

**T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ TİP SCHIFF BAZI LİGANDLARININ SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU, KOMPLEKSLEŞME, POLİMERLEŞME VE
KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seçkin DERİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Dr. Öğr. Üyesi Murat TUNA

Nisan 2018

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

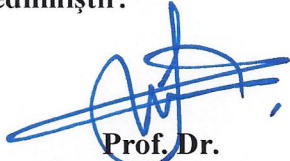
YENİ TİP SCHIFF BAZI LİGANDLARININ SENTEZİ
KARAKTERİZASYONU, KOMPLEKSLEŞME, POLİMERLEŞME VE
KATALİTİK ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI


YÜKSEK LİSANS TEZİ

Seçkin DERİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 13.04.2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.


Prof. Dr.
Salih Zeki YILDIZ
Jüri Başkanı


Dr. Öğr. Üyesi
Murat TUNA
Üye


Dr. Öğr. Üyesi
Hülya SİLAH
Üye

BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar içinde elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallarının uygun olduğunu kullanılan yerlerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Seçkin DERİN

13.04.2018



TEŞEKKÜR

Çalıőmamı yöneten, beni çalıőmaya teővik eden, tezin hazırlanmasında hiçbir yardımını esirgemeyen tecrübelerinden ve bilgisinden yararlandığım saygıdeğer danıőman hocam Dr. Öğr. Üyesi Murat TUNA'ya sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuvarda çalıőtıđımız süre içerisinde tüm bilgilerini benimle paylaşan, tecrübelerini benden esirgemeyen Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ'a teőekkürü bir borç bilirim.

Çalıőmalarım esnasında bilgilerini tereddüt etmeden bana aktaran öncelikle bölüm başkanımız Prof. Dr. Abdil ÖZDEMİR olmak üzere Kimya bölümü öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teőekkürlerimi sunarım.

Laboratuvardaki çalıőmalarım esnasında kendi çalıőmalarından fedakârlık ederek benden desteğini esirgemeyen doktora öğrencisi Ertuđ YILDIRIM ve yüksek lisans öğrencisi Talha AKKUŐ'a ayrı ayrı teşekkür ederim.

Ayrıca eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi yardımlarını bizden esirgemeyen sevgili aileme en içten őükranlarımı sunarım.

Ayrıca bu çalışmanın maddi açıdan desteklenmesine olanak sağlayan Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (BAP) Komisyon Başkanlığına (Proje No: 2016-50-01-004) teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	ix
ÖZET.....	x
SUMMARY.....	xi
BÖLÜM 1.	
SCHIFF BAZLARI.....	1
1.1. Schiff Bazlarının Sentezi.....	2
1.1.1. Schiff bazı oluşum mekanizması.....	2
1.1.2. Schiff bazları eldesi yöntemleri.....	4
1.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	6
1.2.1. Schiff Bazları Komplekslerinin Sınıflandırması.....	8
1.2.1.1. NO tipi Schiff bazları.....	8
1.2.1.2. ONO tipi Schiff bazları.....	8
1.2.1.3. ONN tipi Schiff bazları.....	9
1.2.1.4. ONNO tipi Schiff bazları.....	9
1.3. Schiff Bazlarında Tautomeri.....	10
1.4. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı.....	11
1.5. Schiff Bazlarının FTIR spektroskopisi.....	12
1.6. Schiff Bazlarının NMR Spektroskopisi.....	14
1.7. Schiff Bazlarının UV-Vis spektroskopisi.....	15
1.8. Polimer Metal Kompleksleri.....	16
1.8.1. Polimer-metal komplekslerinin kullanım alanları.....	17

1.8.2. Polimer-metal komplekslerinin katalitik aktivitesi.....	17
BÖLÜM 2.	
LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	19
BÖLÜM 3.	
MATERYAL VE METOD.....	28
3.1. Materyal.....	28
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	28
3.1.2. Kullanılan cihazlar.....	28
3.2. Metod.....	29
3.2.1. Bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)Çinko(II).....	29
3.2.2. Bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)Nikel(II).....	30
3.2.3. Bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)Kobalt(II)....	30
3.2.4. Bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)Demir(II).....	31
3.2.5. Bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)Mangan(II)...	31
3.2.6. Bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)Titanyum(II).	32
3.2.7. Bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)Kadmiyum(II).	32
3.2.8. Bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)Zirkonyum(II).	33
3.3. Metal İçeren Ester Polimerlerinin Hazırlanması.....	33
3.3.1. Zn(SAE) ₂ ester polimeri sentezi	34
3.3.2. Ni(SAE) ₂ ester polimeri sentezi	34
3.3.3. Co(SAE) ₂ ester polimeri sentezi.....	35
3.3.4. Fe(SAE) ₂ ester polimeri sentezi	35
3.3.5. Mn(SAE) ₂ ester polimeri sentezi	36
3.3.6. Ti(SAE) ₂ ester polimeri sentezi	36
3.3.7. Cd(SAE) ₂ ester polimeri sentezi	37
3.3.8. Zr(SAE) ₂ ester polimeri sentezi.....	37
BÖLÜM 4.	
BULGULAR VE TARTIŞMA.....	39
4.1. Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	39

4.1.1. Schiff bazı komplekslerinin FTIR karakterizasyonu.....	41
4.1.2. Schiff bazı komplekslerinin UV-Vis karakterizasyonu.....	42
4.2. Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	42
4.2.1. Polimerlerin FTIR karakterizasyonu.....	44
4.2.2. Polimerlerin UV-Vis karakterizasyonu.....	46
4.3. Kompleks ve Polimerlerin Katalitik Ağartması.....	47
BÖLÜM 5.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR.....	58
EKLER.....	64
ÖZGEÇMİŞ.....	105

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

N ₂	: Azot gazı
dk	: Dakika
EtOH	: Etanol
MHz	: Frekans birimi (10 ⁶ Hz)
FT-IR	: Furier infrared spektroskopisi
gr	: Gram
UV-Vis	: Görünür bölge mor ötesi spektroskopisi
H ₂ O ₂	: Hidrojen peroksit
İPC	: İzofitaloil klorür
ICP	: İndüktif olarak eşleştirilmiş plazma
MS	: Kütle spektroskopisi
L	: Ligant
mL	: Mililitre
M	: Merkez atom
mmol	: Milimol
mg	: Miligram
µM	: Mikromolar
mM	: Milimolar
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
nm	: Nanometre
SAE	: Salisilaldehit etanolamin
°C	: Santigrat derece (Celsius)
spek	: Spektrofotometre
cm	: Santimetre

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Schiff bazı ligandları genel gösterimi.....	1
Şekil 1.2.	Aldehit veya ketonların primer aminlerle reaksiyonu.....	2
Şekil 1.3.	Schiff bazı ligandlarının sentez mekanizması.....	4
Şekil 1.4.	Schiff bazları genel sentez yöntemleri.....	4
Şekil 1.5.	Diimin eldesi.....	5
Şekil 1.6.	Semikarbazon eldesi.....	5
Şekil 1.7.	Asetonun Anilin ile reaksiyonu.....	5
Şekil 1.8.	α -amino asitlerin aldehitlerle reaksiyonu.....	6
Şekil 1.9.	İmin bileşiklerinden sekonder amin eldesi.....	6
Şekil 1.10.	Kishner indirgemesi.....	6
Şekil 1.11.	Schiff bazı bakır kompleksi imin dimer hali.....	8
Şekil 1.12.	(a) NO tipi Schiff bazı (b) İki dişli Schiff bazı kompleksi.....	8
Şekil 1.13.	(a) ONO tipi Schiff bazı (b) Üç dişli Schiff bazı kompleksi.....	9
Şekil 1.14.	ONN tipi Schiff bazı.....	9
Şekil 1.15.	(a) ONNO tipi Schiff bazı (b) Dört dişli Schiff bazı kompleksi..	10
Şekil 1.16.	Schiff bazlarında keto-fenol imin tautomeri gösterimi.....	10
Şekil 1.17.	Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomeri dengesi gösterimi.....	11
Şekil 1.18.	Hidroksil grubu içeren Schiff bazlarında 6-üyeli halka oluşturan molekül içi H bağı.....	12
Şekil 2.1.	2,4 dihidroizoftalik aldehitin Zn^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , ve Cd^{+2} oligomerik kompleksleri.....	19
Şekil 2.2.	Etilendiamin (n:2) ve propilendiamin (n:3) ile sentezlenen dört dişli ligand.....	20
Şekil 2.3.	Schiff bazlı şelat molekülü.....	20
Şekil 2.4.	Salen metal kompleksleri.....	20

Şekil 2.5.	Diaminler veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu ile elde edilen schiff bazları ve Cu^{+2} kompleksleri.....	21
Şekil 2.6.	1-amino-5-benzoil-4-fenil- ¹ H-pirimidin-2-on ile 3-hidroksi salisilaldehit'in schiff bazı ligandı.....	21
Şekil 2.7.	Polietilen glikol ile 1,3,5-benzentrikarboniltriklorür polimerizasyonu ile polieter ester polimerlerinin sentezi.....	22
Şekil 2.8.	1,2-diaminosikloheksanın salisilaldehit, 2-piridinkarboksialdehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile yoğunlaştırılarak sentezi.....	23
Şekil 2.9.	p-Aminoazobenzenin salisilaldehit türevli schiff baz metal kompleksleri.....	24
Şekil 2.10.	Poliester polimerlerinin sentez metodu.....	24
Şekil 2.11.	5-klorosalisilaldehit ile 2-aminoetanol'den elde edilen ligand ve metal kompleksi.....	25
Şekil 2.12.	2,3-bis(5-(4-klorofenil)diazenil)-2hidroksibenzilidenamino) maleonitril (CDHBDMN) ligandı.....	25
Şekil 2.13.	2-aminoetanol'ün salisilaldehit, 5-bromo-3-metoksi salisilaldehit ve 5-klorosalisilaldehit ile reaksiyonundan elde edilen ligandı.....	26
Şekil 2.14.	Fridel-Kraft polimerizasyonu ile F-PEK(DPE) ve F-PEK(DPB) sentezlenmesi.....	26
Şekil 2.15.	CBAAMP Schiff bazı monomeri ve polimerleri.....	27
Şekil 2.16.	BA-BHBD monomeri ile izofitaloil klorür ve terafitaloil klorür polimerizasyonu.....	27
Şekil 3.1.	Schiff bazı kompleksleri şematik gösterimi.....	29
Şekil 3.2.	Ester polimerlerinin şematik gösterimi.....	33
Şekil 4.1.	Morinin bozunma ürünleri.....	48
Şekil 4.2.	Komplekslerin ağartma deneylerinde morin boyasının UV-Vis Spektrumdaki değişimi.....	49
Şekil 4.3.	Polimerlerin ağartma deneylerinde morin boyasının UV-Vis Spektrumdaki değişimi.....	51

Şekil 4.4.	Polimerlerin H_2O_2 'siz olarak ağartma deneylerinde morin boyasının UV-Vis Spektrumdaki değişimi.....	52
Şekil 4.5.	Heterojen polimerlerin ağartma deneylerinde morin boyasının UV-Vis Spektrumdaki değişimi.....	53
Şekil 4.6.	Metal tuzlarının ağartma deneylerinde morin boyasının UV-Vis Spektrumdaki değişimi.....	54

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Komplekslerin reaksiyon şartları.....	29
Tablo 3.2.	Ester polimerlerin reaksiyon şartları.....	34
Tablo 4.1.	Komplekslerin erime noktaları ve fiziksel halleri	40
Tablo 4.2.	Komplekslerin FTIR spektroskopisi verileri.....	41
Tablo 4.3.	Komplekslerin UV-Vis spektrometre verileri.....	42
Tablo 4.4.	Ester polimerlerinin ICP ile elde edilen % Metal içeriği verileri.	43
Tablo 4.5.	Ester polimerlerinin FTIR spektroskopisi verileri.....	45
Tablo 4.6.	Polimerlerin UV-Vis spektroskopisi verileri.....	46
Tablo 4.7.	Polimerlerin 20. ve 40. dk H ₂ O ₂ 'siz % ağartma verileri.....	55
Tablo 4.8.	Metal tuzları ve heterojen polimerlerin 20. ve 40. dk % ağartma verileri.....	55

ÖZET

Anahtar kelimeler: Schiff bazı, kompleks, ester polimeri, metal içeren polimer, katalizör

Bu çalışmada salisilaldehit ile 2-etanol amin kullanılarak Salisilaldehit etanolamin ligandının sentezi ve bu ligandın metalik tuzları ile etanolik çözeltiler içinde kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin hazırlanmasında $ZnCl_2$, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $TiCl_4$, $Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$, $ZrCl_3$ tuzları kullanıldı.

Sentezlenen hidroksil fonksiyonel grubu içeren komplekslerin metal içeren ester polimerleri, izofitaloil klorür monomeri kullanılarak hazırlanmıştır.

Hazırlanan Schiff bazı kompleksleri ve Schiff bazı polimerlerinin karakterizasyonları FT-IR, UV-Vis, Kütle, 1H , ^{13}C NMR ve ICP spektroskopisi metodları ile açıklanmıştır.

Oksidasyon reaksiyonları, doğal kırmızı meyvelerin boyasını karakterize etmek üzere polihidroksi fenolik boyalardan Morin kullanılarak online-spektroskopik metod ile gerçekleştirildi. Ölçümler pH 10.5'de tampon çözeltisi ortamında H_2O_2 oksidantı eşliğinde hazırlanan katalizör örnekleri ile yapıldı. Katalizör olarak sentezlenen Schiff bazı kompleksleri ve poliester polimerleri kullanıldı. Ağartma potansiyelinin ölçülmesinde Morinin UV-Vis spektrumlarında 411 nm'deki en yüksek absorbansının zamanla azalması olarak gözlemlendi. Sonuçlar % ağartma değerleri olarak zamana karşı grafiğe geçirildi ve değerlendirildi.

Hazırlanan metal içeren ester polimerlerin kinetik ölçümleri değerlendirildiğinde polimerlerin komplekslere göre daha hızlı ağartma kinetiğine sahip oldukları belirlendi.

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF NEW SCHIFF BASE LIGAND AND INVESTIGATION OF COMPLEXATION, POLYMERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES

SUMMARY

Keywords: Schiff base, complex, ester polymer, metal containing polymer, catalysis

In this work, the synthesis of salicylaldehyde ethanolamine ligand and its complexes in ethanol solutions with metal salts of this ligand were synthesized using salicylaldehyde and 2-ethanol amine.

The complexes were prepared using ZnCl_2 , $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co(II)OAc} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, TiCl_4 , $\text{Cd(II)OAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZrCl_3 salts.

Metal containing ester polymers of the complexes containing the hydroxyl functional group were prepared using isophthaloyl chloride monomer.

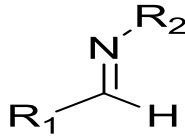
The characterization of the prepared Schiff's complexes and polymers is explained by the FT-IR, UV-Vis, Mass, ^1H , ^{13}C NMR and ICP spectroscopy methods.

Oxidation reactions were carried out by the online spectroscopic method using morin from polyhydroxy phenolic dyes to characterize the paint of natural red fruits. Measurements were made with catalyst samples prepared at pH 10.5 in the buffer solution environment in the presence of H_2O_2 oxidant. The prepared Schiff base complexes and polyester polymers were used as the catalysts. As the bleaching potential was measured, the highest absorbance at 411 nm in Morin UV-Vis spectra was observed to decrease over time. The results were plotted against time as percent bleaching values.

When the kinetic measurements of the prepared metal containing ester polymers were evaluated, it was found that the polymers had faster bleaching kinetics than the complexes.

BÖLÜM 1. SCHIFF BAZLARI

İlk defa Hugo Schiff tarafından 1864'te R-NH₂ ve bir R-C=O-R grubunun kondenzasyonundan sentezlenen azometin fonksiyonel grubu içeren ligandlara ‘‘Schiff Bazları’’ denir (Şekil 1.1.). Schiff bazlarının yapısal özelliklerinden dolayı çok önemli miktarda Schiff Bazı ve kompleksleri sentezlenmiştir [1]. Schiff bazları ilk kez 1930'larda Pfeifer tarafından ligand olarak kullanılmıştır [2]. Schiff bazı sentez tepkimeleri karbonil bileşiklerinin kondenzasyon sentezi yada nükleofillik katılma-ayırılma tepkimeleridir. Schiff bazları bir azot elektronu verici ligand(>C=N) olarak bilinirler. Bu ligandlar koordinasyon sentezi oluşumu sırasında metal atomuna elektron çifti vermektedir. Schiff bazları önemli ölçüde kararlı, halkalı kompleksler oluşturması için azometin grubu çevresinde yer değiştirebilir, hidrojen atomuna sahip iki veya daha fazla fonksiyonel grubun bulunması gerekir. Bu gruplar genellikle hidroksil gruplarıdır [3]. Schiff bazı ligandları RCH=NR genel formülleriyle gösterilebilir, bu formülde R, alkil veya aril fonksiyonel gruplarıdır.



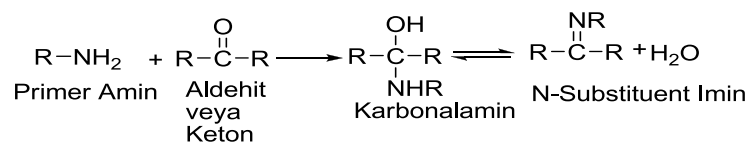
Şekil 1.1 Schiff Bazı ligandları genel gösterimi

Laurent ve Gerhard anilin ve benzaldehitin birbirleriyle reaksiyona sokarak ilk defa organik bir imin grubu sentezlenmişlerdir [4]. Bu tür ligandlar farklı alanlarda geniş uygulama alanları olan koordinasyon kimyası açısından önemli sınıf ligandlardır. Örneğin, salen-benzilidin tipi ligandlar geçiş metalleri ile kompleks oluşumunda kullanılan en eski koordinasyon tipi ligandlardır [5].

1.1. Schiff Bazlarının Sentezi

Schiff bazı ligandları aromatik veya alifatik karbonil grubu içeren aldehit ve ketonların primer grubu aminlerin çeşitli reaksiyon şartlarında çözücüler eşliğinde zayıf bazik özellik gösteren su ayrılması sonucu elde edilen kondensasyon ürünleridir (Şekil 1.2.). Örneğin aminotioller, o-aminofenoller, α -aminoasitler, asetil aseton, salisilaldehit veya amino alkollerle benzerlerinin katılması ile elde edilir. Oluşan bu ürün C=N çifte bağa sahiptir. Bu çifte bağa imin bağı veya azot içeren metin bağı adı verilir [6, 7]. İmin oluşumu iki basamakta gerçekleşir. Birinci basamak reaksiyonunda nükleofil içeren aminin kısmi pozitif yüklü karbonil atomunun karbon atomuna katılması sonucu azot atomunun bir pozitif yük(proton) kaybetmesi ile oksijen atomunun bir proton bağlanması ile gerçekleşir. İkinci basamak reaksiyonunda pozitif yüklenmiş olan hidroksil grubunun H₂O olarak ayrılması ile gerçekleşir [8].

Schiff bazı sentezi reaksiyonları iki yönlü ve denge reaksiyonlarıdır. Schiff bazı sentezinde azot atomunda bulunan çiftleşmemiş elektron içeren ve elektronegatif atom bulunan aminler ile (hidrazin, hidroksilamin, fenilhidrazin ve anilin vb.) gibi gerçekleşen reaksiyonları tek yönlü reaksiyonlardır. Schiff bazları elde edilmesinde aromatik grup ketonlardan suyun uzaklaştırılması gerekir. Aldehit ve dialkil ketonlardan suyun uzaklaştırılması gerekmemektedir. Fonksiyonel imin grubundaki azot atomuna elektron verici bir alkil (R) ya da aril (R) grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı arttığı bilinmektedir [9].



Şekil 1.2. Aldehit veya ketonların primer aminlerle reaksiyonu

1.1.1. Schiff bazı oluşum mekanizması

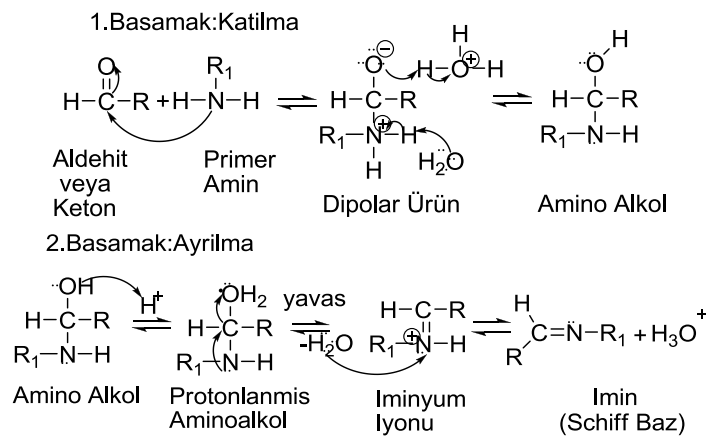
Schiff bazlarından yani imin oluşumu 2 basamakta katılma ve ayrılma mekanizması şeklinde gerçekleşir. Birinci basamakta nükleofil içeren NH₂ kısmı elektronca fakir

karbonil atomunun karbonuna katılır, negatif yüklü oksijen atomu azot üzerindeki protonu koparır ve karbinolamini oluşturur. Mekanizmanın ikinci basamağı olan ayrılma basamağında, amino alkolden, hidroksil grubu asitten gelen proton ile doyurularak, su molekülüne çevrilir. Su molekülünün ortamdan ayrılması ile azot atomundaki proton ve okteti tamamlanmış kararlı rezonans yapıda azometin oluşmaktadır (Şekil 1.3.) [10]. Yeni imin içeren Schiff bazlarının oluşumu asitlik ve bazlık derecesine bağlıdır. Çok yüksek pH ve çok düşük pH'da imin oluşumu yavaştır. Bunun nedeni olarak imin sentezindeki hidrojen iyonu derişiminin çok yüksek olduğunda reaksiyonun yavaş ilerlemesi görülmektedir. Çünkü NH₂ önemli ölçüde pozitif yüklenir. Bu ilk basamakta gerekli olan nükleofilik derişimi azaltacak bir etkidir. pH'nın yüksek olması durumunda ikinci basamakta daha hızlı fakat birinci basamakta daha yavaş ilerlemesine neden olur. Buna karşılık pH'nın azalması birinci basamağın daha hızlı fakat ikinci basamağın daha yavaş yürütmesine sebep olur, çünkü hidrojen iyonu derişiminin azalması ile pozitif yüklü amino alkol derişimini azaltmaktadır [11, 12].

Schiff bazları sentezinde kullanılan reaktif amonyak sonucu elde edilen ligandlar dayanıklı değildir ve uzun süre bekletildiğinde polimerleşmiş ürünler görülmektedir. Amonyak yerine birincil aminler kullanıldığında ligand dayanıklılığı daha fazla olan bileşikler elde edilebilir. Çok fazla pH değeri asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilir. Aromatik fonksiyonel grup içeren aminler, azot atomu üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru hareketlenmesinden dolayı alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır. Alifatik grup içeren amin bileşiklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik özellikleri nedeniyle alifatik grup içeren aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolize uğrarlar. Ayrıca orta-meta yönlendirmede bulunan aromatik fenil grubu içeren diaminlerden türetilen Schiff bazlarının pH 1,5 da bile hidrolize uğramadıkları görülmüştür [13, 14]. En uygun pH 3-4 civarı olmalıdır [15].

Schiff bazı ligandları sentezi aldehitlerden, keton fonksiyonel gruplarına göre daha kolaydır. Bunun sebebi olarak aldehit gruplarında bulunan sterik engelin keton gruplarına oranla daha az olmasından kaynaklanır. Başka bir neden ise keton içeren

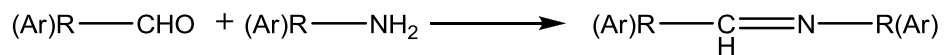
gruplarda bulunan fazla karbon atomundaki elektron ketonların aldehitlere göre elektron verme kapasitesini düşürmektedir [16, 17]. Metal komplekslerinin sentezinde bu iki durum önemli yer teşkil etmektedir. Metal komplekslerinin katalizör üretimi üzerine bu iki durumun çok önemli etkisi vardır. Çünkü metal komplekslerine bağlanan fonksiyonel gruplar katalitik aktivite üzerinde çok etkili değişikliklere neden olabilmektedir [18]. Aldehitler birincil aminlerle kolayca Schiff bazı ligandları sentezlenebildikleri halde ketonlardan Schiff bazı ligandı sentezi oldukça zordur. Ketonlardan Schiff bazı ligandı sentezleyebilmek için uygun çözücü ve katalizör seçimi ile uygun pH aralığı ve uygun reaksiyon sıcaklığı gibi çok sayıda faktör önemli yer tutar. Aromatik ketonlardan Schiff bazı ligandı elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör etkinliği özellikli parametrelerdir [19, 20, 21].



Şekil 1.3. Schiff bazı ligandlarının sentez mekanizması

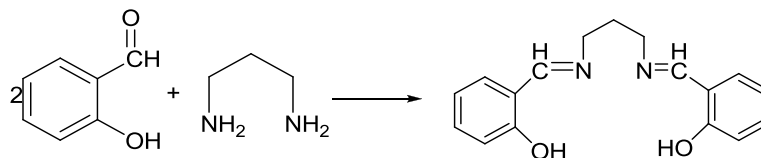
1.1.2. Schiff bazları eldesi yöntemleri

Alifatik veya aromatik aldehit ve ketonlar, primer aminlerle katılma ve ayrılma reaksiyonları verirler. Reaksiyonlar için amin ve karbonil bileşikleri çözücülü ortamda çözmek ve ısıtmak yeterli olacaktır (Şekil 1.4.). Bu reaksiyonlar aromatik aldehitler de daha iyi sonuç vermektedir.



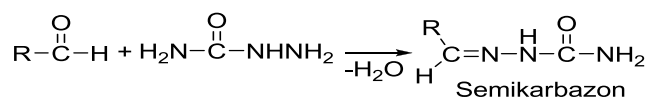
Şekil 1.4. Schiff bazları genel sentez yöntemleri

Aldehit ve ketonlar ile aminlerin reaksiyonlarında diamin kullanılırsa diiminler oluşur (Şekil 1.5.) [22, 23, 24].



Şekil 1.5. Diimin eldesi

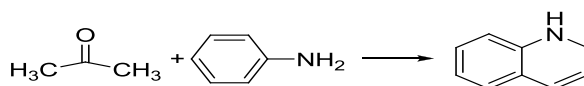
Schiff bazı sentezlerinde semikarbazitler ve tiyosemikarbazitlerin karbonil bileşikleriyle yaptığı reaksiyonlar da yaygın şekilde kullanılmaktadır. Semikarbazonlar genellikle oksimler veya hidrazonlara karşılık gelenlerden daha kolay hidroliz olurlar (Şekil 1.6.).



Şekil 1.6. Semikarbazon eldesi

Schiff bazları ile semikarbazitler arasındaki reaksiyon hızları, semikarbazitlerin serbest karbon grupları ile olan reaksiyon hızları daha fazladır. Bu durumun, imin gibi kendilerini oluşturan karbon gruplarından daha fazla bazik olmasından kaynaklanır [25].

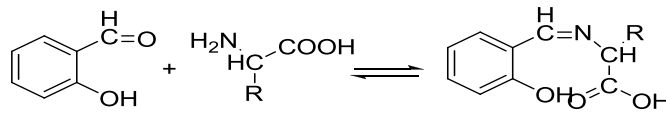
Asetonun aromatik aminlerle süstitüe dihidrokinolin vermesi sebebi küçük moleküllü aldehit ve ketonlardan meydana gelen Schiff bazlarının doygun hale gelmemiş olduklarından polimerizasyona uğrar ve aromatik halka içeren doygun trimer bileşiklerini meydana getirir (Şekil 1.7.) [26].



Şekil 1.7. Asetonun anilin ile reaksiyonu

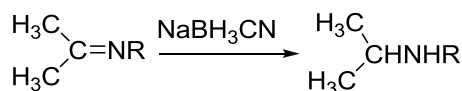
Schiff bazları sentezlenirken reaksiyona giren α -amino asitler ile o-hidroksibenzaldehit veya benzer aldehit reaksiyonlarıyla yapılan sentezlerde

aromatik aldehytlerin molekül içi hidrojen bağları Schiff bazlarına kararlılık verdiğiinden dolayı sentezlenebilmektedir (Şekil 1.8.) [27].



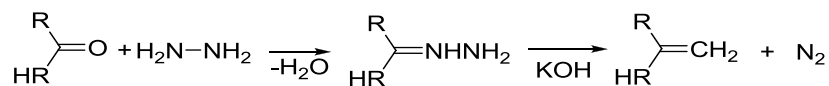
Şekil 1.8. α -amino asitlerin aldehitlerle reaksiyonu

İmin bileşikleri bir metal hidrür olan sodyum siyanoborhidrür (NaBH_3CN) ile imin indirgenerek sekonder amin oluşur (Şekil 1.9.).



Şekil 1.9. İmin bileşiklerinden sekonder amin eldesi

Bir aldehit veya ketonun, hidrazin ve bir baz ile kishner indirgenmesi reaksiyonu ile yaklaşık $200\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar ısıtılır ise sentez sonunda bir alkan molekülü ve azot gazı oluşur (Şekil 1.10.) [28].



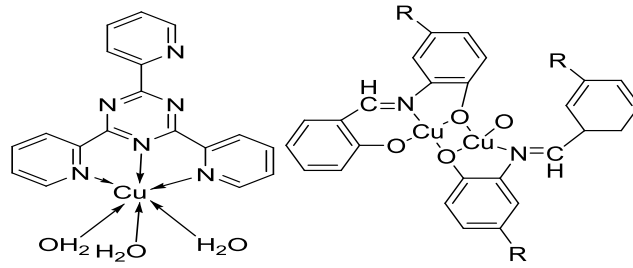
Şekil 1.10. Kishner indirgemesi

1.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Schiff bazları diğer ismiyle iminlerin en önemli özelliğinden biri mevcut karbon azot çifte bağa sahip metal atomları ile kompleks oluşturmasıdır. Karbon azot çifte bağ zayıf bazik karakterli olduklarından metaller ile kararlı kompleks oluşturmazlar. İminler kararlı bir kompleks oluşturmak için moleküllerinde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir fonksiyonel grubun bulunması gerekir. Bu fonksiyonel grup genellikle OH grubudur. Bu reaksiyonlar sonunda beş veya altı halkalı şelatlar ortaya çıkar. İşte bu şelat kompleksleri metal atomunun nicel olarak bağlandığı yapılardır. İmin veya Schiff bazlarıyla ilgilenen bilim adamları koordinasyon bileşiklerini sentezinde birçok çeşitli kompleks elde etmişlerdir. Schiff bazı ligandları ve

ligandların metal kompleksleri Schiff bazlarının ve koordinasyon kimyasının gelişmesinde etkin yer tutar. İminler mononükleer binükleer yapıda ki komplekslerdir. Aromatik halka içeren Schiff bazları yapılarında orta konumunda hidroksil, amin, kükürt, hidrür gibi farklı grupların bulunması aktif bir ligand olmasını sağlar. Metal içeren şelatlar biyolojik süreçlerde farklı metal iyonlarının birçok Schiff bazı ligandıyla koordinasyon bileşikleri oluşturmasından dolayı çok önemlidir. Koordinasyon bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Schiff bazı kompleksleşmesinde kullanılan metal atomunun büyüklüğü, atomun yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir. Schiff bazı ligandları S, O ve N atomu üzerinde bulunan çiftleşmemiş elektronları kullanarak geçiş metalleri ile koordinasyon bileşikleri verebilir. N_2O_2 elektron verici fonksiyonel gruba sahip Schiff bazları, birden fazla metal içeren kompleksler oluşturmak isterler. Schiff bazları fonksiyonel oksokrom grupları yapısında bulunduğu zaman sentezlenen metal içeren kompleksleri renkli ürünler göstermektedir. Bu özelliklerinden dolayı tekstil sektöründe pigment içeren boyar madde olarak kullanılmaktadır. Schiff bazlarının kompleksleri kanser önleyici ürünleri ilerleyerek artmakta olup kanserle mücadelede ve kemoteropi alanında kullanılmaktadır. Özellikle aromatik aminlerden sentezlenen ligandların kompleksleri substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır [29, 30]. Schiff bazı ligandları metal kompleksleri birçok sanayi dalında çeşitli özelliklerinden yararlanılarak kullanılmaktadır. Tarım alanında, polimerlerde yüzeylerde oluşan elektriğin önlenmesi için ve bazı metal komplekslerinin de sıvı kristal özelliğinden dolayı kauçuk hızlandırıcı olarak uçak sanayi, televizyon ve bilgisayar ekranlarında kullanıldığı bilinmektedir [31].

Substitue ve ansubstitue o-aminofenol ve 5-substitue salisilaldehitten türetilen Schiff bazı ligandları ve geçiş metalleri komplekslerinden Cu^{+2} kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür (Şekil 1.11.) [32].



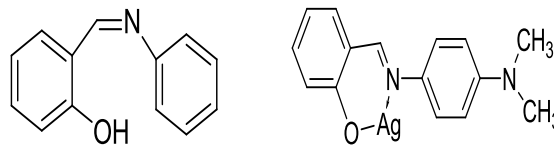
Şekil 1.11. Schiff bazı bakır kompleksi imin dimer hali

1.2.1. Schiff bazları komplekslerinin sınıflandırması

Schiff bazları ligandları ve metal içeren komplekslerinin sentezlenmesi sırasında bileşiklerin sahip olduğu elektron verici atomlar dikkate alınarak yapılır. En fazla görülen metal kompleksleri: NO NOO NNO NONO NSNS NNNN NNN elektron verici atomlardır [33].

1.2.1.1. NO tipi Schiff bazları

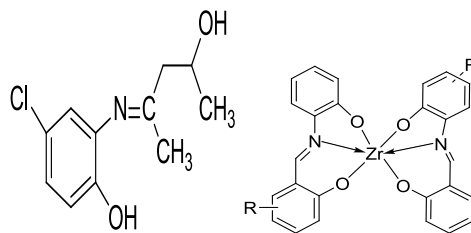
NO tipi Schiff bazları 2 dişlidir. Salisilaldehit ve anilin oluşturduğu phenol, 2-[(phenylimino)methyl] Schiff bazlarına örnek verilebilir [34]. Salisilaldehit ile *p*-N,N'-dimetil anilinin Ag⁺ ile 1:1 oranında oluşturduğu kompleks ise iki dişli Schiff bazı kompleksi örneği verilebilir (Şekil 1.12.) [35].



Şekil 1.12. (a) NO tipi Schiff bazı (b) İki dişli Schiff bazı kompleksi

1.2.1.2. ONO tipi Schiff bazları

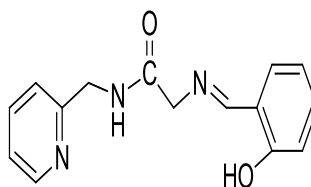
ONO tipi Schiff bazları 3 dişlidir. 2-amino-4-klor fenol ile asetil asetondan oluşan Schiff bazı ligandına örnek verilebilir ve bu koordinasyon ligandı şelat yapısındadır [36]. *o*-Hidroksianilin ile salisilaldehittin Zr⁺⁴ metali ile 2:1 oranında reaksiyon vererek oluşturduğu kompleks ise 3 dişli Schiff bazı kompleksine örnek verilebilir (Şekil 1.13.) [37].



Şekil 1.13. (a) ONO tipi Schiff bazı (b) Üç dişli Schiff bazı kompleksi

1.2.1.3. ONN tipi Schiff bazları

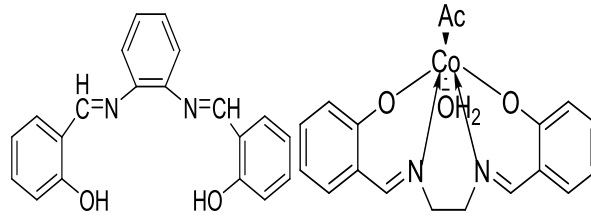
Schiff bazı ligandlarından ONN türü olanlardan biri olarak N-(salisilaldeniminoaseto)- α -pikolil bileşiği örnek verilebilir (Şekil 1.14.) [38, 39].



Şekil 1.14. ONN tipi Schiff bazı

1.2.1.4. ONNO tipi Schiff bazları

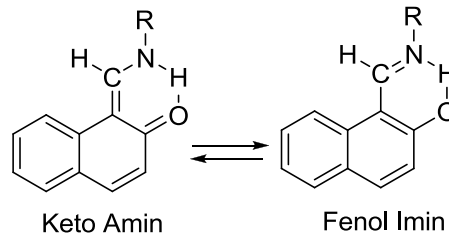
ONNO tipi Schiff bazları salisilaldehitten türeyen Schiff bazlarıdır. En bilinen üyesi ‘salen’ bileşiğidir. Salisilaldehit ile etilendiaminin yoğunlaşma ürünü olan salen ligandı ve benzeri ligandlar “salen tipi ligandlar” olarak da adlandırılmaktadır. Bu bileşikler dört dişli ligand özelliği gösterir. Geçiş metalleri dışındaki bazı metal atomları da kompleks oluşturabilir. 1,3-benzendiamin ve salisilaldehitten oluşan salen tipi ligand ONNO tipi ligandlara örnek verilebilir [40, 41]. Yoğunlaşma ürünü olan salenin kobalt ile N,N-asetohidrato-etilenbis(salisilideniminato)kobalt(II) kompleksi Schiff bazı kompleksine örnek verilebilir (Şekil 1.15.) [42].



Şekil 1.15. (a) ONNO tipi Schiff bazı (b)Dört dişli Schiff bazı kompleksi

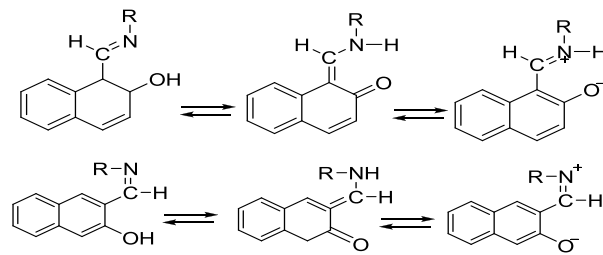
1.3. Schiff Bazlarında Tautomeri

Aynı ve parça kelimelerinin birleşmesiyle oluşan Latince adı tautomeros olan tautomerizm bir tür konum izomeridir. Tautomerlerin atomları konumları farklı yerleştirilirse bile izomerleri birbirlerine dönüşebilir. Bunun sebebi izomerlerin fonksiyonel yapısındaki değişimlerin bir atom veya grubun farklı konumlarda olmasından kaynaklanır [43]. Tautomerizm ile izomerizm arasındaki sınır molekül için yapısal izomerler dengede olmasına bağlıdır. Schiff bazlarının bazıları proton transferinden kaynaklanan keto-enol tautomerizmi özelliğini göstermektedir. Orto hidroksil grubu içeren aromatik aldehitlerden meydana gelen ligandlarda fenol-imin, keto-amin olmak üzere iki tip form mevcuttur [44]. Bu tautomerik bazlar genellikle çözelti içerisinde molekül içi ve moleküller arası hidrojen bağı yaparak tautomerik dengeyi sağlarlar. Literatürde girmiş çok fazla tautomerik yapı bulunmaktadır [45]. Proton tautomerizmi kimya alanında ve biyokimyada önemli rol oynar. Moleküller arası proton transferi özellikle lazer boyalarında, yüksek enerjili radyasyon dedektörlerinde ve polimer koruyucularında gözlenir [46]. Tautomerik yapının varlığı UV-Vis, ^{13}C NMR, ^1H NMR, spektroskopik yöntemleri ve X-ışınları kristalografisi metodu ile belirlenmiştir (Şekil 1.16.) [47].



Şekil 1.16. Schiff bazlarında keto-fenol-imin tautomeri gösterimi

Dudek tarafından 1961 yılında 1-hidroksi naftaldimin bileşiklerinde tautomerleşme ilk kez uygulanmıştır. 2-hidroksi-1-naftaldehit ile bazı aromatik ve alifatik aminlerden (R=Amonyak, R=Metilamin, R=Fenilamin) hazırlanan Schiff bazlarıyla sentezlenen çalışmalarda bu tautomerleşmenin şeklinin diklormetan gibi polar çözücülerde keto formu, apolar çözücülerde ise fenol formu şeklinin olduğu UV-Vis ve ^1H NMR spektroskopik yöntemleri ile bulunmuştur [48]. 3-Hidroksi-2-naftaldiminler enol formunda tautomeri gösterirken, 2-hidroksi-1-naftaldiaminler keto formu tautomerisini yüksek bir şekilde gösterirler (Şekil 1.17.) [49].

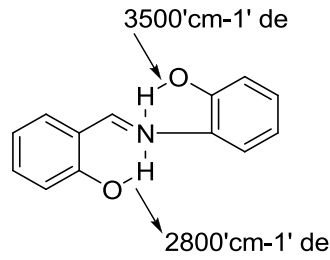


Şekil 1.17. Naftalin türevi Schiff bazlarında tautomeri dengesi gösterimi

1.4. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Aromatik aldehitlerin orta yönlenmesinde bulunan hidroksil grubu içeren Schiff bazlarında iki model molekül içi hidrojen bağı (O-H.....N) veya (O.....H-N) oluşmaktadır. Schiff bazlarındaki hidrojen bağı molekülün azot atomuna bağlıdır. Sübstitüe gruba ve molekülün stereo kimyasına bağlı değildir. Sadece aldehit bileşiğinin yapısına bağlıdır. X- ışınları kristallografisi yöntemi ile 2-Hidroksi-1-naftaldehit'ten oluşan Schiff bazlarında yapılan çalışmalarda çok kuvvetli OH-N (Bağ uzunluğu 1.936 Å) şeklinde hidrojen bağının olduğu bulunmuştur. Bu tip yapılarda hidrojen bağının etkisi ile bileşik keto formunda görülür. Keto-amin tipi C=O bağının uzunluğu 1.222 Å ölçülmüşken Enol-imin formunda C-O bağının uzunluğu 1.362 Å bulunmuştur. Ayrıca hidrojen bağının etkisinden dolayı oksijenin bağlı olduğu karbona komşu C=C bağının da kısaldığı görülmüştür. Hidrojen bağının varlığı FTIR, ^1H NMR ve ^{13}C NMR spektroskopik yöntemleri ile ölçülmüştür. FTIR spektrumlarında hidrojen bağı yapmamış bileşikler 3600 cm^{-1} 'de görülen OH gerilmesine, hidrojen bağı yapan bileşiklerde 2300-3300 cm^{-1} arasında yayvan şekilde gözlenmiştir. Fonksiyonel gruplarında hidroksil bulunan Schiff bazlarında

(Şekil 1.18)'de görüldüğü gibi, molekül içi hidrojen bağının etkisi ile beşli ya da altılı Pseudo halka oluşturabilir. Altılı halkanın, beşli halkaya göre daha kuvvetli olduğu sonucu spektroskopik yöntemlerle ölçülerek bulunmuştur. Bu tür bileşiklerin FTIR spektrumlarında iki farklı O-H gerilme titreşimi görülür. Proton verici hidroksil grubu 2750 cm^{-1} 'de, proton alıcı OH ise 3400 cm^{-1} 'de absorpsiyon yaptığı söylenmiştir [50].



Şekil 1.18. Hidroksil grubu içeren Schiff bazlarında 6-üyelî halka oluşturan molekül içi H bağı

1.5. Schiff Bazlarının FTIR Spektroskopisi

Schiff bazlarının FTIR spektrumlarında görülen başlıca karakteristik titreşim pikleri C=N gerilme titreşimi, O-H gerilme-eğilme titreşimi ve aldehit imin karbonundaki C-H titreşimidir. FTIR spektrumunda karbonil (C=O) gerilme titreşimleri $1700\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Aldehit veya ketona ait olan karbon-oksijen çifte bağı gerilimleri yok olup yerine karbon-azot çifte bağı gerilim frekansları sentezin gerçekleştirildiğinin göstergesidir.

Schiff bazı ligandların da görülen C=N gerilme titreşimleri genellikle $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$ 'de görülür. C=N gerilme titreşimleri Schiff bazlarında bu bölgede keskin bir pik olarak gözlenir. Azometin ($>\text{C}=\text{N}-$) grubunun absorpsiyonu $1689\text{-}1471\text{ cm}^{-1}$ bölgeleri arasında gözlenmektedir. C=N gerilme titreşimi, değişken şiddette olmakla beraber, C=C gerilme titreşimlerinden daha şiddetlidir. Schiff bazlarında aromatik halkaya bağlı olanlarda ise $1610\text{-}1639\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. Schiff bazlarının komplekslerin FTIR spektrumlarında, bazı karakteristik piklerin kaybolduğu ya da yerlerinin değiştiği gözlenmiştir. Bu komplekslerde bulunan C=N titreşim piklerinin kompleks oluşumundan $15\text{-}35\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısına kadar düşük dalga sayılarına

kaydığı görülmüştür. Komplekslerin, azometin grubuna ait çifte bağın elektron yoğunluğunun azalması dalga sayısının azalmasının nedenidir. Schiff bazı ligandının FTIR spektrumunda gözlenemeyen parmak izi bölgesindeki piklerin metal kompleksi oluşumundan sonra gözlenmiştir. Azometin grubundaki azot ile metal arasındaki yeni oluşan titreşim pikleri bu bağa ait olan pikler olduğu düşünülmektedir [51]. Schiff bazlarında diğer bir etmen ise konjugasyonun etkisi kabul edilir. Ligandın karbonil atomu aromatik halkaya, çift bağa ya da üçlü bağa konjuge olması sebebiyle frekansı 30-40 cm^{-1} kadar azaltır. Aromatik halka büyüklüğünün etkisi ile aromatik halkada atom sayısı azaldıkça karbonil grubunun frekansı yaklaşık 35 cm^{-1} kadar artar. Örneğin, sikloheksanon yaklaşık 1715 cm^{-1} iken sikloheptanon 1745 cm^{-1} 'dir. Halka büyüklüğü ve konjugasyon etkileri toplanabilir, Örneğin 2-sikloheksanon 1715 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Elektronegatif F, Cl, Br gibi atomların etkisi ile aldehit veya ketonların α -karbonundaki halojen veya oksijen atomları arasındaki frekans farkı 30 cm^{-1} kadar artırırlar. Bu frekans farkı, molekülün konformasyon değişimlerine bağlı olduğundan bu bileşikler, standart ya da yüksek frekansta her iki yerde birden pik verirler. Hidrojen bağının etkisi ile karbonil grubunun hidrojen bağı yapması, karbonil atomunun frekansını 30-50 cm^{-1} kadar azaltır. Aromatik aminlerin substitue aromatik halka gerilmeleri bu spektrumlarda saptanabilir. Sentezlerde oluşan imin grubu, bağlı bulunduğu fonksiyonel yapıya göre farklı bölgelerde FTIR spektrumunda farklı pikler olarak gözlemlenebilir. Fakat C=C çifte bağı gerilmelerine yakın olduğu için bu bandların görülmesi zordur [52, 53].

IR spektrumlarında azometin grubu dışında moleküle bağlı diğer grupların titreşimlerini de gözlemek mümkündür. Nitro grubunun bağlı olması durumunda 1530-1520 cm^{-1} ve 1340-1280 cm^{-1} bölgesinde iki kuvvetli absorpsiyon gösterir. Molekül içi hidrojen bağı sistemlerde 3200-2500 cm^{-1} arasında zayıf ve yayvan bir pik meydana gelirken molekül arası hidrojen bağı sistemlerde 3520-3470 cm^{-1} arasında absorpsiyon gözlenmektedir. Genellikle 3400 cm^{-1} 'de görülen hidroksil titreşimleri, hidroksil grubunun yapısındaki hidrojen atomunu bağ yapmak üzere vermeye yatkın olmasından dolayı 2690 cm^{-1} 'de görülür. Schiff bazlarına metal atomları bağlanması durumunda ise bu gerilme piklerinin tamamen ortadan kaybolması metal kompleksinin oluştuğunu gösteren en önemli göstergedir.

Aromatik halkadaki C-H gerilme titreşimleri 3000-3100 cm^{-1} bölgesinde görülürken C=C aromatik gerilme titreşimleri 1565-1600 cm^{-1} ve C-C gerilme titreşimleri 1400-1510 cm^{-1} bölgesinde görülmektedir. Alifatik CH_2 için alifatik C-H asimetric gerilmesi 2912 cm^{-1} ve simetrik C-H gerilmesi 2843 cm^{-1} 'de CH_3 için ise asimetric C-H gerilmesi 2972 cm^{-1} 'de simetrik C-H gerilmesi 2863 cm^{-1} 'de gözlenir. Aromatik halkaya klor bağlanmasıyla oluşan C-Cl bağı gerime titreşimi 1085-1099 cm^{-1} C-Br gerime titreşimi 1033-1080 cm^{-1} ve C-I gerilme titreşimi de 1025-1080 cm^{-1} ve C-F gerilme titreşimi de 1100-1250 cm^{-1} aralığında gelmektedir.

1.6. Schiff Bazlarının NMR Spektroskopisi

Schiff bazlarının ^1H NMR spektrumlarına bakıldığında azometin grubu taşıyan Schiff bazlarında azometin protonuna ait R-CH=N piki karakteristik piklerdendir. İmin grubuna bağlı olan proton genellikle 7 ile 8 ppm aralığında rezonansa gelmektedir. Schiff bazı ligandı oluşumu ile birlikte farklı fonksiyonel gruplar farklı manyetik alan şiddetlerinde rezonansa geleceklerdir. Eğer birincil amin bir aldehit ile kondenzasyon reaksiyonuna sokuluyorsa O=C=H protonun ^1H NMR spektrumundaki kimyasal kayma değeri N=C=H protonunun kimyasal kayma değerinden farklı değer alır. Aromatik aldehit protonları 9-10 ppm aralığında rezonansa gelirken azometin protonları 7-8 ppm civarında rezonansa gelmektedir. Metal içeren komplekslerin koordinasyonu oksijen atomu üzerinden gerçekleşmiş ve hidroksil grubuna ait olan hidrojen atomu ayrılmış ise oluşan kompleksin proton spektrumunda liganda ait olan bu pik gözlenmeyecektir. Schiff bazlarının ligand spektrumu ile metal kompleksleri kıyaslanırken, -OH, -SH gibi elektron verici grupların piklerinin liganda var olan pikler kompleks oluşuktan sonra kayboluyorsa kompleks oluştuğunun kanıtıdır.

^{13}C NMR spektroskopisinde temel faktörlerden ilki karbon atomunun sahip olduğu hibritleşme türü iken diğeri ise elektronik etkiler olan indüktif, mezomerik ve sterik etkidir. Kimyasal kaymayı bu etkiler belirlemektedir. Hibritleşme türü kimyasal kayma değerlerinin büyükten küçüğe göre sıralamasını $\delta_{\text{sp}2} > \delta_{\text{sp}} > \delta_{\text{sp}3}$ şeklinde gösterir. Genel olarak sp hibriti yapmış karbon atomları 70 ile 90 ppm değerinde rezonans

olurken sp^2 karbon atomları daha dar bölgede -10 ile 90 ppm değerleri arasında rezonans olurlar. sp^3 karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, olefinik karbonlar, karbonil karbonları ve imin karbonlarının kimyasal kayma değerlerinde farklı değerlerde görülmektedir. Olefinik karbonlar 110–150 ppm değerleri arasında rezonans olurken, aldehit karbonları 220 ppm de azometin karbonları ise 150-180 ppm aralığında rezonansa gelirler [54].

1.7. Schiff Bazlarının UV-Vis Spektroskopisi

UV-Vis yani görünür ışık kullanılan absorpsiyon spektrometrelerinde ürünlerin yapılarının aydınlatılmasında önemli yer tutmaktadır. UV-Vis spektrumlarında görülen alandaki absorpsiyon elektronik yapı ile ilgilidir. UV-Vis spektrumlarında dalga uzunluğu veya frekans ile absorpsiyon şiddeti T veya A arasında çizilmiş bir grafikdir. Spektral verilerin molar absorptivite ϵ veya $\log \epsilon$ şeklinde verilmesi yaygın gösterimdir. Maximum absorpsiyonun görüldüğü dalga boyu λ_{mak} ve buna karşılık gelen $\log \lambda_{\text{mak}}$ değerlerini içeren tablolar verilerin gösterilmesinde kullanılır. λ_{mak} elektronik geçiş sırasında absorplanan enerjiyi gösterirler. Atomlarda bulunan sigma elektronları kararlı olup uyarılmaları güç elektronlardır fakat UV-Vis bölgede uyarılabilir. π elektronları ise daha uzun dalga boyunda uyarılabilir. UV-Vis spektrumları ile komplekslerin geometrik yapılarının açıklanmasında kullanılan d-d metal atomları geçişlerinin absorpsiyon şiddetlerinin düşük olması, organik çözücülerdeki çözünürlüklerinin de az olması sebebiyle, bu geçişlerin UV-Vis spektrumunda gözlenmesini zorlaştırmaktadır. Ayrıca d-d metal atomları geçişlerine ait band geçişleri, ligantlara ait band geçişleri ile çakışabildiklerinden dolayı, böyle bir durumda ayırt edilmeleri oldukça zordur. Schiff bazlarının UV görünür bölge spektrumları, azometin grubunun yük aktarım mekanizmasında bandların ve ortohidroksi grubu hidrojeni ile azometin azotu arasındaki intra moleküler hidrojen bağının gözlenmesi amacıyla kullanılmaktadır. Fakat Schiff bazlarının çeşitlilik göstermesi ve eklenen grupların spektrum bandlarını etkilemesi söz konusudur.

Schiff bazları ligandları ve kompleksleri (C=N) grubunu içermelerinden dolayı UV-Vis spektroskopisinden yardım alınarak geçiş spektrumları yorumlanabilir. Schiff

bazı ligandı spektrumunda gözlenecek geçişler $\pi\text{-}\pi^*$ (K bandı) $n\text{-}\pi^*$ (R bandı) geçişleridir. $\pi\text{-}\pi^*$ bandında $n\text{-}\pi^*$ (bandına göre daha şiddetli soğurma gözlenir. Kompleks oluşumu ile birlikte bu grubun (C=N) geçişlerinde daha yüksek dalgaboyuna kayma, loge katsayısında değişme gözlenir. Ayrıca komplekse bağlı olan metal atomu ile kompleks arasında gerçekleşen d-d geçişleri UV-Vis spektrofotometresi yardımı ile gözlenebilir. Schiff bazlarının UV-Vis spektrumlarının $n\rightarrow\pi^*$ geçişleri 260-400 nm'de görülürken, hidrojen bağı 400 nm'de karbon çifte bağ azot geçişleri yani $\pi\rightarrow\pi^*$ geçişleri 200-280 nm'de gözlenmektedir. Ayrıca yük aktarım geçişleri de UV-Vis spektrumunda gözlenebilmektedir.

1.8. Polimer Metal Kompleksleri

Polimer-metal kompleksleri son 20 yıl içerisinde sürekli artarak gelişen bir kompleks polimerlerini ihtiva eder. Oldukça fazla ilgi odağı olan metal-polimer kompleksleri ilaç, geri kazanım, atık su ve organik sentezlerde uygulama imkanı bulmaktadır. Polimer-metal kompleksi yapılarında N, O ve S atomları bulunduran koordinatif bağ ile bağlanan metal-ligand molekül iyonlardan oluşurlar. Ligandlar, merkez atoma elektron verebilen lewis bazlarıdır. N atomunun bulunduğu imin grubu koordinasyon kabiliyetini arttırmaktadır. Bu sebepten dolayı Schiff bazlarının oluşturduğu metal kompleksleri yüksek kararlılık göstermektedir. C=N bağının ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde hidrojen atomunu uzaklaştırabilecek ilave bir fonksiyonel hidroksil grubu olmalıdır.

Schiff bazı ligandları ile sentezlenen koordinasyon bileşikleri ile bilim adamları son dönemlerde çok fazla ilgilenmiş ve çeşitli metal içeren kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazıları uygulama alanlarına bakıldığında bağlı olan fonksiyonel grubun çeşitliliğine göre boya endüstrisi, tekstil boyacılığında, tıp dünyasında ve kimyasal reaksiyonlarda reaktif olarak kullanılmaktadır. Polimer metal kompleksleri son dönemlerde metalopolimer adıyla anılmaktadır. Metalopolimerler katalizör olarak kullanımı başta olmak üzere ileri teknoloji uygulamalarda, uçak sanayi optik sensörler, antikanser, nükleer ilaç gibi alanlarda araştırmalar genişletilmeye devam etmektedir. Polimerler düşük termal dayanım ve mekanik özellikleri az olmasına

rağmen daha kararlı metaller ile bir araya geldiklerinde birbirlerinin dezavantajlarını eksilterek daha kararlı bileşikler haline gelmektedir. Polimer-metal kompleksleri sentezinde genellikle iki yol tercih edilir. Birinci yol templete yoldur. Template metod ile aldehit veya ketonun bir amin ve metal tuzu ile birlikte sentezlenmesidir. İkinci yol ise Schiff bazı ligandının sentezlenip metal tuzları ile doğrudan etkileşmesi ile olur. Schiff bazı kompleksleri sentezinde en çok kullanılan metaller iki değerlikli (Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Pd^{+2} , Au^{+2}) metal atomlarıdır. Polimer metal kompleksleri içerdikleri metal ve polimer fonksiyonelinin yapılarına göre sınıflandırılır [55].

1.8.1. Polimer-metal komplekslerinin kullanım alanları

Polimer-metal kompleksleri tarım başta olmak üzere ilaç ve endüstriyel kimyada etkin rol oynamaktadır. Polimer-metal kompleksleri çözünebilir non-lineer optik özellikler, yarı iletkenler ve lümünesans konjuge metal içeren polimerler kullanım alanlarından bazılarıdır. Metallopolimerler son dönemde inşaat sektöründe estetik görünüm ve özgül ağırlıkları sebebiyle artış göstermektedir. İşlenme kolaylıkları sebebiyle uçak sanayisinde ve elektronik harp sanayisinde optik kullanım avantajları sebebiyle kullanımı artan diğer alanlardır.

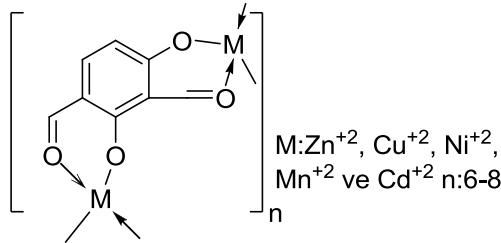
1.8.2. Polimer-metal komplekslerinin katalitik aktivitesi

Schiff bazı içeren polimer-metal kompleksleri hidroliz, oksidasyon ve bozunma reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır. Polimer Schiff bazı metal kompleksleri katalitik aktiviteye sahip oldukları literatürde birçok araştırma mevcuttur. Katalizörler homojen ve heterojen katalizörler olarak ikiye ayrılmaktadır. Homojen katalizörler çözelti içerisinde hazırlanırken heterojen katalizörler katı olarak hazırlanır. Schiff bazı bağlanmış polimer-metallerin bazı kompleksleri oksidatif bozunma ile katalitik aktivitesi görülmüştür. En çok kullanılan bozunma reaktifleri hidrojen peroksittir. Heterojen katalizörlerde daha az korozyona uğrama gibi avantajları da bulunmaktadır. Schiff bazı destekli polimer komplekslerinin yüksek sıcaklık ve nemli ortamlarda yüksek katalitik özellik gösterdiği literatür verilerinde mevcuttur. Polimer bağlanmış katalizörler uygun sıcaklık ve basınç altında homojen katalizörler ile de çalışabilir. Polimer-metal komplekslerinin

katalitik aktiviteleri geçiş metalleri komplekslerine, katalizörün özelliklerine metal atomunun katalitik bölgeye olan desteğine, uygun basınç ve sıcaklığa bağlıdır.

BÖLÜM 2. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

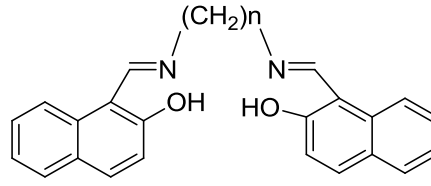
V.A. Kogan ve arkadaşları 1934 yılında yaptıkları çalışmada 2,4-dihidroizoftalik aldehitin Zn^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , ve Cd^{+2} oligomerik komplekslerini hazırlamışlardır (Şekil 2.1.). Elde ettikleri komplekslerin yapı tayininin yanında manyetik özelliklerini de incelemişlerdir [54].



Şekil 2.1. 2,4 dihidroizoftalik aldehitin Zn^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , ve Cd^{+2} oligomerik kompleksleri

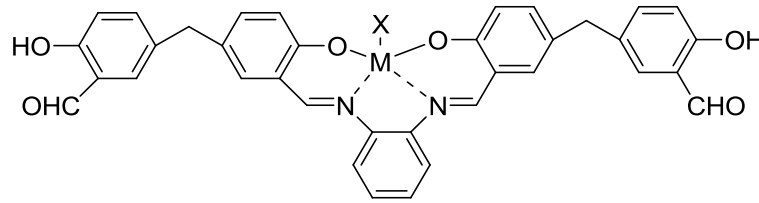
S. Yamada ve arkadaşları 1967 yılındaki çalışmalarında salisilaldehit türevleri ve aminoalkolden sentezlenen binükleer Cu^{+2} Schiff bazı komplekslerinin yapılarını ve spektroskopik özelliklerini incelemişlerdir. Bu komplekslerinin kararlılığının köprüyü oluşturan fonksiyonel gruplara bağlı olarak değiştiğini söylemişlerdir. İki Cu^{+2} iyonu arasındaki fenolik oksijenin köprü olduğu zamanki durumundan farklılık göstermektedir [55].

B.T. Thaker ve arkadaşları 1986 yılında yaptıkları çalışmada Schiff bazı komplekslerini template metod ile karışık ligand kompleksleri içinde etilen diamin ve propilendiaminin koordinasyonu ile gerçekleştirmişlerdir. Etilendiamin ve propilendiaminin 2-hidroksi-1-naftaldehit ile reaksiyonundan Schiff bazı dört dişli ligand elde etmişlerdir (Şekil 2.2.). Sentezlenen bileşikler X-ray, UV-Vis, FTIR ve elementel spektroskopik metodlar ile sonuçları değerlendirilmiştir [56].



Şekil 2.2. Etilendiamin (n:2) ve propiendiamin (n:3) ile sentezlenen dört dişli ligand

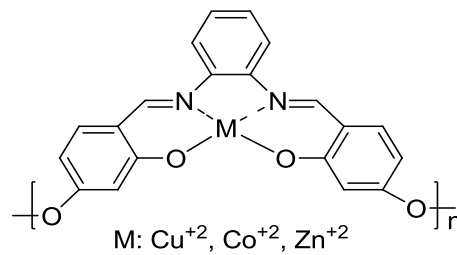
P.A. Ganeshpure ve arkadaşları 1989 yılında yayınladıkları makalede alkenlerin idosil benzen ile epoksidasyonunda Mn(II), Cr(III), Fe(III), atomları içeren şelat molekülü salen komplekslerinin ve polimerlerinin katalizör olarak kullanabileceklerini ortaya koymuşlardır (Şekil 2.3.) [57].



M: Mn⁺², Cr⁺², Fe⁺³
X: OAc, Cl

Şekil 2.3. Schiff bazlı şelat molekülü

Di Bella ve arkadaşları azot ve oksijen atomlarını taşıyan salen ligandlarının Cu⁺² Ni⁺² ve Zn⁺² metal tuzları ile yapmış oldukları şelat yapısı içeren polimerik Schiff bazı komplekslerinin optik özellikler gösterdiklerini söylemişlerdir (Şekil 2.4.) [53].

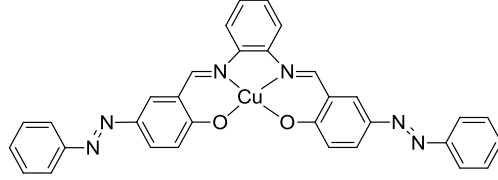


M: Cu⁺², Co⁺², Zn⁺²

Şekil 2.4. Salen metal kompleksleri

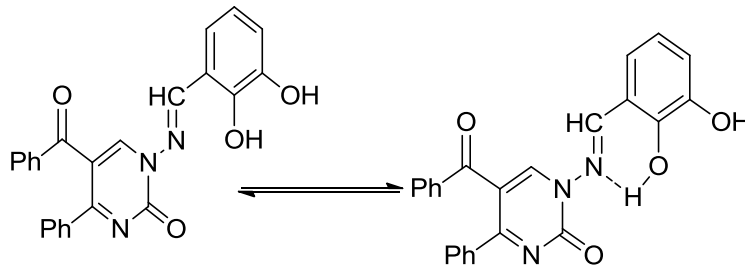
A.A. Khandar ve arkadaşları 2000 yılında yayınladıkları makalede diaminler veya triaminler ile 5-fenilazosalisilaldehitin polimerizasyon tepkimesi ile Schiff bazı ve

Cu^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.5.). Sentezlenen bileşiklerinin yapıları FTIR, X-ray ve elementel analiz ile açıklanmışlardır [58].



Şekil 2.5. Diaminler veya triaminler ile 5-Fenilazo salisilaldehitin polimerizasyonu ile elde edilen schiff bazları ve Cu^{+2} kompleksleri

M. Sönmez ve arkadaşları 2003 yılında yayınladıkları makalede 1-amino-5-benzoil-4-fenil- ^1H -pirimidin-2-on ile 3-hidroksi salisilaldehit ile elde ettikleri Schiff bazı ligandının Cu^{+2} , Zn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.6.). Yapı aydınlatılmasında FTIR, ^1H NMR ve TGA-DTA kullanılmıştır [59].

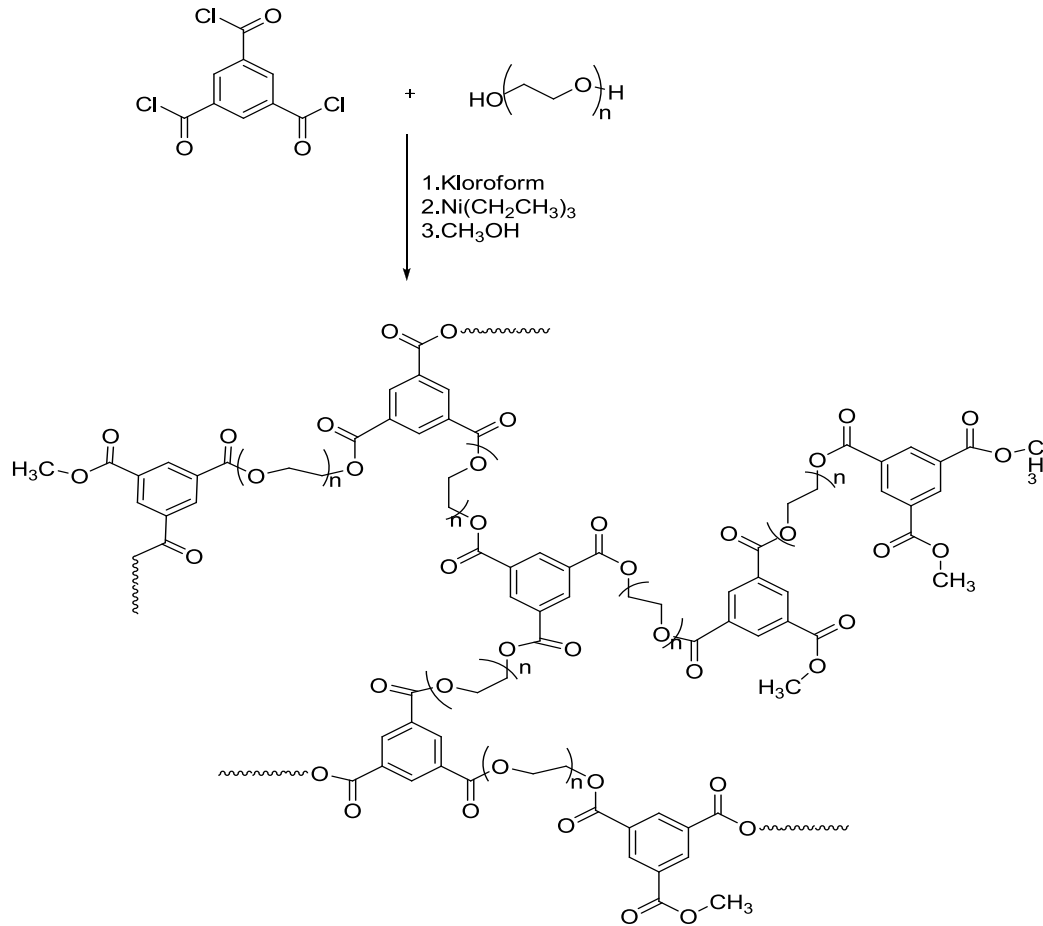


Şekil 2.6. 1-amino-5-benzoil-4-fenil- ^1H -pirimidin-2-on ile 3-hidroksi salisilaldehit'in Schiff bazı ligandı

M.S. Niasari ve arkadaşlarının 2005 yılında yaptıkları çalışmada, Schiff bazı ligandlarının kare düzlemsel $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ kare düzlemsel komplekslerini sentezlemişlerdir. Yapı aydınlatmasını elementel analiz, UV-Vis, FTIR, manyetik ölçümler ile yapmışlardır. Siklohekzenin t-BHP ile oksidasyonu sonucu siklohekzen, 2-siklohekzen-1-on, 2-siklohekzen-2-ol ve 1-(tertbutil peroksi)-2-siklohekzen ürünleri oluşurken, H_2O_2 ile reaksiyonundan sadece siklohekzen oksit ve siklohekzen 1,2-diol ürünlerinin oluştuğu gözlemlemişlerdir. Ayrıca $\text{Mn}(\text{II})$ komplekslerinin alümina desteği ile diğer katalizörlerinden daha yüksek katalitik aktivite gösterdiğini de belirtmişlerdir [60].

S. Ünal ve arkadaşlarının 2005 yılında yayınladıkları makalede polietilen glikol ile 1,3,5-benzentrikarboniltriklorür polimerizasyonu ile elde edilen yeni bir polieter

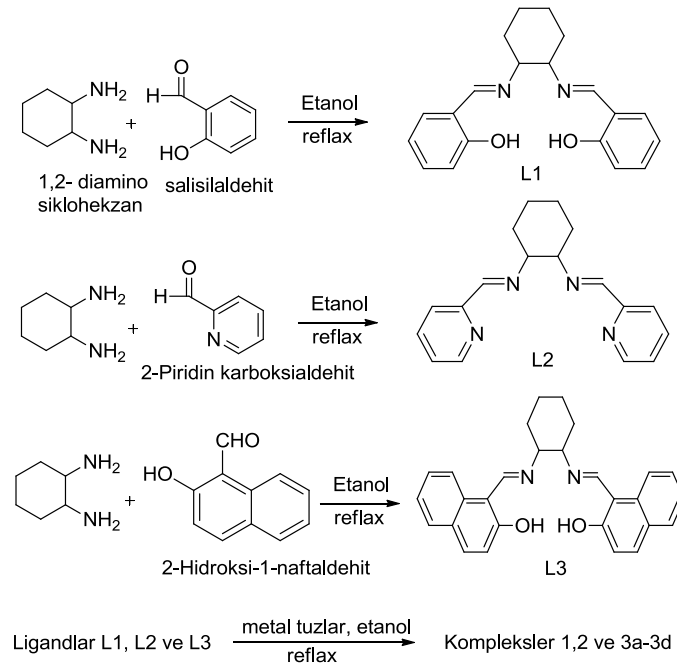
ester polimerinin yapı aydınlatmasını MALDI-TOF, TG-DTA, UV-Vis ve ^1H NMR ile yapmışlardır (Şekil 2.7.). Tg sonuçlarına göre PEG200-600 polimerleri erime sıcaklığı -85°C 'den başlarken PEG3400 de 59°C 'ye kadar erime sıcaklığı çıkmıştır. Açıkça gösterildiği üzere, yüksek oranda dallanmış poli (eter esterleri), daha düşük bir kristalinite derecesine sahip olduğunu belirtmişlerdir [61].



Şekil 2.7. Polietilen glikol ile 1,3,5-benzotrikarboniltriklorür polimerizasyonu ile polieter ester polimerlerinin sentezi

X. Lu ve arkadaşlarının 2006 yılında yayınladıkları makalede bazı Schiff bazı komplekslerini, Mn(1-2-3a), Co(3b), Cu(3c) ve Fe(3d) metal tuzlarının metalasyonu ile yapılan reaksiyonda 1,2-diaminosikloheksanın salisilaldehit, 2-piridin karboksialdehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile yoğunlaştırarak sentezlemişlerdir (Şekil 2.8). Schiff bazı ligandları ve kompleksleri FTIR, UV-Vis, ^1H NMR, ^{13}C NMR ve DSC ölçümleri ile karakterize edilmişlerdir. N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftaldehit) sikloheksandiamin (L₃) ligandından sentezlenen schiff bazı Mn⁺² kompleksi, stirenin katalitik epoksidasyonu için çok aktiftir. Bu şartlar altında en

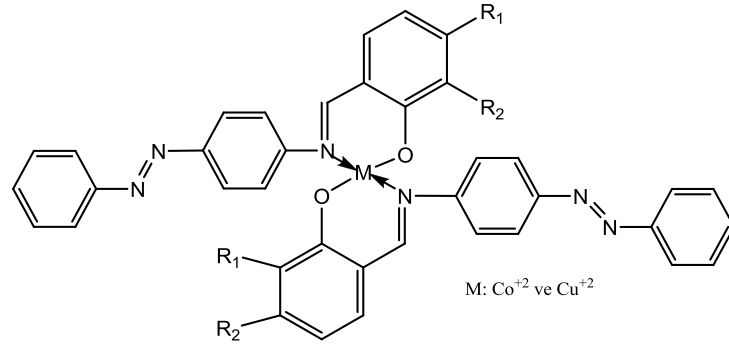
yüksek stiren oksit verimi % 90 dir. Bu sonuçlar şunu göstermektedir ki basit tuz katalizörleri olan $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ ve $MnSO_4 \cdot H_2O$ 'dan elde edilenlerden daha yüksek olduğunu bulmuşlardır. Ancak N,N' -bis(salisiliden) sikloheksandiamin (L_1) ve N,N' -bis(2-piridin karboksaliden) sikloheksandiamin (L_2) ligandlarından türetilen diğer bir ikili Mn-salen kompleksleri 1 ve 2, benzer deneysel şartlar altında zayıf aktivite gösterdiğini belirtmişlerdir [62].



Şekil 2.8. 1,2-diaminosikloheksanın salisilaldehit, 2-piridinkarboksialdehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile yoğunlaştırılarak sentezi

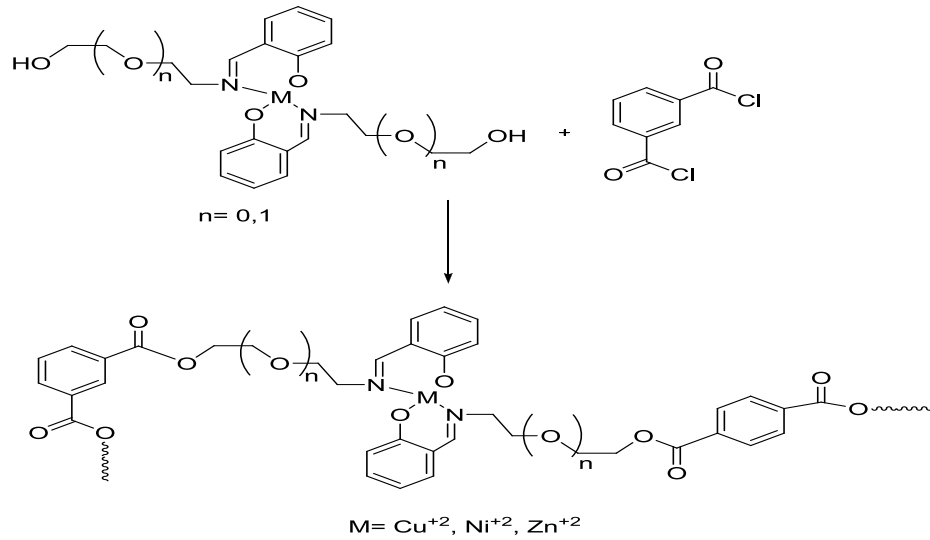
S. Erdemir 2007 yılında yaptığı doktora çalışmasında salisilaldehitin o-fenilendiamin, p-fenilendiamin ve etilendiamin ile oluşturduğu fenol esaslı schiff bazlarını sentezlemiş ve oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile polimerleştirmiştir [63].

E. İspir 2009 yılında yayınladığı makalede p-Aminoazobenzenin çeşitli salisilaldehit türevleriyle yapmış olduğu metal komplekslerinden 2,6 ditertbütıl fenol bileşiğinin oksidasyon reaksiyonunda katalitik etki gösterdiğini belirtmiştir (Şekil 2.9.) [64].



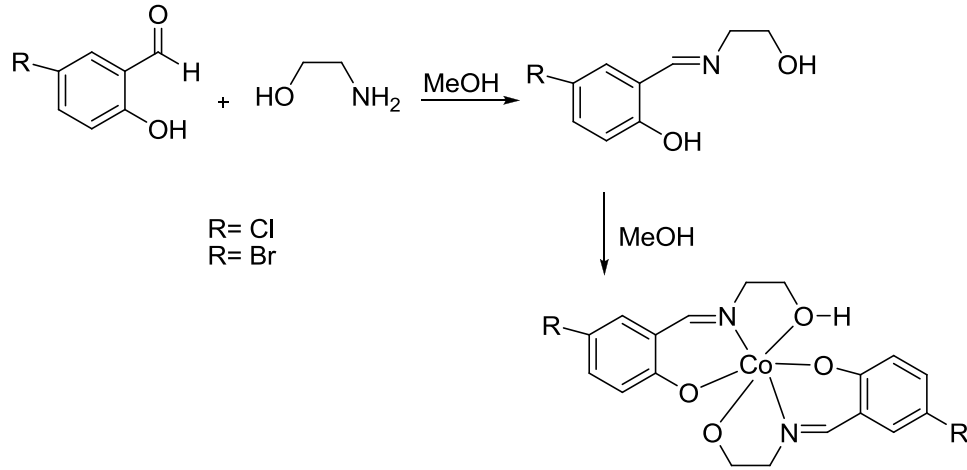
Şekil 2.9. p-Aminoazobenzenin salisilaldehit türevli schiff baz metal kompleksleri

M. Tuna 2011 yılında yaptığı doktora çalışmasında SAAET ligandından elde ettiği metal komplekslerinin toluen 2,4 diizosiyanat ile polimerizasyonu ile yaptığı poliüretan polimerlerini sentezlemiştir (Şekil 2.10.). Polimerlerin yapı analizlerini FTIR, DSC, DTA-TG ile karakterize etmiştir. Dihidroksi fonksiyonel komplekslerinin yine di-fonksiyonel izosiyanatlarla(TDI) üretan yapısı oluşturmak üzere; di-fonksiyonel asit klorürleri(2,4-izoftaloil klorür) kullanılarak ester yapılı polimerleri oluşturmak üzere polimerleşebildiklerini söylemiştir [17].



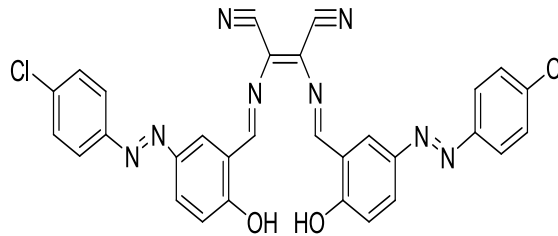
Şekil 2.10.Poliester polimerlerinin sentez metodu

E. Güngör 2012 yılında arkadaşları ile yayınladığı makalede 5-klorosalisilaldehit ile 2-aminoethanol'ün reaksiyonundan elde ettiği ligandın Co(II) ve Co(III) komplekslerini sentezlemiştir (Şekil 2.11.). Yapıların aydınlatılmasında FTIR, UV-Vis, X-Ray kullanılmıştır. Co(III) kompleksleri antimikrobiyal özellikler sergilediği ve liganda kıyasla inhibisyon aktivitesi arttırdığını belirtmişlerdir [65].



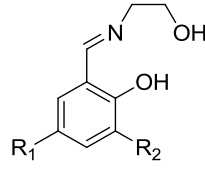
Şekil 2.11. 5-klorosalisilaldehit ile 2-aminoethanol'den elde edilen ligand ve metal kompleksi

C. Anitha 2013 yılında yayınladığı makalede 2,3-bis(5-(4-klorofenil)diazenil)-2-hidroksibenzilidenamino)maleonitril (CDHBDMN) ligandının Vo^{+2} , Mn^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} ve Cu^{+2} iyonları ile yeni metal komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.12.). Yapı analizlerini analitik ve fizikokimyasal tekniklerle yapmışlardır. Bunların aydınlatılması elementel analiz, molar iletkenlik, FTIR, UV-Vis, 1H NMR, ^{13}C NMR, EPR, manyetik süseptibilite ve SEM ile açıklanmıştır [66].



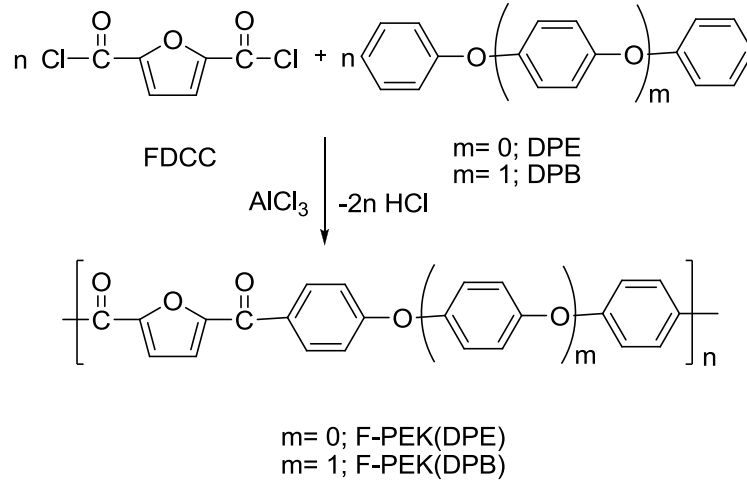
Şekil 2.12. 2,3-bis(5-(4-klorofenil)diazenil)-2-hidroksibenzilidenamino)maleonitril (CDHBDMN) ligandı

P. Zabierowski ve arkadaşları 2013 yılında yayınladıkları makalede 2-aminoethanol'ün salisilaldehit, 5-bromo-3-metoksi salisilaldehit ve 5-klorosalisilaldehit ile reaksiyonundan Schiff bazı ligandlarını ve Cu^{+2} komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 2.13.). Yapı aydınlatılmasında FTIR, UV-Vis, manyetik süseptibilite ve X-Ray kullanılmıştır. Elde edilen komplekslerin farklı fizikokimyasal farklılıklar göstermesinin sebebini manyetik ve redoks özelliklerinde hidrojen bağı oluşturma kabiliyeti ve bazlık derecesi olduğunu söylemişlerdir [67].



Şekil 2.13. 2-aminoethanol'ün salisilaldehit, 5-bromo-3-metoksi salisilaldehit ve 5-klorosalisilaldehit ile reaksiyonundan elde edilen ligandı

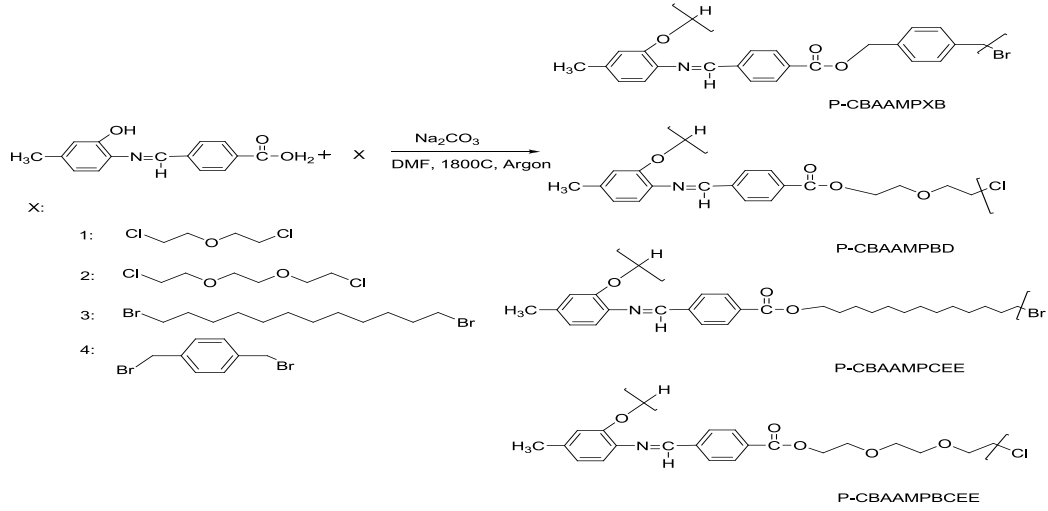
Y. Kanetaka ve arkadaşları 2016 yılında yayınladıkları makalede Friedel-Crafts polimerizasyonu ile 2,5-furandikarbonil diklorür (FDCC) ve difenil eter (DPE) ve 1,4-difenoksibenzen (DPB) gibi petrol bazlı aromatik eterlerden (F-PEK'ler) elde etmişlerdir (Şekil 2.14.). Bu tür polimerizasyonlar, genel koşullar altında alüminyum klorür (AlCl_3) veya Fe^{+3} klorit katalizörü ile organik çözücüler içinde gerçekleştirilir. Bu nedenle Bu nedenle, Friedel-Crafts polimerizasyonunda, FDCA'yı bir monomer olarak kullanmışlardır. Yapı aydınlatılmasında FTIR, MALDI-TOF, ^1H NMR ve TG-DTA kullanılmıştır. Elde edilen F-PEK'ler, yaygın PEK'lere kıyasla iyi termal kararlılık ve kimyasal direnç sergilemiş ve yüksek cam geçiş sıcaklığına ve düşük erime sıcaklığına sahip kristal termoplastik polimerler olduğunu ve buna ek olarak oligomerlerin, iyonik sıvılar içerisinde çözücü ve katalizör ile etkili şekilde karıştırılması gerektiğini belirtmişlerdir [68].



Şekil 2.14. Fridel-Kraft polimerizasyonu ile F-PEK(DPE) ve F-PEK(DPB) sentezlenmesi

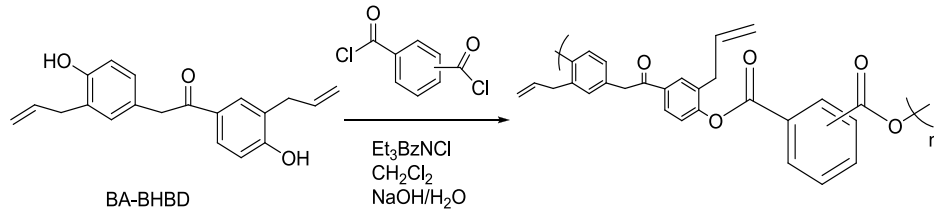
D. Şenol ve arkadaşının 2017 yılında yayınladıkları makalede 2-amino-5-metil fenol (2A5MP) ile 4-karboksibenzaldehit (4CBA) reaksiyonundan elde edilen Schiff bazı monomer CBAAMP olarak adlandırılmıştır. Elde edilen monomer 4 farklı ürün ile

polimerleştirilmiştir (Şekil 2.15.). Yapı aydınlatılmasında FTIR, UV-Vis, ^1H NMR, ^{13}C NMR, DSC, TG-DTA ile karakterize edilmiştir. Bu çalışmada eterik grupların çözünürlüğünün daha iyi olduğu ve optik özelliklerinin arttığını söylemişlerdir. Elde edilen polimerler elektronik, optoelektronik, fotovoltaik ve havacılık alanlarda kullanılabilir yüksek sıcaklığa dayanıklı olduğunu belirtmişlerdir [69].



Şekil 2.15. CBAAMP Schiff bazı monomeri ve polimerleri

U. Choudhary ve çalışma arkadaşları 2017 yılında yayınladıkları makalede bis alil eterden sentezlenen BA-BHBD monomeri ile izofitaloil klorür ve terafitaloil klorür ile polimerizasyonundan yeni bir aromatik poliester elde etmişlerdir (Şekil 2.16.). Yapı aydınlatılmasında ^1H NMR, ^{13}C NMR, DSC, TG-DTA ve UV-Vis kullanılmıştır [70].



Şekil 2.16. BA-BHBD monomeri ile izofitaloil klorür ve terafitaloil klorür polimerizasyonu

BÖLÜM 3. MATERYAL VE METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

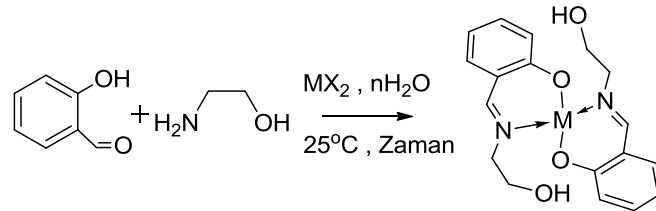
Salisilaldehit, 2-aminoetanol, etanol (EtOH), dietil eter, hegzan, diklormetan (DCM), dimetil sülfoksit(DMSO), asetonitril, kloroform, polietilen glikol (Peg400), izofitaloil klorür (İPC), çinko klorür ($ZnCl_2$), nikel klorür hegzahidrat ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$), kobalt asetat tetrahidrat ($Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$), demir klorür ($FeCl_3$), mangan klorür tetrahidrat ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$), titanyum klorür ($TiCl_4$), kadmiyum asetat dihidrat ($Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$), zirkonyum klorür ($ZrCl_3$), hidrojen peroksit (H_2O_2), sodyum karbonat (Na_2CO_3), sodyum bikarbonat ($NaHCO_3$),

3.1.2. Kullanılan cihazlar

- | | |
|---|---|
| a) Manyetik Karıştırıcı | : Heidolph MR Hei-Standard |
| b) Ultraviyole-Vis. Spektrometresi | : Shimadzu UV-2600 spek.
: Shimadzu UV-2401 Pc-spek. |
| c) Infrared Spektrometresi | : Perkin-Elmer Spektrum-Two |
| d) MALDI-TOF Spektrometresi | : Bruker microtof(Germany) kütle spek. |
| e) Erime noktası tayin cihazı | : Stuart SMP10(United Kingdom) |
| f) 1H ve ^{13}C NMR Spektrometresi | : Varian Mercury Plus 300 MHz spek. |
| g) ICP-OES | : Spectro Arcos |

3.2. Metod

Schiff bazı metal kompleksleri aşağıdaki reaksiyon şemasına göre (Şekil 3.1), sentezlenmiş olup her bir reaksiyonun şartları Tablo (3.1.)’de verilmiştir.



Şekil 3.1. Schiff bazı kompleksleri şematik gösterimi

Tablo 3.1. Komplekslerin reaksiyon şartları

Kompleks	M	X	Zaman
Zn(SAE) ₂	Zn ⁺²	Cl ⁻	24saat
Ni(SAE) ₂	Ni ⁺²	Cl ⁻	24saat
Co(SAE) ₂	Co ⁺²	OAc ⁻	30saat
[Fe(SAE) ₂]Cl	Fe ⁺³	Cl ⁻	24saat
Mn(SAE) ₂	Mn ⁺²	Cl ⁻	24saat
Ti(SAE) ₂	Ti ⁺⁴	Cl ⁻	24saat
Cd(SAE) ₂	Cd ⁺²	OAc ⁻	24saat
Zr(SAE) ₂	Zr ⁺³	Cl ⁻	24saat

3.2.1. Bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)çinko(II) Zn(SAE)₂

100 mL’lik reaksiyon balonunda (0,5g, 4,6mmol) salisilaldehit ile (0,28g, 4,6mmol) 2-aminoetanol, EtOH (10 mL) içinde 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımına (0,94g 2,4mmol) ZnCl₂ ilave edildi ve reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonunda oluşan çözelti içerisindeki çözücü evaporatörde çektilirdi. Kalan katı kütle asetonitrilde yıkanarak vakum etüvün de kurutuldu. Ürün sarı renkli toz madde olarak elde edildi. Verim 4,28g, %47,2. Kapalı formül: C₁₈H₂₀N₂O₄Zn. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) v_{max}, cm⁻¹: 3257,6 ν(O-H), 3047-3027 ν(arom.C-H), 2999-2867 ν(alif.C-H), 1637,3 ν(C=N), 1603-1545,8 ν(C=C), 1476,6-1423,7 ν(C-N), 1054 ν(Ar-O). UV-Vis λ_{max}(DMSO)/nm (log ε)368.0(2.565), 272.0(2.434), 236.0(2.372). ¹H NMR (300 Mhz, DMSO-d₆) δ (ppm): 8.29(s, 2H; N=CH), 7.17(t, 4H; ArH), 6.60(d, 2H; ArH), 6.50(t, 2H, ArH), 3.59-3.41(s, 8H; alifCH₂), 1.81(s, 6H; alifCH₂). ¹³C NMR (300

Mhz, DMSO-d₆) δ (ppm): 177.7, 172.2, 170.6, 136.5, 134.6, 122.9, 119.0, 114.0, 60.5, 23.1.

3.2.2. Bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)nikel(II) Ni(SAE)₂

100 mL'lik reaksiyon balonunda (1,00g, 8,2mmol) salisilaldehit ile (0,56g, 8,2mmol) 2-aminoetanol, EtOH (10mL) içinde 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımına (1,14g 4,8mmol) NiCl₂.6H₂O ilave edildi ve reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonunda oluşan çözelti içerisine 1/3 oranında hegzan/dietil eter karışımı ilave edilerek 1 saat boyunca oda koşullarında karıştırıldı. Oluşan katı toz madde gooch krozesi yardımıyla süzülerek toplandı. Elde edilen madde dietil eter (5 ml) ile tekrar yıkandı ve vakum etüvün de kurutuldu. Ürün yeşil renkli toz madde olarak elde edildi. Verim: 6,28g, %77,2. Kapalı formül: C₁₈H₂₀N₂NiO₄ FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} , cm⁻¹: 3249,9 ν (O-H), 3040-3016 ν (arom.C-H), 2977-2905 ν (alif.C-H), 1645,5 ν (C=N), 1595-1566,5 ν (C=C), 1455-1433,7 ν (C-N), 1053 ν (Ar-O). UV-Vis λ_{\max} (DMSO)/nm (log ϵ) 374.0(2.572), 316.0(2.499), 262.0(2.418), 222.0(2.346).

3.2.3. Bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)kobalt(II) Co(SAE)₂

100 mL'lik reaksiyon balonunda (1,00g, 8,2mmol) salisilaldehit ile (0,56g, 8,2mmol) 2-aminoetanol, EtOH (10 mL) içinde 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımına (2,03g 4,8mmol) Co(OAc)₂.4H₂O ilave edildi ve reaksiyon 30 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonunda oluşan çözelti içerisinde oluşan katı madde gooch krozesi ile süzülerek toplandı. Elde edilen madde dietil eter (5 ml) ile yıkandı ve vakum etüvün de kurutuldu. Ürün kırmızı renkli toz madde olarak elde edildi. Verim: 5,3g %63,8. Kapalı formül: C₁₈H₂₀CoN₂O₄ FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} , cm⁻¹: 3332,4 ν (O-H), 3084-3020 ν (arom.C-H), 2970-2855 ν (alif.C-H), 1645,5 ν (C=N), 1598-1537 ν (C=C), 1448 ν (C-N), 1107 ν (Ar-O). UV-Vis λ_{\max} (DMSO)/nm (log ϵ) 388.0(2.588), 260.0(2.414), 214.0(2.330). MALDI-TOF: (m/z): [M⁺] 385,6 [M⁺ + C₂H₇NO] 446,8

3.2.4. Bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)demir(III) [Fe(SAE)₂]Cl

100 mL'lik reaksiyon balonunda (1,00g, 8,2mmol) salisilaldehit ile (0,56g, 8,2mmol) 2-aminoetanol, EtOH (10 mL) içinde 1 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımına (2,2 g 4,8mmol) %40'luk FeCl₃.6H₂O ilave edildi ve reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonunda oluşan çözelti içerisindeki çözücü evaporatörde çektirildi. Kalan katı kütle asetondirde yıkanarak oluşan katı madde vakum etüvün de kurutuldu. Ürün kahverengi renkli toz madde olarak elde edildi. Verim: 1,3g %82,8. Kapalı formül: C₁₈H₂₀FeN₂O₄Cl FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} , cm⁻¹: 3364,7 ν (O-H), 3066-3015 ν (arom.C-H), 2948-2855 ν (alif.C-H), 1620,3 ν (C=N), 1541-1462 ν (C=C), 1437,3 ν (C-N), 1046 ν (Ar-O). UV-Vis λ_{\max} (DMSO)/nm (log ϵ) 322.0(2.507), 264.0(2.421), 214.0(2.330). MALDI-TOF: (m/z): [M⁺] 381,4 [M⁺ + C₂H₇NO] 441,7

3.2.5. Bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)mangan(II) Mn(SAE)₂

100 mL'lik reaksiyon balonunda (0,5g, 0,46mmol) salisilaldehit ile (0,28g, 0,46mmol) 2-aminoetanol, EtOH (10 mL) içinde 4 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımına (0,47 g 2,4mmol) MnCl₂.4H₂O ilave edildi ve reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonunda oluşan çözelti içerisindeki çözücü evaporatörde çektirildi. Kalan katı kütle asetondirde çözüldü. Oluşan çözelti içerisine 1/3 oranında hegzan/dietil eter karışımı ilave edilerek 2 saat boyunca oda koşullarında karıştırıldı. Oluşan katı madde gooch krozesi yardımıyla süzülerek toplandı. Elde edilen madde vakum etüvün de kurutuldu. Ürün kahverengi renkli toz madde olarak elde edildi. Verim: 0,97g %62,1. Kapalı formül: C₁₈H₂₀MnN₂O₄ FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} , cm⁻¹: 3271,4 ν (O-H), 3059-3020 ν (arom.C-H), 2966-2887 ν (alif.C-H), 1638,3 ν (C=N), 1577-1545 ν (C=C), 1405 ν (C-N), 1049,7 ν (Ar-O). UV-Vis λ_{\max} (DMSO)/nm (log ϵ) 264.0(2.421), 236.0(2.372). MALDI-TOF: (m/z): [M⁺] 383,3 [M⁺ H₂O] 401,3 [M⁺ H₂O+2Na] 446,1

3.2.6. Bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)titanyum(IV) Ti(SAE)₂

100 mL'lik reaksiyon balonunda (1,00g, 8,2mmol) salisilaldehit ile (0,56g, 8,2mmol) 2-aminoetanol, EtOH (10 mL) içinde 2 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımına (1,82 g 4,8mmol) TiCl₄ ilave edildi ve reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonunda oluşan çözelti içerisine 1/3 oranında hegzan/dietil eter karışımı ilave edilerek 3 saat boyunca oda koşullarında karıştırıldı. Oluşan katı madde gooch krozesi yardımıyla süzülerek toplandı. Elde edilen madde hegzan/dietil eter (5 ml) ile tekrar yıkandı ve vakum etüvün de kurutuldu. Ürün sarı renkli toz madde olarak elde edildi. Verim: 2,2g %71,4. Kapalı formül: C₁₈H₂₀N₂O₄Ti FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} , cm⁻¹: 3249,9 ν (O-H), 3060-3002 ν (arom.C-H), 2901-2840 ν (alif.C-H), 1624 ν (C=N), 1577,3 ν (C=C), 1491,1 ν (C-N), 1060,4 ν (Ar-O). UV-Vis λ_{\max} (DMSO)/nm (log ϵ) 262.0(2.418), 236.0(2.372).

3.2.7. Bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)kadmiyum(II) Cd(SAE)₂

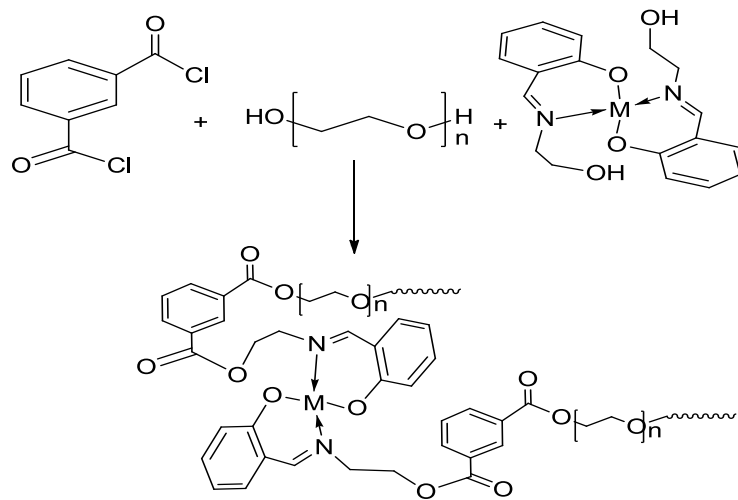
100 mL'lik reaksiyon balonunda (1,00g, 8,2mmol) salisilaldehit ile (0,56g, 8,2mmol) 2-aminoetanol, EtOH (10 mL) içinde 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımına (2,14g 4,8mmol) Cd(OAc)₂.2H₂O ilave edildi ve reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonunda oluşan çözelti içerisine 1/3 oranında hegzan/dietil eter karışımı ilave edilerek 2 saat boyunca oda koşullarında karıştırıldı. Oluşan katı toz madde gooch krozesi yardımıyla süzülerek toplandı. Elde edilen madde dietil eter (5ml) ile tekrar yıkandı ve vakum etüvün de kurutuldu. Ürün sarı renkli toz madde olarak elde edildi. Verim: 2,6g %72,0. Kapalı formül: C₁₈H₂₀CdN₂O₄ FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} , cm⁻¹: 3045 ν (O-H), 3045-3005 ν (arom.C-H), 2962-2876 ν (alif.C-H), 1641,9 ν (C=N), 1595-1537 ν (C=C), 1437,3 ν (C-N), 1049,7 ν (Ar-O). UV-Vis λ_{\max} (DMSO)/nm (log ϵ) 366.0(2.563), 318.0(2.502), 262.0(2.418)

3.2.8. Bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)zirkonyum(III) Zr(SAE)₂

100 mL'lik reaksiyon balonunda (1,00g, 8,2mmol) salisilaldehit ile (0,56g, 8,2mmol) 2-aminoetanol, EtOH (10 mL) içinde 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımına (1,62g 4,8mmol) ZrCl₃ ilave edildi ve reaksiyon 24 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonunda oluşan çözelti içerisindeki çözücü evaporatörde çektirildi. Kalan katı kütle brienne çözeltilisi ile yıkanarak ürün organik faz olan DCM fazına alındı. Çözeltideki DCM çözücüsü evaporatörde çektirildi elde edilen katı kütle dietil eter (5 ml) ile tekrar yıkandı ve vakum etüvünde kurutuldu. Ürün sarı renkli toz madde olarak elde edildi. Verim: 2,96g %86,0. Kapalı formül: C₁₈H₂₀N₂O₄Zr FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) v_{max}, cm⁻¹: 3253 v(O-H), 3023-3005 v(arom.C-H), 2973-2901 v(alif.C-H), 1631 v(C=N), 1598-1545 v(C=C), 1476-1448 v(C-N), 1064 v(Ar-O). UV-Vis λ_{max}(DMSO)nm (log ε) 348.0(2.541), 278.0(2.444), 226.0(2.354). MALDI-TOF: (m/z): [M⁺] 400,4 [M⁺ +1+ 3/2H₂O] 446,4

3.3. Metal İçeren Ester Polimerlerinin Hazırlanması

Metal içeren Schiff bazı komplekslerinden elde edilen ester polimerleri aşağıdaki reaksiyon şemasına göre (Şekil 3.2), sentezlenmiş olup her bir reaksiyonun şartları Tablo (3.2.)'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Ester polimerlerinin şematik gösterimi

Tablo 3.2. Ester polimerlerinin reaksiyon şartları

Polimer	M	°C	Zaman
Zn(SAE) ₂ PES	Zn ⁺²	120°C	5saat
Ni(SAE) ₂ PES	Ni ⁺²	140°C	5saat
Co(SAE) ₂ PES	Co ⁺²	130°C	5saat
[Fe(SAE) ₂]Cl PES	Fe ⁺³	150°C	5saat
Mn(SAE) ₂ PES	Mn ⁺²	125°C	5saat
Ti(SAE) ₂ PES	Ti ⁺⁴	140°C	5saat
Cd(SAE) ₂ PES	Cd ⁺²	120°C	5saat
Zr(SAE) ₂ PES	Zr ⁺³	130°C	5saat

3.3.1. Zn(SAE)₂ ester polimeri sentezi

100 ml'lik üç ağızlı reaksiyon balonuna 0,4mmol (0,974g) İPC (izofitaloil klorür) ile 0,4mmol (0,1575g) Zn(SAE)₂ reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 100 °C de N₂ atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı üzerine 0,4mmol (0,160g) 142µl Peg400 ilave edildi. Reaksiyon 4 saat 120 °C de yüksek vakumda devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen ürün kloroform ve su ile yıkanarak başlangıç ürünleri ve safsızlıklarından uzaklaştırıldı. Ürün sarı renkte katı maddedir. Verim 0,255g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max,(\text{cm}^{-1})}$: 3084,7-3010 $\nu(\text{arom.C-H})$, 2952-2876,6 $\nu(\text{alif.C-H})$, 1720,8 $\nu(\text{C=O})$, 1606 $\nu(\text{C=N})$, 1600-1440 $\nu(\text{C-CH})$, 1297,3 $\nu(\text{C-O})$, 1232,7 $\nu(\text{O-C=O})$, 1189,6 $\nu(\text{C-N})$. Difüze reflektans UV-Vis $\lambda_{\max}(\text{Katı})$; nm(Absorbans)(log ϵ) 328,6(2.51), 293,6(2.46), 274,7(2.43), 248,7(2.39).

3.3.2. Ni(SAE)₂ ester polimeri sentezi

100 ml'lik üç ağızlı reaksiyon balonuna 0,4mmol (0,974g) İPC (izofitaloil klorür) ile 0,4mmol (0,1575g) Ni(SAE)₂ reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 120 °C de N₂ atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı üzerine 0,4mmol (0,160g) 142µl Peg400 ilave edildi. Reaksiyon 4 saat 140 °C de yüksek vakumda devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen ürün kloroform ve su ile yıkanarak başlangıç ürünleri ve safsızlıklarından uzaklaştırıldı. Ürün açık krem renkte katı maddedir. Verim 0,265g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max,(\text{cm}^{-1})}$: 3070-3003 $\nu(\text{arom.C-H})$, 2912-2873

ν (alif. C-H), 1717,2 ν (C=O), 1685 ν (C=N), 1606-1437,3 ν (C-CH), 1232,7 ν (C-O), 1286,5 ν (O-C=O), 1074,8 ν (C-N). Difüze reflektans UV-Vis λ_{\max} (Katı); nm(Absorbans)(log ϵ) 357,7(2.55), 308,4(2.49), 302,1(2.48), 294,9(2.47), 221,7(2.35).

3.3.3. Co(SAE)₂ ester polimeri sentezi

100 ml'lik üç ağızlı reaksiyon balonuna 0,4mmol (0,974g) İPC (izofitaloil klorür) ile 0,4mmol (0,1575g) Co(SAE)₂ reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 120 °C de N₂ atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı üzerine 0,4mmol (0,160g) 142 μ l Peg400 ilave edildi. Reaksiyon 4 saat 130 °C de yüksek vakumda devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen ürün kloroform ve su ile yıkanarak başlangıç ürünleri ve safsızlıklarından uzaklaştırıldı. Ürün açık yeşil renkte katı maddedir. Verim 0,230g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} (cm⁻¹): 3081-3045 ν (arom.C-H), 2955,5-2873 ν (alif. C-H), 1720,8 ν (C=O), 1602,4 ν (C=N), 1545-1347,6 ν (C-CH), 1232,7 ν (C-O), 1186 ν (O-C=O), 1024,5 ν (C-N). Difüze reflektans UV-Vis λ_{\max} (Katı); nm(Absorbans)(log ϵ) 692,0(2.84), 665,8(2.82), 627,7(2.80), 303,4(2.48), 295,3(2.47), 216,0(2.33). MALDI-TOF: (m/z): [M⁺] 820,4 [M⁺+3/2H₂O] 864,1

3.3.4. [Fe(SAE)₂]Cl ester polimeri sentezi

100 ml'lik üç ağızlı reaksiyon balonuna 0,4mmol (0,974g) İPC (izofitaloil klorür) ile 0,4mmol (0,1575g) [Fe(SAE)₂]Cl reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 120 °C de N₂ atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı üzerine 0,4mmol (0,160g) 142 μ l Peg400 ilave edildi. Reaksiyon 4 saat 150 °C de yüksek vakumda devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen ürün kloroform ve su ile yıkanarak başlangıç ürünleri ve safsızlıklarından uzaklaştırıldı. Ürün koyu kahverengi renkte katı maddedir. Verim 0,260g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} (cm⁻¹): 3077,6-3005 ν (arom.C-H), 2962,7-2883,7 ν (alif. C-H), 1681,4 ν (C=O), 1606 ν (C=N), 1584,4-1419,3 ν (C-CH),

1232,7 $\nu(\text{C-O})$, 1293,7 $\nu(\text{O-C=O})$, 1074,8 $\nu(\text{C-N})$. Difüze reflektans UV-Vis $\lambda_{\text{max}}(\text{Katı})$; nm(Absorbans)(log ϵ) 505,9(2.70), 370,4(2.57), 324,0(2.51), 302,8(2.48), 235,5(2.37), 219,0(2.34). MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+]$ 1767,0

3.3.5. Mn(SAE)₂ ester polimeri sentezi

100 ml'lik üç ağızlı reaksiyon balonuna 0,4mmol (0,974g) İPC (izofitaloil klorür) ile 0,4mmol (0,1594g) Mn(SAE)₂ reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 120 °C de N₂ atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı üzerine 0,4mmol (0,160g) 142µl Peg400 ilave edildi. Reaksiyon 4 saat 125 °C de yüksek vakumda devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen ürün kloroform ve su ile yıkanarak başlangıç ürünleri ve safsızlıklarından uzaklaştırıldı. Ürün açık kahverengi renkte katı maddedir. Verim 0,240g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$: 3084,7-3002 $\nu(\text{arom.C-H})$, 2944,8-2873 $\nu(\text{alif. C-H})$, 1720,8 $\nu(\text{C=O})$, 1688,5 $\nu(\text{C=N})$, 1606-1351 $\nu(\text{C-CH})$, 1232,7 $\nu(\text{C-O})$, 1297,3 $\nu(\text{O-C=O})$, 1074,8 $\nu(\text{C-N})$. Difüze UV-Vis $\lambda_{\text{max}}(\text{Katı})$; nm(Absorbans)(log ϵ) 536,4(2.73), 476,9(2.67), 370,5(2.57), 358,4(2.55), 332,1(2.52), 231,0(2.36). MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+ + 6\text{H}_2\text{O}]$ 934,5

3.3.6. Ti(SAE)₂ ester polimeri sentezi

100 ml'lik üç ağızlı reaksiyon balonuna 0,4mmol (0,974g) İPC (izofitaloil klorür) ile 0,4mmol (0,1575g) Ti(SAE)₂ reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 120 °C de N₂ atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı üzerine 0,4mmol (0,160g) 142µl Peg400 ilave edildi. Reaksiyon 4 saat 160 °C de yüksek vakumda devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen ürün Kloroform ve su ile yıkanarak başlangıç ürünleri ve safsızlıklarından uzaklaştırıldı. Ürün açık krem renkte katı maddedir. Verim 0,250g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$: 3069,1-3012 $\nu(\text{arom.C-H})$, 2952,3-2874,5 $\nu(\text{alif. C-H})$, 1685,2 $\nu(\text{C=O})$, 1611 $\nu(\text{C=N})$, 1579-1419,8 $\nu(\text{C-CH})$, 1236,7 $\nu(\text{C-O})$, 1296 $\nu(\text{O-C=O})$, 1073 $\nu(\text{C-N})$. Difüze reflektans UV-Vis $\lambda_{\text{max}}(\text{Katı})$;

nm(Absorbans)(log ϵ) 365,0(2.56), 354,2(2.55), 297,1(2.47), 237,0(2.37), 227,0(2.36).

3.3.7. Cd(SAE)₂ ester polimeri sentezi

100 ml'lik üç ağızlı reaksiyon balonuna 0,4mmol (0,974g) İPC (izofitaloil klorür) ile 0,4mmol (0,1575g) Cd(SAE)₂ reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 120 °C de N₂ atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı üzerine 0,4mmol (0,160g) 142µl Peg400 ilave edildi. Reaksiyon 4 saat 140 °C de yüksek vakumda devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen ürün kloroform ve su ile yıkanarak başlangıç ürünleri ve safsızlıklarından uzaklaştırıldı. Ürün açık pembe renkte katı maddedir. Verim 0,230g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} (cm⁻¹): 3083,3-3015 ν (arom.C-H), 2959,4-2878 ν (alif. C-H), 1681,7 ν (C=O), 1607,4 ν (C=N), 1582,6-1416,3 ν (C-CH), 1200,3 ν (C-O), 1285,3 ν (O-C=O), 1062,3 ν (C-N). Difüze reflektans UV-Vis λ_{max} (Katı); nm(Absorbans)(log ϵ) 693,3(2.84), 467,7(2.67), 412,4(2.62), 356,9(2.55), 295,8(2.47), 225,7(2.35).

3.3.8. Zr(SAE)₂ ester polimeri sentezi

100 ml'lik üç ağızlı reaksiyon balonuna 0,4mmol (0,974g) İPC (isophthaloyl chloride) ile 0,4mmol (0,1575g) Zr(SAE)₂ reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 120 °C de N₂ atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyon karışımı üzerine 0,4mmol (0,160g) 142µl Peg400 ilave edildi. Reaksiyon 4 saat 130 °C de yüksek vakumda devam ettirildi. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Elde edilen ürün kloroform ve su ile yıkanarak başlangıç ürünleri ve safsızlıklarından uzaklaştırıldı. Ürün açık kırmızı renkte katı maddedir. Verim 0,200g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} (cm⁻¹): 3081-3020 ν (arom.C-H), 2948,4-2869,4 ν (alif. C-H), 1717,2 ν (C=O), 1659,8 ν (C=N), 1609-1351 ν (C-CH), 1232,7 ν (C-O), 1300,9 ν (O-C=O), 1092,7 ν (C-N),. Difüze reflektans UV-Vis

λ_{\max} (Katl); nm(Absorbans)(log ϵ) 526,3(2.72), 335,5(2.53), 296,9(2.47), 277,8(2.44), 253,1(2.40). MALDI-TOF: (m/z): [M^+] 822,4 [$2M^+ + 2H_2O$] 1757,8

BÖLÜM 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada sentezlenmesi planlanan Schiff bazı metal kompleksleri template (Şekil 3.1) yöntemi kullanılarak sentezlenmiştir. Bunun için Zn^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+3} , Mn^{+2} , Ti^{+4} , Zr^{+3} iyonlarının Cl^- tuzları Co^{+2} , Cd^{+2} nin OAC^- tuzları kullanıldı. Kompleksler EtOH ortamında oda sıcaklığında Co^{+2} kompleksi hariç 24 saat karıştırılarak hazırlandı. Co^{+2} kompleksi için reaksiyon süresi 30 saate çıkarıldı. Reaksiyon sonucunda çöken kompleksler gooch krozesi yardımıyla süzülerek çökelti oluşturmayanlar ise evaporasyon ile kuruluğa kadar buharlaştırılarak elde edildi. Elde edilen kompleksler uygun yıkama yöntemleri kullanılarak temizlendi. Elde edilmiş olan saf Schiff bazı kompleksleri FTIR ve UV-Vis başta olmak üzere 1H ve ^{13}C NMR, Kütle spektroskopik yöntemleri ve erime noktası ölçümleri ile yapı aydınlatılması sağlandı.

Komplekslerin moleküler yapısında belirleyici olarak MALDI-TOF kütle spektrumundan yararlanıldı. $Co(SAE)_2$ kütlelerinin moleküler yapısında m/z; 385.6 da ortaya çıkan temel pik $[M^+-2]$ olarak hesaplandı. $Co(SAE)_2$ kütlelerinin moleküler yapısında m/z; 446.8 de ortaya çıkan pik $[M^++C_2H_7NO]$ kompleksin yanında mono etanol aminin varlığına işaret etmektedir. $[Fe(SAE)_2]Cl$ kütlelerinin moleküler yapısında m/z; 381,4 de ortaya çıkan temel pik $[M^+-3]$ olarak hesaplandı. $[Fe(SAE)_2]Cl$ kütlelerinin moleküler yapısında m/z; 441.7 de ortaya çıkan pik $[M^++C_2H_7NO]$ olarak hesaplandı. $Mn(SAE)_2$ kütlelerinin moleküler yapısında m/z; 383.3 da ortaya çıkan temel pik $[M^+]$ olarak hesaplandı. $Mn(SAE)_2$ kütlelerinin moleküler yapısında m/z; 401,3 de ortaya çıkan temel pik $[M^++H_2O]$ olarak hesaplandı. $Mn(SAE)_2$ kütlelerinin moleküler yapısında m/z; 446.1 de ortaya çıkan pik $[M^++1+H_2O+2Na]$ olarak hesaplandı. $Zr(SAE)_2$ kütlelerinin moleküler yapısında m/z;

400.4 de ortaya çıkan temel pik $[M^+]$ olarak hesaplandı. $Zr(SAE)_2$ kütlelerinin moleküler yapısında m/z ; 446.4 de ortaya çıkan temel pik $[M^{+3/2H_2O}]$ olarak hesaplandı. Kütle spektroskopisinde M^+ olarak ifade edilen komplekslerin yapısının $Co(SAE)_2$, $[Fe(SAE)_2]Cl$, $Mn(SAE)_2$, $Zr(SAE)_2$ şeklinde olduğu belirlenmiştir (Ek D.1,3,5,7.).

$Zn(SAE)_2$ (bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)çinko(II)) bileşiğinde bulunan Zn^{+2} iyonunun diamanyetik olması NMR spektrumlarının alınabilmesine olanak sağlamıştır. 1H NMR spektrumunda, $HC=N$ grubuna bağlı tek proton 2H değerinde singlet olarak 8.29 ppm de görüldü. Aromatik gruplara ait protonlar 7.20 ile 6.50 ppm arasında 4H, 2H, 2H değerinde triplet, dublet, triplet olarak gözükmetedir. 8H değerinde 5.59-3.41-1.81 ppm de ortaya çıkan geniş ve şiddetli pikler alifatik CH_2 hidrojenlerine ait olmakla birlikte komşu etkileşimlere girmesi ve yarılmaları beklenirken yarılmalarının gözükmemesi bu gruplarında kompleksleşmeye katıldığı bir göstergesidir. Bu sonuçlarla birlikte OH grubuna ait hetero atom hidrojeninin de özellikle spektrumda gözükmemesi bu yorumu desteklemektedir (EK E1.). $Zn(SAE)_2$ kompleksinin ^{13}C NMR spektrumunda, 177.7 ppm $C=O$ ve 172.2 ppm $C=N$ karbonlarına ait iken benzen halkasındaki OH grubunun bağlandığı karbon atomu 170.6 ppm de ortaya çıkmıştır. Aromatik gruplara ait diğer karbonlar 136.5 ile 114.0 ppm de ortaya çıkmıştır. Etoksil karbonu ise 60.5 ppm de ortaya çıkarken C-N karbonu arasındaki pik ise 23.1 ppm de ortaya çıkmıştır (EK E2.).

Tablo 4.1. Komplekslerin erime noktaları ve fiziksel halleri

Kompleksler	Erime noktası (°C)	Renklilik, Fiziksel hal
$Zn(SAE)_2$	144	Sarı, katı
$Ni(SAE)_2$	174	Yeşil, katı
$Co(SAE)_2$	230	Kırmızı, katı
$[Fe(SAE)_2]Cl$	244	Siyah, katı
$Mn(SAE)_2$	216	Kahverengi, katı
$Ti(SAE)_2$	221	Açık sarı, katı
$Cd(SAE)_2$	162	Sarı, katı
$Zr(SAE)_2$	255	Koyu kırmızı, katı

4.1.1. Schiff bazı komplekslerinin FTIR karakterizasyonu

Elde edilen komplekslerin sabit erime noktaları sahip olmaları saflıklarının bir göstergesi olduğu Tablo 4.1’de düşünülmüş olup karakterizasyonlarında FTIR spektroskopisinden yararlanılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.2’de verilmiştir. Sentez planına göre hazırlanacak olan Schiff bazı komplekslerinin sahip olması gereken fonksiyonel gruplar –OH, C=N, C-N, C-O, aromatik C-H ve alifatik C-H gerilimleri olarak beklendiğinden bütün komplekslerin FTIR spektrumlarında bu fonksiyonel gruplara ait piklerin verileri araştırılmıştır.

Tablo 4.2. Komplekslerin FTIR spektroskopisi verileri

Kompleksler	v(O-H) cm ⁻¹	v(arom.C-H) cm ⁻¹	v(alif.C-H) cm ⁻¹	v(C=C) cm ⁻¹	v(C=N) cm ⁻¹	v(C-N) cm ⁻¹	v(Ar-O) cm ⁻¹
Zn(SAE ₂)	3257,6	3047,0- 3027,0	2999,0- 2867,0	1603,0- 1545,8	1637,3	1474,0- 1423,0	1054,0
Ni(SAE ₂)	3249,9	3040,0- 3016,0	2977,0- 2905,0	1595,0- 1566,5	1645,5	1455,0- 1433,0	1053,0
Co(SAE ₂)	3332,4	3084,0- 3020,0	2970,0- 2855,0	1598,0- 1537,0	1645,5	1448,0	1107,0
[Fe(SAE) ₂ Cl]	3364,7	3066,0- 3015,0	2948,0- 2855,0	1541,0- 1462,0	1620,3	1437,0	1046,0
Mn(SAE) ₂	3271,4	3059,0- 3020,0	2966,0- 2887,0	1577,0- 1545,0	1638,3	1405,0	1049,7
Ti(SAE) ₂	3249,9	3060,0- 3002,0	2901,0- 2840,0	1577,3	1624,0	1491,1	1060,4
Cd(SAE ₂)	3045,0	3045,0- 3005,0	2962,0- 2876,0	1595,0- 1537,0	1641,9	1440,0- 1437,0	1049,7
Zr(SAE ₂)	3253,0	3023,0- 3005,0	2973,0- 2901,0	1598,8- 1545,0	1631,0	1476,0- 1448,0	1064,0

Tablo 4.1’e göre elde edilen komplekslerde –OH gerilim pikleri 3364-3045 cm⁻¹ aralığında değişen absorpsiyon değerleri ile gözlenmiştir. Kadmiyum kompleksinde bu –OH gerilim pikleri moleküller arası hidrojen bağının varlığından dolayı 3045-2826 cm⁻¹ aralığında gözlenmiştir. Aromatik C-H gerilimlerine ait olan pikler 3023-3084 cm⁻¹’de görülmüş olup bunun yanı sıra ve alifatik C-H gerilimlerine ait olan pikler 2999-2840 cm⁻¹’de görülmektedir. 1620-1645 cm⁻¹’de arasında görülen keskin pikler ise moleküllerde bulunan azometin (C=N) gruplarına ait gerilme piklerinin varlığını

gösterdiği düşünülmüştür. C-N gerilimlerine ait pikler ise tüm komplekslerde 1474-1405 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Aromatik benzen gruplarına ait C=C gerilim pikleri 1603-1462 cm^{-1} 'de görülmektedir. Moleküle ait aromatik gerilme pikleri ve diğer titreşimler ise beklenildiği gibi tespit edilmiş ve önerilen yapıyı destekler niteliktedir (Ek A.1-8.).

4.1.2. Schiff bazı komplekslerinin UV-Vis karakterizasyonu

Metal içeren Schiff bazı komplekslerinde karakteristik L→M yük transfer bantları 388-320 nm aralığında gözlemlendi. Kompleks moleküle ait $\pi-\pi^*$ geçişleri 260-278 nm de gözlemlenmiştir. Komplekslerde geçiş elementlerinden Zn^{2+} , Cd^{2+} nin meydana getirmiş olduğu komplekslerde yük aktarım bantlarının 368-366 nm aralığında gözlemlenirken. Ti^{4+} , Zr^{3+} bu değer 320-348 nm Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} için ise 388-322 nm olarak gözlemlenmiştir (Ek B.).

Tablo 4.3. Komplekslerin Uv-Vis spektrometre verileri $\lambda_{\text{max}}(\text{DMSO})/\text{nm}$ (log ϵ)

Zn(SAE) ₂	Ni(SAE) ₂	Co(SAE) ₂	[Fe(SAE) ₂]Cl	Mn(SAE) ₂	Ti(SAE) ₂	Cd(SAE) ₂	Zr(SAE) ₂
368.0 (2.565)	374.0 (2.572)	388.0 (2.588)	322.0 (2.507)	388.0 (2.588)	320.0 (2.499)	366.0 (2.563)	348.0 (2.541)
272.0 (2.434)	316.0 (2.499)	260.0 (2.414)	264.0 (2.421)	264.0 (2.421)	262.0 (2.418)	318.0 (2.502)	278.0 (2.444)
236.0 (2.372)	262.0 (2.418)	214.0 (2.330)	214.0 (2.330)	236.0 (2.372)	236.0 (2.372)	262.0 (2.418)	226.0 (2.354)
-	222.0 (2.346)	-	-	-	-	-	-

4.2. Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu

Elde edilen FTIR sonuçlarına göre sentezlenen Schiff bazı metal komplekslerinin yardımıyla kondenzasyon polimerizasyonu ile metal içeren kopolimerler sentezlenmiştir. Bunun için serbest -OH içeren difonksiyonel yapılu Schiff baz metal kompleksleri polietilen glikol yanında İPC ile yüksek sıcaklık inert atmosfer altında reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon 2 aşamada gerçekleştirilmiş olup, ilk aşamada reaksiyon 100-120°C aralığında N₂ atmosferinde; ikinci aşamada ise 120-150°C aralığında yüksek vakumda gerçekleştirilmiştir. Elde edilen poliester yapısındaki metal içeren polimerlerin çeşitli yıkama yöntemleri kullanılarak başlangıç

maddelerinden temizlenmiştir. Elde edilen polimerlerin karakterizasyonunda FTIR spektroskopisi ile katı ve çözelti UV-Vis spektroskopisinden yararlanılmıştır. Ayrıca Zn^{+2} , Mn^{+2} , Ti^{+4} , Co^{+2} metalleri içeren epoksi polimerlerinin Maldi-TOF kütle analizi yapılmıştır. Diğer taraftan sentezlenen kopolimerlerin yapısında bulunan metal içeriğinin analizi için ICP spektrofotometrik yönteminden yararlanılarak metal içeriği incelenmiştir. Ester polimerlerinin metal içeriklerinin tespiti için Zn^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+3} , Co^{+2} , Cd^{+2} içeren polimerlerden 10-50mg alınarak derişik nitrik asit ile çözülüp 10 ml çözelti oluşturuldu. Hazırlanan çözeltiler ICP spektrofotometresinde metal içerikleri ölçülerek polimer molekülündeki muhtemel kompleks miktarlarının tayini gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Tablo 4.4' de verilmiştir.

Tablo 4.4.Ester polimerlerinin ICP ile elde edilen % Metal içerik verileri

Polimerler	Zn(SAE) ₂ PES	Mn(SAE) ₂ PES	Co(SAE) ₂ PES	[Fe(SAE) ₂]Cl PES	Cd(SAE) ₂ PES
Polimer Miktarı	10mg	10mg	50mg	50mg	50mg
Polimerlerde bulunan % Metal iyonu	%3,2	%2,148	%1,514	%1,29	%5,12
Polimerlerde bulunan kompleks miktarı	1,929mg	1,499mg	4,492mg	4,450mg	10,04mg
Polimerde bulunan % kompleks miktarı	%19,3	%19	%8,99	%8,90	%20,10

Polimerlerin moleküler yapısında belirleyici olarak MALDI-TOF kütle spektrumundan yararlanıldı. Co(SAE)₂ PES polimeri kütlelerinin moleküler yapısında m/z; 820.4 de ortaya çıkan temel pik [M^+] olarak hesaplandı. Co(SAE)₂ PES polimeri kütlelerinin moleküler yapısında m/z; 864.1 de ortaya çıkan temel pik [M^++1+2H_2O] olarak hesaplandı. Polimerin içerisinde görülen m/z; 447.9 da ortaya çıkan pik Co(SAE)₂ kompleksinin polimerin içindeki varlığına işaret etmekle birlikte yapısında serbest halde mono etanolamin varlığını da göstermektedir. [Fe(SAE)₂]Cl kütlelerinin moleküler yapısında m/z; 1767.0 da ortaya çıkan temel pik [$2M^++2Cl^-+1/2H_2O$] olarak hesaplandı. Mn(SAE)₂ PES polimeri kütlelerinin moleküler yapısında m/z; 934.5 da ortaya çıkan temel pik [M^++6H_2O] olarak hesaplandı. Polimerin içerisinde görülen m/z; 383.1 de ortaya çıkan pik Mn(SAE)₂ kompleksinin polimerin içindeki varlığına işaret etmektedir. Zr(SAE)₂ PES polimeri kütlelerinin moleküler yapısında

m/z; 1757.8 de ortaya çıkan temel pik $[2M^+ + 2H_2O]$ olarak hesaplandı. Polimerin içerisinde görülen m/z; 822,4 de ortaya çıkan pik $Zr(SAE)_2$ kompleksinin polimerin içinde dimer haldeki varlığına işaret etmektedir. Kütle spektroskopisinde M^+ olarak ifade edilen polimerlerin yapısının ise $Co(SAE)_2$ PES, $[Fe(SAE)_2]Cl$ PES, $Mn(SAE)_2$ PES, $Zr(SAE)_2$ PES polimerleri şeklinde olduğu belirlenmiştir (Ek D.2,4,6,8.).

4.2.1. Polimerlerin FTIR karakterizasyonu

Elde edilen polimerlerin karakterizasyonlarında FTIR spektroskopisinden yararlanılmış ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.5’de verilmiştir. Sentez planına göre hazırlanacak olan polimerlerin sahip olması gereken fonksiyonel gruplarındaki karakteristik bantlar; aromatik C-H, alifatik C-H, C=O, C=N, C-O, O-C=O ve C-N gerilimleri olarak beklendiğinden bütün polimerlerin FTIR spektrumlarında bu fonksiyonel gruplara ait piklerin verileri araştırılmıştır. Komplekslerde bulunan karakteristik -OH gruplarının varlığının kaybolmuş olup polimere ait olan C=O gerilme bağının $1720-1681\text{ cm}^{-1}$ ’de, C-O gerilme bağının $1200-1297\text{ cm}^{-1}$ ’de görülmektedir. Bunun yanı sıra komplekse ait olan C=N azometin gerilme bağının zayıflayarak $1602-1688\text{ cm}^{-1}$ ’de görülmektedir. Aromatik ve alifatik C-H gruplarının varlığının sürdüğü de gözlenmiştir. Elde edilen bulgular hedeflenen polimer yapısını göstermektedir (Ek A.9-16.).

Tablo 4.5.Ester polimerlerinin FTIR spektroskopisi verileri

Zr(SAE) ₂ PES	Cd(SAE) ₂ PES	Ti(SAE) ₂ PES	Mn(SAE) ₂ PES	[Fe(SAE) ₂]Cl PES	Co(SAE) ₂ PES	Ni(SAE) ₂ PES	Zn(SAE) ₂ PES	Ester Polimerler
3081,2-3020	3083,3-3015	3069,1-3012	3084,7-3002	3077,6-3005	3081,2-3045	3070-3003	3084,7-3010	v(arom.C=H)
2948,4-2869,4	2959,4-2878	2952,3-2874,5	2944,8-2873	2962,7-2883,7	2955,5-2873	2912-2873	2952-2876,6	v(alif.C-H)
1717,2	1681,7	1685,2	1720,8	1681,4	1720,8	1717,2	1720,8	v(C=O)
1659,8	1607,4	1611,0	1688,5	1606,0	1602,4	1685,0	1606,0	v(C=N)
1609-1351	1582-1416	1579-1419	1606-1351	1584-1419	1545-1347	1606-1437	1600-1440	v(C-CH)
1232,7	1200,3	1236,7	1232,7	1232,7	1232,7	1232,7	1297,3	v(C-O)
1300,9	1285,3	1296,0	1297,3	1293,7	1186,0	1286,5	1232,7	v(O-C=O)
1092,7	1062,3	1073,0	1074,8	1074,8	1024,5	1074,8	1189,6	v(C-N)

4.2.2. Polimerlerin UV-Vis karakterizasyonu

Difüze reflektans UV-Vis spektrumlarında 710 nm ile 200 nm arasında absorpsiyonun olduğu gözlenmiştir. Zr(SAE)₂, Mn(SAE)₂ ve [Fe(SAE)₂]Cl PES polimerlerinde 536 nm civarında ve altındaki organik kısımlara ait geçişlerin daha yoğun olduğu organik kısımlı bir polimer görüntüsü karakterize edilirken, bu durum Co(SAE)₂ PES polimerinde 692 nm civarındaki absorpsiyonun artması ile dengeli bir organik-inorganik içerikli polimer yapısına ulaşıldığı şeklinde yorumlanmıştır. Komplekslerin PES polimerlerinde organik ağırlıklı polimerlerin elde edildiği ve organik kısımlara ait reflektans değerlerinin 500-700 nm arasında daha keskin pikler ortaya çıkardığı tespit edilmiştir. Bu değer Co(SAE)₂ PES ve Cd(SAE)₂ PES polimerinde çok belirgin olarak ortaya çıkmıştır. Polimerlerde bulunan komplekse ait karakteristik L→M yük transfer bantları 324-216nm aralığında gözlenmiştir. Bu sonuçlara göre komplekse ait olan metal ligand geçişleri polimerin içinde kompleksin varlığını gösterdiği düşünülmüştür (Ek B.).

Tablo 4.6. Polimerlerin Uv-Vis spektrometre verileri $\lambda_{\max}(\text{Katı})/\text{nm}$ ($\log \epsilon$)

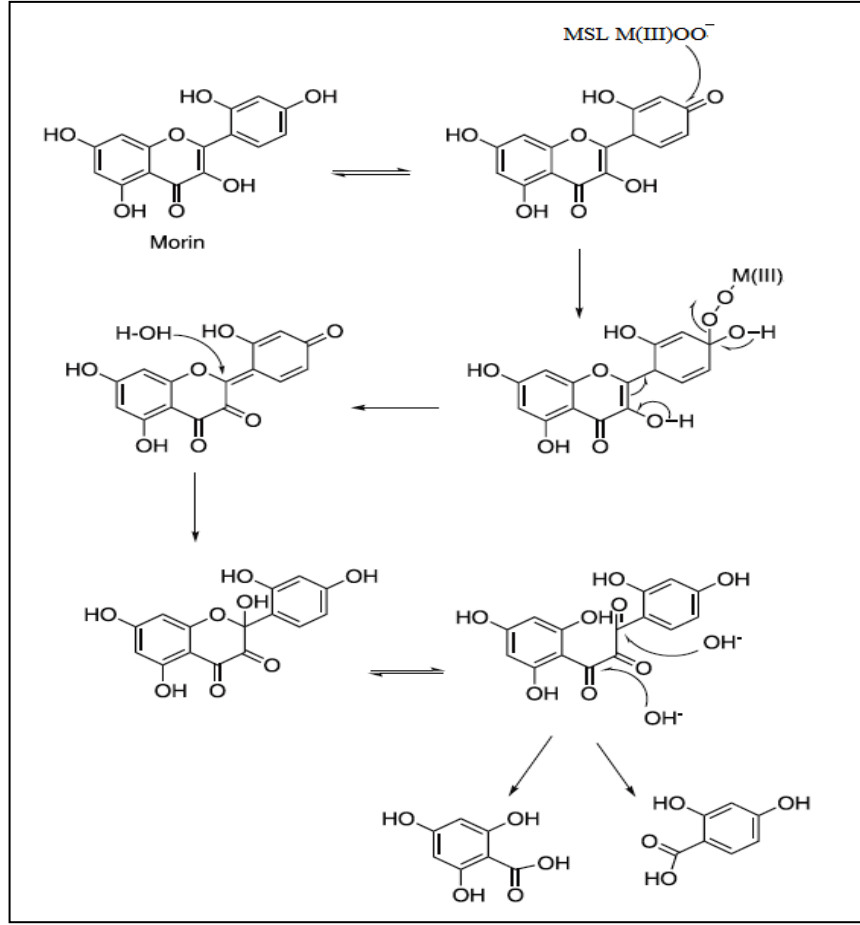
Zn(SAE) ₂ PES	Ni(SAE) ₂ PES	Co(SAE) ₂ PES	[Fe(SAE) ₂]Cl PES	Mn(SAE) ₂ PES	Ti(SAE) ₂ PES	Cd(SAE) ₂ PES	Zr(SAE) ₂ PES
328,6 (2.51)	357,7 (2.55)	692,0 (2.84)	505,9 (2.70)	536,4 (2.73)	365,0 (2.56)	693,3 (2.84)	526,3 (2.72)
293,6 (2.46)	308,4 (2.49)	665,8 (2.82)	370,4 (2.57)	476,9 (2.67)	354,2 (2.55)	467,7 (2.67)	335,5 (2.53)
274,7 (2.43)	302,1 (2.48)	627,7 (2.80)	324,0 (2.51)	370,5 (2.57)	297,1 (2.47)	412,4 (2.62)	296,9 (2.47)
248,7 (2.39)	294,9 (2.47)	303,4 (2.48)	302,8 (2.48)	358,4 (2.55)	237,0 (2.37)	356,9 (2.55)	277,8 (2.44)
-	-	295,3 (2.47)	235,5 (2.37)	332,1 (2.52)	227,0 (2.36)	295,8 (2.47)	253,1 (2.40)
-	-	216,0 (2.33)	219,0 (2.34)	231,0 (2.36)	-	225,7 (2.35)	-

4.3. Kompleks ve Polimerlerin Katalitik Ağartması

Ağartma işlemi, morin boyasının oksidasyonunu izlemek için online spektrofotometrik yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasında kullanılan bu yöntem, spektral değişikliklerin yerinde izlenmesi ve boya ağartma miktarının yüzde olarak belirlenmesidir. Deneyler bir erlende gerçekleştirilmiştir. Her bir deney için gerekli miktarda karbonat tampon çözeltisi (pH: 10.5) erlene eklenmiştir. Solüsyonların sıcaklığı programlanabilir su banyosu ile 25 °C'de tutuldu. Erlen manyetik karıştırıcıya yerleştirildi ve sırasıyla 80 µM morin, 10 µM katalizör, 10 mM hidrojen peroksit ilave edildi. Bir UV-Vis spektrofotometre içindeki çözelti karışımını erlen akış hücresine aktarmak için bir peristaltik pompa kullanıldı. Morinin tampon çözeltisi içindeki ilk absorbansı ölçüldü ve morin ağartması 411 nm'de absorbanstaki azalma olarak izlendi. Ağartma reaksiyonu H₂O₂ eklenerek başlatıldı. Katalizör eklendikten sonra erlen çözelti karışımının sürekli sirkülasyonu, erlen ile UV-Vis spektrofotometresi arasında bir peristaltik pompa ile sağlanmıştır. Yazılımın tarama-kinetik ölçüm programı, spektral değişikliklerin 5 dakikalık aralıklar için zamana göre izlenmesi amacıyla gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonunda belirlenen ağartma yüzdesi ve absorbans değişimi, zamanın fonksiyonu olarak grafiklendirildi. Boya ağartma miktarı, boyanın renk giderme yüzdesi olarak ifade edildi ve aşağıdaki denklem çıkartıldı. Yapılan çalışmalar ve araştırmalar sonucunda elde edilen bulgular doğrultusunda morin boyasının ağartma kinetiği Şekil 4.1'de ağartma prosesi olarak verilmiştir [71].

$$\% \text{ Ağartma} = [(A_0 - A_t) / A_0] \times 100$$

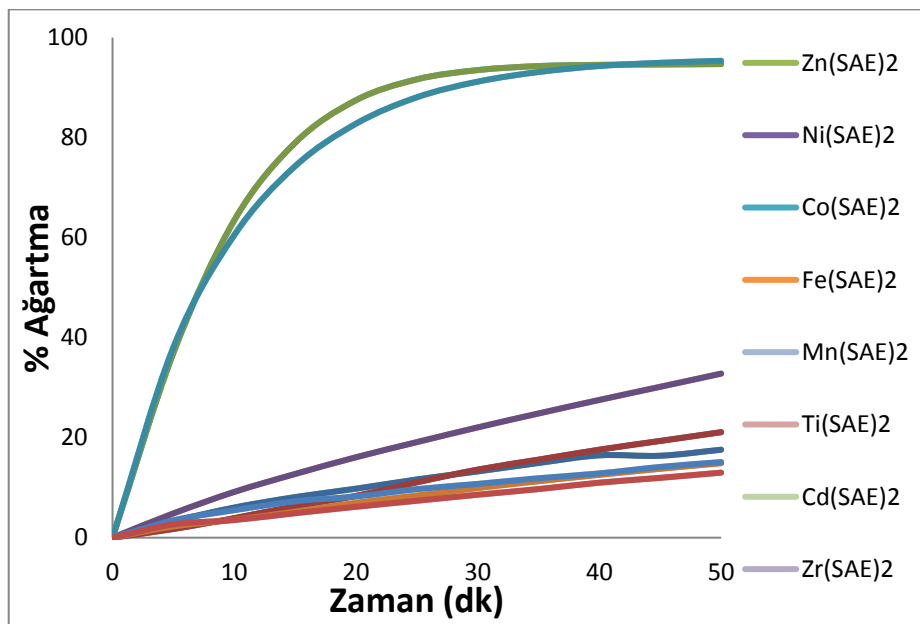
burada A_0 sıfırıncı dakikadaki morinin absorbansı ve A_t ise t zamanındaki ağartmadır.



Şekil 4.1. Morinin bozunma ürünleri

Sentezlenen komplekslerin tampon (pH: 10.5 ($Na_2CO_3/ NaHCO_3$)) ve çözeltisinde ağartma etkinlikleri incelenmiş ve morin boyasının renk giderim yüzdesi ile karşılaştırılmıştır. Bunun sonucunda morin boyasının 411 nm'deki en yüksek absorbansı baz alınarak kompleksin 411 nm'deki belirli dakikalar sonundaki en yüksek absorbans değerleri alınmıştır (Tablo 4.7.). Komplekslerin hesaplamalar sonucunda $Zn(SAE)_2$ kompleksinin tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %9,80 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %16,47 olarak hesaplanmıştır. $Ni(SAE)_2$ kompleksinin tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %8,36 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi 17,60 olarak hesaplanmıştır. $Co(SAE)_2$ kompleksinin tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %87,47 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %94,54

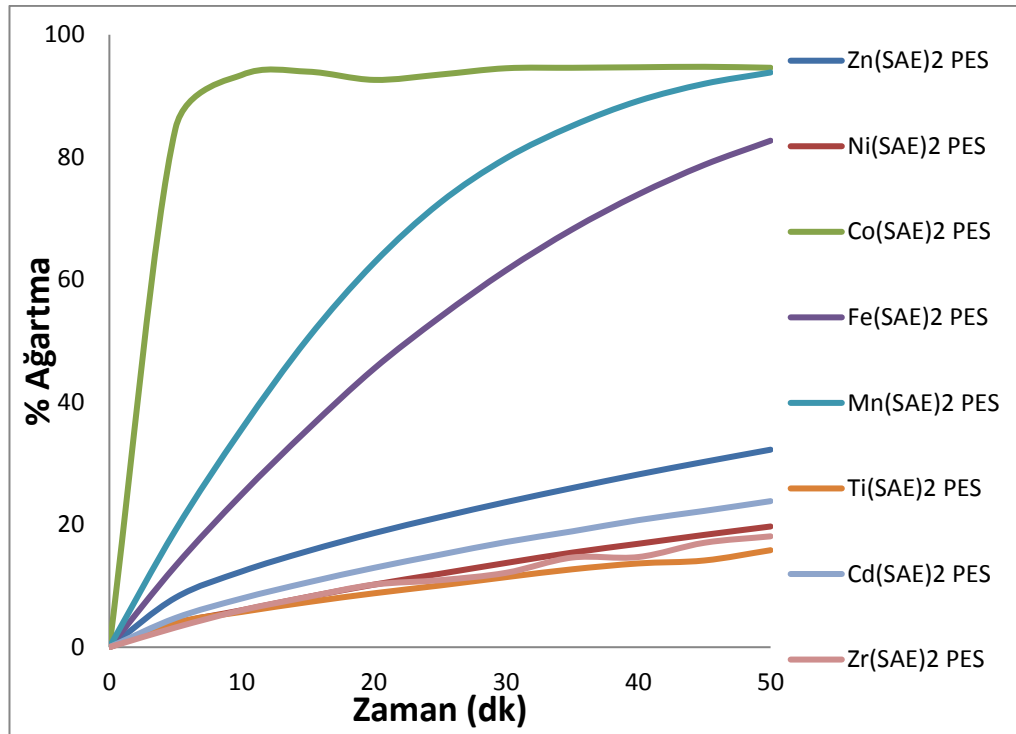
olarak hesaplanmıştır. $[\text{Fe}(\text{SAE})_2]\text{Cl}$ kompleksinin tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %16,1 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %27,55 olarak hesaplanmıştır. $\text{Mn}(\text{SAE})_2$ kompleksinin tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %82,77 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %94,31 olarak hesaplanmıştır. $\text{Ti}(\text{SAE})_2$ kompleksinin tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %6,97 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %12,58 olarak hesaplanmıştır. $\text{Cd}(\text{SAE})_2$ kompleksinin tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %8,25 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %12,85 olarak hesaplanmıştır. $\text{Zr}(\text{SAE})_2$ kompleksinin tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %6,18 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %11,00 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.2.).



Şekil 4.2. Komplekslerin ağartma deneylerinde morin boyasının UV-Vis Spektrumundaki değişimi

Morin boyasının 411 nm'deki en yüksek absorbanı baz alınarak polimerin 411 nm'deki belirli dakikalar sonundaki maksimum absorbanı değerleri alınmıştır ve polimerlerin hesaplamaları sonucunda $\text{Zn}(\text{SAE})_2$ PES polimerinin tampon

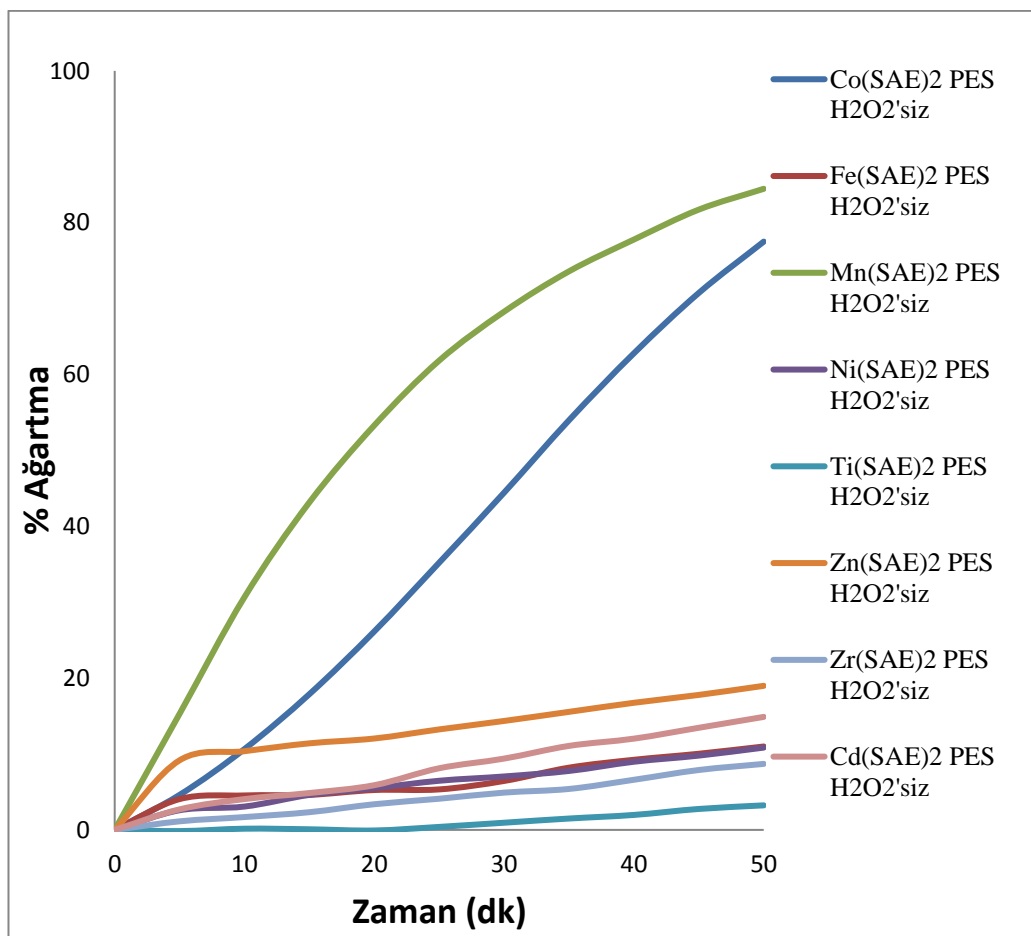
çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %18,62 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %28,21 olarak hesaplanmıştır. Ni(SAE)₂ PES polimerinin tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %10,22 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %16,89 olarak hesaplanmıştır. Co(SAE)₂ PES polimerinin tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %92,63 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %94,69 olarak hesaplanmıştır. [Fe(SAE)₂]Cl PES polimerinin tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %45,46 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %73,93 olarak hesaplanmıştır. Mn(SAE)₂ PES polimerinin tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %62,72 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %89,2 olarak hesaplanmıştır. Ti(SAE)₂ PES polimerinin tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %8,8 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %13,68 olarak hesaplanmıştır. Cd(SAE)₂ PES polimerinin tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %12,96 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %20,75 olarak hesaplanmıştır. Zr(SAE)₂ PES polimerinin tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %10,22 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının renk giderim yüzdesi %14,72 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.3.).



Şekil 4.3. Polimerlerin ağartma deneylerinde morin boyasının UV-Vis Spektrumundaki değişimi

Morin boyasının 411 nm'deki en yüksek absorbanı baz alınarak hazırlanan polimerler ağartma katalizörü olarak morin boyasının üzerine hidrojen peroksit ekmeden ölçümler tekrarlandı sonuçlar tekrar ele alındığında Zn(SAE)₂ PES polimerinin H₂O₂'siz tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %12,04 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %16,75 olarak hesaplanmıştır. Ni(SAE)₂ PES polimerinin H₂O₂'siz tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %5,50 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %8,98 olarak hesaplanmıştır. Co(SAE)₂ PES polimerinin H₂O₂'siz tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %26,15 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %62,80 olarak hesaplanmıştır. [Fe(SAE)₂]Cl PES polimerinin H₂O₂'siz tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %5,25 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %9,24 olarak hesaplanmıştır. Mn(SAE)₂ PES polimerinin H₂O₂'siz tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %53,30 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %77,80 olarak hesaplanmıştır. Ti(SAE)₂ PES polimerinin H₂O₂'siz

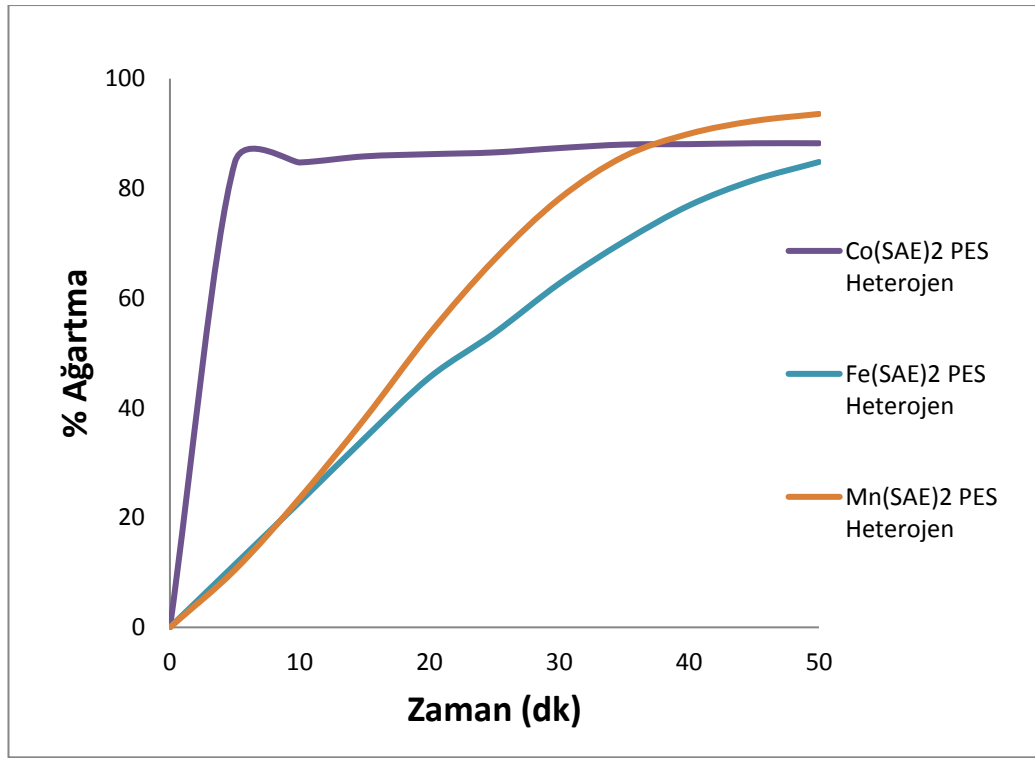
tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %0,08 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %2,0 olarak hesaplanmıştır. Cd(SAE)₂ PES polimerinin H₂O₂'siz tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %5,89 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %12,02 olarak hesaplanmıştır. Zr(SAE)₂ PES polimerinin H₂O₂'siz tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %3,38 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %6,60 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.4.).



Şekil 4.4. Polimerlerin H₂O₂'siz olarak ağartma deneylerinde morin boyasının UV-Vis Spektrumdaki değişimi

Morin boyasının 411 nm'deki en yüksek absorbanı baz alınarak hazırlanan polimerler katı heterojen ağartma katalizörü olarak morin boyasının üzerine hidrojen peroksit eklenerek ölçümler tekrarlandı Tablo 4.8'de sonuçlar tekrar ele alındığında Co(SAE)₂ PES heterojen polimerinin hidrojen peroksitli tampon çözeltisinde 20

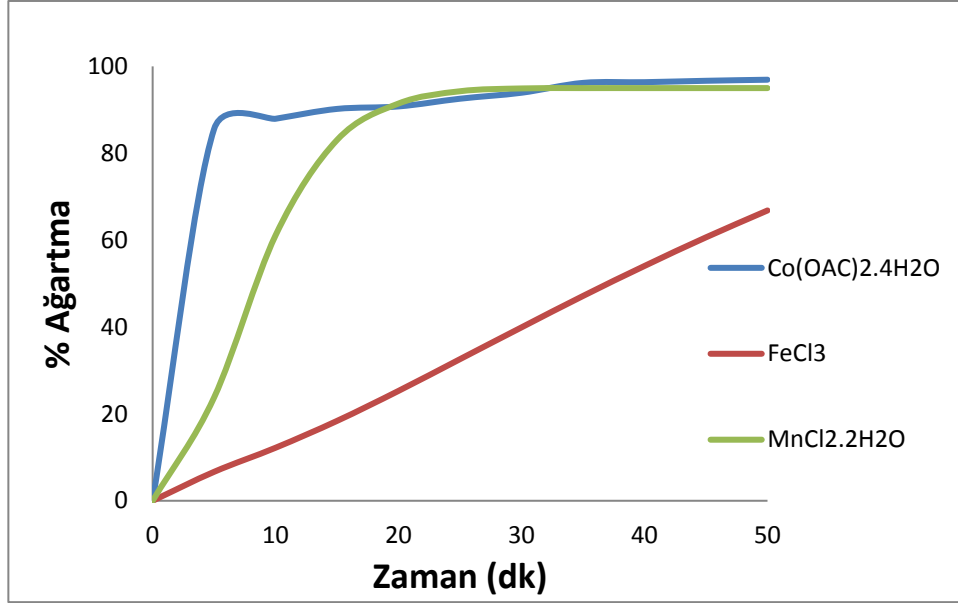
dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %86,55 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %88,0 olarak hesaplanmıştır. $[Fe(SAE)_2]Cl$ PES heterojen polimerinin hidrojen peroksitli tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %45,5 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %76,9 olarak hesaplanmıştır. $Mn(SAE)_2$ PES heterojen polimerinin hidrojen peroksitli tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %38,0 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %85,8 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.5.).



Şekil 4.5. Heterojen polimerlerin ağartma deneylerinde morin boyasının UV-Vis Spektrumundaki değişimi

Morin boyasının 411 nm'deki en yüksek absorbanası baz alınarak hazırlanan metal tuzları ağartma katalizörü olarak morin boyasının üzerine hidrojen peroksit eklenerek ölçümler tekrarlandı sonuçlar tekrar ele alındığında $Co(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ hidrojen peroksitli tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %80,21 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %86,93 olarak hesaplanmıştır. $FeCl_3$ hidrojen peroksitli tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %15,3 olarak hesaplanmıştır, 40

1 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %24,06 olarak hesaplanmıştır. $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ polimerinin hidrojen peroksitli tampon çözeltisinde 20 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %71,45 olarak hesaplanmıştır, 40 dakika sonunda morin boyasının ağartma yüzdesi %85,0 olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.6.).



Şekil 4.6. Metal tuzlarının ağartma deneylerinde morin boyasının UV-Vis Spektrumundaki değişimi

Sonuç olarak, hazırlanan kompleks ve polimer türevi katalizörleri yüksek ağartma aktivitesine sahiptir. Elde edilen sonuçlar gösteriyor ki Co^{+2} ve Mn^{+2} metalleri ile hazırlanan kompleks ve polimerlerin çok yüksek ağartma aktivitesine sahip olduğu gözlemlenmiştir. Fe^{+3} metali ile hazırlanmış polimerin kompleksine göre daha yüksek ağartma aktivitesine sahip olduğu tespit edilmiştir. Diğer kompleks ve polimerler ise deterjan sektöründe kullanılan ticari TAED ile karşılaştırıldığında daha etkili ağartma aktivitesine sahip olduğu belirlenmiştir. Hidrojen peroksit kullanılarak yapılan polimerlerin ağartma işlemleri hidrojen peroksit kullanılmadan yapılan ölçümlere göre yüksek ağartma özelliği gösterdiği belirlenmiştir. Elde edilen sonuçlar çok az miktarda uygun bir katalizör ilave edilmesinin, önemli ölçüde geliştirilmiş ağartma etkisine yol açtığını göstermiştir. Ek olarak böyle bir özel gelişme, yeni şelatlılardan ve ayrıca hidrojen peroksit aktivasyonunun farklı yaklaşımlarından kaynaklandığı düşünülmüştür. Bu katalizörlerin metalindeki

değişimin ayırt edici katalitik özelliklere ve kabul edilebilir aktiviteye yol açtığını gözlemlenmiştir.

Tablo 4.7. Polimer ve komplekslerin 20. ve 40.dk % ağartma verileri

Kompleks	%Ağartma (H ₂ O ₂ 'li)		Polimer	%Ağartma (H ₂ O ₂ 'li)		%Ağartma (H ₂ O ₂ 'siz)	
	20. dk	40. dk		20.dk	40.dk	20.dk	40. dk
Zn(SAE) ₂	%9,80	%16,47	Zn(SAE) ₂ PES	%18,62	%28,21	%12,04	%16,75
Ni(SAE) ₂	%8,36	%17,60	Ni(SAE) ₂ PES	%10,22	%16,89	%5,50	%8,98
Co(SAE) ₂	%87,47	%94,54	Co(SAE) ₂ PES	%92,63	%94,69	%26,15	%62,80
[Fe(SAE) ₂]Cl	%16,10	%27,55	[Fe(SAE) ₂]Cl PES	%45,45	%73,93	%5,25	%9,24
Mn(SAE) ₂	%82,77	%94,31	Mn(SAE) ₂ PES	%62,72	%89,20	%53,30	%77,80
Ti(SAE) ₂	%6,97	%12,58	Ti(SAE) ₂ PES	%8,80	%13,68	%0,08	%2,0
Cd(SAE) ₂	%5,89	%12,02	Cd(SAE) ₂ PES	%12,96	%20,75	%5,89	%12,02
Zr(SAE) ₂	%3,38	%6,60	Zr(SAE) ₂ PES	%10,22	%14,72	%3,38	%6,60

Tablo 4.8. Metal tuzları ve heterojen polimerlerin 20. ve 40.dk % ağartma verileri

Metal Tuzları	%Ağartma (H ₂ O ₂ 'li)		Polimer	%Ağartma (H ₂ O ₂ 'li)	
	20. dk	40. dk		20.dk	40.dk
Co(OAc) ₂ .4H ₂ O	%80,21	%86,93	Co(SAE) ₂ PES Heterojen	%86,55	%88,0
FeCl ₃	%15,30	%24,06	[Fe(SAE) ₂]Cl PES Heterojen	%45,5	%76,9
MnCl ₂ .2H ₂ O	%71,45	%85	Mn(SAE) ₂ PES Heterojen	%38,0	%85,8

BÖLÜM 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada; salisilaldehit ve 2-aminoetanol çeşitli metal tuzları ile template yöntem kullanılarak Schiff baz kompleksleri sentezlenmiştir. Sentezlenen komplekslerin sahip oldukları hidroksil fonksiyonel grupları kullanılarak polietilen glikol yanında bir dikarboksilik asit tuzu olan izoftaloil klorür ile kondezasyon mekanizmasıyla polimerizasyonuna tabii tutulmuştur. Elde edilen kompleks ve kopolimerlerin karakterizasyonu spektroskopik yöntemler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ayrıca polimer içerisinde bulunan komplekslerin varlığı ICP yöntemi ile analiz edilerek kopolimer içeriğinde bulunan kompleks miktarının tespiti de gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar, kopolimer içeriğinde %8,9'dan %20,01'a kadar değişik oranlarda kompleks molekülüne karşılık gelecek şekilde kompleks içerdiği anlaşılmıştır.

Sentezlenen bu yeni kompleks ve kopolimerlerin farklı metal iyonları ile katalitik özelliklerinin değişimi araştırılarak oksidatif ağartma kapasiteleri incelenmiştir. Bu amaçla yapılan çalışmalarda endüstriyel boyalar için önemli bir örnek olarak kullanılan morin boyasının giderimi üzerinde durulmuştur. Sentezlenen komplekslerin ve kopolimerlerin homojen katalitik kapasiteleri incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre Mn ve Co merkez atomuna sahip olan Schiff baz komplekslerinin 40. dakikada bazik tampon çözeltide morinin sırasıyla %94,31 ve %94,54 oranında renk giderimi gerçekleştirdiği tespit edilmiştir. Sentezlenen kopolimerlerin homojen katalitik performansları incelendiğinde ise en iyi sonuçlar benzer şekilde Co ve Mn atomu içeren kopolimerlerde gözlenmiştir. Ancak dikkate değer bir farklılık Fe içeren kompleks ve kopolimer moleküllerinde görülmüştür. Elde edilen sonuçlara göre; Fe içeren kompleks 40. dakikada %27,55 ağartma performansı gösterirken polimer halinde %73,93 olarak tespit edilmiştir.

Kompleks ve kopolimerlerin homojen katalitik özelliklerinden elde edilen sonuçlara göre en iyi sonucun elde edildiği Mn, Co ve Fe içeren kopolimerlerin heterojen katalizör olarak kullanımı için sulu ortamdaki performansları incelenmiştir. Mn ve Fe içeren polimerlerin heterojen katalitik aktivitesi nispeten artarak 40. dakikada sırasıyla %89,95 ve %76,90 olarak bulunmuştur. Aynı koşullarda Co içeren kopolimer ise kompleks formuna ve homojen uygulamaya göre nispeten bir düşme meydana gelerek 40. dakikada %88,07 oranında ağartma performansı gösterdiği tespit edilmiştir.

Çalışma sonuçları Mn, Co ve Fe içeren Schiff bazı komplekslerinin ve bu komplekslerden elde edilecek olan polimerik yapıların oksidatif ağartma için bir katalizör olarak kullanılabileceğini ortaya koymuştur. Bu sonuçlar ışığında endüstriyel ve çevresel anlamda son derece önem arz eden ağartma proseslerinde kullanımı konusunda farklı boyar maddeler ve farklı proseslerde optimizasyon çalışmalarının yapılması bu çalışmanın devamı olarak önerilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Raman, N., Muthuraj, V., Ravichandran, S. and Kulandaisamy, A., Synthesis, characterisation and electrochemical behaviour of Cu(II), Co(II), Ni(II) and Zn(II) complexes derived from acetylacetone and p-anisidine and their antimicrobial activity, Proc. Indian Academia. Sci, 115-161, 2003.
- [2] Ölmez, H., Yılmaz V.T., Anorganik Kimya Temel Kavramlar, Furkan Kitapevi, İstanbul, 285-370, 1998.
- [3] Patai S., Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, pp. 238-47, Wiley, New York, 1970.
- [4] Laurent, Gerhard, C.R., Trav. Chim.,117-114, 1850.
- [5] Dubay, S.D., Singh, K. ve Tandon, J.P., Synthesis Reactions Inorganic Met. Org. Chem., 23, 1251, 1993.
- [6] Beyler, H., Lehrbuch der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, 18. Auflage, 16-17, Stuttgart, 1980.
- [7] Atakol, O., “O,O’-dihidroksi Schiff Bazlarının Geçiş Elementleri Katyonlarıyla Verdiği Komplekslerin İncelenmesi”, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 1986.
- [8] Fessenden, J.S., Logue, M.W., Fessenden R.J. (Çev. Uyar, T.), Organik Kimya, Güneş Kitabevi, pp. 563-564, 2007.
- [9] Pratt, E.F., Kamlet, M.J., Reaction Rates by Distillation. IX. The Condensation of Anilines with Benzaldehydes. J. Org. Chem., 26(10), 4029, 1961.
- [10] Wade, L.G., Organic Chemistry, Wiley, New York, s.818-819, 1999.
- [11] Solomons, T.W., ve Fryhle, C.B., Organik Kimya, Literatür Yayıncılık, İstanbul, s., 2002.
- [12] Baran T., “Heterosiklik ve Amino asit Türevi İki Yeni Schiff Bazı Ligandı ve Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi, Rize, 2009.

- [13] Walther, D., Ruben, M., Rau, S., Carbon Dioxide and Metal Centres: from Reaction Inspired by Nature to Reaction in Compressed Carbon Dioxide as Solvent. *Coordination Chemistry Reviews*, 182:67-100, 1999.
- [14]. Boğa G., “Flor İçeren Salen Tipi Ligand ve Metal Kompleks Sentezleri, Katalizör Olarak Kullanımının Araştırılması” Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2006.
- [15] Fessenden, R.J., Fessenden, J.S., Amonyak ve Birincil Aminlerle Tepkimesi (T. UYAR editör). *Organik Kimya*, Güneş Kitapevi, 4. Baskı, Feryal Matbaacılık, Ankara, s.610-629, 1990.
- [16] Solomons, G., Fryhle, C., (Çev. Okay, G. ve Yıldır, Y.), *Organik Kimya*, Literatür Yayıncılık, (7.Baskı), pp. 738-739, 2007.
- [17] Tuna M., “Poli Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Hazırlanması, karakterizasyonu ve Polimerleşebilme Özelliklerinin Araştırılması”, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Sakarya, 2011.
- [18] Räsänen, M., Schiff Base Complexes and Their Assemblies an Surface. Academic Dissertation. University of Helsinki, 2005.
- [19] Cort A. D., Pasquini C., Schiaffino L., *Supramolecular Chemistry*, January–March 19(1–2),79, 2007.
- [20] Billman, J. H., Tai, K.M. J., *Org. Chem.*, 23(4), 535, 1958.
- [21] Yardan A., “Çok Dişli Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metalleri (M= Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ ve Cu²⁺) ile Yaptığı Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması, Yapılarının Aydınlatılması ve Termal Davranışlarının İncelenmesi”, Doktora Tezi, Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir, 2010.
- [22] Kurtaran, R., “Azit Anyonu Yardımı ile Çok Çekirdekli Koordinasyon Bileşiklerinin Hazırlanması ve Analitik Amaçla Kullanılabilirliklerinin Araştırılması”, Doktora Tezi., Ankara Üniversitesi, 2002.
- [23] Durmuş, S., “Hetero trinükleer geçiş metalleri komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının incelenmesi”, Doktora Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara, 2001.
- [24] Aksu, M., “Çinko(II), kadmiyum(II) ve cıva(II) iyonları ile Schiff bazları arasında mono, di ve trinükleer komplekslerin hazırlanması ve analitik amaçla kullanılabilirliklerinin araştırılması” Doktora Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü Ankara, 2001.

- [25] Dede B., “Çok Dişli Dioksimler ve Bunların Bazı Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” Doktora Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, 2007.
- [26] Öztürk, N.S., Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, İ.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, İstanbul, 1998.
- [27] Gerngros, O., Olcay, A., *Chemische Berichte.*, 96(10), 2550, 1963.
- [28] Miessler, G. L. Va Terr, D.A., *İnorganik Kimya*, Çev. ED. Nurcan Karacan, Perihan Güngör, Palme Yayıncılık, Adana, 2002.
- [29] Allan, J.R., Gardner, A.R., Mecloy, B., Smith W.E., *Acta*, 208, 125, 1992.
- [30] McMurry, J., *Organic Chemistry*, 1988.
- [31] Salman, S.R., Shawkat, S.H., Al-Obaidi, G.M., *Can. J. Anal. Sci. Spectrosc.*, 35 (2), 25, 1990.
- [32] Costmagna, J., Vargas, J., Latorre, A., Mena, G., *Coordination Chemistry Reviews*, 119:67-88, 1992
- [33] Erk, B., Baran, Y., Kinetics of Complexation of the Schiff Base (DMAPS) with Copper (II) and Silver (II) in Methanol. *Chimica Acta Turcica*, 18, 1990.
- [34] Kale C., “ON Tipindeki Schiff Bazlarının Susuz Çözücülerde Bazı Elektrokimyasal Davranışlarının İncelenmesi”, Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi, 2004.
- [35] Nath, M., Yadav, R., Synthesis, Spectral and Thermal Studies of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) and Zn(II) Complexes of Schiff Bases Derived from o-Aminobenzyl Alcohol. *Synt. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 25(9), 1529-1547, 1995.
- [36] Yüksel, M., Bekaroglu, Ö., *Synt. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 12(7), 911, 1982.
- [37] Cariou, R., Gibson, V. C., Tomov, A. K., White, A.J.P., *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, 703, 2009.
- [38] Kurtaran, R., Yıldırım, L. T., Azaz, A. D., Namlı, H., Atakol, O., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 99, 1937, 2005.
- [39] Ding, L., Wang, F., Chen, L., Zhang, H., Zhao, Y., *Tetrahedron: Asymmetry*, 19, 2653, 2008.

- [40] Altunbaş H., “NNN Tipli Ligandlar ve Rutenyum Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Katalitik Uygulamalarının Araştırılması”, Yüksek Lisans Tezi K.S.İ. Fen Bilimleri Enstitüsü Kahramanmaraş, 2015.
- [41] Scovill J. P., Klayman, D., Franchino, F., J. Med. Chem. 25,1261, 1982.
- [42] Zhu, D. ve Van Ooij, W. J., Progress In Inorganic Coatings, 49, 42-53, 2004.
- [43] Başoğlu, A., Parlayan, S., Ocak, M., Alp, H., Kantekin, H., Ozdemir, M., Ocak, U., Complexation of metal ions with the novel 2-hydroxy-1-naphthaldehyde derived diimine Schiff base carrying a macrobicyclic moiety with N₂O₂S₂ mixed donor in acetonitrile-dichloromethane, Polyhedron, 28, 1115-1120, 2009.
- [44] Joshi, H., Kamounah, F.S., Goojer, C., van der Zwan, G., Antonov, L., Excited State Intra Molecular Proton Transfer in Some Tautomeric Azo Dyes and Schiff Bases Containing and intra molecular Hydrogen Bond, Journal of Photochemistry and Photobiology, 152, 183-191, 2002.
- [45] Hökelek, T., Bilge, S., Demiriz, Ş., Özgüç, B. ve Kılıç, Z., Acta Ctyst., C 60, 803, 2004.
- [46] Işıklan, M., 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Primer Aminlerle Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Kırıkkale Üniversitesi, Yüksek Lisans Tezi, Kırıkkale, 1997.
- [47] Boğa G., “Flor İçeren Salen Tipi Ligand ve Metal Kompleks Sentezleri, Katalizör Olarak Kullanımının Araştırılması” Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2006.
- [48] Freedman, H. H., J. Am. Chem. Soc.,83, 2900-2905, 1961.
- [49] Çelikkalek Ş., “s-Triazin Merkezli Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi” Yüksek Lisans Tezi, Selçuk Üniversitesi, Konya, 2011.
- [50] Erdik, E., Organik kimyada spektroskopik yöntemler, 4, Gazi Kitabevi, Ankara, Türkiye, 2007.
- [51] Karaoğlu K., “Bis-N₂O₂ Donor Düzenlenmesi İçeren İki Yeni Makrosiklik Schiff Bazı Ligandı ve Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu”, Yüksek Lisans Tezi, Rize Üniversitesi. Fen Bilimleri Enstitüsü, Rize, 2009.
- [52] Balcı M., Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, İkinci basım, ODTÜ Yayıncılık, 2004.
- [53] Di Bela S., Fragala I., Syntetic metals, 115, 191-196, 2000.

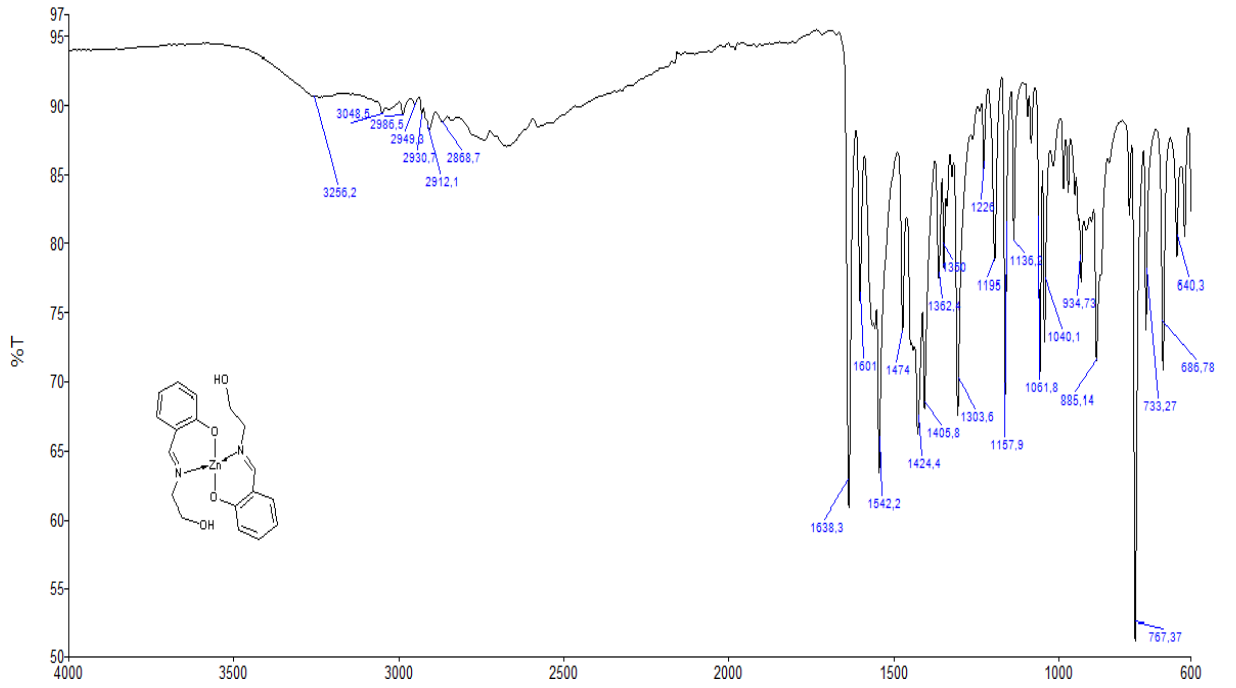
- [54] Kogan, V.A., Lukov, V.V., Popov, L.D., Tupolova, Yu.P., Kaimakan, E.B., Knyazeva, T.V., Maevskii, O.V., Transition Metal Complexes Based on 2,4-Dihydroxyisophthalic Anhydride and Its Functionalized Derivative. Russian Journal of General Chemistry. 2008-2009; 78(10), 1934.
- [55] Yamada, S., Kuge, Y. Yamanouchi, K., Inorg. Chim. Acta, 1, 139, 1967.
- [56] Thaker, B.T., Purnima, B.T., Revue Roumanie De Chimie ,31,5, 529-532, 1986.
- [57] Ganeshpure, P.A., Satish, S. ve Sivaram, S., Alkene epoxidation with iodosylbenzene catalysed by polymeric schiff base chelates. Journal of Molecular Catalysis, 50(1): L1-L5, 1989.
- [58] Khandar, A. A., Nejadi, K. Polyhedron, 19, 607, 2000.
- [59] Sönmez, M., Levent, A., Şekerci M., Synthesis and Characterization of Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn(II) Complexes of a Schiff Base Derived from 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-¹Hpyrimidine-2-one and 3-Hydroxysalicylaldehyde Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal Organic Chemistry, Vol. 33, No. 10, pp. 1747–1761, 2003.
- [60] Niasarı, M.S., Salemi, P. and DAVAR, F., Oxidation of cyclohexene with tertbutylhydroperoxide and hydrogen peroxide by Cu(II), Ni(II), Co(II) and Mn(II) complexes of N,N'-bis-(α -methylsalicylidene)-2,2-dimethylpropane-1,3-diamine, supported on alumina. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 238, 215-222, 2005.
- [61] Ünal, S., Lin, Q., Mourey, H.T., Long, T.E., Tailoring the Degree of Branching: Preparation of Poly(ether esters) via Copolymerization of Poly(ethylene glycol) Oligomers (A2) and 1,3,5-Benzenetricarbonyl Trichloride (B3). Macromolecules, 38, 3246-3254, 2005.
- [62] Lu, X., Xia, Q., Zhan, H., Yuan, H., Ye, C., Su, K., Xu, G., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 250, 62-69, 2006.
- [63] Erdemir, S., Schiff Bazı ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2007.
- [64] İspir, E., The synthesis, characterization, elektrochemical character, catalytic and antimicrobial activity of novel, azo containing Schiff bases and their metal complexes. Dyes and Pigments, 82: 13-19, 2009.

- [65] Güngör, E., Çelen, S., Azaz, D., Kara, H., Two tridentate Schiff base ligands and their mononuclear cobalt (III) complexes synthesis, characterization, antibacterial and antifungal activities. *Spectrochimica Acta Part A* 94, 216–221, 2012.
- [66] Anitha, C., Sheela, C.D., Tharmaraj, P., Shanmugakala, R., Studies on Synthesis and Spectral Characterization of Some Transition Metal Complexes of Azo-Azomethine Derivative of Diaminomaleonitrile. *International Journal of Organic Chemistry*. (10), 2013.
- [67] Zabierowski, P., Szklarzewicz, J., Kurpiewska, K., Lewiński, K., Nitek, W., Assemblies of substituted salicylidene-2-ethanolamine copper(II) complexes From square planar monomeric to octahedral polymeric halogen analogues. *Polyhedron*, 49 (1), 74-83, 2013.
- [68] Kanetaka, Y., Yamazaki, S., Kimura, K., Preparation of Poly(ether ketone)s Derived from 2,5-Furandicarboxylic Acid by Polymerization in Ionic Liquid *Macromolecules* 49, 1252–1258, 2016.
- [69] Şenol, D., Kaya, İ., Synthesis and characterization of azomethine polymers containing ether and ester groups. *Journal of Saudi Chemical Society*, 21, 505–516, 2017.
- [70] Choudhary, U., Mir, A.A., Emrick, T., Soluble, Allyl-Functionalized Deoxybenzoin Polymers. *Macromolecules*, 50, 3772–3778, 2017.
- [71] Pınar Sen, Dilek Kara Simsek and S. Zeki Yildiz. 2015. Functional zinc(II) phthalocyanines bearing Schiff base complexes as oxidation catalysts for bleaching systems. *Applied Organometallic Chemistry*, 29, 509–516.

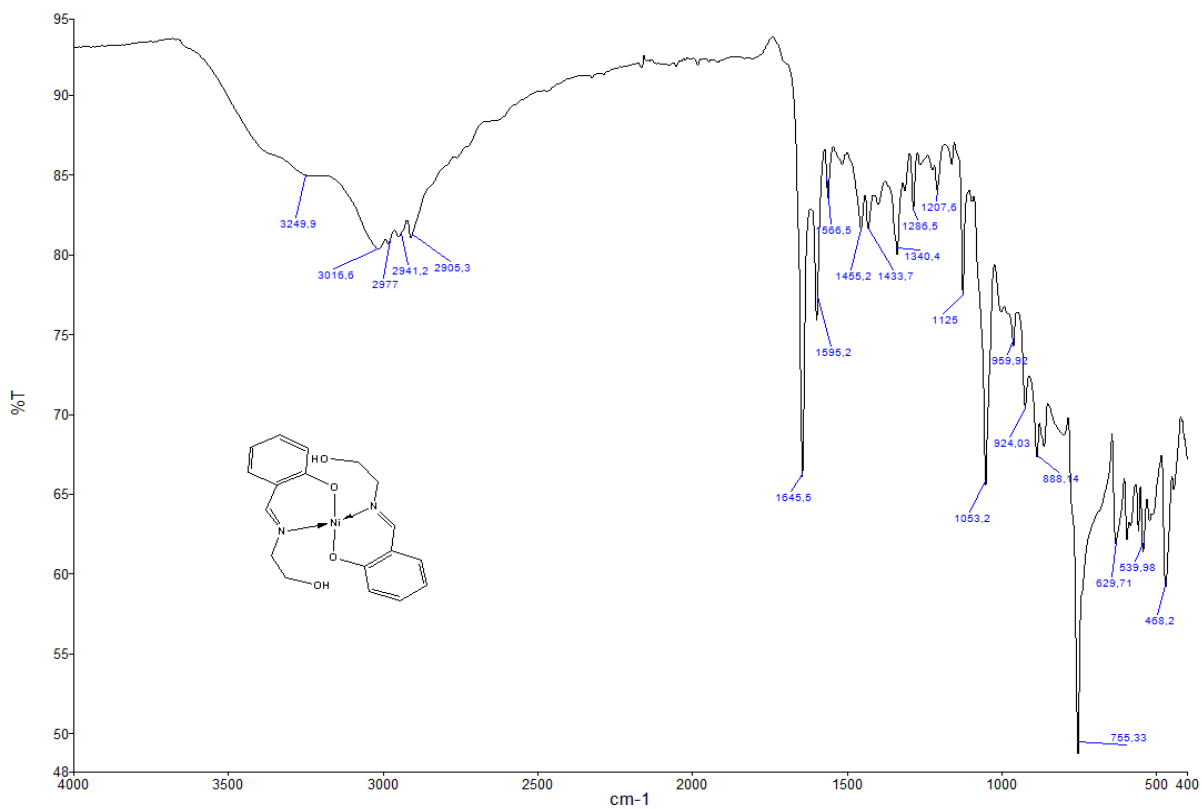
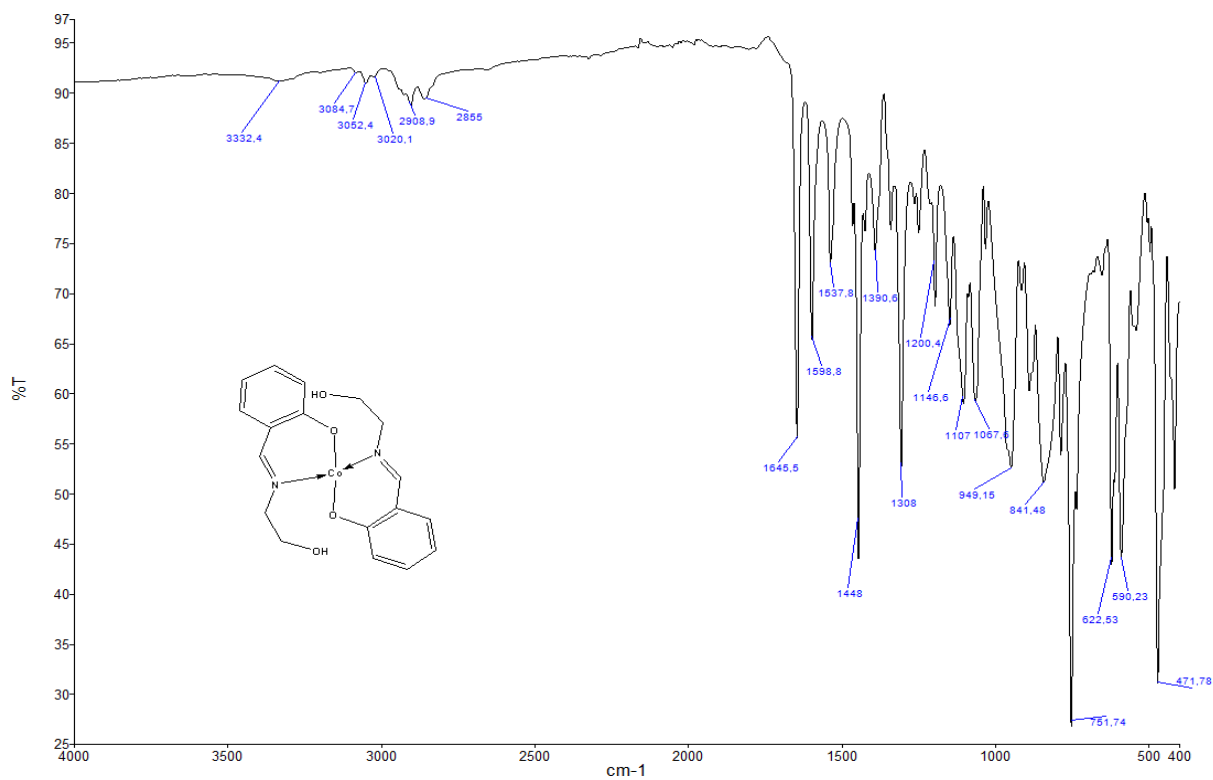
EKLER

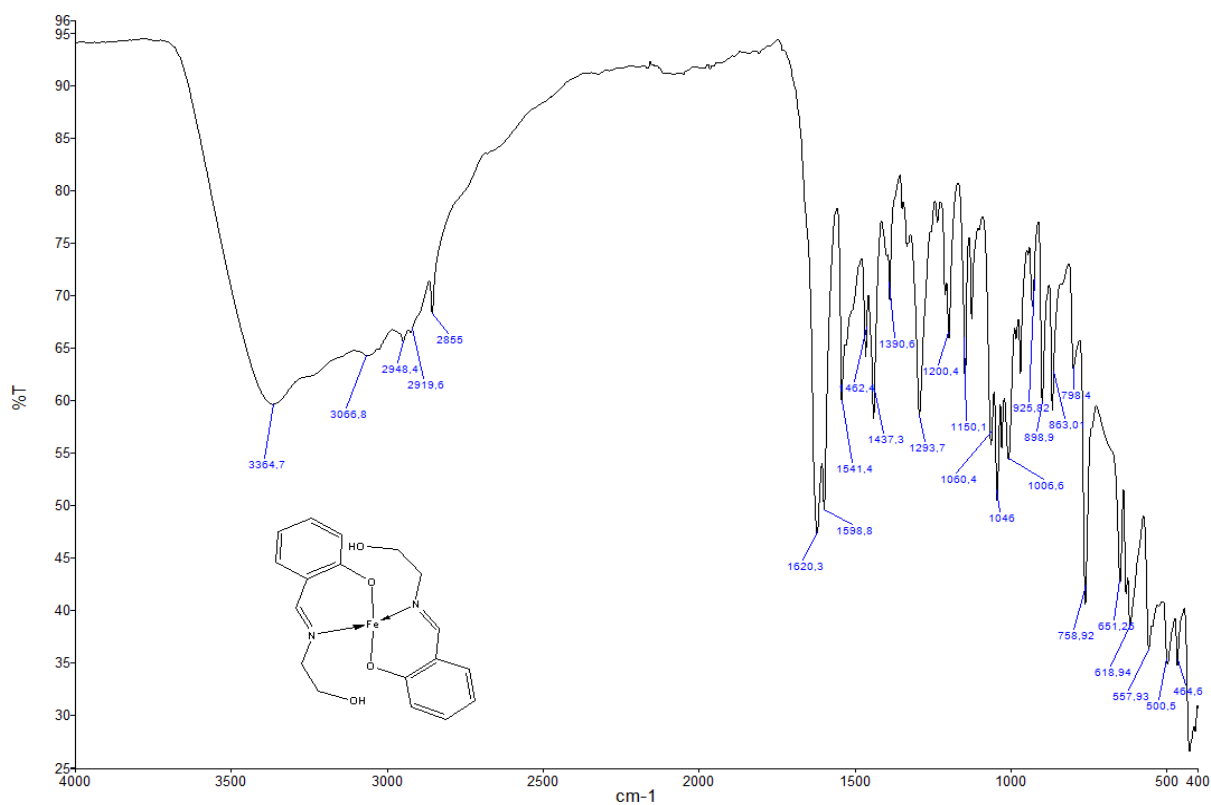
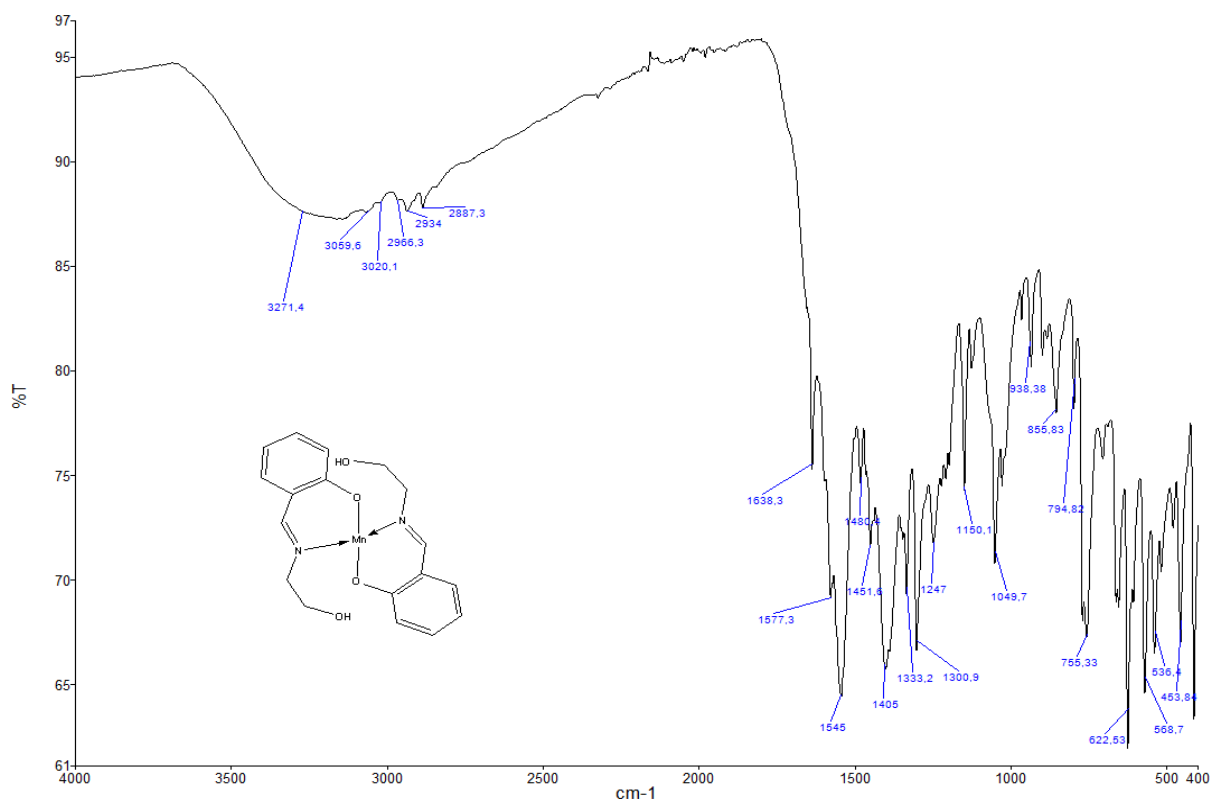
EK A: Ligantların, komplekslerin ve bu komplekslerle hazırlanan polimerlerin

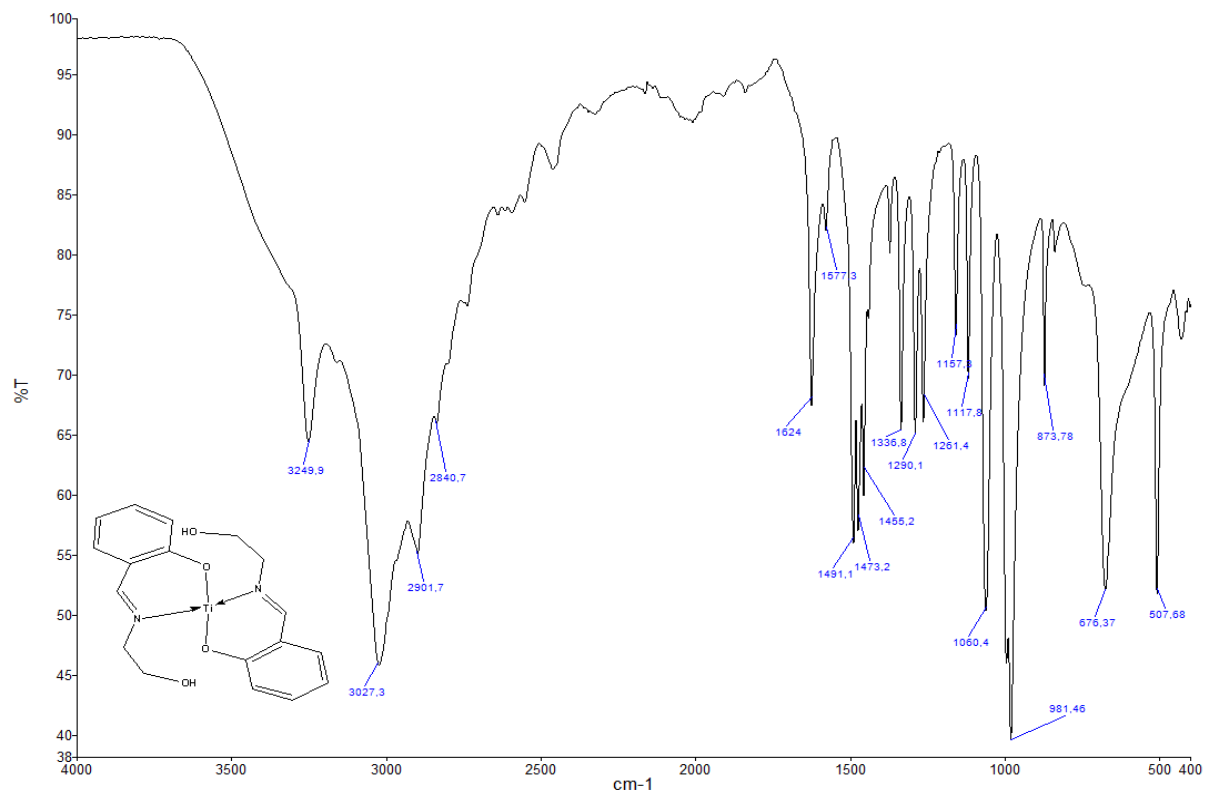
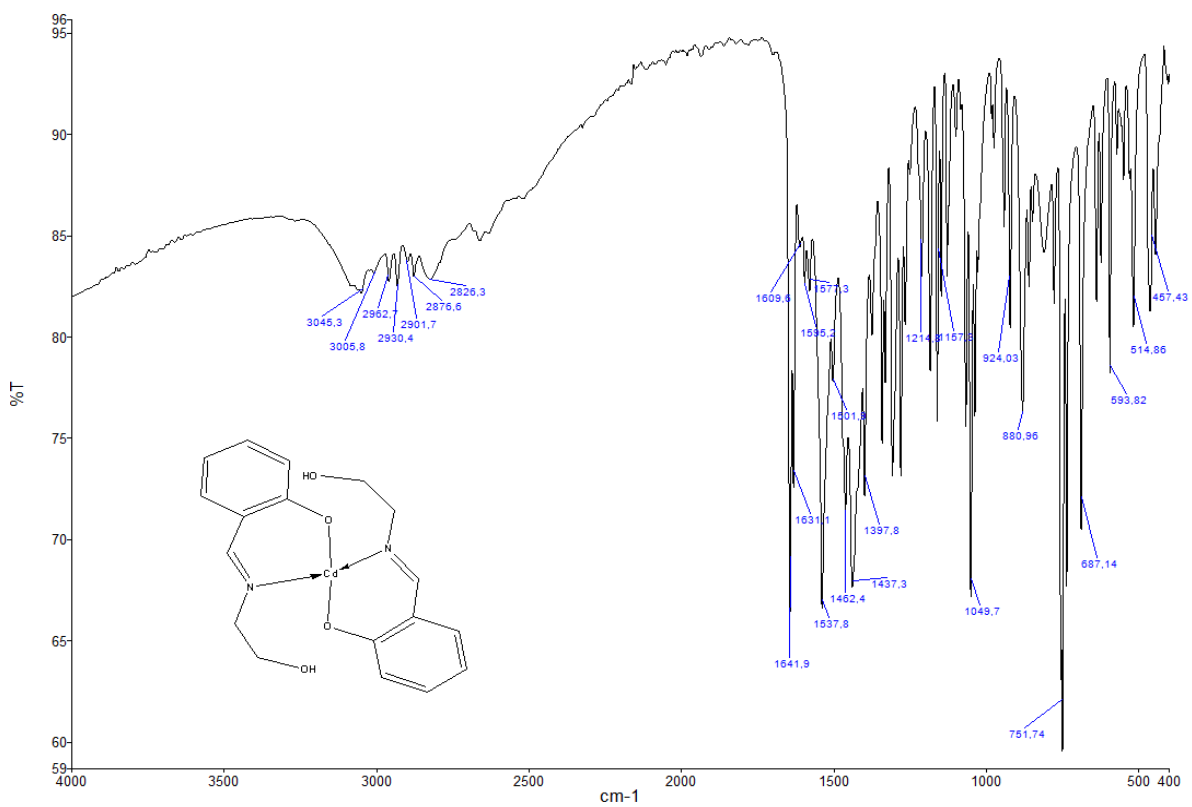
FTIR Spektrumları

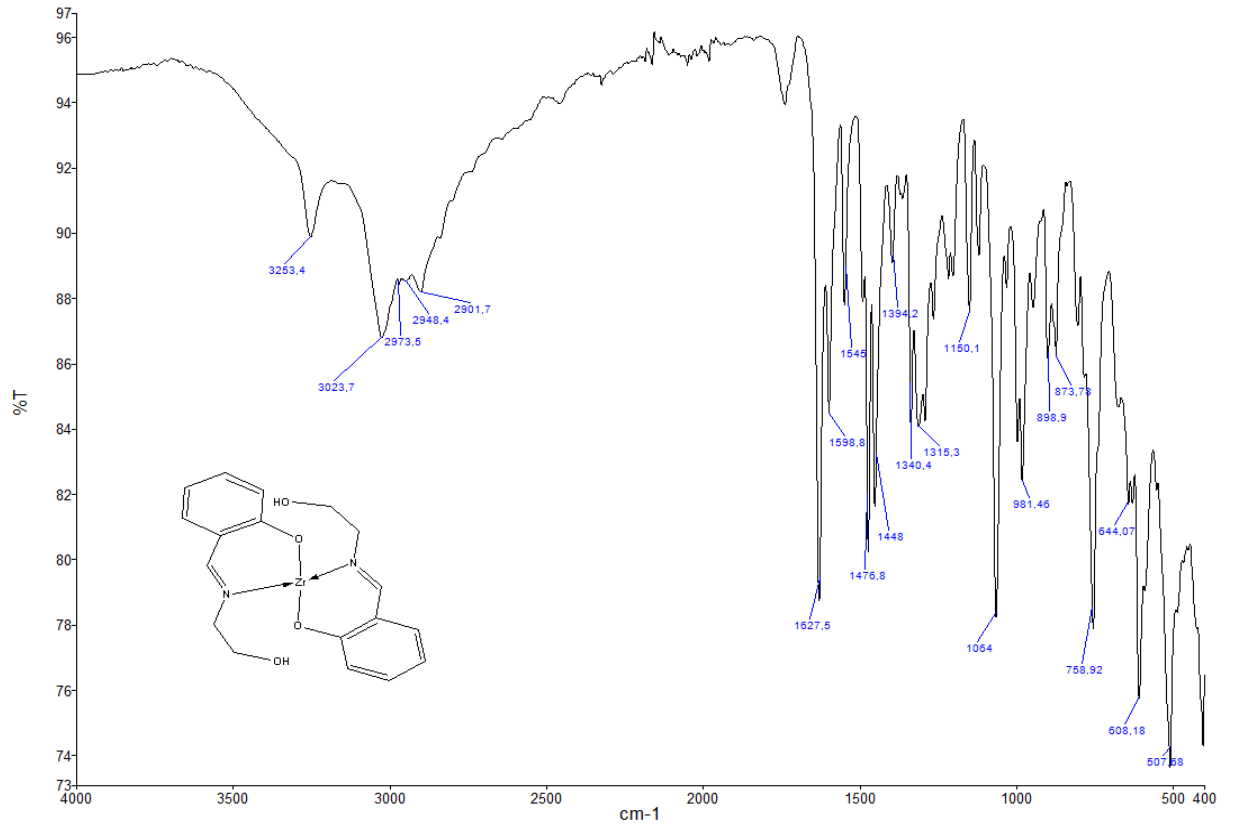
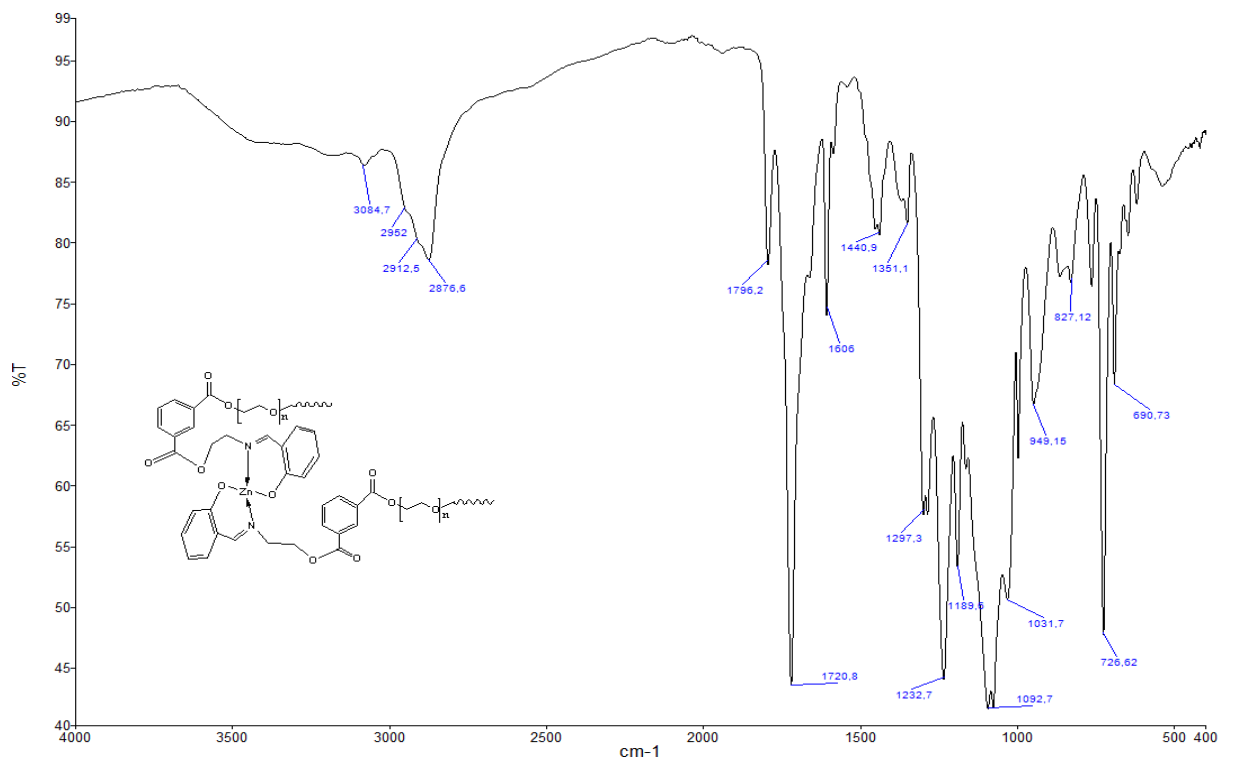


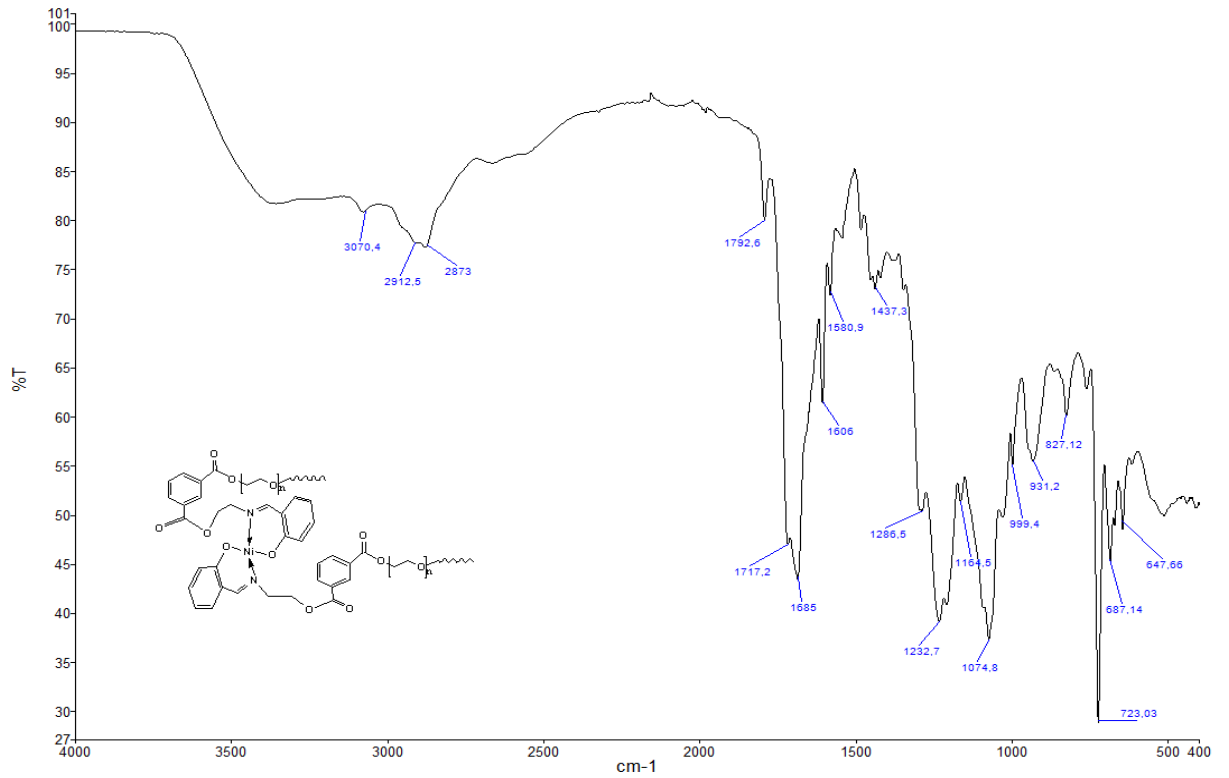
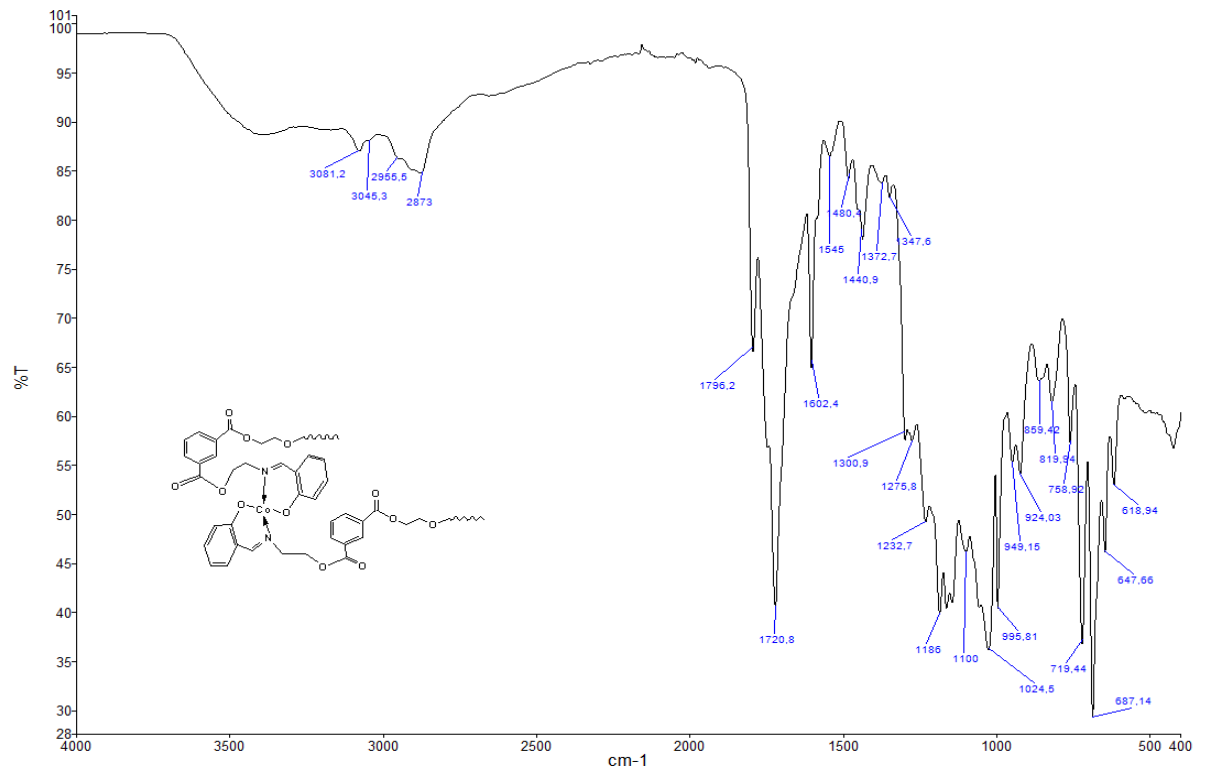
EK A.1. Zn(SAE)₂ FT-IR spektrumu

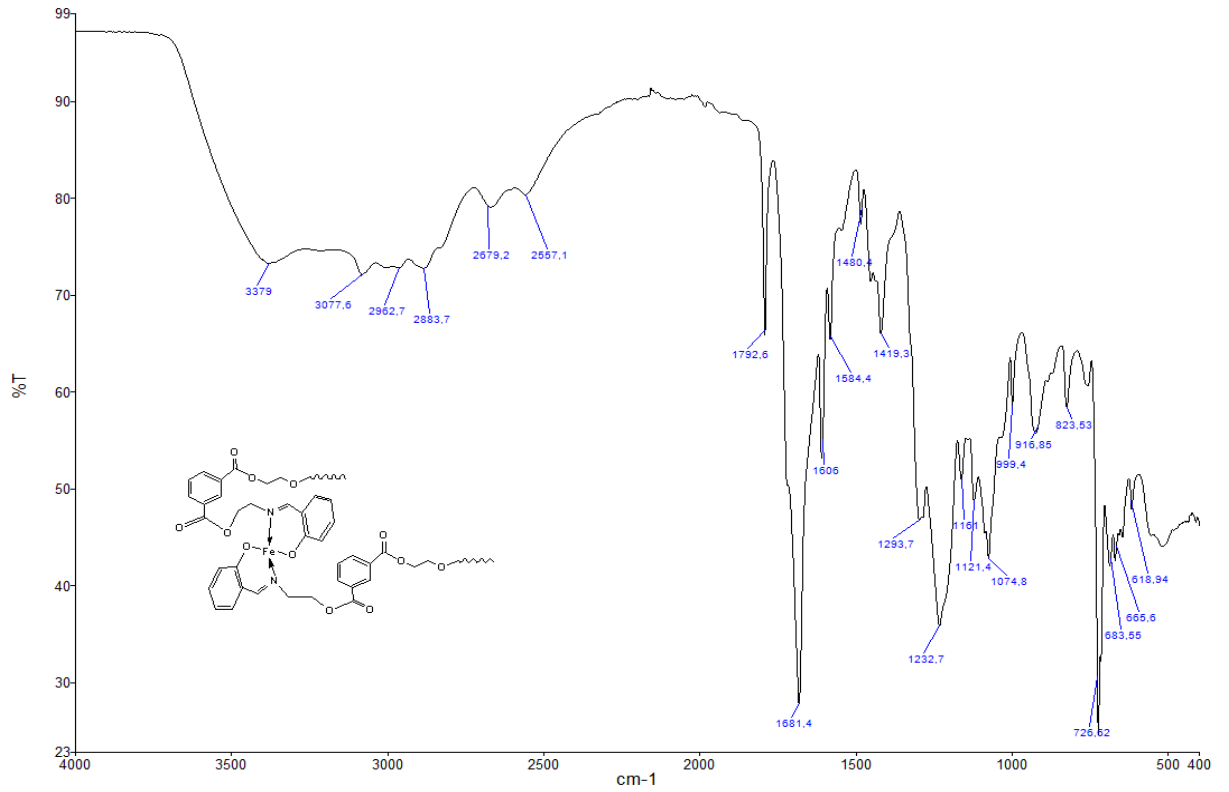
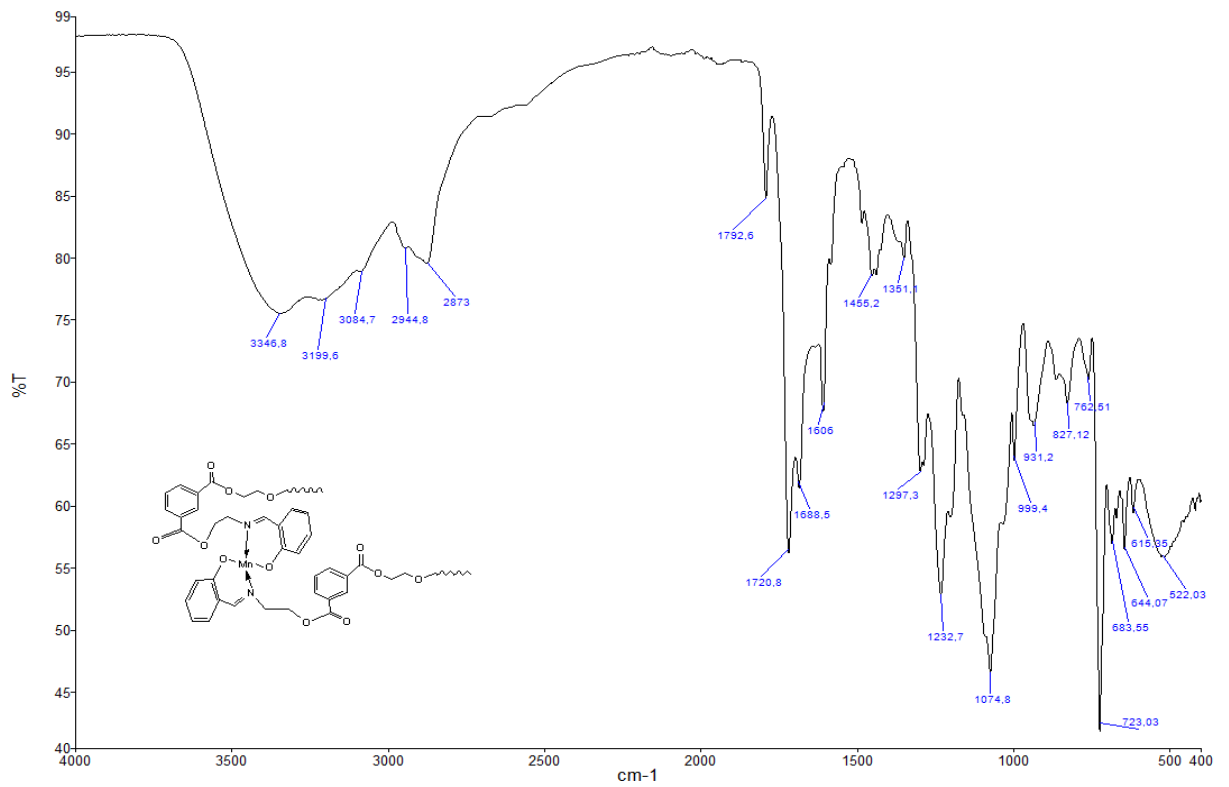
EK A.2. Ni(SAE)₂ FT-IR spektrumuEK A.3. Co(SAE)₂ FT-IR spektrumu

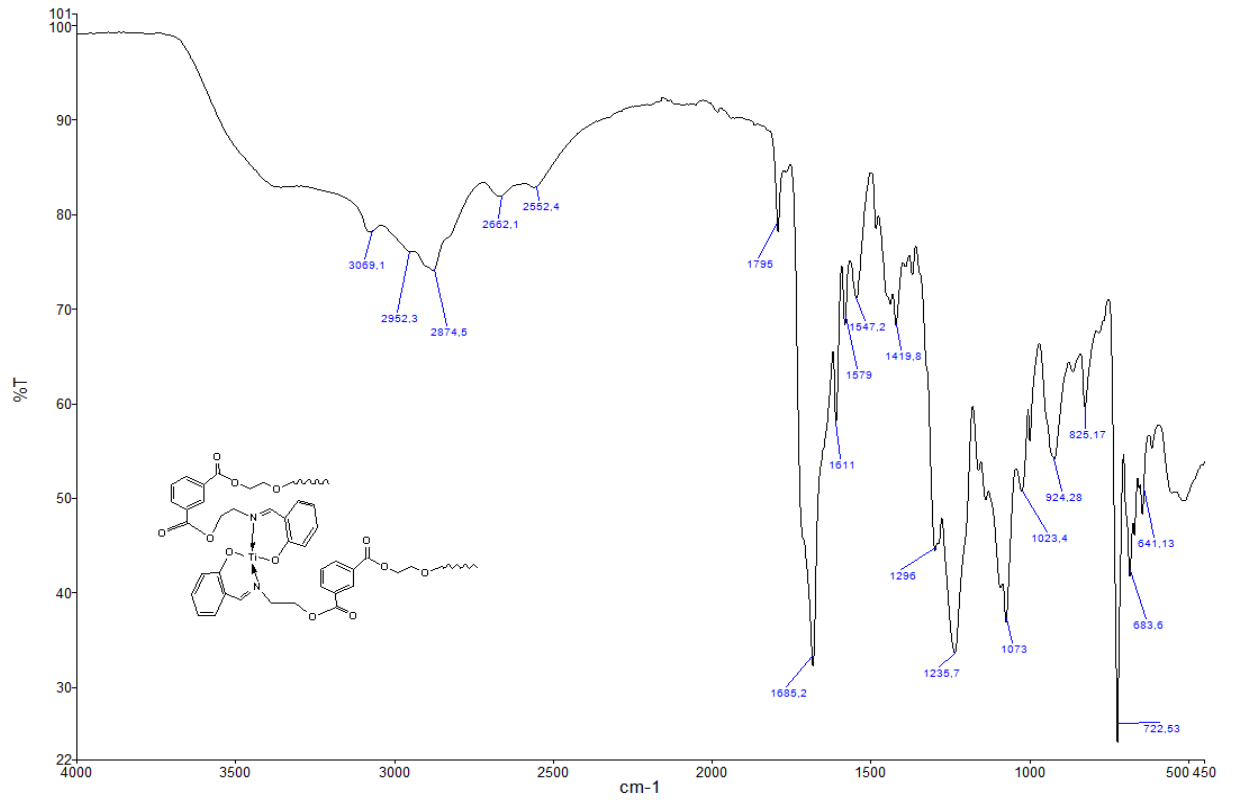
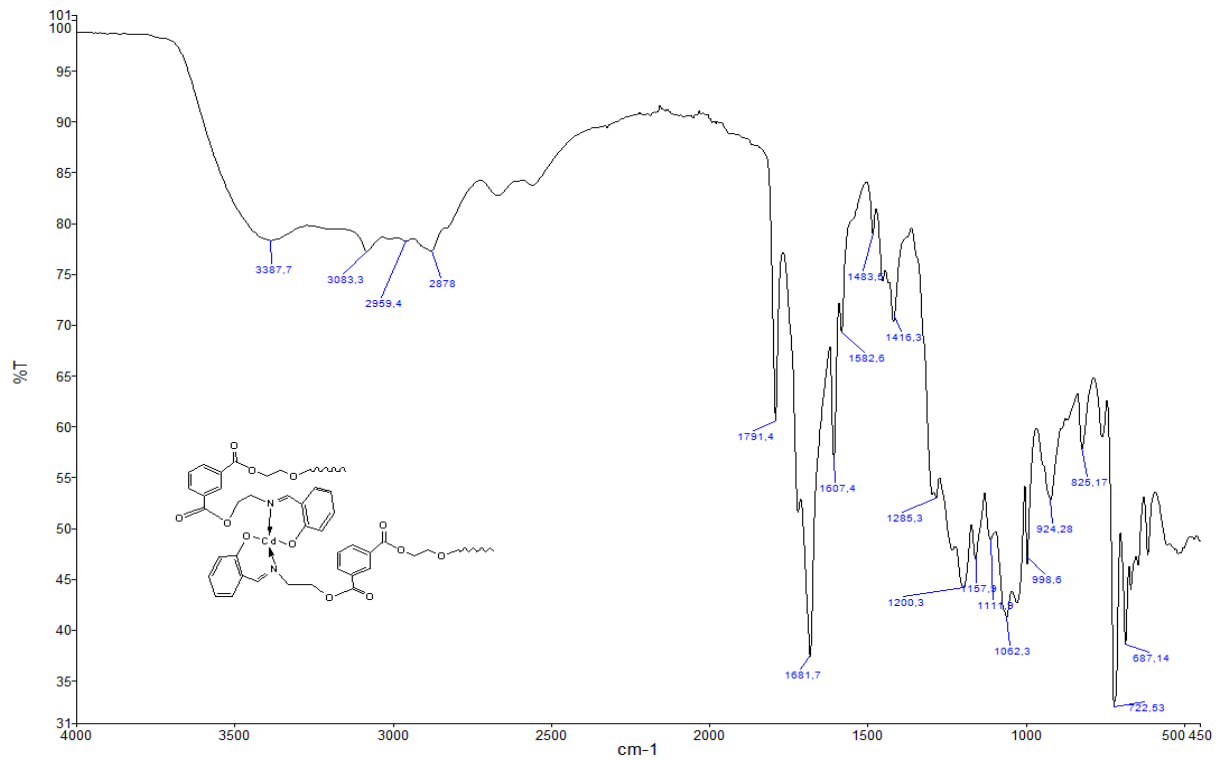
EK A.4. $[\text{Fe}(\text{SAE})_2]\text{Cl}$ FT-IR spektrumuEK A.5. $\text{Mn}(\text{SAE})_2$ FT-IR spektrumu

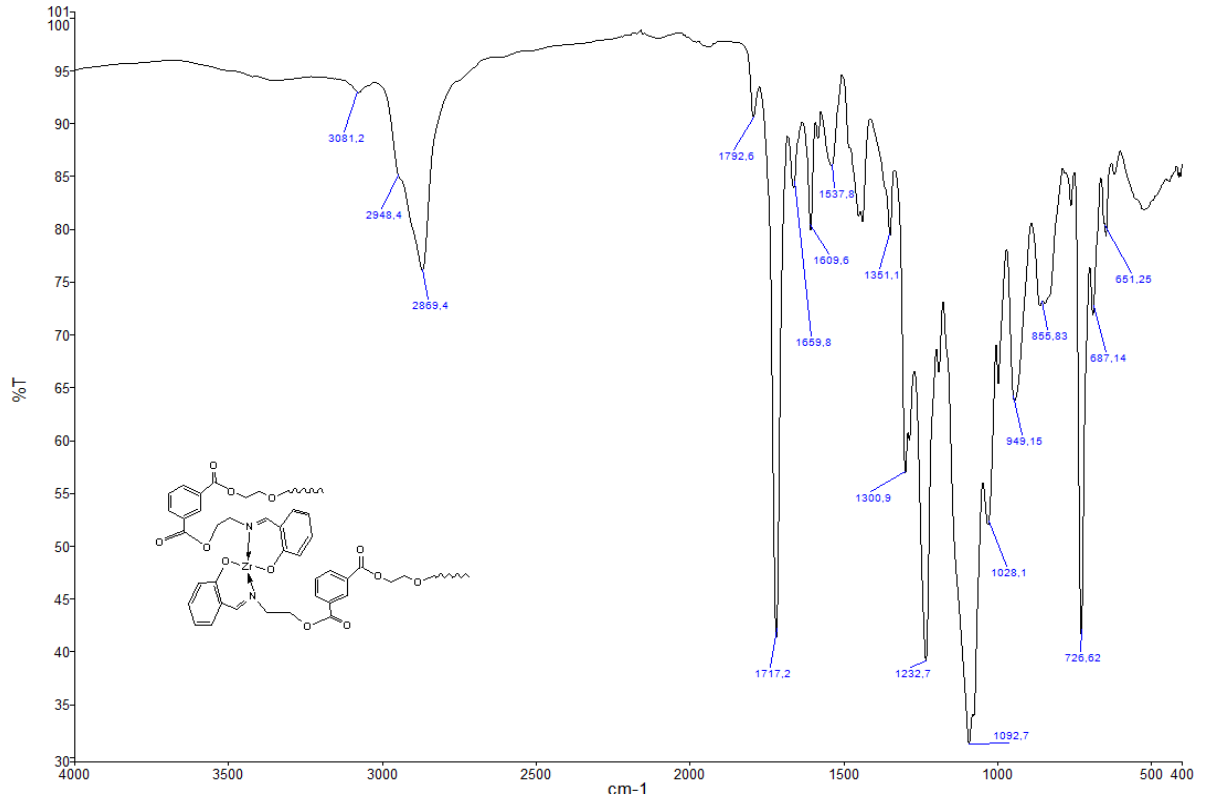
EK A.6. $\text{Ti}(\text{SAE})_2$ FT-IR spektrumuEK A.7. $\text{Cd}(\text{SAE})_2$ FT-IR spektrumu

EK A.8. Zr(SAE)₂ FT-IR spektrumuEk A.9. Zn(SAE)₂ PES polimerinin FT-IR spektrumu

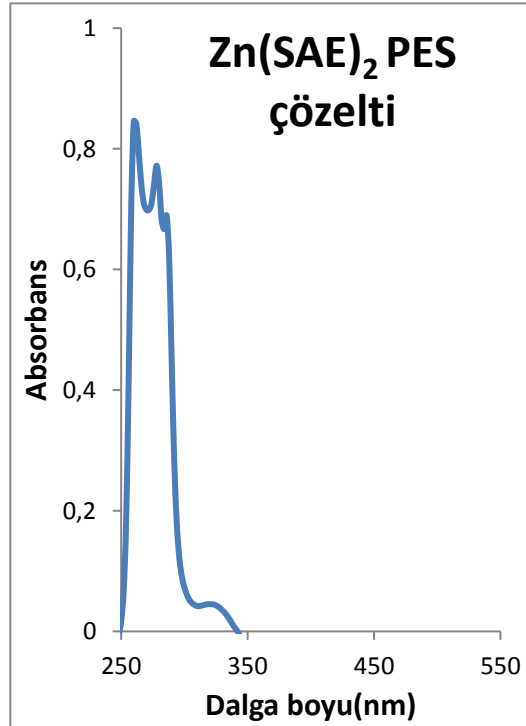
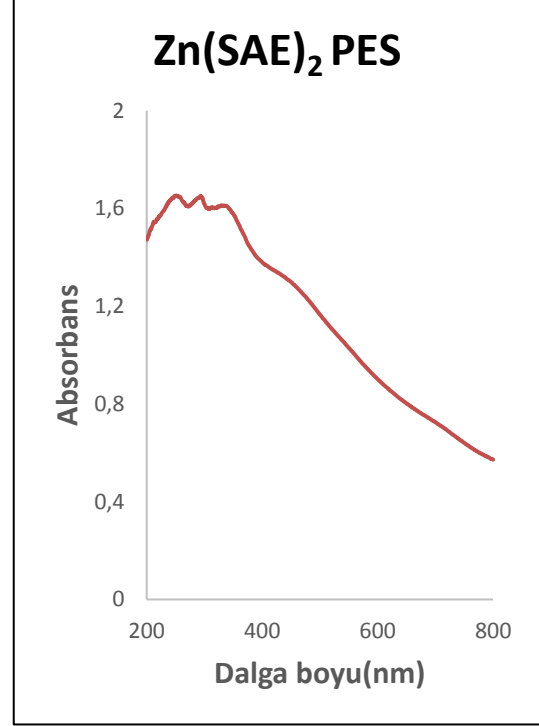
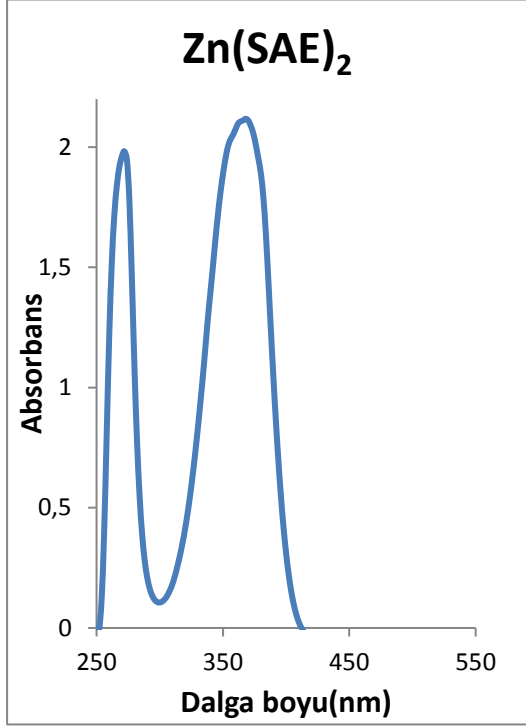
Ek A.10. Ni(SAE)₂ PES polimerinin FT-IR spektrumuEk A.11. Co(SAE)₂ PES polimerinin FT-IR spektrumu

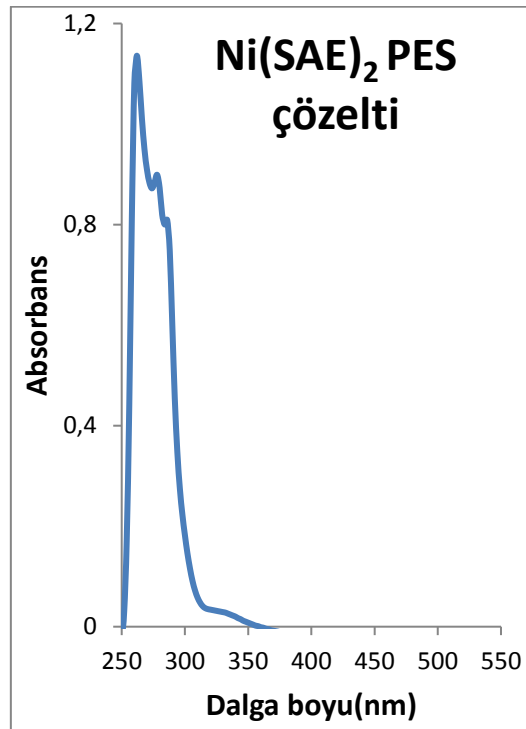
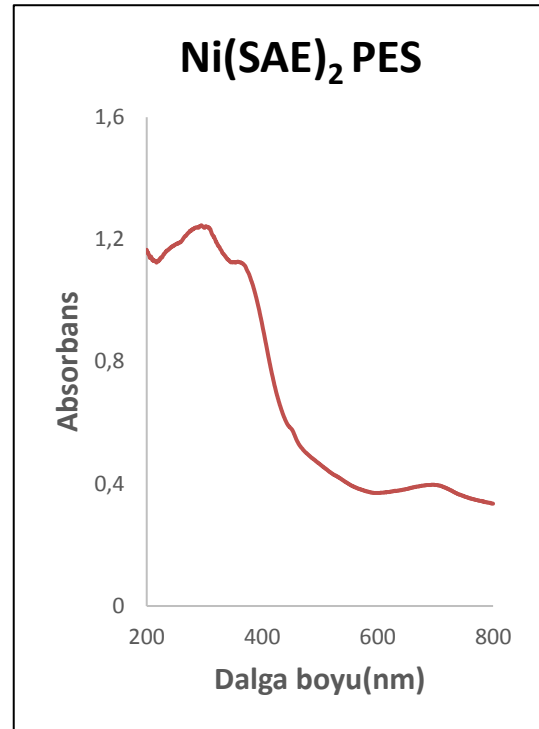
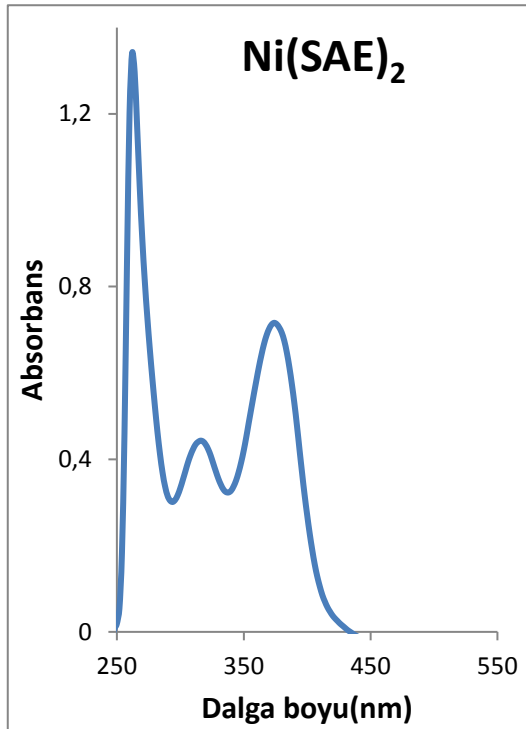
Ek A.12. [Fe(SAE)₂]Cl PES polimerinin FT-IR spektrumuEk A.13. Mn(SAE)₂ PES polimerinin FT-IR spektrumu

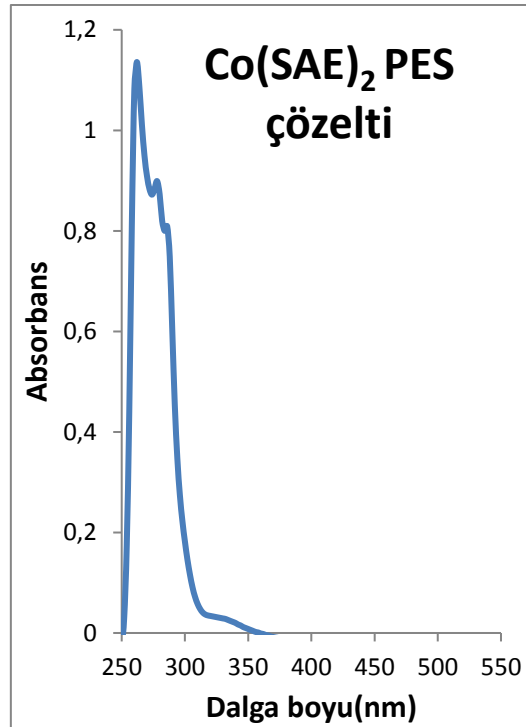
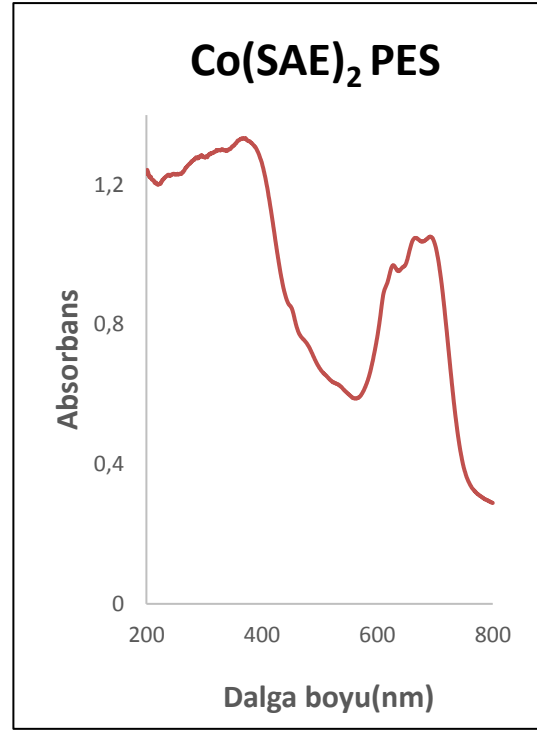
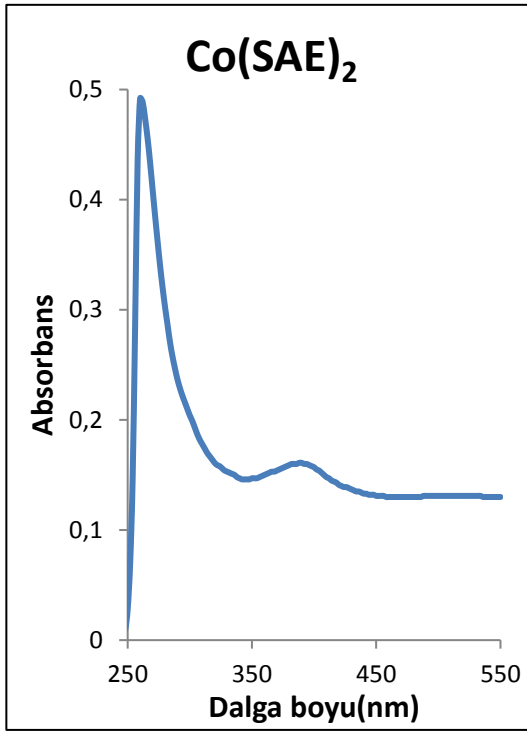
Ek A.14. $\text{Ti}(\text{SAE})_2$ PES polimerinin FT-IR spektrumuEk A.15. $\text{Cd}(\text{SAE})_2$ PES polimerinin FT-IR spektrumu

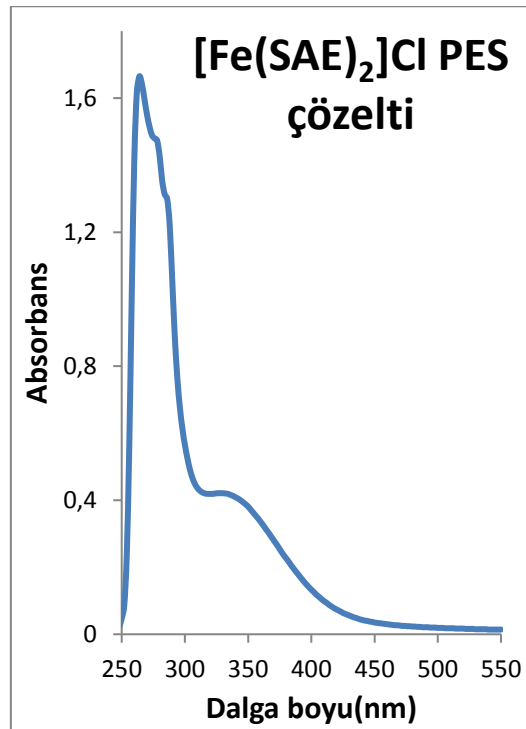
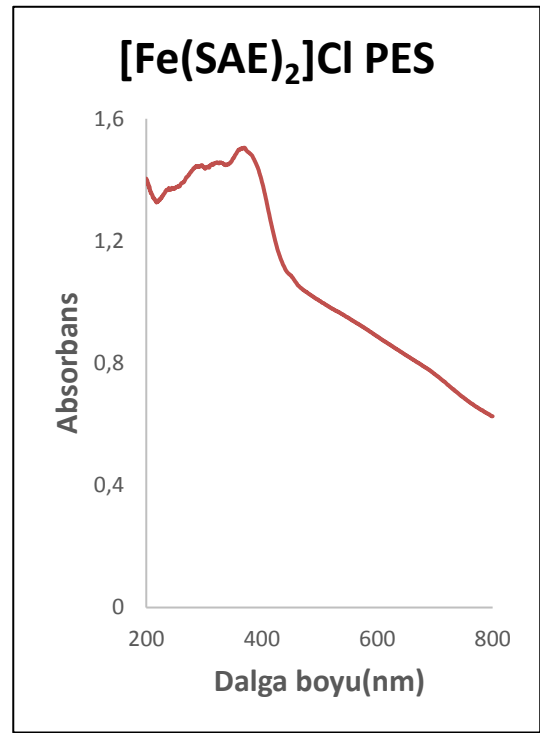
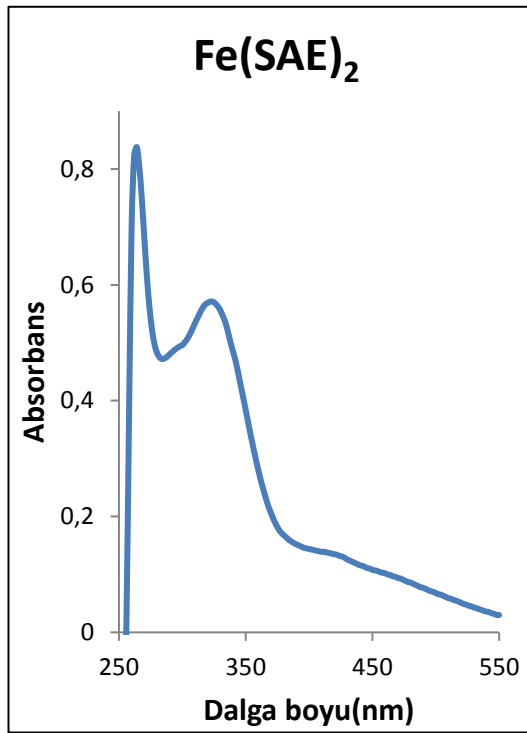
Ek A.16. Zr(SAE)₂ PES polimerinin FT-IR spektrumu

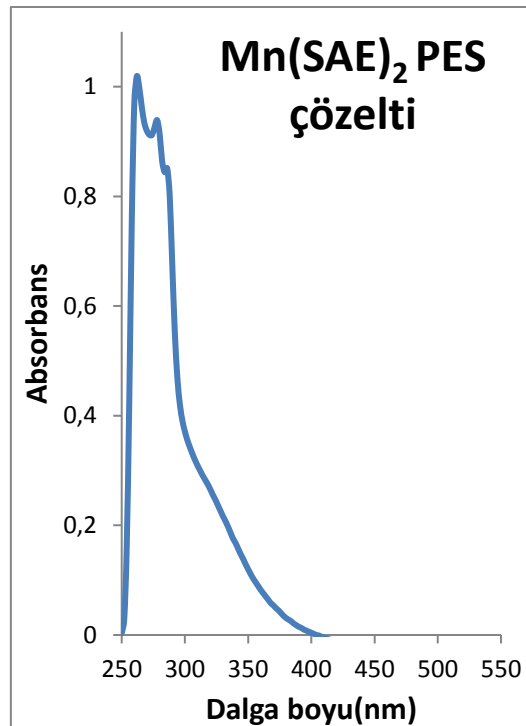
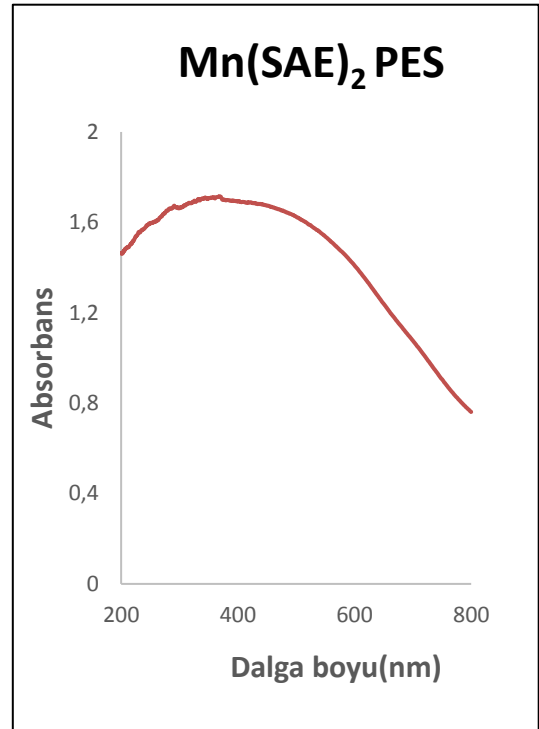
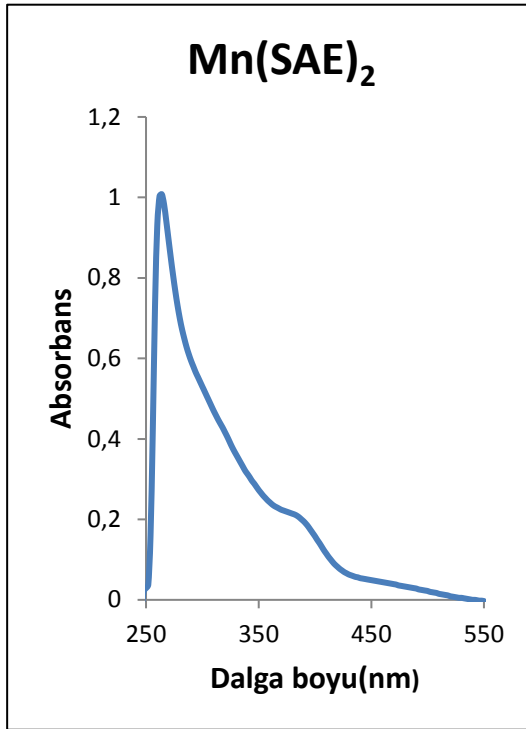
EK B: Komplekslerin UV-Vis spektrumları ve bu komplekslerle hazırlanan polimerlerinin katı UV-Vis spektrumları

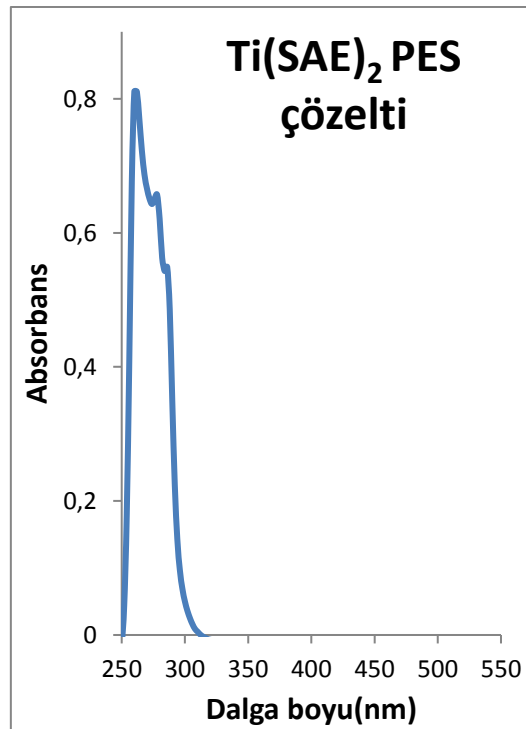
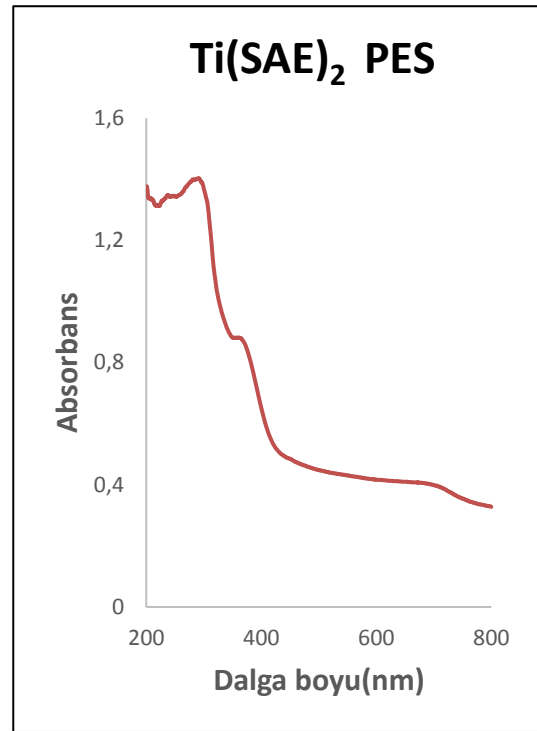
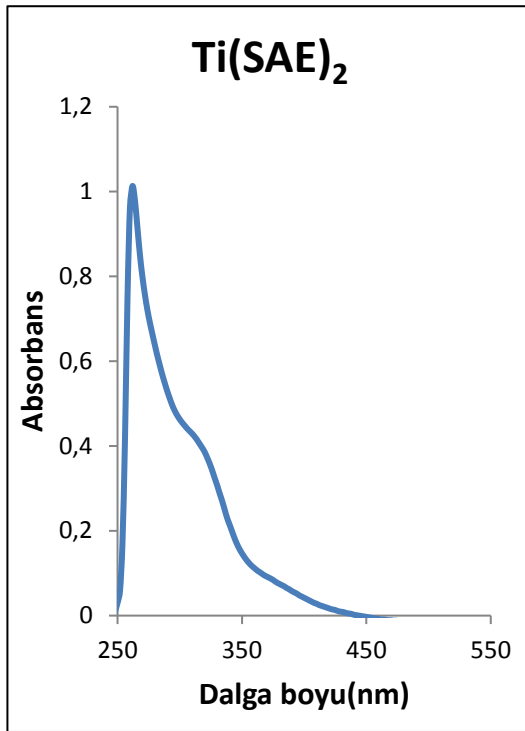


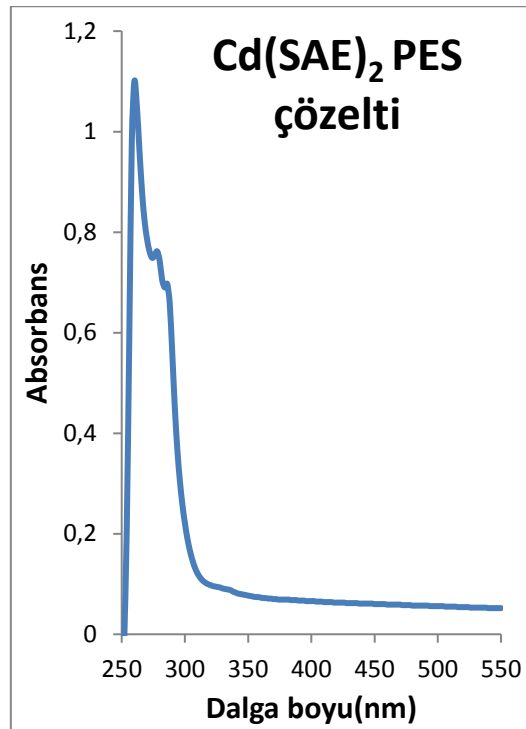
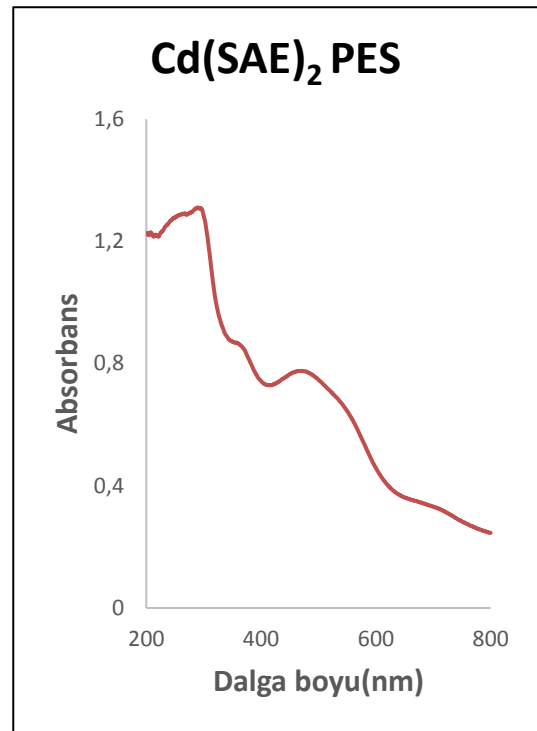
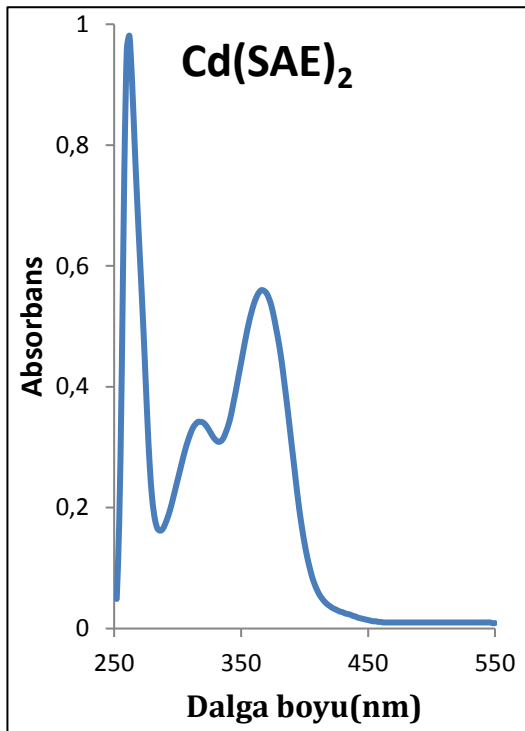


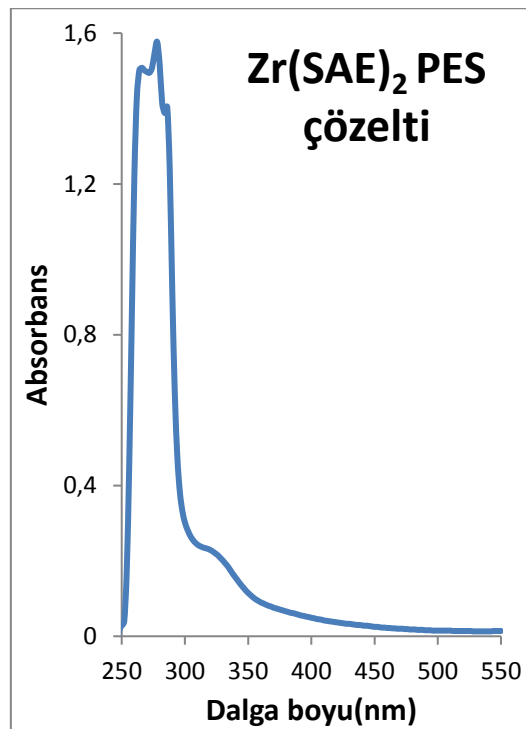
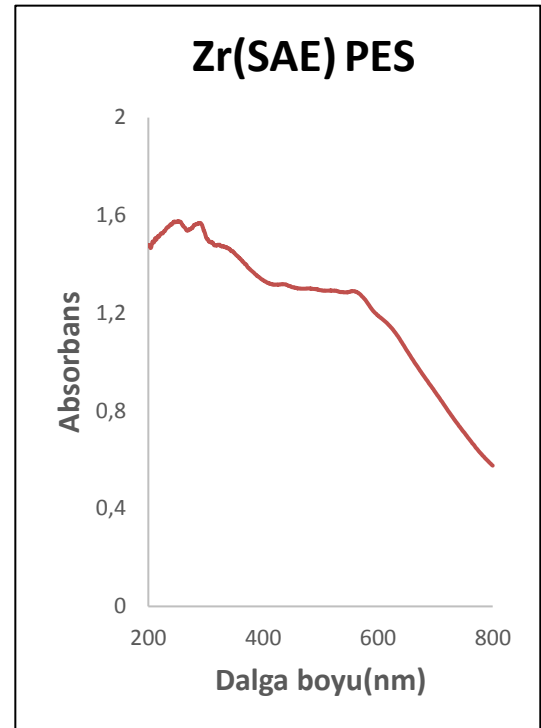
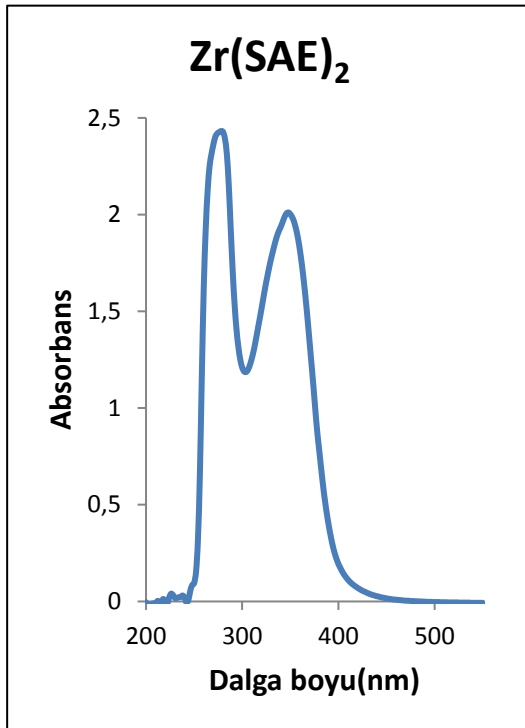




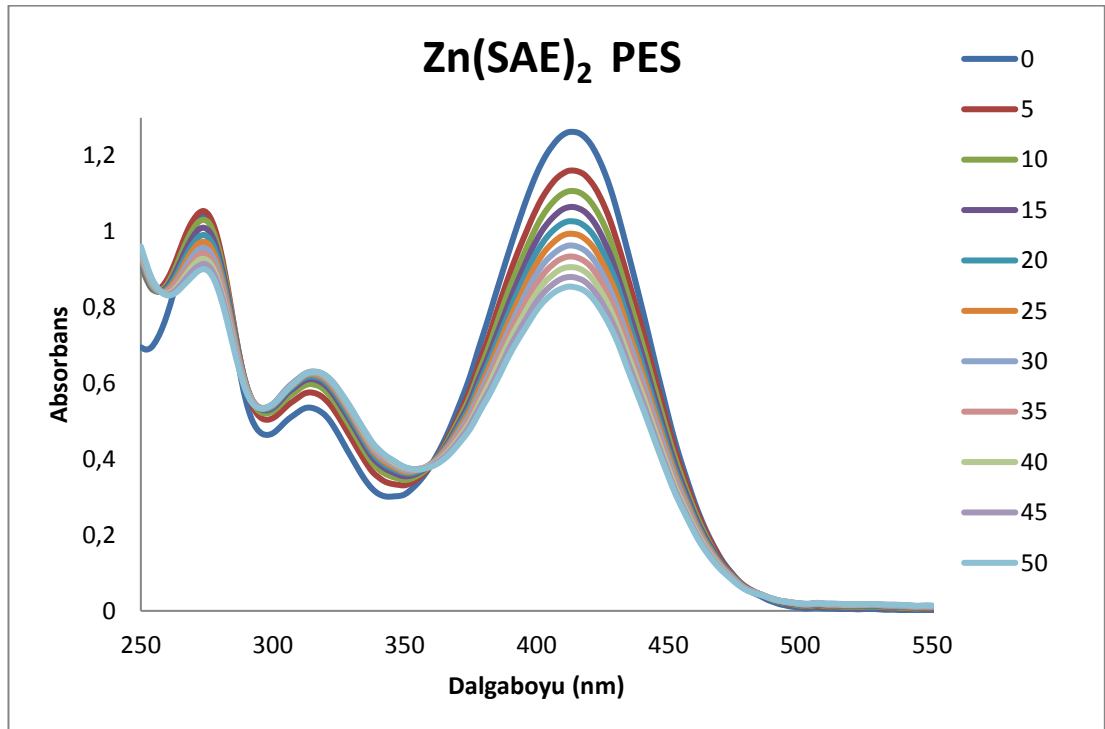
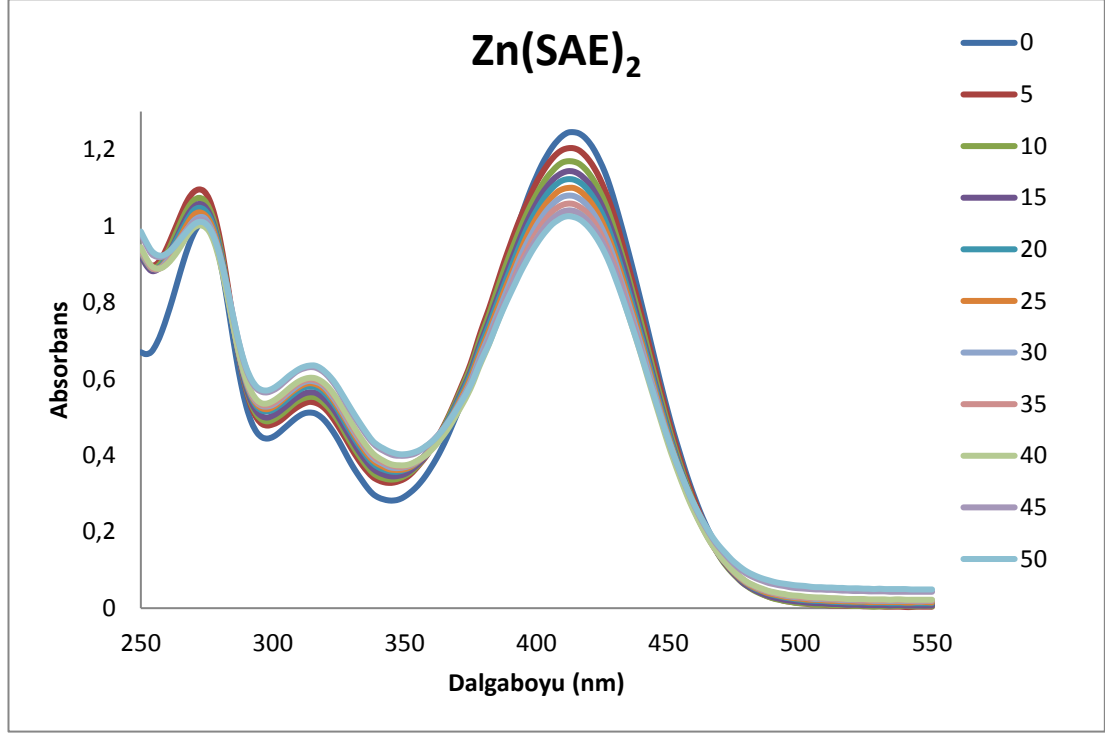


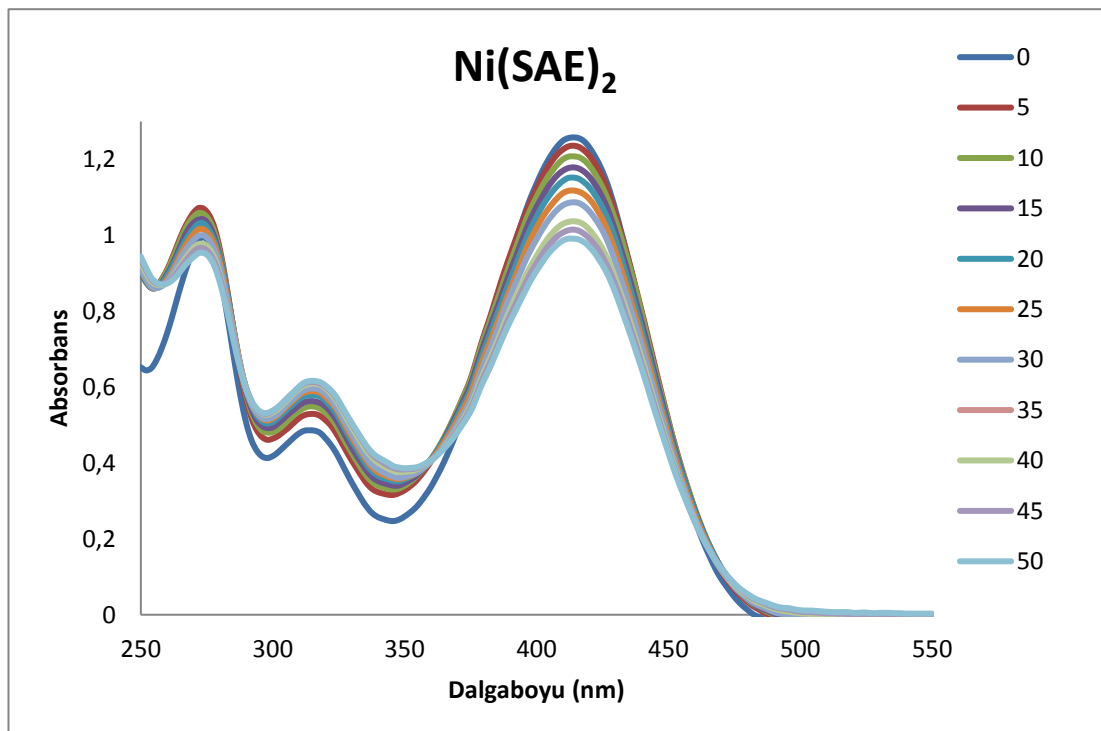
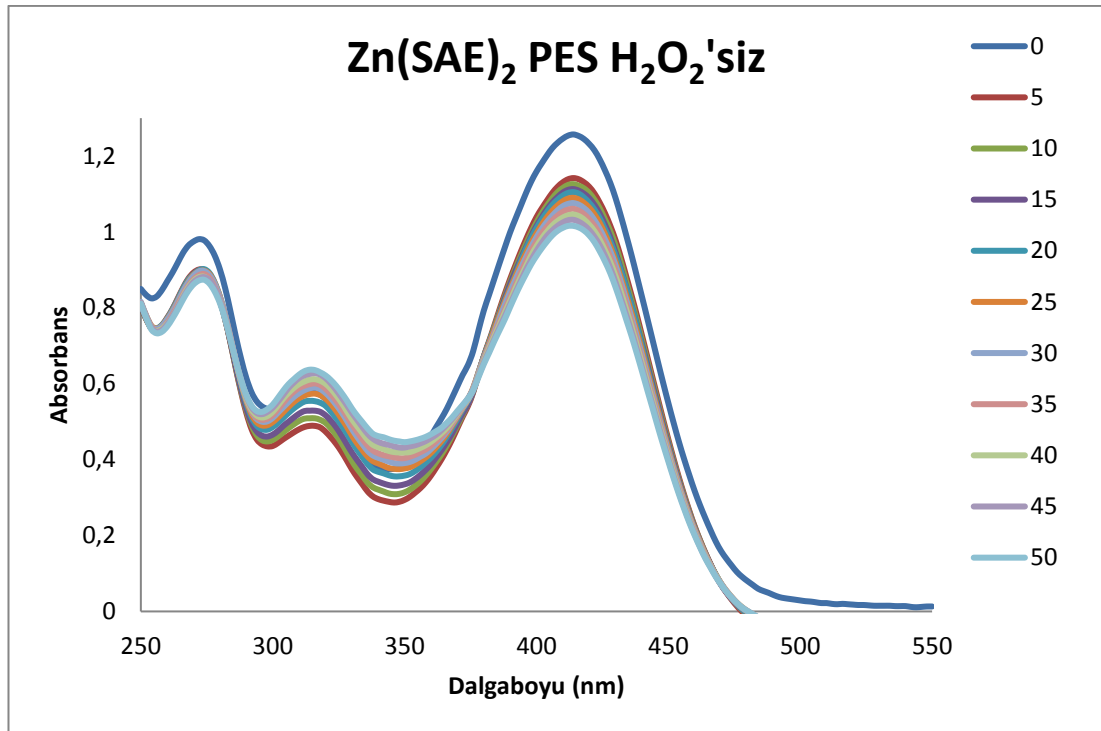


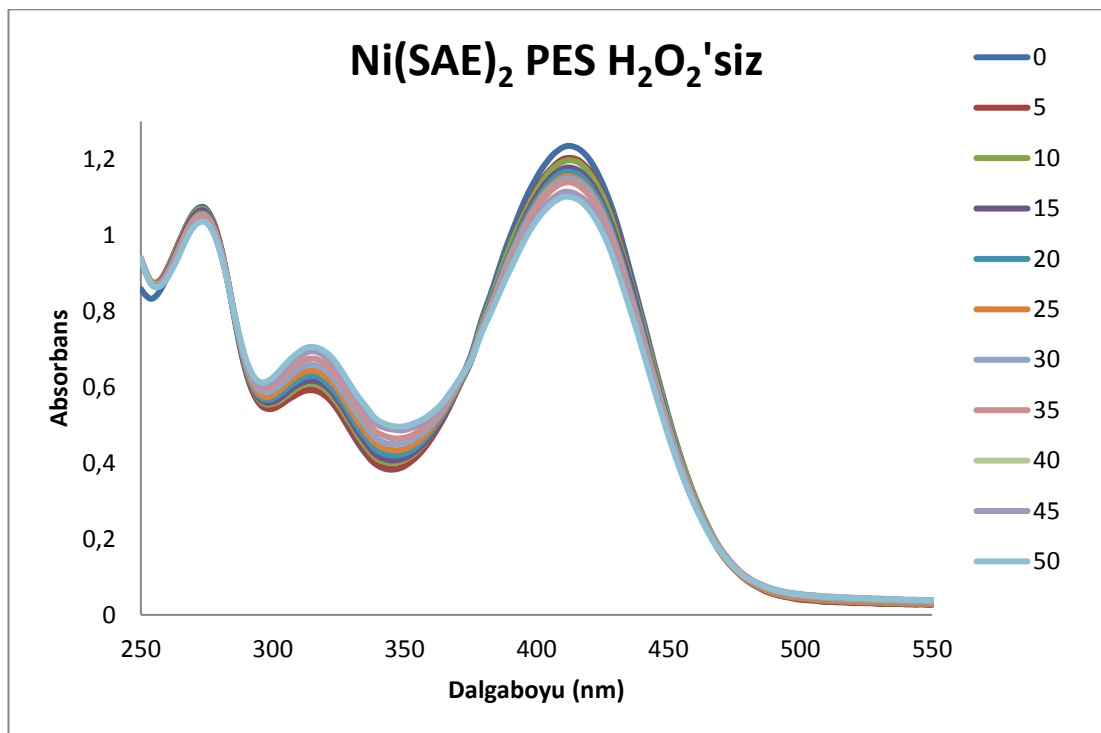
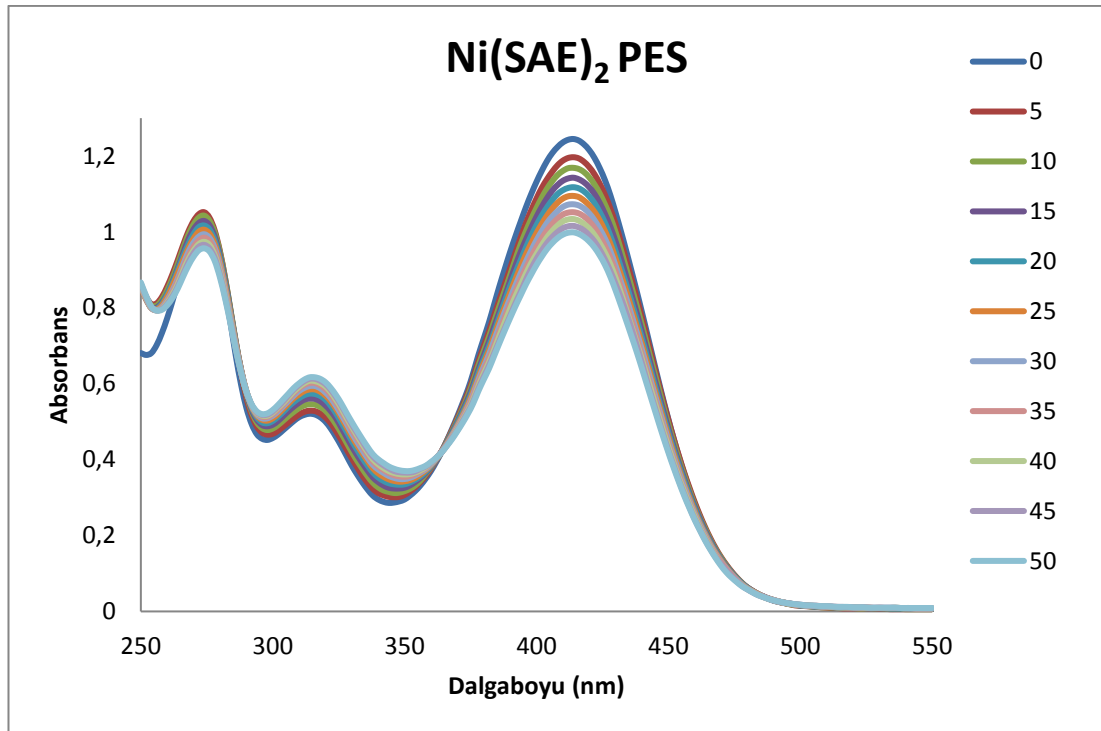


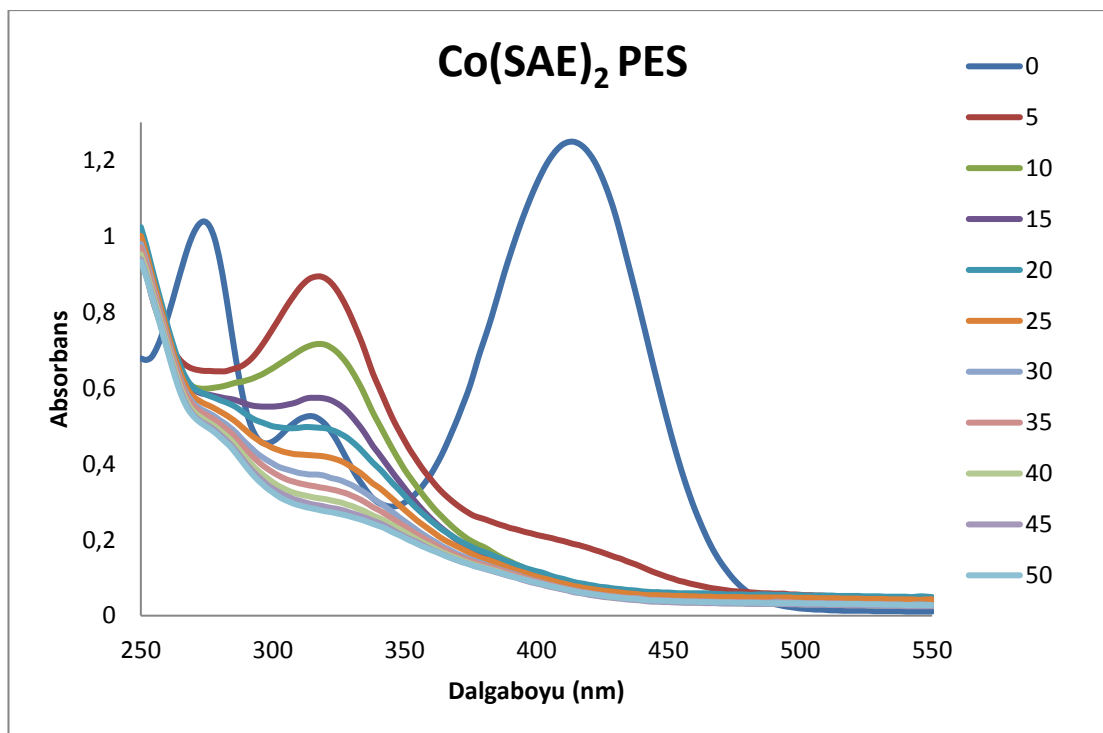
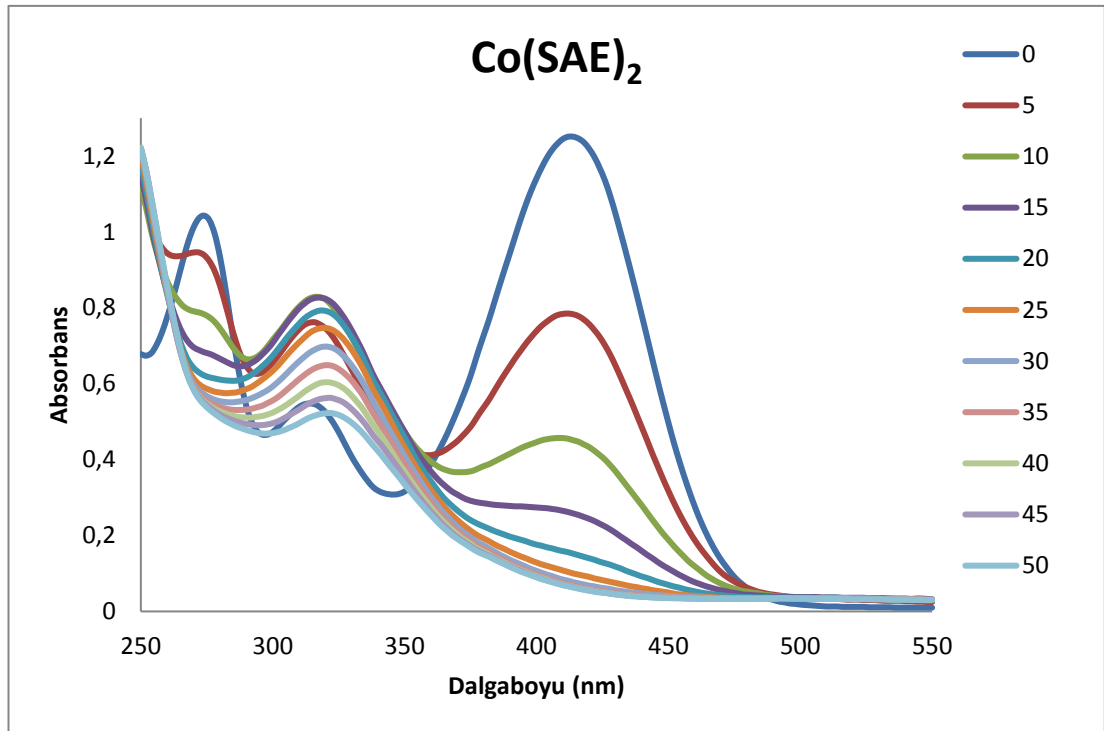


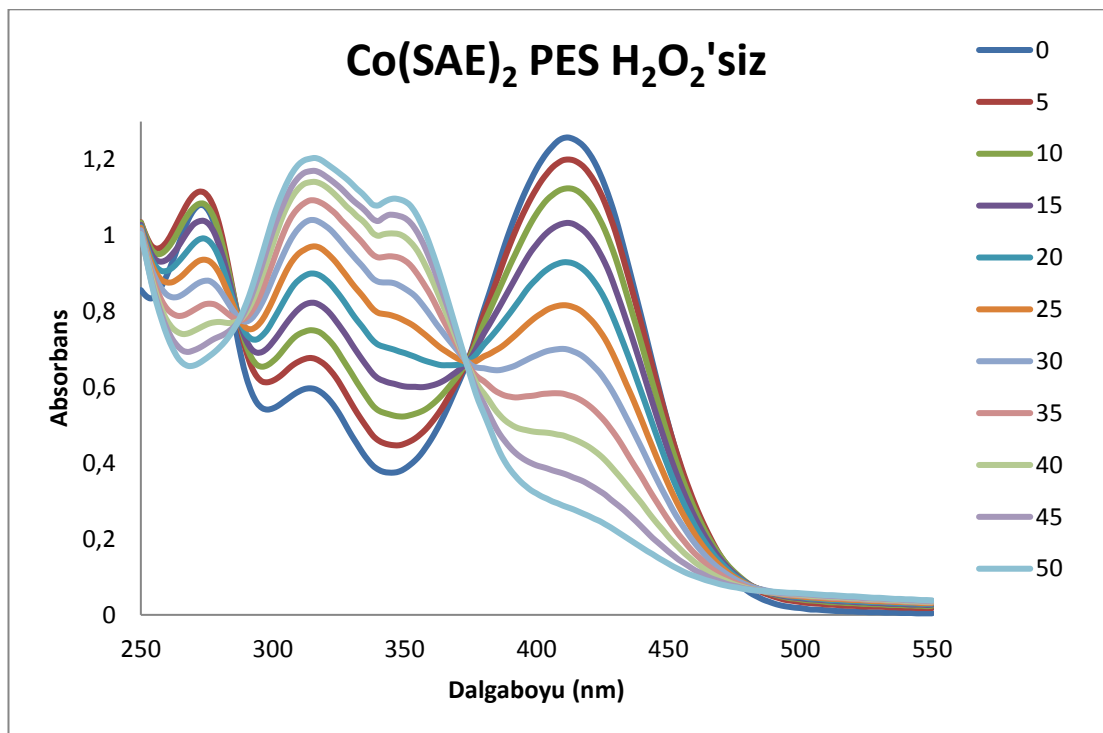
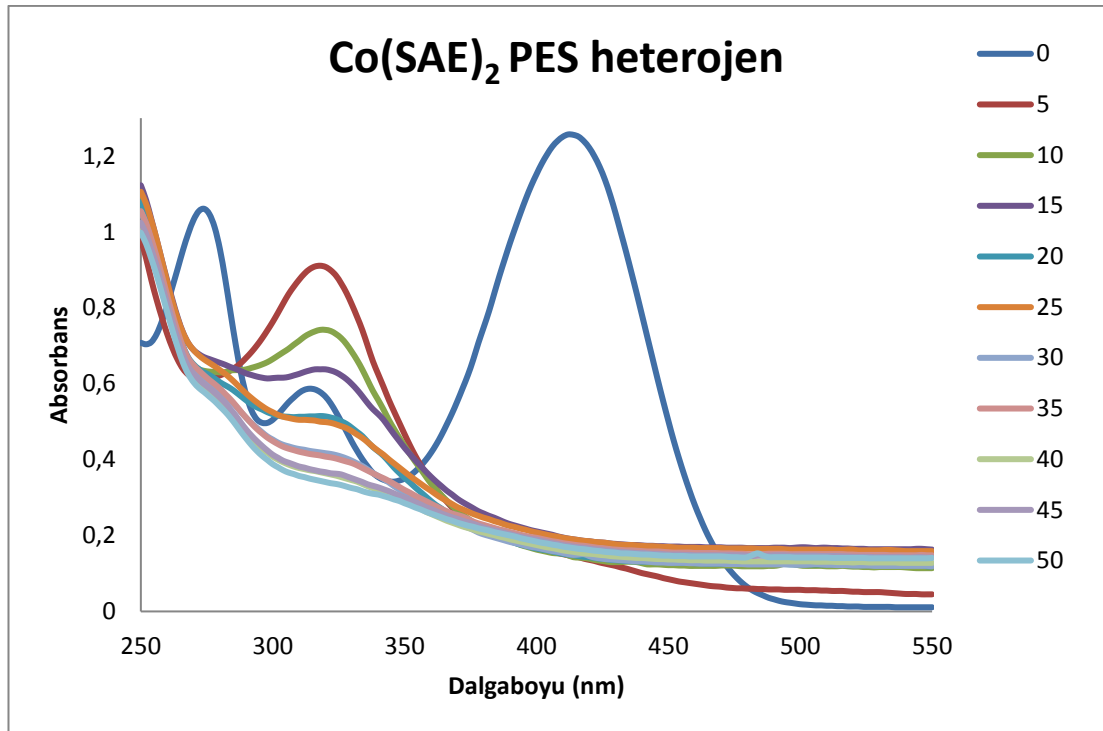
EK C: Komplekslerin kinetik spektrumları ve bu komplekslerle hazırlanan polimerlerinin çözelti kinetik spektrumları

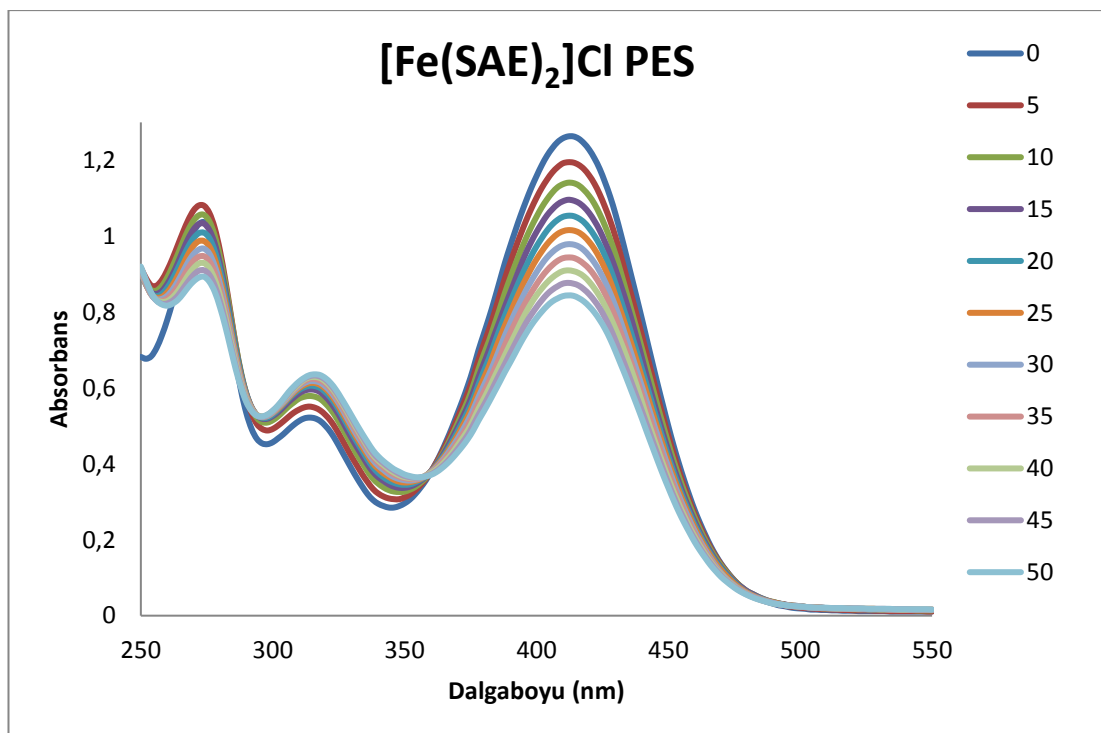
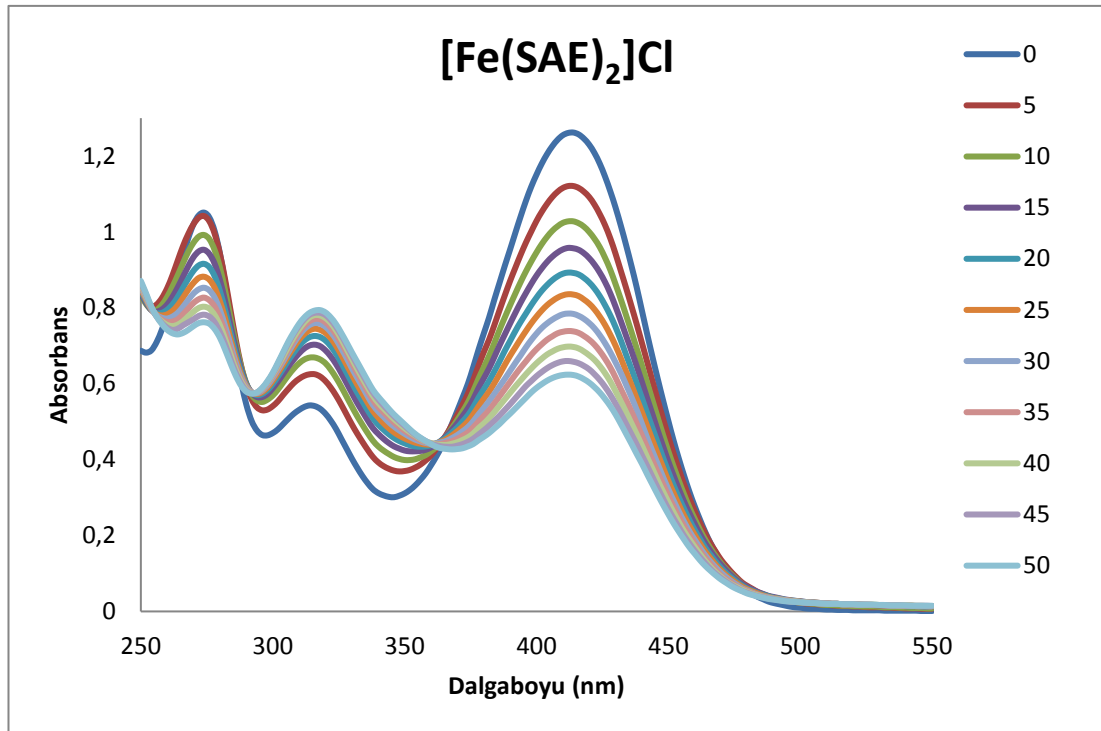


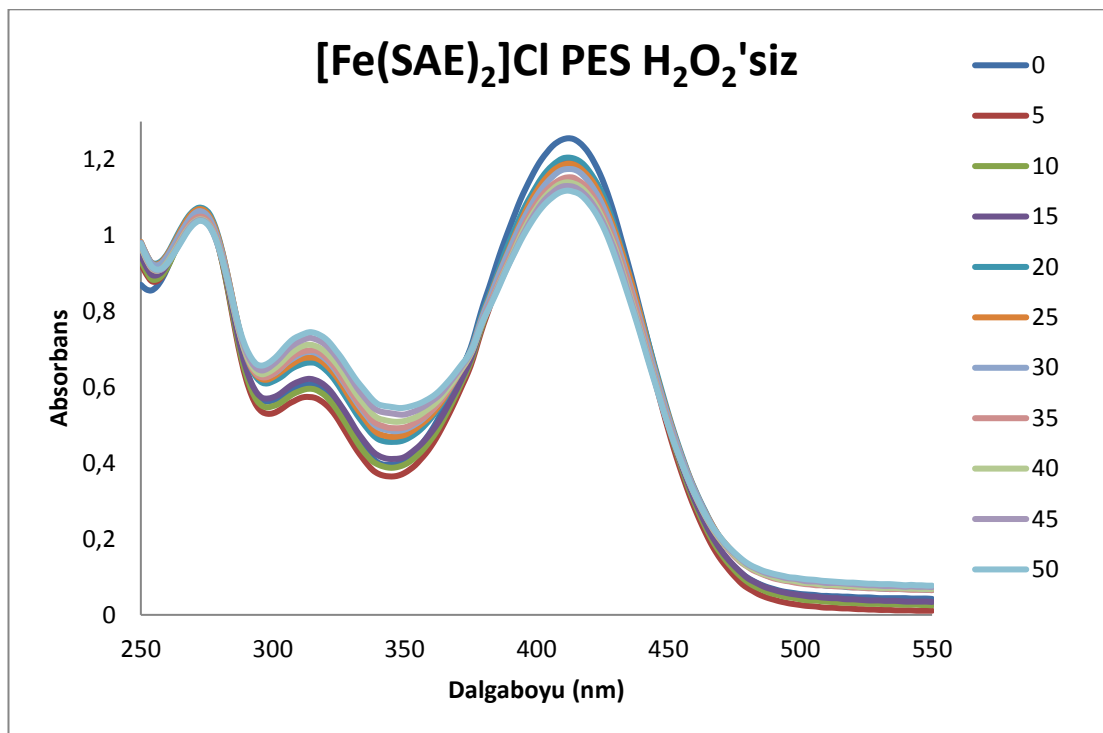
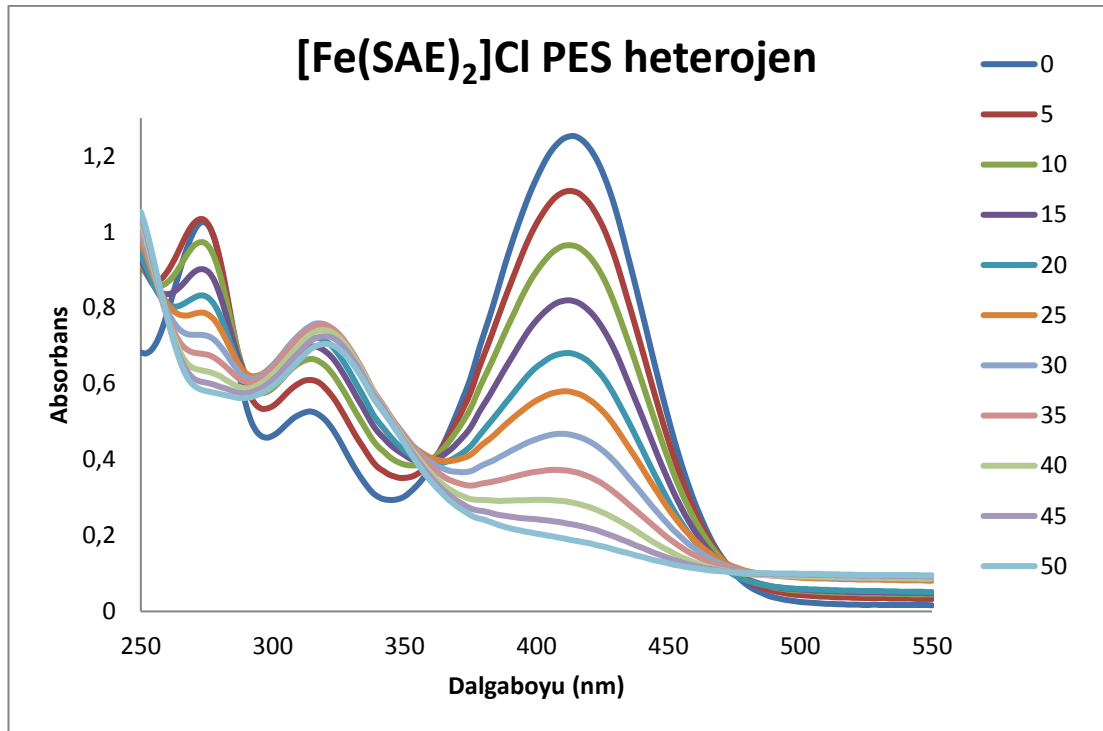


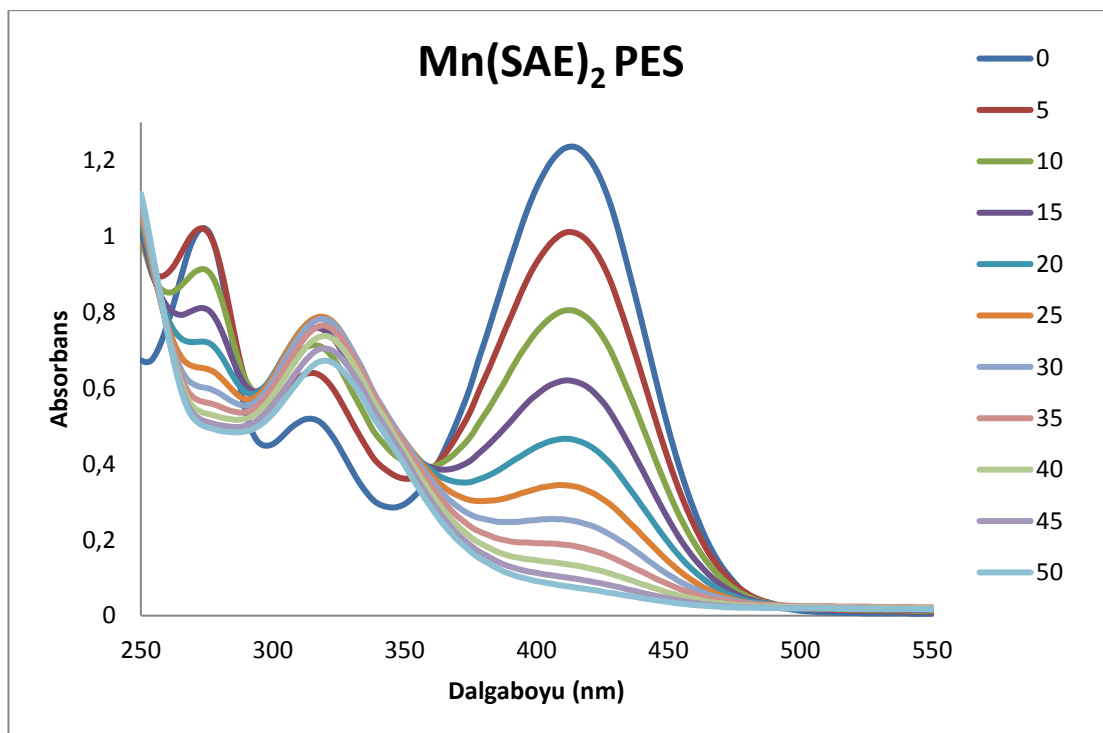
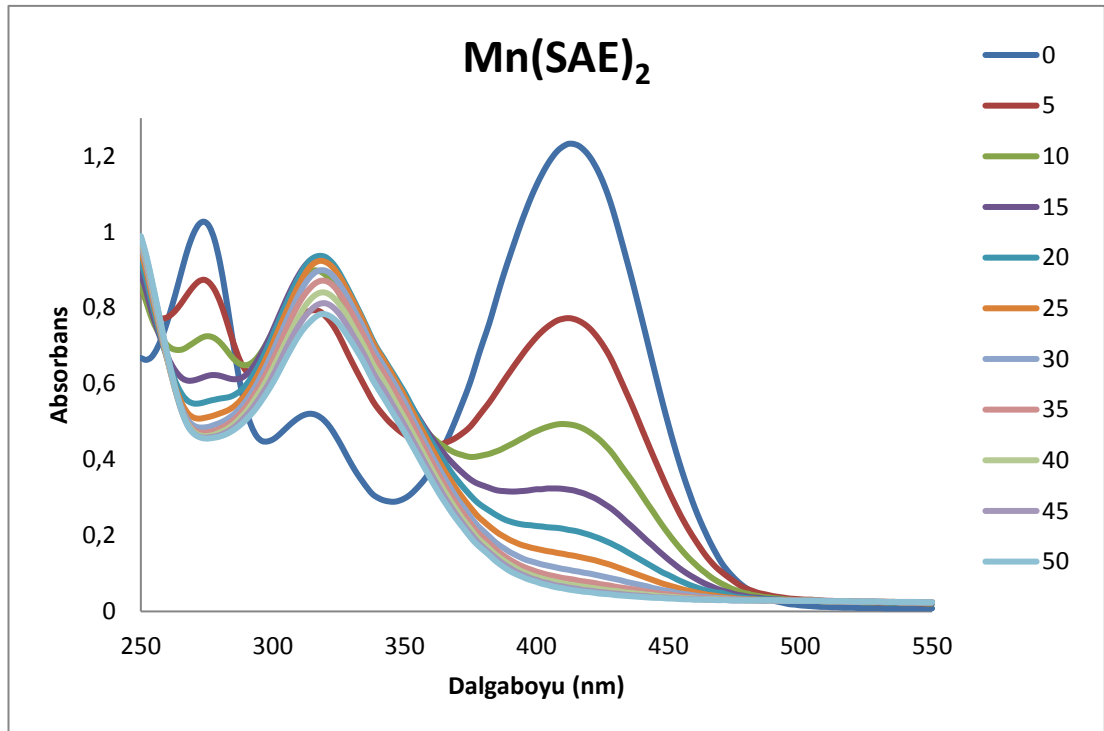


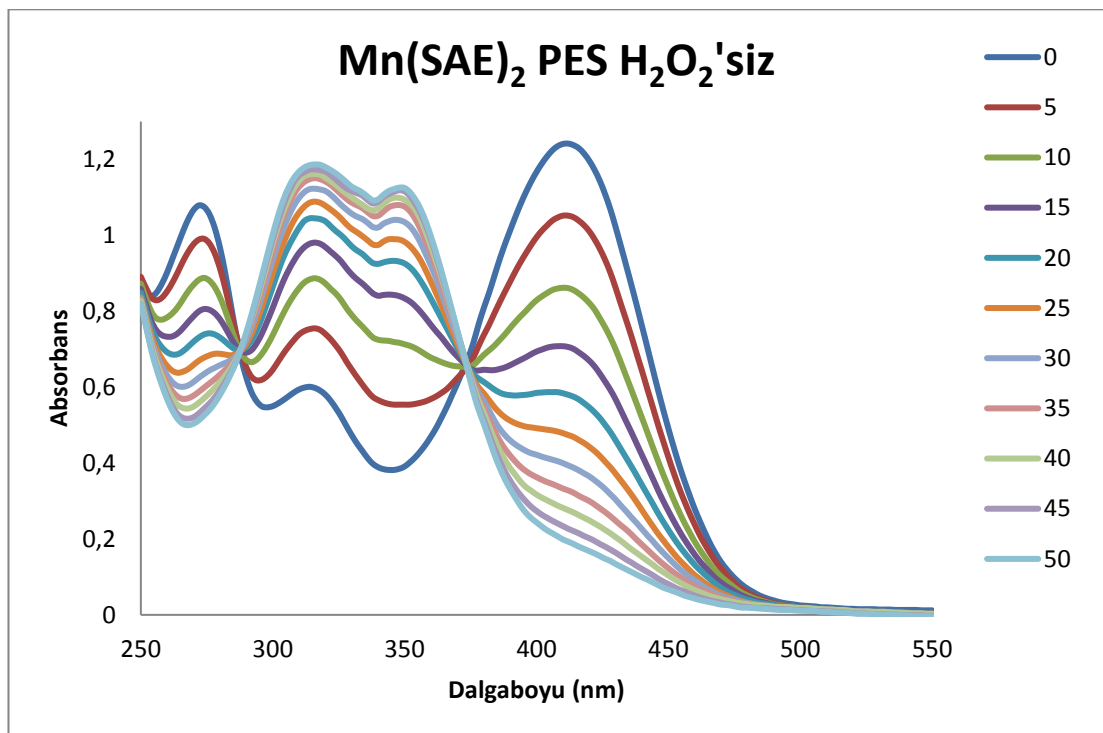
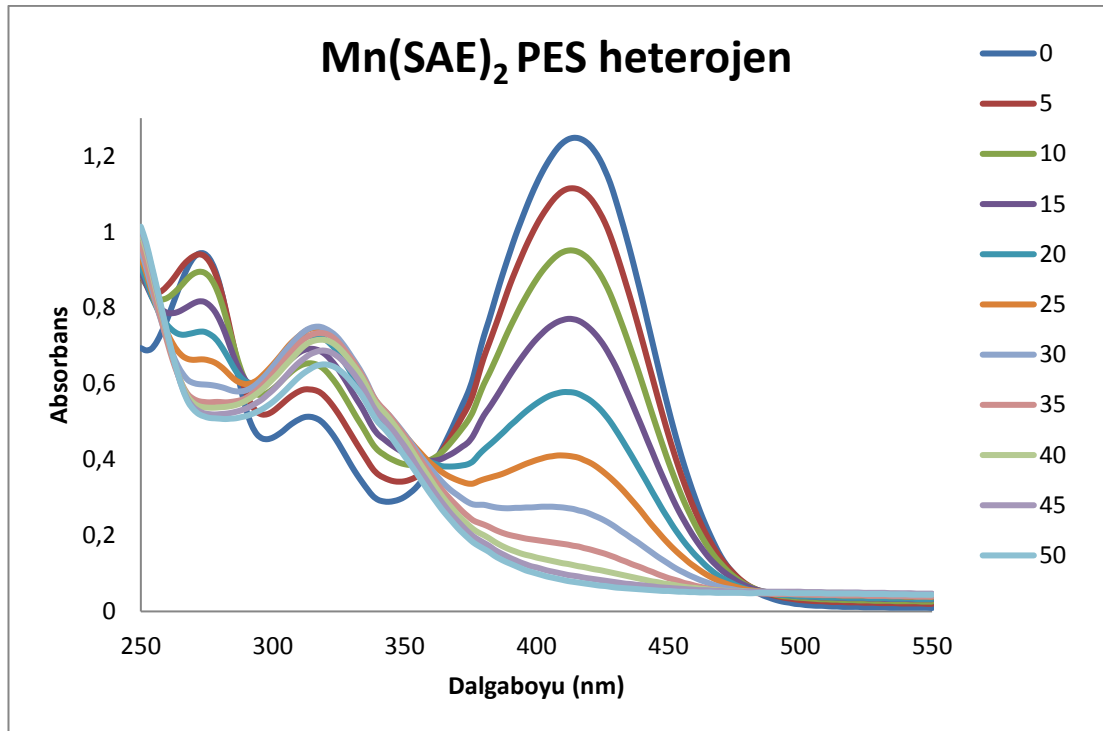


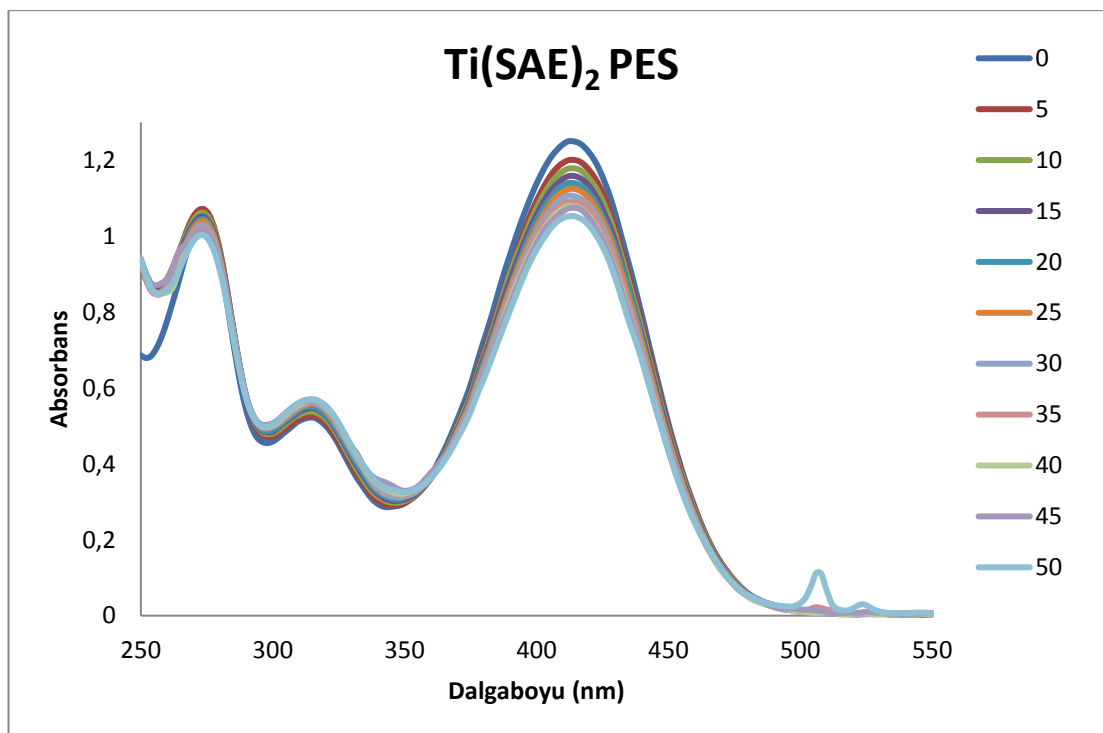
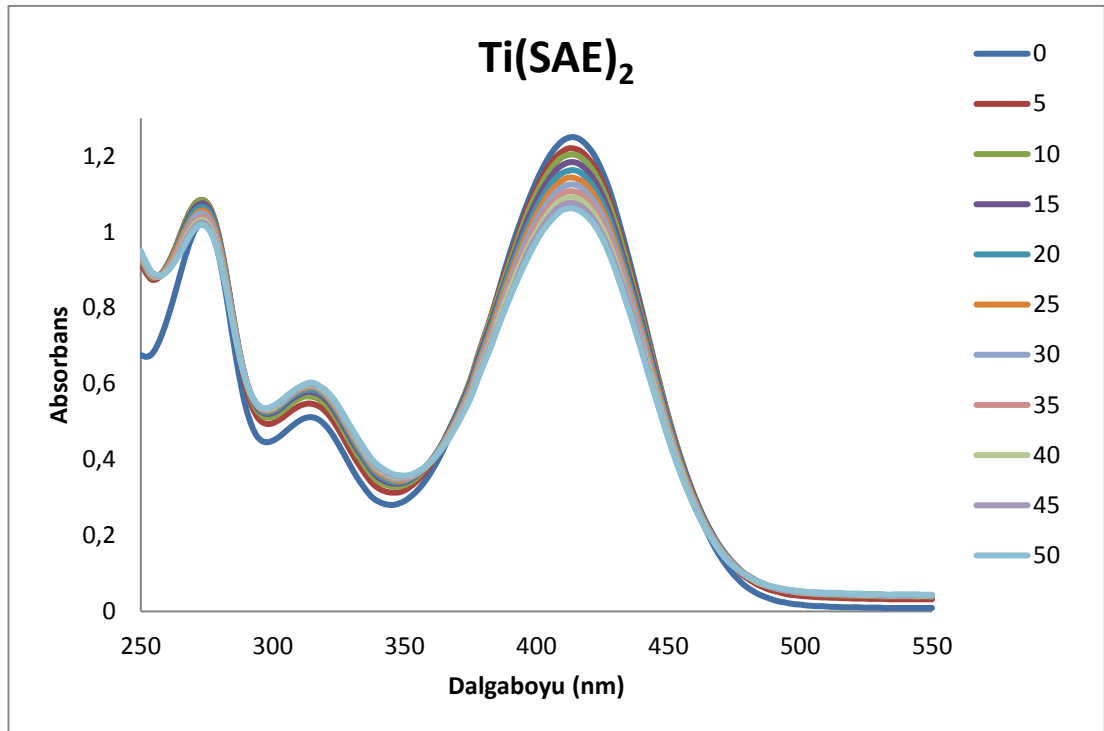


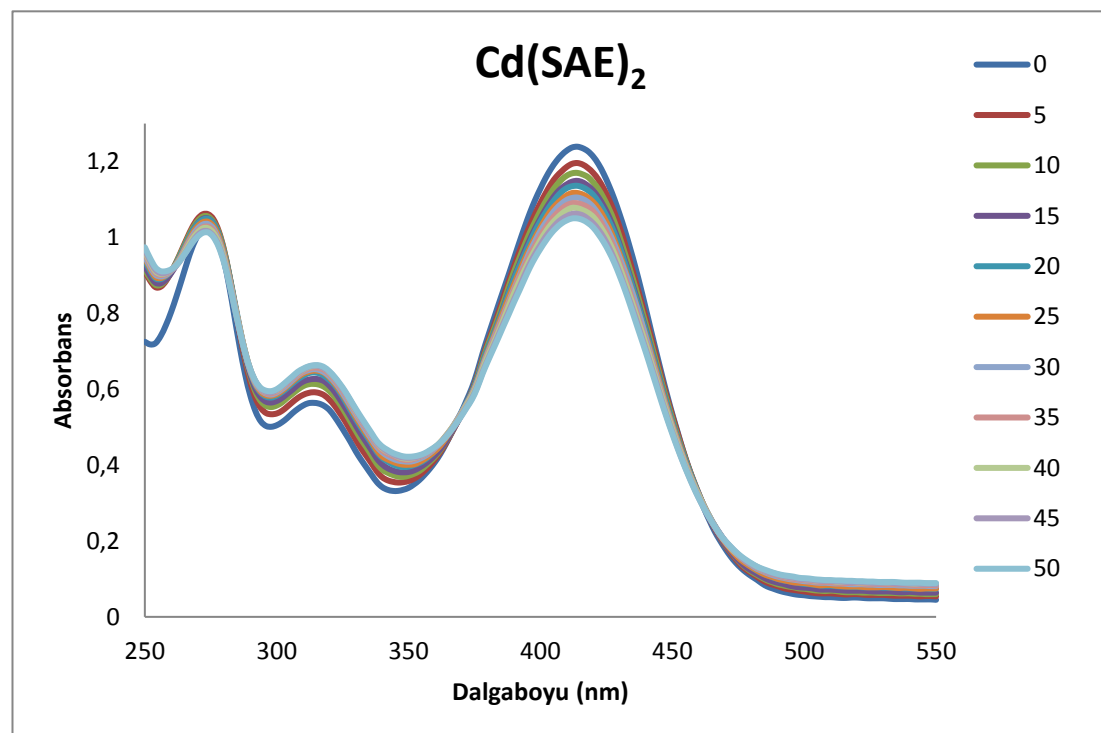
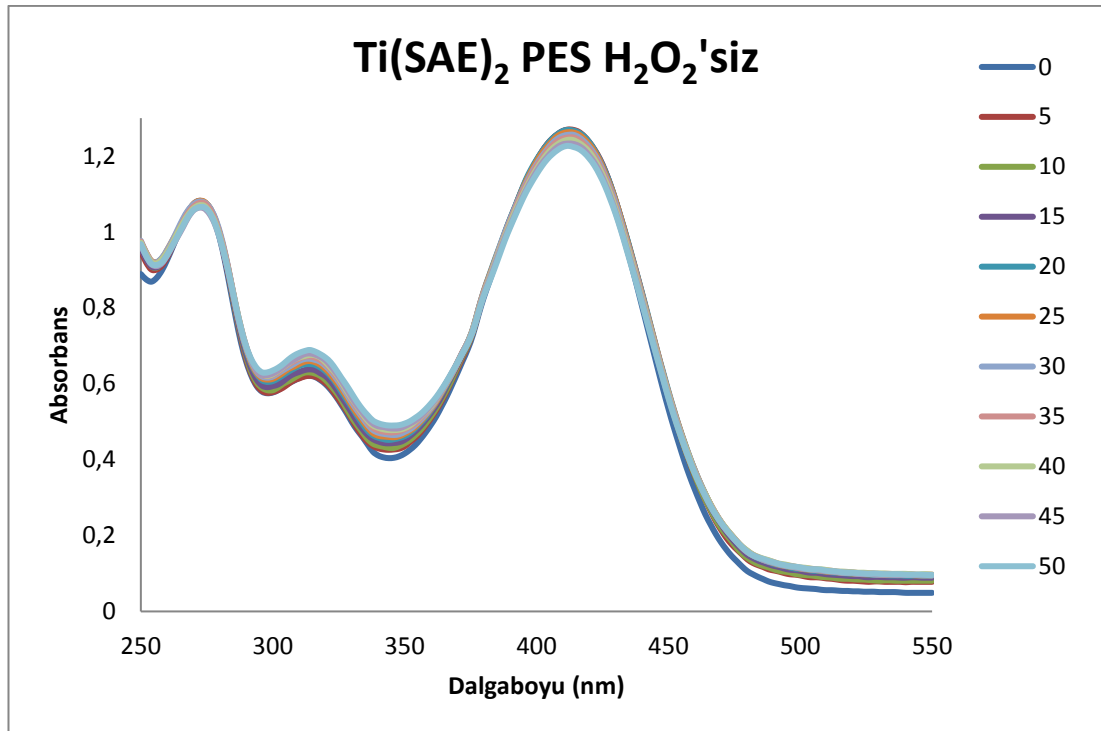


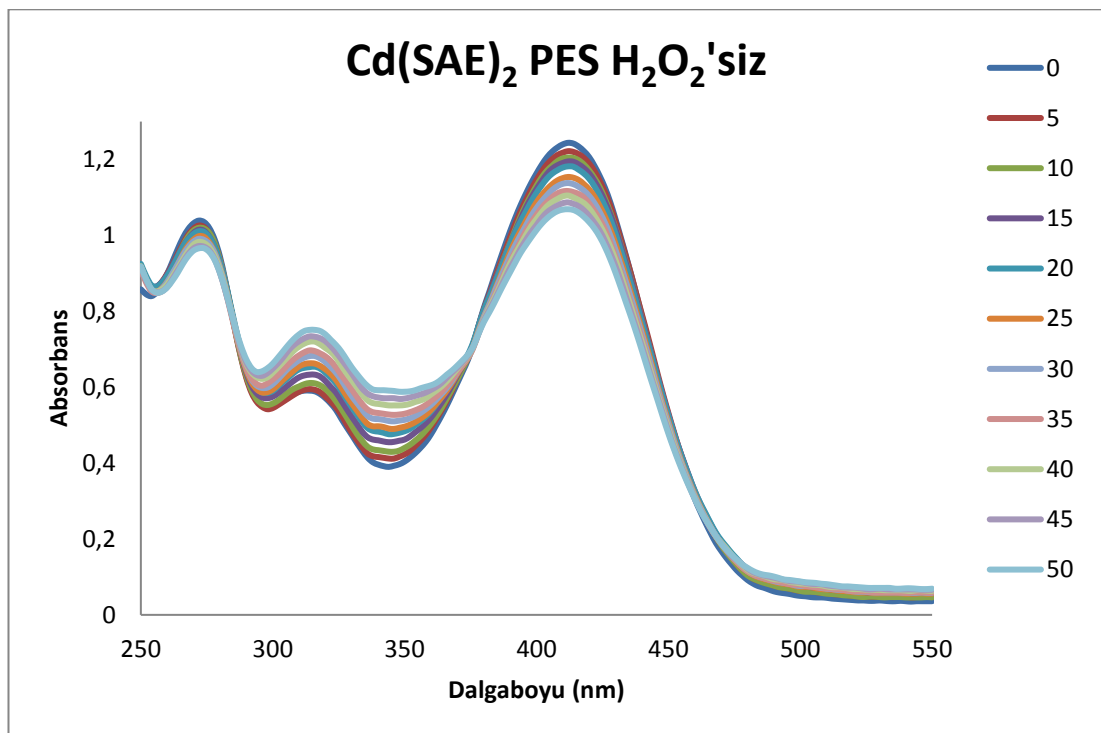
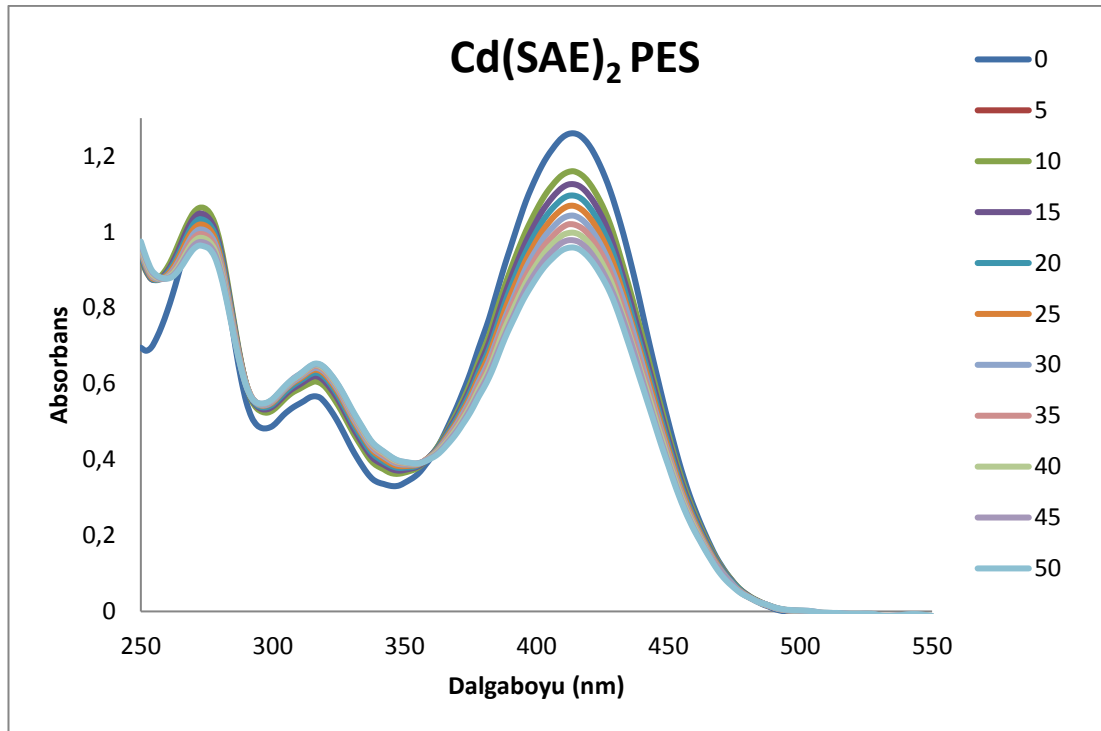


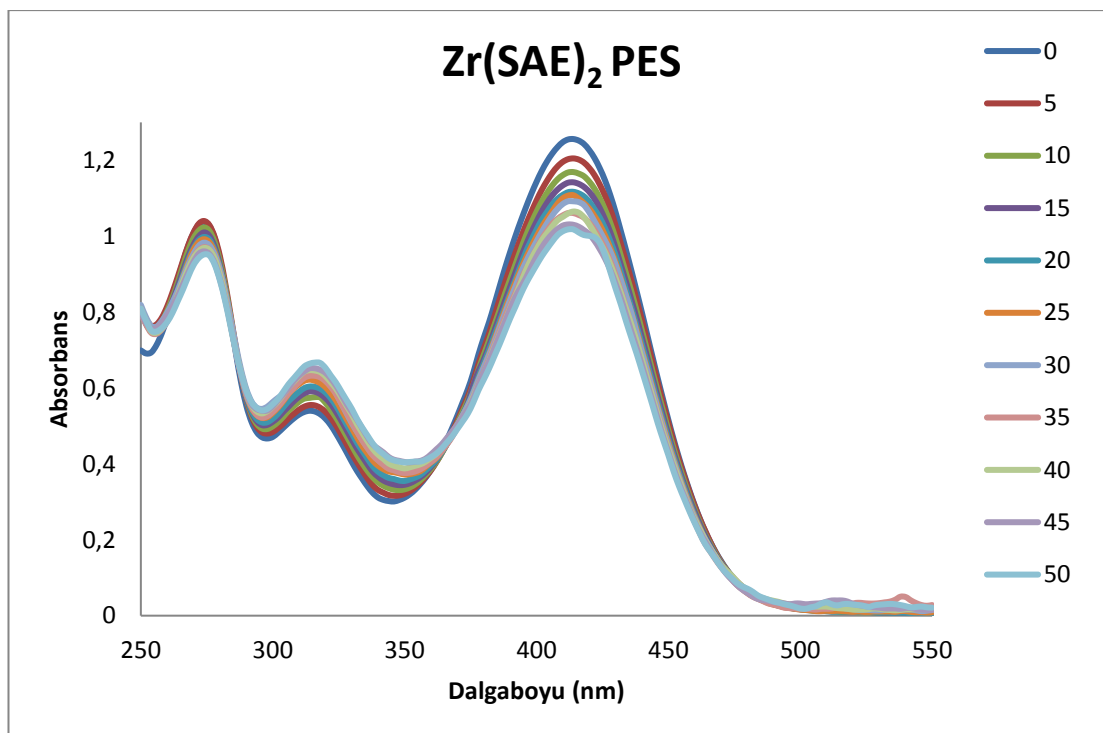
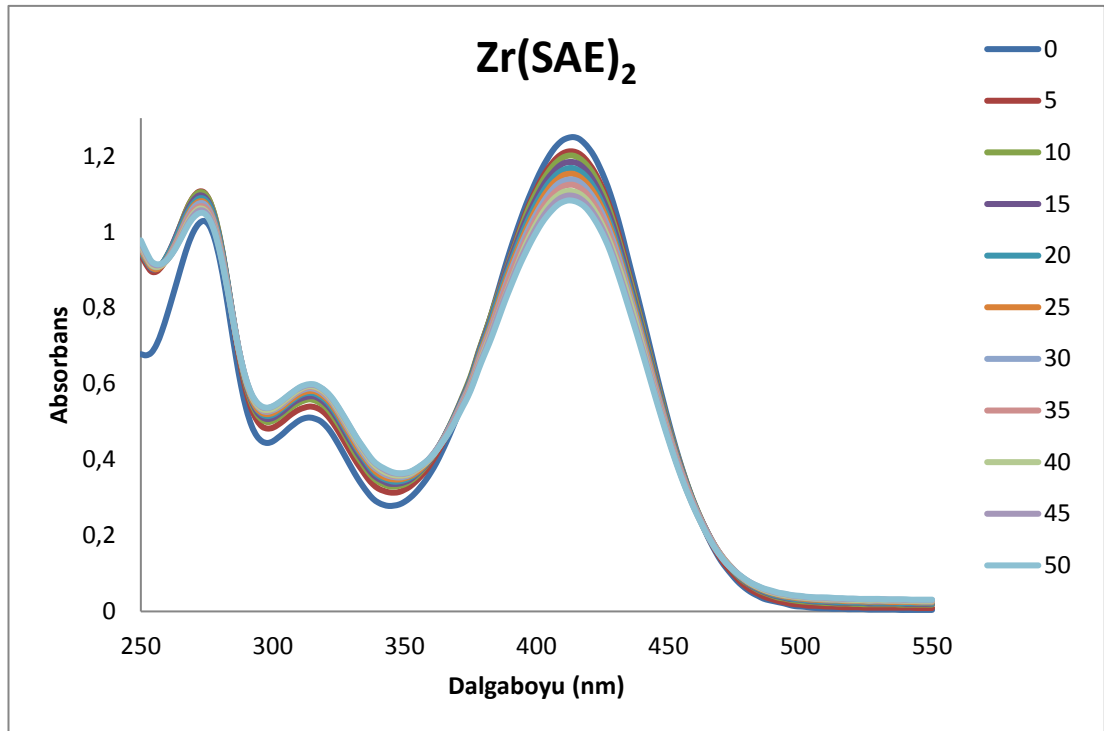


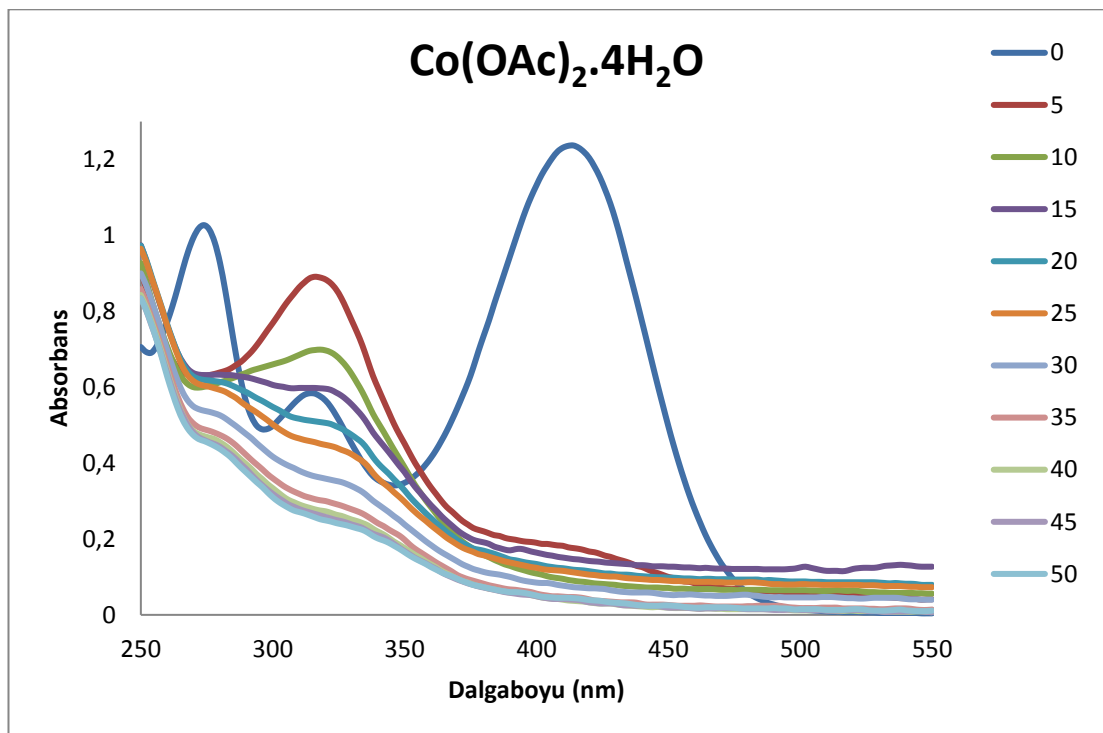
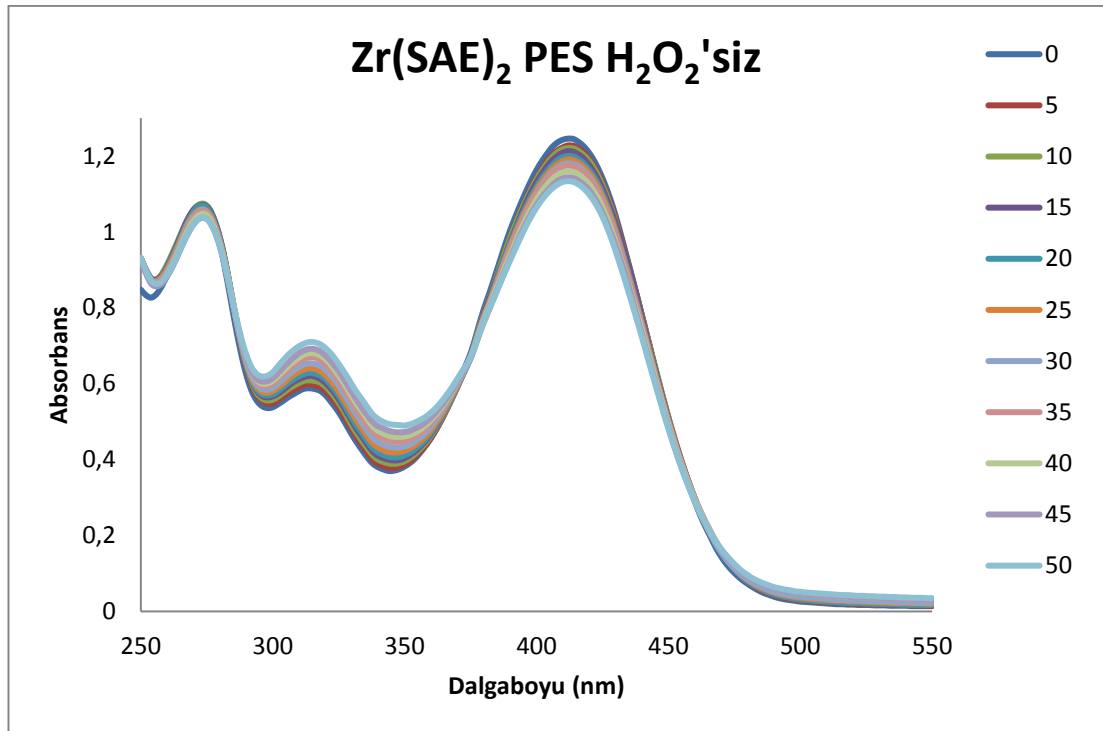


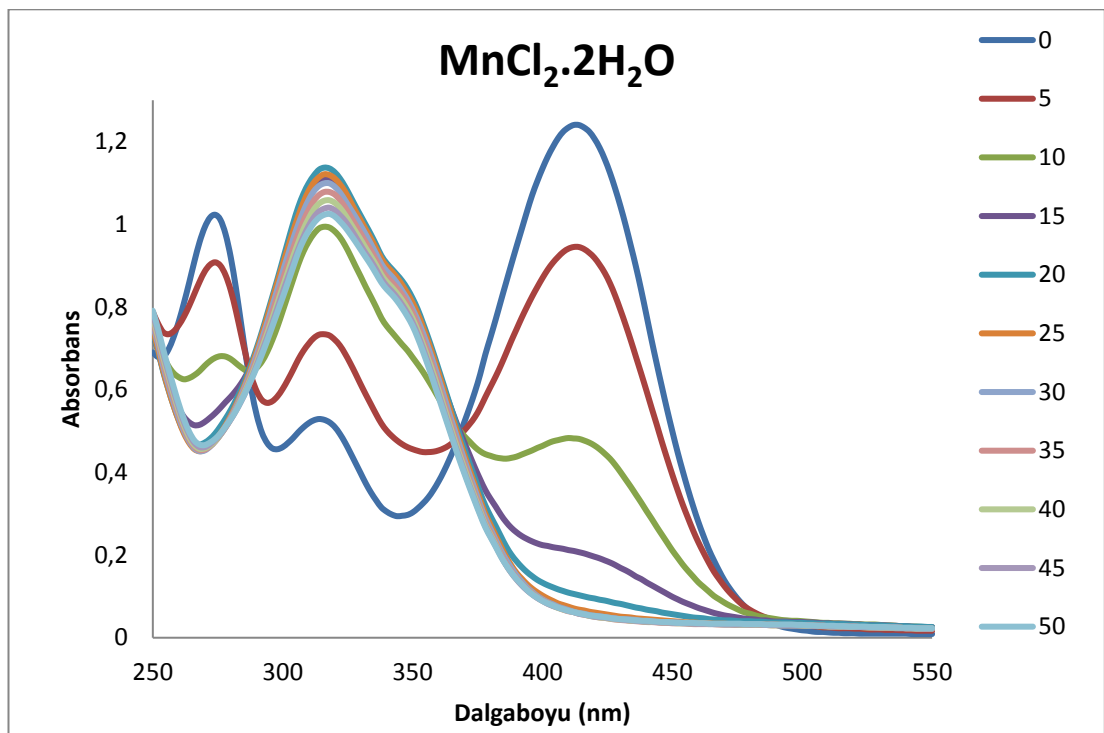
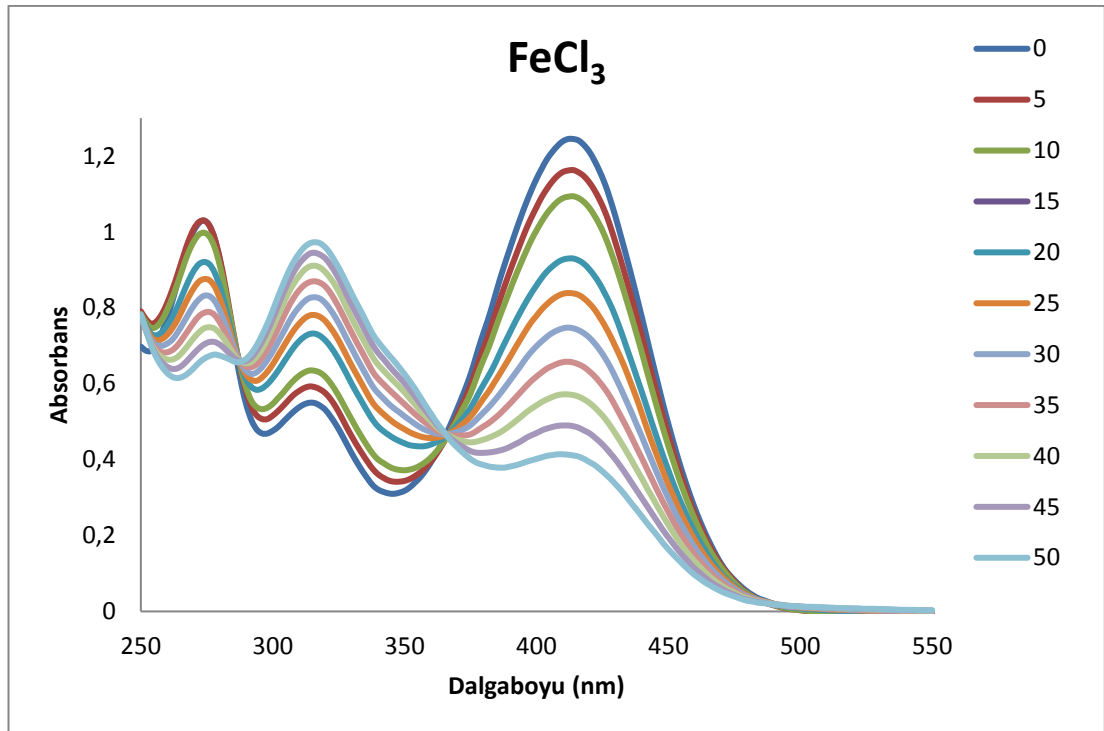




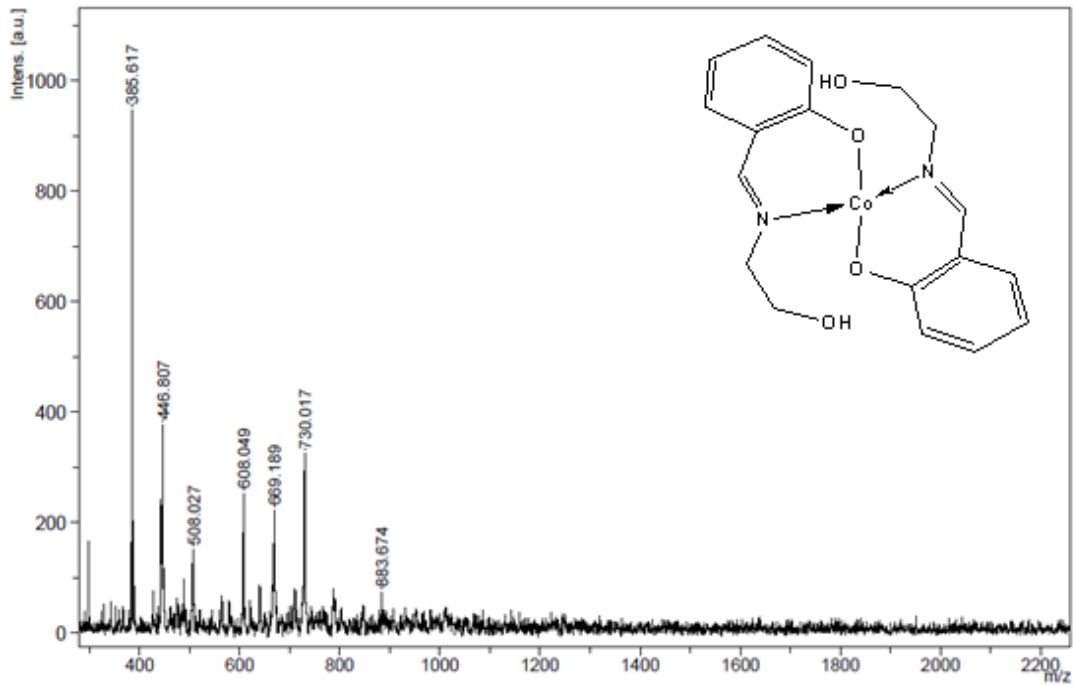






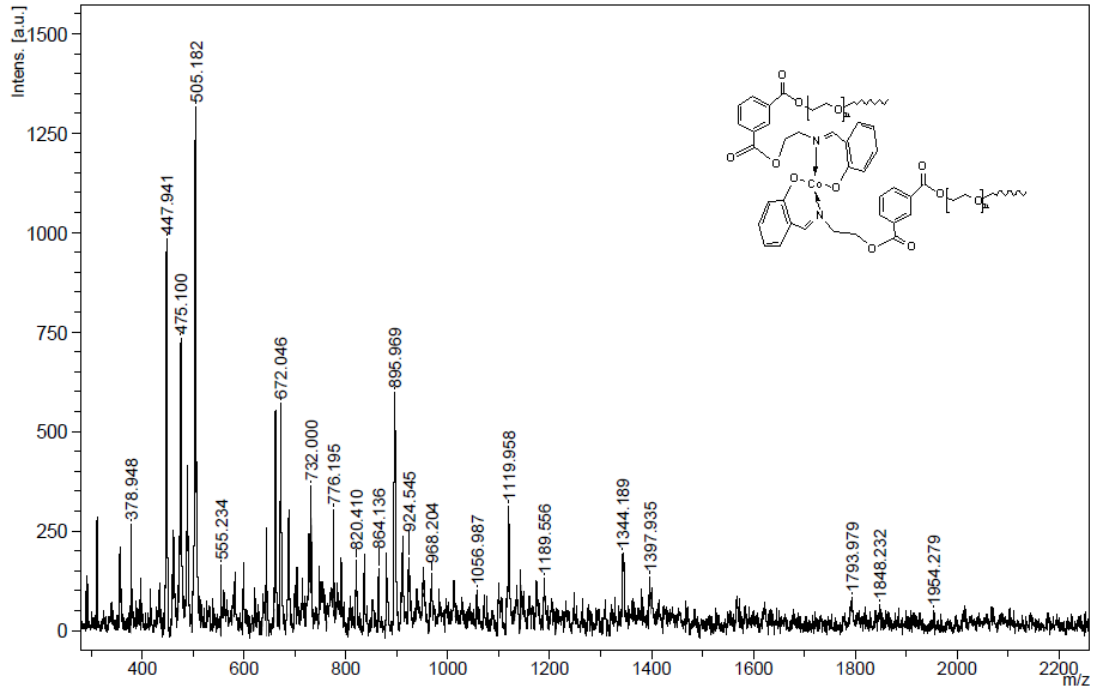


EK D: Komplekslerin ve Polimerlerin Kütle Spektrumları

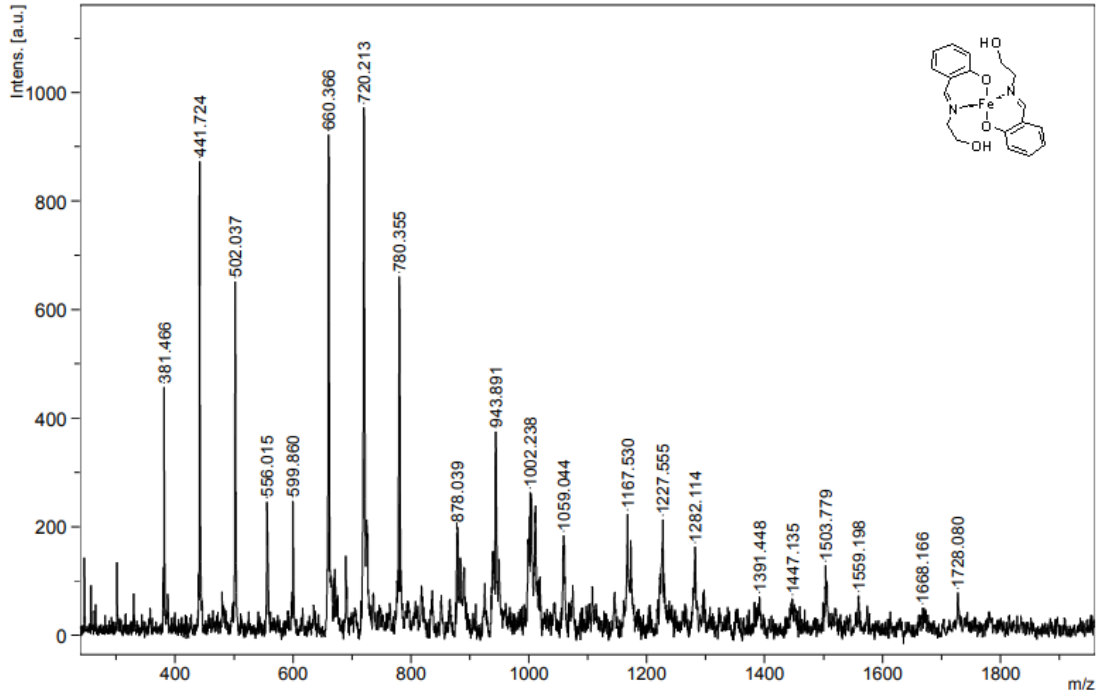


Ek D.1. Co(SAE)₂ kompleksinin kütle spektrumu

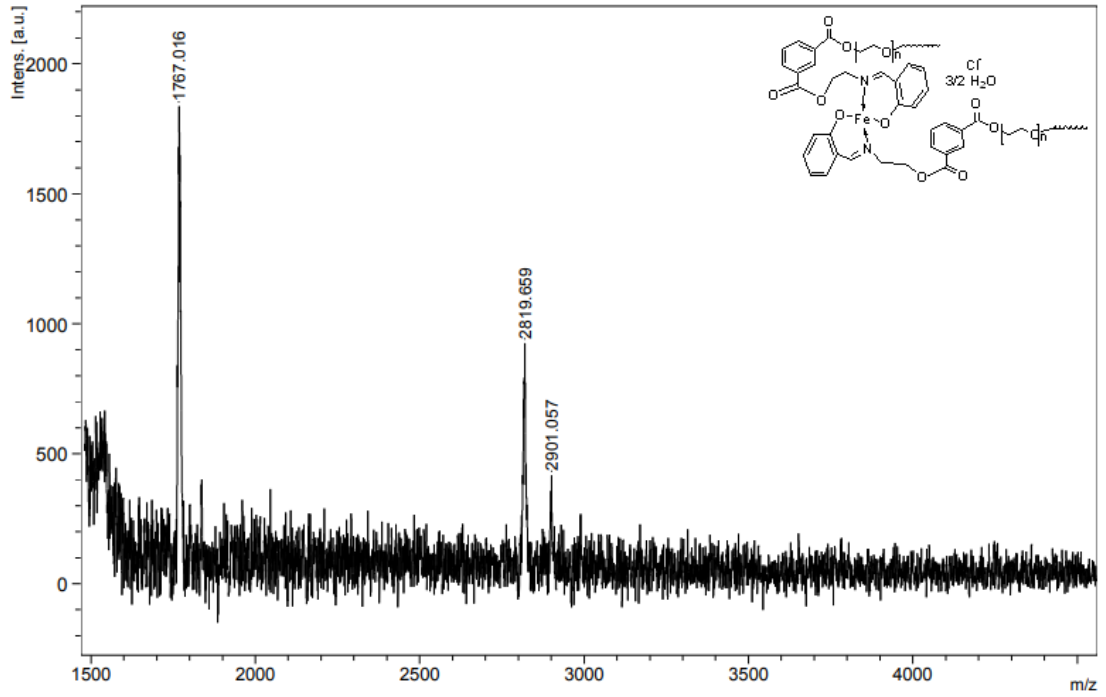
Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 387,1 (100,0%), 388,1 (20,6%)	m/z: 385,6
	m/z: 448,1 (100,0%), 449,1 (23,2%)	m/z: 446,8

Ek D.2. Co(SAE)₂ PES polimerinin kütle spektrumu

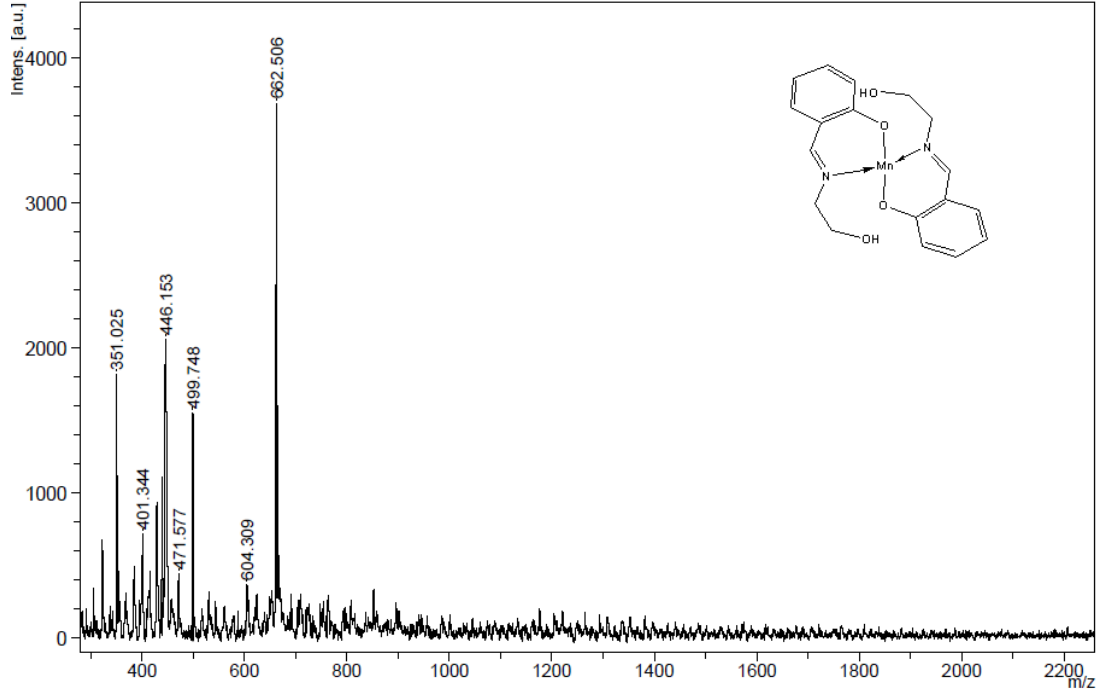
Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 820(100,0%), 821,25 (46,5%)	m/z: 820,4
	m/z: 863,24 (100,0%), 864,25 (46,5%)	m/z: 864.1

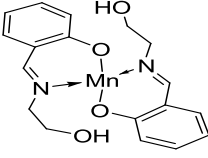
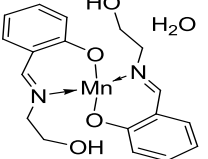
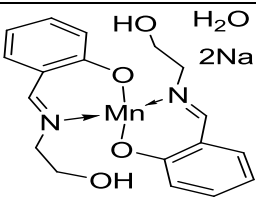
Ek D.3. [Fe(SAE)₂]Cl kompleksinin kütle spektrumu

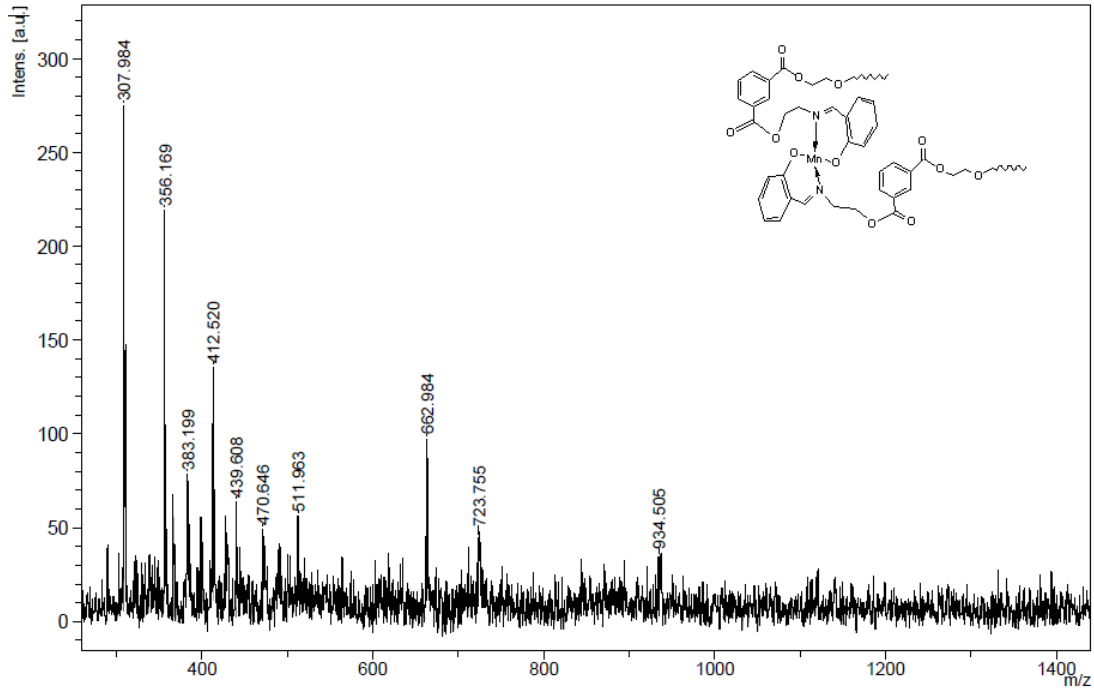
Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 384,1 (100,0%), 386,1 (20,6%)	m/z: 381,4
	m/z: 445,1 (100,0%), 443,1 (6,4%)	m/z: 441,7

Ek D.4. [Fe(SAE)₂]Cl PES kütle spektrumu

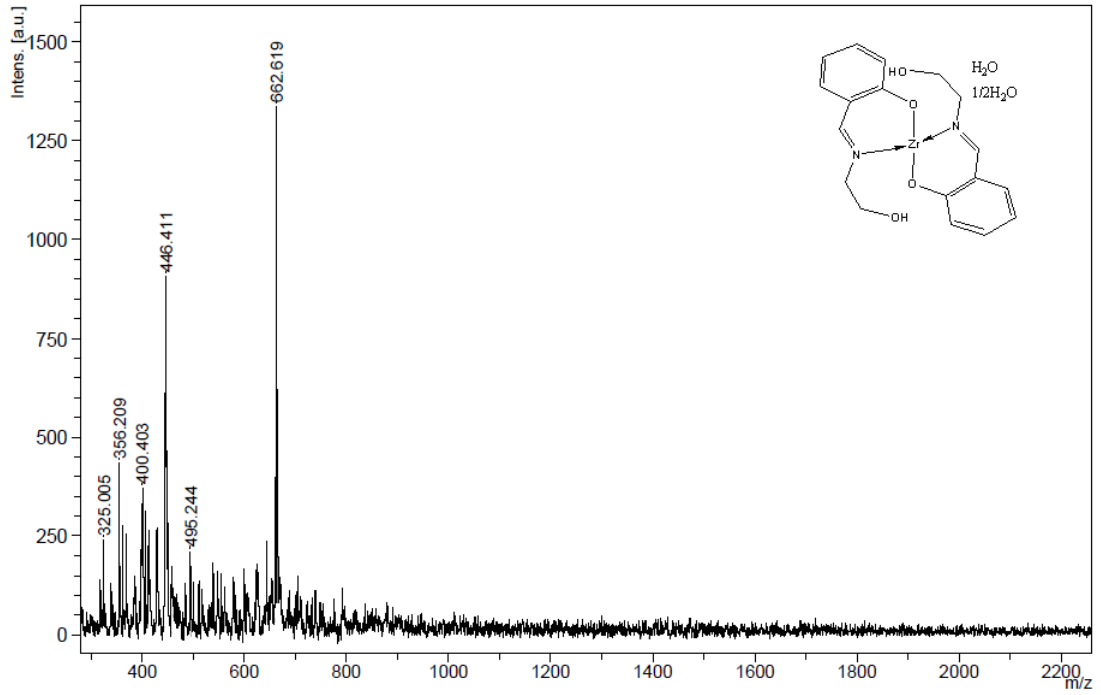
Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 1766,4 (100,0%),	m/z:1767.0

Ek D.5. Mn(SAE)₂ kompleksinin kütle spektrumu

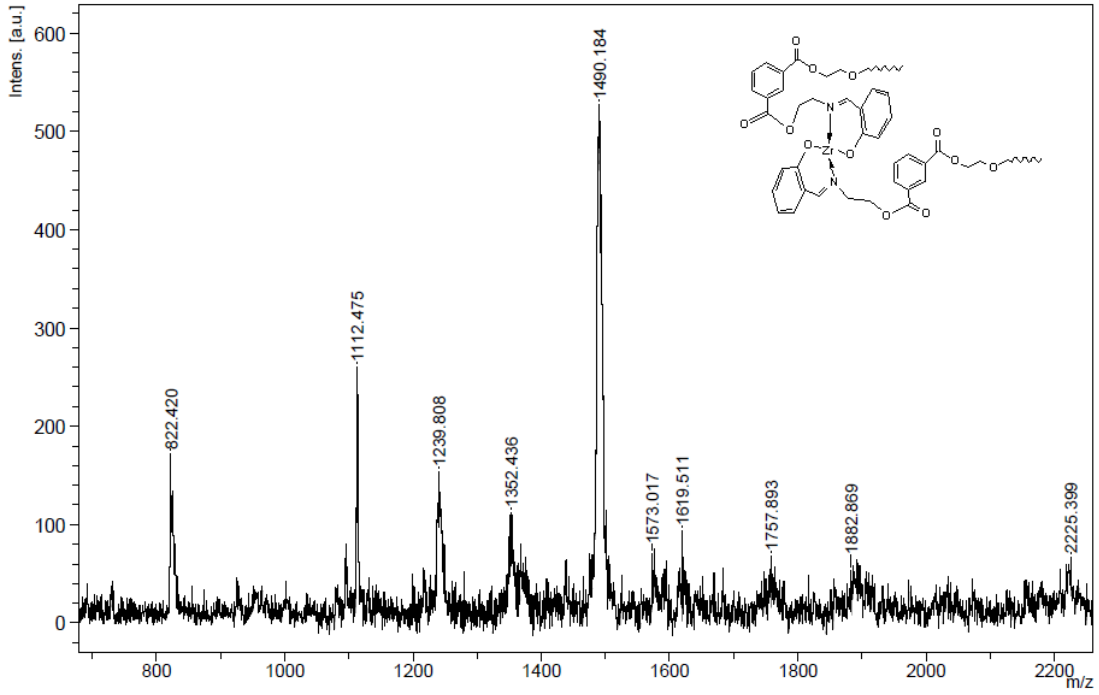
Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 383,1 (100,0%), 384,1 (20,6%)	m/z: 383,3
	m/z: 401,1 (100,0%), 402,1 (20,7%), 403,1 (3,1%)	m/z:401,3
	m/z: 447,1 (100,0%), 448,1 (20,7%)	446,1

Ek D.6. Mn(SAE)₂ PES polimerinin kütle spektrumu

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 931,29 (100,0%), 932,29 (46,2%), 933,30 (14,4%), 934,30 (3,3%)	m/z:934.5

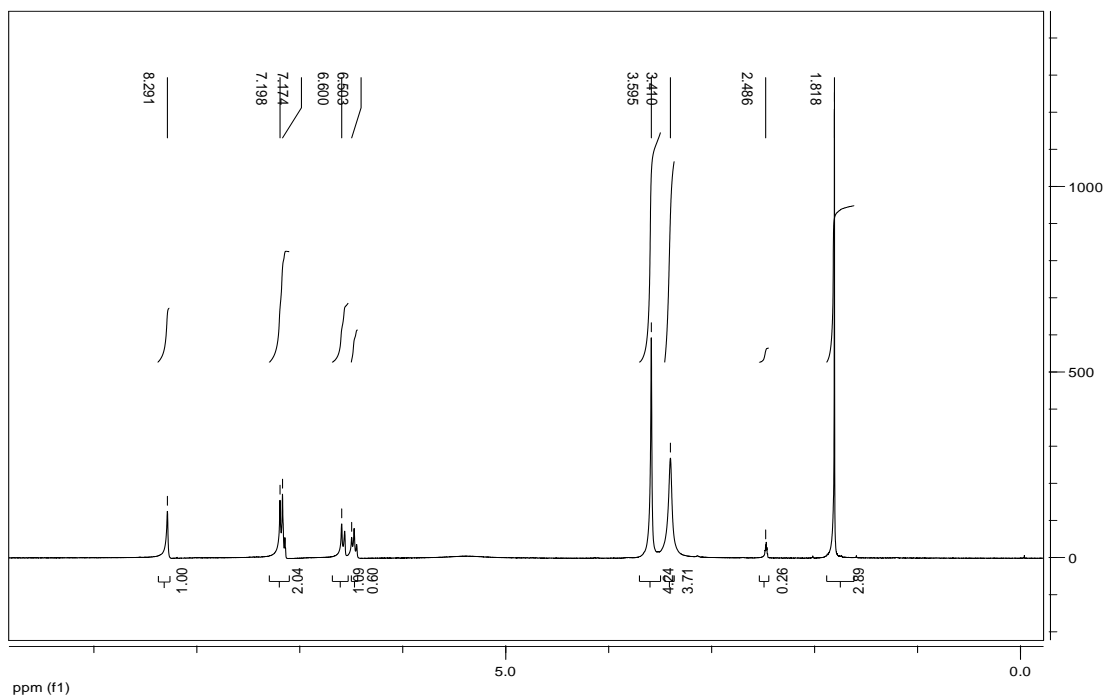
Ek D.7. Zr(SAE)₂ kompleksinin kütle spektrumu

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 400,1 (100,0%), 399,1 (42,5%)	m/z: 400,4
	m/z: 446,1 (100,0%), 445,1 (42,5%)	m/z: 446,4

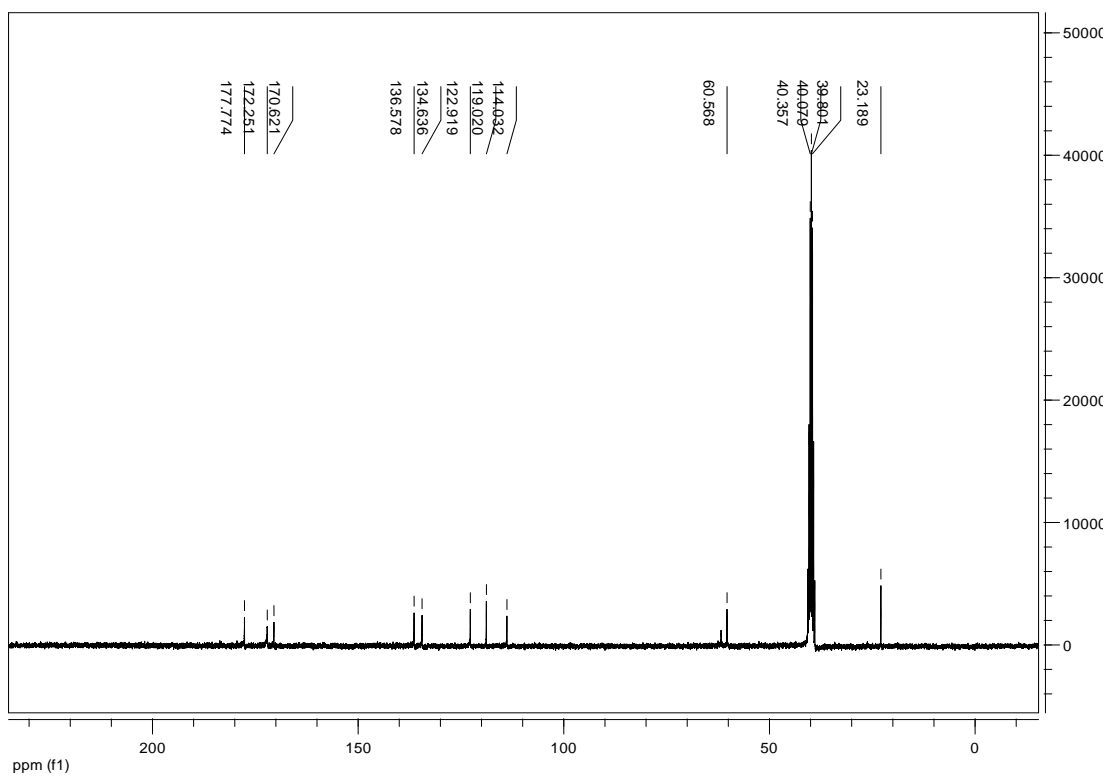
Ek D.8. Zr(SAE)₂ PES polimerinin kütle spektrumu

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 816,2(100,0%), 816,24 (100,0%), 817,24 (51,4%), 818,24 (15,8%), 814,24 (10,7%), 815,24 (9,7%), 818,23 (6,8%), 819,24 (5,2%)	m/z: 822,4
	m/z: 1753,41 (100,0%), 1754,41 (86,8%), 1752,41 (73,0%), 1756,41 (71,0%), 1757,41 (65,0%)	m/z: 1757,81

EK E: Zn(SAE)₂ kompleksi NMR spektrumları



EK E.1. Zn(SAE)₂ ¹H-NMR spektrumu



EK E.2. Zn(SAE)₂ ¹³C-NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Seçkin DERİN, 19.10.1989'da Adapazarı'nda doğdu. İlköğretimini Adapazarı'nda Şehit Abdullah Ömür ilköğretim okulunda ve lise eğitimini Adapazarı Atatürk Anadolu Lisesi'nde tamamladı. Lisans eğitimine 2009 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde başladı. 2014 yılında lisans eğitimini tamamladı. Şu anda Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya anabilim dalında yüksek lisans yapmaktadır.