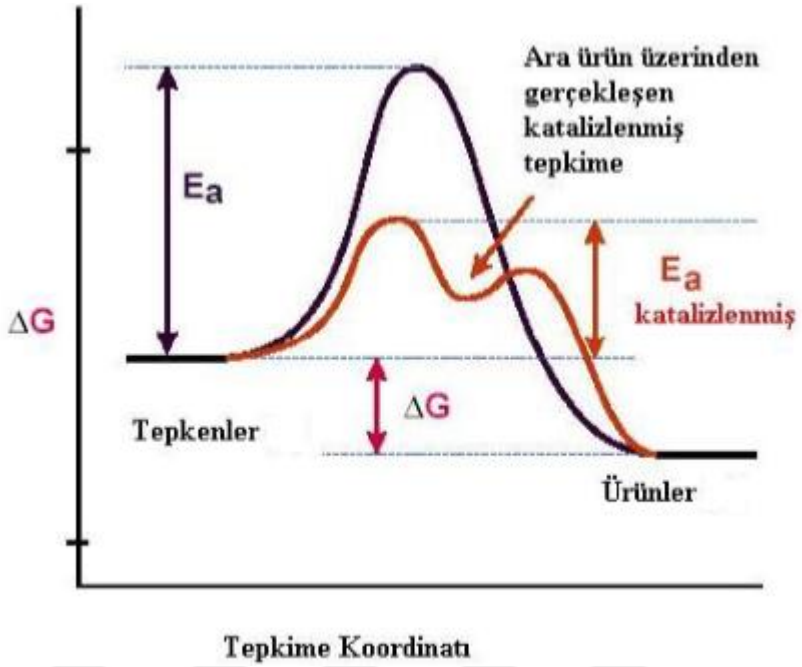
Bu bilgiler doğrultusunda hazırlanan yüksek lisans çalışmasında organometalik kimyada geniş uygulama alanı bulan homojen katalizörler kapsamında değişik özelliklere sahip farklı katalizörler sentezlenmiş ve çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Ayrıca karakterize edilen bu katalizörlerin uygulama alanı olarak GPC metodu kullanılarak molekül kütlesi tayini hedeflenmiştir.

# 1. KATALİZÖR VE KATALİZ

Katalizör kavramı ilk olarak 1835 yılında İsveçli kimyacı Jöns Jakob Berzelius tarafından kullanılmıştır. Berzelius katalizörlü proseslerin, kimyasal maddelerin eğilimlerini etkileyen özel güçler olduklarını belirtmiştir (Summak, 2014). Ostwald ise 1895 yılında yaptığı çalışmalarla katalizörün termodinamik dengeyi ya da sistemdeki toplam tepkime ısısını etkilemeksizin tepkimeyi hızlandırdığını gözlemlemiştir (Hagen, 2006).

Termodinamik olarak istemli olan bir kimyasal tepkimenin hızlandırılması işlemine kataliz denir. Kataliz işleminde kullanılan maddelere katalizör adı verilmektedir. Katalizörler kimyasal tepkimelerin aktivasyon enerjisi daha düşük olan bir başka mekanizma üzerinden yürümesine yol açarak tepkimenin daha kısa sürede gerçekleşmesine neden olmaktadır (Van Leeuwen, 2004). Başka bir ifade ile katalizörler, bir kimyasal tepkimenin hızını değiştiren, reaksiyon sonunda oluşan maddelerin bileşimini değiştirmeyen ve tepkime sonunda miktarında değişiklik olmayan maddelerdir. Katalizörün kullanıldığı tepkimelere katalizlenmiş tepkime denir (Şişman, 2007).

Bir tepkimenin hızını arttıran katalizörlere pozitif katalizörler denir. Tepkime hızının düşürmek için kullanılan maddelere de negatif katalizörler veya inhibitörler denir. Örneğin kendi kendine yıpranmasını önlemek amacıyla otomobil lastiklerine katılan antioksidanlar negatif katalizörlerdir. Pozitif katalizörler ise tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürürler. Böylece aktivasyon enerjisini, aşabilecek taneciklerin sayısı artar (Şekil 1.1). Bu da etkin çarpışma sayısını arttırır. Bunun sonucunda tepkime daha kısa bir sürede gerçekleşir (Ayhan ve İlter, 2010).




Şekil 1.1. Bir reaksiyonun katalizlenmiş ve katalizlenmemiş durumlarında potansiyel enerji değişimi (URL-5)

Katalizörlerin en önemli özellikleri: aktivitesi, seçiciliği ve kararlılığıdır. Aktivite katalitik sistemlerde reaktanların ürünlere dönüşümündeki hızını; seçicilik katalizörün tercih edilen bir reaksiyonu katalizlemesine olan yeteneğini; kararlılık ise katalizörün ne kadar süre aktivitesini yerine getireceğini göstermektedir (URL-1).

### 1.1. Katalizör Bileşenleri

Üç çeşit bileşenden oluşmaktadır:

1. Aktif Bileşen
2. Destek ya da taşıyıcı
3. Güçlendiriciler

Aktif Bileşen: Kimyasal reaksiyondan sorumludurlar. Katalizör tasarım aşamasında ilk karar verilecek olan aktif bileşendir.

Destek: Bu bileşen birçok fonksiyonu yerine getirir. En önemlisi aktif bileşen için yüksek yüzey alanı sağlamasıdır (URL-2).

Güçlendiriciler: Yapıya küçük miktarlarda eklenirler, istenen aktivite sonucunu verirler, seçiciliği ve kararlılığı arttırırlar. Aktif bileşene ve desteğe yardımcı olmak için eklenirler (Balıkçı, 2001).

## 1.2. Katalizörlerin Genel Özellikleri

1-Katalizörlü ve katalizörsüz tepkimelerde serbest enerji değişimi sabittir.

2-Katalizörler tepkimenin yönünü değiştirmez fakat mekanizmasını ve hız sabiti(k) değerini değiştirirler.

3-Termodinamik olarak yürümesi imkansız bir tepkimeyi gerçekleştiremezler.

4-Genel bir katalizör olmayıp her tepkimenin kendine özgü bir katalizörü vardır, bu da deneysel yollarla tespit edilir.

5-Katalizörler tepkimeyi başlatmak için kullanılmaz, tepkimenin verimini değiştirmezler.

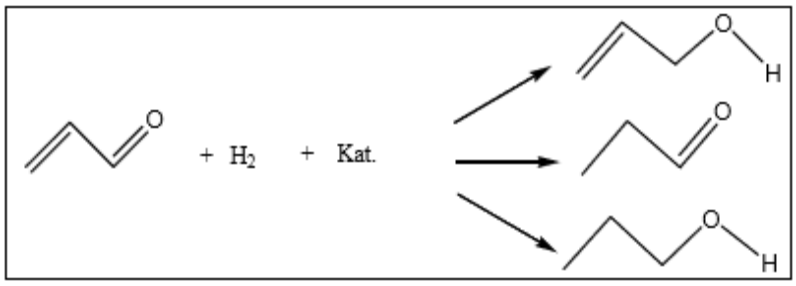
6-Katalizörler denge tepkimelerinde (tersinir) sistemin dengesini bozmaz. İleri ve geri tepkimeleri aynı oranda hızlandırarak sistemin daha çabuk dengeye gelmesini sağlar.

7-Reaktifler aynı olmak üzere, kullanılan katalizör ve tepkime koşulları değiştirilerek, farklı ürünler oluşturabilirler (Köse, 2013).

8-Her katalizör her tepkimeyi katalizleyemez. Katalizörler, aynı maddelerden yola çıkıldığında, termodinamik olarak yürümesi olası olan iki tepkimeden yalnızca birini katalizleyebilmektedir. Katalizörlerin olası tepkimelerden yalnızca birini katalizlemesi olgusuna katalizör seçiciliği denir ve bu seçicilik denel yoldan belirlenmektedir (Van Leeuwen, 2004).

Kimyasal reaksiyonlardaki seçicilik türleri genel olarak dört sınıfa ayrılır.

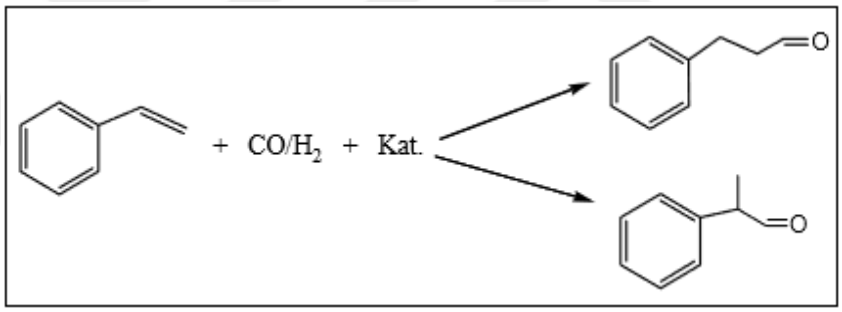
(a) Kimyasal seçicilik: Kimyasal olarak iki farklı fonksiyonel grup içeren yapılarda görülen seçicilik türüdür.




Şekil 1.2. Akrilaldehit hidrojenasyonunda kimyasal seçicilik

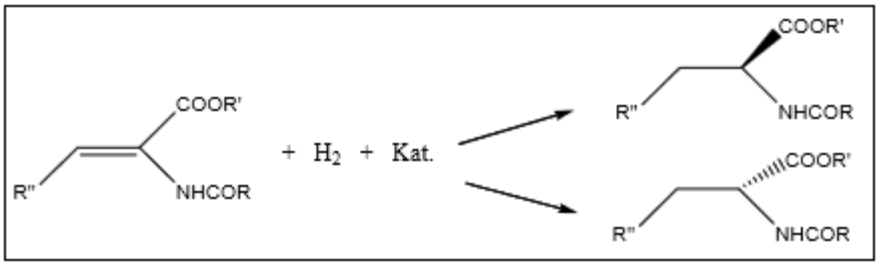
Akrilaldehitin hidrojenasyonunda alken veya aldehit veya her iki fonksiyonel grubun hidrojenasyonu kimyasal seçicilik olarak ifade edilmektedir (Şekil 1.2).

(b) Bölgesel (regio) seçicilik: Stirenin hidroformilasyon reaksiyonunda uç karbon atomuna veya içteki internal karbon atomuna formil grubunun katılmasıyla doğrusal ya da dallanmış reaksiyon ürünleri elde edilmektedir (Şekil 1.3). Bu seçicilik türü regio seçicilik olarak ifade edilmektedir (Şekil 1.3).



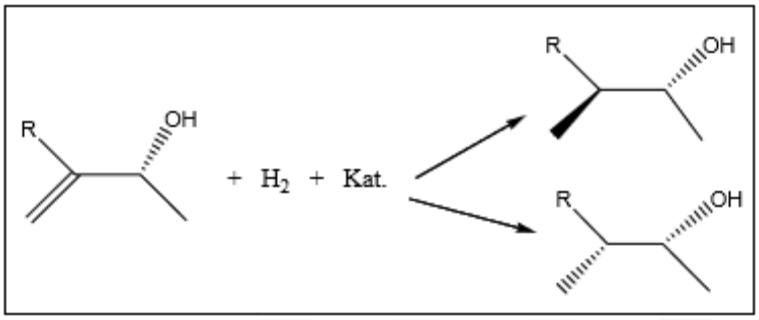

Şekil 1.3. Stiren hidroformilasyonunda bölgesel (regio) seçicilik

(c) Enantiyo seçicilik: Enantiyomerler üst üste çakıştırılamayan ve biri diğerinin ayna görüntüsü olan moleküllerdir. Kiral moleküller enantiyomerlik gösterir. Kiral olmayan bir substratın hidrojenasyon reaksiyonu sonucunda enantiyomer ürünler elde edilebilmektedir (Şekil 1.4).



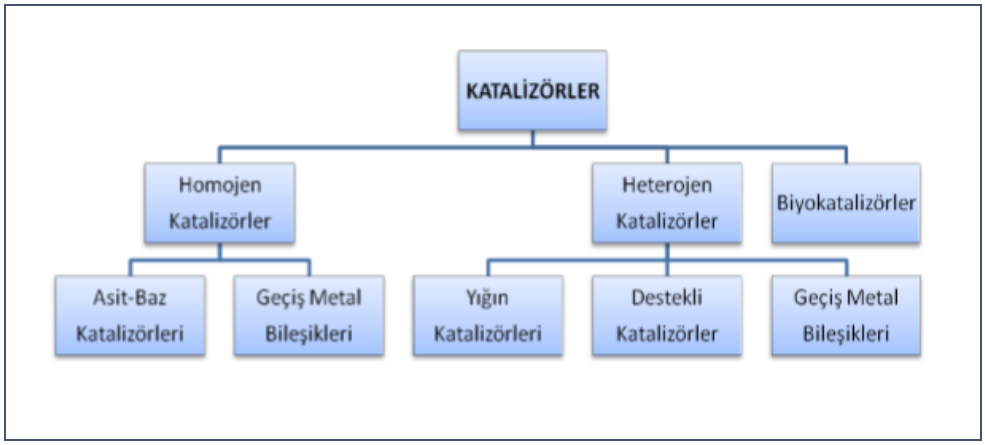

Şekil 1.4. Enantiyo seçicilik

(d) Diastereo seçicilik: Diastereo izomerler ayna görüntüleri aynı olmayan (enantiyomer olmayan) stereoizomerler olarak tanımlanır. Bir katalizör varlığında stereojenik merkez içeren bir substrata $H_2$'nin katılmasıyla iki diastereomer elde edilebilir (Şekil 1.5). Bu tür reaksiyon seçiciliği diastereo seçicilik olarak ifade edilir.




Şekil 1.5. Diastereo seçicilik

Geçiş metallerinin çoğu ve bazı iyonların yanında, moleküller ve iyonik yapıdaki bazı kimyasal bileşikler de katalizör olarak kullanılmaktadır (Şekil 1.6). Örneğin, nişastanın şekere dönüşümü $H^+$ iyonları, hidrojen peroksidin parçalanması $Fe^{+3}$ iyonları, kükürt dioksitin yükseltgenmesi $NO_2$ molekülleri, etil alkolün termal parçalanması ise $Al_2O_3$ ile katalizlenmektedir. Bu katalizörlerden $H^+$, $Fe^{+3}$ ve $NO_2$ tepkime sistemi ile aynı faz içinde bulundukları halde $Al_2O_3$ tepkime sisteminde ikinci bir faz olarak yer almaktadır. Tepkime karışımı ile aynı faz içinde bulunan bir katalizöre homojen katalizör ve uygulanan işleme homojen kataliz, tepkime karışımında ikinci faz olarak bulunan bir katalizöre ise heterojen katalizör ve yapılan işleme heterojen kataliz denir (Shriver ve Atkins, 1999).




Şekil 1.6. Katalizör çeşitleri

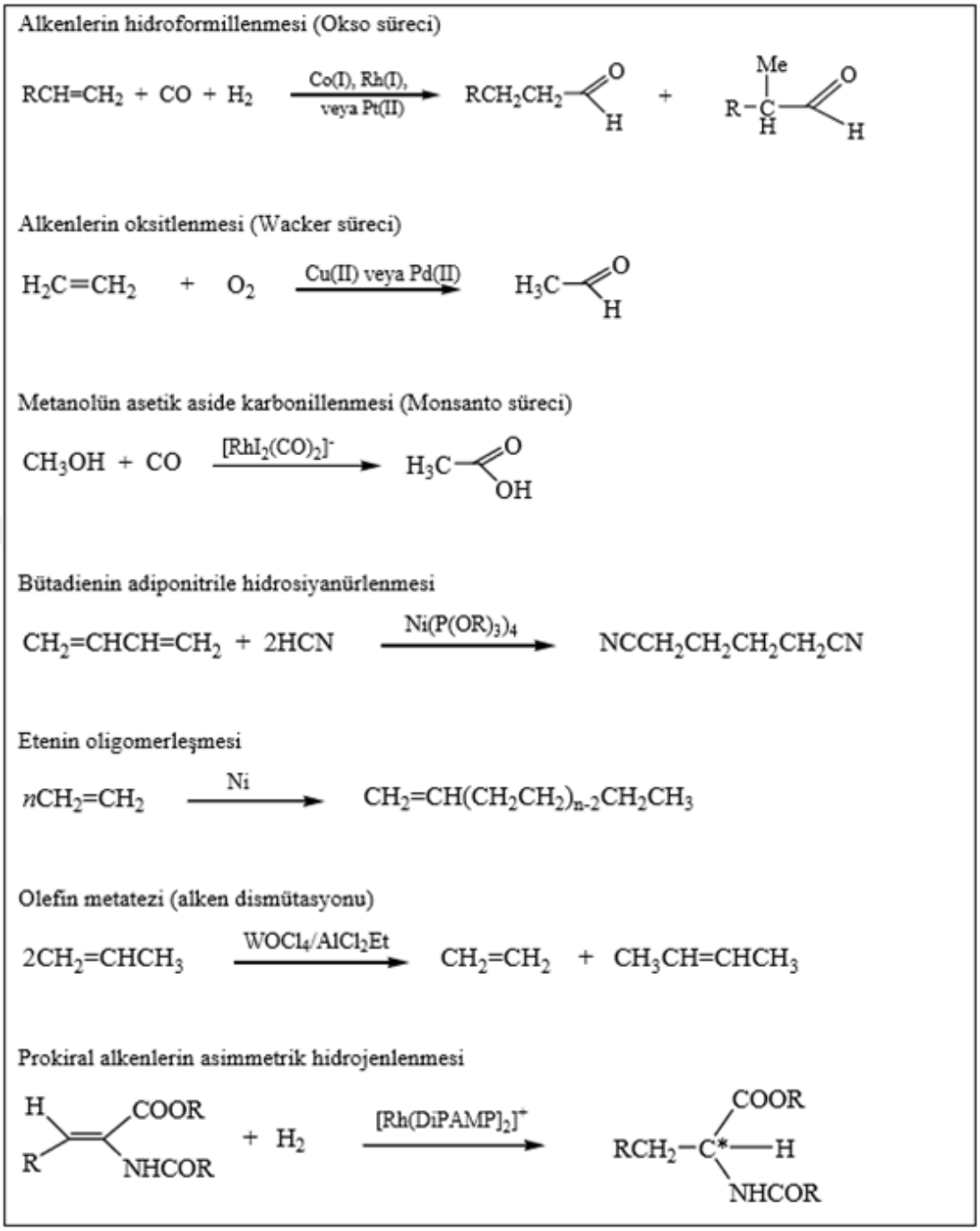
## 1.3. Heterojen Kataliz

Heterojen katalizleme, reaktör konfigürasyonundaki ve katalizörün geri kazanımındaki kolaylıktan dolayı sanayide kimyasal madde sentezlenmesinde kullanılan ve tercih edilen yöntemlerden bir tanesidir. Heterojen kataliz sisteminde, reaktant katalizörün yüzeyine geçici olarak adsorbe olmaktadır. Heterojen katalizlemede katalizör reaktantlardan farklı bir fazda bulunur ve bu sayede reaksiyon sonunda kolaylıkla ayrılabilir. Ancak reaksiyon koşullarının oldukça zor olması (yüksek sıcaklık ve basınç gibi) ve katalizörün seçiciliğinin düşük olması önemli dezavantajlarındandır. Heterojen katalizörlerin çoğu metaller, metal oksitleri ve asitlerdir. En çok kullanılan metal oksit katalizörleri $Al_2O_3$, $Cr_2O_3$, $V_2O_5$, ZnO, NiO ve $Fe_2O_3$, asit katalizörleri ise $H_3PO_4$ ve $H_2SO_4$ bileşikleridir.

## 1.4. Homojen Kataliz

Homojen katalizörlerde reaktif ve ürünler aynı fazdadır (Şekil 1.7). Aynı fazda olması nedeni ile her an katalizör ve reaktif molekülleri birbirleri ile çarpışabilmektedir. Katalizörden dolayı reaksiyonu sınırlayıcı bir etken bulunmamaktadır (Cengiz, 2010). Homojen katalizlemede katalizörlere bağlanan ligandların modifikasyonu ile seçicilik özellikleri arttırılabilir veya istenilen farklı özellikler kazandırılabilir. Bu amaçla çok sayıda ligand sentezlenmiştir (Shriver ve Atkins, 1999).

Homojen katalizleme, daha uygun reaksiyon ortamlarında gerçekleşmesi, katalizör aktivitesinin ve seçiciliğin yüksek olması nedeniyle atık problemi azalmakta ve ürünlerin saflaştırılması kısmen daha kolay olmaktadır. Tablo 1.1'de homojen ve heterojen katalizin kıyaslanması görülmektedir.




Şekil 1.7. Bazı homojen katalitik tepkimeler

Tablo 1.1. Homojen ve heterojen katalizin kıyaslanması

| Özellik | Homojen Kataliz | Heterojen Kataliz |
|---|---|---|
| Aktivite | Yüksek | Değişken |
| Seçicilik | Yüksek | Değişken |
| Reaksiyon koşulları | Yumuşak | Zor |
| Katalizör ömrü | Değişken, kolay zehirlenir | Uzun |
| Kararlılık | Kararsız olabilir | Çok kararlı |
| Katalizörün geri kazanımı | Güç ve pahalı | Kolay |
| Kullanılan atomlar | Bütün atomlar | Saedece yüzey atomları |
| Hazırlanması | Zor | Kolay |
| Çözücü sınırlaması | Yok | Var |

Metal katalizör olarak Fe, Co, Ni, Pd, Pt, Cr, Mn, W, Ag ve Cu metalleri kullanılmaktadır. Metalik katalizörlerin çoğunun d orbitalleri kısmen boş olduğundan tepkimeye giren maddeleri kolaylıkla adsorplayabilmektedirler. Katalizörün kimyasal yapısının tepkime sonunda değişmediği düşünülse de tepkime sırasında reaktanlarla kimyasal bağ oluşturmaktadır. Bu olay katalizin çevrimsel bir proses olmasıyla açıklanabilir.

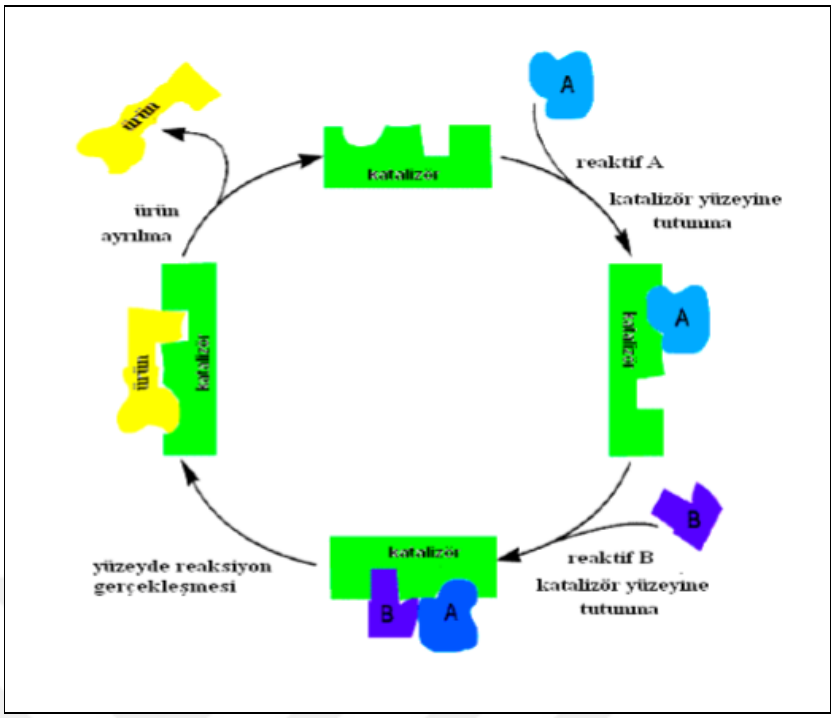
Bir katalizörün çalışma mekanizmasının aşağıdaki şekildeki gibi olduğu ileri sürülmektedir (Köse, 2013);

(a) reaktiflerin katalizörün yüzeyindeki aktif bölgelere tutunması,

(b) katalizör yüzeyi ile reaktif moleküllerin arasında birçok küçük etkileşimler meydana gelerek reaktiflerin daha aktif hale gelmesi,

(c) reaksiyonun gerçekleşmesi,

(d) ürün moleküllerinin yüzeyden ayrılması.




Şekil 1.8. Basit katalitik dönüşüm şeması

Eğer bir katalizör; reaktifleri kendi yüzeyine, reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetli, ürünleri ise yüzeyden ayrılabileceği kadar zayıf bağlayabiliyorsa bu katalizör için iyi bir katalizördür ifadesi kullanılabilir (Şekil 1.8). Bazı metal katalizörleri yüzeyindeki reaktif moleküllerini yeterince kuvvetli tutamaz. Bazıları ise yüzeyindeki reaktif moleküllerini aşırı kuvvetli bir şekilde yüzeyinde tutar ve ürünlerin yüzeyden ayrılması zorlaştırır. Bu tip katalizörler iyi bir katalizör değildir. Bunun yanında nikel ve platin gibi bazı metal katalizörleri ise reaktifleri yüzeylerinde reaksiyonun gerçekleşebileceği kadar kuvvetli, ürünleri de yüzeyden ayrılabileceği kadar zayıf tutabildikleri için iyi birer katalizörlerdir (Menceloğlu, 2008).

## 1.5. Katalizör Hazırlama Yöntemleri

### 1.5.1. Emdirme metodu

Bu yöntemin temel prensibi aktif komponentin çözeltisinin destek materyal üzerine emdirilmesidir. Özellikle aktif komponenti pahalı olan katalizörler bu şekilde hazırlanmaktadır. Emdirme işleminden sonra katalizörler kurutulur ve ısıtma ile metal tuzları oksitleri şeklinde ayrılır. Daha sonra bunlar $N_2$ ile seyreltilmiş $H_2$ akımı altında ya da CO ile metallere indirgenmelidir. Bazı durumlarda indirgeme işlemi

prosese başlamadan önce yapılmaktadır. Fakat bu durumda sıcaklık kontrolü problemi yaşanır.

### 1.5.2. Sol-Jel metodu

Sol-jel yöntemi son yirmi yıldır üzerinde çalışılan bir üretim yöntemi olup, kelime anlamıyla solüsyon ve jelleşme kelimelerinin kısaltılışı olarak kullanılmaktadır. Bir solüsyonun veya süspansiyonun jelleşebildiği tüm sistemleri içermektedir (Temirkıran ve Ertuğrul, 2010).

Sol-jel, metal alkoksit çözeltileri veya metal tozları, nitratlar, hidroksitler ve oksitler gibi inorganik bileşiklerin belirli oranlarda su ve asitle birleştirilerek bir solüsyon meydana getirilmesi ve bu solüsyonun belirli sıcaklıklarda karıştırılması neticesinde solüsyon içerisinde birbirini izleyen bir dizi kimyasal reaksiyon ve tanelerin sahip olduğu yüzey yüklerinin elektrokimyasal etkileşimleri ile bir ağ meydana gelmesi (jelleşme) ve bu ağın gitgide büyüyüp sistem içerisindeki bütün noktalara ulaşarak komple bir yapı (jel) meydana getirmesidir (Yalçın, 2015).

### 1.5.3. Çöktürme metodu

Bu yöntemin temel prensibi iki ya da ikiden fazla çözeltinin karıştırılarak çöktürme işleminin gerçekleştirilmesidir. Bu işlemi filtrasyon, yıkama, kurutma ve kalsinasyon işlemleri takip eder. Sulu metal tuzu çözeltisi sulu alkali ile reaksiyona sokulur ve çözünmeyen metal hidroksit ya da karbonat çöktürülür. Metal hidroksitler ya da karbonatlar ısıtıldığında oksitleri ile yer değiştirir. Çökelti çok fazla kristalden oluşmuşsa, kristallerin büyüklükleri, destekli metal katalizörlerin partikül büyüklükleri üzerinde etkili olabilir. Sonuç olarak ince kristaller destekli metal katalizörlerin yüksek yüzey alanlı olmasını sağlar (Kambur, 2010).

### 1.5.4. Kimyasal indirgeme yöntemi

Metal tuzlarının çözücü içinde iyi çözünmesini sağlayan, düşük sıcaklıkta gerçekleşen, maliyeti yüksek olmayan basit prosedürlü bir prosestir (Li ve diğ.,1999; Zheng ve diğ., 2001). Bu metot metal iyonlarının kuvvetli bir indirgeyici reaktif eşliğinde ($H_2$, $NaBH_4$) metalik partiküllere indirgenmesine dayanır. İndirgenme hem sulu hem de organik çözücü içeren ortamlarda yapılabilmektedir. İndirgenme ve

oksitlenme oluşturacak reaktiflerin çözeltiye dahil olması ile reaksiyonlar oluşur ve reaksiyon sonunda ortam ürün ile beraber aşırı doymuş çözelti haline gelir (Bayrakdar, 2011).

# 2. POLİMER

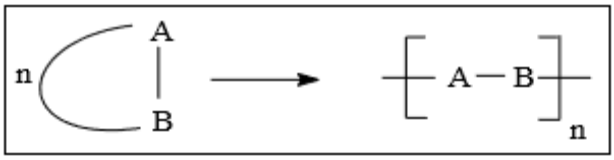
Yunanca'da çok anlamına gelen "poly" sözcüğü ile parça anlamına gelen "meros" sözcüğünü birleşmesiyle meydana gelen çok parçalı anlamına gelen "polimer" sözcüğünü 1830 yılında ortaya koyulmuştur. Monomer denilen küçük moleküllerin birbirine tekrarlar halinde kimyasal bağlarla düzenli bir şekilde bağlanarak meydana getirdikleri yüksek molekül kütleli bileşiklerdir. Hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillenebilen, değişik amaçlarla kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir (URL-4).

Polimerik maddeler; doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı olarak sınıflandırılırlar. Makromolekül içerisinde tekrarlayan küçük birimler bir doğru boyunca bağlanmışsa doğrusal polimerler, ana zincir üzerinde dallanma olmuşsa dallanmış polimerler meydana gelir. Monomer kelimesi, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal parçasına "mer", polimer zincirindeki tekrarlanan kimyasal birim sayısına da "polimerizasyon derecesi" denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerin eldesine yol açan reaksiyonlara polimerleşme (polimerizasyon) reaksiyonları denir (URL-6).

## 2.1. Polimerizasyon Yöntemleri

1- Kondenzasyon Polimerizasyonu
2- Katılma Polimerizasyonu
a) Serbest Radikal Polimerizasyonu
b) Koordinasyon Polimerizasyonu
c) İyonik Polimerizasyon
3- Halka-Açılma Polimerizasyonu

Halka-açılma polimerizasyonu, halkalı bileşiklerin polimerizasyonu anlamında kullanılır ve Şekil 2.1'de verilen genel tepkime üzerinden ilerler.



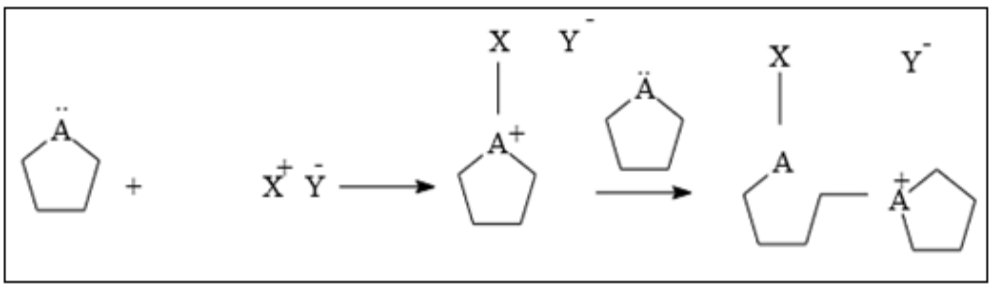

Şekil 2.1. Halka açılma polimerizasyonunun genel gösterimi

Doymamış halkalı eterler, halkalı esterler (laktonlar) , halkalı amitler (laktamlar) ve halkalı aminler (iminler) halka-açılma polimerizasyonuyla polimerleşebilirler. Poli(bütilen oksit), poli(etilen oksit), poli(etilen imin), polikaprolaktam halka-açılma polimerizasyonuyla üretilen bazı ticari polimerlerdir (Saçak, 2005).

Genel gösterimden anlaşılabileceği gibi halka-açılma polimerizasyonunda monomer molekülleri katılma polimerizasyonuna benzer şekilde, birer birer zincirlere katılırlar. Yine katılma polimerizasyonuna benzer şekilde polimerizasyon ortamında yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasında tepkime gözlenir, monomerden büyük iki molekül tepkimeye girmez (Saçak, 2005).

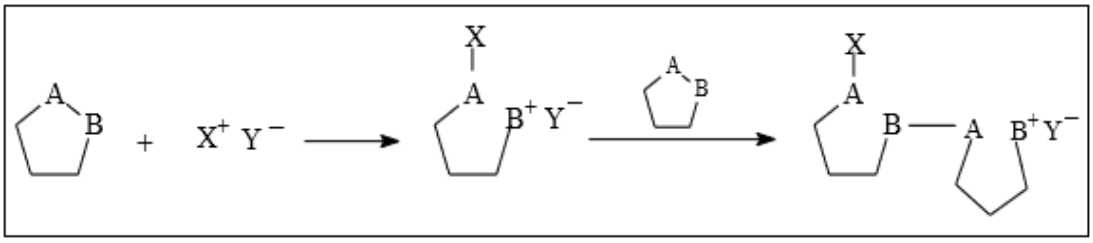
### 2.1.1. Halka-açılma polimerizasyonu mekanizması

Halka-açılma polimerizasyonu genelde anyonik veya katyonik mekanizmayı izler. Polimerizasyonun başlamasına yönelik iki tür mekanizma önerilmiştir. Mekanizmaların birisinde (Şekil 2.2), halkanın açılmadığı ve monomer ile katalizörün etkileşmesiyle daha sonra başlatıcı olarak görev yapacak bir koordinasyon ara ürünün (genellikle bir oksonyum iyonu) oluştuğu öne sürülür. Katyonik halka-açılma polimerizasyonu göz önüne alınarak bu mekanizma aşağıda gösterilmiştir.




Şekil 2.2. Halkanın açılmadığı bir ara ürün üzerinden yürüyen mekanizma

Önerilen diğer mekanizmada (Şekil 2.3), katalizörün doğrudan halkaya etki ederek halkayı açtığı varsayılır. Bu etkileşim sonucu oluşan iyonik uç grup, başka bir monomerle tepkimeye girer ve monomer katılması benzer adımlarla ilerler. Mekanizma aşağıdaki genel tepkimeyle gösterilir (Saçak, 2005).



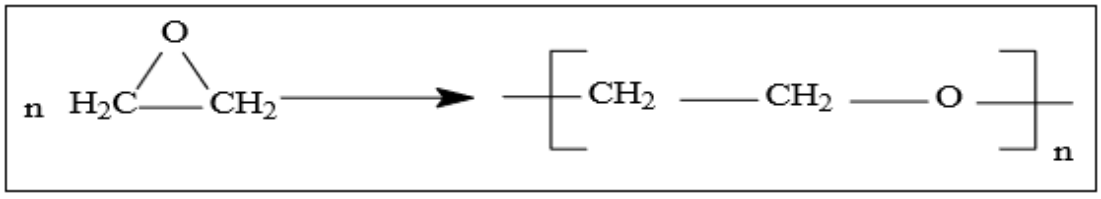
Şekil 2.3. Halka açılması olan mekanizma

Çoğu halka-açılma polimerizasyonu sisteminde polimerizasyonun hangi mekanizma üzerinden ilerlediği anlaşılamaz. Anyonik polimerizasyonda kullanılan alkali metaller, metal alkiller gibi kimyasallar veya katyonik polimerizasyonda kullanılan kuvvetli protonik asitler, Lewis asitleri gibi kimyasallar halka-açılma polimerizasyonunu başlatabilirler (Saçak, 2005).

### 2.1.2. Halka-açılma polimerizasyonuna örnekler

#### 2.1.2.1. Halkalı eterler

Etilen oksit, hem anyonik hem de katyonik katalizörler yanında polimerleşir (Şekil 2.4).

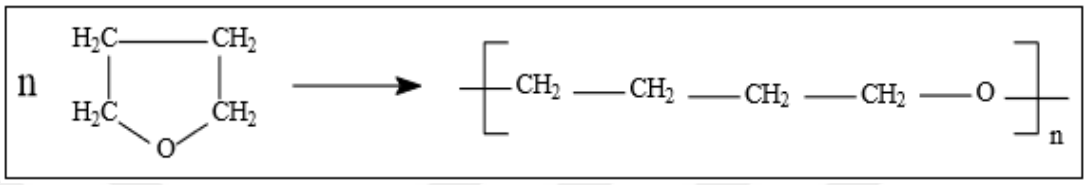


Şekil 2.4. Etilen oksitin polimerleşmesi

Polimerizasyonda anyonik katalizörler olarak alkoksit iyonları, hidroksitler, metal oksitler ve bazı organometalik bileşikler; katyonik katalizör olarak Lewis asitleri ve protonik asitler kullanılabilir (Yılmaz ve Yağcı, 2005).

### 2.1.2.2. Tetrahidrofuran

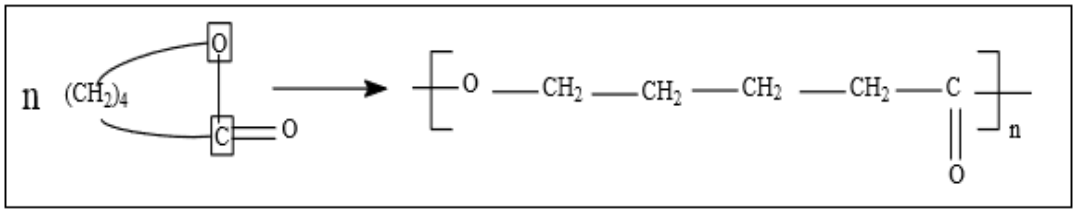
Tetrahidrofuran, fosfor veya antimon pentaflorür türü katalizörlerle katyonik yolla polimerleştirilebilir (Şekil 2.5). Polimerizasyon 30°C da 6 saat kadar sürdürüldüğünde mol kütlesi yaklaşık 300 000 g /mol dolayında olan politetrahidrofuran elde edilir. Halka açılma polimerizasyonuyla elde edilen polimerlerin yapısı monomerlerinden farklıdır (Okçu, 2010).



Şekil 2.5. Tetrahidrofuranın polimerleşmesi

### 2.1.2.3. Laktonlar

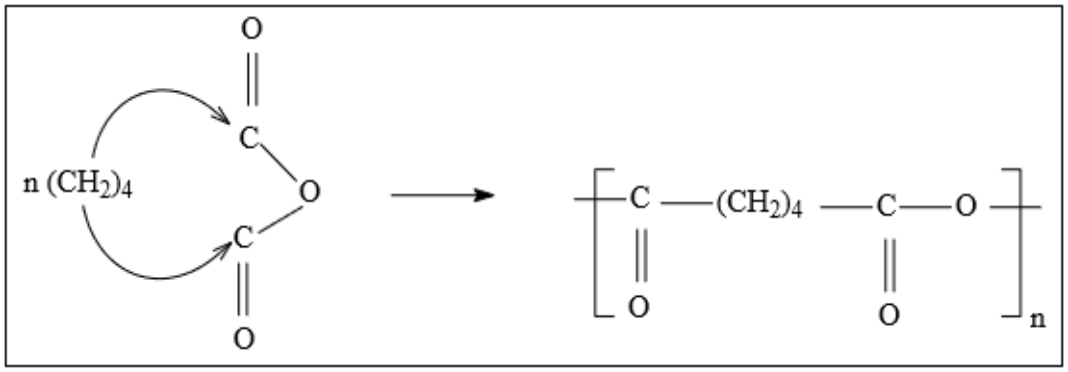
Laktonlar, halkalı esterlerdir. Anyonik ve katyonik katalizörlerle poliesterler verecek şekilde polimerleşirler (Şekil 2.6). Polimerizasyonda alkoller, aminler, organometalik bileşikler ve alkol-titanyum alkoksit karışımları başlatıcı olarak kullanılır.



Şekil 2.6. δ-Valerolaktonun polimerleşmesi

### 2.1.2.4. Halkalı anhidritler

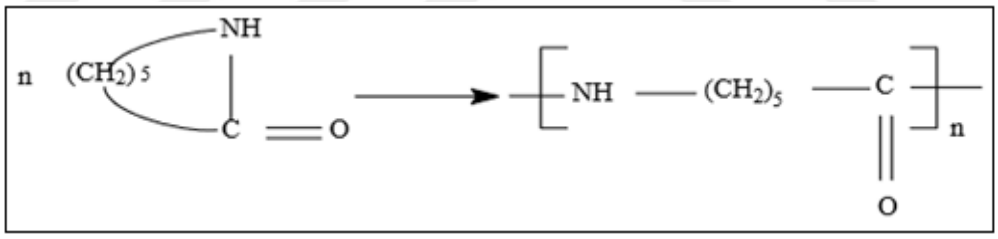
Adipik anhidrit gibi halkalı anhidritler, çözeltilerinde polianhidritler vermek üzere halka-açılma polimerizasyonuna uğrarlar (Şekil 2.7). Sodyum hidrür veya potasyum asetat gibi anyonik başlatıcılar, $AlCl_3$ veya $BF_3$ eterat gibi katyonik başlatıcılarla ve kalay(II) etilhekzanoat gibi koordinasyon başlatıcılarıyla yüksek mol kütleli polianhidritler elde edilir.



Şekil 2.7. Adipik anhidritin polimerleşmesi

### 2.1.2.5. Laktamlar

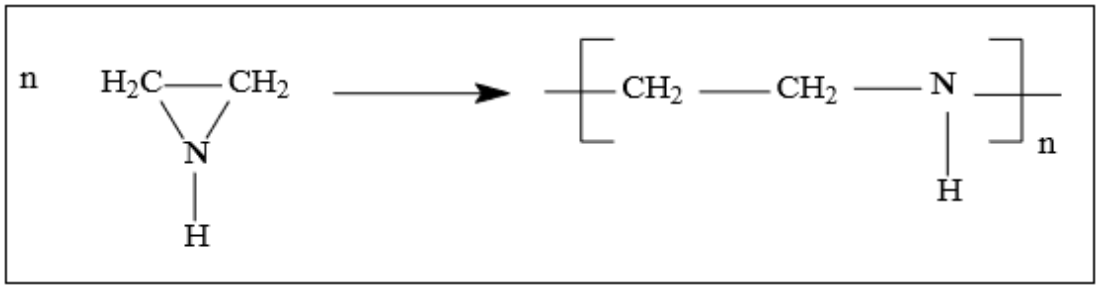
Laktamların halka açılma polimerizasyonuyla naylonlar elde edilir (poliamitler). Kaprolaktamın halka açılma polimerizasyonuyla üretilen naylon-6 iyi bilinen ticari naylonlardan birisidir (Şekil 2.8). Polimerizasyon; güçlü bazlar (metal hidrürler, alkali metaller veya metal amidler), protonik asitler, aromatik aminler veya su ile başlatılabilir. Baz katalizli başlama çogunlukla N-açillenmiş laktamlara uygulanır (Saçak, 2005).



Şekil 2.8. Kaprolaktamın polimerleşmesi

### 2.1.2.6. Etilenimin

Etilenimin, katyonik başlatıcılarla çok hızlı polimerleşir (Şekil 2.9).



Şekil 2.9. Etilenimin polimerleşmesi

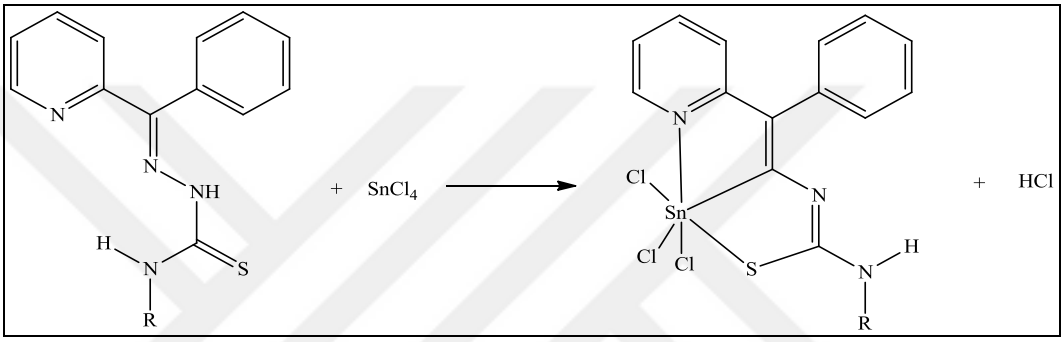
### 2.1.3. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), polimer moleküllerinin gözenekli bir jelin gözeneklerine girebilme yeteneklerinden yararlanarak, molekülleri büyüklüklerine göre ayıran bir kromatografik tekniktir. GPC polimerlerin mol kütlelerini saptamada kullanılan yöntemlerin başında gelmektedir (Pethrick, 1990).

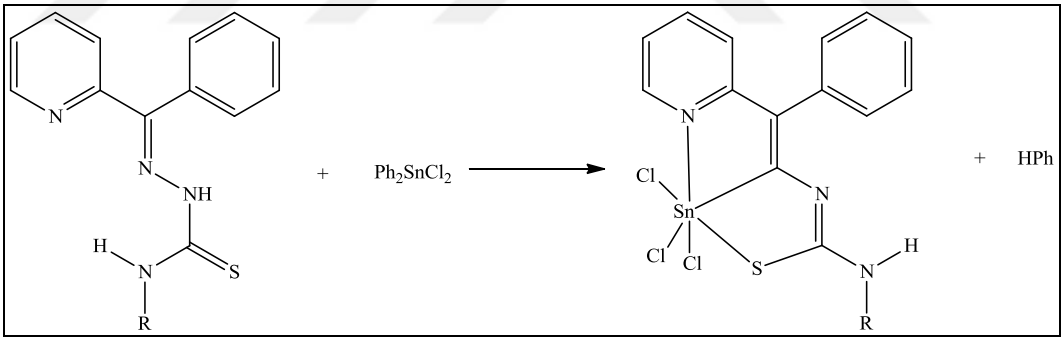
Kolondan çıkan çözelti aynı hızla dedektör hücresi içinden geçer. Bu sırada dedektörün şiddeti, içinde bulunan polimer miktarı ile orantılı bir sinyal meydana gelir. GPC kromatogramı, dedektör çıkış sinyalinin alıkonma hacmine karşı kaydedilmesi ile elde edilir (Pethrick, 1990).

## 3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

Rebolledo ve arkadaşları (2006) tarafından gerçekleştirilen çalışmada 2-benzoilpridin tiyosemikarbazon ile $SnCl_4$ ve $Ph_2SnCl_2$ ayrı ayrı 1:1 (metal:ligand) oranda etanol ilavesiyle geri soğutucu altında sentez gerçekleştirilmiş Şekil 3.1 ve Şekil 3.2'deki kompleksler elde edilmiş ve yapıları aydınlatılmştır.



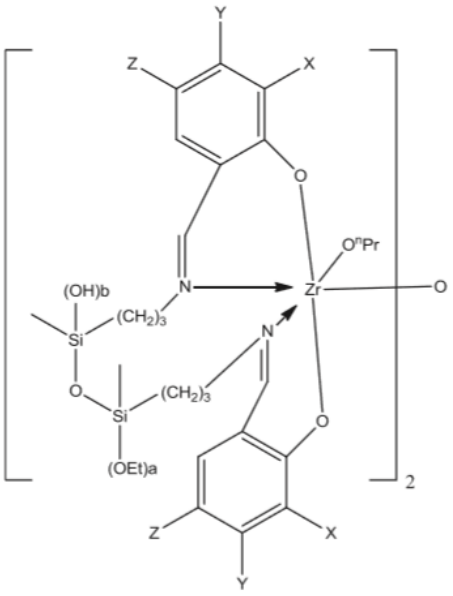

Şekil 3.1. 2- Benzoilpiridin tiyosemikarbazon ile $SnCl_4$'ün reaksiyonu



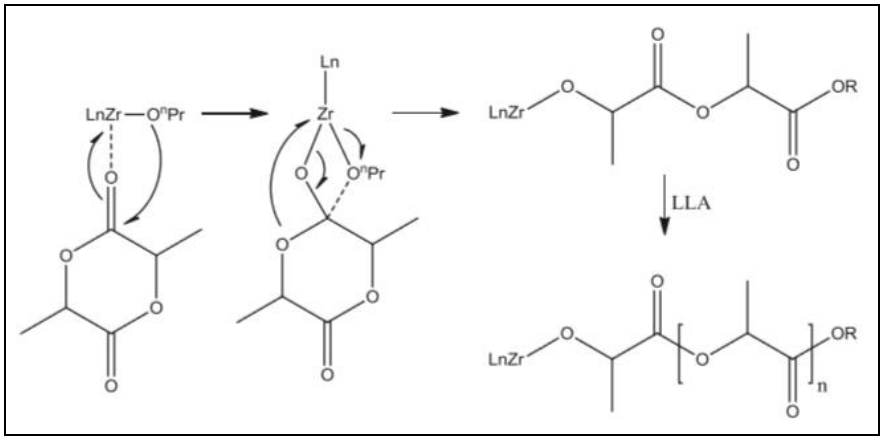

Şekil 3.2. 2-Benzoilpiridin tiyosemikarbazon ile $Ph_2SnCl_2$'ün reaksiyonu

Costa ve arkadaşları (2004) tarafından yapılan bir çalışmada, $Ph_2SnCl_2$, $Ph_3SnCl$, $Bu_2SnCl_2$, $Bu_3SnCl$, $BuSnCl_3$ ve $Vin_2SnCl_2$ ile N,N'-bis(2-piridil)okzalamit arasında reaksiyon gerçekleşmiş ve elde edilen ürün karakterize edilmiştir.

Mert ve Kayan (2013) tarafından gerçekleştirilen çalışmada, SPIMPH ligandı ve türevleri sentezlenmiş ve bu ligandlarla $Zr(O^nPr_4)$ metali 1:1 (ligand:metal) oranda n-propanol içerisinde oda sıcaklığında 3 saat karıştırılarak $(SPIMP)_2Zr_2(O^nPr_2)O$, $(MeO\text{-}SPIMP)_2Zr_2(O^nPr_2)O$, $(HO\text{-}SPIMP)_2Zr_2(O^nPr_2)O$ ve $(Br\text{-}SPIMP)_2Zr_2(O^nPr_2)O$ bileşikleri elde edilmiştir. Daha sonra elde edilen bileşikler L-laktid ve GPTS'in polimerleşme reaksiyonunda kullanılmıştır. Elde edilen katalizör Şekil 3.3'de, polimerleşme mekanizması da şekil 3.4'de gösterilmiştir.



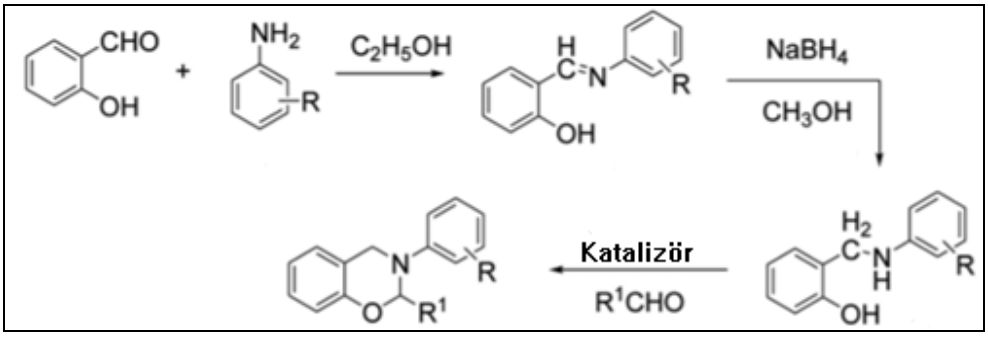

Şekil 3.3. (SPIMP)2Zr2(OnPr2)O katalizörü




Şekil 3.4. ε-Kaprolaktonun halka-açılma reaksiyon mekanizması

Tang ve arkadaşları (2012) tarafından yapılan bir çalışmada şekilde gösterildiği gibi 3,4-dihidro-2H-1,3-benzoksazin elde edilerek Tablo 3.1'de verilen R ve $R^1$ gruplarını

türevlendirmiş ve literatüre çeşitli bileşikler kazandırmışlardır (Şekil 3.5). Yapılan bu çalışmalarla bu bileşiklerin çeşitli anti mikrobiyal ve farmakolojik özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

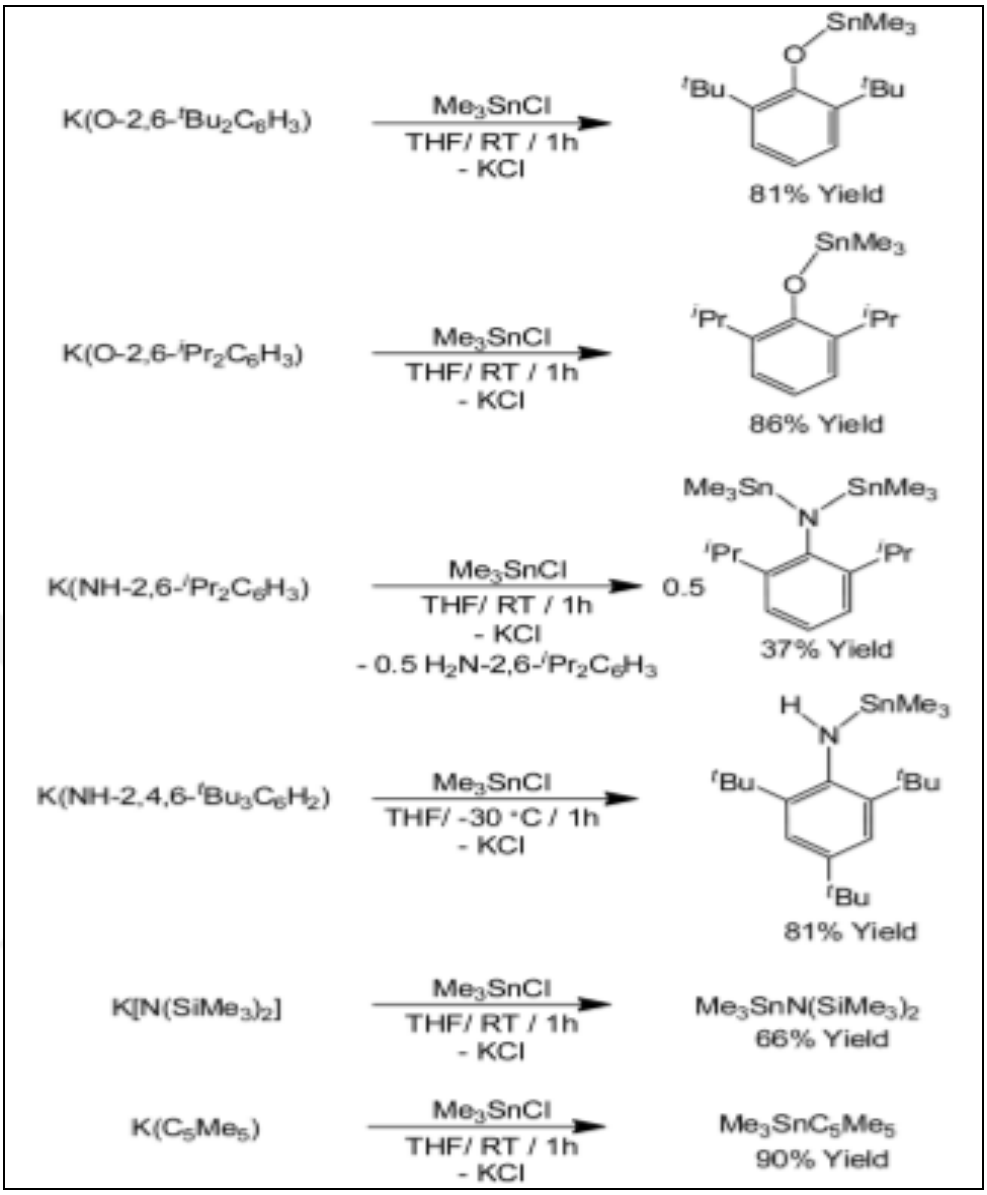



Şekil 3.5. 3,4-Dihidro-2H-1,3-benzoksazin eldesi

Tablo 3.1. R ve $R^1$ grupları

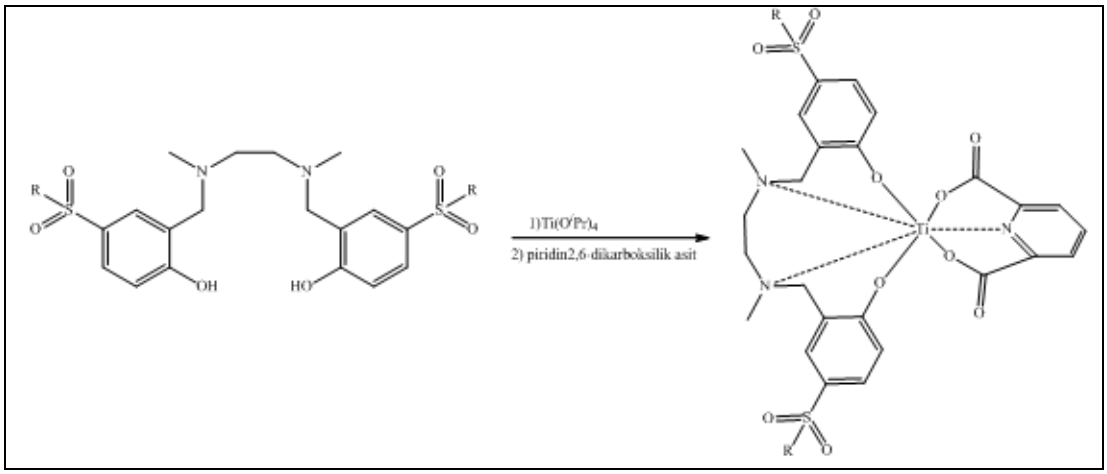
| | | |
|---|---|---|
| 1 | 4-$CH_3$ | 2-$NO_2C_6H_4$ |
| 2 | 3-$CH_3$ | 2-$NO_2C_6H_4$ |
| 3 | 3-$CH_3$ | 3-$NO_2C_6H_4$ |
| 4 | 2-$CH_3$ | 2-$NO_2C_6H_4$ |
| 5 | 2-$CH_3$ | 3-$NO_2C_6H_4$ |
| 6 | 4-Cl | 2-$NO_2C_6H_4$ |
| 7 | 4-$Cl_3$ | 4-$NO_2C_6H_4$ |
| 8 | H | 2-$NO_2C_6H_4$ |

Yapılan bir diğer çalışmada ise (Lichtscheidl ve arkadaşları, 2015) $Me_3SnCl$ ile K(O-2,6-$tBu_2C_6H_3$) (1), K(O-2,6-$^iPr_2C_6H_3$) (2), K( NH-2,6-$^iPr_2C_6H_3$) ( 3), K(NH-2,4,6-$tBu_3C_6H_2$) (4), K[$N(SiMe_3)_2$] (5), K($C_5Me_5$) (6)) ligandları oda sıcaklığında THF ile 1 saat karıştırılmış ve beyaz katı haldeki $Me_3SnX$ (X = O-2,6-$tBu_2C_6H_3$ (1), (O-2,6-$^iPr_2C_6H_3$) (2), NH(2,6-$^iPr_2C_6H_3$) ( 3), NH-2,4,6-$tBu_3C_6H_2$ (4), $N(SiMe_3)_2$ (5), $C_5Me_5$ (6)) bileşikleri elde edilmiştir (Şekil 3.6). Elde edilen bu bileşikler NMR spektroskopisiyle karakterize edilmiştir.




Şekil 3.6. $Me_3SnCl$ ile çeşitli ligandların tepkimeleri

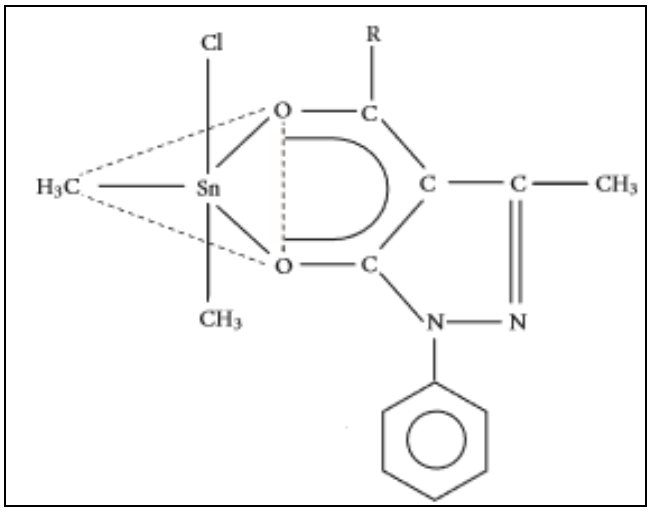
Zhao ve diğ. (2015) tarafından yapılan bir çalışmada Şekil 3.7'de gösterilen bileşik sentezlemiş ve karakterize edilmiştir. Daha sonra elde edilen bu bileşiğin insanlardaki çeşitli kanser hücreleri üzerindeki antikanser etkisi incelenmiştir.



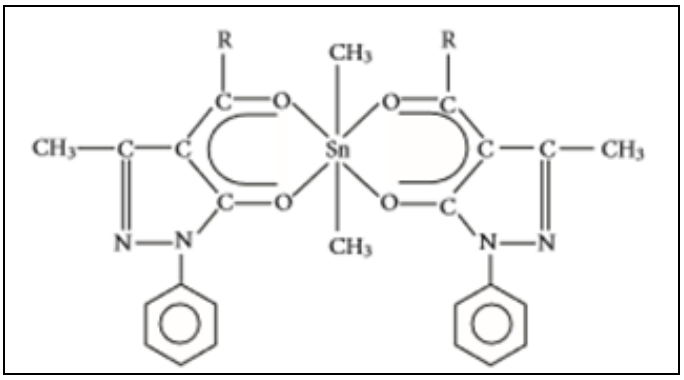

Şekil 3.7. Antikanser etkisi incelenmiş kompleks

Bir başka çalışmada (Pettinari ve diğ., 2002) $(bzac)_2SnR_2$, $NaOCH_3$ ve $R_2SnX_2$ 2:2:1 mol oranında metanol içerisinde reaksiyona tabi tutarak çeşitli diorganokalay(IV) bileşikleri elde edilmiş ve çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir.

Jain ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan bir çalışmada Şekil 3.8 ve Şekil 3.9'daki bileşikler sentezlenmiş ve çeşitli biyolojik uygulamalardaki kullanımını araştırılmıştır.

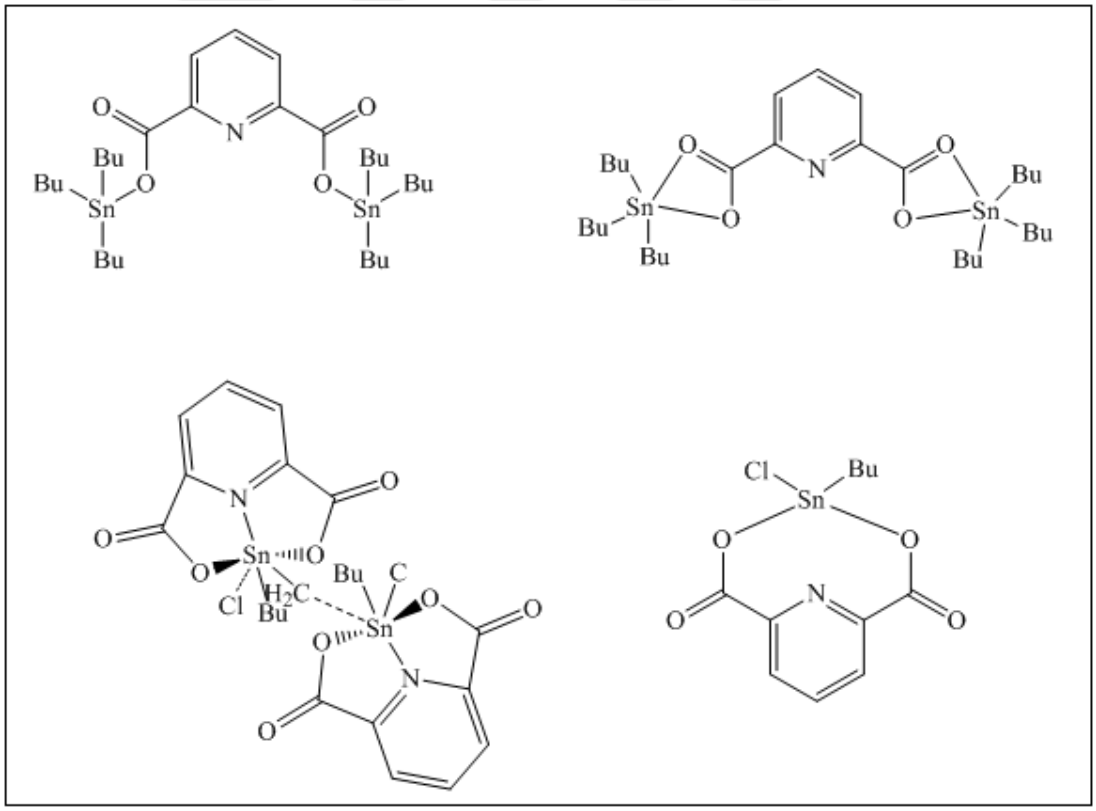


Şekil 3.8. Kompleks I($R=CH_3$), II($R=p\text{-}ClC_6H_4$) ve III($R=C_6H_5$)



Şekil 3.9. Kompleks IV($R=CH_3$) ve V($C_6H_5$)

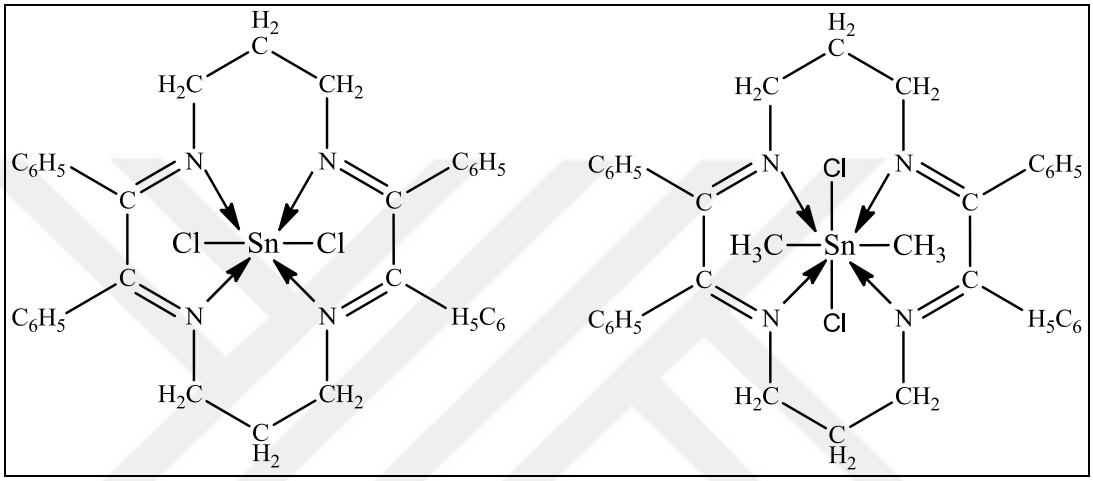
Costa ve arkadaşları (2006) tarafından yapılan bir çalışmada [BuSnCl(pdc)] (1), [$Bu_2Sn(pdc)(H_2O)$] (2), [$(Bu_3Sn)_2pdc$] (3), and [$Sn(Vin)_2(pdc)(H_2O)$] (4) olmak üzere dört farklı Sn(IV) türevleri ile 2,6-piridindikarboksilatı (Bu=bütil, Vin=vinil, pdc=2,6-piridindikarboksilat) reaksiyona sokularak aşağıdaki kompleksler elde edilmiş (Şekil 3.10) ve çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir.



Şekil 3.10. Sn(IV) ve 2,6-piridindikarboksilat arasında meydana gelen reaksiyon sonucu oluşan kompleksler

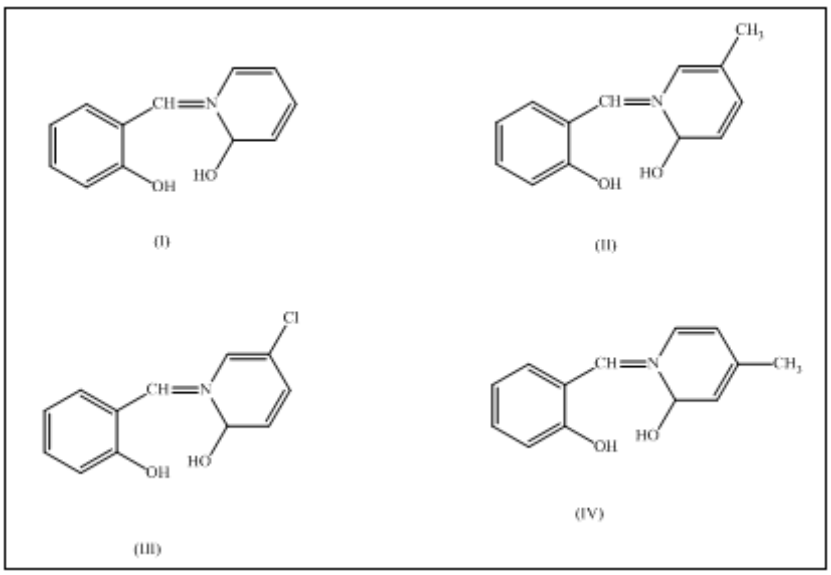
Yapılan bir diğer çalışmada (Varshney ve diğ., 1999) kalaydiklorür (1,35-2,10 mmol, 0,256-0,396 g), kalaytetraklorür (1,40-1,81 mmol, 0,362-0,467 g) ve

dimetilkalaydiklorür (1,05-1,88 mmol, 0,228-0,421 g) ile 1,3-diaminopropan (3,08-6,3 1 mmol, 0,206-0,3 10 g) ve m-fenilendiamin (2,08-3,59 mmol, 0,225-0,388 g) ayrıca benzil (2,78-4,18 mmol, 0,584-0,878 g) ya da asetilaseton (2,08-3,59 mmol, 0,208-0,359 g) 1:2:2 mol oranında 50mL THF ilavesiyle 1 saatte sentez gerçekleştirilmiştir. Sonrasında karakterize edilerek literatüre çeşitli bileşikler kazandırılmıştır. Şekilde gösterilen örnekler sentezlenen bileşiklerden sadece bazılarıdır (Şekil 3.11).

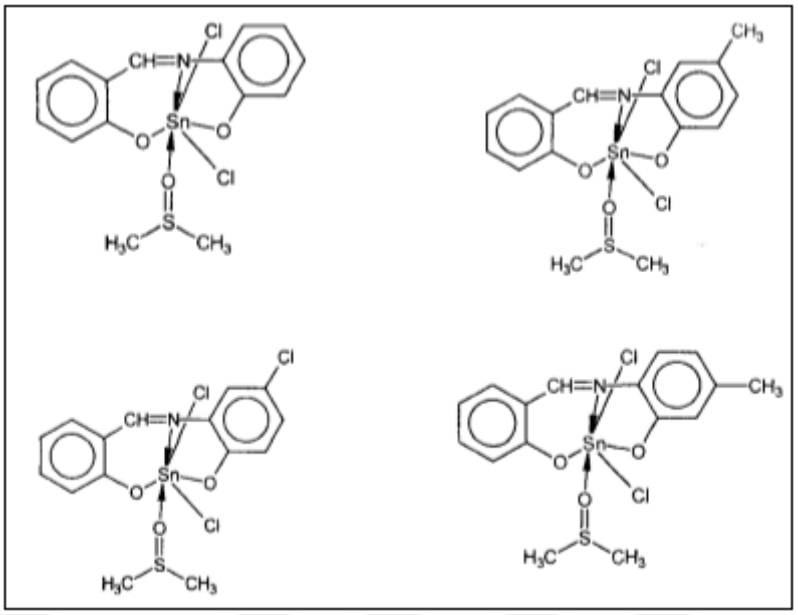


Şekil 3.11. Sn(IV) türevleri

Taştekin ve arkadaşları (1998) tarafından yapılan bir çalışmada $SnCl_4$ ile aşağıdaki ligandlar (Şekil 3.12) farklı çözücülerde reaksiyona sokularak monomerik ve dimerik bileşikler elde edilmiştir (Şekil 3.13).

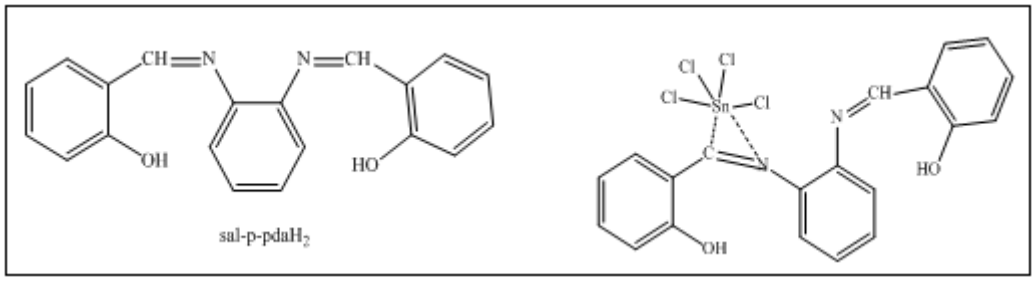


Şekil 3.12. Çeşitli ligandlar



Şekil 3.13. Sn(IV) kompleksleri

Demirhan ve arkadaşları (1999) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada 50mL etanol içerisinde $SnCl_4$ (0,01 mol) ile 150 ml etanol içerisinde (sal-p-pdaH) (0,01 mol) 3-4 saat riflaks yapılmış sonrasında çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterizasyon gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.14).



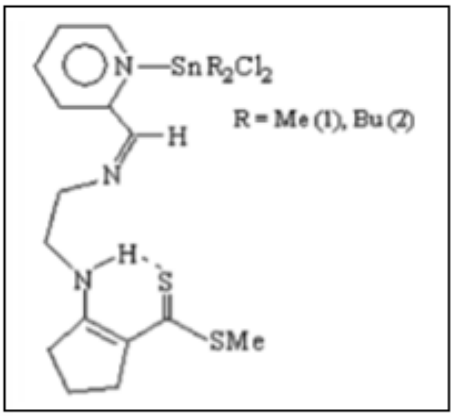

Şekil 3.14. (sal-p-pdaH2) ligandı ve reaksiyon sonucu oluşan kompleks

Yapılan diğer bir çalışmada (Tripathi ve diğ., 2005) $Me_3SnCl$ ile $[(RO)P(S)S_2]K_2$ metanol içerisinde, 2:1 oranında geri soğutucu altında 8 saat karıştırılmış ve sonrasında süzme işlemi gerçekleştirilmiştir. R gruplarını değiştirilerek literatüre yeni bileşikler kazandırılmıştır.(R= $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-{}^{n}C_3H_7$, $-{}^{iso}C_3H_7$, $-{}^{n}C_4H_9$, $-{}^{sec}C_4H_9$, $-{}^{iso}C_4H_9$, $-{}^{iso}C_5H_{11}$, $-C_6H_{11}$, $-C_6H_5$).

Olivares ve arkadaşları (2001) tarafından yapılan bir çalışmada ${}^{n}BuSnCl_3$ ile 2-merkaptoetanolün sodyum tuzu reaksiyona tabi tutularak

$Sn(^{n}Bu)(Cl)[(OCH_2CH_2S)_2Sn(^{n}Bu)]_2$ ve $[(^{n}Bu)Sn(SCH_2CH_2O)SCH_2CH_2OH]$ bileşikleri elde edilmiştir.

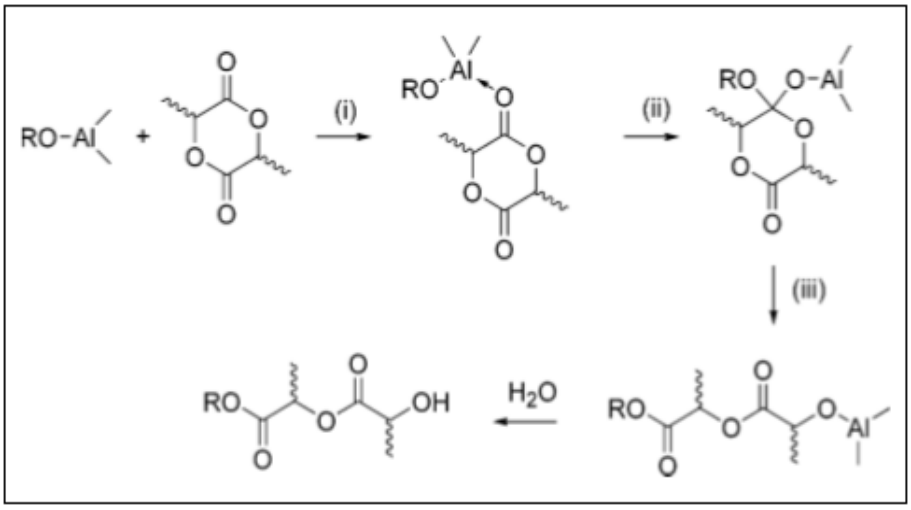
Sedaghat ve arkadaşları (2008) tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada $Bu_2SnCl_2$ (0,51g, 1,67 mmol) ve Hcdpen(metil-2-{N-(2-aminoetan)}-amino-1-siklopententiyokarboksilat) (0,51 g, 1,67 mmol) 40mL benzen içerisinde oda sıcaklığında 2 saat karıştırılmış sonrasında turuncu renkli ürün süzülerek benzen ile yıkanmış ve kurutulmuştur (Şekil 3.15).




Şekil 3.15. Kalay(IV) kompleksi

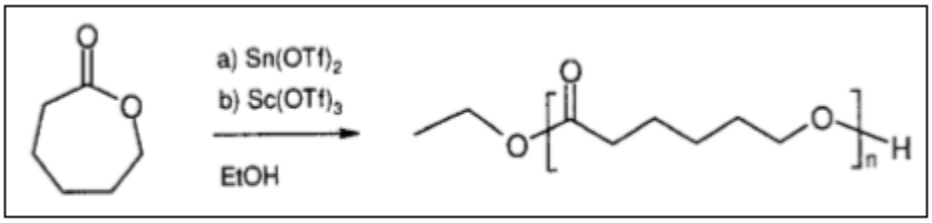
DENG ve arkadaşları (1997) $Y[Al(OP_r^i)_4]_3$ ve $Y[Sn(OP_r^i)_3]_3$ katalizörlerini sentezlenmiş ve ε-kaprolaktonun polimerleştirmesinde kullanılmıştır.

Cabaret ve arkadaşları (2004) $Al(O^iPr)_3$ kullanılarak laktidin halka açılma polimerizasyonu işlemini gerçekleştirmişlerdir (Şekil 3.16).



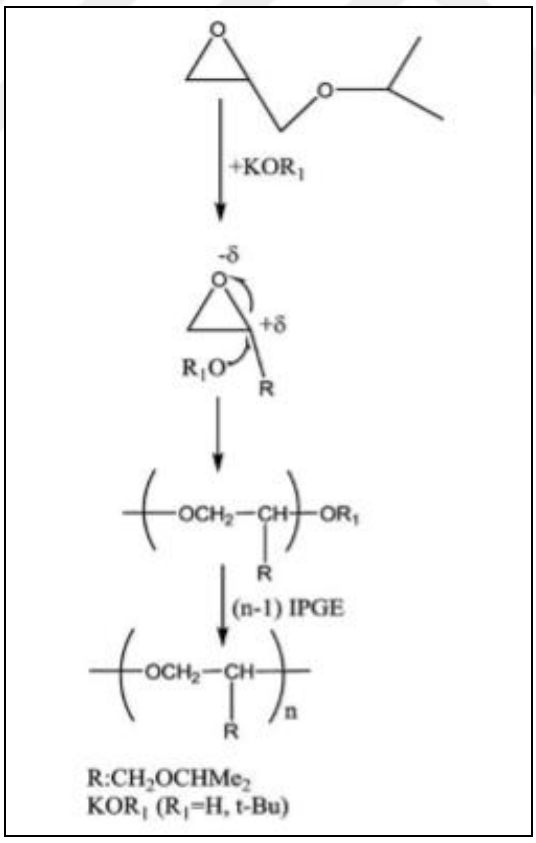

Şekil 3.16. Laktitin polimerleşme mekanizması

Möller ve arkadaşları (2000) tarafından yapılan bir çalışmada [$Sn(OTf)_2$] ve [$Sc(OTf)_3$] katalizörlerinin ε-kaprolakton üzerindeki halka açılma polimerizasyonundaki etkisini incelemiş ve yüksek verim elde etmişlerdir (Şekil 3.17).



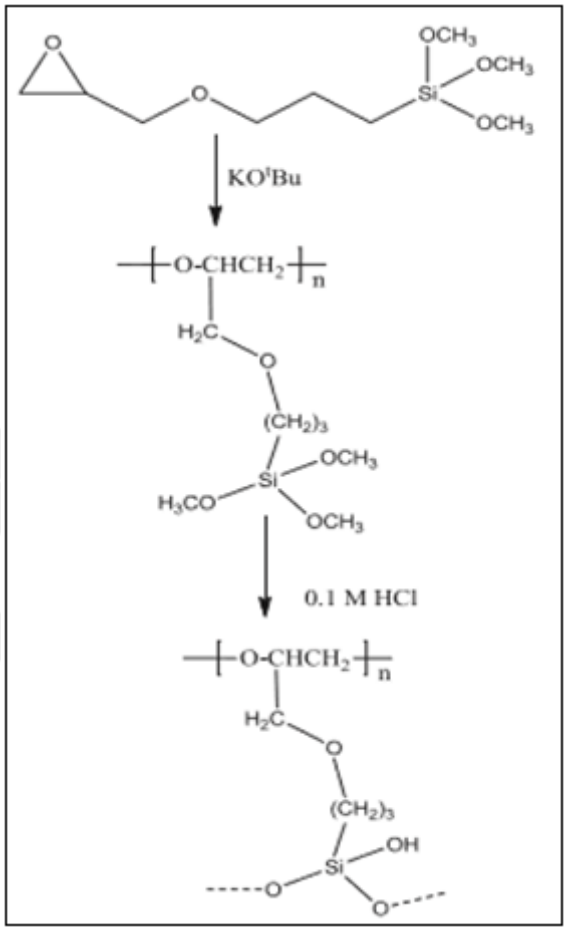

Şekil 3.17. ε-Kaprolaktonun polimerleşme mekanizması

Yalçın ve Kayan (2012) tarafından yapılan bir çalışmada çeşitli Sn, Al ve Ti-alkoksit katalizörleri sentezlenmiş ve bu katalizörlerin İPGE(izopropilglisidil eter) üzerindeki aktivitesi incelenmiştir (Şekil 3.18).




Şekil 3.18. İPGE'nin polimerleşme mekanizması

Karayünlü Boşbaş ve arkadaşları (2013) tarafından yapılan bir çalışmada potasyum tersiyerbütoksit ile GPTS polimerleştirilmiş bir sonraki aşamada adsorbent elde edilmiştir. Sonrasında elde edilen bu adsorbent element analiz ve çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir (Şekil 3.19).




Şekil 3.19. GPTS'in polimerleşme mekanizması

# 4. MATERYAL VE YÖNTEM

## 4.1. Deneysel Çalışmalarda Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Cihazlar

### 4.1.1. Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler

Deneysel çalışmalarda kullanılan kimyasal maddeler Tablo 4.1'de verilmiştir.

Tablo 4.1. Kullanılan Kimyasallar

| Madde | Kapalı Formül | Marka |
|---|---|---|
| Bütilkalay triklorür, %95 | $BuSnCl_3$ | Sigma Aldrich |
| Pivalik Asit, %99 | $C_5H_{10}O_2$ | Merck |
| Perfloroheptanoik Asit, %99 | $C_7HF_{13}O_2$ | Sigma Aldrich |
| Metaakrilik Asit, %98 | $C_4H_6O_2$ | Fluka |
| 2,6-Piridindikarboksilik asit, %99 | $C_7H_5NO_4$ | Sigma Aldrich |
| Ftalik Asit, %100 | $C_8H_6O_4$ | Merck |
| Potasyum hidroksit, %85 | KOH | Merck |
| p-Toluidin, %99,6 | $CH_3C_6H_4NH_2$ | Sigma Aldrich |
| 3-Aminopropil-dietoksi-dimetilsilan, %97 | $C_8H_{21}NO_2Si$ | Aldrich |
| Salisilaldehit, %98 | $C_7H_6O_2$ | Sigma Aldrich |
| Etanol Absolute | $C_2H_5OH$ | Merck |
| Toluen, %99,5 | $C_6H_5CH_3$ | Carlo Erba |
| Formik Asit, %95 | $CH_2O_2$ | Sigma Aldrich |
| Sodyum sülfat | $Na_2SO_4$ | Merck |
| Hekzan, %95 | $CH_3(CH_2)_4CH_3$ | Merck |
| ε-Kaprolakton, %99 | $C_6H_{10}O_2$ | Alfa Aesar |
| Glisidil izopropil eter (İPGE), %98 | $C_6H_{12}O_2$ | Sigma Aldrich |
| (3S)-cis-3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione (L-Laktit), %98 | $C_6H_8O_4$ | Sigma Aldrich |
| 3-Glisidiloksipropil trimetoksisilan (GPTS), %98 | $C_9H_{20}O_5Si$ | Sigma Aldrich |

### 4.1.2. Deneysel çalışmalarda kullanılan cihazlar

a) Terazi: Kimyasal maddelerin tartımında Precisa XB 220A (0,1 mg hassasiyetli) model terazi kullanılmıştır.

b) Yağ Banyosu: Sabit sıcaklık ayar sistemi ile sıcaklığın homojen dağılımını sağlayan mekanik karıştırıcı sistemi üzerinde riflaks gerektiren sentezlerde ve polimerleştirme reaksiyonlarında kullanılmıştır.

c) Isıtıcılı Magnetik Karıştırıcı: Heidolph MR 3001 K model ısıtıcılı magnetik karıştırıcı kimyasal sentez sırasında karıştırmayı ve istenilen sıcaklığı sağlamak amacıyla kullanılmıştır.

d) Rotary Evaporator: Heidolph Laborata 4000 Efficient model cihaz çözücü maddeleri çözeltilerden buharlaştırmak için kullanılmıştır.

e) Etüv: Kullanılan cam malzemelerin kurutulmasında Memmert 400 model etüv kullanılmıştır.

f) ATR-FTIR Spektrofotometre: ATR-FTIR spektrumları ATR Bruker-Tensor 27 model spektrometre kullanılarak 4000-400 $cm^{-1}$ aralığında ve 4 $cm^{-1}$ çözünürlüğünde 30 tarama yapılarak alındı.

g) Elementel Analiz: Sentezlenen katalizörlerin yapısal tayininde Costech Elemental Combustion System (ECS 4010) model elementel analiz cihazı kullanılmıştır. Numunelerin analizi 980 °C'de azot, helyum ve oksijen gazı altında gerçekleştirilmiştir.

h) NMR Spektrofotometre: NMR spektrumları Bruker marka 400' lük NMR cihazında Yıldız Teknik Üniversitesi'nde alınmıştır. Örnekler NMR tüplerinde döterokloroform ($CDCl_3$) ve DMSO-$d_6$ ile hazırlanmıştır.

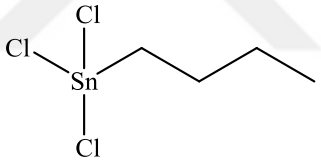
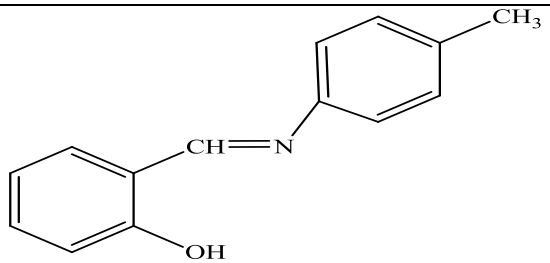
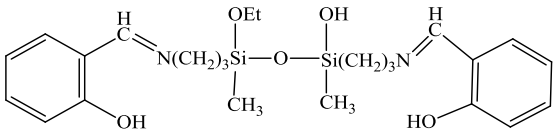
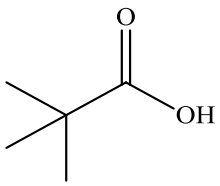
i) Kütle Spektroskopisi: Yüksek Çözünürlüklü Kütle Spektrometresi (HRMS) ile pozitif ve negatif modlarda ($ES^+/ES^-$) düşük ve yüksek kapiler voltajı ile 50-1000Da aralığında tam kütle analizi yapılmıştır.(ESI-TOF-MS) MS sistemi: Waters SYNAPT G1 MS. Ölçümler Ortadoğu Teknik Üniversitesinde yapılmıştır.

j) Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC): GPC analizleri 30 °C'de RID-10A refraktif indeks dedektör, LC-20AD çözücü dağıtım birimi ve PSS SDV 5 µL 1000 Å ve PSS SDV 5 µL 50 Å olmak üzere iki kolon içeren CTO-10AS kolon fırın ile donatılmış Shimadzu GPC cihazı ile yapılmış ve polimerlerin molekül kütlesini tayin etmede kullanılmıştır. THF (HPLC saflıkta) 1 mL/dk akış hızında hareketli faz olarak kullanılıp numune konsantrasyonu 2 mg/mL ve enjeksiyon hacmi 50 µL olarak baz alınmıştır. Ölçümler Kocaeli Üniversitesi Anorganik Kimya araştırma laboratuarında yapılmıştır.

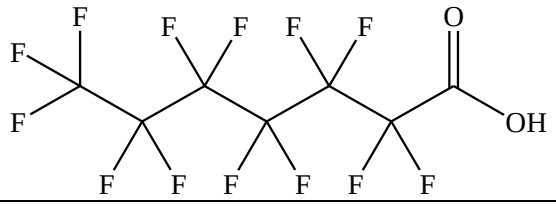
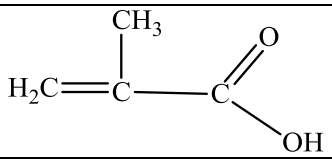
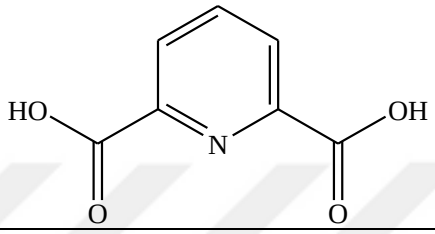
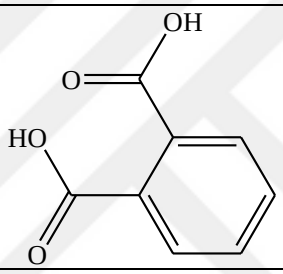
## 4.2. Yöntem

Elde edilen ürünlerin yapısı FT-IR, $^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Tablo 4.2'de katalizör sentezinde kullanılan yapılar ve molekül kütleleri verilmiştir.

Tablo 4.2. Katalizör sentezinde kullanılan yapılar ve molekül kütleleri

| Madde | Açık Yapısı | Molekül Kütlesi |
|---|---|---|
| Bütilkalay triklorür $BuSnCl_3$ |  | 282,18 g/mol |
| TIMPH $C_{14}H_{13}NO$ |  | 211,16 g/mol |
| SPIMPH $C_{24}H_{36}N_2O_5Si_2$ |  | 488,72 g/mol |
| Pivalik asit $C_5H_{10}O_2$ |  | 102,13 g/mol |

Tablo 4.2. (Devam) Katalizör sentezinde kullanılan yapılar ve molekül kütleleri

| | | |
|---|---|---|
| Perfloroheptanoik asit $C_7HF_{13}O_2$ |  | 364,06 g/mol |
| Metaakrilik asit $C_4H_6O_2$ |  | 86,09 g/mol |
| 2,6-Piridin dikarboksilik asit $C_7H_5NO_4$ |  | 167,12 g/mol |
| Ftalik asit $C_8H_6O_4$ |  | 166,13 g/mol |

### 4.2.1. Katalizörlerin hazırlanması

#### 4.2.1.1. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörünün hazırlanışı

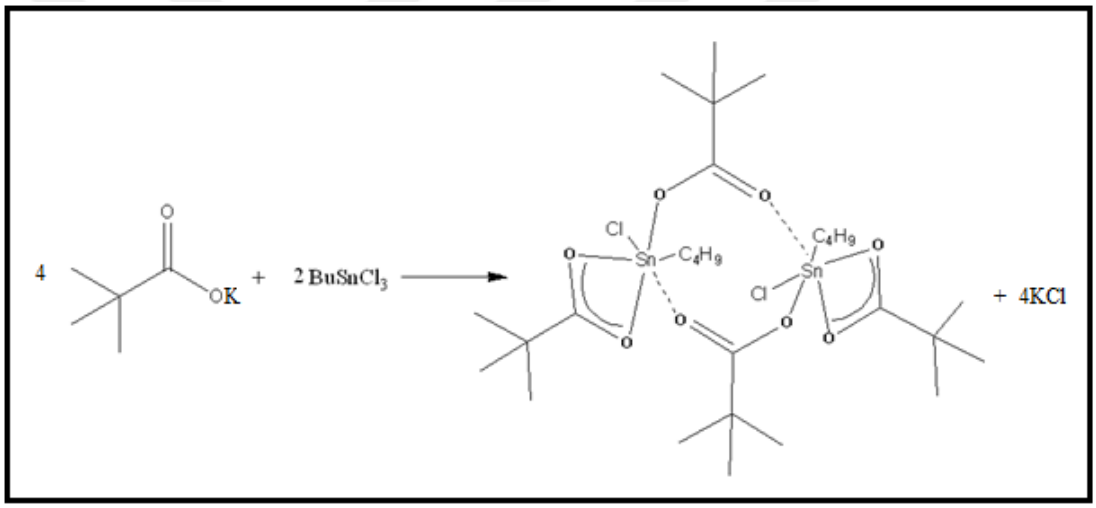
$(CH_3)_3CCOOH + KOH \rightarrow (CH_3)_3CCOOK + H_2O$

$4(CH_3)_3CCOOK + 2BuSnCl_3 \rightarrow [Bu((CH_3)_3CCOO)_2SnCl]_2 + 4KCl$

Birinci aşamada 0,01mol (1,18g) pivalik asit, 25mL saf su içindeki 0,01mol (0,76g) KOH üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çözücü 80 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Beyaz katı ürün elde edildi. Ürün iki kez etanolle, bir kez de toluenle yıkanıp vakum altında kurutuldu (Soleimani E., 2011) ve (Tsymbarenko D. M. ve diğ., 2011). İkinci aşamada ise 0,01mol (1,6g) potasyumpivalat, 30ml etanol içindeki 0,005mol (1,7g) $BuSnCl_3$ üzerine eklenerek 50 °C'de 3 saat ısıtıldı. Isıtma işleminden sonra çözücü 50 °C'de vakum altında uzaklaştırıldı. Renksiz sıvı bir ürün elde edildi. KCl'ü uzaklaştırmak için ürün yaklaşık 20mL toluende çözüldü. Beyaz katı haldeki KCl süzülerek üründen uzaklaştırıldı. Reksiz sıvı ürün 65 °C'de vakum altında kurutularak toluen

uzaklaştırıldı. ($C_{28}H_{54}Cl_2O_8Sn_2$, $M_K$=827,04 g/mol) Hesaplanan: C: 40,66; H: 6,58%. Bulunan: C: 40,10; H: 6,40%.

TOF MS $ES^+$ (etanolde): 873,05 Da $[((CH_3)_3CCOO)_4Sn_2Cl_2(C_4H_9)_2+C_2H_5OH+H]^+$, 756,96 Da $[((CH_3)_3CCOO)_4Sn_2(C_4H_9)_2+H]^+$, 538,93 Da $[((CH_3)_3CCOO)_2Sn_2(C_4H_9)(CH_2CH_2CH)+H]^+$. $^1$H-NMR, $CDCl_3$, ppm, δ: 0,94 (t, 6H, δ-$CH_3$); 1,21 (s, 36H, $C(CH_3)_3$); 1,45 (m, 4H, γ-$CH_2$); 1,69 (m, 4H, β-$CH_2$); 1,83 (t, 4H, α-$CH_2$). $^{13}$C-NMR, $CDCl_3$, ppm, δ: 13,64 (δ-$CH_3$); 25,52 (γ-$CH_2$); 27,11 (β-$CH_2$); 41,5 (α-$CH_2$); 27,41 ($C(CH_3)_3$); 188,3 (COO uç-çift dişli); 186,9 (COO köprü-çift dişli). FTIR ($cm^{-1}$) : 2965, 2930, 2870, 1553, 1484, 1423, 1371, 1227, 880, 786, 686 . [Sn-$^{\alpha}CH_2{}^{\beta}CH_2{}^{\gamma}CH_2{}^{\delta}CH_3$].




Şekil 4.1. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörü

#### 4.2.1.2. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörünün hazırlanışı

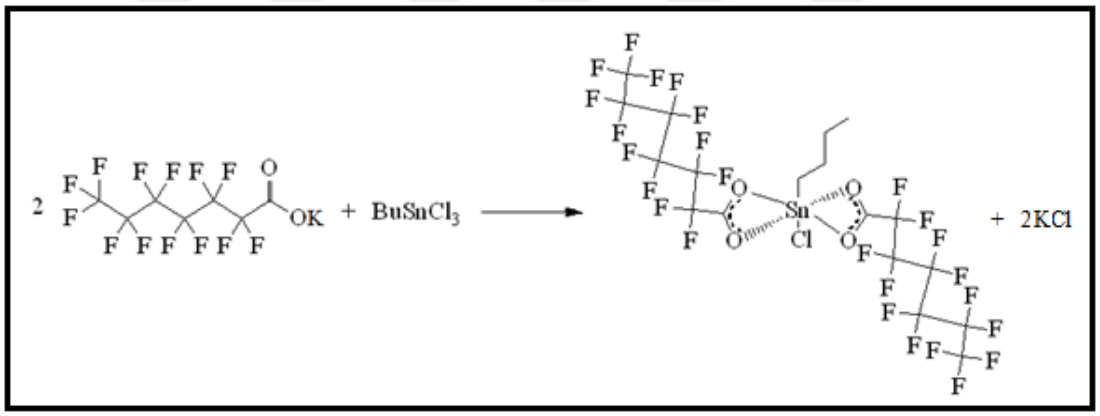
$CF_3(CF_2)_5COOH + KOH \rightarrow CF_3(CF_2)_5COOK + H_2O$

$2CF_3(CF_2)_5COOK + BuSnCl_3 \rightarrow [Bu(CF_3(CF_2)_5COO)_2SnCl] + 2KCl$

Birinci aşamada 0,005mol (0,49g) perfloroheptanoik asit, 25mL saf su içindeki 0,005mol (0,27g) KOH üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çözücü 80 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Beyaz katı ürün elde edildi. Ürün iki kez etanolle, bir kez de toluenle yıkanıp vakum altında kurutuldu. İkinci aşamada ise 0,003mol (1,32g) potasyumperfloroheptanoat 30ml etanol içindeki 0,001mol (0,49g) $BuSnCl_3$ üzerine eklenerek 50 °C'de 3 saat ısıtıldı. Isıtma işleminden sonra çözücü 50 °C'de vakum altında uzaklaştırıldı.

Renksiz sıvı bir ürün elde edildi. KCl'ü uzaklaştırmak için ürün yaklaşık 20mL toluende çözüldü. Beyaz katı haldeki KCl süzülerek üründen uzaklaştırıldı. Reksiz sıvı ürün 65 °C'de vakum altında kurutularak toluen uzaklaştırıldı. ($C_{18}H_9ClF_{26}O_4Sn$, $M_K$=937.38 g/mol) Hesaplanan: C:23,06; H: 0,97%. Bulunan: C: 22,36; H: 1,22%. TOF MS $ES^+$: 938,9 Da $[(C_6F_{13}COO)_2Sn(C_4H_9)Cl+H]^+$, 500,9 Da $[(C_6F_{11}COO)Sn(C_4H_9)+H]^+$. $^1$H-NMR, $CDCl_3$, ppm, δ: 0,93 (t, 3H, δ-$CH_3$); 1,29 (m, 2H, γ-$CH_2$); 1,41 (m, 2H, β-$CH_2$); 1,74 (t, 2H, α-$CH_2$). $^{13}$C-NMR, $CDCl_3$, ppm, δ: 13,29 (δ-$CH_3$); 17,79 (γ-$CH_2$); 25,43 (β-$CH_2$); 26,87 (α-$CH_2$); 108,52-118,27 ($CF_2$); 188,10 (COO). FTIR ($cm^{-1}$): 2967, 2936, 2879, 1650, 1429, 1360, 1233, 1200, 1143, 1050, 851, 806, 744, 719, 664.

Aynı reaksiyon koşullarında potasyumperfloroheptanoat ligandı yerine perfloroheptanoik asit kullanıldığında da ürün $[(C_6F_{13}COO)Sn(C_4H_9)Cl_2(HOOCF_{13}C_6).H_2O+H]^+$ şeklinde oluşmuştur. TOF MS $ES^+$: 990,84; 992,84; 994,84 Da $[(C_6F_{13}COO)Sn(C_4H_9)Cl_2(HOOCF_{13}C_6).H_2O+H]^+$, 972,84; 974,84 Da$[(C_6F_{13}COO)Sn(C_4H_9)Cl_2(HOOCF_{13}C_6)+H]^+$.




Şekil 4.2. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörü

### 4.2.1.3. Bütilklorobis(metakrilato)kalay(IV) katalizörünün hazırlanması

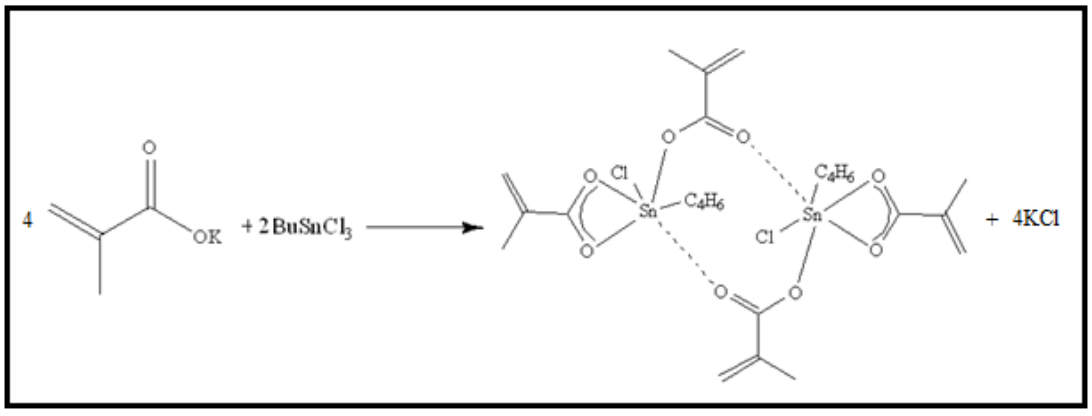
$CH_2=C(CH_3)COOH + KOH \longrightarrow CH_2=C(CH_3)COOK + H_2O$

$4CH_2=C(CH_3)COOK + 2BuSnCl_3 \longrightarrow [Bu(CH_2=C(CH_3)COO)_2SnCl]_2 + KCl$

Birinci aşamada 0,013mol (1,15g) MAcH, 25mL saf su içindeki 0,013mol (0,86g) KOH üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çözücü 80 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Beyaz katı ürün elde edildi. Ürün iki kez etanolle, bir kez de toluenle yıkanıp vakum altında kurutuldu.

İkinci aşamada ise 0,003mol (0,28g) potasyummetakrilat 30mL etanol içindeki 0,002mol (0,45g) $BuSnCl_3$ üzerine eklenerek 50 °C'de 3 saat ısıtıldı. Isıtma işleminden sonra çözücü 50°C'de vakum altında uzaklaştırıldı. Renksiz sıvı bir ürün elde edildi. KCl'ü uzaklaştırmak için ürün yaklaşık 20mL toluende çözüldü. Beyaz katı haldeki KCl süzülerek üründen uzaklaştırıldı. Renksiz sıvı ürün 65 °C'de vakum altında kurutularak toluen uzaklaştırıldı. ($C_{24}H_{38}Cl_2O_8Sn_2$ $M_K$=762,88 g/mol) Hesaplanan: C: 37,79; H: 5,02%. Bulunan: C: 37,26; H: 5,04%. TOF MS $ES^+$ (etanolde): 801,0 Da $[(CH_2=C(CH_3)COO)_4Sn_2Cl_2(C_4H_9)_2+C_2H_5OH+H]^+$, 522,9 Da $[(CH_2=C(CH_3)COO)_2Sn_2(C_4H_9)_2+H]$, 374,2 Da $[(CH_2=C(CH_3)COO)_2Sn_2(C_4H_9)(CH_2CH)+H]$. $^1$H-NMR, $CDCl_3$, ppm, δ: 0,93 (t, 6H, δ-$CH_3$); 1,25 (m, 4H, γ-$CH_2$); 1,43(m, 4H, β-$CH_2$); 1,82 (t, 4H, α-$CH_2$); 1,94 (s, 12H, =$CCH_3$); 5,68 (d, 4H, =$CH_2$); 6,25 (d, 4H, =$CH_2$). $^{13}$C-NMR, $CDCl_3$, ppm, δ: 13,58 (δ-$CH_3$); 18,04 (γ-$CH_2$); 18,18 (=$CCH_3$); 25,57 (β-$CH_2$); 27,00 (α-$CH_2$); 128.35 (=$CH_2$,köprü), 129.87 (=$CH_2$, uç), 136.30 (=$CCH_3$, köprü), 137.54 (=$CCH_3$, uç), 174.46 (COO, köprü-çift dişli), 175.88 (COO, uç-çift dişli). FTIR ($cm^{-1}$): 2960, 2929, 2867, 1639 (C=C), 1543 (COO), 1453, 1413 (COO), 1242, 948, 827.

Aynı reaksiyon koşullarında potasyummetakrilat ligandı yerine metakrilik asit kullanıldığında da ürün $[(CH_2=C(CH_3)COO)_2Sn_2Cl_4(C_4H_9)_2(HOOCC(CH_3)=CH_2)_2]$ şeklinde oluşmuştur. TOF MS $ES^+$ (etanolde): 862,87; 864,87; 866,87 Da $[(CH_2=C(CH_3)COO)_2Sn_2Cl_4(C_4H_9)_2(HOOCC(CH_3)=CH_2)_2+C_2H_5OH]^+$.



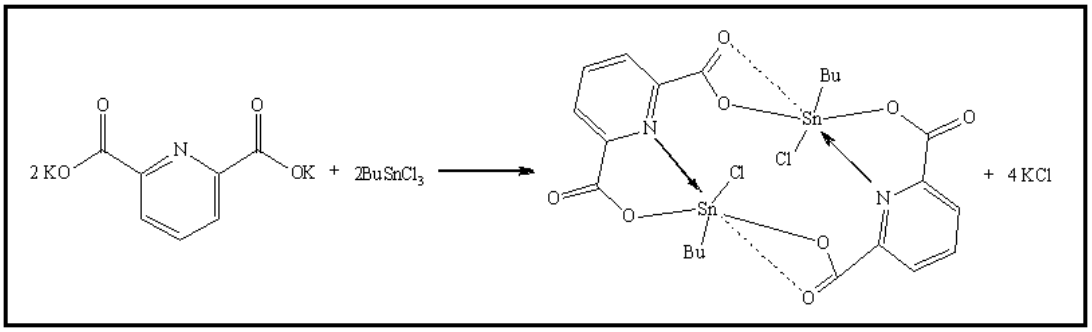

Şekil 4.3. Bütilklorobis(metakrilato)kalay(IV) katalizörü

#### 4.2.1.4. Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörünün hazırlanması

$C_5H_3N(COOH)_2 + 2KOH \longrightarrow C_5H_3N(COOK)_2 + 2H_2O$

$2C_5H_3N(COOK)_2 + 2BuSnCl_3 \longrightarrow [Bu(C_5H_3N(COO)_2)SnCl]_2 + 4KCl$

Birinci aşamada 0,019mol (3,17g) 2,6-piridindikarboksilik asit, 25mL saf su içindeki 0,038mol (2,5g) KOH üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çözücü 80 °C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Beyaz katı ürün elde edildi. Ürün iki kez etanolle, bir kez de toluenle yıkanıp vakum altında kurutuldu. İkinci aşamada ise 2,87mmol (0,7g) potasyum 2,6-piridindikarboksilat 30ml etanol içindeki 2,87mmol (0,85g) $BuSnCl_3$ üzerine eklenerek 50 °C'de 3 saat ısıtıldı. Isıtma işleminden sonra çözücü 50 °C'de vakum altında uzaklaştırıldı. KCl'ü uzaklaştırmak için karışım su:etanol (5:25mL) karışımında çözüldü ve KCl çözünürken ürün beyaz katı şeklinde oluştu. Dekantasyonla sıvı karışım ayrıldı. Beyaz katı ürün iki kez etanolde yıkandı ve 65 °C'de vakum altında kurutuldu. Erime noktası: 278 °C (Bozunma). ($C_{22}H_{24}N_2O_8Sn_2Cl_2$, $M_K$=752,76 g/mol): Hesaplanan: C 35,10 ; H 3,21; N 3,72%. Bulunan: C 34,36; H 3,41; N 3,63%. TOF MS $ES^+$: 497,2 Da $[C_{11}H_{12}NO_4ClSn_2+H]^+$; 474,9; 457,9; 441,0; 409,9 Da. $^1$H-NMR, (DMSO-$d_6$), ppm, δ: 0,93 (t, 6H, δ-$CH_3$); 1,25 (m, 4H, γ-$CH_2$); 1,43 (m, 4H, β-$CH_2$); 1,82 (t, 4H, α-$CH_2$); 8,50 (d, 4H, $C_5H_3N$); 8,70 (t, 2H, $C_5H_3N$) . $^{13}$C-NMR (DMSO) δ: 162 (COO), 147, 141, 128 ($C_5H_3$), 38 (α-$CH_2$), 28 (β-$CH_2$), 26 (γ-$CH_2$), 13 (δ-$CH_3$). FTIR ($cm^{-1}$): 2961, 2930, 2872, 1676, 1618, 1578, 1398, 1341, 1173, 1082, 1043, 919, 878, 743, 681.



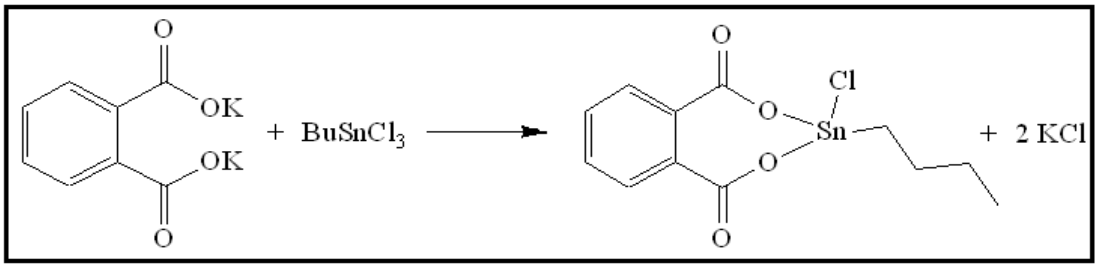

Şekil 4.4. Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörü

#### 4.2.1.5. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörünün hazırlanması

$C_6H_4(COOH)_2 + 2KOH \longrightarrow C_6H_4(COOK)_2 + H_2O$

$C_6H_4(COOK)_2 + BuSnCl_3 \longrightarrow [Bu(C_6H_4(COO)_2)SnCl] + 2KCl$

Birinci aşamada 0,041 mol (6,84g) ftalik asit, 25mL saf su içindeki 0,082 mol (5,44g) KOH üzerine eklendi. Reaksiyon karışımı 1 saat oda sıcaklığında karıştırıldıktan sonra çözücü 80°C'de vakum altında karışımdan uzaklaştırıldı. Beyaz katı ürün elde edildi. Ürün iki kez etanolle, bir kez de toluenle yıkanıp vakum altında kurutuldu. İkinci aşamada ise 6,02 mmol (1,46g) potasyumftalat 30mL etanol içindeki 6,02 mmol (1,79g) $BuSnCl_3$ üzerine eklenerek 50°C'de 3 saat ısıtıldı. Isıtma işleminden sonra çözücü 50°C'de vakum altında uzaklaştırıldı. KCl'ü uzaklaştırmak için karışım 20mL toluende çözüldü ve KCl süzülerek uzaklaştırıldı. Çözücü 65°C'de vakum altında uzaklaştırıldı ve beyaz katı ürün elde edildi. Erime noktası: 330°C ($C_{12}H_{13}ClO_4Sn$, $M_K$= 375,4 g/mol). Hesaplanan: C 38,39 ; H 3,49%. Bulunan: C 37,40; H 3,58%. TOF MS $ES^+$: 376,9 Da $[C_{12}H_{13}ClO_4Sn+H]^+$. $^1$H-NMR, $CDCI_3$, ppm, δ: 0,82 (t, 3H, δ-$CH_3$); 1,10 (m, 4H, γ-$CH_2$, β-$CH_2$); 1,35 (t, 2H, α-$CH_2$); 7,4 (d, 2H, $C_6H_4$); 7,5 (d, 2H, $C_6H_4$). $^{13}$C-NMR (DMSO) δ: 169 (COO), 133, 130, 128, 127 ($C_6H_4$), 28 (α-$CH_2$), 26 (β-$CH_2$), 25 (γ-$CH_2$), 13 (δ-$CH_3$). FTIR ($cm^{-1}$): 2963, 2928, 2871, 1555, 1405, 1289, 1083, 1038, 874, 750.



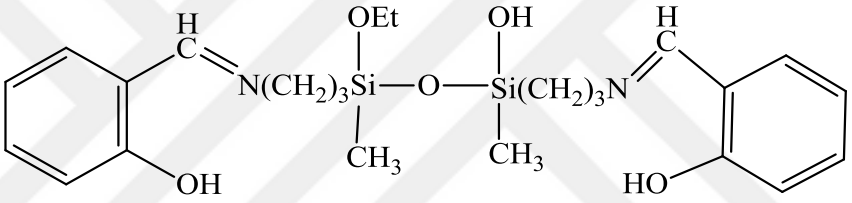

Şekil 4.5. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörü

#### 4.2.1.6. Bütiltriklorobis(SPIMP)kalay(IV) katalizörünün hazırlanması

a. SPIMPH Ligandının Hazırlanması

3,3g ($1,67x10^{-3}$ mol) 3-aminopropildietoksimetilsilan ve 2,08g ($1,67x10^{-3}$ mol) salisilaldehit üzerine 30mL etanol ve birkaç damla formik asit eklenerek bir gece oda sıcaklığında karıştırıldı. Sonrasında çözeltiye $Na_2SO_4$ eklenerek birkaç dakika suyu absorplaması sağlandı. Süzme işlemi ile $Na_2SO_4$ çözeltiden uzaklaştırıldı ve çözücü

50 °C'de uzaklaştırıldı. Vizkoz sarı bir bileşik oluştu. Ürün iki kez hekzanda yıkandı ve vakum altında kurutuldu (Nui P. X. Ve diğ., 2016). ($C_{24}H_{36}N_2O_5Si_2$, $M_K$: 488,72 g/mol) Hesaplanan: C 58,98; H 7,42; N 5,73%. Bulunan: C 57,78; H 7,14; N 5,31%. HRMS ($ESI^+$): 443,1748. Hesaplanan: $C_{22}H_{30}N_2O_4Si_2$ [$M+H^+$ -EtOH] 443.1822. $^1$H-NMR, $CDCl_3$, ppm, δ: 0,00 (s, $SiCH_3$); 0,42 (t, $CH_2$-Si); 1,10 (t, $CH_3$, OEt); 1,60 (m, $CH_2$); 3,40 (t, CH-N); 3,60 (q, $OCH_2$, OEt); 6,7 (dt, CH-3,5, Ar); 7,1 (dt, CH-4,6, Ar); 8,15 (m, CH=); 13,3 (s, OH). $^{13}$C-NMR ($CDCl_3$, ppm), δ: 0,0-1,6 ($CH_3$-Si); 15,3 ($CH_2$-Si); 18,8 ($CH_3$, OEt); 24,9 ($CH_2$); 58,6 ($SiOCH_2$); 62,3 ($CH_2$-N); 117,4; 118,8; 119,2; 131,6; 132,4(= C, Ar); 161,8 (C-OH, Ar); 165,1 (CH=N). FTIR (KBr cell, $cm^{-1}$): 3252(O-H), 3061 (C-H, Ar), 2972, 2928, 2881, 1632 (C=N), 1582 (C=C), 1497 (C=C, Ar), 1460, 1445, 1391, 1377, 1342, 1281 (C-O, fenolik), 1259,1182, 1165, 1151, 1079, 1038, 1020, 951, 872, 802, 754, 640, 566, 460, 424.




Şekil 4.6. SPIMPH ligandı

b. Katalizörün Hazırlanması

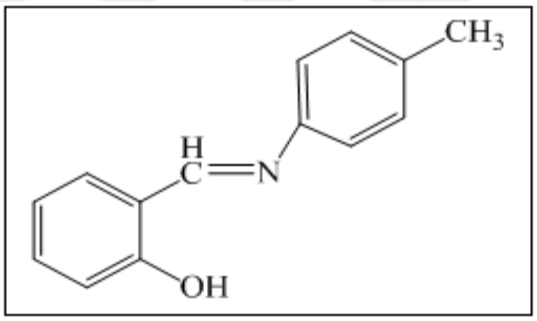
$C_{24}H_{36}N_2O_5Si_2$ + $BuSnCl_3$ → $C_{28}H_{44}Cl_2N_2O_5Si_2Sn$

100mL'lik reaksiyon balonuna 1,06g ($3,52x10^{-3}$mol) SPIMPH ve 1,04g ($3,52x10^{-3}$mol) $BuSnCl_3$ üzerine de 30mL etanol ilave edilerek oda sıcaklığında elektrikli karıştırıcıda 3 saat karıştırıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen maddenin 50 °C'de çözücüsü uçurularak vakumda bekletildi. Sarı renkli toz halde katı bir madde elde edildi. Ürün hekzan ile yıkanıp vakum altında kurutuldu. ($C_{28}H_{44}Cl_2N_2O_5Si_2Sn$, $M_K$=734,45 g/mol) Hesaplanan: C 45,79; H 6,04; N 3,81%. Bulunan: C 42,42; H 5,64; N 3,36%. $^1$H-NMR, $d_6$-DMSO, ppm, δ: 0,00 (s, 6H, $SiCH_3$); 0,54 (t, 4H, $SiCH_2$); 0,74 (t, 3H, α-$CH_3$); 0,78 (m, 2H, γ-$CH_2$); 0,98 (m, 2H, β-$CH_2$); 1,15 (t, 2H, α-$CH_2$); 1,26 (t, 3H, $CH_3$-OEt); 1,92 (m, 4H, $CH_2$); 3,43 (t, 4H, $CH_2$-N); 3,65 (m, 2H, $OCH_2$); 5,11 (s, 1H, OH); 6,68-7,66 (m, 8H, $C_6H_4$); 7,89 (s, 2H, CH=N); 9,91 (s,1H, OH). FT-IR ($cm^{-1}$): 3420, 3079, 2959, 2926, 2872, 1652, 1604, 1546, 1475, 1410, 1341, 1261, 1154, 1016, 878, 797, 756, 679.

#### 4.2.1.7. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) katalizörünün hazırlanması

a) TIMPH Ligandının Hazırlanışı

6,90 g (0,064 mol) p-toluidin ve 7,98 g (0,064 mol) salisilaldehit üzerine 50mL etanol konularak 3 saat reflux işlemine tabi tutuldu. Sonra çözelti oda sıcaklığına soğutuldu ve turuncu katı forma kavuştu. Sarı renkli katı haldeki madde süzüldü ve etanolle yıkandı. Son aşamada ise vakum altında kurutuldu (Magdy N. ve diğ., 1985). $C_{14}H_{13}NO$, ($M_K$ = 211,26 g/mol), Erime Noktası: 95-96 °C, Hesaplanan: C 79,59; H 6,20; N 6,63. Bulunan: C 79,35; H 6,28; N 6,42. MALDI-TOF MS (m/z): [$C_{14}H_{13}NO$] = 212,0 (100%) Da. $^1$H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) : δ 2,40 (s, 3H, $CH_3$); 6,94–7,40 (m, 8 H, PhO, PhN); 8,66 (s, 1 H, CH); 13,40 (s, 1 H, OH) ppm. FTIR (KBr pellet, cm$^{-1}$) : 3052, 3022, 2921, 2859, 1616 (C=C, Ar), 1597 (C=C, Ar), 1578 (C=N), 1509, 1498, 1459, 1414, 1367, 1282 (C-O, fenolik), 1181, 1159, 1118, 1033, 910, 851, 835, 816, 788, 750, 634.




Şekil 4.7 TIMPH ligandı

b) Katalizörün Hazırlanışı

$2C_{14}H_{13}NO + BuSnCl_3 \rightarrow C_{32}H_{35}Cl_3N_2O_2Sn$

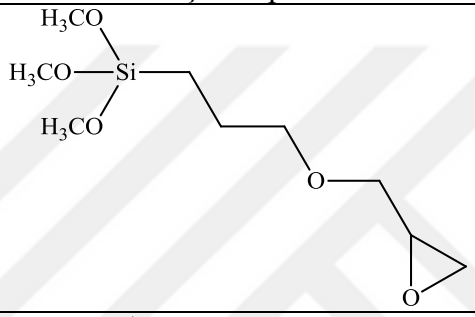
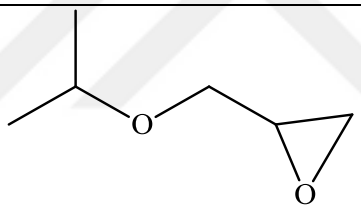
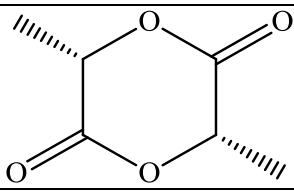
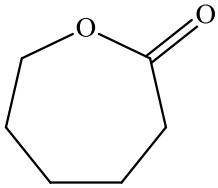
100mL'lik reaksiyon balonuna 0,64g ($3,0x10^{-3}$mol) TIMPH ve 0,45g ($1,50x10^{-3}$mol) $BuSnCl_3$ üzerine de 30ml etanol ilave edilerek 50 °C'de 3 saat ısıtıldı. Reaksiyon tamamlandıktan sonra elde edilen maddenin 50 °C'de çözücüsü uçuruldu ve sonrasında vakumda bekletildi. Sarı renkli toz halde katı bir madde elde edildi. Ürün hekzanda yıkanarak vakum altında kurutuldu. ($C_{32}H_{35}Cl_3N_2O_2Sn$, $M_K$=704,70 g/mol) Hesaplanan: C 54,54; H 5,01; N 3,98%. Bulunan: C 54,77; H 4,57; N 4,33%. $^1$H-NMR, $CDCl_3$, ppm, δ: ,.92 (s, 3H, α-$CH_3$); 1,27 (m, 2H, γ-$CH_2$); 1,44 (m, 2H, β-$CH_2$); 1,86 (t, 2H, α-$CH_2$); 2,41 (s, 6H, $CH_3$-Ar); 6,91-7,51 (m, 16H, $C_6H_4$); 8,52(s, 2H, CH=N); 9,92 (s, 2H, OH). $^{13}$C-NMR, ($CDCl_3$, ppm), δ: 13,5 ($CH_3$); 20,9 (γ-

$CH_2$); 21,2 ($CH_3$); 25,6 (β-$CH_2$); 27,1 (α-$CH_2$); 117,9; 118,8; 120,5; 130; 130,4; 133,9; 136,2; 138,6 (=C, Ar); 160,7 (C-OH, Ar); 165,3 (CH=N). FT-IR ($cm^{-1}$): 3044, 2947, 2923, 2868, 1637, 1601, 1543, 1484, 1379, 1284, 1244, 1188, 1147, 1016, 897, 817, 790, 754, 686, 623.

### 4.2.2. Katalizörlerin halka-açılma polimerizasyonunda kullanılması

Halka-açılma polimerizasyonu deneylerinde kullanılan monomerler Tablo 4.3'de verilmiştir.

Tablo 4.3. Halka-açılma polimerizasyonunda kullanılan monomerler

| Madde | Açık Yapısı | Molekül Kütlesi |
|---|---|---|
| 3-glisidiloksipropil trimetoksisilan (GPTS) |  | 236,34g/mol |
| İzopropil glisidil eter (İPGE) |  | 116,16g/mol |
| L-Laktit |  | 144,13g/mol |
| ε-kaprolakton |  | 114.14g/mol |

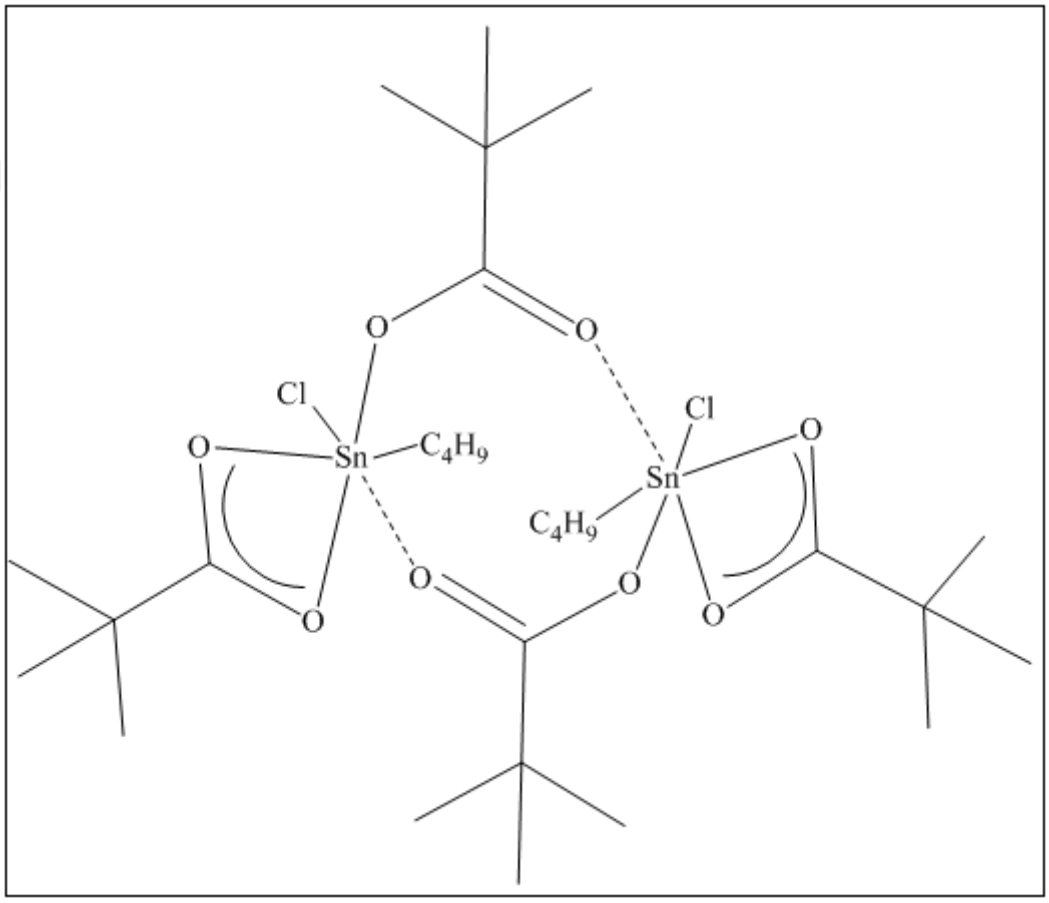
Sentezlenen katalizörler uygulama alanı olarak 3-glisidiloksipropiltrimetoksisilan (GPTS), izopropilglisidil (İPGE), L-Laktit ve ε-kaprolakton polimerleştirilmesinde kullanılmıştır. Polimerleştirme işlemi manyetik karıştırıcı üzerinde yağ banyosu içerisinde küçük cam tüplerde, çözücüsüz ve inert ortamda gerçekleştirilmiştir. Halka-açılma polimerizasyonu sonucunda elde edilen polimerler GPC ile analiz

edilmiştir. GPC ölçümleri vasıtası ile polimerlerin ortalama molekül kütlesi ($M_K$) ve sayıca ortalama molekül kütlesi ($M_n$) tayin edilmiştir.

# 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

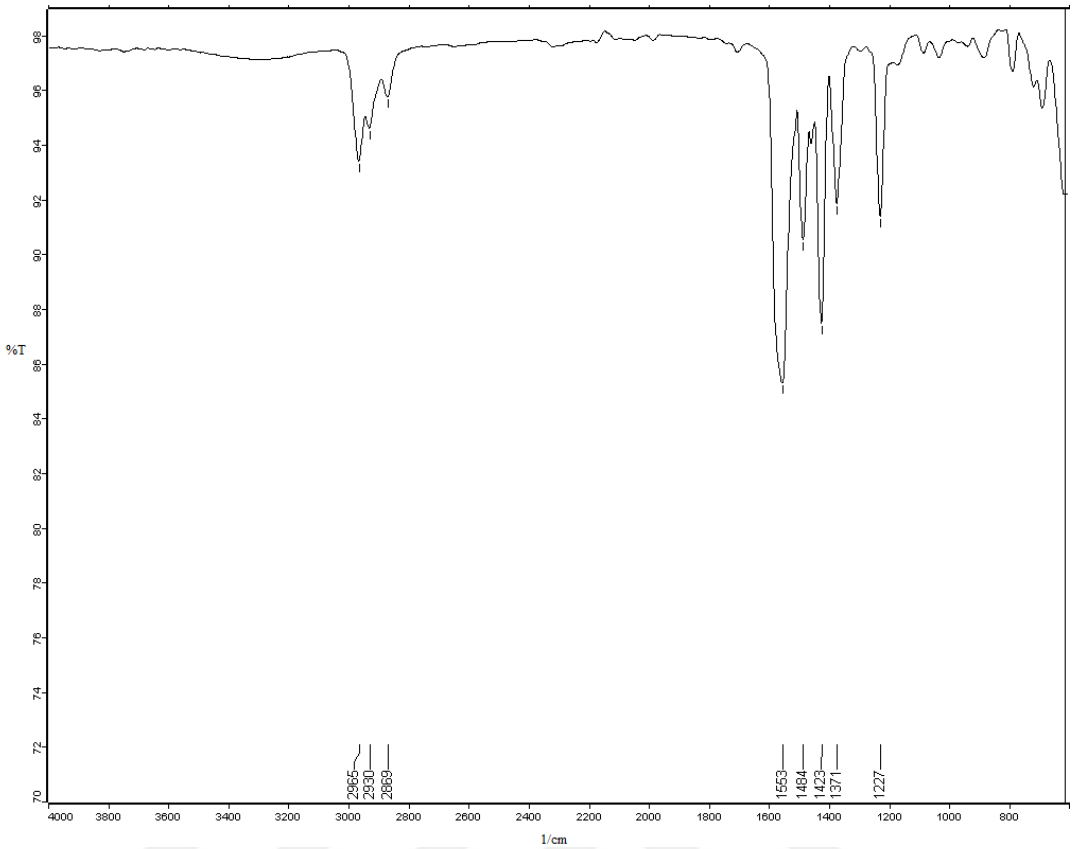
## 5.1. Katalizör Sonuçlarının Değerlendirilmesi

### 5.1.1. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörünün değerlendirilmesi



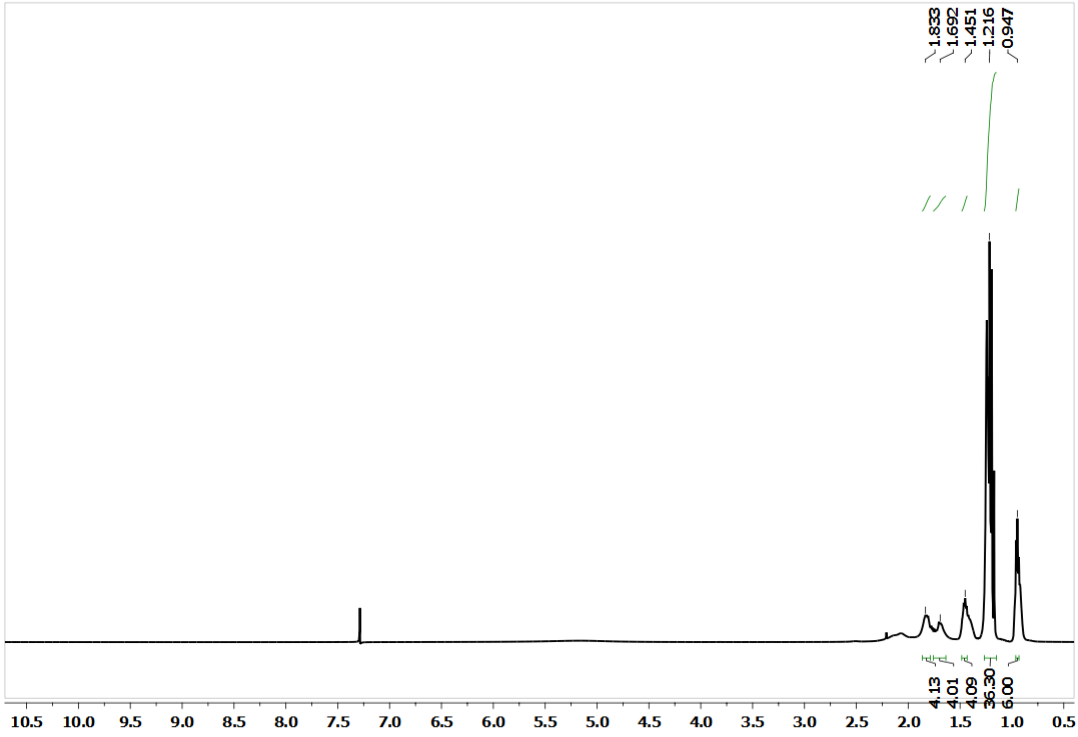

Şekil 5.1. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörü

Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) Katalizörü (Şekil 5.1), $BuSnCl_3$ ile potasyumpivalatın etanol içerisindeki reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Bileşiğe ait FTIR, $^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopi sonuçları aşağıda verilmiştir.



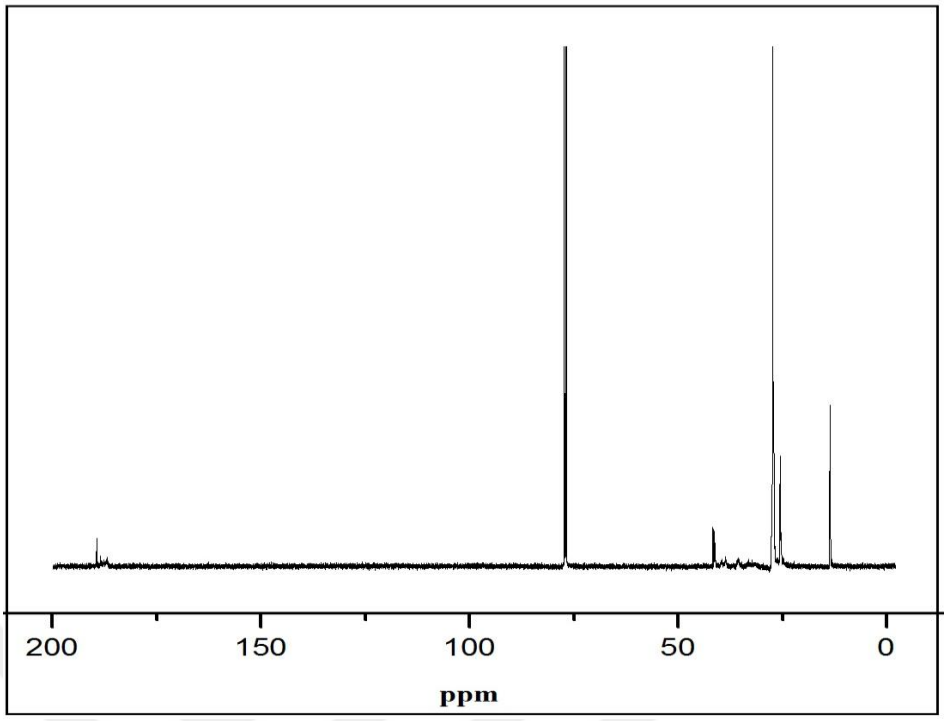

Şekil 5.2. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörüne ait FT-IR spektrumu

Pivalik asitin FT-IR spektrumunda 1698 $cm^{-1}$ de karboksil grubunun asimetrik titreşimine ait keskin bir pik gözlenmiştir (Cui Y. ve diğerleri, 2000). Pivalik asitin KOH ile reaksiyonun sonuncu oluşan potasyumpivalata ait karboksil grubunun asimetrik gerilme piki 1540 $cm^{-1}$'de ortaya çıkmıştır. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörüne ait karboksil grubunun asimetrik gerilme piki ise 1553 $cm^{-1}$' de ortaya çıkmaktadır. Bu bilgiler metal ve ligand arasında bir etkileşim olduğunu göstermektedir (Tsmybarenko D. M. ve diğ., 2011). Potasyumpivalata ait karboksil grubu pikleri $\nu COO_{asym}$ 1540 $cm^{-1}$ ve $\nu COO_{sym}$ 1408 $cm^{-1}$' de görülürken katalizöre ait $\nu COO_{asym}$ 1553$cm^{-1}$ ve $\nu COO_{sym}$ 1371$cm^{-1}$' de gözlenen pikler ise karboksil grubunun çift dişli koordine olduğunu kanıtlamıştır (Şekil 5.2) (Ryes R.V. ve diğ., 2003). 2965, 2930 ve 2869 $cm^{-1}$' deki pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır.




Şekil 5.3. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{1}$H-NMR spektrumu

Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörünün $^{1}$H-NMR'ında 0,94 ppm'de bütil grubuna ait $CH_3$ protonuna ait triplet bir pik, 1,21 ppm'de pivalata ait $C(CH_3)_3$ grubunun protonlarına ait tekli bir pik, 1.45 ve 1.69 ppm' de bütil grubuna ait $CH_2$ piklerine ait multiplet pikler ve 1.83 ppm'de de kalaya bağlı $CH_2$' ye ait triplet bir pik görülmektedir (Şekil 5.3). İntegrasyonlar önerilen yapının doğruluğunu kanıtlamaktadır.

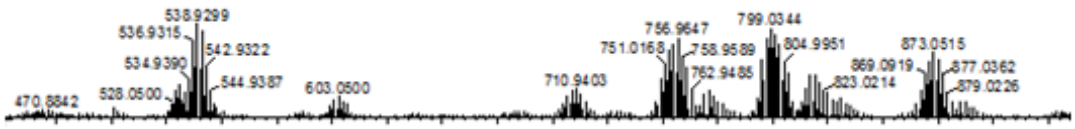



Şekil 5.4. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{13}$C-NMR spektrumu

Katalizöre ait $^{13}$C-NMR' ı incelendiğinde, COO grubunun 188,3(uç) ppm ve 186,9(köprü) ppm'de ortaya çıkması dimerik bir yapı olduğunu kanıtlamaktadır (Hodaie ve diğ., 2016) (Şekil 5.4).

Tablo 5.1. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV) katalizörüne ait elementel analiz sonuçları

| | %C | %H |
|---|---|---|
| Hesaplanan | 40,66 | 6,58 |
| Bulunan | 40,10 | 6,40 |

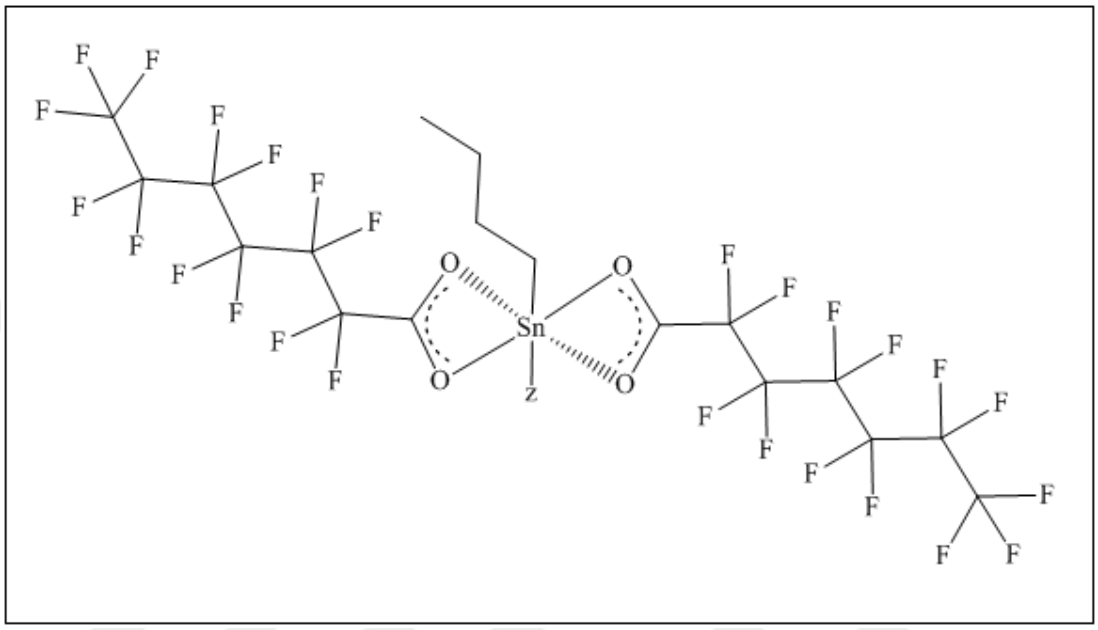



Şekil 5.5. Bütilklorobis(pivalato)kalay(IV)'e ait kütle spektrumu

Katalizöre ait kütle spektroskopi sonuçları incelendiğinde potasyumpivalat ile bütilkalay triklorür bileşiğinin dimerik bir yapı oluşturduğu sonucuna varılmaktadır (Aromi G. ve diğerleri, 2000). $[Bu((CH_3)_3CCOO)_2SnCl]_2$ dimerine ait 873,05 Da' da gelen pik bunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.5). Formülasyon

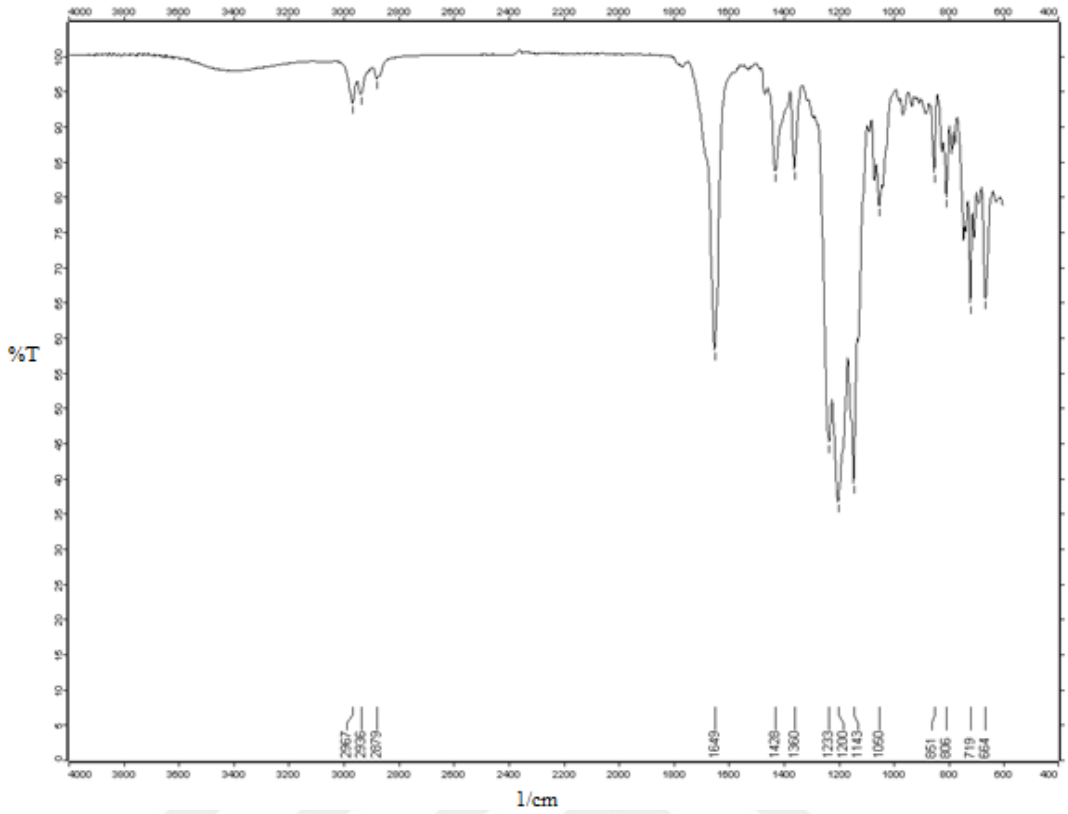
$[C_{28}H_{54}Cl_2O_8Sn_2+C_2H_5OH+H]^+$ şeklinde yapılmıştır. MS ölçümleri, elementel analiz, FT-IR ve NMR sonuçlarını doğrulamaktadır.

### 5.1.2. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörünün değerlendirilmesi



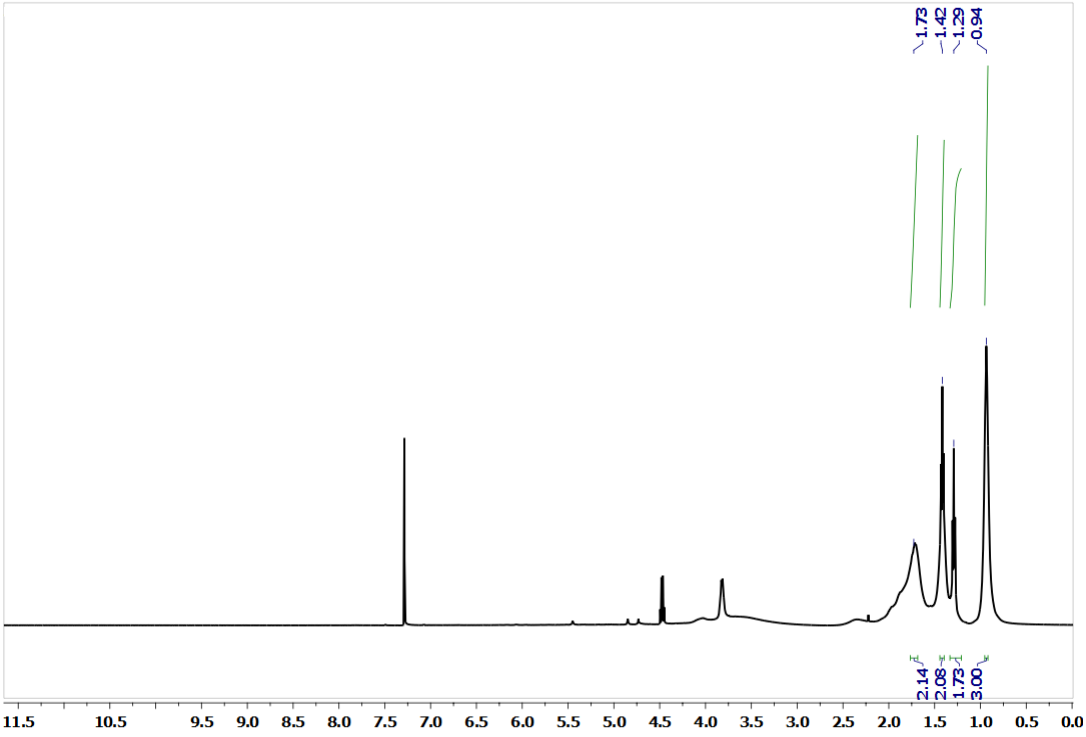

Şekil 5.6. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörü

Bütilklorobis(perfloroheptanato)kalay(IV) katalizörü (Şekil 5.6) $BuSnCl_3$ ile potasyumperfloroheptanoatın etanol içerisindeki reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Bileşiğe ait FT-IR, $^1$H-NMR, $^{13}$C-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopi sonuçları aşağıda verilmiştir.



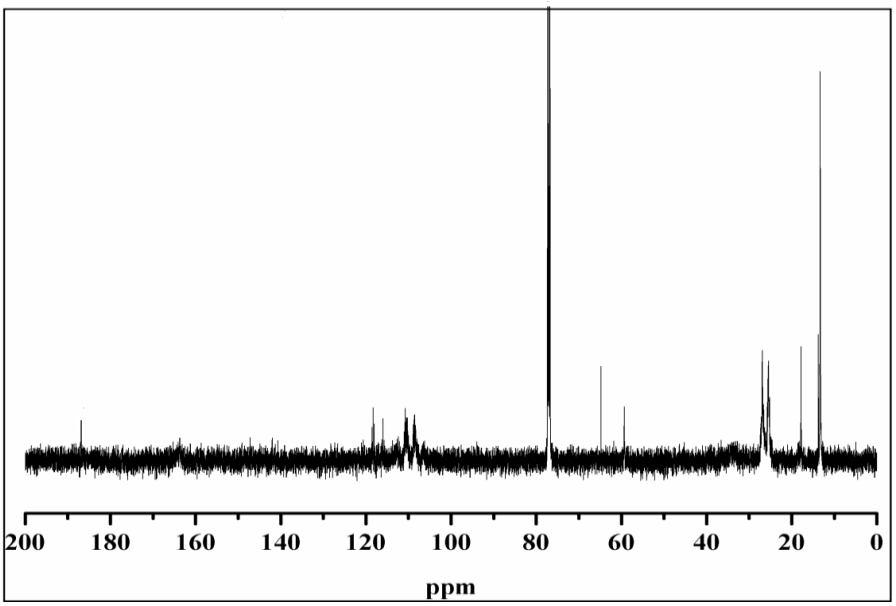

Şekil 5.7. Bütilklorobis(perfloroheptanato)kalay(IV) katalizörüne ait FT-IR spektrumu

Perfloroheptanoik asitin FT-IR spektrumuna bakıldığında 1754 $cm^{-1}$'de karboksil grubunun asimetrik titreşimine ait keskin bir pik gözlenirken potasyumperfloroheptanoatta bu pik 1678$cm^{-1}$'de ortaya çıkmıştır. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizöründe ise 1649 $cm^{-1}$' de karboksil grubuna ait asimetrik gerilme piki, 1428 $cm^{-1}$'de ise karboksil grubuna ait simetrik gerilme piki görülmektedir (Chandrasekhar, 2009). Bu bilgiler $COO^-$ grubunun kalaya çift dişli bağlandığını göstermektedir (Ribeiro, 1997). Katalizöre ait spektrumda 1050 $cm^{-1}$ ile 1360 $cm^{-1}$ arasında gelen pikler C-F bağının titreşimlerinden kaynaklanırken, katalizöre ait spektrumda 1233 ile 1200 ve 1143 $cm^{-1}$' de gelen piklerin sırasıyla C-H, $CF_3$ ve $CF_2$' ye ait olduğu düşünülebilir (Kantonis ve diğerleri, 2007). 2967, 2936 ve 2879 $cm^{-1}$' deki pikler C-H gerilmelerinden kaynaklanmaktadır (Şekil 5.7).




Şekil 5.8. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{1}$H-NMR spektrumu

Katalizöre ait $^{1}$H-NMR'a bakıldığında bütil grubuna ait pikler diğer katalizörde açıklandığı bölgede gelmiştir (Şekil 5.8).

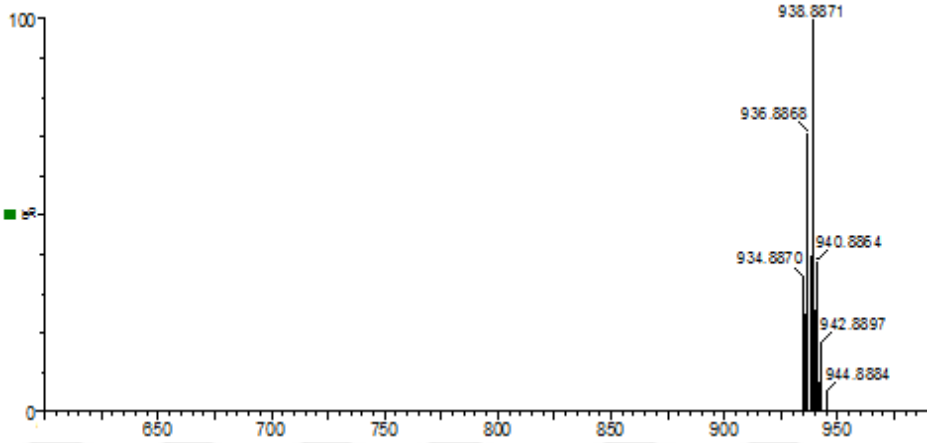



Şekil 5.9. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{13}$C-NMR spektrumu

Katalizöre ait $^{13}$C-NMR'ı incelendiğinde 188,10 ppm'deki pikin $COO^-$ grubuna ait olduğu anlaşılmıştır. Bu da maddenin monomer olduğunu göstermektedir (Şekil 5.9).

Tablo 5.2. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörüne ait elementel analiz sonuçları

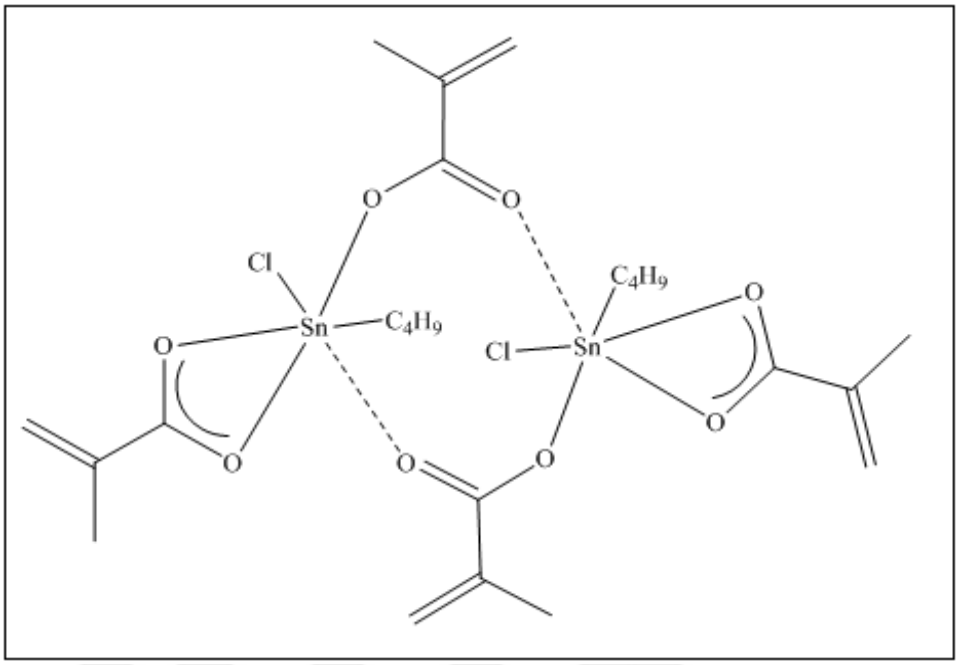
| | %C | %H |
|---|---|---|
| Hesaplanan | 23,06 | 0,97 |
| Bulunan | 22,36 | 1,22 |




Şekil 5.10. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV)'e ait kütle spektrumu

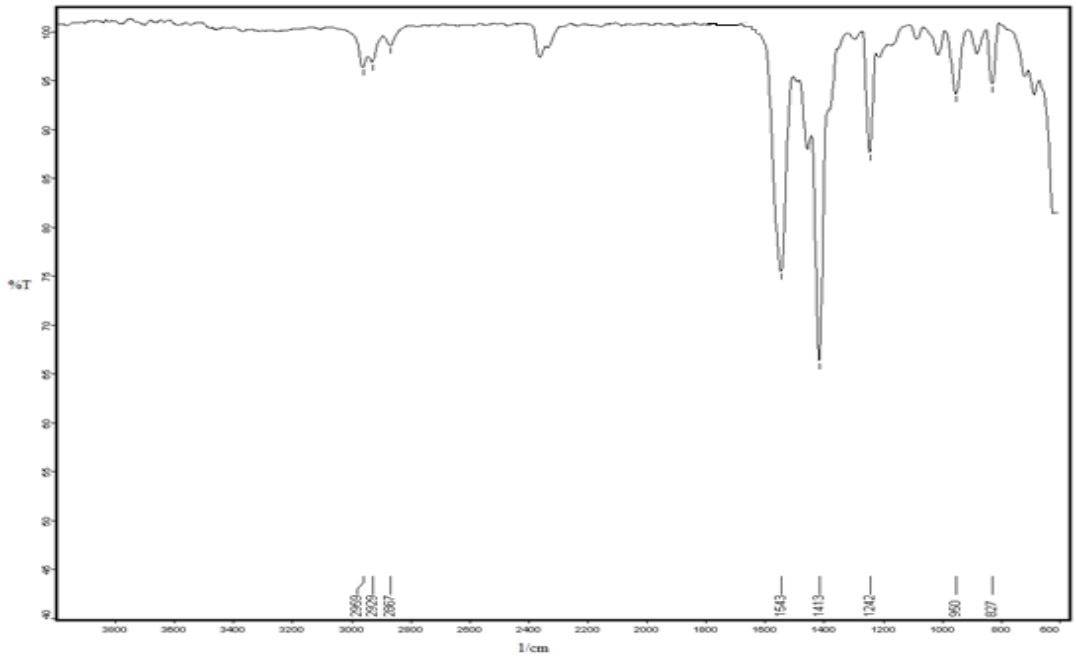
Katalizöre ait kütle spektroskopi sonuçları incelendiğinde potasyumperfloroheptanoat ile bütilkalay triklorür bileşiğinin monomerik bir yapı oluşturduğu sonucuna varılmaktadır. $[(C_6F_{13}COO)_2Sn(C_4H_9)Cl+H]^+$ monomerine ait 938,9 Da' da gelen pik bunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.10). MS ölçümleri, elementel analiz, FT-IR ve NMR sonuçlarını doğrulamaktadır.

### 5.1.3. Bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV) katalizörünün değerlendirilmesi



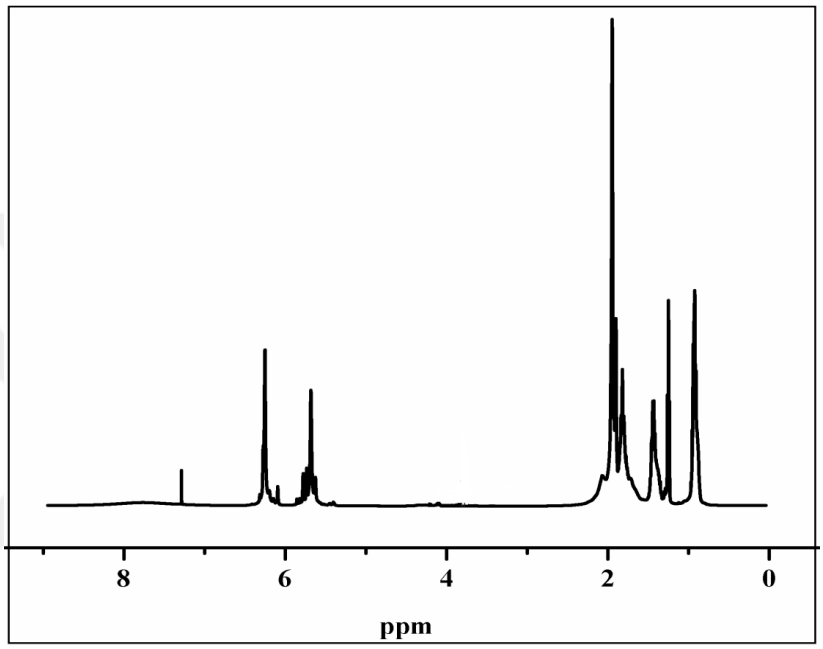

Şekil 5.11. Bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV) katalizörü

Bütilklorobis(metakrilato)kalay(IV) katalizörü $BuSnCl_3$ ile potasyummetakrilatın etanol içerisindeki reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Bileşiğe ait FT-IR, $^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopi sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 5.11).



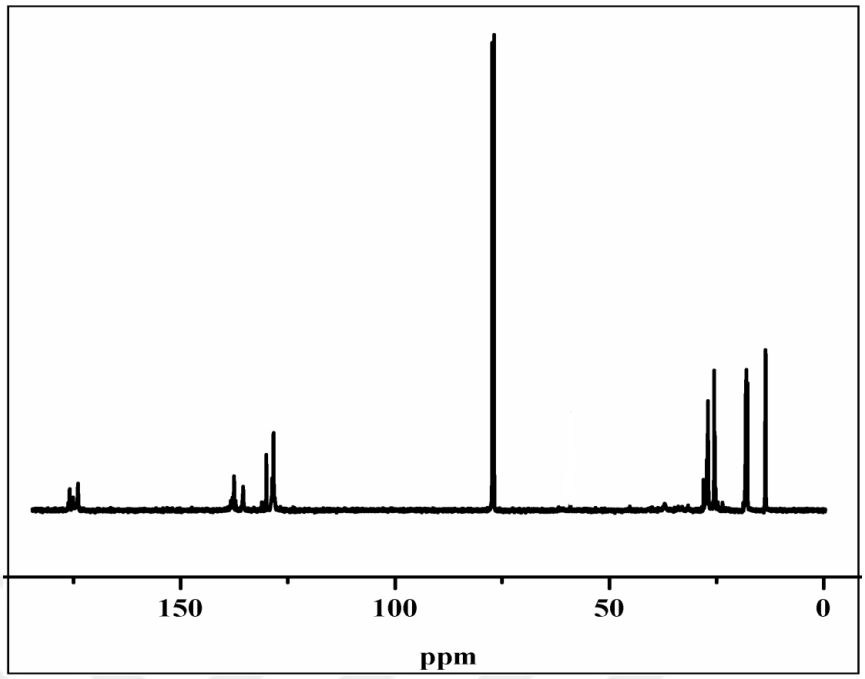

Şekil 5.12. Bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV) katalizörüne ait FT-IR spektrumu

Metaakrilik asitin FT-IR spektrumuna bakıldığında 1692 $cm^{-1}$'de karboksil grubunun asimetrik titreşimine ait keskin bir pik gözlenirken potasyummetakrilatta bu pik 1549 $cm^{-1}$' de, bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV) katalizöründe ise 1543 $cm^{-1}$'de görülmektedir. Ayrıca 1413 $cm^{-1}$'de karbonil grubuna ait simetrik titreşim piki ve 1639 $cm^{-1}$'de C=C bağına ait pik gözlenmektedir. Bu bilgiler metal atomuna ligandın şelat olarak bağlandığını göstermektedir (Şekil 5.12).




Şekil 5.13. Bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{1}$H-NMR

Katalizöre ait $^{1}$H-NMR'a bakıldığında bütil grubuna ait pikler diğer katalizörde açıklandığı bölgede gelmiştir. 5,68 ppm ve 6,25 ppm'de de $=CH_2$ grubuna ait pikler görülmektedir (Şekil 5.13).

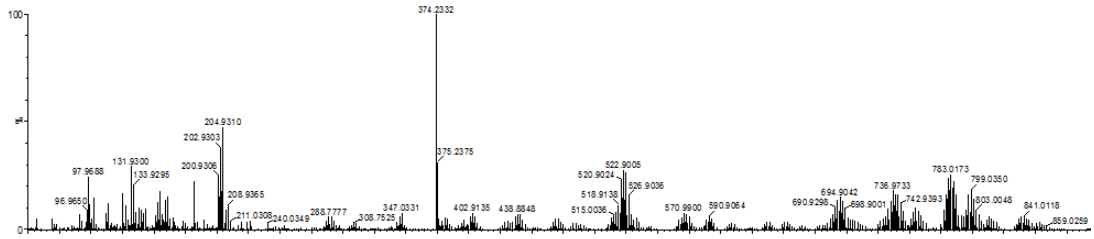



Şekil 5.14. Bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{13}$C-NMR

Katalizöre ait $^{13}$C-NMR'ı incelendiğinde 175,88 (uç) ve 174,46 (köprü) ppm'deki piklerin ise $COO^-$ grubuna ait olduğu düşünülmektedir. Bu da yapının dimerik olduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.14).

Tablo 5.3. Bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV) katalizörüne ait elementel analiz sonuçları

| | %C | %H |
|---|---|---|
| Hesaplanan | 37,79 | 5,02 |
| Bulunan | 37,26 | 5,04 |

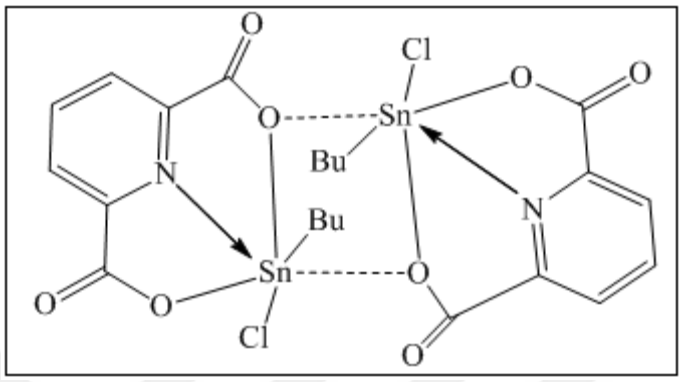



Şekil 5.15. Bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV)'e ait kütle spektrumu

Katalizöre ait kütle spektroskopi sonuçları incelendiğinde potasyummetakrilat ile bütilkalay triklorür bileşiğinin dimerik bir yapı oluşturduğu sonucuna varılmaktadır. $[(CH_2=C(CH_3)COO)_4Sn_2Cl_2(C_4H_9)_2+C_2H_5OH+H]^+$ dimerine ait 801.0 Da'da gelen

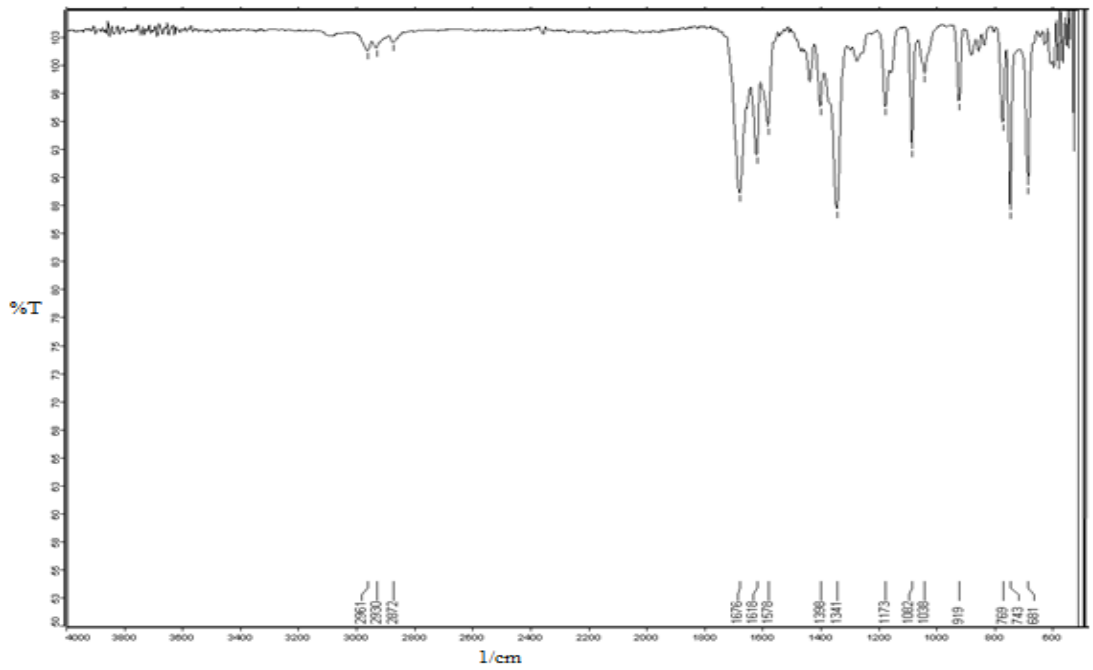
pik bunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.15). MS ölçümleri, elementel analiz, FT-IR ve NMR sonuçlarını doğrulamaktadır.

### 5.1.4. Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörünün değerlendirilmesi



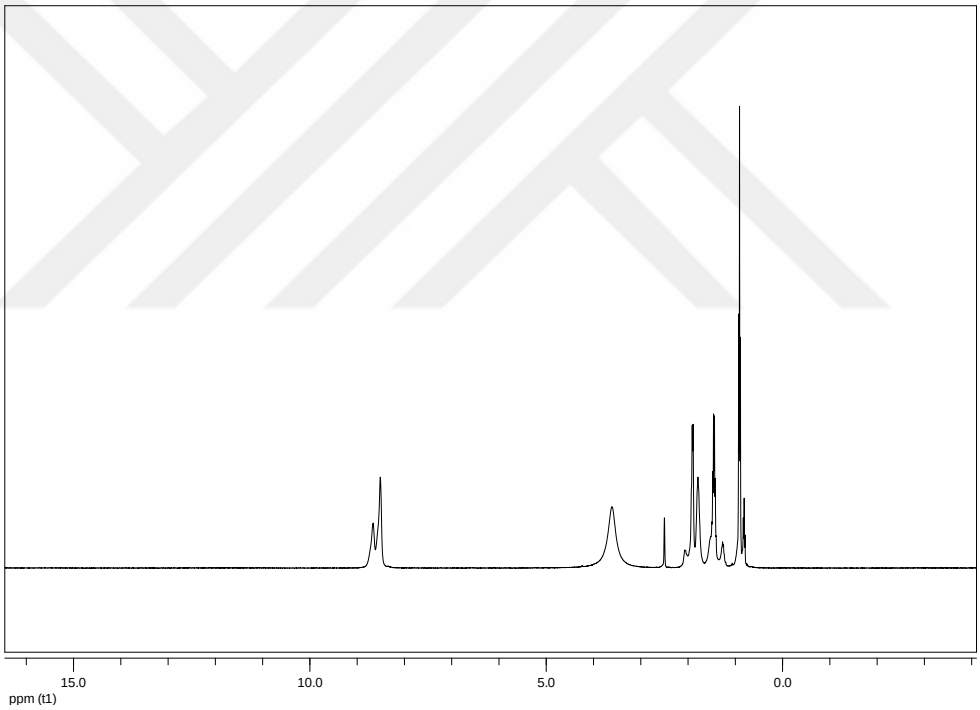

Şekil 5.16. Bütilklorobis(2,6-piridindi karboksilato)kalay(IV) katalizörü

Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörü $BuSnCl_3$ ile potasyum 2,6-piridindikarboksilatın etanol içerisindeki reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Bileşiğe ait FT-IR, $^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopi sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil .16).



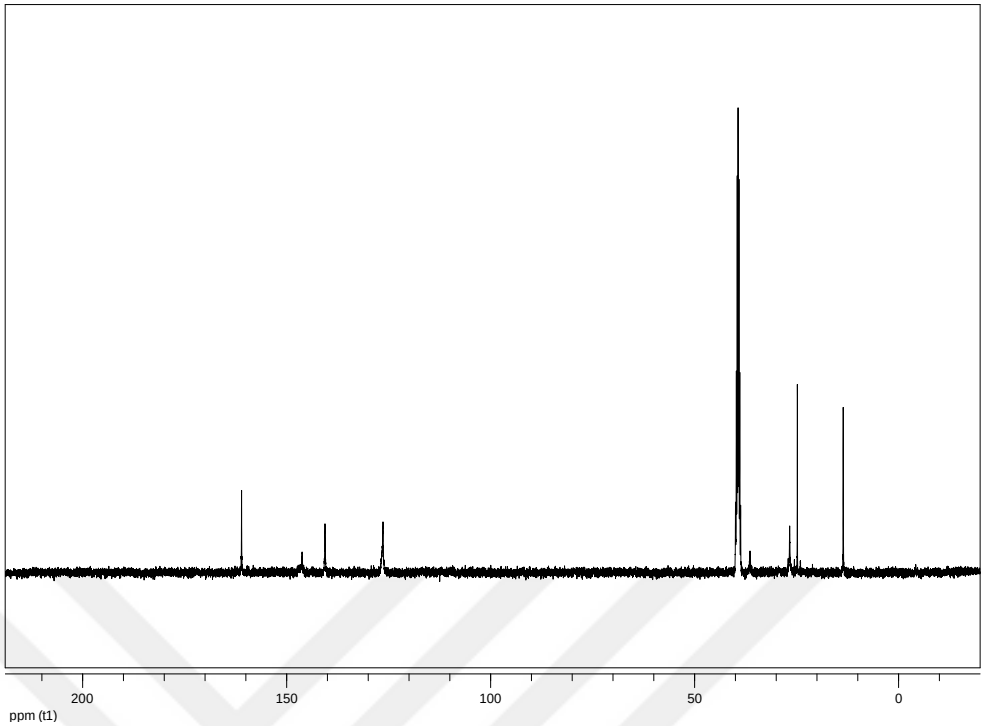

Şekil 5.17. Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörüne ait FT-IR spektrumu

2,6-piridindikarboksilik asitin FT-IR spektrumuna bakıldığında 1690 $cm^{-1}$' de karboksil grubunun asimetrik titreşimine ait keskin bir pik gözlenirken potasyum 2,6-piridindikarboksilatda bu pik 1608 $cm^{-1}$' de gözlenmektedir. Katalizörde ise karboksil grubuna ait asimetrik gerilme piki($vC=O_{asym}$) 1676 $cm^{-1}$'de görülmektedir. Bu bilgiler $vC=O_{asym}$ grubunun kalaya tek dişli bağlandığını göstermektedir (Gielen ve diğ., 2005). Aynı zamanda 1578 $cm^{-1}$'de görülen pik ise $COO^-$ grubuna ait asimetrik gerilme titreşimidir ve çift dişli olarak bağlanmıştır. Dolayısıyla bu katalizörde ligand metal atomuna hem tek dişli hem de çift dişli olarak bağlanmıştır. Bu bilgiler literatürdeki yapılan çalışmalarla uyumludur (Ma ve diğ., 2005). Katalizörün spektrumunda 1618 $cm^{-1}$'de görülen pik C=C grubuna 1398 $cm^{-1}$' de görülen pik ise C=N grubuna aittir (Şekil 5.17).




Şekil 5.18. Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörüne ait $^1$H-NMR spektrumu

Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörünün $^1$H-NMR'ına bakıldığında 8,5 ve 8,7 ppm'de gelen pikler 2,6-piridindikarboksilata ait sırasıyla çift dişli ve tek dişli bağlanan aromatik protonların görüldüğü piklerdir. Bütil grubuna ait pikler ise diğer katalizörlerle benzer bölgelerde gelmiştir (Şekil 5.18).

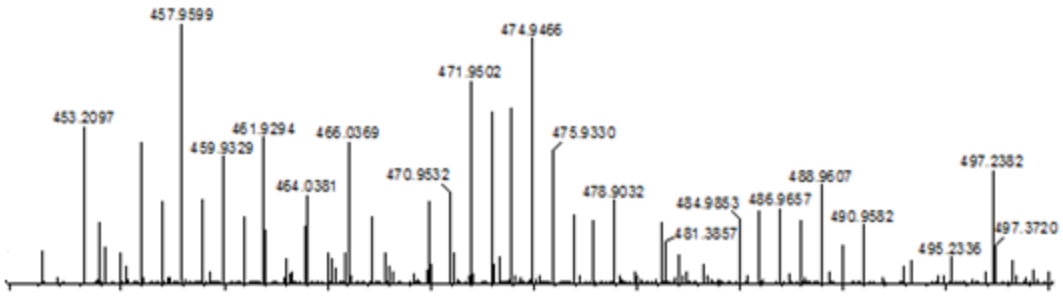



Şekil 5.19. Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{13}$C-NMR spektrumu

Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörünün $^{13}$C-NMR'ı incelendiğinde 128, 141, 147 ve 162(COO) ppm'de pikler görülmektedir. Bu da metal atomuna COO gruplarının koordine olduğunu kanıtlamaktadır (Şekil 5.19).

Tablo 5.4. Bütilklorobis(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV) katalizörüne ait elementel analiz sonuçları

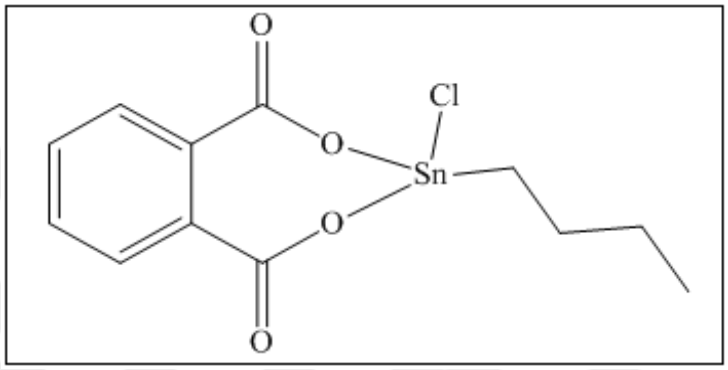
| | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|
| Hesaplanan | 35,10 | 3,21 | 3,72 |
| Bulunan | 34,36 | 3,41 | 3,63 |




Şekil 5.20. Bütilkloro(2,6-piridindikarboksilato)kalay(IV)'e ait kütle spektrumu

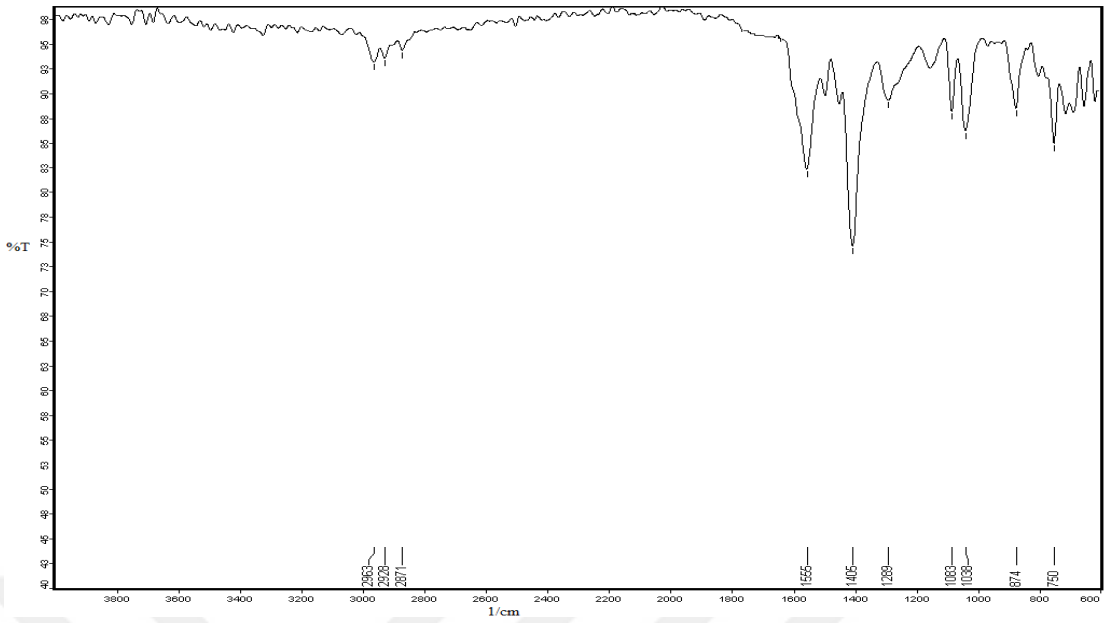
Kütle spektrumuna bakıldığında, potasyum 2,6-piridindikarboksilat ve bütilkalay triklorür bileşiği arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda dimerik bir yapı oluştuğu düşünülmüştür. 497,2 Da'da gelen pik de önerilen $[C_{11}H_{12}NO_4ClSn_2+H]^+$ yapısını kanıtlamaktadır (Şekil 5.20). MS sonuçlarına göre yapılan $[BuSnCl(OOC)_2C_5H_3N]_2$ formülasyon literatürdeki farklı yöntemlerle hazırlanan aynı bileşiklerle benzerlik göstermektedir (Costa ve diğ., 2005).

### 5.1.5. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörünün değerlendirilmesi



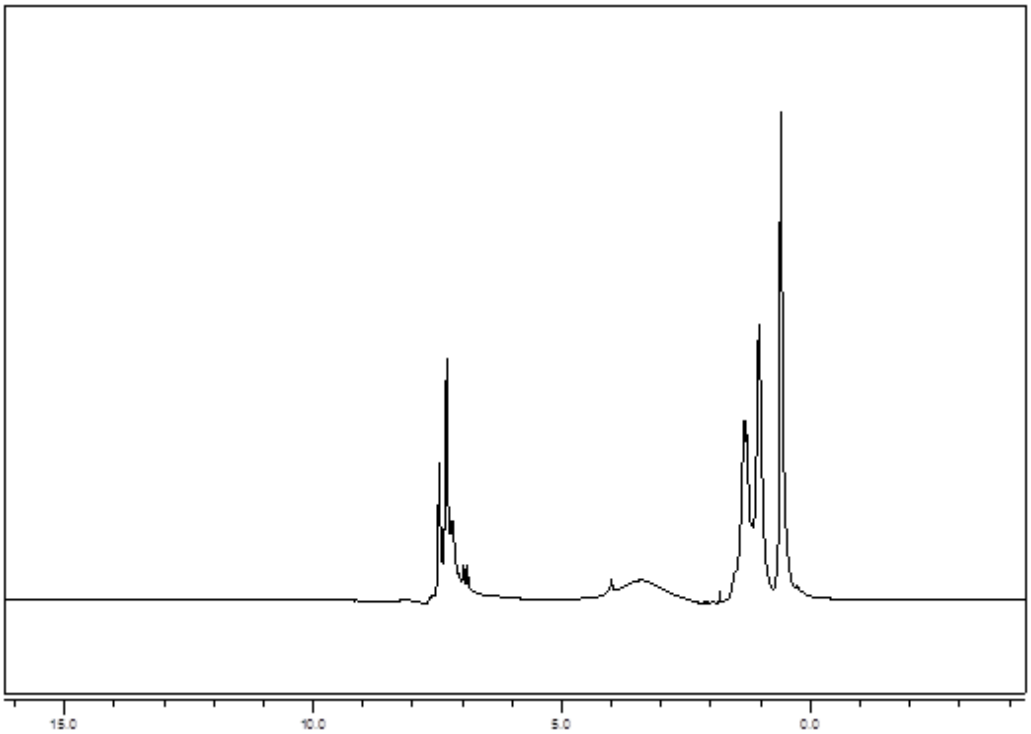

Şekil 5.21. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörü

Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörü $BuSnCl_3$ ile potasyumftalatın etanol içerisindeki reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Bileşiğe ait FT-IR, $^1$H-NMR, $^{13}$C-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopi sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 5.21).



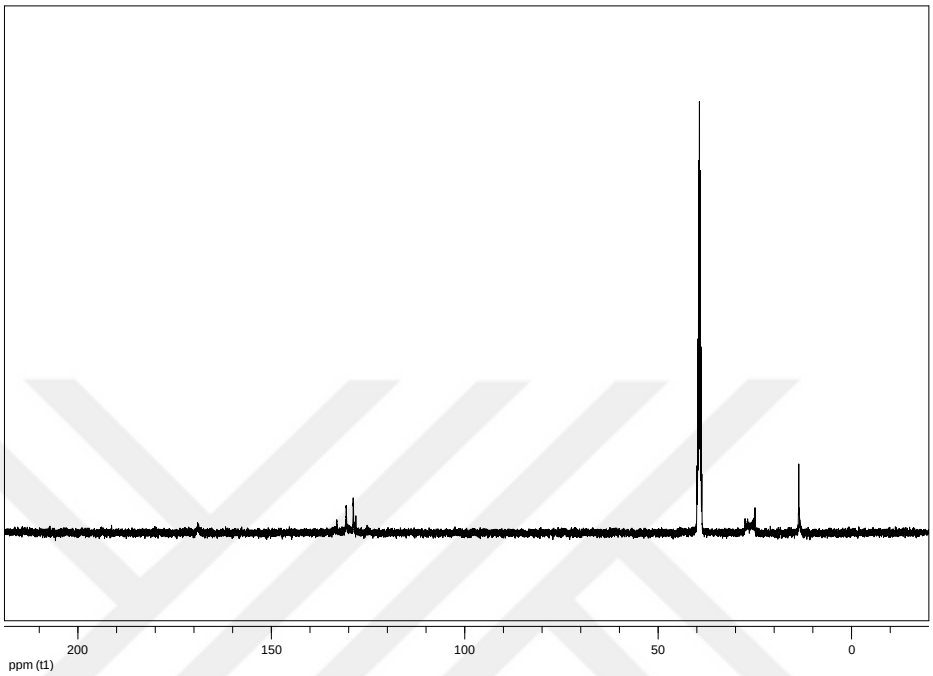

Şekil 5.22. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörüne ait FT-IR spektrumu

Ftalik asitin FT-IR spektrumuna bakıldığında 1728 $cm^{-1}$' de karboksil grubunun titreşimine ait keskin bir pik gözlenirken potasyumftalatda bu pik 1561 $cm^{-1}$' de ve 1394 $cm^{-1}$'de gözlenmektedir. Katalizörde ise karboksil grubuna ait gerilme pikleri 1555 $cm^{-1}$'de ve 1405 $cm^{-1}$'de görülmektedir (Şekil 5.22). Bu bilgiler C=O grubunun kalaya çift dişli bağlandığını göstermektedir (Gielen, 1996).




Şekil 5.23. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörüne ait $^{1}$H-NMR spektrumu

Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörünün $^{1}$H-NMR'ına bakıldığında 7,4 ve 7,5 ppm'de gelen pikler aromatik protonların görüldüğü piklerdir. Bütil grubuna ait pikler ise diğer katalizörlerle benzer bölgelerde gelmiştir (Şekil 5.23).

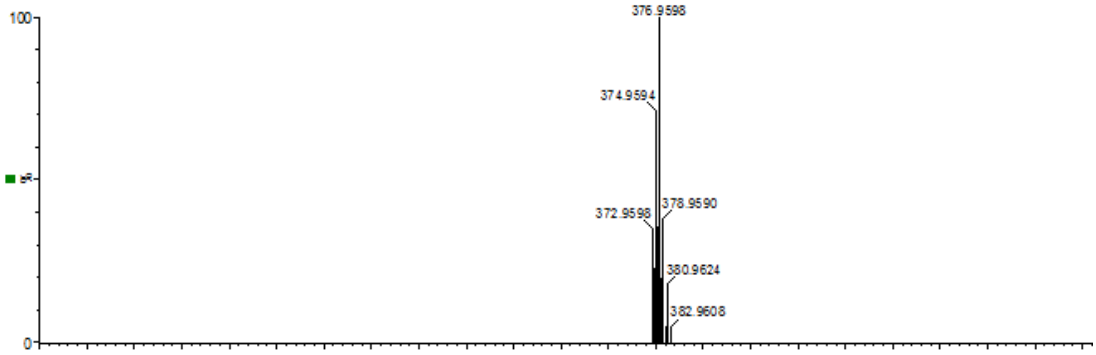



Şekil 5.24. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) Katalizörüne ait $^{13}$C-NMR spektrumu

Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörünün $^{13}$C-NMR'ı incelendiğinde 127, 128, 130 ve 133 ppm'de görülen pikler aromatikliğe aittir. 169 ppm'de görülen pikin katalizördeki COO grubuna ait olduğu düşünülmektedir (Şekil 5.24).

Tablo 5.5. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV) katalizörüne ait elementel analiz sonuçları

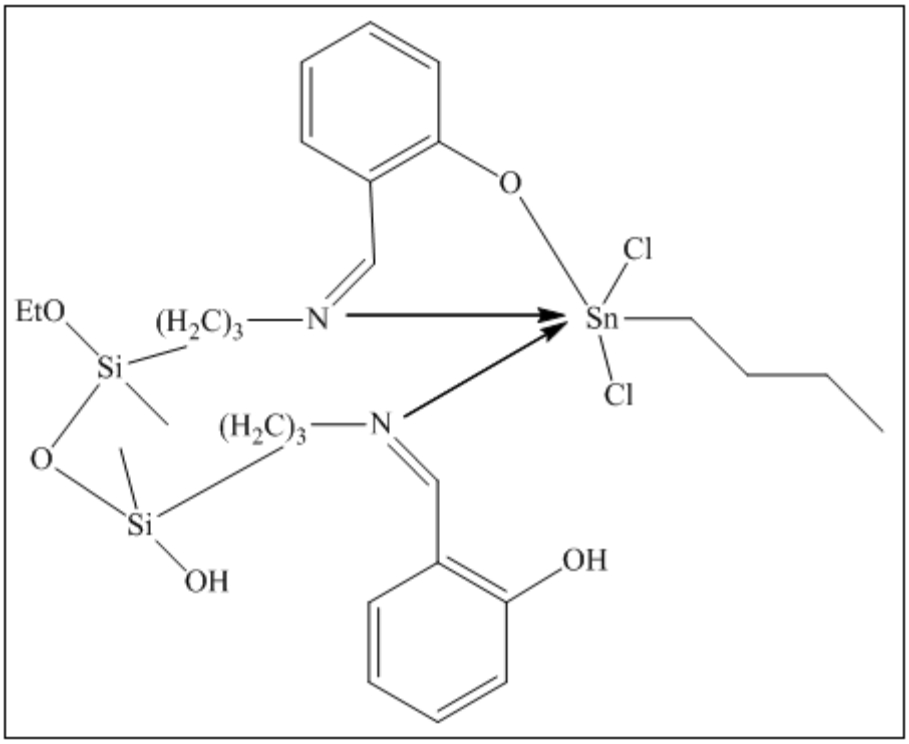
| | %C | %H |
|---|---|---|
| Hesaplanan | 38,39 | 3,49 |
| Bulunan | 37,40 | 3,58 |




Şekil 5.25. Bütilkloro(ftalato)kalay(IV)'e ait kütle spektrumu

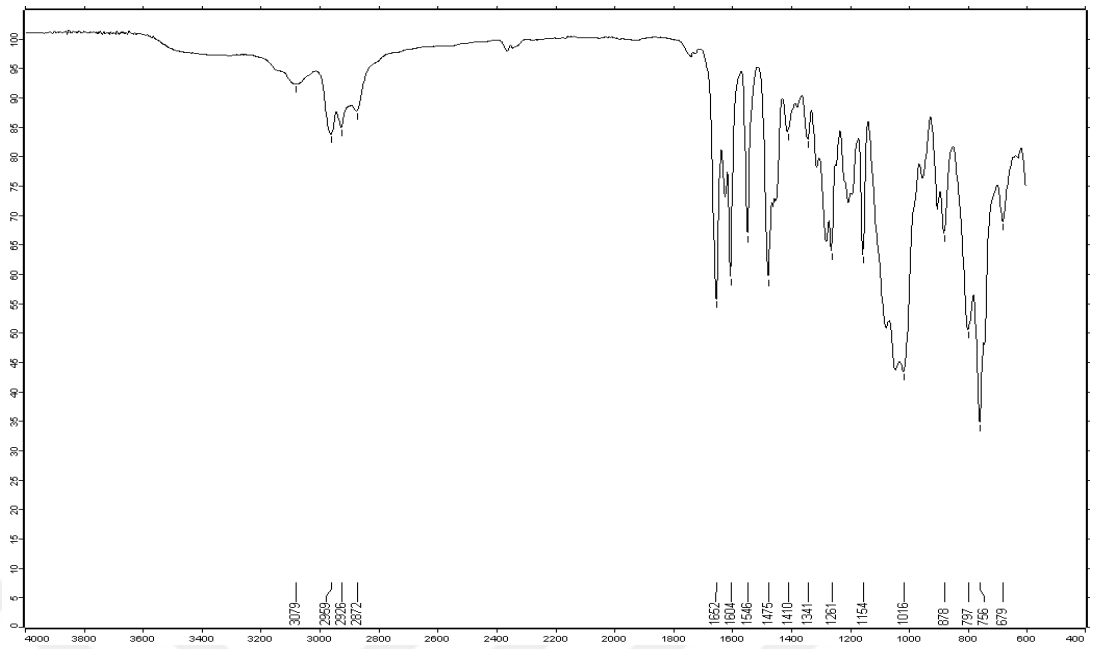
Kütle spektrumuna bakıldığında, potasyumftalat ve bütilkalay triklorür bileşiği arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda monomerik bir yapı oluştuğu düşünülmüştür. 376,9 Da'da gelen pik de önerilen $[C_{12}H_{13}O_4ClSn+H]^+$ yapısını kanıtlamaktadır (Şekil 5.25).

### 5.1.6. Bütiltriklorobis(SPIMP)kalay(IV) katalizörünün değerlendirilmesi



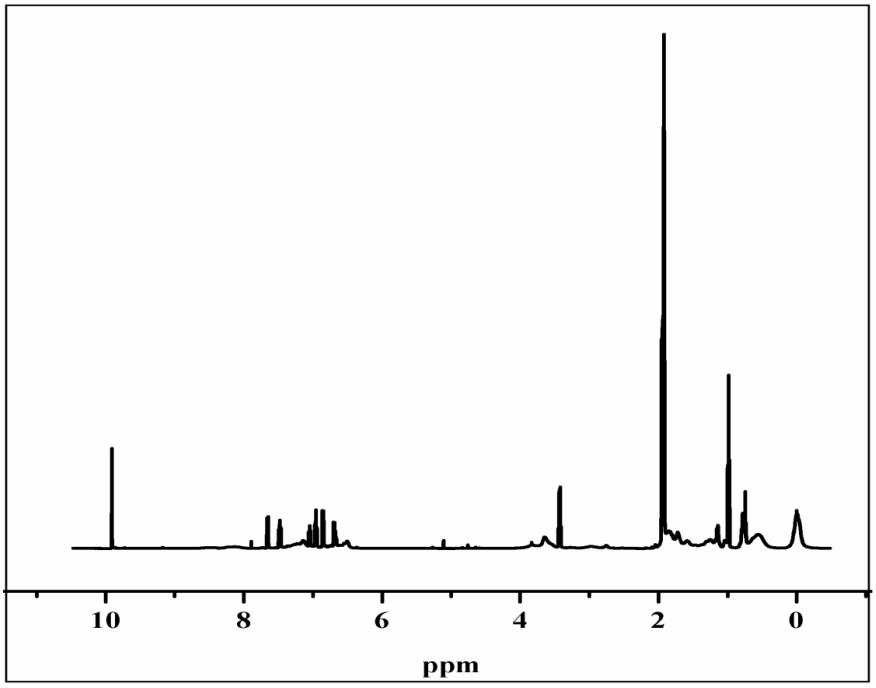

Şekil 5.26. Bütiltriklorobis(SPIMP)kalay(IV) katalizörü

Bütiltriklorobis(SPIMP)kalay(IV) katalizörünü $BuSnCl_3$ ile SPIMPH'in etanol içerisindeki reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Bileşiğe ait FT-IR, $^1$H-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopisi sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 5.26).




Şekil 5.27. Bütiltriklorobis(SPIMP)kalay (IV) katalizörüne ait FT-IR spektrumu

Katalizörün FT-IR'ına bakıldığında 3420 $cm^{-1}$'de OH piki, 3079 $cm^{-1}$'de C-H (Ar), 2959, 2926 ve 2872 $cm^{-1}$'de C-H pikleri, 1652 $cm^{-1}$'de C=N grubuna ait pikler ve 1604 $cm^{-1}$'de de C=C grubuna ait pikler görülmektedir (Mert ve Kayan, 2013) (Şekil 5.27).



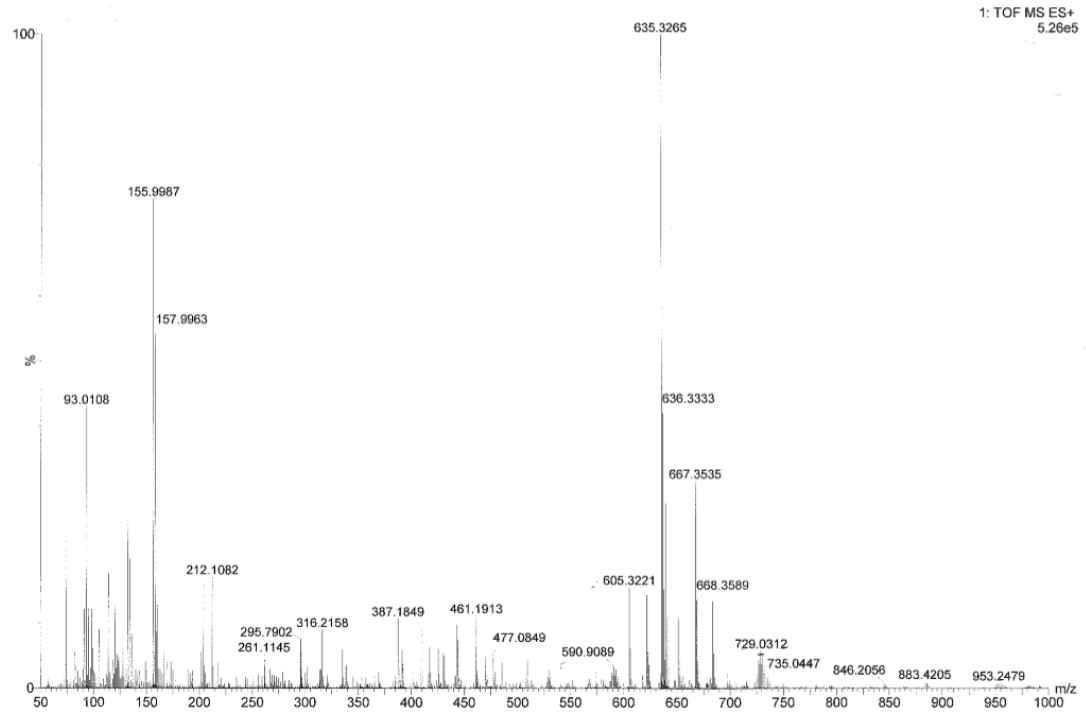

Şekil 5.28. Bütiltriklorobis(SPIMP)kalay (IV) Katalizörüne ait $^{1}$H-NMR spektrumu

Katalizöre ait $^{1}$H-NMR'a bakıldığında bütil grubuna ait pikler diğer katalizörde açıklandığı bölgede gelmiştir. 9,91 ppm'de gelen tekli pik benzen grubuna ait OH gruplarından birinin korunduğunu, 5,11'de gelen tekli pik silisyuma bağlı OH grubunun varlığını göstermektedir. Ayrıca liganda bakıldığında 8,15 ppm'de gelen C=N grubuna ait pikin katalizörde 7,89ppm'de gelmesi bağlanmanın N atomu üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir (Şekil 5.28).

Tablo 5.6. Bütiltriklorobis(SPIMP)kalay (IV) katalizörününe ait elementel analiz sonuçları

| | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|
| Hesaplanan | 45,79 | 6,04 | 3,81 |
| Bulunan | 42,42 | 5,64 | 3,36 |

Elementel analiz sonucuna göre de Cl gruplarının kopmadığı ve OH gruplarından bazılarının korunduğu görülmektedir. Yapılan ölçüm sonuçları kabul edilebilir hata sınırları içerisindedir.

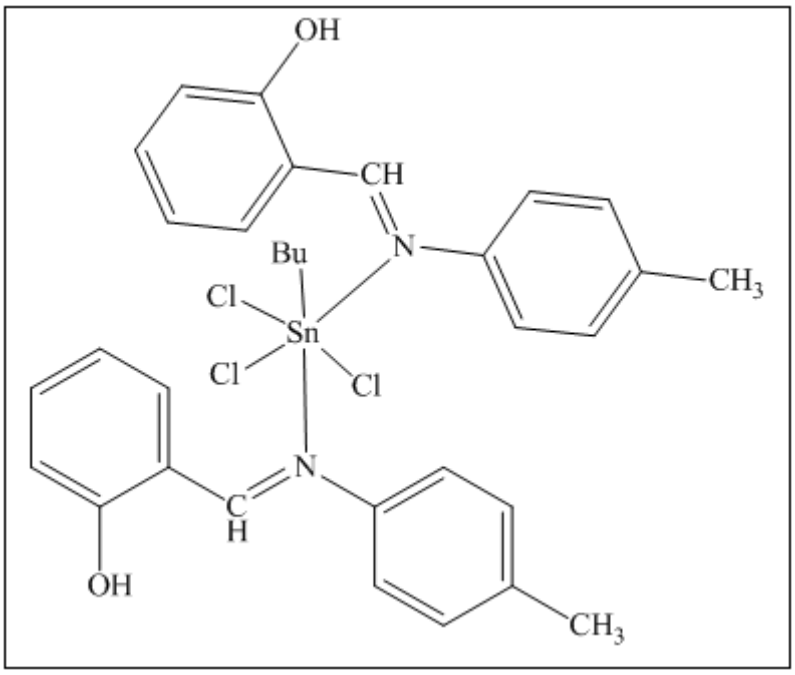



Şekil 5.29. Bütiltriklorobis(SPIMP)kalay(IV)'e ait kütle spektrumu

Kütle spektrumuna bakıldığında, SPIMPH ve bütilkalay triklorür bileşiği arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda monomerik bir yapı oluştuğu düşünülmüştür.735,04 Da'da gelen pik de önerilen $[C_{28}H_{44}Cl_2N_2O_5Si_2Sn+H]^+$

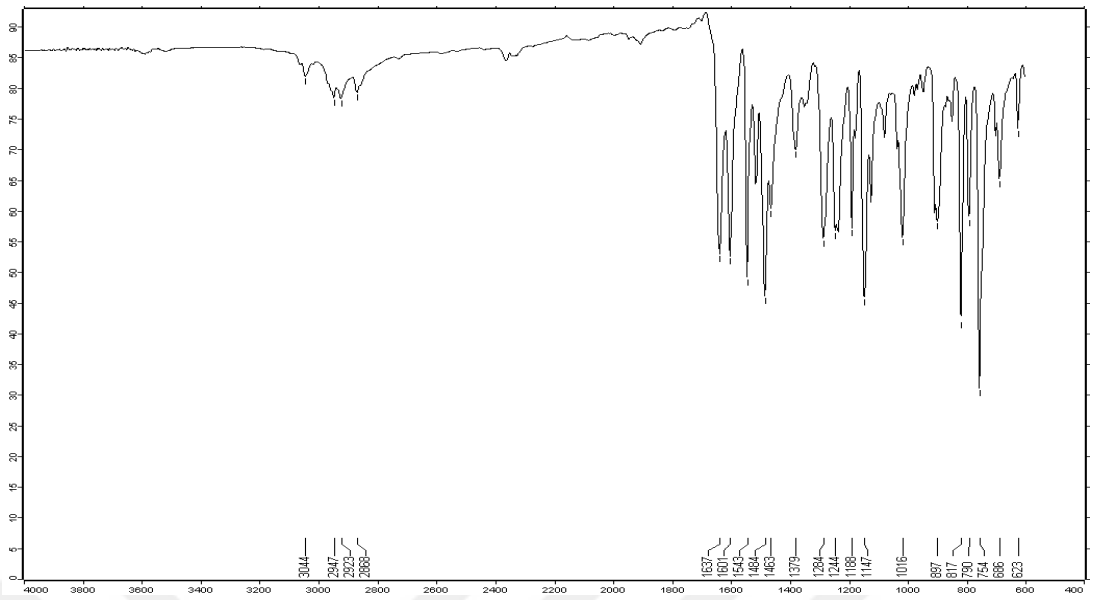
yapısını kanıtlamaktadır (Şekil 5.29). $[C_{28}H_{46}N_2O_5Si_2Sn+H]^+$ 667,35 Da. $[C_{26}H_{41}N_2O_5Si_2Sn^+]^+$ 635,32 Da. Elde edilen veriler de tahmin edilen yapının doğruluğunu ispatlamıştır.

### 5.1.7. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) katalizörünün değerlendirilmesi



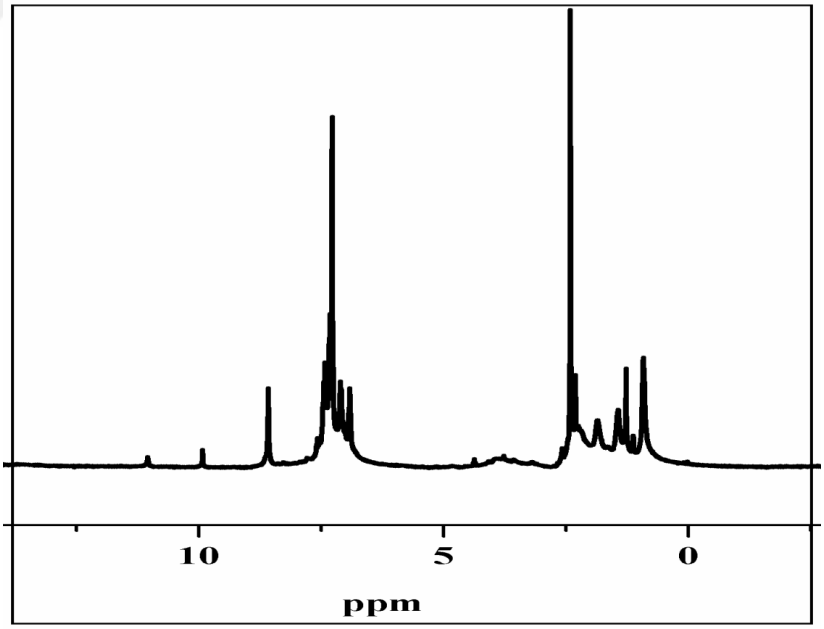

Şekil 5.30. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) Katalizörü

Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) katalizörünü $BuSnCl_3$ ile TIMPH'in etanol içerisindeki reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir. Bileşiğe ait FT-IR, $^1$H-NMR, $^{13}$C-NMR, elementel analiz ve kütle spektroskopi sonuçları aşağıda verilmiştir (Şekil 5.30).




Şekil 5.31. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) katalizörüne ait FT-IR spektrumu

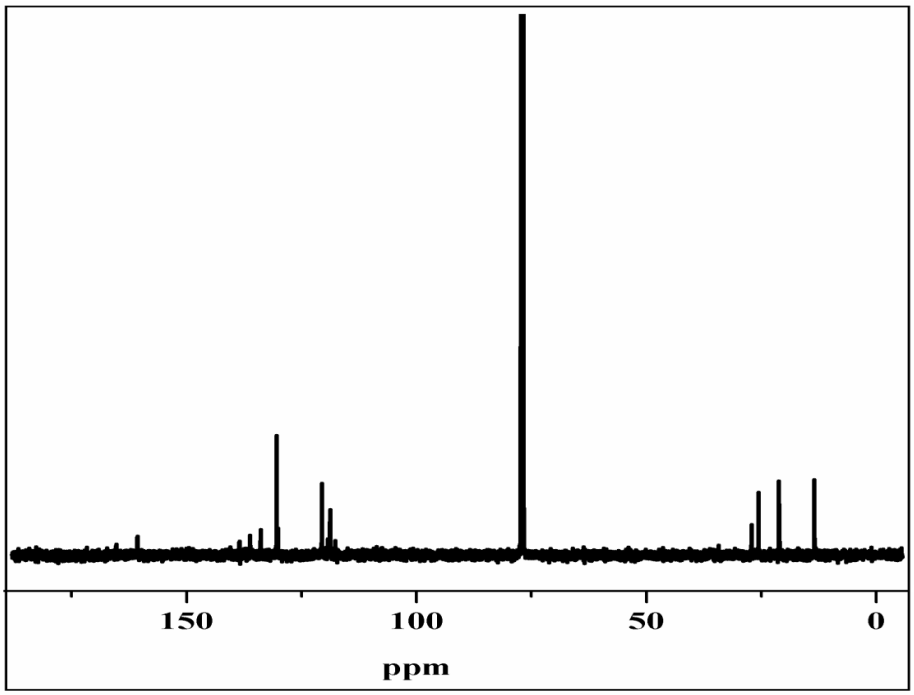
Katalizörün FT-IR sonuçlarına bakıldığında 2947, 2923 ve 2868 $cm^{-1}$'de C-H pikleri, 1637 $cm^{-1}$'de C=N grubuna ait pikler ve 1601 $cm^{-1}$'de de C=C grubuna ait pikler görülmektedir (Şekil 5.31).




Şekil 5.32. Bütilklorobis(TIMP) kalay(IV) katalizörüne ait $^{1}$H-NMR spektrumu

Katalizöre ait $^{1}$H-NMR'a bakıldığında bütil grubuna ait pikler diğer katalizörde açıklandığı bölgede gelmiştir. 10 ppm civarında gelen pik OH gruplarının korunduğunu kanıtlamaktadır. 8,43 ppm'deki pik CH=N piki olarak ve 2,32 ppm'de

gelen pik de $CH_3$ (aromatik) düşünülmektedir. Aromatik halkanın ve bütil grubunun pikleri diğer katalizörlerde açıklanan bölgelerde gelmektedir (Şekil 5.32).

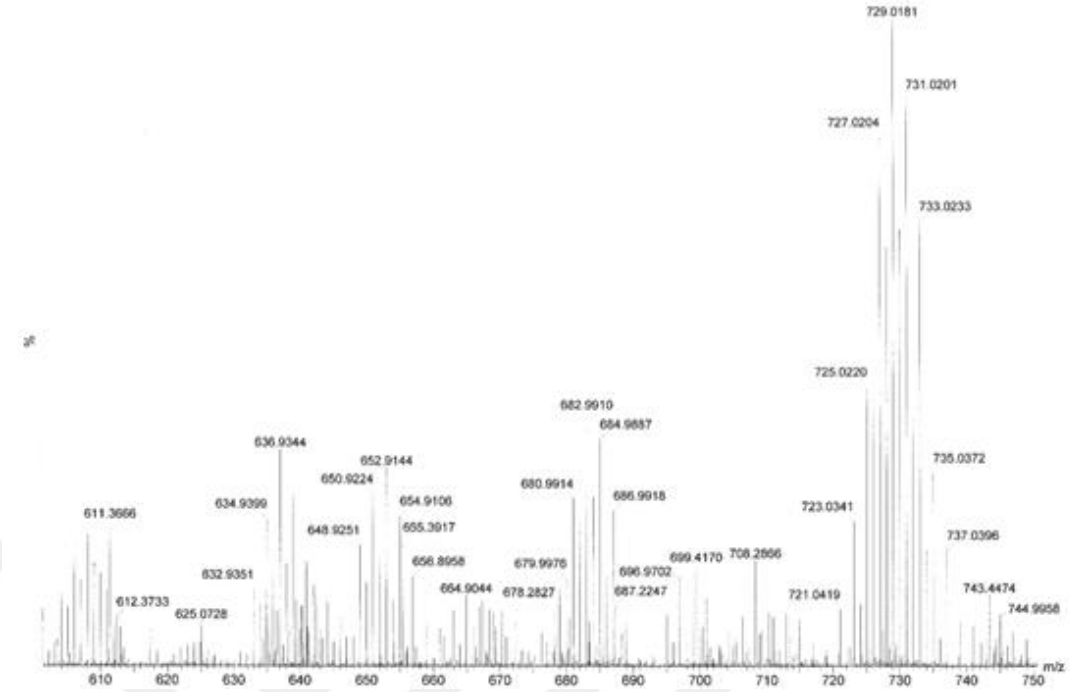



Şekil 5.33. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) katalizörüne ait $^{13}$C-NMR spektrumu

Katalizöre ait $^{13}$C-NMR'a bakıldığında 160 ppm'de CH=N piki, 165,3 ppm'de ise CH=N grubuna ait pik görülmektedir (Mert ve Kayan, 2013) (Şekil 5.33).

Tablo 5.7. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) katalizörüne ait elementel analiz sonuçları

| | %C | %H | %N |
|---|---|---|---|
| Hesaplanan | 54,70 | 4,73 | 3,99 |
| Bulunan | 54,77 | 4,57 | 4,33 |



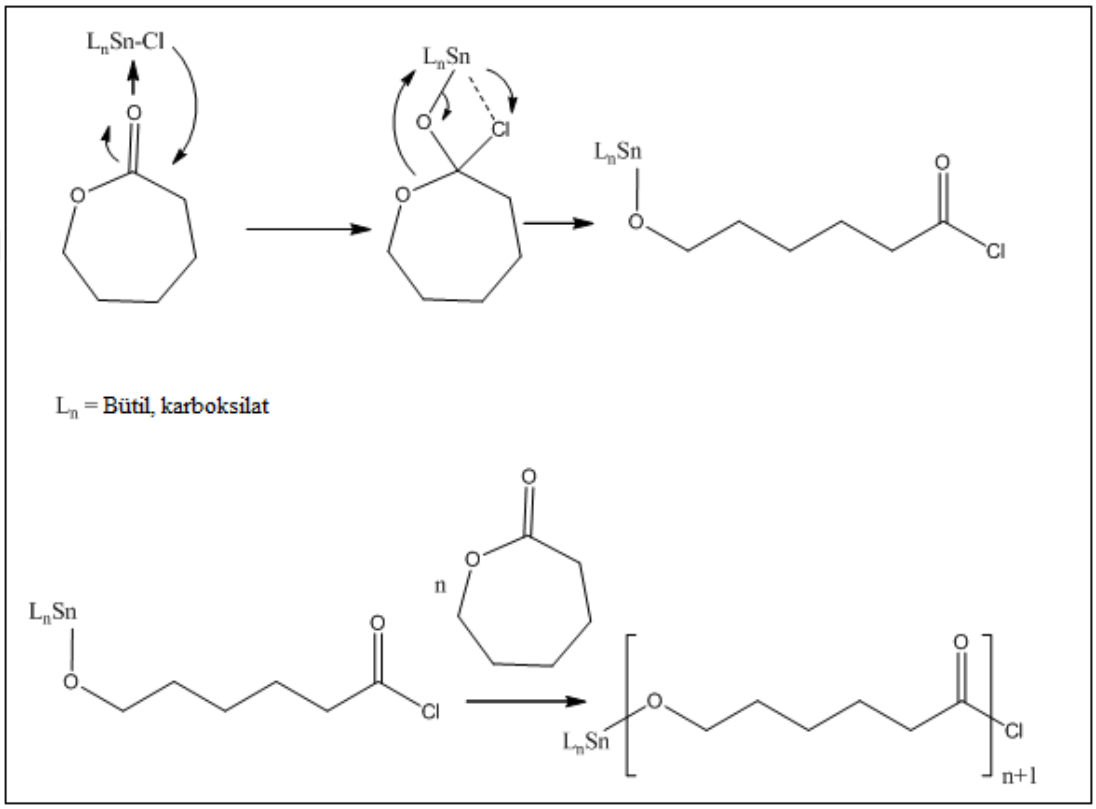

Şekil 5.34. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV)'e ait kütle spektrumu

Kütle spektrumuna bakıldığında, TIMPH ve bütilkalay triklorür bileşiği arasında gerçekleşen reaksiyon sonucunda monomerik bir yapı oluştuğu düşünülmüştür.729,01 Da'da gelen pik de önerilen [$C_{32}H_{35}Cl_3N_2O_2Sn$+Na+H] yapısını kanıtlamaktadır. 597,16 Da [$C_{32}H_{35}N_2O_2Sn$+H]. Elde edilen veriler de tahmin edilen yapının doğruluğunu ispatlamıştır (Şekil 5.34).

### 5.1.8. Halka-açılma polimerizasyonuna ait deney sonuçlarının değerlendirilmesi

#### 5.1.8.1. Poli(ε-kaprolakton) için deney sonuçları ve bu sonuçların değerlendirilmesi

ε-Kaprolaktonun polimerleşme mekanizması Şekil 5.35'de gösterilmiştir.




Şekil 5.35. ε-kaprolaktonun polimerleşme mekanizması (Sinha ve diğ., 2004)

ε-kaprolakton monomerinin polimerleştirilmesinde yedi farklı katalizör kullanılmış ve katalizöre ait veriler Tablo 5.6'da verilmiştir. Maksimum dönüşüm oranına bakıldığında ε-kaprolakton monomerinin polimerleştirilmesinde en etkili katalizör Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) olarak belirlenmiştir. Maksimum polimerleşme 80 ° C'de gerçekleşmiştir.

ε-kaprolaktonun halka-açılmasında bilinen katalizörlerle kıyaslandığında sentezlenen bu yeni katalizörün hem sentezlenen diğer katalizörlerden hem de varolan katalizörlerden çok daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bilinen katalizörler yüksek sıcaklıklarda (90-120 °C) etkili iken hazırlanan bu yeni katalizörler daha düşük sıcaklıklarda (80 °C) etkilidir (Kayan, 2015).

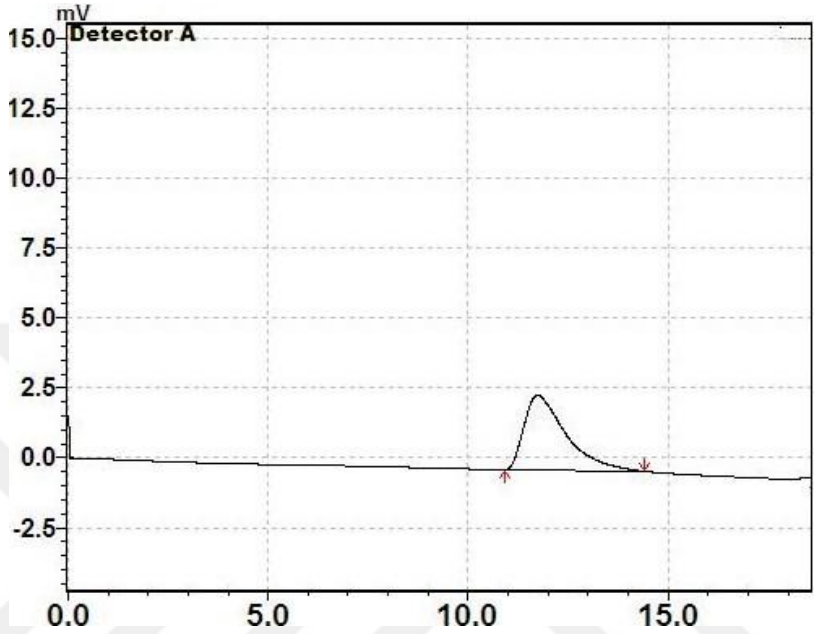
Tablo 5.8. ε-kaprolakton için sonuçlar

| Katalizör | Sıcaklık($^{o}$C) | Zaman (h), | $M_w$(Da) | $M_n$(Da) | PDI | % Dönüşüm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Bu(MAc)(MacH)SnCl_2]_2$ | 80 | 17 | 40050 | 32110 | 1.25 | 80 |
| $[Bu(PFH)(PFHH)SnCl_2]$ | 80 | 17 | 30800 | 20400 | 1.51 | 100 |
| $[Bu(Piv)(PivH)SnCl_2]_2$ | 80 | 17 | 15720 | 10950 | 1.44 | 100 |
| $[Bu(PH)SnCl_2]$ | 80 | 17 | 24490 | 21440 | 1.14 | 100 |
| $[Bu(Pyd)SnCl_2]_2$ | 80 | 17 | 18650 | 16200 | 1.45 | 85 |
| $[Bu(SPIMPH)SnCl_2]$ | 80 | 17 | 4666 | 3276 | 1,42 | 77 |
| $[Bu(TIMP)_2SnCl_3]$ | 80 | 17 | 70624 | 62774 | 1,12 | 46 |
| $[Bu(MAc)_2SnCl]_2$ | 80 | 1,0 | 6680 | 6472 | 1,03 | 80 |
| $[Bu(PFH)_2SnCl]$ | 80 | 1,0 | 34120 | 31640 | 1,07 | 100 |
| $[Bu(Piv)_2SnCl]_2$ | 80 | 1,0 | 21530 | 20460 | 1,05 | 100 |
| [Bu(PH)SnCl] | 80 | 1,0 | 6640 | 6120 | 1,08 | 92 |
| $[Bu(Pyd)SnCl]_2$ | 80 | 1,0 | 5050 | 4370 | 1,15 | 70 |

Mac= Metakrilat, PFH= Perfloroheptanoik asit, Piv= Pivalik asit, PH= Ftalat, Pyd= 2,6-piridindikarboksilat

Yukarıdaki Tablo 5.8 incelendiğinde 17 saat süren reaksiyonlardaki katalizörler direk asitin, 1 saat süren reaksiyonlardaki katalizörler ise potasyum tuzları hazırlanarak elde edilmiştir. Tablodan da anlaşılacağı üzere potasyum tuzları halinde kullanılan katalizörler diğerlerine göre daha az aktiftir. Karboksilat bulunan katalizörler bir tane Cl grubu içerdiğinden tek uçtan polimerleşme gerçekleşmekte ve seçicilik artmaktadır. Ayrıca PDI değerlerinden de dar ve keskin bir pik oluştuğu 1'e yakın olmalarından anlaşılmaktadır. Diğer katalizörde ise klor gruplarının kopmamasından dolayı dallanmış polimerler meydana geldiği dolayısıyla hepsi bir araya geldiğinde toplamda yüksek bir molekül ağırlığı meydana geldiği ancak seçiciliğin az olduğu

düşünülmektedir. Ayrıca PDI değerlerinden de tek uçlu katalizölerin polimerlerine kıyasla daha geniş pikler elde edildiği görülmektedir. Şekil 5.36'da Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) katalizörünü ile polimerleştirilen ε-kaprolaktonun GPC spektrumu verilmiştir.



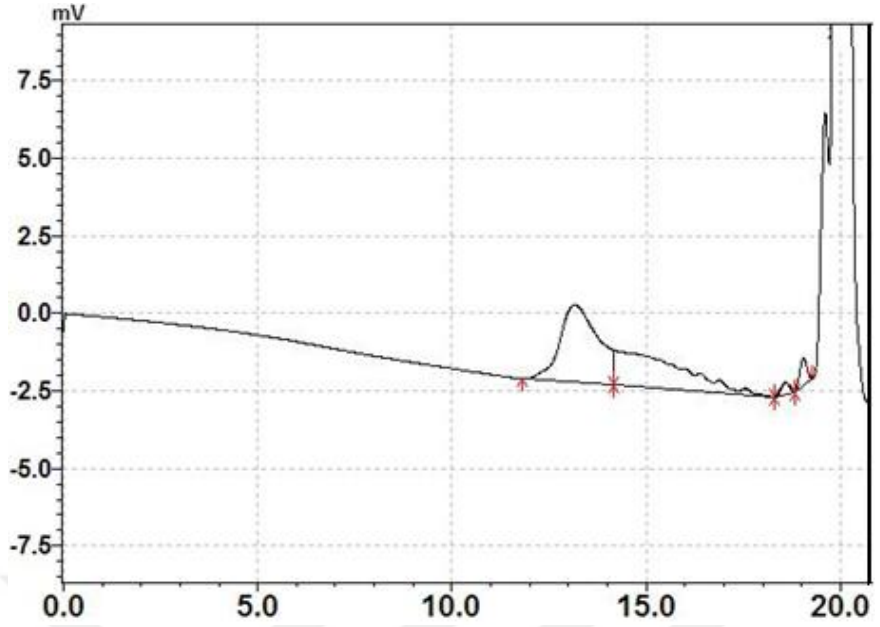

Şekil 5.36. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) katalizörünü ile polimerleştirilen ε-kaprolaktonun GPC spektrumu

### 5.1.8.2. Poli(L-Laktit) için deney sonuçları ve bu sonuçların değerlendirilmesi

L-Laktit monomerinin polimerleştirilmesinde dört farklı katalizör kullanılmış ve katalizöre ait veriler Tablo 5.9'de, GPC spektrumu da Şekil 5.37'de verilmiştir. Maksimum dönüşüm oranına bakıldığında L-Laktit monomerinin polimerleştirilmesinde en etkili katalizör Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) olarak belirlenmiştir. Maksimum polimerleşme 100° C'de gerçekleşmiştir. En yüksek polimerleşmenin gerçekleşmesi üç tane Cl grubunun korunup dallanmanın üç koldan olduğu olarak düşünülebilir.

Tablo 5.9. L-Laktit için sonuçlar

| Katalizör | Sıcaklık (°C) | Zaman (Saat) | $M_w$(Da) | $M_n$(Da) | PDI | % Dönüşüm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Bu(MAc)(MacH)SnCl_2]_2$ | 100 | 48 | 1561 | 1032 | 1,51 | 100 |
| $[Bu(PFH)(PFHH)SnCl_2]$ | 100 | 48 | 3643 | 2105 | 1,73 | 100 |
| $[Bu(Piv)(PivH)SnCl_2]_2$ | 100 | 48 | 2237 | 2041 | 1,09 | 24 |
| $[Bu(TIMP)_2SnCl_3]$ | 100 | 48 | 7940 | 6773 | 1,17 | 51 |




Şekil 5.37. Bütilklorobis(TIMP)kalay(IV) katalizörü ile polimerleştirilen L-Laktitin GPC spektrumu

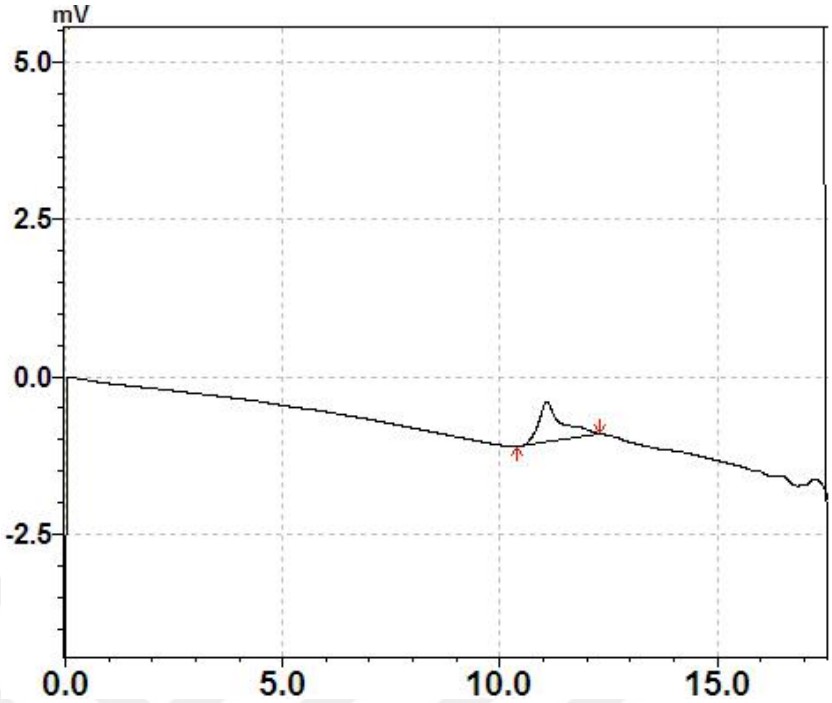
### 5.1.8.3. Poli(GPTS) için deney sonuçları ve bu sonuçların değerlendirilmesi

GPTS monomerinin polimerleştirilmesinde dört farklı katalizör kullanılmış ve katalizöre ait veriler Tablo 5.10'da verilmiştir. Maksimum dönüşüm oranına bakıldığında en GPTS monomerinin polimerleştirilmesinde en etkili katalizör bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) olarak belirlenmiştir. GPC spektrumu Şekil 5.38'de verilmiştir. Maksimum polimerleşme 80° C'de gerçekleşmiştir.

GPTS halka-açılmasında bilinen katalizörlerle kıyaslandığında sentezlenen bu yeni katalizörün hem sentezlenen diğer katalizörlerden hem de varolan katalizörlerden çok daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bilinen katalizörler yüksek sıcaklıklarda (90-120°C) etkili iken hazırlanan bu yeni katalizörler düşük sıcaklıklarda etkilidir.

Tablo 5.10. GPTS için sonuçlar

| Katalizör | Sıcaklık (°C) | Zaman (Saat) | $M_w$(Da) | $M_n$(Da) | PDI | % Dönüşüm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Bu(MAc)(MacH)SnCl_2]_2$ | 80 | 22 | 40748 | 24270 | 1,67 | 82 |
| $[Bu(PFH)(PFHH)SnCl_2]$ | 80 | 22 | 76994 | 61998 | 1,24 | 24 |
| $[Bu(Piv)(PivH)SnCl_2]_2$ | 80 | 22 | 4041 | 3852 | 1,04 | 21 |
| $[Bu(TIMP)_2SnCl_3]$ | 80 | 22 | 1944 | 1771 | 1,09 | 22 |




Şekil 5.38. Bütilklorobis(perfloroheptonato)kalay(IV) katalizörünü ile polimerleştirilen GPTS'in GPC spektrumu

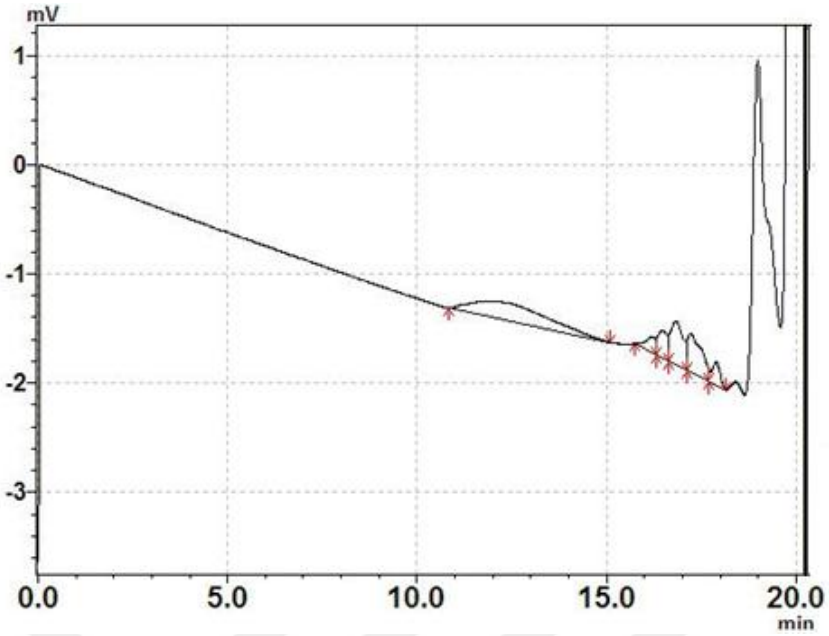
### 5.1.8.4. Poli(İPGE) için deney sonuçları ve bu sonuçların değerlendirilmesi

İPGE monomerinin polimerleştirilmesinde dört farklı katalizör kullanılmış ve katalizöre ait veriler Tablo 5.11'de verilmiştir. Maksimum dönüşüm oranına bakıldığında İPGE monomerinin polimerleştirilmesinde en etkili katalizör [$Bu(TIMP)_2SnCl_3$] olarak belirlenmiştir (Şekil 5.39). Maksimum polimerleşme 80° C'de gerçekleşmiştir.

İPGE halka-açılmasında bilinen katalizörlerle kıyaslandığında sentezlenen bu yeni katalizörün hem sentezlenen diğer katalizörlerden hem de varolan katalizörlerden çok daha iyi olduğu gözlenmiştir. Bilinen katalizörler yüksek sıcaklıklarda (90-120°C) etkili iken hazırlanan bu yeni katalizörler düşük sıcaklıklarda etkilidir.

Tablo 5.11. İPGE için sonuçlar

| Katalizör | Sıcaklık (°C) | Zaman (Saat) | $M_w$(Da) | $M_n$(Da) | PDI | % Dönüşüm |
|---|---|---|---|---|---|---|
| [$Bu(MAc)(MAcH)SnCl_2]_2$ | 80 | 22 | 20945 | 10190 | 2,05 | 43 |
| [$Bu(PFH)(PFHH)\ SnCl_2$] | 80 | 22 | 5133 | 4686 | 1,09 | 33 |
| [$Bu(TIMP)_2SnCl_3$] | 80 | 22 | 15800 | 15640 | 1,01 | 34 |
| [$Bu(SPIMP)_2SnCl_2$] | 80 | 22 | 978 | 889 | 1,09 | 43 |




Şekil 5.39. Bütilklorobis(metaakrilato)kalay(IV) Katalizörünü ile polimerleştirilen İPGE'nin GPC spektrumu

# 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Katalizörler, bir kimyasal tepkimenin gerçekleşmesini tetikleyen, kolaylaştıran maddeler olarak tanımlanırlar. Her ne kadar günlük hayatta katalizörlerle karşılaşmasak da, aslında çokça kullandığımız birçok ürünün katalizör kullanılmadan üretilmesi neredeyse imkânsızdır.

Bu çalışmada ilk olarak ftalik asit, 2,6-piridindikarboksilik asit, metaakrilik asit, pivalik asit ve perfloroheptanoik asitin potasyum tuzları ve TIMPH ile SPIMPH ligandları literatürdeki gibi hazırlanmıştır. Sentezlenen bu ligandların yapıları elementel analiz ve FTIR ile karakterize edilmiştir. İkinci aşamada ise tek uçlu kalay kompleksleri elde etmek amacıyla organokalay bileşikleri sentezlenmiş ve yapıları elementel analiz, FTIR, $^{1}$H-NMR, $^{13}$C-NMR, kütle spektroskopisi yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Uygulama alanı olarak da sentezlenen katalizörler kaplama, kontakt lens malzemesi, optik endüstrisi, hücre yapımı, anorganik-organik hibrit polimeri gibi geniş uygulama alanı olan GPTS, kaplama, dolgu maddesi, yapıştırıcı, ilaç salımı ve plastiklerin kuvvetlendirilmesi gibi uygulama alanlarına sahip İPGE, ilaç salınımı, biyomateryel, doku mühendisliği, cerrahi iplikler gibi çeşitli alanlarda kullanılan biyobozunur ve biyouyumlu özelliğe sahip L-laktit ve ε-kaprolaktonun polimerleştirilmesinde kullanılmıştır. Elde edilen polimerlerin yapısı GPC, $^{1}$H-NMR ve $^{13}$C-NMR yöntemleriyle karakterize edilmiştir.

İlk aşamada KOH ile pivalik asit, perfloroheptanoik asit, metakrilik asit, 2,6-piridindikarboksilik asit ve ftalik asitin tepkimesi sonucu ligandlar hazırlanmıştır. Ayrıca farklı yöntemlerle TIMPH ve SPIMPH ligandları hazırlanmıştır. İkinci aşamada ise bu ligandların $BuSnCl_3$ ile tepkimesi sonucu Sn- esasli katalizörler elde edilmiştir.

Yapılan çalışmalarda kalaykarboksilat formundaki katalizölerde her bir karboksilat ligandının metale nasıl bağlandığı FT-IR absorpsiyon bantlarından anlaşılmıştır. Tüm potasyum ve kalay karboksilat FT-IR spektrumları karboksilik asit gruplarının bağlandığını göstermiştir. Örneğin pivalik asite ait karboksil grubunun asimetrik

gerilme piki 1697cm$^{-1}$' de gözlenirken, pivalik asitin KOH ile reaksiyonun sonuncu oluşan potasyumpivalata ait karboksil grubunun asimetrik gerilme piki 1542cm$^{-1}$' de gözlenmiştir. Kalay(IV)pivalat bileşiğine bakıldığında ise karboksil grubuna ait pikin daha farklı alana kaydığı belirlenmiştir. Katalizöre ait 1553cm$^{-1}$ ve 1371cm$^{-1}$' de gözlenen pikler ise karboksil grubunun çift dişli koordine olduğunu kanıtlamıştır. Diğer kalay(IV)perfloroheptanoat ve kalay(IV)metakrilat katalizörlerinin de analiz sonucu incelendiğinde benzer şekilde karboksil grubunun çift dişli koordine olduğu gözlenmiştir. MS sonuçlarına bakıldığında ise 873,05 Da'da gelen pik potasyumpivalatın bütiltriklorokalay(IV) ile dimerik yapı verdiğini kanıtlamıştır. Benzer şekilde potasyummetakrilat da bütiltriklorokalay(IV) ile dimerik yapı verirken potasyumperfloroheptanoat ise monomerik yapıdadır, 938,9 Da'da gelen pik de bunu kanıtlamıştır.

Kalay(IV)ftalat ve kalay(IV)2,6-piridindikarboksilat katalizörlerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında ise karboksil gruplarının metale hem tek dişli hem de çift dişli olarak bağlandığı gözlenmektedir. MS ölçümleri incelendiğinde de kalay(IV)2,6-piriridindikarboksilatın dimerik yapıda olduğu 497,2 Da'da gelen pikten, kalay(IV)ftalatın ise monomerik yapıda olduğu 376,9 Da' da gelen pikten anlaşılmaktadır.

Sn-SPIMPH katalizöründe ligand FT-IR spektrumları kıyaslandığında aynı gruplara ait piklerin bağlanmadan dolayı kaydığı gözlenmiştir. Yapıdan bir tane Cl koptuğu N atomundan ve bir oksijen atomundan bağlanma gerçekleştiği görülmektedir. Elde edilen spektroskopik sonuçlar tahmin edilen yapının doğruluğunu kanıtlamıştır. Bu katalizör ile ilgili daha detaylı çalışmalar yapılacaktır.

Sn-$(TIMP)_2$ katalizöründe de FT-IR spektrumları ligandın FT-IR spektrumuyla kıyaslandığında bağlanmadan dolayı piklerin kaydığı gözlemlenmektedir. Bağlanmanın N atomlarından olduğu ve Cl gruplarının kopmadığı gözlenmiş spektroskopik sonuçlarla da bu bilgiler kanıtlanmıştır. Bu katalizör ile ilgili de detaylı çalışmalar yapılacaktır. Diğer yöntemlerle detaylı bir şekilde yapılan yapı aydınlatması tez içerisinde ilgili yerlerde verildi.

Yapılan bu çalışmada merkez kalay atomuna bağlı Cl grupları bulunmaktadır. Çalışmanın amacı yapıda bir tane Cl atomu kalmasını sağlayıp halka-açılma

polimerizasyonunda seçimliliği sağlamak ve doğrusal polimer elde etmektir. Bu açıdan bakıldığında aktivite açısından Cl atomu önemlidir. Sentezlenen katalizörlerden kalaykarboksilat bileşiklerinin kalaydikarboksilat bileşiklerinden daha aktif olduğu deneysel sonuçlardan anlaşılmıştır. Bunun nedeni kalaykarboksilatların alifatik gruplar, kalaydikarboksilatların da aril grupları içermesidir. Diğer iki kalay bileşiklerinde Cl atomunun birden fazla olması nedeniyle diğer bileşiklerle kıyaslanmamış ve polimerleşmede dallanmaların olduğu düşünülmüştür. Bu konuyla ilgili ayrıntılı çalışmalar ileriki yıllarda devam edecektir.

Bu çalışma karboksilat içeren ligandların halka-açılma polimerizasyonunda etkili olduğunu göstermektedir. Yedi farklı katalizör sentezlenmiş, karakterize edilmiş ve ROP için kullanılmıştır. ε-kaprolakton için sıvı karboksilat bileşikleri katı olanlardan daha aktiftir. Çözücüsüz ortamda bir saatte içerisinde monomerden polimere 100% dönüşüm tamamlanmıştır.

## KAYNAKLAR


Aromi G., Batsanov A. S., Christian P., Helliwell M., Parkin A., Parsons S., Winpenny RE., Synhtetic and Structural studies of Cobalt-pivalate Complexes, *Chemistry A European Journal*, 2003, **9**, 5142-5161.

Ayhan N., İlter C., *11.Sınıf Hücreleme Yöntemine Göre Kimya 2*, Zambak yayınları, İstanbul, 2010.

Balıkçı F., Hidrojence Zengin Yakıtlardan Karbonmonoksitin Seçici Oksidasyonu için Katalizör Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2001, 114956.

Bayrakdar E., Nikel Esaslı Katalizörlerin Poliol Yöntemiyle Hazırlanması ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., İstanbul, 2011, 305522.

Cabaret O. D., Vaca B. M., Bourissou D., Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactide and Glycolide, *Chemical Reviews*, 2004, **104**, 6147-6176.

Cengiz T., Bazı Nano Boyutlu Katalizörlerin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Katalizör Sisteminde Transesterleşme Tepkimesinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 2010, 312836.

Chandrasekhar V., Kumar A., Assembly of diverse structural types of organotellurium compounds in the reactions of $(4\text{-MeO-}C_4H_4)_2TeO$ with pyridine carboxylic acids, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2009, **694**, 2628-2635.

Chisholm M. H., Gallucci J. C., Krempner C., Ring-opening polymerization of L-laktide by organotin(Iv) alkoxides, $R_2Sn(OPr^i)_2$: Estimation of the activation parameters, *Polyhedron,* 2007, **26**(15), 4436–4444.

Cienga I., Hepuzer Y., Serhatlı E., Yağcı Y., Synthesis of Block Copolymers by the Transformation of Cationic Polymerization into Reversible Atom Transfer Radical Polymerization, *Polymer Chemistry,* 2002, **40**(13), 2199–2208.

Costa L. C. M., Maia J. R. S., Lima M. G., Ardisson J. D., Spectroskopic Investigation of Organotin(IV) Derivatives of N,N-Bis(2-Pyridil)Oxalamide, *Main Group Metal Chemistry,* 2004, **27**(5), 247-258.

Costa L. C. M., Maia J. R. S., Lima M. G., Ardisson J. D., Tin(IV) derivatives of 2,6-pyridinedicarboxylate: A $^{119}Sn$ Mössbauer spectroscopic investigation, *Solid State Communications,* 2006, **137**, 376-380.

Cui Y., Chen G., Ren J., Qian Y., Huang J., Syntheses, Structures and Magnetic Behaviors of Di- and Trinuclear Pivalate Complexes Containing Both Cobalt(II) and Lanthanide(III) Ions, *Inorganic Chemistry,* 2000, **39**(18), 4165-4168.

Deng X., Zhu Z., Xıong C., Zhang L., Ring-opening Polymerization of 1-ε-caprolactone Initiated by Rare Earth Complex Catalysts, *Journal of Applied Polymer Science,* 1997, **64**(7), 1295-1299.

Demirhan F., Sarıkahya F., Sarıkahya Y., Reactions of Tin(IV) Tetrachloride with some Transition Metal Ion Schiff Base Complexes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry,*1999, **29**(7), 1231-1241.

Gielen M., Tin-based antitumour drugs, *Coordination Chemistry Reviews,* 1996, **151**, 41-51.

Gielen M., Monique B., Rudolph W., Organotin compounds: from kinetics to stereochemistry and antitumour activities, *Applied Organometalic Chemistry,* 2005, **19**, 440-450.

Hagen J., *Industrial Catalysis: A Practical Approach, 2*, Weinheim, Germany, 2006.

Hodaie M., Sadjadi M. S., Amini M. M., Najafi E., Ng S. W., Sonochemical Synthesis of a Nanocrystalline Tin(IV) Complex based on a Bulky Anthracene Carboxylate Ligand: Spectroscopic and Photophysical Properties, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials,* 2016, **26**(3), 500-511.

Jain A., Saxena S., Rai A., Saxena P. N., Assessment of Toxicity of Some Penta-and Hexacoordinated Organotin(IV) and Tetra coordinated Tin(II) Complexes of Heterocyclic β-Diketones, *Bioinorganic Chemistry and Applications,* DOI:10.1155/BCA/2006/60140.

Kambur A., Nano Boyutlu Metal Oksit Katalizörlerinin Hazırlanması ve Fotokatalitik Aktivitelerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Ankara, 2010, 283153.

Kantonis G., Trikeriotis M., Ghanotakis D. F., Biocompatible protoporphyrin IX-containing nanohybrids with potential applications in photodynamic therapy, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2007, **185**, 62-66.

Karayünlü Bozbaş S., Ay Ü., Kayan A., Novel inorganic–organic hybrid polymers to remove heavy metals from aqueous solution, *Desalination and Water Treatment*, 2013, **51**, 37-39.

Kayan A., Synthesis of Poly(styrene oxide) with Different Molecular Weights Using Tin Catalysts, *Designed Monomers and Polymers,* 2015, **18**(6), 545-549.

Kayan A., Characterization and Application of Hybrid Materials having Multifonctional Properties, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials,* 2015, **25**(6), 1345-1352.

Kayır Y. Z., Başçıl E. G., Nanoteknoloji, KOSGEB Sincan, http:// www.slideshare.net/kalyoncu89/karbonnanotpler-ve-teknolojide-kullanm (Ziyaret Tarihi: 10 Ağustos 2015).

Köse D., Manyetik Nanopartikül Destekli Katalizör Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Adana, 2013, 307805.

Li Y. D., Li C.W., Wang H. R., Li L. Q., Qian Y. T., Preparation of Nickel Ultrafine Powder and Crystalline Film by Chemical Control Reduction, *Materials Chemistry and Physics*, 1999, **59**(1), 88-89.

Lichtscheidl A. G., Janicke M. T., Scott B. L., Nelson A. T., Kiplinger J. L., Syntheses, structures, and $^{1}H$, $^{13}C\{^{1}H\}$ and $^{119}Sn\{^{1}H\}$ NMR chemical shifts of a family of trimethyltin alkoxide, amide, halide and cyclopentadienyl compounds, *Dalton Transactions*, 2015, **44**, 16156–16163.

Ma C., Li J., Zhang R., Wang D., Synthesis and crystal structures of dimethyltin(IV) with 2,6-pyridinedicarboxylic acid, *Inorg Chim Acta*, 2005, **358**, 4575-4580.

Magdy N., Iskander and Peter R. Andrews, Synthesis of 3,4-Dihydro-3-(p-methylphenyl)-1,3,2H Benzoxazine, *Journal of Chemical Education*, 1985, **62**(10), 913.

Matela G., Aman R., Organotin(IV) complexes of carboxylic acid derivatives, *Central European Journal of Chemistry*, 2012, **10**(1), 1-15.

Menceloğlu Y. Z., Uluslararası Rekabet Stratejileri: Nanoteknoloji ve Türkiye, *Sabancı Üniversitesi,* TÜSİAD-T/2008-11/474, 64-65, 2008.

Mert O., Kayan A., Synthesis of silyliminophenolate zirconium compounds and their catalytic activity over lactide/epoxide, *Applied Catalysis A: General*, 2013, **464-465,** 322-331.

Miessler G. L. ve Tarr D. A., *İnorganik Kimya,* Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.

Mopes L. S., Jardini A. L., Filho R. M., Synthesis and Characterizations of Poly (Lactic Acid) by Ring-Opening Polymerization for Biomedical Applications, *Chemical Engineering Transactions*, 2014, **38**, 331-336.

Möller M., Kange R., Hedrick J. L., $Sn(OTf)_2$ and $Sc(OTf)_3$: Efficient and Versatile Catalysts for the Controlled Polymerization of Lactones, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2000, **38**, 2067-2074.

Nui P. X., Dung N. N., Thi T. T. V., Synthesis Characterization and Catalytic Activity of Manganese(II)- Cobalt(II) Complexes Anchored SBA-16for Liquid Phase Oxidation of p-Xylene, *Asian Journal of Chemistry*, 2016, **28**(7), 1486-1492.

Odinokov K. V., Akhmetova I. R., Savchenko R. G., Bazunova I. Y., Yatykhov J. A., Zapevalov A. Y., Ozonolysis of perfluoroalkenes and perfluorocycloalkenes, *Russian Chemical Bulletin*, 1997, **46**(6), 1239-1241.

Okçu S. S., Synthesis and characterization of polymeric raft agent by cationic ring-opening polymerization, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2010, 265421.

Olivares R. C., Ortiz L. A. G., Montalvo V. G., Ramirez R. L. G., Ortega S. H., Novel Trinuclear Spirostannoxane Tin(IV) Compound, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and The Related Elements*, 2001, **169**(1), 257-261.

Öztürk S., Poli ( laktik asit- B- E- kaprolakton ) Blok Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Kafkas Üniversitesi, Fen Bilimleri Ens., Kars, 2012, 336935.

Pethrick R. A., Polymer Characterization, *British Polymer Journal*, 1990, **22**(4), 358.

Pettinari C., Marchetti F., Pettinari R., Gindulyte A., Massa L., Rossi M., Caruso F., A Novel Configuration of a Benzoylacetonato-Diorganotin Species is Modified by an Electron-Withdrawing Substituent on Tin Synthesis, IR and NMR Spectroscopy, Structure, and ab initio Studies, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2002, **40**(8), 1447 – 1455.

Rebolledo A. P., Lima G. M., Speziali N. L., Piro O. E., Castellano E. E., Ardisson J. D., Beraldo H., Tin(IV) complexes obtained by reacting 2-benzoylpyridine-derived thiosemicarbazones with $SnCl_4$ and $Ph_2SnCl_2$, *Journal of Organometallic Chemistry,* 2006, **69**(18), 3919-3930.Reyes R. V., Proft F. D., Biesemans M., Willem R., Geerlings P., A DFT study of tin and crown-ether-based host molecules capable of binding anions and cations simultaneously, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2003, **7**, 1315-1324.

Ribeiro A. A., $^{19}F$, $^{13}C$ single- and two-bond 2D NMR correlations in perfluoroheptanoic acid, *Journal of Fluorine Chemistry,* 2009, **694**, 2628-2635.

Saçak M., *Polimer Teknolojisi,* Gazi Kitapevi, Ankara, 2005.

Sedaghat T., Rahmani M., Synthesis and Spectroscopic Investigations of New Schiff Base Complexes of Tin(IV), *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and The Related Elements*, 2008, **183**(5), 1161-1167.

Shriver D. F. ve Atkins P. W., *Anorganik Kimya 3*, Bilim Yayıncılık, Ankara, 1999.

Sinha V. R., Bansal K., Kaushik R., Kumria R., Trehan A., Poly-epsiloncaprolactone microspheres and nanospheres: an overview, *International Journal of Pharmaceutics,* 2004, **278**, 1-23.

Soleimani E., Synthesis Caracterization and Anti-microbial Activity of a Novel Macrocyclic Ligand Derived from the Reaction of 2,6-pyridinedicarboxylic acid with Homopiperazine and its Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes, *Journal of Moleculer Structure,* 2011, **995**, 1-8.

Summak M. M., Manyetik Katalizörlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Fatih Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2014, 382726.

Şahin H., Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu ve Çift Click Reaksiyonları ile Blok-fırça Kopolimerlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 2011, 295275.

Şişman F. Y., Süperkritik $CO_2$ Ortamında Çözünebilen Katalizör Sentezi ve Kimyasal Tepkimelere Uygulanması, Doktora Tezi, Anadolu Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 2007, 212957.

Tang Z., Chen W., Zhu Z., Liu H., $SnCl_4$-Catalyzed Aza-Acetalization of Aromatic Aldehydes: Synthesis of aryl substituted 3,4-dihydro-2h-1,3-benzoxazines, *Synthetic Communications An International Journal for Rapid Communication of Synthetic Organic Chemistry*, 2012, **42**(9), 1372–1383.

Tastekin M., Kenar A., Atakol O., Tahir M. N., Ülkü D., Some Complexes of Tin(II) and Tin(IV) with OnoType Dihydroxy Schiff Bases, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 1998, **28**(10), 1727-1741.

Temirkıran E., Ertuğrul M., Sol-Jel Metoduyla Amorf Malzeme Üretimi, http://web.sakarya.edu.tr/~toplan/amorf3.pdf, (Ziyaret Tarihi:18 Temmuz 2015)

Tripathi U. N., Sharma D. K., Synthesis and characterization oh O-Alkyl, O-Cycloalkyl and O-Aryl Trithiophosphato Derivatives of Trimethyl Tin(IV) Chloride and Tributyl Tin(IV) Chloride, *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and The Related Elements*, 2005, **180**(7), 1559-1568.

Tsymbarenko D. M., Bukhtoyarova E. A., Korsakov I. E., Troyanov S. I., Synthesis and Crystal Structures of $[K(H_2O)(Piv)]\infty$ and $[K_2(Phen)(H_2O)_2(Piv)_2]\infty$, *Russian Journal of Coordination Chemistry*, 2011, **37**(11), 825-831.

URL-1: http://documents.tips/documents/katalizoerler.html, (Ziyaret Tarihi: 15 Nisan 2015)

URL-2: http://tr.scribd.com/doc/136664499/Katalizorler-docx#scribd, (Ziyaret Tarihi: 12 Nisan 2015)

URL-3: http://www.abecem.net/bilim/organometalik-kimya.html, (Ziyaret Tarihi: 20 Mart 2015).

URL-4: https://tr.wikipedia.org/wiki/Polimer, (Ziyaret Tarihi: 2 Ocak 2016).

URL-5: http://www.docbrown.info/page03/ASA2rates.htm, (Ziyaret Tarihi: 20 Nisan 2016).

URL-6:http://teknolojikarastirmalar.com/e-egitim/yapi_malzemesi/icerik/plastik.htm, (Ziyaret Tarihi: 10 Nisan 2016).

Van Leeuwen P., *Homogeneous Catalysis*, 3, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2004.

Varshney A. K., Varshney S., Singh H. L., Synthesis and Spectral Studies of Some Tin(II) and Tin(IV) Macrocyclic Schiff Base Complexes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 1999, **29**(2), 245-254.

Yalçın G., Metal Alkolat Esaslı Yeni Katalizörlerin Hazırlanması ve Bunların Halka-Açılma Polimerizasyonunda Kullanılması, Doktora Tezi, Kocaeli Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kocaeli, 2015, 398891.

Yalçın G., Kayan A., Ring-opening Polymerization of Isopropylglycidyl ether (IPGE) with New Catalysts of Ti, Sn, Al alkoxides and Comparison of its Reactivity, *Designed Monomers and Polymers*, 2012, **15**(4), 405-416.

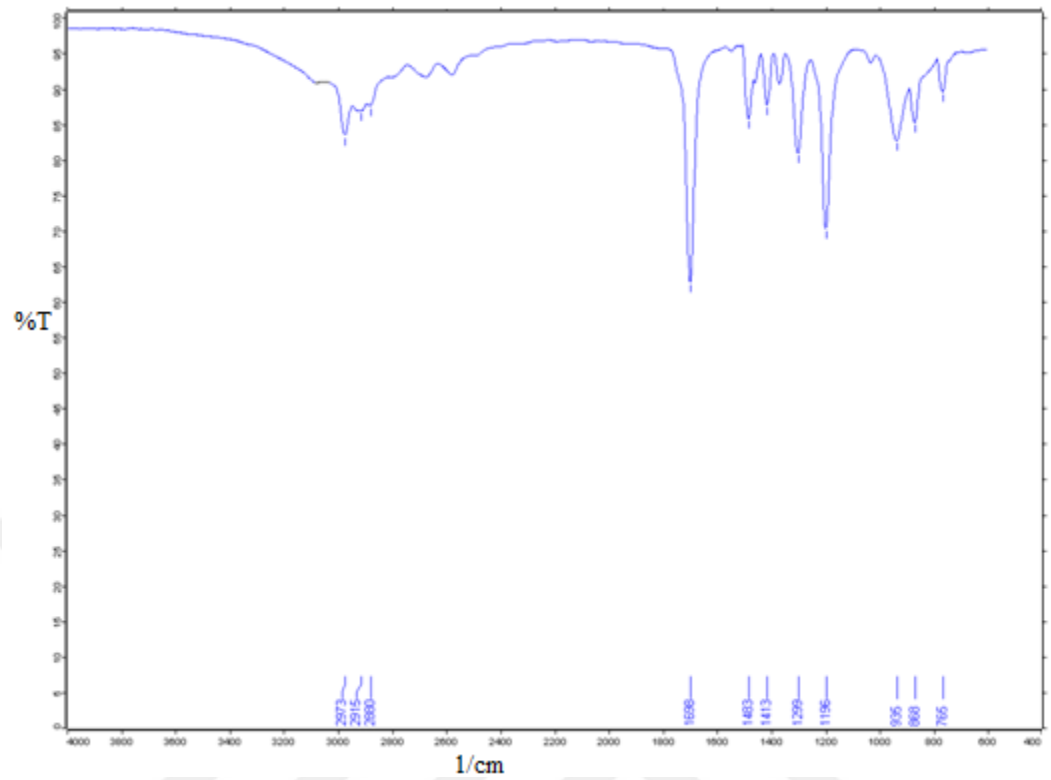
Yılmaz F., Yağcı Y., α, ω-Heterofonksiyonel poli(etilen oksit) makromonomerlerin sentezi ve karakterizasyonu, *İtü Dergisi/c,* 2005, **3**(1), 97-103.

Zhao T., Grützke M., Götz K. H., Druzhenko T., Huhn T., Synthesis and X-ray Structure Analysis of Cytotoxic Heptacoordinate Sulfonamide Salan Titanium(IV)-bis-Chelates, *Dalton Transactions,* 2015, **44**(37), 16475-16485.

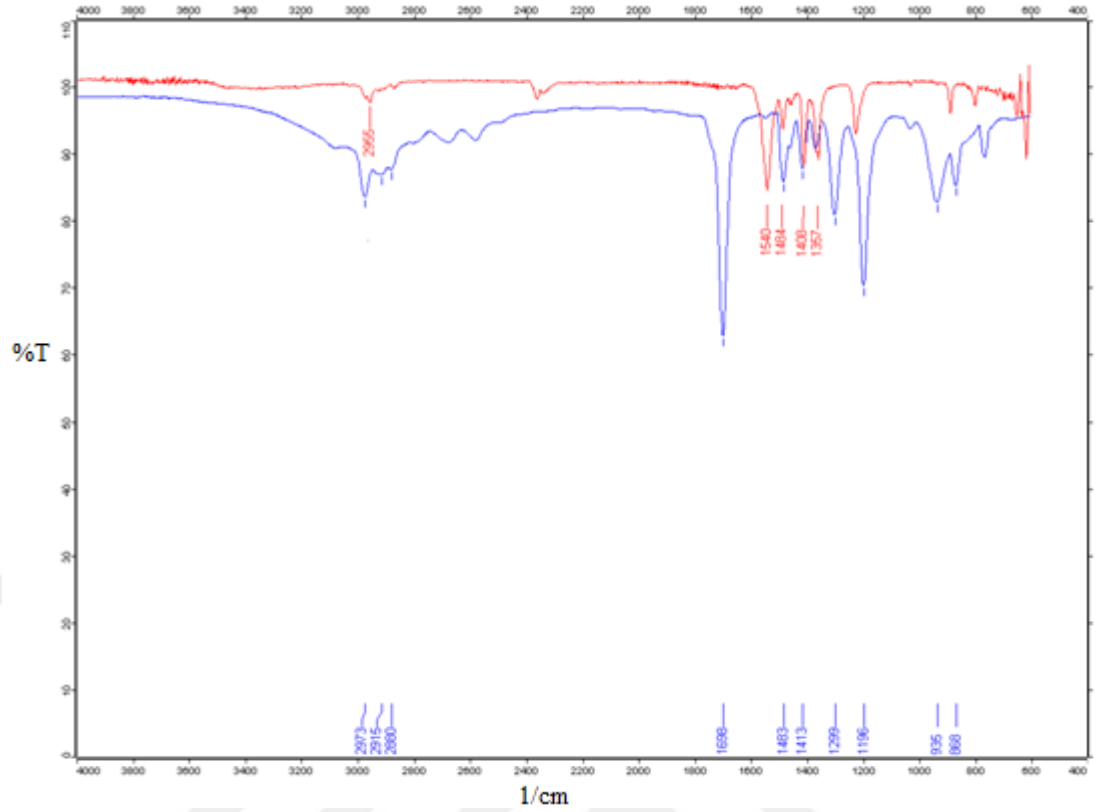
Zheng H. G., Liang J. H., Zeng J. H., Preparation of Nickel Nanopowders in Ethanol-Water System, *Materials Research Bulletin,* 2001, **36**, 947-952.

# EKLER

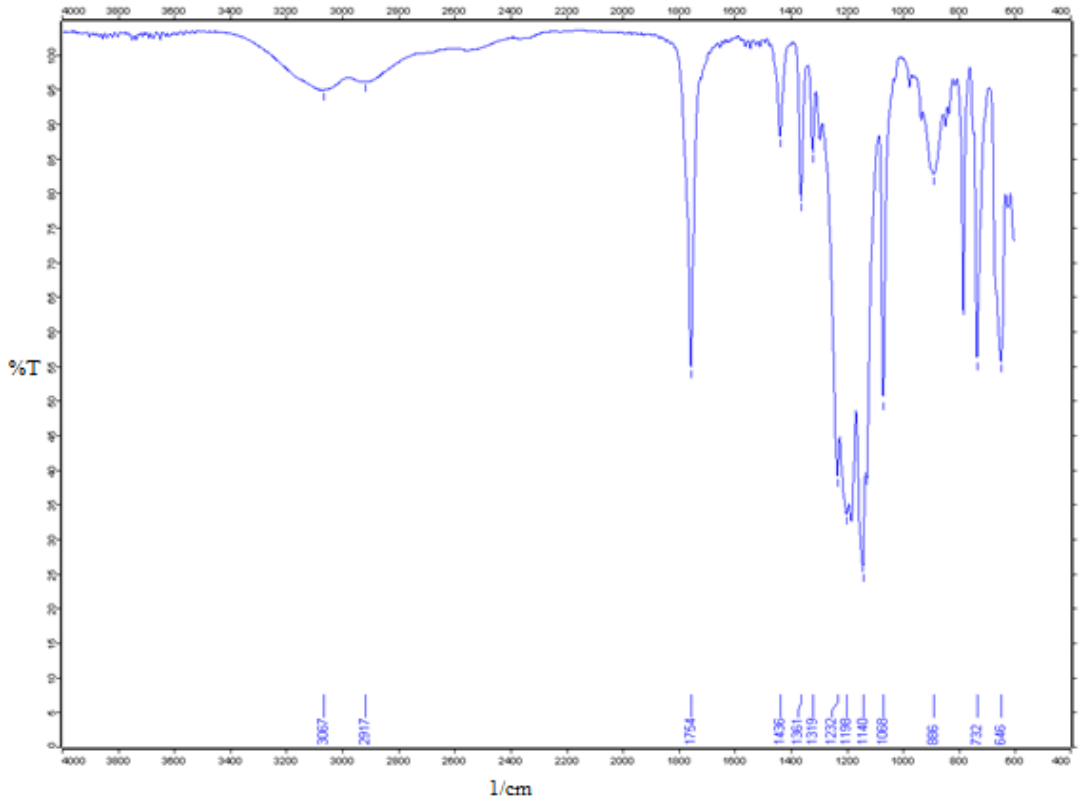
**EK A**. FT-IR Spektrumları



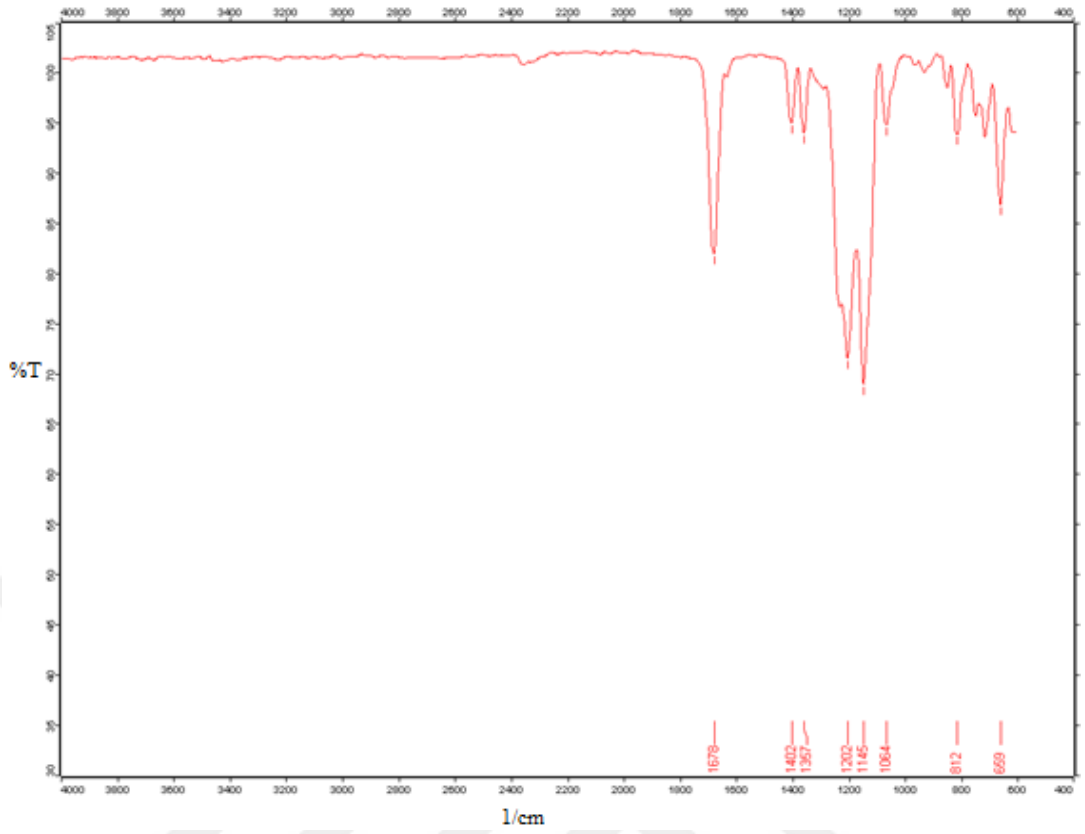

Şekil A.1**.** Pivalik asite ait FT-IR spektrumu



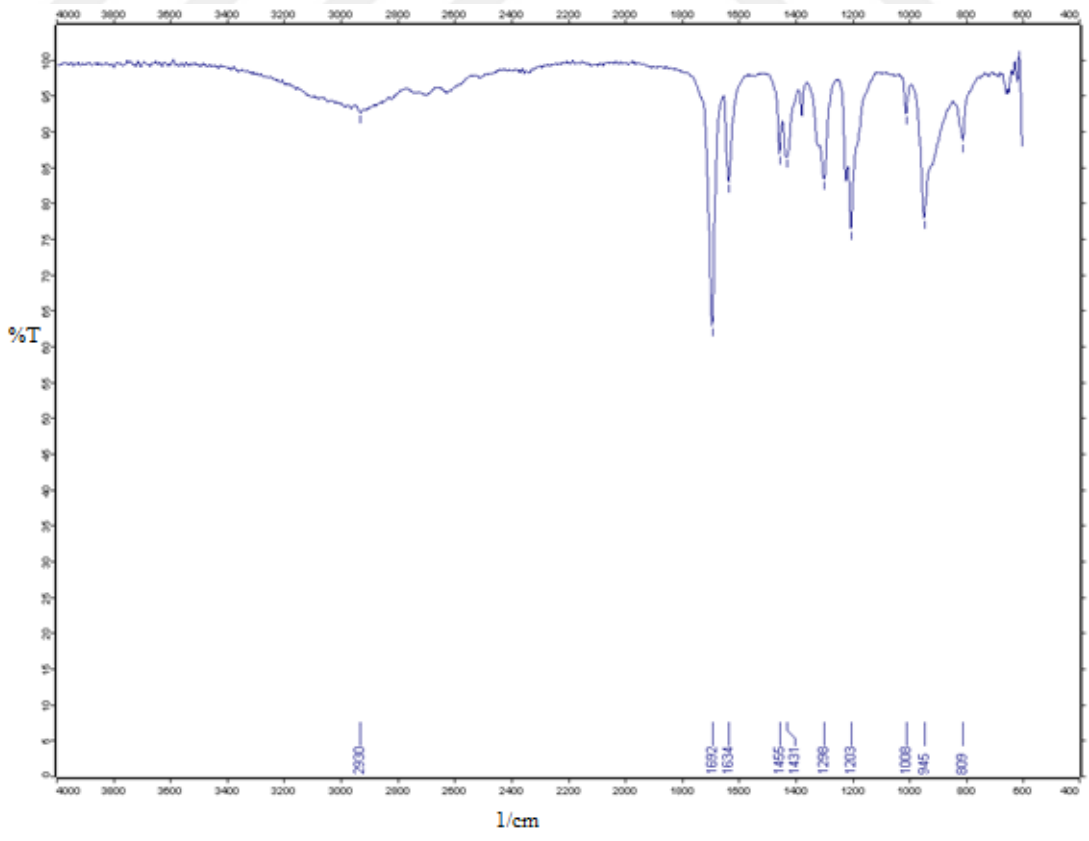

Şekil A.2. Pivalik asit ve potasyumpivalata ait FT-IR spektrumu



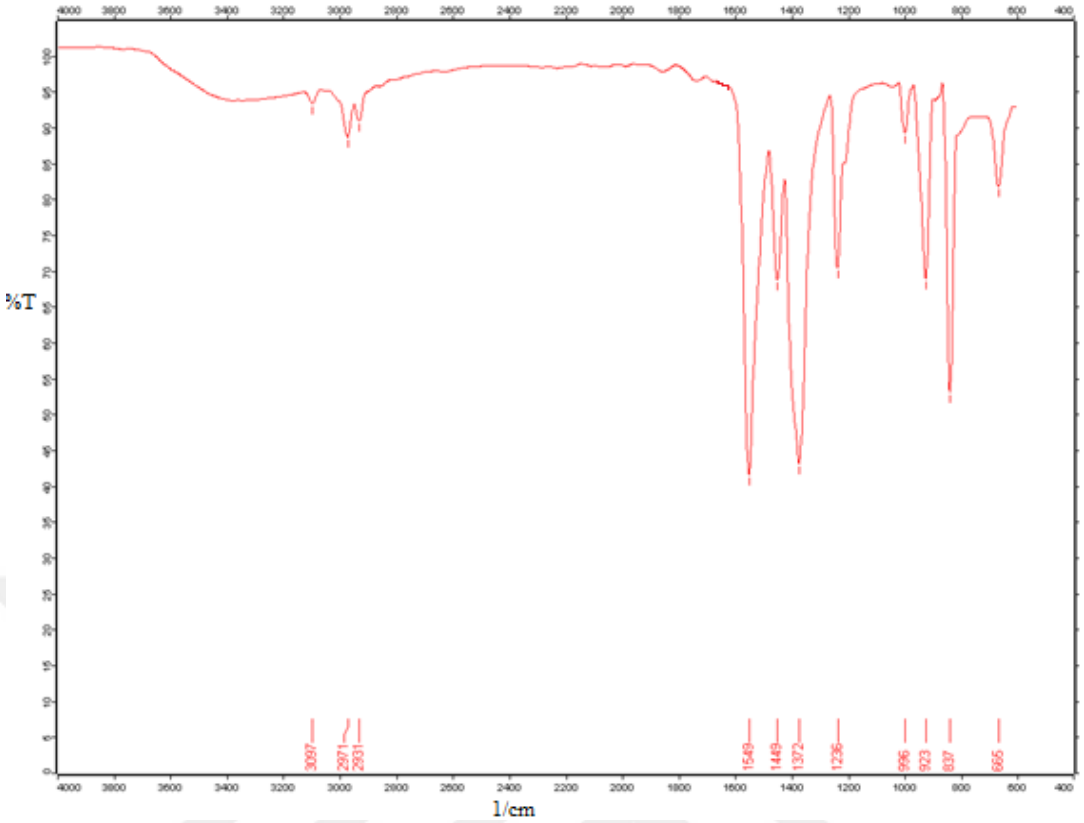

Şekil A.3. Perfloroheptanoik asite ait FT-IR spektrumu



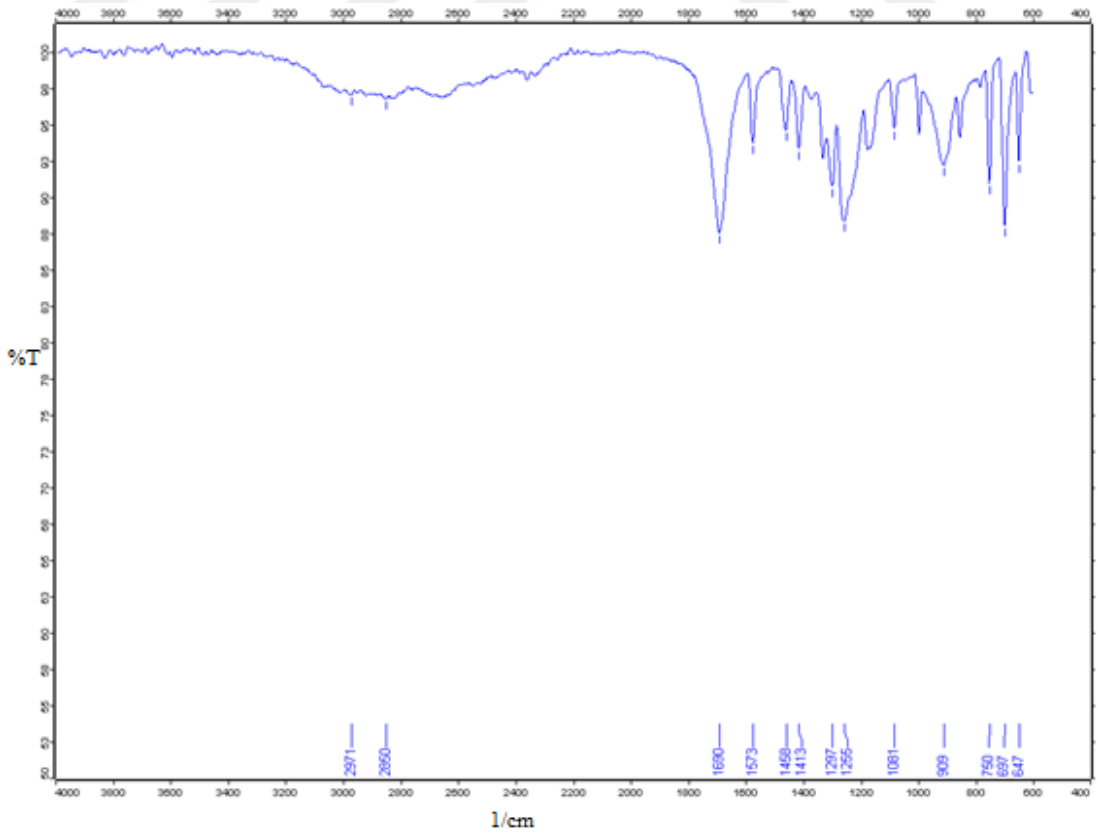

Şekil A. 4. Potasyumperfloroheptanoata ait FT-IR spektrumu



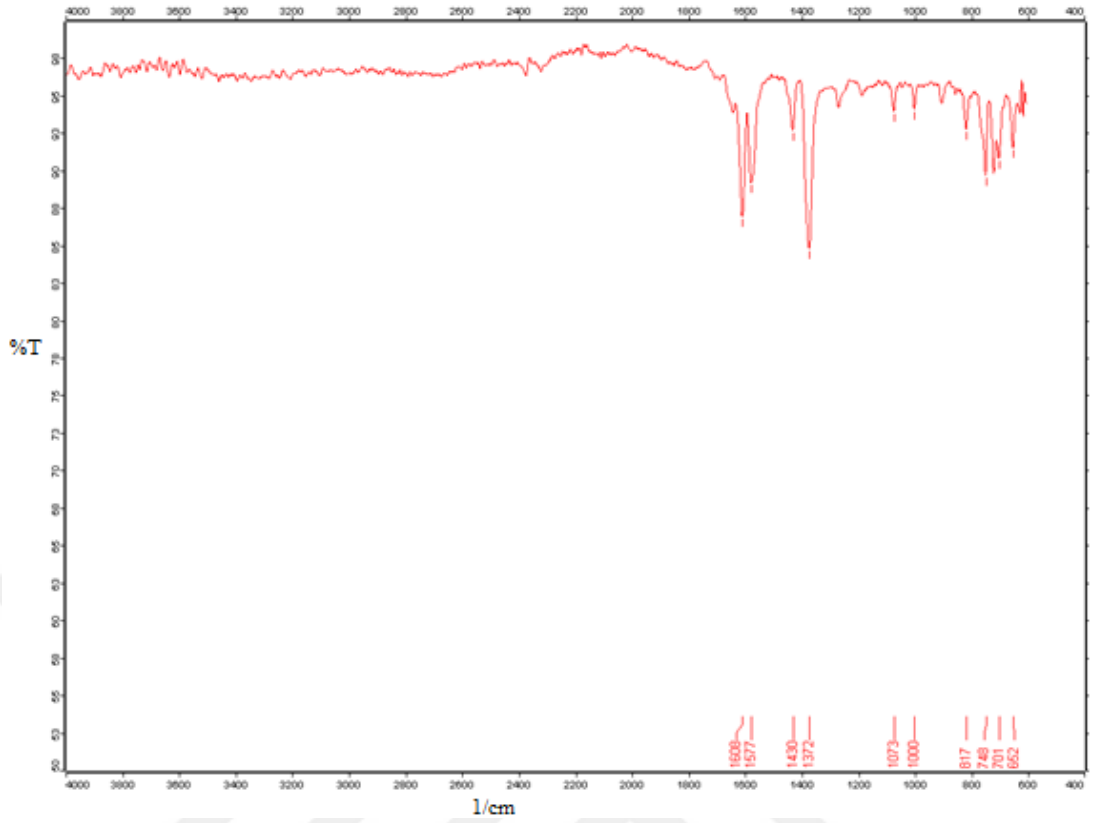

Şekil A.5.Metakrilik asite ait FT-IR spektrumu



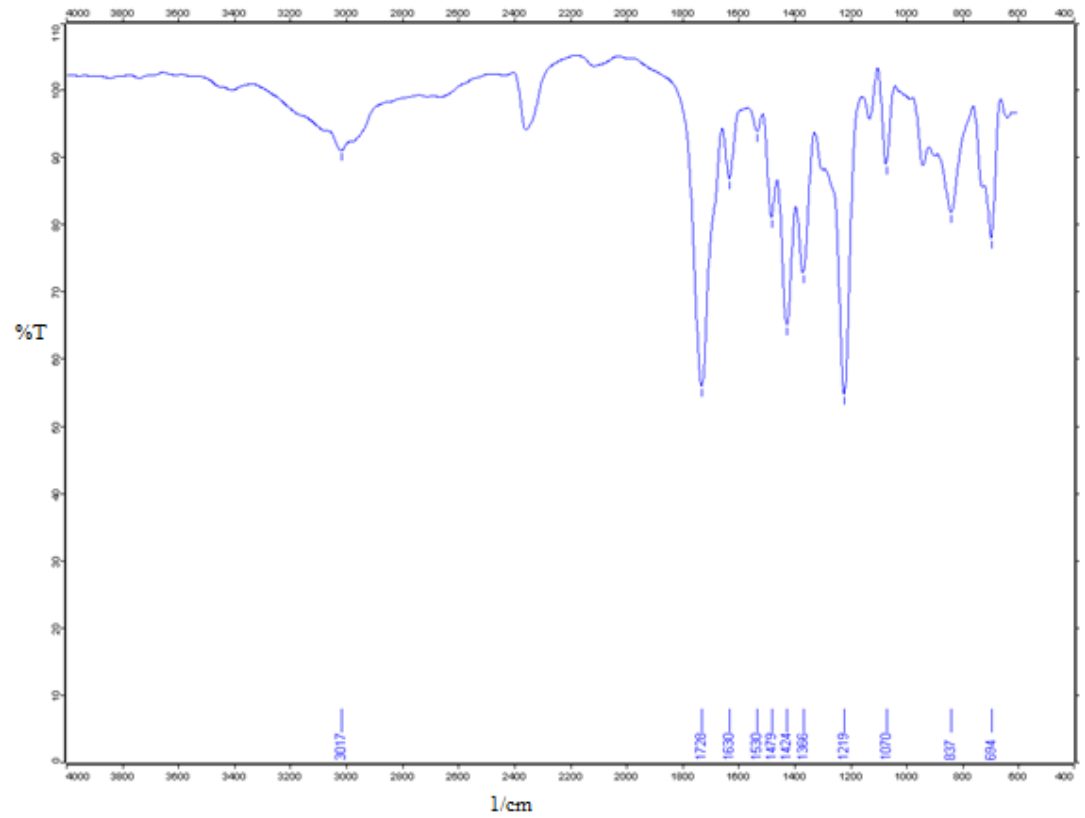

Şekil A.6. Potasyummetakrilata ait FT-IR spektrumu



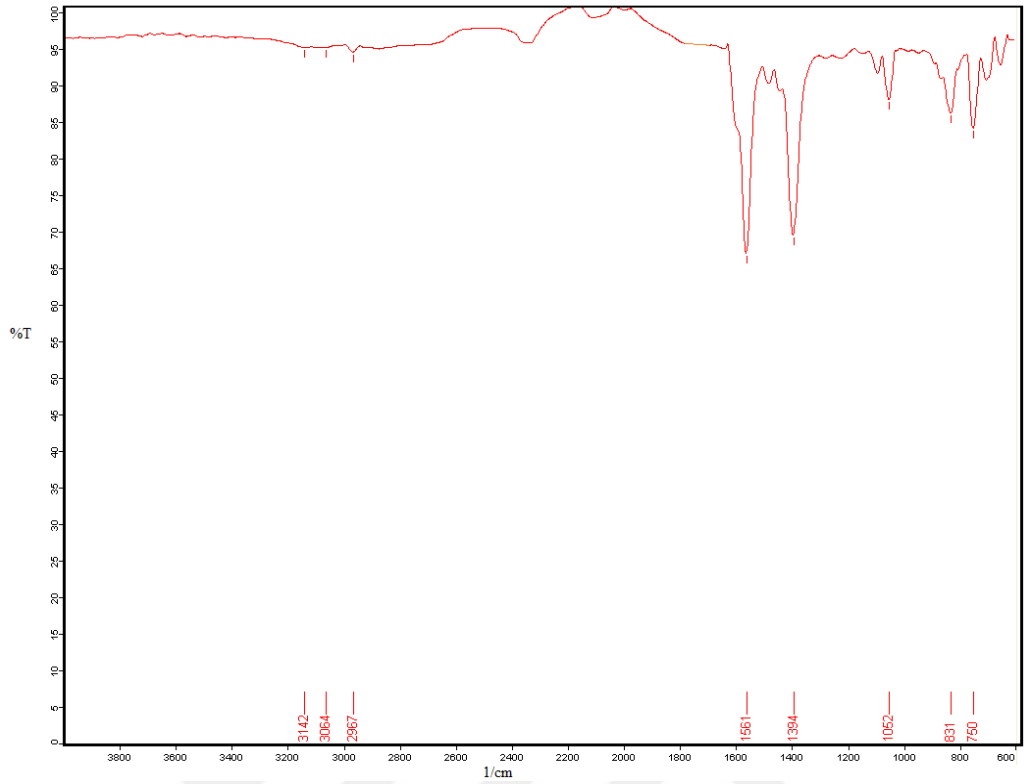

Şekil A.7.2,6-piridindikarboksilik asite ait FT-IR spektrumu




Şekil A.8. Potasyum 2,6-pirindikarboksilata ait FT-IR spektrumu




Şekil A.9. Ftalik asite ait FT-IR spektrumu




Şekil A.10. Potasyumftalata ait FT-IR spektrumu

## KİŞİSEL YAYIN VE ESERLER

[1] **Yıldız B. C.,** Kayan A., Sn-SPİMP ve Sn-SPAMP Bileşiklerinin Sentezlenmesi ve Katalitik Etkisinin İncelenmesi, *V. Ulusal Anorganik Kimya Kongresi,* Mersin, Türkiye, 22-25 Nisan 2015.

[2] **Yıldız B. C.,** Kayan A., Synthesis of New and Effective Catalysts of Sn and Their Catalytic Activity over Polymerization of ε-Caprolactone, *Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis IUPAC International Symposium,* Sitges, Barcelona, 28 June- 2July 2015.

## ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında Sinop'ta doğdu. İlköğretimini Sinop'a bağlı Ayancık ilçesinde tamamladı. Lise öğrenimini Sinop Anadolu Öğretmen lisesinde tamamladı. 2007 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü'nde başladığı üniversite eğitimini 2012 yılında Kimyager olarak onur öğrenciliği ile tamamladı. 2014 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı. 2014 yılından beri Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak görev yapmaktadır.