

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL ALKOLATLARIN DEĞİŞİK LİGANTLAR İLE
KOMPLEKSLEŞTİRİLMESİ VE
KOMPLEKSLERİN HİDROLİZ TEPKİMELERİNİN ARAŞTIRILMASI

Murat AKARSU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ

ANTALYA

2000

1097/1-1

T.C.
AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

METAL ALKOLATLARIN DEĞİŞİK LİGANTLAR İLE
KOMPLEKSLEŞTİRİLMESİ VE
KOMPLEKSLERİN HİDROLİZ TEPKİMELERİNİN ARAŞTIRILMASI

Murat AKARSU

YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI

Bu tez,/...../..... tarihinde aşağıdaki jüri tarafından(.....) not takdir edilerek oy birliği/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Jüri: Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ
(Danışman)
Prof. Dr. Efraim AVŞAR
Prof. Dr. Mehmet TUTAŞ

ÖZET

Teknolojinin baş döndürücü bir hızla geliştiği günümüzde kullanılan malzemeler ortaya çıkan yeni beklentileri karşılayamamakta ve bu beklentiler her gün hızla artmaktadır. Mevcut malzemelerin dış etkenlere (sıcaklık, nem ve mekanik etkenler gibi) karşı zayıf kalmaları, kişileri yeni malzemeler arayışına yönlendirmiş ve bu nedenle yeni sentez çalışmaları hızla artmıştır. Bu tür malzemelerin sentezinde, kaplama ve/veya parça olarak sol-jel yöntemiyle sentezlenen malzemeler yaygın şekilde kullanılmaktadır.

Örneğin bir malzemenin yüksek sıcaklığa, korozyona karşı dayanıklılığı yanında esnekliği ve metallere hafif olması gibi, bir özelliğe sahip olması istenmektedir. Bu gibi bir çok olumlu özellikleri (yüksek sıcaklıklara dayanıklılık, sertlik, hafif olma, aşınma ve oksidasyona karşı dayanıklılık, düşük sürtünme katsayısı) taşıyan camlar, seramikler ve anorganik-organik polimerler, hibrid malzemeler, bu beklentilere kısmen cevap verebilmektedir.

Bu malzemelerin sentezinde en çok kullanılan çıkış maddeleri metal alkolatlarıdır. Bunun nedeni bu tür bileşiklerin, oksit seramiklerinin, metal oksitlerinin ve kaplama malzemelerinin sentezlenmesinde çıkış maddesi olarak kullanılmasıdır.

Metal alkolatlardan çıkarak sentezlenen maddeler, bu maddelerin hidrolizi veya fonksiyonel gruplarla kompleksleştirilmesini içermektedir. Hidroliz, metal alkolatlardaki OR grubunun OH (hidroksil) grubuna dönüşmesidir. Ortama su eklenmesiyle gerçekleştirilen

hidroliz sonucu, ortaya çıkan hidroksil gruplarının kendiliğinden kondenzasyon tepkimeleri sonucu (alkoksilasyon, oksolasyon ve olasyon) M-O-M veya M-(μ -OH)-M bağları oluşmaktadır. Meydana gelen bu maddelerin genellikle kalsinasyonu ile çeşitli oksit seramikler ve metal oksitler elde edilmektedir. Ayrıca fonksiyonel olarak kompleksleştirilen metal alkoksitler, organik-anorganik bağ eklenerek kaplama malzemesi olarak da kullanılabilir.

Bu sentezlerde kullanılan metal alkoksitler çok reaktiftirler. Havadaki nem ile bile tepkimeye girerek kolaylıkla çökelti verirler. Metal alkolatların hidroliz ve kondenzasyon reaktivitelerini ve hidroliz tepkimelerini kontrol altında tutarak çeşitli yapıda ve boyutlarda seramikler ve metal oksitler elde edilebilmektedir. Ayrıca sentezler sırasında (kondenzasyon tepkimelerinde) oluşan anorganik oksit ağına çeşitli organik gruplar eklenerek anorganik-organik hibrit polimerleri (örneğin kaplama malzemeleri, parça malzemeler gibi) elde edilebilmektedir. Bu nedenlerle fonksiyonel β -diketonlar, β -keto esterler, doymamış β -keto esterler, organik asitler gibi kelat yapıcı organik ligandlar kullanılmaktadır.

Bu tür organik ligandlar sadece metal alkolatları modifiye etmekle kalmayıp fonksiyonel gruplar içerdiklerinden, polimerizasyon veya katılma tepkimeleri sonucu başka bir bileşiğe eklenmesiyle anorganik-organik hibrid polimerler elde edilmektedir.

Bu bağlamda, bu çalışmada $Ti(OBu^i)^4$, $Zr(OPr^i)^4$ ve $Al(OBu^s)^3$ 'in AAA, VAA, AcAcN ve CA ile modifiye edilmeleri incelenmiştir.

Metal alkolatların her bir ligant ile değişik oranlardaki (mol ligant/mol metal alkolat= 0,5, 0,75, 1, 2,...) kompleks çözeltileri hazırlandı. Bu değişik mol ligant/mol metal alkolat oranlardaki komplekslerin IR spektrumları karşılaştırılarak metal alkolatların ligantlar ile yaptıkları komplekslerin maksimum kompleksleşme oranları saptandı. Bu karşılaştırmada ligantlardaki asit, keton ve/veya amit gruplarının karbonil piklerinin titreşimlerinden yararlanılmıştır. Maksimum kompleksleşme oranındaki komplekslerin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları alındı. NMR spektrumu ölçüm sonuçları IR spektrum sonuçlarını desteklemektedir.

Maksimum kompleksleşme oranındaki komplekslerin IR spektrumlarındaki asitler için, metale bağlı karbonil gruplarının asimetric ve simetric gerilme titreşimleri arasındaki dalga sayısı farkının $70-120\text{ cm}^{-1}$ olması asit içeren ligantların metallere kelat şeklinde bağlandığını göstermektedir. β -ketoamit bileşiği için metale bağlı ligantın enol formuna ait $\text{C}=\text{C}+\text{C}=\text{O}$ ve asimetric karbonil grubu titreşimlerinin kayma göstererek gözlemlenmesi β -ketoamit bileşiğinin metale enol formu üzerinden kelat şeklinde bağlandığını göstermektedir. Bu bağlanma şekillerini ^1H ve ^{13}C NMR spektrum sonuçları desteklemektedir.

$\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4$ 'in komplekslerinin hidrolizleri için gerekli su miktarları Karl-Fischer titratörü kullanılarak saptanmıştır. Ölçüm sonuçları ile bu ligant-metal bağının hidrolize karşı dayanıklı olduğu saptanmıştır.

$\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ ve $\text{Al}(\text{OBU}^s)_3$ 'in komplekslerinin hidrolizinde kompleks çözeltilisine su ilave edildiğinde jel oluşumu

meydana geldiğinden ve/veya hidroliz edilen komplekslerin Karl-Fischer titratörü ile su tayini ölçümlerinden güvenilir veriler elde edilemediğinden bu komplekslerin hidrolizleri incelenemedi.

SUMMARY

The technology improves rapidly by the time we are living whereas the materials being used cannot satisfy the expectations and these expectations increase day by day. The present materials' being weak against the outer effects such as temperature, humidity and mechanical effects has forced people to search for new materials. For this reason, the study on new synthesis has gained speed. In the synthesis of these kinds of materials, as coating and/or bulk the materials synthesised by the sol-gel method is widely used.

For example, a material is expected to have flexibility and to be lighter than metals besides its property to be durable against high temperature and corrosion. The glass, ceramics, organic and inorganic polymers, hybrid materials that have positive properties such as durability against high temperature, hardness, durability against corrosion and oxidation, being light, small friction coefficient, can partially satisfy these expectations.

The initial substances used in the synthesis of these materials are metal alkoxides mostly. The reason for this is the fact that these compounds are used as initial substances in the synthesis of oxidized ceramics, metal oxides and coating materials.

The substances synthesized from metal alkoxides comprises; the hydrolysis of these substances or the complexation of these substances with the functional groups. Hydrolysis is the conversion of -OR group to -OH group in metal alkoxides. After the hydrolysis which takes place by

addition of water to medium, the appearing hydroxyl groups give auto-condensation reactions (alcoxylation, oxolation and ololation) resulting M-O-M or M-(μ -OH)-M bonding. Generally, with the calcination of these substances formed, various oxidized ceramics and metal oxides are obtained. Furthermore, the metal alkoxides that are functionally complexated can also be used as coating materials with the addition of organic-inorganic bonds.

The metal alkoxides used in these synthesis are highly reactive. They react even with the atmospheric water and precipitate easily. By controlling the hydrolysis reactions and the hydrolysis-condensation reactivity of the metal alkoxides, ceramics and metal oxides in various structures and sizes can be obtained. Also inorganic-organic hybrid polymers such as coating and bulk materials can be obtained with the addition of various organic groups to the inorganic oxide network formed during the synthesis (condensation reactions). So the chelating organic ligands such as β -keto amides, unsaturated and saturated organic acids are used.

This kind of organic ligands not only modify the metal alkoxides, but also because they include functional groups, they give inorganic-organic hybrid polymers as they are added to another compound with a polymerisation or addition reaction.

In this study, the modification of $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$, $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ and $\text{Al}(\text{OBu}^s)_3$ with allylacetic acid, vinylacetic acid, acetoacetamide and citraconic acid is analysed.

The complexes of metal alkoxides with each ligand in different ratios are prepared (mole ligand/mole metal alkoxide = 0.5, 0.75, 1, 2, ...). By comparing the IR-spectrums of these different ratios of ligand-metal alkoxide complexes, the maximum complexation ratios of the complexes formed with metal alkoxide and ligand are determined. In this comparison the vibrational peaks of carbonyl groups of acid, ketone and/or amide groups that belong to the ligands are used. The ^1H and ^{13}C NMR spectrums of the complexes that have the maximum complexation are received. The results of NMR spectrums complies with those of IR spectrums.

For the acids in IR spectrums of the complexes that have the maximum complexation ratio, the wave number difference between the symmetric and asymmetric stretching vibrations of the carbonyl groups attached to the metal is $70\text{-}120\text{ cm}^{-1}$, which shows that ligands including acids are bonded as chelating to the metals. For the β -ketoamide, the $\text{C}=\text{C}+\text{C}=\text{O}$ that belongs to the enol form of the ligand attached to the metal and the asymmetric carbonyl groups' vibrations give a slide and it shows that the β -ketoamide ligand has bonded to the metal with its enol form as chelating. The ^1H and ^{13}C NMR spectrum results comply with these bonding forms.

The required water quantity for the hydrolysis of $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4$ complexes is determined by using Karl-Fischer titrator. The results show that ligand-metal bond in complexes is resistant to hydrolysis.

The $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ and $\text{Al}(\text{OBU}^s)_3$ complexes' hydrolysis couldn't be analysed because a gel formation takes place

when water is added to the complex solution in the hydrolysis of these complexes and/or reliable data cannot be acquired from the water determination of the hydrolysed complexes with Karl-Fischer titrator.

ÖNSÖZ

Teknoloji geliştikçe insanların yaşam standartlarını yükselten araçlar, cihazlar, endüstriyel malzemeler vs. daha hızlı geliştirilmekte ve dolayısıyla bunları üretmek için kullanılan malzemelerin de buna paralel olarak yenilenmesi ve geliştirilmesi gerekmektedir. Bu bağlamda daha iyi ve amaca uygun özelliklere sahip malzeme üretmek için değişik alanlarda, farklı teknikler kullanılmaktadır. Bu tekniklerden birisi de sol-jel tekniği olup, temeli anorganik polimerleşme tepkimelerine dayanmaktadır.

Bu konuda bana araştırma yapma fırsatı veren sayın danışman hocam Prof. Dr. Ertuğrul ARPAÇ'a, çalışmalarım süresince yardımlarını esirgemeyen araştırma görevlisi arkadaşlarıma ve Kimya Bölümü çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Murat AKARSU

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	i
SUMMARY.....	v
ÖNSÖZ.....	ix
İÇİNDEKİLER.....	x
KISALTMALAR ve SİMGELER DİZİNİ.....	xiv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xv
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xvii
1. GİRİŞ.....	1
2. SOL-JEL PROSESİ.....	3
2.1. Sol-jelin Prosesinin Tarihçesi.....	3
2.2. Sol-Jel Prosesinin Avantajları.....	4
2.3. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları.....	6
2.4. Sol-Jel Prosesinin Uygulama Alanları.....	6
2.5. Sol-Jel Prosesinde Kullanılan Çıkış Maddeleri.....	9
2.6. Metal Alkolatlar.....	10
2.6.1. Tarihçe.....	10
2.6.2. Metal alkolatların fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	13
2.6.2.1. Metal alkolatların elektronegativitesi.....	13
2.6.2.2. Metal alkolatların uçuculuğu.....	14
2.6.2.3. Metal alkolatların moleküler yapıları.....	15
2.6.2.4. Metal alkolatların reaktiviteleri.....	17
2.6.3. Metal alkolatların sentezi.....	19
2.6.3.1. Metallerin alkoller ile tepkimesinden sentezi.....	19
2.6.3.2. Metal halojenürlerinden sentezi.....	19
2.6.3.3. Alkol değişimi tepkimesi ile sentezi.....	20

2.6.3.4.	Transesterifikasyon tepkimeleri ile sentezi.....	22
2.6.4.	Metal alkolatların tepkimeleri.....	23
2.6.4.1.	Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri.....	23
2.6.4.2.	Metal alkolatların organik asitlerle tepkimeleri.....	28
2.6.4.3.	Metal alkolatların β -Keto bileşikleri ile tepkimeleri.....	29
2.6.	Çalışmanın Amacı.....	33
3.	MATERYAL ve METOT.....	35
3.1.	Materyal.....	35
3.1.1.	Kullanılan kimyasal maddeler.....	35
3.1.2.	Kullanılan cihazlar.....	36
3.2.	Metot.....	36
3.2.1.	Metal alkolatların ligantlarla kompleksleştirilmesi.....	36
3.2.1.1.	Ti(OBu ⁿ) ₄ 'in ligantlarla kompleksleştirilmesi.....	36
3.2.1.2.	Zr(OPr ⁿ) ₄ 'in ligantlar ile kompleksleştirilmesi.....	37
3.2.1.3.	Al(OBu ^s) ₃ 'in ligantlar ile kompleksleştirilmesi.....	37
3.2.2.	Metal alkolat komplekslerinin hidrolizi....	37
4.	BULGULAR ve TARTIŞMA.....	39
4.1.	AAA ile Modifiye Edilmiş Metal Alkolatların Muhtemel Yapıları.....	39
4.1.1.	AAA'in Ti(OBu ⁿ) ₄ kompleksinin muhtemel yapısı.....	39
4.1.2.	AAA'in Zr(OPr ⁿ) ₄ kompleksinin muhtemel yapısı.....	41
4.1.3.	AAA'in Al(OBu ^s) ₃ kompleksinin muhtemel yapısı.....	42

4.2. VAA ile Modifiye Edilmiş Metal Alkolatların Muhtemel Yapıları	43
4.2.1. VAA'in $Ti(OBu^n)_4$ kompleksinin muhtemel yapısı.....	43
4.2.2. VAA'in $Zr(OPr^n)_4$ kompleksinin muhtemel yapısı.....	45
4.2.3. VAA'in $Al(OBu^s)_3$ kompleksinin muhtemel yapısı.....	47
4.3. AcAcN ile Mofiyeye Edilmiş Metal Alkolatların Muhtemel Yapıları.....	48
4.3.1. AcAcN'in $Ti(OBu^n)_4$ kompleksinin muhtemel yapısı.....	48
4.3.2. AcAcN'in $Zr(OPr^n)_4$ kompleksinin muhtemel yapısı.....	51
4.3.3. AcAcN'in $Al(OBu^s)_3$ kompleksinin muhtemel yapısı.....	52
4.4. CA ile Modifiye Edilmiş Metal Alkolatların Muhtemel Yapıları.....	53
4.4.1. CA'in $Ti(OBu^n)_4$ kompleksinin muhtemel yapısı.....	53
4.4.2. CA'in $Zr(OPr^n)_4$ kompleksinin muhtemel yapısı.....	55
4.4.3. CA'in $Al(OBu^s)_3$ kompleksinin muhtemel yapısı.....	57
4.5. $Ti(OBu^n)_4$ Komplekslerinin Hidrolizi.....	58
4.5.1. $Ti(OBu^n)_4$ 'in AAA kompleksinin hidrolizi.....	58
4.5.2. $Ti(OBu^n)_4$ 'in VAA kompleksinin hidrolizi.....	59
4.5.3. $Ti(OBu^n)_4$ 'in AcAcN kompleksinin hidrolizi.....	60
4.5.4. $Ti(OBu^n)_4$ 'in CA kompleksinin hidrolizi.....	61
4.6. $Zr(OPr^n)_4$ Komplekslerinin Hidrolizi.....	62
4.7. $Al(OBu^s)_3$ Komplekslerinin Hidrolizi.....	62
5. SONUÇ.....	63
6. KAYNAKLAR.....	67

7. EKLER.....	73
EK 1. Kullanılan çözügenlerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum kayma değerleri.....	73
EK 2. $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_{3,4}(\text{AAA})_{0,6}$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	74
EK 3. $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_{2,3}(\text{AAA})_{1,7}$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	75
EK 4. $\text{Al}(\text{OBU}^s)(\text{AAA})_2$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	76
EK 5. $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_{3,5}(\text{VAA})_{0,5}$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	77
EK 6. $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_{3,1}(\text{VAA})_{0,9}$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	78
EK 7. $\text{Al}(\text{OBU}^s)_{1,1}(\text{VAA})_{1,9}$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	79
EK 8. $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_{2,5}(\text{AcAcN})_{1,5}$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	80
EK 9. $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_{2,1}(\text{AcAcN})_{1,9}$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	81
EK 10. $\text{Al}(\text{AcAcN})_3$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	82
EK 11. $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_{3,6}(\text{CA})_{0,4}$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	83
EK 12. $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_{2,7}(\text{CA})_{1,3}$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	84
EK 13. $\text{Al}(\text{OBU}^s)_{1,6}(\text{CA})_{1,4}$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları.....	85
ÖZGEÇMİŞ.....	86

KISALTMALAR VE SİMGELER DİZİNİ

AAA	Allilasetik asit $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
VAA	Vinilasetik asit $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CO}_2\text{H}$
AcAcN	Asetoasetamit $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CONH}_2$
CA	Sitrakonik asit $\text{cis-HO}_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CHCO}_2\text{H}$
CDCl_3	Döterokloroform
DMSO-d	Döterodimetilsülfoksit $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$
Et	CH_3CH_2-
Pr^n	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$
Pr^i	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$
Bu^n	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$
Bu^s	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$
Bu^t	$(\text{CH}_3)_3\text{CH}-$
Am^t	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$
TEOS	Trimetoksisilan
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform Infrared
ATR	Attenuated Total Reflection
R	Alkil grubu
M	Metal
L	Ligant
n	Yükseltgenme sayısı
N-n	Doymamışlık derecesi
cm^{-1}	Dalga sayısı
$\Delta\nu$	İki titreşim dalga sayısının arasındaki fark

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Metal alkolatların asosyasyonu.....	16
Şekil 2.2. $Ti(OR)_4$ türevlerinin moleküler yapıları.....	17
Şekil 2.3. Transesterifikasyon tepkimelerinin birinci mekanizması.....	24
Şekil 2.4. Transesterifikasyon tepkimelerinin ikinci mekanizması.....	24
Şekil 2.5. Metal alkolatların hidroliz tepkimesi.....	25
Şekil 2.6. Kondenzasyon tepkimelerinin alkoksilasyon mekanizması.....	26
Şekil 2.7. Kondenzasyon tepkimelerinin oksolasyon mekanizması.....	27
Şekil 2.8. Kondenzasyon tepkimelerinin olasyon mekanizması.....	27
Şekil 2.9. β -keto bileşiklerinin keto-enol tautomerisi....	30
Şekil 2.10. β -diketo bileşiğinin tek dişli bağlanması....	31
Şekil 2.11. β -diketo bileşiğinin çift dişli bağlanması....	31
Şekil 2.12. Karbon bağlı β -diketo komplekslerinin genel yapısı.....	32
Şekil 2.13. β -diketo kelat kompleksinin yapısı.....	32
Şekil 2.14. β -diketo bileşiklerinin olefin kompleksinin yapısı.....	33
Şekil 4.1. Saf AAA'in ve değişik oranlardaki $Ti(OBu^n)_4$ komplekslerinin IR spektrumları.....	40
Şekil 4.2. Saf AAA'in ve değişik oranlardaki $Zr(OPr^n)_4$ komplekslerinin IR spektrumları.....	42
Şekil 4.3. Saf AAA'in ve değişik oranlardaki $Al(OBu^s)_3$ komplekslerinin IR spektrumları.....	43
Şekil 4.4. Saf VAA'in ve değişik oranlardaki $Ti(OBu^n)_4$ komplekslerinin IR spektrumları.....	45
Şekil 4.5. Saf VAA'in ve değişik oranlardaki $Zr(OPr^n)_4$ komplekslerinin IR spektrumları.....	46

Şekil 4.6. Saf VAA'in ve değişik oranlardaki $Al(OBu^s)_3$ komplekslerinin IR spektrumları.....	47
Şekil 4.7. AcAcN'in çözeltisinin ve değişik oranlardaki $Ti(OBu^n)_4$ komplekslerinin IR spektrumları.....	49
Şekil 4.8. AcAcN'in çözeltisinin ve değişik oranlardaki $Zr(OPr^n)_4$ komplekslerinin IR spektrumları.....	51
Şekil 4.9. AcAcN'in çözeltisinin ve değişik oranlardaki $Al(OBu^s)_3$ komplekslerinin IR spektrumları.....	53
Şekil 4.10. CA'in çözeltisinin ve değişik oranlardaki $Ti(OBu^n)_4$ komplekslerinin IR spektrumları.....	54
Şekil 4.11. CA'in çözeltisinin ve değişik oranlardaki $Zr(OPr^n)_4$ komplekslerinin IR spektrumları.....	56
Şekil 4.12. CA'in çözeltisinin ve değişik oranlardaki $Al(OBu^s)_3$ komplekslerinin IR spektrumları.....	58
Şekil 4.13 $Ti(OBu^n)_{3,4}(AAA)_{0,6}$ kompleksinin hidroliz grafiği.....	59
Şekil 4.14. $Ti(OBu^n)_{3,5}(VAA)_{0,5}$ kompleksinin hidroliz grafiği.....	60
Şekil 4.15. $Ti(OBu^n)_{2,5}(AcAcN)_{1,5}$ kompleksinin hidroliz grafiği.....	61
Şekil 4.16. $Ti(OBu^n)_{3,6}(CA)_{0,4}$ kompleksinin hidroliz grafiği.....	62

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 2.1. Titanyum ve silisyum alkolatlardaki yük dağılımı.....	14
Çizelge 2.2. Bazı metal alkolatların önemli fiziksel özellikleri.....	15
Çizelge 2.3. Bazı geçiş metallерinin atom büyüklüğünün bir fonksiyonu olarak asosyasyon dereceleri.....	17
Çizelge 2.4. Bazı metal alkolatların kısmi yükleri ve doymamışlık sayıları dereceleri.....	18
Çizelge 2.5. Farklı β -diketo bileşiklerinin enol yüzdeleri.....	30
Çizelge 4.1. Saf AAA'in $CDCl_3$ 'teki çözeltisinin 1H ve ^{13}C NMR spektrum kayma değerleri.....	41
Çizelge 4.2. Saf VAA'in $CDCl_3$ 'teki çözeltisinin 1H ve ^{13}C NMR spektrum kayma değerleri.....	45
Çizelge 4.3. Saf AcAcN'in $CDCl_3$ 'teki çözeltisinin 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum kayma değerleri.....	50
Çizelge 4.4. CA'in DMSO-d'teki çözeltisinin 1H ve ^{13}C NMR spektrum kayma değerleri.....	55
Çizelge 5.1. Sentezlenen komplekslerin maksimum kompleksleşme oranları.....	64
Çizelge 5.2. $Ti(OBu^n)_4$ komplekslerinin hidrolizi için gerekli maksimum su miktarları.....	65

1. GİRİŞ

Gelişen teknolojinin sonucu, gereksinim duyulan malzemeler geçmişte kullanılan malzemelere kıyasla daha üstün özelliklere sahip olmak zorundadır. Bunun sonucunda bilimsel çalışmalardan ve dolayısıyla teknolojiden daha üstün özelliklere sahip malzemelerin geliştirmesi beklenmektedir. Bu nedenle, her türlü araştırma ve geliştirme, sonuçta bu amaca hizmet etmek zorundadır.

Geliştirilen yeni malzemelerden beklenen özellikler her geçen gün artmaktadır. Örneğin, geçmişte metaller üzerine yapılan kaplamalar sadece metalin korozyonunu önlemek için kullanılmaktaydı. Bugün ise bu kaplamaların korozyonu önlemesinin yanında, dış etkenlere daha dayanıklı, yüzeylerin amaçlara göre hidrofobik veya hidrofilik olması, termal dayanıklılık ve elektriksel iletkenlik gibi özellikleri taşıması da istenmektedir (Lee vd 1997, Holmes-Farley ve Yanyo 1991, Bernards vd 1997).

Ayrıca, modern seramik sektöründe çok küçük tanecik boyutuna ve homojen tozların üretimine ihtiyaç duyulmaktadır. İleri teknolojik seramik ürünlerin üretiminde kullanılacak tozların saf, homojen, mikron altında tanecik boyutuna ve dar bir dağılım aralığına sahip olması istenir. Çünkü, bu niteliklerdeki tozlarla değişik özelliklere sahip kusursuz seramikler üretilebilir (Geçkinli 1992).

Cam, seramik ve metal gibi değişik yüzeylere uygulanan kaplamaların esnek olmasının yanında aşınmaya karşı direçli olması gibi özellikleri de taşıması istenebilmektedir. Bu gibi özelliklere sahip kaplamalar sadece organik veya

inorganik kaplama malzemeleri ile elde edilemezler. Bunların ikisini de içeren malzemeler yani hibrit malzemeler ile bu özellikler sağlanabilmektedir.

Cam, seramik ve hibrit kaplama malzemelerinin üretilmesinde en çok kullanılan çıkış maddelerinden metal alkolatlarıdır. Metal alkolatların organik ligantlar ile modifiye edilmesi ve oluşan bileşiğin hidroliz edilmesi ve/veya organik ligantların yapısında bulundurduğu yan grup(ların) polimerleştirilmesi sonucu değişik malzemeler sentezlemek mümkündür (Zhang vd 1997, VanderKam vd 1998, Sanchez ve Ribot 1994).

Yukarıda sözü edilen gereksinimlere ve istenen özelliklere cevap verebilecek malzemelerin üretiminde farklı teknolojiler kullanılır. Sol-jel prosesi de bunlardan birisidir.

2. SOL-JEL PROSESİ

Terim olarak "sol-jel", kolloidal süspansiyonların jelleştirilmesinden katı bir fazın elde edilmesini içeren proseslerin tümünü tanımlar (Sanchez vd 1997). Esası inorganik polimerizasyon tepkimelerine dayanmaktadır (Sanchez ve Livage 1990). Böyle bir polimerizasyon oda şartlarında bir çözgen ortamında gerçekleştirilmektedir. Gerektiğinde bir ısı işlem de uygulanabilir (Kallala vd 1993, In vd 1995).

Bu prosesin genel basamakları aşağıdaki gibidir.

1. Çıkış maddesinin istenilen çözgündeki bir çözeltisinin hazırlanması.
2. Üretilen malzemeye göre gerekli tepkenlerin katılımı ile homojen bir karışımın elde edilmesi.
3. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sonucu, karışımın bir jele dönüştürülmesi.
4. Elde edilen jelin istenilen malzemeye göre uygun işlem veya işlemlere (kurutma, sinterleme, çözgen uzaklaştırma gibi) tabi tutulması.

Prosesin genel basamaklarından anlaşılacağı gibi tepkime oda şartlarında gerçekleştirilmektedir (Kallala vd 1993, Mehrotra 1989a).

2.1. Sol-jel Prosesinin Tarihçesi

1845 yılında Ebelman, silisilik esterlerin yavaş hidroliz edilmesiyle saydam bir malzeme elde edildiğini gözledi. Bu saydam malzemenin optik amaçlar için kullanılabilineceğini düşündü. Ancak bu buluş Ebelman'ın

camların üretimi için alternatif bir yöntem arayışının bir sonucu değildi. Yapılan ilk uygulamalar, bir teknik bilgi birikiminden çok pratik deneyimlere dayanmaktaydı. 1930'larda Geffken and Dislich Schott şirketi, endüstriyel camların ekonomik olarak ince oksit tabakası ile kaplanması konusunda bir çok araştırmalar yaptı. Bu araştırmalar sırasında daldırma ile kaplama yönteminin temelini geliştirildi. II. Dünya Savaşından sonra D.M. Roy ve R. Roy, faz dengeleri üzerinde yaptıkları deneylerle homojen katılar elde edilmesi üzerinde çalıştılar. Teichne ve grubu tarafından spesifik yüzeylere sahip katalizörler elde etmek için kuru alkojeller hazırlandılar.

Geleneksel eritme yöntemleri yerine, cam ve seramik prosesleri için gerekli olan yüksek erime noktasına sahip camların sol-jel yöntemiyle üretimi, bu yöntemle olan ilgiyi arttırmıştır. Bu ilgi her geçen gün biraz daha artmaktadır (Zarzycki 1997).

2.2. Sol-Jel Prosesinin Avantajları

Sol-jel prosesinin diğer geleneksel yöntemlere olan üstünlükleri aşağıda sıralanmıştır.

1. Sol-jel kimyasında çıkış maddelerinin ilk çözeltileri kullanılmaktadır. Bu çözeltilerin vizkositesi düşük olduğundan, homojenlik kısa bir süre içinde moleküler seviyede sağlanabilmektedir. Tepkenler moleküler düzeyde homojen olduğundan elde edilen jel de o derece homojen olacaktır (Mackenzie 1998).
2. Tepkimenin düşük (oda sıcaklığı) sıcaklıklarda gerçekleştirilmesi bir kolaylıktır. Düşük tepkime

sıcaklıkları inorganik matriksin organik gruplarla modifiye edilmesine olanak vermektedir. Bu ise yeni tür malzemelerin (hibrit malzemeler) üretilmesini sağlar. Böylece, malzemenin hem inorganik hem de organik malzemelerin özelliklerine sahip olması sağlanır (Schubert vd 1995).

Düşük sıcaklıkta buharlaşma kayıpları en düşük düzeyde olduğundan yüksek tepkime sıcaklıklarında olabilecek faz değişimleri gözlenmez. Bunun bir sonucu olarak geleneksel yöntemlerle üretilmeyen birçok cam ve seramik malzemeler, sol-jel yöntemiyle üretilabilmektedir (Mackenzie 1998).

3. Çözeltilerin kullanılabilmiş olması ince film ve fiberlerin üretilmesine olanak verir (Mackenzie 1998). Bu çözeltilerin vizkozitesinin düşük olması nedeniyle daldırma, püskütme gibi basit yöntemlerle istenilen kalınlıkta filmler hazırlanabilmektedir (Sanchez ve Ribot 1994).
4. Elde edilen jelin kontrollü ısıtılması sonucu gözenekli seramik ve kristal olmayan katılar elde edilebilir. Bu malzemenin gözenek boyutu çıkış maddelerinin bileşimleri değiştirilerek ayarlanabilir ve farklı gözenek boyutuna sahip malzemeler her zaman sentezlenebilir (Mackenzie 1998).
5. Çalışma ortamı oda şartlarıdır. Kullanılan kaplar ise basit cam malzemelerdir (Mackenzie 1998).
6. Çözeltiler için organik çözümler kullanılabilir. Kullanılan çözümler göre farklı malzemeler sentezlenebilir (Nabavi vd 1990).
7. Yüksek saflıkta malzemeler sentezlenebilir (Mackenzie 1998).

2.3. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları

Yukarıda bahsedilen avantajlarının yanında sol-jel prosesinin bir kaç dezavantajı vardır. Bunlar;

1. Sol-jel prosenin en önemli dezavantajı jelleşme ve ısıl işlemler sırasında malzemede büzülme oluşması,
2. Monoliths özellik taşıyan malzemelerin sentezlenmesi,
3. Elde edilen malzemede kalan istenmeyen hidroksil grupları ve organik maddelerinin kalıntılarını elimine etmenin zorluğu,
4. İstenmeyen durumlarda oksit ağda gözenek sayısının fazla olması,
5. Çıkış maddelerinin pahalı olması,
6. Proses süresinin bazen çok uzun olmasıdır (Mackenzie 1998, Schmidt 1988).

Ayrıca bütün bunların yanında diğer bir dezavantaj ise prosenin tam olarak anlaşılmasını sağlayacak bilgi eksikliğidir. Bu konuda son yıllarda yapılan çalışmalar ile bu konudaki eksiklikler giderilmeye çalışılmaktadır.

2.4. Sol-Jel Prosesinin Uygulama Alanları

Sol-jel prosesinde inorganik ve organik bileşiklerin kullanılması ve bu malzemelerin özelliklerinin bir malzemede toplanması, tamamen farklı özelliklere sahip malzemelerin geliştirilmesine olanak sağlamıştır. Bu nedenle sol-jel prosesin uygulama alanı oldukça geniştir (Schubert vd 1995). Bu alan, yeni özelliklere sahip seramiklerin üretilmesinden yeni sensörlerin yapılmasına kadar geniş aralığı kapsar.

Sol-jel prosesinin uygulama alanlarından bazıları aşağıda belirtilmiştir.

➤ **Metal üzerine yapılan Sol-jel kaplamalar.** Metal üzerine yapılan kaplamalar, genellikle oksidasyonu önlemek veya korozyona karşı korumayı arttırmak amacıyla yapılmaktadır. Örneğin demirin yüzeyi bir ZrO_2 katmanı ile kaplanarak demirin korozyonu önlenebilir. Paslanmaz çeliğin üzerine uygulanan ZrO_2-SiO_2 kaplamalarla 650-950 °C arasındaki sıcaklıklarda bile oksidasyona dayanıklı yüzeyler yapılabilir. Korozyon ve oksidasyonu önleme dışında başka amaçlar için de kaplamalar yapılmaktadır. Örneğin, paslanmaz çeliğin yüzeyi florür içerikli zirkonyum ile kaplanarak yüzeyin su itici (hidrofobik) özelliğe sahip olması sağlanabilir. Ormosil (Organically Modified Silanes) kaplanarak, metal yüzeylerin tutunma kabiliyeti arttırılabilmektedir. Güneş enerjisinden yararlanmak için kullanılan metallerin yüzeyine SiO_2 içerikli kaplamaların uygulanması ile çok daha iyi verimlere ulaşılabilmektedir (Guglielmi 1997).

➤ **Yüksek teknoloji seramiklerinin üretilmesi.** Seramiklerin üretilmesinde sol-jel prosesinin kullanılmasının avantajları; moleküler seviyede homojenlik sağlanması ve düşük sıcaklıkların uygulanabilmesidir. Sol-jel ile, yüksek sıcaklıklarda (1150 °C) termal nükleer reaktörlerde küresel yakıt tozu olarak kullanılan yüksek yoğunluktaki ThO_2-UO_2 seramiği sentezlenebilir. Geleneksel toz karıştırma yönteminde uygulanan sıcaklık ise 1700 °C civarındadır. Ayrıca

$Ni_{0.3}Zn_{0.7}Fe_2O_4$ ve %3 $SnO_2-In_2O_3$ gibi elektriği ileten seramikler üretilebilmektedir. Sol-jel ile mikrondan daha küçük boyuta sahip seramikler üretilebilmektedir. Örneğin, $Fe(OC_2H_5)_3$ 'in etanol çözeltisi ile $Y(OC_4H_9)_3$ 'in ksilendeki çözeltilerinin karışımının hidrolizi sonucu, çapı 9 nm olan $Y_3Fe_5O_{12}$ kompoziti elde edilmiştir (Segal 1997, Gopal vd 1997).

- **Nanofiltrasyon membranların üretimi.** Bu yöntem ile sentezlenen membranların üstünlüğü, organik membranların kullanılmadığı yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesi ve daha sonra kolaylıkla rejenere edilebilmesidir. Örneğin $Zr(OC_5H_{11})_4$ 'in ZrO_2 'e kontrollü olarak hidroliz edilmesiyle gözenek çapı 5 nm'nin altında olan membran üretilmiştir. Sol-jel yöntemiyle gazların birbirinden ayrılmasında kullanılacak membranlar elde edilebilmektedir (Segal 1997).
- **Elektrokimyasal uygulamalar.** Sol-jel prosesinde kullanılan çıkış maddelerinden bir çok elektrokimyasal amaçlarla kullanılan malzemeler sentezlenebilmektedir. Bu malzemeler süper kapasitörlerden değişik bir çok sensörlere kadar uzanmaktadır. Bunlardan birkaçı: Tetraetoksisilan (TEOS), dietoksimetilsilan ve iyonik karakter taşıyan bir bileşikten sentezlenen iyon-seçici membranlar, potasyum ve sodyum iyonlarının tayini için kullanılmaktadır. Super kapasitör olarak rutenyum dioksit jeli ($RuO_2 \cdot xH_2O$) bu yöntem ile düşük sıcaklıkta elde edilebilmektedir. Ayrıca V_2O_5 içeren gaz sensörleri, poliakrilat-silika hibrit elektrokromik kaplamalar bu yöntem ile kolaylıkla sentezlenmektedir (Lev vd 1997).

- **Optik malzemelerin üretiminde.** Sol-jel ile farklı kırılma indekslerine ve mekanik özelliklere sahip malzemeler (bulk material) sentezlenebilmektedir. Çeşitli cam yüzeylerine uygulanan kaplamalarla yüzeyin aşınmaya olan direnci arttırılmaktadır. Ayrıca, ışık karşısındaki olan davranışı değiştirebilmektedir (Bernards vd 1997).
- **Diğer uygulama alanları.** Bu yöntem ile elde edilen kaplamalar ile çeşitli yüzeylere (polikarbonat, cam alüminyum,...) anti-statik özellik kazandırılarak yüzeyin toz tutması önlenmektedir (Winkler vd 1999).

Malzeme kaplamalarının sol-jel tekniği ile yapılmasının iki avantajı vardır. Birincisi, kaplama uygulama yöntemi olarak daldırmanın kullanılabilmesi karmaşık şekilli malzemelerin kaplanmasını kolaylaştırmaktadır. Bu kolaylık diğer kaplama yöntemleri ile sağlanamamaktadır. İkincisi, kaplama çözeltisinden küçük miktarlarda kullanılmasıdır. Bu ise çıkış maddesinin pahalılık dezavantajını azaltmaktadır (Mackenzie 1998).

2.5. Sol-Jel Prosesinde Kullanılan Çıkış Maddeleri

Literatürde bir çok jel oluşturan inorganik bileşikler olmasına rağmen çok azı sol-jel prosesinde kullanılmaktadır. Bunun başlıca nedeni inorganik bileşiklerin çok azının organik çözümlerde çözünmesidir.

Eğer organik çözümlerde çözünürse aşağıdaki çıkış maddeleri kullanılır.

- **Tuzlar:** Nitratlar, asetatlar, formiyatlar gibi çözünebilen metal tuzları ve $ZrO(NO_3)_2$ gibi oksit ağı oluşturan tuzlar.
- **Oksitler.** Ağı modifiye edebilen oksitler (Na_2O , K_2O , ...)
- **Hidroksitler.** $Fe(OH)_2$, $Al(OH)_3$, ...
- **Organik bileşikler.** Kelat yapıcı ligantlar (β -diketonlar, asitler ve türevleri, ...), aminler, açilatlar, ...
- **Metal alkolatlar.**
- **Silanlar.** Tetraetoksisilan, viniltrimetoksisilan, ...

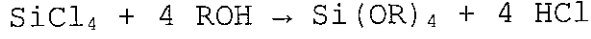
Bu çıkış maddelerinden yaygın olarak kullanılanlardan biri metal alkolatlarıdır. Yaygın olarak kullanılmasının sebebi kimyasal özelliklerinin diğer bileşiklere oranla daha fazla bilinmesidir.

Fakat belli bir amaç için kullanılacak çıkış maddesinin özelliklerini önceden tahmin etmek zordur. Çünkü bir çıkış maddesinin reaktivitesi sadece kimyasal özelliğine değil aynı zamanda uygulanan tepkime şartlarına da bağlıdır (Schmidt 1988, Mehrotra 1989b).

2.6. Metal Alkolatlar

2.6.1. Tarihçe

İlk metal alkolatın sentezi 1846 yılında Ebelman tarafından gerçekleştirilmiştir. Ebelman silisyum tetraklorür ile izoamilalkolden silisyum tetraizoamiloatı sentezlemiştir.



Aynı yıl Ebelman ve Bouquet uygun bir alkol ile bor triklorürün tepkimesinden bor metolat, bor etolat ve bor amilatin sentezini gerçekleştirmiştir. Bu çalışmalardan sonra Friedel ve Crafts ve diğer bir kaç araştırmacı primer alkolden çıkarak diğer silisyum alkolat türevlerini sentezlemişlerdir.

Daha sonra 1947'de Miner ve çalışma grubu primer ve sekonder alkollerin silisyum tetraklorür ile kolayca tepkimeye girerek silisyum alkolatı vermesine rağmen tersiyer alkollerin bu tepkimeyi vermediğini gösterdiler. Ridge ve Todd yaptıkları çalışmalar ile, Miner ve çalışmaları doğrulamışlardır. Primer ve sekonder alkollerin silisyum tetraklorür ile tepkimesinden silisyum tetraalkolat elde edilirken tersiyer bütanol gibi tersiyer alkolle silisyum tetraklorürün tepkimesinden silika ve tersiyer butilklorür elde edildiğini gözlemlemişlerdir. Bu iki çalışma grubunun her ikisi de piridin ortamında silisyum tetraklorür ve tersiyer bütanol arasında gerçekleşen tepkimeden monokloro tris(tersiyerbütoksit) silisyum gibi bileşikleri hazırlayabilmişlerdir.

1867 yılında Schiff, etanol ile borik asidin bir bakır kapta 120 °C'de 24 saat süreyle ısıtılmasıyla bor trietolat sentezini gerçekleştirmiştir.

1869 yılında Larry, hava ortamında talyum metali ile etanolün tepkimesinden talyum etolat hazırlamıştır. Talyum alkolat ayrıca alkol ile talyum hidroksitin tepkimesinden de sentezlenmiştir.

1875 yılında Demarcay aşırı alkol ortamında titanyum tetraklorür ile sodyum etoksitin tepkimesinden katı titanyum tetraetolat sentezlediğini iddia etmiştir. Yapılan analitik çalışmalar bu ürünün saf olmadığını göstermiştir. Bischoff ve Adkins 1924'de Demarcay'in metotunu kullanarak saf sıvı titanyum tetraetolat sentezlemeyi başarmışlardır.

Metal alkolatların sentezlenmesindeki en önemli buluş 1881'de Galdstone ve Tribe tarafından alüminyum trietolatın sentezlenmesi olmuştur. Gladstone ve Tribe, bu sentezi katalizör olarak kullanılan iyotun varlığında etanol ile alüminyum metalinin tepkimesinden gerçekleştirmişlerdir. 1893 yılında Wislicenus ve Kaufman aşırı alkol ile aşırı alüminyum amalgamının geri soğutucu altında tepkimesinden diğer izomerik alüminyum alkolatları sentezlemişlerdir. Fakat Tischtsenko 1899'da katalizör içeren tepkimeler ile primer ve sekonder alkolatların kolaylıkla hazırlanabilmesine rağmen tersiyer alkolatların zor hazırlanabildiğini göstermiştir. Alüminyum tris(tributolat)'ların sentezi 1938 yılında Adkins ve Cox tarafından amalgam alüminyum ile tersiyer bütanolün geri soğutucu altında tepkime sokulmasıyla başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

Metal alkolatların ilk endüstriyel kullanımı dehidrasyon ve dekarboksilasyon tepkimelerinde katalizör olarak kullanılan alüminanın üretimidir.

Alkolatların katalitik rolü 1905 yılında Tischtsenko tarafından alüminyum trietolatın aldehit ve ketonları karşılık gelen alkollerine indirgediğini keşfedince farkedildi.

Maerwein ve Schmidt gibi Verley de 1925'de bir aldehitin etonollü ortamda alüminyum trietoksit ile muamelesi ile primer alkole indirgenebildiğini keşfetti. Bu çalışmadan sonra 1926'da Ponndorf primer ve sekonder alkol türevli alkolatlarında aldehit ve ketonları karşılık gelen alkollerine indirgendiğini gözlemlemiştir (Bradley vd 1978).

Günümüzde ise hemen hemen bütün metallerin alkolatları sentezlenebilmektedir. Bu alkolatların özellikleri ve kullanım alanları hakkındaki çalışmalar büyük bir hızla ilerlemektedir.

2.6.2. Metal alkolatların fiziksel ve kimyasal özellikleri

Metal alkolatlar genel formülü $M(OR)_n$ olarak gösterilen bileşiklerdir. Burada M, lantanitleri de içeren metalleri, R, doymuş veya doymamış olan bir organik grubu ve n ise metalin oksidasyon durumunu göstermektedir (Livage vd 1989).

2.6.2.1. Metal alkolatların elektronegativitesi

Metal alkolatlar en az bir M-O-R bağına sahiptir. Oksijenin güçlü elektronegatif karakteri (Pauling skalasına göre elektronegativite değeri 3,5) nedeniyle $M^{\delta+}-O^{\delta-}-C$ bağı güçlü polar karaktere sahiptir. Bu bağı polaritesi metalin elektropozitivitesine göre de değişmektedir. Bu bağ, metalin elektronegativitesi 1,5-1,3 olması durumunda (örneğin Al, Ti, Zr) %65 civarında, 1,2-0,9 olması durumunda (örneğin alkali metaller, toprak alkaliler, lantanitler) ise %80 civarında iyonik karaktere sahiptir (Bradley 1978).

Aynı metalin farklı organik gruplarla oluşturduğu alkolatlarda M-O-C bağının polaritesi, alkil grubunun indüktif etkisine (+I) bağlıdır. Burada +I arttıkça metal üzerindeki pozitif kısmi yükün azalması nedeniyle M-O-C bağının polaritesi düşmektedir (Çizelge 2.1). Örneğin titanyum tetraetoksit, titanyum tetra n-butilattan daha polar bağa sahiptir (Livage vd 1989).

Alkil grubunun zincir dallanması +I indüktif etkisini arttırdığından M-O-C bağının polaritesi azalmaktadır (Bradley 1978).

Çizelge 2.1. Titanyum ve silisyum alkolatlardaki yük dağılımı

R	Ti (OR) ₄		Si (OR) ₄	
	δ (Ti)	δ (OR)	δ (Si)	Δ (OR)
CH ₃	+0,66	-0,16	+0,36	-0,09
C ₂ H ₅	+0,63	-0,16	+0,32	-0,08
n-C ₄ H ₉	+0,61	-0,15	+0,30	-0,08
n-C ₆ H ₁₃	+0,60	-0,15	+0,29	-0,07
n-C ₉ H ₁₉	+0,59	-0,15	+0,28	-0,07

2.6.2.2. Metal alkolatların uçuculuğu

Alkolatların uçuculuğu aşağıdaki faktörlere bağlıdır.

- i. Moleküler büyüklük ve alkoksit grubunun şekli. Aynı metalin monomerik alkolat serisi için alkil grubunun zincir uzunluğu artarken uçuculuk azalmaktadır. İzomerik alkil gruplarında alkil zincirinin dallanması moleküller arası kuvvetleri azalttığından uçuculuk artmaktadır.

zincirinin dallanması moleküller arası kuvvetleri azalttığından uçuculuk artmaktadır.

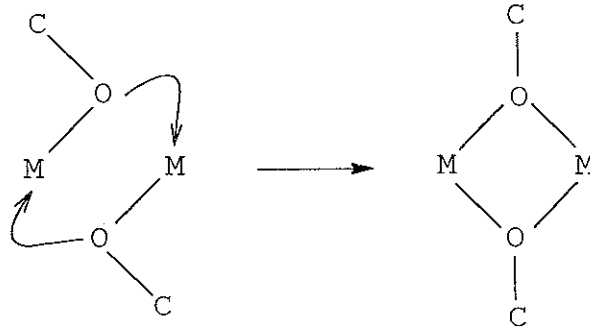
ii. **Merkezi metal atomunun yapısı.** Merkez atomunun elektropozitivitesinin dışında metal atomunun büyüklüğü de uçuculuğu etkilemektedir. Atom büyüklüğü artar iken uçuculuk azalmaktadır (Bradley vd 1978, Mehrotra 1989b).

2.6.2.3. Metal alkolatların moleküler yapıları

Metal atomunun koordinasyon sayısı monomerik geçiş metalleri alkolatlarında genellikle dolu değildir. Bu nedenle alkolatlardaki alkoksitlerin oksijenindeki bağ oluşturmamış elektron çiftleri, metalin boş d-orbitallerine transferiyle koordinasyon genişlemesi meydana gelir. Saf alkolatta veya alkolatın polar olmayan bir çözücüde çözündüğünde koordinasyon genişlemesi alkoksit köprülerinin oluşumu ile gerçekleşir. Bu alkoksit köprüleri ortamda oligomerlerin oluşmasına neden olur (Şekil 2.1).

Çizelge 2.2. Bazı metal alkolatların önemli fiziksel özellikleri

Bileşik	Ti(OEt) ₄	Zr(OEt) ₄	Hf(OEt) ₄
Elektronegativite	1,32	1,22	1,23
Yarıçap (Å)	1,32	1,45	1,44
Kaynama Noktası (°C/mmHg)	103/0,1	190/0,1	178/0,1

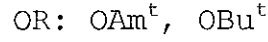
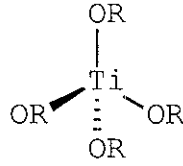
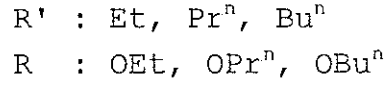
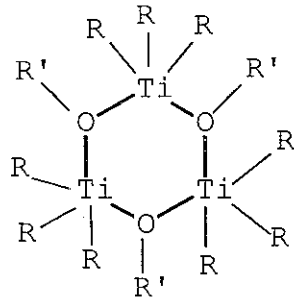


Şekil 2.1. Metal alkolatların asosyasyonu

Bu asosyasyon metal atomunun yapısına bağlıdır. Moleküler asosiyasyon bir gruptaki metaller için atom çapı arttıkça artar. Ayrıca bu asosiyasyon alkoksit grubunun yapısına da bağlıdır. Alkoksit grubunun hacmi arttığında sterik etki nedeniyle asosiyasyon azalır. Titanyum n-alkolatlar 5 koordineli trimerik yapıya sahip iken sekonder ve tersiyer alkolatlar 4 koordineli (tetrahedral) yapıya sahiptir (Şekil 2.2) (Sanchez vd 1990, Mehrotra 1989a).

Koordinasyon genişlemesi sadece alkoksit grupları ile gerçekleşmez. Metal alkolata polar bir çözücü ilave edilmesiyle de gerçekleşir. Bu nedenle alkolatın moleküler yapısı çözücünün özelliğine de bağlıdır. Örneğin zirkonyum alkolatın moleküler asosiyasyon derecesi alkolatın alkolünde çözüldüğünde azalmaktadır. Bunun sebebi zirkonyumun koordinasyon sayısını, alkoksit grubu yerine çözücü olan alkol molekülü ile genişletmesidir. (Nabavi vd 1990).

AKDENİZ UNIVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ



Şekil 2.2. Ti(OR)₄ türevlerinin moleküler yapıları

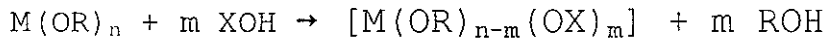
Çizelge 2.3. Bazı metal alkolatların atom büyüklüğünün bir fonksiyonu olarak asosyasyon dereceleri (Sanchez vd 1989)

Bileşik	Ti(OEt) ₄	Zr(OEt) ₄	Hf(OEt) ₄	Th(OEt) ₄
Moleküler Asosyasyon Derecesi	2,9	3,6	3,6	6,0
Yarıçapı (Å)	1,32	1,45	1,44	1,55

2.6.2.4. Metal alkolatların reaktiviteleri

Metal alkolatlar polar M^{δ+}-^{δ-}O-C sahip olduklarından reaktiviteleri çok yüksektir. Başta hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri olmak üzere bir çok nükleofilik yer değiştirme ve katılma tepkimelerini verirler.

Genel tepkime eşitliği aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Bu tepkimedeki X, hidrojen (H) için hidroliz, metal (M) için kondenzasyon ve organik bir ligant (L) için kompleksleşme tepkimesini ifade etmektedir.

Metal alkolatın reaktivitesi, nükleofilin gücüne, metal atomunun elektronegativitesine ve metalin koordinasyon sayısını genişletme kabiliyetine bağlıdır (Şekil 2.4) (Sanchez vd 1994). Silisyumun kimyasal reaktivitesi diğer metallere göre oldukça düşüktür. Bunun ana nedenleri,

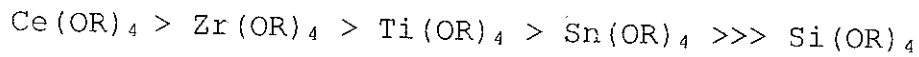
- i. silisyumun düşük elektrofilik karaktere sahip olmasıdır.
- ii. koordinasyon sayısının tamamen dolu olmasıdır (Sanchez vd 1990).

Çizelge 2.4. Bazı metal alkolatların kısmi yükleri ve doymamışlık sayıları dereceleri

Metal Alkolat	$\delta (M)$	N-n
Si (OPr ⁱ) ₄	+0,32	0
Ti (OPr ⁱ) ₄	+0,60	2
Zr (OPr ⁱ) ₄	+0,64	3, 4
Ce (OPr ⁱ) ₄	+0,74	4

Silisyum alkolatların dışındaki diğer metal alkolatlar çok reaktif olduklarından neme karşı oldukça duyarlıdır. Atmosferin neminden bile etkilenecek hidroliz tepkimesi verirler.

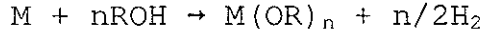
Tetravalent metal alkolatlar için aşağıdaki gibi reaktivite sıralaması yapılabilir (Sanchez ve Ribot 1994).



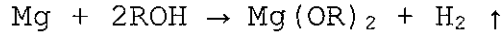
2.6.3. Metal alkolatların sentezi

2.6.3.1. Metallerin alkoller ile tepkimesinden sentezi

Bu metot metalin alkol ile direkt tepkimesini içerir.

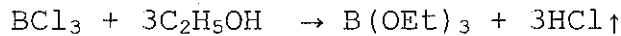


Bu yöntem, alkolün zayıf asidik karakteri nedeniyle alkali ve toprak alkali metalleri gibi güçlü elektropozitif metallere sınırlıdır. Fakat toprak alkali metalleri için tepkimenin gerçekleşmesinde katalizöre (iyot, civa klorür gibi) ihtiyaç duyulmaktadır.



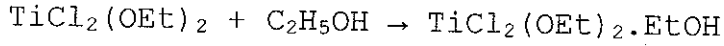
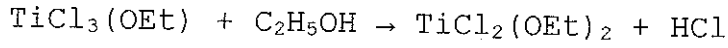
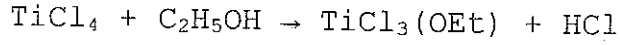
2.6.3.2. Metal halojenürlerinden sentezi

Metal halojenürler bir çok metal alkolatların sentezinde başlangıç maddesi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Lantan, toryum gibi elektropozitif metallerin halojenür bileşikleri alkolde çözüldüklerinde solvasyon meydana gelir ($LaCl_3 \cdot 3Pr^1OH$, $ThCl_4 \cdot 4EtOH$). Bor ve silisyum gibi elektronegatif metal halojenürler alkolde çözüldüklerinde alkoksi grubu ile halojen arasında yer değiştirme meydana gelir.



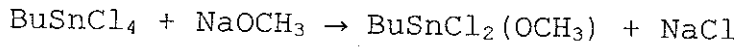
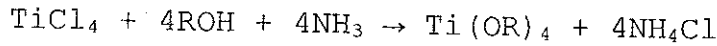
Elektropozitif metal halojenürlerde kısmi yer değiştirme tepkimesinden sonra solvasyon meydana

gelmektedir. Örneğin titanyum klorürün etanol ile tepkimesi aşağıdaki basit SN₂ mekanizması ile gösterilebilir.



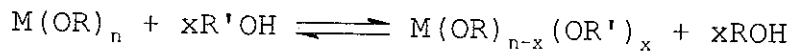
Bu kısmi yer değiştirmenin nedeni, O-H ve Ti-Cl bağlarının kısmi polaritelerinin HCl'in eliminasyonu için yeterli olmamasından kaynaklanır.

Saf metal alkolat sentezlemek için ortama amonyak, piridin, trialkilamin ve sodyum alkoksit gibi bazlar eklenir. Bazın tepkimedeki rolü, metal halojenür ile tepkimeye girecek alkoksit anyonunun derişimini arttırmaktadır.



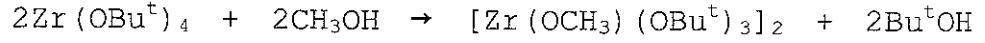
2.6.3.3. Alkol değişimi tepkimesi ile sentezi

Metal alkolatlar bütün hidroksil bileşikleri ile alkoksi grubunun yer değişimi ile sonuçlanan tepkimeler verirler. Bu tepkimelere alkoliz veya alkol değişimi tepkimeleri adı verilir.



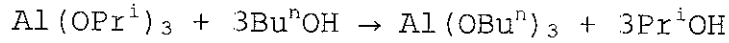
Kullanım alanı geniş olan alkoliz tepkimesi, aşağıda belirtilen faktörlere bağlıdır.

- i. Farklı alkoksitlerin değişebilirliği, alkoksi grubunun tersiyerden primer gruplara doğru gitmesiyle artar.



- ii. Sterik Faktör. Alkol değişiminin mekanizması SN_2 üzerinden olduğu düşünöldüğünden sterik faktörün etkisi vardır. Sterik etki arttıkça alkol değişim hızı düşmektedir.

- iii. Daha Uçucu Ürünün Fraksiyonu. Tepkimelerin yavaş olduğu bazı durumlarda tepkimede ortaya çıkan alkol fraksiyonlanarak ortamdan uzaklaştırılırsa tepkime dengesi ürünler lehine çevrilebilir. Örneğin alüminyum tri i-propolatın primer veya sekonder bütanol ile alkolizi bu yöntem ile yürütölür.



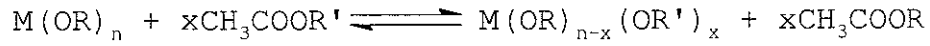
- iv. İnert Çözgen Varlığında Fraksiyonlama. Bir alkoliz tepkimesinde oluşan yüksek kaynama noktasına sahip alkolleri ortamdan uzaklaştırmak için benzen gibi inert çözgen kullanılabilir. İnert çözgenin alkol ile minimum azeotrop yapması sağlanır. Daha sonra bu azeotrop fraksiyonlama ile ortamdan uzaklaştırılır.

- v. Çözünürlük Faktörü. Bu faktör çözünür olmayan metal alkolatların sentezi için oldukça yararlıdır. Titanyum tetraetolat, metanolde çözöldüğünde hemen çözünmeyen titanyum tetrametolat oluşur. Bu nedenle bir fraksiyonlama gerekmemektedir.

AKDİRENZ f...
M...

2.6.3.4. Transesterifikasyon tepkimeleri ile sentezi

Bazı metallerin tersiyer alkolat bileşiklerinin sentezlenmesi sterik etki nedeniyle güçtür. 1938'de Baker tarafından keşfedilen yöntem ile bunları sentezlemek mümkün olmuştur. Bu yöntemde bir metal alkolat organik ester ile tepkimeye girdiğinde aşağıdaki denge kurulur (transesterleşme).



Bu denge, oluşan daha uçucu esterin ortamdan fraksiyonlaması ile ürünler tarafına kaydırılarak yeni metal alkolat elde edilir. Bu yöntem ile titanyum, zirkonyum ve hafniyumun izopropolat türevlerinden tersiyer bütilat bileşikleri başarıyla sentezlenmiştir.



Transesterifikasyon tepkimeleri alkoliz tepkimelerine göre aşağıda belirtilen avantajlara sahiptir.

- Esterlerin kaynama noktaları arasındaki fark alkollerinkine göre daha büyüktür. Bu ise fraksiyonlama işlemini kolay gerçekleştirilmesini sağlar.
- Alkoliz yöntemine göre sterik engellemelere karşı daha az duyarlıdır. Böylece tersiyer alkolatlar kolaylıkla sentezlenmektedir.

➤ İstenen stokiyometrik oranlarda tepkenler kullanılmasıyla karışık metal alkolatlar sentezlenebilmektedir.

Bu tepkime için bir çok mekanizma önerilmiştir. Bunlardan ikisi aşağıdaki gibidir.

Birinci mekanizmada ester molekülünde bulunan alkoksi grubu oksijen atomunun metal alkolata saldırması ile başlar (Şekil 2.3).

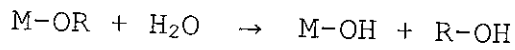
İkinci mekanizma ise esterin karbonil oksijenin metal alkolatın metaline saldırması ile başlar (Şekil 2.4).

Yukarıda bahsedilen sentez yöntemleri dışında başka yöntemler de vardır. Bu yöntemler çok spesifikler ve yaygın olarak kullanılmamaktadır (Bradley vd 1978, Curran vd 1998).

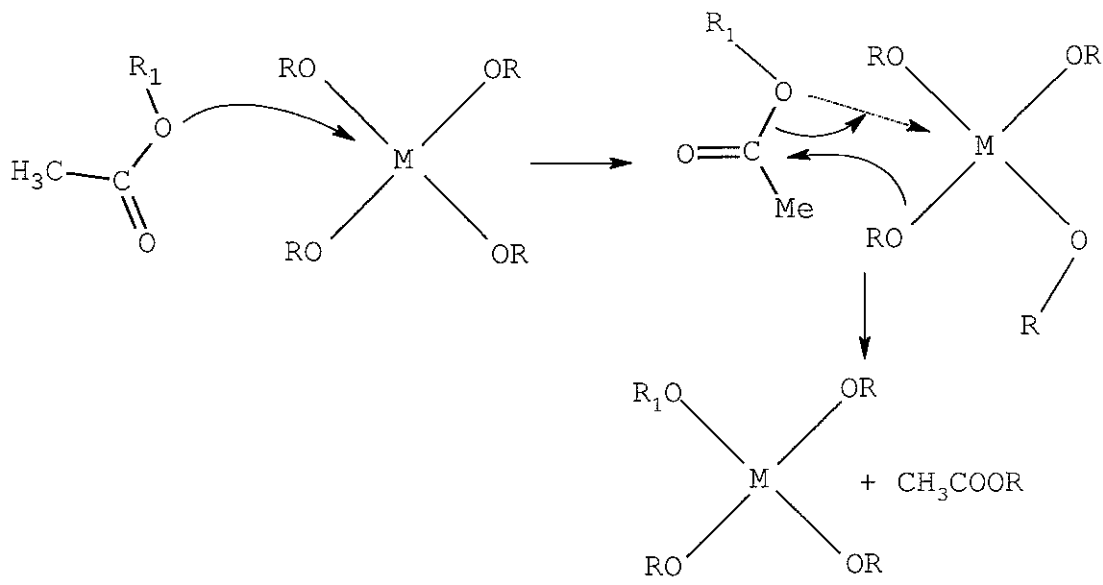
2.6.4. Metal alkolatların tepkimeleri

2.6.4.1. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri

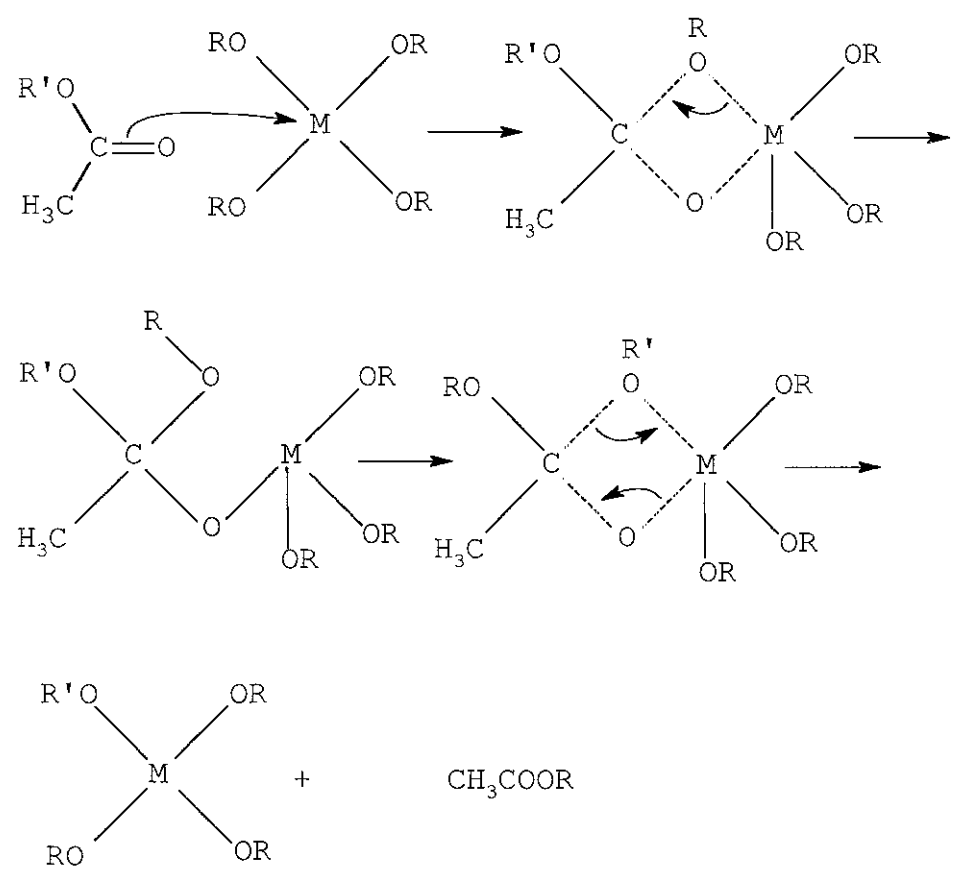
Metal alkolatlar M-O-C bağının yüksek polariteye sahip olması nedeniyle su ile kolaylıkla tepkime (hidroliz) verirler.



Hidroliz tepkimesi sonucu metal hidroksit ve alkol oluşur (Sanchez vd 1990). Bu tepkime üç basamak üzerinden gerçekleşir (Sanchez vd 1994, Livage vd 1989).



Şekil 2.3. Transesterifikasyon tepkimelerinin birinci mekanizması

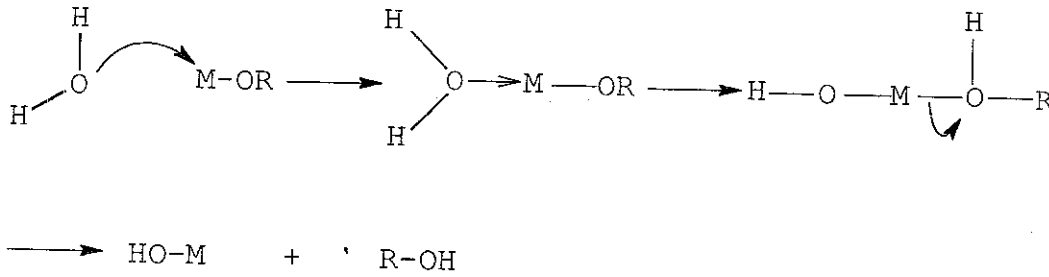


Şekil 2.4. Transesterifikasyon tepkimelerinin ikinci mekanizması

1. Su molekülündeki oksijen atomunun metale nükleofilik saldırısı.
2. Sudan metalin alkoksit grubuna protonun transferinin gerçekleşmesi.
3. Oluşan pozitif yüklü alkol molekülünün ayrılması (Şekil 2.5).

Hidroliz tepkimesinin hızı aşağıdaki değişkenlere bağlıdır.

- a. Metal atomunun kısmi yükü arttıkça hidroliz hızı artmaktadır.
- b. Ayrılan molekülün nükleofugal karakteri arttıkça hidroliz hızı da artmaktadır.
- c. Metalin doymamışlık derecesi (N-n) arttıkça hidroliz hızı artmaktadır.



Şekil 2.5. Metal alkolatların hidroliz tepkimesi

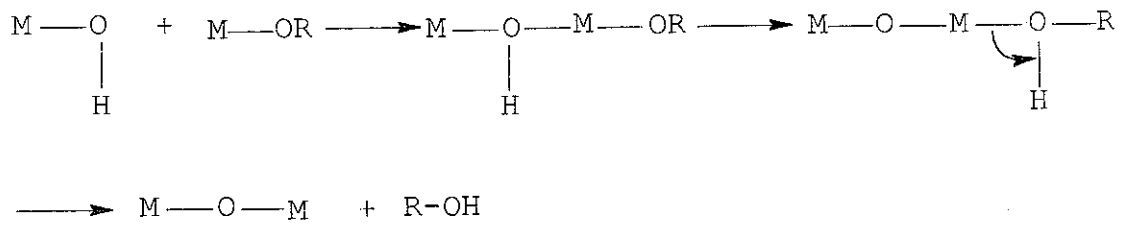
- d. Katalizör (asit veya baz) kullanımı da hidroliz hızını arttırmaktadır. Geçiş metallerinin hidrolizi için katalizöre ihtiyaç yoktur. Fakat silisyum tetraalkolat gibi doymamışlık derecesi sıfır olan metaller için hidroliz, katalizör kullanımıyla artırılmaktadır (Sanchez vd 1994, Yoldas vd 1993, Livage vd 1989).

Hidroliz sonucunda meydana gelen metal hidroksitler kondenzasyon tepkimeleri verirler. Deney şartlarına göre üç farklı mekanizma üzerinden kondenzasyon gerçekleşir.

1. **Alkoksilasyon.** Bu mekanizmada alkol eliminasyonu ile iki metal arasında oksijen-köprüsü oluşur (Şekil 2.6).

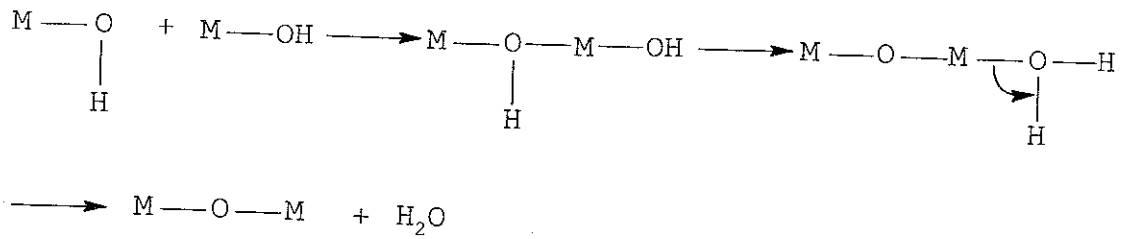
2. **Oksolasyon.** Alkoksilasyonun izlediği mekanizma üzerinden gerçekleşir. Fakat burada ayrılan molekül sudur (Şekil 2.7).

3. **Olasyon.** Bu mekanizma metal atomunun koordinasyon küresi dolu olmadığında gerçekleşir. İki metal atomu arasında hidroksil köprüleri oluşur. Ortamdaki alkolün veya suyun derişimine bağlı olarak bu işlem iki şekilde gerçekleşir (Şekil 2.8) (Livage vd 1989, Yoldas 1993, Wen vd 1996).

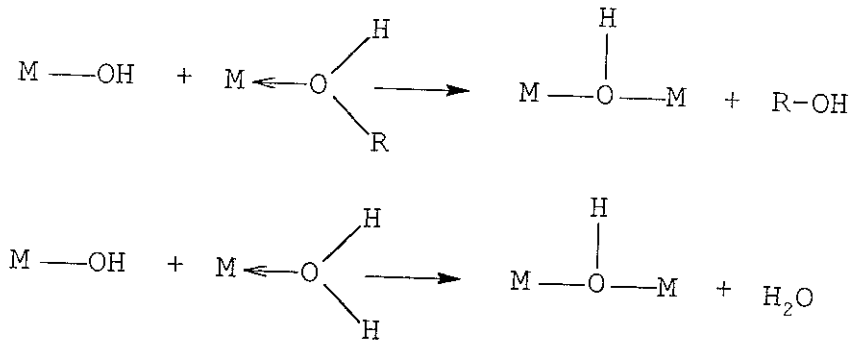


Şekil 2.6. Kondenzasyon tepkimelerinin alkoksilasyon mekanizması

Hidroliz hızına etki eden faktörler kondenzasyon hızına da etki etmektedir. Ek olarak ortamın pH, hidroliz oranı, sıcaklık ve çözgen gibi faktörler de etkilemektedir. Deney şartlarına göre yukarıdaki mekanizmalardan biri ile kondenzasyon tepkimeleri gerçekleşir.



Şekil 2.7. Kondenzasyon tepkimelerinin oksolasyon mekanizması



Şekil 2.8. Kondenzasyon tepkimelerinin olasyon mekanizması

Hidroliz oranı, ortamdaki su derişiminin metal alkolat derişimine oranıdır. Hidroliz oranı 1'den küçük ise kondenzasyon olasyon ve alkoksilasyon mekanizması üzerinden gerçekleşir. 1 ile n (yükseltgenme sayısı) arasında ise koordinasyon küresi dolu olan metaller için oksolasyon, diğerleri için ise olasyon mekanizması üzerinden gerçekleşir. Hidroliz oranı n'den büyük ise olasyon ile gerçekleşir.

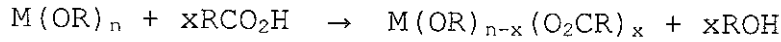
Sıcaklığın artması hem hidroliz hem de kondenzasyon hızını arttırmaktadır (Dunuwila vd 1994, Yoldas 1993, Livage vd 1989, Sanchez 1994, Sanchez 1990).

Silisyum alkolatın dışında metal alkolatların hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri çok hızlı ve kontrolsüz olarak gerçekleşmektedir. Kontrolsüz tepkimeler sonucu elde edilen

ürünler fazla bir öneme sahip değildir. Metal alkolatların hidrolizini kontrollü olarak gerçekleştirmek için çeşitli organik ligantlar kullanılmaktadır. Bu organik ligantlar çeşitli fonksiyonel gruplara sahip asitler (metakrilikasit, vinilasetikasit...), β -ketoesterler (etilasetoasetat, allil asetoasetat,...), β -ketonlar (asetilaseton, 3-allil pentan-2,4-dion,...) polioller (polietilen glikol,...) gibi bileşiklerden oluşur. Bu ligantlar metal alkolatlar ile kompleksleştirilerek hidroliz tepkimeleri yavaşlatılır veya durdurulur (Schubert vd 1992, Aksu 1996, Yoldas 1986, Papet vd 1989, Hoebbel vd 1997).

2.6.4.2. Metal alkolatların organik asitlerle tepkimeleri

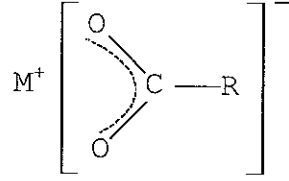
Metal alkolatların asitler ile verdiği tepkime aşağıdaki gibi ifade edilebilir.



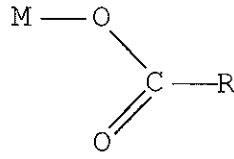
Tepkime sonucunda bir eşdeğer asite karşılık bir eşdeğer alkol oluşur. Burada x'in değeri yani ligantın maksimum kompleksleşme oranı alkolatın asosiyasyon derecesine bağlıdır (Schubert vd 1992). Oluşan kompleksin hidrolizi sırasında ligant-metal bağı hidrolize uğramadan kalmaktadır. Hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri sona erince asite bağlı yan gruplar daha değişik tepkimelerde (polimerizasyon gibi) kullanılabilir (Schubert vd 1992).

Karboksilat ligandının metale dört farklı şekilde bağlanma olasılığı vardır (Mehrotra ve Bohra 1983, Mehrotra 1989c).

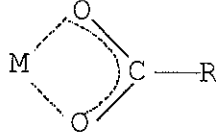
1. İyonik bağ ile.



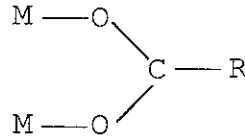
2. Tek dişli olarak.



3. Çift dişli kelat olarak.

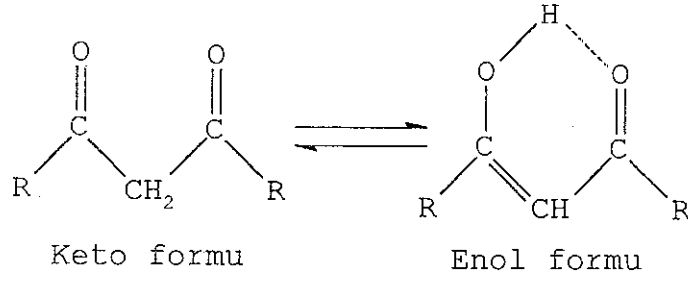


4. Çift dişli köprü olarak.



2.6.4.3. Metal alkolatların β -Keto bileşikleri ile tepkimeleri

β -keto bileşikleri; $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-$ grubunu içeren β -ketoesterler, β -ketoamitler, β -diketonlar gibi bileşiklerdir. Bu bileşikler keto-enol tautomerisine sahiptir (Şekil 2.9).



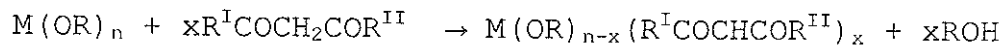
Şekil 2.9. β -keto bileşiklerinin keto-enol tautomerisi

Keto-enol formu dengesi karbonil karbonlarına bağlı gruplara göre değişmektedir. Bağlı grupların elektronegativitesi arttıkça enol formunun miktarı artmaktadır (Çizelge 2.5) (Hoebbel vd 1997, Mehrotra vd 1978).

β -diketo bileşiklerinin enol tautomerisi aktif hidroksil grubu içermektedir. Bu hidroksil grubu nedeniyle β -diketo bileşikleri metal alkolatlar ile tepkimeye girerler (Hoebbel vd 1997, Mehrotra vd 1978, Bradley vd 1978).

Çizelge 2.5. Farklı β -diketo bileşiklerinin enol yüzdeleri

Bileşik	Enol içeriği, %
Asetilaseton	81,4
3-bromo-pentan-2,4-dion	46
Trifloroasetilaseton	97
Dekafloroheptan-2,4-dion	-



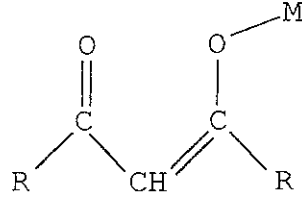
Ligandın metal alkolat ile yaptığı kompleks bağı oldukça kararlı olup hidroliz ve kondenzasyon

tepkimelerinde kolaylıkla kırılmaz (Mehrotra 1989c, Deng vd 1998, Papet vd 1989). Aşırı su eklenmesinde bile ligant metal alkolattan uzaklaştırılmaz (Sanchez vd 1990).

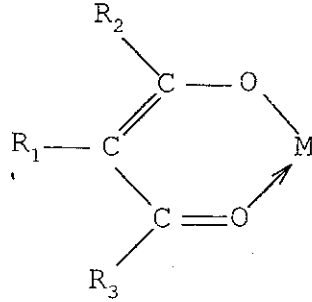
β -diketo bileşikleri metallerle dört şekilde bağlanarak kompleks oluştururlar.

1. Oksijen bağlı β -diketo kompleksleri.

Oksijen üzerinden tek dişli ve çift dişli olarak bağlanmaktadır (Şekil 2.10 ve 2.11).



Şekil 2.10. β -diketo bileşiğinin tek dişli bağlanması

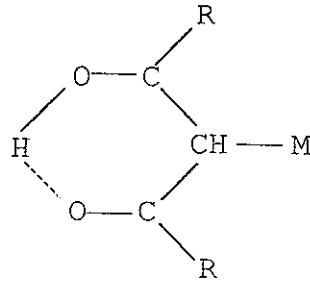


Şekil 2.11. β -diketo bileşiğinin çift dişli bağlanması

Ligantın çift dişli kompleks oluşturması altı üyeli halka oluşumu ve kelat etki nedeniyle oluşma olasılığı daha fazladır.

2. Karbon bağlı β -diketo kompleksleri.

Bu tür bağlar, kompleksler alkali ortamlarda hazırlandığından oldukça kararlıdır (Şekil 2.12).



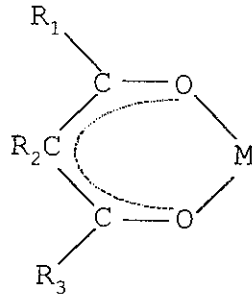
Şekil 2.12. Karbon bağlı β -diketo komplekslerinin genel yapısı

3. β -diketo kelat kompleksleri.

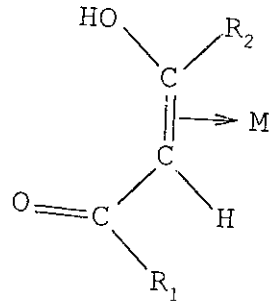
Bu tür kompleksleşmede her iki karbonil üzerinden bağlanma gerçekleşir. Bu bağlanma aromatik karakter ve kelat etki nedeniyle oldukça kuvvetlidir (Şekil 2.13).

4. Olefin bağlı β -diketo kompleksleri.

Bu tür bağlanmanın gerçekleştiği kompleksler genellikle polar olmayan organik çözümlerde kararlıdır (Şekil 2.14) (Mehrotra vd 1978).



Şekil 2.13. β -diketo kelat kompleksinin yapısı



Şekil 2.14. β -diketo bileşiklerinin olefin kompleksinin yapısı

Yapılan çalışmalar sonucu β -diketo bileşiklerin çoğunlukla oksijen ve karbon bağlı β -diketo komplekslerin oluştuğu gözlemlenmiştir (Papet vd 1989, Hoebbel vd 1997).

2.6. Çalışmanın Amacı

Son yüzyılda bilimin baş döndürücü bir hızla gelişmesi insanların günlük yaşamlarının daha kolaylaşmasını sağlamaktadır. İnsanların gereksinimleri gün geçtikçe de değişerek yeni tür malzemelere gereksinim artmaktadır. Örneğin sert plastikleri kaplamada kullanılan malzemenin çizilmeyi önlemesinin yanında dekoratif bir görünümde olması, esnek olması ve yüzeyinde su tutmaması gibi ek özelliklere sahip olması istenmektedir.

Bu gibi yeni ve farklı özelliklere sahip malzemeler, saf inorganik veya organik yapı içeren malzemeler ife üretilememektedir. Hibrit malzemelerin sentezinde yaygın olarak kullanılan yöntem sol-jel yöntemidir. Sol-jel yöntemi ile hibrit malzemeler düşük sıcaklıklarda kolaylıkla üretilebilmektedir. Bu yöntemde çıkış maddesi olarak silanların yanı sıra metal alkolatlar da kullanılmaktadır. Metal alkolatlar polarize $M^{\delta+}-\delta^-OR$ bağına

(silanlar hariç) sahip olmaları nedeniyle hızlı hidroliz tepkimeleri verirler. Bu hidroliz tepkimelerinin kontrol altına alınması, hibrit malzemelerin üretiminde büyük bir öneme sahiptir.

Hidroliz tepkimelerinin kontrol altına alınmasında yaygın olarak kullanılan yöntem, metal alkolatların organik ligantlar ile modifiye edilmesidir. Bu amaç için β -keto bileşikleri, organik asitler ve türevleri ve polioller gibi bileşikler kullanılmaktadır. Ayrıca bu ligantlar metal alkolatların hidrolizlerini kontrol altına almaya yardımcı olmak ile kalmayıp taşıdıkları fonksiyonel yan grupların polimerleştirilmesi veya katılma tepkimeleri ile inorganik yapının organik matriks ile modifiye edilmesini de sağlamaktadır.

Bu bağlamda bu çalışmada sol-jel yönteminde yaygın olarak kullanılan titanyum (IV) alkolat, zirkonyum (IV) alkolat ve alüminyum (III) alkolatın AAA, VAA, AcAcN ve CA ile kompleksleşme tepkimeleri incelenmiştir. Ligantların metal alkolatlar ile yaptıkları komplekslerin maksimum kompleksleşme oranları FT-IR spektrometresi kullanılarak saptanmıştır. Komplekslerin yapıları FT-IR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrometreleri yardımı ile aydınlatılmıştır. Komplekslerin hidrolizi için gerekli su miktarları Karl-Fischer titratörü ile saptanmıştır.

3. MATERİYAL ve METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

i. Metal alkolatlar

$\text{Al}(\text{OBu}^s)_3$ (%97), alüminyum trisekbütilat (Aldrich), $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$, tetrabütilortotitanat (Fluka), $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ (%70), zirkonyum tetrapropolat (Fluka) başka bir saflaştırmaya gerek duyulmadan kullanılmışlardır.

ii. Ligantlar

Allilasetikasit (%98) (Fluka), vinilasetikasit (%95) (Fluka), asetoasetamit (%98) (Aldrich) ve sitrakonikasit (%99) (Fluka) başka bir saflaştırmaya gerek duyulmadan kullanılmışlardır.

iii. Çözgenler

1-bütanol (%99) (Merck), 2-bütanol (%99) (Merck), 1-propanol (%99) (Aldrich), toluen (%99) (Merck), CDCl_3 (%99) (Aldrich) ve DMSO-d_6 (%99) (Sigma) başka bir saflaştırmaya gerek duyulmadan kullanılmışlardır.

Çözgenler, moleküler-sievs'de en az 24 saat bekletildikten sonra kullanılmıştır. Ayrıca çözgenlerin IR spektrumları alınarak ligantların IR-spektrumları ile karşılaştırılarak incelenen bölgelerde absorpsiyon yapıp yapmadıkları incelenmiştir.

3.1.2. Kullanılan cihazlar

IR spektrumları MIDAC-240 Plus M-Series marka bir FT-IR spektrometresi, ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları GEMINI VARIAN 200 MHz marka bir spektrometre ile alınmıştır.

Hidroliz sonunda kullanılmayan su miktarlarının tayininde METTLER DL 18 marka Karl-Fischer titratörü kullanılmıştır.

3.2. Metot

3.2.1. Metal alkolatların ligantlarla kompleksleştirilmesi

3.2.1.1. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ 'in ligantlarla kompleksleştirilmesi

1×10^{-3} mol ligant alınıp $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ 'in molünün 14 katı molündeki 1-bütanol içerisinde çözülerek homojen çözelti elde edilene kadar karıştırıldı. Daha sonra mol metal alkolat/mol ligant oranı 1 sağlanacak miktarda $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ ilave edildi. Aynı yöntem ile değişik metal alkolat/ligant oranına (0,5, 0,75, 1,25,...) sahip çözeltiler hazırlandı. Hazırlanan çözeltiler oda sıcaklığında en az 2 saat süreyle karıştırıldı. Bu süre sonunda ATR kullanılarak oda şartlarında IR spektrumları alındı. Değişik mol metal alkolat/mol ligant oranlarındaki çözeltilerin IR spektrumları karşılaştırılarak ligantların $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ ile yaptıkları kompleksin maksimum kompleksleşme oranları saptandı. Komplekslerin, maksimum kompleksleşme oranlarında allilasetik asit (AAA) ve vinilasetikasit (VAA) için CDCl_3 'teki; asetoasetamit (AcAcN) ve sitrakonikasit (CA) için DMSO-d_6 'deki çözeltilerinden ^1H ve ^{13}C NMR spektrumları alınarak yapıları aydınlatıldı.

3.2.1.2. Zr(OPrⁿ)₄'in ligantlar ile kompleksleştirilmesi

3.2.1.1'deki metot aynı şekilde uygulandı. Ligantların alkoldeki çözeltileri 1-propanolde hazırlandı. Oluşan katı kompleksleşme ürünleri toluen de çözüldü.

3.2.1.3. Al(OBu^s)₃'in ligantlar ile kompleksleştirilmesi

3.2.1.1'deki metot aynı şekilde uygulandı. Ligantların alkoldeki çözeltileri 2-bütanolde hazırlandı. Oluşan katı kompleksleşme ürünleri toluen de çözüldü.

3.2.2. Metal alkolat komplekslerinin hidrolizi

Hazırlanan metal alkolat komplekslerin hidrolizi için gerekli su miktarı Karl-Fischer titratörü kullanılarak tayin edilmiştir.

Maksimum kompleksleşme oranlarında hazırlanan komplekslere farklı oranlarda (mol su / mol metal alkolat = 1, 2, 3, ...) su ilave edilerek hidroliz tepkimesi başlatıldı. Bu çözeltilerdeki serbest su miktarları belli süre aralıklarında ölçüldü. Bu ölçümlere sabit bir değer elde edilene kadar devam edildi.

Deneysel verilerden yararlanılarak komplekslerin hidrolizi için harcanan mol su miktarları hesaplandı. Harcanan mol su/mol metal alkolat değerlerine karşı eklelenen mol su/mol metal alkolat (hidroliz oranı, h) grafiği çizilerek komplekslerin maksimum hidroliz oranları yani komplekslerin hidrolizi için gerekli su miktarı saptandı.

Hidroliz için kullanılan su, deiyonize su olup her kompleks için kompleksteki metal alkolatın alkolü

içerisinde seyreltilerek (mol alkol / mol su = 5)
kullanıldı.

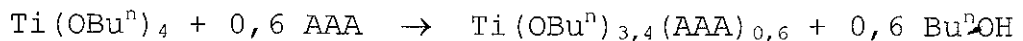
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. AAA ile Modifiye Edilmiş Metal Alkolatların Muhtemel Yapıları

4.1.1. AAA'in $Ti(OBu^n)_4$ kompleksinin muhtemel yapısı

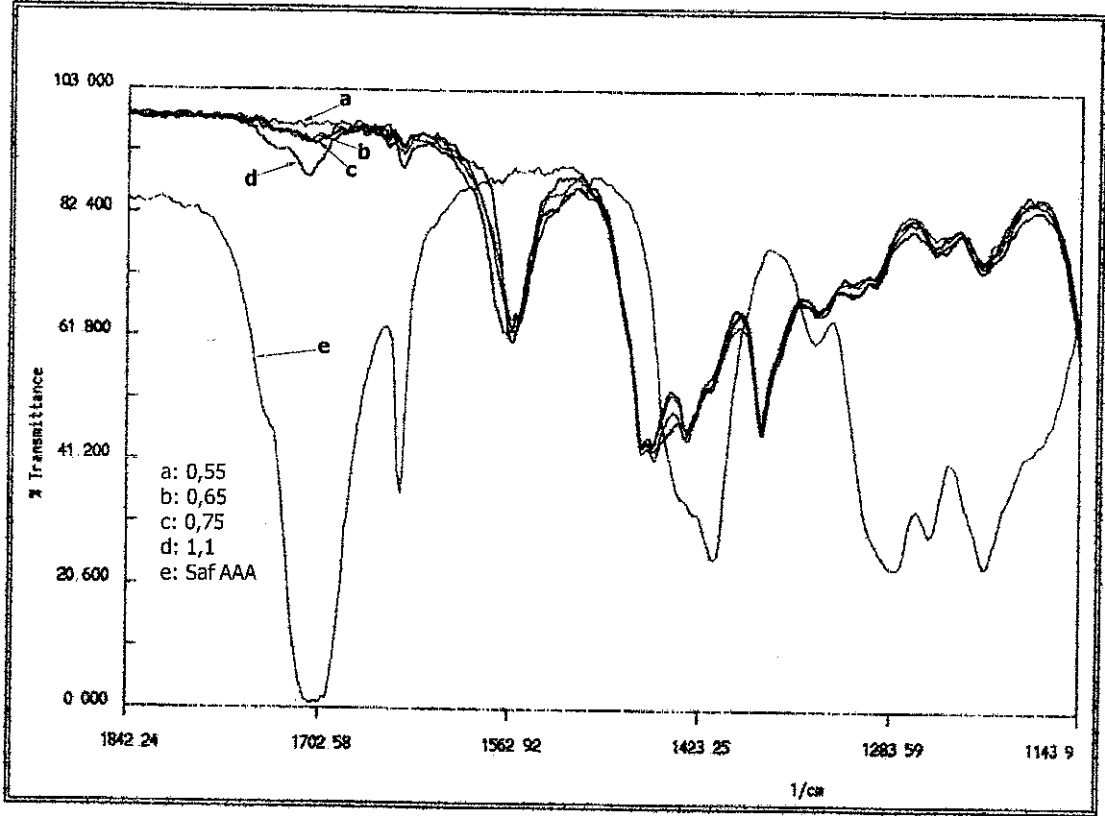
Saf AAA'in IR spektrumunda görülen pikler (Şekil 4.1), 1709 cm^{-1} 'deki asidin C=O gerilmesine, 1643 cm^{-1} 'deki C=C gerilmesine, $1454-1390\text{ cm}^{-1}$ ve $1380-1100\text{ cm}^{-1}$ arasındaki geniş pikler C-O ve O-H gruplarının düzlem içi ve dışı eğilme titreşimlerine aittir. Fakat $1454-1390\text{ cm}^{-1}$ ve $1380-1100\text{ cm}^{-1}$ pikleri moleküldeki çift bağa ait gerilme titreşimleri, C-O ve C-O-H eğilme titreşimlerinin etkileşimlerini ve $-CH_2-$ gibi hidrokarbon titreşimlerini de içermektedir (Hayashi vd 1998, Di Maggio vd 1998, Zhang vd 1997, Silverstein vd 1991).

Şekil 4.1'deki IR spektrumları incelendiğinde AAA'in $Ti(OBu^n)_4$ ile mol ligant/mol metal alkolat oranı 0,6 olduğunda maksimum kompleksleşmenin gerçekleştiği görülmektedir. Çünkü bu oran 0,6'dan büyük olduğunda IR-spektrumunda karbonil piki gözlemlenmektedir. Bu karbonil piki, ortamda serbest halde asit olduğunu göstermektedir. Buna göre AAA ile $Ti(OBu^n)_4$ 'in tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.



Oluşan kompleksin IR spektrumundaki 1566 cm^{-1} ve 1458 cm^{-1} 'deki pikler titanyuma bağlı olan asitin $-CO_2-$ grubunun sırasıyla asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine aittir. Bu gerilmeler arasındaki fark ($\Delta\nu=108\text{ cm}^{-1}$) asitin

titanyuma çift dişli kelat şeklinde bağlandığını gösterir (Hayashi vd 1998, Di Maggio vd 1998, Zhang vd 1997).



Şekil 4.1. Saf AAA'in ve değişik oranlardaki $Ti(OBu^n)_4$ komplekslerinin IR spektrumları

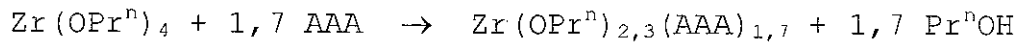
Maksimum kompleksleşme oranındaki kompleksin çözeltisinin ^{13}C ve 1H NMR ölçümleri (Bkz Ek 2), IR ölçümlerini desteklemektedir. Saf AAA'in ^{13}C NMR spektrumunda (Çizelge 4.1) karbonil piki 181,8 ppm'de gözlemlenirken kompleksin NMR spektrumunda ise 182-183 ppm civarında yayvan olarak gözlemlenmektedir. 1H NMR spektrumunda (Çizelge 4.1) ise saf AAA'in asit protonu 11,8 ppm'de gözlemlenirken kompleksin spektrumunda bu pik gözlemlenmemektedir (Hayashi vd 1998, Di Maggio vd 1998, Zhang vd 1997, Breitmaier ve Voelter 1990).

Çizelge 4.1. Saf AAA'in CDCl₃'teki çözeltisinin ¹H ve ¹³C NMR spektrum kayma değerleri

Grup	¹ H NMR, ppm (*)	¹³ C NMR, ppm (+)
C ⁺ H ⁺ ₂ =CH-	5,1	117,7
CH ₂ =C ⁺ H ⁺ -	5,8-5,9	138,3
=CH-C ⁺ H ⁺ ₂ -	2,3-2,6	30,5
C ⁺ H ⁺ ₂ -CO ₂ H	2,3-2,6	35,4
-C ⁺ O ₂ H ⁺	11,8	181,8

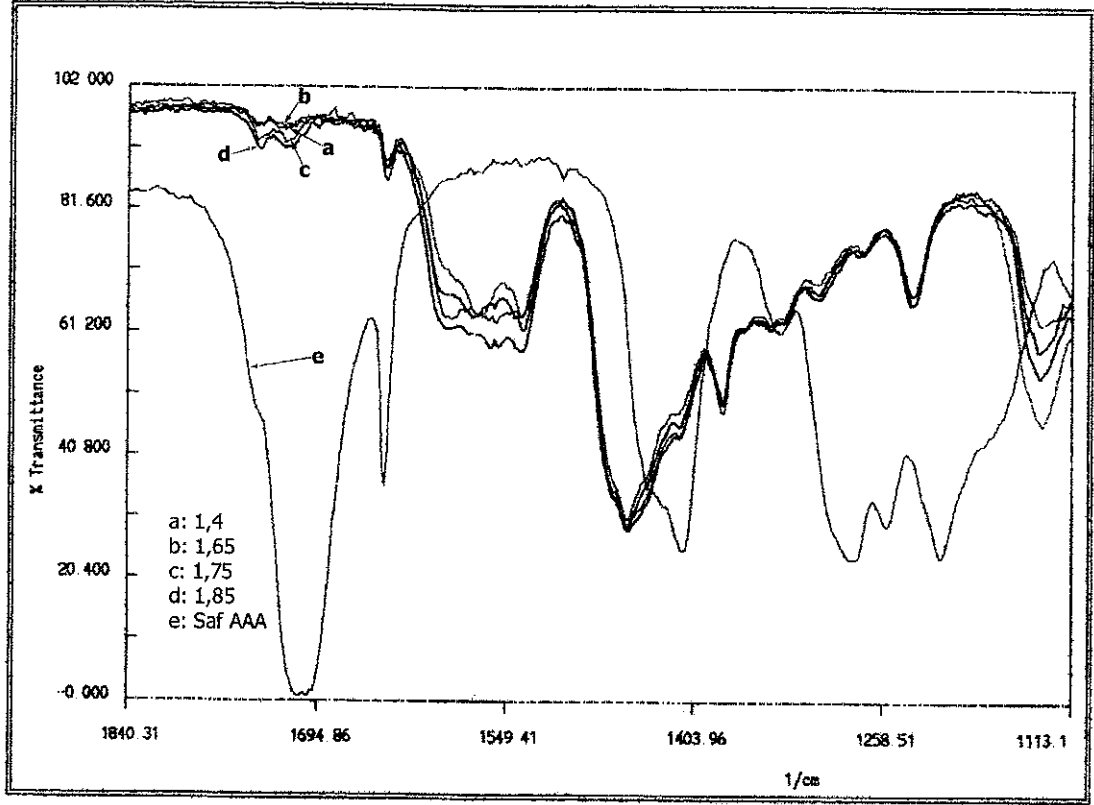
4.1.2. AAA'in Zr(OPrⁿ)₄ kompleksinin muhtemel yapısı

Şekil 4.2'deki IR spektrumu incelendiğinde AAA'in Zr(OPrⁿ)₄ ile yaptığı kompleksin maksimum kompleksleşme oranınının 1,7 olduğu görülmektedir. Buna göre kompleksleşme tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.



Kompleksin spektrumunda pik maksimumu 1564 cm⁻¹'de görülen pik, zirkonyuma bağlı karbonil grubunun asimetric gerilme titreşimine, 1456 cm⁻¹'deki pik ise simetric gerilme titreşimine aittir. Bu iki titreşim arasındaki fark (Δν=108 cm⁻¹) asitin zirkonyuma çift dişli kelat olarak bağlandığını göstermektedir.

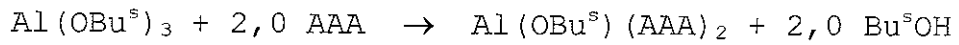
Maksimum kompleksleşme oranındaki kompleksin ¹³C NMR spektrumundaki (Bkz Ek 3) karbonil pikinin 1,8 ppm kadar yerdeğiştirip genişlemesi ve ¹H NMR spektrumunda (Bkz Ek 3) saf AAA'in asit protonu pikinin gözlemlenmemesi IR spektrumu sonuçlarını desteklemektedir.



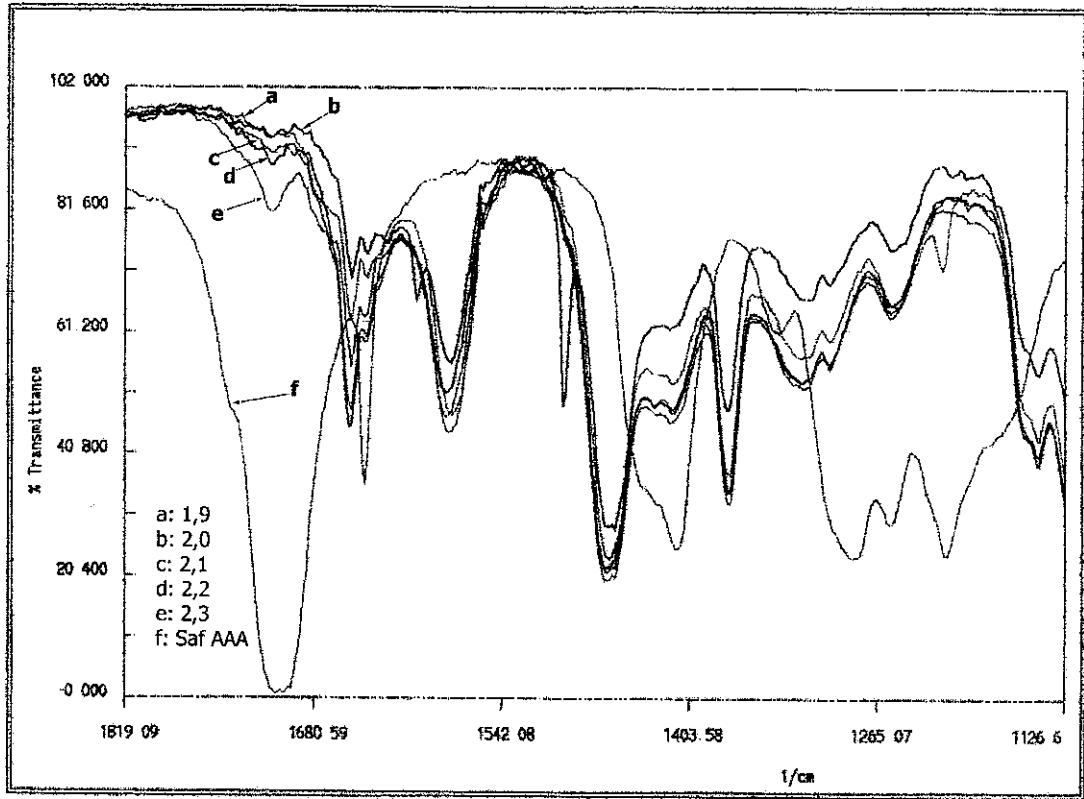
Şekil 4.2. Saf AAA'in ve değişik oranlardaki $Zr(OPr^n)_4$ komplekslerinin IR spektrumları

4.1.3. AAA'in $Al(OBu^s)_3$ kompleksinin muhtemel yapısı

Şekil 4.3'teki IR spektrumu incelendiğinde AAA'in $Al(OBu^s)_3$ ile yaptığı kompleksin maksimum kompleksleşme oranının 2,0 olduğu görülmektedir. Buna göre kompleksleşme tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.



Kompleksin IR spektrumunda görülen 1579 cm^{-1} 'deki pik aluminyuma bağlı karbonil grubunun asimetrik gerilmesine ve 1462 cm^{-1} 'deki pik ise aluminyuma karbonil grubunun simetrik gerilmesine aittir. Bu iki titreşimin arasındaki fark ($\Delta\nu$) ise 117 cm^{-1} olup AAA'in aluminyuma çift dişli kelat şeklinde bağlandığını göstermektedir.



Şekil 4.3. Saf AAA'in ve değişik oranlardaki $\text{Al}(\text{OBU}^s)_3$ komplekslerinin IR spektrumları

Maksimum kompleksleşme orandaki kompleksin ^1H NMR spektrumunda (Bkz Ek 4) saf AAA'in spektrumunda gözlemlenen asite ait proton piki ortadan kalkmıştır. ^{13}C NMR spektrumunda (Bkz Ek 4) 181,8 ppm'de gözlemlenen pik 180 ppm'e doğru kaymış ve genişlemiştir. Bu gözlemler, IR spektrum sonuçları ile uyum içerisindedir.

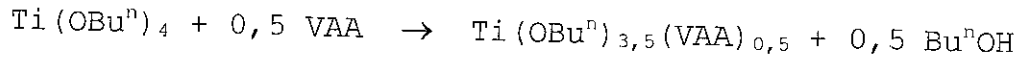
4.2. VAA ile Modifiye Edilmiş Metal Alkolatların Muhtemel Yapıları

4.2.1. VAA'in $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4$ kompleksinin muhtemel yapısı

Saf VAA'in IR spektrumunda görülen pikler, 1707 cm^{-1} 'deki C=O gerilmesine, 1643 cm^{-1} 'teki C=C gerilmesine,

1462 cm^{-1} 'deki $-\text{CH}_2-$ grubunun asimetric eğilmesi, C-O grubunun gerilmesi ve O-H grubunun düzlem içi eğilmesine ve diğerleri metilen gibi diğer grupların çeşitli titreşimlerine aittir (Hayashi vd 1998, Di Maggio vd 1998, Zhang vd 1997, Silverstein vd 1991).

Şekil 4.4'teki IR spektrumu incelendiğinde VAA'in $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ ile yaptığı kompleksin maksimum oranının 0,5 olduğu görülmektedir. Buna göre VAA ile $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ arasında gerçekleşen kompleksleşme tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

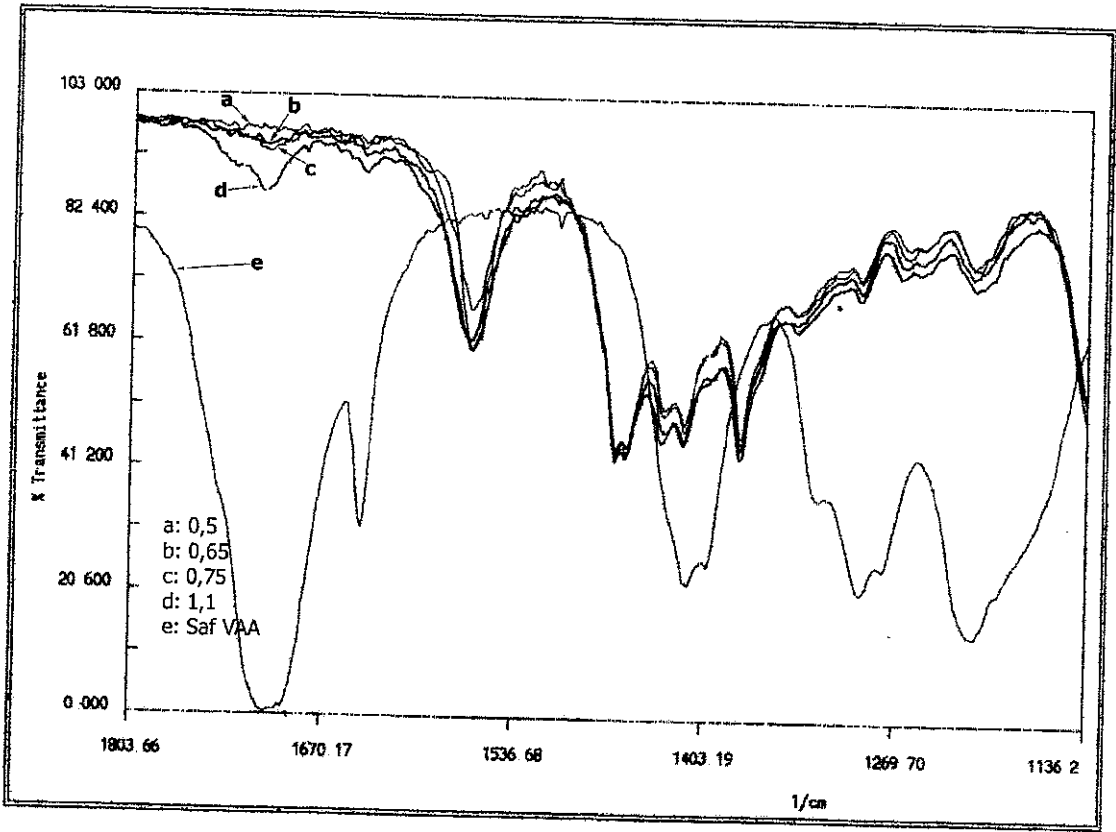


Oluşan kompleksin IR spektrumunda 1568 cm^{-1} ve 1466 cm^{-1} 'de gözlemlenen absorpsiyonlar sırasıyla titanyuma bağlı karbonil grubunun asimetric ve simetric gerilme titreşimlerine aittir. Bu titreşimler arasındaki fark ($\Delta\nu=102 \text{ cm}^{-1}$) ise VAA'in titanyuma çift dişli kelat şeklinde bağlandığını göstermektedir (Hayashi vd 1998, Di Maggio vd 1998, Zhang vd 1997).

Saf VAA'in ^1H NMR spektrumunda (Çizelge 4.2, Ek 5) gözlemlenen asite ait proton pikinin ortadan kalkması ve ^{13}C NMR spektrumunda (Çizelge 4.2, Ek 5) 180,3 ppm'de gözlemlenen asit pikinin genişlemesi IR sonuçlarını doğrulamaktadır (Hayashi vd 1998, Di Maggio vd 1998, Zhang vd 1997, Breitmaier ve Voelter 1990).

Çizelge 4.2. Saf VAA'in CDCl_3 'teki çözeltisinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrum kayma değerleri

Grup	^1H NMR, ppm (°)	^{13}C NMR, ppm (°)
$\text{C}^+\text{H}_2=\text{CH}-$	5,2	121,1
$=\text{C}^+\text{H}^+-\text{CH}_2$	5,9-6,0	131,5
$-\text{C}^+\text{H}_2-\text{CO}_2\text{H}$	3,2	40,8
$-\text{C}^+\text{O}_2\text{H}^+$	11,4	180,3

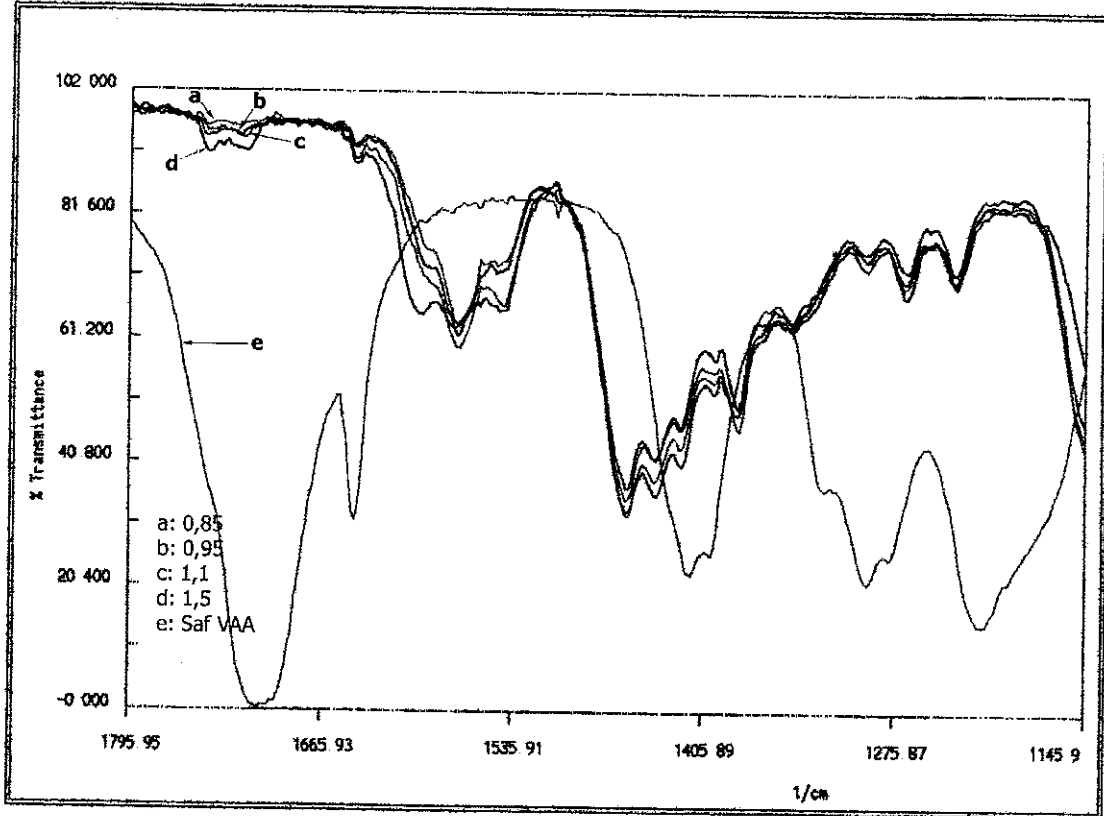
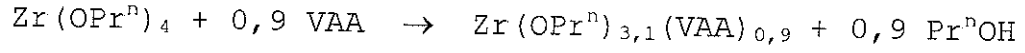


Şekil 4.4. Saf VAA'in ve değişik oranlardaki $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ komplekslerinin IR spektrumları

4.2.2. VAA'in $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ kompleksinin muhtemel yapısı

Şekil 4.5'teki IR spektrumları incelendiğinde serbest asidin karbonil piki, VAA/ $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ oranının 0,9'dan büyük olduğunda görülmeye başlamaktadır. Bu, maksimum

kompleksleşme oranının 0,9'ta gerçekleştiğini göstermektedir. Buna göre gerçekleşen kompleksleşme tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

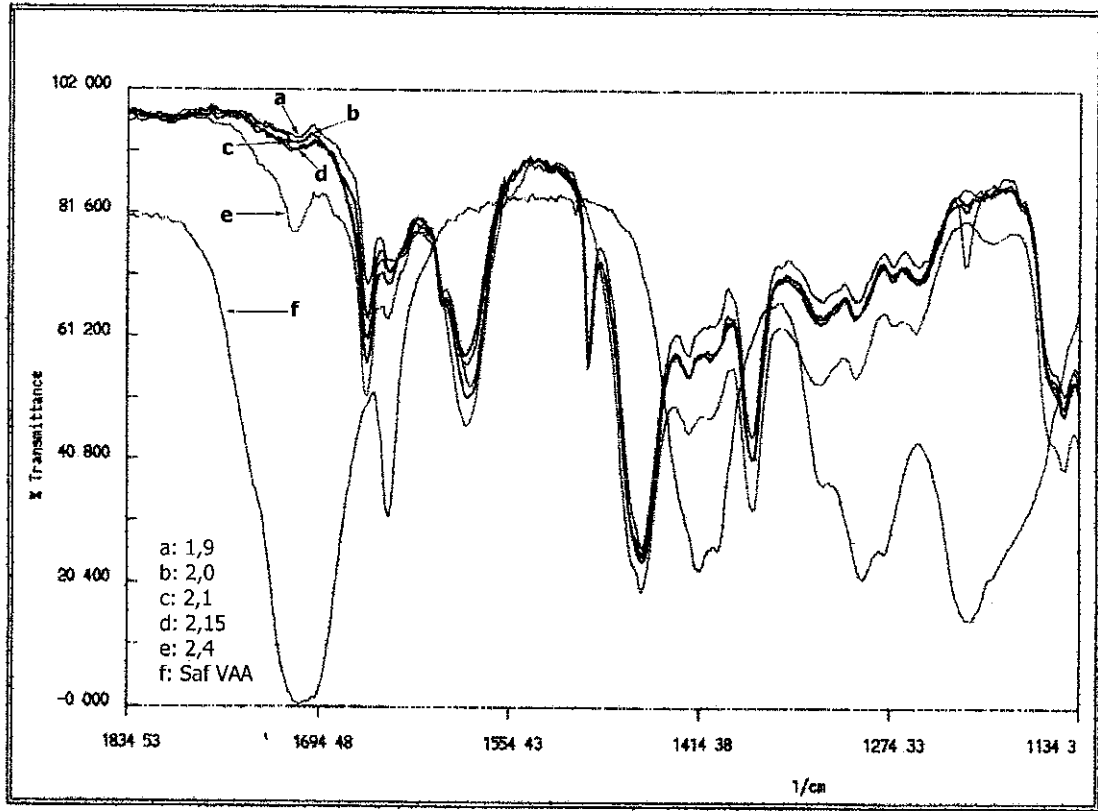


Şekil 4.5. Saf VAA'in ve değişik oranlardaki $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ komplekslerinin IR spektrumları

Maksimum kompleksleşme oranındaki kompleksin IR spektrumunda 1574 cm^{-1} ve 1458 cm^{-1} 'de gözlenen pikler sırasıyla zirkonyuma bağlı karbonil grubunun asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine aittir. Bu titreşimler arasındaki fark ($\Delta\nu = 116 \text{ cm}^{-1}$) VAA'in karbonil grubunun zirkonyuma çift dişli kelat şeklinde bağlandığını göstermektedir.

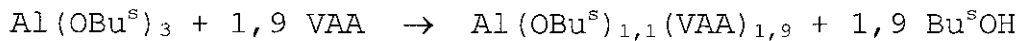
Maksimum kompleksleşme oranında hazırlanan kompleksin ^1H NMR spektrumunda (Bkz Ek 6) saf VAA'in spektrumunda 11,4 ppm'de gözlemlenen asit protonu pikinin kaybolması ve saf VAA'in ^{13}C NMR spektrumunda 180,3 ppm'de gözlemlenen asit karbonil pikinin genişleyerek 179 ppm'e doğru kayması IR spektrum sonuçlarını desteklemektedir.

4.2.3. VAA'in $\text{Al}(\text{O}^{\text{S}}\text{Bu})_3$ kompleksinin muhtemel yapısı



Şekil 4.6. Saf VAA'in ve değişik oranlardaki $\text{Al}(\text{O}^{\text{S}}\text{Bu})_3$ komplekslerinin IR spektrumları

Şekil 4.6'daki IR spektrumları incelendiğinde, mol VAA/mol $\text{Al}(\text{O}^{\text{S}}\text{Bu})_3$ oranı 1,9 olduğunda maksimum kompleksleşme gerçekleşmektedir. Gerçekleşen kompleksleşme tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.



Kompleksin IR spektrumunda 1585 cm^{-1} ve 1458 cm^{-1} 'de görülen pikler sırasıyla aluminyuma bağlı karbonil grubunun asimetrik ve simetrik gerilme titreşimlerine aittir. Bunların arasındaki fark ($\Delta\nu=127\text{ cm}^{-1}$) VAA'in aluminyuma çift dişli kelat şeklinde bağlandığını göstermektedir.

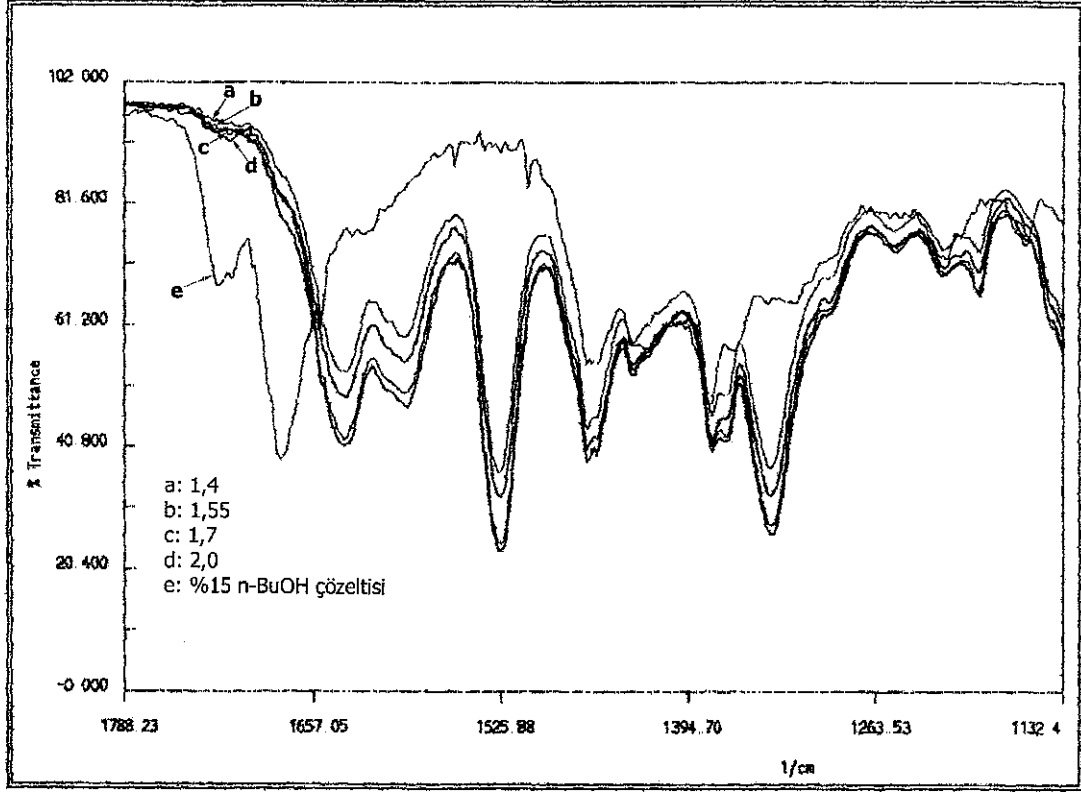
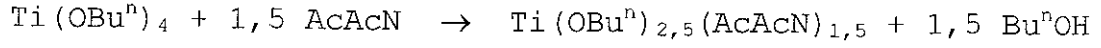
Maksimum kompleksleşme oranındaki kompleksin ^1H NMR spektrumunda (Bkz Ek 7), saf VAA'in spektrumunda $11,4\text{ ppm}$ 'de gözlemlenen asit protonu ortadan kaybolması ve ^{13}C NMR spektrumunda (Bkz Ek 7) ise saf VAA'in spektrumunda $180,3\text{ ppm}$ 'de gözlemlenen pikin genişleyerek 179 ppm 'e kayması IR sonuçlarını desteklemektedir.

4.3. AcAcN ile Mofiyeye Edilmiş Metal Alkolatların Muhtemel Yapıları

4.3.1. AcAcN'in $\text{Ti}(\text{OBU}^n)_4$ kompleksinin muhtemel yapısı

AcAcN'in %15'lik 1-bütanol çözeltisinin IR spektrumunda (Şekil 4.7) gözlemlenen pikler, 1720 cm^{-1} 'deki keton karbonil grubunun ($\text{CH}_3\text{-CO-}$) gerilme titreşimine 1680 cm^{-1} 'deki amit karbonil grubunun (-CO-NH_2) gerilme titreşimine, 1620 cm^{-1} 'deki omuz amit grubunun deformasyon gerilmesine ve diğer pikler ortamdaki alkole ve hidrokarbon gruplarına aittir (Silverstein vd 1991, Hoebbel vd 1997, In vd 1995, Aksu 1996).

Şekil 4.7'teki çeşitli mol ligant/mol metal alkolat oranlarındaki komplekslerin IR spektrunları incelendiğinde maksimum kompleksleşme oranının $1,5$ 'te gerçekleştiği görülmektedir. Buna göre gerçekleşen tepkime aşağıdaki gibi yazılabilir.



Şekil 4.7. AcAcN'in çözeltisinin ve değişik oranlardaki $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ komplekslerinin IR spektrumları

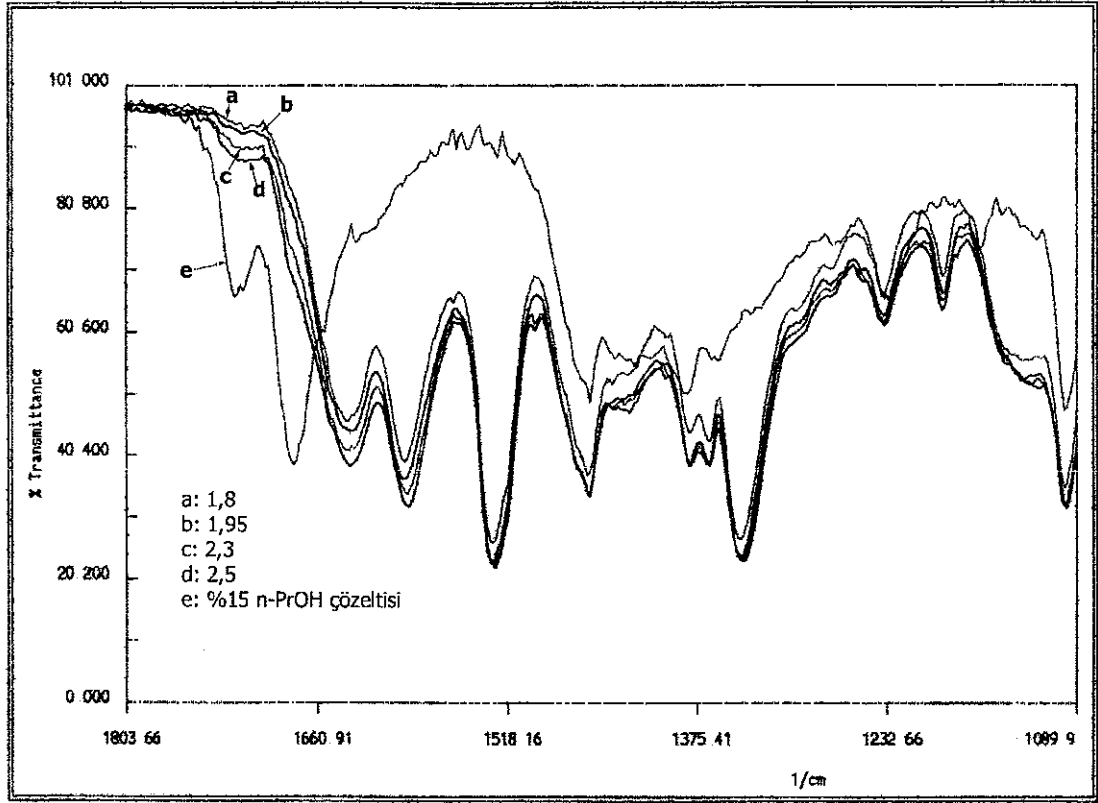
Maksimum orandaki kompleksin IR spektrumunda görülen $1635\text{-}1593 \text{ cm}^{-1}$ 'deki pikler titanyuma bağlı AcAcN'in $\text{C}=\text{O}+\text{C}=\text{C}$ gruplarının gerilmesine ve 1525 cm^{-1} 'deki pik titanyuma bağlı $\text{C}=\text{O}$ grubunun asimetrik gerilme titreşimine aittir. Bu piklerin maksimum kompleksleşme oranındaki kompleksin spektrumunda gözlemlenmesi ve AcAcN'in çözeltisinin IR spektrumunda gözlemlenen 1720 cm^{-1} ve 1658 cm^{-1} 'deki piklerin ortadan kaybolması AcAcN'in titanyuma enol formu üzerinden çift dişli olarak bağlandığını göstermektedir (Hoebbel vd 1997, In vd 1995, Aksu 1996).

Çizelge 4.3. Saf AcAcN' in $CDCl_3$ 'teki çözeltisinin 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum kayma değerleri

Grup	1H NMR, ppm (*)	^{13}C NMR, ppm (+)
C^+H^*-CO-	2,2	32,7
CH_3-C^+O-		206
$-C^+H^*_2-$	3,4	51,8
$-C^+O-NH_2$		170,8
$-NH^*_2$	7,1 ve 6,5	
$C^+H^*_3-(COH)=$	1,8	23,3
$-C^+(OH^*)=$	11-13	176,4
$=C^+H^*-$	4,8	92
$-(C^+=O)-NH_2$		174

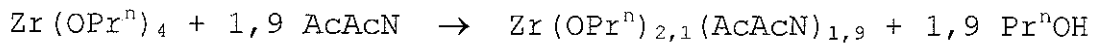
Saf AcAcN' in DMSO-d'teki 1H NMR spektrumunda (Çizelge 4.3) $-CH_2-$, CH_3-CO gruplarına ait piklerin yok denecek kadar azalması, enol formuna ait $=CH-$ grubunun pikinin büyümesi, CH_3-CO- ve $-CO-NH_2$ piklerinin kayma göstermesi IR spektrum sonuçlarını desteklemektedir. Saf AcAcN' in ^{13}C NMR spektrumunda (Çizelge 4.3) gözlemlenen 206 ppm'deki CH_3-C^+O grubuna, 51,8 ppm'deki $-CH_2-$ grubuna ve 170,8 ppm'deki $-C^+O-NH_2$ grubuna ait piklerin kayma göstererek şiddetlerinin azalması ve 178 ppm'de $-(C^+-OTi)=$ grubuna, 92,3 ppm'de metale bağlı ligannttaki $=CH-$ grubuna ve 173,5 ppm'de $-(C=OTi)-NH_2$ grubuna ait pikler IR spektrum sonuçlarını desteklemektedir. 1H ve ^{13}C NMR spektrumlarında (Bkz Ek 8) görülen AcAcN'e ait pikler kompleksleşme tepkimesi sonunda ortamda kompleks ile denge halinde AcAcN' in bulunduğunu göstermektedir (Hayashi vd 1998, Di Maggio vd 1998, Zhang vd 1997, Breitmaier ve Voelter 1990).

4.3.2. AcAcN'in $Zr(OPr^n)_4$ kompleksinin muhtemel yapısı



Şekil 4.8. AcAcN'in çözeltisinin ve değişik oranlardaki $Zr(OPr^n)_4$ komplekslerinin IR spektrumları

Şekil 4.8'de çeşitli oranlardaki komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde maksimum kompleksleşmenin 1,9 oranında gerçekleştiği görülmektedir. Bu orana göre gerçekleşen kompleksleşme tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.



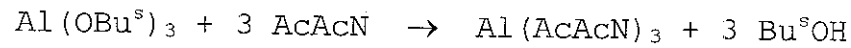
Maksimum orandaki kompleksin IR spektrumu incelendiğinde AcAcN'in %15 1-propanol çözeltisinde 1722 cm^{-1} 'deki keton karbonil grubu ve 1680 cm^{-1} 'deki amit karbonil grubu piklerinin ortadan kalktığı, $1637-1595\text{ cm}^{-1}$ 'de $C=O+C=C$ gruplarının gerilmesine ve 1529 cm^{-1} 'de zirkonyuma bağlı

karbonil gruplarının asimetrik gerilmesine ait pikler görülmektedir. Bu durum AcAcN'in zirkonyuma enol formu üzerinden çift dişli olarak bağlandığını göstermektedir.

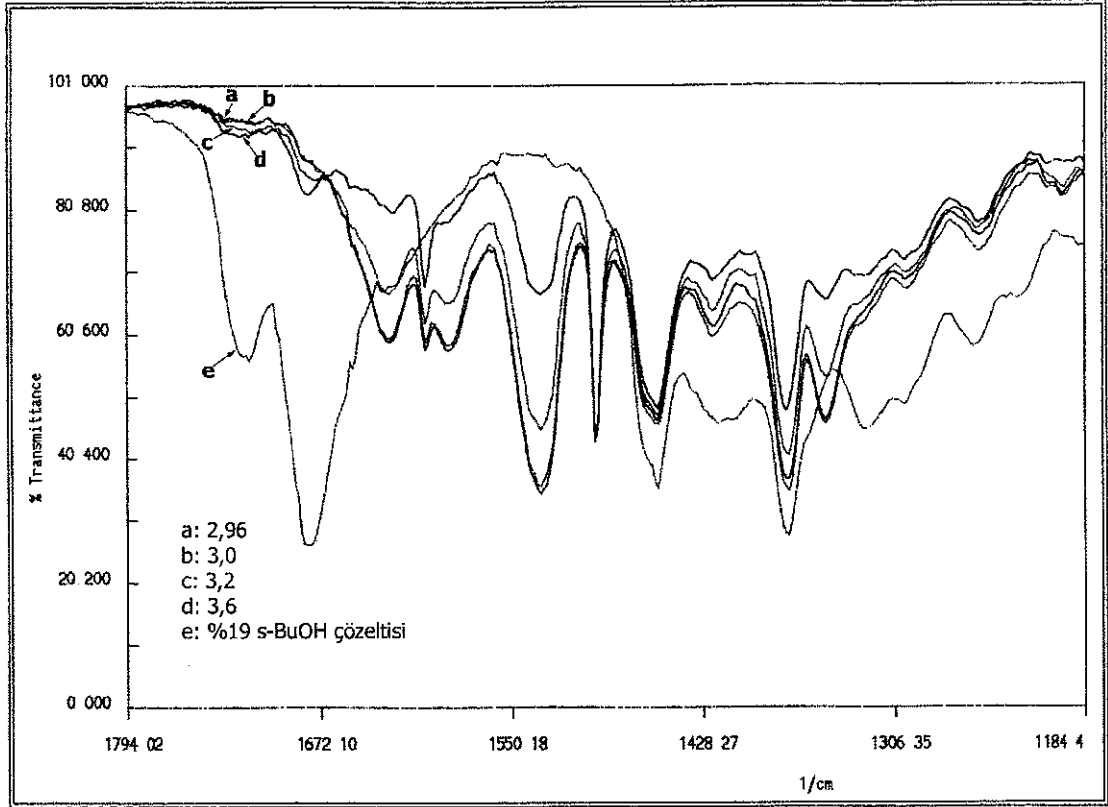
Saf AcAcN'in ^1H NMR spektrumunda CH_3^+-CO grubuna ait 2,2 ppm'deki pik ve $-\text{CH}_2^+$ grubuna ait 3,4 ppm'deki pikler ortadan kalkmakta ve zirkonyuma bağlı $\text{CH}_3^+(\text{C}-\text{OZr})=$ grubu 1,7 ppm'de $=\text{CH}^+$ grubu 4,9 ppm'de ve $-\text{NH}_2$ grubu 7,4 ve 7,1 ppm'de pik vermektedir. ^{13}C NMR spektrumunda ise $\text{CH}_3^+(\text{C}^+-\text{OZr})=$ grubu 179 ppm'de ve $-\text{CO}-\text{NH}_2$ grubu 173 ppm'de pik vermektedir. ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarında (Bkz Ek 9) gözlemlenen bu pikler, IR sonuçlarını desteklemektedir. Fakat NMR spektrumlarında saf AcAcN'in enol formuna ait bazı piklerin gözlemlenmesi ortamda çok az miktarda kompleks ile denge halinde ligant bulunduğunu göstermektedir.

4.3.3. AcAcN'in $\text{Al}(\text{OBu}^s)_3$ kompleksinin muhtemel yapısı

Şekil 4.9'daki IR spektrumu incelendiğinde maksimum kompleksleşme oranının 3,0 oranında gerçekleştiği görülmektedir. Bu orana göre kompleksleşme tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.



Maksimum kompleksleşme oranındaki kompleksin 1628 cm^{-1} ve 1591 cm^{-1} 'de görülen $\text{C}=\text{O}+\text{C}=\text{C}$ gerilmesi ve 1531 cm^{-1} 'de görülen aluminyuma bağlı $\text{C}=\text{O}$ grubunun asimetrik gerilme piki AcAcN'in aluminyuma enol formu üzerinden çift dişli olarak bağlandığını göstermektedir.



Şekil 4.9. AcAcN'in çözeltisinin ve değişik oranlardaki $Al(OBu^s)_3$ komplekslerinin IR spektrumları

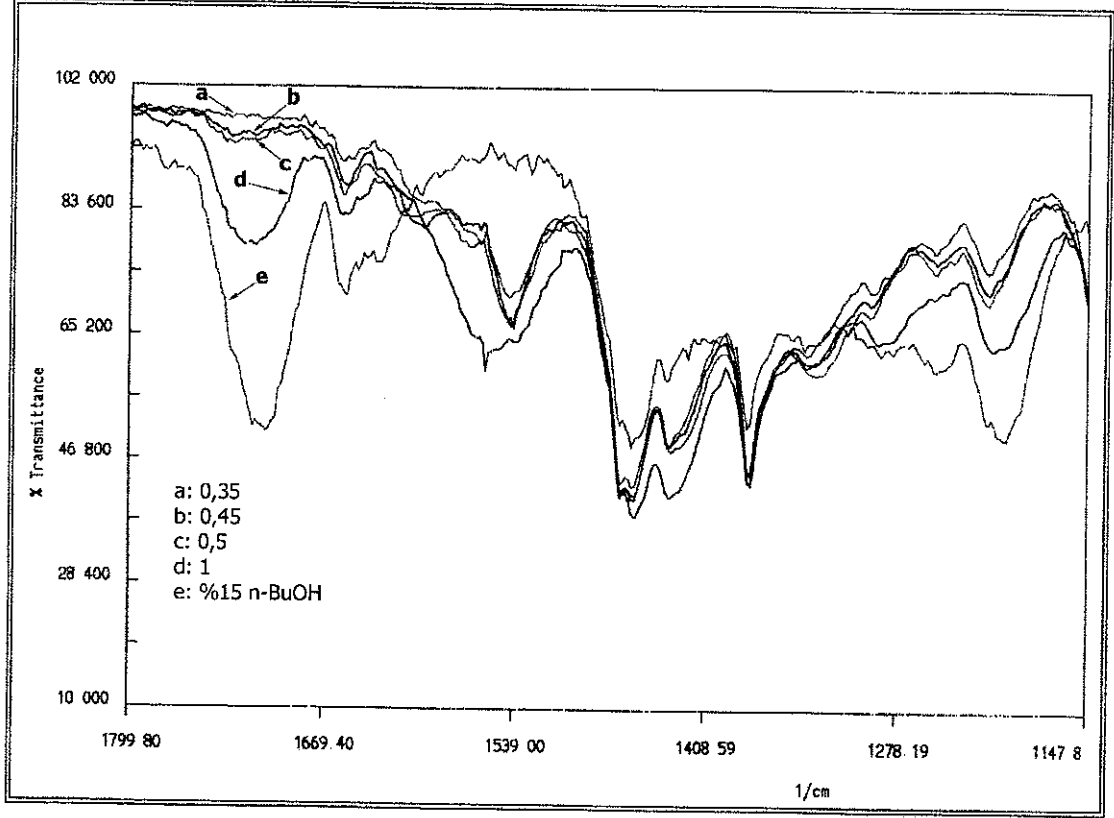
Maksimum orandaki kompleksin DMSO-d'daki 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumunda (Bkz Ek 10) AcAcN'in keto formuna ait piklerin gözlenmemesi ve enol formuna ait piklerin kayma göstererek güçlenmesi IR spektrumu sonuçlarını desteklemektedir.

4.4. CA ile Modifiye Edilmiş Metal Alkolatların Muhtemel Yapıları

4.4.1. CA'in $Ti(OBu^n)_4$ kompleksinin muhtemel yapısı

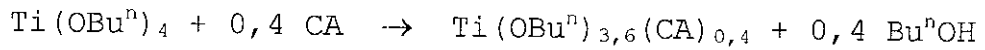
CA'in %15 1-bütanol çözeltisinin IR spektrumunda (Şekil 4.10) gözlenen 1716 cm^{-1} civarındaki pik asitteki $C=O$ gruplarının gerilme titreşimine, 1657 cm^{-1} 'deki pik $C=C$

grubunun gerilme titreşimine aittir. Diğer pikler ise ortamdaki alkol ve hidrokarbon gruplarına aittir.



Şekil 4.10. CA'in çözeltisinin ve değişik oranlardaki $Ti(OBu^n)_4$ komplekslerinin IR spektrumları

Şekil 4.10'daki değişik oranlardaki komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde maksimum kompleksleşmenin 0,4 oranında gerçekleştiği görülmektedir. Buna göre kompleksleşme tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.



Maksimum kompleksleşme oranındaki kompleksin IR spektrumunda 1541 cm^{-1} 'deki pik titanyuma bağlı karbonil gruplarının asimetrik gerilmesine ve 1462 cm^{-1} 'deki pik tepesi ikiye yarılmış olan pik titanyuma bağlı karbonil

gruplarının simetrik gerilme titreşimlerine aittir. Bu iki pik arasındaki fark ($\Delta\nu = 79 \text{ cm}^{-1}$) asit gruplarının titanyuma çift dişli kelat olarak bağlandığını göstermektedir.

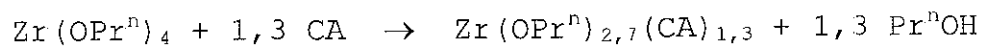
Maksimum orandaki kompleksin ^1H NMR spektrumunda (Bkz Ek 11) asit protonu piklerinin ortadan kalkması tüm asit gruplarının titanyuma bağlandığını göstermektedir. ^{13}C NMR spektrumunda (Bkz Ek 11) ise 180, 178, 168,3 ve 167,5 ppm'de gözlemlenen karbonil karbon pikleri CA'in titanyuma farklı konumlardan bağlandığını göstermektedir (Hayashi vd 1998, Di Maggio vd 1998, Zhang vd 1997, Breitmaier ve Voelter 1990).

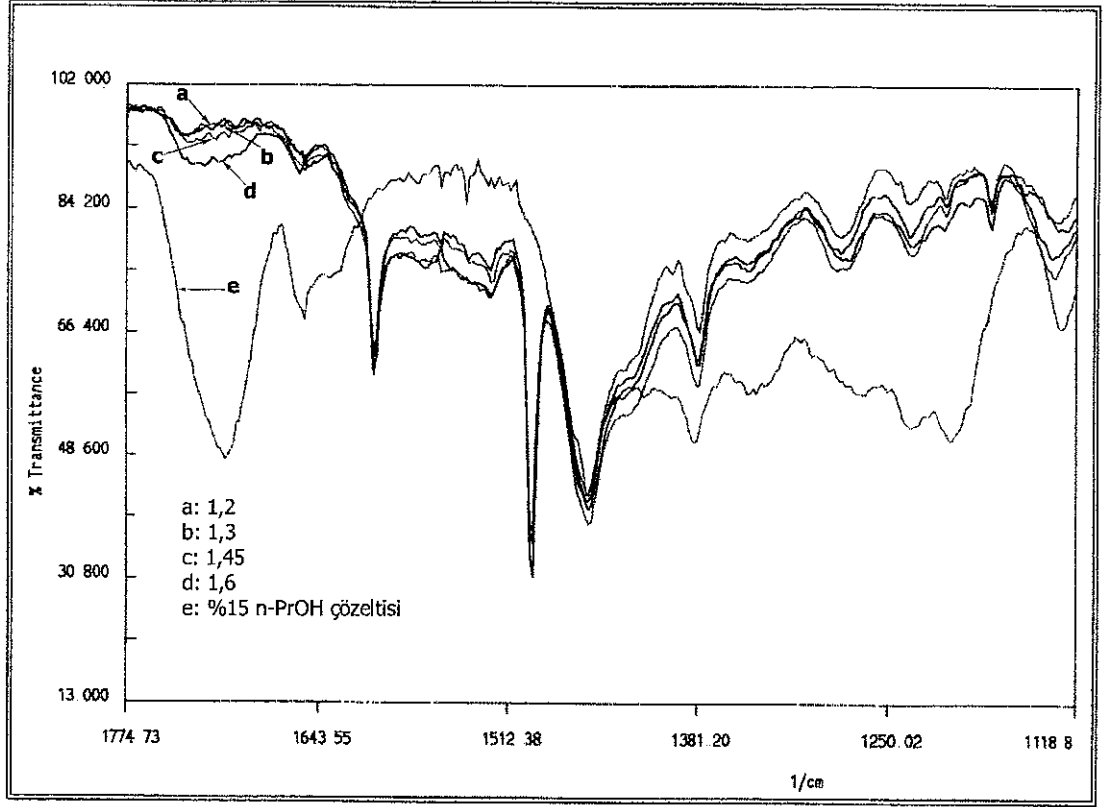
Çizelge 4.4. CA'in DMSO-d'teki çözeltisinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrum kayma değerleri

Grup	^1H NMR, ppm (*)	^{13}C NMR, ppm (+)
=CH-C ⁺ O ₂ H*	12,2	167,8
-C ⁺ H*	5,8	122
-C ⁺ H ₃	2,0	21,8
=(CH ₃)-C ⁺ O ₂ H*	12,2	171,7

4.4.2. CA'in Zr(OPrⁿ)₄ kompleksinin muhtemel yapısı

Şekil 4.11'deki değişik oranlardaki komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde maksimum kompleksleşmenin 1,3 oranında gerçekleştiği görülmektedir. Buna göre kompleksleşme tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.





Şekil 4.11. CA'in çözeltisinin ve değişik oranlardaki $Zr(OPr^n)_4$ komplekslerinin IR spektrumları

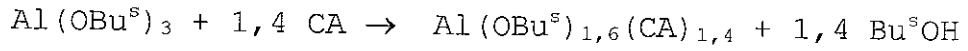
Maksimum orandaki kompleksin IR spektrumundaki 1604 cm^{-1} ve 1495 cm^{-1} 'deki pikler ortamdaki çözünen olarak toluene aittir. 1527 cm^{-1} 'deki pik zirkonyuma bağlı karbonil gruplarının asimetric gerilme titreşimlerine ve 1456 cm^{-1} 'deki pik zirkonyuma bağlı karbonil gruplarının simetric gerilme titreşimlerine aittir. Bu pikler arasındaki fark ($\Delta\nu = 71\text{ cm}^{-1}$) karbonil gruplarının zirkonyuma çift dişli kelat olarak bağlandığını göstermektedir.

Maksimum kompleksleşme oranındaki kompleksin ^1H NMR spektrumunda (Bkz Ek 12) asite ait protonlar gözlemlenmemektedir. ^{13}C NMR spektrumunda (Bkz Ek 12) $167,8$

ppm ve 171,7 ppm'de gözlemlenen karbonil karbonu pikleri 172-170,5 ppm'e kaymıştır. Bu ^1H ve ^{13}C NMR spektrum sonuçları IR sonuçları desteklemektedir.

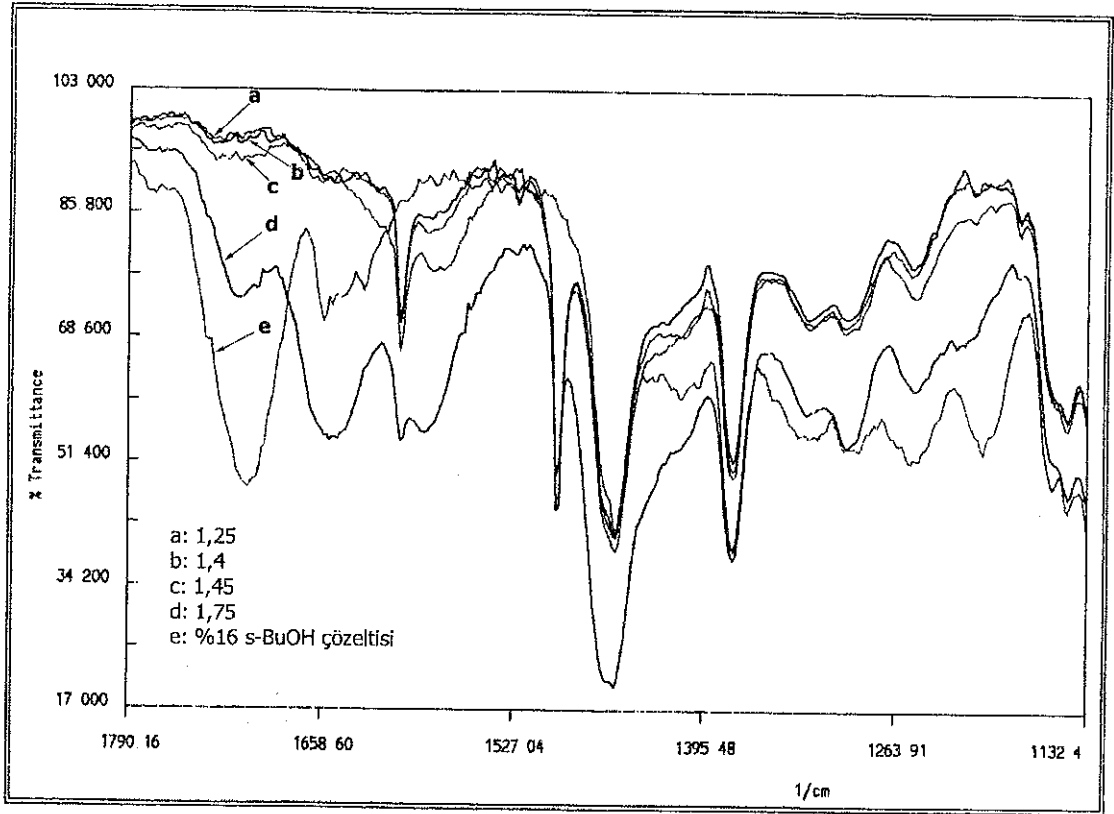
4.4.3. CA'in $\text{Al}(\text{OBu}^s)_3$ kompleksinin muhtemel yapısı

Şekil 4.12'deki değişik oranlardaki komplekslerin IR spektrumları incelendiğinde maksimum kompleksleşme oranının 1,4'te gerçekleştiği görülmektedir. Buna göre kompleksleşme tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.



Maksimum orandaki kompleksin IR spektrumundaki 1606 cm^{-1} ve 1493 cm^{-1} 'te gözlemlenen pikler ortamdaki çözgen olarak kullanılan toluene aittir. 1585 cm^{-1} 'deki pik aluminyuma bağlı karbonil gruplarının asimetrik gerilme titreşimlerine ve 1458 cm^{-1} 'deki pik ise simetrik gerilme titreşimlerine aittir. Bu titreşimler arasındaki fark ($\Delta\nu = 127 \text{ cm}^{-1}$) asit gruplarının aluminyuma çift dişli kelat şeklinde bağlandığını göstermektedir.

Maksimum orandaki kompleksin ^1H NMR spektrumunda (Bkz Ek 13) saf asitin ^1H NMR spektrumunda (Bkz Çizelge 4.4) gözlemlenen asit piklerin ortadan kaybolması ve ^{13}C NMR spektrumunda (Bkz Ek 13) karbonil karbonu piklerinin genişlemesi IR sonuçlarını desteklemektedir.

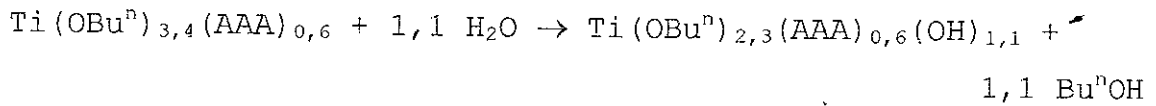


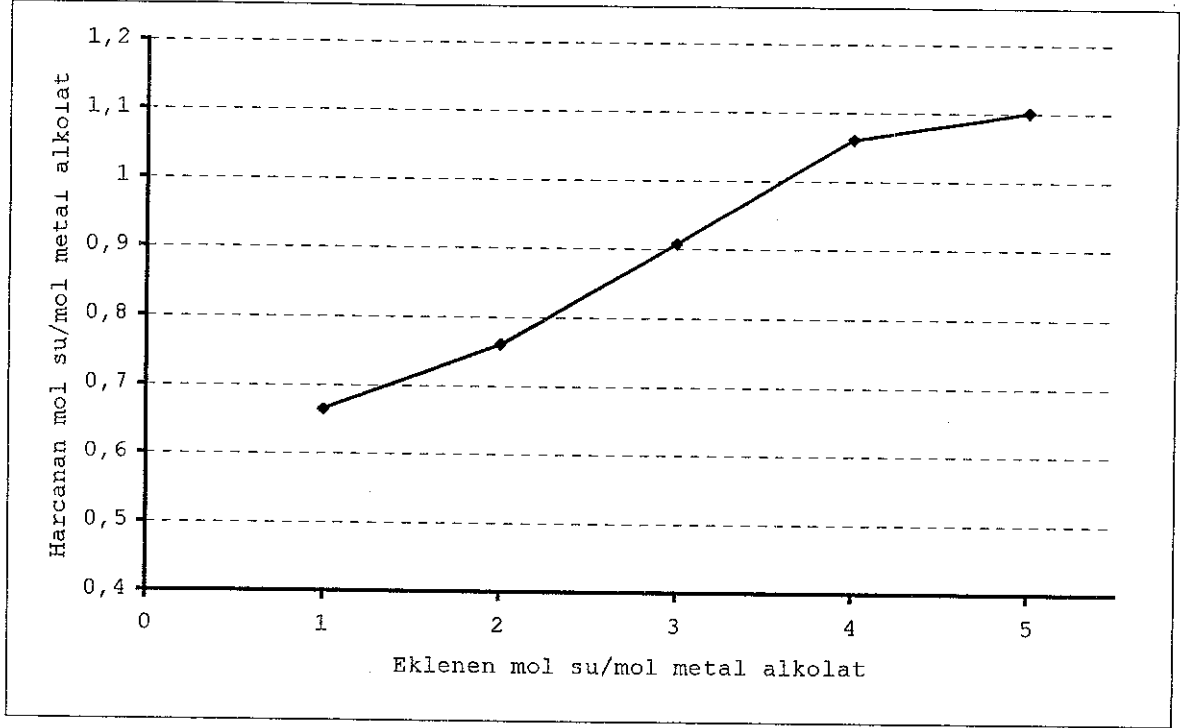
Şekil 4.12.. CA'in çözeltisinin ve değişik oranlardaki $Al(OBu^s)_3$ komplekslerinin IR spektrumları

4.5. $Ti(OBu^n)_4$ Komplekslerinin Hidrolizi

4.5.1. $Ti(OBu^n)_4$ 'in AAA kompleksinin hidrolizi

Yapılan çalışmalar sonucunda 1 mol kompleksin hidrolizi için 1,05 mol su gerekli olduğu saptanmıştır (Şekil 4.13). Buna göre kompleksin hidroliz tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

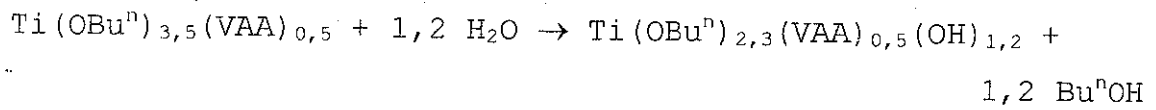


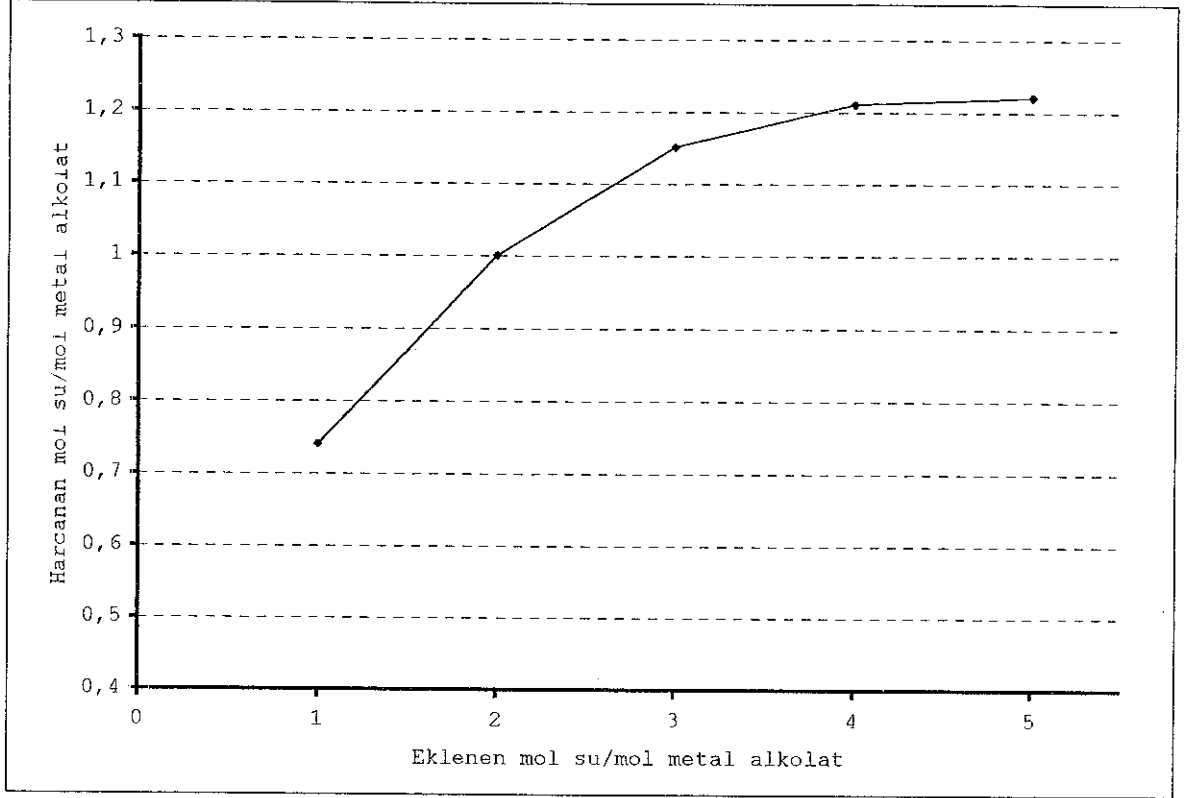


Şekil 4.13 $Ti(OBu^n)_{3,4}(AAA)_{0,6}$ kompleksinin hidroliz grafiği

4.5.2. $Ti(OBu^n)_4$ 'in VAA kompleksinin hidrolizi

Yapılan çalışmalar sonucunda 1 mol kompleksin hidrolizi için 1,2 mol su gerekli olduğu saptanmıştır (Şekil 4.14). Buna göre kompleksin hidroliz tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.

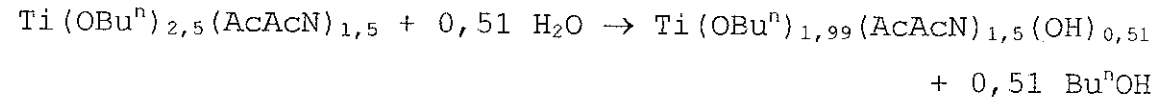


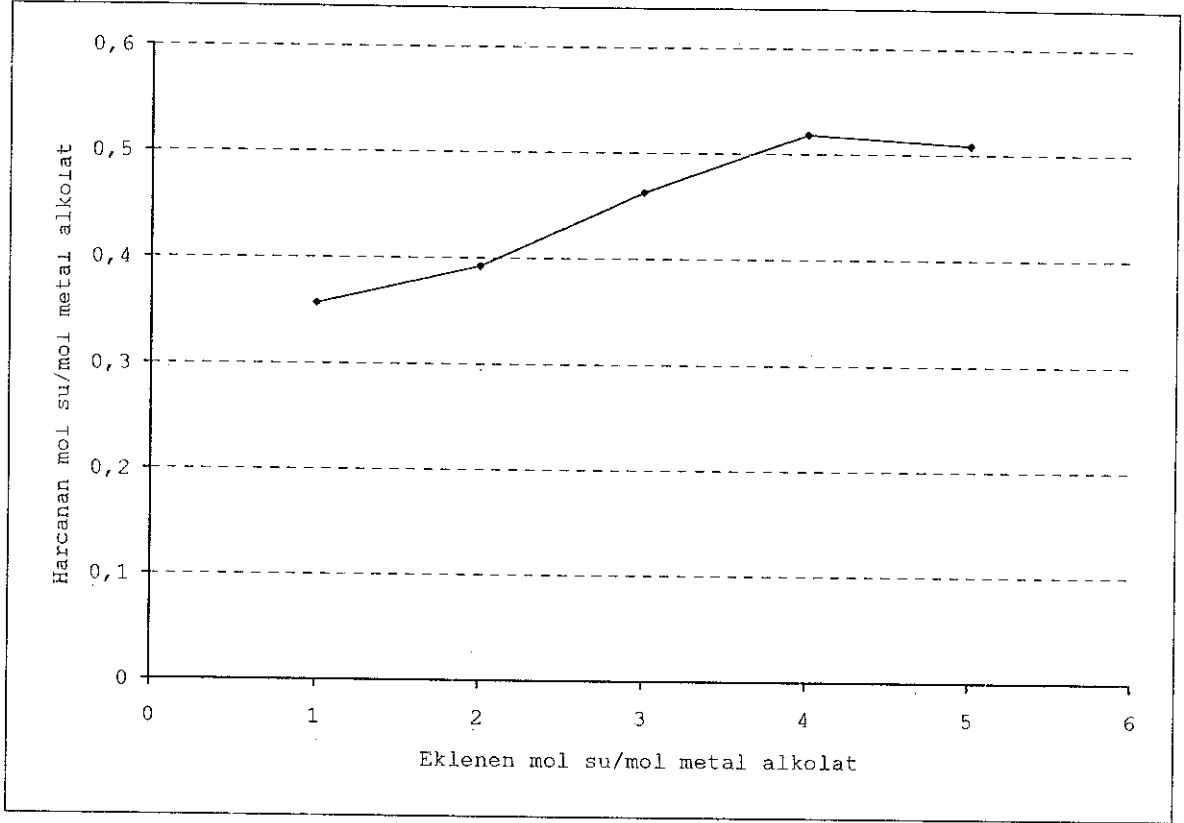


Şekil 4.14. $Ti(OBu^n)_{3,5}(VAA)_{0,5}$ kompleksinin hidroliz grafiği

4.5.3. $Ti(OBu^n)_4$ 'in AcAcN kompleksinin hidrolizi

Yapılan çalışmalar sonucunda 1 mol kompleksin hidrolizi için 0,51 mol su gerekli olduğu saptanmıştır (Şekil 4.15). Buna göre kompleksin hidrolizi için tepkime aşağıdaki gibi yazılabilir.

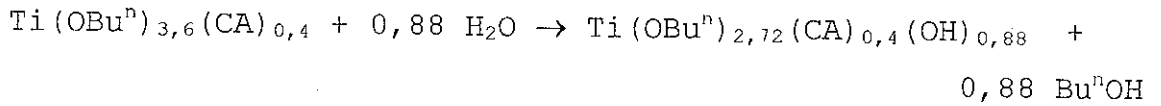


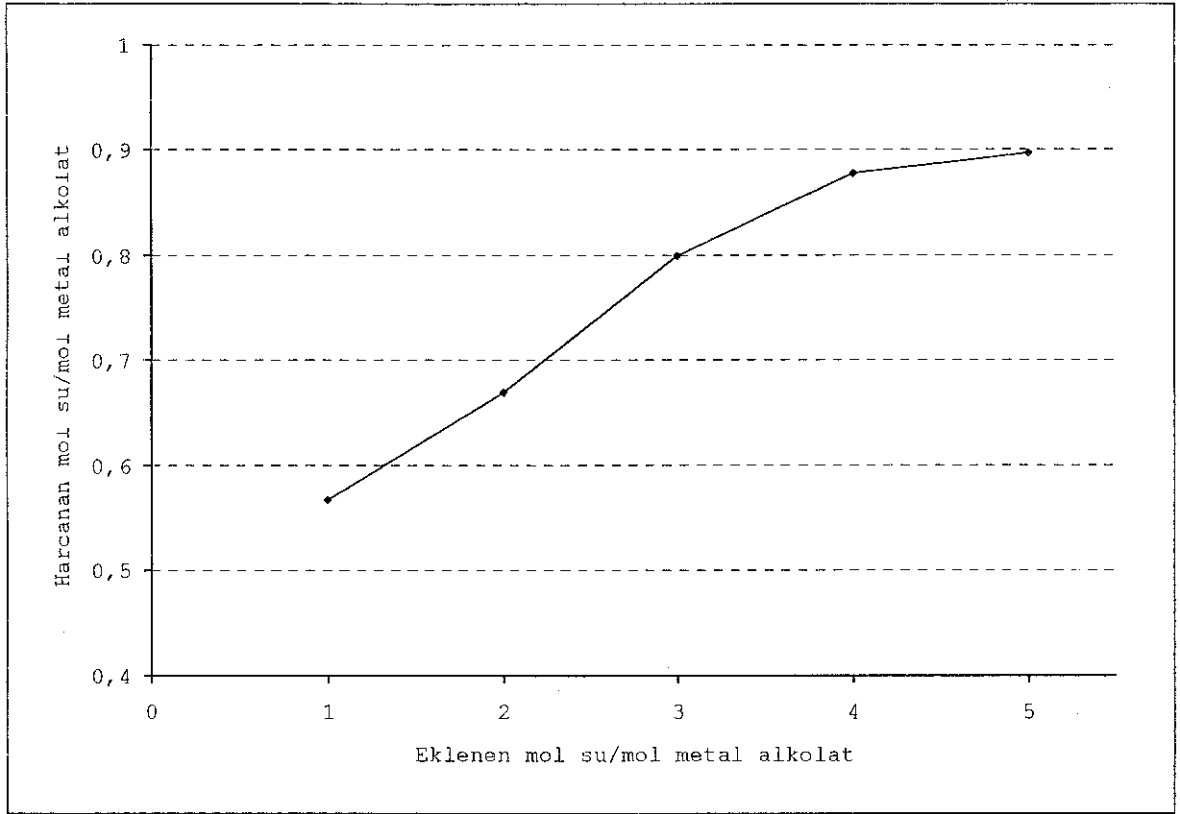


Şekil 4.15.. $Ti(OBu^n)_{2,5}(AcAcN)_{1,5}$ kompleksinin hidroliz grafiği

4.5.4. $Ti(OBu^n)_4$ 'in CA kompleksinin hidrolizi

Yapılan çalışmalar sonucunda 1 mol kompleksin hidrolizi için 0,88 mol su gerektiği saptanmıştır (Şekil 4.16). Buna göre kompleksin hidroliz tepkimesi aşağıdaki gibi yazılabilir.





Şekil 4.16. $Ti(OBu^n)_{3,6}(CA)_{0,4}$ kompleksinin hidroliz grafiği

4.6. $Zr(OPr^n)_4$ Komplekslerinin Hidrolizi

$Zr(OPr^n)_4$ 'in AAA ve AcAcN komplekslerine su ilave edildiğinde jel oluştu. Bu jel oluşumu nedeniyle Karl-Fischer titratörü ile su tayini yapılamadı. $Zr(OPr^n)_4$ 'in VAA ve CA komplekslerinin hidrolizlerinden güvenilir veriler elde edilemedi. Bu neden ile $Zr(OPr^n)_4$ komplekslerinin hidrolizleri incelenemedi.

4.7. $Al(OBu^s)_3$ Komplekslerinin Hidrolizi

$Al(OBu^s)_3$ 'in VAA kompleksinin hidrolizi sırasında jel oluştu. Bu neden ile su tayini yapılamadı. $Al(OBu^s)_3$ 'in diğer ligatlar ile yaptığı komplekslerin hidrolizinden güvenilir veriler elde edilemedi. Bu nedenler ile $Al(OBu^s)_3$ komplekslerinin hidrolizi incelenemedi.

5. SONUÇ

Teknolojinin hızla gelişmesi, yeni malzemelere olan ihtiyacı da arttırmaktadır. Bu ise yeni hibrit malzemelere olan ilginin artmasını da beraberinde getirmektedir. Hibrit malzemelerin üretilmesinde yaygın olarak kullanılan yöntemlerden birisi sol-jel yöntemidir. Sol-jel yönteminin kullanıldığı proseslerde en çok kullanılan çıkış maddesi silanların yanısıra metal alkolatlarıdır. Metal alkolatlar, kimyasal yapıları nedeniyle çok reaktif bileşiklerdir. Havadaki nemden bile etkilenerek hidrolize uğramakta dolayısıyla oksitlerine dönüşmektedirler. Hidroliz tepkimeleri çok hızlı gerçekleşmektedir (silisyum alkolatların hidrolizleri hariç). Hidroliz tepkimelerinin kontrol altına alınması için kullanılan yöntemlerden birisi; metal alkolatları organik ligantlar ile kompleksleştirerek modifiye edilmektir. Bu amaç için genellikle organik asitler, β -keto bileşikleri, polioller gibi organik bileşikler kullanılmaktadır.

Bu çalışmada, sol-jel yönteminde çıkış maddesi olarak çok kullanılan metal alkolatlar olan $Ti(OBu^n)_4$, $Zr(OPr^n)_4$ ve $Al(OBu^s)_3$ 'in modifikasyonları araştırılmıştır. Bu metal alkolatların modifikasyonu için AAA, VAA, AcAcN ve CA fonksiyonel bileşikler kullanılmıştır. Bu ligantların metal alkolatlar ile yaptıkları komplekslerin maksimum kompleksleşme oranları IR spektrometresi vasıtasıyla saptanmıştır. Bu saptama için karbonil gruplarının absorpsiyonları kullanılmıştır. Çalışmalar sonunda çizelge 5.1'te verilen maksimum kompleksleşme oranları bulunmuştur.

Çizelge 5.1. Sentezlenen komplekslerin maksimum kompleksleşme oranları

Ligant	Maksimum kompleksleşme oranı
$Ti(OBu^n)_4$	
AAA	0,60
VAA	0,50
AcAcN	1,5
CA	0,40
$Zr(OPr^n)_4$	
AAA	1,7
VAA	0,90
AcAcN	1,9
CA	1,3
$Al(OBu^s)_3$	
AAA	2,0
VAA	1,9
AcAcN	3,0
CA	1,4

Ligantın maksimum kompleksleşme oranlarının farklılık göstermesinin nedeni, metal alkolatlarının monomerik yapıya sahip olmaması ve farklı asosiyasyon derecelerine sahip olmalarıdır. Ayrıca ligantın metal ile yaptığı bağın türüne (kelat bağı, köprü bağı) ve ligantın sterik etkisine de bağlıdır. Ligantın kelat etkisi arttıkça kompleksleşme oranı artmaktadır. Ligantın sterik etkisi arttıkça ise maksimum kompleksleşme oranı azalmaktadır.

Komplekslerin IR spektrumlarında saf asite ait karbonil piklerinin kaybolması ve metale bağlı karbonil gruplarının asimetrik ve simetrik gerilme titreşimleri arasındaki

farkın 70-120 cm^{-1} olması asitlerin metallere çift dişli kelat şeklinde bağlandığını göstermektedir.

Saf AcAcN'in çözeltilerinin spektrumlarında gözlemlenen karbonil piklerinin kaybolması ve enol formuna ait piklerin gözlemlenmesi ligantın metallere enol formu üzerinden kelat şeklinde bağlandığını göstermektedir.

Maksimum kompleksleşme oranındaki asit komplekslerin ^1H NMR spektrumlarındaki asit protonlarına ait piklerin kaybolması ve ^{13}C NMR spektrumlarındaki karbonil piklerinin genişleyerek kayma göstermesi IR spektrumları sonuçlarını desteklemektedir.

Maksimum kompleksleşme oranındaki AcAcN komplekslerinin ^1H ve ^{13}C NMR spektrumlarındaki keto formuna ait piklerin kaybolması/azalması ve enol formuna ait piklerin şiddetinin artması IR spektrum sonuçlarını desteklemektedir.

Çizelge 5.2. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ komplekslerinin hidrolizi için gerekli maksimum su miktarları

Ligant	Gerekli mol su miktarı (mol metal alkolat başına)
AAA	1,1
VAA	1,2
AcAcN	0,51
CA	0,88

$\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ ve $\text{Al}(\text{OBu}^s)_3$ 'in komplekslerinin hidrolizleri sırasında jelleşme meydana geldiği ve/veya Karl-Fischer titratörü ile yapılan su tayinlerinden güvenilir veriler elde edilemediği için komplekslerin hidrolizi için gerekli su miktarları saptanamamıştır. $\text{Ti}(\text{OBu}^n)_4$ komplekslerinin

hidrolizi için saptanan gerekli maksimum su miktarları çizelge 5.2'de verilmiştir.

Hidroliz sonuçları ligantların metallere çok kuvvetli bağlandığını ve bu bağın kolaylıkla bozulmadığını göstermektedir.

Bu çalışmalar, metal alkolatların hidrolize karşı duyarlılıklarının, metal alkolatların organik asitler ve β -ketoamid gibi bileşikler ile kompleks yaptırılması yoluyla azaltılabileceğini göstermiştir. Ayrıca kullanılan ligantların sahip oldukları fonksiyonel yan gruplar değişik tepkimelerde organik matriks oluşturmak için kullanılabilir. Böylece anorganik matriks organik yapı ile modifiye edilerek hibrit malzemeler sentezlenebilmektedir.

6. KAYNAKLAR

- AKSU, Y. 1996. Metal alkolatların β -diketon ve β -ketoesterler ile kompleksleşmeleri ve komplekslerin hidroliz reaksiyonları. Yüksek lisans tezi (yayınlanmamış), T.C. Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Antalya.
- BERNARDS, T.N.M., HULS, B.G. and VANBOMMEL, M.J. 1997. Characterisation of sol-gel TiO_2 films by etching. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 10: 193-202.
- BRADLEY, D.C., MEHROTRA, R.C. and GAUR, D.P. 1978. Metal alkoxides. Academic Press, 411 pp, London.
- BREITMAIER, E. and VOELTER, W. 1990. Carbon-13 NMR spectroscopy. High-resolution methods and applications in organic chemistry and biochemistry, Third completely revised edition. VCH Verlagsgesellschaft mbH, 216-232 pp, Weinheim.
- CURRAN, M.D., GEDRIS, T.E. and STIEGMAN A.E. 1998. Catalysis of silicon alkoxide transesterification by early transition metal complexes. *Chemistry of Materials*, 10: 1604-1612.
- DENG, C., PETER, P.F. and WRIGHT, P.V. 1998. Poly(tetraethylene glycol malonate)-titanium oxide hybrid materials by sol-gel. *Journal of Materials Chemistry*, 8 (1): 153-159.
- DI MAGGIO, R., FAMBRI, L. and GUERRIERO, A. 1998. Zirconium alkoxides as components of hybrid inorganic-organic

macromolecular materials. *Chemistry of Materials*, 10: 1777-1784.

DUNUWILA, D.D., GAGLIARDI, C.D. and BERGLUND, K.A. 1994. Application of controlled hydrolysis of titanium (IV) isopropoxide to produce sol-gel derived thin films. *Chemistry of Materials*, 6: 1556-1562.

GEÇKİNLİ, E. 1992. İleri teknoloji malzemeleri, T.C. İTÜ Kütüphanesi, Sayı: 1454, İstanbul.

GOPAL, M., MOBERLY CHAN, W.J. and DE JONGHE, L.C. 1997. Room temperature synthesis of crystalline metal oxides. *Journal of Material Science*, 32: 6001-6008.

GUGLIELMI, M. 1997. Sol-gel coatings on metals. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8: 443-449.

HAYASHI, H., SUZUKI, H. and KONEKO, S. 1998. Effect of chemical modification on hydrolysis and condensation reaction of zirconium alkoxide. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 12: 87-94.

HOEBBEL, D., REINERT, T., SCHMIDT H. and ARPAC, E. 1997. On the hydrolytic stability of organic ligands in Al-, Ti- and Zr alkoxide complexes. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 10(2): 115-126.

HOLMES-FARLEY, S.R. and YANYO, L.C. 1991. Adhesion promotion and corrosion prevention using thin anisotropic coatings. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 5(2): 131-151.

- IN, M., GERARDIN, C., LAMBARD J., and SANCHEZ, C. 1995. Transition metal based hybrid organic-inorganic copolymers. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 5: 101-114.
- KALLALA, M., SANCHEZ, C. and CABANE, B. Structure of inorganic polymers in sol-gel process based on titanium oxide. *Physical Review E*, 48(5): 3692-3703.
- LEE, J., MATSUBARA T., SEI, T. and TSUCHIYA, T. 1997. Preparation and properties of Y_2O_3 -doped ZrO_2 thin films by the sol-gel process. *Journal of Material Science*, 32: 5249-5256.
- LEV, O., GUN, J., SAMPATH, S. and RABINOVICH, L. 1997. Sol-gel materials in electrochemistry. *Chemistry of Materials*, 9: 2354-2375.
- LIVAGE, J., HENRY, M. and SANCHEZ, C. 1989. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. Reprints Progress in Solid State Chemistry, 83 pp, France.
- MACKENZIE, J.D., 1998. Applications of sol-gel process. *J. Non-Crystalline Solids*, 100: 162-168.
- MEHROTRA, R.C. 1989a. Chemistry of metal (including polymetal) alkoxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 17-39.
- MEHROTRA, R.C. 1989b. History of precursors, Proceeding of the winter school on glasses and ceramics from gels. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, World Scientific, 1-16, Sao Carlos.

- MEHROTRA, R.C. 1989c. Metal alkoxides and their derivatives with carboxy and β -diketo as precursor in sol-gel process, Proceeding of the winter school on glasses and ceramics from gels. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, World Scientific, 40-60, Sao Carlos.
- MEHROTRA, R.C. and BOHRA, R. 1983. Metal carboxylates. Academic Press, 396 pp, London.
- MEHROTRA, R.C., BOHRA, R. and GAUR, D.P. 1978. Metal β -diketonates and allied derivatives. Academic Press, 832 pp, London.
- NABAVI, M., DOEUFF, D., SANCHEZ, C. and LIVAGE, J. 1990. Chemical modification of metal alkoxides by solvents: A way to control sol-gel chemistry. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121: 31-34.
- PAPET, P., BARS, L. BAUMARD, J.F., LECOMTE, A. and DAUGER, A. 1989. Transparent monolithic zirconia gels: Effects of acetylacetone content on gelation. *Journal of Material Science*, 34: 3850-3854.
- SANCHEZ, C. and RIBOT, F. 1994. Design of hybrid organic-inorganic materials synthesised via sol-gel chemistry. *New Journal of Chemistry*, 18: 1007-1047.
- SANCHEZ, C. ve LIVAGE, J. 1990. Sol-gel chemistry from metal alkoxide precursors. *New Journal of Chemistry*, 14: 513-521.

- SCHMIDT, H. 1988. Chemistry of materials preparation by the sol-gel process. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 100: 51-64.
- SCHUBERT, U., ARPAC, E., GLAUBITT, W., HELMERICH, C. and CHAU, C. Primer hydrolysis products of methacrylate-modified Ti- and Zr- alkoxide. *Chemistry of Materials*, 4: 291-295.
- SCHUBERT, U., HUSING, N. and LORENZ, A. 1995. Hybrid inorganic-organic materials by metal alkoxides. *Chemistry of Materials*, 2010-2027.
- SEGAL, D. 1997. Chemical synthesis of ceramic materials. *Journal of Material Chemistry*, 7(8): 1297-1305.
- SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C. and MORRILL, T. 1991. Spectrometric identification of organic compounds. Fifth edition, John Wiley&Sons Inc., 419 pp, Singapore.
- VANDERKAM, S.K., BOCARSLY, A.B. and SCHWARTZ, J. 1998. Enhanced bonding of poly(ethylene-co-acrylic acid) to oxides through surface-bound alkoxyzirconium complex interfaces. *Chemistry of Materials*, 10: 685-687.
- WEN, J. and WILKES, G.L. 1996. Organic-inorganic hybrid network materials by the sol-gel approach. *Chemistry of Materials*, 8: 1667-1681.
- WINKLER, R.P., ARPAC, E., SCHIRRA, H., SEBEUR, S., WEGNER, I. And SCHMIDT, H. 1999. Aqueous wet coatings for transparent plastic glazing. *Thin Solid Films*, 347: 1-3.

- YOLDAS, B. 1986. Hydrolysis of titanium alkoxide and effects of hydrolytic polycondensation parameters. *Journal of Material Science*, 21: 1087-1092.
- YOLDAS, B. 1993. Technological significance of sol-gel process and process-induced variations in sol-gel materials and coatings. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 1: 65-77.
- ZARZYCKI, J. 1997. Past and present of sol-gel science and technology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 8: 17-22.
- ZHANG, J., LUO, S. and GUI, L. 1997. Poly(methyl methacrylate)-titania hybrid materials by sol-gel processing. *Journal of Material Science*, 32: 1469-1472.

7. EKLER

EK 1. Kullanılan çözügenlerin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrum kayma değerleri

1-bütanol (CDCl_3 içinde)		
Grup	^1H NMR, ppm, (*)	^{13}C NMR, ppm, (+)
$\text{C}^+\text{H}^*_3\text{-CH}_2\text{-}$	0,9	15,7
$\text{CH}_3\text{-C}^+\text{H}^*_2\text{-}$	1,25	20,8
$\text{-CH}_2\text{-C}^+\text{H}^*_2\text{-CH}_2\text{-}$	1,5	36,7
$\text{-C}^+\text{H}^*_2\text{-OH}$	3,6	64,1
-OH^*	3,4	

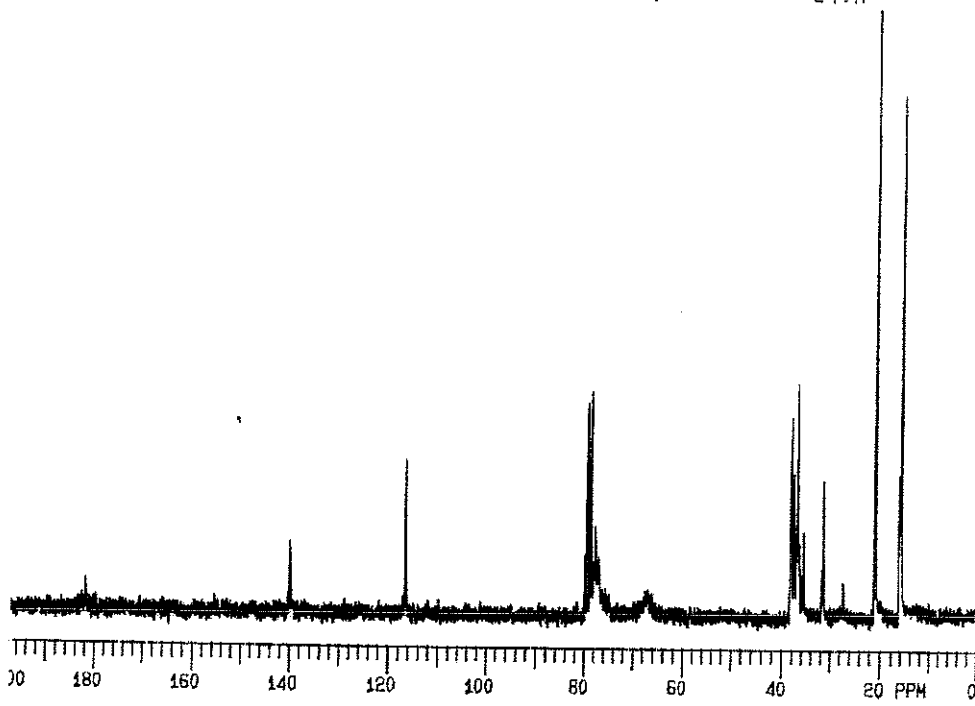
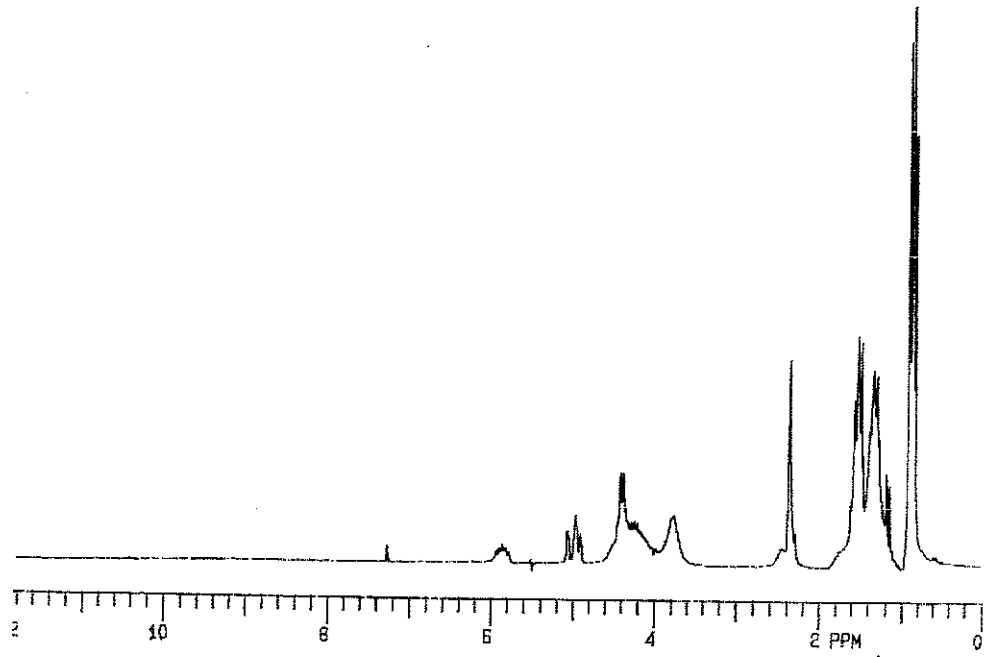
1-propanol (CDCl_3 içinde)		
Grup	^1H NMR, ppm, (*)	^{13}C NMR, ppm, (+)
$\text{C}^+\text{H}^*_3\text{-CH}_2\text{-}$	0,8	12,0
$\text{CH}_3\text{-C}^+\text{H}^*_2\text{-}$	1,4	27,6
$\text{-C}^+\text{H}^*_2\text{-OH}$	3,4	66,0
-OH^*	3,7	

2-bütanol (CDCl_3 içinde)		
Grup	^1H NMR, ppm, (*)	^{13}C NMR, ppm, (+)
$\text{C}^+\text{H}^*_3\text{-CH-}$	1,1	24,7
$\text{CH}_3\text{-C}^+\text{H}^*\text{-}$	3,6	71,1
$\text{C}^+\text{H}^*_3\text{-CH}_2\text{-}$	0,7	11,9
$\text{CH}_3\text{-C}^+\text{H}^*_2\text{-}$	1,4	33,9
-OH^*	2,7	

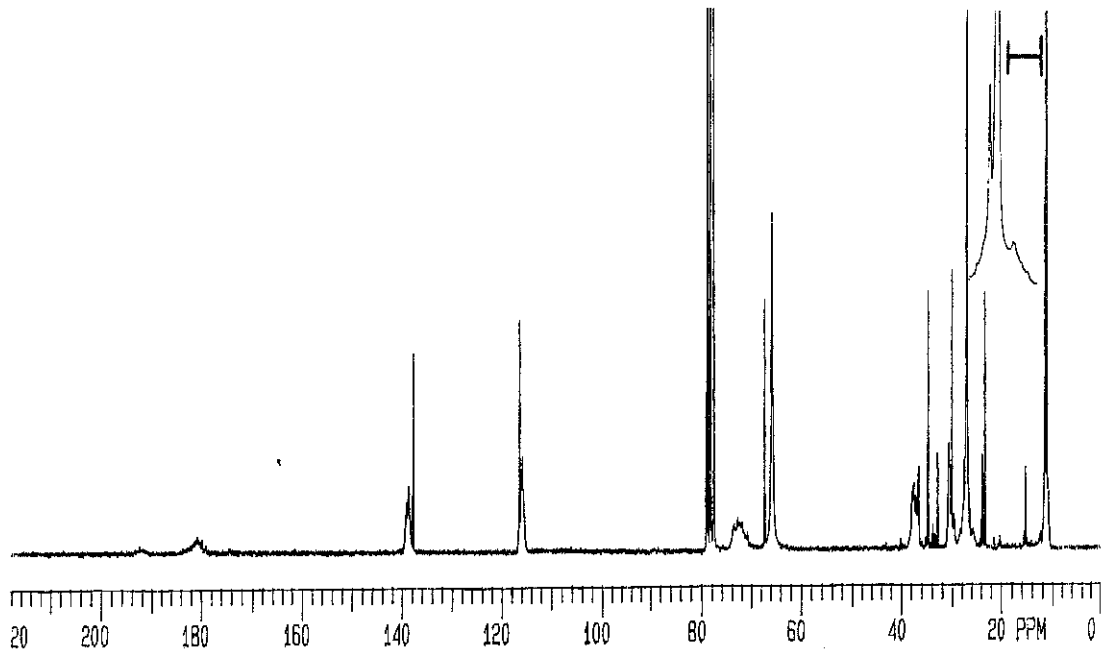
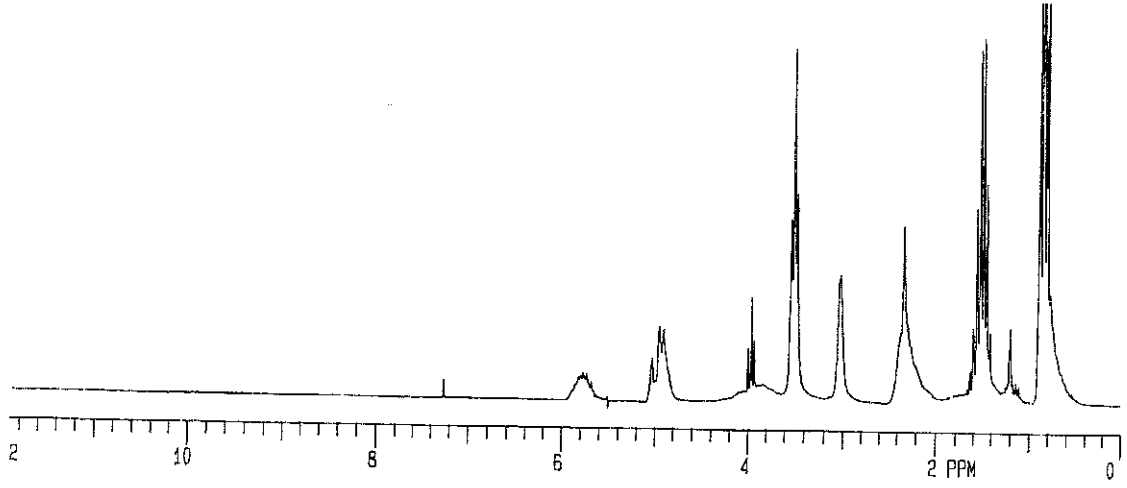
Grup	^1H NMR, ppm, (*)	^{13}C NMR, ppm, (+)
CDCl_3	7,1-7,2	79
DMSO-d_6		41-42

MERKEZİ ARAMA VE KÜTÜPHANE

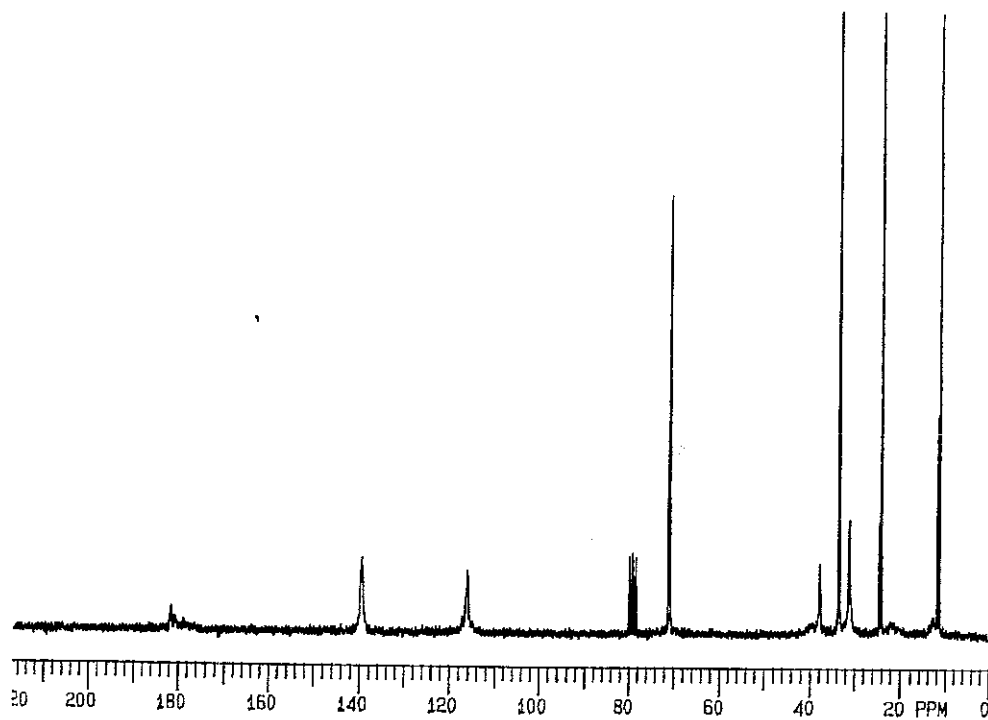
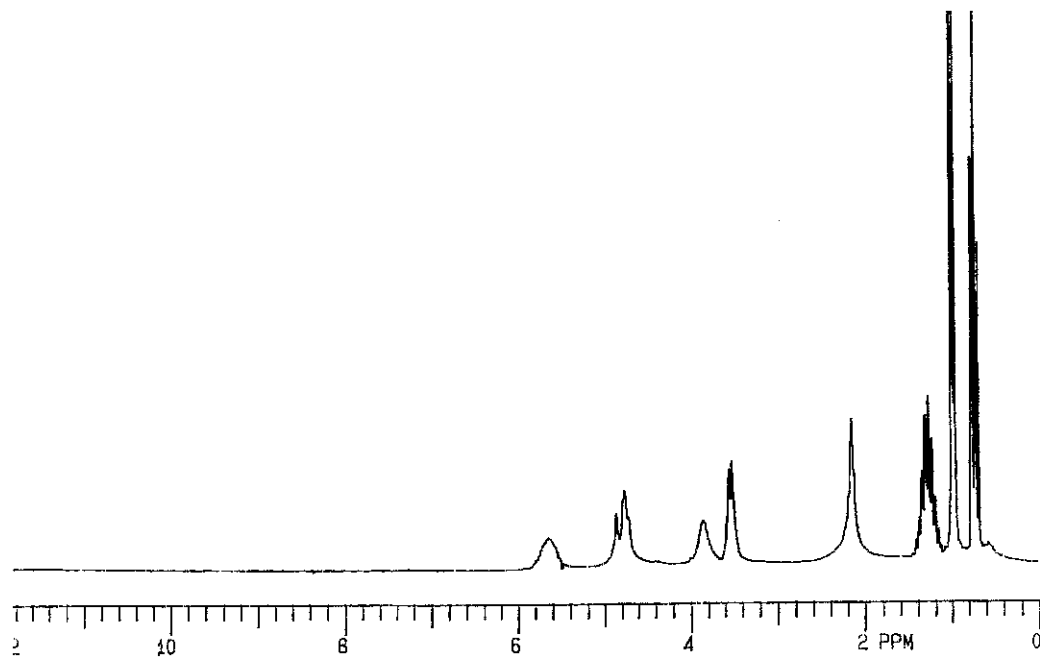
EK 2. $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_{3,4}(\text{AAA})_{0,6}$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları



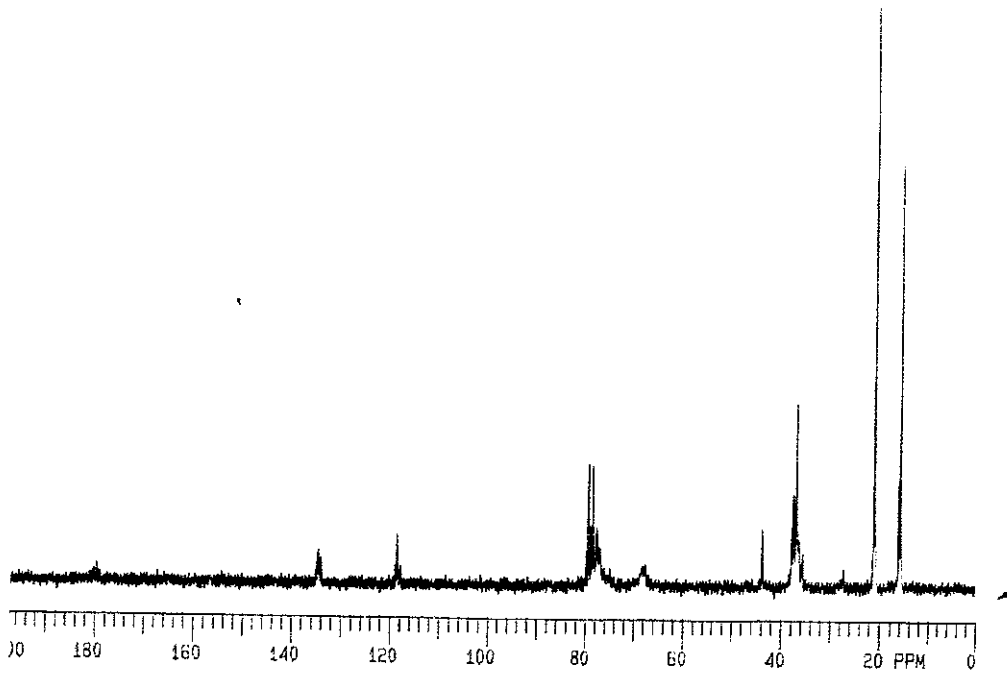
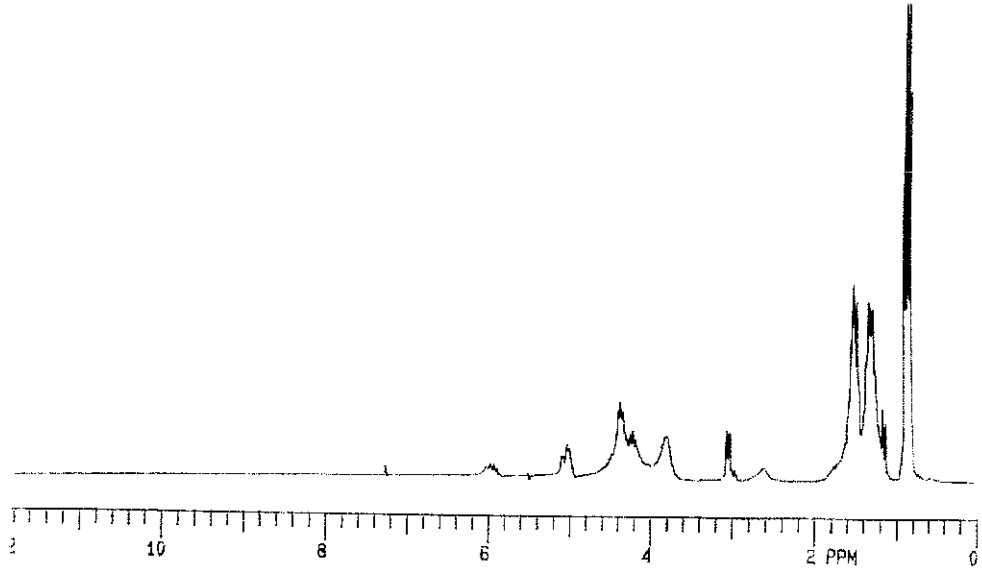
EK 3. $Zr(OPr^i)_{2,3}(AAA)_{1,7}$ kompleksinin 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları



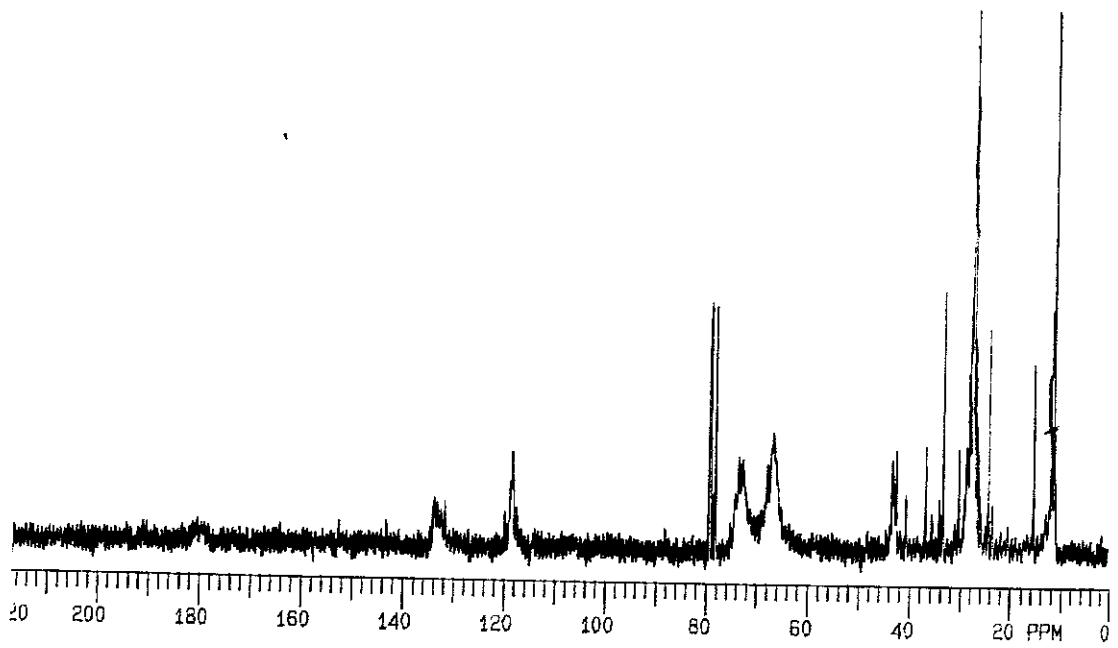
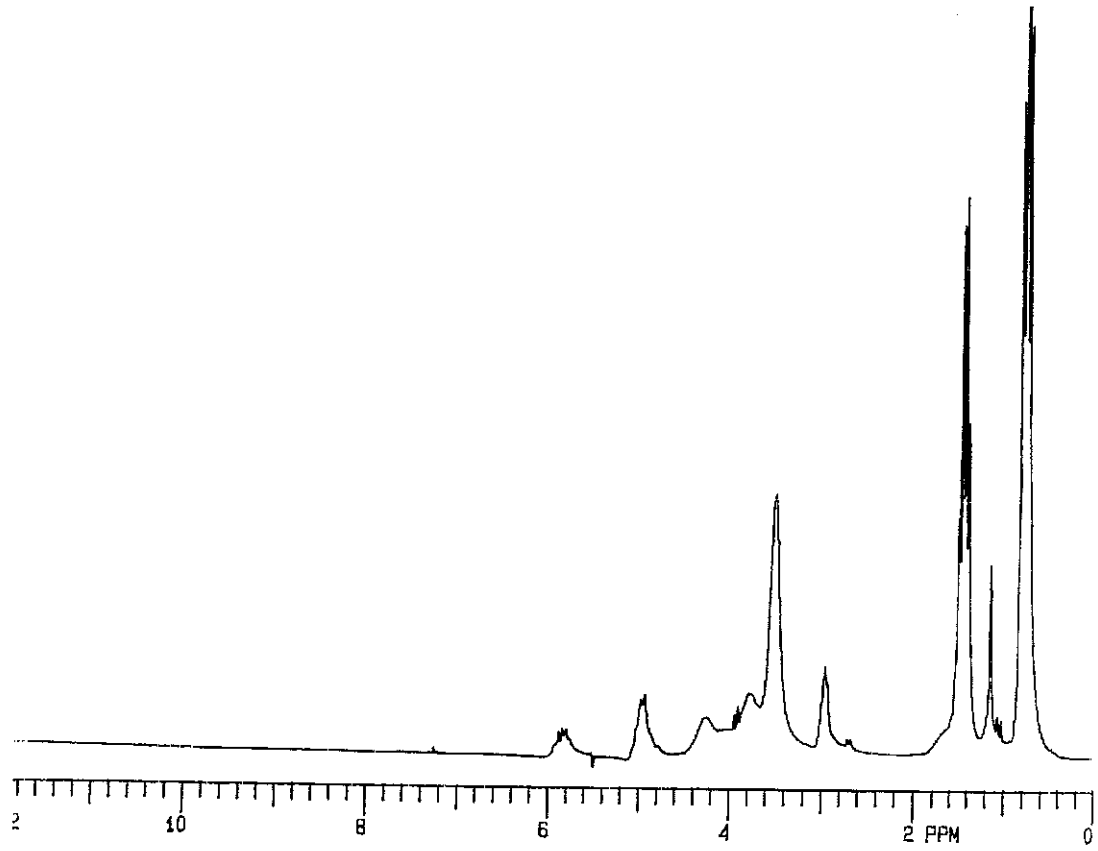
EK 4. $\text{Al}(\text{O}^t\text{Bu})_2(\text{AAA})_2$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları



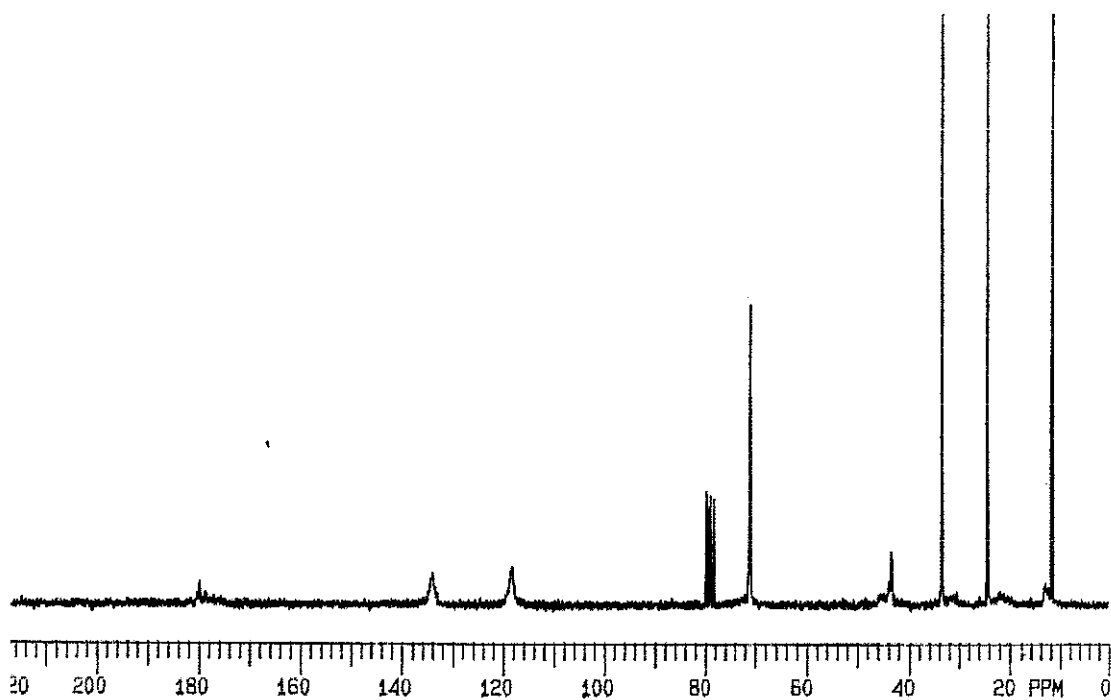
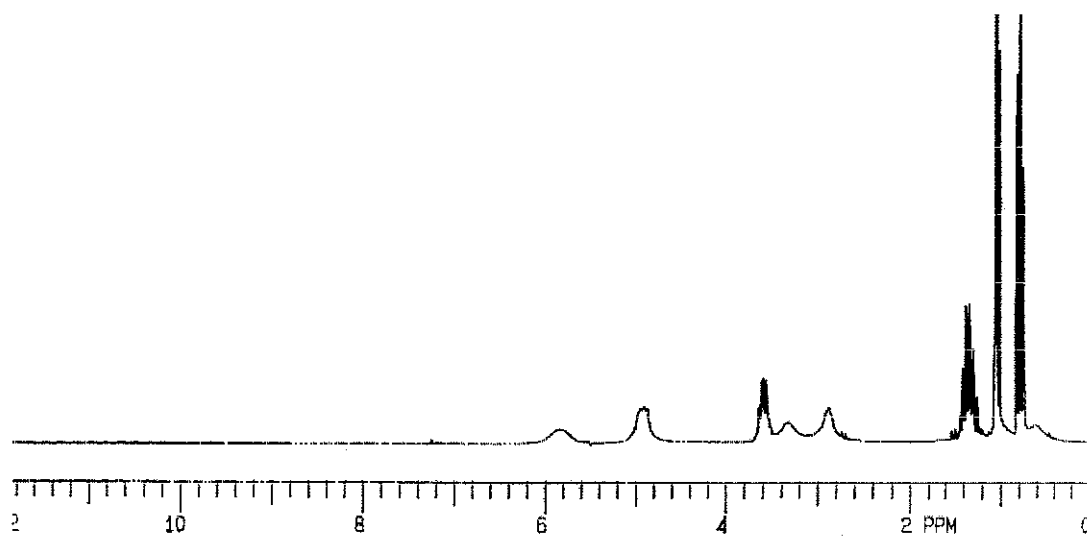
EK 5. $Ti(OBu^n)_{3,5}(VAA)_{0,5}$ kompleksinin 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları



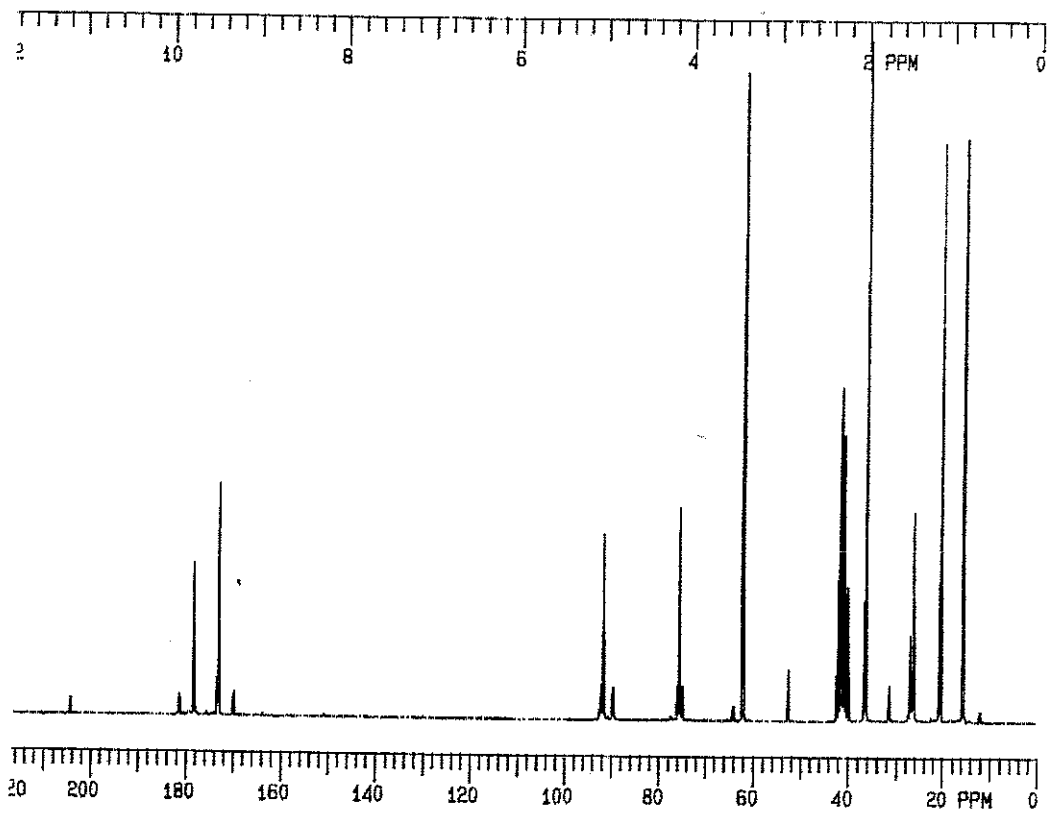
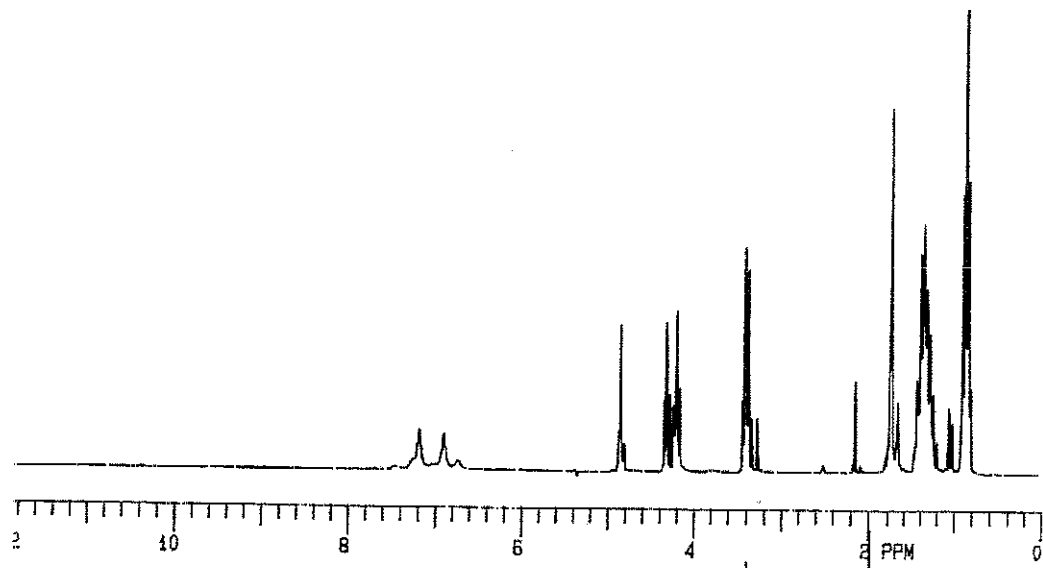
EK 6. $Zr(OPr^n)_{3,1}(VAA)_{0,9}$ kompleksinin 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları



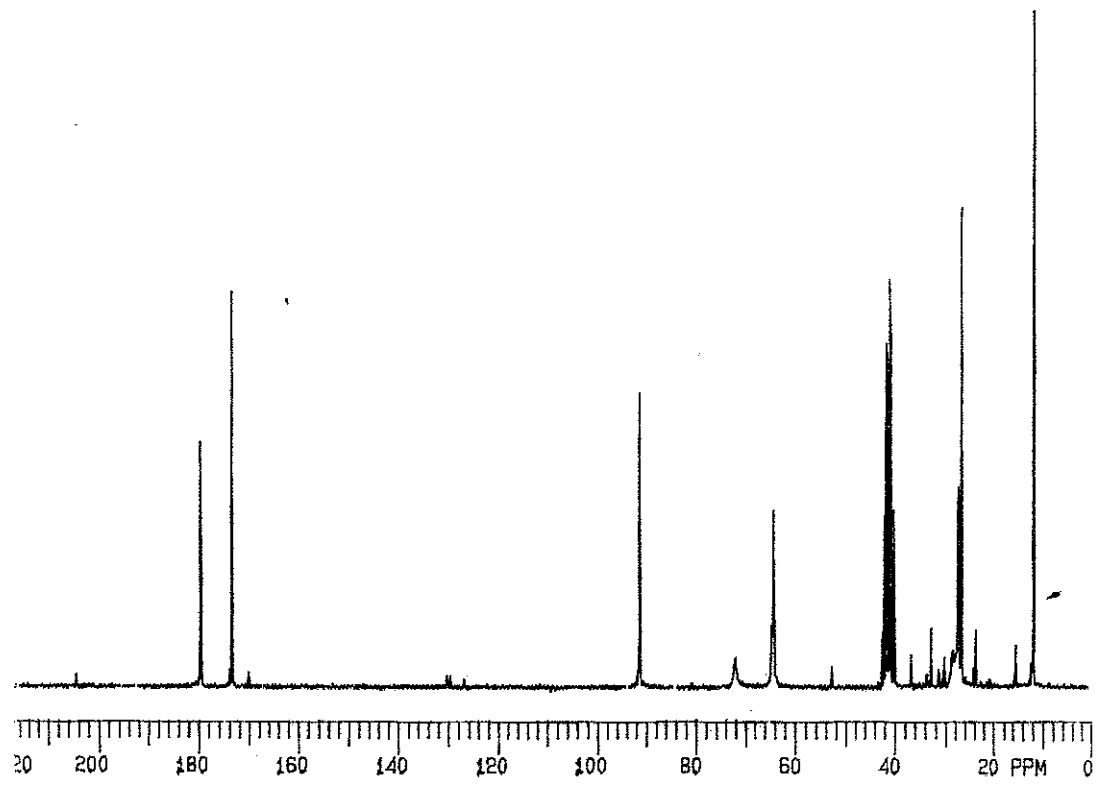
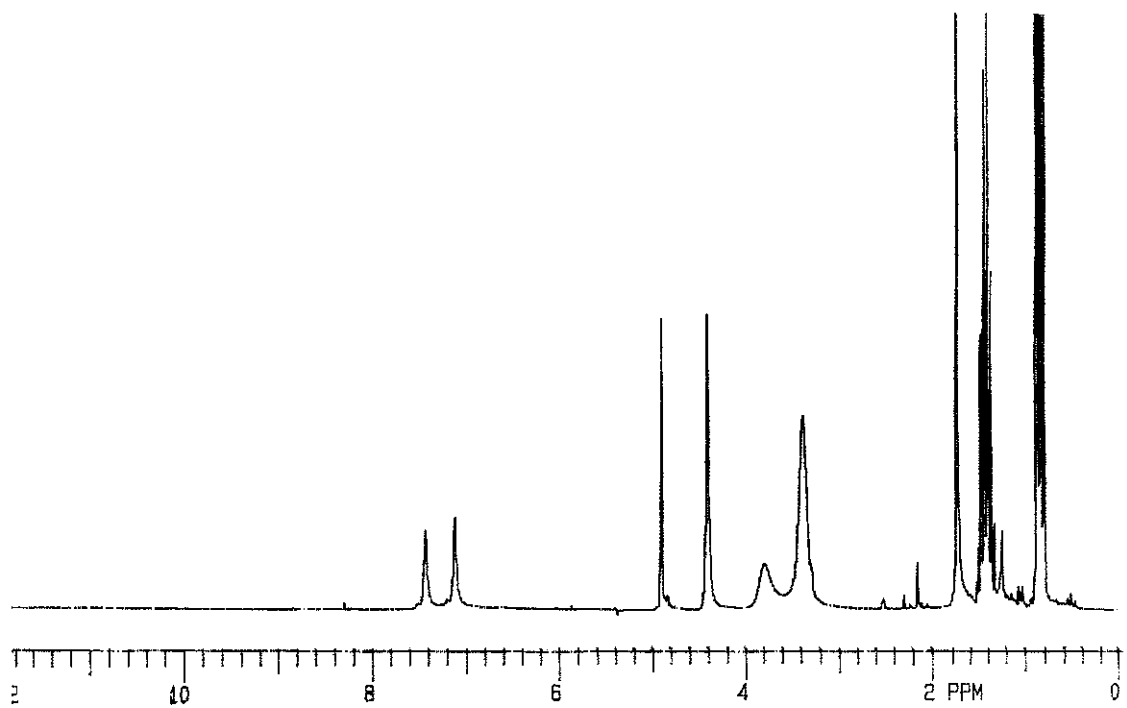
EK 7. $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_{1,1}(\text{VAA})_{1,9}$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları



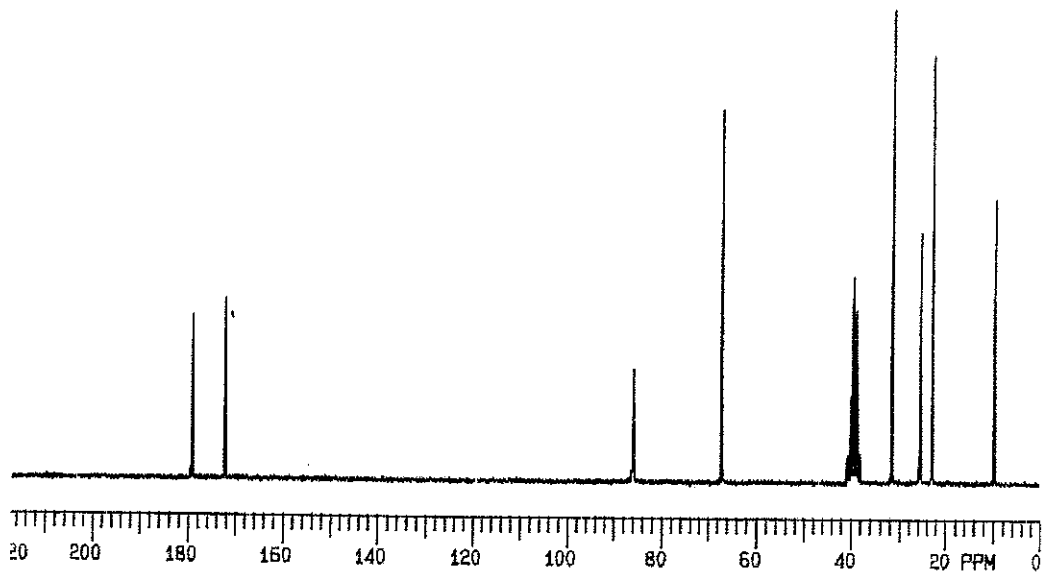
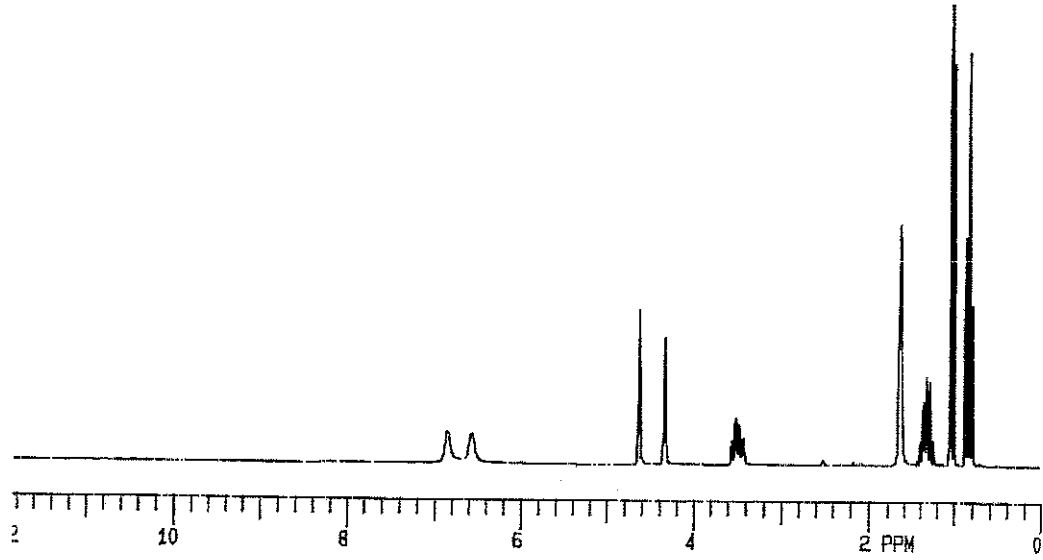
EK 8. $Ti(OBu^n)_{2,5}(AcAcN)_{1,5}$ kompleksinin 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları



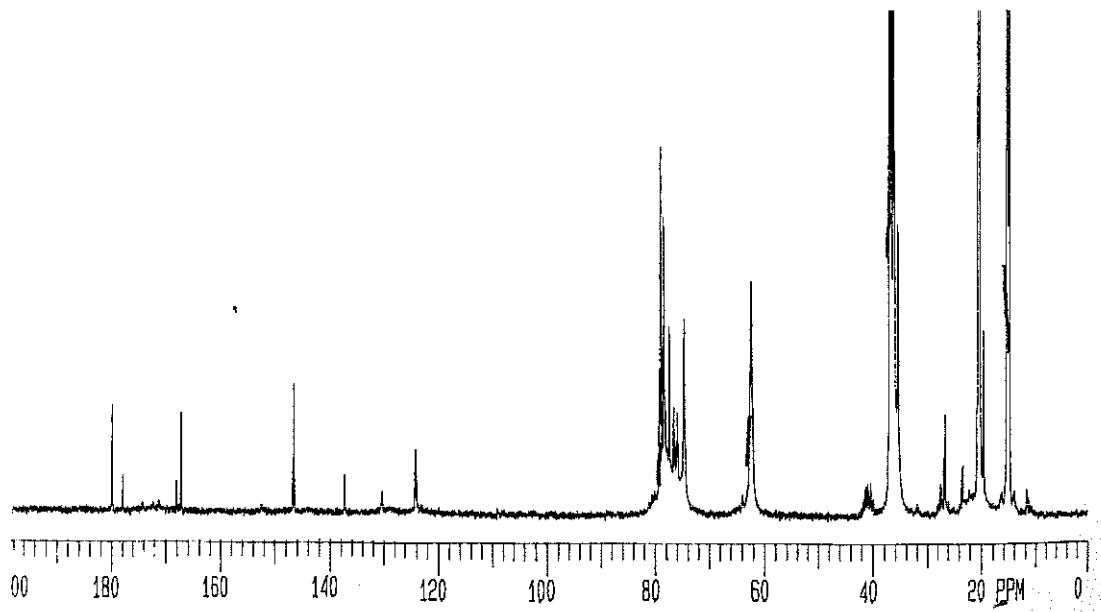
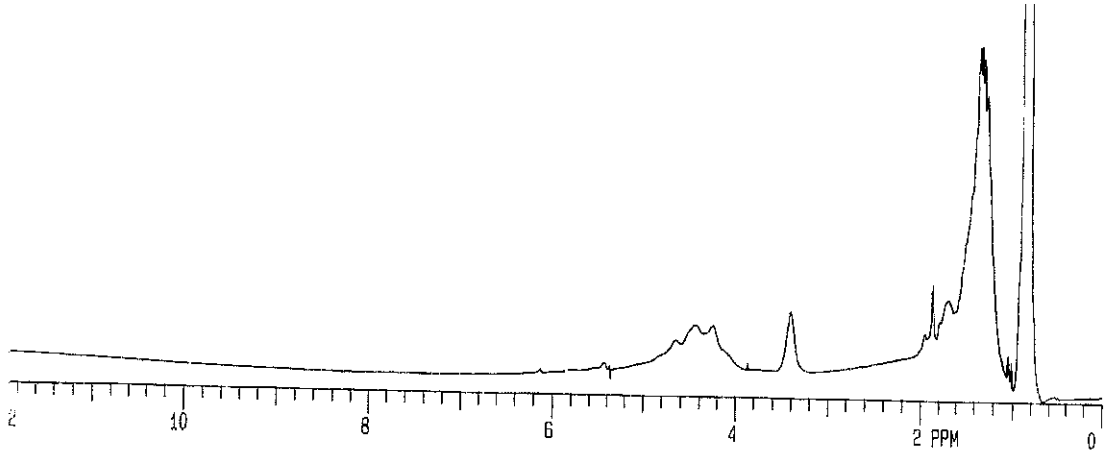
EK 9. $Zr(OPr^i)_{2,1}(AcAcN)_{1,9}$ kompleksinin 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları



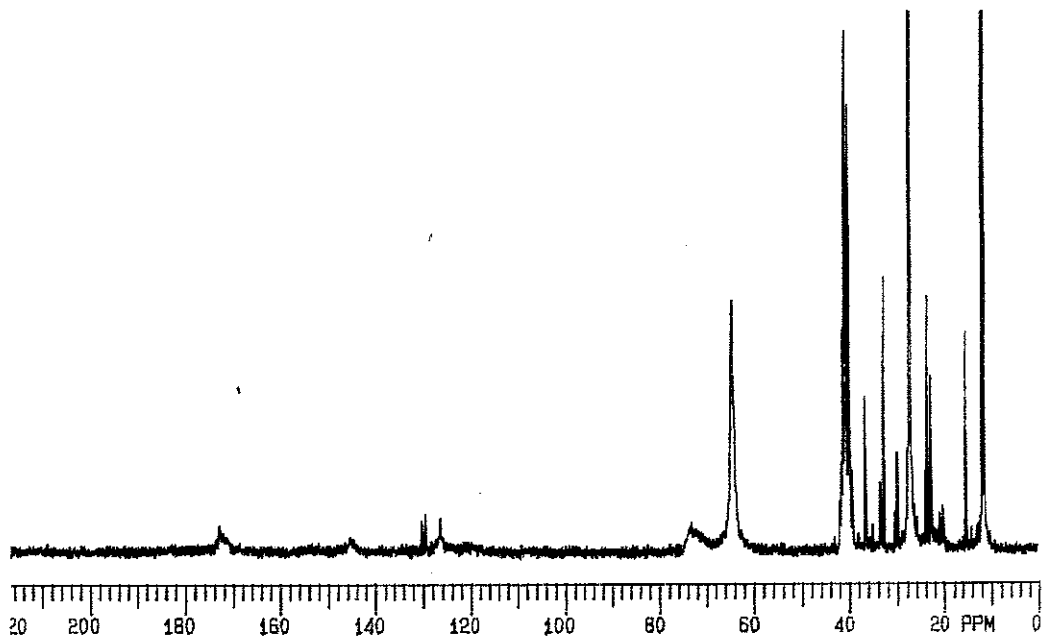
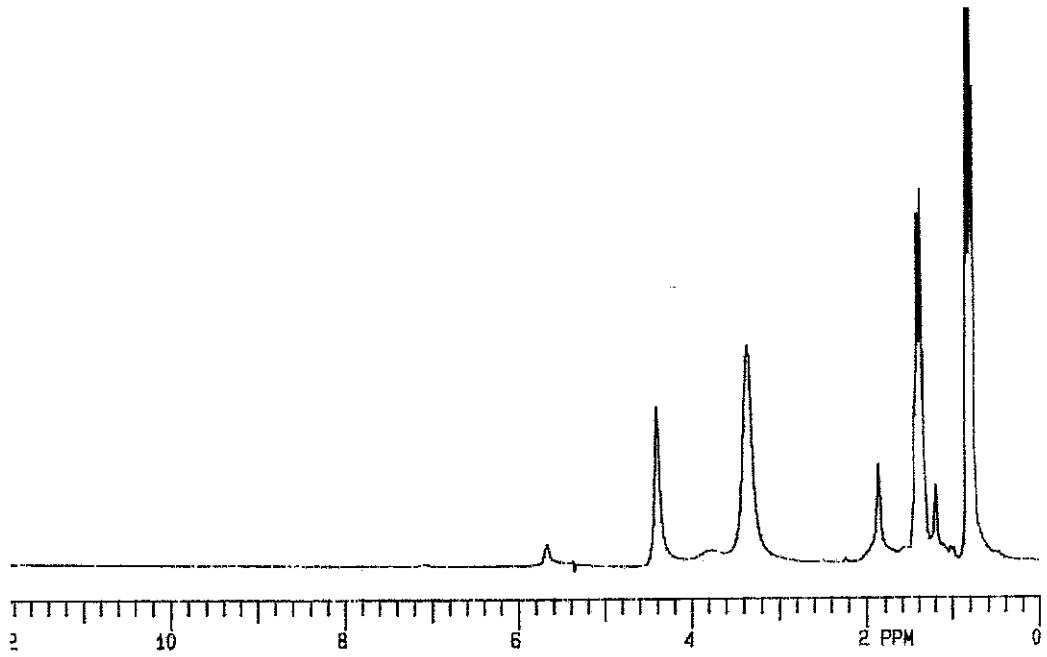
EK 10. $\text{Al}(\text{AcAcN})_3$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları



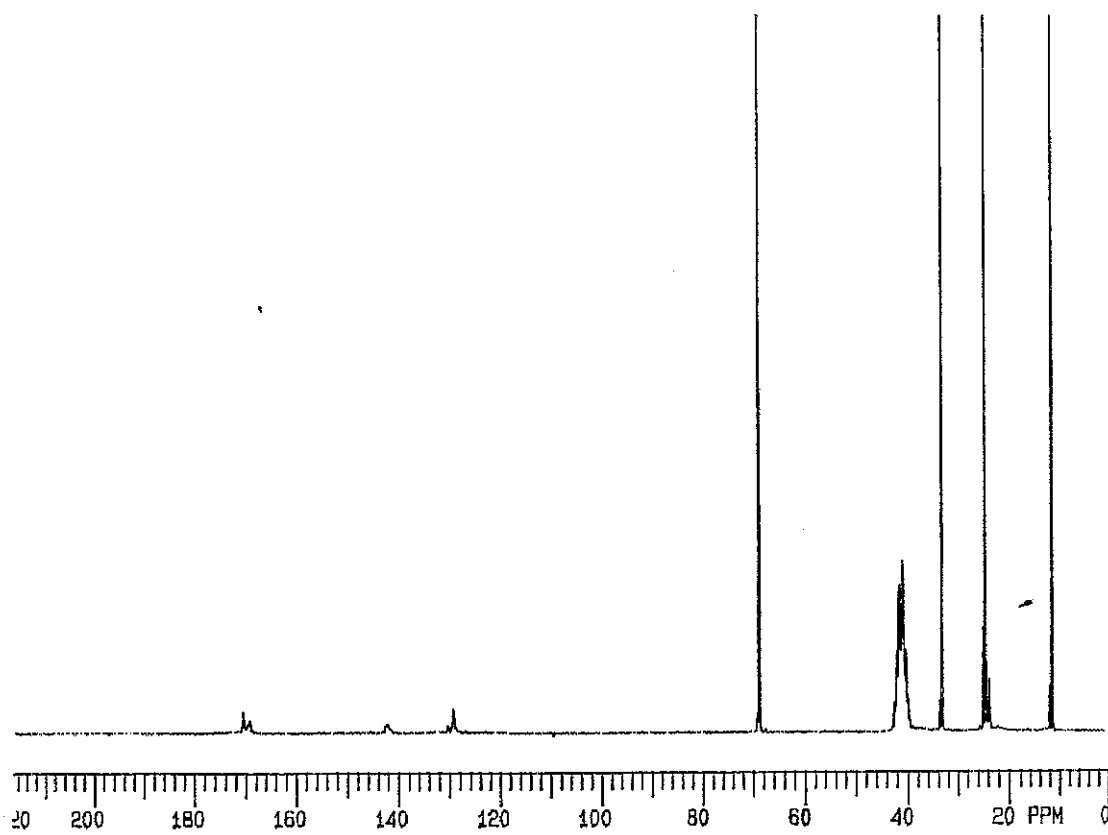
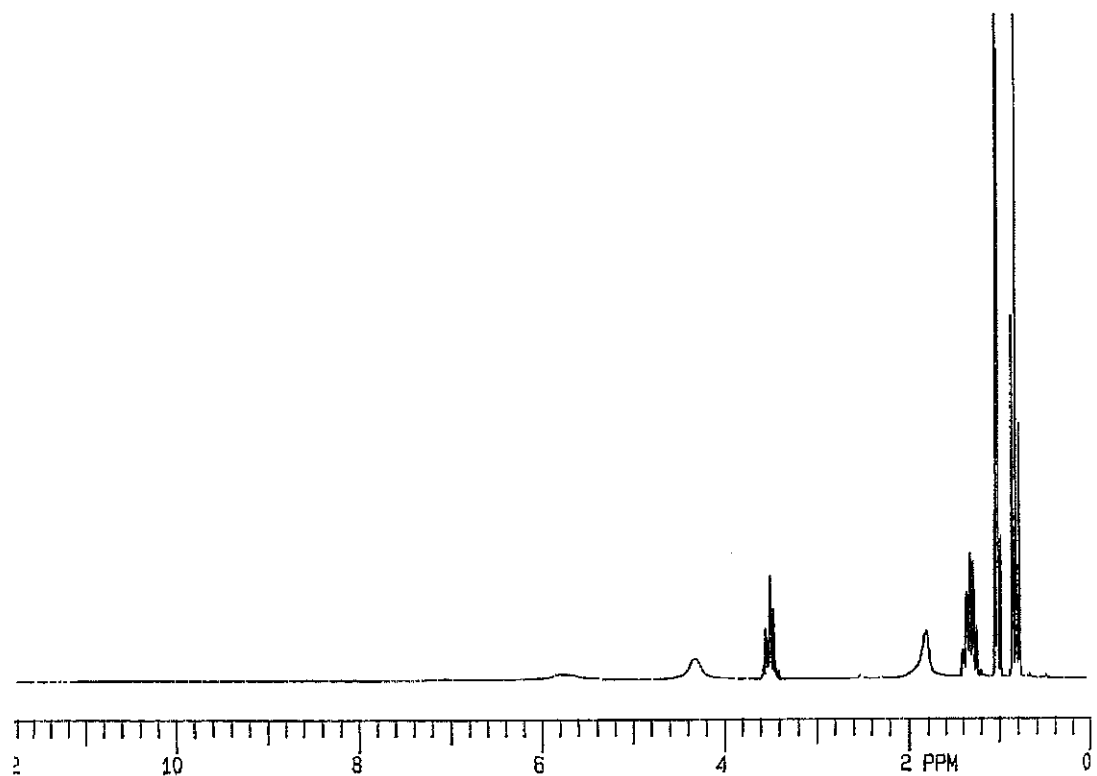
EK 11. $\text{Ti}(\text{O}^n\text{Bu})_{3,6}(\text{CA})_{0,4}$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları



EK 12. $Zr(OPr^n)_{2,7}(CA)_{1,3}$ kompleksinin 1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları



EK 13. $\text{Al}(\text{O}^s\text{Bu})_{1,6}(\text{CA})_{1,4}$ kompleksinin ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektrumları



ÖZGEÇMİŞ

Murat AKARSU, 1976 yılında İzmir Menemen'de doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Menemen'de tamamladı. 1993 yılında girdiği Akdeniz Üniversitesi Kimya Bölümünden kimyager ünvanı alarak 1997 yılında mezun oldu. Aynı yıl Akdeniz Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü bünyesinde yüksek lisans öğrenimine başladı. Halen aynı üniversitede araştırma görevlisi olarak çalışmaktadır.

AKDENİZ ÜNİVERSİTESİ
MERKEZ KÜTÜPHANESİ