

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**HİDROFİLİK VE HİDROFOBİK ETKİLEŞİMLERİN
POLİMER METAL KOMPLEKS YAPILARI
ÜZERİNDEKİ ETKİLERİN DÖNGÜLÜ
VOLTAMETRİ İLE İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
Argun Talat GÖKÇEÖREN**

Anabilim Dalı : Kimya

Programı : Kimyagerlik

Mayıs 2003

**HİDROFİLİK VE HİDROFOBİK ETKİLEŞİMLERİN
POLİMER METAL KOMPLEKS YAPILARI
ÜZERİNDEKİ ETKİLERİN DÖNGÜLÜ
VOLTAMETRİ İLE İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Argun Talat GÖKÇEÖREN
(509991111)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : 5 Mayıs 2003
Tezin Savunulduğu Tarih : 29 Mayıs 2003

Tez Danışmanları : Prof. Dr. Candan ERBİL
Doç. Dr. Esmâ SEZER

Diğer Jüri Üyeleri Prof.Dr. Ayten KUNTMAN (İ.Ü.)
Prof.Dr. Gülten ATUN (İ.Ü.)
Doç.Dr. Belkıs USTAMEHMETOĞLU (İ.T.Ü.)

MAYIS 2003

ÖNSÖZ

Tez çalışmam boyunca ihtiyaç duyduğum her an bilgileri ve yakın desteklerini benden esirgemeyen, değerli hocalarım Prof. Dr. Candan ERBİL ve Doç. Dr. Esmâ SEZER'e en içten duygularla teşekkür ederim.

Polimer sentez çalışmalarım esnasında laboratuvarını bana açarak destek veren Sayın Prof. Dr. Nurseli Uyanık'a teşekkürü bir borç bilirim.

Ayrıca yüksek lisans eğitimim süresince bana dertsek olan, başta Özgür Akdemir olmak üzere, Fevzi Çakmak Cebeci ve elektroanalitik çalışmalarımda yardımcı olan Yusuf Bardavit olmak üzere tüm arkadaşlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, tüm hayatım boyunca bana destekleri hiç eksilmeyen anneme, babama ve ağabeyime sonsuz teşekkürler.

Mayıs 2003

Argun GÖKÇEÖREN

İÇİNDEKİLER

TABLO LİSTESİ	vi
ŞEKİL LİSTESİ	vii
SEMBOL LİSTESİ	viii
ÖZET	xiv
SUMMARY	xvii
1. GİRİŞ	1
2. TEORİK KISIM	3
2.1. Polielektrolitler	3
2.1.1. Akrilik Asit(AA) ve Poli(akrilik Asit) (PAA)	6
2.1.2. İtakonik Asit (IA) ve Poli(İtakonik asit) (PIA)	8
2.1.2.1. Polimerizasyon	8
2.1.2.2. Uygulama Alanları	13
2.2. Polimer-Metal Kompleksleri	16
2.2.1. Polimer-metal komplekslerinin sınıflandırılması	16
2.2.2. Polimerik ligandın metal iyonu ile kompleksleşmesi	16
2.2.3. Sarkık metal kompleksleri	16
2.2.4. Molekül içi/moleküller arası köprülü polimer-metal kompleksleri	18
2.2.5. Çok fonksiyonlu ligandların metalle kompleksleşmesi	18
2.2.6. Metal içeren monomerin polimerizasyonu	20
2.2.7. Makromolekül ligandlarının kompleks yapıya etkisi	21
2.2.8. Makromoleküler ligandlı komplekslerin yapısal karakteri	24
2.2.9. Makromoleküler kompleks oluşum prosesleri	26
2.2.10. Sentetik kas modelleri	30
2.2.11. Bazı yeni şelat yapan polimerler	32
2.2.12. Polimer-metal komplekslerinin uygulama alanları	32
2.2.12.1. İyon seçicilik	33
2.2.12.2. Katalitik etkinlik	33
2.4. N-Vinil Karbazol (NVCz) ve Poli(N-vinil karbazol) (PNVCz)	36
2.4.1. Monomer	36
2.4.2. Poli(N-vinilkarbazol) Polimeri	36
2.4.3. Polimerizasyon	37
2.4.3.1. Radikal Polimerizasyonu	37
2.4.3.2. Diğer polimerizasyon yöntemleri	37
2.4.4. Kopolimerizasyon	38
2.4.4.1. Rastgele Polimerler	38
2.4.4.2. Blok ve Graft Kopolimerler	39
2.4.4.3. Alternatif Kopolimerler	39
2.4.5. İletkenlik	39
2.4.6. Kullanım Alanları	40
2.5. Polielektrolit-Cu(II) Komplekslerinin Elektrokimyasal incelenmesi	40

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	45
3.1. Kullanılan Kimyasal maddeler	45
3.1.1. İtakonik asit (IA)	45
3.1.2. Akrilik Asit (AA)	45
3.1.3. N-vinil karbazol (NVCz)	45
3.1.4. Bakır(II) Sülfat	45
3.1.5. Bakır(II) Klorür	45
3.1.6. Potasyum Klorür	46
3.1.7. Tetrabutylamonyum tetrafluoroborat (TBABF ₄)	46
3.1.8. Hekzan	46
3.1.9. α - α' Azoisobutylonitril (AIBN)	46
3.1.10. Tetrahidrofuran (THF)	46
3.1.11. Poli(akrilik asit) (PAA)	46
3.1.12. Dioksan	46
3.1.13. Aseton	47
3.1.14. Su	47
3.1.15. Azot gazı	47
3.2. Kullanılan Aletler	47
3.2.1. Vakum Kurutma Dolabı (Shel-lab 1410)	47
3.2.2. Su Banyosu	47
3.2.3. Sıcaklık etüvü	47
3.2.4. Infrared Spektrofotometresi (IR)	47
3.2.5. Viskozimetre	47
3.2.6. Döngülü Voltametre	48
3.2.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	48
3.3. DeneySEL Yöntemler	48
3.3.1. Poli(itakonik asit) (PIA) Homopolimerlerinin Sentezi	48
3.3.2. Poli(akrilik asit) (PAA) Homopolimerinin Sentezi	48
3.3.3. Poli(İtakonik Asit-ko-N-vinil karbazol)	49
3.3.4. Poli(Akrilik Asit-ko-N-vinil karbazol)	49
3.3.5. Viskozimetrik ölçümler	50
3.3.6. Polimer –Metal Kompleklerinin Hazırlanması	51
3.3.7. Döngülü Voltametri (CV) Ölçümleri	51
4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	52
4.1. FT-IR ve DSC Sonuçları	52
4.2. Elektrokimyasal Ölçümlerin Değerlendirilmesi	56
4.2.1. PAA ve PIA'in Döngülü Voltamogramları	56
4.2.2. PIA-Cu(II) ve PAA-Cu(II) Sulu Çözeltilerinin Voltamogramları	58
4.2.3. THF-Su Ortamındaki PIA, PAA, PNVCz ve Kopolimerlerinin Cu(II) İçeren Çözeltilerdeki Voltamogramları	64
4.2.4. Komplekslerin Difüzyon Katsayılarının Hesabı	67
4.2.5. Kopolimer Elektrotların Dopamine Karşı Davranışı	68
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ	71

KAYNAKLAR	73
EKLER	81
ÖZGEÇMİŞ	125

TABLO LİSTESİ

Tablo 2.1. Polielektrolitlere örnekler

Tablo 2.2. Şekil 2.14'e göre K disosiyasyon sabiti değişimi

Tablo 2.3. Poli(metakrilikaseton) ve monomeri pivaloilasetonun K oluşum ve B sübstitüsyon sabiti değişimi.

Tablo3.1. Itakonik asit'in sudaki homopolimeri

Tablo3.2. Itakonik asit ve N- vinil karbazolün homo ve kopolimerleri

Tablo3.3. Akrilik asit ve N- vinil karbazolün homo ve kopolimerleri

Tablo 4.1. PAA ve PIA'e ait belirgin IR frekansları

Tablo 4.2. PNVCz'e ait belirgin IR frekansları

Tablo 4.3. Kopolimerlerin FT-IR Spektrumlarından hesaplanan C=O / C-H oranları ile DSC termogramlarından hesaplanan T_g değerleri. Polimer numaraları Tablo 3.1, 3.2 ve 3.3'e göre verilmiştir

Tablo 4.4. Cu(II), PAA-Cu(II) ve PIA-Cu(II) çözeltilerinin pH=3'te elde edilen birinci (I) ve ikinci(II) elektron transferine ait pik akımları

Tablo 4.5. Cu(II), PAA-Cu(II) ve PIA-Cu(II) çözeltilerinin pH=3'te elde edilen birinci (I) ve ikinci(II) elektron transferine ait potansiyel değerleri

Tablo 4.6. Cu(II), PAA-Cu(II) ve PIA-Cu(II) çözeltilerinin pH=4'te elde edilen birinci (I) ve ikinci(II) elektron transferine ait pik akımları

Tablo 4.7. Cu(II), PAA-Cu(II) ve PIA-Cu(II) çözeltilerinin pH=4'te elde edilen birinci (I) ve ikinci(II) elektron transferine ait potansiyel değerleri

Tablo 4.8. Cu(II), PAA-Cu(II) ve PIA-Cu(II) çözeltilerinin pH=5'te elde edilen birinci (I) ve ikinci(II) elektron transferine ait pik akımları

Tablo 4.9. Cu(II), PAA-Cu(II) ve PIA-Cu(II) çözeltilerinin pH=5'te elde edilen birinci (I) ve ikinci(II) elektron transferine ait potansiyel değerleri

Tablo 4.10. THF-su ortamında Tablo 3.2.'deki örnek 9, 10, 11, 12 ve PAA(Fluka) 'in difüzyon katsayısı.

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 2.1. İtakonatın monomere katılma reaksiyonu.

Şekil 2.2. Sitrakonik anhidrit ve itakonik anhidritin buhar basıncı (mm Hg)-Sıcaklık değişim grafiği.

Şekil 2.3. İtakonik asitin dimerizasyonu

Şekil 2.4. Tek dişli Ligand

Şekil 2.5. Çok dişli Liganda bir örnek

Şekil 2.6. Çok dişli ligandların köprülü yapılarına bir örnek.

Şekil 2.7. Polimer içi ve polimerler arası şelat yapıları

Şekil 2.8. Çok fonksiyonlu ligandlar

Şekil 2.9. Poli(tiyosemikarbazit)-bakır kompleksi

Şekil 2.10. Poli(ftalosiyano)-bakır kompleksi

Şekil 2.11. Poliftalosiyanın-bakır(II) kompleksi

Şekil 2.12. Metal içeren monomerin polimerizasyon reaksiyonu

Şekil 2.13. Reçinenin deformasyon şeması

Şekil 2.14. Poli(iminodiasetik asit)'in yapısı

Şekil 2.15. Selüloz –bakır kompleksi

Şekil 2.16. Polimer-metal kompleks bağ türleri

Şekil 2.17. Poli(dietildekanoat) ve Poli(metakrilizin)-bakır kompleksleri

Şekil 2.18. Polimetakrilik asitin izotaktik ve sindiyotaktik yapıları

Şekil 2.19. Sentetik kas modellerine bir örnek

Şekil 4.1. PIA homo ve kopolimerlerinin FT-IR Spektrumu

Şekil 4.2. PIA'e ait DSC kalorigramı

Şekil 4.3. PAA ve PIA'in elektrot yüzeyine adsorpsiyonu ve bu yüzeyde hidrojenin elektron tranferi

Şekil 4.4. Değişen Cu(II) oranları ile I_{p_a} pik şiddetinin değişimi

Şekil 4.5. PIA (a) ve PAA (b) homopolimerlerinin 0,1M KCl destek elektroliti ve $n_{COOH}/n_{Cu} = 100/08$ oranında bakır içeren sulu çözeltilerinin pH=3'teki CV'leri. .

Şekil 4.6. PIA (a) ve PAA (b) homopolimerlerinin 0,1M TBABF₄ destek elektroliti ve $n_{COOH}/n_{Cu} = 100/15$ oranında bakır içeren THF-su çözeltisinde pH=3.67 için CV ölçümleri.

Şekil 4.7. Değişen %bakır konsantrasyonuna bağlı akım şiddetlerinin değişim grafiği

Şekil 4.8. Tablo 3.2.'deki 3 no.lu örneğin (0-1400) mV, 0,005 mA, 50 mV.s⁻¹ tarama hızında CH₂Cl₂ destek elektrolit varlığında elektrot kaplanması.

Şekil 4.9. Dopaminin 0.0018 mol.dm⁻³ içeren pH=7 tampon çözeltideki (-300)-(+800) mV aralığında 0.005 mA ölçeğe 300 mV.s⁻¹ tarama hızındaki CV ölçümü.

SEMBOL LİSTESİ

M_n	: Molekül ağırlığı sayısı ortalaması
M_w	: Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması
c	: Konsantrasyon
η_{sp}/c	: İndirgenmiş viskozite
$[\eta]$	: Viskozite sayısı
E_{pa}	: Anodik pik potansiyeli
E_{pc}	: Katodik pik potansiyeli
I_{pa}	: Anodik pik akımı
I_{pc}	: Katodik pik akımı

HİDROFİLİK VE HİDROFOBİK ETKİLEŞİMLERİN POLİMER METAL KOMPLEKS YAPILARI ÜZERİNDEKİ ETKİLERİN DÖNGÜLÜ VOLTAMETRİ İLE İNCELENMESİ

ÖZET

Poli(akrilik asit) PAA ve poli(itakonik asit) PIA gibi sentetik polielektrolitler biyomalzeme, sedimentasyon ürünü, süper adsorplayıcı olarak kullanım bulurlar. Ayrıca, doğal organik moleküllerle, moleküllerarası kompleks yapılarını incelemek üzere model bileşik olarak seçilmişlerdir. Bu pH duyarlı polimerlere bağlı yinelenen birimlerdeki karboksil gruplarının sayısı ve konumu birbirlerinden farklıdır. PAA sadece bir α -COOH'e sahipken PIA her ikinci karbonda bir α - ve β -COOH içerir. İyonize ve iyonlaşmayan grupların elektrostatik etkileşimleri, yük yoğunlukları ve polielektrolitler üzerindeki yük dağılımlarına bağlı olarak, yapısal ve konfigürasyon farklılıkları iyonlaşma davranışlarını etkiler. İA düşük pH'larda moleküler formda bulunur. Artan pH'la, önce α -COOH yüksek pH'larda β -COOH iyonlaşır. Polimerizasyon, serbest radikal mekanizması ile vinil grupları üzerinden ilerler. Daha önce de bahsedildiği gibi, monomerler pH'a duyarlıdır ve pH'daki bir yükselme reaksiyon hızını yavaşlatır, hatta pH=9 olduğunda reaksiyon durur. İlerleme aşamasındaki sterik etki veya monomere zincir transferi ile kararlı radikal oluşumu sonucu akrilik polimerlerine oranla daha düşük molekül ağırlığına sahiptirler. PAA ve PIA karboksil ligandları aracılığıyla Cu(II), Fe(II), Fe(III), gibi geçiş metalleriyle polimer-metal kompleksleri oluştururlar. Hidrometalurji, atıksu arıtımı, cevher eldesi, enzimatik sistemler ve katalizörler kullanım alanlarına örnek verilebilir. Ayrıca, polimer-metal kompleksleri biyolojik sistemlerde yaygın olarak bulunur. Örneğin, bir polimer-metal kompleksi olan DNA, bitkilerde fotosentezi katalizleyen klorofil bir Mg kompleksidir ve bir Fe(II) kompleksi olan hemoglobin.

Diğer yandan NVCz, vinil çift bağı üzerinden polimerleşen bir monomerdur. Elde edilen NVCz polimeri beyaz renkli, p-tipi yarı iletken, fotoiletken ve yalıtkan karaktere sahiptir. Halkadan kimyasal veya elektrokimyasal yükseltgenmesiyle proton ayrılması sonucu amit grubu üzerinde katyonik radikalik bir yapı oluşur. Bu yapı iletken bir karaktere sahiptir. Fotoiletken PNVCz polimeri karanlıkta yalıtkan iken UV ışığına maruz kaldığında iletken hale geçer. PNVCz ve türevleri redoks katalizörü, fotoaktif malzemeler, sensörler ve elektrokromik uygulamalara sahiptir. Bir beyin salgısı olan dopaminin elektron transferi için, PNVCz sensör elektrodun uygun olduğu bilinmektedir. Ancak, PNVCz elektrotların yüksek Tg sıcaklığı (273°C) ve zayıf mekanik özellikleri kullanımını kısıtlamaktadır. Düşük Tg değerlerine sahip karbonil bileşikleri içeren yapıların mekanik özelliklerini ve dopamine karşı davranışını iyileştirdiği bilinmektedir.

Bu çalışmada, NVCZ'ün, İA ve AA ile homo ve kopolimerleri serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenerek, polielektrolit-Cu(II) komplekslerinin ve

biyosensör elektrod olarak kullanılması amaçlanan PNVCz'ün elektrokimyasal davranışı döngülü voltametri ile incelendi.

Homo ve kopolimerler AIBN (1.10^{-3} mol.L⁻¹) başlatıcısı ile dioksanda azot atmosferi altında 50°C'de sentezlendi. Elde edilen ürünler heksanda çöktürölüp oda sıcaklığında vakum altında kurutuldu. Çözücü etkisinin incelenmesi amacıyla IA'in KPS başlatıcısı ile sulu polimerizasyonu yapıldı. Başlangıç mol miktarları, verimler ve intrinsik viskoziteleri Tablo 1'de sunulmuştur. Sonuçlar, NVCz miktarındaki artış ile vizkozite ve molekül ağırlıkları arasında doğrusal bir ilişki olduğunu göstermektedir.

Tablo 1. NVCZ, IA ve AA homo ve kopolimerlerinin polimerizasyon koşulları.

Polimer No.su	Polimer (% mol)	Çözücü	Polimerizasyon süresi (gün)	Verim (%)	[η] (mL/g)	MW (g/mol)
1	IA/NVCz(0)	Su	48	50.4	6.1	3400
2	IA/NVCz(0)	Dioksan	96	42.9	1,1	770
3	IA/NVCz(20)	Dioksan	96	71.3	9.5	-
4	IA/NVCz(40)	Dioksan	30	111.5	29.5	-
5	IA/NVCz(60)	Dioksan	24	114.9	55.7	-
6	IA/NVCz(80)	Dioksan	12	53.7	69.9	-
7	IA/NVCz(100)	Dioksan	96	86.7	29.2	122000
8	AA/NVCz(0)	Dioksan	96	75.4	7.07	54500
9	AA/NVCz(20)	Dioksan	96	117.7	22.6	-
10	AA/NVCz(40)	Dioksan	21	112.4	26.0	-
11	AA/NVCz(60)	Dioksan	31	82.6	52.7	-
12	AA/NVCz(80)	Dioksan	12	53.7	61.8	-

Polimerler spektroskopik (FT-IR), elektroanalitik (CV), kalorimetrik (DSC) ve viskozimetrik tekniklerle karakterize edilmiştir. Tablo 1'deki 2-7 nolu örneklerin FT-IR spektrumları Şekil 1. de gösterilmiştir.

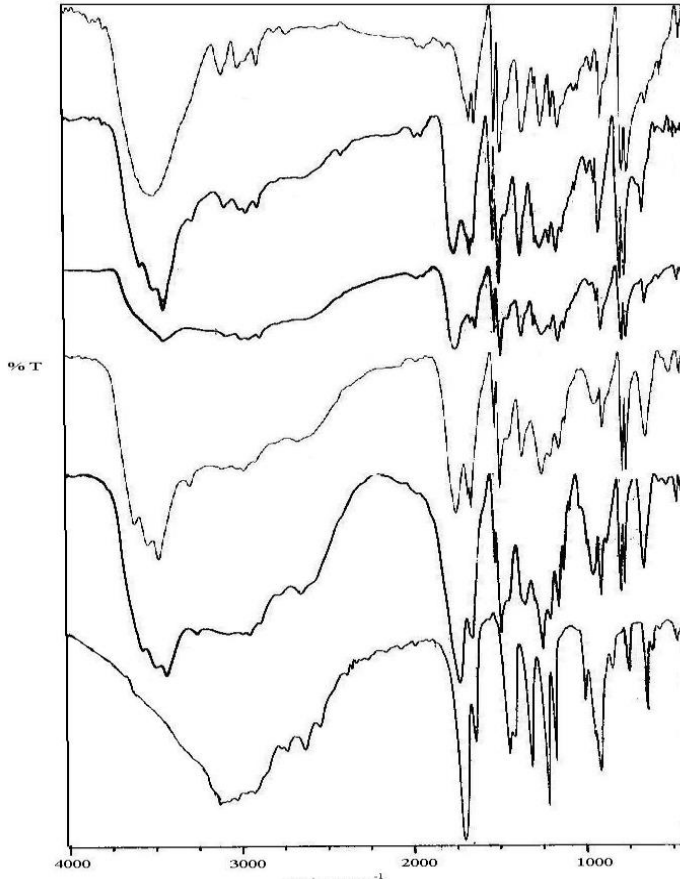
1700 cm⁻¹'deki C=O gerilme ve 3500-2500 cm⁻¹'deki –OH dimerleşme bantlarına ait karakteristik pikler AA ve IA'in varlığını gösterir.

1600-1450 cm⁻¹'deki aromatik C=C gerilme, 1160 cm⁻¹'deki aromatik –CH düzlem içi eğilme ve 750 cm⁻¹'de aromatik düzlem dışı eğilme pikleri de NVCz için karakteristiktir.

Tablo 2. Tablo 1’deki örnek 2-7’nin Tg değerleri ve karakteristik band oranları

Polymer No(I)	C=O/C-H(I)	Tg(I)
2	-	141
3	1,59	150
4	1,33	158
5	1,216	164
6	0,87	170
7	-	181

FT-IR spektrumları AA’in NVCZ’e göre daha reaktif olduğunu ve kopolimer yapısına öncelikle girdiğini göstermektedir. Diğer yandan $-C=O/-C-H$ oranı artan IA başlangıç oranıyla artmaktadır. DSC analizi ile termal geçişler de benzer bir etkileşimi göstermektedir ve FT-IR spektrumlarından elde edilen sonuçları desteklemektedir. FT-IR ve DSC sonuçları Tablo 2’de gösterilmiştir.

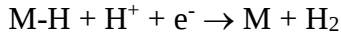
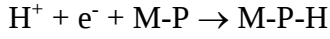
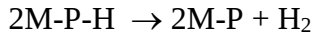
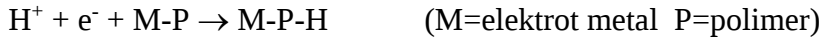
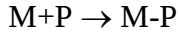


Şekil 1. Tablo 1’deki örnek 2-7’nin FT-IR spektralleri

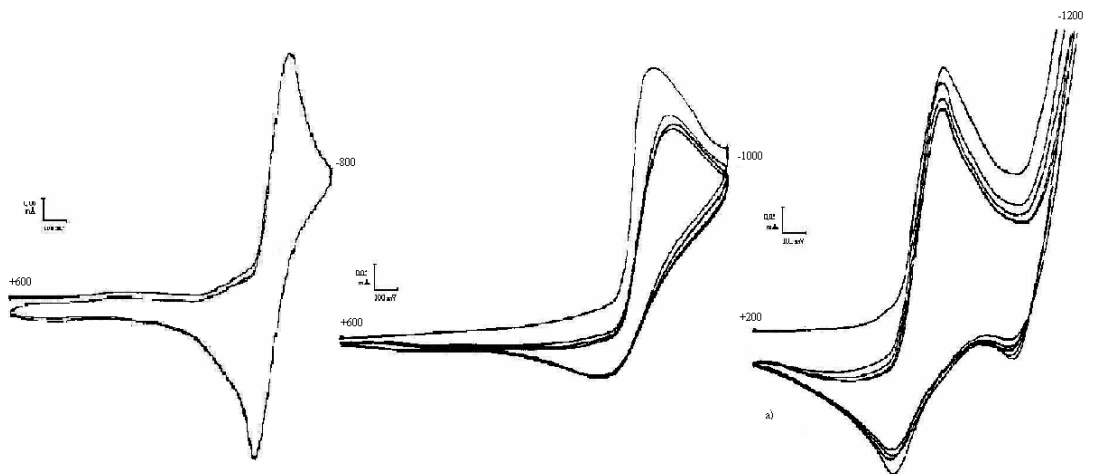
Bu polimerlerin suda ve THF-su karışımlarında bakır ile olan etkileşimleri döngülü voltametri ile incelenmiştir. Ölçümler üçlü elektrot sistemi ile, Ag/AgCl referans elektrot, Pt çalışma ve yardımcı elektrotları ile Cu(II) varlığında ve yokluğunda alınmıştır. Hidrofilik polimerlerin ölçümleri suda 0,1M KCl destek elektroliti ile, hidrofobik polimerler ise THF-su karışımında 0,1M TBABF₄ destek elektrolitinde alındı. Örnek 1,2 ve 8'in sudaki voltamogramları Şekil 3.'te gösterilmiştir.

Protonun platin yüzeyinde indirgenmesi sırasında iki çift pik ve kuvvetli bir adsorpsiyon gözlenmektedir. Yüzeyde adsorbe hidrojenin varlığı alternatif reaksiyon yollarının oluşturmakta ve iki önemli mekanizma önerilmektedir.

Bu çalışmada, reaksiyonların polimerin metale hidrojen bağı ile bağlandığı yüzeyde gerçekleştiği düşünülmektedir.



Yüzeyin kaplanmasına ve M-P-H bağlarının kararlılığına bağlı olarak piklerin tersinirliği iyileşmektedir. Bağ ne kadar kuvvetliyse tersinir potansiyeldeki kayma da o denli kuvvetlidir. Bu durum suda sentezlenen yüksek molekül ağırlıklı PIA'te açıkça görülmektedir (Şekil 2). pH'ın artmasıyla hidrojen iyon konsantrasyonu azalmakta, karboksil grupları daha fazla iyonize olmakta ve polimerik film elektrottan uzaklaşarak akım yoğunlukları önemsiz hale gelmektedir. Sonuçlar polimerik filmin elektrot yüzeyine adsorpsiyonunun iyonlaşmayan ikinci karboksil grubuna ve optimum molekül ağırlığına bağlı olduğunu göstermiştir.



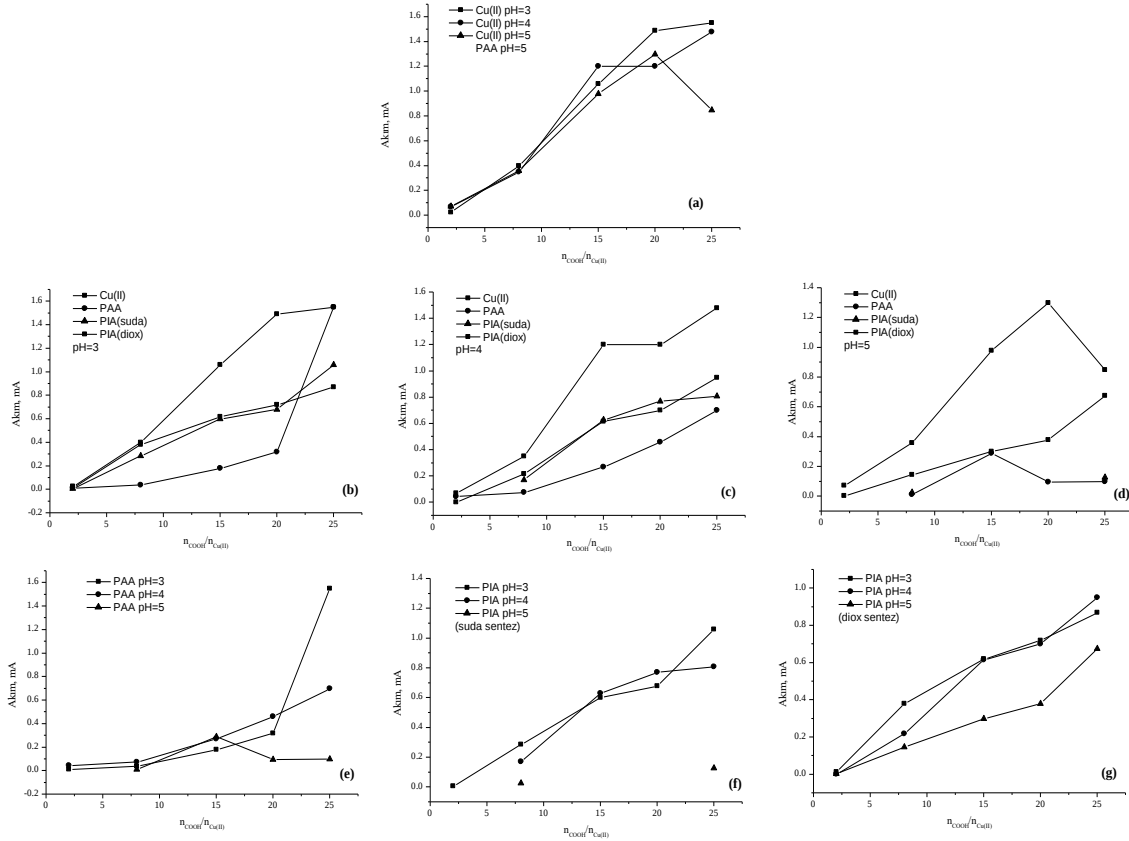
Şekil 2. Tablo 1'e göre örnek 1,2 ve 8'in pH=3'te Cu(II) yokluğundaki voltamogramları. a) 1; b) 2; c) 8

Elektron transfer mekanizması üzerine çözücü etkisini incelemek ve önceki ölçümlerle kıyaslamak amacıyla bakırın suda ve THF-suda ölçümleri alınmıştır.

Değişen bakır konsantrasyonlarında, pH=3-5 aralığındaki ve sudaki CV ölçümleri, Cu(II)'nin iki tane elektron transfer pikine sahip olduğunu göstermiştir. Farklı pH ve bakır konsantrasyonlarına göre pik akım şiddetlerindeki değişimler Şekil 3'te özetlenmiştir. Tek başına bakır durumunda pik şiddetlerinin pH'la fazla bir değişim göstermediği, PIA ve PAA varlığında ise iyonlaşan karboksil miktarlarıyla değiştiği ve akım yoğunluklarının ve molar difüzyon katsayılarının polimerik ligandla kompleksleşmesine bağlı olarak düştüğü gözlenmiştir. Yüksek molekül ağırlığına sahip PAA için en küçük değerler elde edilmiştir.

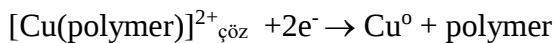
Ayrıca, IA'teki pH=5'te iyonlaşmaya başlayan ikinci karboksil grubunun varlığının en az molekül ağırlığı kadar etkili olduğu görülmüştür.

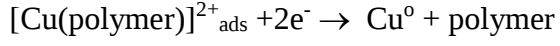
THF-suda elde edilen CV'lerde tek anodik pik ve katodik pik gözlenirken sudaki CV'lerde iki kademeli pik görülmektedir.



Şekil 3. I_{pa} değerlerinin değişen bakır konsantrasyonları ile farklı pH'lardaki değişimi

THF-su ortamında polimer varlığında bakırın tersinirliği artmaktadır. Karboksil miktarına ve molekül ağırlığına bağlı olarak aşağıdaki mekanizmalar gerçekleşmektedir;





PAA durumunda her bakır oranında (I) mekanizması baskın iken PIA için (II) mekanizması daha olasıdır. NVCz kopolimerlerinde ise her iki mekanizma aynı anda gerçekleşmektedir.

PIA durumunda, bakır ve polimerin desorpsiyonuna karşılık gelen ikinci anodik pikin varlığı ve bu pikin, pik şiddetlerinin hidrofilik bileşiğin miktarına bağlılığı adsorpsiyonun baskın olduğu bir mekanizmanın varlığını gösterir.

INVESTIGATION OF THE EFFECTS OF HYDROPHOBIC AND HYDROPHILIC INTERACTIONS ON THE STRUCTURES OF POLYMER- METAL COMPLEXES BY CYCLIC VOLTAMMETRY

SUMMARY

Synthetic polyelectrolytes such as poly(acrylic acid) (PAA) and poly(itaconic acid) (PIA) are used as biomaterial, sedimentation product, superadsorbent. Furthermore, they are commonly chosen as models to study the complexation by natural organic molecules. The numbers and positions of the carboxyl groups in their repeating units of these pH- sensitive polymers are different from each other. PAA has only α -COOH in every repeating unit while PIA contains both α - and β -COOH at every second carbon in the main chain. The structural and configurational differences affect their ionisation behaviours, being related with the electrostatic interaction between ionized and nonionized groups, charge densities and charge distributions on the polyelectrolytes. In the case of IA it is found at molecular form at low pH. With increasing pH, α -COOH ionizes at first while β -COOH ionizes at higher values. The polymerization occurs by free radical mechanism through vinyl groups reported earlier, the monomers are sensitive to pH so an increase, in pH will diminish reaction rate and at pH=9 the polymerization ceases. Due to steric hindrance in propagation or chain transfer to monomer of stabilized radicals are formed and so the obtained IA polymer has lower molecular weight than acrylic ones., PAA and PIA give polymer-metal complexes with transition metals like Cu(II), Fe(II), Fe(III), etc., by means of carboxyl ligands. Hydrometallurgy, waste water treatment, ores extraction, enzymatic systems and catalysis are some of their application areas. Furthermore, polymer-metal complexes are largely found in biological systems. For example, DNA, as a polymer-metal complex, chlorophyll which is a Mg complex and catalyze the photosynthesis on plants and hemoglobin, a Fe(II) complex.

N- vinyl carbazole on the other hand is an insoluble monomer which can be polymerized through vinyl double bound. The obtained polymer of NVCz is a white,

p-type semi- conductive with photoconductive and insulating character. The chemically or electrochemically oxidation reaction by removing a proton from the ring, lets by isomerization to a structure with a radicalic cationic amid group. This structure has a conductive character. Photoconductive PNVCz polymer which insulates on dark medium and becomes conductive by UV radiation. PNVCz and it derivatives have been suggested for a number of application such as redox catalyst, photoactive devices, sensors and electrochromic display. As a sensor electrode it has been known that PNVCz electrode have a good response to dopamine, a brain gland. However, poor mechanical properties due to high Tg (273°C) limit the use of this type PNVCz electrodes. Co processing, by a low Tg carbonyl containing component, will offer some improvement in mechanical properties and response of electrode to such biological substances as suggested in literature.

In this study, homo and copolymers of NVCz, IA and AA were prepared by free radical polymerization method to improve the mechanical properties of PNVCz as a biosensor electrode and to investgate the structures of polyelectrolyte-Cu(II) complexes by cyclic voltammetry.

Table 1. Polymerization conditions of homo and copolymers.of IA, AA and NVCZ

Polyme r No	Polymer (% mol)	Solvent	Polymerization time (hour)	Yield (%)	[η] (mL/g)	MW (g/mol)
1	IA(100)/NVCz(0)	Water	48	50.4	6.1	3400
2	IA(100)/NVCz(0)	Dioxane	96	42.9	1,1	770
3	IA(80)/NVCz(20)	Dioxane	96	71.3	9.5	-
4	IA(60)/NVCz(40)	Dioxane	30	111.5	29.5	-
5	IA(40)/NVCz(60)	Dioxane	24	114.9	55.7	-
6	IA(20)/NVCz(80)	Dioxane	12	53.7	69.9	-
7	IA(0)/NVCz(100)	Dioxane	96	86.7	29.2	122000
8	AA(100)/NVCz(0)	Dioxane	96	75.4	7.07	54500
9	AA(80)/NVCz(20)	Dioxane	96	117.7	22.6	-
10	AA(60)/NVCz(40)	Dioxane	21	112.4	26.0	-
11	AA(40)/NVCz(60)	Dioxane	31	82.6	52.7	-
12	AA(20)/NVCz(80)	Dioxane	12	53.7	61.8	-

Polymerizations were carried out in Dioxane using AIBN (1.10^{-3} mol.L $^{-1}$) as the initiator. Reaction mixtures were stored at 50°C for different polymerization under nitrogen atmosphere. The resulting products were precipitated with hexane, dried in vacuum at room temperature. IA was also polymerized in water with KPS to compare the solvent effects on the structures of the products obtained. The feed compositions, yields and intrinsic viscosities are summarized in Table1. Results indicate that increase in NVCz moiety of polymer result an increase in viscosity. When molecular weight of PNVCz is compared these results also indicates that copolymerization is proportional to feed ratios of monomers.

Polymers were characterized by spectroscopic (FT-IR), electroanalytic (CV), calorimetric (DSC) and viscometric techniques. FT-IR spectrums of samples 2-7 in Table 1 are illustrated in Figure 1.

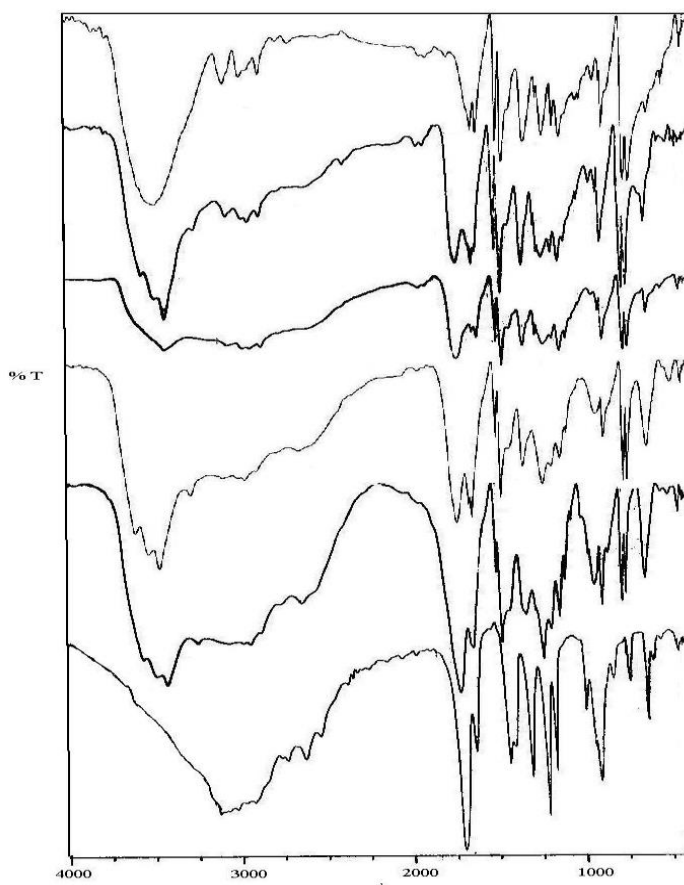


Figure 1. FT-IR spectra of Samples 2-7 given in Table 1.

The characteristic bands due to C=O stretching (1700 cm^{-1}) and –OH dimerization ($3500\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$) in the spectra of homo and copolymers indicate the presence of AA and IA units in the chains.

The bands at 1600-1450 cm^{-1} for aromatic C=C stretching, at 1160 cm^{-1} for aromatic –CH in-plane bending and at 750 cm^{-1} for aromatic out-of-plane bending peaks are characteristic of NVCz.

FT-IR spectra show that AA monomer is more reactive than NVCz one during copolymerization and added preferentially to copolymer composition. On the other hand, the ratios of –C=O/C-H increase with increasing IA content in the feed mixtures, regularly thermal transition behavior of copolymers were investigated by DSC analysis. The glass transition temperatures, T_g were also changed by the increasing IA content, shifted to the lower temperatures and supported the results obtained from FT-IR spectra. FT-IR and DSC results are summarized in Table 2.

Table 2. T_g values and characteristic band ratios of Samples 2-7 given in Table 1.

Polymer No(I)	C=O/C-H(I)	$T_g(I)$
2	-	141
3	1,59	150
4	1,33	158
5	1,216	164
6	0,87	170
7	-	181

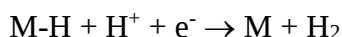
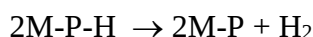
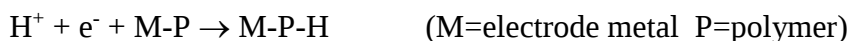
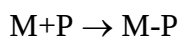
The interaction of these polymer with copper in water and THF-water mixture (92,7/7.7) indicates that increase in NVCz moiety of polymer result an increase in viscosity. When Mw PNVCz is compared these result also indicates that copolymerization proportional to feed ratios of monomers.

The interaction of these polymer with copper in water and THF-water mixture (92.3/7.7) are investigated by cyclic voltammetry (CV). The measurements were taken by a three electrode system, Ag/AgCl as reference electrode and Pt as working and counter electrodes, in presence and absence of Cu(II) ions. Hydrophilic polymers are measured in 0,1M KCl supporting electrolyte in aqueous media while hydrophobic ones in the THF-water mixture solution with 0,1 TBABF₄ as supporting electrolyte.

The voltamogrammes of samples 1, 2 and 8 were given in Table 1 at pH=3 in aqueous media on absence of Cu(II) are illustrated in Figure 3. A classic of a system exhibiting strong product adsorption is the reduction of protons at a platinum electrode that has two pairs of peaks. The existence of adsorbed hydrogen atoms on

the surface makes possible alternative reaction routes and two mechanisms are generally considered important, namely where the adsorbent hydrogen atoms are written in a way to emphasize the importance of the electrode material in determining the properties of bond.

In our case it is assumed that these reactions occur on pre-coated surface of metal by hydrogen bonded polymers and the cathodic and anodic peaks corresponds to them.



Depending on surface coverage and the strength of the M-P-H bond the reversibility of peak increase, the stronger the bond, the larger is this shift in the reversible potential which is observed in the case of higher molecular weight PIA obtained in water (Fig2.). As the pH increased the concentration of hydrogen ion decrease carboxyl group became ionized the polymeric film diffuse away from electrode and the current densities become almost insignificant.

Results suggest that adsorption of polymeric film strongly depend on second non-ionizes carboxyl group as well as an optimum molecular weight having appropriate conformation allows adsorption on electrode surface.

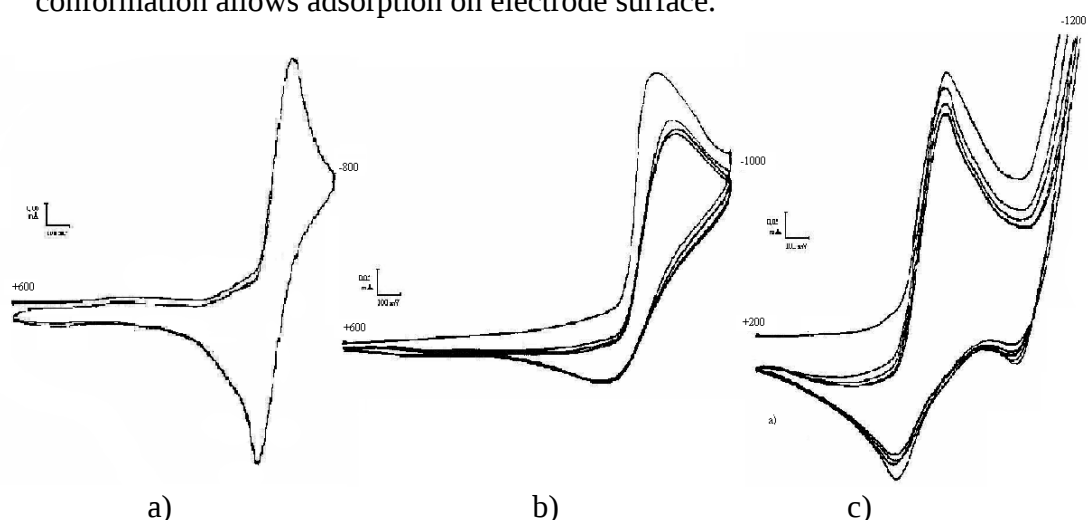


Figure 2. Voltammogram of samples 1,2 and 8 shown in Table 1 in aqueous media in the absence of Cu(II) at pH=3

In order to compare with previous measurements and solvent effect on electron transfer mechanism cyclic voltamograms of copper were taken both in water and THF-water in the absence and presence of polymers.

For the CV in water, pH was varied in the range of 3-5 for different copper concentration and two electron transfer of copper was observed. Peak current intensities of cathodic and anodic peaks correspond to stepwise electron transfer of copper at different pH and copper concentrations given in Fig. 3. For the CV of copper alone it seems that peak intensities does not effected significantly with change in pH, while the ones that obtained in the presence of PIA and PAA strongly depends on pH due to ionisation of carboxyl groups. The current intensities and molar diffusion coefficients decrease due to complexation and with polymeric ligands. The smallest values were obtained with PAA because of its high molecular weight.

Further, the second carboxyl group of IA (β -COOH) became effective as much as molecular weight at the pH where the ionization starts, i.e. at pH=5

CV's obtained in THF-water has only one anodic and cathodic on the contrary the CV's in water that has two peak corresponds to stepwise electron transfer.

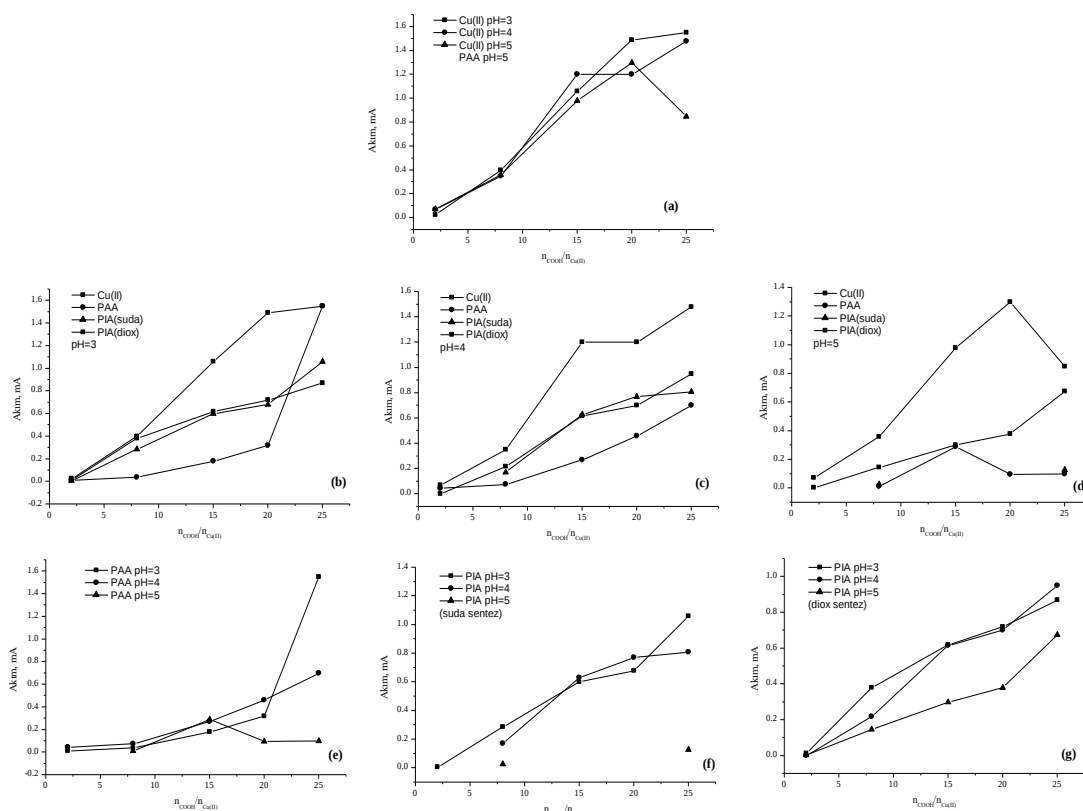
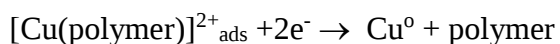
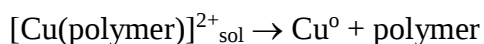


Figure 3. variation of I_{pa} values with variation with copper concentration at different pH.

In the presence of polymer reversibility of redox behaviour of copper improved. Depending on the carboxyl moiety and molecular weight the following mechanism were occurred.



In the case of PAA for all copper it seem mechanism (I) is predominant, while in the case of PIA mechanism (II) seems more favorable, when they are copolymerized with NVCz, depending on hydrophilic moiety of copolymer, two mechanism occurred simultaneously.

In the case of PIA the presence of second anodic peak that correspond to desorption of copper and polymer and dependence of the peak intensities of this peak on the amount of hydrophilic component suggest and dominant adsorption is mechanism (II).

1. GİRİŞ

İtakonik asit (IA) ve akrilik asit(AA) vinil polimerizasyonu ile polimerleşebilen, sahip oldukları karboksil fonksiyonel grupları nedeniyle ortamın pH değerine bağlı olarak iyonlaşan hidrofilik monomerlerdir.

İtakonik asitin metil, etil, vinil esterleri yapıştırıcı sektöründe , kopolimerleri elektrik yalıtımı ve suya dayanıklı kaplamalarda kullanım bulurken, homopolimerleri duvar yazılarının, mürekkep lekelerinin ve boya tabancalarının temizlenmesinde kullanılan endüstriyel temizleyicilerde, itakonik asit monoesterleri ise özellikle sertlik ve baskı dirençlerinin ve diş dolgularında olarak kullanılır.

Akrilik asitin homo ve kopolimerleri ise madencilik, tekstil, kozmetik ve kağıt imalatı gibi farklı sektörlerde geniş kullanım alanına sahiptir. PAA'nın çapraz bağlı polimerleri ise sülfonik asitli grupların yerine iyon değiştiricilerde kullanılır.

Su ortamında iyonlaşarak çözünen fonksiyonel gruplar içeren polielektrolitler içerdikleri bu fonksiyonel grupların etkisiyle pH'a veya sıcaklığa duyarlı yapılardır. Üzerinde hidrofilik ve hidrofobik gruplar barındıran N-izopropil akrilamid sıcaklığa duyarlı polielektrolitlere örnek olarak verilirken, poli(itakonik asit) ve poli(akrilik asit) pH'a duyarlı polielektrolitlere birer örnektir.

PIA ve PAA içerdikleri karboksil fonksiyonları ile geçiş metalleriyle polimer-metal kompleksleri verirler. Polimer-metal kompleksleri, atıksu arıtmı, katalizör ve madencilik gibi endüstriyel kullanım alanlarında ve biyolojik yapılarda, immünoloji, ilaç salınımı, ve sinir iletim sistemlerindeki hasarlı dokunun uzun dönemli tedavisi alanlarında uygulamalara sahip bulunmaktadır.

N-vinil karbazol ise, yüksek Tg camsı geçiş sıcaklığına sahip, fotoiletken karaktere sahip beyaz renkli kırılğan bir monomerdir. Oksietilenle N-süstitüe yapısı dışında hidrofobik karakter gösteren karbazol bileşikleri polianilin, polipirrol, politiyofen veya poliparafenilen gibi diğer iletken polimerler kadar yoğun incelenmemiş olsa da fotoiletken, elektrokromik ve biyosensör olarak şimdiden kullanım bulmaktadır.

Karanlıkta yalıtkan olan PNVCz UV radyasyonuna maruz kaldığında iletken karakter göstermektedir. PNVCz elektrodun, bir beyin hormonu olan, dopamin gibi maddelere karşı tersinir karaktere sahip bir sensör elektrot olması bu alanda çalışmalar yapılmasını sağlamıştır. Ancak, zayıf mekanik karaktere sahip olması nedeniyle PNVCz kaplı bulunduğu elektrot yüzeyinde tutunamamaktadır. Daha düşük Tg sıcaklığına sahip yapılarla kopolimerlerinin senteziyle Tg camsı geçiş sıcaklığı düşürülerek bu sorun giderilmeye çalışılmaktadır.

Bu çalışmada amacımız, farklı kullanım alanlarına ve karakterlere sahip bu yapılarının değişik mol oranlarındaki homo ve kopolimerlerinin senteziyle hem kendi kullanım alanlarındaki etkileşimleri iyileştirmek, hem de yeni kullanım alanları açmaktır.

Dioksan çözücünde AIBN başlatıcı kullanarak serbest radikal polimerizasyonu ile sentezlenen IA, AA ve NVCZ'ün homo ve kopolimerleri ,hem ilk defa kopolimerlerinin yapılması hem de sentez koşullarının yeni uygulama bulması ve yukarıda da bahsedilen farklı kullanım alanlarına sahip olması geniş bir uygulama alanı sağlamaktadır.

Bir geçiş metali olan ve immünolojik uygulamaları bulunan bakır ile polimer-metal kompleksleri oluşturularak, hem tek başına, hem de bakır varlığında, döngülü voltamogram (CV) ile elektroanalitik karakterizasyonu yapılmıştır.

Ayrıca, elde edilen ürünlerin FT-IR ve DSC ile karakterizasyonu yapılmış ve viskozimetrik yöntemle molekül ağırlıkları belirlenmiştir.

2. TEORİK KISIM

2.1. Polielektrolitler

Polimer zincirine iyonik grupların bağlanmasıyla hem elektrolit hem de polimer karakteri gösteren ürünler elde edilir [1]. Poli(etilen sülfonik asit) sentetik polielektrolitlerin tipik bir örneği olarak gösterilebilir ve her yenilenen biriminde yüksek iyonlaşma özelliği gösteren sülfonik asit grubu taşıyan polietilen türevi bir madde olarak tanımlanabilir [2]. Polielektrolitlerin çözeltileri yüksek iletkenlik gösterir ve yapılan termodinamik ölçümler iyonik disosiyasyonu destekleyecek doğrultudadır [1]. Polielektrolit üzerindeki yükler alabileceği en yüksek değere ulaşıyorsa, bu makromoleküller, düşük molekül ağırlıklı elektrolitlere benzer bir tanımlama ile, kuvvetli polielektrolitler, diğer durumda ise zayıf polielektrolitler olarak adlandırılırlar. Zincir üzerindeki elektrolit gruplar farklı olsa da yükler çoğunlukla aynı işaretlidir. Ayrıca, yüklü gruplar içeren polielektrolitler de vardır veya sentezlenebilir.

Çözelti içindeki yüklü polielektrolite iyon sayısı kadar zıt yüklü ve düşük molekül ağırlıklı (DMA) iyon eşlik eder. Bu iyonlara ise karşıt iyon (counterion) adı verilir. Polielektrolit çözeltisine (DMA) elektrolitlerin eklenmesi durumunda, ortamda farklı türlerde karşıt iyon veya makromolekül zincirinin yüküyle aynı işarete sahip eşiyonlar (coion) bulunabilir [3].

Tablo 2.1. Polielektrolitlere örnekler

Polimer	Kısaltma	Yapı	tanım
Poli(akrilik Asit)	PAA	-CH ₂ -CH(COOH)-	zayıf asit
Poli(metakrilik asit)	PMA	-CH ₂ -CH(CH ₂)(COOH)-	zayıf asit
Poli(etilensulfonik asit)	PESA	-CH ₂ -CH(SO ₃ H)-	kuvvetli asit
Poli(vinil amin)	PVAm	-CH ₂ -CH(NH ₂)-	kuvvetli baz

Karşıt yükleri eşdeğer büyüklükte olan sodyum klorür gibi basit bir elektrolitin aksine polielektrolitler, yüklü grupların kimyasal bağlarla birleştirildiği makroiyonlardan oluşurlar. Bu makroiyonlara bağlı iyonik grupların kendi

aralarındaki ve zıt yüklü iyonlarla olan etkileşimlerinden kaynaklanır. Polielektrolitlerin seyreltik çözeltilerdeki konfigürasyonu, yüklü gruplar arasındaki elektrostatik itme nedeniyle genişleyebilir. Konfigürasyondaki bu genişlemenin sonucunda intrinsik viskozitede büyük artışlar olur [4].

Fuoss ve çalışma arkadaşları poli(4-vinil piridin)'i butil bromür ile kuaternize edip katyonik bir polielektrolit hazırladılar. Oluşan ürün, bir sübstitüent ve her aromatik halkanın para pozisyonunda pozitif yük taşıyan, bir polistiren türevidir. Bu ürün, kuaternize amonyum iyonunun bromür iyonunu sadece elektrostatik kuvvetler ile tuttuğu çok kuvvetli bir elektrolittir. Monomerik butil piridinyum bromür ise yüksek dielektrik sabitli ortamlarda tamamen iyonlaşır [1].

Polielektrolitler farklı şekillerde sınıflandırılabilir. Nötral makromoleküller için olduğu gibi, doğal makromoleküller (örneğin: DNA), sentetik makromoleküller (örneğin: PAA) ve kimyasal değişime uğramış biyopolimerler (örneğin: karboksimetilselüloz) olmak üzere üçe ayırmak mümkündür. Ayrıca, doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı zincirler (örneğin: ağ yapılı polielektrolitler) şeklinde de sınıflandırılabilirler. Diğer taraftan, homo ve kopolimer olarak da ayrılabilirler. Öte yandan, sınıflandırma elektrokimyasal düşüncelere de dayandırılabilir. Nötral makromoleküller, $-\text{COOH}$, SO_3H gibi nötral elektrolit gruplar taşıyan ve $(-)$ yüklü poliiyonlara ve $(+)$ yüklü protonlara, H^+ ayrışabilen poliasitler ve $-\text{NH}_2$ gibi proton bağlayabilen ve $(+)$ yüklü poliiyonlar yani polikasyonlar verebilen nötral elektrolit gruplu polibazlar ile örneklenebilir. Poliamfolitler ise hem asidik hem de bazik gruplar taşıyan, düşük pH'da $(+)$ ve yüksek pH'da ise $(-)$ yüklü olan makromoleküllerdir. $(+)$ ve $(-)$ yüklerin eşit sayıda olduğu izoelektrik pH'da ise nötraldirler.

Elektrostatik doğalarından ötürü polielektrolitler genellikle suda çözünürler. Ayrıca doğal polielektrolitlerin sulu ortamda bulunması da kimyasal çalışmaları da sulu ortama yönlendirmiştir.

Poliakrilik asit, model bileşiği olan propiyonik asite benzer şekilde, dioksan ve dimetilformamid gibi temel organik çözücülerde çözünür. Bu çözücülerde karboksilik asit grupları iyonlaşmaz ve çözeltileri de nötral polimerlerin gösterdiğine benzer fizikokimyasal özellik gösterir. Öte yandan, poli(akrilik asit)'in çözeltisine

kuvvetli bir baz ekleyerek elde edilmiş, poliakrilat anyonu içeren sulu çözeltiler yüklü makroiyonlar içeren çözeltilerin belirgin özelliklerini gösterir [4].

Sonsuz seyreltiklikteki bir çözücünde bulunan polielektrolit molekülünün çapraz bağlı polielektrolit jelinin mikroskobik yapısına sahip olduğu düşünülebilir. Buna göre polielektrolit molekülü çözelti içinde şişmiş bir polielektrolit görüntüsü verir ki bu yüksüz bir polimer molekülüyle onun çapraz bağlı şişmiş yapısı arasındaki ilişkiyle özdeşdir. Kalitatif olarak, polimer zincir yapısının kısıtlayıcı etkisini gidermek amacıyla, bu yapıyı hayali elastik bir zar olarak düşünürsek polimer üniteleri (bazıları yüklü olarak) bu zarın içine yerleşmiş olurlar. Katyonik bir polielektroliti ele alırsak, polielektrolit boyunca dizilen ve pozitif yüklü gruplarla ortaklaşan karşıt gruplar yani, hareketli karşıt iyonlar hayali zardan çözücü ortamına yönelirler. Böylelikle molekül ortamında net bir pozitif yük oluşur. Yaratılan molekül içi potansiyel artışı ise daha fazla anyon kaybını engeller. Denge haline ulaşılan potansiyel molekülün içinde ve dışındaki konsantrasyonlar arasındaki farkın destekleneceği sınır noktasıdır. Nötrallite koşulunun çözeltideki doğrusal moleküle uygulanması yani, moleküldeki (+) yükün fazlasının toplam yüke kıyasla ihmal edilebilir olması durumunda sorun zarın iki yanındaki Donnan dengesine indirgenir. Polielektrolite ait olan hareketli karşıt iyonlar polielektrolit jellerinde görüldenden çok daha yüksek değerlere ulaşan bir osmotik basınç uygular. Polimer molekülünün iyonizasyonu yapının genişlemesiyle sonuçlanır. Ortama tuz ilavesi molekülün ve dış ortamın iyon konsantrasyonunda bir dengelenme sağlar. Bu da osmotik basınca bağlı genişlemenin azalmasına sebep olur.

Sadece polimer molekülüne ait karşıt iyonların çözeltiye geçmesiyle oluşan pozitif yüklerin yarattığı elektrostatik itmenin genişlemeye neden olduğunu düşünmek hatalı olur. Moleküldeki hareketli iyonların yarattığı osmotik basıncın molekül çevresi ile dengeye geldiğindeki elektrostatik itme kuvvetine eşit olması gerektiği unutulmamalıdır.

Seyreltik polielektrolit çözeltilerinin viskozitelerinin konsantrasyona bağlılığı iyonik olmayan polimerlerden farklıdır. İyonik olmayan polimerlerde indirgenmiş viskozite artan konsantrasyonla artarken polielektrolit çözeltilerinin intrinsik viskozitesi seyrelmeyle ani bir artış gösterir. Polimer konsantrasyonunun %1'ler civarında olduğu bir çözeltide moleküller birbirlerine çok yakındır ve genişleyemez.

Viskoziteleri de olağan sınırlardadır. Çözeltinin seyreltilmesiyle karşıt iyonlar molekülden uzaklaşır ve polimer zincirinde bir net yük oluşur. Bu ise molekülün genişlemesine neden olur. Sonsuz seyreltikliğe getirilmesi durumunda hareketli iyonlarının büyük kısmını yitirmiş olan zincir tümüyle açılır (fully extended chain) ve sonsuz seyreltiklikte Gaussian yaklaşımı geçersiz olur [5]. Ancak Fuoss bu sorunu ampirik bir ilişkiyle (2.1) ortaya koymuştur [6]:

$$\eta_{sp} / c = A / (1 + B c^{1/2}) \quad (2.1)$$

η_{sp} / c^{-1} in $c^{1/2}$ ile grafiği doğrusal değişim gösterir. Konsantrasyonun 0 olduğu nokta olan A ise intrinsik viskoziteye eşittir. A'nın değerleri, moleküller tamamen genişlediğindeki (rod shape) durumunda, yani $\alpha = 2$ durumuna yaklaşıldıkça artar [1,7-9]. Ortama tuz eklenmesi ile, moleküldeki hareketli iyonların kaybı giderilir. Bu ise intrinsik viskozitedeki artışı durdurur [1].

2.1.1. Akrilik Asit(AA) ve Poli(akrilik Asit) (PAA)

Akrilik asit (propenoik asit) 1843 yılında gliserinin yüksek sıcaklıktaki parçalanma ürünü olan akrolein'in havayla oksidasyonu sonucu elde edilir [10].

AA monomeri 13,5 °C 'da eriyen nispeten kuvvetli bir karboksilik asitidir [11,12]. şiddetli polimerizasyonu nedeniyle kontrolsüz donma ve erimesinden sakınmak gerekir. Yüksek sıcaklıklarda dimer oluşumu uzun süreli depolamalarda ürünün kalitesini azaltır. İnhibitörün katı ve sıvıda eş dağılmaması eritirken dikkat etmemizi gerektirir. Sıvı fazda oluşacak bir inhibitör azlığı polimerleşmeye sebep olabilir. Bu nedenle sıvı halde muhafaza edilmelidir. Donma durumunda ise, erime tümüyle gerçekleşmeden kullanılmamalıdır. İçerdiği inhibitörler dimerleşmeye mani olmaz, fakat düşük sıcaklıklarda saklamak dimerleşmeyi minimuma indirir [13,14]. AA, toksik bir maddedir, sıvı halde korozif etki gösterir ve kısa sürede deri dokusunu parçalar [12].

Doğrusal PAA'ler diğer vinil monomerleri için kullanılan serbest-radikal başlatıcı sistemleri ile sentezlenebilirler [15].

Sudaki çözeltileri persülfat-bisülfat, persülfat-formaldehit sülfoksilat, persülfat-metal iyonu gibi redoks başlatıcılar eşliğinde 50-70°C arası sıcaklıklarda polimerleştirilirler [15].

Küçük ölçekli bulk polimerizasyonları AIBN başlatıcı eşliğinde 50°C'da 48 saatte gerçekleşir [15].

AA'in susuz ortamdaki polimerizasyonu benzen gibi monomeri çözebilen çözücülerde BPO ve AIBN gibi başlatıcılar eşliğinde gerçekleştirilir. Oluşan polimer benzende çöker [16].

Toluen, hekzan veya hidrokarbon karışımları gibi hidrofobik çözücülerde dispers edilmiş sulu monomerin emülsiyon ve süspansiyon polimerizasyonları da diğer uygulanan polimerizasyon yöntemleridir [17,18].

Akrilik asitin hem su hem de organik çözücülerde çözünüyor olması yapılan kopolimerizasyon uygulamalarının alanını arttırmaktadır. Sentez ve kurutma sırasında oluşabilecek anhidrit bağlarının kaçınılabildiği, yani ürün çapraz bağlı olmadığı koşullarda PAA suda çözünür. Ayrıca dioksan, dimetilformamit, etanol, metanol ve izopropil alkolde çözünürken aseton, dietileter, benzen ve alifatik hidrokarbonlarda çökmektedir [19]. PAA'in çözünürlüğü derişime, sıcaklığa, molekül ağırlığına ve nötralizasyon derecesine bağlıdır. PAA'in sudaki çözünürlüğü, sıcaklık düştükçe azalır [20]. Tuzlar veya mineral asitler ilave edilmedikçe tam çökme sağlanamaz [21]. PAA'in dioksan'daki çözünürlüğü artan sıcaklıkla azalır. Kısmen nötralize haldeki PAA'in çözünürlüğü molekül ağırlığı arttıkça (134.000-800.000) azalır. Kritik çözelti sıcaklığı T_c 'yi $1/M^{1/2}$ 'ye karşı grafiğe geçirerek elde edilen $1/M^{1/2} = 0$ değeri θ sıcaklığına karşılık gelir. PAA'in dioksan'daki θ sıcaklığı 30°C'dur [22].

PAA şekil verilemeyen kırılğan bir katıdır. 106°C'deki T_g , camsı geçiş sıcaklığı [23] anhidrit oluşumu veya tuz ilavesiyle arttırılır. PAA'in polimer ve kopolimerleri madencilik, tekstil, kozmetik, kağıt imalatı, su arıtılması ve petrol endüstrisi gibi değişik alanlarda kullanım bulmaktadır. Bu kullanımlar polimerin karşıt iyonlar veya yüklü taneciklerle etkileşiminden kaynaklanır [24].

Çapraz bağlı AA polimerleri sulfonik asitli grupla iyon değiştiricilerin yerine kullanım alanı bulurlar [15].

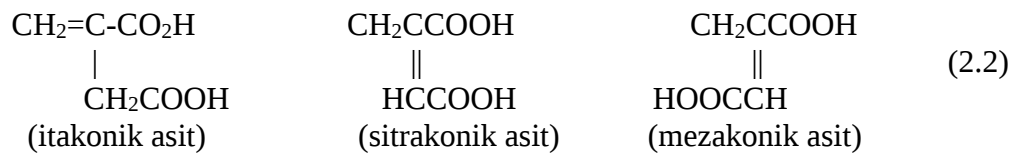
PAA'in bir diğer kullanım alanı da çimentonun sudaki dağılmasını iyileştirmek ve betondaki su miktarını optimumda tutarak sağlamlığı arttırmaktadır [15].

Akrilik asit polimerleri yapıştırıcı sanayisinde geniş olarak kullanım bulurlar. Ayrıca güvenlik camlarını daha dayanıklı hale getirmek için cam ara yüzeyine kaplanan plastik tabakada komonomer olarak kullanılır [15].

2.1.2. İtakonik Asit (IA) ve Poli(itakonik asit) (PIA)

Kimyasal sentezi ilk kez Baup tarafından, sitrik asitin asidin pirolizi ve ardından anhidritinin hidroliziyle elde edilmiştir [25]. Daha sonraları propargil klorür, karbon monoksit, nikel karbonil ve su kullanılarak elde edildi. Ancak hiçbiri ticari açıdan mantar fermentasyonuyla gerçekleşen eldesi kadar başarılı olmamıştır.

İtakonik asit (IA, OECD ismi : metilen butandioik asit; diğer isimleri: 2-metilen süksinik asit, 3-karboksi 3-butanoik asit, propilendikarboksilik asit) beyaz kristal formunda karboksil gruplarından biri metilene bağlı doymamış bir dikarboksilli asittir. IA'i disubstitue akrilik veya metakrilik asit olarak düşünülebilir. Sitrakonik ve mezakonik asit olmak üzere iki izomeri vardır ve itakonik asit ve izomerleri belirli koşullarda aynı denge karışımında birbirlerine dönüşebilirler (2.2).



Asit, ntrl ve yarı bazik ortamlarda normal sıcaklıklarda kararlı bir yapıya sahiptir.

2.1.2.1. Polimerizasyon

İtakonik asit türevlerine polimerizasyon tekniklerinin çoğu uygulanabilmektedir. Esterleri ktle (bulk), süspansiyon ve emülsiyon yöntemleri ile polimerleştirilebilir.

Asidin yüksek erime sıcaklığı ve erime noktası üzerinde izomerleşmesi emülsiyon ve çözelti yöntemlerinin kullanımını kısıtlar.

Daha düşük sıcaklıkta eriyen anhidrit ve monoesterleri ise eriyik halinde polimerleştirilebilirler.

Hidrokinon ile monometil eteri ve hava inhibitör etkisi göstermektedir.

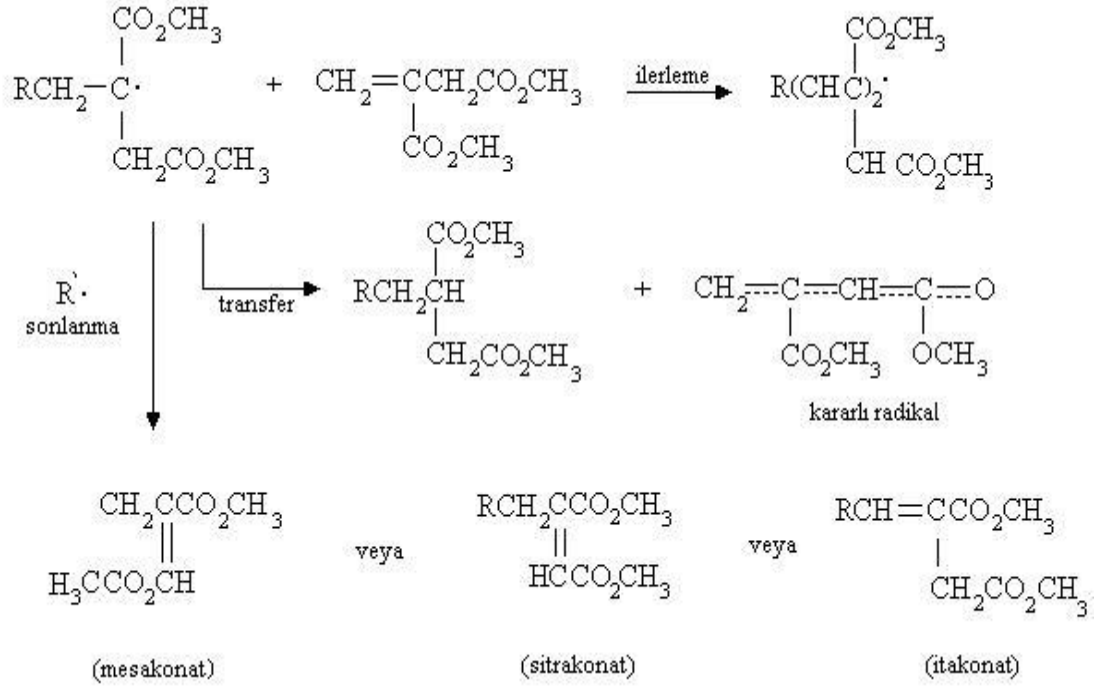
Serbest radikal polimerizasyonlarında başlatıcı olarak farklı termal kararlılıklara sahip peroksitler kullanılır. İzopropil peroksidikarbonat kullanımıyla benzoil peroksit veya di-t-bütil peroksit göre daha düşük reaksiyon sıcaklığında daha yüksek molekül ağırlıklı ürünler elde edilir.

Di-terciyer bütil peroksit başlatıcısı ile 120°C'de sentezlenen poli(dimetil itakonat)'ın IR analizinde doymamış yapının varlığı gözlenmiştir. Bunun orantısız sonlanma veya monomere zincir transferinden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Hava ortamında hidrojen peroksit ile veya 150°C'da ısıtılması ile di-n-bütil itakonat'ın düşük molekül ağırlıklı ürün verdiği gözlenmektedir [26]. AIBN susuz ortamda etkin bir başlatıcıdır. Persülfat tuzları ise sulu çözeltilerdeki itakonik asitin veya emülsiyon ortamındaki polimerizasyonunda kullanılır. Co⁶⁰ kaynaklı [27] γ ışını kullanımı ile dimetil itakonat'ın homopolimerizasyonu veya Van de Graaff [28] jeneratörü kullanarak 2 meV elektron gönderimi ile itakonik asitin naylona aşılması radyasyonla başlatılan polimerizasyonlara birer örnektir. % 0,1 hidrokinon içeren di-n-bütil itakonat'ın borosilikat cam haznesindeki çözeltisine ortam sıcaklığında UV uygulanması durumunda 90 saat sonra intrinsik viskozitesi 0,33 dLg⁻¹ olan %50 verimli bir polimerizasyon gerçekleştirilmiştir [29]. Aynı miktarda örnek karanlık bir ortamda 100°C'da iki hafta bekletilmesi durumunda ise hiçbir termal polimerizasyon gözlenmemiştir [30].

İtakonik asit polimerlerinin molekül ağırlığı hesabında mutlak bir yöntemin kullanıldığı rapor edilmemiştir. Aynı koşullarda hazırlanmış dimetil itakonat ve metil metakrilat polimerlerinin intrinsik viskozitelerinin kıyaslanması durumunda, itakonat polimerlerinin daha düşük molekül ağırlığına sahip oldukları bulunmuştur. Kararlı radikallerin oluşumu ile monomere zincir transferi [31-34], ilerleme aşamasındaki

sterik etki [32,34] veya her ikisi birden itakonat polimerlerinin molekül ağırlığını ve oluşum hızını azaltmaktadır (şekil2.1).

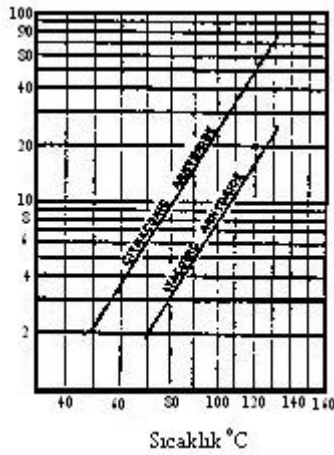


Şekil 2.1. İtakonatin monomere katılma reaksiyonu.

Düşük hız ve molekül ağırlıklarının en önemli sebebi monomere zincir transferidir. Büyüyen polimerik itakonik asit radikalleri, karbonil fonksiyonel grubuna bitişik olan metilenik hidrojenlere sahiptirler. Metakrilat durumunda söz konusu olmayan böyle bir etki orantısız sonlanma hızını belirler ve sonuçta polimerde uç grup olarak itakonat kadar mezakonat ve sitrakonat gruplarının da bulunmasına yol açar.

İtakonik asitin sudaki homopolimerizasyonu potasyum persülfat (KPS) başlatıcısı ile gerçekleştirilir [29,31-33]. Reaksiyona girmeyen monomerik asidin iyodimetrik analizinden 35-45 saatte %85-90 dönüşüme ulaşıldığı belirlenebilir. Geride kalan %5,5-10'luk monomerin polimere dönüşümü zor olmaktadır. PH 2,3-3,8'e yükseldikçe homopolimerizasyon hızı sabit kalır. Bazikliğin daha da artmasıyla reaksiyon hızı giderek daha fazla yavaşlar ve pH=9'a ulaşıldığında polimerizasyon durur. PH arttıkça değişen asit, mono ve dianyon miktarlarının polimerizasyon hızlarıyla kıyaslanmasından, dianyonun homopolimerleşmediği, asit ve monoanyonun ise benzer reaktivliklere sahip oldukları gözlenir [34]. Suda sentezlenmiş PIA'in sudaki %0,5-1,0 konsantrasyondaki çözeltilerinin indirgenmiş viskoziteleri 0,1-0,5 dL/g aralığındadır. İtakonik anhidrit, monometil veya monobütül

itakonatin çözelti polimerizasyonu itakonik asidin çözeltideki hız ve indirgenmiş viskozitelerine benzerlik gösterir [32,35,36]. Eriyik anhidrit ve düşük monoesterlerin bulk polimerizasyonu ve monobutil itakonatin emülsiyon polimerizasyonu ise çözeltideki reaksiyonlarından daha hızlı ve daha yüksek molekül ağırlıklı ürünler verirler. 100°C'ün üzerindeki sıcaklıklarda anhidrit ve monoesterlerin yan reaksiyon olasılığı artar. Çok düşük itakonik anhidrit miktarlarında bile, 90°C'e ulaşıldığında itakonik anhidritin sitrakonik anhidrite izomerizasyonu başlar ve 100°C'e ulaşıldığında daha hızlı ilerler [37]. Dönüşüme neden olan maddelerin ortamdan uzaklaştırılmasıyla 130°C'e kadar çıkılabilir (şekil2.2.).



Şekil 2.2. Sitrakonik anhidrit ve itakonik anhidritin buhar basıncı (mm Hg)-Sıcaklık değişim grafiği.

Eriyik halindeki itakonik anhidrit 70-90°C'da termal polimerizasyona uğrar. İtakonik anhidritin γ -ışını ile başlatılan katı haldeki polimerizasyonu yüksek indirgenmiş viskoziteli ürünler verir. Uygulanan radyasyon süresinin uzaması durumunda molekül ağırlığında belirgin bir düşüş olur. Eşit ağırlıkta sitrakonik ve itakonik anhidrit karışımının radyasyon ile başlatılan polimerizasyonu başarısızlıkla sonuçlanmıştır. Bu sitrakonik anhidritin itakonik anhidritin polimerizasyonunu önlemesinden ileri gelmektedir.

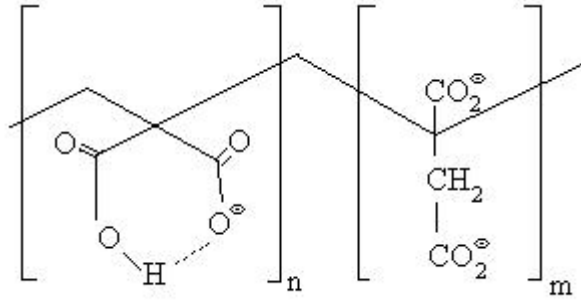
İlerleme aşamasında rezonans ile kararlı kılınmış radikaller üreten akrilik asit veya metakrilik asit gibi bazı monomerlerin, %25-30 veya daha fazla oranda, itakonik asitin kopolimerizasyonunda kullanılması durumunda homopolimerizasyona göre daha yüksek hızlar ve yüksek molekül ağırlıklı ürünler elde edilir. Akonitik asit,

bütadien stiren, akrilonitril, akrilamid, metil ve etil metakrilat ile yüksek miktarda itakonik asit içeren kopolimerler de sentezlenmiştir [31,33,38-44].

Düşük miktarda itakonik asit akrilik ve metakrilik ester, stiren butadien, viniliden klorür ve asetonitril gibi monomerler ile emülsiyon sistemleri ile kopolimerleştirilmiştir [45-49]. İtakonik asitin sudaki yüksek fakat organik çözücülerdeki düşük çözünürlüğü polimere katkıda bulunacak asit miktarında bir azalmaya neden olur. Bunun sebebi akrilik ve metakrilik asite göre daha asidik olan itakonik asit aynı pH değerinde daha fazla iyonize haldedir ve bu durumda misel veya polimer taneciklerine difüzlenmek yerine su fazında kalmayı tercih eder. Organik çözücülerde daha fazla çözünürlüğe sahip olan monoesterler emülsiyon polimerizasyonunda daha verimli sonuç verirler.

İtakonik asitin rezonans ile kararlı kılınan radikallere sahip monomerler ile kopolimer oluşturma eğilimi daha fazladır. Örneğin stiren ve akrilikler, itakonik polimerlerine, vinil asetat veya klorürlerden daha hızlı katılırlar. İyonlaşmanın suya göre daha düşük olduğu susuz ortamlarda ve tamponlanmış çözeltilerdeki itakonik asit veya monoesterlerin kopolimerizasyonundaki monomer reaktivite oranları incelenmiştir. İtakonik asit ve akrilonitrilin çözelti kopolimerizasyonu sırasındaki pH'ın polimerin hem hızını hem de bileşimini etkilediği görülmüştür [41]. Monomer karışımındaki mol kesri 0,5'in altında olan itakonik asitin polimerizasyonunda pH'daki artış polimerin oluşum hızını arttırırken polimer bileşimine giren itakonik asit miktarını azaltır. Homopolimerizasyonun aksine itakonik dianyonları polimere hızlıca katılırlar.

%49 oksijen ve %70 karboksilik asit grubu içeren poliitakonik asit su, alkol ve dioksan gibi polar çözücülerde çözünmektedir. Sodyum ve potasyum tuzları çözünürlüğü arttırırken aşırı miktarda sodyum iyonunun varlığı azaltmaktadır. PIA'nın kantitatif analizi için bazla titrasyonundan elde edilen pH-%nötralizasyon eğrisi teorik dönüm noktasında keskin bir değişim göstermemektedir. Bu durumun polielektrolit etkinin ötesinde, yarı nötralize hidrojen bağlı yinelenen birimlerin [50] varlığından kaynaklandığı düşünülmektedir (şekil 2.3.).



Şekil 2.3. İtakonik asitin dimerizasyonu

2.1.2.2. Uygulama Alanları [51]

Polimerleştirilmiş IA'in metil, etil ve vinil esterleri plastik, yapıştırıcı, elastomer ve kaplamalarda kullanılır. IA'in kopolimerleri mükemmel bir direnç ve esneklik gösteren kauçuğumsu reçineler ve elektrik yalıtımı yüksek olan suya dayanıklı kaplamaları oluşturur. %1-5 IA içeren stiren-bütadien latisleri yüksek yapışkanlık gösterirler, halı tabanları ve kağıt kaplamada kullanılırlar.

IA emülsiyon boyalarında, polimerin yapışkanlığını arttırmakta kullanılır. Düşük miktarlarda (<%2) IA eklenmiş vinilidin klorür kaplayıcıların kağıda selofana ve özellikle de paketlenme ve fotoğrafçılıktaki poli(etilen tereftalat) filmlere yapışmasını artırır. Örneğin selofan film IA içeren bir polimer ile kaplanırsa, IA içermeyen film ile kaplanmamışa göre ısıya 3,5 kat daha dayanıklıdır.

Az miktarda IA içeren poliakrilonitril kopolimerlerinin boyayı tutması daha iyidir ve tekstil sanayisinde kullanılır.

PIA homopolimerlerinin alkali tuzlarının deterjan ayırıcılarda kullanımı önerilmektedir. Sülfolanmış PIA endüstriyel temizleyici olarak ve imidazolin türevi ise şampuanın aktif bileşenlerinden biri olarak kullanılmaktadır. Bu endüstriyel temizleyici ayrıca polyester reçinelerini, boya tabancalarını, duvar yazılarını, mürekkep lekelerini temizlemekte de kullanılır.

Sertliği , baskı direnci ve uzun ömürlü olmalarından ötürü IA monoesterleri dış yapıştırıcı ve dolgularında kullanılmaktadır.

2.2. Polimer-metal kompleksleri

Polimer bilimi, malzeme biliminin aktif bir disiplini olarak ortaya çıkmış ve ticari ürünler, mühendislik ve özellikle polimerler alanında dünyada yeni araştırma alanlarının yaratılmasına uyarıcı bir etkiye bulunmuştur.

Koordinasyon merkezlerine sahip organik bir polimerin bir metalle kompleks oluşturduğu polimer-metal kompleksleri de bu şekilde ortaya çıkmıştır ve çevre, kimya, metalürji ve malzeme birimlerinin bir arakesitini oluşturmaktadırlar.

Bir koordinasyon bileşiği merkezi bir atom veya iyon içeren ve bu merkezi atomun veya iyonun oksidasyon sayısının aşacak miktarda molekül veya iyonla bağ oluşturabilen bir bileşik olarak tanımlanabilirler. Merkezi metale veya iyonla koordinasyon veya koordine-kovalent bağ ile ve simetrik bir şekilde yönlendirilerek bağlanan bu gruplara ligand adı verilir. Uzun bir zaman boyunca koordinasyon bileşikleri ender rastlanan özel bir sınıf olarak ele alınırken giderek daha sık kullanım bulmaktadır.

Koordinasyon bileşikler kimyası günümüzde pek çok disiplinde yer alarak hızlı bir gelişme göstermiştir. Bu gelişimi ivmelendirici en büyük etki biyolojik uygulamalardan gelmiştir. Metal şelatlar canlıların kimyasındaki, klorofildeki Mg kompleksi ve hemoglobindeki Fe(II) kompleksi gibi pek çok yapıda önemli rol oynarlar [52]. Biyolojik öneme sahip çok sayıda metal-protein ve diğer metal komplekslerinin incelenmesine devam edilmektedir.

Biyoloji alanının dışında, koordinasyon bileşikler kimya endüstrisinde de temel bir rol oynarlar. Örneğin, 1963 yılında Almanya'daki Max Plank enstitüsünden K. Ziegler ve İtalya'daki Milan üniversitesinden G. Natta'ya alüminyum ve titanyum içeren yeni bir metal-kompleks katalizörü geliştirmelerinden dolayı ortak bir Nobel ödülü verildi. Bu katalizör polimer sentezinde bir devrim niteliği taşımıştır.

Koordinasyon kompleksleri üzerine yapılan araştırmalar heterojen sistemlerin, homojen sistemlere göre daha üstün ekonomik potansiyellere ve avantajlara sahip olduğunu göstermiştir. Yüksek molekül ağırlıklı polimer-metal kompleksleri güneş enerjisinin depolanmasında kullanılmaktadır. Güneş enerjisinin verimli kimyasal dönüşümü homojen sistemlerde zorlukla olmaktadır. Bunun için heterojen sistem

kullanan moleküler tasarımlar önem kazanmıştır. Polimerlerin oluşturduğu mikroheterojen ortamlardaki fotoreaksiyonlar üzerine önemli araştırmaların yapıldığı görülmektedir [53].

Metaloenzimler doğadaki polimer-metal komplekslerine bir örnek teşkil etmektedirler. Bunlar üç boyutlu bir yapıya sahip büyük bir protein molekülü tarafından sarılan metal iyonlarından oluşmaktadır. Yapısı belirlenmiş olan plastosiyanin [54] (mavi renkli bir bakır-protein bileşiği) metaloenzimlere tipik bir örnek olarak gösterilebilir. Plastosiyanindeki bakır iyonu metionin'in kükürt atomu ile koordinasyon oluşturacak şekilde bozulmuş tetrahedral yapı göstermektedir, bu ise düşük molekül ağırlıklı metal komplekslerinde rastlanmayan bir durumdur. Bu anormal koordinasyon özelliği ve protein molekülünün bakırın etrafında yarattığı hidrofobik çevre bakır iyonunun yaygın olmayan bir redoks özelliği göstermesine neden olur. Metaloenzimdeki protein sadece kimyasal yapıyı değiştirmekle kalmayıp polimer zincirinin konformasyonunun da değişmesiyle allosterik bir etkinin yaratılmasına neden olur. Metal iyonunu çevreleyen proteinin etkisine dikkat çekmek için sentetik polimer-metal komplekslerinin yapı ve katalitik aktiviteleri üzerine yoğun çalışmalar başlatıldı.

Polimer-metal komplekslerinin farklı uygulama alanları bilimadamlarının yoğun ilgisini çekmektedir. Organik sentezler [55], atık su işlemleri [56], hidrometalürji [57], polimer ilaç graftları [57], eser metallerin geri kazanımı [58], nükleer kimya [59] ve enzim modellemeleri [60,61] bu uygulamalara örnek olarak verilebilir.

Polimer-metal kompleksleri, metal iyonlarının bir koordinasyon bağı ile polimer ligandına bağlandığı, bir metal iyonu ile sentetik polimerden oluşur. Polimer ligandı ya koordine olabilen bir monomerin polimerizasyonu ya da koordinasyon yapabilen düşük moleküllü bir yapının polimerle kimyasal reaksiyona sokulması sonucu elde edilmiş azot, oksijen ve kükürt gibi bağ oluşturan atomlar içerir. Bunun sonucunda inorganik fonksiyonları olan organik bir polimer elde edilir. Metal atomunun eklenmesiyle polimer, düşük molekül ağırlıklı benzerlerinde görülmeyen, karakteristik bir katalitik özelliğe kavuşur. Gerçekten de, birçok sentetik polimer-metal kompleksinin ısıya dayanımlı yarıiletken ve biyomedikal potansiyellerine ek olarak yüksek katalitik etkinliğe de sahip oldukları bulunmuştur.

2.2.1. Polimer-metal komplekslerinin sınıflandırılması

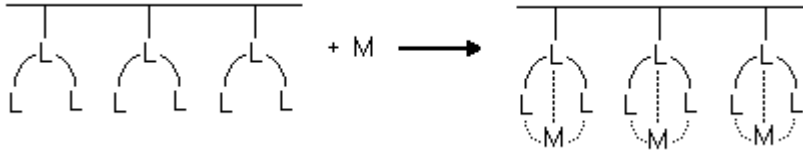
Polimer-metal kompleksleri, metalin işgal ettiği pozisyona göre, farklı gruplar altında toplanabilir. Bu pozisyonlar ise hazırlanma metodu ile belirlenir. Bu metodları genel olarak üç başlık altında toplayabiliriz. Bunlardan birincisi, polimer matriksine bağlı ligandın metal iyonu ile kompleksleşmesi, bir diğeri çok fonksiyonlu bir ligandın metal iyonu ile reaksiyonu ve son olarak da, metal içeren monomerlerin polimerizasyonudur.

2.2.2. Polimerik ligandın metal iyonu ile kompleksleşmesi

Şelat yapan polimerin analitik uygulamaları birçok faktöre bağlıdır. Metal iyonu suda hidrate iyon olarak veya başka anyonlarla kompleks oluşturmuş durumda bulunurlar. Kompleks oluşturan grupların şelat yapan polimere transfer etmeye çok az eğilimli veya hiç değildirler. Metal iyonunun ekstrakte edilebilmesi ya nötralleştirme ya da hidrasyon suyunun bir kısmının veya tamamının giderilmesiyle olmaktadır. Bu nedenle, metalin yapısı ekstraksiyon sistemlerinde büyük önem taşır. Bunun için yapılması gereken fonksiyonel grubun ve/veya elektron verici atomun çözeltideki metal iyonu ile kompleks oluşturma yeteneğine göre şelat yapan polimerleri sınıflandırmaktadır. Bu sınıflandırma kesin değildir ve deney şartlarına göre bazı polimerler birden fazla sınıfta yer alabilirler.

2.2.3. Sarkık metal kompleksleri

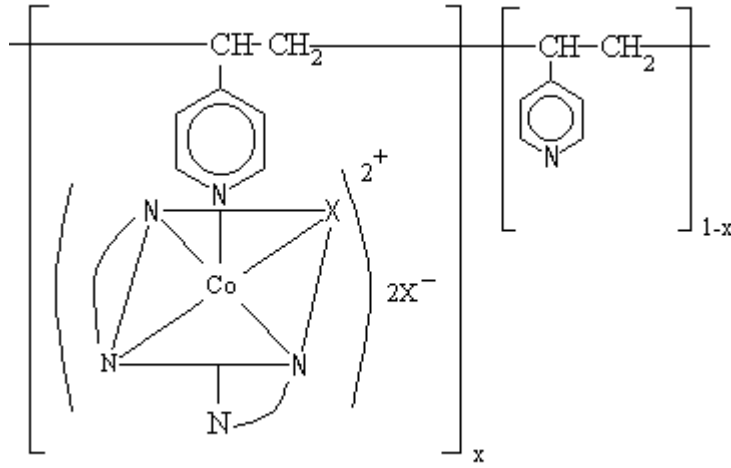
Sarkık metal komplekslerinde metal iyonu polimer zincirine asılı duran polimer ligand fonksiyonuna bağlanır. Ligandların şelatlaşma yeteneklerine bağlı olarak, sarkık kompleksler tek dişli veya çok dişli polimer metal-kompleksleri olarak sınıflandırılırlar. Tek dişli sarkık polimer-metal kompleksleri merkezi metal iyonunun, bir koordinasyon bağı başta kalmak üzere, merkezi metal iyonu düşük molekül ağırlıklı bir ligand tarafından maskelenen kararlı bir metal kompleksi veya bir metal iyonu tarafından oluşurlar. Bu tür komplekslerde polimer zincirinin etkisi açık bir şekilde görülmektedir ve çözünürlüğü azaltan çok az köprülü yapı içerdiğinden, suda veya organik çözücülerde çözünmüş halde bulunurlar.



Şekil 2.4. Tek dişli Ligand

Metal iyonu veya metal kompleksi ikiden fazla değişime uğrayabilen (labile) liganda sahip olsa bile, uygun reaksiyon koşullarında tek dişli bir kompleks oluşturulabilir

[62].

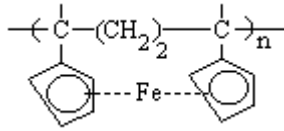


Şekil 2.5. Çok dişli Liganda bir örnek

Metal iyonu veya metal kompleksi ile polimer ligandı arasındaki reaksiyon ortamına metal veya metal kompleksinin fazlasının konması durumunda metal iyonunu ikinci değişime

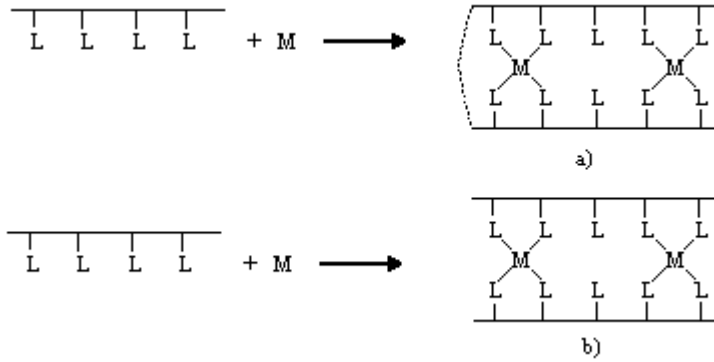
uğrayabilen (labil) ligandının süstitüsyon olasılığı azaltılmış ve sonucunda baskın olarak tek dişli bir yapının oluşması sağlanmış olur [63] (Şekil 2.4.). Şekil 2.5’de çok dişli ligandlar taşıyan bir polimerin verdiği polimer-metal kompleksinin yapısı görülmektedir.

Çok dişli ligandlar sıklıkla köprülü yapılar, kararlı metal kompleksleri oluştururlar (Şekil 2.6) [64].



Şekil 2.6. Çok dişli ligandların köprülü yapılarına bir örnek.

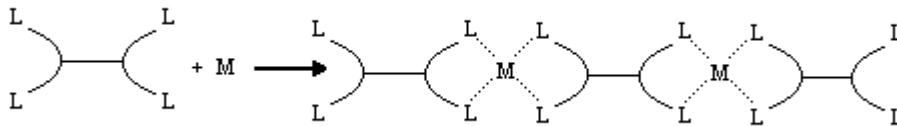
2.2.4. Molekül içi/moleküller arası köprülü polimer-metal kompleksleri



Şekil 2.7. Polimer içi ve polimerler arası şelat yapıları

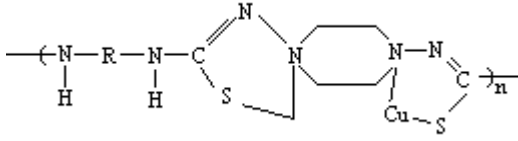
Polimer ligandı dört veya altı bağ yapabilen metal iyonu ile karıştırıldığında, şekil 2.7’de de gösterildiği şekilde, oluşan polimer-metal kompleksleri, polimer-içi veya polimerler arası şelat yapısında olabilir. Oluşan bu tür polimer-metal komplekslerindeki koordinasyon yapısı açık değildir ve molekül içi/ moleküller arası köprüleri birbirinden ayırdetmek zordur. Bu nedenle, polimer-metal komplekslerinin özelliklerini incelerken polimer etkisini açıklamak kolay değildir. Molekül içi polimer-metal kompleksleri bazen çözünmüş halde bulunabilirken inter polimer-metal kompleksleri, poli(akrilik asit)-Cu(II) komplekslerinde [64] olduğu gibi, doğrusal polimer-metal komplekslerinin çökmesiyle sonuçlanır.

Şekil 2.8. Çok fonksiyonlu ligandlar



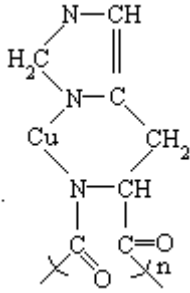
2.2.5. Çok fonksiyonlu ligandların metalle kompleksleşmesi

Proteinleri de kapsayan doğal polimerlere bağlanmış olan metaller çok sayıda enzimatik ve membran ilişkilerini etkiler. (Molekülün her iki ucunda çok fonksiyonlu ligandlara sahip olan düşük molekül ağırlıklı maddeler doğrusal bir polimer ağı oluştururlar. Polimer zinciri koordinasyon bağlarından oluşmuştur ve ligandlar köprü vazifesi görürler (şekil 2.8.). Bu tip koordinasyon polimeri oluşturabilen çok fonksiyonlu ligandlar, doğrusal koordinasyon oluşturan polimerler ve ağ yapılı koordinasyon veren polimerler (parke) olmak üzere, ikiye ayrılırlar [65].



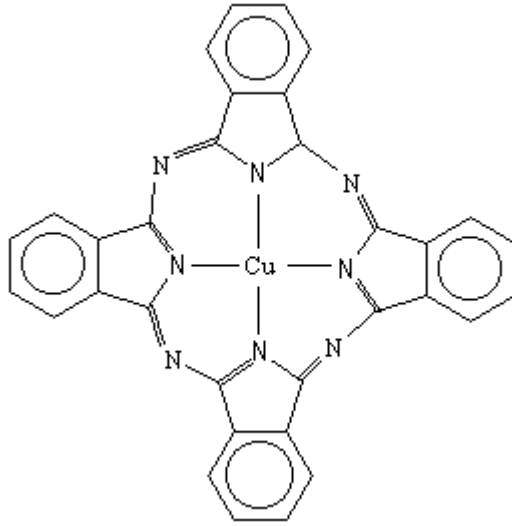
Şekil 2.9. Poli(tiyosemikarbazit)-bakır kompleksi

Doğrusal koordinasyon oluşturan polimerler iki çeşittir. İlk durumda, polimer zinciri iki fonksiyonlu ligand ve metal iyonundan oluşur. Buna, politiyosemikarbazit-bakır (Şekil 2.9.) kompleksi örnek olarak verilebilir [66,67]. Diğer durumda ise, basit bir bileşik veya iyon bir köprü gibi davranıp, poli(α -aminoasit)-bakır (Şekil 2.10.) kompleksindeki gibi, polimerik bir yapı oluşturur[68].



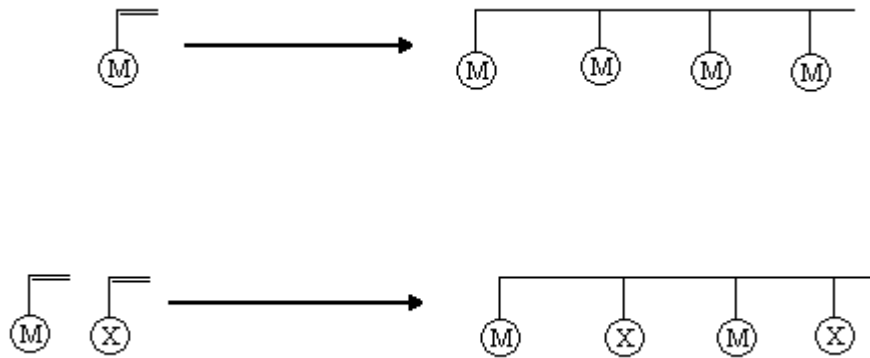
Şekil 2.10. Poli(ftalosiyano)-bakır kompleksi

Parke polimerler düzlemsel, metali tamamiyle saran organik makromoleküllerdir. Bu tip polimer-metal kompleksleri, ligandın iki fonksiyonlu grubu arasında template gerçekleşen bir reaksiyondur. Poliftalosiyano-bakır(II) (Şekil 2.11) ve poliporfirin-bakır(II) kompleksleri buna en bildik örneklerdir.



Şekil 2.11. Poliftalosiyenin-bakır(II) kompleksi

2.2.6. Metal içeren monomerin polimerizasyonu



Şekil 2.12. Metal içeren monomerin polimerizasyon reaksiyonu

Bu tip polimer-metal kompleksleri belirgin koordinasyon yapılarından tanınırlar. Radikal veya iyonik polimerizasyon ile yüksek molekül ağırlıklı bir polimer elde edilir (Şekil 2.12.). Metakrilat Co(III) amin kompleksleri ile metakrilatopentamin-Co(III) ve cis-dimetakrilat-tetramin-Co(III) perklorat oluşturmak için koordinasyon bağı yapabilirler. Bu polimer-metal komplekslerinin redoks başlatıcılarla, metakrilik asit ile homo ve kopolimerizasyonları yapılmıştır [69].

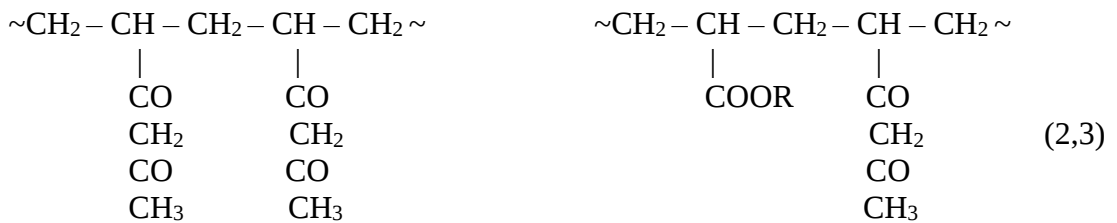
2.2.7. Makromolekül ligandlarının kompleks yapıya etkisi

Makromoleküler ligandlar düşük molekül ağırlıklı, kompleks oluşturabilen bileşikler kadar çeşitli olmasına karşın bu polimer ligandlardan sadece birkaçı yoğun olarak incelenmiştir. Bunlar: poliakrilik ve polimetakrilik asitler, poliketoesterler ve polidiketonlar, poliaminoasetik asitler, lineer veya makrosiklik poliesterler, polivinilpiridinler ve diğer azot içeren poliligandlar, kükürt ve fosfor içeren kompleks oluşturabilen polimerlerdir. Doğal polimerlerden ve selüloz tipi polisakaritler ve nükleik asitler en yoğun incelenenlerdir.

Fonksiyonel (kompleks oluşturabilen) grupları taşıyan ana zincirin yapı ve konformasyonu kadar, bu fonksiyonel grupların farklı karakteristiklere sahip olmaları ve makromoleküler bileşiklerin çok farklı yöntemlerle eldesi bile bu sistemlerin, yani makromoleküler ligandların benzer özellikler göstermelerine engel değildir. Bu durum kompleks oluşturu makromoleküllerin polifonksiyonel doğasından ileri gelir.

Makromolekül ligandının kompleks oluşturmadaki etkinliği sadece fonksiyonel grupların karakterine değil aynı zamanda bu grupların poliligand zincirindeki dağılımına da bağlıdır.

Bazı durumlarda, polimerik ligandlar (örneğin, polimetakriloilaseton, polivinilasetonilketon veya polivinilasetoasetat) (2.3) metal iyonları ile (örneğin nikel ile) kompleks oluştururken ligandların ancak %50'si kullanılır [70]. Nedeni sterik etkidir.

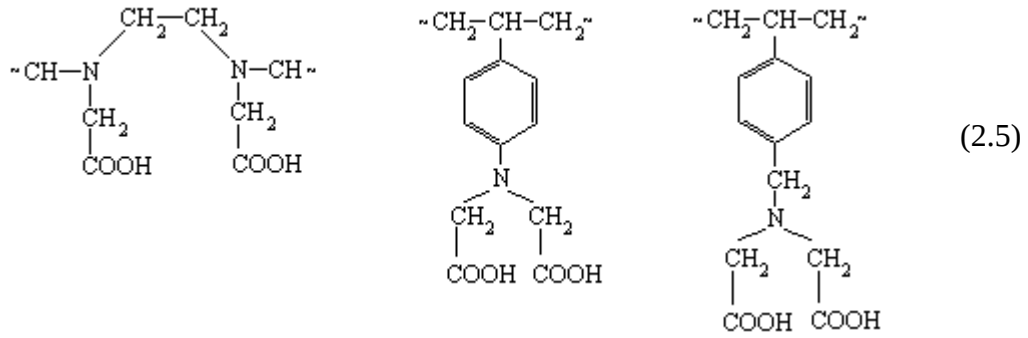


Kompleks oluşumundaki verim her monomerik ünitesinde fonksiyonel grup olmayan kopolimerler kullanılarak arttırılabilir. Poliketoesterlerde tüm fonksiyonel gruplar metal iyonu bağlayabilirler. Böyle durumlarda fonksiyonel grup aralarına metilen üniteleri yerleştirilerek ayrılırlar. Buna örnek olarak polidietilsebakat, polidietildekanoat ve polidietildodekanoat verilebilir [71](2.4).



$$n = 5, 6, 8, 10$$

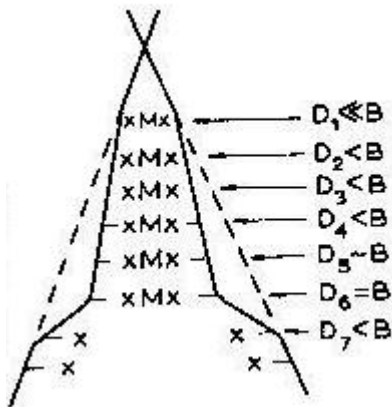
Makroligandların kompleks oluşturma yeteneği ana zincirin doğasına (bir polimerik alkan veya poliaromatik bileşik olması, veya polikondenzasyonla elde edilen polimerlerin ana zincirde heteroatomlar içermesi gibi) da bağlıdır. Poliiminoasetik asit, polimerik iminodiasetik asit (2.5) farklı polimerik matrislerdeki iminoasetik asit fonksiyonel gruplarına örnek verilebilir [72-74].



Makromolekül ligandların kompleksleşme gücü fonksiyonel grupların ana zincir üzerindeki bağlı konumlarına da bağlıdır. Aralarındaki mesafenin kısılmasıyla sterik etki artmakta ve kompleks oluşumu azalmaktadır [75].

Çözünmeyen makromoleküllerdeki kompleksleşme karakteri liganddaki çapraz bağ sayısına bağlı olarak da yoğun bir şekilde etkilenir [76]. Bu etkiyi Saldadze ve çalışma arkadaşları polivinilpiridin'in bakırla yaptığı kompleksleşmedeki renk değişiminden gözlemlemişlerdir [77]. Çapraz bağ yapan divinilbenzenin yüzdesinin dörtten on altıya çıkarıldığında renk maviden koyu yeşile doğru kaymaktadır. Bu renk değişimi düzlemsel koordinasyon yapısından tetrahedral yapıya geçişin bir kanıtıdır. Stereokimyadaki bu değişim makromolekül ile kompleks oluşurken artan sterik etkiden kaynaklanır ve aynı etki düşük molekül ağırlıklı koordinasyon bileşiklerinde de geçerlidir.

Bir makromolekül ligandındaki kompleks verici gruplar metal iyonu için uygun olan stereokimyadan farklı bir konformasyonda bulunabilirler. Makromolekül üzerindeki fonksiyonel gruplar istatistiksel bir sıraya göre dizilmişlerdir. Bunun sonucu olarak, kompleksleşmeye uygun olan ve olmayan konformasyonlar aynı anda yapıda bulunabilir. $M(n)$ iyonunun elektronik konfigürasyonuna uygun olabilecek yapının oluşumu ligandın en uygun konformasyona geçmesiyle sonuçlanır. Bu değişim büyük bir enerji kaybına ve ideal konformasyona göre, makromolekülün esnekliğinde bir azalmaya neden olur. Belli bir ligand-metal çiftinin koordinasyon bağ enerjisi sabit kalacağından, polimerik komplekslerin kararlılığı makromolekülün esnekliğine ve gösterebileceği konformasyon değişimlerine bağlı olacaktır. Bu özellikle çapraz bağlı çözünmeyen ligandlar, örneğin iyon değiştiriciler için doğru bir yorumdur. Bu tür ligandlar fazla esnek olmayan bir zincire ve sınırlı sayıda değişik konformasyona sahiptirler. Hering'e ait [78] şekil 2.13.'de sarkozin reçinesinin kompleks oluşturmadaki etkinliğini açıklamak için iki komşu polistiren zincirinin deformasyonu ve karşılık gelen kararlılıkta bir metal kompleksi oluşturmak için birbirinden uzaklaşması önerildi. Deformasyon değerleri (D) sıfırdan (ideal konformasyon) kompleksleşme enerjisini (B), daha fazla iyonun reaksiyona katılmasını engelleyen konformasyon) aşan değerlere kadar değişir. Bu kısıtlamalar sonucunda merkez metal iyonunun koordinatif doygunluğunda bir azalma olmaktadır. Bu durum koordinasyon merkezlerinde stereokimyasal bir bozunum ve makromoleküler kompleks kararlılığında bir azalmayla neticelenmektedir.

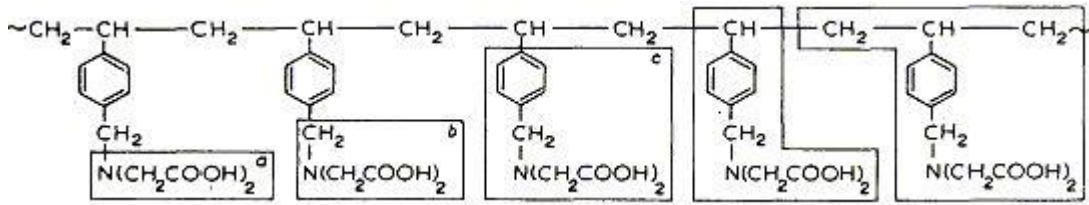


Şekil 2.13. Reçinenin deformasyon şeması

Bu örnekler, makromoleküler ligand zinciri boyunca yer alan kompleks veren grupların konformasyonlarını yani, uzaydaki konumları kadar, yan grupların varlığı

veya yokluğunun çözünür ve çözünmez kompleks oluşumunun etkinliği üzerindeki önemli etkileri gösterir.

Kompleks oluşturan maddelerin karakteristik özelliklerini incelerken bunların düşük molekül ağırlıklı örneklerini dikkate almak büyük önem taşımaktadır. Uygun bir analog maddenin (model bileşik) seçimi büyük önem taşımaktadır. Bu analog yapı makromolekülün en yakın birimine bağlı fonksiyonel grubu içermektedir ki hem elektronik hem de sterik faktörlerin polimer ve model bileşik üzerindeki etkileri birbiriyle örtüşsün. Buna bağlı olarak, az sayıda bileşik için uygun düşük molekül ağırlıklı analog önerilebilir. Örneğin, poliiminodiasetik asitte birçok olası model mevcuttur [78](Şekil 2.14.).



Şekil 2.14. Poli(iminodiasetik asit)'in yapısı

Ligandların pK₁ ve pK₂ asit disosiyasyon sabitlerini ve komplekslerin kararlılık sabitlerini (Tablo 2.2.) kıyasladığımızda zincir için hangi model yapının uygun olacağına karar vermenin ne kadar önemli olduğu görülür. Bundan dolayı, makromolekülün kompleksleşme karakterlerinin karşılaştırılmasında hangi düşük molekül ağırlıklı ligandların bize model olacağına kesin bir şekilde karar verilmesi önem taşır.

Tablo 2.2. Şekil 2.14'e göre K disosiyasyon sabiti değişimi

Poliligand kesiti	pK ₁	pK ₂	pK _{Cu(II)}	pK _{Ni(II)}
a iminodiasetik asit	2,54	9,12	10,55	8,26
b N-metilimidodiasetik asit	2,46	9,73	11,09	8,73
c N-benziliminodiasetik asit	2,36	9,02	10,29	7,97

2.2.8. Makromoleküler ligandlı komplekslerin yapısal karakteri

Metal atomundaki boş ve yarı dolu orbitallerin varlığının ve metal atomunun bu elektron eksikliğini ligandın fonksiyonel gruplarındaki elektron çiftleriyle karşılama

isteğinin ligand –metal bağ oluşumunu kontrol eden bir faktör olduğu bilinmektedir. Bu koşullar altında, kompleks oluşum süreci hem yüksek hem de düşük molekül ağırlıklı maddeler için benzerdir. Aralarındaki ana fark;metallerin çoğu düşük molekül ağırlıklı ligandlarla sp^3d^2 veya d^2sp^3 hibridizasyonu sonucu, altı koordinasyon bağlı komplekslerde ligandların oktahedral yapıda düzenlenmesi, d^2sp veya sp^3 hibridizasyonu sonucu dört koordinasyonlu bileşiklerde düzlemsel veya tetrahedral yapıların oluşması için kullanılırlar. Yüksek molekül ligandlarda ise, makromoleküllerin sahip olduğu spesifik özelliklerden dolayı metalin orbitallerinde boşluklar kalabilir. Düşük molekül ağırlıklı bileşiklerde arta kalan boş orbital yerleri çözücüyle,başka bir ligandla vs... bağ yapabilmektedir. Bunun sonucunda da makromoleküllerin kompleksleşme sabitlerinin, düşük molekül ağırlıklı analoglarıyla kıyaslandıklarında, daha düşük olması bir kural olarak kabul edilebilir. Benzer şekilde, çözünmeyen polimerler çözünebilen benzerlerine göre çok daha düşük kompleksleşme sabitlerine sahiptirler [79].

Buna karşın, Teyssie [80] oluşum sabiti $K = [ML_2] / [M][L]^2$ ve süstitüsyon sabiti $B = [ML_2][H] / [LH][M]$ değerlerini kullanarak, iki değerlikli iyonların polimerik metakrilikaseton ve düşük molekül ağırlıklı model bileşik, pivaloilaseton ile oluşturduğu komplekslerde sadece çok küçük değişimler olduğunu göstermiştir (Tablo 2.3.). Yine de makromoleküllerin oluşturduğu komplekslerin kararlılığının, fonksiyonel gruba bağlı kalmaksızın, düşük molekül ağırlıklı benzerlerine göre daha düşük olacağı bir kural olarak kabul edilmelidir [81].

Tablo 2.3. Poli(metakrilikaseton) ve monomeri pivaloilasetonun K oluşum ve B süstitüsyon sabiti değişimi

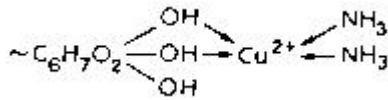
M(II)	LogK _{pol.}	LogB _{pol.}	LogK _{mon.}	LogB _{mon.}
Cu	22,8	-6,0	22,0	-5,0
Ni	17,4	-11,4	16,2	-10,8
Co	17,1	-11,7	15,8	-11,2
Mn	15,1	-13,7	13,4	-13,6

Pek çok kararlı koordinasyon merkezi oluşumuna oldukça fazla sayıda poliligand, iki fonksiyonel grubu aracılığı ile, iki değerlikli metal iyonu ile ML_2 yapısını verecek şekilde katılır. Hidrate iyonlar da $ML_2(H_2O)_n$ bileşimli merkezler oluşturur. Kompleksleşme proseslerinde kullanılan çözücüler $ML_2(H_2O)_nS_m$ tarzında merkezler oluşturmak için koordinasyon kürelerinde yer alabilirler. Düzlemsel

koordinasyon merkezleri oluşturması daha olası olan Cu^{2+} iyonları durumunda (d^9 konfigürasyonu) bu gereklilik söz konusu değildir. $\text{Ni(II)}(d^8)$, $\text{Co(II)}(d^7)$, $\text{Co(III)}(d^6)$, $\text{Mn(II)}(d^5)$, $\text{Mn(III)}(d^4)$ gibi, diğer geçiş metal iyonlarının oktahedral veya tetragonal yapıları ise koordinasyon merkezinin yapısında bir yumulmaya yol açar. Uygulamada ise bu metal iyonları polikompleks yapıyla bağ oluşturduğunda koordinasyon küresi reaksiyon karışımında bulunan her tür anyonu içerebilir.

Swensson ve Tornell [82] Zn(II) 'nın selüloz ksantojenatlarda oluşturduğu komplekslerin ana zincire bağlı fonksiyonel grupların uzaydaki farklı konumlanmalarına göre pek çok farklı koordinasyon merkezi oluşturabildiğini rapor etmiştir. Bu yönlenmeler termodinamik kararlılığı ve asitlere karşı reaktifliği etkileyip değiştirebilmektedir.

Selüloz karışık ligand kompleksleri verir. Farklı ligandlar içeren koordinasyon küresiyle, selüloz-bakır kompleksi oluşumu olasıdır [83] (şekil 2.15.). Kompleks oluşumunda ikincil C_2 ve C_3 hidroksilleri birincil hidroksillere tercih edilmektedir. Birincil hidroksiller iyonik bağ oluşumuna katılabilirler. Jayme [84] selülozun diğer geçiş metalleriyle de (Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) , vs....) benzeri yapılarda karışık kompleksler oluşturduğunu rapor etmiştir.



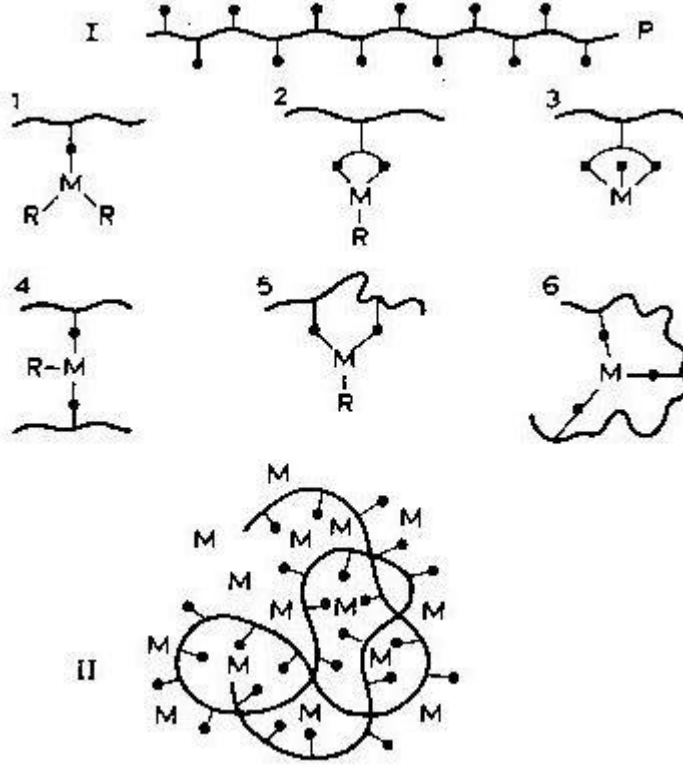
şekil 2.15. Selüloz –bakır kompleksi

Özetle, selüloz ve benzerleri koordinasyon veya iyonik bağlı kompleksler verebilmektedirler.

2.2.9. Makromoleküler kompleks oluşum prosesleri

Bugüne kadar kompleks oluşumunda polimere bağlı makroligand grupların etkisi anlaşılamamıştı. Kompleksleşme proseslerinin izole zincir birimlerinde meydana geldiği ve makroligandın birbirinden bağımsız bir dizi kompleks yapıcı gruptan meydana geldiği sanılmıştır. Hesaplamalar fonksiyonel grupların bir toplamı olarak düşünüldü. Bjerrum metodu ve bu metoddan geliştirilmiş diğerlerinde kompleks oluşum prosesi makromolekölü bağımsız fonksiyonel gruplarına metal iyonlarının

ardarda bağlanması olarak düşünülürdü. Oluşum fonksiyonu $\bar{n}$, bağ yapan grupların konsantrasyonunun toplam iyon konsantrasyonuna oranı, $f(K_i[L])$ ise, metal iyonu bağına bağlı fonksiyonel grup sayısı n ve kademeli oluşum sabiti K_i , $\bar{n}$ 'nın $-\log[L]$ 'ye karşı grafiği çizilerek bulunur. Kararlılık sabitlerinin makroligandın molekül ağırlığından bağımsız olduğu düşünüldü [85].



Şekil 2.16. Polimer-metal kompleks bağ türleri

Tolmachev [86] makromolekülleri kapsayan kompleks oluşum prosesini ele almak için alternatif bir metot ileri sürdü. Bu, makroligandların polimerik doğasına uygun bir metod idi ve öncelikle metal iyonu bağlı bireysel fonksiyonel grupların iç koordinasyon boğumları oluşturduğu düşünüldü. Daha sonra ise, bir tarafta iç koordinasyon boğumları ile sonuçlanan proses diğer tarafta ise tümüyle makrokompleksteki toplam kompleks oluşumu ele alındı (Şekil 2.16.) ve bu nedenle iki farklı kompleks oluşumu meydana geldiği öne sürüldü:

- (i.) K_m , koordinasyon düğümlerinin oluşum serbest enerjisini tanımlar. Kademeli kompleks oluşum sabitlerinin değerleri aynı makromolekül için boğumlara bağlı olarak değişir ve ayrıca molekül ağırlığına da bağlı olmalıdır.

- (ii.) K_p , molekülün tümüyle makrokompleks oluşumunun serbest enerjisini karakterize eder. Koordinasyon düğümlerinin makromoleküle kademeli katılımını tanımlar. Bu tarz bir yaklaşım protein moleküllerinin incelenmesinde kullanılmıştır [87,88].

Genel olarak makromolekül kompleks oluşumu karmaşık ve çeşitli yol ayrımları içeren bir prosesi gösterir. Ancak gerçekte ise bazı koordinasyon düğümleri baskındır. Makromoleküldeki konformasyonel değişimler sonucu oluşan yüksek yerel fonksiyonel grup konsantrasyonu ML_2 oluşumuna uygun kılar.

Konsantrasyon etkisi olarak adlandırılan bu durum ligandın makromoleküler doğasının fonksiyonel grupların reaktifliği üzerinde etkili olduğunu gösterir. Morawetz [89] konsantrasyon etkisini Cu(II)- polimetakrilizin çifti için incelemiştir. Bu etkiyle, polimer düşük molekül ağırlıklı model bileşiğin çözeltilerinde kompleks oluşumu gözlenmez. Bu olayı anlamak için, her akrilizin polimer molekülü, 22 üyeli halkalar oluşturmaya karşın, kompleksler oluşturan bir poliamino asit çözeltisi olarak düşünülmektedir. Cu(II) ile polidietildekanoat da 15 üyeli bir halkaya sahip çözünür bir kompleks oluştururken düşük molekül ağırlıklı kompleksler 5-6 atomlu yapılarla sınırlı kalmaktadırlar (konsantrasyon etkisi) (Şekil 2.17.) [90].



Şekil 2.17. Poli(dietildekanoat) ve Poli(metakrilizin)-bakır kompleksleri

Makromoleküler kompleks oluşumu, fonksiyonel grupların karşılıklı etkisi ele alındığında, indüksiyon etkisi, konfigürasyon, dispersiyon, hidrojen bağı, solvasyon (çözücü etkisi) ve süpermoleküler yapı oluşumu gibi etkileri de kapsayan bir prosestir. Fakat polimerik kompleks oluşturan sistemleri tanımlarken kullanılan denge sabitleri ortalama değerleri içerir.

Kompleks oluşumundaki elektrostatik etkiye ait ise çok fazla bilgi vardır. poli(metakrilik asit)'deki gibi, polimerik anyonun oluşum serbest enerjisindeki (deprotonlanma) değişim aktivite katsayılarındaki değişimlerden, iyon çiftlerinin

oluşumundan veya zıt yüklü iyonların bağlanmasından dolayı iyonizasyon dengesindeki bir kayma sonucudur.

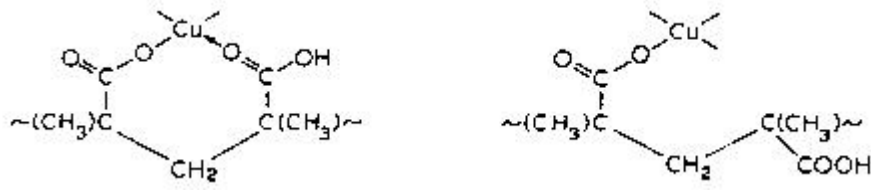
En basit durum, polimerik akrilik asitler veya polimerik (azot içeren) bazlardaki elektrostatik etkinin kompleks veren grupların itme veya çekmesinden kaynaklanmasıdır.

Leite ve çalışma arkadaşları [91,92], poli(metakrilik asit) çözeltilerinde tek ve iki çekirdekli Cu(II) kompleksleri oluşumunu, nötralizasyon derecesini kullanarak tanımladılar (2.6):

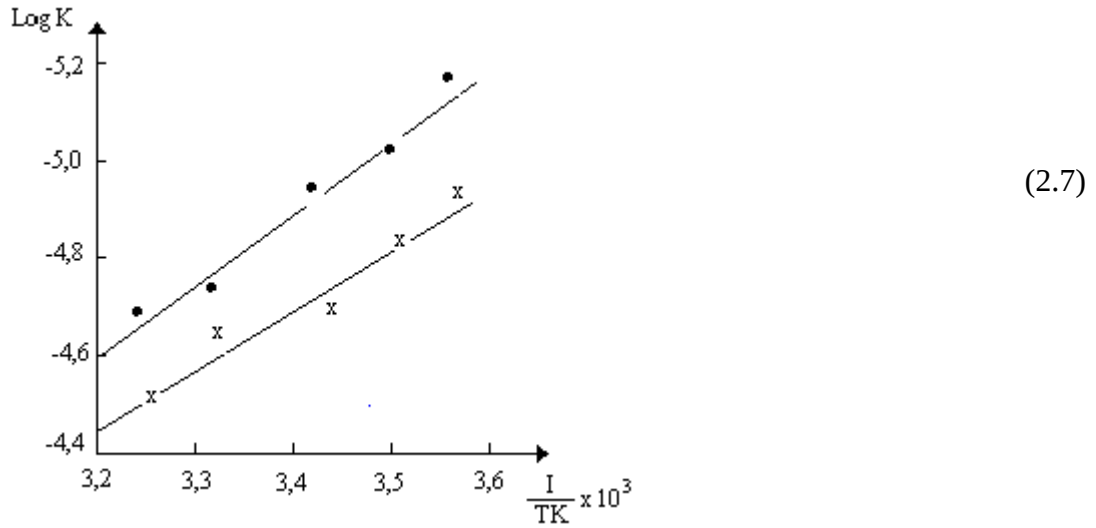
$$f = \frac{\text{İyonize poliasidin eşdeğer konsantrasyonu}}{\text{Cu}^{2+}\text{'nın eşdeğer konsantrasyonu}} \quad (2.6)$$

Düşük yük yoğunluklu poli(metakrilik asit) ($f=1.3$) iki polimer ligandlı bakır kompleksleri oluşturur iken, polielektrolitin yük yoğunluğunun 3.3 değerine artması ile bu kompleksler tek çekirdekli türler vermek üzere ayrışırlar.

Reaksiyon hızının polimerin mikro yapısına bağımlı olması konfigürasyon etkisi olarak gösterilebilir. Poli(akrilik asit) ve poli(metakrilik asit)'in kompleks oluşum reaksiyonları çok fazla incelenmiştir. Bu asitlerin izotaktik ve sindiyotaktik formlarının olduğu bilinir. Geuskens ve çalışma arkadaşları [93] poli(metakrilik asit)'lerin izotaktik izomerlerinin sindiyotaktik (Şekil 2.18.) yapıya göre 1.5 kez daha hızlı kompleks oluşturduğunu (2.7) rapor etmişlerdir. Buna karşın Cu(II), Co(II), Ni(II) ve Mg(II) 'nın izo- ve sindiyo-polimetakrilik asitler ile kompleks oluşumunu dolaylı bir yolla inceleyen (Na(I) salınımı) Crescenzi ve çalışma arkadaşları [94-96], bir izomerden diğerine geçişte aktivite katsayısı ile $R=[M(II)]/[Pol]$ arasındaki değişimin sadece düşük R değerleri için önemsenmeyecek bir değişime sahip olduğunu göstermişlerdir.

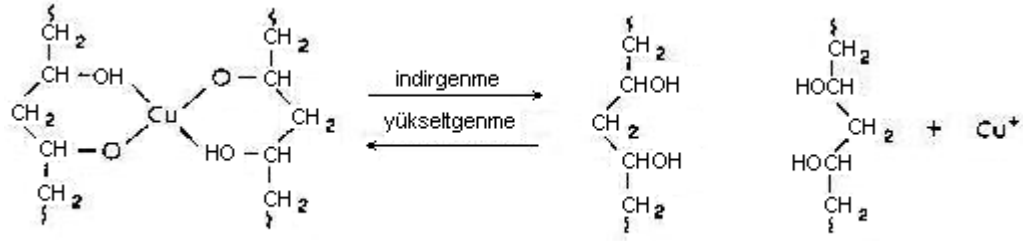


Şekil 2.18. Polimetakrilik asitin izotaktik ve sindiyotaktik yapıları



2.2.10. Sentetik kas modelleri

Sentetik kas modelleri makromoleküler ligandların polimerik doğasını resmeden en çarpıcı örneklerdir. Teyssie ve çalışma arkadaşları [97] poli(vinil amin)'in Cu(II), Ni(II) veya Zn(II) iyonları ile oluşturduğu komplekslerde kuvvetli bir büzülme rapor ettiler. Bu büzülme polimer komplekslerini içeren çözeltilerin viskozitesinde dört katı veya daha fazla bir azalma ile sonuçlanır. “Tersinir olarak büzülen sistemler” eşzamanlı kompleks oluşum ve redoks proseslerini kapsarlar. Şişmiş ve kısmen çapraz bağlı (%10 polimer ligandı ve %90 su içeren), Cu(II) iyonları ile yeşilimsi makromoleküler kompleksler verirler (Şekil 2.19.). Kompleks oluşumu kuvvetli bir büzülmeye neden olur.



Şekil 2.19. Sentetik kas modellerine bir örnek

Koordinasyona katılan iyonun (H_2/Pt) ile $Cu(II)$ iyonuna indirgenmesi karışımın renksizleşmesi, fiberin başlangıçtaki haline uzaması ve kompleksin bozunması ile sonuçlanır. İndirgenmiş sistemin (O_2/Pt) ile oksidasyonu kompleks oluşumu, renklenme ve lif büzülmesine neden olur.

Metal iyonunun protein veya nükleik asit ile olan reaksiyonları doğal makromoleküler kompleks oluşumlarında makromolekül ligandının etkisinin örnekleridir.

Biyolojik nesnelerden izole edildiğinde, nükleik asitler bir veya daha fazla sayıdaki metalin belirli miktarı ile birleşirler. Walker ve Vallee [98] DNA ve RNA örneklerinin krom, nikel, demir, manganez, çinko vs. içerdiğini rapor ettiler. Nükleik asit ile koordinasyona girmiş metal iyonları kuvvetli kompleks yapıcı maddeler olan etilendiamintetraasetikasit veya 8-hidroksikinolin kullanıldığında bile çok zor geri kazanılırlar.

$Fe(III)$ iyonlarının DNA'nın fonksiyonlarındaki üstünlüğü açıkça bellidir. Bu iyon ayrı zincirler arasında oluşumuna katılır ve denaturasyon prosesinin kontrolünü sağlar [99].

Polimer-geçiş metal kompleksleri, metal içeren enzimlere model oluşturabilirler. Buna bir örnek Kabanov ve çalışma arkadaşlarının poliakrilik veya polimetakrilik asit- $Cu(II)$ kompleksleri ile yaptıkları çalışmadır. Bu polimer-metal kompleksleri etilendiamin veya başka bir alifatik amin varlığında hidrojen peroksit ile bozunur. Aktif merkezlerin yapıları farklı olmasına karşın katalizör ve polimer kompleksi varlığındaki bozunma mekanizmaları benzerdir.

2.2.11. Bazı yeni şelat yapan polimerler

EDTA'nın türevi olan pek çok şelat reçine yıllardır incelenmektedir. Bunlara Dowex A-1, Chelex-100 ve Chelex-20 örnek olarak verilebilir. Bu reçineler günümüzde de değişik alanlarda kullanılmaktadırlar. Bunlara deniz suyundan metal eldesi örnek olarak verilebilir. Kacvincky ve çalışma arkadaşları iminoasetik asit içeren gözenekli fenol-formaldehit polimerlerinin sentezini tanımlamışlardır. Bu gözeneklilik reaksiyon ortamında çözünmeyen ince ince doğranmış katı bir malzemenin ortama eklenmesiyle elde edilir. Bu katı bileşen polimerizasyon sonuçlanınca çözülerek ortamdan uzaklaştırılır. Silika jel, karbonatlar ve daha pek çok tuz template olarak kullanılır. Suda çözünen poli(β -diketon) şelat reçinesi poli(vinil alkol) (PVA)'ün kromik asit ile kontrollü oksidasyonu sonucu elde edilir. Bu polimeri iki ve üç değerlikli Co(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Fe(II), Au(III) ve UO₂(II) katyonlarıyla kararlı kompleksler oluşturup onları sulu çözeltilerden uzaklaştırdığı gözlenmiştir. Seyreltik sulu asit ile muamele edilen bu iyonlar reçineden geri kazanılabilir ve reçine tekrar kullanılabilir [100].

2.2.12. Polimer-metal komplekslerinin uygulama alanları

Serbest bir metal iyonu poli(akrilik asit), poli(vinil alkol), poli(etilenimin) veya poli(vinil piridin) gibi polimer ligandının bulunduğu çözeltilere eklenirse hızlı bir şekilde polimer şelatı oluşur. Polimer ile Cu(II), Ni(II), Zn(II) veya Co(II) gibi bir metal iyonunun oluşturduğu kompleks dengesi polimerik ligandın özellikleri hakkında bilgi verir.

Davankov ve Rogozhin klorometillenmiş stirendivinil benzen ile L-pirolin'in amino gruplarını kopolimerleştirerek L-pirolin birimleri içeren bir polimer elde ettiler. Cu(II) iyonları varlığında L-pirolin reçinesi D-amino asitlere, L-enantiyomerlerine oranla daha fazla duyarlılık gösterdi. L pirolin reçinesi içeren bir kolondan alanin, valin, leucine ve pirolin'in L ve D izomerlerinin geçirilmesi durumunda L-amino asitlerin kolonu daha hızlı terkettiği, D- amino asitler ile etkileşimin yüksek olduğu ve böylece ayırmanın gerçekleşebildiği gözlemlendi.

2.2.12.1. İyon seçicilik

Şelat yapan polimerlerin en önemli uygulama alanlarından biri bazı iyonlara karşı aşırı bir seçicilikle davranabilmesidir. Maden aramalarında veya çevre kirliliğinde değerli veya toksik iyonlar pek çok başka iyonun bulunduğu ortamda çok az bir kısım işgal ederler. Bu iyonun spesifik olarak geri kazanımı proseslerdeki enerji ve malzeme harcanımını fazlasıyla azaltabilir. Ancak, şelat reçinelerinin geniş olarak iyon değiştirici reçinelerin yerine kullanımı, ticari olarak olmasa da, su yumuşatmada istenmeyen Ca(II) ve Mg(II) gibi çok değerlilikli iyonların tek değerlilikli iyonlarla yer değiştirmesinde kullanılmaktadır. Şelat yapıcı polimerler endüstriyel atık çözeltilerinden metal iyonlarının seçici olarak alınıp geri kazanılması için, potansiyel uygulamaya sahiptirler [101]. Tiol gruplu reçineler kullanarak cıvanın seçici olarak uzaklaştırılması bu uygulamaların bir tanesidir. Ancak, ticari olarak kullanım bulan reçineler yeterince seçici değildirler. Çok az sayıda şelat yapan polimer, istenen kinetik, fiziksel ve en önemlisi ekonomik özelliklere ve taneli, lifli ve membran gibi istenen fiziksel yapıya sahip olarak üretilmiştir.

2.2.12.2. Katalitik etkinlik

Katalizör, tanım olarak bir kimyasal reaksiyon hızını reaksiyonda harcanmadan arttıran maddelere denir. Homojen katalizlerde katalizörler çözeltilerde kullanılırlar. Ancak heterojen kataliz ortamdan kolay uzaklaştırılma ve korozyon etkisini azaltma gibi avantajlara sahiptir. Organik reaksiyonlarda polimer-metal kompleksleri katalizör olarak büyük ölçüde kullanılmaktadır [73].

Polimer-metal kompleksi ile katalizlenmiş bir reaksiyonun katalitik çevrimi (2.8) aşağıdaki gibidir:



M metal iyonu, L ligandı ve S substratı temsil eder. İlk aşamada substrat metal katalizörü ile koordinasyona girerek bir geçiş kompleksi oluşturur. Substrat metal iyonu ile aktif hale geçer ve katalizörden ayrılır. Katalizör kompleks işlevini tamamladıktan sonra tekrar eski halini alır.

Werner tipi metal komplekslerinin katalizör olarak kullanıldığı, organik bileşiklerin moleküler oksijenle yaptığı oksidatif reaksiyonlar yüksek verim ve seçicilikle gerçekleşirler. Metal kompleksleri moleküler oksijen varlığında askorbik asit, hidrokinon, fenol ve amin gibi oynak hidrojenlere sahip maddelerin oksidasyonunu katalizler. Bu reaksiyonda substrat metal katalizör ile koordinasyon bağı oluşturur ve metal iyonu tarafından bir elektron ile okside (2.9) olur.



Polimer-metal kompleksi katalizörlüğüne ilk örnek Lautsch ve arkadaşları tarafından önerilmiştir [102]. Metaloporfirin peptit bağlarla bir poli(fenilalanin)e bağlandı. Bu polimer-Fe(III) porfirin kompleksinin katalitik özellikleri Fe(II) porfirinin, fenilendiamin ile olan yükseltgenme reaksiyonu ile kıyaslandı. Polimer kompleksinin katalitik aktivitesi iki kat daha yüksek çıktı.

Olefinlerin hidrojenasyonu homojen çözeltilerde ve poliakrilik asit-Rh(II) kompleksinin katalizörlüğünde çok yüksek bir katalitik aktiviteyle gerçekleşir. Katalizör , dialil eter, alilaldehit ve sikloheksanon-1 gibi ek fonksiyonel gruplara sahip substratlar durumunda, olefinik bağı tercihli bir biçimde indirgenmesinde etkilidir. Ayrıca, alken büyüdükçe substratın daha seçici ve duyarlı olduğu da gözlenmiştir.

Grubbs ve Kroll, olefinlerin polimerik destekli Rh(I) katalizörü ile hidrojenasyon hızlarını inceleyerek, sikloheksen durumundaki hızın, siklooktene göre 6.25 kez daha yüksek olduğunu rapor etmişlerdir. Substratın seçiciliği, gözeneklere giren substratın kısıtlanmasına yoruldu ve reaksiyonun öncelikle reçine taneciklerinin içerisinde oluşmasına işaret edildi [103].

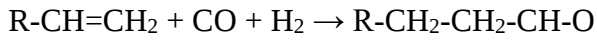
Poli(L-Lysine)-Cu(II) kompleksinin oligofosfatları katalitik hidrolizi buna örnektir. PLL-Cu(II) kompleksinin güçlü bir katalitik aktivitesi vardır ve pentafofata saldırarak ortofosfat oluşumunu sağlar. Bu sonuç PLL-Cu(II)'nin şelat yapısıyla tanımlanır [104].

Breslow ve Overman [105] sikloheksamiloza bir Ni(II) kompleksi bağlayarak hidrofobik bir oyuk yarattılar ve p-nitrofenil asetat'ın hidrolizini incelediler.

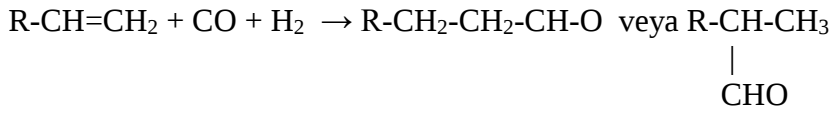
Reaksiyon katalizör uygulanmayana göre 10^3 kat daha hızlı gerçekleşti. Bu substratın hidrofobik oyukla bağ yapmasından kaynaklanmıştır.

Polimer destekli katalizörler hidroformilasyon reaksiyonlarında kullanılırlar. Bu reaksiyon alkenin iç veya uç karbon atomuna bir aldehit grubunun eklenmesiyle olur. Aldehitin eklendiği karbon katalizöre bağlı olarak değişir.

$\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ ve $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})\text{PPh}_3$ homojen katalizörleri varlığında normal ve dallanmış aldehit oluşum oranları sırasıyla 1,2:1 ve 2,9:1'dir (2.10).



Veya (2.10)

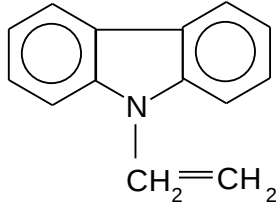


Bu katalizörlerin polimer matriksine bağlanması durumunda bu oranlar değişir. Buna göre $\text{Rh}(\text{acac})(\text{CO})_2$ fosfatlanmış polimer($\text{CO})_2$ poli(stiren), poli(vinilklorit) veya silika ile eşit miktarlarda alındığında düz ve dallanmış aldehit oluşumu 2-2,5:1 oranında olmaktadır.

Capaca ve arkadaşları [106] polimer destekli Rh ve Pt komplekslerinin hidrosililasyon reaksiyonunu katalizlediğini rapor etmişlerdir. Hidrosililasyon reaksiyonunun hızı, alken molekülüne elektron çekici sübstitüent gruplar takıldıkça azalır.

2.4. N-Vinil Karbazol (NVCz) ve Poli(N-vinil karbazol) (PNVCz)

2.4.1. Monomer



(2.11)

N-vinil karbazol (NVCz) (2.11), erime noktası 65°C olan beyaz kristal yapıda bir malzemedir. Birçok aromatik, kloro, polar organik çözücüler ve bazı alifatik çözücüler ve sıcak alkolde çözünür. Toksik özellik gösterdiği belirlenmiştir. Oral yoldan 0.05 g / kg 'ının farelerde öldürücü etki göstermiştir. Polimerinde böyle bir etki gözlenmemiştir.

Vinil karbazol (NVCz) eldesi için butil vinil eter [107-109] gibi vinil eterler kullanılmıştır. Ortamda Pd, Rh veya Pt tuzlarının bulunması durumunda verim %90'lara ulaşmıştır[107] . bunun dışında daha çok karbazolün değişik yöntemlerle vinillenmesiyle yüksek verimle elde edilmektedir.

2.4.2. Poli(N-vinilkarbazol) Polimeri

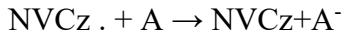
Poli(N-vinilkarbazol) camsı ,kırılgan bir polimerdir. Ticari olarak 1940 yılında Almanya ve Amerika'da üretilmiş ve yüksek dielektik kapasitörü olarak kullanılmıştır. Ancak kırılgan yapısı ve zayıf mekanik özelliği sebebiyle daha uygun yapıların kullanılmaya başlanmasıyla kullanımdan kalkmıştır. 1957 yılında fotoelektronik özelliğinin keşfedilmesiyle tekrar büyük önem kazanmıştır. 1970 yılında IBM şirketi PVCz'e dayalı ilk ticari organik polimerik fotoiletkeni (fotokopi makinelerinde kullanılan Copier I serisi) üretmiştir. Vinil polimerler arasında en yüksek Tg camsı geçiş sıcaklığına sahiptir (237°C) . Ancak bu mükemmel termal kararlılığına rağmen çok kırılgan bir yapıya sahiptir [110,111] . Bu ve buna benzer birçok camsı polimerin mekanik özellikleri plastikleştirme, oryantasyon ve kopolimerizasyon yoluyla geliştirilmektedir [111].

2.4.3. Polimerizasyon

2.4.3.1.Radikal Polimerizasyonu

NVCz, azobileşikleri, peroksitler ve benzeri radikal oluşturan başlatıcılarla bulk, çözelti, süspansiyon ve emülsiyon yöntemleri kullanılarak 10^5 gibi yüksek molekül ağırlığında [112-116] veya zincir transfer ajanı olarak butiraldehit kullanılmasıyla düşük molekül ağırlığında (10^3 - 10^4) polimerler elde edilmiştir [117]. Az miktarda AIBN (kütlece %0.005-0.01) saf monomer kullanımı durumunda yüksek molekül ağırlıklı PNVCz eldesi mümkün olmuştur [118].

Birçok örnek serbest radikal polimerizasyonu göstermesi beklenen koşullarda NVCz'ün katyonik polimerizasyon mekanizmasına göre ilerlediği gözlenmiştir. Uygun bir elektron alıcı durumunda elektron verici NVCz monomeri tarafından oluşturulan nükleofilik radikal aşağıda da gösterildiği gibi katyona yükseltgenebilmektedir:



Aprotik çözücü ortamında CCl_4 ve CBr_4 varlığında AIBN ile başlatılan polimerizasyonlar buna örnektir [119,120]. Eğer CH_2Cl_2 gibi katyonla etkileşmeyen bir çözücü kullanılması durumunda hem serbest radikal hem de katyonik polimerizasyon aynı anda oluşabilmektedir.

Benzoil peroksit (BPO) ile termal olarak oluşturulan NVCz'ün polimerizasyonu hem reaksiyon kinetiği hem de oluşan polimer açısından AIBN kullanımına göre farklılık gösterir[121,122]. Polimerizasyonun monomer ile peroksit arasında oluşan yük transfer kompleksi üzerinden yürüdüğü öne sürülmektedir.

2.4.3.2. Diğer polimerizasyon yöntemleri

Serbest radikal dışında farklı polimerizasyon yöntemleri mevcuttur.

Oldukça bazik bir monomer olan NVCz protonik asitler, Lewis asitleri ve karbokasyonlar gibi bilinen katyonik başlatıcılar ile katyonik olarak polimerleşmektedir [123,124]. Başlama çok hızlı olmaktadır ve ilerleme hız sabiti,serbest radikal ilerleme hız sabitine göre beş kat büyüktür. Molekül ağırlığı

dağılım aralığı genelde geniştir ($M_w/M_n > 3$). Monomere transfer molekül ağırlığını belirleyici adımdır. Çözücüye transfer ihmal edilebilir. Ortama tuz ilavesi molekül ağırlığını düşürmekte ve molekül ağırlığı dağılımını daraltmaktadır [125].

İlk çalışmalarda Ziegler-Natta katalizörleri ile NVCz'ün polimerizasyonundan stereoregular, kristalin polimer oluştuğu öne sürülmüştür [126,127]. Daha sonraki çalışmalarda NVCz'ün katyonik polimerizasyon reaktivitesinin yüksek olması nedeniyle, koordine olmuş Z/N tipi mekanizmanın geçerli olmadığı görülmüştür [128].

Bilinen Na metali, -S-, n-BuLi gibi anyonik başlatıcılarla NVCz'ün polimerizasyonu sonuçsuz kalmıştır [129]. Monomer anyon radikali $NVCz^{\bullet-}$ sadece düşük sıcaklarda karardır ve ESR ile UV-vis yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir. Bu yapı dimerleşmemektedir veya NVCz'ün polimerizasyonunu başlatmamaktadır ancak örneği stiren gibi başka monomerlerin polimerizasyonunu başlatmaktadır. Bu anyonik yapı yüksek sıcaklıklarda karbazol ve etilene parçalanmaktadır.

2.4.4. Kopolimerizasyon

2.4.4.1. Rastgele Polimerler

N-vinilkarbazol birçok değişik ko-monomerle kopolimerizasyonu yapılmıştır. Bu çalışmaların ilk amacı PVCz'ün fotoelektronik özelliklerini korunması ve mekanik özelliklerinin geliştirilmesi amacıyla uygun ko-monomerler zincir yapısına katılmışlardır [130]. Buna örnek olarak stiren, vinil asetat, vinilpirolidon gibi monomerlerle yapılan kopolimerlerde termal ve mekanik özelliklerinde iyileşme gözlenirken, fotoiletkenliğinde bir değişim gözlenmemiştir. Kloroanilin gibi elektron çekici monomerlerle kopolimerizasyon sonucu görünür bölgede iletkenlik gözlenmiştir [131].

Ledwith NVCz'ün MMA ile radikal kopolimerizasyonunda çözücü etkisi incelenmiştir. Metanol ve benzendeki reaktivite oranları oldukça farklı bulunmuştur. Metanol'de NVCz için yüksek reaktivite gözlenmiş, monomer ve polimerin düşük çözünürlükleri nedeniyle yüksek yerel konsantrasyonlar oluşturmaya bağlanmıştır. Spektroskopik çalışmalar, her iki polimerin kısa NVCz sıraları içerdiğini göstermektedir [132].

2.4.4.2. Blok ve Graft Kopolimerler

NVCz anyonik olarak polimerleşemediğinden bilinen anyonik yöntemlerle blok ve graft kopolimer elde etmek mümkün olmamaktadır. 2-vinil karbazol ve 3- vinil karbazol (N2VCz ve N3VCz) bağlı monomerleri ile örneğin stirenin “yaşayan” anyonik polimerizasyonu ile hem AB hem de ABA blok sistemleri elde edilmiştir [133].

2.4.4.3. Alternatif Kopolimerler

NVCz, dietil fumarat; fumaronitril; akrilik asit; 4 -fenil-1,2,4 triazolin-3,5 dion; dietilazokarboksilat, dimetil-1-siyano-1,2-etilendikarboksilat ve trimetiletilen trikarboksilat gibi elektron tutucu monomerlerle 1:1 formunda alterne kopolimer oluşturma eğilimi göstermiştir [134-136].

2.4.5. İletkenlik

NVCz’un yalnızca vinil grubu üzerinden polimerleşmesiyle oluşan beyaz renkli polivinilkarbazol, hem fotoiletken hem de yalıtkan yapıda p-tipi bir yan iletkenidir. Polimerin kimyasal [137] veya elektrokimyasal [138] yükseltgenmesi ile radikal katyon merkezler oluşur, film renklenir ve iletken hale gelir. PNVCz organik polimerik bir fotoiletkenidir. Karanlıkta bir yalıtkan olarak davranırken UV radyasyonuna maruz kaldığında iletken hale gelmektedir. Polimerin yapısına ışığa duyarlı boyaların ya da elektron alıcı maddelerin katılmasıyla iletkenlik görünür ya da yakm IR bölgesine kaydırılabilmektedir. Fotoiletkenlik, radyasyon absorpsiyonu sonucu malzeme boyunca elektroda taşınım olmasını sağlayacak serbest yük taşıyıcıların (elektron -hole) oluşturulması esasına dayanır [139]. Bu yük taşıyıcıların yaratılması ve hareketi uygulanan elektrik alanına bağlıdır.

Çeşitli dopantlar varlığında fotoiletkenliğin arttığı bilinmektedir [140]. Fotoiletkenliği arttırıcı maddeler genelde elektron alıcılardır. Bunlardan en önemlisi 2,4-7 trinitrofluorenon (TNF)’dir. PNVCz:TNF sistemi elektrofotografide fotoalıcı olarak pratik açıdan önem kazanmıştır.

2.4.6. Kullanım Alanları

Başta elektrofotografide organik fotoiletken olarak kullanımının dışında farklı uygulamaları vardır. Mikrolitografide monomer, poli(2,3-dikloro-1-propil akrilat) gibi X-ray absorbe eden bir polimerde çözünür ve güç kaynaklarında, elektrokimyasal olarak oksitlenen PNVCz lityuma dayalı yeniden doldurulabilir pillerde pozitif elektrot olarak kullanılmaktadır[141].

Ayrıca son yıllarda polikarbazol ve türevlerinin vücuttaki dopamin gibi biyolojik öneme sahi bazı maddeler için sensor olarak kullanılmasıyla ilgili çalışmalar yapılmaktadır [142-144]. Ancak, polikarbazol türevlerinin yüksek camsı geçiş sıcaklığı dolayısıyla mekanik özelliklerinin zayıf olmasından dolayı, bazı modifikasyonlara ihtiyaç duyulmaktadır. Bu amaçla başvurulacak yöntemlerden birisi de kopolimerizasyondur [145].

Ayrıca, poli pirol gibi diğer iletken polimerlerle yapılan çalışmalarda yapıda karbonil gruplarının olmasının dopaminin redoks davranışını iyileşmesinde etkili olduğu rapor edilmiştir [146].

2.5. Polielektrolit-Cu(II) Komplekslerinin Elektrokimyasal incelenmesi

1970'li yıllarda voltametri civa elektrot ile, daha çok polisakkarit, nükleik asit, hümkik asit, protein ve bazı sentetik polimerik ligandların metal bağlama kapasitelerini belirlemede kullanılmaktaydı [147-148]. Alet ve yöntemlerdeki gelişmeler sayesinde, polimer-metal etkileşimlerinin incelenmesinde spektrofotometrik, viskozimetrik, türbidimetrik ve benzeri fizikokimyasal metotlara ilave olarak son yıllarda voltametrik yöntemlerinde kullanımı artmaya başlamıştır [149-154].

Bu konuda yapılan çalışmaların çoğunluğunu, çevreyle ilgili öneme sahip, biyolojik sistemlerde ve membranlarda ve son zamanlarda da nanokompozit oluşumunda önemli olan, metal-makroligand etkileşimleri üzerinde yapılan çalışmalar oluşturmaktadır [151,155-159]. Prensip olarak makromolekül-metal komplekslerin

voltametik davranışı düşük molekül ağırlıklı analoglarına benzer şekilde analiz edilir. Ancak dikkat edilmesi gereken bazı hususlar vardır:

- Makromolekülün veya metal kompleksinin yüzeye adsorpsiyon eğilimi,
- Reaksiyona giren türlerin molekül ağırlığının difüzyon katsayısına etkileri,
- Assosiyasyon (birleşme) / dissosiyasyon (bölünme) reaksiyon hız sabitlerinin etkileri.

Voltametik ölçümlerden elde edilen verilerden kompleksin özellikleri belirlenirken bu faktörlerin göz önünde bulundurulması gerekir. Örneğin yarıdalga, ya da pik potansiyellerindeki kaymaların Lingane ya da DeFord-Hume tipi analizleri ile komplekslerin kararlılık sabitlerinin belirlenebilmesi için, ligandın çok büyük olmaması, önemsiz bir rol oynaması gerekir, çünkü oynak (labil) komplekslerin potansiyel kaymaları baskın olarak kararlılık sabitlerinden kaynaklanır, difüzyon katsayısına bağlılıkları daha küçük değerlere sahiptir [160,161].

Nötral makromoleküller ya da kolloidal kompleks yapıcı bileşenler durumunda, kompleksin kararlılığının ve kompleks difüzyon katsayısı ile serbest metal iyonunun difüzyon katsayısının oranının azalması ile potansiyeldeki kaymalar da daha küçük olmaya ve elde edilen parametrelerin hassasiyeti azalmaya başlar.

Bunun gibi sınırlayıcı bazı nedenlerden dolayı elektroanalitik disiplinlerdeki teorik yaklaşımların ve metotların sayısı diğer fizikokimyasal yöntemler kadar kesin ve çok sayıda değildir.

Voltametik yöntemler geniş anlamda, lineer taramalı (LSV), döngülü (CV) ve alternatif akım (ACV) voltametri olarak sınıflandırılabilmesine rağmen bunlar arasında polimer-metal komplekslerini incelemek amacıyla en çok kullanılan voltametik yöntemler;

- Direkt Akım Polarografisi (DCP)
- Diferansiyel Puls Voltametri (DPV)
- Anodik Sıyırılmalı Voltametri (ASV)

- Döngülü Voltametri (CV) dir.

DCP çalışan elektrot olarak damlayan cıva elektrot kullanarak, daha geniş bir katodik bölgeye ihtiyaç duyulan metaller durumunda tercih edilen ve cıva oksidasyonunun başladığı anodik potansiyele (+0,4 V vs SCE) kadar kullanılabilen bir yöntemdir.

DPV, anlık çok küçük aralıklı potansiyelin uygulanıp, diferansiyel akım ölçümlerinin yapıldığı hassas bir yöntemdir.

ASV ise, ince cıva filmi ile kaplı dönen disk ya da asılı cıva elektrot kullanılarak, cıva ile amalgam oluşturan çok düşük konsantrasyonlarda metal iyonu içeren sistemler için uygundur. Son yıllarda aktif kompleksin önce çalışan elektrot yüzeyinde adsorpsiyonun gerçekleştiği daha sonra ters yönde bir potansiyel uygulandığında adsorplanan metale ait indirgenme akımlarını belirlendiği adsorptif-sıyırma voltametrik yöntemler geliştirilmiştir [162,163].

Bu tür voltametrik yöntemler daha çok doğal sulardaki bakırın belirlenmesinde kullanılmaktadır [164].

Voltametrik yöntemlerin polielektrolit metal sistemlerinde adsorpsiyon gözlenmeyen sistemlerde puls polarografisi yoğun olarak kullanılmaktadır. Döngülü voltamogram ise çok yönlü kullanımları olan yararlı bir elektrokimyasal teknik olmasına rağmen polimer-metal sistemlerinde ender olarak kullanılmıştır [165-167].

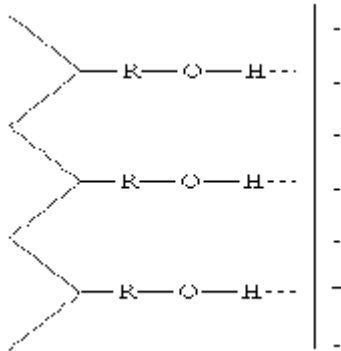
İncelenen metaller arasında bakır, hem teknolojik olarak basit ve kompleks banyolarda bakır biriktirilmesi [168-169], hem de biyolojik amaçlı uygulamalarda interpolimer kompleks oluşumlarında katalizör olarak işlev görmesi açısından önemlidir [158,170-175]. Bakırın elektrokimyasal davranışı ortamdaki ligandlara göre farklılaşmaktadır. Perklorat- nitrat ve sülfat gibi anyonlar varlığında iki elektronun aynı anda indirgenmesine ait tek bir pik ya da dalga gözlenirken [176], kompleks yapıcı bileşenler varlığında iki aşamalı indirgenmeye ait iki katodik pik gözlenmektedir [177]. Alkali ortamda ise salisilamid ve malonamid komplekslerinde tek elektron transferine ait iki tersinir pik gösterdiği [178], amonyak çözeltisinde etilendiamintetraasetikasit (EDTA) kompleksinin amonyak komplekslerinden daha negatif potansiyelde tek bir pik verdiği [179] nitrilotriasetik asit (NTA) kompleksinin

ise tek değerlikli NTA komplekslerinin non-aktif Temkin izotermine uyan ve ikinci elektron transferi yavaş olan bir mekanizmaya göre kompleks oluşturduğu gözlenmiştir [180].

Polielektrolit metal komplekslerinin elektrokimyasal davranışını inceleyen çalışmalar, makromoleküllerin elektrokimyasal davranışı üzerinde çok etkili olan yukarıda bahsedilen sınırlayıcı faktörlerden dolayı diğer fizikokimyasal yöntemlere göre daha azdır ve genelde diğer yöntemlerle birlikte ele alınırlar.

PAA'in Cu(II) ile etkileşiminin potansiyometri, viskozimetri ve UV-görünür bölge spektroskopisi ve döngülü voltametri yöntemlerinin kullanılarak incelendiği çalışmada, PAA'in döngülü voltamogram ölçümlerinde pH=1 için -200 mV'dan daha negatif bölgelerde protonun indirgendiği, 800 mV'un üstündeysse suyun oksidasyonunun gerçekleştiği önerilmiştir [150]. Bu nedenle buna benzer karboksil grupları içeren polielektrolitlerin voltametrik davranışlarının bu aralıkta incelenmesi uygun olacaktır.

Aynı çalışmada yapılarındaki iyonik grupların negatif yüklü elektrot yüzeyinde aşağıdaki şekilde adsorplanabileceği önerilmiştir :



Adsorplanan polielektrolit Cu(II)'nin elektrot yüzeyine ulaşmasını engeller. pH'ın yükseltilmesiyle iyonlaşmış olan gruplar hidrojen köprüsü içermediklerinden yüzeye tutunamazlar. Bu nedenle de polielektrolit varlığında yapılan elektrokimyasal ölçümlerde bunların dikkate alınması yararlı olacaktır.

Maleik anhidrit ve kopolimerleri gibi polimerik filmlerin bakır, nikel ve çinko gibi metal yüzeylerinde pasifleşmenin oluşmadığı anodik koşullarda biriktirilmesi sırasında, elektrot malzemesinin çözünmesine ve polielektrolitteki karboksil gruplarının metal ile şelat oluşturmaya neden olduğu rapor edilmiştir [181]. Polimer birikim mekanizması üzerinde metal çözünmesinin etkisini anlamak amacıyla alternatif akım polarografisi gibi elektrokimyasal yöntemlerle komplekse ait fiziksel sabitler hesaplanarak önerilmiştir.

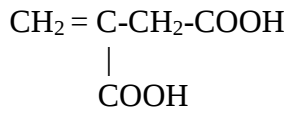
Benzer amaçla poli(etilen glikol)'ün asidik çözeltilerde bakır birikimi üzerindeki etkisiyle ilgili çalışmalarda bakırın bir ve iki değerlikli kompleksler oluşturduğu önerilmiştir [152].

Cu(II)-glisin komplekslerinin elektrokimyasal yöntemle süperiletkenlik gösteren bakır oksit filmi oluşumu üzerindeki etkisi incelenmiş ve oluşumla ilgili mekanizmalar rapor edilmiştir [182].

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

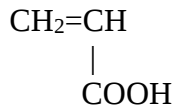
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.1. İtakonik asit (IA)



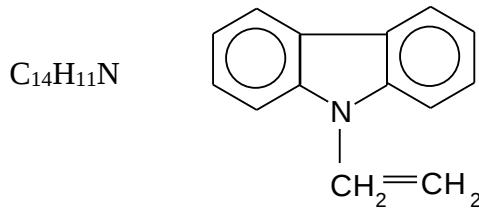
Merck ürünü olup herhangi bir saflaştırma işlemi uygulamadan kullanıldı. (E.n = 165 – 167°C).

3.1.2. Akrilik Asit (AA)



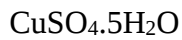
Merck firmasından satın alınan akrilik asit polimerizasyon için yeterli saflıkta olduğundan (> %99) kristallendirme işlemi yapılmadan kullanıldı.

3.1.3. N-vinil karbazol (NVCz)



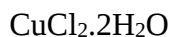
Fluka firması ürünü olup herhangi bir saflaştırma (>%98) işlemi uygulanmadan kullanıldı. M_r = 193,25g.mol⁻¹. K.n = 63-65 °C

3.1.4. Bakır(II) Sülfat



Merck firması ürünü olup herhangi bir saflaştırma işlemi olmadan kullanıldı.

3.1.5. Bakır(II) Klorür



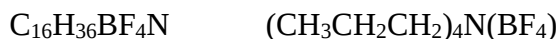
Riedel-de-Haën firması ürünü olup herhangi bir saflaştırma (>%98) işlemi olmadan kullanıldı.

3.1.6. Potasyum Klorür



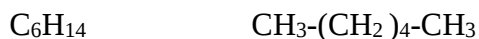
Merck firması ürünü olup herhangi bir saflaştırma işlemi olmadan kullanıldı. $M = 74,56 \text{ g.mol}^{-1}$

3.1.7. Tetrabutilamonyum tetrafluoroborat (TBABF₄)



Fluka firması ürünü olup herhangi bir saflaştırma işlemi olmadan kullanıldı ($M = 329,38 \text{ g/mol}$). E.n = 159-162°C

3.1.8. Hekzan



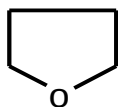
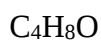
Çöktürme işlemlerinde Ak kimya Aş. firması ürünü hekzan herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Destilasyon aralığı 63 – 71°C. $M = 86,18 \text{ g.mol}^{-1}$.

3.1.9. α - α' Azoisobutironitril (AIBN)



Merck firması ait olup kristallendirilen ürün kullanıldı. $M = 164,21 \text{ g/mol}$. E.n = 97-102°C.

3.1.10. Tetrahidrofuran (THF)

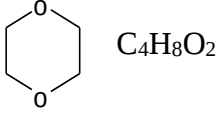


Merck firması ürünü olup herhangi bir saflaştırma işlemi olmadan kullanıldı. $M = 72,11 \text{ g/mol}$. K.n = 66-67°C

3.1.11. Poli(akrilik asit) (PAA)

Fluka ürünü olup herhangi bir saflaştırma işlemi olmadan kullanıldı. ($M_r = 500.000$ -1.000.000).

3.1.12. Dioksan



Merck ürünü olup herhangi bir saflaştırma işlemi olmadan kullanıldı. ($K.n = 100-102^{\circ}\text{C}$, $M = 88,11 \text{ g/mol}$).

3.1.13. Aseton

Çöktürme işlemleri için teknik aseton kullanıldı. Destilasyon ürünü olan $55-56^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığındaki fraksiyon toplandı.

3.1.14. Su

Polimerizasyon deneylerinin bir kısmında ve döngülü voltamogram ölçümlerinde çözücü olarak destile su kullanıldı.

3.1.15. Azot gazı

Habaş A.Ş. ürünü %99.9 saflıktaydı.

3.2. Kullanılan Aletler

3.2.1. Vakum Kurutma Dolabı (Shel-lab 1410)

Elde ettiğimiz polimerleri kurutmak (oda sıcaklığında) için kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık denetim sistemi ve bir manometre bulunmaktadır.

3.2.2. Su Banyosu

Viskozite deneyleri, daldırmalı (kontakt termometre içeren) karıştırıcı kullanılarak, $20 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ve $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarındaki su banyolarında yapıldı.

3.2.3. Sıcaklık etüvü

Polimerizasyon karışımlarının sabit sıcaklıklarda, belirlenen polimerizasyon süreleri boyunca bekletilmek üzere W.C. Heraus markalı etüv kullanıldı.

3.2.4. Infrared Spektrofotometresi (IR)

Kullanılan Fourier Transform IR Spektrofotometresi Mattson 1000 modelidir. Bu alet $2,5-25\mu\text{m}$ dalga boyu veya $4000-400\text{cm}^{-1}$ dalga sayıları arasında örneklerin spektrumunu verebilmektedir. Spektrumlar ağırlıkça bir kısım polimer örneği / 100 kısım KBr oranında kantitatif olarak hazırlanan peletler ile alındı.

3.2.5. Viskozimetre

Bu çalışmada, çalışılabilir sıvı hacmi 20-55 ml olan bir Ubbelohde viskozimetresi kullanıldı. Çözeltileri intrinsik viskozitesi belirlenmek istenen polimerlerin uygun çözücüler ile, 0.5 g/dl konsantrasyonlarında hazırlandılar.

3.2.6. Döngülü Voltametre

POS 73 Wenking model potansiyostat ve Kipp-Zonen marka kaydedici ile çalışılmıştır. Çalışma ve yardımcı elektrot olarak platin (Pt) referans elektrot olarak ise Ag/AgCl elektrot kullanıldı. Döngülü voltametri (CV) ölçümleri çift cidarlı hücre içerisinde, termostat yardımı ile sabit tutulan, 25 °C sıcaklıkta yapıldı

3.2.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

ParkinElmer DSC6 model kalorimetre ile ölçümler 25°C-250°C aralığında 10°C.dak⁻¹ artım hızında ısı akış grafikleri alındı.

3.3. DeneySEL Yöntem

3.3.1. Poli(itakonik asit) (PIA) Homopolimerlerinin Sentezi

PIA'in sudaki çözelti polimerizasyonu 60°C'de, 50 ml çözelti hacminde IA monomer konsantrasyonu 1,5 mol.L⁻¹ olacak şekilde, 1,0.10⁻² mol.L⁻¹ potasyumpersülfat (KPS) başlatıcısı kullanılarak 2 günlük reaksiyon süresinde, azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Polimerizasyon karışımı asetonda çöktürüldü, elde edilen ürün süzüldü ve sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde, oda sıcaklığında kurutuldu (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Itakonik asit'in sudaki homopolimeri

Polimer No.su	Polimer (% mol)	Polimerizasyon süresi (saat)	Verim (%)	[η] (mL/g)	MW (g/mol)
1	IA/NVCz(0)	48	50.4	6,1	3400

PIA'in 1,4 dioksan içerisindeki çözelti polimerizasyonu 60°C'de, 5,0.10⁻² mol.L⁻¹ AIBN başlatıcı konsantrasyonunda ve polimerizasyon karışımının başlangıç derişimi 1 mol.L⁻¹ olacak şekilde 10 ml çözelti hacminde, 4 günlük reaksiyon süresinde, azot atmosferinde gerçekleştirildi. Polimerizasyon karışımı heksanda çöktürüldü, elde edilen ürün süzüldü ve sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde, oda sıcaklığında kurutuldu.

3.3.2. Poli(akrilik asit) (PAA) Homopolimerinin Sentezi

PAA'in 1,4 dioksan içerisindeki çözelti polimerizasyonu 60°C'de, 5,0.10⁻² mol.L⁻¹ AIBN başlatıcı konsantrasyonunda ve polimerizasyon karışımının başlangıç derişimi 1 mol.L⁻¹ olacak şekilde 25 ml çözelti hacminde, 4 günlük reaksiyon süresinde, azot

atmosferinde gerçekleştirildi. Polimerizasyon karışımı heksanda çöktürüldü, elde edilen ürün süzüldü ve sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde, oda sıcaklığında kurutuldu.

3.3.3. Poli(İtakonik Asit-ko-N-vinil karbazol)

Kopolimerlerin 1,4 dioksan içerisindeki çözelti polimerizasyonları 60°C’de, $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ AIBN başlatıcı konsantrasyonunda ve polimerizasyon karışımlarının başlangıç derişimleri 1 mol.L⁻¹ olacak şekilde, değişen başlangıç mol oranlarında ve 10 ml çözelti hacminde, 4 günlük reaksiyon süresinde, azot atmosferinde gerçekleştirildi. Polimerizasyon karışımları heksanda çöktürüldü, elde edilen ürünler süzüldü ve sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde, oda sıcaklığında kurutuldu. Değişen başlangıç mol oranlarına (% mol) bağlı olarak polimerizasyon süreleri, verimler ve intrinsik viskozite değerleri Tablo3.2’de sunulmuştur.

Tablo 3.2. Itakonik asit ve N- vinil karbazolün homo ve kopolimerleri

Polimer No.su	Polimer* (% mol)	Polimerizasyon süresi (saat)	Verim (%)	[η] (mL/g)	MW (g/mol)
2	IA/NVCz(0)	96	42.9	6.1	770
3	IA/NVCz(20)	96	71.3	9.5	-
4	IA/NVCz(40)	30	111.5	29.5	-
5	IA/NVCz(60)	24	114.9	55.7	-
6	IA/NVCz(80)	12	53.7	69.9	-
7	IA/NVCz(100)	96	86.7	29.2	122000

*başlangıç bileşimi

3.3.4. Poli(Akrilik Asit-ko-N-vinil karbazol)

Kopolimerlerin 1,4 dioksan içerisindeki çözelti polimerizasyonları 60°C’de, $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ AIBN başlatıcı konsantrasyonunda ve polimerizasyon karışımlarının başlangıç derişimleri 1 mol.L⁻¹ olacak şekilde, değişen başlangıç mol oranlarında ve 10 ml çözelti hacminde, 4 günlük reaksiyon süresinde, azot atmosferinde gerçekleştirildi. Polimerizasyon karışımları heksanda çöktürüldü, elde edilen ürünler süzüldü ve sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde, oda sıcaklığında kurutuldu. Değişen başlangıç mol oranlarına (% mol) bağlı olarak polimerizasyon süreleri, verimler ve intrinsik viskozite değerleri Tablo3.3’de sunulmuştur.

Tablo 3.3. Akrilik asit ve N- vinil karbazolün homo ve kopolimerleri

Polimer no.su	Polimer* (% mol)	Polimerizasyon süresi (saat)	Verim (%)	[η] (mL/g)	MW (g/mol)
8	AA/NVCz(0)	96	75.4	7.07	54500
9	AA/NVCz(20)	96	117.7	22.6	-
10	AA/NVCz(40)	21	112.4	26.0	-
11	AA/NVCz(60)	31	82.6	52.7	-
12	AA/NVCz(80)	12	53.7	61.8	-
7	AA/NVCz(100)	96	86.7	29.2	122000

*başlangıç bileşimi

3.3.5. Viskozimetrik ölçümler

Suda çözünen ve zayıf polielektrolit olan PIA ve PAA polimerlerinin viskozite ölçümleri 25°C’de, 1M NaCl çözeltisinde ve 0,5 g.dL⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda tek-nokta ölçümü ile gerçekleştirildi. İntinsik viskoziteler aşağıdaki bağıntı ile hesaplandı [183]:

$$[\eta] = (\eta_{sp} + 3 \ln \eta_r) / 4 c$$

Polimerlerin molekül ağırlıklıkları hesaplanan intrinsik viskozite değerleri ve aşağıdaki Mark-Houwink-Sakurada bağıntısı kullanılarak belirlendi [184]:

$$[\eta] = 15,47 \cdot 10^{-3} M^{0,9} \quad (25^\circ\text{C}, 1\text{M NaCl})$$

PNVCz ‘ün IA ve AA ile olan kopolimerlerinin ve homopolimerinin viskozite ölçümleri 25°C’de THF içerisinde ve 0,5g.dL⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda tek-nokta ölçümü ile gerçekleştirildi. İntinsik viskoziteler aşağıdaki bağıntı ile hesaplandı:

$$[\eta] = (\eta_{sp} + 3 \ln \eta_r) / 4 c$$

PNVCz homopolimerlerinin molekül ağırlığı hesaplanan intrinsik viskozite değeri ve aşağıdaki Mark-Houwink-Sakurada bağıntısı kullanılarak hesaplandı [184]:

$$[\eta] = 14,4 \cdot 10^{-3} M^{0,65} \quad (25^\circ\text{C}, \text{THF})$$

Sonuçlar Tablo3.1 ve Tablo3.2’de özetlenmiştir.

3.3.6. Polimer –Metal Kompleklerinin Hazırlanması

Polimer örneklerinin 1g.L^{-1} konsantrasyonda çözeltileri hazırlandı. Karboksil/Cu(II) oranları molce 100:2; 100:8, 100:15; 100:20 ve 100:25 olacak şekilde bu çözeltilere, pH=4'te hazırlanan her polimerin yapısındaki karboksil grubunun mol miktarına göre yukarıdaki oranları sağlayacak şekilde bakır çözeltisi ilave edildi. Hidrofobik karaktere sahip NVCz'ün homo ve kopolimerleri THF-su (hacimce 13/1 oranında) çözeltisinde, PIA ve PAA ise hem bu çözeltide hemde su ortamında çözülerek hazırlandı.

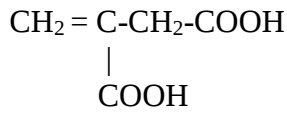
3.3.7. Döngülü Voltametri (CV) Ölçümleri

CV ölçümleri sulu çözeltilerde 0.1 M KCl, THF-su karışımında olan örnekler için 0.1 M TBABF₄ destek elektrolit varlığında çalışma ve karşıt elektrot olarak platin (Pt) ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl kullanılarak alındı. Ölçümler 25°C sabit sıcaklıkta sulu çözeltiler için değişen pH değerlerinde ve 0.204 cm² elektrot alanında, THF çözeltilerinde ise başlangıç pH değerlerinde ve 0.134 cm² elektrot alanında gerçekleştirildi. Ölçümlerde tarama hızı 100 mV.s⁻¹, tarama aralığı ise, örnek ve çözücüye bağlı olarak, (+900-(-1200)) mV olarak seçildi. Ölçümler azot gazı kullanılan inert bir atmosferde gerçekleşti. Kullanılan platin elektrotların yüzeyi her ölçümden sonra derişik HNO₃ ve polimer değıştirildiğı durumlarda organik bir safsızlık kalmaması için yüzey kor haline gelene kadar kısa bir süre aleve tutularak temizlendi. Saf su ve asetonla yıkanıp kurutulduktan sonra kullanıldı. Suda ölçümleri yapılan örnekler H₂SO₄ ve NaOH kullanılarak pH değeri ayarlandı, THF-su karışımında çözünen örnekler ise THF-su faz oluşumuna mani olmak amacıyla başlangıç pH değeri alındı.

3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

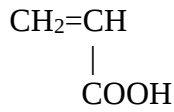
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

3.1.1. İtakonik asit (IA)



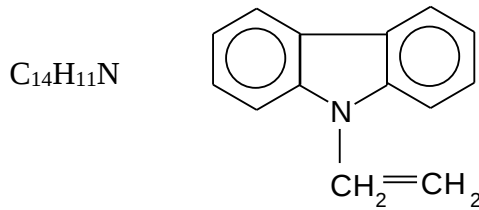
Merck ürünü olup herhangi bir saflaştırma işlemi uygulamadan kullanıldı. (E.n = 165 – 167°C).

3.1.2. Akrilik Asit (AA)



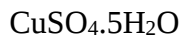
Merck firmasından satın alınan akrilik asit polimerizasyon için yeterli saflıkta olduğundan (> %99) kristallendirme işlemi yapılmadan kullanıldı.

3.1.3. N-vinil karbazol (NVCz)



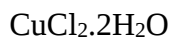
Fluka firması ürünü olup herhangi bir saflaştırma (>%98) işlemi uygulanmadan kullanıldı. M_r = 193,25g.mol⁻¹. K.n = 63-65 °C

3.1.4. Bakır(II) Sülfat



Merck firması ürünü olup herhangi bir saflaştırma işlemi olmadan kullanıldı.

3.1.5. Bakır(II) Klorür



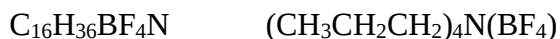
Riedel-de-Haën firması ürünü olup herhangi bir saflaştırma (>%98) işlemi olmadan kullanıldı.

3.1.6. Potasyum Klorür



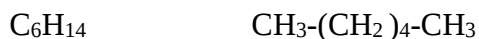
Merck firması ürünü olup herhangi bir saflaştırma işlemi olmadan kullanıldı. $M = 74,56 \text{ g.mol}^{-1}$

3.1.7. Tetrabutilamonyum tetrafluoroborat (TBABF₄)



Fluka firması ürünü olup herhangi bir saflaştırma işlemi olmadan kullanıldı ($M = 329,38 \text{ g/mol}$). $E.n = 159-162^\circ\text{C}$

3.1.8. Hekzan



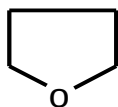
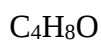
Çöktürme işlemlerinde Ak kimya Aş. firması ürünü hekzan herhangi bir saflaştırma işlemi uygulanmadan kullanıldı. Destilasyon aralığı $63 - 71^\circ\text{C}$. $M = 86,18 \text{ g.mol}^{-1}$.

3.1.9. α - α' Azoisobutironitril (AIBN)



Merck firması ait olup kristallendirilen ürün kullanıldı. $M = 164,21 \text{ g/mol}$. $E.n = 97-102^\circ\text{C}$.

3.1.10. Tetrahidrofuran (THF)

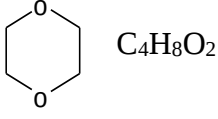


Merck firması ürünü olup herhangi bir saflaştırma işlemi olmadan kullanıldı. $M = 72,11 \text{ g/mol}$. $K.n = 66-67^\circ\text{C}$

3.1.11. Poli(akrilik asit) (PAA)

Fluka ürünü olup herhangi bir saflaştırma işlemi olmadan kullanıldı. ($M_r = 500.000-1.000.000$).

3.1.12. Dioksan



Merck ürünü olup herhangi bir saflaştırma işlemi olmadan kullanıldı. ($K.n = 100-102^{\circ}\text{C}$, $M = 88,11 \text{ g/mol}$).

3.1.13. Aseton

Çöktürme işlemleri için teknik aseton kullanıldı. Destilasyon ürünü olan $55-56^{\circ}\text{C}$ sıcaklık aralığındaki fraksiyon toplandı.

3.1.14. Su

Polimerizasyon deneylerinin bir kısmında ve döngülü voltamogram ölçümlerinde çözücü olarak destile su kullanıldı.

3.1.15. Azot gazı

Habaş A.Ş. ürünü %99.9 saflıktaydı.

3.2. Kullanılan Aletler

3.2.1. Vakum Kurutma Dolabı (Shel-lab 1410)

Elde ettiğimiz polimerleri kurutmak (oda sıcaklığında) için kullanıldı. Üzerinde sabit sıcaklık denetim sistemi ve bir manometre bulunmaktadır.

3.2.2. Su Banyosu

Viskozite deneyleri, daldırmalı (kontakt termometre içeren) karıştırıcı kullanılarak, $20 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ve $25 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarındaki su banyolarında yapıldı.

3.2.3. Sıcaklık etüvü

Polimerizasyon karışımlarının sabit sıcaklıklarda, belirlenen polimerizasyon süreleri boyunca bekletilmek üzere W.C. Heraus markalı etüv kullanıldı.

3.2.4. Infrared Spektrofotometresi (IR)

Kullanılan Fourier Transform IR Spektrofotometresi Mattson 1000 modelidir. Bu alet $2,5-25\mu\text{m}$ dalga boyu veya $4000-400\text{cm}^{-1}$ dalga sayıları arasında örneklerin spektrumunu verebilmektedir. Spektrumlar ağırlıkça bir kısım polimer örneği / 100 kısım KBr oranında kantitatif olarak hazırlanan peletler ile alındı.

3.2.5. Viskozimetre

Bu çalışmada, çalışılabilir sıvı hacmi 20-55 ml olan bir Ubbelohde viskozimetresi kullanıldı. Çözeltileri intrinsik viskozitesi belirlenmek istenen polimerlerin uygun çözücülerini ile, 0.5 g/dl konsantrasyonlarında hazırlandılar.

3.2.6. Döngülü Voltametre

POS 73 Wenking model potansiyostat ve Kipp-Zonen marka kaydedici ile çalışılmıştır. Çalışma ve yardımcı elektrot olarak platin (Pt) referans elektrot olarak ise Ag/AgCl elektrot kullanıldı. Döngülü voltametri (CV) ölçümleri çift cidarlı hücre içerisinde, termostat yardımı ile sabit tutulan, 25 °C sıcaklıkta yapıldı

3.2.7. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

ParkinElmer DSC6 model kalorimetre ile ölçümler 25°C-250°C aralığında 10°C.dak⁻¹ artım hızında ısı akış grafikleri alındı.

3.3. Deneyel Yöntem

3.3.1. Poli(itakonik asit) (PIA) Homopolimerlerinin Sentezi

PIA'in sudaki çözelti polimerizasyonu 60°C'de, 50 ml çözelti hacminde IA monomer konsantrasyonu 1,5 mol.L⁻¹ olacak şekilde, 1,0.10⁻² mol.L⁻¹ potasyumpersülfat (KPS) başlatıcısı kullanılarak 2 günlük reaksiyon süresinde, azot atmosferi altında gerçekleştirildi. Polimerizasyon karışımı asetonda çöktürüldü, elde edilen ürün süzüldü ve sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde, oda sıcaklığında kurutuldu (Tablo 3.1).

Tablo 3.1. Itakonik asit'in sudaki homopolimeri

Polimer No.su	Polimer (% mol)	Polimerizasyon süresi (saat)	Verim (%)	[η] (mL/g)	MW (g/mol)
1	IA/NVCz(0)	48	50.4	6,1	3400

PIA'in 1,4 dioksan içerisindeki çözelti polimerizasyonu 60°C'de, 5,0.10⁻² mol.L⁻¹ AIBN başlatıcı konsantrasyonunda ve polimerizasyon karışımının başlangıç derişimi 1 mol.L⁻¹ olacak şekilde 10 ml çözelti hacminde, 4 günlük reaksiyon süresinde, azot atmosferinde gerçekleştirildi. Polimerizasyon karışımı heksanda çöktürüldü, elde edilen ürün süzüldü ve sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde, oda sıcaklığında kurutuldu.

3.3.2. Poli(akrilik asit) (PAA) Homopolimerinin Sentezi

PAA'in 1,4 dioksan içerisindeki çözelti polimerizasyonu 60°C'de, 5,0.10⁻² mol.L⁻¹ AIBN başlatıcı konsantrasyonunda ve polimerizasyon karışımının başlangıç derişimi 1 mol.L⁻¹ olacak şekilde 25 ml çözelti hacminde, 4 günlük reaksiyon süresinde, azot

atmosferinde gerçekleştirildi. Polimerizasyon karışımı heksanda çöktürüldü, elde edilen ürün süzüldü ve sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde, oda sıcaklığında kurutuldu.

3.3.3. Poli(İtakonik Asit-ko-N-vinil karbazol)

Kopolimerlerin 1,4 dioksan içerisindeki çözelti polimerizasyonları 60°C’de, $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ AIBN başlatıcı konsantrasyonunda ve polimerizasyon karışımlarının başlangıç derişimleri 1 mol.L⁻¹ olacak şekilde, değişen başlangıç mol oranlarında ve 10 ml çözelti hacminde, 4 günlük reaksiyon süresinde, azot atmosferinde gerçekleştirildi. Polimerizasyon karışımları heksanda çöktürüldü, elde edilen ürünler süzüldü ve sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde, oda sıcaklığında kurutuldu. Değişen başlangıç mol oranlarına (% mol) bağlı olarak polimerizasyon süreleri, verimler ve intrinsik viskozite değerleri Tablo3.2’de sunulmuştur.

Tablo 3.2. Itakonik asit ve N- vinil karbazolün homo ve kopolimerleri

Polimer No.su	Polimer* (% mol)	Polimerizasyon süresi (saat)	Verim (%)	[η] (mL/g)	MW (g/mol)
2	IA/NVCz(0)	96	42.9	6.1	770
3	IA/NVCz(20)	96	71.3	9.5	-
4	IA/NVCz(40)	30	111.5	29.5	-
5	IA/NVCz(60)	24	114.9	55.7	-
6	IA/NVCz(80)	12	53.7	69.9	-
7	IA/NVCz(100)	96	86.7	29.2	122000

*başlangıç bileşimi

3.3.4. Poli(Akrilik Asit-ko-N-vinil karbazol)

Kopolimerlerin 1,4 dioksan içerisindeki çözelti polimerizasyonları 60°C’de, $5,0 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹ AIBN başlatıcı konsantrasyonunda ve polimerizasyon karışımlarının başlangıç derişimleri 1 mol.L⁻¹ olacak şekilde, değişen başlangıç mol oranlarında ve 10 ml çözelti hacminde, 4 günlük reaksiyon süresinde, azot atmosferinde gerçekleştirildi. Polimerizasyon karışımları heksanda çöktürüldü, elde edilen ürünler süzüldü ve sabit tartıma gelinceye kadar vakum etüvünde, oda sıcaklığında kurutuldu. Değişen başlangıç mol oranlarına (% mol) bağlı olarak polimerizasyon süreleri, verimler ve intrinsik viskozite değerleri Tablo3.3’de sunulmuştur.

Tablo 3.3. Akrilik asit ve N- vinil karbazolün homo ve kopolimerleri

Polimer no.su	Polimer* (% mol)	Polimerizasyon süresi (saat)	Verim (%)	[η] (mL/g)	MW (g/mol)
8	AA/NVCz(0)	96	75.4	7.07	54500
9	AA/NVCz(20)	96	117.7	22.6	-
10	AA/NVCz(40)	21	112.4	26.0	-
11	AA/NVCz(60)	31	82.6	52.7	-
12	AA/NVCz(80)	12	53.7	61.8	-
7	AA/NVCz(100)	96	86.7	29.2	122000

*başlangıç bileşimi

3.3.5. Viskozimetrik ölçümler

Suda çözünen ve zayıf polielektrolit olan PIA ve PAA polimerlerinin viskozite ölçümleri 25°C’de, 1M NaCl çözeltisinde ve 0,5 g.dL⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda tek-nokta ölçümü ile gerçekleştirildi. İntrinsik viskoziteler aşağıdaki bağıntı ile hesaplandı [183]:

$$[\eta] = (\eta_{sp} + 3 \ln \eta_r) / 4 c$$

Polimerlerin molekül ağırlıklıkları hesaplanan intrinsik viskozite değerleri ve aşağıdaki Mark-Houwink-Sakurada bağıntısı kullanılarak belirlendi [184]:

$$[\eta] = 15,47 \cdot 10^{-3} M^{0,9} \quad (25^\circ\text{C}, 1\text{M NaCl})$$

PNVCz ‘ün IA ve AA ile olan kopolimerlerinin ve homopolimerinin viskozite ölçümleri 25°C’de THF içerisinde ve 0,5g.dL⁻¹ başlangıç konsantrasyonunda tek-nokta ölçümü ile gerçekleştirildi. İntrinsik viskoziteler aşağıdaki bağıntı ile hesaplandı:

$$[\eta] = (\eta_{sp} + 3 \ln \eta_r) / 4 c$$

PNVCz homopolimerlerinin molekül ağırlığı hesaplanan intrinsik viskozite değeri ve aşağıdaki Mark-Houwink-Sakurada bağıntısı kullanılarak hesaplandı [184]:

$$[\eta] = 14,4 \cdot 10^{-3} M^{0,65} \quad (25^\circ\text{C}, \text{THF})$$

Sonuçlar Tablo3.1 ve Tablo3.2’de özetlenmiştir.

3.3.6. Polimer –Metal Kompleklerinin Hazırlanması

Polimer örneklerinin 1g.L^{-1} konsantrasyonda çözeltileri hazırlandı. Karboksil/Cu(II) oranları molce 100:2; 100:8, 100:15; 100:20 ve 100:25 olacak şekilde bu çözeltilere, pH=4'te hazırlanan her polimerin yapısındaki karboksil grubunun mol miktarına göre yukarıdaki oranları sağlayacak şekilde bakır çözeltisi ilave edildi. Hidrofobik karaktere sahip NVCz'ün homo ve kopolimerleri THF-su (hacimce 13/1 oranında) çözeltisinde, PIA ve PAA ise hem bu çözeltide hemde su ortamında çözülerek hazırlandı.

3.3.7. Döngülü Voltametri (CV) Ölçümleri

CV ölçümleri sulu çözeltilerde 0.1 M KCl, THF-su karışımında olan örnekler için 0.1 M TBABF₄ destek elektrolit varlığında çalışma ve karşıt elektrot olarak platin (Pt) ve referans elektrot olarak ise Ag/AgCl kullanılarak alındı. Ölçümler 25°C sabit sıcaklıkta sulu çözeltiler için değişen pH değerlerinde ve 0.204 cm² elektrot alanında, THF çözeltilerinde ise başlangıç pH değerlerinde ve 0.134 cm² elektrot alanında gerçekleştirildi. Ölçümlerde tarama hızı 100 mV.s⁻¹, tarama aralığı ise, örnek ve çözücüye bağlı olarak, (+900-(-1200)) mV olarak seçildi. Ölçümler azot gazı kullanılan inert bir atmosferde gerçekleşti. Kullanılan platin elektrotların yüzeyi her ölçümden sonra derişik HNO₃ ve polimer değıştirildiğı durumlarda organik bir safsızlık kalmaması için yüzey kor haline gelene kadar kısa bir süre aleve tutularak temizlendi. Saf su ve asetonla yıkanıp kurutulduktan sonra kullanıldı. Suda ölçümleri yapılan örnekler H₂SO₄ ve NaOH kullanılarak pH değeri ayarlandı, THF-su karışımında çözünen örnekler ise THF-su faz oluşumuna mani olmak amacıyla başlangıç pH değeri alındı.

4. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ

4.1. FT-IR ve DSC Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentez koşulları ve viskoziteleri Tablo 3.2 ve Tablo 3.3’de verilen PIA, PAA, PNVCz ve kopolimerlerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.1, Şekil A. 1. ve A. 2. de verilmiştir. AA, IA ve NVCz’e ait karakteristik bantların dalga sayıları Tablo 4.1 ve 4.2’de özetlenmiştir.

Tablo 4.1. PAA ve PIA’e ait belirgin IR frekansları

FONKSİYONLU GRUP	FREKANS, cm ⁻¹	YORUM
O-H gerilme	3550-2500	Dimer bandı, geniş bir band.
C-H gerilme	2950, 2850	Asimetrik ve simetrik gerilme, çift band.
C=O gerilme	1720-1710	Dimer asit.
C-O gerilme	1315-1280	Dimer asit.
C-H eğilme	1465, 1350-1150 1100-700	Düzlem içi Düzlem dışı
O-H eğilme	1440-1395, 1320-1210	O-H düzlem içi eğilme ile dimerin C-O gerilmesinin eşleşmesi. Ayrıca, CH ₂ eğilmesi de 1440 cm ⁻¹ bandı ile çakışır.
O-H eğilme	960-860	Düzlem dışı, dimer için geniş bir band.

Tablo 4.2. PNVCz'e ait belirgin IR frekansları

FONKSİYONLU GRUP	FREKANS, cm^{-1}	YORUM
C-H gerilme	3040	Aromatik
C-H gerilme	2960, 2870	Alifatik
C=C gerilme	1600, 1500, 1450	Aromatik
C-H eğilme	1160, 1080	Aromatik, düzlem içi
C-H eğilme	750, 700	Aromatik, düzlem dışı

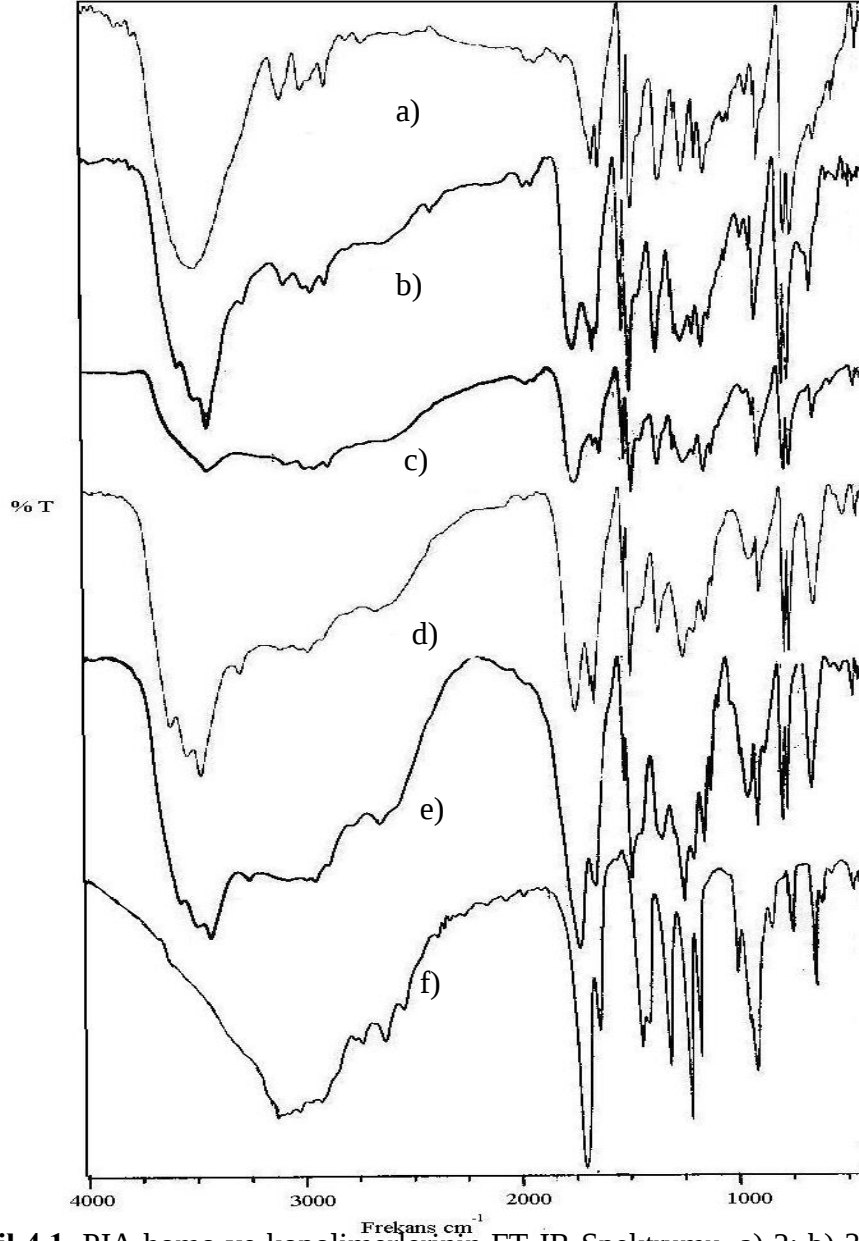
Homo ve kopolimerlerdeki IA ve AA'nın -C=O gerilmesine ait keskin ($1720\text{-}1710\text{ cm}^{-1}$) ve -OH gerilmesine ait ve dimerizasyonun varlığını gösteren geniş ($3500\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$) bantlar ile, NVCz'e ait $1600\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ arasındaki aromatik -C=C gerilme ve $750\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenen aromatik C-H düzlem dışı eğilme bantlarının varlığı ve P(IA-ko-NVCz) kopolimerlerindeki -C=O bantlarının aromatik düzlem dışı -C-H bantlarına oranlarının aşağıda verilen sırada ve başlangıç polimerizasyon karışımlarındaki mol oranları ile orantılı olarak değişmesi, ancak P(AA-ko-NVCz) kopolimerleri durumunda aynı orantısallığın gözlenmemesi, AA'nın homo ve kopolimerlerinde daha aktif bir monomer olması ve her mol oranında NVCz'e baskın bir reaksiyon hızında zincire katılması ile açıklanabilir.

Tablo 4.3. Kopolimerlerin FT-IR Spektrumlarından hesaplanan -C=O / -C-H oranları ile DSC termogramlarından hesaplanan T_g değerleri.

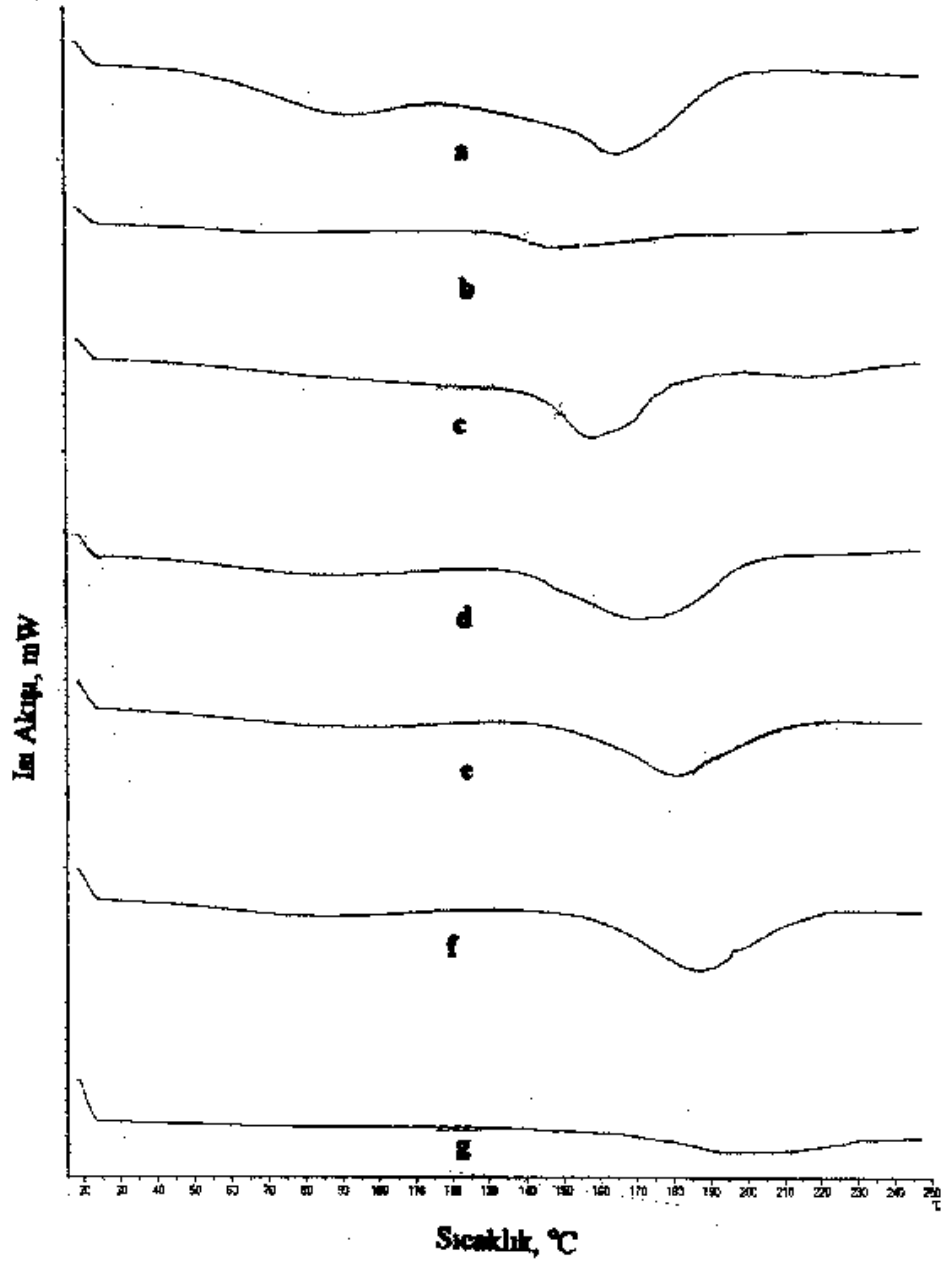
Polimer No (I)*	-C=O/-C-H(I)	T_g (I)	Polimer No(II)**	C=O/C-H(II)	T_g (II)
1	-	145	-	-	-
2	-	141	8	-	125
3	1,59	150	9	1,63	
4	1,33	158	10	0,92	
5	1,216	164	11	0,95	140
6	0,87	170	12	0,92	144
7	-	181	7	-	181

* PIA ve kopolimerleri; ** PAA ve kopolimerleri

IA ise homopolimerizasyon sırasında düşük bir reaksiyon hızı göstermesine karşın, kopolimerlerinde NVCz ile kıyaslanabilir bir reaksiyon hızı ile zincire katıldığı düşünülmektedir. FT-IR spektrumlarının yorumlanması ile ulaşılan sonuçlar DSC termogramlarından (Şekil 4.2. ve A. 3.) elde edilen Tg değerleri ile de uyum göstermektedir (Tablo 4.3.).



Şekil 4.1. PIA homo ve kopolimerlerinin FT-IR Spektrumu. a) 2; b) 3; c) 4; d) 5; e) 6; f) 7 nolu örnekler.



Şekil 4.2. PIA'e ait DSC kalorigramı. a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5; f) 6; g) 7

4.2. Elektrokimyasal Ölçümlerin Değerlendirilmesi

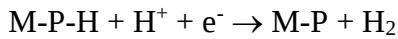
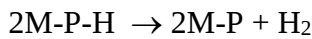
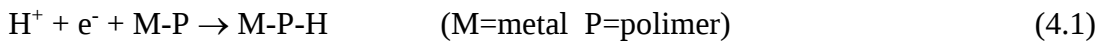
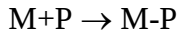
4.2.1. PAA ve PIA'in Döngülü Voltamogramları

Tablo 3.1, 3.2 ve 3.3'teki örnek 1 (PIA,suda sentez), 2 (PIA, dioksan sentez) ve 8 (PAA, dioksan sentez)'in 0.1M KCl'deki 1.0 g L⁻¹ konsantrasyonlu çözeltilerinin değişik pH'lardaki (pH= 3.0-8.0) ve +600-(-1200) mV aralığındaki voltamogramları Şekil A.4.-A.10. de verildi.

Örneklerin döngülü voltamogramlarında gözlenen -600 mV'daki katodik ve -385 mV'daki anodik (suda sentezlenen, ~1500 g mol⁻¹ molekül ağırlığındaki 1 nolu örnek durumunda -500 mV ve -415 mV'a kayan) piklerin şiddetleri artan pH ile azalırken, -870 mV'da gözlenen anodik pikin şiddeti ise artan pH ile artmaktadır.

Asidik pH'larda, polimerlerdeki moleküler halde bulunan karboksil gruplarının, negatif yüklü elektrot yüzeyinde, literatürde önerildiği gibi [146], hidrojen bağları ile adsorplanarak film oluşturduğu düşünülmektedir.

Hidrojenin metal yüzeyine adsorplanarak indirgenmesi ve gaz çıkışıyla ilgili önerilen mekanizmalar, polimer varlığında yani hidrojen bağları ile yüzeye adsorplanabilen polimer filmi durumunda aşağıda önerilen 4.1 ve 4.2 mekanizmalarına göre gerçekleşmektedir:



Adsorpsiyon serbest enerjisi daha negatif değerlere sahip oldukça adsorpsiyon artacak ve toplam prosesteki ikinci adım yavaşlayacaktır. Bu da polimerin yüzeydeki adsorpsiyon/desorpsiyon dengesine bağlı olarak değişecektir.

Önerilen reaksiyon mekanizmasının, bu çalışmada kullanılan polimerler için, molekül ağırlıklarına ve karboksil grubu sayılarına bağlı olarak, aşağıdaki Şekil 4.3'te gösterildiği şekilde gerçekleştiği düşünülmektedir:

Örnek 1, 2 ve 8'in pH=2.0-5.0 aralığındaki voltamogramları karşılaştırıldığında (Şekil A.4.- A.6., A.8.-A.10.);

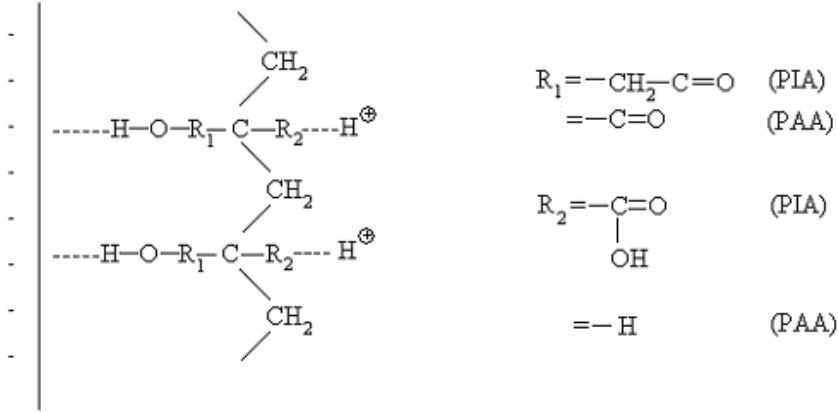
- Örnek 2 ile 8'in molekül ağırlıkları çok farklı olmasına karşın pH'a bağlı olarak gözlenen, adsorplanmış polimer yüzeyindeki hidrojenin adsorpsiyonu ve elektron transferine ait olduğu varsayılan piklerin birbiriyle kıyaslanabilir şiddette olmaları, itakonik asitteki daha yüksek pH'lara kadar molekül halde bulunabilen ikinci karboksil grubunun varlığının ($pK_{a2}=5,45$) en az molekül ağırlığı kadar etkili olduğunu,

- Daha yüksek molekül ağırlığı olan örnek 1 durumunda gözlenen piklerin, örnek 2'ye göre daha tersinir olması, itakonik asit durumunda karboksil sayısı kadar molekül ağırlığının da etkili olduğunu,

- Örnek 1, molekül ağırlığı 8'e göre çok düşük olmasına karşın, örnek 8 durumundaki çok yüksek molekül ağırlıklı zincirlere göre elektrot yüzeyinde uygun konformasyonu alarak daha iyi adsorplanmakta ve yüzeye daha iyi tutunarak hidrojenin elektron transferine ait tersinirliğin iyileştiğini göstermektedir.

Kısaca, uygun molekül ağırlıklı örneklerin oluşturduğu filmleri elektrot yüzeyinde daha geniş pH aralığında kararlı kılan ikinci karboksil gruplarının da varlığı ile, elektrot yüzeyindeki polimer filminin adsorpsiyonunun, tüm bu veriler ve literatürde daha önce yapılan çalışmalar da göz önüne alınarak, aşağıdaki şekildeki gibi olabileceği ve film yüzeyinde hidrojenin redoks prosesinin, tıpkı metal yüzeylerinin porositesi gibi, elektrot yüzeyinde oluşan polimerik filme bağlı olduğu düşünülmektedir (PIA durumunda R_1 grubunun iyonize olduğu pH'larda elektrot yüzeyine adsorpsiyon R_2 grubu üzerinden gerçekleşmektedir).

ELEKTROT



Şekil 4.3 PAA ve PIA'nın elektrot yüzeyine adsorpsiyonu ve bu yüzeyde hidrojenin elektron transferi

4.2.2. PIA-Cu(II) ve PAA-Cu(II) Sulu Çözeltilerinin Voltamogramları

pH= 3.0-5.0 aralığında tek başına CuSO₄ çözeltilerinin voltamogramları şekil A.11 ve A.12. de, n_{COOH} /n_{Cu(II)} mol oranları 100/8 ve 100/15 olacak şekilde hazırlanan PAA-Cu(II) ve PIA-Cu(II) çözeltilerinin voltamogramları ise şekil A10- A15 de verilmiştir. Cu(II), PAA-Cu(II) ve PIA-Cu(II)'nin pH=3.0'teki çözeltilerinin döngülü voltamogramlarından hesaplanan anodik ve katodik piklerin akım şiddetleri ve potansiyelleri Tablo 4.4 ve 4.5'te özetlenmiştir

Tablo 4.4. Cu(II), PAA-Cu(II) ve PIA-Cu(II) çözeltilerinin pH=3'te elde edilen birinci (I) ve ikinci (II) elektron transferine ait pik akımları.

	n _{COOH} /n _{Cu(II)}	100:2		100:8		100:15		100:20		100:25	
	I _p ×10 ⁴ , A	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Cu(II)	Anodik	0,15	0,25	0,20	4,00	1,00	10,60	3,40	14,90	1,90	15,50
	Katodik	0,30	-	-	-	0,90	1,20	1,00	1,80	0,30	1,80
PAA	Anodik	0,13	0,11	0,06	0,36	0,18	1,80	2,60	3,20	1,80	15,50
	Katodik	0,15	-	-	-	0,04	0,09	0,40	2,60	0,50	1,70
PIA (suda)	Anodik	0,12	0,07	0,76	2,86	1,30	12,70	0,75	6,80	2,30	10,60
	Katodik	0,10	-	0,40	0,22	-	1,80	0,45	1,55	0,70	2,00
PIA (dioksan)	Anodik	0,27	0,14	0,30	2,80	0,80	6,20	1,30	7,20	1,35	8,70
	Katodik	-	0,08	0,15	0,30	0,15	0,75	0,40	0,65	0,35	1,25

Tablo 4.5. Cu(II), PAA-Cu(II) ve PIA-Cu(II) çözeltilerinin pH=3'te elde edilen birinci (I) ve ikinci(II) elektron transferine ait potansiyel değerleri

	$\frac{n_{COOH}}{n_{Cu(II)}}$	100:2		100:8		100:15		100:20		100:25	
	E_p (mV)	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Cu(II)	Anodik	+120	-150	+170	-120	+230	-90	+190	-10	+210	-10
	Katodik	+190	-	-	-	+150	-320	-15	-350	+130	-220
PAA	Anodik	+140	-170	+150	-110	+120	-100	+160	0	+180	-20
	Katodik	+70	-	-	-	-30	-290	-50	-230	-75	-290
PIA(suda)	Anodik	+180	-150	+135	-80	+230	-70	+270	-40	+155	-20
	Katodik	+150	-	+50	-240	-	-300	+225	-100	+30	-300
PIA(dioksan)	Anodik	+200	-110	+145	-90	+170	-50	+120	-80	+175	-40
	Katodik	+190	-	-10	-285	-40	-270	-10	-250	+5	-250

Cu(II), PAA-Cu(II) ve PIA-Cu(II)'nin pH=4.0 ve pH=5.0'teki çözeltilerinin döngülü voltamogramlarından hesaplanan anodik ve katodik piklerin akım şiddetleri ve potansiyelleri Tablo 4.6-4.9 da özetlenmiştir

Tablo 4.6. Cu(II), PAA-Cu(II) ve PIA-Cu(II) çözeltilerinin pH=4'te elde edilen birinci (I) ve ikinci(II) elektron transferine ait pik akımları

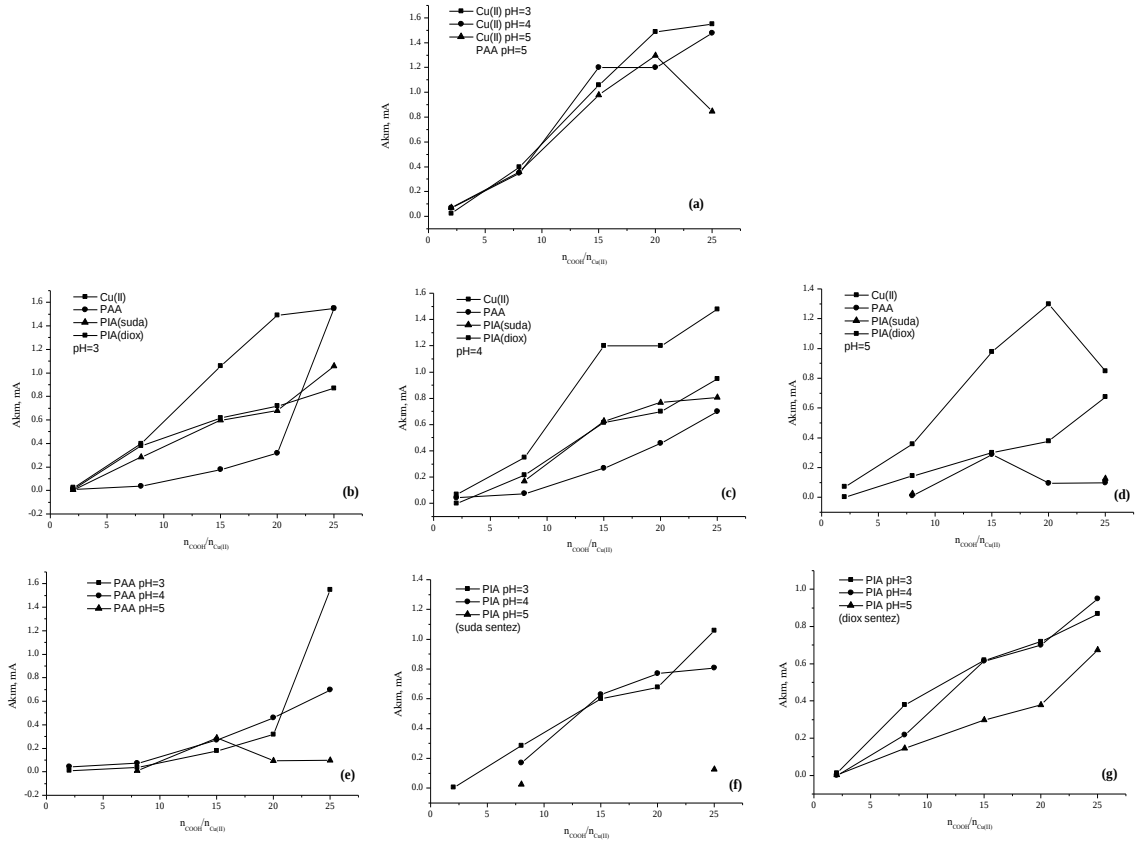
	$\frac{n_{COOH}}{n_{Cu(II)}}$	100:2		100:8		100:15		100:20		100:25	
	$I_p \times 10^4$ A	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Cu(II)	Anodik	0,18	0,7	0,6	3,5	1,9	12	1,8	12,0	1,4	14,8
	Katodik	0,2	-	0,2	0,3	0,6	1,25	-	1,8	-	1,4
PAA	Anodik	0,16	0,44	0,35	0,75	0,5	2,7	1,0	9,2	0,7	7,0
	Katodik	0,2	-	0,032	0,07	0,22	0,44	0,4	0,8	0,4	0,85
PIA(suda)	Anodik	-	-	0,4	1,72	0,6	6,3	0,8	7,7	1,5	8,1
	Katodik	-	-	0,24	0,1	0,25	0,9	0,3	1,4	0,8	1,1
PIA(dioksan)	Anodik	0,115	0,02	0,36	2,18	0,85	6,15	0,9	7	1,5	9,5
	Katodik	0,035	-	0,2	0,2	0,3	0,8	0,35	0,95	0,5	1,6

Tablo 4.7. Cu(II), PAA-Cu(II) ve PIA-Cu(II) çözeltilerinin pH=4'te elde edilen birinci (I) ve ikinci(II) elektron transferine ait potansiyel değerleri

	$\frac{n_{\text{COOH}}}{n_{\text{Cu(II)}}}$	100:2		100:8		100:15		100:20		100:25	
	E_p (mV)	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Cu (II)	Anodik	+170	-140	+140	-85	+170	-40	+210	-10	+240	-10
	Katodik	+90	-	+85	-325	0	-295	-	-340	-	-345
PAA	Anodik	+120	-115	+100	-150	+130	-30	+145	-50	+200	-30
	Katodik	+70	-	+80	-280	-30	-270	-20	-260	-50	-285
PIA(suda)	Anodik	-	-	+120	-70	+180	-70	+180	-90	+130	-20
	Katodik	-	-	+25	-280	-20	-275	-20	-270	+30	-230
PIA(dioksan)	Anodik	+150	-130	+200	-50	+165	-70	+120	-80	+60	-50
	Katodik	+200	-	+30	-320	-10	-250	-20	-250	-30	-260

Tek başına bakırın döngülü voltamogramları incelendiğinde, Cu(II)'nin iki kademedede gerçekleşen elektron transferine ait olan ve konsantrasyon artıkça artan katodik ve anodik piklerinin akım şiddetleri pH ile çok fazla değişmediği halde, yüksek pH ve konsantrasyonlarda azalması bakırın hidrolizinden kaynaklanmaktadır. (Şekil 4.4 a).

Polimer varlığındaki pik akım şiddetleri, bakırın tek başına davranışına ait pik akım şiddetleri ile kıyaslandığında, pH=3.0-5.0 aralığında ve PAA durumundaki azalmanın diğer iki polimere göre daha fazla olduğu gözlenmektedir (Tablo 4.4, 4.6 ve 4.8, Şekil 4.4 b, c, d) . PAA'in molekül ağırlığının diğer polimerlere göre yüksek olduğu gözönüne alındığında, böyle büyük bir ligandla bağlanan bakırın difüzyon hızının azalması ve akım değerlerinin düşmesi beklenen bir sonuçtur. PIA durumunda ise, örnek 1 ve 2'nin molekül ağırlıkları (~1.000 ve ~3.500 g/mol) birbirinden çok farklı olmamasına karşın, daha büyük molekül ağırlıklı PIA'e ait



Şekil 4.4. Değişen Cu(II) oranları ile I_{pa} pik şiddetlerinin değişimi

pH= 5'teki akım şiddetlerinin PAA durumundakilere çok yakın olması, ligandin difuzyon hızındaki azalmanın PIA'in ikinci karboksil grubunun iyonizasyonu sonucu artan kompleksleşmeden ileri geldiğini göstermektedir (Şekil A.15.-A.18.)

Tablo 4.8. Cu(II), PAA-Cu(II) ve PIA-Cu(II) çözeltilerinin pH=5'te elde edilen birinci (I) ve ikinci(II) elektron transferine ait pik akımları

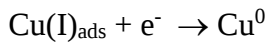
	n_{COOH} $/n_{Cu(II)}$	100:2		100:8		100:15		100:20		100:25	
	$I_p \times 10^4$ A	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Cu(II)	Anodik	0,22	0,74	0,6	3,6	1,4	9,8	1,6	13,0	1,0	8,5
	Katodik	0,15	0,02	0,25	0,275	0,75	1,6	0,9	1,9	0,2	1,4
PAA	Anodik	0,16	-	0,05	0,12	0,05	2,9	0,15	0,95	0,24	1,0
	Katodik	-	-	0,08	0,07	0,06	0,07	-	-	0,05	0,02
PIA(suda)	Anodik	-	-	0,21	0,275	-	-	-	-	0,24	1,28
	Katodik	-	-	0,15	-	-	-	-	-	0,2	0,2
PIA(dioksan)	Anodik	0,04	0,04	0,16	1,46	0,2	3,0	0,3	3,8	0,88	6,75
	Katodik	0,04	-	0,08	0,14	0,15	0,4	0,2	0,45	0,257	0,95

Tablo 4.9. Cu(II), PAA-Cu(II) ve PIA-Cu(II) çözeltilerinin pH=5'te elde edilen birinci (I) ve ikinci(II) elektron transferine ait potansiyel değerleri

	$\frac{n_{\text{COOH}}}{n_{\text{Cu(II)}}}$	100:2		100:8		100:15		100:20		100:25	
	E_p (mV)	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
Cu(II)	Anodik	+220	-130	+140	-100	+170	-60	+175	-75	+185	-25
	Katodik	+170	-410	+10	-295	-40	-280	-30	-310	-50	-340
PAA	Anodik		-	+60	-160	+140	-100			+130	-100
	Katodik	-	-	+110	-130	-10	-350	-	-	-100	-530
PIA(su)	Anodik	-	-	+150	-150	-	-	-	-	+125	-110
	Katodik	-	-	+60	-	-	-	-	-	+20	-280
PIA (dioksan)	Anodik	+180	-170	+130	-100	+185	-60	+100	-100	+180	-30
	Katodik	+165	-	-20	-300	-20	-290	-30	-315	-50	-290

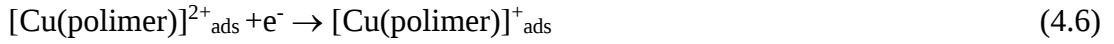
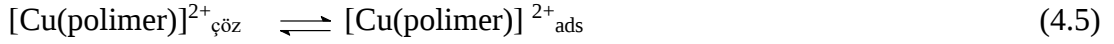
Özetle, her üç polimer için pH=3 ve pH=4 teki akım şiddetlerindeki azalmaların elektrot yüzeyinde polimer filminin oluşumu ve adsorplanan polimer filmdeki iyonize grupların kompleksleşmesine karşılık gelirken, pH=5'te ve PIA durumundaki azalmalar ve bunların PAA durumundakilere eşdeğer olması, ikinci karboksil grubunun iyonizasyonundan kaynaklanmaktadır (Şekil 4.4 e, f, g).

Literatürde, hem Cu(II) ve hem de Cu(II)-NTA durumlarında elektron transferinin iki kademede gerçekleştiği ancak NTA varlığında ikinci elektron transferinin tek başına bakır durumundan farklı olarak yavaşladığı önerilmektedir [180]:



Bu çalışma için de iki kademeli elektron transferinin buna benzer şekilde;





aşamalarından meydana geldiği düşünülmektedir.

Daha önce verilen, polielektrolitlerin sudaki tek başına davranışına ait voltamogramlar (Şekil A1 ve A7) ve bunların pH'a bağlı davranışları da göz önüne alındığında pH3 ve 4'deki polielektrolit-Cu(II) çözeltisinde, önerilen mekanizmanın;



şeklinde 4.4 ve 4.5 adımlarının toplamına karşılık gelecek şekilde fakat çözeltiden elektrot yüzeyine difüzlener metal ve polimerin yüzeyde polimer-metal kompleksi oluşturması üzerinden, pH=5'te ise, polielektrolitin iyonizasyonu arttığından



Çözeltide oluşan kompleksin yüzeye difüzlener adsorplanması şeklinde yürüdüğü düşünülmektedir. pH=3 ve 4'teki voltamogramlarda gözlenen ve (4.4 + 4.5) adımlarına karşılık geldiği varsayılan I. katodik pikin varlığında önerilen mekanizmayı desteklemektedir.

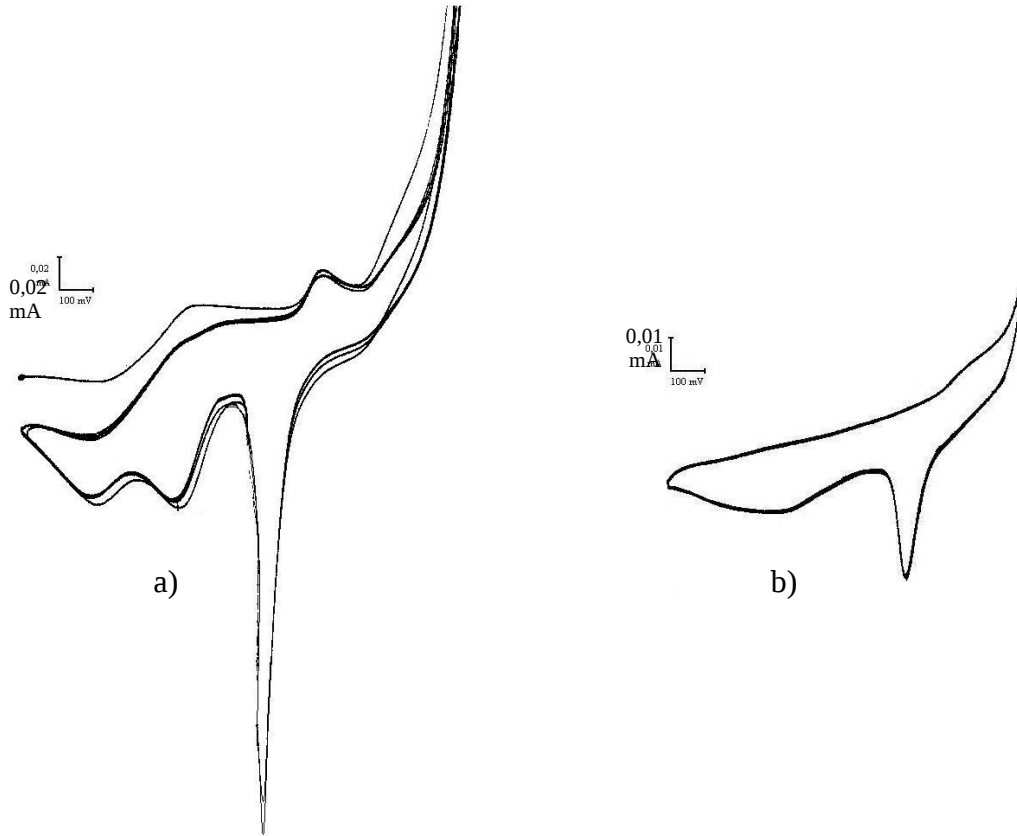
4.2.3. THF-Su Ortamındaki PIA, PAA, PNVCz ve Kopolimerlerinin Cu(II) İçeren Çözeltilerdeki Voltamogramları

Bakırın tek başına döngülü voltammogramlarında, sudaki davranışından farklı olarak iki elektron transferine karşı gelen tek bir katodik ve anodik pik gözlenmekte ve beklenildiği gibi akım şiddetleri artan bakır konsantrasyonu ile artmaktadır (Şekil A.19. –A20. ve Şekil 4.4). Polimer varlığında ise pik potansiyelleri arasındaki fark azalarak bakırın elektron transferi daha tersinir hale gelmekte, bakır konsantrasyonuna ve polielektrolitlerin yapısındaki karboksil grubuna bağlı olarak daha negatif potansiyellerde ikinci bir anodik pik gözlenmeye başlamaktadır (Şekil A.21.-A.32. ve Tablo A.1-A.10.).

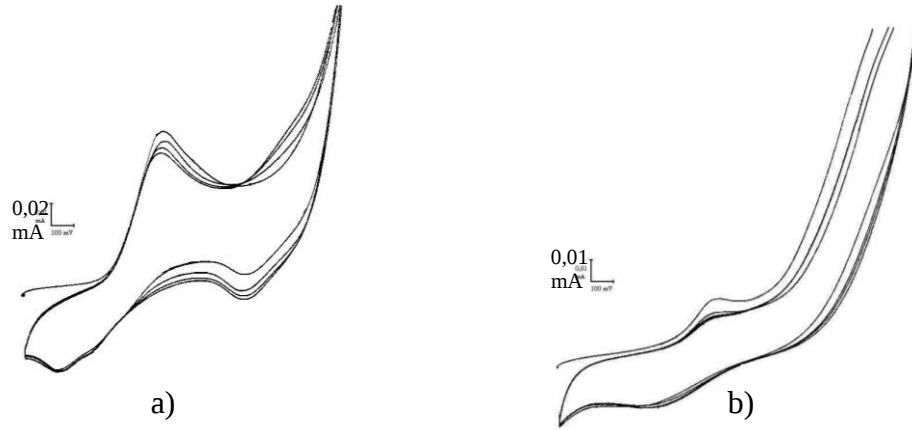
Polimer varlığında pik şiddetlerinin tüm bakır konsantrasyonlarında bakırdan düşük, PNVCz'den yüksek değerlere sahip olduğu gözlenmektedir (Şekil 4.2).

PIA, PAA homopolimerleri ve bunların değişik yüzdelinde NVCz içeren kopolimerlerinin akım şiddetleri ve bu akım şiddetlerindeki değişimler sulu çözeltilere göre daha düşük değerlere sahiptir. PAA-Cu(II) ve PIA-Cu(II) polimer-metal komplekslerinin suda pH=3'teki voltamogramları ile THF/su karışımında pH=3,67 ve 100/8 oranında polimer/Cu(II) içeren çözeltileri karşılaştırıldığında, organik çözücüdeki akım şiddetlerinin, beklenen şekilde, daha düşük olduğu görölmektedir (Şekil 4.5. ve 4.6.)

PNVCz ve NVCz'un IA ve AA içeren kopolimerleri suda çözünmediğinden, NVCz içeren IA ve AA kopolimerlerinin Cu(II) içeren çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışları, en uygun çözücü olan THF/su (hacimce 92.3/7.7) karışımında incelendi. Ancak, organik çözücünün iletkenliği düşük olduğundan ve kopolimerlerdeki IA ve AA yinelenen birimleri üzerindeki karboksil grupları iyonlaşmadığından, Cu(II) çözeltisi ve kopolimer çözeltileri durumundakine göre düşük olacaktır.

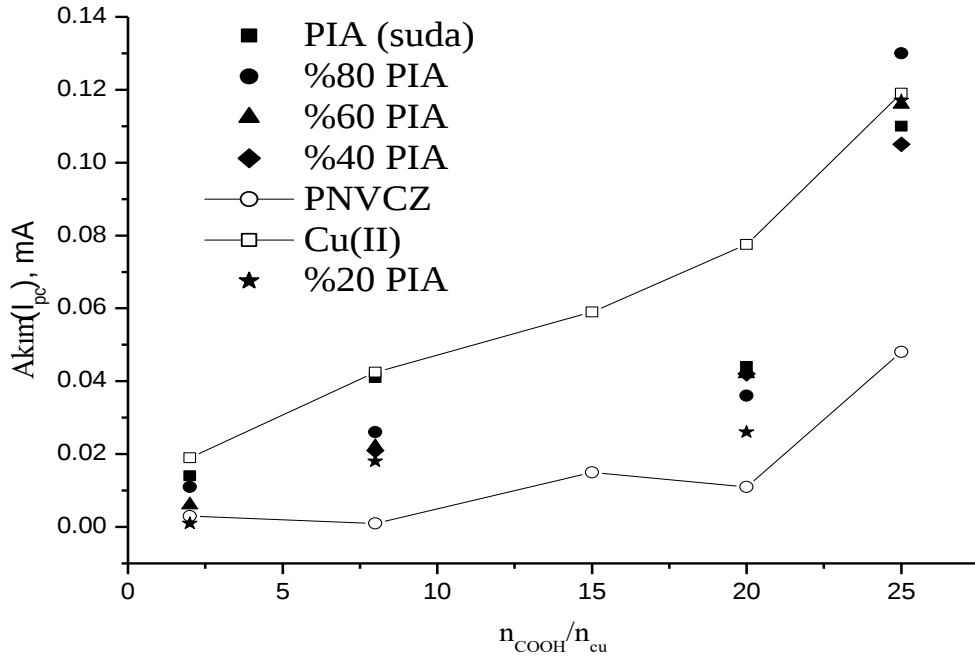


Şekil 4.5. PIA-Cu(II) (a) ve PAA-Cu(II) (b) polimer-metal komplekslerinin 0,1M KCl destek elektroliti ve $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}} = 100/08$ oranında bakır içeren sulu çözeltilerinin pH=3'teki CV'leri.



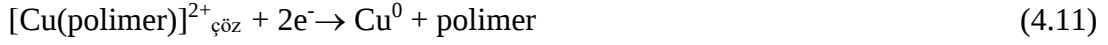
Şekil 4.6. PIA-Cu(II) (a) ve PAA-Cu(II) (b) polimer-metal komplekslerinin 0,1M TBABF₄ destek elektroliti ve $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}} = 100/15$ oranında bakır içeren THF-su çözeltisinde pH=3.67 için CV ölçümleri.

PNVCz durumunda azotun bağ yapmayan elektronlarının kompleksleşmesi sterik olarak karboksil gruplarına göre daha zor olduğundan bu durumdaki akım şiddetlerinin en düşük değerlere sahip olması beklenen bir durumdur (Şekil 4.7).



Şekil 4.7. $n_{\text{COOH}} / n_{\text{Cu}}$ oranına bağlı olarak pik akım şiddetlerinin değişimi.

PAA durumunda tüm Cu(II) konsantrasyonlarında kompleks oluşum mekanizması



(Mekanizma I)

çözeltide oluşan kompleks tek kademeli iki elektron transferiyle yürürken, PIA durumunda düşük Cu(II) konsantrasyonlarında



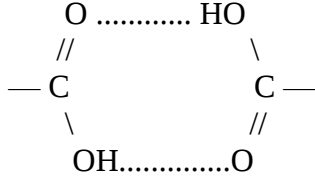
(Mekanizma II)

mekanizması, yüksek Cu(II) konsantrasyonlarında ise, önce çözeltide oluşan $[\text{Cu(polimer)}]^{2+}$ komplekslerinin indirgenmesi olacak şekilde, I ve II mekanizmalarının birlikte yürüdüğü gözlenmektedir. Hem I. ve II. katodik piklerin varlığı hem de PAA durumunda gözlenmeyen, artan Cu(II) konsantrasyonu ile artan ve II. katodik pikin desorpsiyonuna karşılık gelen daha negatif bölgedeki anodik pik bu mekanizmayı desteklemektedir.

AA ve IA kopolimerlerinin 100/8 oranında Cu(II) içeren çözeltileri durumunda elde edilen voltamogramlarda, PAA'nın tüm bakır konsantrasyonlarında gözlenen davranışa benzer şekilde, çözeltide oluşan polimer-Cu(II) kompleksinin tek kademeli elektron transferine karşılık gelen pikin gözlenmesi, PIA durumunda gözlenen ve artan desorpsiyon pikinin gözlenmemesi (I) nolu mekanizmanın baskın olduğunu göstermektedir.

Bakır konsantrasyonu 100:20 ya da 100:25 olacak şekilde arttırıldığında ise (NVCz-ko-IA) kopolimerleri durumunda ve düşük IA içeriğinde II nolu adsorpsiyona ait mekanizma öncelikli iken, artan IA yüzdesi ile birlikte her iki mekanizma birbiriyle yarışır şekilde yürümektedir.

Bu durumda düşük IA içerikli kopolimerlerde NVCz'un seyreltici etkisi sonucu, karboksil gruplarının susuz ortamlardaki



şeklindeki molekül içi dimerizasyonu azaldığından adsorpsiyon artmaktadır.

Diğer taraftan artan karboksil yüzdesi ile molekül içi dimerizasyon artmaya ve NVCz grubunun hidrofob özelliği daha belirgin olmaya başladığından, düşük IA içeriklerinde baskın olan II nolu kompleks oluşumu mekanizmasının etkisi azalırken I nolu mekanizma ağırlıklı olarak meydana gelmeye başlamaktadır.

AA durumunda ise, tüm (NVCz-ko-AA) kopolimerleri için yüksek AA içeriğinde daha belirgin hale gelmesi tüm kopolimerlerde her iki mekanizmanın birlikte yürüdüğünü göstermektedir.

(IA-ko-NVCz) ve (AA-ko-NVCz) kopolimerleri durumundaki bu fark; PIA'teki ikinci karboksil grubunun, tek başına davranışında olduğu gibi adsorpsiyon açısından önemlidir.

4.2.4. Komplekslerin Difüzyon Katsayılarının Hesabı

Komplekslere ait difüzyon katsayıları, bakırın tek başına olan değerleriyle karşılaştırılarak kompleksin yapısı hakkında fikir edinmek üzere, Randles-Sevcik eşitliğini [184] kullanarak belirlendi (4.14):

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (4.14)$$

Bu amaçla değişik tarama hızlarındaki pik akımları (şekil) belirlenerek $\log I_p - \log \nu$ grafiğinin eğiminden (regresyon katsayısı $r = 0.994$ 'den küçük olmamak üzere) belirlendi ve Tablo 4.10'da özetlendi.

Kopolimerin yapısındaki, NVCz miktarı arttıkça molekül ağırlığı arttığından (Tablo 3.2. ve 3.3.) ve bakıra büyük bir ligand bağlandığından difüzyon katsayıları tek

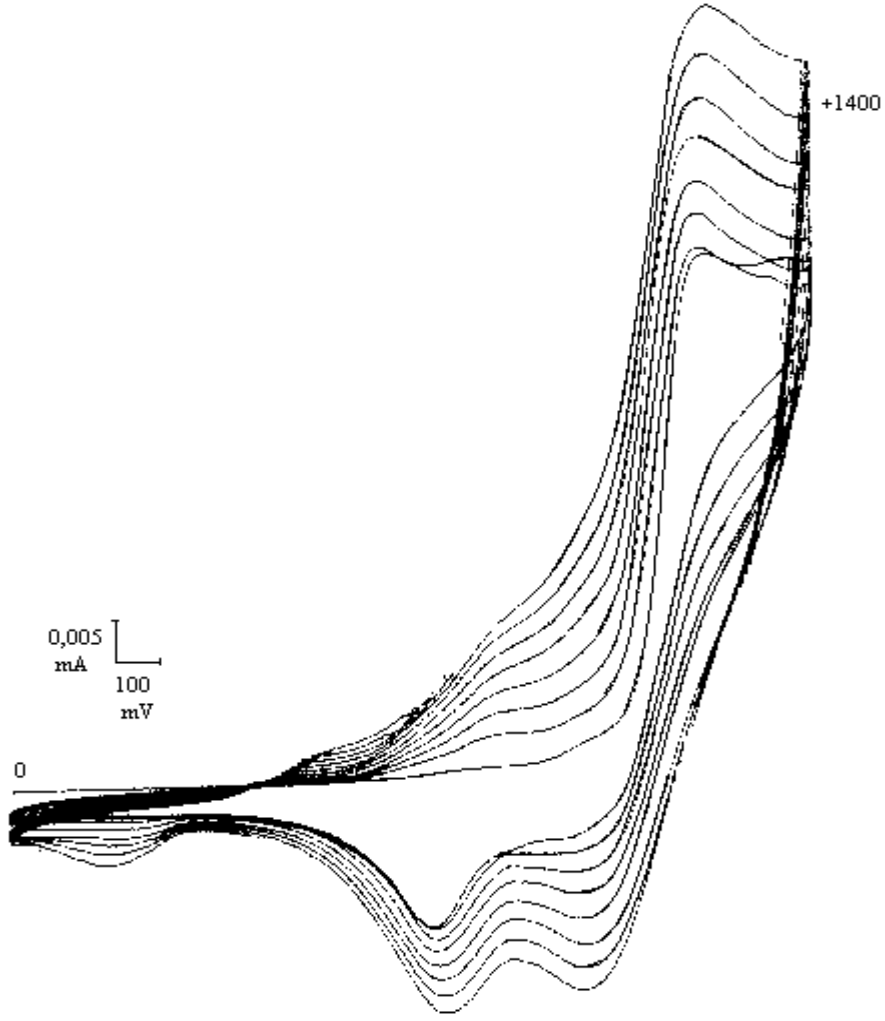
başına bakıra göre [185] molekül ağırlığına bağlı olarak azalmakta ve bu sonuçta kompleks oluşumunu desteklemektedir.

Tablo 4.10. THF-su ortamında Tablo 3.2.’deki örnek 9, 10, 11, 12 ve PAA (Fluka) ‘in difüzyon katsayısı.

Örnek no	Difüzyon Katsayısı (cm ² .s ⁻¹)
PAA (Fluka)	1,29.10 ⁻⁷
9	9,28.10 ⁻⁷
10	4,43.10 ⁻⁷
11	2,31.10 ⁻⁷
12	1,98.10 ⁻⁸
Cu(II) [185]	7,2.10 ⁻⁶

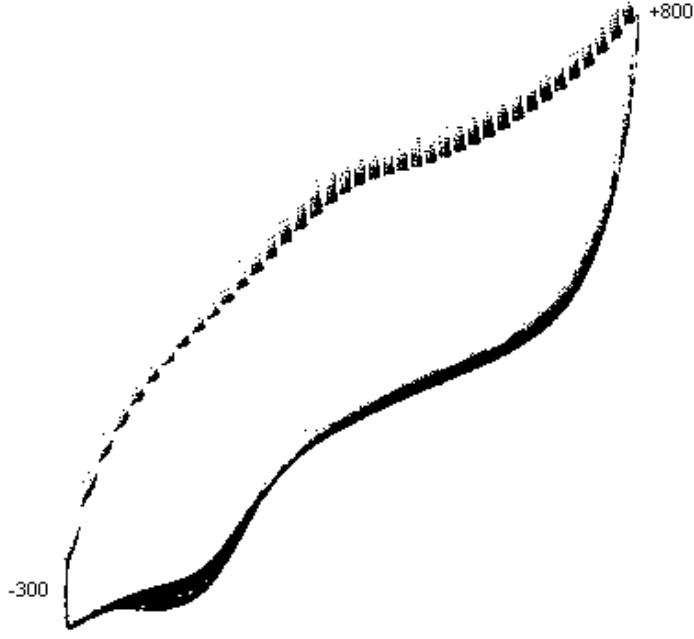
4.2.5. Kopolimer Elektrotların Dopamine Karşı Davranışı

Elde edilen kopolimerlerin ikinci bir kullanım alanı sensör elektrot hazırlama olacağından, kopolimerler elektrokimyasal olarak elektrot yüzeyine kaplandı. (Şekil 4.8.). Elde edilen polimer filmi kaplı elektrot daha sonra pH=7 ortamındaki dopaminin redoks davranışını incelemek üzere kullanıldı (Şekil 4.9.).



Sekil 4.8. Tablo 3.2.’deki 3 no.lu örneğin (0-1400) mV, 50 mV.s^{-1} tarama hızında CH_2Cl_2 destek elektrolit varlığında elektrota kaplanması.

Bu ön çalışmada elde edilen sonuçlar, polimer filminin 200 mV ve daha yüksek tarama hızlarında dopamine karşı duyarlı olduğunu göstermektedir. Bu elektrotlar yapılarındaki karboksil grubu içeren ikinci bileşen sayesinde hem PNVCz elektroda göre mekanik olarak daha kararlı hem de literatürde önerildiği [146] gibi, dopamine karşı daha duyarlı olacaktır ve bundan sonraki aşamalarda kopolimer bu amaçla test edilecektir.



Şekil 4.9. Dopaminin $0.0018 \text{ mol.dm}^{-3}$ içeren $\text{pH}=7$ tampon çözeltisindeki (-300) - $(+800)$ mV aralığında 0.005 mA ölçekte 300 mV.s^{-1} tarama hızındaki CV ölçümü.

5. TARTIŞMA

-PIA, PAA ve PNVCz homopolimerleri ile %20, 40, 60, 80 (molce) IA ve AA içeren P(NVCz-ko-IA) ve P(NVCz-ko-AA) kopolimerleri sentezlendi. Elde edilen homo ve kopolimerlerin viskozimetri, FT-IR ve DSC ile karakterizasyonu yapıldı. Viskozite ölçümleri NVCz başlangıç mol konsantrasyonu artışına bağlı olarak intrinsik viskozitesinin arttığını gösterdi.

- Kopolimerlerden bazılarının verimlerinin %100'ün üzerinde olması, ayrıca dioksanda sentezlenen PIA homopolimerinin mol ağırlığının suda sentezlenen homopolimerine göre düşük olması dioksan durumunda çözücüye zincir transferinin yüksek olduğunu göstermiştir.

- DSC ve FT-IR sonuçları incelendiğinde IA durumunda kopolimer bileşimi başlangıç mol konsantrasyonu ile doğrusal olarak değişirken, AA kopolimerleri durumunda besleme oranından daha yüksek oranda AA içeren zincirlerin oluşabildiği bulgulandı.

- PIA ve PAA homopolimerlerinin bakır içermeyen sulu ortamda pH=3-10 arasındaki döngülü voltamogramları incelendiğinde düşük pH'larda moleküler halde bulunan karboksil gruplarının hidrojen bağları ile yüzeye adsorplandığı ve bu yüzeyde pH'a bağlı hidrojene ait tersinir redoks prosesinin gerçekleştiği gözlenmiştir.

- yüksek molekül ağırlıklı PIA durumunda ikinci karboksil grubunun varlığı ve optimum molekül ağırlığı dolayısı ile tersinirliğin en iyi olduğu ve PAA'e göre daha yüksek pH'lara kadar kararlı kalabildiği tespit edilmiştir.

- PIA ve PAA homopolimerlerinin suda, değişen pH ve bakır konsantrasyonlarındaki CV'leri incelendiğinde karboksil grupları ile oluşan komplekslerin iki kademeli elektron transferi gerçekleştirdiği görüldü. Düşük pH'larda elektrot yüzeyinde polimer-metal kompleksi oluşurken daha yüksek pH'larda karboksil grubunun

iyonizasyonu sonucu elektrot yüzeyine tutunamayan polimer, çözeltide kompleks vererek elektrot yüzeyine difüze olmaktadır.

- THF-su ortamında elde edilen döngülü voltamogramlar polimer-Cu(II) komplekslerinin tek kademeli iki elektron transfer mekanizmasına uygun bir redoks davranışı sergilediğini göstermektedir.

- IA içeren homo ve kopolimerler yüzeye adsorbe olan polimer zinciri üzerinden kompleks oluştururken AA homo ve kopolimerleri durumunda hem çözeltide, hem de yüzeyde kompleks oluşumu birlikte yürümekte, bakır konsantrasyonunun ve iyonik bileşen miktarlarının artmasıyla adsorpsiyon mekanizması giderek daha baskın olmaktadır.

- PAA homo ve kopolimerlerinin Randles-Sevcik bağıntısı kullanılarak hesaplanan difüzyon katsayılarının tek başına bakırın difüzyon katsayısına göre molekül ağırlığı artışına bağlı olarak azalması kompleks oluşumunu desteklemektedir.

-NVCz homo ve kopolimerlerini PT elektrot yüzeyine elektrolitik kaplanmasıyla elde edilen sensör elektrotun pH=7 buffer ortamında Dopamine karşı davranışı incelendi ve elde edilen kopolimerlerden dopamine duyarlı elektrot hazırlanması yönündeki çalışmalara devam edilecektir.

KAYNAKLAR

- [1] **Fuoss R.M.**, 1951. Faraday Society Discussions, 11, 125.
- [2] **Nemec J.W. Ve Bauer W. Jr. İn Grayson M.**, 1978. Ed., Kirk-Othmer Encyclopedia Of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 1, Wiley-İnterscience, New York, Pp. 330-354.
- [3] Acrylic And Methacrylic Acid Polymers, 1969. Encyclopedia Of Polymer Science & Technology, Vol. 1, P.224.
- [4] Polyelectrolytes, 1969. Encyclopedia Of Polymer Science & Technology, Vol. 10, P.781.
- [5] **Flory J.P.**, 1971. "Principles Of Polymer Chemistry", Cornell University Press Ltd., Pp.629-639.
- [6] **Fuoss R.M., Straus U.P.**, 1949. Annals N.Y. Acad. Sci., 51, 836.
- [7] **Oth A. Ve Doty P.M.**, 1952. J. Phys. Chem., 56, 43.
- [8] **Schaeffgen J.R. Ve Trivissono C.F.**, 1951; 1952. J. Am. Chem. Soc., 73, 4580; 74, 2715.
- [9] **Katchalsky A. Ve Eisenberg H.**, 1951. J. Polymer Sci., 6, 145.
- [10] Acrylic And Methacrylic Acid Polymers, 1996. Encyclopedia Of Polymer Science & Technology, Vol. 1, P.276.
- [11] **Riddle E.H.**, 1954. Monomeric Acrylic Esters, Reinhold Publishing Corp., New York.
- [12] Glacial Methacrylic Acid And Glacial Acrylic Acid, 1975. Publication Cm41a/Cf, Rohm And Haas Co, Philadelphia, Pa..
- [13] Storage And Handling Of Acrylic And Methacrylic Esters And Acids, Bull. Cm17, Rohm And Haas Co., 1975; Acrylic And Methacrylic Monomers-Typical Properties And Specifications, 1972. Bull. Cm16, Rohm And Haas Co., Philadelphia, Pa.,.
- [14] Acrylic Acid, A Summary Of Safety And Handling, 1980. A Joint Publication Of Badische Corp., Williamsburg, Va., Celanese Chemical Co., Dallas, Texas,

Rohm And Haas Co., Philadelphia, Pa., And Union Carbide Corp., New York, N.Y., Feb..

- [15] Acrylic And Methacrylic Acid Polymers, Polymer Handbook
- [16] **Barrett G.R.**, 1959. Monsanto Chemical Co., U.S. Pat. 2, 904, 541, Sept. 15.
- [17] **Trapasso L.E.**, 1976. Celanese Corp., U.S. Pat. 3, 975, 341, Aug. 17.
- [18] **Ozima K.**, 1978. Us. Pat. 4, 078, 133, Mar. 7.
- [19] **Hugues L.J. ve Britt G.E.**, 1961. J. Appl. Polym. Sci., 5, 337.
- [20] **Silberberg A., Eliassaf J., Katchalsky A.**, 1957. J. Polym. Sci., 23, 259.
- [21] **Takahashi A., Kamei T., Kagawa Ī.**, 1962. Nippon Kagaku Zasshi, 81, 11 14.
- [22] **Flory P.J. ve Osterheld J.E.**, 1955. J. Phys. Chem., 58, 653.
- [23] **Hugues L.J.T. ve Fordyce D.B.**, 1956. J. Pol. Sci., 22, 509.
- [24] **Greenwald H.L. ve Luskin L.S. Īn Davidson R.L.**, 1980. Ed., Handbook Of Water Soluble Gums And Resins, Mcgraw-Hill, New York, Chap. 17, Pp. 1-19.
- [25] **Baup S.**, 1836. Am. Chem. 19, 29.
- [26] **Knuth C.J., Bruins P.F.**, 1955. Īnd.Eng. Chem., 47,1572.
- [27] **Īshida S., Saito S.**, 1967. J. Pol. Sci. A-1, 5, 689.
- [28] **Zimmermann J.**, 1961. J. Pol. Sci., 49, 247.
- [29] Chas. Pfizer And Co., Īnc., Unpublished Results.
- [30] **Klabunovskii E.Ī., Lopatin B.V., Vorontsova L.G., Petrov Y.Ī., Schvartsmann M.Ī.**, Vysokomolekul. Soedin., 6(10), 1806, (1964); Through Chem. Abstr. 62, 2827, (1965).
- [31] **Marvel C.S.**, 1947. Shepherd T.H., J. Am. Chem. Soc., 69, 695.
- [32] **Tate B.E.**, 1967. Adv. Pol. Sci., 5, 214.
- [33] **Nagai S.**, 1961. Yoshida K., Kobunshi Kagaku, 17, 79, (1960); Chem. Abstr., 55,14973.
- [34] **Baldwin M.G., Reed S.F.**, 1963. J. Pol. Sci. A-1, 1919.
- [35] **Nagai S.**, 1964. Bull. Chem. Soc., Japan, 37, 369, 1964; Chem. Abstr.,60,15991.

- [36] **Hull E.H., Lesch J.M., Tate B.E.**, 1962.Us. Pat. 3.055.873, Sept. 25, (To Chas. Pfize And Co.); Chem. Abstr., 57, 16872.
- [37] **İshida S., Saito S.**, 1967. J. Pol. Sci. A-1, 5, 689.
- [38] **Nagai S.**, 1964. Bull. Chem. Soc., Japan, 36, 1459, 1963; Chem. Abstr., 60, 9362.
- [39] **Askarov M.A.; Semenova L.N.**, Fiz. İ Khim. Priordn.İ Sintetich. Polimerow, Akad. Nauk Uz.Ssr, İns. Khim. Polimerov, (1962), 177; Through Chem. Abstr., 59, 12927, (1963).
- [40] **Sellet L.**, 1967. Us Pat. 3.334.072, Aug. 1. (To Nopco Chem. Co.)
- [41] **Exner J.; Bohdanecky M.**, 1954. Chem. Listy, 48, 483, 1954; Through Chem. Abstr., 48, 8583.
- [42] **Higuchi T., İmoto M.**, 1961. Kogyo Kagaku Zasshi, 61, 1053, (1958); Through Chem. Abstr., 55, 19324.
- [43] **Day P.R.**, Private Communication.
- [44] **Marvel C.S., Shepherd T.H.**, 1959. J. Org. Chem., 24, 599.
- [45] **Mclaughlin P.J., Toy W.W.**, 1957. Bockstahler T.E.,Us Pat. 2.790.736 Apr. 30.
- [46] **Miller V.A.**, 1966. Us Pat. 3.256.234, June 14 (To İnt. Latex And Chwem.)
- [47] **Swindells F.E.**, 1954. Us. Pat. 2.698.235, Dec. 28.
- [48] **Uchida M., Nagao H.**, 1957. Kogyo Kagaku Zasski, 60, 494.
- [49] **D'alelio G.F.**, 1950. Us. Pat. 2.531.408, Nov. 28.
- [50] **Nagai S., Yoshida K., Uno T.**, 1958. Kobunski Kagaku, 15, 550.
- [51] **Wilke T. Ve Vorlop K.D.**, 2001. Biotechnological Production Of İtaconic Acid, Springer-Verlag.
- [52] **Vernon L.P., Seely G.R.**, 1966. The Chlorophylls, New York, Academic Press.
- [53] **Mathur N.K., Narang C.K., Williams R.E.**, 1980. Polymers As Aids İn Organic Chemistry, New York, Academic Press.
- [54] **Colman P.M., Freeman H.C., Guss J.M., Murata M., Norris V.A., Ramshaw J.A.M., Venkatappa M.P.**, 1978. Nature 272:3, 199-324.
- [55] **Samuelson O.**, 1963. İon Exchange Separations İn Analytical Chemistry, New York, Wiley.

- [56] **Bolto B.A.**, 1980. J. Macromol. Sci. Chem. A, 14,107-312.
- [57] **Vernon F.**, 1976. Anal. Chem Acta 87, 491-493.
- [58] **Ramirez R.S., Andrade J.D.**, 1974. Pol. Prep. Am. Chem. Soc., Div. Pol. Chem. 15, 391-394.
- [59] **Coleman A.K.**, 1975. New Concepts In The Handling Of Industrial Wastes, Chem. Ind., 5, 534-544.
- [60] **Schmuckler G.**, 1965. Talanta, 12, 281-290.
- [61] **Banazak J.L., Watson H.C., Kendrew J.C.**, 1965. J. Mol. Biol. 2, 130-137.
- [62] **Plumbo M., Cosani A., Terbojevich M.**, 1978. Peggion. Macromolecules, 10, 813-820.
- [63] **Kurimara Y., Tsuchida E., Kaneko M.J.**, 1971. J. Pol. Sci. Pol. Chem. Ed. A, 19, 3511-3519.
- [64] **Pittman Jr. C.V., Veges R.L., Jones W.**, 1971. Macromolecules, 4, 291-297.
- [65] **Tsuchida E., Tomono T., Honda K.**, 1974. J. Pol. Sci. A Pol. Chem. Ed., 12, 1243-1255.
- [66] **Tomic E.A., Campbell A.**, 1962. J.Pol. Sci., 62, 379-386.
- [67] **Donaruma L.G., Kitoh S., Walswork G., Depinto J.V., Edzwald J.K.**, 1979. Macromolecules, 12, 435-438.
- [68] **Palumbo M., Cosani A., Terbojerich M. Peggion**, 1978. Macromolecules, 11, 1271-1275.
- [69] **Osada K.**, 1975. Macromol. Chem., 176, 1893-1896.
- [70] **Plate N.A.**, Advances Of Polymer Chemistry And Technology, Moscow, (1971).
- [71] **Davydova S.L., Barabanov V.A., Plate N.A., Kargin V.A.**, 1968. Visomolekul, Soedinenija, 10-A, 1004.
- [72] **Manecke G., Heller H.**, 1962. Macromol. Chemie, 55, 51.
- [73] **Manecke G., Heller H.**, 1960. Angew. Chem., 72, 523.
- [74] **Gregor H.P.**, 1954. Angew. Chem., 64, 341, 1952; 66, 142.
- [75] **Saldadze K.M., Kopilova V.D.**, 1970. J. Anal. Chem., Ussr, 25, 1691.

- [76] **Sun M.C., Brewer D.G.**, 1967. Can. J. Chem., 45, 2729.
- [77] **Saldadze K.M., Kopilova V.D., Asambadze G.D.**, 1970. Ionic Exchange And Ionites, Moscow, P.251.
- [78] **Hering R.**, 1970. Complexbildende Ionenaustauscher, Leipzig.
- [79] **Saldadze K.M., Kopilova V.D.**, 1972. J. Anal. Chem., Ussr, 27, 956.
- [80] **Teyssie P.**, 1966. Chimia, 20, 45.
- [81] **Barabanov V.A., Davydova S.L., Plate N.A.**, 1967. J. Phys. Chem. (Russ.), 42, 990.
- [82] **Svensson S., Tornell B.**, 1972. J. Appl. Pol. Sci., 16, 2185.
- [83] **Jayme G.**, 1957. Macromol. Chemie, 23, 171.
- [84] **Jayme G.**, 1951; 1957; 1958. Papier (Darmstadt), 6, 244; 9,563, 1955; 11,47; 12, 624.
- [85] **Gregor H.P., Lin K.Ī.**, 1965. J. Amer. Chem. Soc., 87, 1678.
- [86] **Tolmachev V.N.**, 1973. Proceedings Xv Ī Ccc, Moscow, P. 200.
- [87] **Tanford C.**, 1952. J. Amer. Chem Soc., 74, 211.
- [88] **Warner R.C.**, 1953. Weber Ī., J. Amer. Chem. Soc., 75, 5094.
- [89] **Morawetz H., O'neil Ī.Ī., Loeb E.M., Kondanian A.Ī.**, 1965. J. Pol. Sci. Part A-3, 4201.
- [90] **Davydova S.L., Plate N.A.**, 1970. Proceedings Xiii Ī Ccc, Poland.
- [91] **Leyte Ī.C., Zuiderweg L.H.**, 1963. Van Reisen M., Phys. Chem., 72, 1127.
- [92] **Leyte Ī.C., Mandel M.**, 1964. J. Pol. Sci. Part A-2, P. 1876, 2883, 3771.
- [93] **Geuskens G., Davyd C.**, 1968. Depow A., J. Pol. Sci. Part C, 319.
- [94] **Constanto L., Crescenzi V., Quadrigoglio F., Votagliano V.V.**, 1967. J. Pol. Sci Part A-2, 5, 771.
- [95] **Crescenzi V., Pispisa B.**, 1968. J. Pol. Sci. Part A-2, 6, 1093.
- [96] **Crescenzi V., Pispisa B.**, 1968. J. Chem. Soc. A, 2175.
- [97] **Teyssie P., Decoene C., Teyssie M.**, 1965. Macromol. Chemie, 84, 51.
- [98] **Walker W.E.C., Vallee B.Ī.**, 1959. J. Biol. Chem., 234, 3257.

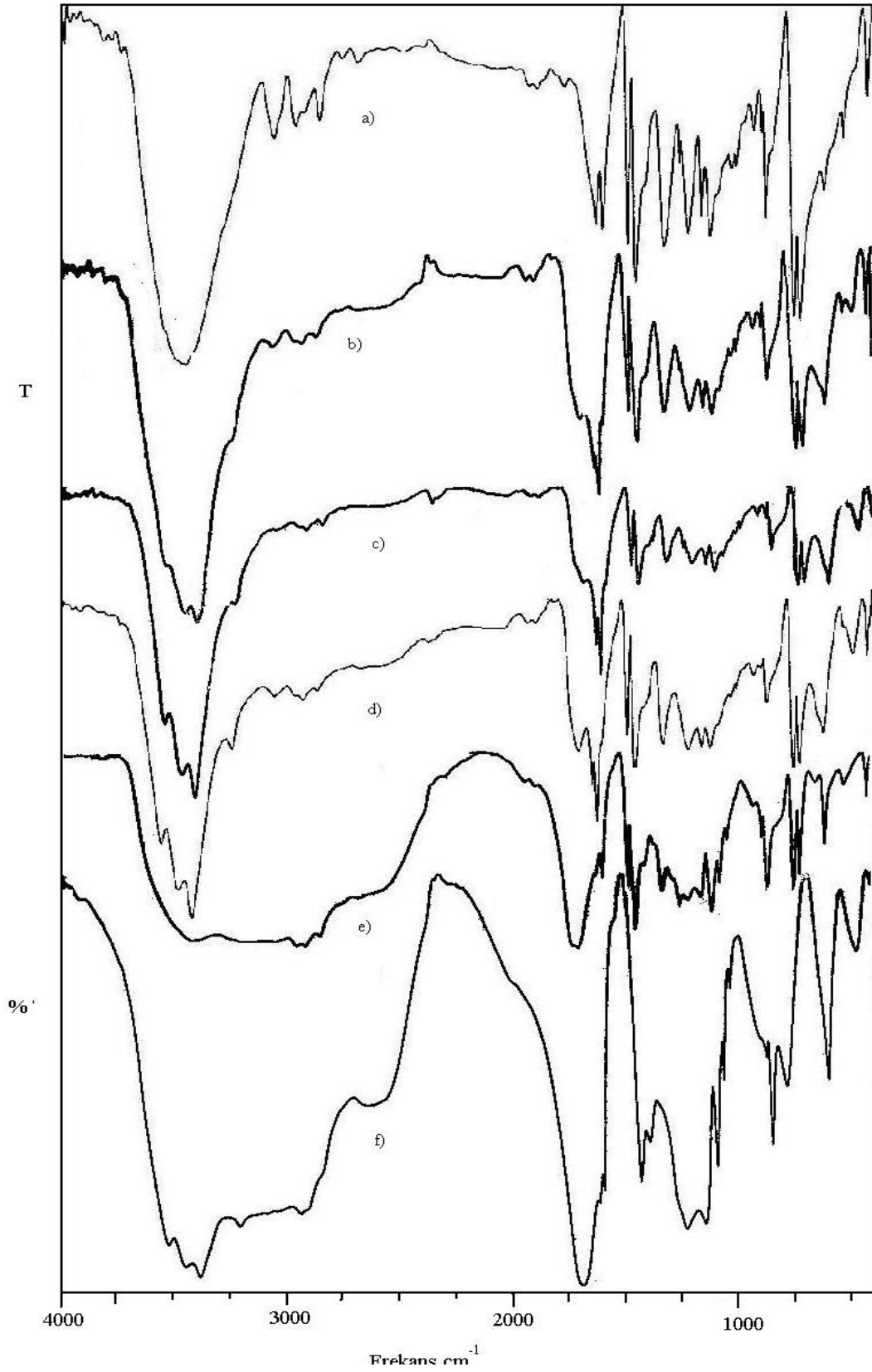
- [99] **Goldstein B.Ĭ., Valkenson D.B., Kondratjeva L.G., Ulianova N.D., .**
Biochemistry (Ussr), 15, 1731.
- [100] **Rees R.E.,** 1951. Adv. Carbohyd. Chem., 6, 107.
- [101] **Bresler S.E., Jerusalimskij B.L.,** 1965. Physics And Chemistry Of
Macromolecules, Moscow.
- [102] **Banerjee K.C., Perkin D.Ĭ.,** 1962. Biochim. Biophys. Acta, 61, 1.
- [103] **Nishikawa H., Yanada S.,** 1964. Bull. Chem. Soc. Jpn., 37, 8-12.
- [104] **Morigushi Y.,** 1966. Bull. Chem. Soc. Jpn., 39, 2656-65.
- [105] **Breslow R., Overman L.E.,** 1970. J. Am. Chem. Soc. 92, 1075-77.
- [106] **Capaca M., Svoboda P.,** 1971. Helv. Chim. Acta, 54, 4787.
- [107] **Lopatinskii V.P., Shekhirev Yu. P., Sutyagin V.M.,** 1970. Met. Poluch.
Khim. Reaktiv. Prep., 47.
- [108] **Filimonov V.D., Sirotkina E.E., Gaibel Ĭ.L.,** 1978. Tez. Dokl.. Simp. Khim.
Tekhnol. Geterotsikl. Soed. Gor. Ĭskop., 138.
- [109] **Matsushiro K.,** 1974. Oda T., Jap. Pat., 74 09466.
- [110] **Cornish E.H.,** 1963. Plastics, 28, 61.
- [111] **Penwell R.C., Prest W.M. Jr,** 1978. Polymer, 19, 537.
- [112] **Cornish E.H.,** 1963. Plastics, 132.
- [113] **Tanaka T., Masumura M., Togushi A., Yamagushi N.,** 1972. U.S. Patent
3.671.507.
- [114] **Ellinger L.P.,** 1965. J. App. Pol. Sci., 9, 3939.
- [115] Brit. Pat. 1955. 739.43.
- [116] **Bergjford J.A., Penwell R.C., Stolka M.,** 1979. J. Pol. Sci. Pol. Phys. Ed., 17,
711.
- [117] **Ellinger L.P.,** 1965. J. Appl. Pol. Sci., 9, 3939.
- [118] **Bergjford J.A., Penwell, R.C., Stolka M.J.,** 1971. J. Pol. Sci. B, 9, 877.
- [119] **Olaj O.F., Breitenbach J.W., Kaufmann H.F.,** 1971. J. Pol. Sci. B, 9, 877.
- [120] **Breitenbach J.W.,** 1963. Sina Ch., Polym. Lett., 1, 263.

- [121] **Jones R.G., Catterall E., Bilson R.T., Booth R.G.**, 1972. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 22.
- [122] **Bevington J.C., Dyball C.J.**, 1975. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 71, 2226.
- [123] **Tazuke S.**, 1970. Chem. Commun., 1277.
- [124] **Ledwith A.**, 1967. J. Appl. Chem., 17, 344.
- [125] **Ledwith A., Sherrington D.C.**, 1975. In "Comprehensive Chemical Kinetics", Vol.15, C.H. Bamford And C.H.F. Tipper (Eds). Elsevier, Amsterdam.
- [126] British Patent, 1963. 914.418.
- [127] **Solomon O.F., Dimonie M., Ambroz K., Tomescu M.J.**, 1961. Pol. Sci. A-1, 125.
- [128] **Heller J., Tieszen D.O., Parkinson D.B.**, 1963. J. Pol. Sci. A-1, 125.
- [129] **Renbaum A., Hermann A.M., Haack R.**, 1967. J. Pol. Sci. B, 5.
- [130] **Geibler U., Hallensleben M.L., Toppare L.**, 1993. Synt. Met., 55-57, 1662-1667.
- [131] **Chang D.M., Gromelski S., Rupp R., Mulvaney J.**, 1977. J. Polym. Sci. Pol. Chem. Ed., 15, 571.
- [132] **Chellini E., Solaro R., Palmieri M., Ledwith A.**, 1976. Polym., 17, 641.
- [133] **Limburg W.W., Yanus J.F., Williams D.J., Goedde A.O., Pearson J.M.**, 1975. J. Pol. Sci., Polym. Chem. Ed., 13, 133.
- [134] **Taka K., Shirota Y., Mikawa H.**, 1973. J. Pol. Sci., Pol. Lett. Ed., 11, 457.
- [135] **Chapiro A., Mankowski Z.**, 1973. Comp. Rend. Acad. Sci., C, 277, 291.
- [136] **Builbault L., Turnes S.R., Wagener K.B. Butler G.B.**, 1972. Pol. Prep. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., 13, 936.
- [137] **Block H., Crowd M.A., Walker S.M.**, 1977. Polymer, 18, 781.
- [138] **Compton R.G., Davis F.J., Grant S.C.**, 1986. J. App. Electroch. 16, 239-249.
- [139] **Pearson J.M.**, 1977. Pure Appl. Chem. 49, 463.
- [140] **Hoegl H.**, 1965. J. Phys. Chem., 69, 775.
- [141] **Taylor G.N., Wolf T.M.**, 1980. Pol. Eng. Sci., 20, 1087.

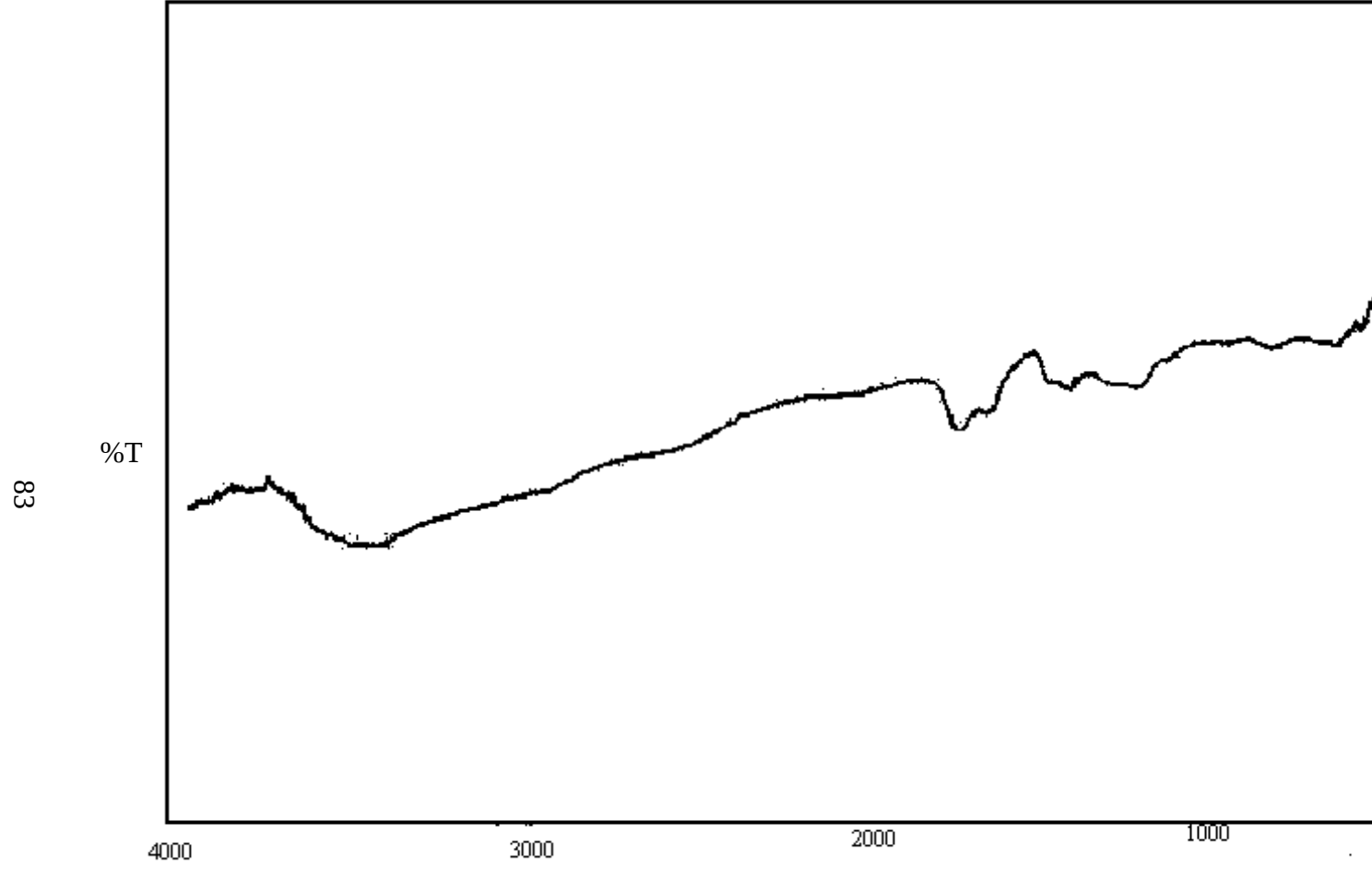
- [142] **Kawde R.B., Laxmeshwer N.B., Santhanam K.S.V.**, 1984. Bioelectrochem. Bioener., 34, 83.
- [143] **Kawde R.B., Santhanam K.S.V.**, 1995. Bioelectrochem. Bioener., 38, 405.
- [144] **Wu Z., Jing W., Wang E.**, 1999. Electroch. Commun., 1, 11, 545.
- [145] **Sezer E., Yavuz Ö., Saraç A.S.**, 2000. J. Electroch. Soc., 147 (10), 3771-3774.
- [146] **Pihel K., Walker Q.D., Wightingman R.M.**, 1996. Anal. Chem., 68, 2084-2089.
- [147] **Buffle J.**, 1988. Complexation Reactions In Aquatic Systems, An Analytical Approach, Ellis Horwood, Chichester.
- [148] **Buffle J.**, 1988. The Determination Of Trace Metals In Natural Waters, T.S. West & H.W. Nürnberg, Ed., Iupac Report, Blackwell, Oxford.
- [149] **Leeuwen H.V., Cleven R., Buffle J.**, 1989. Pure & Appl. Chem., Vol. 61, No. 2, Pp. 255-274.
- [150] **Rivas B.L., Schiappacasse N., Basaez A.**, 2000. Pol. Bull., 45, 259-265.
- [151] **Bayülken S., Saraç S.A., Özkara Ş., Sezer E., Ardagil N.**, 2001. App. Bioch. And Biothech., Vol. 90.
- [152] **Stoychev D., Tsvetanov C.**, 1996. J. Appl. Elech., 26, P. 741-749.
- [153] **Kramer C., Dunsch L.**, 1998. Electrchimica Acta, 44, 819-829.
- [154] **Quentel F., Madec C.**, 1990. Anal. Chim. Acta, 230, 83-90.
- [155] **Manning G.S.**, 1969. J. Chem. Phys., 51, 924.
- [156] **Dautzenberg H., Jaeger W., Kötz J., Phillipp B., Seidel C., Stscherbina D.**, 1994 . "Polyelectrolytes: Formation, Characterisation And Application", Hanser/Gardner Publications, Cincinnati.
- [157] **De Jong H.G., Van Leeuwen H.P., Holub K.**, 1987. Electroanal. Chem., 234, 1.
- [158] **Huang C., Chen L., Yang C.**, 1998. Poll. Bull., 41, 585-592.
- [159] **Saraç S.A., Yavuz Ö., Sezer E., Mustafaev M.İ.**, 1997. Pol. News, Vol. 22, Pp. 258-261.

- [160] **Hevrovsky J., Kuta J.**, 1966. Principle Of Polarography, Academic Press, London.
- [161] **Crow D.R.**, 1969. Polarography Of Metal Complexes, Academic Press, London.
- [162] **Wang J.**, 1985. *Int. Lab.*, 10, 68.
- [163] **Berg Van Den, C.M.G.**, *Anal. Proc.*
- [180] **Krishnan R.M., Muralidharan V.S.**, 1991. *Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, Vol. 103, 2, Pp. 107-118, Feb.
- [181] **Kramer C., Dunsch L.**, 1998. *Electrochemica Acta*, 44, 819-829.
- [182] **Ogura K., Nakaoka K., Nakayama M., Tanaka S.**, 2001. *J. Electroanal. Chem.*, 511, 122-127.
- [183] **Lide D.R.**, 1995. "Handbook Of Chemistry And Physics", 76th Edn., Crs Press.
- [184] **Brandrup J., Immergut E.H.**, 1989. "Polymer Handbook", 3rd Edn., John Wiley, New York.
- [185] **E.Brillas, R.Oliver, F. Estrany, E. Rodríguez, S. Tejero**, 2002. *Electrochica Acta*, 47, 1623-1631,
- [186] **Kolthoff I.M., Laitinen H.A.**, 1944 . "pH And Electro Titrations", John Wiley & Sons Inc., P. 146.

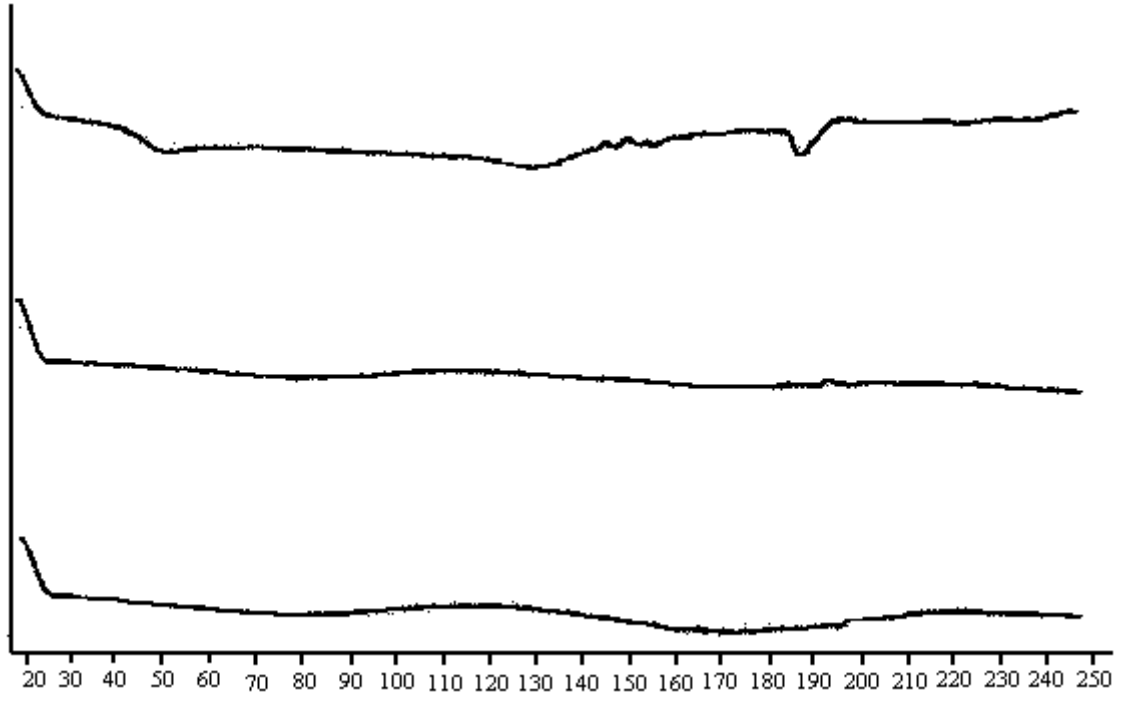
EK A. DENEY SONUÇLARIYLA İLGİLİ ŞEKİLLER



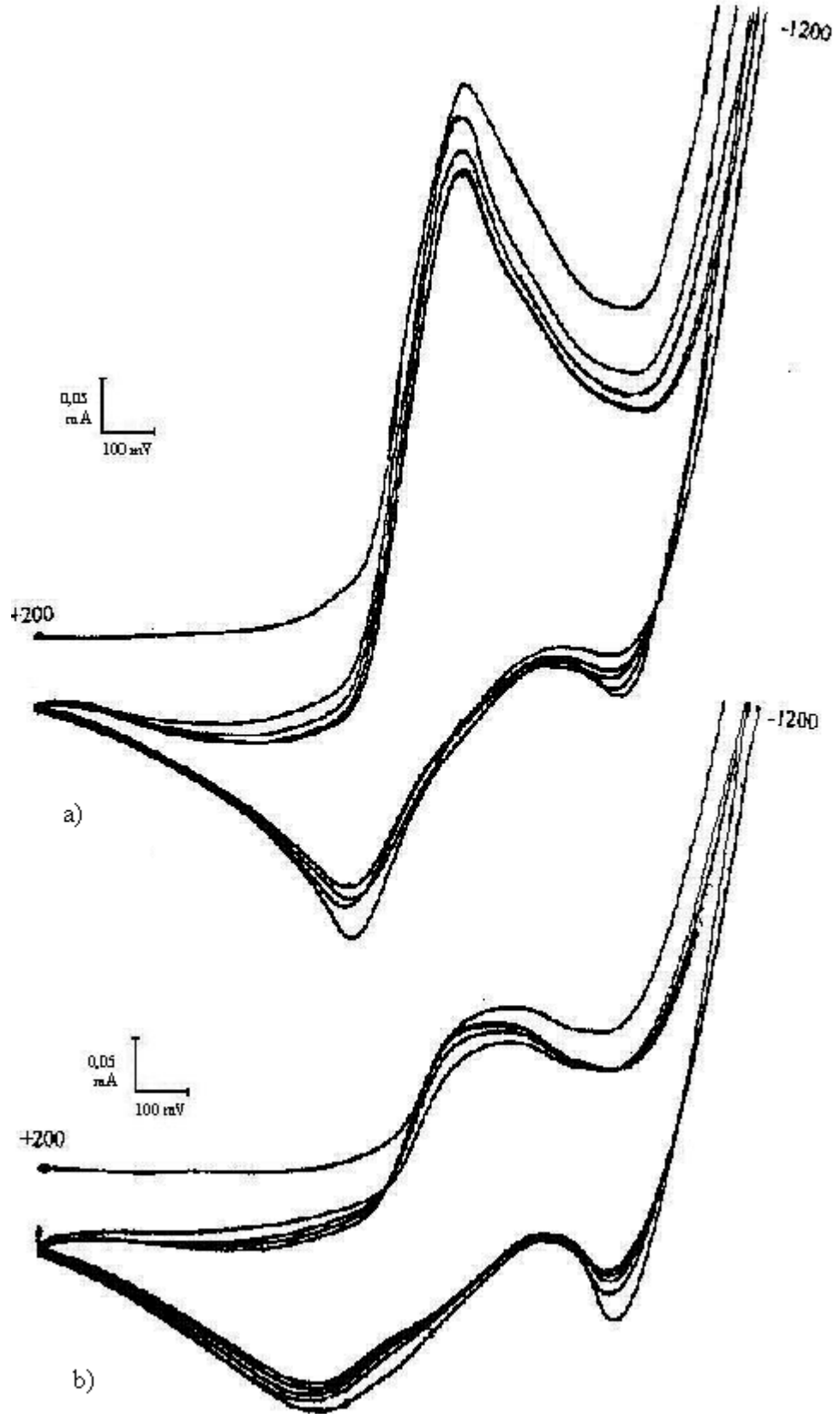
Şekil A.1. Tablo 3.2'deki 8, 9, 10, 11, 12, ve 7 no.lu örneklerin FT-IR spektrumları. a) 8, b) 9, c) 10, d) 11, e) 12, f) 7.



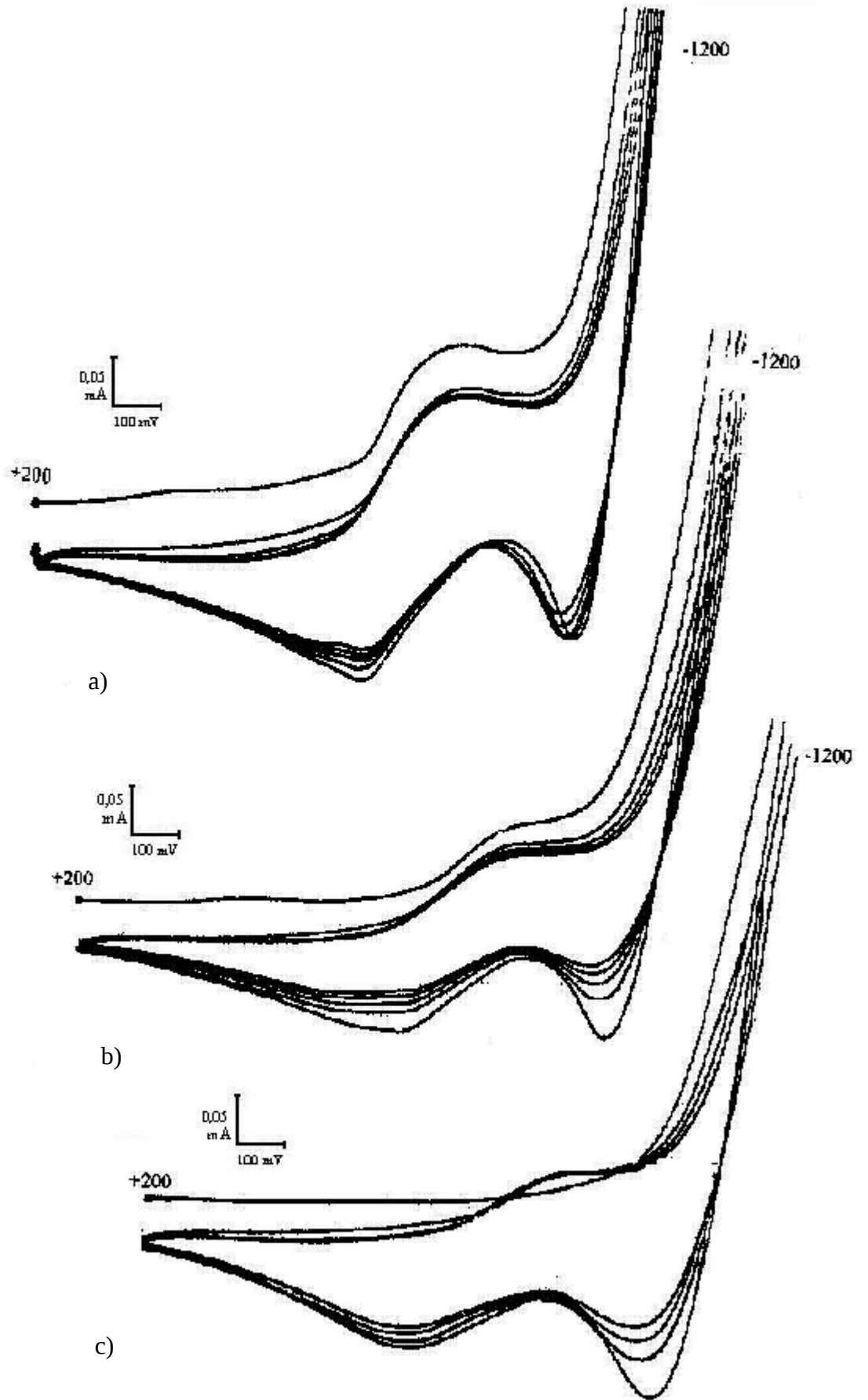
Şekil A.2. Tablo 3.1'deki 1 nolu örneğin FT-IR spektrumu



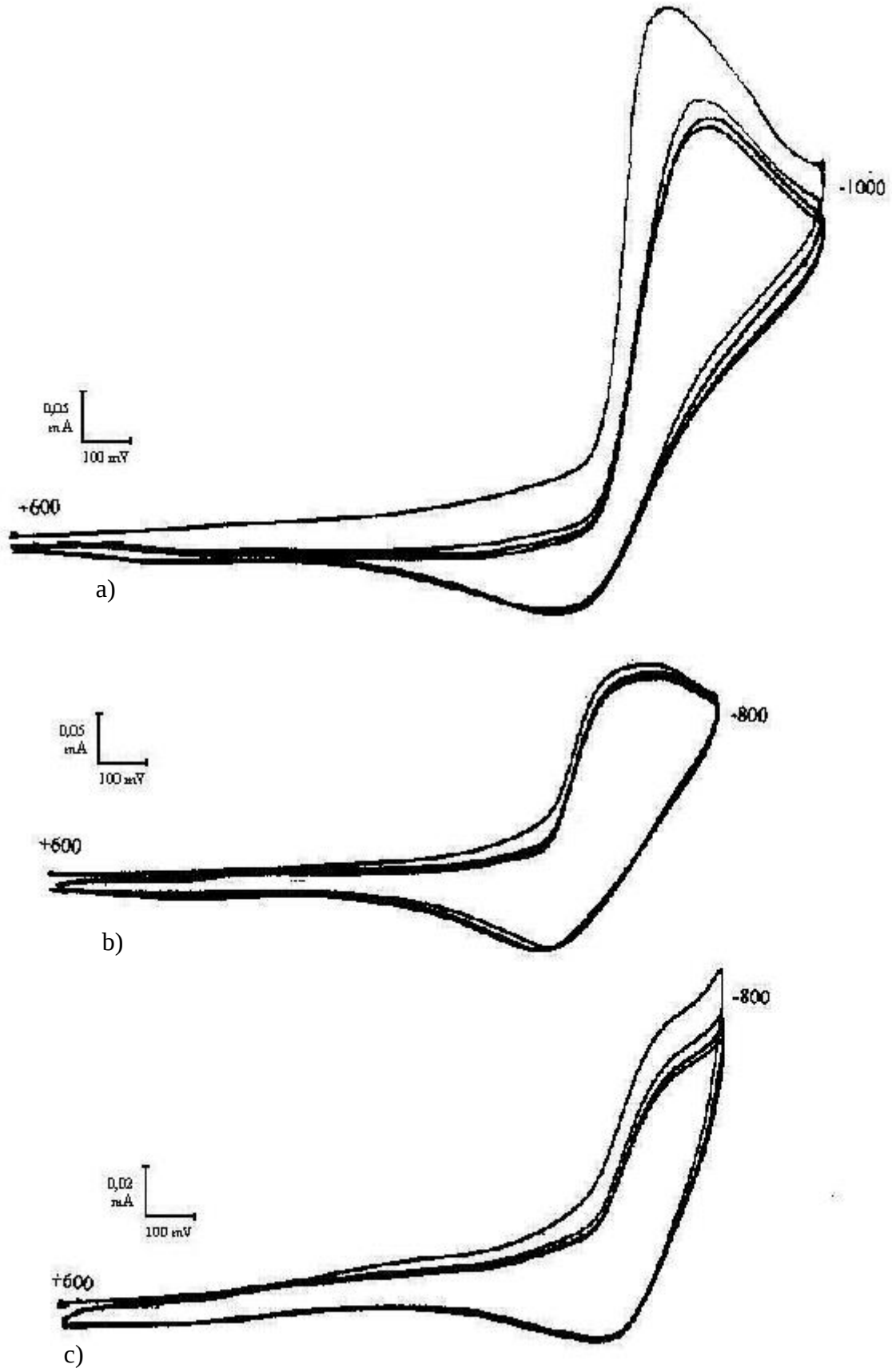
Şekil A.3. Tablo 3.2.’deki 8, 9, 10 nolu örneklerin DSC termogramı.



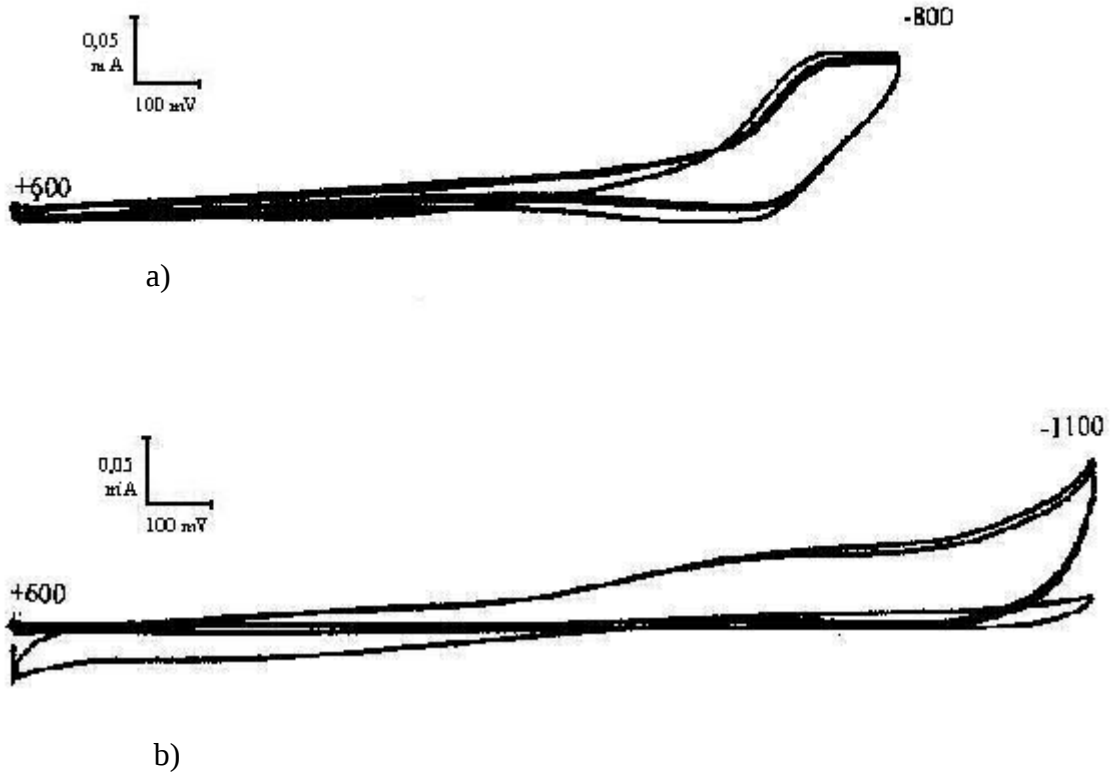
Şekil A.4. Tablo 3.3.'teki 8 no.lu örneğin 0,1M KCl destek elektrolit içeren sulu çözeltide a) pH=3 b) pH= 3.67 de elde edilen döngülü voltamogramları



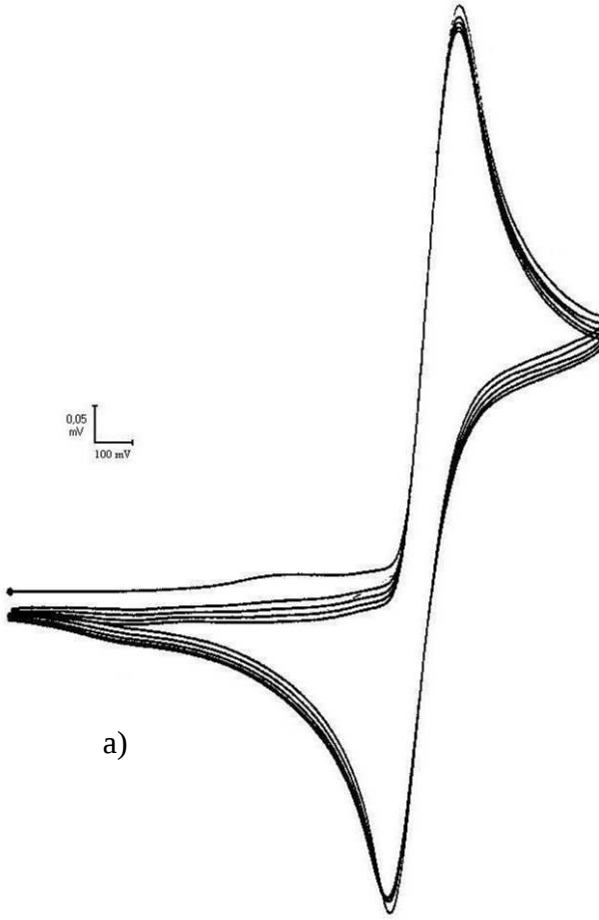
Şekil A.5. Tablo 3.3.'teki 8 no.lu örneğin 0,1M KCl destek elektrolit içeren sulu çözeltide a) pH=4 b) pH= 5 c) pH=6 da elde edilen döngülü voltamogramları.



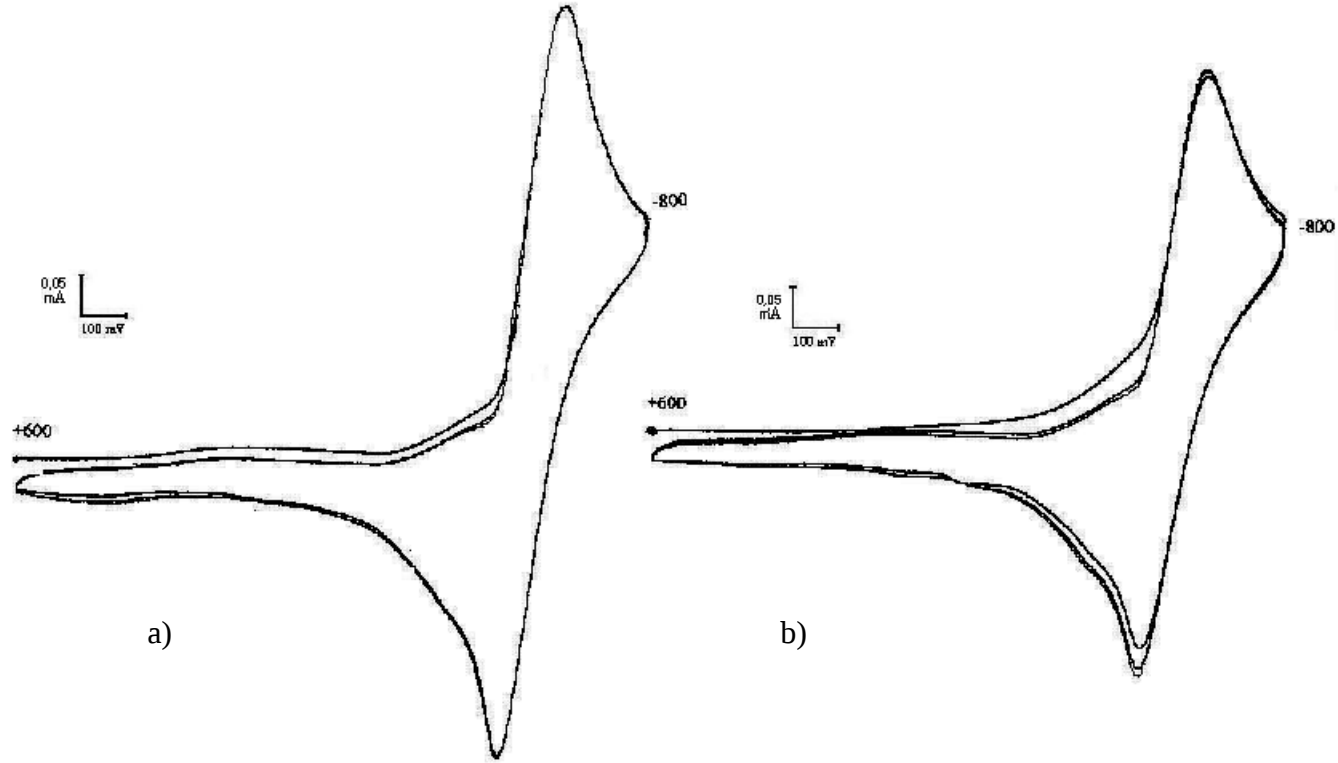
Şekil A.6. Tablo 3.2.'teki 2 no.lu örneğin 0,1M KCl destek elektrolit içeren sulu çözeltide a) pH=3 b) pH= 4 c) pH= 5 de elde edilen döngülü voltamogramları.



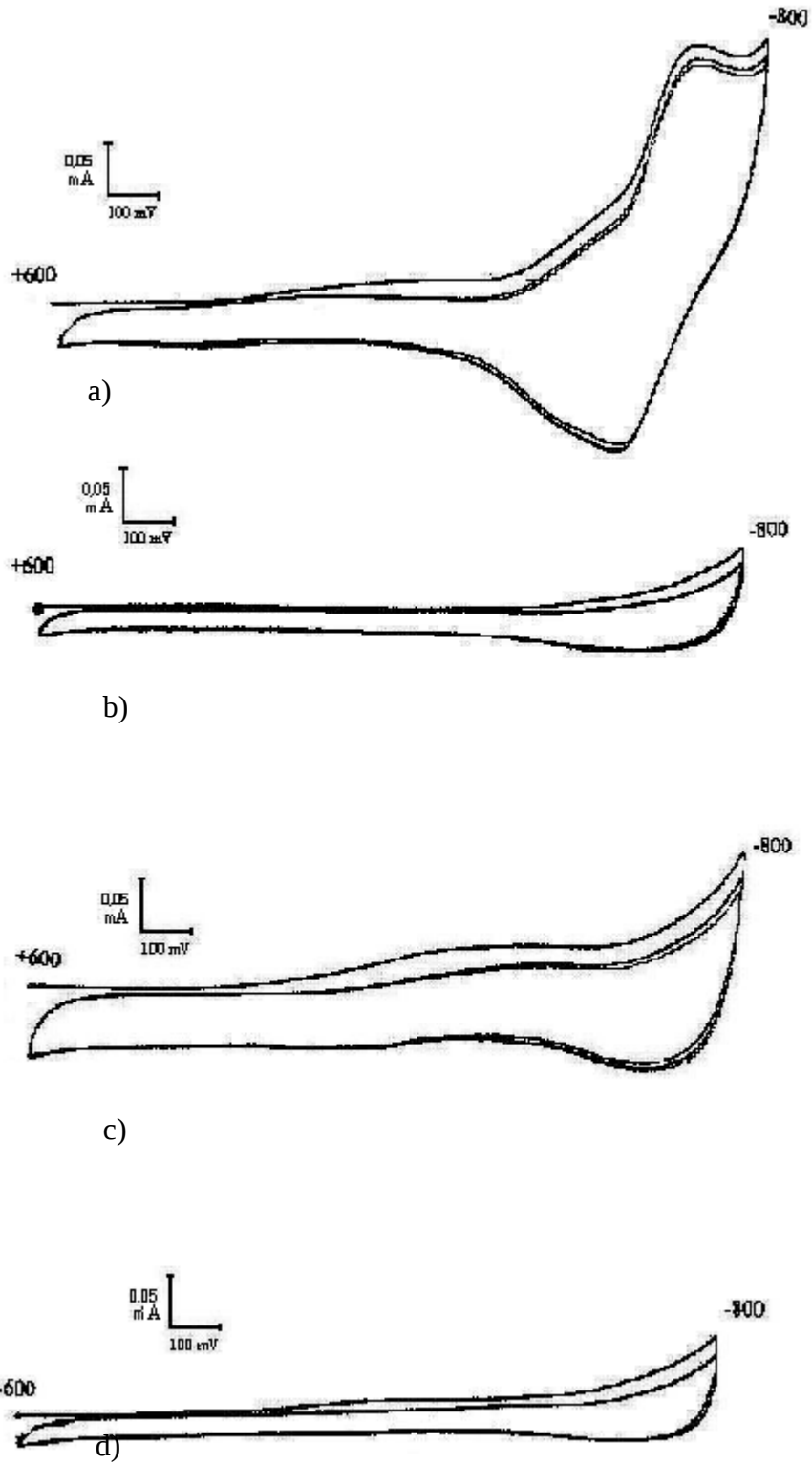
Şekil A.7. Tablo 3.2.'deki 2 no.lu örneğin 0,1M KCl destek elektrolit içeren sulu çözeltide a) pH=6 b) pH= 7 de elde edilen döngülü voltamogramları.



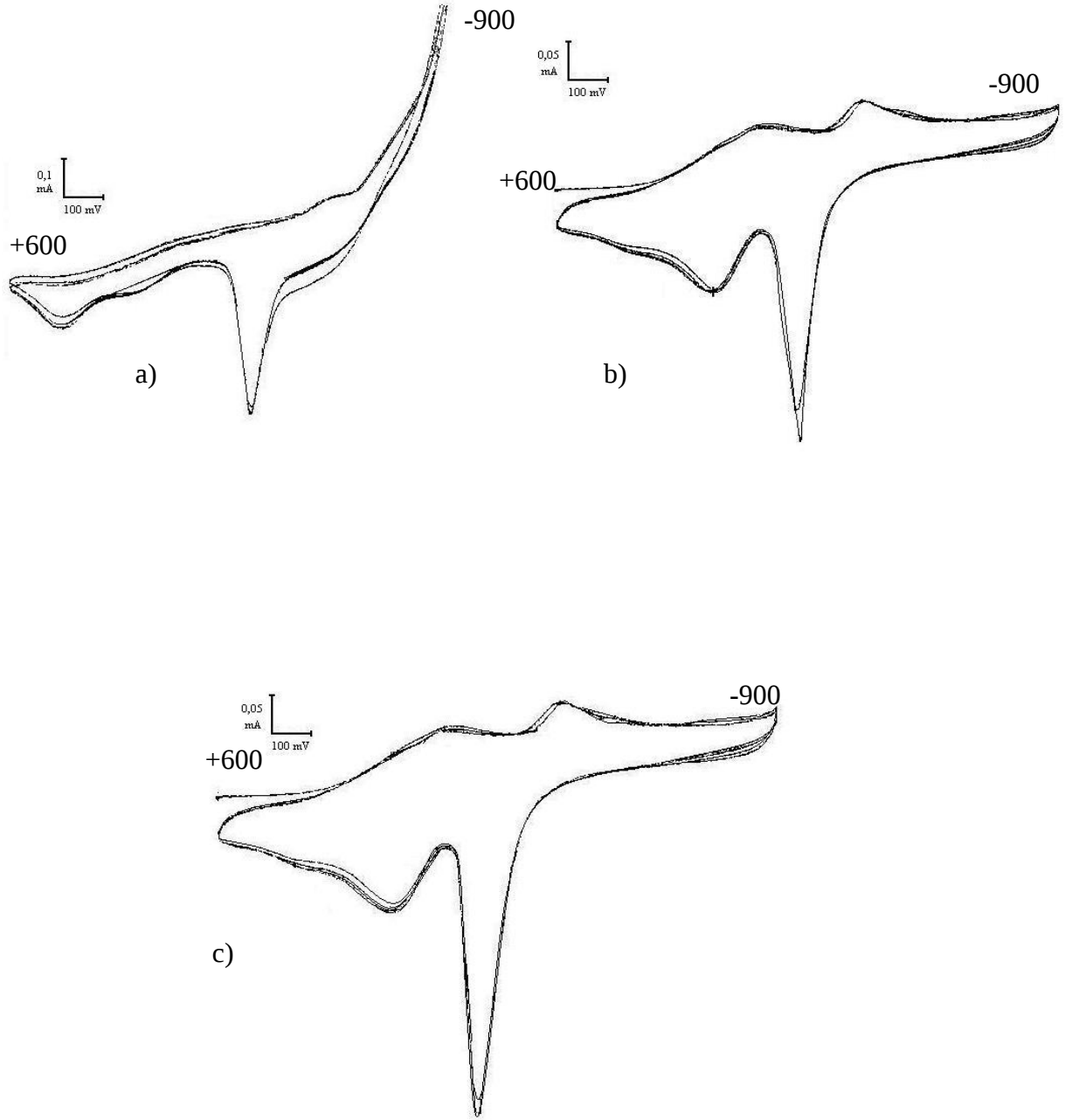
Şekil A.8. Tablo 3.1.'deki 1 no.lu örneğin 0,1M KCl destek elektrolit içeren sulu çözeltide pH=2 de elde edilen döngülü voltamogramları.



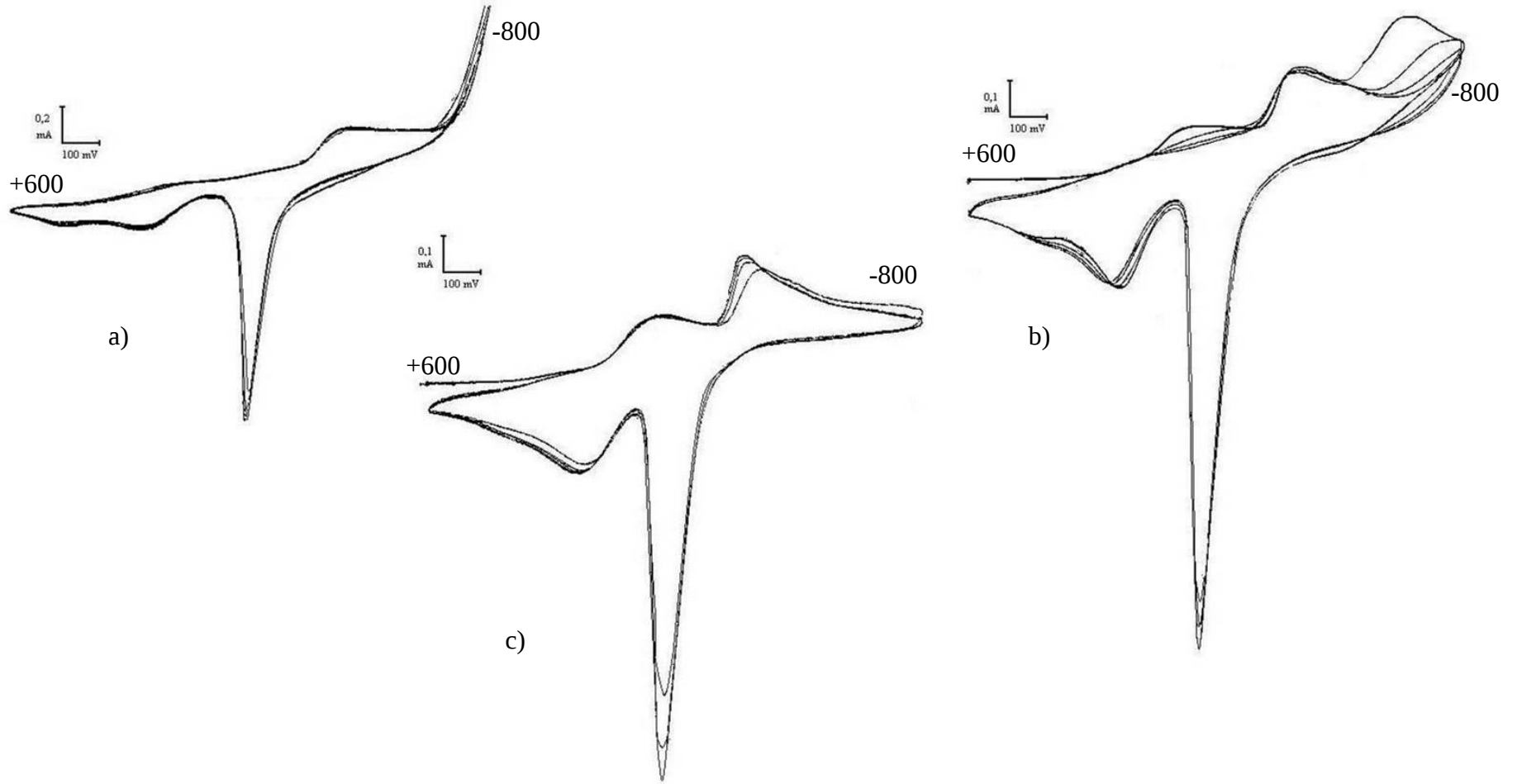
Şekil A.9. Tablo 3.1.'deki 1 no.lu örneğin 0,1M KCl destek elektrolit içeren sulu çözeltide a) pH=3 b) pH= 4 de elde edilen döngülü voltamogramları.



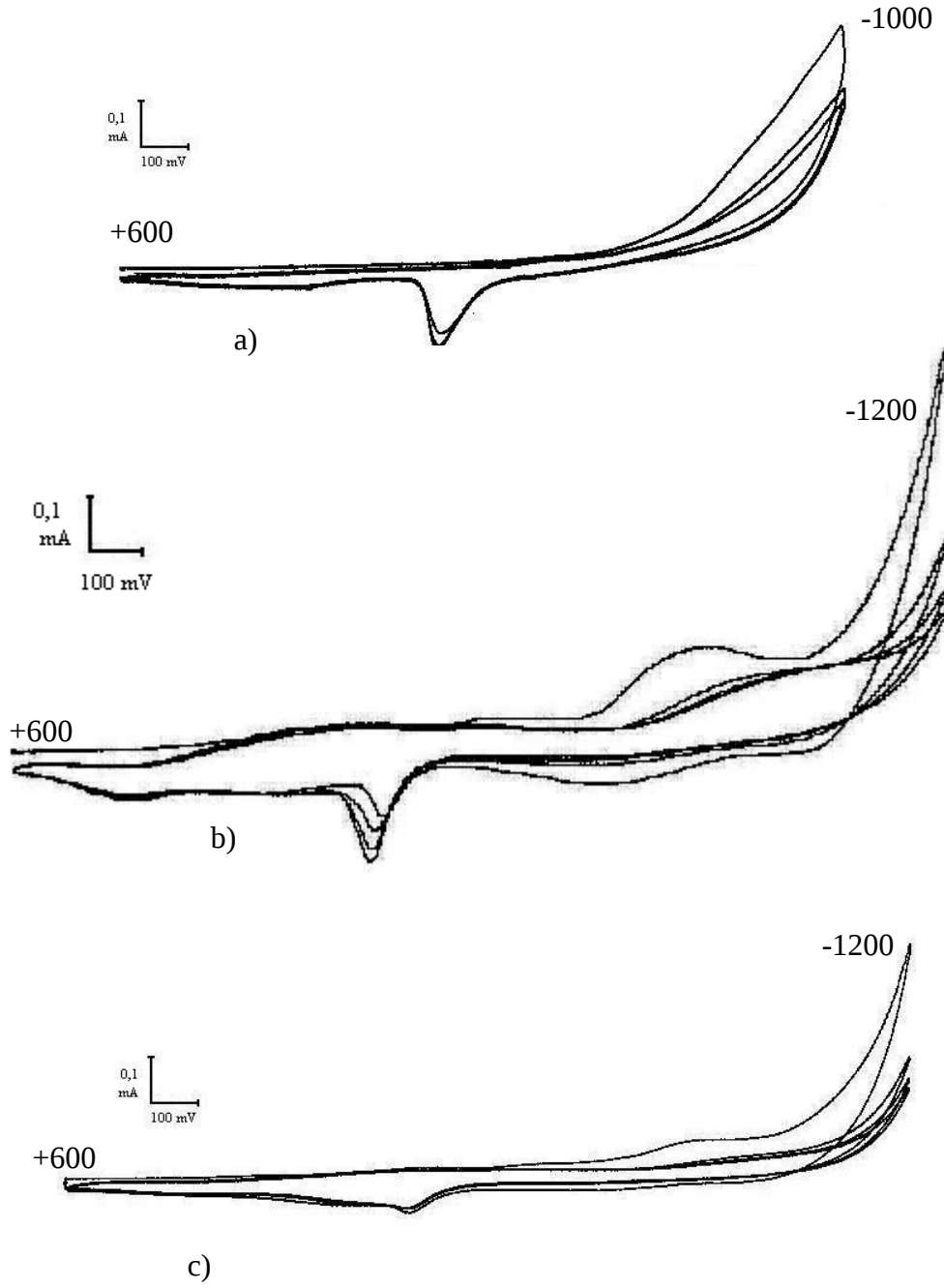
Şekil A.10. Tablo 3.1.'deki 1 no.lu (PIA) örneğin 0,1M KCl destek elektrolit içeren sulu çözeltide a) pH=5 b) pH= 6 c) pH=7 d) pH=8 de elde edilen döngülü voltamogramları



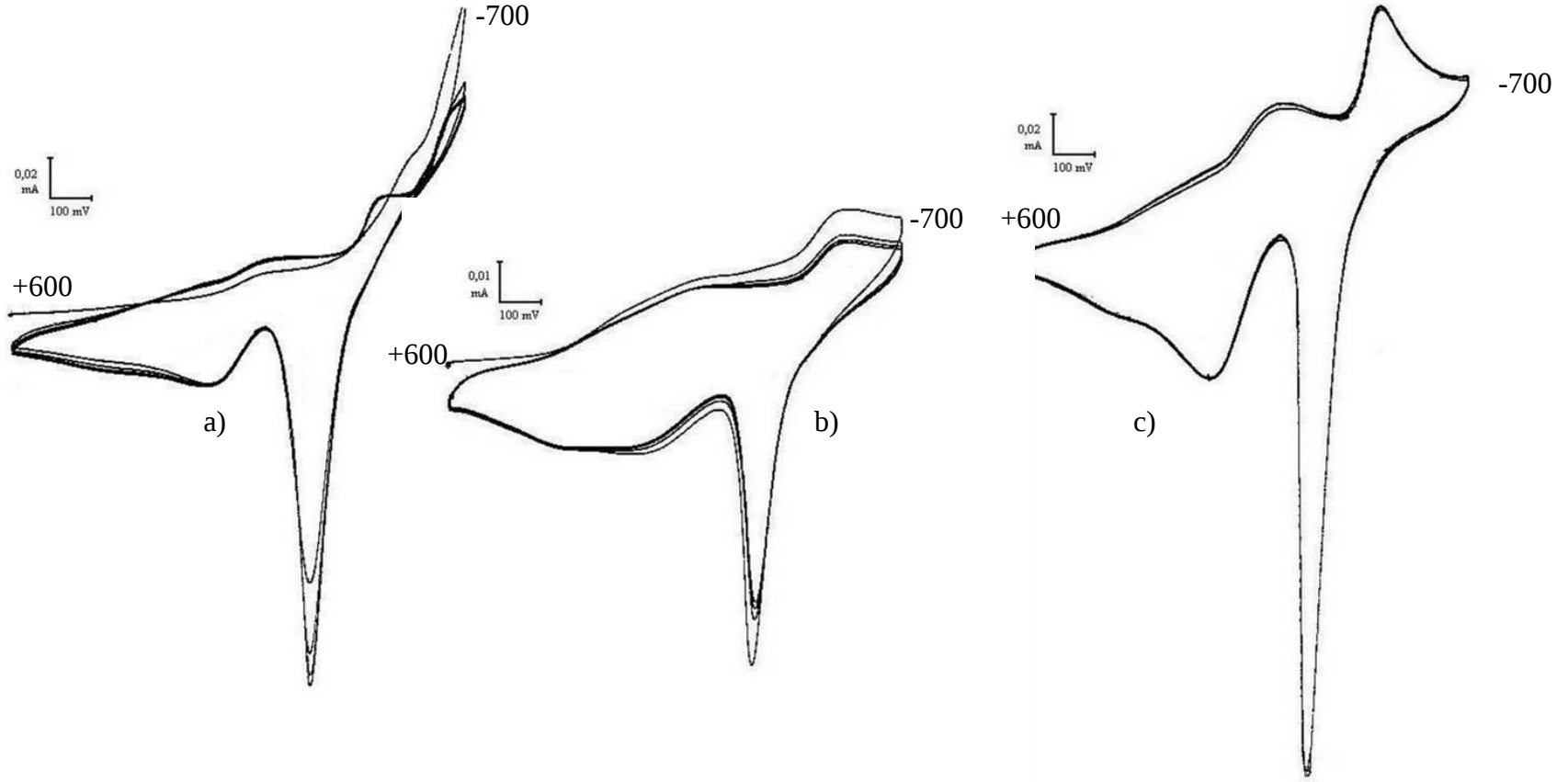
Şekil A.11. Cu(II) metal iyonunun 0,1M KCl destek elektroliti ve $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}} = 100/8$ oranında bakır içeren sulu çözeltisinde değişik pH'larda elde edilen döngülü voltamogramları.
a) pH = 3 b) pH = 4 c) pH = 5



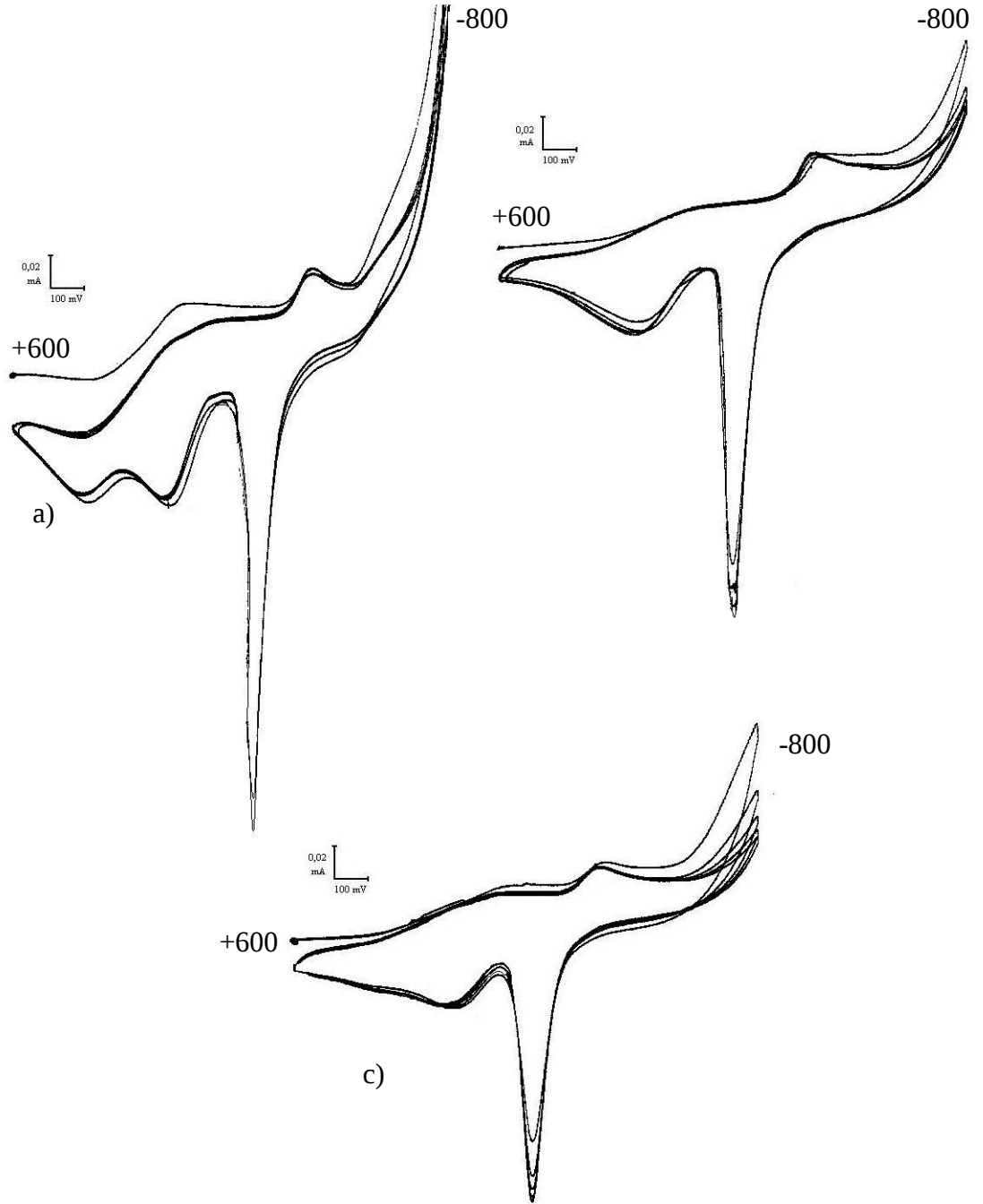
Şekil A.12. Cu(II) metal iyonunun 0,1M KCl destek elektroliti ve $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}} = 100/15$ oranında bakır içeren sulu çözeltisinde değişik pH'larda elde edilen döngülü voltamogramları. a) pH = 3 b) pH = 4 c) pH = 5



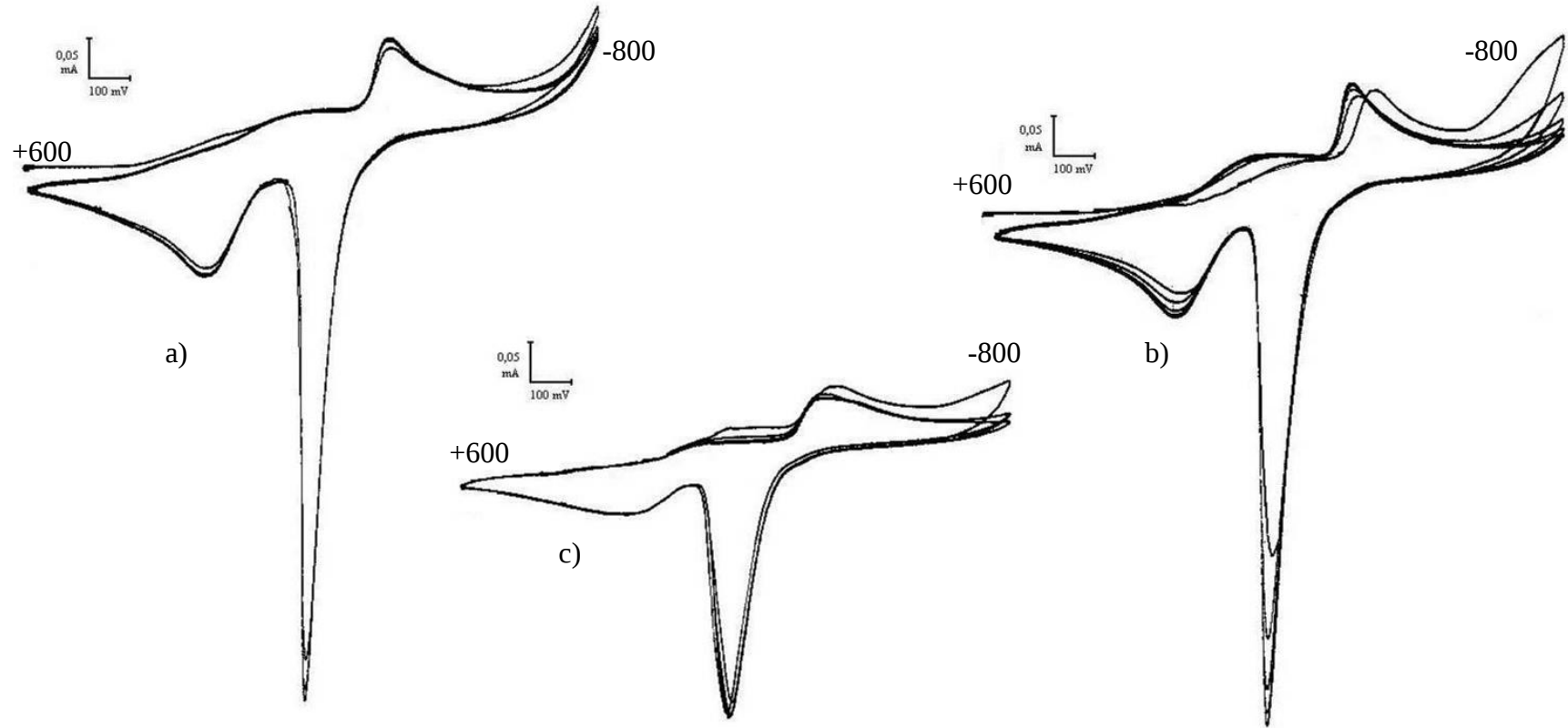
Şekil A.13. Tablo 3.3.'de verilen 8 no.lu örneğin 0,1M KCl destek elektroliti ve $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}} = 100/8$ oranında bakır içeren sulu çözeltisinde değişik pH'larda elde edilen döngülü voltamogramları. a) pH = 3 b) pH = 4 c) pH = 5



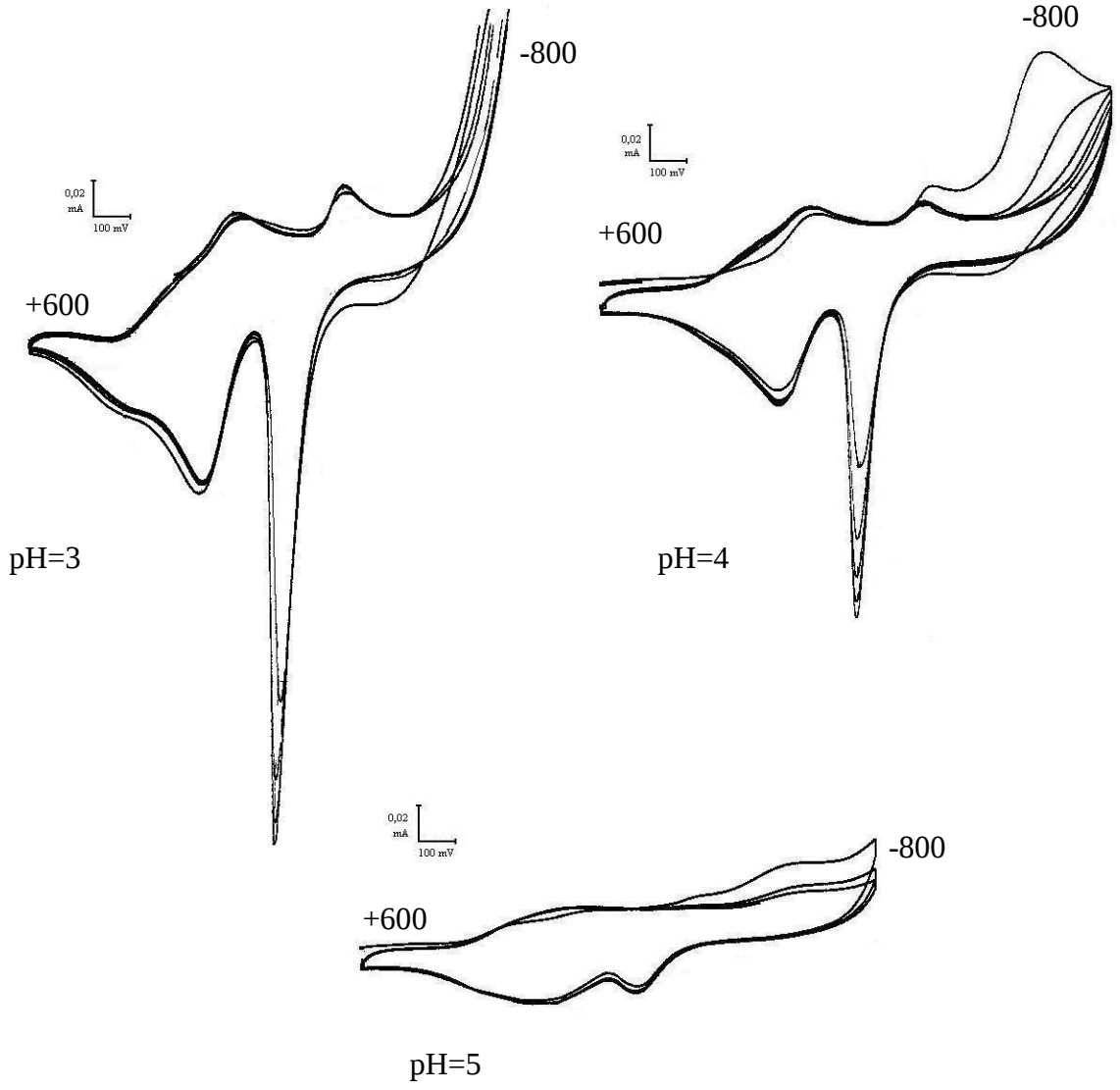
Şekil A.14. Tablo 3.3.'de verilen 8 no.lu örneğin 0,1M KCl destek elektroliti ve $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}} = 100/15$ oranında bakır içeren sulu çözeltisinde değişik pH'larda elde edilen döngülü voltamogramları. a) pH = 3 b) pH = 4 c) pH = 5



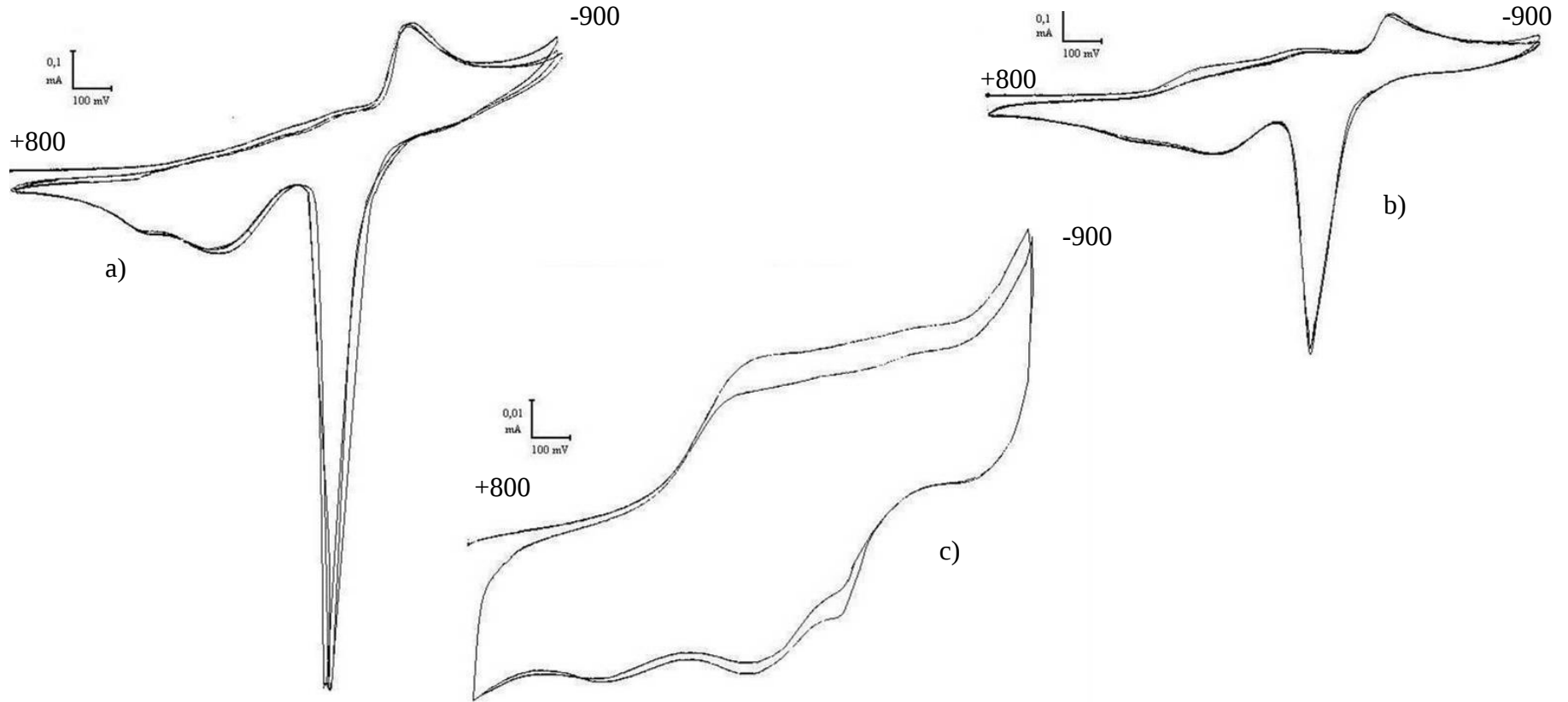
Şekil A.15. Tablo 3.2.'de verilen 2 no.lu örneğin 0,1M KCl destek elektroliti ve $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}} = 100/8$ oranında bakır içeren sulu çözeltisinde değişik pH'larda elde edilen döngülü voltamogramları. a) pH = 3 b) pH = 4 c) pH = 5



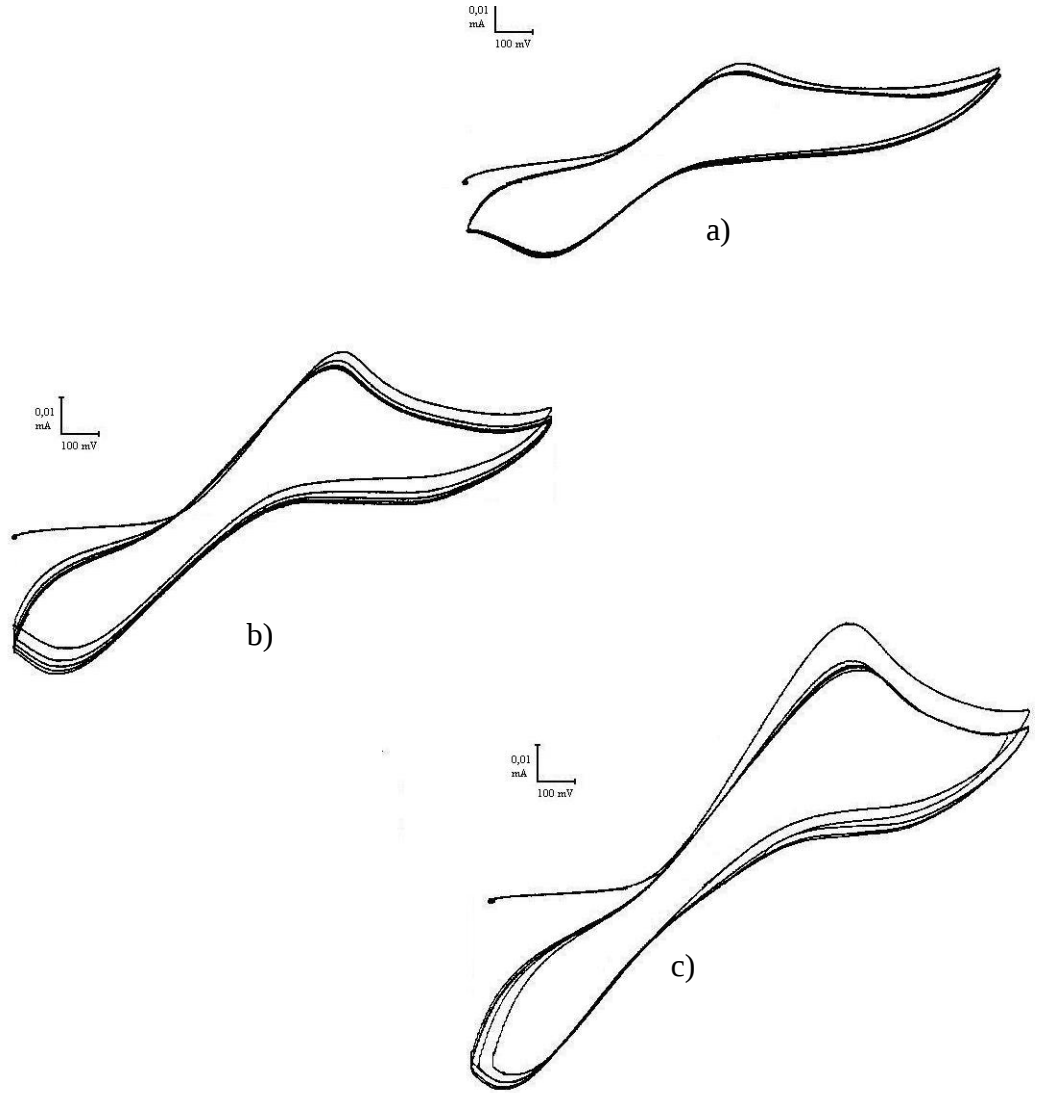
Şekil A.16. Tablo 3.2.'de verilen 2 no.lu örneğin 0,1M KCl destek elektroliti ve $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}} = 100/15$ oranında bakır içeren sulu çözeltisinde değişik pH'larda elde edilen döngülü voltamogramları. a) pH = 3 b) pH = 4 c) pH = 5



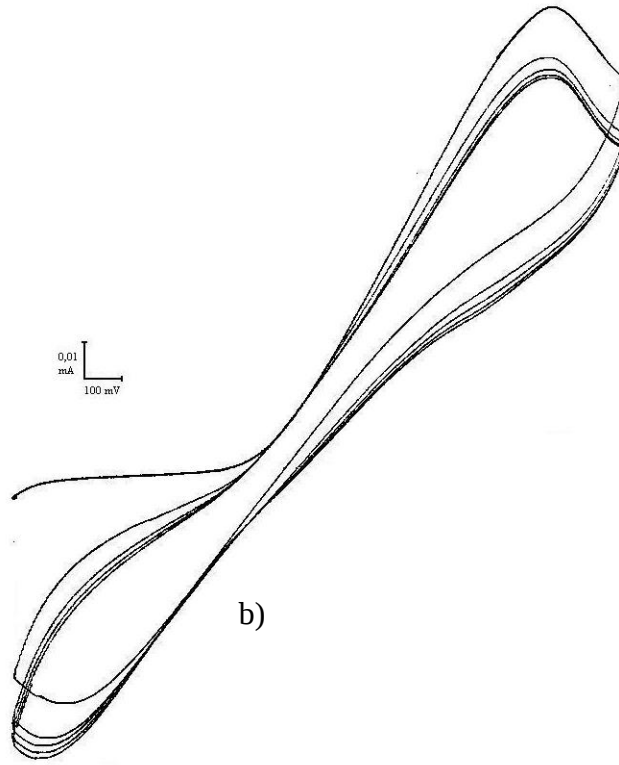
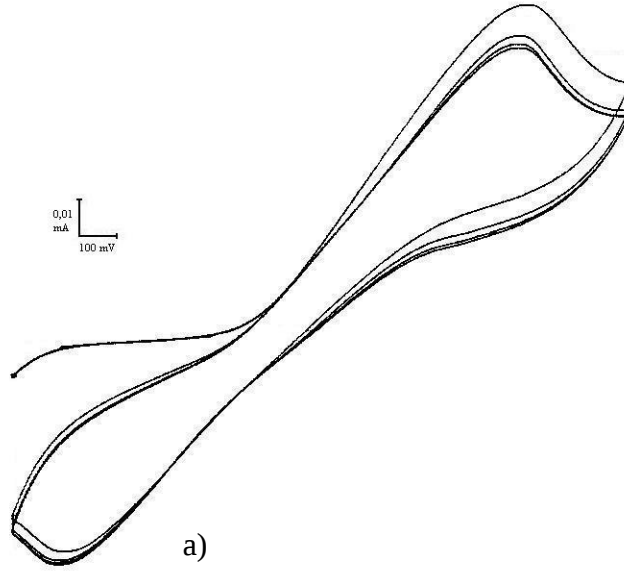
Şekil A.17. Tablo 3.2.'de verilen 2 no.lu örneğin 0,1M KCl destek elektroliti ve $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}} = 100/15$ oranında bakır içeren sulu çözeltisinde değişik pH'larda elde edilen döngülü voltamogramları. a) pH = 3 b) pH = 4 c) pH = 5



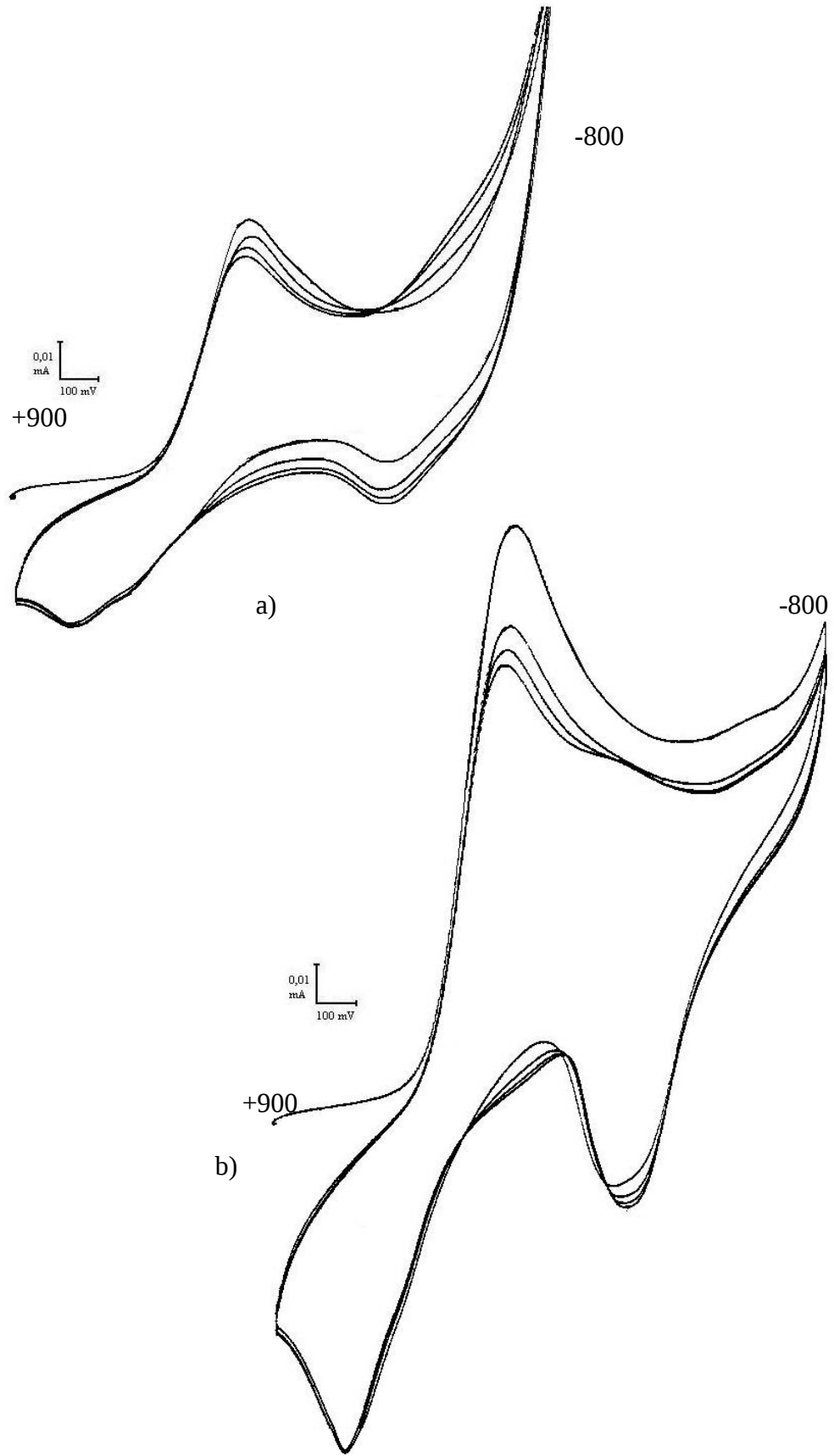
Şekil A.18. Tablo 3.1.'de verilen 1 no.lu (PIA) örneğin 0,1M KCl destek elektroliti ve $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}} = 100/8$ oranında bakır içeren sulu çözeltisinde değişik pH'larda elde edilen döngülü voltamogramları. a) pH = 3 b) pH = 4 c) pH = 5



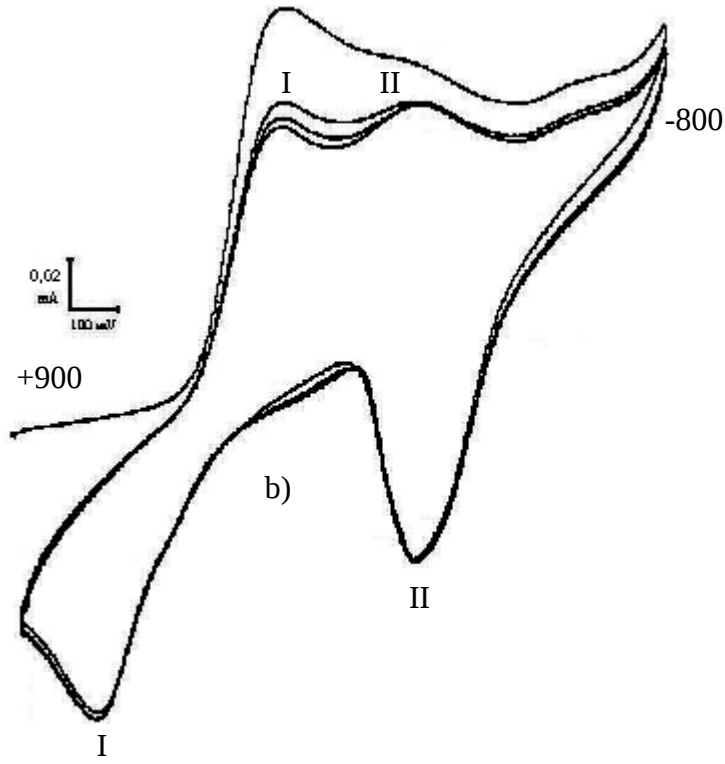
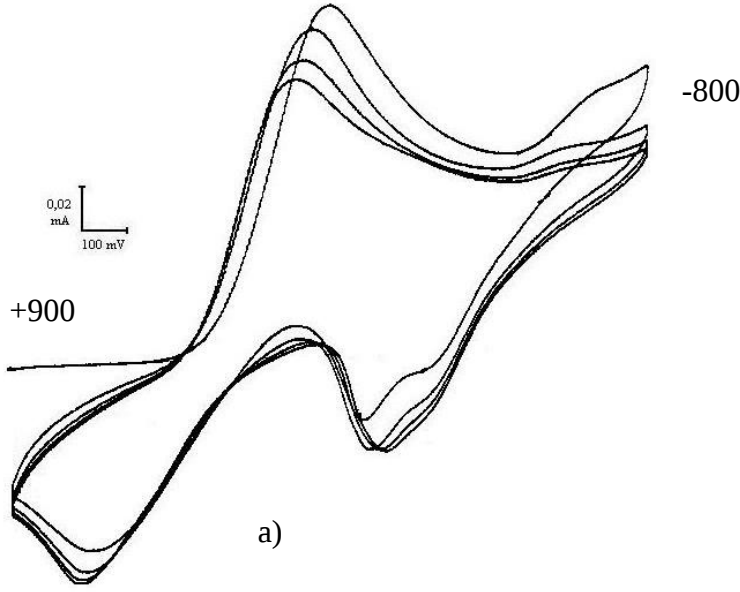
Şekil A.19. Cu(II) metal iyonunun 0,1M TBABF₄ destek elektrolitinin THF-su ve 0,1M destek elektrolit çözeltilerinde değişik konsantrasyonlarda elde edilen döngülü voltamogramları. PIA konsantrasyonuna göre a)100:2 b) 100:8 c)100:15 CV'leri



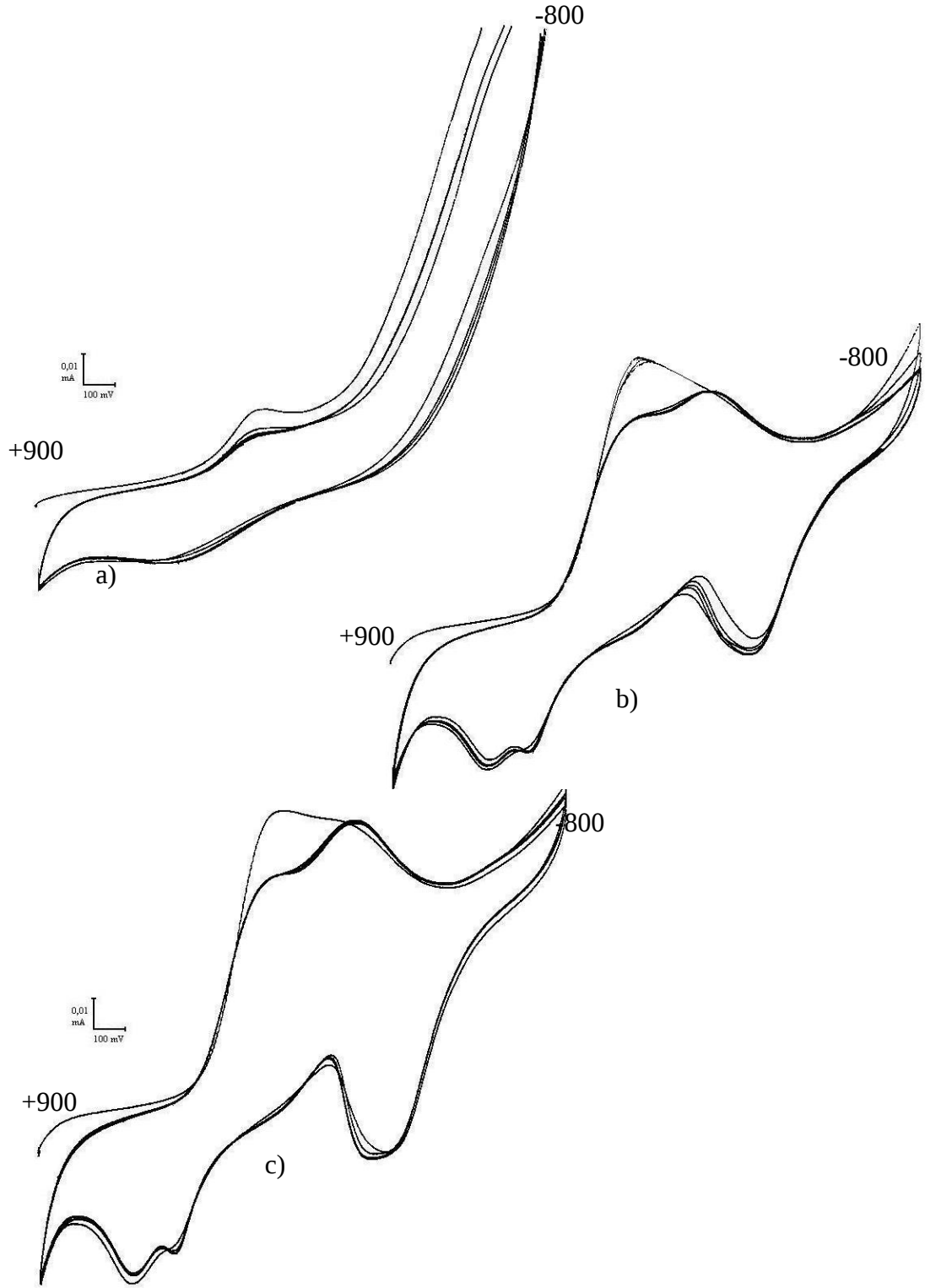
Şekil A.20. Cu(II) metal iyonunun 0,1M TBABF₄ destek elektrolitinin THF-su çözeltilisinde değişik konsantrasyonlarda elde edilen döngülü voltamogramları. PIA konsantrasyonuna göre a) 100:20 b) 100:25



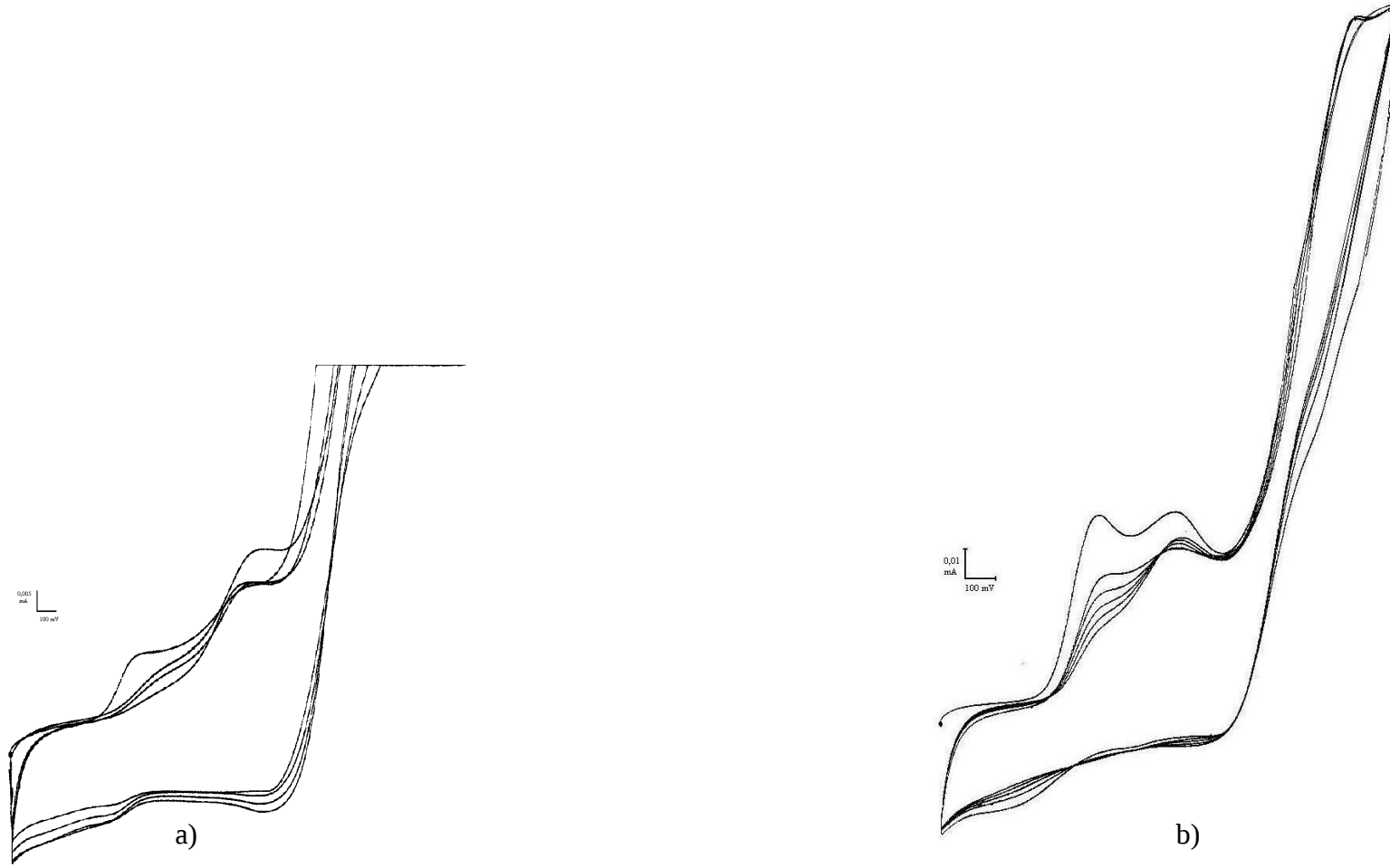
Şekil A.21. Tablo 3.2'deki 2 no.lu örneğinin 0,1M TBABF₄ destek elektroliti ve değişen $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}}$ oranlarında bakır içeren THF-su çözeltisinin elde edilen döngülü voltamogramları. a) 100:8 b) 100:15.



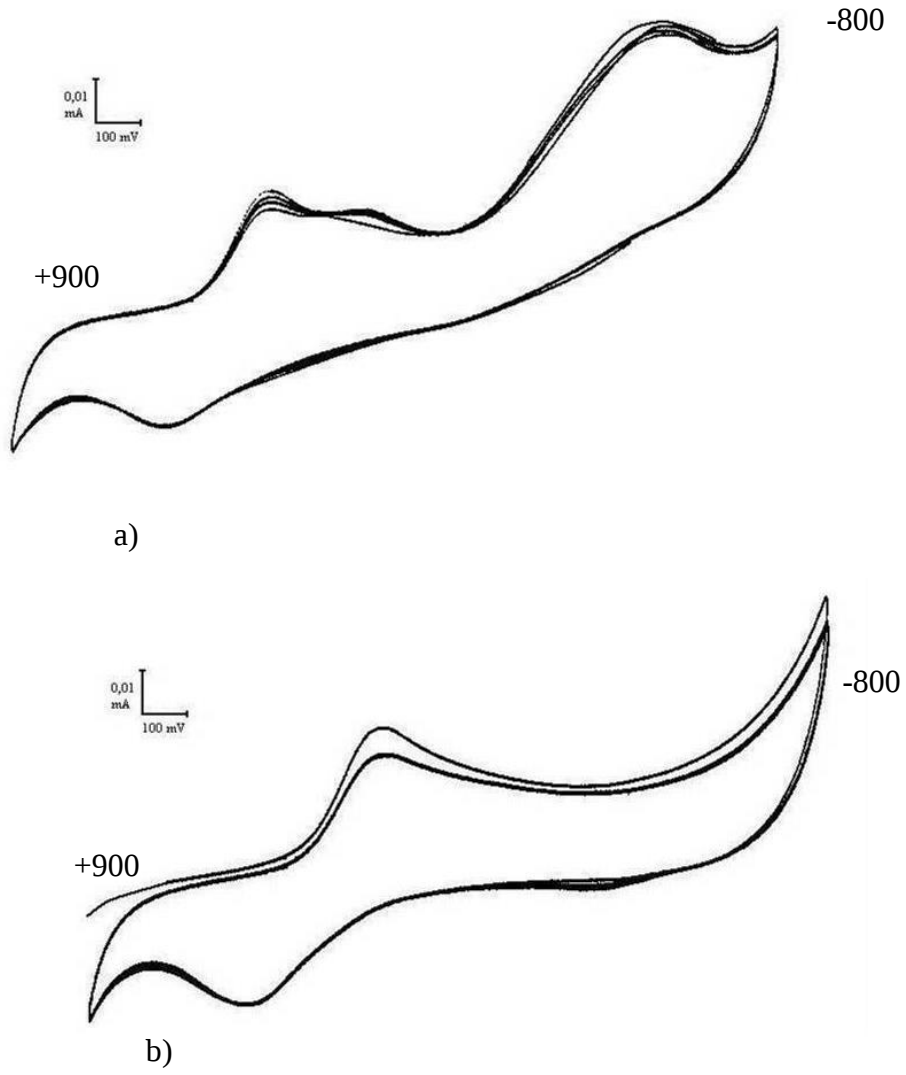
Şekil A.22. Tablo 3.2’teki 2 no.lu (PIA) örneğinin 0,1M TBABF₄ destek elektroliti ve değişen nCOOH/nCu oranlarında bakır içeren THF-su çözeltisinin elde edilen döngülü voltamogramları. a) 100:20 b) 100:25.



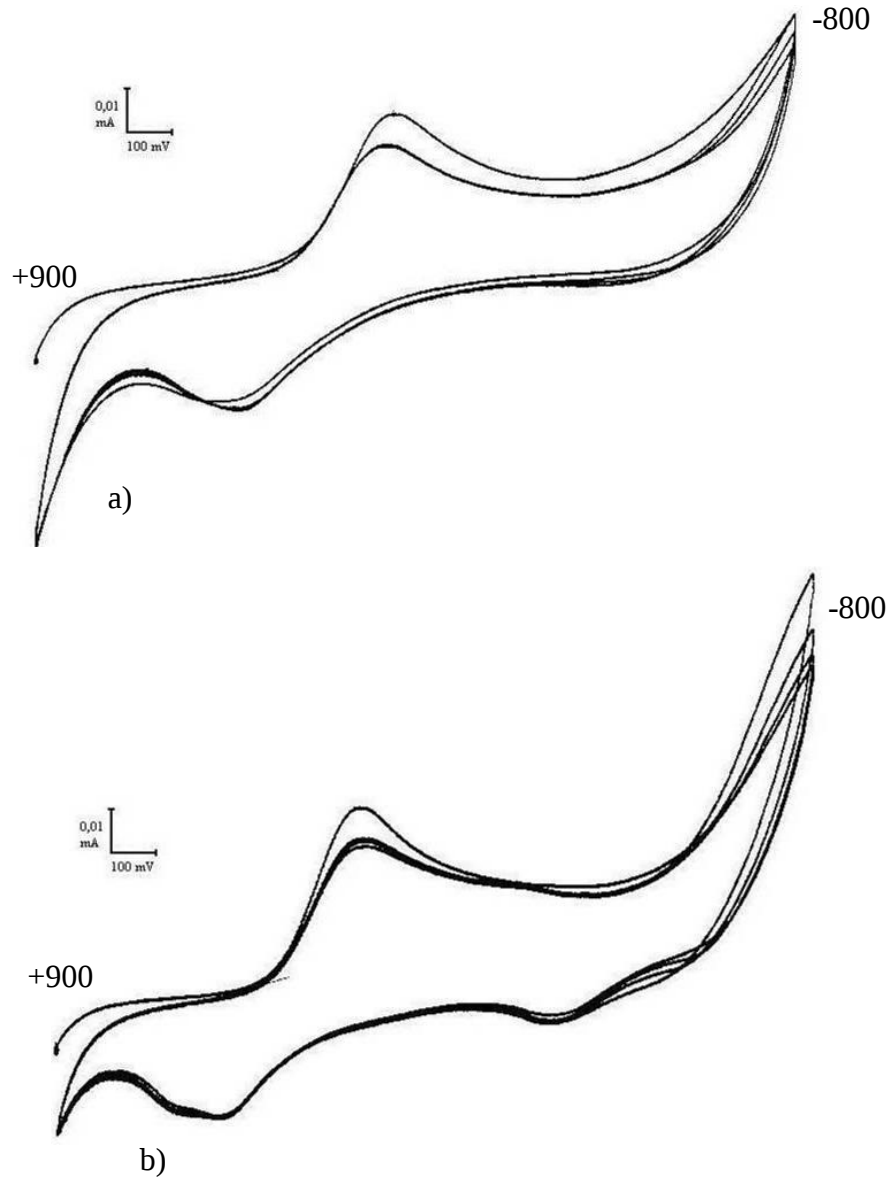
Şekil A.23. Tablo 3.3'teki 8 no.lu (PAA) örneğinin 0,1M TBABF₄ destek elektroliti ve değişen nCOOH/nCu oranlarında bakır içeren THF-su çözeltisinin elde edilen döngülü voltamogramları. a) 100:08 b)100:20 c) 100:25



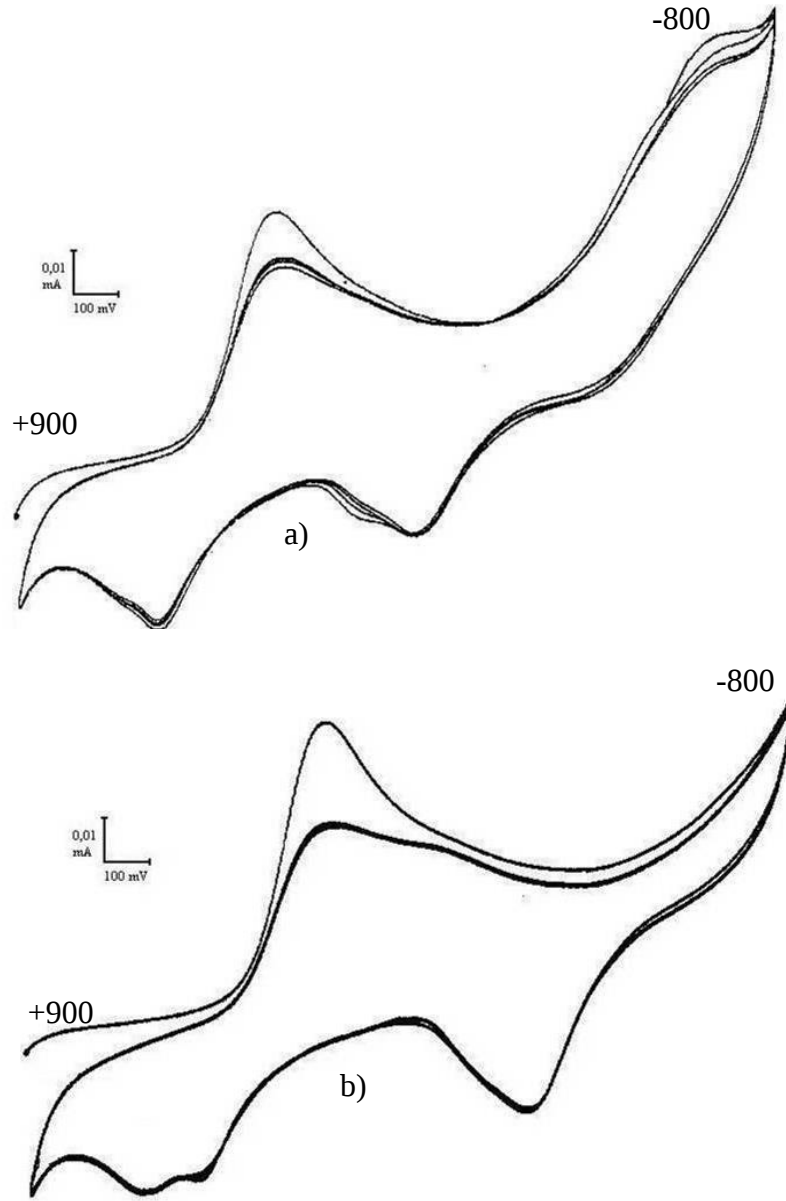
Şekil A.24. Tablo 3.2'deki 7 no.lu (PNVCz) örneğinin 0,1M TBABF₄ destek elektroliti ve değişik $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}}$ oranlarında bakır içeren THF-su çözeltisinde değişen başlangıç mol konsantrasyonlarında elde edilen döngülü voltamogramları. a) 100:08, 0.005 mA b) 100:25, 0.01 mA



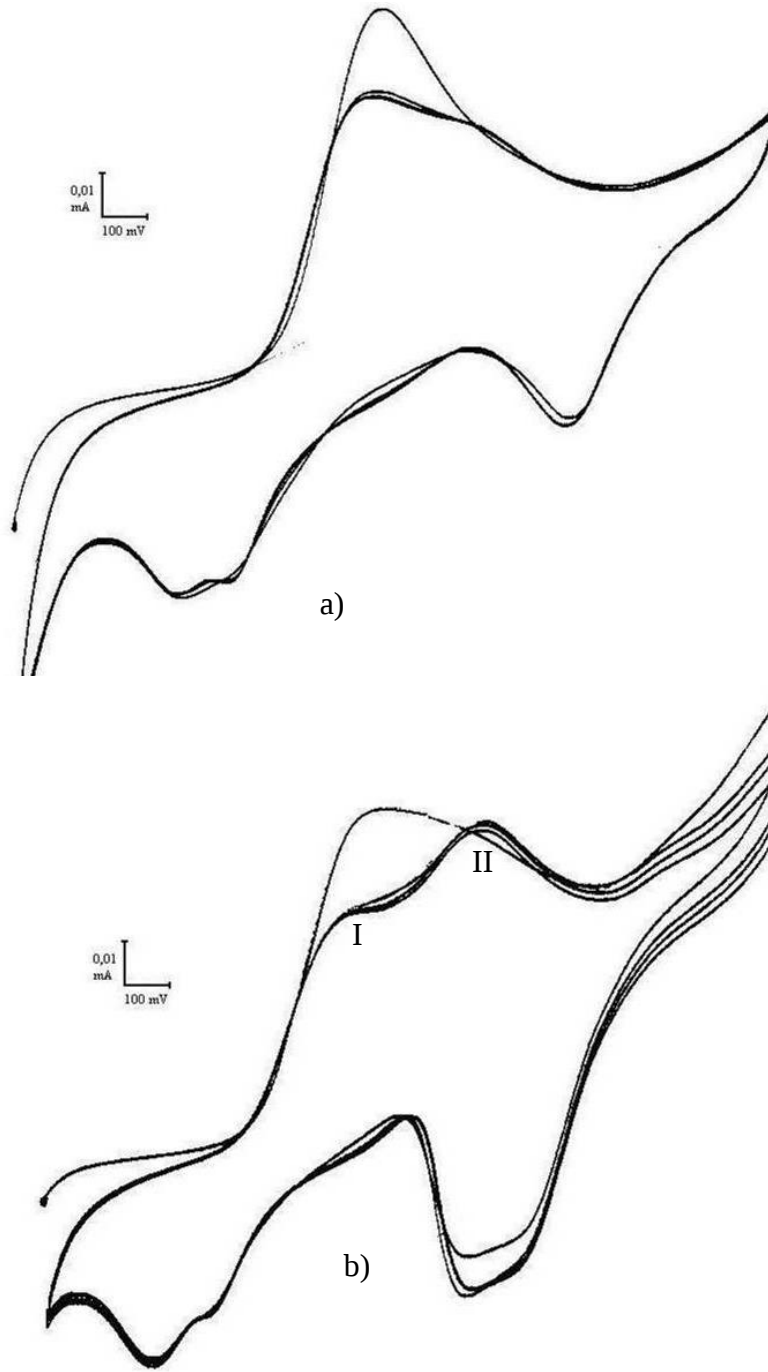
Şekil A.25. Tablo 3.3'teki 9 ve 10 no.lu örneklerin 0,1M TBABF₄ destek elektroliti ve nCOOH/nCu = 100/8 oranında bakır içeren THF-su çözeltisinde değişen başlangıç mol konsantrasyonlarında elde edilen döngülü voltamogramları. a) 9 no.lu b) 10 no.lu örnekler



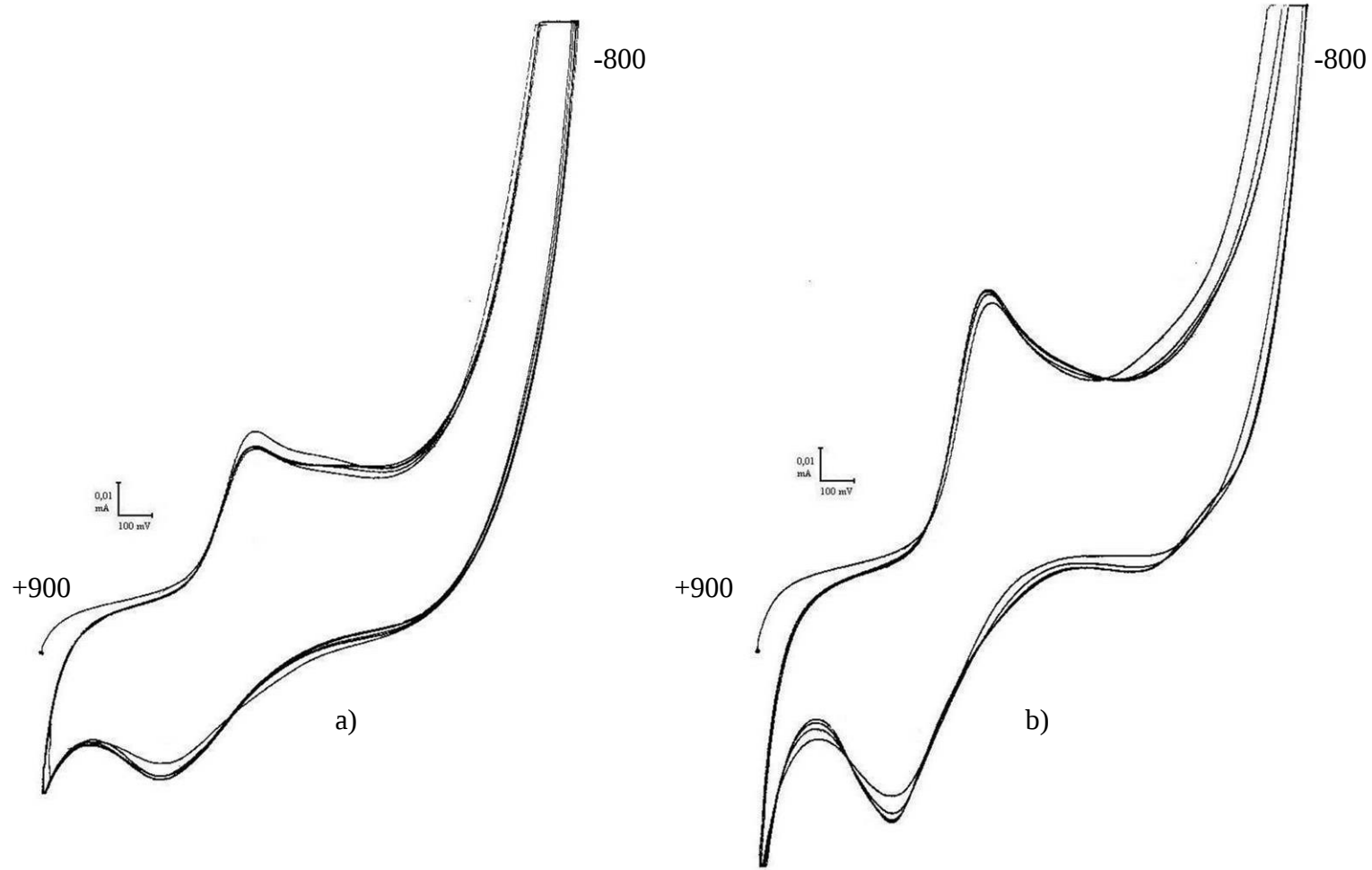
Şekil A.26. Tablo 3.3'teki 11 ve 12 no.lu örneklerin 0,1M TBABF₄ destek elektroliti ve $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}} = 100/8$ oranında bakır içeren THF-su çözeltisinde değişen başlangıç mol konsantrasyonlarında elde edilen döngülü voltamogramları. a) 11 no.lu b) 12 no.lu örnekler



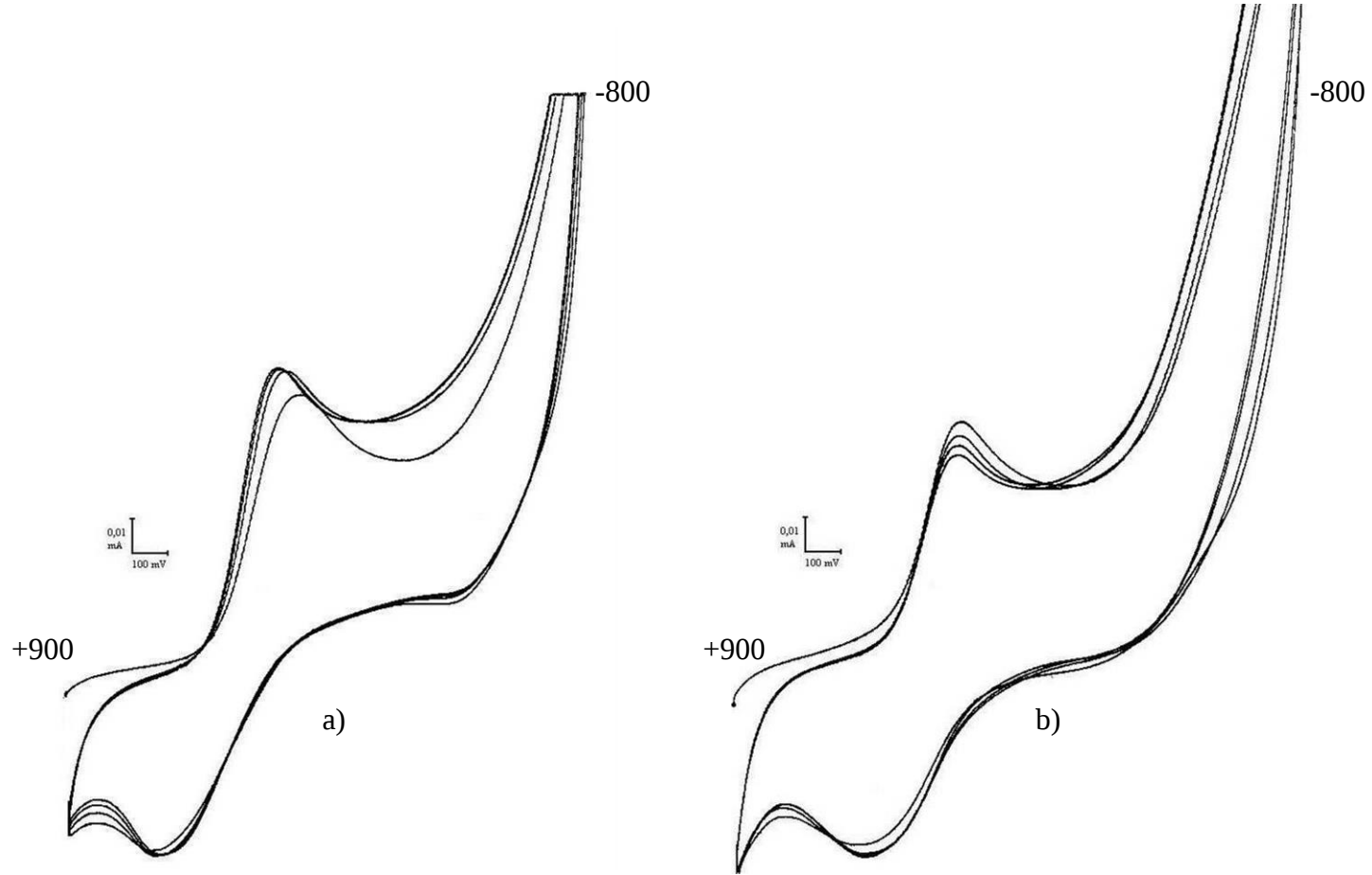
Şekil A.27. Tablo 3.3'teki 9 ve 10 no.lu örneklerin 0,1M TBABF₄ destek elektroliti ve nCOOH/nCu = 100/25 oranında bakır içeren THF-su çözeltisinde değişen başlangıç mol konsantrasyonlarında elde edilen döngülü voltamogramları. a) 9 no.lu b) 10 no.lu örnekler



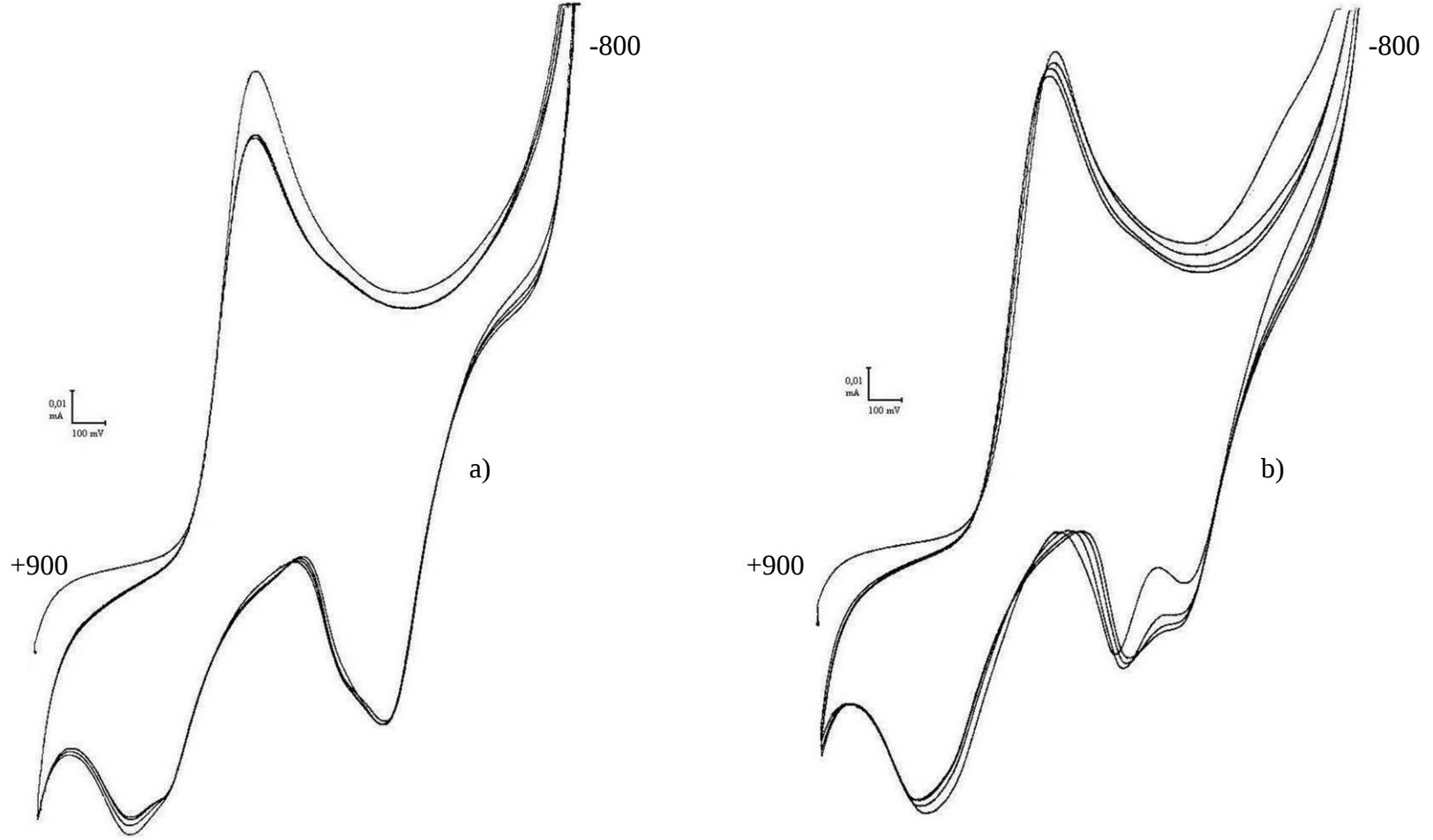
Şekil A.28. Tablo 3.3'teki 11 ve 12 no.lu örneklerin 0,1M TBABF₄ destek elektroliti ve $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}} = 100/25$ oranında bakır içeren THF-su çözeltisinde değişen başlangıç mol konsantrasyonlarında elde edilen döngülü voltamogramları. a) 11 no.lu b) 12 no.lu örnekler



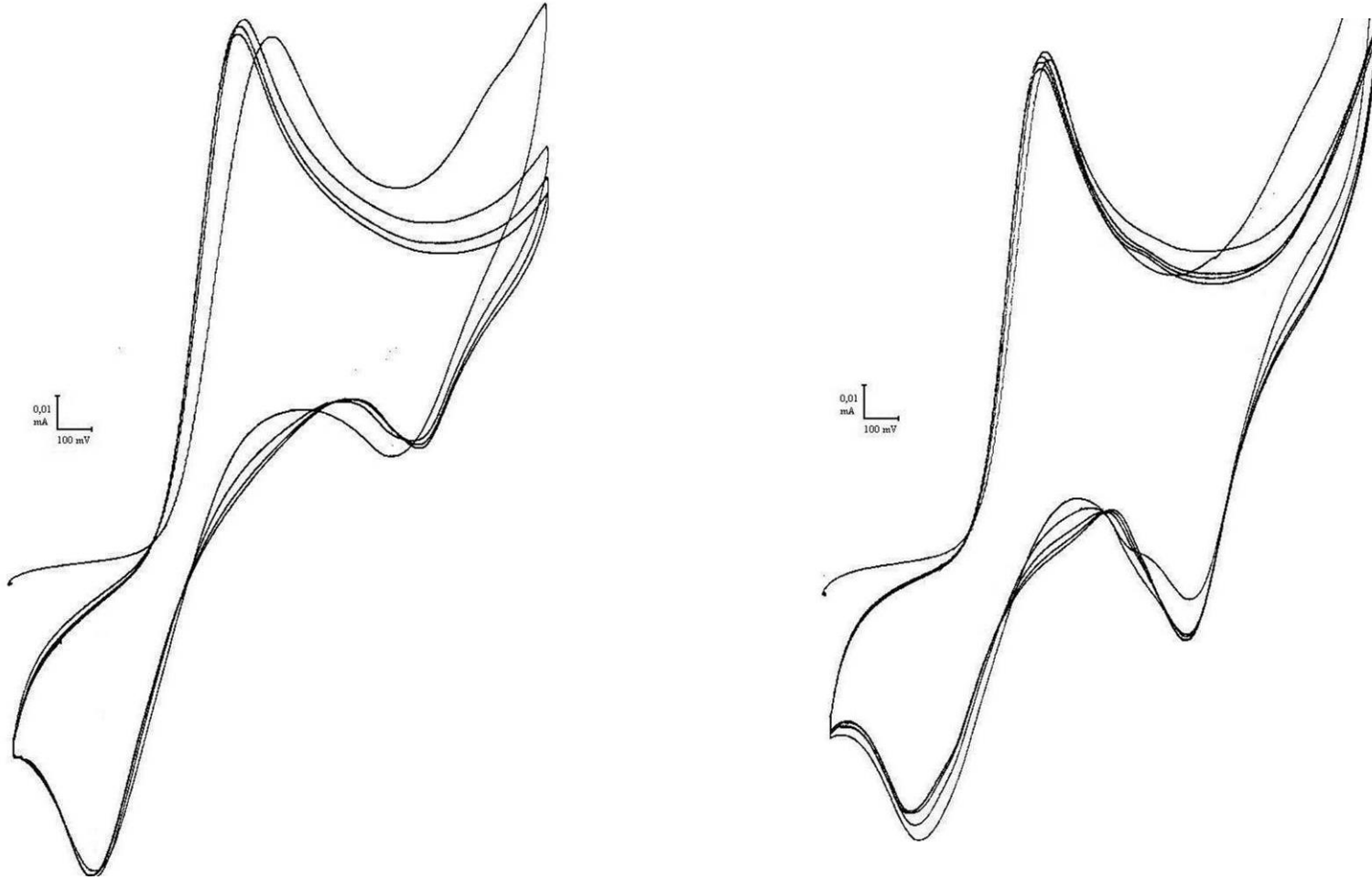
Şekil A.29. Tablo 3.2’teki 3 ve 4 no.lu örneklerin 0,1M TBABF₄ destek elektroliti ve $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}} = 100/8$ oranında bakır içeren THF-su çözeltisinde değişen başlangıç mol konsantrasyonlarında elde edilen döngülü voltamogramları. a) 3 no.lu b) 4 no.lu örnekler.



Şekil A.30. Tablo 3.2’deki 5 ve 6 no.lu örneklerin 0,1M TBABF₄ destek elektroliti ve $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}} = 100/8$ oranında bakır içeren THF-su çözeltisinde değişen başlangıç mol konsantrasyonlarında elde edilen döngülü voltamogramları. a) 5 no.lu b) 6 no.lu örnekler.



Şekil A.31. Tablo 3.2'deki 3 ve 4 no.lu (%20PIA ve %40PIA) örneğinin 0,1M TBABF₄ destek elektroliti ve $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}} = 100/25$ oranında bakır içeren THF-su çözeltisinde değişen başlangıç mol konsantrasyonlarında elde edilen döngülü voltamogramları. a) 3 no.lu b) 4 no.lu örnekler.



Şekil A.32. Tablo 3.2’deki 5 ve 6 no.lu (%60PIA ve %80PIA) örneğinin 0,1M TBABF₄ destek elektroliti ve $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu}} = 100/25$ oranında bakır içeren THF-su çözeltisinde değişen başlangıç mol konsantrasyonlarında elde edilen döngülü voltamogramları. a) 5 no.lu b) 6 no.lu örnekler.

EK B. DENEY SONUÇLARIYLA İLGİLİ TABLOLAR

Tablo B.1. 100:2 nCOOH/nCu(II) konsantrasyonunda THF-su ortamında PAA homo ve kopolimerlerinin potansiyel ve akım değerleri

Polimer	döngü	E _{pa} (mV)			I _{pa} (10 ⁻² mA)			E _{pc} (mV)			I _{pc} (10 ⁻² mA)		
PAA(dioksan)	1	+500	-	-	0,80	-	-	+225	-	-	1,20	-	-
	2	+500	-	-	0,80	-	-	+225	-	-	0,80	-	-
PAA(Fluka)	1	-	-	-	-	-	-	+152	-240	-	1,10	0,4	-
	2	-	+425	-	-	0,40	-	+175	-	-	1,00	-	-
(80/20) PAA- NVCz	1	+575	+430	-	0,70	0,90	-	+200	-	-	1,40	-	-
	2	+575	+430	-	0,70	1,00	-	+220	-	-	1,10	-	-
(60/40) PAA-NVCz	1	-	+380	-115	-	0,40	-	+200	-	-510	0,60	-	1,50
	2	-	+380	-115	-	0,40	-	+265	-	-510	-	-	1,50
(40/60) PAA-NVCz	1	+470	-	-	-	-	-	220	-	-575	-	-	-
	2	+470	-	-	-	-	-	-	-75	-610	-	-	-
(20/80) PAA-NVCz	1	+400	-	-	0,40	-	-	+250	-	-580	0,30	-	0,75
	2	+400	-	-	0,40	-	-	260	-	-580	0,10	-	0,80
PNVCz	1	+625	-	-	0,70	-	-	+40	-	-	1,60	-	-
	2	+625	-	-	0,90	-	-	+150	-	-	0,30	-	-
Cu(II)	1	+580	-	-	1,40	-	-	+50	-	-	2,10	-	-
	2	+580	-	-	1,40	-	-	+60	-	-	2,90	-	-

Tablo B.2. 100:8 $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu(II)}}$ konsantrasyonunda THF-su ortamında PAA homo ve kopolimerlerinin potansiyel ve akım değerleri

Polimer	döngü	E_{p_a} (mV)			I_{p_a} (10^{-2} mA)			E_{p_c} (mV)			I_{p_c} (10^{-2} mA)		
PAA(dioksan)	1	-	+460	-	-	0,90	-	+200	-	-	0,90	-	-
	2	-	460	-	-	0,80	-	+210	-	-	0,70	-	-
PAA(Fluka)	1	+585	+460	-280	0,90	2,20	1,40	+145	-	-	3,60	-	-
	2	+585	+460	-280	0,90	2,50	1,50	+155	-	-	2,70	-	-
(80/20) PAA-NVCz	1	+635	+520	-110	1,00	1,40	0,60	+220	-	-	3,40	-	-
	2	+635	+520	-110	1,10	1,40	0,80	+220	+120	-	2,60	0,60	-
(60-40) PAA-NVCz	1	-	+540	-	-	1,10	-	+210	-	-	2,60	-	-
	2	-	+540	-	-	1,30	-	+228	-	-	2,20	-	-
(40/60) PAA-NVCz	1	-	545	-	-	1,40	-	+230	-	-	2,40	-	-
	2	-	+545	-	-	1,40	-	+235	-	-	2,10	-	-
(20/80) PAA-NVCz	1	-	520	-	-	1,00	-	+240	-20	-780	2,00	0,60	2,00
	2	-	+520	-	-	1,00	-	+235	-20	-780	1,80	0,90	1,80
PNVCz	1	-	+540	-	-	0,20	-	+440	+30	-	0,30	0,80	-
	2	-	+510	-	-	0,25	-	+360	+80	-	0,10	0,70	-
Cu(II)	1	+680	-	-	4,10	-	-	-100	-	-	4,45	-	-
	2	+680	-	-	4,50	-	-	-100	-	-	4,25	-	-

Tablo B.3. 100:15 n_{COOH}/n_{Cu(II)} konsantrasyonunda THF-su ortamında PAA homo ve kopolimerlerinin potansiyel ve akım değerleri

Polimer	Döngü	E _{pa} (mV)			I _{pa} (10 ⁻² mA)			E _{pc} (mV)				I _{pc} (10 ⁻² mA)			
PAA(dioksan)	1	+615	+480	-245	1,50	1,65	2,30	+125	-95	-	-	4,15	2,50	-	-
	2	+615	+480	-245	1,50	1,70	2,30	+130	-95	-	-	3,50	2,50	-	-
PAA(Fluka)	1	+560	+445	-260	1,30	2,00	1,50	+140	-	-	-	4,90	-	-	-
	2	+560	+445	-260	1,30	2,20	1,80	+160	-150	-	-	3,30	1,00	-	-
(80/20) PAA-NVCz	1	+675	+535	-150	1,70	1,40	2,60	+212	-	-	-	5,60	-	-	-
	2	+670	+530	-130	1,70	1,60	2,80	+200	-45	-	-	3,60	2,20	-	-
(60/40) PAA-NVCz	1	+645	+530	-230	1,50	2,00	1,50	+220	-70	-	-	4,80	1,70	-	-
	2	+645	+530	-230	1,50	2,20	1,60	+220	-70	-	-	3,80	1,80	-	-
(40/60) PAA-NVCz	1	+630	+540	-210	1,70	2,20	2,20	+240	-	-	-	4,70	-	-	-
	2	+630	+540	-210	1,70	2,30	2,20	+230	-60	-	-	3,60	1,50	-	-
(20/80) PAA-NVCz	1	-	+500	-210	-	1,20	0,80	+225	-40	-	-810	2,80	-	-	3,70
	2	-	+500	-210	-	1,20	0,80	+225	-40	-	-810	2,20	1,40	-	2,70
PNVCz	1	+700	-	-	0,10	-	-	+390	-	-340	-530	2,30	-	7,0	1,1
	2	+700	-	-	0,10	-	-	+430	+130	-	-	1,50	1,6	-	-
Cu(II)	1	+765	-	-	1,30	-	-	-160	-	-	-	4,40	-	-	-
	2	+765	-	-	1,10	-	-	-170	-	-	-	3,40	-	-	-

Tablo B.4. 100:20 n_{COOH}/n_{Cu(II)} konsantrasyonunda THF-su ortamında PAA homo ve kopolimerlerinin potansiyel ve akım değerleri

Polimer	cycle	Ep _a (mV)			Ip _a (10 ⁻² mA)			Ep _c (mV)			Ip _c (10 ⁻² mA)		
PAA(dioksan)	1	+590	+460	-240	2,10	2,20	3,20	+120	-	-	6,00	-	-
	2	+590	+460	-225	2,30	2,50	3,50	+120	-120	-	4,40	3,80	-
PAA(Fluka)	1	+570	+475	-240	2,10	2,40	2,50	+150	-	-	6,00	-	-
	2	+570	+475	-240	2,10	2,70	2,50	+140	-140	-	4,80	1,70	-
(80/20) PAA-NVCz	1	+675	+535	-145	1,40	1,20	2,70	+200	-75	-	3,60	2,20	-
	2	+675	+535	-145	1,50	1,30	2,70	+190	-80	-	2,60	2,10	-
(60/40) PAA-NVCz	1	+630	+520	-220	1,90	2,80	1,70	+200	-	-	5,00	-	-
	2	+630	+520	-225	1,60	2,00	2,40	+210	-60	-	4,20	1,80	-
(40/60) PAA-NVCz	1	+620	+525	-225	1,50	2,00	2,40	+245	-	-	5,60	-	-
	2	+620	+525	-225	1,60	2,00	2,40	+245	-	-	4,20	-	-
(20/80) PAA-NVCz	1	+650	-	-195	1,40	-	0,90	+240	-	-890	3,10	-	3,80
	2	+650	-	-195	1,40	-	0,90	+225	-	-890	2,60	-	3,30
PNVCz	1	+630	-	-	0,60	-	-	+420	+110	-420	2,70	1,40	2,50
	2	+630	-	-	0,40	-	-	-	+110	-420	2,10	1,20	2,50
Cu(II)	1	+815	-	-	8,60	-	-	-370	-	-	8,60	-	-
	2	+815	-	-	8,00	-	-	-380	-	-	7,75	-	-

Tablo B.5. 100:25 n_{COOH}/n_{Cu(II)} konsantrasyonunda THF-su ortamında PAA homo ve kopolimerlerinin potansiyel ve akım değerleri

Polimer	döngü	E _{pa} (mV)				I _{pa} (10 ⁻² mA)				E _{pc} (mV)			I _{pc} (10 ⁻² mA)		
PAA(dioksan)	1	+600	+475	-	-195	2,9	2,5	-	4,5	+130	-70	-	7,2	5,0	-
	2	+600	+470	-	-140	2,8	2,8	-	4,4	+150	-95	-	4,9	4,5	-
PAA(Fluka)	1	+585	+480	-	-235	2,5	2,4	-	2,7	+125	-	-	5,4	-	-
	2	+585	+480	-	-225	2,6	2,6	-	2,7	+150	-	-	4,6	-	-
(80/20) PAA-NVCz	1	+665	+530	-30	-160	2,6	2,0	4,1	4,5	+140	-	-	5,3	-	-
	2	+665	+530	-40	-145	2,7	2,1	4,9	5,0	+205	-90	-	3,2	3,2	-
(60/40) PAA-NVCz	1	+635	+515	-	-235	2,3	2,4	-	2,7	+180	-	-	6,7	-	-
	2	+640	+515	-	-220	2,3	2,5	-	2,8	+200	-30	-	4,7	2,8	-
(40/60) PAA-NVCz	1	+655	+525	-	-195	1,5	1,6	-	2,9	+200	-	-	5,3	-	-
	2	+655	+525	-	-195	1,5	1,8	-	3,0	+200	-40	-	3,5	2,0	-
(20/80) PAA-NVCz	1	+655	+540	+135	0	1,0	2,0	1,00	2,00	+205	-	-940	4,2	-	1,0
	2	+655	+540	+135	0	1,0	1,90	0,70	1,95	+190	-	-940	3,3	-	0,7
PNVCz	1	+630	-	-	-	0,4	-	-	-	+390	+140	-450	4,80	2,10	6,20
	2	+630	-	-	-	0,2	-	-	-	+380	+140	-450	2,70	1,70	6,20
Cu(II)	1	+915	-	-	-	1,85	-	-	-	-400	-	-	12,2	-	-
	2	+915	-	-	-	7,60	-	-	-	-400	-	-	11,9	-	-

Tablo B.6 100:02 $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu(II)}}$ konsantrasyonunda THF-su ortamında PIA homo ve kopolimerlerinin potansiyel ve akım değerleri

Polimer	cycle	E_{p_a} (mV)			I_{p_a} (10^{-2} mA)			E_{p_c} (mV)			I_{p_c} (10^{-2} mA)		
PIA(suda)	1	+600	-	-	1,20	-	-	+230	-	-810	1,00	-	2,60
	2	+600	-	-	1,20	-	-	+210	-	-830	1,40	-	3,00
PIA(dioksan)	1	+620	+500	-	0,90	0,95	-	+180	-	-	1,40	-	-
	2	+620	+500	-	0,90	0,90	-	+180	-	-	1,30	-	-
(80/20) PIA-NVCz	1	+520	-	-410	0,60	-	1,5	+260	+100	-	1,90	1,80	-
	2	+520	-	-450	1,40	-	3,1	+225	-	-	2,00	-	-
(60/40) PIA-NVCz	1	+570	-	-240	0,60	-	-	+210	-	-	1,10	-	-
	2	+570	-	-240	1,20	-	-	+245	-	-	1,50	-	-
(40/60) PIA-NVCz	1	+445	-	-	0,50	-	-	-	+100	-700	-	0,4	3,40
	2	+445	-	-	0,20	-	-	-	-	-	-	-	-
(20/80) PIA-NVCz	1	+520	-	-	0,60	-	-	+210	-	-	2,00	-	-
	2	+520	-	-	0,90	-	-	+220	-	-	1,70	-	-
PNVCz	1	+625	-	-	0,70	-	-	-	+40	-	-	1,6	-
	2	+625	-	-	0,90	-	-	+150	-	-	0,30	-	-
Cu(II)	1	+580	-	-	2,00	-	-	+50	-	-	1,65	-	-
	2	+580	-	-	2,10	-	-	+60	-	-	1,45	-	-

Tablo B.7. 100:08 $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu(II)}}$ konsantrasyonunda THF-su ortamında PIA homo ve kopolimerlerinin potansiyel ve akım değerleri

Polimer	cycle	E_{p_a} (mV)			I_{p_a} (10^{-2} mA)			E_{p_c} (mV)			I_{p_c} (10^{-2} mA)		
PIA(suda)	1	-	-	-115	-	-	2,50	+325	-	-760	5,00	-	6,00
	2	-	-	-115	-	-	2,50	+340	-	-760	4,25	-	4,75
PIA(dioksan)	1	+650	+480	-225	1,60	1,50	1,40	+120	-	-	5,10	-	-
	2	+650	+480	-225	1,60	1,50	1,40	+120	-	-	5,10	-	-
(80/20) PIA-NVCz	1	+665	-	-	2,60	-	-	+225	-	-	4,80	-	-
	2	+630	-	-	3,10	-	-	+280	-	-	6,20	-	-
(60/40) PIA-NVCz	1	+550	-	-	2,20	-	-	+245	-	-	4,60	-	-
	2	+550	-	-	2,70	-	-	+250	-	-	3,90	-	-
(40/60) PIA-NVCz	1	+530	-	-	1,60	-	-	+260	-	-	3,20	-	-
	2	+550	-	-	2,00	-	-	+260	+50	-	2,80	1,30	-
(20/80) PIA-NVCz	1	+490	-	-	3,70	-	-	+200	-	-	5,30	-	-
	2	+500	-	-	4,20	-	-	215	-	-	6,30	-	-
PNVCz	1	+540	-	-	0,20	-	-	+440	-	-30	0,30	-	0,80
	2	+510	-	-	0,25	-	-	+360	-	+80	0,10	-	0,70
Cu(II)	1	+680	-	-	4,10	-	-	-100	-	-	4,45	-	-
	2	+680	-	-	4,50	-	-	-100	-	-	4,50	-	-

Tablo B.8. 100:15 n_{COOH}/n_{Cu(II)} konsantrasyonunda THF-su ortamında PIA homo ve kopolimerlerinin potansiyel ve akım değerleri

Polimer	döngü	E _p a (mV)				I _p a (10 ⁻² mA)					E _p c (mV)			I _p c (10 ⁻² mA)			
PIA(suda s.)	1	-	+90	-60	-585	-	4,00	10,00	3,00	+170	-	-	-890	1,90	-	-	2,00
	2	-	+90	-60	-585	-	7,00	11,00	3,00	+230	-	-	-890	1,70	-	-	0,50
PIA(diox s.)	1	+620	-	-	-130	5,4	-	-	5,7	+150	-	-	-	11,30	-	-	-
	2	+620	-	-	-130	5,4	-	-	5,5	+160	-	-	-	9,80	-	-	-
(80/20) PIA-NVCz	1	+610	-	-	-	3,4	-	-	-	+200	-	-	-	5,00	-	-	-
	2	+580	-	-	-	3,3	-	-	-	+220	-	-	-	5,80	-	-	-
(60/40) PIA-NVCz	1	+615	-	-	-200	1,7	-	-	1,8	+235	-	-	-	6,20	-	-	-
	2	+600	+530	-	-200	1,7	3,0	-	1,6	+225	-	-	-	6,20	-	-	-
(40/60) PIA-NVCz	1	+635	+540	-	-150		3,3	-	2,1	+230	-	-	-	6,30	-	-	-
	2	-	+560	-	-140	-	2,7	-	2,7	+250	-	-	-	6,00	-	-	-
(20/80) PIA-NVCz	1	-	+535	-	-230	-	6,0	-	4,5	+170	-	-	-	10,50	-	-	-
	2	-	+535	-	-220	-	6,0	-	4,6	+190	-	-	-	10,00	-	-	-
PNVCz	1	+700	-	-	-	0,10		-		+390	-	-340	-530	2,30	-	7,0	1,1
	2	+700	-	-	-	0,10		-		+430	+130	-	-	1,50	1,6	-	-
Cu(II)	1	+765	-	-	-	6,10	-	-	-	-160	-	-	-	7,00	-	-	-
	2	+765	-	-	-	6,10	-	-	-	-170	-	-	-	5,90	-	-	-

Tablo B.9.100:20 n_{COOH}/n_{Cu(II)} konsantrasyonunda THF-su ortamında PIA homo ve kopolimerlerinin potansiyel ve akım değerleri

Polimer	döngü	E _p (mV)				I _p (10 ⁻² mA)				E _p (mV)			I _p (10 ⁻² mA)		
PIA(suda)	1	-	-	-	-110	-	-	-	9,50	-	+140	-765	-	12,00	9,50
	2	-	-	-	-110	-	-	-	-9,30	-	+140	-765	-	7,00	7,00
PIA(dioksan)	1	+670	0	-	-155	5,0	5,80	-	5,00	-	+40	-	-	12,00	-
	2	+650	-20	-	-155	5,0	6,60	-	5,40	-	+80	-	-	11,60	-
(80/20) PIA-NVCz	1	+650	-	-	-290	5,5	-	-	2,4	-	+240	-	-	10,1	-
	2	+650	-	-	-290	5,6	-	-	2,3	-	+250	-	-	9,8	-
(60/40) PIA-NVCz	1	+680	+560	-	-150	3,6	3,4	-	4,4	-	+285	-	-	9,1	-
	2	+680	+560	-	-140	3,2	3,2	-	4,1	-	+280	-	-	8,6	-
(40/60) PIA-NVCz	1	+595	+530	-	-200	4,6	5,3	-	5,5	-	+280	-	-	10,8	-
	2	+595	-	-	-160	43,6	-	-	7,3	-	+290	-	-	10,8	-
(20/80) PIA-NVCz	1	+550	-	-40	-230	6,4	-	2,3	6,4	-	+170	-	-	12,1	-
	2	+550	-	-60	-210	6,0	-	4,0	6,8	-	+180	-	-	12,4	-
PNVCz	1	+630	-	-	-	0,6	-	-	-	+420	+110	-420	2,7	1,4	2,5
	2	+630	-	-	-	0,4	-	-	-	+420	+110	-420	2,1	1,2	2,5
Cu(II)	1	+815	-	-	-	8,60	-	-	-	-370	-	-	8,60	-	-
	2	+815	-	-	-	8,00	-	-	-	-380	-	-	7,75	-	-

Tablo B.10. 100:25 $n_{\text{COOH}}/n_{\text{Cu(II)}}$ konsantrasyonunda THF-su ortamında PIA homo ve kopolimerlerinin potansiyel ve akım değerleri

Polimer	döngü	E_{p_a} (mV)				I_{p_a} (10^{-2} mA)				E_{p_c} (mV)			I_{p_c} (10^{-2} mA)		
PIA(suda)	1	-	+75	-75	-	-	8,5	8,5	-	+130	-	-860	20,00	-	3,50
	2	-	-	-75	-	-	6,5	10,00	-	+230	-	-860	11,0	-	1,00
PIA(dioksan)	1	+640	-	-70	-	6,0	-	10,00	-	+170	-115	-	12,0	5,40	-
	2	+640	-	-70	-	4,00	-	10,00	-	+185	-125	-	7,80	3,80	-
(80/20) PIA-NVCz	1	+665	-	-	-220	6,5	-	-	3,0	+115	-	-	10,4	-	-
	2	+670	-	-	-280	6,4	-	-	2,8	+195	-	-	13,0	-	-
(60/40) PIA-NVCz	1	+650	+15	-	-155	5,3	3,4	-	7,1	+200	-	-	11,9	-	-
	2	+675	-	-	-140	5,0	-	-	6,5	+210	-	-80	11,6	-	-
(40/60) PIA-NVCz	1	+610	-	-	-155	4,2	-	-	8,6	+250	-	-	12,1	-	-
	2	+610	+500	-35	-160	3,3	4,1	5,9	8,5	+250	-	-	10,5	-	-
(20/80) PIA-NVCz	1	+580	-	+10	-210	5,7	-	5,3	5,6	+170	-	-	11,4	-	-
	2	+590	-	-15	-190	5,1	-	6,0	6,6	+175	-	-	11,7	-	-
PNVCz	1	+630	-	-	-	0,4	-	-	-	+390	+140	-450	4,8	2,1	6,2
	2	+630	-	-	-	0,2	-	-	-	+380	+140	-450	2,7	1,7	6,2
Cu(II)	1	+915	-	-	-	6,30	-	-	-	-400	-	-	12,2	-	-
	2	-915	-	-	-	7,60	-	-	-	-400	-	-	11,90	-	-

ÖZGEÇMİŞ

1975 yılında Paris / FRANSA’da doğdu. İlkokulu Gerard-Philippe, ortaokulu Cours Deborde, liseyi Galatasaray Lisesinde tamamladı. 1995 yılında İ.T.Ü. Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne girdi. 1999 yılında mezun oldu. Aynı yıl İ.T.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü Kimyagerlik Yüksek Lisans eğitimine başladı. 2002 yılında araştırma görevlisi oldu.