

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

**POLİ FONKSİYONEL METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ  
KARAKTERİZASYONU VE FARKLI MONOMERLERLE  
POLİMERLEŞEBİLME ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**DOKTORA TEZİ**

**Dilek KARA ŞİMŞEK**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**  
**Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA**  
**Tez Danışmanı : Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ**

**Haziran 2015**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

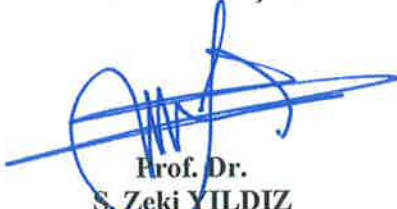
POLİ FONKSİYONEL METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ  
KARAKTERİZASYONU VE FARKLI MONOMERLERLE  
POLİMERLEŞEBİLME ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

DOKTORA TEZİ

Dilek KARA ŞİMŞEK


Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA


Bu tez 17 / 06 / 2015 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

  
Prof. Dr.  
S. Zeki YILDIZ  
Jüri Başkanı

  
Prof. Dr.  
Mustafa ARSLAN  
Üye

  
Prof. Dr.  
Ufuk YILDIZ  
Üye

  
Prof. Dr.  
Asgar KAYAN  
Üye

  
Yrd. Doç. Dr.  
Murat TUNA  
Üye

## **BEYAN**

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde 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.

Dilek KARA ŞİMŞEK

17/06/2015

## TEŞEKKÜR

Bu doktora tez çalışmasının hazırlanması ve yürütülmesinde, çalışmalarımın her aşamasında değerli bilgileri ve önerileri ile beni yönlendiren ve her konuda bana destek olup yakın ilgi ve yardımlarını esirgemeyen çok değerli hocam, Sayın Prof. Dr. Salih Zeki Yıldız'a;

Deneysel çalışmalarım sırasında değerli bilgileri, önerileri ile beni yönlendiren ve çok büyük yardımlarını gördüğüm Tez izleme Komitesi üyeleri Sayın Prof. Dr. Mustafa Arslan ve Sayın Prof. Dr. Ufuk Yıldız'a; doktora tez savunma sınavında bizleri onurlandıran Sayın Prof. Dr. Asgar Kayan'a;

Çalışmalarım boyunca her türlü destek ve yardımlarını gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat Tuna'ya;

Doktora sürecim boyunca bizimle çalışan yüksek lisans ve bitirme öğrencilerinden oluşan tüm laboratuvar ekibine; Özellikle Sezen Sivrikaya, Nurcan Şirin, Emre Gülcemal, Pınar Şen ve Ertuğ Yıldırım'a;

Her zaman yanımda olan ve bana destek veren çok değerli aileme ve özellikle her zaman bana güç veren değerli babam Ali Kara ve annem Şerife Kara'ya;

Hayatıma tez sürecinde giren ve bana valığıyla destek olan eşim Tarık Şimşek'e;

Sonsuz Teşekkürlerimi Sunarım.

“Bu çalışma SAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir. (Proje No: DABAP/2012-02-04-037, BAPK/2010-02-04-020 ve FBDTEZ 2012-50-02-003)”

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vi
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	viii
TABLolar LİSTESİ .....	x
ÖZET.....	xi
SUMMARY .....	xii
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ .....	1
BÖLÜM 2.	
SCHİFF BAZLARI.....	3
2.1. Schiff Bazlarının Yapısı .....	3
2.2. Schiff Bazı Metal Kompleksleri .....	6
2.3. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Uygulamaları .....	9
2.3.1. Schiff bazı metal komplekslerinin katalitik uygulamaları.....	9
2.3.2. Schiff bazı metal komplekslerinin tıptaki uygulamaları.....	14
2.3.3. Schiff bazı komplekslerinin polimer teknolojisindeki uygulamaları.....	16
2.3.4. Schiff bazı metal komplekslerinin boyar madde olarak kullanılması .....	17
2.3.5. Schiff bazların metal komplekslerinin diğer uygulamaları .....	19
2.4. Metal İçeren Polimerler .....	21
2.5. Metal İçeren Polimerlerin Uygulama Alanları.....	23
2.6. Schiff Bazı Komplekslerinden Hazırlanan Polimerlerin Kullanım Alanları .....	24

### BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	29
3.1. Kullanılan Cihazlar .....	29
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler .....	29
3.3. Başlangıç Maddelerinin Hazırlanması.....	30
3.3.1. 2-(2-((2-aminofenil)tiyo))etoksi)etanol sentez ve karakterizasyonu.....	30
3.3.2. 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit sentez ve karakterizasyonu	31
3.4. Schiff Bazı Ligantlarının Sentez ve Karakterizasyonu.....	32
3.4.1. (E)-1-((2-(2-hidroksietoksi)etilimino)metil)naftalen-2-ol (L <sup>I</sup> H) <sub>2</sub> sentezi .....	32
3.4.2. (E)-1-((2-(2-(2-hidroksietoksi)etiltiyo)fenilimino)metilnaftalen-2-ol (L <sup>II</sup> H) <sub>2</sub> sentezi .....	33
3.4.3. (E)-2,4-di-ter-butil-6-((2-(2-(2-hidroksietoksi)etiltiyo)fenil imino)metil)fenol (L <sup>III</sup> H) <sub>2</sub> sentezi.....	34
3.4.4. (E)-2,4-di-ter-butil-6-((2-(2-hidroksietoksi)etilimino) metil)fenol (L <sup>IV</sup> H) <sub>2</sub> sentezi.....	35
3.5. Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu .....	36
3.5.1. M(L <sup>I</sup> H) <sub>2</sub> komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu .....	37
3.5.2. M(L <sup>II</sup> H) <sub>2</sub> komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu .....	38
3.5.3. M(L <sup>III</sup> H) <sub>2</sub> komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu .....	40
3.5.4. M(L <sup>IV</sup> H) <sub>2</sub> komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu .....	43
3.6. Üretan Polimerlerinin Hazırlanması .....	45
3.6.1. M(L <sup>I</sup> ) <sub>2</sub> -PUP üretan polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu ..	45
3.6.2. M(L <sup>II</sup> ) <sub>2</sub> -PUP üretan polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu .	47
3.7. Epoksi Polimerlerinin hazırlanması.....	50
3.7.1. M(L <sup>II</sup> ) <sub>2</sub> -EPO epoksi polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu .	50
3.7.2. M(L <sup>III</sup> ) <sub>2</sub> -EPO epoksi polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu	52
3.7.3. M(L <sup>IV</sup> ) <sub>2</sub> -EPO epoksi polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu	54

### BÖLÜM 4.

DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR.....	56
4.1. Başlangıç Maddelerinin Karakterizasyonu .....	56

4.2. Schiff Bazı Ligantlarının Karakterizasyonu .....	57
4.3. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Karakterizasyonu .....	63
4.4. Metal İçeren Schiff Bazı Polimerlerinin Karakterizasyonu.....	76
4.4.1. Üretan polimerlerinin karakterizasyonu .....	76
4.4.2. Epoksi polimerlerinin karakterizasyonu .....	83
4.5. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Foto-Fiziksel Karakterizasyonu ....	92
4.5.1. Schiff bazı metal komplekslerinin UV-vis spektrumları .....	92
4.5.2. Schiff bazı metal komplekslerinin fotolüminesans ölçümleri .....	93
4.6. Epoksi Polimerlerinin Foto-Fiziksel Karakterizasyonu .....	94
4.6.1. Epoksi polimerlerinin difüze reflektans UV-vis spektrumları.....	94
4.6.2. Epoksi polimerlerinin katı faz floresans spektrumları .....	95
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....	97
KAYNAKLAR.....	102
EKLER.....	110
ÖZGEÇMİŞ .....	265

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Absorbans
°C	: Santigrat derece
DBU	: Diazabisikloundekan
DCM	: Diklormetan
DGEBA	: Bisfenol A digilidil eter
DMF	: Dimetil formamid
DMSO	: Dimetil sülfoksit
EPO	: Epoksi Polimeri
EtOH	: Etil alkol
FTIR	: Fourier-transform infrared spektroskopisi
g	: Gram
GPC	: Jel geçirgenlik kromatografi
L	: Litre
L <sup>I</sup> H <sub>2</sub>	: (E)-1-((2-(2-hidroksietoksi)etilimino)metil)naftalen-2-ol
L <sup>II</sup> H <sub>2</sub>	: (E)-1-((2-(2-(2-hidroksietoksi)etiltiyo)fenilimino)metil)naftalen-2-ol
L <sup>III</sup> H <sub>2</sub>	: (E)-2,4-di-ter-butyl-6-((2-(2-(2-hidroksietoksi)etiltiyo)fenilimino)metil)fenol
L <sup>IV</sup> H <sub>2</sub>	: (E)-2,4-di-ter-butyl-6-((2-(2-hidroksietoksi)etilimino)metil)fenol
MA	: Molekül kütlesi
M(L <sup>I</sup> H) <sub>2</sub>	: (E)-1-((2-(2-hidroksietoksi)etilimino)metil)naftalen-2-ol'ün metal kompleksleri
M(L <sup>II</sup> H) <sub>2</sub>	: (E)-1-((2-(2-(2-hidroksietoksi)etiltiyo)fenilimino)metil)naftalen-2-ol'ün metal kompleksleri



$M(L^{III}H)_2$	: (E)-2,4-di-ter-butyl-6-((2-(2-(2-hidroksietoksi)etiltiyo) fenil imino)metil)fenol metal kompleksleri
$M(L^{IV}H)_2$	: (E)-2,4-di-ter-butyl-6-((2-(2-hidroksietoksi)etilimino)metil) fenol'ün metal kompleksleri
mmol	: Milimol
NMR	: Nükleer manyetik rezonans
OLED	: Organik ışık yayan diyot
PUP	: Üretan Polimeri
ROMP	: Halka açılması metatezi polimerizasyonu
TDI	: 2,4-Toluendiizosiyanat
TEA	: Trietil amin
TFA	: Trifloroasetik asit
Tg	: Camı geçiş sıcaklığı
THF	: Tetrahedrofur
TLC	: İnce tabaka kromatografisi (Thin layer chromatography)
UV-vis.	: Görünür bölge mor ötesi spektroskopisi
$\epsilon$	: Molar absorbtivite
1D	: Tek Boyutlu

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Schiff bazı oluşum mekanizması .....	3
Şekil 2.2. N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> tipindeki Co(LH) <sub>2</sub> kompleksinin sentezi .....	7
Şekil 2.3. Öngörülen Fe <sup>+3</sup> kompleksi yapıları.....	8
Şekil 2.4. Schiff bazı ligandların önerilen yapılar .....	9
Şekil 2.5. Polimer destekli, Mn <sup>+3</sup> salen-26 PSI katalizörünün hazırlanması .....	11
Şekil 2.6. PSVC 1 ve 2 için önerilen koordinasyon geometrileri .....	11
Şekil 2.7. Destek katısına tutturulmuş Schiff bazı komplekslerinin hazırlanması..	12
Şekil 2.8. Destek katısına tutturulmuş Schiff bazı komplekslerinin hazırlanması..	12
Şekil 2.9. Oxazoline-Schiff bazı Cu <sup>+2</sup> kompleksinin oluşumu .....	13
Şekil 2.10. Rutenyum <sup>+3</sup> kompleksleri oluşumu .....	13
Şekil 2.11. Komplekslerin sentez mekanizması.....	15
Şekil 2.12. ROMP reaksiyonlarında katalitik aktivite türleri için mekanizma .....	16
Şekil 2.13. Azo- Schiff bazı sentezi .....	18
Şekil 2.14. Azo- Schiff bazlarının (CDHBDMN) sentezi.....	18
Şekil 2.15. Schiff bazı ester sentezi için genel prosedür .....	19
Şekil 2.16. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi .....	20
Şekil 2.17. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi .....	20
Şekil 2.18. Hedef Schiff bazı metal komplekslerinin yapısı ve işlevi .....	21
Şekil 2.19. Metal içeren polimerin sınıflandırılması.....	21
Şekil 2.20. Turn-on ve Turn-off için orbital enerji diyagramı .....	23
Şekil 2.21. Metallopolimerlerin elektro aktifliği.....	24
Şekil 2.22. Vinil fonksiyonel grubu içeren Cu-Schiff bazı kompleksi .....	25
Şekil 2.23. Oksidatif polimerizasyon yoluyla elde edilen Schiff bazı polimeri.	25
Şekil 2.24. Bakır salen kompleksleri ile polikarbonat ve polieter kopolimerleri....	26
Şekil 2.25. Çok dallanmış konjuge Schiff bazı polimerleri .....	26
Şekil 2.26. Salen tipi diklorovanadyum <sup>+4</sup> kompleksinin etilen polimeri.....	27

Şekil 2.27. Nanopalladyum partikülleri sabitlenmiş yarı salen polimer .....	27
Şekil 2.28. Schiff baz zirkonyum polimeri .....	28
Şekil 2.29. Palladyum içeren polimerik Schiff bazı kompleksleri .....	28
Şekil 3.1. 2-(2-((2-aminofenil) tiyo))etoksi)etanol sentezi için genel şeması.....	30
Şekil 3.2. 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit sentezi genel reaksiyon şeması .	31
Şekil 3.3. $L^I H_2$ ligandının sentezi için genel reaksiyon şeması.....	32
Şekil 3.4. $L^{II} H_2$ ligandının sentezi için genel reaksiyon şeması.....	33
Şekil 3.5. $L^{III} H_2$ ligandının sentezi için genel reaksiyon şeması.....	34
Şekil 3.6. $L^{IV} H_2$ ligandının sentezi için genel reaksiyon şeması.....	35
Şekil 3.7. $M(L^I H)_2$ komplekslerinin sentezi için genel reaksiyon şeması.....	37
Şekil 3.8. $M(L^{II} H)_2$ komplekslerinin sentezi için genel reaksiyon şeması.....	38
Şekil 3.9. $M(L^{III} H)_2$ komplekslerinin sentezi için genel reaksiyon şeması.....	40
Şekil 3.10. $M(L^{IV} H)_2$ komplekslerinin sentezi için genel reaksiyon şeması.....	43
Şekil 3.1. Üretan polimerlerinin sentezi.....	45
Şekil 3.2. $M(L^I)_2$ -PUP üretan polimeri için genel sentez şeması .....	46
Şekil 3.3. $M(L^{II})_2$ -EPO üretan polimeri için genel sentez şeması.....	48
Şekil 3.4. Epoksi polimeri için genel sentez şeması .....	50
Şekil 3.5. $M(L^{II})_2$ -EPO epoksi polimeri için genel sentez şeması .....	50
Şekil 3.6. $M(L^{III})_2$ -EPO epoksi polimeri için genel sentez şeması .....	52
Şekil 3.7. $M(L^{IV})_2$ -EPO epoksi polimeri için genel sentez şeması .....	54
Şekil 4.1. 2-hidroksi-1-naftaldehit için enol-keto tautomerisi .....	59
Şekil 4.2. 3,5-di tert butil salisilaldehit için enol-keto tautomeri dengesi.....	61

## TABLULAR LİSTESİ

Tablo 3.1. Farklı bazlarla yapılan $M(L^I)_2$ -PUP üretan polimerleri .....	45
Tablo 3.2. Farklı bazlarla yapılan $M(L^{II})_2$ -PUP üretan polimerleri .....	48
Tablo 4.1. Schiff bazı ligantlarının FT-IR analizleri.....	62
Tablo 4.2. Ligantlar için foto fiziksel datalar ( $10^{-5}$ M in THF) .....	63
Tablo 4.3. $M(L^IH)_2$ kompleksleri için FT-IR analizleri .....	66
Tablo 4.4. $M(L^{II}H)_2$ kompleksleri için FT-IR analizleri .....	70
Tablo 4.5. $M(L^{III}H)_2$ kompleksleri için FT-IR analizleri .....	72
Tablo 4.6. $M(L^{IV}H)_2$ kompleksleri için FT-IR analizleri .....	75
Tablo 4.7. $M(L^I)_2$ -PUP üretan polimerleri için FT-IR analizleri .....	79
Tablo 4.8. $M(L^{II})_2$ -PUP üretan polimerleri için FT-IR analizleri .....	82
Tablo 4.9. $M(L^{II})_2$ -EPO epoksi polimerleri için FT-IR analizleri.....	86
Tablo 4.10. $M(L^{III})_2$ -EPO epoksi polimerleri için FT-IR analizleri.....	88
Tablo 4.11. $M(L^{IV})_2$ -EPO epoksi polimerleri için FT-IR analizleri.....	91
Tablo 4.12. $M(L^nH)_2$ komplekslerinin floresans spektrum analizleri .....	94
Tablo 4.13. $M(L^{IV})_2$ -EPO epoksi polimerleri için floresans spektrum analizleri ...	96

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Schiff bazı, Schiff Bazı Metal Kompleksi, Metallopolimerler, Sentez, Flüoresans, Üretan Polimeri, Epoksi Polimeri.

Bu çalışma, yeni tip poli-fonksiyonel metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve farklı monomerle polimerleşebilme şartlarının araştırılmasına dayanmaktadır. Sentezlenen poli -OH fonksiyonel komplekslerin, 1,4-toluendiizosiyanat varlığında üretan polimerlerine ve glisidil eter türevleri ile epoksi polimerlerine dönüştürülmesi şartları araştırılmıştır.

Çalışmamızda sırası ile (E)-1-((2-(2-hidroksietoksi)etilimino)metil)naftalen-2-ol ( $L^I H_2$ ); (E)-1-((2-(2-(2-hidroksietoksi)etiltiyo)fenilimino)metil)naftalen-2-ol ( $L^{II} H_2$ ); (E)-2,4-di-tert-butil-6-(2-(2-(2-hidroksietoksi)etiltiyo)fenilimino)metil)fenol ( $L^{III} H_2$ ) Schiff bazı ligandı ve son olarak 2-aminoetoksi etanol ile 3,5-ditertbutil-2- (E)-2,4-di-tert-butil-6-((2-(2-hidroksietoksi)etilimino)metil)fenol ( $L^{IV} H_2$ ) Schiff bazı ligantları sentezi gerçekleştirilmiştir. Ardından metal asetat tuzları ile ( $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ) Schiff bazı metal kompleksleri elde edilmiştir.

Elde edilen poli-OH fonksiyonel grup içeren  $Cu(L^I H)_2$ ,  $Ni(L^I H)_2$ ,  $Cu(L^{II} H)_2$  ve  $Ni(L^{II} H)_2$  kompleksleri 1,4-toluendiizosiyanat varlığında üretan polimerlerine dönüştürülme şartları araştırılmıştır.  $Cu(L^{II} H)_2$ ,  $Ni(L^{II} H)_2$ ,  $Co(L^{II} H)_2$ ,  $Cd(L^{II} H)_2$ ,  $Mn(L^{II} H)_2$ ,  $Zn(L^{II} H)_2$ ,  $Cu(L^{III} H)_2$ ,  $Ni(L^{III} H)_2$ ,  $Co(L^{III} H)_2$ ,  $Cd(L^{III} H)_2$ ,  $Cu(L^{IV} H)_2$ ,  $Ni(L^{IV} H)_2$ ,  $Co(L^{IV} H)_2$ ,  $Mn(L^{IV} H)_2$  ve  $Zn(L^{IV} H)_2$  komplekslerinin diglisidil eter bis fenol A (DGEBFA) ile epoksi polimerlerine dönüştürülmesi şartları araştırılmıştır. Polimerleşebilen fonksiyonel gruplar içeren ligandlar, bunların metal kompleksleri ve elde edilen metallopolimerler UV, FT-IR, NMR, MASS, GPC ve termal analiz spektroskopileri ile karakterize edilmiştir.

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY-FUNCTIONAL METAL COMPLEXES AND INVESTIGATION OF THEIR POLYMERIZABILITY PROPERTIES WITH DIFFERENT MONOMERS

## SUMMARY

Keywords: Schiff bases, Schiff Base-Metal Complexes, Metallopolymers, Synthesis, Fluorescent, Urethane Polymers, Epoxy Polymers

In this study, the synthesis and characterization of new type poly-functional schiff bases metal complexes, and the investigation of their polymerizability properties with different monomers were examined.

Sentezlenen poli -OH fonksiyonel komplekslerin, 1,4-toluendiizosiyanat varlığında üretan polimerlerine ve glisidil eter türevleri ile epoksi polimerlerine dönüştürülmesi şartları araştırılmıştır. The Synthesized poly OH-functional complexes were investigated to determine the polymerization condition to urethane polymers in presence of 1,4-toluenediisocyanate and to epoxy polymers with diglycidyl ether, respectively.

The synthesis of (E)-1-((2-(2-hydroxyethoxy)ethylimino)methyl)naphthalene-2-ol ( $L^I H_2$ ), (E)-1-((2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethylthio)phenylimino)methyl)naphthalene-2-ol ( $L^{II} H_2$ ), (E)-2,4-di-tert-butyl-6-((2-(2-(2-hydroxyethoxy)ethylthio)phenylimino)methyl) phenol ( $L^{III} H_2$ ) and (E)-2,4-di-tert-butyl-6-((2-(2-hydroxyethoxy)ethylimino)methyl) phenol ( $L^{IV} H_2$ ) as schiff bases ligands were performed.

The hydroxyl armed complexes were prepared by utilizing the concentrated synthesis method using metal acetate salts of  $Cu^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$  and  $Co^{+2}$  ions due to receiving higher yield and easy purification. Metal containing polyurethanes (PUP) were synthesized by the addition polymerization of 1,4-toluene diisocyanate (TDI) with the prepared bis-OH functionalized Schiff base complexes [ $Cu(L^I H_2)_2$ ,  $Ni(L^I H_2)_2$ ,  $Cu(L^{II} H_2)_2$ ,  $Ni(L^{II} H_2)_2$ ] and characterized. Metal containing epoxy polymers (EPO) were prepared with the prepared bis -OH functionalized Schiff base complexes [ $Cu(L^I H_2)_2$ ,  $Ni(L^I H_2)_2$ ,  $Co(L^I H_2)_2$ ,  $Cd(L^I H_2)_2$ ,  $Mn(L^I H_2)_2$ ,  $Zn(L^I H_2)_2$ ,  $Cu(L^{III} H_2)_2$ ,  $Ni(L^{III} H_2)_2$ ,  $Co(L^{III} H_2)_2$ ,  $Cd(L^{III} H_2)_2$ ,  $Cu(L^{IV} H_2)_2$ ,  $Ni(L^{IV} H_2)_2$ ,  $Co(L^{IV} H_2)_2$ ,  $Mn(L^{IV} H_2)_2$ ,  $Zn(L^{IV} H_2)_2$ ] in the presence of diglycidyl ether bis phenol A (DGEBA) and investigated. The prepared ligands, complexes and their PUP, EPO polymers were characterized by the combination of  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, FT-IR, Maldi-TOF MS, GPC, UV-vis., fluorescent spectroscopy and elemental analysis data.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

Metal içeren polimerler veya diğer adıyla metallopolimerler malzeme endüstrisindeki muhtemel uygulama alanları nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Kimyasal ve elektronik yapıları arasındaki ilişkinin tam olarak anlaşılması ile belirlenen işlevleri yerine getirebilecek özel polimerlerin geliştirilmesi mümkün olabilecektir. Metal içeren fonksiyonel polimerler, düşük maliyet, düşük özgül ağırlık ve işlenebilirlik kolaylığı gibi eşsiz avantajlara sahip olmaları nedeniyle elektronik için çeşitli materyallerin tasarımında gelecek vaat etmektedir. Ayrıca yapılan literatür taramaları sonucunda metallopolimerlerin fotofiziksel özellikleri nedeniyle opto elektronik alandaki uygulamaları hakkında birçok çalışma olduğu gözlemlenmiştir. Bugüne kadar çözünür yarı iletken, fotovoltik ve lüminesans konjuge metal polimerler araştırılmış ve geliştirilmiştir. Metallopolimerler ileri teknoloji uygulamalarında sahiptirler. Örneğin ışık yayan diyotların üretiminde aktif katman olarak; güneş pilleri ve transistörlerde kullanılmaktadır. Kontrol edilebilir özellikleri nedeniyle yeni fonksiyonel metallopolimerler basit sentez yöntemleri, düşük maliyet, düşük sıcaklıkta işlenebilirlik özellikleri ve daha az atıklı materyaller olması nedeniyle ışık ve aydınlatmada kullanılmaktadırlar [1].

Bugüne kadar çözünür, yarı iletken, fotovoltik ve lüminesans konjuge metal içeren polimerler araştırılmış ve geliştirilmiştir. Metallopolimerler ileri teknoloji uygulamalarında sahiptirler. Örneğin ışık yayan diyotların üretiminde aktif katman olarak; güneş pilleri ve transistörlerde kullanılmaktadır. Kontrol edilebilir özellikleri nedeniyle yeni fonksiyonel metallopolimerler basit sentez yöntemleri, düşük maliyet, düşük sıcaklıkta işlenebilirlik özellikleri ve daha az atıklı materyaller olması nedeniyle ışık ve aydınlatmada kullanılmaktadırlar. Metallopolimerler aynı zamanda katalizör olarak da kullanılmaktadırlar. Polimerik materyallerin korozyona karşı dirençli olmaları, düşük özgül ağırlığına sahip olmaları ve estetik görünümleri gibi başlıca özelliklerinden dolayı inşaat sektöründe de kullanılmaktadır. Ancak polimerik

materyallerin dezavantajları da vardır. Örneğin metaller ile karşılaştırıldıklarında daha düşük mekanik dayanıklılığa ve daha düşük termal kararlılığa sahiptirler. Bu nedenle metallopolimerler içinde polimer ve metaller birleştirilirken; mümkün olduğunca her iki malzemenin de avantaj özellikleri kullanılır. Böylece hem istenilen özellikte yeni fonksiyonel materyal elde edilmiş olunur hem de metallopolimeri oluşturan metal ve polimerlerin dezavantajları minimize edilmiş olunur. Bu yöntemle kullanılan malzemelerin istenilen özellikleri izole edilerek; istenilen özellikte iletken ve yarı iletken fonksiyonel malzemeler elde edilir [2].

Schiff bazları, yapısında karbon-azot çift bağı bulunduran ligandlar olarak adlandırılırlar ve kompleks hazırlamada oldukça kullanışlı bileşiklerdir [3]. Schiff bazları ilk defa Alman bilim adamı Hugo Schiff tarafından aldehit ve birincil aminin kondenzasyonu sonucu sentezlenmiştir.  $\alpha$ -diimin grubu içeren bu bileşikler; azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri sayesinde metal ile kompleks oluşturmaktadır. Geçiş metalleri ile bu tip kompleksler oluşturmak mümkündür. Bu kompleksler daha önceleri metallerin koordinasyon özelliklerinin incelenmesinde kullanılmış; son zamanlarda ise tıp alanında antibakteriyel ve antifungal özellikleri üzerinde yapılan çalışmalar dikkati çekmektedir. Kullanılan metal ve liganda bağlı olarak bu özellikler değişmektedir. Schiff bazı ligandlarının kullanımı ile, metal içeren polimerlerin sentezi konuyu daha da önemli hale getirmiştir. Schiff bazlarının farklı metallerle etkileşimi sonucu oluşan komplekslerdeki katalitik aktivite değişimi araştırılmış ve literatürde özetlenmiştir. Özellikle oktehdral yapıda kompleks vermeye yatkın olan geçiş metalleri kullanılarak kompleksler elde edilmiş, katalitik aktiviteleri incelenmiştir [4].

Literatür bilgilerine göre poli-OH Schiff bazı metal kompleksleri fotoluminesans özelliklerinden dolayı OLED veya LED uygulamalarında oldukça fazla kullanılmaktadır. Bu doğrultuda çok yakın geçmişte polimerik-LED'ler (PLED) yeni bir çalışma alanı olarak doğmuştur. Yapılan son çalışmalarda özellikle kompleks yapıları bünyesinde barındıran PLED'ler hazırlanmıştır [5,6].



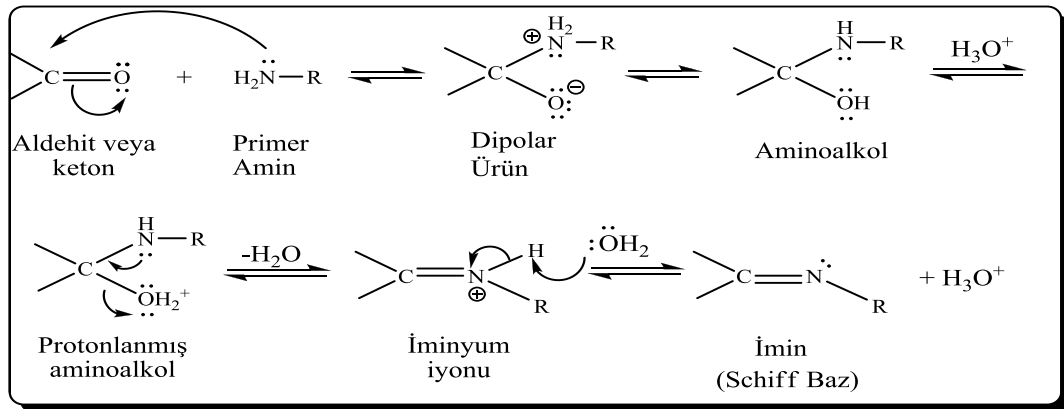
## BÖLÜM 2. SCHIFF BAZLARI

Bu bölümde ilk olarak Schiff bazları ve yapısı, Schiff bazı metal kompleksleri, Schiff bazı metal komplekslerinin uygulama alanları, metal içeren polimerler, metal içeren polimerlerin uygulama alanları ile ilgili literatür bilgilerine, daha sonra Schiff bazı komplekslerinden hazırlanan koordinasyon polimerleri hakkında genel bilgilere yer verilecektir.

### 2.1. Schiff Bazlarının Yapısı

Karbonil grubu içeren aldehit ve ketonlar, amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verirler ve karbon atomu ile azot atomu arasında çift bağ oluşumunu sağlarlar. Bu bağa imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise, oluşan bağ azometin veya aldimin, keton ise, oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir [7,8].

Yapısında imin grubu içeren (C=N) moleküller Schiff bazı olarak bilinirler. Schiffbazlarının oluşum mekanizması Şekil 2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.1. Schiff bazı oluşum mekanizması

Bu mekanizmaya göre Schiff bazı oluşum reaksiyonu sırasında ortamda bir mol su oluştuğu için ortamın susuz olması ve kullanılan çözücünün absolute olması gerekmektedir [9]. Aynı zamanda mekanizma katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden ortamın pH'sı Schiff bazı bileşiklerinin oluşumuna önemli ölçüde etki etmektedirler [10]. Asitler ve bazlar amfibrotik ortamlarda azometin bağlarını hidroliz ederek tekrar amin ve karbonil bileşenlerine dönüşmesini sağladığı için aşırısından kaçınmak gerekmektedir [11].

Yapılan literatür taramaları sonucu orto hidroksi grup içeren aldehytlerden elde edilen Schiff bazları ile yapılan çalışmalarda fenol-imin ve keto-imin olmak üzere iki tip tautomerinin olduğu, bunlardan keto formunun polar çözücülerde, enol formunun ise apolar çözücülerde gözleendiği; yapılarının da  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ , UV ve FT-IR spektroskopik yöntemler ile aydınlatılabildiği elde edilen bilgiler arasında yer almaktadır. Dudek ve arkadaşları 1-hidroksinaftaldimin bileşikleri ile bir çalışma yapmışlar ve Schiff bazlarındaki tautomerleşmeyi ilk defa rapor etmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmada mutlak alkolde alınan UV-vis. spektrumunda 430-480 nm arasında gözlenen absorpsiyon pikinin, sikloheksan ile alınan UV-vis. spektrumunda 350-400 nm arasına kaydığını rapor etmişlerdir [12]. 1990 yılında yapılan çalışmada polar çözücü ile hazırlanan Schiff bazı ligandının UV-vis. spektrumları incelenerek muhtemel keto-enol formu öngörülmüştür [13].

Yıldız ve arkadaşlarının yaptığı bir diğer çalışmada Schiff Bazlarının karakterizasyonu gerçekleştirilmiş ve fenolik  $\nu(\text{C-O})$  geriliminin  $1319\text{ cm}^{-1}$ 'de görüldüğü rapor edilmiş. Bunun keto-amin yapı olasılığını arttırdığını ve N-H...O molekül içi hidrojen bağının olduğuna dair bir delil kabul edilebileceğini; Öte yandan  $2748\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen bandın O-H...N molekül içi hidrojen bağı olduğunu ve dolayısıyla fenol-imin yapısının oluşumunu desteklediği şeklinde rapor edilmiştir [14].

Schiff bazlarının erime noktaları ve çözünürlükleri de liganda bağlı orto pozisyondaki grupların varlığından etkilendiği de ifade edilmektedir. Eğer molekül üzerinde hidrojen bağlarının kuvvetini artıran  $\text{NO}_2$  ve CN grupları varsa ve bunlara sübtitüe edilmiş Schiff bazı hazırlanırsa erime noktasının yükseldiği ve

çözünürlüğün azaldığı; -Cl, -Br, -CH<sub>3</sub> grupları gibi hidrojen bağlarının kuvvetini azaltan gruplarla süstitüe edilmiş Schiff bazında ise, erime noktasının düştüğü ve çözünürlüğün arttığı belirlenmiştir [15].

Bazı Schiff bazlarının hazırlanmasında çözücü olarak benzen, diklorometan, THF veya asetonitril kullanıldığında daha kararlı Schiff bazlarının oluştuğu tespit edilmiştir. Sonuç olarak liganda orto pozisyonunda bağlı olan grupların varlığı, ortam pH'ı, çözücü, konsantrasyon, stokiyometrik oran, sıcaklık katalizör etkisi gibi etmenler Schiff bazlarının oluşumuna önemli ölçüde etki etmektedirler. Dolayısıyla Schiff bazı oluşumu için kendine özgü şartlar mevcuttur. Bu şartlardan uzaklaştıkça Schiff bazının hidroliz olup tekrar kendini meydana getiren bileşenlere parçalanması muhtemeldir. Schiff bazlarının floresansı üzerine yapılan bir çalışmada; floresans şiddetinin yapısal özelliklere, tautomerik dengeye, pH'ya ve çözücüye göre değişiklik gösterdiğini rapor edilmiştir [16].

Cimerman ve arkadaşları yaptığı bir çalışmada (3-piridil metiliminometil) fenol Schiff bazı bileşiğinin pH=8 ve dioksan/su (1:1), DMF ve MeOH polar protik çözücülerde floresans özelliği incelenmiş, ancak tautomerik değişimle keto-amin dönüşmesi ve enol yapının azalması nedeniyle floresans özellikleri gözlenemediği rapor edilmiştir [17].

1991 yılında kemilüminesans olarak bilinen metodu kullanan Hayashi ve arkadaşları amin tayini yapmış, bunun için Schiff bazlarını fenton reaktifi (Fe<sup>+2</sup>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ile yükseltmesi ve yayılan ışın şiddetinin ölçülmesi esasına dayanarak, amin bileşiklerinin çeşitli alifatik ve aromatik aldehitlerle verdiği Schiff bazlarının fenton reaktifi ile yükseltgenmesi sonucu yapmış olduğu kuvvetli emisyon şiddeti ölçülerek amin tayinleri yapılmıştır. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin ve N,N'-bis(salisiliden)-2,2'-dimetil-1,3-propan diamin ile yapılan çalışmada iki çekirdekli çinko kompleksleri hazırlanmış ve floresans özelliğe sahip oldukları raporlanmıştır. [18].

## 2.2. Schiff Bazı-Metal Kompleksleri

Schiff bazlarının C=N grubunun en karakteristik özelliklerinden birisi metallere kararlı kompleks teşkil etmesidir. Bununla birlikte kararlı kompleksler teşkil edebilmek için, molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır ve metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirmelidir. Schiff bazları metal iyonları ile seçici ve özel reaksiyon vererek oluşturdukları komplekslerin, son yıllarda katalizör olarak uygulama alanı bulması, bu konuda yoğun çalışmalar yapılmasına yol açmıştır [19,20].

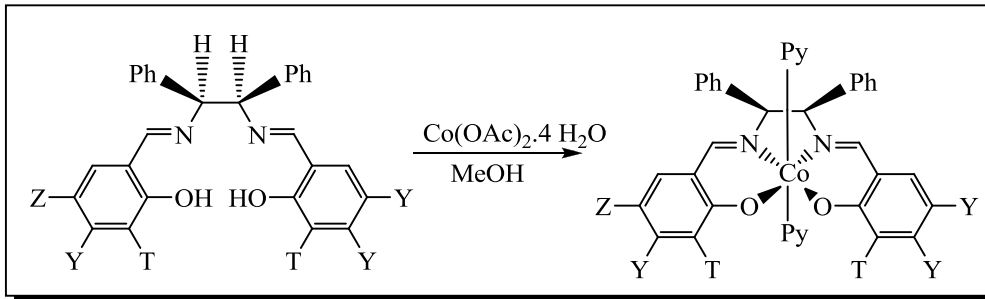
Schiff bazı komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu konusunda daha önce yapılmış ve literatüre geçmiş bazı çalışmalar şöyle özetlenebilir. 1986'da yapılan bir çalışmada uranyum ve kalay metalleri kullanılarak çeşitli karbonil grupları içeren amin, aldehit ve ketonların primer aminlerle reaksiyonları sonucu Schiff bazı metal kompleksleri hazırlanarak karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir [21]. 1998 yılında yapılan bir çalışmada geçiş metal komplekslerinin termal kararlılıkları incelenmiş, termal kararlılığı etkileyen faktörler tanımlanmıştır. Ayrıca metal komplekslerindeki metal iyonu ve ligand karakterinin termal kararlılığı etkilediği rapor edilmiştir [22].

2005 yılında Narinder Singh ve ark. amin ve aldehitlerin çinko perklorat ile kalıp (template) metot kullanarak yüksek verimli yeni tip Schiff bazları sentezini gerçekleştirmiş ve  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR, UV-vis., elementel analiz ve X-ray kristalografisi ile karakterizasyonunu gerçekleştirmiş ve üç ayaklı aminler ile aldehitlerin kalıp metot ile metal komplekslerinin sentezinin başarılı ve veriminin yüksek olduğunu rapor etmişlerdir [23]. 2012 yılında Bhatt ve Ram tarafından yapılan bir çalışmada  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$  ve  $\text{Co}^{+2}$  metalleri ile yeni sentetik rota ile elde edilen salisilaldehid ve 2-aminofenol dinükleer komplekslerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiş, elementel analizleri ve metal tayinleri yapılmıştır. Yapı aydınlatmasında FT-IR, UV-vis., MASS kullanılmıştır. Ayrıca Guoy terazisi kullanarak elde edilen komplekslerin manyetik özellikleri oda sıcaklığında ve değişken sıcaklıklarda çalışılmış ve hetero-dinükleer kompleksleri anti-ferromanyetik kaplink gösterdiği ve intramoleküler komplekslerin düşük sıcaklıkta

ferromanyetik özellik gösterdiği rapor edilmiştir. Bu komplekslerin oluşumu için olası mekanizma önerilmiştir [24].

Yapılan bir başka çalışmada Khojasteh ve Bagheri; salisilaldehit ve 4-metil 1,2-fenilendiamin kondenzasyonu ile krom (III) ve krom (IV) kompleksleri sentezlenerek karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir. Krom (III) polinükleer kompleksleri tasarımı gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla moleküler manyetizma önemli rol almıştır. Ligand ve komplekslerin davranışları IR, NMR, elementel analiz ve molar iletkenlik tayinleri ile karşılaştırılmış ve raporlanmıştır [25].

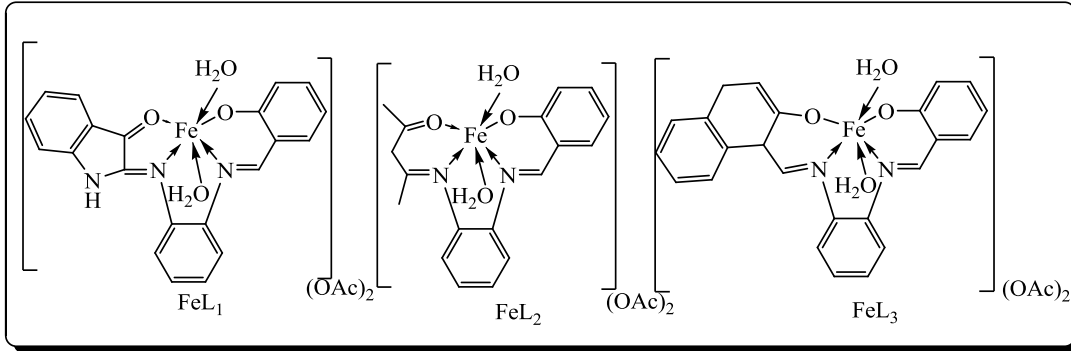
Prakash ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Schiff bazları ve bunların metal komplekslerinin çeşitli biyolojik sistemler, polimerler, boya ve tıbbi ve farmasötik alanlarında katalizör olarak kullanımlarının önemi vurgulanmış; doğum kontrol hapları, gıda paketlenme ve oksijen detektörlerindeki kullanımları incelenmiş, 2-hidroksi-1-naftaldehit varlığında hazırlanan amino asit türevi Schiff bazlarının nükleer tıpta yaygın olarak kullanıldığı raporlanmıştır [26]. 2013 Yılında yapılan çalışmada  $N_2O_2$  tipi dört adet yeni Schiff bazı kobalt kompleksi sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Siklik voltametre sonuçlarında  $Co^{+3/+4}$  anodik bölgede yer aldığı;  $Co^{+3/+2}$  ve  $Co^{+2/+1}$ , de azalma olduğu gözlenmiştir (Şekil 2.2). Ayrıca Schiff bazı kobalt komplekslerinin anti bakteriyel davranışları ve insan sağlığı üzerindeki patolojik etkileri incelenmiş ve komplekslerin tamamının karşı anti-bakteriyel özellik gösterdiği rapor edilmiştir [27].



Şekil 2.2.  $N_2O_2$  tipindeki  $Co(LH)_2$  kompleksinin sentezi

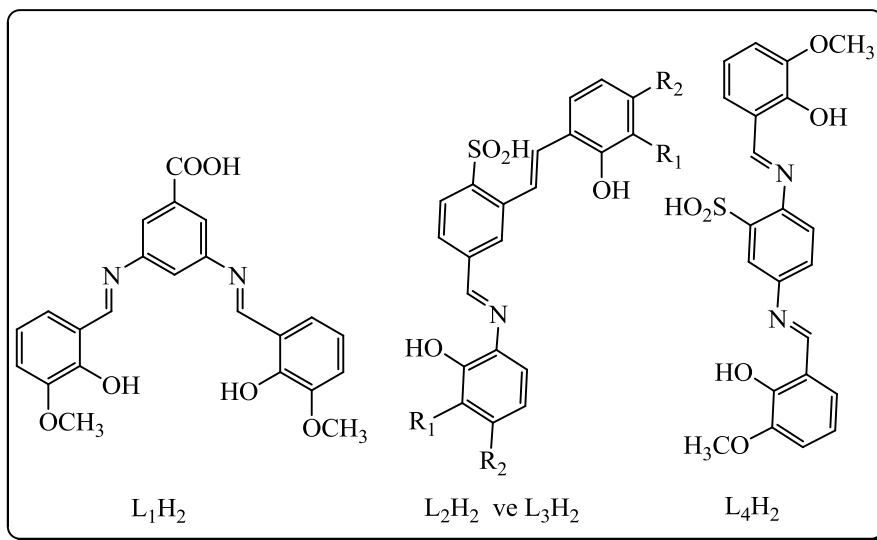
2013 yılında Nagajothi ve arkadaşları Schiff bazı  $Fe^{+3}$  kompleksinin sentez (Şekil 2.3) ve karakterizasyonunu gerçekleştirerek anti-mikrobiyal özelliklerini incelemişler

ve elde edilen veriler sonucunda  $\text{Fe}^{+3}$  komplekslerinin oktahedral geometriye sahip olduklarını; 125-62,5 mikrogram/litre olarak hesaplanan MİC değerleri neticesinde iyi birer anti-bakteriyel ve anti-fungal ajan olduklarını rapor etmişlerdir [28].



Şekil 2.3. Öngörülen Fe (III) kompleksi yapıları

Ali E. ve arkadaşlarının 2013 yılında yapmış oldukları çalışmada  $\text{H}_2\text{L}^1$ – $\text{H}_2\text{L}^4$  ligantları ve bunların  $\text{La}^{+3}$  kompleksleri sentezlenerek karakterizasyonları gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.4). Özellikle elektrokimyasal ve anti-bakteriyel özellikleri araştırıldığında ilginç sonuçlar gözlenmiştir.  $\text{H}_2\text{L}^1$ – $\text{H}_2\text{L}^4$  ligantları ve bunların  $\text{La(III)}$  komplekslerinin farklı pH aralığında (pH=2–12), farklı çözücülerle 100a-200mV aralığında elektrokimyasal davranışları incelenmiş ve elektro oksidasyon mekanizması rapor edilmiştir [29].



Şekil 2.4. Schiff bazı ligantlarının önerilen yapıları

Bhatt ve arkadaşları salisilaldehid ve 2-aminofenol ile Cu(II), Ni(II) ve Co(II) metalleri kullanılarak elde edilen Schiff bazı metal komplekslerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiş; elementel analizleri ve metal tayinleri yapılmıştır. Yapı aydınlatmasında IR, UV, MASS spektroskopileri kullanılmıştır. Elde edilen TGA verileri önerilen yapıyı desteklemektedir. Ayrıca Guoy dengesini kullanarak elde edilen komplekslerin manyetik özellikleri oda sıcaklığında ve değişken sıcaklıklarda çalışılmış ve Heterodinükleer kompleksleri anti-ferromanyetik kaplınc gösterdiği ve intramoleküler komplekslerin düşük sıcaklıkta ferromanyetik özellik gösterdiği rapor edilmiştir. Bu komplekslerin oluşumu için olası mekanizma önerilmiştir [24].

Ibotomba Singh ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada iki yeni Cu(II) Schiff bazı kompleksleri sentezi gerçekleştirilmiş, kompleksler element analiz, IR, UV, termal analizler ve manyetik duyarlılık ölçümleri yapılarak karakterize edilmiştir. Analitik verilere göre komplekslerin moleküler formül  $[Cu(II)(4-Pmpbs)_2](CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  (1) olarak önerilmiştir. Kompleks (1) bozulmuş bir kare piramit geometrisi, (2) ise kare düzlem olduğu belirlenmiş. Ayrıca hazırlanan komplekslerin birçok mikropalara karşı anti-mikrobiyal aktivite test edilmiş ve her ikisi de referans standart kompleksleri siprofloksasin ile güçlü anti-bakteriyel aktivite gösterdiği rapor edilmiştir [30].

### 2.3. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Uygulamaları

Schiff bazı metal kompleksleri; tarımda, ilaç sanayinde ve endüstriyel kimyada temel bir rol oynarlar. Ayrıca Schiff bazları ve onların metal kompleksleri katalizör olarak çeşitli biyosidal sistemlerde, polimerlerde ve boyar maddelerde yaygın kullanım alanı bulmuştur. Bu kullanım alanlarına örnek olarak aşağıdakiler verilebilir.

#### 2.3.1. Schiff bazı metal komplekslerinin katalitik uygulamaları

Aromatik Schiff bazları veya onların metal kompleksleri oksidasyon, hidroliz, elektro-redüksiyon ve bozunma reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Dört koordinasyonlu Co(II) Schiff bazı şelat kompleksleri alkenlerin oksidasyonunda katalitik aktivite göstermişlerdir. C=N grubuna sahip metaloporfirinler; fenol veya

naftollerini okside etmişlerdir. Bazı bakır Schiff bazı komplekslerinin saf bakır iyonuna oranla aminoasitlerin hidroliz hızını 10-50 oranında arttırdığı görülmüştür. Schiff baz bağlanmış polimerlerin bazı metal kompleksleri hidrojen peroksit ve askorbik asitin oksidatif bozunmaları üzerine katalitik aktivite göstermişlerdir [31,32].

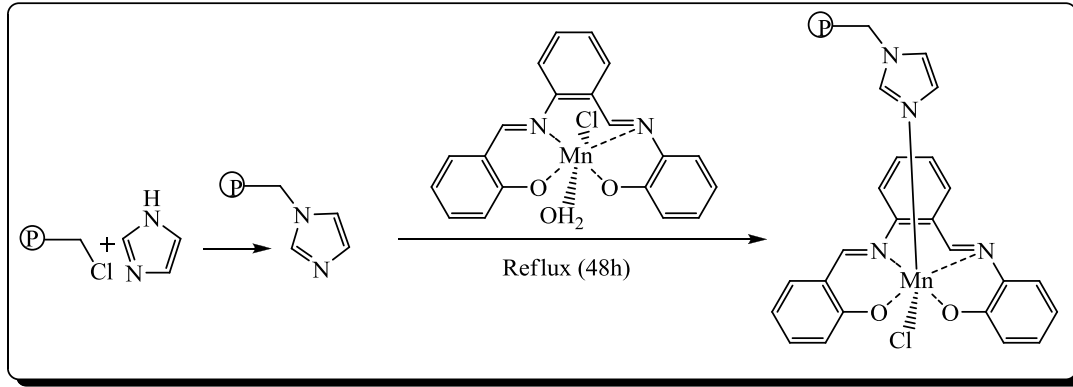
Diğer taraftan Schiff bazı metal komplekslerinin Heck reaksiyonları gibi bazı özel reaksiyonlar üzerinde katalitik etki gösterdiği belirlenmiştir [28a]. Örneğin, tiyonil klorürün elektrokimyasal indirgenmesinde Cu(II), Fe(II), Ni(II) ve Co(II) metalleri içeren 3,3'-4,4'-tetrasalisildiamino-1-1-bifenil komplekslerinin etkin rol oynadığı bulunmuştur [33b].

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde metal iyonu Schiff bazı komplekslerinin çoğunun, özellikle yüksek sıcaklık ve nemli ortamlarda yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Kiral Schiff bazı kompleksleri oksidasyon, hidrosilasyon, aldol kondenzasyonu ve epoksidasyon gibi çeşitli reaksiyonlarda seçicidir. Örneğin piridil-bis(imid) ve piridin-bis(imin)'in kobalt(II) ve demir(II) kompleksleri etilen ve propilenin polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır. Schiff bazı metal kompleksleri; sülfidlerin, tiyoanisollerin, aldehitlerin, fenollerin ve stirenin oksidasyonunda katalitik etkiye sahiptir. Schiff bazı kompleksleri; aynı zamanda alilik akrilasyon, hidrosilasyon, hidrojen peroksidin bozunmasında, izomerizasyon, halkalanma ve karbonilasyon reaksiyonlarının katalizinde dikkate değer bir aktiviteye sahiptir. Birçok Schiff bazı kompleksi yüksek sıcaklık ve sulu ortamda kararlılık gösterdiğinden yüksek sıcaklık isteyen reaksiyon uygulamalarında katalizör olarak kullanılmıştır [34,35].

Özellikle Mn(II) Schiff bazı metal komplekslerinin homojen ve heterojen ortamlarda hem alkan hem de alkenlerle olan oksidasyon reaksiyonlarında yüksek katalitik etki gösterdiğini rapor etmişler. Benzer şekilde demir(II), kobalt (II), nikel (II), bakır (II) ve çinko(II) Schiff bazı metal komplekslerinin oksidasyon ve epoksidasyon reaksiyonlarında yüksek katalitik etki gösterdiğini belirtmişler. Polimer destekli demir(III) Schiff bazı metal komplekslerinin, desteksizlere göre daha yüksek katalitik etki gösterdiğini kaydetmişler. Benzer şekilde rutenyum(III), demir(III) ve

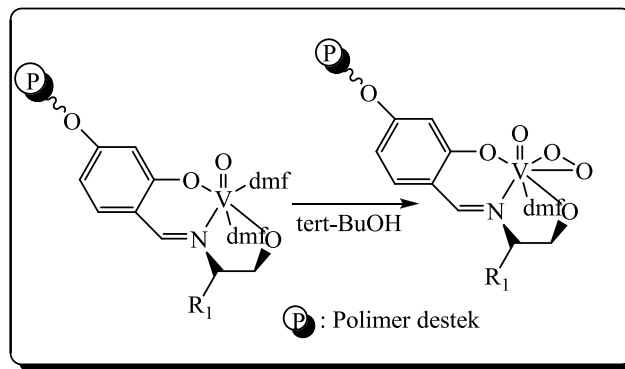


mangan(III) polimer destekli salen komplekslerinin (Şekil 2.5) katalizör olarak davranışları incelenmiş ve başarılı sonuçlar elde edilmiştir [32].



Şekil 2.5. Polimer destekli, Mn (III) salen-26 PSI katalizörünün hazırlanması

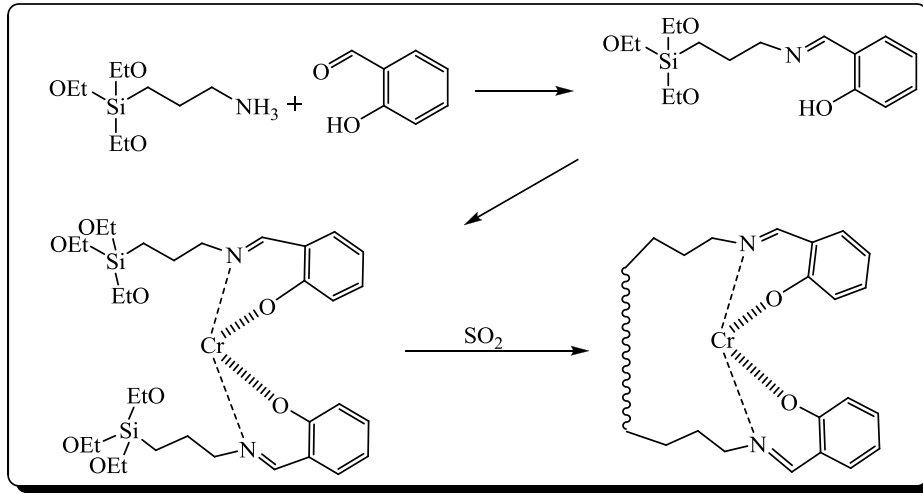
2004 yılında yapılan bir çalışmada oxovanadyum (IV) Schiff bazı metal kompleksleri ve bunların polimer desteğe (Merrifield reçinesi üzerine) bağlı bileşikleri sentezlenmiş (Şekil 2.6) ve karakterizasyonu yapılmıştır. Ardından fenil metil sülfid oksidasyonundaki katalizör etkileri incelenmiştir. Schiff bazları hazırlanırken salisilaldehid ve 2,4-dihidroksibenaldehid ile hazırlanan aldehydler ve 2-aminoetanol, L-fenilalaninol, L-histidinol, ve L-fenilalanin kullanılmıştır. Merrifield reçinesi üzerine bağlı oxovanadyum(IV) Schiff bazı metal kompleksleri spektroskopik olarak karakterize edilmiştir [36].



Şekil 2.6. PSVC 1 ve 2 için önerilen koordinasyon geometrileri

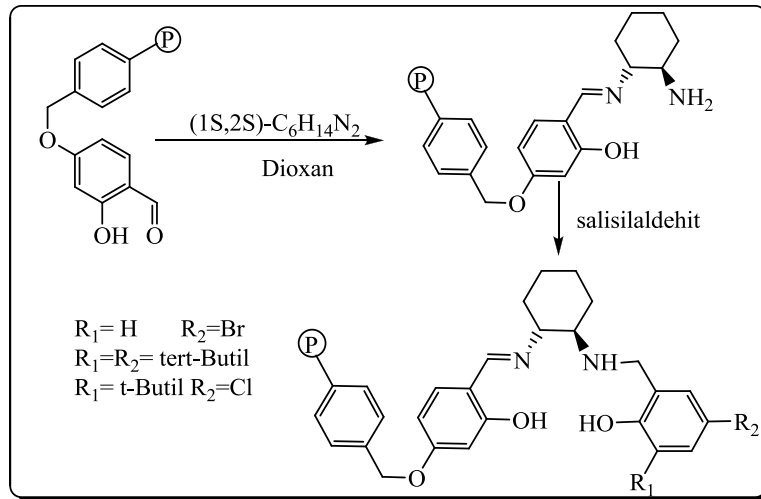
2000 yılında artan çevre mevzuatlarına bağlı olarak kolay telafi edilebilir, daha yüksek seçimli ve daha düşük atık üretmek amacıyla yeni tip katalizörler sentezlenmeye çalışılmıştır (Şekil 2.7). Destek katı üzerine tutturulmuş katalizör

reaksiyonlarının yeniden kullanımı amaçlanmış ve heterojen katalizör sentezlenmiştir [37].



Şekil 2.7. Destek katısına tutturulmuş Schiff bazı komplekslerinin hazırlanması

2000 yılında hazırlanan bir başka review'de homojen alken epoksidasyon katalizörleri incelenmiş ve ardından bu türleri destekleyen en son gelişmeler gözden geçirilmiştir. Katalizörler kiral ve kiral olmayan şekilde ikiye ayrılmıştır. Çalışmada alkil peroksit ile immobilize Cu, Mn, Fe, Ru ve Tı komplekslerinin kısa özeti (Şekil 2.8) verilmiştir [38].

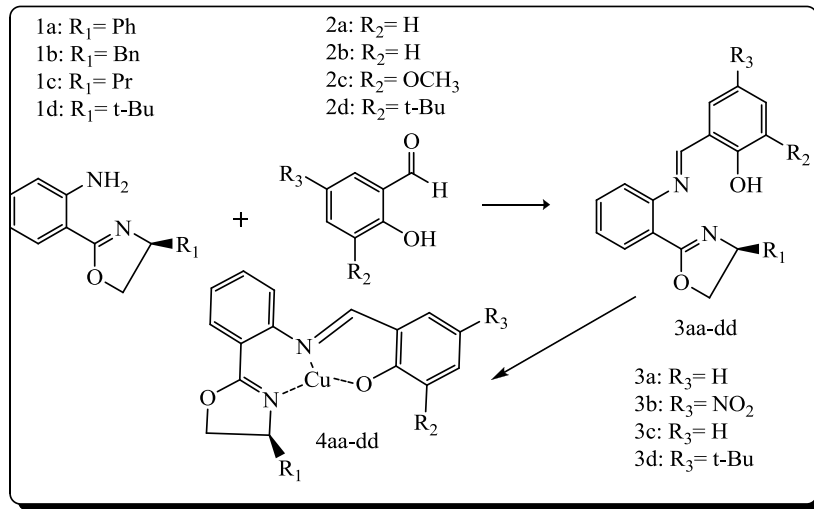


Şekil 2.8. Destek katısına tutturulmuş Schiff bazı komplekslerinin hazırlanması

2004 yılında yapılan bir çalışmada salisilaldehit ve optik aktif amino alkollerden polimer destekli ve kiral olan bir dizi Schiff bazı ligantları sentezlenmiştir. Bu

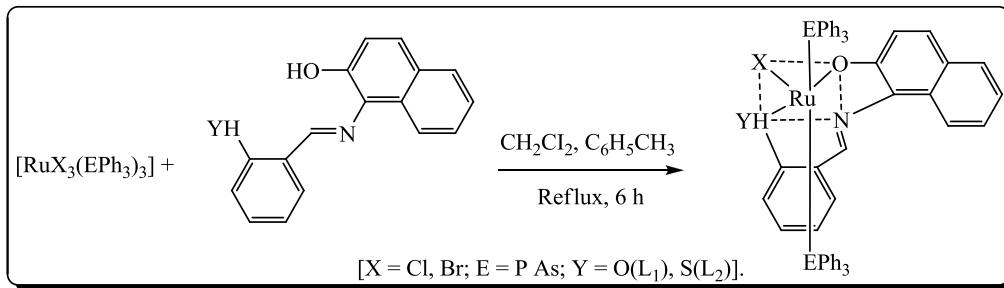
heterojen ligantlar vanadyum asetat kullanılarak elde edilmiş ve enantiyoselektif olacak şekilde tasarlanmıştır [39].

Kiral oxazoline-Schiff bazı Cu(II) kompleks katalizörü için yeni bir metod geliştirilmiş (Şekil 2.9). Katalizör aktiviteleri asimetrik Henry reaksiyonu ile değerlendirilmiştir. Optimum koşullar altında %92 verim elde edilmiştir [40].



Şekil 2.9. Oxazoline-Schiff bazı Cu(II) kompleksinin oluşumu

2011 yılında 2-hidroksi-1-naftaldehit ve o-aminofenol/o-aminotiyofenol kullanılarak altı farklı rutenyum(III) kompleksi sentezi gerçekleştirilmiş ve genel formülleri  $[\text{RuX}(\text{EPh}_3)_2(\text{L})]$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}; \text{E}=\text{P}, \text{As}; \text{L}=\text{bifonksiyonel üç dişli ONO/ONS donör Schiff bazı ligand}$ ) olarak tanımlanmıştır (Şekil 2.10). Yapılan karakterizasyon sonucu rutenyum komplekslerinin oktahedral geometriye sahip olduğu kaydedilmiştir. Cyclic voltametre kullanılarak redoks basamakları incelenmiş ve çok ilginç katalitik davranışlar sergiledikleri rapor edilmiştir [41].



Şekil 2.10. Rutenyum(III) kompleksleri oluşumu

### 2.3.2. Schiff bazı-metal komplekslerinin tıptaki uygulamaları

Azot ve kükürt içeren çok dişli ligandların metal kompleksleri dikkat çekici biyolojik aktiviteye sahiptirler ve fiziko kimyasal özelliklerinden dolayı çok fazla ilgi görmüştür. Azot ve kükürt atomları, koordinasyona giren metaller ile metalo-bimoleküllerin koordinasyonunda anahtar rol oynarlar. Serbest Schiff bazı ligandları ve onların metal kompleksleri bakterilerin, mantarların ve mayaların biyolojik aktivitelerini engelleyici özelliklere sahiptir. Schiff bazı metal kompleksleri, ligandlarına göre bu engellemeyi daha etkin olarak yapmaktadır [42a].

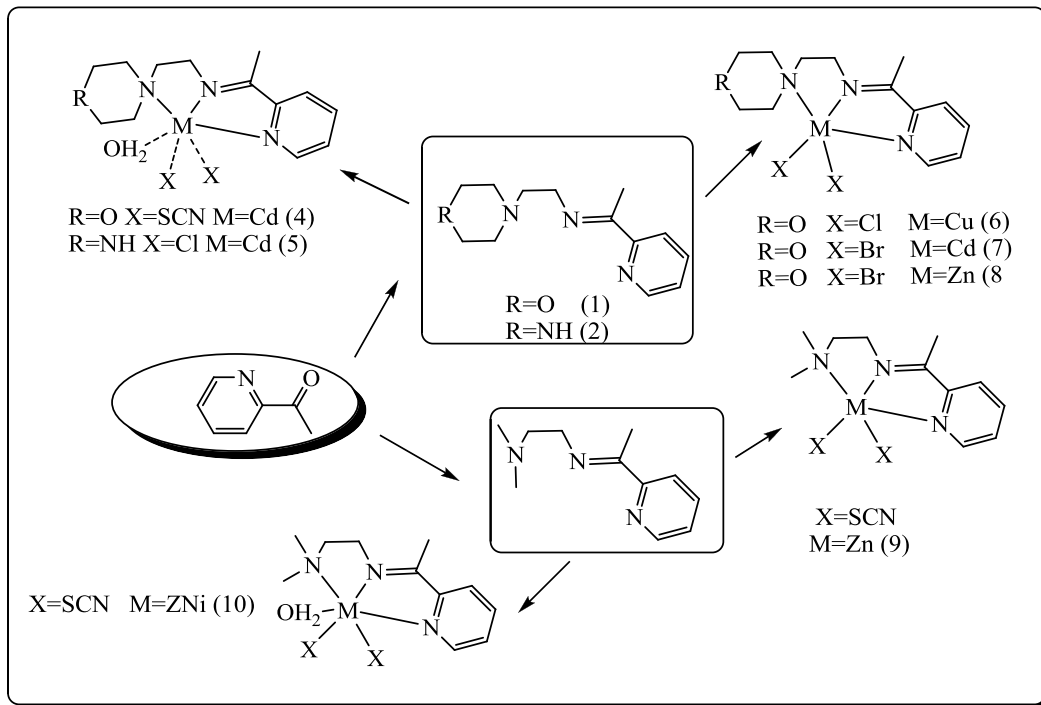
Schiff bazlarının talyum, molibden, mangan, çinko, kadmiyum, bakır ve silikon ile yaptıkları kompleksler metalsiz Schiff bazları ile karşılaştırıldığında antimikrobiyal özelliklerin daha iyi olduğu gözlenmiştir. O-fenilendiamin'in pyrolidon ve pyridon ile oluşturulan Schiff bazı metal kompleksleri çok iyi anti-bakteriyel özellik göstermiştir [42b].

Antimon, arsenik ve bizmut metallerinin Schiff bazı komplekslerinin *A.niger* ve *A.alternata* küflerine karşı dikkate değer antifungal etkiye sahip olduğu görülmüştür. Örneğin, furan veya furilglkosal'ın aminlerle oluşturduğu Schiff bazlarının metal kompleksleri çeşitli organizmalara karşı antifungal aktivite göstermişlerdir. Gümüş metali-Schiff bazı kompleksleri dikkate değer antiviral özellik göstermektedir. Örneğin, salatalık mozaik virüsüne karşı gümüş komplekslerinin inhibitör özellik gösterdiği tespit edilmiştir. Yukarıda bahsedilen özelliklerin yanı sıra Schiff bazı metal komplekslerinin anti-inflamatuar, antimikrobiyal, antibakteriyel, alerji inhibitörü, antioksidant ve analjezik etkiye sahip oldukları anlaşılmıştır. Bunlara örnek olarak, furan semikarbazon'un metal kompleksleri antihelmitik(bağırsak kurdu dökücü) ve analjezik etki göstermişlerdir. Diğer taraftan bazı Schiff bazı metal komplekslerinin antifertilite enzimatik aktiviteye sahip oldukları görülmüştür. Örneğin hidrazinkarboksamid ve hidrazin Schiff bazlarının dioxo Mo(IV) ve Mn(II) komplekslerinin üremeyi engelleyici etkiye sahip oldukları tespit edilmiştir [31,43].

Bu çalışmada bir idrar söktürücü ilaç olan xipamide ile elde edilen Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonundan söz edilmiştir. Bu iki dişli ligand

kullanılarak genel formülü  $ML_2$  olan Hg(II), Zn(II), VO(IV) Schiff bazı metal kompleksleri hazırlanmıştır. Sentezlenen kompleksler çeşitli teknikler ile karakterize edilmiş. Spektrel çalışmalar sonucu Hg(II), Zn(II) komplekslerinin tetrahedral; VO (IV) kompleksi için ise kare piramit geometrisi öngörülmüştür. Saf ilaç ve sentezlenen metal komplekslerinin *Aspergillus niger* ve *Aspergillus flavus* karşı antifungal aktiviteleri taranmış ve raporlanmıştır. Ligand ve Hg(II) ve VO(IV) Schiff bazı metal komplekslerinin di-üretik aktivite tayinleri de araştırılmıştır [44].

2-asetilpridin ve çeşitli geçiş metalleri ile elde edilen Schiff bazı metal kompleksleri (Şekil 2.11) bir seri spektrel çalışmalar (element analizi, NMR, FT-IR ve UV-vis) ile karakterize edilmiş; komplekslerin metisilin'e dirençli, karşı anti-bakteriyel aktiviteleri (disk difüzyon ve mikro broth dilüsyonu deneyleri kullanılarak) *Staphylococcus aureus* (MRSA), *Acinetobacter baumannii* (AC), *Klebsiella pneumoniae* (KB) ve *Pseudomonas aeruginosa* (PA)'a karşı test edilmiştir. Genel sonuçlara dayanarak komplekslerin MRSA karşı en yüksek aktivite gösterdiği; *A. baumannii* ve *P. Aeruginosa* karşı zayıf antibakteriyel aktivite gösterdiği raporlanmıştır [45].



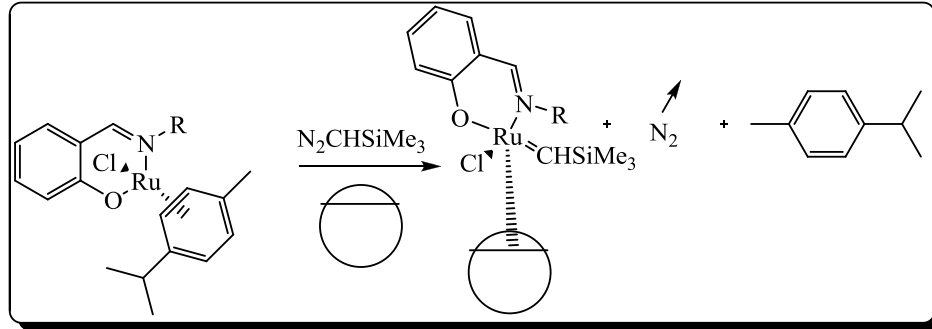
Şekil 2.11. Komplekslerin sentez mekanizması

2012 yılında Suresh Patil S. ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmanın amacı çözücü içermeyen ve çevre kirliliğine yol açmayan ve herhangi bir toksik etkisi olmayan malzemeler kullanılarak çevre dostu Schiff bazı metal komplekslerinin elde edilmesidir. Çalışmada limon suyu ile çevre dostu ve yüksek verimli Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu yapılmış ve rapor edilmiştir [46].

### 2.3.3. Schiff bazı metal komplekslerinin polimer teknolojisindeki uygulamaları

Poli-Schiff bazlarının sıvı doğal kauçuğun korunmasında ve özellikle fotokimyasal bozunmaya karşı direncinin artırılmasında etkin bir rol oynadığı görülmüştür. Dört dişli Schiff bazı organo-kobalt kompleksleri; emülsiyon polimerizasyonunda ve dienil ve vinil monomerlerinin kopolimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır [31].

Diğer taraftan bazı atom radikal transfer polimerizasyon reaksiyonlarında çeşitli rutenyum Schiff bazı komplekslerinin polimer kalitesini artırıcı katalitik etki gösterdiği tespit edilmiştir (Şekil 2.12) [47].



Şekil 2.12. ROMP reaksiyonlarında katalitik aktivite türleri için mekanizma

Metal içeren polimerler ya da diğer adıyla metalopolimerler malzeme endüstrisinde büyük öneme sahiptir. Polimer zincirindeki geçiş metallerinin varlığı onlara önemli özellikler kazandırmaktadır. Bu onların fonksiyonel özelliklerinin incelenmesi ve kullanılmasına hızla yol açmıştır. Bu nedenle 2011 yılında Cheuk-Lam Ho ve Wai-Yeung Wong tarafından konu ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Çalışmada foto-fiziksel özellikler üzerinde durularak metalopolimerlerin optoelektronik alanda uygulamaları

(çözünür, yarı iletken, lüminesans özellikte polimerler) incelenmiş ve sonuçlar rapor edilmiştir [2].

2012 yapılan çalışma lüminesans özellik taşıyan lantanit metallopolimerinin sentez ve potansiyel uygulamalarını içermektedir. Lüminesans özellik taşıyan lantanit metallopolimeri sentezlenirken ışıksız deaktivasyon, enerji transferi, diğer etkileşimler dikkate alınmıştır. Her türlü avantaj ve dezavantajları tartışılmıştır [48].

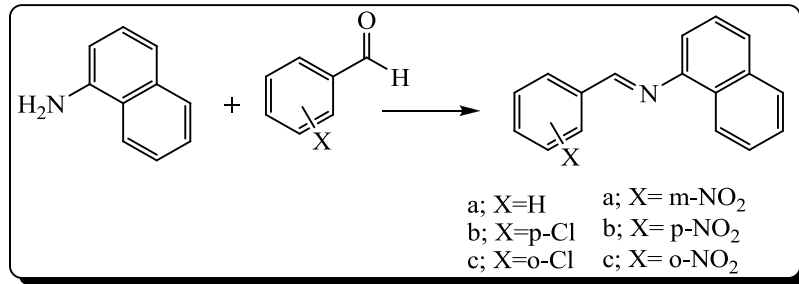
### **2.3.4. Schiff bazı metal komplekslerinin boyar madde olarak kullanılması**

Birçok Schiff bazı kompleksinin (ve/veya azometin kompleksinin) boya sanayisinde kullanımı bilinmektedir. Örneğin, 2-piridin karbaldehit ve 2-hidroksi anilinden meydana gelen (2-piridilmetilenamino) fenolün  $Ni^{+2}$  ve  $Cr^{+3}$  ile oluşturduğu kompleksler boyar madde özelliği göstermişlerdir [49,50].

Diğer taraftan metal içeren Schiff bazı kompleksleri, tekstilde, selüloz poliesterlerin boyanmasında ve polifiberlerin boyanmasında kullanılmıştır. Ayrıca salisilaldehit ve diaminlerin kobalt komplekslerinin; ışığa ve asidik gazlara karşı korucu ve direnç artırıcı özellik gösterdiği görülmüştür. Bazı dört dişli Schiff bazları, doğal yiyecek numunelerindeki nikel varlığının tespitinde kromatografik ajan olarak kullanılmıştır [31].

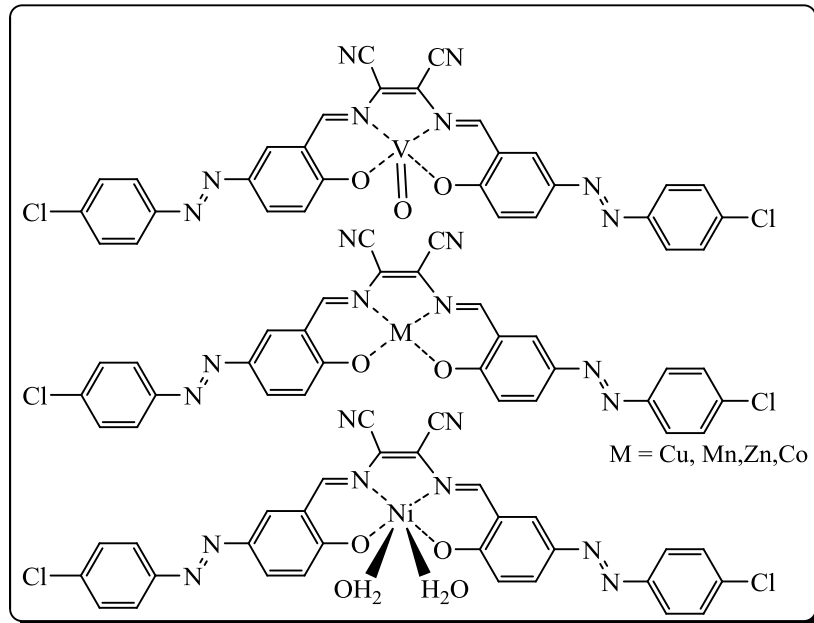
3-amino fenol ve ninhidrin kullanılarak bazı yeni azo boyar Schiff bazları benzen çözeltisi içerisinde elde edilmiştir. Elde edilen boyaların element analizleri ile IR ve NMR spektral çalışmalar ile karakterize edilmiştir. UV-vis. görünür spektroskopisi verileri de yapısal özellik ilişkileri açısından tartışılmıştır. Tüm azo boyalar polyester tekstil lifleri üzerinde uygulanmıştır. Polyester elyaf üzerindeki boya yüzdesi ve fiksasyon çok iyi olduğu tespit edilmiştir [51].

4-nitro 2-kloro benzendiazonyum tetraflouoroborat ile substitute edilmiş 1-naftilamin reaksiyonu ile sentezi reaksiyonu gerçekleştirilmiş (Şekil 2.13) ve karakterizasyonu yapılmış; azo boyar maddenin özellikleri rapor edilmiştir [52].



Şekil 2.13. Azo- Schiff bazı sentezi

2,3-bis(5-(4-klorofenil)diazin)-2-hidroksibenilamino)maleonitril (CDHBDMN) ile VO(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri kullanılarak Schiff bazları sentezi gerçekleştirilmiş (Şekil 2.14) ve karakterizasyonları elemental analiz, molar iletkenlik, UV, IR, EPR, <sup>1</sup>H-NMR spektroskopileri (SEM), nonlinear optical study (NLO), floresans ile yapılmıştır. Elektronik ve manyetik ölçüm sonuçlarında VO(II) Schiff bazı kompleksinin kare piramit, Ni(II) Schiff bazı kompleksinin oktahedral, diğer Schiff bazı komplekslerinin ise kare düzlem geometriye sahip olduğu tespit edilmiştir. Komplekslerin anti-bakteriyel ve anti-fungal aktiviteleri tayin edilerek, inhibisyonları rapor edilmiştir. Elde edilen komplekslerin azo boyar madde özellik gösterdiği belirlenmiştir [53].



Şekil 2.14. Azo- Schiff bazlarının (CDHBDMN) sentezi

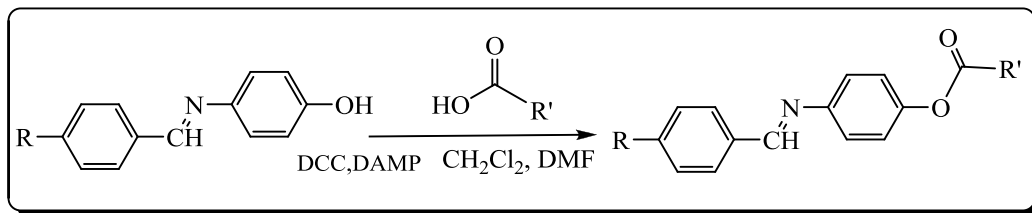


### 2.3.5. Schiff bazların metal komplekslerinin diğer uygulamaları

Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri içeren Schiff bazı komplekslerinin amilaz yapımında membranlar üzerine çeşitli etkiler yaptığı tespit edilmiştir. İşlem esnasında Zn(II) ve Mn(II) Schiff bazı kompleksleri amilaz ile membrandan eş zamanlı transfer olurken Cu(II) ve Ni(II) Schiff bazı kompleksleri inhibitör etkisi göstermiştir [31].

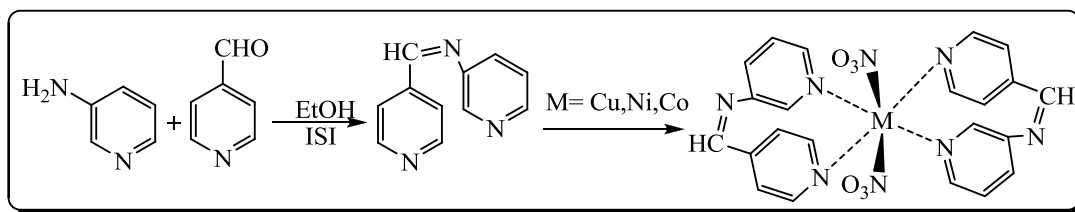
Schiff bazlarının floresans özelliklerinden yararlanılarak bazı analitik uygulamalarda kullanılmıştır. Bu uygulamaların birinde naftilamin ve amino-naftalensülfonik asitten elde edilen Schiff bazlarının pH a bağlı olarak florimetrik karakterlerinin değiştirdiği tespit edilmiş ve bu ligandların florimetrik analitik ajan olarak kullanılabilceği ifade edilmiştir [54]. Ayrıca 2013 yılında Bella, S.D.'nin yaptığı çalışmada Schiff bazı ligandlarının M(II) (M=Co, Ni, Cu ve Zn gibi) komplekslerinin non-lineer optik özelliklere sahip olduğu görülmüştür ve donör ve/veya köprü rolü oynayan Schiff bazı komplekslerinin yapısal özellikleri incelenmiştir [55].

Schiff bazı ester metal komplekslerinin uygulamaları ile ilgili yapılan çalışmada kantitatif yapı tayini yapılmış, biyolojik aktiviteleri incelenmiş ve anti tümör, antioksidan ve anti-inflamatuar ajanlar olarak kullanımları incelenmiştir. Schiff bazı esterleri para amino fenol ve çeşitli sustitue hidroksi benzaldehitler kullanılarak iki farklı yöntem ile sentezlenmiştir (Şekil 2.15). Karakterizasyonları elemental analiz, UV, IR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopileri ile yapılmıştır. Sentezlenen esterlerin antioksidan, anti-tümör, anti-enflamatuar özelliklerinin incelenmesi için biyo deneyler yapılarak, kantitatif yapı-aktivite ilişkisi aracılığıyla potansiyeller çalışılmış ve rapor edilmiştir [56].



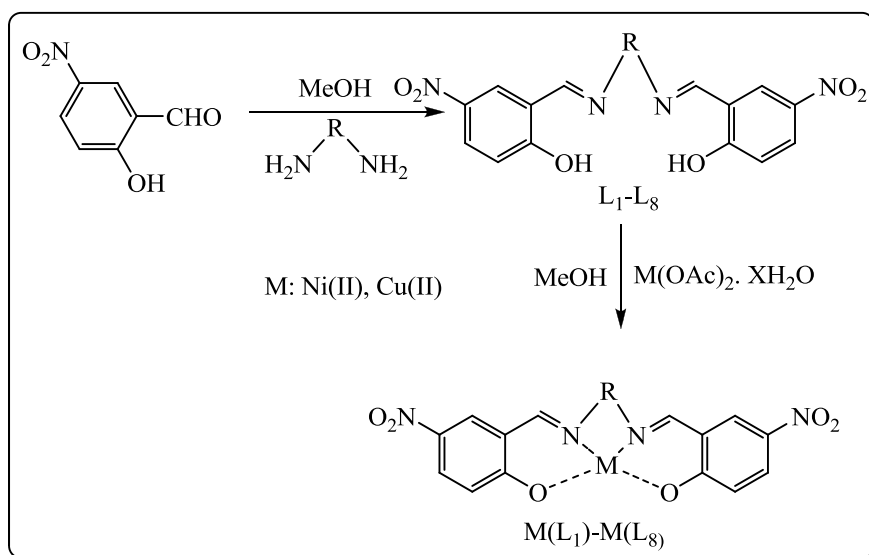
Şekil 2.15. Schiff bazı ester sentezi için genel prosedür

4-piridin karboksialdehit ve 3-amino piridin ile Cu(II), Ni(II) ve Co(II) Schiff bazı metal kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.16). Karakterizasyonları elemental analiz, UV, IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopileri ile yapılmıştır. Tüm iletkenlik ölçümleri iletken olmadıklarını göstermiştir. IR spektrumları piridin nitrojeni ile M-N bandlarını vermekte olduğu tespit edilmiş; XRD datalarına göre de komplekslerin nanokristal olduğu rapor edilmiştir. Hekzagonal yapıya sahip olan Schiff bazı metal komplekslerinin antibakteriyel olduğu belirtilmiştir [57].



Şekil 2.16. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi

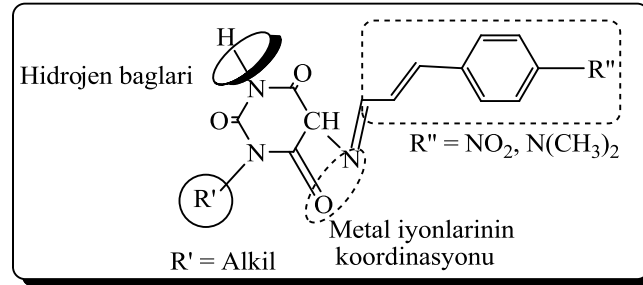
2013 yılında Hossein Noeimi ve Mahsen Moradian tarafından çeşitli diamin ve nitro-salisilaldehit ile yapılan çalışmada Schiff bazı metal kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.17). UV, IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopileri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Oda sıcaklığında dahi yüksek verim elde edildiği rapor edilmiştir [58].



Şekil 2.17. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi

1,3-dimetil ve 1-butil-5-aminobarbiturik asid (1a,1b) ile para-nitro ve para-N,N-dimetilaminosinamladehit kullanılarak Schiff bazı metal kompleksleri

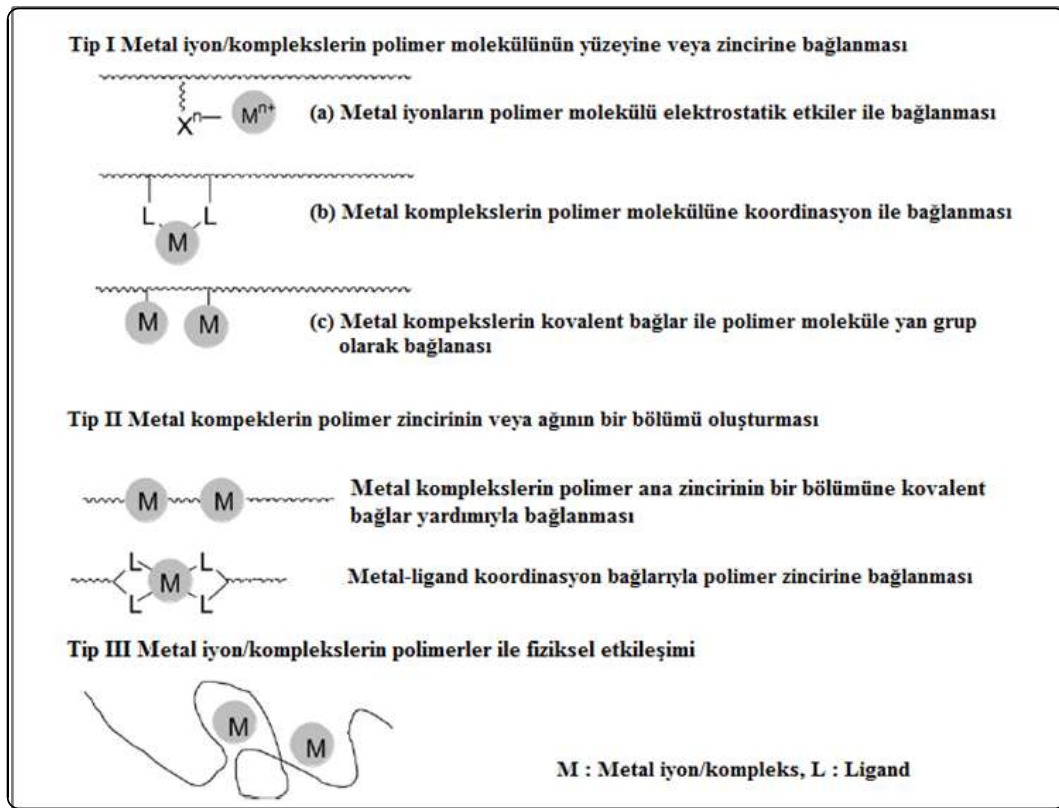
sentezlenmiştir (Şekil 2.18). UV, IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektroskopileri ile karakterizasyonları yapılmış. Keto–enol formları öngörülmüştür [59].



Şekil 2. 18. Hedef Schiff bazı metal komplekslerinin yapısı ve işlevi

## 2.4. Metal İçeren Polimerler

Metal içeren polimerlerin sınıflandırılması Şekil 2.19'da verilmiştir [60].



Şekil 2.19. Metal içeren polimerin sınıflandırılması

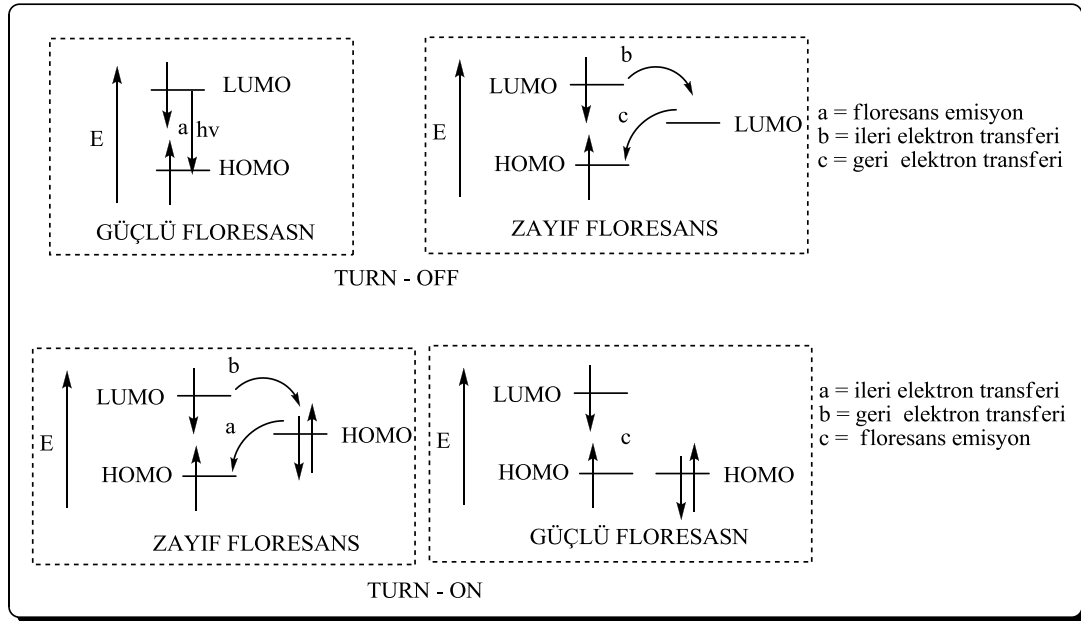
Bu sınıflandırmaya göre, I. tip polimerlerde metal iyonları/kompleksleri polimer molekül zincirlerinin yanlarındaki veya sonlarındaki gruplara elektrostatik girişimler, koordinasyon bağlarıyla veya kovalent bağlarla bağlanırlar. Tip II polimerlerde metal kompleksler metal-ligand koordinasyon veya kovalent bağlarıyla ana zinciri oluşturacak şekilde bağlanırlar. III. tip polimerlerde ise; metal iyonlar polimer matrislere fiziksel girişimler ile yerleşmişlerdir. Bu polimerlerin oluşumu için itici güç polimer şelat etkisi sonucu oluşan negatif enerjidir (Şekil 2.19) [60].

Metal içeren polimerler (metallopolimerler) malzeme endüstrisindeki muhtemel uygulama alanları nedeniyle büyük ilgi görmektedir [2,61]. Literatür taramaları sonucunda Schiff bazı yapıları içeren polimerik komplekslerin katalitik açıdan da giderek artan öneme sahip oldukları tespit edilmiştir. Özellikle Jacobsen türü oksidasyon katalizörlerinin heterojen katalizör olarak kullanabilmelerinde oldukça farklı uygulama alanları oluşturacak bu tür çalışmaların dikkat çektiği ve atıf aldığı gözlenmiştir [62]. Schiff bazıları koordinasyon kimyasında yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler ve bunlar metalle birlikte dayanıklı kompleksler meydana getirebilmektedirler [63].

2013 yılında yapılan bir çalışmada 5,5'-metilen-bis(2-hidroksiasetofenon) (MHA) veya 6,6'-metilen-bis(2-hidroksinaftaldehit) (MHN) ile semikarbazit, tiyo-semikarbazit, 1,2-propilendiamin 1,3-propilendiamin veya üre kullanıldı. Kondenzasyon polimerizasyonu ile yedi adet Schiff bazı polimeri (PHASC), (PHATS), (PHNPn), (PHNPR), (PHNTS), (PHNU) ve (PHNSC) hazırlanmış ve polimer karakterizasyonları elementel analiz, IR, UV ve viskozite ölçümleri ile tayin edilmiştir. Elde edilen datalar sonucu hazırladıkları ligand ve polimerlerin kullanışlı olduğunu rapor etmişlerdir [64].

Floresans konjuge polimerler, seçicilik ve duyarlılıkları nedeniyle çeşitli kimyasal türlerin biyolojik ve çevresel sistemlerde kullanımıyla ilgili çalışmalarda son yıllarda ilgi alanı olmuştur. Literatür verileri incelendiğinde onların 'turn-on' yada 'turn-off' mekanizmaları görülmektedir (Şekil 2.20). Bu tepkiler fotobaşlatılmış elektron transferi veya elektronik enerji transfer mekanizmaları ile ilgili olabilir. Son zamanlarda, bir dizi metal içeren polimerler veya metallopolimerler için kemosensör

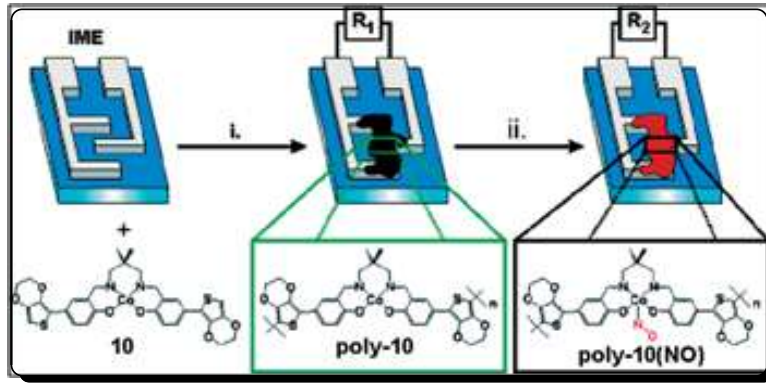
olarak kullanımı çeşitli araştırma grupları tarafından araştırılıp oylandı. Birçok durumda bu metallopolimerlerin belirli bir kimyasal tür için daha hassas olduğu görülmüştür. Bu çalışmada floresan konjuge polimerler üzerinde duruluyor ve metallopolimerlerin kemosensör olarak kullanımı ile ilgili son gelişmeler detaylandırılmaktadır [65].



Şekil 2.20. Turn-on ve Turn-off için orbital enerji diyagramı

## 2.5. Metal İçeren Polimerlerin Uygulama Alanları

Polimerik maddeler günümüzde insan hayatında çok önemli bir yere sahiptirler. Otomobil parçalarından uzay araçlarına, oyuncaklardan atık su–temiz su borularına, çok yumuşak veya sert, çok hafif veya ağır pek çok malzemenin yapımında polimerler kullanılmaktadır. Son zamanlarda alkollerin epoksidasyon reaksiyonları için porfirin bileşiklerinden ziyade başka ligandların metal kompleksleri kullanılmaya başlanmıştır [66]. Hidrokarbonların oksidasyonunu katalizlemek için metal-Salen gibi Schiff bazı komplekslerinin kullanılması büyük önem kazanmıştır. Yapılan araştırmalar sonucu elektro-polimerizasyon ile elde edilen metallopolimerlerin yapısındaki fonksiyonel gruba ve metale bağlı olarak özelliğinin değiştiği; buna bağlı olarak da farklı elektriksel direnç gösterdikleri gözlenmiştir (Şekil 2.21) [66].



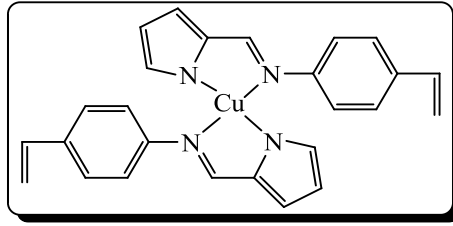
Şekil 2.21. Metallopolimerlerin elektro aktifliği

Metal içeren polimerler mekanik olarak esneklerdir. Bu tip polimerlerin başlıca özelliklerinden biri elektrolüminesans cihazların üretiminde küçük moleküller ile etkileşmesidir. Ayrıca polimerik malzemenin kimyasal yapısı, metal–ligand oranları değiştirilerek istenildiği gibi düzenlenebildiği için inorganik yarı malzeme haline getirilebilirler ve böylece fotoğraf ve elektrolüminesans malzemelerde kullanımları mümkündür [67].

Metallopolimerlerin elektro katalizör ve oksidasyon katalizörü olarak kullanımları da yaygındır. Polimer destekli metal komplekslerinin katalitik aktiviteleri homojen katalitik aktivite, geçiş metal komplekslerine veya reçinene bağlanması ile muhafaza edilebilir; katalizörün sterik çevresi çoğaltılarak, substrat seçiciliği artırılabilir; ligand köprülü komplekslerin oluşumundan kaçınılarak daha iyi katalitik aktivite kazandırılabilir [68].

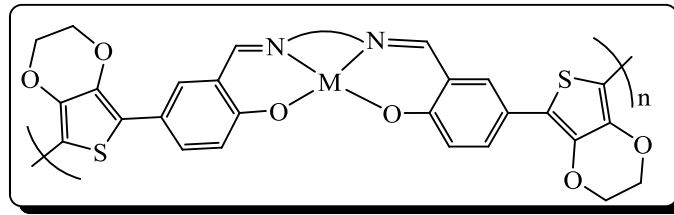
## 2.6. Schiff Bazı Komplekslerinden Hazırlanan Koordinasyon Polimerleri

Bu tip reaksiyonların ilk örneklerinden biri 1974 yılında Tsuchida ve arkadaşları tarafından  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu ile hazırlanmış, vinil polimerik fonksiyonel grubu içeren Schiff bazı kompleksinin akrilik asitle redoks başlatıcılar eşliğinde polimerizasyonu ile elde edilmiştir (Şekil 2.22) [4].



Şekil 2.22. Vinil fonksiyonel grubu içeren Cu-Schiff bazı kompleksi

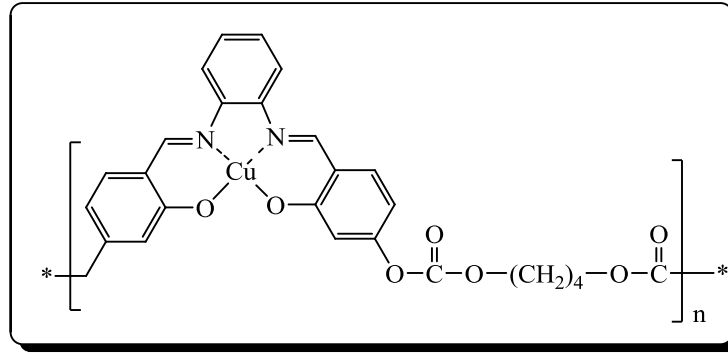
Salen tipi Schiff bazı kompleksleri ile elde edilen koordinasyon polimerlerine başka bir örnek Kingsborough ve Swager tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.23). Oksidatif polimerizasyon metodu ile elde ettikleri koordinasyon polimerinin yapısal özelliklerinin yanı sıra siklik voltametre yardımıyla elektriksel özelliklerini incelenmiştir [69].



Şekil 2.23. Oksidatif polimerizasyon metoduyla elde edilen metal içeren Schiff bazı polimeri

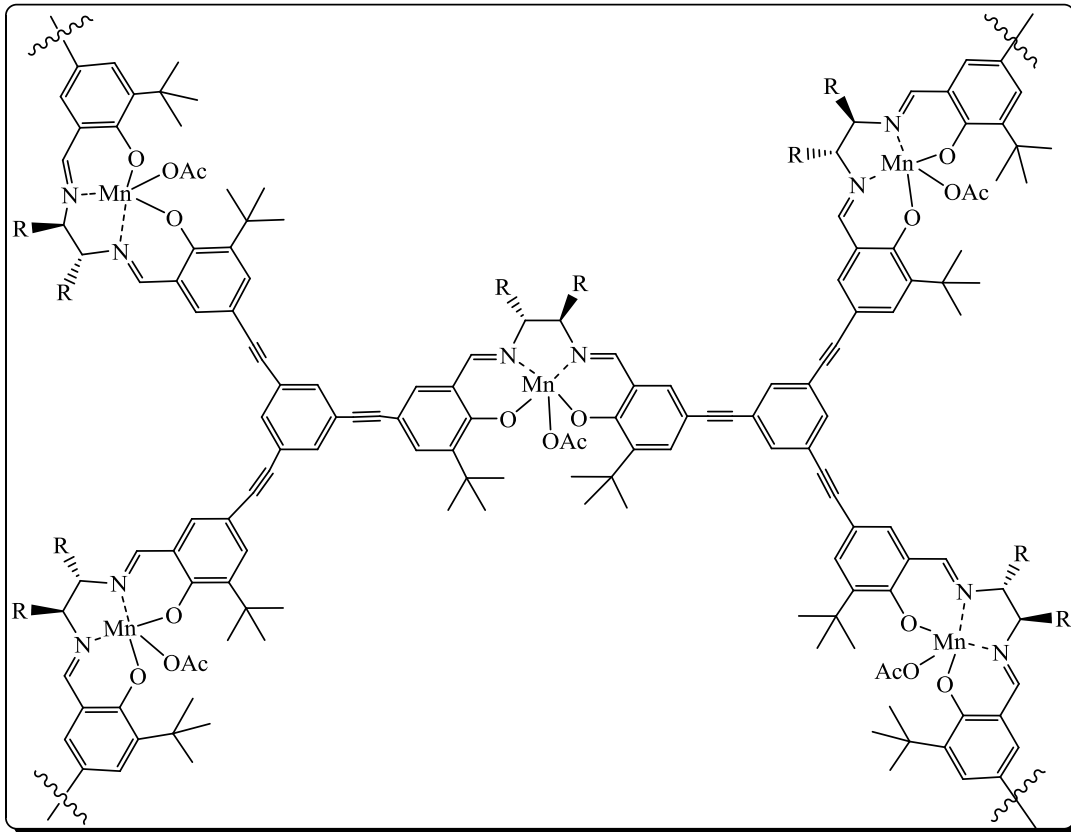
Farklı araştırmacılar tarafından fenil ve naftil grupları içeren diaminlerin çeşitli aldehitler ile azometin grubu ihtiva eden poli-schiff bazlarının metallere oluşturdukları kompleksleri hazırlamıştır [70]. Hatta bu komplekslerin bazıları polimerizasyona tabi tutulmuş ve termal özellikleri ile elektro-lüminesans özellikleri incelenmiştir [70,71].

2003 yılında Scamporrino ve arkadaşları tarafından Cu-salen kompleksleri ve polikarbonat ve polieter kopolimerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada organik çözücülerde tamamen çözünebilir polimerler elde ettikten sonra elde ettikleri polimerlerin yapı aydınlatmasının yanı sıra termal ve bozunma özelliklerini incelenmiştir (Şekil 2.24) [72].



Şekil 2.24. Bakır salen kompleksleri ile elde edilmiş polikarbonat ve polieter kopolimerleri

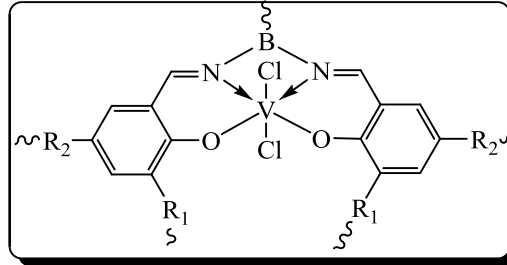
Gothelf ve arkadaşları 2005 yılında bir aromatik trialdehit ve diamin ile tek bir potada çok dallanmış konjuge Schiff bazı polimerlerinin sentezini başarmışlardır ve elde ettikleri metal içeren polimerlerin  $Mn(OAc)_2$  tuzlarının alkenlerin asimetrik epoksidasyonunda bir kiral katalizör olarak etkisini test edilmiştir (Şekil 2.25) [73].



Şekil 2.25. Çok dallanmış konjuge Schiff bazı polimerleri



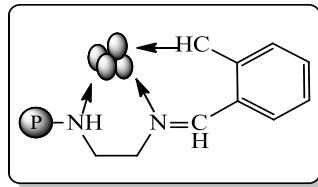
Bialek ve Czaja 2008 yılında salen tipi diklorovanadyum(IV) kompleksinin etilen polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. Elde ettikleri polimerlerin karakterizasyonunu DSC ve IR spektroskopisi ile tayin etmiştir (Şekil 2.26) [74].



Şekil 2.26. Salen tipi diklorovanadyum(IV) kompleksinin etilen polimeri

2014 yılında Guang-Qi Jiang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada tetrahedral Schiff baz  $H_4L$  ( $H_4L=1,1,1,1$ -tetrakis[(salicylaldimino)metil]methan) ile bakır nitrat trihidrat kullanılarak  $Cu(II)$  Schiff bazı koordinasyon polimeri  $\{[Cu_3L(\mu_2-NO_3)_2 \cdot (H_2O)_2] \cdot 3H_2O\}_n$  sentezlemiştir. Elde edilen polimer doğrusal trinükleer  $Cu(II)$  birimlerinden oluştuğu ve koordine su molekülleri ve Schiff bazı  $Cu(II)$  iyonlarının nitrat anyonları ile koordinasyon oluşturduğu gözlenmiştir. Ayrıca sıcaklık değişikliklerinin manyetik duyarlılık ölçümlerini güçlü bir şekilde etkilediği rapor edilmiştir [75].

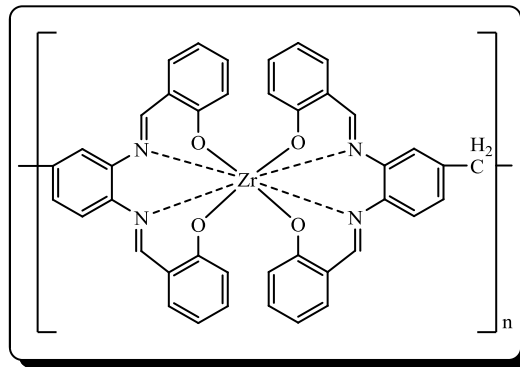
2009 yılında Liu ve arkadaşları polivinil klorüre etilendiamin ve salisilaldehit grupları bağlayarak Schiff bazı gruplu vinilik yapıda yarı salen fonksiyonel gruplu polimerlerine nanopalladyum partiküllerini sabitlemişlerdir. Elde ettikleri polimerin Suzuki-Miyaura reaksiyonuna olan katalitik etkisini incelemişlerdir (Şekil 2.27) [76].



Şekil 2.27. Nanopalladyum partikülleri sabitlenmiş yarı salen fonksiyonel gruplu polimer

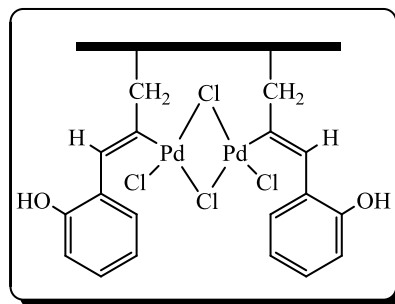
Yapılan bir çalışmada DMF çözeltisi içinde 1,2-bis-(4-tiyo-1,3,5-hekzahidro-1-triazanil)etan ile metal tuzlarının (Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II)) reaksiyonu sonucu elde edilen komplekslerin yeni koordinasyon polimerlerini sentezlemişlerdir. Koordinasyon polimerlerini elemental analizi, manyetik duyarlılık ve IR ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Termal kararlılıklarını incelediklerinde  $Fe > Zn > Mn = Cu > Ni > Cu$  şeklinde bir sırayı izlediğini ifade etmişlerdir. Mn(II) ve Zn(II) koordinasyon polimerleri tetrahedral yapı gösterirken, Cu(II), Co(II), Ni (II) ve Fe (II) polimerlerin oktahedral geometri de bulunduğunu rapor etmişlerdir [33b].

Schiff bazı yapısındaki polimer metal koordinasyonunda, metal atomu iki tane dört dişli ligand tarafından sarılarak polimer zinciri oluşturabilir (Şekil 2.28) Bu polimerleşme tipinde kullanılabilen metaller Zirkonyum, Seryum, Lantan, Lütesyum'dur [77].



Şekil 2.28. Schiff bazı zirkonyum polimeri

Alexander ve arkadaşları paladyum Schiff bazı polimerik komplekslerinin sentezini 2009 yılında gerçekleştirmişler ve çeşitli olefinlerin hidrogenasyonundaki katalitik etkilerini incelemişlerdir (Şekil 2.29.) [78].



Şekil 2.29. Palladyum içeren polimerik Schiff bazı kompleksleri

## **BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR**

### **3.1. Kullanılan Cihazlar**

<sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrometresi: Varian Mercury Plus 300 MHz

FT-IR Spektrometresi: Shimadzu IR Prestige-21 FT-IR

Uv-Vis Spektrofotometresi: Shimadzu UV-2401 Pc spektrofotometresi

Termal Analiz: Mettler-Toledo DSC 822 ve Mettler Toledo TGA/SDTA851

Elementel Analiz: LECO CHNS-932

Kütle Analizi: Micro-Mass Quatro LC/ULTIMA/ LC-MS/MS spektrometresi

Maldi-TOF Kütle analizi: Bruker micrOTOF (Germany) Electospay Ionisation-mass spektrometresi

Erime Noktası Tayini: Branstad -Electrotermel 9200 erime noktası tayin cihazı

Floresanans spektrofotometresi: Hihachi-F2401

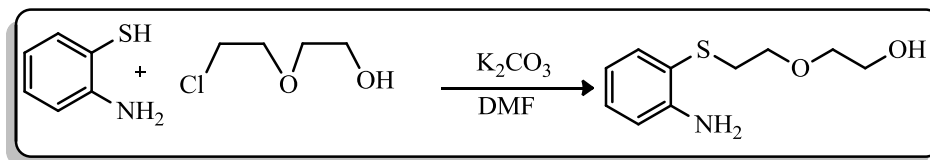
GPC: Shimadzu Column Oven CTO-10AS vp spektrometresi

### **3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich gibi firmalardan temin edilmiştir. Deneylerde, 2-(2-aminoetoksi)etanol, 1,4-dioksan, 2-hidroksil-1-naftalaldehit, 2-aminotiyofenol, Asetonitril, Etil Alkol, Metil Alkol, Toluen-2,4-diizosiyanat, Dibütiltindiluarat, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, TEA, DBU, TBAH, DGEBA, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, HCl, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ürotropin, 2,4-ditertbütülfenol, TFA, n- heptan, etil asetat, DMF, 2-Propanol, DMSO, CHCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)CO, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kullanılmıştır. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

### 3.3. Başlangıç Maddelerinin Hazırlanması

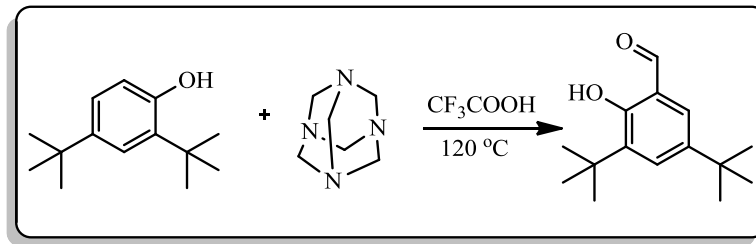
#### 3.3.1. 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol sentezi ve karakterizasyonu



Şekil 3.1. 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol sentezi için genel reaksiyon şeması

250 mL'lik bir reaksiyon balonuna (10,0 mL, 10 mmol) 2-aminotiyofenol ve (12,0 mL; 10,8 mmol) 2-(2-kloroetoksi)etanol konularak 50 mL DMF içerisinde Argon atmosferinde reaksiyona sokulmuştur. (13,50 gr; 9,80 mmol)  $K_2CO_3$  porsiyonlar halinde uzun zaman aralıklarıyla ilave edilip; her  $K_2CO_3$  ilavesinde reaksiyon ortamı degaz edilir. Reaksiyon karışımı 135-140°C'de 8-10 saat karıştırılıp, reaksiyon gidişatı TLC ile kontrol edilmiştir. TLC kontrollerinde solvent sistemi olarak ( $3/4$ ) THF/hegzan karışımı, sabit faz olarak silika-gel kullanılmıştır. Reaksiyon sonunda elde edilen karışım 120 mL su ilavesi ile seyreltilerek, hidroklorik asit ilavesi ile nötralleştirilir ve (3x40 mL) etilasetat ile ekstrakte edilmiştir. Organik fazlar toplanarak, derişik tuz çözeltisi ile yıkanır ve sodyum sülfat ile kurutulmuştur. Adi süzme yapılarak kurutucu uzaklaştırılmıştır. Çözelti kuruluğa kadar buharlaştırılmış ve yağimsı kalıntı maddeden ibarettir ve sonraki reaksiyon aşamalarında kullanılabilir safılıkta elde edilebilmiştir. Verim: 18,0 g (% 84,5) Kapalı Formül:  $C_{10}H_{15}NO_2S$ . Molekül ağırlığı: 213,3 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks}$  ( $cm^{-1}$ ): 3446  $\nu$ (O-H), 3338-3331  $\nu$ (N-H), 3061-3016  $\nu$ (arom. C-H), 2924-2868  $\nu$ (alif. C-H), 1660 def.(N-H), 1606  $\nu$ (arom. C=C), 1479-1387  $\nu$ (C-C) 1114-1024  $\nu$ (C-O), 748.  $^1H$ -NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ (ppm), 8,0 (2H,N-H<sub>2</sub>), 7,31-7,28 (d, 1H; Ar-H), 7,04-6,99 (t, 1H; Ar-H), 6,65-6,63 (d, 1H; Ar-H), 6,60-6,55 (t, 1H; Ar-H), 4,49 (br, 1H, OH), 3,59 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,44-3,42 (m, 4H; CH<sub>2</sub>) ve 2,76(m, 2H; CH<sub>2</sub>).  $^{13}C$ -NMR (DMSO- $d_6$ )  $\delta$ , ppm: 162,9, 149,1, 136,5, 130,2, 118,6, 115,3, 72,4, 69,5, 61,6, 36,7. UV-vis  $\lambda_{maks}$ (THF)/nm (log  $\epsilon$ ) 306,50 (4,750), 252,50 (4,282), 224,50 (4,147).

### 3.3.2.3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit sentezi ve karakterizasyonu

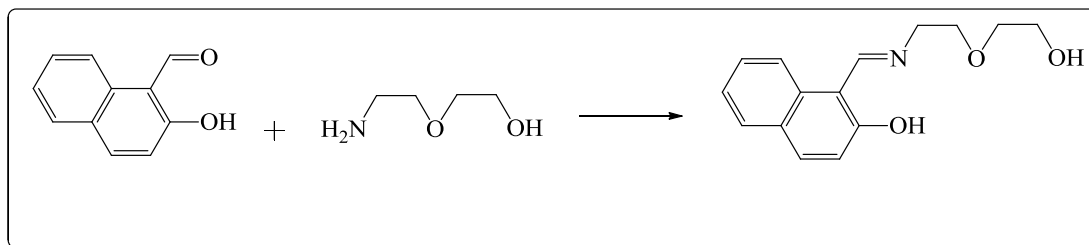


Şekil 3.2. 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit sentezi için genel reaksiyon şeması

3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit literatür prosedürüne göre sentezlenmiştir [79,80]. Kuru reaksiyon balonuna kuru geri soğutucu takılı içiçerisine 25 mL TFA konularak 0 °C' de degaze edilmiştir. Üzerine (6 g; 14 mmol) 2,4-ditertbütilfenol ve (5 gr; 17,9 mmol) ürotropin (hegzametilen tetraamin) ilave edilerek 0 °C'de argon gazı atmosferinde manyetik karıştırıcı ile karıştırılmıştır. Daha sonra 45 dakika süre zarfı içerisinde sıcaklık yavaş yavaş 120 °C'ye yükseltilmiş ve bu sıcaklıkta 18 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Reaksiyonun gidişatı (¾) THF/ hegzan mobil faz kullanılarak TLC ile kontrol edilmiştir. 18 saat sonunda reaksiyon karışımı 0 °C'ye soğutulmuş, üzerine 120 mL su; (17 gr; 0,13 mol ) Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ve (6 N; 20 mL ) HCl ilave edilmiştir. Oluşan karışım etil asetat (3x50 mL) ile ekstrakte edilip; organik faz MgSO<sub>4</sub> ile kurutularak kuruluğa kadar döner buharlaştırıcıda destillenmiştir. Sarı kalıntı 15 mL metanol ile 80-90 °C'de 1 gece geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Elde edilen süspansiyon vakum filtrasyonu ile alınıp (3x50 mL) metanol ile yıkanmıştır. Ele geçen katı ürün etil asetat/n-heptan solvent sistemi ile kristallendirilmiştir. Ham ürün sarı iğne kristaller şeklinde elde edilmiştir. Verim 4,75 gr (% 69,7). Erime noktası: 59 °C. Kapalı Formül: C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Molekül ağırlığı: 234,3 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks.}$  (cm<sup>-1</sup>): 3302  $\nu$ (O-H), 3090-3034  $\nu$ (arom. C-H), 2951-2870  $\nu$ (alif. C-H), 2835-2737 (Fermi rezon. COH), 1649  $\nu$ (C=O), 1612-1555  $\nu$ (arom. C=C) 1463-1363  $\nu$ (C-C), 1325, 1265, 1249, 1220, 1199, 1167  $\nu$ (C-O), 881, 736, 711. <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm), 9,77 (s, 1 H, CHO), 7,51 (d, 1 H, Ar-H), 7,26 (d, 1H, Ar-H), 1,34 (s, 9 H, t-Bu), 1,23 (s, 9H, t-Bu). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm), 197,6, 159,3, 141,8, 137,8, 132,1, 128,1, 120,2, 35,2, 34,5, 31,5, 29,5.

### 3.4. Schiff Baz Ligantlarının Sentez ve Karakterizasyonu

#### 3.4.1. (E)-1-((2-(2-hidroksietoksi)etilimino)metil)naftalen-2-ol ( $L^1H_2$ ) sentezi

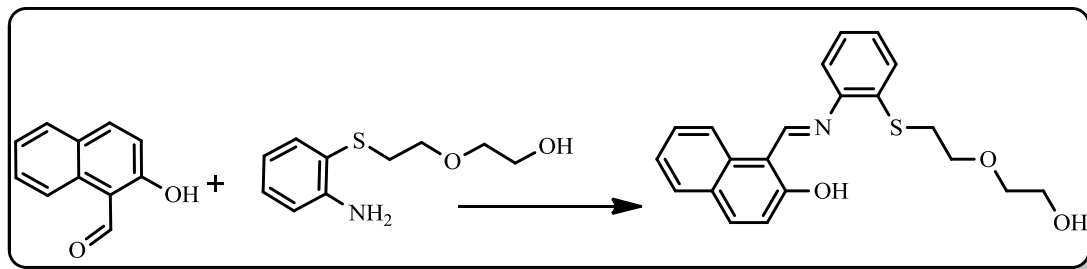


Şekil 3.3.  $L^1H_2$  ligandının sentezi için genel reaksiyon şeması

2-hidroksil-1-naftaldehit (0,344 gr, 2 mmol) ve 2-amino(etoksietanol) (0,210 gr; 0,199 mL; 2 mmol) 6 mL metanol içerisinde oda sıcaklığında argon atmosferinde 1 gece karıştırılıp; reaksiyonun gidişatı ( $\frac{3}{4}$ ) THF/hegzan mobil faz kullanılarak TLC ile kontrol edilmiştir. Oluşan katı ürün vakum filtrasyonu ile ayrılmış ve ( $\frac{1}{1}$ ) metanol/dietil eter karışımı ile (50 mL) yıkanmıştır. Elde edilen ham ürün vakumda kurutulup; kolon kromatografisi ile etilasetat/metanol ( $\frac{9}{1}$ ) çözücü sistemi ile sabit faz olarak silika-gel kullanılarak kolon edilerek saflaştırılmıştır. Saf ürün portakal renkli kristaller olarak elde edilmiştir.

Verim: (0,44 gr, % 84,8). Erime Noktası: 211,0 °C. Kapalı Formül: C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>. Molekül ağırlığı: 259,30 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks}$  (cm<sup>-1</sup>): 3361  $\nu$ (O-H), 3059-3026  $\nu$ (arom.C-H), 2929-2868  $\nu$ (alif. C-H), 1627  $\nu$ (C=N), 1543  $\nu$ (arom. C=C), 1490-1348  $\nu$ (C-C), 1317, 1265, 1209, 1118  $\nu$ (arom.C-O), 1062  $\nu$ (C-O), 837, 752. <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm), 13.90 (b, 1H, O...H...N), 9.08 (d, 1H, N=C-H), 8.24 (d, 1H, Ar-H), 7.68 (d, 1H, Ar-H), 7.53 (d, 1H, Ar-H), 7.41 (t, 1H, Ar-H), 7.18 (t, 1H, Ar-H), 6.80 (d, 1H, Ar-H), 4,64 (b, 1H, Ar. O-H), 3.75- 3.38 (m, 8H, Aliph.O-H), 2.48 (s, 1H, Aliph.O-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm), 178,7, 160,1, 138,0, 135,1, 129,6, 128,6, 126,6, 125,7, 122,8, 119,0, 106,2, 72,9, 70,2, 60,8, 50,9. MS (FABmicroTOF), (m/z): 318 [M+Na+2H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>. UV-vis  $\lambda_{maks}$ . (THF)/nm (log  $\epsilon$ ) 551,5 (4,02), 431,5 (4,46), 352,5 (4,47), 273,5 (5,12), 227,5 (4,71).

### 3.4.2. (E)-1-((2-(2-(2-hidroksietoksi)etiltiyo)fenilimino)metilnaftalen-2-ol ( $L^{II}H_2$ ) sentezi

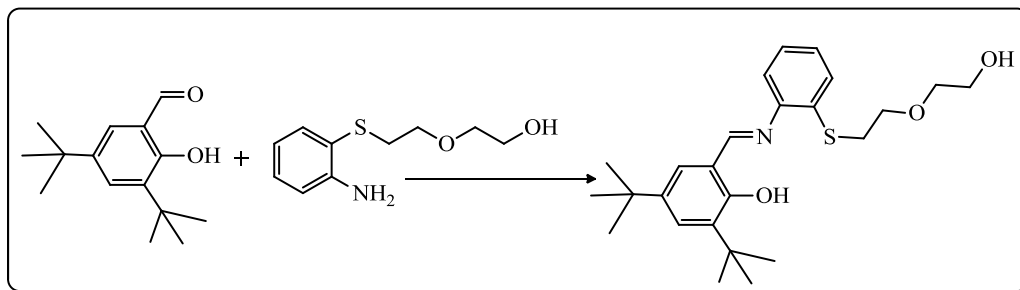


Şekil 3.4.  $L^{II}H_2$  ligandının sentezi için genel reaksiyon şeması

Reaksiyon balonuna (0,172 gr; 1mmol) 2-hidroksi-1-naftaldehit ve (0,213 gr; 1mmol) 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol konulup 10 mL EtOH içerisinde argon atmosferinde 80-90 °C'de 24 saat geri yoğuşmalı kaynatılmıştır. Reaksiyon gidişatı ( $3/4$ ) THF/ hegzan mobil faz kullanılarak TLC ile kontrol edilmiştir. Silika-gel sabit faz olarak kullanılmıştır. Son reaksiyon ürünü döner buharlaştırıcı yardımıyla kuruluğa kadar buharlaştırılıp, ürün kazınarak alınmış ve metanol/su ( $2/1$ ) çözücü sisteminde yeniden kristallendirilmiştir. Vakum altında  $P_2O_5$  yanında desikatörde kurutulmuştur.

Verim: 0,26 gr (% 70,7). Erime noktası: 166,3 °C. Kapalı Formül:  $C_{21}H_{21}NO_3S$ . Molekül ağırlığı: 367,5 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks.}$ , ( $cm^{-1}$ ): 3240-2355  $\nu(=N..H-O)$  3159  $\nu(O-H)$ , 3057-3024  $\nu(arom. C-H)$ , 2920-2864  $\nu(alif. C-H)$ , 1618  $\nu(C=N)$ , 1600-1545  $\nu(arom. C=C)$ , 1440-1354  $\nu(C-C)$ , 1068  $\nu(C-O-C)$ , 833.  $^1H-NMR$  (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm), 9,67 (s, 1H,  $C=N-H-O$ ); 8,54 (s, 1H,  $N=C-H$ ), 7.57(d, 1H; Ar-H); 7.48 (t, 2H; Ar-H); 7.32-7,29 (m, 6H; Ar-H); 4,58 (s, 1H; Ar-OH); 3.37(t, 2H; Alif-H); 3.25 (m, 4H; Alif-H), 3.18 (t, 2H; Alif-H); 2,48 (s,1H; Alif-OH).  $^{13}C-NMR$  ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm), 171,8 153,4 145,2 37,6, 133,5, 132,2, 129,7, 128,5, 127,5, 126,9, 123,9, 123,4, 122,9, 119,9, 119,0, 117,5, 109,2, 72,4, 69,6, 61,9, 34,2. MS (FABmicroTOF), (m/z): 390,23  $[M+Na]^+$ . UV-vis  $\lambda_{maks.}$  (THF)/nm ( $\log \epsilon$ ) 389,0 (4,491), 318,5 (4,467), 259,0 (4,572), 225,0 (4,247), 207,5 (4,214), 203,0 (4,194).

### 3.4.3. (E)-2,4-di-ter-butil-6-((2-(2-(2hidroksietoksi)etiltiyo)fenilimino)metil)fenol (L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub> sentezi



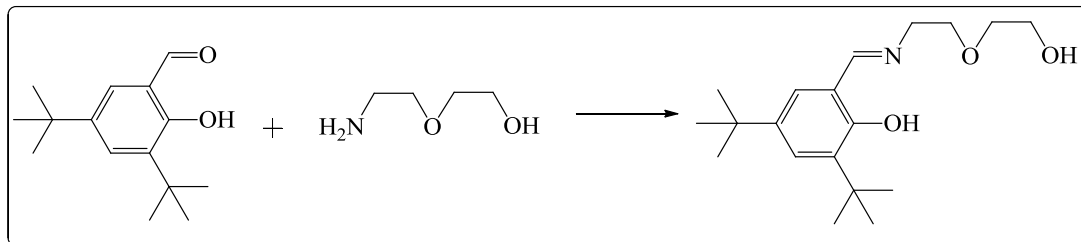
Şekil 3.5. L<sup>III</sup>H<sub>2</sub> ligandının sentezi için genel reaksiyon şeması

(0,234 gr; 1mmol) 3,5-di-ter-butil-2-hidroksibenzaldehit ve (0,213 gr; 1 mmol ) 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol reaksiyon kabına alınmış ve 10 mL EtOH içerisinde argon atmosferinde 80-90 °C'de 24 saat geri yoğuşmalı kaynatılmıştır. Reaksiyon gidişatı (¾) THF/hegzan mobil faz kullanılarak TLC ile kontrol edilmiştir. Reaksiyon karışımı döner buharlaştırıcı yardımı ile kuruluğa kadar buharlaştırılmış ve ürün kazınarak alınıp etanolden kristallendirilmiştir. Saf ürün vakum altında desikatörde kurutulmuştur.

Verim: 0,38 gr (% 88,5). Erime noktası: 118,9 °C. Kapalı Formül: C<sub>25</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>. Molekül ağırlığı: 429,6 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3453-3420  $\nu$ (alif. O-H), 3300  $\nu$ (arom. O-H), 3095-3002  $\nu$ (arom. C-H), 2950-2865  $\nu$ (alif. C-H), 1675  $\nu$ (C=N), 1610-1563  $\nu$ (arom. C=C), 1468-1458  $\nu$ (C-C), 1196  $\nu$ (arom. C-O), 1103-1062  $\nu$ (C-O), 759, 722. <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>)  $\delta$  (ppm), 11,64 (s, 1H, C=N<sup>+</sup>H-O), 9,86(s, 1H, C=N<sup>+</sup>H-O), 8,60(s, 1H, N=C-H), 7,58 (s, 1H; Ar-H), 7,47(s, 1H; Ar-H), 7,35(t, 1H; Ar-H), 7,34(d, 1H; Ar-H), 7,22(d, 2H; Ar-H), 7,13(t, 1H; Ar-H), 3,73(t, 2H; CH<sub>2</sub>), 3,14(t, 2H; CH<sub>2</sub>), 2,94 (t, 2H; CH<sub>2</sub>), 2,52(s,1H, CH<sub>2</sub>-OH), 2,17(t, 2H; CH<sub>2</sub>), 1,48 (s,9H; t-Bu), 1,33 (s,9H; t-Bu). <sup>13</sup>C-NMR:  $\delta$  (ppm) 163,83, 158,60, 150,684, 150,185, 147,86, 140,78, 145,73, 137,34, 131,85, 130,30, 128,60, 128,01, 127,17, 119,03, 118,40, 72,34, 69,19, 61,99, 60,74, 35,40, 34,43, 34,01, 33,65, 31,71, 29,64. pikleri kaydedilmektedir. MS(FAB) (m/z): MS (FABmicroTOF), (m/z): 430 [M+1]<sup>+</sup>. UV-vis  $\lambda_{\text{maks.}}$ (THF)/nm (log  $\epsilon$ ) 361,00 (4,786), 288,50 (4,939), 269,00 (5,010), 241,50 (5,103), 224,00 (4,539).



### 3.4.4. (E)-2,4-di-ter-butil-6-((2-(2-hidroksietoksi)etilimino)metil)fenol ( $L^{IV}H_2$ ) sentezi



Şekil 3.6.  $L^{IV}H_2$  ligandının sentezi için genel reaksiyon şeması

(1,11 gr; 4,75 mmol) 3,5-di-ter-butil-2-hidroksibenzaldehit ve (0,73 gr; 6,88 mmol) 2-(2-aminoetoksi)etanol 100 mL absolute etil alkol içerisinde çözülmüştür. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında de-gaz edilmiş ve reaksiyon 78 °C'de 96 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Reaksiyon gidişatının kontrolü için ( $\frac{3}{4}$ ) THF/Hegzan mobil faz ile TLC kontrolü yapılmıştır. Reaksiyon ürünü döner buharlaştırıcı yardımıyla kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Kalıntı 5 mL dietiler ile çöktürülmüş ve çökelek santrifüj ile ayrılıp 2x10 mL metanol/su ( $\frac{1}{1}$ ) çözücü sistemi ile yeniden kristallendirilmiştir. Ürün döner buharlaştırıcı yardımıyla kuruluğa kadar buharlaştırılıp vakum desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yanında kurutulmuştur.

Verim: 0,96 gr (% 62,9). Erime noktası: 195,8 °C. Kapalı Formül: C<sub>19</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>3</sub>. Molekül ağırlığı: 321,4 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks.}$  (cm<sup>-1</sup>): 3395-3302  $\nu$ (O-H), 3081-3050  $\nu$ (arom. C-H), 2952-2865  $\nu$ (-C-H), 1666  $\nu$ (C=N), 1633-1598  $\nu$ (arom. C=C), 1468-1362  $\nu$ (C-C), 1126  $\nu$  (arom. C-O), 1062  $\nu$  (C-O), 881. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm), 8,38 (s, 1H, C=N-H-O); 8,17 (s, 1H, N=C-H), 7,38 (s, 1H; Ar-H); 7,10 (s, 1H; Ar-H); 5,38 (br, 1H; Ar-OH); 3,78-3,56 (m, 8H; alip-H); 3,32 (br,1H; Alip-OH); 1,44-1,27 (m, 18H; alip-H). <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 167,7, 162,1, 158,4, 140,3, 136,9, 127,3, 126,2, 118,0, 72,6, 69,9, 63,9, 61,9, 59,1, 53,123, 38,1, 35,3, 34,5, 31,7, 29,7. MS(FAB) (m/z): 343 [M+Na]. UV-vis  $\lambda_{maks.}$  (THF)/nm (log $\epsilon$ ) 401,0 (4,410), 304,0 (4,513), 262,0 (4,802).

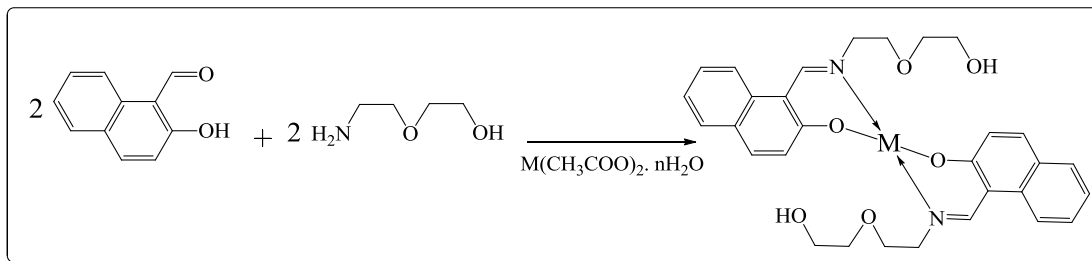
### 3.5. Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Bu çalışma Schiff bazı ligantları ile çeşitli geçiş metalleri varlığında metal-ligand komplekslerinin eldesi ve elde edilen metal-ligand komplekslerinin çeşitli monomerlerle polimerizasyon şartlarının araştırılmasına dayanmaktadır. Schiff bazı ligantlarının ve metal komplekslerinin hazırlanması aşamasında kullanılmak üzere piyasada hazır halde bulunan 2-hidroksi-1-naftaldehit ve metal asetat tuzları kullanıldı.

Çalışmamızda 4 adet Schiff bazı ligandı sentezlenmiş olup, metal kompleksi sentezi için kullanılmamıştır. Literatür bilgileri ve daha önceki deneyimlerimiz doğrultusunda bazı Schiff bazı metal kompleksleri hazırlanırken daha yüksek verim ve izolasyon aşamasının kolaylığı nedeniyle kalıp (template) metodu tercih edildi. Schiff bazı ligantları karakterizasyon tayini için sentezlenmiştir.

Çalışmamızda 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 2(2-amino etoksi)etanolün geçiş metalleri varlığında  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{I}}\text{H})_2$  ve  $\text{Ni}(\text{L}^{\text{I}}\text{H})_2$  kompleksleri, 2-hidroksinaftaldehit ile 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanolün geçiş metalleri varlığında  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}}\text{H})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{L}^{\text{II}}\text{H})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{L}^{\text{II}}\text{H})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{L}^{\text{II}}\text{H})_2$ ,  $\text{Co}(\text{L}^{\text{II}}\text{H})_2$  kompleksleri; 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzadehit ve 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanolün geçiş metalleri varlığında  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{III}}\text{H})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{L}^{\text{III}}\text{H})_2$ ,  $\text{Cd}(\text{L}^{\text{III}}\text{H})_2$ ,  $\text{Co}(\text{L}^{\text{III}}\text{H})_2$  kompleksleri; 3,5-di-tert-butil-2-hidroksi benzadehit ve 2(2-aminoetoksi)etanolün geçiş metalleri varlığında  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{IV}}\text{H}_2)$ ,  $\text{Ni}(\text{L}^{\text{IV}}\text{H})_2$ ,  $\text{Mn}(\text{L}^{\text{IV}}\text{H})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{L}^{\text{IV}}\text{H})_2$ ,  $\text{Co}(\text{L}^{\text{IV}}\text{H})_2$  kompleksleri sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi.

### 3.5.1. $M(L^I H)_2$ komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu



Şekil 3.7.  $M(L^I H)_2$  komplekslerinin sentezi için genel reaksiyon şeması

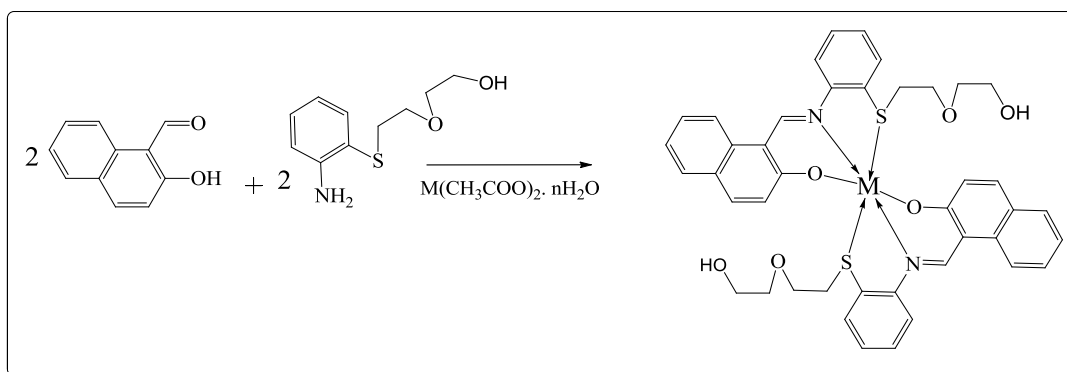
Çift boyunlu reaksiyon balonuna (0,344 gr, 2 mmol) 2-hidroksi-1-naftaldehit ve (0,210 gr, 199  $\mu$ L, 2 mmol) 2(2-amino etoksi)etanol konulmuş ve oda sıcaklığında 3 mL metanol içerisinde 3 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon ortamına (1mmol)  $M(CH_3COO)_2.nH_2O$  metal asetat tuzunun 2 mL metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilip; reaksiyon argon atmosferinde 48 saat devam ettirilmiştir. Reaksiyon gidişatı ( $\frac{3}{4}$ ) THF/hekzan mobil faz kullanılarak TLC ile kontrol edilmiş, reaksiyon karışımı döner buharlaştırıcı yardımıyla kuruluğa kadar buharlaştırılmış ardından 10 mL metanol/su ( $\frac{1}{1}$ ) çözücü sistemi ile yıkanmıştır. Reaksiyon ürünü asetonitril ile yıkanarak saflaştırılmıştır.

**Cu(L<sup>I</sup>H)<sub>2</sub>**: Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,199 gr)  $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$  metal asetat tuzunun 2 mL metanol içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyon ürünü asetonitril ile kristallendirilerek saflaştırılmıştır. Ürün yeşil kristal şeklinde elde edilmiştir. Verim: 0,358 gr, (% 61,7). Erime noktası: 166 °C. Kapalı Formül:  $C_{30}H_{32}CuN_2O_6$ . Molekül ağırlığı: 580,1 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks}$ , ( $cm^{-1}$ ): 3441  $\nu(O-H)$ , 3043-3026  $\nu(arom. C-H)$ , 2918-2872  $\nu(alif. C-H)$ , 1616 $\nu(C=N)$ , 1606-1541  $\nu(arom. C=C)$ , 1462-1340  $\nu(C-C)$ , 1107  $\nu(arom. C-O)$ , 1047 $\nu(C-O)$ , 819, 738. MS (FABmicroTOF), (m/z): 580  $[M]^+$ . UV-vis  $\lambda_{maks.}(THF)$  / nm (log  $\epsilon$ ), 708,0 (3,36), 378,5 (4,87), 317,0 (5,17), 261,0 (5,23).

**Ni(L<sup>I</sup>H)<sub>2</sub>**: Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,249 gr)  $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$  metal asetat tuzunun 2 mL metanol içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyon ürünü asetonitril ile yıkanarak saflaştırılmıştır. Ürün yeşil katı şeklinde elde edilmiştir. Verim: 0,578 gr (% 77,0). Erime noktası: 204,0 °C. Kapalı Formül:  $C_{30}H_{32}N_2NiO_6$ .

Molekül ağırlığı: 575,28 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3421  $\nu(\text{O-H})$ , 3049  $\nu(\text{arom. C-H})$ , 2933-2872  $\nu(\text{alif. C-H})$ , 1616  $\nu(\text{C=N})$ , 1604-1508  $\nu(\text{arom. C=C})$ , 1460-1367  $\nu(\text{C-C})$ , 1103  $\nu(\text{arom. C-O})$ , 1045-1035  $\nu(\text{C-O})$ , 823, 756. MS (FABmicroTOF), (m/z): 575  $[\text{M}]^+$ , 634,38  $[\text{M}+2\text{H}_2\text{O}+\text{Na}]$ . UV-vis  $\lambda_{\text{maks.}}$  (THF)/nm ( $\log \epsilon$ ) 422,0 (4,34), 341,5 (4,60), 306,0 (4,71), 280,5 (4,81), 265,5 (5,06).

### 3.5.2. $\text{M}(\text{L}^{\text{II}}\text{H})_2$ komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu



Şekil 3.8.  $\text{M}(\text{L}^{\text{II}}\text{H})_2$  komplekslerinin sentezi için genel reaksiyon şeması

(0,344 gr; 2 mmol) 2-hidroksi-1-naftaldehit ve (0,426 gr; 2 mmol) 2-(2-((aminofenil)tiyo)etoksi)etanol 6 mL sıcak MeOH içerisinde çözülüp; Argon atmosferinde 3 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon ortamına (1mmol)  $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2.n\text{H}_2\text{O}$  metal asetat tuzunun 2 mL metanol içerisindeki çözeltisi ilave edilmiş ve oda sıcaklığında 24 saat karıştırılmıştır. Reaksiyon gidişatı ( $\frac{3}{4}$ ) THF/hegzan mobil faz kullanılarak TLC ile kontrol edilmiştir. Elde edilen çökelek süzülüp metanol/su ( $\frac{1}{1}$ ) çözücü sistemi ile yıkanmıştır. Ürün vakum desikatörde  $\text{P}_2\text{O}_5$  varlığında 24 saat kurutulmuştur.

**$\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}}\text{H})_2$** : Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,199 gr)  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2.\text{H}_2\text{O}$  metal asetat tuzunun 2 mL metanol içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır. Verim: 0,486 gr (% 61,0). Erime noktası: 189,3 °C. Kapalı Formül:  $\text{C}_{42}\text{H}_{44}\text{N}_2\text{CuO}_6\text{S}_2$ . Molekül ağırlığı: 796,45 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3346  $\nu(\text{O-H})$ , 3032  $\nu(\text{arom. C-H})$ , 2916-2860  $\nu(\text{alif. C-H})$ , 1735  $\nu(\text{-O...HO})$ , 1614  $\nu(\text{C=N})$ , 1600-1575  $\nu(\text{arom. C=C})$ , 1456-1340  $\nu(\text{C-C})$ , 1102  $\nu(\text{C-O})$ , 831, 740. MS(FAB) (m/z): 820  $[\text{M}+\text{Na}]^+$ .

UV-vis  $\lambda_{\max}$  (DMSO)/nm (log  $\epsilon$ ) 430,0 (4,093), 415,0 (4,110), 315,0 (4,260), 259,5 (4,615), 224,5 (4,298).

**Ni(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub>**: Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,249 gr) Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O metal asetat tuzunun 2 mL metanol içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır. Verim: 0,460 gr (% 58,1). Erime noktası: 199,6 °C. Kapalı Formül: C<sub>42</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Molekül ağırlığı: 791,6 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\max}$ , (cm<sup>-1</sup>): 3309-3107  $\nu$ (O-H), 3062-3034  $\nu$ (arom. C-H), 2970-2802  $\nu$ (alif. C-H), 1737  $\nu$ (-O...HO), 1622  $\nu$ (C=N), 1606-1537  $\nu$ (arom. C=C), 1460-1365  $\nu$ (C-C), 1184  $\nu$ (C-O), 836, 740. MS(FAB) (m/z): 904 [M+5H<sub>2</sub>O+Na]<sup>+</sup>. UV-vis  $\lambda_{\max}$  (DMSO) /nm (log  $\epsilon$ ) 414,0 (5,097), 396,5 (5,057), 372,0 (5,014), 311,5 (5,314), 267,0 (5,659).

**Cd(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub>**: Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,267 gr) Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O metal asetat tuzunun 2 mL metanol içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır. Verim: 0,394 gr (% 46,7). Erime Noktası: 210,3 °C. Kapalı Formül: C<sub>42</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>CdO<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Molekül ağırlığı: 845,32 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\max}$ , (cm<sup>-1</sup>): 3388-3216  $\nu$ (O-H), 3057  $\nu$ (arom. C-H), 2922-2864  $\nu$ (alif. C-H), 1735-1710  $\nu$ (-O...HO), 1618  $\nu$ (C=N), 1602-1541  $\nu$ (arom. C=C), 1463-1364 $\nu$ (C-C), 1114-1065  $\nu$ (C-O), 740. MS(FAB)(m/z): 866 [M+H<sub>2</sub>O+3]<sup>+</sup>. UV-vis  $\lambda_{\max}$  (DMSO)/nm (log  $\epsilon$ ) 465,5 (3,763), 391,5 (4,149), 265,5 (5,272)

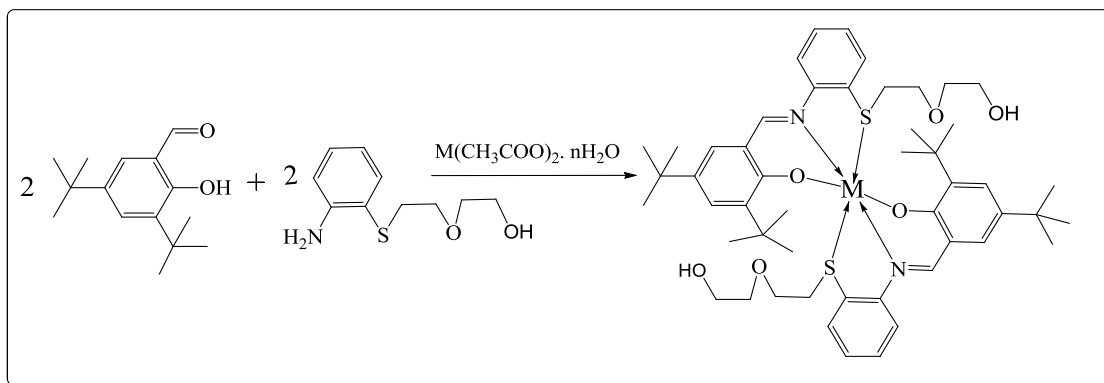
**Mn(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub>**: Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,268 gr) Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> metal asetat tuzunun 2 mL metanol içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır. Verim: 0,3681 gr (% 46,7). Erime Noktası: 214,8 °C. Kapalı Formül: C<sub>42</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>MnO<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Molekül ağırlığı: 787,84 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\max}$ , (cm<sup>-1</sup>): 3292-3250  $\nu$ (O-H), 3040-3002  $\nu$ (arom. C-H), 2922-2860  $\nu$ (alif. C-H), 1737  $\nu$ (-O...HO), 1648  $\nu$ (C=N), 1602-1532  $\nu$ (arom. C=C), 1450-1361  $\nu$ (C-C), 1161-1101  $\nu$ (C-O), 836, 740. MS(FAB) (m/z): 789 [M+2]<sup>+</sup>. UV-vis  $\lambda_{\max}$  (DMSO) /nm (log $\epsilon$ ) 433,5 (4,057), 411,5 (4,176), 309, (4,075), 268,5 (4,712), 261,0 (4,728).

**Zn(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub>**: Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,220 gr) Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O metal asetat tuzunun 2 mL metanol içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır. Verim: 0,589 gr (% 46,7).

73,0). Erime Noktası: 193,7 °C. Kapalı Formül:  $C_{42}H_{40}N_2ZnO_6S_2$ . Molekül ağırlığı: 798,3 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks.}$  ( $cm^{-1}$ ): 3349-2720  $\nu(O-H...O)$ , 3049-3032  $\nu(arom. C-H)$ , 2970-2872  $\nu(alif. C-H)$ , 1737  $\nu(-O...HO)$ , 1645  $\nu(C=N)$ , 1610-1541  $\nu(arom. C=C)$ , 1456-1338  $\nu(C-C)$ , 1184-1163  $\nu(C-O-)$ , 836, 746. MS(FAB) (m/z): 834  $[M+2H_2O]^+$ . UV-vis  $\lambda_{max}$  (THF) /nm (log  $\epsilon$ ) 413,50 (4,672), 377,00 (4,668), 263,00 (5,243).

**Co(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub>**: Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,177 gr)  $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  metal asetat tuzunun 2 mL metanol içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır. Verim: 0,458 gr (% 57,8). Erime Noktası: 205,6 °C. Kapalı Formül:  $C_{42}H_{40}N_2CoO_6S_2$ . Molekül ağırlığı: 791,84 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks.}$  ( $cm^{-1}$ ): 3356-2784  $\nu(O-H...O)$ , 3062-3016  $\nu(arom.C-H)$ , 2922-2880  $\nu(alif. C-H)$ , 1736-1710  $\nu(-O...HO)$ , 1614  $\nu(C=N)$ , 1600-1537  $\nu(arom. C=C)$ , 1456-1363  $\nu(C-C)$ , 1130  $\nu(C-O)$ , 821, 741 MS(FAB) (m/z): 792  $[M+1]^+$ . UV-vis  $\lambda_{max}$  (DMSO) /nm (log  $\epsilon$ ) 430,5 (3,556), 406,0 (3,716), 295,0 (4,170), 257,0 (4,617).

### 3.5.3. $M(L^{III}H)_2$ komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu



Şekil 3.9.  $M(L^{III}H)_2$  komplekslerinin sentezi için genel reaksiyon şeması

(0,468 gr, 2 mmol) 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzadehit 5 mL MeOH içerisinde karıştırılarak çözülmüştür. Üzerine 5 mL metanolde çözülmüş ve (0,426 gr, 2 mmol) 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 1 saat geri soğutucu altında kaynatılıp; reaksiyon ortamına 1mmol  $M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$  metal asetat tuzunun 2 mL metanoldeki

çözeltisi ilave edilmiştir. Reaksiyon argon atmosferinde 80-90 °C'de 1 gece geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Reaksiyonun gidişatı (¾) THF/hegzan mobil faz kullanılarak TLC ile kontrol edilmiştir. Son reaksiyon karışımı vakumda kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Kalıntı 3mL su ile ezilerek çöktürülmüş, santrifüj edilerek ayrılan çökelek 2x10 mL metanol/su (1/1) çözücü sistemi ile homojenize edilerek yıkanmış ve tekrar santrifüj edilerek ayrılmıştır. Ürün vakum desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varlığında 24 saat kurutulmuştur.

**Cd(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub>**: Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,267 gr) Cd(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O metal asetat tuzunun 2 mL metanol içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır. Son reaksiyon karışımı vakumda kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalıntı 3mL su ile ezilerek çöktürülür. Santrifüj edilerek ayrılan çökelek 2 x 10 mL metanol / su (1:1) çözücü karışımı ile homojenize edilerek yıkanır ve tekrar santrifüj edilerek ayrılır. Ürün vakum desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varlığında 24 saat kurutulur. Verim: 0,65 gr (% 66,7). Erime Noktası: 214,6 °C. Kapalı formül: C<sub>50</sub>H<sub>68</sub>CdN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Molekül ağırlığı: 969,6 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks}}$ , (cm<sup>-1</sup>): 3448  $\nu$ (O-H), 3059  $\nu$ (arom. C-H), 2951-2870  $\nu$ (alif. C-H), 1736-1686  $\nu$ (-O...HO), 1610  $\nu$ (C=N), 1589-1560  $\nu$ (arom. C=C), 1436-1361  $\nu$ (C-C), 1191-1060  $\nu$ (C-O), 754, 715. MS(FAB) m/z: 671,4 [M/2+5Na+H<sub>2</sub>O]. UV-vis  $\lambda_{\text{max}}$  (DMSO)/nm (log  $\epsilon$ ) 359,5 (4,089), 271,0 (4,406), 224,0 (4,190).

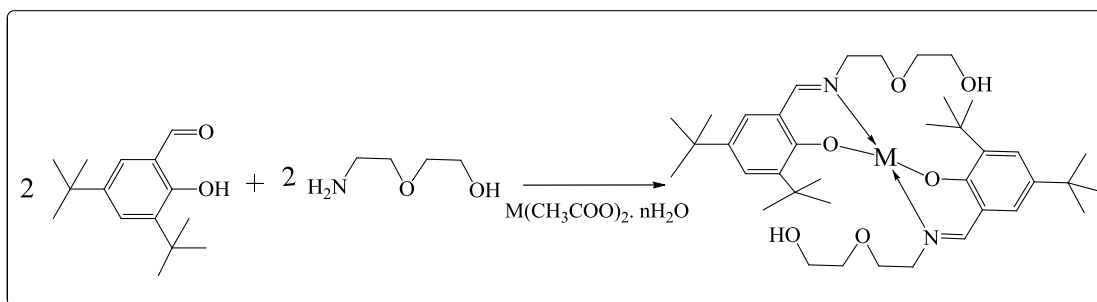
**Co(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub>**: Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,177 gr) Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O metal asetat tuzunun 2 mL metanol içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır. Son reaksiyon karışımı vakumda kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalıntı 3mL su ile ezilerek çöktürülür Santrifüj edilerek ayrılan çökelek 2 x 10 mL metanol / su (1:1) solvent karışımı ile homojenize edilerek yıkanır ve tekrar santrifüj edilerek ayrılır. Ürün vakum desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varlığında 24 saat kurutulur. Verim: 0,75 gr (% 82,1). Erime Noktası: 222,5 °C. Kapalı formül: C<sub>50</sub>H<sub>68</sub>CoN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Molekül ağırlığı: 916,15 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks}}$ , (cm<sup>-1</sup>): 3360  $\nu$ (O-H), 3064  $\nu$ (arom. C-H), 2953-2868  $\nu$ (alif. C-H), 1680  $\nu$ (C=N), 1645-1575  $\nu$ (arom. C=C), 1450-1369  $\nu$ (C-C), 1199-1124  $\nu$ (C-O-), 754. MS(FAB) (m/z): 1057 [M+3Na+4H<sub>2</sub>O]. UV-vis  $\lambda_{\text{max}}$  (DMSO)/nm (log $\epsilon$ ) 450,0 (3,431), 277,0 (4,513), 256,0 (4,571).

**Cu(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub>**: Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,199 gr) Cu(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O metal asetat tuzunun 2 mL metanol içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyon karışımı vakumda kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalıntı 3mL su ile ezilerek çöktürülür. Santrifüj edilerek ayrılan çökelek 2 x 10 mL metanol / su (1:1) solvent karışımı ile homojenize edilerek yıkanır ve tekrar santrifüj edilerek ayrılır. Ürün vakum desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varlığında 24 saat kurutulur. Verim: 0,83 gr (% 89,7). Erime Noktası: 192,8 °C. Kapalı formül: C<sub>50</sub>H<sub>68</sub>CuN<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Molekül ağırlığı: 920,8 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3403-3386  $\nu$ (O-H), 3057  $\nu$ (arom. C-H), 2961-2866  $\nu$ (alif. C-H), 1610  $\nu$ (C=N), 1593-1576  $\nu$ (arom. C=C), 1463-1359  $\nu$ (C-C), 1109-1064  $\nu$ (C-O), 760. MS(FAB)m/z: 984 [M+H<sub>2</sub>O+2Na]<sup>+</sup>. UV-vis  $\lambda_{\text{max}}$  (DMSO)/nm (log  $\epsilon$ ) 421,0 (3,838), 371,0 (3,732), 255,0 (4,346), 235,0 (4,093).

**Ni(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub>**: Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,249 gr) Ni(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O metal asetat tuzunun 2 mL metanol içerisindeki çözeltisi kullanılmıştır. Reaksiyon karışımı kuruluğa kadar buharlaştırılır. Kalıntı 3mL su ile ezilerek çöktürülür. Santrifüj edilerek ayrılan çökelek 2 x 10 mL metanol / su (1:1) solvent karışımı ile homojenize edilerek yıkanır ve tekrar santrifüj edilerek ayrılır. Ürün vakum desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varlığında 24 saat kurutulur. Verim: 0,74 gr (% 81,1). Erime Noktası: 211,5 °C. Kapalı formül: C<sub>50</sub>H<sub>68</sub>N<sub>2</sub>NiO<sub>6</sub>S<sub>2</sub>. Molekül ağırlığı: 915,91 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3460  $\nu$ (O-H), 3057 $\nu$ (arom. C-H), 2954-2868  $\nu$ (alif. C-H), 1739-1718  $\nu$ (-O..HO), 1647  $\nu$ (C=N), 1614-1573  $\nu$ (arom. C=C), 1450-1361  $\nu$ (C-C), 1190-1120  $\nu$ (C-O), 764, 676. UV-vis  $\lambda_{\text{maks.}}$  (DMSO)/nm (log  $\epsilon$ ) 461,0 (3,579), 313,0 (4,179), 256,5 (4,501), 212,0 (4,146)



### 3.5.4. $M(L^{IV}H)_2$ komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu



Şekil 3.10.  $M(L^{IV}H)_2$  komplekslerinin sentezi için genel reaksiyon şeması

(0,468 gr; 2 mmol) aldehit ve (1 mmol)  $M(CH_3COO)_2.nH_2O$  metal asetat tuzu 15 mL sıcak metanolde çözülmüş ve bu karışım 1 saat geri de-gas edilerek karıştırılmıştır. Bu çözeltiye (0,210 gr; 2 mmol) 2-(2-aminoetoksi)etanolün 10 mL metil alkol içerisindeki çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon karışımı 80-90 °C'de 1 gece geri soğutucu altında kaynatılmış ve  $(\frac{3}{4})$  THF/hegzan ile TLC kontrolü yapılmıştır. Elde edilen reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutulmuş, döner buharlaştırıcı yardımıyla kuruluğa kadar buharlaştırılıp; kalıntı 5 mL su içinde ezilerek çöktürülmüştür. Santrifüj edilerek ayrılan çökelek 2x10 mL metanol/su ( $\frac{1}{1}$ ) çözücü sistemi ile homojenize edilerek yıkanıp, tekrar santrifüj edilerek ayrılmıştır. Ürün vakum desikatörde  $P_2O_5$  varlığında 24 saat kurutulmuştur.

**Cu(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub>**: Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,199 gr)  $Cu(CH_3COO)_2.H_2O$  metal asetat tuzu kullanılmıştır. Verim: 0,28 gr (% 80,0). Erime noktası: 201,3 °C. Kapalı formül:  $C_{38}H_{60}CuN_2O_6$ . Molekül ağırlığı: 704,4 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks.}$  ( $cm^{-1}$ ): 3356  $\nu(O-H)$ , 3032 $\nu(arom. C-H)$ , 2951-2866  $\nu(alif. C-H)$ , 1618  $\nu(C=N)$ , 1577  $\nu(arom. C=C)$ , 1456-1361  $\nu(C-C)$ , 1199-1126  $\nu(C-O)$ , 836, 705. MS(FAB) (m/z): 817  $[M+Na+5H_2O]^+$ . UV-vis  $\lambda_{max.}$  (DMSO)/nm ( $\log\epsilon$ ) 380,0 (3,732), 365,0 (3,770), 321,0 (3,875), 256,0 (4,445).

**Ni(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub>**: Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,249 gr)  $Ni(CH_3COO)_2.4H_2O$  metal asetat tuzu kullanılmıştır. Verim: 0,262 gr (% 74,9). Erime noktası: 214.6 °C. Kapalı formül:  $C_{38}H_{60}N_2NiO_6$ . Molekül ağırlığı: 699,6 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige

21)  $\nu_{\text{maks.}}$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3290  $\nu(\text{O-H})$ , 3032  $\nu(\text{arom.C-H})$ , 2951-2868  $\nu(\text{alif.C-H})$ , 1647  $\nu(\text{C=N})$ , 1612-1590  $\nu(\text{arom. C=C})$ , 1456-1461  $\nu(\text{C-C})$ , 1190-1130  $\nu(\text{C-O})$ , 736, 711. MS(FAB) (m/z): 804  $[\text{M}+3\text{Na}+2\text{H}_2\text{O}]^+$ . UV-vis  $\lambda_{\text{max.}}$  (DMSO)/nm ( $\log \epsilon$ ) 323,5 (4,843), 255,5 (4,774).

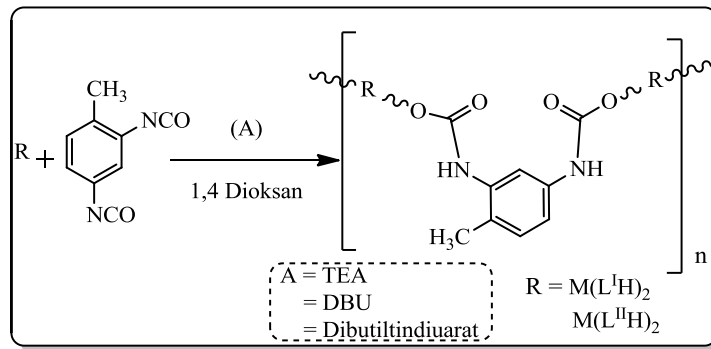
**Zn(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub>**: Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,220 gr)  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  metal asetat tuzu kullanılmıştır. Verim: 0,22 gr (% 63,0). Erime noktası: 198,6 °C. Kapalı formül:  $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn}$ . Molekül ağırlığı: 706,30 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3367  $\nu(\text{O-H})$ , 3050-3002  $\nu(\text{arom.C-H})$ , 2951-2868  $\nu(\text{alif. C-H})$ , 1643  $\nu(\text{C=N})$ , 1612  $\nu(\text{arom. C=C})$ , 1450-1361  $\nu(\text{C-C})$ , 1199-1130  $\nu(\text{C-O})$ , 730, 702. MS(FAB) (m/z): 813  $[\text{M}+6\text{H}_2\text{O}-1]^+$ . UV-vis  $\lambda_{\text{max.}}$  (DMSO)/nm ( $\log \epsilon$ ) 326,5 (2,477), 3555 (4,079), 237,0 (3,397).

**Mn(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub>**: Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,268 gr)  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  metal asetat tuzu kullanılmıştır. Verim: 0,23 gr (% 65,6). Erime noktası: 213,3 °C. Kapalı formül:  $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{MnN}_2\text{O}_6$ . Molekül ağırlığı: 695,83 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3217  $\nu(\text{O-H})$ , 3094  $\nu(\text{arom. C-H})$ , 2954-2868  $\nu(\text{alif. C-H})$ , 1626  $\nu(\text{C=N})$ , 1608-1537  $\nu(\text{arom.C=C})$ , 1433-1341  $\nu(\text{C-C})$ , 1045-1020  $\nu(\text{C-O})$ , 740, 663. MS(FAB) (m/z): 737  $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}+\text{Na}+1]^+$ . UV-vis  $\lambda_{\text{max.}}$  (DMSO)/nm ( $\log \epsilon$ ) 336,5 (3,415), 325,5 (3,62), 256,0 (4,267).

**Co(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub>**: Reaksiyon sırasında (1 mmol, 0,177 gr)  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  metal asetat tuzu kullanılmıştır. Verim: 0,24 gr (% 68,6). Erime noktası: 212,1 °C. Kapalı formül:  $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{CoN}_2\text{O}_6$ . Molekül ağırlığı: 699,86 gr/mol. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3394-3232  $\nu(\text{O-H})$ , 3050  $\nu(\text{arom.C-H})$ , 2951-2868  $\nu(\text{alif. C-H})$ , 1676  $\nu(\text{C=N})$ , 1614  $\nu(\text{arom. C=C})$ , 1458-1359  $\nu(\text{C-C})$ , 1063-1053  $\nu(\text{C-O})$ , 635. MS(FAB) (m/z): 810  $[\text{M}+4\text{Na}+\text{H}_2\text{O}]^+$ . UV-vis  $\lambda_{\text{max.}}$  (DMSO)/nm ( $\log \epsilon$ ) 345,0 (4,758), 261,0 (5,188).

### 3.6. Üretan Polimerlerinin Hazırlanması

Çalışmanın bu aşamasında hazırlanan schiff bazı metal komplekslerinin toluen diizosiyanat varlığında poliüretan polimerine dönüştürülme şartları araştırılmıştır.



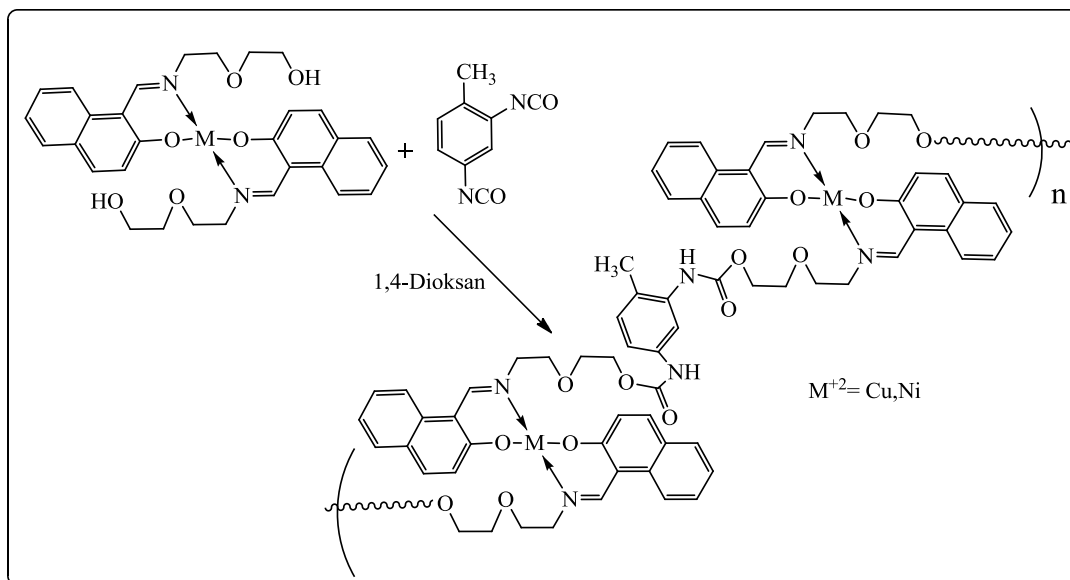
Şekil 3.11. Üretan polimerlerinin sentezi

#### 3.6.1. M(L<sup>I</sup>)<sub>2</sub>-PUP üretan polimeri sentezi ve karakterizasyonu

Reaksiyon balonuna (1mmol) poli-OH fonksiyonel metal kompleksi ve (1mmol) toluen-2,4-diizosiyanat konulup ve 5 mL 1,4-dioksan içerisinde argon atmosferinde 3h reflux edilmiştir. Reaksiyon ortamına (1mmol) başlatıcının 3 mL 1,4-dioksan içerisindeki çözeltisi damla damla ilave edilmiştir. Reaksiyon 101 °C'de, argon atmosferinde 48 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Reaksiyon gidişatı TLC (3/4) THF/hegzan mobil faz sistemi ile kontrol edilmiştir. Reaksiyon ürünü kuruluğa kadar buharlaştırılmış ve ürün vakum desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varlığında 24 saat kurutulmuştur.

Tablo 3.1. Farklı bazlarla yapılan M(L<sup>I</sup>)<sub>2</sub>-PUP üretan polimeri sentezi

	Ni(L <sup>I</sup> ) <sub>2</sub> -PUP	Cu(L <sup>I</sup> ) <sub>2</sub> -PUP
<b>Kompleks</b>	0,2 g,	0,2 g,
TEA	48,3 µL	47,9 µL
DBU	51 µL	51 µL
Dibutiltindiluarat	10 µL	10 µL



Şekil 3.12.  $M(L)_2$ -PUP ürethan polimeri için genel sentez şeması

**$\text{Cu}(L^I)_2\text{-PUP}_{\text{TEA}}$** : Verim: 0,215 gr. Erime Noktası: 200 °C. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3302  $\nu(\text{N-H})$ , 3047  $\nu(\text{arom. C-H})$ , 2951-2856  $\nu(\text{alif. C-H})$ , 1624  $\nu(\text{C=N})$ , 1608-1541  $\nu(\text{arom. C=C})$ , 1458-1344  $\nu(\text{C-C})$ , 1222-1060  $\nu(\text{C-O})$ , 871, 827, 784. UV-vis  $\lambda_{\text{maks.}}$ , 100 ppm THF çöz. (Abs.): 395,0 (1,357), 379,5 (1,405), 306,0 (3,286), 252,5 (2,706), 210,5 (0,506). MS(FAB) (m/z): 1041,80 [3M/2].

**$\text{Ni}(L^I)_2\text{-PUP}_{\text{TEA}}$** : Verim: 0,220 gr. Erime Noktası: 218 °C (bozunma). FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3280  $\nu(\text{N-H})$ , 3061-3026  $\nu(=\text{C-H})$ , 2953-2912  $\nu(\text{-C-H})$ , 1726  $\nu(\text{C=O})$ , 1614  $\nu(\text{C=N})$ , 1602-1537  $\nu(\text{C=C})$ , 1435-1365  $\nu(\text{C-C})$ , 1222  $\nu(\text{C-OO})$ , 1107  $\nu(\text{C-O})$ . UV-vis  $\lambda_{\text{maks.}}$ , 100 ppm THF çöz. (Abs.): 422,0 (0,707), 293,5 (2,982), 253,5 (2,684), 221,0 (0,492). MS(FAB) (m/z): 1518,11 [2M+Na].

**$\text{Cu}(L^I)_2\text{-PUP}_{\text{DBU}}$** : Verim: 0,110 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3053  $\nu(=\text{C-H})$ , 2931-2872  $\nu(\text{-C-H})$ , 1714  $\nu(\text{C=O})$ , 1616  $\nu(\text{C=N})$ , 1541-1508  $\nu(\text{C=C})$ , 1458-1394  $\nu(\text{C-C})$ , 1236  $\nu(\text{C-OO})$ , 1120  $\nu(\text{C-O})$ , 827, 748. MS(FAB) (m/z): 1988,493 [3M+H<sub>2</sub>O]

**Ni(L<sup>I</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>DBU</sub>**: Verim: 0,163 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3248  $\nu$ (N-H), 3053  $\nu$ (=C-H), 2980-2870  $\nu$ (-C-H), 1714  $\nu$ (C=O), 1604  $\nu$ (C=N), 1587-1541  $\nu$ (C=C), 1458-1344  $\nu$ (C-C), 1201  $\nu$ (C-OO), 1118  $\nu$ (C-O), 827, 748. MS(FAB) (m/z): 750,63 [M-2].

**Cu(L<sup>I</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>Dibutiltindiluarat</sub>**: Verim: 0,182 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3388  $\nu$ (N-H), 3078  $\nu$ (=C-H), 2889  $\nu$ (-C-H), 1720  $\nu$ (C=O), 1618  $\nu$ (C=N), 1606-1514  $\nu$ (C=C), 1435-1344  $\nu$ (C-C), 1234  $\nu$ (C-OO), 1199  $\nu$ (C-O), 825, 725. MS(FAB) (m/z): 4005,10.

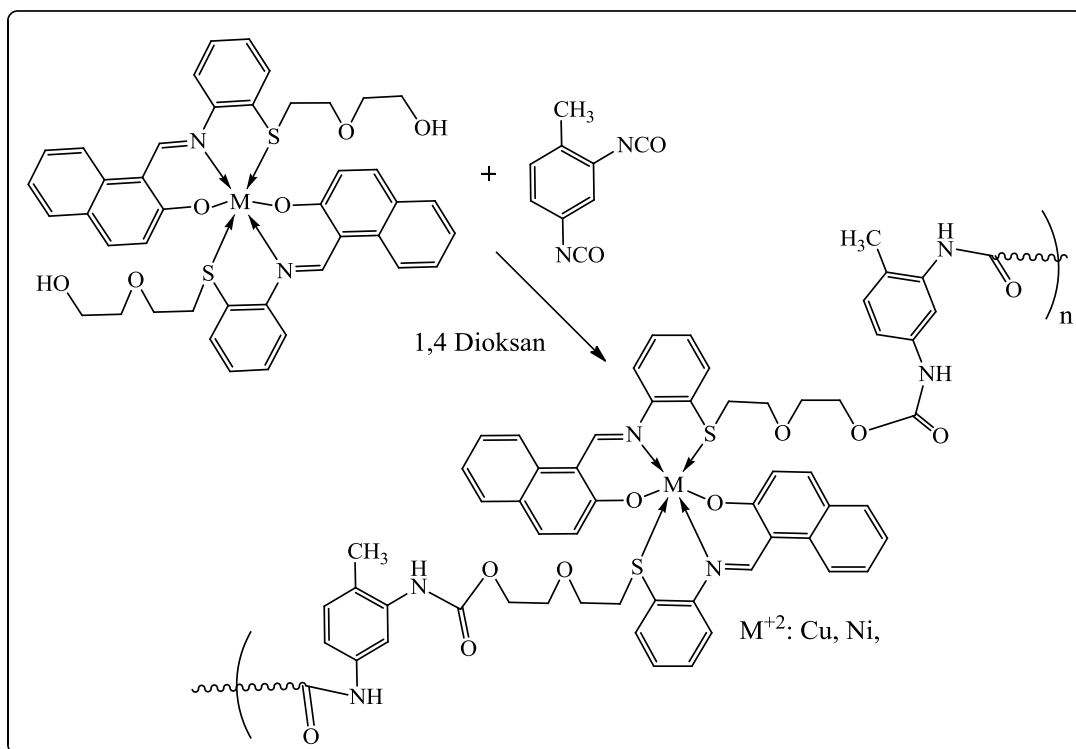
**Ni(L<sup>I</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>Dibutiltindiluarat</sub>**: Verim: 0,216 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3342  $\nu$ (N-H), 3196-3061  $\nu$ (=C-H), 2929-2872  $\nu$ (-C-H), 1716  $\nu$ (C=O), 1614  $\nu$ (C=N), 1573-1514  $\nu$ (C=C), 1460-1421  $\nu$ (C-C), 1203  $\nu$ (C-OO), 1184  $\nu$ (C-O), 835, 731. MS(FAB) (m/z): 2764,17.

### 3.6.2. M(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-PUP üretan polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu

Reaksiyon balonuna (1mmol) poli-OH fonksiyonel metal kompleksi ve (1mmol) toluen-2,4-diizosiyanat konulur ve 5 mL 1,4-dioksan içerisinde argon atmosferinde 3 saat 101 °C'de, argon atmosferinde geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Reaksiyon ortamına (1mmol) başlatıcının 3 mL 1,4-dioksan içerisindeki çözeltisi damla damla ilave edilmiş ve reaksiyon 101 °C'de, argon atmosferinde yaklaşık 48 saat geri soğutucu altında kaynatılmıştır. Reaksiyon gidişatı TLC (¾) THF/hegzan mobil faz sistemi ile kontrol edilmiş ve reaksiyon ürünü kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen ürün vakum desikatörde P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> varlığında 24 saat kurutulmuştur.

Tablo 3.2. Farklı bazlarla yapılan  $M(L^{II})_2$ -PUP üretan polimeri sentezi

	$Ni(L^{II})_2$ -PUP	$Cu(L^{II})_2$ -PUP
<b>Kompleks</b>	0,2 g	0,2 g
TEA	35,1 $\mu$ L	35,4 $\mu$ L
DBU	37 $\mu$ L	37 $\mu$ L
Dibutiltindiluarat	10 $\mu$ L	10 $\mu$ L

Şekil 3.13  $M(L^{II})_2$ -PUP üretan polimeri için genel sentez şeması

**$Cu(L^{II})_2$ -PUP<sub>TEA</sub>**: Verim: 0,192 gr. Erime Noktası: 211,6°C. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3288  $\nu$ (N-H), 3047  $\nu$ (arom. C-H), 2955-2850  $\nu$ (alif. C-H), 1726  $\nu$ (C=O), 1624  $\nu$ (C=N), 1601-1574  $\nu$ (arom. C=C), 1454-1363  $\nu$ (C-C), 1116-1045  $\nu$ (C-O), 871, 831, 748. UV-vis  $\lambda_{\text{maks.}}$ , 100 ppm THF (Abs.): 413,0 (1,919), 320,5 (2,787), 253,5 (2,096). MS(FAB) (m/z): 972,00 [M+2].

**$Ni(L^{II})_2$ -PUP<sub>TEA</sub>**: Verim: 0,240 gr. Erime Noktası: 241,6 °C. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3257  $\nu$ (N-H), 3053-3034  $\nu$ (arom. C-H), 2927-2890  $\nu$ (alif. C-H), 1724  $\nu$ (C=O), 1656  $\nu$ (C=N), 1602-1571  $\nu$ (arom. C=C), 1456-1340  $\nu$ (C-C),

1226-1161  $\nu(\text{C-O})$ , 829, 744. UV-vis  $\lambda_{\text{maks.}}$ , 100 ppm THF (Abs.): 347,0 (0,609), 288,0 (1,688), 259,0 (1,191); 243,0( 0,564). MS(FAB) (m/z): 1007,84 [3M+H<sub>2</sub>O+Na].

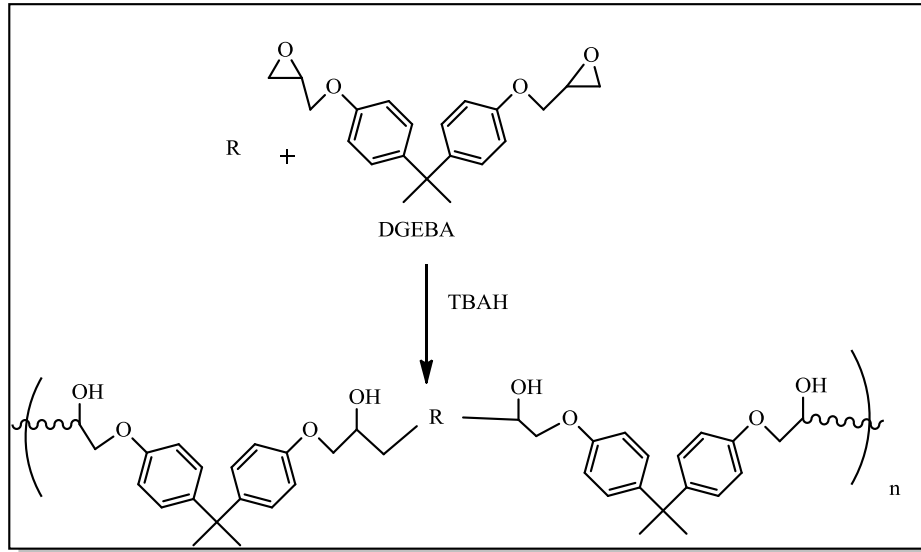
**Cu(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>DBU</sub>**: Verim: 0,093 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$ , (cm<sup>-1</sup>): 3300  $\nu(\text{N-H})$ , 3057-3022  $\nu(\text{arom. C-H})$ , 2954-2852  $\nu(\text{alif. C-H})$ , 1724  $\nu(\text{C=O})$ , 1620  $\nu(\text{C=N})$ , 1604-1544  $\nu(\text{arom. C=C})$ , 1454-1317  $\nu(\text{C-C})$ , 1286-1118  $\nu(\text{C-O})$ , 871, 748. MS(FAB) (m/z): 989,70 [M+1]<sup>+</sup>.

**Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>DBU</sub>**: Verim: 0,133 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$ , (cm<sup>-1</sup>): 3552-3373  $\nu(\text{N-H})$ , 3142-3024  $\nu(\text{arom. C-H})$ , 2970-2864  $\nu(\text{alif. C-H})$ , 1737  $\nu(\text{C=O})$ , 1633  $\nu(\text{C=N})$ , 1618-1544  $\nu(\text{arom. C=C})$ , 1494-1335  $\nu(\text{C-C})$ , 1263-1182  $\nu(\text{C-O})$ , 873, 831. MS(FAB) (m/z): 995,66.

**Cu(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>Dibutilindiluarat</sub>**: Verim: 0,128 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$ , (cm<sup>-1</sup>): 3327  $\nu(\text{N-H})$ , 3055-3010  $\nu(\text{arom. C-H})$ , 2960-2854  $\nu(\text{alif. C-H})$ , 1722  $\nu(\text{C=O})$ , 1620  $\nu(\text{C=N})$ , 1604-1531  $\nu(\text{arom. C=C})$ , 1494-1348  $\nu(\text{C-C})$ , 1215-1116  $\nu(\text{C-O})$ , 869, 829. MS(FAB) (m/z): 3394,29.

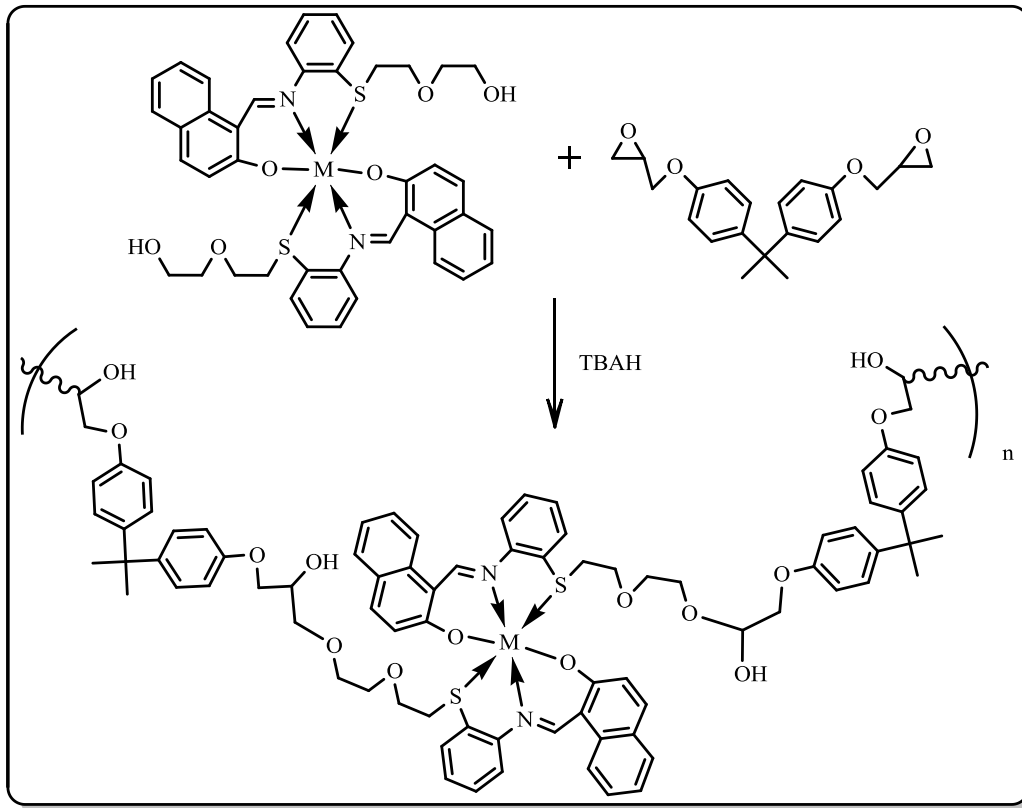
**Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>Dibutilindiluarat</sub>**: Verim: 0,185 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$ , (cm<sup>-1</sup>): 3390  $\nu(\text{N-H})$ , 3076-3024  $\nu(\text{arom. C-H})$ , 2954-2852  $\nu(\text{alif. C-H})$ , 1724  $\nu(\text{C=O})$ , 1612  $\nu(\text{C=N})$ , 1600-1533  $\nu(\text{arom. C=C})$ , 1454-1363  $\nu(\text{C-C})$ , 1253-1118  $\nu(\text{C-O})$ , 871, 746. MS(FAB) (m/z): 995,75 [M+3].

### 3.7. Epoksi Polimerlerinin hazırlanması



Şekil 3.14. Epoksi polimeri için genel sentez şeması

#### 3.7.1. $M(L^II)_2$ -EPO epoksi polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu



Şekil 3.15.  $M(L^I)_2$ -EPO epoksi polimeri için genel sentez şeması



$M(L^{II})_2$  (0,08 mmol) üzerine 2-propanol/methanol ( $^{10}/_1$ ) karışımı içerisinde bulunan 0,1 N TBAH (0,016 mmol) ilave edildi. TBAH'tan kaynaklanan 2-propanol/metanol ortamdan buharlaştırılıp, reaksiyon karışımına DGEBA (0,48 mmol) eklenmiştir. 3 kez Ar-Vakum sisteminde temizlenmiştir. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 150 °C, 8 saat 175 °C de Ar atmosferi altında devam ettirilip FT-IR ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırılmıştır.

**Cu(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO:** Verim 0,22 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks.}$ , ( $cm^{-1}$ ): 3392  $\nu(O-H)$ , 3057  $\nu(arom.C-H)$ , 2907-2870  $\nu(alif. C-H)$ , 1614  $\nu(C=N)$ , 1598-1583  $\nu(arom. C=C)$ , 1460-1340  $\nu(C-C)$ , 1184-1037  $\nu(C-O)$ , 979,837, 750. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{maks.}$  (Kati); nm (Absorbans) 705,5 (1,029), 584,5 (1,306), 508,5 (1,326), 419,0 (1,348), 328,5 (1,348), 306,0 (1,339).

**Mn(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO:** Verim 0,21 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks.}$ , ( $cm^{-1}$ ): 3277  $\nu(O-H)$ , 3054  $\nu(arom.C-H)$ , 2931-2872  $\nu(alif. C-H)$ , 1677  $\nu(C=N)$ , 1600-1541  $\nu(arom. C=C)$ , 1460-1369  $\nu(C-C)$ , 1242-1024  $\nu(C-O)$ , 831, 744, 653. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{maks.}$  (Kati); nm (Absorbans) 699,5 (0,958), 403,5 (1,173), 280,5 (1,256).

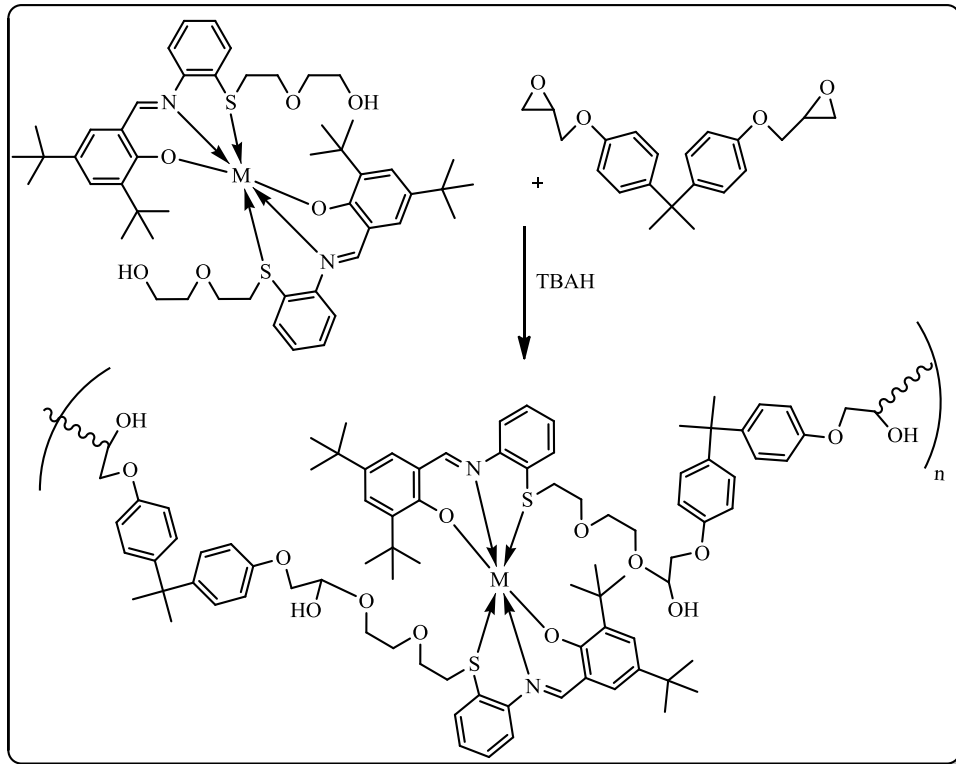
**Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO:** Verim 0,19 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks.}$ , ( $cm^{-1}$ ): 3292  $\nu(O-H)$ , 3057  $\nu(arom.C-H)$ , 2931-2872  $\nu(alif. C-H)$ , 1677  $\nu(C=N)$ , 1600-1541  $\nu(arom. C=C)$ , 1460-1369  $\nu(C-C)$ , 1242-1024  $\nu(C-O)$ , 1089  $\nu(C-N)$ , 1039  $\nu(C-O)$ , 831, 742. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{maks.}$  (Kati); nm (Absorbans) 695,0 (1,180), 650,5 (1,341), 555,0 (1,340), 445,5 (1,324), 260,0 (1,229).

**Co(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO:** Verim 0,19 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks.}$ , ( $cm^{-1}$ ): 3336  $\nu(O-H)$  3057  $\nu(arom. C-H)$ , 2927-2872  $\nu(alif. C-H)$ , 1602  $\nu(C=N)$ , 1571  $\nu(arom. C=C)$ , 1460-1361  $\nu(C-C)$ , 1242-1033  $\nu(C-O)$ , 827, 750. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{maks.}$ (Kati); nm (Absorbans) 707,0 (0,519), 440,0 (1,109), 335,5 (1,236), 326,5 (1,241), 276,0 (1,288).

**Zn(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO:** Verim 0,201 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3358  $\nu$ (O-H), 3064-3032  $\nu$ (arom.C-H), 2968-2872  $\nu$ (alif. C-H), 1640  $\nu$ (C=N), 1605-1560  $\nu$ (arom. C=C), 1460-1338  $\nu$ (C-C), 1244-1010  $\nu$ (C-O), 833. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{\text{maks.}}$ (Katı); nm (Absorbans) 697,0 (1,004), 402,5 (1,274), 352,0 (1,288), 319,5 (1,282), 273,0 (1,235), 227,5 (1,160).

**Cd(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO:** Verim 0,20 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$  (cm<sup>-1</sup>): 3354  $\nu$ (O-H), 3057  $\nu$ (arom.C-H), 2931-2872  $\nu$ (alif. C-H), 1604  $\nu$ (C=N), 1595-1541  $\nu$ (arom. C=C), 1458-1361  $\nu$ (C-C), 1232-1010  $\nu$ (C-O), 827, 748. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{\text{maks.}}$ (Katı); nm (Absorbans) 690,5 (1,035), 664,0 (1,086), 408,0 (1,248), 269,5 (1,191).

### 3.7.2. M(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerlerinin sentez ve karakterizasyonu



Şekil 3.16. M(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimeri için genel sentez şeması

$M(L^{III}H)_2$  (0,09 mmol) üzerine 2-propanol metanol ( $^{10}/_1$ ) karışımı içerisinde bulunan 0,1 N TBAH (0,018 mmol) ilave edilip TBAH'tan kaynaklanan 2-propanol/metanol ortamdan buharlaştırılmıştır. Daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (0,54 mmol) eklenmiştir. 3 kez Ar-Vakum sisteminde temizlenmiştir. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 150 °C'de ve 8 saat 175 °C'de Argon atmosferi altında reaksiyon devam ettirilmiş ve reaksiyon gidişatı FT-IR ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırılmıştır.

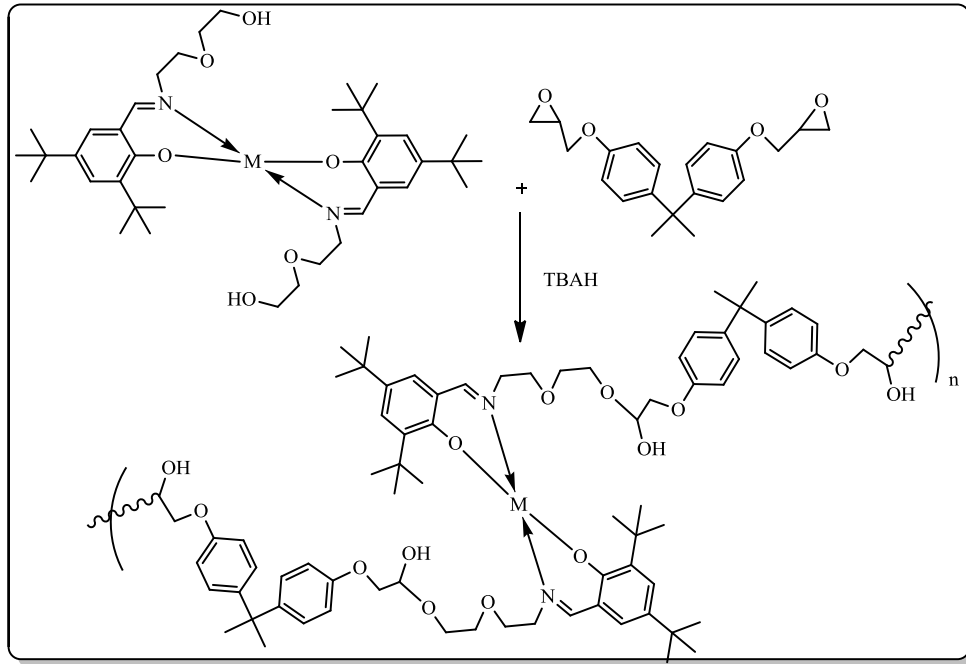
**Cu(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO:** Verim 0,20 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks.}$ , ( $cm^{-1}$ ): 3377  $\nu(O-H)$ , 3015  $\nu(arom.C-H)$ , 2960-2872  $\nu(alif. C-H)$ , 1683  $\nu(C=N)$ , 1608-1541  $\nu(arom.C=C)$ , 1458-1361  $\nu(C-C)$ , 1232-1037  $\nu(C-O)$ , 827,623. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{maks.}$  (Katı); nm (Absorbans) 701,5 (1,129), 559,5 (1,342), 445,5 (1,424), 374,5 (1,461).

**Cd(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO:** Verim 0,20 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks.}$ , ( $cm^{-1}$ ): 3336  $\nu(O-H)$ , 3057-3032  $\nu(arom.C-H)$ , 2950-2872  $\nu(alif. C-H)$ , 1608  $\nu(C=N)$ , 1577  $\nu(C=C)$ , 1453-1461  $\nu(C-C)$ , 1226-1037  $\nu(C-O)$ , 829, 748. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{maks.}$  (Katı); nm (Absorbans) 697,0 (0,840), 484,5 (1,152), 339,0 (1,363), 305,5 (1,344).

**Ni(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO:** Verim 0,21 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks.}$ , ( $cm^{-1}$ ): 3246  $\nu(O-H)$ , 3064-3032  $\nu(arom.C-H)$ , 2978-2873  $\nu(alif. C-H)$ , 1604  $\nu(C=N)$ , 1558  $\nu(arom. C=C)$ , 1461-1363  $\nu(C-C)$ , 1226-1032  $\nu(C-O)$ , 829. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{maks.}$  (Katı); nm (Absorbans): 692,5 (1,098), 481,5 (1,390), 457,5 (1,396).

**Co(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO:** Verim 0,195 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks.}$ , ( $cm^{-1}$ ): 3358  $\nu(O-H)$ , 3064-3032  $\nu(arom.C-H)$ , 2982-2870  $\nu(alif. C-H)$ , 1608  $\nu(C=N)$ , 1590-1541  $\nu(arom. C=C)$ , 1468-1361  $\nu(C-C)$ , 1230-1033  $\nu(C-O)$ , 824. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{maks.}$  (Katı); nm (Absorbans): 672,0 (0,268), 660,5 (0,273), 588,5 (0,294), 460,0 (0,360).

### 3.7.3. $M(L^{IV})_2$ -EPO epoksi polimerlerinin sentez ve karakterizasyonu



Şekil 3.17.  $M(L^{IV})_2$ -EPO epoksi polimeri için genel sentez şeması

$M(L^{IV}H)_2$  (0,1 mmol) üzerine 2-propanol metanol ( $^{10}/_1$ ) karışımı içerisinde bulunan 0,1 N TBAH'tan (0,2 mmol) ilave edilmiştir. TBAH'tan kaynaklanan 2-propanol/metanol ortamdan buharlaştırılmış ve daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (0,6 mmol) eklenmiştir. 3 kez Ar-Vakum sisteminde temişlenmiştir. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de ve 8 saat  $175\text{ }^\circ\text{C}$ 'de Argon atmosferi altında reaksiyon devam ettirilmiş ve FT-IR ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırılmıştır.

**$Cu(L^{IV})_2$ -EPO:** Verim: 0,289 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks.}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3367  $\nu(\text{O-H})$ , 3038-2963  $\nu(\text{arom. C-H})$ , 2932-2872  $\nu(\text{alif. C-H})$ , 1627  $\nu(\text{C=N})$ , 1607-1582  $\nu(\text{arom. C=C})$ , 1482-1362  $\nu(\text{C-C})$ , 1235-1035  $\nu(\text{C-O})$ , 827. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{maks.}$  (Katı); nm (Absorbans) 685,0 (1,353), 543,5 (1,704), 504,0 (1,721), 293,5 (1,710), 243,0 (1,611).

**$Ni(L^{IV})_2$ -EPO:** Verim: 0,31 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{maks.}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3432  $\nu(\text{O-H})$ , 3059-3034  $\nu(\text{arom. C-H})$ , 2951-2872  $\nu(\text{alif. C-H})$ , 1644  $\nu(\text{C=N})$ , 1607-1583

$\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1462-1361  $\nu(\text{C}-\text{C})$ , 1231-1023  $\nu(\text{C}-\text{O})$ , 827. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{\text{maks}}$ . (Kati); nm (Absorbans) 690,0 (0,943), 602,0 (1,085), 426,0 (1,475), 333,5 (1,463).

**Zn(L<sup>IV</sup>)<sub>2</sub>-EPO**: Verim: 0,30 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3359  $\nu(\text{O}-\text{H})$ , 3067-3034  $\nu(\text{arom. C}-\text{H})$ , 2961-2871  $\nu(\text{alif. C}-\text{H})$ , 1607  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1582  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1496-1362  $\nu(\text{C}-\text{C})$ , 1231  $\nu(\text{Ar}-\text{O})$ , 1085-1039  $\nu(\text{C}-\text{O})$ , 827. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{\text{maks}}$ . (Kati); nm (Absorbans) 690,0 (0,614), 415,0 (1,435), 335,0 (1,555), 318,0 (1,544).

**Mn(L<sup>IV</sup>)<sub>2</sub>-EPO**: Verim: 0,32 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3488  $\nu(\text{O}-\text{H})$ , 3032-2969  $\nu(=\text{C}-\text{H})$ , 2934-2871  $\nu(\text{C}-\text{H})$ , 1580  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1508  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1363  $\nu(\text{C}-\text{N})$ , 1229  $\nu(\text{Ar}-\text{O})$ , 1107  $\nu(\text{C}-\text{N})$ , 1035  $\nu(\text{C}-\text{O})$ , 936, 882, 827, 771, 725, 656. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{\text{maks}}$ . (Kati); nm (Absorbans) 695,0 (1,203), 615,5 (1,431), 525,0 (1,396), 337,0 (1,360), 221,5 (1,313).

**Co(L<sup>IV</sup>)<sub>2</sub>-EPO**: Verim: 0,315 gr. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21)  $\nu_{\text{maks.}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3436  $\nu(\text{O}-\text{H})$ , 3029  $\nu(\text{arom. C}-\text{H})$ , 2969-2874  $\nu(\text{alif. C}-\text{H})$ , 1607  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1582  $\nu(\text{C}=\text{C})$ , 1456-1363  $\nu(\text{C}-\text{C})$ , 1229-1034  $\nu(\text{C}-\text{O})$ , 827, 770. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{\text{maks}}$ . (Kati); nm (Absorbans) 700,5 (0,722), 661,5 (0,790), 415,0 (1,407), 397,5 (1,431), 362,5 (1,438).

## BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR

### 4.1. Başlangıç Maddelerinin Karakterizasyonu

2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol, kloroetoksietanolün potasyum karbonat eşliğinde DMF içerisinde o-aminotiyofenol ile reaksiyonundan hazırlandı. (E)-1-((2-(2-(2-hidroksietoksi)etiltiyo)fenilimino)metil)naftalen-2-ol ( $L^{\text{II}}\text{H}_2$ ) ve (E)-2,4-di-tert-butil-6-((2-(2-(2-hidroksietoksi)etiltiyo)fenilimino)metil)fenol ( $L^{\text{III}}\text{H}_2$ ) ligantlarının sentezinde başlangıç maddesi olarak kullanıldı.

2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol yaklaşık % 85,0 verimle elde edildi. Ürünün karakterizasyonu için FT-IR spektrumu kaydedildi (bkz. Ek 1).  $3446\text{ cm}^{-1}$  O-H gerilme titreşimi,  $3338\text{-}3331\text{ cm}^{-1}$  N-H gerilmesi karakteristik olarak tespit edilmektedir.  $3061\text{-}3016\text{ v}(\text{arom.C-H})$ ,  $2924\text{-}2868\text{ v}(\text{alif.C-H})$ ,  $1660\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik deformasyonlar söz konusu N-H bağlarına atfedilmektedir.  $1606\text{ v}(\text{arom. C=C})$ ,  $1479\text{-}1387\text{ v}(\text{C-C})$   $114\text{-}1024\text{ v}(\text{C-O})$  gerilmeleri elde edilen diğer piklerdir. 2-(2-(2-aminotiyofenil)etoksi)etanolün FT-IR spektrumundaki parmak izi bölgesi pikleri ise  $887$ ,  $867$ ,  $835$ ,  $738$ ,  $675$ ,  $659\text{ cm}^{-1}$  olarak kaydedilmektedir. Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (bkz. Ek 2)  $8,0$ 'da N-H<sub>2</sub> protonları,  $7,31\text{-}6,55$  ppm aralığında aromatik protonlara ait pikler olarak, Hetero atoma bağlı O-H protonlar alifatik alkol için  $4,49$  ppm olarak tespit edilmektedir.  $3,59$  ppm,  $3,44\text{-}3,42$  ppm ve  $2,76$  ppm de gözükten piklerde alifatik CH<sub>2</sub> gruplarına ait olarak değerlendirilmektedir. Bileşiğin  $^{13}\text{C}$  spektrumunda (bkz. Ek 3) ilgili alifatik ve aromatik karbonlar önerilen yapıyı destekler nitelikte olup sırası ile  $162,9$ ,  $149,1$ ,  $136,5$ ,  $130,2$ ,  $118,6$ ,  $115,3$ ,  $72,4$ ,  $69,5$ ,  $61,6$ ,  $36,7$  ppm'de gözlenmektedir.

3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit literatür de var olan yöntemle göre sentezlendi ve (E)-1-((2-(2-hidroksietoksi)etilimino)metil)naftalen-2-ol ( $L^{\text{I}}\text{H}_2$ ) ve (E)-2,4-di-tert-butil-6-((2-(2-hidroksietoksi)etilimino)metil)fenol ( $L^{\text{IV}}\text{H}_2$ ) ligantlarının sentezinde

başlangıç maddesi olarak kullanıldı. Ürün yaklaşık % 70,0'lik verimle sentezlenmiştir. Bileşiğin erime noktası 59 °C olarak ölçülmüştür. 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehitin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 4) 3090-3034  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler aromatik C-H gerilmelerine, 2951-2870  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler alifatik C-H gerilmelerine atfedilmektedir. 3302  $\text{cm}^{-1}$ 'deki geniş pik O-H gerilmesi, 1649  $\text{cm}^{-1}$ 'deki şiddetli ve keskin pik C=O titreşimleri, 1612-1555  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler aromatik C=C ve 1463-1363  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki pikler alifatik C-C titreşimleri olarak yorumlanmakta ve sonuçların literatür verileri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Bileşiğin FT-IR spektrumunda parmak izi bölgesinde ise 1325, 1265, 1249, 1220, 1199, 1167, 1132, 1111, 1026, 1002, 964, 881, 825, 800, 769, 736, 711, 665, 644  $\text{cm}^{-1}$  olarak kaydedilmektedir. Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda (bkz. Ek 5) 7,51-7,26 ppm aralığında aromatik protonlara ait pikler olarak, O-H protonları için 9,77 ppm olarak tespit edilmektedir. 1,34 ppm ve 1,23 ppm de gözükten piklerde tersiyer-butil protonlarına ait pikler olarak değerlendirilmektedir. Bileşiğin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda ilgili alifatik ve aromatik karbonlar önerilen yapıyı destekler nitelikte olup olması gereken alanlarda gözlenmektedir.  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrum pikleri (bkz. Ek 6) 197,6, 159,3, 141,8, 137,8, 132,1, 128,1, 120,2, 35,2, 34,5, 31,5, 29,5 ppm olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen bileşiğin karakterizasyonun literatür verileri ile uyum içerisinde olduğu görülmektedir.

#### 4.2. Schiff Bazı Ligantlarının Karakterizasyonu

Orto hidroksi grup içeren aldehitlerden elde edilen Schiff bazları ile yapılan çalışmalarda fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tip tautomerinin olduğu, bunlardan keto formunun polar çözücülerde, enol formunun ise apolar çözücülerde gözlendiği; yapılarının da  $^{13}\text{C-NMR}$ ,  $^1\text{H-NMR}$ , UV-vis. ve FT-IR spektroskopileri ile aydınlatılabildiği yapılan literatür taramaları sonucu elde edilen bilgiler arasında yer almaktadır [12]. Her iki form içinde intra moleküler (molekül içi) kuvvetli hidrojen bağları da söz konusudur. Sentezlenen ligandlar içinde benzer sonuçlar gözlenmektedir.

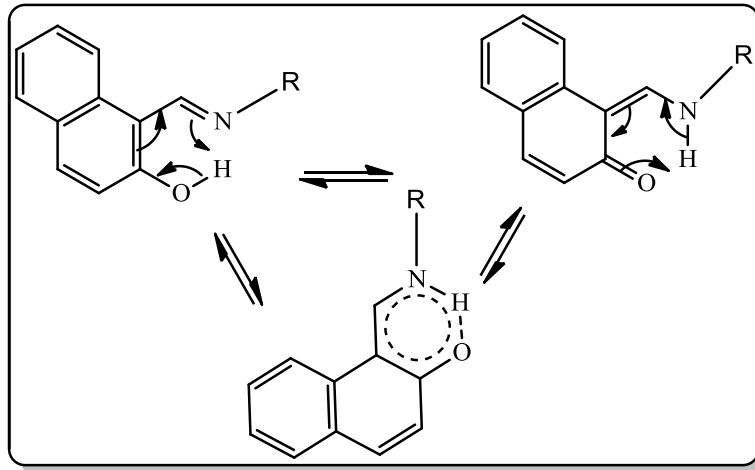
Çalışmamızda öncelikle 2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetoksietanolün metanol içerisindeki reaksiyonundan sentezlenen % 84,8 verimle  $\text{L}^1\text{H}_2$  ligantı sentezlendi ve

erime noktası 211 °C olarak ölçüldü. Sentezlenen  $L^1H_2$  ligantı için de FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 7), O-H gerilimi  $3361\text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan pik olarak ele geçmektedir. Aromatik C-H gerilimleri  $3059\text{-}3026\text{ cm}^{-1}$ 'de ve alifatik C-H gerilme bandları  $2929\text{-}2868\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Bileşiğe ait karakteristik azometin grubuna ait C=N gerilimi  $1627\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir.  $1543\text{ cm}^{-1}$  ve  $1490\text{-}1348\text{ cm}^{-1}$ 'de çıkan bandlar sırası ile aromatik ve alifatik C-C gerilme titreşimlerini göstermektedir.  $L^1H_2$  ligantının FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesi incelendiğinde  $1033, 1004, 970, 931, 879, 860, 837, 813, 752, 721, 693, 638, 623\text{ cm}^{-1}$  olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı ligantlarının UV-Vis spektrumları çözelti ortamında (THF) alındı. Çözelti derişimleri  $1 \times 10^{-5}\text{ M}$  konsantrasyonda hazırlandı, UV-vis. Spektrumları (bkz. Ek 8) ile ilgili absorpsiyon bandları ve molar absorpsiyon katsayıları Tablo 4.2'de toplu halde verilmektedir.

$^1H$ -NMR spektrumunda (bkz. Ek 9),  $13,90\text{ ppm}$ 'de çıkan küçük ve geniş bandın varlığı molekül içi hidrojen bağı etkileşimini (O.....H.....N) ortaya koymaktadır.  $9,08\text{ ppm}$  deki H-C=N protonuna ait dublet şeklindeki pik yine bu hidrojenin tautomeriden dolayı etkileşim halinde olduğunu ortaya koymaktadır. Spektrumda beliren diğer pikler önerilen yapıyı destekler nitelikte olup  $8,24\text{-}6,80\text{ ppm}$  aralığında aromatik protonlara ait pikler olarak değerlendirilmektedir. Hetero atoma bağı O-H protonları ise, fenolik proton için,  $4,64\text{ ppm}$  ve alifatik alkol için  $2,48\text{ ppm}$  olarak tespit edilmektedir. Bileşiğin  $^{13}C$ -NMR spektrumunda ilgili alifatik ve aromatik karbonlar önerilen yapıyı destekler nitelikte olup olması gereken alanlarda gözlenmektedir (bkz. Ek 10).  $^{13}C$ -NMR spektrumunda  $178,7, 160,1, 138,0, 135,1, 129,6, 128,6, 126,6, 125,7, 122,8, 119,0, 106,2, 72,9, 70,2, 60,8, 50,9.$  pikleri kaydedilmektedir. Bunlardan beş tanesi alifatik gruba, diğerleri ise aromatik gruba ait etkileşimlerdir.

Bileşiğin alınan kütle spekturumunda (bkz. Ek 11)  $m/z\ 318$ 'de ortaya çıkan ve spekturumun temel pikini oluşturan band,  $[M+Na+2H_2O]^+$  olarak yorumlanmaktadır.





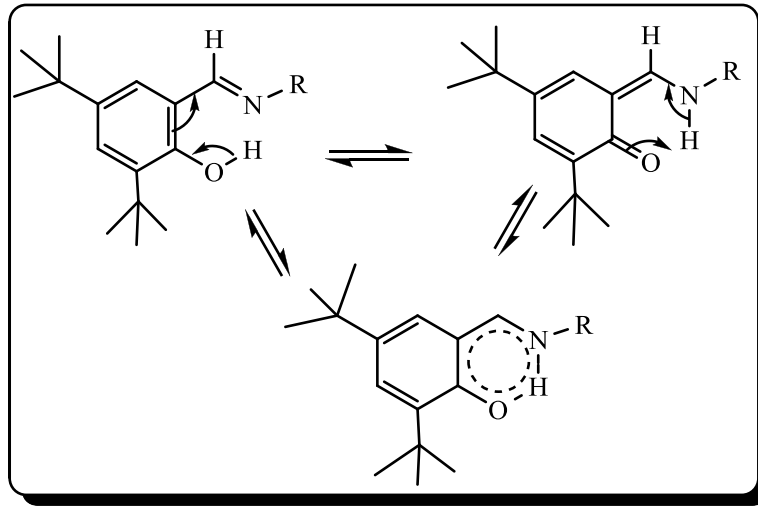
Şekil 4.1. 2-hidroksi-1-naftaldehit için enol-keto tautomerisi

2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol etil alkol içerisindeki reaksiyonundan sentezlenen  $L^{\text{II}}H_2$  ligantı % 70,7 verimle sentezlendi ve reaksiyon Ar atmosferi altında gerçekleştirildi. Ele geçen sarı yağimsı ürün metanol/su (2/1) çözücü sisteminden yeniden kristallendirilerek saf olarak elde edildi ve karakterizyonu yapıldı. Erime noktası 166,3 °C olarak kaydedilmektedir.  $L^{\text{II}}H_2$  ligandının FT-IR spektrumunda (bkz. Ek 12) karakteristik pikler; 3240-2355 aralığındaki geniş bandın varlığı molekül içi hidrojen bağı etkileşimini (N.....H-O) (Şekil 4.1) göstermektedir. O-H gerilimi 3159  $cm^{-1}$ 'de yayvan pik olarak ele geçti, aromatik ve alifatik C-H gerilimleri sırası ile 3057-3024  $cm^{-1}$  ve 2920-2864  $cm^{-1}$  aralığında kaydedilmekte, bileşiğe ait karakteristik azometin grubuna ait C=N gerilimi 1618  $cm^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır  $L^{\text{II}}H_2$  ligantının FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesi incelendiğinde 1043, 1033, 972, 945, 875, 833, 819, 808, 740, 713, 686, 667, 640  $cm^{-1}$  olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı ligantlarının UV-Vis spektrumları çözelti ortamında (THF) alındı. Çözelti derişimleri  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda hazırlandı. UV-vis. Spektrumları (bkz. Ek 13) ilgili absorpsiyon bandları ve molar absorpsiyon katsayıları Tablo 4.2'de toplu halde verilmektedir. Bileşiğin  $^1H$ -NMR spektrumunda (bkz. Ek 14) 9,29 ppm de ortaya çıkan pikin enol-keto tautomerisi ve arada oluşan hidrojen bağından (C=N.....H-O) kaynaklandığı, 8,54 ppm kaydedilen 1H değerindeki singletin azometin protonuna ait olduğu ve aromatik protonların ise 7,57-7,29 ppm aralığında 10H değerinde spin etkileşmiş bantlar olarak ortaya çıktığı tespit edilmektedir. Bileşiğe ait alifatik

protonlar, 4,58-3,18 ppm aralığında 8H değerinde pikler olarak ortaya çıkarken alifatik OH protonu ise 2,48 ppm de singlet olarak gözlenmektedir. Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (bkz. Ek 15) ilgili alifatik ve aromatik karbonlar önerilen yapıyı destekler nitelikte olup, olması gereken alanlarda gözlenmektedir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda 171,8 153,4 145,2 37,6, 133,5, 132,2, 129,7, 128,5, 127,5, 126,9, 123,9, 123,4, 122,9, 119,9, 119,0, 117,5, 109,2, 72,4, 69,6, 61,9, 34,2. pikleri kaydedilmektedir. Bileşiğin alınan MS/MS spektrumunda (bkz. Ek 16) moleküler iyon piki m/z olarak 390,23  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  net olarak gözlenmektedir.

$\text{L}^{\text{III}}\text{H}_2$  ligandı 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit ile 2-(2-((aminofenil)tiyo)) etoksi)etanol'ün etil alkol içerisindeki reaksiyonundan % 88,5 verimle elde edilmektedir. Bileşiğin erime noktası 118,9 °C olarak kaydedilmektedir.  $\text{L}^{\text{III}}\text{H}_2$  ligantının FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 17); karakteristik O-H gerilimi 3453-3420  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik ve 3300  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik O-H olarak kaydedilmektedir. Aromatik ve alifatik C-H gerilimleri sırası ile 3095-3002 ve 2950-2865  $\text{cm}^{-1}$ 'de tespit edilmektedir. Karakteristik C=N gerilimi ise 1675  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir. 1610-1563  $\text{cm}^{-1}$  de aromatik C=C bandlarına ait gerilmeler ve 1468-1458  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-C bandlarına ait gerilmeler gözlenmektedir.  $\text{L}^{\text{III}}\text{H}_2$  ligantının FT-IR spekturumunda 1675  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan orta şiddetteki band ile 2950-2865  $\text{cm}^{-1}$  aralığındaki deformasyonlar söz konusu hidrojen bağlarına atfedilmektedir (Şekil 4.2.).  $\text{L}^{\text{III}}\text{H}_2$  ligantının FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesi incelendiğinde, bileşiğe ait diğer titreşimler 1037, 871, 825, 798, 759, 722, 643  $\text{cm}^{-1}$  olarak kaydedilmektedir. Bileşiğin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda (bkz. Ek 18) imin grubuna orto pozisyonundaki OH protonu hem hidrojen bağı sebebi ile hem de enol keto tautomeri oluşumu nedeni ile 11,64 ppm de ve imin protonu ise 9,86 ppm de tespit edilmektedir. Aromatik protonlar 7,58-7,13 ppm aralığın da tespit edilmektedir. Moleküldeki etilen köprülerine ve benzen halkalarına bağlı tersiyer butil gruplarına ait alifatik protonlar 1,48-1,33 ppm aralığın da 18H değerinde tespit edilmektedir. 3,73-2,94 ppm aralığında  $\text{CH}_2$  protonlarına ait her biri 2H değerinde triplet protonlar ortaya çıkmaktadır. Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (bkz. Ek 19) ilgili alifatik ve aromatik karbonlar önerilen yapıyı destekler nitelikte olup olması gereken alanlarda gözlenmektedir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda 163,83, 158,60, 150,684, 150,185, 147,86, 140,78, 145,73, 137,34, 131,85, 130,30, 128,60, 128,01, 127,17, 119,03, 118,40,

72,34, 69,19, 61,99, 60,74, 35,40, 34,43, 34,01, 33,65, 31,71, 29,64. pikleri kaydedilmektedir. MS spektrumunda (bkz. Ek 20) bileşiğe ait moleküler iyon piki ise  $m/z$  430  $[M+1]^+$  olarak ortaya çıkmaktadır. Sentezlenen Schiff bazı ligantlarının UV-vis spektrumları çözelti ortamında (THF) alındı. Çözelti derişimleri  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda hazırlandı. UV-vis. spektrumları ilgili absorpsiyon bandları ve molar absorpsiyon katsayıları Tablo 4.2’de toplu halde verilmektedir.



Şekil 4.2. 3,5-di tert butil salisilaldehit için enol-keto tautomeri dengesi

Benzer yapıdaki diğer bir ligand olan  $L^{IV}H_2$  3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit ve 2-(2-aminoetoksi)etanolün etil alkol içerisindeki reaksiyonundan yaklaşık % 62,9 verimle elde edilmektedir. Bileşiğin erime noktası  $195,8$  °C olarak kaydedilmektedir.  $L^{IV}H_2$  ligantının FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 21); karakteristik pikler; O-H gerilimi  $3395-3302$   $cm^{-1}$ ’de yayvan pik olarak ele geçmekte, aromatik ve alifatik C-H gerilimleri sırası ile  $3081-3050$  ve  $2952-2865$   $cm^{-1}$  aralığında kaydedilmekte, bileşiğe ait karakteristik azometin grubuna ait C=N gerilimi  $1666$   $cm^{-1}$ ’de ortaya çıkarken,  $L^{IV}H_2$  ligantının FT-IR spektrumunun parmak izi bölgesi incelendiğinde  $1061$ ,  $974$ ,  $929$ ,  $881$ ,  $823$ ,  $805$ ,  $776$ ,  $726$ ,  $699$ ,  $643$   $cm^{-1}$  olarak kaydedilmektedir. Bileşiğin  $^1H$ -NMR spektrumunda (bkz. Ek 22) imin grubuna orto pozisyonundaki OH protonu hem hidrojen bağı sebebi ile hem de enol keto tautomeri oluşumu nedeni ile  $8,38$  ppm’de ve imin protonu ise  $8,17$  ppm’de tespit edilmektedir. Aromatik protonlar  $7,38-7,10$  ppm aralığında tespit edilmektedir. Moleküldeki etilen köprülerine ve benzen halkalarına bağlı tersiyer butil gruplarına ait alifatik protonlar

1,44-1,27 ppm aralığında 18H değerinde tespit edilmektedir. Alifatik OH kaymaları ise; 3,32 ppm de 1H değerinde singlet olarak ortaya çıkmaktadır. Bileşiğin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda (bkz. Ek 23) ilgili alifatik ve aromatik karbonlar önerilen yapıyı destekler nitelikte olup olması gereken alanlarda gözlenmektedir.  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumunda 167,7, 162,1, 158,4, 140,3, 136,9, 127,3, 126,2, 118,0, 72,6, 69,9, 63,9, 61,9, 59,1, 53,123, 38,1, 35,3, 34,5, 31,7, 29,7 pikleri kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bkz. Ek 24) moleküler iyon piki m/z olarak 343'de  $[\text{M}+\text{Na}]^+$  şeklinde tespit edilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı ligantlarının UV-vis spektrumları çözelti ortamında (THF) alındı. Çözelti derişimleri  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda hazırlandı. UV-vis. spektrumları ilgili absorpsiyon bandları ve molar absorpsiyon katsayıları Tablo 4.2'de toplu halde verilmektedir.

Sentezlenen ligantlar için ( $\text{L}^{\text{I}}\text{H}_2$ - $\text{L}^{\text{IV}}\text{H}_2$ ) karakteristik fonksiyonel gruplara ait FT-IR titreşimleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.1'de verilmiştir;

Tablo 4.1. Schiff bazı ligantlarının FT-IR spektrum analizleri

$\text{L}^{\text{I}}\text{H}_2$	$\text{L}^{\text{II}}\text{H}_2$	$\text{L}^{\text{III}}\text{H}_2$	$\text{L}^{\text{IV}}\text{H}_2$	Band tayini
-	3240-2355	3453-3420	-	(=N...H-O)
3361	3159	3300	3395-3302	(-OH)
3059-3026	3057-3024	3095-3002	3081-3050	(Arom. C-H)
2929-2868	2920-2864	2950-2865	2952-2865	(Alif. C-H)
1627	1618	1675	1666	(C=N)
1543	1600-1545	1610-1563	1633-1598	(Arom. C=C)
1490-1348	1404-1354	1468-1458	1468-1362	(C-C)
1118	1114	1196	1126	(Arom. C-O)
1062	1068	1103-1062	1062	(C-O- C)

Tablo 4.2. Ligantlar için foto fiziksel datalar ( $10^{-5}$  M in THF)

KOD	Elektronik Geçişler	Dalga Boyu(nm)	Absorbans(%)	$\epsilon$	Log $\epsilon$
$L^I H_2$	$\pi \rightarrow \pi^*(1)$	551,50	0,1055	10550	4,02
	$\pi \rightarrow \pi^*(2)$	431,00	0,2873	28730	4,46
	$\pi \rightarrow \pi^*(3)$	352,00	0,2945	29450	4,47
	$n \rightarrow \sigma^*(1)$	273,00	1,3112	13112	5,12
	$n \rightarrow \sigma^*(2)$	227,50	0,5131	51310	4,71
$L^{II} H_2$	$n \rightarrow \pi^*(1)$	389,00	0,3094	30940	4,491
	$\pi \rightarrow \pi^*(2)$	295,00	0,3729	37290	4,572
	$\pi \rightarrow \pi^*(3)$	225,00	0,1768	17680	4,247
	$n \rightarrow \sigma^*(1)$	207,50	0,1635	16350	4,214
		203,00	0,1563	15630	4,194
$L^{III} H_2$	$\pi \rightarrow \pi^*(1)$	361,00	0,6115	61150	4,786
	$\pi \rightarrow \pi^*(2)$	288,50	0,8692	86920	4,939
	$\pi \rightarrow \pi^*(3)$	269,00	1,0229	102290	5,010
	$n \rightarrow \sigma^*(1)$	241,50	1,2673	126730	5,103
	$n \rightarrow \sigma^*(2)$	224,00	0,3458	34580	4,539
$L^{IV} H_2$	$n \rightarrow \pi^*(1)$	401,0	0,2570	25704	4,410
	$\pi \rightarrow \pi^*(2)$	304,0	0,3258	32584	4,513
	$\sigma \rightarrow \sigma^*(1)$	262,0	0,6338	63387	4,802

### 4.3. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Karakterizasyonu

Yukarıda karakterizasyonları verilen ligantlara ait metal komplekslerinin spektroskopi sonuçları incelendiğinde, tüm komplekslerimizde H bağı ve bundan kaynaklanan enol-keto tautomerinin kaybolması; ayrıca ligantların spektrum sonuçları ile karşılaştırıldığında parmak izi bölgesindeki belirgin değişiklikler kompleksleşmenin tamamlandığını desteklenmektedir. Kompleksler, özellikle tetrahedral, oktahedral ve kare düzlem geometride kompleksler oluşturma yeteğine sahip,  $d^8$ ,  $d^9$  ve  $d^{10}$  elektronik yapısını gösteren metal iyon türlerini oluşturmak üzere sırası ile Ni(II), Cu(II), Cd(II), Co(II), Mn(II) ve Zn(II) metal asetat tuzları kullanılarak hazırlanmıştır.

**Cu(L<sup>I</sup>H)<sub>2</sub>**: 2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetoksi etanolün, bakır (II) asetat mono hidrat varlığında metanol içerisindeki reaksiyonundan % 61,7'lik verimle elde edilen Cu(L<sup>I</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin erime noktası 166 °C olarak kaydedilmektedir. L<sup>I</sup>H<sub>2</sub> ligantının FT-IR spektrumunda (bkz. Ek 25) 3361 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan alifatik -OH grubuna ait pik Cu(L<sup>I</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinde 3441 cm<sup>-1</sup>'e kaymıştır. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde; 3043-3026 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H, 2918-2872 cm<sup>-1</sup> aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir. 1616 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik ν (C=N) olarak yorumlanmaktadır. 1606-1541 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler C=C, 1462-1340 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler ise C-C gerilmeleridir. L<sup>I</sup>H<sub>2</sub> ligantının FT-IR spektrumunda 1118 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan C-O gerilmesi, Cu(L<sup>I</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinde 1047 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmektedir. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise; 1037 cm<sup>-1</sup>, 985 cm<sup>-1</sup>, 968 cm<sup>-1</sup>, 943 cm<sup>-1</sup>, 885 cm<sup>-1</sup>, 852 cm<sup>-1</sup>, 819 cm<sup>-1</sup>, 769 cm<sup>-1</sup>, 738 cm<sup>-1</sup>, 680 cm<sup>-1</sup>, 667 cm<sup>-1</sup>, 648 cm<sup>-1</sup>, 601 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin 1x10<sup>-5</sup> M konsantrasyonda çözelti ortamında (THF) alınan UV-vis spektrumunda (bkz. Ek 26) absorbansa karşı hesaplanan log ε değerleri 708,0 (3,36), 378,5 (4,87), 317,0 (5,17), 261,0 (5,23) şeklinde kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bkz. Ek 27) moleküler iyon piki m/z olarak 580'de [M]<sup>+</sup> şeklinde tespit edilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı Cu(L<sup>I</sup>H)<sub>2</sub> kompleksi azot atmosferinde 0-900 °C aralığında ve 20 °C/dakika hızında termal bozunmaya tabi tutularak termal davranışlarının anlaşılması için TG/DTA/DTG termal analiz metotları kullanıldı (bkz. Ek 28). Cu(L<sup>I</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin termal analiz sonucuna göre TG diyagramından komplekste bozunmanın iki aşamada gerçekleştiği ve 220-425 °C sıcaklık aralığında gerçekleşen % 60,3 lük kütle kaybının sonunda toplam kütle kaybının % 64,6'lık kısmı kaybedilmiştir ve kütle kaybının yaklaşık 700 °C'ye kadar devam ettiği son olarak % 13'lük bir kütle kalıntısı olarak kaldığı anlaşılmaktadır. Ayrıca; % 64,6'lık bozunmanın 310 °C'de 270 µg/dk. hızı ile gerçekleştiği; ikinci bozunmanın ise 485 °C'de 97 µg/dakika hıza ulaştığı DTG diyagramından anlaşılmaktadır. Cu(L<sup>I</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin DTA analizine göre diyagramda meydana gelen ekzotermik değişimlerin 295 °C'de kristallenmeden, 237 °C'de meydana gelen ekzotermik değişimin ise bir molekül içi yeniden düzenlenmeden kaynaklandığı sonucuna varılmaktadır.

**Ni(L<sup>I</sup>H)<sub>2</sub>:** Ni(L<sup>I</sup>H)<sub>2</sub> kompleksi 2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2-aminoetoksi etanolün, nikel (II) asetat tetra hidrat varlığında metanol içerisindeki reaksiyonundan % 77,0'lik verimle elde edilmektedir. Erime noktası 204,0 °C olarak kaydedilmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bknz. Ek 29); 3421 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan şiddetli ve yayvan karakterli pik alifatik-OH gerilmesidir. 3049 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H, 2933-2872 cm<sup>-1</sup> aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir. L<sup>I</sup>H<sub>2</sub> ligantının FT-IR spektrumunda 1627 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan C=N gerilmesi, Ni(L<sup>I</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinde 1616 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmektedir. 1604-1508 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler C=C, 1460-1367 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler ise C-C gerilmeleri olarak yorumlanmaktadır. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise; 983 cm<sup>-1</sup>, 966 cm<sup>-1</sup>, 941 cm<sup>-1</sup>, 891 cm<sup>-1</sup>, 877 cm<sup>-1</sup>, 869 cm<sup>-1</sup>, 823 cm<sup>-1</sup>, 771 cm<sup>-1</sup>, 756 cm<sup>-1</sup>, 688 cm<sup>-1</sup>, 661 cm<sup>-1</sup>, 638 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin 1x10<sup>-5</sup> M konsantrasyonda çözelti ortamında (THF) alınan UV-vis spektrumunda (bknz. Ek 30) absorbansa karşı hesaplanan log ε değerleri 422,0 (4,34), 341,5 (4,60), 306,0 (4,71), 280,5 (4,81), 265,5 (5,06) şeklindedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bknz. Ek 31) moleküler iyon piki m/z olarak 575'de [M]<sup>+</sup> ve 634,38'de [M+2H<sub>2</sub>O+Na] şeklinde tespit edilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı Ni(L<sup>I</sup>H)<sub>2</sub> kompleksi azot atmosferinde 0-900 °C aralığında ve 20 °C/dakika hızında termal bozunmaya tabi tutularak termal davranışlarının anlaşılması için TG/DTA/DTG termal analiz metotları kullanıldı (bknz. Ek 32). Ni(L<sup>I</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin TG/DTG/DTG diyagramı incelendiğinde; TG diyagramında asıl bozunmanın ve kütle kaybının başladığı 249 °C'ye kadar % 3'lük (teorik % 5,9) bir kütle kaybı olduğu ve bu kütle kaybının DTA diyagramında endotermik değişim olarak 137 ve 193 °C gözlenen kristal sularından kaynaklandığı sonucuna varılmaktadır. TG/DTG diyagramlarından asıl kütle kaybının 249 °C ile 457 °C arasında % 67,6'lık bir kütle kaybının 342 °C'de 775 µg/dakika hızında meydana geldiği anlaşılmaktadır. Analizin sonunda kalan % 22'lik kütleye sahip olan kalıntının okside olmuş nikel atomlarına ait olduğu sonucuna varılmaktadır. Ayrıca kompleksin DTA diyagramı incelendiğinde yukarıda ifade edildiği gibi 137,6 ve 193,1 °C sıcaklıklarında meydana gelen endotermik değişimin kristal sularının ayrılmasından kaynaklandığı sonucuna varılmaktadır. Aynı diyaframda 367,0 °C'de meydana gelen ekzotermik değişimin ise kristalleşmeden kaynaklanan bir değişimden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Sentezlenen  $M(L^I H)_2$  kompleksleri için karakteristik fonksiyonel gruplara ait FT-IR titreşimleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.3'te verilmiştir.

Tablo 4.3.  $M(L^I H)_2$  kompleksleri için FT-IR spektrum analizleri

$Cu(L^I H)_2$	$Ni(L^I H)_2$	Band Tayini
3441	3421	-OH
3043-3026	3049	(Arom. C-H)
2918-2872	2933-2872	(Alif. C-H)
1616	1616	(C=N)
1606-1541	1604-1508	(Arom. C=C)
1462-1340	1460-1367	(C-C)
1107	1103	(Arom. C-O)
1047	1045-1035	(C-O)

**$Mn(L^{II} H)_2$ :** 2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol'ün, mangan (II) asetat varlığında metanol içerisindeki reaksiyonundan % 46,7 verimle elde edilen  $Mn(L^{II} H)_2$  kompleksinin erime noktası 214,8 °C olarak kaydedilmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 33); 3292-3250  $cm^{-1}$ 'de ortaya çıkan şiddetli ve yayvan karakterli pik alifatik -OH gerilmesidir. 3040-3002  $cm^{-1}$ 'de aromatik C-H, 2929-2860  $cm^{-1}$  aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir. 1648  $cm^{-1}$ 'de görülen pik azometin grubuna ait C=N olarak yorumlanmaktadır. 1602-1532  $cm^{-1}$ 'de görülen pikler C=C, 1450-1361  $cm^{-1}$ 'de görülen pikler ise C-C gerilmeleri ve 1161-1101  $cm^{-1}$ 'de C-O gerilmesi gözlenmektedir. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise; 975  $cm^{-1}$ , 952  $cm^{-1}$ , 941  $cm^{-1}$ , 893  $cm^{-1}$ , 854  $cm^{-1}$ , 840  $cm^{-1}$ , 819  $cm^{-1}$ , 761  $cm^{-1}$ , 740  $cm^{-1}$ , 713  $cm^{-1}$ , 653  $cm^{-1}$ , 613  $cm^{-1}$  olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda çözelti ortamında (DMSO) alınan UV-vis spektrumunda (bkz. Ek 34) absorbansa karşı hesaplanan  $\log \epsilon$  değerleri 433,5 (4,057), 411,5 (4,176), 309,0 (4,075), 268,5 (4,712), 261,0 (4,728) şeklinde kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bkz. Ek 35); moleküler iyon piki m/z olarak 789'da  $[M+2]^+$  şeklinde tespit edilmektedir.



**Cu(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub>**: 2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol'ün, bakır (II) asetat monohidrat varlığında metanol içerisindeki reaksiyonundan % 61,02'lik verimle elde edilen Cu(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin erime noktası 189,3 °C olarak kaydedilmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bknz. Ek 36); 3338 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan şiddetli ve yayvan karakterli pik alifatik-OH gerilmesidir. 3032 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H, 2916-2860 cm<sup>-1</sup> aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir. 1600-1575 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler aromatik C=C, 1456-1340 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler ise C-C gerilmelerini ve 1102 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilmesini göstermektedir. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise; 983 cm<sup>-1</sup>, 966 cm<sup>-1</sup>, 889 cm<sup>-1</sup>, 829 cm<sup>-1</sup>, 750 cm<sup>-1</sup>, 717 cm<sup>-1</sup>, 686 cm<sup>-1</sup>, 650 cm<sup>-1</sup>, 630 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin 1x10<sup>-5</sup> M konsantrasyonda çözelti ortamında (DMSO) alınan UV-vis spektrumunda (bknz. Ek 37) absorbansa karşı hesaplanan log ε değerleri 430,0 (4,093), 415,0 (4,110), 315,0 (4,260), 259,5 (4,615), 224,5 (4,298) şeklinde kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bknz. Ek 38) moleküler iyon piki m/z olarak 820'de [M+Na]<sup>+</sup> şeklinde tespit edilmektedir.

**Ni(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub>**: Ni(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub> kompleksi 2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol'ün, nikel (II) asetat tetrahidrat varlığında metanol içerisindeki reaksiyonundan %58,1 verimle elde edilmektedir. Erime noktası 199,6 °C olarak kaydedilmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bknz. Ek 39); 3309-3107 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan şiddetli ve yayvan karakterli pik alifatik -OH gerilmesidir. 3062-3034 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H, 2970-2802 cm<sup>-1</sup> aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir. 1622 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik C=N olarak yorumlanmaktadır. 1606-1537 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler aromatik C=C, 11460-1365 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler ise C-C gerilmeleri görülmektedir. 1184 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilmesi gözlenmektedir. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise; 979 cm<sup>-1</sup>, 960 cm<sup>-1</sup>, 887 cm<sup>-1</sup>, 860 cm<sup>-1</sup>, 831 cm<sup>-1</sup>, 748 cm<sup>-1</sup>, 729 cm<sup>-1</sup>, 719 cm<sup>-1</sup>, 659 cm<sup>-1</sup>, 648 cm<sup>-1</sup>, 605 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin 1x10<sup>-5</sup> M konsantrasyonda çözelti ortamında (DMSO) alınan UV-vis spektrumunda (bknz. Ek 40) absorbansa karşı hesaplanan log ε değerleri 414,0 (5,097), 396,5 (5,057), 372,0 (5,014), 311,5 (5,314), 267,0 (5,659) şeklinde kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bknz. Ek 41) moleküler iyon piki m/z olarak 904'te [M+5H<sub>2</sub>O+Na]<sup>+</sup> şeklinde tespit edilmektedir.

**Co(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub>**: 2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol'ün, kobalt (II) asetat tetrahidrat varlığında metanol içerisindeki reaksiyonundan % 57,8'lik verimle elde edilen Co(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin erime noktası 205,6 °C olarak kaydedilmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 42); 3356-2784 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan şiddetli ve yayvan karakterli pik O-H gerilmesidir. 3062-3016 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H, 2922-2880 cm<sup>-1</sup> aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir. 1614 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik ise azometin grubuna ait C=N titreşimleri olarak yorumlanmaktadır. 1600-1537 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler C=C, 1456-1363 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler ise C-C gerilmeleri ve 1130 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilmesi gözlenmektedir. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise; 1176 cm<sup>-1</sup>, 1138 cm<sup>-1</sup>, 1089 cm<sup>-1</sup>, 1060cm<sup>-1</sup>, 1039 cm<sup>-1</sup>, 976 cm<sup>-1</sup>, 860 cm<sup>-1</sup>, 837 cm<sup>-1</sup>, 767 cm<sup>-1</sup>, 740 cm<sup>-1</sup>, 719 cm<sup>-1</sup>, 692 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin 1x10<sup>-5</sup> M konsantrasyonda çözelti ortamında (DMSO) alınan UV-vis spektrumunda (bkz. Ek 43) absorbansa karşı hesaplanan log ε değerleri 430,5 (3,556), 406,0 (3,716), 295,0 (4,170), 257,0 (4,617) şeklinde kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bkz. Ek 44); moleküler iyon piki m/z olarak 792'de [M+1]<sup>+</sup> şeklinde tespit edilmektedir.

**Zn(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub>**: Zn(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub> kompleksi 2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol'ün, çinko (II) asetat dihidrat varlığında metanol içerisindeki reaksiyonundan % 73,0 verimle elde edilmektedir. Erime noktası 193,7 °C olarak kaydedilmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 45); 3349-2720 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan şiddetli ve yayvan karakterli pik O-H gerilmesidir. 3049-3032 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H, 2970-2872 cm<sup>-1</sup> aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir. 1645 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik C=N olarak yorumlanmaktadır. 1610-1541 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler C=C, 1456-1338 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler ise C-C gerilmeleri ve 1184-1163 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilmesi gözlenmektedir. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise; 1163 cm<sup>-1</sup>, 1151 cm<sup>-1</sup>, 1097 cm<sup>-1</sup>, 1083 cm<sup>-1</sup>, 1039 cm<sup>-1</sup>, 974 cm<sup>-1</sup>, 954 cm<sup>-1</sup>, 862 cm<sup>-1</sup>, 835 cm<sup>-1</sup>, 769 cm<sup>-1</sup>, 746 cm<sup>-1</sup>, 736 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin 1x10<sup>-5</sup> M konsantrasyonda çözelti ortamında (DMSO) alınan UV-vis spektrumunda (bkz. Ek 46) absorbansa karşı hesaplanan log ε değerleri 413,5 (4,672), 377,0 (4,668), 263,0 (5,243) şeklinde kaydedilmektedir.

Bileşğin MS spektrumunda (bkz. Ek 47); moleküler iyon piki m/z olarak 834'te  $[M+2H_2O]^+$  şeklinde tespit edilmektedir.

**Cd(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub>**: 2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol'ün, kadmiyum (II) asetat dihidrat varlığında metanol içerisindeki reaksiyonundan % 46,7 verimle elde edilen Cd(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin erime noktası 210,3 °C olarak kaydedilmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 48); 3388-3216 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan şiddetli ve yayvan karakterli pik alifatik -OH gerilmesidir. 3057 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H, 2922-2864 cm<sup>-1</sup> aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir. 1618 cm<sup>-1</sup>'de azometin grubuna ait C=N bağları, 1602-1541 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C=C gerilmeleri, 1463-1364 cm<sup>-1</sup>'de ise C-C gerilmeleri ve 1114-1065 cm<sup>-1</sup> aralığında C-O gerilmesi gözlenmektedir. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise; 1045 cm<sup>-1</sup>, 1026 cm<sup>-1</sup>, 987 cm<sup>-1</sup>, 970 cm<sup>-1</sup>, 947 cm<sup>-1</sup>, 883 cm<sup>-1</sup>, 835 cm<sup>-1</sup>, 819 cm<sup>-1</sup>, 740 cm<sup>-1</sup>, 713 cm<sup>-1</sup>, 686 cm<sup>-1</sup>, 646 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin 1x10<sup>-5</sup> M konsantrasyonda çözelti ortamında (DMSO) alınan UV-vis spektrumunda (bkz. Ek 49) absorbansa karşı hesaplanan log ε değerleri 465,5 (3,763), 391,5 (4,149), 265,5 (5,272) şeklindedir. Bileşğin MS spektrumunda (bkz. Ek 50); moleküler iyon piki m/z olarak 866'da  $[M+H_2O+3]^+$  şeklinde tespit edilmektedir.

Sentezlenen M(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub> kompleksleri için karakteristik fonksiyonel gruplara ait FT-IR titreşimleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.4'de verilmiştir.

Tablo 4.4.  $M(L^IIH)_2$  kompleksleri için FT-IR spektrum analizleri

$Cu(L^IIH)_2$	$Ni(L^IIH)_2$	$Cd(L^IIH)_2$	$Mn(L^IIH)_2$	$Zn(L^IIH)_2$	$Co(L^IIH)_2$	Band Tayini
3338	3309-3170	3388-3216	3292-3350	3349-2720	3356-2784	-OH
3032	3062-3034	3057	3040-3002	3049-3032	3062-3016	(Ar. C-H)
2916-2860	2970-2802	2922-2864	2922-2860	2970-2872	2922-2880	(Al. C-H)
1614	1622	1618	1648	1645	1614	(C=N)
1600-1575	1606-1537	1602-1541	1602-1533	1610-1541	1600-1537	(Ar. C=C)
1456-1340	1460-1365	1463-1364	1450-1361	1456-1338	1456-1363	(C-C)
1102	1184	1114-1065	1161-1101	1184-1163	1130	(C-O)

**$Cd(L^IIIH)_2$ :** 3,5-di-tert-butyl-2-hidroksibenzadehitin metanol ortamında 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol ve kadmiyum (II) asetat dihidrat ile reaksiyonundan % 66,7 verimle elde edilen  $Cd(L^IIIH)_2$  kompleksinin erime noktası 214,6 °C olarak kaydedilmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 51); 3448  $cm^{-1}$ 'de ortaya çıkan şiddetli ve yayvan karakterli pik alifatik -OH gerilmesidir. 3059  $cm^{-1}$ 'de aromatik C-H, 2951-2870  $cm^{-1}$  aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir. 1736-1686  $cm^{-1}$  aralığında O...HO titreşim bandları, 1610  $cm^{-1}$ 'de görülen pik C=N olarak yorumlanmaktadır. 1589-1560  $cm^{-1}$ 'de görülen pikler aromatik C=C, 1436-1361  $cm^{-1}$ 'de görülen pikler ise C-C gerilmeleri ve 1191-1060  $cm^{-1}$ 'de C-O gerilmesi gözlenmektedir. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise; 1116  $cm^{-1}$ , 1066  $cm^{-1}$ , 1043  $cm^{-1}$ , 1026  $cm^{-1}$ , 979  $cm^{-1}$ , 964  $cm^{-1}$ , 914  $cm^{-1}$ , 879  $cm^{-1}$ , 867  $cm^{-1}$ , 827  $cm^{-1}$ , 800  $cm^{-1}$ , 769  $cm^{-1}$ , 752  $cm^{-1}$  olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda çözelti ortamında (DMSO) alınan UV-vis spektrumunda (bkz. Ek 52) absorbansa karşı hesaplanan log  $\epsilon$  değerleri 359,5 (4,089), 271,0 (4,406), 224,0 (4,190) şeklinde kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bkz. Ek 53) moleküler iyon piki m/z olarak 671,4'de  $[M/2+5Na+H_2O]$  şeklinde tespit edilmektedir.

**$Co(L^IIIH)_2$ :** 3,5-di-tert-butyl-2-hidroksibenzadehitin metanol ortamında 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol ve kobalt (II) asetat tetrahidrat ile reaksiyonundan %

82,1 verimle elde edilen  $\text{Co}(\text{L}^{\text{III}}\text{H})_2$  kompleksinin erime noktası  $222,5\text{ }^\circ\text{C}$  olarak kaydedilmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bknz. Ek 54);  $3360\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan şiddetli ve yayvan karakterli pik alifatik -OH gerilmesidir.  $3064\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H,  $2953\text{-}2868\text{ cm}^{-1}$  aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir.  $1680\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik C=N olarak yorumlanmaktadır.  $1645\text{-}1575\text{ cm}^{-1}$  görülen pikler C=C,  $1450\text{-}1369\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler ise C-C gerilmeleri ve  $1199\text{-}1124\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilmesi gözlenmektedir. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise;  $1126\text{ cm}^{-1}$ ,  $1087\text{ cm}^{-1}$ ,  $1060\text{ cm}^{-1}$ ,  $1026\text{ cm}^{-1}$ ,  $964\text{ cm}^{-1}$ ,  $927\text{ cm}^{-1}$ ,  $916\text{ cm}^{-1}$ ,  $881\text{ cm}^{-1}$ ,  $835\text{ cm}^{-1}$ ,  $798\text{ cm}^{-1}$ ,  $769\text{ cm}^{-1}$ ,  $756\text{ cm}^{-1}$ ,  $71\text{ cm}^{-1}$  olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin  $1 \times 10^{-5}\text{ M}$  konsantrasyonda çözelti ortamında (DMSO) alınan UV-vis spektrumunda (bknz. Ek 55) absorbansa karşı hesaplanan  $\log \varepsilon$  değerleri  $450,0$  ( $3,431$ ),  $277,0$  ( $4,513$ ),  $256,0$  ( $4,571$ ) şeklinde kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (Ek 56) moleküler iyon piki  $m/z$  olarak  $1057$ 'de  $[\text{M}+3\text{Na}+4\text{H}_2\text{O}]^+$  şeklinde tespit edilmektedir.

**Ni(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub>**: 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzadehitin metanol ortamında 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol ve nikel (II) asetat tetrahidrat ile reaksiyonundan % 81,1 verimle elde edilen  $\text{Ni}(\text{L}^{\text{III}}\text{H})_2$  kompleksinin erime noktası  $211,5\text{ }^\circ\text{C}$  olarak kaydedilmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bknz. Ek 57);  $3460\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan şiddetli ve yayvan karakterli pik alifatik -OH gerilmesidir.  $3057\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H,  $2954\text{-}2868\text{ cm}^{-1}$  aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir.  $1647\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik C=N olarak yorumlanmaktadır.  $1614\text{-}1573\text{ cm}^{-1}$  görülen pikler C=C,  $1450\text{-}1361\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler ise C-C gerilmeleri ve  $1190\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilmesi gözlenmektedir. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise;  $1130\text{ cm}^{-1}$ ,  $1058\text{ cm}^{-1}$ ,  $1028\text{ cm}^{-1}$ ,  $964\text{ cm}^{-1}$ ,  $873\text{ cm}^{-1}$ ,  $827\text{ cm}^{-1}$ ,  $800\text{ cm}^{-1}$ ,  $754\text{ cm}^{-1}$ ,  $711\text{ cm}^{-1}$ ,  $675\text{ cm}^{-1}$ ,  $632\text{ cm}^{-1}$ ,  $623\text{ cm}^{-1}$  olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin  $1 \times 10^{-5}\text{ M}$  konsantrasyonda çözelti ortamında (DMSO) alınan UV-vis spektrumunda (bknz. Ek 58) absorbansa karşı hesaplanan  $\log \varepsilon$  değerleri  $461,0$  ( $3,579$ ),  $313,0$  ( $4,179$ ),  $256,5$  ( $4,501$ ),  $212,0$  ( $4,146$ ) şeklinde kaydedilmektedir.

**Cu(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub>**: 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzadehitin metanol ortamında 2-(2-((aminofenil)tiyo))etoksi)etanol ve bakır (II) asetat monohidrat ile reaksiyonundan %

89,7 verimle elde edilen  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{III}}\text{H})_2$  kompleksinin erime noktası  $192,8\text{ }^\circ\text{C}$  olarak kaydedilmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 59);  $3403\text{-}3386\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan yayvan karakterli pik alifatik -OH gerilmesidir.  $3057\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H,  $2961\text{-}2866\text{ cm}^{-1}$  aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir.  $1610\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik C=N olarak yorumlanmaktadır.  $1593\text{-}1576\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler C=C,  $1463\text{-}1359\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikler ise C-C gerilmeleri ve  $1109\text{-}1064\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O gerilmesi gözlenmektedir. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise;  $1114\text{ cm}^{-1}$ ,  $1070\text{ cm}^{-1}$ ,  $1045\text{ cm}^{-1}$ ,  $1026\text{ cm}^{-1}$ ,  $1002\text{ cm}^{-1}$ ,  $995\text{ cm}^{-1}$ ,  $974\text{ cm}^{-1}$ ,  $918\text{ cm}^{-1}$ ,  $873\text{ cm}^{-1}$ ,  $837\text{ cm}^{-1}$ ,  $790\text{ cm}^{-1}$ ,  $758\text{ cm}^{-1}$ ,  $723\text{ cm}^{-1}$  olarak kaydedilmektedir. . Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda çözelti ortamında (DMSO) alınan UV-vis spektrumunda (bkz. Ek 60) absorbansa karşı hesaplanan  $\log \epsilon$  değerleri  $421,0$  ( $3,838$ ),  $371,0$  ( $3,732$ ),  $255,0$  ( $4,346$ ),  $235,0$  ( $4,093$ ). şeklinde kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bkz. Ek 61) moleküler iyon piki  $m/z$  olarak  $984$ 'te  $[\text{M}+\text{H}_2\text{O}+2\text{Na}]^+$  şeklinde tespit edilmektedir.

Sentezlenen  $\text{M}(\text{L}^{\text{III}}\text{H})_2$  kompleksleri için karakteristik fonksiyonel gruplara ait FT-IR titreşimleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.5'te verilmiştir

Tablo 4.5.  $\text{M}(\text{L}^{\text{III}}\text{H})_2$  kompleksleri için FT-IR spektrum analizleri

$\text{Cu}(\text{L}^{\text{III}}\text{H})_2$	$\text{Ni}(\text{L}^{\text{III}}\text{H})_2$	$\text{Cd}(\text{L}^{\text{III}}\text{H})_2$	$\text{Co}(\text{L}^{\text{III}}\text{H})_2$	Band Tayini
3403-3386	3460	3448	3360	-OH
3057	3057	3059	3064	(Arom. C-H)
2961-2866	2954-2868	2951-2870	2953-2868	(Alif. C-H)
1610	1647	1610	1680	(C=N)
1593-1576	1641-1573	1589-1560	1645-1575	(Arom. C=C)
1463-1359	1450-1361	1436-1361	1450-1369	(C-C)
1109-1064	1190-1120	1191-1060	1199-1124	(C-O)

**Mn(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub>**: 3,5-di-tert-butyl-2-hidroksibenzadehitin metanol ortamında 2-(2-aminoetoksi)etanol ve mangan (II) asetat ile reaksiyonundan % 65,6 verimle elde edilen Mn(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin erime noktası 213,3 °C olarak kaydedilmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bknz. Ek 62); 3217 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan şiddetli ve yayvan karakterli pik alifatik -OH gerilmesidir. 3094 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H, 2954-2868 cm<sup>-1</sup> aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir. 1626 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik C=N olarak yorumlanmaktadır. 1608-1537 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler C=C, 1433-1341 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler ise C-C gerilmeleri ve 1045-1020 cm<sup>-1</sup> C-O gerilmesi gözlenmektedir. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise; 962 cm<sup>-1</sup>, 931 cm<sup>-1</sup>, 877 cm<sup>-1</sup>, 839 cm<sup>-1</sup>, 798 cm<sup>-1</sup>, 769 cm<sup>-1</sup>, 748 cm<sup>-1</sup>, 721 cm<sup>-1</sup>, 663 cm<sup>-1</sup>, 644 cm<sup>-1</sup>, 613 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin 1x10<sup>-5</sup> M konsantrasyonda çözelti ortamında (DMSO) alınan UV-vis spektrumunda (bknz. Ek 63) karşı hesaplanan log ε değerleri 336,5 (3,415), 325,5 (3,62), 256,0 (4,267) şeklinde kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bknz. Ek 64) moleküler iyon piki m/z olarak 737'de [M+H<sub>2</sub>O+Na+1]<sup>+</sup> şeklinde tespit edilmektedir.

**Cu(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub>**: 3,5-di-tert-butyl-2-hidroksibenzadehitin metanol ortamında 2-(2-aminoetoksi)etanol ve bakır (II) asetat monohidrat ile reaksiyonundan % 80,0 verimle elde edilen Cu(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin erime noktası 201,3 °C olarak kaydedilmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bknz. Ek 65); 3356 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan yayvan karakterli pik alifatik -OH gerilmesidir. 3032 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H, 2951-2866 cm<sup>-1</sup> aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir. 1618 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik C=N olarak yorumlanmaktadır. 1577 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik aromatik C=C, 1456-1361 cm<sup>-1</sup> aralığında görülen pikler ise C-C gerilmeleri ve 1199-1126 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilmesi gözlenmektedir. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise; 1066 cm<sup>-1</sup>, 1026 cm<sup>-1</sup>, 914 cm<sup>-1</sup>, 875 cm<sup>-1</sup>, 836 cm<sup>-1</sup>, 786 cm<sup>-1</sup>, 744 cm<sup>-1</sup>, 711 cm<sup>-1</sup>, 690 cm<sup>-1</sup>, 630 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin 1x10<sup>-5</sup> M konsantrasyonda çözelti ortamında (DMSO) alınan UV-vis spektrumunda (bknz. Ek 66) absorbansa karşı hesaplanan log ε değerleri 380,0 (3,732), 365,0 (3,770), 321,0 (3,875), 256,0 (4,445) şeklinde kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bknz. Ek 67) moleküler iyon piki m/z olarak 817'de [M+Na+5H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> şeklinde tespit edilmektedir.

**Co(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub>**: 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzadehitin metanol ortamında 2-(2-aminoetoksi)etanol ve kobalt (II) asetat tetrahidrat ile reaksiyonundan % 68,6 verimle elde edilen Co(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin erime noktası 212,1°C olarak kaydedilmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 68); 3394-3232 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan şiddetli ve yayvan karakterli pik alifatik -OH gerilmesidir. 3050 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H, 2951-2868 cm<sup>-1</sup> aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir. 1676 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik C=N olarak yorumlanmaktadır. 1614 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler C=C, 1458-1359 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler ise C-C gerilmeleri ve 1063-1053 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilmesi gözlenmektedir. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise; 977 cm<sup>-1</sup>, 916 cm<sup>-1</sup>, 869 cm<sup>-1</sup>, 835 cm<sup>-1</sup>, 800 cm<sup>-1</sup>, 779 cm<sup>-1</sup>, 719 cm<sup>-1</sup>, 696 cm<sup>-1</sup>, 659 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin 1x10<sup>-5</sup> M konsantrasyonda çözelti ortamında (DMSO) alınan UV-vis spektrumunda (bkz. Ek 69) absorbansa karşı hesaplanan log ε değerleri 345,0 (4,758), 261,0 (5,188) şeklinde kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bkz. Ek 70) moleküler iyon piki m/z olarak 810'da [M+4Na+H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> şeklinde tespit edilmektedir.

**Zn(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub>**: 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzadehitin metanol ortamında 2-(2-amino etoksi)etanol ve çinko (II) asetat dihidrat ile reaksiyonundan % 63,0 verimle elde edilen Zn(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin erime noktası 198,6 °C olarak kaydedilmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 71); 3367 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan şiddetli ve yayvan karakterli pik alifatik -OH gerilmesidir. 3050-3002 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H, 2951-2868 cm<sup>-1</sup> aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir. 1643 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik C=N olarak yorumlanmaktadır. 1612cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler C=C, 1450-1361 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler ise C-C gerilmeleri ve 1199-1130 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilmesi gözlenmektedir. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise; 1055 cm<sup>-1</sup>, 1024 cm<sup>-1</sup>, 1002 cm<sup>-1</sup>, 964 cm<sup>-1</sup>, 929 cm<sup>-1</sup>, 914 cm<sup>-1</sup>, 826 cm<sup>-1</sup>, 700 cm<sup>-1</sup>, 644 cm<sup>-1</sup>, 609 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin 1x10<sup>-5</sup> M konsantrasyonda çözelti ortamında (DMSO) alınan UV-vis spektrumunda (bkz. Ek 72) absorbansa karşı hesaplanan log ε değerleri 326,5 (2,477), 255 5 (4,079), 237,0 (3,397) şeklinde kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bkz. Ek 73) moleküler iyon piki m/z olarak 813'de [M+6H<sub>2</sub>O-1]<sup>+</sup> şeklinde tespit edilmektedir.



**Ni(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub>**: 3,5-di-tert-butyl-2-hidroksibenzadehitin metanol ortamında 2-(2-amino etoksi)etanol ve nikel (II) asetat tetrahidrat ile reaksiyonundan % 74,9 verimle elde edilen Ni(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin erime noktası 214,6 °C olarak kaydedilmektedir. Kompleksin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bknz. Ek 74); 3290 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan şiddetli ve yayvan karakterli pik alifatik -OH gerilmesidir. 3032 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H, 2951-2868 cm<sup>-1</sup> aralığında alifatik C-H gerilmeleri gözlenmektedir. 1647 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik C=N olarak yorumlanmaktadır. 1612-1590 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler C=C, 1456-1461 cm<sup>-1</sup>'de görülen pikler ise C-C gerilmeleri ve 1190-1130 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilmesi gözlenmektedir. Parmak izi bölgesinde görülen diğer pikler ise; 1056 cm<sup>-1</sup>, 1026 cm<sup>-1</sup>, 964 cm<sup>-1</sup>, 929 cm<sup>-1</sup>, 914 cm<sup>-1</sup>, 881 cm<sup>-1</sup>, 827 cm<sup>-1</sup>, 769 cm<sup>-1</sup>, 736 cm<sup>-1</sup>, 711 cm<sup>-1</sup>, 644 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Sentezlenen Schiff bazı kompleksinin 1x10<sup>-5</sup> M konsantrasyonda çözelti ortamında (DMSO) alınan UV-vis spektrumunda (bknz. Ek 75) absorbansa karşı hesaplanan log ε değerleri 323,5 (4,843), 255,5 (4,774) şeklinde kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bknz. Ek 76) moleküler iyon piki m/z olarak 804'te [M+3Na+2H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup> şeklinde tespit edilmektedir.

Tablo 4.6. M(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksleri için FT-IR spektrum analizleri

Cu(L <sup>IV</sup> H) <sub>2</sub>	Ni(L <sup>IV</sup> H) <sub>2</sub>	Zn(L <sup>IV</sup> H) <sub>2</sub>	Co(L <sup>IV</sup> H) <sub>2</sub>	Mn(L <sup>IV</sup> H) <sub>2</sub>	Band Tayini
3356	3290	3367	3394-3232	3217	-OH
3032	3032	3050-3002	3050	3094	(Aro. C-H)
2951-2866	2951-2868	2951-2868	2951-2868	2954-2868	(Alif. C-H)
1618	1647	1643	1676	1626	(C=N)
1577	1612-1590	1612	1614-	1608-1537	(Aro. C=C)
1456-1361	1456-1461	1450-1361	1458-1359	1433-1341	(C-C)
1199-1126	1190-1130	1199-1130	1063-1053	1045-1020	(C-O)

#### 4.4. Schiff Bazı Polimerlerinin Karakterizasyonu

##### 4.4.1. Üretan polimerlerinin karakterizasyonu

Polimerizasyon aşamasında DMF, aseton, asetonitril, 1,4-dioksan gibi farklı çözücü ortamlarında DBU, TEA, dibültindiluarat gibi farklı bazlar varlığında üretan polimerleri hazırlanmış, ancak izolasyon aşamasının kararlılığı ve daha iyi verim elde edilmesi sebebiyle 1,4-dioksan çözücüsü kullanımına karar verilmiştir. Sentezlenen üretan polimerlerinin FT-IR Spektrumları incelendiğinde; 3300  $\text{cm}^{-1}$  civarında amid grubuna ait NH gerilme piki üretan polimerlerinin karakteristik pikleridir. C=N grubuna ait gerilme piki ise 1600  $\text{cm}^{-1}$  civarında keskin ve şiddetli olarak dikkat çekmektedir. 2960-2850  $\text{cm}^{-1}$  civarında alifatik C-H gerilme pikleri gözlenirken, aromatik =C-H gerilme titreşimleri 3000  $\text{cm}^{-1}$  civarında gözlenmektedir.

**Ni(L<sup>I</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>TEA</sub>**: Sentezlenen polimerin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 77), amid grubuna ait N-H gerilimi 3280  $\text{cm}^{-1}$ 'de yayvan pik olarak ele geçti, aromatik ve alifatik C-H gerilimleri sırası ile 3061-3026  $\text{cm}^{-1}$  ve 2953-2912  $\text{cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi, bileşiğe ait karakteristik azometin grubuna ait C=N gerilimi 1614  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Spektrumda parmaka izi bölgesinde 1001, 991, 887, 827, 746, 650  $\text{cm}^{-1}$  değerleri kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bkz. Ek 79) moleküler iyon piki m/z olarak 1518,11'de [2M+Na] şeklinde tespit edilmektedir. Bileşiğin GPC analizinde (bkz. Ek 80) dört adet pik gözlenmekte olup; Pik<sub>1</sub> Mn: 2027, Mw: 2395; Pik<sub>2</sub> Mn: 548, Mw: 644; Pik<sub>3</sub> Mn: 258, Mw: 260; Pik<sub>4</sub> Mn: 168, Mw: 169 olarak rapor edilmektedir.

Sentezlenen metal içeren polimerlerin termal davranışlarının anlaşılması için polimerler azot atmosferinde 0-900 °C aralığında ve 20 °C/dakika hızında termal bozunmaya tabi tutularak TG/DTA/DTG termal analiz metotları kullanılmıştır. Ni(L<sup>I</sup>)<sub>2</sub>-PUP polimerinin TG analizi sonucu elde edilen diyagram incelendiğinde (bkz. Ek 81), 243 °C'de başlayan ve 480 °C'ye kadar devam eden % 54,0'luk bir kütle kaybı meydana geldiği anlaşılmaktadır. Bu kütle kaybının 337 °C'de 630  $\mu\text{g}/\text{min}$  hızına ulaştığı DTG diyagramından anlaşılmaktadır. TG diyagramından, bozunmanın kütlece % 22,0 oranında bir kalıntı ile sonuçlandığını görülmüştür. Bu

kalıntının polimerin içindeki metal atomlarının oksidasyonundan kaynaklandığı ve bu oksidasyonun 827 °C de ekzotermik bir değişim olarak DTA diyagramında da gözlemlendiği sonucuna varılmaktadır.

**Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>Dibutylindiluarat</sub>**: Sentezlenen polimerin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 82); amid grubuna ait N-H gerilimi 3342 cm<sup>-1</sup>'de yayvan pik olarak ele geçti, aromatik ve alifatik C-H gerilimleri sırası ile 3196-3061 cm<sup>-1</sup> ve 2929-2872 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedildi. Bileşiğe ait karakteristik azometin grubuna ait C=N gerilimi 1614 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkmaktadır. Parmak izi bölgesinde 1033, 1008, 835, 731, 704, 648, 567, 559, 525 cm<sup>-1</sup>'de değerleri kaydedildi. Polimerin MS spektrumunda (bkz. Ek 83); moleküler iyon piki m/z 2764,71 olarak tespit edilmektedir.

**Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>DBU</sub>**: Sentezlenen polimerin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 84); amid grubuna ait N-H gerilimi 3248 cm<sup>-1</sup>'de yayvan pik olarak ele geçti, aromatik ve alifatik C-H gerilimleri sırası ile 3053 cm<sup>-1</sup> ve 2980-2870 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedildi, bileşiğe ait karakteristik azometin grubuna ait C=N gerilimi 1604 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkmaktadır. Parmak izi bölgesinde 1002, 975, 931, 902, 860, 827, 848, 723, 648, 621 cm<sup>-1</sup> değerleri kaydedildi. Polimerin MS spektrumunda (bkz. Ek 85); moleküler iyon piki m/z olarak 750,63 [M-2] şeklinde tespit edilmektedir.

**Cu(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>TEA</sub>**: Sentezlenen polimerin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 86); amid grubuna ait N-H gerilimi 3302 cm<sup>-1</sup>'de yayvan pik olarak ele geçti, aromatik ve alifatik C-H gerilimleri sırası ile 3047 cm<sup>-1</sup> ve 2951-2856 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedildi, bileşiğe ait karakteristik azometin grubuna ait C=N gerilimi 1624 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkmaktadır. Spektrumda parmak izi bölgesinde 1060, 871, 827, 749, 648 cm<sup>-1</sup> değerleri kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bkz. Ek 88); moleküler iyon piki m/z olarak 1041,80'de [3M/2] şeklinde tespit edilmektedir. Bileşiğin GPC analizinde (bkz. Ek 89); iki iki adet pik gözlenmekte olup; Pik<sub>1</sub> Mn: 986, Mw: 994; Pik<sub>2</sub> ise Mn: 413, Mw: 416 olarak gözlenmektedir.

Sentezlenen metal içeren polimerlerin termal davranışlarının anlaşılması için polimerler azot atmosferinde 0-900 °C aralığında ve 20 °C/dakika hızında termal bozunmaya tabi tutularak TG/DTA/DTG termal analiz metotları kullanılmıştır.

$\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{-PUP}$  polimerinin termal analizi sonucundan elde edilen TG diyagramından (bkz. Ek 90); molekülün üç aşamalı bir termal bozunma gösterdiği anlaşılmaktadır. Birinci aşama bozunma  $84\text{ }^\circ\text{C}$ 'de başlamış ve  $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'de % 34'lük bir kütle kaybı ile sonuçlanmıştır ki söz konusu bu kütle kaybının molekül içinde bulunan hidratize olmuş su moleküllerinin ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. DTA diyagramına göre bu bozunma  $131\text{ }\mu\text{g}/\text{min}$  hızı ile oluştuğu anlaşılmaktadır. Bozunmanın ikinci aşamasında ise % 129'lük bir kütle kaybı  $242\text{ }^\circ\text{C}$  ile  $416\text{ }^\circ\text{C}$  arasında  $96\text{ }\mu\text{g}/\text{dakika}$  hızı ile gerçekleşmektedir. Kütle kaybı bu sıcaklıktan sonra da üçüncü bir aşama olarak ancak çok daha düşük hızlarla gerçekleşmiş olup  $\text{CuO}$  bileşiği ile sonuçlandığı kanaatine varılmaktadır.

**$\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{-PUP}_{\text{Dibutilindiluarat}}$** : Sentezlenen polimerin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 91); aromatik ve alifatik C-H gerilimleri sırası ile  $3078\text{ cm}^{-1}$  ve  $2889\text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi, bileşiğe ait karakteristik azometin grubuna ait C=N gerilimi  $1618\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Parmak izi bölgesinde  $1163, 1145, 1078, 1,31, 949, 860, 825, 808, 725, 653, 623, 603\text{ cm}^{-1}$  değerleri kaydedilmektedir. Polimerin MS spektrumunda (bkz. Ek 92); moleküler iyon piki  $m/z\ 4005,10$  olarak tespit edilmektedir.

**$\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{-PUP}_{\text{DBU}}$** : Sentezlenen polimerin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 93); aromatik ve alifatik C-H gerilimleri sırası ile  $3053\text{ cm}^{-1}$  ve  $2931\text{-}2872\text{ cm}^{-1}$  aralığında kaydedildi, bileşiğe ait karakteristik azometin grubuna ait C=N gerilimi  $1616\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Parmak izi bölgesinde  $1051, 1010, 975, 860, 827, 777, 748, 682, 648, 607\text{ cm}^{-1}$  değerleri kaydedildi. Polimerin MS spektrumunda (bkz. Ek 94); moleküler iyon piki  $m/z$  olarak  $1988,493$ 'de  $[3\text{M}+\text{H}_2\text{O}]$  şeklinde tespit edilmektedir.

Sentezlenen  $\text{M}(\text{L}^1)_2\text{-PUP}$  üretan polimerleri için karakteristik fonksiyonel gruplara ait FT-IR titreşimleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.7'de verilmektedir.

Tablo 4.7.  $M(L^I)_2$ -PUP ürethan polimerlerinin FT-IR spektrum analizleri

$Cu(L^I)_2$ - PUP <sub>TEA</sub>	$Cu(L^I)_2$ - PUP <sub>DBU</sub>	$Cu(L^I)_2$ - PUP <sub>Dibutildiluarat</sub>	Band tayini
3302	-	3388	(N-H)
3047	3053	3078	Ar.(C-H)
2951-2856	2931-2872	2889	Alif.(C-H)
1724	1714	1720	(C=O)
1624	1616	1618	(C=N)
1608-1541	1541-1508	1606-1514	(C=C)
1458-1344	1458-1394	1435-1344	(C-C)
1222-1060	1120	1199	(C-O)
$Ni(L^I)_2$ - PUP <sub>TEA</sub>	$Ni(L^I)_2$ - PUP <sub>DBU</sub>	$Ni(L^I)_2$ - PUP <sub>Dibutildiluarat</sub>	Band tayini
3280	3248	3342	(N-H)
3061-3026	3053	3061	Ar.(C-H)
2953-2912	2980-2870	2929-2872	Alif.(C-H)
1614	1604	1614	(C=N)
1602-1537	1587-1541	1573-1514	(C=C)
1435-1365	1458-1344	1460-1421	(C-C)
1222	1201	1203	(C-O-O)
1107	1118	1184	(C-O)

**$Cu(L^II)_2$ -PUP<sub>TEA</sub>**: Diğer polimerlere benzer şekilde FT-IR spektrumunda (bkz. Ek 95); amid grubuna ait N-H gerilimi  $3288\text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan pik olarak ele geçmekte olup, aromatik ve alifatik C-H gerilimleri sırası ile  $3047\text{ cm}^{-1}$  ve  $2955\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$  aralığında, bileşiğe ait karakteristik azometin grubuna ait C=N gerilimi  $1624\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir. Spektrumda parmak izi bölgesinde  $1080, 1068, 1045, 983, 871, 831, 748, 727, 684, 650, 613\text{ cm}^{-1}$  değerleri kaydedilmektedir. Bileşiğin MS spektrumunda (bkz. Ek 96); moleküler iyon piki  $m/z$  olarak  $972,00$ 'da  $[M+2]$  şeklinde tespit edilmektedir. Bileşiğin GPC analizinde (bkz. Ek 97); beş adet pik gözlenmiş olup;  $Pik_1$  Mn: 836, Mw: 874,  $Pik_2$  Mn: 501, Mw: 508;  $Pik_3$  Mn: 338, Mw: 342;  $Pik_4$  Mn: 242, Mw: 243,  $Pik_5$  Mn: 168, Mw: 169 olarak gözlenmektedir.

**Cu(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>DBU</sub>**: diğler polimerlere benzer şekilde FT-IR spektrumunda (bkz. Ek 98); amid grubuna ait N-H gerilimi 3300 cm<sup>-1</sup>'de yayvan pik olarak ele geçmekte, aromatik ve alifatik C-H gerilimleri sırası ile 3057-3022 cm<sup>-1</sup> ve 2954-2852 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedilmekte, bileşiğle ait karakteristik azometin grubuna ait C=N gerilimi 1620 cm<sup>-1</sup> de ortaya çıkmaktadır. Parmak izi bölgesinde 1118, 1080, 1047, 871, 825, 748, 721, 646, 611 cm<sup>-1</sup> değlerleri kaydedilmektedir. Polimerin MS spektrumunda (bkz. Ek 99); moleküler iyon piki m/z olarak 989,70 [M+1]<sup>+</sup> şeklinde tespit edilmektedir.

**Cu(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>Dibutildiluarat</sub>**: diğler polimerlere benzer şekilde FT-IR spektrumunda (bkz. Ek 100); amid grubuna ait N-H gerilimi 3327cm<sup>-1</sup>'de yayvan pik olarak ele geçmekte, aromatik ve alifatik C-H gerilimleri sırası ile 3055-3010 cm<sup>-1</sup> ve 2960-2854 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedilmekte, bileşiğle ait karakteristik azometin grubuna ait C=N gerilimi 1620 cm<sup>-1</sup> de ortaya çıkmaktadır. Parmak izi bölgesinde 1116, 1080, 1045, 979, 941, 869, 829, 848, 715, 613, 644 cm<sup>-1</sup> değlerleri kaydedilmektedir. Polimerin MS spektrumunda (bkz. Ek 101); moleküler iyon piki m/z olarak 3394,29 [3M+8H<sub>2</sub>O+14Na] şeklinde tespit edilmektedir.

**Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>TEA</sub>**: Polimerin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 102); karakteris-tik pikler; amid grubuna ait N-H gerilimi 3257 cm<sup>-1</sup>'de yayvan pik olarak, aromatik ve alifatik C-H gerilimleri sırası ile 3053-3034 cm<sup>-1</sup> ve 2927-2890 cm<sup>-1</sup> aralığında, bileşiğle ait karakteristik azometin grubuna ait C=N gerilimi 1656 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkmaktadır. Spektrumda parmaka izi bölgesinde 1001, 975, 829, 744, 717, 655, 613 cm<sup>-1</sup> değlerleri kaydedilmektedir. Bileşiğle MS spektrumunda (bkz. Ek 103); moleküler iyon piki m/z olarak 1007,84'te [M+Na+H<sub>2</sub>O] şeklinde tespit edilmektedir. Bileşiğle GPC analizinde (bkz. Ek 104); beş adet pik olup; Pik<sub>1</sub> Mn: 37219, Mw: 41329 Pik<sub>2</sub> Mn: 984, Mw: 1042; Pik<sub>3</sub> Mn: 432, Mw: 458; Pik<sub>4</sub> Mn: 253, Mw. 255, Pik<sub>5</sub> Mn: 169, Mw: 170 olarak gözlenmektedir.

**Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>DBU</sub>**: Polimerin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 105); diğler polimerlere benzer şekilde amid grubuna ait N-H gerilimi 3552-3373 cm<sup>-1</sup>'de yayvan pik olarak, aromatik ve alifatik C-H gerilimleri sırası ile 3024 cm<sup>-1</sup> ve 2970-2864 cm<sup>-1</sup> aralığında kaydedilmekte ve bileşiğle ait karakteristik azometin grubuna ait C=N

gerilimi  $1633 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Parmak izi bölgesinde 1070, 1029, 972, 873, 860, 742, 715  $\text{cm}^{-1}$  değerleri kaydedilmektedir. Polimerin MS spektrumunda (bkz. Ek 106); moleküler iyon piki  $m/z$  995,664 olarak tespit edilmektedir.

**Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-PUP**<sub>Dibutiltindiluarat</sub>: Polimerin FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 107); diğer polimerlere benzer şekilde amid grubuna ait N-H gerilimi  $3390 \text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan pik olarak, aromatik ve alifatik C-H gerilimleri sırası ile  $3076\text{-}3024 \text{ cm}^{-1}$  ve  $2954\text{-}2852 \text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmekte ve bileşiğe ait karakteristik azometin grubuna ait C=N gerilimi  $1612 \text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Parmak izi bölgesinde 1118, 937, 887, 871, 831, 746, 684, 648, 611, 559, 526  $\text{cm}^{-1}$  değerleri kaydedilmektedir. Polimerin MS spektrumunda (bkz. Ek 108); moleküler iyon piki  $m/z$  olarak 985,75 [M+3].şeklinde tespit edilmektedir.

Sentezlenen  $M(L^{\text{II}})_2\text{-PUP}$  üretan polimerleri için karakterstik fonksiyonel gruplara ait FT-IR titreşimleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.8'de verilmektedir.

Tablo 4.8.  $M(L^{II})_2$ -PUP üretan polimerlerinin FT-IR spektrum analizleri

$Cu(L^{II})_2$ - PUP <sub>TEA</sub>	$Cu(L^{II})_2$ - PUP <sub>DBU</sub>	$Cu(L^{II})_2$ - PUP <sub>Dibutildiluarat</sub>	Band tayini
3288	3300	3327	(N-H)
3047	3057-3022	3010	Ar.(C-H)
2955-2850	2954-2852	2960-2854	Alif.(C-H)
1726	1724	1722	(C=O)
1624	1620	1620	(C=N)
1601-1574	1604-1544	1604-1531	(C=C)
1454-1363	1454-1317	1494-1348	(C-C)
1116-1045	1286-1118	1215-1116	(C-O)
$Ni(L^{II})_2$ - PUP <sub>TEA</sub>	$Ni(L^{II})_2$ - PUP <sub>DBU</sub>	$Ni(L^{II})_2$ - PUP <sub>Dibutildiluarat</sub>	Band tayini
3257	3552-3373	3390	(N-H)
3053-3034	3142-3024	3076-3024	Ar.(C-H)
2927-2890	2970-2864	2954-2852	Alif.(C-H)
1724	1737	1724	(C=O)
1656	1633	1612	(C=N)
1602-1571	1618-1544	1600-1533	(Arom.C=C)
1456-1340	1494-1335	1454-1363	(C-C)
1226-1161	1263-1182	1253-1118	(C-O)

Hazırlanan polimerlerin FT-IR Spetrum pikleri incelendiğinde üretan polimerlerinin karakteristik piki olan amid bağı piklerinin beklenenden daha zayıf ve şiddetinin düşük olması nedeniyle, Schiff bazı üretan polimerizasyonu istenildiği şekilde gerçekleşmediği şeklinde yorumlanmıştır.



#### 4.4.2. Epoksi polimerlerinin karakterizasyonu

Metal içeren epoksi polimerin hazırlanması aşamasında monomer olarak bisfenol-A diglisidil eter kullanılmıştır. Polimerleşmede tetrabutyl amonyum hidroksit katalizör olarak kullanılmış ve termal kütleme 150 °C-175 °C sıcaklıklarında iki kademeli olarak Ar atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimerler çözünürlükleri düşük termal dayanımları yüksek ve floresans karakterli olarak elde edildi.

Hazırlanan polimerlerin FT-IR spektrumlarında karakteristik bantlar; epoksit gruplarının açılması ile oluşan serbest OH gruplarına ait O-H gerilimleri, genel olarak 3400 cm<sup>-1</sup>'de, 3000 cm<sup>-1</sup> üzerinde aromatik C-H gerilimleri, 2950-2870 cm<sup>-1</sup> aralığında alifatik C-H gerilimleri ve 1033 cm<sup>-1</sup>'de çıkan C-O gerilimleridir. Elde edilen bulgular hedeflenen epoksit polimeri yapısını nitelendirmektedir.

**Cu(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO:** Verim 0,22 gr. FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 109); 3392 cm<sup>-1</sup>'de görülen geniş ve yayvan pik –OH, 3057 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilimleri; 2907-2870 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H bandları; 1614 cm<sup>-1</sup>'de C=N; 1598-1583 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C=C bağları, 1460-1340 cm<sup>-1</sup>'de C-C bağları ve 1184-1037 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilimleri gözlenmektedir. Sentezlenen polimerin FT-IR spektrumunda parmak izi bölgesi incelendiğinde, 979, 956, 860, 767, 692, 667, 640 cm<sup>-1</sup>olarak kaydedilmektedir. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{maks.}$  (Katı); nm (Absorbans) (bkz. Ek 110); 705,5 (1,029), 584,5 (1,306), 508,5 (1,326), 419,0 (1,348), 328,5 (1,348), 306,0 (1,339). TGA termal analizler ölçümlerinde (bkz. Ek 111); Cu(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 10 °C/dakika ısıtma hızıyla 30-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre 1. bozunma sıcaklığı 220-335 °C'de aralığında gözlenmiş olup kütle kaybı % 12,63 olarak tespit edilmektedir. 2. Bozunma sıcaklığı 335-405 °C aralığında % 13,97 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmektedir. 3. Bozunma sıcaklığı 410-435 °C aralığında % 26,07 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmektedir. Son bozunma sıcaklığının ise 435-545°C aralığında % 47,31 kütle kaybı olduğu belirlenmektedir.

**Mn(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO:** Verim 0,203 gr. FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 112); 3277 cm<sup>-1</sup>'de geniş pik O-H gerilmeleri, 3054 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilmeleri; 2931-2872 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H bandları; 1677 cm<sup>-1</sup>'de C=N; 1600-1541 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C=C, 1460-1369 cm<sup>-1</sup>'de C-C ve 1242-1024 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilmeleri gözlenmektedir. Sentezlenen polimerin FT-IR spektrumunda parmak izi bölgesi incelendiğinde, 975, 945, 900, 831, 744, 653 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{\text{maks}}$ . (Katı); nm (Absorbans) (bkz. Ek 113); 699,5 (0,958), 403,5 (1,173), 280,5 (1,256). TGA termal analizler ölçümlerinde (bkz. Ek 114); Mn(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 10 °C/dk ısıtma hızıyla 30-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre 1. bozunma sıcaklığı 120-305 °C de aralığında gözlenmekte olup kütle kaybı % 9,38 olarak tespit edilmektedir. 2. Bozunma sıcaklığı 305-350 °C aralığında % 38,52 kütle kaybına eşdeğer olduğu, 3. Bozunma sıcaklığı 350-470°C aralığında % 20,10 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmektedir. Son bozunma sıcaklığının ise 470-530 °C aralığında %31,99 kütle kaybı olduğu belirlenmektedir.

**Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO:** Verim 0,21 gr. FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 115); 3392 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen geniş ve yayvan pik O-H gerilmeleri, 3057 cm<sup>-1</sup>'deki pik aromatik C-H gerilmeleri; 2931-2872 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H bandları; 1677cm<sup>-1</sup>'deki pik C=N; 1600-1541 cm<sup>-1</sup>'de C=C, 1460-1369 cm<sup>-1</sup>'deki pik C-C ve 1242-1024 cm<sup>-1</sup>'de çıkan C-O gerilmeleri olarak yorumlanmaktadır. Sentezlenen polimerin FT-IR spektrumunda parmak izi bölgesi incelendiğinde, 1039,977, 831, 742, 655, 634 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{\text{maks}}$ . (Katı); nm (Absorbans) (bkz. Ek 116); 695,0 (1,180), 650,5 (1,341), 555,0 (1,340), 445,5 (1,324), 260,0 (1,229). TGA termal analizler ölçümlerinde (bkz. Ek 117); Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 10 °C/dk ısıtma hızıyla 30-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre 1. bozunma sıcaklığı 200-350 °C'de aralığında gözlenmiş olup kütle kaybı % 11,12 olarak tespit edilmektedir. 2. Bozunma sıcaklığı 350-450 °C aralığında % 48,59 kütle kaybına eşdeğer olduğu, 3. Bozunma sıcaklığı 450-530 °C aralığında % 12,25 kütle kaybına eşdeğer olduğu ve son bozunma sıcaklığının ise 530-575°C aralığında % 22,84 kütle kaybı olduğu belirlenmektedir.

**Co(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>- EPO:** Verim 0,19 gr. FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 118); 3336 cm<sup>-1</sup>'de O-H, 3057cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilimleri; 2927-2872 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H bandları; 1602 cm<sup>-1</sup>'de C=N; 1571cm<sup>-1</sup>'de C=C ve 1242-1033 cm<sup>-1</sup>'de çıkan C-O gerilimleri olarak yorumlanmaktadır. Sentezlenen polimerin FT-IR spektrumunda parmak izi bölgesi incelendiğinde, 1012, 941, 914, 900, 827, 750, 638, 615 cm<sup>-1</sup>olarak kaydedilmektedir. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{maks}$ . (Katı); nm (Absorbans) (bkz. Ek 119); 707,0 (0,519), 440,0 (1,109), 335,5 (1,236), 326,5 (1,241), 276,0 (1,288). TGA termal analiz ölçümlerinde (bkz. Ek 120); Co(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 10 °C/dk ısıtma hızıyla 30-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre 1. bozunma sıcaklığı 205-380 °C'de aralığında gözlenmekte olup kütle kaybı % 28,21 olarak tespit edilmektedir. 2. Bozunma sıcaklığı 380-430 °C aralığında % 30,82 kütle kaybına eşdeğer olduğu ve son bozunma sıcaklığının ise 430-535 °C aralığında % 40,95 kütle kaybı olduğu belirlenmektedir.

**Zn(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>- EPO:** Verim 0,201 gr. FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 121); 3358 cm<sup>-1</sup>'de O-H, 3064-3032 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilimleri; 2968-2872 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H bandları; 1640 cm<sup>-1</sup>'de C=N; 1605-1560 cm<sup>-1</sup>'de C=C, 1460-1338 cm<sup>-1</sup>'de C-C,1244-1010 cm<sup>-1</sup>'de C-O gerilimleri gözlenmektedir. Sentezlenen polimerin FT-IR spektrumunda parmak izi bölgesi incelendiğinde, 833, 746, 736, 657 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{maks}$ . (Katı); nm (Absorbans) (bkz. Ek 122); 697,0 (1,004), 402,5 (1,274), 352,0 (1,288), 319,5 (1,282), 273,0 (1,235), 227,5 (1,160). TGA termal analiz ölçümlerinde (bkz. Ek 123); Zn(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 10 °C/dk ısıtma hızıyla 30-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre 1. bozunma sıcaklığı 200-360 °C'de aralığında olup kütle kaybı % 24,56 olarak, 2. Bozunma sıcaklığı 360-410 °C aralığında % 37,39 kütle kaybına eşdeğer olduğu, 3. Bozunma sıcaklığı 410-520 °C aralığında % 16,71 kütle kaybına eşdeğer olduğu ve son bozunma sıcaklığının ise 520-580 °C aralığında % 21,26 kütle kaybı olduğu belirlenmektedir.

**Cd(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>- EPO:** Verim 0,20 gr. FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 124); 3354 cm<sup>-1</sup>'de O-H, 3057 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilimleri; 2931-2872 cm<sup>-1</sup>'de

alifatik C-H bandları; 1604  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=N; 1595-1541  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=C, 1458-1361 C-C ve 1232-1010  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkan C-O gerilimleri gözlenmektedir. Sentezlenen polimerin FT-IR spektrumunda parmak izi bölgesi incelendiğinde, 954, 827, 740, 651  $\text{cm}^{-1}$  olarak kaydedilmektedir. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{\text{maks}}$  (Katı); nm (Absorbans) (bkz. Ek 125); 690,5 (1,035), 664,0 (1,086), 408,0 (1,248), 269,5 (1,191). TGA termal analiz ölçümlerinde (bkz. Ek 126); Cd(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin termal ölçüm sonuçlarına göre 1. bozunma sıcaklığı 200-380 °C de aralığında olup kütle kaybı % 15,50 olarak, 2. Bozunma sıcaklığı 380-450 °C aralığında % 53,20 kütle kaybına eşdeğer olduğu ve son bozunma sıcaklığının ise 450-580 °C aralığında % 31,29 kütle kaybına eşdeğer olduğu belirlenmektedir. Sentezlenen M(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerleri için karakteristik fonksiyonel gruplara ait FT-IR titreşimleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.9'da verilmiştir

Tablo 4.9. M(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerlerinin FT-IR spektrum analizleri

<b>Cu(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO</b>	<b>Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO</b>	<b>Mn(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO</b>	<b>BAND TAYİNİ</b>
3392	3392	3277	(O-H)
3057	3057	3054	(C-H)
2907-2870	2931-2872	2931-2872	(alif. C-H)
1614	1677	1677	(C=N)
1598-1583	1600-1541	1600-1541	(arom.C=C)
1460-1340	1460-1369	1460-1369	(C-C)
1184-1037	1242-1024	1242-1024	(C-O)
<b>Zn(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO</b>	<b>Cd(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO</b>	<b>Co(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO</b>	<b>BAND TAYİNİ</b>
3358	3354	3336	(O-H)
3064-3032	3057	3057	(C-H)
2968-2872	2931-2872	2927-2872	(alif. C-H)
1640	1604	1602	(C=N)
1605-1560	1595-1541	1571	(arom.C=C)
1460-1338	1458-1361	1460-1361	(C-C)
1244-1010	1232-1010	1242-1033	(C-O)

**Cd(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>- EPO:** Verim 0,20 gr. FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 127); 3336 cm<sup>-1</sup>'de O-H, 3057-3032 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilimleri; 2950-2872 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H bandları; 1608 cm<sup>-1</sup>'de C=N; 1577 cm<sup>-1</sup>'de C=C ve 1226-1037 cm<sup>-1</sup>'de çıkan C-O gerilimleri gözlenmektedir. FT-IR spektrumunda parmak izi bölgesi incelendiğinde, 1010, 977, 939, 879, 829, 746, 655, 630 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{\text{maks.}}$  (Katı); nm (Absorbans) (bkz. Ek 128); 697,0 (0,840), 484,5 (1,152), 339,0 (1,363), 305,5 (1,344). TGA termal analiz ölçümlerinde (bkz. Ek 129); Cd(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 10°C/dk ısıtma hızıyla 30-1000°C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre Cd(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 95-290 °C de aralığında olup kütle kaybı % 12,97 olarak tespit edilmekte, 2. Bozunma sıcaklığı 290-345 °C aralığında % 30,89 kütle kaybına eşdeğer olduğu ve son bozunma sıcaklığının ise 345-550 °C aralığında % 56,12 kütle kaybı olduğu belirlenmektedir.

**Co(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>- EPO:** Verim 0,195 gr. FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 130); 3358 cm<sup>-1</sup>'de O-H, 3064-3032 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilimleri; 2982-2870 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H bandları; 1608 cm<sup>-1</sup>'de C=N; 1590-1541cm<sup>-1</sup>'de C=C ve 1230-1033cm<sup>-1</sup>'de çıkan C-O gerilimleri gözlenmektedir. FT-IR spektrumunda parmak izi bölgesi incelendiğinde, 1010, 937, 877, 727, 634, 621 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{\text{maks.}}$  (Katı); nm (Absorbans) (bkz. Ek 131); 672,0 (0,268), 660,5 (0,273), 588,5 (0,294), 460,0 (0,360).

**Ni(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>- EPO:** Verim 0,21 gr. FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 132); 3246 cm<sup>-1</sup>'de O-H, 3064-3032 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilimleri; 2978-2873 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H bandları; 16048 cm<sup>-1</sup>'de C=N; 1558 cm<sup>-1</sup>'de C=C ve 1226-1032 cm<sup>-1</sup>'de çıkan C-O gerilimleri gözlenmektedir. FT-IR spektrumunda parmak izi bölgesi incelendiğinde, 1012, 912, 827, 754, 730 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{\text{maks.}}$  (Katı); nm (Absorbans) (bkz. Ek 133); 692,5 (1,098), 481,5 (1,390), 457,5 (1,396). TGA termal analiz ölçümlerinde (bkz. Ek 134); Ni(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 10 °C/dk ısıtma hızıyla 30-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre Ni(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 100-370 °C

de aralığında kütle kaybı % 18,56 olarak, 2. Bozunma sıcaklığı 370-445 °C aralığında % 47,35 kütle kaybına eşdeğer olduğu ve son bozunma sıcaklığının ise 445-560 °C aralığında %34,08 kütle kaybı olduğu belirlenmektedir.

**Cu(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO:** Verim 0,20 gr. FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 135); 3377cm<sup>-1</sup>'de O-H, 3015 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilimleri; 2960-2872 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H bandları; 1683cm<sup>-1</sup>'de C=N; 1608-1541 cm<sup>-1</sup>'de C=C ve 1232-1037 cm<sup>-1</sup>'de çıkan C-O gerilimleri gözlenmektedir. FT-IR spektrumunda parmak izi bölgesi incelendiğinde, 1012, 931, 877, 827, 806, 750, 729, 623 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{maks.}$  (Katı); nm (Absorbans) (bkz. Ek 136); 701,5 (1,129), 559,5 (1,342), 445, 0 (1,424), 374,5 (1,461). TGA termal analiz ölçümlerinde (bkz. Ek 137); Cu(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 10 °C/dk ısıtma hızıyla 30-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre Cu(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 100-360°C de aralığında gözlenmekte olup kütle kaybı % 16,36 olarak tespit edilmektedir. 2. Bozunma sıcaklığı 360-445 °C aralığında % 48,08 kütle kaybına eşdeğer olduğu, 3. Bozunma sıcaklığı 445-500 °C aralığında %9,71 kütle kaybına eşdeğer olduğu ve son bozunma sıcaklığının ise 500-560 °C aralığında % 25,83 kütle kaybı olduğu belirlenmektedir.

Sentezlenen M(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerleri için karakteristik fonksiyonel gruplara ait FT-IR titreşimleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.10.'da verilmiştir.

Tablo 4.10. M(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerlerinin FT-IR spektrum analizleri

Cu(L <sup>III</sup> ) <sub>2</sub> -EPO	Ni(L <sup>III</sup> ) <sub>2</sub> -EPO	Cd(L <sup>III</sup> ) <sub>2</sub> -EPO	Co(L <sup>III</sup> ) <sub>2</sub> -EPO	Band Tayini
3377	3246	3336	3358	(O-H)
3015	3064-3032	3057-3032	3064-3032	(Arom.C-H)
2960-2872	2978-2873	2950-2872	2982-2870	(Alif.C-H)
1683	1604	1608	1608	(C=N)
1608-1541	1558	1577	1590-1541	(Arom.C=C)
1458-1361	1461-1363	1453-1361	1468-1361	(C-C)
1232-1037	1226-1032	1226-1037	1230-1037	(C-O)

**Mn(L<sup>IV</sup>)<sub>2</sub>-EPO:** Verim: 0,32 gr. FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 138); 3488 cm<sup>-1</sup>'de O-H, 3032-2969 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilimleri; 2934-2871 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H bandları; 1580 cm<sup>-1</sup>'de C=N; 1508 cm<sup>-1</sup>'de C=C ve 1035 cm<sup>-1</sup>'de çıkan C-O gerilimleri gözlenmektedir. FT-IR spektrumunda parmak izi bölgesi incelendiğinde, 940, 827, 776, 663 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Difüze reflektans UV-vis λmaks. (Katı); nm (Absorbans) (bkz. Ek 139); 695,0(1,203), 615,5(1,431), 525,0(1,396), 337,0(1,360), 221,5(1,313). TGA termal analiz ölçümlerinde (bkz. Ek 140); Mn(L<sup>IV</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 10 °C/dk ısıtma hızıyla 30-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre Mn(L<sup>IV</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 175-280 °C de aralığında gözlenmekte olup kütle kaybı % 11,76 olarak, 2. Bozunma sıcaklığı 280-370 °C aralığında % 32,74 kütle kaybına eşdeğer olduğu, 3. Bozunma sıcaklığı 370-425 °C aralığında % 12,15 kütle kaybına eşdeğer olduğu ve son bozunma sıcaklığının ise 425-485 °C aralığında % 43,33 kütle kaybı olduğu belirlenmektedir.

**Cu(L<sup>IV</sup>)<sub>2</sub>-EPO:** Verim: 0,289 gr FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 141); 3367 cm<sup>-1</sup>'de O-H, 3038-2963 cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilimleri; 2932-2872 cm<sup>-1</sup>'de alifatik C-H bandları; 1627cm<sup>-1</sup>'de C=N; 1607-1582 cm<sup>-1</sup>'de C=C ve 1235-1035 cm<sup>-1</sup>'de çıkan C-O gerilimleri gözlenmektedir. FT-IR spektrumunda parmak izi bölgesi incelendiğinde, 1011, 827, 729 cm<sup>-1</sup> olarak kaydedilmektedir. Difüze reflektans UV-vis λmaks. (Katı); nm (Absorbans) (bkz. Ek 142); 685,0 (1,353), 543,5 (1,704), 504,0 (1,721), 293,5 (1,710), 243,0 (1,611). TGA termal analiz ölçümlerinde (bkz. Ek 143); Cu(L<sup>IV</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 10 °C/dk ısıtma hızıyla 30-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre Cu(L<sup>IV</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 70-320 °C de aralığında olup kütle kaybı % 16,29, 2. Bozunma sıcaklığı 320-405 °C aralığında % 59,62 kütle kaybına, 3. Bozunma sıcaklığı 405-510 °C aralığında % 10,41 kütle kaybına ve son bozunma sıcaklığının ise 510-550 °C aralığında % 13,66 kütle kaybına eşdeğer olduğu belirlenmektedir.

**Co(L<sup>IV</sup>)<sub>2</sub>- EPO:** Verim: 0,315 gr FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 144); 3436 cm<sup>-1</sup>'de O-H, 3029cm<sup>-1</sup>'de aromatik C-H gerilimleri; 2969-2874 cm<sup>-1</sup>'de

alifatik C-H bandları; 1607  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=N; 1582  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=C ve 1229-1034  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkan C-O gerilimleri gözlenmektedir. FT-IR spektrumunda parmak izi bölgesi incelendiğinde, 938, 827, 769  $\text{cm}^{-1}$  olarak kaydedilmektedir. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{\text{maks}}$ . (Kati); nm (Absorbans) (bkz. Ek 145); 700,5 (0,722), 661,5 (0,790), 415,0 (1,407), 397,5 (1,431), 362,5 (1,438). TGA termal analiz ölçümlerinde (bkz. Ek 146);  $\text{Co(L}^{\text{IV}}\text{)}_2\text{-EPO}$  epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 10  $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızıyla 30-1000  $^{\circ}\text{C}$  aralığında ve 20  $\mu\text{L}$  küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre  $\text{Co(L}^{\text{IV}}\text{)}_2\text{-EPO}$  epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 75-225  $^{\circ}\text{C}$  de aralığında kütle kaybı % 4,72, 2. Bozunma sıcaklığı 225-405  $^{\circ}\text{C}$  aralığında % 49,23 kütle kaybı ve son bozunma sıcaklığının ise 405-500  $^{\circ}\text{C}$  aralığında % 46,04 kütle kaybı olduğu tespit edilmektedir.

**$\text{Zn(L}^{\text{IV}}\text{)}_2\text{-EPO}$** : Verim: 0,30 gr FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 147); 3359  $\text{cm}^{-1}$ 'de O-H, 3067-3034  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilimleri; 2961-2871  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H bandları; 1607 $\text{cm}^{-1}$ 'de C=N; 1582 $\text{cm}^{-1}$ 'de C=C ve 1085-1039  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkan C-O gerilimleri gözlenmektedir. FT-IR spektrumunda parmak izi bölgesi incelendiğinde, 879, 827  $\text{cm}^{-1}$  olarak kaydedilmektedir. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{\text{maks}}$ . (Kati); nm (Absorbans) (bkz. Ek 148); 690,0 (0,614), 415,0 (1,435), 335,0 (1,555), 318,0 (1,544). TGA termal analiz ölçümlerinde (bkz. Ek 149);  $\text{Zn(L}^{\text{IV}}\text{)}_2\text{-EPO}$  epoksi polimerinin termal davranışların-da ölçümler 10  $^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızıyla 30-1000  $^{\circ}\text{C}$  aralığında ve 20  $\mu\text{L}$  küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre  $\text{Zn(L}^{\text{IV}}\text{)}_2\text{-EPO}$  epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 70-350  $^{\circ}\text{C}$  de aralığında olup kütle kaybı % 51,45 olarak tespit edilmekte, 2. Bozunma sıcaklığı 350-470  $^{\circ}\text{C}$  aralığında % 17,08 kütle kaybına eşdeğer olduğu ve son bozunma sıcaklığının ise 470-570  $^{\circ}\text{C}$  aralığında % 31,45 kütle kaybı olduğu belirlenmektedir.

**$\text{Ni(L}^{\text{IV}}\text{)}_2\text{-EPO}$** : Verim: 0,31 gr. FT-IR spektrumu incelendiğinde (bkz. Ek 150); 3432  $\text{cm}^{-1}$ 'de O-H, 3059-3034  $\text{cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilimleri; 2951-2872  $\text{cm}^{-1}$ 'de alifatik C-H bandları; 1644  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=N; 1607-1583  $\text{cm}^{-1}$ 'de C=C ve 1231-1023  $\text{cm}^{-1}$ 'de çıkan C-O gerilimleri gözlenmektedir. FT-IR spektrumunda parmak izi bölgesi incelendiğinde, 827, 826  $\text{cm}^{-1}$  olarak kaydedilmektedir. Difüze reflektans UV-vis  $\lambda_{\text{maks}}$ . (Kati); nm (Absorbans) (bkz. Ek 151); 690,0 (0,943), 602,0 (1,085), 426,0 (1,475), 333,5 (1,463). TGA termal analiz ölçümlerinde (bkz. Ek 152);  $\text{Ni(L}^{\text{IV}}\text{)}_2\text{-EPO}$



EPO epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 10°C/dk ısıtma hızıyla 30-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre Ni(L<sup>IV</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 170-290 °C de aralığında olup kütle kaybı % 9,77 olarak tespit edilmekte, 2. Bozunma sıcaklığı 290-390 °C aralığında % 25,98 kütle kaybına eşdeğer olduğu, 3. Bozunma sıcaklığı 390-420 °C aralığında % 30,15 kütle kaybına eşdeğer olduğu ve son bozunma sıcaklığının ise 420-545 °C aralığında % 34,08 kütle kaybı olduğu belirlenmektedir.

Sentezlenen M(L<sup>IV</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerleri için karakteristik fonksiyonel gruplara ait FT-IR titreşimleri karşılaştırmalı olarak Tablo 4.11 'de verilmiştir.

Tablo 4.11. M(L<sup>IV</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerlerinin FT-IR spektrum analizleri

Cu(L <sup>IV</sup> ) <sub>2</sub> -EPO	Ni(L <sup>IV</sup> ) <sub>2</sub> -EPO	Mn(L <sup>IV</sup> ) <sub>2</sub> -EPO	Zn(L <sup>IV</sup> ) <sub>2</sub> -EPO	Co(L <sup>IV</sup> )-EPO	
3367	3432	3488	3359	3436	(O-H)
3038-2963	3059-3034	3032-2969	3067-3034	3029	(Arom.C-H)
2932-2872	2936-2871	2934-2871	2933-2871	2928-2872	(Alif. C-H)
1582	1644	1580	1582	1582	(C=N)
1508	1508	1508	1508	1507	(C=C)
1362	1361	1363	1362	1363	(C-N)
1235	1231	1229	1231	1229	(Ar-O)
1118	1107	1107	1085	1106	(C-N)
1038	1033	1035	1039	1034	(C-O)

## 4.5. Schiff bazı metal komplekslerinin foto-fiziksel karakterizasyonu

### 4.5.1. Schiff bazı metal komplekslerinin UV-vis. spektrumları

Fotoluminesans ölçümlerinde uyarma dalga boylarının tespit edilebilmesi için hazırlanan komplekslerin UV-vis. spektrumları çözelti ortamında alındı. Çözelti derişimleri  $1 \times 10^{-5}$  M konsantrasyonda hazırlandı. UV-vis. spektrumlarındaki absorpsiyon değerleri ve bu değerlere ait molar absortivite katsayıları  $\epsilon$  ve  $\log \epsilon$  olarak hesaplandı ve her bir bileşik için tablolar halinde verildi.

$L^I H_2$  ligantından  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  metallere hazırlanan komplekslerde karakteristik  $L \rightarrow M$  yük transfer bantları 422-328 nm aralığında gözlemlendi. Kompleksleşme sonrasında moleküle ait  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  geçişleri 265-317 nm de gözlemlenmiştir (bkz. Ek 26 ve Ek 30).

$L^{II} H_2$  ligantından hazırlanan 1. ve 2. sıra geçiş elementlerinden  $Mn^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  ve  $Zn^{+2}$  komplekslerinde karakteristik  $L \rightarrow M$  yük transfer bantları 465-413 nm aralığında gözlemlendi. Kompleksleşme sonrasında moleküle ait  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  geçişleri 295-257 nm de gözlemlenmiştir (bkz. Ek 34-37-40-43-46-49).

$L^{III} H_2$  ligantından hazırlanan 1. ve 2. sıra geçiş elementlerinden  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  komplekslerinde karakteristik  $L \rightarrow M$  yük transfer bantları 460-421 nm aralığında gözlemlendi. Kompleksleşme sonrasında moleküle ait  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  geçişleri 277-255 nm de gözlemlenmiştir (bkz. Ek 52-55-58-60).

$L^{IV} H_2$  ligantının hazırlanan 1. ve 2. sıra geçiş elementlerinden  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ve  $Cu^{2+}$  komplekslerinde karakteristik  $L \rightarrow M$  yük transfer bantları 380-323 nm aralığında gözlemlendi. Kompleksleşme sonrasında moleküle ait  $n-\pi^*$  ve  $\pi-\pi^*$  geçişleri 261-256 nm de gözlemlenmiştir (bkz. Ek 63-66-69-72-75).

#### 4.5.2. Schiff bazı metal komplekslerinin fotolüminesans ölçümleri

Hazırlanan komplekslerin ve metal içeren polimerlerin flüoresans ölçümleri gerçekleştirildi. Komplekslerin flüoresans ölçümleri çözelti ortamında yapılırken, hazırlanan çapraz bağlı epoksi polimerlerin çözünürlüklerin olmaması sebebiyle ölçümleri katı fazda gerçekleştirildi. Ölçümlerde kullanılan uyarıcı ışık katı fazda alınan UV-Vis. spektrumlarından belirlendi. Elde edilen sonuçlar uyarma spektrumu ve emisyon spektrumları olarak verildi.

Komplekslerin DMSO çözeltisi içinde alınan floresans spektrumlarında hazırlanan bütün kompleksler için emisyon değerleri gözlenmiştir. Normalize edilen spektrumlarda UV-vis. spektrumlarında maksimum absorpsiyonun yapıldığı değerlere yakın dalga boylarında yapılan uyarma spektrumları ile elde edilen emisyon spektrumları genellikle ayna görüntüsü şeklinde ortaya çıkmıştır. Çözelti ortamında moleküllerin farklı hareketler sergilemesi farklı enerji geçişlerine sebep olması dolayısıyla uyarma ve emisyon spektrumları geniş bantlar şeklinde gözlenmiştir.

$L^{II}H_2$  ligantı komplekslerinin floresans spektrumlarında ortaya çıkan Stokes kaymalarından en düşük stokes kayması 26 nm değeriyle  $Zn(L^{II}H)_2$  kompleksinde en yüksek stokes kayma değeri ise 53 nm değeriyle  $Cu(L^{II}H)_2$  kompleksindedir (bknz. . Ek 34-37-40-43-46-49).

$L^{III}H_2$  ligantı komplekslerinin floresans spektrumlarında ortaya çıkan Stokes kaymalarında en düşük stokes kayması 45 nm değeriyle  $Co(L^{III}H)_2$  kompleksinde en yüksek stokes kayma değeri ise 56 nm değeriyle  $Cd(L^{III}H)_2$  kompleksindedir (bknz. Ek 52-55-58-60).

$L^{IV}H_2$  ligantı komplekslerinin floresans spektrumlarında ortaya çıkan Stokes kaymalarında en düşük stokes kayması 55 nm değeriyle  $Ni(L^{IV}H)_2$  kompleksinde en yüksek stokes kayma değeri ise 89 nm değeriyle  $Mn(L^{IV}H)_2$  kompleksindedir (bknz. Ek 63-66-69-72-75).

Tablo 4.12.  $M(L^nH)_2$  komplekslerinin floresans spektrum analizleri

	Kod	Emisyon (nm)	Uyarma (nm)
$M(L^{II}H)_2$	$Cd(L^{II}H)_2$	443	360
	$Cu(L^{II}H)_2$	450	397
	$Co(L^{II}H)_2$	416	370
	$Ni(L^{II}H)_2$	453	410
	$Zn(L^{II}H)_2$	460	434
$M(L^{III}H)_2$	$Cd(L^{III}H)_2$	440	388
	$Cu(L^{III}H)_2$	416	371
	$Co(L^{III}H)_2$	414	370
	$Ni(L^{III}H)_2$	415	370
	$Mn(L^{III}H)_2$	456	411
$M(L^{IV}H)_2$	$Cu(L^{IV}H)_2$	444	365
	$Co(L^{IV}H)_2$	412	345
	$Ni(L^{IV}H)_2$	412	367
	$Mn(L^{IV}H)_2$	469	370
	$Zn(L^{IV}H)_2$	452	374

#### 4.6. Epoksi Polimerlerinin Foto-Fiziksel Karakterizasyonu

##### 4.6.1. Epoksi polimerlerinin difüze reflektans UV-vis spektrumları

Difüze reflektans UV-Vis spektrumlarında 710 nm ile 200 nm arasında absorpsiyonun olduğu gözlenmiştir.  $L^{II}H_2$  ligantının kompleksleriyle hazırlanan epoksi polimerlerinde 400 nm civarında ve altındaki organik kısımlara ait geçişlerin daha yoğun olduğu organik kısmılı bir polimer görüntüsü karakterize edilirken, bu durum  $Ni(L^{II})_2$ -EPO,  $Cu(L^{II})_2$ -EPO ve  $Zn(L^{II})_2$ -EPO polimerinde 700 nm civarındaki absorpsiyonun artması ile dengeli bir organik-inorganik içerikli polimer yapısına ulaşıldığı şeklinde yorumlanmıştır (bkz. Ek 110-113-116-119-122-125).

$L^{III}H_2$  ligantının kompleksleriyle hazırlanan epoksi polimerlerinde 400 nm civarında ve altındaki organik kısımlara ait geçişlerin daha yoğun olduğu organik kısımlı bir polimer görüntüsü karakterize edilirken, bu durum  $Ni(L^{III})_2$ -EPO epoksi polimerinde 700 nm civarındaki absorpsiyonun artması ile dengeli bir organik-inorganik içerikli polimer yapısına ulaşıldığı şeklinde yorumlanmıştır (bknz. Ek 128-131-133-136).

$L^{IV}H_2$  ligantının kompleksleriyle hazırlanan epoksi polimerlerinde 400 nm civarında ve altındaki organik kısımlara ait geçişlerin daha yoğun olduğu organik kısımlı bir polimer görüntüsü karakterize edilirken, bu durum  $Mn(L^{IV})_2$ -EPO epoksi polimerinde 700 nm civarındaki absorpsiyonun artması ile inorganik içerikli polimer yapısına ulaşıldığı şeklinde yorumlanmıştır (bknz. Ek 139-142-145-148-151).

#### 4.6.2. Epoksi polimerlerinin katı faz floresans spektrumları

Epoksi polimerlerinin katı faz floresans spektrumları 700 nm civarlarında keskin geçişlerin tespit edildiği genellikle metale ait d-d geçişleri olarak tespit edilen pikler referans alınarak elde edilen uyarma spektrumları dar ve keskin geçişlerin elde edildiği spektrumlar olarak kaydedilmiştir. Genellikle 700 nm civarında tespit edilen uyarma geçişleri daha yüksek enerjili alanda ters emisyonlar göstermiştir.

$L^{II}H_2$  ligantı kompleksleriyle hazırlanan epoksi polimerlerinin floresans spektrumlarında ortaya çıkan anti-stokes kaymalarında en düşük anti-stokes kayması 235 nm değeriyle  $Zn(L^{II}H)_2$  kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinde en yüksek anti-stokes kayma değeri ise 238 nm değeriyle  $Cu(L^{II}H)_2$  kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerindedir (bknz. Ek 110-113-116-119-122-125).

$L^{III}H_2$  ligantı kompleksleriyle hazırlanan epoksi polimerlerinin floresans spektrumlarında ortaya çıkan anti-stokes kaymalarında en düşük anti-stokes kayması 232 nm değeriyle  $Cu(L^{III}H)_2$  kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinde en yüksek anti-stokes kayma değeri ise 237 nm değeriyle  $Cd(L^{III}H)_2$  kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerindedir (bknz. Ek 128-131-133-136).

$L^{IV}H_2$  ligantı kompleksleriyle hazırlanan epoksi polimerlerinin floresans spektrumlarında ortaya çıkan anti-stokes kaymalarında en düşük anti-stokes kayması 235 nm değeriyle  $Zn(L^{IV}H)_2$  kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinde en yüksek anti-stokes kayma değeri ise 239 nm değeriyle  $Cu(L^{IV}H)_2$  kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerindedir (bkz. Ek 139-142-145-148-151).

Tablo 4.13.  $M(L^n)_2$ -EPO epoksi polimerlerinin floresans spektrum analizleri

	Kod	Emisyon (nm)	Uyarma (nm)
$M(L^{II})_2$ -EPO	$Cd(L^{II})_2$ -EPO	476	713
	$Cu(L^{II})_2$ -EPO	468	706
	$Co(L^{II})_2$ -EPO	478	716
	$Ni(L^{II})_2$ -EPO	472	708
	$Mn(L^{II})_2$ -EPO	480	715
	$Zn(L^{II})_2$ -EPO	475	710
$M(L^{III})_2$ -EPO	$Cd(L^{III})_2$ -EPO	476	713
	$Cu(L^{III})_2$ -EPO	463	695
	$Co(L^{III})_2$ -EPO	475	715
	$Ni(L^{III})_2$ -EPO	468	702
$M(L^{IV})_2$ -EPO	$Cu(L^{IV})_2$ -EPO	76	715
	$Co(L^{IV})_2$ -EPO	477	715
	$Ni(L^{IV})_2$ -EPO	473	710
	$Mn(L^{IV})_2$ -EPO	478	716
	$Zn(L^{IV})_2$ -EPO	471	706

## BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Schiff baz ligandları ve bunların bazı geçiş metal kompleksleri yardımıyla metal içeren polimer-kopolimerlerin sentezleri bu çalışmanın amacını oluşturmaktadır. Sentezlenen ligand, kompleks ve polimerlerin yapıları FT-IR, NMR, UV-vis, MASS, GPC, erime noktası, TG/DTA/DTG spektroskopisi ve termal analiz metotları kullanılarak aydınlatıldı.

Yapılan sentez çalışmalarında literatürde verilen yöntemler uyarlanarak kullanılmış olup, bu yöntemler yardımıyla üçü orijinal olmak üzere dört adet yeni ligand ve bu ligandların metal kompleksleri sentezlenmiştir. Söz konusu ligand, kompleks ve polimerlerin karakterizasyon çalışmaları sonunda;

Yapmış olduğumuz çalışmada öncelikle  $L^1$  ligantı sentezlendi. Ardından  $Cu(L^1H)_2$  ve  $Ni(L^1H)_2$  metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. Hazırlanan Schiff bazı metal komplekslerinin FT-IR Spektrumları incelendiğinde;  $1616-1630\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen keskin pikler C=N gerilme titreşimlerine ait olup, fenolik hidroksillere ait C-O gerilimlerinin  $1062$ 'den,  $Cu(L^1H)_2$ 'de  $1047$ 'ye ve  $Ni(L^1H)_2$ 'de  $1045-1035\text{ cm}^{-1}$ 'e kayması kompleksleşmeleri karakterize etmekte olup, alifatik hidroksillerin serbest olarak FT-IR spektrumlarında görülmelerinden komplekslerin mononükleer (tek metal içeren) yapılı olduğu anlaşılmaktadır. Kompleksler tetrahedral yapıda olup bu hidroksiller serbest olarak, oldukça net bir şekilde görülmektedir. Sentezlenen komplekslerin FT-IR spektrumlarında gözlenen değerler önerilen bileşik yapılarını desteklemekte ve benzer bileşiklerin sentezlendiği literatür bilgisi ile uyum içindedir.

$Cu(L^1H)_2$  ve  $Ni(L^1H)_2$  metal komplekslerden farklı başlatıcı ve farklı çözücü ortamları kullanılarak üretilen polimerleri elde edilmeye çalışıldı. Sentezlenen üretilen

polimerlerinden  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{I}}\text{H})_2$  ve  $\text{Ni}(\text{L}^{\text{I}}\text{H})_2$  metal komplekslerinin TEA bazlığında hazırlanan PUP polimerlerinin polimerleşme derecelerinin tespiti için GPC ve kütle analizleri karşılaştırılmalı olarak değerlendirildi. Yapılan değerlendirmede GPC yanında kütle spektroskopisinde molekül ağırlığı tayininde yeterli olacağı belirlendi. Bununla birlikte elde edilen sonuçlarda polimerleşmenin istenilen düzeyde olmadığı ve oligomerik moleküllerin oluştuğu tespit edildi. Bunu üzerine farklı bazlar eşliğinde de polimerleşme çalışmaları tekrarlandı ve polimerleşme dereceleri kütle spektroskopisi sonuçları ile değerlendirildi. Polimerleşme derecelerinin düşük olduğu belirlendi ve  $\text{L}^{\text{I}}\text{H}_2$  Ligandın yapısında bulunan alifatik serbest hidroksil grubunun polimerleşme derecesinin artırılabilmesi için daha spesifik hale getirilmesine karar verildi. Bu düşünce ile molekülün metal merkezinin koordinasyonunu tamamlayacak şekilde donör grupların moleküle ilave edilmesinin yararlı olacağı düşünüldü. Bu paralelde  $\text{L}^{\text{II}}\text{H}_2$  ligantı sentezlenmiştir.  $\text{L}^{\text{I}}\text{H}_2$  ligantı ile aynı yöntemler izlenerek  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}}\text{H})_2$  ve  $\text{Ni}(\text{L}^{\text{II}}\text{H})_2$  metal komplekslerden farklı bazlar kullanılarak 1,4-dioksan içerisinde üretilen polimerleri elde edilmeye çalışıldı. Kütle spektroskopilerinin değerlendirilmesi ile yine polimerizasyon derecelerinin düşük olması sonucu (bkz. Ek 153 ve Ek 154) yapılacak çalışmaların OH gruplarının daha serbest olacağı yeni ligand yapılarını içeren kompleksler ile epoksit polimerizasyonları şeklinde yönlendirilmesinin daha verimli olacağı sonucuna varıldı.

$\text{L}^{\text{II}}\text{H}_2$  ligantı ile yapılan  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Mn}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Zn}(\text{II})$  ve  $\text{Co}(\text{II})$  komplekslerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde ligantta  $3057\text{-}3024\text{ cm}^{-1}$ 'de olan aromatik C-H bandları  $3062\text{-}3016\text{ cm}^{-1}$  aralığına kaymış olup, karakteristik pik olan C-O bağları  $1182\text{ cm}^{-1}$ 'den  $1103\text{-}1168\text{ cm}^{-1}$  aralığına kaymıştır. Bu da ligant ile metal kompleksleri arasındaki değişimleri göstermekte olup, kompleksleşmenin gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Benzer durumlar  $\text{L}^{\text{III}}\text{H}_2$  ve  $\text{L}^{\text{IV}}\text{H}_2$  ligantları ile yapılan komplekslerde de görülmektedir.

Metal içeren epoksi polimerin hazırlanması aşamasında başlatıcı olarak bisfenol-A diglisidil eter kullanılmıştır. Polimerleşmede tetrabutyl amonyum hidroksit katalizör olarak kullanılmış ve termal kütleme  $150\text{ }^\circ\text{C}\text{-}175\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıklarında iki kademeli olarak Ar atmosferinde gerçekleştirildi.



Elde edilen polimerler çözünlükleri düşük termal dayanımları yüksek ve floresans karakterli olarak elde edildi. Epoksit polimerlerinin 10 °C/dk ısıtma hızıyla 30-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak yapılan termal analizleri incelendiğinde; 1. bozunma sıcaklığının 120-380 °C aralığında, 2. Bozunma sıcaklığının 190-470 °C aralığında, 3. Bozunma sıcaklığının 400-580°C aralığında olduğu tespit edilmiştir. Sentezlenen metal içeren ürean polimerlerin termal davranışlarının anlaşılması için polimerler azot atmosferinde 0-900 °C aralığında ve 20 °C/dakika hızında termal bozunmaya tabi tutularak TG/DTA/DTG termal analiz metotları kullanılarak yapılan analiz sonuçlarında ise 1. bozunma sıcaklığının 84-480 °C de aralığında olduğu ve söz konusu kütle kaybının molekül içinde bulunan hidratize olmuş su moleküllerinin ayrılmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. 2. Bozunma sıcaklığının 242-630 °C aralığında olup bu bozunmanın polimerin içindeki metal atomlarının oksidasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir.

Komplekslerin DMSO çözültisi içinde alınan floresans spektrumlarında hazırlanan kompleksler için emisyon değerleri gözlenmiştir. Normalize edilen spektrumlarda UV spektrumlarında maksimum absorpsiyonun yapıldığı değerlere yakın dalga boylarında yapılan uyarma spektrumları ile elde edilen emisyon spektrumları genellikle ayna görüntüsü şeklinde ortaya çıkmıştır. Çözelti ortamında moleküllerin farklı hareketler sergilemesi farklı enerji geçişlerine sebep olması dolayısıyla uyarma ve emisyon spektrumları geniş bantlar şeklinde gözlenmiştir. Komplekslerin floresans spektrumlarında ortaya çıkan stokes kaymalarında en düşük stokes kayması 26 nm değeriyle Zn(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinde, 45 nm değeriyle Co(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinde, 55 nm değeriyle Ni(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinde; en yüksek stokes kayma değeri ise 89 nm değeriyle Mn(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinde, 56 nm değeriyle Cd(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinde, en yüksek stokes kayma değeri ise 53 nm değeriyle Cu(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub> kompleksindedir.

Epoksi polimerlerinin difüze reflektans UV-vis. spektrumlarında 710 nm ile 200 nm arasında absorpsiyonun olduğu gözlenmiştir. L<sup>II</sup>H<sub>2</sub> ligantının kompleksleriyle hazırlanan epoksi polimerlerinde 400 nm civarında ve altındaki organik kısımlara ait geçişlerin daha yoğun olduğu organik kısmı bir polimer görüntüsü karakterize edilirken, bu durum Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO, Cu(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO ve Zn(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinde 700 nm civarındaki absorpsiyonun artması ile dengeli bir organik-inorganik içerikli

polimer yapısına ulaşıldığı şeklinde yorumlanmıştır.  $L^{III}H_2$  ligantının kompleksleriyle hazırlanan epoksi polimerlerinde 400 nm civarında ve altındaki organik kısımlara ait geçişlerin daha yoğun olduğu organik kısmı bir polimer görüntüsü karakterize edilirken, bu durum  $Ni(L^{III})_2$ -EPO epoksi polimerinde 700 nm civarındaki absorpsiyonun artması ile dengeli bir organik-inorganik içerikli polimer yapısına ulaşıldığı şeklinde yorumlanmıştır.  $L^{IV}H_2$  ligantının kompleksleriyle hazırlanan epoksi polimerlerinde 400 nm civarında ve altındaki organik kısımlara ait geçişlerin daha yoğun olduğu organik kısmı bir polimer görüntüsü karakterize edilirken, bu durum  $Mn(L^{IV})_2$ -EPO epoksi polimerinde 700 nm civarındaki absorpsiyonun artması ile inorganik içerikli polimer yapısına ulaşıldığı şeklinde yorumlanmıştır.

Epoksi polimerlerinin katı faz floresans spektrumları 700 nm civarlarında keskin geçişlerin tespit edildiği genellikle metale ait d-d geçişleri olarak tespit edilen pikler referans alınarak elde edilen uyarma spektrumları dar ve keskin geçişlerin elde edildiği spektrumlar olarak kaydedilmiştir. Genellikle 700 nm civarında tespit edilen uyarma geçişleri daha yüksek enerjili alanda ters emisyonlar göstermiştir.

Epoksi polimerlerinin floresans spektrumlarında ortaya çıkan anti-stokes kaymalarında en düşük anti-stokes kayması 232 nm değeriyle  $Cu(L^{III}H)_2$  kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinde, 235 nm değeriyle  $Zn(L^{II}H)_2$  kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinde ve 235 nm değeriyle  $Zn(L^{IV}H)_2$  kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinde görüldü. En yüksek anti-stokes kayma değeri ise 239 nm değeriyle  $Cu(L^{IV}H)_2$  kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinde, 238 nm değeriyle  $Cu(L^{II}H)_2$  kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinde, 237 nm değeriyle  $Cd(L^{III}H)_2$  kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerindedir.

Bu çalışma ile tamamlanan araştırma projesi ile üç tanesi orijinal olmak üzere dört adet Schiff bazı ligantı ve bu ligantların metal komplekslerinin sentezi sağlanmıştır. Ayrıca sentezlenen yeni tür istemli özellik gösteren komplekslerin polimerleşme özellikleri incelenmiştir. Elde edilen bu sonuçlara göre literatüre yeni tip ligandların ve komplekslerin yanı sıra termal olarak organik polimerlere göre çok daha dayanıklı metal içeren polimerlerin sentezi başarılmıştır. Sonuç olarak bu tür kompleksler,

istemli özellek içeren floresans karakterli epoksi polimerlerinin sentez ve hazırlanmasında monomer olarak kullanılabilirler.

## KAYNAKLAR

- [1] Kaliyappan, T. and Kannan, P., “Co-ordination Polymers”, Progress in Polymer Science. 25: 343-370, 2000.
- [2] Wong, W., “Metal Containing polymers: Facile tuning of photo physics traits and emerging applications in organic electronics and photonics” Coordination Chemistry Reviews, 255: 2469–2502, 2011.
- [3] Ptman C. Organometallic reactions, New York: Plenum Press, 6: 36, 1977.
- [4] Tsuchida, E., Tomono, T. and Honda, K., “Radical polymerization of metal-coordinated monomers with ligands of pyrrole-containing Schiff bases”, Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition., 12(6): 1243-1255, 1974.
- [5] Ervithayasuporn V., Junich , A., Wang, X., Matsushima , T., Murata , H., and Kawakami, Y.,“Synthesis, characterization and OLED application of oligo(p-phenylene ethynylene)s with polyhedral oligomeric sisesquioxanes (POSS) as pendant groups” Tetrahedron, 66: 9348- 9355, 2010.
- [6] Fantacci, S. and Angelis, D. F., “A computational approach to the electronic and optical properties of Ru(II) and Ir(III) polypyridyl complexes : Application to DSC, OLED and NLO, Coordination Chemistry Reviews, Volume 255(21–22): 2704-2726, 2011.
- [7] Barba, V., Santillan, R. And Farfán N., “Dimeric Boranates Deriver From The Reaction Of Schiff Bases And Byronic Acids”. J.Braz.Chem.Soc., 16(3a): 449- 455, 2005.
- [8] Beyer, H., Lehrbuch Der Organischen Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 18: 174-177, 1980.
- [9] Bekaroğlu, Ö. Koordinasyon Kimyası. İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, sayfa 383-386, 1972.
- [10] Uyar, T., Organik Kimya. Palme Yayıncılık, Dokuzuncu Baskı, İstanbul, sayfa 208-274, 1998.
- [11] Patai, S.,‘The Chemistry Of The Carbon-Nitrogen Double Bond, Inter Science Publishers, London, pp.36–54, 1970.

- [12] Dudek G.O And Dudek E.P., “Spectroscopic Studies Of Keto-Enol Equilibrium. IX Nitrogen-15 Substituted Anilines”, Journal Of The American Chemical Society, 88 (11): 2407-2411, 1966.
- [13] Salman S.R., Shawkat S.H., And Al-Obadiah G.M. “Tautomer’s In O-Hydroxyl Schiff Bases :Effect Of Alkyl Group, Canadian Journal Of Spectroscopy, 2 (35): 2527-2531, 1990.
- [14] Yıldız, M.,Kılıç, Z. And Hökelek, T. “Intermolecular Hydrogen Bonding And Tautomerizm In Schiff Bases”. Part I. Structure Of 1,8-Di[N-2-Oxyphenylsalylidene]-3,6-Dioxaoctane, Journal of Molecular Structure, 441: 1-10, 1998
- [15] Gürhan, P. Doktora Tezi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, sayfa 62: 1986.
- [16] Borisova, N., Reshetova, M.D. and Ustynyuk, Y.A., “Metal-Free Methods In synthesis Of Microcytic Schiff Bases”, Chem.Rev., 107(1): 46-79, 2007.
- [17] Cimerman, Z., Miljanic, S. And Antolic, J., “Fluorescence Characteristics Of Schiff Bases Derived From Amino And Amino Alkyl Pyridines”, Spectroscopy Letters. 32: 181-196, 1999.
- [18] Aksu M., “Çinko(II), Kadmiyum(II) Ve Çinko(II) İyonları İle Schiff Bazları Arasında Mono,Di Ve Tri Nükleer Komplekslerin Hazırlanması Ve Analitik Amaçla Kullanılabilirliklerinin Araştırılması”, Doktora Tezi, A.Ü. Kimya Bölümü, Ankara, 2001.
- [19] Purcell, K., Kortz, F., J. C., Inorganic Chemistry Ii, 1: 527-528, 1977.
- [20] Pasini, A., Demartin, F., Piovesana, O., Chiari, B., Cinti A., Crispu, O., J. Chem. Soc. Dalton Trans., 19: 3467-3472, 2000.
- [21] Erk B., Baran Y., “Preparation Of Schiff Base Complexes Of Uranium (Vi), Tin (Iv) And Thorium (Iv) And Determination Of Their Structure By Spectrophotometric Methods” Commun. Fac. Sci.Univ. Ank. Serie B, 33: 27-31, 1986.
- [22] Ahmed M. Donia “ Thermal Stability Of Transition-Metal Complexes”, Thermochemica Acta, 320: 187-199, 1998.
- [23] N. Singh, M. Singh Hundal, G. Hundala, And Martin Martinez-Ripoll “Zinc Templated Synthesis-A Route To Get Metal Ion Free Tripodal Ligands And Lariat Coronands, Containing Schiff Bases”, Tetrahedron, 61: 7796–7806, 2005.

- [24] Bhatt V.D., Ram S.R., "Preparation and Properties Of Dinuclear Schiff Base Complexes From Salicylaldehyde And 2-Aminophenol Complexes Of Cu (II), Co (II) And Ni (II)" *Chemical Sciences Journal*, Vol. CsJ-63: 1-11, 2012.
- [25] Khojasteh R.R., And Bagheri M.H. "Synthesis And Structure Of Chromium Complexes With New Tetradentate Schiff Base N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Type Ligand", *J. Chem. Chem. Eng.*, 6: 259-262, 2012.
- [26] Prakash A., Adhikari D., "Application Of Schiff Bases And Their Metal Complexes-A Review" *International Journal Of Chem Tech Research Coden( Usa): Ijcrng* ISSN: 0974-4290, 3(4): 1891-1896, 2011.
- [27] Iranmanesh H., Behzad M., Bruno G., Rudbari H.A., Nazari H., Mohammadi A., Taheri O., "Cobalt(III) Schiff Base Complexes Derived From Mesostilbenediamine: Synthesis, Characterization, Crystal Structure, Electrochemistry And Antibacterial Studies" *Inorganica Chimica Acta*, 395: 81-88, 2013.
- [28] Nagajothi A., Kiruthika A., Chitra S. And Parameswari K. "Fe(III) Complexes With Schiff Base Ligands : Synthesis, Characterization, Antimicrobial Studies" *Research Journal Of Chemical Sciences*, Vol. 3(2): 35-43, 2013.
- [29] Sabik A.E., Karabörk M., Ceyhan G., Tümer M., And Dıđrak M., "Polydentate Schiff Base Ligands And Their La(III) Complexes: Synthesis, Characterization, Antibacterial, Thermal, And Electrochemical Properties" *International Journal Of Inorganic Chemistry*, Doi:10.1155/2012/791219, Volume 2012, Article Id 791219, pp. 11, 2012.
- [30] Singh U.I., Singha R.K. B., Devib W. R., And Brajakisor C.S., "Schiff Base Complexes Of Copper (II) Ions: Synthesis, Characterization And Antimicrobial Studies" *Journal Of Chemical And Pharmaceutical Research*, 4(2):1130-1135, 2012.
- [31] Kumar, S., Dhar, D.N. and Sexana, P.N., "Application Of Metal Complexes Of Schiff Bases-A-Reviews" *Journal of Scientific & Industrial Research.*, 68: 181-187, 2009.
- [32] Gupta, K.C., Sutar, A.K. and Lim, C.C., "Polymer-Supported Schiff Base Complexes In Oxidation Reactions", *Coordination Chemistry Reviews*, 9: 253,1926-1946, 2009.

- [33] a- Poulami Pattanayak, Jahar Lal Pratihar, Debprasad Patra, Chia-Her Lin, Sobhana Paul, Kausiki Chakraborty, Synthesis, characterization, structure, redox property, antibacterial and catalytic activity of tridentate Schiff base cobalt(III), nickel(II) and palladium(II) complexes, *Polyhedron*, 51: 275–282, 2013.  
b- Kim, W.-S., Choi, Y.-K., Kim, C.-Y., Chjo, K.-H. and Kim, J.-S., “Electrochemical Reduction Of Thionyl Chloride: Catalytic Effects Of Metalomacrocyclic Compounds”, *Journal of Korean Chemistry.*, 37(8): 744–752, 1993.
- [34] Gupta, K.C. and Sutar, A.K., “Catalytic Activities Of Schiff Base Transition Metal Complexes”. *Coordination Chemistry Reviews*; 252(12-14): 1420–1450, 2008.
- [35] Takács, A., Abreu, A. R., Peixoto, A. F., Rereira, M. Ve Kollár, L., “Synthesis Of Ortho-Alkoxy-Aryl Carboxamides Via Palladium-Catalyzed Amino carbonylation” *Synthetic Communications*, 39: 1534–1548, 2009.
- [36] Ando R., Yagyu T., Maeda M., “Characterization of oxovanadium (IV)–Schiff-base complexes and those bound on resin, and their use in sulfide oxidation” *Inorganic Chimica Acta*, 357: 2237–2244, 2004.
- [37] Rafelt S.J., Clark H.J., “Recent advances in the partial oxidation of organic molecules using heterogeneous catalysis” *Catalysis Today*, 57: 33–44, 2000.
- [38] D.C. Sherrington “Polymer-supported metal complex alkene epoxidation catalysts” *Catalysis Today*, 57: 87–104, 2000.
- [39] Barbarini A., Maggi R., Muratori M., Sartori G., Sartorio R., “Enantioselective sulfoxidation catalyzed by polymer-supported chiral Schiff base-VO(acac)<sub>2</sub> complexes” *Tetrahedron: Asymmetry*, 15: 2467–2473, 2004.
- [40] Wen Yang, Han Liu and Da-Ming Du “ Efficient in situ three-component formation of chiral oxazoline-Schiff base copper(II) complexes: towards combinatorial library of chiral catalysts for asymmetric Henry reaction” *Org. Biomol. Chem.*, 8: 2956–2960, 2010.
- [41] Priyarega S., Muthu Tamizh M., Karvembu R., Prabhakaran R., Natarajana K., “Synthesis, Spectroscopic Characterization And Catalytic Oxidation Properties Of Ono/Ons Donor Schiff Base Ruthenium(III) Complexes Containing PPh<sub>3</sub>/AsPh<sub>3</sub>” *J. Chem. Sci.*, 123(3): 319–325, 2011.

- [42] a- Neelakantan, M.A., Esakkiammal, M., V.D., "Synthesis, Characterization And Biocidal Activities Of Some Schiff Base Metal Complexes", *Indian Journal Pharmaceutical Science*, 72(2): 216-222, 2010.  
b- TUNA, M., "Poli Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Polimerleşebilme Özelliklerinin Araştırılması" Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [43] Hariprasath, K., Deepth, B., "Metal Complexes In Drug" Research- A Reviews. *Journal Of Chemical And Pharmaceutical Research*, 2(4): 496-499, 2010.
- [44] Suman Malik, Suparna Ghosh, Bharti Jain, Archana Singh, And Mamta Bhattacharya synthesis, "Characterization, And Biological Evaluation Of Some 3d-Metal Complexes Of Schiff Base Derived From Xipamide Drug" *International Journal Of Inorganic Chemistry Volume 2013*, Article ID 549805, 6 Pages [Http://Dx.Doi.Org/10.1155/2013/549805](http://dx.doi.org/10.1155/2013/549805)
- [45] Gwaram N.S., Hapipah M.A., 1, Hamid K., Mahmood A.A., A. Hamid A., Hadi, Thong K.L., Chai L.C. And Cher L.O., "Antibacterial Evaluation Of Some Schiff Bases Derived From 2-Acetylpyridine And Their Metal Complexes" [Doi:10.3390/ Molecules 17055952](https://doi.org/10.3390/molecules17055952), *Molecules*, 17: 5952-5971, 2012.
- [46] Suresh Patil S., Jadhav S. D., Patil U. P., "Natural Acid Catalyzed Synthesis of Schiff Base under Solvent-free Condition: As a Green Approach" *Arch. Appl. Sci. Res.*, 4 (2): 1074-1078, 2012.
- [47] Clercq, B.D. and Verfoort, F., "Radical Reactions Catalyzed By Homo Bimetallic Ruthenium (Ii) Complexes Bearing Schiff Base Ligands: Atom Transfer Radical Addition And Controlled Polymerization", *Tetrahedron Letters*, 43: 4687-4690, 2002.
- [48] Julie M. Stanley, Bradley J. Holliday, "Luminescent lanthanide-containing metallo-polymers" *Coordination Chemistry Reviews*, 256: 1520-1530, 2012.
- [49] Küçükumlu, A., "Bazı Oksim and Schiff Bazları İle Metal Komplekslerinin İncelenmesi" Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [50] Papić, S., Koprivanac, N., Grabarić, Z. and Parac-Osterman, D., "Metal Complex Dyes Of Nickel With Schiff Bases", *Dyes Pigment*, 25: 299-240, 1994.
- [51] Pravin. S. Patel "Studies on synthesis and Dyeing Performance of disperse azo dyes based on Schiff base of ninhydrin and 3-amino phenol" *Arch. Appl. Sci. Res.*, 4 (2): 846-851, 2012.



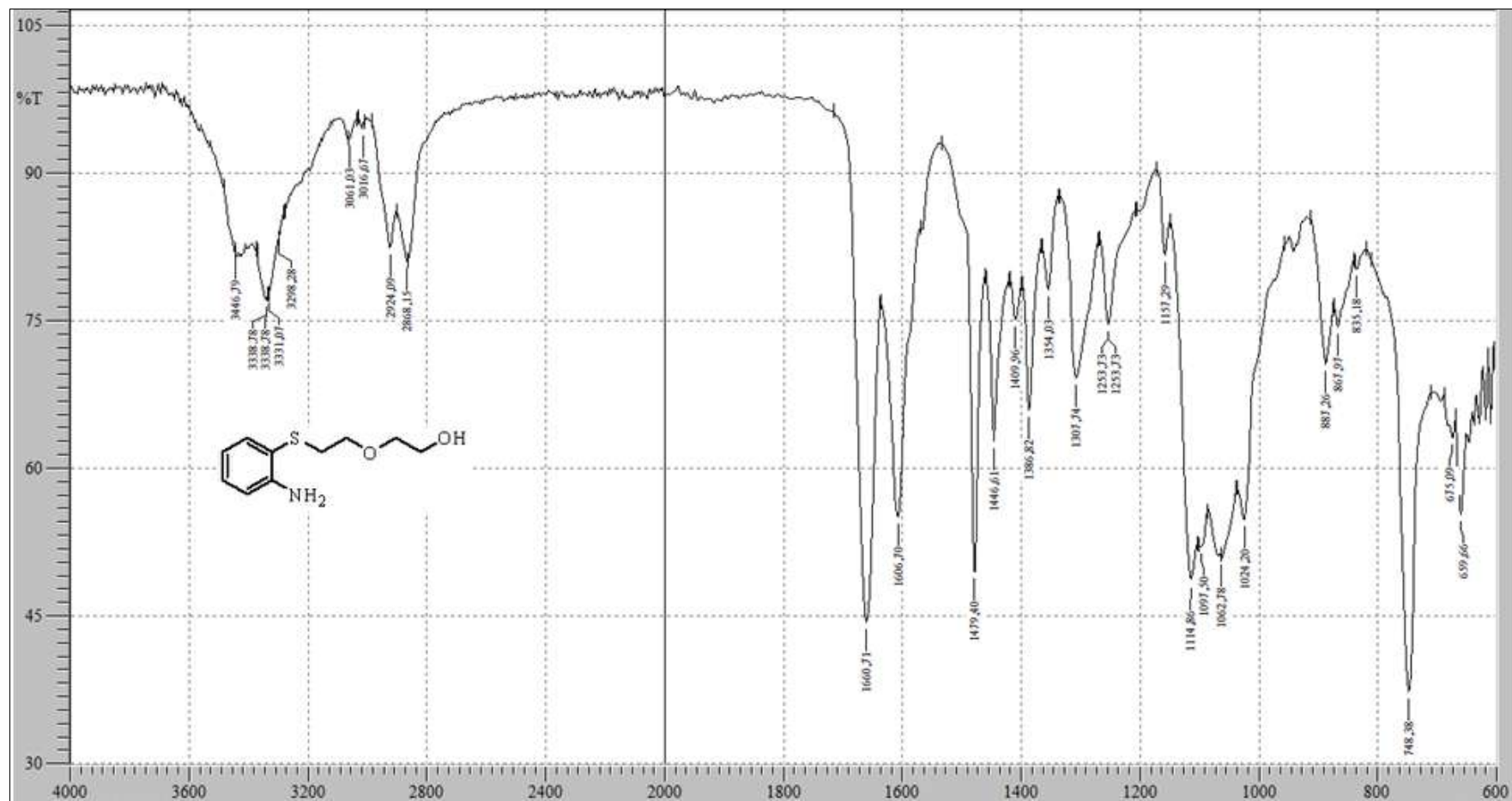
- [52] Karaer H., "Synthesis and Spectral Characterisation of Novel Azo-Azomethine Dyes" *Turk J Chem*, 23: 67- 71, 1999.
- [53] Anitha C., Sheela C. D., Tharmaraj P., and Shanmugakala R., "Studies on Synthesis and Spectral Characterization of Some Transition Metal Complexes of Azo-Azomethine Derivative of Diaminomaleonitrile" <http://dx.doi.org/10.1155/2013/436275>, *International Journal of Inorganic Chemistry*, Article ID 436275, pp.10, Volume 2013.
- [54] Ibrahim, M.N. And Sharif, S.E.A., "Synthesis, Characterization And Use Of Schiff Bases As Flour Metric Analytical Reagents". *E-Journal Of Chemistry*, 4(4): 531-535, 2007.
- [55] Bella, S.D., "Second-Order Nonlinear Optical Properties Of Transition Metal Complexes", *Chemical Society Reviews*, 30: 55-366, 2013.
- [56] Noureen A., Saleem S., Tabinda F., Humaira M.S., Bushra M., "Synthesis, characterization, biological evaluation and QSAR of some Schiff base esters: Promising new antitumor, antioxidant and antiinflammatory Agents" *Pak. J. Pharm. Sci.*, 26(1): 113-124, 2013.
- [57] K. L. P. Sheeja Lovely and M. Christudhas, "Synthesis, characterization and biological activities of Schiff base complexes of Cu(II), Ni(II), and Co(II) with 4-pyridine carboxaldehyde and 3-aminopyridine" *J. Chem. Pharm. Res.*, 2013, 5(2):184-191, 2013.
- [58] Hossein Noeimi and Mahsen Moradian, "Efficient Synthesis and Characterization of Some Novel Schiff Bases and Their Complexes of Nickel(II) and Copper (II)" *Journal of Chemistry* article ID701826 pp.8, 2013.
- [59] Ina Bolz, Claudia May, and Stefan Spange, "Novel Schiff bases derived from 5-aminobarbituric acid: synthesis and solid state structure" *Issue in Honor of Prof. Ernst Anders ARKIVOC*, (iii) 60-67, 2007
- [60] Chan, W.K., "Metal containing polymers with heterocyclic rigid main chains" *Coordination Chemistry Reviews*, 251: 2104-2118, 2007.
- [61] <http://host.nigde.edu.tr/sahmetlioglu/research%20areas/Metallopolymers.pdf> "Introduction to Metal Containing Conducting Polymers: Metallopolymers" Erişim Tarihi: 05.01.2014.
- [62] Newkome, G. R. Shreiner, C. D., "Poly(amido amine), polypropylen imine, and related dendrimers and dendrons possessing different 1 -2 branching motifs: An over view of the divergent procedures", *Polymer*, 49: 1-173, 2008.
- [63] Pfeiffer P., Hesse T., Pfintzner H., Scholl W., Thielert H., *Änere Komplexalze der Adlimin and Azoreihe*, 149: 217-269, 2012.

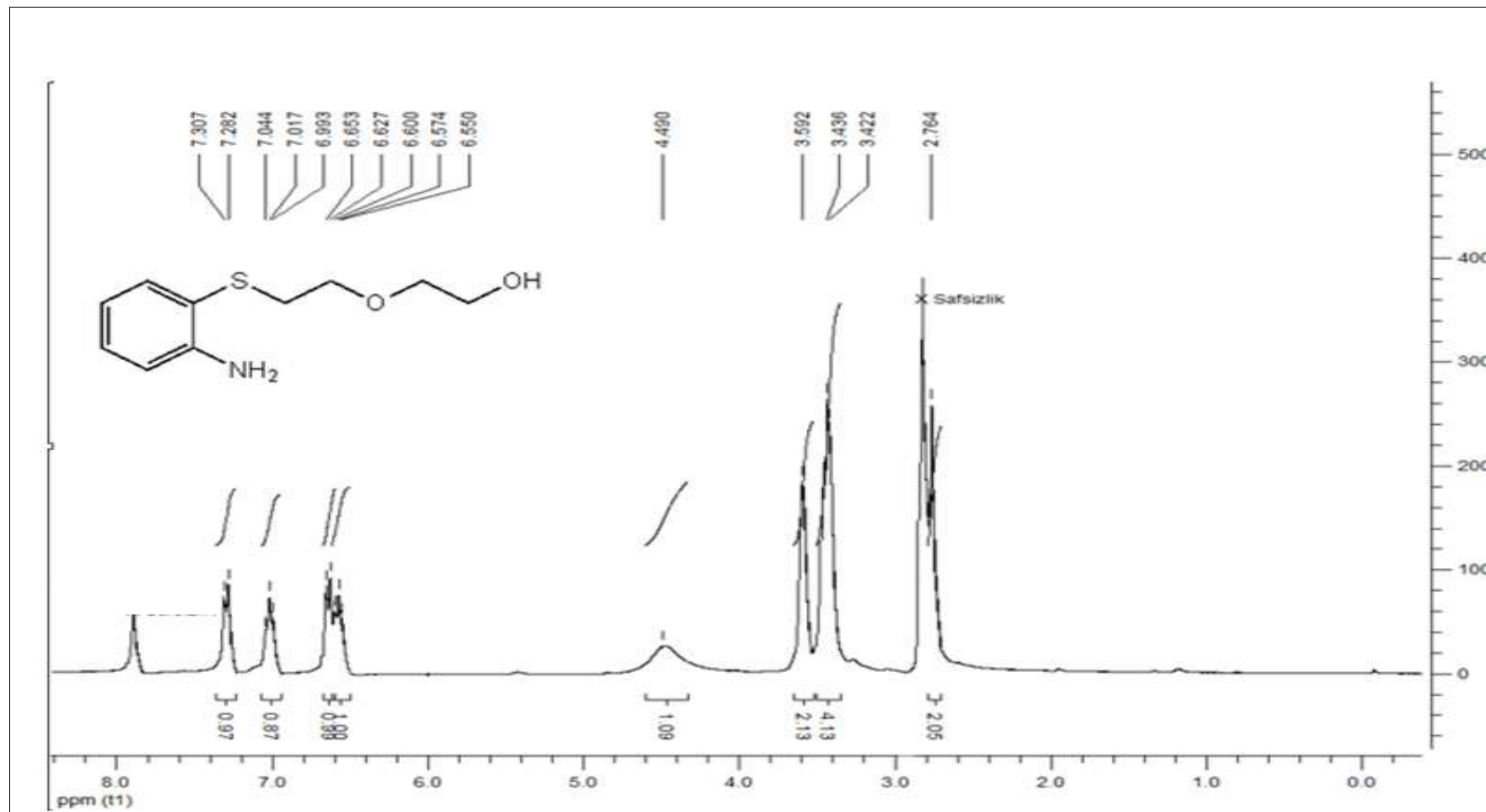
- [64] M.Y. Khuhawar, M.A. Mughal, A.H. Channar “Synthesis and characterization of some new Schiff base polymers” *European Polymer Journal* 40 (2004): 805–809, 2004.
- [65] Megan E.A. Fegley, Sherrylene S. Pinnock, Catherine N. Malele, Wayne E. Jones Jr., “Metal-containing conjugated polymers as fluorescent chemosensors in the detection of toxicants” *Inorganica Chimica Acta* 381: 78–84, 2012.
- [66] a-Tembe, G.L., Ganeshpure, P.A. and Satish, S. “Oxidation of alkanes by tert-butyl hydroperoxide catalyzed by polynuclear manganese Schiff base complexes” *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 121: 17-23,1997.  
b-Whittell, R. G., and Manners , I., “Metallopolymer: New Multifunctional Materials” *Adv. Mater*, 19: 3439-3468, 2007.
- [67] Costmagna, J., Vargas, J., Latorre, A., and Mena, G., *Coordination Chemistry Reviews*, 119: 67-88, 1992.
- [68] Gurnule, W., B., Paliwal, L., J., and Kharat, R. B., “Synthesis and characterization and coordination polymer of 1,2-bis-(4-Thio-1,3,5-hexahydrp-1- triazinyl) ethane”, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal Organic Chemistry*, 33(5): 775-800, 2003.
- [69] Kingsborough R. P. And Swager, T.M., “Polythiophene Hybrids of Transition-Metal Bis(salicylideneimine)s: Correlation between Structure and Electronic Properties”, *Journal of American Chemical Society*, 121(38): 8825-8834, 1999.
- [70] Boghaei, D.M. ve Mohebi, S. Non-symmetrical tetradentate vanadyl Schiff base complexes derived from 1,2-phenylene diamine and 1,3-naphthalene diamine as catalysts for the oxidation of cyclohexene, *Tetrahedron*, 58(26): 5357-5366, 2002.
- [71] Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N. And Simionescu, C.I., “Synthesis And Characterization Of Some Aliphatic–Aromatic Poly (Schiff Base)s” *European Polymer Journal*, 37(11): 2213-2216, 2001.
- [72] a-Scamporrino, E., Bazzano, S., Vitalini D. And Mineo, P., “Insertion Of Copper (II)/Schiff-Base Complexes With Nlo Properties Into Commercial Polycarbonates By Thermal Processes” *Macromolecular Rapid Communications*, 24(3): 236-241, 2003.  
b-Dhal, P.K., De, B.B. And Sivaram, S. “Polymeric Metal Complex Catalyzed Enantio Selective Epoxidation Of Olefins” *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 177(1): 71-87, 2001.  
c-Sukwattanasinitt, M., Nantalaksakul, A., Potisatityuenyong, A., Tuntulani, T., Chailapakul, O. And Praphairakait, N., Anelectrochemical Sensor From A Soluble “Polymeric Ni–Salen Complex” *Chemistry Of Materials*, 15(23): 4337-4339, 2003.

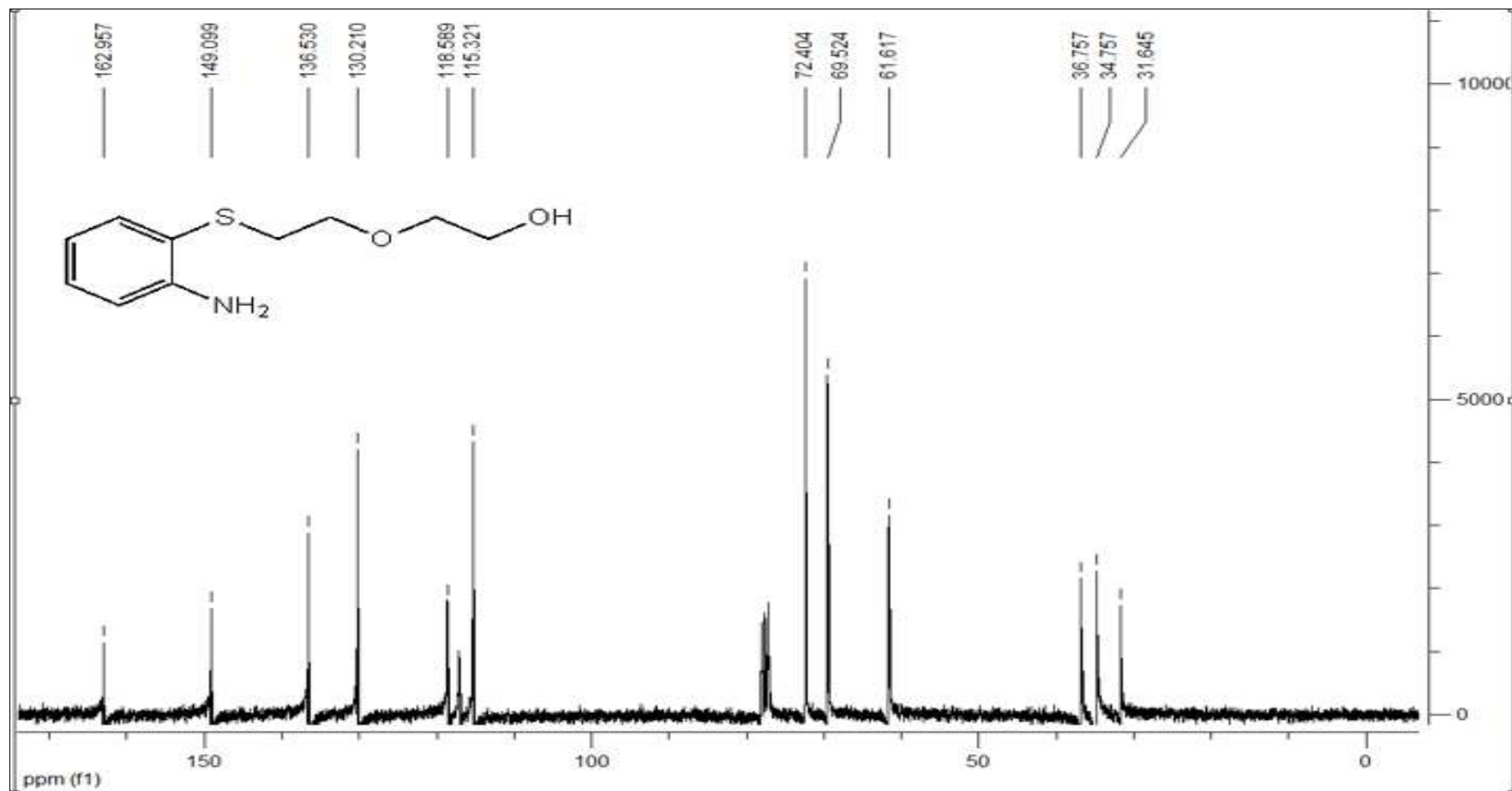
- [73] Nielsen, M., Thosen, A.H., Jensen, T.R., Kakobsen, H.J., Skibsted, J. And Gothelf, K.V., "Formation And Structure Of Conjugated Salen-Cross-Linked Polymers And Their Application In Asymmetric Heterogeneous Catalysis" *European Journal Of Organic Chemistry*, 29: 342-347, 2005.
- [74] Bialek M. and Czaja, K. "Dichloro vanadium (IV) Complexes With Salen-Type Ligands For Ethylene Polymerization" *Journal Of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 46(20): 6940-6949, 2008.
- [75] Shao-Jie Li, Yun-Qian Zhang, Qian-Jun Zhang "Structure and magnetic properties of A Cu(II) coordination polymer supported by a tetrapodal Schiff base ligand" *Inorganic Chem. Communications*, 40: 172-175, 2014.
- [76] Lui, J., Li Y.-Q. And Zheng, W.-J. "Synthesis Of Immobilized Nano Palladium On Polymer-Supported Schiff Base, And Study Of Its Catalytic Activity In The Suzuki–Miyaura Reaction" *Chemical Monthly*, 140(12): 1425-1429, 2009.
- [77] Archer, R.D., *Inorganic And Organometallic Polymers*, Wiley-Vch, Pp.1-33, 2001.
- [78] Alexander, S., Udayakumar, V. And Gayathri, V., "Hydrogenation Of Olefins By Polymer-Bound Palladium (II) Schiff Base Catalyst" *Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 314(1-2): 21-27, 2009.
- [79] Jay F. Larrow and Eric N. Jacobsen, "(R,R)-N,N'-Bis(3,5-di-tert-butyl salicylidene)-1,2-cyclohexanediamino Manganese(III)chloride, A Highly Enantioselective Epoxidation Catalyst" *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 10: 96 2004; DOI:10.15227/orgsyn.075.0001; vol. 75: 1, 1998.
- [80] Yixin Zhao, John R. Swierk, Jackson D. Megiatto Jr, Benjamin Sherman, W. Justin Youngblood, Dongdong Qin, Deanna M. Lentz, Ana L. Moore, Thomas A. Moore, Devens Gust and Thomas E. Mallouk, "Improving the efficiency of water splitting in dye-sensitized solar cells by using a biomimetic electron transfer mediator" *PNAS* (Zhao et al. 10.1073/pnas.1118339109. Supporting Information), 109(39): 15612–15616, 2012.

## EKLER

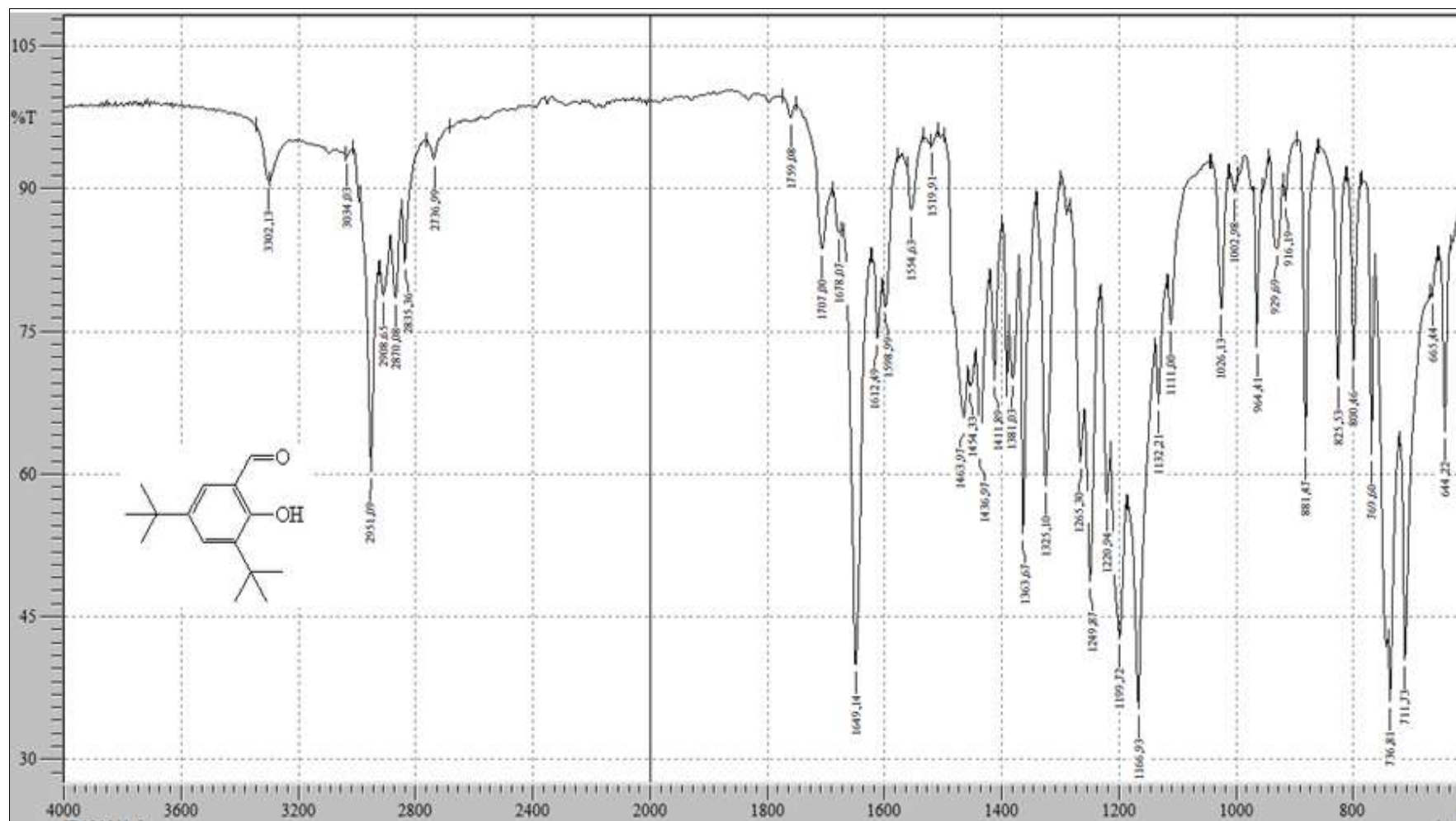
EK 1: 2-(2-((2-aminofenil)tiyo))etoksi)etanol FT-IR spektrumu

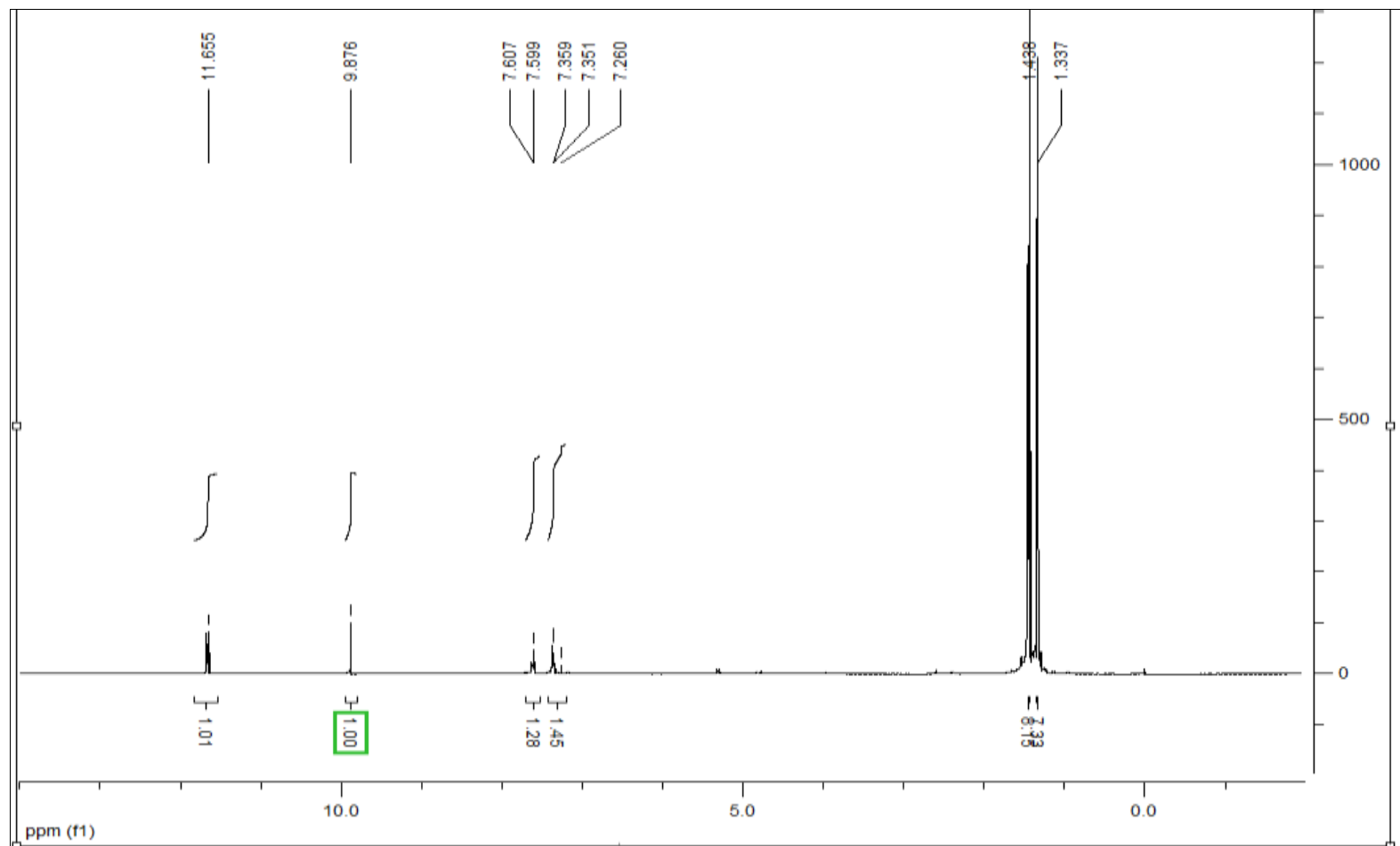


EK 2: 2-(2-((2-aminofenil)tiyo))etoksi)etanolün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

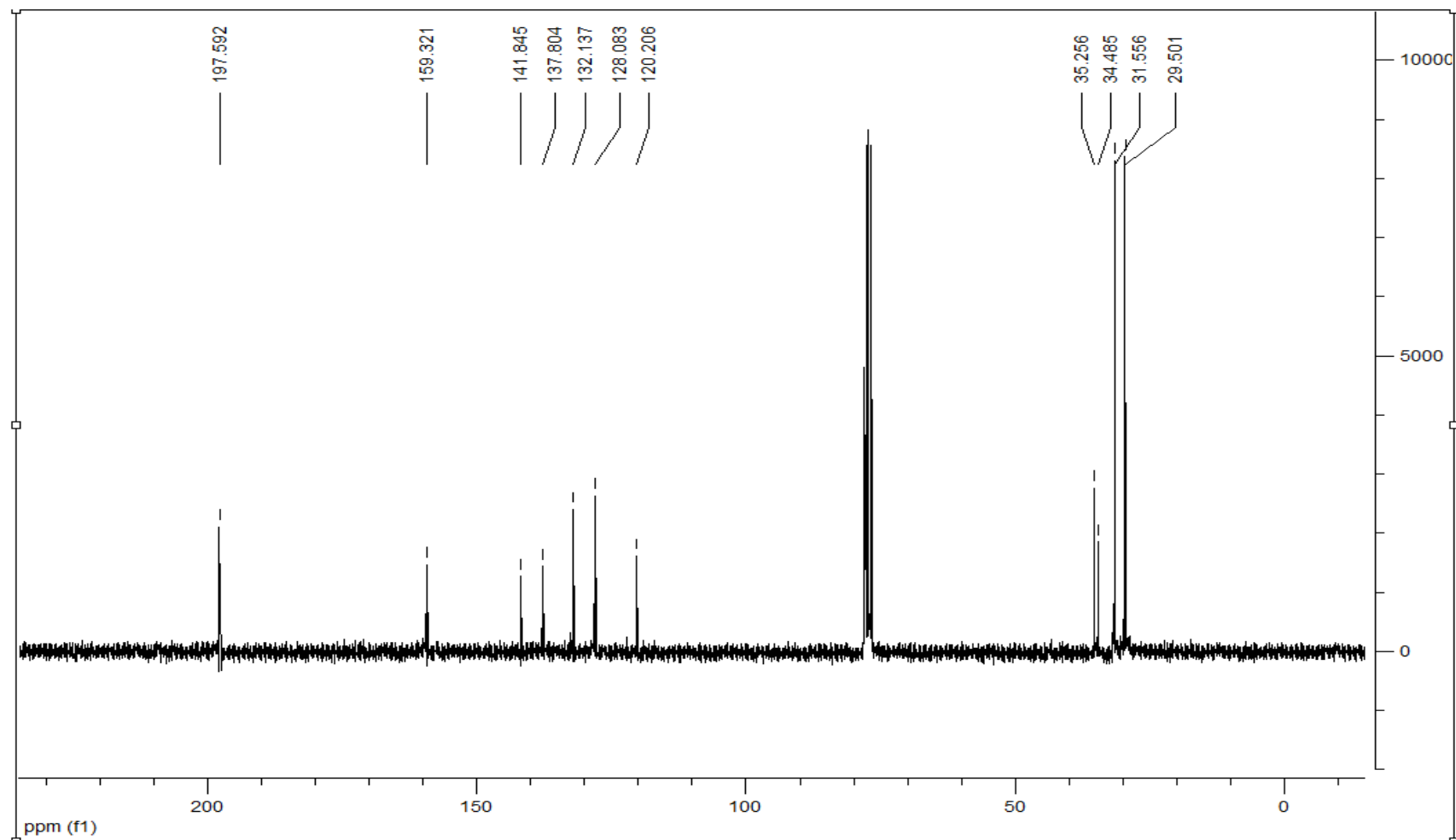
EK 3: 2-(2-((2-aminofenil)tiyo))etoksi)etanolün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

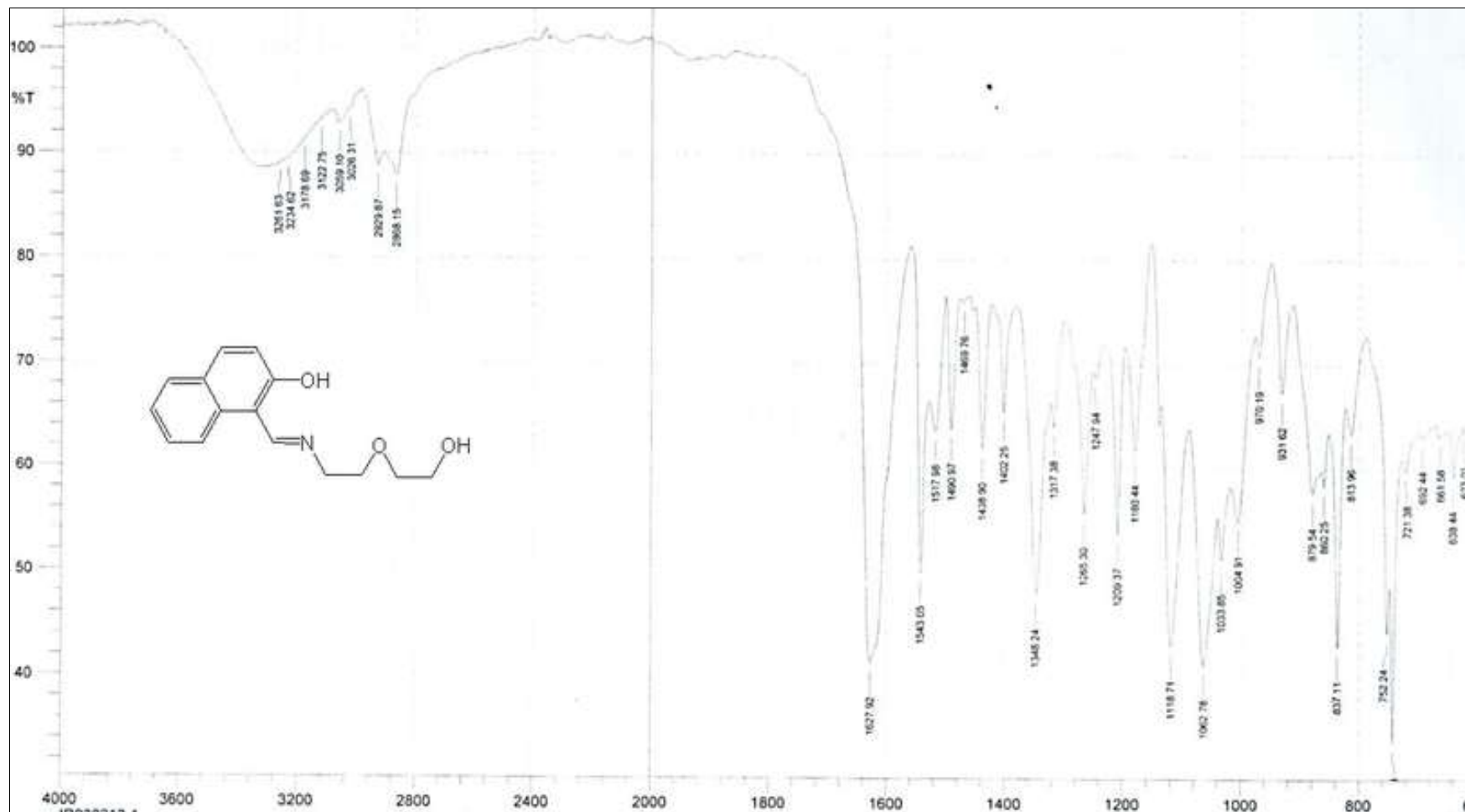
EK 4: 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehit FT-IR spektrumu

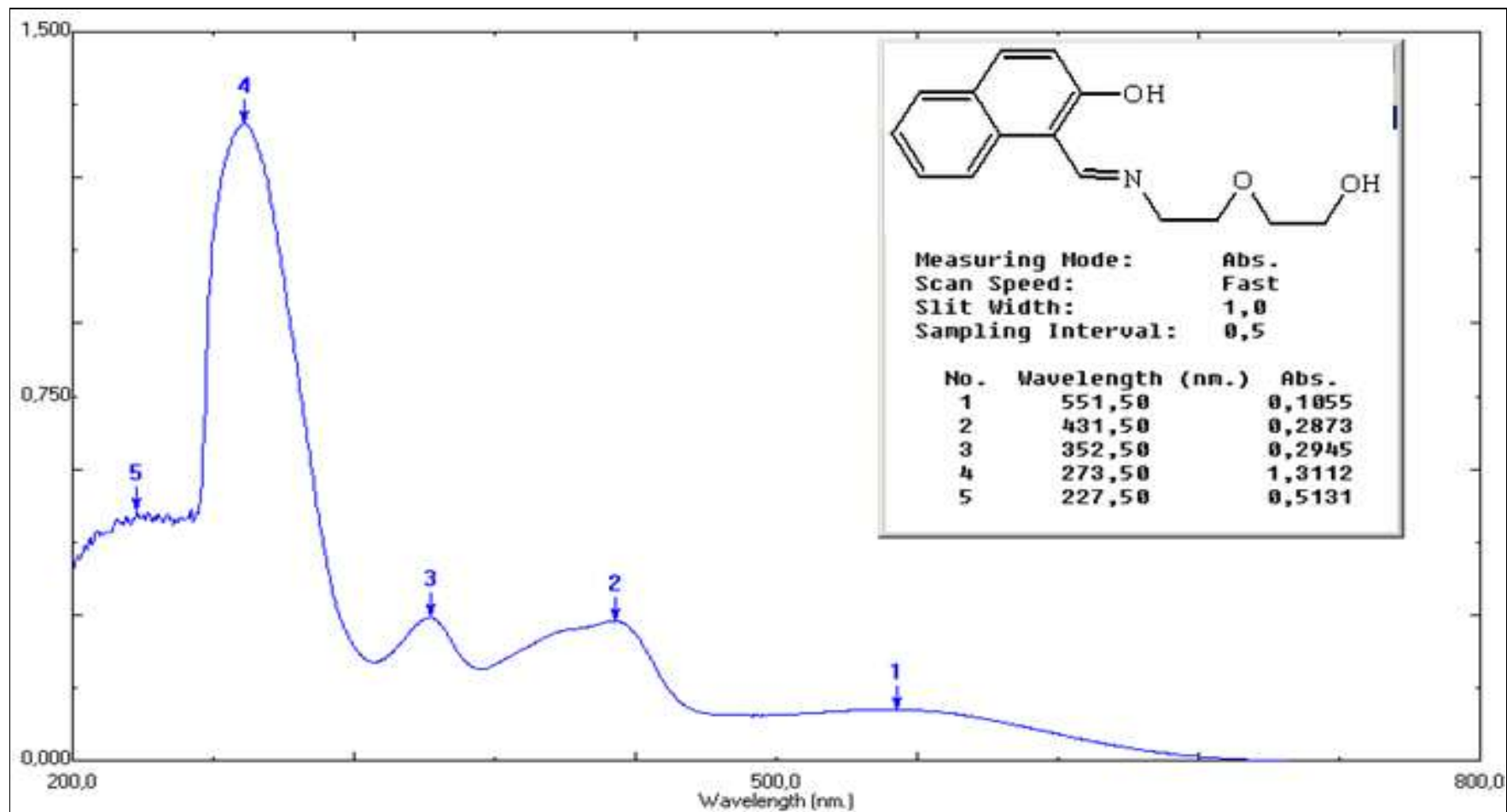


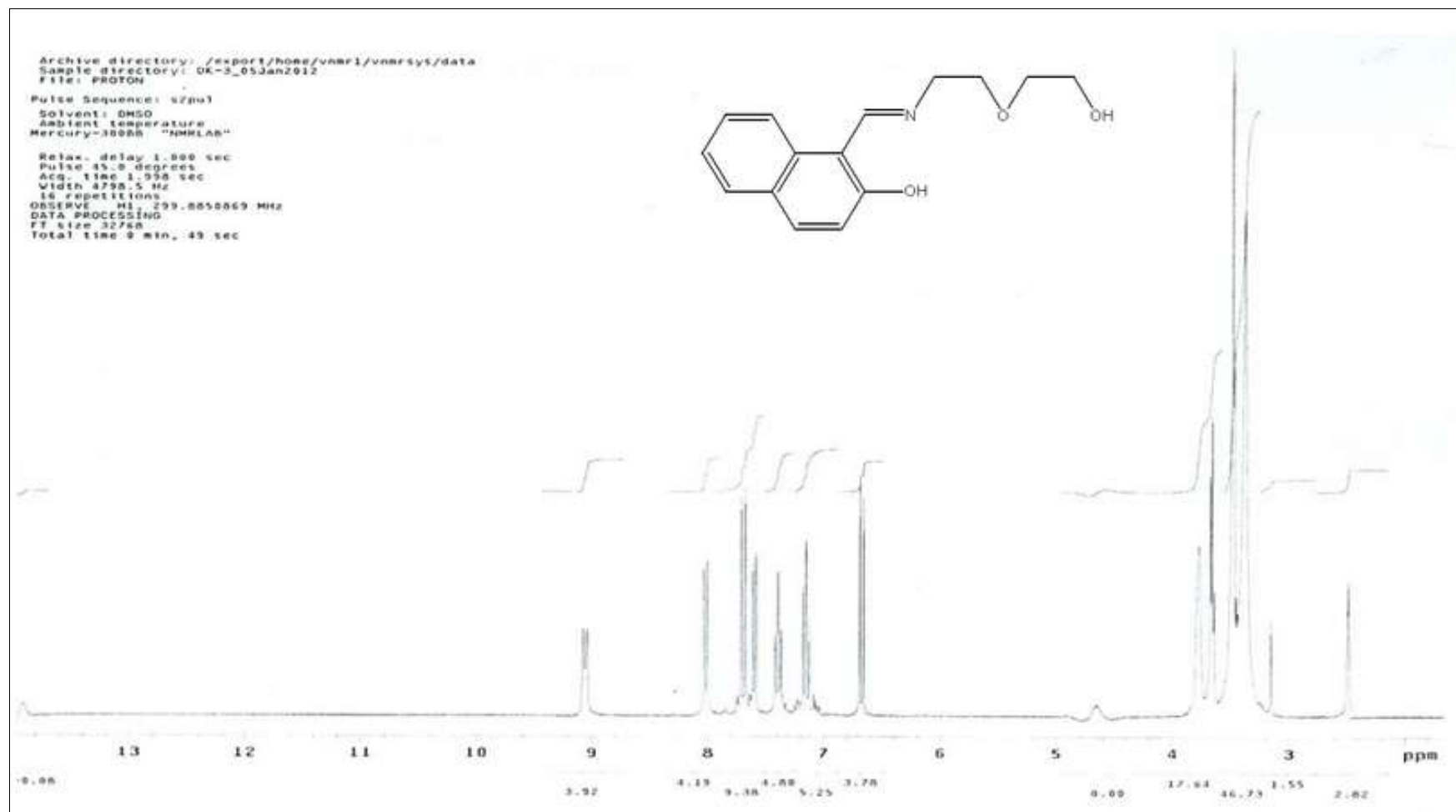
EK 5: 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehitin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

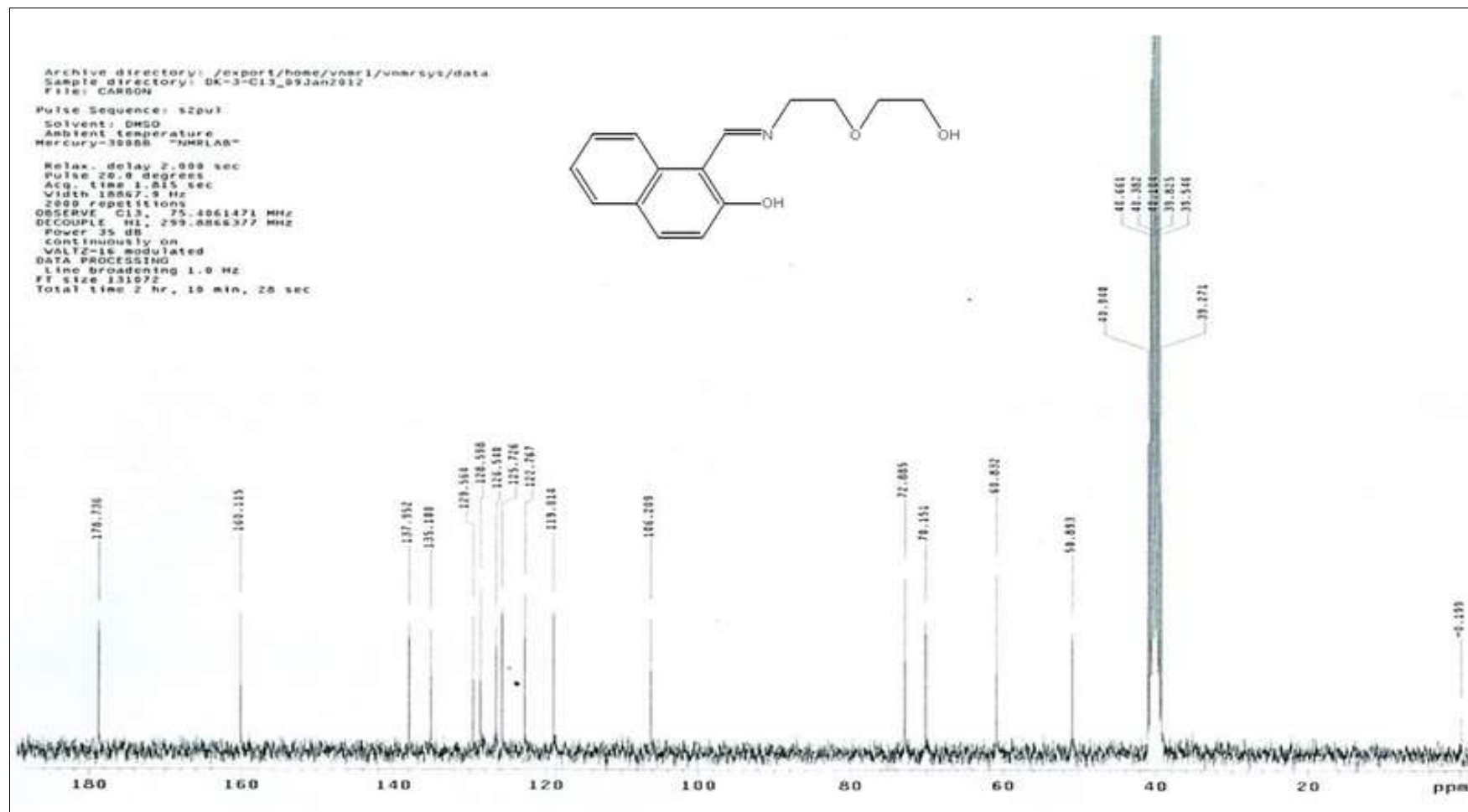


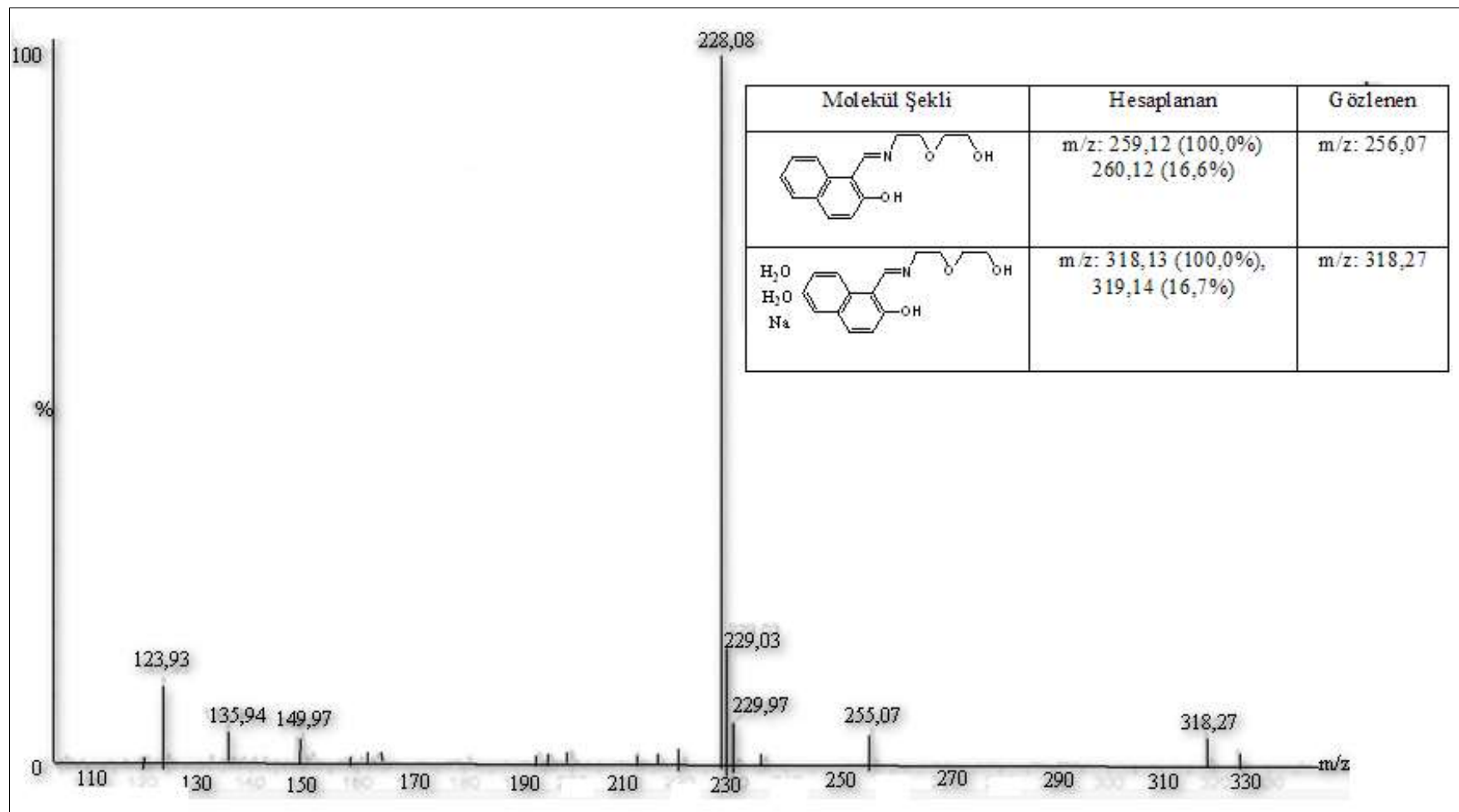
EK 6: 3,5-di-tert-butil-2-hidroksibenzaldehitin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

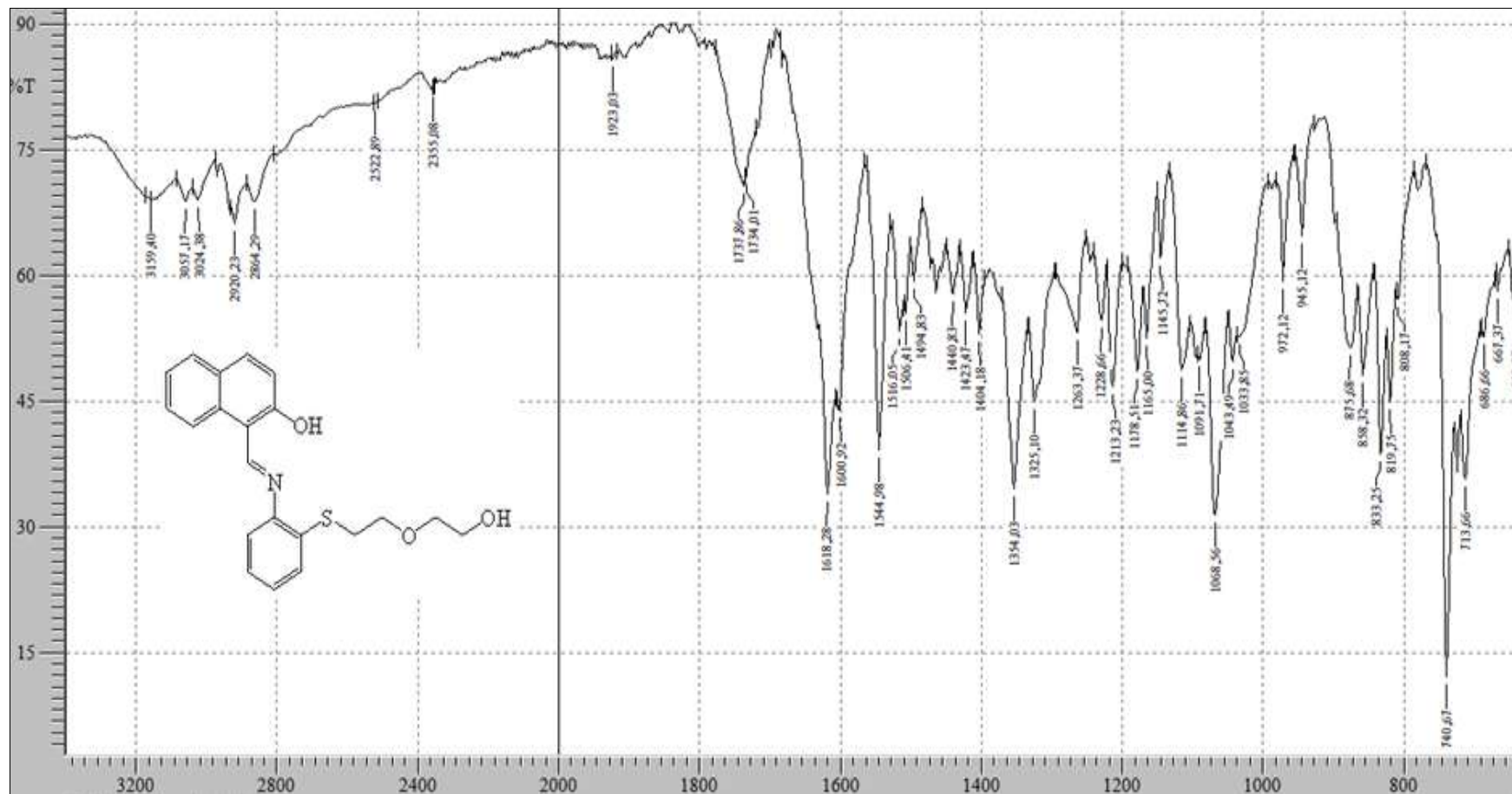
EK 7: L<sup>I</sup>H<sub>2</sub> ligantının FT-IR spektrumu

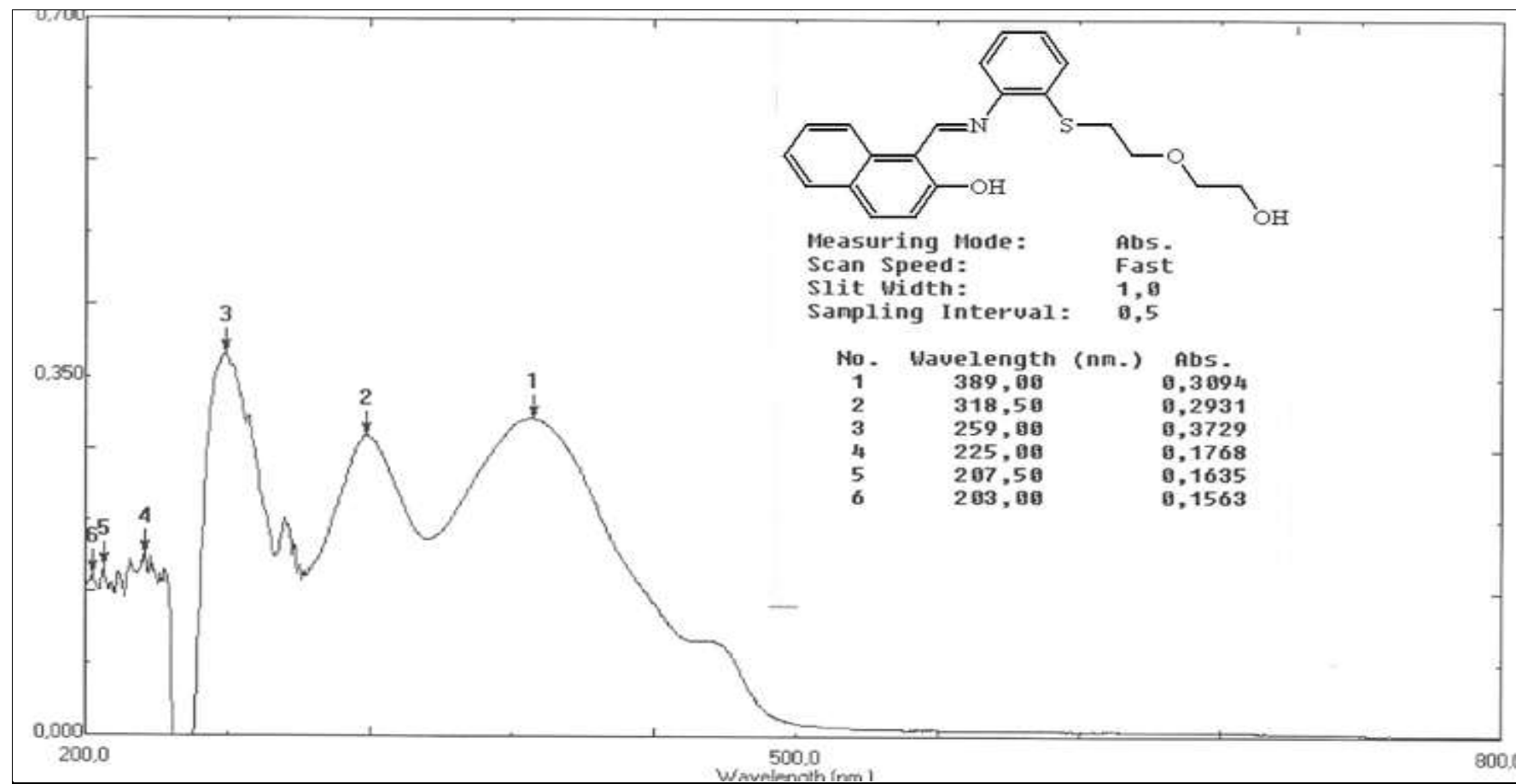
EK 8: L<sup>I</sup>H<sub>2</sub> ligantının UV-vis spektrumu (10<sup>-5</sup> M in THF)

EK 9: L<sup>1</sup>H<sub>2</sub> ligantını <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

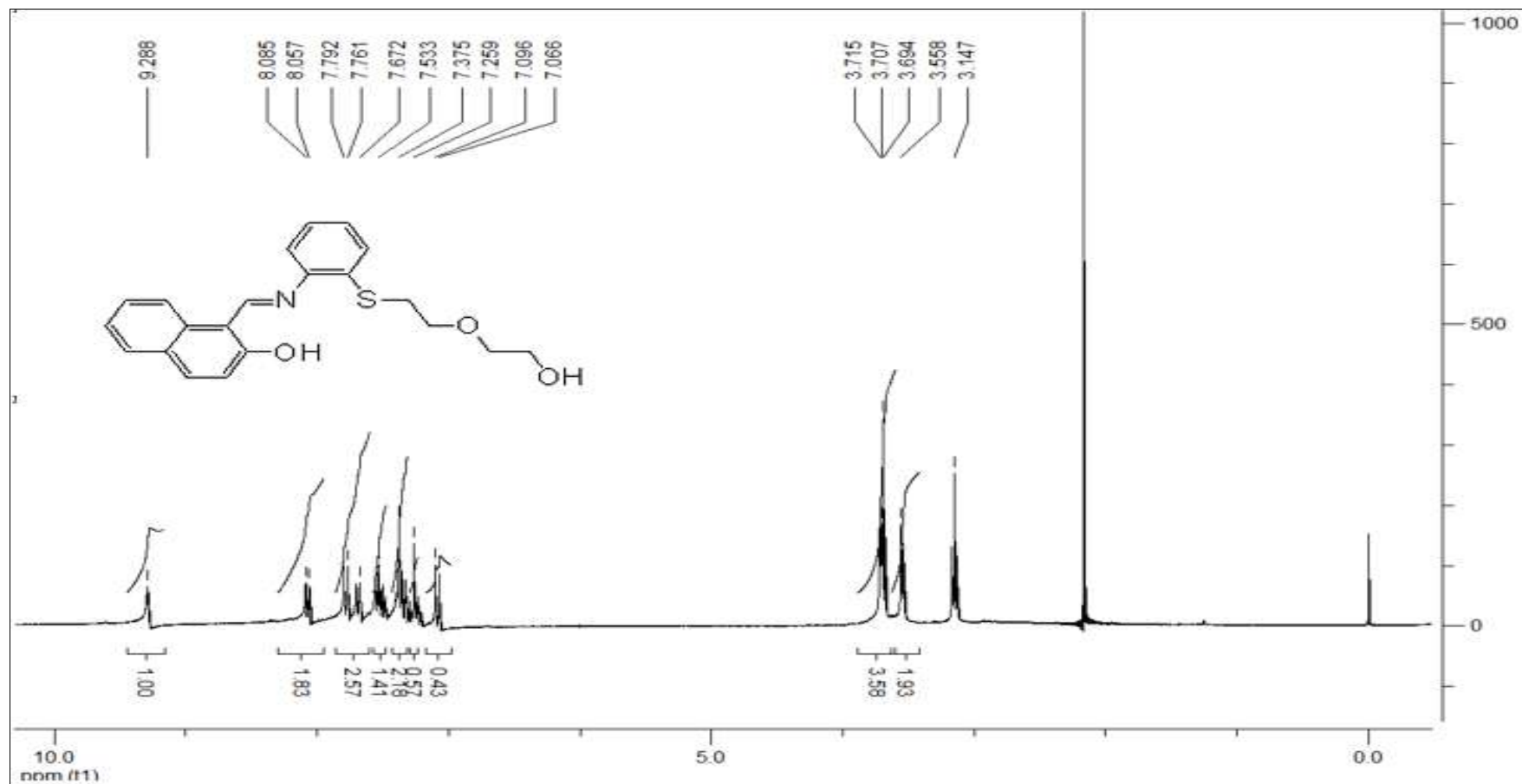
EK 10: L<sup>I</sup>H<sub>2</sub> ligantının <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

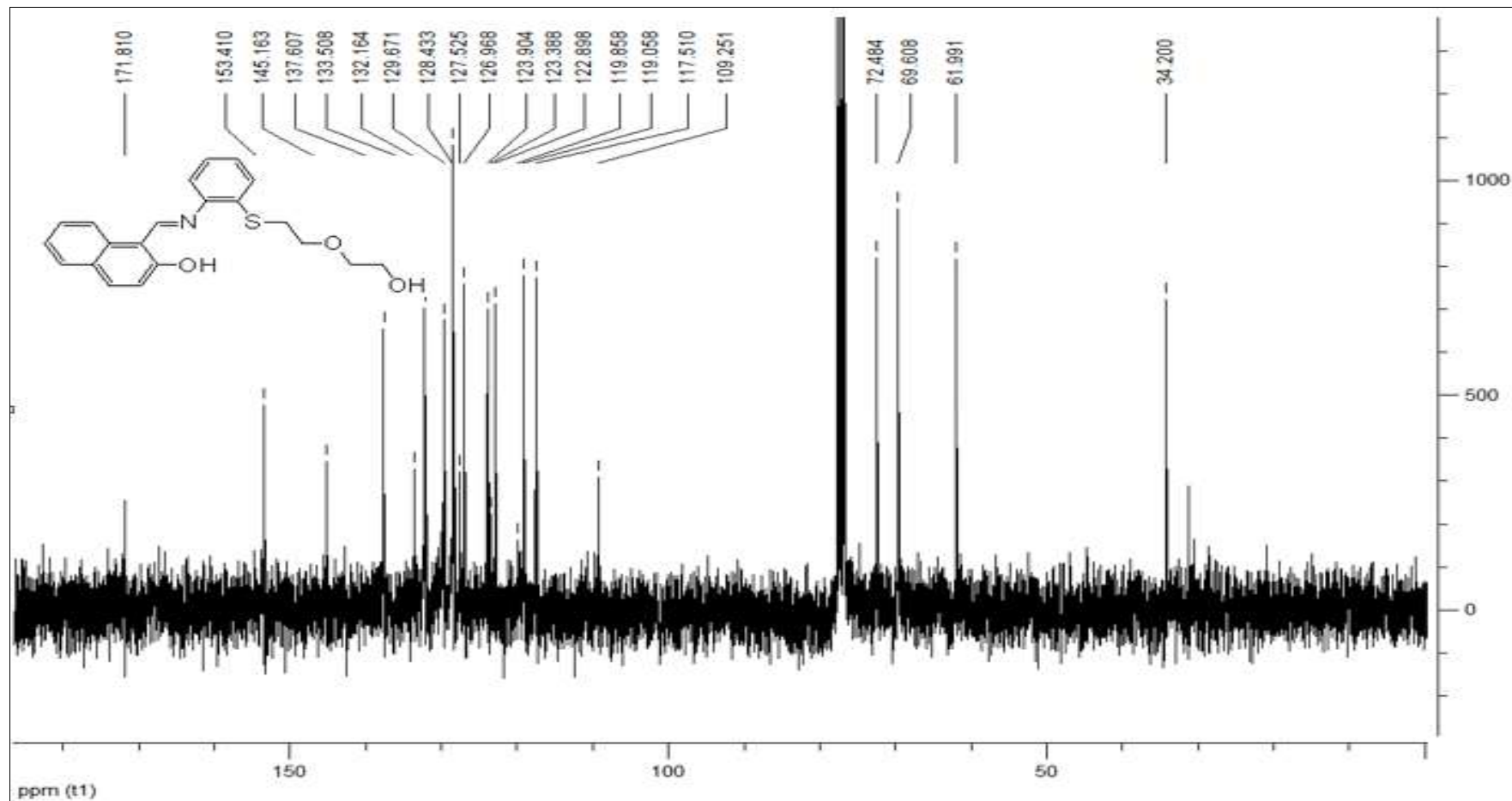
EK 11: L<sup>1</sup>H<sub>2</sub> ligantının MASS spektrumu

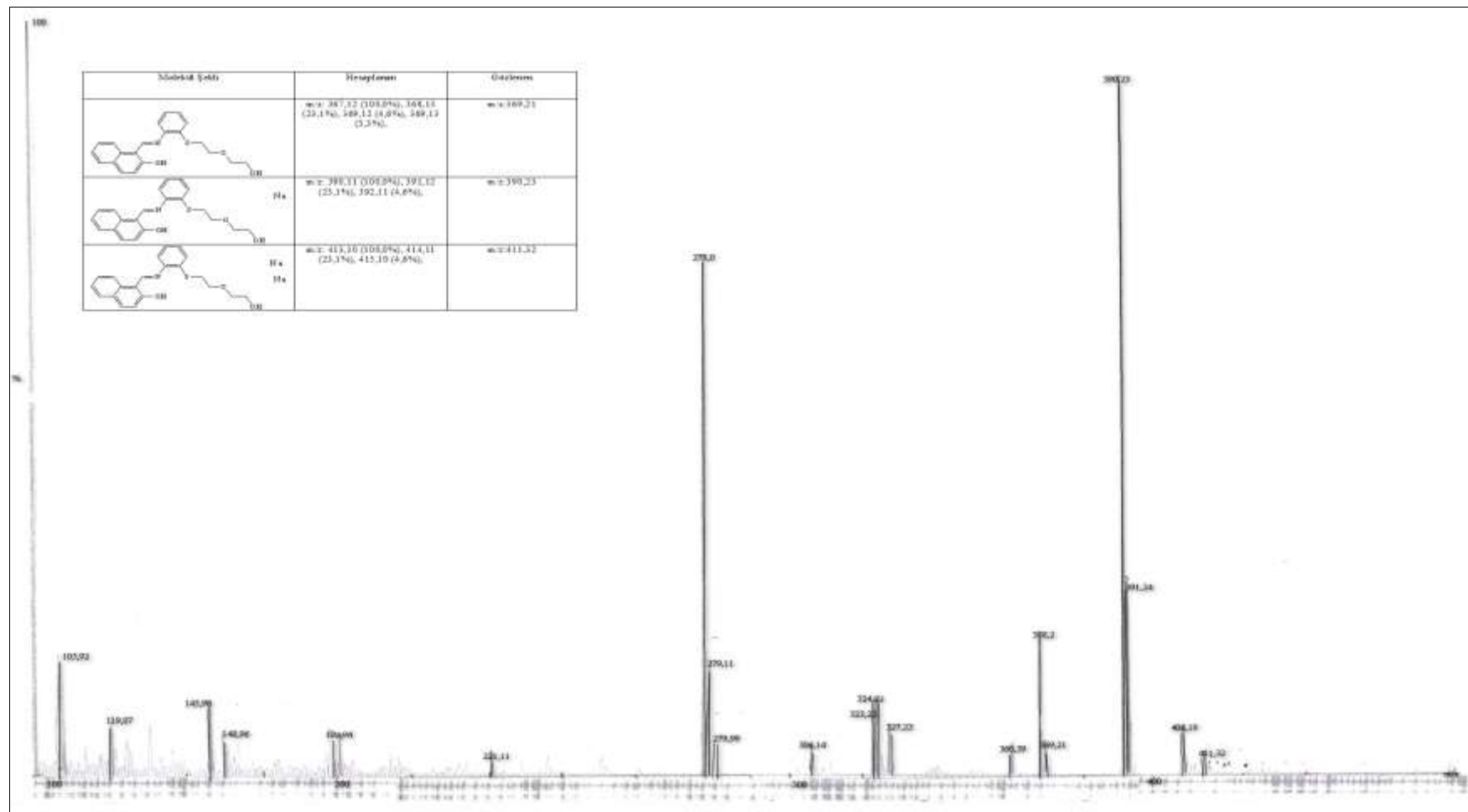
EK 12: L<sup>II</sup>H<sub>2</sub> ligantının FT-IR spektrumu

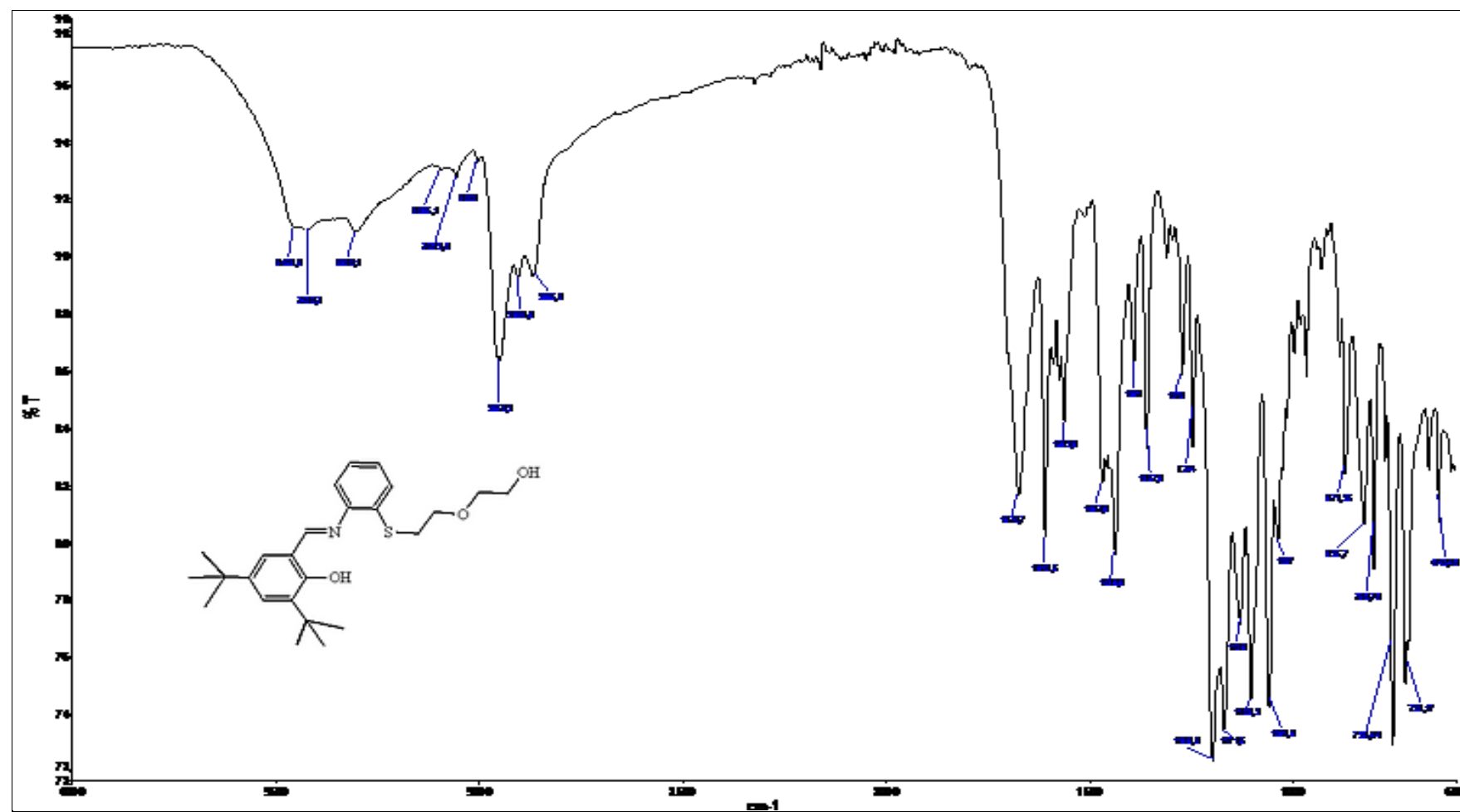
EK 13: L<sup>II</sup>H<sub>2</sub> ligantının UV-vis spektrumu (10<sup>-5</sup>M in THF)

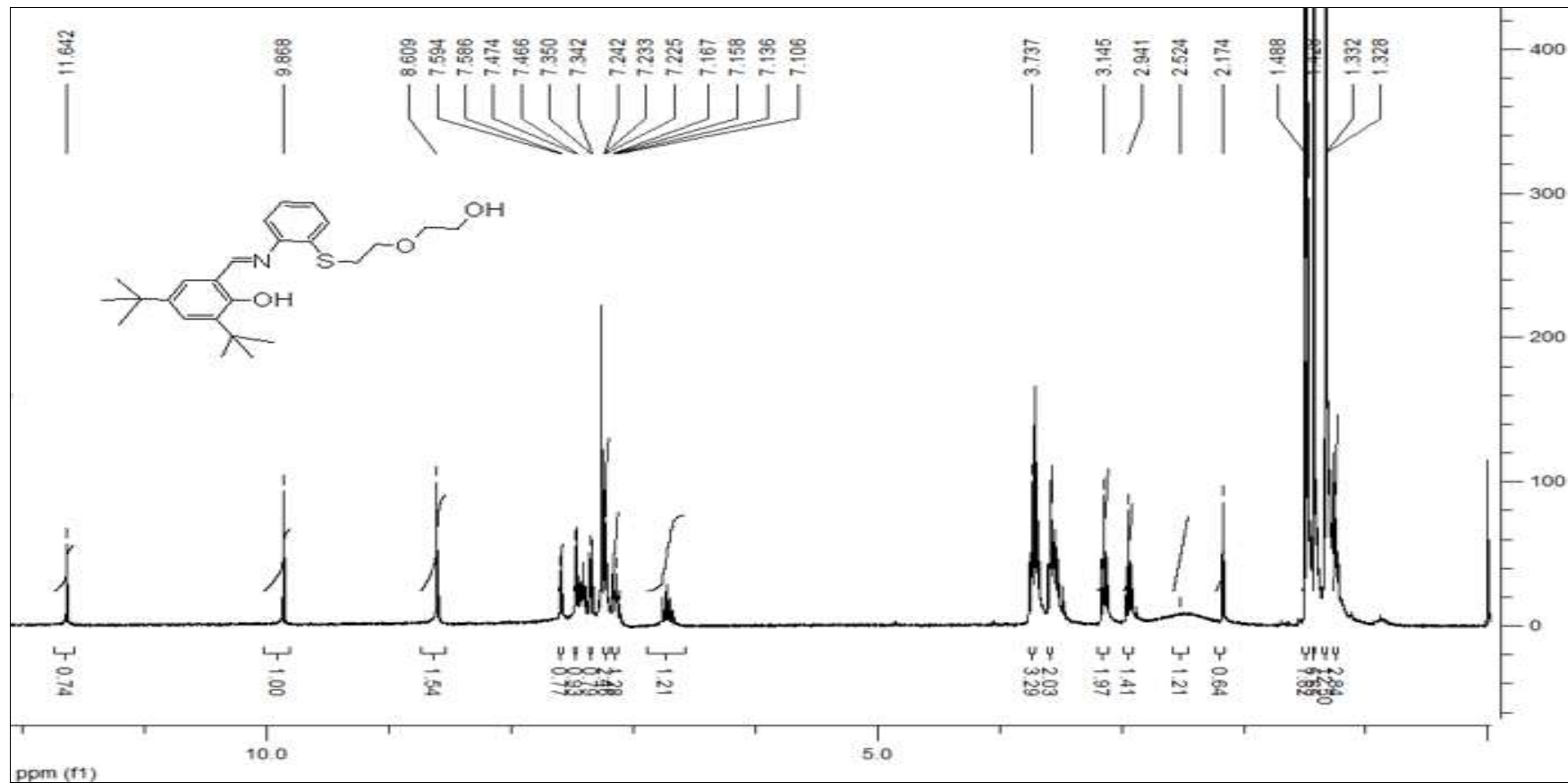


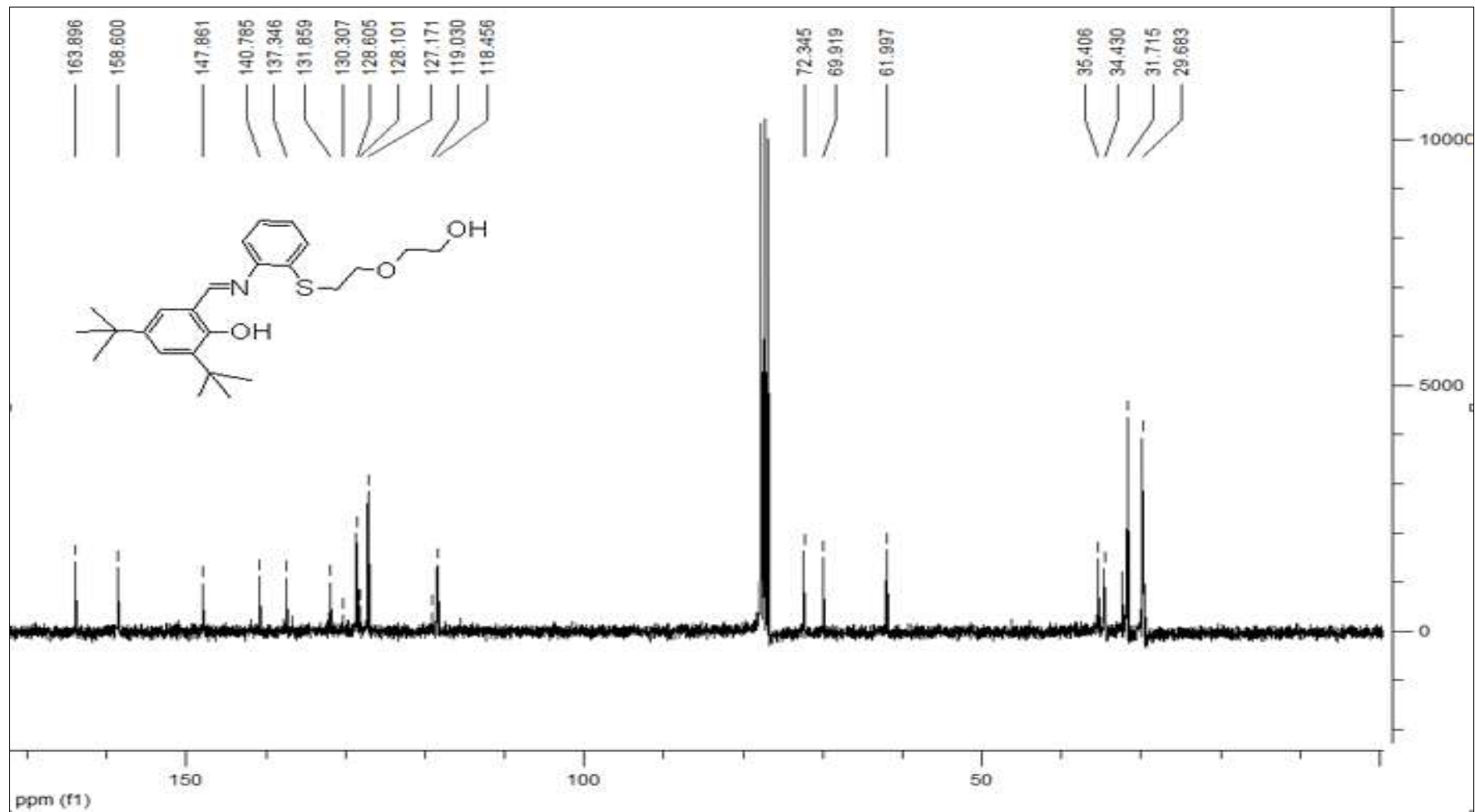
EK 14: L<sup>II</sup>H<sub>2</sub> ligantının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

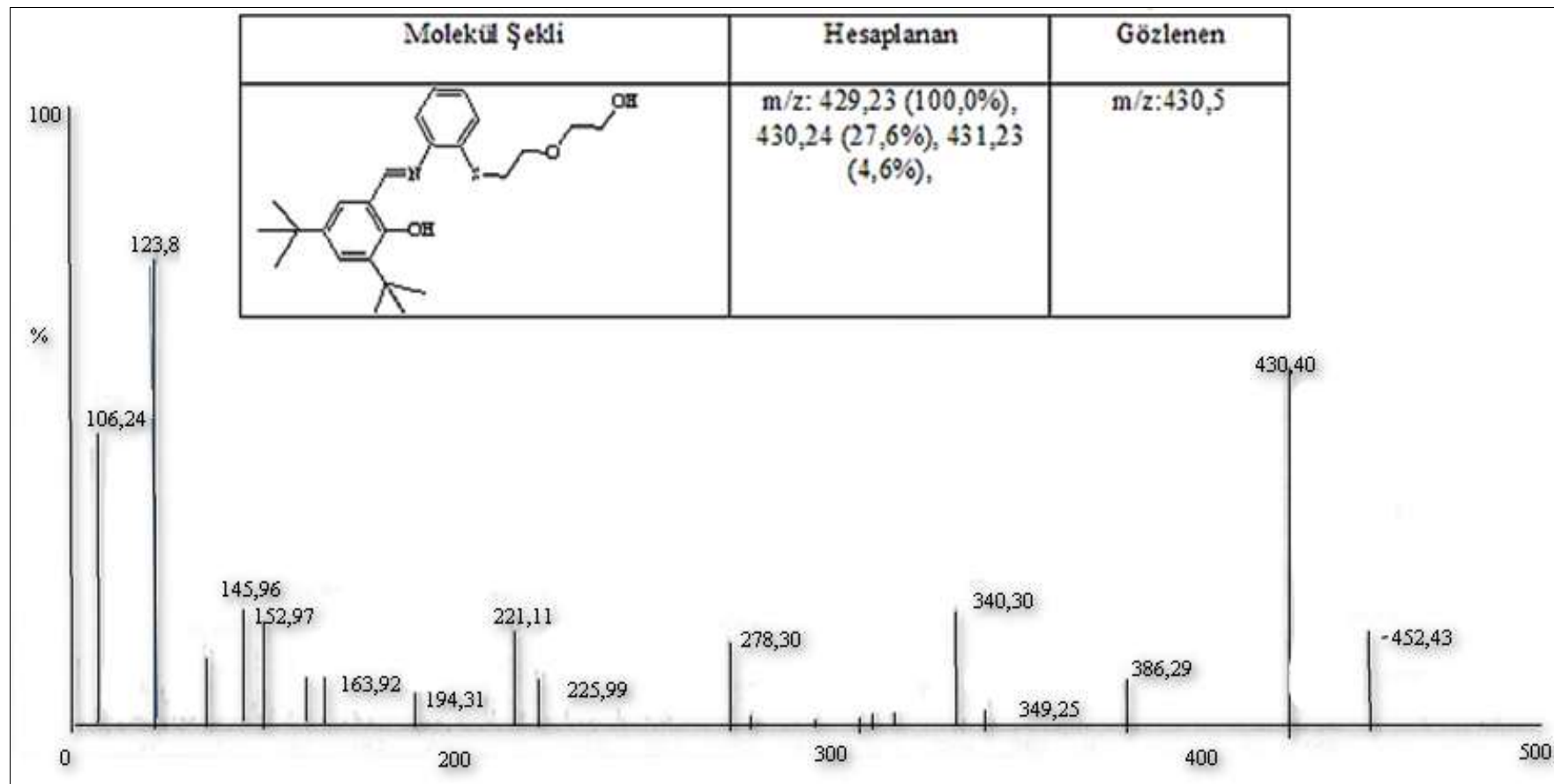
EK 15: L<sup>II</sup>H<sub>2</sub> ligantının <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

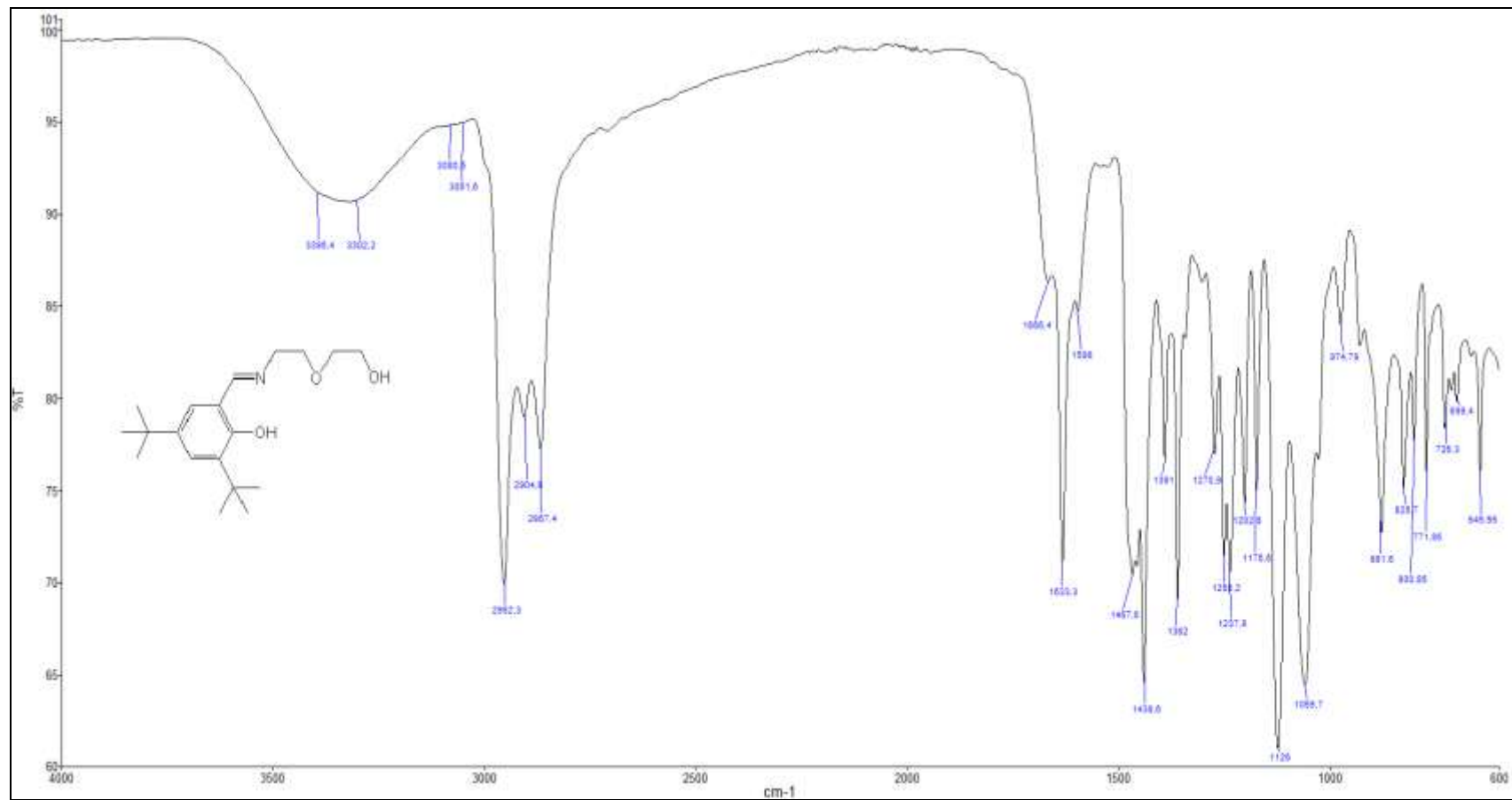
EK 16: L<sup>II</sup>H<sub>2</sub> ligantının MASS spektrumu

EK 17:  $L^{III}H_2$  ligantının FT-IR spektrumu

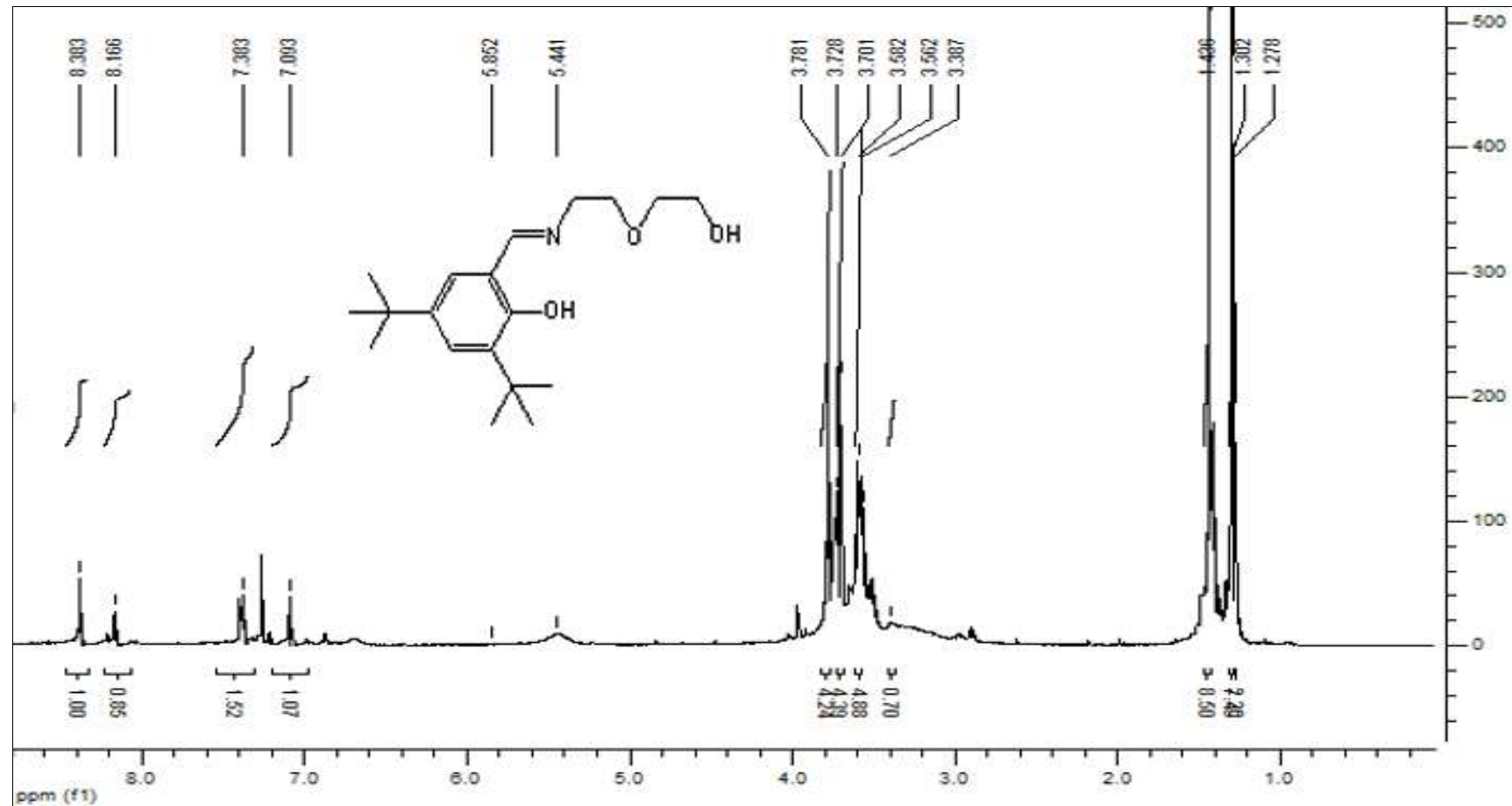
EK 18: L<sup>III</sup>H<sub>2</sub> ligantını <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

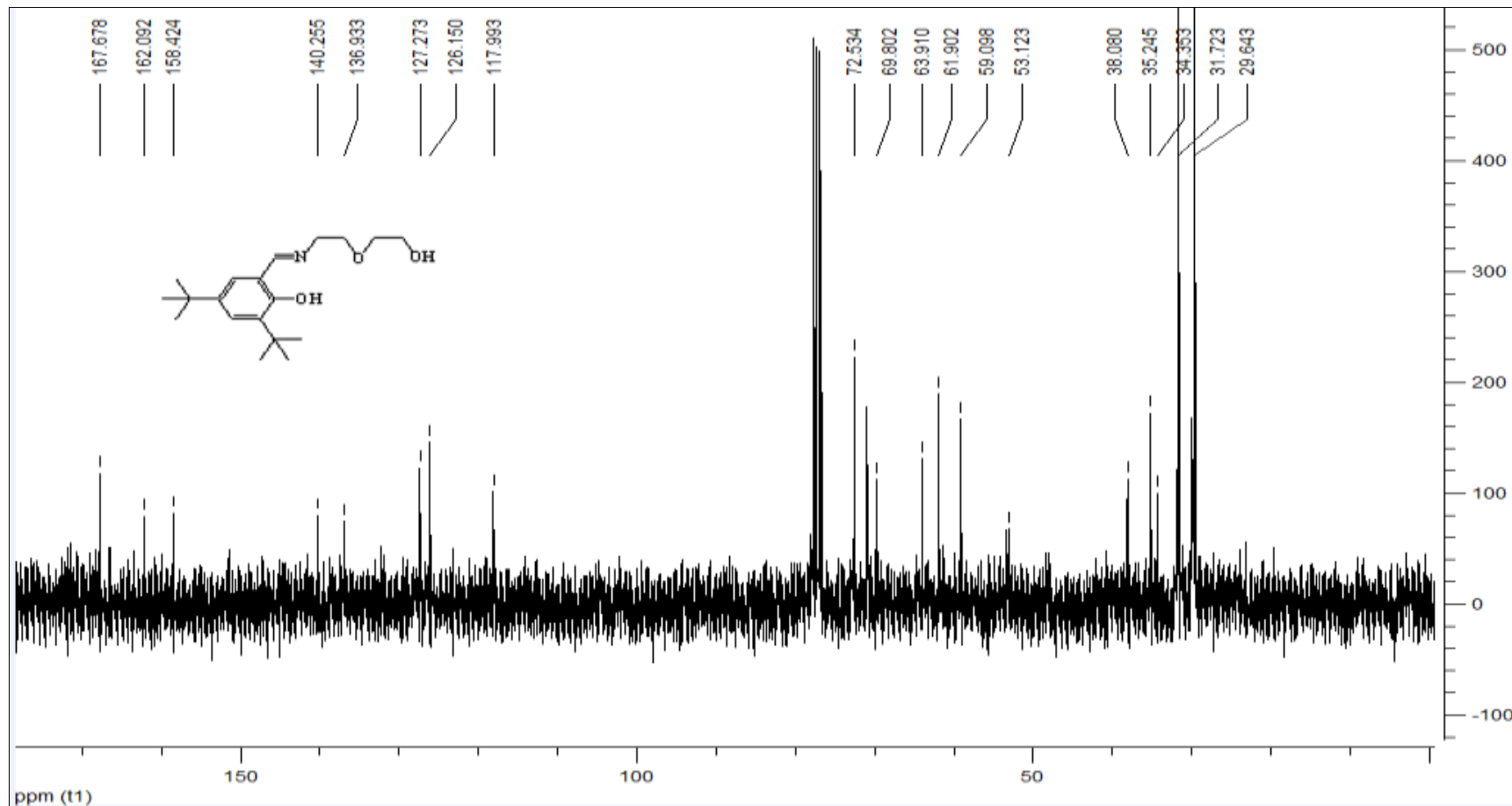
EK 19: L<sup>III</sup>H<sub>2</sub> ligantını <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

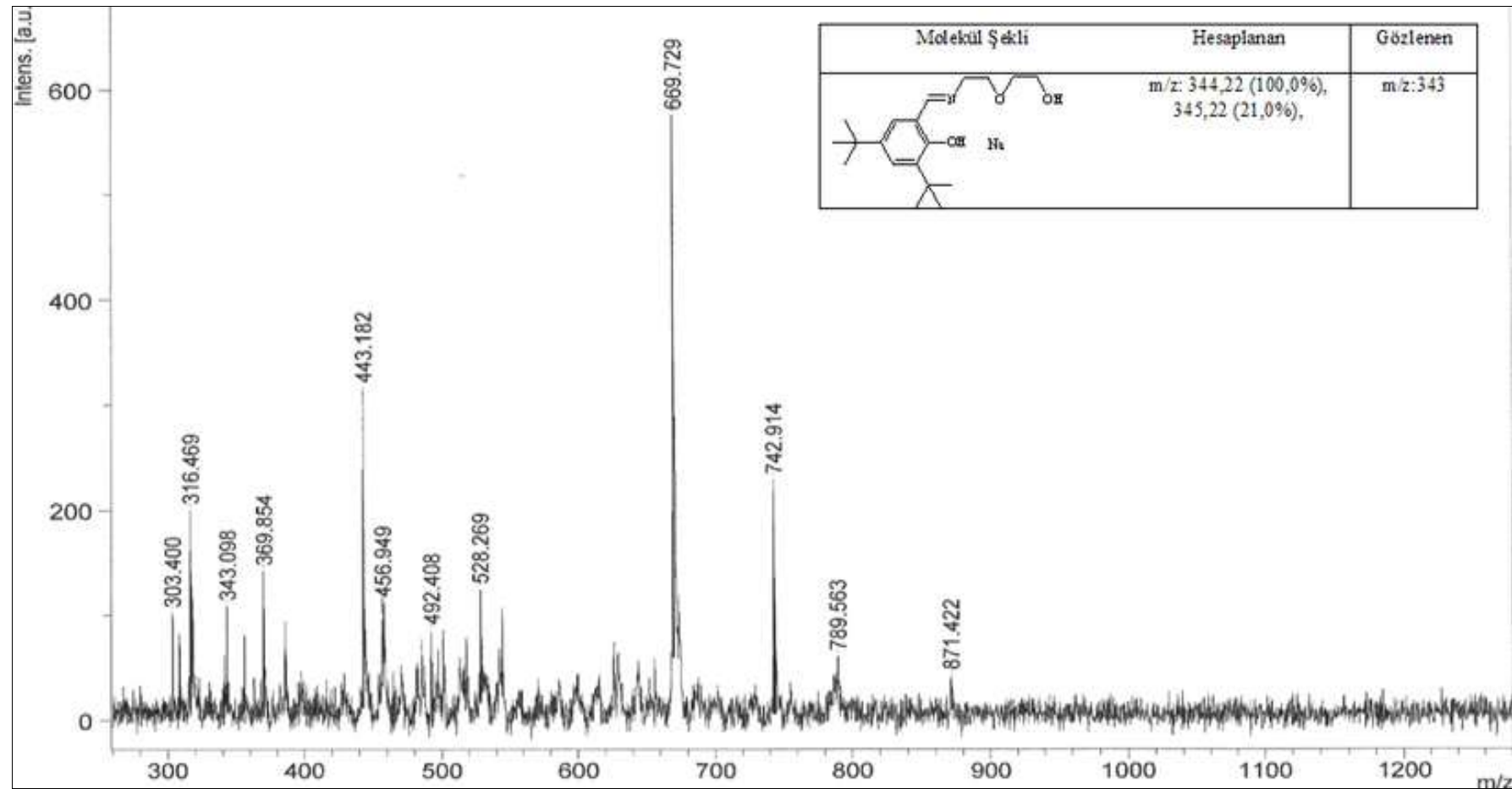
EK 20: L<sup>III</sup>H<sub>2</sub> ligantının MASS spektrumu

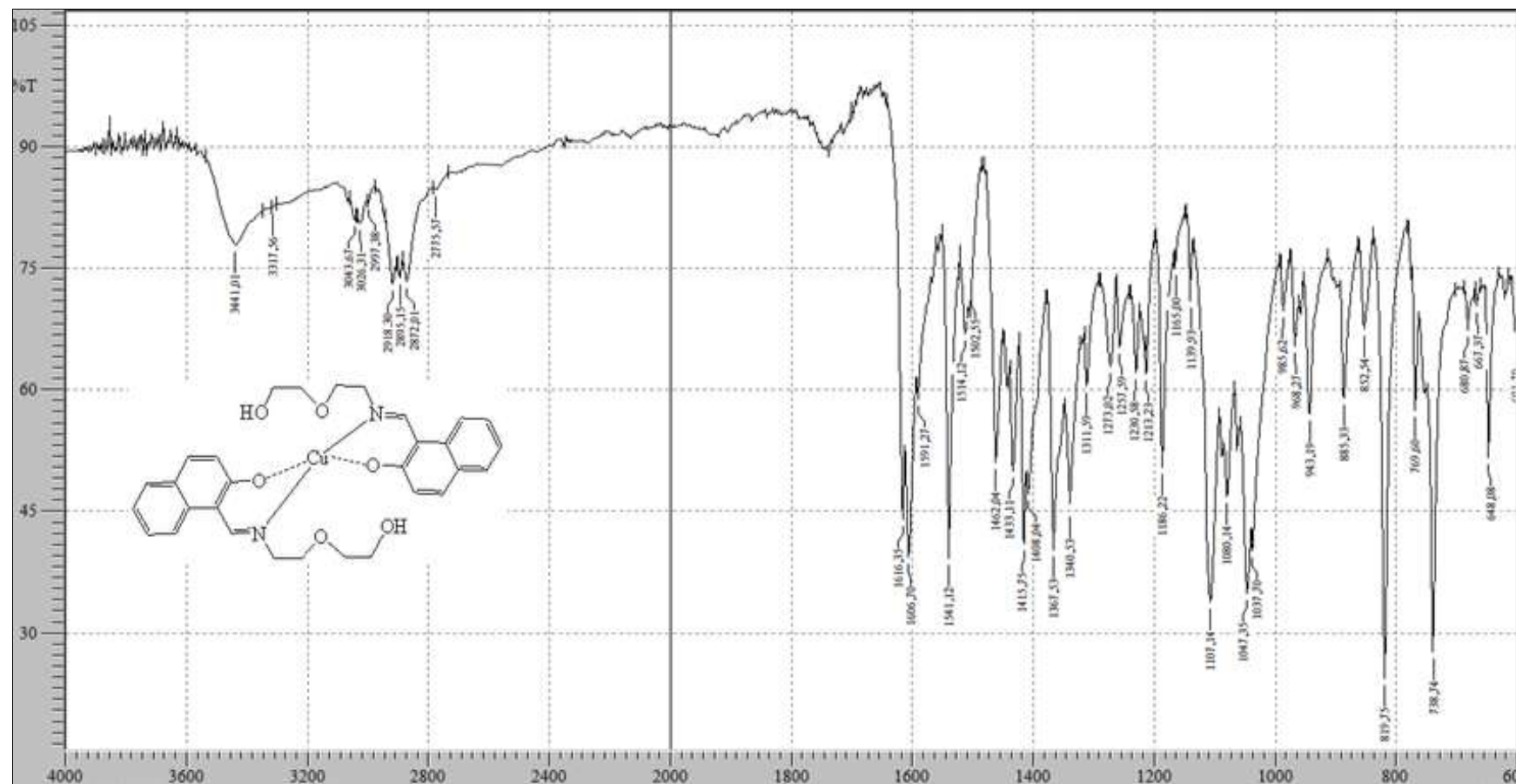
EK 21: L<sup>IV</sup>H<sub>2</sub> ligantının FT-IR spektrumu

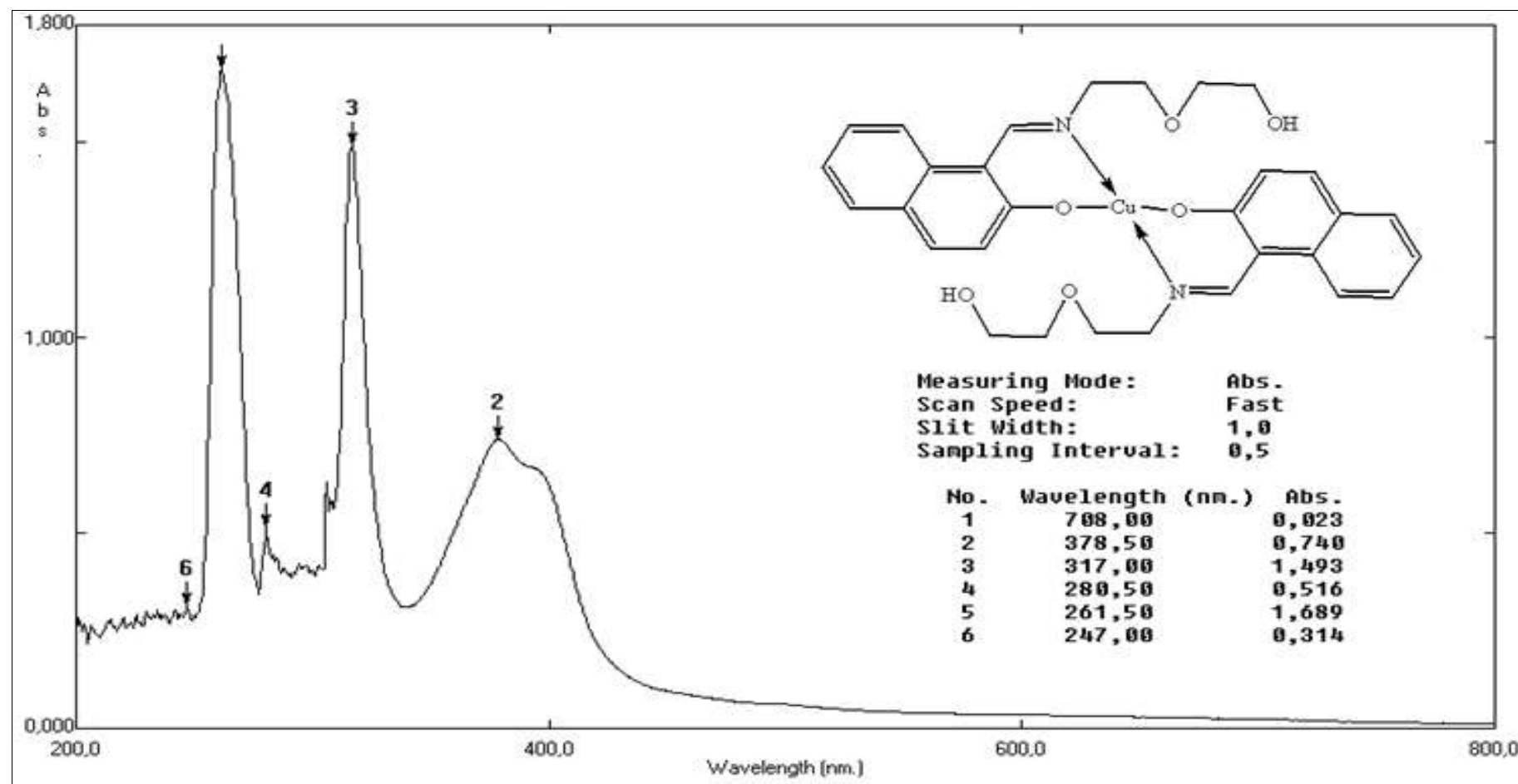


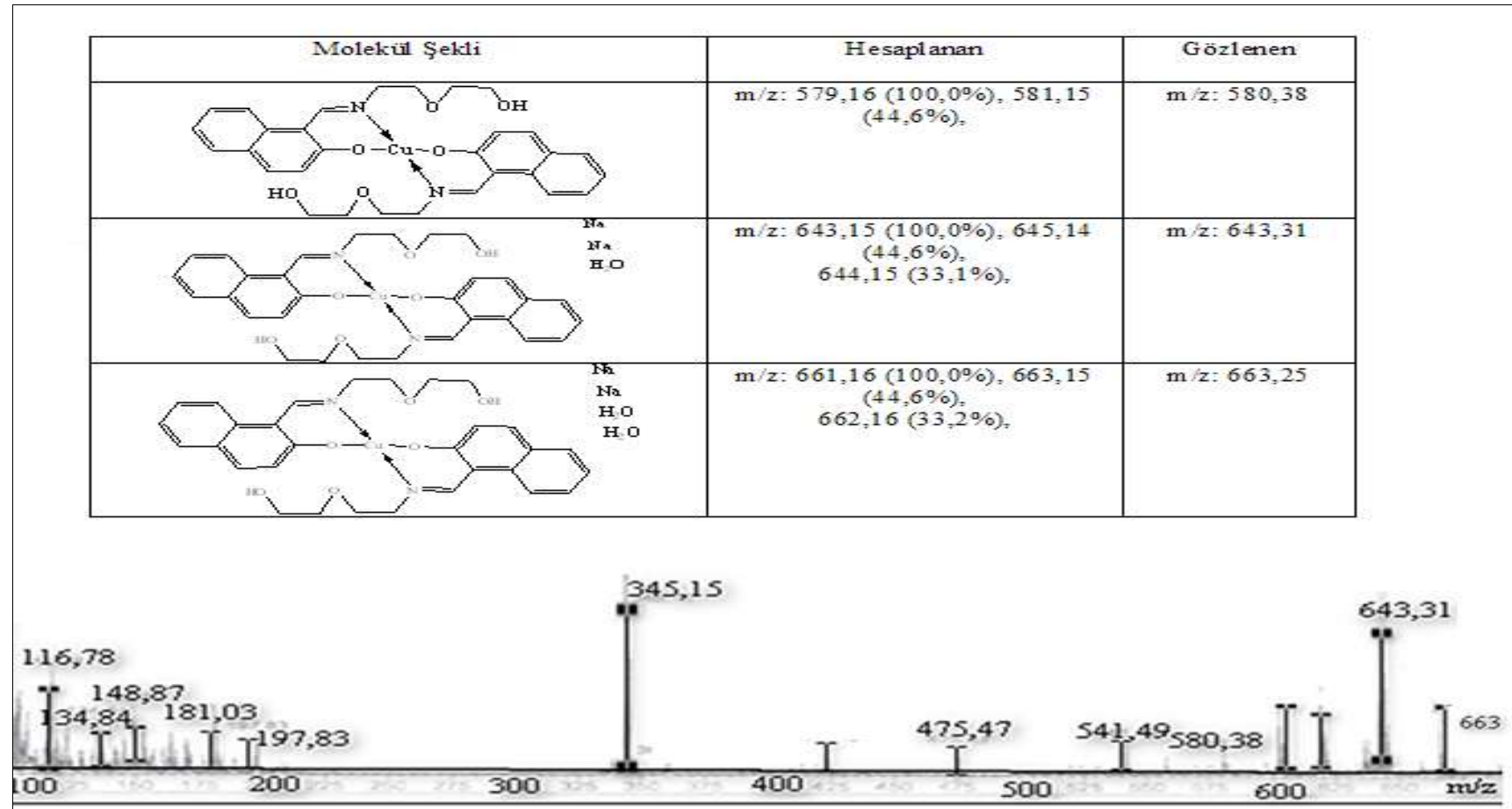
EK 22: L<sup>IV</sup>H<sub>2</sub> ligantının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

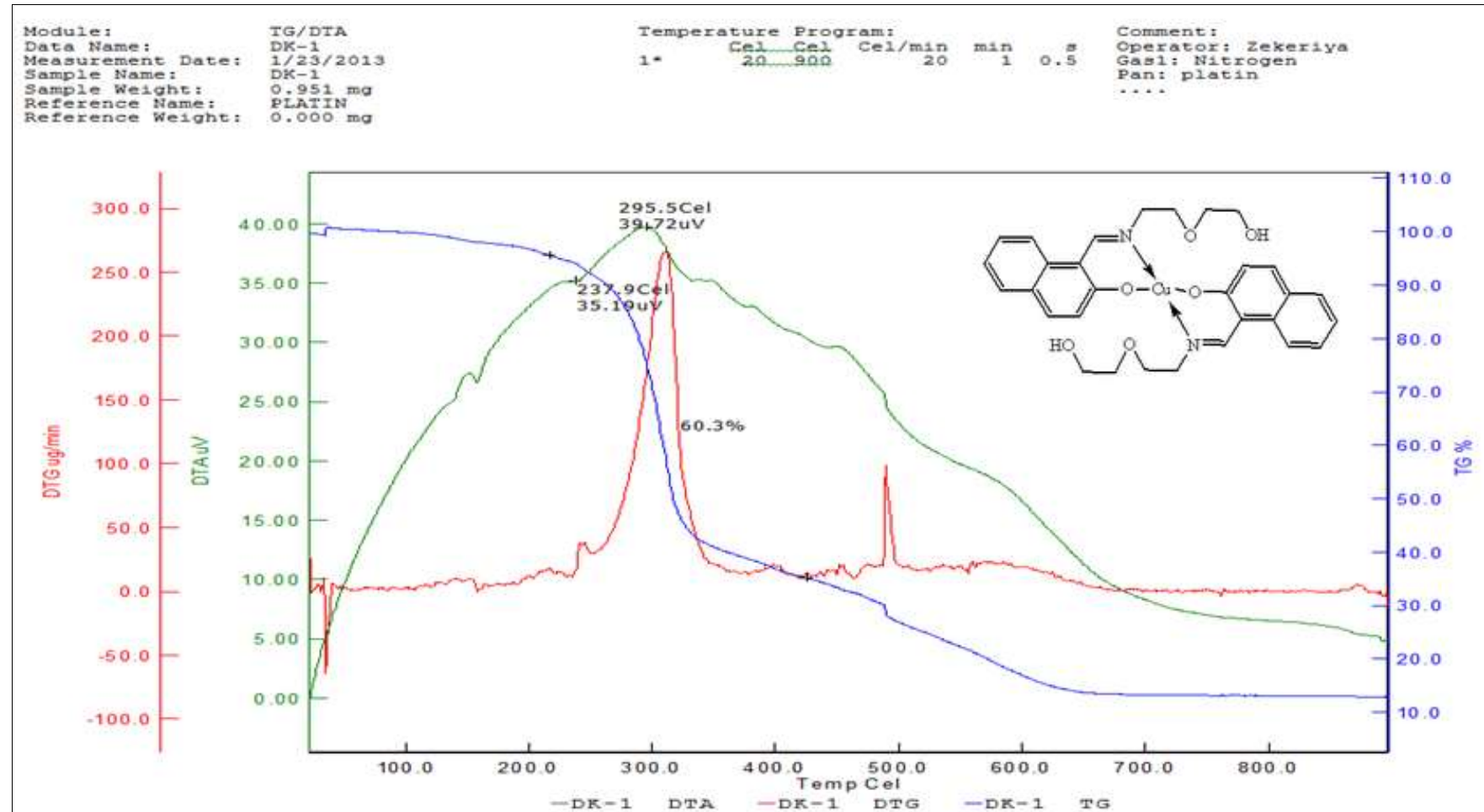
EK 23: L<sup>IV</sup>H<sub>2</sub> ligantının <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

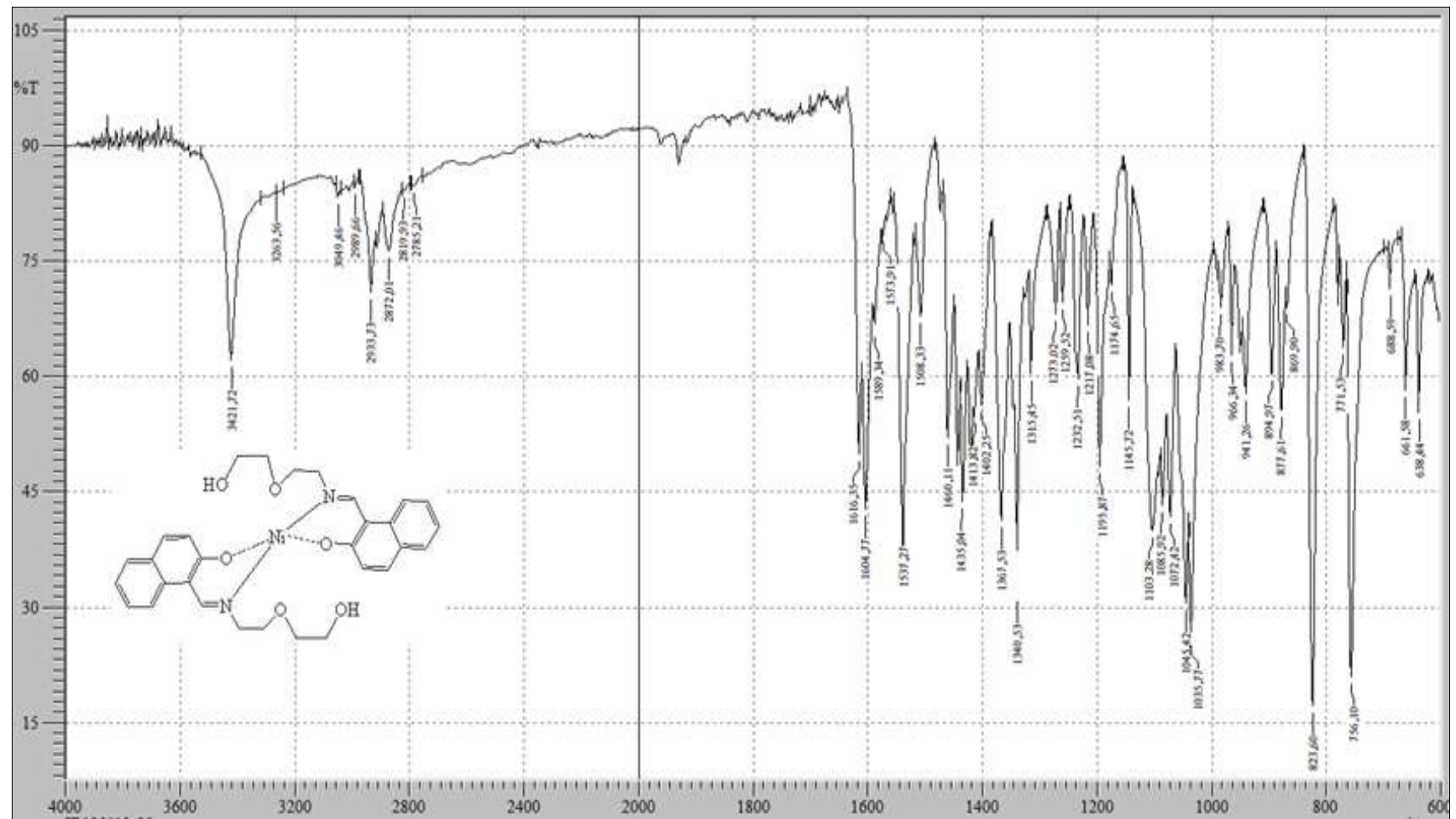
EK 24: L<sup>IV</sup>H<sub>2</sub> ligantının MASS spektrumu

EK 25 :Cu(L<sup>H</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

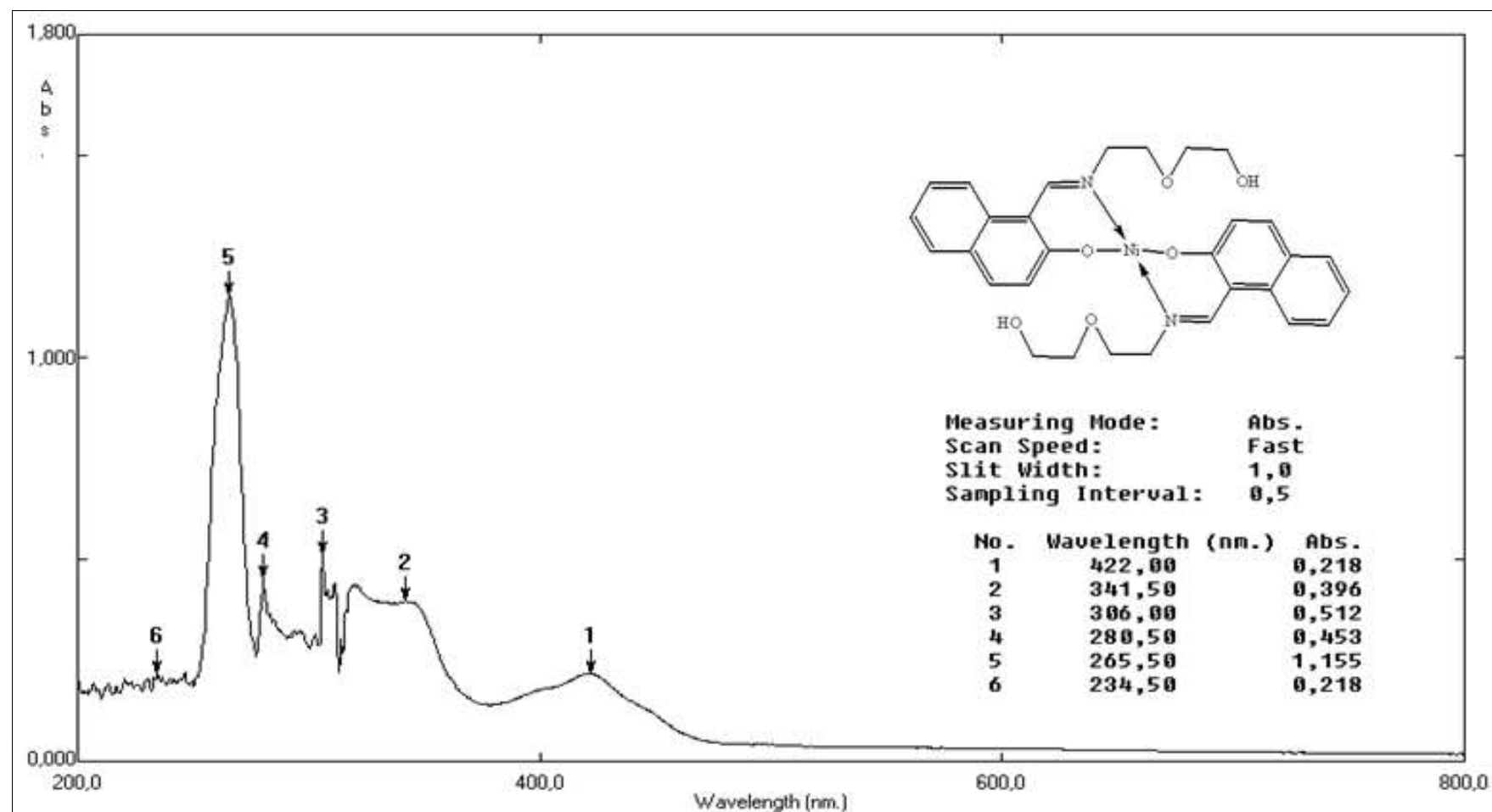
EK 26: Cu (L<sup>H</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin UV-vis Spektrumu (10<sup>-5</sup>M in THF)

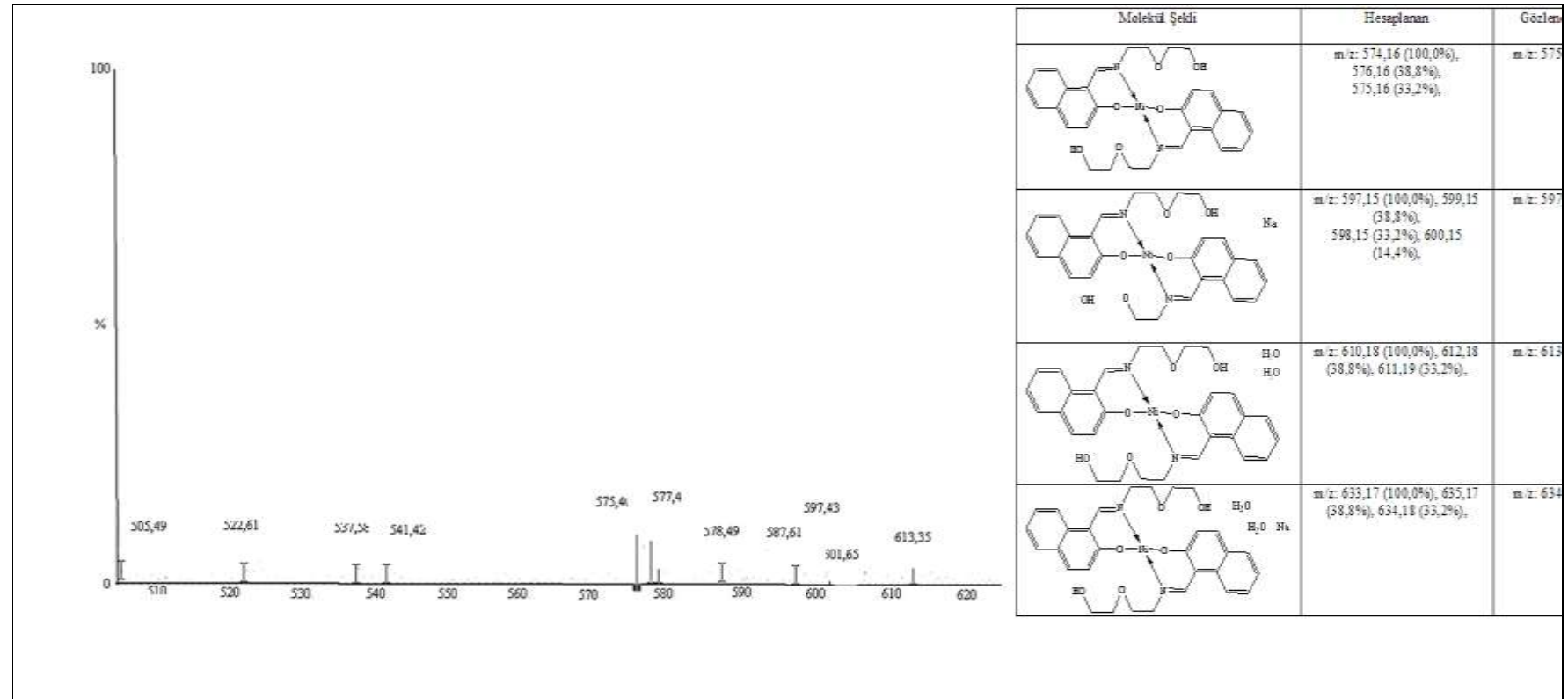
EK 27: Cu(L<sup>H</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin MASS spektrumu

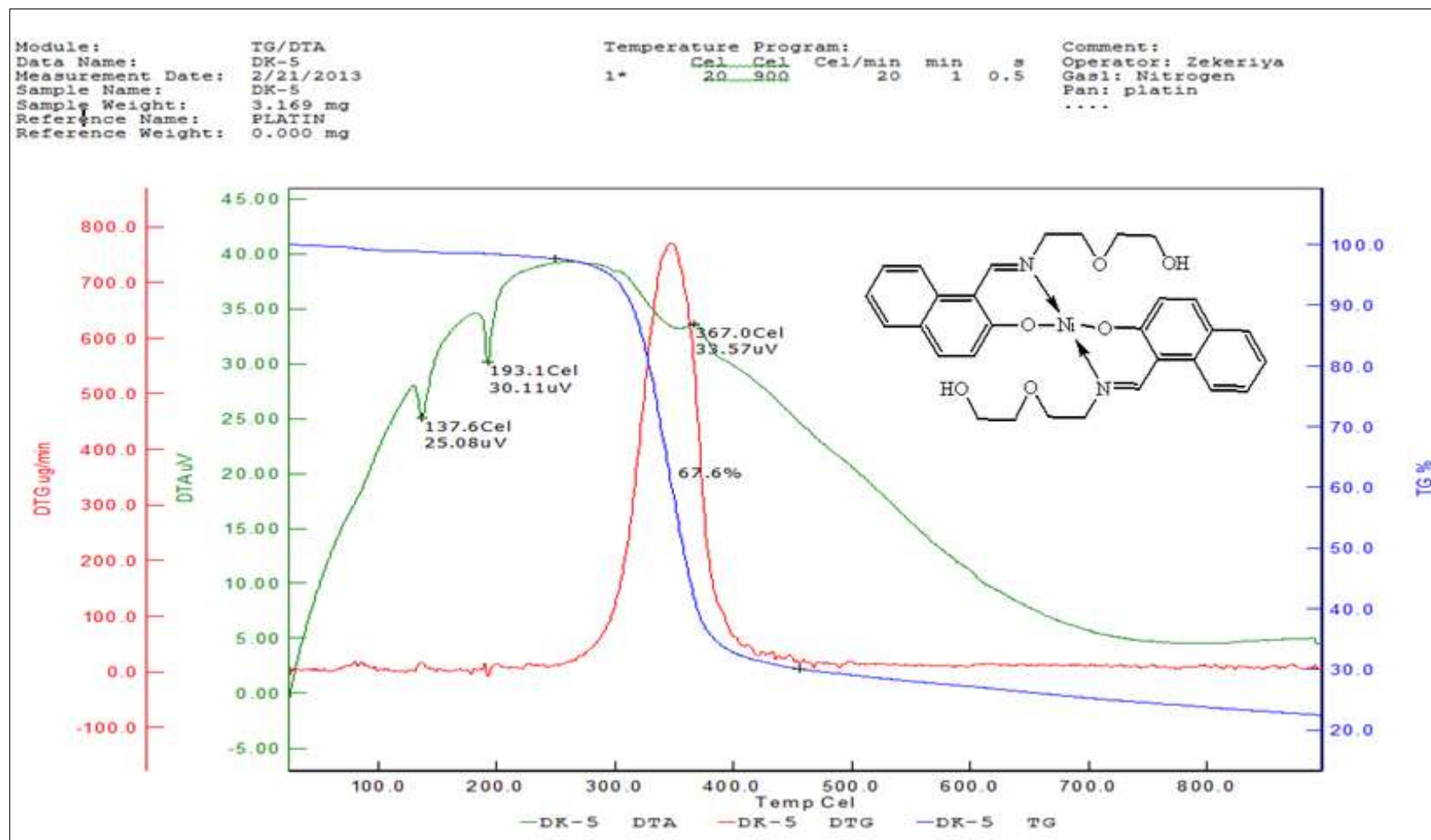
EK 28: Cu(L<sup>I</sup>H)<sub>2</sub> kompleksine ait TG/DTG/DTA spektrumu

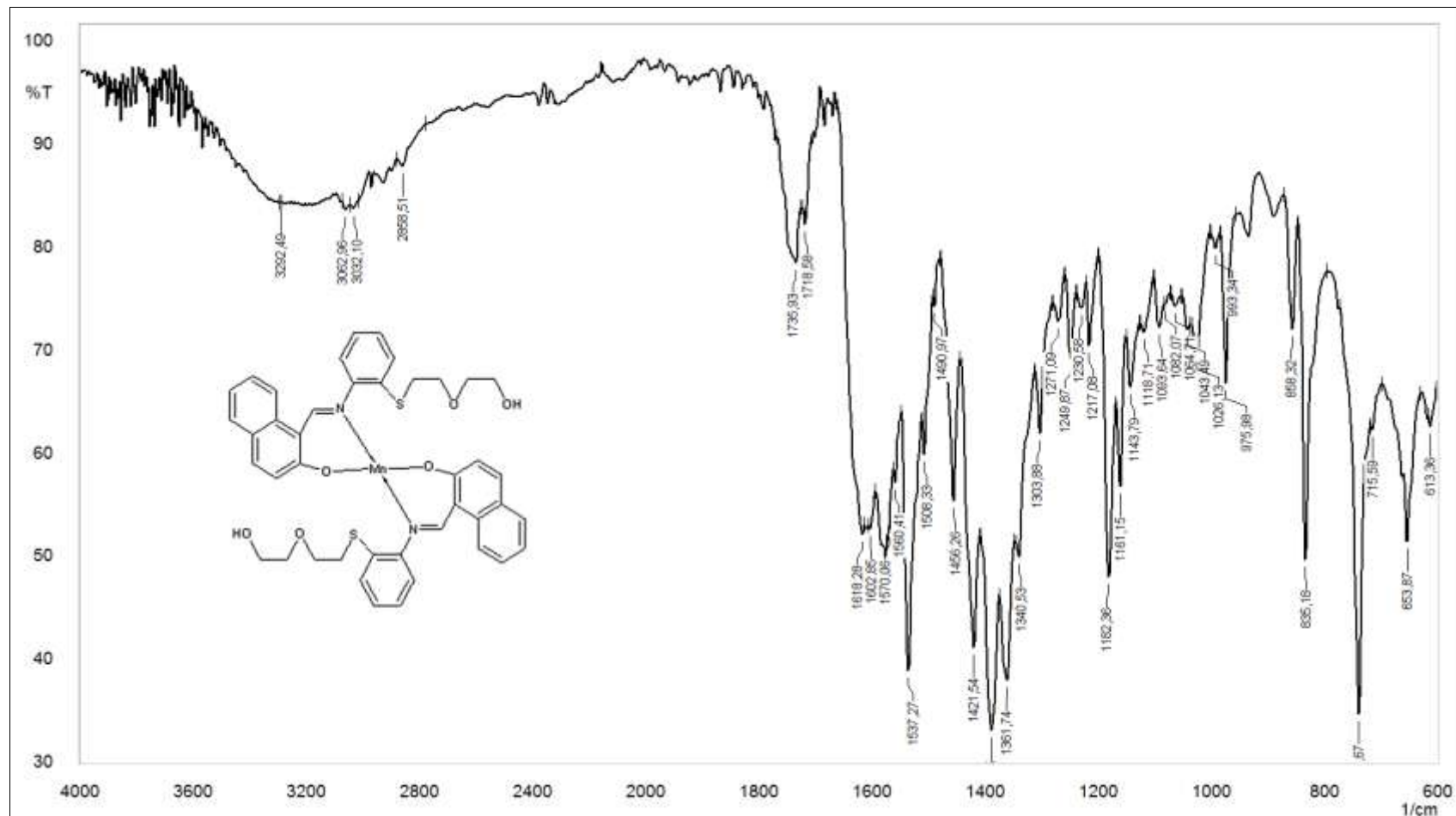
EK 29: Ni(L<sup>H</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu



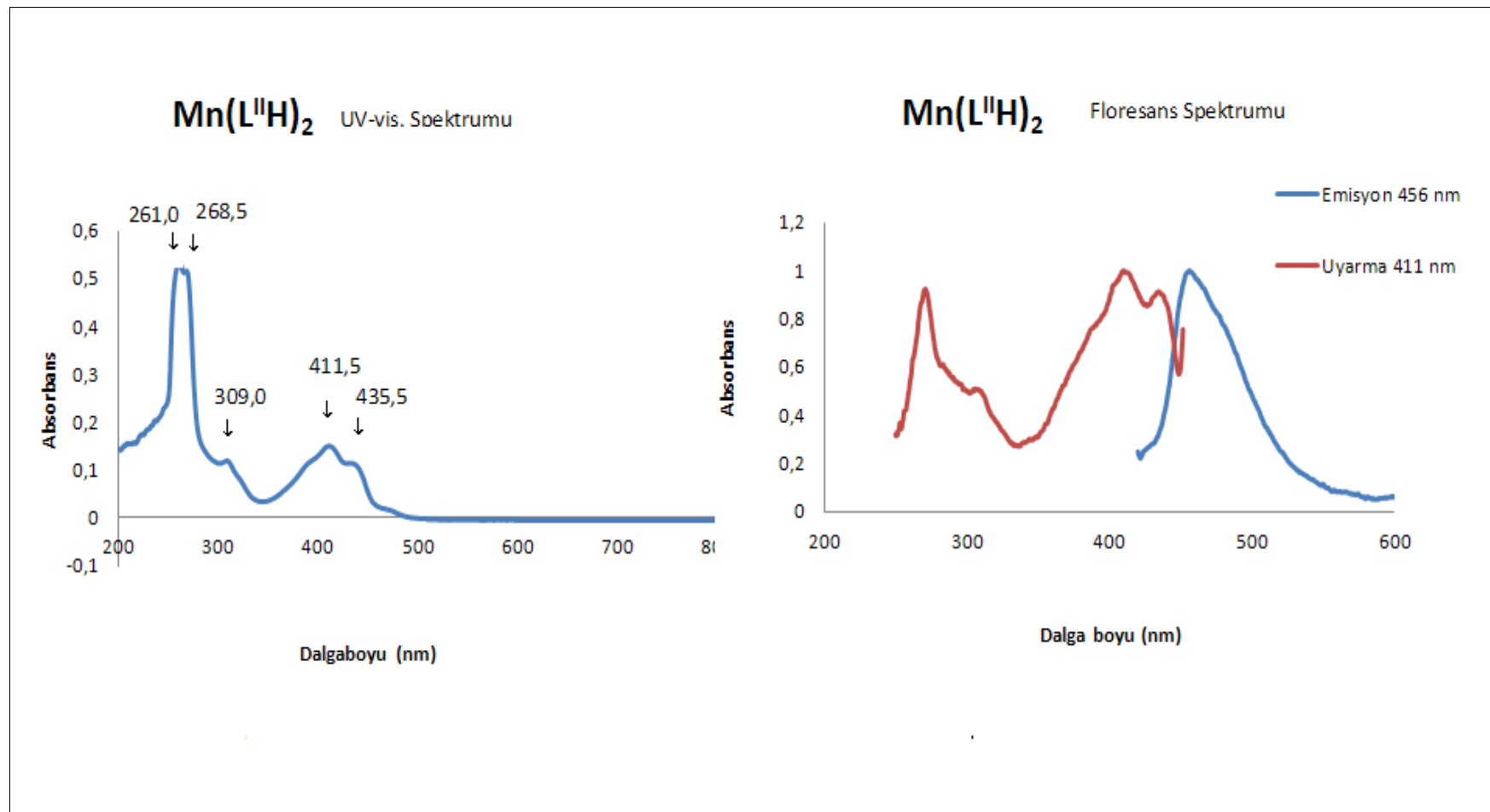
EK 30: Ni(L<sup>H</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin UV-vis spektrumu (10<sup>-5</sup>M in THF)

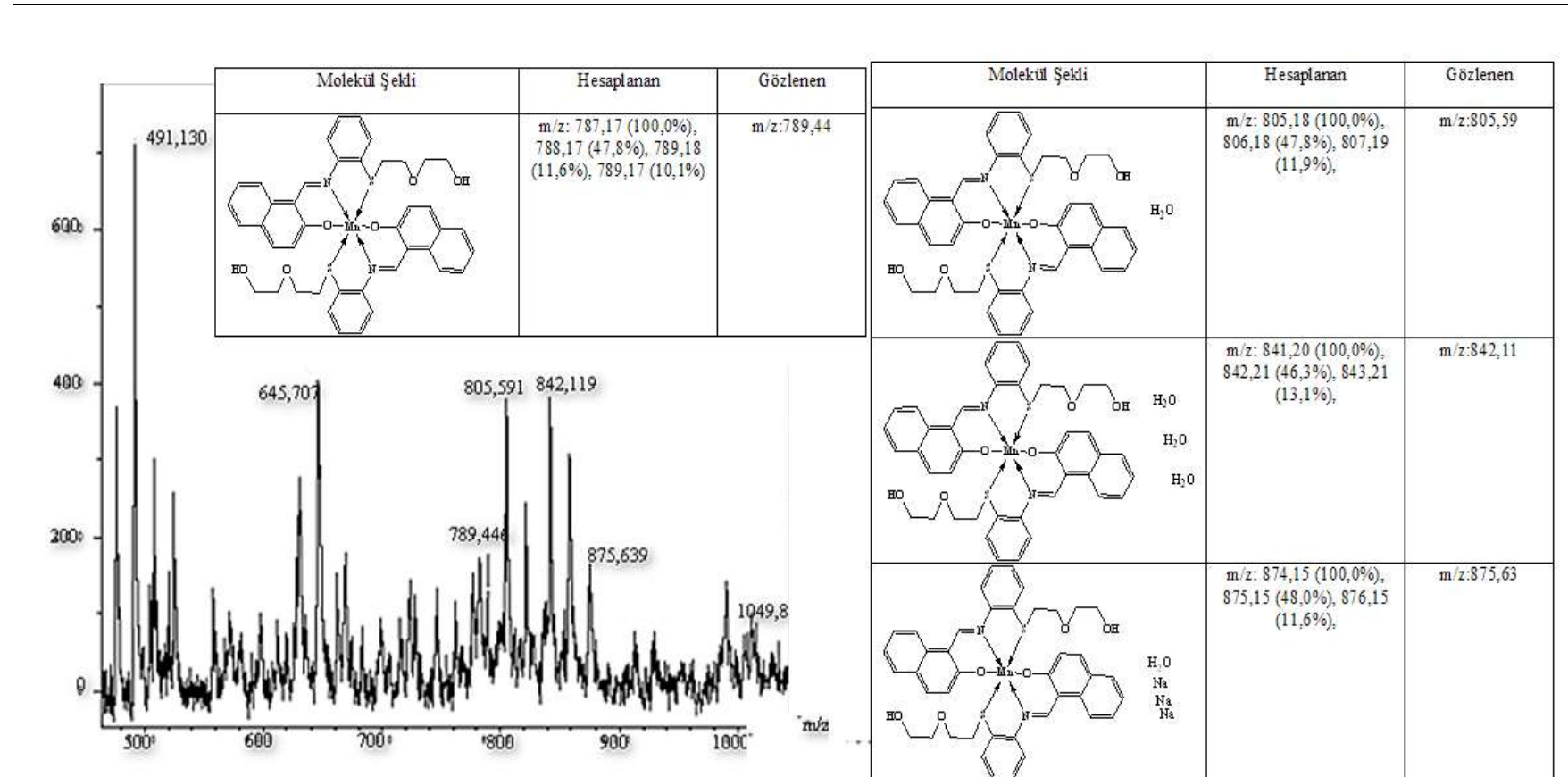
EK 31: Ni(L<sup>H</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin MASS spektrumu

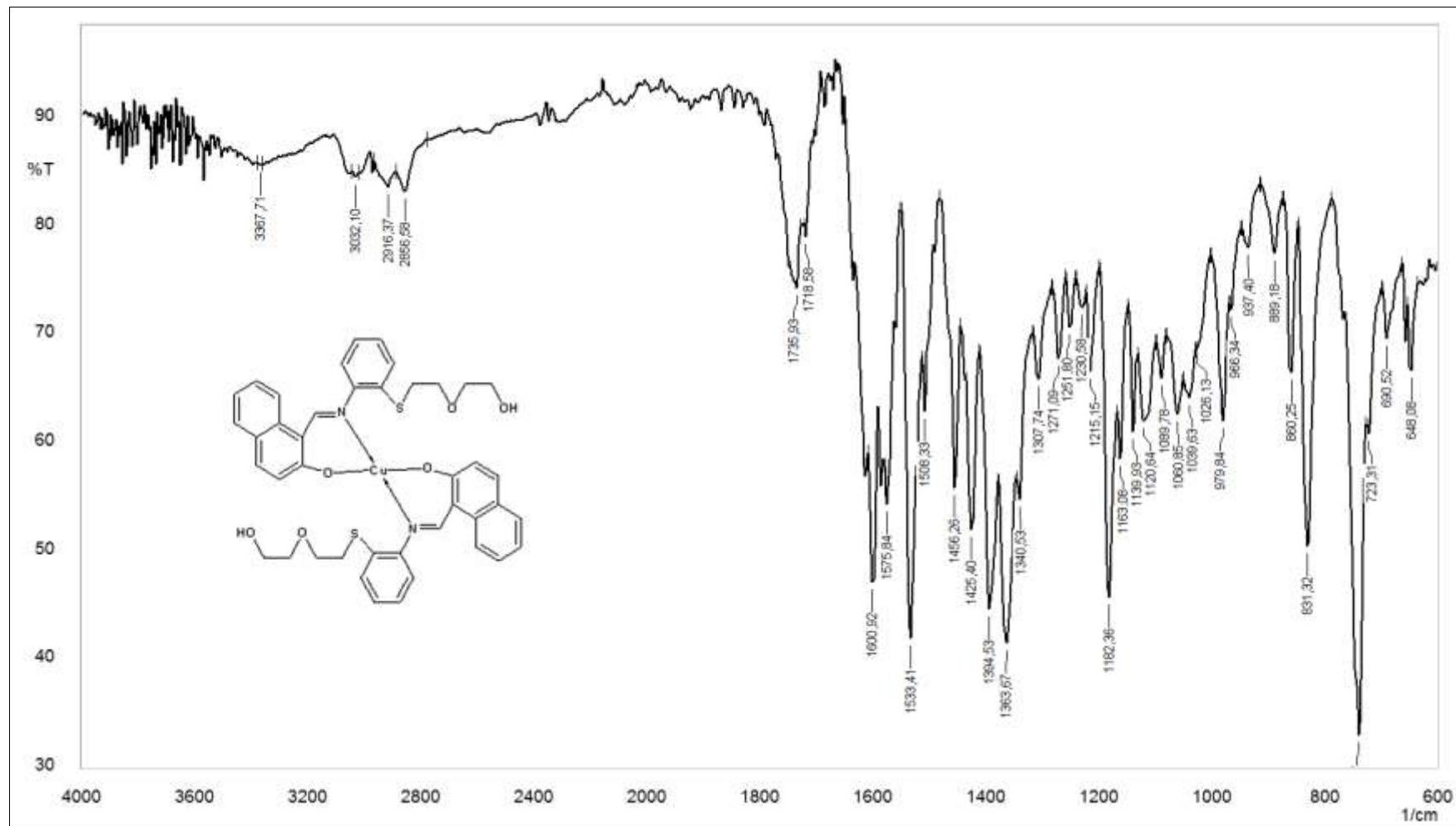
EK 32: Ni(L<sup>H</sup>)<sub>2</sub> kompleksine ait TG/DTG/DTA spektrumu

EK 33: Mn(L<sup>H</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

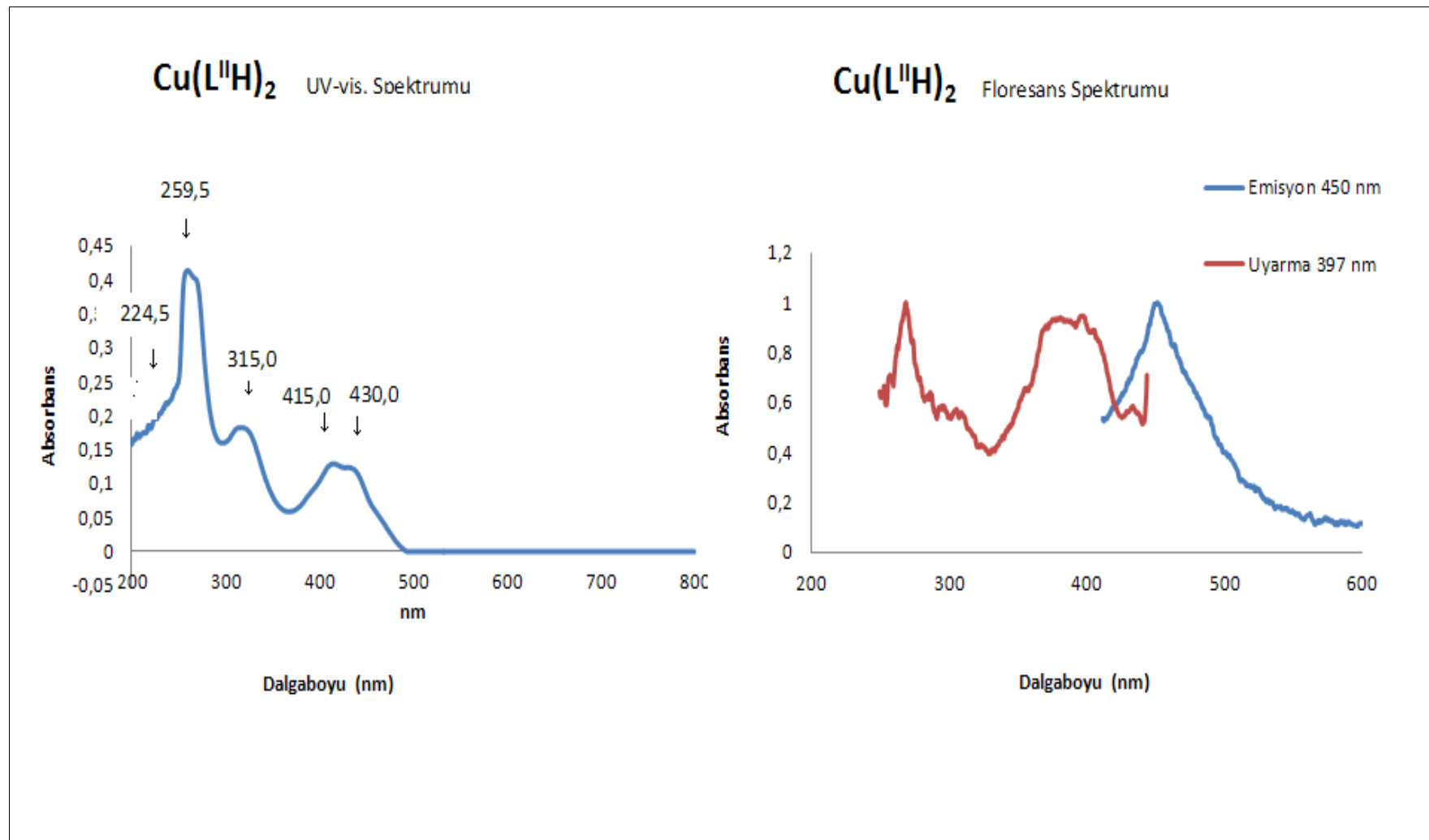
EK 34:  $Mn(L^H)_2$  kompleksinin UV-vis spektrumu ( $10^{-5}$  M in DMSO) ve floresans spektrumu



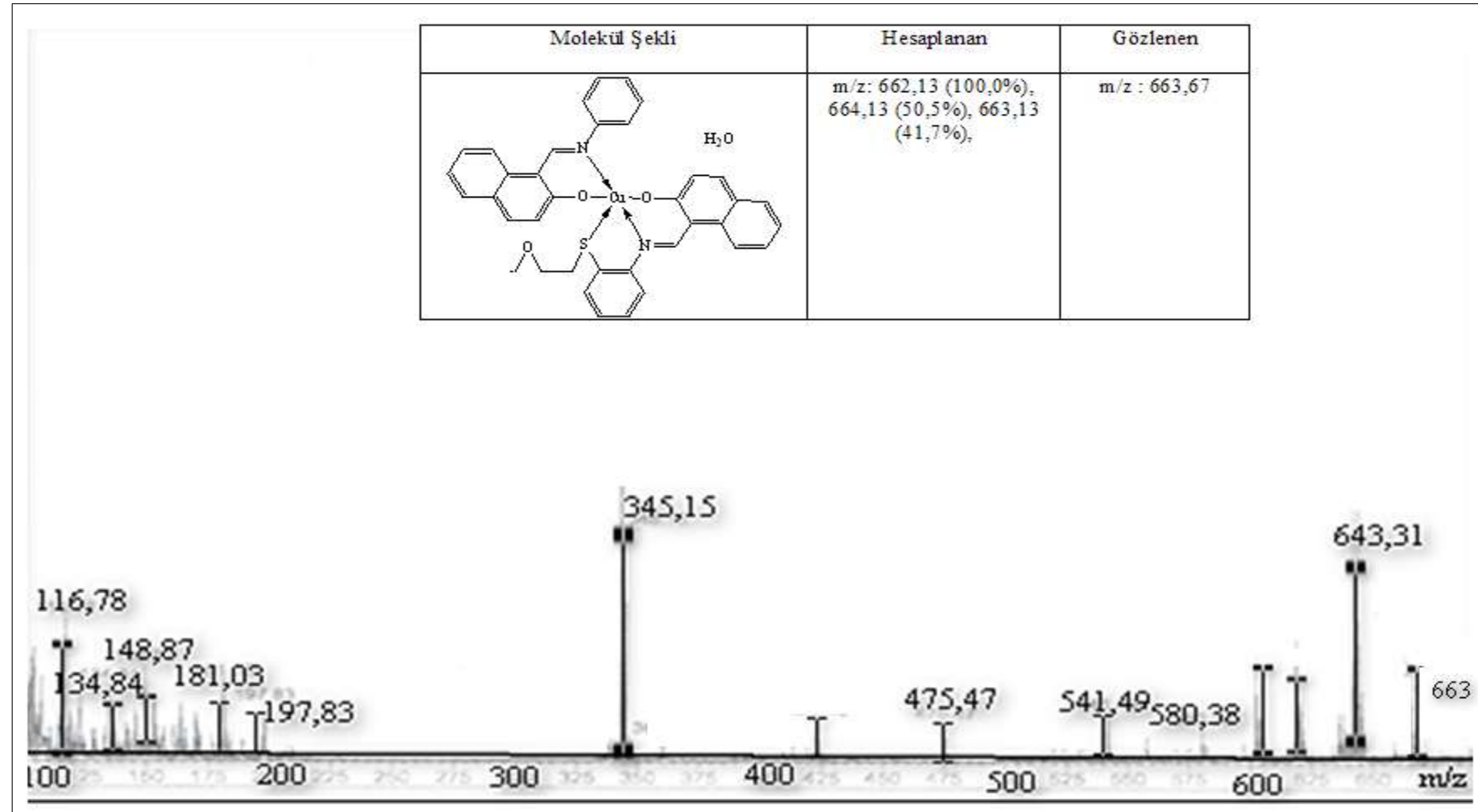
EK 35: Mn(L<sup>H</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin MASS spektrumu

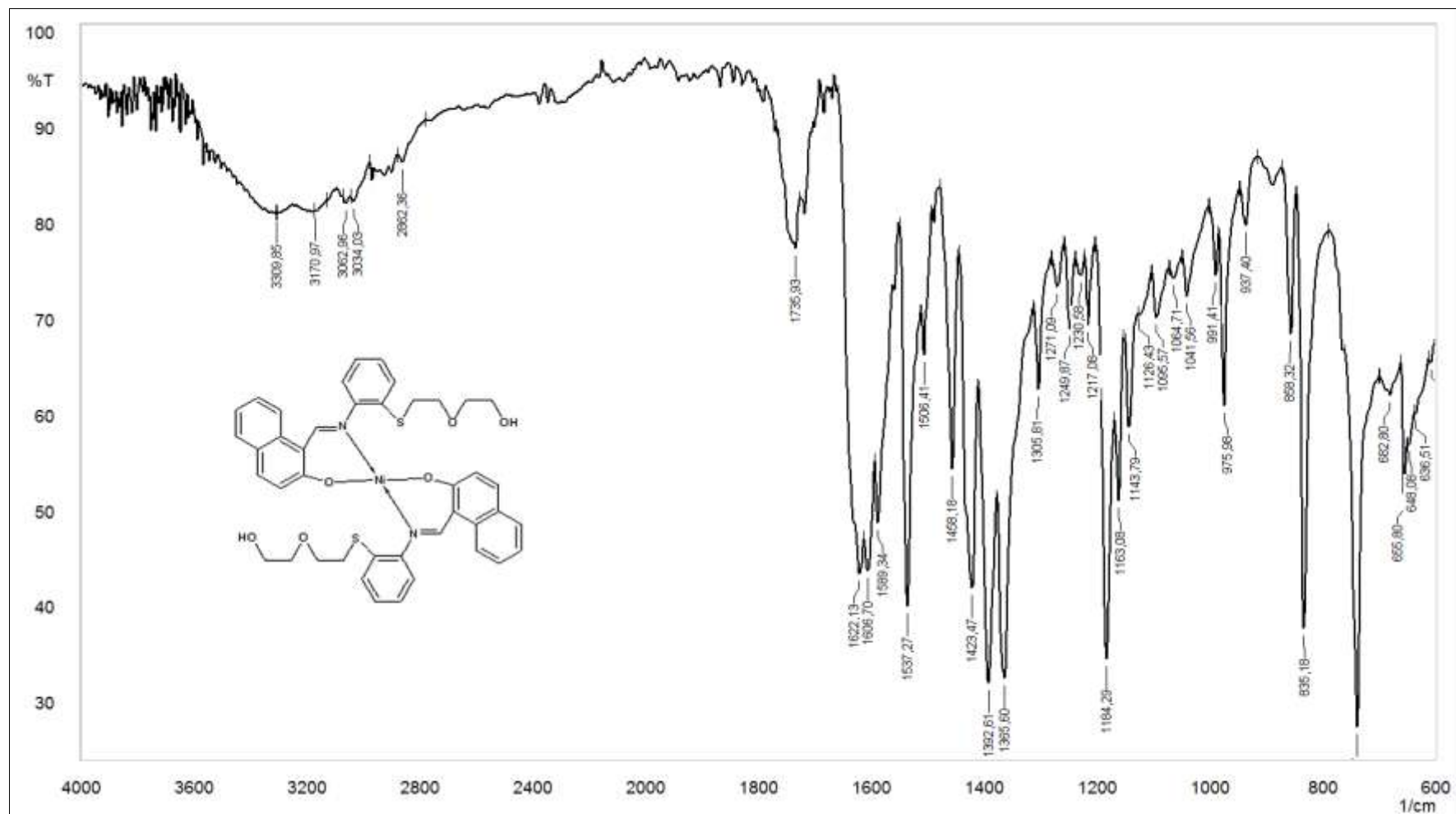
EK 36: Cu(L<sup>H</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

EK 37: Cu(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin UV-vis spektrumu (10<sup>-5</sup> M in DMSO) ve floresans spektrumu

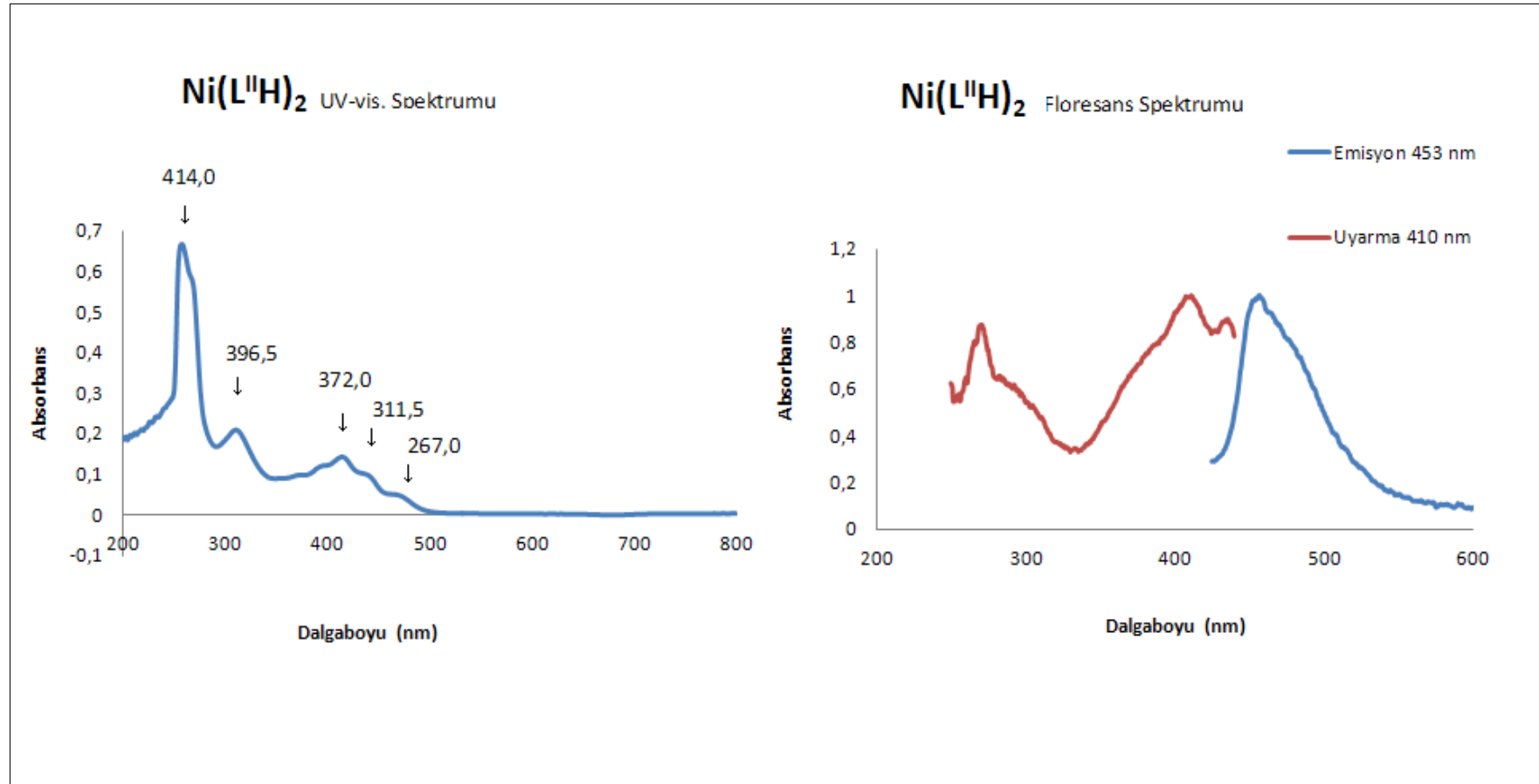


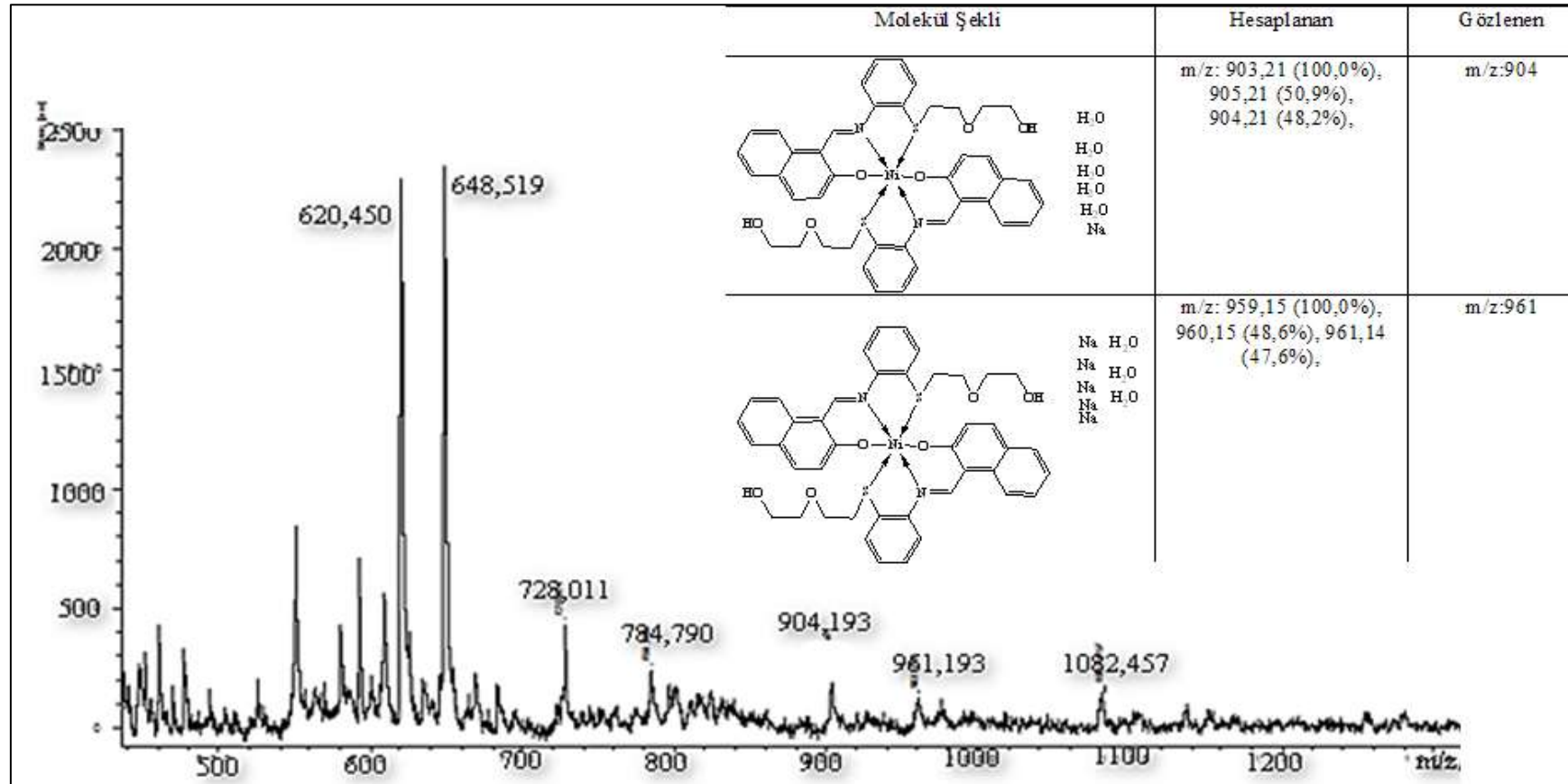


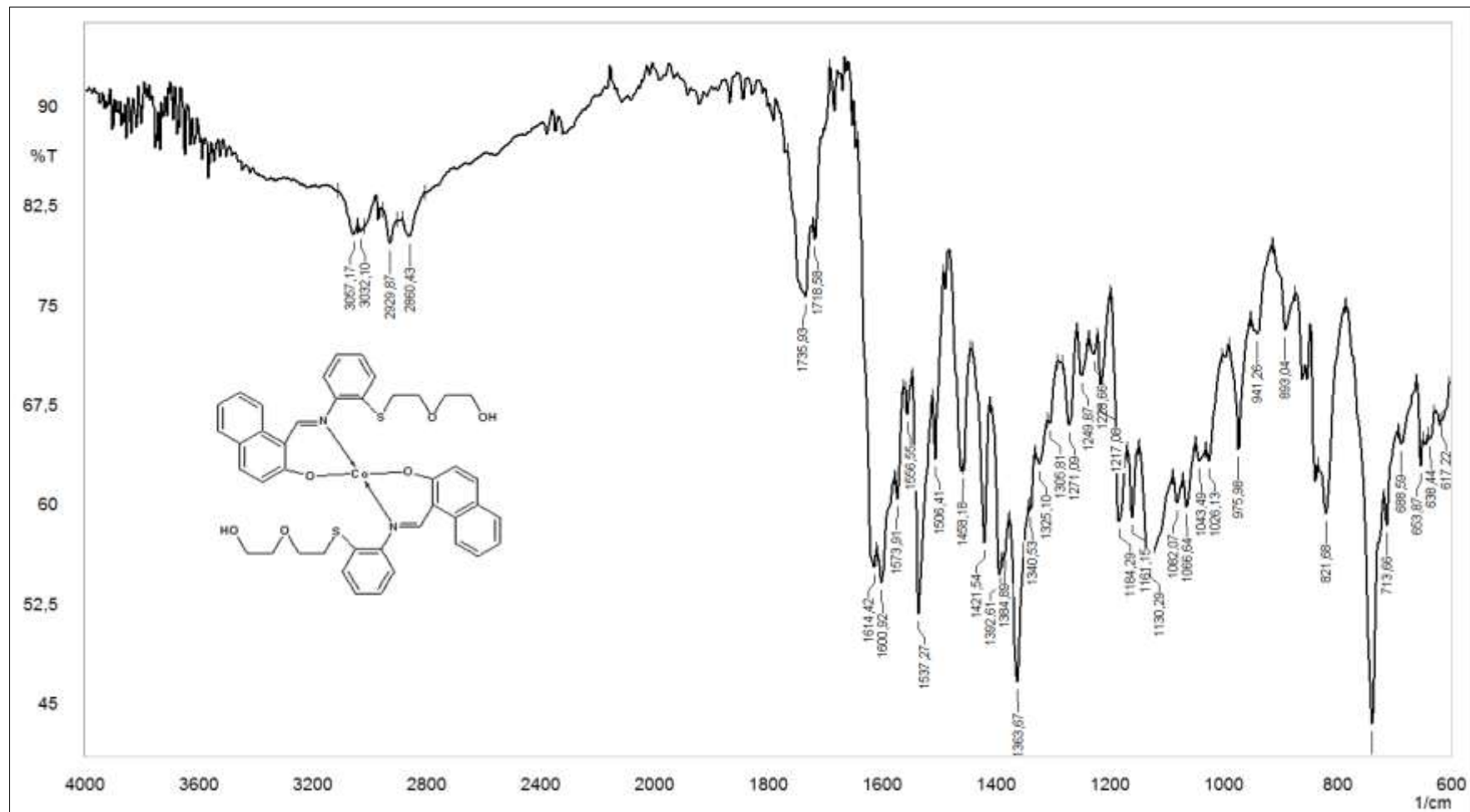
EK 38: Cu(L<sup>H</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin MASS spektrumu

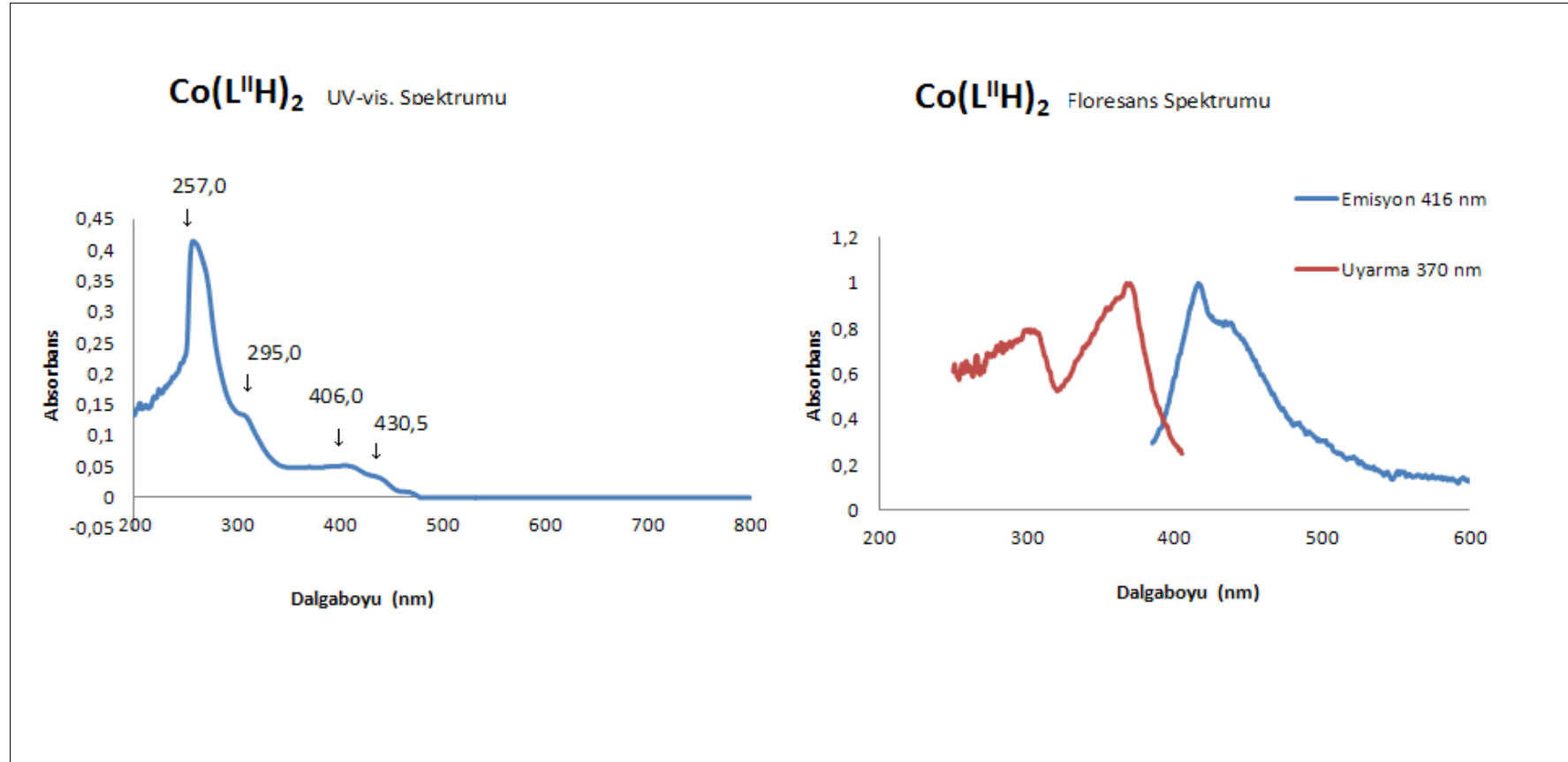
EK 39: Ni(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

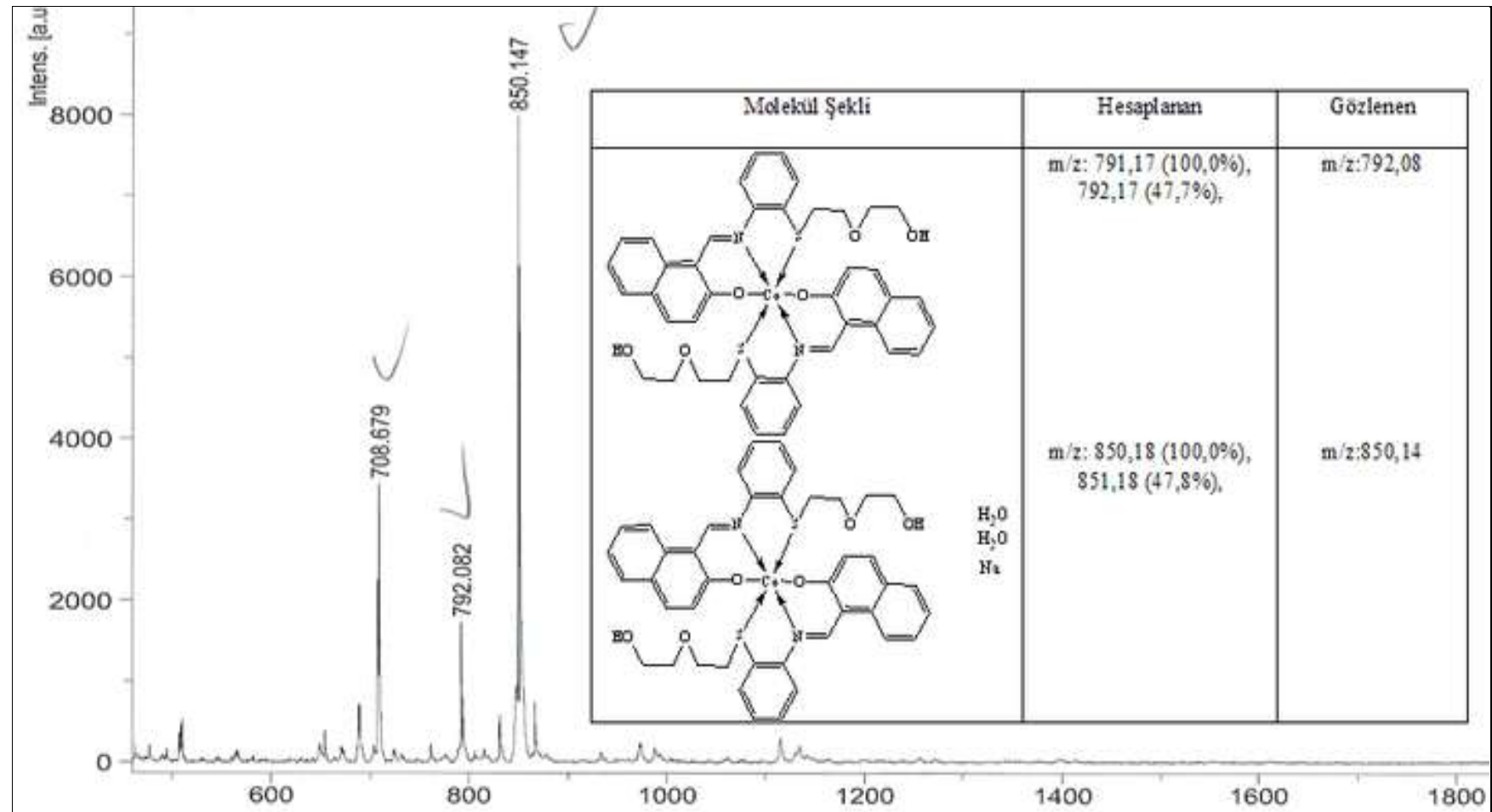
EK 40: Ni(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin UV-vis spektrumu (10<sup>-5</sup> M in DMSO) ve floresans spektrumu

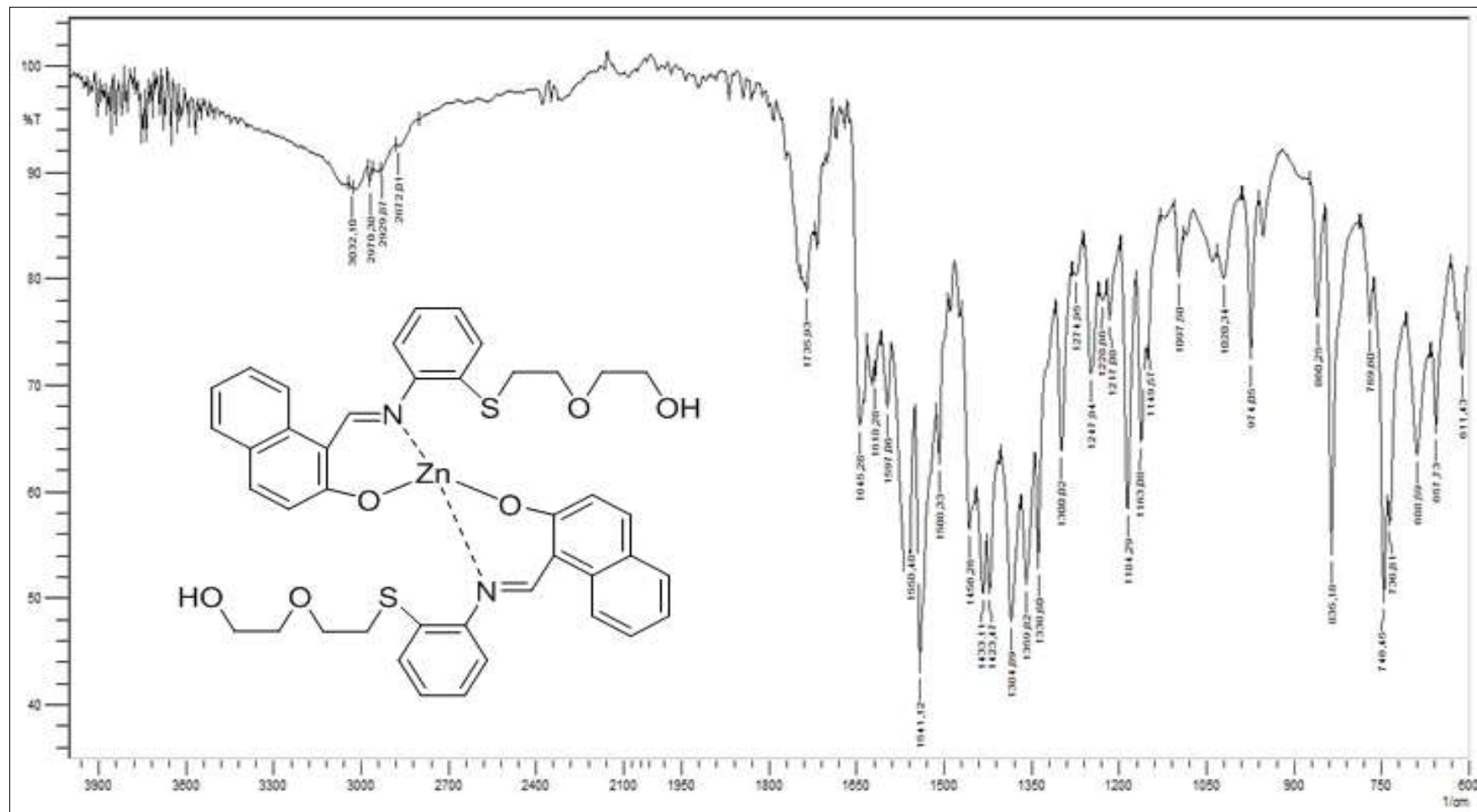


EK 41: Ni(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin MASS spektrumu

EK 42: Co(L<sup>H</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

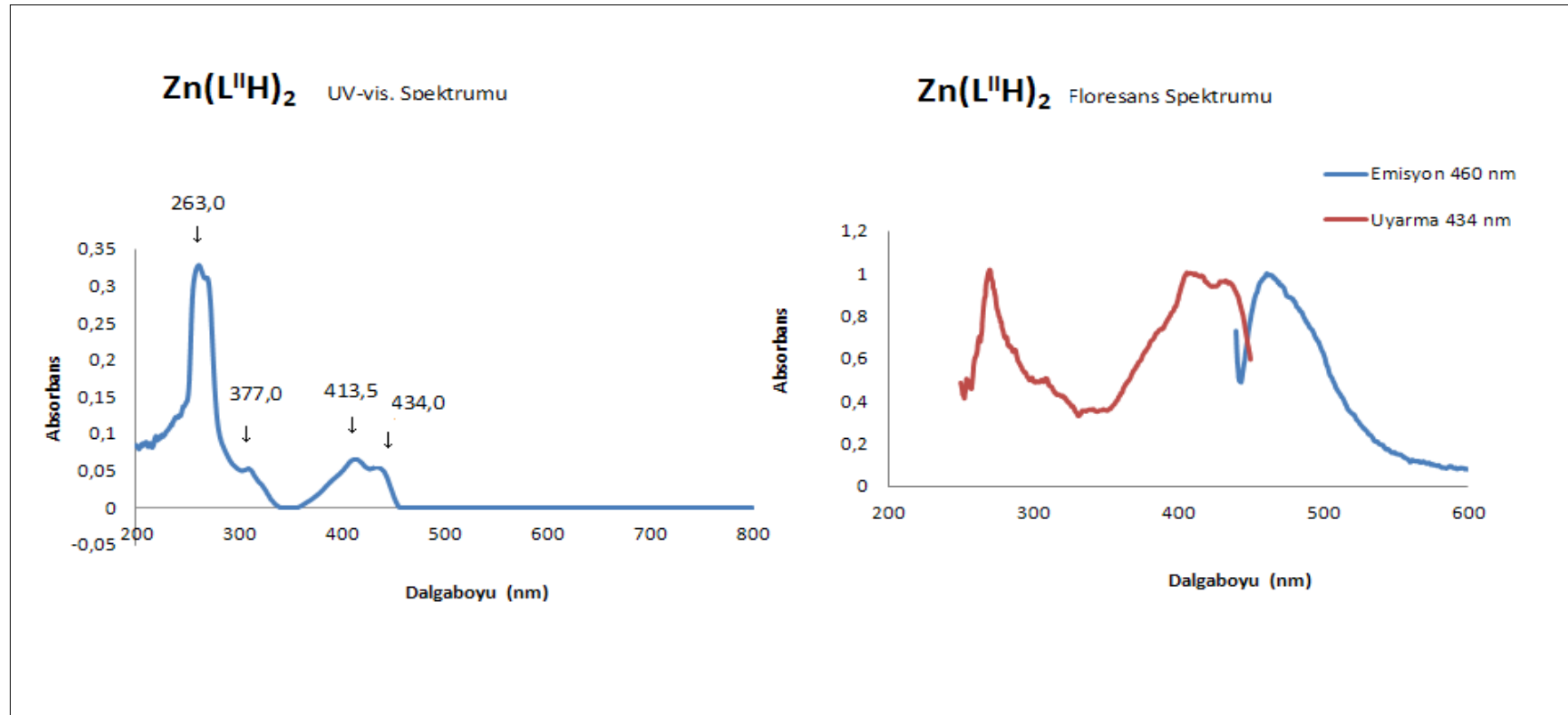
**EK 43:** Co(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin UV-vis spektrumu (10<sup>-5</sup> M in DMSO) ve floresans spektrumu)

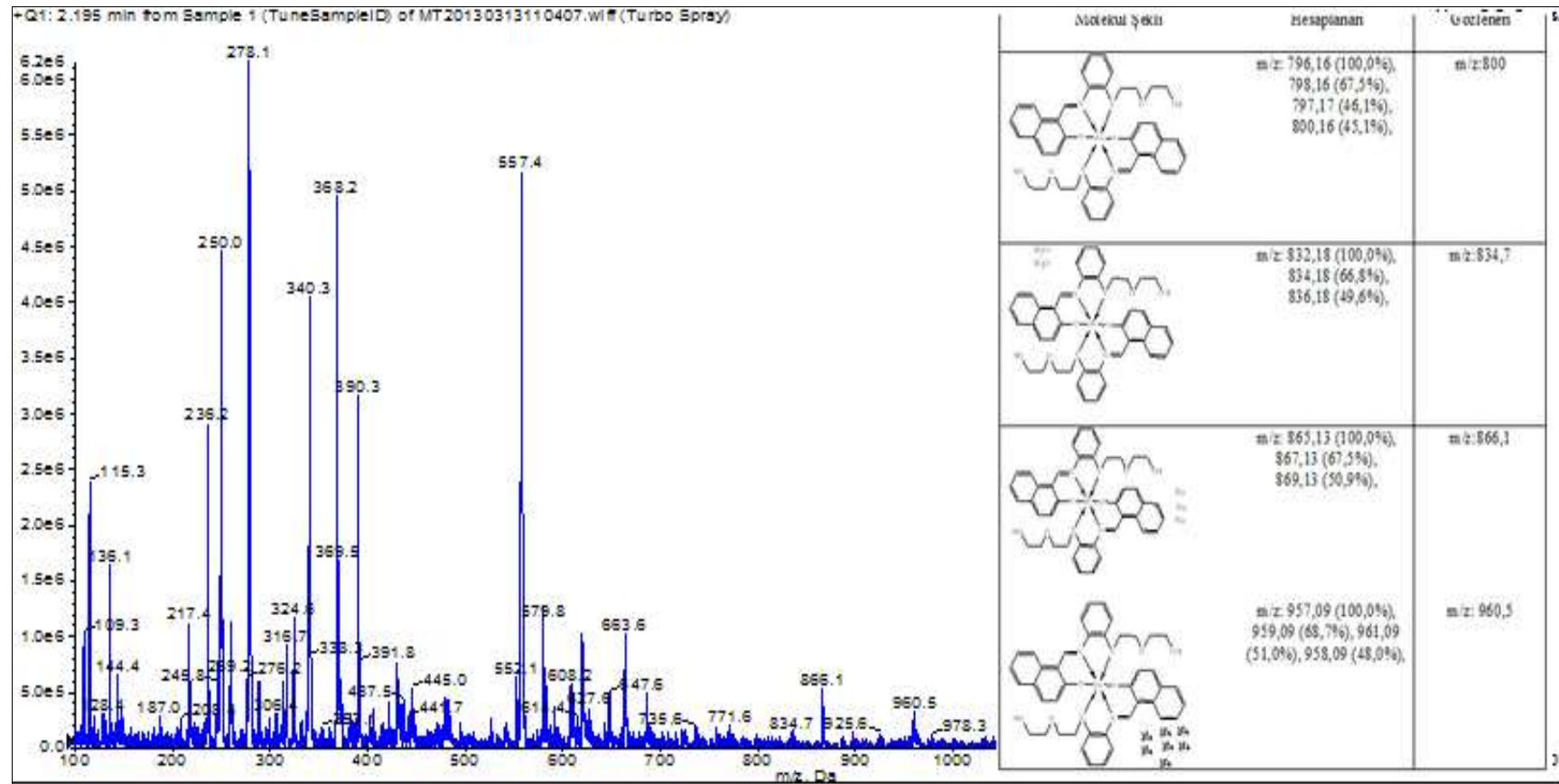
EK 44: Co(L<sup>H</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin MASS spektrumu

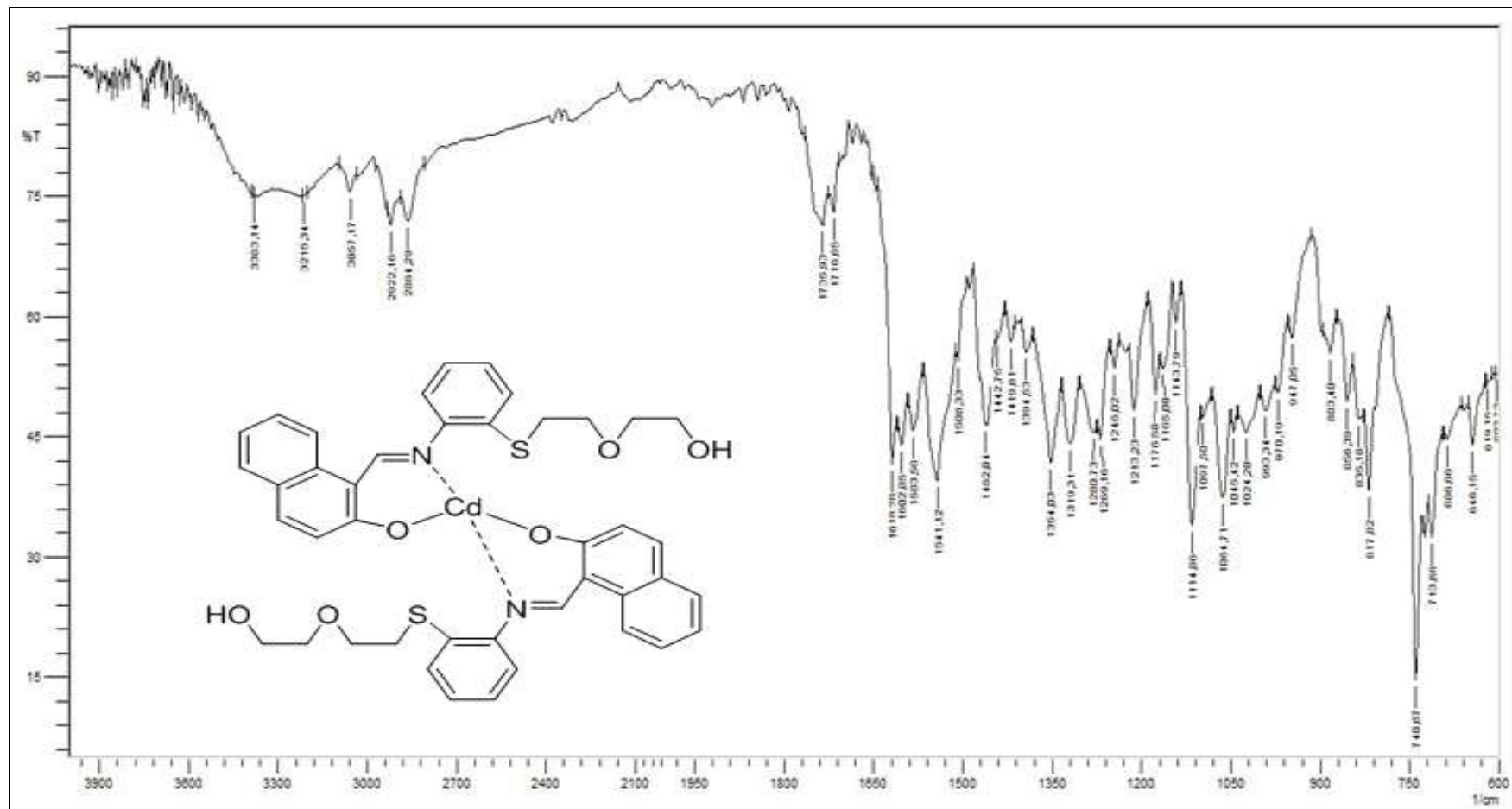
EK 45: Zn(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu



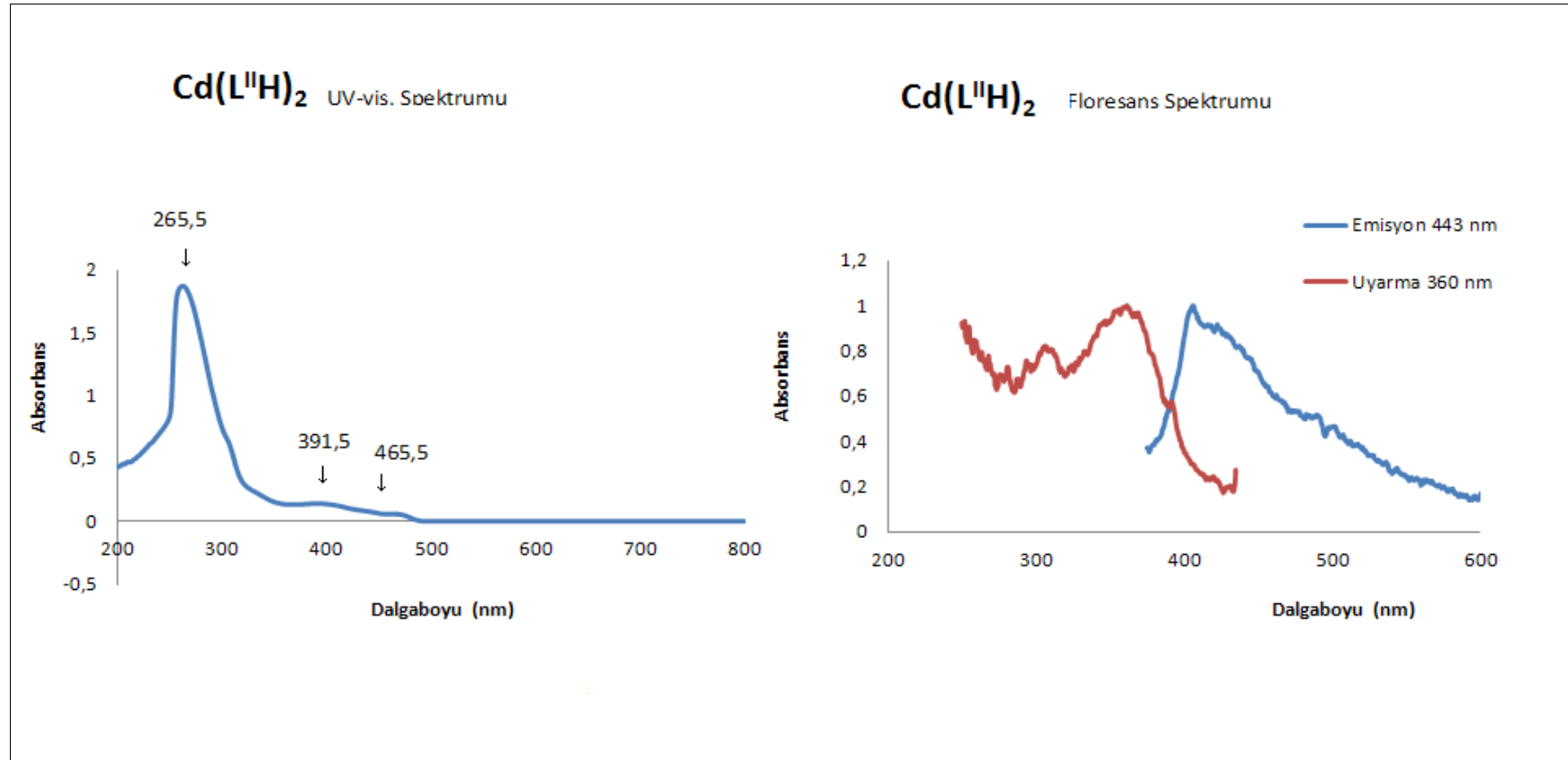
EK 46:  $Zn(L^{II}H)_2$  kompleksinin UV-vis spektrumu ( $10^{-5}$  M in DMSO) ve floresans spektrumu

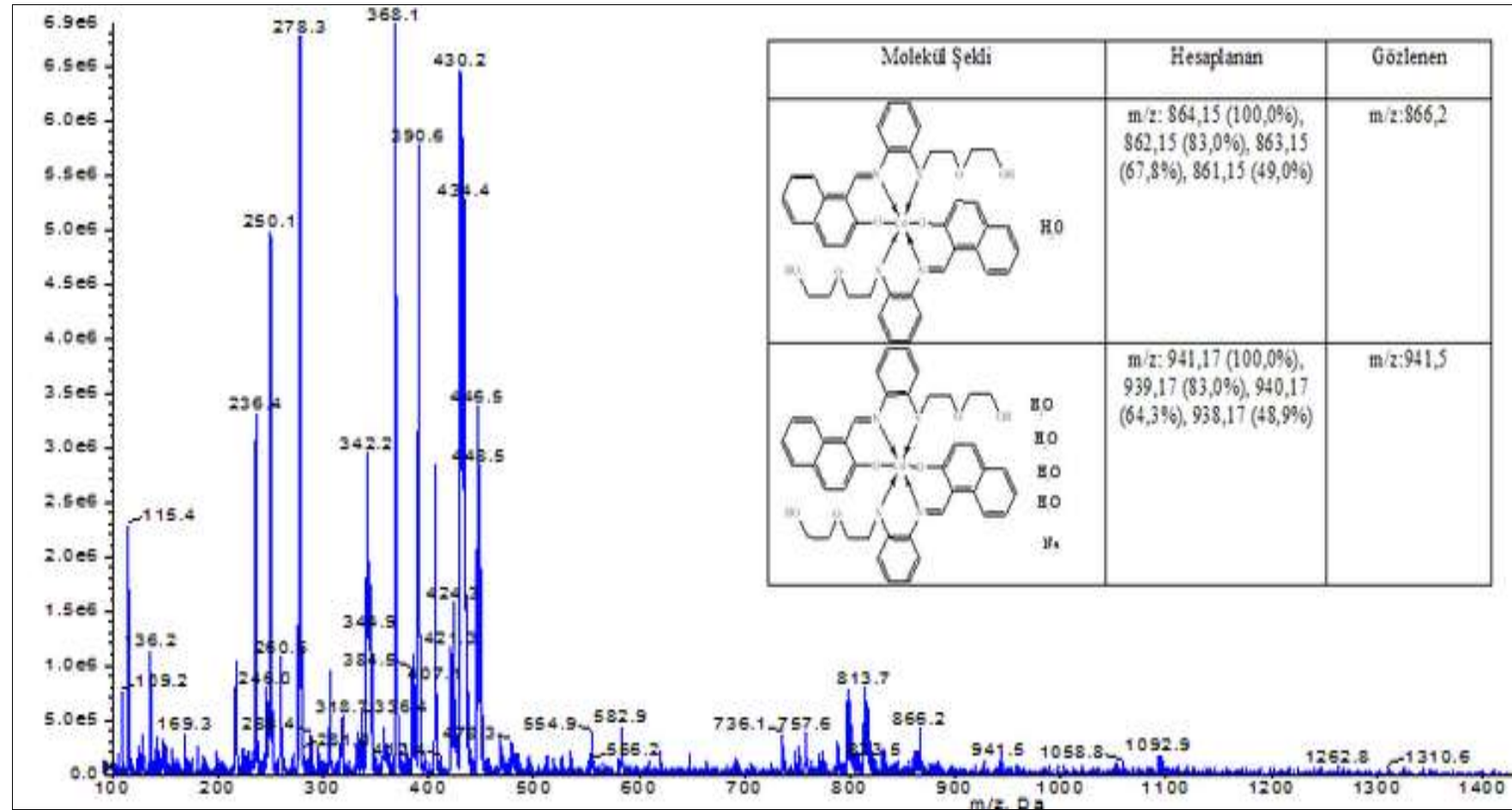


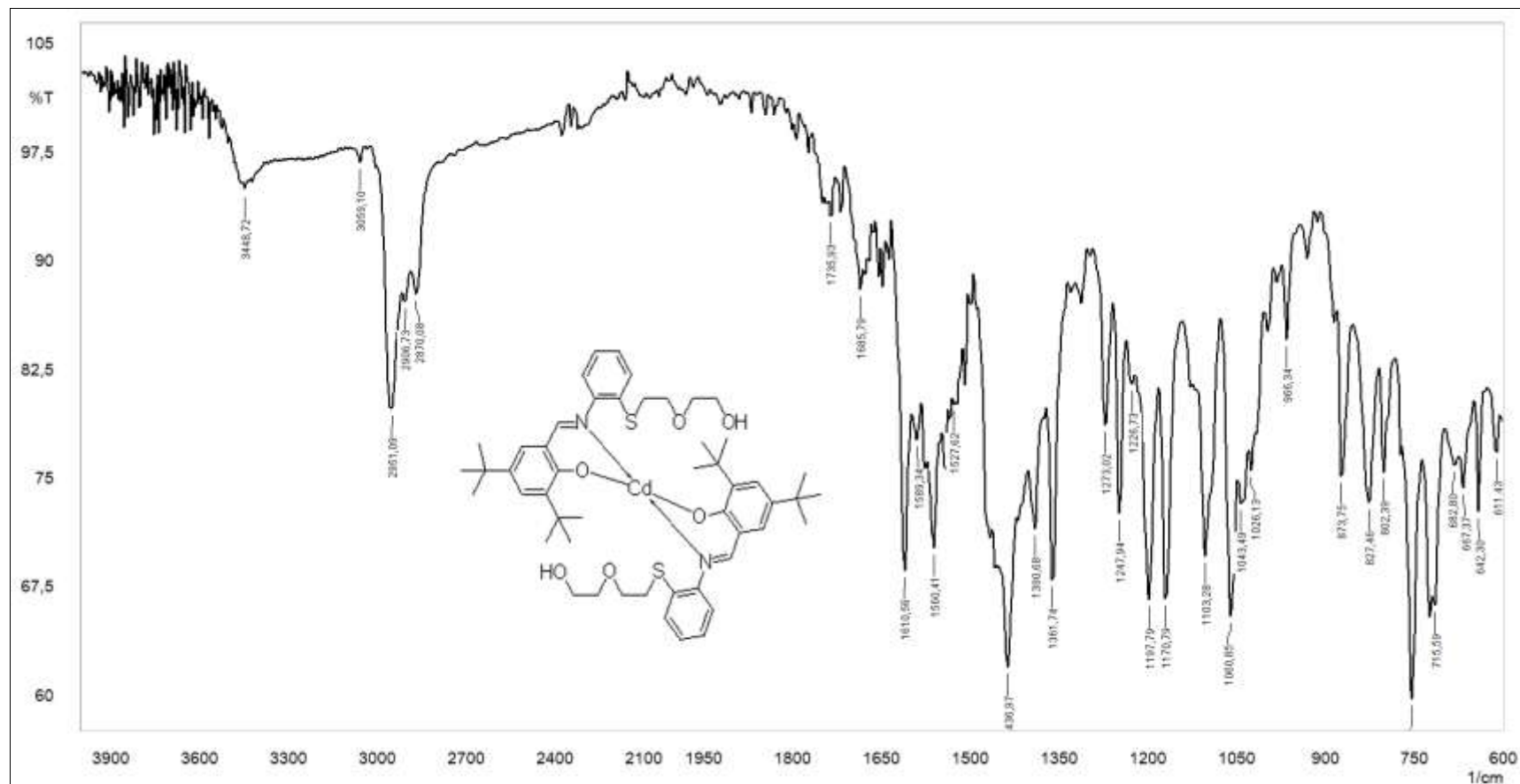
EK 47: Zn (L<sup>H</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin MASS spektrumu

EK 48: Cd(L<sup>H</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

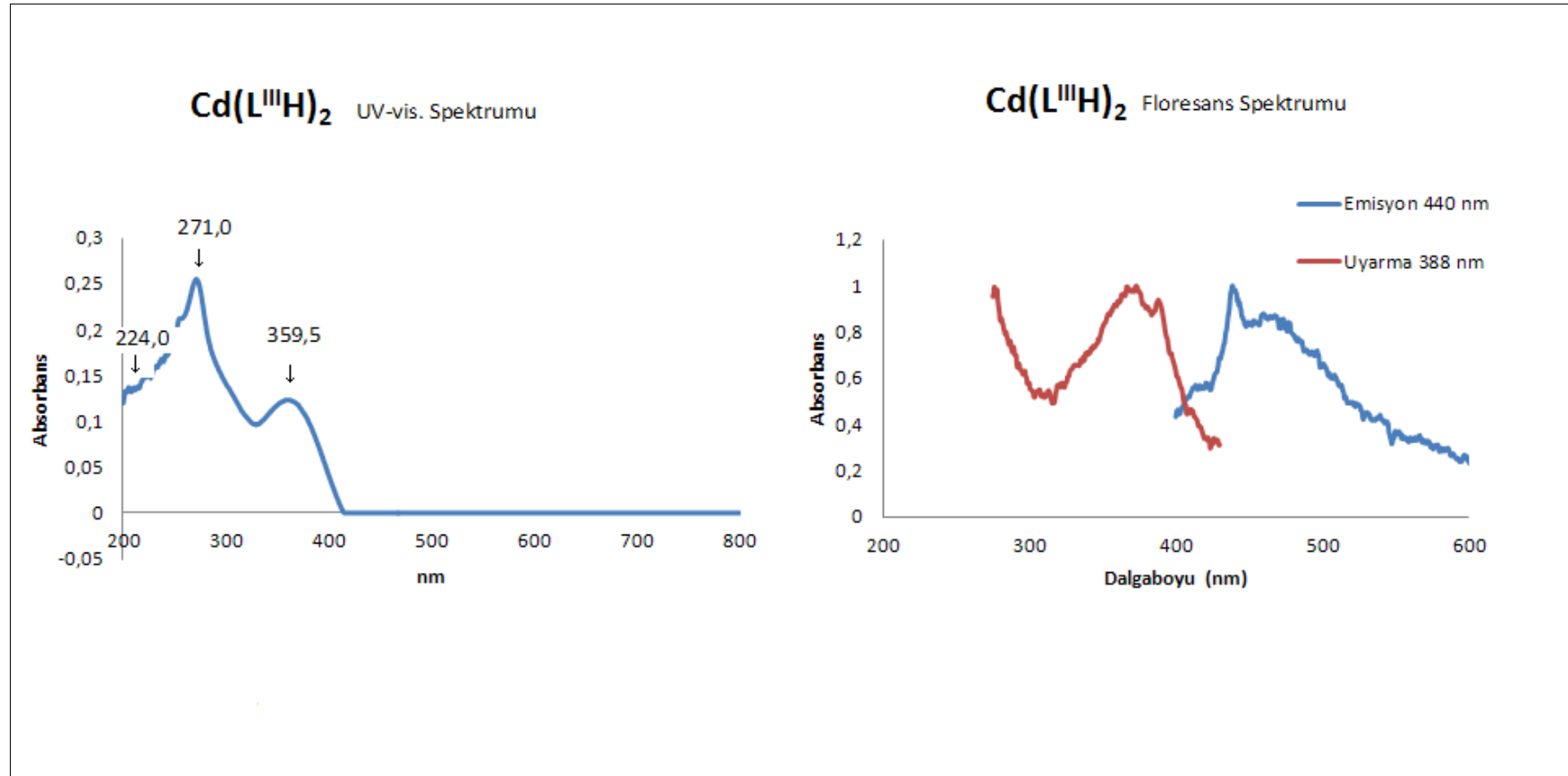
EK49: Cd(L<sup>II</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin UV-vis spektrumu (10<sup>-5</sup> M in DMSO) ve floresans spektrumu

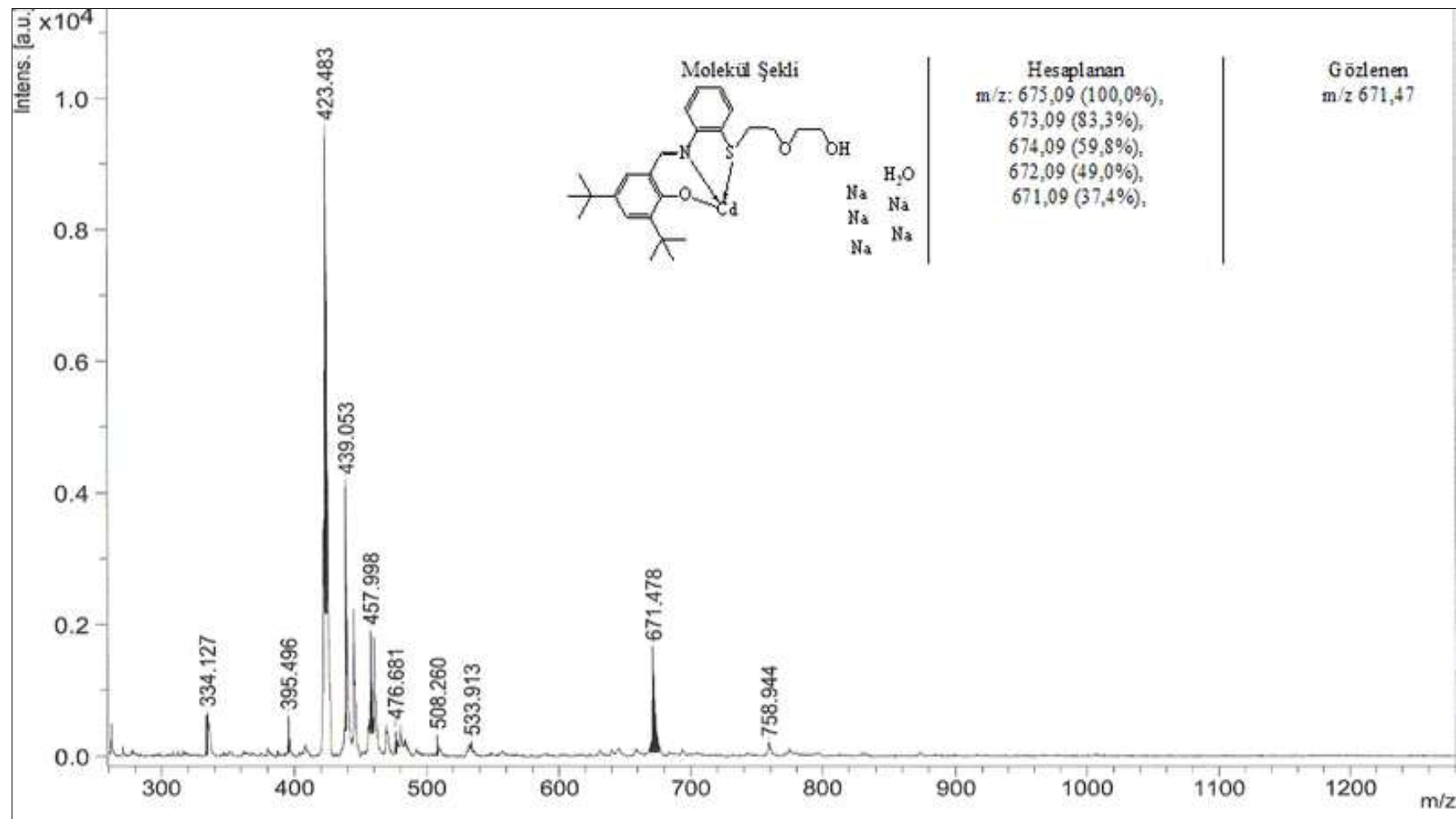


EK 50: Cd(L<sup>H</sup>)<sub>2</sub> kompleksinin MASS spektrumu

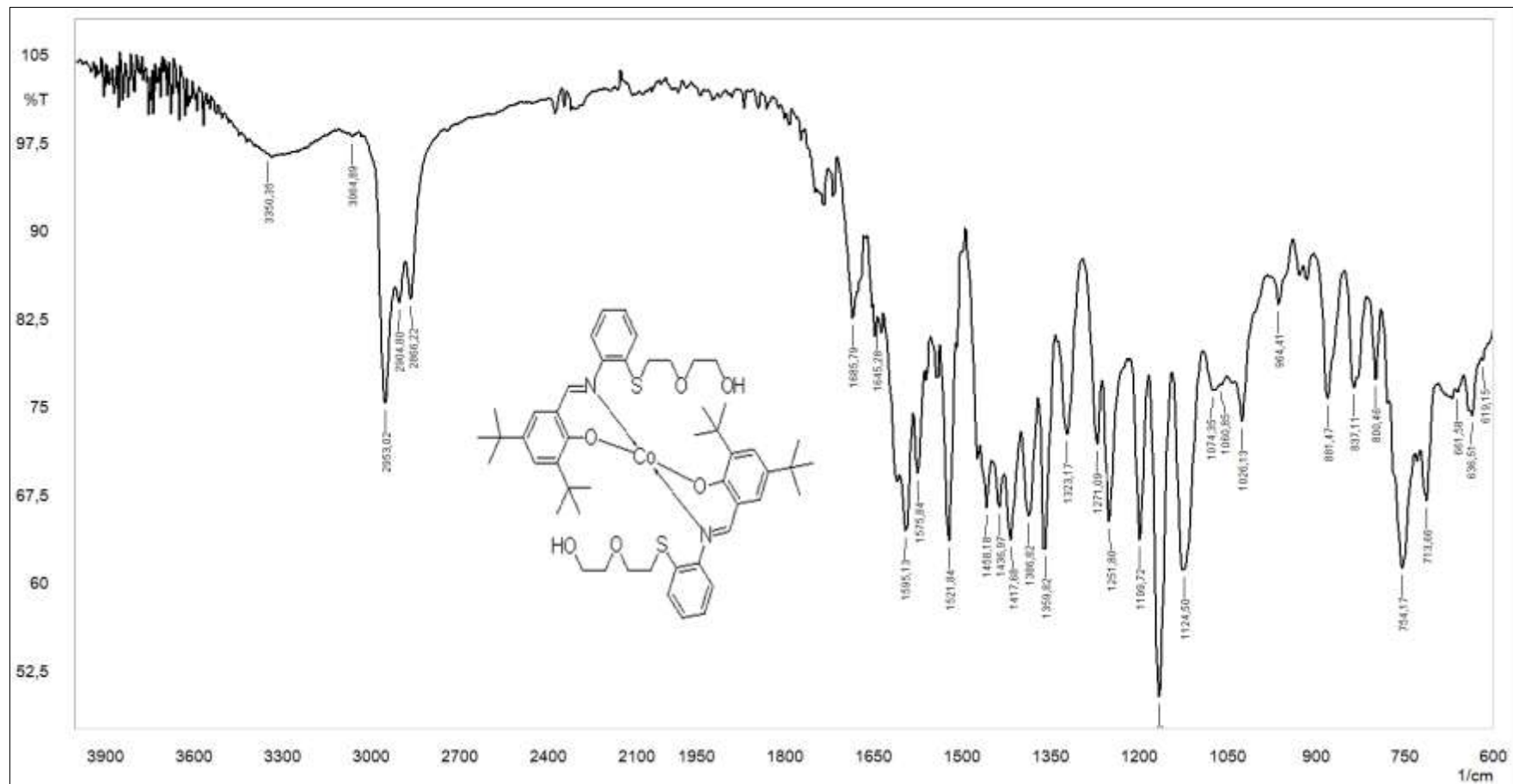
EK 51: Cd(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

**EK 52:** Cd(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin UV-vis spektrumu (10<sup>-5</sup> M in DMSO) ve floresans spektrumu

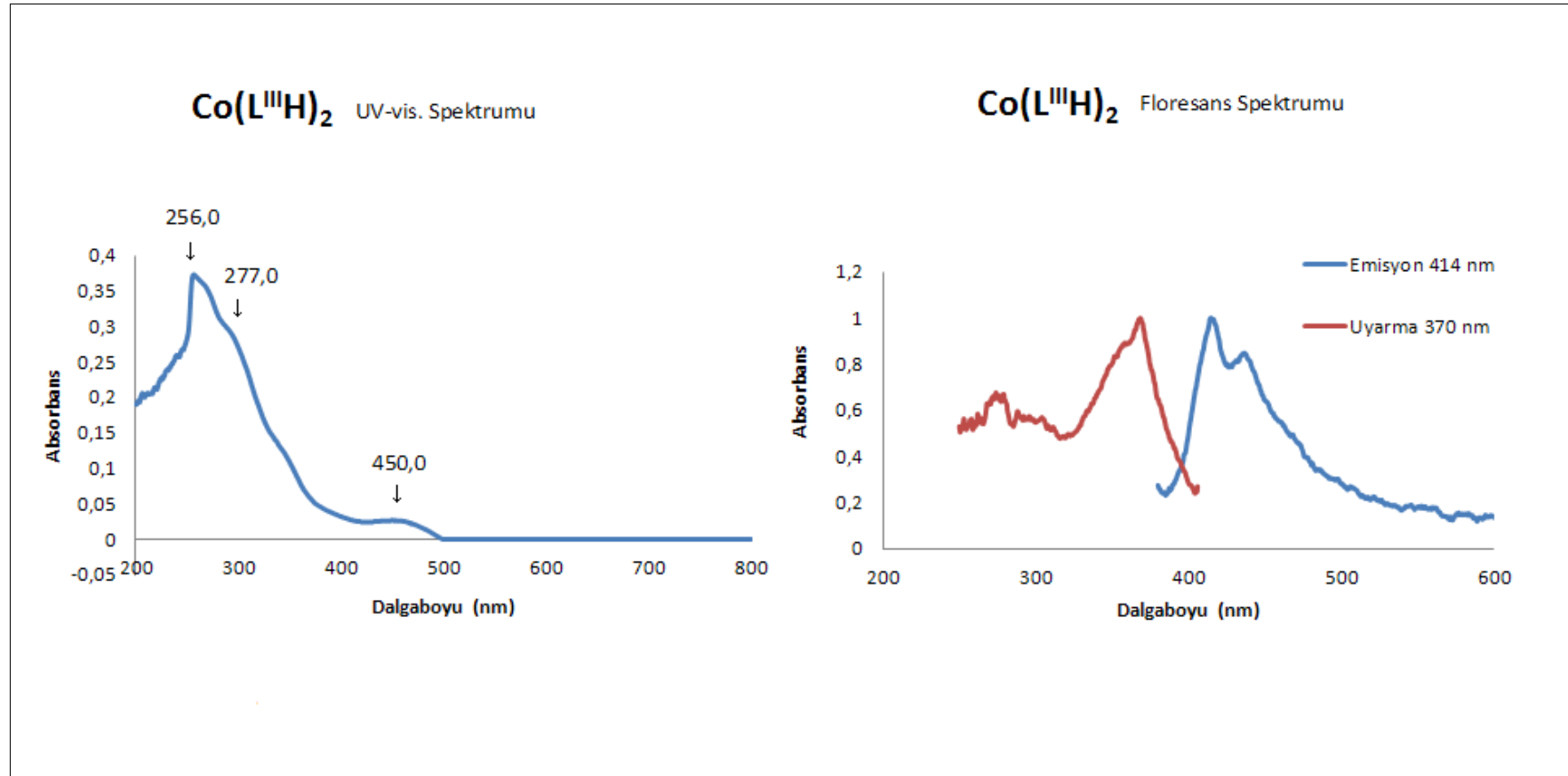


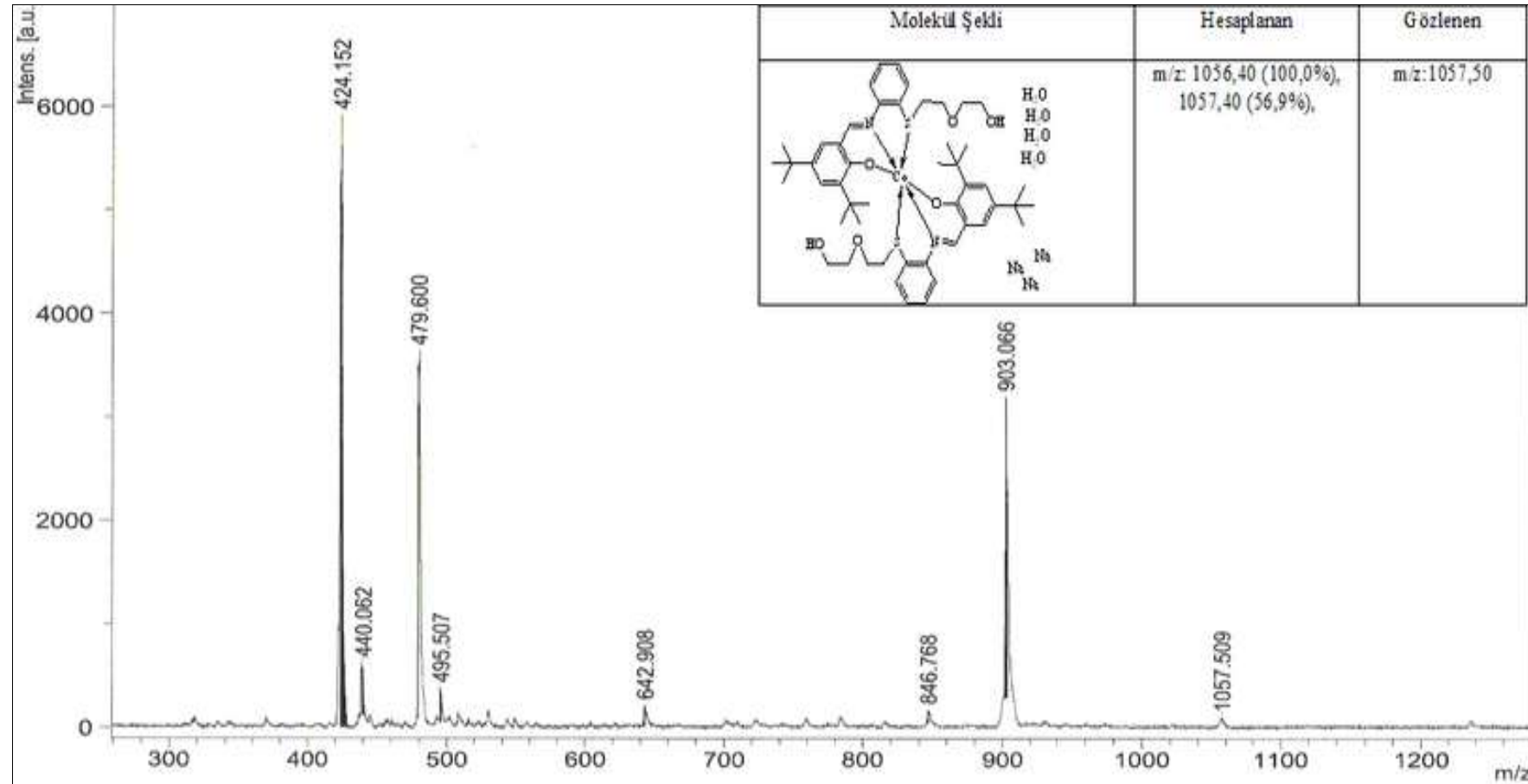
EK 53: Cd(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin MASS spektrumu

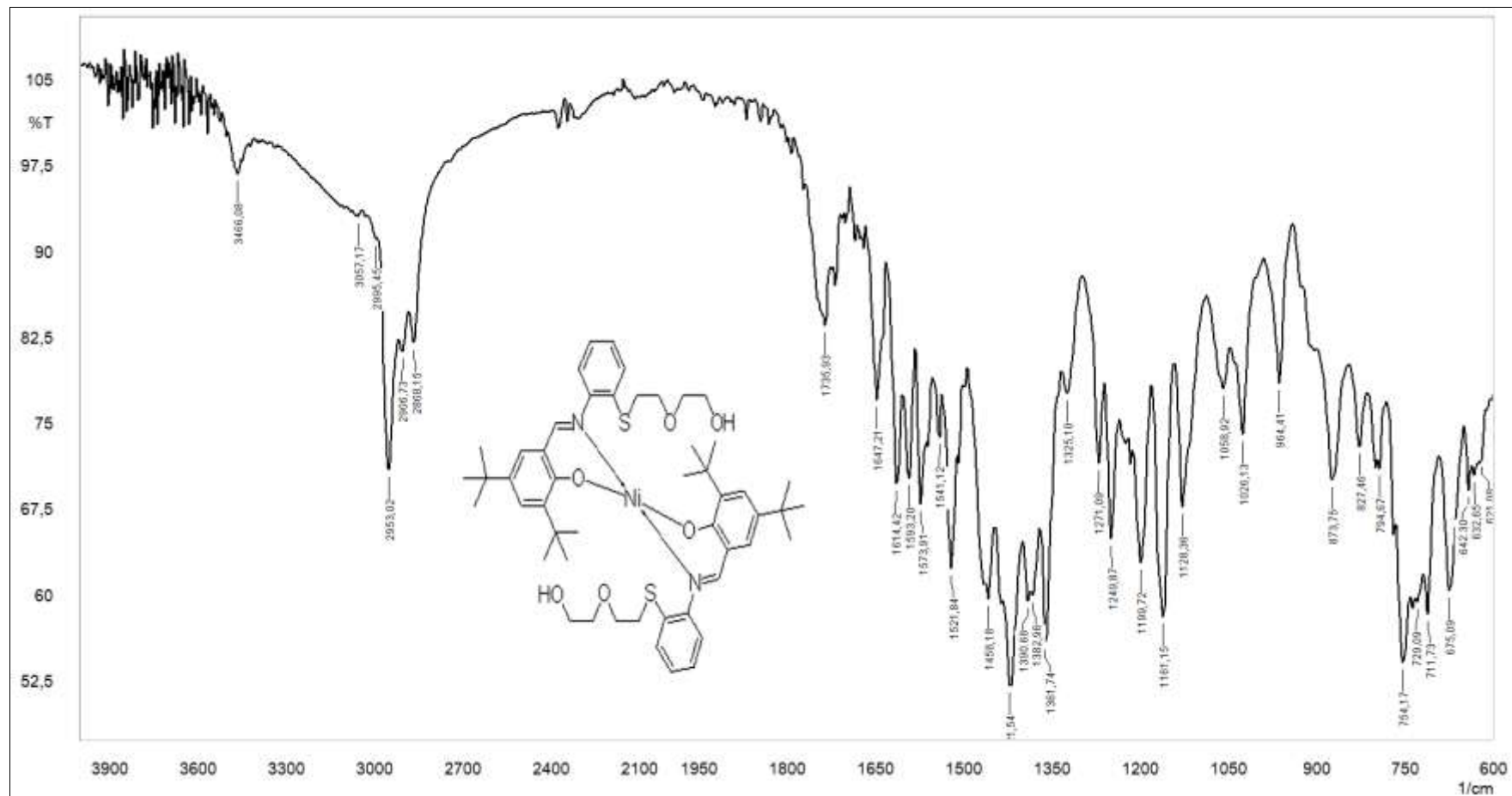


EK 54: Co(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

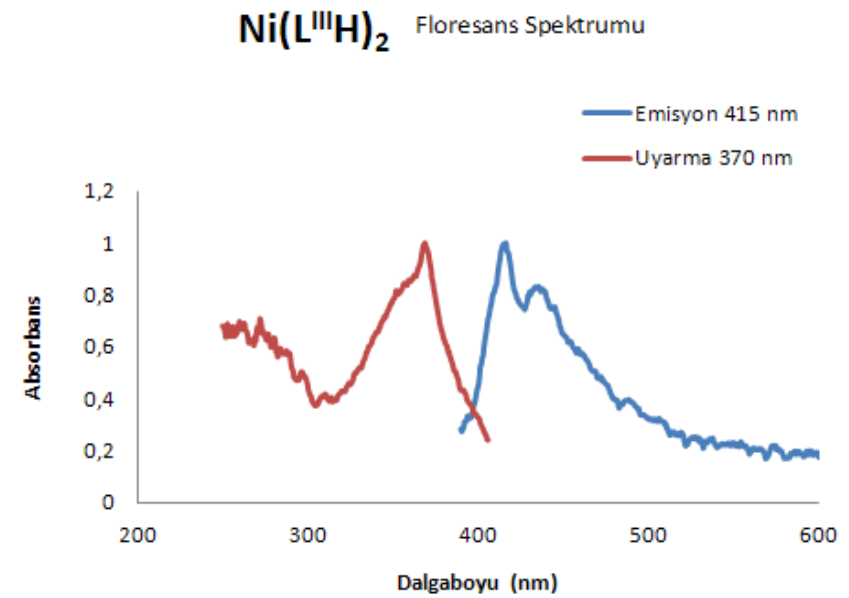
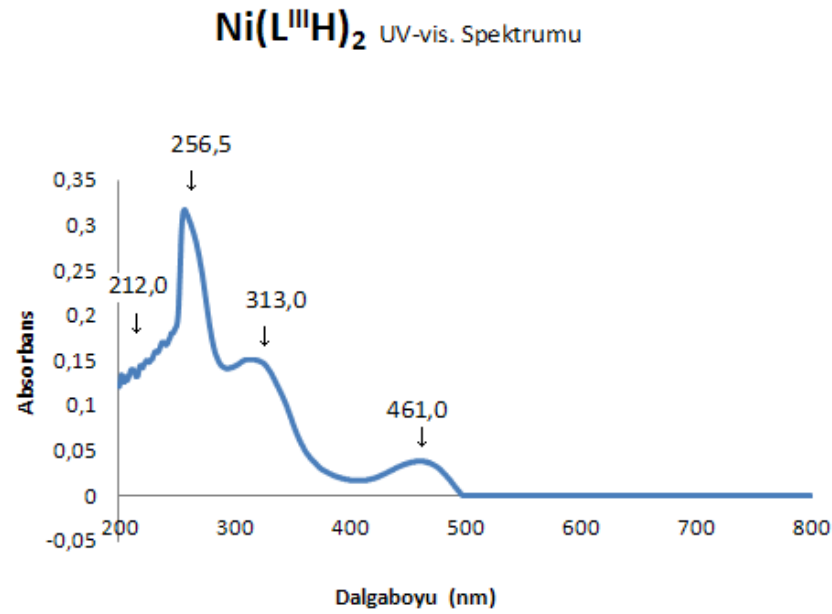
EK 55:  $\text{Co}(\text{L}^{\text{III}}\text{H})_2$  kompleksinin UV-vis spektrumu ( $10^{-5}$  M in DMSO) ve floresans spektrumu

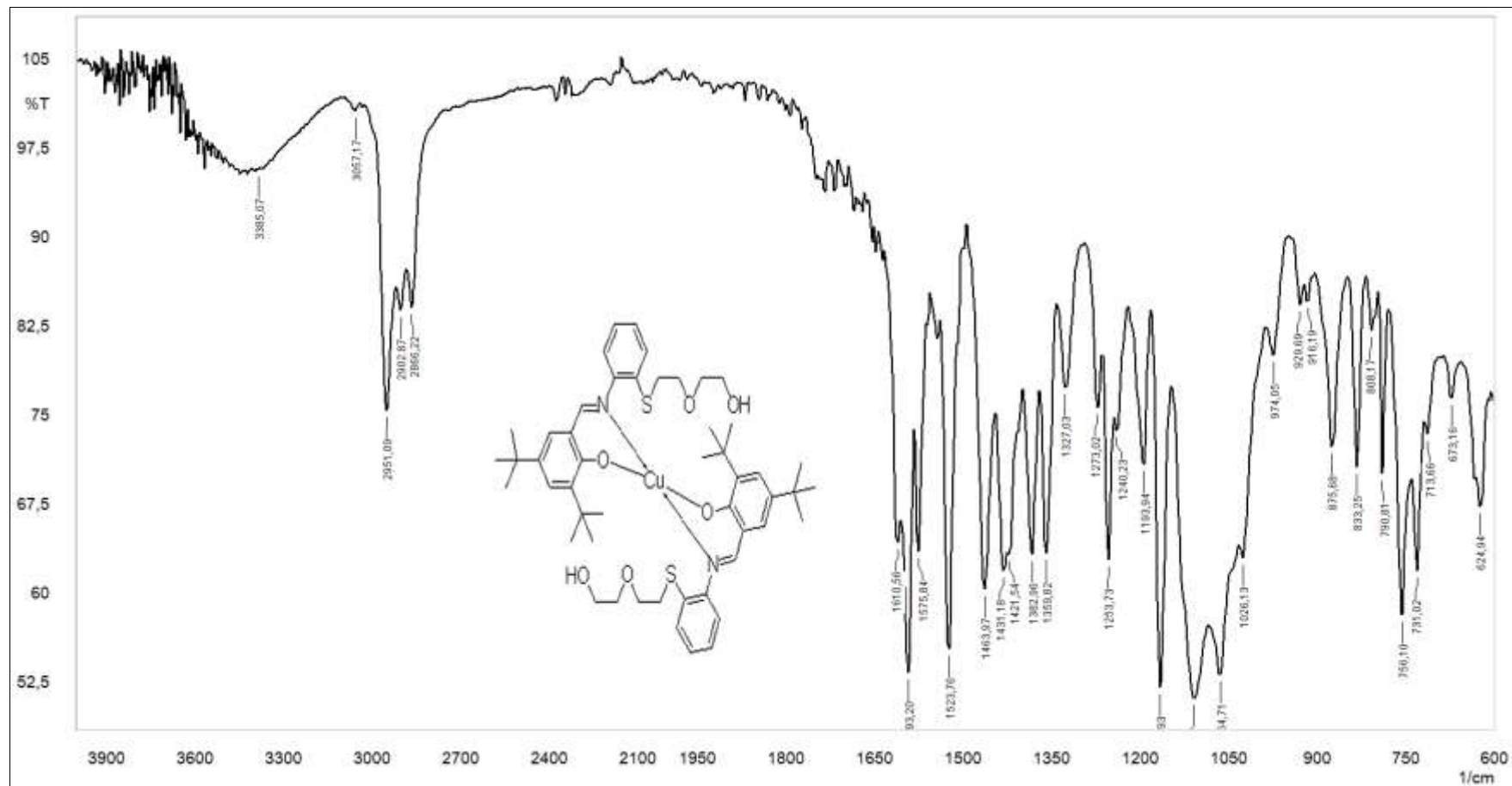


EK 56: Co(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin MASS spektrumu

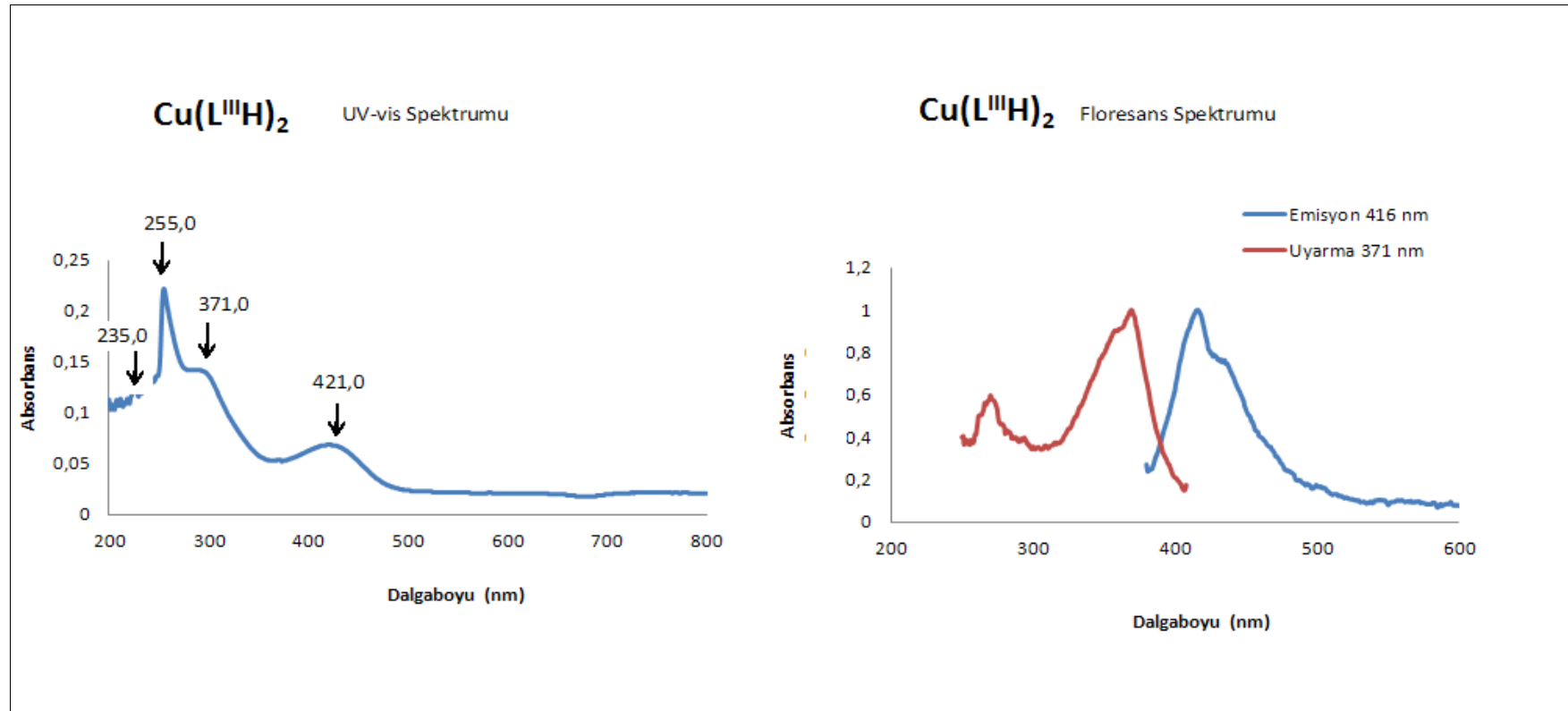
EK 57: Ni(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

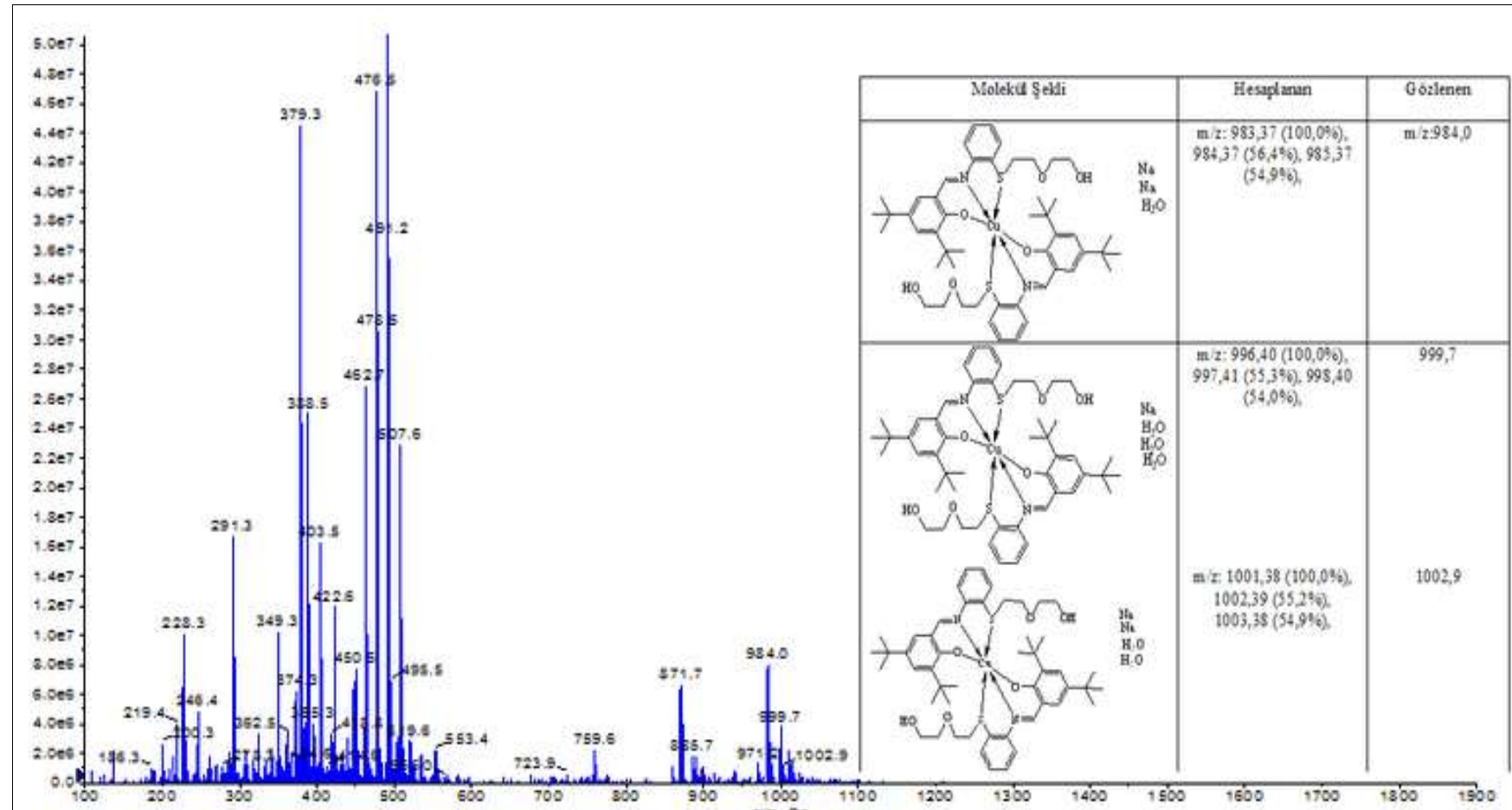
EK 58: Ni(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin UV-vis spektrumu (10<sup>-5</sup> M in DMSO) ve floresans spektrumu



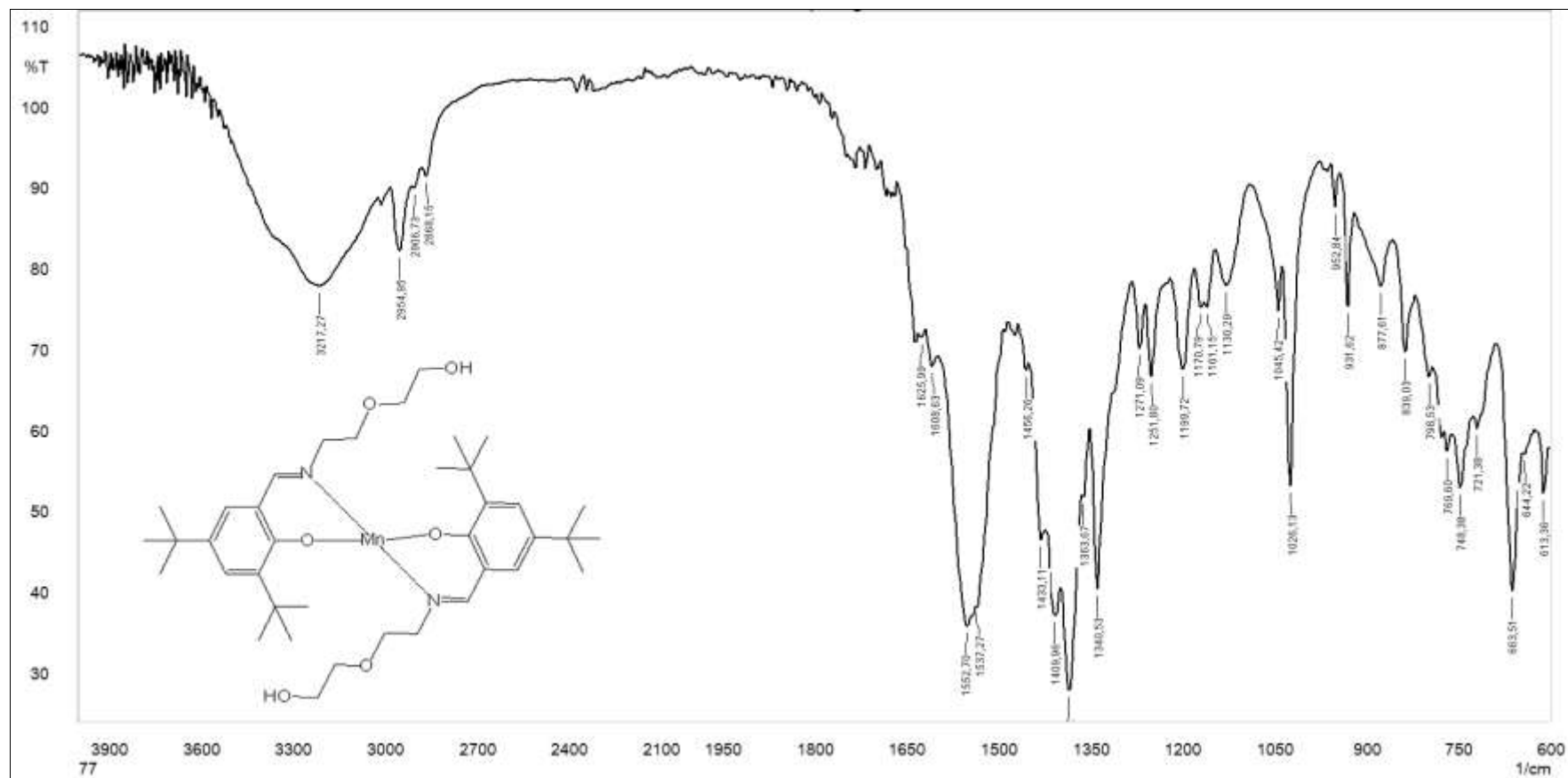
EK 59: Cu(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

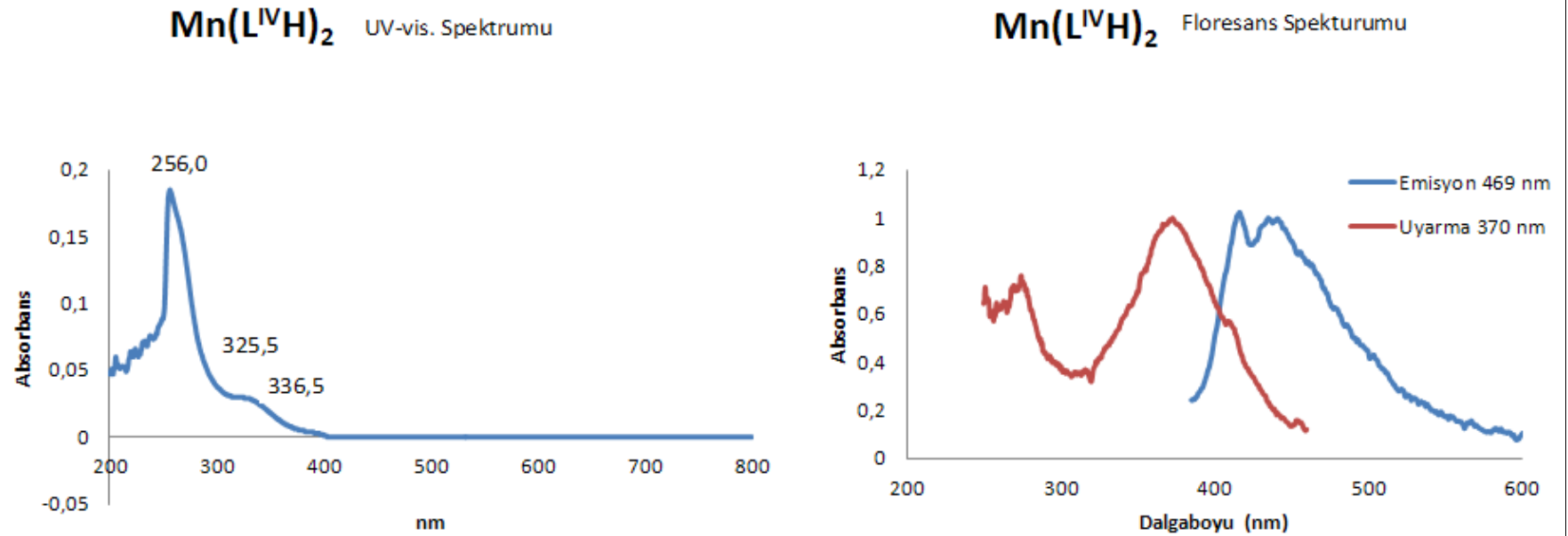
**EK 60:**  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{III}}\text{H})_2$  kompleksinin UV-vis spektrumu ( $10^{-5}$  M in DMSO) ve floresans spektrumu

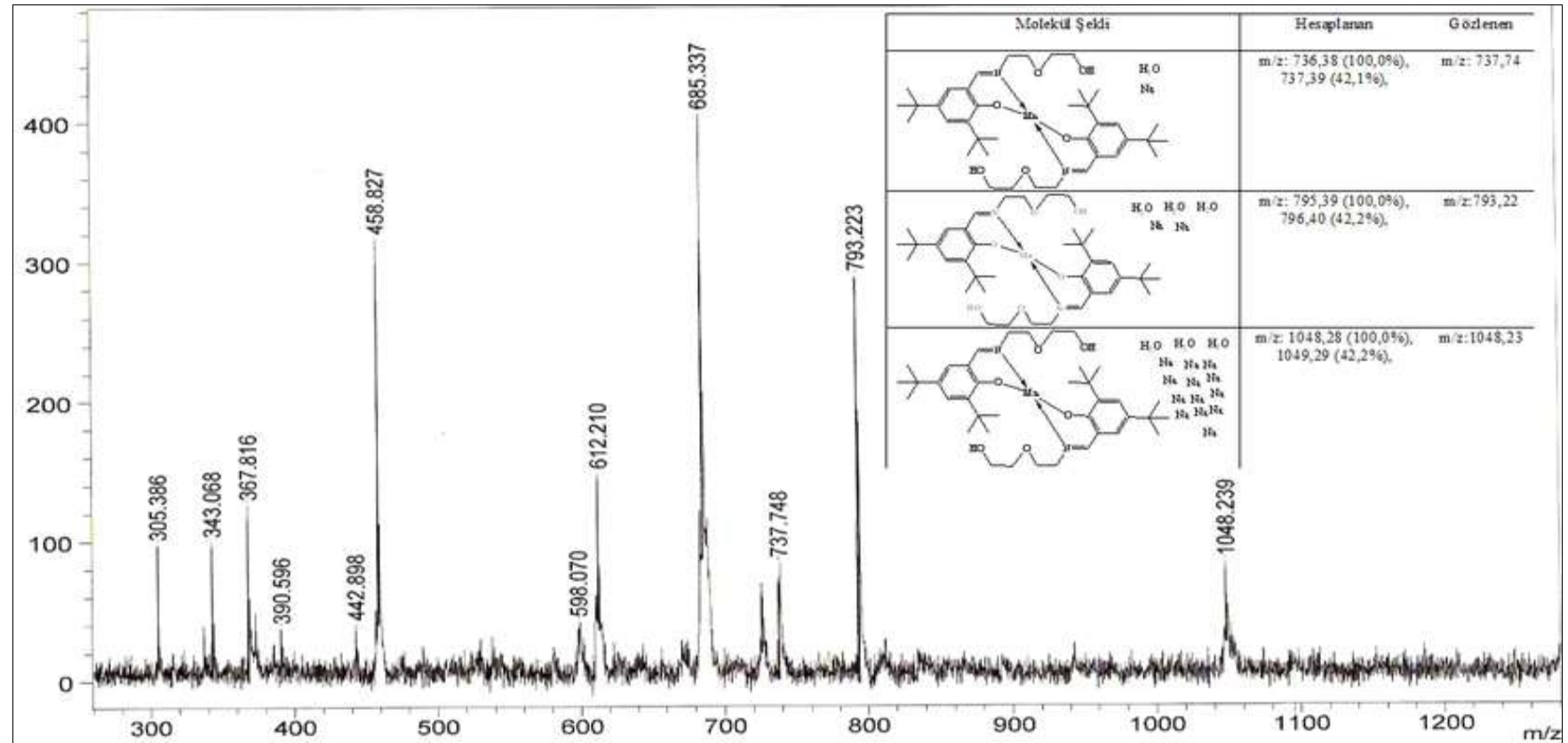


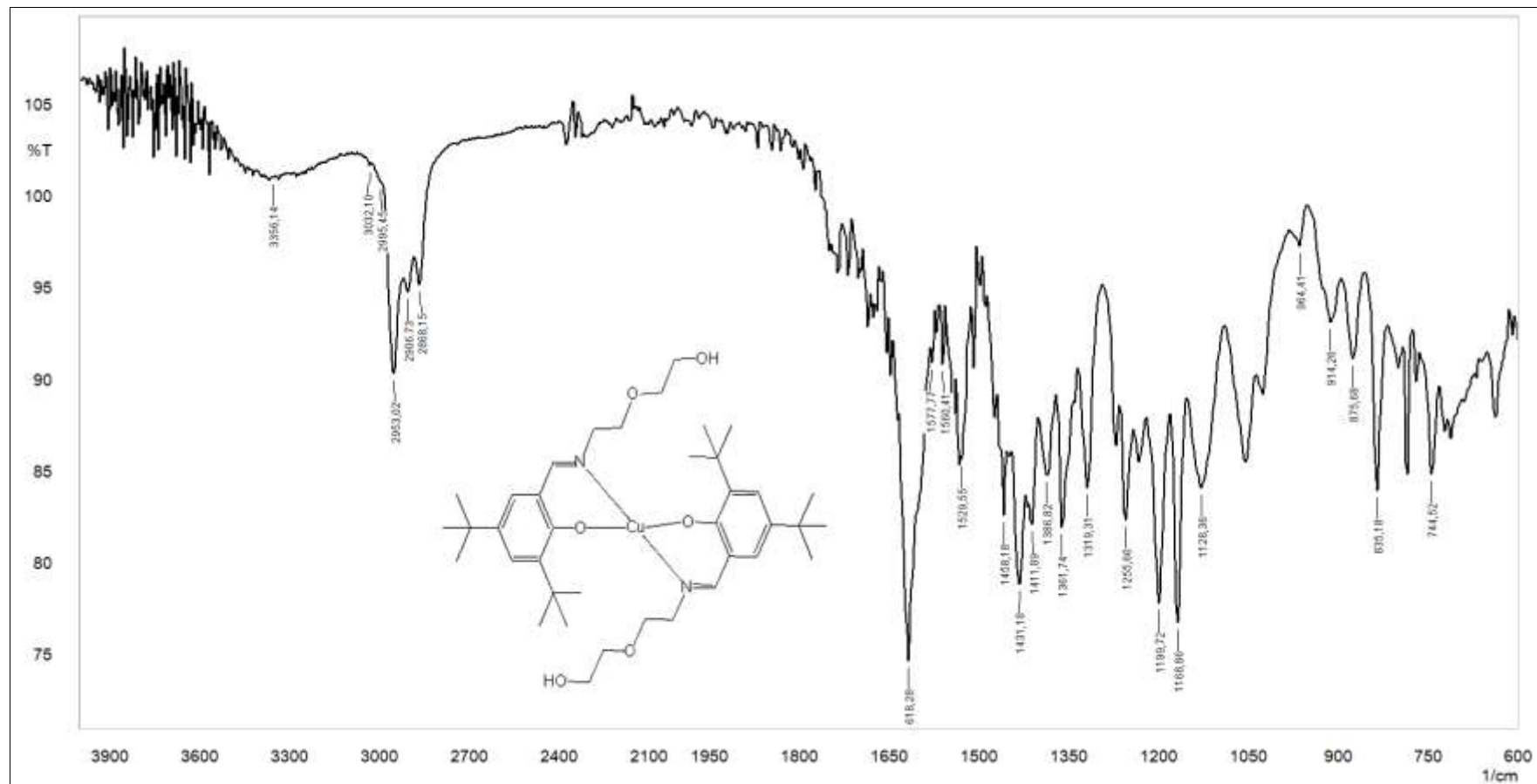
EK 61: Cu(L<sup>III</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin MASS spektrumu



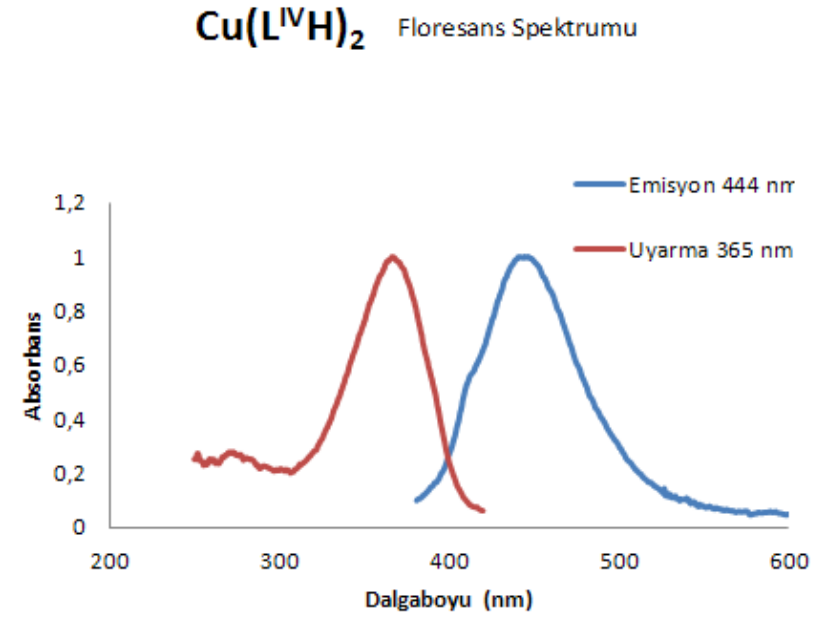
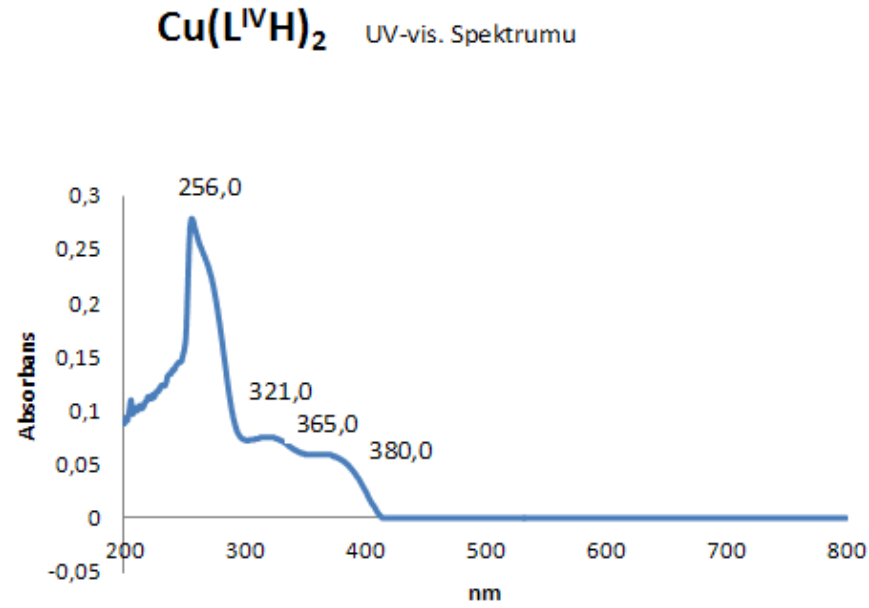
EK 62: Mn(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

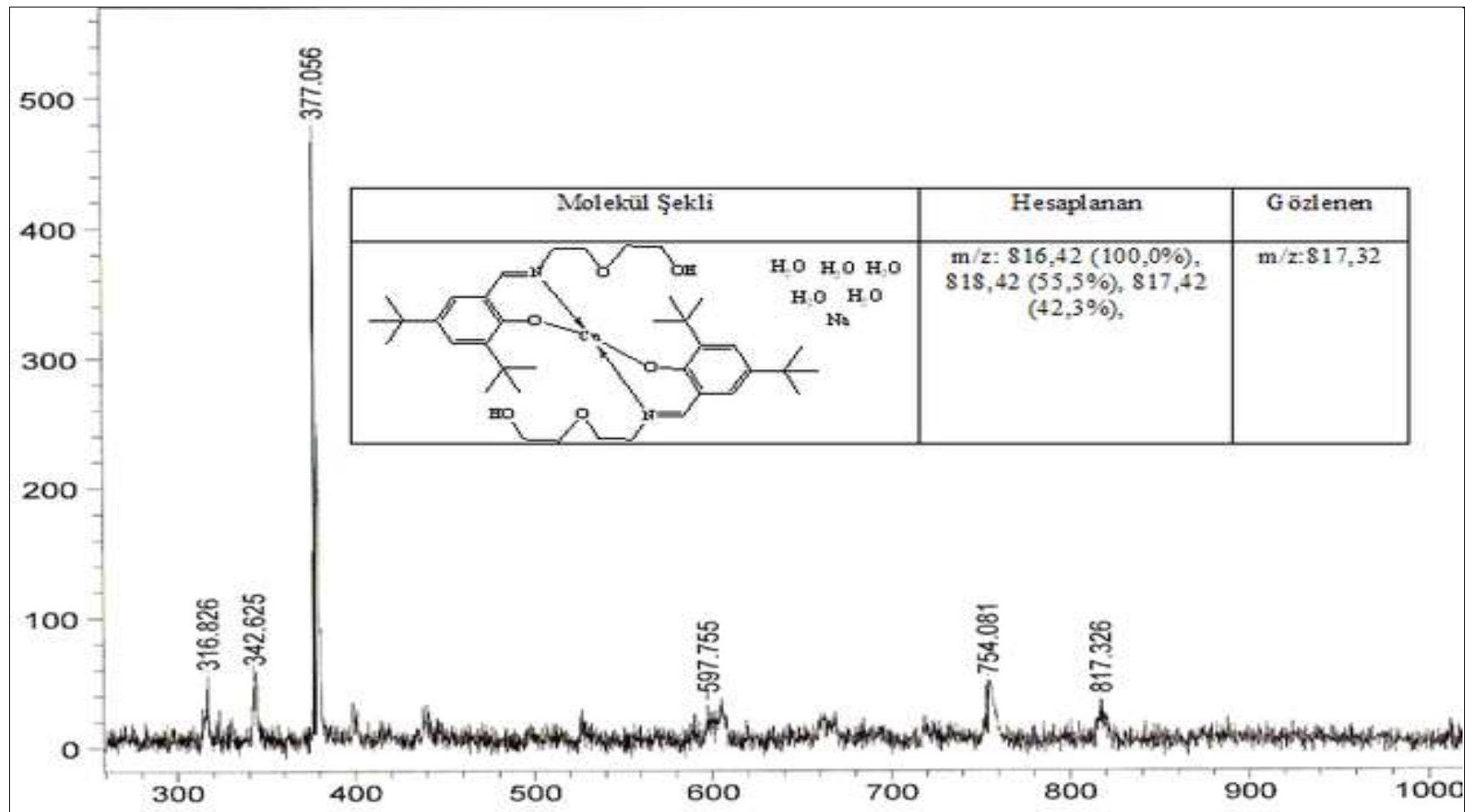
**EK 63:**  $\text{Mn}(\text{L}^{\text{IV}}\text{H})_2$  kompleksinin UV-vis spektrumu ( $10^{-5}$  M in DMSO) ve floresans spektrumu

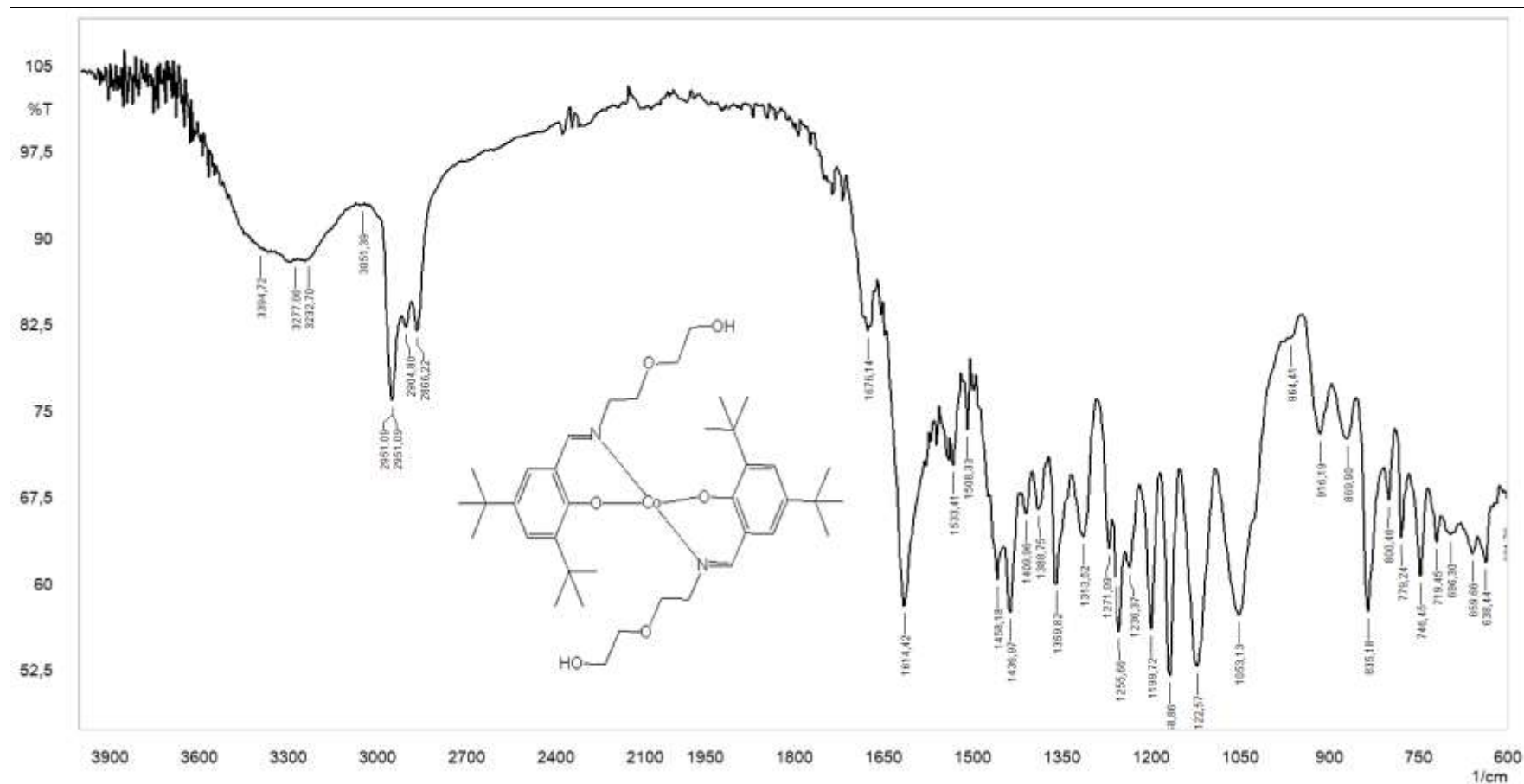
EK 64: Mn(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin MASS spektrumu

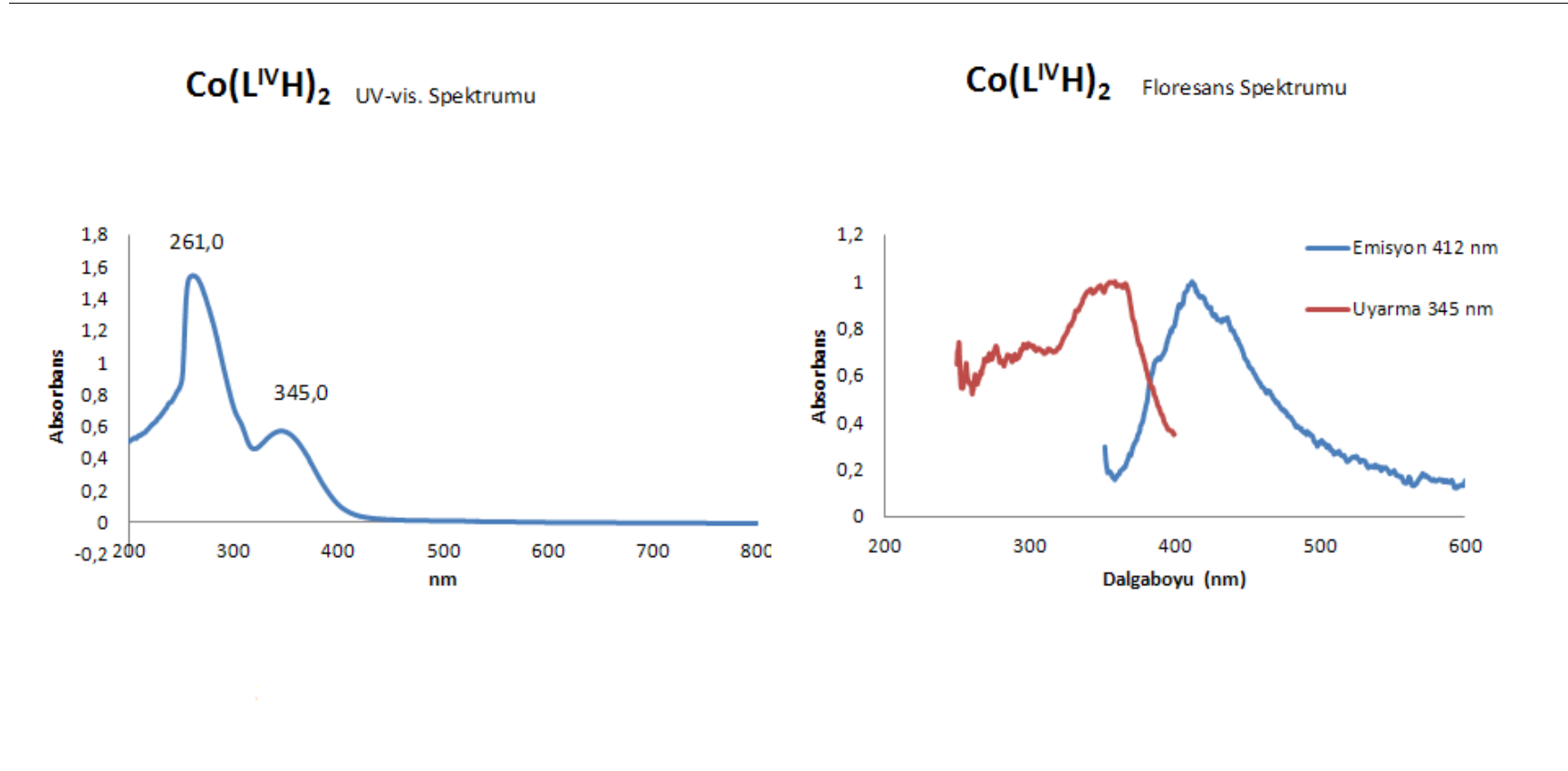
EK 65: Cu(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

EK 66:  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{IV}}\text{H})_2$  kompleksinin UV-vis spektrumu ( $10^{-5}$  M in DMSO) ve floresans spektrumu

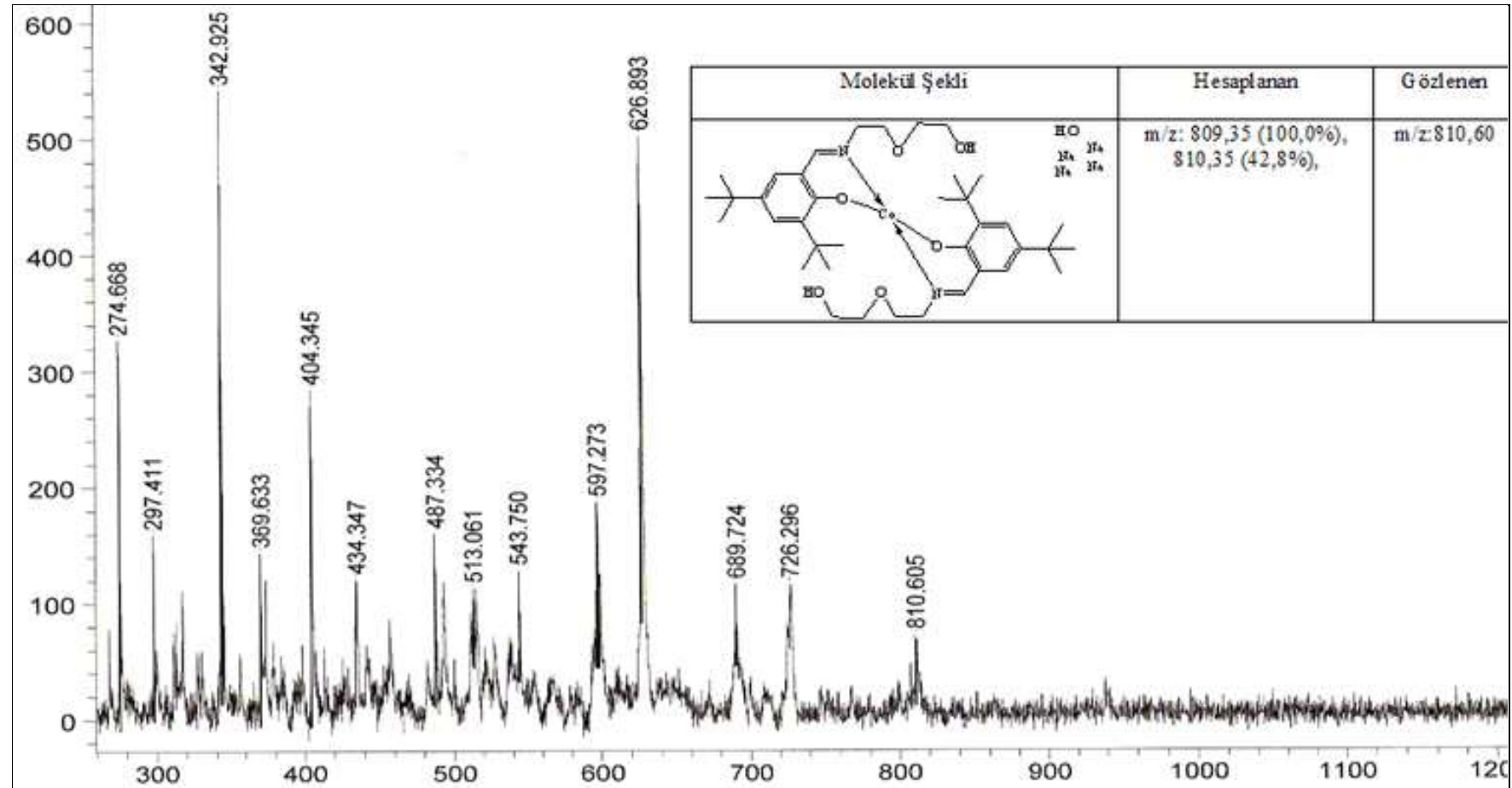


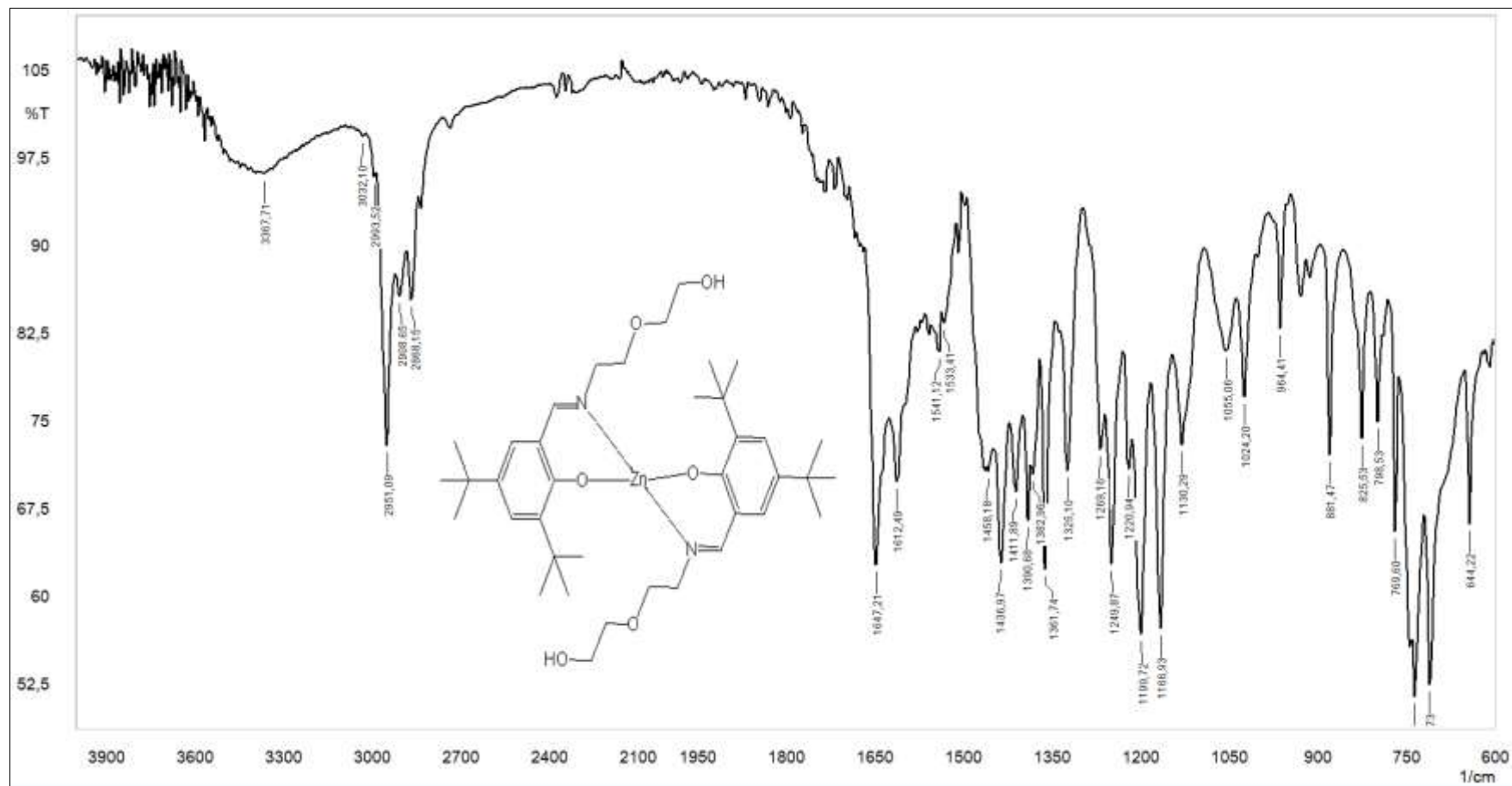
EK 67: Cu(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin MASS spektrumu

EK 68: Co(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

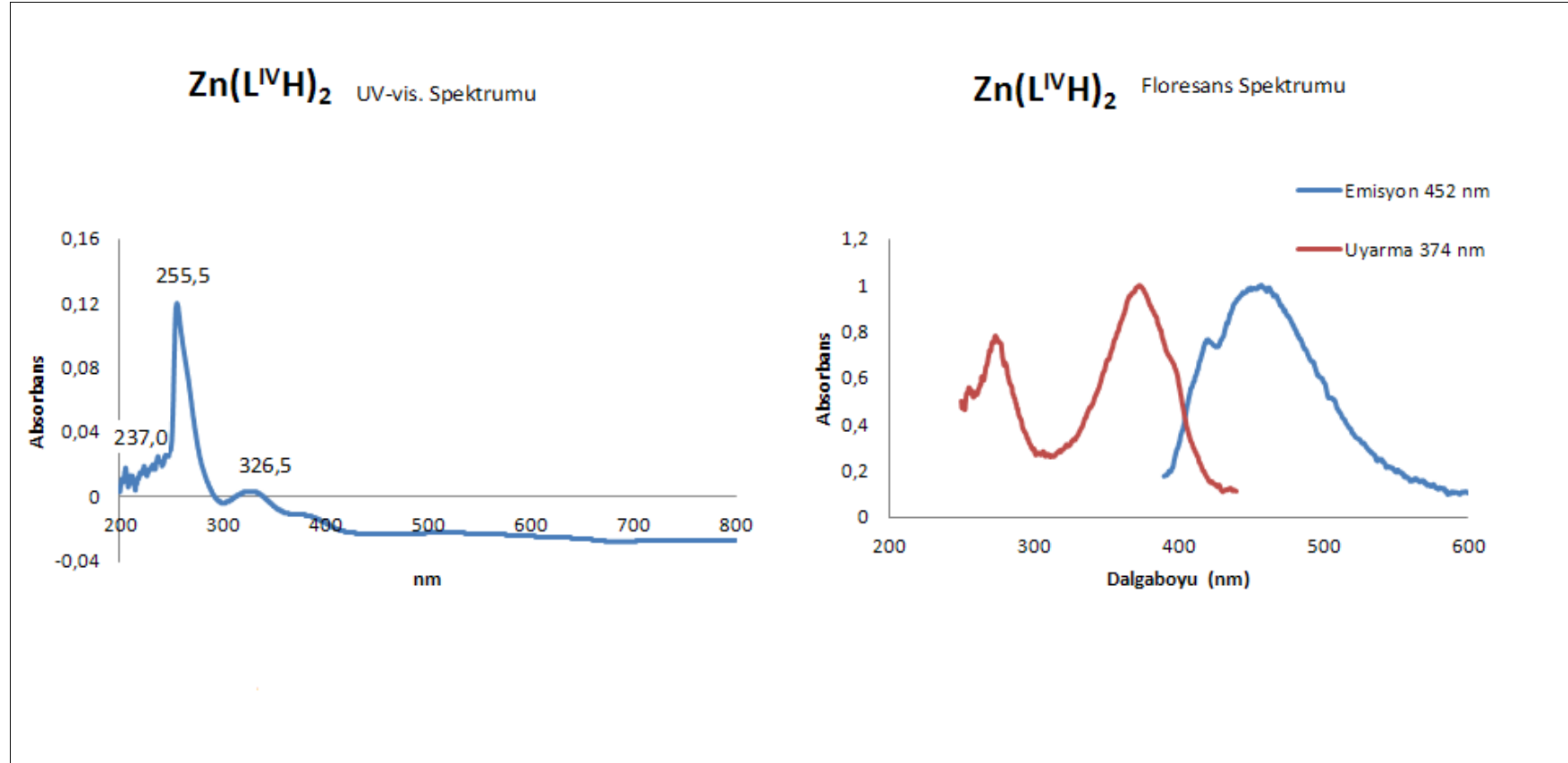
**EK 69:**  $\text{Co}(\text{L}^{\text{IV}}\text{H})_2$  kompleksinin UV-vis spektrumu ( $10^{-5}$  M in DMSO) ve floresans spektrumu

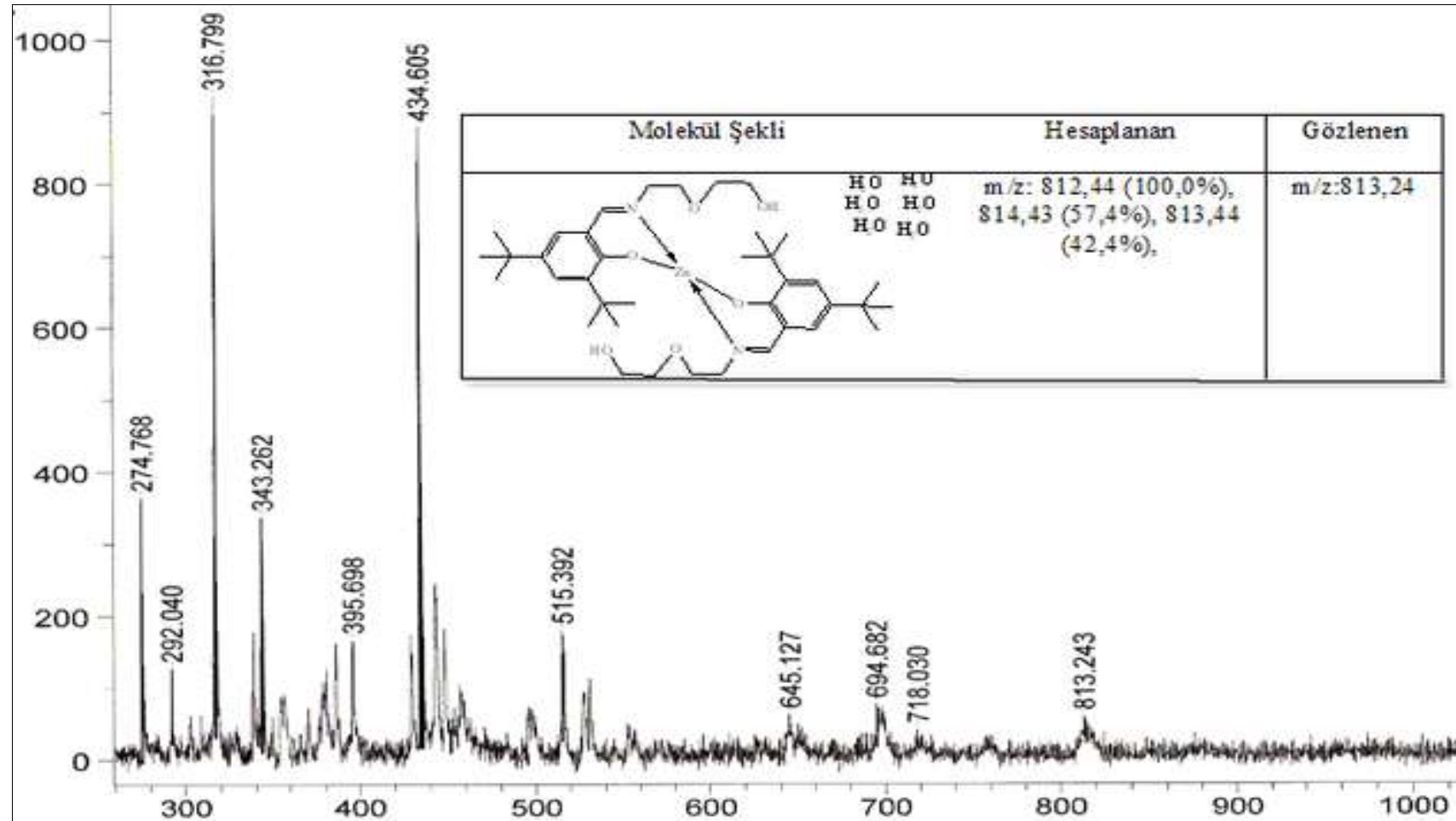


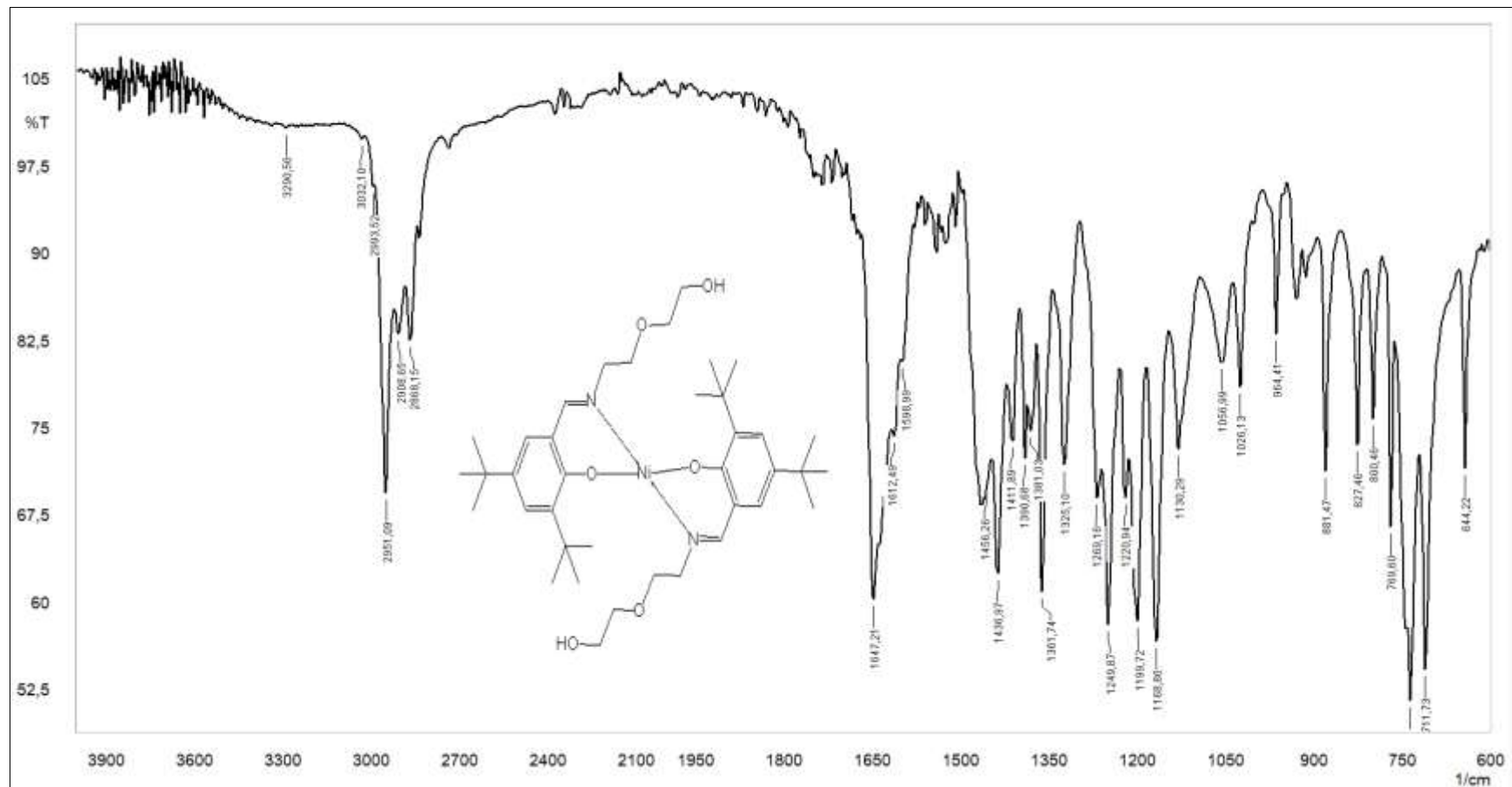
EK 70: . Co(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin MASS spektrumu

EK 71: Zn(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

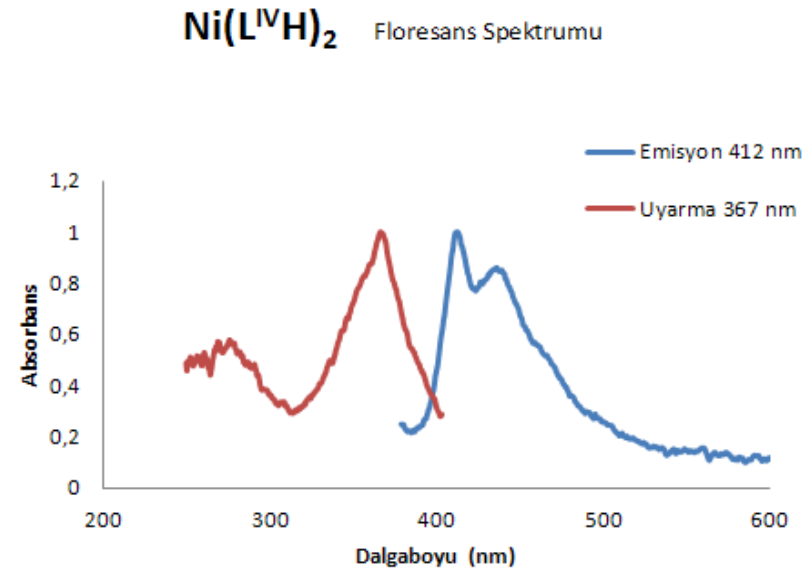
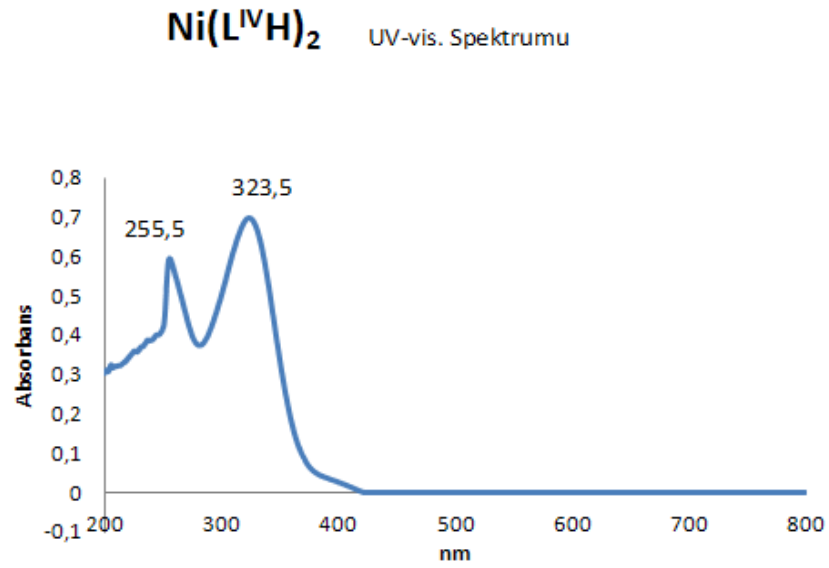
EK 72:  $Zn(L^{IV}H)_2$  kompleksinin UV-vis spektrumu ( $10^{-5}$  M in DMSO) ve floresans spektrumu

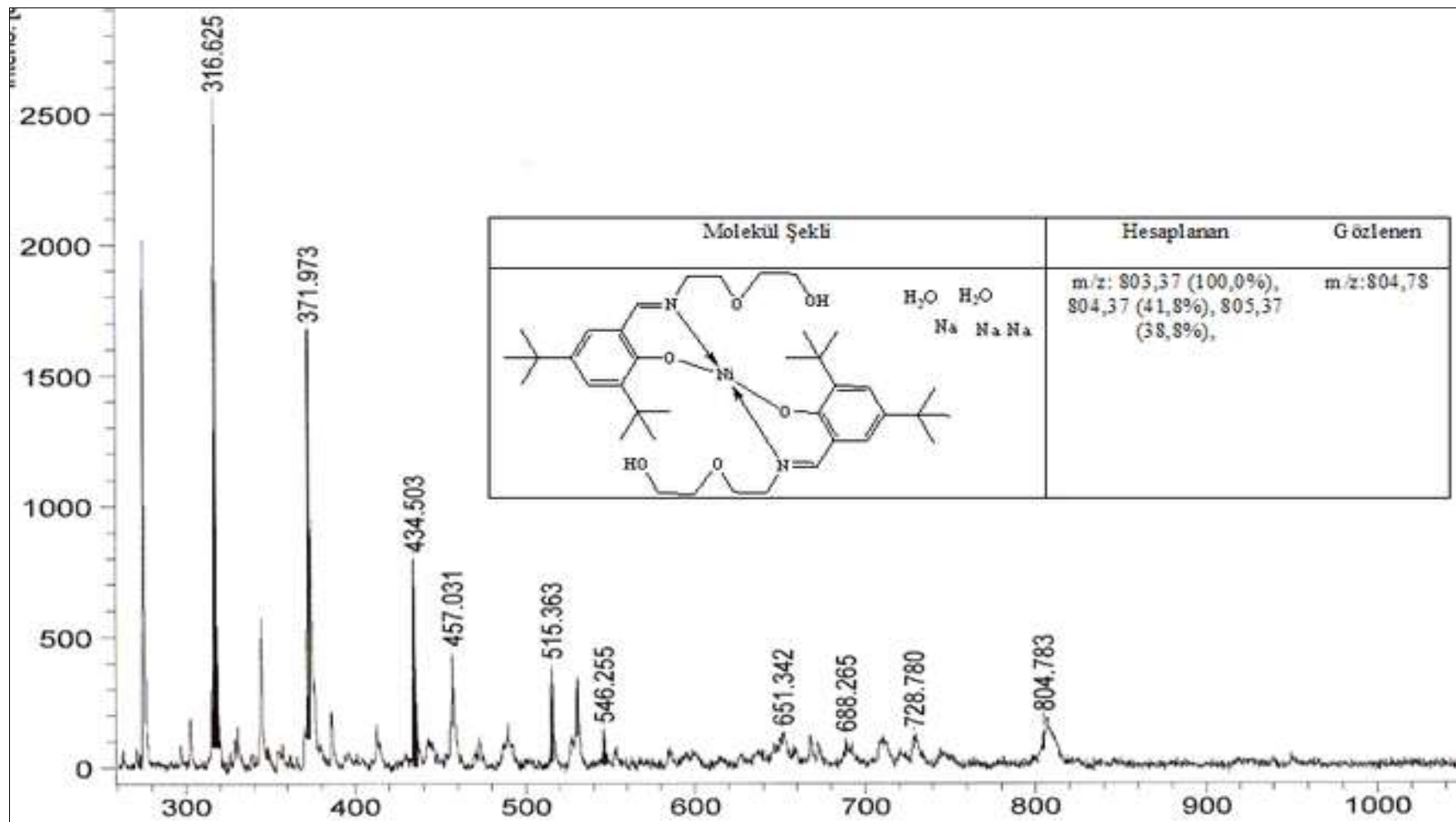


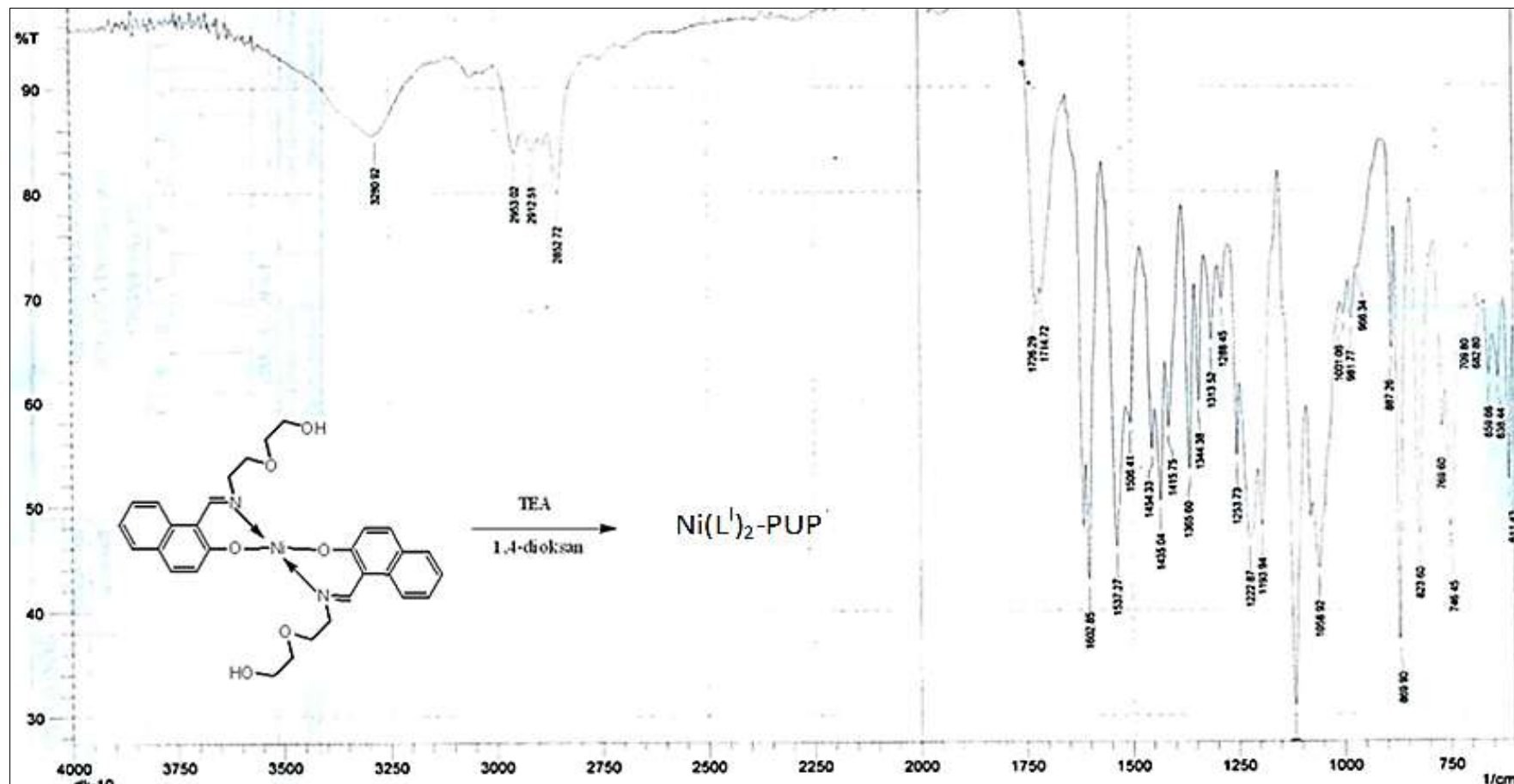
EK 73: Zn(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin MASS spektrumu

EK 74: Ni(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu

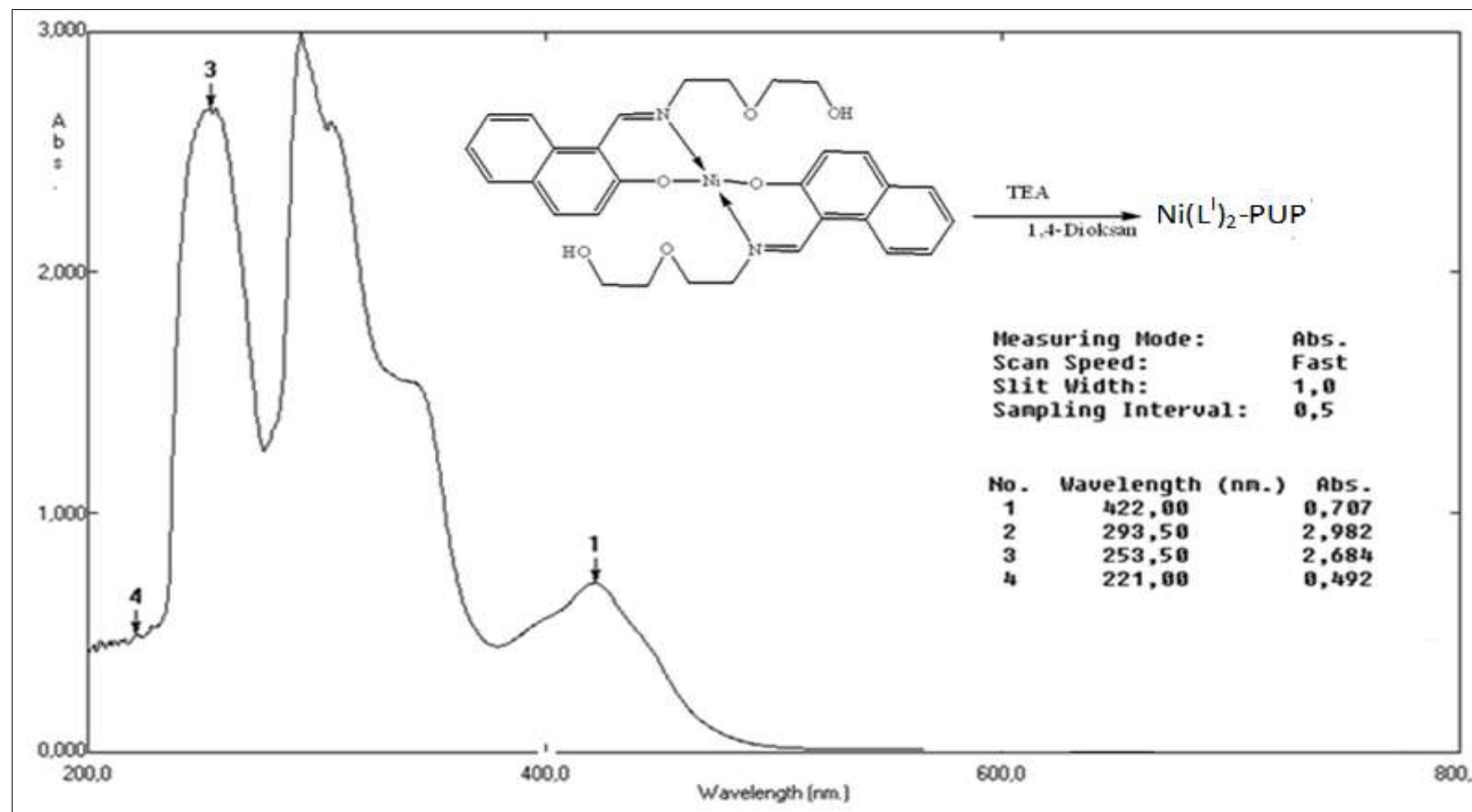
**EK 75:** Ni(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin UV-vis spektrumu(10<sup>-5</sup> M in DMSO) ve floresans spektrumu



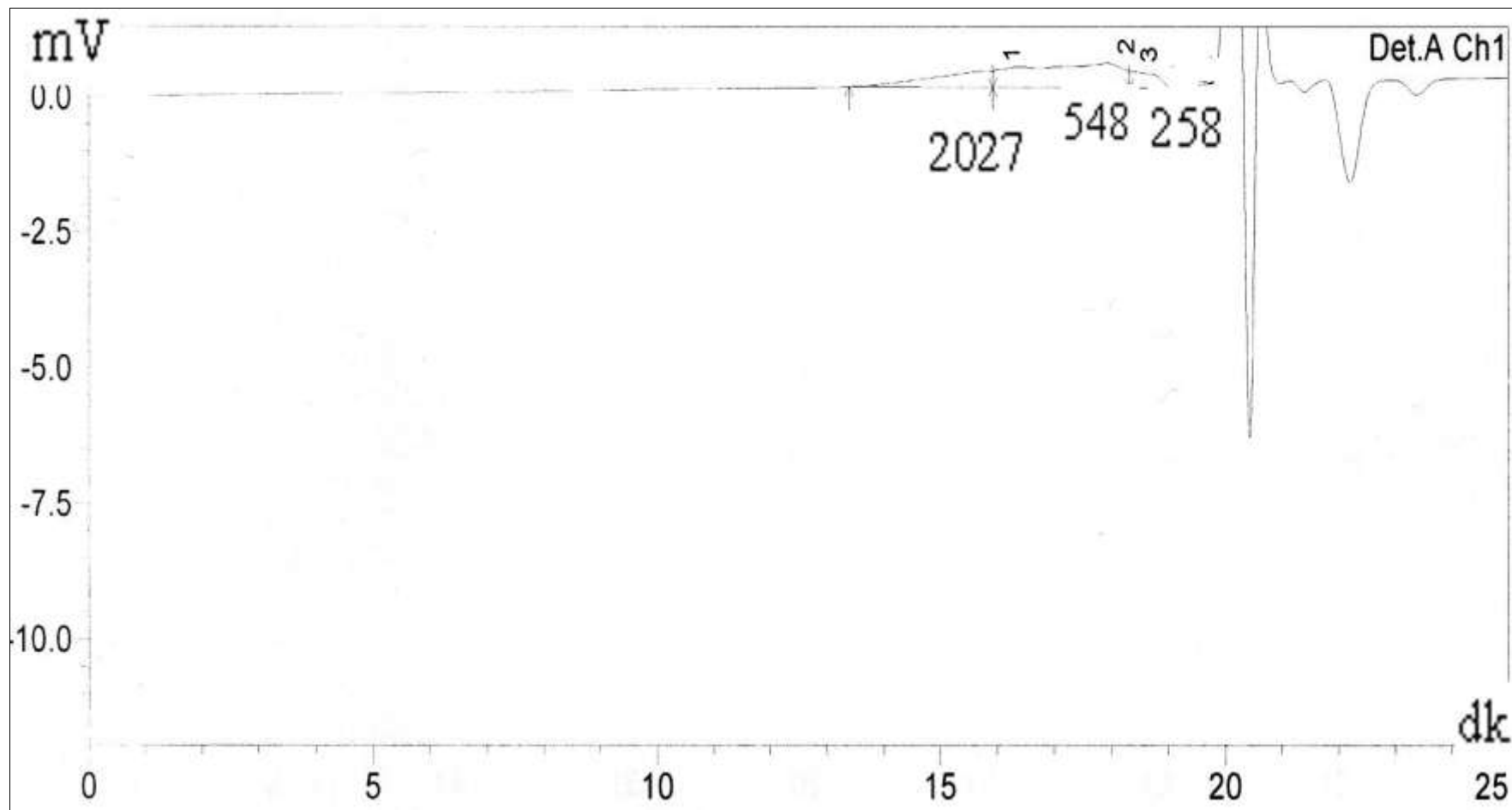
EK 76: Ni(L<sup>IV</sup>H)<sub>2</sub> kompleksinin MASS spektrumu

EK 77: Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>TEA</sub> polimerine ait FT-IR spektrumu

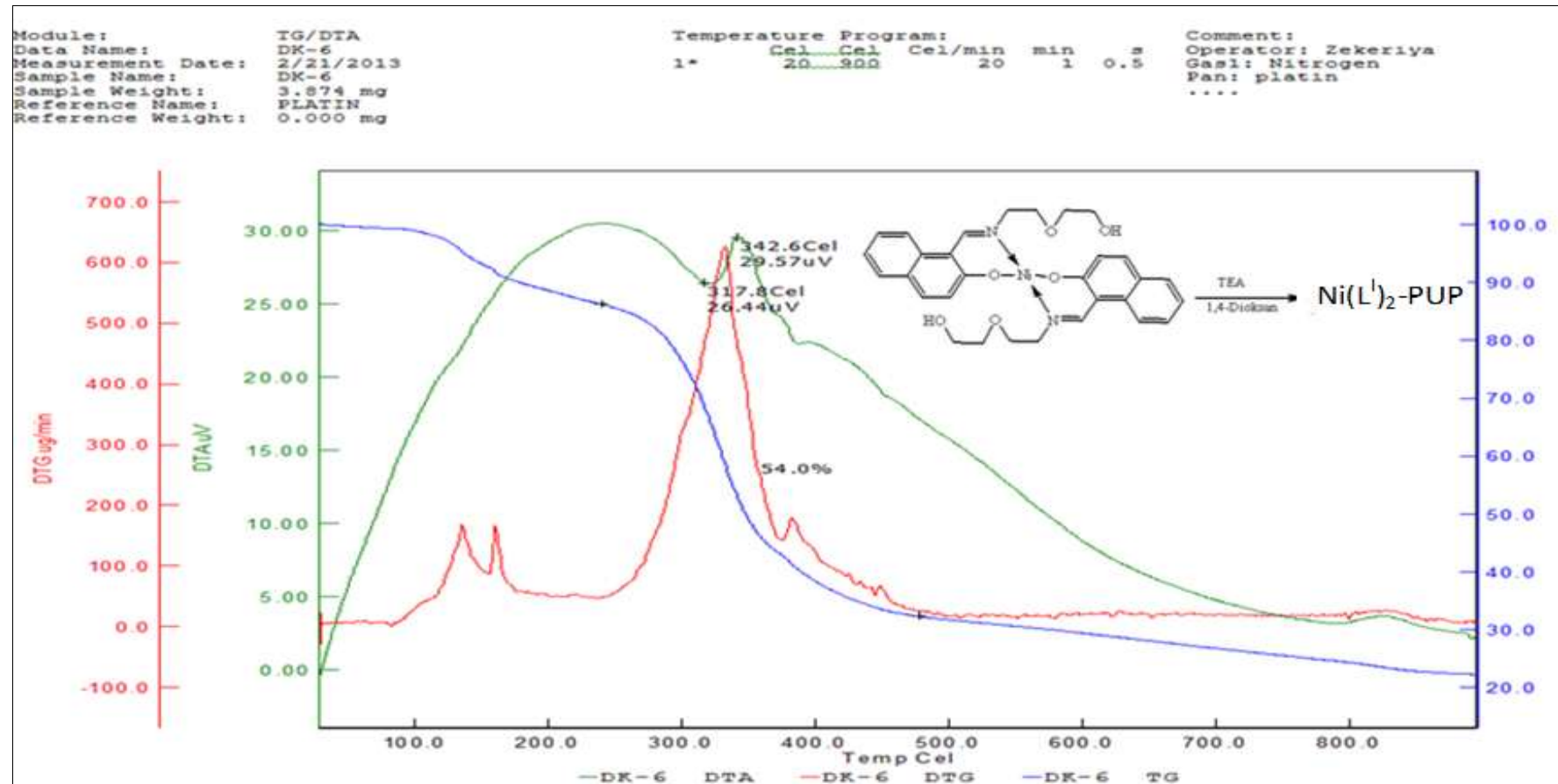


**EK 78:** Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>TEA</sub> UV-vis spektrumu (100 PPM in THF)

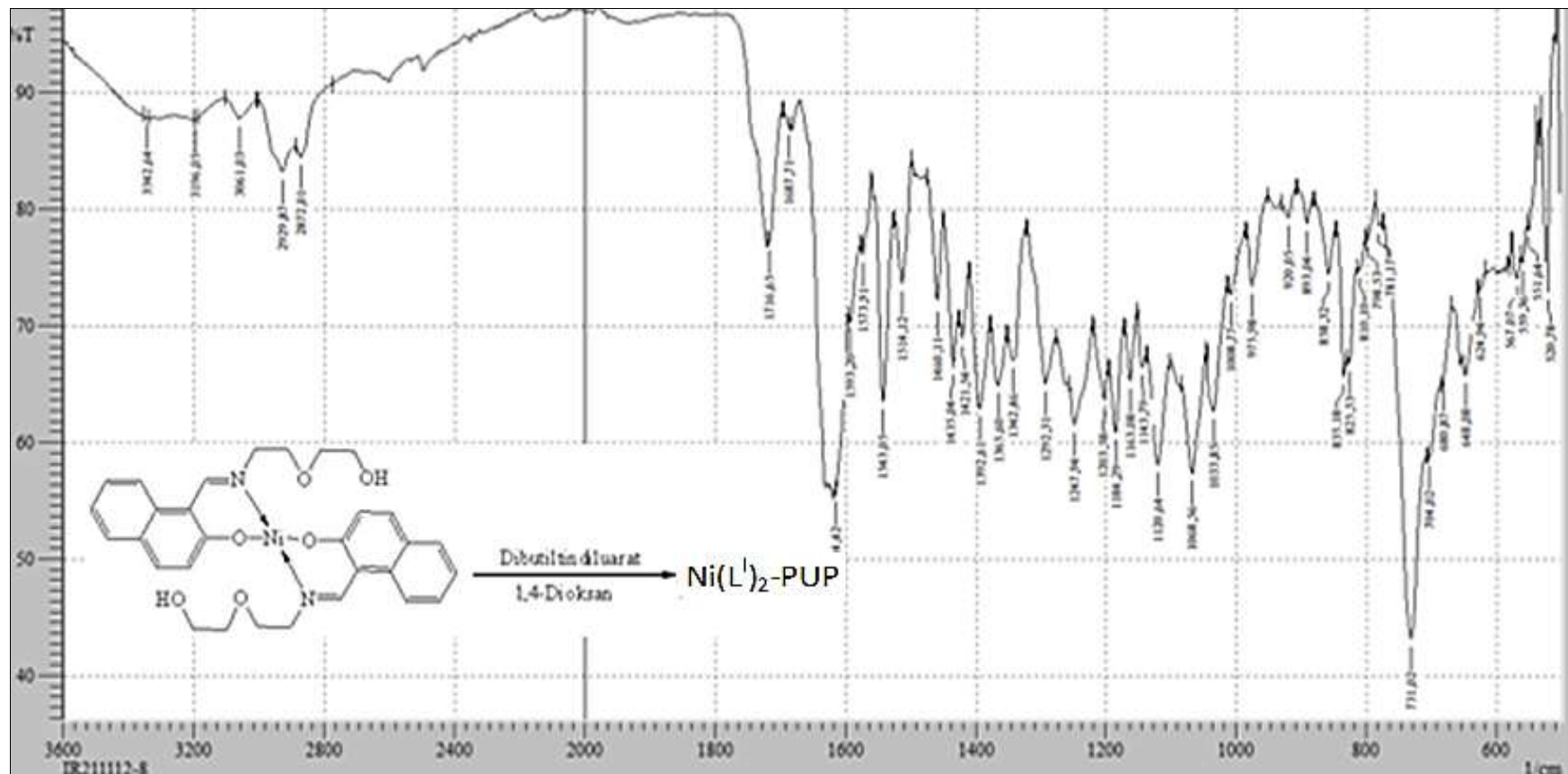


EK 80: Ni (L<sup>I</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>TEA</sub> GPC spektrumu

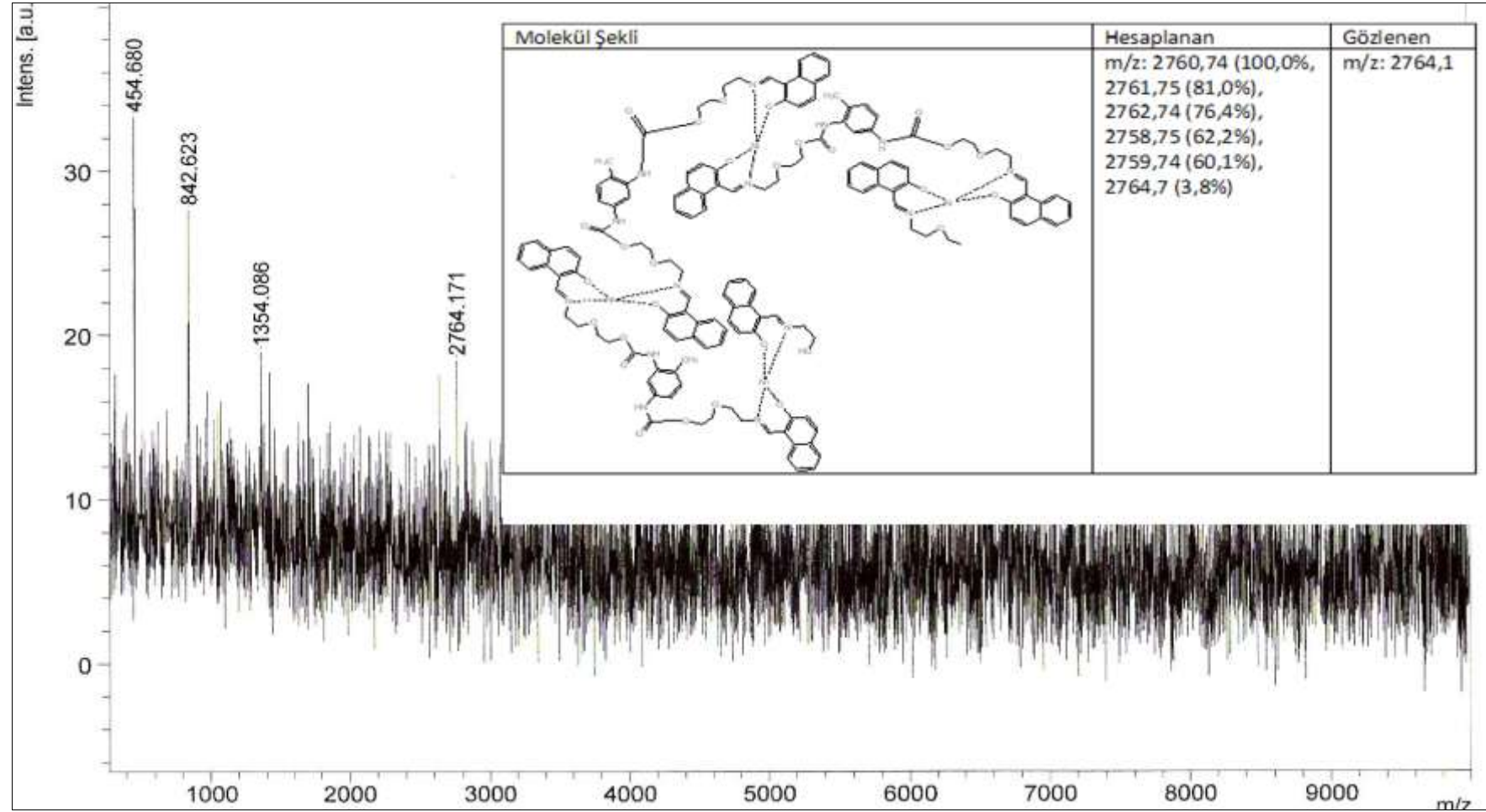
**EK 81:** Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>TEA</sub> polimerine ait TG/DTG/DTA spektrumu



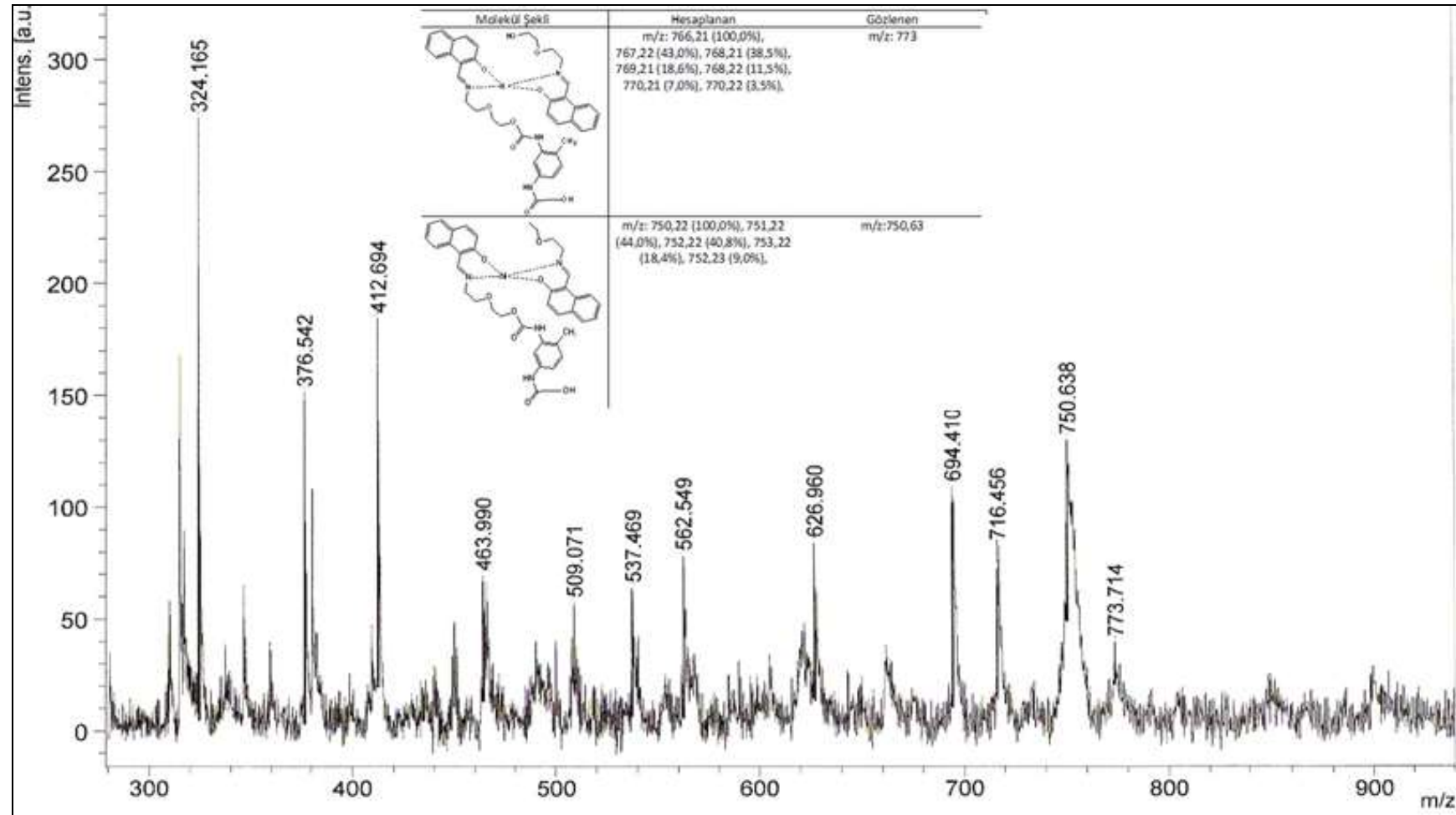
EK 82:  $\text{Ni}(\text{L}^1)_2\text{-PUP}$  Dibuilindiluarat polimerine ait FT-IR spektrumu



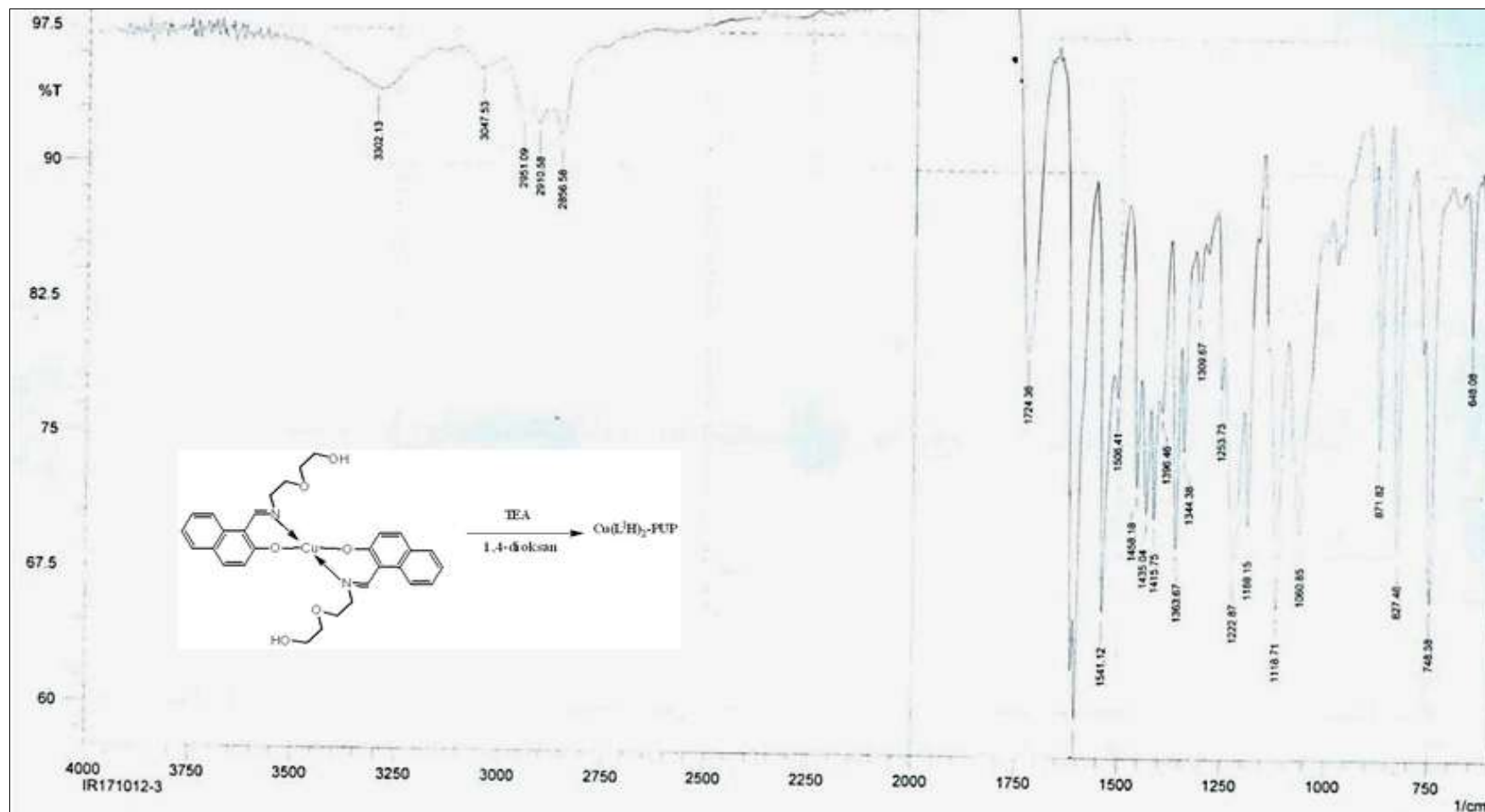
**EK 83:** Ni(L)<sup>1</sup><sub>2</sub>-PUP<sub>Dibutiltin diluarat</sub> polimerinin MASS spektrumu



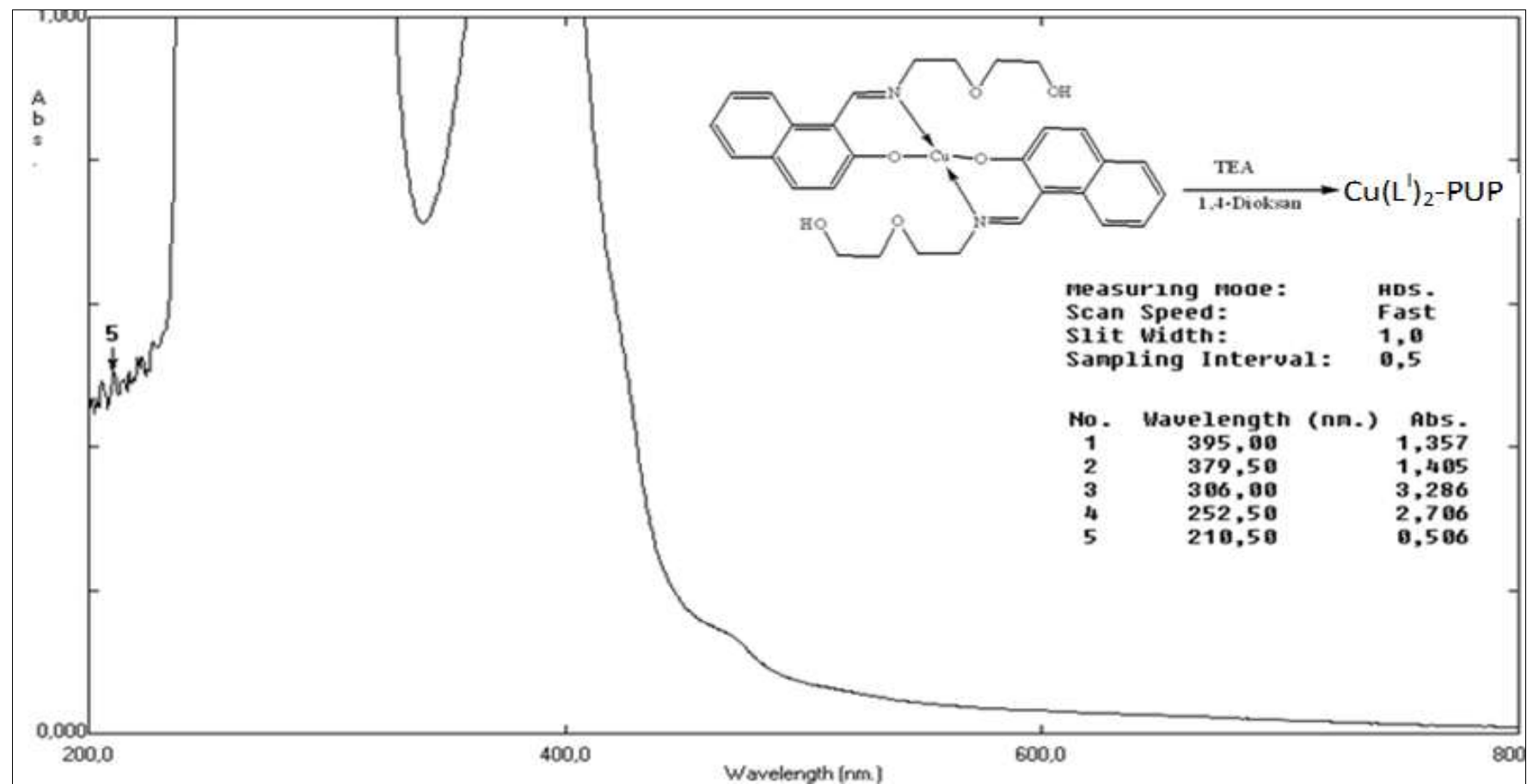


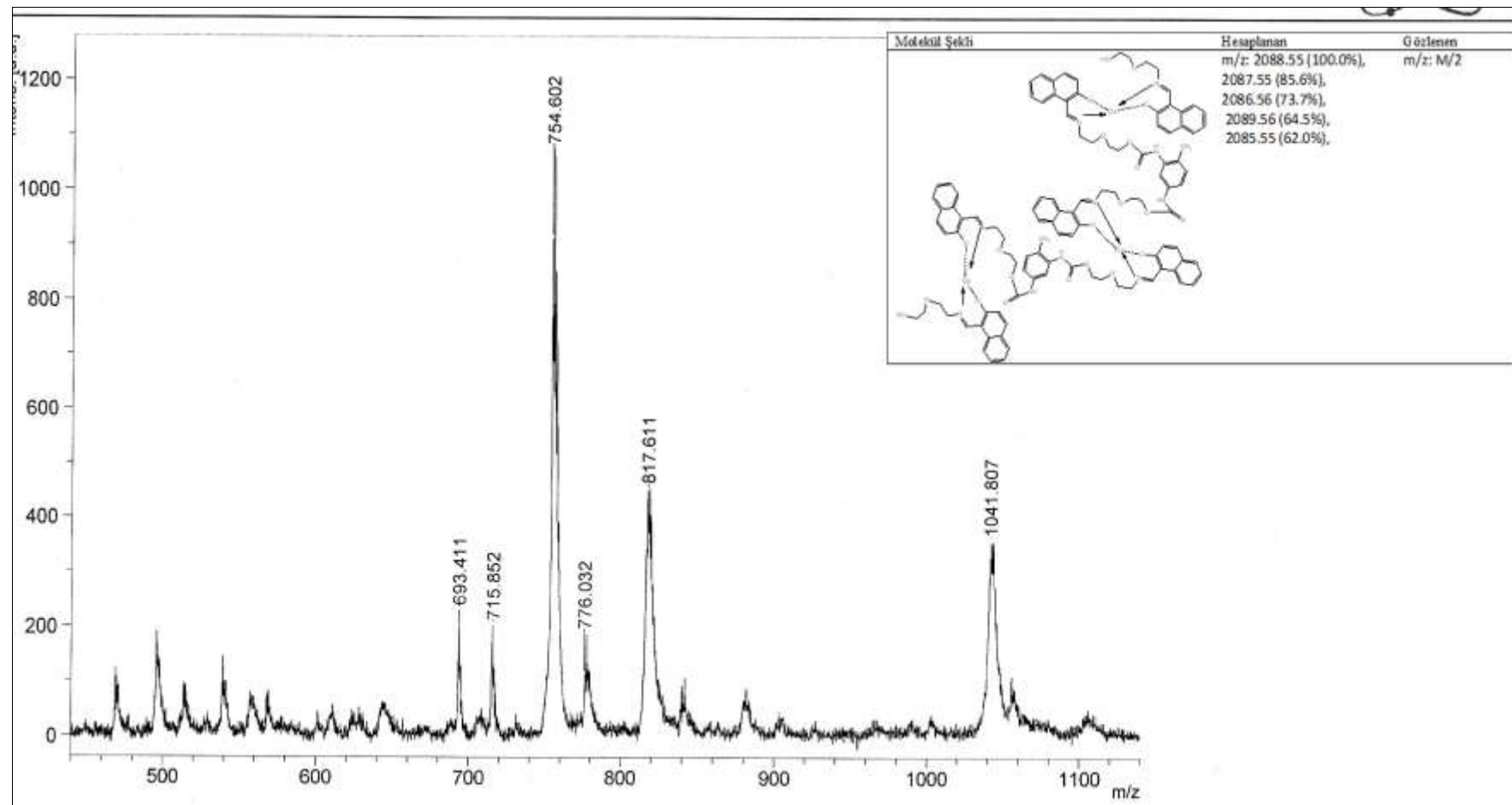
EK 85: Ni(L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>DBU</sub> polimerinin MASS spektrumu

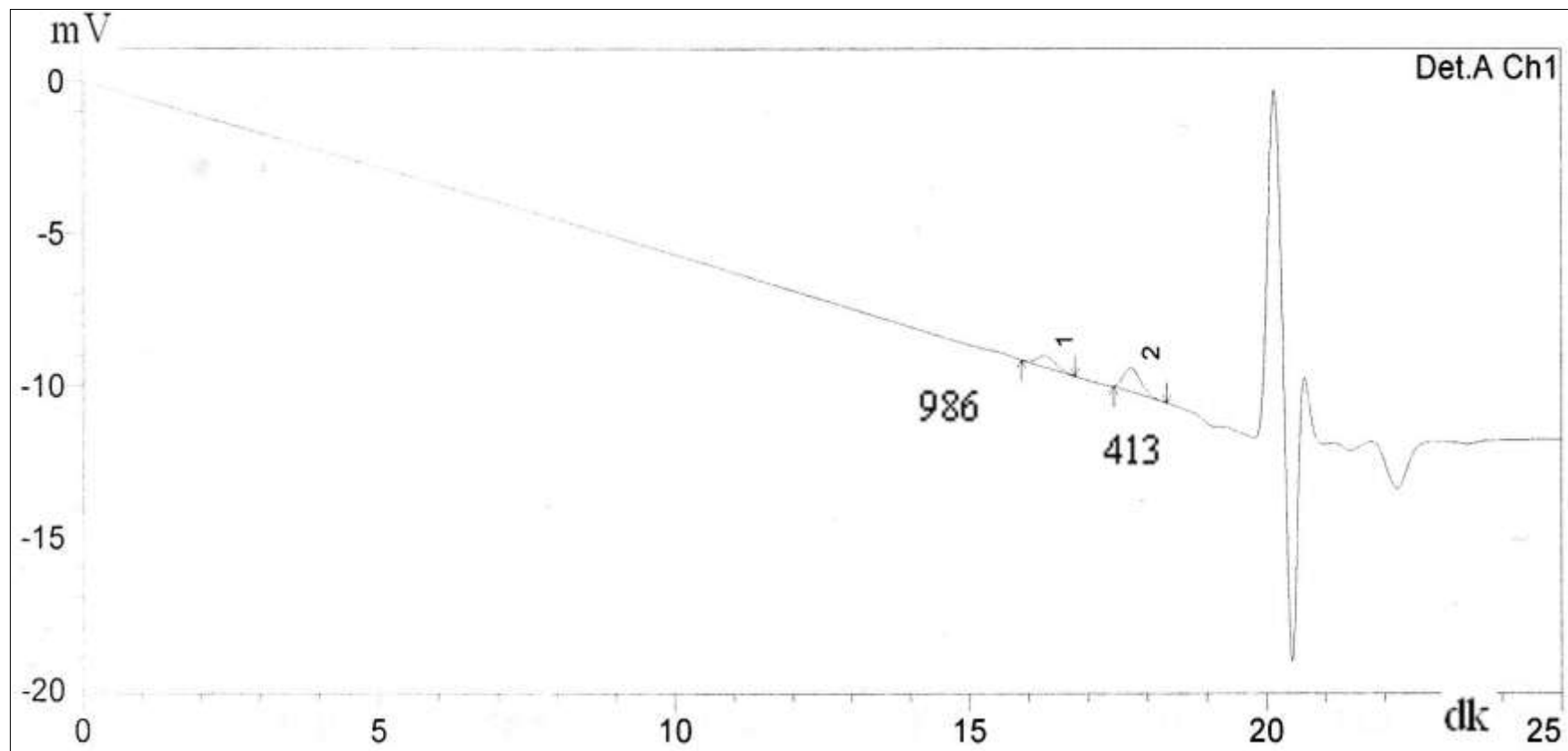


EK 86:  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{-PUP}_{\text{TEA}}$  polimerine ait FT-IR spektrumu

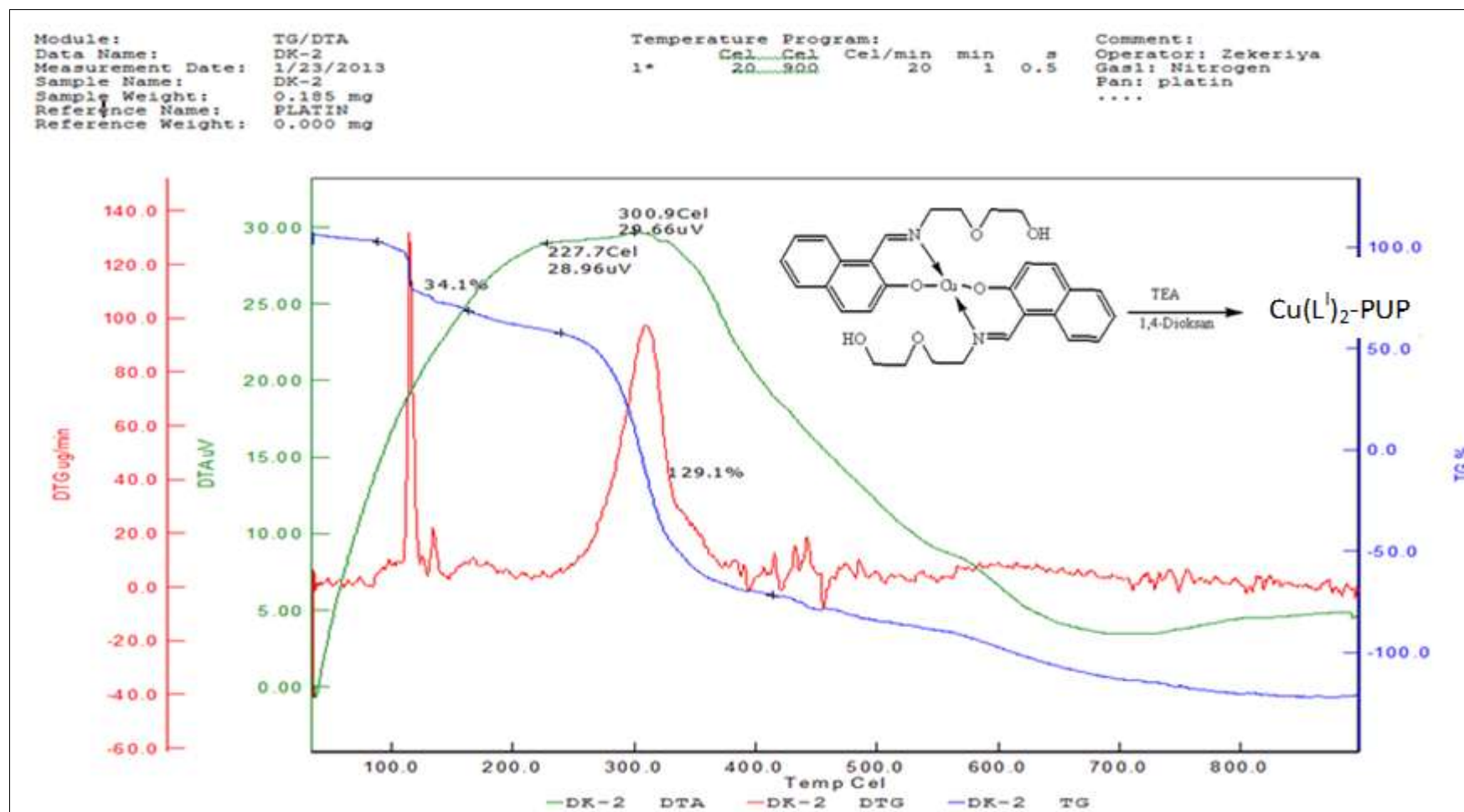
EK 87: . Cu(L<sup>I</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>TEA</sub> UV-vis spektrumu (100 PPM in HF)



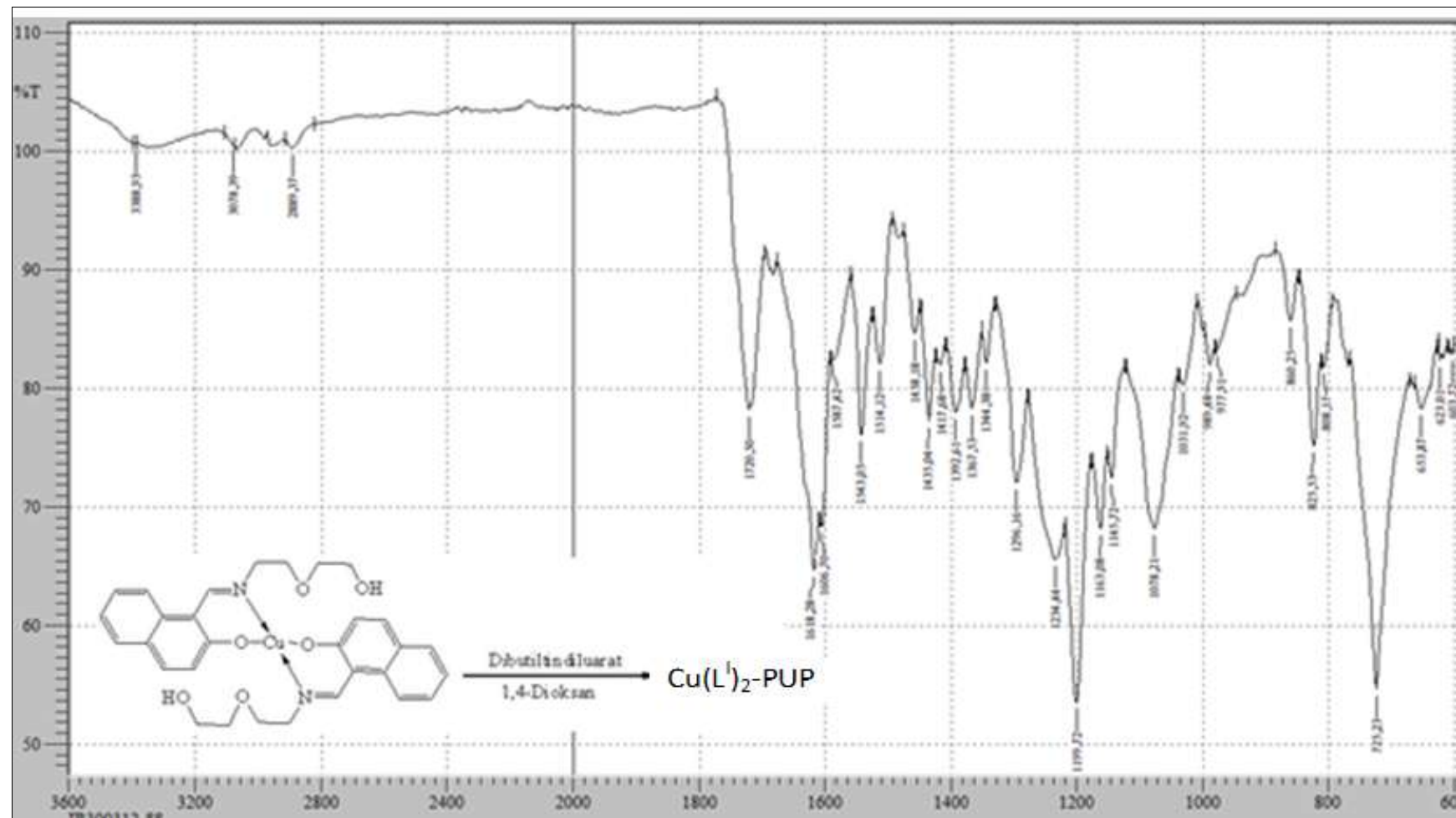
EK 88: . Cu (L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>TEA</sub> MASS spektrumu

EK 89: Cu (L<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>TEA</sub> GPC spektrumu

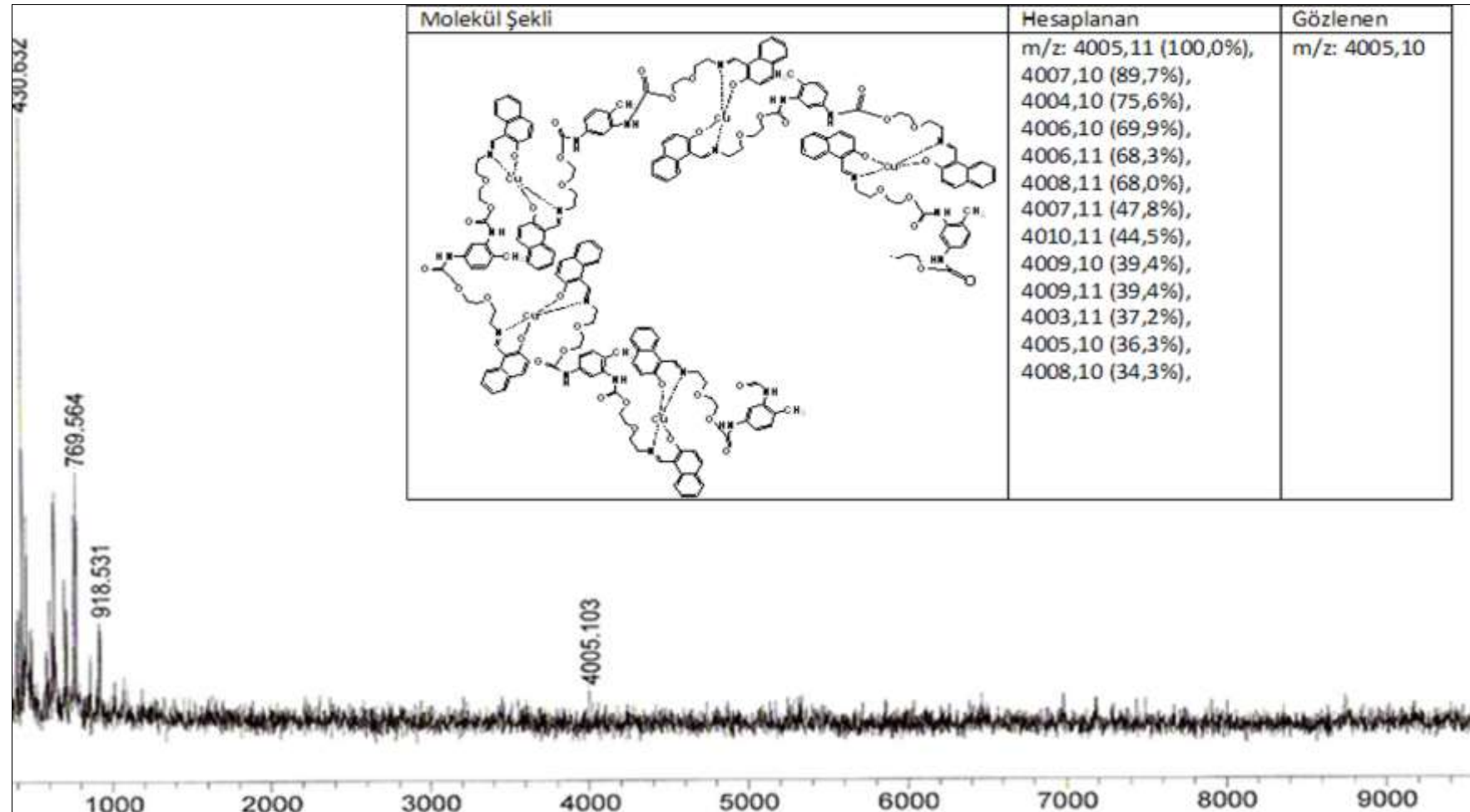
EK 90:  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{-PUP}_{\text{TEA}}$  polimerine ait TG/DTG/DTA spektrumu

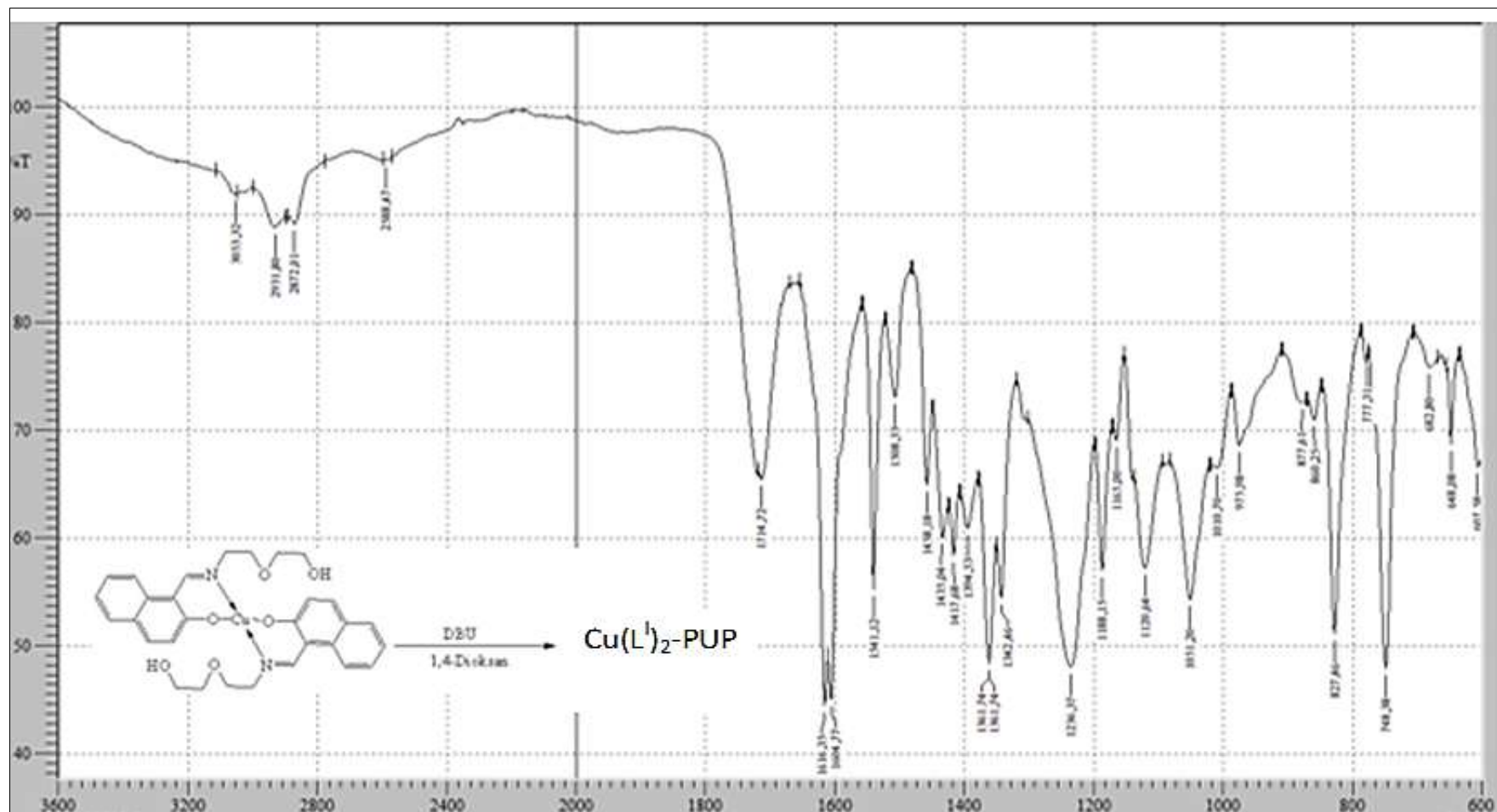


EK 91:  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{-PUP}$  Dibutildiluarat polimerine ait FT-IR spektrumu

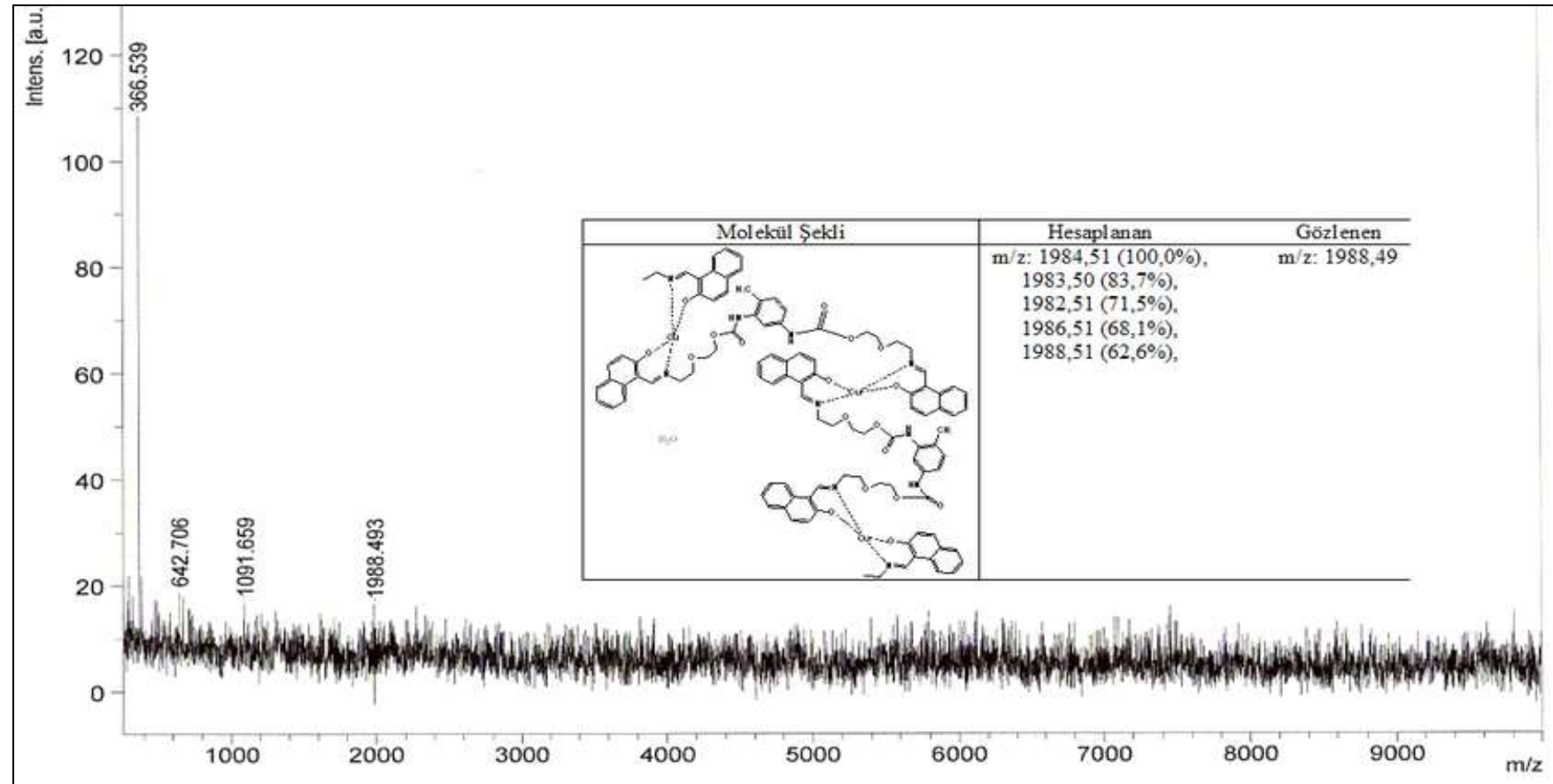


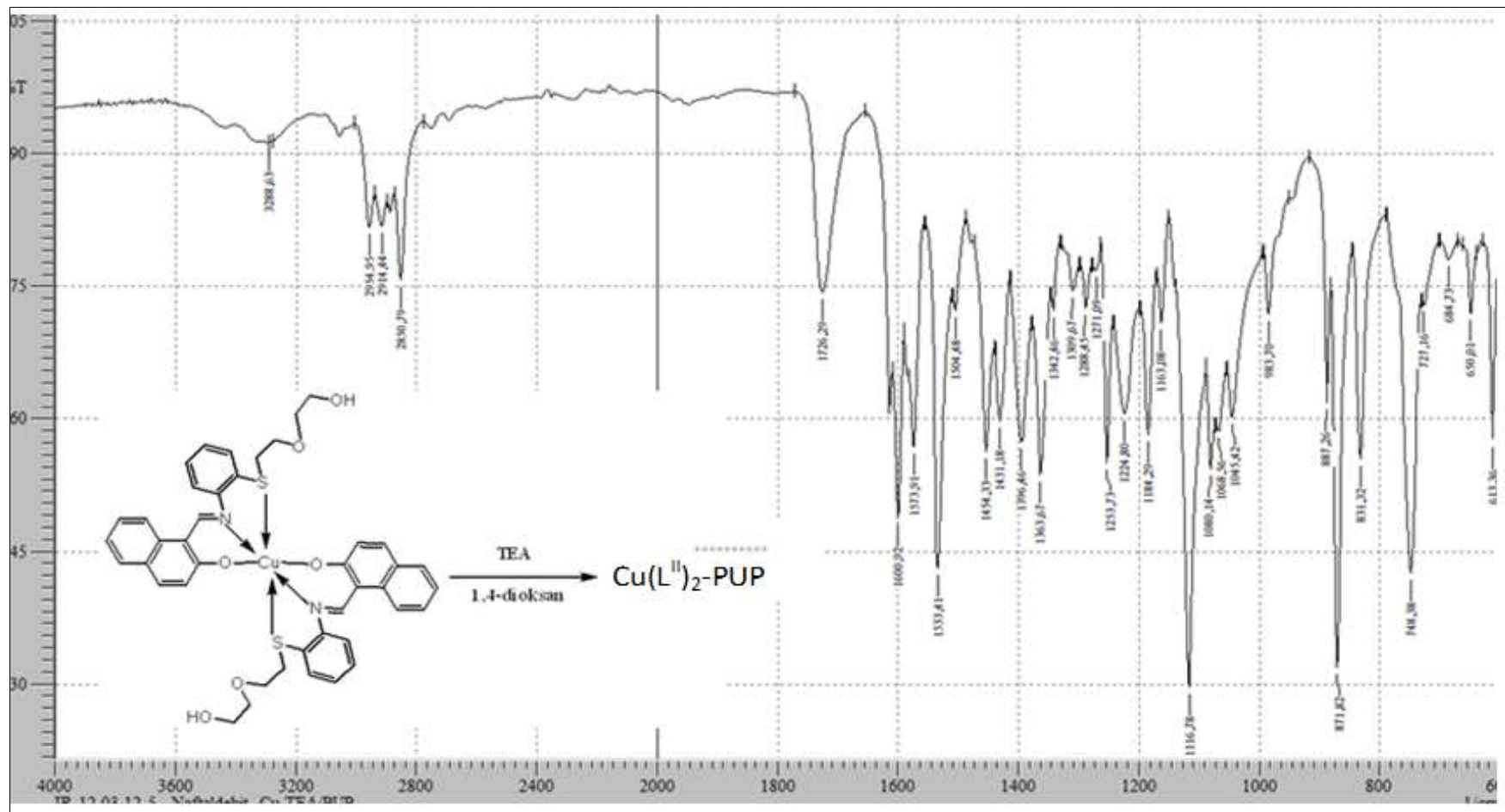
**EK 92:**  $\text{Cu(L}^{\text{I}}\text{)}_2\text{-PUP}$  Dibutiltin diluarat polimerinin MASS spektrumu



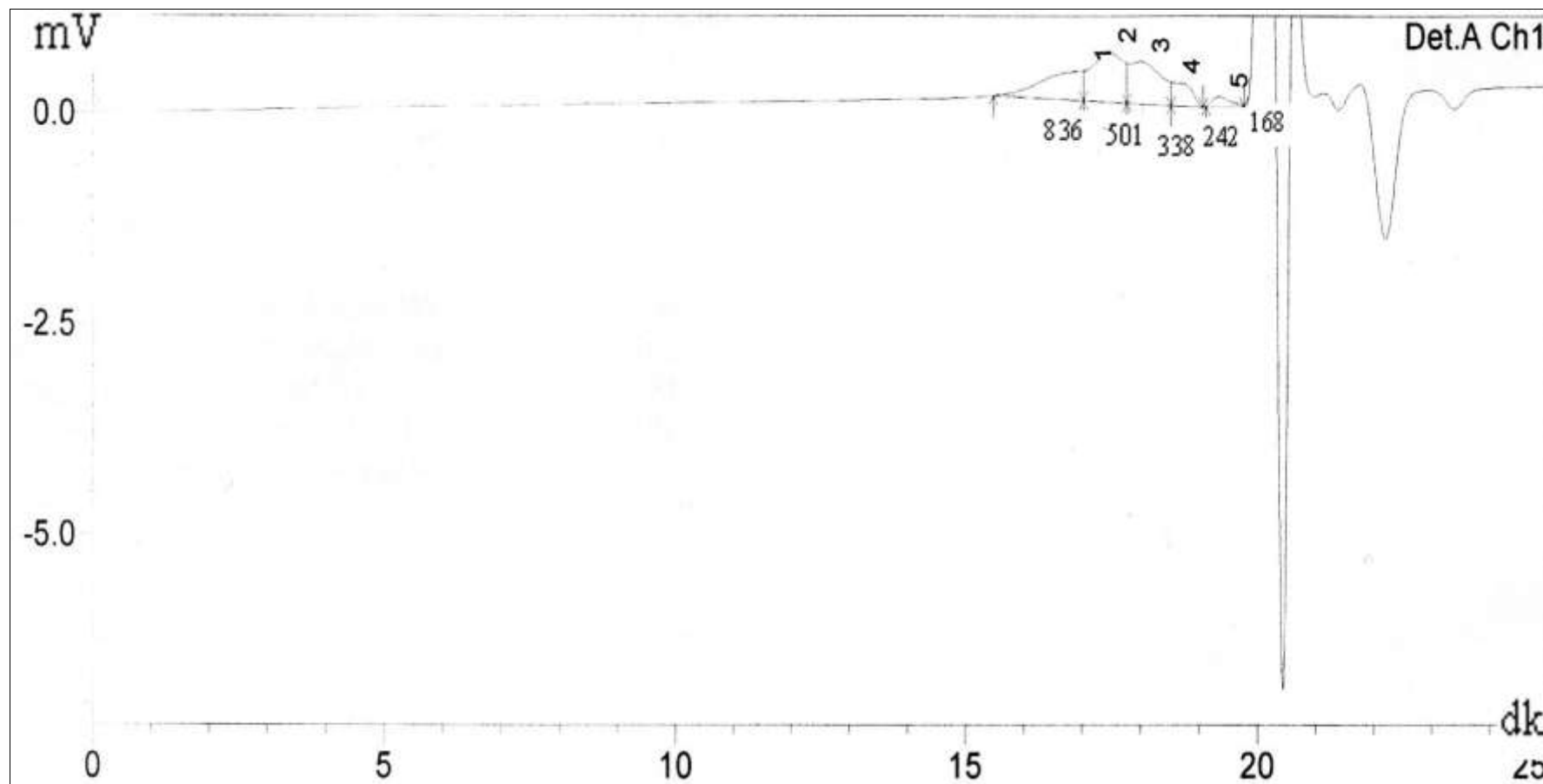
EK 93:  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{-PUP}_{\text{DBU}}$  polimerine ait FT-IR spektrumu

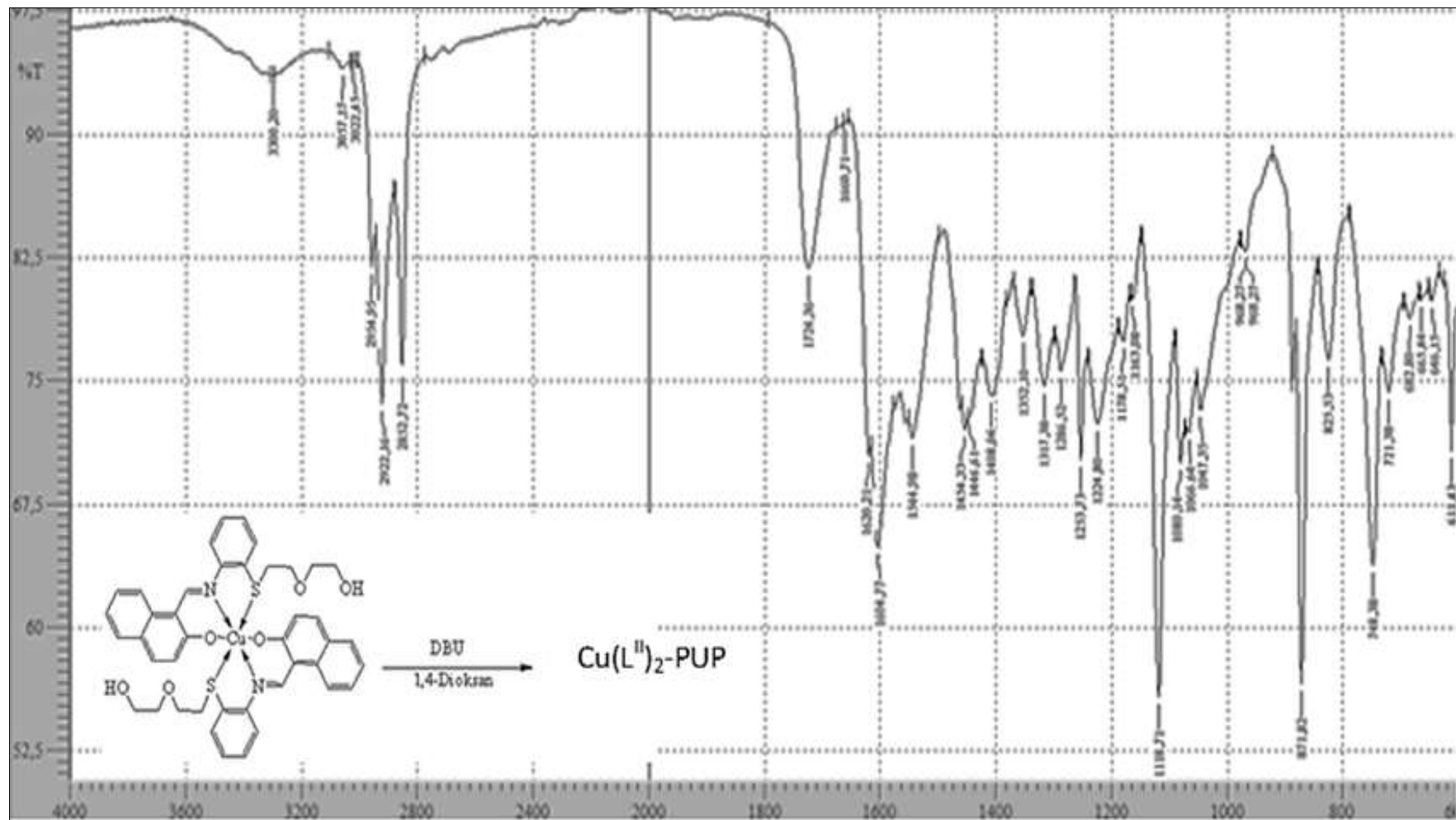


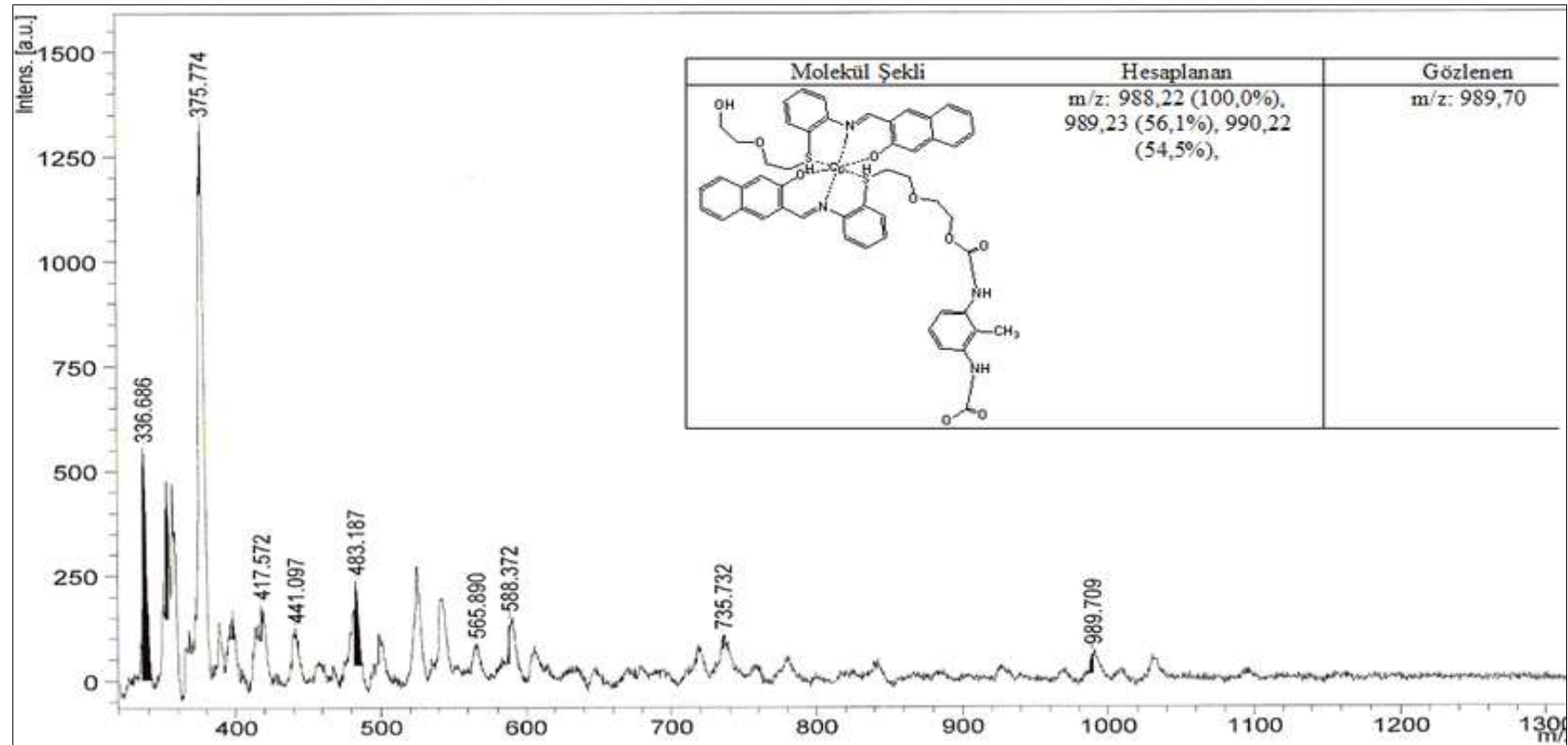
EK 94:  $\text{Cu}(\text{L}^1)_2\text{-PUP}_{\text{DBU}}$  polimerinin MASS spektrumu

EK 95:  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}})_2\text{-PUP}_{\text{TEA}}$  polimerinin FT-IR spektrumu

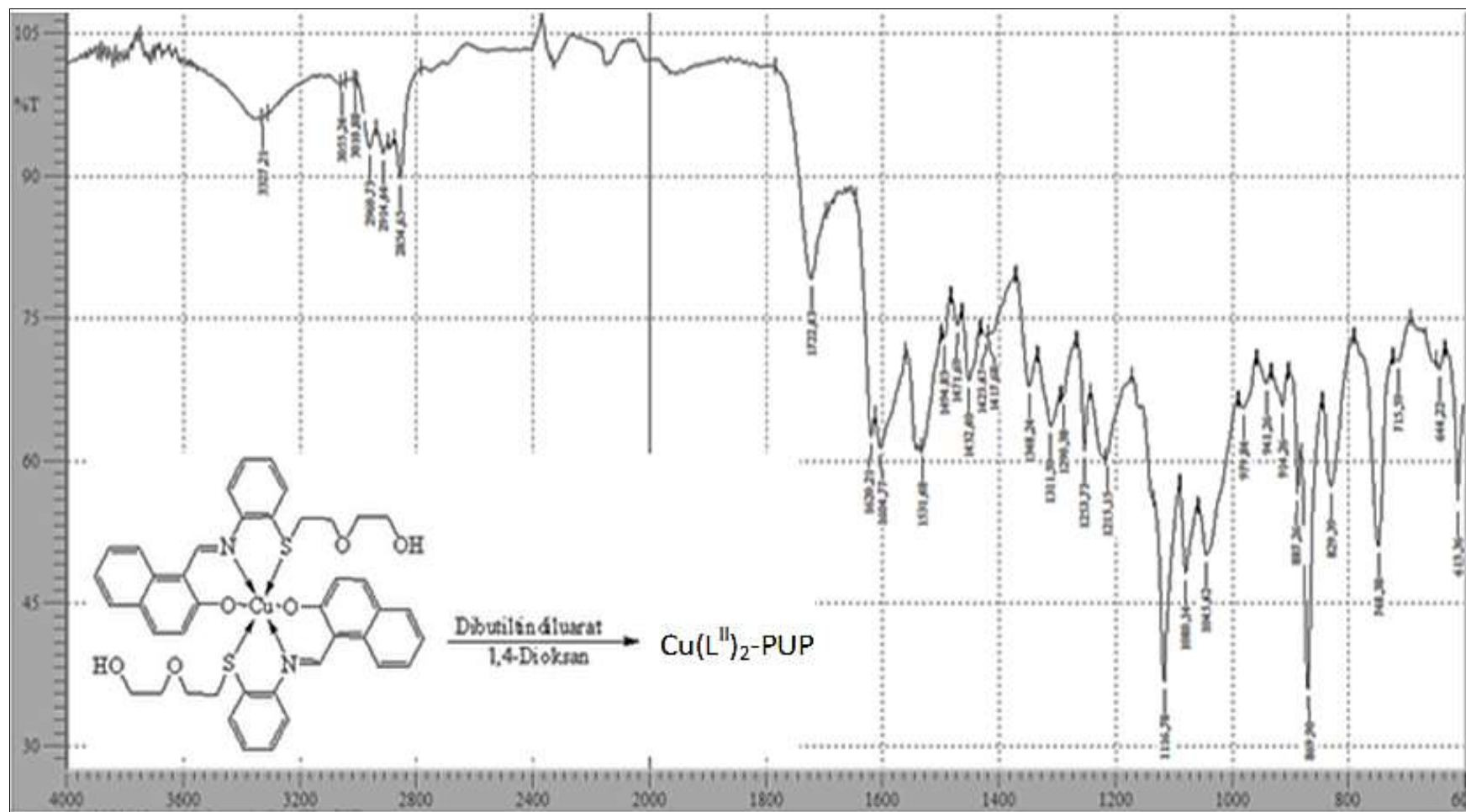


EK 97:  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}})_2\text{-PUP}_{\text{TEA}}$  polimerinin GPC spektrumu

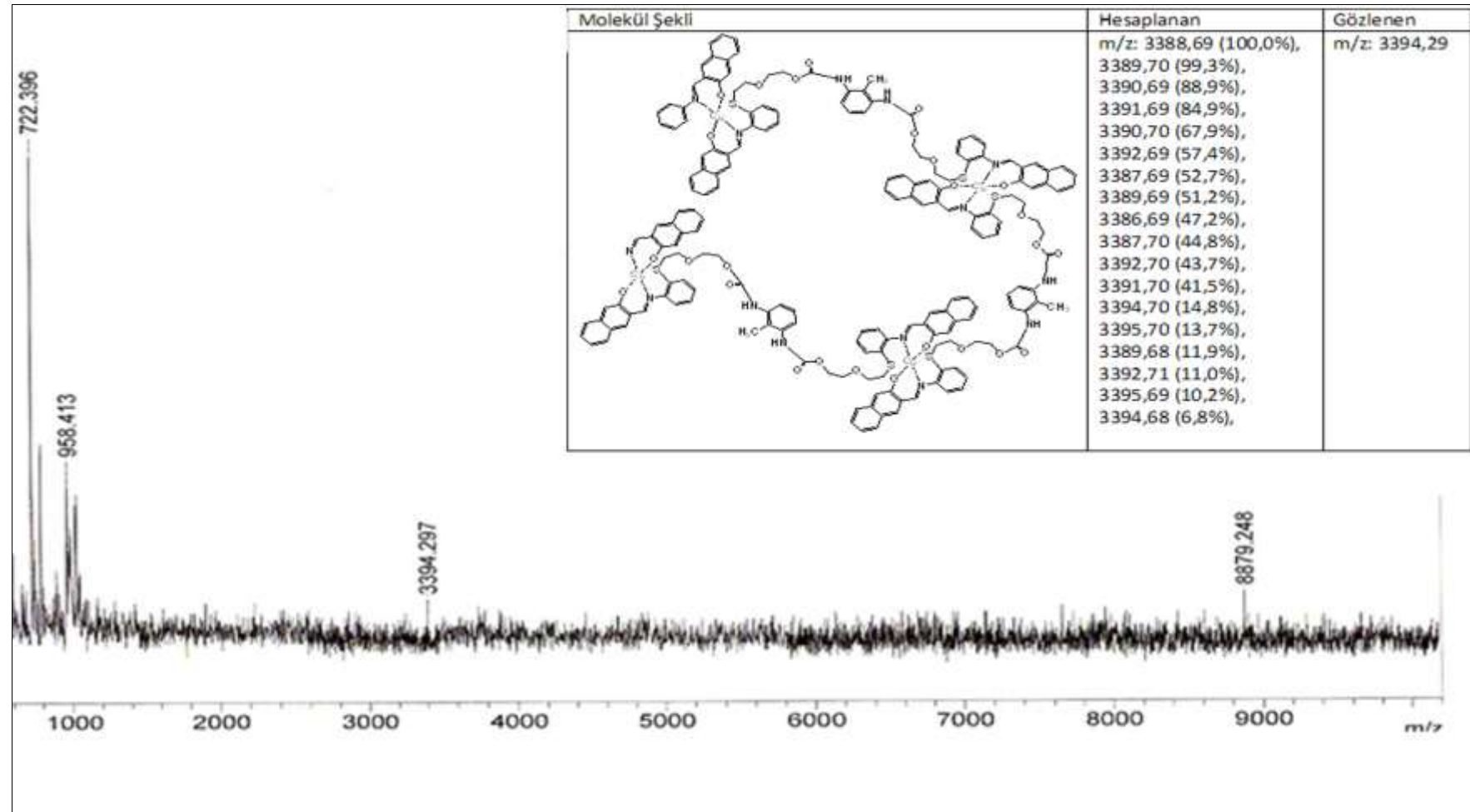
EK 98:  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}})_2\text{-PUP}_{\text{DBU}}$  polimerinin FT-IR spektrumu

EK 99: Cu(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>DBU</sub> polimerinin MASS spektrumu

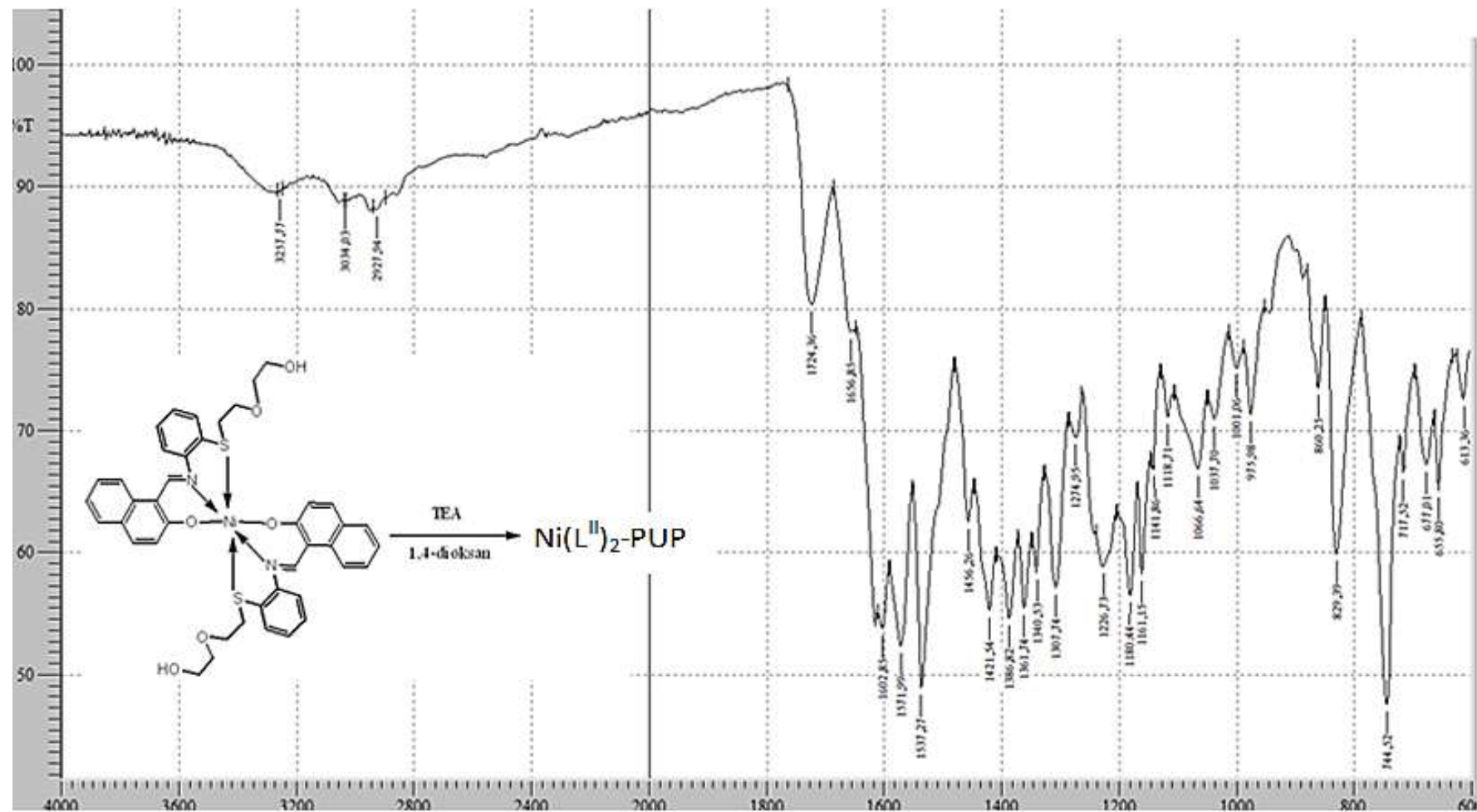
EK 100:  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}})_2\text{-PUP}$  Dibutilindiluarat polimerinin FTIR spektrumu

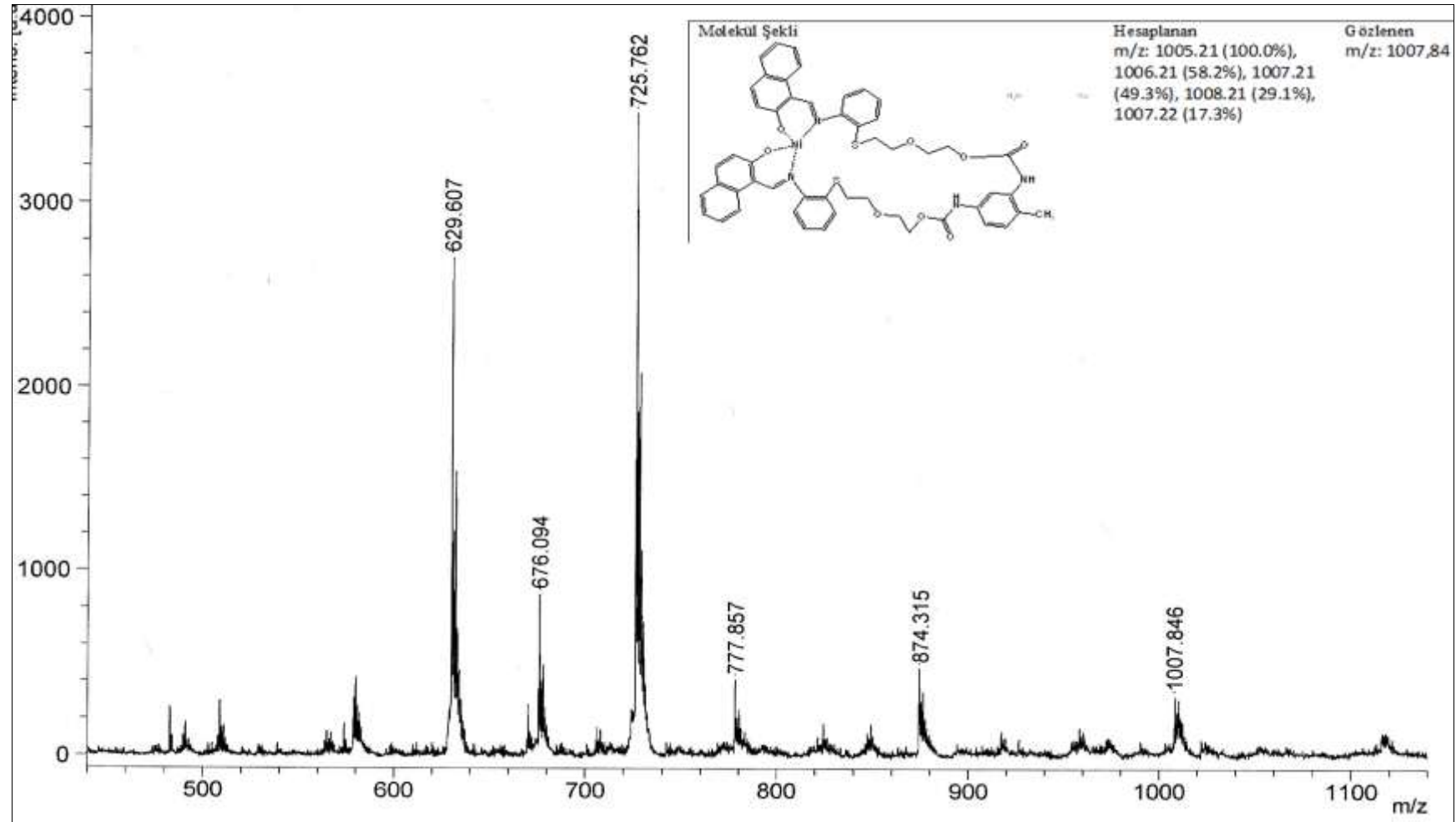


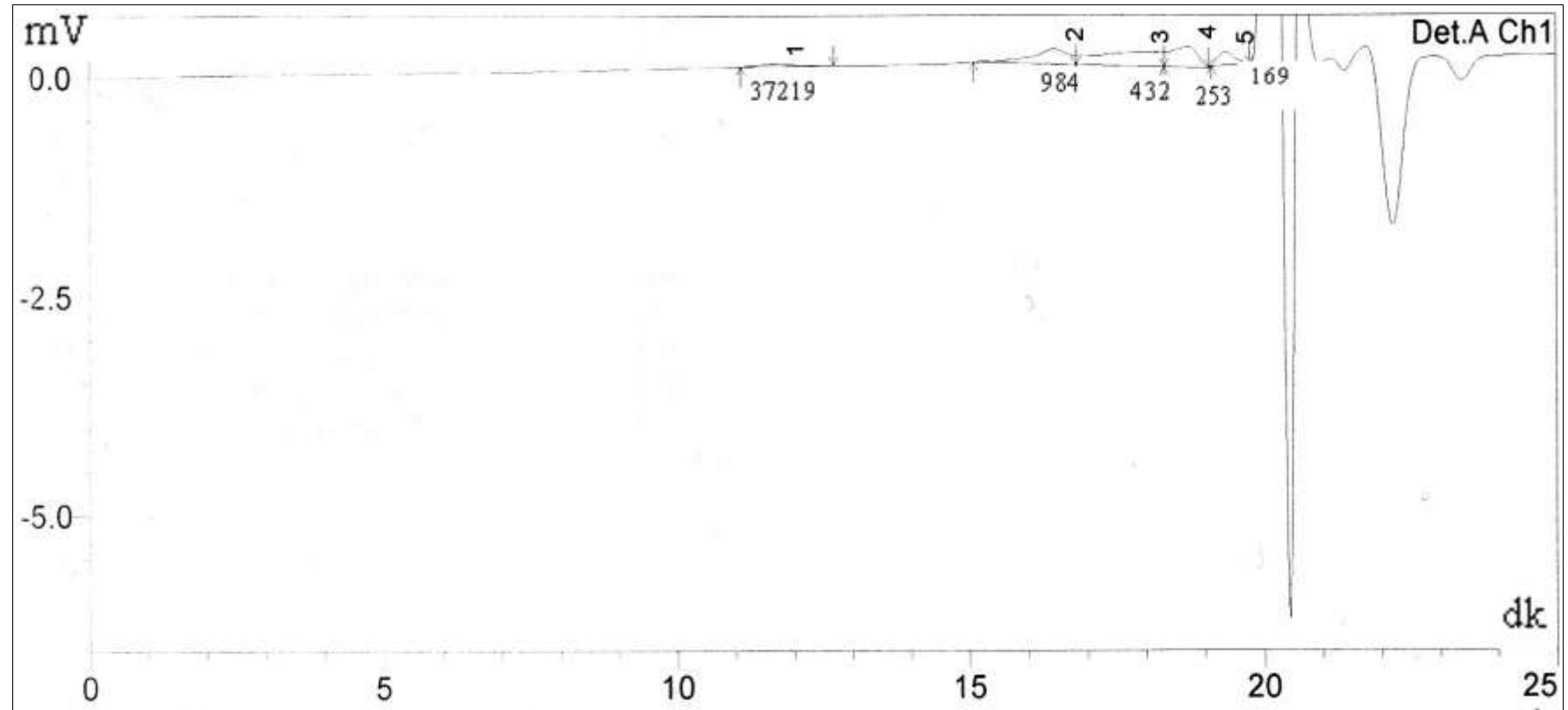
**EK 101:**  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}})_2\text{-PUP}$  Dibutiltin diluarat polimerinin MASS spektrumu

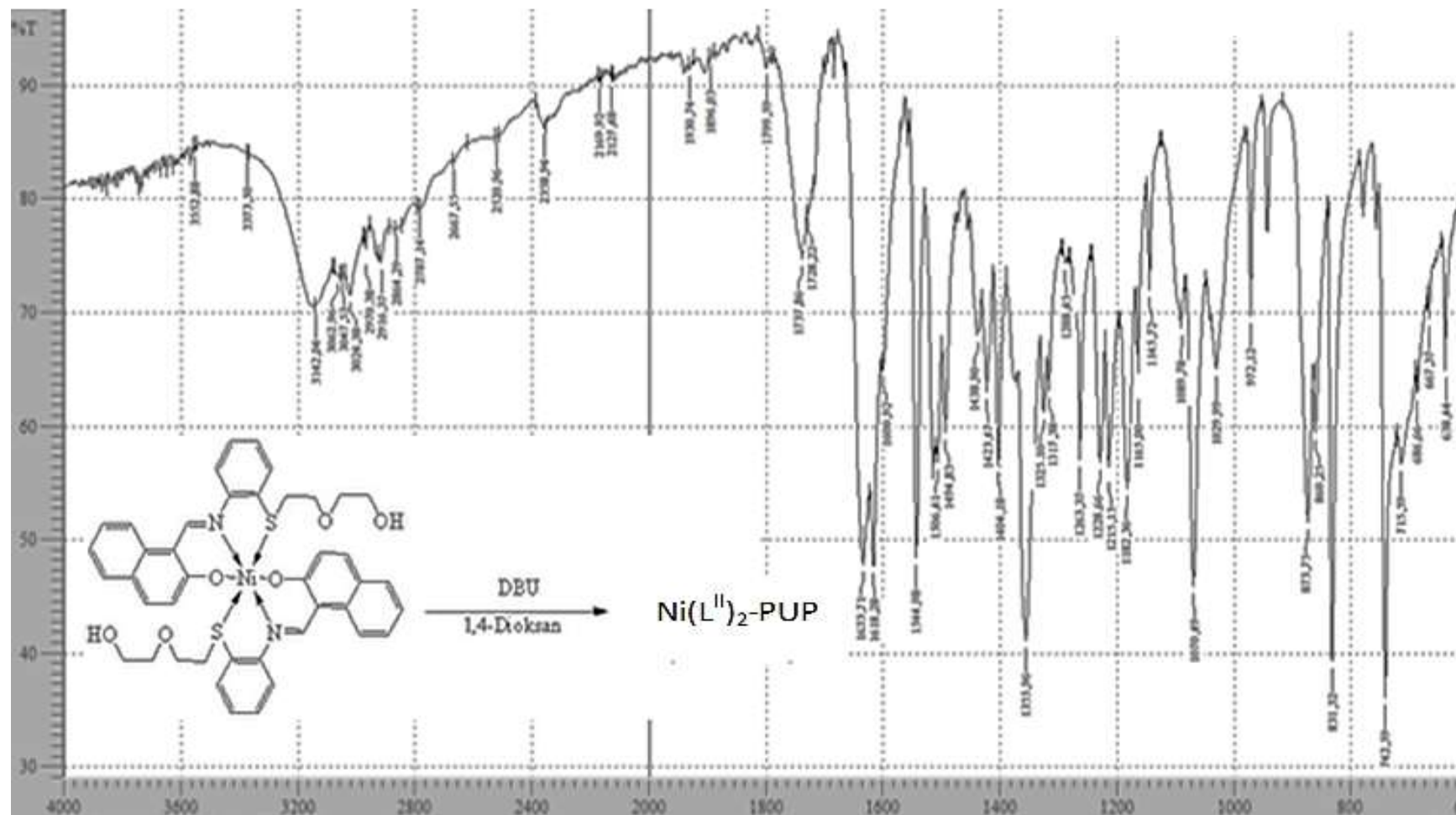


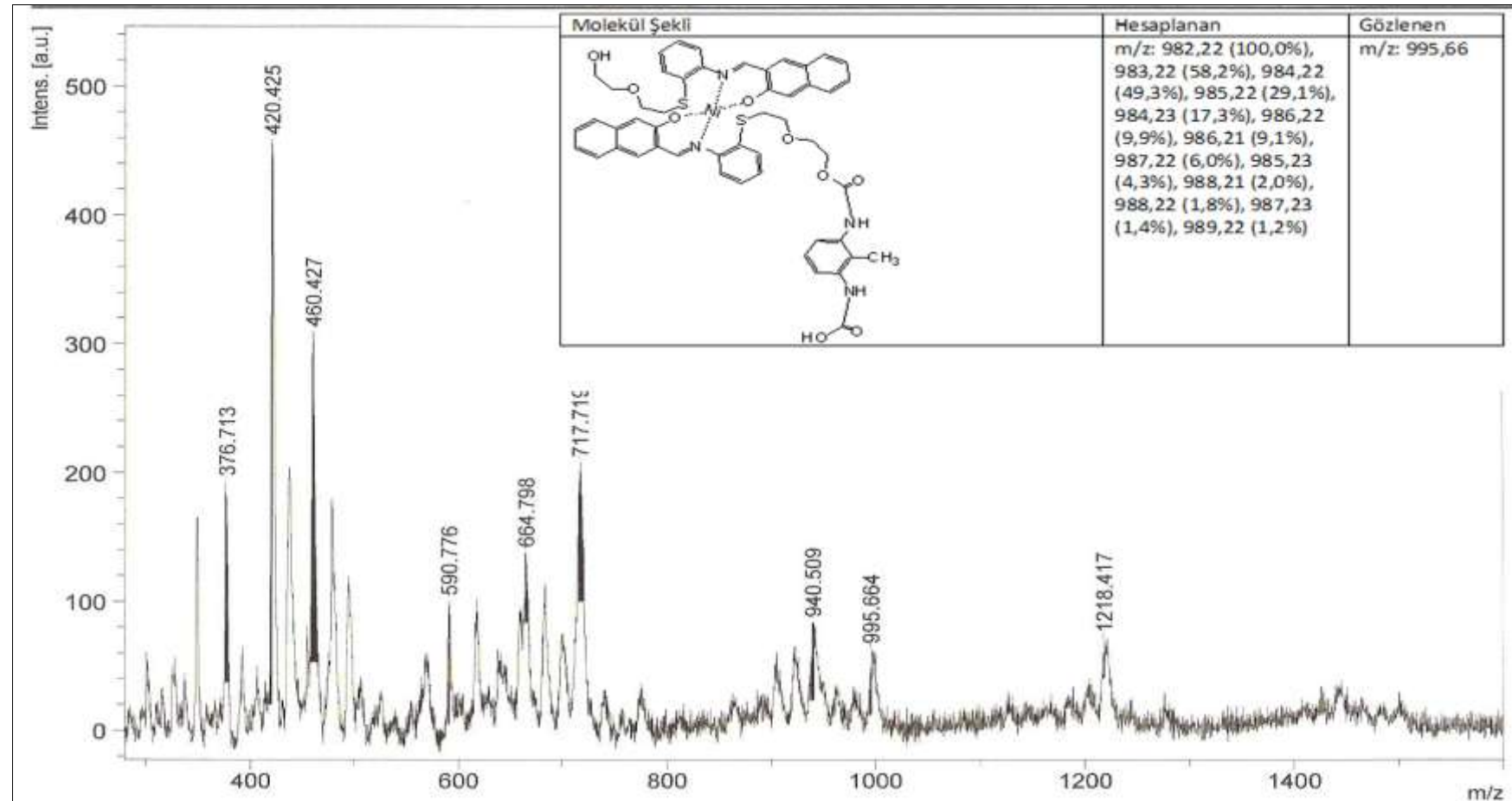


EK 102:  $\text{Ni}(\text{L}^{\text{II}})_2\text{-PUP}_{\text{TEA}}$  polimerinin FT-IR spektrum

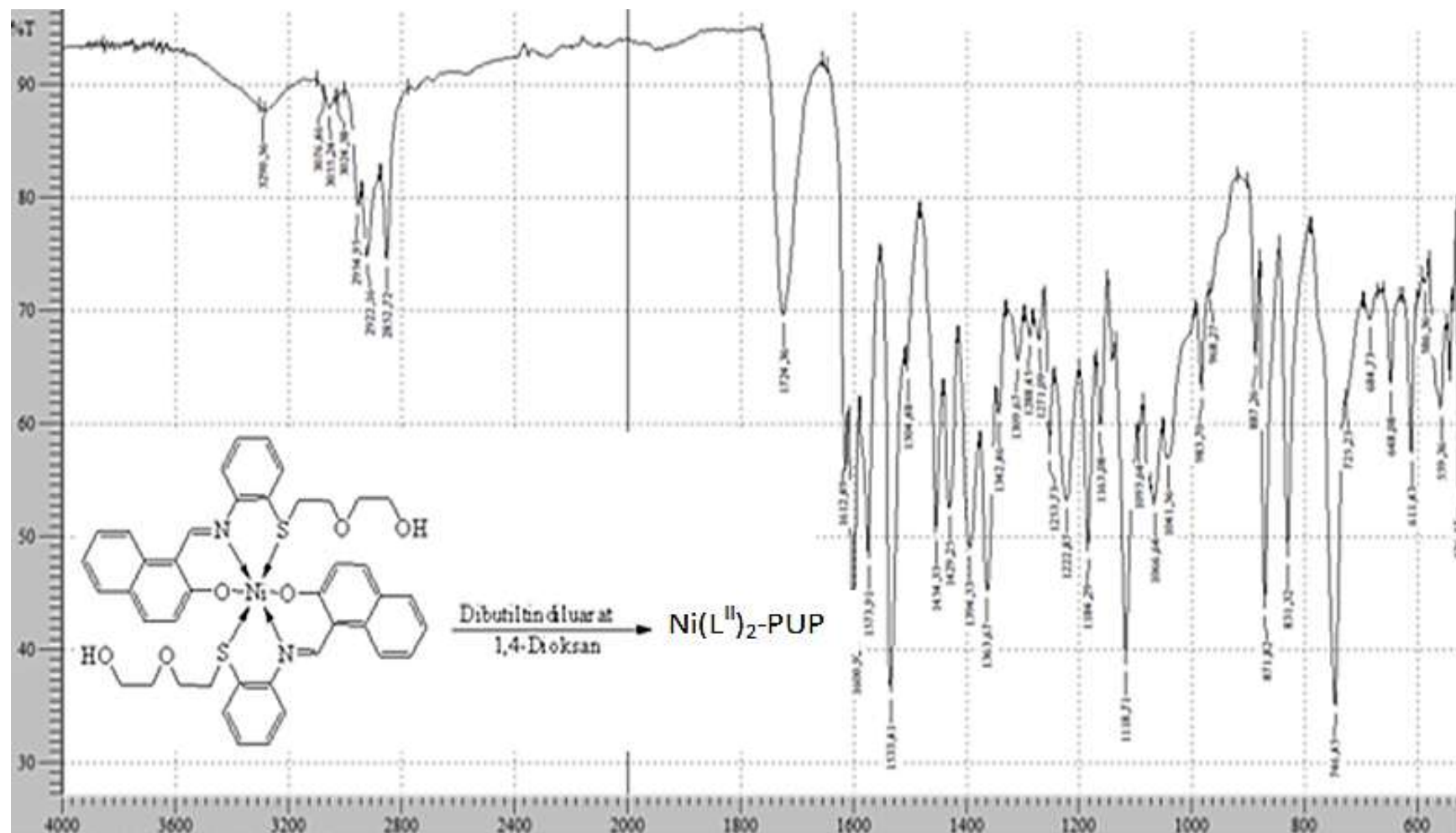
EK 103: Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>TEA</sub> polimerinin MASS spektrumu

**EK 104:** Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>TEA</sub> polimerinin GPC spektrumu

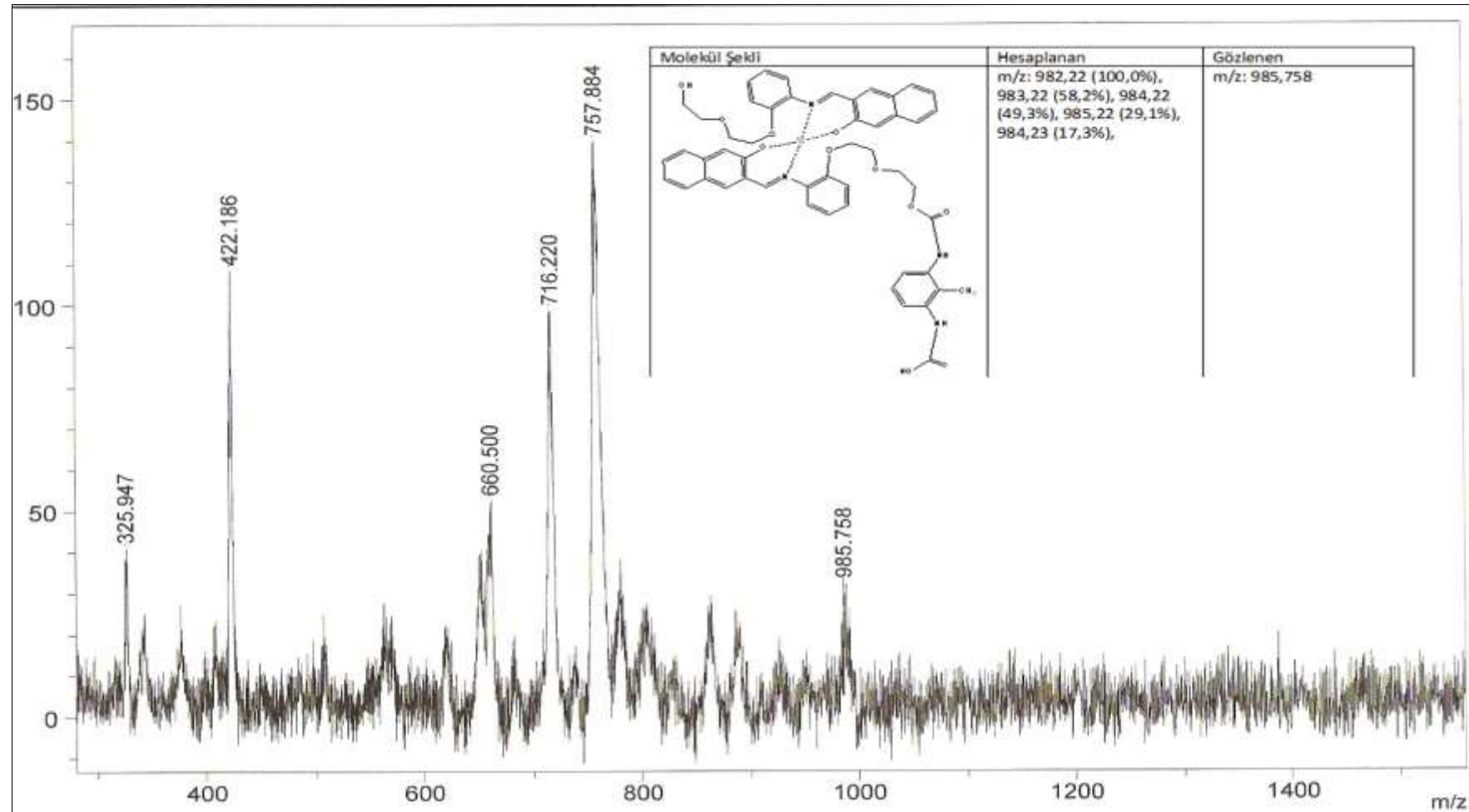
EK 105: Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>DBU</sub> polimerinin FTIR spektrum

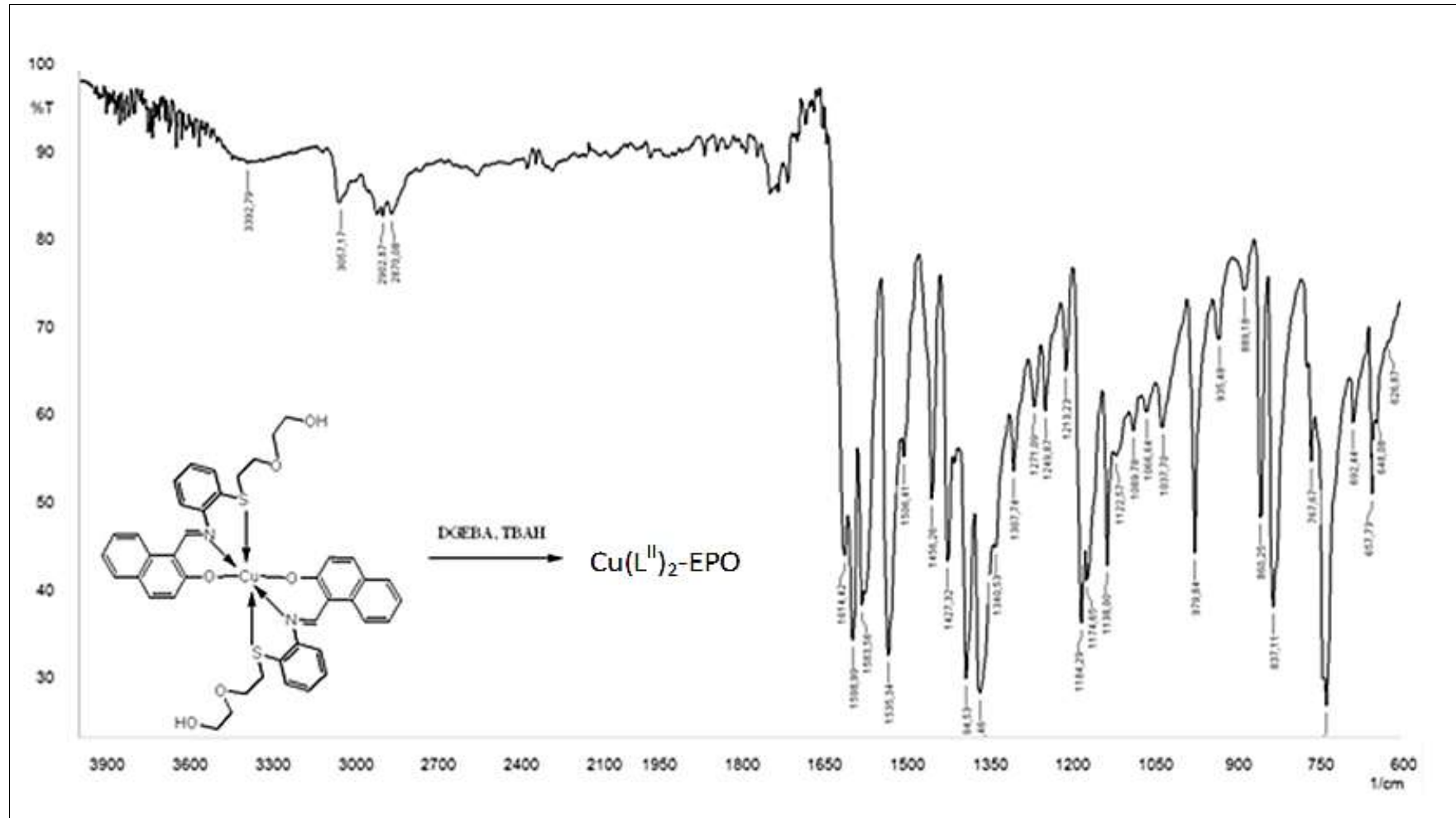
EK 106: Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-PUP<sub>DBU</sub> polimerinin MASS spektrumu

EK 107:  $\text{Ni}(\text{L}^{\text{II}})_2\text{-PUP}$  Dibutirlindiluarat polimerinin FT-IR spektrum

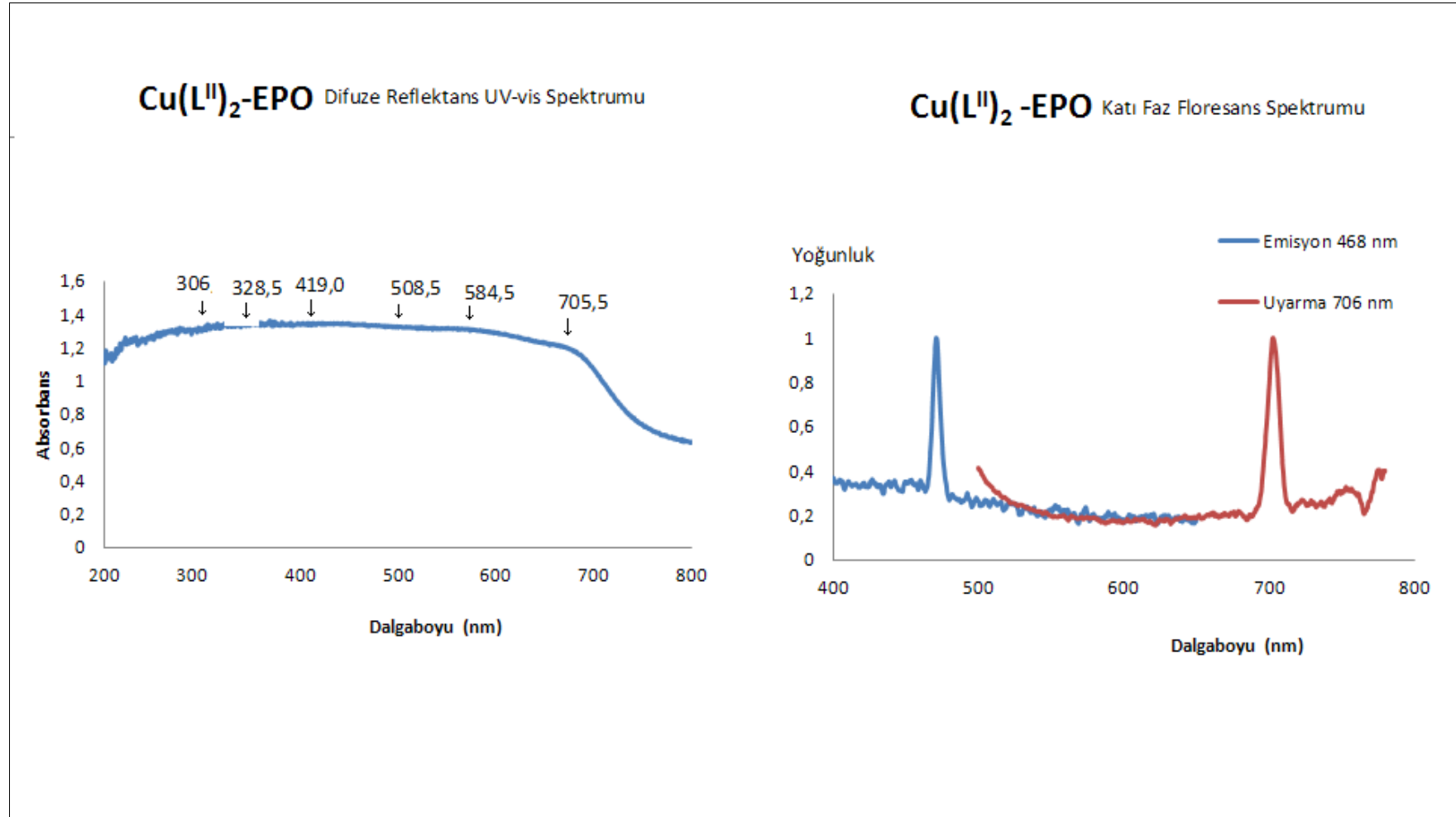


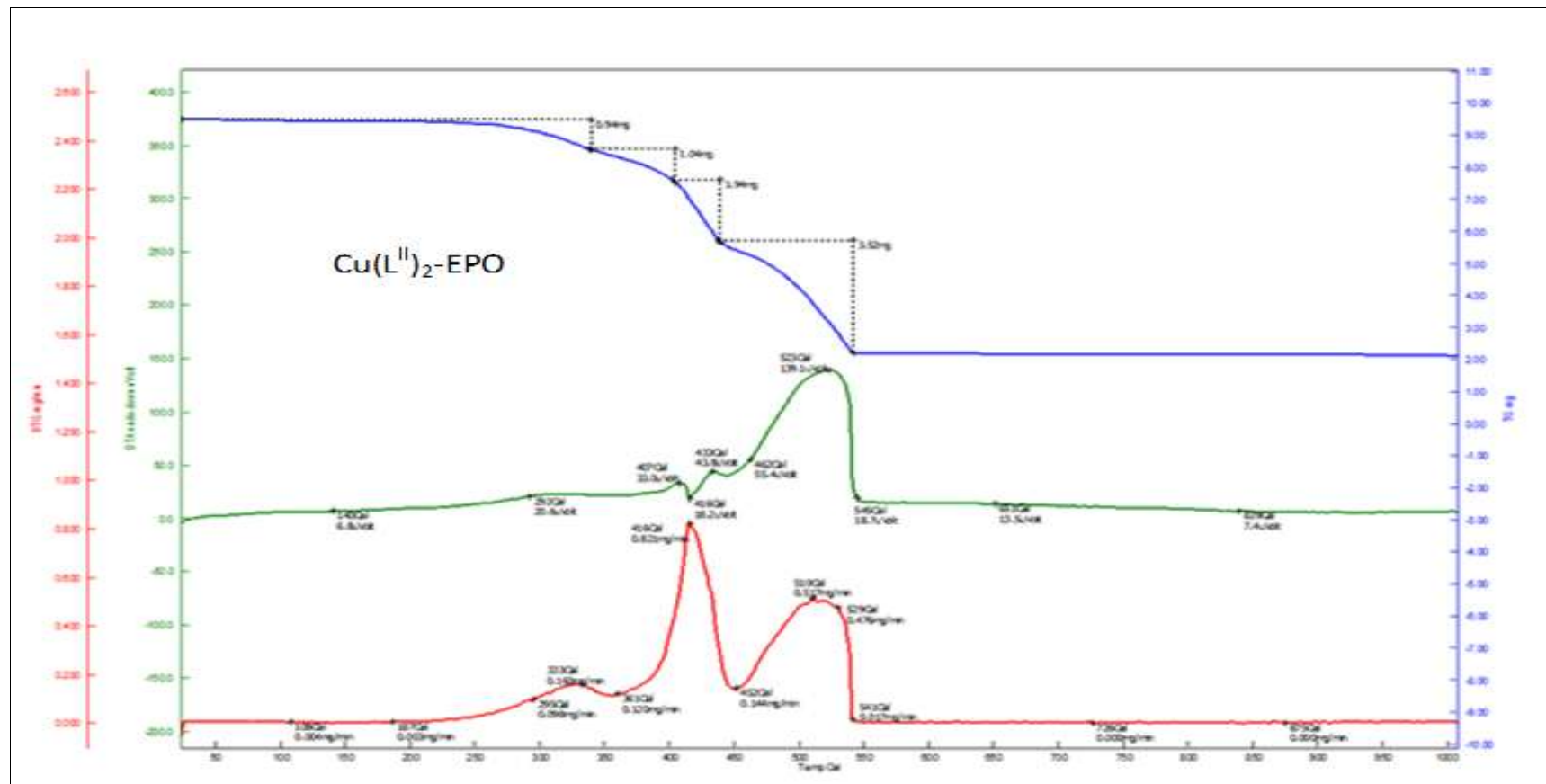
**EK 108:** Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-PUP Dibutiltin diluarat polimerinin MASS spektrumu

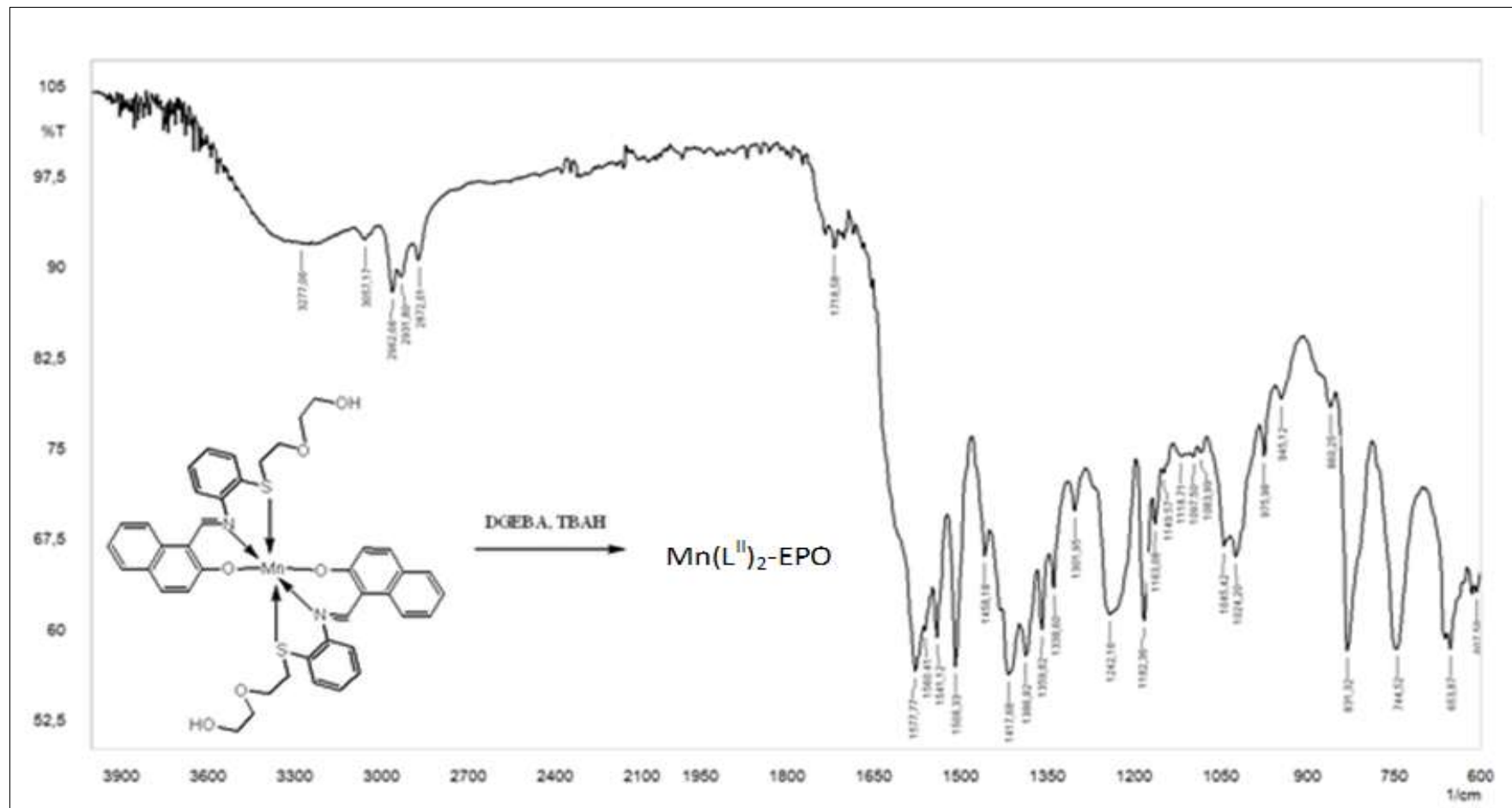


EK 109:  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}})_2\text{-EPO}$  polimerinin FT-IR spektrumu

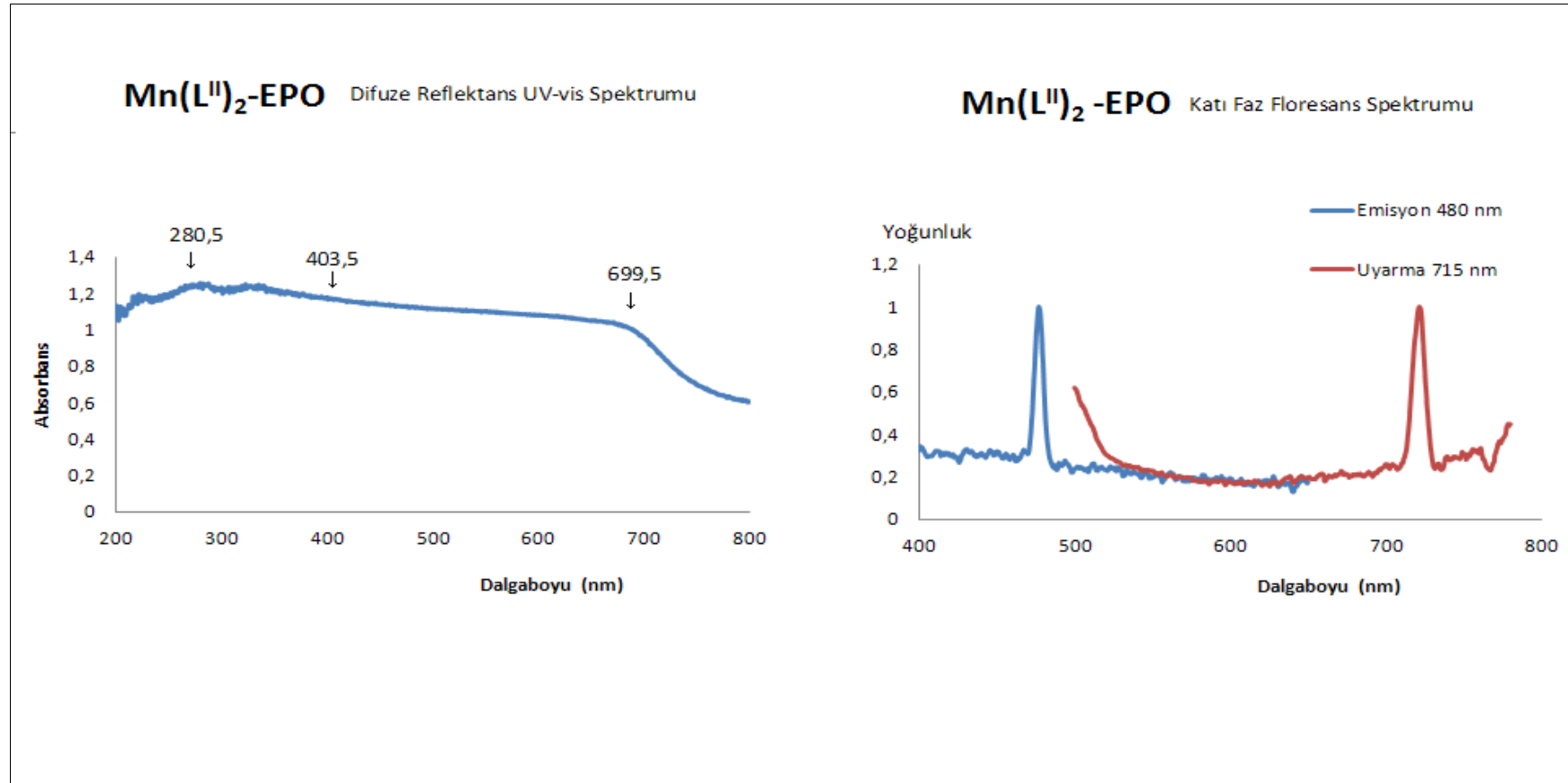


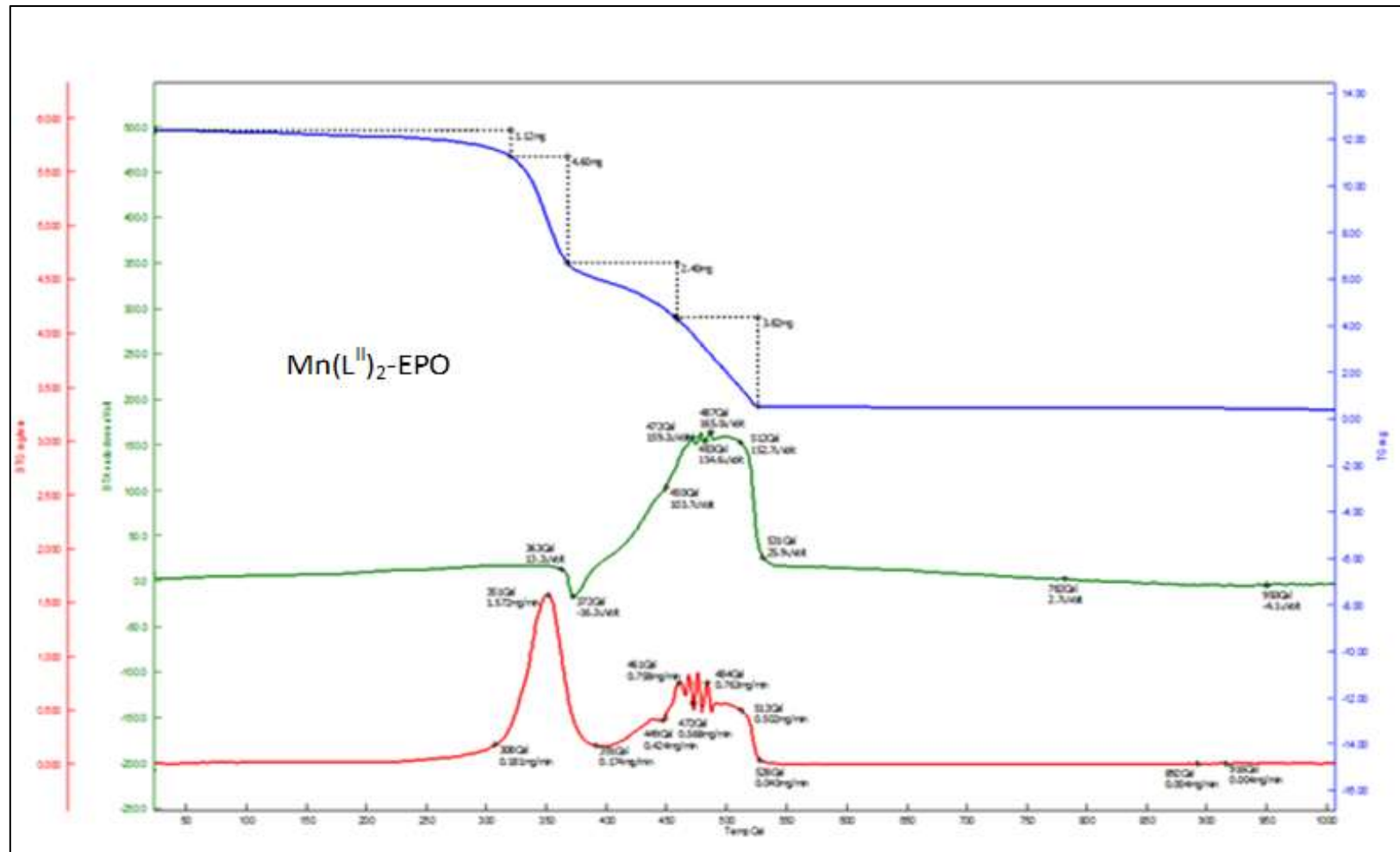
**EK 110:**  $\text{Cu(L}^{\text{II}}\text{)}_2\text{-EPO}$  epoksi polimerinin difüze reflektans UV-vis spektrumu ve katı faz floresans spektrumu

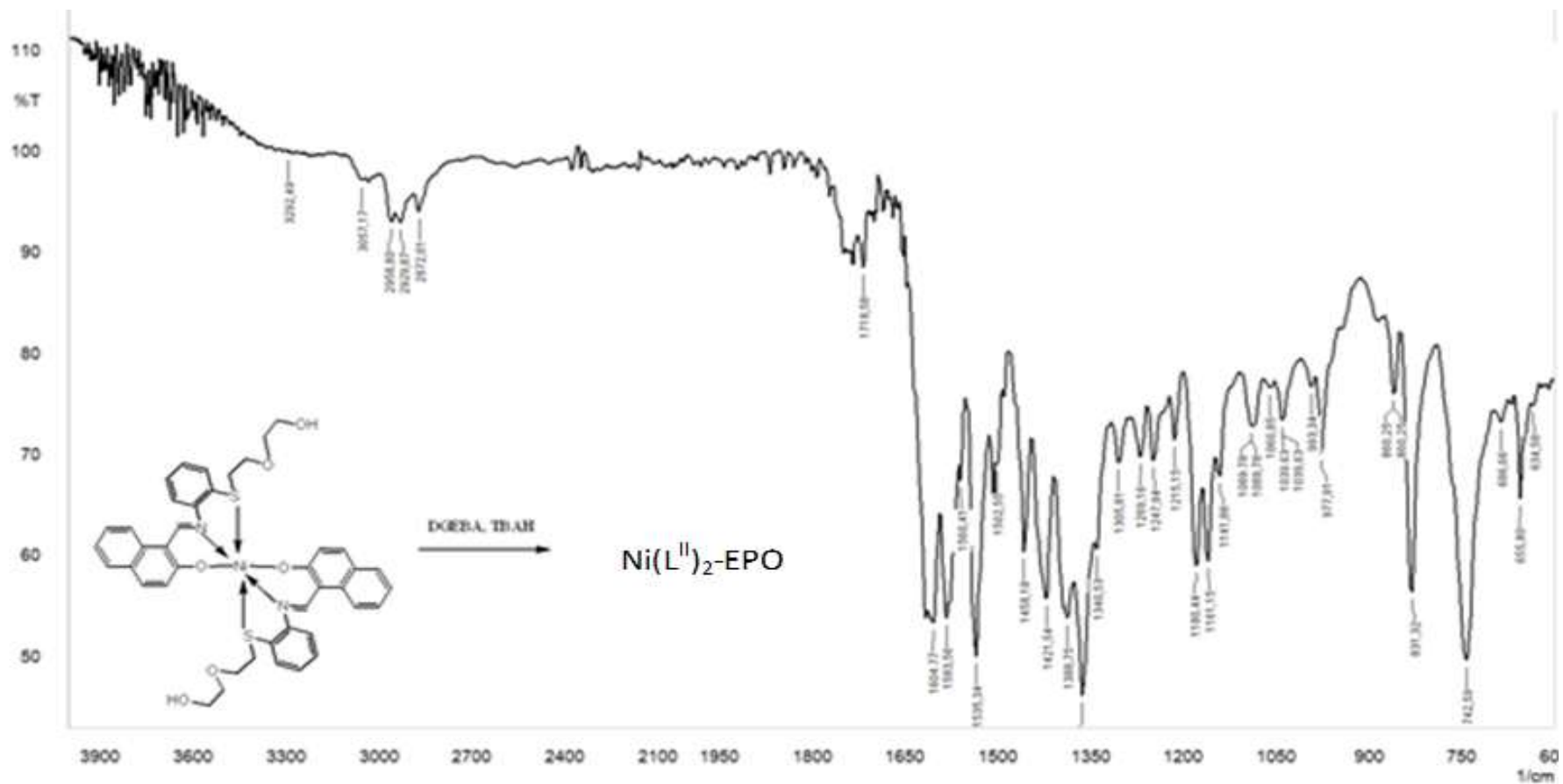
EK 111:  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{II}})_2\text{-EPO}$  polimerine ait TG/DTG/DTA spektrumu

EK 112: Mn(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO polimerinin FT-IR Spektrumu

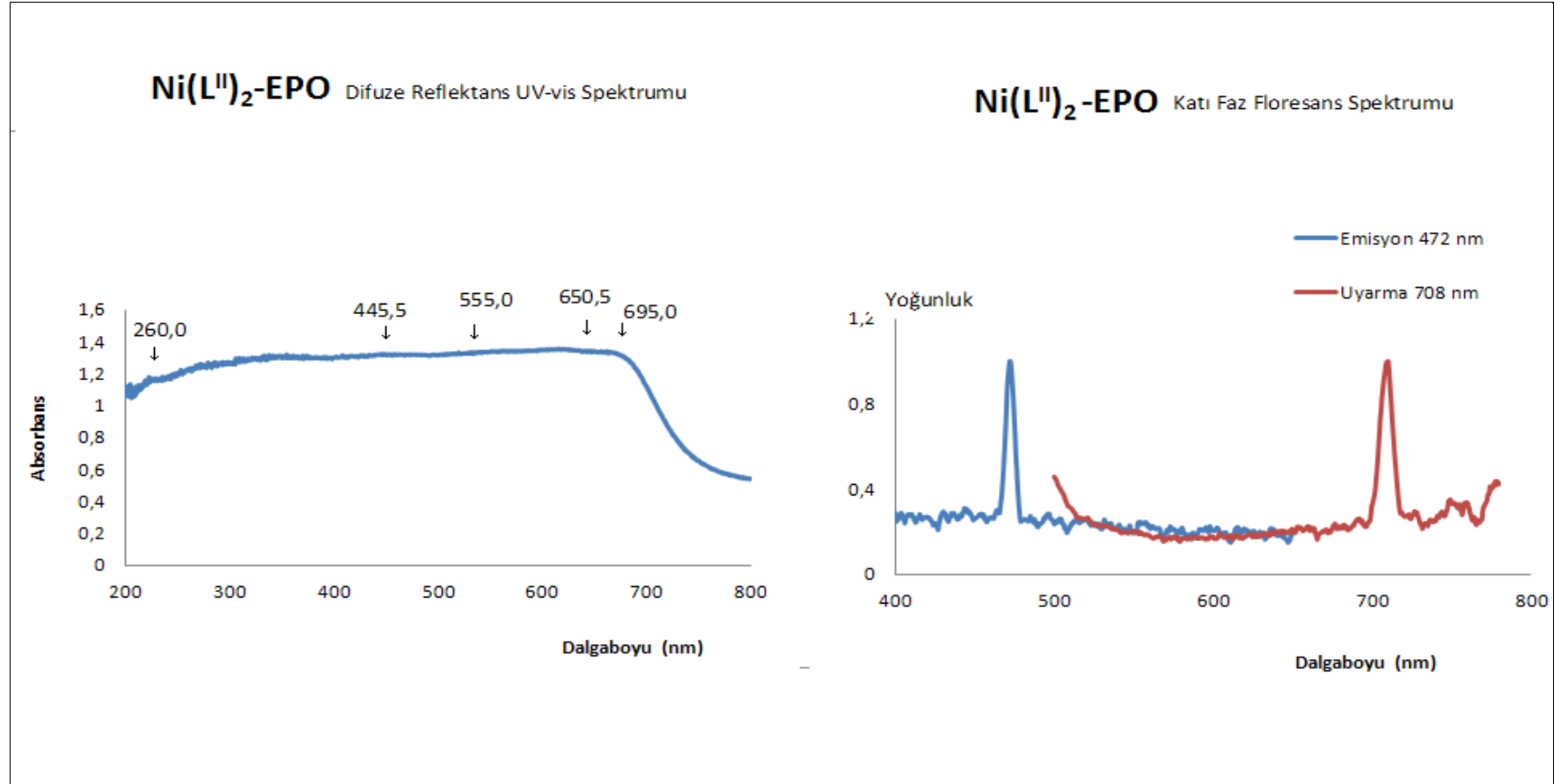
**EK 113:** Mn (L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin difüze reflektans UV-vis spektrumu ve katı faz floresans spektrumu

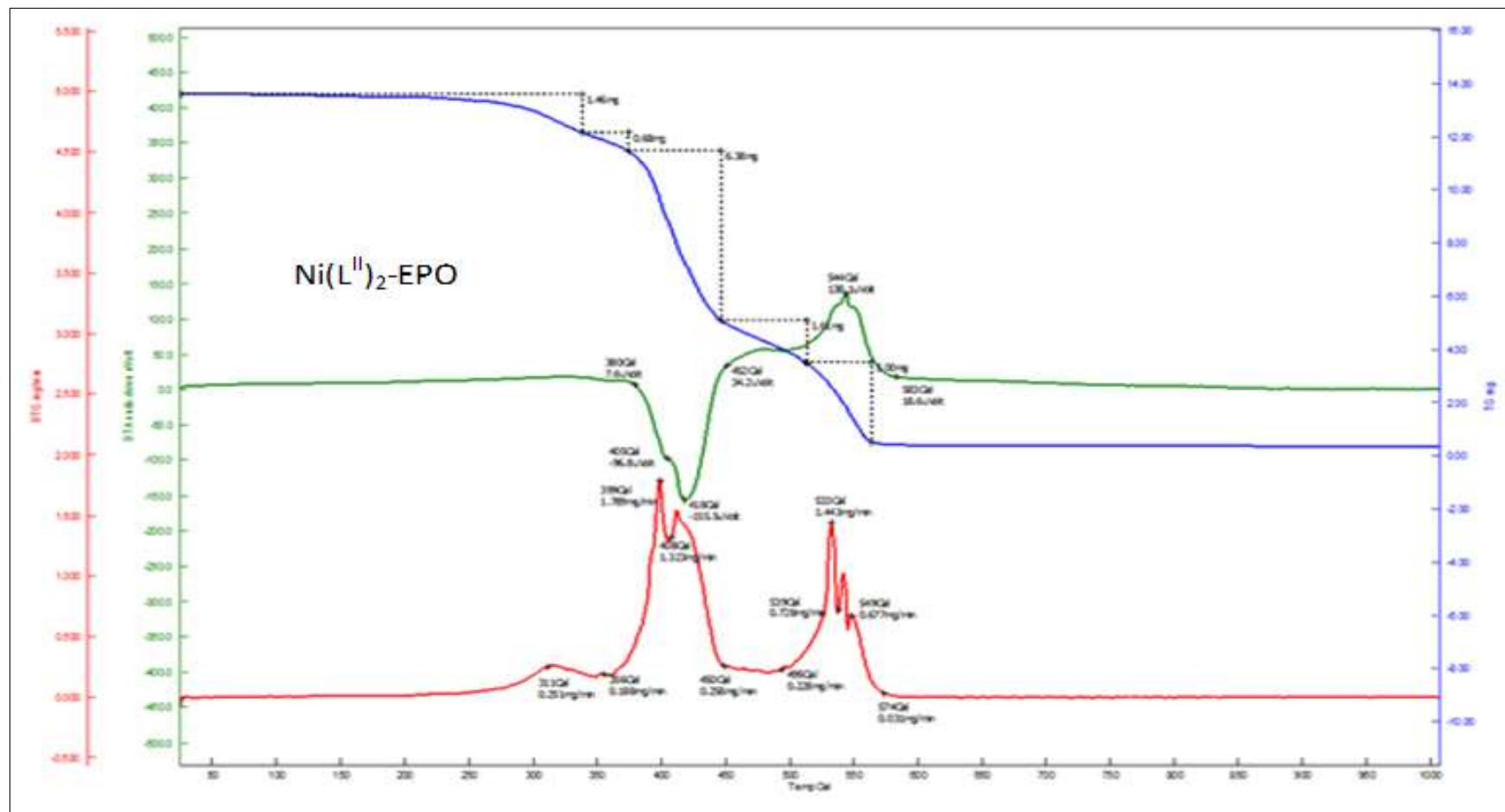


EK 114:  $Mn(L^{II})_2$ -EPO polimerine ait TG/DTG/DTA spektrumu

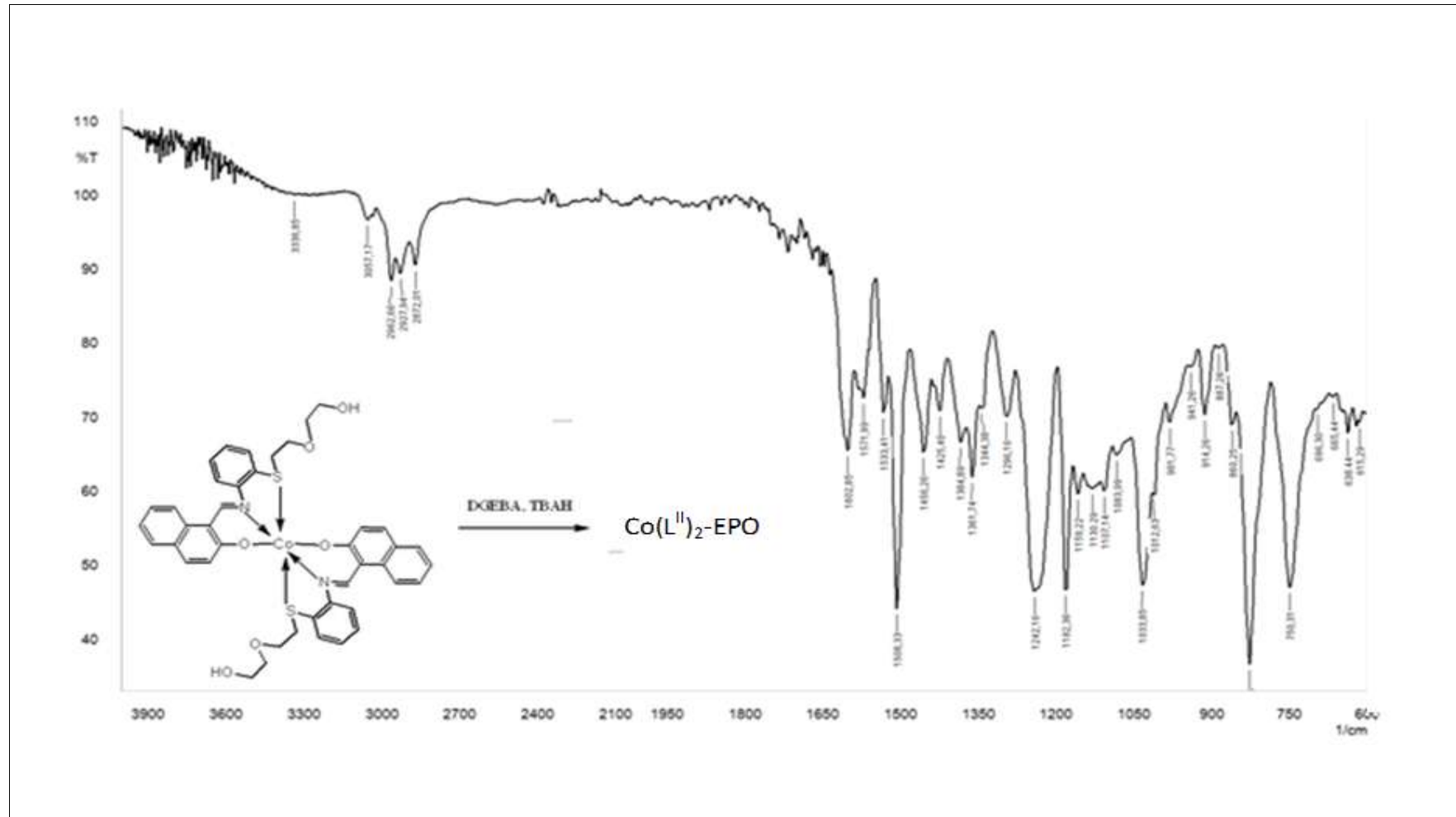
EK 115: Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO polimerinin FT-IR spektrumu

**EK 116:** Ni (L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin difüze reflektans UV-vis spektrumu ve katı faz floresans spektrumu

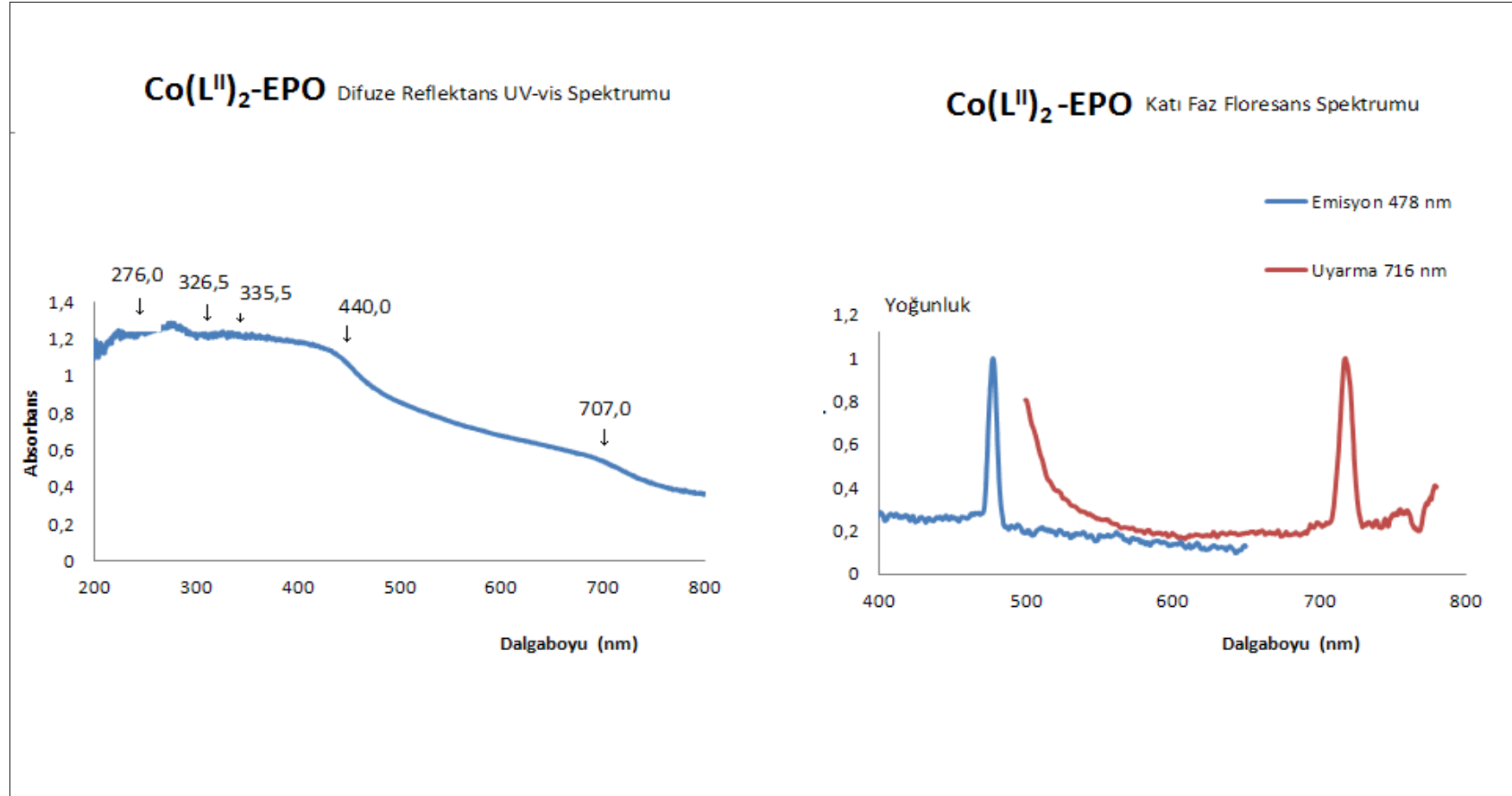


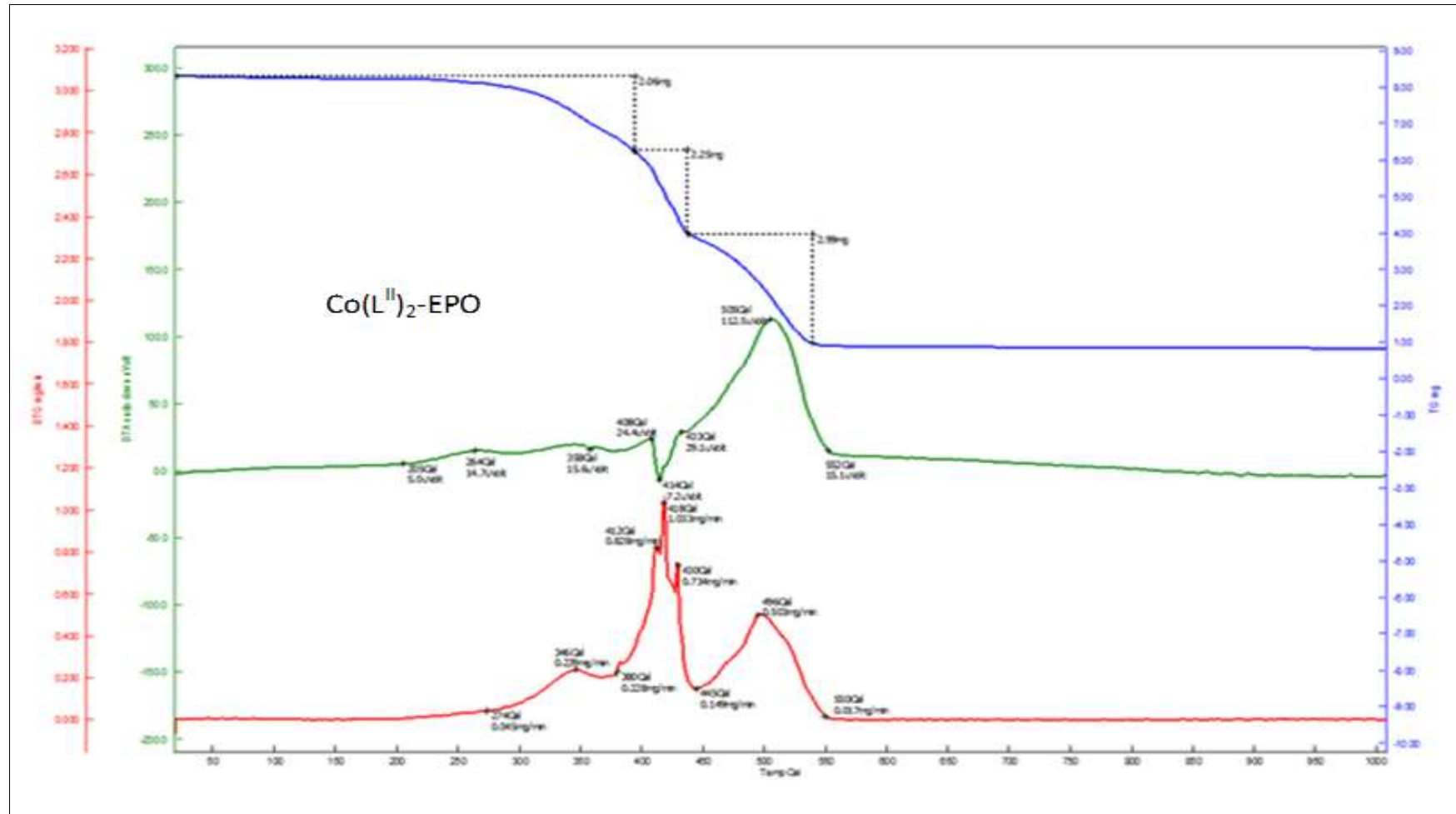
EK 117: Ni(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO polimerine ait TG/DTG/DTA spektrumu

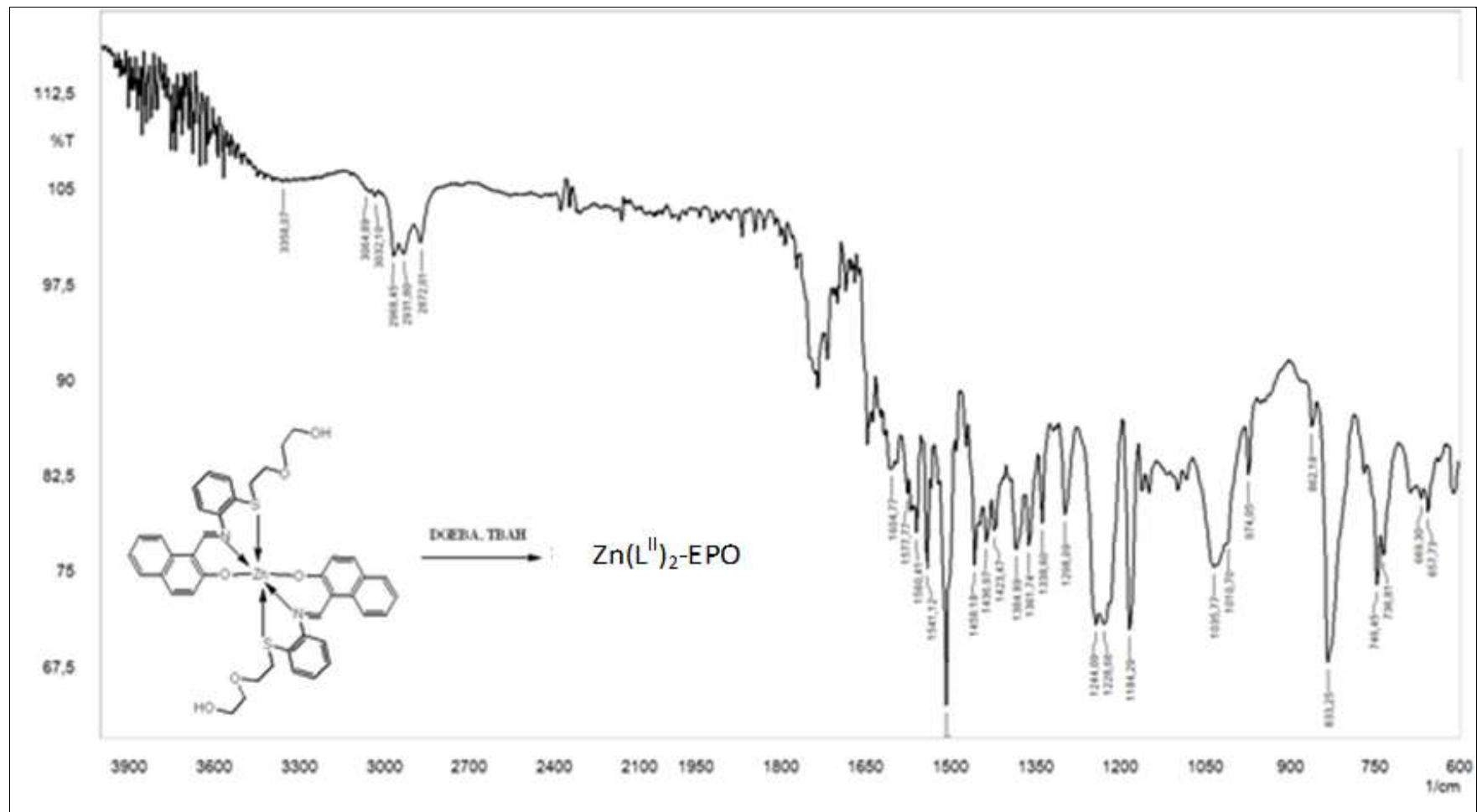


EK 118:  $\text{Co(L}^{\text{II}}\text{)}_2\text{-EPO}$  polimerinin FT-IR spektrumu

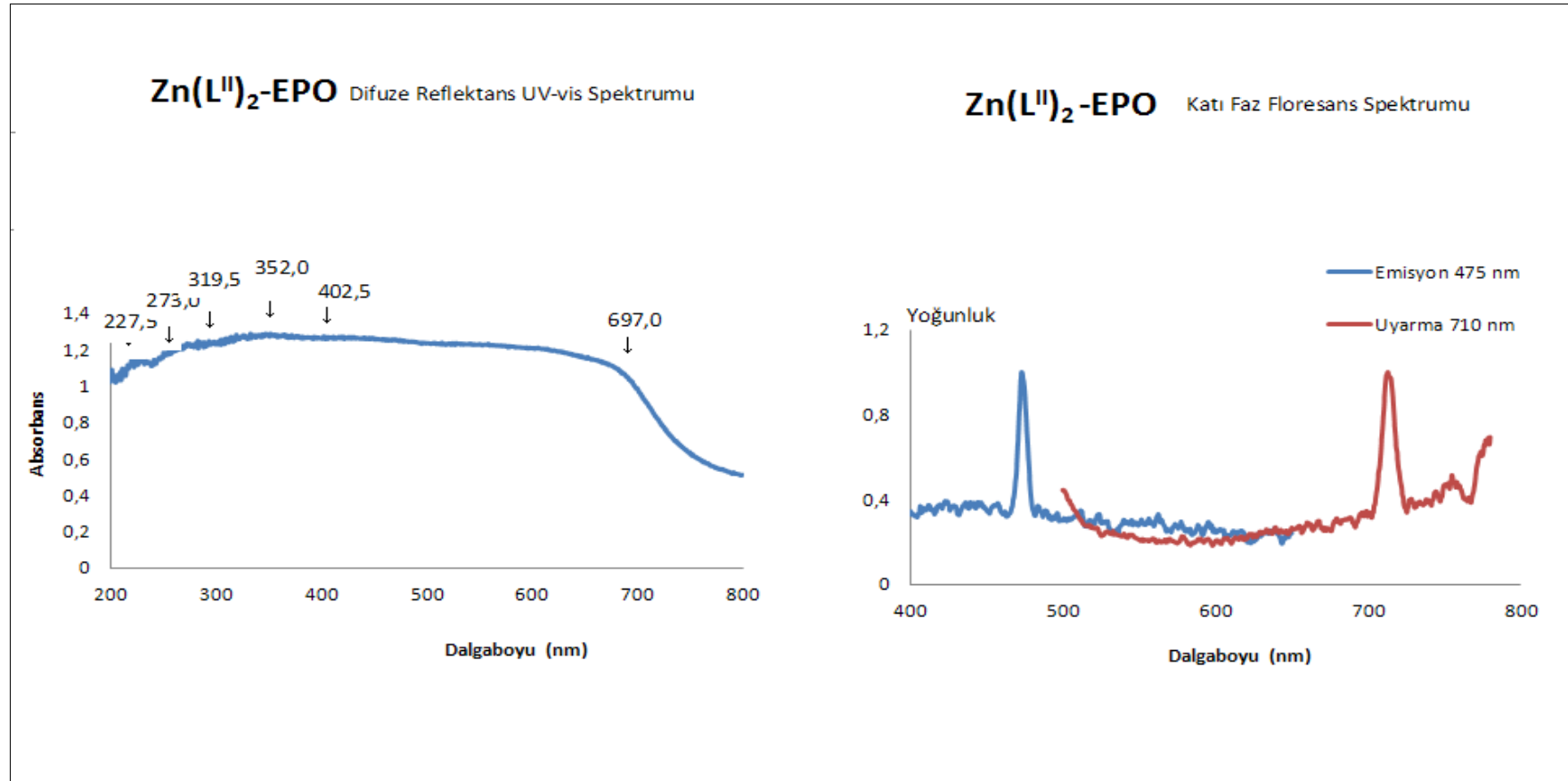
EK 119: Co (L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin difüze reflektans UV-vis spektrumu ve katı faz floresans spektrumu

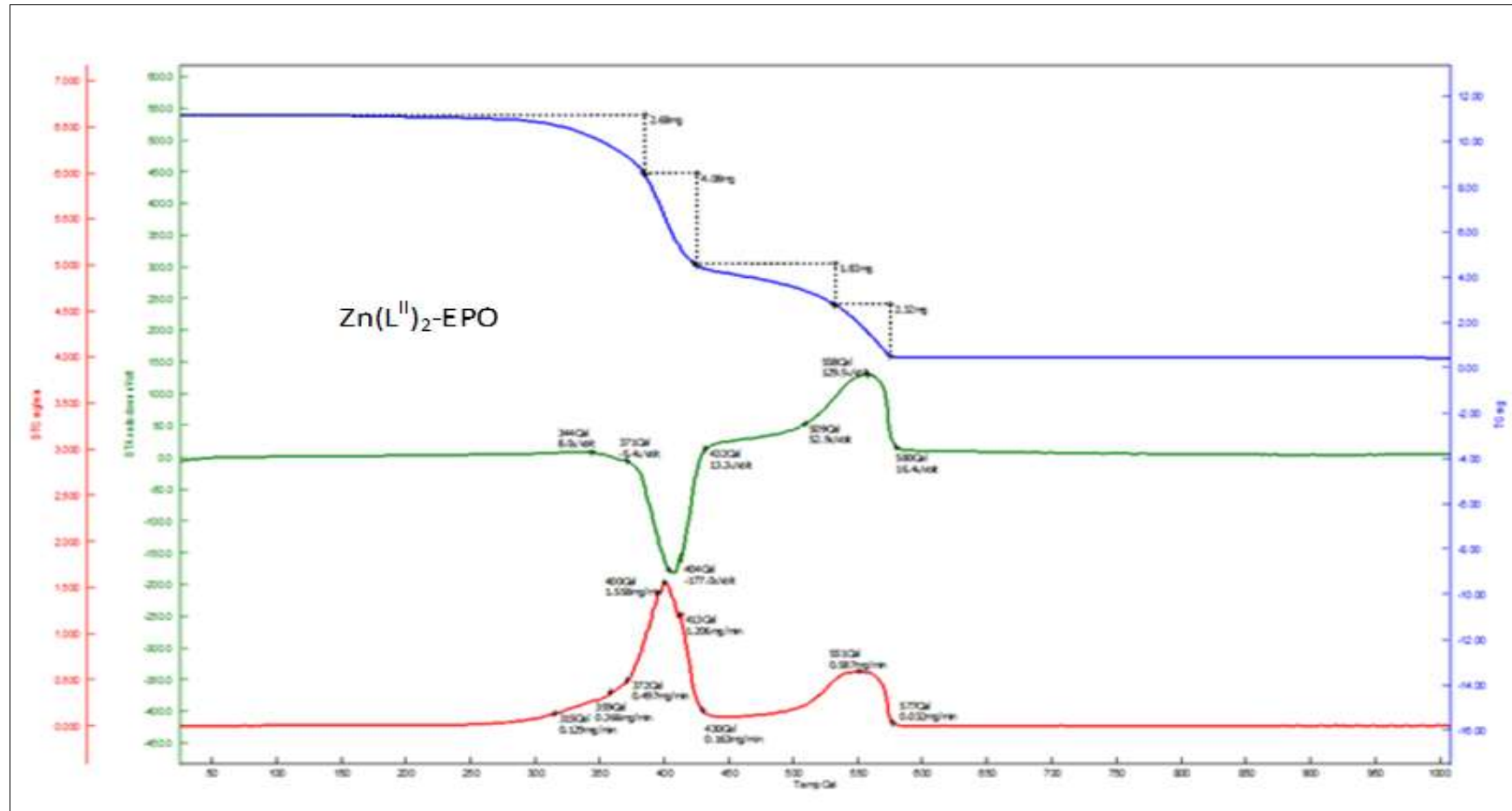


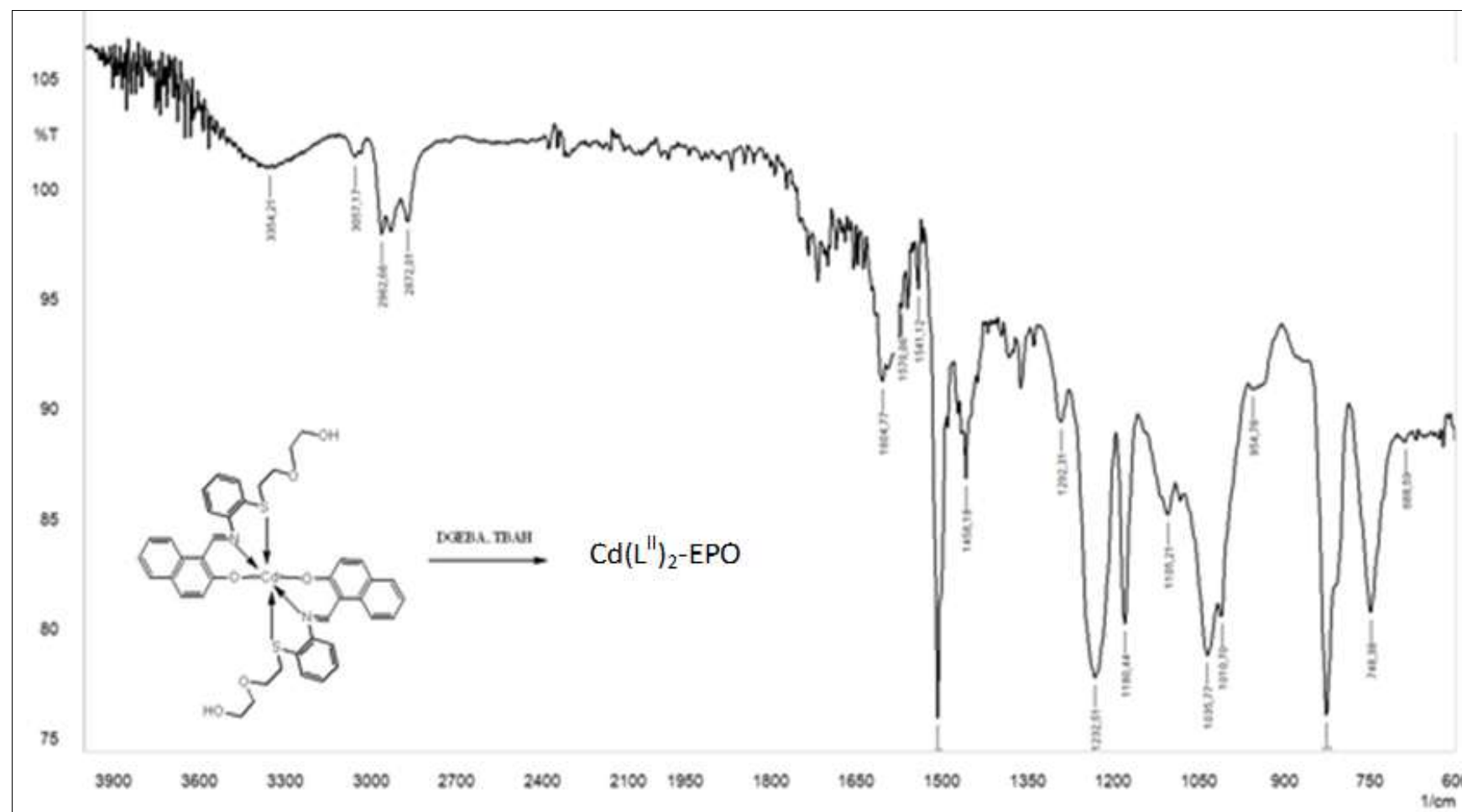
EK 120:  $\text{Co}(\text{L}^{\text{II}})_2\text{-EPO}$  polimerine ait TG/DTG/DTA spektrumu

EK 121:  $Zn(L^{II})_2$ -EPO polimerinin FT-IR spektrumu

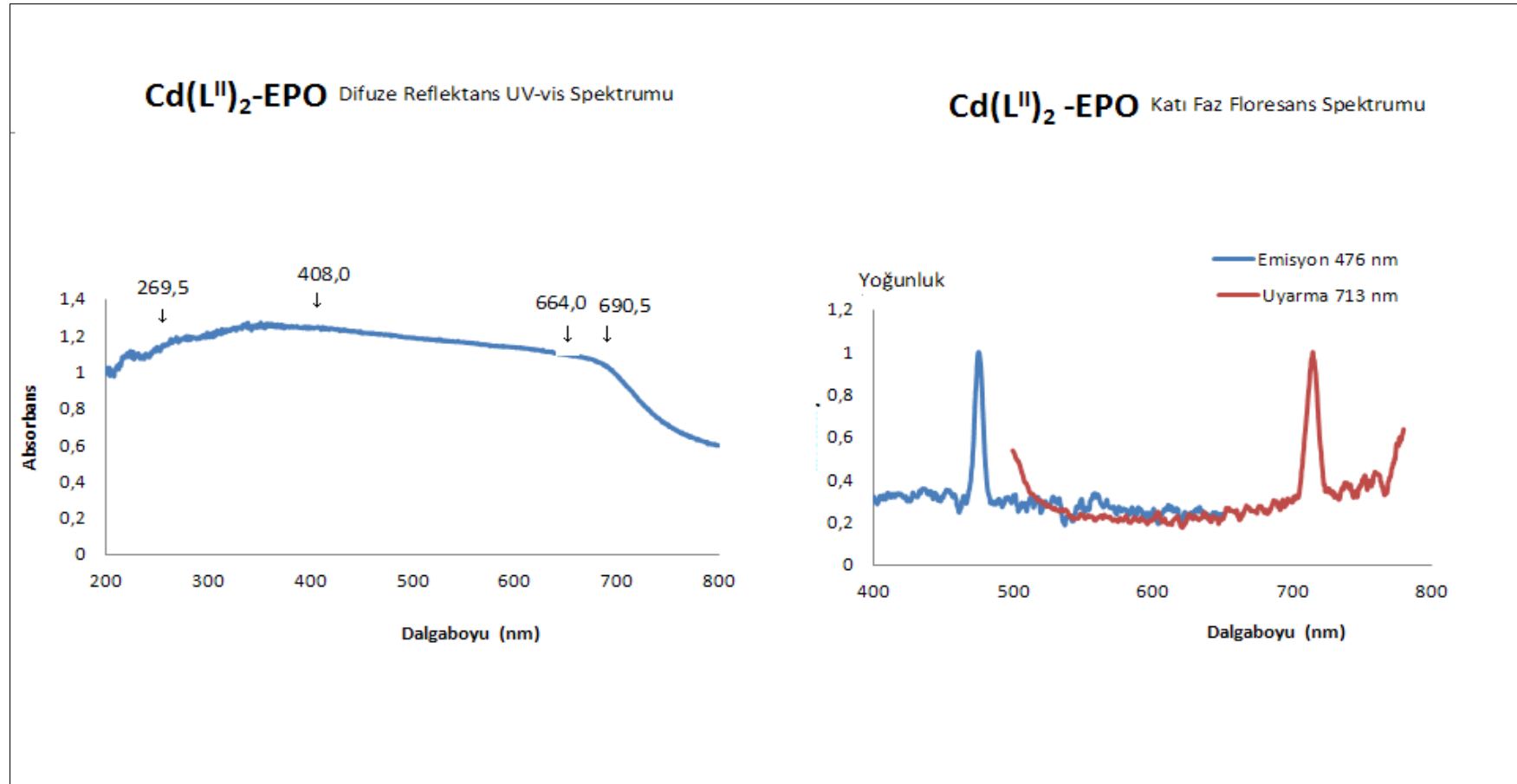
EK 122: Zn (L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin difüze reflektans UV-vis spektrumu ve katı faz floresans spektrumu



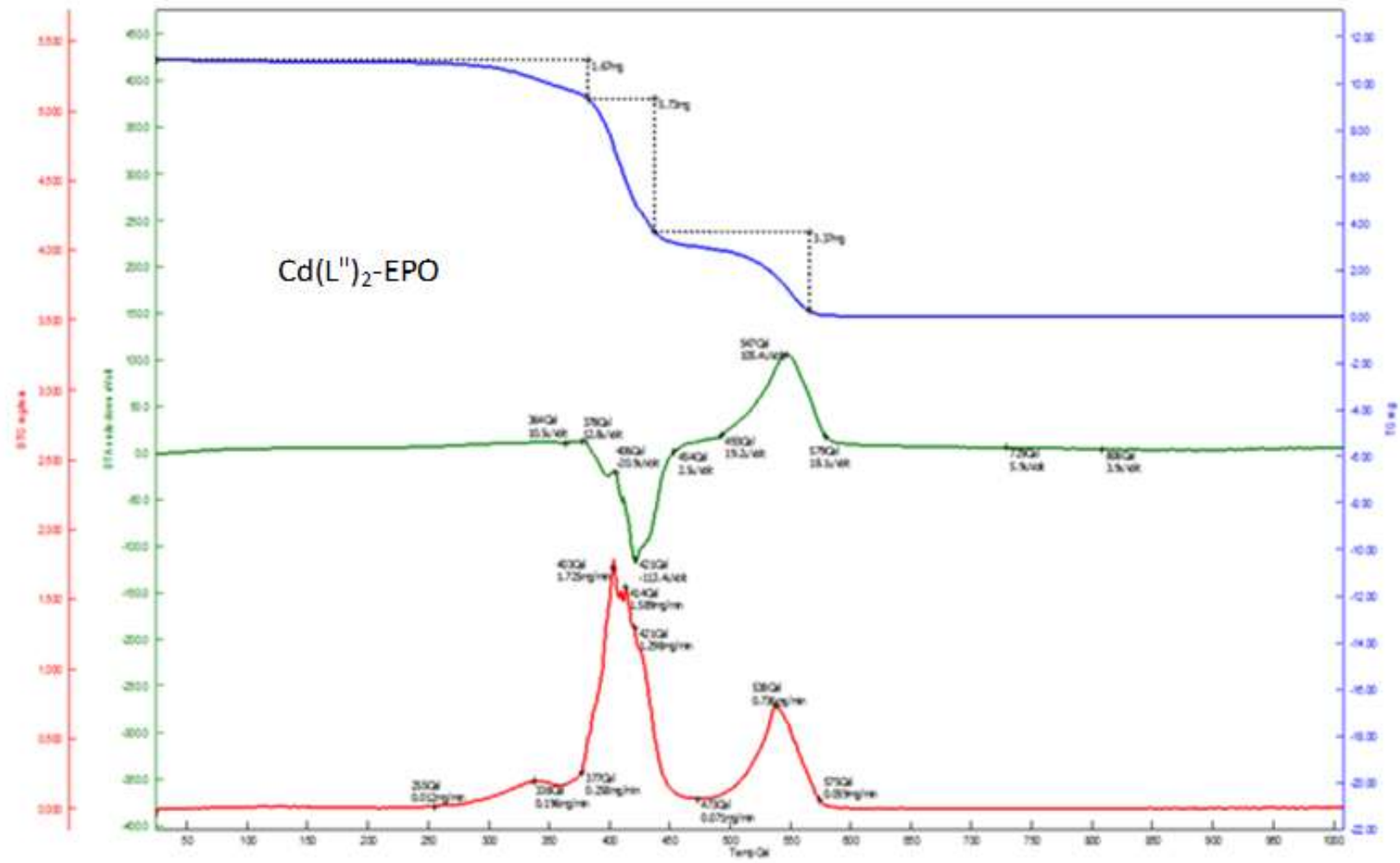
EK 123:  $Zn(L^{II})_2$ -EPO polimerine ait TG/DTG/DTA spektrumu

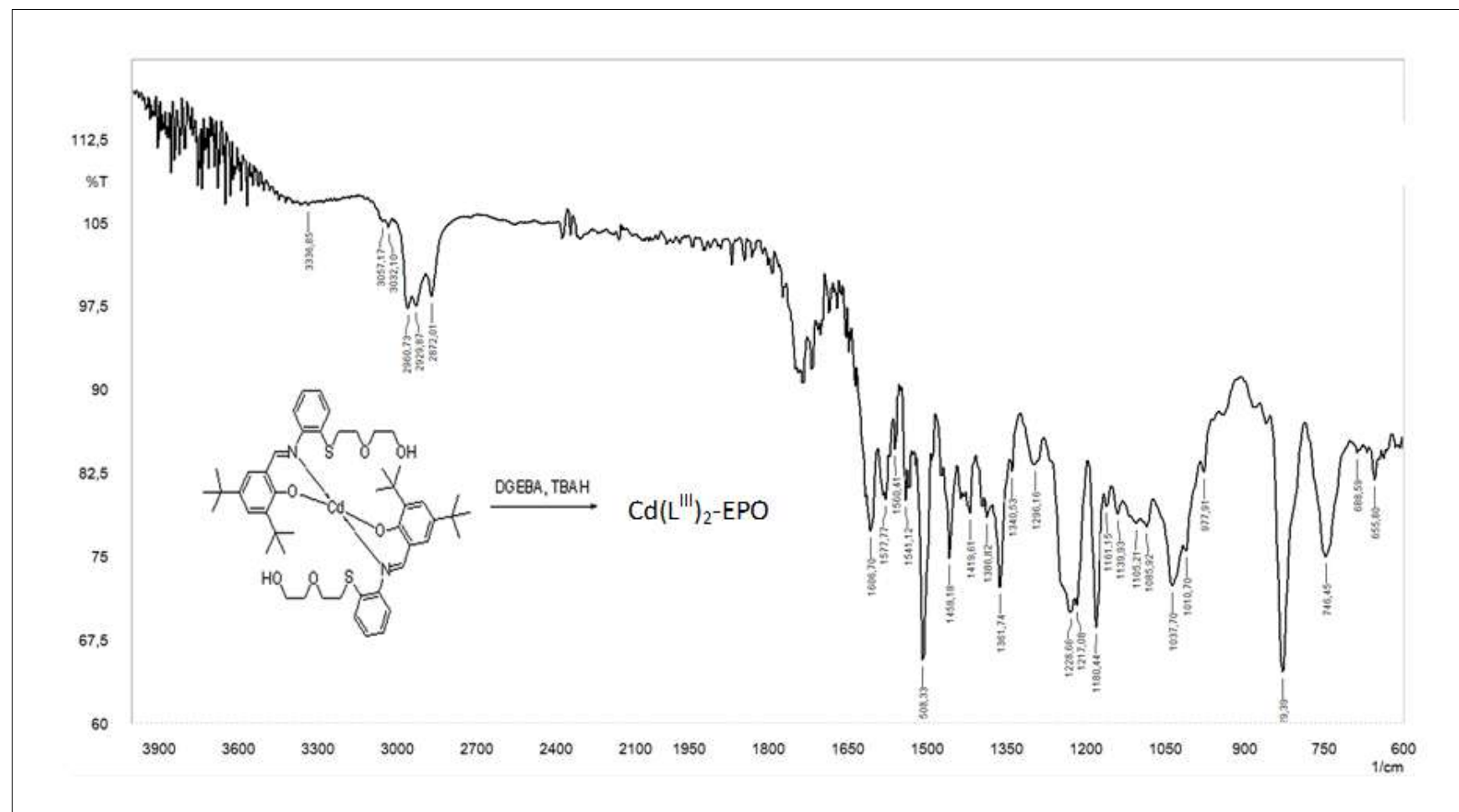
EK 124:  $\text{Cd}(\text{L}^{\text{II}})_2\text{-EPO}$  polimerinin FT-IR spektrumu

**EK 125:** Cd (L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin difüze reflektans UV-vis spektrumu ve katı faz floresans spektrumu

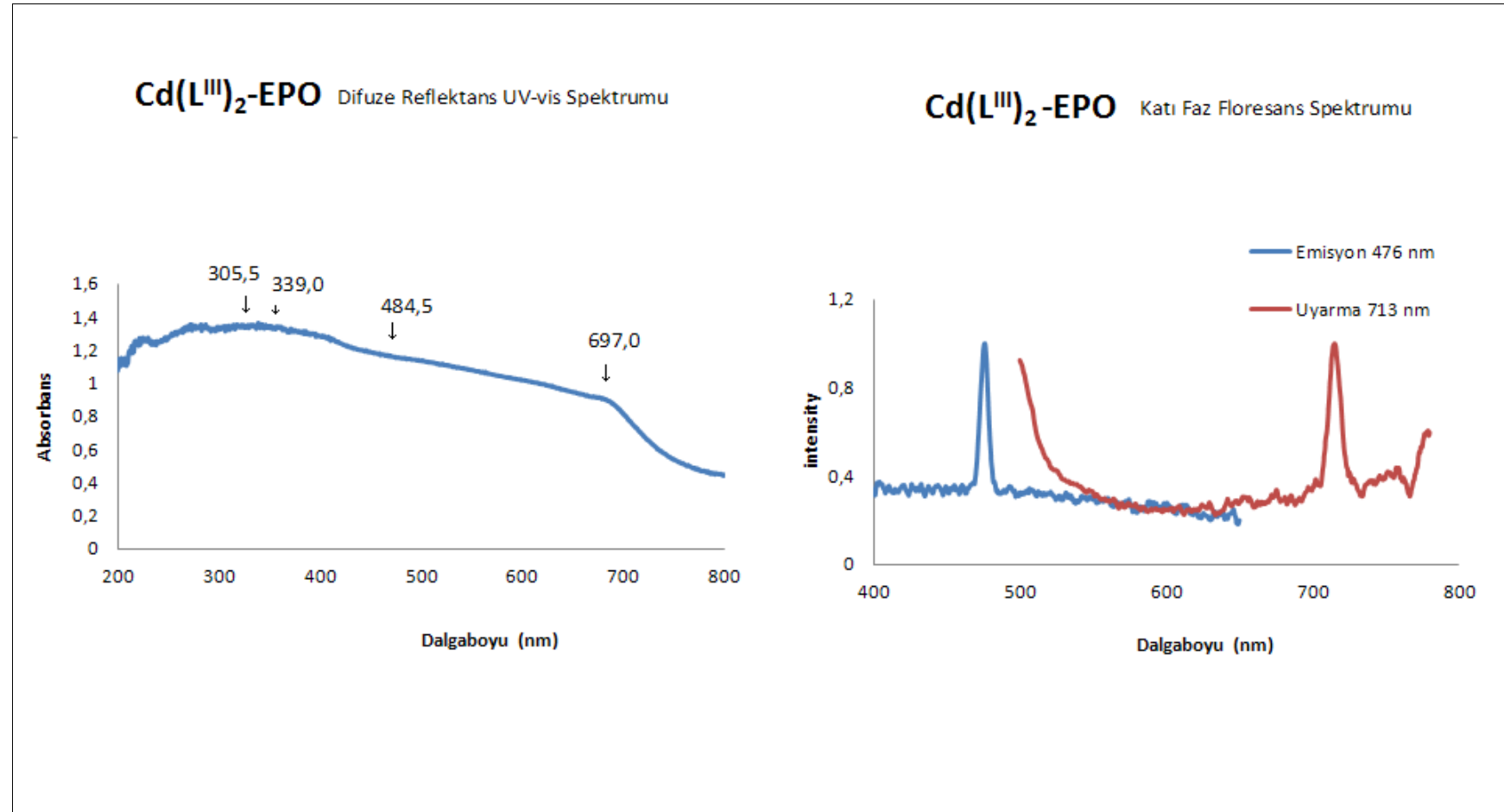


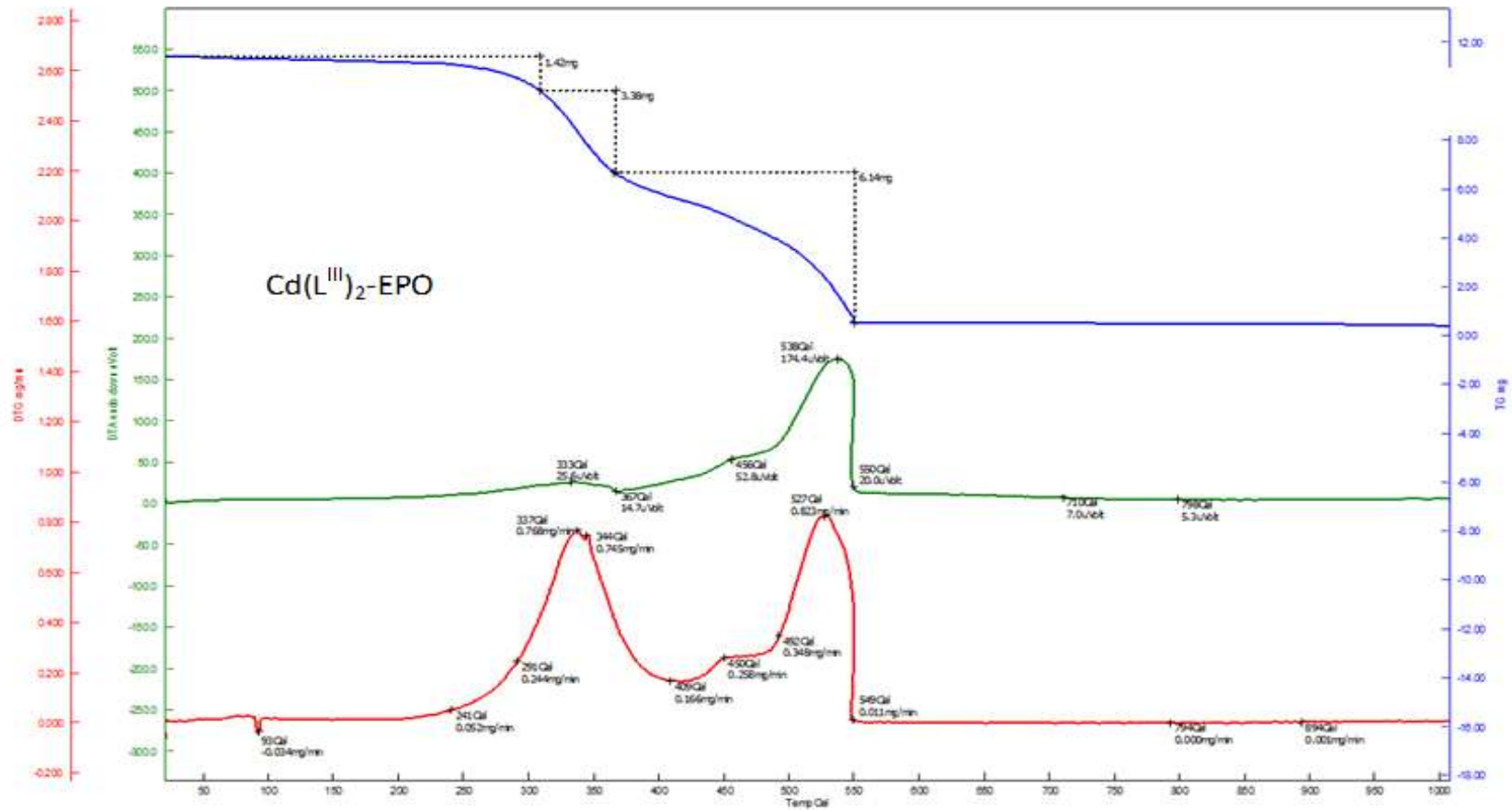


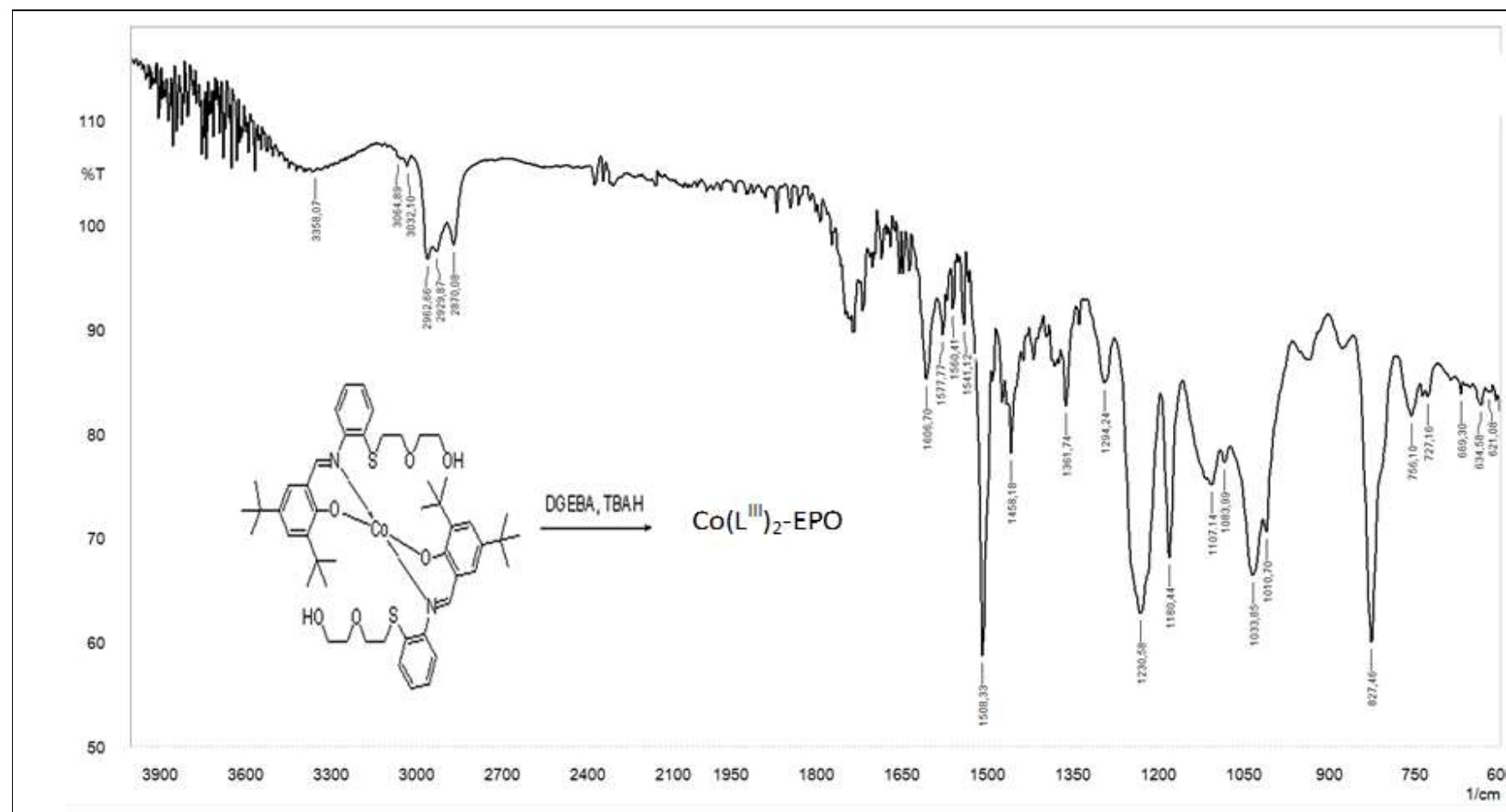
EK 126: Cd(L<sup>II</sup>)<sub>2</sub>-EPO polimerine ait TG/DTG/DTA spektrumu

EK 127:  $\text{Cd}(\text{L}^{\text{III}})_2\text{-EPO}$  polimerinin FT-IR spektrumu

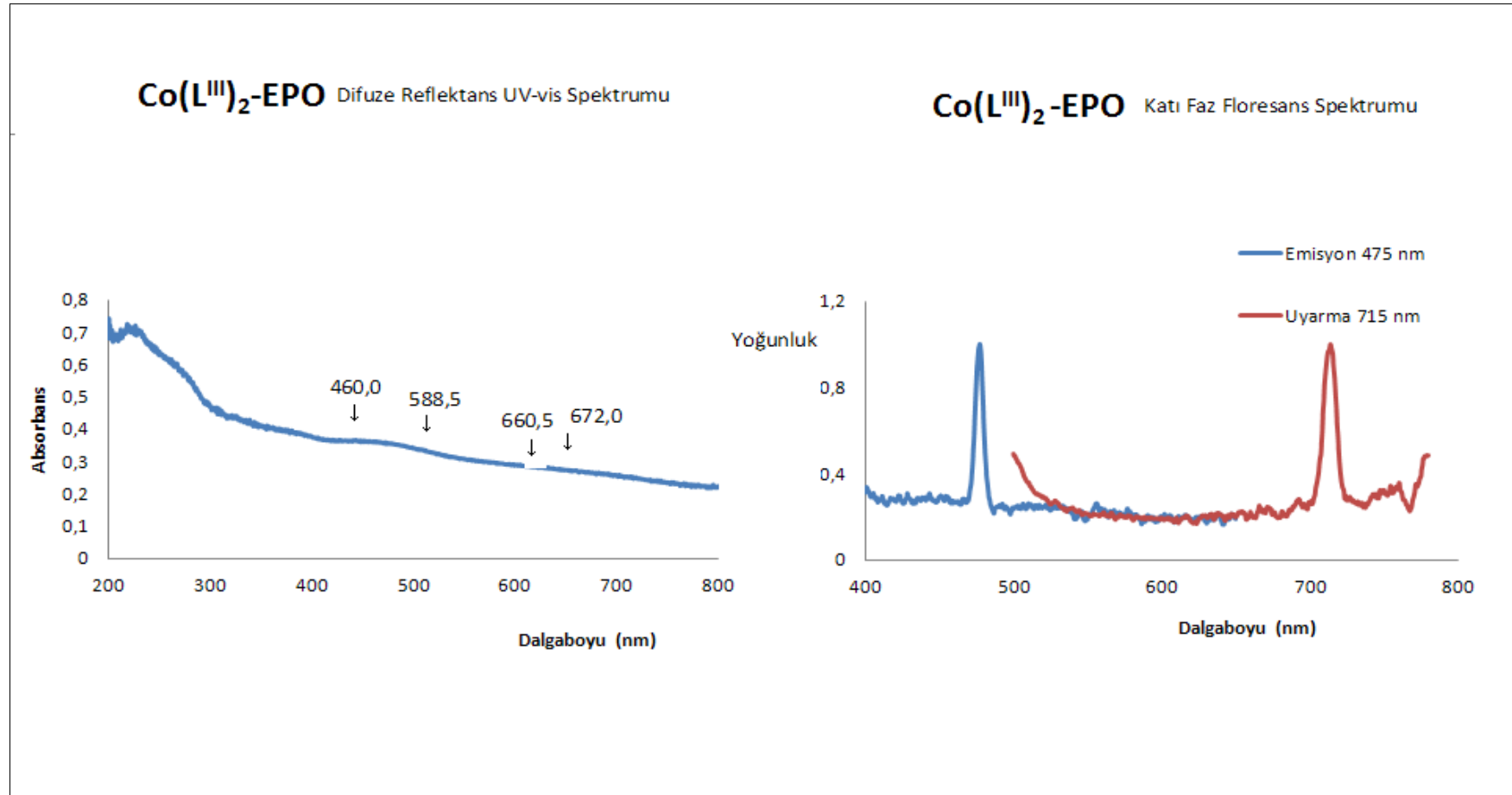
**EK 128:** Cd(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin difüze reflektans UV-vis spektrumu ve katı faz floresans spektrumu

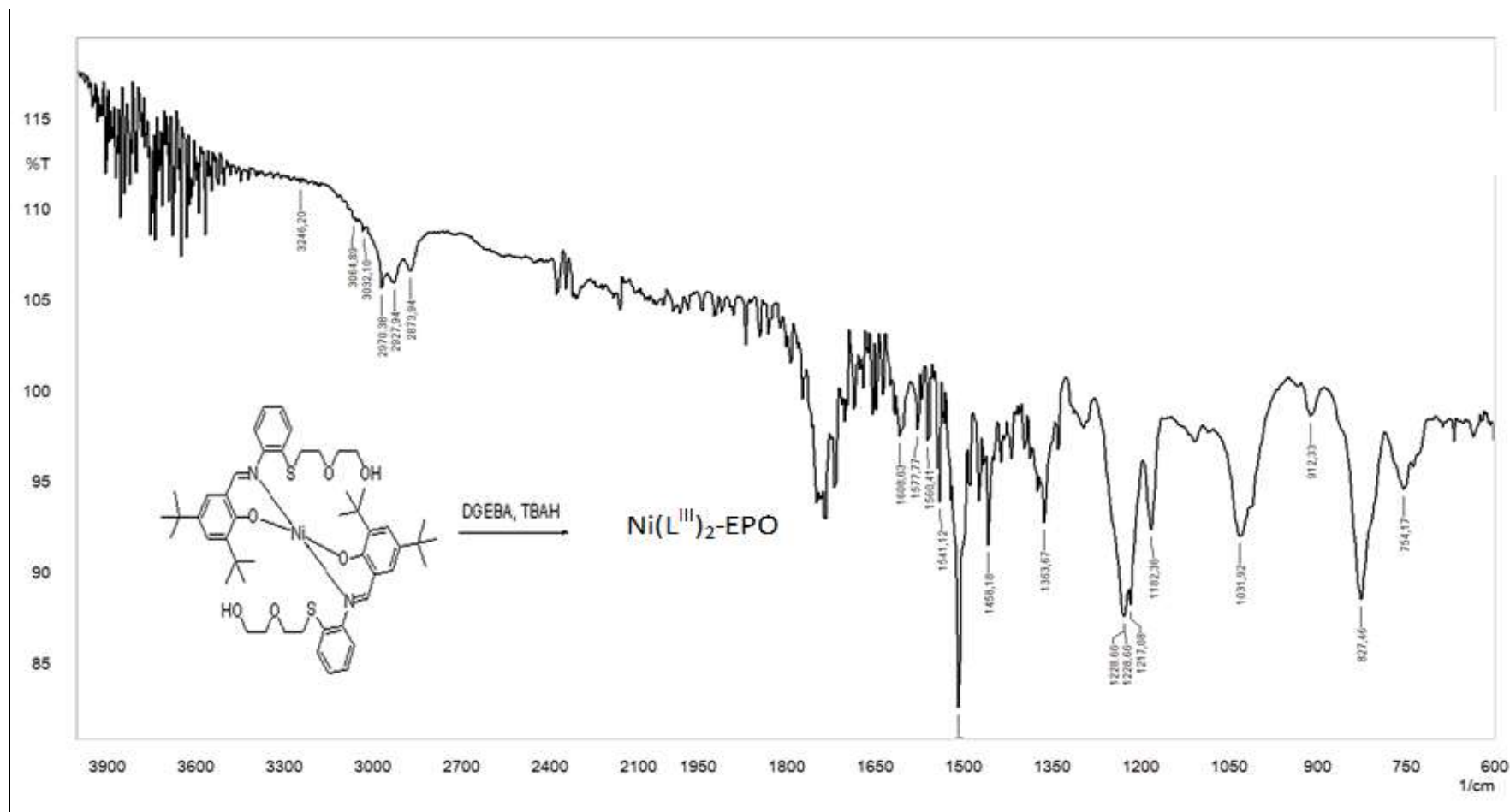


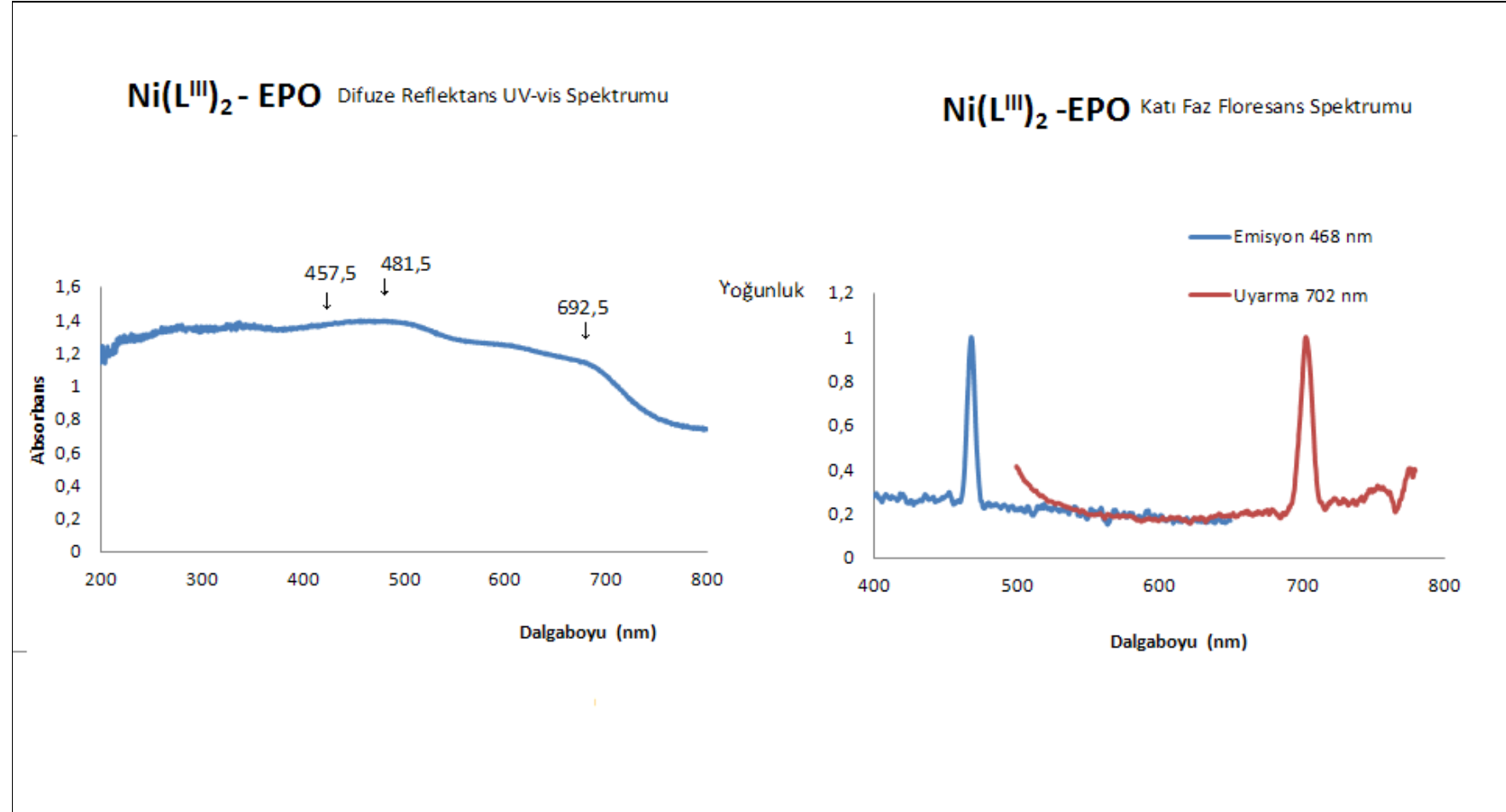
EK 129: Cd(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO polimerine ait TG/DTG/DTA spektrumu

EK 130:  $\text{Co}(\text{L}^{\text{III}})_2\text{-EPO}$  polimerinin FT-IR spektrumu

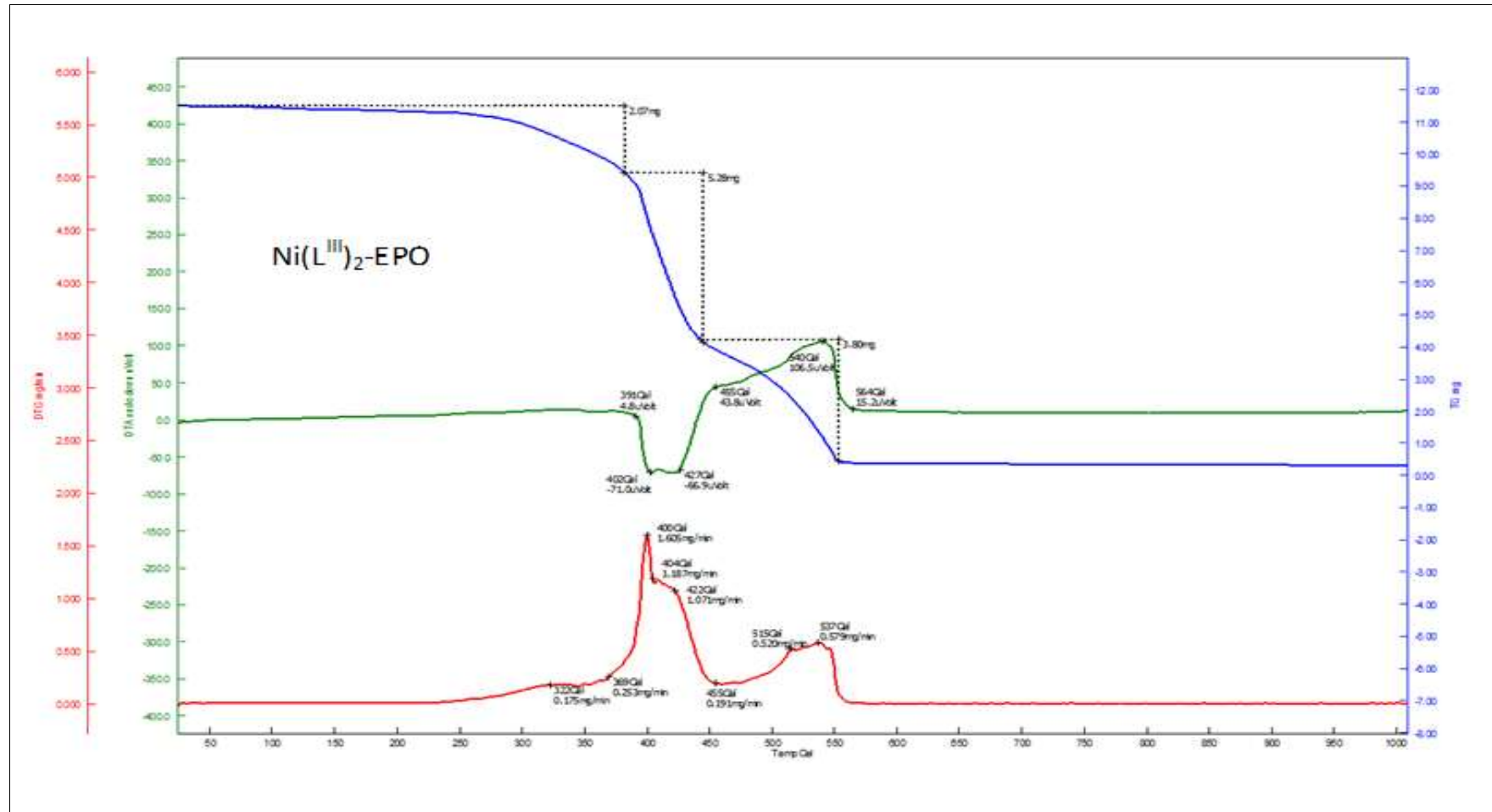
**EK 131:**  $\text{Co}(\text{L}^{\text{III}})_2$ -EPO epoksi polimerinin difüze reflektans UV-vis spektrumu ve katı faz floresans spektrumu

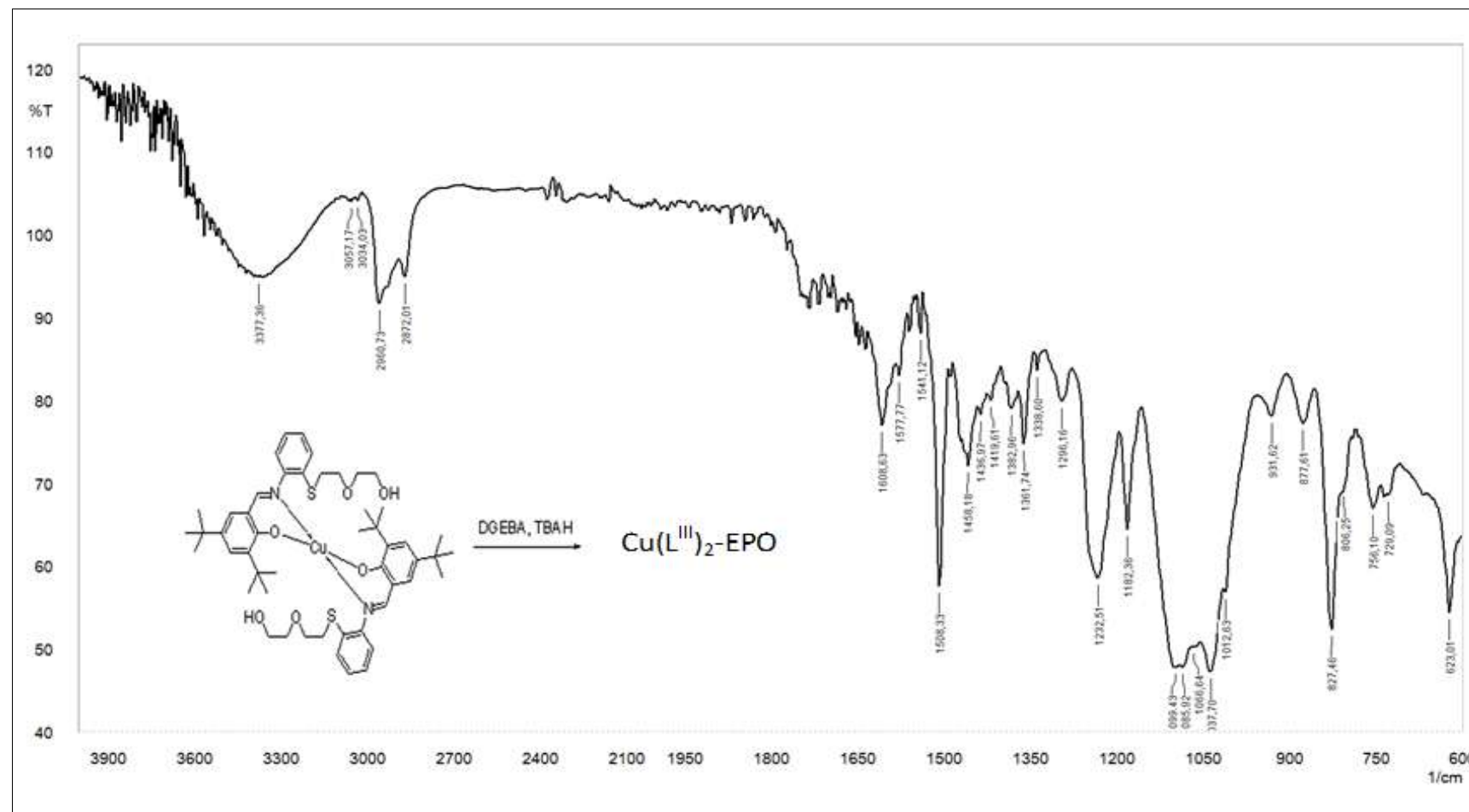


EK 132: Ni(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO polimerinin FT-IR spektrumu

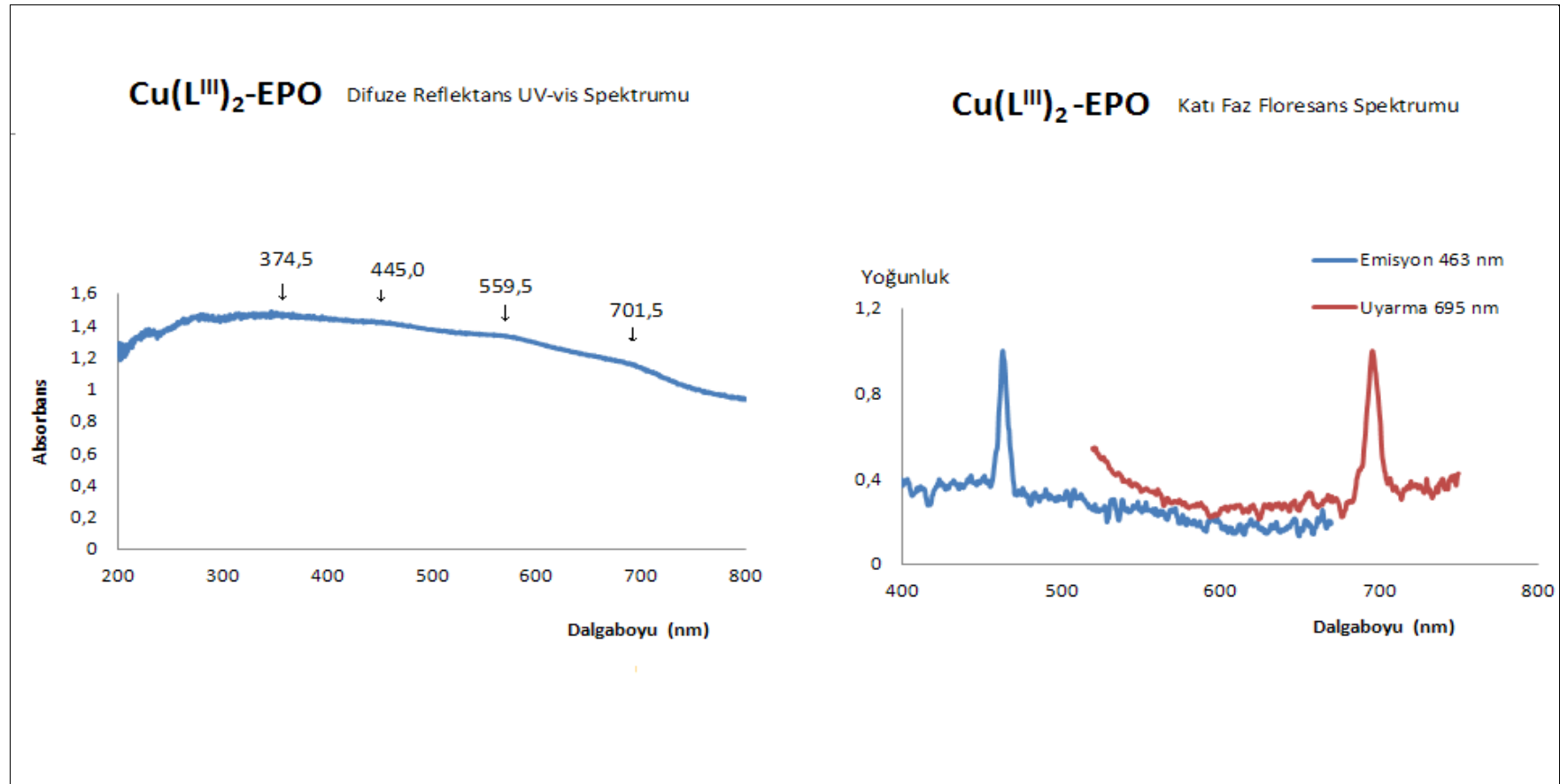
**EK 133:** Ni(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin difüze reflektans UV-vis spektrumu ve katı faz floresans spektrumu

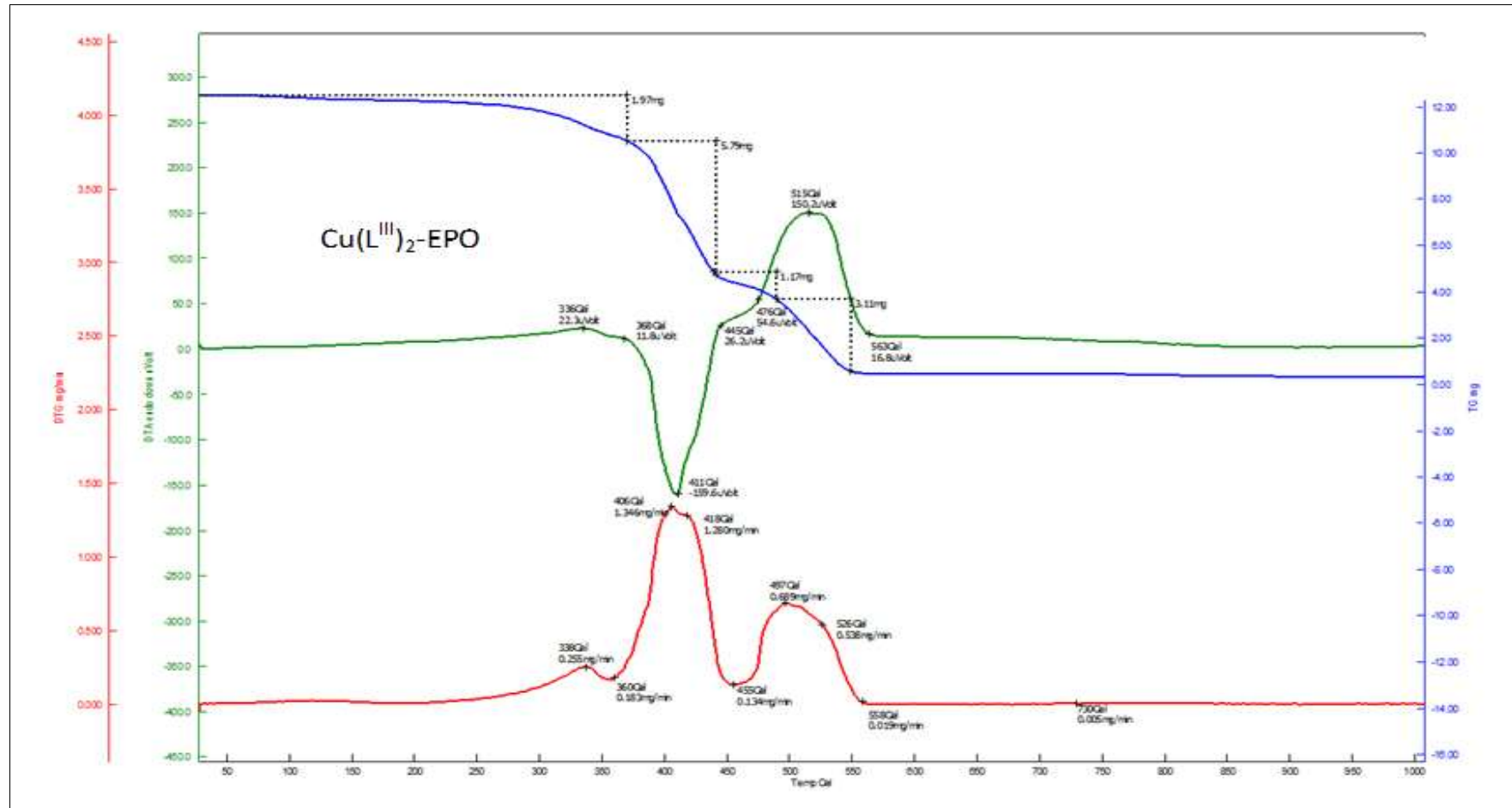


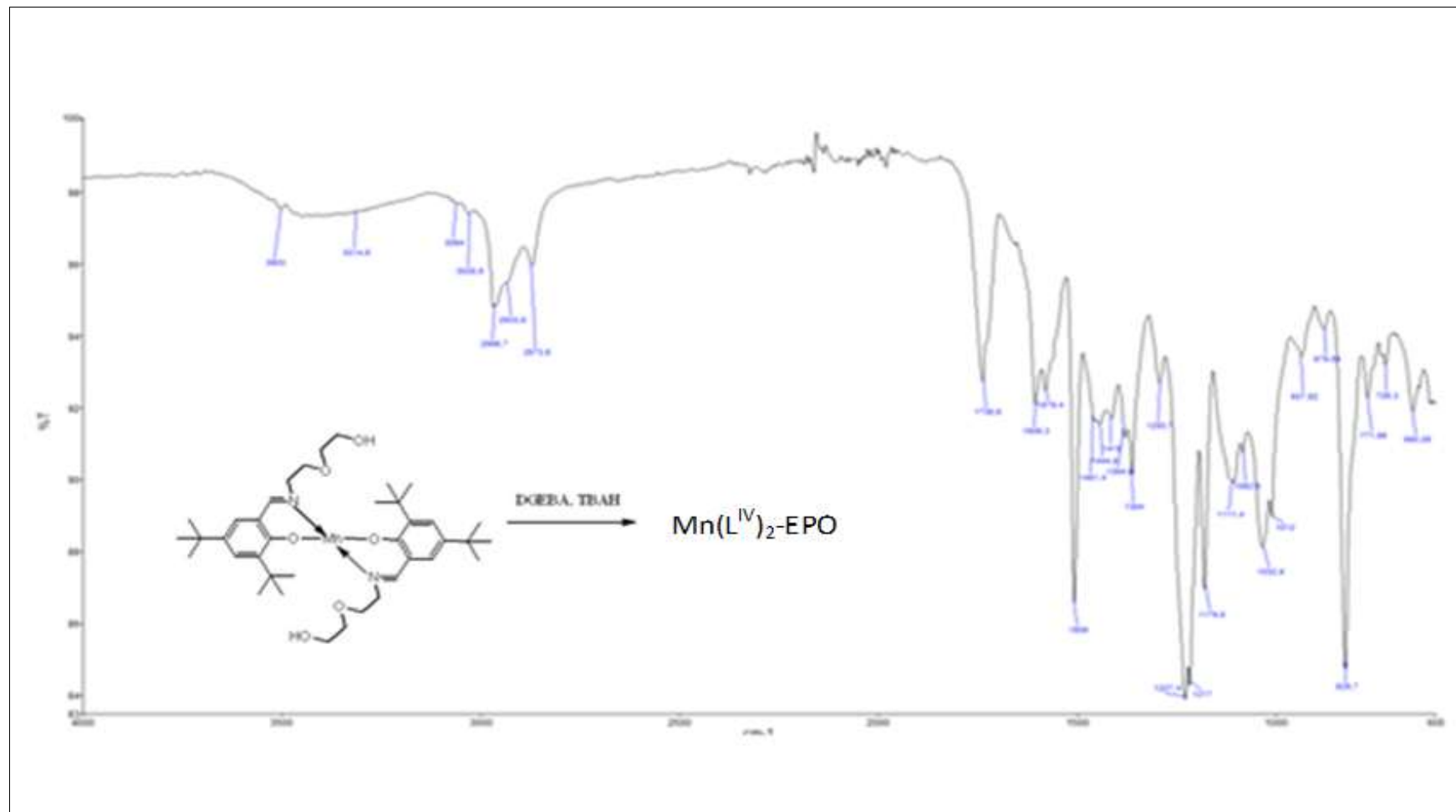
EK 134: Ni(L<sup>III</sup>)<sub>2</sub>-EPO polimerine ait TG/DTG/DTA spektrumu

EK 135:  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{III}})_2\text{-EPO}$  polimerinin FT-IR spektrumu

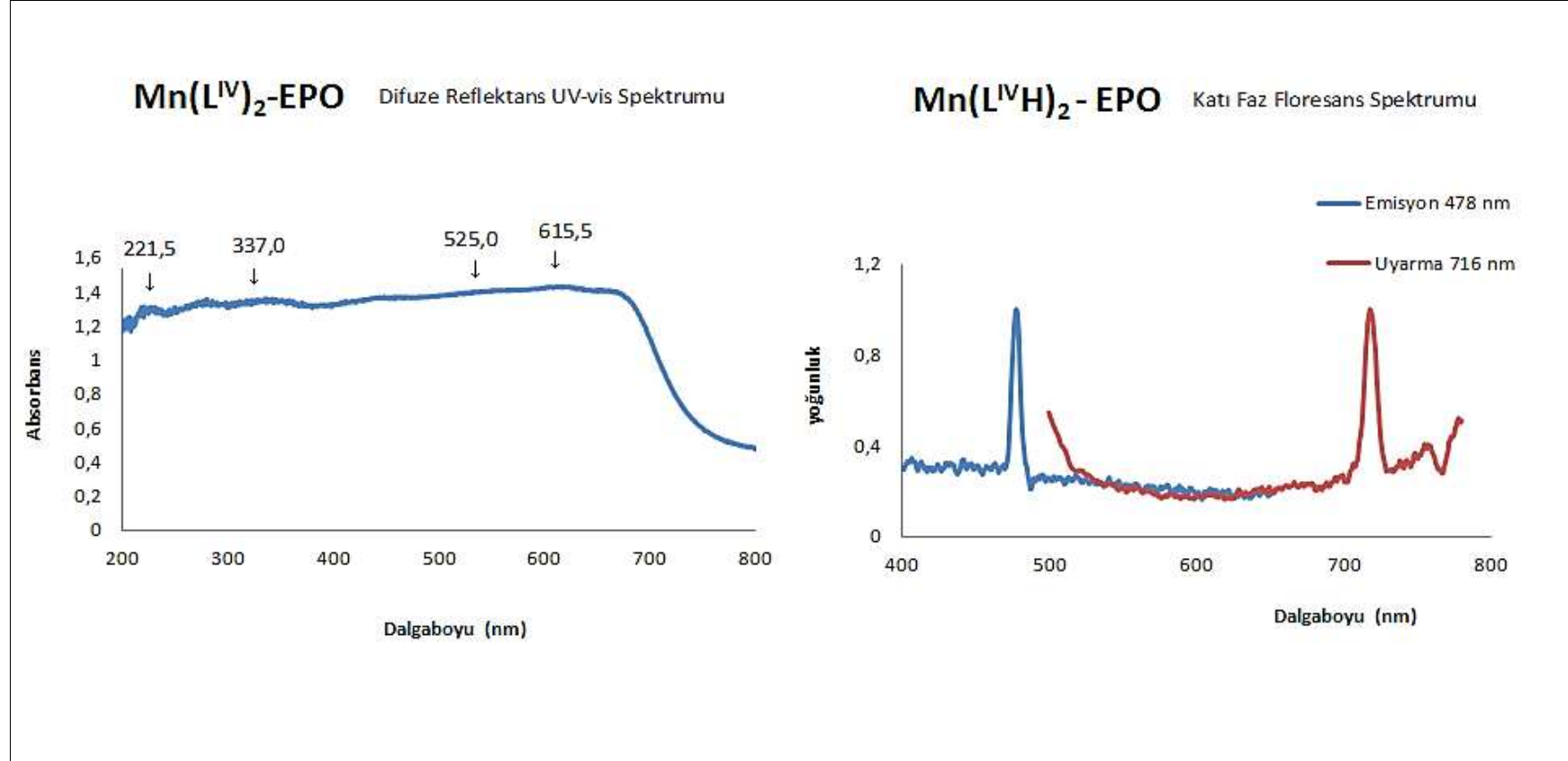
**EK 136:**  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{III}})_2\text{-EPO}$  epoksi polimerinin difüze reflektans UV-vis spektrumu ve katı faz floresans spektrumu



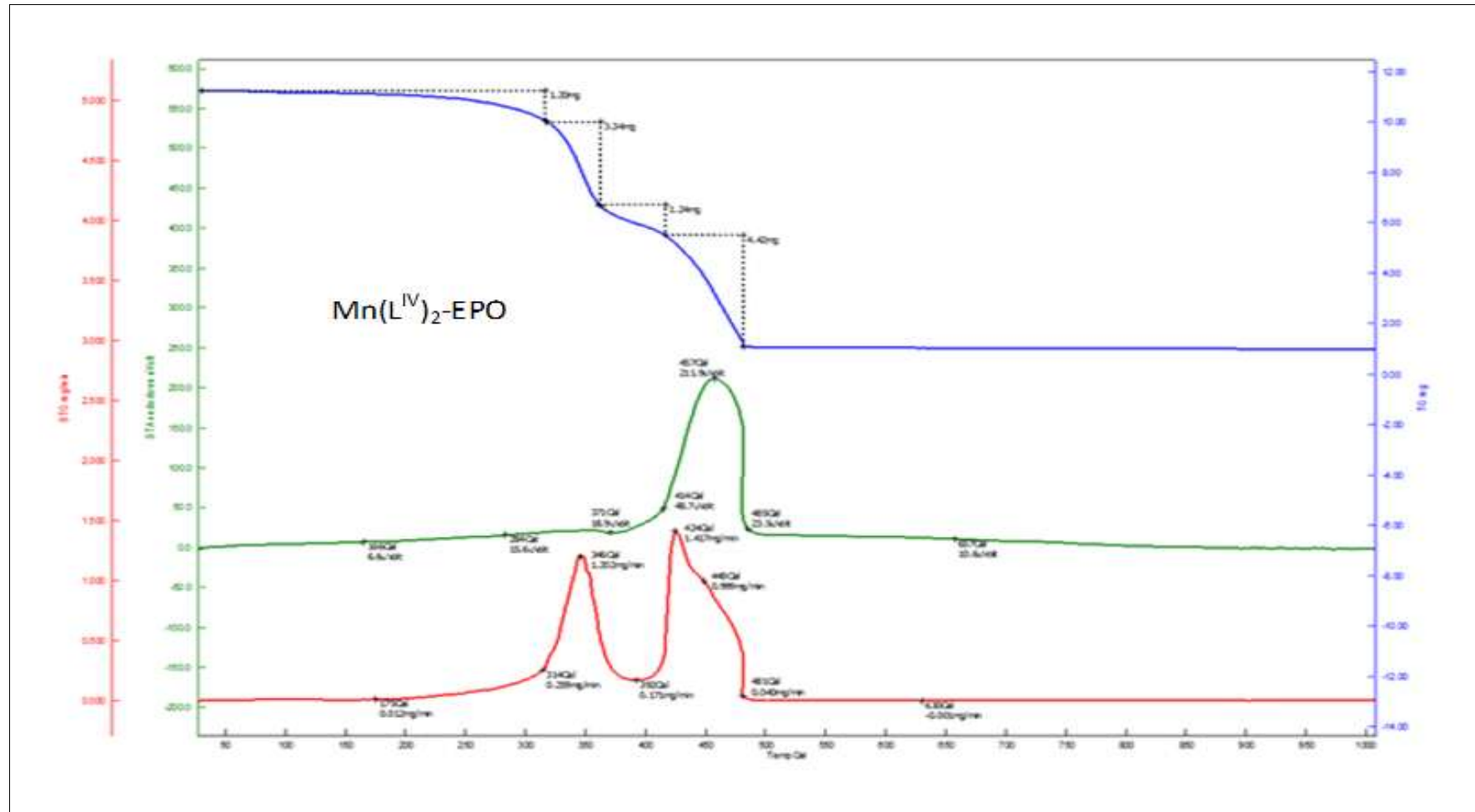
EK 137:  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{III}})_2\text{-EPO}$  polimerine ait TG/DTG/DTA spektrumu

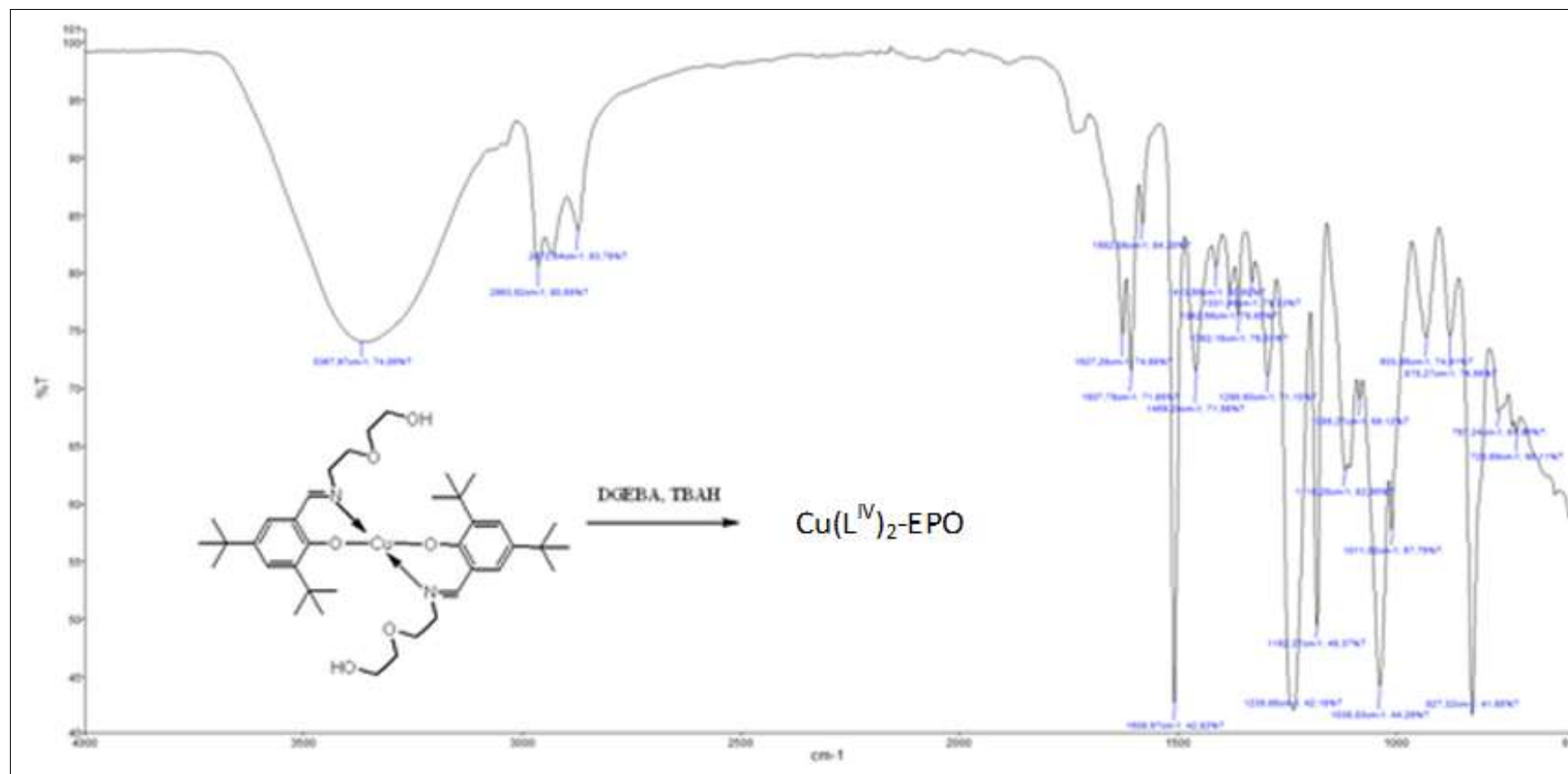
**EK 138:**  $\text{Mn}(\text{L}^{\text{IV}})_2\text{-EPO}$  polimerinin FT-IR spektrumu

**EK 139:**  $Mn(L^{IV})_2$ -EPO epoksi polimerinin difüze reflektans UV-vis spektrumu ve katı faz floresans spektrumu



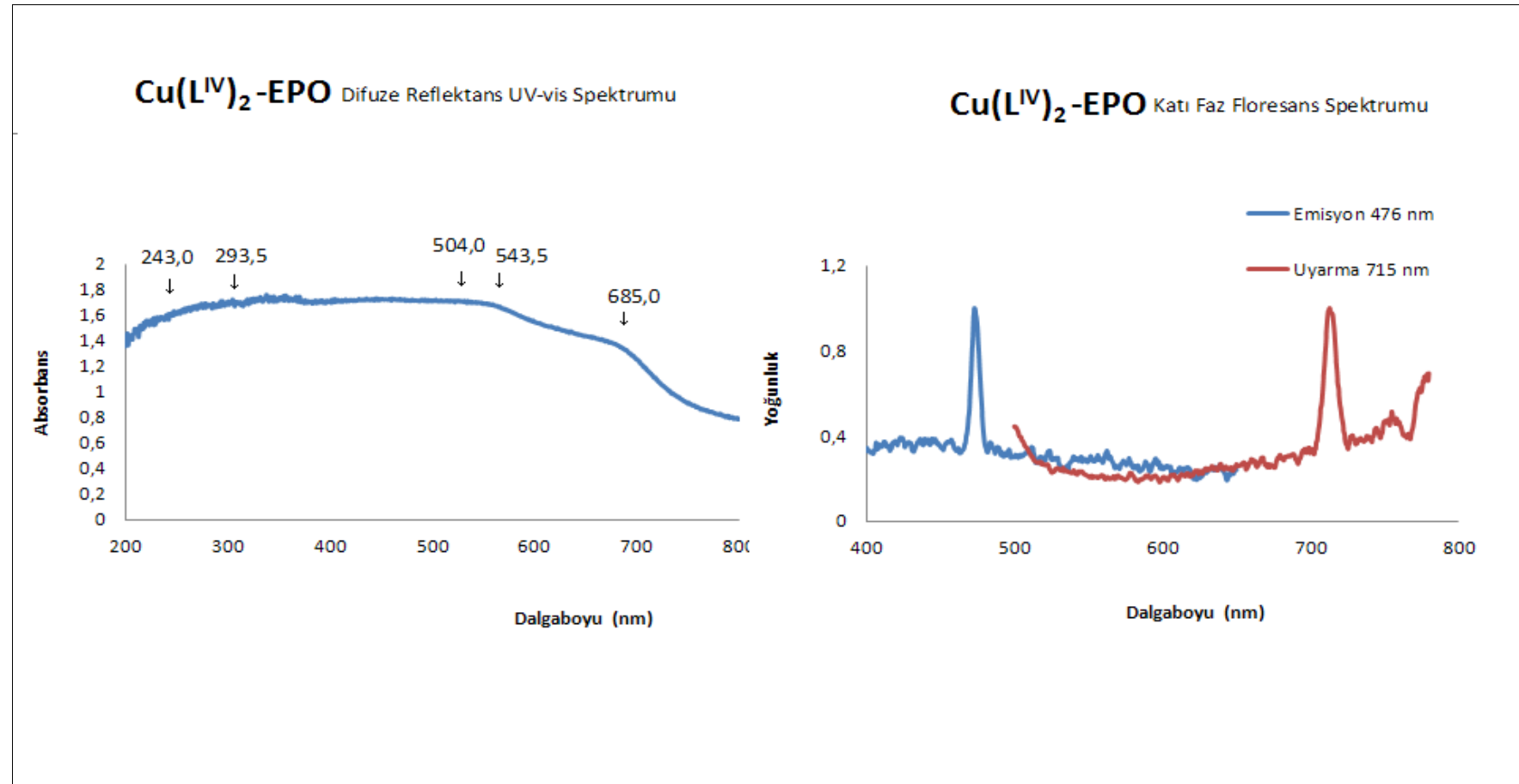
EK 140:  $\text{Mn}(\text{L}^{\text{IV}})_2\text{-EPO}$  polimerine ait TG/DTG/DTA spektrumu

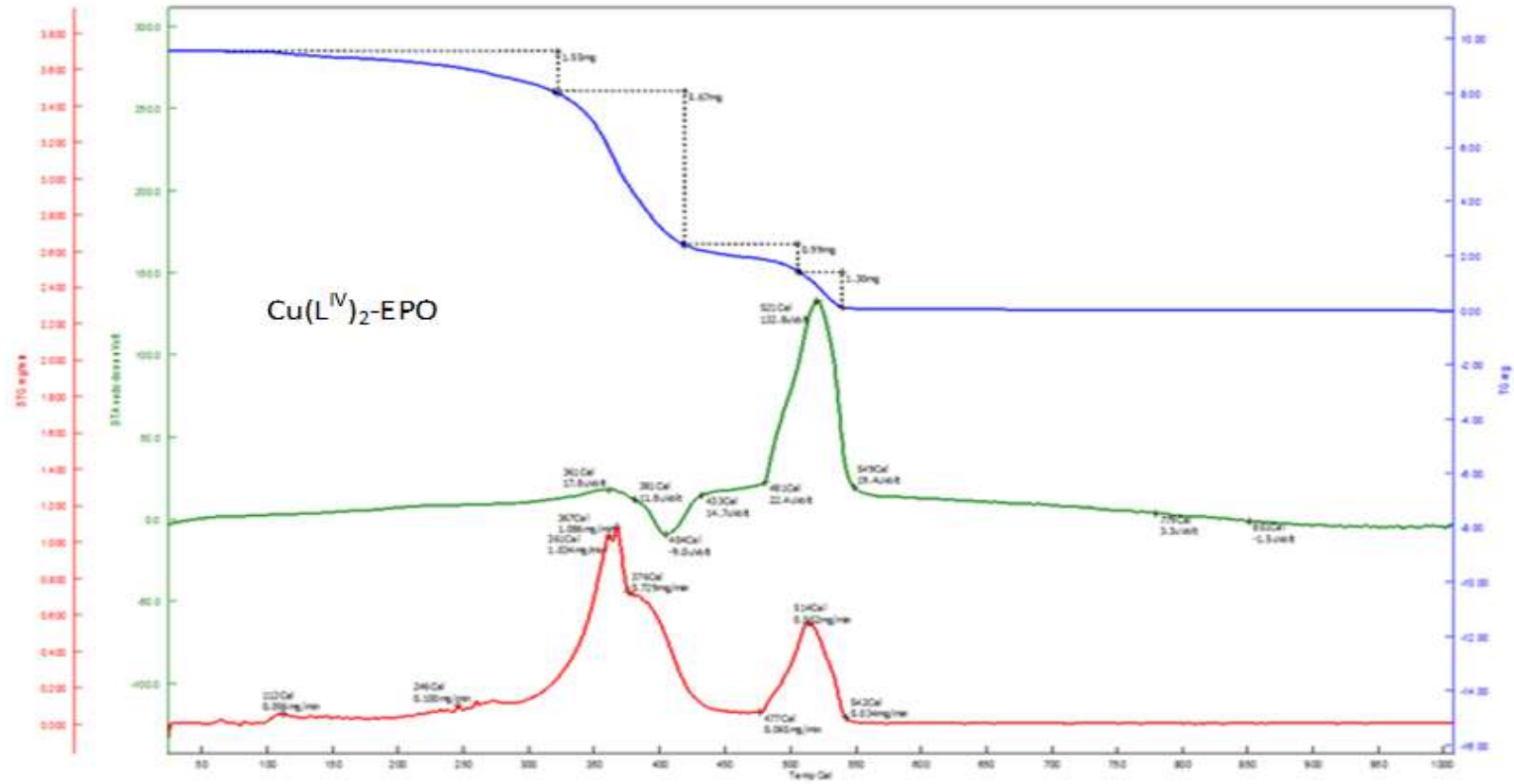


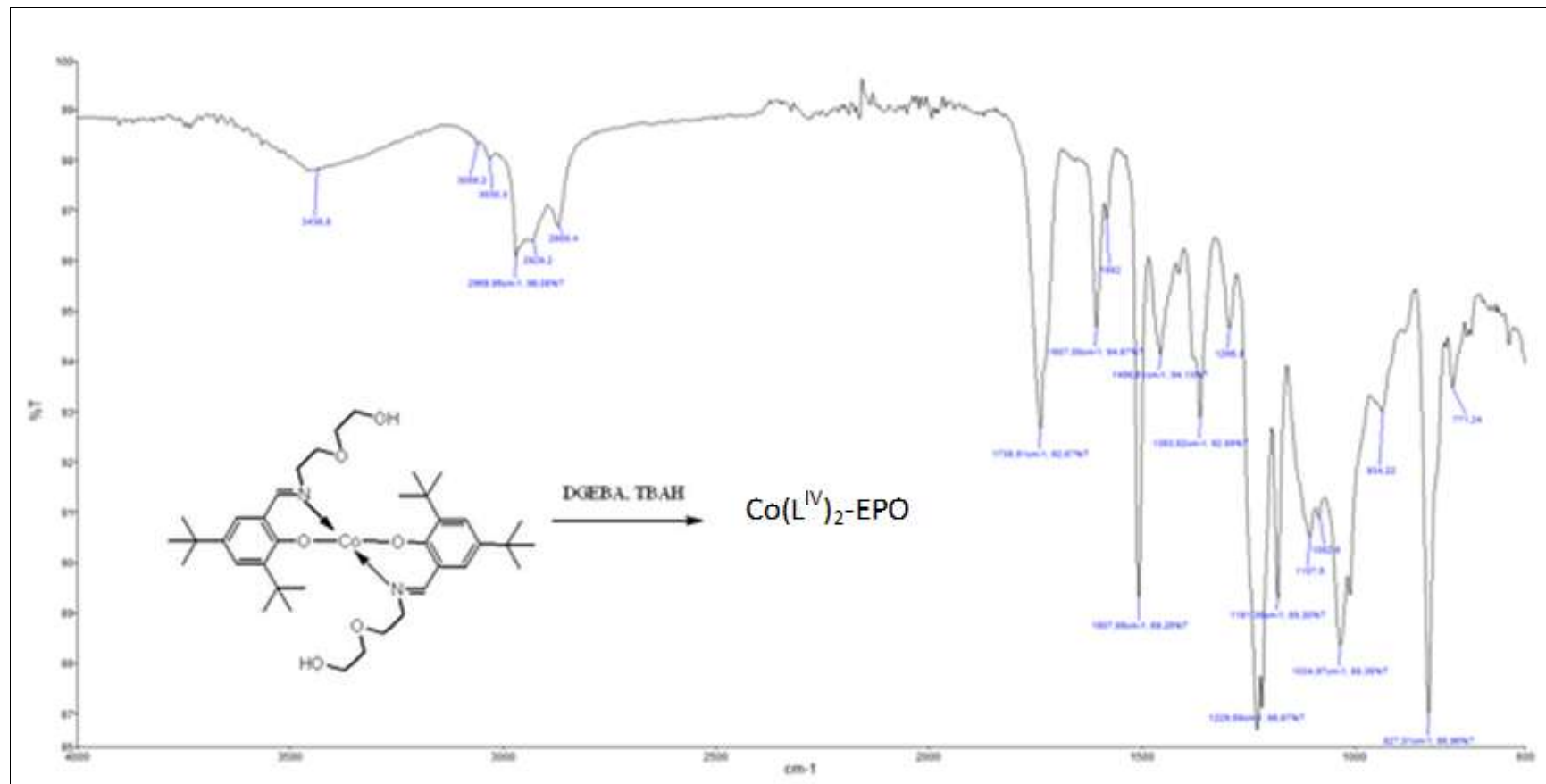
EK 141:  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{IV}})_2\text{-EPO}$  polimerinin FT-IR spektrumu



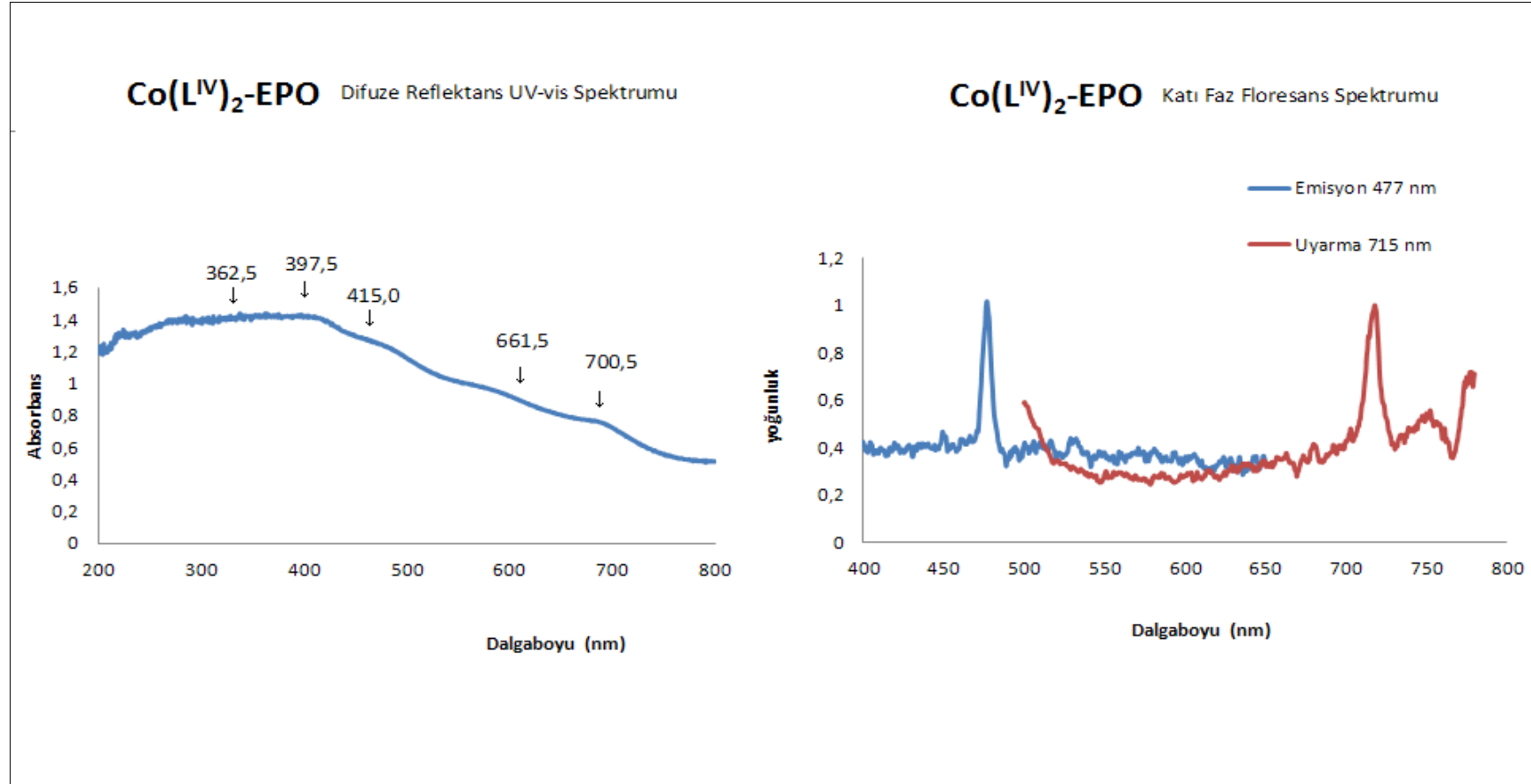
**EK 142:**  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{IV}}\text{H})_2$ -EPO epoksi polimerinin difüze reflektans UV-vis spektrumu ve katı faz floresans

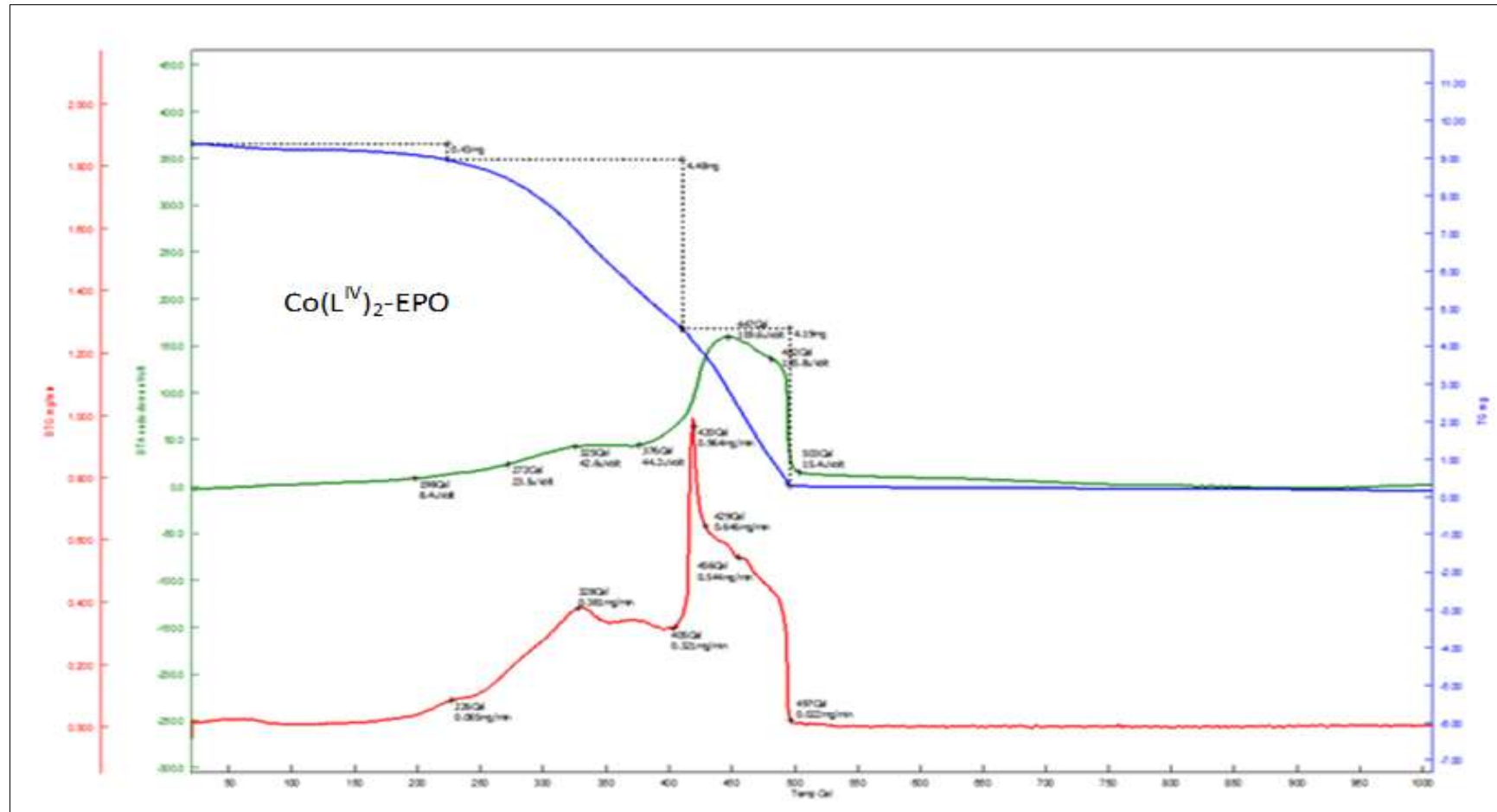


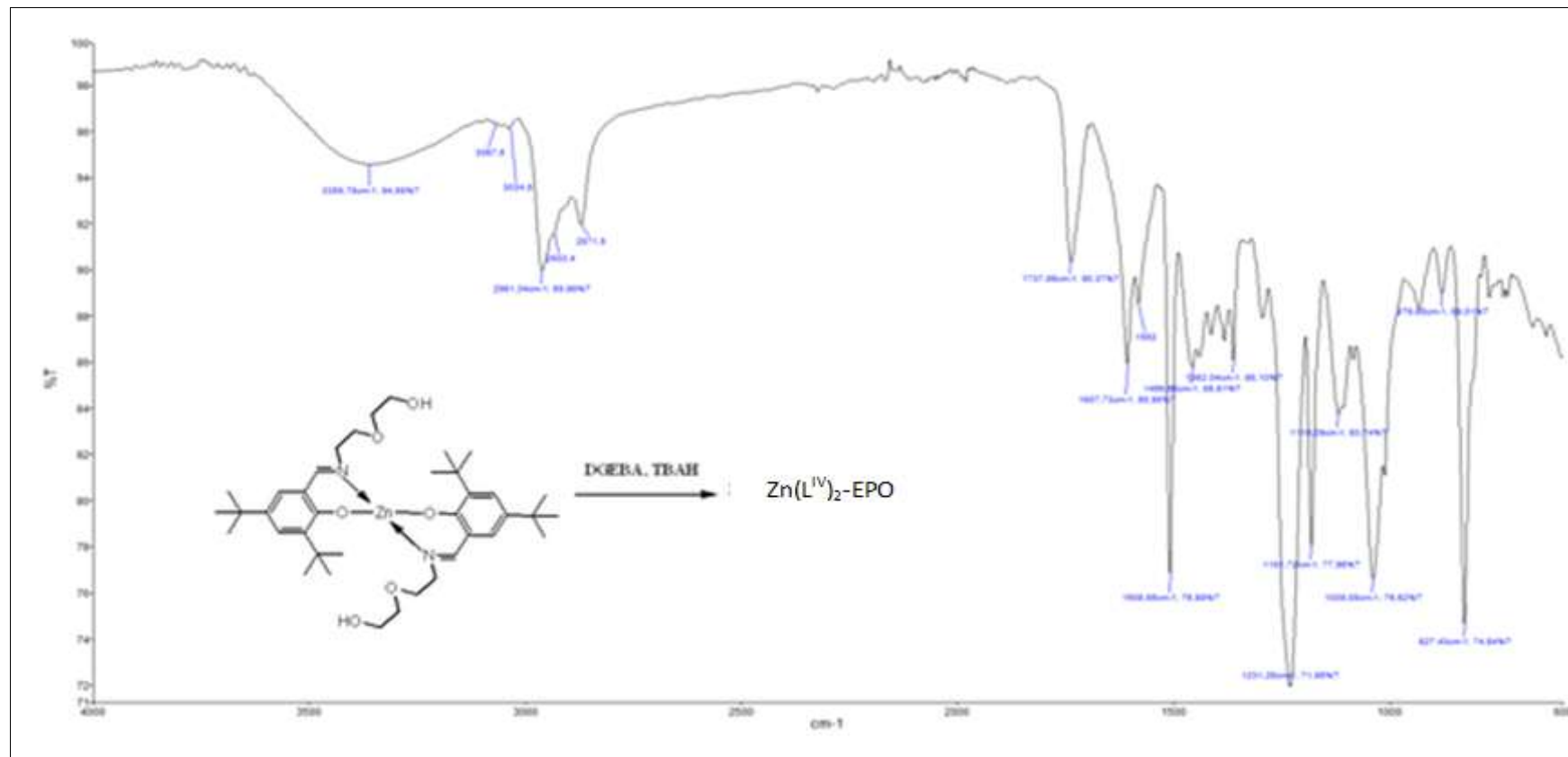
EK 143:  $\text{Cu}(\text{L}^{\text{IV}})_2\text{-EPO}$  polimerine ait TG/DTG/DTA spektrumu

EK 144:  $\text{Co}(\text{L}^{\text{IV}})_2\text{-EPO}$  polimerinin FT-IR spektrumu

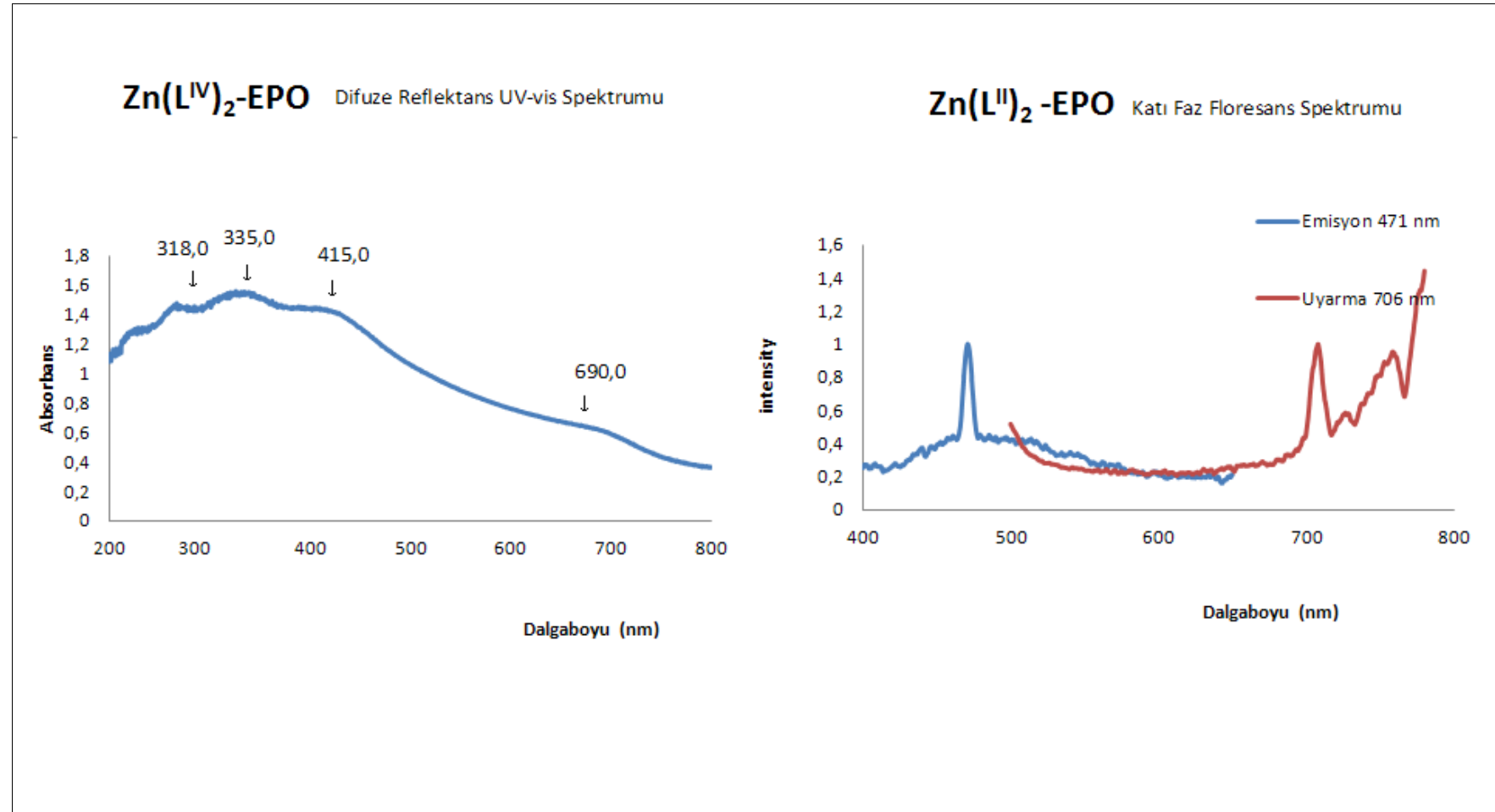
EK 145:  $\text{Co}(\text{L}^{\text{IV}})_2$ -EPO epoksi polimerinin difüze reflektans UV-vis spektrumu ve katı faz floresans spektrumu



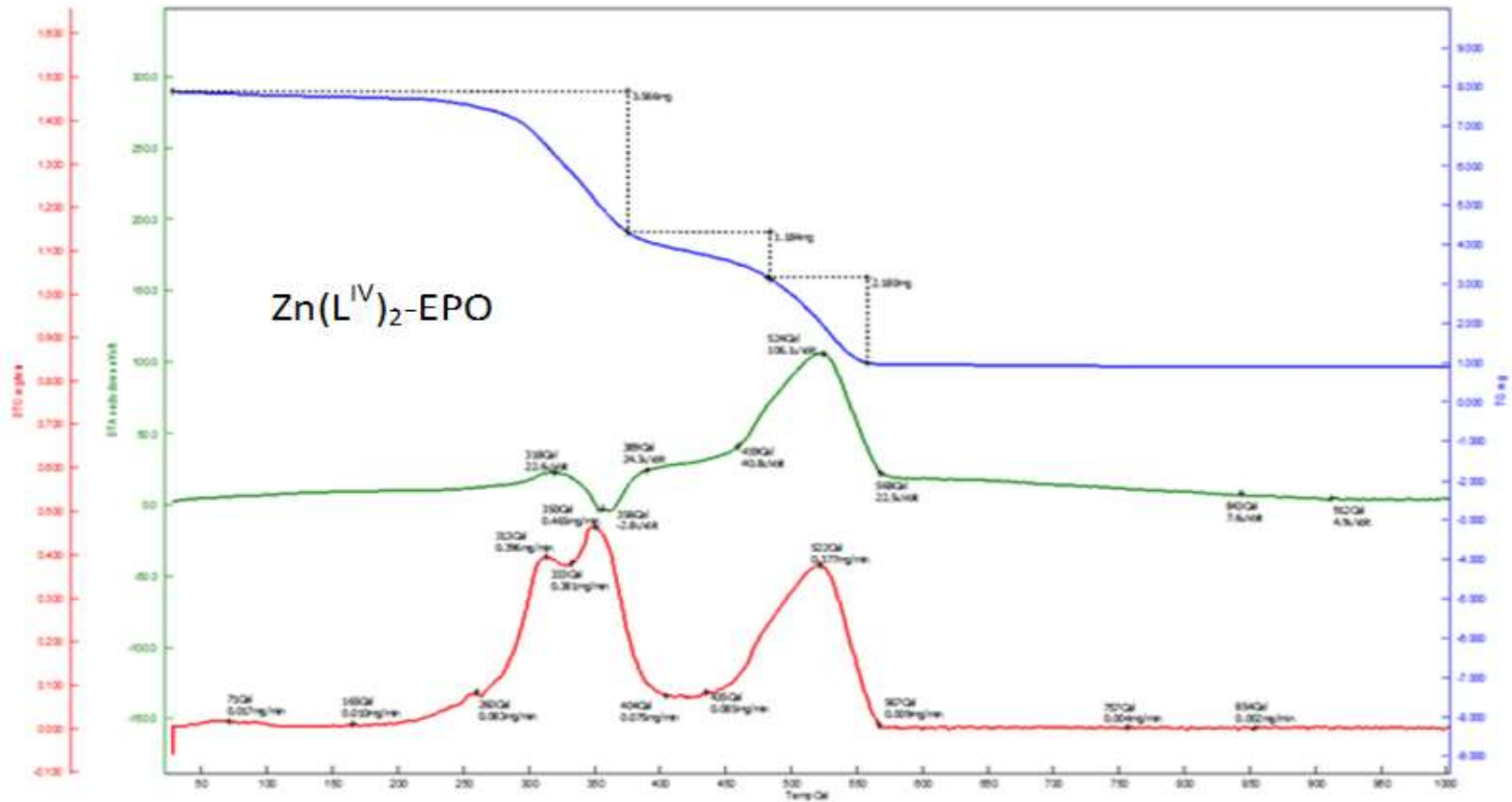
EK 146:  $\text{Co}(\text{L}^{\text{IV}})_2\text{-EPO}$  polimerine ait TG/DTG/DTA spektrumu

EK 147:  $Zn(L^{IV})_2$ -EPO polimerinin FT-IR spektrumu

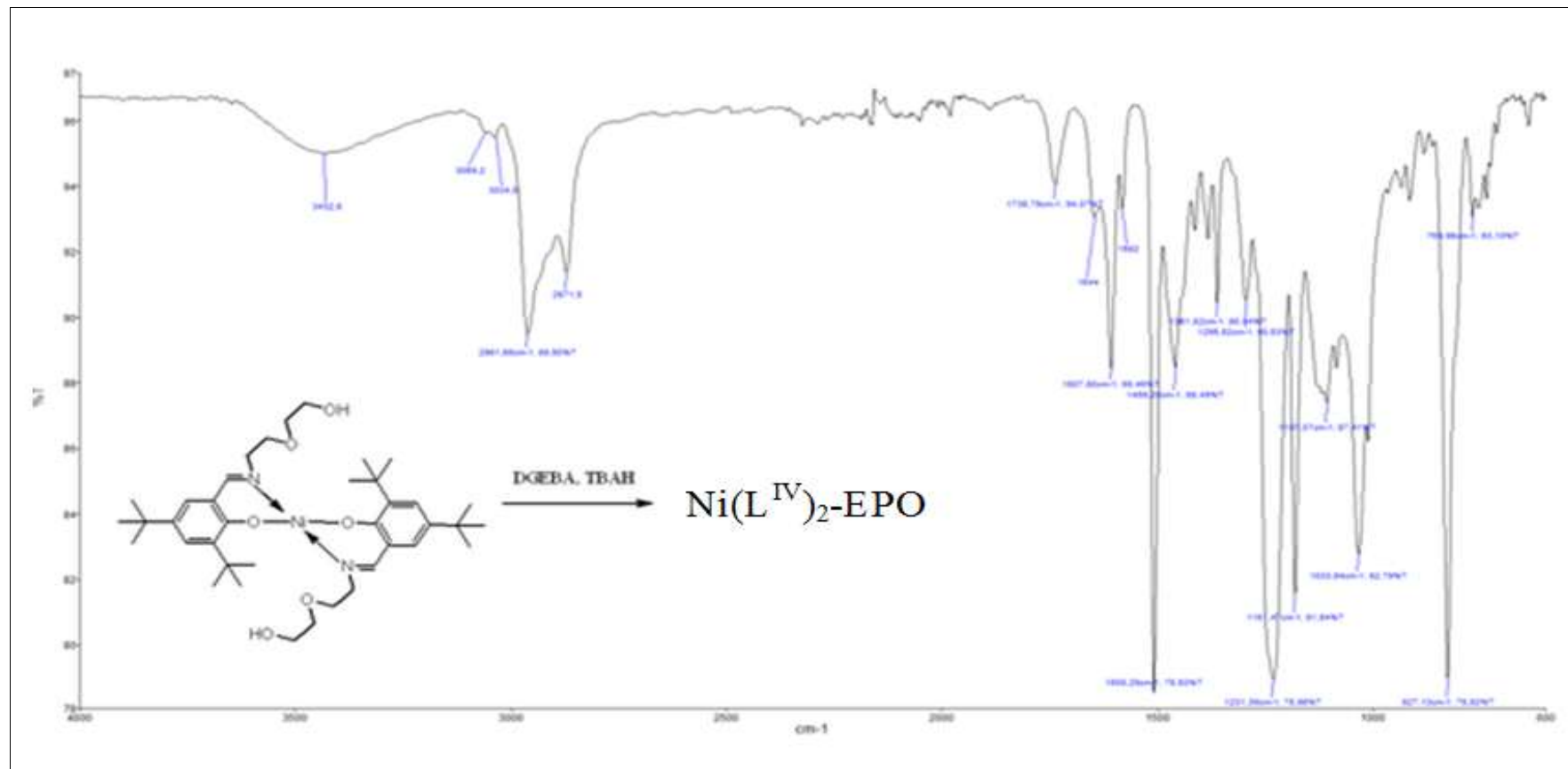
**EK 148:**  $Zn(L^{IV})_2$ -EPO epoksi polimerinin difüze reflektans UV-vis spektrumu ve katı faz floresans spektrumu

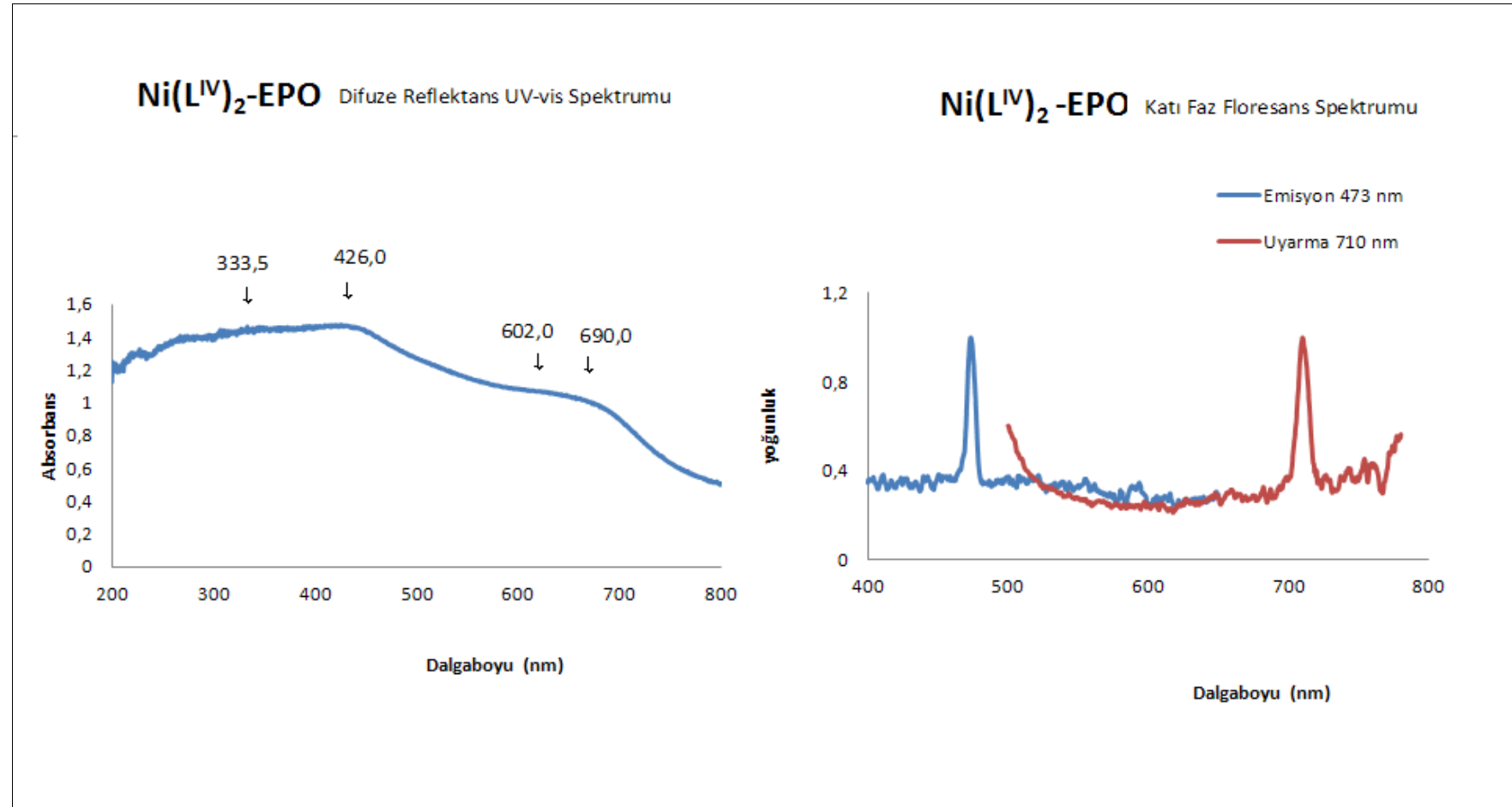


EK 149:  $\text{Zn}(\text{L}^{\text{IV}})_2\text{-EPO}$  polimerine ait TG/DTG/DTA spektrumu

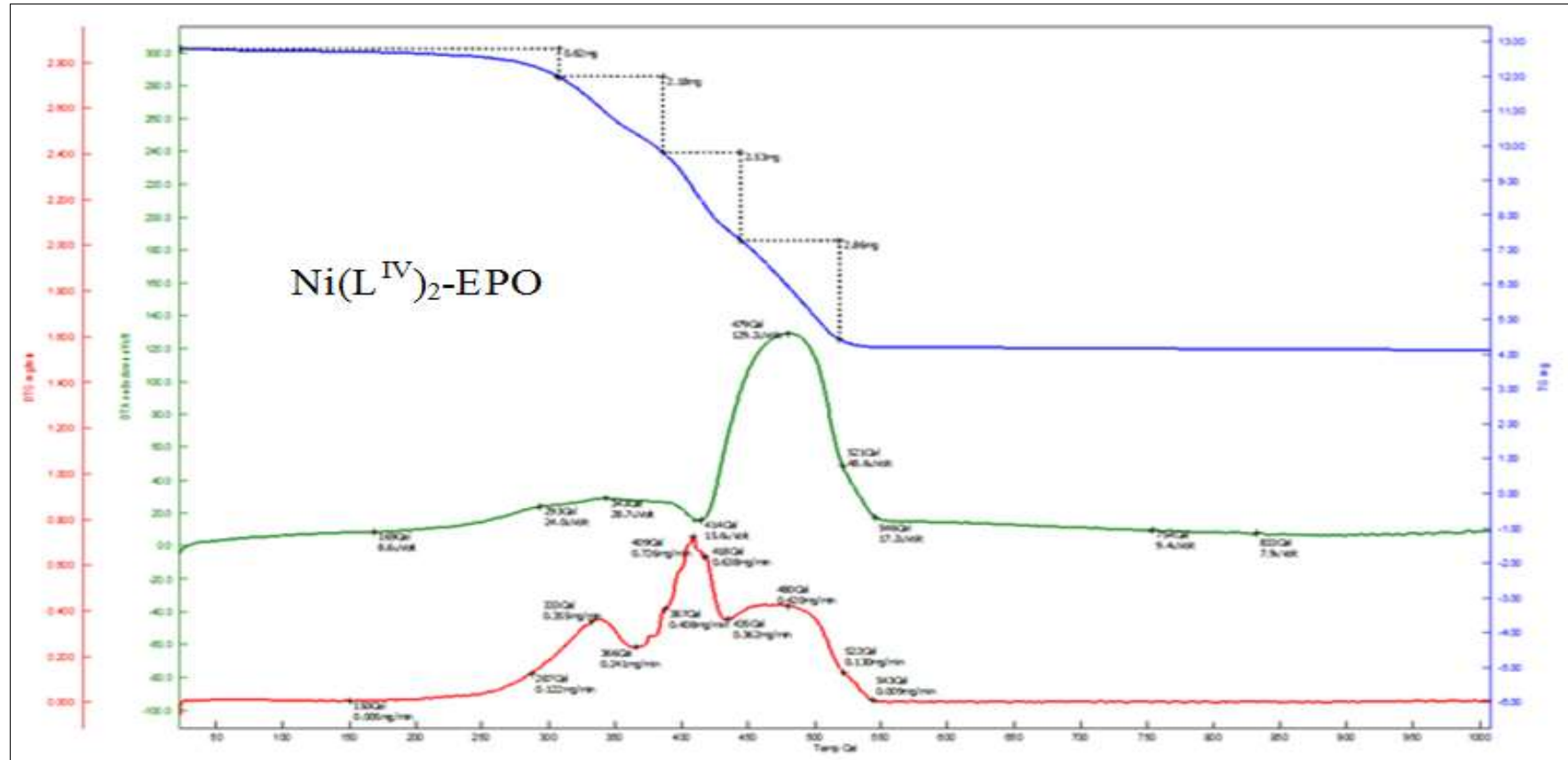




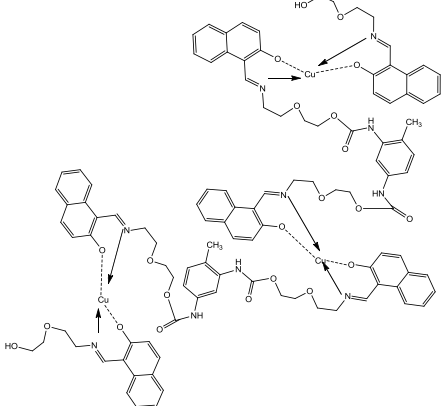
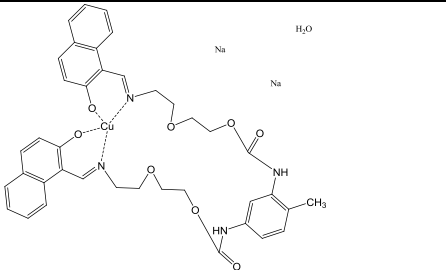
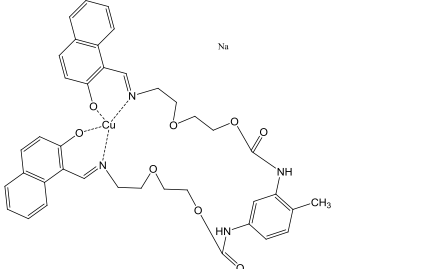
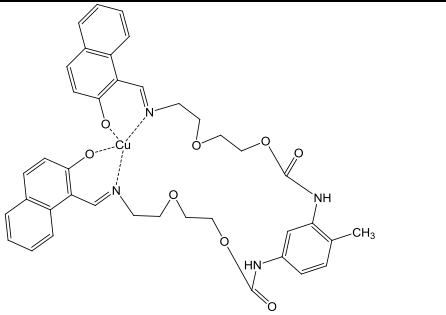
EK 150: Ni(L<sup>IV</sup>)<sub>2</sub>-EPO polimerinin FT-IR spektrumu

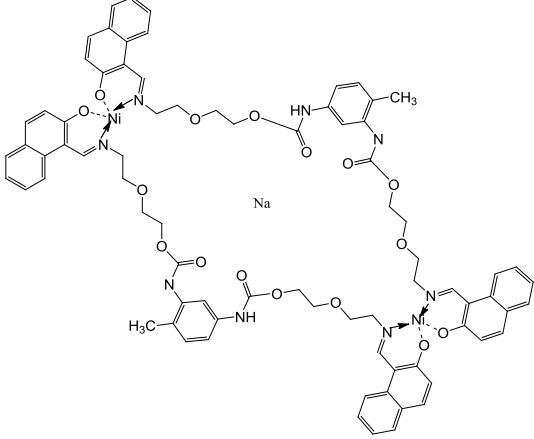
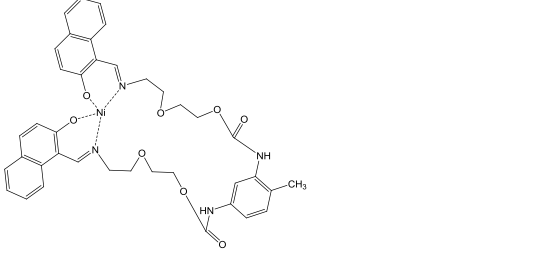
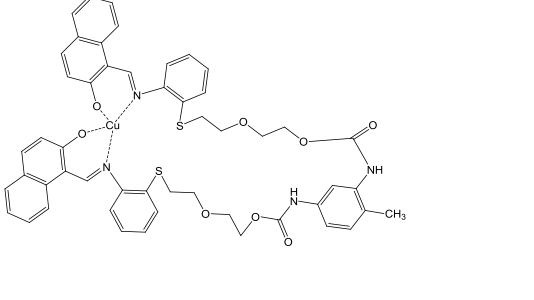
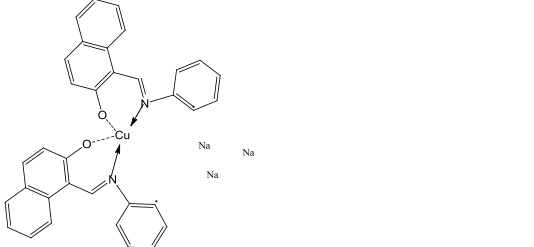
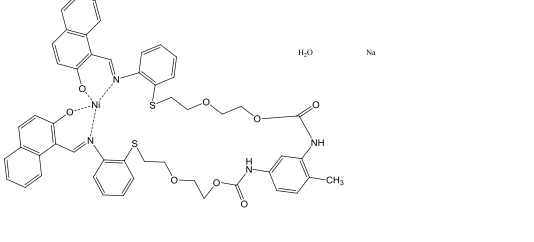
**EK 151:** Ni(L<sup>IV</sup>)<sub>2</sub>-EPO epoksi polimerinin difüze reflektans UV-vis spektrumu ve katı faz floresans spektrumu

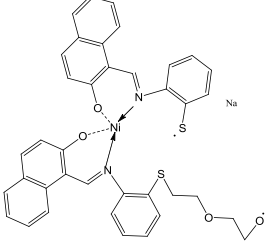
EK 152:  $\text{Ni}(\text{L}^{\text{IV}})_2\text{-EPO}$  polimerine ait TG/DTG/DTA spektrumu



### EK 153: Üretan polimerlerinin kütle analizleri

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen	GPC
	m/z:2088.55(100.0%) 2087.55(85.6%), 2086.56(73.7%), 2089.56(64.0%), 2085.55 (62.0%), 2090.55 (47.1%)	m/z: 1041	Mn: 986 Mw: 994
	m/z: 817.19 (100.0%) 819.19 (47.1%), 818.19 (44.5%), 820.19 (19.3%), 819.20 (9.0%),	m/z: 817,61	Mn: 413 Mw: 416
	m/z: 776.19 (100.0%) 778.19 (46.8%), 777.19 (44.4%), 779.19 (19.3%),	m/z: 776,03	
	m/z: 753.20 (100.0%) 755.20 (46.8%), 754.20 (44.4%), 756.20 (19.3%), 755.21 (9.0%)	m/z: 754,60	

	<p>m/z: 1517.38 100.0%</p> <p>1518.39(85.8%),</p> <p>1519.38(79.6%),</p> <p>1520.38(71.9%),</p> <p>1521.38(45.2%),</p> <p>1519.39(39.7%),</p> <p>1522.38(23.0%),</p> <p>1521.37 (14.9%)</p>	<p>m/z: 1518,11</p>	<p>Mn:2027</p> <p>Mw: 2395</p>
	<p>m/z: 748.20 (100.0%)</p> <p>749.21 (42.9%),</p> <p>750.20 (39.2%),</p> <p>751.20 (18.6%),</p> <p>750.21 (10.6%),</p>	<p>m/z:749,16</p>	<p>Mn: 548</p> <p>Mw: 644</p>
	<p>m/z: 969.21 (100.0%)</p> <p>970.21 (56.0%),</p> <p>971.20 (53.6%),</p> <p>972.21 (26.5%),</p> <p>971.21 (18.7%),</p> <p>973.21 (9.7%),</p> <p>972.20 (6.6%)</p>	<p>m/z:972,00</p>	<p>Mn:836</p> <p>Mw: 874</p>
	<p>m/z: 622.07 (100.0%)</p> <p>624.07 (51.8%),</p> <p>623.07 (37.1%),</p> <p>625.07 (16.7%)</p>	<p>m/z:623,01</p>	<p>Mn: 501</p> <p>Mw: 508</p>
	<p>m/z: 1005.21 100.0%</p> <p>1006.21(58.2%),</p> <p>1007.21(49.3%),</p> <p>1008.21(29.1%),</p> <p>1007.22(17.3%),</p> <p>1009.21 (9.9%),</p>	<p>m/z:1007,846</p>	<p>Mn:37219</p> <p>Mw: 41329</p>

	m/z: 723.09 (100.0%)	m/z: 725,76	Mn:984 Mw:1042
	725.09 (49.4%),		
	724.09 (43.6%),		
	726.09 (21.6%),		
	727.08 (9.1%),		

**EK 154:** Üretan polimerlerinin GPC analizleri

Polimer	Mw	Mn	Mw/Mn
Cu(L <sup>I</sup> H) <sub>2</sub> -PUP	994	986	1,00812
	416	413	1,00582
Ni(L <sup>I</sup> H) <sub>2</sub> -PUP	2395	2027	1,18139
	644	548	1,17531
	260	258	1,00901
	169	168	1,00538
Cu(L <sup>II</sup> H) <sub>2</sub> -PUP	874	836	1,04487
	508	501	1,01393
	342	338	1,01334
	243	242	1,00453
	169	168	1,00542
Ni(L <sup>II</sup> H) <sub>2</sub> -PUP	41329	37216	1,11045
	1042	984	1,05943
	458	432	1,06176
	255	253	1,00898
	170	169	1,00498

## ÖZGEÇMİŞ

Dilek KARA ŞİMŞEK, 03.03.1984 Balıkesir’de doğdu. İlkokulu Tarsus’ta, ortaokulu Sakarya’da tamamladı. 2002 yılında Aydın Adnan Menderes Anadolu Lisesi Fen bölümünden mezun oldu. 2002 yılında başladığı Gazi Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünü 2006 yılında bitirdi. 2006-2008 yılları arasında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı Biyokimya Yüksek Lisans programını bitirdi. Bu süreçler boyunca farklı kuruluşlarda görevler aldı. 2006-2007 Adem Yemek ( Üretim Müdürü- Kalite Sistem Yöneticisi), 2007-2009 Sakarya Özel Gıda Kontrol Lab. (Toksin Bölüm Şefi- Kalite Sistem Yöneticisi), 2012-2014 Beşiroğlu Yemekçilik ( Üretim Müdürü- Kalite Sistem Yöneticisi olarak aktif roller almıştır. Şuan Duru Akademi İsg, Danışmanlık ve Eğitim Hiz. Firmasında Baş Denetçi & İSG Uzmanı, IRCA Kalite Sistem Baş Denetçisi olarak görev yapmaktadır.