

136726

T.C
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

KARBOKSİLLİ DİAMİNOETİL BAĞLI PVC' NİN BAZI GEÇİŞ
METALLERİ KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

Gülşah KURT

136726

Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Doç. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Eylül, 2003

T.C. YÜKSEK ÖĞRETİM KURULU
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne;

Bu çalışma jürimiz tarafından KİMYA ANABİLİM DALI'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Doç Dr. Bedrettin MERCİMEK (Danışman)

Üye : Yrd. Doç. Dr. Ahmet AYAR

Üye : Yrd. Doç. Dr. M. Ali ÖZLER



ONAY

Bu Tez 11./09/2003 tarihinde, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından uygun görülmüş ve enstitü yönetim kurulu kararıyla kabul edilmiştir.



15./09/2003
Doç. Dr. Aydın TOPÇU
Enstitü Müdürü

ÖZET

KARBOKSİLLİ DİAMİNOETİL BAĞLI PVC' NİN BAZI GEÇİŞ METALLERİYLE KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ

KURT, Gülşah

Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Ana Bilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Bedrettin MERCİMEK

Eylül 2003, 50 sayfa

Poli(vinil klorür) (PVC)' nin etilendiamin ve bromoasetikasit ile modifiyesiyle karboksillidiaminoetil bağlı PVC ligandı sentezlenmiş ve bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) metalleri ile yapmış olduğu kompleksler sentezlenmiştir. Bu komplekslerin yapıları Magnetik susseptibilite, elementel ve IR spektral analiz teknikleri ile tayin edilmeye çalışılmıştır.

Anahtar sözcükler: Etilendiamin, nikel(II), kobalt(II), bakır(II), kompleks, PVC

SUMMARY

SYNTHESIS OF SOME TRANSITION METAL COMPLEXES OF POLY(VINYL CHLORIDE) BOUND CARBOXYLATED DIAMINOETHYL

KURT, Gülşah

Niğde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Doç.Dr. Bedrettin MERCİMEK

September 2003, 50 pages

Poly(vinyl chloride)(PVC) has been modified with diaminoethane, bromoacetic acid as PVC-CDAE, which has been characterized by spektroskopik and elemental analyses. PVC-CDAE has further been reacted with alcoholic solutions of Co(II), Ni(II), and Cu(II) to form the intensely colored PVC-CDAE-M(II) complexes. The structures of these complexes have been analyzed by elemental, Magnetic Susceptibility and IR spectral analyses.

Key words: Ethylenediamine, PVC, nickel(II), copper(II), cobalt(II), complexes

ÖNSÖZ

Bu çalışma, değerli danışmanım Doç. Dr. Bedrettin MERCİMEK'in yönetiminde Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Araştırma Laboratuvar olanaklarından yararlanılarak yürütülmüştür.

Bu çalışmanın amacı Karboksilli diaminoetil bağlı PVC'nin metal komplekslerini sentezlemek ve bazı özelliklerini incelemektir.

Bu çalışmada; etilendiamin, bromoasetikasit ve PVC'nin alkali ortamda reaksiyonu ile elde edilen yeni ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) kompleksleri sentezlenerek, yapıları elemental analiz, IR, Magnetik susseptibilite yöntemleriyle aydınlatılmıştır.

Bu çalışma, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne Yüksek Lisans Tezi olarak sunulmuştur.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma esnasında; konu seçiminde, çalışmaların yönlendirilmesinde araştırma laboratuvarı imkanlarının sağlanmasında değerli katkılarını esirgemeyen, hepsinden önemlisi bana verdiği manevi destek, anlayış ve yardımlarından dolayı sayın hocam Doç. Dr. Bedrettin MERCİMEK beye şükranlarımı sunuyorum.

Yüksek lisans tez çalışmalarım esnasında yardımlarından dolayı Yrd. Doç. Dr Ahmet AYAR beye teşekkür ediyorum.

Çalışmalarım boyunca sabırla verdiği desteklerden dolayı Arş.Gör. Dr Selma YILDIRIM UÇAN hanıma ve Yrd. Doç. Dr Mustafa UÇAN beye teşekkür ediyorum.

Bölüm imkanlarından yararlandığım için Bölüm Başkanım, Prof. Dr. Hüseyin YÜRÜK beye teşekkür ediyorum.

Yüksek Lisans ve Lisans eğitimim boyunca ilgi ve emeklerini esirgemeyen, başta sayın hocam Prof. Dr. Kadriye KAYAKIRILMAZ olmak üzere tüm hocalarıma sonsuz teşekkür ediyorum.

Hayatım boyunca emek ve desteklerinden dolayı aileme teşekkür ediyorum.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	iii
SUMMARY.....	iv
ÖNSÖZ.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER DİZİNİ.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	x
KISALTMA ve SİMGELER.....	xi
BÖLÜM I GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	1
BÖLÜM II GENEL BİLGİLER.....	4
2.1.Aminler.....	4
2.1.1 Aminler ve özellikleri.....	4
2.1.2 Aminlerin reaksiyonları.....	5
2.1.3 Aminlerin Elde Edilmesi	9
2.1.4 Etilendiaminin Özellikleri ve Kullanım Alanları	9
2.1.5 Etilendiamintetraasetik Asit (EDTA).....	10
2.2.Polivinil Klorür.....	12
2.2.1 Fiziksel ve kimyasal özellikleri.....	13

2.2.2 Hammadde kaynakları.....	14
2.2.3 PVC üretimi.....	15
2.2.4 Vinil klorür süspansiyon polimerizasyonu.....	15
2.2.5 Vinil klorür kütle polimerizasyonu.....	17
2.2.6 Vinil klorür emülsiyon polimerizasyonu.....	18
2.2.7 Klorlu PVC (CPVC).....	20
2.2.8 PVC ‘nin son kullanım alanları.....	21
2.2.9 Çalışmanın amacı.....	22
BÖLÜM III MATERYAL METOD.....	23
3.1.1 Materyal.....	23
3.1.2 Metod.....	23
3.1.3 Kullanılan aletler.....	23
BÖLÜM IV DENEYSEL KISIM.....	24
4.1.1 Diaminoetilli Polivinilklorürün Sentezi	24
4.1.2 Karboksilli diaminoetil bağlı polivinilklorürün Sentezi.....	24
4.1.3 Karboksilli diaminoetil bağlı polivinilklorürün Co(II), Ni(II), Cu(II) Komplekslerinin Sentezi	25
BÖLÜM V SONUÇ TARTIŞMA ve ÖNERİLER.....	27
KAYNAKLAR.....	32
EKLER.....	35
I-Ligand ve komplekslerin FT-IR spektrumları.....	35

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. EDTA' nın metal kompleksi.....	12
Şekil 4.1. Polivinilklorürün diaminoetana bağlanması.....	24
Şekil4.2. PVC-DAE' nin Bromoasetikası ile reaksiyonu.....	25
Şekil4.3. PVC- KDAE metal kompleksi.....	25



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge5.1.Sentezlenen ligandların ve komplekslerin fiziksel özellikleri.....	28
Çizelge5.2.Elementel analiz sonuçları.....	28
Çizelge5.3.Ligandların ve komplekslerin karakteristik FTIR bandlarının incelenmesi (cm^{-1} KBr) ve magnetik susseptibilite değerleri (BM).....	30



KISALTMA VE SİMGELER

PVC : Polivinilklörür

VCM : Vinilklörürmonomeri

g : Gram

mmol : Milimol

THF : Tetrahidrofur

CCl₄ : Karbontetraklorür

PVC- DAE : Diaminoetilli polivinilklörür

PVC- KDAE : Karboksidi-aminoetilli polivinilklörür

FT-IR : Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi

DMSO : Dimetilsülfoksit

BÖLÜM I

GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Farklı donör gruplara sahip ligandların modifiye edilmesi ve bunların geçiş metalleriyle meydana getirdikleri komplekslerin yapı, özellik ve biyolojik aktivitelerinin incelenmesiyle, tıpta, endüstride birçok kullanım alanının olduğu görülmüştür. Bu nedenle, bu ligandlar ve kompleks bileşikler üzerinde yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır.

Farklı sayıda ve farklı tipte donör atomlar ve fonksiyonel gruplar içeren makrosiklik, heterosiklik ve asiklik ligandlar ve metal komplekslerinin hazırlanmasında, uzun yıllardır gerçekleşen çalışmalar sonucu çok çeşitli yöntemler geliştirilmiştir. Bu ligandlar arasında 1,2-diamino türevleri ilginç yapıları ve geçiş metalleriyle oluşturduğu komplekslerin özellikleri nedeniyle önemli bir yere sahiptir. En basit örneklerini sayabileceğimiz etilendiaminden itibaren, oluşturdukları şelat grupları, metal iyonlarını çepeçevre sarmaktadır. Bu kompleksler üzerinde daha ayrıntılı bilgilere ulaşabilmek için donörler arasındaki köprü grubunda değişiklikler yapılacağı gibi yan dallarda eklenebilir. Bu tür uygulamalar metal iyonlarının kompleks oluşumunda seçicilik, katalizör özelliğini geliştirme gibi önemli sonuçlara yol açabilmektedir.

Merey ve Bekaroğlu (2000)'de yaptıkları çalışmada, salisilaldehitin 2-aminometilpiridin ile reaksiyonu yoluyla elde edilen kondenzasyon ürününün amalgamla muamelesi sonucunda dimerik yapıda yeni bir diammin ligandı sentezlenmiş ve bu metalin uygun metal tuzları ile dinükleer metal kompleksi hazırlanmıştır. Yeni sentezlenen ürünlerin yapısı IR, UV-VIS, NMR, MASS spektrumları ve atomik absorpsiyon ölçümleri ile aydınlatılmıştır.

Cihan (2000)'de yaptığı çalışmada, izobutilamin ve benzaldehiden yola çıkarak Schiff bazı hazırlanmış ve bu madde izole edilmeden alüminyum amalgam ile dimerik yapıda sekonder amine indirgemıştır. Asetonitrilden kristallendirilen ürün beyaz renkli olup %63 verimle elde edilmiştir. Su, hekzan ve eterde az diğer organik çözücülerde oldukça iyi çözünmektedir. Bu sekonder amin bileşiği

Na_2PdCl_4 ve H_2PtCl_6 'nin etilalkoldeki çözeltileri ile reaksiyona sokularak Pd^{2+} ve Pt^{4+} kompleksleri sentezlenmiş, UV, NMR, IR, MASS ve elementel analiz neticeleri ile aydınlatılmaya çalışılmış.

L-prolinden yola çıkarak N,N^1 -bis { [(S)-Pirolidin-2-li]metil} etilendiamin, N,N^1 - bis{ (S)-N-benzilprolin-2-li}etilendiamin, N,N^1 -bis [(S)-proli] etilendiamin, N,N^1 -bis{(S)-N-benzilpirolidin-2-li}metil}etilendiamin çok dişli ligandlarını sentezlemişler. Bu ligandların $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{X}$ ($\text{X}=\text{ClO}_4, \text{PF}_6$) ile reaksiyonu sonucu $[\text{Cu}(\text{N}-\text{N}^1\text{-bis-}\{[(\text{S})\text{-Prolin}] \text{etilendiamin})\text{ClO}_4\}_2(\text{MeCN})_2$ kompleksini elde etmişler. Bu bileşiklerin yapılarını FI-TIR, NMR, elementel analiz kütle spektroskopisi ve X-Ray cihazıyla aydınlatmışlar(Alon, Gutierrez –Puebla, Iglesias, Monge, Sanchez, 2000).

Balakrishna ve Walawalker (2001)' de yaptıkları çalışmada $\text{N}-\text{N}^1$ -dimetil-bis (difenilfosfino)etilendiamin, 6 farklı metal karbonil ile reaksiyonunu incelemişler. $[\text{ReBr}(\text{CO})_3(\text{NCMe})_2]$ ve $[\text{MCl}_2(\text{COD})]$ $\text{M}=\text{Pd}$ veya Pt) komplekslerini elde etmişler. Bu bileşiklerin yapılarını elementel analiz, IR, NMR ile aydınlatmışlar. Rhenium kompleksinin yapısı $[\text{Re}-\text{Br}(\text{CO})_3 \{ \text{Ph}_2\text{PN}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{NPPH}_2 \}]$ X-Ray cihazıyla aydınlatılmış.

Kaluderavic ve Sabo, (2002)' de yaptıkları çalışmada Etilendiamin- $\text{N}-\text{N}^1$ -di-3-propanoate ligandı ile Co (III) komplekslerinin sentezi üzerinde çalışmışlar. Bileşiklerin yapıları ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi elementel analiz, IR, elektronik absorpsiyon yöntemleriyle aydınlatmışlar. Etilendiamin- $\text{N}-\text{N}^1$ -diasetat iyonu veya etilendiamin- $\text{N}-\text{N}^1$ -di-proponat iyonu gibi donör atomlara sahip dört dişli ligandların Co(III) iyonu ile oktahedral yapı meydana getirdiklerini görmüşler.

N-alkil-etilendiamin ligandlarından yola çıkarak $\{ \text{cis-PtCl}_2[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-NH}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3] \}$ ($n = 6,8,9,11,15$) ve $\{ \{ \text{cis-PtCl}_2[\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{-NH}]_2(\text{CH}_2)_n \}$ ($n = 6,8,10,12$) komplekslerinin sentezi ve biyolojik aktivitelerini araştırmışlar. Bu metal şelatlarının yapılarını elementel analiz ^1H ve ^{13}C NMR, IR spektroskopisi yöntemleriyle aydınlatmışlar, n sayısı artıkça ve bağ uzadıkça bis (platinum) komplekslerinin

biyolojik aktivitesinin artığı sonucuna varmışlar(Miller , Wild, Zorbas ve Beck, 1999).

Etilendiamin (en), dietilentriamin (dien) ve tris(2-aminoetil)amin (tren) den yola çıkarak $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{enH})]\text{Cl}_4$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{dienH}_2)]\text{Cl}_5$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{tren H}_3)]\text{Cl}_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{tren})(\text{NH}_3)(\text{tren H})]\text{Cl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, komplekslerini elde etmişler, bu kompleksleri uygun şartlar altında $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OSMe}_2]^{3+}$ veya $p\text{-}[\text{Co}(\text{tren})(\text{NH}_3)(\text{OH}_2)]^{3+}$ ile poliaminlerin reaksiyonundan elde etmişler. Bu komplekslerin yapılarını ^{13}C ve H^1 -NMR, X-Ray, elementel analiz cihazlarıyla aydınlatmışlar(Fanshawe, Monibikhaledi, Clark ve Blackman, 2000).

Pehlivan ve Ayar (1997)' de yaptıkları çalışmada tabii bir polimer olan sporopoleni önce etilendiamin daha sonra bromoasetikasit ile modifiye ederek elde ettikleri çok dişli liganda Co(II) metalini bağlamışlar. Oluşan bu kompleksin özelliklerini incelediklerinde, ligand değiştirme reaksiyonlarında adsorban madde olarak kullanılabilirliğini görmüşler.

Poli(akrilikasit) ile bazı metal iyonlarının komplekslerini ve bu komplekslerin ligand değişim kromatografisinde kullanılabilirliğini araştırmışlar. Bu amaçla Co^{2+} , VO^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} metallerini kullanmışlar(Roma-Luciw, Sarraf ve Morcellet, 2001).

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

2.1.Aminler

2.1.1 Aminler ve özellikleri

Amonyakın hidrojenlerinden birinin (ikisinin veya üçünün) hidrokarbon grupları ile yer değiştirdiği bileşiklere **aminler** denir. Aminler hidrokarbon gruplarının alkil veya aril olmalarına göre alifatik aminler ve aromatik aminler olmak üzere iki genel gruba ayrılırlar. Aminler azot atomuna bağlı hidrokarbon gruplarının sayısına bağlı olarak birincil ikincil üçüncül olmak üzere üç genel sınıfta toplanır. Birincil aminler $R-NH_2$ veya $Ar-NH_2$ olarak ikincil aminler kısaca R_2NH veya Ar_2NH üçüncül aminler ise Ar_3N veya R_3N olarak ifade edilebilir. Azot atomuna tek bir hidrokarbon atomu bağlıysa buna birincil amin iki hidrokarbon grubu bağlıysa buna ikincil amin, üç hidrokarbon grubu bağlıysa buna üçüncül amin denir. Alifatik aminlerin isimlendirmesinde iki yöntem kullanılır. Birinci yöntem azot atomuna bağlı alkil gruplarını belirten sözcüklerin sonuna amin eki getirilir. İkinci yöntem amino grubunun ana zincir üzerinde bir sübstituent olduğu varsayımıyla aminoalkan olarak isimlendirilir. Aromatik aminler anilin türevleri olarak isimlendirilirler. Ancak sistematik isimlendirmelerinde alkil ve aril gruplarının yanına amin eki getirilerek gerçekleşir.

Aminler polar bileşiklerdir. Birincil ve ikincil aminler arasında polar bağlanması vardır. Ancak üçüncül aminler arasında azot atomuna bağlı hidrojen atomu olmaması nedeniyle üçüncül aminlerde hidrojen bağlanması gerçekleşmez. Öte yandan üçüncül aminlerde ortaklanmamış elektron çifti aracılığıyla su ve metanol gibi protik çözücülerde hidrojen bağlanması gerçekleştirilebilirler. Bu durum karbon sayısı küçük aminlerin suda çözünmesini sağlar (Zor, 1998).

Aminlerin Fiziksel Özelliklerine Dair Şu Genellemeler Çıkarılır;

- Aynı moleküler kütleye sahip izomerik aminlerin moleküler arası etkileşimleri ve buna bağlı olarak fiziksel sabitleri üçüncülden birincile doğru artar. Bu durum birincil aminlerde hidrojen bağı kapasitesinin iki olmasına karşın ikincil

aminlerde hidrojen bağı kapasitesinin bir olmasına ve üçüncül aminlerde hidrojen bağı kapasitesinin olmamasından kaynaklanmaktadır.

- Alkollerdeki hidrojen bağlanmasına karşın aminlerdeki hidrojen bağlanması daha az kuvvetlidir. Bu durum oksijene kıyasla azot atomunun daha az elektronegatif olmasının doğal bir sonucudur. Bu nedenle moleküler kütleleri yakın olan hidrokarbonlara kıyasla aminlerin fiziksel sabitleri (Kaynama noktaları) daha yüksek fakat alkollere kıyasla daha düşüktür.
- Molekül kütleleri düşük olan birincil aminler gaz veya uçuculukları yüksek sıvılardır. Bu tür aminlerin suda çözünürlükleri çok yüksektir. Birincil aminlere kıyasla ikincil ve üçüncül aminlerin suda çözünürlükleri daha azdır. Genellikle karbon sayıları altıdan büyük olan aminlerin suda çözünürlükleri çok azdır. Örneğin aromatik aminlerin suda çözünürlükleri çok azdır. Aminler sudan başka etanol gibi protik çözücülerde ve benzen gibi aprotik organik çözücülerde çözünürler.

Aminlerin Kimyasal Özellikleri Ve Reaksiyonları

Aminlerdeki karbon-azot bağları, karbon-oksijen ve karbon-halojen bağlarından daha az polarize bağlardır. Bu nedenle aminlerdeki amino grupları, çıkıcı grup olarak davranamazlar. Eğer bir genelleme yaparsak, alkil gruplarına bağlı olan atomun elektronegativitesi artıça çıkıcı grup olma özelliğinde artıcağını belirtebiliriz. Bu durumun en belirgin örneği halojenoalkanların iyi nitelikli çıkıcı gruplara sahip substratlar olmaları; alkollerin ve eterlerin ancak asidik ortamda çıkıcı gruba sahip substratlar gibi davranmaları; aminlerin ise hiçbir şekilde çıkıcı gruba sahip substratlar olarak davranamamaları ile verilebilir. Buna göre, aminlerin asidik ve bazik ortamda eliminasyon ve süstitüsyon reaksiyonlarında substrat görevini üstlenemeyen bileşikler olduğunu belirtebiliriz. Aminlerin kimyasal özellikleri azot atomu üzerindeki elektron çiftlerinin varlığından kaynaklanmaktadır. Aminlerin iyi birer nükleofil ve baz olduklarını ve aminlerin kimyasal değişim eğilimlerini bu özelliklerinin yönlendirdiğini belirtebiliriz.

2.1.2 Aminlerin reaksiyonları

- Aminlerin baz olmalarına ilişkin reaksiyonlar.
- Aminlerin nükleofil olmalarına ilişkin reaksiyonlar.

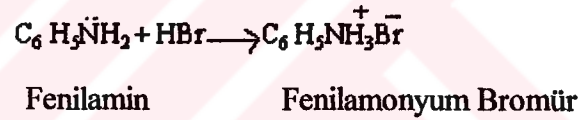
- Aminlerin nitröz asitle reaksiyonu.
- Aromatik diazonyum tuzlarının reaksiyonları.
- Aromatik aminlerin halkaya ilişkin reaksiyonları.

Aminlerin baz olmalarına ilişkin reaksiyonlar

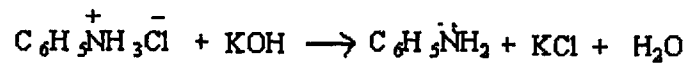
Bir bazda protona bir çift elektron sağlayan atomun elektronegativitesi artıkça bazlığı azalır. Azota kıyasla oksijen; oksijene kıyasla halojenlerin elektronegativitesi daha yüksektir. Buna göre alkollere kıyasla aminlerin oldukça kuvvetli bazlar olduklarını belirtebiliriz. Özetleyecek olursak bazik merkezlerden elektron çeken tüm grupların bazikliği azalttığı, bazik merkezlere elektron iten tüm grupların bazikliği arttırdığını belirtebiliriz. Alifatik aminler aromatik aminlere göre daha baziktir.

Aminlerin bazik özellikleri ve tuzlarına ilişkin şu genellemeler yapılırsa;

- Aminlerin kuvvetli asitlerle ve organik asitlerle reaksiyonu sonucu tuzları elde edilir



- Aminlerin tuzlarını serbest aminler haline getirmek için, aminlerden daha kuvvetli bazlar gereklidir

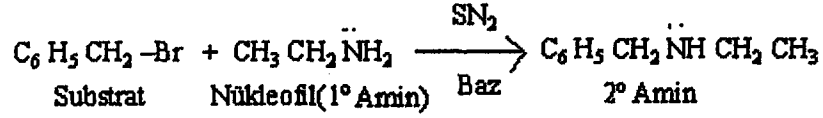


Zayıf bazın tuzu Zayıf baz

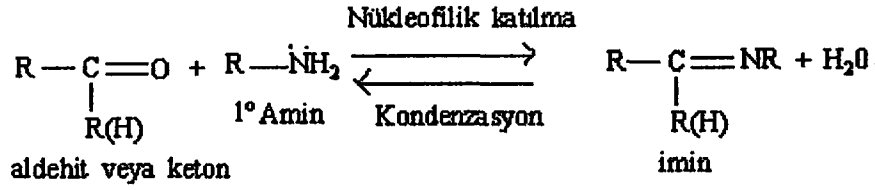
- Amin tuzları iyonik yapıda olduklarından erime ve kaynama noktaları ve çözünürlükleri aminlerden daha yüksektir.

Aminlerin nükleofil olmalarına ilişkin reaksiyonlar

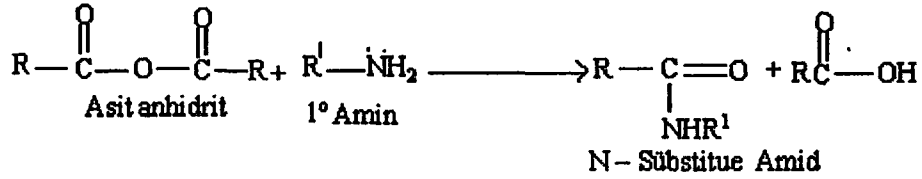
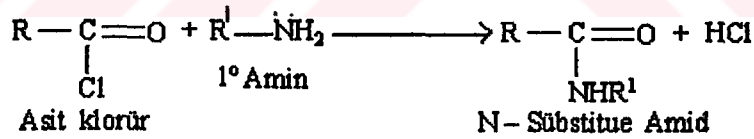
- Aminlerin halojealkanlarla reaksiyonları Nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonları gerçekleşir.



- **Aminlerin aldehit ve ketonlarla reaksiyonları:** Nükleofilik katılma reaksiyonları gerçekleşir. Ancak oluşan nükleofilik katılma ürünleri bir mol su kaybederek imin adı verilen bileşiklere dönüşür. Bu tür reaksiyonlara da kondenzasyon reaksiyonları denir.

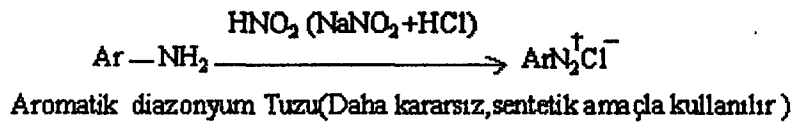


- **Aminlerin karboksilik ve sülfonik asitlerin türevleriyle reaksiyonları:** Birincil ve ikincil aminler asit türevlerinden asit klorür ve asit anhidritlerle reaksiyona girerek amidleri oluştururlar. Bu reaksiyonlar nükleofilik sübstitüsyon reaksiyonlarıdır. Ancak SN₁ ve SN₂ den farklı mekanizmaya sahiptir.



Aminlerin nitroz asitlerle reaksiyonu

- **Nitroz asitlerin birincil aminlerle reaksiyonu:**



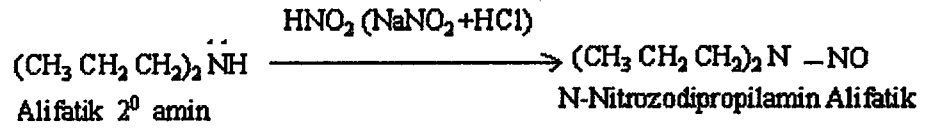


Alifatik Diazonyum Tuzu (Biraz daha kararlı, sentetik amaçla kullanılmaz)



(Alifatik diazonyum tuzları hızla azot molekülü kaybederek ,karbonyum iyonuna dönerler)

•Nitröz asitlerin ikincil aminlerle reaksiyonu:



(Bazik özellik göstermez , suda çözünmez, sarı renkli ve yağlı görünüşleri vardır)

•Nitröz asitlerin üçüncül aminlerle reaksiyonu:



Aromatik aminlerin halkaya ilişkin reaksiyonları

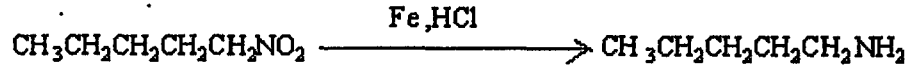
Amino grupları halkaya elektron iten gruplar olduğu için halkaya ilişkin reaksiyonlar (aromatik elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları) çok daha yumuşak koşullarda geçer. Ancak amino grupları halkadaki elektron yoğunluğunu çok artırdığı zaman, reaksiyonu monosübstitüsyon aşamasında bırakmamanın zor oluşu ve halkanın yükseltgenmeye karşı çok duyarlı oluşu istenmeyen durumlardır.

2.1.3Aminlerin Elde Edilmesi

- Nitro bileşiklerin indirgenmesi
- Nitrillerin indirgenmesi
- Hofmann çevrilmesi
- Halojenür bileşiklerinin amonyak ve aminlerle reaksiyonu

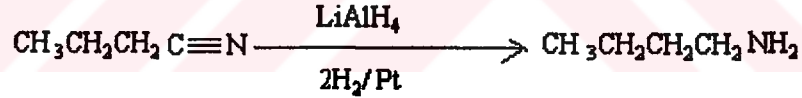
Nitro Bileşiklerin İndirgenmesi:

Aromatik ve alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmeleri sonucu birincil aminler elde edilir. İndirgenme katalitik hidrojenlendirme ile veya metal ve asitlerin reaksiyonları sonunda açığa çıkan hidrojenle gerçekleştirilebilir. Kimyasal indirgenme için hidroklorik asitle kalay ve demirtozu kullanılabilir. Katalitik hidrojenlendirmede ise katalizör olarak genellikle Pt ve Ni kullanılır.



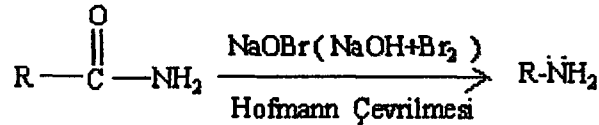
Nitrillerin İndirgenmesi:

Nitrillerin LiAlH_4 ile katalitik hidrojenlendirmeleri sonunda birincil aminler elde edilir. Katalitik hidrojenlendirme katalizör olarak genellikle Ni ve Pt kullanılır.



Hofmann Çevrilmesi:

Hofmann çevrilme reaksiyonlarında amidlerden, birincil aminler elde edilir.



Halojenür Bileşiklerinin Amonyak Ve Aminlerle Reaksiyonu:

Halojenür bileşikleri ile amonyak ve aminlerin nükleofilik süstitüsyon reaksiyonları sonunda, birincil ikincil ve üçüncül aminler elde edilir.

2.1.4. Etilendiaminin Özellikleri ve Kullanım Alanları:

Donör gruplara sahip ligandlardan biride etilendiamin olarak da bilinen 1,2-diaminoetandır. Normal sıcaklık ve basınçta sarımsı bir sıvıdır ve genel olarak gaz

faza dönüşmesi beklenmez. Etilendiaminin hidroksil radikalleriyle reaksiyonu hızlıdır. (Yarı ömrü 8,9 h) metal ve humic asitlerle kompleks oluşturur. Etilendiaminin e.n 8,5 ° C, k.n 116,5 ° C Yoğunluğu (20° C) 0,899 dur(İkizler 1993).

Etilendiaminin kullanım alanları ;

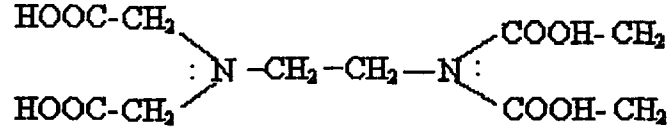
- EDTA üretiminde,
- Üre reçinesi olarak,
- Metale son şekil verici endüstrilerde hızlandırıcı olarak,
- Bituminous merhemlerinde mantar öldürücülerin sentezinde,
- Kumaş boyası üretiminde,
- Fotoğraf geliştirme kimyasallarında ve yağ sanayinde kullanılır.
- Bazı polimerik Co(II) kompleksleri, kromotoğrafide sabit faz olarak,

Bunların dışında etilendiaminin özellikle hayvanlara zararlı etkileri vardır. Fareler üzerinde yapılan testlerde ciğerde non-neoplastik etkileri görülmüştür. Aynı zamanda insanlarda cildi tahriş edici ve duyarlaştırıcı özelliği vardır. Kullanıldığı çevreye göre astımı artırabilir.

Karboksilik asit gruplarında içeren tersiyer aminler pek çok metal iyonu ile önemli ölçüde kararlı şelatlar oluşturur. İlk defa 1945'de Schwarzenbach, bu bileşiklerin analitik reaktif olarak kullanabileceğini gördü. Bu orijinal çalışmadan sonra, dünyanın her yerindeki araştırmacılar, periyodik tablodaki pek çok metalin volumetrik tayininde bu bileşikleri kullandılar .

2.1.5 Etilendiamintetraasetik Asit (EDTA)

Etilendiamintetraasetik Asit [(etilendinitrilo)tetraasetik asit] olarak da adlandırılır. EDTA şeklinde kısaltılır ve kompleksleşme reaksiyonlarında oldukça çok kullanılır. EDTA' nın yapısı aşağıdaki gibidir.



EDTA molekülü bir metal iyonunu bağlayabilecek altı elektron sunan gruba sahiptir. Dört karboksil grubu ve iki amin grubu amin gruplarından herbiri bir ortaklanmamış elektron çifti içerir. Bu nedenle edta altı dişli bir ligandır (Skoog).

EDTA' nın Asidik Özellikleri

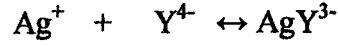
EDTA' da bulunan iyonlar için iyonlaşma sabitleri $K_1 = 1,02 \times 10^{-2}$ $K_2 = 2,14 \times 10^{-3}$, $K_3 = 6,92 \times 10^{-7}$ ve $K_4 = 5,50 \times 10^{-11}$ dir. İlk iki sabitin büyüklüğünün aynı mertebede olması ilginçtir. Bu durum, iki protonun oldukça uzun olan bu molekülün zıt iki ucundan iyonlaştığını gösterir. Protonların fiziksel olarak birbirinden uzak olmasının bir sonucu olarak; ilk iyonlaşma ile oluşan negatif yük, ikinci protonun molekülden uzaklaşmasını büyük ölçüde etkilemez. Diğer iki protonun iyonlaşması içinde aynı şey söylenebilir. Fakat bu iki proton, ilk iki protonun iyonlaşma sonucu olan negatif yüklü karboksilat iyonlarına daha yakındır.

Çeşitli EDTA türleri, genellikle H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} ve Y^{4-} şeklinde gösterilir. H_2Y^{2-} türünün orta derecede asidik bölgede $pH = 3-6$ olduğu görülür. Serbest asit H_4Y ve sodyum tuzunun dihidratı $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ analitik saflıkta ticari olarak bulunur. Asit $130^\circ C - 145^\circ C$ ' da birkaç saat kurutulduktan sonra primer standart olarak kullanılabilir. Daha sonra az miktarda baz ilave edilir.

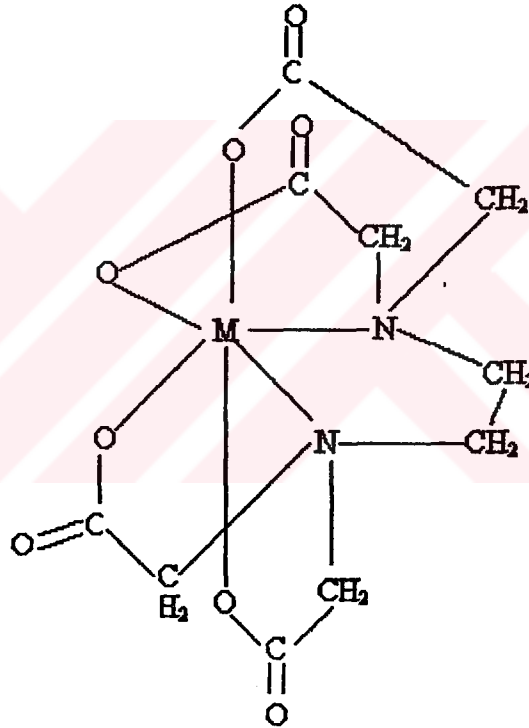
Normal atmosfer şartlarında, dihidrat $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ stokiyometrik miktardan %0,3 daha fazla nem içerir. Fakat pek çok çalışmada bu fazla nem, standart bir çözeltinin doğrudan hazırlanmasında tuzun doğru kütlelerinin bulunmasını mümkün kılacak kadar, tekrarlanabilir bir değerdir.

EDTA' nın Metal İyonları İle Kompleksleri

EDTA çözeltileri özellikle titrant olarak değerlidir. Çünkü katyonon yükü ne olursa olsun metal iyonlarıyla 1:1 oranında kompleks oluşturur. Örneğin gümüş ve aliminyum komplekslerinin oluşumu şöyledir;



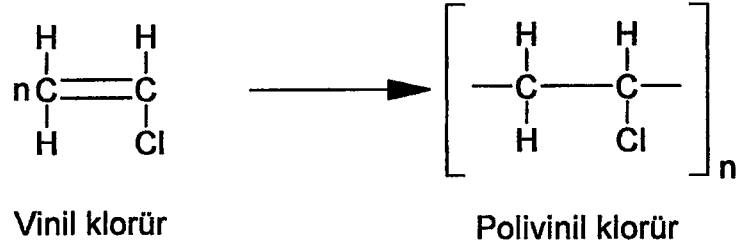
EDTA sadece bütün katyonlar ile şelat oluşturduğu için değil aynı zamanda bu şelatların pekçoğu bir titrimetrik metodun esasını oluşturacak kadar kararlı olduğu için önemli bir reaktiftir. Bu büyük kararlılık şüphesiz ki molekülde katyonun etkin bir şekilde sarılması ve çözücü moleküllerinde izole edilmesiyle kafes bir yapının oluşmasına sebep olan birkaç kompleksleştirici merkezin bulunmasından kaynaklanır. Kompleksin yapısı Şekil 2.1 'de verilmiştir. Altı tane elektron sunan atom, iki yüklü metal iyonuna bağlanır.



Şekil 2.1 EDTA' nın metal kompleksi

2.2. Polivinil Klorür

Vinil Klorür ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$), genellikle klorürün etilene tek veya iki basamaklı ilavesi ile yapılır. PVC homopolimeri % 56.7 (mol/mol) Cl içerir. Polivinil klorür (PVC), vinil klorür monomeri (VCM)'den hazırlanan bir polimerdir.



n tekrarlanan birimi gösterir ve günümüzde üretilen PVC türleri için 700-1500 arasında değişir.

PVC, molekül yapısı ve morfolojisi ile her alanda kullanılabilirliği açısından oldukça önemli bir polimerdir. PVC doğal olarak tanecikli (partiküllü) yapıdadır ve üretim yöntemlerine göre iki ana partikül boyutunda üretilir. Süspansiyon ve kütle 100-180 mikron çaplı, emülsiyon polimerizasyonu ise 0.1-3.0 mikron partikül çaplı lateks tanecikleri verir. Emülsiyon polimerizasyonu ile üretilen PVC lateksi kurutulduğunda 5-50 mikron çaplı tanecik yapısına ulaşır. Eşsiz partikül yapısı nedeni ile PVC teknologlarının kelime dağarcıklarında en çok kullanılan kelime “morfoloji”dir. Diğer herhangi bir polimerde, PVC’de olduğu kadar tane iç yapısına, morfolojiye önem verilmemiştir.

PVC polimerizasyonunda, büyümekte olan on birimlik PVC zinciri bir araya gelerek VCM’de çözünmez hale gelir. Ancak PVC, VCM içinde şişerek kısmen çözünür hale geçer. Bu durum, PVC son ürün özellikleri ve kullanım alanları olduğu kadar polimerizasyonu üzerinde de oldukça etkilidir.

PVC, içerdiği klor gruplarının verdiği kuvvetli polar yapının ve tekrar eden ünitenin sindiotaktik yapısının verdiği düşük kristallinite nedeni ile oldukça iyi mekanik özelliklere, yüksek erime vizkozitesine sahiptir. Plastikleştirildikten sonra bile bu özellikleri sürdürme eğilimi gösterir.

2.2.1 Fiziksel ve kimyasal özellikleri

a) Vinil klorür monomeri(VCM)

VCM’nin kaynama noktası -13.4°C’dir. Oda sıcaklığı ve basıncında gaz fazındadır. Bu nedenle tüm polimerleşme işlemlerinde sıkıştırılmış uçucu bir sıvı olarak kullanılır. Tipik polimerleşme sıcaklığı olan 50-70°C aralığında, buhar basıncı 800-1250 kPa arasında değişir. Bu nedenle PVC polimerleşme reaktörleri 1725 kPa basınca dayanıklı

kalın cidarlı, ceketli çelik kaplardır. VCM suda oldukça az çözüntür (0.11% ağı. 20°C'de). Bunun süspansiyon polimerizasyonunda az, emülsiyon polimerizasyonunda ise oldukça kritik etkisi vardır. VCM polimerizasyonu oldukça ekzotermiktir. Spesifik ısı ve buharlaşma ısı 1352 kJkg⁻¹ K⁻¹ ve 20.6 kJ/mol, havadaki patlama limiti hacimce % 4-22'dir. (ÇİVRİL, 2002)

b) Polivinil klorür(PVC)

PVC tek başına kullanılmaz. İşlemeyi mümkün kılmak amacı ile daima ısı stabilizanları, yağlayıcılar, plastifiyanlar, dolgular ve diğer katkı maddeleri ile karıştırılır. Bunların her biri onun fiziksel ve mekanik özelliklerini etkiler.

PVC fiziksel olarak atıl(inert)dir. Bu malzeme ile gıda sektörü için yapılan sert (rijit) malzemelerin ışığa veya havaya davranışı, kararlılığına bağlı olarak değişir. Çoğu plastifiyansız PVC(PVC-V) ürünleri, yanmayı önleyici katkı malzemeleri katılmasalar dahi yanmaya dirençlidirler.

PVC, tuz çözeltilerine, seyreltik veya konsantre alkali çözeltilere, oleum, sülfirik asid, karışık asitler ve konsantre nitrik asit dahil çoğu seyreltik ve konsantre asitlere karşı dirençlidir. Klor gazı, klorlu malzemelerde koruyucu tabaka oluşturur fakat sıvı halojenlerle tepkime verir. Diğer birkaç vinil klorür polimerleri buzlu asetik asit gibi konsantre asitlerden etkilenir. Tümü alkollere, alifatik hidrokarbonlara, mineral yağlara, zayıf yağlara ve diğer yağlara karşı tamamen dirençlidir. Esterler, ketonlar, klorlu hidrokarbonlar PVC'yi şişirir veya çözer. Tetrahidrofuran (THF) ve siklohegzan PVC için iyi bir çözücüdür.

2.2.2 Hammadde kaynakları

PVC'nin tek hammaddesi VCM, endüstriyel olarak iki ana reaksiyonla üretilir:

- Asetilenin hidroklorinasyonu.
- Etilenin direk klorlama veya oksiklorlanması ile üretilen 1,2-dikloroetanın ısısal parçalanması ile. Günümüzde, VCM'in %90'ı bu prosesle üretilmektedir.

2.2.3. PVC üretimi

Dünya PVC üretimi 1996 yılı için yaklaşık 25 milyon tondur. Ticari olarak PVC üretimi için, süspansiyon(dünya üretiminin %80'i), emülsiyon (%12) ve kütle (%8) olmak üzere üç ana proses vardır.

2.2.4. Vinil klorür süspansiyon polimerizasyonu

Tipik bir süspansiyon PVC ünitesi şu şekildedir: Süspansiyon polimerizasyon prosesi temel olarak, milyonlarca küçük reaktörlerde(damlalarda) yürütülen bir kütle polimerizasyonu prosesidir. Basınç altındaki sıvı VCM, şiddetli karıştırma yolu ile 14-150 m³ kapasiteli reaktörlerde su içinde dağıtılır. Oluşan ortalama 30-40 mikron çaplı damlalar, bir veya daha fazla koruyucu kolloid(süspansiyon ajanı) ile kararlı hale getirirler. Diğer bir temel komponent ise monomerde çözünen bir serbest-radikal başlatıcısıdır. PVC üretiminde kullanılan tipik formül aşağıda örnek verilebilir.

Kimyasal	Miktar(kısım)
VCM	100
Su	90-130
Koruyucu kolloid	0.05-0.130
Başlatıcı	0.03-0.08

Bu miktarlar PVC'nin türüne, reaktör büyüklüğüne ve ünite tipine bağlı olarak değişir. Polimerleşme reçetesinde belirtilenler yüklendikten sonra reaktör içeriği reaksiyon sıcaklığına(45-75°C) ısıtılır. Bu basamakta reaktörler %80-95 doluluktadır. Isı, başlatıcının serbest radikal olarak bozunmasına yol açar ve damlalardaki monomerler polimerleşmeye başlar. Kuvvetli ekzotermik reaksiyon (1540 kJ/kg), reaktör ceketi ve/veya "reflüx condenser" yolu ile kontrol edilir.

PVC kendi monomerinde çözünmediğinden, oluşan polimer ağırlıkça %27 VCM içinde şişer. Dönüşüm %70 civarında iken serbest sıvı monomer tamamen harcandıktan sonra reaktördeki basınç düşmeye başlar. Reaksiyon belirlenen bir basamakta, bir zincir sonlandırıcısı ilavesi veya reaksiyona girmemiş monomerin geri kazanma ünitesine saliverilmesi ile sonlandırılır. Degazörde ve/veya monomer sıyırma kolonunda kalan %2-3 VCM de uzaklaştırılır. Santrifüjden geçirilen "slurry"den su

uzaklaştırılır ve ıslak ürün (“kek”) bir kurutucuda kurutularak silo ve/veya paketleme ünitesine gönderilir.

Her bir PVC tanesinin morfolojisinin kontrolü PVC reçinesinin kalite kontrolünde ana parametredir. Bu konu, ortalama tane büyüklüğü, tane çapı dağılımı ve hepsinden önemlisi gözeneklilik ve birbiri ile yakın alakalı olan kütle yoğunluğunu kapsar.

Polimerleşme başlangıcında, suda çözünen koruyucu kolloid ve karıştırıcı etkisi ile vinil klorür fazı 30-40 mikron ebatlı damlalar bölünür. Polimerleşme ilerledikçe PVC ile koruyucu kolloid arasındaki yüzeyler arası fazla aşılma (graft) kopolimerleşmesi oluşur.

Tanelerin hareketliliği ve kolloidin koruyuculuğu azalarak %4-5 dönüşüm civarında tanelerin birbirine yapışması başlar. %20 dönüşüm civarında bu yapışma azalarak polimerleşmenin geri kalan bölümünde oldukça sabit kalır. Bu noktadan sonra karıştırma hızını arttırmanın (PVC tipine bağlı olarak) 100-180 mikron civarında olan son ürün ortalama tane büyüklüğüne etkisi yoktur.

Yüksek konsantrasyonlu kolloid ve düşük karıştırma hızı polimerleşmeler, düşük gözenekli (-10%) ve oldukça yüksek kütle yoğunluklu küresel ürünler verir. Esnek PVC tipleri düşük ortalama tane büyüklüğü (100-130 mikron), rijit polimerler ise yüksek tane büyüklüğü (150-180 mikron) ve düşük K sayılı ürünler ise orta büyüklükte (130-160 mikron) taneler ile yapılırlar.

PVC tanelerindeki gözeneklilik, her bir tane içinde büyüyen oldukça küçük mikroskobik yapının oluşumundaki karmaşık basamakların sonucunda yaratılır ve aynı zamanda VCM-PVC sisteminin özel yapısına bağlıdır.

PVC monomerinde çözünmez ve büyüyen oligomerlerin zincir uzunluğu 10 monomer limitini aştığında çökmeye başlar. Bu ilk çökme yaklaşık %0.001 dönüşümde 15-20nm çaplı “mikrodomain”lerin oluşması ile polimerizasyonun sonunda 2-5 mikronluk yığın (“agregat”)lar oluşur.

Polimerin büyüme basamaklarındaki primer partiküllerin (0.6-0.8 mikron) son PVC tanecik yapısı üzerinde oldukça etkisi vardır. 52°C’de 0.85 g/cm³ yoğunluklu VCM’nin 1.4 g/cm³’lük PVC’ye dönüşümünde %39’luk bir hacim büzülmesi gerçekleşir. Bu büzülmenin derecesine bağlı olarak gözeneklilik farklılaşır. PVC yapısının optimizasyonu ile, pratikte %34-35 gözeneklilik elde edilmesi mümkündür.

Kütle yoğunluğunun veya görünür yoğunluğun kontrolü PVC işleyicileri açısından gözeneklilikten daha da önemlidir. İşlemede kullanılan yüksek hızlı karıştırıcılardaki motor gücü karıştırma süreleri, boşaltma hızları, motor torku, ekstrüderlerdeki jelleşme derecesi ve üretilen malın mekanik özellikleri bu özelliğe oldukça bağlıdır. Kütle yoğunluğu ise gözeneklilikten oldukça etkilenir. Bunun yanı sıra, taneciklerin şekli, tane büyüklüğü dağılımı da görünür yoğunluğu etkiler.

PVC işlemede kullanılan ekstrüderlerin çoğu ikiz vida tiplidir ve basit bir pompa gibi çalışırlar. Beslemede hızı %10 arttırıldığında(%10 görünür yoğunluk) boşaltma veya çıkış hızı %8-9 artar. Karıştırma ve koruyucu kolloidler arasındaki etkileşmelerden dolayı yoğunluk kontrolü oldukça zordur.

Pratikte gözeneklilik ve görünür yoğunluk açısından tipik hedefler aşağıda verilmektedir.

(g/ml)	Gözeneklilik (%)	Görünür yoğunluk
Esnek PVC için (K 70)	min. 30	min. 0.50
Rijit ekstrüzyon tipleri için (K66-68)	20	0.58
Şişelik tipler için (K57-60)	18-20	0.56

PVC, polimerleşme sıcaklığı ve K-sayısı arasında doğrudan ilişki olan nadir polimerlerdendir.

Ticari PVC reçineleri için K-sayısı genelde 55-75 arasında değişmektedir. Çok az üretici bu aralığın dışında K50, K80 ve K90-100 olan polimerler üretmektedir. Ürünün mekanik özellikleri artan K-sayısı ile çok az değişmektedir. K-sayısı yüksek PVC tercih edilmelidir, ancak işleme ekipmanlarının güç ve mekanik sağlamlığı ve kalıptaki karmaşık eriyik akışı nedeni ile K-sayısı sıklıkla kısıtlanmaktadır.

2.2.5. Vinil klorür kütle polimerizasyonu

Kütle polimerizasyonu, süspansiyon prosesindeki her bir monomer damlasındaki yürüyen reaksiyonun sanal eşdeğeridir. En önemli fark prosesin mekanik işletimindedir. Dünya PVC üretiminin % 10'u kütle prosesi ile sağlanmaktadır. Bu proses günümüzde Fransız ATO Şirketinin bir kuruluşu olan Pechinery St. Gobain

(PSG) tarafından geliştirilmiştir. Tüm kütle PVC ürünleri PSG lisansını kullanmaktadır.

2.2.6. Vinil klorür emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyon prosesi, suda çözünen bir başlatıcı ve emülsiyon yapıcı sülfaktant içeren sulu ortamda monomerin polimerleşmesi ile yürütülür ve PVC lateksi üretilir. PVC lateksi küresel taneciklerin kolloidal dağılımlarıdır ve büyüklükleri 0.1-3.0 mikron arasında değişir. Çoğu PVC lateksleri spray kurutulur ve çok ince toz olarak elde etmek üzere öğütülür. Plastifiyanlar karıştırma sırasında çoğu PVC yağınları (aglomerat) orjinal lateks taneciklerine bölünürler. Plastifiyan içindeki çok ince taneciklerin bu dağılımları plastizol veya pasta olarak bilinirler. Öğütülmüş PVC'de pasta polimer olarak tanımlanır. Pasta olarak yer döşemesi, duvar kağıdı, suni deri, top, oyuncak veya koruyucu eldiven imalatında kullanılır. Öğütülmemiş emülsiyon PVC, diğer süspansiyon PVC türleri ile parçalanarak (blend) ekstrüzyon veya akü separatörü imalatı gibi küçük alanlarda kullanılır. Lateks formunda da satışı çok sınırlıdır ve su bazlı boyalar, baskı mürekkepleri ve tekstilde kullanılır.

a) Emülsiyon polimerizasyon prosesleri

Belli başlı emülsiyon PVC üretim prosesleri aşağıda verilmektedir.

- **Klasik emülsiyon polimerizasyonu:** Tane büyüklüğü ve dağılım kontrolü suda çözünen başlatıcı ve sülfaktant ile yapılır. Taneler tek dağılımlı olup, genelde 0.1 mikrondan küçüktür.
- **Tohumlanmış(seeded) emülsiyon polimerizasyonu:** Kullanılan tohumların ebadı, sülfaktant miktarı ve ilave tekniği son lateks tane büyüklüğünü etkiler. Tipik olarak 0.2-1.2 mikron büyüklüğünde taneler üretilir.
- **Mikrosüspansiyon polimerizasyonu:** Monomerde çözünen başlatıcı kullanılır. Polimerizasyon bir homojenizatörde emülsiyon haline getirilmiş monomer, başlatıcı ve sülfaktant içeren ince damlalar içinde yürür. Sonuçta, 0.2-1.2 mikron büyüklüğünde tanecikler elde edilir.
- **Çok ince emülsiyon polimerizasyonu:** Sodyum dodesil benzen ve bir uzun zincirli zayıf asitin kombinasyonunun kullanımı ile yapılır. Bu, monomerin çok ince damlalar

içinde kendiliğinden emülsiyona alınmasını sağlar. Lateks tane büyüklüğü dağılımı mikro süspansiyon tekniğindeki gibidir.

Bu proseslerle endüstriyel olarak üretim, beç(kesikli), yarı beç veya sürekli polimerizasyon tekniği ile yapılır.

b) Plastisoller

Pasta olarak da adlandırılan plastisol, toz PVC'nin plastifiyan içinde dağılımıdır. Plastisol formülasyonlarında oldukça geniş aralıkta plastifiyan kullanılmakla birlikte en çok kullanılanları ftalatlar, adipatlar, azelatlar, sebakatlar, trimellititler ve fosfatlar gibi C4-C12 esterleridir. Klorlu parafinlerde sekonder plastifiyan olarak kullanılmaktadır.

Plastisol reçetesinde kullanılan plastifiyan miktarı, son ürün sertlik ve esnekliğini belirlemede önemli bir rol oynar ve 40-130 phr 100 kısım reçineye kısım arasında değişir.

Plastisol formülasyonundaki diğer temel bileşenler:

- Isı stabilizanları; Süspansiyon PVC için uygun olan stabilizanlar
- Boya ve pigmentler; En çok TiO_2
- Dolgular; Genelde kalsiyum karbonat, barit silikat gibi maddeler
- Şişirici ajan; Köpük PVC için genelde azo dikarbonamid kullanılır.
- UV Stabilizanlar
- Antistatik maddeler; Polietilen glikol esterleri, zayıf asit aminleri gibi
- Viskozite düşürücüler; Polietilen glikol, white sprite, alkil fenoller gibi
- "Exterden" reçinesi veya dolgu polimer (süspansiyon PVC gibi) kütleli tanecikli polimer maliyeti ve plastizol viskozitesini düşürmek amacı ile kullanılır.

c) Polimer-plastifiyan etkileşimi

PVC plastisol reolojisinin mekanizmasında bir kesinlik söz konusu değildir ve viskozite aşağıda belirtilenler gibi birçok faktörden etkilenir;

- Polimer/plastifilan karışım oranı
- Plastifiyan tipi ve polimerlerle etkileşimi
- Primer partiküllerin dağılımı ve partikül büyüklüğü
- Sekonder partiküllerin yapısı, şekli, gözenekliliği ve yüzeyi
- Pastaya veya polimerizasyon boyunca ortalama ilave edilen sürfaktant
- Molekül ağırlığı ve dağılımı
- Karıştırma sıcaklığı, zaman ve şiddet gibi pasta hazırlama koşulları.

d) Plastisol jelleşmesi ve füzyonu

Jelleşme, sıvı halden yarı katı hale geçiş, füzyon ise polimer ve plastifiyanın moleküler seviyede homojen bir faza ulaşması olarak ifade edilir.

e) Uygulamalar

Vinil plastisollerini yayarak kaplama, bıçak(kesici) kaplaması, merdane kaplaması, kalıplama, dondurma ve püskürtme gibi alanlarda kullanılmakla birlikte yaygın olarak kaplamada kullanılır.

2.2.7. Klorlu PVC (CPVC)

PVC'nin yumuşama noktası (veya T_g) polimerin ya çözücü ya da süspansiyon halinde klorlanması ile yükseltilebilir. Normal PVC'de %56.7 olan klor miktarı tipine bağlı olarak CPVC'lerde %63-68'e kadar arttırılabilir. Bu da yumuşama noktasını 78-83 °C'lerden en az 120° C'ye arttırır.

CPVC'nin eski üretim yöntemi klorlu bir çözücü içinde çözünen PVC'nin klorlanmasını içerir. Fakat çözücü geri kazanma işlemi nedeni ile bu proses oldukça maliyetlidir. Bununla birlikte homojen bir malzeme üretimi gibi yararı da bulunmaktadır. Üretilen CPVC'nin çok düşük kütle yoğunluğu nedeni ile fiziksel olarak kullanımını oldukça zordur.

Günümüzde en çok kullanılan ticari üretim prosesi ise PVC taneciklerinin suda dağıtılması ve klorlu bir hidrokarbonda şişirilmesini içerir. Reaktör, oksijen uzaklaştırıldıktan sonra ısıtılır. Polimerizasyon sıcaklığında (50-60°C), reaktöre sürekli olarak klor ilave edilir ve UV irradyasyonu ile klor radikali üretilir. Yan ürün olarak oluşan HCl ortamdan bir bazla uzaklaştırılır ve ürün daha sonra kurutulur.

İyi bir mekanik özellik gösterebilmesi için CPVC'nin yüksek sıcaklıkta işlenmesi gerekir ve bu nedenle oldukça pahalıdır. PVC ile karışımları belli bir yumuşama noktasını aşmak için kullanılır. Özelliklerinden dolayı sıcak su sistemlerinde, elyaf üretimi gibi alanlarda kullanılmaktadır.

2.2.8. PVC'nin son kullanım alanları

PVC oldukça ucuz olduğundan çok geniş uygulama alanlarında kullanılır. PVC yaygın olarak teknik boru işlerinde ve kimyasal ekipmanlarda, genel hizmetlerde, pencere çerçevelerinde, şeffaf profil ve panellerde, ofis ekipmanlarında ve ambalajlamada (yağ, şarap, zayıf karbondioksit içeren içecek şişeleri gibi) kullanılır. Düşük akışkanlı-düşük molekül ağırlıklı gibi enjeksiyonlu türler ise sağlık ve bilgisayar sektörü gibi alanlarda kullanılmaktadır.

K sayısına göre kullanım yerleri sınıflandırıldığında

- 66-68 K-sayısına sahip PVC, rijit formülasyonlarda boru, su tesisatı, levha ve pencere profilleri üretiminde kullanılır.
- K-sayısı 65-71 arası PVC'ler esnek formülasyonlarda esnek levha, döşeme, duvar kağıdı, kablo kaplama, hortum ve tıbbi ürünlerde kullanılır.
- 55-60 gibi düşük K sayılı PVC'ler ise boru ve su tesisatı bağlantıları, elektrik prizleri gibi enjeksiyonla kalıplamanın yanısıra şişe ve kapların şişirme ile kalıplanması uygulamalarında kullanılır (Erbay, 1999).

2.2.9. Çalışmanın Amacı ve Önemi

Sentetik ve tabii polimerlerin, farklı donör gruplara sahip ligandlarla modifiye edilmesine ilişkin çalışmalar oldukça fazladır. Ancak sentetik bir polimer olan polivinilklorürden çıkılarak karboksilli diaminoetil bağlı polivinilklorür sentezi ve bunların Co(II), Ni(II), Cu(II) komplekslerinin incelenmesine literatürde rastlanmamıştır.

Bu çalışmada Polivinilklorürün etilendiamin ve bromoasetikasit ile modifiyesiyle karboksilli diaminoetil bağlı polivinilklorür sentezlendi ve sentezlenen bu ligandın Co(II), Ni(II), Cu(II) asetatları ile 3 metal kompleksi sentezlendi. Sentezlenen 5 bileşiğin yapıları elementel analiz, FT-IR, Magnetik susseptibilite cihazlarıyla aydınlatılmaya çalışıldı.



BÖLÜM III

MATERYAL VE METOT

3.1.1 Materyal Polivinilklorür, tetrahidrofur, etilendiamin, bromoasetikasit, potasyumhidroksit, etil alkol(%99),nikel(II) asetat, kobalt(II) asetat, bakır(II) asetat. Kimyasal maddeler fluca, merc, sigma, riedel, carlo erba firmalarından temin edilmiştir.

3.1.2. Metod Bu çalışma, literatür çalışması, numunelerin sentezlenmesi, numunelerin analize gönderilmesi, sonuçların değerlendirilmesi, tez yazımı olmak üzere beş aşamada gerçekleşmiştir.

3.1.3. Kullanılan aletler

Elemental Analiz Cihazı: Sentezi yapılan bileşiklerin elemental analizleri TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarı'nda (ANKARA) yaptırılmıştır.

IR : FTIR Spektrofotometresi IR spektrumları Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan JASCO marka FT/IR-300E model FTIR spektrofotometresi ile çekilmiştir.

Erime Noktası Tayin Cihazı: Elektrothermal Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü NİĞDE

pH metre: Çözeltilerin pH ölçümleri Orion marka 420A model cam elektrotlu pH metre ile yapılmıştır.

Magnetik Susseptibilite: Selçuk Üniversitesi Fen Edebiyat fakültesi Kimya Bölümü'nde Sherwood Scientific MXI model Gouy Magnetik Susseptibilite terazisi ile yapılmıştır.

BÖLÜM IV

DENEYSEL KISIM

Metot

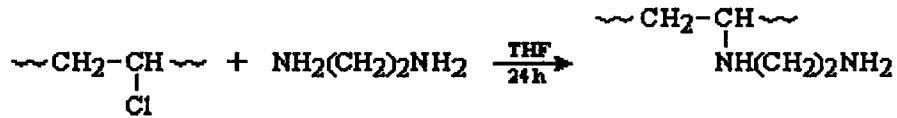
4.1.Sentezler

Bu çalışmada, polivinilklorürden çıkılarak bölümümüz kimya laboratuvarlarında üç tane metal kompleksi sentezlenmiştir. İlk olarak polivinilklorüre etilendiamin ilave edilerek diaminoetilli polivinilklorür elde edildi. Bundan da karboksilli diaminoetil bağlı polivinilklorür ligandı sentezlendi.

Bu ligandan Cu(II), Ni(II), Co(II) metal kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bir ligand ve komplekslerinin yapıları FT-IR , Elementel analiz, Mağnetik susseptibilite yöntemleriyle aydınlatıldı.

4.1.1Diaminoetilli Polivinilklorürün Sentezi

8mmol (0,5 g) polivinilklorür 27 ml THF de çözüldü Bu çözeltini üzerine birkaç damla 5,5 ml 1,2-diaminoetan ilave edildi. Çözelti, mağnetik karıştırıcıda 5 saat karıştırıldı, 24 saatin sonundan koyu kahve renkli kristaller oluşmaya başladı. Daha sonra çöken madde vakum filtresiyle süzüldü.

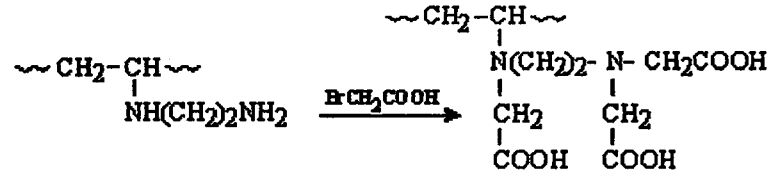


Şekil 4.1 Polivinilklorürün etilendiamine bağlanması

Verim:0,483g(%96) e.n 256 °C Koyu kahve

4.1.2Karboksilli diaminoetil bağlı polivinilklorürün Sentezi

Bir reaksiyon kabına 0,483g diaminoetilli polivinilklorür alındı. 1 M 10 ml NaHCO₃, 2 M 10 ml NaOH ilave edildi. Çözünmeye bırakıldı. Üzerine 2 g bromoasetikasit ilave edildi, mağnetik karıştırıcıda beş saat karıştırıldı, süzüldü ve vakumlu desikatörde kurumaya bırakıldı.

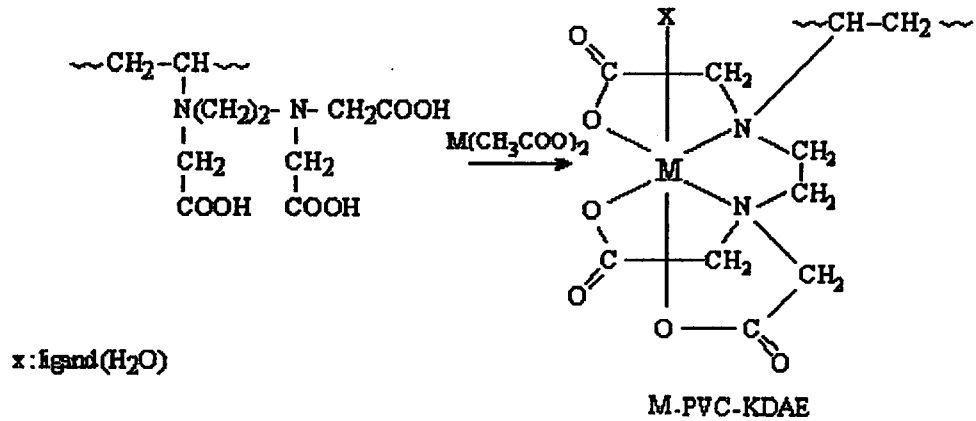


Şekil 4.2. PVC-DAE Bromoasetikasit ile reaksiyonu

Verim: 1,64g(%82) e.n 175 °C Siyah

4.1.3Karboksilli diaminoetil bağı polivinilklorürün Co(II), Ni(II), Cu(II) Komplekslerinin Sentezi

1 mmol (0,411g) Karboksilli diaminoetil bağı polivinilklorür 30 ml THF çözüldü. Bu çözeltinin üzerine metal iyonunun asetat tuzu 0,5mmol(2,00 g) $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,5mmol(0,198g) $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,5 mmol(0,3 g) $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 20 ml lik etanoldeki çözeltisi ile karıştırılarak ilave edildi. 70 °C civarında 4 saat geri soğutucu altında ısıtıldı. Sıcak su banyosu içinde içine birkaç parça KOH atıldı. Süspansiyonun pH 3,5 yapıldı. Soğutulan kompleks süzüldü. Etil alkol ve su ile yıkandı.



Şekil4.3 PVC-KDAE metal kompleksi

Komplekslerin Fiziksel Özellikleri

[Co (L^I)₂]C₁₀H₁₃O₆Co Verim:0,3082g(%75) e.n 193 °C Koyu kahve

[Cu (L^I)₂]C₁₀H₁₃O₆Cu Verim: 0,148g (%74) e.n 230 °C Siyah

[Ni (L^I)₂]C₁₀H₁₃O₆Ni Verim:0,2959g (%72) e.n 260 °C Açık kahve



BÖLÜM V

SONUÇ, TARTIŞMA ve ÖNERİLER

Yapılan bu çalışmada polivinilklorürden çıkılarak diaminoetilli polivinilklorür sentezlendi. Diaminoetilli polivinilklorürden, korboksilli diaminoetil bağlı polivinilklorür ligandı ve üç tane metal kompleksleri sentezlendi.

Sentezlenen ligandın ve komplekslerin yapıları, elementel analiz, FT-IR, Magnetik susseptibilite yöntemleri ile aydınlatıldı..

Sentezlenen bileşiklerin erime noktaları (bozunma) 175-260°C arasında değişmektedir

5.1.1 Erime Noktası , Renk ve Verim Bulgularının değerlendirilmesi

Sentezlenen 5 bileşiğin, erime noktaları, renkleri ile verimleri çizelge 5.1.' de verilmiştir Çizelge 5.1.' de görüldüğü gibi sentezler sırasında verimler çok yüksek olmuştur. Dağılım aralığı %96-%72' dir. En düşük verim % 72 ile PVC-KDAE Ni(II) kompleksinin sentezinde, en yüksek verim ise %96 PVC-DAE' nin sentezi sırasında saptanmıştır. Komplekslerin bozunma noktaları beklenildiği gibi ligandan yüksek çıkmıştır. Erime noktalarının dağılım aralığı 175°C liganda 193°C – 260°C komplekslerde olmuştur. Kompleksler, DMSO, DMF, CCl₄' de kısmen çözünür. THF' de tam çözünür. Su ve etanolde hiç çözünmez.

5.1.2 Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi :

Sentezlenen 2 bileşiğin C, H, N miktarları hesaplanarak Çizelge 5.2.' de verilmiştir. Aynı çizelgede C, H, N elementel analiz sonuçları da verilmiştir. Bu çizelge incelendiğinde, hesaplanan değerlerin analiz sonucu bulunan değerlere çok yakın olduğu görülecektir.

Çizelge 5.1. Sentezlenen ligandların ve komplekslerin fiziksel özellikleri

Bileşikler	Molekül Ağırlığı	Renk	B.N. °C	Verim %
PVC-DAE	85	Koyu kahve	256 ⁰ C	96
PVC-KDAE	260	Siyah	175 ⁰ C	82
PVC-KDAE Cu(II)	304,5	Koyu kahve	193 ⁰ C	94
PVC-KDAE Ni(II)	299,7	Açık kahve	260 ⁰ C	72
PVC-KDAE Co(II)	299,9	Siyah	230 ⁰ C	75

Çizelge5.2. Elementel analiz sonuçları

Bileşikler	Hesaplanan (Bulunan)		
	% C	%H	%N
PVC-DAE	40,70	5,70	4,31
	40,50	5,60	4,20
PVC-KDAE	40,85	5,22	3,40
	40,00	5,32	3,25

5.1.3FT-IR Sonuçlarının değerlendirilmesi :

PVC-DAE, PVC-KDAE, PVC-KDAECu(II), PVC-KDAENi(II), PVC-KDAECu(II) bileşiklerinin hepsinin FT-IR spektrumları alındı.

PVC-DAE' de PVC' ye etilendiaminin bağlandığını PVC-DAE IR spektrumunda 1000 cm⁻¹ de gözlenen ν (C-N) bağının gerilme titreşimlerinden anlayabiliyoruz.

PVC-KDAE'de PVC-DAE' ye COOH gruplarının bağlandığını PVC-KDAE IR spektrumunda 3440 cm⁻¹ de gözlenen ν (O-H) , 1600 cm⁻¹ de gözlenen ν (C = O) gerilme titreşimlerinden ve 3400 cm⁻¹ de gözlediğimiz ν (N-H) gerilme titreşiminin burda olmamasından anlayabiliyoruz .

Son olarak,PVC-KDAECu(II), PVC-KDAENi(II), PVC-KDAECo(II) komplekslerinin FT-IR Sonuçlarını değerlendirecek olursak M-N bağları için 520-550 cm⁻¹ de ve M-O bağları için 420-510 cm⁻¹ de görülen gerilme titreşimleri metallerin azot ve Oksijen üzerinden koordinasyona katıldığını göstermektedir. Komplekslerde H₂O dan kaynaklanan –OH gerilme titreşimleri 3400 cm⁻¹ civarında gözlemliyoruz.

Uçan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada ligandlarda –OH gerilme titreşimlerinin 3400-3260 cm⁻¹ de olduğu ortaya çıkmış. Komplekslerde ise H₂O dan kaynaklanan –OH gerilme titreşimleri 3440-3300 cm⁻¹(M-N) 540 cm⁻¹(M-O) 430 cm⁻¹ de gözlemlenmiştir. Bizim değerlerimizde bunlarla uyum içerisindedir.

5.1.4Mağnetik susseptibilite :

Mağnetik susseptibilite değerlerinden sentezlediğimiz komplekslerin geometrik yapıları hakkında bilgi edinebiliriz.İlk sentezlediğimiz PVC-KDAE 'ye bağlı Co(II) kompleksinin oda sıcaklığındaki mağnetik susseptibilite değeri 3,64 BM bulunmuştur ve bu değerlerin d⁷ elektron konfigürasyonundaki Co(II) ' nin sp³d² için hesaplanan (n=3 için 3,87 BM) değer ile uyum içindedir. Bu nedenle oktahedral geometride olduğunu söyleyebiliriz.

İkinci olarak sentezlediğimiz PVC-KDAE'ye bağlı Ni(II) kompleksinin oda sıcaklığındaki mağnetik susseptibilite değeri 2,24 BM bulunmuştur ve bu değerlerin d⁸ elektron konfigürasyonundaki Ni(II) ' nin sp³d² veya sp³d için hesaplanan (n=2 için 2,83 BM) değer ile uyum içindedir Bu nedenle oktahedral veya karepiramit geometride olduğunu söyleyebiliriz.

Son olarak sentezlediğimiz PVC-KDAE' ye bağlı Cu (II) kompleksinin oda sıcaklığındaki mağnetik susseptibilite değeri 1,70 BM bulunmuştur ve bu değerlerin d⁹ elektron konfigürasyonundaki Cu(II) için hesaplanan (n=1 için 1,73 BM) değere yakındır.

PVC sterik olarak oldukça büyük yapıya sahiptir ve oktahedral yapı sterik yönden hacmi büyük olan ligandların bağlanmasına uygundur. Ni(II), Co(II) kompleksi oktahedral yapıyı tercih eder.

Çizelge 5.3. Ligandların ve komplekslerin karakteristik FTIR bandlarının incelenmesi (cm^{-1} KBr) ve magnetik susseptibilite değerleri (BM)

Bileşikler	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C-N})$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C-O})$	$\nu(\text{C-Hal})$	$\nu(\text{C-Har})$	$\nu(\text{M-N})$	$\nu(\text{M-O})$	B.M
PVC-DAE	-	1000	-	3400	-	1340	-	-	-	-
PVC-KDAE	3440	1020	1600	-	1100	1320	-	-	-	-
PVC-KDAE	3400	1000	1580	-	1080	1300	1400	550	510	3,64
Co(II)										
PVC-KDAE	3400	1040	1580	-	1000	1280	1400	530	480	2,24
Ni(II)										
PVC-KDAE	3400	1000	1550	-	990	1240	1400	520	420	1,70
Cu(II)										

ÖNERİLER

Sentezlenen metal komplekslerin , maddelerin ayrılması ve saflaştırılmasında, zararlı bazı maddelerin giderilmesinde adsorban madde olarak kullanılabilirliği araştırılabilir.

Sentezlenen metal komplekslerin ligand değiştirici sabit faz olarak kullanılabilirliği araştırılabilir.

Sentezlenen metal komplekslerin seçimli ekstraksiyonda kullanılabilirliği araştırılabilir.



KAYNAKLAR

- Alon M. J., Gutierrez-Puebla E., and Iglesias M., Monge M. A., Sanchez F, 2000.
Copper complexes with multidentate ligands derived from L-proline. X-ray crystal
Structure of $\{ [Cu(N,N^1\text{-bis}[(S)\text{-prolyl}]ethylendiamine)]ClO_4 \}_2 \cdot (MeCN)_2$
Inorganica Chimica Acta 306 117-122
- Ayar, A., 1997. Fonksiyonel Grup Bağlanmış Sporopollenin Ligand Adsorpsiyonunun
İncelenmesi. S.Ü.Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi
- Ayar A., Yıldız S. and Pehlivan, E., 1995. Ligand-Exchange Chromatography of
Some Amino Acids on Co(II)-Loaded CMDAE-Sporopollenin Resin. Sep.
Sci. And Technol., 30 (15), 3081
- Bekaroğlu, Ö., 1990. "Süstitüe Makrosiklik Maddeler ve Komplekslerin Sentezi,
Yapı ve Özelliklerinin Spektroskopik Yöntemle İncelenmesi", Ondokuz Mayıs
Üniversitesi, Fen Dergisi Özel Sayısı, 2,(1), 41-50.
- ÇİHAN, A, 2000. N,N'-bis(isobutil)stilbendiamin sentezi ve Pd(II), Pt(IV)
kompleksleri XIV.Ulusal Kimya Kongresi Diyarbakır. 39
- ÇİVRİL S., 2002. Poli(Vinil Klorür) Bağlı Vic-Dioksimlerin, Co(II), Ni(II), Cu(II) ve
Fe(III) komplekslerinin sentezi ve incelenmesi. Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri
Enstitüsü. Yüksek Lisans Tezi
- Douglas A., Skoog Stanford University Donald M., West San Jose University F.
James Haller University of Kentucky Fundamentals Analytical Chemistry
seventh Edition 279-300
- Erbay, E., 1999. "Polimer I". Pagev Yayınları Petkim Araştırma Merkezi, İstanbul, 73-91
- Goran, N, Kaluderavic, Tibor, J, and Sabo 2001. Synthesis and
characterization of the cobalt (III) complexes with ethylenediamine-N,N'-Dİ-
3-propanoate ligand and its esters. Polyhedron 21, 2272-2282
- Hazer B, Genel Kimya, Trabzon 463, 1995
- İKİZLER A., 1993. Organik Kimyaya Giriş KATÜ Trabzon

- Maravanji S., Balakrishna and Mrinalini G., Walawalker **2001**. Transition metal chemistry of phosphorus based ligands synthesis and transition metal chemistry of N,N'-dimethyl,-bis(diphenylphosphino)ethylenediamine. The crystal and molecular structure of $[\text{ReBr}(\text{CO})_3\{\text{Ph}_2\text{PN}(\text{Me})\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{Me})\text{NPh}_2\}]$ *Journal of Organometallic Chemistry* 628 . 76-80
- Mercimek, B., and İrez, G., *Macromolecular Reports*, A32, 1&2, 147, 1995.
- Mercimek, B., and İrez, G., *Synth. Reac. Inorg. Met-Org. Chem.*, 25, 139, 1995
- Mercimek, B., and İrez, G., *Synth. Reac. Inorg. Met-Org. Chem.*, 25, 337, 1995
- Mercimek, B., and İrez, G., *Synth. Reac. Inorg. Met-Org. Chem.*, 24, 867, 1995
- MEREY, Ş., BEKAROĞLU, Ö., **2000**. Dimerik yapılı N,N'-Süstitue diamin ve geçiş metal komplekslerinin sentezi ve özelliklerinin İncelenmesi. XIV. Ulusal Kimya Kongresi Diyarbakır. 402
- Miller B., Wild S., Zorbas H., Beck W., **1999**. *Inorganica Chimica Acta* 290.237-246
- Pata, S., 1970. "The Chemistry of The Carbon-Nitrogen Double Bond", 386 London.
- Pekacar, A., İ., and Özcan, E., *Macromolecular Reports*, 31, 651-661, 1994.
- Pekacar, A., İ., and Özcan, E., *Synth. Reac. Inorg. Met-Org. Chem.*, 25, 859-868, 1995.
- Rachel L. Fanshawe, Monibikhaledi A, Charles R. Clark, Allan G., **2000** Blackman Overcoming the chelate effect: hypodentate coording of ethylenediamine and tris(2-aminoethyl) mine in Co(III) complexes. *Inorganica Chimica Acta* 307 26-31
- Roma-Luciw, R. Sarraf, L. and Morcellet M. **2001**. Complexes of poly(acrylic acid) with some divalent trivalent and tetravalent metal ions. *European Polymer* 37 1741-1745
- Tüzün C., *Organik Kimya* , Ankara, 1999

Uçan, H. İ., and Mirzaoğlu, R., 1990. "Synthesis and Complex Formation of Six New Unsymmetrical vic-Dioximes, Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem., 20, 437.

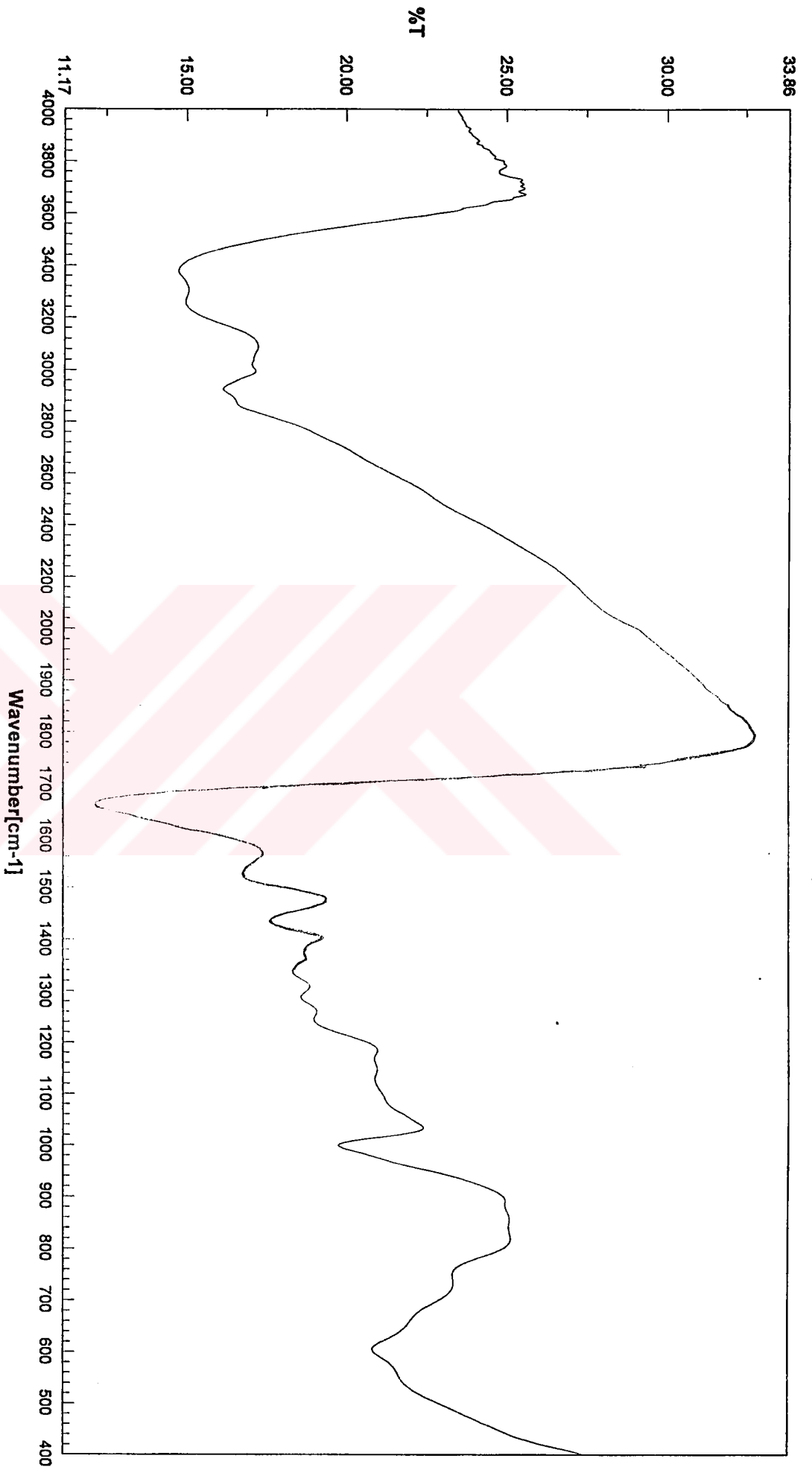
Uçan, H.İ., and Mirzaoğlu, R., "Synthesis and complex formation of six new asymmetrical vic-dioximes" Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem. , 20 , 437, 1990.

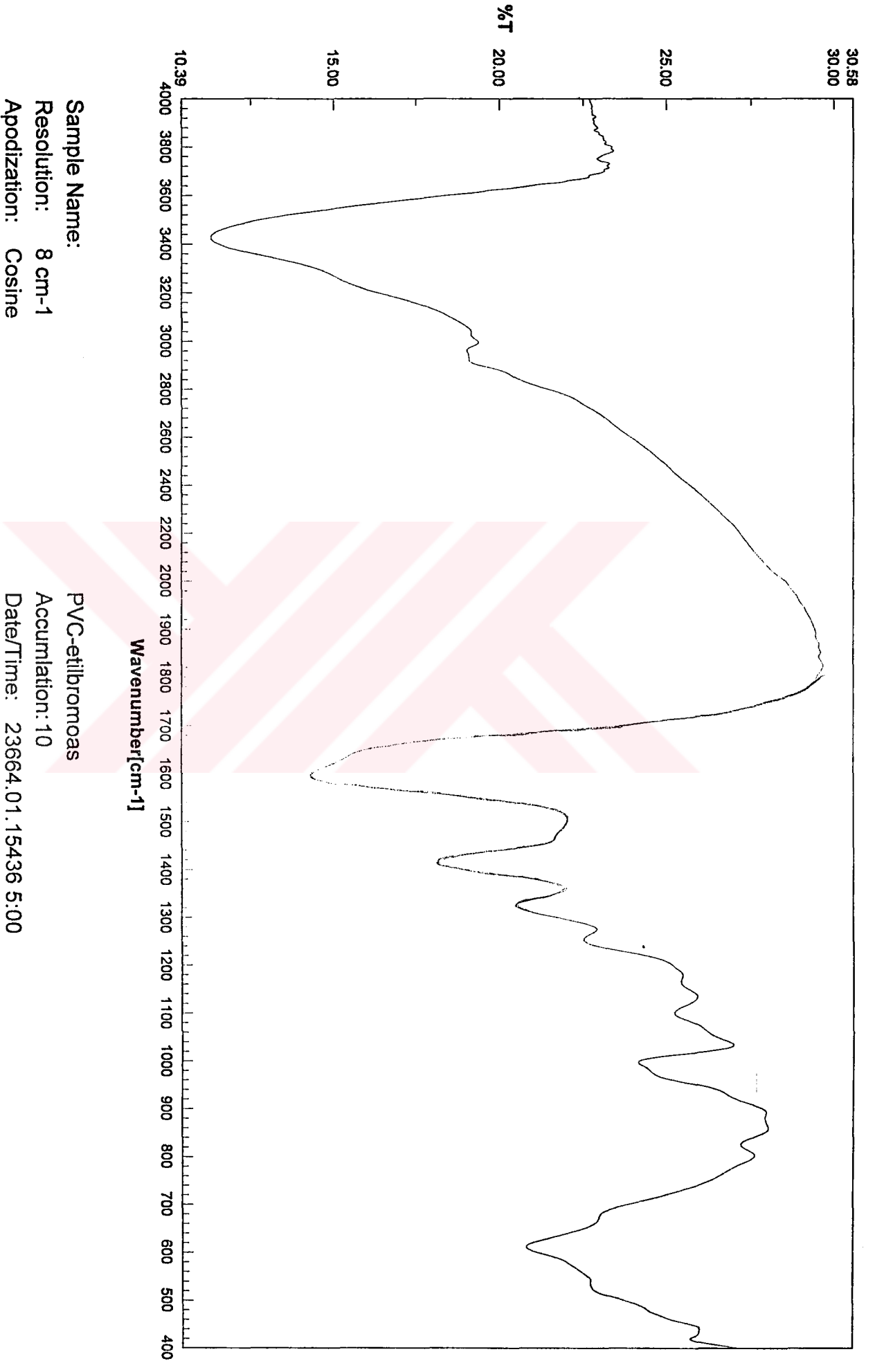
Zor L. Temel Organik Kimya, Eskişehir, 1998



Sample Name:
Resolution: 8 cm⁻¹
Apodization: Cosine

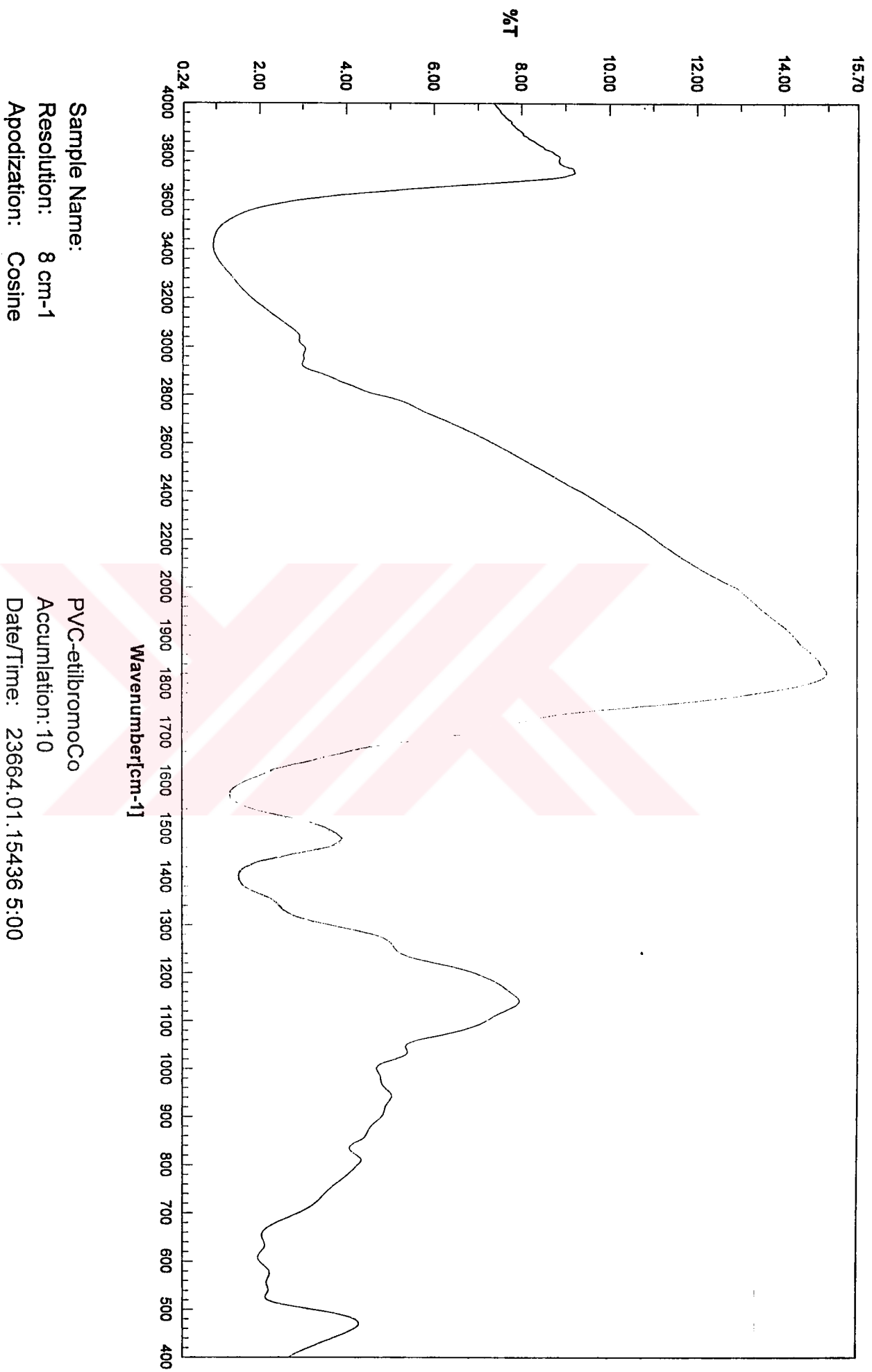
PVC-etilendiamin
Accumulation: 10
Date/Time: 23664.01.15436 5:00





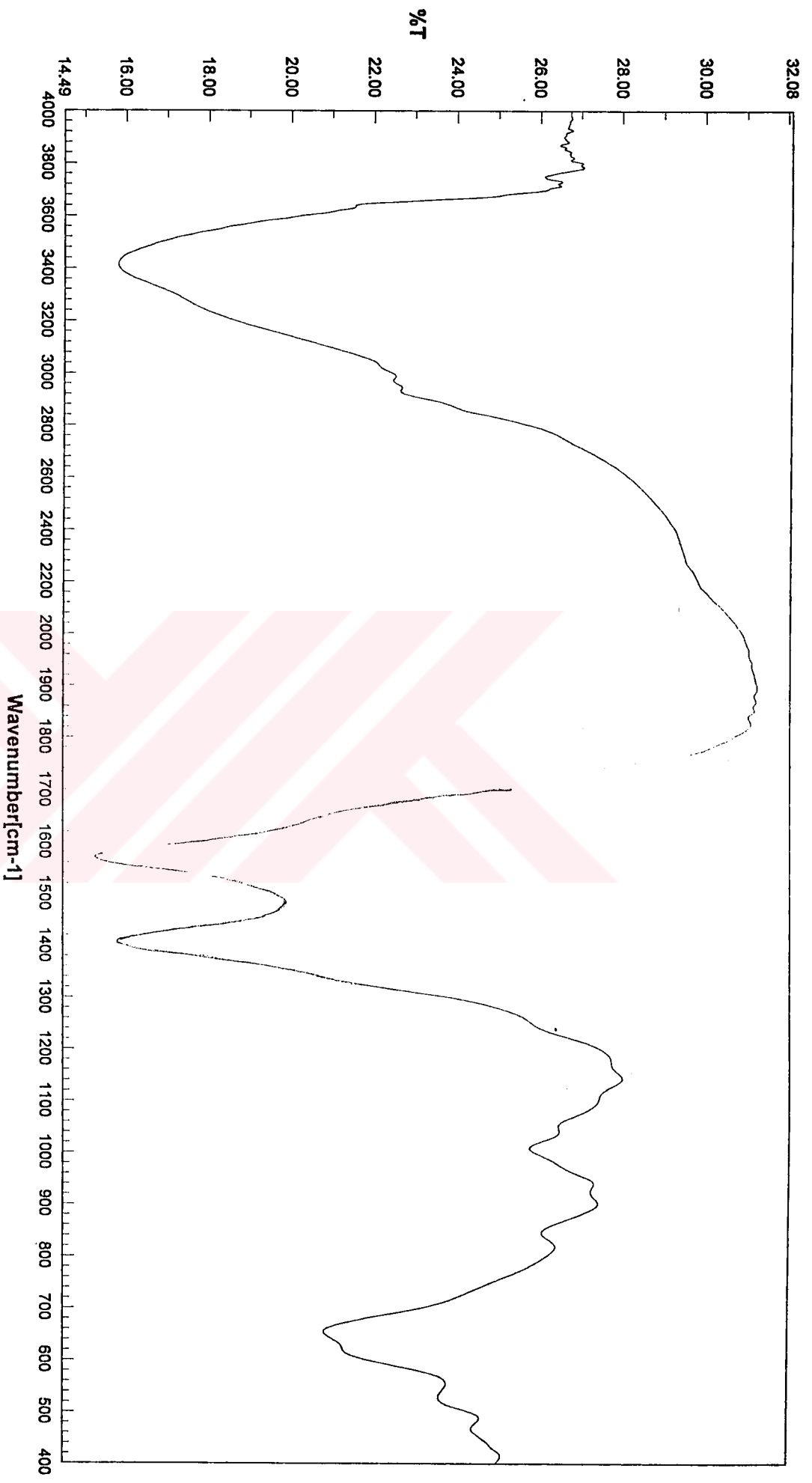
Sample Name:
Resolution: 8 cm-1
Apodization: Cosine

PVC-ethylbromoas
Accumulation: 10
Date/Time: 23664.01.15436 5:00



Sample Name:
Resolution: 8 cm-1
Apodization: Cosine

PVC-ethylbromoCo
Accumulation: 10
Date/Time: 23664.01.15436 5:00



Sample Name:
Resolution: 8 cm-1
Apodization: Cosine

PVC-ethylbromoni
Accumulation: 10
Date/Time: 23664.01.15436 5:00

29.48

25.00

20.00

%T

15.00

10.00

4.59

4000 3800 3600 3400 3200 3000 2800 2600 2400 2200 2000 1900 1800 1700 1600 1500 1400 1300 1200 1100 1000 900 800 700 600 500 400

Wavenumber[cm-1]

Sample Name:
Resolution: 8 cm-1
Apodization: Cosine

PVC-ethylbromoligandCu
Accumulation: 10
Date/Time: 23664.01.15436 5:00