

**Poli(Metil Vinil Eter-*alt*-Maleik Anhidrit) Kopolimerinin Geçiş
Metali Komplekslerinin UV-Görünür Bölge Spektrofotometresi
Kullanılarak Termodinamik Parametrelerinin Belirlenmesi**

**Gaziantep Üniversitesi
Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Hidayet MAZI**

**Ali GÜLPINAR
Aralık 2010**

T.C.
GAZİANTEP ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANA BİLİM DALI

Tezin Adı : Poli(Metil Vinil Eter-*alt*-Maleik Anhidrit) Kopolimerinin
Geçiş Metali Komplekslerinin UV-Görünür Bölge
Spektrofotometresi Kullanılarak Termodinamik
Parametrelerinin Belirlenmesi


Öğrencinin, Adı Soyadı : Ali GÜLPINAR

Tez Savunma Tarihi : 07.12.2010


Fen Bilimleri Enstitüsü onayı


Prof. Dr. Ramazan KOÇ
FBE Müdürü

Bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak gerekli şartları sağladığını onaylarım.


Prof. Dr. Mehmet SÖNMEZ
Enstitü ABD Başkanı

Bu tez tarafımda okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi
olarak kabul edilmiştir.


Yrd. Doç. Dr. Hidayet MAZI
Tez Danışmanı

Bu tez tarafımızca okunmuş, kapsam ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri:



(Ünvanı, Adı ve SOYADI)

Doç. Dr. Hüseyin BOZKURT

Yrd. Doç. Dr. Hidayet MAZI

Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN

İmzası

ÖZET

POLİ(METİL VİNİL ETER-*alt*-MALEİK ANHİDRİT) KOPOLİMERİNİN GEÇİŞ METALİ KOMPLEKSLERİNİN UV-GÖRÜNÜR BÖLGE SPEKTROFOTOMETRESİ KULLANILARAK TERMODİNAMİK PARAMETRELERİNİN BELİRLENMESİ

GÜLPINAR, Ali

Yüksek Lisans Tezi, Kimya Anabilim Dalı
Tez Yöneticisi: Yrd. Doç. Dr. Hidayet MAZI
Aralık 2010

Bu çalışmada, maleik anhidritin kopolimerlerinden poli(metil vinil eter-*alt*-maleik anhidrit)'in Cu^{+2} , Mn^{+2} ve Zn^{+2} ile kompleksleşme eğilimleri UV-Görünür Bölge Spektroskopisi yöntemiyle incelenmiş, oluşan komplekslerin stokiyometrik katsayıları, oluşum sabitleri, Gibbs serbest enerjileri (ΔG), entalpileri (ΔH) ve entropileri (ΔS) belirlenmiştir.

Çalışmalar 25 ve 40 °C olmak üzere iki ayrı sıcaklıkta yürütülmüş, sıcaklığın kompleksleşmeye etkisi incelenmiş ve kompleks oluşum sabitlerini arttırdığı gözlenmiştir. Her bir metal için kompleks oluşum sabiti mol oranı yöntemiyle hesaplanmış ve sıralamanın $K_{ol(\text{Zn})} > K_{ol(\text{Mn})} > K_{ol(\text{Cu})}$ şeklinde olduğu bulunmuştur.

Elde edilen kompleks oluşum sabitleri ve Gibbs serbest enerjileri değerlendirilerek poli(metil vinil eter-*alt*-maleik anhidrit) ile kompleks oluşturma konusunda etkinlik sırası $\text{Cu}^{+2} < \text{Mn}^{+2} < \text{Zn}^{+2}$ olarak belirlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Kompleks, Kopolimer, Maleik Anhidrit, UV-Görünür Bölge.

ABSTRACT

DETERMINATION OF THERMODYNAMIC PARAMETERS OF TRANSITION METAL COMPLEXES OF POLY(METHYL VINYL ETHER- *alt*-MALEIC ANHYDRIDE) COPOLYMERS BY USING UV-VISIBLE SPECTROPHOTOMETER

GÜLPINAR, Ali

M.Sc. in Chemistry Department

Supervisor: Assist. Prof. Dr. Hidayet MAZI

December 2010

In this study the tendency to complexation of poli(methyl vinyl ether-*alt*-maleic anhydride) with Cu^{+2} , Mn^{+2} and Zn^{+2} ions were investigated by UV-Visible Spectroscopy Method. The stoichiometry, formation constants, gibbs free energies (ΔG), enthalpies (ΔH) and entropies (ΔS) of the complexation reactions were calculated.

Experimental studies were performed at 25 and 40 °C to investigate the effect of temperature on complexation reactions. It was observed that the temperature increase the complex formation constant. The complex formation constants of each metal were calculated by mole ratio method and found in order of: $K_{f(\text{Zn})} > K_{f(\text{Mn})} > K_{f(\text{Cu})}$.

The calculated complex formation constants and gibbs free energies showed that the complex formation tendency increased in following order: $\text{Cu}^{+2} < \text{Mn}^{+2} < \text{Zn}^{+2}$.

Key Words: Complex, Copolymer, Maleic Anhydride, UV-Visible.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans çalışmalarım süresince, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Hidayet Mazı'ya sonsuz teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek lisansa başlamam için beni teşvik eden ve bilgilerini benimle paylaşan sayın Prof. Dr. Hasan Karaman'ı rahmetle anıyorum.

Tezimin değerlendirilmesinde yer alan değerli jüri üyelerim Doç. Dr. Hüseyin BOZKURT ve Yrd. Doç. Dr. Hüseyin ZENGİN'e teşekkür ederim.

Laboratuar ortamından faydalandığım Gaziantep Üniversitesi Kimya Bölümüne teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans çalışmalarım ve tez yazım aşamasında desteğini esirgemeyen eşim Fatma GÜLPINAR ve aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER LİSTESİ

ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
İÇİNDEKİLER LİSTESİ.....	iv
ŞEKİL LİSTESİ.....	vii
TABLO LİSTESİ.....	x
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	xi
BÖLÜM 1 : GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 : GENEL BİLGİLER.....	2
2.1. Geçiş Metalleri.....	2
2.1.1. Değerlik.....	2
2.1.2. Renk.....	3
2.2. Koordinasyon Kimyası.....	6
2.3. Maleik Anhidrit.....	8
2.3.1. Genel Yapı.....	8
2.3.2. Maleik Anhidritin Reaksiyonları.....	8
2.3.2.1. Açılma.....	8
2.3.2.2. Alkilleme.....	8
2.3.2.3. Amitleştirme.....	9
2.3.2.4. Siklik Katılma.....	9

2.3.2.5. Bozulma ve Karboksil Giderme.....	10
2.3.2.6. Diels-Alder Reaksiyonu.....	10
2.3.2.7. Elektrofilik Katılma.....	10
2.3.2.8. Nükleofilik Katılma.....	10
2.3.2.9. Ene Reaksiyonu.....	10
2.3.2.10. Esterleşme.....	11
2.3.2.11. Asit Klorürlerle Reaksiyon.....	11
2.3.2.12. Grignard Reaksiyonu.....	11
2.3.2.13. Halojenleme Reaksiyonu.....	11
2.3.2.14. Heterojen Katalitik İndirgeme.....	11
2.3.2.15. Hidratlaşma ve Kurutma.....	12
2.3.2.16. İzomerleşme.....	12
2.3.2.17. Metal Atomuna Bağlanma Reaksiyonları.....	12
2.3.2.18. Michael Katılması.....	12
2.3.2.19. Oksidasyon.....	12
2.3.2.20. Polimerleşme.....	12
2.3.2.21. Serbest Radikal Reaksiyonları.....	13
2.3.3. Maleik Anhidrit ve Kopolimerlerinin Uygulama Alanları.....	13
2.4. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	15
2.4.1. Poli(vinileterler)	18
2.4.1.1. Poli(Metil vinil eter- <i>alt</i> -Maleik Anhidrit).....	19
2.5. UV – Görünür Bölge Spektrofotometresi.....	20
2.6. Komplekslerin Spektrofotometrik Olarak İncelenmesi.....	23
2.6.1. Lambert Beer Kanunu.....	23
2.6.2. Spektrofotometrik İnceleme ve Oluşum Sabitinin Hesaplanması.....	27

2.6.3. Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması.....	30
BÖLÜM 3 : MATERYAL VE YÖNTEM.....	32
3.1. Materyal.....	32
3.2. Yöntem.....	32
BÖLÜM 4 : BULGULAR.....	36
4.1. Kompleksleşme Spektrumları.....	36
4.2. Sıcaklığın Etkisi.....	39
4.3. Denge Durumu.....	41
4.4. Absorpsiyon Eğrileri.....	43
4.5. FTIR Spektrumu.....	52
BÖLÜM 5 : TARTIŞMA VE SONUÇ.....	57
KAYNAKLAR.....	59

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1. Cu^{+2} iyonlarının altı su ligandı ile etkileşimi sonucunda d orbitallerinin enerji yarılımı	4
Şekil 2. d orbital enerji seviyelerinin kristal alan yarılması	5
Şekil 3. Oktahedral geometrideki d orbitali elektronunun, sarı renk bölgesinin enerjisine eşit enerji ile üst enerji seviyesine geçişi	5
Şekil 4. Tamamlayıcı renkler.....	6
Şekil 5. 2,5-furandion, dihidro-2,5-dioksofuran, toksilik anhidrit veya cis-butendioik anhidrit, maleik anhidritin kimyada kullanılan diğer isimleri	8
Şekil 6. Maleamik asit genel formülü.....	9
Şekil 7. Maleik hidrazit genel formülü.....	9
Şekil 8. Sikloheksilsuksinik anhidrit genel formülü.....	13
Şekil 9. Polimer çeşitleri.....	17
Şekil 10. Poli(vinileterler)'in genel gösterimi.....	18
Şekil 11. Poli(MVE- <i>alt</i> -MA) kopolimeri.....	19
Şekil 12. Poli(MVE- <i>alt</i> -MA) kopolimerinin sentezlenme reaksiyonu.....	19
Şekil 13. Olası elektron geçişlerinin enerji diyagramı.....	22
Şekil 14. Elektromanyetik spektrumda enerji–frekans–dalga boyu ilişkisi	23
Şekil 15. Işığın kuvvetten enerjisi azalarak geçmesi.....	24
Şekil 16. Sürekli değişme yöntemi ile elde edilen grafik.....	27
Şekil 17. Mol oranı yöntemi ile elde edilen grafik.....	29
Şekil 18. $\ln K_c$ 'nin $1/T$ ile değişimi.....	31
Şekil 19. Mol oranı yöntemiyle kompleksin stokiyometrisinin ve oluşum sabitinin bulunması	34
Şekil 20. Cu^{+2} , Poli(MVE- <i>alt</i> -MA) ve Poli(MVE- <i>alt</i> -MA)/ Cu^{+2} spektrumlarının karşılaştırılması	36

Şekil 21. Mn^{+2} , Poli(MVE- <i>alt</i> -MA) ve Poli(MVE- <i>alt</i> -MA)/ Mn^{+2} spektrumlarının karşılaştırılması.....	37
Şekil 22. Zn^{+2} , Poli(MVE- <i>alt</i> -MA) ve Poli(MVE- <i>alt</i> -MA)/ Zn^{+2} spektrumlarının karşılaştırılması.....	38
Şekil 23. Poli(MVE- <i>alt</i> -MA)/ Cu^{+2} kompleksinin 25 ve 40 °C'deki spektrumları.....	39
Şekil 24. Poli(MVE- <i>alt</i> -MA)/ Mn^{+2} kompleksinin 25 ve 40 °C'deki spektrumları.....	40
Şekil 25. Poli(MVE- <i>alt</i> -MA)/ Zn^{+2} kompleksinin 25 ve 40 °C'deki spektrumları	40
Şekil 26. $[Cu^{+2}] = 1,25 \times 10^{-3}$ M iken farklı polimer derişimlerdeki çözeltiler için elde edilen spektrumlar.....	41
Şekil 27. $[Mn^{+2}] = 1,25 \times 10^{-3}$ M iken farklı polimer derişimlerdeki çözeltiler için elde edilen spektrumlar.....	42
Şekil 28. $[Zn^{+2}] = 1,25 \times 10^{-3}$ M iken farklı polimer derişimlerdeki çözeltiler için elde edilen spektrumlar.....	42
Şekil 29. P(MVE- <i>alt</i> -MA)/ Cu^{+2} kompleksinin 25 °C deki absorpsiyon eğrisi.....	44
Şekil 30. P(MVE- <i>alt</i> -MA)/ Mn^{+2} kompleksinin 25 °C deki absorpsiyon eğrisi.....	44
Şekil 31. P(MVE- <i>alt</i> -MA)/ Zn^{+2} kompleksinin 25 °C deki absorpsiyon eğrisi.....	45
Şekil 32. P(MVE- <i>alt</i> -MA)/ Cu^{+2} kompleksinin 40 °C deki absorpsiyon eğrisi.....	46
Şekil 33. P(MVE- <i>alt</i> -MA)/ Mn^{+2} kompleksinin 40 °C deki absorpsiyon eğrisi.....	46
Şekil 34. P(MVE- <i>alt</i> -MA)/ Zn^{+2} kompleksinin 40 °C deki absorpsiyon eğrisi.....	47
Şekil 35. P(MVE- <i>alt</i> -MA)/ Cu^{+2} kompleksinin 25 °C ve 40 °C deki absorpsiyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	48
Şekil 36. P(MVE- <i>alt</i> -MA)/ Mn^{+2} kompleksinin 25 °C ve 40 °C deki absorpsiyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	48

Şekil 37. P(MVE- <i>alt</i> -MA)/Zn ⁺² kompleksinin 25 °C ve 40 °C deki absorpsiyon eğrilerinin karşılaştırılması	49
Şekil 38. P(MVE- <i>alt</i> -MA)/Cu ⁺² , P(MVE- <i>alt</i> -MA)/Mn ⁺² ve P(MVE- <i>alt</i> -MA)/Zn ⁺² komplekslerinin 25 °C deki absorpsiyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	50
Şekil 39. P(MVE- <i>alt</i> -MA)/Cu ⁺² , P(MVE- <i>alt</i> -MA)/Mn ⁺² ve P(MVE- <i>alt</i> -MA)/Zn ⁺² komplekslerinin 40 °C deki absorpsiyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	50
Şekil 40. P(MVE- <i>alt</i> -MA)/Cu ⁺² , P(MVE- <i>alt</i> -MA)/Mn ⁺² ve P(MVE- <i>alt</i> -MA)/Zn ⁺² komplekslerinin 25 °C deki absorpsiyon eğrilerinin karşılaştırılması.....	51
Şekil 41. Poli(metil vinil eter- <i>alt</i> -maleik anhidrit)'in FTIR Spektrumu.....	52
Şekil 42. Poli(metil vinil eter- <i>alt</i> -maleik anhidrit)/Cu ⁺² kompleksinin FTIR spektrumu.....	53
Şekil 43. Poli(metil vinil eter- <i>alt</i> -maleik anhidrit)/Mn ⁺² kompleksinin FTIR spektrumu.....	53
Şekil 44. Poli(metil vinil eter- <i>alt</i> -maleik anhidrit)/Zn ⁺² kompleksinin FTIR spektrumu.....	54
Şekil 45. Poli(metil vinil eter- <i>alt</i> -maleik anhidrit)'in Cu ⁺² iyonu ile kompleks oluşturma mekanizması.....	55
Şekil 46. Poli(metil vinil eter- <i>alt</i> -maleik anhidrit)'in Zn ⁺² iyonu ile kompleks oluşturma mekanizması.....	56

TABLO LİSTESİ

Sayfa No

Tablo 1. Çözücü denemelerinde elde edilen sonuçlar	32
Tablo 2. Deneylerde kullanılan metal ve polimer miktarları	33
Tablo 3. Zn ⁺² , Mn ⁺² , Cu ⁺² , Poli(MVE- <i>alt</i> -MA) ve oluşan komplekslere ait λ_{\max} değerleri.....	38
Tablo 4. Oluşan kompleksler için 25 ve 40 °C'deki C _L /C _M oranları ve oluşum sabitleri.....	45
Tablo 5. Kompleksler için elde edilen ΔG , ΔH ve ΔS değerleri.....	51

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

L: Ligand

M: Metal

MA : Maleik anhidrit

MVE : Metilvinileter

nm: Nanometre

PMVE : Poli(metilvinileter)

Poli(MVE-alt-MA) : Poli(Metilvinileter-*alt*-Maleik anhidrit)

PVE : Poli(vinileter)

THF : Tetrahidrofur

UV : Ultraviyole

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Günümüzde özellikle tıp, eczacılık, kozmetik ve boya sanayisinde polimerlerin ve türevlerinin kullanımı büyük bir hız kazanmıştır. Son yılların en çok üretilen ve en geniş kullanım alanına sahip olan endüstriyel malzemeleri polimerik malzemelerdir. Polimerik malzemelerin geniş bir kullanım alanına sahip olmalarının nedeni; düşük yoğunluğa sahip olmaları, düşük ısı ve elektriksel iletkenliğe, yüksek mekanik dayanıma ve esnekliğe, düşük işleme maliyetine v.b. özelliklere sahip olmalarıdır.

Antikanser ilaçların yan etkilerinin azaltılması amacıyla çok fazla sayıda çalışma yapılmıştır. Bu çalışmaların büyük bir kısmı polimerik malzemeler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Özellikle biyo uyumlu ve suda çözünebilir polimerlerin kompleksleri büyük ilgi odağı haline gelmiştir. Polimerlerin kullanım alanlarının hızlı bir şekilde artmasıyla polimerlerin fonksiyonları yetersiz olmaya başlamıştır. Bu sorunun çözümü için kopolimerlerin sentezi, aşılması ve kompleks oluşumu üzerinde çalışmalar yapılmaya başlanmış ve olumlu gelişmeler kaydedilmiştir. Tıp alanında özellikle maleik anhidritin kopolimerlerinin geçiş metalleriyle olan komplekslerinin kullanımı oldukça geniş bir yer tutmaktadır.

Bu çalışmanın amacı poli(metil vinil eter-*alt*-maleik anhidrit)'in bazı geçiş metalleri (Cu, Mn, Zn) ile kompleksleşme eğilimlerinin Uv-Görünür Bölge Spektroskopisi yöntemiyle incelenmesi, oluşan komplekslerin başta stokiyometrik katsayıları ve oluşum sabitleri olmak üzere entalpi, entropi, gibbs serbest enerjileri gibi bazı termodinamik parametrelerinin belirlenmesidir.

BÖLÜM 2

GENEL BİLGİLER

2.1. Geçiş Metalleri

Geçiş metalleri, periyodik cetvelin d bloku olarak adlandırılan bölgesinde bulunur. Bu metallerin sık rastlanan değerliklerinde kısmen dolu d orbitalleri vardır. Birinci sıra geçiş metalleri için $[\text{Ar}]3d^n4s^2$ genel elektron dizilişi verilebilir. Ağır geçiş metalleri olarak da adlandırılan ikinci ve üçüncü sıra geçiş metalleri sırasıyla $[\text{Kr}]4d^n5s^2$ ve $[\text{Xe}]4f^{14}5d^n6s^2$ elektron dizilişindedir.

Geçiş metalleri, bazı karakteristik özellikleri yönünden temel grup elementlerinden ayrılır. Ayırıcı genel özellikler aşağıdaki şekilde sıralanabilir:

- Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı değerlikte bulunabilir.
- Bileşikleri genellikle renklidir.
- Bir veya daha fazla çiftleşmemiş elektron ihtiva ettiklerinde bileşikleri paramanyetiktir (Figgis ve Lewis, 1960).
- Metal iyonları, değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.
- Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir.

2.1.1. Değerlik

Geçiş metallerinin sahip olabilecekleri değerliklerin çok çeşitli olması, d orbitalindeki elektronlarını verebilmelerinden ileri gelmektedir. Periyotlar çizelgesinde geçiş metallerinin her sırası incelendiğinde, sıraların orta bölgelerindeki geçiş metallerinin çok daha fazla sayıda değişik değerliklere sahip olabildiği görülmektedir. Örneğin mangan, bileşiklerinde sekiz farklı değerlikte bulunabilirken, skandiyum yalnızca +3, çinko ise yalnızca +2 değerliğinde olabilmektedir.

Değerlik konusunda ilgi çekici bir husus da ikinci ve üçüncü sıra geçiş metallерinde yüksek değerliklerin daha kararlı olmasıdır. Bu yüksek değerlikler, basit iyon bileşiklerinden çok kovalent moleküler veya makromoleküler yapılarda görülmektedir. Birinci sıra geçiş metallерinde genellikle +2 veya +3 yüklü iyonlar ve daha yüksek değeriği olan okso iyonlar oluşur. İkinci ve üçüncü sıra geçiş metallерinin düşük değeriikli bileşiklerinde genellikle metal-metal bağları vardır.

2.1.2. Renk

Geçiş metallерinin hidratlaşmış iyonları genellikle renklidir. Ancak d^0 ve d^{10} yapısındaki iyonlar renksizdir. Renkli iyonlara örnek olarak gök mavisi $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, soluk pembe $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, soluk yeşil $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, pembe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, yeşil $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$, ve soluk mavi $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{+2}$ verilebilir. Elektron dizilişinde çinkonun d orbitalleri tamamen dolu olduğu için, $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+2}$ renksizdir.

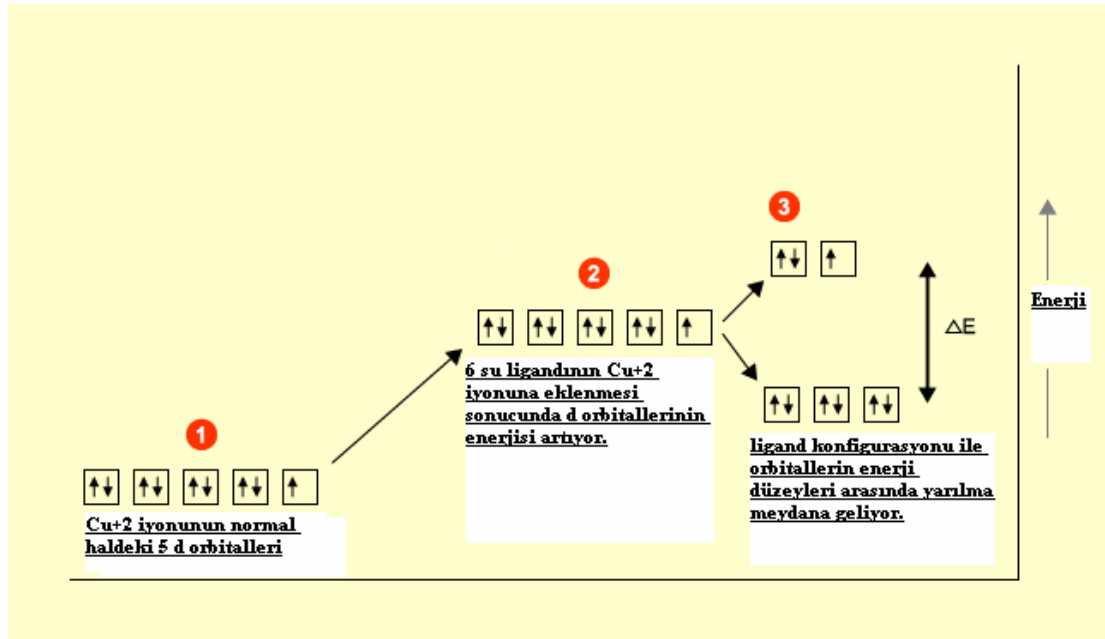
Geçiş metali bileşiklerinin renkli olmalarının sebebinin, d orbitallerindeki elektron geçişlerinden ileri geldiği söylenebilir. Elektron geçişleri ile ilgili enerjinin, ışık spektrumunun görünür bölgesine (720-400 nm) rastlaması halinde bileşikler renkli olarak görülür. Elektron geçişleri başlıca iki türdür: Bunlardan birincisinde metalin d orbitallerinin birindeki elektron, yine metalin diğer bir d orbitaline geçer. Böyle geçişlere d-d geçişi denir. d-d geçişlerinde, atomdan atoma elektron göçü söz konusu değildir. İkinci tür elektron geçişlerine yük transferi geçişi denir. Bu geçişler iki türdür. Birincisinde metal ağırlıklı bir orbitalden ligand ağırlıklı bir orbitale (M→L) elektron geçişi olur. Diğerinde ise ligand ağırlıklı bir orbitalden metal ağırlıklı bir orbitale (L→M) elektron geçişi vardır. Atomdan atoma elektron geçişi söz konusu olduğundan, bu geçişlere yük transferi geçişleri denir. Yük transferi geçişlerinde, atomların başlangıç ve son hallerindeki yüklerinde önemli değışiklik olur. Yük transferi geçişleri, Dunn (1960) tarafından belirtildiği gibi izinli geçişler olduğundan olasılığı fazladır ve buna karşılık olan ışık soğurması çok şiddetlidir. d-d geçişleri ise genellikle yasaklı geçişlerdir. Onun için de ışık soğurması zayıftır.

Serbest haldeki geçiş metal atom veya iyonunun d orbitallerinin enerji seviyeleri aynı düzeydedir. Geçiş metali bir koordinasyon kompleksi haline geldiğinde, metalin d orbitali ile ligandın elektron bulutları arasındaki etkileşimler sonucunda, metalin d

orbitallerinin enerji seviyelerinde farklılıklar gözlemlenmeye başlar. Kompleksin geometrisine bağlı olarak, d orbitallerinin enerji seviyeleri arasında yarıma meydana gelir.

Ligand, geçiş metali iyonu ile bağlandığında, ligandın elektronları ile metal iyonunun d orbital elektronları arasında bir itme oluşur. Bu olay, d orbitallerinin enerjisini yükseltir. Fakat d orbitallerinin uzaydaki yönelmelerinin farklı olmasından dolayı tüm orbitallerde aynı miktarda artış olmaz. Enerji seviyeleri arasında bir yarıma meydana gelir.

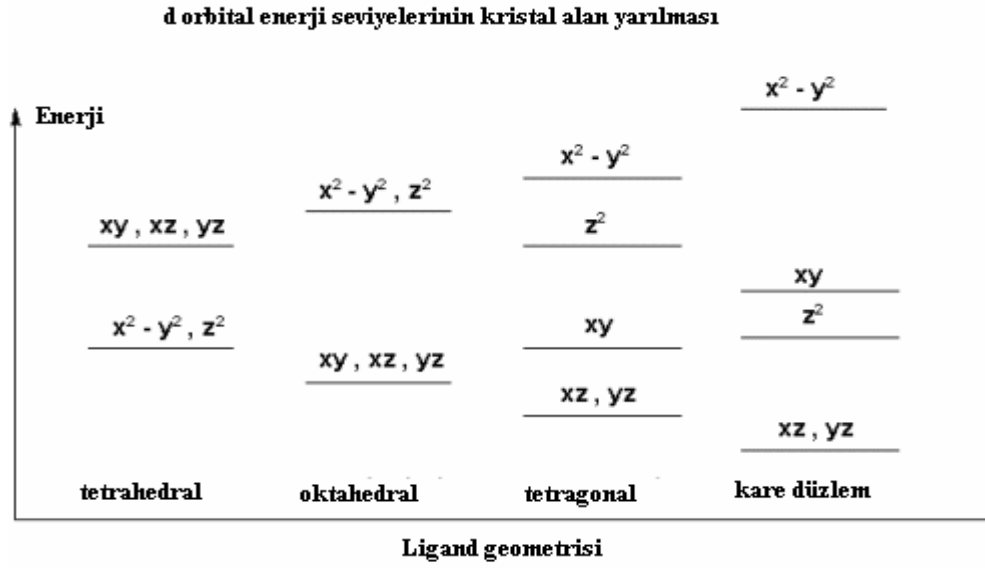
Şekil 1’de oktahedral kompleksteki Cu^{+2} iyonu d orbitallerinin, altı su molekülü ile bağlanmadan önce ve sonraki halinin enerji düzenlenmelerini göstermektedir.



Şekil 1. Cu^{+2} iyonlarının altı su ligandı ile etkileşimi sonucunda d orbitallerinin enerji yarılmı

Altı ligandın, geçiş metali iyonu ile etkileşimi sonucunda, ikisi daha yüksek enerjili olmak kaydıyla iki farklı enerji seviyesine sahip d orbital enerji grupları oluşur. Enerji farkının büyüklüğü (ΔE), geçiş metali iyonunun doğasına (kompleksin geometrisine), ligandın doğasına ve geçiş metal iyonunun oksidasyon durumuna

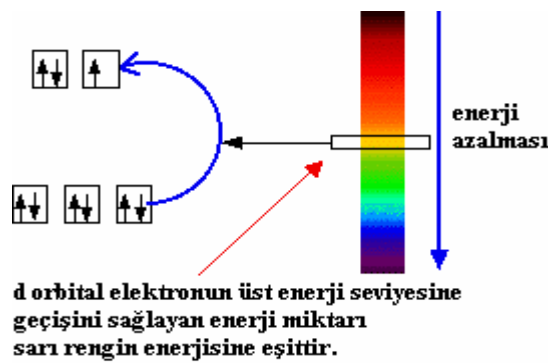
(örneğin +2 veya +3 yüklü olmasına) bağlıdır. Şekil 2’de ligandın geometrisine bağlı olarak d orbitallerinin kristal alan yarılması gösterilmiştir.



Şekil 2. d orbital enerji seviyelerinin kristal alan yarılması

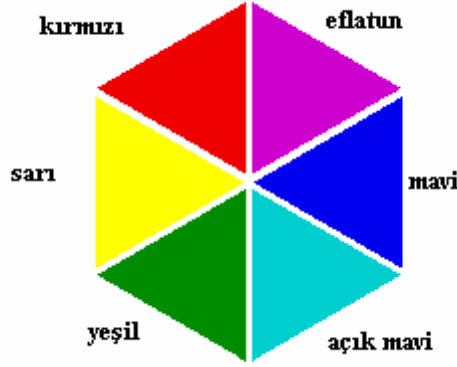
Bir çözelti içerisinde beyaz ışık geçirildiğinde, ışığın sahip olduğu enerjinin bir kısmı, bir elektronun uzaysal düzlemde düşük enerjili d orbital seviyesinden daha yüksek enerjili orbital seviyesine yükselmesinde kullanılır.

Işığın her dalga boyu, belirli bir enerji seviyesine sahiptir. Görünür bölgede kırmızı ışık en düşük enerjiye sahiptir. Mor renk ise en yüksek enerji seviyesine sahip renktir. Örneğin kompleks iyonunun d orbitallerindeki enerji farkının, sarı ışığın enerjisine denk olduğunu varsayarsak elektronların geçişi Şekil 3’teki gibi olacaktır.



Şekil 3. Oktahedral geometrideki d orbitali elektronunun, sarı renk bölgesinin enerjisine eşit enerji ile üst enerji seviyesine geçişi

Bu durumda, elektronun düşük seviyeli d orbitalinden yüksek seviyeli d orbitaline geçişi için gereken enerji, sarı ışığın absorblandığı enerji seviyesine denk olacaktır ve kompleks koyu mavi renkte gözlemlenecektir. Çünkü mavi renk, sarı rengin tamamlayıcısıdır. Şekil 4’te birbirini tamamlayan renkler verilmiştir.



Şekil 4. Tamamlayıcı renkler

Renklere göre dalga boyu aralıkları aşağıda verilmiştir.

- **Mor:** 400 - 420 nm
- **Çivit:** 420 - 440 nm
- **Mavi:** 440 - 490 nm
- **Yeşil:** 490 - 570 nm
- **Sarı:** 570 - 585 nm
- **Turuncu:** 585 - 620 nm
- **Kırmızı:** 620 - 780 nm

2.2. Koordinasyon Kimyası

Koordinasyon kimyası anorganik kimyanın önemli bir bölümünü kapsar. Koordinasyon bileşikleri, bir metal merkez atom veya iyonu ile onu geometrik kurallara uygun şekilde saran iyonlar veya moleküller kümesinden meydana gelir. Çözeltilerde ve kısmi ayrışma durumunda bile, az veya çok oranda esas yapının korunması komplekslerin karakteristik özelliklerindedir.

Werner, geçiş metali tuzlarının kompleks bileşiği oluşturabileceğini ortaya koymuştur. Werner geçiş metali tuzlarının komplekslerini formüle ederken ve yapılarını açıklarken, halen günümüzde de kabul edilen iki terim ortaya koymuştur. Günümüzde bu terimlerden, birincil valans yerine oksidasyon hali ve ikincil valans yerine de koordinasyon sayısı daha çok kullanılmaktadır.

Metal kompleksini veya koordinasyon bileşiğini, bir Lewis asidi ile bir Bronsted bazından oluşan bileşik olarak tanımlayabiliriz. Buna göre Lewis asidi elektron çifti kabul eden, Bronsted bazı ise proton kabul eden unsurdur.

Metal iyon veya atomunun koordinasyon sayısı, metale direkt olarak bağlanan ligand donör atom sayısıdır. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{+2}$ bileşiğinde koordinasyon sayısı, biri klorürden beş tanesi de amonyaktan olmak üzere toplamda altıdır.

Koordinasyon sayısı için yukarıda yapılan tanım genel itibariyle doğru bir tanım olmasına rağmen, organometalik bileşikler için bu tanıma; "ligand donör atomundan çıkıp metal iyon veya atomuna direkt olarak bağlanan elektron çiftlerinin sayısıdır" şeklinde yapmak daha doğru olacaktır.

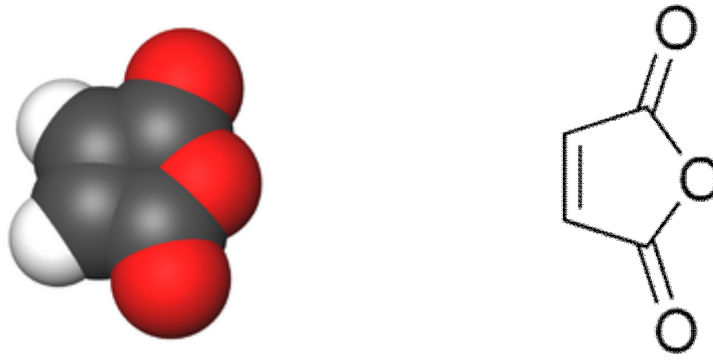
Ligandlarda bir veya daha çok sayıda donör atom bulunabilir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atom veya iyonuna bağlanacaklarından bu tarz ligandlara tek dişli veya monodentat ligand denir. NH_3 , CO ve F^- birer monodentat liganddırlar.

Bazı ligandlarda ise iki veya daha çok sayıda donör atom bulunur. Bu tarz ligandlar, iki veya daha çok sayıda donör atomu ile merkez atom veya iyonuna bağlanabileceklerinden, iki dişli, üç dişli veya çok dişli ligandlar olarak adlandırılırlar. İki veya daha çok dişli ligandlara şelat denir. $[\text{Co}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3]^{+3}$ kompleksi, iki dişli bir şelat olan etilendiaminin Co^{+3} iyonu ile oluşturduğu bir komplekstir. Kobalt iyonunun çevresinde üç tane ligand molekülü olduğu halde koordinasyon sayısı altıdır. Çünkü her ligand, iki donör atomu içermektedir. Geçiş metalleri kompleksleri genellikle dört veya altı koordinasyon sayısına sahip olmaktadır.

2.3. Maleik Anhidrit

2.3.1. Genel Yapı

Maleik anhidrit (MA), kimyada molekül yapısı itibariyle cazibeli bir yapıya sahip olan, endüstriyel kimyanın hemen hemen tüm alanlarında uygulaması bulunan çok fonksiyonlu organik bir bileşiktir ve molekül ve orbital yapısı Şekil 5'te verilmiştir. Düşük değerlikli metal kompleksleri için ideal bir liganttır. Yüksek değerlikli metallerle oluşturduğu kompleksler kararsız olmaktadır. Maleik anhidrit ve onun diasit izomerleri, metal atomuna ya çifte bağ ya da karbonil oksijeni atomları aracılığıyla koordine olur. Polimerik hale dönüştüğünde ise iki karbonil grubunun arasındaki eterik oksijen aracılığıyla koordine olabilmektedir.



Şekil 5. 2,5-furandion, dihidro-2,5-dioksofuran, toksilik anhidrit veya cis-butendioik anhidrit, maleik anhidritin kimyada kullanılan diğer isimleri

2.3.2. Maleik Anhidritin Reaksiyonları

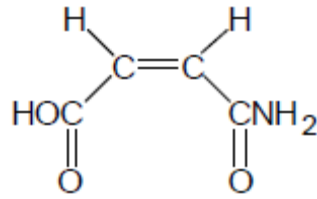
Maleik anhidrit, dört karbon atomu ve bir oksijen atomundan oluşan halkalı bir yapıya sahiptir. Asetonda çözünür ve suda hidrolize olur.

2.3.2.1. Açılma : Maleik anhidritin alüminyum klorür varlığında, aromatik hidrokarbonlarla reaksiyonu sonucu β -aroilakrilik asitler oluşur (Marmer vd., 1974).

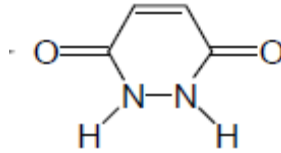
2.3.2.2. Alkilme : Maleik anhidritin alken ve aromatik substratlarla reaksiyonu sonucunda, süksinik anhidrit türevleri elde edilir. 150-300 °C ve 2 MPa basınç

altında, polialkenlerin maleik anhidrit içinde susuz dağılımı ile hazırlanan polialkenil süksinik anhidritler mineral yağı ve yüzey aktif madde olarak kullanılırlar (Powell, 1985).

2.3.2.3. Amitleştirme : Maleik anhidrit ile amonyak reaksiyonu sonucu oluşan monoamit türevleri maleamik asit (Şekil 6) olarak adlandırılır. Maleik hidrazit (Şekil 7), ticari anlamda maleik anhidritten elde edilen tarımsal kimyasallardan biridir.



Şekil 6. Maleamik asit genel formülü



Şekil 7. Maleik hidrazit genel formülü

2.3.2.4. Siklik Katılma : Maleik anhidritin siklik katılma reaksiyonlarının başarısı, hangi heterosiklik dienin kullanıldığına bağlıdır. Lee ve Herndon (1978) yaptıkları çalışmalarda, maleik anhidritin furana siklik katılmasının çevre koşulları altında birkaç saniyede gerçekleştiğini ortaya koymuşlardır. Ramezian (1989) yaptığı çalışmalar sonucunda, maleik anhidritin çifte bağının elektron çekici substitüenlerle verdiği reaksiyonlardaki siklik katılma oranının arttığını ortaya koymuştur.

2.3.2.5. Bozulma ve Karboksil Giderme : Anaerobik termal bozunmaya maruz kalan maleik anhidrit, reaksiyon sonucunda eşit mola karbon monooksit, karbon dioksit ve asetilen açığa çıkarır.

2.3.2.6. Diels-Alder Reaksiyonu : Force ve Starr (1988) yaptıkları çalışmalar sonucunda, soya yağı gibi bitkisel yağların maleik anhidrit ile Diels-Alder tarzı reaksiyonu sonucunda oluşan ürünün, gerek insan vücudu gerekse saçı için kullanılan ticari ürünler arasında çok önemli bir yere sahip olduğunu belirtmişlerdir. Giret vd. (1995); Frankenbach vd. (1999) yaptıkları çalışmaların sonucu olarak, soya yağı gibi bitkisel yağların maleik anhidrit ile Diels-Alder tarzı reaksiyonu sonucunda oluşan ürünün yumuşaklık verme özelliği dışında, hem temizlemeye olan katkısı hem de köpükleşme oranına olan katkısı açısından çok önemli bir ürün olduğunu ortaya koymuşlardır. Trimetilvinil siklopenten izomerlerinin maleik anhidrit ile Diels-Alder reaksiyonu sonucunda oluşan ürün, orman kokusu veren parfüm olarak kullanılmaktadır (Bruns vd., 1995).

2.3.2.7. Elektrofilik Katılma : Elektrofilik reaktiflerin maleik anhidritin elektron noksanlığı çeken bağlarına saldırısı sonucunda, katılma reaksiyonu gerçekleşir (Flett ve Gardner, 1952).

2.3.2.8. Nükleofilik Katılma : Nükleofilik reaktifler, konjuge maleik iskeletindeki β -karbonuna saldırarak katılma reaksiyonu verir. Zienty vd. (1962); Doorakian vd. (1977) yaptıkları çalışmalar neticesinde, tiollerin ve fosfinlerin maleik anhidritlere katılması ile α -tiosüksinik anhidritler ve fosforaniliden-maleik anhidrit katılma ürününü elde etmişlerdir.

2.3.2.9. Ene Reaksiyonu : Allilik hidrojeni olan bir alkenin (ene), bu hidrojeni doymamış bağ içeren bir bileşiğe (enofil) transfer etmesi ve bağların bu şekilde düzenlenmesiyle oluşan reaksiyona "Ene Reaksiyonu" denir. Bu tepkime, mekanizmasından dolayı Diels-Alder tepkimesini hatırlatır. Ene reaksiyonu, persiklik dünyasının en gözde tepkimelerinden biridir. Ene reaksiyonunun tersi de "Retro-Ene" olarak adlandırılır. Bu reaksiyonun olabilmesi için ya ortamın sıcaklığı ayarlanır ya da ortama 'ene' ve 'enofil' bileşiklerinin haricinde reaksiyonu

katalizlemesi için BF_3 veya AlCl_3 gibi lewis asitleri katılır. Allilik hidrojen içeren alkenler, maleik anhidrit ile termal ene reaksiyonu verirler (Snider vd., 1991).

2.3.2.10. Esterleşme : Maleik anhidrit veya onun izomerik asitlerinin alkol veya alkodsitlerle muamelesi sonucunda, hem mono hem de dialkil maleatlar elde edilir (Flett ve Gardner, 1952).

Kroschwitz vd. (1988); Fradet vd. (1989) yaptıkları çalışmalar neticesinde glikol ve epoksitlerin maleik anhidritle reaksiyonu sonucu, doğrusal doyurulmamış poliesterler elde edildiğini ortaya koymuşlardır.

2.3.2.11. Asit Klorürlerle Reaksiyon : Maleik anhidritin fosgen, ftaloil klorür, fosfor pentaklorür veya tionil klorür gibi değişik reaktiflerle muamelesi sonucunda 5,5-dikloro-2(5H)furanon elde edilmiştir (Dean, 1992).

2.3.2.12. Grignard Reaksiyonu : Grignard reaktifleri, maleik anhidritin karbonil gruplarına nükleofil katılmasının gerçekleşmesini sağlar. Ama bu tarz reaksiyonlarda verim düşüktür (Flett ve Gardner, 1952).

Palladyum esaslı katalitik sistemde dimetil maleata fenil eklenmesi, Cortese vd. (1978) tarafından çalışılmış bir örnektir.

2.3.2.13. Halojenleme Reaksiyonu : Dihalosüksinik asit eldesinde, halojenler direkt olarak maleik anhidritin çifte bağına katılır. Dikloromaleik anhidrit, iyot içeren moleküller varlığında heksakloro-1,3-butadienin SO_3 ile oksidasyonu sonucunda %92 seçicilikle elde edilmiştir.

2.3.2.14. Heterojen Katalitik İndirgeme : Marmer vd. (1974) süksinik anhidrit, süksinatlar ve Selwitz (1968) 1,4-butendiol ile yaptıkları çalışmalarda maleik anhidrit türevlerinin üretiminde, heterojen katalitik indirgemenin önemli bir proses olduğunu ortaya koymuşlardır. Schwartz (1995); Tooley ve Black (1999); Bockrath vd. (1999) şirketler adına yaptıkları çalışmalarda, maleik anhidrit, maleik asit veya dialkil maleatları, 1,4-butendiole dönüştürmek için değişik teknolojik yollar geliştirmişlerdir.

2.3.2.15. Hidratlaşma ve Kurutma : Maleik anhidrit oda sıcaklığında su ile maleik asite hidrolize olur (Rosenfeld ve Murphy, 1967). Tabii ki maleik asitin ısısal olarak suyunu kaybetmesi sonucunda da maleik anhidrit oluşacaktır.

2.3.2.16. İzomerleşme : Maleik anhidrit, kontrollü hidrolizle kolaylıkla maleik asite dönüşebilir. Maleik asit izomerizasyonu, 130-140 °C kaynama noktası dolaylarında meydana gelir. 230 °C'nin aşığına inildiğinde ise fumarik asit su kaybederek maleik anhidrite dönüşür.

2.3.2.17. Metal Atomuna Bağlanma Reaksiyonları : Maleik anhidritin çifte bağına metal atomu bağlanmasında, genellikle düşük valent (yumuşak) metaller tercih edilir. $\text{Mo}(\text{CO})_2(2,3\text{-}\eta^2\text{-C}_4\text{H}_2\text{O}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$, molibden bis(maleik anhidrit) karbonil kompleksi maleik anhidrit çifte bağ koordinasyonuna önemli bir örnektir (Lai vd., 1993).

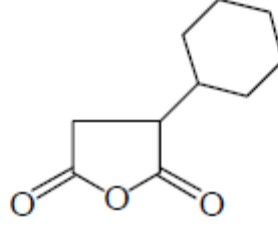
2.3.2.18. Michael Katılması : Zhi vd. (1990) etilen glikolün maleata katılmasını çalışmıştır, bu katılma reaksiyonu Michael tipi katılmaya bir örnektir.

2.3.2.19. Oksidasyon : Maleik anhidritin, metilen klorür gibi inert bir solvent ortamında, hidrojen peroksit ile reaksiyonu permaleik asiti verir (White ve Emmons, 1962).

Permaleik asit Baeyer-Villiger reaksiyonlarında kullanılan bir kimyasaldır.

2.3.2.20. Polimerleşme : Maleik anhidritin kopolimerlerinin oluşumundaki önemli monomerlere örnek verecek olursak; Yao vd. (1998); Spridon vd. (1997) stiren, vinil klorür, vinil esterleri, Bortel vd. (1995); Göksel vd. (1997) vinil bileşikleri, akrilonitril, akrilik asit, akrilik ve metakrilik esterleri, akrilamidler, akrolein, vinilsülfonik asit, allil asetat, Rzaev vd. (1998) allil bileşikleri, Rzaev vd. (1998); Mazı vd. (2006); Bagaev ve Kstenina (1998) alkenler, vinil ketonlar, Turner vd. (1997) 3,4-epoksi-1-buten ve karbon monooksit, maleik anhidrit ile polimerleşme reaksiyonu vermişlerdir.

2.3.2.21. Serbest Radikal Reaksiyonları : Maleik anhidritin serbest radikal reaksiyonları, polimerizasyon ve monomer sentezinde çok önemlidir. Sikloheksan gibi nükleofilik radikallerin, maleik anhidrit çifte bağına katılacak hidrojen donörü olarak görev yapması neticesinde, sikloheksilsüksinik anhidrit (Şekil 8) oluşmuştur (Cortese vd., 1978).



Şekil 8. Sikloheksilsüksinik anhidrit genel formülü

Maleik anhidrit ve türevlerinin serbest radikal reaksiyon oranları, polarlığa ve sterik faktörlere bağlıdır.

2.3.3. Maleik Anhidrit ve Kopolimerlerinin Uygulama Alanları

Her iki karbonil grubunun da reaktif olması ve çifte bağdaki her iki karbonil oksijeninin de çekim kuvveti, ticari açıdan geniş uygulama alanlarında maleik anhidrite ihtiyaç duyulmasını sağlar. Maleik anhidrit, inşaat alanında, gemi sanayisinde, tüketici mallarında, tarım endüstrisinde ve otomotiv alanında güçlendirilmiş plastiklerde doyurulmamış polyester üretiminde hammadde olarak kullanılır. Maleik anhidritin diğer bir önemli kullanım alanı da boya ve kaplama alanında kullanılan alkid reçinelerinin üretimidir. Zirai kimyasallarda, malik asit kopolimerlerinde, fumarik asit üretiminde, makine yağı katkılarında, yüzey aktif maddeler ve plastikleştiricilerin üretiminde de maleik anhidrit kullanılmaktadır. Tek başına kullanıldığı bir başka önemli ticari alan da, aspartamın üretiminde hammadde olarak kullanılmasıdır. Aspartam bilindiği üzere en popüler yapay tatlandırıcıdır.

Zengin vd. (2005) yaptıkları maleik anhidrit-stiren kopolimerlerinin amid ve imid türevleri ile ilgili çalışmalarında, maleik anhidrit-stiren kopolimerinin imid türevini

elde etmişlerdir. Çalışma sonucunda elde edilen imid kopolimerlerinin elyaf alanında, elektronik uygulamalarda polimerik malzeme yapıştırıcı, köpük ve yüzey kaplayıcı olarak orjinallerine göre 70-80 °C daha yüksek sıcaklıkta bulunan ortamlarda hiçbir ısıl bozunmaya uğramadan, 30-40 °C daha yüksek sıcaklıkta bulunan ortamlarda hiçbir yumuşama gözlenilmeden kullanılabilceği ortaya konulmuştur.

Mazi vd. (2006) yaptıkları çalışmada, maleik anhidritin 1-hekzen ile ardışık kopolimerlerini sentezleyip karakterize etmiş ve bu kopolimerin üzerine invertaz enzimi immobilize etmişlerdir. Yapılan çalışmalar neticesinde bu immobilizasyonun, şeker üretiminde maliyeti arttıran pembe rengin giderilmesi konusunda büyük bir kolaylık sağlayacağı belirtilmiştir. Ayrıca immobilize edilen enzimin birçok defa kullanılmasına karşın aktivitesinde çok az miktarda düşüş gözlemlenmesi de ilginçtir.

Maleik anhidritin, 1-hekzen ile sentezlenen kopolimerinin, polietilen oksit ile aşılansarak, makrodallanmış türevlerinin elde edilmesi de çalışılmış ve kopolimerin hidrofilik/hidrofobik karakterinin ayarlanabileceği ortaya konulmuştur (Mazi vd., 2006).

Maleik anhidritin N-izopropil akrilamit ile ardışık kopolimerleri de çalışılmış ve bu kopolimerin, DNA ve gen transferi başta olmak üzere bir çok kullanım alanının olduğu belirtilmiştir (Demircan vd., 2008).

Rzaev (2000), yaptığı çalışmada maleik anhidritin akrilamit ile ardışık kopolimerinin, endüstriyel atık sularının temizlenmesinde ve mikrokapsül üretiminde kaplayıcı madde olarak kullanılabilceğini belirtmiştir.

Suzuki vd. (1992) yaptıkları çalışmalarında, maleik anhidrit-stiren kompleksini sentezlemişlerdir. Endüstriyel açıdan geniş bir kullanım alanına sahip olan maleik anhidrit-stiren kompleksinin kullanım alanlarına, inşaat termoplastığı, kağıt işleme, yer cilası, emülsifiyer, kolloid koruyucu, dispersant, stabilize ajanı, yapıştırıcı, deterjan, kozmetik ürünleri, sabun, diş macunu ve kolonya gibi tuvalet malzemelerinin üretimini sayabiliriz.

Davies ve Malpass (1964) tarafından yapılan çalışmada elde edilen akrilik asit-maleik kompleksi deterjan sektöründe bileşen olarak kullanılmaktadır.

Diisobutilen-maleik kompleksi salınım ajanı olarak, butadien-maleik kompleksi hacim büyütme ajanı olarak, C₁₈ alpha olefin-maleik kompleksi emulsifiyon ajanı olarak ve kâğıt kaplamada yaygın olarak kullanılmaktadır. Sülfosüksinik asit esterleri yüzey aktif ajanı olarak, alkid reçineleri de yüzey kaplamada kullanılmaktadır. Klorendrik anhidrit alev yayılımını önlemek için kullanılır. Tetrahidroftalik asit ve heksahidroftalik asit özellikle reçine alanında kullanılmaktadır. Polipropilen-maleik kompleksi yiyecek paketleme alanında kullanılır. Poli(maleik anhidrit) korozyon önleyici olarak kullanılır. Mono-O-metil-oligoetilen glikol vinil eterlerinin maleik anhidrit ile oluşturdukları kompleksler, eczacılık ve biyomedikal alanında geniş kullanıma sahiptir. Polialkenil süksinik anhidritlerin önemli bir üyesi olan poliisobutilen süksinik anhidrit, makine yağı katkısı, dağıtıcı ve korozyon önleyici olarak kullanılır.

2.4. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırılmaları gerekir. Amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

- a. Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makromolekül)
- b. Doğada bulunup, bulunmamasına göre (doğal, yapay)
- c. Organik ya da anorganik olmalarına göre
- d. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre
- e. Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (Düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristal, amorf polimerler)
- f. Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- g. Sentezlenme şekillerine göre

Polimerleşme reaksiyonları esnasında pek çok monomer, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önceden tepkime vermiş ve böylece belli bir moleküler ağırlığına ulaşmış bir molekül zinciri ile tepkime verebilir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, türlerin moleküler yapılarından tepkime verme yollarına ve sentez şekillerine kadar,

pek çok faktöre bağılıdır. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse, bu tip polimerler oligomer olarak adlandırılır.

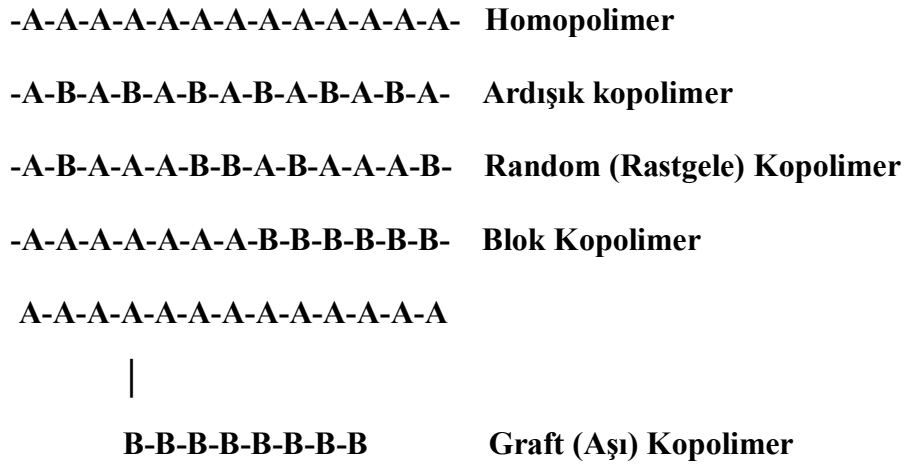
Doğal makromoleküller olmadan doğadaki hayatın devamı düşünülemez. Çünkü hayatın kendisini oluşturan temel elemanlar bu moleküllerdir. En iyi bilinen ve hemen akla geliveren örneklerin bazıları proteinler, selüloz, keratin gibi doğal makromoleküllerdir.

Her gün gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere yenileri ilave edilmektedir. Günlük hayatın hemen her alanında rastlanan polimerik malzemeler, hayatın vazgeçilmez parçaları olmuşlardır. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının nedeni, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir.

Anorganik polimerlerde esas zincir, karbona dayalı yapıya sahip değildir ve genellikle organik polimerlere kıyasla daha fazla ısıya dayanıklı ve daha serttirler.

Uzun zincirler halinde bulunan lineer ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerine aynı zamanda termoplastik adı da verilmektedir. Yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemler ise termoset olarak tanımlanır. Termoplastik bir malzeme sıcaklık artışı ile eriyerek şeklini değiştirebilir ve böylece kalıplara dökülebilmesi mümkün olur. Oysa yüksek oranda çapraz bağ içeren bir yapının sıcaklık artışı ile böyle bir değişim geçirmesi, zincirlerin hareketli olmaması nedeniyle zordur ve sıcaklığın artışı bu tür malzemelerin erimesine değil, malzemenin parçalanmasına neden olur.

Tek tür birimlerden oluşan polimer zinciri homopolimer, iki ya da daha fazla farklı monomer içeren polimerler ise kopolimer olarak adlandırılırlar. Gerçi kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak rastgele (random) kopolimeri oluştururlar. Bununla beraber ardışık, blok, graft ve steroblok kopolimerler bu kuralın dışındadır. Ardışık kopolimerde monomer birimleri birbiri ardına gelir. Blok kopolimer farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içerir. Graft kopolimer ya da diğer bir deyişle aşı kopolimeri ise asıl mevcut bir polimer zinciri üzerinde bir dallanma olarak ikinci bir monomer içerir. Tüm bu polimer çeşitleri Şekil 9’da verilmiştir.

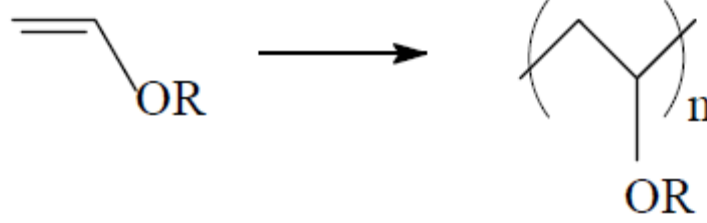


Şekil 9. Polimer çeşitleri

Ayrıca polimerler lineer, dallanmış ve ağ polimerleri olarak da tanımlanabilirler. Lineer polimerde hiçbir dallanma yoktur. Graft kopolimerler dallanmış polimerlerin bir örneğidir. Ağ polimerler, difonksiyonlu monomerler yerine, polifonksiyonlu monomerler kullanıldığında meydana gelirler. Ağ polimerler ayrıca çapraz bağlı polimerleri de kapsarlar. Çünkü çapraz bağlanmayla polimer zincirleri hareketliliklerini kaybederler. Bu nedenle erimeyecekleri ya da akmayacakları için kalıpla da şekillendirilemezler. Yani yukarıda bahsedilen termoset polimerler grubuna girerler (Baysal, 1994).

2.4.1. Poli(vinileterler)

Poli(vinil eterler) (PVE), vinil eter monomerlerinin polimerizasyonu sonucu oluşan ve Şekil 10'da verilmiş olan genel formül ile gösterilen polimerlerdir.



Şekil 10. Poli(vinileterler)'in genel gösterimi

Bu genel gösterimde R; metil, etil, isobutil veya oktadesil gibi alkil gruplarını ifade etmektedir. PVE'ler en çok yapıştırıcı sektöründe diğer hammaddelerin daha ucuz hammaddelere modifiye edilmesinde kullanılır. Bunun yanı sıra PVE'ler yüzey kaplama, yağlayıcı madde, elastomerler, fiber ve film endüstrilerinde çok geniş uygulama alanlarına sahiptir.

PVE'lerin en önemlilerinden biri poli(metil vinil eter) dir. Poli(metil vinil eter) (PMVE) yapıştırıcı ve kaplama alanında geniş uygulama alanına sahiptir (Confortini, 2009). Bunun yanı sıra pigment ıslatma ajanı olarak, yazıcı mürekkeplerinde plastikleştirici olarak, emülsiyon polimerizasyonunda stabilizör olarak kullanılır. PMVE'lerin en çok kullanıldığı üç önemli ticari alanı;

- 1) Işığa karşı dirençli kaplamaların, UV spektrumunun alınabilmesi için hazırlanacak olan çözeltilerin, viskozite kontrolü ve kuru film esnekliğinin ayarlanmasında
- 2) Akrilik kökenli (çıkartma, etiket ve bantlarda) basınca duyarlı yapıştırıcılarda, yapışmayı destekleyici madde olarak
- 3) Wen (1999) yaptığı çalışma neticesinde, ters osmoz işleminde yarı-geçirgen zar olarak, şeklinde sayabiliriz.

MVE kopolimerlerinin uygulama alanlarına örnek verecek olursak:

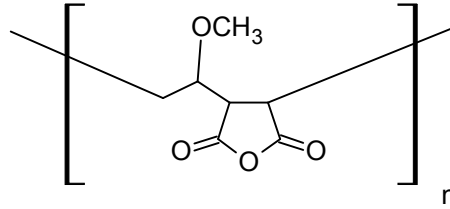
Poli(MVE-*co*-Maleik anhidrit-*co*-1,4-butandiol divinileter) tekstil sektöründe baskı tutkalının yapımında kalınlaştırıcı olarak,

Poli(MVE-*co*-Maleik anhidrit) yapıştırıcı, kaplama ve eczacılık alanlarında, kopolimer çapraz bağlı ise kalınlaştırıcı olarak, dolgu macunu üretiminde, elektroiletken jel yapımında, kozmetik formülasyonlarında pigment seyreltici olarak,

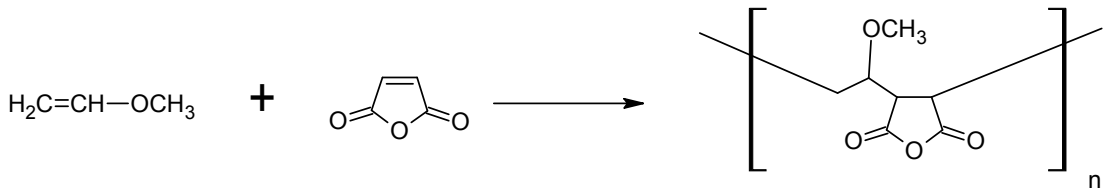
Poli(MVE-*co*-monoetil maleat) ise matbaa sektöründe kullanılmaktadır (Confortini, 2009).

2.4.1.1. Poli(Metil Vinil Eter-*alt*-Maleik anhidrit)

Poli(Metil vinil eter-*alt*-Maleik anhidrit) [Poli(MVE-*alt*-MA)], tetrahidrofuran (THF) ve N-Metil-2-pirrolidon içinde çözünebilen ama alifatik ve halojenlenmiş hidrokarbonlarda çözünmeyen beyaz renkli toz halinde bir kopolimerdir. Poli(MVE-*alt*-MA) kopolimeri, MVE ve MA ünitelerinin ardı ardına dizilmesi sonucu oluşan bir yapıdır. Genel formülü Şekil 11., sentez reaksiyonu da Şekil 12.'de gösterilmiştir.



Şekil 11. Poli(MVE-*alt*-MA) kopolimeri



Şekil 12. Poli(MVE-*alt*-MA) kopolimerinin sentezlenme reaksiyonu

Eşsiz kimyasal yapısı ve poli(MVE-*alt*-MA) kopolimerinin reaktivitesi dolayısıyla birçok ticari alanda uygulaması vardır;

- 1) floresanlı ışık sistemlerinde dağıtıcı,
- 2) karbonsuz kâğıtlarda ve lâteks sistemlerinde, mikrokapsül gruplayıcısı,
- 3) karbonsuz kâğıtlarda, mikrokapsül duvarı oluşumunda jelâtinle birlikte kompleks kümeleyicisi,
- 4) çamaşır deterjanlarında kalsiyum tabakası oluşumunu engelleyicisi,
- 5) alkalın geliştiricileri ve boyalarda, difüzyon transfer filmlerindeki asit tabakasını nötralize etmek için,
- 6) yapıştırıcı uygulamalarında ve sıvı çamaşır deterjanlarında stabilizör olarak,
- 7) betonlarda su tutmaya yardımcı olarak,
- 8) fabrika atıklarından ağır metallerin uzaklaştırılmasında metal tutucu olarak,
- 9) anyonik poliasit olarak,
- 10) kemoterapide anti tümör ajanı olarak kullanılır.

2.5. UV – Görünür Bölge Spektroskopisi

Ultraviyole ve görünür bölge spektroskopisinin temeli, elektronik enerji seviyeleri arasındaki geçişlere dayanır. Bu geçişler bağ yapma özelliğine sahip orbitaller veya elektron çifti içeren orbitaller ile bağ yapma özelliği olmayan (karşı bağ) veya boş orbitaller arasında olur. Absorpsiyonun dalga boyu, geçişlerin olduğu enerji seviyelerinin arasındaki farkın bir ölçüsüdür. En yüksek enerji farkı, sigma bağını oluşturan eletronlar uyarılıp absorpsiyon yaptıklarında gözlenir. Bu olay da 120 – 200 nm civarındaki dalga boyuna denk gelir. Buna vakumlanmış ultraviyole adı verilmektedir. Çünkü bu aralıkta ölçüm yapılabilmesi için, ortamdaki havanın alınmış olması gerekmektedir. Aksi takdirde aydınlatıcı bir spektrum elde edilemez. Fakat 200 nm'nin üzerinde p, d, π orbitalleri ile konjuge π -sistemlerindeki elektronların geçişleri rahatlıkla izlenebiliyor ve aydınlatıcı spektrumlar elde edilebiliyor.

Çift bağ içeren alifatik bileşikler ile aromatik bileşiklerde, en düşük enerjili geçiş $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. Sistemde konjugasyon arttıkça geçişin enerjisi azalır.

Heteroatom içeren bileşiklerde ise en uzun dalgaboylarında gözlenen geçişler $n \rightarrow \pi^*$ türü geçişlerdir. Bu geçişlerin şiddeti $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine oranla daha azdır. Konjugasyon $n \rightarrow \pi^*$ türü geçişleri fazla etkilemez.

Çözücünün apolar bir türden polar bir türe değiştirilmesi ile $n \rightarrow \pi^*$ geçişinin dalga boyu daha düşük değerlere kayar. n elektronlarının polar bir çözücü ile etkileşmesi sonucu, elektronların enerjisinin azalmasına neden olan etkiye maviye kayma adı verilir. Apolar bir çözücünün yerine polar bir çözücü kullanıldığında $\pi \rightarrow \pi^*$ türü geçişler için daha büyük dalga boyu daha düşük enerjili fotonlar gerekir.

Bir molekülün absorpsiyon bandının daha uzun dalga boylarına kaymasına kırmızıya kayma veya batokromik etki; daha kısa dalga boylarına kaymasına da maviye kayma veya hipsokromik etki adı verilir. Absorpsiyon bandının şiddetinin azalması hipokromik etki, artması ise hiperkromik etki olarak tanımlanır.

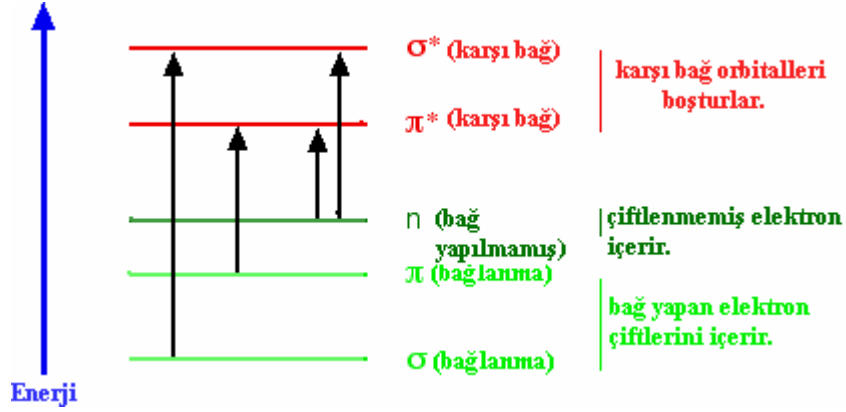
Herhangi bir molekülde, belli bir dalga boyu aralığındaki ışığın absorpsiyonundan sorumlu olan fonksiyonel gruba kromofor grup, ışığı absorblamadığı halde kromofor grupların absorbladığı ışığın dalga boyunu daha büyük değerlere kaydıran ve absorpsiyon katsayısını arttıran gruplara okzokrom grup adı verilir.

Bir bileşik içerisinden ışık geçirilirken elektron, bağ orbitali veya bağ yapmayan orbitalden, boş karşı bağ orbitaline ışığın enerjisi sayesinde yükselir. Her iki geçişte de elektron dolu orbitalden boş karşı bağ orbitaline uyarılma sonucunda geçiş yapar. Her geçiş ışıktan enerji alacağından, enerji arttıkça yüksek enerjili geçişlerin olasılığı da artar. Işığın her dalga boyuyla ilişkili belli bir enerji düzeyi vardır. Bu belirli enerji miktarı karşılandığında (geçiş için yeterli enerji sağlandığında) geçiş gerçekleşecek ve o dalga boyunda ışık absorblanacaktır. Gerçekleşmesi olası olan elektron geçişleri Şekil 13'te verilmiştir. Şekil 13'te belirtilen enerji farklılıkları, ışığın absorblandığı frekansı ve ışığın absorblandığı dalga boyunu belirlemektedir. Bu enerji farklılıkları her bileşikte aynı değildir. Elektron sıçraması için gereken enerji, ışığın absorblandığı frekans ile ilgilidir ve bu ilişki Eşitlik 2.1'de verilmiştir.

$$E=h\nu$$

Eşitlik 2.1

E: Işığın enerjisi,
h: Planck sabiti,
v: Işığın frekansı



Şekil 13. Olası elektron geçişlerinin enerji diyagramı

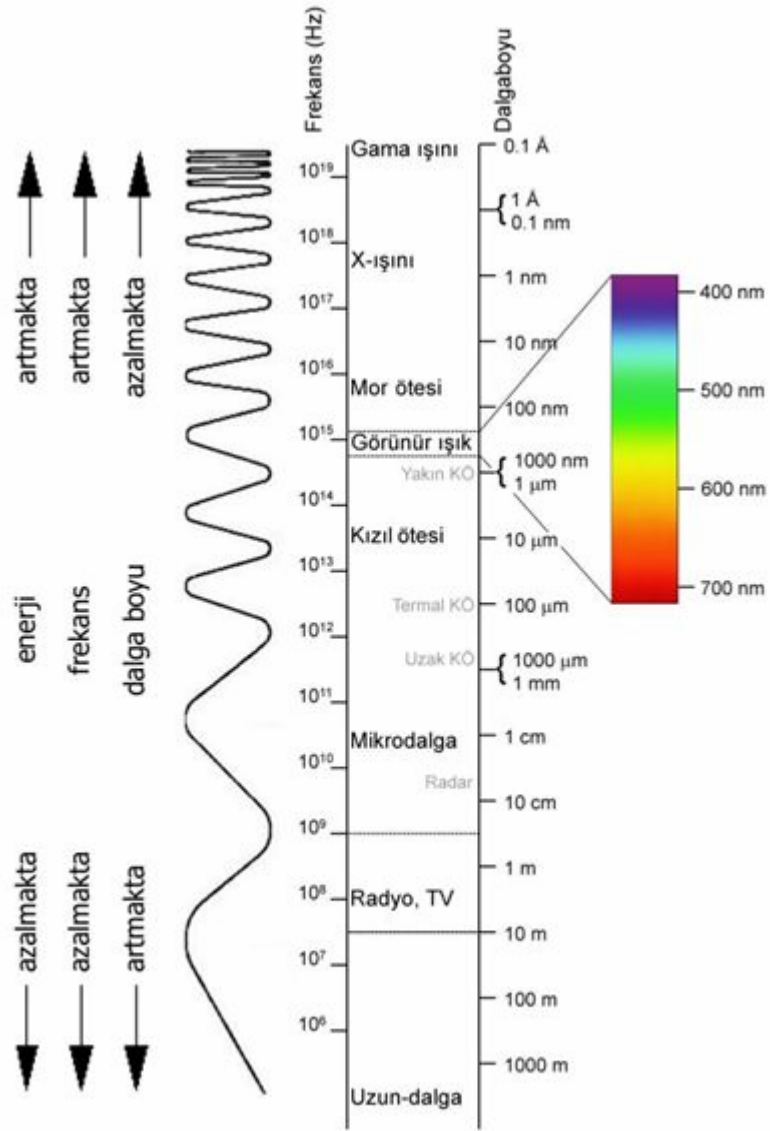
Eşitlikten de anlaşılacağı üzere, yüksek enerjili geçişlerde ışığın frekansının da yüksek olduğu açıktır.

UV–Görünür bölge spektrumunda frekans yerine devamlı ışığın dalga boyundan bahsedilmektedir. Dolayısıyla ışığın frekansı ile dalga boyu arasındaki ilişki Eşitlik 2.2’de görülmektedir.

$$C=\lambda \cdot v$$

Eşitlik 2.2

C: Işık hızı; λ : Dalga boyu; v: Frekansı ifade etmektedir. Işığın frekansı ile dalga boyu ters orantılı olduğundan yüksek enerjili bir elektron geçişi için yüksek frekanslı ışık absorblanır, bu da ışığın dalga boyunun düşük olacağı anlamına gelir. Elektromanyetik spektrumun tamamında enerji – frekans – dalga boyu ilişkisi Şekil 14.’de verilmiştir.



Elektromanyetik Spektrum

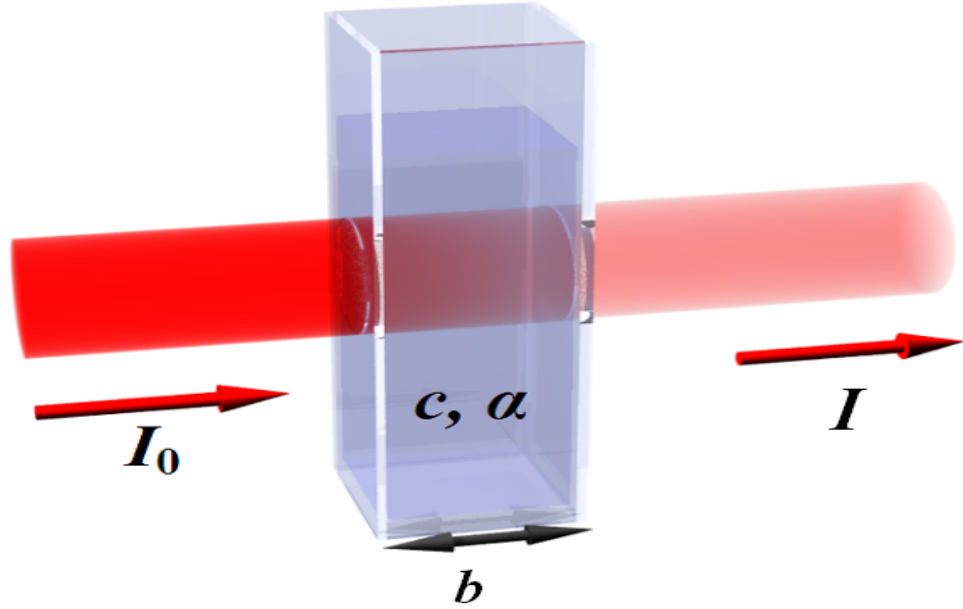
Şekil 14. Elektromanyetik spektrumda enerji – frekans – dalga boyu ilişkisi

2.6. Komplekslerin Spektrofotometrik Olarak İncelenmesi

2.6.1. Lambert Beer Kanunu

Bir çözeltiliden geçen ışık miktarı, ışığın çözelti içinde kat ettiği yol ve çözelti konsantrasyonu ile logaritmik olarak ters orantılı, emilen ışık miktarı ise doğru orantılıdır.

Monokromatik ve I_0 şiddetindeki bir ışık demeti, kalınlığı b cm olan bir tüpte bulunan çözeltideki herhangi bir molekül tarafından absorblandığında şiddeti azalır ve tüpü I şiddetinde terk eder (Şekil 15).



Şekil 15. Işığın kuvvetten enerjisi azalarak geçmesi

Işımanın şiddetindeki bu azalmanın bir kısmı örnek kabının çeperlerinde ortaya çıkan yansımalar veya çözeltide bulunabilecek asılı taneciklerin yol açtığı saçılmalar sonucu oluşur. Sadece moleküllerin o dalga boyundaki ışımayı absorblaması sonucu ortaya çıkan azalma LAMBERT- BEER eşitliği (Eşitlik 2.3) ile verilir. Bu eşitliğe göre, örnek kabına giren ve kabı terk eden ışık şiddetlerinin logaritmalarının farkı, ışıkla etkileşen moleküllerin birim hacimdeki sayısı ile yani derişim ile orantılıdır:

$$\text{Log } (I_0/I) = \epsilon bc = A$$

Eşitlik 2.3

A ile C arasında bu basit doğrusal ilişkidten analitik uygulamalarda yararlanır. Eşitlikte derişim C, mol/L, örnek kabının kalınlığı b ise cm birimindedir. ϵ , molar sönüm veya molar absorpsiyon katsayısı ya da molar absorptivite olup birimi L/mol.cm'dir; A ise absorbans adını alır. A'ya optik yoğunluk veya sönüm adları da verilir.

Örnek kabını terk eden ve kaba giren ışık şiddetleri arasındaki orana geçirgenlik, T, adı verilir:

$$I/I_0 = T = 10^{-\epsilon bc} \quad \text{Eşitlik 2.4}$$

Görüldüğü gibi, geçirgenlik ile derişim arasındaki ilişki üstel olup bunun uygulamada kullanılması zordur. A ile T arasındaki basit ilişki ise,

$$A = -\log T = 2.303 \log \%T \quad \text{Eşitlik 2.5}$$

şeklindedir ve %T, yüzde geçirgenlik adını alır.

Çözeltide, uygulanan dalga boyundaki ışığı absorblayacak birden fazla molekül varsa, A toplamsal bir değer olduğundan:

$$A_{\text{toplaml}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \epsilon_1 bc_1 + \epsilon_2 bc_2 + \dots + \epsilon_n bc_n \quad \text{Eşitlik 2.6}$$

eşitliği geçerli olacaktır.

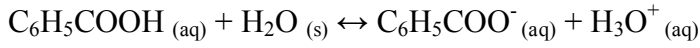
Beer-Lambert eşitliğinin geçerli olabilmesi için;

- uygulanan ışığın gerçekten monokromatik yani tek dalga boyu değerinde olması,
- absorpsiyon olayının, örneğin her yerinde eşit miktarda olması, yani örneğin homojen olması,
- ayrıca birden fazla bileşenin ışığı absorblaması halinde, her bir bileşenin, diğerlerinin absorpsiyonunu etkilememesi gerekir.

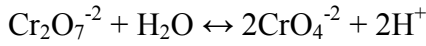
Bu koşulların sağlanması halinde, A ile C arasındaki ilişki doğrusaldır. Genellikle C değerinin 0,01 M'dan daha küçük olduğu durumlarda bu doğrusallık sağlanır. Daha derişik çözeltilerde, moleküller arası etkileşmeler önem kazanır ve bu etkileşmeler A ile C arasındaki doğrusal ilişkinin bozulmasına neden olur. A ile C arasındaki bağıntıda orantı katsayısı aslında ϵ değil, $\epsilon n/(n^2+2)^2$ dir ve ancak seyreltik çözeltilerde $n/(n^2+2)^2$ değerinin derişimle değişimi ihmal edilebilir. Derişim arttıkça çözeltilerin kırılma indisi, n, artar ve $n/(n^2+2)^2$ değeri azalır. Bu etki nedeniyle derişik çözeltilerde A ile C arasındaki doğrusal ilişkiden negatif yönde sapmalar ortaya çıkar.

Lambert-Beer eşitliğinde sapmalara yol açabilecek bir başka faktör ise, örneğe gönderilen ışığın tam monokromatik olmaması veya örnek üzerine gönderilen ve ışık kaynağından gelen ışığa ek olarak dışarıdan kaçak ışığın gelmesidir.

İncelenen örnekte ayrışma, birleşme, polimerleşme, kompleks oluşumu gibi dengelerin oluşması ile de Lambert-Beer eşitliğinden sapmalar ortaya çıkar. Örneğin, benzoik asitin sulu çözeltisinde,



ayrışma dengesi kurulur. Ayrışma denge durumunda, asitin ışığı absorbladığı maksimum dalga boyu, 273 nm, molar sönüm katsayısı 970 L/mol.cm'dir. İyonlaşmış türde ise maksimum dalga boyu 268 nm ve molar sönüm katsayısı 560 L/mol.cm değerlerine sahiptir. Seyrelme ve/veya pH'nın artması ile denge sağa kayacağından, 273 nm'deki etkin molar sönüm katsayısı azalır ve beklenenden daha küçük absorbans değerleri ölçülür.



Dengesinde de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ve CrO_4^{2-} türlerinin ışığı absorbladığı maksimum dalga boyu değerleri farklıdır. Sistem, sadece CrO_4^{2-} 'nin bulunduğu kuvvetli bazik veya sadece $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 'ün bulunduğu kuvvetli asidik çözeltide inceleniyorsa, absorbans-derişim ilişkisinde doğrusallık gözlenir. Sistem her iki türü de içeriyor ve pH'nın tamponlanmadığı bir çözeltide inceleniyorsa, Lambert-Beer eşitliğinden sapmalar olur.

Bir dengede ışığı absorblayan türlerin, ışığı absorblama miktarlarının eşit olduğu bir dalga boyu da bulunabilir. Bu dalga boyuna isosbestik nokta adı verilir. Ölçümlerin bu dalga boyunda yapılması ile dengede bir türden diğerine geçiş olsa bile, Lambert-Beer doğrusal ilişkisi elde edilir. İncelenen maddenin floresans özelliğine sahip olması, aynen kaçak ışık gibi etki yapar. Ölçüm sırasında ışığı absorblayan türün fotokimyasal bir tepkimeye girerek bozunması da istenmeyen bir durumdur. Her iki olay da A ile C arasındaki doğrusal ilişkiden negatif sapmalara neden olur. Maddenin

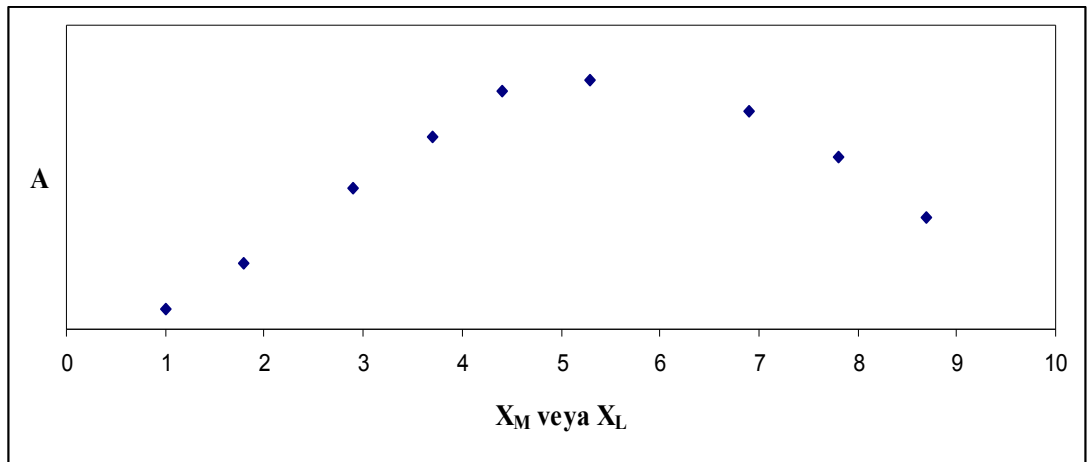
incelendiği çözücünün değiştirilmesi ile hem absorpsiyon değeri hem de maksimum dalga boyu değeri değişir. Sıcaklık değişimleri de ölçümlerde hatalara neden olabilir.

Yine de Lambert-Beer eşitliği sadece seyreltik çözeltiler için geçerlidir. Geçerlilik limitleri farklı maddelerde farklılıklar gösterir. Genel kural olarak, 0,5-0,6 absorpsiyona kadar absorpsiyon gösteren her madde Lambert-Beer kanununa uyar.

Lambert-Beer eşitliğine göre, A-C doğrusal ilişkisinin sağlanması için, absorpsiyonun dalga boyu değerlerindeki küçük değişimlerden pek fazla etkilenmediği bir dalga boyunun seçilmesi gerekir. Bu da ölçümlerin absorpsiyon spektrumundaki maksimum dalga boyu değerlerinde yapılması ile sağlanır.

2.6.2. Spektrofotometrik İnceleme ve Oluşum Sabitinin Hesaplanması

Spektrofotometrik ölçümlerle, ışığı absorblayan bir geçiş metali iyonu kompleksindeki, (metal iyonu / ligand iyonu) oranı, yani kompleksin stokiometrisi belirlenebilir. Metal iyonu ile ligand arasında tek bir kompleksin oluştuğunu ve seçilen dalga boyunda sadece bu kompleksin ışığı absorbladığını varsayalım. Sürekli değişme yöntemi adı verilen yöntemde, ligand derişimi (C_L) ile metal iyonu derişimi (C_M) toplamının sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlanır ve her bir çözeltinin ayrı ayrı absorpsiyonu ölçülür. Ölçülen bu absorpsiyon değerleri, metal iyonunun veya ligandın mol kesrine, X, karşı grafiğe geçirilir (Şekil 16).



Şekil 16. Sürekli değişme yöntemi ile elde edilen absorpsiyon eğrisi

Elde edilen eğrilerin yükselen ve alçalan kısımlarının uzatılması ile oluşturulan iki doğru parçası kesiştirilir. Kesim noktasına karşılık gelen mol kesirlerinin oranı, metal iyonu/ligand oranını verir. Elde edilen grafikte özellikle stokiyometrik orana yakın olan yerlerde gözlemlenen doğrusallıktan sapmalar, kompleks dengesinde bir miktar kompleksin bozunup ışığı absorblayan metal iyonu ve ligand türlerine dönüşmesi sonucunda meydana gelen sapmalardır.

Bu sapma miktarının ölçülmesi ile kompleksin denge sabiti hesaplanabilir. Metal iyonu/ligand oranının bire eşit olduğu ML türü kompleks için elde edilen Şekil 16'daki egride herhangi bir mol kesri (X) değerinde ölçülen A_0 absorbans değeri ile doğru üzerinde bu noktaya karşılık gelen teorik A_t değerinin oranı;

$$A_0 / A_t = [ML]_d / C \quad (d: \text{denge halini ifade etmektedir.}) \quad \text{Eşitlik 2.7}$$

eşitliği ile belirlenir. Burada C değeri için, metal iyonu veya ligandın sayısal olarak değeri küçük olana (sınırlayıcı bileşen) ait olan değer kullanılır. Bunun nedeni; kompleksin ancak ortamda daha az bulunan tür kadar oluşmasıdır.

$$[ML]_d = A_0/A_t \cdot C \quad \text{Eşitlik 2.8}$$

$$[M]_d = C_M - [ML]_d \quad \text{Eşitlik 2.9}$$

$$[L]_d = C_L - [ML]_d \quad \text{Eşitlik 2.10}$$

C_M : metalin başlangıç derişimi

C_L : ligandın başlangıç derişimi

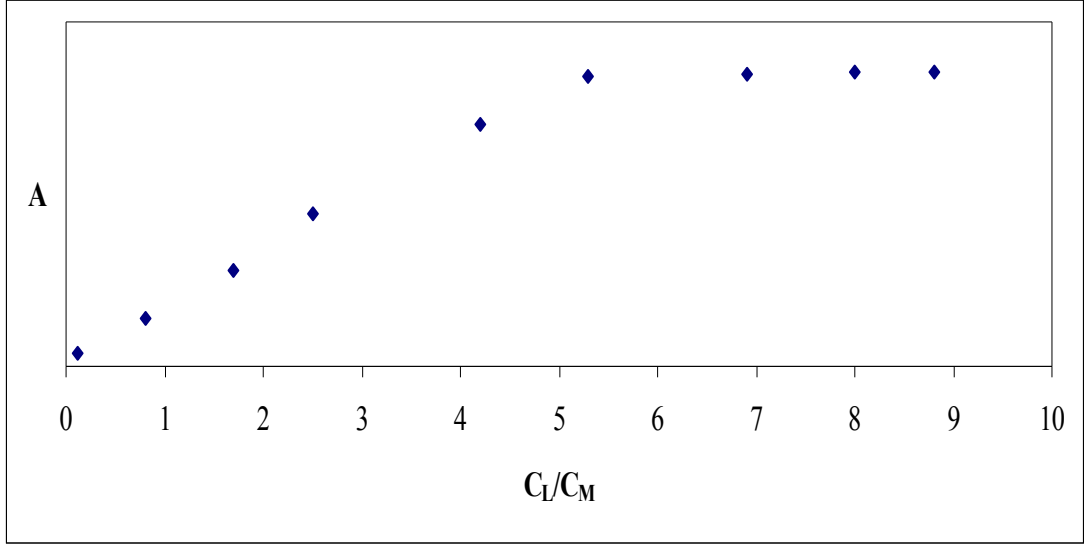
$M + L \leftrightarrow ML$ dengesi için oluşum sabiti:

$$K_{ol} = [ML]_d/[M]_d \cdot [L]_d \quad \text{olacaktır.} \quad \text{Eşitlik 2.11}$$

Kompleks stokiyometrisinin ve oluşum sabitinin bulunduğu bir başka yöntem ise mol oranı yöntemidir.

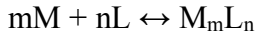
Bu yöntemde, ligand derişiminin değiştirildiği ve metal iyonu derişiminin sabit tutulduğu bir dizi çözelti hazırlanır. Bu çözeltilerin her biri ile ışığı sadece

kompleksin absorblayacağı dalga boyunda absorbans ölçümü yapılır. Ölçülen absorbans değerleri C_L/C_M oranına karşı grafiğe aktarılır (Şekil 17).



Şekil 17. Mol oranı yöntemi ile elde edilen grafik

İncelenen kompleks fazla kararlı değilse, yukarıda anlatılan yöntemlerle inceleme yapılamaz. Çünkü birleştirilecek olan doğru parçaları yakalanamaz. Böyle bir kompleks eğim oranı denilen özel bir spektrofotometrik yöntemle incelenebilir. Bu yöntemde iki dizi çözelti hazırlanır. Birinci dizide, ligand derişimi sabit ve oldukça büyük tutulurken, metal derişimi küçük olmak kaydıyla değiştirilir. İkinci dizide ise, metal iyon derişimi sabit ve oldukça büyük tutulup ligand derişimi değişken ve küçük tutulur. Böylece bu iki farklı çözelti dizisinde ligand ve metal iyonu derişimi fazla olduğundan:



dengeyi sağa doğru kaydırılır ve ML kompleksinin olabildiğince yüksek miktarlarda oluşması sağlanır. Hazırlanan bu çözeltilerin her birinde kompleksin absorbans ölçümü yapılır. Birinci dizi ile yapılan ölçümler sonucunda ele geçen absorbans değerleri, metal iyonu derişimine karşı grafiğe geçirilir. Bu grafiğin eğimi (E_m):

$$E_m = \epsilon_{ML} \cdot b/m$$

Eşitlik 2.12

Eşitliğine göre m stokiyometri katsayısı ile ilişkilidir. İkinci dizi ile yapılan ölçümler sonucunda ele geçen absorban değerleri de, ligand derişimine karşı grafiğe geçirilirse elde edilen grafiğin eğimi (E_L):

$$E_L = \epsilon_{ML} \cdot b/n \quad \text{Eşitlik 2.13}$$

Eşitliği ile verilen ve n ile ifade edilen stokiyometri katsayısı ile ilişkilidir. Elde edilen bu eğim değerlerinin birbirine bölünmesi ile kompleksteki stokiyometrik katsayıların oranı n/m değeri bulunmuş olur.

2.6.3. Termodinamik Parametrelerin Hesaplanması

Tüm denge sabitleri, Van't Hoff eşitliğine göre, sıcaklıkla değişime uğrar (Atkins ve Paula, 2006).

$$d \ln K_c / dT = \Delta H / RT^2 \quad \text{Eşitlik 2.14}$$

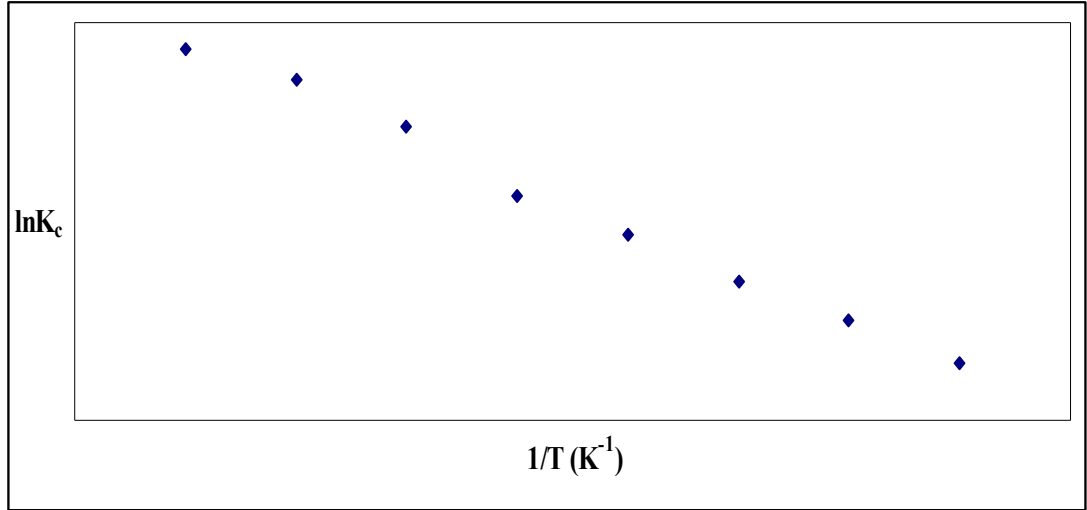
$$\ln K_c = \Delta H_r / RT + C \quad \text{Eşitlik 2.15}$$

C integral sabiti, R gaz sabiti ve T termodinamik sıcaklıktır. Ekzotermik reaksiyonlarda, (ΔH , negatif değerdedir) K_c sıcaklıkla azalır, buna karşın endotermik reaksiyonlarda (ΔH , pozitif değerdedir) K_c sıcaklıkla artar.

Denge sabiti K_c 'nin sıcaklık ile değişimi, matematiksel olarak aşağıda verilen eşitlikle de hesaplanabilir.

$$\ln(K_{c(ii)}/K_{c(i)}) = \Delta H_r / R (1/T_{(i)} - 1/T_{(ii)}) \quad \text{Eşitlik 2.16}$$

$K_{c(ii)}$ ve $K_{c(i)}$, $T_{(ii)}$ ve $T_{(i)}$ sıcaklıklarındaki denge sabitleri, ΔH_r belirtilen sıcaklıktaki reaksiyon entalpisi, R gaz sabiti ($8,314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$) dir. $\ln K_c$ nin $1/T$ 'ye karşı verdiği doğrusal grafiğin eğiminden de ΔH_r bulunabilir (Maron vd., 1974; Atkins, 1994). Grafiğin eğimi bize $\Delta H_r / R$ 'yi verecektir (Şekil 18).



Şekil 18. lnK_c'nin 1/T ile değişimi

Reaksiyonun Gibbs serbest enerjisi (ΔG_r) ve entropisi (ΔS_r) aşağıdaki eşitliklerden hesaplanabilir (Atkins, 1994).

$$\Delta G_r = -RT \ln K_c \quad \text{Eşitlik 2.17}$$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T \Delta S_r \quad \text{Eşitlik 2.18}$$

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Çalışmalarda kullanılan tüm kimyasallar Sigma/Aldrich firmasının ürünleridir ve aşağıda sıralanmıştır. Poli(maleik anhidrit-*alt*-metil vinil eter) $M_w = 216,000$ g/mol; $M_n = 80,000$ g/mol molekül ağırlığına sahip, herhangi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. $CuCl_2 \cdot 2H_2O$, $MnCl_2$ ve $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ tuzları da satın alındığı gibi bir saflaştırma yapılmadan kullanılmıştır. Yapılan tüm ölçümler PG Instrument T80+ UV-Visible Double Beam Spectrofotometer cihazıyla yapılmıştır. Ölçümler hem 25 hem de 40 °C’de 190-1100 nm aralığında yapılmıştır. FTIR spektrumları da Perkin Emler Spectrum One ATR model ($4000-600$ cm^{-1}) cihazıyla alınmıştır.

3.2. Yöntem

Çalışmalarda öncelikle 1/1 (Metal/Polimer) mol oranlarında çözeltilerle çözücü denemesi yapıldı. Sonuçlar Tablo 1’de verilmiştir.

Tablo 1. Çözücü denemelerinde elde edilen sonuçlar

Çözücü	Sonuç
Dioksan	Polimer çözüldü, tuzlar çözünmedi
Dimetil formamit	Hem polimer hem de tuzlar çözüldü ancak tuzlar polimer olmadan da çözücü ile kompleksleşme yapıyorlar.
Metil etil keton	Hem polimer hem de tuzlar çözüldü ancak tuzlar polimer olmadan da çözücü ile kompleksleşme yapıyorlar.
Etanol	Hem polimer hem de tuzlar çözüldü ancak tuzlardan bakırın tuzu polimer olmadan da çözücü ile kompleksleşme yapmaktadır.
Su	Hem polimer hem de tuzlar çözüldü.

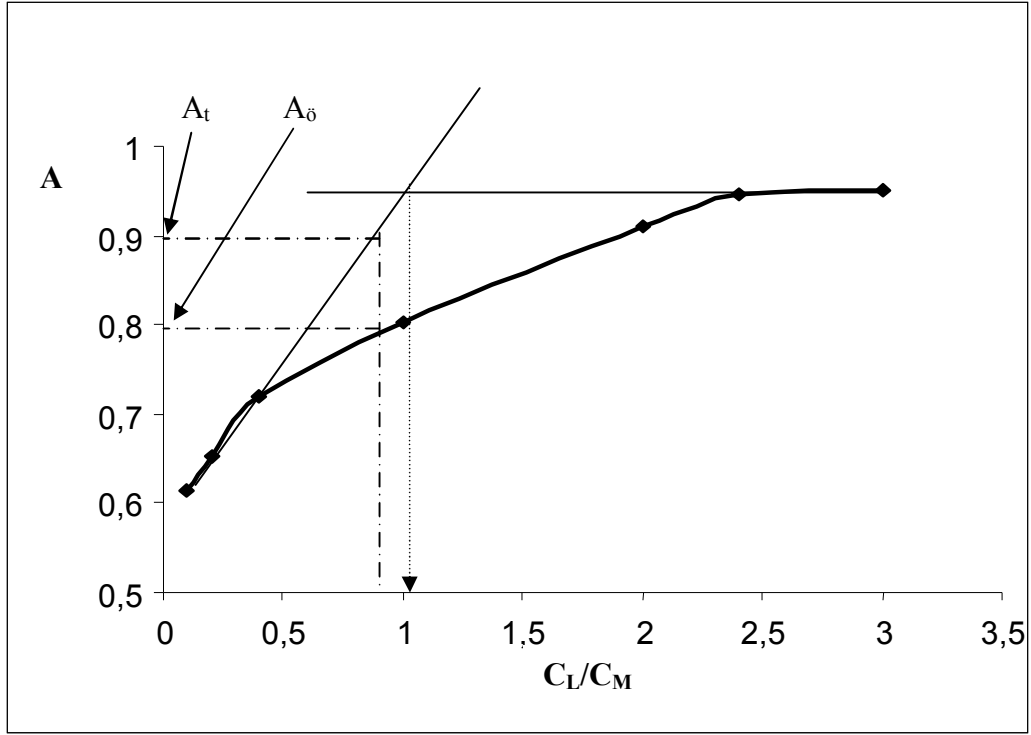
Seçilen poli(maleik anhidrit-*alt*-metil vinil eter) polimerinin ve kullanılan tuzların suda çözünüyor olması, suyun maliyetinin düşük olması ve polimerlerin biyoyumluluğunun suda çözünmesiyle artması nedeniyle kompleksleşme çalışmalarında çözücü olarak suyla devam edilmiştir. Daha sonra üç ayrı metal için $1,25 \times 10^{-3}$ M sabit derişimde çözeltiler hazırlanarak bunların içine farklı miktarlarda polimer eklendi ve eklendiği andan itibaren 7 gün boyunca iki farklı seri halinde 25 ve 40 °C sabit sıcaklık banyolarında tutularak sürekli olarak 190-1100 nm aralığında tarama yapılmıştır. 20 mL'lik tuz çözeltilerine eklenen polimer miktarları Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 2. Deneylerde kullanılan metal ve polimer miktarları

Örnek No	[Metal], M	Polimer (g)
1	$1,25 \times 10^{-3}$	0,0312
2	$1,25 \times 10^{-3}$	0,0500
3	$1,25 \times 10^{-3}$	0,0780
4	$1,25 \times 10^{-3}$	0,1248
5	$1,25 \times 10^{-3}$	0,1560
6	$1,25 \times 10^{-3}$	0,3120

Saf polimer çözeltisi, saf tuz çözeltisi ve elde edilen farklı derişimlerdeki çözeltilerin spektrumları birlikte incelenerek 25 ve 40 °C'de değişimler izlendi. 25 °C, oda sıcaklığı olduğu için 40 °C ise ikinci bir sıcaklık olarak keyfi seçilmiştir. Ancak 40°C'nin vücut sıcaklığına yakın olması o sıcaklığı daha da anlamlı kılmaktadır. Sadece komplekse ait bir dalga boyu seçilerek bu dalga boyundaki absorpsanlar kaydedildi. Daha sonra bu absorpsan değerlerinden ve mol oranı yönteminden faydalanılarak oluşan komplekslerin stokiyometrilere ve oluşum sabitleri bulundu.

Mol oranı yönteminden genel bilgiler kısmında bahsedilmiştir. C_L/C_M 'ye karşı çizilen absorpsan eğrilerindeki başlangıç ve denge durumundaki doğruların kesiştirilmesiyle (Şekil 19) komplekslerin stokiyometrilere bulunmuştur. Daha sonra kesişim noktasına yakın bir yerden aşağı doğru bir doğru daha çizilerek y-ekseninden ölçülen ve teorik absorpsan değerleri okundu. Bu absorpsan değerlerinden ve tükenen giriş maddesinin başlangıç miktarından faydalanarak M_mP_n kompleksinin dengedeki derişimi Eşitlik 2.7 ile hesaplanmıştır. Metal iyonları ve polimerin başlangıç derişimleri ile kompleksin denge derişimi kullanılarak her bir türün dengedeki derişimi Eşitlik 2.9 ve 2.10 yardımıyla bulundu ve buradan da yola



Şekil 19. Mol oranı yöntemiyle kompleksin stokiyometrisinin ve oluşum sabitinin bulunması

çıkılarak komplekslerin oluşum sabitleri Eşitlik 2.11'den hesaplandı.

$$A_0 / A_t = [ML]_d / C \quad (d: \text{denge halini ifade etmektedir.}) \quad \text{Eşitlik 2.7}$$

Burada C değeri için, metal iyonu veya ligandın sayısal olarak değeri küçük olana (sınırlayıcı bileşen) ait olan değer kullanılır. Bunun nedeni; kompleksin ancak ortamda daha az bulunan tür kadar oluşmasıdır.

$$[M]_d = C_M - [ML]_d \quad \text{Eşitlik 2.9}$$

$$[L]_d = C_L - [ML]_d \quad \text{Eşitlik 2.10}$$

C_M : metalin başlangıç derişimi

C_L : ligandın başlangıç derişimi

$M + L \leftrightarrow ML$ dengesi için oluşum sabiti:

$$K_{ol} = [ML]_d / [M]_d \cdot [L]_d \quad \text{olacaktır.} \quad \text{Eşitlik 2.11}$$

Komplekslerin 25 ve 40 °C'deki oluşum sabitleri belirlendikten sonra Eşitlik 2.16 yardımıyla ΔH_r değerleri; Eşitlik 2.17 yardımıyla ΔG_r değerleri ve Eşitlik 2.18 yardımıyla da ΔS_r değerleri hesaplanmıştır.

$$\ln(K_{c(ii)}/K_{c(i)}) = \Delta H_r/R(1/T_{(i)} - 1/T_{(ii)}) \quad \text{Eşitlik 2.16}$$

$$\Delta G_r = -RT \ln K_c \quad \text{Eşitlik 2.17}$$

$$\Delta G_r = \Delta H_r - T\Delta S_r \quad \text{Eşitlik 2.18}$$

Örneğin, Cu^{+2} iyonunun 25 °C'deki absorpsiyon eğrisinden okunan $A_t = 0,953$ ve $A_0 = 0,875$ ve indirilen noktalı doğru C_L/C_M eksenini 0,90'da kesmektedir. $C_M = 1,25 \times 10^{-3}$ M olduğundan $C_L = 1,125 \times 10^{-3}$ M olarak bulunur. Bu değerler,

$$A_0 / A_t = [\text{ML}]_d / C$$

Eşitliğinde yerine koyulacak olursa $[\text{ML}]_d = 1,03 \times 10^{-3}$ M olarak bulunur. Buradan da

$$[\text{M}]_d = 1,25 \times 10^{-3} - [\text{ML}]_d = 2,2 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$[\text{L}]_d = 1,125 \times 10^{-3} - [\text{ML}]_d = 9,5 \times 10^{-5}$$

$$K_{oi} = 6,1 \times 10^7$$

olarak bulunur. Aynı şekilde 40 °C'deki oluşum sabiti de bulunursa Eşitlik 2.16 yardımıyla $\Delta H_r = 30,8$ kJ/mol; Eşitlik 2.17'den $\Delta G_r = -44,4$ kJ/mol ve Eşitlik 2.18'den $\Delta S_r = 252$ j/mol.K olarak bulunur.

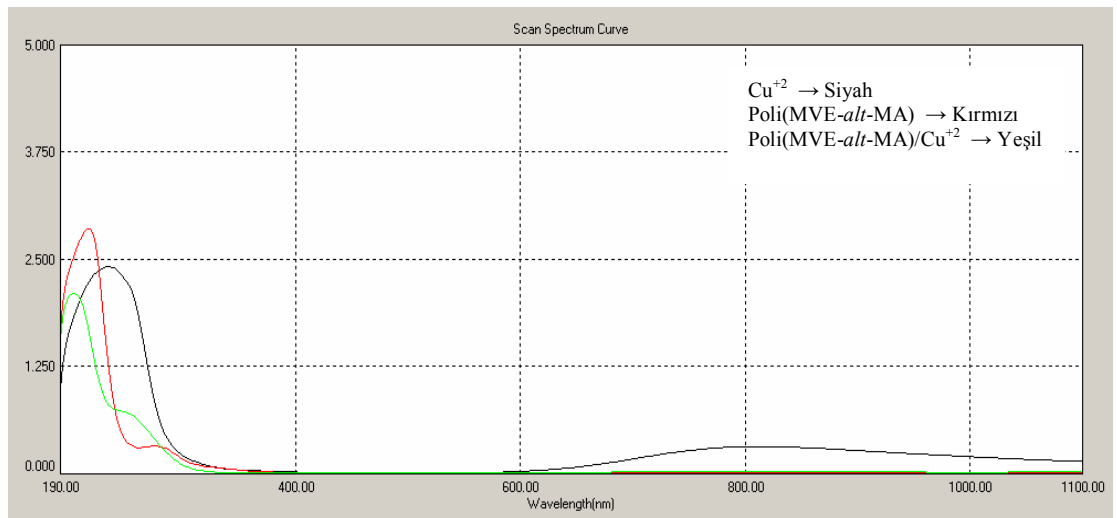
BÖLÜM 4

BULGULAR

4.1. Kompleksleşme Spektrumları

Spektroskopik yöntemler, kompleks oluşumunu açıklamakta ve oluşan komplekslerin karakterizasyonunda son derece kullanışlı yöntemlerdir. Sadece UV-Görünür Bölge spektroskopisi yöntemiyle bile kompleksin oluşup oluşmadığı, oluşuyorsa hangi dalga boyunda maksimum absorbanst verdiği, kompleksin stokiyometrisi, oluşum sabiti, kompleksleşme reaksiyonunun entalpisi (ΔH), entropisi (ΔS), gibbs serbest enerjisi (ΔG) belirlenebilmektedir. Bu çalışmada da UV-Görünür Bölge spektroskopisi yöntemiyle poli(metil vinil eter-*alt*- maleik anhidrit) kopolimerinin Mn^{+2} , Cu^{+2} ve Zn^{+2} ile yaptığı kompleksler incelendi ve yukarıda belirtilen tüm parametreler üç ayrı kompleks için ayrı ayrı belirlendi.

Saf bakır, saf polimer ve ikisinin karışımı (kompleks) şeklinde olan çözeltilerin 190-1100 nm dalga boyu aralığında çekilmiş spektrumları birlikte Şekil 20'de verilmiştir.

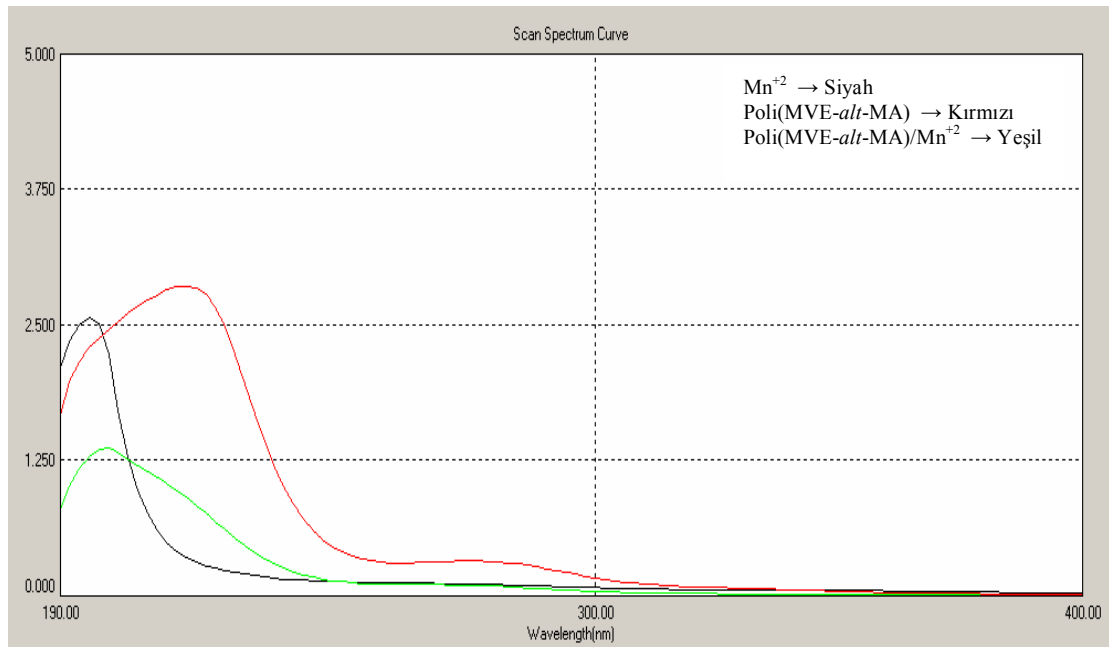


Şekil 20. Cu^{+2} , Poli(MVE-*alt*-MA) ve Poli(MVE-*alt*-MA)/ Cu^{+2} spektrumlarının karşılaştırılması

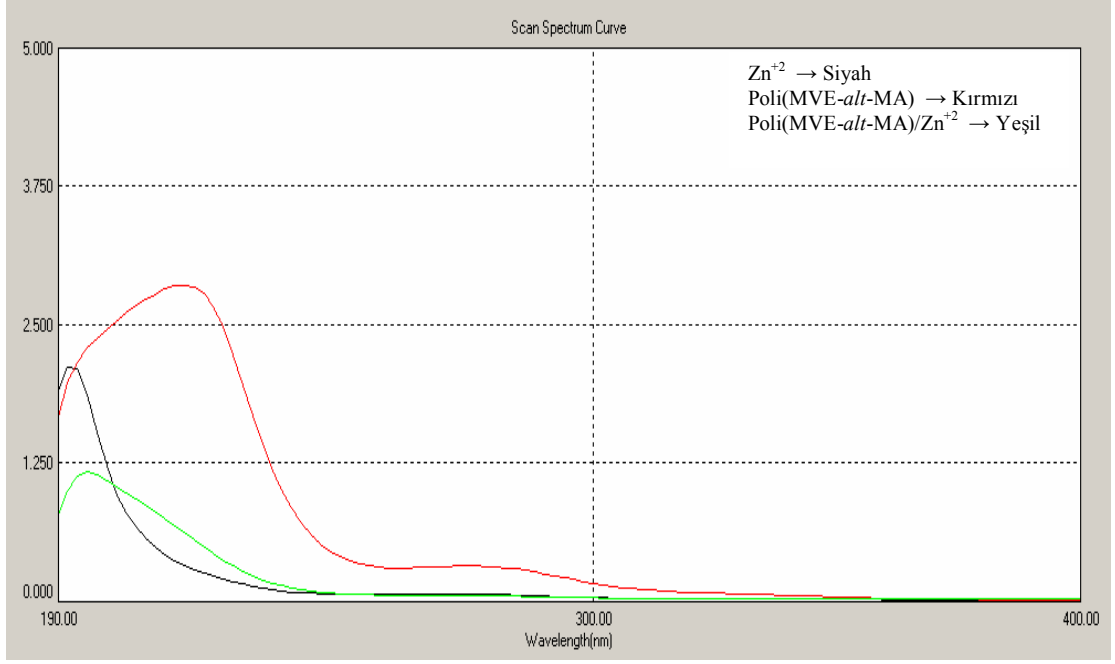
Çözeltiler sürekli olarak $25\pm 0,1$ °C sabit sıcaklık banyosunda tutularak absorbanslarının zamanla değişimi incelenmiş ve dengeye geldikten sonraki spektrumlar dikkate alınmıştır.

Kompleks oluşumu elektron verici C=O grubu içeren polimer ligandı ile metal arasındaki reaksiyon sonucu gerçekleşmektedir. Cu^{+2} iyonuna ait λ_{max} değeri 232 nm ve polimere ait λ_{max} değeri 216 nm iken komplekse ait λ_{max} değeri 202 nm’de gözlemlenebilmektedir. Poli(MVE-*alt*-MA)’in spektrumundaki 202 nm’deki pik polimerdeki C=O grubuna ait $n\rightarrow\pi^*$ geçişine aittir (Kavlak vd., 2004). Şekil 20 incelendiğinde poli(MVE-*alt*-MA)’in λ_{max} değeri 216 nm’den daha kısa dalga boyuna, 202 nm’ye kaymaktadır. Bunun nedeni ise COO grubundaki elektron yoğunluğunun azalmasıdır (Manolova vd., 1998; Mazı vd., 2001). Ayrıca Cu^{+2} iyonunun spektrumunda 800 nm’de bir pik gözlenirken kompleks oluşumu sonrasında bu pik de kaybolmaktadır.

Şekil 21 ve Şekil 22’ye bakıldığında da sırasıyla Mn^{+2} ve Zn^{+2} , nin de poli(MVE-*alt*-MA) ile kompleks oluşturdukları görülmektedir.



Şekil 21. Mn^{+2} , Poli(MVE-*alt*-MA) ve Poli(MVE-*alt*-MA)/ Mn^{+2} spektrumlarının karşılaştırılması



Şekil 22. Zn^{+2} , Poli(MVE-*alt*-MA) ve Poli(MVE-*alt*-MA)/ Zn^{+2} spektrumlarının karşılaştırılması

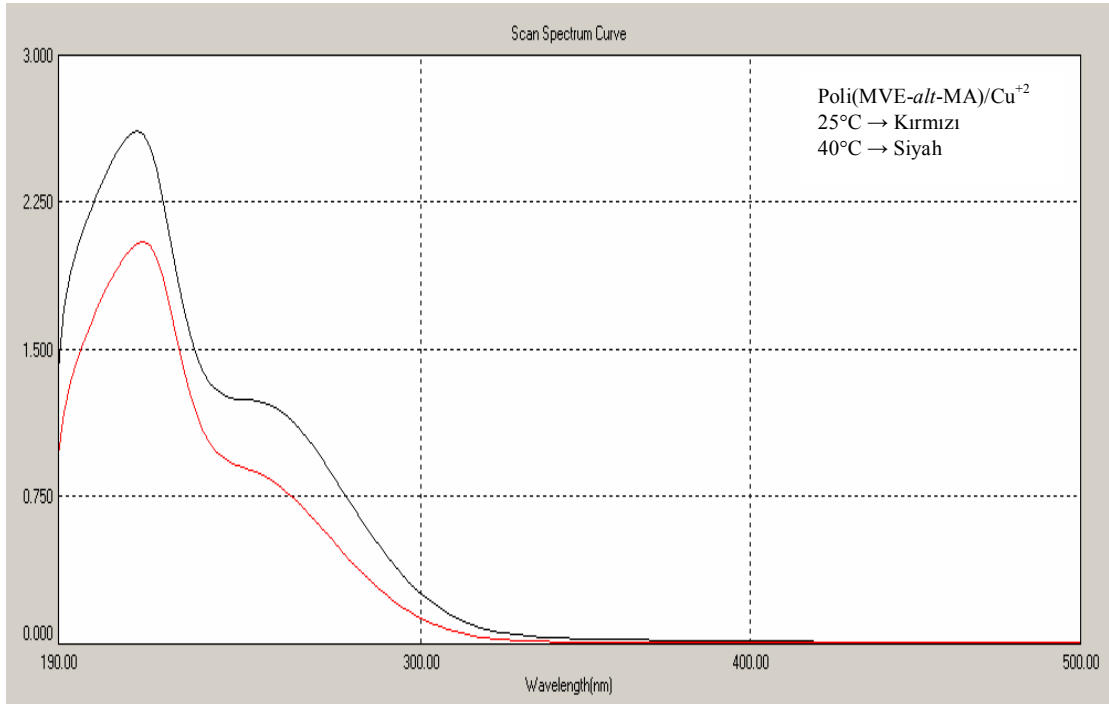
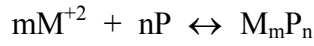
Poli(MVE-*alt*-MA)'in λ_{max} değeri Mn^{+2} ve Zn^{+2} çözeltileri eklendiğinde sırasıyla 200 ve 196 nm'ye kaymaktadır. Buradan yola çıkılarak poli(MVE-*alt*-MA) ile kompleks oluşturma konusunda etkinlik sırasının $Zn^{+2} > Mn^{+2} > Cu^{+2}$ şeklinde olduğu söylenebilir (Soykan vd., 2007). Polimer, metal iyonları ve komplekslerin λ_{max} değerleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. Zn^{+2} , Mn^{+2} , Cu^{+2} , Poli(MVE-*alt*-MA) ve oluşan komplekslere ait λ_{max} değerleri

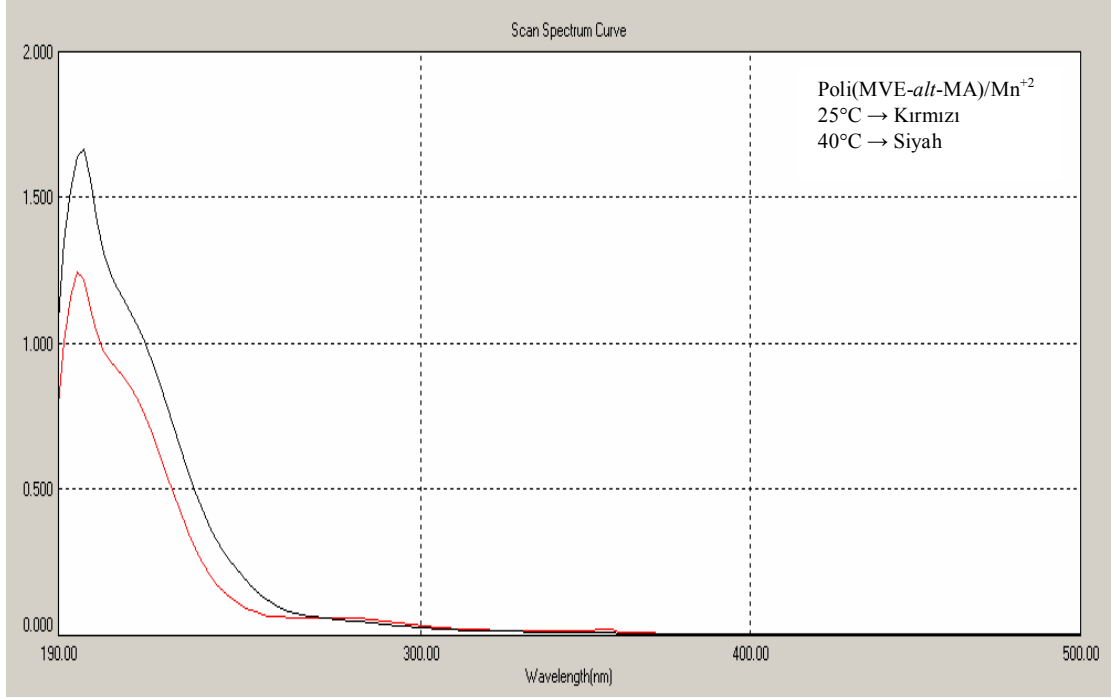
Metal	Poli(MVE- <i>alt</i> -MA)	M^{+2}	Poli(MVE- <i>alt</i> -MA)- M^{+2} kompleksi
Cu	216	232	202
Mn	216	196	200
Zn	216	192	196

4.2. Sıcaklığın Etkisi

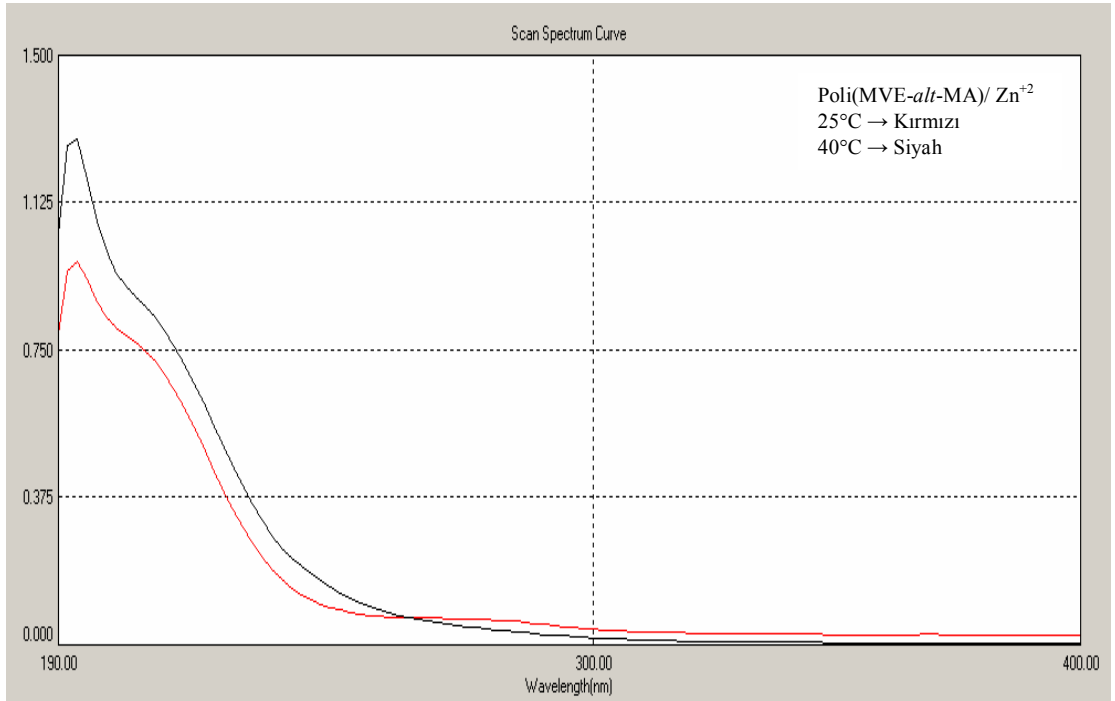
Sıcaklığın kompleks oluşumuna etkisini incelemek için 25 °C’de yapılan işlemlerin aynısı 40 °C sabit sıcaklıkta da yapılmıştır. Şekil 23, 24 ve 25’te sırasıyla Cu⁺², Mn⁺² ve Zn⁺² komplekslerinin 25 °C ve 40 °C’deki spektrumları birlikte verilmiştir. Spektrumlar incelendiğinde λ_{max} değerlerinde bir sapma olmadığı ancak absorbans değerlerinde bir artış olduğu gözlenmektedir. Bu da kompleks oluşum reaksiyonunda sıcaklık arttıkça dengenin sağa kaydığı ve kompleksin daha fazla miktarda oluştuğunun göstergesidir.



Şekil 23. Poli(MVE-*alt*-MA)/ Cu⁺² kompleksinin 25 ve 40 °C’deki spektrumları



Şekil 24. Poli(MVE-*alt*-MA)/ Mn²⁺ kompleksinin 25 ve 40 °C’deki spektrumları

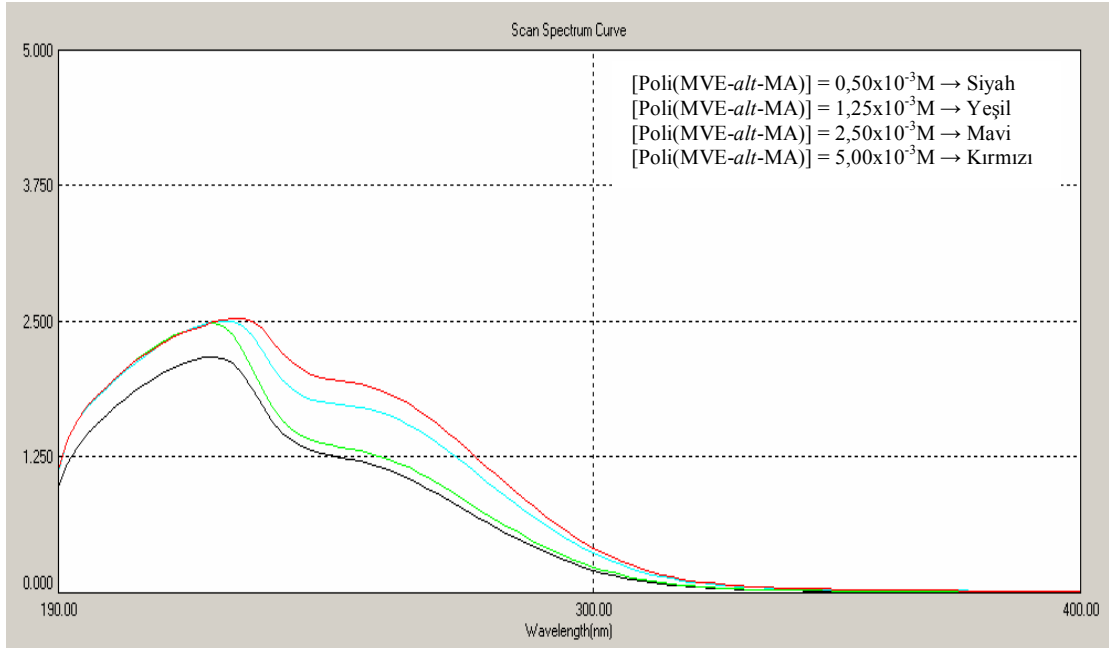


Şekil 25. Poli(MVE-*alt*-MA)/ Zn²⁺ kompleksinin 25 ve 40 °C’deki spektrumları

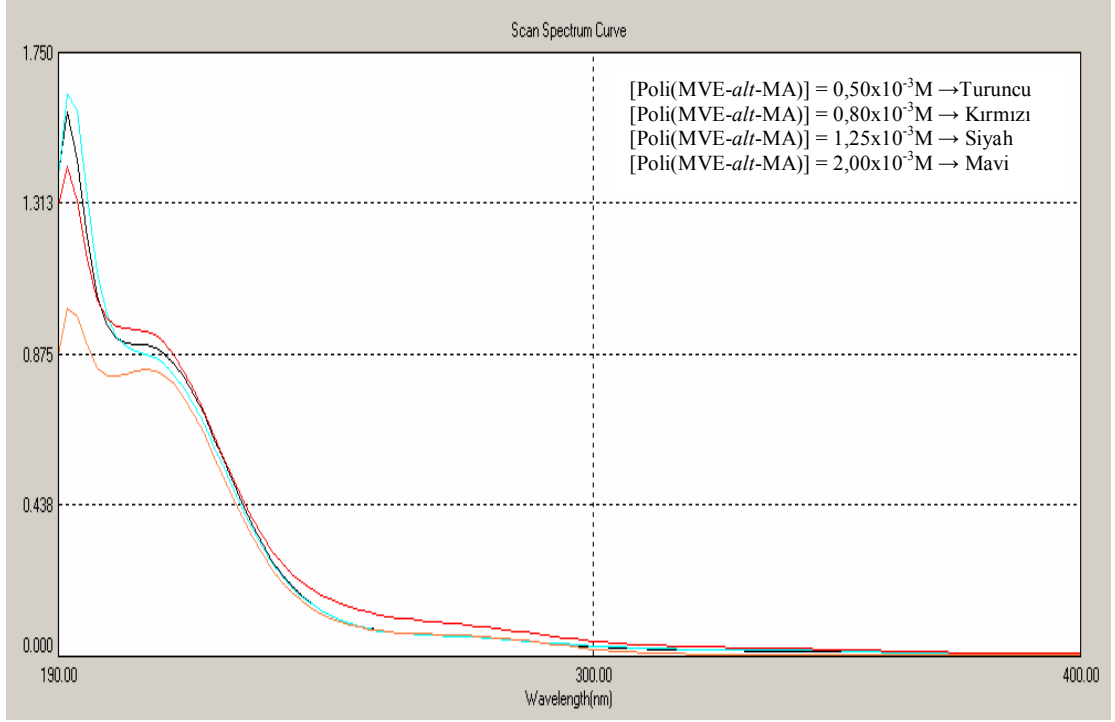
Kıyaslanan spektrumlarda sıcaklık haricinde tüm koşullar aynıdır. Spektrumlara bakıldığında Poli(MVE-*alt*-MA)/Cu⁺² kompleksinin absorbans değeri yaklaşık 2,0'dan 2,50 civarına, Poli(MVE-*alt*-MA)/Mn⁺² kompleksinin absorbans değeri yaklaşık 1,25'ten 1,70 civarına ve Poli(MVE-*alt*-MA)/Zn⁺² kompleksinin absorbans değeri yaklaşık 0,94'ten 1,32 civarına kadar artış göstermiştir. Bu değerler % değerlere uyarlanacak olursa Cu, Mn ve Zn metal komplekslerinin absorbansının sırasıyla %25, %36 ve %40'lık bir artış gösterdiği görülmektedir. Bu durumda, yine Zn⁺² iyonunun kompleksleşmeye daha yatkın olduğunu ve kompleks oluşum dengesinin sıcaklıktan en fazla etkilenen denge olduğunu desteklemektedir (Coşkun vd., 2006). İleride kompleks oluşum sabitleri ve Gibbs serbest enerjileri de hesaplanarak bu iddianın doğruluğu ispat edilecektir.

4.3. Denge Durumu

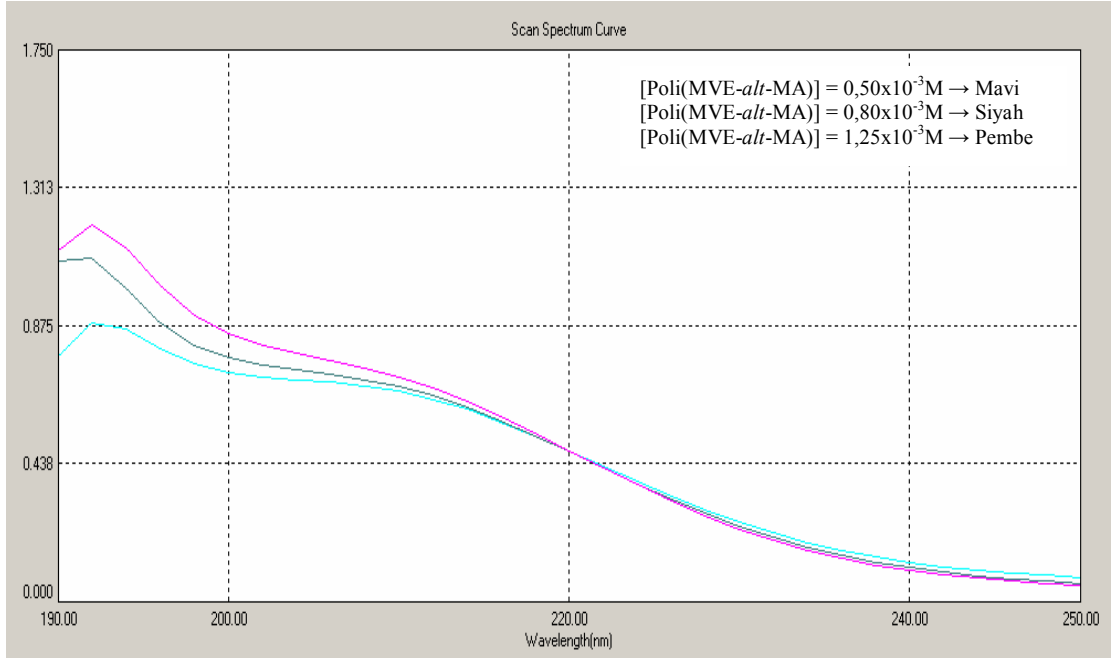
Kompleksleşme çalışmalarında metal derişimleri $1,25 \times 10^{-3}$ M sabit derişimde tutularak polimer derişimi sürekli değiştirildi ve dengeye ulaşıp ulaşmadığı spektrumlarla takip edildi. Farklı poli(MVE-*alt*-MA) derişimlerinde her üç metal için elde edilen spektrumlar Şekil 26, 27 ve 28'de verilmiştir.



Şekil 26. [Cu⁺²] = $1,25 \times 10^{-3}$ M iken farklı polimer derişimindeki çözeltiler için elde edilen spektrumlar



Şekil 27. $[\text{Mn}^{+2}] = 1,25 \times 10^{-3} \text{ M}$ iken farklı polimer derişimlerindeki çözeltiler için elde edilen spektrumlar

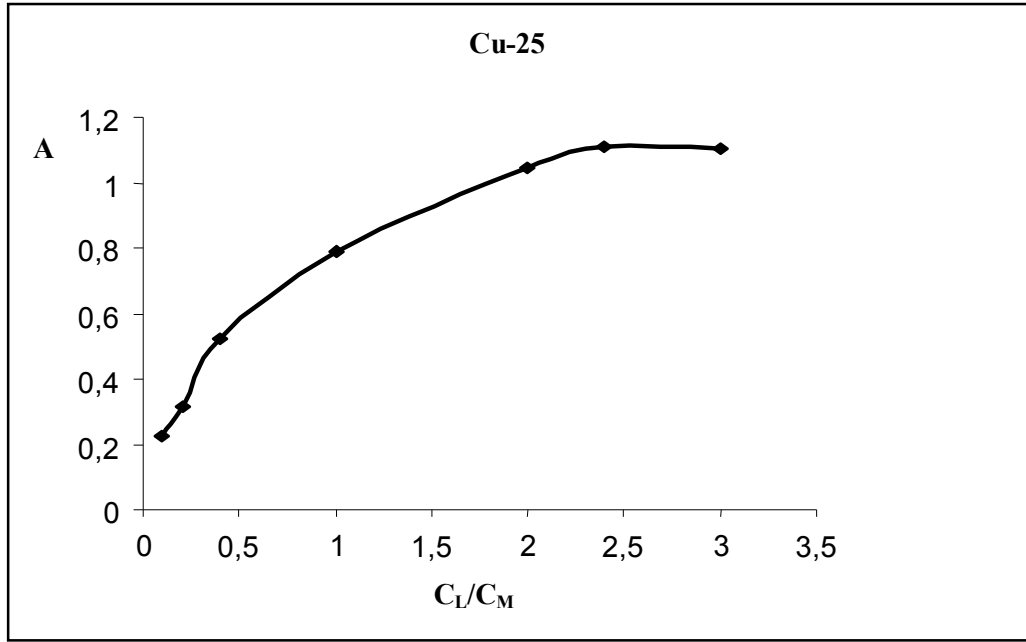


Şekil 28. $[\text{Zn}^{+2}] = 1,25 \times 10^{-3} \text{ M}$ iken farklı polimer derişimlerindeki çözeltiler için elde edilen spektrumlar

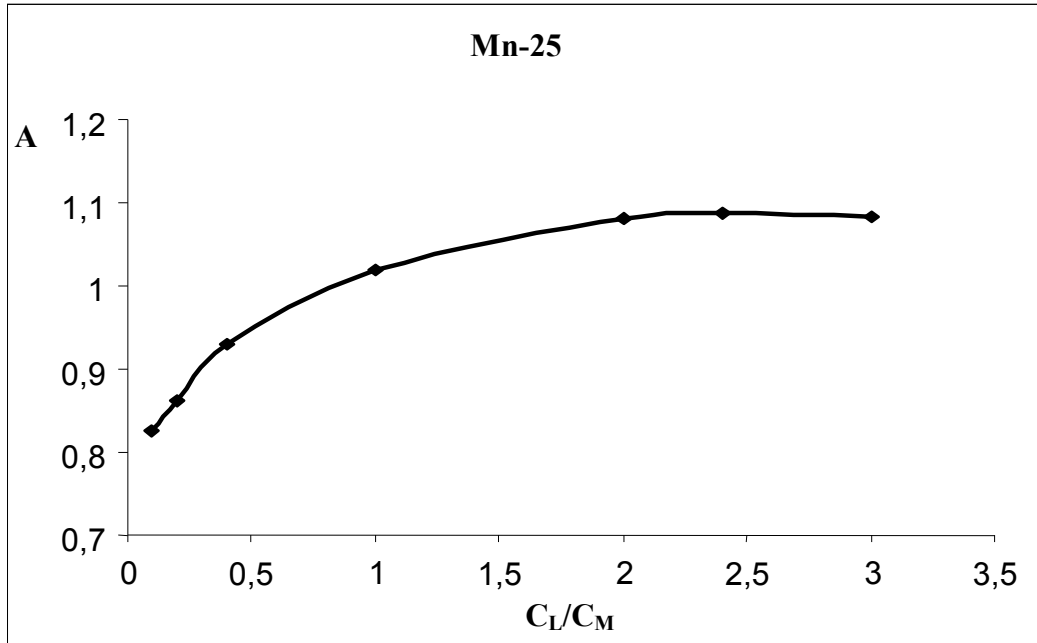
Şekil 26, 27 ve 28 oluşturulurken dengeden önceki durum, dengedeki durum ve denge sonrası durum incelenmek üzere farklı metaller için farklı derişim bölgeleri seçilmiştir. Şekil 26'da denge sonrası durum görülmektedir. Kompleksleşme reaksiyonu dengeye ulaştıktan sonra fazladan polimer eklemenin absorbands değerini neredeyse hiç etkilemediği görülmüştür. Çok az miktardaki artış, giren maddesinin (polimer) miktarının arttırılmasından ve dengenin az da olsa sağa kaymasından kaynaklanmaktadır. Şekil 27'ye bakıldığında benzer bir durum gözlenmektedir. Fakat Şekil 26'da polimer derişimi metal iyonu derişiminin 4 katına kadar çıkarılmışken Şekil 27'de sadece 1,6 katına çıkarılmış ve denge durumu incelenmiştir. Burada da görüleceği üzere dengeye kadar hızlı bir artış, dengeye ulaştıktan sonra çok küçük bir artış gözlenmektedir. Şekil 28'de ise Zn^{+2} iyonunun kompleksinin absorbandsı takip edilmiştir. Burada dengeye kadar olan durum incelenmiştir ve sadece metal iyonu derişimi kadar polimer eklenmiştir. Polimer derişimi metal iyonu derişimini geçtiği anda kompleksin çöktüğü gözlenmiştir. Bu da yine çinkonun kompleks oluşum sabitinin çok yüksek olduğunun bir kanıtıdır.

4.4. Absorpsiyon Eğrileri

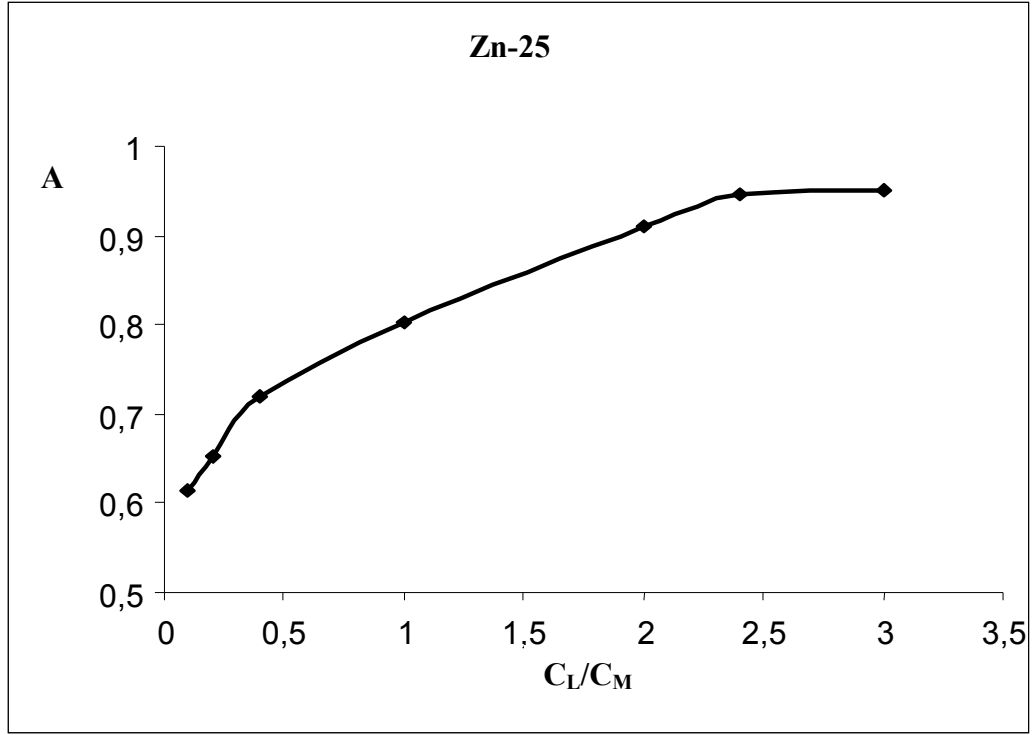
Sabit metal iyonu derişimindeki çözeltilere, farklı miktarlarda polimer eklenerek elde edilen yeni çözeltilerin (komplekslerin) λ_{max} değerlerinde absorbandsları ölçülerek dengeye ulaştıktan sonraki absorbands değerlerinden faydalanılarak komplekslerin absorpsiyon eğrileri oluşturuldu. Şekil 29, 30 ve 31'de komplekslerin 25 °C'deki absorbandslarının C_L/C_M oranına karşı oluşturulan eğrileri görülmektedir. Şekillerden faydalanarak, metal iyonu derişiminin sabit tutulup ligand derişiminin değişmesi ilkesine dayanan, mol oranı yöntemi olarak bilinen ve Harvey vd., (1950); Geckeler vd., (1980) tarafından daha önceden çalışılmış olan, yöntem aracılığıyla komplekslerin stokiyometrisi belirlenmiş ve genel bilgiler kısmında verilmiş olan eşitliklerden faydalanılarak materyal ve yöntem bölümlerinde anlatıldığı şekilde oluşum sabitleri hesaplanmıştır.



Şekil 29. P(MVE-*alt*-MA)/Cu⁺² kompleksinin 25 °C deki absorpsiyon eğrisi



Şekil 30. P(MVE-*alt*-MA)/Mn⁺² kompleksinin 25 °C deki absorpsiyon eğrisi

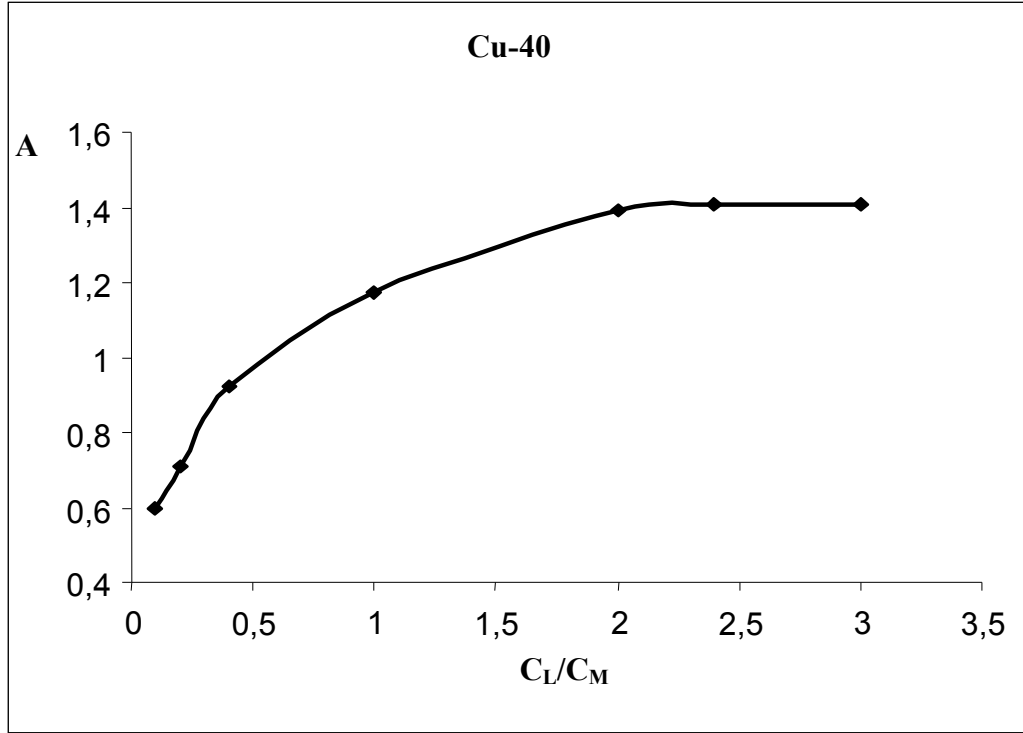


Şekil 31. P(MVE-*alt*-MA)/Zn⁺² kompleksinin 25 °C deki absorpsiyon eğrisi

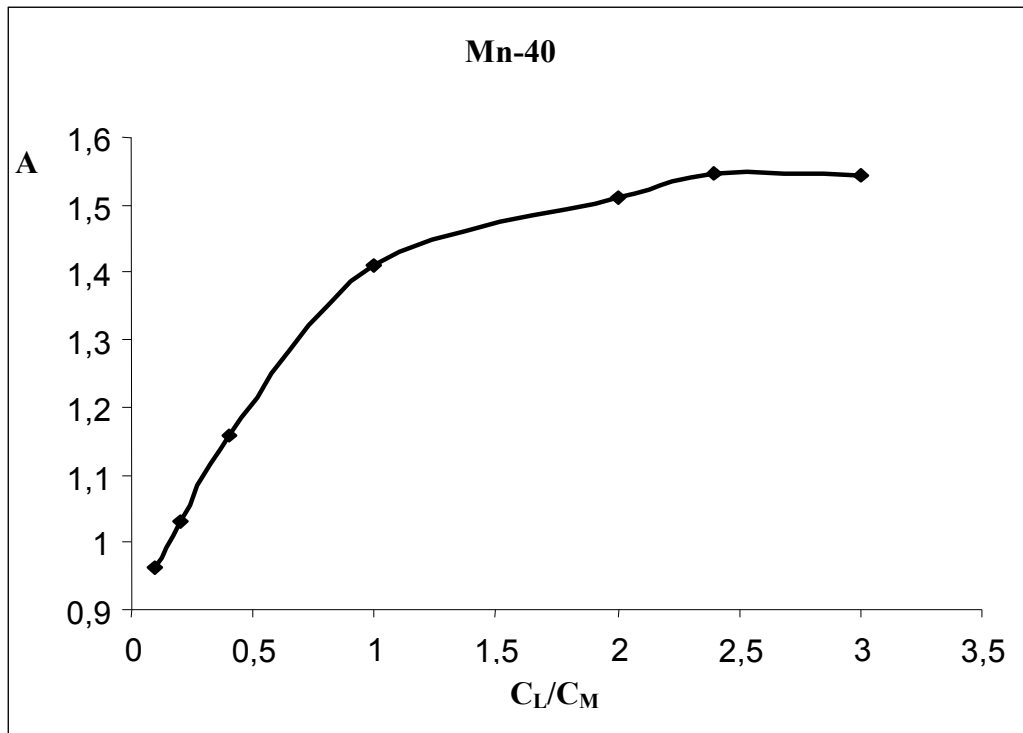
Şekil 32, 33 ve 34'te ise komplekslerin 40 °C'deki absorbanslarının C_L/C_M oranına karşı oluşturulan eğrileri görülmektedir. Kompleksler için 25 ve 40 °C'de elde edilen C_L/C_M oranı ile hesaplanan oluşum sabitleri Tablo 4'te verilmiştir.

Tablo 4. Oluşan kompleksler için 25 ve 40 °C'deki C_L/C_M oranları ve oluşum sabitleri

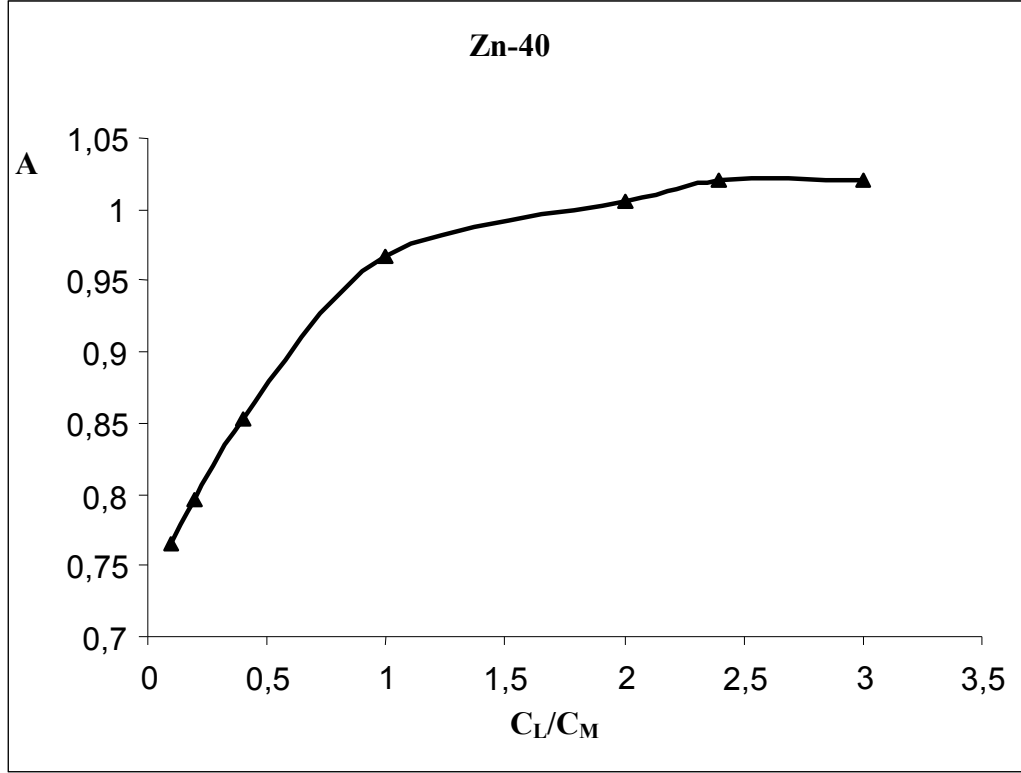
Metal	$C_L/C_M(25\text{ °C})$	$C_L/C_M(40\text{ °C})$	$K_f(10^8)(25\text{ °C})$	$K_f(10^8)(40\text{ °C})$
Cu	0,96	0,92	0,61	1,11
Mn	0,95	1,03	3,04	10,8
Zn	1,02	0,96	3,48	15,5



Şekil 32. P(MVE-*alt*-MA)/Cu⁺² kompleksinin 40 °C deki absorpsiyon eğrisi



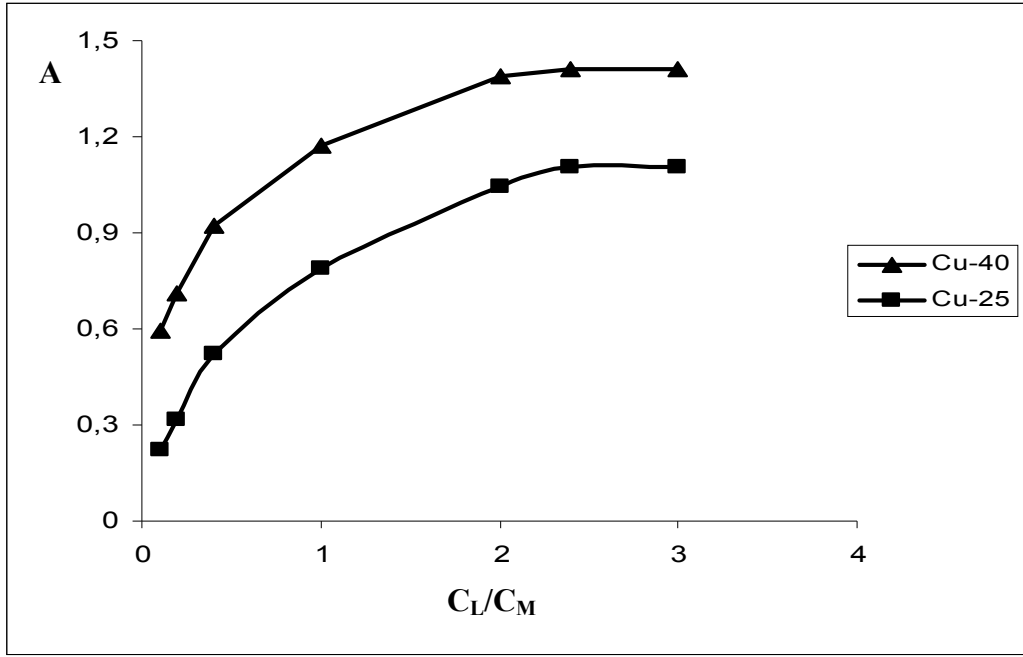
Şekil 33. P(MVE-*alt*-MA)/Mn⁺² kompleksinin 40 °C deki absorpsiyon eğrisi



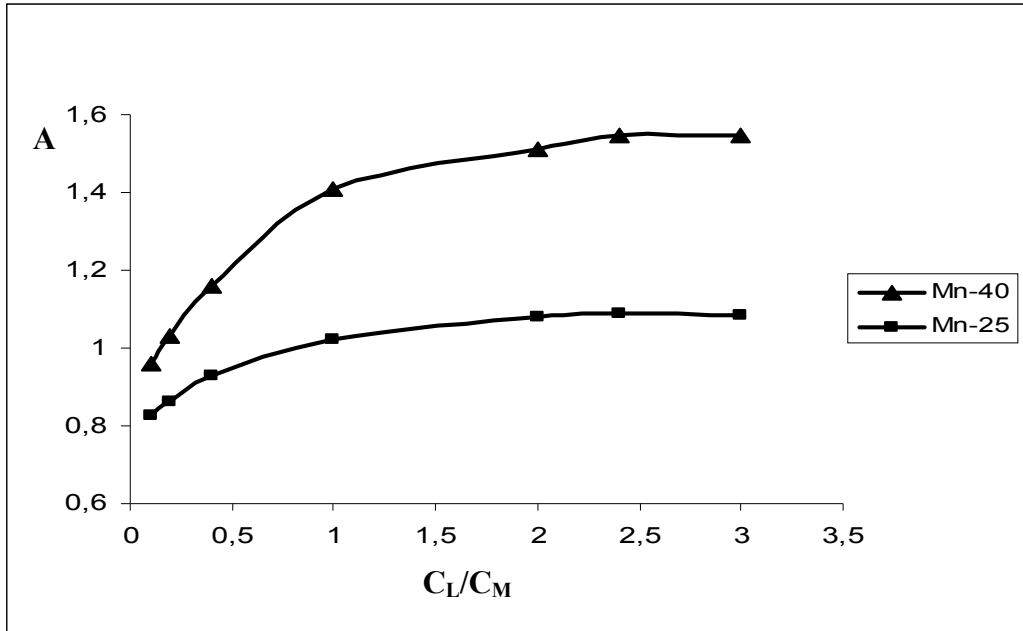
Şekil 34. P(MVE-*alt*-MA)/Zn⁺² kompleksinin 40 °C deki absorpsiyon eğrisi

Tablo 4 incelendiğinde her üç metal için hem 25 hem de 40 °C'deki C_L/C_M oranlarının 1'e çok yakın olduğu görülmektedir. Bu sayede daha önceki bölümlerde verilen bilgilerdeki komplekslerin M/P (P: polimerdeki tekrarlanan birimi ifade etmektedir) oranının (1/1) olduğu iddiaları kanıtlanmış olmaktadır. Aynı sıcaklıktaki oluşum sabitleri kıyaslandığında ise en yüksek oluşum sabitinin çinkoya ait olduğu görülmektedir. Kompleks oluşum sabitleri her iki sıcaklıkta da $K_f(\text{Zn}) > K_f(\text{Mn}) > K_f(\text{Cu})$ şeklindedir. Bu da daha önce de belirtildiği gibi çinkonun kompleksleşmeye en yatkın metal olduğunu kanıtlamaktadır. Aynı metal için iki sıcaklıktaki oluşum sabitleri incelendiğinde yüksek sıcaklıktaki oluşum sabiti daha yüksek olmaktadır. Bu eğilim ise tüm metallerin kompleks oluşum reaksiyonlarının endotermik olduğunu, sıcaklık arttıkça dengenin ürünler yönüne kaydığını ve dolayısıyla oluşum sabitinin arttığı fikrini ortaya koymaktadır.

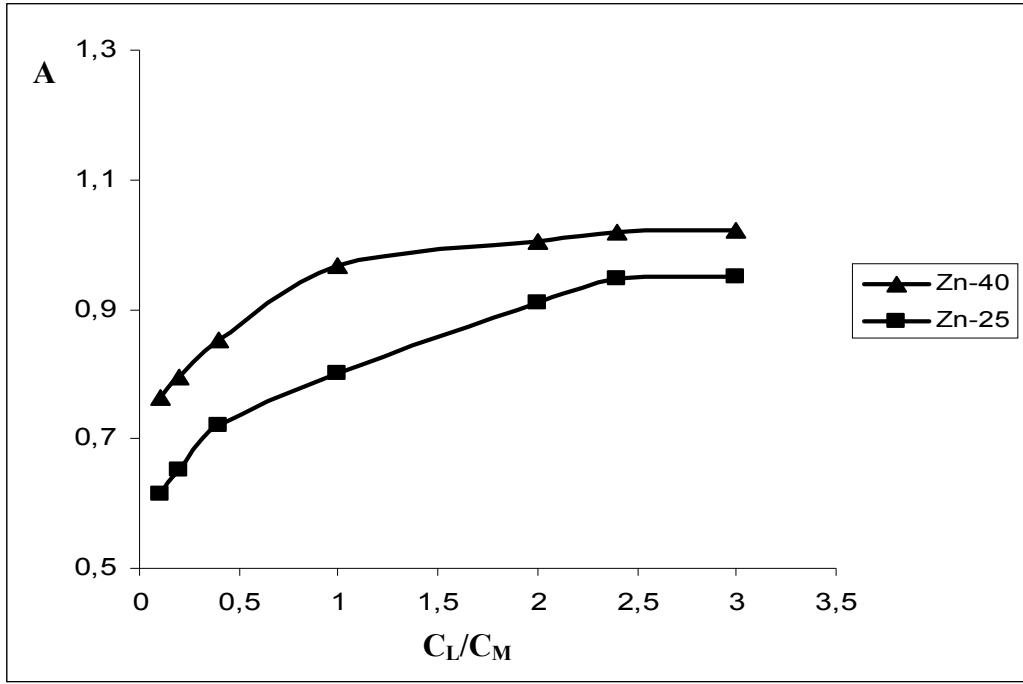
Metallerin 25 ve 40 °C'deki absorpsiyon eğrileri ve üç metal iyonunun aynı sıcaklıktaki karşılaştırmalı eğrileri Şekil 35, 36 ve 37'de verilmiştir.



Şekil 35. P(MVE-*alt*-MA)/Cu⁺² kompleksinin 25 °C ve 40 °C deki absorpsiyon eğrilerinin karşılaştırılması



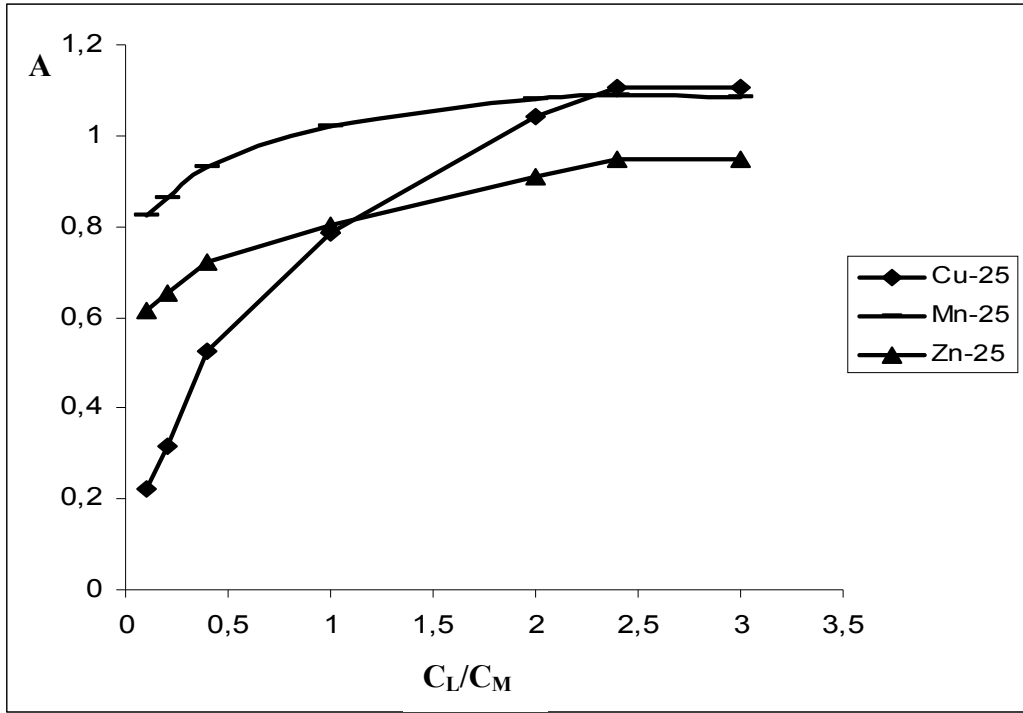
Şekil 36. P(MVE-*alt*-MA)/Mn⁺² kompleksinin 25 °C ve 40 °C deki absorpsiyon eğrilerinin karşılaştırılması



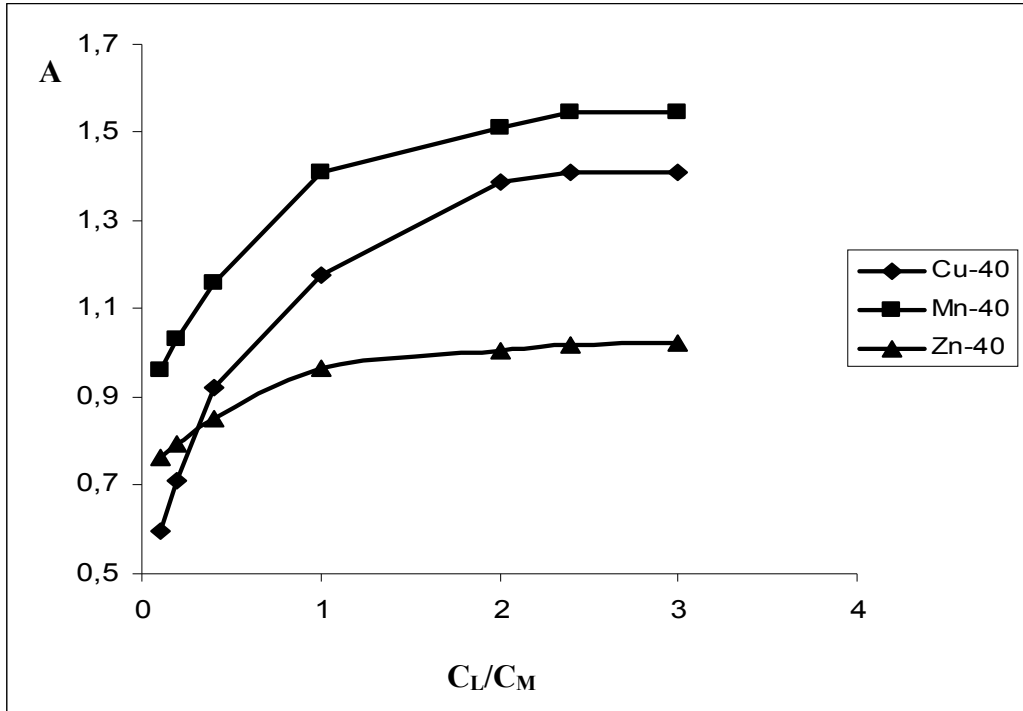
Şekil 37. P(MVE-*alt*-MA)/Zn⁺² kompleksinin 25 °C ve 40 °C deki absorpsiyon eğrilerinin karşılaştırılması

Bu grafiklerden de kompleksin yüksek sıcaklıkta okunan absorpsiyon değerinin düşük sıcaklıkta okunan absorpsiyon değerinden daha yüksek olduğu görülebilmektedir. Bu da yine oluşum sabitlerinin sıcaklıkla artış göstereceğinin bir kanıtıdır. Nitekim hesaplanan oluşum sabitleri tepkimelerin Gibbs serbest enerjileri (ΔG) hakkında da bilgi vermektedir. Eşitlik 2.17'ye ($\Delta G = -RT \ln K$) bakıldığında oluşum sabiti arttıkça ΔG 'nin azalacağı ve tepkimenin daha istemli olacağı anlaşılabilir.

Şekil 38 ve 39'da, elde edilen komplekslerin 25 ve 40 °C'deki spektrumları karşılaştırmalı olarak verilmiştir. Şekiller incelendiğinde her iki sıcaklıkta da benzer durumlar gözlenmiştir. Şekillerde dikkati çeken unsur, çinko metalinin C_L/C_M oranının düşük olduğu durumlarda bile yüksek ve dengeye yakın bir absorpsiyon göstermesidir.



Şekil 38. P(MVE-*alt*-MA)/Cu⁺², P(MVE-*alt*-MA)/Mn⁺² ve P(MVE-*alt*-MA)/Zn⁺² komplekslerinin 25 °C deki absorpsiyon eğrilerinin karşılaştırılması



Şekil 39. P(MVE-*alt*-MA)/Cu⁺², P(MVE-*alt*-MA)/Mn⁺² ve P(MVE-*alt*-MA)/Zn⁺² komplekslerinin 40 °C deki absorpsiyon eğrilerinin karşılaştırılması

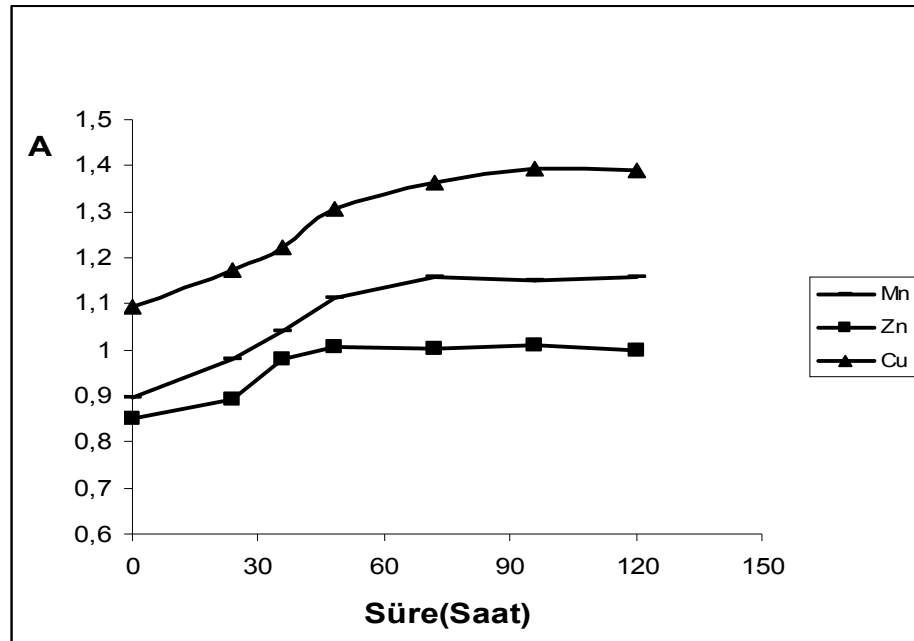
Komplekslerin daha önce hesaplanmış olan oluşum sabitlerinden yola çıkılarak diğer termodinamik parametreler (ΔG , ΔH , ΔS) de hesaplanmış ve Tablo 5'te verilmiştir.

Tablo 5. Kompleksler için elde edilen ΔG , ΔH ve ΔS değerleri

Metal	$\Delta G_{25}(\text{kJ/mol})$	$\Delta G_{40}(\text{kJ/mol})$	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	$\Delta S(\text{j/molK})$
Cu	- 44,4	- 48,2	30,8	252
Mn	- 48,4	- 51,5	13,3	207
Zn	- 48,7	- 55,1	78,5	427

Tablo 5 dikkatli bir şekilde incelendiğinde, hem 25 °C hem de 40 °C'de en düşük ΔG değerine sahip olan kompleksin poli(MVE-*alt*-MA)/Zn⁺² kompleksi olduğu görülecektir. ΔG değerinin negatif olması tepkimenin istemli olduğu anlamına gelir. Buna göre metal iyonlarını poli(MVE-*alt*-MA) ile kompleks oluşturma konusunda etkinlik sırasına koyacak olursak Zn⁺² > Mn⁺² > Cu⁺² şeklinde olduğu söylenebilir.

Komplekslerin dengeye gelmelerinin zamana bağlılığı Şekil 40'ta verilmiştir.

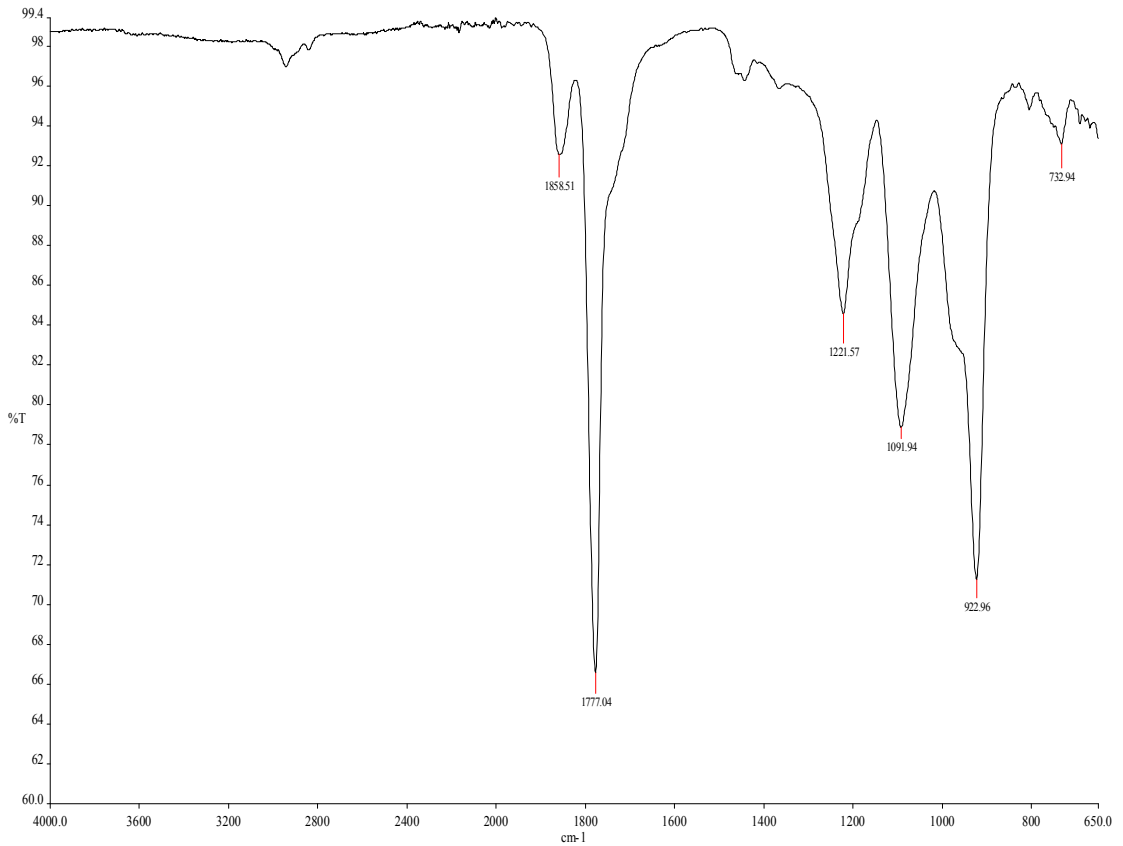


Şekil 40. P(MVE-*alt*-MA)/Cu⁺², P(MVE-*alt*-MA)/Mn⁺² ve P(MVE-*alt*-MA)/Zn⁺² komplekslerinin 25 °C deki absorbanslarının zamanla değişimi

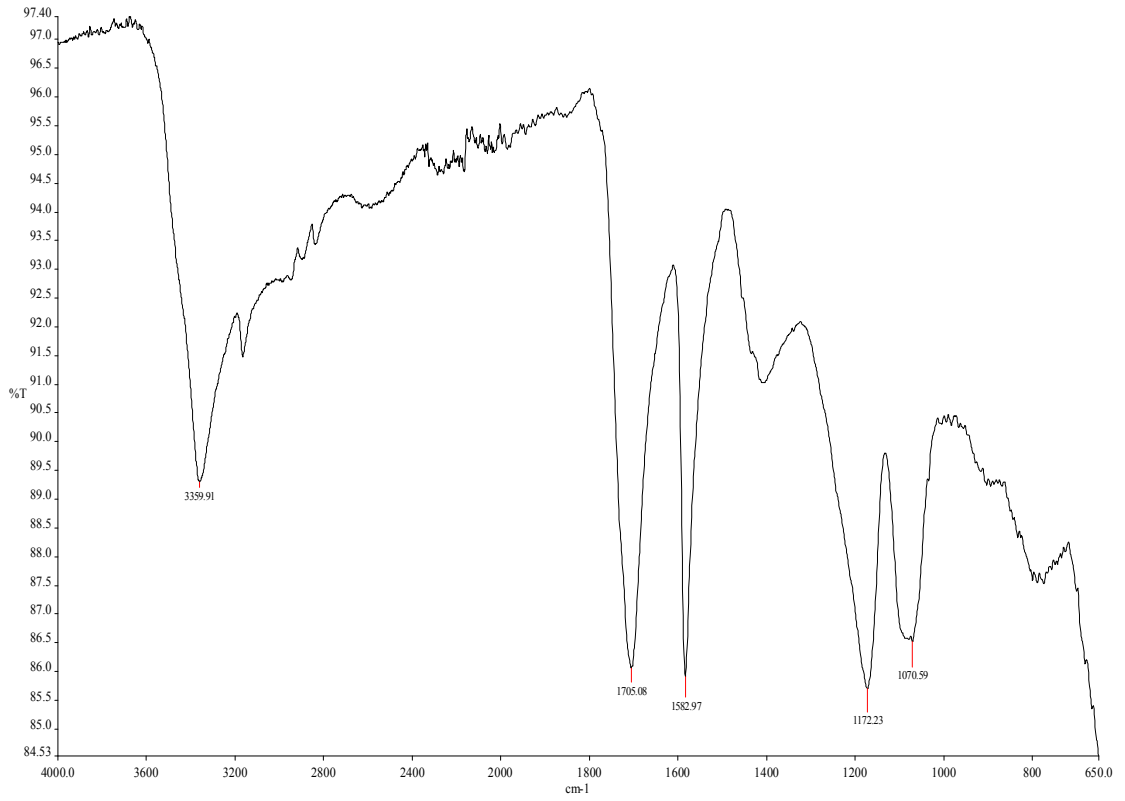
Şekilden de görülebileceği gibi çinko metalinin kompleksleşmesinin dengeye ulaşma süresi yaklaşık 50 saat iken, manganın 70 saat, bakırın ise 90 saat civarındadır. Bu sonuçlar ΔG ve K_f değerleriyle örtüşmektedir.

4.5. FTIR Spektrumları

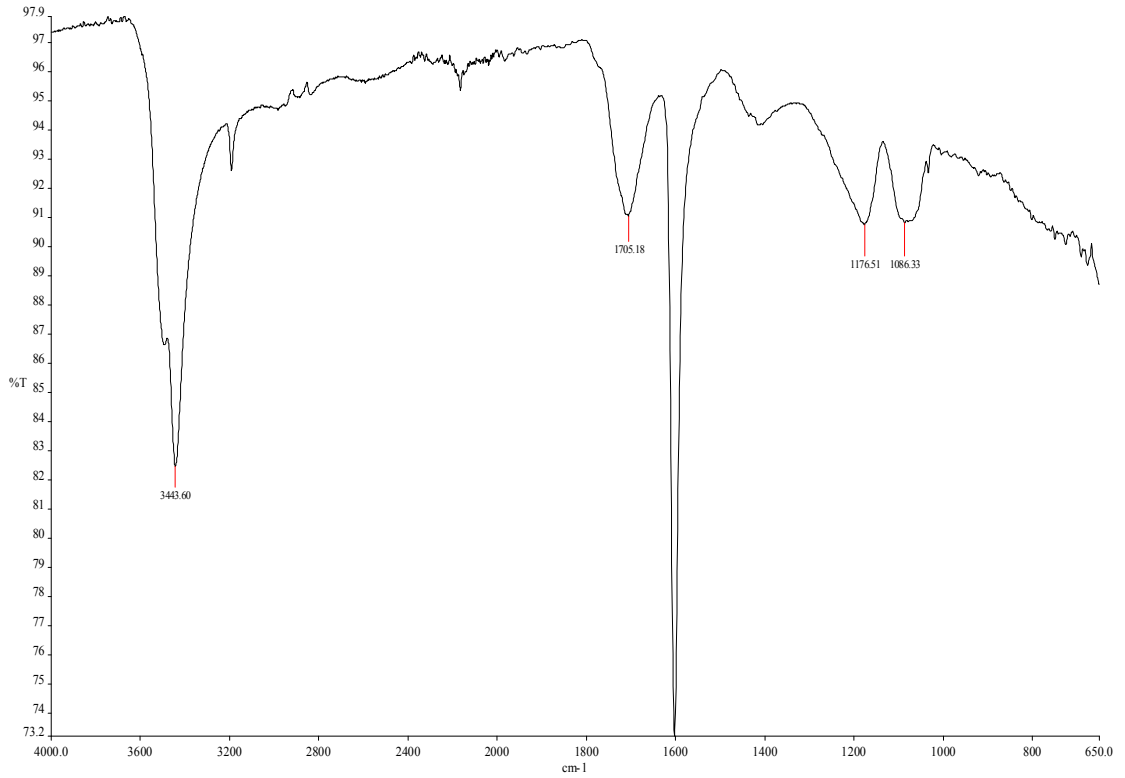
Sentezlenen kompleksler saflaştırıldıktan sonra karakterizasyon amacıyla 4000-400 cm^{-1} aralığında hem komplekslerin hem de saf polimerin FTIR spektrumları çekilmiştir. Bu spektrumlar Şekil 41, 42, 43 ve 44'te gösterilmiştir. Şekil 41 incelendiğinde 2942 ve 2833 cm^{-1} 'de C-H gerilme bantları (Dinçer vd., 2002); 1858 ve 1777 cm^{-1} 'de serbest anhidrit yapısındaki C=O gerilme bantları; 1465, 1444 ve 1368 cm^{-1} 'de CH, CH₂ ve CH₃ için C-H eğilme bantları (Rzaev vd., 2002); 1221 cm^{-1} 'de anhidritteki C-O-C gerilme titreşimi; 1092 cm^{-1} 'de eter kısmındaki C-O-C gerilme titreşimi (Dinçer vd., 2002); 923 cm^{-1} 'de ise zincir içerisindeki C-C gerilmesine ait bantlardır.



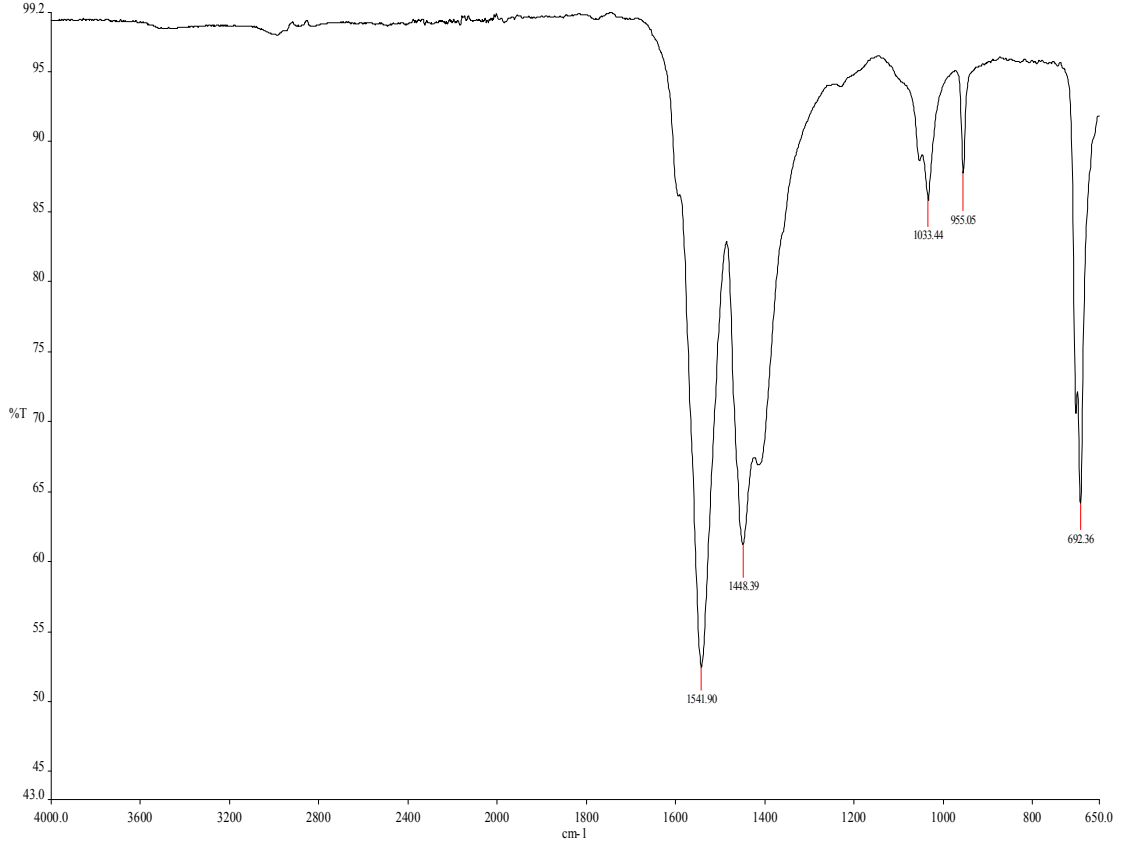
Şekil 41. Poli(metil vinil eter-*alt*-maleik anhidrit)'in FTIR spektrumu



Şekil 42. Poli(metil vinil eter-*alt*-maleik anhidrit)/Cu⁺² kompleksinin FTIR spektrumu

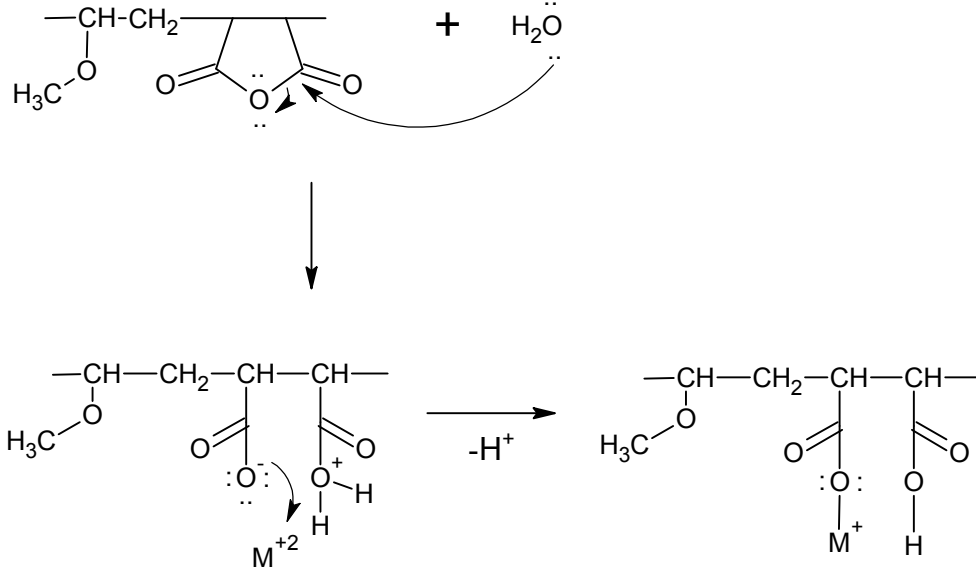


Şekil 43. Poli(metil vinil eter-*alt*-maleik anhidrit)/Mn⁺² kompleksinin FTIR spektrumu



Şekil 44. Poli(metil vinil eter-*alt*-maleik anhidrit)/Zn⁺² kompleksinin FTIR spektrumu

Şekil 42'ye bakıldığında 3360 cm⁻¹'de polimerin spektrumunda (Şekil 41) gözlenmeyen son derece yayvan bir bant ortaya çıkmaktadır. Bu bant O–H gerilme bandıdır (Dinçer vd., 2002). Çoklu bir bant olarak gözlenmesinin nedeni H-bağının oluşması ve C–H gerilme titreşimi ile örtüşmesidir. Bu bandın ortaya çıkması kompleksleşme oluşumu neticesinde molekülde OH grubunun oluştuğunu göstermektedir. C=O gerilme titreşimine ait 1858 ve 1777 cm⁻¹'deki pikler kaybolurken 1705 ve 1583 cm⁻¹'de yeni bantlar oluşmaktadır. Bu iki banttan daha yüksek dalga sayısındaki (1705 cm⁻¹) pik karboksilli asidin C=O pikidir. Diğerisi ise metal iyonu ile bağ oluşturan ve H-bağına girmiş C=O grubunun pikidir (Demircan vd., 2008). Polimerdeki 1221 cm⁻¹'deki anhidritin C–O–C gerilme titreşimine ait bant kompleksleşme sonrasında kaybolmuş ve onun yerine 1172 cm⁻¹'de karboksilik asit grubuna ait C–O gerilme titreşim bandı ortaya çıkmıştır. Eter grubuna ait 1092 cm⁻¹'deki bantta ise sadece etkileşim sonucu 1071 cm⁻¹'e bir kayma olduğu gözlenmiştir. Bunun neticesinde polimerin Cu⁺² iyonu ile kompleksleşmesi için aşağıdaki mekanizma (Şekil 45) önerilebilir.

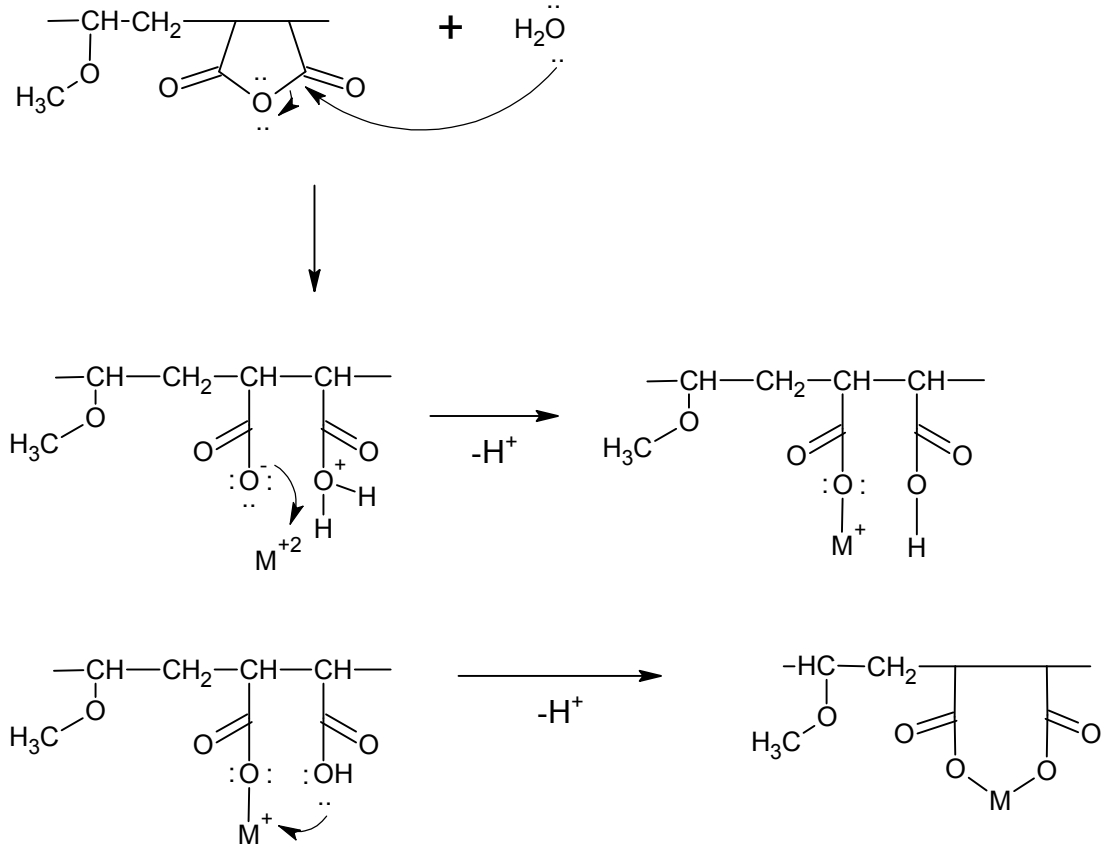


Şekil 45. Poli(metil vinil eter-*alt*-maleik anhidrit)'in Cu^{+2} iyonu ile kompleks oluşturma mekanizması

Şekil 43'te ise Poli(metil vinil eter-*alt*-maleik anhidrit)/ Mn^{+2} kompleksinin FTIR spektrumu yer almaktadır. Bu spektrum ile Poli(metil vinil eter-*alt*-maleik anhidrit)/ Cu^{+2} kompleksinin spektrumu (Şekil 42) kıyaslandığında ise 3360 cm^{-1} 'deki O–H gerilme titreşimine ait bandın 3444 cm^{-1} 'e kaydığı ve bandın şiddetinde bir azalma olduğu dikkati çekmektedir. Bunun yanı sıra 1705 cm^{-1} 'deki karboksilik asit grubunun C=O gerilme titreşimine ve 1172 cm^{-1} 'deki C–O gerilme titreşimine ait bantların absorbansında büyük bir düşüş gözlenirken 1583 cm^{-1} 'deki metal iyonu ile etkileşen ve H–bağı yapan C=O grubunun titreşim bandında büyük bir artış olduğu dikkati çekmektedir. Buradan yola çıkarak Mn^{+2} iyonunun poli(MVE-*alt*-MA) ile kompleksleşmesinde bir kısmının Cu^{+2} ile aynı mekanizmaya (Şekil 45) ve bir kısmının da Zn^{+2} iyonu ile aynı mekanizmaya (Şekil 46) sahip olduğu söylenebilir.

Şekil 44'te Poli(metil vinil eter-*alt*-maleik anhidrit)/ Zn^{+2} kompleksinin FTIR spektrumu yer almaktadır. Bu spektrumda diğer iki kompleksin spektrumlarından farklı olarak O–H gerilme titreşimine ait bandın tamamen kaybolduğu ve sadece 3000 cm^{-1} civarındaki C–H gerilme titreşimine ait çok zayıf bir bandın kaldığı görülebilmektedir. Bunun yanı sıra metal iyonu ile etkileşen C=O grubuna ait gerilme titreşimi bandının biraz daha düşük dalga sayılarına kaydığı, 1542 ve 1448

cm^{-1} 'de olmak üzere iki bant şeklinde çıktığı ve bandın absorbandsında çok büyük bir artış olduğu gözlenmektedir.



Şekil 46. Poli(metil vinil eter-*alt*-maleik anhidrit)'in Zn^{+2} iyonu ile kompleks oluşturma mekanizması

Bu verilerden hareketle Zn^{+2} iyonunun Poli(metil vinil eter-*alt*-maleik anhidrit) ile kompleksleşmesinin Şekil 46'daki mekanizma şeklinde olduğu söylenebilir.

BÖLÜM 5

TARTIŞMA VE SONUÇ

Bu çalışmada Zn^{+2} , Mn^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının poli(metil vinil eter-*alt*-maleik anhidrit) ile kompleksleşme eğilimleri UV-Görünür Bölge spektrofotometresi ile spektroskopik olarak incelenmiştir. Çalışmalar 25 ve 40 °C’de sürdürülmüştür. Metal iyonunun derişimi $1,25 \times 10^{-3}$ M’da sabit tutularak polimer derişimi sürekli değiştirilmek suretiyle mol oranı yöntemiyle komplekslerin stokiyometrilere, oluşum sabitleri, entalpileri, entropileri ve Gibbs serbest enerjileri belirlenmiştir.

Komplekslerin stokiyometrilere her 3 metal için de M/P=1/1 olarak bulunmuştur. Kompleks oluşum sabitleri 25 °C’de $K_f(P(MVE-*alt*-MA)/Cu^{+2}) = 0,61 \times 10^8$; $K_f(P(MVE-*alt*-MA)/Mn^{+2}) = 3,04 \times 10^8$ ve $K_f(P(MVE-*alt*-MA)/Zn^{+2}) = 3,48 \times 10^8$ ve 40 °C’de $K_f(P(MVE-*alt*-MA)/Cu^{+2}) = 1,11 \times 10^8$; $K_f(P(MVE-*alt*-MA)/Mn^{+2}) = 10,8 \times 10^8$ ve $K_f(P(MVE-*alt*-MA)/Zn^{+2}) = 15,5 \times 10^8$ olarak hesaplanmıştır.

Poli(MVE-*alt*-MA)’e ait 216 nm’deki λ_{max} değeri kompleksleşme sonrasında Zn^{+2} ile 196, Mn^{+2} ile 200 ve Cu^{+2} ile de 202 nm’ye kaymıştır. Bunun nedeni ise COO grubundaki elektron yoğunluğunun azalmasıdır (Manolova vd., 1998; Mazı vd., 2001). Buradan da poli(MVE-*alt*-MA) ile kompleksleşme konusunda etkinlik sırasının $Zn^{+2} > Mn^{+2} > Cu^{+2}$ şeklinde (Soykan vd., 2007) olduğu belirlenmiştir.

Sıcaklığın kompleksleşme dengesine etkisi incelenmiş, dengeyi ürünler lehine kaydırduğı, tepkimelerin endotermik olduğu ve dolayısıyla oluşum sabitinin arttığı gözlenmiştir.

Cu, Mn ve Zn metallerinin komplekslerinin ΔH değerleri sırasıyla; 30,8, 13,3 ve 78,5 kJ/mol olarak; ΔS değerleri 252, 207 ve 427 j/molK⁻¹ olarak bulunmuştur.

Komplekslerin 25 °C'deki ΔG değerleri Cu-Mn-Zn sırasına göre -44,4 -48,4 ve -48,7 kJ/mol ve 40 °C'deki ΔG değerleri ise aynı sırayla -48,2 -51,5 ve -55,1 kJ/mol olarak belirlenmiştir. Bu verilerden yola çıkılarak metallerin hepsinin poli(MVE-*alt*-MA) ile kompleksleşme eğiliminde oldukları ve bunların arasında çinko metalinin en etkin olduğu bulunmuştur.

Kompleks dengelerinin kurulma süreleri incelendiğinde çinko metalinin kompleksleşmesinin dengeye ulaşma süresi yaklaşık 50 saat iken, manganın 70 saat, bakırın ise 90 saat civarındadır. Bu sonuçlar ΔG ve K_f değerleriyle rtmektedir.

FTIR spektrumlarından yola çıkılarak metal iyonlarının poli(MVE-*alt*-MA) ile kompleksleşme mekanizmaları önerildi. Mekanizmalara göre kompleks oluşumunda kovalent bağlanma söz konusudur. Kompleks oluşumu sonrasında Mn^{+2} ve Cu^{+2} 'nin spektrumlarında OH grubuna ait gerilme titreşimi bandı gözlenirken Zn^{+2} 'nin spektrumunda bu banda rastlanmamıştır.

Sonuç olarak Zn^{+2} , Mn^{+2} ve Cu^{+2} iyonlarının hepsinin poli(metil vinil eter-*alt*-maleik anhidrit) ile kompleks oluşturabildiği ve etkinlik sırasının $Zn^{+2} > Mn^{+2} > Cu^{+2}$ şeklinde olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

Atkins, P.W. and de Paula, J. (Eds.). (2006). *Physical Chemistry*. (8th ed.). Oxford University Press.

Atkins, P. W. (1994). *Physical Chemistry*. (5th ed.). Oxford University Press, Oxford, pp. 141–154, 276, 288–289.

Bagaev, S. I. and Kstenina, E. N. (1998). Copolymerization and Copolycondensation of Maleic Anhydride with 4-Methylene-1,3-Dioxolane and Maleic Acid. A Route to Polycarboxylic Acids. *Polymer Science Series B*, **40** (11-12), p. 369.

Baysal, B. (1994). *Polimer Kimyası (Genişletilmiş 2. Baskı)*. Orta Doğu Teknik Üniversitesi, ODTÜ, ANKARA.

Bortel, E., Kochanowski, A. and Witek, E. (1995). Role of Solvent in The Heterophase Copolymerization of Maleic Acid Anhydride with Vinyl Isobutyl Ether. *Journal of Macromolecular Science Part A Pure and Applied Chemistry*, **A32** (1), p. 73.

Bockrath, R. E., Campos, D., Schwartz, J.-A. T. and Stimek, R. T. (Dec. 28, 1999). Method and Ru, Re, Sn / Carbon Catalyst for Hydrogenation in Aqueous Solution. U. S. Pat. 6,008,384, (to E. I. Du Pont de Nemours and Company).

Bruns, K., Dischmann, M., Faber, W. and Meieroberens, M. (Aug. 15, 1995). Isomeric 11-Oxatricyclo[7.3.0.2,6] Dodecene Derivatives, Their Production and Their Use as Fragrances and Fragrance Compositions Containing Them. U.S. Pat. 5,441,930, (to Henkel Kommandgesellschaft aug Aktien).

Confortini, O. (2009). Thermo-responsive Graft Copolymers Based on Poly(Methyl Vinyl Ether): from Synthesis to Evaluation. Thesis of PhD, Ghent University, Ghent.

Cortese, N. A. and co-workers (1978). Palladium-Catalyzed Synthesis of 2-Quinolene Derivatives from 2-Iodoanilines. *Journal of Organic Chemistry*, **43** (15), pp. 2952–2958.

Coskun, R., Soykan, C. and Delibas, A. (2006). Study of Free-Radical Copolymerization of Itaconic Acid/2-Acrylamido-2-Methyl-1-Propanesulfonic Acid and Their Metal Chelates. *European Polymer Journal*, **42** (3), pp. 625–637.

Davies, C. W. and Malpass, V. E. (1964). Ion Association and The Viscosity of Dilute Electrolyte Solutions. Part 1 Aqueous Inorganic Salt Solutions. *Transactions of Faraday Society*, **60**, p. 2075.

Dean, J. A. (1992), *Lange's Handbook of Chemistry*. (14th ed.). McGraw-Hill Book Co., Inc., New York.

Demircan, D., Kibarar, G., Guner, A., Rzaev, Z. M. O., Ersoy, E. (2008). The Synthesis of Poly(Maleic Anhydride-alt-NIPA) Copolymer, Spectroscopic Characterization and The Investigation of Solubility Profile – Viscosity Behaviour. *Carbohydrate Polymers*, **72**, pp. 682 – 694.

Dinçer, S., Köseli, V., Kesim, H., Rzaev, Z. M. O. and Piskin, E. (2002). Radical Copolymerization of *N*-isopropylacrylamide with Anhydrides of Maleic and Citraconic Acids. *European Polymer Journal*, **38** (11), pp. 2143–2152.

Doorakian, G. A., Schmidt, D. L. and Cornell, M. C. (Sep. 13, 1977). Latent Catalysts for Promoting Reaction of Epoxides with Phenols and/or Carboxylic Acids. U.S. Pat. 4,048,141, (to Dow Chemical Co.).

Dunn, T. M. (1960). The Visible and Ultra-violet Spectra of Complex Compounds. In Lewis, J. and Wilkins, R. G. (Eds.), *Modern Coordination Chemistry*. New York: Interscience. pp. 268–273.

Figgis, B.N. and Lewis, J. (1960). The Magnetochemistry of Complex Compounds. In Lewis, J. and Wilkins, R.G. (Eds.), *Modern Coordination Chemistry*. New York: Interscience. pp. 400–454.

Flett, L. H. and Gardner, W. H. (Eds.). (1952). *Maleic Anhydride Derivatives*, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Force, C. G. and Star, F. S. (Apr. 26, 1988). Vegetable Oil Adducts as Emollients in Skin and Hair Care Products. U.S. Pat. 4,740,367, (to Westvaco Corporation).

Fradet, A. (1996). Coupling Reactions in Polymer Synthesis. In Aggarwall, S. L. and Russo, S. (Eds.), *Comprehensive Polymer Science*. (2nd ed.). Oxford University Press. pp. 133–162.

Frankenbach, G. M., Phipps, N. J. and Richardson, W. V. J. (Aug. 24, 1999). Aqueous Personal Cleansing Composition with a Dispersed Oil Phase Comprising two Specifically Oil Components. U.S. Pat. 5,942,479, (to the Protector & Gamble Company).

Geckeler, K., Lange, G., Eberhardt, H., Bayer, E. (1980). Preparation and Application of Water-Soluble Polymer-Metal Complexes. *Pure and Applied Chemistry*, **52** (7), pp. 1883–1905.

Giret, M. J., Langlois, A. and Duke, R. P. (Apr. 25, 1995). Cleansing Compositions. U.S. Pat. 5,409,640, (to the Protector & Gamble Company).

Göksel, C., Hacıoglu, B. and Akbulut, U. (1997). Spontaneous Copolymerization of Maleic Anhydride and *N*-Vinylimidazole in 1,4-Dioxane. 1. Charge Transfer Complexation and Kinetics of The Copolymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **35** (17), pp. 3735–3743.

Harvey, A. E. and Manning, D. L. (1950). Spectrophotometric Method of Establishing Empirical Formulas of Coloured Complexes in Solution. *Journal of American Chemical Society*, **72** (10), pp. 4488–4493.

Kavlak, S., Kaplan C. H., Güner A. (2004). Interaction of Poly(Maleic Anhydride-*alt*-Acrylic Acid) with Transition Metal Cations. Ni⁺², Cu⁺² and Cd⁺²: A Study by Uv-Vis Spectroscopy and Viscosimetry. *Journal of Applied Polymer Science*, **92** (4), pp. 2698–2705.

Kroschwitz, J., Mathias, L. J., Rodriquez, F. And Carraher, C. E. (1988). Classroom Demonstrations of Polymer Principles: Part III. Physical States and Transitions. *Journal of Chemical Education*, **65** (4), p. 352.

Lai, C. H. and co-workers (1993). Octahedral d6 bis(Maleimide) and bis(Maleic Anhydride) Complexes of Molybdenum. *Inorganic Chemistry*, **32**, pp. 5658–5664.

Lee, M. W. and Herndon, W. C. (1978). Stereochemistry of The Furan-Maleic Anhydride Cycloaddition. *Journal of Organic Chemistry*, **43**, p. 518.

Manolova, N., Ignatova, M. and Rashkov, I. (1998). Preparation and Metal Ion Complexing Ability of Polyethers with 8-Hydroxy-5-Quinoliny End Groups. *European Polymer Journal*, **34** (8), pp. 1133–1141.

Marmer, W. N., Van Horn, D.E. and Linfield, W.M. (1974). Soap-Based Detergent Formulations: VII. Sodium Methyl Alkylbenzoylsulfopropionates as Lime Soap Dispersing Agents. *Journal of The American Oil Chemists Society*, **51**(4), pp. 174–177.

Maron, S. H. and Lando, J. B. (1974). *Fundamentals of Physical Chemistry*. Macmillan Publishing Co. Inc., New York, pp. 376–383.

Mazi, H., Kibarar, G., Emregul, E., Rzaev, Z. M. O. (2006). Bioengineering Functional Copolymers. IX. Poly[(Maleic Anhydride-co-hexene-1)-g-poly(ethylene Oxide)]. *Macromolecular Bioscience*, **6** (4), pp. 311 – 321.

Mazi, H., Emregul, E., Rzaev, Z. M. O., Kibarar, G., (2006). Preparation and Properties of Intervase Immobilized on a Poly(Maleic Anhydride-Hexene-1) Membrane. *Journal of Biomaterials Science – Polymer Edition*, **17**, issue 7, pp. 821 – 835.

Mazi, H., Zümreoglu-Karan, B. and Güner, A. (2001). Dextran-Rare Earth Ion Interactions. I. Dynamics in Aqueous Solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, **82** (2), pp. 323–329.

Powell, J. C. (Jan. 29, 1985). Synthesis of Alkenyl Saturated Aliphatic Polycarboxylic Acid Anhydrides. U.S. Pat. 4,496,746, (to Texaco Inc.).

Ramezani, M. and co-workers (1989). A New Super-Electrophile: .alpha.-(phenylsulfonyl) Maleic Anhydride). *Journal of Organic Chemistry*, **54**, pp. 2852–2854.

Rosenfeld, J. M. and Murphy, C. B. (1967). Hydrolysis Study of Organic Acid Anhydrides by Differential Thermal Analysis. II: Maleic Anhydride and Trimellitic Anhydride. *Talanta* **14** (1), pp. 91–96.

Rzaev, Z. M. O., Akovali, G. and Salamova, Ü. (1998). Complex Radical Copolymerization of 2, 4, 4-trimethylpentene–1 with Maleic Anhydride. *European Polymer Journal*, **34** (7), pp. 981–985.

Rzaev, Z. M. O., Akovali, G. and Salamova, Ü. (1998). Effects of Complex Formation and Cyclization in Radical Copolymerization of Allyl(meth)acrylates with Maleic Anhydride. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **36** (10), pp. 1501–1508.

Rzaev, Z. M. O. (2000). Complex – Radical Alternating Copolymerization. *Progress in Polymer Science*, **25** (2), pp. 163 – 217.

Rzaev, Z. M. O., Güner, A., Kibarer, G., Kaplan Can, H. and Asıcı, A. (2002). Terpolymerization of Maleic Anhydride, *trans*-stilbene and Acrylic Monomers. *European Polymer Journal*, **38** (6), pp. 1245–1254.

Schwartz, J.-A. T. (Dec. 26, 1995). Ru, Re/Carbon Catalyst for Hydrogenation in Aqueous Solution. U. S. Pat. 5,478,952, (to E. I. Du Pont de Nemours and Company).

Selwitz, C. M. (Nov. 5, 1968). Reaction of an Alkyl Aromatic with Maleic Anhydride to Produce a Benzylsuccinic Anhydride. U.S. Pat. 3,409,638, (to Gulf R & D Co.).

Snider, B. B. (1991). Ene Reactions with Alkenes as Enophiles. In Trost, B. M., Fleming, I. (Eds.), *Comprehensive Organic Synthesis*, **5**, pp. 1–27.

Soykan, C., Coşkun, R. and Kirbag, S. (2007). Poly(Crotonic Acid–co–2–Acrylamido–2–Methyl–1–Propanesulfonic Acid)–Metal Complexes with Copper(II), Cobalt(II) and Nickel(II) : Synthesis, Characterization and Antimicrobial Activity. *European Polymer Journal*, **43** (9), pp. 4028–4036.

Spridon, D. and co-workers (1997). Synthesis and Biocompatibility of Maleic Anhydride Copolymers: 1. Maleic Anhydride–Vinyl Acetate, Maleic Anhydride–Methyl Methacrylate and Maleic Anhydride–Styrene. *Polymer International*, **43** (2), pp. 175–181.

Suzuki, Y., Muraishi, K. and Matsuki, K. (1992). Thermal Behaviour of Dicarboxylic Acids. Determination of Melting Point by DTA. *Thermochimica Acta*, **211**, pp. 171–180.

Tooley, P.A. and Black, J. R. (Nov. 16, 1999). Ru, Sn/Oxide Catalyst and Process for Hydrogenation in Acidic Solution. U. S. Pat. 5,985,789, (to E. I. Du Pont de Nemours and Company).

- Turner, S. R., Falling, S. N. and Blevins, R. W. (1997). Alternating Copolymerization of 3, 4-Epoxy-1-Butene and Derivatives with Maleic Anhydride. *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, **A34** (10), pp. 1857–1866.
- Wen, J. (1999). Poly(vinyl methyl ethers). In *Polymer Data Handbook*. Oxford University Press Inc., pp. 956–958.
- White, R. W. and Emmons, W. D. (1962). The chemistry of permaleic acid. *Tetrahedron*, **17** (1–2), pp. 31–34.
- Yao, Z. and co-workers (1998). Semicontinuous Thermal Bulk Copolymerization of Styrene and Maleic Anhydride: Experiments and Reactor Model. *Journal of Applied Polymer Science*, **67** (11), pp. 1905–1912.
- Zengin, H.B., Basan, S., Ekberov, O.H. (2005). Maleik Anhidrid-Stiren Kopolimerlerinin Amid ve İmid Türevlerinin Sentezi ve Isısal Davranışları. *Cumhuriyet Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fen Bilimleri Dergisi*, **26**, Sayı 2.
- Zhi, C. and co-workers (1990). Synthesis of Polyhydroxy Carboxylates. 5. Metal Ion Catalyzed O-Alkylation of Ethylene Glicol with Maleate. A Multinuclear NMR Study of The Lanthanide (III) Complexes Present in The Reaction Mixture of The Lanthanide (III)-Catalyzed Reaction. *Inorganic Chemistry*, **29** (25), pp. 5025–5031.
- Zienty, F. B., Vineyard, B. D. and Schleppe, A. A. (1962). Base-Catalyzed Addition of Thiols to α , β -Unsaturated Anhydrides. *Journal of Organic Chemistry*, **27** (9), pp. 3140–3146.