

**T.C.**  
**KOCAELİ ÜNİVERSİTESİ**  
**Rektörlüğü'ne**

Fakültemizde bulunan Ar-Ge Laboratuvarı 2015 Yılı Faaliyet Raporu ektedir.

Ek. 1 Genel Bilgiler

Ek. 2 Bilimsel Sonuç Raporu

- i.* Özet
- ii.* Projeden Yayımlanan Makaleler
- iii.* Projeden Sunulan Bildiriler

Prof. Dr. Ahmet BİLGİN

## GENEL BİLGİLER

<b>PROJE NO</b>			
<b>PROJE ADI</b>	Ar-Ge		
<b>PROJE KODU</b>			
<b>PROJE YÜRÜTÜCÜSÜ</b>	Prof. Dr. Ahmet BİLGİN		
<b>ARAŞTIRMACILAR</b>	Arş. Gör. Çiğdem YAĞCI, Arş. Gör. Türkan Aybike AKARCA , Yüksek Lisans Öğrencisi Nagihan ACIERİK		
<b>ARAŞTIRMACILAR</b>	Yüksek Lisans Öğrencisi Esra ABUL, Yüksek Lisans Öğrenci Mustafa Barış TOKTAŞ		
<b>ARAŞTIRMACILAR</b>	Yrd. Doç. Dr. Murat MISIR, Yrd. Doç. Dr. Çiğdem KADI		
<b>PROJE SÜRESİ</b>			
Başlama Tarihi	Bitiş Tarihi	Verilen Ek Süre (ay)	Son Bitiş Tarihi
30.01.2015	31.12.2015	-	-

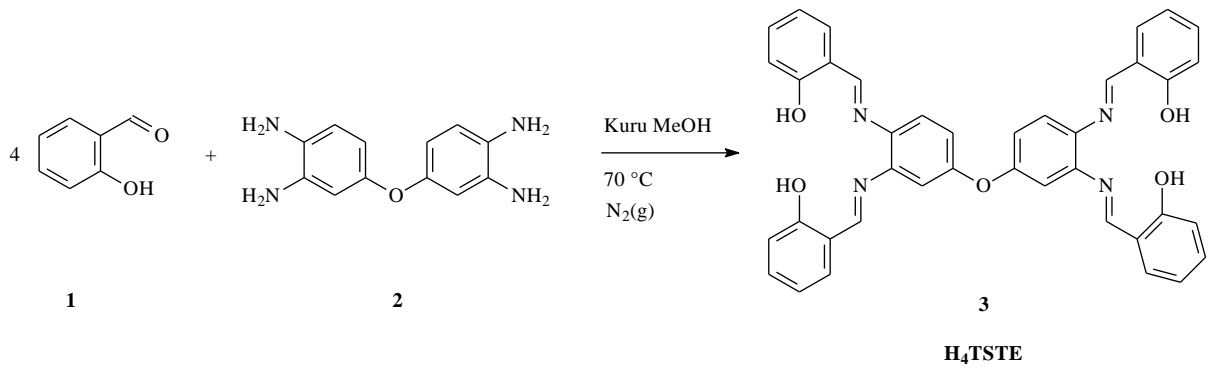
<b>PROJE BÜTÇESİ</b>				
<b>Fasıllar</b>	<b>Toplam Ödenek</b>	<b>Toplam Ek Ödenek</b>	<b>Toplam Harcama</b>	<b>Kalan Ödenek</b>
Makina/Teçhizat			1000	
Sarf Malzemesi			1466 TL	
Hizmet Alımı			6235TL	
Bakım Onarım				
Seyahat				
Yardımcı Personel				
<b>TOPLAM</b>			<b>8701 TL</b>	

## BİLİMSEL SONUÇ RAPORU

### i. Özet

Schiff bazları, primer aminlerin aldehit ya da ketonlarla meydana getirdiği kondenzasyon ürünleridir. Çok esnek ve değişken yapısal özelliklerinden dolayı çok sayıda Schiff bazı ve kompleksi sentezlenmektedir. Schiff bazları, azometin grubundaki azotun bağ yapmamış  $\sigma$  moleküler orbitalindeki elektronlarını metal iyonlarına vererek ligand olarak davranır. Günümüzde pek çok bilim insanı yeni ve iyi düzenlenmiş Schiff bazlarının sentezi üzerine çalışmaktadır. Schiff bazları farklı oksidasyon basamaklarındaki çeşitli metallerle karalı hale getirilebilir. Bu sayede birçok metalin katalitik reaksiyonlardaki performansı kontrol edilebilir. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde, özellikle tekstil boyacılığında, polimer teknolojisinde, ilaç sanayinde, tıpta, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında, ağır metallerin uzaklaştırılmasında, biyolojik olayların açıklanmasında ve daha birçok alanda bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmaktadır. Çözücü ekstraksiyon prosesi metalik türlerin uzaklaştırılmasında, ayrılmasında ve zenginleştirilmesinde kullanılan çok yönlü prosedürlerden birisidir.

Bu çalışmada yeni bir Schiff-bazı ( $H_4TSTE$ ) sentezi, karakterizasyonu ve bazı ağır metal ekstraksiyonları yapıldı. Bu amaçla öncelikle kuru metanollü ortamda 3,3',4,4'-tetraaminodifenil eter (2) ile salisilaldehit (1) reaksiyona sokularak  $N,N',N'',N'''$ -tetrasalisiliden-3,3',4,4'-tetraaminodifenil eter (3) ( $H_4TSTE$ ) elde edildi ve karakterizasyonu yapıldı. Schiff-bazı ( $H_4TSTE$ ) ligandı ile bazı ağır metal iyonu bağlama özellikleri çözücü olarak kloroform kullanılarak araştırıldı. Ayrıca pikrik asit ve  $H_4TSTE$  derişimine bağlı olarak metal ekstraksiyonları incelendi.  $H_4TSTE$  Schiff-bazı ligandının yapısı, elementel analiz, FT-IR, NMR ve MS spektral verileri ile karakterize edildi.



Yaklaşık son 30 yılda gelişen polimer içeren ftalosiyanimler ile ilgili çok sayıda çalışma yapılmaya başlanmıştır. Polimer zincirleri ftalosiyanim birimlerinin sıralanmasının ve düzenlenmesinin kontrolünde kullanılabilir. Polimer türleri makrohalkanın moleküler yapıya bağlanma şekline göre network, ana zincir veya yan zincir polimerleri olarak sınıflandırılırlar. Yan zincir polimerlerinin sentezi için üç yöntem bulunmaktadır: 1) Daha önceden hazırlanan bir ftalosiyanim türevinin daha önceden hazırlanan bir polimere bağlanması 2) Polimer bağlı bir ftalonitril türevinin siklotetramerizasyonu 3) Ftalosiyanim içeren bir monomerin polimerizasyonudur. (Neil B. Mckeown, *J. Mater. Cehm.*; 10, 2000, 1979-1995)

Polimer bağlı ftalosiyanimlerin geliştirilmesine verilen önem, geçiş metalleri içeren ftalosiyanimlerin (ör. FePc, MnPc ve CoPc) ham petrokimyasallar ve diğer birçok reaksiyonların endüstriyel ölçekteki tiyollerle aerobik oksidasyonunda katalizör olarak kullanılmasının sağladığı yarardan kaynaklanır. ( S. A. Borisenkova, *Petrol. Chem.*, 1991, 31, 379;(b) A. K. Sharipov, V. M. Kolychev, I. S. Faizrakhmanov and M. A. Pais, *Petrol. Chem.*, 1997, 37, 469.) Kofasiyal agregasyon metal merkezin perdelemesinden dolayı ftalosiyanim çekirdeğinin katalitik aktivitesini engeller. Polimer destekli ftalosiyanimler agregasyonun engellenmesine ve katalizörün iyileşmesine olanak sağlar. Benzer avantajlara sahip polimer-bazlı katalitik sistemler elde etmek için en çok kullanılan yöntemlerden biri, bir ftalosiyanim türevini elektrostatik ya da metal–ligand etkileşimlerini temel alan non-kovalent bağ kullanarak bir polimer üzerine bağlamaktır. (Örneğin: (a) T. Abe, T. Yoshida, S. Tokita, F. Taguchi, H. Imai and M. Kaneko, *J. Electroanal. Chem.*, 1996, 412, 125;(b) F. Zhao, J. Zhang, T. Abe, D. Wöhrle and M. Kaneko, *J. Mol. Catal.*, 1999, 145, 245; (c) W. M. Brouwer, P. Piet and A. L. German, *J. Mol. Catal.*, 1984, 22, 297; (d) W. T. Ford, H. El-Hamshary, I. Stefanithis, H. O. Spivey, M. Hassanein and A. Selim, *New J. Chem.*, 1996, 20, 549; (e) H. D.

Lehmann, W. Eberhardt and M. Hanack, *J. Membrane Sci.*, 1998, 147, 49; (f) S. H. Babu and W. T. Ford, *J. Polym. Sci. A, Polym. Chem.*, 1992, 30, 1917).

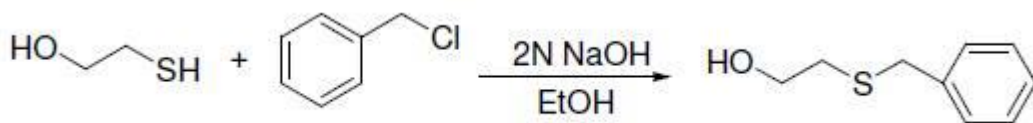
Polimere bağlı ftalonitril ve çözücüdeki ftalonitrilin aşırısının siklotetramerleşmesi sonucu Pc fonksiyonellendirilmiş polimerler elde edilebilir (Zhang ve ark., 2006). Bu yöntem aslında çözücüyle şişmiş çapraz bağlı polistiren boncuklar üzerindeki polimer destekli reaksiyonların kullanımıyla simetrik olmayan (AAAB) süstitüe ftalosiyanimlerin sentezi için Leznoff ve çalışma arkadaşları tarafından gösterilmiştir. (Wöhrle ve Krawczyk, 1986, T. W. Hall, S. Greenberg, C. R. McArthur, B. Khouw and C. C. Leznoff, *Nouv. J. Chim.*, 1982, 6, 653; (b) C. C. Leznoff and T. W. Hall, *Tetrahedron Lett.*, 1982, 3023; (c) D. Wöhrle and G. Krawczyk, *Makromol. Chem.*, 1986, 187, 2535; (d) D. Wöhrle and G. Krawczyk, *Polym. Bull.*, 1986, 15, 193). Her ne kadar bu yöntem simetrik olmayan Pc lerin sentezi için zahmetli bir yöntem olsa da fazla miktarda reaktif grup taşıyan ftalosiyanimler polimer destekli katalizörleri elde etmek için kullanılabilir bir yöntemdir. Polimere bağlı ftalonitril öncüllerinin kullanımı ile ftalosiyanim içeren yan zincirler taşıyan poli(fosfazen) (Yang ve ark., 1995) ve poli(arileter)'ler de sentezlenmiştir (Allcock ve Neenan, 1986). (Neil B. McKeown *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, 1979-1995). Düşük çözünürlükleri ve  $\pi$ - $\pi$  istiflenmeleri ftalosiyanimlerin kullanım alanlarını sınırlar. Bu sorunları aşmak için birkaç farklı yöntem uygulanmıştır (T. Ganicz, T. Makowski, W. A. Stanczyk, A. Tracz, *Express Polym. Lett.* 2012, 6, 373-382. F. Dumoulin, M. Durmus, V. Ahsen, T. Nyokong, *Coord. Chem. Rev.* 2010, 254, 2792-2847). Bu yöntemlerden biri; metalli ve metalsiz ftalosiyanimler ile çözünür nitelikteki polimerlerin kombinasyonudur ki yan zincirli polimerik metalli ve metalsiz ftalosiyanimlerin sentezine son zamanlarda büyük çaba sarf edilmektedir (*Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 2014, 52, 691-698).

Son yıllarda Halka açılma polimerizasyonu, biyobozunur polimerlerin eldesinde en sık kullanılan kontrollü polimerizasyon yöntemlerinden biridir. Biyobozunur polimerler doğal ve yapay polimerler olarak iki sınıfa ayrılabilir. Doğada kontrollü ve istenilen hızda degradasyonu sağlamak amacıyla doğal polimerlere nazaran sentetik polimerler tercih edilmektedir. Poli( $\alpha$ -hidroksi asitler), poli( $\alpha$ -amino asitler), polianhidritler, poli(ortoesterler), poli(kaprolakton) ve kopolimerleri, poli (hidroksibütirat) ve kopolimerleri sentetik biyobozunur polimerlere örnek olarak verilebilir. Lakton ve laktid esaslı poliesterler, hidroksikarboksilik asitlerin polikondenzasyonu ve halkalı esterlerin halka açılma polimerizasyonu ile yöntemle hazırlanabilirler. Poliester ailesinin bir üyesi olan poli( $\epsilon$ -

kaprolakton) (PKL), hidroksil fonksiyonlu başlatıcılar ile metal alkoksit ve metal karboksilatlar gibi organometalik bileşiklerin katalizörlüğünde yaşayan tip halka açılması polimerizasyonları vermektedirler. PKL, erime sıcaklığı ( $T_m$ ) yaklaşık  $60^\circ\text{C}$  civarındadır ve bu düşük erime sıcaklığı kompozit sistemleri için uygun olmasını sağlar. Camı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ )  $\sim -60^\circ\text{C}$  olan biyobozunur bir polimerdir. Bunun yanında yarı kristalindir, hidrofobik karakterlidir, toksik değildir, tamamen degrede olabilir ve kolaylıkla proses edilebilir. Vücut ile mükemmel uyum göstermeleri, bozunma sonucu oluşan ürünlerin toksik olmaması ve istenilen mekanik özelliklerde ürün hazırlayabilme olanaklarından dolayı, dikiş ipliği kaplamaları, ameliyat iplikleri, yara örtü malzemeleri, absorblanabilen medikal cihazlar, mikrogözenekli intravaskular stentler, damar nakilleri gibi uygulama alanlarına sahip olan PCL'nin ilaç salınım sistemleri için matris olarak, kırılan kemiklerin iyileşmesi süresince katkı maddesi ve dental baskı tablaları uygulama alanları arasında sayılabilir (Chasin M., Langer R. Biodegradable polymers as drug delivery systems, Marcel Dekker, New York, 1990. Wong J.W., Bronzino J. D., Biomaterials, CRC Press, Taylor & Francis Group, 2007).

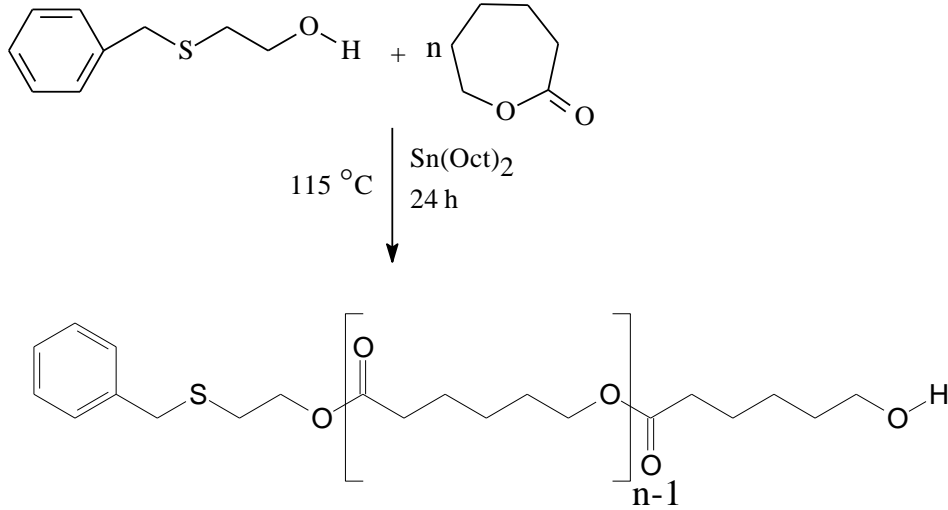
Bu çalışmada hidroksil grubuna sahip başlangıç bileşikleriyle  $\epsilon$ -kaprolakton'un halka açılması polimerizasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen hidroksil uçlu poli( $\epsilon$ -kaprolakton) türevi 4-nitroftalonitril ile reaksiyona sokularak yeni polimer bağlı ftalonitril türevleri hazırlandı. Bu yeni polimer bağlı ftalonitril türevlerinden çıkılarak yan zincirlerinde polimer ihtiva eden agregasyon eğilimi düşük yeni ftalosiyanın türevleri hazırlandı. Elde edilen polimerik birimler içeren ftalosiyanınların, iletkenlik özellikleri, viskozite ölçümleri, agregasyon özellikleri, termal davranışları ve çeşitli metalleri bağlayabilme özellikleri incelendi. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu FTIR, NMR, UV-Vis, GPC, kütle, elementel analiz gibi spektroskopik yöntemler ile yapıldı. Isıl davranışları DSC, TGA, DTA ile incelendi. Polimerlerin viskoziteleri Ubbelohde Viskozimetresi ile ölçüldü.

## 2-(Benziltio)etanol Sentezi



3 Boyunlu 100 mL'lik balona 2-merkaptetanol (1.41 mL, 20mmol) ve 16 mL NaOH çözeltisi (1.31 g, 0.033 mol) ve 25 mL etanol alınarak geri soğutucu ve argon atmosferi altında oda sıcaklığında 40-45 dk karıştırılır. Sıcaklık 45 °C'ye çıkarılarak benzil klorür (2.32 mL, 20mmol) damlatma hunisi ile damla damla 1 saatte ilave edilir. 24 saat sonunda reaksiyon sonlandırılır. 0.83 mL HCl ilavesi ile pH 6-7 arasına ayarlanır. 5x25mL kloroform ile ekstrakte edilir. Kalan metanolün uzaklaştırılması için 2x50 mL su ile yıkanır ve 1 kaç spatül MgSO<sub>4</sub> ilave edilerek 1 gece karanlık bir ortamda bekletilir. Bu işlemin ardından çözelti süzülerek evaporatörde kuruluğa kadar buharlaştırılır. Sarı renkli sıvı bir madde elde edilir. Verim (3.096g , %92).

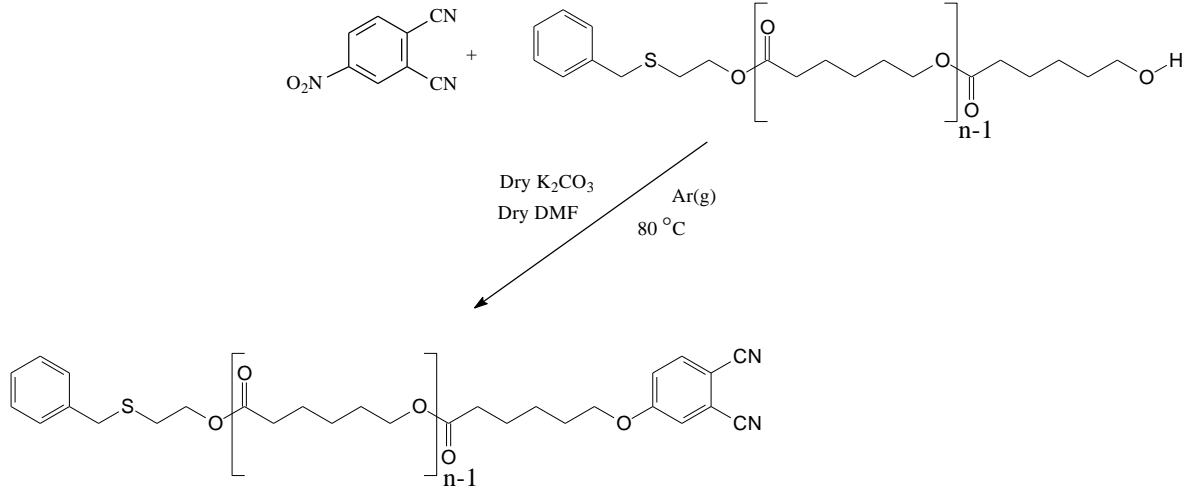
### Polimerik Benzil Alkoksi Poli( $\epsilon$ -kaprolakton) Sentezi



Schlenk tüpüne benzil alkol (1.66 mL, 16 mmol) ve  $\epsilon$ -kaprolakton (17.4 mL, 80 mmol) alınarak karışması sağlandı. Katalizör olarak Sn(OCT)<sub>2</sub> 1 kaç damla damlatıldı ve 1.5 ml toluen ilave edilerek geri soğutucu ve argon atmosferi altında ve degaz yapılarak 115 °C sıcaklıkta 24 saat karışması sağlandı. 24 saat sonunda reaksiyon sonlandırıldı ve oda sıcaklığına geldikten sonra 1.2 ml THF ile seyreltip soğuk metanol (200 mL) çökme gözleninceye kadar eklendikten sonra 1 gece buzdolabında bekletildi ve por4 ten süzülerek ele geçen beyaz toz katı madde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında vakum etüvünde kurutuldu. 3 kez bu işlem tekrarlandı. E.n. 47-48 °C Verim:14.32g (% 61)

Kristallendirme işlemi için maddenin tamamı bir behere alınarak 8 mL THF de çözüldü ve 60 mL soğuk n-hegzan ilave edilerek buzdolabında 1 gece bekletildi. Por 4 ten süzülerek vakum etüvünde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutuldu. E.n.47 °C, 13.86 g

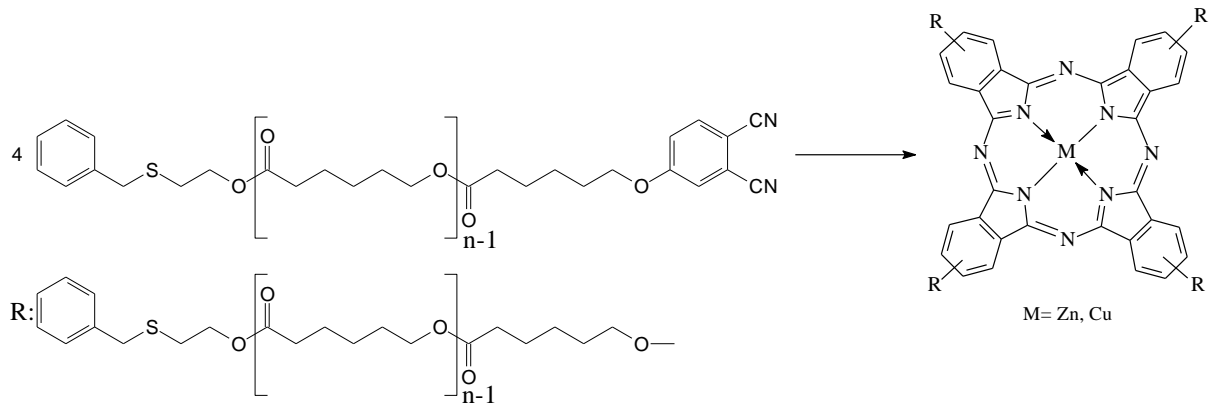
## 2-(Benziltio)etanol Poli(ε-kaprolakton)un Ftalonitril Türevine Dönüştürülmesi



3 Boyunlu balona 2-(benziltio)etanol poli(ε-kaprolakton) (1.4008 g, 8.32 mmol ) ve 4-nitroftalonitril (1.43 g, 8.32 mmol) 10 mL DMF de oda sıcaklığında geri soğutucu ve argon atmosferi altında karıştırılarak çözümleri sağlandı. Tamamen çözüldükten sonra degaz yapıldı ve sıcaklık 50 °C ye çıkarılarak 6 saat olacak şekilde K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (2.87 g, 20.76 mmol) eklendi ve en son degaz yapılarak reaksiyon 7 gün boyunca TLC (7:2:1 kloroform:petroleteri:methanol) ile takip edildi. 7 gün sonra reaksiyon sonlandırıldı 80 g buz ve 2.5mL HCl balona eklenerek 1-2 saat karıştırıldı ve por 4 krozeden süzüldü ve dietileterle ile yıkandı iyice çektikten sonra ele geçen sütlü kahve rengindeki katı madde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında vakum etüvünde kurutuldu. E.n.40 °Cde yumuşama 190-200 °C arası kararma, Verim:0.9g ( Kristallendirme işlemi için maddenin tamamı balona alınarak 8 mL DMF ile geri soğutucu ve argon atmosferi altında 80 °Cde 1 saat reflux edildi. Oda sıcaklığına getirilerek çökmesi beklendi ve por 4 ten süzüldü P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında vakum etüvünde kurutuldu.

## Çinko ve Bakır Ftalosiyenin Bileşiklerinin Sentezi





Ftalonitril türevi, (0.1870 g, 0.14mmol), susuz  $Zn(CH_3COO)_2$  (0.0525 g, 0.28 mmol) ya da susuz  $CuCl_2$  (0.0376 g, 0.28 mmol) ve 4.0 mL kuru 1-pentanol bir Schlenk tüpü içerisine koyularak argon atmosferinde birkaç kez degas edildi. Sıcaklık önce 90 °C'ye yavaş yavaş çıkarılır ve sistem tekrar degaz edilir. Daha sonra sıcaklık 160 °C'ye çıkarılarak reaksiyon argon atmosferinde 72 saat daha devam ettirilir. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına getirilir ve 50 mL buz-su karışımı içerisine dökülerek buz eriyinceye kadar karıştırılır. Yeşil renkli madde süzülür ve sırasıyla su, dietileter ve aseton ile yıkanarak organik ve inorganik kalıntılar uzaklaştırılır. Elde edilen ZnPc ya da CuPc bileşikleri kolon kromatografisi yöntemi ile saflaştırılarak  $P_2O_5$  yanında 55 °C'de kurutulur.

Reaksiyon süresinin ardından sistem oda sıcaklığına soğutulularak etanol yardımıyla tek boyunlu balona alınır. Çözeltinin çözücüsü evaporatörde 70-80 °C'de uzaklaştırılır. Etanol-su karışımı ve dietileter ile yıkanır. Elde edilen madde vakum altında fosfor pentoksit yanında 100 °C'de kurutulur. E.n. 290°C.

Verim 392 mg (%81).

## ii. Projeden Yayımlanan Makaleler

**1.** Acar, Ö., Türkmen, L., **Bilgin, A.**, "Examination of Gender Differences on Cognitive and Motivational Factors that Influence 8<sup>th</sup> Graders' Science Achievement in Turkey", *Eurasia J. Math. Sci. & Tech. Ed.*, **11**(5), 1027-1040 (2015).

### **iii. Projeden Sunulan Bildiriler**

**1. Bilgin, A.,** Yağcı, Ç., Mısır, M., "Twoarmed poly( $\epsilon$ -caprolactone)s with a *N*-(4-Nitrophenyl)diethanolamine core via ring opening polymerization: Synthesis and characterization", European Polymer Congress, June 21-26, 2015, Dresden, Germany, SYN-P-161, 78, 2015.

**2. Mısır, M, Bilgin, A.,** Yağcı, Ç., "1,2-Bis(3-Hidroksipropiloksi)benzen Çekirdekli Poli( $\epsilon$ -Kapolakton) Sentezi Ve Karakterizasyonu", 27. Ulusal Kimya Kongresi, 23-28 Ağustos 2015, Çanakkale, A-MA066, 681, 2015.