

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

**POLİMERİK FONKSİYONEL GRUPLU SCHIFF BAZI
LİGANDLARI KULLANARAK METAL İÇEREN
POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emre KATIRCI

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Yrd. Doç. Dr. Murat TUNA

Mayıs 2015

T.C.
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMERİK FONKSİYONEL GRUPLU SCHIFF BAZI
LİGANDLARI KULLANARAK METAL İÇEREN
POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Emre KATIRCI

Enstitü Anabilim Dalı : **KİMYA**

Enstitü Bilim Dalı : **ANORGANİK KİMYA**

Bu tez 05 / 11 /2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

.....
Jüri Başkanı

.....
Üye

.....
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.

Emre KATIRCI

11.06.2015

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım süresince her an ve her konuda yardım, teşvik ve desteklerini esirgemeyen danışman hocam Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat TUNA' ya Saygı ve şükranlarımı sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım, değerli hocam sayın Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ 'a, teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarımda desteklerini esirgemeyen doktora öğrencileri Senem ÇOLAK, Pınar ŐEN ve Ertuğ YILDIRIM'a, başta Cansu YİĞİT olmak üzere diğer yüksek lisans öğrencilerine teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca benden maddi ve manevi desteğini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vii
TABLolar LİSTESİ	ix
ÖZET	x
SUMMARY	xi
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2.	
KURAMSAL TEMELLER	2
2.1. Polimer ve Polimerlerle İlgili Bazı Kavramlar	2
2.1.1. Monomer.....	3
2.1.2. Oligomer	4
2.1.3. Başlatıcılar	4
2.1.4. Polimerizasyon derecesi	5
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması	5
2.3. Polimerlerin Uygulama Alanları	7
2.4. Polimerlerin Sentezi.....	7
2.4.1. Basamaklı polimerizasyon	7
2.4.2. Katılma (Zincir) polimerizasyonu	9
2.4.3. Serbest radikal polimerleşmesi	9
2.4.4. İyonik polimerleşme	10
2.4.5. Epoksidasyon	11

2.5. Polimerlerin Termal Özellikleri	11
2.5.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	12
2.5.2. Termogravimetrik metod (TGA).....	13
2.5.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)	13
2.6. Polimer Metal Kompleksleri.....	14
BÖLÜM 3.	
SCHIFF BAZLARI.....	16
3.1. Schiff Baz Sentezi.....	17
3.1.1. Karbonil bileşikleri ve primer aminlerden.....	19
3.1.2. Dehidrojenasyon (Oksidasyon) yöntemlerinden	20
3.2. Schiff Baz Kullanım Alanı.....	21
3.3. Schiff Bazı Polimerlerinin Sentez Yöntemleri ve Özellikleri.....	22
3.3.1. Doygunluk metodu	22
3.3.2. Difüzyon yöntemi	23
3.4. Schiff Bazı Polimerlerinin Kullanım Alanları	23
3.4.1. İyon seçiciliği.....	23
3.4.2. Katalitik aktivite	24
BÖLÜM 4.	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	25
BÖLÜM 5.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	33
5.1. Kullanılan Malzemeler	33
5.2. Kullanılan Cihazlar	33
5.4. Termal Analiz Yöntemleri.....	33
5.5. ICP-OES Analizi.....	34
5.6. MALDI-TOF Kütle Analizi	34
5.7. Schiff Bazı Komplekslerinin Template Metot ile Sentezi	34
5.7.1. Zn(SAE) ₂ kompleksinin sentezi.....	35
5.7.2. Zn(SAE-Acr) ₂ kompleksinin sentezi	36
5.7.3. Zn(SAE-Acr) ₂ polimer sentesi.....	37

BÖLÜM 6.

BULGULARIN TARTIŞILMASI	39
6.1. Sentezlenen Zn(SAE) ₂ Kompleksinin Karakterizasyonu.....	39
6.2. Sentezlenen Zn(SAE-Acr) ₂ Kompleksinin Karakterizasyonu	40
6.3. Sentezlenen Zn(SAE-Acr) ₂ -AAM Polimerlerin Karakterizasyonu.....	41
6.3.1. Sentezlenen Zn(SAE-Acr) ₂ -AAM polimerlerin termal analiz sonuçları.....	42
6.3.2. Sentezlenen Zn(SAE-Acr) ₂ -AAM polimerlerin ICP-OES analiz sonuçları.....	46
6.3.3. Sentezlenen Zn(SAE-Acr) ₂ -AAM polimerlerin kütle analizi sonuçları.....	47

BÖLÜM 7.

SONUÇ VE ÖNERİLER.....	48
KAYNAKLAR.....	50
EKLER.....	56
ÖZGEÇMİŞ	73

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

°C	: Santigrat derece
¹³ C-NMR	: Karbon nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
¹ H-NMR	: Proton nükleer manyetik rezonans spektroskopisi
ATRP	: Atom transfer radikal polimerizasyonu
CRA	: Cross-linked agent
dk	: Dakika
DMF	: N,N-dimetilformamid
Dp	: Polimerizasyon derecesi
DSC	: Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	: Diferansiyel termal analiz
EPR	: Electron paramagnetic resonance
EtOH	: Etanol
FT-IR	: Furier infrared spektroskopisi
g	: Gram
IR	: Infrared spektroskopisi
L	: Litre
M	: Molarite
M(AcO) ₂ .XH ₂ O	: Hidratlı metal asetat tuzu
MeOH	: Metil alkol
mg	: Miligram
ml	: Mililitre
mmol	: Milimol
MS	: Kütle spektroskopisi
PMDTA	: Poli(metilen difeniltereftalat)
PVPy	: Poli(4-vinil piridin)
RF	: Radyo frekansı
SWNT	: Tek duvarlı karbon nanotüplerinin

TE	: Tespit edilemedi
TEA	: Trietilamin
Tg	: Camı geçiş sıcaklığı
TGA	: Termal gravimetrik analiz
TLC	: İnce tabaka kromatografisi
Tm	: Kristal erime noktası
TMS	: Trimetilsilan
Zn(OAc) ₂	: Çinko asetat
Zn(SAE) ₂	: Bis(2-((2-hidroksietilimino)metil)fenol)çinko(II)
Zn(SAE-Acr) ₂	: Bis(2-((2-hidroksibenzilidenamino)etilakrilat)çinko(II)
Zn(SAE-Acr) ₂ -AAM	: Bis(2-(2-hidroksibenzilidenamino)etil akrilat)çinko(II) – akrilamid polimeri

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Kopolimer zincirleri.....	4
Şekil 2.2. Polimer zincir oluşumu.....	4
Şekil 2.3. Doğrusal poliester oluşumu	8
Şekil 2.4. Doğrusal poliamid oluşumu.....	8
Şekil 2.5. Poliüretan oluşumu	8
Şekil 2.6. Polimer zincirinin oluşumu.....	9
Şekil 2.7. Sentetik epoksit sentezi.....	11
Şekil 2.8. Poli-Schiff bazı	15
Şekil 3.1. Schiff bazı oluşum tepkimesi.....	16
Şekil 3.2. a. Salen(sal ₂ en) ligandı, b. Salphen(sal ₂ ph) ligandı	17
Şekil 3.3. Schiff bazı ligandlarının ketonlar üzerinden sentez mekanizması	18
Şekil 3.4. İmin oluşum mekanizması	18
Şekil 3.5. Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle reaksiyonu.....	19
Şekil 3.6. Oksidasyon yöntemleriyle Schiff bazı oluşumu	20
Şekil 4.1. Manyetik özelliklere sahip Fe ²⁺ poli-Schiff bazı kompleksleri	25
Şekil 4.2. Bitiozole ve tetrathiopentalen grupları ihtiva eden polimerik metal kompleksleri	26
Şekil 4.3. Poli-Schiff bazı Nd ³⁺ kompleksleri.....	26
Şekil 4.4. Polimerik Schiff bazı hazırlanması.....	26
Şekil 4.5. Pridin dikarboksialdehit ile p-fenil daiminin polikondenzasyonu.....	27
Şekil 4.6. Mn(III) komplekslerinin yapıları	27
Şekil 4.7. Poli(metilendifeniltereftalat) polimerinin Co(II), Ni(II), ve Cu(II) tuzları ile olan koordinasyonu	28
Şekil 4.8. Polimer Schiff bazı komplekslerinin sentez reaksiyonları	28
Şekil 4.9. Poliimin Ni(II) kompleksinin beklenen yapısı	29
Şekil 4.10. Altı dişli Zn ²⁺ ve Ni ²⁺ Schiff bazı komplekslerinin bisfenol A ile kopolimerleri	29

Şekil 4. 11. Ni ²⁺ ve Zn ²⁺ iyonların Schiff bazı kompleksleri ile hazırlanmış poliüretan kopolimerleri	30
Şekil 4.12. Çözünebilen metal içeren poliüretan kopolimeri.....	30
Şekil 4.13. V(IV) tuzu ile sentezlenen koordinasyon polimeri.....	31
Şekil 4.14. Çok dallanmış konjuge Schiff bazı polimerleri	31
Şekil 4.15. 2,3-bis[2-hidroksi-3-metoksifenil)metilen]diamino piridin Schiff baz polimeri	32
Şekil 6.1. [Zn(SAE) ₂ (CH ₃ COO) ₄] bileşiğinin muhtemel yapısı.....	40

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 5.1. ICP-OES cihazı çalışma koşulları	34
Tablo 5.2. Sentezlenen polimerler ve madde miktarları	37
Tablo 6.1. Sentezlenen kompleks ve polimerlerin IR değerleri	41
Tablo 6.2. TGA kütle kaybı değerleri	46
Tablo 6.3. ICP analizi sonuçları	47

ÖZET

Anahtar kelimeler: Schiff baz, kompleks, polimer, metal içeren polimer

Bu çalışmada salisilaldehit ile 2-etanolamin kullanılarak schiff bazı yapılu ligandların sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu ligandların ilgili $M(OAc)_2 \cdot XH_2O$ tuzlarıyla metanolik ve etanolik çözeltiler içinde kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen bis-hidroksil fonksiyonel grubu içeren kompleksler THF ve DMF' li ortamda akrilatlanmış ve elde edilen komplekslerin çapraz bağlayıcı olarak kullanıldığı metal içeren polimerler sentezlenmiştir.

Sentezlenen tüm bu bileşiklerin karakterizasyonları 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FTIR ile incelenirken polimerlerin termal davranışları TGA tekniği ile incelenmiştir.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF METAL CONTAINING POLYMERS BY USING BASE LIGANDS WITH POLYMERIC FONCTIONAL GROUP SCHIFF

SUMMARY

Keywords: Schiff base, complex, polymer, metal containing polymers

In this study, Schiff base ligands were synthesized using salicylaldehyde and 2-aminoethanol. The metal complexes of the prepared ligands were synthesized in methanol or ethanol by using related $M(OAc)_2 \cdot XH_2O$ salts.

Synthesized bis-hydroxyl functional group of complexes were acrylated in THF and DMF solution system and metal containing polymers were synthesized which the obtained complexes were used as a crosslinking.

Thermal behaviors of polymers are examined TGA technique, while the characterizations of all compounds were performed with 1H -NMR, ^{13}C -NMR and FTIR.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Organometalik kimya, yirminci yüzyılın ikinci yarısında yeni bir bilim dalı olarak ortaya çıkmış zaman içerisinde bu bileşiklere artan ilgi ve A. Werner'in 19.yy'ın başlarındaki başarılı çalışmaları sayesinde nedeniyle hızlı bir gelişme göstermiştir. Organometalik kimya ayrıca organik kimya ve inorganik kimya arasındaki ayrımı da ortadan kaldırmıştır. Organometalik kompleksler sahip oldukları renk, katalitik, magnetik gibi eşsiz özelliklerinden dolayı çok fazla kullanım alanına sahip olmuşlardır. Organometalik kompleksler günümüzde; boya, gıda maddeleri, ilaç sanayi başta olmak üzere pek çok alanda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

Koordinasyon bileşiklerin farklı özellikler taşıması ve farklı özelliklere sahip yeni tip materyallerin çok fazla kullanım alanına sahip olmaları, söz konusu koordinasyon bileşiklerinin yeni özelliklere sahip polimerlerin eldesinde kullanılması ile koordinasyon polimerleri son otuz yılda gerek kimyada gerekse malzeme biliminde çok fazla ilgi çeken alan olmuştur. Koordinasyon polimerleri, kataliz, enantiyoselektif ayırma, elektriksel iletkenlik, gaz işleme ve manyetizma ile ilgili birçok potansiyel uygulama alanlarına sahiptir.

1960'lı yıllarda Delman ve arkadaşları tarafından Polimerik-Schiff bazları ile ilgili ilk çalışmalar yapılmıştır. Polimerik-Schiff bazlarında $-CH=N-$ (imin) grubunun bulunması ve bu tip ligandların geçiş metalleriyle yüksek kararlılıkta kompleksler oluşturabilme kabiliyetine sahip olmaları nedeniyle koordinasyon polimerlerinin materyal özelliklerinin daha da gelişmesine imkan sağlamıştır.

Bu çalışmada, salisilaldehit ve aminoetanol kullanılarak polimerik fonksiyonel gruplu Schiff bazı ligandları yardımıyla hazırlanan Schiff bazı kompleksleri kullanılarak metal içeren polimerler sentezlendi ve sentezlenen monomerik kompleks ve polimerlerin karakterizasyonları yapıldı.

BÖLÜM 2. KURAMSAL TEMELLER

2.1. Polimer ve Polimerlerle İlgili Bazı Kavramlar

Polimerler, insanlığın çok eski zamanlarından beri yaşamın temelini oluşturmaktadır. Yaşayan bütün organizmalarda polimer bulunmaktadır bu nedenle polimerlerle günlük yaşamımızın her yerinde karşılaşmaktayız. Ancak polimerlerin tam anlaşılması 20.yy'da plastiğin sentezlenmesiyle başlamıştır [1].

Polimer, yunanca 'poly' ve 'meros' kelimelerinden türetilmiş olup, sırasıyla 'çok' ve 'parçalar' anlamına gelmektedir [2].

Polimerler çok sayıda küçük moleküllerin bağ oluşturup bir araya gelmesi sonucu oluşan makromoleküllerdir. Polimerleri oluşturan küçük moleküllere monomer, bu sırada gerçekleşen reaksiyona ise polimerizasyon denir. Bir polimer molekülünde yüzlerce, binlerce hatta daha fazla monomer birleşmiş halde bulunabilir [3].

En önemli polimerlerden biri olan plastik 1868 yılında Amerika'da Jhon Wesley Hyatt tarafından, pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor ile etkileştirerek elde etmiştir. 1907'de tamamen sentetik ilk polimer olan fenol-formaldehit reçinelerinin üretimi Amerikalı bilim adamı Leo Hendrick Baekeland tarafından yapılmıştır [4].

1924'de Hermann Staudinger'in Makromolekül Hipoteziyle, polimer teknolojisinde önemli bir dönem başladı. Bu hipoteze göre, doğal kauçuk ve polistirenin, küçük birimleri bir arada bulunduran uzun zincirli moleküller olduğunu ileri sürülerek, polimer üretiminin deneme yanılma aşamasından kurtarmıştır. Makromolekül hipotezi sonraki yıllarda birçok polimerin üretimine ışık tutmuştur. Herman Stauding ilk defa polimerleşme koşullarının polimer oluşumu üzerine etkisini tanımlamıştır.

Stauding kimyanın bu alanında yaptığı çalışmalarla 1953 yılında Nobel ödülünü almıştır. Bu alandaki ilk çalışmalar doğal polimerlerin taklit edilmesi ile başlamış ve 1930 yılında Wallace Carothers nylonu sentezlemeyi başarmıştır. İkinci dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlarda üretilmiş ve ayrıca birçok polimer de endüstriyel ölçekte üretilmeye başlamıştır [4].

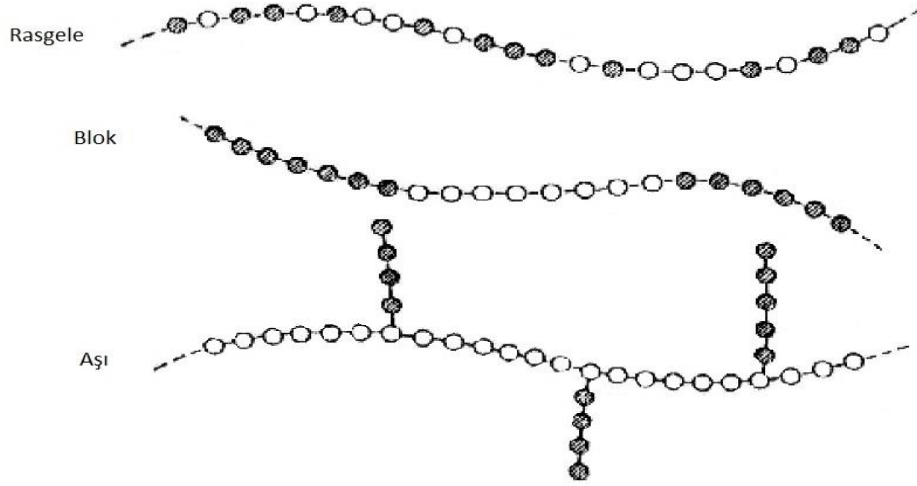
1927'de selüloz asetat ve polivinil klorür, 1928'de polimetil metakrilat, 1929'da üre-formaldehit reçineleri üretilmiştir. Ayrıca stiren-bütadien kopolimeri II. Dünya savaşında teknolojinin önemli ürünlerinden biri olmuştur [4].

1931'de yine ilk sentetik kauçuk olan neopren üretimi başlamıştır. 1936'da poliakrilonitril, stiren-akrilonitril kopolimeri ve polivinil asetat, 1937'de poliüretan, 1938'de politetrafloroetilen, 1939'da melamin- formaldehit (formika) reçineleri, 1940'da bütül kauçuğu ve silikonların hammaddesi olan silanlar, 1941'de polietilen, polietilen teraftalat, 1942'de doymamış poliesterler ve Orlon ticari isimli poliakrilonitril fiber üretimi gerçekleştirilmiştir [4].

1952'de Karl Waldemar Ziegler bazı alüminyum alkali bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçta polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir. 1954'de polikarbonat ve 1956'da polifenil oksit sentezlenmiştir. Ziegler ve Giulio Natta stereospesifik polimerizasyonu diğer olefinlere de uygulamışlardır [4].

2.1.1. Monomer

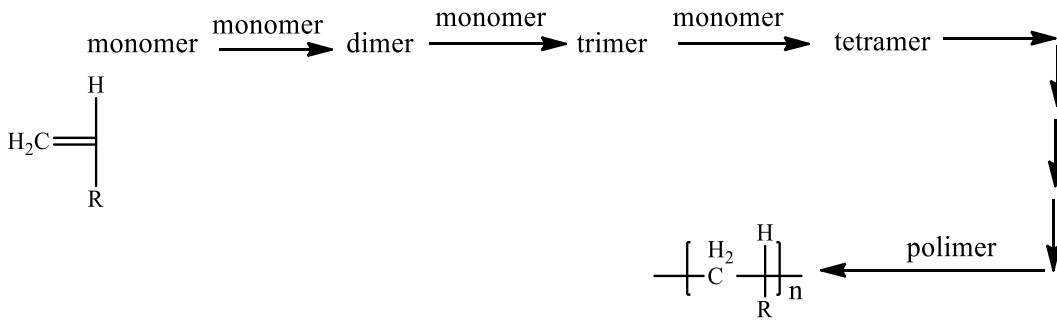
Monomer, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük moleküler ağırlığa sahip kimyasal maddelerdir [5]. Aynı ya da farklı cins monomerlerle kimyasal bağ yaparak polimerleri oluştururlar. En basit ve genel şekliyle bir polimerdeki polimer zincirleri, monomere çok benzeyen atomlardan oluşan tek bir karakteristik grubun zincir boyunca tekrarlanmasıyla meydana gelir; böyle bir polimere homopolimer, iki ya da daha fazla monomerden meydana gelen polimere ise kopolimer adı verilir [6]. Kopolimer zincirleri şekil 2.1'deki gibi değişik şekillerde bulunabilir [7].



Şekil 2.1. Kopolimer zincirleri

2.1.2. Oligomer

Katılma polimerizasyonunda serbest radikal ve monomer etkileşimiyle oluşan ilk monomerik aktif merkez, diğer bir monomer birimiyle etkileşerek dimere dönüşür. Dimerlere başka bir monomer molekülü katılarak trimer, trimere bir monomer daha katılarak tetramer oluşur ve bu tepkimeler iri bir polimer molekülü oluşturacak şekilde ilerlerler (Şekil 2.2.). Dimer, trimer, tetramer gibi küçük mol kütleli polimerizasyon ürünlerine oligomer denilir [5].



Şekil 2.2. Polimer zincir oluşumu

2.1.3. Başlatıcılar

Bazı polimerleşme reaksiyonlarının meydana gelmesi için monomerin aktive edilmesi veya tepkime mekanizmasının hızının artırılması için yardımcı maddelere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu yardımcı maddelere genel olarak katalizör adı verilirken

polimer reaksiyonlarının başlatılması için etkin rol oynadıklarından dolayı başlatıcılar diye adlandırılırlar. Basamaklı polimerizasyon tepkimelerinde genelde katalizör olarak asit kullanılır. Örneğin, poliesterleşme tepkimeleri asitlerle katalizlenir. Çoğu katılma polimerizasyonunda başlatıcılar kullanılır. Daha önce bozunma tepkimesi vermiş olan benzoil peroksit yaygın kullanılan bir başlatıcıdır [5].

2.1.4. Polimerizasyon derecesi

Katılma polimerizasyonu ile iki farklı çıkış maddesinden sentezlenen polimerlerde polimerizasyon derecesi tanımı farklıdır. Katılma polimerlerinde polimerizasyon derecesi (D_p) tanımı, zincir başına düşen ortalama molekül sayısı (yinelenen birim veya monomer kalıntı sayısı) şeklinde yapılır. Bu nedenle katılma polimerizasyonunda yinelenen birim sayısına karşılık gelen -n- sayısı polimerizasyon derecesine doğrudan eşittir. İki farklı çıkış maddesinden sentezlenen basamaklı polimerlerde polimerizasyon derecesi, bir zincirde bulunan ortalama birim sayısı şeklinde tanımlanır [5].

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler incelenerek amaca uygun şekilde aşağıda belirtildiği gibi sınıflandırılmıştır.

- Sentez yöntemine göre:
 - a) Kondenzasyon polimerleri
 - b) Katılma polimerleri
- Kaynağına göre:
 - a) Doğal polimerler
 - b) Sentetik polimerler
- Yapılarına göre:
 - a) Organik polimerler
 - b) İnorganik polimerler

– Isıya karşı gösterdikleri davranışlara göre:

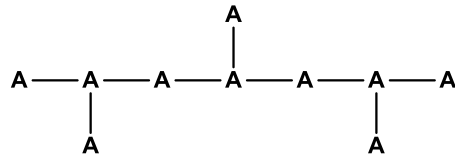
- Termoplastik polimerler
- Termosetting polimerler

– Zincir şekillerine göre:

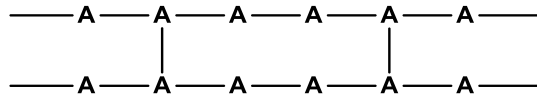
- Düz zincirli (Lineer) polimerler



- Dallanmış polimerler



- Ağ yapılı polimerler

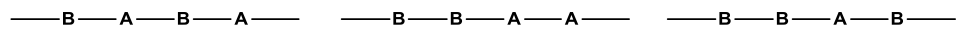


– Monomer çeşitlerine göre:

- Homopolimerler: Tek bir monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler.



- Kopolimerler: İki farklı monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler.
Bunlar da üç çeşittir:



- Terpolimerler: Üç farklı monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler [8].



– Kaynağına göre:

- Doğal polimerler
- Sentetik polimerler [9]

2.3. Polimerlerin Uygulama Alanları

Polimerlerin başlıca avantajları, hafif oluşları, korozyona karşı dayanıklı oluşları ve kolay işlenebilirlikleridir. Polimerler yapı malzemeleri olarakta çok büyük bir öneme sahiptir. Polişelatlar nükleer kimya, radyoaktif materyallerde, metal iyonlarının eser miktarının kaplanması, çok küçük konsantrasyondaki kirliliğin kontrolü ve kirli suyun işlenmesinde kullanılmıştır.

Ni^{2+} , Co^{2+} ve Ti^{2+} geçiş metallereinden elde edilen bazı polimer metal kompleksler, bütadienin polimerleşmesi için etkili bir heterojen katalizör olarak görev alır [10].

Konjuge bağı ve aktif hidroksil grubu içeren polimer Schiff bazları ise paramagnetizm, yarı iletkenlik, elektrokimyasal hücre ve yüksek enerjiye dayanıklılık gibi yararlı özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı, yüksek sıcaklıkta dayanıklılık gösteren bileşikler, termostabilizatör, grafit materyalleri, epoksi oligomer, blok kopolimer ve ateşe dayanıklı antistatik materyalleri hazırlamada kullanılmaktadır [11,12].

2.4. Polimerlerin Sentezi

Polimerler değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından aşağıdaki iki yöntemle sentezlenir.

- a)Basamaklı polimerizasyon
- b)Katılma(zincir) polimerizasyonu

Polimerleşmeye yatkın maddeler bu iki yöntemden biri izlenerek polimer zincirine katılır [13].

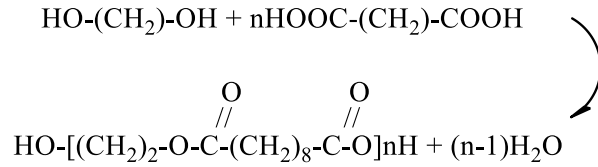
2.4.1. Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon reaksiyonu, büyüklükleri farklı olan iki molekül arasında meydana gelen bir polimerizasyon reaksiyonudur ve en önemli örneklerinden biri kondenzasyon reaksiyonudur.

Kondenzasyon reaksiyonunda küçük moleküller bağlanarak polimer moleküllerini meydana getirirler. Ancak, bu sırada başka bazı küçük moleküllerde oluşur. Örneğin, dikarboksilli asitler ile glikollerden poliesterlerin, dikarboksilli asitler ile diaminlerden poliamidlerin oluşmasında yan ürün olarak su çıkar. Reaksiyona giren maddelerin yapısına göre sudan başka amonyak, karbondioksit, sodyum bromür, klorlu hidrojen, azot, metanol v.b. küçük moleküllerde meydana gelir [8].

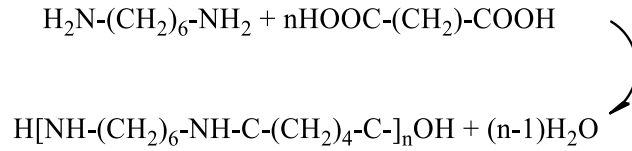
Polimer zincirlerinin bölünüp yeniden düzenlenmesine yol açan bazı ara değişim reaksiyonları da basamaklı reaksiyonlar bölümünde incelenebilir.

a) Doğrusal poliester oluşumu



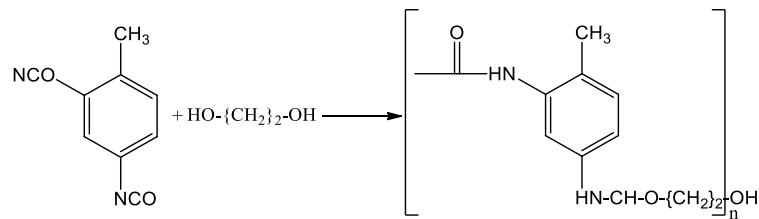
Şekil 2.3. Doğrusal poliester oluşumu

b) Doğrusal poliamid oluşumu



Şekil 2.4. Doğrusal poliamid oluşumu

c) Poliüretan oluşumu



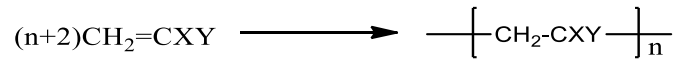
Şekil 2.5. Poliüretan oluşumu

Yukarıdaki örneklerde (Şekil 2.3-Şekil 2.5) görüldüğü gibi iki fonksiyonel grup taşıyan monomerlerin polikondenzasyonu ile doğrusal polimerler elde edilir.

Polikondensasyon reaksiyonlarının başka bir özelliği de reaksiyonların tersinir olmasıdır. Reaksiyon ürünlerinin ortamdaki uzaklaştırılması ile reaksiyon polimer yönüne kayar ve böylece ürünün molekül ağırlığı yükseltilir. Bu tür reaksiyona girecek fonksiyonel gruplar eşdeğer miktarda kullanılmazsa yüksek molekül ağırlıklarına çıkılamayabilir.

2.4.2. Katılma (Zincir) polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Bu büyük molekülde monomer birimleri tek bağlarla bağlanırlar (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Polimer zincirinin oluşumu

Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler, birbirlerinin tıpatıp aynı moleküller olabilecekleri gibi, iki veya daha çok çeşitteki moleküllerde olabilirler (homopolimerler ya da kopolimerler). Kopolimerlerde substitue grupların etkinlik sırası; $-\text{C}_6\text{H}_5>$ $-\text{CH}=\text{CH}_2>$ $\text{COCH}_3>$ $-\text{CN}>$ $-\text{COOR}>$ $-\text{Cl}>$ $\text{CH}_2\text{Y}>$ $-\text{COOCH}_3>$ $-\text{OR}$, şeklinde verilmiştir. Doymamış monomerlerin polimerizasyonu tipik bir zincir reaksiyonudur [4]. Zincir polimerizasyonunun en önemli özelliği zincir büyümesinden sorumlu olan aktif merkezin, çok sayıda monomer birimlerinin katılması sırasında, tek bir polimer molekülüne bağlı kalmasıdır. Böylece reaksiyonun daha başlangıcında polimer moleküllerin oluştuğu ve sistemde monomerle, yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin dışında hemen hemen hiçbir ara molekülün bulunmadığı görülür [8].

2.4.3. Serbest radikal polimerleşmesi

Zincir polimerizasyonu radikaller üzerinden yürüyen bir polimerleşme türüdür. Serbest radikal polimerleşmesi üç aşamadan oluşur. Başlangıçta monomer molekülleri çeşitli yöntemler kullanılarak radikal haline dönüştürülür. Radikal oluşumu, ısı, fotokimyasal, radyasyon veya çeşitli başlatıcılar tarafından sağlanır.

Bu amaçla ortamda radikal oluşturmak için en yaygın yöntem ortama dışarıdan bir başlatıcı eklemektir. Başlatıcı, radikal oluşturarak vinil, akrilat gibi çift bağ içeren grupların ihtiva ettiği çift bağa atak yaparak polimerizasyon işlemini başlatmış olur. Başlatıcı olarak çeşitli peroksitler, diazo bileşikleri ve redoks çiftleri kullanılır [4].

Peroksit başlatıcılardan en yaygın kullanılanı benzil peroksittir. Bu başlatıcı ısı ile kolaylıkla parçalanarak serbest radikal oluşturmaktadır. Oluşan radikaller monomer molekülündeki çift bağa atak yaparak polimerizasyonu başlatırlar. Oluşan yeni radikaller ortamda bulunan monomerler ile reaksiyona girerek polimer zincirinin büyümesine sağlarlar. Polimerizasyon ilerledikçe polimer zinciri büyür ve molekül ağırlığı artar. Ortamdaki radikaller çeşitli yollar ile (dallanma yeni çift bağ oluşturma veya bir başka radikal ile reaksiyona girerek) sönmelenir ve polimerizasyon işlemi tamamlanır [13].

2.4.4. İyonik polimerleşme

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüyebilir. Bir vinil monomerinin hangi mekanizma üzerinden polimerleştirileceği, substitüye gruba bağlıdır. Örneğin halojenlenmiş viniller (vinilklorür, vb. gibi) ve vinil esterler yalnızca radikallerle polimerleştirilirler. Eğer, vinil monomerine elektron verici gruplar takılmışsa yalnızca katyonik polimerizasyon söz konusudur.

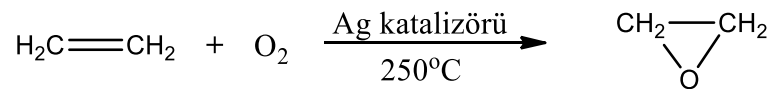
İyonik polimerizasyon genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyon hızı radikal polimerizasyonuna göre çok hızlıdır. Bazı durumlarda reaksiyon hızını kontrol etmek için polimerizasyon işlemi çok düşük sıcaklıklarda gerçekleştirilir.

Konjuge polimerler, kullanışlı elektronik, optoelektronik, elektrokimyasal ve doğrusal olmayan optik özelliklerinden dolayı son on yıl süresince yaygın olarak ilgilenilmeye başlanmıştır. Ayrıca konjuge polimerler, baskın gelen ardışık C-C ve C=C bağları içeren π sistemlerine sahiptir.

Bunlara benzer yapısal konjuge polimerler, poliasetilen, polifenilen, polifenilen-vinilen gibi (CH=N, CH=CH) gruplarıyla benzer izoelektronik, optik ve elektronik özellikleriyle maddelerin yapısal sınıflandırılmalarında konjuge sistemlerde azot atomlarını da kapsar. Poliazin, [-N=CHCH=N-]_x, poliasetilen, [-CH=CHCH=CH-]_x izoelektronik yapılarıdır ve poliazin, poliasetilenin tersine havada çok kararludur. Poliazometinler yaygın olarak organik çözücülerde çözünmemesi karakterizasyonuna ve bu konunun gelişimine engel olur [4].

2.4.5. Epoksidasyon

Epoksidasyon; doymamış olefinlerin aktif oksijen ile üç üyeli halkalı etere dönüştüğü reaksiyon olarak tanımlanabilir [14]. Epoksitlerin basit üyesi etilen oksittir. Etilen oksit ve propilen oksit en önemli ticari ürünlerdendir. Sentetik epoksitlerin sanayide sentezlenmesi etilenin gümüş oksit katalizörü ile oksitlenmesinden elde edilir.



Şekil 2.7. Sentetik epoksit sentezi

Etilen oksit baklagillerin korunması haricinde genelde direkt kullanım alanı çok az olan bir bileşiktir ve genelde diğer maddelerin hazırlanmasında çıkış maddesi olarak kullanılır. Örneğin etilen yapımında kullanılır.

2.5. Polimerlerin Termal Özellikleri

Genelde polimerlerde kristal ve amorf bölgeler bir arada bulunmaktadır. Kristal bölgeler malzemeye sertlik ve kırılgnalık, amorf bölgelerde malzemeye tokluk verir. Dolayısıyla malzemenin kristalinite derecesi mekanik özelliklerinde çok önemlidir. Düzenli yapılar ya da lineer zincirler kristal oluşumunu kolaylaştırır. Moleküller arası çekim kuvvetleride kristaliniteyi arttırmaktadır. Polimerlerin termal özellikleri onların erime ve camsı geçiş sıcaklıkları ile tanımlanır. Polimer zincirleri camsı geçiş sıcaklığı T_g'nin altında donmuş bir yapıda T_g'nin üzerinde ise kauçuksu durumdadır. Bu sıcaklıkları yan gruplar ya da zincirin sertliği belirlemektedir.

Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rastgele dönme ve bükünme hareketi yaparlar.

Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman birbirinden büsbütün ayrı iki mekanizma ile katılaşabilir. Bunlardan biri kristallenme, diğeri ise camsılaşmadır. Bazı polimerlerde kristallenme önemli bir olay olduğu halde, bazılarında camsılaşma öne geçer. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu, başlıca T_m (kristal erime noktası) ve T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir.

Polimerlerin T_g yumuşama sıcaklıkları ve T_m kristal erime sıcaklıkları bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hemde T_m 'nin altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa T_g 'nin üzerinde T_m 'nin altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur. Isısal geçişleri belirlemek amacıyla polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Gerek T_g gerekse T_m 'nin çabuk ve kolay sonuç alan termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir [4,8].

2.5.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlarda biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrikli güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur ki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark, örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder [4].

2.5.2. Termogravimetrik metod (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TG analizinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonucunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve %50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir [10].

2.5.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Diferansiyel termal analizde bir örnek ile alüminyum, silisyum karbür veya cam parçacıkları gibi inert bir referans bileşik arasındaki sıcaklık farkı ölçülerek sistemin absorbladığı veya yaydığı ısı gözlenir. Diferansiyel termal analizde, sistem ve referansın sıcaklıkları sabit bir hızda artırılır. Örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın fonksiyonu olarak izlenir.

Belirli bir miktardaki örnek ve referans küçük kroze içine konur. Sisteme bağlı olan bir programlayıcıdaki kontrol termokuplu, fırının sıcaklığının doğusal bir hızla yükselmesini kontrol eder. Örnek ve referans termokuplları seri olarak bağlanmışlardır. Örnek veya referansın sıcaklıkları arasındaki farklılık bir akım doğmasına neden olur ve yükseltelen akım programlayıcıdaki kalemin konumunu değiştirir.

Bir diferansiyel termal cihazda örnek ve referans odacıkları inert veya reaktif gazların dolaşabileceği şekilde dizayn edilirler. Bazı sistemlerde düşük veya yüksek basınçta çalışma olanağı da vardır.

Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir [15,16,17].

2.6. Polimer Metal Kompleksleri

Polimer – metal kompleksleri son zamanlarda büyük bir ilgi odağı olmuştur. Organik sentezler, atık su arıtmaları, hidrometalürji, polimerik ilaç graftları, nadir metallerin geri kazanımı ve nükleer kimya gibi alanlarda kullanılmaktadır [8].

Metal içeren polimerlerin elektronik materyallerde [18], katı hallerde pillerde, anyonik polielektrolit olarak hidrometalurjide, katyon değişim reçinelerinde, yanmaz malzemelerde, yapay diş yapımında, metal seçici absorban yapımında [19], nükleer kimyada, su vb. kirliliğin kontrolünde, organik sentezlerde, biyoorganik sistemlerde [20] kullanılmaya başlandığı için yeni koordinasyon polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

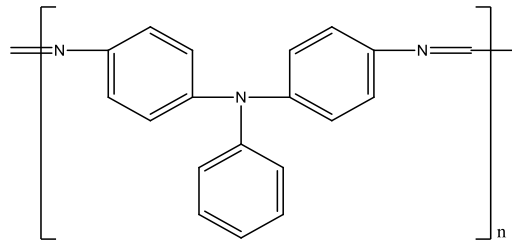
Metal içeren fonksiyonel polimerler düşük maliyet, düşük özgül ağırlık ve işlenebilme kolaylığı gibi eşsiz avantajlara sahip olmaları nedeniyle elektronik sanayi için çeşitli materyallerin dizaynında gelecek vaat etmektedir [21].

Günümüze kadar çözünebilir, yarı iletken, fotovoltik ve lüminesans konjuge metal içeren polimerler araştırılmış ve geliştirilmiştir. Metallopolimerler ileri teknoloji uygulamalarında sahiptirler. Metallopolimerler aynı zamanda katalizör olarak da kullanılmaktadırlar. Polimerik materyallerin korozyona karşı dirençli olmaları, düşük özgül ağırlığına sahip olmaları ve estetik görünüşleri gibi başlıca özelliklerinden dolayı inşaat sektöründe de kullanılmaktadır. Ancak polimerik materyallerin dezavantajları da vardır. 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 olur hem de metallopolimeri oluşturan metal ve polimerlerin dezavantajları minimize edilmiş olur [22].

Bir polimer-metal kompleksi sentetik bir polimer ve metal iyonu içerir. Polimerik yapıdaki ligandlar metal iyonlarına koordine bağlarla bağlıdır. Bir polimer ligandı koordine kabiliyeti düşük molekül ağırlıklı bir bileşik ile bir polimerin reaksiyonundan oluşmaktadır. Metal iyonları karakteristik kataliz davranışı sergileyerek polimerlerle birleşirler. Birçok sentetik polimer-metal kompleksinin yüksek kataliz etkisi bulunmuştur. Bunların etkin yarı iletken olarak ısıya dayanıklı ve tıbbi biyolojide kullanımları vardır. Polimer metal kompleksleri içerdikleri metal ve uygulanan metodun özelliğine göre sınıflandırılırlar. Bu metodlar metal iyonu ve polimer yapılarının fonksiyonu metal içerikli monomer polimerizasyonu ve ligand metal iyonunun çok fonksiyonlu reaksiyonlarını içerir [23,4].

Organometalik polimerler biyolojik canlıları öldürücü (biyosidal) özellik gösterirler ve katalizör olarak kullanılırlar [23].

Poliiazometinler olarak bilinen poli-Schiff bazı klasik metod olarak rapor edilen polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilmektedir (Şekil 2.8) [24].



Şekil 2.8. Poli-Schiff bazı

Klasik metodlardan farklı bir yöntemle poli-Schiff bazlarının sentezlenmesi ile ilgili ilk çalışmalar poli(akrilamid)'in farklı aldehytler ile tepkimesi sonucunda Schiff bazını içeren bir polimer sentezi üzerine olmuştur [4].

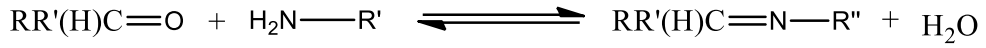
Poliiazometinler yaygın olarak organik çözücülerde çözünmemesi karakterizasyonuna ve bu konunun gelişimine engel olmuştur [25].

Poli-Schiff bazı ligandı yapısına sahip polimerlerin sentezi için diketon veya dialdehytlerin diaminlerle olan reaksiyonları ve oluşabilecek ligand yapıları hakkında çalışmalar yapılmıştır [26].

BÖLÜM 3. SCHIFF BAZLARI

Schiff bazları ilk kez 1864'te Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren bileşiklere denir. Tepkime asitle katalizlenir ve oluşan C=N yapısı imin adıyla da anılır [27,28].

Schiff bazı oluşum tepkimesi karbonil bileşiklerinin kondenzasyon (nükleofil katılma-ayrılma) tepkimesidir (Şekil 3.1).

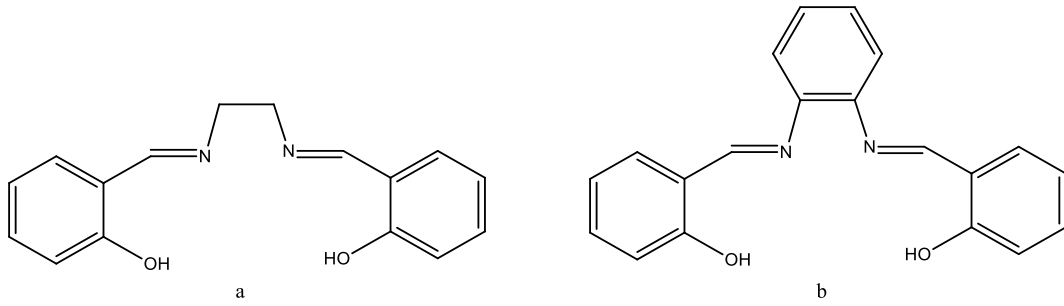


Şekil 3.1. Schiff bazı oluşum tepkimesi

Schiff bazlarının ilk defa 1930'larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılması analitik kimya ve koordinasyon kimyası açısından önemli bir olaydır. Çünkü o güne kadar sadece NH₃, H₂N-NH₂, C₂O₄⁻², CN⁻ gibi küçük moleküllü maddeler ligand olarak kullanılmaktaydı [27,28,29]. Schiff bazları aminotiyoller, o-aminofenoller, α-amino grup asitler ve amino grup alkollere, asetilaseton veya salisilaldehit katılmasından türetilebilir [30].

Schiff bazlarının koordinasyon bileşikleri üzerine olan çalışmalar Pfeiffer'den sonra da devam edilmiştir. Bu maddelerin koordinasyon bileşiklerinin incelenmesi günümüzde en çok çalışılan konularından birisidir [31].

Schiff bazlarında genellikle NO veya N₂O₂ donör atomları bulunur ancak buradaki oksijen atomu yerine kükürt, azot veya selenyum gibi bazı atomlar da yer alabilir [32]. En iyi bilinen Schiff baz yapılı ligandlar salen(sal₂en) ve salphen(sal₂ph)dır (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. a. Salen(sal₂en) ligandı, b. Salphen(sal₂ph) ligandı

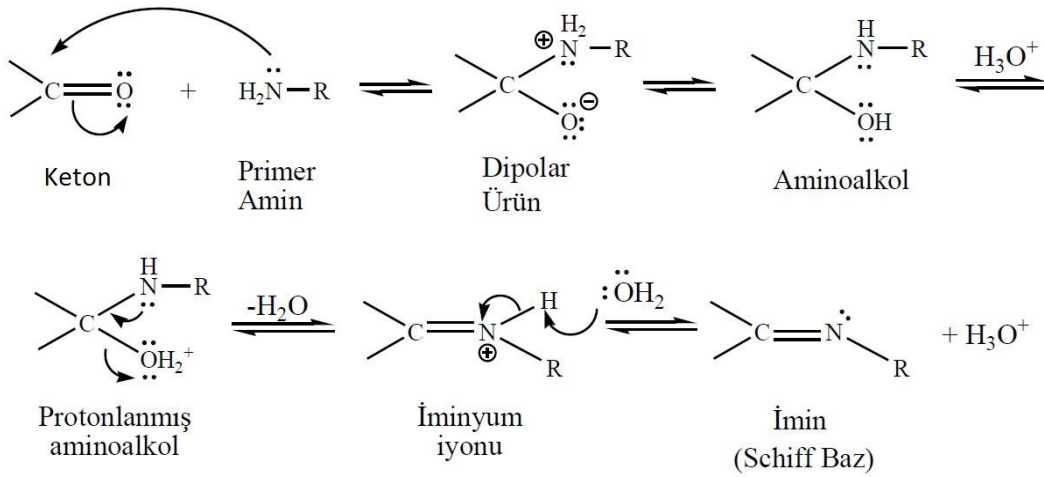
Schiff bazları farklı oksidasyon basamaklarındaki çeşitli metallerle karalı hale getirilebilir. Bu sayede birçok metalin katalitik reaksiyonlardaki performansı kontrol edilebilir [33].

İlk örnekleri Alman kimyacı Hugo Schiff tarafından sentezlenen Schiff bazlarının, bilim çevrelerinden gördüğü ilgi ve pratik, hayatımız açısından önemi günden güne artmaktadır. Boyar madde üretimi, kauçuğun vulkanizasyonu, petrol ürünlerinin metalik safsızlıklarının çökmesinin engellenmesi, atom transfer radikal polimerizasyonu (ATRP), elektronik endüstrisinde kullanılan sıvı kristallerin yapımı gibi çok değişik uygulama alanları bulunan bu maddeler oldukça yoğun araştırma konusudurlar [31].

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (-C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [34,35].

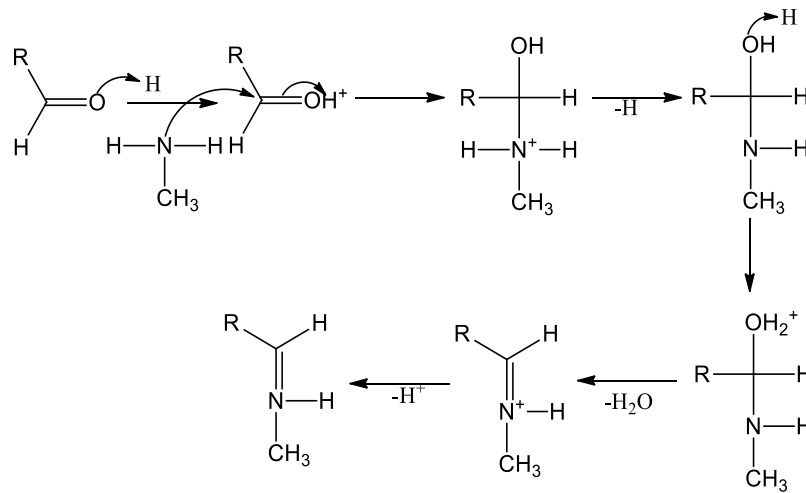
3.1. Schiff Baz Sentezi

İmin oluşumunun mekanizması, iki basamaklı bir işlemdir. İlk basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır (Şekil 3.3.) [36].



Şekil 3.3. Schiff bazı ligandlarının ketolar üzerinden sentez mekanizması

İmin oluşumu (Şekil 3.4) pH'a bağımlı bir tepkimedir [37]. Genel olarak pH 4-5 arasında en hızlı gerçekleşir. Eğer reaksiyonun mekanizması incelenirse neden asidik katalizör kullanıldığı anlaşılmaktadır. Bu mekanizmada en önemli basamak protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan grubu(-OH) iyi bir ayrılan gruba(-OH₂⁺) çevirir [38,39].



Şekil 3.4. İmin oluşum mekanizması

Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksek ise tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimi azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyonunun derişimi az ise, tepkime yine yavaşlar çünkü, protonlanmış aminoalkol derişimi azalır.

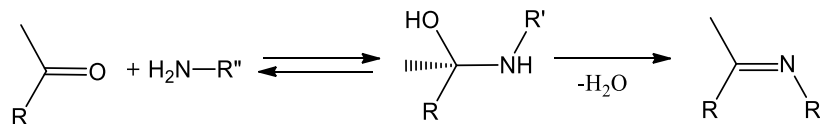
Bu tip reaksiyonlarda amonyak yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı olan substitue iminler yani Schiff bazları meydana gelmiştir [37]. Genel olarak, aldehitlerden Schiff baz eldesi ketonlara göre daha kolaydır. Bunun nedeni aldehitteki sterik engelin ketonlara oranla daha az olmasıdır. Ayrıca ketonlardaki fazla karbon atomundan gelen elektron verici grup ketonların aldehitlere göre elektrofilitelerini düşürmektedir.

Azometinler olarak da bilinen Schiff bazı ligandları karbonil grubu ihtiva eden aldehitlerin veya ketonların, mono veya diaminlerle çeşitli reaksiyon şartlarında ve çözücüler eşliğinde kondezasyon reaksiyonu ile elde edilebilir [33,40].

Kondezasyon reaksiyonlarında karbonil yapılarından ve aminden kaynaklanan sterik etkiler engelleyebilmelerine rağmen bu durum metal komplekslerinin sentezinde önemlidir. Bu komplekslerin katalizör tasarımı üzerine çok önemli etkisi vardır. Çünkü metal kompleksleri üzerine bağlanan substituentler katalitik aktivite üzerinde çok değişik etkilere neden olabilmektedir [32].

3.1.1. Karbonil bileşikleri ve primer aminlerden

Aldehit veya ketonların eşdeğer miktarı kadar primer aminlerle çözücü ortamında yada çözücü kullanmadan sıcakta veya soğukta etkileştirilmesi sonucu sentezlenebilir. Genelde ketonlar aldehitlere göre daha yavaş tepkimeye girdiklerinden ısıtma anında çinko klorür ($ZnCl_2$) ve toryum dioksit (ThO_2) gibi ısıtılmış bir katalizör üzerinden buhar fazındaki reaktantların geçirilmesiyle tepkime gerçekleştirilir (Şekil 3.5) [41,42].



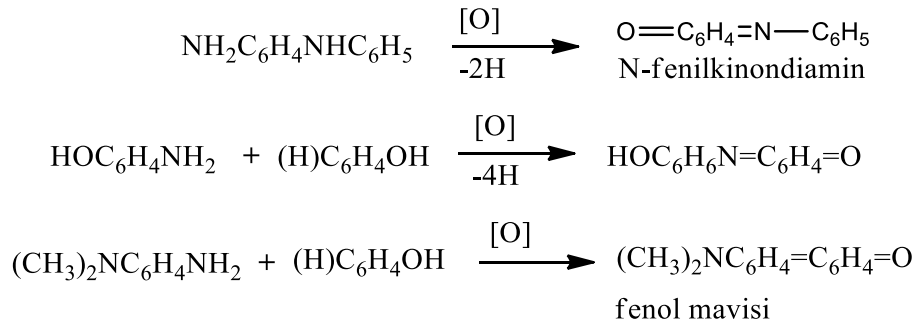
Şekil 3.5. Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle reaksiyonu

Aldehit ile primer amin etkileştirildiğinde ilk adımda bir hidroksilamin, daha sonra suyun uzaklaşması ile Schiff bazı oluşur. Genelde hidroksilamin oluşmadan su kaybı kendiliğinden meydana gelir.

Schiff bazlarının sentezinde aminin fazlası kullanıldığında, alkiliden-bisamin $RR'C(NHR'')_2$ oluşumuna yol açar. Oluşan bisamin kararlı olmadığından amini kaybederek aldehitle etkileşerek Schiff bazına dönüşür [41,42].

3.1.2. Dehidrojenasyon (Oksidasyon) yöntemlerinden

$RCHNHR''$ tipi aminlerin oksidasyonunda iki hidrojen atomunun uzaklaşması ile Schiff bazı oluşur. Oksitleyici olarak kromik asit, peroksidisülfat veya permanganatın asetondaki çözeltisi kullanılır. Bu yöntem asidik ortamda Schiff bazlarının hidroliziyle oluşan karbonil bileşiklerinin sentezinde faydalıdır. 2-indofenoller gibi kinonoid sistemleri içeren kinoiminlerin oluşmasını sağlayan oksitleyici reaktifler, kurşun dioksit veya sodyum hipokloritlerdir (Şekil 3.6) [41].



Şekil 3.6. Oksidasyon yöntemleriyle Schiff bazı oluşumu

Primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondensasyonundan oluşan alkil veya aril grubu bağlı imin yapısındaki Schiff bazları, hidrolize karşı çok dayanıklı değildir. Asidik ortamlarda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır. Bu reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hızlı gerçekleşir. Reaksiyon azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (hidrazin, hidroksil amin, semikarbazit, vb.) yapıldığı takdirde tek yönlüdür. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek bir verimle elde edilebilir. Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde daha çok susuz ortamda çalışılır. Aromatik grubu olan ketonlardan Schiff bazı elde edilmesinde reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekirken, aldehit ve dialkil ketonlardan Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılması gerekmemektedir.

Buradan aromatik grubu olan ketiminlerin hidrolize karsı daha az dayanıklı olduğu sonucuna varılabilir. Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil ya da aril grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır [43].

3.2. Schiff Baz Kullanım Alanı

Koordinasyon bileşiklerinin sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir [44]. Schiff bazı komplekslerinin kemoterapik özelliği nedeniyle tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır. İlaç sanayinde ve endüstride kullanma alanının olduğu bilinmektedir. Özellikleri arasında en önemli olanı biyolojik sistemlerdeki aktivitelerdir. Bu aktiviteleri de eser elementlerle yaptıkları şelatlardan kaynaklanmaktadır. Buna bağlı olarak; çok geniş farmokolojik aktiviteye sahiptirler [45-47].

Schiff bazları genelde katıdır ve yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduğundan boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır. Ayrıca parfüm ve ilaç endüstrisinde de oldukça fazla öneme sahip maddelerdir. Bu bileşiklerin sentetik oksijen taşıyıcı, enzimatik reaksiyonlarda ara ürün oluşturucu, antitümör etkisi gibi özelliklerinin yanında bazı metal iyonlarına karşı seçici ve spesifik reaksiyon vererek spektrofotometrik reaktif olarak analitik kimyada kullanımları da önem taşımaktadır [44,48].

Schiff bazları α -diimin grupları içeren bileşiklerdir. Azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri sayesinde metal ile kompleks oluşturmaktadır. Schiff bazları hemen hemen tüm geçiş metalleri ile kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler daha önce metallerin koordinasyon özelliklerinin incelenmesinde kullanılmıştır. Son zamanlarda tıp alanlarında antibakteriyel ve antifungal özellikleri incelenmiştir. Kullanılan metal ve liganda bağlı olarak bu özellikler değişmektedir. Son zamanlarda polimerizasyonda Schiff baz ligandlarının kullanımı ile metal komplekslerinin sentezi daha da önemli hale gelmiştir [31].

Radyoaktif metallerin uzaklaştırılmasında, enzimleri inaktif kılmada, oksijen taşıyıcı olarak, metal iyonlarının titrasyonunda, kâğıt kromatografiyle amino asitlerin nicel tayinlerinde, metallerin saf olarak elde edilmesinde, peroksitlerin ve C vitaminin stabilize edilmesinde, bitkilerdeki bazı metal eksikliklerinin giderilmesinde koordinasyon bileşikleri kullanılmaktadır [49].

Bunun dışında elektronik gösteri sistemleri içinde sıvı kristal olarak, polimer oluşumunu hızlandırıcı olarak da kullanılabilir. Schiff bazları kesin erime noktasına sahip oldukları için karbonil bileşiklerinin tanınmasında ve metalle kompleks verebilme özellikleri nedeniyle metal miktarlarının tayininde kullanılmaktadır. Ayrıca Schiff bazları fungusid ve böcek öldürücü ilaçların bileşiminde de bulunabilmektedir [50].

3.3. Schiff Bazı Polimerlerinin Sentez Yöntemleri ve Özellikleri

Metal içeren polimerleri elde etmek için literatüre geçmiş dört ana sentez metodu bilinmektedir. Fakat bu yöntemlerde X-ray ölçümlerine uygun kalitede kristallerin elde edilmesi için yöntemlerin iyileştirilmesi gerekmektedir. Bu tip sentezlerde unutulmaması gereken önemli durum, bazı reaksiyonlarda aynı başlangıç maddeleriyle bazen farklı ürünlerin elde edilebilmesidir.

3.3.1. Doymuluk metodu

Doymuluk metodu, farklı reaktiflerin karışımından kristal oluşumunu sağlar. Bu tekniğe uygun şartlar;

- Kristaller doymuk çözeltilerde büyürler. İdeal konsantrasyona ana çözücünün yavaşça buharlanmasıyla ulaşılabilir.
- Sıcaklık ile çözünürlük artırmasından dolayı soğutma aşamasında kristaller görülebilir. Soğutma işlemi esnasında sıcaklığın değişim hızı ve son sıcaklık iyi kontrol edilmek zorundadır.

3.3.2. Difüzyon yöntemi

Difüzyon yöntemi, kristal olmayan veya poli-kristalin yapılar yerine X-ray difraksiyonu için uygun tek kristallerin eldesinde, özellikle de az çözünen ürünler için kullanılır. Bu metodun temel prensibi, farklı türleri yavaş ve kontrollü olarak bir araya getirmektir ve bunun için;

- Birinci yaklaşım; sıvı çözücü difüzyonu olabilir. Tabakalar oluşturulur, içinde uygun çözücü, diğer bir çöktürücü çözücü ile birleştirilir ve çöktürücü çözücünün farklı tabaka içinde yavaş bir şekilde difüzyonuyla ara yüzeyde kristallerin büyümesi sağlanır.
- Çözeltideki bileşiklerin difüzyonu konusundaki diğer bir yaklaşım; reaktantların yavaş difüzyonudur. Bu teknik önceki tekniğe benzer ancak aralarındaki tek fark ayrı ayrı bir veya iki çözelti içindeki reaktantlar birbirleri içinde yayılarak işlem görmeleridir. Bu sırada her iki çözelti arasındaki ayırma bir çözücü tabaka ile ve/veya fiziksel engeller ile yapılabilir. Sıvı çözücüler yerine bazı durumlarda kristallendirme difüzyon ortamı olarak özellikle difüzyonu yavaşlatmak ve yığınsal malzemelerin çökmesini engellemek için jeller kullanılabilir [38,51-53].

3.4. Schiff Bazı Polimerlerinin Kullanım Alanları

Diaminler ile çeşitli dikarbonil bileşiklerinin polikonzasyon tepkimesinden elde edilen Schiff bazı polimerleri oldukça ilgi odağı olmuştur.

3.4.1. İyon seçiciliği

Şelatlaştırıcı polimerlerin asıl uygulamaları, maddelerin partiküler iyonlar üzerindeki yüksek seçiciliğine dayanmaktadır. Birçok iyon içerisinde çok küçük bir bölümü oluşturan değerli veya zehirli metal iyonunun içinde olduğu birçok maden veya kirlenmiş bölgeler vardır. Eğer bu iyon özel olarak geri kazanılabilirse proseslerin enerji ve madde gereksinimi azalacaktır. Geniş bir ticari kullanım alanı olan şelat reçineleri, istenmeyen çok değerlikli iyonları [Ca(II) ve Mg(II) gibi] tek değerlikli iyonlarla yer değiştirmede kullanılır. Bu teknolojinin bir diğer önemi de doymuş tuz çözeltilerinin elektrolizinde kullanılan membranlarda uygulanmasıdır.

Şelat reçinelerinin bir diğer uygulama alanı deniz suyundaki değerli metallerin seçici olarak taşınmalarında kullanılmalıdır. Uranyum yönünden fakir olan Almanya, Japonya, Rusya ve İngiltere’de bazı araştırmacılar şelat reçinelerini kullanarak deniz suyundan uranyumun geri kazanılmasını araştırmaktadırlar. Ticari şelat reçineleri analitik uygulamalarda, özellikle çok seyreltik oldukları için tayin edilmeleri mümkün olmayan eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılırlar. Örneğin deniz suyunda bulunan Zn, Cd, Pb ve Cu Chelex 100 ticari reçinesi kullanılarak ayırılabilir. Şelat reçinelerinin yeni bir uygulama alanı da, çok kısa ömürlü izotopların çabuk ve seçici şekilde taşınmasında kullanılmalarıdır. Şelat polimerleri endüstriyel atık sulardaki metal iyonlarının seçici olarak yok edilmesi ve geri kazanılmasında kullanılır. Civanın reçineler kullanılarak seçici şekilde uzaklaştırılması bu çeşit bir uygulamadır.

3.4.2. Katalitik aktivite

Katalizörler kimyasal bir tepkimenin hızını tepkimede harcanmaksızın artıran bileşiklerdir. Katalizörler Homojen ve Heterojen katalizörler olarak ikiye ayrılır. Homojen katalizlemede katalizörler çözelti içerisinde kullanılır. Bununla birlikte heterojen katalizlemenin ürünlerinden kolay ayrılma ve daha az korozyona uğrama gibi avantajları vardır. Polimer destekli metal komplekslerinin katalitik aktiviteleri aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- Homojen katalitik aktivite, geçiş metal kompleksleri ile ya da reçineye bağlanarak tutunur.
- Katalizörün sterik çevresi çoğaltılarak, substrat seçiciliği artırılır.
- Metal atomunun katalitik bölgeleri desteğin katı bölgesine bağlanma yolu ile ayrılabilir. Ligand köprülü komplekslerin oluşumundan kaçınılarak daha iyi katalitik aktivite kazanılır.
- Polimer bağlı katalizörler uygun basınçlarda ve optimum sıcaklıklarda bilinen homojen katalizörler ile birlikte çalışabilir.

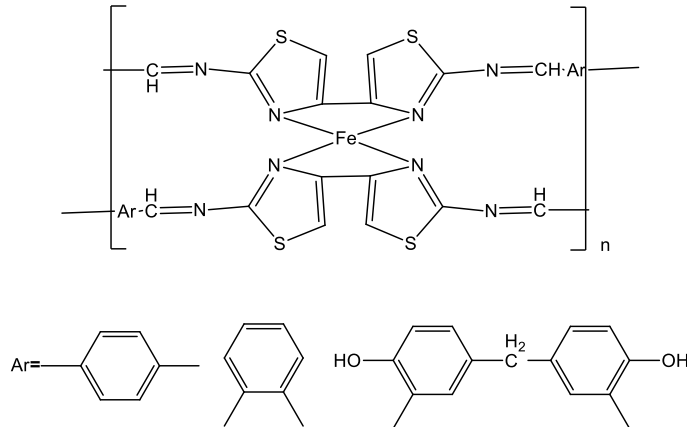
Kimyasal üretimin yaklaşık %90’ı katalizörlerle yürütülür ve katalizörlerde ana elementler geçiş metalleridir. Örneğin Ni, yağların hidrojenle doyurulmasında; Pt, Pd ve Rh, otomobillerin katalitik konventörlerinde; Fe_2O_4 , amonyak sentezinde; V_2O_5 , sülfürik asit elde edilmesinde SO_2 ’in SO_3 ’te çevrilmesinde kullanılır [4,54].

BÖLÜM 4. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

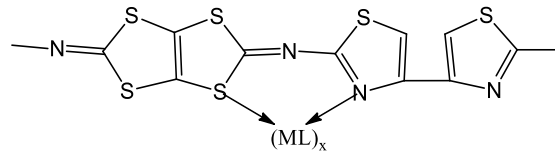
Co(II) ve Ni(II) metal iyonları içeren salen ve salphen tipi komplekslerin membran elektrotlarda bazı anyonlara karşı seçicilik göstermeleri bu tip komplekslerin daha fazla çalışılmasına ve uygulama alanlarının gelişmesine neden olmuştur [55].

Farklı araştırmacılar tarafından fenil ve naftil grupları içeren diaminlerin çeşitli aldehitler ile azometin grubu ihtiva eden poli-Schiff bazlarının metallerle oluşturdukları kompleksleri hazırlamıştır [56,57]. Hatta bu komplekslerin bazıları polimerizasyona tabi tutulmuş ve termal özellikleri ile elektro-lüminesans özellikleri incelenmiştir [57-61].

Manyetik özelliklere sahip çeşitli poli-Schiff bazların Fe^{2+} komplekslerini (Şekil 4.1.), bitiazole ve tetrathiapentalene grupları ihtiva eden heterosiklik polimerlerin metal tuzlarıyla komplekslerini (Şekil 4.2.) ve tek duvarlı karbon nanotüplerinin (SWNT) poli-Schiff bazı Nd^{3+} komplekslerini (Şekil 4.3) hazırlamış ve manyetik özelliklerini incelemiştir [62-64].

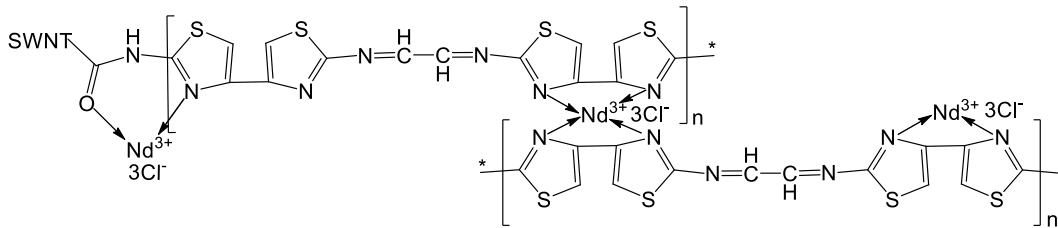


Şekil 4.1. Manyetik özelliklere sahip Fe^{2+} poli-Schiff bazı kompleksleri



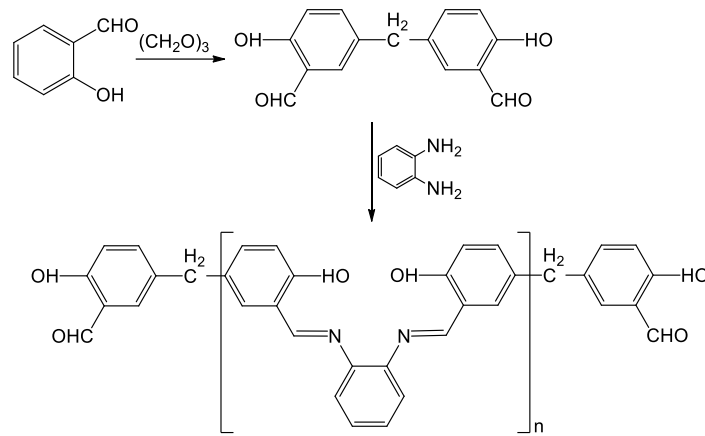
ML: FeSO₄, x=1,32; NdCl₃, x=0,1

Şekil 4.2. Bitiozole ve tetrathio-pentalen grupları ihtiva eden polimerik metal kompleksleri



Şekil 4.3. Poli-Schiff bazı Nd³⁺ kompleksleri

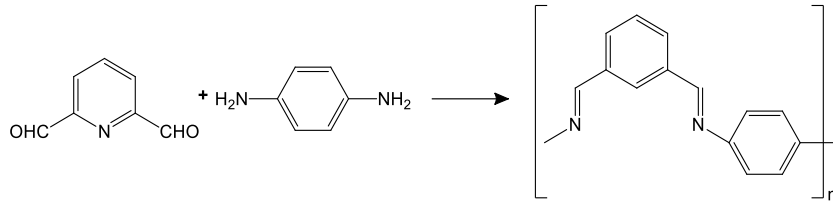
Marvel ve ark (1957), polimerik Schiff bazı hazırlamada önemli olan bu yöntemle öncelikle bir dialdehit sentezlemişler (Şekil 4.4.) ve sentezlenen dialdehit ile diaminden faydalanarak polimerik Schiff bazı elde etmişlerdir.



Şekil 4.4. Polimerik Schiff bazı hazırlanması

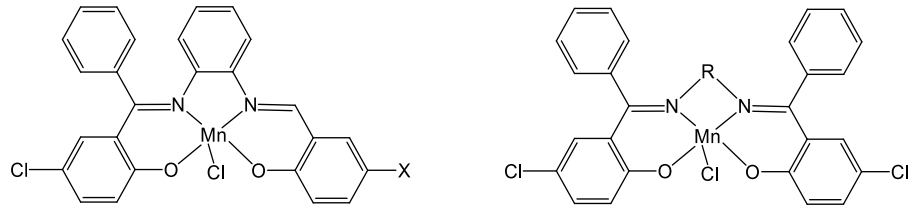
Samol ve ark. (1999), fenol halkası içeren polimerik Schiff bazlarının reçinelerde kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Poli-Schiff bazı sentezinde aldehit, formaldehit ve furfuraldehit kullanmışlardır. Poli-Schiff bazlarının bazı metal iyonları ile kompleks oluşturması sayesinde, reçine olarak kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Polimerik Schiff bazındaki imin grubunun bir fonksiyonel grup olarak davranarak şelatlaşmanın olduğunu ve bu sayede polimerin reçine kapasitesinin arttığını ifade etmişlerdir.

Banarjee ve Saxena (1996) yaptıkları araştırmada; şekil 4.5.'de gösterildiği gibi 2,6-pridin dikarboksialdehit ile p-fenil diammin ve m-fenil diamminin polikondenzasyonundan elde ettikleri polimerlerin elektriksel özelliği ile iyodun yük transferinden faydalanarak manyetik özelliğini incelemişlerdir. Oda sıcaklığındaki iletkenliğinin dopant görevini yapan iyodun konsantrasyonu arttıkça arttığını ifade etmişler ve maksimum iletkenliğinin 10^{-6} - 10^{-8} S/cm arasında olduğunu belirtmişlerdir.



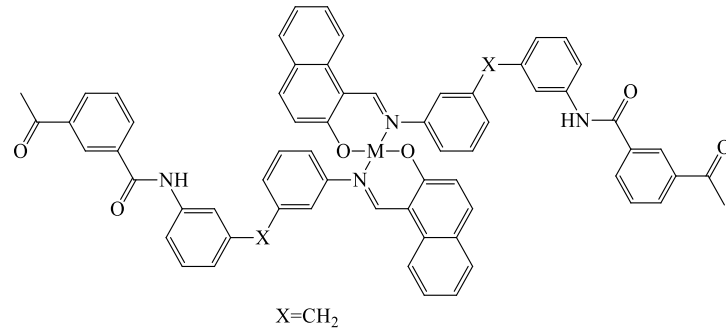
Şekil 4.5. Pridin dikarboksialdehit ile p-fenil diamminin polikondenzasyonu

Du ve Yu (1997), stiren, sikloheksen ve α -metilstirenin epoksidasyonunda Mn(III) Schiff bazı komplekslerinin PhIO varlığında katalizör etkisini incelemişlerdir (Şekil 4.6.). Asimetrik Mn(III) Schiff bazı komplekslerinin simetrik olanlara göre daha etkin olduğunu bunda da elektron çekici ve verici grupların rol oynadığını belirtmişlerdir.



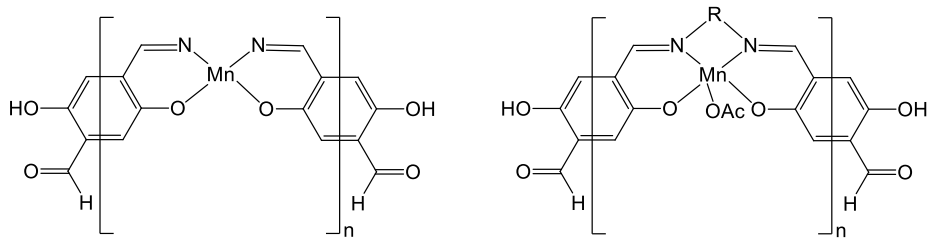
Şekil 4.6. Mn(III) komplekslerinin yapıları

Bajpai ve ark (1998), poli(metilen difeniltereftalat) (PMDTA)'in koordinasyon polimeri üzerine çalışmalar yapmışlar ve Co(II), Ni(II) ve Cu(II) tuzlarının kullanılması ile oluşan koordinasyon komplekslerindeki yapının belirlenmesinde manyetik moment değerlerini kullanan ilk araştırmacılar olmuşlardır. IR bantlarındaki değişikliklerle de bunu aydınlatmaya çalışmışlardır (Şekil 4.7.).



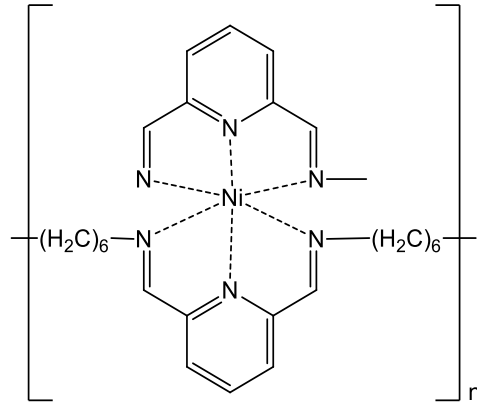
Şekil 4.7. Poli(metilendifeniltereftalat) polimerinin Co(II), Ni(II), ve Cu(II) tuzları ile olan koordinasyonu

Krishnan ve Vancheesan (2000), 2,5-dihidroksitereftaldehitin (dhterH₂) ve polimer Schiff bazı ligandlarının mangan komplekslerini (PdhterenH₂) [Mnⁿ(dhter)]_n, [Mnⁿ(Pdhteren)] ve [Mn^{III}(Pdhteren)(OAc)_n] sentezlemişlerdir (Şekil 4.8.). Mangan komplekslerini elemental analiz, termal analiz, IR ve EPR spektroskopik teknikler ile karakterize etmişlerdir. Mangan komplekslerinde H₂O₂ ile olefinlerin katalitik epoksidasyonlarını çalışmışlardır. İmidazol ve olefinin konsantrasyonlarının etkin oksijen transferi etkisi üzerine çalışmışlardır. Mnⁿ(Pdhteren)] ve [Mn^{III}(Pdhteren)(OAc)_n] oksijen bağlı mangan kompleksleri H₂O₂'nin aktivasyonu için [Mnⁿ(dhter)]_n'den daha etkili olduğunu söylemişlerdir.



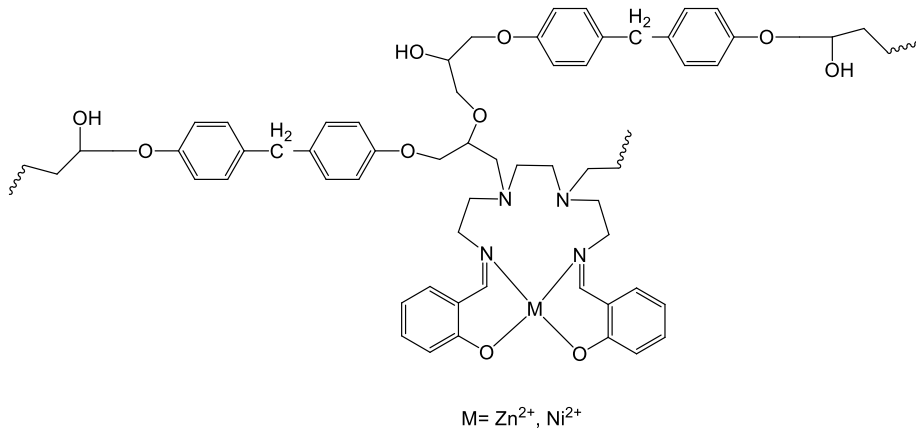
Şekil 4.8. Polimer Schiff bazı komplekslerinin sentez reaksiyonları

Millan ve ark (2000), Piridin-2,6-dikarbaldehit ile 1,6-diaminohekzandan elde edilen polimer birimlerine NiCl₂.6H₂O içeren çözeltinin ilavesiyle poli(azometin) (C₁₃H₁₇N₃)_n, elde etmişler ve polimer metal kompleksi sentezlemişlerdir (Şekil 4.9.). Sentezlenen nanometre boyutundaki parçacıkların eşsiz özelliklerinden dolayı nanokompozit ürünlerin sentezinde polimer matrisinde nikel oksit nanoparçacıklarını çöktürmüşlerdir.



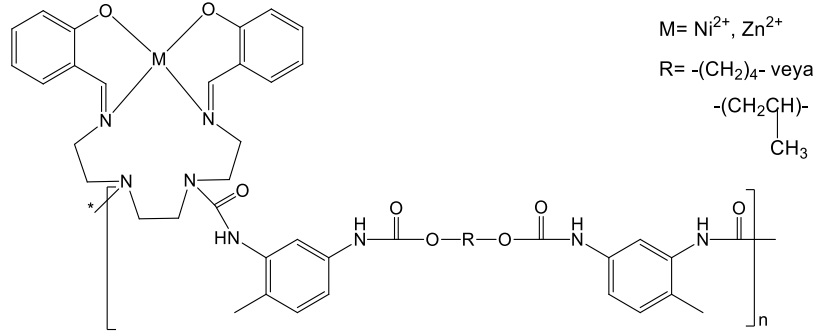
Şekil 4.9. Poliimin Ni(II) kompleksinin beklenen yapısı

Aynı grup tarafından 2000 yılında yapılan başka bir çalışmada ise benzer polimerler elde edilmiştir. Bu çalışmada, altı dişli Zn^{2+} ve Ni^{2+} Schiff bazı komplekslerinin bisfenol A ile kopolimerizasyonu sağlanmıştır. Elde edilen polimerlerin yapı tayini, mekaniksel ve termal özellikleri incelenmiştir (Şekil 4.10.) [65].



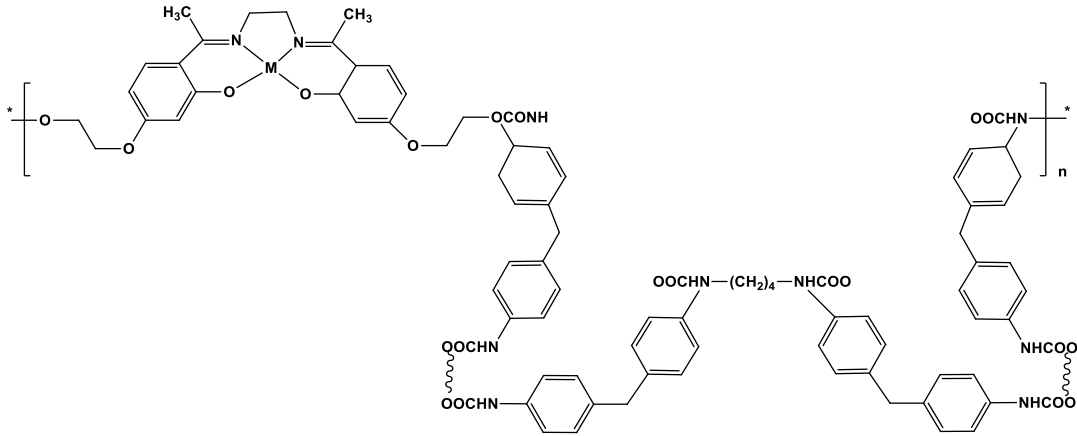
Şekil 4.10. Altı dişli Zn^{2+} ve Ni^{2+} Schiff bazı komplekslerinin bisfenol A ile kopolimerleri

Chantarasiri ve arkadaşları bu konuda yaptıkları çalışmalarını geliştirerek 2001 yılında daha önce kullandıkları Schiff bazı komplekslerinin maleik asit ve üretilerin yardımıyla polimerleşmelerini incelemişlerdir. Araştırmalarının sonunda daha önce elde ettikleri polimerlere benzer mekaniksel ve termal özellikler gösteren polimerler elde etmelerinin yanında elde ettikleri poliüretan üre kopolimerlerinin çözülebilir olması, alev geciktirici olarak kullanımları gibi ilginç sonuçlar ortaya çıkaracağını iddia etmişlerdir (Şekil 4.11.) [66].



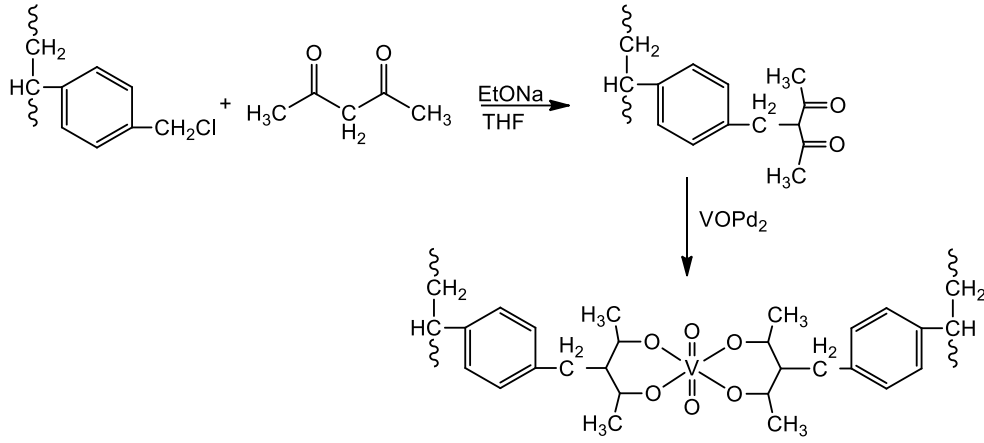
Şekil 4. 11. Ni²⁺ ve Zn²⁺ iyonların Schiff bazı kompleksleri ile hazırlanmış poliüretan kopolimerleri

Raghavan ve arkadaşları yeni tip salen kompleksiyle çözülebilen poliüretan sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada polimerleşebilen Schiff bazı kompleksi ve bunun diizosiyanat ve poli(oksitetrametilen)glikol ile metal içeren poliüretan kopolimerleri hazırlamışlardır. Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonunun ardından mekaniksel ve termal özelliklerini incelemişlerdir (Şekil 4.12.) [67].



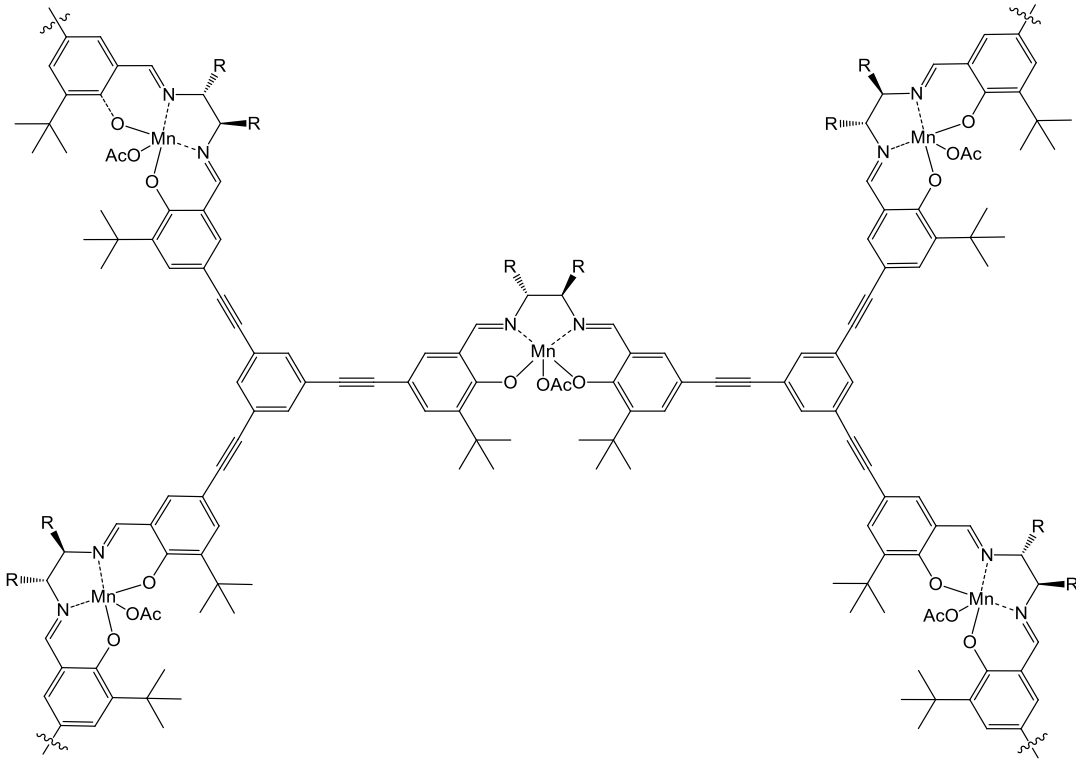
Şekil 4.12. Çözünebilen metal içeren poliüretan kopolimeri

S. Bhaduri ve arkadaşları t- butilhidroperoksit'in şekil 4.13.'de gösterilen polimer ile bazik etanol çözeltisinde tepkimeye girmesi ile yeni bir polimer türünü oluşturup, oksobis(pentan-2,4-dionato)vanadyum(IV) ile tepkimeye sokarak, polimer destekli bir koordinasyon polimerini elde etmişlerdir [68].



Şekil 4.13. V(IV) tuzu ile sentezlenen koordinasyon polimeri

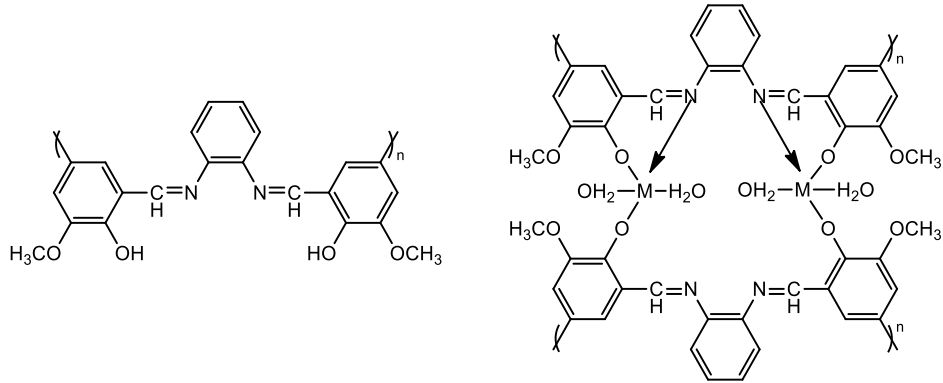
Gothelf ve arkadaşları 2005 yılında bir aromatik trialdehit ve daimin ile tek bir potada çok dallanmış konjuge Schiff bazı polimerlerinin sentezini başarmışlardır ve elde ettikleri metal içeren polimerlerin $Mn(OAc)_2$ tuzlarının alkenlerin asimetrik epoksidasyonunda bir kirale katalizör olarak etkisini test edilmiştir (Şekil 4.14.) [69].



Şekil 4.14. Çok dallanmış konjuge Schiff bazı polimerleri

Kaya ve arkadaşları poli-2,3-bis[2-hidroksi-3-metoksifenil]metilen]diamino piridin Schiff baz polimerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri azometin grubu

polimerin Cu(II), Zn(II), Co(II), Pb(II) ve Fe(II) ile komplekslerini hazırlamışlardır. Elde ettikleri polimer ve komplekslerin karakterizasyonunun yanında termal ve iletkenlik özelliklerini incelemiştir (Şekil 4.15.) [70].



Şekil 4.15. 2,3-bis[2-hidroksi-3-metoksifenil]metilen]diamino piridin Schiff baz polimer

BÖLÜM 5. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

5.1. Kullanılan Malzemeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich gibi firmalardan temin edilmiştir. Deneylerde salisilaldehit, 2-aminoetanol, etanol, metanol, Zn(OAc)₂.2H₂O, THF, DMF, TEA kullanılmıştır. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

5.2. Kullanılan Cihazlar

- ¹H ve ¹³C-NMR Spektrometresi: Varian Mercury Plus 300 MHz
- IR Spektrometresi: Perkin-Elmer Spectrum-Two
- TG-DTA Termogravimetrik analiz cihazı: Seiko II Exstar 6000
- Maldi-TOF Kütle analizi: Bruker microflex LT MALDI-TOF MS
- Elementel Analiz: LECO CHNS-932

5.3. Spektroskopik Analiz Yöntemleri

¹H ve ¹³C-NMR Spektrometresi ile yapılan analiz alımlarında CDCl₃ ve DMSO-d₆ (MERCK) çözücüler kullanılmıştır. Spektrumların sıfır ayarları TMS bileşiğine göre yapılmıştır. Ayrıca NMR spektrumlarının yorumlanmasında MESTREC programından yararlanılmıştır.

5.4. Termal Analiz Yöntemleri

Sentezlenen polimerlerin termal analizlerinde Seiko II Exstar 6000 termal analiz cihazı kullanılmıştır. P1-P3 polimerlerinin termal ölçümleri hem azot atmosferinde hem de kuru hava atmosferi altında (20 ml/dk).

P4-P10 polimerlerinin termal ölçümleri kuru havada(20 ml/dk) ve 30-1000°C aralığında 20°C/dk'lık ısı artış hızıyla ölçülmüştür. Cihaz 5-300°C/dk hız aralığında alümina standardı kullanılarak kalibre edilmiştir.

5.5. ICP-OES Analizi

Sentezlenen polimerlerin metal tayinlerinde SPECTRO ARCOS marka ICP-OES cihazı kullanıldı. Cihazın çalışma koşulları tablo 5.1.'da verilmiştir verilmiştir.

Tablo 5.1. ICP-OES cihazı çalışma koşulları

Cihaz	:SPECTRO ARCOS
Görüş yüksekliği	:12 mm
Dalgaboyu birimi	:nm
Replikasyon	:3
RF	:1400W
Plazma gaz akışı	:15.0L/dk
Yardımcı gaz akışı	:1.0L/dk
Pompa hızı	:30 rpm

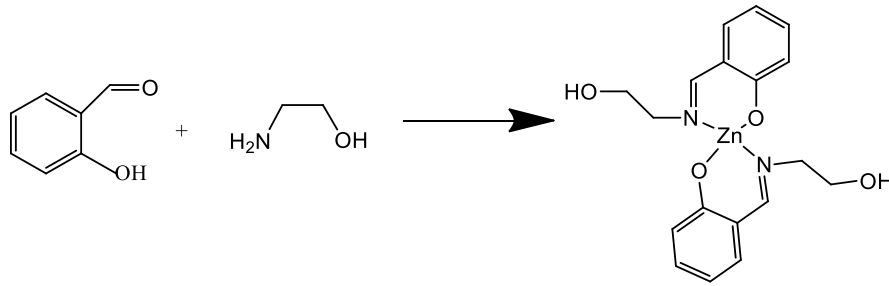
5.6. MALDI-TOF Kütle Analizi

Sentezlenen polimerlerin kütle tayinlerinde Bruker microflex LT MALDI-TOF MS cihazı kullanılmıştır.

5.7. Schiff Bazı Komplekslerinin Template Metot ile Sentezi

Komplekslerin template metodu ile sentezi için salisilaldehit ve ilgili amin bileşiği 3-6 mL metanol içinde oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Bu karışıma metal asetat tuzu ilave edildi ve reaksiyona oda sıcaklığında devam edildi. Genelde metal kompleksleri çökelek oluşturularak elde edilmiştir. Oluşan çökeleklerin vakumda süzülmesi, başlangıç maddelerinin uzaklaştırılabileceği uygun çözücülerle yıkanması ve kristallendirilmesi ile temiz komplekslerin kayda değer verimlerle elde edilebilmeleri mümkün olmuştur.

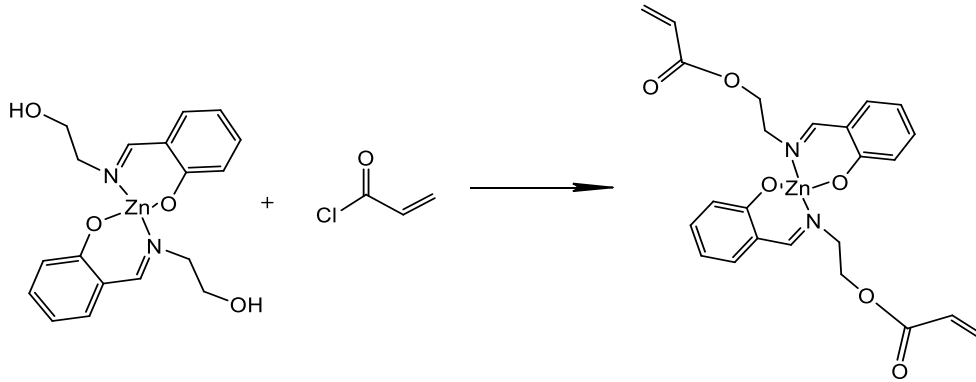
5.7.1. Zn(SAE)₂ kompleksinin sentezi



50 ml'lik reaksiyon tüpünde (5.62 gr, 46 mmol) salisilaldehit ile (2.50 g, 46 mmol) 2-aminoetanol, MeOH (6 ml) içinde 5 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokuldu. Reaksiyon karışımına (5,05 gr, 23 mmol) Zn(OAc)₂·2H₂O ilave edildi ve reaksiyona 48 saat devam edildi. Oluşan çökelti vakumda süzüldü ve dietileterle yıkandı ve vakumda kurutuldu. Ürün sarı kristalimsi yapıda, verim 8,55 gr %94 dür [71].

FTIR (PIKE MIRacle™ ATR) v_{\max} (cm⁻¹): 3240 ν (O-H), 3058-3004 ν (=C-H), 2990-2870 ν (-C-H), 2744-2650 ν (M- -O-H), 1635 ν (C=N), 1602-1510 ν (C=CH), 1480-1390 ν (C-C). ¹H-NMR (300 Mhz, DMSO-d₆, Me₄Si): δ , ppm 8.31 (2H, s, N=C-H), 7.19(4H, t, arom. C-H), 6.60(2H, d, arom. C-H), 6.50(2H, t, arom. C-H), 3.63-3.45(8H, s, alif. CH₂), 1.85(6H, s, alif. CH₃COO). ¹³C (300 Mhz, DMSO-d₆, Me₄Si): δ , pp 177.8, 172.2 170.6, 136.5, 134.6, 122.9, 119.0, 114.0, 62.0, 60.6, 23.2. Elementel analiz C₂₆H₃₀O₁₂N₂Zn₂ (MA: 690 g/mol) için, hesaplanan: %: C, 45.04; H, 4.36; O, 27.69, N, 4.04, Zn, 18.86, bulunan: %C, 45.28; H, 4.51; N, 4.42. MS(FAB), (m/z): 690 ([Zn(SAE)₂]₂(OAc)₄]⁺²) için hesaplanan değer 688), 581 ([Zn(SAE)₂]₂(OAc)₂]⁺¹/2H₂O) için hesaplanan değer 581), 455 ([Zn(SAE)₂]₂]⁺²) için hesaplanan değer 455).

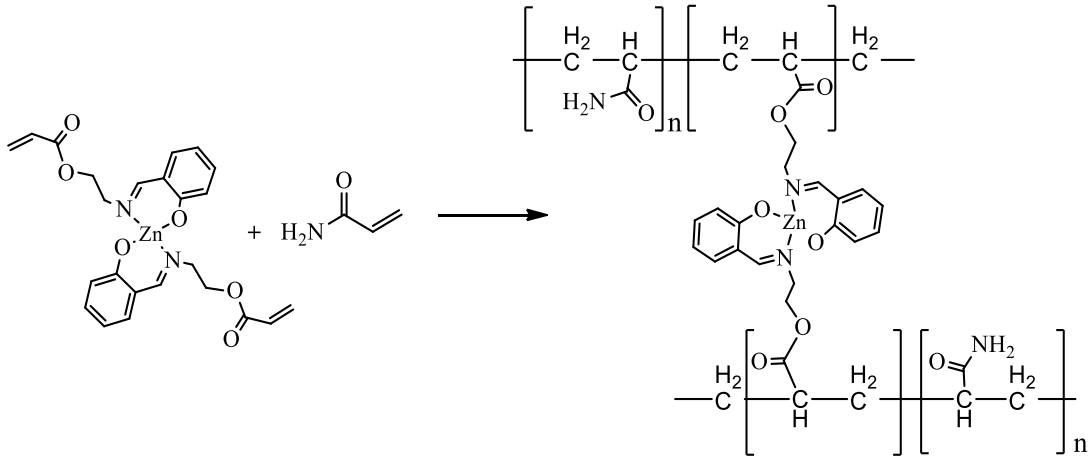
5.7.2. Zn(SAE-Acr)₂ kompleksinin sentezi



100 ml lik bir balonda (1,97 g 5 mmol) [Zn(SAE)₂] ile 1,01 gr, 10 mmol trietilamin(TEA) 15 ml THF ve 4 ml DMF içinde oda sıcaklığında 1 saat karıştırıldı. Reaksiyon karışımı buz banyosu içinde 0°C ye soğutulduktan sonra 10 ml THF içinde (0,91 gr, 10 mmol) akriloyl klorür çözeltisi yaklaşık 1 saat damlatılarak ilave edildi. Reaksiyon 18 saat daha devam ettirildi ve THF rotary evaporator ile çektirildikten sonra kalan DMF fazına su ile çöktürme yapıldı. Vakumda süzülen madde vakumda kurutuldu, verim 0,830 gr %33 dür.

FTIR (PIKE MIRacle™ ATR)v_{max} (cm⁻¹): 3058-3004 v(=C-H), 2990-2890 v(-C-H), 1727 v (C=N), 1620 v(C=O), 1602-1490 v(C=CH), 1480-1390 v(C-C). ¹H-NMR (300 Mhz, DMSO-d₆, Me₄Si): δ, ppm 8.38 (2H, s, CH=N), 7.27 (2H, t, Ar-H), 6.98 (2H, d, Ar-H), 6.89(2H, t, Ar-H), 6.43 (2H, t, CH₂=C-H), 6.12 (2H, t, CH₂=C-H), 5.83 (2H, t, CH₂=C-H), 4.45 (4H, t, H₂C-O-), 3.89 (4H, t, H₂C-C=N). ¹³C (300 Mhz, DMSO-d₆, Me₄Si): δ, ppm 167.03, 166.25, 161.18, 132.75, 131.67, 131.57, 128.26, 118.94, 118.85, 117.26, 63.87, 58.16. MS(FAB), (m/z): 526 ([Zn(SAE-Acr)₂]⁺+Na)+3 için hesaplanan değer 526), 504 ([Zn(SAE-Acr)₂]⁺+3 için hesaplanan değer 504), 297 ([Zn(SAE-Acr)]⁺+H₂O)+3 için hesaplanan değer 297).

5.7.3. Zn(SAE-Acr)₂-AAM Polimer Sentesi



50 mL'lik reaksiyon tüpünde (0.76 gr, 10.12 mmol) akrilamid ve (20 mg, 0.04 mmol) Zn(SAE-Acr)₂ kuru kuruya karıştırıldı ve karışım 5 mL su ile çözüldü. Oluşan karışımdan 3-4dk Argon gazı geçirildi. Amonyum persülfat (10 mg, 0.045 mmol) 1 mL suda çözüldü ve bir önceki karışıma ilave edildi. Bir magnet yardımıyla karıştırılan düzenek yağ banyosuyla 70°C'ye ısıtıldı. Reaksiyon 24 saat argon atmosferi altında devam ettirildi. 24 saat sonunda polimer, MeOH ilavesi ile çöktürüldü, mekanik olarak parçalandı, MeOH ile yıkandı ve vakumda kurutuldu.

Yukarıda verilen prosedürdeki çapraz bağlayıcı(CRA) olan Zn(SAE-Acr)₂ miktarı değiştirilerek, değişik oranlarda kompleks içeren polimerler sentezlenmiştir. Yukarıdaki prosedürden farklı olarak P7 ve P8 kodlu polimerlerin sentezinde 2/5 oranında DMF/su kullanılmıştır. Miktarlar tablo 5.2.'de verilmiştir.

Tablo 5.2. Sentezlenen polimerler ve madde miktarları

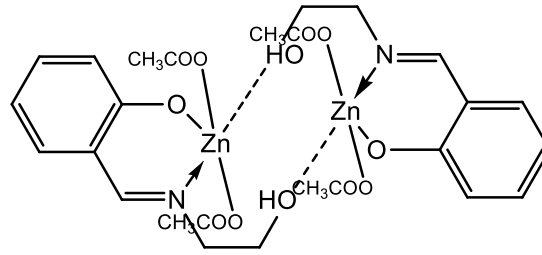
Polimer Kodu	CRA (mg)	Acrylamide (mg)	ürün verim (mg)	ürün verim %
P1	20	360	365	96
P2	10	360	355	96
P3	10	360	355	96
P4	100	360	450	98
P5	20	720	735	99
P6	20	720	735	99
P7	20	720	730	99
P8	20	720	730	99
P9	50	720	805	98
P10	50	720	805	98

BÖLÜM 6. BULGULARIN TARTIŞILMASI

6.1. Sentezlenen Zn(SAE)₂ Kompleksinin Karakterizasyonu

[Zn(SAE)₂] (bis(2-((2-hidroksietilimino)metil)fenol)çinko(II)) bileşiğinin sentezi derişik şartlarda metanol içerisinde oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Bileşik %94 verimle elde edildi. Zn(II) iyonunun diamagnetik olması NMR spektrumlarının alınabilmesine olanak sağladı. ¹H NMR spektrumunda, azometin grubuna bağlı tek proton 2H değerinde 8.31 ppm'de siglet olarak çıkmıştır. Aromatik gruplara ait protonlar 7.19 ila 6.50 ppm arasında 4H, 2H, 2H değerinde triplet, dublet, triplet olarak gözükmemektedir. 3.63 - 3.45 ppm'de ortaya çıkan 8H değerindeki geniş ve şiddetli pikler alifatik etoksil hidrojenlerine ait olmakla birlikte komşu etkileşimlere girmesi ve yarılmaları beklenirken yarılmamaları bu gruplarında kompleksleşmeye katıldıklarının bir kanıtıdır. Bununla birlikte özellikle OH grubuna ait hetero atom hidrojenin spektrumda gözükmemesi de bu yorumu desteklemektedir. İlave olarak 1.85 ppm'de ortaya çıkan singlet asetat iyonlarında komplekse dahil olduğunu göstermektedir (EK A2.). ¹³C NMR spektrumunda 177.8 ppm C=O ve 172.2 ppm C=N karbonların ait iken benzen halkasındaki fenol grubunun bağlandığı karbon atomu 170 ppm'de ortaya çıkmıştır. Benzen halkasına ait diğer pikler 136.5 ile 114.0 ppm'de ortaya çıkmışlardır. Etoksil karbonları iki adet olarak 62.0 ve 60.6 ppm'de ortaya çıkarken 23.2'de gözükmemektedir pik yine moleküle koordine olmuş asetil gruplarını işaret etmektedir (EK A3.). Bileşiğin FTIR spektrumunda 3240 cm⁻¹ OH grubuna ait gerilme titreşimlerini, 2744-2675 cm⁻¹'de deforme olmuş pikler metal ile ligandlar arasındaki M...OH etkileşimlerini, 1635 cm⁻¹ C=O fonksiyonel grubunu ve 1602 cm⁻¹'de ortaya çıkan bant da C=N fonksiyonel grubunu karakterize etmektedir (Tablo 6.1.). MS spekturumunda 688'de görülen moleküler iyon piki ([Zn(SAE)₂]₂(OAc)₄]²⁺ için 690 olarak hesaplanmıştır (EK A4.). Bu, moleküle 4 mol asetat grubunun bağlı olduğuna işaret etmekte ve elementel analiz değerleri de bunu doğrulamaktadır. Bu bilgiler doğrultusunda [Zn(SAE)₂] bileşiğinin molekül formülü

[Zn(SAE)₂(CH₃COO)₄] olarak ve yapısı da şekil 6.1.'daki gibi önerilebilir. Çinkonun benzer yapıda komplekslerine literatürde rastlantlanmaktadır.



Şekil 6.1. [Zn(SAE)₂(CH₃COO)₄] bileşiğinin muhtemel yapısı.

6.2. Sentezlenen Zn(SAE-Acr)₂ Kompleksinin Karakterizasyonu

[Zn(SAE-Acr)₂], (bis(2-(2-hidroksibenzilidenamino)etil akrilat)çinko(II)) bileşiğinin ¹H-NMR spektrumunda C=N grubuna ait proton 2H değerinde singlet olarak 8.38 ppm'de görülmektedir. Bileşiği aromatik protonları 7.27-6.89 ppm arasında 2H değerinde triplet, dublet, dublet, dublet olarak ortaya çıkmıştır. 6.43-5.85 ppm aralığında çıkan pikler akrilat grubuna ait olup 2H değerindedir ve visinal-geminal etkileşimleri karakterize edecek şekilde dublet, dubletin dubleti, dublet şeklinde çıkmıştır. 4.45 ve 3.89 ppm'de ortaya çıkan 4H değerindeki iki ayrı triplet alifatik protonlara aittir (EK B2.). Spektrumda görülen yan pikler bileşikte izole edilmesi başarılamayan izomerik yapının varlığını düşündürmektedir. Bu pikler ¹³C-NMR spektrumunda da gözlenmektedir. Diakrilat türevine ait pikler ise akrilat karbonu (C=O) 167.0 ppm'de, C=N karbonu 166.3 ppm'de benzen halkasındaki fenolik karbon 161.2 ppm'de görülmektedir. Benzen halkasına ait diğer karbonlar ile akrilat grubuna ait karbonlar 132.8-117.3 ppm arasında yedi pik olarak ortaya çıkmıştır. Bileşiğin alifatik karbonları 63.9 ve 58.2 ppm'de görülmüştür (EK B3.). FTIR spektrumunda başlangıç maddesine ilave olarak beliren 1722 cm⁻¹'deki pik C=O gerilimi olarak ve 1195 cm⁻¹'deki bantta akrilat grubuna ait ester piki olarak yorumlanabilir. Ayrıca başlangıç maddesindeki OH gerilimlerinin kaybolması bileşiğin akrilatlandığını desteklemektedir (Tablo 6.1.). Bileşiğin kütle spektrumunda 526 (m/z) moleküler iyon pik değeri (([Zn(SAE-Acr)₂]⁺+Na)+3) olarak hesaplanmıştır (EK B4.).

6.3. Sentezlenen Zn(SAE-Acr)₂-AAM Polimerlerin Karakterizasyonu

Akrilat grubu içeren kompleksler akrilamid monomerliğinde değişik oranlarda çapraz bağlayıcı olarak kullanılarak polimerleştirilmeleri amonyumpersülfat termal radikalik başlatıcısı eşliğinde gerçekleştirildi.

[Zn(SAE-Acr)₂] (bis(2-(2-hidroksibenzilidenamino) etil akrilat) çinko (II)) bileşiğinin çapraz bağlayıcı olarak kullanıldığı akrilamidin sulu ortam çözelti polimerizasyonu gerçekleştirildi. Elde edilen [Zn(SAE-Acr)₂]-AAM polimerlerinin FTIR spektrumları incelendiğinde amid grubuna ait NH gerilme bandının 3329-3341 cm⁻¹'de ve 1645-1654 cm⁻¹'de çıkan C=O geriliminin yanında 3063 cm⁻¹'de çıkan küçük bantlar =CH gerilimleri ile 1600-1608 cm⁻¹'de çıkan bantların C=CH gerilimlerinin moleküle çapraz bağlayıcı metal kompleksinde dahil olduğunu göstermektedir (Tablo 6.1.).

Tablo 6.1. Sentezlenen kompleks ve polimerlerin IR değerleri

Numune Kodu	OH	NH ₂	C-H	Alifatik C-H	C=N	C=O	C=CH	C-C	C-O
K1	3240	TE	3058-3004	2990-2870	1635	TE	1602-1510	1480-1390	1053
K2	TE	TE	3046-3005	2956-2870	1727	1620	1602-1490	1480-1390	1030
P1	TE	3339	TE	2941	TE	1645	1602	1447-1415	1112
P2	TE	3332	TE	2923	TE	1648	1602	1449-1412	1120
P3	TE	3339	TE	2929	TE	1646	1600	1445-1411	1121
P4	TE	3329	TE	2937	TE	1654	1604	1449-1410	1124
P5	TE	3330	TE	2928	TE	1654	1603	1447-1411	1109
P6	TE	3333	TE	2931	TE	1648	1602	1450-1410	1123
P7	TE	3337	TE	2927	TE	1648	1602	1448-1416	1100
P8	TE	3341	TE	2935	TE	1648	1604	1451-1416	1096
P9	TE	3338	TE	2925	TE	1648	1602	1451-1411	1119
P10	TE	3341	TE	2935	TE	1650	1608	1451-1414	1122

TE: Tespit Edilememiştir.

6.3.1. Sentezlenen Zn(SAE-Acr)₂-AAM polimerlerin termal analiz sonuçları

P1 polimerinin DTG analiz grafiği incelendiğinde iki adet yüksek hızlı bozunma gözlenmektedir, bunlar sırasıyla 61.3 ve 91.4 mg/dk'dır ve en hızlı bozunma 91.4 mg/dk'lık hızla 630-650°C arasında gerçekleşmiştir. Polimerinin termal grafiğinde ayrıca kütle artışları gözlenmiştir. Bu kütle artışları, termal analizin azot atmosferi altında gerçekleştirilmesi ve polimerin yüksek ısıda azot gazını absorbe etmiş olması ve bu sebepten dolayı kütle artışının gerçekleştiği düşünölmektedir. Söz konusu kütle artışları yaklaşık 580°C'nin üzerinde etkisini kaybetmiştir. %50'lik kütle kaybı 363°C'de gözlenmiş olup P1 polimerinin bozunması 779°C'de %14,7'lik kalıntıyla neticelenmiştir (EK C1.2.1.).

P1 polimerinin kuru hava atmosferinde gerçekleştirilen TG analiz grafiği incelendiğinde dört aşamalı bir bozunmanın gerçekleştiği gözlenmiştir. P1 polimerinin DTG grafiği incelendiğinde ise beş adet yüksek hızlı bozunmanın gerçekleştiği görölmekte ve bunlar sırasıyla 0.226, 0.116, 0.288, 0.507 ve 0.390mg/dk'dır ve en yüksek hızlı bozunma 0.507 mg/dk'lık hızla 340-447°C arasında gerçekleşmiştir. %50'lik kütle kaybı 407°C'de gözlenmiş olup P1 polimerinin bozunması 642°C'de %14,3'lik kalıntıyla neticelenmiştir (EK C1.2.2.).

P2 ve P3 polimerleri aynı reaksiyon ortamında elde edilen iki faz elde edilmiştir. Reaksiyon karışımında elde edilen bu iki faz birbirinden ayrılmış ve karakterizasyonları ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. P2 polimeri elde edilen fazlardan düşük viskoziteli, P3 polimeri ise yüksek viskoziteli fazdır.

P2 polimerinin azot atmosferinde gerçekleştirilen termal analizinde P1 polimerinde gözlenen kütle artışları P2 polimerinde de gözlenmiştir. Termal bozunma grafiğinde en yüksek hızlı bozunma 251mg/dk'lık hızla 411°C'de gerçekleşmiştir. P2 polimerinin bozunması 658°C'de %15'lik kalıntıyla neticelenmiştir. P2 polimerinin azot atmosferinde alınan DTA grafiğinde P1 polimerine benzer çok sayıda erime ve kristallenme olarak yorumlanabilecek endotermik ve ekzotermik değişimler gözlenmiştir. Düşük viskoziteli faz olan P2 polimerinin %50'lik kütle kaybı 268°C'de gözlenmiştir (EK C2.2.1.).

Reaksiyon ortamından alınan düşük viskoziteli P2 polimerinin kuru hava atmosferinde gerçekleştirilen termal analiz grafiği incelendiğinde dört aşamalı bir bozunmanın gerçekleştiği gözlenmiştir. Bu P2 polimerinin DTG grafiği incelendiğinde ise beş adet yüksek hızlı bozunmanın gerçekleştiği grlmekte ve bunlar sırasıyla 0.203, 0.209, 0.503 ve 0.540 mg/dk'dır ve en yüksek hızlı bozunma 0.540 mg/dk'lık hızla 500-641°C arasında gerçekleşmiştir. %50'lik kütle kaybı 404°C'de gözlenmiş olup P2polimerinin bozunması 630°C'de %14,8'lik kalıntıyla sonuçlanmıştır (EK C2.2.2.).

Reaksiyon ortamından alınan yüksek viskoziteli P3 polimerinin azot atmosferinde gerçekleştirilen termal analizinde, P1 ve P2 polimerlerinde gözlenen kütle artışı P3 polimerinde de gözlenmiştir. Polimerin DTG analiz grafiğinde üç tane yüksek hızlı bozunma gerçekleşmiştir, bunlar sırasıyla 1.289, 0.464, 0.874 mg/dk'lık hızlarla gerçekleşmiştir. P3 polimerinin yüksek hızlı bozunma 1.289mg/dk'lık hızla 255°C'de olmuştur. DTA grafiğinde 141, 252, 297, 355 ve 787°C'de beş endotermik ve 278 ve 392°C'de iki ekzotermik pik gözlenmiştir. P3 polimerinin %50'lik kütle kaybı 362°C'de gerçekleşmiş olup, 669°C'de %11.74'lik kalıntıyla bozunma tamamlanmıştır (EK C3.2.1.).

Reaksiyon ortamından alınan yüksek viskoziteli P3 polimerinin kuru hava atmosferinde gerçekleştirilen TG analizinde, polimer dört aşamada bozunmuştur. DTG analizinde ise dört adet yüksek hızlı bozunma gözlenmiş olup bunlar sırasıyla 0.224, 0.234, 0.401 ve 0.603 mg/dk'dır ve en yüksek hızlı bozunma 0.603 mg/dk'lık hızla 456-609°C arasında gerçekleşmiştir. %50'lik kütle kaybı 407°C'de gözlenmiş olup P3 polimerinin bozunması 603°C'de %0,085'lik kalıntıyla neticelenmiştir (EK C3.2.2.).

P1, P2 ve P3 polimerinin azot atmosferinde gerçekleştirilen TG analiz grafiklerinde gözlenen kütle artışları, kuru hava atmosferinde gerçekleştirilen analizlerde gözlemlenmemiştir. Elde edilen sonuçlar azot atmosferinde gerçekleştirilen TG analizlerinde gözlenen kütle artışlarının, polimerin yüksek ısıda azot gazını absorbe etmiş olmasından kaynaklandığı düşüncesini desteklemektedir.

P4 polimerinin TG/DTA analiz grafiği incelendiğinde dört aşamalı bir bozunma gerçekleştiği görülmektedir. Polimer DTG grafiğinde beş noktada yüksek hızı bozunma sergilemiştir bunlar sırasıyla; 0.095, 0.090, 0.125, 0.218 ve 0.116mg/dk olup, en yüksek hızlıdaki bozunma 310-482°C aralığında ve 0.218mg/dk'lık hızla gerçekleşmiştir. P4 polimerinin DTA grafiğinde 69, 223, 262 ve 751°C'lerde dört endotermik ve 574°C'de bir ekzotermik pik gözlenmiştir. 748°C'de %10.43'lk kalıntıyla bozunma tamamlanmış ve %50'lik bozunma 437°C'de gerçekleşmiştir (EK C4.2.).

P5 ve P6 polimerleri aynı reaksiyon ortamında elde edilen iki fazdır. Reaksiyon karışımında elde edilen bu iki faz birbirinden ayrılmış ve karakterizasyonları ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. P5 polimeri elde edilen fazlardan düşük viskosili, P6 polimeri ise yüksek viskoziteli fazdır. P5 polimerinin termal analiz grafiğinde polimerin dört aşamada bozunduğu görülmüştür. DTG grafiğinde maksimum bozunma hızları 0.275, 0.525 ve 0.379mg/dk olarak gözlenmiş olup en yüksek hız ise 336-451°C aralığında 0.525mg/dk'lık hızla gerçekleştiği tespit edilmiştir. P5 polimer 664°C'de %0.26'lik kalıntıyla tamamen bozunma gerçekleşmiş olup ve %50'lik kütle kaybı ise 410°C'de gerçekleşmiştir (EK C5.2.).

Reaksiyon ortamından ayrılan yüksek viskoziteli P6 polimerinin termal analizinde, polimerin dört aşamada bozunduğu görülmüştür. DTA grafiğinde 149, 273°C'de iki endotermik, 210, 391 ve 649°C'de üç ekzotermik pik gözlenmiştir. Ayrıca P6 polimerinin DTG grafiğinde sırasıyla 0.526, 0.468, 0.499 ve 0.425mg/dk'lık yüksek hızda bozunmalar tespit edilmiştir ve en yüksek bozunma hızınının 136-160°C aralığında 0.526mg/dk'lık hızla gerçekleştiği görülmüştür. P6 polimer 666°C'de %-0.27'lik kalıntıyla tamamen bozunma gerçekleşmiş olup ve %50'lik kütle kaybı ise 403°C'de gerçekleşmiştir (EK C6.2.).

P7 ve P8 polimerleri aynı reaksiyon ortamında elde edilen iki fazdır. Reaksiyon karışımında elde edilen bu iki faz birbirinden ayrılmış ve karakterizasyonları ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. P7 polimeri elde edilen fazlardan düşük viskosili, P8 polimeri ise yüksek viskoziteli fazdır. P7 polimerinin TG analizinde polimerin dört aşamada bozunduğu görülmüştür. P7 DTG grafikleri incelendiğinde termal bozunma

adımlarının maksimumları sırasıyla 0.176, 0.301, 0.395 ve 0.387mg/dk olduğu ve en hızlı adımın üçüncü adımda 0.395 mg/dk'lık hızla 330 ve 437°C aralığında olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca P7 polimerinin DTA grafiğinde, 87, 275°C'de iki endotermik ve 174, 393 ve 644°C'de üç ekzotermik pik gözlenmiştir. P7 polimerinin %50'lik kütle kaybı 416°C'de gerçekleşmiş olup, 654°C'de %0.39'luk kalıntıyla bozunma tamamlanmıştır (EK C7.2.).

Reaksiyon ortamından alınan yüksek viskoziteli P8 polimerinin TG/DTA analizinde polimerin üç aşamada bozunduğu görülmüştür. P8 DTG grafikleri incelendiğinde termal bozunma adımlarının maksimumları sırasıyla 0.123, 0.236, 0.268, 0.358 ve 0.288mg/dk olduğu tespit edilmiştir ve en hızlı adımın dördüncü adımda 0.358mg/dk'lık hızla 327-446°C aralığında olduğu anlaşılmıştır. DTA grafiğinde ayrıca 271°C'de bir endotermik, 413 ve 623°C'de ise ekzotermik pik gözlenmiştir. P8 polimerinin 649°C'de %0.39'luk kalıntıyla bozunma tamamlanmıştır ve %50'lik kütle kaybı 416°C'de gerçekleşmiştir (EK C8.2.).

P9 ve P10 polimerleri aynı reaksiyon ortamında elde edilen iki fazdır. Reaksiyon karışımında elde edilen bu iki faz birbirinden ayrılmış ve karakterizasyonları ayrı ayrı gerçekleştirilmiştir. P9 polimeri elde edilen fazlardan düşük viskoziteli, P10 polimeri ise yüksek viskoziteli fazdır. P9 polimerinin termal analiz grafiğinde dört aşamalı bir bozunma gözlenmiştir. DTG grafiğinde sırasıyla 0.118, 0.213, 0.347 ve 0.430mg/dk'lık yüksek hızda bozunmalar gözlenmiş olup, en yüksek hız 437-624°C aralığında 0.430mg/dk olarak belirlenmiştir. Ayrıca P9 polimerinin DTA grafiğinde 75 ve 273°C'de iki endotermik ve 214, 399 ve 570°C'de üç ekzotermik pik gözlenmiştir. P9 polimerinin 624°C'de %0.85'lik kalıntıyla bozunma tamamlanmış olup, %50'lik kütle kaybı 422°C'de gerçekleşmiştir (EK C9.2.).

Reaksiyon ortamından alınan yüksek viskoziteli P10 polimerinin TG analizinde dört aşamalı bir bozunma görülmektedir. Polimerin DTG grafiğini incelediğimizde polimerin sırasıyla 0.221, 0.317, 0.523 ve 0.713mg/dk'lık olarak dört aşamada yüksek hızlı bozunma eğilimi göstermiş olup bu aşamaların en hızlısını 0.713mg/dk'lık hızla 445-617°C aralığında sergilemiştir. P10 Polimerin DTA grafiğinde ayrıca 86 ve 278°C'de iki endotermik, 160, 406, 558 ve 578°C'de dört

ekzotermik pik gözlenmiştir. 617°C'de %1.03'lük kalıntıyla bozunma tamamlanmış olup, %50'lik kütle kaybı 421°C'de gerçekleşmiştir (EK C10.2.).

Sentezi gerçekleştirilen polimerlere ait TG analiz grafiklerinden yararlanılarak elde edilen kütle kaybı verileri tablo 6.2.'de verilmiştir.

Tablo 6.2. TGA kütle kaybı değerleri

Polimer Kod	Kütle Kaybı (°C)						En son kütle kaybı (°C)	Kütle Kaybı (600°C)		Ortam
	%10	%20	%30	%40	%50	Max		Kalan (mg)	%	
P1	130,49	279,28	304,63	363,48	363,82	1004,84	779,00	18,485	185,65	Azot
P1	99,74	263,75	308,83	381,77	407,78	1009,64	642,00	1,486	14,27	Hava
P2	175,70	266,92	267,10	267,37	267,64	1004,75	658,00	-166,214	-1044,58	Azot
P2	167,79	249,59	302,83	376,04	404,91	1008,99	630,00	1,307	14,75	Hava
P3	170,23	257,06	298,25	329,13	362,28	1006,15	669,00	-163,993	-1296,08	Azot
P3	150,22	250,50	307,65	375,18	407,15	1009,01	603,00	0,085	0,80	Hava
P4	129,58	265,80	341,15	374,59	437,22	1006,89	748,00	1,844	31,33	Hava
P5	180,88	261,07	313,56	384,98	410,63	1008,70	664,00	2,145	19,59	Hava
P6	165,78	250,41	294,67	374,96	403,63	1007,49	666,00	2,008	17,57	Hava
P7	112,00	262,88	306,02	383,51	416,36	1007,63	654,00	1,718	17,51	Hava
P8	112,00	262,88	306,02	383,51	416,36	1007,63	649,00	1,718	17,51	Hava
P9	144,08	267,81	333,30	398,34	422,21	1008,40	624,00	0,475	5,17	Hava
P10	123,02	265,56	326,70	383,68	421,07	1007,22	617,00	0,460	3,50	Hava

6.3.2. Sentezlenen Zn(SAE-Acr)₂-AAM polimerlerin ICP-OES analizi sonuçları

Elde edilen metal içeren polimerlerin metal içeriğinin belirlenmesi için ICP-OES spektroskopik yönteminden yararlanılmıştır. Elde edilen polimerler kül fırını kullanılarak termal bozunmaya uğratılmıştır. Bozundurma sonucunda elde edilen kalıntı önce HNO₃ ile çözülmüş ve ultra saf su kullanılarak sabit hacimde çözeltileri hazırlanarak ICP analizine uygun hale getirilmiştir. ICP analizi sonucunda elde edilen veriler tablo 6.3.'da verilmiştir.

Tablo 6.3. ICP analizi sonuçları

Polimer Kodu	ICP Sonuçları	
	Numune beklenen Zn (mg)	Numune bulunan Zn (mg)
P1	0,051	0,008
P2	0,048	0,002
P3	0,029	0,004
P4	1,209	0,375
P5	0,506	0,326
P6	0,807	0,467
P7	0,866	1,147
P8	0,057	0,025
P9	2,471	1,400
P10	3,905	0,352

Elde edilen polimerik ürünlerin ICP-OES analizleri sunucunda beklenenin altında çinko içeriğine sahip olmaları beklenen oranda kompleksin polimerizasyona girmediği şeklinde yorumlanmış olup termal analiz sonuçlarıyla benzerlik göstermesi birbirlerini desteklemektedir.

6.3.3 Sentezlenen Zn(SAE-Acr)₂-AAM polimerlerin kütle analizi sonuçları

Schiff bazı akrilat polimerlerinde P6 ve P7'nin kütle analizinde MALDI-TOF kütle analizi yönteminden yararlanılmış ve P6 polimerinde moleküle iyon piki 145.50 intensitide 2327 m/z oranında gözlenirken polimere ait maksimum intensiti 665'de 887.61 m/z oranında tespit edilmiştir. P7 polimerinin MALDI-TOF analizinde moleküler iyon piki P6 polimerine benzer şekilde 2034 m/z oranında 98 intensitide gözlenirken en yüksek intensiti 2200 olarak 679.81 m/z oranında görülmüştür. Elde edilen kütle analizi verileri söz konusu polimerlerin beklenenden daha kısa bir zincir uzunluğuna sahip olduğunu ve oligomerik bir yapıya sahip olduğu kanaatini doğurmuştur (EK C6.3., EK C7.3.).

BÖLÜM 7. SONUÇ VE ÖNERİLER

Gerçekleştirilen bu çalışmada hedeflenen çapraz bağlı metal içeren polimerlerin sentezi için öncelikle template yöntemi kullanılarak hidroksil fonksiyonel gruplu çinko Schiff bazı kompleksleri sentezlenmiş olup söz konusu komplekslerin akrilat türevlerin eldesi için akriloil klorür yardımıyla hidroksil fonksiyonel grupların akrilat fonksiyonel gruplara dönüşümü sağlanmıştır. Böylece metal içeren polimerlerin eldesi için monomer özelliğine sahip iki akrilat fonksiyonel grup içeren kompleksler elde edilmiş ve bu komplekslerin akrilamit ile birlikte değişik monomer oranlarında radikalik polimerizasyon mekanizması üzerinden polimerleşmeleri sağlanmıştır.

Elde edilen polimerlerin karakterizasyonu için FTIR, termal analiz (TGA, DTA, DTG), kütle spektroskopisi ve ICP-OES yöntemlerinden yararlanılmıştır. Bu analizlerle elde edilen verilere göre sentezlenen polimerlerin metal içeriğinin bulunması, hedeflenen metal içeren polimerlerin sentezlendiğini göstermektedir. Ancak söz konusu polimerlerin özellikle sulu ortamda fazla çözünmesi ve elde edilen kütle analizi sonuçları polimerik bir yapıdan daha çok oligomerik bir yapının varlığını göstermesi beklenen seviyede çapraz bağlı polimerleşmenin olmadığını düşündürmektedir. Ayrıca söz konusu polimerlerin beklenenin altında metal içermesi istenen oranda monomer olarak kullanılan Schiff bazı komplekslerinin polimer zincirleri içinde bulunmadığı sonuca ulaştırmıştır.

Bu çalışmada elde edilen sonuçlar ileri çalışmalara yön verecek nitelikte olup bu sonuçlar ışığında farklı monomer türleri, farklı başlatıcılar ve/veya farklı polimerizasyon mekanizmaları kullanılarak gerek fiziksel gerekse kimyasal olarak farklı özelliklere sahip polimerlerin sentezi gerçekleştirilebilecektir. Akrilat polimerleri için yapılacak olan çalışmalarda öncelikle primer amin gruplarını içeren akril, metakril veya maleik fonksiyonel gruplarını taşıyan bileşiklerin sentezlenmesi ilk aşama olarak yapılmalıdır. Bu bileşiklerin değişik monomerlerle hazırlanacak

homo polimerlerinin Schiff bazı türevlerinin hazırlanması ikinci aşama olarak gerçekleştirilmesi daha uygun olacaktır. Çünkü bu taktirde polimerler çözülebilecek ve spektroskopik olarak karakterizasyonları mümkün olabilecektir. Bu homo polimerlerin metallere kompleksleşerek çapraz bağlı polimerlerin hazırlanması daha uygun bir yol olarak önerilebilir.

Bu çalışma çevre açısından özellikle oksidatif parçalanmaların katalizlendiği araştırmalar doğrultusunda ilgi çekici olabilir. Bunun için bu çalışmanın devamı olarak bu tür komplekslerin lineer kopolimerler veya çapraz bağlı polimerler olarak hazırlanması ve özelliklerinin araştırılması planladığımız çalışmalardır.

KAYNAKLAR

- [1] EBEWELE, R., Polymer Science and Technology, Copyright by CRC Press LLC, 2000.
- [2] SEYMOUR, R.B.; CARRAHER, C.E. Jr., Polymer Chemistry, Copyright by Marcel Dekker, Inc, 1981.
- [3] ODIAN, G., Principles of polymerization, Inc., Publication, 2004.
- [4] KAZANCI, A., Polimer Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve katalizör özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, ÇÜ Yayınları, Adana, 2010.
- [5] SAÇAK, M., Polimer Kimyası Gazi Kitap Evi 495s, 2002.
- [6] BESERGİL, B., Polimer Kimyası, Gazi Kitap Evi Ankara 470s, 2003.
- [7] KUYULU, A., Polimerlerin sentezlenmesi, Yıldız teknik üniversitesi kimya mühendisliği bölümü ders notları, 34s, 2001.
- [8] YILDIRIM, E., Polimerik ve oligometrik yapılı metal içeren epoksi polimerlerinin hazırlanması, termal ve elektronik özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2014.
- [9] BİLİCİ, A., Oksidatif polikondenzasyon ile aromatik halkalı azometin polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [10] KARPUZ, G., Çapraz bağlı poliortokarbonatların organik solvent absorbenti olarak kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Mühendislik Ve Fen Bilimleri Enstitüsü, 2009.
- [11] SCRIVEN, E.F., 4- Dialkylaminopyridines: super acylation and alkylation catalyst, Chem Soc Rev, 12:129, 1983.
- [12] KAYA, I., VİLAYETOĞLU A.R., MART H., The synthesis and properties of oligosalicylaldehyde and its Schiff base oligomers, Polymer, 42: 4859-4865, 2001.
- [13] PETRUCCI, R.H., HARWOOD, W.S., HERRING, F.G. Genel Kimya 2, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.

- [14] OTHMER, K., Encyclopedia of Chemical Technology. 8; 238-289, 1965.
- [15] ARIMATO, F. S., HAVEN, A. C., Derivates of dicyclopentadienyliron, J.Am. Chem. Soc., 77:6295-6300, 1955.
- [16] LI, W. and WANG, M., Electrical and magnetic properties of conjugated Schiff base polymers, Journal of Applied Polymer Science, 62:941-950, 1996.
- [17] BEŞERGİL, B., Enstrümental Analiz, Çeviri, Celal Bayar Üniversitesi, Manisa, 2002.
- [18] OYAMA, N., TAKEO, O. and NAKANISHI, M., Electrochemically polymerized N,N-dimethylaniline film containing tris-(bathophenanthrolinedisulfanato)iron(II/III) complexes, J. Macromol Sci. Chem. A 24(3&4) 37388, 1987.
- [19] HANACK, M., DEGER, S. and LANGE, A., Bisaxially coordinated macrocyclic transition metal complexes, Coord. Chem Rev. 83:115, 1988.
- [20] CIARDELLI, F., CARLINI, C., PERTICI, P. and VALLENTINI, G., Polymer effect on catalysis by macromolecules/transition metal complexes, J Macromol Sci. Chem. A26(2&3):327-347, 1989.
- [21] KALIYAPPAN, T., KANAN, P., Co-ordination polymers, Prog. Polym. Sci., 25: 343-370, 2000.
- [22] HO, C., WONG, W., Metal containing polymers : Facile tuning of photophysics traits and emerging applications in organic electronics and photonics, Coordination Chemistry Reviews, 255:21-22, 2469-2502, 2011.
- [23] STEVENS, M.P., Polymer Chemistry: An Introduction, Oxford University, 436- 442, 1999.
- [24] THAMIZHARAZI, S., VENKATA RAMIREDDY, A., Balasubramanian, S. Central, Synthesis and characterization of poly-Schiff base anilides and their metal chelates, Leather Research Institute, Madras India. European Polymer Journal, 34(3-4),503-507, 1998.
- [25] KANATZIDIS, M.G., LEGOFF, E., SHIEH, S. and WANG, C., Synthesis and characterization of a new conjugated aromatic poly(azomethine) derivative based on the 3',4'-dibutyl- α -terthiophene building block, Macromolecules, Vol 29, pp3147-3156, 1996.
- [26] VIGATO, P.A., TAMBURINI S., The challenge of cyclic and acyclic Schiff bases and related derivatives, Coord. Chem. Rev. Vol 248, 1717-2128, 2004.
- [27] TÜZÜN, C., Organik Kimya, Ankara, pp 545-547, 1996.

- [28] FESSENDEN, R.J., FESSENDEN, J.S., Organik Kimya, Güneş Kitabevi, pp16-192, 1990.
- [29] GÜNDÜZ, T., Enstrümental Analiz, Gazi Kitabevi, pp 71-185, 1987.
- [30] ŞENER, K., Bazı tridentat Schiff bazları ve geçiş metal şelat komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu ve anti mikrobiyal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahraman Maraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, 1999.
- [31] SEZEK, S., Çok dişli Schiff bazları ile koordinasyon ve organometalik polimerlerin sentezi, Bilim Uzmanlığı Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [32] RÄISÄNEN, M., Schiff base complexes and their assemblies an surface. academic dissertation. University of Helsinki, 2005.
- [33] COZZI, P.G., Metal-Salen Schiff base complexes in catalysis: Practical Aspects; Chem.Soc.Rev. 33:410-421, 2004.
- [34] PATAI, S., Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond , pp. 238-47, Wiley, New York, 1970.
- [35] KÖKSAL, H., Yeni imin-oksim ligandlarının ve metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1999.
- [36] FESSENDEN, J.S., LOGUE, M.W. ve FESSENDEN R.J.(Çev. UYAR, T.), Organik Kimya, Güneş Kitabevi, pp. 563-564, 2007.
- [37] ERDEMİR, S., Schiff bazı ve polimerlerinin geçiş metal komplekslerinin sentezi karakterizasyonu ve oksidasyon katalizörü olarak etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2007.
- [38] TUNA, M., Poli-hidroksi Schiff bazı metal komplekslerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve polimerleşebilme özelliklerinin araştırılması, Doktora Tezi, Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.
- [39] SOLOMONS, G. ve FRYHLE, C.(Çev. OKAY, G. ve YILDIRIR, Y.), Organik Kimya, Literatür Yayıncılık, (7.Baskı), pp. 738-739, 2007.
- [40] İBRAHİM, M.N. ve SHARIF, S.E.A., Synthesis, characterization and use of Schiff bases as flourometric analytical reagents. E-Journal of Chemistry, 4(4):531-535, 2007.
- [41] KIRK, R. E., OTHMER, D. F., Encyclopedia of Chemical Tecnolog. ABD, Vol. 12, 1954.

- [42] KARAER, H., Schiff bazlarına diazonyum tuzlarının kenetlenmesi ile oluşan bazı azo-azometin boyarmaddelerinin sentezi ve yapılarının spektroskopik tekniklerle incelenmesi. Doktora Tezi, OMÜ Yayınları, Samsun, 1997.
- [43] CORT, A.D., PASQUINI, C., SCHIAFFINO, L., *Supramolecular Chemistry*, January– March, 19(1–2),79, 2007.
- [44] SERİN, S., 1,3-difenil-2-to-5-bis(hidroksimino)-1, 2, 4, 5- tetrahidroimidazol eldesi,geometrik izomerleri ve geçiş metalleri ile kompleks formasyonları, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 1980.
- [45] MURTY, A.S.N. ve REDDY, A.R., , *Proc. Indian Acad. Chem. Sci.* 90: 519, 1981.
- [46] SCOVILL, P., KLAYMAN, D. ve FRANCHINO, F., *J. Med. Chem.* 25, 1261, 1982.
- [47] WEST, D. X., Pannel, L. K., *Transition Met. Chem.* 14, 457, 1989.
- [48] BURGER, K., *Organic reagents in metal analysis*. Pergamon Press, NewYork, 1973.
- [49] BEKAROGLU, Ö. *Koordinasyon Kimyası*, Kurtuluş Matbaası, İstanbul, 1972.
- [50] YAZICI, A. ve KARABAĞ, E.T., *Aminoasitlerden türeyen Schiff bazlarının metal komplekslerinin araştırılması*, Bitirme Projesi, İstanbul Üniversitesi Mühendislik Fakültesi, 1988.
- [51] ROBIN, A.Y. ve FROMM, K.M., *Coordination polymer networks with o- and n- donors: what they are, why and how they are made*. *Coordination Chemistry Reviews.*, 250: 2127-2157, 2006.
- [52] KITAGAWA, S. ve NORO, S., *Coordination Polymer: Infinite Systems*. *Comprehensive Coordination Chemistry II.*, pp. 231-261, 2004.
- [53] CLEGG, W., *Crystal growth methods*. *Comprehensive Coordination Chemistry II.*, pp. 579-583, 2004.
- [54] PETRUCCI, R.H., HARWOOD, W.S. ve HERRING, F.G., *Genel Kimya2*. Palme Yayıncılık, 953 p., ANKARA, 2002.
- [55] YUAN, R., CHAIN, Y., LIU, D., GAO, D., LI, J. ve YU, R., Schiff base complexes of cobalt(II) as neutral carriers for highly selective iodide electrodes. *Analytical Chemistry*. 65(19):2572-2575, 1993.

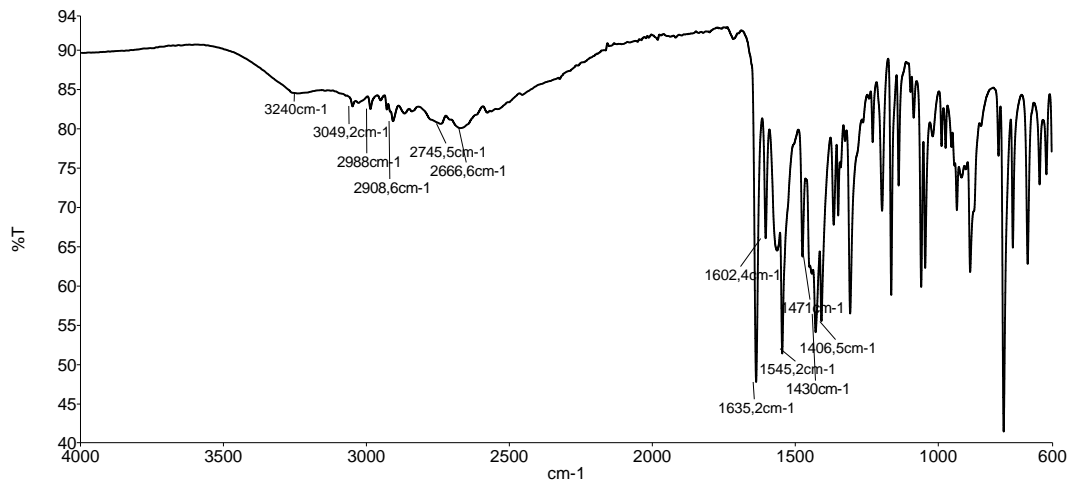
- [56] BOGHAELI, D.M. ve MOHEBI, S., Non-symmetrical tetradentate vanadyl Schiff base complexes derived from 1,2-phenylene diamine and 1,3-naphthalene diamine as catalysts for the oxidation of cyclohexene. *Tetrahedron*. 58(26): 5357-5366, 2002.
- [57] CATANESCU, O., GRIGORAS, M., COLOTIN, G., DOBREANU, A., HURDUC, N. ve SIMIONESCU, C.I., Synthesis and characterization of some aliphatic–aromatic poly(Schiff base)s. *European Polymer Journal*. 37(11): 2213-2216, 2001.
- [58] NIU, H.-J., HUANG, Y.-D., BAI, X.-D. Ve LI, X., Novel poly-Schiff bases containing 4,4'-diamino-triphenylamine as hole transport material for organic electronic device. *Materials Letters*. 58(24): 2979-2983, 2004.
- [59] EL-SONBATI, A.Z., AL-SHIHRI A.S. ve EL-BINDARY, A.A., Polymer complexes xlv. spectral studies on metal-ligand bonding in novel poly-Schiff base complexes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. 14(1): 53-71, 2004.
- [60] DIAB, A.S., HATHOOT, A.A., ABDEL-AZZEM, M. ve MERZ, A., Preparation of a novel conducting polymer by electropolymerization of thiophenylidene 8-naphthylamine Schiff-base. *European Polymers Journal*. 36(9): 1959-1965, 2000.
- [61] GRIGORAS, M., CATANESCU C.O. ve COLOTIN, G., Poly(Schiff base)s Containing 1,1'-Binaphthyl Moieties: Synthesis and Characterization *Macromolecular Chemistry and Physics*. 202(11): 2262-2266, 2001.
- [62] WENG, J., SUN, W., JIANG, L.ve SHEN, Z., Synthesis and magnetic properties of novel poly(Schiff base)-Fe²⁺ complexes, *Macromolecular Rapid Communications*. 21(15): 1099-1102, 2000.
- [63] HE, B., SUN, W., WANG, M.,ve SHEN, Z., Synthesis and magnetic property of a novel SWNT-poly(Schiff base)-Nd³⁺ complex. *Materials Chemistry and Physics*. 87(1): 222-226, 2004.
- [64] SUN, W., JIANG, L., WENG, J., HE, B., CEN, D. ve SHEN, Z., A novel bithiazole–tetrathiapentalene polymer and its metal complexes. *Reactive & Functional Polymers*. 55(3): 249-254, 2003.
- [65] CHANTARASIRI, N., TUNTULANI, T. ve CHANMA N., Application of hexadentate Schiff base metal complexes as crosslinking agents for diglycidyl ether of bisphenol A. *European Polymer Journal*. 36(5): 889-894, . 2000.
- [66] CHANTARASIRI, N., SUTIVISEDSEK, N. ve POUYUAN, C., Thermally stable metal-containing epoxy polymers from an epoxy resin- Schiff base metal complex-maleic anhydride system. *European Polymer Journal*. 37(10): 2031-2038, 2001.

- [67] SENTHILKUMAR, N., RAGHAVAN, A. ve NASAR, A., Metal- containing polyurethane elastomers prepared using tetradentate Schiff base metal complexes, *Macromolecular Chemistry and Physics*. 206(24):2490-2500, 2005.
- [68] CIARDELLI, F., CARLINI, C., PERTICI, P., VALENTINI, G., Polymer effect on catalyses by macromolecules transition metal complexes *Journal of Macromoleculer Science- Chemistry A26(2-3):327-347*, 1989
- [69] NIELSEN, M., THOSEN, A.H., JENSEN, T.R., KAKOBSEN, H.J., SKIBSTED, J. ve GOTHELF, K.V., Formation and structure of conjugated salen-cross-linked polymers and their application in asymmetric heterogeneous catalysis. *European Journal of Organic Chemistry*. 2005(29): 342-347, 2005.
- [70] KAYA, İ., BİLİCİ, A. ve GÜL, M., Schiff base substitute polyphenol and its metal complexes derived from o-vanillin with 2,3-diaminopyridine: synthesis, characterization, thermal, and conductivity properties. *Polymers of Advanced Technologies*. 19(9):1154-1163, 2008.
- [71] FLOYD M.J., GRAY G.M., at al, Synthesis X-ray crystal structures and linear and nonlinear optical characterization of series of nickel(II) and copper (II) salicyladiminato complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 358, 3773-3785, 2005.

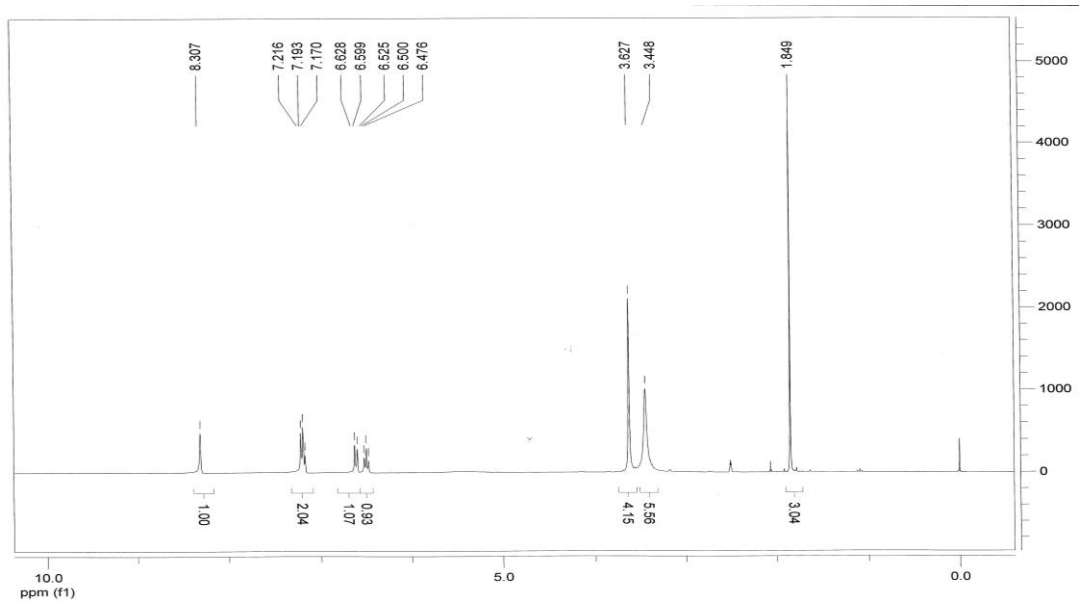
EKLER

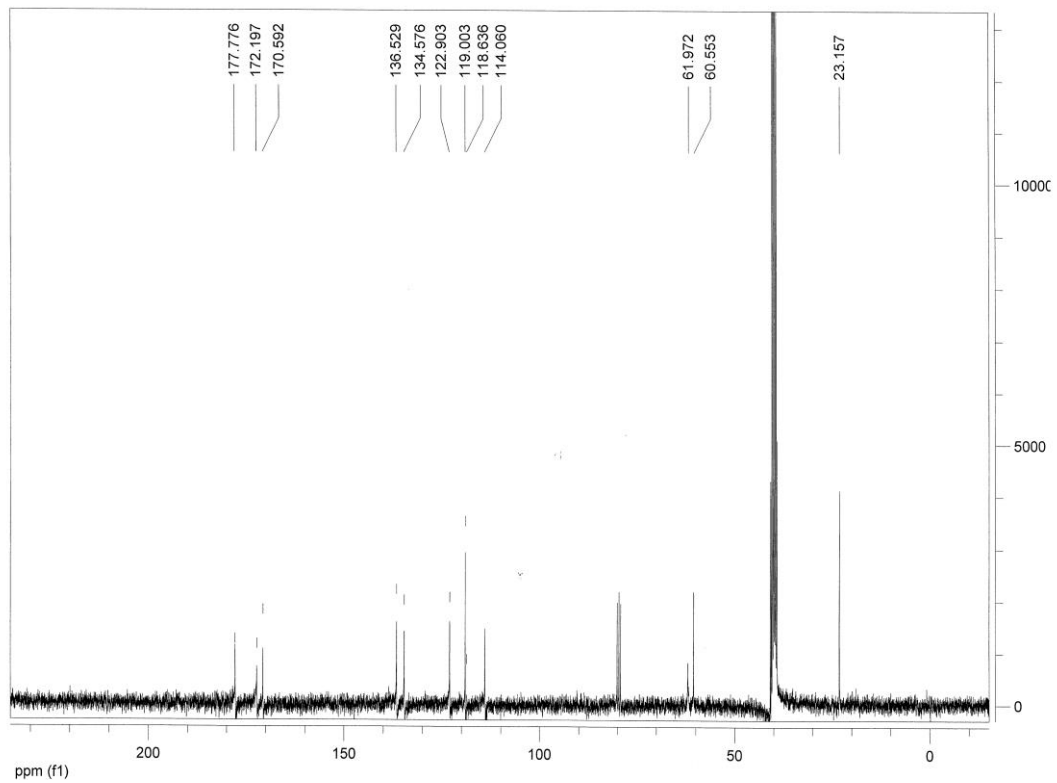
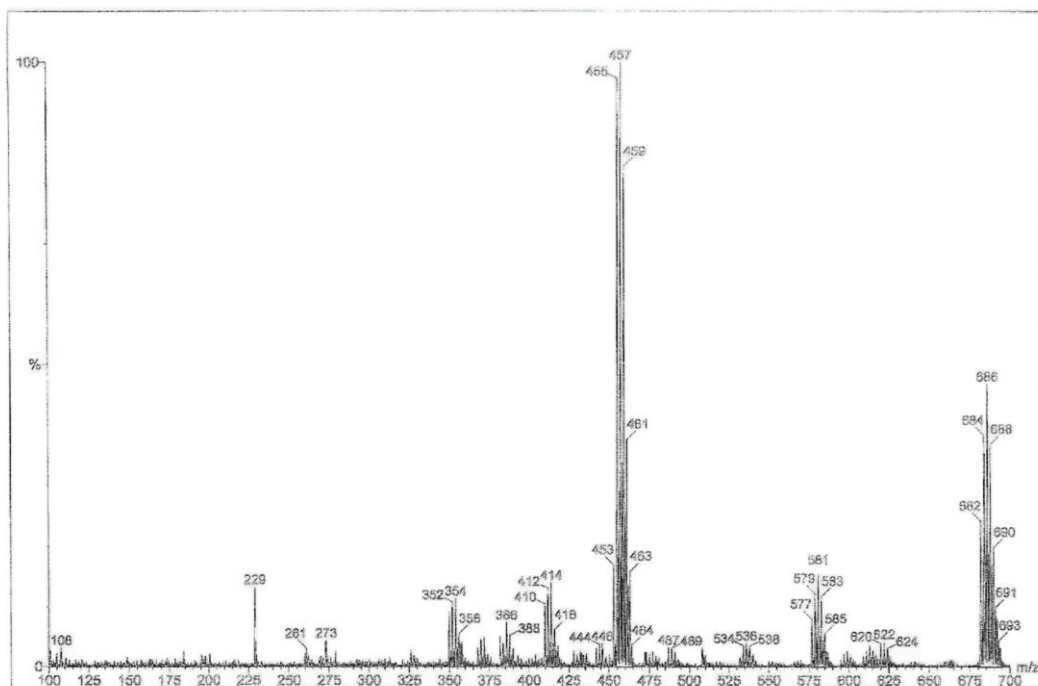
EK A. Zn(SAE)₂ Kompleksinin Spektrumları

EK A1. Zn(SAE)₂ Kompleksinin IR Spektrumu



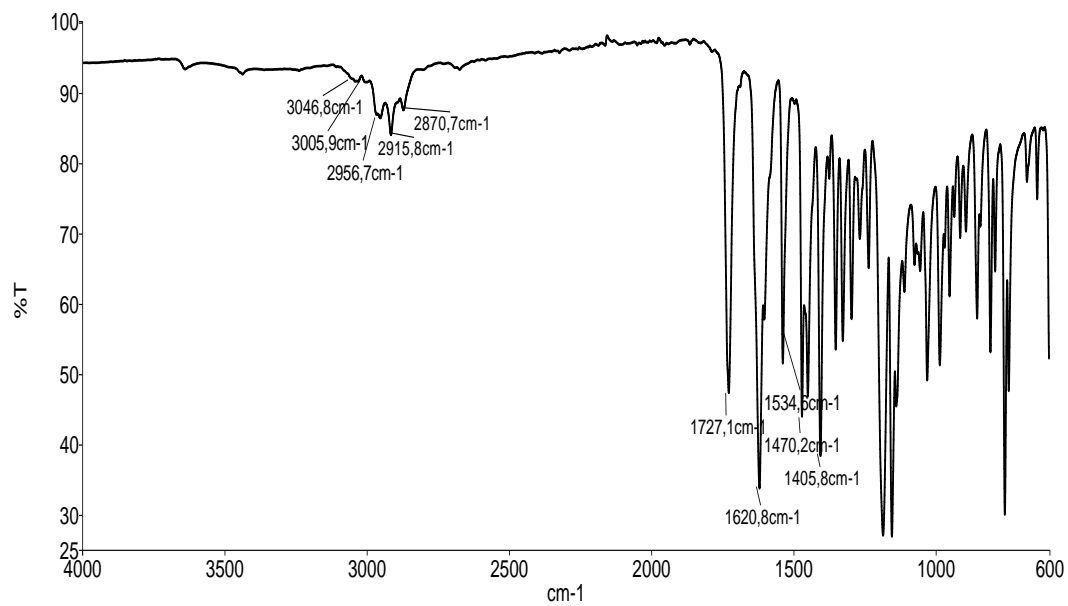
EK A2. Zn(SAE)₂ Kompleksinin ¹H-NMR Spektrumu



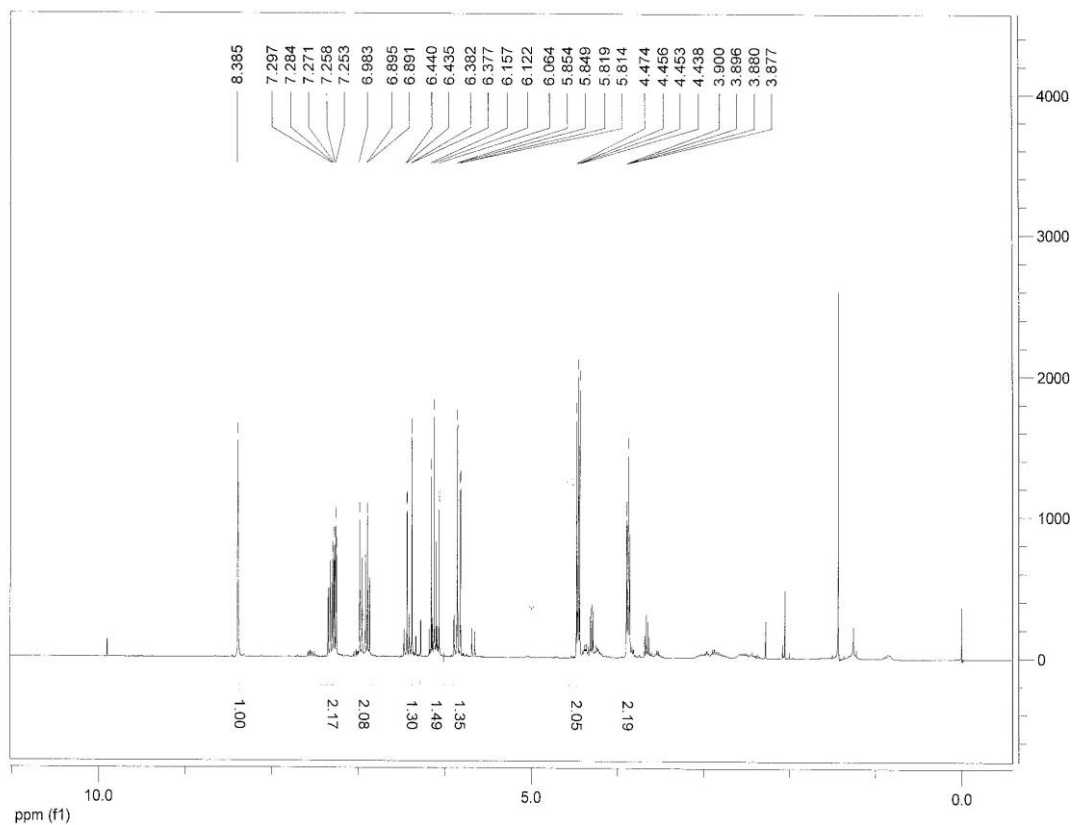
EK A3. Zn(SAE)₂ Kompleksinin 13C-NMR Spektrumu**EK A4. Zn(SAE)₂ Kompleksinin MS Spektrumu**

EK B. Zn(SAE-Acr)₂ Kompleksinin Spektrumları

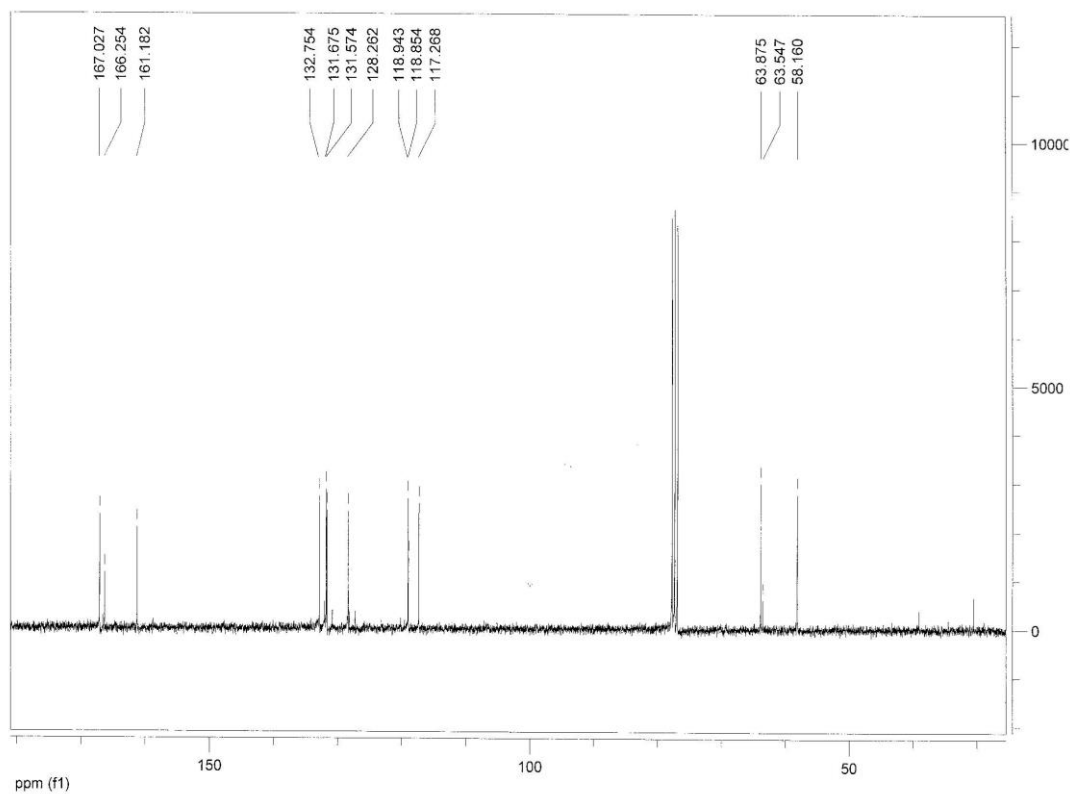
EK B1. Zn(SAE-Acr)₂ Kompleksinin IR Spektrumu



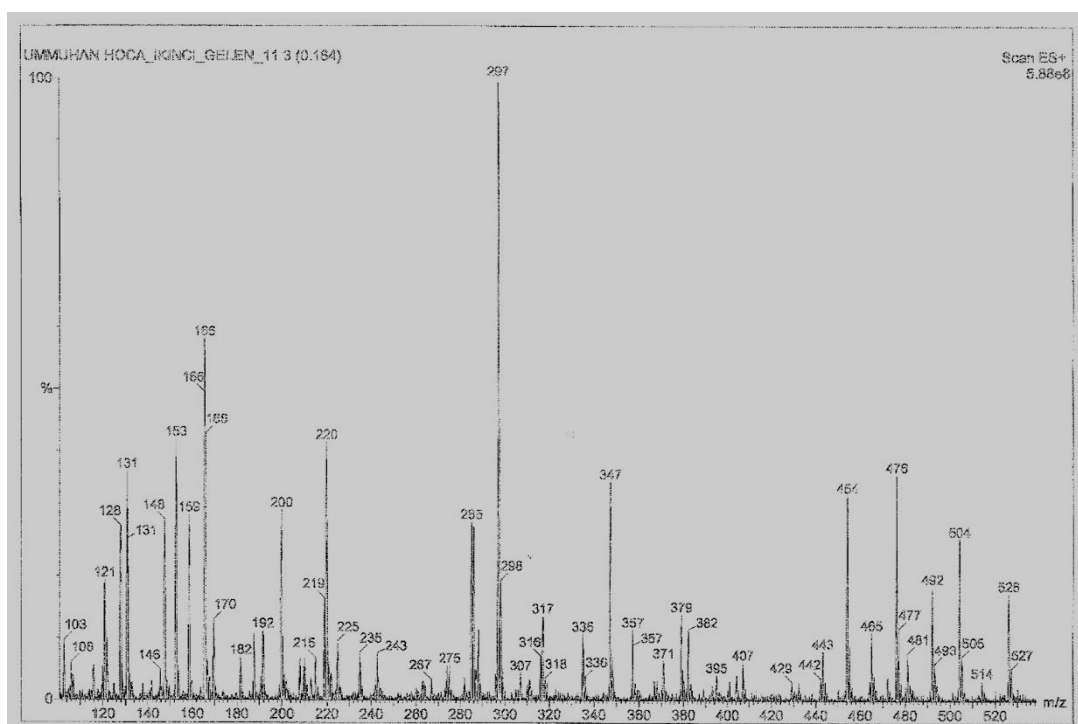
EK B2. Zn(SAE-Acr)₂ Kompleksinin ¹H-NMR Spektrumu



EK B3. Zn(SAE-Acr)₂ Kompleksinin ¹³C-NMR Spektrumu



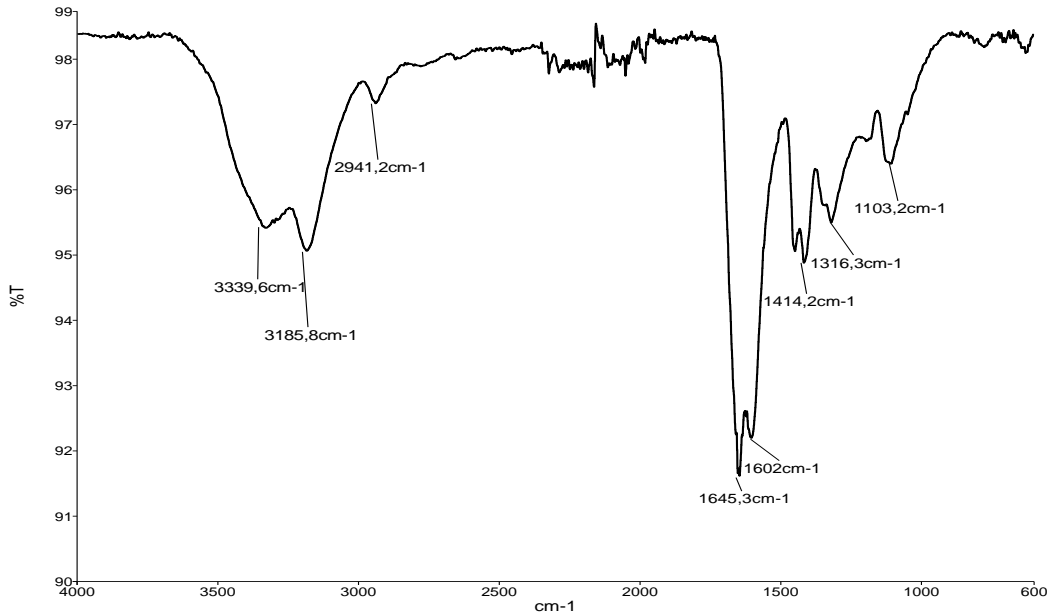
EK B4. Zn(SAE-Acr)₂ Kompleksinin MS Spektrumu



EK C. Zn(SAE-Acr)₂-AAM Polimerlerinin Spektrumları

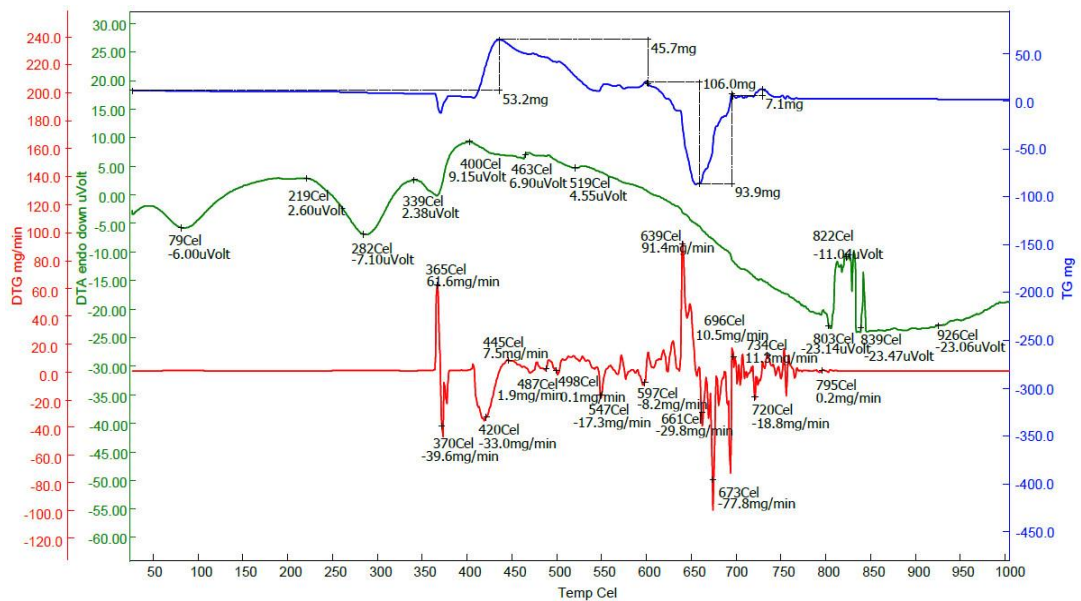
EK C1. P1 Polimerlerinin Spektrumları

EK C1.1. P1 Polimerlerinin IR Spektrumu

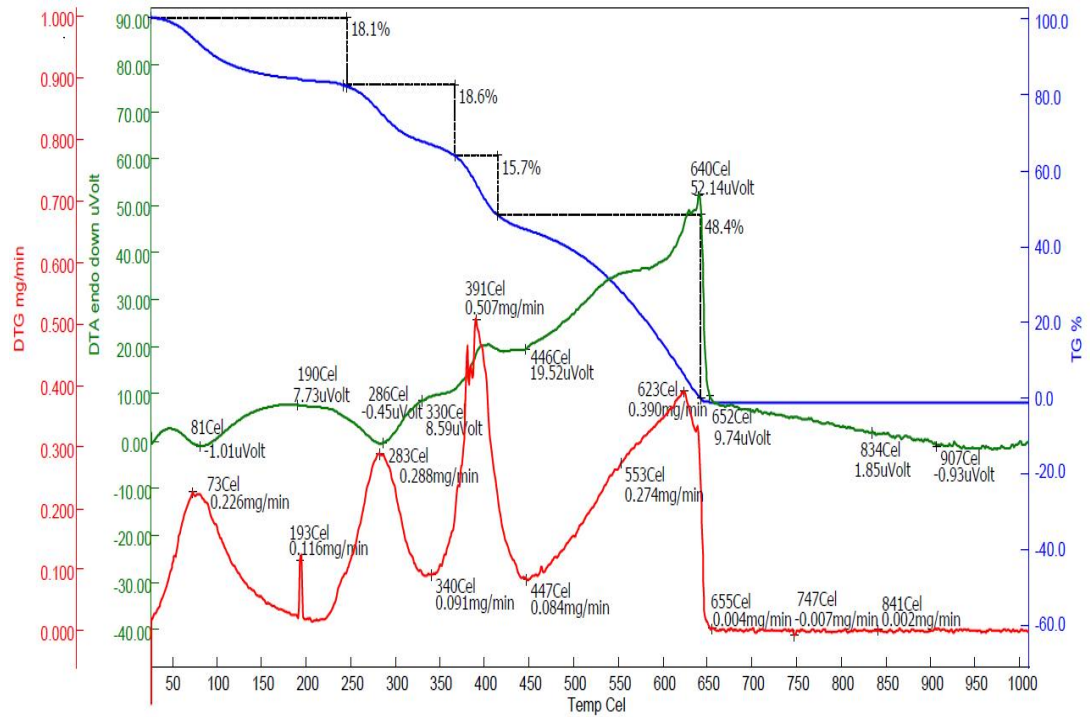


EK C1.2. P1 Polimerlerinin TG/DTA Spektrumları

EK C1.2.1. P1 Polimerlerinin azot atmosferindeki TG/DTA spektrumu

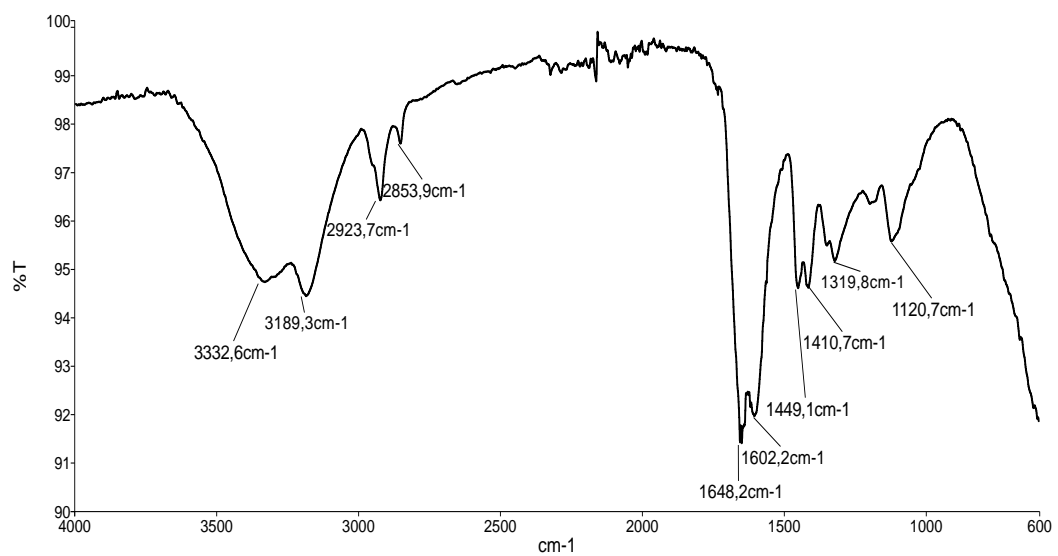


EK C1.2.2. P1 Polimerlerinin kuru hava atmosferindeki TG/DTA spektrumu



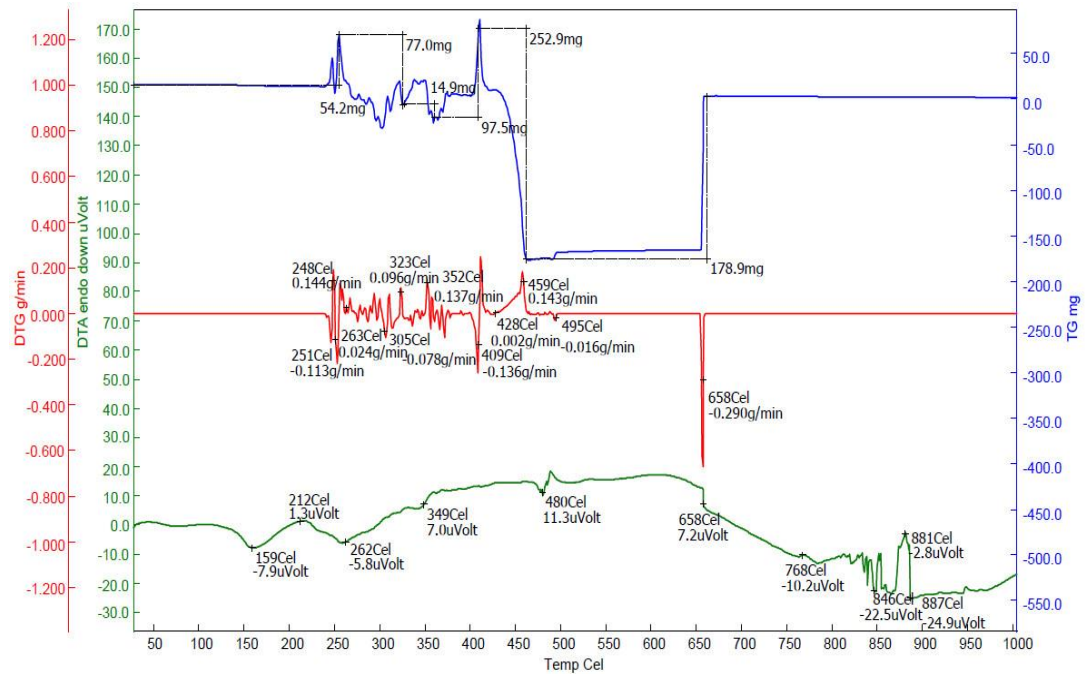
EK C2. P2 Polimerlerinin Spektrumları

EK C2.1. P2 Polimerlerinin IR Spektrumu

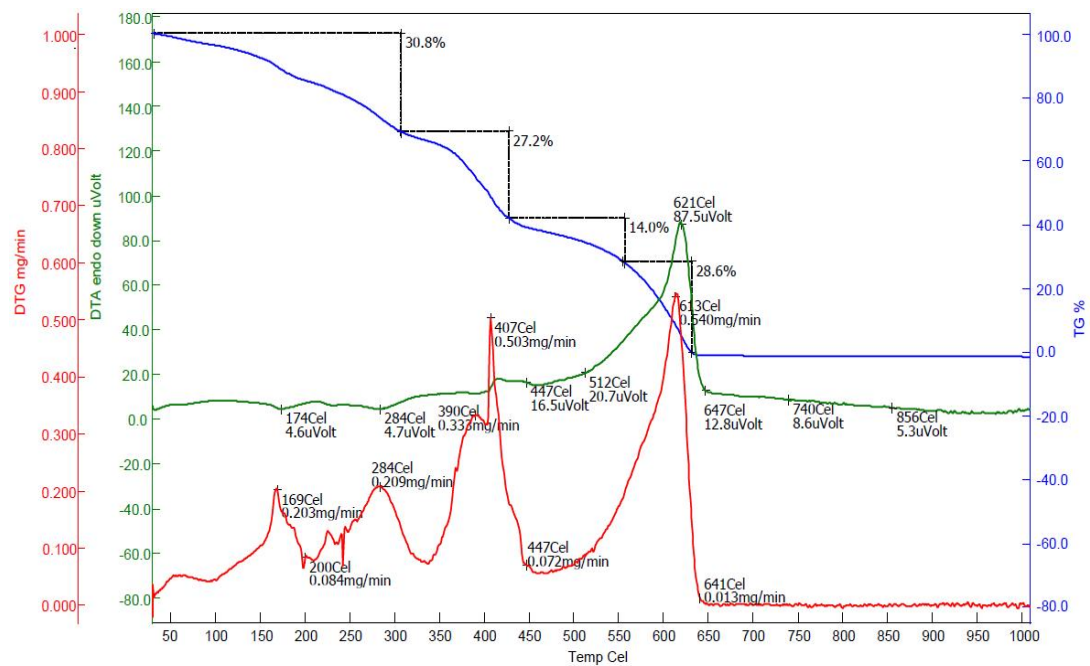


EK C2.2. P2 Polimerlerinin TG/DTA Spektrumları

EK C2.2.1. P2 Polimerlerinin azot atmosferindeki TG/DTA spektrumu

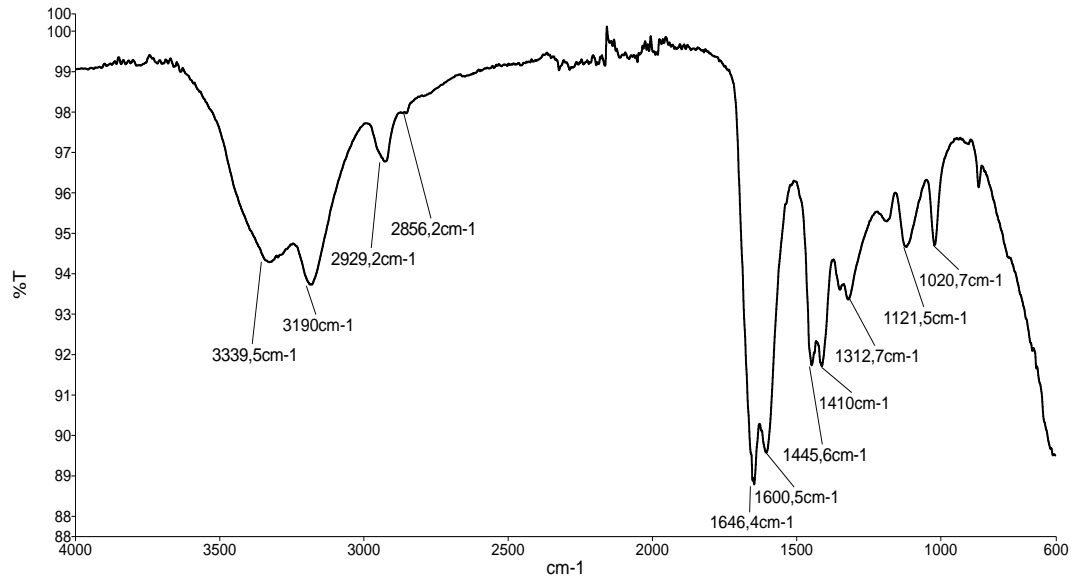


EK C2.2.2. P2 Polimerlerinin kuru hava atmosferindeki TG/DTA spektrumu



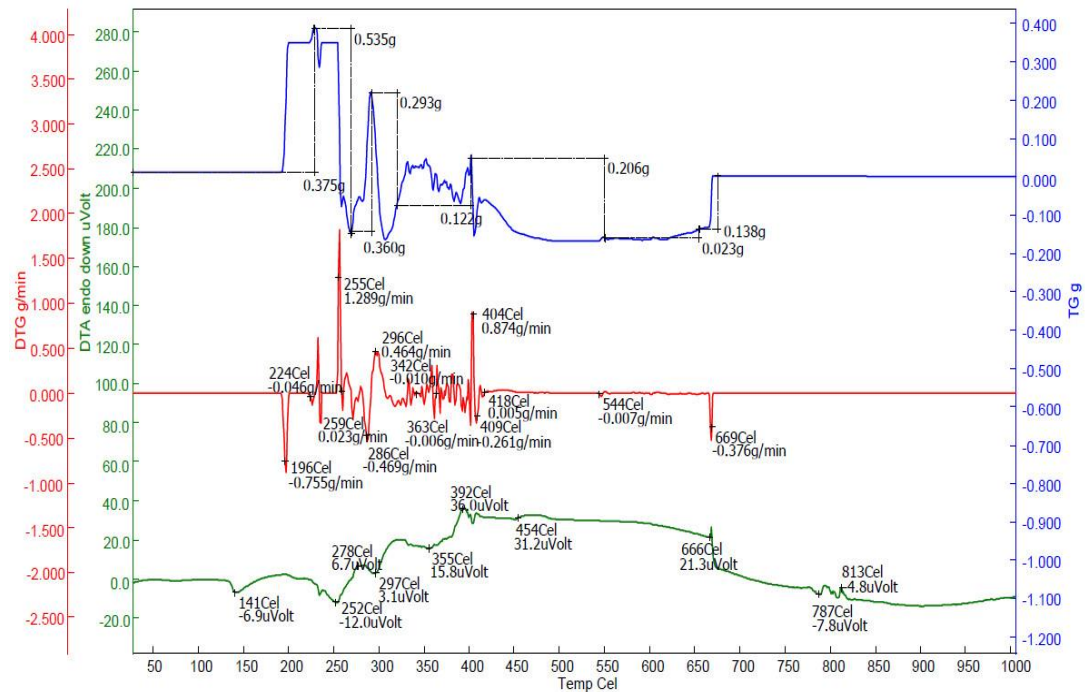
EK C3. P3 Polimerlerinin Spektrumları

EK C3.1. P3 Polimerlerinin IR Spektrumu

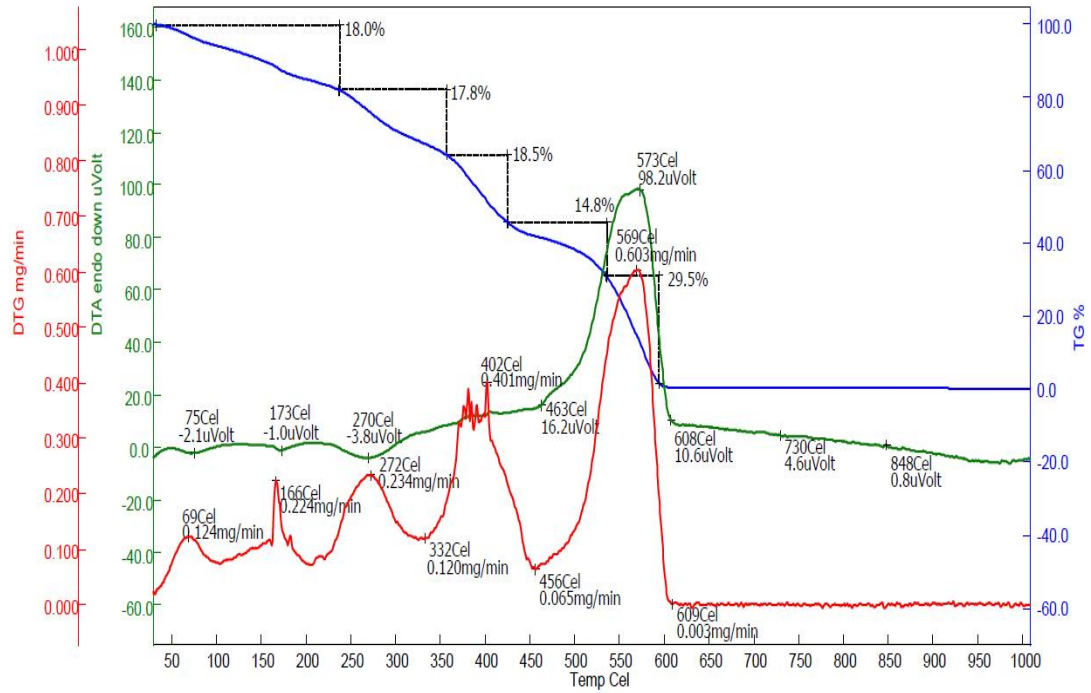


EK C3.2. P3 Polimerlerinin TG/DTA Spektrumları

EK C3.2.1. P3 Polimerlerinin azot atmosferindeki TG/DTA spektrumu

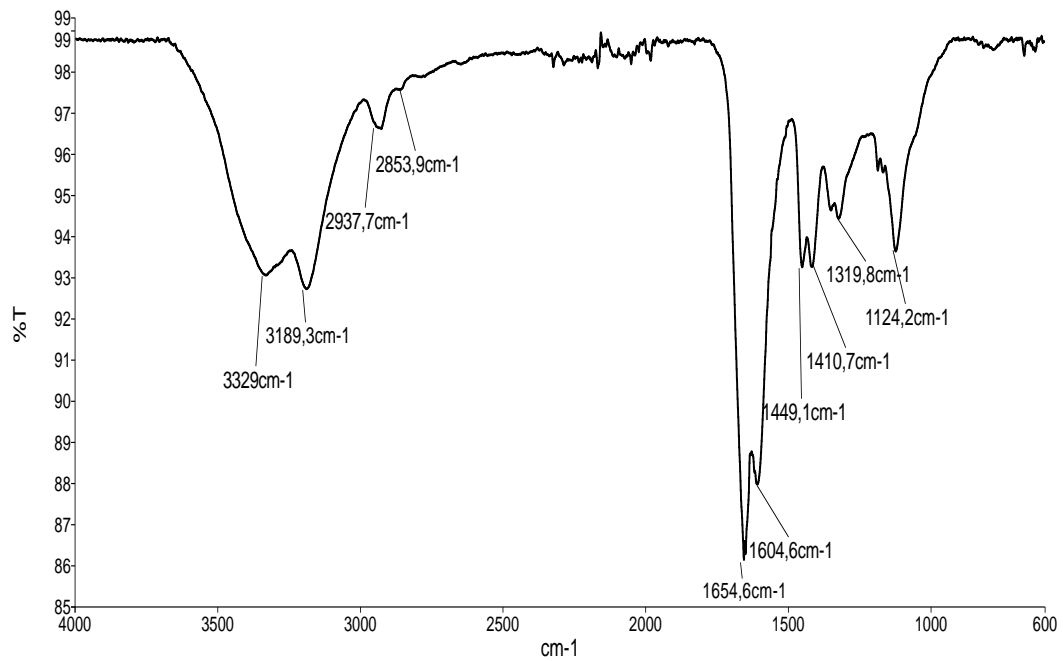


EK C3.1.2. P3 Polimerlerinin kuru hava atmosferindeki TG/DTA spektrumu

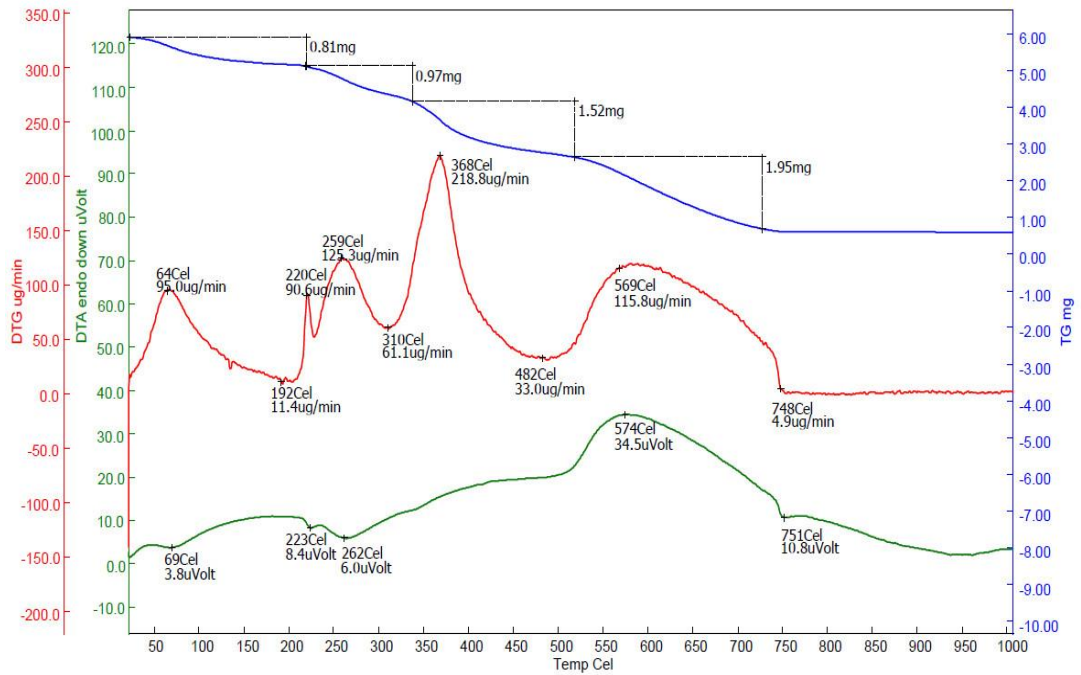


EK C4. P4 Polimerlerinin Spektrumları

EK C4.1. P4 Polimerlerinin IR Spektrumu

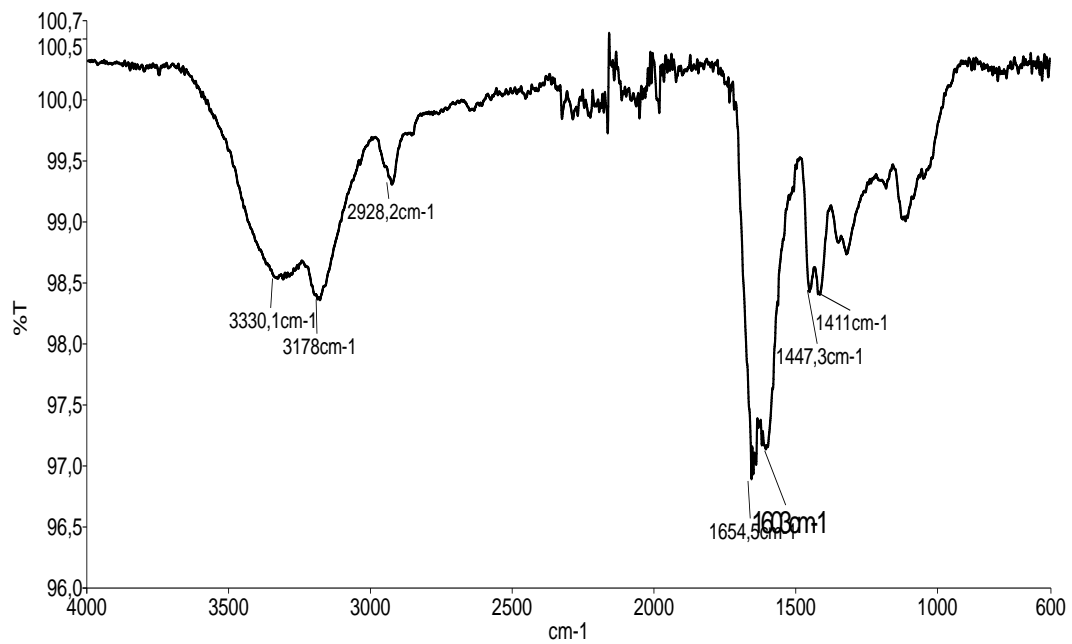


EK C4.2. P4 Polimerlerinin TG/DTA Spektrumları

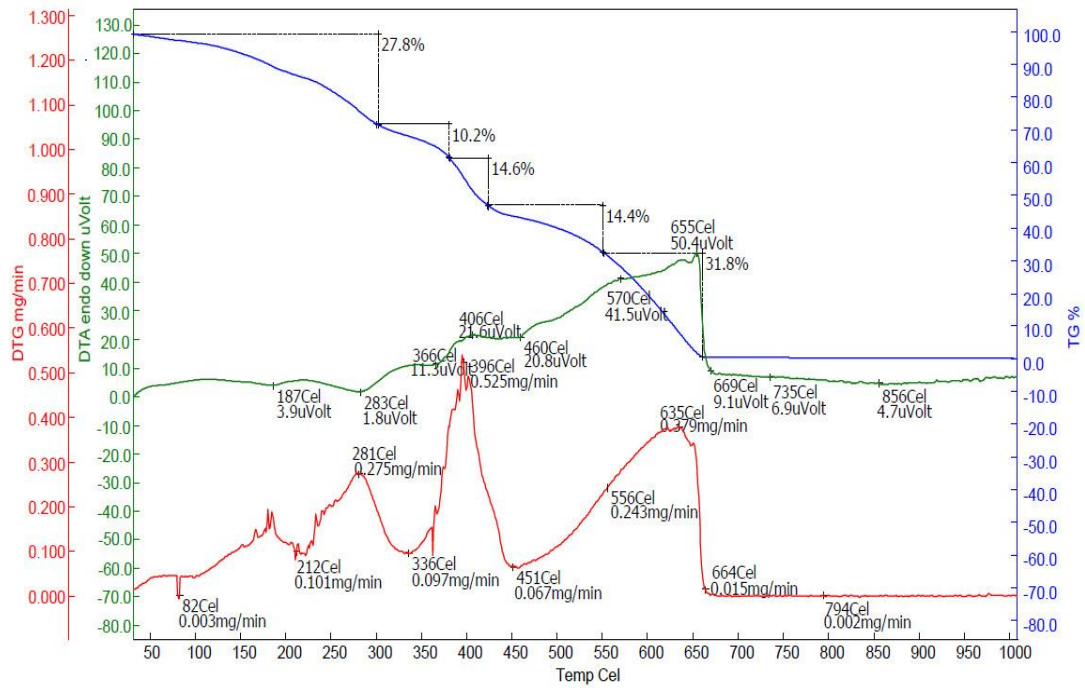


EK C5. P5 Polimerlerinin Spektrumları

EK C5.1. P5 Polimerlerinin IR Spektrumu

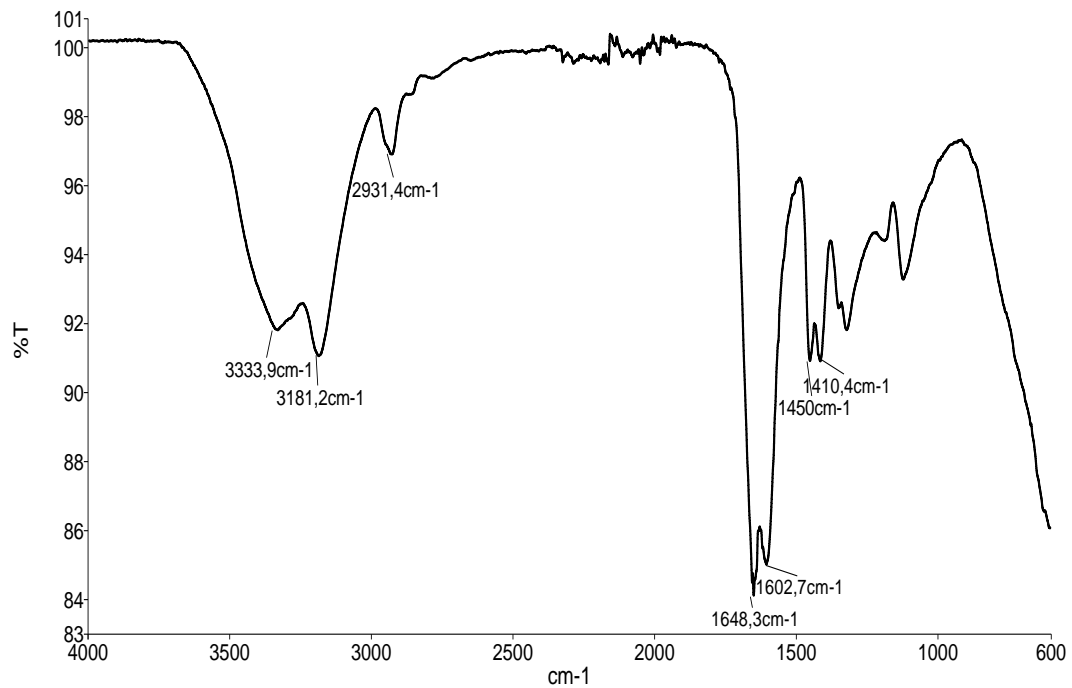


EK C5.2. P5 Polimerlerinin TG/DTA Spektrumu

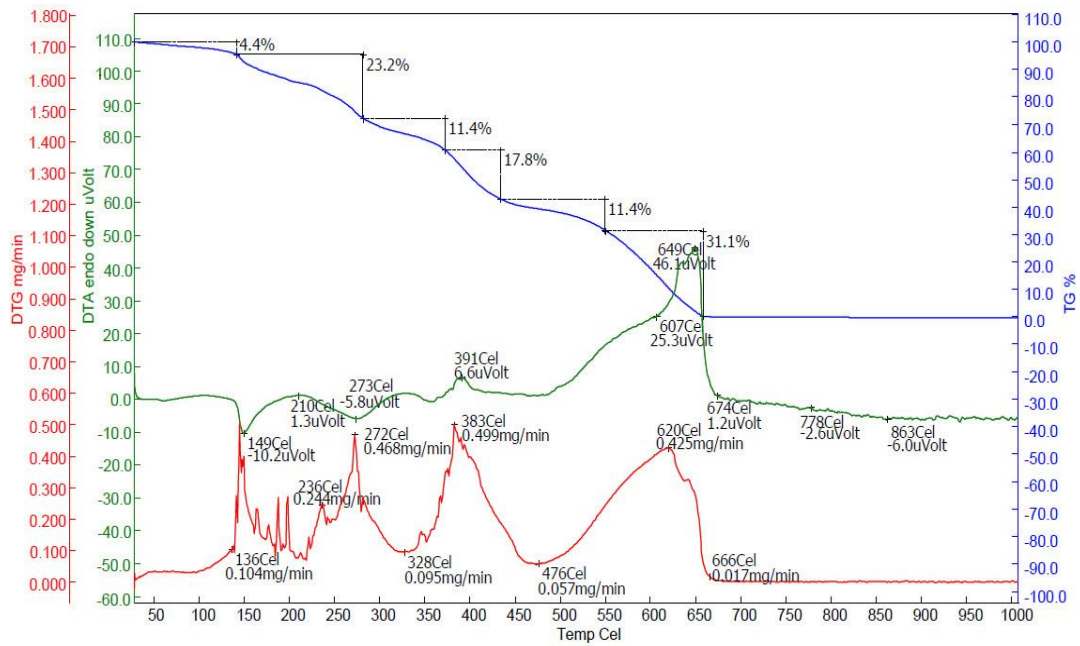


EK C6. P6 Polimerlerinin Spektrumları

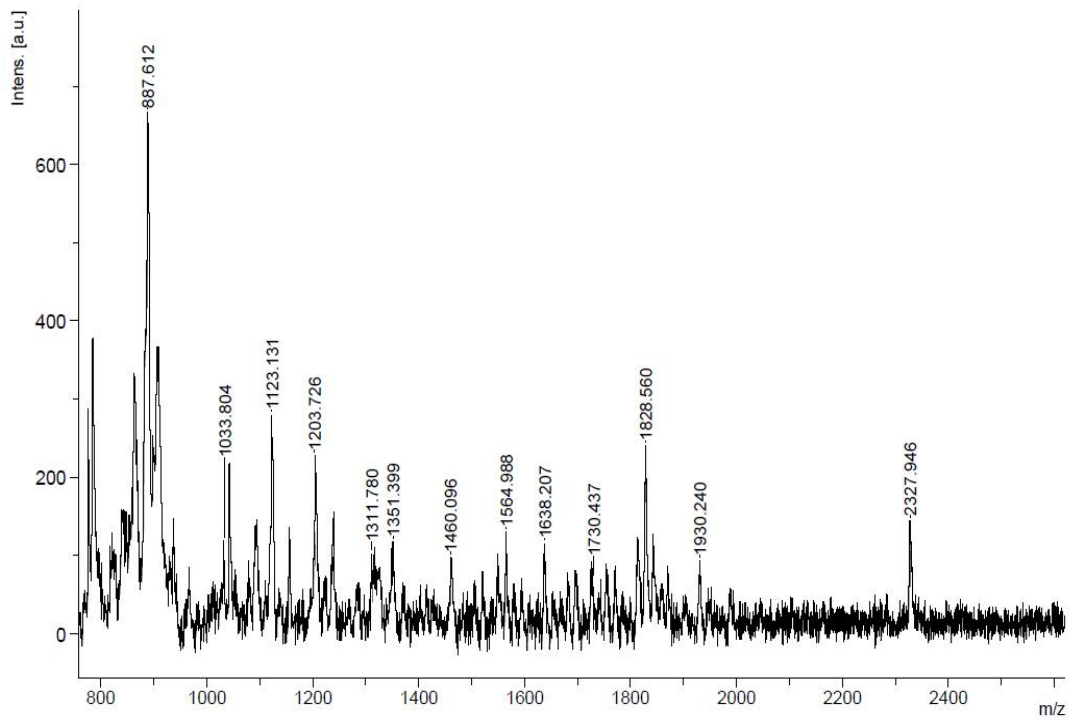
EK C6.1. P6 Polimerlerinin IR Spektrumu



EK C6.2. P6 Polimerlerinin TG/DTA Spektrumu

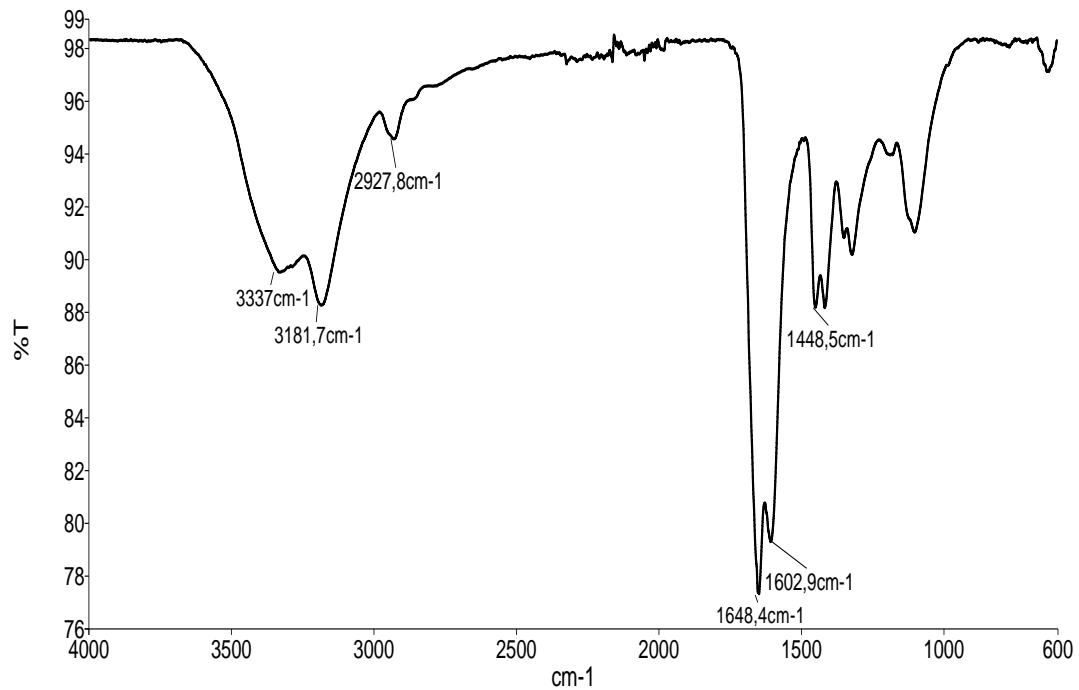


EK C6.3. P6 Polimerlerinin Kütle Spektrumu

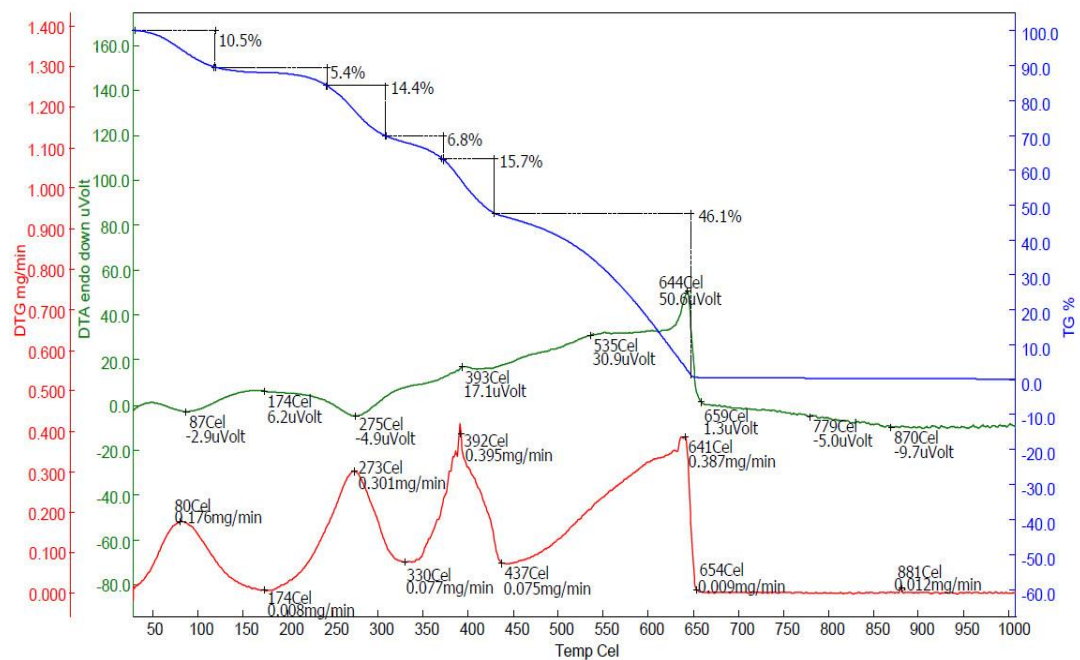


EK C7. P7 Polimerlerinin Spektrumları

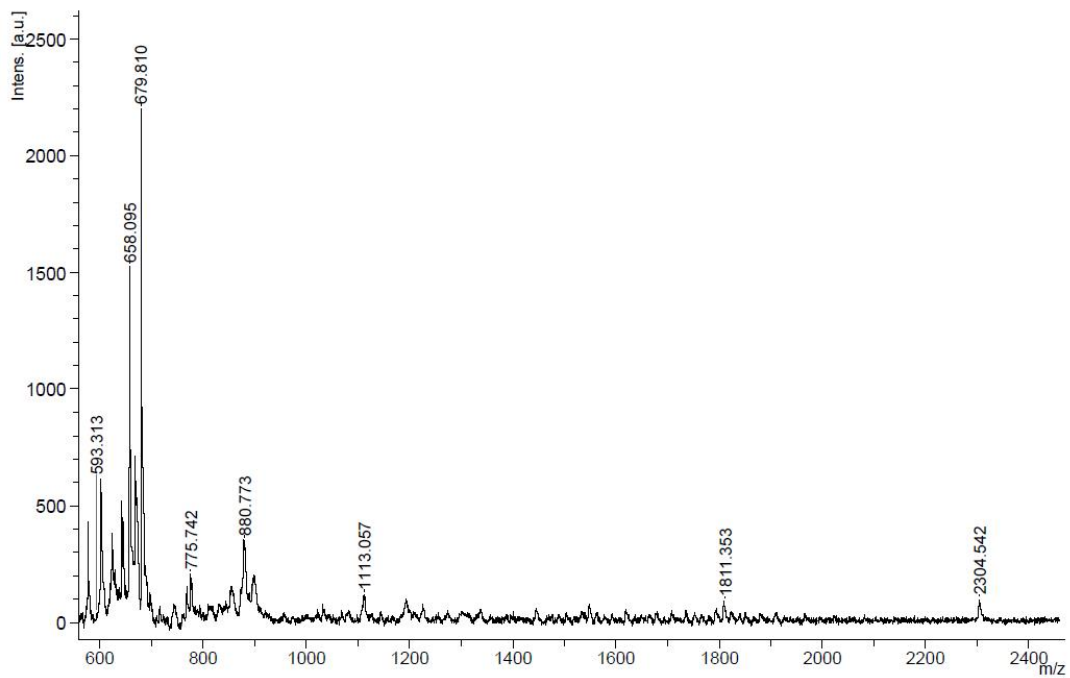
EK C7.1. P7 Polimerlerinin IR Spektrumu



EK C7.2. P7 Polimerlerinin TG/DTA Spektrumu

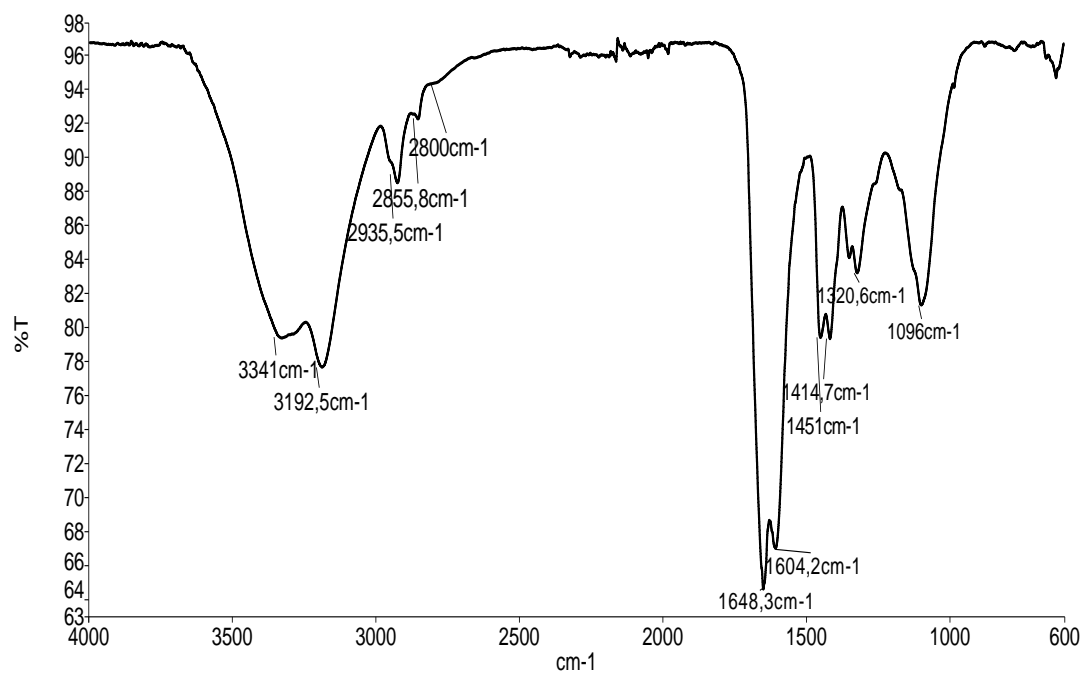


EK C7.3. P7 Polimerlerinin Kütle Spektromu

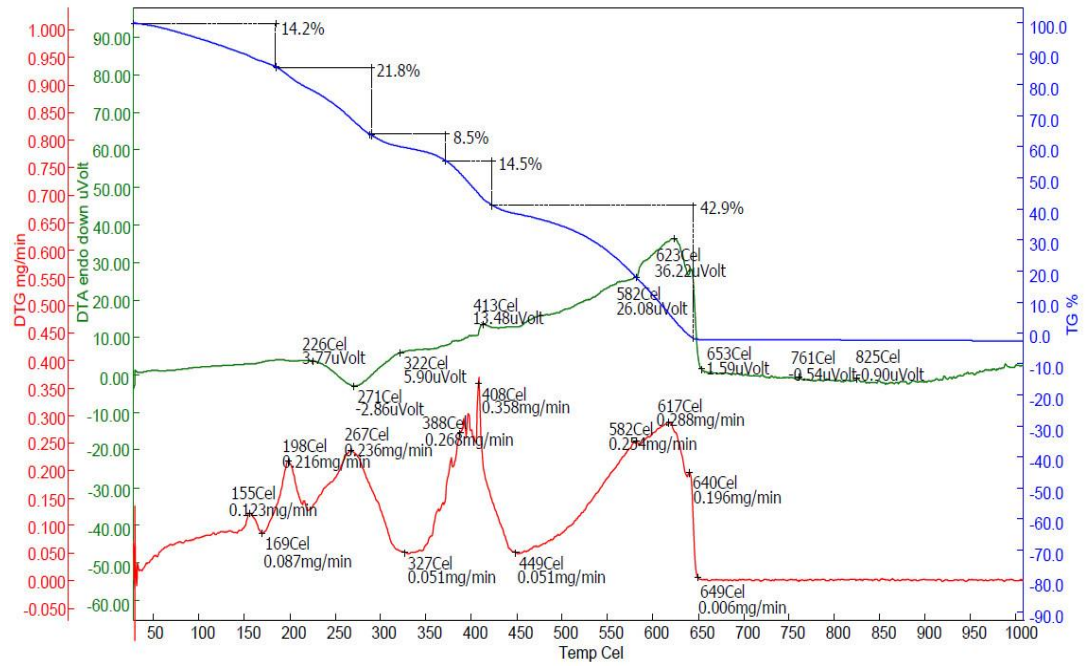


EK C8. P8 Polimerlerinin Spektrumları

EK C8.1. P8 Polimerlerinin IR Spektrumu

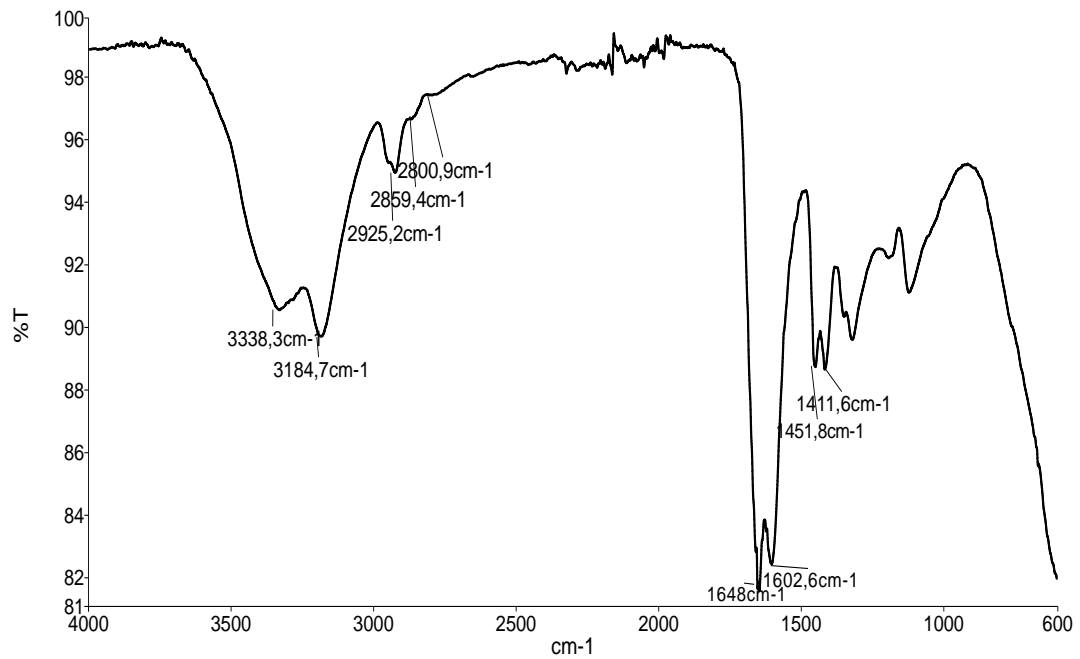


EK C8.2. P8 Polimerlerinin TG/DTA Spektrumu

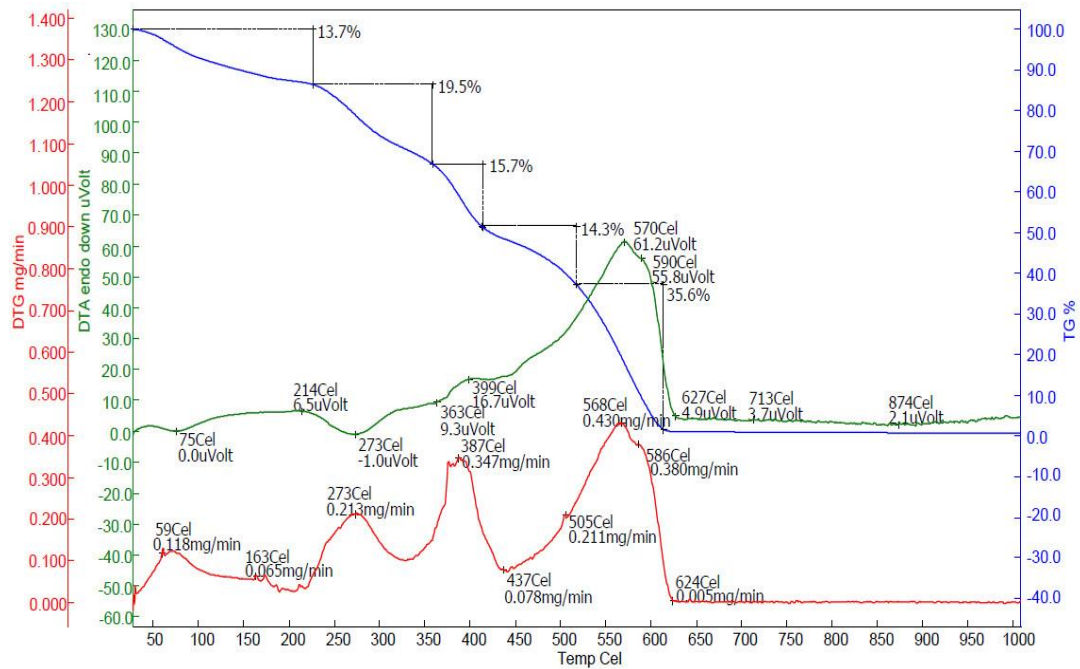


EK C9. P9 Polimerlerinin Spektrumları

EK C9.1. P9 Polimerlerinin IR Spektrumu

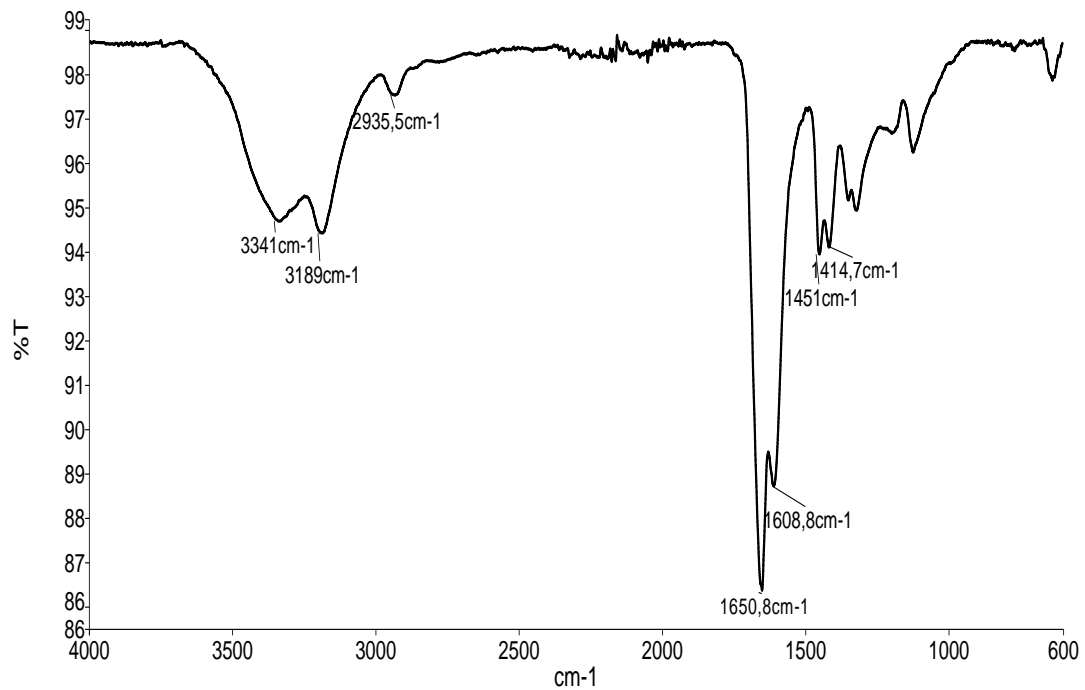


EK C9.2. P9 Polimerlerinin TG/DTA Spektrumu

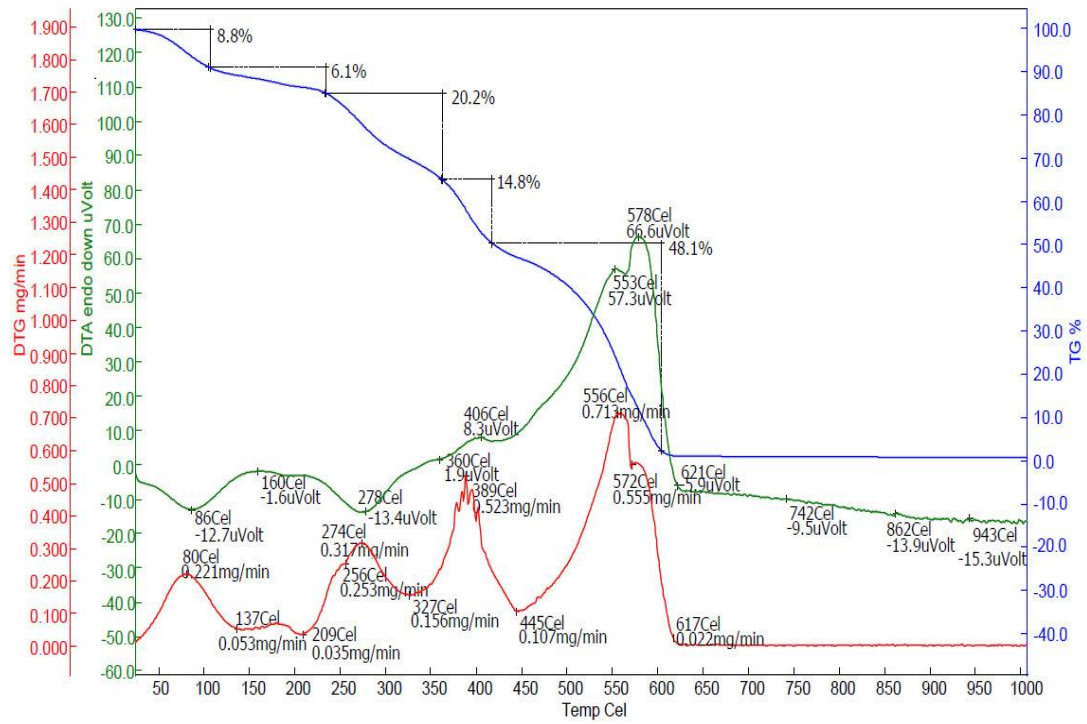


EK C10. P10 Polimerlerinin Spektrumları

EK C10.1. P10 Polimerlerinin IR Spektrumu



EK C10.2. P10 Polimerlerinin TG/DTA Spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Emre KATIRCI, 02.10.1989'da Niğde'de doğdu. İlköğretimini Mehmet ve Emet Aydoğan İlköğretim Okulunda, Lise eğitimini Niğde Atatürk Lisesinde tamamladı. 2013 yılında Bolu Abant İzzet Baysal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi İngilizce Kimya bölümünden mezun oldu ve 2013 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Bölümü Anorganik Kimya anabilim dalında yüksek lisans eğitimine başladı.