

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ\*FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**SOL-JEL PROSESİ ile ZİRKONYUM TETRAPROPOKSİT'İN  
3-PENTENOİK ASİT ile KOMPLEKSLEŞTİRİLMESİ ve  
OLUŞAN ÜRÜNLERİN REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Kimyager Gamze BULUT**

168855

**Anabilim Dalı : Kimya**

**Tez Danışmanı : Yrd.Doç.Dr. Asgar KAYAN**

**MAYIS 2005**

**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ \* FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

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

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
Gamze BULUT**

**Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 27 Mayıs 2005**

**Tezin Savunulduğu Tarih : 13 Temmuz 2005**

**Tez Danışmanı**

**Üye**

**Üye**

**Yrd.Doç.Dr. Asgar KAYAN Doç.Dr.Sibel ZOR Yrd.Doç.Dr. Gülnur ARABACI**

(.....A. Kayan.....)

(.....Sibel ZOR.....)

(.....Gülnur Arabacı.....)

**MAYIS 2005**

**SOL-JEL PROSESİ ile ZİRKONYUM TETRAPROPOKSİT'İN  
3-PENTENOİK ASİT ile KOMPLEKSLEŞTİRİLMESİ ve  
OLUŞAN ÜRÜNLERİN REAKSİYONLARININ İNCELENMESİ**

Gamze BULUT

**Anahtar Kelimeler:** Sol-jel, zirkonyumtetrapropoksit, 3-pentenoik asit, silan katılması, hidroliz, iletkenlik, spektroskopi.

**ÖZET:**  $Zr(OPr^n)_4$ 'ün 3-pentenoik asit ile 1:1 molar oranda, reaksiyonu, propanol çözücüsünde, oda sıcaklığında sol-gel prosesi ile çalışıldı. Kompleksleşme,  $^{13}C\{^1H\}$ ,  $^1H$ -NMR ve FTIR spektroskopisi ile incelendi.  $^{13}C\{^1H\}$ ,  $^1H$ -NMR ve FT-IR spektrumları 3-pentenoik asit'in  $Zr(OPr^n)_4$  ile tamamen tepkidiğini gösterdi. Oluşan ürünün iletkenliği iletkenlik ölçer ile ölçüldü. Yeni ürün 1:4 oranında su ile hidroliz edildi ( $Zr(OPr^n)_4/H_2O$ ).

Hidroliz olmuş ürünlerin kararlılığı spektroskopik olarak incelendi. Hidroliz edildikten sonra, çalışılan reaksiyon koşullarında  $[Zr(OPr^n)_3(PA)]_n$  kompleksinden 3-pentenoik asit'in ayrışmadığı gözlenmiştir. Kompleksdeki C=C çift bağının katılma tepkimelerine ( trietoksisilan ve trietilsilan ) karşı aktifliği FT-IR spektroskopisiyle incelendi.

**COMPLEXATION OF ZIRCONIUM TETRAPROPOXIDE WITH  
3- PENTENOIC ACID BY SOL-GEL PROCESS AND INVESTIGATION OF  
REACTIONS OF RESULTANT PRODUCTS.**

Gamze BULUT

**Keywords:** Sol-gel, zirconiumtetrapropoxide, 3-pentenoic acid, silane addition, hydrolysis, conductivity, spectroscopy.

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

The stability of hydrolyzed product was investigated by spectroscopically. After hydrolysis, it was observed that no 3-pentenoic acid was released from the complex,  $[Zr(OPr^n)_3(PA)]$ , under the reaction conditions. The activity of the C=C double bonds toward addition reactions (triethoxysilane and triethylsilane) in the complex was investigated by FT-IR spectroscopy.

## ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜRLER

Yüksek lisansa başladığım günden beri gerek ders gerekse tez aşamamda her türlü desteğini gördüğüm , engin tecrübe ve bilgilerini benden esirgemeyen değerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Asgar KAYAN' a, hayatım boyunca her an yanımda olan sevgilerini ve desteklerini benden esirgemeyen, varlıklarından güç aldığım sevgili ailem'e ve tezimin yazım aşaması sırasında bana her anlamda yardımcı olan değerli arkadaşlarım Arş.Gör.Erhan MENDİ ve Arş.Gör.Hatice KİREMİTÇİ'ye katkılarından dolayı çok teşekkür ederim.

## İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
ÖNSÖZ ve TEŞEKKÜR.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	vii
TABLOLAR DİZİNİ.....	viii
BÖLÜM 1. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2. SOL-JEL PROSESİ.....	3
2.1. Sol-Jel Prosesinin Avantajları.....	7
2.2. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları.....	9
2.3. Sol-Jel Prosesinde Kullanılan Maddeler.....	9
2.4. Sol-Jel Prosesinin Kullanım Alanları.....	12
BÖLÜM 3. METAL ALKOKSİTLER (ALKOLATLAR).....	16
3.1. Metal Alkoksitlerin Tepkimeleri.....	17
3.1.1 Alkollerle Tepkimeleri.....	17
3.1.2. Organik Asitlerle Tepkimeleri.....	18
3.1.3. $\beta$ -Diketonlar ve $\beta$ -Ketoesterler İle Tepkimeleri.....	19
3.1.4. Glikoller İle Tepkimeleri.....	21
3.1.5. Metal Alkoksitlerin Hidrolizi.....	22
3.1.6. Silan Katılma Tepkimesi.....	24
BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM.....	29
4.1. Kullanılan Kimyasal Malzemeler.....	29
4.2. Kullanılan Aletler.....	29

4.3. Sol-Jel Prosesi ile Zirkonyum Tetrapropoksit'in 3-Pentenoik Asit ile Kompleksleştirilmesi ve Oluşan Ürünlerin Reaksiyonlarının incelenmesi.....	29
4.3.1. $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3\text{PA}]_n$ ' nın sentezi.....	29
4.3.2. $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3\text{PA}]_n$ ' nın hidrolizi.....	31
4.3.3. $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3\text{PA}]_n$ ' nın TREOS ile tepkimesi.....	31
4.3.4. $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3\text{PA}]_n$ ' nın TRES ile tepkimesi.....	32
BÖLÜM 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	34
KAYNAKLAR.....	49
ÖZGEÇMİŞ.....	52



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Sol'ün oluşum şeması.....	3
Şekil 2.2. Kontrollü büyüme reaksiyonları kullanılarak kristal yapıdaki nanopartiküllerin hazırlanması ve kullanılması.....	4
Şekil 2.3. Sol-jel teknolojinin işleyiş şeması.....	7
Şekil 3.1. Ti-alkoksit'in AAA ile kompleksleştirilmesi şeması.....	20
Şekil 3.2. Silikat grupları kullanılarak hibrit camların üretimi.....	24
Şekil 3.3. Alken hidrosilasyonu için Chalk ve Harrod mekanizması.....	26
Şekil 3.4. Siloksan-titanyum okso hibrit maddelerinin oluşumu için bir model.....	27
Şekil 5.1. Saf 3-pentenoik asit'in FT-IR spektrumu.....	34
Şekil 5.2. $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$ 'in FT-IR spektrumu.....	35
Şekil 5.3. Saf 3-pentenoik asit'in $^{13}C$ -NMR .....	37
Şekil 5.4. $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$ 'in $^{13}C$ -NMR spektrumu.....	38
Şekil 5.5. $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$ 'in $^1H$ -NMR spektrumu.....	38
Şekil 5.6. $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$ 'in hidroliz ürününün FT-IR spektrumu.....	40
Şekil 5.7. $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$ 'in hidroliz ürününün $^{13}C$ -NMR spektrumu.....	42
Şekil 5.8. $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$ 'in hidroliz ürününün $^1H$ -NMR spektrumu.....	42
Şekil 5.9. $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$ 'in hidroliz ürününün termogravimetriden sonraki FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 5.10. Saf $[(EtO)_3SiH]$ 'nin FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 5.11. $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$ 'in 1:1 oranında $[(EtO)_3SiH]$ ile tepkimesinin FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 5.12. Saf $Et_3SiH$ 'nin FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 5.13. $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$ 'in 1:1 oranında $Et_3SiH$ ile tepkimesinin FT-IR spektrumu.....	45



## TABLULAR DİZİNİ

Tablo 2.1. Sol-jel prosesinde kullanılan bazı bileşikler.....	11
Tablo 3.1. Fonksiyonel alkoksisilanların gruplandırılması.....	25
Tablo 3.2. Bazı organosiloksan gruplarına ait karakteristik infrared frekansları.....	28
Tablo 4.1. $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3\text{PA}]_n$ kompleksine ait iletkenlik verileri.....	31
Tablo 5.1. $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3\text{PA}]_n$ 'in FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	36
Tablo 5.2. $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3\text{PA}]_n$ 'in hidroliz ürününün FT-IR spektrumuna ait pik değerleri.....	41

## **BÖLÜM 1. GİRİŞ**

Son yıllarda üretilen yeni kimyasal ürünler her insanın yaşamına hem teknolojik hem de endüstriyel anlamda girmiş olup insanlar için vazgeçilmez birer ihtiyaç haline gelmiştir. Ancak yaşam standartlarındaki artış yeni gereksinimleri doğurmuş böylece kullanılan malzemelerden beklentiler de gün geçtikçe artmıştır. Endüstride bu beklentileri karşılamak için değişik yapısal malzemeler kullanılmaktadır. Bu yapısal malzemelerin en önemlileri metaller, seramikler ve polimerlerdir.

Seramiklerin, yüksek ısıya karşı dayanıklı ve kararlı olmalarına karşı yüksek yoğunlukları, yüksek sıcaklıkta oluşmaları ve çok kırılğan bir yapıya sahip olmaları, polimerlerin ise kimyasal olarak çok kolay işlenmeleri ve çok elastik (kopmaz,kırılmaz) bir yapıya sahip olmalarına rağmen yüksek ısıya karşı dayanıksız olmaları kullanım alanlarını sınırlamaktadır. Metaller de endüstriyel kullanımlarda avantajlarının yanında bazı dezavantajlar sergilemektedirler. Örneğin kolay aşınmaya uğramakta ve belli bir ısıya kadar dayanabilmektedirler.

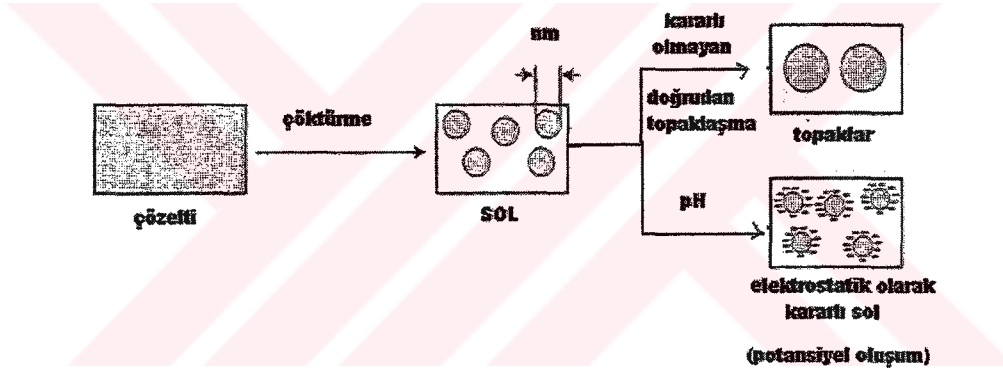
Bu malzemelerin daha iyi özelliklere sahip olabilmesi için değişik çalışmalar yapılmaktadır. Örneğin özel olarak üretilmiş aramid (poliamid türevleri) fiberler yüksek sıcaklığa dayanıklılığı, yüksek derecede sertliği ve düşük yoğunluklarından dolayı özellikle uzay gemilerinde uygulamada çelik ve cam fiberlerin yerini almıştır. Polimerlerin özelliklerinin ise, polimer ve seramik malzemelerin (silika, titanya, zirkonya, alumina, kalaydioksit gibi) birleştirilmesi ile geliştirilmesine çalışılmaktadır. Özellikle son on yılda polimer ve seramiklerin kombinasyonu ile organik-anorganik hibrit malzemelerin sentezlenmesi ve ürünlerin her iki malzemenin ortak özelliğini göstermesi gittikçe önem kazanmaktadır. Bu yeni malzemelerin (kompozit) hazırlanmasında kullanılan en önemli kimyasal yöntemlerden biri sol-jel prosesidir. Bu yöntemle yeni, yüksek performansa sahip organik-anorganik hibrit kompozitler kolaylıkla hazırlanabilir (Ahmad ve diğ.1997).

Bu çalışmada, Zirkonyum tetrapropoksit ile 3-pentenoik asit arasında reaksiyon gerçekleştirilerek yeni anorganik-organik hibrit bileşiklerin sentezlenmesi, oluşan ürünün hidrolitik kararlılığının araştırılması ve bu ürüne silan ilave edilerek Zr-O-C-Si bağlarını içeren ağ yapılı bileşiklerin hazırlanması amaçlanmış aynı zamanda oluşan ürünün iletkenliğinin ve kırılma indisinin ölçülmesi de sağlanmıştır.



## BÖLÜM 2. SOL-JEL PROSESİ

Sol-jel prosesi bir sıvı “sol” sisteminin bir katı “jel” sistemine geçişini içerir. Sol, sıvı faz içerisinde birkaç yüz nm büyüklükteki katı partiküllerin asılı kalmasıyla oluşur. Katı makromoleküllerin sıvı faz (çözücü) içine daldırılmasıyla, yeni faz içinde (jel) tanecikler yoğunlaşır (Sayılkan 1992).

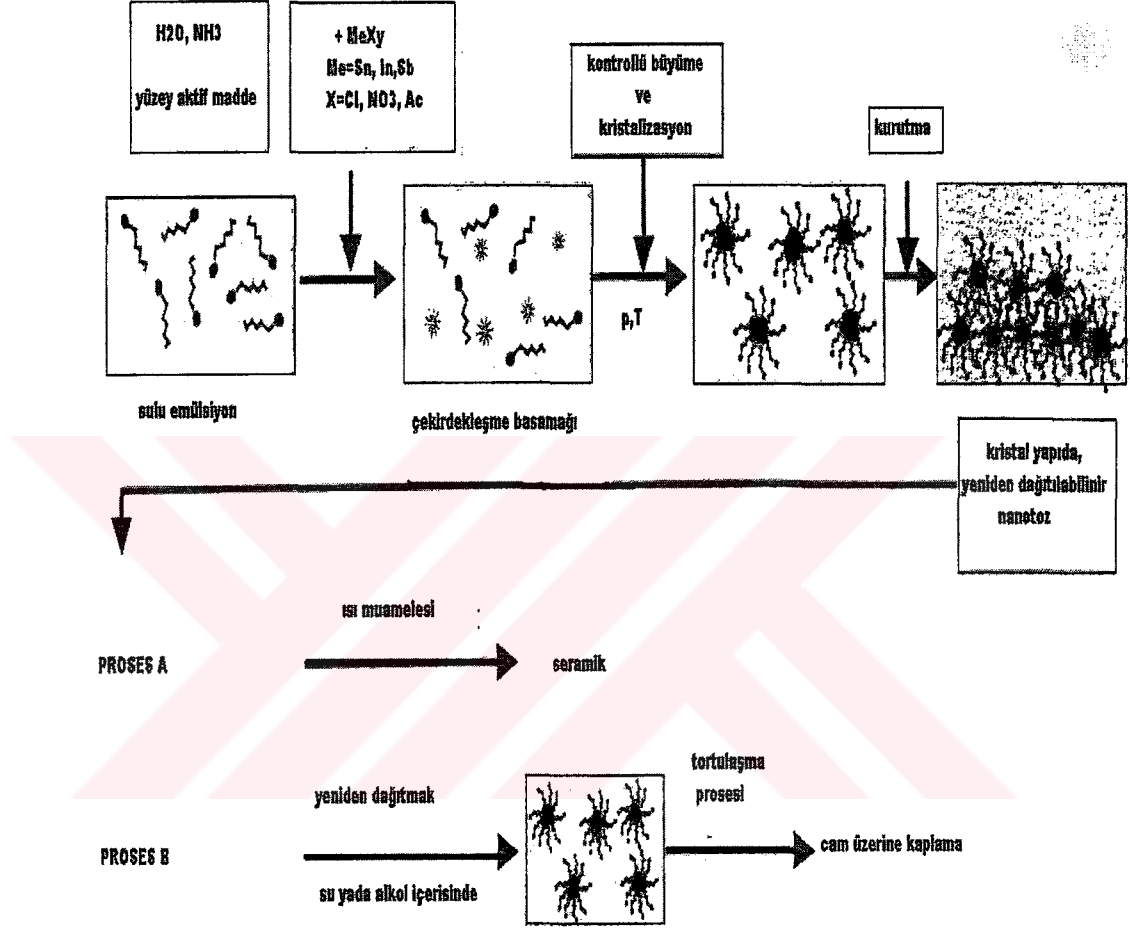


Şekil 2.1. Sol'ün oluşum şeması (Schmidt 1996)

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

Sol-jel malzemelerine duyulan ilgi onların kolloid durumunun malzeme üretimde sağladığı kolaylıklardan kaynaklanır.

Sol-jel prosesinin uygulanmasıyla, çok değişik biçimlerde cam ve seramik malzemeler üretmek mümkündür.



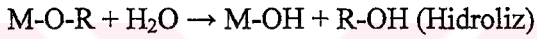
Şekil 2.2. Kontrollü büyüme reaksiyonu kullanılarak kristal yapıda nano partiküllerin hazırlanması ve kullanılması (Goebbert ve diğ.1999).

Sol-jel prosesinin temeli anorganik polimerizasyon reaksiyonları üzerine kurulmuştur.

Sol-jel bir çözücü içinde bulunan metal okso polimerlerin büyüüp gelişmesinden faydalanarak makro moleküllerin elde edilebildiği bir yöntemdir (Sanchez ve Ribot 1994).

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

Sol-jel prosesinde hidroliz, metal alkoksit'in metal hidroksit üzerinden metal oksite çevrildiği temel reaksiyondur. Hidroliz kontrol edilerek oksitin şekillenmesi sağlanabilir.

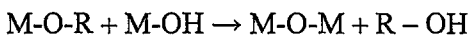


Reaksiyon üç adımda gerçekleşir:

- A) Su molekülünün oksijen atomu vasıtasıyla metale nükleofilik saldırısı,
- B) Metalin -OR grubuna sudan proton transferi,
- C) R-OH molekülünün salınması.

Hidroliz oluşur oluşmaz kondenzasyon reaksiyonları, hidroksitlerin yada hidrat oksitlerin şekillenmesine yol açar. Kondenzasyon reaksiyonları vasıtasıyla hidrolizden gelen hidroksi grup kullanılarak dallanmış oligomerler ve polimerlerin oluşumu sağlanır. Deney koşullarına bağlı iki alternatif reaksiyon bulunmaktadır. Bunlar :

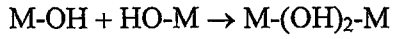
- Oksolasyon (oksijen köprülerinin oluşumu):



(R: H yada alkil grup)

Hidroliz gibi oksolasyon da  $H_2O$  yada  $R-OH$ ' in ayrışmasıyla meydana gelen üç adımda gerçekleşen nükleofilik substitusyon reaksiyonudur. Genelde, stokiyometrik hidroliz oran ( $h=H_2O/M<2$ ) iki'nin altında alkolün meydana geldiği kondenzasyon tercih edilir. Suyun olduğu kondenzasyon için daha büyük hidroliz oranı ( $h>>2$ ) tercih edilir.

- Olayon (hidrokso köprülerinin oluşumu) :



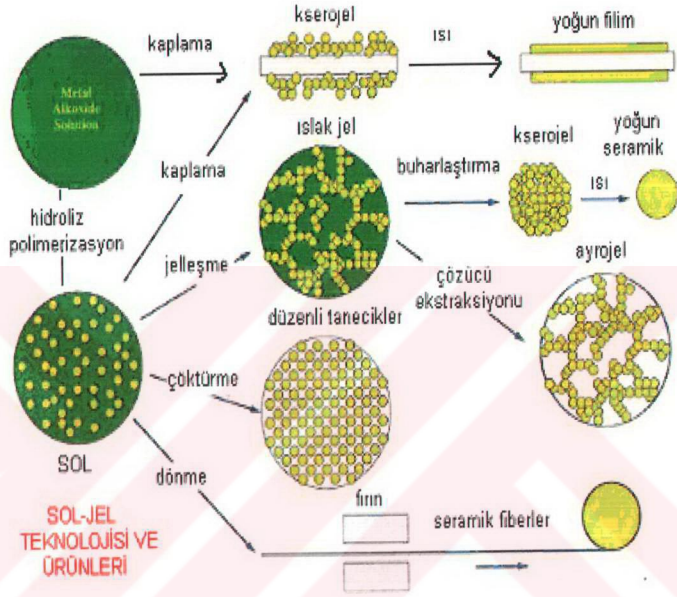
Olayon, metalik merkezin koordinatı tamamen doyurulmadığında meydana gelebilen bir nükleofilik katılmadır ( $N-Z>0$ ). Nükleofilik hidrokso grup metalin doymamış koordinat alanına girer. Bu reaksiyonda hidroliz basamağında tanımlanan (B basamağı) proton transferine ihtiyaç yoktur ve ayrılan gruba (C basamağı) izin verilir. Sonuç olarak olayon'nun kinetiği her zaman oksalasyon'un kinetiğinden daha hızlıdır. Çünkü B ve C basamaklarına gerek yoktur.

Bu üç reaksiyon (hidroliz, oksolasyon ve olayon) metal okso makromoleküler ağına içine metal alkoksit çıkış maddelerinin transferini içerir. Oluşan ağına yapı ve biçimi her bir reaksiyonun bağıl katkısına bağlıdır (Sanchez ve Ribot 1994).

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

- Düşük viskoziteye sahip metal türevli (organik-anorganik) çıkış maddelerinin uygun bir çözücünde çözülmesi ile homojen çözeltilerinin hazırlanması,
- Gerekli maddelerin eklenmesiyle, kimyasal homojenliği sağlamak için sol oluşturulması,
- Sol üzerinden kondenzasyon reaksiyonları oluşturularak karışımın jel durumuna geçirilmesi,

- Bu jelin uygun işlemlerden geçirilmesiyle (ısı gibi) tasarlanan malzemeye (cam, seramik...vb) ulaşılması (Mehrotra 1989).



Şekil 2.3. Sol-jel teknolojisinin işleyiş şeması

### 2.1. Sol-Jel Prosesinin Avantajları

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



- Reaksiyonlar, basit düzeneklerde gerçekleştirilir.
- Reaksiyonlar, atmosferik ortamda gerçekleştirilir; genelde argon, azot gibi inert bir ortama ihtiyaç duyulmaz.
- Reaksiyonlar, düşük sıcaklıklarda (oda sıcaklığı) gerçekleşmektedir. Düşük sıcaklık uygulanması ile organik moleküller yada boyar maddeler kolaylıkla oksit jel ağına sokulabilmektedir. Kullanılan organik grup jelleştikten sonra değişmeden kaldığı için, metal organik biriminin modifikasyonu sonucu yeni polimerleri oluşmaktadır. Gelişmiş ve karmaşık fabrikasyon teknolojilerinde cam, seramik, cam-seramik gibi malzemelerin hazırlanmasında genellikle yüksek sıcaklık kullanılır. Ancak bu şekilde malzemelerin hazırlanması sırasında fiziksel ve kimyasal özelliklerinde meydana gelen değişiklikler kontrol altında tutulamamaktadır. Bu da istenilen teorik yapısal değerlere ulaşılmasını zorlaştırmaktadır ( Sayılkan 1992).
- Çıkış maddelerinin sıvı çözeltileri kullanılarak moleküler seviyede homojenleşme sağlanmaktadır.
- Reaksiyonların akışı üzerinde etkili olan parametrelerin (çözücü,sıcaklık...vb) kontrol edilmesi ile, elde edilecek ürünün özellikleri kontrol edilebilmektedir.
- Çok bileşenli homojen sistemler hazırlanabilmektedir.
- Metal alkolatların başlangıç maddesi olarak kullanılması, sentezlenen ürünün saflığının yüksek olmasını sağlar.
- Bu yöntemle, elyaf, film, kaplama maddelerinin sentezi mümkündür (Brinker ve diğ.1982, Schmidt 1988). Sollerin viskozitelerinin düşük olması ince kaplama filmlerinin hazırlanmasını çok kolaylaştırmaktadır.
- Jellerin kontrollü ısıtılması, gözenekleri kontrol edilebilen seramik ve kristal olmayan çok ince tanecikli katıların oluşmasını sağlar. Gözeneklerin anorganik-

organik maddelerle doldurulması sonucu kompozitler oluşur (Mckenzie 1984). Metal alkolatların doymamış organik şelat ligantlarla modifiye edilmesi ile yeni bileşikler sentezlenir, bunların polimerleştirilmesi ile de yeni özelliklere sahip polimerler elde edilir (Phillip ve Schmidt 1984).

- Bu prosesle hazırlanan ürünler hem ekonomiktir hem de uygulama alanları çoktur. Örneğin Almanya’da sol-jel prosesi ile camların kaplanması kullanılmak üzere maliyeti düşük olarak hazırlanan ürünler elde edilmiştir (Dislich ve Husmann 1981).

## **2.2. Sol-Jel Prosesinin Dezavantajları**

Her sentez yönteminde olduğu gibi sol-jel yönteminde de çok fazla olmamakla birlikte bazı dezavantajlar bulunmaktadır. Bunlar;

- Yüksek sıcaklıkta hidroksil veya organik grupların uzaklaştırılması sonucu, gözenek konsantrasyonu artmakta, jeller kurutulurken bu gözenekler iç içe girerek büzülebilmekte ve daralabilmektedir. Bu, özellikle kaplamalarda istenilmeyen bir olaydır.
- Bazı başlangıç maddelerinin pahalı olması, dezavantaj olarak düşünülebilir. Fakat sol-jel prosesinde hammadde çok küçük oranlarda kullanıldığından bu büyük bir dezavantaj olarak görülmemelidir.

## **2.3. Sol-Jel Prosesinde Kullanılan Maddeler**

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

- Tuzlar: Asetatlar, nitratlar, formiyatlar gibi kolay iyonlaşan tuzlar ile,  $ZrO(NO_3)_2$  gibi ağ oluşturan tuzlar kullanılabilirler.
- Oksitler: Özellikle ağı modifiye edebilen ( $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$  gibi) oksitler tercih edilir.
- Hidroksitler
- Kelat ligantlar:  $\beta$ -diketonlar,  $\beta$ -ketoesterler, dioller.
- Aminler: 3-Aminopropiltrimetoksisilan, N-(2-aminoetil)-3-inotrimetoksisilan.
- Açılalar: Asetil, metakril.
- Alkoksitler:  $Ti(OEt)_4$ ,  $Zr(OBu^n)_4$  ...gibi Alkoksitler, sol-jel prosesinde kullanılan hemen hemen en önemli çıkış maddeleridir. Bunların temel kimyaları çok iyi bilinmektedir (Bradley ve diğ. 1978).

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

Tablo 2.1. Sol-jel prosesinde kullanılan bazı bileşikler

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

#### 2.4. Sol-Jel Prosesinin Kullanım Alanları

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

- Sol-jel kaplamalar
- Organik gruplarla modifiye edilmiş sollar
- Elektroseramikler
- Cam ve seramik
- Mikroküreler
- Fiberler
- Refraktörler
- Elektronik materyaller
- Biyomateryaller
- Kompozit materyaller
- Filtre ve membran

#### ❖ Sol-jel kaplamalar:

Metal alkolatlar kullanılarak çelik yüzeylerin, yüksek ısıya, paslanmaya ve korozyona karşı direnç göstermelerini sağlamak amacıyla, yüksek ısıya dayanıklı seramik kaplama maddeleri sentezlenmiştir (Murakami ve diğ. 1988). Cam yada seramik-cam malzemelerin ısıya karşı dayanıklı olmalarını sağlamak amacıyla boyar kaplama maddeleri (Nishihara ve Thunashima 1987) ; metal yüzeyine kolayca yapışarak esneklik kazandıran, yüksek ısıya ve kimyasal etkilere dayanıklı seramik kaplama maddeleri (Tabata ve diğ. 1986); yüzeylerin su etkisinden korunmasını sağlamak amacıyla metal alkolat türevlerinden hazırlanmış kaplama malzemeleri (Yoldaş 1975) ; epoksisilan bileşikleri kullanılarak, maddeleri ısı etkisinden korumak amacıyla demir (II) ve vanadyum (IV) içerikli silika-jel kaplama maddeleri (Hutter ve diğ. 1986); fotoğraf endüstrisinde film kaplama maddesi olarak, yarı iletken özelliğe sahip  $V_2O_5$  tabakaları (Sanchez ve diğ. 1983); polietilentetraftalatın aşınmaya karşı direnç göstermesi ve esneklik kazanması için, anorganik-organik

polimer (ormocer) kaplama maddeleri (Nass ve diğ. 1990); elektronik alanda, cam yapımında ve yüzey kaplamada kullanılarak, mekaniksel, elektriksel ve ısıl etkilere dayanıklı yeni seramik maddeler üretilmiştir (Schmidt 1988 ve Sayılkan 1992).

Geçirgen ve yansıma karakterlerine sahip optik sistemler, sol-jel prosesiyle yapılan arayüzey kaplamaların uygulamalarıyla açıklanabilirler. Bu amaçla sol-jel prosesi, optiksel SiO<sub>2</sub> ve TiO<sub>2</sub> kaplamaların hazırlanmasında kullanılmıştır. Sol-jel tekniği camların (3x12m büyüklüğüne kadar) NIR reflektif veya antireflektif (AR) kaplamaların yapılmasında, renk filtreleri gibi büyük alanların hazırlanmasında ve arayüzey filtrelerinin hazırlanmasında uygulanan endüstriyel bir prosestir(Mennig ve diğ. 1999).

#### ❖ **Organik gruplarla modifiye edilmiş soller:**

Bunlar organik grup içeren anorganik oksit sollerini içerir (Örneğin, poliorgano siloksanların, Ti, Zr ve Al alkoksitlerle çözelti içerisindeki sollerini).Sol-jel prosesiyle hazırlanan bu soller geniş kullanım alanı bulunan malzemelerdir. Daha çok kaplamacılıkta kullanılırlar. Bunun da başlıca nedeni, kaplamada kullanılan daldırma tekniğinin, kompleks yüzeylerinin kolayca kaplanmasını sağlamasıdır. Bir diğer neden ise, çok küçük miktarlarda hammadde gerektirdiğinden, ucuza mal olmasıdır.

#### ❖ **Elektroseramikler:**

LiNbO<sub>3</sub>, NaNbO<sub>3</sub>, KNbO<sub>3</sub> ferro-elektrik seramik, CaTiO<sub>3</sub>, SiTiO<sub>3</sub>, BaSnO<sub>3</sub>

#### ❖ **Cam ve Seramik:**

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

İkili oksit sistemler:

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

SiO<sub>2</sub>-CaO... vb

Üçlü oksit sistemler:

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>O...vb

Çoklu oksit sistemler:

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K<sub>2</sub>O-Na<sub>2</sub>O

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O

SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>...vb örnekler verilebilir (Jones 1989).

#### ❖ **Mikroküreler:**

Sol-jel prosesi ile yapılan çalışmalardan hazırlanan silika mikrokürelerdir (Kolbe 1956 ve Sakka 1982). Silikanın çözelti içerisinde koloidal olarak dağılması sonucu, SiO<sub>2</sub> çubuklar ve tüpleri hazırlanmıştır (Rabinovich 1986). Bu silika içerikli ürünler optik amaçlı uygulama alanına sahiptirler.

#### ❖ **Fiberler:**

Sol-jel prosesini kullanarak Sakka aşağıda listelenen fiberleri üretmiştir.

TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (10-50 wt % TiO<sub>2</sub>)

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (10-30 wt % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (10-33 wt % ZrO<sub>2</sub>)

Na<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> (25 wt % ZrO<sub>2</sub>) (Sakka 1985).

#### ❖ **Refraktörler:**

Sol-jel prosesi refraktörlerin üretiminde uzun yıllardan beri kullanılmaktadır. Örneğin alümina hazırlanmasında, polimerik jel [AlCl(OH)<sub>3-x</sub>]<sub>n</sub> (x=0,4-0,8), hidrolize olmuş klorür bileşiğinden hazırlanabilir (Isherwood ve Palfreyman 1969).

#### ❖ **Elektronik materyaller:**

Ormosil içeren lityum tuzları, Na ve Li zirkono-silikofosfatlar ve  $V_2O_5$ ,  $WO_3$  gibi geçiş metal oksit jellerden elektronik materyaller hazırlanabilir. Camlar ve seramikler de elektronik uygulamalar için kullanılabilir (Jones, 1989).

#### ❖ **Biyomateryaller:**

Önceleri gen taşıyıcısı olarak, poli etilen imin kullanılmakta iken günümüzde nano boyuttaki toksit etkisi olmayan  $SiO_2$  kullanılmaktadır. Kalsiyum fosfattan üretilen hidroksiapatit titanyum dolgu maddesinin kaplanmasında ve bu maddenin mükemmel biyo uygunluğu ve hücre aktivitesinden dolayı ortopedi ve diş alanında kullanılmaktadır (Tkalcec ve diğ. 2001).

#### ❖ **Kompozit materyaller:**

Sol-jel prosesi ile, gözenekli jellerin gözenekleri metakrilat polimerleri gibi organik polimerlerle doldurularak, mekaniksel ve optik özelliklere sahip, geçirgen, renkli ve yoğun kompozitler, jel çözeltileri içerisine organik boyar maddelerin katılması sonucu, yeni optik özelliklere sahip kompozitler üretilir (Jones 1989). Bu kompozitler, optik veri saptanmasında, renkli lazerlerin yapımında ve fotoiletkenlik alanlarında kullanılmaktadır (Pope ve Mackenzie 1987). Sol-jel prosesinden yararlanılarak, karbon elyafı içeren cam matriks kompozitleri ile silika jel matriks kompozitleri, jel çözeltileri kullanılarak üretilmiştir (Lee ve Hench 1986).

#### ❖ **Filtre ve membran:**

Membran ve filtre yapımında, metal oksit jeller kullanılmaktadır. Bunun nedeni, metal-oksit jellerinin yüksek sıcaklıklarda bile, gözenekli yapılarının uzun süre değişmeden kalabilmesidir. Alüminyum oksitten yapılan filtreler, çözeltilerin ve gazların saflaştırılmasında kullanılabilir.  $ZrO_2$  ve  $TiO_2$  gibi oksitlerin filtreleri de saflaştırma amaçları ile kullanılmaktadır (Sayılkan, 1992).



### **BÖLÜM 3. METAL ALKOKSİTLER (ALKOLATLAR)**

Sol-jel prosesi, bir çok endüstri alanında başarıyla uygulanan bir prosedir. Hemen hemen bütün endüstri alanında, bu proses ile sentezlenen maddeler için en büyük rolü metal alkolatlar oynamaktadır.

Sol-jel prosesiyle metal alkoksitler ve onların organik türevleri, anorganik-organik materyaller, seramikler ve camların sentezinde önemli rol oynar (Hoebbel ve diğ. 1997). Metal alkolatlar metal oksitlerin tamamen saf ve kontrollü bir şekilde elde edilmesi için çok yaygın olarak kullanılan çıkış maddeleridir.

Metal alkolatların genel formülleri  $M(OR)_x$  şeklinde olup, alkol türevleri olarak düşünülürler (M: Zr, Ti, Al, Sn,..., OR: OEt, OPr<sup>n</sup>, OBu<sup>n</sup>, OBu<sup>s</sup>,...gibi). Bunun yanı sıra metal hidroksitlerin,  $M(OH)_x$ , türevleri olarak da düşünülebilirler (Bradley ve diğ. 1978).

Metal alkolatlarda M-O-C bağı mevcuttur. Bu bağ oksijen atomunun oksijen atomunun elektonegativitesinin büyük olmasından dolayı polardır. Bununla birlikte bağın polarizasyon derecesi, metal atomunun elektronegativitesine, büyüklüğüne ve alkil gruplarında görülen dallanmaya bağlı olarak değişmektedir (Bradley ve diğ. 1978, Mehtora 1989).

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

Metal alkoksit kompleksler için, doymamış bağ içeren kompleksleştirici ligantların ilk grubu akrilik ve metakrilik asit (McOH) gibi organik asitlerdir (Schubert ve diğ.1992). Allilasetoasetat ve metakriloetil asetoasetat gibi β-ketoesterler ve

doymamış bağlar içeren kompleksleştirici organik bileşikler ikinci grubu oluşturur (Kayan 2003).

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

Genellikle organik-modifiye metal alkoksit komplekslerin hidroliz reaksiyonlarında kelat organik grup metale bağlı kalırken, alkoksit grubu substitüsyona maruz kalır (Kayan, 2003).

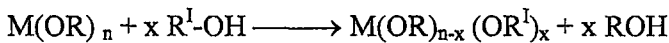
Kompleksleştirici diğer organik grup ise glikollerdir. Glikoller ve metal alkoksitler arasındaki reaksiyon glikolat komplekslerinin oluşumuyla sonuçlanır (Kayan 2003, Miele-Pajot ve diğ., 1999).

### **3.1. Metal Alkoksitlerin Tepkimeleri**

#### **3.1.1. Alkollerle tepkimeleri**

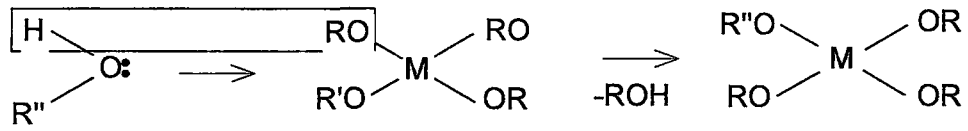
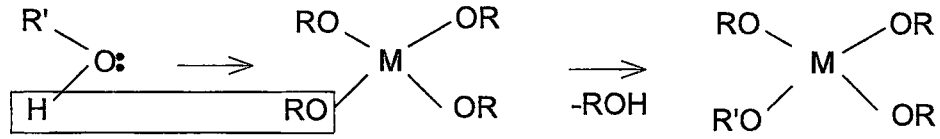
Metal alkoksitler hem benzer alkolat grubu içeren alkoller içerisinde, hem de farklı alkolat grubu içeren alkollerde çözünür. Bu çözünme sonucu, alkoller ile metale bağlı olan alkolat grupları genellikle yer değiştirir.

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



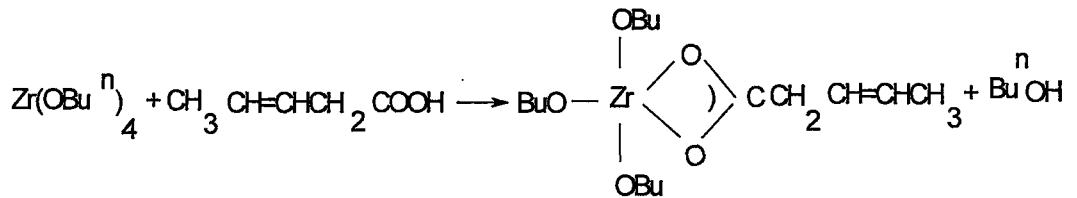
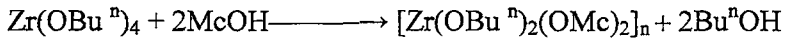
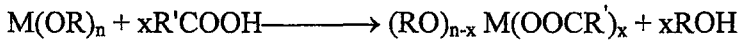
Alkoliz tepkimeleri, sentetik olarak çok yaygın bir kullanım alanına sahip olan alkoksi ürünlerinin hazırlanması için çok kullanılan tepkimelerdir. Bu amaçla; B, Al, In, Sn, Ti, Zr, Hf, Sb, Nb, Ta... gibi birçok elementin alkoksi türevi hazırlanmıştır.

Alkoliz reaksiyonlarının  $S_N2$  mekanizması üzerinden yürüdüğü tahmin edilmektedir.

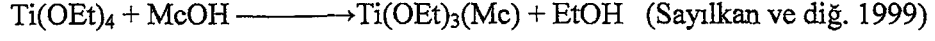


### 3.1.2. Organik asitlerle tepkimeleri

Metal alkoksitler organik asitler ile kolay bir şekilde tepkimeye girerek alkol ve metal-karboksilatları oluştururlar. Diğer bir deyişle, organik asit, metal alkoksit çözeltisine eklendiğinde bir kısım alkoksi grubu ile karboksilat grubu yer değiştirir (Schubert ve diğ. 1992, Bulut ve diğ. 2004).



MEK

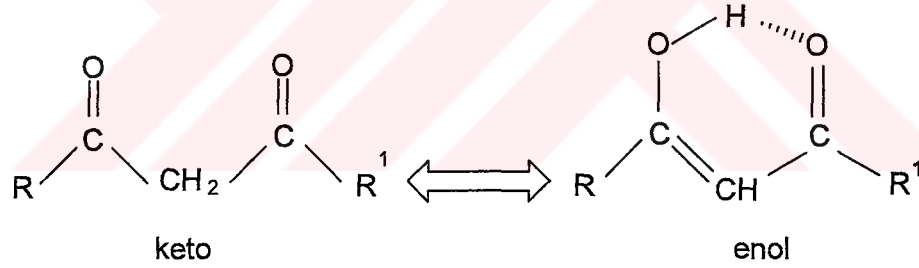


McOH: Metakrilik asit, MEK: Metil etil keton

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

### 3.1.3. $\beta$ -diketonlar ve $\beta$ -ketoesterler ile tepkimeleri

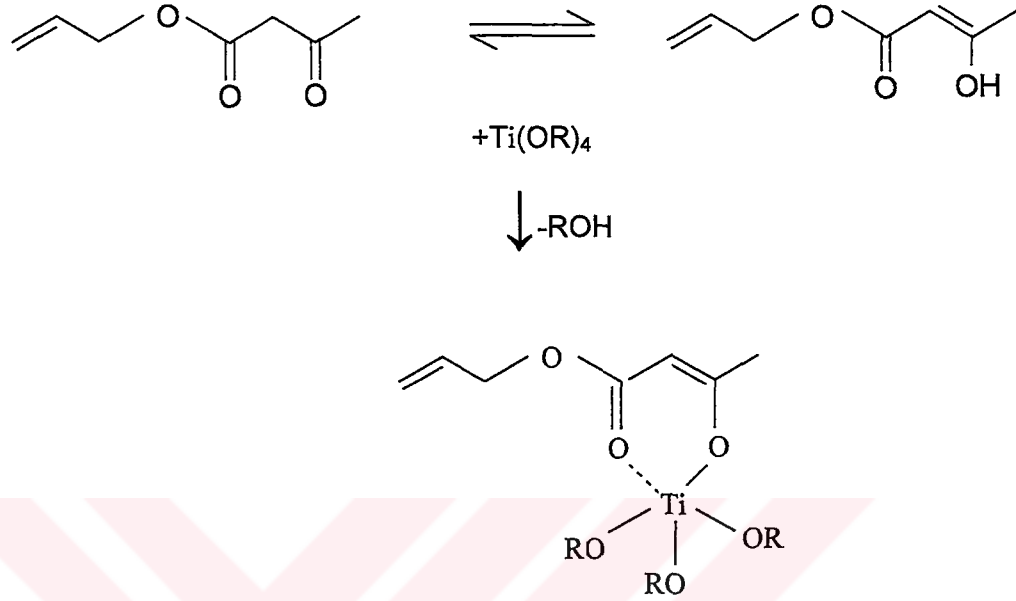
$\beta$ -diketonlar,  $\text{CH}_2$  grubundaki asidik protonundan dolayı metal alkolatlar ile alkol açığa çıkararak kolay bir şekilde tepkimeye girer.  $\beta$ -diketonlar keto-enol tautomerisine sahip çift dişli ligantlardır.



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

Son zamanlarda yaygın bir şekilde  $\beta$ -ketoester olarak ise allilasetoasetat kullanılmaktadır.

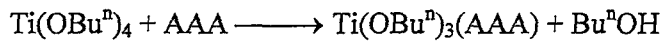
### Keto-Enol Yapısı



Şekil 3.1. Ti-alkoksit'in AAA ile kompleksleştirilmesi şeması (Hoebbel ve diğ. 1997)

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

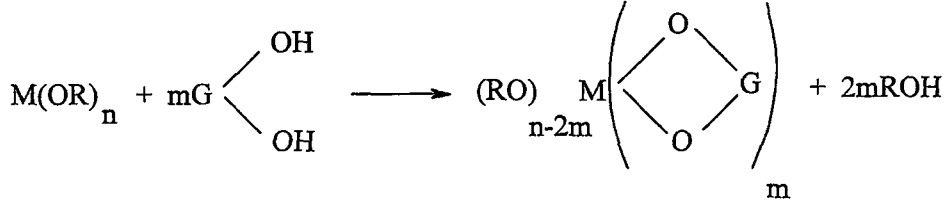
1 mol AAA 1 mol  $Ti(OBu^n)_4$  'e bütanol içerisinde ilave edilirse aşağıdaki tepkime gerçekleşir (Kayan ve diğ. 2005).



Metal alkoksitlerden Al-, Ti-, ve Zr- butoksitin  $\beta$ -diketonlar (3-allylpentan-2,4-dion-APD, asetilaseton-ACAC) ve  $\beta$ -ketoesterler (metakriloksietil-asetoasetat-MEAA, allilasetoasetat-AAA, etilasetoasetat-EAA) gibi organik ligantlarla kompleksleşme derecesi IR ve  $^{13}C$  NMR spektroskopileriyle incelenmiş ve  $L:M \geq 1.5$  bulunmuştur. Ligantların Ti-kompleksi içindeki hidrolize karşı kararlılıkları ise  $ACAC > APD > AAA > EAA \geq MEAA$  şeklinde belirlenmiştir (Hoebbel ve diğ. 1997).

### 3.1.4. Glikoller ile tepkimeleri

Glikoller dihidroksi bileşikler olup, metal alkoksitler ile kolayca tepkime verirler. Bazı metal alkolatlar (Ti, Si, Se, Sb, Fe., Zr) glikoller ile glikolat veya aşağıdaki tepkimeye göre, alkoksit-glikolat karışımı türev oluştururlar.

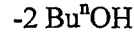
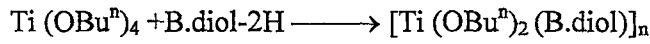
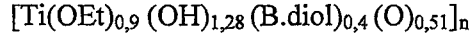
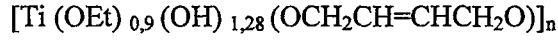
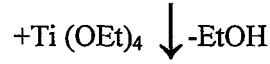
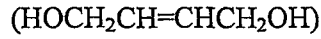


(G:Alkil veya alkilen grup)

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

Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>4</sub> ile *cis*-2-buten-1,4-diol [HOCH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>OH] arasında 1:1 stokiyometrideki reaksiyon [Ti<sub>4</sub>(OPr<sup>i</sup>)<sub>8</sub>(μ<sub>3</sub>,η<sup>2</sup>-OCH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>-(μ<sub>3</sub>,η<sup>2</sup>-OCH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>] veya basitçe [Ti(OPr<sup>i</sup>)<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> ürününü oluşturur (Miele-Pajot ve diğ. 1999).

Benzer şekilde, Ti(OEt)<sub>4</sub> ve Ti(OBu<sup>n</sup>)<sub>4</sub> ile *cis*-2-büten-1,4-diol (B.diol-2H) arasındaki reaksiyon da incelenmiştir (Kayan 2003 ).

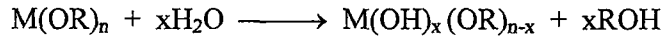


(Kayan 2003)

### 3.1.5. Metal alkoksitlerin hidrolizi

Metal alkoksitler hidrolize karşı çok duyarlı bileşiklerdir. Metal alkoksitlerin çok kolay hidroliz olmaları, hızlı bir şekilde hidroksit veya hidrat oksitlerin oluşumuna neden olur. Sol-jel prosesinde hidroliz tepkimesi, aşağıdaki gibi özetlenebilir;

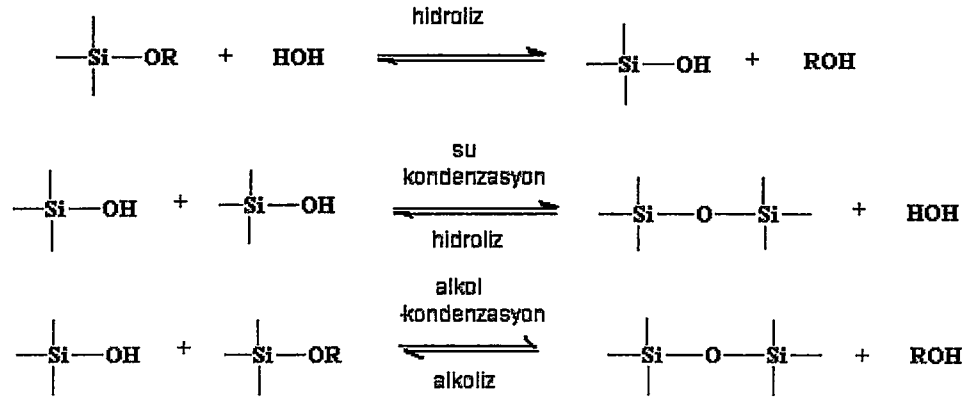
hidroliz



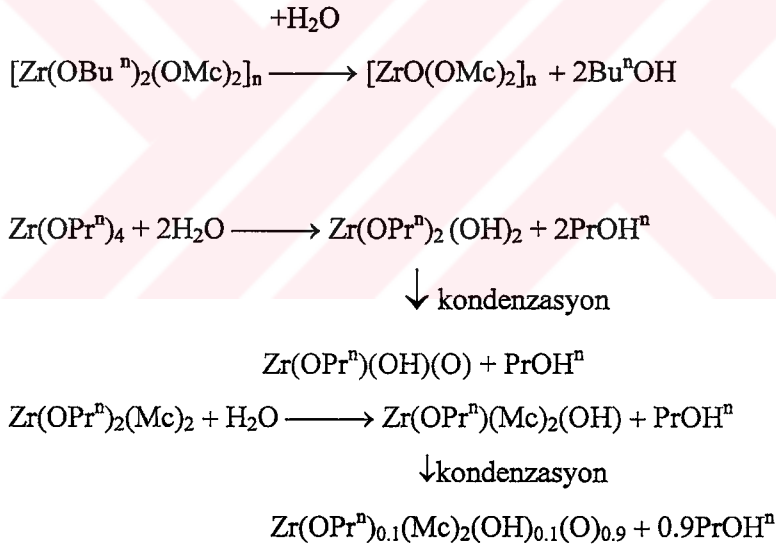
Yukarıdaki tepkimede hidroksit ara ürün çok kararlı olmadığından hidrat oksitlerin veya hidroksitlerin oluşumunu sağlayan kondenzasyon tepkimeleri oluşur. Metal alkoksitlerin hidroliz ve kondenzasyon tepkimeleri daha önce anlatıldığı gibi camlar ve diğer seramik malzemelerin hazırlanması için geniş uygulama alanı bulmaktadır.

Alkolatlar içerisinde en fazla silisyum alkolatların. (M=Si, Ti, Zr... gibi)

hidrolizi incelenmiştir ([www.sol-jel.com](http://www.sol-jel.com)).



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



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

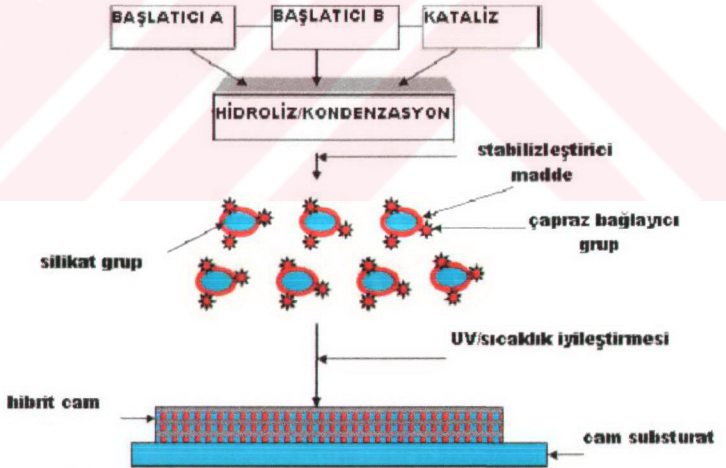


### 3.1.6. Silan katılma tepkimesi

Son yıllarda genellikle, sıvı halde bulunan silikat esterleri ve türevleri ile,  $[Si(OR)_4]$ ,  $R_1Si(OR)_3$ ,  $R_1R_2Si(OR)_2$ , özellikle metal alkoksitler (alkolatlar) çok yaygın olarak cam, seramik, kaplama maddeleri hazırlamak için kullanılmaktadır.

Bu amaçla, silikat esterleri ve metal alkoksitlerin kısmi ve planlı hidrolizi ile kondenzasyonu sonucu yeni bileşiklerin sentezlenmesi üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır (Schmidt 1996).

Su ve alkol gibi polar çözücüler jel ağının içinde kalır ve ısı yada kurutmayla jel yapısından uzaklaştırılmazlar. Bunlar metal alkoksitler ile çapraz bağlarla bağlanırlarsa çatlama yada yarıma olmaksızın ince kaplamalarda kullanılabilirler (Sanchez ve Ribot 1994).



Şekil 3.2. Silikat grupları kullanılarak hibrit camların üretimi (Sol-gel chemistry Home page)

Özellikle organik-anorganik hibrit bileşiklerinin sol-gel prosesiyle sentezinde Si-C bağı oluşturabilmek için di- yada tri-fonksiyonel alkoksisilanlar kullanılmaktadır.

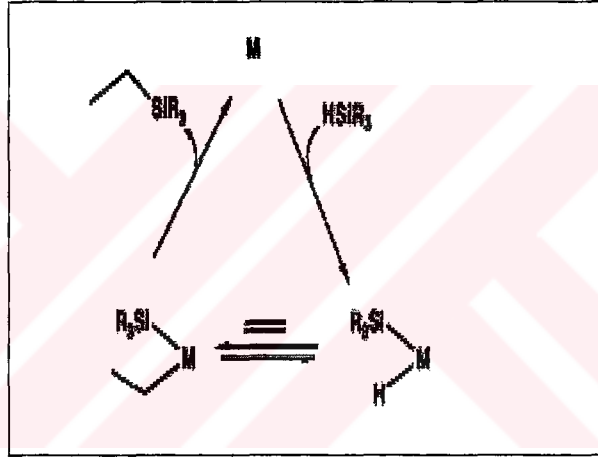
Di-fonksiyonel alkoksisilanlar  $[R_1R_2Si(OR)_3]$ 'da  $R_1$  yada  $R_2$  gruplar metil yada fenil gruplardır. Bu gruplar kaplamalarda ilginç özellikler gösteren hidrofobik ağların hazırlanmasında kullanılır.

Tri-fonksiyonel alkoksisilanlar  $[R_1Si(OR)_3]$  ticari olarak geniş kullanım alanına sahiptir. Polimerizasyonun kontrolü ile silika ağının içinde organik  $R_1$  gruplarının homojen olarak dağılması sağlanabilir. Böylece  $[R_1Si(OR)_3]$  çıkış maddesi kullanılarak hidrofobik, optiksel, mekaniksel, esneklik, kırılma indisinde değişiklik ve elektriksel özellikler kazanmış yeni fonksiyonlara sahip hibrit maddeleri hazırlanabilir.

Tablo 3.1. Fonksiyonel alkoksisilanların gruplandırılması

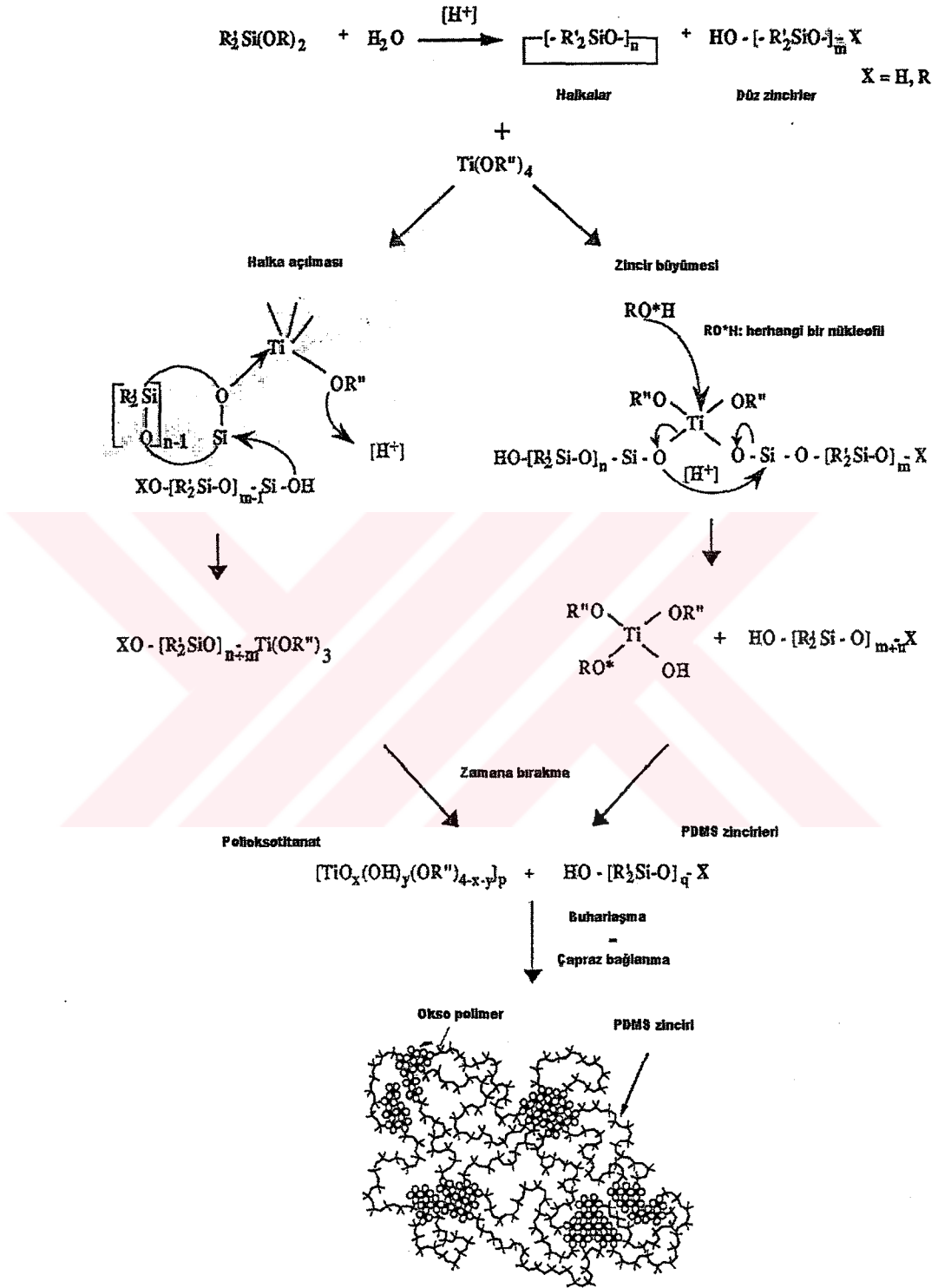
$\begin{array}{c} R_1 \\   \\ R_2 - Si - O - \\   \\ R_3 \end{array}$	M	Monofonksiyonel
$\begin{array}{c} R_1 \\   \\ R_2 - Si - O - \\   \\ O \\   \end{array}$	D	Difonksiyonel
$\begin{array}{c} R \\   \\ - O - Si - O - \\   \\ O \\   \end{array}$	T	Trifonksiyonel
$\begin{array}{c}   \\ O \\   \\ - O - Si - O - \\   \\ O \\   \end{array}$	Q	Tetrafonksiyonel

Hidrosilasyon, silanın ( $R_3Si-H$ ), karbon karbon çift bağına katılması işlemidir. Silikon içeren monomerlerin sentezinde ticari öneme sahiptir. Bu katılma tepkimesi 0,1 ppm civarında, koloidal Pt katalizörü varlığında gerçekleşir. İncelemeler katalizörün heterojen bir katalizör olduğunu göstermiştir. Şekil 3.3'deki Chalk ve Harrod mekanizması yükseltgen katılmayı içermektedir. Tepkimenin ilk aşamasında silan metale bağlanırken ikinci aşamasında alken M-H bağına katılır. Reaksiyonun son aşamasında metal üründen ayrılır. Ürünün miktarı alkene ve katalizöre bağlı olarak değişmektedir.



Şekil 3.3. Alken hidrosilasyonu için Chalk ve Harrod mekanizması

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



Şekil 3.4. Siloksan-titanyum hibrit maddelerinin oluşumu için bir model (Sanchez ve Ribot 1994)

Tablo 3.2. Bazı organosiloksan gruplarına ait karakteristik infrared bantları

Grup	Frekans (cm <sup>-1</sup> )
Si-O-Si	1130-1000
Si-H	2280-2080
	950-800
Si-OH	3690 (serbest OH)
	3400-3200 (hidrojen bağı OH)
	950-810
Si-OR	1110-1000
Si-OCH <sub>3</sub>	2840 (keskin)
	1190
	1100
	1180 (kuvvetli)
Si-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1170-1160
	1075 (kuvvetli çift bağ)
	1020
Si-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	1155 (zayıf)
	1100 ve 1085 (kuvvetli çift bağ, 1020)
Si-OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1385 ve 1370 (kuvvetli çift bağ)
	1175
	1140-1110
	1055-1030 ( grup içindeki en kuvvetli bant )
	890
Si-O-OC-CH <sub>3</sub>	1170-1725
	1370
	1260-1195
	1050-1000
	970-925

## **BÖLÜM 4. DENEYSEL KISIM**

### **4.1. Kullanılan Kimyasal malzemeler**

Zirkonyum tetrapropoksit ( $Zr(OPr^n)_4$ , %70, Fluka, %30 normal propanol içerisinde)

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

Trietilsilan ( $(C_2H_5)_3SiH$ , ABCR)

Trietoksilsilan ( $(C_2H_5O)_3SiH$ , ABCR),

Platinyum-diviniltetrametil disiloksan kompleksi (Aldrich)

Propanol (Fluka)

### **4.2. Kullanılan Aletler**

FR-IR ölçümleri : Shimadzu 8201/86601 PC spektrometre

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

Termogravimetri ölçümleri : Furnace Type ELF 11/6.

Abbe refraktometresi

Konduktometre ölçümleri : WTW İnoLab Cond Level 1

### **4.3. Sol-Jel Prosesiyle Zirkonyum Tetrapropoksit'in 3-Pentenoik Asit ile Kompleksleştirilmesi ve Oluşan Ürünlerin Reaksiyonlarının İncelenmesi**

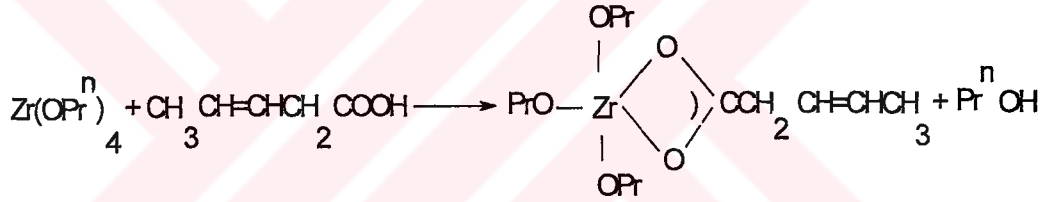
#### **4.3.1. $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$ ' nin sentezi (1)**

0.01 mol zirkonyum tetrapropoksit [ $Zr(OPr^n)_4$ ], 10 gram propanol (çözücü) içerisinde 10 dakika karıştırıldı ve bu çözeltiliye 0.01 mol 3-pentenoik asit (PA) ilave edildi. Çözelti karışımı oda sıcaklığında 1.5 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Başlangıçta açık yeşil olan çözelti renginin karıştırma esnasında yeşile doğru renk değiştirdiği gözlemlendi. Karıştırma işlemi tamamlandıktan sonra çözücü olarak

kullanılan propanol ve ayrışan propanol 60 °C sıcaklıkta ve düşük basınçta ( $1 \cdot 10^{-4}$  bar) karışımdan uzaklaştırıldı. Böylece, hafif yeşil sıvı ürün elde edildi.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  ppm: 10.4( $\text{CH}_3$ , OPr), 21.5 ( $\text{CH}_3$ , PA), 25.7 ( $\text{CH}_2$ , OPr), 37.5 ( $\text{CH}_2$ , PA), 65.4 ( $\text{OCH}_2$ , OPr), 123.3 ( $\text{CH}_3\text{-CH=}$ , PA), 128.4 ( $\text{=CH-CH}_2$ , PA), 171.4 ( $\text{COO-Zr}$ , PA).  $^1\text{H}$ -NMR (DMSO),  $\delta$  ppm: 0.88 (t,  $^2\text{J}= 7.2$  Hz,  $\text{CH}_3$ , OPr), 1.6 (m,  $\text{CH}_2$ , OPr),

1.70 (s,  $\text{CH}_3$ , PA), 3.0 (d,  $^2\text{J}= 5.4$ ,  $\text{CH}_2$ , PA), 3.5 (s, 4H,  $\text{OCH}_2$ , OPr), 4.0 (t,  $^2\text{J}=7.1$ , 2H,  $\text{OCH}_2$ , OPr), 5.50 (br,  $\text{CH=}$ , PA). FTIR (KBr),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2961 (s), 2934 (s), 2874 (s), 1560 (s), 1440 (s), 1400 (s), 1381 (m), 1375 (m), 1254 (m), 1142(s), 1047(m), 1011 (m), 862 (w), 783-756 (w), 521 (br, s).  $\text{ZrO}_5\text{C}_{17}\text{H}_{34}$  için hesaplanan değer: 24.8 wt.% Zr. Termogravimetri sonucu bulunan değer: 26 wt. % Zr (yada 35.5wt. %  $\text{ZrO}_2$ ). [Kısaltmalar:s: kuvvetli, m: orta, w: zayıf bant şiddeti, br: geniş].



$[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3\text{PA}]_n$  kompleksinin hidrolizi yapılmadan önce  $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4]$  ile PA'nın değişen oranları arasında oluşturulan komplekslerin iletkenliğine bakıldı. İletkenlik ölçümleri konduktometri aleti ile gerçekleştirildi. Zirkonyum tetrapropoksit  $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4]$ , 1.5 ve 2.0 mol pentenoik asit (PA) ile tepkimeye sokuldu. 1 mol  $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4]$ 'in 1.5 mol PA ile oluşturduğu kompleks 6.4  $\mu\text{S}/\text{cm}$  iletkenlik gösterirken, 2.0 mol PA ile oluşturduğu kompleks 6.8  $\mu\text{S}/\text{cm}$  iletkenlik gösterdi. PA'nın artan mol oranlarıyla birlikte iletkenliklerde de artış gözlemlendi.

Tablo 4.1.  $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3\text{PA}]_n$  kompleksine ait iletkenlik verileri

	İletkenlik ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	Sıcaklık( $^{\circ}\text{C}$ )
Propanol(10 ml)	0.4	23
$\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$ (10 ml propanolde )	6.2	23
1:1.5 mol $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4:\text{PA}$ (10 ml propanolde)	6.4	19.7
1:2mol $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4:\text{PA}$ (10 ml propanolde)	6.8	19.1

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

$[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3\text{PA}]_n$  kompleksi aynı şekilde hazırlandı. Çözücü propanol uzaklaştırılmadan önce, bir mol  $\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4$  için 4 mol su çözeltiye ilave edildi ve çözelti oda sıcaklığında 1 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Çözücü propanol  $60^{\circ}\text{C}$ 'de düşük basınç altında vakum evaporatör'ü ile uzaklaştırıldı. Beyaz katı ürün elde edildi.

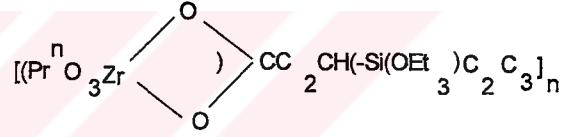
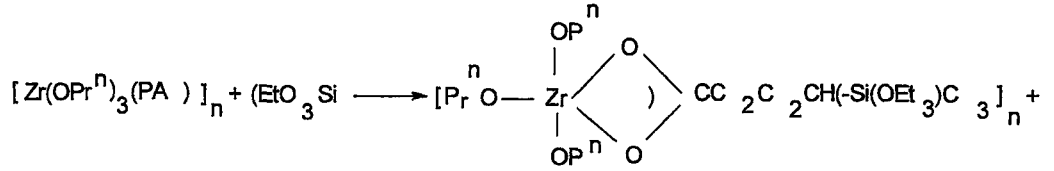
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (DMSO),  $\delta$  ppm: 10.3 ( $\text{CH}_3$ , OPr), 21.9 ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{PA}_k$ ), 25.9 ( $\text{CH}_2$ , OPr), 38.1 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{PA}_k$ ), 66.2 ( $\text{OCH}_2$ , OPr), 123 ( $\text{CH}_3\text{-}\underline{\text{C}}\text{H=}$ ,  $\text{PA}_k$ ), 129 ( $=\underline{\text{C}}\text{H-CH}_2$ ,  $\text{PA}_k$ ), 172 ( $\underline{\text{C}}\text{OO-Zr}$ ,  $\text{PA}_k$ ).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  ppm: 0.83 (t,  $^3\text{J}=6.9$ ,  $\text{CH}_3$ , OPr), 1.6 (br,  $\text{CH}_2$ , OPr), 1.70 (br,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{PA}_k$ ), 2.7 (d,  $^2\text{J}=5.3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{PA}_k$ ), 3.85 (t,  $^2\text{J}=6.65$ ,  $\text{OCH}_2$ , OPr), 4.4 (s, OH, Zr-OH), 5.4 (br,  $\text{CH}=\text{CH}$ ,  $\text{PA}_k$ ). FTIR (KBr pelet),  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3564 (br, s), 2968 (w), 2936 (w), 2918 (w), 1558 (s), 1437 (s), 1396 (s), 1319 (m), 1254 (m), 1180 (w), 1109 (w), 968 (s), 948 (m), 648 (br, m), 448 (m). Termogravimetri sonucu bulunan değer: 39.2 wt.%  $\text{ZrO}_2$ , yada 29 wt.% Zr. [Kısaltma:  $\text{PA}_k$ = Kompleks olmuş pentenoat]

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

0.01 mol zirkonyum tetrapropoksit  $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_4]$ , 10 gram propanol içerisinde 10 dakika karıştırıldı ve bu çözeltiye 0.01 mol 3-pentenoik asit ilave edildi. Çözelti



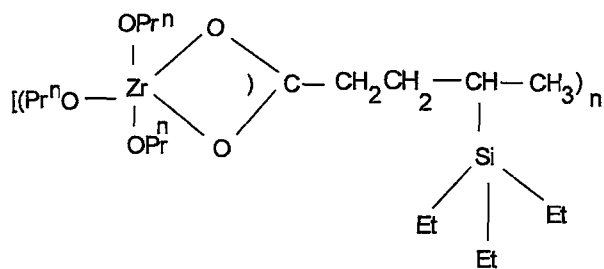
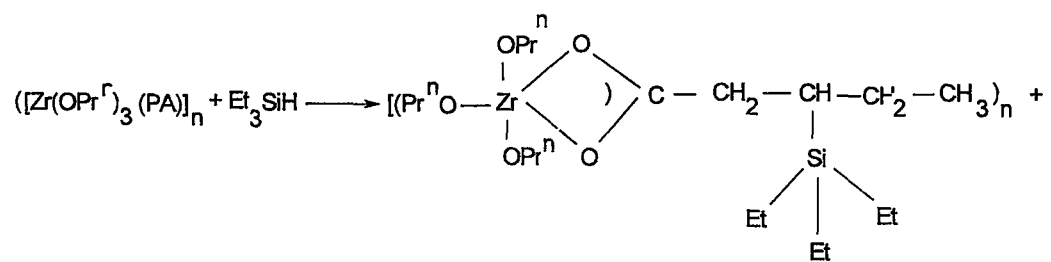
karışımı oda sıcaklığında 1.5 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 0.01 mol trietoksisilan karışıma (oran: TREOS\PA, 1:1) ilave edildi. Ardından yaklaşık 20 mg Pt-diviniltetrametil disiloksan katalizör olarak ilave edildi. Karışım propanol içerisinde 80 °C'de 4 saat riflaks edildi. 4 saatin sonunda, çözücü propanol 60 °C sıcaklıkta ve düşük basınçta ( $1 \cdot 10^{-4}$  bar) uzaklaştırıldı. Böylece, viskoz kahverengi sıvı ürün elde edildi.



#### 4.3.4. $[Zr(OPr^n)_3(PA)]_n$ 'in TRES ile tepkimesi (4)

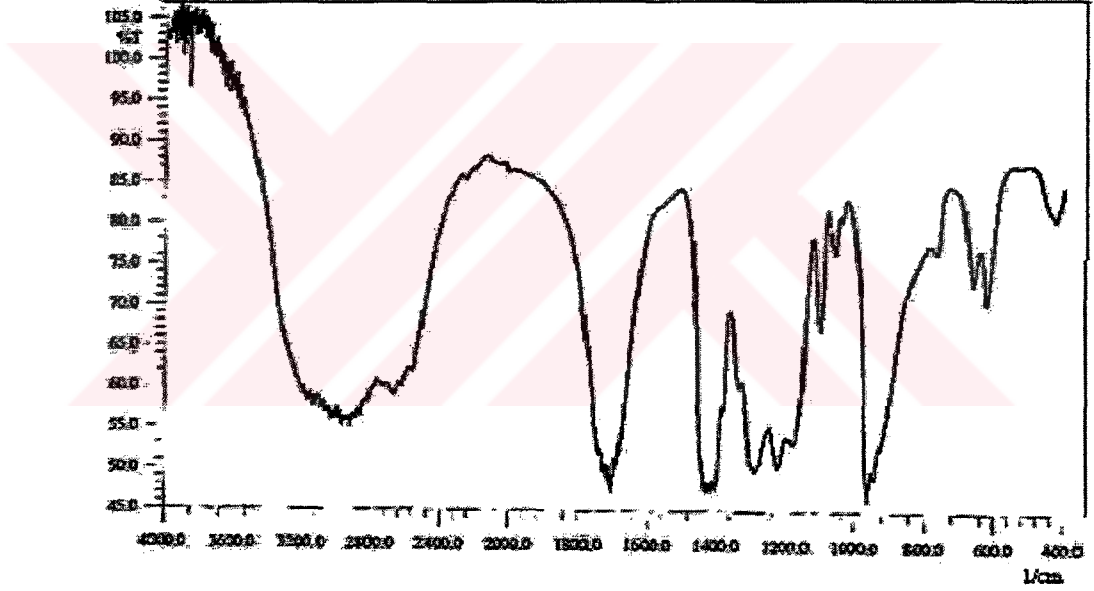
0.01 mol zirkonyum tetrapropoksit  $[Zr(OPr^n)_4]$ , 10 gram propanol içerisinde 10 dakika karıştırıldı ve bu çözeltiliye 0.01 mol 3-pentenoik asit ilave edildi.

Çözelti karışımı oda sıcaklığında 1.5 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. 0.01 mol trietoksisilan karışıma (oran: TRES\PA, 1:1) ilave edildi. Ardından yaklaşık 20 mg Pt-diviniltetrametil disiloksan katalizör olarak ilave edildi. Karışım propanol içerisinde 80 °C'de 4 saat riflaks edildi. 4 saatin sonunda, çözücü propanol 60 °C sıcaklıkta ve düşük basınçta ( $1 \cdot 10^{-4}$  bar) uzaklaştırıldı. Böylece, viskoz kahverengi sıvı ürün elde edildi.



## BÖLÜM 5. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

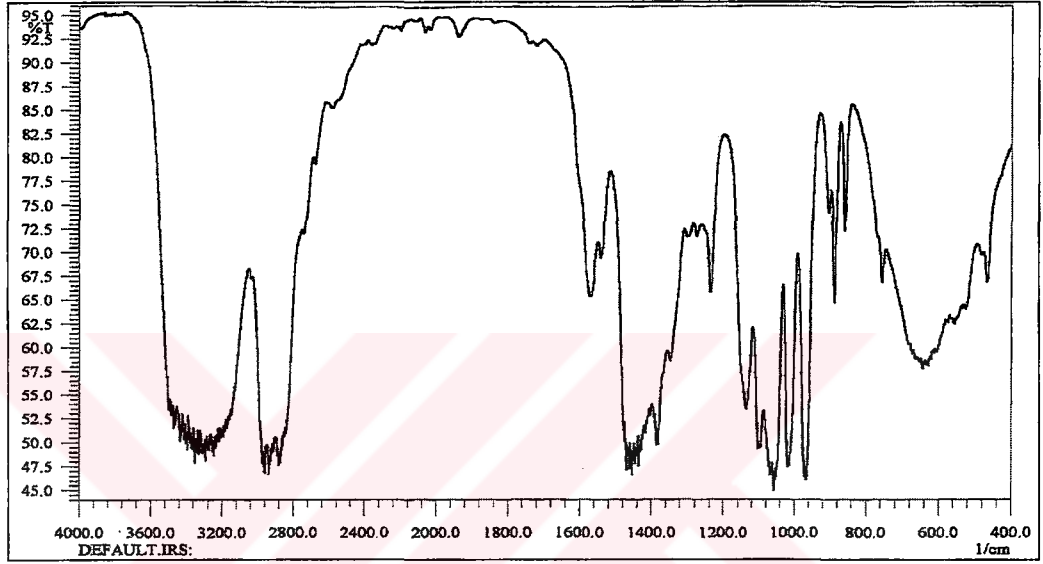
3-Pentenoik asit (PA), doymamış (yapısında çift bağ içeren) bir karboksilik asittir. Bu asit hem FT-IR'da hem de  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda doymamış çift bağ ve karboksil grubu için karakteristik pik verir. Özellikle serbest PA'nın FT-IR spektrumu (Şekil 5.1) 1720-1705  $\text{cm}^{-1}$ 'de karboksil grubuna karşılık gelen kuvvetli bant içerir. Spektrum trans C=C ( $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ ) çift bağı için beklenen zayıf piki içermez.



Şekil 5.1. Saf 3-pentenoik asit'in FT-IR spektrumu

PA metal alkoksida koordine olduktan sonra, karboksil bantları  $\nu\text{COO}_{\text{asym}}$  için 1560  $\text{cm}^{-1}$  ve  $\nu\text{COO}_{\text{sym}}$  için 1440  $\text{cm}^{-1}$ 'de gelmektedir (Şekil 5.2).  $\nu\text{COO}_{\text{asym}}$  ve  $\nu\text{COO}_{\text{sym}}$  arasındaki frekans farkı (120  $\text{cm}^{-1}$ ) PA'nın zirkonyuma çift dişli ligant olarak bağlandığını gösterir. Bu sonuç literatür taramaları ile uyum içindedir.

Örneğin metakrilik asit çalışmalarında da  $\nu\text{COO}_{\text{asym}}$  ve  $\nu\text{COO}_{\text{sym}}$  arasındaki frekans farkı  $100\text{ cm}^{-1}$ 'dir. Bu, metakrilik asit'in çift dişli bağlandığını göstermektedir (Sayılkan ve diğ. 1999).



Şekil 5.2.  $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3\text{PA}]_n$ 'in FT-IR spektrumu

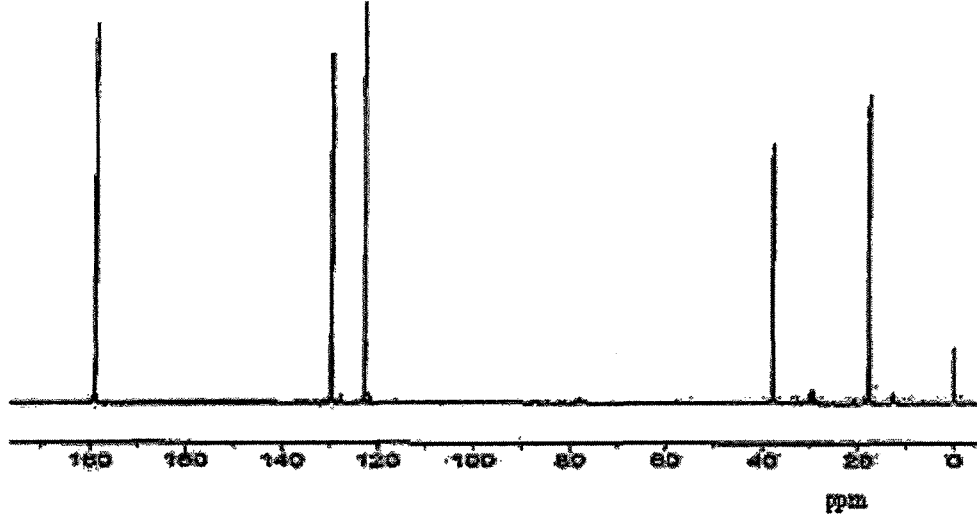
$[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3\text{PA}]$  kompleksine ait tüm pikler Tablo 5.1'de gösterilmektedir.

Serbest 3-pentenoik asit'in (PA)  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu, 17.7 ( $\text{CH}_3$ ), 37.8 ( $\text{CH}_2$ ), 122.8 ( $\text{CH}_3\text{CH}=\text{}$ ), 129.6 ( $=\text{CHCH}_2$ ) ve 179 ppm'de ( $\text{COOH}$ ) pikler verir (Şekil 5.3).

Tablo 5.1. [Zr(OPr<sup>n</sup>)<sub>3</sub>PA]'in FT-IR spektrumuna ait pik değerleri

Bileşik-1
2961 (-CH <sub>3</sub> , asym str., s )
2934 ( -CH <sub>2</sub> , asym str., s )
2874 ( -CH <sub>3</sub> , sym str., s )
1560 ( COO, asym str., s )
1440 ( COO, sym str., s )
1400 ( -CH <sub>3</sub> , asym bükülme, m )
1381 ( -CH <sub>3</sub> , sym bükülme, m )
1254 ( -CH <sub>2</sub> , düzlem dışı bükülme ,m )
1142 ( C-O str., s )
1047 ( C-C str., m )
1011 (CH <sub>3</sub> , sallanma, m)
966 ( CH=CH, C-H düzlem dışı bükülme, m )
862 ( CH <sub>3</sub> -C, str, w )
783-756 ( şelat Zr-O, str., sh, w )
521 ( Zr-O, str., br, m)

<sup>a</sup>Spektrumlar KBr hücreesinde alındı, s: kuvvetli, m: orta, w: zayıf, br: geniş, sh: omuz.

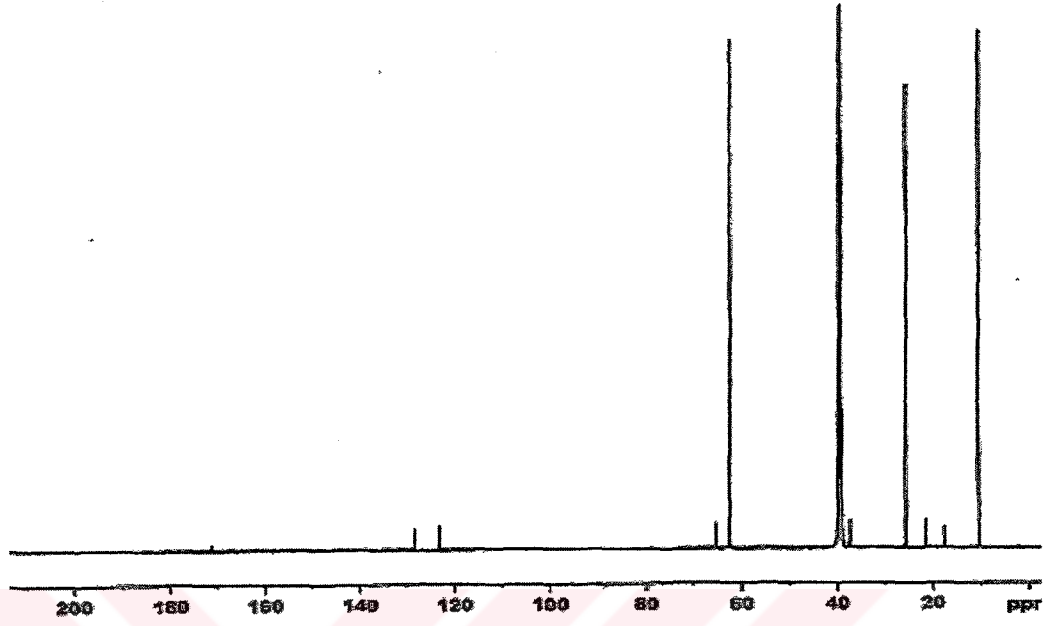


Şekil 5.3. Saf 3-pentenoik asit'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

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

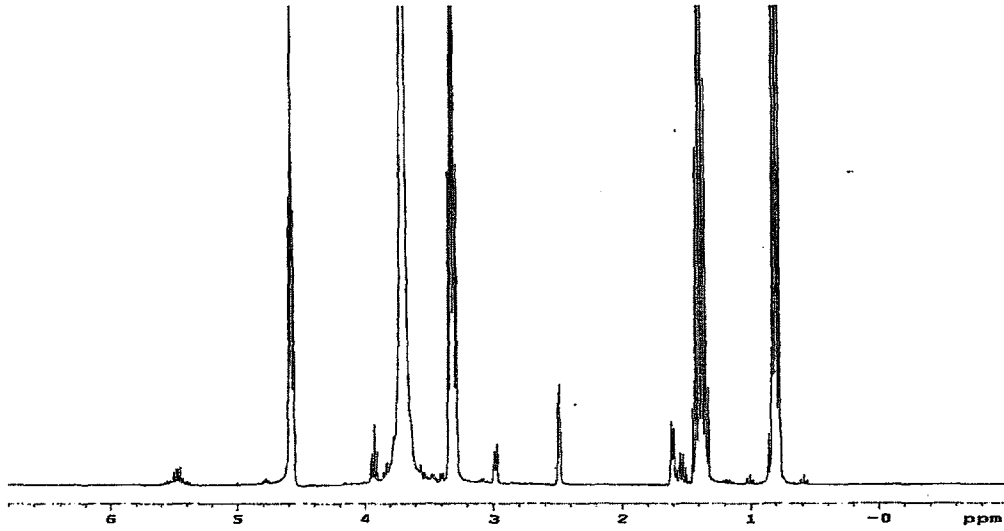
Örneğin koordine olmuş PA<sub>k</sub> için karakteristik pikler 21.5, 37.5, 123,3, 128,4, ve 171,4 ppm de deneysel kısımda belirtildiği gibi sırasıyla ortaya çıkar. Tepkimeye girmemiş PA gözlenmemiştir (Bileşik 1).

Bileşik 1'in  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu (Şekil 5.4) çok küçük miktarda propanol'ün varlığını 64.6 ppm'de ( $\text{CH}_2\text{OH}$  grup, n-propanol'den gelen) çıkan pikle göstermektedir.



Şekil 5.4.  $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$ 'in  $^{13}C$ -NMR spektrumu

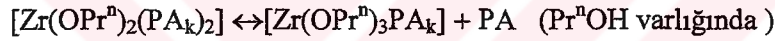
Bileşik 1'in  $^1H$ -NMR spektrumu (Şekil 5.5) koordine olmuş PA için 1.70 ( $CH_3$ ), 3.0 ( $CH_2$ ), ve 5.50 ppm'de ( $CH=CH$ ) pikler verir . Karboksil grubunun ( $COOH$ ) protonu için spektrumda pik çıkmayışı PA'nın zirkonyuma tamamen bağlandığını gösterir.



Şekil 5.5.  $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$ 'in  $^1H$ -NMR spektrumu

Bileşik 1'in abbe refraktometrisi ile yapılan kırılma indisindeki ölçüm ise kırılma indisinde artma olduğunu gösterdi. Kırılma indisi başlangıç maddesi için  $[Zr(OPr^n)_4]$ , 1.451, ürün için  $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$ , 1.501 civarında olmaktadır. Bu da bu tür bileşiklerin yansıtıcı kaplama maddeleri için uygun bir ürün olduğunu göstermektedir (Mennig ve diğ. 1999).

Bileşik 1 için yapılan iletkenlik ölçümleri artan PA ile birlikte iletkenliğinde arttığını göstermiştir. 1:1.5 mol oranında kullanılan  $Zr(OPr^n)_4$  ve PA için bileşik 6.4  $\mu S/cm$  iletkenlik gösterirken 1:2 mol oranında kullanılan  $Zr(OPr^n)_4$  ve PA için bileşik 6.8  $\mu S/cm$  iletkenlik gösterir. İletkenlikteki bu artış PA'nın ortamda bol miktarda bulunması ile daha çok alkoksi grubunun ayrışacağını ve PA'nın bağlanacağını ve aynı zamanda aşağıdaki eşitlikte olduğu gibi bir reaksiyonun varlığını göstermektedir. Oluşan bu ürün  $[Zr(OPr^n)_2(PA_k)_2]$  çözücü ortamında çok kararlı olmayacağından iletkenliği artırır.

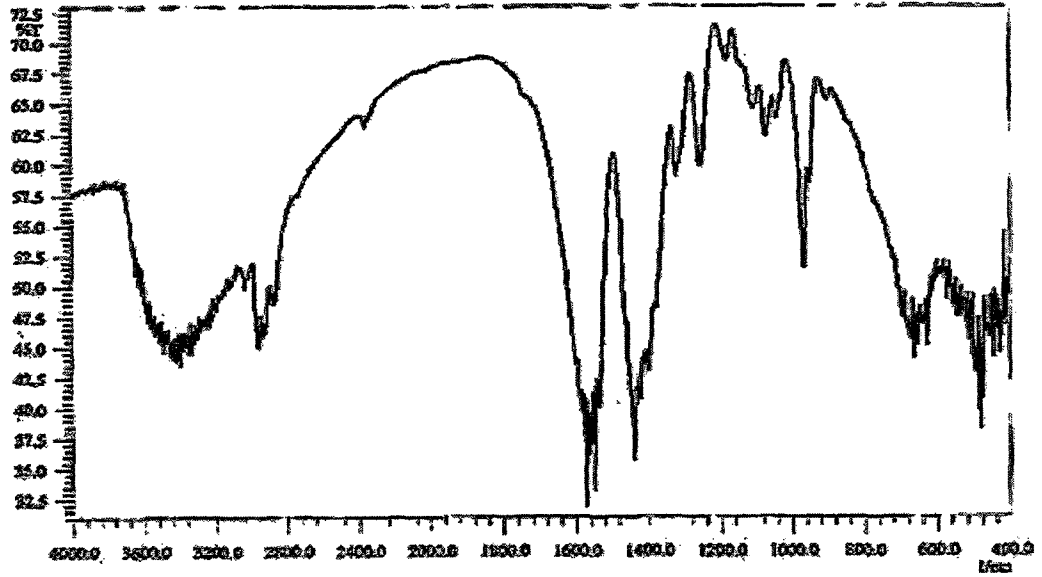


Bileşik 1,  $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$ 'in analog bileşik  $[Zr(OBu^n)_3PA]_n$ 'den daha zor çözünür olduğu ve daha viskoz olduğu gözlenmiştir. Bundan şu sonuç çıkarılabilir;  $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$  kompleksi  $[Zr(OBu^n)_3PA]_n$  kompleksinden daha fazla oligomerik bir yapıya sahiptir. Bu yapıların alkoksi grubu üzerinden oligomerik yapı oluşturdıkları benzer çalışmalar ile kanıtlanmıştır (Percy ve diğ. 1999).

Hidroliz ürünü de spektroskopik olarak incelendi. Hidroliz ürününün NMR sinin iyi alınabilmesi için 16 saat döteryumlu çözücüde bekletilerek daha iyi çözünmesi sağlandı (Bileşik 2).

Hidroliz edilmiş ürünün FT-IR spektrumu (Şekil 5.6), 1720-1705  $cm^{-1}$  bölgesinde COOH absorpsiyonu için pik içermemektedir. Bu da koordine olmuş PA'nın hidrolize karşı kararlı olduğu anlamına gelir. Bununla birlik de 3564  $cm^{-1}$ 'de OH için kuvvetli bir pik ortaya çıkmaktadır. Bu şu anlama gelir; komplekse bağlı bazı propoksi grupları OH grupları ile hidroliz sonucu yer değiştirir. Yani suyun mevcudiyetinde hidroliz-kondenzasyon reaksiyonları gerçekleşir.





Şekil 5.6.  $[Zr(OPr^i)_3PA]_k$ 'in hidroliz ürününün FT-IR spektrumu

Bileşik 2 deki  $648$  ve  $448\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkan iki pik şelat  $Zr-OOC$  bağlarına atfedilir. Hidroliz ürünü için karakteristik pikler Tablo 5.2'de gösterilmiştir.

Hidroliz ürününün  $^{13}C$ -NMR spektrumu (Şekil 5.7) PA'nın zirkonyum kompleksinden ayrışmadığını gösterdi.

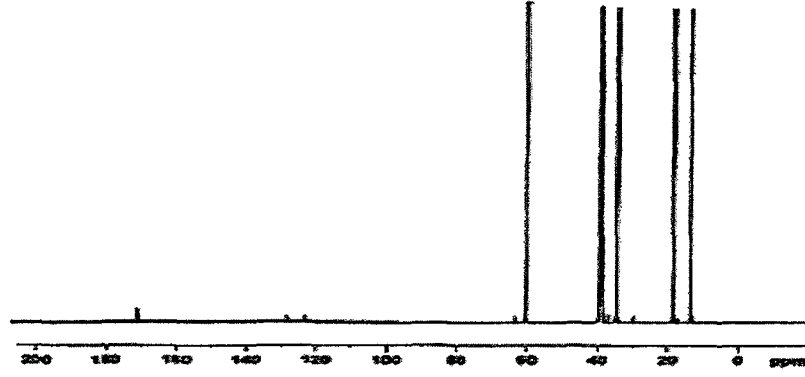
Spektrum koordine olmuş  $PA_k$  için  $21.9$  ( $\underline{CH}_3$ ,  $PA_k$ ),  $38.1$  ( $CH_2$ ,  $PA_k$ ),  $123$  ( $CH_3-CH=$ ,  $PA_k$ ),  $129$  ( $=\underline{CH}-CH_2$ ,  $PA_k$ ) ve  $172$  ( $\underline{COO-Zr}$ ,  $PA_k$ ) ppm'de pikler verir. Eğer PA hidroliz sonucu kompleksten ayrışmış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

Bu sonuç aynı zamanda  $^1H$ -NMR spektrumu ile de doğrulanmaktadır.  $^1H$ -NMR spektrumunda karboksilik asit protonu için  $9-12$  ppm'de pikin ortaya çıkmayışı,  $^{13}C$ -NMR sonuçlarını doğrulamaktadır. PA'nın hidroliz edilmiş kompleksten ayrışmayışı, PA'nın kuvvetli bağlandığının bir sonucudur.

Tablo 5.2.  $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3\text{PA}]_n$ 'in hidroliz ürününün FT-IR spektrumuna ait pik değerleri

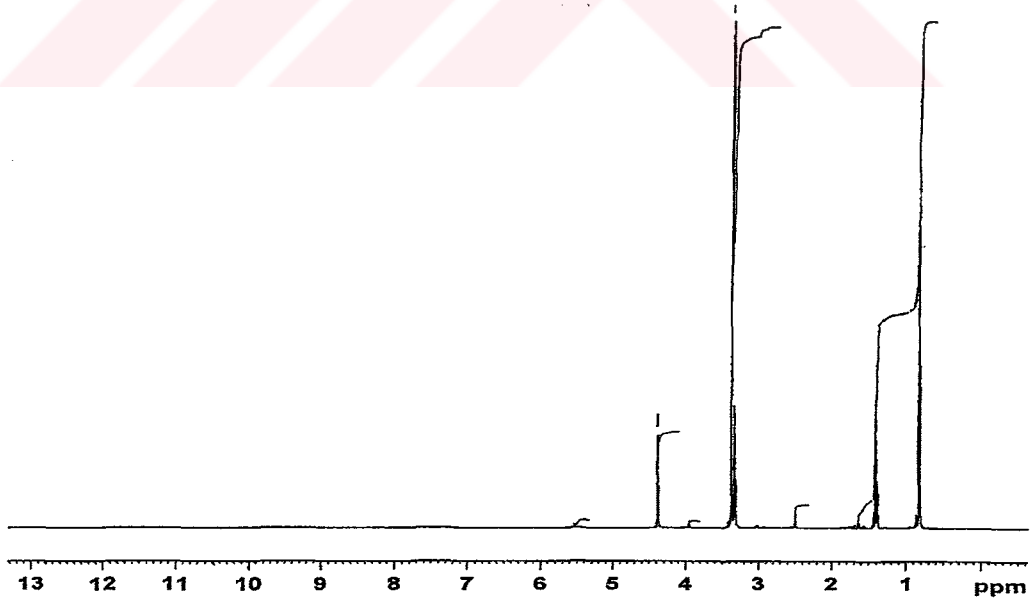
Bileşik-2
3564 ( O-H, str., br., s )
2968 ( -CH <sub>3</sub> , asym str., w )
2936 ( -CH <sub>2</sub> , asym str., w )
2918 ( -CH <sub>3</sub> sym str., w )
1558 ( COO, asym str., s )
1437 ( COO, sym str., s )
1396 ( -CH <sub>3</sub> , asym bükülme, s )
1319 ( O-H, düzlem içi bükülme , m )
1254 ( -CH <sub>2</sub> , düzlem dışı bükülme , m )
1180 ( C-O ve C-C str., w )
1109 ( CH <sub>3</sub> , sallanma w )
968 ( CH=CH, C-H düzlem dışı bükülme , m )
948 ( CH <sub>3</sub> -C, str, w )
648 (şelat Zr-O, str., ve Zr-O, br., m)
448 ( Zr-O, str., m)

Spektrum yaklaşık 10 mg KBr ile 10 mg bileşik 2' den hazırlanan karışımdan, yüksek basınç altında pellet (disk) oluşturularak alındı. Kısaltmalar:s: kuvvetli, m: orta, w: zayıf, br: geniş, sh: omuz.



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

Hidrolize edilmiş ürünün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu 4.4 ppm'de zirkonyuma bağlı OH (Zr-OH) grubu için pik vermektedir (Şekil 5.8).



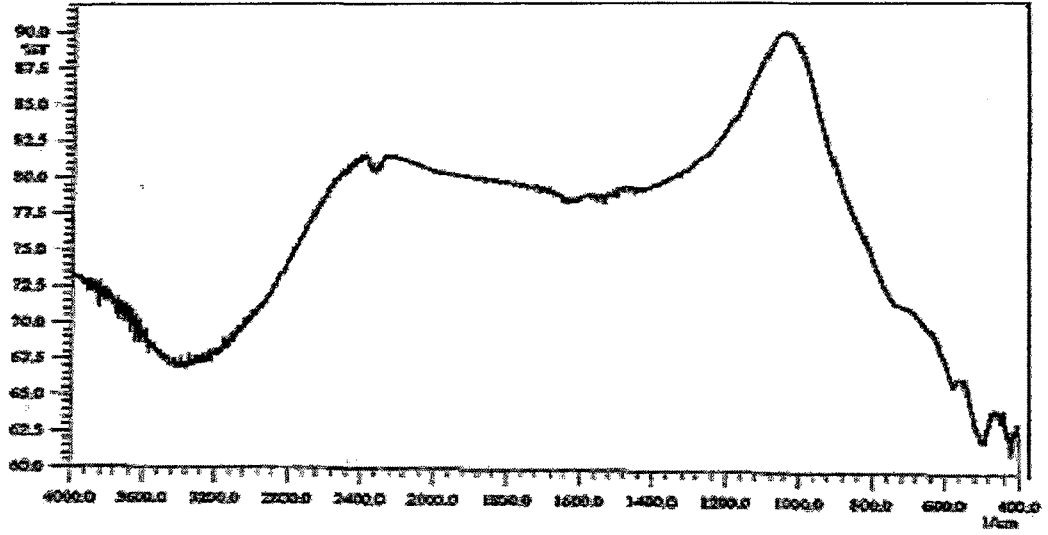
Şekil 5.8.  $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3\text{PA}]_n$ 'in hidroliz ürününün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

Spektrumdan çıkarılan sonuçtan eser miktarda da olsa çözücü bir miktar ortamda kalmaktadır. Hidroliz edilmiş kompleksin  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR spektrumu çözücü propanol'ün  $\text{CH}_2\text{OH}$  karbonu için 60.32 ppm'de pik içermektedir. Diğer pikler bağlı propoksi pikleri ile örtüşmektedir veya yakın değerlerde ortaya çıkmaktadır

Bileşik 1'in termogravimetrik analizi sonucu ağırlıkça %35.5  $\text{ZrO}_2$  kalmaktadır. Ama hidrolize edilmiş ürünün termogravimetrik analizi ağırlıkça %39.2  $\text{ZrO}_2$  vermektedir. Bu fark hidroliz kondenzasyon reaksiyonunun bir sonucudur (Bulut ve diğ. 2004). Hidroliz kondenzasyonun bir sonucu olarak zirkonyuma bağlı propoksi grupların sayısı azalmakta ve OH ve oksijen gruplarının sayısı artmaktadır. Yani hidroliz kondenzasyon reaksiyonu  $\text{ZrO}_2$  miktarını %35.5  $\text{ZrO}_2$  den %39  $\text{ZrO}_2$ 'e çıkarır. Yani bileşik 1 bileşik 2'den % 3.7 daha fazla organik grup içerir.

Hidroliz reaksiyonu 1 saat yerine 24 saat karıştırılırsa yaklaşık %15 PA kompleksten ayırır. Bu sonuç FT-IR ölçümü ile belirlenmiştir.

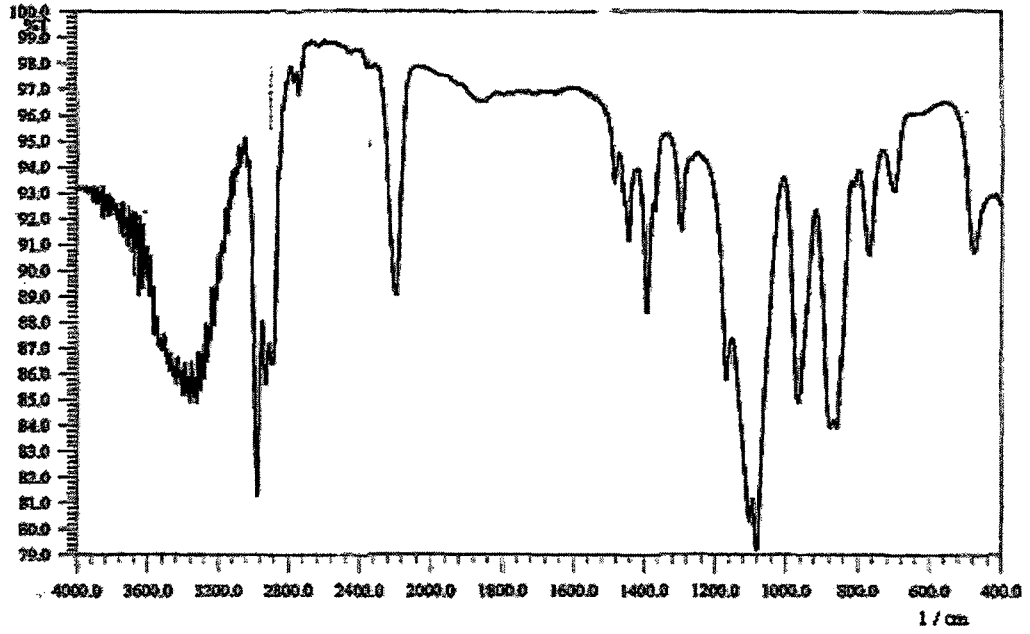
Hidroliz edilmiş ürün kül fırınında yakıldıktan sonra alınan FT-IR ölçümü (Şekil 5.9) zirkonyuma bağlı organik grubun kalmadığını göstermektedir. Yani organik gruba ait olan 800-1600 ve 2800-3000  $\text{cm}^{-1}$  arasındaki pikler yoktur.



Şekil 5.9.  $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$ 'in hidroliz ürününün termogravimetriden sonraki FT-IR spektrumu

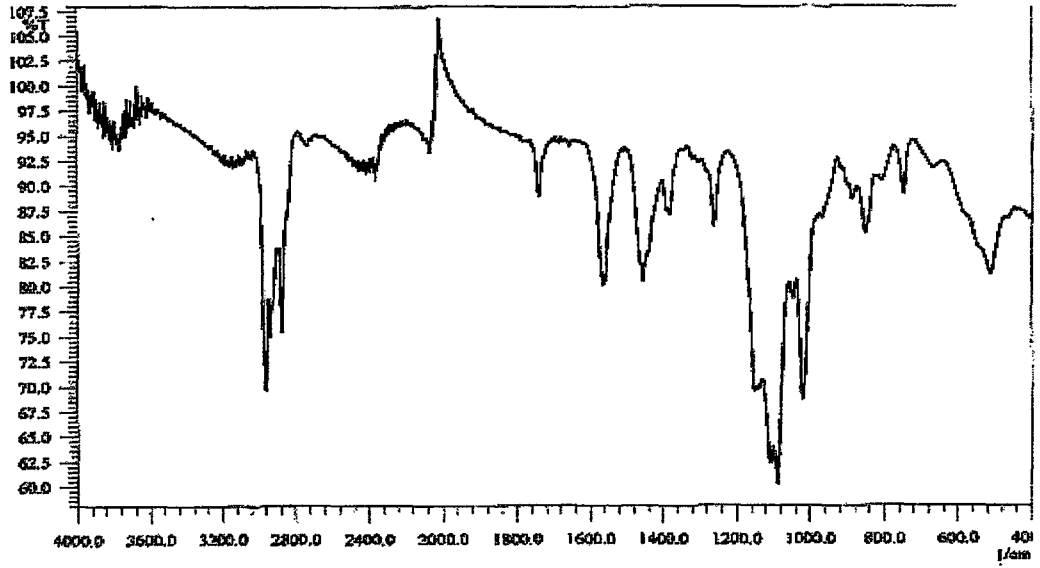
Bileşik 1 doymamış çift bağ (C=C) içerdiğinden H-Si (örneğin, Trietoksisilan ve Trietilsilan ) bileşiklerine karşı çok duyarlıdır.

Trietoksisilan ve trietilsilan bileşikleri zirkonyum pentenoat (zirkonyum % H-Si) kompleksine 1:1 oranda ilave edilirse, silan gurubu çift bağa Markownikoff ve anti Markownikoff kuralı gereğince katılıyor. Saf trietoksisilana ait Si-H piki FT-IR spektrumunda  $2200\text{ cm}^{-1}$  civarında ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.10).



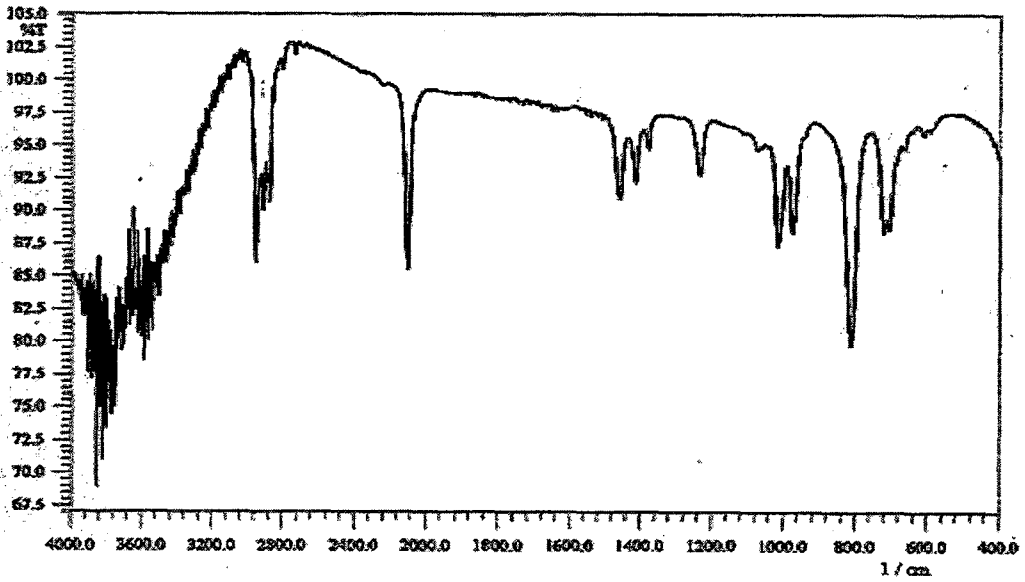
Şekil 5.10. Saf [(EtO)<sub>3</sub>SiH]'nin FT-IR spektrumu

Trietoksisilan, zirkonyum pentenoat (Zirkonyum/H-Silan) ile 1:1 oranda tepkirse, (EtO)<sub>3</sub>Si-H grubu çift bağa katılır. H-Si için karakteristik olan 2200 cm<sup>-1</sup>'deki pik, tepkime gerçekleştirildikten sonra kaybolmaktadır (Şekil 5.11). Tepkime sonucu oluşan başlıca ürünler, (EtO)<sub>3</sub>Si-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(O)OZr(OPr<sup>n</sup>)<sub>3</sub> ve (EtO)<sub>3</sub>Si-CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>C(O)OZr(OPr<sup>n</sup>)<sub>3</sub>. Bu tepkime çözücü buharlaştırılmadan öncede FT-IR spektroskopisi ile incelendi. Bu çalışma gösterdi ki çözücü ortamında tepkimeye girmemiş veya tepkimedden ayrılan trietoksisilan yoktur.



Şekil 5.11.  $[\text{Zr}(\text{OPr}^n)_3\text{PA}]_n$ 'in 1:1 oranında  $[(\text{EtO})_3\text{SiH}]$  ile tepkimesinin FT-IR spektrumu

Saf trietilsilana ait Si-H piki FT-IR spektrumunda  $2200\text{-}2100\text{ cm}^{-1}$  civarında ortaya çıkmaktadır (Şekil 5.12).



Şekil 5.12. Saf  $\text{Et}_3\text{SiH}$ 'nin FT-IR spektrumu

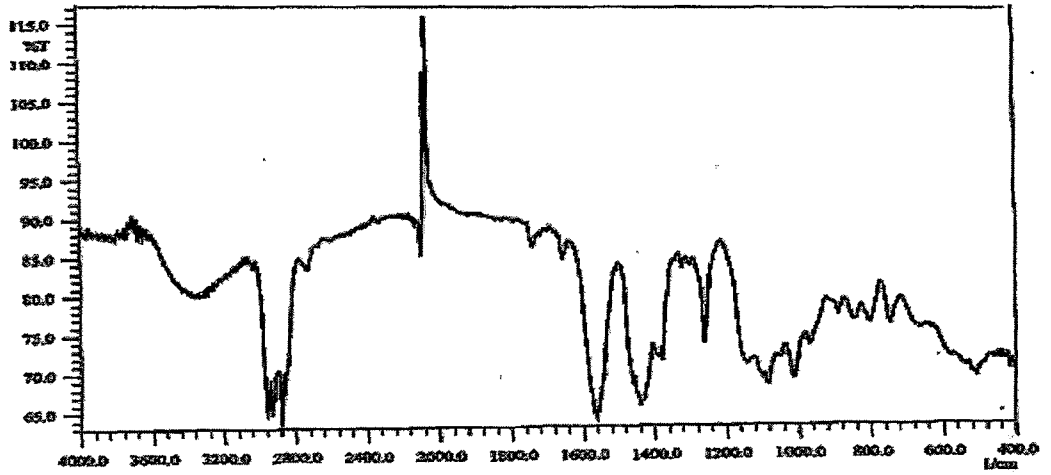
Trietilsilan, zirkonyum pentenoat (zirkonyum/H-Silan) ile 1:1 oranda tepkirse, Et<sub>3</sub>Si-H grubu çift bağı katılır. H-silan için karakteristik olan 2200-2100 cm<sup>-1</sup>'deki pik, reaksiyon gerçekleştirildikten sonra kaybolmaktadır (Şekil 5.13). Bu çalışmalar hem Pt-katalizörü hem de daha ucuz olan Cu-tozu ile gerçekleştirildi. Bakır tozu ile de tepkimenin tamamen yürüdüğü izlendi ancak FT-IR sonuçlarından ( 900-1500 cm<sup>-1</sup> arasındaki pik artmasından) daha fazla yan ürün olduğu tahmin edilebilir. Yani Pt'nin katılma tepkimeleri için daha uygun bir katalizör olduğu kolaylıkla söylenebilir.

HSi(OEt)<sub>3</sub> yada HSiEt<sub>3</sub> gibi grupların katılması anorganik-organik ağına yeni özellikler kazandırıyor. Bu özellikler hidrofobik, optiksel, mekaniksel, esneklik, kırılma indisinde değişiklik ve elektriksel özelliklerdir. HSi(OEt)<sub>3</sub> ilavesi ile komplekse Si-C bağı kazandırılmaktadır. Bu bağ hidrolize karşı çok dayanıklıdır (Sanchez ve Ribot 1994).

Bu çalışmanın daha kapsamlısı titanyum-pentenoat bileşikler için Kayan ve grup arkadaşları tarafından <sup>13</sup>C-NMR, <sup>29</sup>Si NMR ve FTIR çalışmaları ile doğrulandı (Kayan 2005). NMR çalışmaları asıl ürünlere ilaveten yan ürünlerinde oluştuğunu gösterdi.

Bu yan ürünlerin başlıcaları, CH<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>C(O)OSi(OEt)<sub>3</sub>, [(EtO)<sub>3</sub>SiH ilavesi için] -C(O)<sub>2</sub>Si-O-Si(O)<sub>2</sub>C- (T<sup>1</sup>, trifonksiyonel gruplu ürün), kondenzasyondan dolayı (EtO)<sub>4</sub>Si (Q<sup>0</sup>, kuartet) ve -(O)<sub>3</sub>Si-O-Si(O)<sub>3</sub>- (Q<sup>1</sup>) dır.





Şekil 5.13.  $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$ 'in 1:1 oranında  $Et_3SiH$  ile tepkimesinin FT-IR spektrumu

Bu çalışmanın sonucu olarak şunları söyleyebiliriz; zirkonyum tetrapropoksit  $[Zr(OPr^n)_4]$  ile 3-pentenoik asit arasında reaksiyon gerçekleştirildi. Reaksiyonlar  $^{13}C\{^1H\}$ ,  $^1H$ -NMR ve FT-IR spektroskopileri ile incelendi. Saf 3-pentenoik asit'e ait karakteristik piklerin ürüne  $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$  ait spektrumda gözlenmemesi PA'in tamamen zirkonyuma koordine olduğunu ve reaksiyon sonunda ortamda serbest PA'in kalmadığını gösterdi. Böylece organik-anorganik hibrit bileşikler sentezlendi. Ayrıca  $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$  kompleksinin iletkenliğine ve kırılma indisine bakıldı. İletkenlikten elde edilen sonuçlar artan PA ile birlikte iletkenlikte de artma olduğunu, kırılma indisinden elde edilen sonuçlar ise ürünün iyi bir yansıtıcı kaplama maddesi olabileceğini gösterdi. Aynı şekilde hidroliz ürünü de spektroskopik olarak incelendi. Spektroskopi sonuçları oluşturulan kompleksin hidrolize karşı kararlı olduğunu yani PA'nın hidroliz sonucu kompleksden ayrılmadığını gösterdi. Daha sonra kompleksdeki tepkimeye girmemiş olan C=C çift bağına katılma tepkimeleri gerçekleştirildi. Bunun için  $[Zr(OPr^n)_3PA]_n$  kompleksine  $Si(OEt)_3H$  ve  $SiEt_3H$  ilave edilerek Zr-O-C-Si bağlarını içeren ağ yapılı bileşikler elde edildi. Alınan FT-IR sonuçlarıyla bu yapıların oluşumu desteklendi.

## KAYNAKLAR

1. AHMAD, Z., SARWAR, M.I., KRUG, H., SCHMIDT, H., 1997, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 248, 139-151
2. BRADLEY, D.C., MEHROTRA, R.C. and GAUR, D.P., 1978, Metal Alkoxides Academic Press, London.
3. BRINKER, C.J. and SCHERER, G.W., 1990, Sol-Gel Science –The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, New York.
4. BRINKER, C.J., KEEFER, K.D., SCHAEFER, D.W. and ASHLEY, C.S., 1982, J. Non-Cryst. Solids., 48, 47
5. BULUT, G., MERCANCI, E., KAYAN, A., 2004, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers, 14, 3, 191-200
6. DISLICH, H. and Husmann, E., 1981, Thin Solid Films, 77, 129.
7. GOEBBERT C., NONNINGER R., AEGERTER M. A., SCHMIDT H., 1999, Thin Solid Films, 80
8. HOEBBEL, D., REINERT, T., SCHMIDT, H. and ARPAC, E., 1997, Journal of Sol-Gel Science and Technology 10, 115-126
9. HUTTER, F., SCHMIDT, H. and SCHOLZE, H., 1986, J. Non-Cryst. Solids, 82, 373-77
10. ISHERWOOD, T.H., PALFREYMAN, M., 1969, R&D Polymers Ltd., U.K.1142201
11. JONES, J.W., 1989, Fundamental Principles of Sol-Gel Technology, The Institute of Metals
12. KAYAN, A., 2003, J. Inorg. Organomet. Polym., 13, 29-39
13. KAYAN, A., HOEBBEL, D., SCHMIDT, H., 2005, J. Appl. Polym. Sci., 95, 790-796
14. KOLBE, G., 1956, Das Komplexchemische Verhalten der Kieselsaure Dissertation Jena, Ref.(d)
15. LAUNER, P., J., 1987, Laboratory For Materials, Inc. Burnt Hills, New York 100, 101, 102

16. LEE, B.I. and HENCH, L.L., 1986, eds: HENCH, L.L. and ULRICH, D:R., Science of Ceramic Chemistry Processing, c.p.25, Wiley, New York
17. MCKENZIE, J.D., 1982, J. Non-Cryst. Solids., 48,1
18. MEHROTRA, R.C., 1989, Sol-Jel Science and Technology, Sao-Carlos (Sp), Brazil.
19. MENNIG, M., OLIVEIRA, P.W., SCHMIDT, H., 1999, Coating On Glass, 16
20. MIELE-PAJOT, N., HUBERT-PFALZGRAF, L.G., PAPIERNIK, R., VAISSERMANN, J. and COLLIER, R., 1999, J. Mater. Chem., 9, 3027
21. MURAKAMI, M., DEGUCHI, T. and IZUMI, K., 1988, Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP.63/190174 A2, pp.5
22. NASS, R., ARPAÇ, E., GLAUBITT, W. and SCHMIDT, H., 1990, J.Non-Cryst. Solids., 121, 370-374
23. NISHIHARA, A., THUNASHIMA, M., 1987, Eur. Pat. Appl. EP 249710, A2, pp.10
24. PERCY, M.,J., BARTLETT, J.,R., WOOLFREY, J.,L., SPICCIA, L. and West, B., O., 1999, J. Mater Chem.
25. PHILLIP, G., SCHMIDT, H., 1984, J.Non-Cryst. Solids., 63, 283.
26. POPE, E.J.A., MCKENZIE, J.D., 1987, Mat. Res. Soc. Bull., 12,29
27. RABINOVICH, E.M., 1986, eds: HENCH, L.L. and ULRICH, D:R., Science of Ceramic Chemistry Processing, c.p.22, Wiley, New York.
28. SAKKA, S., 1982, Treatise on Materials Science and Technology, Academic Press, 22, New York.
29. SAKKA, S., 1985, Am. Ceram. Soc. Bull., 64
30. SANCHEZ, C. and RIBOT, F., 1994, New J. Chem., 18, 1007
31. SANCHEZ, C., BABONNEAU, F., MORINEAU, R., LIVAGE, J. and BULLOT, J., 1983, Phil. Mag. D., 47(3), 279-90
32. SAYILKAN, H., 1992, İnönü Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, doktora tezi
33. SAYILKAN, H., ARPAC, E., 1993, J.of Turkish Chemistry, 17, 92-97, Tübitak.
34. SAYILKAN, H., SENER, S., SENER, E. and ARPAC, E., 1999, J. Mater. Sci., 34, 5325-5330

35. SCHMIDT, H., 1988, J. Non-Cryst. Solids, 100,51
36. SCHMIDT, H.K., 1996, Organosilicon Chemistry II From Molecules to Materials, eds. Norbert and Johann Weis, VCH
37. SCHUBERT, U., ARPAC, E., GLAUBITT, W., HELMERICH, A. and CHAU, C., 1992, Chem. Mater., 4, 291-295
38. TABATA, K., FUJII, Y., ASAMI, H., MINAMINOZO, H. and YAMAMOTO, S.,1986, Shinagava Giho, 30, 101-10
39. TKALCEC, E., SAUER, M., NONNINGER, R. and SCHMIDT, H., 2001, Journal of Materials Science, 36, 5253-5263
40. YOLDAŞ, B.E., 1975, Amer. Ceram. Soc. Bull., 54(3), 298-90



## ÖZGEÇMİŞ

1979 yılında İzmit'te doğdu. İlk, orta ve lise öğrenimini Gebze de tamamladı. 1998 yılında girdiği Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2002 yılında mezun oldu. Aynı yıl Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı'nda yüksek lisans öğrenimine başladı. 2003 yılında Kocaeli Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne Araştırma Görevlisi olarak atandı. Halen aynı üniversitede araştırma görevlisi olarak görev yapmaktadır.

