

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

**POLİMERİK VE OLİGOMETRİK YAPILI METAL İÇEREN EPOKSİ
POLİMERLERİNİN HAZIRLANMASI, TERMAL VE ELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ertuğ YILDIRIM

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

Aralık 2014

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

**POLİMERİK VE OLİGOMETRİK YAPILI METAL İÇEREN EPOKSİ
POLİMERLERİNİN HAZIRLANMASI, TERMAL VE ELEKTRONİK
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ertuğ YILDIRIM

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 30/12/2014 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

**Prof. Dr. Salih ZEKİ YILDIZ Doç. Dr. Yusuf ATALAY Yrd. Doç. Dr. Murat TUNA
Jüri Başkanı Üye Üye**

TEŞEKKÜR

Çalışmamı titizlikle yöneten, beni çalışmaya teşvik eden, tezin hazırlanmasında hiçbir yardımını esirgemeyen bilgi ve tecrübesinden yararlandığım saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ' a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında bilgilerini tereddüt etmeden bana aktaran öncelikle bölüm başkanımız Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR olmak üzere kimya bölümü öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Laboratuvarda çalıştığımız süre içerisinde tüm bilgilerini benimle paylaşan, tecrübelerini benden esirgemeyen Yrd. Doç. Dr. Murat TUNA' ya teşekkürü bir borç bilirim.

Laboratuvardaki çalışmalarım esnasında kendi çalışmalarından fedakarlık ederek benden desteğini esirgemeyen doktora öğrencileri Pınar ŞEN ve Senem ÇOLAK' a ve yüksek lisans öğrencilerine ayrı ayrı teşekkür ederim.

Metalurji ve malzeme mühendisliği fakültesindeki çalışmalarım da bana yardım eden yol gösteren saygıdeğer Prof. Dr. Hüseyin Özkan TOPLAN' a teşekkür ederim.

Bu süre zarfında daima yanımda olan ve çalışma azmimi kuvvetlendiren Kıymet ÖZTÜRK' e sonsuz teşekkürler ederim.

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

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	xi
ÖZET.....	xii
SUMMARY.....	xiii

BÖLÜM 1.

SCHİFF BAZLARI.....	1
1.1. Schiff Bazlarının Sentezi.....	2
1.1.1. Karbonil bileşikleri ve primer aminlerden.....	2
1.1.2. Dehidrojenasyon (oksidasyon) yöntemlerinden.....	3
1.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	3
1.3. Polimerler ve Oligomerler Hakkında Genel Bilgiler.....	4
1.3.1. Oligomer.....	4
1.3.2. Polimer.....	5
1.3.3. Polimerlerin sınıflandırılması.....	5
1.3.4. Polimerlerin sentezi.....	6
1.3.4.1. Basamaklı polimerizasyon.....	6
1.3.4.2. Katılma (zincir) polimerizasyonu.....	7
1.3.4.3. Serbest radikal polimerleşmesi.....	7
1.3.4.4. İyonik polimerleşme.....	8
1.4. Polimerizasyon İşlemleri.....	8
1.4.1. Yığın polimerizasyonu.....	8
1.4.2. Süspansiyon polimerizasyonu.....	9

1.4.3. Emülsiyon polimerizasyonu.....	9
1.4.4. Dispersiyon polimerizasyonu.....	10
1.5. Polimer Metal Kompleksleri.....	10
1.5.1. Polimer-metal komplekslerinin kullanım alanları.....	11
1.5.1.1. İyon seçiciliği.....	11
1.5.1.2. Katalitik aktivite.....	12
1.6. Polimerlerin Özellikleri.....	12
1.6.1. Polimerlerde molekül ağırlığı ve polidispersite.....	12
1.6.2. Polimerlerin çözünürlüğü.....	13
1.6.3. Polimerlerin termal özellikleri.....	13
1.6.3.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC).....	14
1.6.3.2. Termogravimetrik metod (TGA).....	15
1.6.3.3. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	15
1.7. Epoksidasyon.....	15
1.7.1. Katalitik asimetrik epoksidasyon.....	16
1.7.2. Fonksiyonel olmayan aklenlerin Jacopsen - Katsuki epoksidasyonu.....	17
1.8. Polimer Destekli Metal Komplekslerinin Epoksidasyon Tepkimelerindeki Rolü.....	19
1.8.1. Polimer destekli metal komplekslerin ticari yönleri.....	20

BÖLÜM 2.

FLORESANS SPEKTROSKOPİSİ.....	21
2.1. Floresans Oluşumunun Prensipleri.....	23
2.2. Floresansı Etkileyen Faktörler.....	27
2.2.1. Yapısal faktörler.....	27
2.2.2. Moleküler katılık (rijitlik).....	27
2.2.3. Sıcaklık ve viskozite.....	28
2.2.4. Çözücü.....	28
2.2.5. pH.....	28
2.2.6. Çözünmüş oksijen, paramagnetikler ve ağır atomlar.....	29
2.3. Floresans Şiddeti İle Derişim Arasındaki İlişki.....	29
2.4. Floresans Cihazının Temel Özellikleri.....	32

2.5. Floresansın Spektroskopisinin Uygulama Alanları.....	32
2.5.1. Biyokimya ve ilaç alanında.....	32
2.5.2. Fotofizik ve fotokimya.....	32
2.5.3. Petrol araştırmalarında.....	32
2.5.4. Çevresel araştırmalarda.....	32
2.5.5. Analitik kimya.....	33
2.5.6. Farmakoloji.....	33
2.5.7. Madde analizleri.....	33
2.5.7.1. Enzim tayini.....	33
2.5.7.2. Anorganik maddelerin analizi.....	33
2.5.7.3. Organik maddelerin analizi.....	34
BÖLÜM 3.	
LİTERATÜR ÇALIŞMASI.....	36
BÖLÜM 4.	
MATERYAL VE METOD.....	46
4.1. Materyal.....	46
4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler.....	46
4.1.2. Kullanılan cihazlar.....	46
4.2. Metod.....	47
4.2.1. Metil salisilat sentezi.....	47
4.2.2. Salisil hidrazin sentezi.....	47
4.2.3. p-Hidroksi benziliden-salisil hidrazid sentezi (p-HBSH)....	48
4.2.3.1. p-Hidroksi benziliden - salisil hidrazid La^{3+} kompleksi sentezi, $La(p-HBSH)_3$	49
4.2.3.2. p-Hidroksi benziliden - salisil hidrazid Sm^{3+} kompleksi sentezi, $Sm(p-HBSH)_3$	49
4.2.3.3. p-Hidroksi benziliden - salisil hidrazid Gd^{3+} kompleksi sentezi, $Gd(p-HBSH)_3$	50
4.2.4. 2-(2-etoksietanol)-benziliden - salisil hidrazid ligandının sentezi (SAEESH).....	51

4.2.4.1. 2-(2-etoksietanol)-benziliden-salisil hidrazid Ni ²⁺ kompleksi sentezi, Ni(SAEEBSH) ₂	52
4.2.4.2. 2-(2-etoksietanol)-benziliden-salisil hidrazid Cu ²⁺ kompleksi sentezi, Cu(SAEEBSH) ₂	52
4.2.4.3. 2-(2-etoksietanol)-benziliden-salisil hidrazid Cd ²⁺ kompleksi sentezi, Cd(SAEEBSH) ₂	53
4.2.4.4. 2-(2-etoksietanol)-benziliden-salisil hidrazid La ³⁺ kompleksi sentezi, La(SAEEBSH) ₃	54
4.2.4.5. 2-(2-etoksietanol)-benziliden-salisil hidrazid Sm ³⁺ kompleksi sentezi, Sm(SAEEBSH) ₃	55
4.2.4.6. 2-(2-etoksietanol)-benziliden-salisil hidrazid Gd ³⁺ kompleksi sentezi, Gd(SAEEBSH) ₃	56
4.2.5. Metal içeren epoksi polimerlerinin hazırlanması.....	57
4.2.5.1. La(p-HBSH) ₃ epoksi polimeri sentezi.....	57
4.2.5.2. Sm(p-HBSH) ₃ epoksi polimeri sentezi.....	58
4.2.5.3. Gd(p-HBSH) ₃ epoksi polimeri sentezi.....	59
4.2.5.4. Ni(SAEEBSH) ₂ epoksi polimeri sentezi.....	60
4.2.5.5. Cu(SAEEBSH) ₂ epoksi polimeri sentezi.....	61
4.2.5.6. Cd(SAEEBSH) ₂ epoksi polimeri sentezi.....	62
4.2.5.7. La(SAEEBSH) ₃ epoksi polimeri sentezi.....	64
4.2.5.8. Sm(SAEEBSH) ₃ epoksi polimeri sentezi.....	65
4.2.5.9. Gd(SAEEBSH) ₃ epoksi polimeri sentezi.....	66

BÖLÜM 5.

BULGULAR VE TARTIŞMA.....	68
5.1. Ligandların Sentezi ve Karakterizasyonu.....	68
5.2. Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu.....	70
5.3. Komplekslerin Elektronik Karakterizasyonu.....	73
5.3.1. Uv-Vis spektroskopisi.....	73
5.3.2. Floresans spektroskopisi.....	74
5.4. Polimerlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	74
5.5. Polimerlerin Elektronik Karakterizasyonu.....	75

5.5.1. Difüze reflektans UV-Vis spektroskopisi.....	75
5.5.2. Katı faz Floresanas spektroskopisi.....	75
5.6. Polimerlerin Termal Karakterizasyonu.....	76
BÖLÜM 6.	
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	80
KAYNAKLAR.....	82
EKLER.....	87
ÖZGEÇMİŞ.....	124

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

ampf	: N,N'-bis(4-asetil-5-metilpirazol-3-il)
Ar	: Argon gazı
cm	: Santimetre
°C	: Santigrat derece (Celsius)
DGEBA	: Bisfenol-A diglisidil eter
gr	: Gram
L	: Ligant
M	: Merkez atom
MHz	: Frekans birimi (10^6 Hz)
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
Mn	: Polimer molekül ağırlığı (sayısal ortalama ağırlık)
Mw	: Polimer molekül ağırlığı (ortalama ağırlık)
p-HBSH	: p-Hidroksi benziliden-salisil hidrazid
SAEE	: 2-(2-etoksietanol)-benzaldehit
SAEEBSH	: 2-(2-etoksietanol)-benziliden-salisil hidrazid
spek	: Spektrofotometre
TBAH	: Tetra butil amonyum hidroksit
Tg	: Camı geçiş sıcaklığı
Tm	: Kristal erime noktası
NMR	: Nükleer magnetik rezonans
FT-IR	: Furier infrared spektroskopisi
MS	: Kütle spektroskopisi
Uv-Vis	: Görünür bölge mor ötesi spektroskopisi
TG	: Termal gravimetrik analiz
DTA	: Diferansiyel termal analiz

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle reaksiyonu.....	2
Şekil 1.2.	Oksidasyon yöntemleriyle Schiff bazı oluşumu.....	3
Şekil 1.3.	Polimer zincirinin oluşumu.....	7
Şekil 1.4.	Alkenlerin perosikarboksilik asitlerle epoksidasyon tepkimesi...	16
Şekil 1.5.	Jacopsen Mn (Salen) katalizörleri ve asimetrik epoksidasyon.....	18
Şekil 1.6.	Metal tarafından katalizlenen epoksidasyon mekanizması.....	19
Şekil 2.1.	Jablonski enerji diyagramı.....	25
Şekil 3.1.	H ₃ L ¹ ve H ₅ L ² ligantları.....	36
Şekil 3.2.	Ligant ile Y ³⁺ ün önerilen bağlanma biçimi.....	37
Şekil 3.3.	Ligantın sentezi.....	37
Şekil 3.4.	Schiff baz gruplarının farklı biçimleri.....	38
Şekil 3.5.	C ₁₄ H ₁₂ N ₂ O ₃ .H ₃ L ligantının ve komplekslerin sentezi.....	39
Şekil 3.6.	Schiff bazlı şelatların kompleks molekülü.....	39
Şekil 3.7.	Salen metal kompleksleri.....	40
Şekil 3.8.	Schiff baz ligantı ve Ln ³⁺ komplekslerinin sentezi.....	41
Şekil 3.9.	Schiff bazı ve ligantların sentezi.....	42
Şekil 3.10.	Samaryum kompleksinin X-Ray görünümü.....	42
Şekil 3.11.	Poliimin Ni ²⁺ kompleksinin beklenen yapısı.....	43
Şekil 3.12.	Schiff bazı polimer ligantının sentez reaksiyonu.....	43
Şekil 3.13.	ML ligantının kütleme reaksiyonu.....	44
Şekil 3.14.	5,6 -diamin- 1,10- fenantrolin ile tereftaldehit' in polikondenzasyonu ve metal kompleksi.....	45
Şekil 5.1.	SAEESH ligandı için önerilen keto-amin, enol-imin tautomerik yapıları.....	71
Şekil 5.2.	Cu ²⁺ ve Cd ²⁺ iyonlarının SAEESH ligantıyla yaptığı kompleksler.....	72

Şekil 5.3.	Ni^{2+} iyonunun SAEESH ligantıyla yaptığı kompleks.....	72
Şekil 5.4.	La^{3+} , Sm^{3+} ve Gd^{3+} iyonlarının SAEESH ligantıyla yaptığı kompleksler.....	73

TABLolar LİSTESİ

Tablo 5.1.	Epoksi polimerlerinin farklı sıcaklıklarda kütle kayıpları.....	78
------------	---	----

ÖZET

Anahtar kelimeler: Schiff bazı, kompleks, epoksi polimeri, metal içeren polimer

Bu çalışmada Schiff bazı yapılı 2-(2-etoksietanol)-benziliden-salisilhidrazid (SAEEBSH) ligandının sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu ligandın ilgili geçiş metali ve lantanit tuzlarıyla metanolik ve etanolik çözeltiler içinde kompleksleri sentezlenmiştir. Komplekslerin hazırlanmasında $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzları kullanıldı. Daha önceden çalışma grubumuz tarafından sentezi yapılan Schiff bazı yapılı p-hidroksi benziliden-salisilhidrazid (p-HBSH)' in lantanit tuzlarıyla kompleksleri de sentezlendi.

Sentezlenen hidroksil fonksiyonel grubu içeren komplekslerin metal içeren epoksi polimerleri, diglisidil eter bisfenol-A (DGEBA) ve katalizör olarak tetrabutil amonyumhidroksit (TBAH) kullanılarak hazırlandı. Kütleme şartları azot atmosferi altında 150 °C ve 175 °C de gerçekleştirildi.

Hazırlanan Schiff bazı ligantların karakterizasyonları $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR ve MS spektroskopi teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , La^{3+} , Sm^{3+} ve Gd^{3+} komplekslerinin karakterizasyonları FT-IR, Uv-Vis, floresans spektroskopi ve MS spektroskopi metotları ile gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan epoksi polimerlerinin karakterizasyonları FT-IR spektroskopisi ile, termal davranışları TG ve DTA analiz yöntemleri ile ve elektronik özellikleri Uv-Vis ve floresans spektroskopisi teknikleri ile incelendi.

Hazırlanan metal içeren epoksi polimerlerin termal karakterizasyonlarından, bozunma sıcaklıkları değerlendirildiğinde, bilinen epoksi polimerlerine göre termal kararlılıklarının arttığı tespit edildi.

Hazırlanan komplekslerin çözeltilerinde alınan floresans spektrumlarından, çözücünün dielektrik sabitine bağlı olarak belirgin bir şekilde uyarma ve emisyon pikleri arasında stokes kaymasına sahip oldukları belirlendi. Hazırlanan metal içeren epoksi polimerlerin katı faz floresanslarında ise floresans geçişlerin keskinleştiği ve ters emisyon gösterdikleri belirlendi. Bu veriler ışığında değerlendirildiğinde, hazırlanan kompleksler ve bu komplekslerin epoksi polimerleri, termal dayanımı yüksek optoelektronik malzemelerin hazırlanmasında kullanılabilirler.

Uygulanan bu yöntem ise bu tür çalışmalar için bir öncü olabilir.

PREPARATION OF THE POLYMERIC AND OLIGOMERIC TYPE METAL CONTAINING POLYMERS, INVESTIGATION OF THERMAL AND ELECTRICAL PROPERTIES

SUMMARY

Keywords: Schiff base, complex, epoxy polymer, metal-containing polymer

In this study, Schiff base type ligand named as 2- (2-ethoxyethanol) benzylidene-salicyl hydrazide (SAEESH) were synthesized. The metal complexes were synthesized from the prepared ligand in methanol or ethanol by using related transition metal and lanthanide salts, such as $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, $\text{Cd}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The complexes of p-Hydroxy benzylidene-salicyl hydrazide, which was synthesized by our group in the previous studies, were prepared with related lanthanide salts ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

The metal containing epoxy polymers of the synthesized hydroxyl functional group containing metal complexes were prepared by using bisphenol A diglycidyl ether (DGEBA) and tetrabutylammonium hydroxide (TBAH) as the catalyst. Curing processes were carried out under Ar atmosphere in 150 °C and 175 °C.

Synthesized Schiff base ligands were characterized by $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR and MS spectroscopy techniques. The prepared Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , La^{3+} , Sm^{3+} ve Gd^{3+} complexes were also characterized by FT-IR, Uv-Vis, fluorescence spectroscopy and MS spectroscopy methods. Synthesized epoxy polymers were characterized by FT-IR spectroscopy. TG and DTA analysis methods for thermal behaviour and Uv-Vis, fluorescence spectroscopy techniques for electronic properties were examined.

It has been determined by the discussion of the decomposition temperatures determined in the thermal characterizations that the thermal stability of the prepared metal containing epoxy polymers improved when they compared with the bare species.

The fluorescence spectra of the prepared complexes in different solvents had significantly Stokes shifts between excitation and emission peaks depending on the dielectric constants of the solvents. However, in the fluorescence spectra recorded in solid phase of the prepared metal containing epoxy polymers were determined that the fluorescence transitions appeared as narrowed and sharpened appconversion emissions at lower wavelengths. By the illumination of these results, it can be succeed that the prepared complexes and their metal containing polymers can be used in the manufacture of optoelectronic materials with their improved thermal stability.

The applied method can also be pioneer in the field.

BÖLÜM 1. SCHIFF BAZLARI

Schiff bazları aldehit ve ketonlar ile primer yapıdaki aminler arasındaki kondenzasyon reaksiyonuyla oluşan bileşiklerdir. Schiff bazında C=N çift bağının azot atomu ve orto köşesindeki O veya S atomları üzerinden metal atomuna koordine olabilme özelliğine sahiptir. Schiff baz metal kompleksleri hastalık tedavisi, biyokimyasal reaksiyon ve biyolojik regülatör gibi alanlarda önemli uygulama alanlarına sahiptirler. Bu sebepten Schiff baz metal kompleksleri biyolojik aktiviteye sahip bileşiklerin sentezinde önemli yere sahiptirler [1].

Schiff bazlarının en karakteristik özelliklerinden birisi mevcut $>C=N-$ grubunun metal iyonları ile kompleks oluşturmasıdır. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($>C=N-$) olarak bilinmektedir [2]. Geçiş metalleri ile elektron verici gruplara sahip ligandlardan meydana gelen komplekslerin reaksiyon mekanizmalarının incelenmesi ve yapılarının aydınlatılması, koordinasyon kimyasının yanı sıra biyokimya, ilaç kimyası, polimer kimyası, boyar maddeler ve tarım gibi alanlarda önem kazanmaktadır.

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 [3]. Bu ligandlar, koordinasyon bileşiklerinin 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 yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [4].

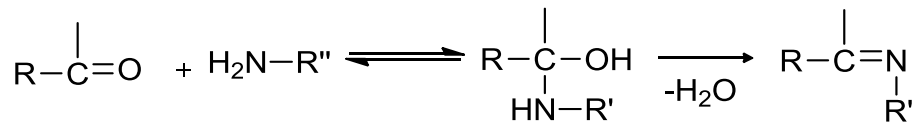
Farklı ligandlarla geçiş metallerinin oluşturduğu kompleks bileşiklerinin, yapı ve özelliklerinin incelenmesi son derece önemlidir. Schiff bazı içeren geçiş metal komplekslerinin sentez ve karakterizasyonundaki birçok reaksiyonda biyolojik ve katalitik aktivite gösterir [1]. Aromatik aminlerin Schiff bazı metal kompleksleri özellikle kemoterapi alanında ve bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır [5]. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde polimerler için anti–statik madde olarak ve boya endüstrisinde kullanılmaktadır [6].

Boyarmadde ve polimer teknolojisinde, ilaç sanayisinde, tıpta biyolojik olayların açıklanmasında, tarım alanında, roket yakıtı hazırlanmasında bu bileşiklerden büyük ölçüde yararlanılmakta, yeni sentezlerin yapılması yönündeki çalışmalar devam etmektedir [1].

1.1. Schiff Bazlarının Sentezi

1.1.1. 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 [7, 8].



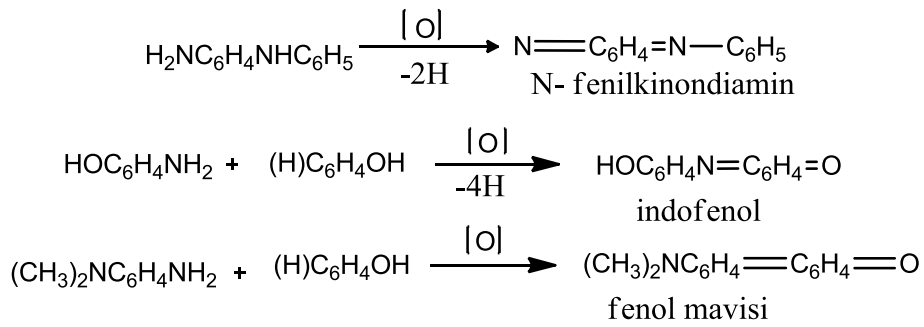
Şekil 1.1. Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle reaksiyonu

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 [7, 8].

1.1.2. 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 [7].



Şekil 1.2. Oksidasyon yöntemleriyle Schiff bazı oluşumu

1.2. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Bir merkezi atomun (M), ligand (L) adı verilen değişik sayıda atom veya atom gruplarınca koordine edilmesi ile oluşan bileşiklere koordinasyon bileşiği veya kompleks adı verilir. Koordinasyon bileşiğinin merkezinde yer alan ve diğer yan gruplara bağlı olan atom veya iyonun merkez atomu veya merkez iyonu denir. Bunlar genellikle metal atomu veya katyonlarıdır. Merkezde daima metal atomu veya tek atomlu katyonu bulunur. Merkez atomuna bağlı olan nötr molekül veya anyonlara ligand denir. Ligand moleküllerinde merkez atomuna bağlanan atoma donör denir. Donör sözcüğü verici anlamındadır. Bağlandığı merkez atomuna elektron çifti verir. Ligandlarda bir veya daha çok sayıda donör atom bulunabilir. Tek donör atomlu ligandlar sadece bir atom ile merkez atomuna bağlanacaklarından böyle ligandlara tek dişli (monodentat) ligand denir. Bazı ligandlarda iki veya daha çok sayıda donör

atom bulunur. Böyle ligandlara iki dişli (bidentat), üç dişli (tridentat)..... çok dişli ligandlar denir. İki veya daha çok dişli ligandlara şelat da denmektedir [9].

Koordinasyon bileşikleri sayılarının fazlalığı, manyetik ve tıbbi özellikleri nedeniyle anorganik kimyada çok önemlidir. Schiff bazları yapılarında bulunan (C=N) grubundan dolayı potansiyel olarak ligand özelliği gösterirler. C=N grubundaki azot atomuna ait ortalanmamış elektronlar kolayca bir metal atomuna bağlanmamak için kullanılabilir. Schiff bazları koordinasyon kimyasının gelişmesinde büyük rol oynamaktadır. Elde edilen Schiff bazı komplekslerinin birçoğu tıbbi özellik göstermekte ve reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmaktadırlar. Metal atomu içerdikleri için manyetik yönden de sıklıkla incelenmektedir. Ayrıca Schiff bazı kompleksleri çok kararlı ve dayanıklı bileşikler olup boya, plastik ve likit kristal endüstrisinde de kullanılmaktadır [10].

1.3. Polimerler ve Oligomerler Hakkında Genel Bilgiler

1.3.1. Oligomer

Dimer, trimer, tetramer gibi küçük mol kütleli polimerizasyon ürünlerine oligomer adı verilir. Genel bir kural olmamakla birlikte yinelenen birim sayısı 10' dan büyük olan sistemler polimer olarak düşünülür [11].

Polimerleşme reaksiyonları esnasında pek çok monomer, diğer monomerlerle ya da ortamda daha önce tepkime vermiş ve moleküler ağırlık kazanmış, bir molekül zinciri ile tepkime verebilir. Oluşan zincirlerin büyüklükleri, türlerin moleküler yapılarından, tepkime verme yollarına ve sentez şekillerine kadar, pek çok faktöre bağlıdır. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse, bu tip polimerler oligomer olarak adlandırılır [14]. Dimerler genelde doğrusal yapıda moleküllerdir. Trimer, tetramer veya daha yüksek oligomerler doğrusal bileşikler olabileceği gibi halkalı yapıda da olabilirler [11].

1.3.2. Polimer

Polimer, çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu makromoleküldür. Monomer adı verilen küçük moleküller uygun koşullarda polimerizasyon tepkimesi sonucu birbirleriyle kimyasal bağ yaparlar ve polimer moleküllerine dönüşürler [12].

Schiff bazı ve metal kompleksleri uzun yıllardır çokça incelenmiş konular arasındadır. Son yıllarda özellikle polimerik yapılı schiff bazı ligandları ve bunların metal kompleksleri hazırlanmıştır [13].

1.3.3. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerleri amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmaları yapılmıştır.

- a) Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makromolekül)
- b) Doğada bulunup, bulunmamasına göre (doğal, yapay)
- c) Kimyasal yapılarına göre organik ya da anorganik olmalarına göre
- d) Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre (termoset, termoplastik v.b.)
- e) Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (Düz, dallanmış, çapraz bağlı, kristal, amorf polimerler)
- f) Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- g) Sentezlenme şekillerine göre (radikalik, kondenzasyon v.b.)

Metal içeren polimerler katalizör olarak geniş ölçüde çeşitli organik reaksiyonların; oksidasyon, polimerizasyon, hidrojenasyon, hidroformilasyon gibi reaksiyonlarda yararları ortaya konmuştur.

Polimerlerin başlıca avantajları, hafif oluşları, korozyona karşı dayanıklı oluşları ve kolay işlenebilirlikleridir. Yapı malzemeleri olarakta polimerlerin çok büyük bir önemi vardır. Polişelatlar nükleer kimya, radyoaktif materyallerde metal iyonlarının eser miktarının kaplanması, çok küçük konsantrasyonda 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. Polimerler açısından Schiff Bazı polimerleri oldukça ilginçtir ve diaminler ile çeşitli dikarbonil bileşiklerinin polikondenzasyon tepkimesinden elde edilir [14].

Konjuge bağı ve aktif hidroksil grubu içeren polimer Schiff Bazları ise paramagnetizm, yarı iletkenlik, elektro kimyasal 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 [15, 16].

1.3.4. Polimerlerin sentezi

Polimerlerin sentezinde, değişik kimyasal tepkimelerinden yararlanılır ve bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından basamaklı polimerizasyon ve katılma polimerizasyonu olarak ikiye ayrılır.

- a) Basamaklı polimerizasyon
- b) Katılma polimerizasyonu

Basamaklı polimerizasyonla elde edilen polimere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimere katılma polimeri denir [11].

1.3.4.1. Basamaklı polimerizasyon

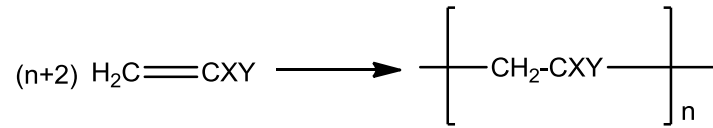
Basamaklı polimerizasyon reaksiyonu, genel olarak büyüklükleri farklı iki molekül arasında meydana gelen ardışık reaksiyonları kapsar. Bu tür reaksiyonların en önemli örneği kondensasyon reaksiyonudur.

Kondensasyon reaksiyonunda küçük moleküller, kondensasyon reaksiyonları ile 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 [11].

1.3.4.2. Katılma (zincir) polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde, çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Bu büyük molekülde monomer birimleri tek bağlarla bağlanırlar.



Şekil 1.3. Polimer zincirinin oluşumu

Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler, birbirlerinin tıpatıp aynı moleküller olabilecekleri gibi, iki veya daha çok çeşitli 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. Zincir polimerizasyonunun en önemli özelliği zincir büyümesinden sorumlu olan aktif merkezin, çok sayıda monomer birimlerinin katılması sırasında, tek bir polimer molekülüne bağlı kaldığı belirtilmektedir. Böylece reaksiyonun daha başlangıcında polimer moleküllerin oluştuğu ve sistemde monomerle, yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin dışında hemen hemen hiçbir ara molekülün bulunmadığı görülür [11].

1.3.4.3. Serbest radikal polimerleşmesi

Zincir polimerleşmesinin radikaller üzerinden yürüyen 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 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. 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) sönmülenir ve polimerizasyon işlemi tamamlanır [11].

1.3.4.4. İyonik polimerleşme

Zincir polimerizasyonu serbest radikaller üzerinden olduğu kadar iyonlar ve koordinasyon kompleks yapıcı ajanlar üzerinden de yürüyebilir. 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 [11].

1.4. Polimerizasyon İşlemleri

1.4.1. Yığın polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomer, içine uygun bir başlatıcı ilave edildikten sonra, belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleştirilir. Bu prosesin en önemli özelliği oldukça saf polimerlerin üretilmesidir. Proseste, polimerizasyon sonucu oluşan ürün, üretim sonrası ayırma, saflaştırma, vb. gibi prosesleri gerektirmez ve doğrudan satışa sunulabilir. Ayrıca, diğer proseslere göre daha ucuz makina ve teçhizat gerektirdiğinden, basit ve ekonomik bir proses olarak değerlendirilir. Bu prosesin en önemli dezavantajı ortaya çıkan ısının ortamdaki ortamdan kolay kolay uzaklaştırılmaması ve

dolayısıyla sıcaklık kontrolünün güç olmasıdır. Bu hususa özellikle radikal polimerizasyonunda dikkat edilmelidir. Bu tür polimerizasyonlar şiddetli ekzotermiktir ve yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin hemen oluşması ortam viskozitesinin hızla artmasına neden olur. Sıcaklık kontrolü son derece zorlaşır. Yerel sıcaklık artışları, polimerin bozunmasına ve monomerin kaynaması sonucu gaz oluşumuna, hatta şiddetli patlamalara neden olabilir [11].

1.4.2. Süspansiyon polimerizasyonu

Bu polimerizasyon tekniği endüstride büyük miktarlarda polimer üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadır. Süspansiyon polimerizasyonunda monomer fazı ve dağıtma fazı olmak üzere iki faz vardır. Bir polimer süspansiyon polimerizasyonu için kullanılacaksa dikkat edilmesi gereken ilk özellik, monomerin dağıtma fazındaki çözünürlüğüdür. Monomerin, dağıtma fazındaki çözünürlüğünün çok düşük olması gerekir. Bu amaçla hidrofilik monomerler için yağ ve petrol eteri gibi hidrofobik sıvılar kullanılır. Hidrofobik monomerler için de su, dağıtma fazı olarak kullanılır. Süspansiyon polimerizasyonunda karşılaşılabilecek en büyük sorun partiküllerin birbirlerine yapışarak birikmesidir. Bunun için dağıtma fazına partikülleri stabil olarak ortamda tutabilecek stabilizör maddeler eklenir. Partikül çapı kullanılan stabilizatöre ve ortamın karıştırılma hızına bağlı olarak değişir [11].

1.4.3. Emülsiyon polimerizasyonu

Emülsiyon polimerizasyonunda birbiri ile karışmayan iki faz söz konusudur. Monomer fazı dağıtma fazı içinde emüsyon halinde dağıtılmıştır. Süspansiyon polimerizasyonundan farklı olarak burada başlatıcı dağıtma fazında çözünmüştür. Çeşitli emülsiyon yapıcı maddeler kullanılarak monomer fazı dağıtma fazı içinde emülsiyon halde stabil olarak tutulur. Bunlardan en yaygın kullanılan sodyum dodesilsülfattır [11].

1.4.4. Dispersiyon polimerizasyonu

Dispersiyon polimerizasyonunun özelliği monomer fazı, dağıtma fazında çözünmektedir ama polimerizasyon işlemi sonunda oluşan polimer dağıtma fazında çözünmemektedir [11].

1.5. Polimer Metal Kompleksleri

Son yıllarda oldukça fazla ilgi odağı haline gelen polimer – metal komplekslerinin uygulama alanları; organik sentezler, atık su arıtmaları, hidrometalürji, polimerik ilaç graftları, nadir metallerin geri kazanımı ve nükleer kimya olarak sıralanabilir. Bunlara ilave olarak enzimlere benzer model bileşiklerin hazırlanması da yine polimer-metal komplekslerinin konuları arasına girmektedir. Polimer - metal kompleksleri sentetik polimerler ve bu polimerik liganda koordinatif bağla bağlanmış metal iyonlarından oluşmuşlardır [13].

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 [17].

Bugüne 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 görünümleri 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 [18].

Polimer ile metal arasında oluşan kompleksleşme ile ilgili çalışmaların, H. Nishikawa ve E. Tsuchida isimli araştırmacılar tarafından başlatıldığı literatürde görülmektedir [19].

Bir polimer-metal kompleksi sentetik bir polimer ve metal iyonu içerir. Polimerik yapılı 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. Organometalik polimerler biyolojik canlıları öldürücü (biocidal) özellik gösterirler ve katalizör olarak kullanılırlar [20].

1.5.1. Polimer-metal komplekslerinin kullanım alanları

1.5.1.1. İyon seçiciliği

Şelatlaştırıcı polimerlerin asıl uygulamaları, maddelerin partiküler iyonlar üzerindeki yüksek seçiciliğine dayanmaktadır. Geniş bir ticari kullanım alanı olan şelat reçineleri, istenmeyen çok değerlikli iyonları [Ca^{2+} ve Mg^{2+} 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. Ticari şelat reçineleri analitik uygulamalarda, özellikle çok seyreltik oldukları için tayin edilmeleri mümkün olmayan eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılırlar. 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 [11].

1.5.1.2. 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 ürünlerden kolay ayrılma ve daha az korozyona uğrama gibi avantajları vardır.

Kimyasal üretimin yaklaşık % 90' ı katalizörlerle yürütülür ve geçiş metalleri kullanılan katalizörlerde ana elementlerdir. Polimer destekli metal komplekslerinin katalitik aktiviteleri aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- a) Homojen katalitik aktivite, geçiş metal kompleksleri ile yada reçineye bağlanarak tutunur.
- b) Katalizörün sterik çevresi çoğaltılarak, substrat seçiciliği artırılır.
- c) Metal atomunun katalitik bölgeleri desteğin katı bölgesine bağlanma yolu ile ayrılabilir. Ligand köprülü komplekslerin oluşumundan kaçınılarak daha iyi katalitik aktivite kazanılır.
- d) Polimer bağlı katalizörler uygun basınçlarda ve sıcaklıkların altında homojen katalizörler ile birlikte çalışabilir [11].

1.6. Polimerlerin Özellikleri

1.6.1. Polimerlerde molekül ağırlığı ve polidispersite

Bir polimerin molekül ağırlığı, polimerin elde edilmesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem taşır. Polimerin ağırlığı yapısını oluşturan zincirlerin sayısına ve ağırlığına bağlıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama molekül ağırlığından bahsedilir. Polimerin molekül ağırlığı, ortalama ağırlık (M_w) veya sayısal ortalama (M_n) olarak ifade edilir. Sayısal ortalama ölçümleri, osmotik basınç

ve vizkozite ölçümü ile belirlenir. Polimerlerde molekül ağırlığı dağılımı ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı / sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_w/M_n) oranı kullanılır ve buna polidispersite (heterojenlik indeksi) denilir. Polidispersite indeksi bire eşit olan monodispers polimerler sentetik olarak üretilemez. Polimerlerde molekül ağırlığı tayini, vizkozimetreler, membran, ozmometreler, jel kromatografisi, ışık saçan cihazlar yardımıyla yapılır [11].

1.6.2. Polimerlerin çözünürlüğü

Bir polimerin bir çözücüde çözünebilmesi için polimer-çözücü etkileşiminin, polimer-polimer etkileşiminden daha güçlü olması gerekir. Böylece polimerin çözünürlüğü artar. Bir polimerik maddenin çözünmesi iki aşamada gerçekleştirilebilen yavaş bir olaydır. Çözücü molekülleri, önce polimer içine yavaş yavaş girerek şişkin bir jel oluşturur. Polimer molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki karşılıklı etkileşimler kuvvetli ise ikinci aşamada polimer çözücü içerisinde çözünebilir. Yüksek molekül ağırlıklı bir polimerin çözünmesi bazen günler hatta haftalar alabilir. Polimer, bir çözücüde tam çözünüyorsa zincirler açılır ve gevşerken iyi olmayan yani polimerin tam çözünmediği bir çözücüde zincirler açılmamıştır. Bir polimerin çözünürlüğüne etki eden başlıca faktörler şunlardır:

- a) Zincir uzunluğu arttıkça polimer çözünürlüğü azalır.
- b) Zincir bağları gevşek polimerlerde, çözünürlük azdır.
- c) Zincirler arası çapraz bağlar ve kovalent bağ olduğu durumda polimerler hiçbir çözücüde çözünmezler.
- d) Kristal bölgeleri fazla olan polimerlerde çözünme zordur [11].

1.6.3. Polimerlerin termal özellikleri

Genelde polimerlerde, kristal ve amorf bölgeler bir arada bulunmaktadır. Kristal bölgeler malzemeye sertlik ve kırılgenlik, buna karşılık amorf bölgeler malzemeye tokluk verir. Dolayısıyla malzemenin kristalinite derecesi mekanik özelliklerinde çok önemlidir. Düzenli yapılar ya da linear 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 bükülme hareketleri yaparlar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman birbirinden büsbütün ayrı iki mekanizma ile katılaşabilir. Bunlardan biri kristallenme, öbürü 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 yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m 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. 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 analiz yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir [14].

1.6.3.1. 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 [14].

1.6.3.2. 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 [14].

1.6.3.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)

Bu metotta kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek bir polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. 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.

Polimerik- Schiff bazları ile ilgili ilk çalışmalar 1960' lı yıllarda Delman ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Polimerik Schiff bazlarında $-CH=N-$ (imin) grubunun bulunması yukarıda bahsedilen özelliklerin daha da gelişmesine imkan sağladığı Delman ve arkadaşları tarafından belirtilmiştir ve bunların DTA analizleri yapılmıştır [21].

1.7. Epoksidasyon

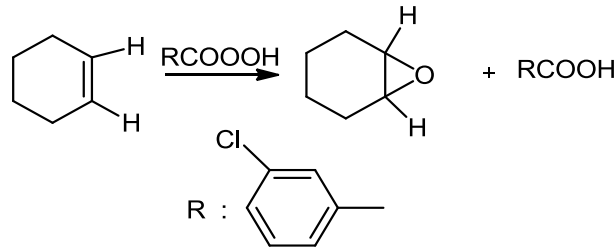
Epoksidasyon; doymamış olefinlerin aktif oksijen vasıtaları ile üç üyeli halkalı etere dönüştürüldükleri reaksiyon olarak tanımlanabilir [22].

Bu serinin en basit üyesi etilen oksittir. Etilen oksit ve propilen oksit en önemli iki ticari ürünüdür. Sentetik olarak en önemli olan epoksit etilen oksittir ve sanayide sentezlenmesi etilenin gümüş oksit katalizörlüğünde oksitlenmesi ile yapılır.

Etilen oksit baklagillerin korunması haricinde genelde direkt kullanım alanı çok az olan bir bileşiktir ve genelde diğer maddelerin hazırlanmasında çıkış maddesi olarak kullanılır [14].

1.7.1. Katalitik asimetric epoksidasyon

Alkenlere bir oksijen kaynağından doğrudan veya dolaylı olarak oksijenin bağlanması sonucunda oluşan bileşikler epoksit olarak adlandırılır ve organik kimyada oldukça önemli bir yere sahiptirler [23]. Alkenlere oksijenin doğrudan transfer edilmesiyle elde edilen epoksitlerin sentezi, sentetik organik kimyada oldukça basit ve yaygın bir yöntemdir [24]. Epoksidasyon sentezi yöntemleri iki ana gruba ayrılabilir. Bunlar; stokiometrik epoksidasyon ve katalitik epoksidasyondur. Stokiometrik epoksidasyon yöntemlerinin en önemlisi peroksikarboksilik asitler ile yapılan epoksidasyon reaksiyonlarıdır. Genel tepkime mekanizması Şekil 1.4' de verilmiştir.



Şekil 1.4. Alkenlerin peroksikarboksilik asitlerle epoksidasyon tepkimesi

Peroksikarboksilik asitlerle yapılan epoksidasyon reaksiyonlarında m-klorperbenzoik asit ve türevleri çoğunlukla kullanılmaktadır. Bu reaksiyonun mekanizması 1950'li yıllarda Barlett tarafından belirlenmiştir [25].

Epoksitler, (etilen ve propilen oksitler vb.) glikoller, glikol eterler ve alkanol aminler gibi çeşitli kimyasal maddelerin sentezi için anahtar role sahiptir. En basit epoksit

olan etilen epoksit, ticari olarak 1937 yılında Union Carbide ve 1958 yılında ise Shell tarafından bir alkali metal destekli gümüş katalizörü kullanılarak hava veya oksijen ile etilen arasındaki tepkimeden elde edilmiştir. Bu metot, klorohidrin prosesi kullanılarak etilen oksit üretilmesiyle yer değiştirmiştir [26].

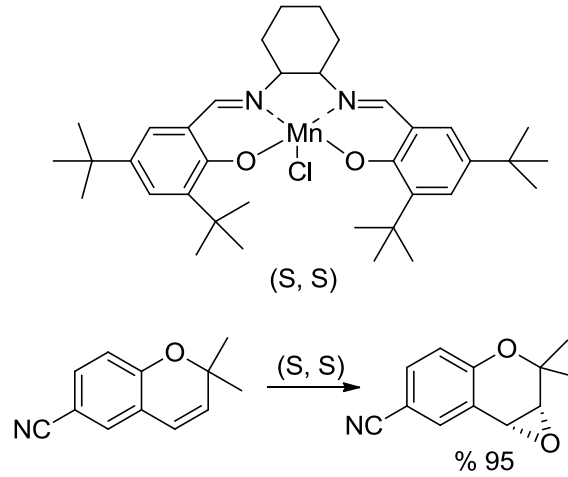
Klorohidrin prosesi geleneksel olarak propen oksit eldesinde kullanılmaktadır. Fakat, klorun korozif, pahalı ve toksik olması çevreciler tarafından yoğun şekilde eleştirilmektedir. Bu sebepten, olefinlerin epoksidasyonu osmiyum tetraoksit, mangan(IV) oksit, tungsten ve molibden oksitler kullanılarak yapılmaktadır. Hawkins 1937 yılında V_2O_5 katalizörü ortamında kümen hidroperoksit kullanarak ilk metal katalizli epoksidasyon tepkimesini %30 verimle elde etmiştir. Brill 1963 yılında katalizör olarak molibden, vanadyum ve kromun asetil asetonat komplekslerini kullanarak hidrokarbon çözücü ortamında tert-butil hidroperoksitle epoksidasyon tepkimesi yapmıştır. Fakat bu ve benzeri epoksidasyon reaksiyonlarının en büyük dezavantajı istenilen ürün ile birlikte tepkime ortamında yan ürünlerin oluşmasıdır. Oksijen kaynağı olarak peroksikarboksilik asit kullanıldığında eşdeğer oranda ilgili karboksilik asit oluştuğu belirtilmiştir. Bu durum da ticari anlamda istenmeyen bir sonuçtur [27].

Klasik yöntemlerin çevresel açıdan problem oluşturmaları ve maliyet artışı birçok araştırmacıyı alternatif yöntemler geliştirmeye zorlamıştır ve bunun sonucu olarak da son yıllarda kimya endüstrisinde ekolojik olarak etkili yöntemlerin geliştirilmesi neticesini doğurmuştur [28].

1.7.2. Fonksiyonel olmayan alkenlerin Jacopsen-Katsuki epoksidasyonu

Sharpless; epoksidasyon sistemi alkol fonksiyonel grubu ile metal arasında meydana gelen bir metal alkolat bağı üzerinden gerçekleştiği için sadece alilik alkoller ile çalışmıştır. Bu sebeple, fonksiyonel olmayan alkenlerin asimetric epoksidasyonundaki en büyük zorluk alkenin aktif oksidanta yaklaşma yönünün kontrol edilmesinde yaşanmaktadır. Çünkü buradaki seçicilik sadece, katalizör ve alken arasındaki bağlanma olmaksızın gerçekleşen düşük enerjili etkileşimlerle belirlenebilmesidir.

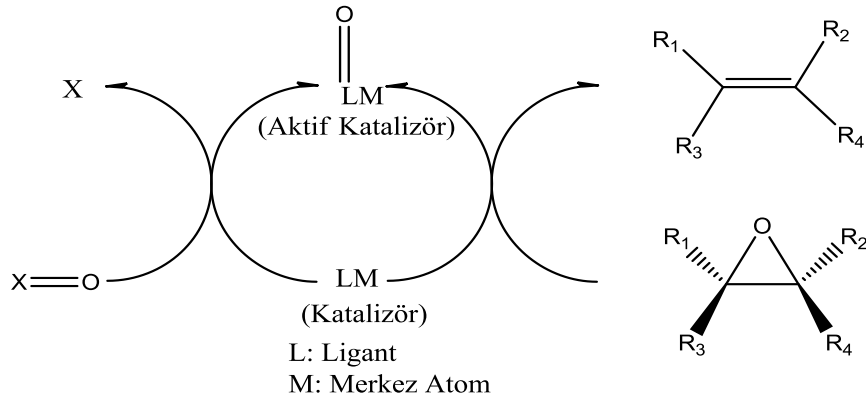
Jacopsen ve Katsuki 1990 yılında birbirinden bağımsız olarak geliştirdikleri Mangansen kompleksleri ile fonksiyonel olmayan alkenlerin katalitik asimetric epoksidasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Bu sistemin kullanılması ile özellikle cis-disubstitüe alkenlerde yüksek epoksit verimi ve %90'nın üzerinde enantio seçicilikler elde edilmiştir (Şekil 1.5.) [29].



Şekil 1.5. Jacopsen Mn (Salen) katalizörleri ve asimetric epoksidasyon

Bu çalışma fonksiyonel olmayan alkenler için başarıya ulaşmış ilk asimetric epoksidasyon çalışması olmasının yanı sıra günümüzde de hala en kullanışlı ve yaygın olarak başvurulmuş bir yöntem olma özelliğini sürdürmektedir [30].

Bu tip metal tarafından katalizlenen epoksidasyon reaksiyonlarında ilk adımda metal kompleks ve oksijen kaynağının etkileşmesiyle bir metal-okso türü ($LM=O$) meydana gelmektedir. Kararsız ve reaktif olan bu geçiş kompleksi oksijeni bir alkene transfer ederek epoksit oluşumunu gerçekleştirmektedir (Şekil 1.6.) Kiral katalizörün oluşturduğu asimetric çevreden dolayı bu reaksiyon sonucunda optikçe zengin bir epoksit meydana gelmektedir [29].



Şekil 1.6. Metal tarafından katalizlenen epoksidasyon mekanizması

1.8. Polimer Destekli Metal Komplekslerinin Epoksidasyon Tepkimelerindeki Rolü

Polimer destekli bir katalitik sistem H-bağı veya donör-akseptör etkileşmeleri gibi kimyasal bağ veya fiziksel etkileşmeler gibi polimer destek ve immobilize aktif bölgeler içermektedir. Polimer-destekli katalizörler genellikle aktivitelerinde herhangi bir azalma olmaksızın reaksiyon ortamından katalizörün kolayca ayrılmasına yardımcı olan çapraz bağlı polimer yatakları kullanılarak hazırlanmaktadır. Polimer destekli katalizörler farklı şekillerde kullanılırlar:

- a) Reaktantlarla koordine olan polimer bağlantılı metal kompleksler,
- b) şişme özellikli polimer ağında dispers halde bulunan koloidal katalizörler
- c) polimer destekli enzimler.

Polimer destekli katalizörler; toksik özellikli geçiş metal kompleksleriyle reaksiyon ürünlerinin kirlenmesini ve kataliz işleminden sonra katalizörlerin tekrar kazanılmalarını mümkün kılmaktadır [31]. Genelde, polimer destekli metal komplekslerinin reaktivitesi ve seçiciliği polimer desteksiz benzer metal komplekslerden daha düşüktürler. Polimer destekli komplekslerin seçiciliğini arttırabilmek için, polimer destek ve katalizör arasında bir ara yüzey kullanılmalıdır [29]. Stiren ve divinil benzen ile monomerler içeren metalin kopolimerizasyonu polimer destekli katalizörler kullanılarak elde edilmiştir. Çözünebilir polimer destekli katalizörler reaksiyon karışımından tekrar elde edilebilirler [32].

Schiff bazı metal kompleksleri (salen veya salophen) katı destek üzerine farklı metotlarla bağlanabilirler. Bu metotlar:

- a) Zeolit, kil veya siloksan membranlar üzerine non-kovalent immobilizasyon,
- b) silika gibi inorganik destek üzerine aşılama,
- c) polimer destek üzerine fonksiyonalize salen monomerinin tutturulması,
- d) ham polimer üzerine salen ligandlarının tutturulması.

Polimerler katı destek olmalarının yanı sıra non-toksiktirler, uçucu değildirler, çözünmezler ve tepkimeden sonra geri kazanılabilirler [29].

Alkenlerin katalitik epoksidasyon tepkimelerinde, donör atom olarak oksijen atomunun seçilmesi ve çözücü seçimi çok önemlidir [33]. Çözünbilir özellikteki katı destekli katalizörün geri kazanımı zayıf bir çözücüyle düşürmekle veya sıcaklık değişimiyle gerçekleştirilmektedir [34].

1.8.1. Polimer destekli metal komplekslerin ticari yönleri

1944-1948 yılları arasında Dr. Daniel Swern ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmalar tüm dikkatin epoksidasyon reaksiyonunun ticari olasılıkları üzerinde odaklanmasını sağlamıştır. 1948-1950' li yıllar epoksidasyon reaksiyonunun ticari olarak önem kazandığı yıllardır.

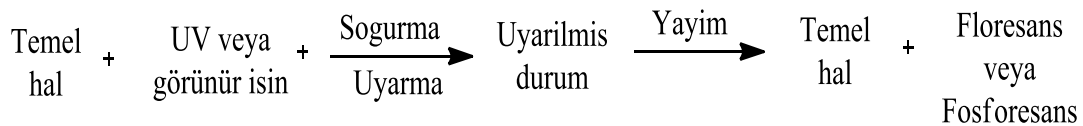
Epoksi yağları ve esterleri başlıca plastikleştirici-stabilizatör olarak polivinil klorür reçineleri için kullanılmaktadır. Bu maddelerin reçinelerin yapısına katılması kırılğan vinil reçinelerin elastikiyet ve dayanımını arttırılmasına yardımcı olur. Epoksitlerin termal, iyonik ve serbest radikal kataliz altında polimerleşmesi, endüstriyel uygulamalar için epoksi homopolimerler ve kopolimerler üzerindeki araştırmalarda teşvik edici olmuştur [22, 35].

BÖLÜM 2. FLORESANS SPEKTROSKOPİSİ

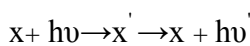
Spektroskopi, bir örnekteki atom, molekül veya iyonların, bir enerji düzeyinden diğerine geçişleri sırasında soğurulan veya yayılan elektromanyetik ışımının ölçülmesi ve yorumlanmasıdır [36]. Elektromanyetik ışım, hem dalga hem tanecik özelliğine sahiptir. Interferans (girişim) ve difraksiyon (kırınım) davranışları dalga özelliğiyle açıklanır iken bir metal yüzeyinden ışım ile elektronların koparılması (fotoelektrik olay), ışım enerjisinin bir madde tarafından soğurulması ve emisyonu (yayınımı) olayları ışımın tanecik özelliği (foton) ile açıklanır [37].

Moleküler floresans spektroskopisi, optik yöntemlerden biri olan spektrofotometri ile ilgili analitik bir yöntemdir. Üzerine uygun dalga boyunda ışın yollanan molekül bu ışını 10^{-8} saniye gibi çok kısa bir sürede soğurmakta ve uyarılmış duruma geçmektedir. Bu uyarılmış durumda molekül kararsızdır. Uyarılmış haldeki molekül, fazla enerjisinin bir kısmını ya da tamamını kaybetmeden; ancak 10^{-8} s kadar bu halde kalabilmektedir. Uyarılmış durumundaki birçok molekül fazla enerjilerini ısısal dağıtma ile harcar. Bazı moleküller fazla enerjilerini ışım yaparak harcar ve temel duruma dönerler. Soğurulmuş ışımın yeniden yayınması genel olarak fotoluminesans veya lüminesans olarak tanımlanır [38].

Fotoluminesans, floresans veya fosforesans yayma olmak üzere iki şekilde olabilir:



Fotoluminesans oluşumunda meydana gelen enerji değişimleri aşağıdaki eşitlik ile ifade edilebilir.



x: Molekölün enerjisi

h: Planck sabiti

ν : Soğurulan ışının frekansı

x' : Uyarılmış molekülün enerjisi

ν' : salınım sırasındaki meydana gelen ışının frekansı

Bir molekül, soğurum ile temel elektronik ve titreşimsel durumdan uyarılmış haline geçer. Molekül uyarılmış durumda iken titreşimsel enerjisinin fazlası moleküller arası çarpışmalarla dağıtılır. Daha sonra molekül temel enerji seviyesine ya doğrudan ışın yayarak floresans oluşturur veya bir triplet seviyeye geçtikten sonra bir ışın yayarak döner. Bu seviyeden yayılan ışına ise fosforesans denir. Floresans gösteren birçok madde enerji kaynağı uzaklaştırıldıktan sonra görülmezken, fosforesans gösteren maddeler ışımaya devam edebilirler.

Maddenin yaydığı floresans ışınının dalga boyu, madde için karakteristik olmasından yararlanılarak kalitatif analizler yapılır. Belirli bir derişim aralığında yayılan floresans ışınının şiddeti, derişimi ile orantılı olduğundan; bu maddelerin miktar tayinleride yapılabilir.

Floresans, hem gaz, hem sıvı hem de katı haldeki sistemlerde ortaya çıkabilir. Floresansın en basit şekli seyreltik atomik gazda görülendir. Gaz haline getirilmiş sodyum atomlarının 3s elektronları 589.6 ve 589 nm' deki ışının soğurumu ile 3p haline uyarılabilirler. Uyarılmadan yaklaşık 10^{-8} saniye sonra uyarılmış haldeki elektronlar normal seviyeye dönerken, soğurdukları ile aynı dalga boyunda ışın yayarlar. Bu çeşit floresansa rezonans ışınım veya rezonans floresans denir. Bu olay moleküller arası çarpışmanın olmadığı bazı katı maddelerde de olabilir. Bazı katı veya sıvı haldeki moleküller daha uzun dalga boyunda floresans yayma yanında aynı frekansta ışında yayabilirler (Rayleigh yayması).

Moleküllerin floresans yayma özelliklerinden geliştirilen moleküler floresans spektroskopisi yöntemi ile eser miktarlardaki birçok organik ve anorganik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılabilir.

Yöntemin en önemli üstünlüğü absorpsiyon yöntemine kıyasla çok daha az miktarlardaki maddelerin analizinin yapılabilmesi yani duyarlılığıdır. Ayrıca floresans gösteren maddelerin çok fazla sayıda olmaması yöntemin seçiciliğini diğerlerine kıyasla arttırmaktadır. Fakat diğer taraftan bu son özellik yöntemin uygulama alanını sınırlı tutmaktadır [39].

2.1. Floresans Oluşumunun Prensipleri

Bohr postulatlarına göre;

- a) atomdaki bir e^- ışına yapmaksızın çekirdek etrafında ancak belirli yörüngelerde bulunabilirler;
- b) yalnızca e^- nun açısal momentumunun $h/2\pi$ ' nin tam katlarına sahip olabileceği kararlı yörüngelerdir;

$$h/2\pi = \hbar$$

$$L = mVr = n\hbar$$

$$n=1,2,3,\dots$$

$$h = \text{Planck sabiti}(6,63 \times 10^{-34} \text{ joule/s})$$

$$m = \text{kütle}$$

$$n: \text{baş kuantum sayısı}$$

- c) e^- başlangıçta E_i enerjisine sahip ise daha düşük E_f enerjisine geçerken $h\nu$ kadar enerjili bir foton yayımlar [36].

$$\lambda = h/mV$$

$$2\pi r = n\lambda = nh/mV$$

$$E_i - E_f = h\nu$$

$$\lambda = \text{Dalga boyu}$$

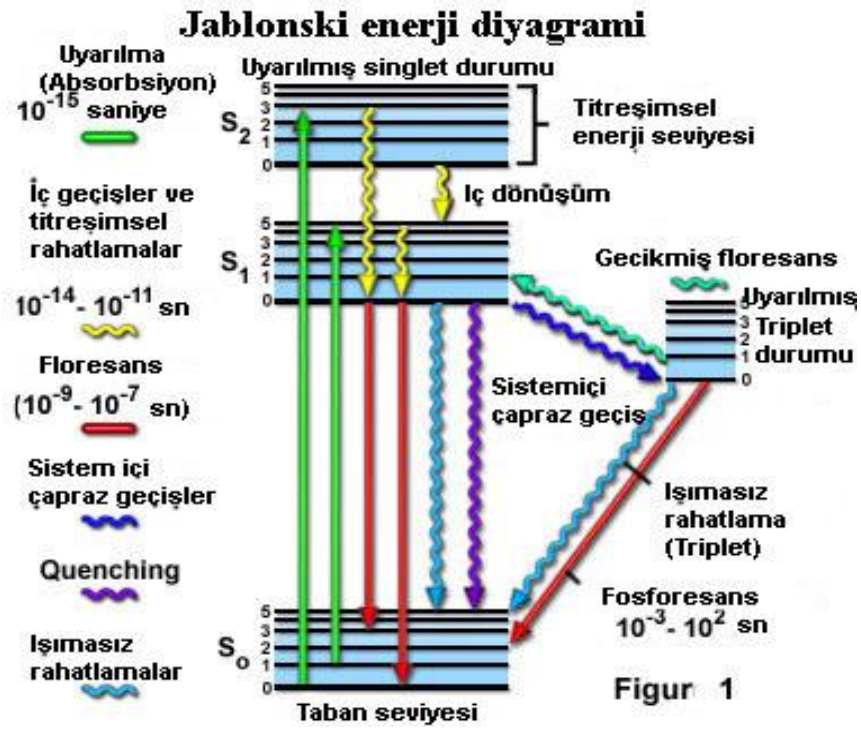
$$\nu : \text{Frekans}$$

$$E_i : \text{Başlangıç enerjisi}$$

$$E_f : \text{Uyarılmış durum enerjisi}$$

Genellikle temel durumda yani en düşük enerjili halde tüm elektronları çiftleşmiş halde bulunan moleküller floresans veya fosforesans ışın yaymaktadırlar. Moleküler floresans olayı moleküldeki bağ elektronlarının, özellikle π bağı elektronlarının bir foton ile etkileşmesinden oluşmaktadır. Çiftleşmiş spinli elektronların moleküler elektronik durumu, singlet hal olarak adlandırılır. Eğer bir elektron spinini bir ok ile gösterilirse temel singlet, uyarılmış elektronlar en düşük enerjili temel singlet durumdadır ve spinleri birbirine zıttır. Gönderilen elektromanyetik ışınımın enerjisi molekülün temel durumu ile uyarılmış durumu arasındaki farka eşdeğer ise elektronların biri veya birkaç bu enerjiyi soğurur ve temel durumdan uyarılmış singlet duruma yükselir. Elektronik seviyeler arasındaki enerji farkı UV veya görünür alandaki enerjilere eşdeğer olduğundan; enerji seviyeleri geçişlerine neden olan alan bu alandır. Bu geçiş sırasında elektronların spininde bir değişiklik olmamış ve aynı yönde kalmıştır. Uyarılmış singlet hale yükseltilmiş elektronun spinini, temel durumdaki elektronun spinini ile çiftleşmiş halde kalır; sistemler arası bir geçiş yoktur.

Uyarılmış triplet durumunda ise elektronlardan birinin spinini yön değiştirir. Aynı kuantum sayılı iki elektron bir orbitalde bulunmayacağından yeni bir orbitale yükselir. Uyarılmış triplet durumunda elektronların spinleri çiftleşmemiştir; paralel haldedir. Triplet seviyeye düşmek üzere spinini ters döndüren elektron bu iş için bir enerji harcamıştır. Bu nedenle triplet durumunun enerjisi singlet durumunkinden biraz daha düşüktür. Singlet temel durumdan doğrudan doğruya uyarılmış triplet duruma geçiş olmaz. Ancak uyarılmış singlet durumdan uyarılmış triplet durumuna geçiş olabilmektedir. Uyarılmış triplet durumda elektronun spininin başlangıçtaki yönüne dönmesine bir direnç olduğundan bu durumun ömrü uyarılmış singlet halin ömründen daha uzun sürmektedir [39].



Şekil 2.1. Jablonski enerji diyagramı [40].

Jablonski enerji diyagramında fotolüminesans gösteren bir molekülün kısmi enerji diyagramı görülmektedir (Şekil 2.1.). En alttaki yatay çizgi S_0 , molekülün temel durumunun enerjisini bildirmektedir. Çözeltideki tüm moleküller oda sıcaklığında bu enerji durumundadır. S_1 ve S_2 birinci ve ikinci uyarılmış singlet durumlar ve T_1 ise birinci uyarılmış triplet durumdur. Birinci uyarılmış triplet durumun enerjisi eşdeğer singlet durumun enerjisinden daha düşüktür. Molekülün uyarma dalga boyu λ_1 ve λ_2 gibi iki farklı dalga boyundaki ışının soğurumu ile olmuştur. Daha yüksek enerjili λ_2 dalga boylu ışının soğurumu ile daha yüksek enerjili S_2 uyarılmış singlet duruma geçerken ($S_0 \rightarrow S_2$) daha uzun dalga boylu λ_1 ışının soğurumu ile daha düşük enerjili S_1 , uyarılmış singlet duruma geçiş ($S_0 \rightarrow S_1$) olmaktadır. Bu soğurum ile uyarılmış singlet durumu çeşitli titreşimsel seviyelerine geçiş olabilmektedir. Temel duruma dönme, molekülün ve dış koşulların durumuna bağlı olarak ışısız veya ışımaya yaparak olabilir. Işıma, floresans veya fosforesans yayma olmak üzere iki farklı şekilde olabilmektedir [38]. Molekülün temel hale geçişte seçtiği yol uyarılmış halin en kısa süreli olduğu yoldur. Yani eğer floresans yayma işlemi, ışısız yola kıyasla daha çabuk oluyorsa floresans yayar. Işımasız yol daha hızlı ise ışın yayma ya çok azdır veya yoktur. Eğer uyarılmış singlet hal nispeten dayanıksızsa molekül temel duruma genellikle ışımaya yaymaksızın döner. Temel duruma dönmenin dışında

uyarılmış veya temel durumların çeşitli titreşimsel seviyelerinden en düşük seviyeye inişlerde ya da bir uyarılmış singlet halden bir başkasına veya uyarılmış triplet hale geçişte ışımasız enerji kayıpları olmaktadır.

Işıma yaymaksızın ortaya çıkan başlıca enerji kaybı işlemleri titreşimsel dinlenme, iç dönüşüm, sistemler arası geçiş ve enerji nakli gibi işlemlerdir.

a) Titreşimsel dinlenme, uyarma işlemi ile herhangi bir titreşimsel seviyenin çarpışması sonucu titreşimsel enerjinin fazlası derhal kaybedilir ve uyarılmış halin en düşük enerji seviyesine geçiş olur. Bu işlem sonucu ısı oluşur. Çözeltinin sıcaklığı artar. Temel durumda da benzer hal olur.

Herhangi bir yol ile temel durumun bir titreşimsel seviyesine dönüş olduktan sonra bu seviyelerden en düşük titreşimsel seviyeye geçiş yine titreşimsel dinlenme işlemi ile olmaktadır.

b) İç dönüşüm ile elektronik durumun titreşimsel seviyelerinin aynı olması halinde iki uyarılmış durumun potansiyel enerjileri aynıdır. Bu durumda aynı enerjili titreşimsel seviyeler arasında bir geçiş olur. Molekül λ_2 ışınını soğurarak S_2 uyarılmış singlet durumuna, uyarmadan sonra bir seri titreşimsel dinlenmeler ile S_2 durumunun en alt titreşimsel seviyesine ve buradan da bir iç dönüşüm ile S_1 uyarılmış singlet halin ara titreşim seviyesine geçmektedir. Daha sonra buradan yine titreşimsel dinlenme ile S_1 halinin en düşük titreşimsel seviyesine iner. Böylece daha yüksek bir elektronik halden daha düşük uyarılmış singlet halin en düşük titreşimsel seviyesine geçiş olmaktadır. İç dönüşüm işlemi sonucunda elektronun spini aynı yönde kalır.

c) Sistemler arası geçiş uyarılmış singlet durumdan triplet durumuna geçişlerdir. Bu işlem sırasında elektronun spini döner. İç dönüşümde olduğu gibi iki durumun titreşimsel enerjilerinin aynı olması halinde gerçekleşir. Oksijen gibi paramagnetik türlerin varlığı da sistemler arası geçişi arttırmakta, floresans oluşumunu azaltmaktadır.

d) Enerji nakli işlemi uyarılmış durumdaki bir molekülün fazla enerjisini bir alıcı moleküle doğrudan doğruya ve ışısız bir şekilde aktararak normal duruma dönmesidir [41].

2.2. Floresansı Etkileyen Faktörler

Bir bileşiğin floresans gösterip göstermemesi ve floresans ışınının şiddeti, hem molekül hem de kimyasal çevresine bağlıdır [39].

2.2.1. Yapısal faktörler

Bir molekülün floresans gösterebilmesi için ilk koşul UV veya görünür alandaki ışığı soğurmasıdır. Bu soğurum ne kadar yüksek olursa yayılan floresansın şiddeti o kadar kuvvetli olur.

Basit alifatik yapılu bileşikler soğurdukları enerjiyi ışın yaymaksızın harcarlar ve floresans göstermezler. Ketonlar, aldehytler, karboksilli asitler, amidler, esterler gibi π bağlı hetero atom içeren bileşikler az floresans gösterirler. Temel olarak; polienler ve aromatik bileşikler ve türevleri floresans gösteren bileşikler olarak kabul edilirler. Özellikle bunların düzlemsel ve katı yapıda olanlarının floresans etkinliği yüksektir. Benzenin kendisi zayıf floresans gösterir. Benzen halkasının süstitüsüyonu floresansı olumlu ya da olumsuz etkiler. -OH, -NH₂, -NHR, -NRR', -OR gibi süstitüentler floresansa ya etkili olmazlar ya da arttırırlar. -COOH, -NO, -RCO, -RHO, -N=N, -Br, -Cl gibi elementler floresansı azaltıcı etki gösterirler [39].

2.2.2. Moleküler katılık (rijitlik)

Moleküler katılık, hareket serbestliğini azalttığından, triplet duruma sistemler arası geçişler ve moleküller arası çarpışmalar gibi ışın yaymadan geçiş olasılıkları azdır.

Metal iyonları ile ketal oluşturmada titreşimleri azaltan moleküler katılık saptandığından floresansı arttırır. Örneğin; alüminyum ile ketal oluşturmadan önce

naftalen grupları azo grubu etrafında serbestçe dönebilmektedir. Ketal oluşumundan sonra molekül düzlemsel ve katı bir duruma geçer [39].

2.2.3. Sıcaklık ve viskozite

Sıcaklığın artması ve çözücünün viskozitesinin azalması, uyarılmış molekül ile diğer moleküllerin çarpışması ve ayrıca sistemler arası geçişlerin olasılığını arttırmaktadır. Düşük sıcaklıkta ve yüksek viskoziteli ortamda ise dinlenme zamanı uyarılmış durumun ömründen daha uzun olmakta ve floresans artmaktadır [39].

2.2.4. Çözücü

Kullanılan çözücüler floresans şiddetinin veya floresansın görüldüğü dalga boyunun değişmesine neden olabilir. Çözücünün genellikle uyarılmış durumundaki moleküller ile H bağı oluşturması temel hale ışımsız dönüş işleminin hızını arttırdığından floresansın şiddetinde azalma olur. -OH, -COOH, -NH₂ bağı oluşturabilecek gruplar içeren maddelerin analizinde çözücü seçimine dikkat edilmelidir.

Bir veya daha çok sayıda ağır atom içeren çözücüler, sistemler arası geçiş olasılığını arttırdıklarından floresansı azaltırlar [39].

2.2.5. pH

Asidik ve bazik grup içeren bir bileşiğin floresansı ortamın pH'ına bağlıdır. Örneğin; nötr ortamda fenol floresans gösterirken, bazik ortamda floresans etki göstermeyen bir anyona dönüşür.

Anilin, nötr ve bazik ortamda iken görünür alanda floresans gösterir iken çözelti asitlendirildiğinde bu floresans kaybolur. Bu şekilde ortamın pH'ına bağlı olarak floresans gösterebilen asit-baz titrasyonlarında indikatör olarak yararlanılabilir [39].

2.2.6. Çözünmüş oksijen, paramagnetikler ve ağır atomlar

Floresans gösteren bir çözeltinin floresans şiddeti, çözünmüş halde bulunan oksijenin etkisi ile azalır. Bu etki organik maddenin fotokimyasal yolla oksitlenmesi sonucu olabileceği gibi; oksijenin paramagnetik yapısı da bu duruma neden olabilir. Oksijenin bu yapısı nedeniyle uyarılmış durumdaki moleküllerin sistemler arası geçişleri ile triplet duruma geçmelerine neden olur ve sonucunda floresans azalır. Bu nedenle analizden önce çözüldüden çözünmüş havanın uzaklaştırılması uygun olur.

Oksijenden başka Fe^{3+} , CO^{2+} , N^{2+} , Cu^{2+} gibi paramagnetik ve dış d orbitalleri dolmamış geçiş elementleri de floresansı söndürmektedir. Bunların etkileri de oksijende olduğu gibidir. Hg^{2+} , Au^{2+} gibi diyamagnetik atomlarda floresansı azaltmaktadır. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} gibi diyamagnetik hafif metaller floresansı değiştirmezler.

Paramagnetik maddeler de mıknatıslanma çok zayıftır ve mıknatıslayıcı magnetik alan yönündedir. Paramagnetik maddeler kuvvetli mıknatıs tarafından hafifçe çekilirler. Örneğin; O_2 , N_2O , Al, ozon, Pt gibi [39].

2.3. Floresans Şiddeti İle Derişim Arasındaki İlişki

Bir molekülün floresans etki gösterebilmesi için önce üzerine gönderilen ışımayı soğurması gerekmektedir. Floresans ışının şiddeti maddenin derişimi ile ancak düşük derişimlerde doğru orantılıdır. Yüksek derişimde gelen ışının tümü çözeltinin ilk tabakaları tarafından soğurular ve çözeltinin uzak kısımlarına ulaşamaz.

Beer yasasına göre, çözüldüden geçen ışının soğurulan ışına oranı olan transmitsasyonu (T) aşağıdaki denklem ile ifade edilebilir [39].

$$T = I_t / I_0 = e^{-\epsilon Cl}$$

I_0 = Gelen ışının şiddeti

I_t = Geçen ışının şiddeti

ϵ = Molar soğurum katsayısı

l = Tabaka kalınlığı

C = Çözelti konsantrasyonu

Ölçülen floresans ışının şiddeti I_t , soğurulan ışının miktarına bağlıdır ve bunun matematiksel ifadesi aşağıdaki denklem ile verilir.

$$I_t = k \cdot Q_f \cdot I_{ab}$$

I_{ab} : Gelen ve geçen ışının şiddetidir.

k : Kullanılan alete ait bir sabittir. Floresans yayma her yöne olmasına rağmen ancak belirli bir bölümü ölçülebilmektedir. Bu nedenle k , ölçülen fotonların yayılan fotonlara oranıdır.

Q_f : Floresans kuantum verimidir ve belirli bir ışık soğurumu sonucu yayılan foton sayısının soğurulana oranıdır [38].

Floresans yarı ömrü uyarılmış seviyedeki molekülün temel elektronik seviyeye geçmeden önce geçirdiği zaman floresans lifetime olarak tanımlanır ve τ ile gösterilir [39].

Floresans ışınının şiddeti ile floresans yayan maddenin derişimi arasında çizilecek grafik düşük derişimler için doğrusaldır ve gelen ışının şiddetine doğrudan bağlıdır. Gelen ışının şiddetinin artırılması ile duyarlılık kolayca artırılabilir. Fakat gelen ışının şiddeti arttırıldıkça çözücü ve bazı kirliliklerden oluşan fotodekompozisyon olabilir. Bunun sonucu olarak floresans da artar.

Molar soğurum katsayısı ile orantılıdır. Bu nedenle uyarma ışınının dalga boyunun, maksimum soğurum dalga boyunda olması gereklidir [42].

Kantitatif analiz çalışmalarda analiz edilen maddenin bilinen derişimlerdeki çözeltilerinin floresans değerleri ölçülür ve standart maddelerinkine oranlanır. Derişim ile bunlara eşdeğer bağıl floresans şiddetleri arasında çizilen eğri yardımıyla

bilinmeyen derişim bulunur. Tüm ölçümlerde uyarma kaynağı, çözücü, sıcaklık, pH vb. analiz koşulları aynı olmalıdır.

Yayılan floresans ışının çözeltideki bileşenler tarafından soğurulması nedeniyle şiddetinin azalması olayına söndürme (quenching) denir. Maddenin kendi kendini söndürmesi olayına çevreye bağlı sönme (self quenching) denir ve derişimin artması ile bu durum ortaya çıkar [43].

Söndürme; uyarılmış durumundaki moleküllerin, safsızlık olarak bulunan yabancı moleküller ile çarpışması sonucu ışımaz enerji kaybı ile de olabilir (safsızlık söndürmesi: impurity quenching). Ayrıca ortamda bulunan çözünmüş haldeki oksijen, ağır metaller veya para magnetikler sistemler arası geçiş hızını etkilediklerinden sönme neden olabilirler.

Sıcaklık ve pH değişimleri de sönme neden olabilir. Maddenin uzun süre UV ışına maruz bırakılması sonucu fotokimyasal reaksiyon olabileceğinden floresansta azalma meydana gelebilir [39].

2.4. Floresans Cihazının Temel Özellikleri

Floresans solüsyonun içerisinde her yöne doğru olduğundan herhangi bir yönden ölçülebilir. Fakat en çok kullanılan yön gelen ışın ile 90° açı oluşturan yöndür. Böylece uyarma kaynağının doğrudan doğruya aydınlattığı kuvvet yüzeyinden olabilecek floresans yayması veya ışın yansımaları yayılım monokromatörüne gelmez. Frontal yöntemde floresans ölçmesi 370° açıdan yapılır. Genellikle derişimi yüksek çözeltiler veya opak örnekler ile çalışılırken bu yöntem tercih edilir.

Floresans ışının şiddeti gelen ışının şiddetine bağlı olduğundan ışık kaynağının kuvveti önemlidir. En çok kullanılan ışık kaynakları; cıva ark lambası veya ksenon ark lambasıdır. Ksenon lamba değişik dalga boylarında çok fazla değişmeyen bir yayılım gösterirken, cıva lamba belirli dalga boylarında yüksek şiddette bandlar halinde yayılım yapmaktadır. Ksenon lamba genellikle farklı dalga boylarında

çalışıldığında tercih edilir. Cıva lamba ile daha hassas analizlerin yapılması mümkündür.

Örnek çözeltilerini içeren küvetler, kuvarz veya camdan yapılmıştır [39].

2.5. Floresans Spektroskopisinin Uygulama Alanları

2.5.1. Biyokimya ve ilaç alanında

Protein yapısı, protein antikor etkileşimleri, donör-akseptör arası mesafe, proteinlerdeki ve membalardaki enzim konfigürasyonu, membranların dinamiği ve yapısı, membranlardaki geçirgenlik ve iyon iletimi, membranlardaki lipid dinamiği, nükleik asitlerin yapısı ve dinamiği, fotosentez mekanizması, fotodinamik terapi gibi çalışmalarda kullanılır [39].

2.5.2. Fotofizik ve fotokimya

Uyarılmış bölgelerin karakterizasyonu, molekül içi serbestlemelerin tayininde, karışımların yapısı, karışımların reaksiyon kinetiği, elektron transferi, proton transferi, hidrojen bağlanması, difüzyon, moleküllerin dönme dinamiği, polimerlerin yapı ve dinamikleri, çözücü-çözünen etkileşimleri, yüzey çalışmaları gibi araştırmalarda kullanılır [39].

2.5.3. Petrol araştırmalarında

Ham petrol karakterizasyonu aşamasında kullanılabilir [39].

2.5.4. Çevresel araştırmalarda

Kirliliğin araştırılması ve tanımlanması çalışmalarında kullanılır [39].

2.5.5. Analitik kimya

Floresans maddelerin kompleks yapılarının tanı ve çözümlenmesi çalışmalarında kullanılır [39].

2.5.6. Farmakoloji

Biyolojik sistemlerle ilaçların etkileşimi, anestezi araştırmalarında kullanılır [39].

2.5.7. Madde analizleri

Floresans özellik gösteren bir maddenin yaydığı ışığın dalga boyu o madde için karakteristik olduğundan floresans analizleri ile maddelerin kalitatif analizi mümkün olur. Kantitatif analizler ise belirli bir derişim aralığında floresans şiddeti ile derişimi arasındaki ilişkinin doğrusal olmasından yararlanılarak yapılır. Kolorimetrik veya spektrofotometrik yöntemlerle tayin edilemeyen çok düşük derişimlerdeki çözeltiler (10^{-4} - 10^{-9} μM) floresans yöntemiyle tayin edilebilirler [39].

2.5.7.1. Enzim tayini

Birçok enzimin etkinlik ölçümleri florimetrik yöntemle yapılabilmektedir. Enzimatik etkinlik tayinindeki floresans ölçümleri, oda sıcaklığındaki solüsyon içerisinde, organik bileşiklerin yapılarına özgü olan substrat ve koenzim dikkatle seçilerek; reaksiyon ürünü olan bileşiğin uyarma ve salınım dalga boyu tayin edildikten sonra ölçümler yapılabilir [39].

2.5.7.2. Anorganik maddelerin analizi

Çözelti halindeyken floresans özellik gösteren az sayıda anorganik iyon bulunmaktadır. Bunlardan en iyi bilineni uranil iyonudur. Bunlardan başka Cr^{3+} , Ce^{3+} , Tl^+ iyonları da floresans özellik gösterir. Az sayıda anorganik iyon doğrudan doğruya floresans göstermesine rağmen, pek çok sayıda anorganik iyon bazı aromatik yapıda maddeler ile ketal oluşturarak kuvvetli floresans yayan bileşikler

oluştururlar. Böylece pek çok elementin hassas bir şekilde analizi mümkün olmaktadır. Siyanür ve fluorür gibi bazı anyonlar da floresans söndürme özelliklerinden yararlanılarak analiz edilebilirler [39].

2.5.7.3. Organik maddelerin analizi

Biyokimya, ilaç kimyası ve çevre kirliliğinden kaynaklanan pek çok maddenin analizi florometrik olarak yapılmaktadır. Yöntemin hassasiyeti ve özellikle seçiciliği pek çok biyolojik kaynaklı maddenin kompleks karışımların da analizine olanak sağlar. pH'a bağlı olarak farklı şiddette floresans gösteren primidin, pürin ve nükleik asitler de doğrudan doğruya veya türevlendirildikten sonra tayin edilirler. Enzim kinetiğinin ve mekanizmalarının aydınlatılması çalışmalarında, enzimlerin kalitatif ve kantitatif analizlerinde de florimetriden yararlanılmaktadır. Bu uygulamalara örnek olarak şu uygulamalar verilebilir.

a) Kan, idrar gibi biyolojik sıvılarda etken madde ve bunların metabolitleri çok az miktarlardadır. Bu nedenle ilaç soğurumu, metabolizması ve atılımının hız ve mekanizmalarının araştırıldığı çalışmalarda floresans analizlerinden çok yararlanılmaktadır.

b) Vitaminler, steroidler, sedatifler, analjezikler, antihistaminikler gibi birçok ilaç maddesi florometrik yöntemle tayin edilebilmektedirler.

c) Hem hava hem de su kirliliğine neden olan bazı maddelerin analizi de bu yöntemle yapılmaktadır. Kanserojen aromatik maddelerden en tanınanı benzopiren; nanogram seviyede sigara dumanı, egzoz dumanı gibi etkenlerle kirlenmiş hava örneklerinde kalitatif ve kantitatif amaçla analiz edilebilmektedir.

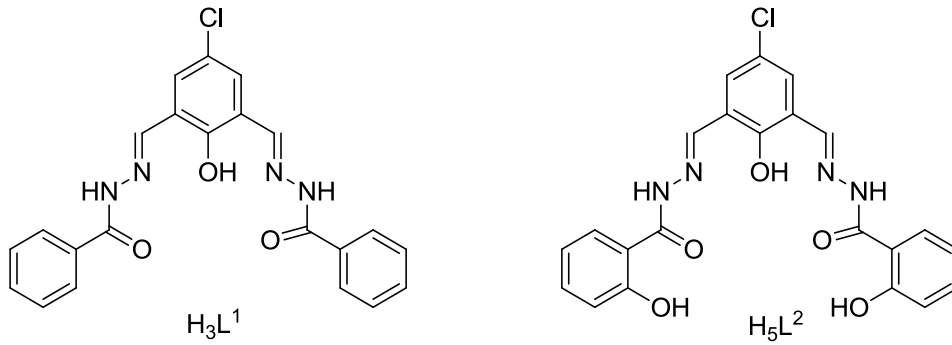
d) Su ve havadaki kirliliklerin izlenmesinde radyoaktif izleyiciler yerine floresans gösteren bileşiklerin kullanılması; kullanıldıkları miktarlarda sağlığa zararlı olmaları bakımından çok daha uygun olmaktadır.

e) Romatizma tedavisinde kandaki salisilat da florometrik yöntemle tayin edilebilir.

Floresans özellik gösteren iki maddeden analiz edilecek olan, diğlerinden farklı dalga boyundaki ışığı soğuruyorsa; uyarma filtresinin ayarlanması ile sadece bu maddenin uyarılması mümkün olur. Her iki madde aynı dalga boyunda soğurum yapıyor; fakat farklı dalga boyunda floresans yayıyorsa bu defa yayınım filtresi veya monokromatörü ayarlanarak sadece analiz edilen maddenin yayınımı saptanır. Bu şekilde iki değışkenin ayarlanması ile basit karışımların bir ayırma yapmaksızın analizi mümkün olabilmektedir [39].

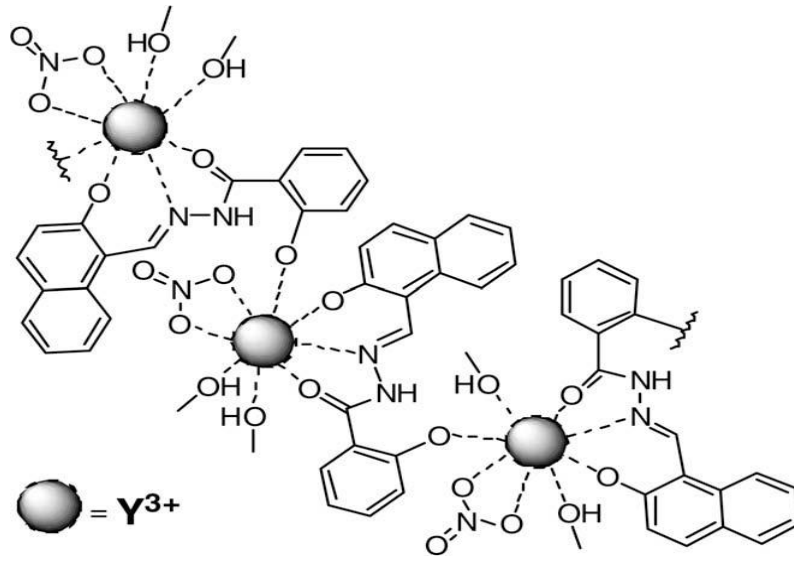
BÖLÜM 3. LİTERATÜR ÇALIŞMASI

F. B. Tamboura ve arkadaşları 2013 yılında yayınladıkları makalede 2,6-diformil-4-klorofenol ve hidrazidden elde edilen (H_3L^1 and H_5L^2) iki Schiff bazı sentezlemişlerdir (Şekil 3.1.). Bu bileşikleri Uv-Vis spektroskopisi, IR spektroskopisi 1H ve ^{13}C NMR (organik ligantlar için), molar iletkenlik ve oda sıcaklığında manyetik ölçümler yoluyla karakterize etmişlerdir. $[La_2(H_2L^1)_3(C_2H_5OH)_2](Cl).(NO_3)_2.((CH_3)_2CO)_2.(H_2O)_2$ ve $[Er_2(H_4L^2)_3](SCN)_3.(H_2O)$ komplekslerinin tek kristal XRD analizleriyle yapının doğasını ortaya çıkarmışlardır. Lantan (III) iyonları molekül içi çift çekirdekli kompleks oluşturan üç fenolik oksijen atomu ile köprülendiğini ortaya atmışlardır. Erbiyum atomunun 9 koordineli Lantan atomunun 10 koordineli yapı olduğunu bulmuşlardır.



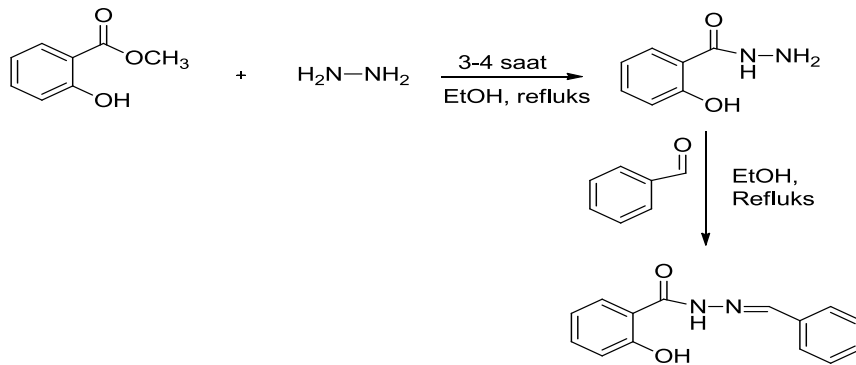
Şekil 3.1. H_3L^1 ve H_5L^2 ligantları

D. Zhang ve arkadaşları 2009 yılında yayınladıkları makalede Y^{3+} iyonunun tanınması için yeni bir floresans sistemi geliştirmişlerdir. Sistem 2-hidroksi-1-naftaldehit salisiloidhidrazon, L, ile Y^{3+} ayrıntılı bir şekilde araştırmışlardır (Şekil 3.2.). Şelat reaksiyonuna göre THF çözücüsünde son derece hassas bir kalorimetrik ve floresans yöntem itriyumu tanımlaması için geliştirmişlerdir. Bağlanma biçimini Uv-Vis spektroskopisi, ESI-TOF MS, IR ve XRD yoluyla araştırmışlardır.



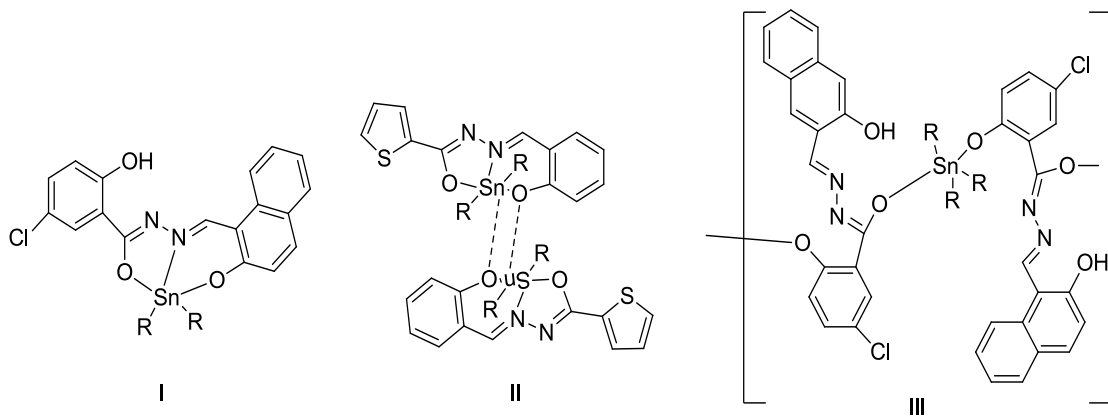
Şekil 3.2. Ligant ile Y^{3+} 'ün önerilen bağlanma biçimi

V.A. Shelke ve arkadaşları 2011 yılında yayınladıkları makalede N-benzilden-2-hidroksibenzohidrazit (bidentat) Schiff bazından Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , La^{3+} ve Ce^{3+} iyonlarının katı komplekslerini hazırlamışlardır. Schiff bazı ligantını 2-hidroksibenzohidrazit ve benzaldehitten sentezlemişlerdir (Şekil 3.3.). Bu metal kompleksleri molar iletkenlik, manyetik duyarlılık, termal analiz, XRD, FT-IR, 1H NMR, Uv-Vis ve kütle spektroskopisi yoluyla karakterize etmişlerdir. Bu metal komplekslerin analitik verisi metal/ligant oranının 1:2 olduğunu göstermişlerdir. Fizikokimyasal çalışmada Cu^{2+} iyonları çevresinde kare düzlem geometrisi varlığını ve Co^{2+} , Mn^{2+} , La^{3+} ve Ce^{3+} iyonları çevresinde oktahedral geometri varlığını ispatlamışlardır. Ligant ve metal komplekslerinin anti bakteriyel aktivitelerini gözlemlemişlerdir.



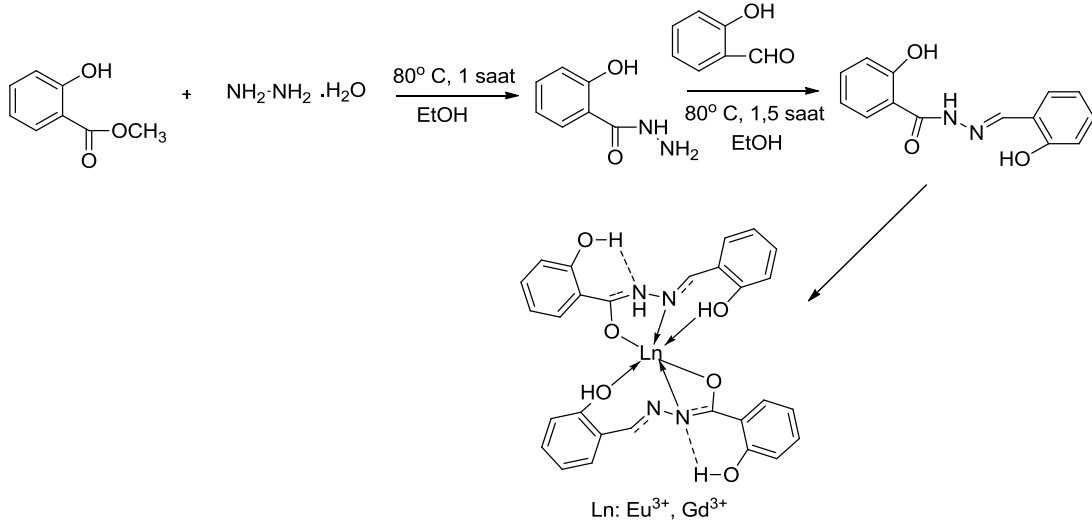
Şekil 3.3. Ligantın sentezi

M. Hong ve arkadaşları 2013 yılında yayınladıkları makalede 2-hidroksi-1-naftaldehit 5-kloro-2 hidroksibenzilhidrazon ligantının komplekslerini sentezlemişlerdir ve elementel analiz, FT-IR, Uv-Vis spektroskopisi, NMR (^1H , ^{13}C ve ^{119}Sn) spektrum ve tek kristal XRD analizleri yoluyla yapısal olarak karakterize etmişlerdir (Şekil 3.4.). Yapı analizleri komplekslerin benzer monomerik yapı gösterdiğini ortaya çıkarmışlardır. Kalay merkezinin enolik üç dişli ligant ile ONO şelat biçiminde ve 5 koordinasyonlu trigonal bipiramit geometrisinde var olduğunu göstermişlerdir. Sonuçlar her iki alkil grup bağlarının ve organoçinko bileşiklerinin yapısının tümör karşıtı aktiviteler üzerinde benzer etkiye sahip olduğunu göstermişlerdir.



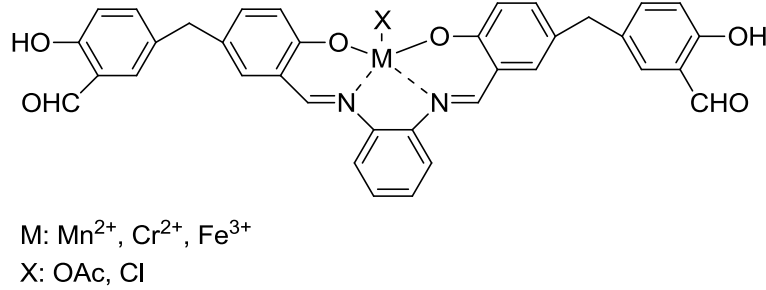
Şekil 3.4. Schiff baz gruplarının farklı biçimleri

Y. Xuvu ve arkadaşları 2003 yılında yayınladıkları çalışmalarında salisilaldehit salisilhidrazon ($\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_3\text{L}$) ve bu ligantın Eu ve Gd komplekslerini sentezlemişlerdir (Şekil 3.5.). Koordinasyon biçimini ve termal kararlılıklarını kimyasal analiz, elemental analiz, ICP analiz, IR, ^1H NMR, XRD, UV, TG-DTG ve molar iletkenlikle teyit etmişlerdir. Kompleksleri için standart oluşum entalpisi sabit-hacimli yanma enerjileri saptanmasıyla hesaplanmıştır.



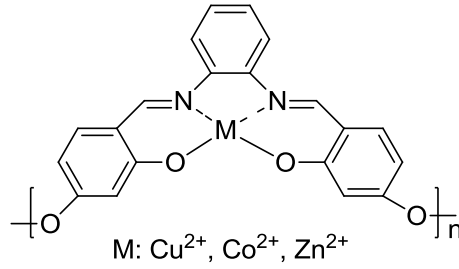
Şekil 3.5. C₁₄H₁₂N₂O₃.H₃L ligantının ve komplekslerin sentezi

Ganeshpure ve arkadaşları 1989 yılında yayınladıkları makalede alkenlerin idosil benzen ile epoksidasyonunda, Mn²⁺, Cr²⁺ ve Fe³⁺ iyonları içeren şelat yapı polimerik salen komplekslerinin katalizör olarak kullanabileceklerini ortaya koymuşlardır (Şekil 3.6.).



Şekil 3.6. Schiff bazlı şelatların kompleks molekülü

Di Bella ve arkadaşları azot ve oksijen heteroatomlarını taşıyan salen ligandlarının Cu²⁺ Ni²⁺ ve Zn²⁺ tuzları ile yapmış oldukları Şelat yapı polimerik Schiff bazı komplekslerinin non - lineer optik özellikler gösterdikleri de tespit edilmiştir. Santo Di Bella 2000 yılında yapmış olduğu bir çalışmada, Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ ve salen komplekslerinin nonlineer optik özelliklerini incelemiştir (Şekil 3.7.).

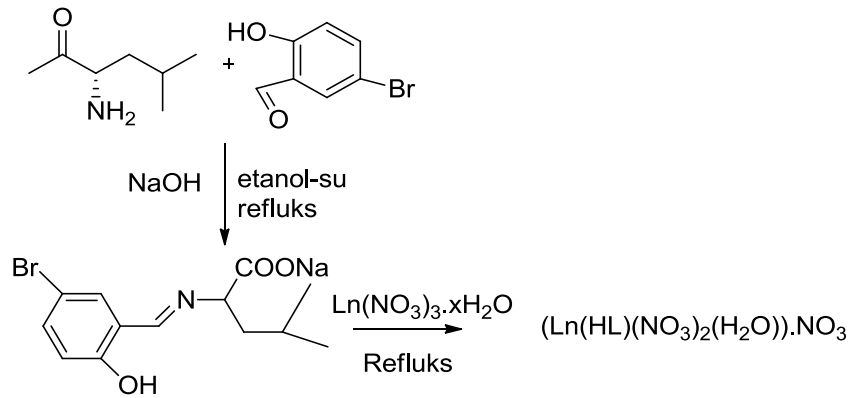


Şekil 3.7. Salen metal kompleksleri

Catanescu ve çalışma arkadaşları 2001 yılında yayınladıkları bir araştırmada aromatik yapılı Schiff bazı polimerlerinin yüksek ısıya dayanıklı olduklarını ve elektronik konjugasyonun fazlalığı nedeniyle çok yüksek derecede iletken özellikleri olduğunu bildirmişlerdir.

Khuhawar M.Y ve arkadaşları 2004 yılında yayınladıkları makalede yüksek ısıya dayanıklı Schiff bazı polimerlerinin poliamitler gibi gaz kromatografisinde sabit faz olarak kullanıldığını bildirmişlerdir.

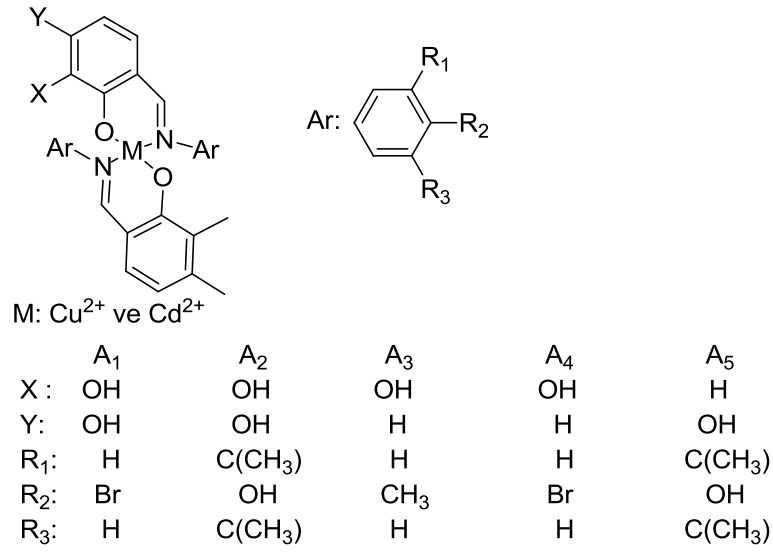
Lekha ve arkadaşları 2014 yılında yayınladıkları makalede ise birkaç lantanit tuzu (Pr³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Er³⁺ ve Yb³⁺) ile lösin ve 5-bromsalisilaldehit den türetilen 2-[(5-brom-2-hidroksi-benzilidin)-amino]-5-metil-pentanoik asit kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 3.8.). [Ln(HL)(NO₃)₂(H₂O)].NO₃ genel yapısına sahip olan bu kompleksler elemental analiz, Uv-Vis, FT-IR, EPR, kütle spektroskopisi ve termal analiz ile karakterize edilmiştir. FT-IR verilerine göre ligantın bir nitrojen iki oksijen ile üç dişli ligant olarak davrandığı ileri sürülmüştür. Fiziko kimyasal verilere göre Ln³⁺ Schiff bazı komplekslerinin sekiz koordinasyon sayısında oluştuğunu ileri sürdüler. Ayrıca termal davranışları (TGA/DTA) ve komplekslerin floresans yapısı incelenmiştir. Anilin oksidasyonu için en etkin katalizör Gd³⁺ kompleksi olduğunu orataya koymuşlardır.



Şekil 3.8. Schiff baz ligandı ve Ln(III) komplekslerinin sentezi

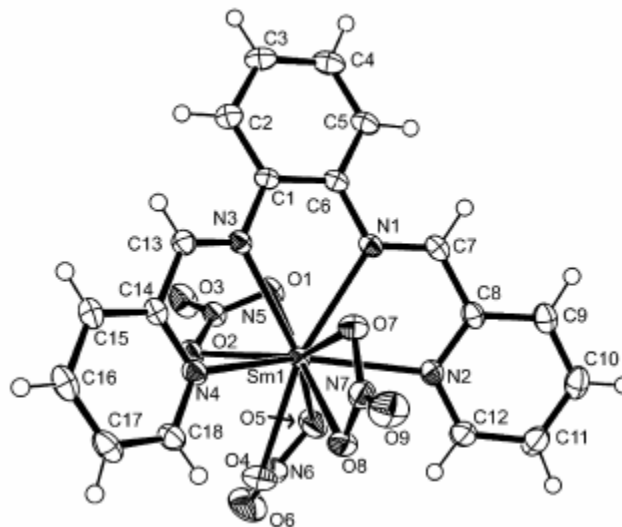
Samol ve arkadaşları 1999 yılında yayınladıkları bir çalışmada fenol halkası içeren polimerik Schiff bazlarının reçinelerde kullanılabilirliğini araştırmışlardır. Poli Schiff bazı sentezinde aldehit, formaldehit ve furfuraldehit kullanmışlardır. Poli Schiff bazlarının bazı metal iyonları ile kompleks 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.

Gölcü A. ve çalışma arkadaşları 2005 yılındaki yayınlarında aşağıdaki Schiff bazları ve Cd^{2+} , Cu^{2+} kompleksleri sentezlenmiş ve bu maddelerin antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir (Şekil 3.9.). B.megaterium isimli bakteriye karşı tüm ligand ve komplekslerin etkili oldukları ve C.tropicalis isimli mantara da $\text{Cu}(\text{A}_1)_2$ kompleksi hariç tüm maddelerin etkili oldukları tespit edilmiştir.



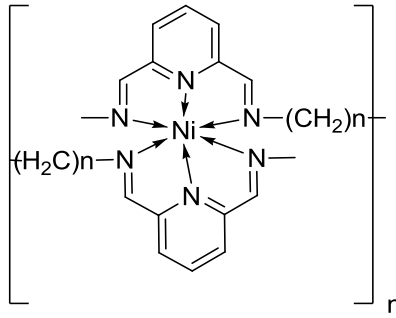
Şekil 3.9. Schiff bazı ve ligantların sentezi

Tsiouri M. ve çalışma arkadaşları N,N'-bis(piridin-2-ilmetilen) benzen-1,2- diamin Schiff bazı ile $\text{La}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$; $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ in direkt reaksiyonu sonucunda aşağıda örneği verilen 10 koordinasyona sahip kompleksler elde etmişlerdir. Kullanılan ligandı L ile gösterecek olursak Lantan ile koordinasyon küresi içine girmiş bir hidrat suyu içeren $[\text{La}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})\text{L}]$ kompleksi, diğer metallerle de $[\text{Ln}(\text{NO}_3)_3\text{L}]$ (Ln=Sm, Gd, Pr) kapalı formülüne sahip kompleksleri elde etmişlerdir. Samaryum kompleksini X-Ray ile görüntüsünü almışlardır (Şekil 3.10.).



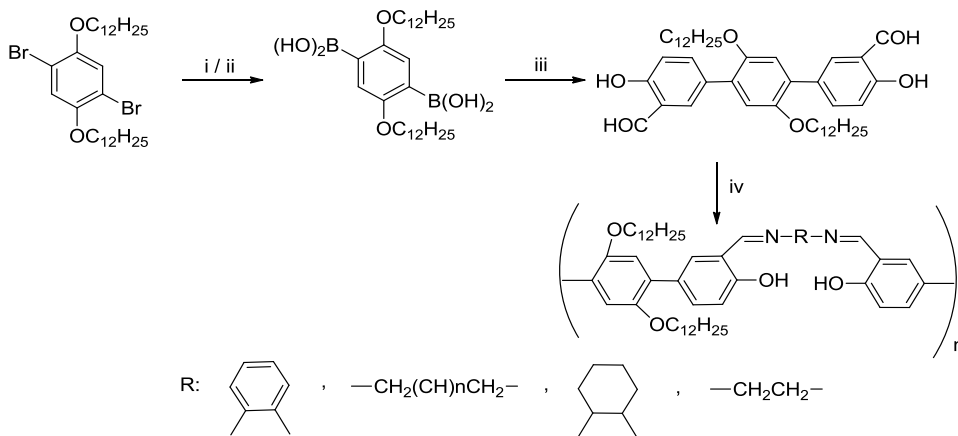
Şekil 3.10. Samaryum kompleksinin X-Ray görünümü

Millan ve arkadaşları 2000 yılında yaptıkları yayında piridin-2,6-dikarbaldehit ile 1,6-diaminohekzandan elde edilen polimer birimlerine $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ içeren çözeltinin ilavesiyle poli(azometin) $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3)_n$, elde etmişler ve polimer metal kompleksi sentezlemişlerdir (Şekil 3.11.). Sentezlenen nanometre boyutundaki parçacıkların eşsiz özelliklerinden dolayı nanokompozit ürünlerin sentezinde polimer matrisinde nikel oksit nanoparçacıklarını çöktürmüşlerdir.



Şekil 3.11. Poliiminin Ni^{2+} kompleksinin beklenen yapısı

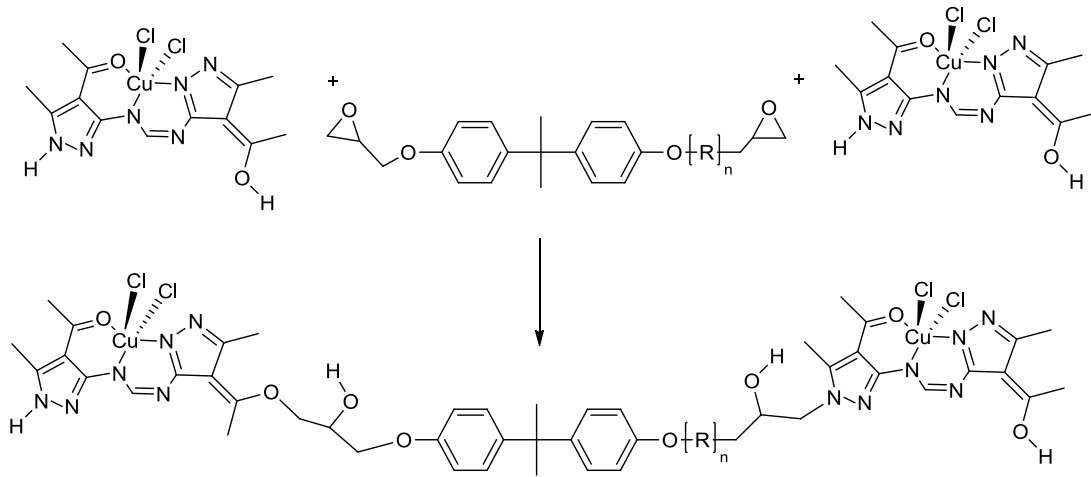
Kim ve arkadaşları 2002 yılındaki yayınlarında yeni Schiff bazı polimerlerini salisildiiminato birimleriyle değişen fenilen birimlerinde %31-79 verimle CHCl_3 /toluen/asetik asit çözeltisindeki uygun diaminlerle 2,5-(didoesiloksi)-1,4-bis (3-formil- 4-hidroksifenil)'in kondenzasyonu ile hazırlamışlardır (Şekil 3.12.). İki fazlı solüsyonda 5- bromosalisilaldehit ile 2,5-(didoesiloxy)benzen-1,4-dibononik asiti Suzuki reaksiyonuyla hazırlamışlardır. Hazırlanan bileşiklerin molekül yapılarını spektroskopik yöntemlerle karakterize etmişlerdir.



(i): $t\text{-BuLi}$, THF, $-30\text{ }^\circ\text{C}$, 1 sa; (ii) b(OMe)_3 , 2N-HCl , 24 sa; (iii): 5-Bromosalisilaldehit, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ NaHCO_3 THF- H_2O (5:1), reflux 24 sa; (iv): $\text{H}_2\text{N-R-NH}_2$, Toluene- CHCl_3 , (3:1), CH_3COOH , reflux, 48 sa

Şekil 3.12. Schiff bazı polimer ligandının sentez reaksiyonu

Ivan ve arkadaşları 2014 yılında yayınladıkları araştırmada bakır(II) formamidin kompleksi $[Cu(ampf)Cl_2]$ kullanılarak bakır içeren yeni epoksi polimerleri sentezlemişlerdir, (ampf = N, N'-bis (4-asetil-5-metilpirazol-3-il) formamidin). Kütleme ajanı olarak epoksi reçine bazlı diglisidil bisfenol A kullanılmıştır. Kütleme reaksiyonu, katalizör olmaksızın oda sıcaklığında yapılmıştır. Polimerizasyon reaksiyonunu göstermek için, diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) uygulanmıştır (Şekil 3.13.). DSC sonuçlarına göre, yaklaşık 150 °C egzotermik tepe noktaları polimerizasyon tercihini ortaya koymuşlardır ve epoksi reçineleri 200 °C' nin üzerinde hemen hemen tamamen metal içeren eden polimer haline dönüştürülmüştür. Hibrid polimerlerin önerilen yapısını FT-IR analizi ile teyit edilmiştir. Jel geçirgenlik kromatografisi analizi polimerlerin ortalama mol kütleleri 3000 ile 50,000 $gr\ mol^{-1}$ aralığı içinde olduğunu göstermektedir. Tetrahidrofurana hibrid malzemeler düşük iletkenlikleri çözeltisi içinde yeni polimerler, iyonik olmayan yapısını doğrulamaktadır. Termal stabilite ve reaksiyon karışımı bileşenlerinin ve yeni polimerler ayrışma mekanizması bağlı TG / DTA-MS ölçümleri ile incelenmiştir. Termal veriler sentezlenen malzemelerin bileşimi hakkında ek bilgi edinmek amacıyla da analiz edilmiştir.

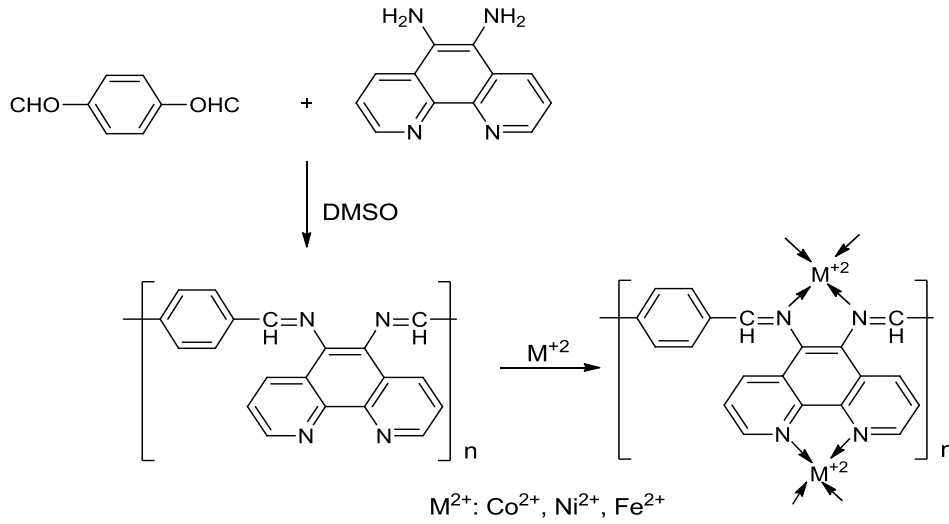


CH₃-epoxy :n=3-4

Şekil 3.13. ML ligantının kütleme reaksiyonu

Jiang ve arkadaşları 2006 yılında yaptıkları çalışmada 5,6-diamin-1,10-fenantrolin ile tereftaldehit' in polikondenzasyonundan yeni bir polimer sentezlemişler ve sırasıyla

Fe^{2+} , Ni^{2+} ve Co^{2+} komplekslerini sentezlemiştirler (Şekil 3.14.). Yapısını IR, ^1H -NMR ve elementel analiz ile karakterize etmişlerdir. Ayrıca manyetik özelliklerini 5 K-300 K arasında incelemişler Ni^{2+} ve Co^{2+} komplekslerinin ferromanyetik, Fe^{2+} kompleksinin ise ferromanyetik davranış sergilediğini söylemişlerdir.



Şekil 3.14. 5, 6-diamin-1,10-fenantrolin ile tereftaldehit' in polikondenzasyonu ve metal kompleksi

BÖLÜM 4. MATERYAL VE METOD

4.1. Materyal

4.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

Diklormetan, dimetil sülfoksit(DMSO), etanol, metanol, % 98' lik sülfürik asit, asetik asit, tetrahidrofuran (THF), n-hekzan, potasyum karbonat (K_2CO_3), lityum klorür (LiCl), silikajel 60 (kolon kromatografisi için), dietil eter, salisilik asit, sodyum sülfat (Na_2SO_4), hidrazin hidrat, p-hidroksi benzaldehit, potasyum hidroksit, bisfenol-A diglisidil eter (DGEBA), tetra butil amonyum hidroksit (TBAH), kadminyum asetat dihidrat ($Cd(OAc)_2 \cdot 2H_2O$), bakır asetat ($Cu(OAc)_2$), nikel asetat tetrahidrat ($Ni(OAc)_2 \cdot 4H_2O$), lantanyum nitrat hegza hidrat ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), samaryum nitrat hegza hidrat ($Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$), gadolinyum nitrat hegza hidrat ($Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$).

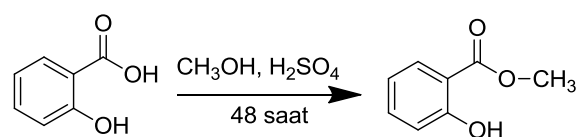
4.1.2. Kullanılan cihazlar

- | | |
|---|--|
| a) Magnetik Karıştırıcı | : Heidolph MR Hei-Standard |
| b) Ultraviyole-Vis. Spektrometresi | : Shimadzu UV-2600 spek.
: Shimadzu UV-2401 Pc-spek. |
| c) Infrared Spektrometresi | : Perkin-Elmer Spektrum-Two
: Shimadzu FTIR IRPrestige-21 spek. |
| d) 1H NMR ve ^{13}C Spektrometresi | : Varian Mercury Plus 300 MHz spek. |
| e) Kütle spektrometresi | : Micro-Mass Quatro LC/ULTIMA LC-MS/MS spek. |

- f) MALDI-TOF Spektrometresi : Bruker micrOTOF (Germany) kütle spek.
 g) Floresans Spektrometresi : Hitachi F-2710 FL 4J1 spek.
 h) DTA-TG Termogravemetrik analiz cihazı: : Netzsch STA 449 f1

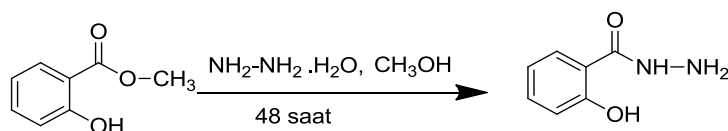
4.2. Metod

4.2.1. Metil salisilat sentezi



Salisilik asit (75 mmol, 10.30 g) 125 mL metanolde çözüldü. Üzerine 2 mL % 98' lik sülfürik asit (H₂SO₄) eklendi. 90 °C de 48 saat boyunca refluks yapıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü buharlaştırıldı. Oluşan katı 30 mL suda çözüldü. pH < 7 olacak şekilde potasyum karbonat (K₂CO₃) ile nötralize edildi. 3x20 mL diklor metan(CH₂Cl₂) ile ekstrakte edildi ve organik faz sodyum sülfat ile kurutulduktan sonra diklormetan buharlaştırıldı [44]. Oluşan sıvı 8.2 gr, verim %79,10. Kapalı formül: C₈H₈O₃. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) v_{max}, cm⁻¹: 3185, 3032, 3007, 2956, 2899, 1673, 1614, 1585, 1485, 1439, 1327-1089, 848, 754. ¹H NMR (CDCl₃): δ (ppm): 10.92(s, 1H; Ar-OH), 7.82(d, 1H; Ar-H), 7.49(d, 1H; Ar-H), 7.45(t, 1H; Ar-H), 6.94(d, 1H; Ar-H), 6.83(t, 1H; Ar-H), 3.91(s, 3H; Alif.C-H).

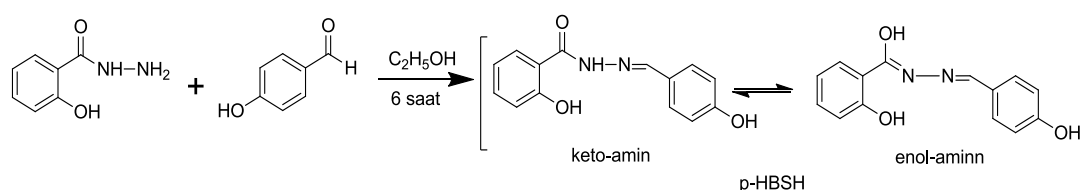
4.2.2. Salisil hidrazin sentezi



Metil salisilat (33 mmol, 5.0 g) 50 mL metanol ile karıştırıldı. Karışımın üzerine hidrazin hidrat (%100 lük) (33 mmol, 1.652 g) eklendi. 90 °C de 48 saat boyunca refluks yapıldı. Daha sonra reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü

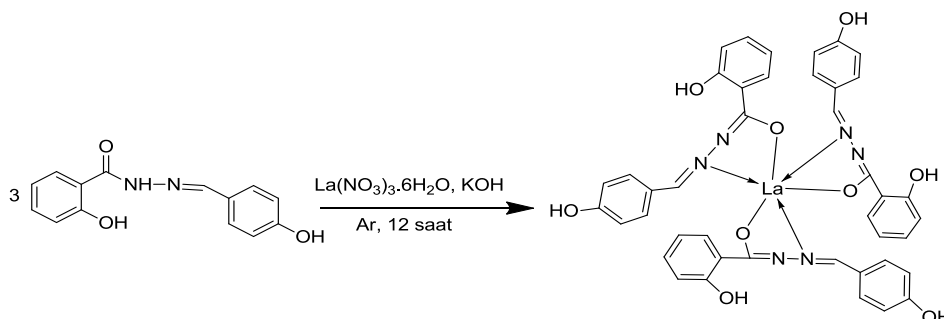
buharlaştırıldı. Oluşan katı üründen ibare olup sonraki sentez aşamaları için yeterince temiz olarak elde edilmiştir [45]. Verim: 4.75 g, % 95.0. Kapalı formül: $C_7H_8N_2O_2$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} , cm^{-1} : 3318, 3262, 3055, 3010, 1642, 1582, 1527, 1482, 1438, 1350-1235, 1133, 962, 791, 754. 1H NMR (DMSO- d_6) δ (ppm): 10.08(br, 1H; ArOH), 7.83(d, 1H; ArH), 7.38(d, 1H; ArH), 7.18(s, 1H; =N-NH₂), 6.92(m, 2H; ArH), 2.52(s, 1H; ArOH)

4.2.3. p-Hidroksi benziliden-salisil hidrazid sentezi (p-HBSH)



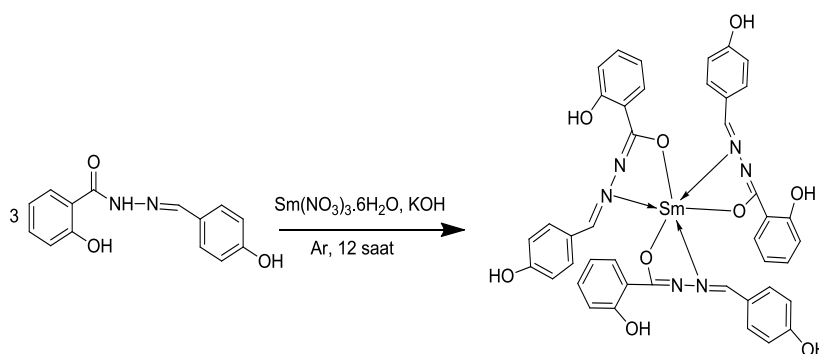
Daha önceki çalışmalarda grubumuz tarafından sentezi literatürde verilen p-HBSH sentezinde çift boyunlu reaksiyon balonuna salisilhidrazin (5.8 mmol, 0.888 g) koyuldu üzerine 30 mL kuru etanol eklenerek salisilhidrazinin çözünmesi sağlandı. Damlatma hunisine p-hidroksi benzaldehit (5.8 mmol, 0.711 g) 20 mL absolute etanoldeki çözeltisi konuldu. Ar atmosferi altında 90 °C de 20 dakika boyunca refluks yapıldı. Damlatma hunisi yardımıyla damla damla p-hidroksibenzaldehit çözeltisi reaksiyon karışımına ilave edildi ve 6 saat refluks edildi. Reaksiyon karışımı daha sonra oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü buharlaştırıldı. Oluşan ham ürün FTIR ile karakterize edildi [46]. Verim: 1.19 g, %97. Kapalı formül: $C_{14}H_{12}N_2O_3$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} , (cm^{-1}): 3525 ν (N-H), 3390-3244 ν (O-H), 3066 ν (=C-H), 1610 ν (C=N), 1591-1496 ν (C=C), 1454-1377 ν (C-C), 1311 ν (C-N), 1237 ν (Ar-O). 1H NMR (DMSO- d_6) δ (ppm): 11.70 (s, 1H, NH), 10.05(s, 1H, ArOH), 8.35(s, 1H; N=CH), 7.90(d, 1H; ArH), 7.58(d, 2H; ArH), 7.39(t, 1H; ArH), 6.82(m, 2H; Ar-H), 6.78(d, 2H; ArH), 4.39(s, 1H; ArOH). (DMSO- d_6), (δ : ppm): 165.3, 160.3, 159.9, 149.7, 134.4, 129.7, 128.9, 125.7, 119.5, 117.9, 116.4, 116.3. LC/MS-MS: (m/z): $[M^+ - 3H + 3H_2O + Na]$ 330, $[M^+ - H + 2H_2O + Na]$ 313, $[M^+ - H + Na]$ 278, $[M^+ + 1]$ 257.

4.2.3.1. p-Hidroksi benziliden-salisil hidrazid La^{3+} kompleksi sentezi, $\text{La}(\text{p-HBSH})_3$



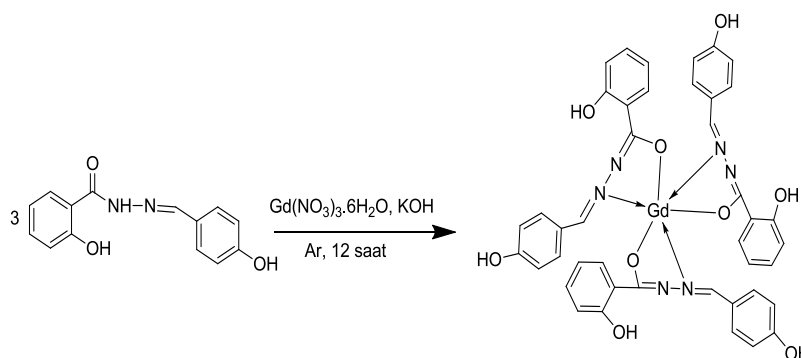
KOH (3 mmol, 0.112 g) 5-6 mL metanol içinde çözüldü. Bir balon içerisinde p-hidroksibenzil hidrazon (p-HBSH) (3 mmol, 0.768 g) 15 mL metanolde çözüldü. Ligantın üzerine KOH çözeltisi ilave edildi. Ar atmosferi altında 90 °C de 1 saat boyunca refluks edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına lantan tuzunun (1 mmol 0.433 g) 15 mL metanoldeki sıcak çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 12 saat daha Ar atmosferinde refluks edildi. Oda sıcaklığına soğutuldu. Çözücü buharlaştırıldı. Oluşan ürün FTIR ile kontrol edildi. Verim 0.74 g, % 82. Kapalı formül: $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{LaN}_6\text{O}_9$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} (cm^{-1}): 3595-3177 $\nu(\text{O-H})$, 3053-3014 $\nu(=\text{C-H})$, 1599 $\nu(\text{C=N})$, 1538-1497 $\nu(\text{C=C})$, 1362 $\nu(\text{C-N})$, 1240 $\nu(\text{Ar-O})$. UV-vis $\lambda_{\text{max}}(\text{DMSO})/\text{nm}$ ($\log \epsilon$) 683.5(2.300), 328.0(3.740), 253.5(3.005), 237.5(3.000). MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+-\text{OH}+\text{Na}^+]$ 909, $[\text{M}^++2\text{H}_2\text{O}+1]$ 941, $[\text{M}^++2\text{Na}^++2\text{H}_2\text{O}]$ 964.

4.2.3.2. p-Hidroksi benziliden-salisil hidrazid Sm^{3+} kompleksi sentezi, $\text{Sm}(\text{p-HBSH})_3$



KOH (3 mmol, 0.112 g) 5-6 mL metanol içinde çözüldü. Bir balon içerisinde p-hidroksibenzil hidrazon (p-HBSH) (3 mmol, 0.768 g) 15 mL metanolde çözüldü. Ligantın üzerine KOH çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı Ar atmosferi altında altında 90 °C de 1 saat boyunca refluks edildi. Daha sonra reaksiyon karışımına samaryum tuzunun (1 mmol, 0.447 g) 15 mL metanoldeki sıcak çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı Ar atmosferi altında 12 saat daha refluks edildi. Oda sıcaklığına soğutuldu. Çözücü buharlaştırıldı. Oluşan ham ürün FT-IR spektroskopisi ile karakterize edildi. Verim 0.72 g, % 79. Kapalı formül: $C_{42}H_{33}SmN_6O_9$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) v_{max} , (cm⁻¹): 3610-3212 ν (O-H), 3058 ν (=C-H), 1585 ν (C=N), 1501-1463 ν (C=C), 1305 ν (C-N), 1242 ν (Ar-O). UV-vis λ_{max} (DMSO)/nm (log ϵ) 326.5(4.364), 254.5(3.826), MALDI-TOF: (m/z): [M⁺+2H₂O] 953, [M⁺+2H₂O+Na⁺] 977, [M⁺+2H₂O+2Na⁺] 999.

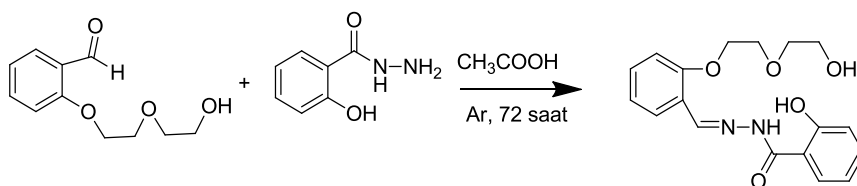
4.2.3.3. p-Hidroksi benziliden-salisil hidrazid Gd³⁺ kompleksi sentezi, Gd(p-HBSH)₃



KOH (3 mmol, 0.112 g) 5-6 mL metanol içinde çözüldü. Bir balon içerisinde p-hidroksibenzil hidrazon (p-HBSH) (3 mmol, 0.768 g) 15 mL metanolde çözüldü. Ligantın üzerine KOH çözeltisi ilave edildi. Ar atmosferi altında 90 °C de 1 saat boyunca refluks yapıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına gadolinyum tuzunun (1 mmol, 0.451 g) 15 mL metanoldeki sıcak çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı Ar atmosferi altında 12 saat daha refluks yapıldı. Oda sıcaklığına soğutuldu. Çözücü buharlaştırıldı. Oluşan ürün FTIR ile kontrol edildi. Verim 0.79 g, % 86. Kapalı formül: $C_{42}H_{33}GdN_6O_9$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) v_{max} , (cm⁻¹): 3606-3187 ν (O-H), 3060-3025 ν (=C-H), 1585 ν (C=N), 1539-1504 ν (C=C), 1306 ν (C-N), 1244

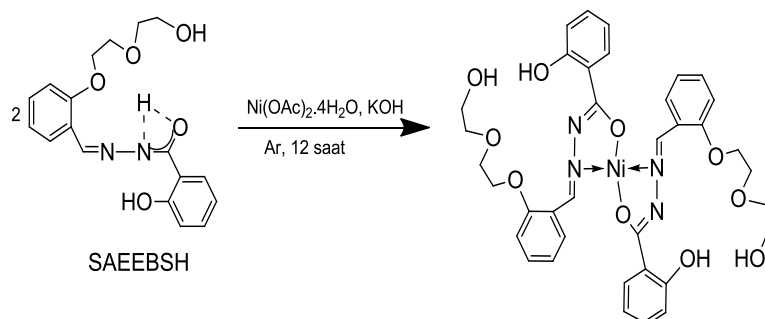
$\nu(\text{Ar-O})$. UV-vis $\lambda_{\text{max}}(\text{DMSO})/\text{nm}$ ($\log \epsilon$) 329.0(3.666), 253.5(2.960), 245.5(2.923), 237.0(2.949). MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+ + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+]$ 960, $[\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O} - 2\text{H}^+]$ 937, $[\text{M}^+ - \text{OH} - 2\text{H}^+]$ 906.

4.2.4. 2-(2-etoksietanol)-benziliden-salisil hidrazid ligandının sentezi (SAEESH)



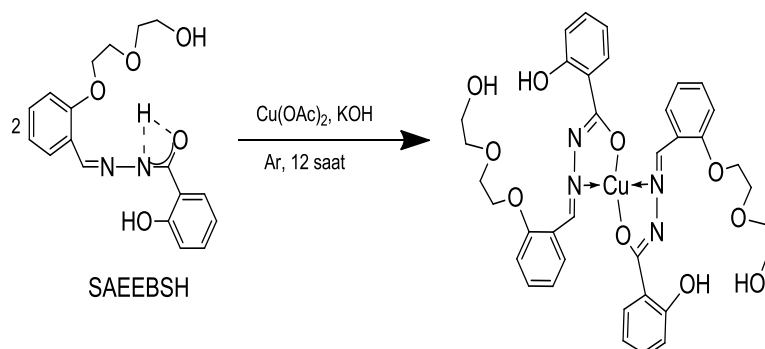
2-(2-etoksietanol)-benzaldehit (SAEE) [47] (2.35 mmol, 0.5 g) üzerine salisil hidrazin (2.35mmol, 0.36 g) eklendi ve 25 mL asetik asit ilave edilerek çözüldü. Reaksiyon karışımı Ar atmosferi altında 72 saat 100 °C de refluks edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücüsü kuruluğa kadar buharlaştırıldı. Ham ürün 1 gece vakum etüvünde bekletilerek kuruması sağlandı. Daha sonra eterle yıkandı ve santrifüjlendi. Ham ürün THF/hegzan taşıyıcı sistemi ile silika üzerinden kolon kromatografisi ile temizlendi. Verim: 0.62 g, %71. Kapalı formül: $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$: 3210-3071 $\nu(\text{N-H, O-H})$, 3032 $\nu(=\text{C-H})$, 2925-2870 $\nu(-\text{C-H})$, 1737 $\nu(\text{C=O})$ 1637 $\nu(\text{C=N})$, 1599-1551 $\nu(\text{C=C})$, 1485-1353 $\nu(\text{C-C})$, 1226 $\nu(\text{Ar-O})$, 1131 $\nu(\text{C-N})$, 1048 $\nu(\text{C-O})$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ (ppm): 8.75 (s, 1H, NH), 8.42(s, 1H, ArOH), 8.16 (d, 1H; ArH), 8.02 (s, 1H; N=CH), 7.78(d, 1H; ArH), 7.63(d, 1H; ArH), 7.45-6.76 (m, 5H; ArH), 4.46-3.60 (m, 8H; CH), 2.66(br, 1H; OH). (DMSO-d_6), (δ : ppm): 172.9, 163.0, 162.2, 145.2, 134.7, 132.2, 127.2, 126.3, 122.6, 121.7, 119.4, 118.9, 118.3, 112.6, 69.6, 69.2, 68.4, 63.7. LC/MS-MS: (m/z): $[\text{M}^+ - 3\text{H} + 3\text{Na} + \text{H}_2\text{O}]$ 428, $[\text{M}^+ - 3\text{H} + 3\text{Na}]$ 410, $[\text{M}^+ - 2\text{H} + 2\text{Na}]$ 388, $[\text{M}^+ + 1]$ 345, 267.

4.2.4.1. 2-(2-etoksietanol)-benziliden-salisil hidrazid Ni^{2+} kompleksi sentezi, $\text{Ni}(\text{SAEEBSH})_2$



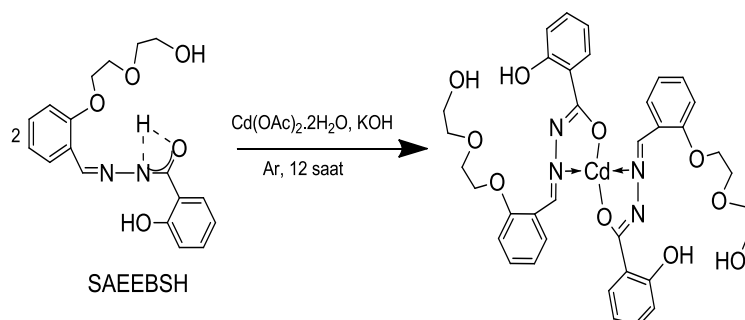
SAEEBSH (0.75 mmol, 0.257 g) 30 mL metanolde çözüldü. Nikel (II) asetat tuzu (0.37 mmol 0.091 g) 10 mL sıcak metanolde çözüldü ve reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı Ar atmosferi altında 12 saat refluks edildi. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu. Çözücü uçuruldu. Oluşan ham ürün FTIR ile karakterize edildi. Verim 0.210 g, % 76. Kapalı formül: $\text{C}_{36}\text{H}_{42}\text{NiN}_4\text{O}_{10}$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$: 3308-3249 $\nu(\text{N-H, O-H})$, 3058 $\nu(=\text{C-H})$, 2931-2870 $\nu(\text{-C-H})$, 1589 $\nu(\text{C=N})$, 1522 $\nu(\text{C=C})$, 1451-1375 $\nu(\text{C-C})$, 1224 $\nu(\text{Ar-O})$, 1099 $\nu(\text{C-N})$, 1050 $\nu(\text{C-O})$. UV-vis $\lambda_{\text{max}}(\text{DMSO})/\text{nm}$ ($\log \epsilon$) 410.0(3.109), 399.0(3.109), 371.0(2.890), 330.5(3.728), 317.5(3.706), 305.5(3.650), 256.0(3.845). MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{DHB-H}^+]$ 915, $[\text{M}^+ + 4\text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{DHB-H}^+]$ 1015. Kütle spektroskopisi analizinde M^+ olarak karakterize edilen kompleks yapısının $[\text{Ni}(\text{SAEEBSH})_2]$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

4.2.4.2. 2-(2-etoksietanol)-benziliden-salisil hidrazid Cu^{2+} kompleksi sentezi, $\text{Cu}(\text{SAEEBSH})_2$



SAEESH (0.75 mmol, 0.257 g) 30 mL metanolde çözüldü. Bakır (II) asetat tuzu (0.37 mmol, 0.066 g) 10 mL sıcak metanolde çözüldü ve reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı Ar atmosferi altında 12 saat refluks edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü uçuruldu. Oluşan ürün FTIR ile karakterize edildi. Verim 0.220 g, % 79. Kapalı formül: $C_{36}H_{42}CuN_4O_{10}$. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21) $\nu_{max}(cm^{-1})$: 3371-3107 $\nu(N-H, O-H)$, 3084 $\nu(=C-H)$, 3018-2870 $\nu(-C-H)$, 1624 $\nu(C=O)$ 1598 $\nu(C=N)$, 1511 $\nu(C=C)$, 1475-1381 $\nu(C-C)$, 1242 $\nu(Ar-O)$, 1066 $\nu(C-N)$, 1047 $\nu(C-O)$. UV-vis $\lambda_{max}(DMSO)/nm$ ($\log \epsilon$) 395.5(1.568), 330.5(1.757), 316.0(1.667), 290.5(1.629), 255.0(2.468). MALDI-TOF: (m/z): $[M^+ + 2H_2O + Na^+ + DIT]$ 1141. Kütle spektroskopisi analizinde M^+ olarak ifade edilen kompleks yapısının ise $[Cu_2(SAEESH)_2(OAc)_2]$ olduğu belirlenmiştir.

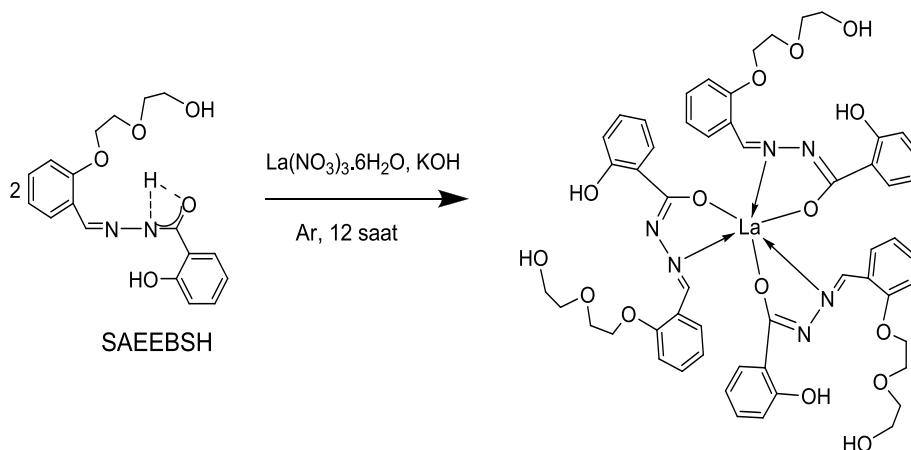
4.2.4.3. 2-(2-etoksietanol)-benziliden-salisil hidrazid Cd^{2+} kompleksi sentezi, $Cd(SAEESH)_2$



SAEESH (0.75 mmol, 0.257 g) 30 mL metanolde çözüldü. Kadmilyum (II) asetat tuzu (0.37 mmol, 0.099 g) 10 mL sıcak metanolde çözüldü ve reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı Ar atmosferi altında 12 saat refluks edildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü uçuruldu. Oluşan katı FTIR ile karakterize edildi. Verim 0.240 g, % 81. Kapalı formül: $C_{36}H_{42}CdN_4O_{10}$. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21) $\nu_{max}(cm^{-1})$: 3184 $\nu(N-H, O-H)$, 3049 $\nu(=C-H)$, 2918-2850 $\nu(-C-H)$, 1606 $\nu(C=O)$ 1549 $\nu(C=N)$, 1487 $\nu(C=C)$, 1452-1311 $\nu(C-C)$, 1230 $\nu(Ar-O)$, 1078 $\nu(C-N)$, 1033 $\nu(C-O)$. UV-vis $\lambda_{max}(DMSO)/nm$ ($\log \epsilon$) 333.0(3.947), 301.5(3.720), 250.0(3.384). MALDI-TOF: (m/z): $[M^+ + 2Na^+ + 2H_2O]$ 1114, $[M^+ + 2Na^+ - C_4H_9O_3]$ 914. Kütle spektroskopisi analizinde M^+ olarak ifade edilen

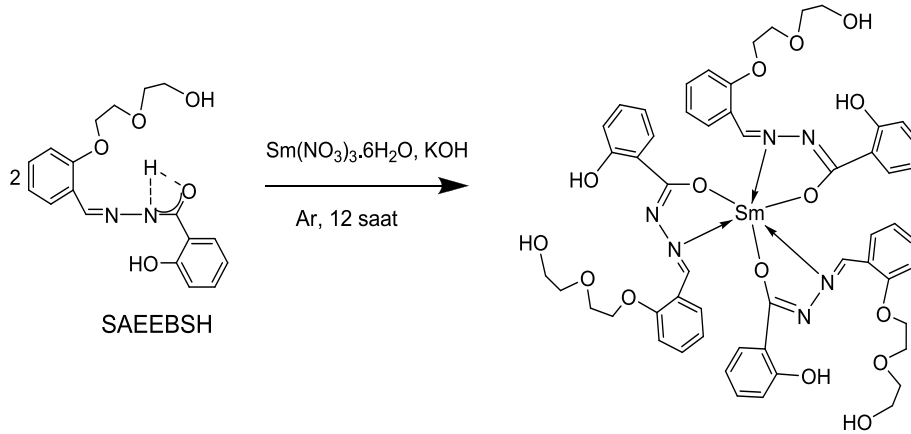
kompleksin moleküler yapısı ise benzer şekilde $[\text{Cd}_2(\text{SAEEBSH})_2 (\text{OAc})_2]$ olarak önerilmiştir

4.2.4.4. 2-(2-etoksietanol)-benziliden-salisil hidrazid La^{3+} kompleksi sentezi, $\text{La}(\text{SAEEBSH})_3$



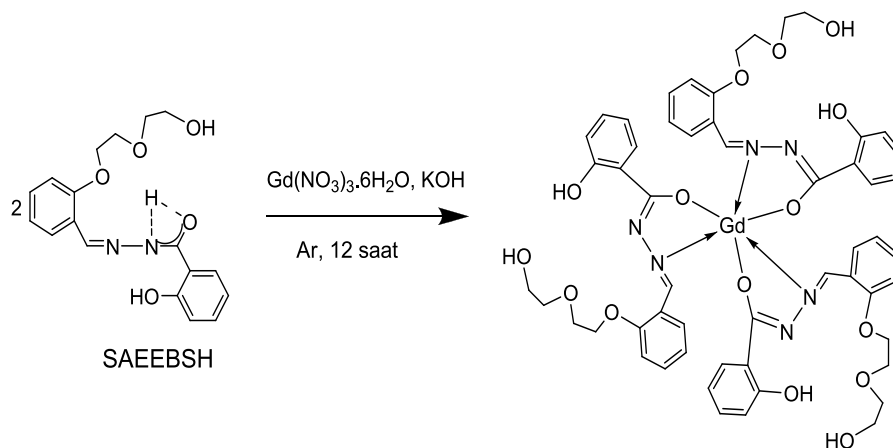
KOH 10 mL metanolde çözüldü. SAEEBSH (3 mmol, 1.032 g) 30 mL metanolde çözüldü. KOH (3 mmol, 0.168 g) çözeltisi liganta eklenip reaksiyon karışımı Ar atmosferi altında 1 saat 90 °C de reflüks edildi. Lantan nitrat tuzu (1 mmol, 0.433 g) 10 mL sıcak metanolde çözüldü ve reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı Ar atmosferi altında 12 saat reflüks edildi. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü uçuruldu. Oluşan katı ürün FTIR ile kontrol edildi. Verim 0.88 g, % 75. Kapalı formül: $\text{C}_{54}\text{H}_{63}\text{N}_6\text{O}_{15}\text{La}$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} , (cm^{-1}): 3223-3061 ν (N-H, O-H), 3025 ν (=C-H), 2971-2935 ν (-C-H), 1603 ν (C=N), 1542 ν (C=C), 1485-1458 ν (C-C), 1235 ν (Ar-O), 1102 ν (C-N), 1035 ν (C-O). UV-Vis λ_{max} (DMSO)nm (log ϵ) 319.0(3.363), 305.5(3.384), 254.5(3.214), 245.5(3.039). MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+ + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na} - 2\text{H}]$ 1284, $[\text{M}^+ + 2\text{H}_2\text{O}]$ 1204. Kütle spektroskopisi analizinde M^+ olarak ifade edilen kompleks yapısının $[\text{La}(\text{SAEEBSH})_3]$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir

4.2.4.5. 2-(2-etoksietanol)-benziliden-salisil hidrazid Sm^{3+} kompleksi sentezi, $\text{Sm}(\text{SAEEBSH})_3$



KOH 10 mL metanolde çözüldü. SAEEBSH (3 mmol, 1.032 g) 30 mL metanolde çözüldü. KOH (3 mmol, 0.168 g) çözeltisi liganta eklenip reaksiyon karışımı Ar atmosferi altında 1 saat 90 °C de refluks edildi. Samaryum nitrat tuzu (1 mmol, 0.444 gr) 10 mL sıcak metanolde çözüldü ve reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı Ar atmosferi altında 12 saat daha refluks edildi. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü uçuruldu. Oluşan katı ürün FTIR ile kontrol edildi. Verim 0.85 g, % 72. Kapalı formül: $\text{C}_{54}\text{H}_{63}\text{N}_6\text{O}_{15}\text{Sm}$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} , (cm^{-1}): 3415-3054 ν (N-H, O-H), 3008 ν (=C-H), 2917-2863 ν (-C-H), 1602 ν (C=N), 1576-1523 ν (C=C), 1465-1386 ν (C-C), 1253 ν (Ar-O), 1146 ν (C-N), 1009 ν (C-O). UV-vis λ_{max} (DMSO)/nm (log ϵ) 390.0(3.558), 329.5(3.468), 316.0(3.433), 305.5(3.360), 255.5(3.499), 232.5(3.178). MALDI-TOF: m/z: $[\text{M}^+ + \text{DIT} + \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}]$ 1446, $[\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O} - 2\text{H}]$ 1197. Kütle spektroskopisi analizinde M^+ olarak ifade edilen kompleks yapısının $[\text{Sm}(\text{SAEEBSH})_3]$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir

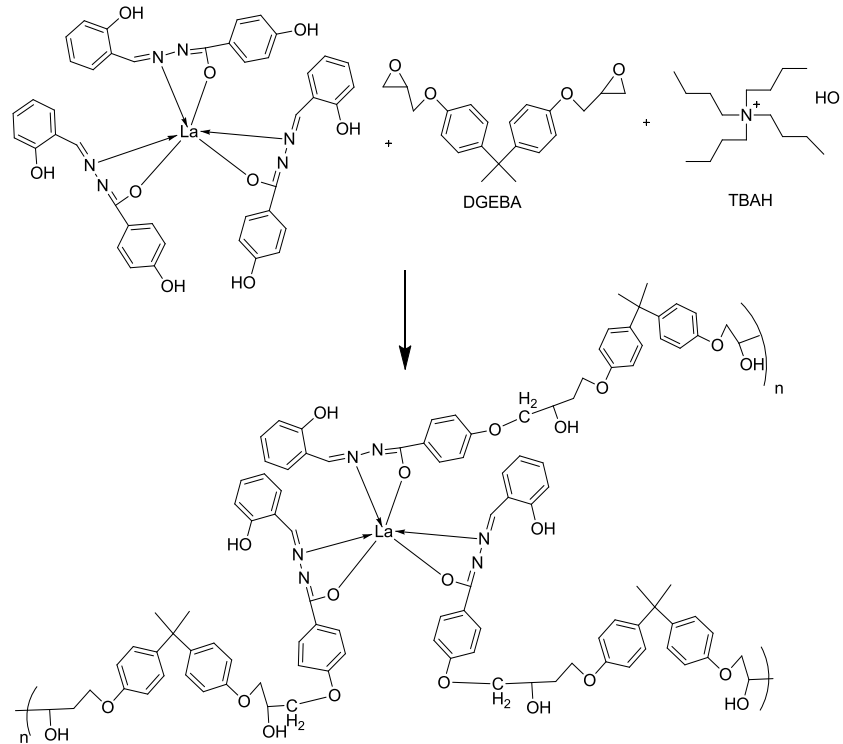
4.2.4.6. 2-(2-etoksietanol)-benziliden-salisil hidrazid Gd^{3+} kompleksi sentezi, $Gd(SAEEBSH)_3$



KOH 10 mL metanolde çözüldü. SAEEBSH (3 mmol, 1.032 g) 30 mL metanolde çözüldü. KOH (3 mmol, 0.168 g) çözeltisi liganta reaksiyon karışımı Ar atmosferi altında 1 saat 90 °C de refluks edildi. Gadolinium nitrat tuzu (1 mmol, 0.451 gr) 10 mL sıcak metanolde çözüldü ve reaksiyon ortamına ilave edildi. Reaksiyon karışımı Ar atmosferi altında 12 saat daha refluks edildi. Reaksiyon oda sıcaklığına soğutuldu ve çözücü uçuruldu. Oluşan katı ürün FTIR ile karakterize edildi. Verim 0.94 g, % 79. Kapalı formül: $C_{54}H_{63}N_6O_{15}Gd$. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} , (cm^{-1}): 3400-3058 ν (N-H, O-H), 3008 ν (=C-H), 2917-2873 ν (-C-H), 1603 ν (C=N), 1578-1536 ν (C=C), 1466-1387 ν (C-C), 1254 ν (Ar-O), 1147 ν (C-N), 1011 ν (C-O). UV-vis λ_{max} (DMSO)/nm (log ϵ) 390.0(3.558), 332.5(3.238), 314.0(3.413), 308.5(3.160), 253.5(3.299), 230.5(3.118). MALDI-TOF: (m/z): $[M^+ + 2H_2O + Na]$ 1246 $[M^+ + H_2O + Na]$ 1228. Kütle spektroskopisi analizinde M^+ olarak ifade edilen kompleks yapısının $[Gd(SAEEBSH)_3]$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir

4.2.5. Metal içeren epoksi polimerlerinin hazırlanması

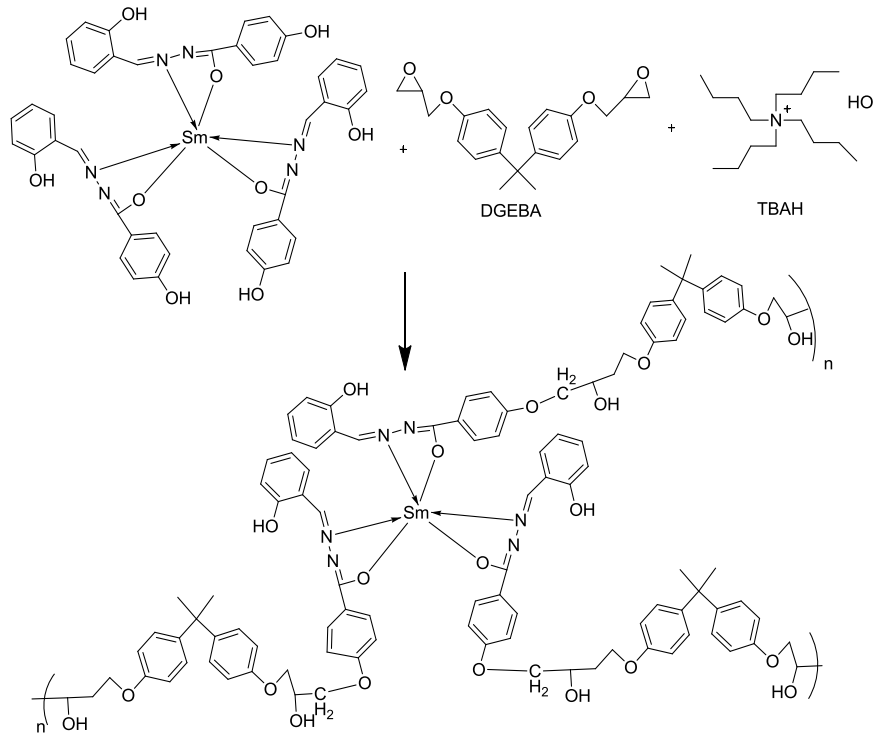
4.2.5.1. La(p-HBSH)₃ epoksi polimeri sentezi



La (p-HBSH)₃ (0.08 mmol 72.3 mg) üzerine 2-propanol metanol karışımı içerisinde bulunan 0.1 N TBAH (0.016mmol 4.1 mg) ilave edildi. TBAH' tan kaynaklanan 2-propanol/metanol karışımı ortamdaki buharlaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (0.48 mmol 163.0 mg) eklendi. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 150° C, 8 saat 175° C de Ar atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Verim 0.245 g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)_{v_{max}}(cm⁻¹): 3469ν(O-H), 3065-3036ν(=C-H), 2954-2870ν(C-H), 1722ν(C=O), 1605ν(C=N), 1506ν(C=C), 1295ν(C-N), 1233ν(Ar-O). Difüze reflektans UV-vis λ_{max}(Katı); nm(Absorbans) 690.0(0.643), 474.0(1.005), 280.5(1,329). TGA termal analizler ölçümlerinde La(p-HBSH)₃ kompleksinden hazırlanan epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 20 °C/dk ısıtma hızıyla 0-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre La(p-HBSH)₃ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 340 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 8.51 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma

sıcaklığı 400 °C de % 58.43 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 880 °C de % 91.86 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 77.92 ve % 92.78 olarak gözlemlenmiştir.

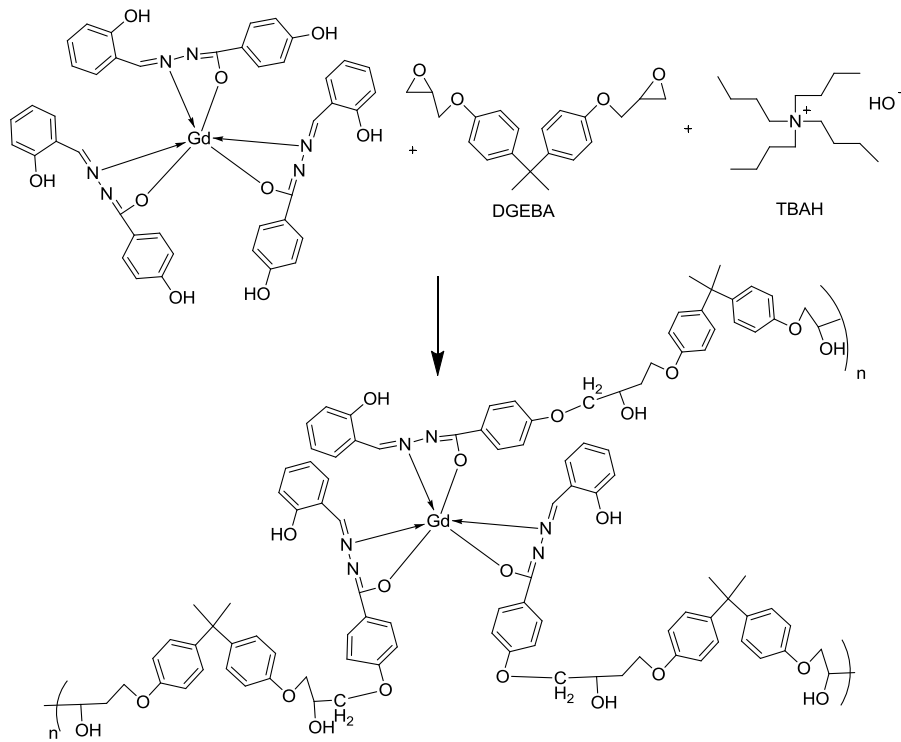
4.2.5.2. Sm(p-HBSH)₃ epoksi polimeri sentezi



Sm (p-HBSH)₃ (0.08 mmol 73.2 mg) üzerine 2-propanol metanol karışımı içerisinde bulunan 0.1 N TBAH (0.016mmol 4.1 mg) ilave edildi. TBAH' tan kaynaklanan 2-propanol/metanol karışımı ortamdaki buharlaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (0.48 mmol 163.0 mg) eklendi. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 150° C, 8 saat 175° C de Ar atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Verim 0.237 g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} (cm⁻¹): 3451 ν (O-H), 3058-3029 ν (=C-H), 2954-2870 ν (C-H), 1729 ν (C=O), 1605 ν (C=N), 1507 ν (C=C), 1297 ν (C-N), 1234 ν (Ar-O). Difüze reflektans UV-vis λ_{\max} (Katı); nm(Absorbans) 680.0(1.080), 586.0(1.171), 499.5(1.250), 476.0(1.268), 254.5(1.276). TGA termal analizler ölçümlerinde Sm(p-HBSH)₃ kompleksinden hazırlanan epoksi polimerinin termal davranışlarında

ölçümler 20 °C/dk ısıtma hızıyla 0-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre Sm(p-HBSH)₃ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 325 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 8.15 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 400 °C de % 51.13 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 775 °C de % 89.05 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 78.76 ve % 90.81 olarak gözlemlenmiştir.

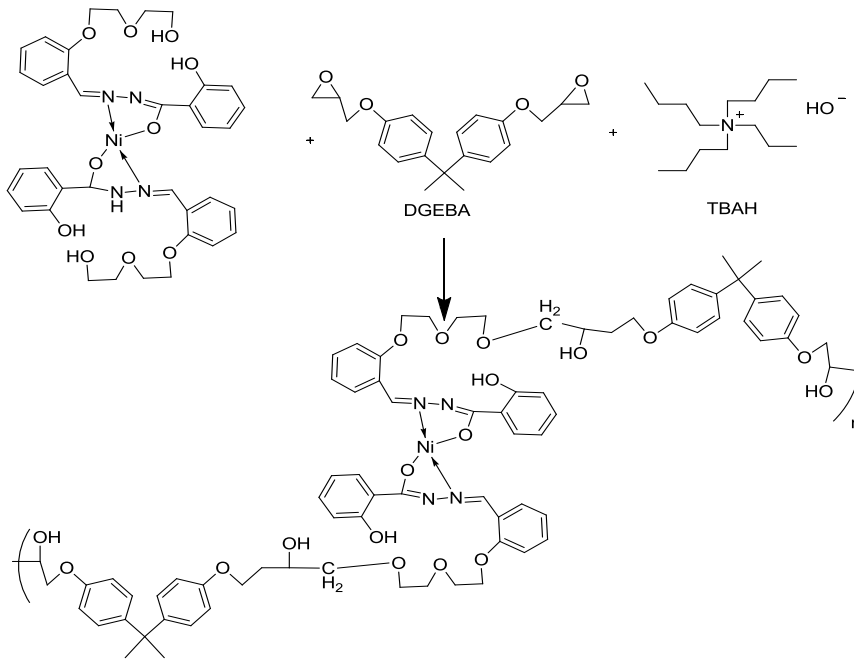
4.2.5.3. Gd(p-HBSH)₃ epoksi polimeri sentezi



Gd (p-HBSH)₃ (0.08 mmol 73.8 mg) üzerine 2-propanol metanol karışımı içerisinde bulunan 0.1 N TBAH (0.016mmol 4.1 mg) ilave edildi. TBAH' tan kaynaklanan 2-propanol/metanol karışımı ortamdan buharlaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (0.48 mmol 163.0 mg) eklendi. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 150° C, 8 saat 175° C de Ar atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Verim 0.258 g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $v_{\max.}(cm^{-1})$: 3440 ν (O-H), 3058-3036 ν (=C-H), 2962-2870 ν (C-H), 1729 ν (C=O), 1605 ν (C=N), 1507 ν (C=C), 1295 ν (C-N), 1234 ν (Ar-

O). Difüze reflektans UV-vis λ_{\max} (Katı); nm(Absorbans) 687.0(0.741), 616.0(0.666), 371.0(1.188), 335.5(1.181). TGA termal analizler ölçümlerinde Gd(p-HBSH)₃ kompleksinden hazırlanan epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 20 °C/dk ısıtma hızıyla 0-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre Gd(p-HBSH)₃ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 300 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 6.26 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 400 °C de % 50.24 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 890 °C de % 74.99 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 72.18 ve % 85.56 olarak gözlemlenmiştir.

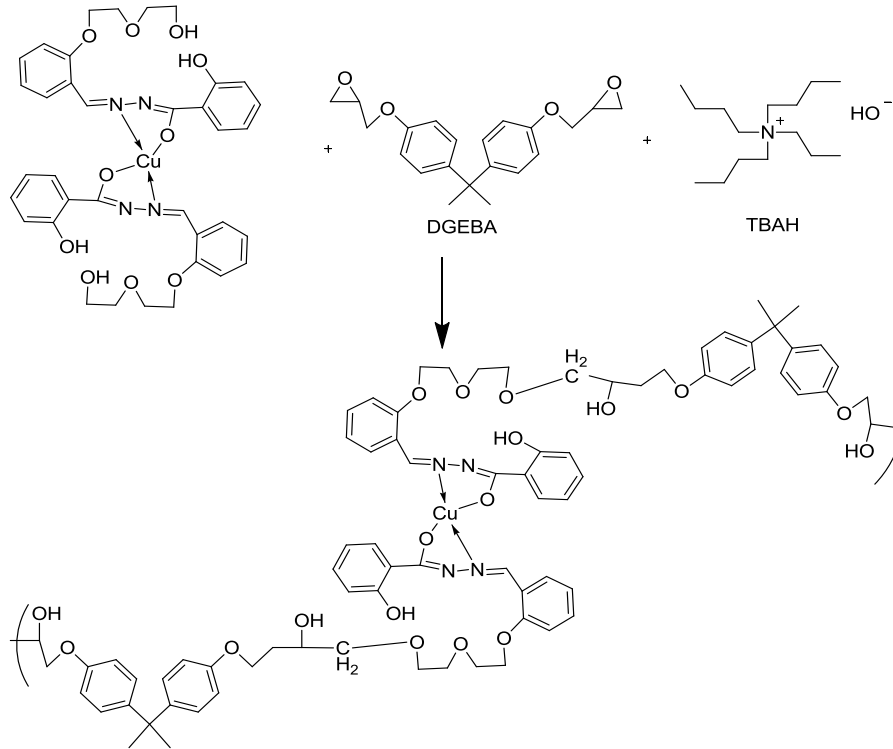
4.2.5.4. Ni(SAEEBSH)₂ epoksi polimeri sentezi



Ni(SAEEBSH)₂ (0.11 mmol 82.0 mg) üzerine 2-propanol metanol karışımı içerisinde bulunan 0.1 N TBAH (0.022 mmol 5.7 mg) ilave edildi. TBAH' tan kaynaklanan 2-propanol/metanol karışımı ortamdan buharlaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (0.66 mmol 224.0 mg) eklendi. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 150° C ve 8 saat 175° C de Ar atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyon ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon

sonlandırıldı. Verim 0.257 g. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21) $\nu_{\max}(\text{cm}^{-1})$: 3025 $\nu(\text{C-H})$, 2980-2872 $\nu(\text{C-H})$, 1587 $\nu(\text{C=N})$, 1503 $\nu(\text{C=C})$, 1490-1448 $\nu(\text{C-C})$, 1224 $\nu(\text{Ar-O})$, 1099 $\nu(\text{C-N})$, 1035 $\nu(\text{C-O})$. Difüze reflektans UV-vis $\lambda_{\max}(\text{Katı})$; nm(Absorbans) 662.0(1.397), 622.5(1.410), 351.5(1.346), 301.5(1.323), 225.5(1.210). TGA termal analizler ölçümlerinde Ni(SAEESH)₂ kompleksinden hazırlanan epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 20 °C/dk ısıtma hızıyla 0-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre Ni(SAEESH)₂ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 370 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 8.21 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 450 °C de % 74.72 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 725 °C de % 98.02 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 95.01 ve % 99.16 olarak gözlemlenmiştir.

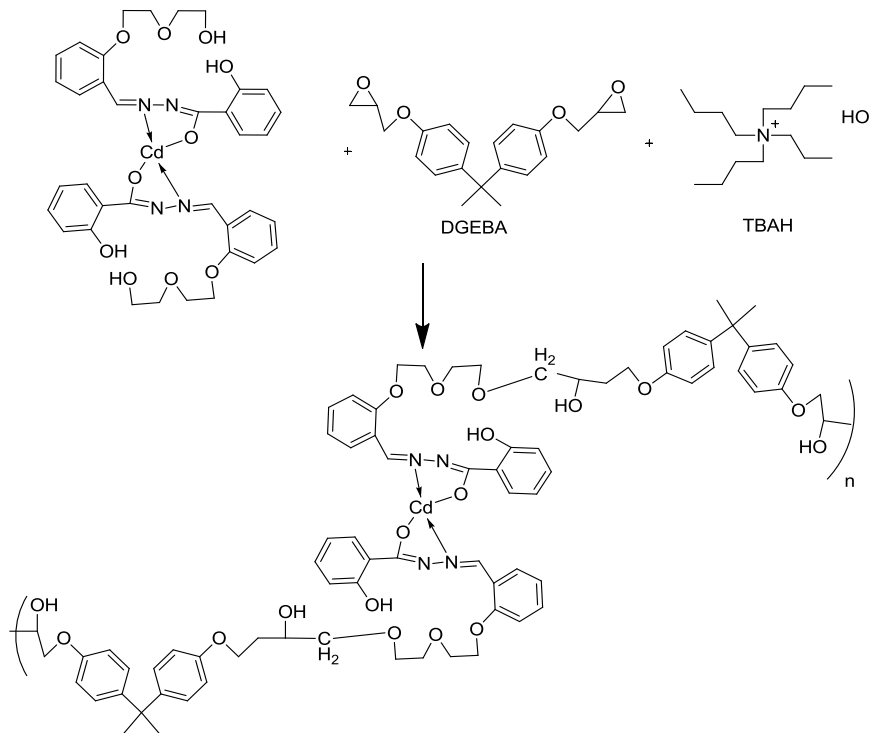
4.2.5.5. Cu(SAEESH)₂ epoksi polimeri sentezi



Cu(SAEESH)₂ (0.11 mmol 82.7 mg) üzerine 2-propanol metanol karışımı içerisinde bulunan 0.1 N TBAH (0.022 mmol 5.7 mg) ilave edildi. TBAH' tan

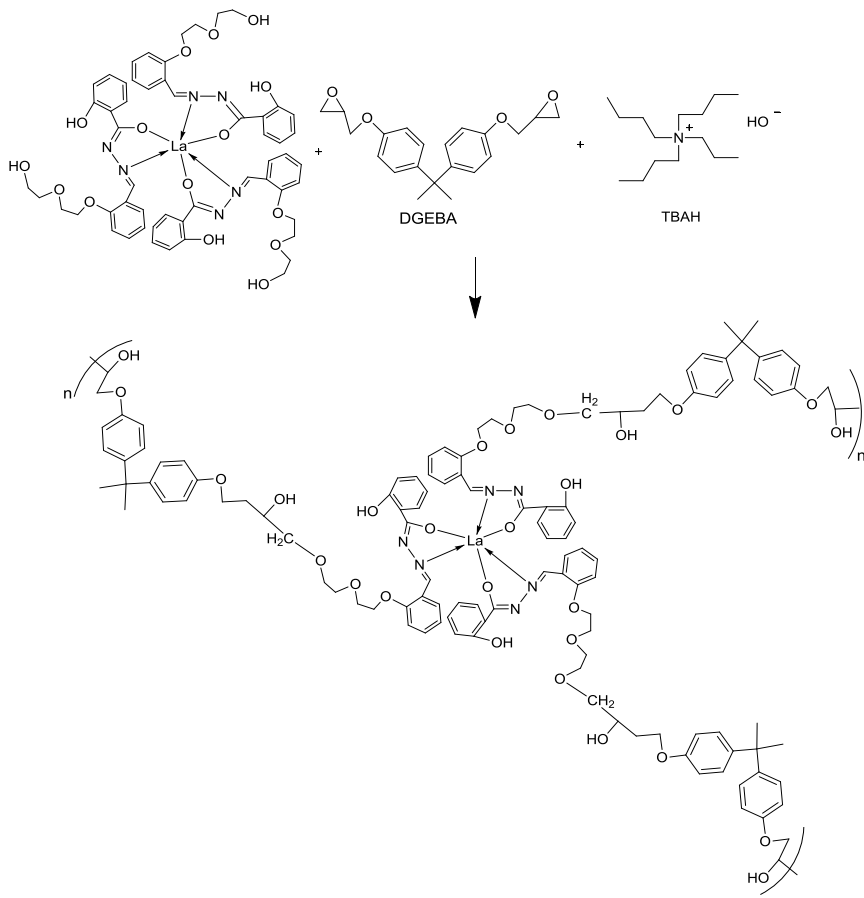
kaynaklanan 2-propanol/metanol karışımı ortamdan buharlaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (0.66 mmol 224.0 mg) eklendi. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 150° C ve 8 saat 175° C de Ar atmosferi altında ısıldı. Reaksiyon ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Verim 0.249 g. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21) $\nu_{\max,(\text{cm}^{-1})}$: 3057 $\nu(\text{=C-H})$, 2988-2872 $\nu(\text{-C-H})$, 1606 $\nu(\text{C=O})$, 1581 $\nu(\text{C=N})$, 1508 $\nu(\text{C=C})$, 1450-1429 $\nu(\text{C-C})$, 1230 $\nu(\text{Ar-O})$, 1107 $\nu(\text{C-N})$, 1031 $\nu(\text{C-O})$. Difüze reflektans UV-vis $\lambda_{\max}(\text{Katı})$; nm(Absorbans) 617.5(1.387), 450.0(1.303), 346.5(1.287). TGA termal analizler ölçümlerinde Cu(SAEEBSH)₂ kompleksinden hazırlanan epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 20 °C/dk ısıtma hızıyla 0-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre Cu(SAEEBSH)₂ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 300 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 4.89 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 400 °C de % 51.65 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 870 °C de % 84.12 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 60.57 ve % 87.81 olarak gözlemlenmiştir.

4.2.5.6. Cd(SAEEBSH)₂ epoksi polimeri sentezi



$\text{Cd}(\text{SAEEBSH})_2$ (0.11 mmol 88.1 mg) üzerine 2-propanol metanol karışımı içerisinde bulunan 0.1 N TBAH (0.022 mmol 5.7 mg) ilave edildi. TBAH' tan kaynaklanan 2-propanol/metanol karışımı ortamdan buharlaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (0.66 mmol 224.0 mg) eklendi. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 150°C ve 8 saat 175°C de Ar atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyon ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Verim 0.235 g. FT-IR (Shimadzu IR Prestige 21) $\nu_{\text{max}}(\text{cm}^{-1})$: 3283 ν (-O-H), 3057 ν (=C-H), 2962-2872 ν (-C-H), 1649 ν (C=O), 1600 ν (C=N), 1508 ν (C=C), 1450-1419 ν (C-C), 1230 ν (Ar-O), 1107 ν (C-N), 1033 ν (C-O). Difüze reflektans UV-vis $\lambda_{\text{max}}(\text{Katı})$; nm(Absorbans) 680.0(1.032), 412.0(1.242), 338.5(1.284). TGA termal analizler ölçümlerinde $\text{Cd}(\text{SAEEBSH})_2$ kompleksinden hazırlanan epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler $20^\circ\text{C}/\text{dk}$ ısıtma hızıyla $0-1000^\circ\text{C}$ aralığında ve $20\ \mu\text{L}$ küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre $\text{Cd}(\text{SAEEBSH})_2$ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 300°C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 2.63 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 450°C de % 66.98 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 925°C de % 96.18 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650°C ve 1000°C deki kütle kayıpları sırasıyla % 81.13 ve % 96.46 olarak gözlemlenmiştir.

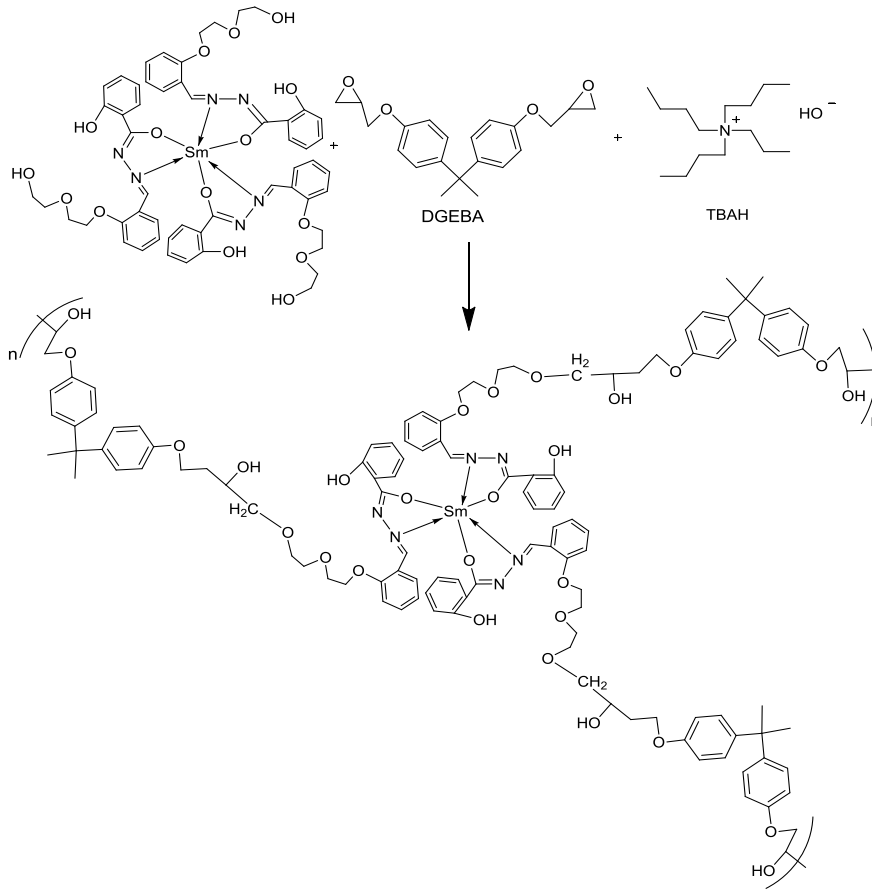
4.2.5.7. La(SAEEBSH)₃ epoksi polimeri sentezi



La-(SAEEBSH)₃ (0.11 mmol 128.8 mg) üzerine 2-propanol metanol karışımı içerisinde bulunan 0.1 N TBAH (0.022 mmol 5.7 mg) ilave edildi. TBAH' tan kaynaklanan 2-propanol/metanol karışımı ortamdan buharlaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (0.66 mmol 224.0 mg) eklendi. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 150° C ve 8 saat 175° C de Ar atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyon ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Verim 0.333 g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} , (cm⁻¹) : 3469 ν (O-H), 3065-3036 ν (=C-H), 2955-2870 ν (C-H), 1722 ν (C=O), 1605 ν (C=N), 1506 ν (C=C), 1295 ν (C-N), 1233 ν (Ar-O). Difüze reflektans UV-vis λ_{\max} (Katı); nm(Absorbans) 621.0(1.317), 554.5(1.289), 338.5(1.235), 302.5(1.223). TGA termal analizler ölçümlerinde La(SAEEBSH)₃ kompleksinden hazırlanan epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 20 °C/dk ısıtma hızıyla 0-1000 °C aralığında ve 20 μ L küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre

La(SAEEBSH)₃ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 275 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 6.87 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 400 °C de % 49.82 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 700 °C de % 88.04 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 81.86 ve % 90.14 olarak gözlemlenmiştir.

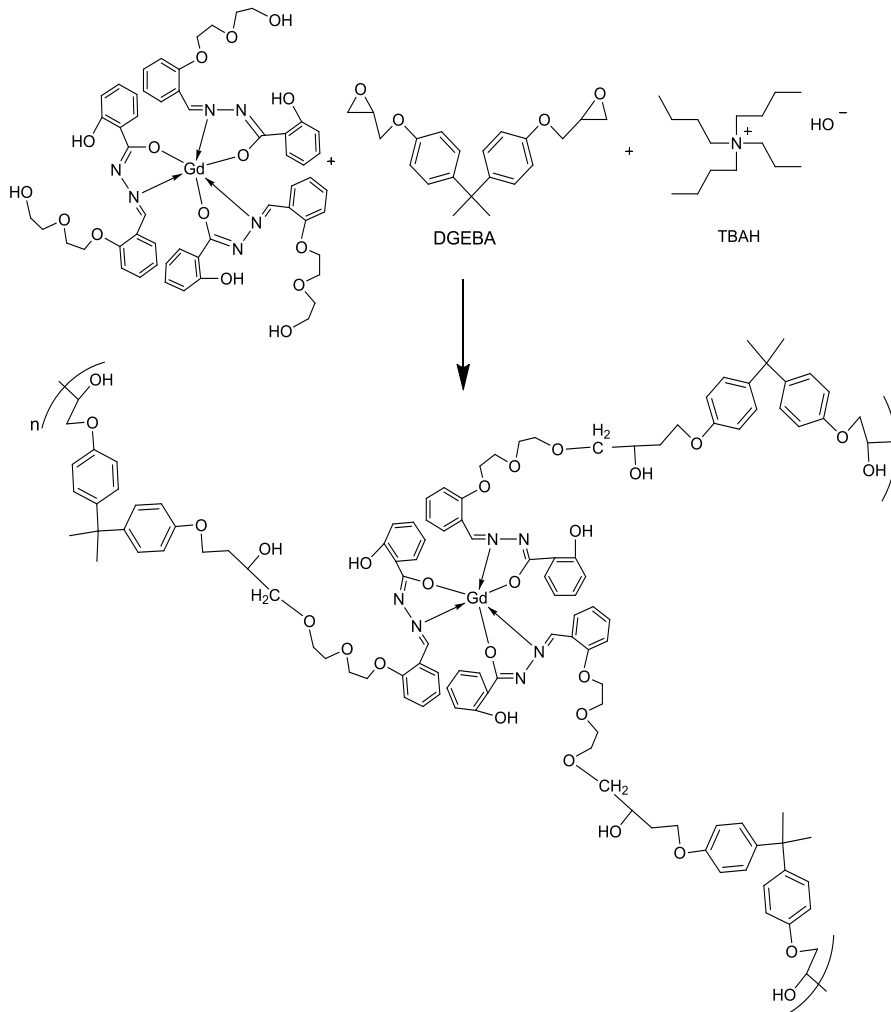
4.2.5.8. Sm(SAEEBSH)₃ epoksi polimeri sentezi



Sm-(SAEEBSH)₃ (0.11 mmol 130.2 mg) üzerine 2-propanol metanol karışımı içerisinde bulunan 0.1 N TBAH (0.022 mmol 5.7 mg) ilave edildi. TBAH' tan kaynaklanan 2-propanol/metanol karışımı ortamdan buharlaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (0.66 mmol 224.0 mg) eklendi. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 150° C ve 8 saat 175° C de Ar atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyon ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Verim 0.295 g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{\max} (cm⁻¹): 3451 ν (O-

H), 3058-3029 $\nu(\text{C-H})$, 2954-2870 $\nu(\text{C-H})$, 1729 $\nu(\text{C=O})$, 1604 $\nu(\text{C=N})$, 1507 $\nu(\text{C=C})$, 1297 $\nu(\text{C-N})$, 1234 $\nu(\text{Ar-O})$. Difüze reflektans UV-vis $\lambda_{\text{max}}(\text{Katı})$; nm(Absorbans) 608.5(1.391), 520.0(1.361), 442.0(1.338). TGA termal analizler ölçümlerinde $\text{Sm}(\text{SAEEBSH})_3$ kompleksinden hazırlanan epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 20 °C/dk ısıtma hızıyla 0-1000 °C aralığında ve 20 μL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre $\text{Sm}(\text{SAEEBSH})_3$ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 325 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 6.43 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 400 °C de % 53.52 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 775 °C de % 89.02 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 79.04 ve % 89.03 olarak gözlemlenmiştir.

4.2.5.9. $\text{Gd}(\text{SAEEBSH})_3$ epoksi polimeri sentezi



Gd-(SAEEBSH)₃ (0.11 mmol 130.9 mg) üzerine 2-propanol metanol karışımı içerisinde bulunan 0.1 N TBAH (0,022 mmol 5.7 mg) ilave edildi. TBAH' tan kaynaklanan 2-propanol/metanol karışımı ortamdan buharlaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (0.66 mmol 224.0 mg) eklendi. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 150° C ve 8 saat 175° C de Ar atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyon ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Verim 0.265 g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max,(\text{cm}^{-1})}$: 3440 $\nu(\text{O-H})$, 3058-3036 $\nu(=\text{C-H})$, 2953-2870 $\nu(\text{C-H})$, 1729 $\nu(\text{C=O})$, 1605 $\nu(\text{C=N})$, 1507-1457 $\nu(\text{C=C})$, 1295 $\nu(\text{C-N})$, 1234 $\nu(\text{Ar-O})$. Difüze reflektans UV-vis $\lambda_{\max}(\text{Kati})$; nm(Absorbans) 608.5(1.260), 357.5(1.282), 322.5(1.277). TGA termal analizler ölçümlerinde Gd(SAEEBSH)₃ kompleksinden hazırlanan epoksi polimerinin termal davranışlarında ölçümler 20 °C/dk ısıtma hızıyla 0-1000 °C aralığında ve 20 µL küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Ölçüm sonuçlarına göre Gd(SAEEBSH)₃ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 300 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 5.27 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 400 °C de % 54.95 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 900 °C de % 83.75 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 67.65 ve % 94.13 olarak gözlemlenmiştir.

BÖLÜM 5. BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1. Ligandların Sentezi ve Karakterizasyonu

Salisilhidrazon türevi ligandların hazırlanmasında ilk aşama olarak, metil salisilat salisilik asitten başlanarak literatürde verildiği gibi hazırlanmıştır [44]. Hazırlanan metil salisilatın spektroskopik verileri literatürle uyum içerisindedir ve bu hali ile yine literatürde verildiği şekli ile salisilhidrazit sentezinde kullanılmıştır [45]. Metil salisilatın metanol ortamında hidrazin hidratla reaksiyonu ile elde edilen salisilhidrazinin p-hidroksi benzaldehit ile reaksiyonu ile hedeflenen salisil hidrazon türevi p-HBSH ligandı sentezlenmiştir [46]. Reaksiyon kuru etanol içinde ve argon gazı atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Ligand, reaksiyon ortamından yüksek verimle yeteri saflıkta elde edildi ve karakterizasyonu gerçekleştirildi. p-HBSH ligandının FTIR spektrumunda hidrazin grubuna ait karakteristik N-H gerilme pikleri 3525 cm^{-1} de, enol-keto taotomerisinden ve p-hidroksibenzaldehit ve salisil grubundan kaynaklanan O-H gerilme pikleri ise $3390\text{-}3244\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkmıştır. Aromatik gruplara ait C-H gerilmeleri 3066 cm^{-1} kaydedilirken, salisilhidrozon grubuna ait C=O piki taotomeri kaynaklı olarak net olarak gözlenememiş ancak azometin grubuna ait gerilme C=N titreşimi 1610 cm^{-1} tespit edilmiştir (Ek A.3.). Moleküle ait aromatik gerilme pikleri ve diğer titreşimler ise beklenildiği gibi tespit edilmiş ve önerilen yapıyı destekler niteliktedir. Bileşiğin $^1\text{H-NMR}$ spekturumu DMSO- d_6 içerisinde alınmış ve amid grubuna ait NH protonu 11.70 ppm de 1H değerinde singlet olarak tespit edilmiştir. 10.05 ppm de çıkan yayvan pik 1H değerinde olup azometin grubundaki protonla hidrojen bağı yapan aromatik OH protonuna ait kimyasal kayma değeri olarak tespit edilmiştir. Azometin grubuna ait proton ise yine beklenildiği gibi, 8.35 ppm de 1H integral değerinde ve diğer aromatik protonlar ise $7.90\text{-}6.78\text{ ppm}$ aralığında 8H değerinde düzenli spin etkileşimlerine sahip pikler olarak tespit edilmiştir. 4.39 ppm de 1H değerinde gözükken pik ise 4- hidroksi benzaldehitin para pozisyonundaki fenolik OH grubuna

ait hetero atoma bağı proton olarak değerlendirilmiştir (Ek F.3.). Bileşiğin ^{13}C -NMR da beklenen 12 adet dekaplet pozisyonundaki tekli karbon pikleri kimyasal çevreleri farklı karbon atomlarına ait olup önerilen yapıyı desteklemektedir (Ek F.4.). Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z : $[\text{M}^++1]$ 257 olarak belirlenmiştir. Kütle spektrumunda belirlenen diğer önemli pikler ise, $[\text{M}^+-3\text{H}+3\text{H}_2\text{O}+\text{Na}]$ 330, $[\text{M}^+-\text{H}+2\text{H}_2\text{O}+\text{Na}]$ 313, $[\text{M}^+-\text{H}+\text{Na}]$ 278 olarak tespit edilmiştir (Ek D.1.).

Çalışmada diğer bir ligand olarak SAEESH' in sentezi gerçekleştirildi. Bunun için ilk aşamada daha önceki çalışmalarda grubumuz tarafından sentezi literatürde verildiği gibi gerçekleştirilen, 2-(2-etoksietanol)-benzaldehit (SAEE) nin sentezi modifiye edilerek yapıldı [47, 48]. Hazırlanan salisil hidrazinle SAEE nin reaksiyonundan glasiyel asetik asit içerisinde Ar atmosferi altında 100°C de gerçekleştirilen reaksiyonundan SAEESH elde edildi. Ele geçen ham ürün THF/hegzan taşıyıcı sistem ile kolon yapılarak saflaştırıldı. Bileşiğin FTIR spektrumunda intra moleküler hidrojen bağları sebebi ile özellikle N-H ve O-H gerilmeleri net olarak gözükmemekle birlikte $3210\text{-}3071\text{ cm}^{-1}$ aralığında ortaya çıkan bantların söz konusu gerilme piklerine ait olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Bileşiğin aromatik ve alifatik C-H gerilimleri sırası ile 3032 ve $2925\text{-}2870\text{ cm}^{-1}$ de ortaya çıkmıştır. Salisil hidrazon grubuna ait C=O gerilimi 1736 cm^{-1} , C=N gerilimi 1637 cm^{-1} spesifiktir ve yapıyı kanıtlar niteliktedir (Ek A.10.). ^1H -NMR spektrumunda 8.75 ppm de NH protonu çıkarken, 8.42 ppm de kaydedilen singlet ise aromatik OH protonuna atfedilmiştir. Aromatik halkalara ait diğer protonlar ise $8.16\text{-}6.76\text{ ppm}$ aralığında toplam 8H integral değerine sahip yarılmış bantlar olarak kaydedilmiştir. Bu bantların arasında 8.02 ppm de gözükken siglet ise azometin grubuna ait protondan kaynaklanan sinyal olarak yorumlanmıştır. Bileşikteki alifatik gruplara ait protonlar ise, $4.46\text{-}3.60\text{ ppm}$ aralığında 8H değerinde multiplerler olarak kaydedilmiştir. Alifatik OH protonu ise 2.66 ppm deki singlet olarak işaretlenmiştir (Ek F.5.). Bileşiğe ait ^{13}C -NMR spektrumunda karbonil karbonu 172.9 ppm de azometin karbonu 163.0 ppm de ve aromatik karbonlar ise $145.2\text{-}112.6\text{ ppm}$ aralığında 12 adet pik olarak kaydedilmiştir. Bileşiğin diğer alifatik karbonları ise beklenildiği gibi 4 adet olup $69.6\text{-}68.4\text{ ppm}$ aralığında gözükmiştir (Ek F.6.). Bileşiğin kütle spektrumu önerilen yapıyı destekler niteliktedir ve moleküler iyon piki m/z : $[\text{M}^++1]$ 345 olarak tespit edilmiştir. Spektrumdaki diğer pikler $[\text{M}^+-$

$3H+3Na+H_2O$] 428, $[M^+-3H+3Na]$ 410, $[M^+-2H+2Na]$ 388 şeklinde tespit edilmiştir (Ek D.2.). Elde edilen veriler sentezlenen moleküller için önerilen yapıları kanıtlar niteliktedir.

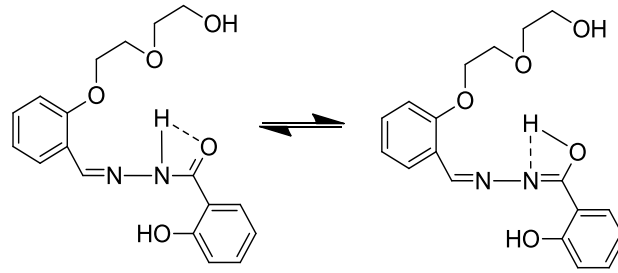
5.2. Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu

p-HBSH ligandı ile hazırlanan kompleksler 1/3 M/L oranını içeren La^{3+} , Sm^{3+} ve Gd^{3+} kompleksleri olarak hazırladı. p-HBSH ligandının lantanit nitrat tuzları ile hazırlanan komplekslerinde metal tuzu olarak La^{3+} , Sm^{3+} ve Gd^{3+} iyonlarının nitrat tuzları kullanıldı. Kompleksler MeOH ortamında sıcakta Ar atmosferinde 12 saat reflaks edilerek hazırlandı ve % 79-86 verimlerle izolasyonları başarılıydı. Sentezlerde nötral komplekslerin reaksiyon ortamında çökelti olarak ayrılması için salisil grubuna ait asidik protonlar KOH ile uzaklaştırıldı. Hazırlanan komplekslerin FTIR spektrumları birbirine yakın olup karakteristik titreşimler; $3606-3177\text{ cm}^{-1}$ O-H gerilimleri, $3060-3014$ aromatik C-H gerilmeleri, $1599-1585\text{ cm}^{-1}$ C=N gerilimleri ve $1538-1463\text{ cm}^{-1}$ ile $1244-1240\text{ cm}^{-1}$ sırası ile aromatik C=C ve Ar-O titreşimleri olarak verilebilirler (Ek A.4-6.).

$La(p\text{-HBSH})_3$ kompleksinin moleküler yapısında belirleyici olarak MALTI-TOF kütle spektrumundan yararlanıldı. m/z; 941 de ortaya çıkan temel pik $[M^++2H_2O+1]$ olarak hesaplandı. Sonuçlar kompleksin bileşim oranının önerildiği gibi M/L: 1/3 olduğunu ve kompleksin mononükleer yapıda olduğunu ortaya koymaktadır (Ek D.3.). $Sm(p\text{-HBSH})_3$ kompleksi için durum benzer olup, kütle spektrumunda temel pik olarak gözlenen m/z; $953[M^++2H_2O]$ olarak hesaplandı (Ek D.4.). $Gd(p\text{-HBSH})_3$ kompleksinin kütle spektrumunda ise m/z; 937 de gözlenen pikin $[M^++H_2O-2H^+]$ olarak hesaplanması yine bu komplekslerin mononükleer ve M/L oranının 1/3 olduğunu kanıtlamaktadır (Ek D.5.).

SAEESH (2-(2-etoksietanol)-benziliden-salisil hidrazid) ligandının metal kompleksleri iki yüklü geçiş metal iyonlarının M/L: 1/2 oranındaki komplekslerini karakterize edecek şekilde $Ni(\text{SAEESH})_2$, $Cu(\text{SAEESH})_2$ ve $Cd(\text{SAEESH})_2$ olarak tasarlandılar. Kompleksler sıcak MeOH ortamında Ar atmosferinde Ni^{2+} , Cu^{2+} ve Cd^{2+} asetat tuzları kullanılarak hazırlandı ve kompleksler % 76- 81 verimle izole

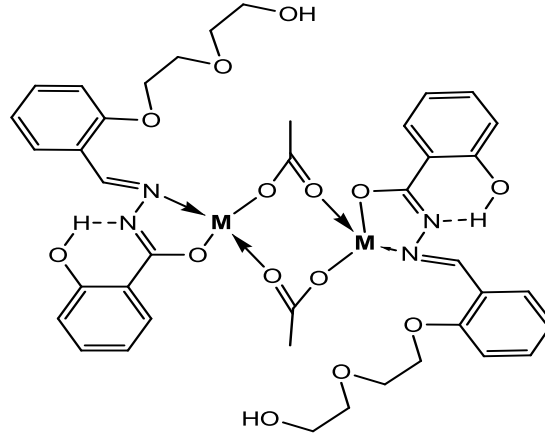
edildi. Bileşiklerin FTIR spektrumunda ligand kökenli titreşimler yorumlandığında, ligand yapısında taotomeri dengesinin olduğu ve kompleksleşmelerin enol-imin yapısı üzerinde gerçekleştiği sonucuna varılabilir (Şekil 5.1.). Bununla birlikte salisil grubuna ait kompleksleşmeye katılmayan hidroksil grubunun oluşturduğu intra moleküler hidrojen bağlarının varlığı FTIR spektrumlarında 3500-2500 cm^{-1} aralığında gözlenen deformasyonlardan anlaşılmaktadır. 1736-1606 cm^{-1} tespit edilen bandın varlığı yapıda ko-ligand olarak asetat gruplarının varlığına işaret etmektedir. Komplekslerin FTIR spektrumlarındaki diğer bantlar da birbirine yakın olup elde edilen veriler bunu doğrular niteliktedir. 3308-3249 cm^{-1} de çıkan bantların aromatik, alifatik O-H ve hidrazin grubuna ait N-H gerilimine ait oldukları, C=N titreşiminin ise beklenildiği gibi 1589-1549 cm^{-1} kaydedildiği şeklindedir (Ek A.11-13.).



Şekil 5.1. SAEEBSH ligandı için önerilen keto-amin, enol-imin tautomerik yapıları.

$\text{Cu}(\text{SAEESH})_2$ olarak hazırlanan komplekste kaydedilen MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z : 1141 de beliren pik $[\text{M}^+ + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}^+ + \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4]$ olarak hesaplanmış olup, matriks olarak kullanılan dithranol (1,8-dihidroksi-9,10-dihidroantrasen-9-on) bağlı şekilde kararlı iyon olarak yakalanabilmiştir. Kütle spektroskopisinde M^+ olarak ifade edilen kompleks yapısının ise $[\text{Cu}_2(\text{SAEESH})_2(\text{OAc})_2]$ olduğu belirlenmiştir (Ek D.6.). Kompleksleşmenin ligandın enol-imin tautomerisi üzerinden gerçekleştiği ve dinükleer yapısında olup, ko-ligand olarak asetat anyonlarını bulundurduğu tespit edilmiştir. Kompleks yapısı ise şekil 4.2 de verildiği gibi önerilmiştir. $\text{Cd}(\text{SAEESH})_2$ kompleksinde ise MALDI-TOF kütle spektrumunda m/z : 1114 de tespit edilen pikin $[\text{M}^+ + 2\text{Na}^+ + 2\text{H}_2\text{O}]$ olarak hesaplanan spektrumdaki temel pik olduğu görülmüştür (Ek D.8.). Kütle spektroskopisinde M^+

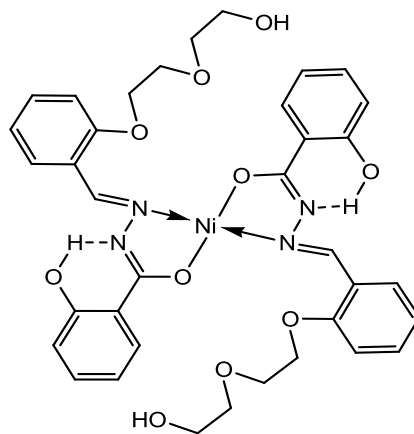
olarak verilen kompleksin moleküler yapısı ise benzer şekilde $[\text{Cd}_2(\text{SAEEBSH})_2(\text{OAc})_2]$ olarak önerilmiştir (Şekil 5.2.).



M: Cu^{2+} ve Cd^{2+}

Şekil 5.2. Cu^{2+} ve Cd^{2+} iyonlarının SAEEBSH ligantıyla yaptığı kompleksler

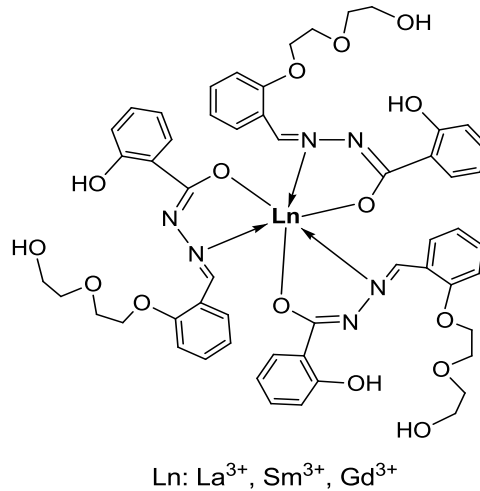
$\text{Ni}(\text{SAEEBSH})_2$ olarak hazırlanan Ni^{2+} kompleksinin MALDI-TOF kütle spektrumunda çıkan bandların yorumlanmasında oluşan kompleksin beklenin aksine mono nükleer yapıda olduğu ve yapısında ko-ligand olarak asetat birimlerini içermediği tespit edilmiştir. m/z; 915 de tespit edilen band $[\text{M}^+ + \text{H}_2\text{O} + \text{DHB} - \text{H}^+]$ olarak hesaplanmış olup burada M karakterize edilen kompleks yapısının $[\text{Ni}(\text{SAEEBSH})_2]$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir ve Şekil 5.3' te önerilmiştir (Ek D.7.).



Şekil 5.3. Ni^{2+} iyonunun SAEEBSH ligantıyla yaptığı kompleks

SAEEBSH ligandının lantanit serisi ile 1/3 M/L oranında hazırlanan komplekslerinde kompleksler %72-79 verimle izole edildi. Yukarıda bahsedilen tautomerinin söz

konusu olduğu ve kompleksleşmenin yine keto-imin yapısı üzerinden gerçekleştiği ve salisil hidroksilinin kompleksleşmeye katılmadığı, kaydedilen FTIR spektrumlarında ise hidrojen bağı yapmış veya serbest aromatik OH olarak belirdiği tespit edilmiştir (Şekil 5.4.), (Ek A.14-16.).



Şekil 5.4. La³⁺, Sm³⁺ ve Gd³⁺ iyonlarının SAEESH ligantıyla yaptığı kompleksler

La³⁺ için hazırlanan komplekste m/z; 1204 de tespit edilen band [M⁺+2H₂O] olarak hesaplanmış olup burada M karakterize edilen kompleks yapısının [La(SAEESH)₃] şeklinde olduğu tespit edilmiştir (Ek D.9.). Sm³⁺ ve Gd³⁺ komplekslerinin moleküler yapılarında aynı özellikte oldukları ve kütle spektrumlarında belirlenen piklerin sırası ile Sm³⁺ için m/z; 1197 [M⁺+H₂O-2H] (Ek D.10.) ve Gd³⁺ için m/z; 1228 [M⁺+H₂O+Na] (Ek D.11.) olarak hesaplanmış ve La³⁺ kompleksi için önerilen yapıda oldukları belirlenmiştir (Şekil 5.4.).

5.3. Komplekslerin Elektronik Karakterizasyonu

5.3.1. Uv-Vis spektroskopisi

p-HBSH ligandının hazırlanan lantanit komplekslerinde karakteristik L→M yük transfer bantları 326-329 nm aralığında gözlemlendi. Kompleksleşme sonrasında moleküle ait π-π* geçişleri 253 nm de gözlemlenmiştir. Elde edilen veriler literatür verileri ile uyum içerisindedir. [49]. SAEESH ligandının komplekslerinde ise 2. sıra geçiş elementlerinden Ni²⁺ ve Cu²⁺ nin meydana getirmiş olduğu komplekslerde yük

aktarım bantlarının 410-395 nm aralığında gözlenirken Cd^{2+} için gözlenen değer 333 nm dir. La^{3+} bu değer 319 nm Sm^{3+} ve Gd^{3+} için ise 390 nm olarak gözlenmiştir. Ligant molekülleri için kompleksleme sonrası $\pi-\pi^*$ geçişleri Ni^{2+} ve Cu^{2+} kompleksleri için 371- 330 nm olarak ortaya çıkmıştır. Cd^{2+} için bu değer 301 nm olarak ortaya çıkarken La^{3+} için 305 nm dir. Sm^{3+} ve Gd^{3+} komplekslerinin $\pi-\pi^*$ geçişleri ait pikler 332-329 nm olarak tespit edilmiştir. Sonuçlar literatürdeki benzer çalışmalarla uyumludur [50].

5.3.2. Floresans spektroskopisi

Komplekslerin DMSO çözeltisi içinde alınan floresans spektrumlarında hazırlanan bütün kompleksler için emisyon değerleri gözlenmiştir. Normalize edilen spektrumlarda UV spektrumlarında maksimum absorpsiyonun yapıldığı değerlere yakın dalga boylarında yapılan uyarma spektrumları ile elde edilen emisyon spektrumları genellikle ayna görüntüsü şeklinde ortaya çıkmıştır. Çözelti ortamında moleküllerin farklı hareketler sergilemesi farklı enerji geçişlerine sebep olması dolayısıyla uyarma ve emisyon spektrumları geniş bantlar şeklinde gözlenmiştir. Spektrumlarda ortaya çıkan Stokes kaymaları ortalama 60 nm değerinde olup en düşük stok kayması 48 nm değeriyle $\text{Ni}(\text{SAEEBSH})_2$ kompleksinde en yüksek stokes kayma değeri ise 124 nm değeriyle $\text{Sm}(\text{p-HBSH})_3$ kompleksindedir.

5.4. Polimerlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Hazırlanan kompleksler metal içeren epoksi polimerlerinin hazırlanmasında kullanıldılar. Polimer başlatıcı olarak bisfenol-A diglisidil eter kullanılmıştır. Polimerleşmede tetrabutyl amonyum hidroksit katalizör olarak kullanılmış ve termal kürleme 150 °C- 175 °C sıcaklıklarında iki kademeli olarak Ar atmosferinde gerçekleştirilmiştir. Elde edilen polimerler çözünürlükleri düşük termal dayanımları yüksek ve floresans karakterli olarak elde edildi.

Hazırlanan polimerlerin FTIR spektrumlarında karakteristik bantlar; epoksit gruplarının açılması ile oluşan serbest OH gruplarına ait O-H gerilimleri, genel olarak 3400 cm^{-1} de, 3000 cm^{-1} üzerinde aromatik =C-H gerilimleri, 2950-2870 cm^{-1}

aralığında alifatik C-H gerilimleri ve 1033 cm^{-1} de çıkan C-O gerilimleridir. Elde edilen bulgular hedeflenen epoksit polimeri yapısını nitelendirmektedir (Ek A.7-9, 17-22.).

5.5. Polimerlerin Elektronik Karakterizasyonu

5.5.1. Difüze reflektans uv-vis spektroskopisi

Difüze reflektans UV-Vis spektrumlarında 710 nm ile 200 nm arasında absorpsiyonun olduğu gözlenmiştir. p-HBSH ligantının kompleksleriyle hazırlanan epoksi polimerlerinde 400 nm civarında ve altındaki organik kısımlara ait geçişlerin daha yoğun olduğu organik kısımlı bir polimer görüntüsü karakterize edilirken, bu durum Sm p-HBSH epoksi polimerinde 700 nm civarındaki absorpsiyonun artması ile dengeli bir organik-inorganik içerikli polimer yapısına ulaşıldığı şeklinde yorumlanmıştır. SAEEBSH ligandıyla yapılan komplekslerin epoksi polimerinde ise inorganik ağırlıklı polimerlerin elde edildiği ve inorganik kısımlara ait reflektans değerlerinin 600-700 nm arasında daha keskin pikler ortaya çıkardığı tespit edilmiştir. Bu değer La(SAEEBSH)₃ ve Cu(SAEEBSH)₂ epoksi polimerinde çok belirgin olarak ortaya çıkmıştır.

5.5.2. Katı faz floresanas spektroskopisi

Epoksi polimerlerinin katı faz floresans spektrumları 700 nm civarlarında keskin geçişlerin tespit edildiği genellikle metale ait d-d ve f-f geçişleri olarak tespit edilen pikler referans alınarak elde edilen uyarma spektrumları dar ve keskin geçişlerin elde edildiği spektrumlar olarak kaydedilmiştir. Genellikle 700 nm civarında tespit edilen uyarma geçişleri daha yüksek enerjili alanda ters emisyonlar göstermiştir. Genellikle stokes kayma değerleri 230 nm aralığında olup en düşük kayma değeri 229 nm değeriyle Cd(SAEEBSH)₂ kompleksinin epoksi polimeri ile elde edilirken en büyük kayma 241 nm değerine sahip ters floresans emisyonu Sm(SAEEBSH)₃ kompleksiyle elde edilen epoksi polimerinde elde edilmiştir.

5.6. Polimerlerin Termal Karakterizasyonu

TG analizlerdeki amaç, çalışılan molekülün kütledeki azalma miktarına bakarak, parçalanmaya ait sıcaklık aralığını veya polimerin tamamının parçalanıp parçalanmadığının anlaşılmasıdır. Bu amaç için yapılan çalışmalarda epoksi polimerleri kullanılmış, 20 °C/dk ısıtma hızında, O₂ atmosferinde oda sıcaklığından 1000 °C sıcaklığa çıkarak termogravimetrik analizleri yapılmıştır. Sonuçlarda La(p-HBSH)₃ kompleksinden hazırlanan epoksi polimerinin termal davranışlarındaki ölçümler göre La(p-HBSH)₃ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 340 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 8.51 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 400 °C de % 58.43 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 880 °C de % 91.86 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 77.92 ve % 92.78 olarak gözlemlenmiştir (Ek E.1.). Sm(p-HBSH)₃ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 325 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 8.15 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 400 °C de % 51.13 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 775 °C de % 89.05 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 78.76 ve % 90.81 olarak gözlemlenmiştir (Ek E.2.). Gd(p-HBSH)₃ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 300 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 6.26 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 400 °C de % 50.24 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 890 °C de % 74.99 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 72.18 ve % 85.56 olarak gözlemlenmiştir (Ek E.3.). p-HBSH ligantının kompleksleriyle hazırlanan epoksi polimerleri göz önüne alındığında termal davranışı daha kararlı olarak Gd(p-HBSH)₃ epoksi polimeri tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklardaki kütle kayıpları Tablo 5.1' de verilmiştir.

Sonuçlarda bir diğer ligant olan SAEEBSH' in kompleksleriyle hazırlanan epoksi polimerlerinin termal davranışlarındaki ölçümlere göre Ni(SAEEBSH)₂ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 370 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 8.21 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 450 °C de % 74.72 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 725 °C de % 98.02

kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 95.01 ve % 99.16 olarak gözlemlenmiştir (Ek E.4.). Cu(SAEESH)₂ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 300 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 4.89 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 400 °C de % 51.65 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 870 °C de % 84.12 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 60.57 ve % 87.81 olarak gözlemlenmiştir (Ek E.5.). Cd(SAEESH)₂ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 300 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 2.63 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 450 °C de % 66.98 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 925 °C de % 96.18 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 81.13 ve % 96.46 olarak gözlemlenmiştir (Ek E.6.). La(SAEESH)₃ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 275 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 6.87 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 400 °C de % 49.82 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 700 °C de % 88.04 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 81.86 ve % 90.14 olarak gözlemlenmiştir (Ek E.7.). Sm(SAEESH)₃ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 325 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 6.43 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 400 °C de % 53.52 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 775 °C de % 89.02 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 79.04 ve % 89.03 olarak gözlemlenmiştir (Ek E.8.). Gd(SAEESH)₃ epoksi polimerinin 1. bozunma sıcaklığı 300 °C de gözlenmiş olup kütle kaybı % 5.27 olarak tespit edilmiştir. 2. Bozunma sıcaklığı 400 °C de % 54.95 kütle kaybına eşdeğer olduğu gözlemlenmiştir. Son bozunma sıcaklığının ise 900 °C de % 83.75 kütle kaybı olduğu belirlenmiştir. Bu sıcaklıklara ek olarak 650 °C ve 1000 °C deki kütle kayıpları sırasıyla % 67.65 ve % 94.13 olarak gözlemlenmiştir (Ek E.9.). Bu liganta ait kompleksleriyle hazırlanan epoksi polimerlerinde termal davranışı en yüksek polimer 925 °C ye varan sıcaklıkla Cd(SAEESH)₂ epoksi polimeri olarak tespit edilmiştir. Farklı sıcaklıklardaki kütle kayıplarına ait veriler Tablo 5.1' de verilmiştir.

Tablo 5.1. Epoksi polimerlerinin farklı sıcaklıklarda kütle kayıpları

Epoksi Polimerleri	1.	2.	Son	Farklı Sıcaklıklarda			
	Bozunma	Bozunma	Bozunma	% Kütle Kayıpları			
	Sıcaklığı ve % Kütle Kaybı	Sıcaklığı ve % Kütle Kaybı	Sıcaklığı ve % Kütle Kaybı	100°C	300°C	650°C	1000°C
La(p-HBSH)₃	340°C %8.51	400°C %58.43	880°C %91.86	%0.61	%4.29	%77.92	%92.78
Sm(p-HBSH)₃	325°C %8.15	400°C %51.13	775°C %89.05	%1.06	%5.87	%78.76	%90.81
Gd(p-HBSH)₃	300°C %6.26	400°C %50.24	890°C %74.99	%0.57	%6.26	%72.18	%85.56
Ni(SAEESH)₂	370°C %8.21	450°C %74.72	725°C %98.02	%0.46	%1.55	%95.01	%99.16
Cu(SAEESH)₂	300°C %4.89	400°C %51.65	870°C %84.12	%0,73	%4.89	%60.57	%87.81
Cd(SAEESH)₂	300°C %2.63	450°C %66.98	925°C %96.18	%0.77	%2.63	%81.13	%96.46
La(SAEESH)₃	275°C %6.87	400°C %49.82	700°C %88.04	%1.63	%14.01	%81.86	%90.14
Sm(SAEESH)₃	325°C %6.43	400°C %53.52	775°C %89.02	%1.18	%3.60	%79.04	%89.03
Gd(SAEESH)₃	300°C %5.27	400°C %54.95	900°C %83.75	%0.46	%5.17	%67.65	%94.13

Polimerlerin karmaşık molekül yapılarından dolayı sabit bir erime noktaları bulunmaz. Belirli bir sıcaklık aralığında yumuşama gösterirler. Bu sıcaklık aralığına camsı geçiş sıcaklığı denir. Camsı geçiş sıcaklığı ve polimerin parçalanma sıcaklık aralığı polimerleri karakterize eden en önemli parametrelerdendir. Bu değerlere bakarak polimerin zincir uzunluğu, polimerde iki boyutlu veya 3 boyutlu dallanmaların olup olmadığı anlaşılabilir. DTA analizlerinde Epoksi polimerlerinin termal analiz eğrilerinde genelde düşük sıcaklıklarda su kaybı, onu izleyen yüksek sıcaklıklarda hidroksil kaybı ve sonra da faz dönüşüm olayları görülmektedir DTA

eğrisinde $\text{La}(\text{p-HBSH})_3$ epoksi polimerinin 400-880 °C aralığında maksimumlu geniş 3 endotermik pik ortaya çıkmıştır. 1000 °C sonunda % 7.22 kütleyle La_2O_3 kaldığı belirlenmiştir (Ek E.1.). $\text{Sm}(\text{p-HBSH})_3$ epoksi polimerinin 400-775 °C aralığında maksimumlu 3 endotermik pik gözlenmiştir. 1000 °C sonunda % 9.19 kütleyle Sm_2O_3 kaldığı belirlenmiştir (Ek E.2.). $\text{Gd}(\text{p-HBSH})_3$ epoksi polimerinin 400-890 °C aralığında maksimumlu 3 endotermik pik gözlenmiştir. 1000 °C sonunda % 14,44 kütleyle Gd_2O_3 kaldığı belirlenmiştir (Ek E.3.).

Bir diğer ligant olan SAEEBSH' in kompleksleriyle hazırlanan epoksi polimerlerinin termal davranışlarındaki DTA analizlerine göre DTA eğrisinde $\text{Ni}(\text{SAEEBSH})_2$ epoksi polimerinin 450-725 °C aralığında maksimumlu daha dar 3 endotermik pik ortaya çıkmıştır. 1000 °C sonunda % 0,84 kütleyle NiO kaldığı belirlenmiştir (Ek E.4.). $\text{Cu}(\text{SAEEBSH})_2$ epoksi polimerinin 400-870 °C aralığında maksimumlu geniş 3 endotermik pik ortaya çıkmıştır. 1000 °C sonunda % 12,19 kütleyle CuO kaldığı belirlenmiştir (Ek E.5.). $\text{Cd}(\text{SAEEBSH})_2$ epoksi polimerinin 450-925 °C aralığında maksimumlu geniş 3 endotermik pik ortaya çıkmıştır. 1000 °C sonunda % 3,54 kütleyle CdO kaldığı belirlenmiştir (Ek E.6.). $\text{La}(\text{SAEEBSH})_3$ epoksi polimerinin 400-700 °C aralığında maksimumlu dar bir endotermik pik ortaya çıkmıştır. 1000 °C sonunda % 9,86 kütleyle La_2O_3 kaldığı belirlenmiştir (Ek E.7.). $\text{Sm}(\text{SAEEBSH})_3$ epoksi polimerinin 400-775 °C aralığında maksimumlu geniş bir endotermik pik ortaya çıkmıştır. 1000 °C sonunda % 11,87 kütleyle Sm_2O_3 kaldığı belirlenmiştir (Ek E.8.). $\text{Gd}(\text{SAEEBSH})_3$ epoksi polimerinin 400-900 °C aralığında maksimumlu geniş iki endotermik pik ortaya çıkmıştır. 1000 °C sonunda % 5,87 kütleyle Gd_2O_3 kaldığı belirlenmiştir (Ek E.9.).

BÖLÜM 6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında iki farklı yapıda Schiff bazı ligandı sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Bu ligantlardan p-HBSH nun lantanit tuzlarıyla kompleksleşmesi sonucu poli OH fonksiyonel kompleksleri hazırlanmıştır. Bir diğer ligant SAEESH' ın geçiş metalleriyle ve lantanit tuzlarıyla kompleksleri sentezlenmiştir. Hazırlanan bu iki farklı ligantın poli OH fonksiyonel metal içeren koordinasyon bileşikleri karakterize edilmiştir. Sentezlenen komplekslerin karakterizasyonları spektroskopik verilere dayanılarak gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında özellikle kütle spektroskopisi sonuçlarından beklenen yapılara benzer ancak birden çok metal iyonu içeren poli nükleer yapıları komplekslerin oluştuğu tespit edilmiştir. Bu doğrultuda belirlenen olası yapılar tartışmalar kısmında önerilmiştir. p-HBSH ligandının lantanit kompleksleri beklenildiği gibi M/L: 1/3 oranında oluşurken, SAEESH ligandının Cu^{2+} ve Cd^{2+} komplekslerinde yapıya asetatların girdiği yapının M/L: 1/1 oranında olduğu ve yapıya ko-ligand olarak asetat anyonlarının girdiği M/AcO: 1/1 oranında olduğu belirlenmiştir. Ni^{2+} kompleksinde ise yapının kare düzlem yapıya yakın bir geometri tercih etmesine bağlı olarak M/L: 1/2 oranında kompleksleştiği sonucuna varılmıştır.

Hazırlanan poli OH fonksiyonel komplekslerin bisfenol-A glisidil eter ile kondenzasyonu ile oluşan epoksit polimerleri metal içeren türler olarak hazırlanmıştır. Kullanılan metal türüne bağlı olarak termal özellikleri, spektroskopik ve elektronik özellikleri araştırılmıştır. Metal içeren polimerlerin genel bozunma sıcaklıkları literatürde belirlenen metalsiz türlerine göre daha yüksek sıcaklıkta olmaları nedeniyle termal dayanımlarının arttığı şeklinde yorumlanmıştır.

Hazırlanan kompleks türlerinde tamamında floresans karakterli elektronik geçişlerin olduğu belirlenmiştir. Özellikle Cd^{2+} ve Ln komplekslerinde bu karakterler baskın olarak öne çıkmaktadır. Bu komplekslerin poli OH fonksiyonel monomerler olarak

kullanılması ile hazırlanan epoksi polimerlerin de elektronik özellikleri katı fazda incelenmiş ve söz konusu flüoresans karakterlerin polimer yapılarına taşındıkları görülmüştür.

Yapılan bu çalışmada yeni bir fonksiyonel malzeme hazırlama yöntemi olarak, elektronik ve spektroskopik fonksiyonlandırılmış monomerik yapılı metal kompleksleri kullanılarak istenilen özellikte polimerik malzemelerin hazırlanması yöntemi ortaya konulmuştur. Ayrıca hazırlanan polimerlerin özellikleri itibari ile floresans özellik kazandırılmış termal dayanımı artırılmış polimerlerin elde edilmiş olması, bunların farklı amaçlar için teknikte bilinen floresans malzemelerin hazırlanmasında kullanım alanı bulabilecekleri sonucunu ortaya koymaktadır.

Yapılan çalışma sunulan bir disiplinler arası bilimsel araştırma (DABAP-2012-02-04-034) projenin parçası olup sonuçlar projenin devam eden kısımları için kullanılacaktır.

KAYNAKLAR

- [1] AKGÜN, E., Hetero-atom içeren aromatic bileşiklerin oksidasyon işlemlerinde metal-salen komplekslerinin kullanılması ve özelliklerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, KSÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, K.Maraş, 2007.
- [2] TÜMER, M.; KÖKSAL, H.; SERİN, S. Synthesis, Characterization and Thermal Studies of Mononuclear and Binuclear Complexes of Copper(II) With Schiff Bases Derived From 1-Phenyl-2,3-dimethyl-4-amino-5-pyrazolone. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem. 26 (9), 1589-1598, 1996.
- [3] BEKAROĞLU, Ö. Koordinasyon Kimyası, Kurtuluş Matbaası, İstanbul, 1972.
- [4] ÇELİK, C., 2-Amino Pridin Esaslı Schiff Bazları ile Onların Geçiş Metal Şelat Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Termal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, KSÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, K.Maraş, 1999.
- [5] TARAFDER, M.T.H., MIHAIL, M.A.L., Novel Peroxy Complexes of Zirkonium Containing Organic Ligands, Inorganic Chemistry, 25:2265-2268, 1986.
- [6] ALLAN, J.R., McCLOY, B., Termal Spektral and Magnetic Studies of The Chloro Complexes of Manganese, Cobalt, Nickel and Copper With 3 Pyridinealdoxime, Termochimica Acta, 211: 85-91 Dec. 10, 1992.
- [7] KIRK, R. E., OTHMER, D. F., Encyclopedia of Chemical Technolog. ABD, Vol. 12, 1954.
- [8] KARAER, H., Schiff Bazlarına Diazonyum Tuzlarının Kenetlenmesi ile Oluşan Bazı Azo-Azometin Boyarmaddelerinin Sentezi ve Yapılarının Spektroskopik Tekniklerle İncelenmesi. Doktora Tezi, OMÜ Yayınları, Samsun, 1997.
- [9] ARSLAN, T., Schiff Bazları Ve Schiff Bazlarının Lantanit Kompleksleri Üzerinde Deneysel Ve Teorik Çalışmalar, Doktora Tezi, OGÜ Yayınları, Eskişehir, 2005.

- [10] RİBERİO DA SİLVA, M.A.V., RİBERİO DA SİLVA, M.D.M.C., MONTE, M.J.S., GONÇALVES, J.M., FERNANDES, E.M.R., Energetics of metal-ligand binding in copper(II) and nickel(II) complexes of two Schiff bases, *J.Chem.Soc., Dalton Trans.*, 1257, 1997.
- [11] PETRUCCI, R.H., HARWOOD, W.S., HERRİNG, F.G. Genel Kimya 2, Palme Yayıncılık, Ankara, 2002.
- [12] SAÇAK, M., Polimer kimyasına giriş, AÜFF Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, No:50, Ankara, 1998.
- [13] TIĞLI, S., KÜÇÜKİSLAMOĞLU, M., SALTEK, N., YILDIZ, S.Z., Schiff bazı ve makrosiklik halka içeren, polimer-metal komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının aydınlatılması, *SAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 8 Cilt, 1.Sayı, Sakarya, 2004.
- [14] KAZANCI, A., Polimer Schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve katalizör özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, ÇÜ Yayınları, Adana, 2010.
- [15] SCRİVEN, E.F., 4- Dialkylaminopyridines: Super acylation and alkylation catalyst, *Chem Soc Rev*,12:129, 1983.
- [16] KAYA, I., VİLAYETOĞLU A.R., Mart H., The synthesis and properties of oligosalicylaldehyde and its Schiff base oligomers, *Polymer*, 42: 4859-4865, 2001.
- [17] KALİYAPPAN, T., KANAN, P., Co-ordination polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 25: 343-370, 2000.
- [18] HO W., WONG, W., Metal containig polymers : Facile tuning of photophysics traits and emerging applications in organic electronics and photonics, *Coordination Chemistry Reviews*, 255:21-22, 2469-2502, 2011.
- [19] NİSHİKAWA, H., TSUCHİDA, E., Complexation and form of Poly (vinilpridine) derivates with copper(II) in aques solution, *The Journal of in Phsical Chem.*, 79(19), 2072-2076, 1975.
- [20] STEVENS, M.P., *Polymer Chemistry: An Introduction*, Oxford University, 436- 442, 1999.
- [21] MAURYA, M.R., KUMAR, A., MANİKANDAN, P., CHAND, S., Synthesis and characterization and katalytic potential of oxovanadium(IV) based coordination polymers having a bridging methylene group *Applied Catalyses A:General*, 277(1-2):45-53, 2004.
- [22] OTHMER, K., *Encyclopedia of Chemical Technology*. 8; 238-289, 1965.

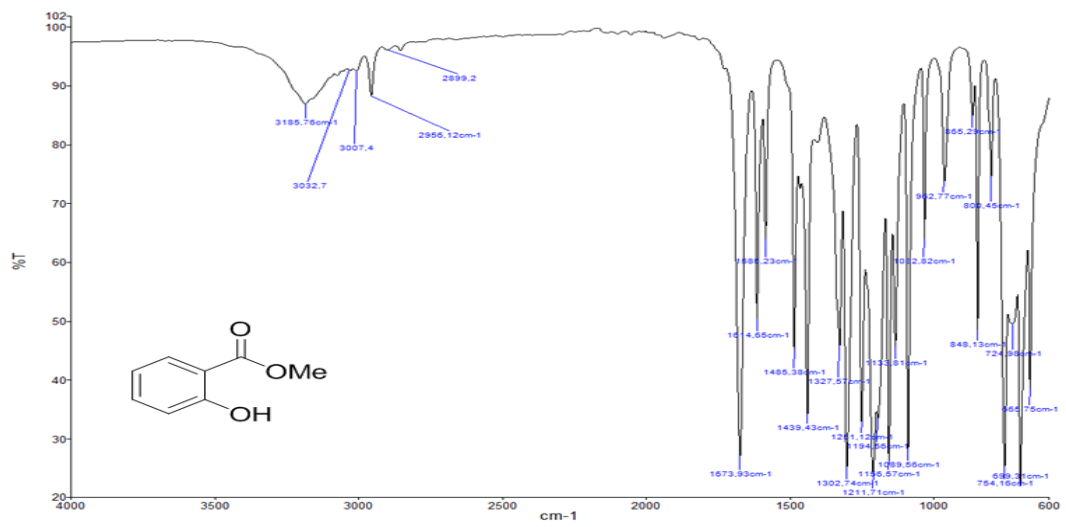
- [23] ADAM, W., ALSTERS, P.L., NEUMANN, R., SAHA-MOLLER, C.R., SEEBACH, D., ZHANG, R., High efficient catalytic asymmetric epoxidation of allylic alcohols by an oxovanadium-substituted polyoxometalate with a regenerative TADDOL-Derived hydroperoxide, *Organic Letters*, 5, 725-728, 2003.
- [24] ADAM, W., ROSCHMANN, K.J., SAHA-MOLLER, C.R., SEEBACH, D., cis Stilbene and (1 α ,2 β ,3 α)-(2-Ethenyl-3-methoxycyclopropyl) benzene as mechanistic probes in the Mn III (salen)-catalyzed epoxidation: influence of the oxygen source and the counterion on the diastereoselectivity of the competitive concerted and radical-type oxygen Transfer, *Journal of the American Chemical Society*, 124, 5068-5073, 2002.
- [25] ADAM, W., SEEBACH, D., DMITRENKO, O., SAHA-MOLLER, C.R., A computational study of the hydroxy-group directivity in the peroxyformic acid epoxidation of the chiral allylic alcohol (Z)-3-methyl-3-penten-2-ol: Control of threo diastereoselectivity through allylic strain and hydrogen bonding, *Journal of Organic Chemistry*, 65, 6715-6738, 2000.
- [26] SHELDON, R.A., CORNİLS, B., HERRMANN W.A., *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds—A comprehensive Handbook*, vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, 1996.
- [27] BERNDT, T., BOGE, O., HEINTZENBERG, J., From atmospheric Research to an industrial process: the formation of propylene oxide, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 2870-2873, 2003.
- [28] GRİGOROPOULOU, G., CLARK, J.H., ELİNGS, J.A., Recent developments on the epoxidation of alkenes using hydrogen peroxide as an oxidant, *Green Chemistry*, 5, 1-7, 2003.
- [29] GULER, E., Katı destekli N₂O₄ tipindeki Schiff baz ligandları ve metal komplekslerinin sentezi karakterizasyonu, alkan oksidasyonu ve epoksidasyon tepkimelerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, KSÜ Fen Bilimleri Enstitüsü Yayınları, K.Maraş, 2013.
- [30] FLETCHER N.C., Chiral 2,2'-bipyridines: ligands for asymmetric induction, *Journal of the Chemical Society, Perkin Trans. 1*, 1831-1842, 2002.
- [31] BENAGLİA, M., PUGLİSİ, A., COZZİ, F., Polymer-supported organic catalysts, *Chem. Rev.* 103, 3401-3427, 2003.
- [32] ANYANWU, U.K., VENKATARAMAN, D., Effect of spacers on the activity of soluble polymer supported catalysts for the asymmetric addition of diethylzinc to aldehydes, *Tetrahedron Lett.* 44, 6445-6448, 2003.

- [33] LASPERAS, M., BELLOCQ, N., BRUNEL, D., MOREAU P., Chiral mesoporous templated silicas as heterogeneous inorganic-organic catalysts in the enantioselective alkylation of benzaldehyde, *Tetrahedron: Asymm.* 9, 3053-3064, 1998.
- [34] WENTWORTH JR, P., JANDA, K.D., *Liquid-phase Chemistry: recent advances in soluble polymer-supported catalysts, reagents and synthesis*, Chem. Commun. 1917-1924, 1999.
- [35] ERDEMİR S., Schiff Bazı Ve Polimerlerinin Geçiş Metal Komplekslerinin Sentezi Karakterizasyonu ve Oksidasyon Katalizörü Olarak Etkilerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, ÇÜ Yayınları, Adana, 2007.
- [36] ERDİK E., SARIKAYA, Y., *Temel Üniversite Kimyası*, Gazi kitabevi, Ankara, 1998.
- [37] BEISER, A., *Modern Fiziğin Kavramları*, Akademi yayınevi, İstanbul, 1997.
- [38] LAKOWICZ, J.R., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Plenum Press, New York and London, 1986.
- [39] SENER T., L., Floresans Spektroskopisi Yöntemlerinin Biyolojik Etkileşimlerin Ve Enzimatik Etkinliklerinin İncelenmesinde Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Yayınları, İstanbul, 2006.
- [40] http://micro.magnet.fsu.edu/primer/techniques/fluorescence/fluorescence_intro.html Erişim Tarihi: 01.12.2014
- [41] ROBINSON, P., *Light and Fluorescence*, Purdue University 2002.
- [42] RENDELL, D., *Fluorescence and Phosphorescence*, Published on behalf of ACOL, Thames Polytechnic, London, 1987.
- [43] BRAND, L., JOHNSON, M.L., *Fluorescence Spectroscopy*, Academic Press, Volume 278, 1997.
- [44] CEBORSKA, M., JURCZAK, J., Synthesis of new tripodal hydroxybenzoic esters and their reaction with tris-(2-aminoethyl)amine under high pressure conditions, *Letters in Organic Chemistry*, 9(2), 114-117, 2012.
- [45] BEI, L., XIANGRONG L., PENGHUI, Z., Synthesis and properties of o-carboxybenzaldehyde salicyloylhydrazone *Youji Huaxue*, 30(10), 1580-1583; 2010.

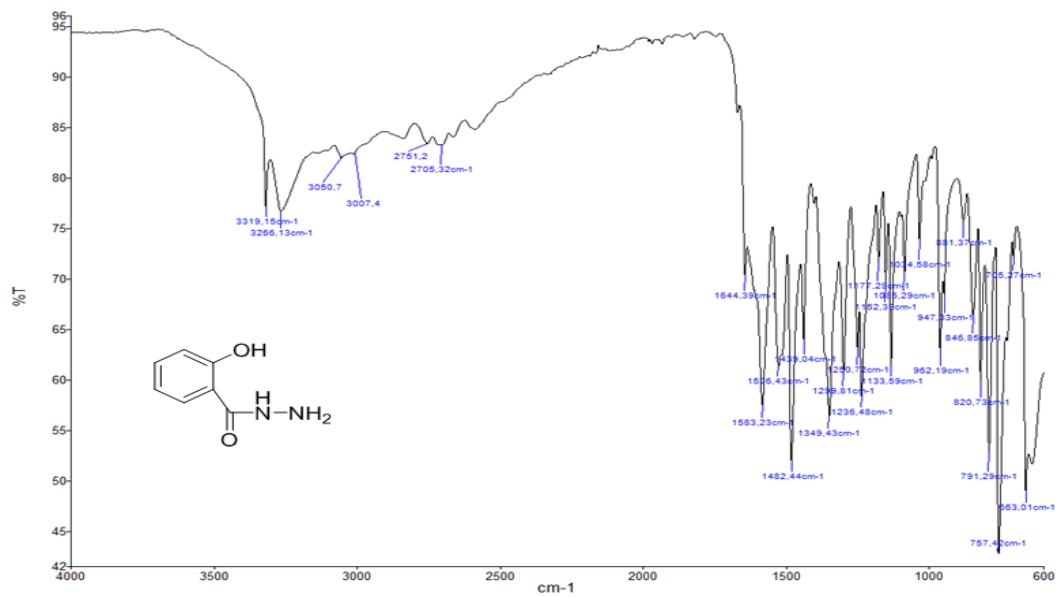
- [46] DOĞAN, M., Hidrazon Tipi Schiff Bazı Ligantlarının Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu, Lisans Tezi, SAÜ Yayınları, Sakarya, 2013.
- [47] TUNA, M., Poli hidroksi Schiff bazı metal komplekslerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve polimerleşebilme özelliklerinin araştırılması, Doktora Tezi, SAÜ Yayınları, Sakarya, 2011.
- [48] KOCIAN, O., CHIU, K.W., DEMEURE, R., GALLEZ, B., JONES, C.J., THORNBAC, J.R., Synthesis and characterization of new polyethyleneoxy substituted salicylaldimine Schiff bases and some corresponding reduced tetra and pentaaza ligands and their gadolinium(III) complexes: new potential contrast agents in magnetic resonance imaging, *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 1, Bio-Organic Chemistry*, 5, 527-535, 1994.
- [49] ALGHOOL, S., HANAN, F., EI-HALİM, A., Synthesis, thermal characterization, and antimicrobial activity of lanthanum, cerium, and thorium complexes of amino acid Schiff base ligand, *J Therm Anal Calorim*, 112, 671-681, 2013.
- [50] AVAJI, P.G., PATIL, S.A., Synthesis, spectral, thermal, solid state d.c. electrical conductivity, fluorescence and biological studies of lanthanum(III) and thorium(IV) complexes of 24-membered macrocyclic triazoles, *Journal of Coordination Chemistry*, 61, 16, 2570-2583, 2008.

EKLER

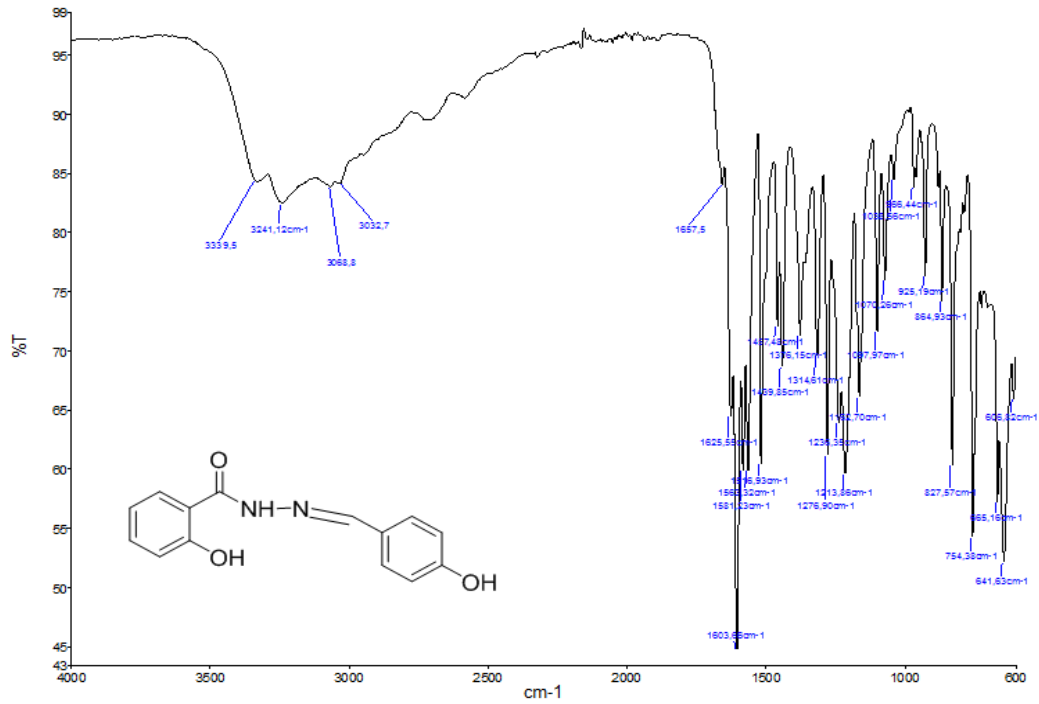
EK A: Ligantların, komplekslerin ve bu komplekslerle hazırlanan epoksi polimerlerin FT-IR spektrumu



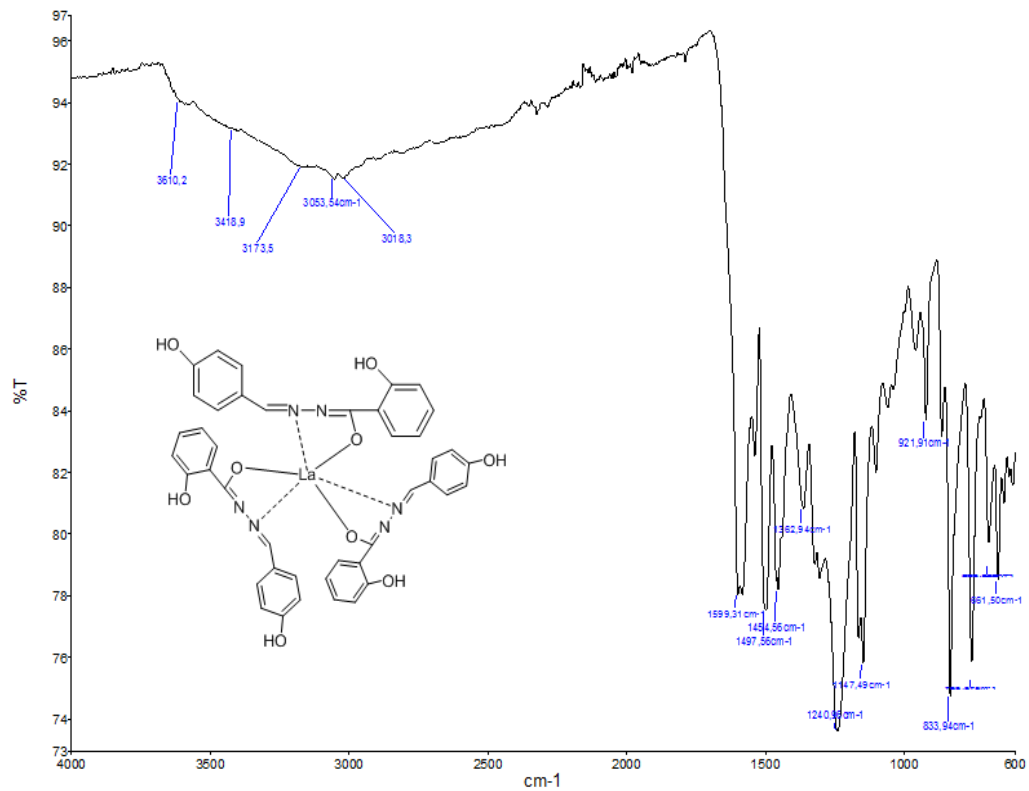
EK A.1. Metil salisilatın FT-IR spektrumu

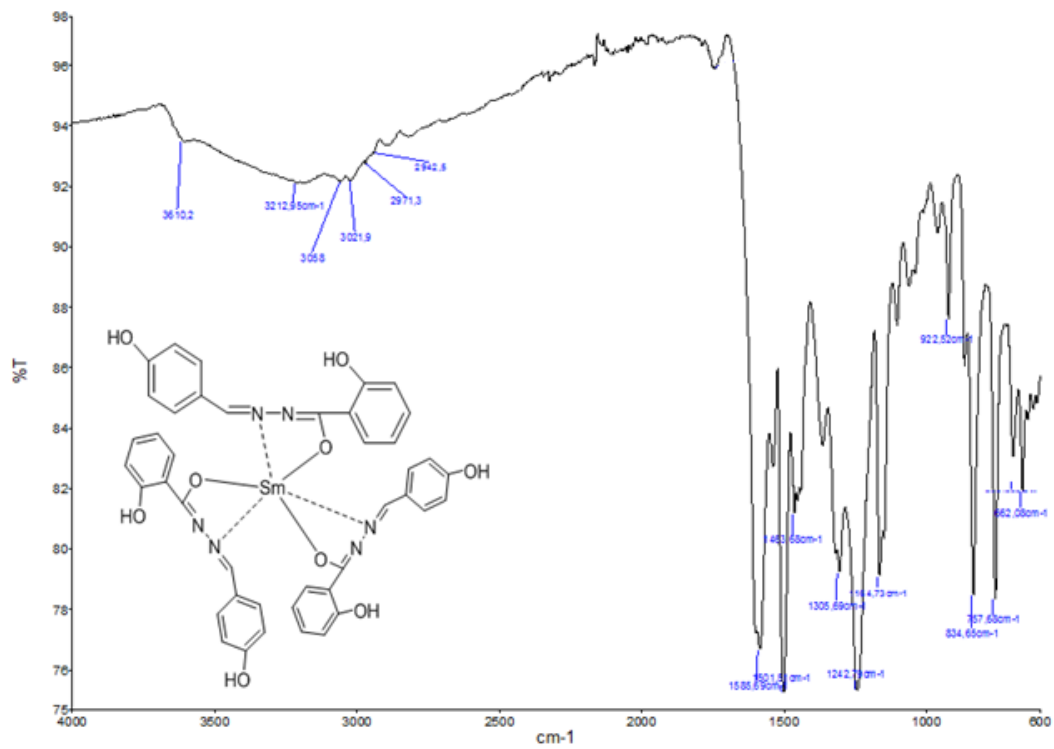
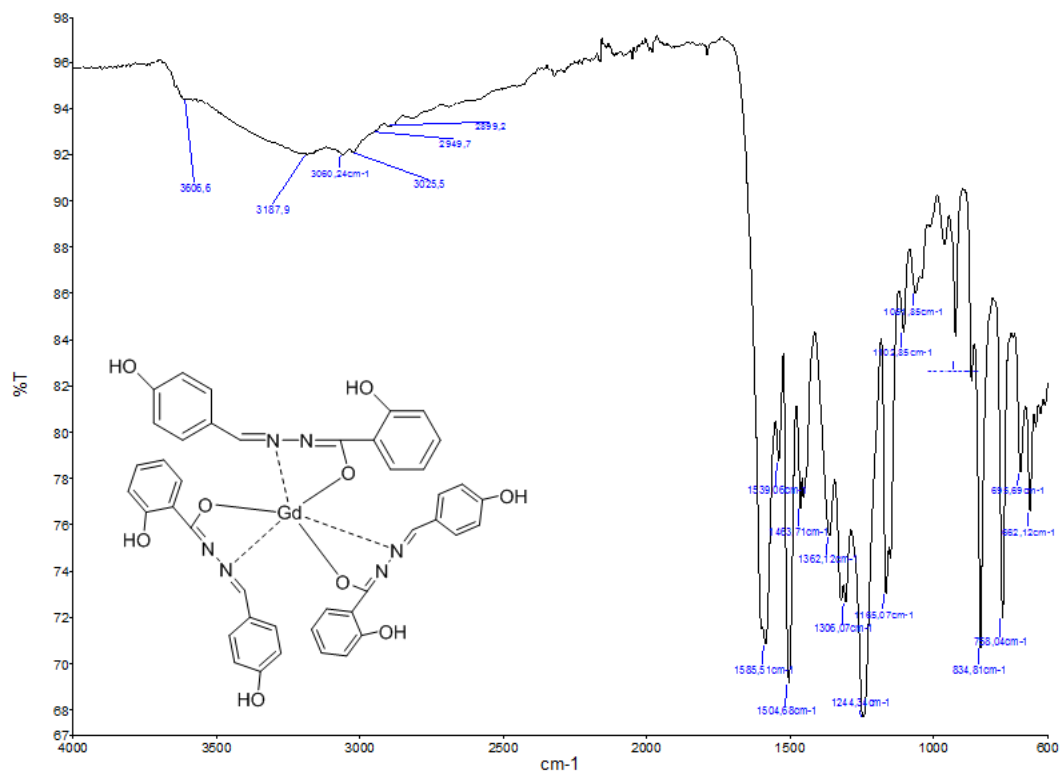


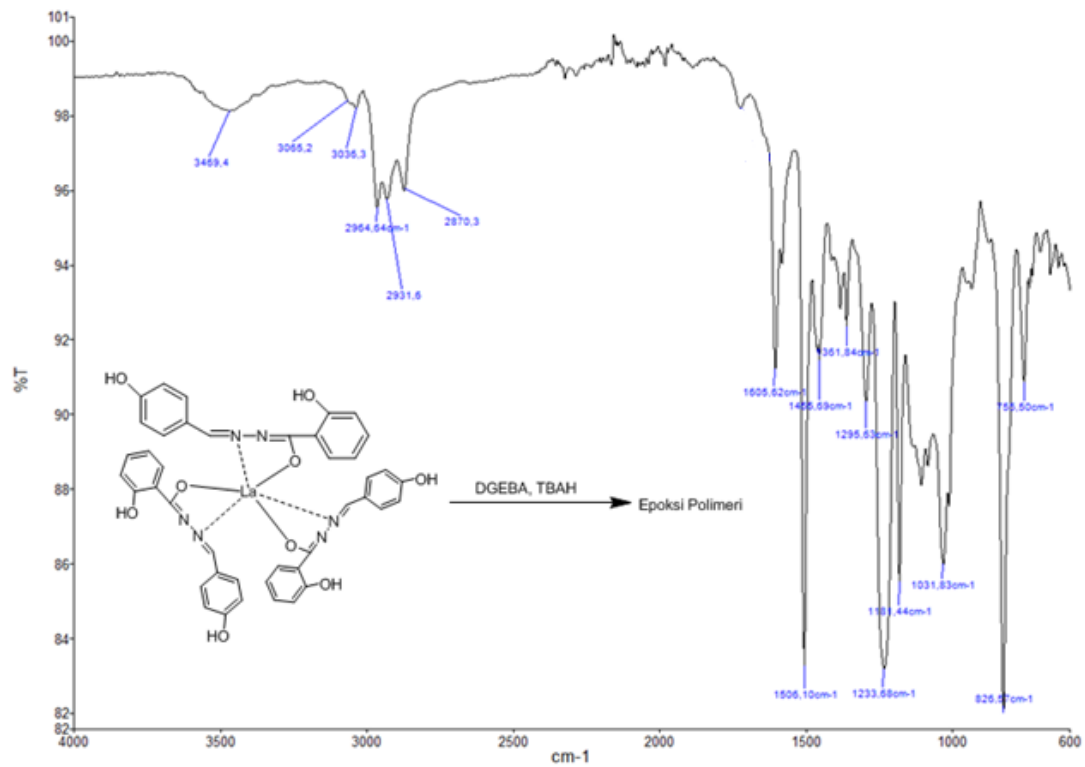
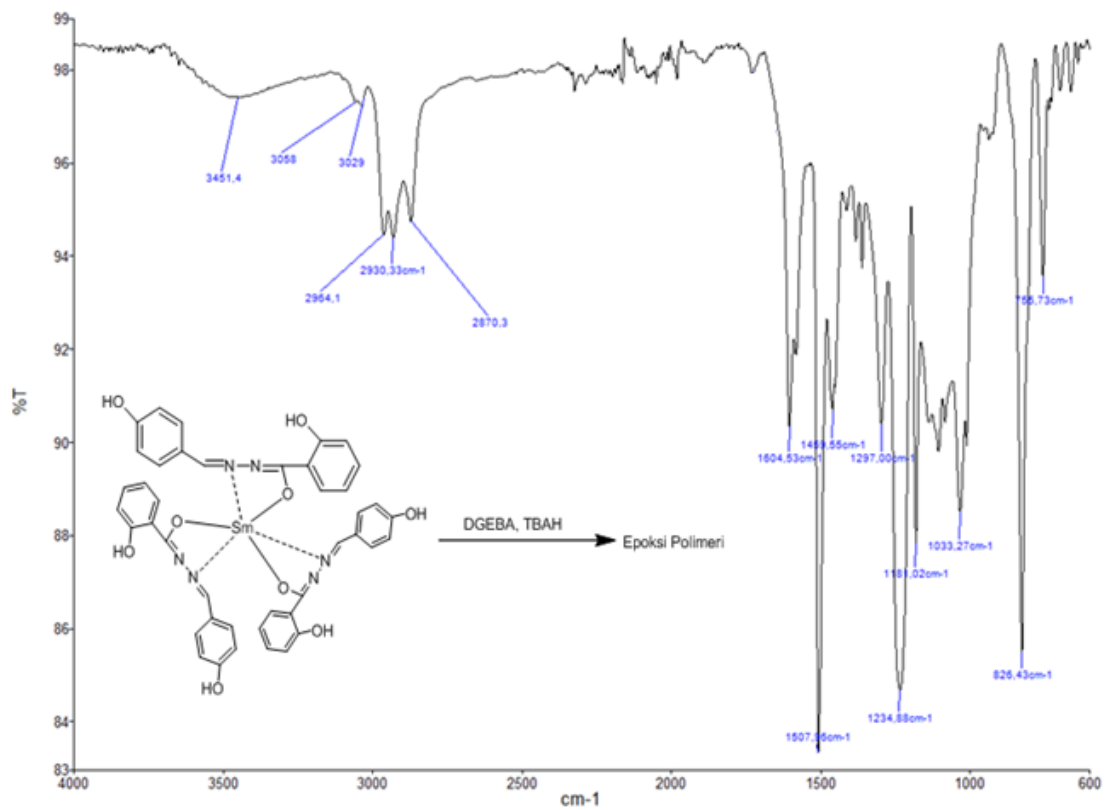
Ek A.2. Salisilhidrazonun FT-IR spektrumu

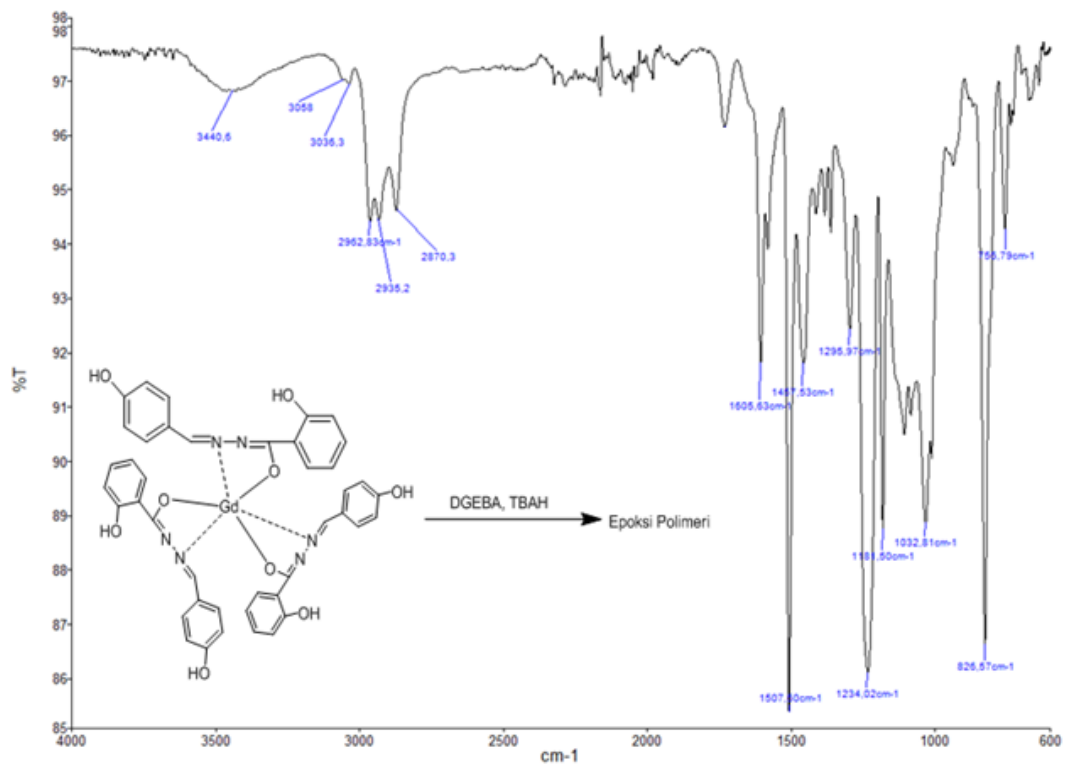


Ek A.3. p-HBSH ligantının FT-IR spektrumu

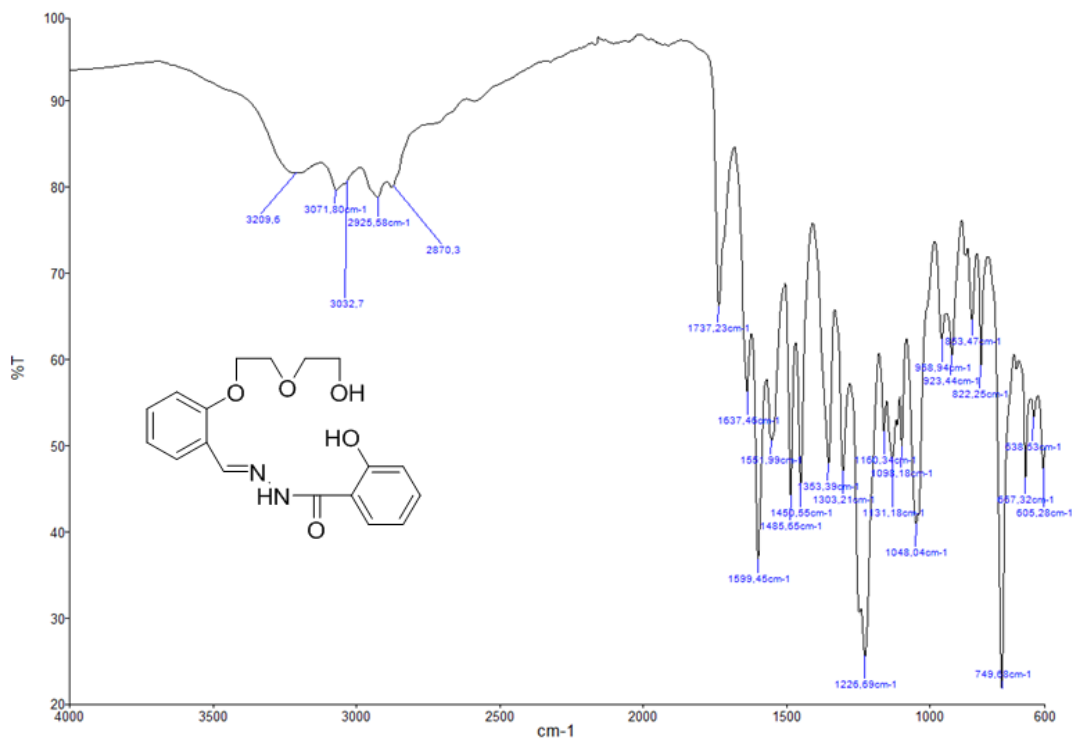
Ek A.4. p-HBSH ligandı La³⁺ kompleksinin FT-IR spektrumu

Ek A.5. p-HBSH ligantı Sm³⁺ kompleksinin FT-IR spektrumuEk A.6. p-HBSH ligantı Gd³⁺ kompleksinin FT-IR spektrumu

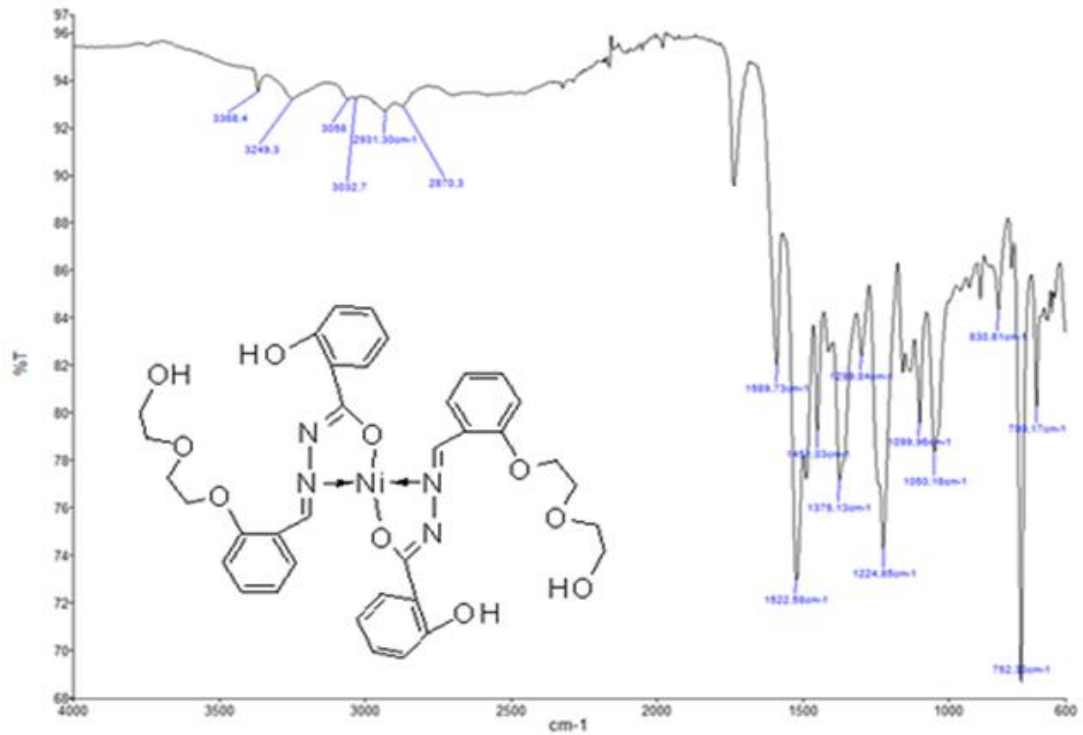
Ek A.7. p-HBSH ligandı La³⁺ kompleksi epoksi polimerinin FT-IR spektrumuEk A.8. p-HBSH ligandı Sm³⁺ kompleksi epoksi polimerinin FT-IR spektrumu



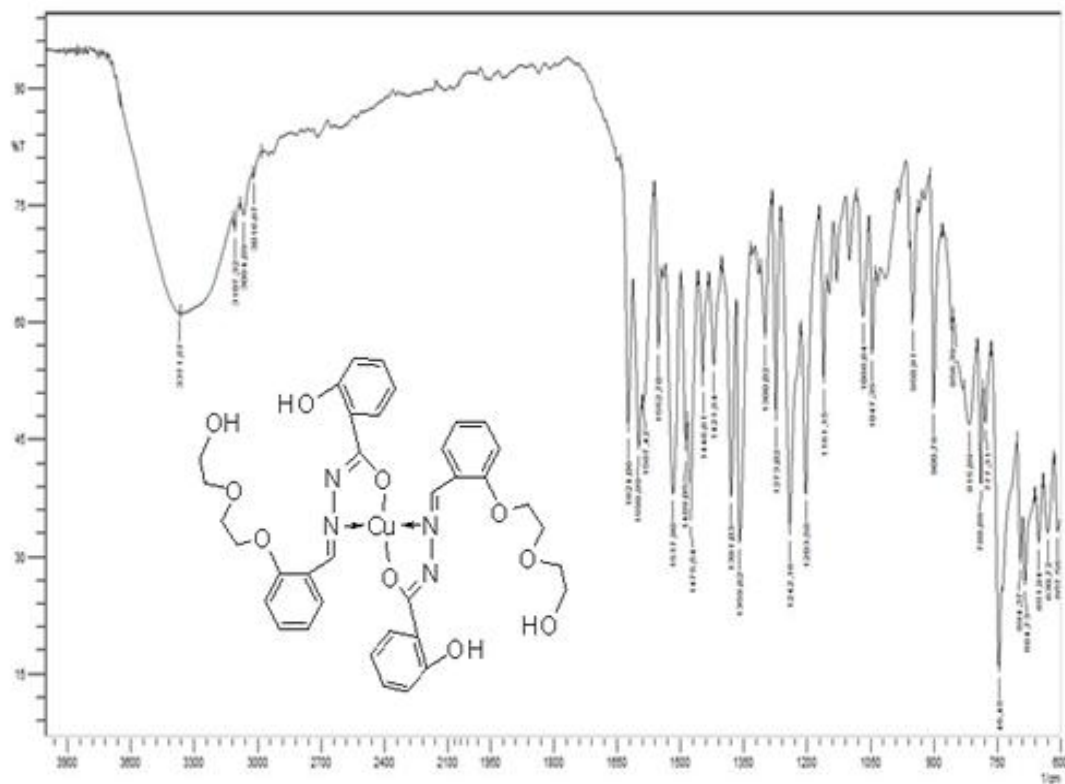
Ek A.9. p-HBSH ligandı La^{3+} kompleksi epoksi polimerinin FT-IR spektrumu



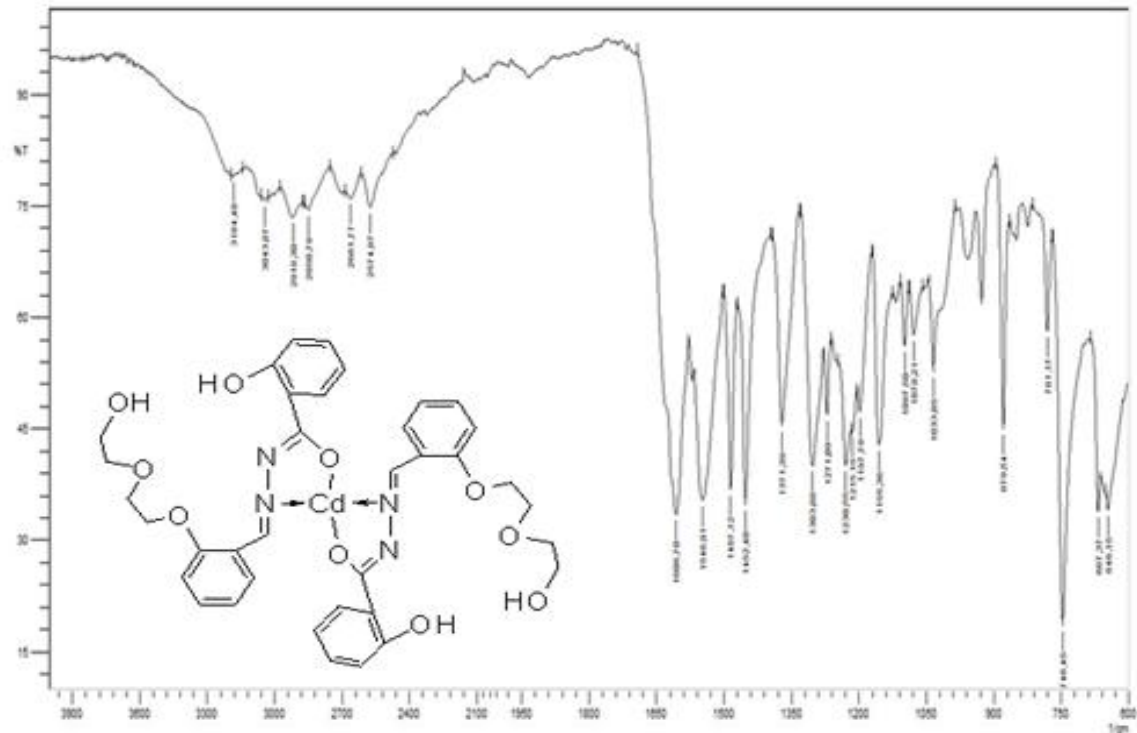
Ek A.10. SAEBSH ligantının FT-IR spektrumu



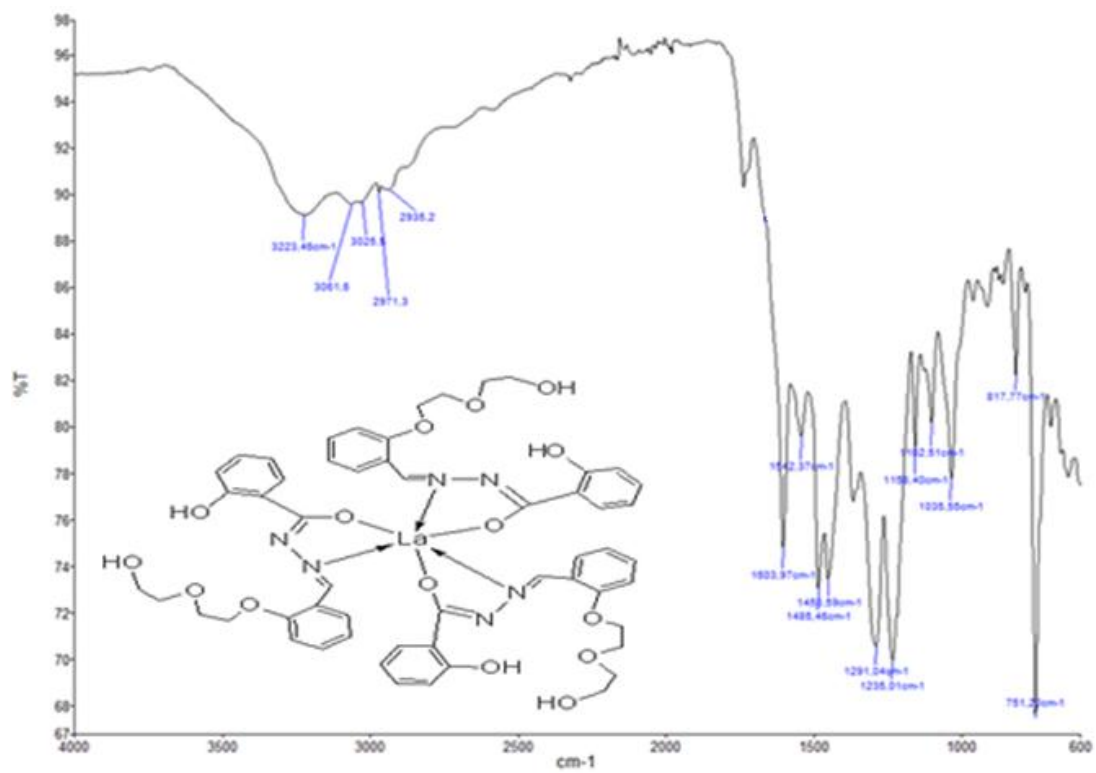
Ek A.11. SAEESH ligandı Ni²⁺ kompleksinin FT-IR spektrumu



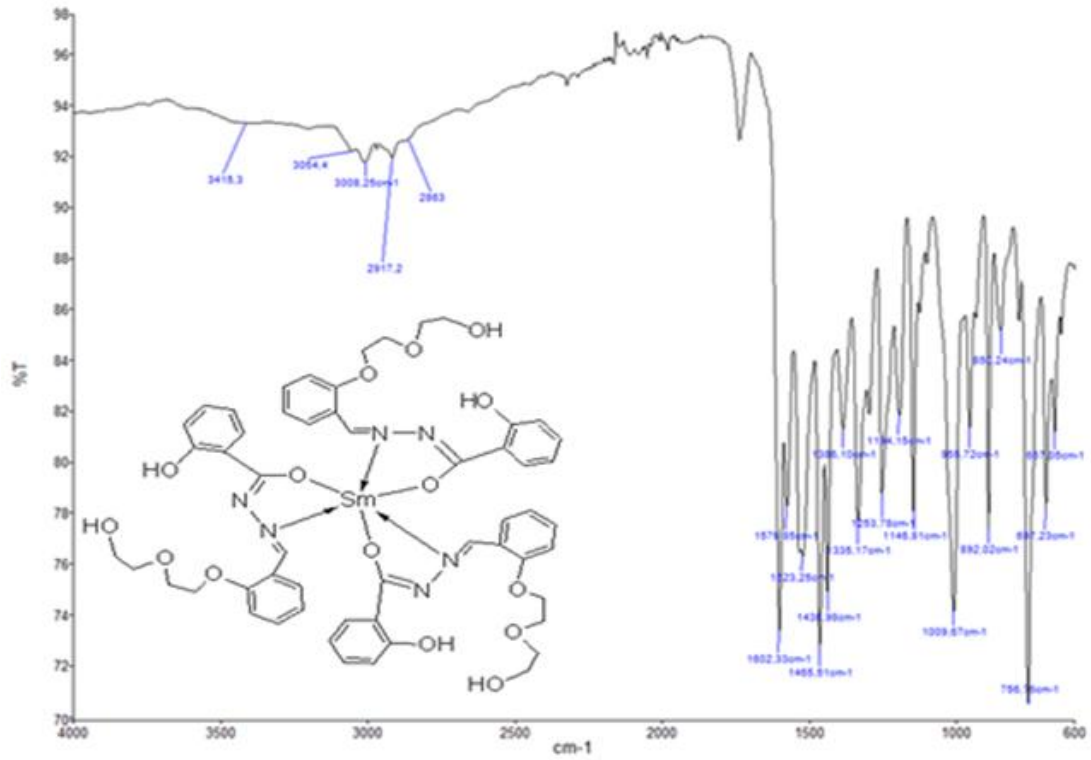
Ek A.12. SAEESH ligandı Cu²⁺ kompleksinin FT-IR spektrumu



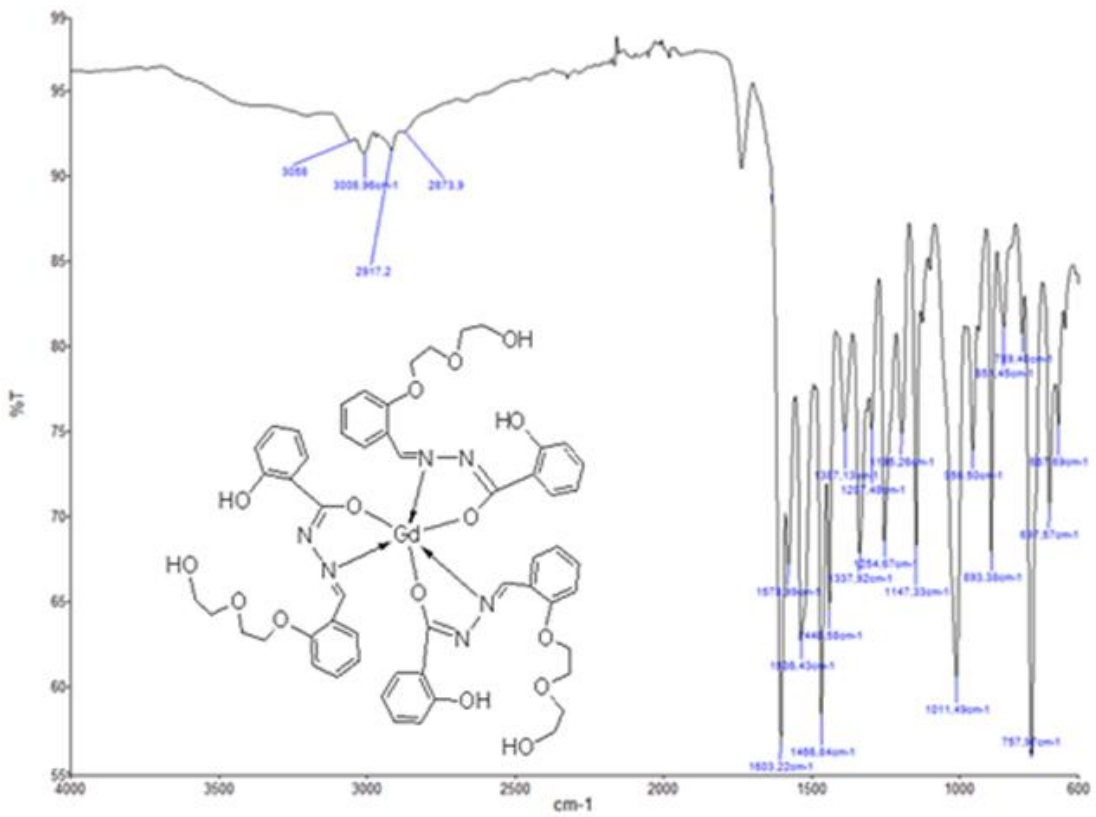
Ek A.13. SAEESH ligandı Cd^{2+} kompleksinin FT-IR spektrumu



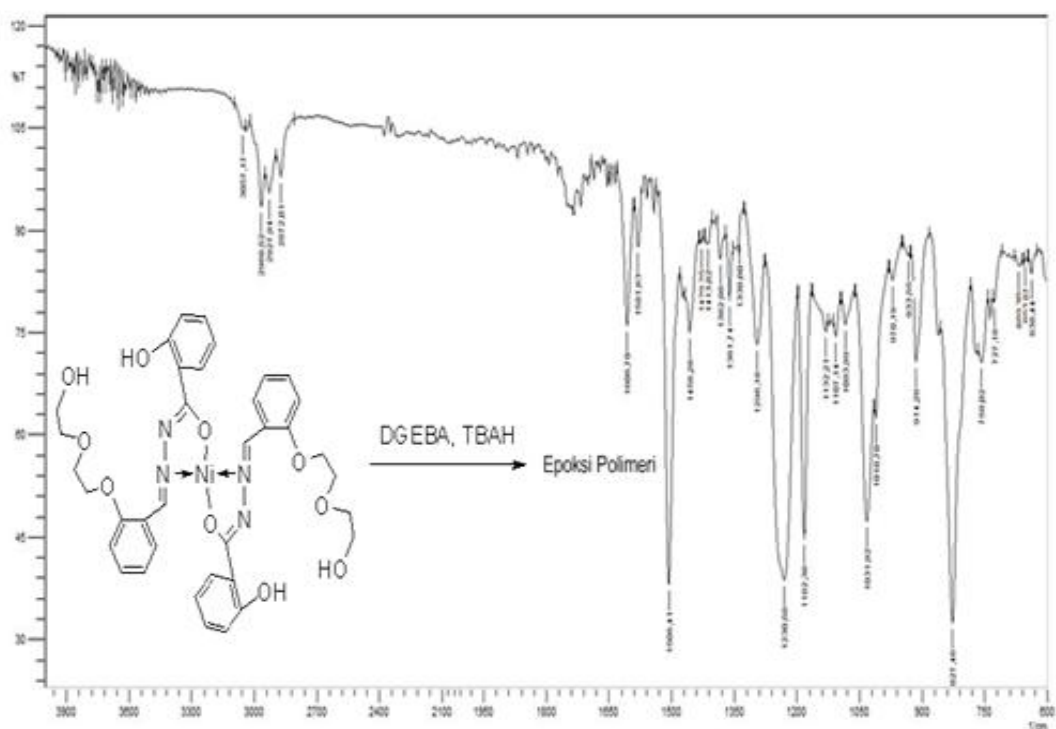
Ek A.14. SAEESH ligandı La^{3+} kompleksinin FT-IR spektrumu



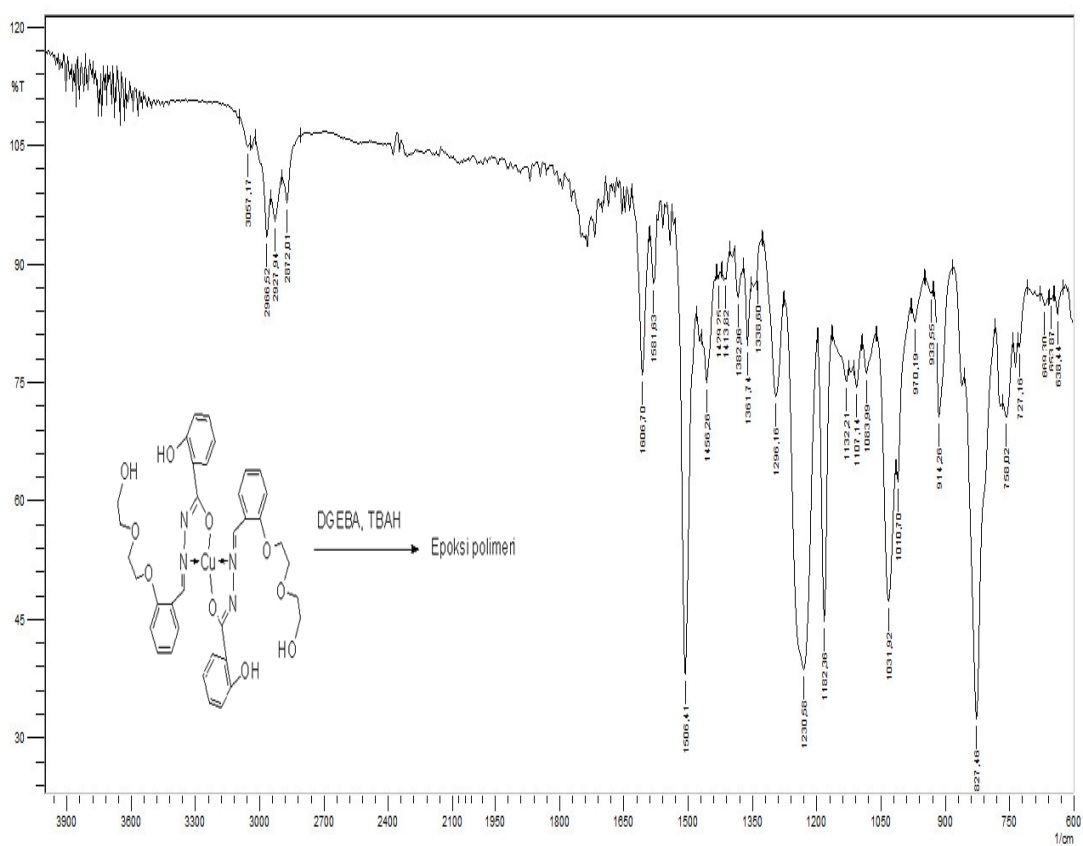
Ek A.15. SAEESH ligandı Sm³⁺ kompleksinin FT-IR spektrumu



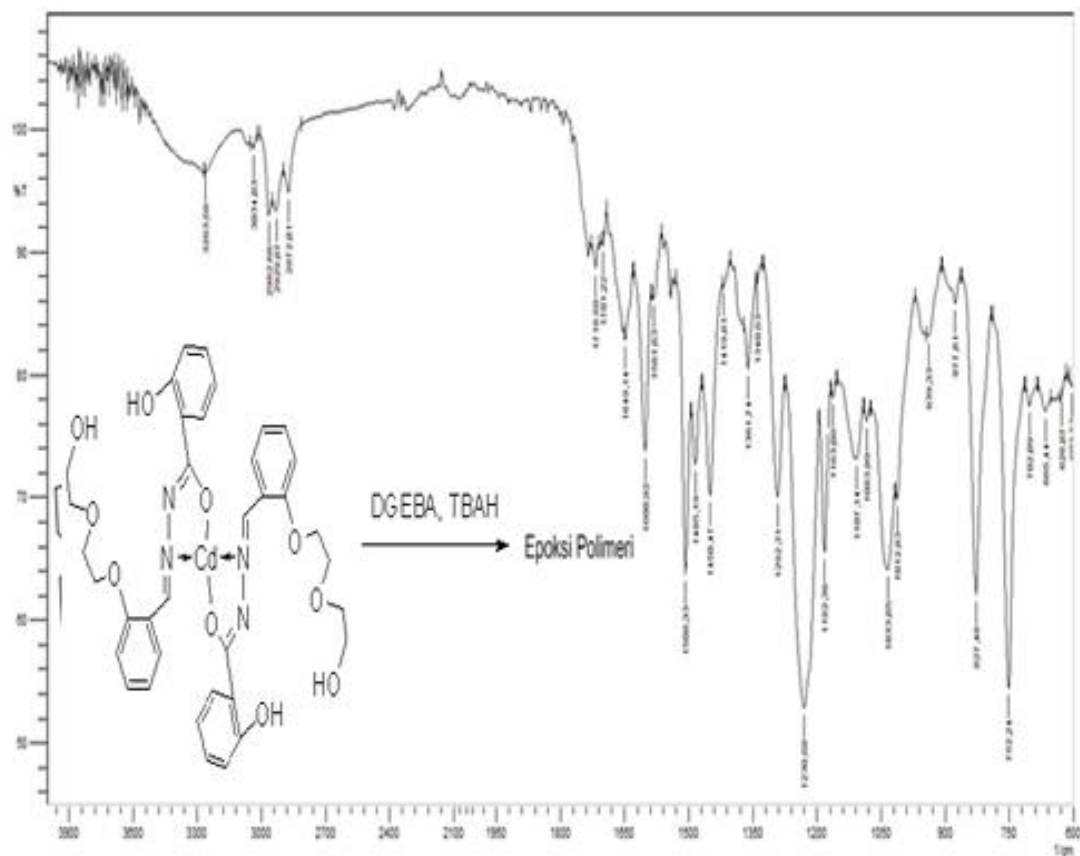
Ek A.16. SAEESH ligandı Gd³⁺ kompleksinin FT-IR spektrumu



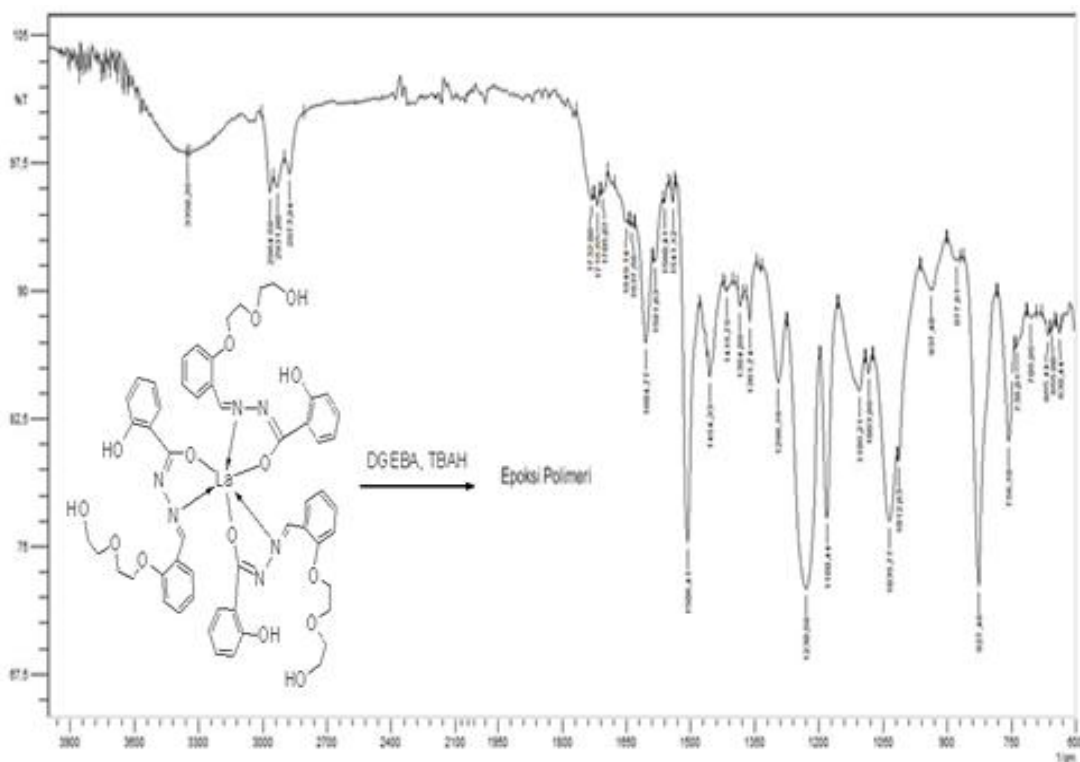
Ek A.17. SAEBSH liganti Ni²⁺ kompleksi epoksi polimerinin FT-IR spektrumu



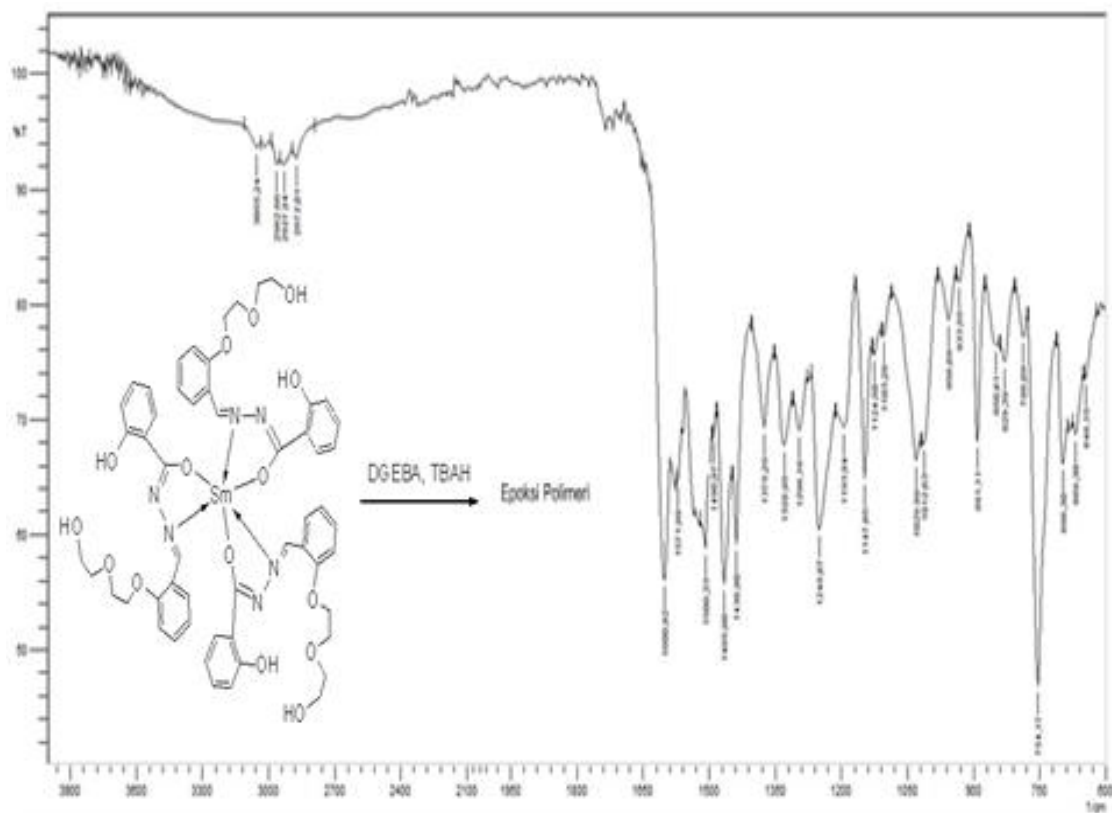
Ek A.18. SAEBSH liganti Cu²⁺ kompleksi epoksi polimerinin FT-IR spektrumu



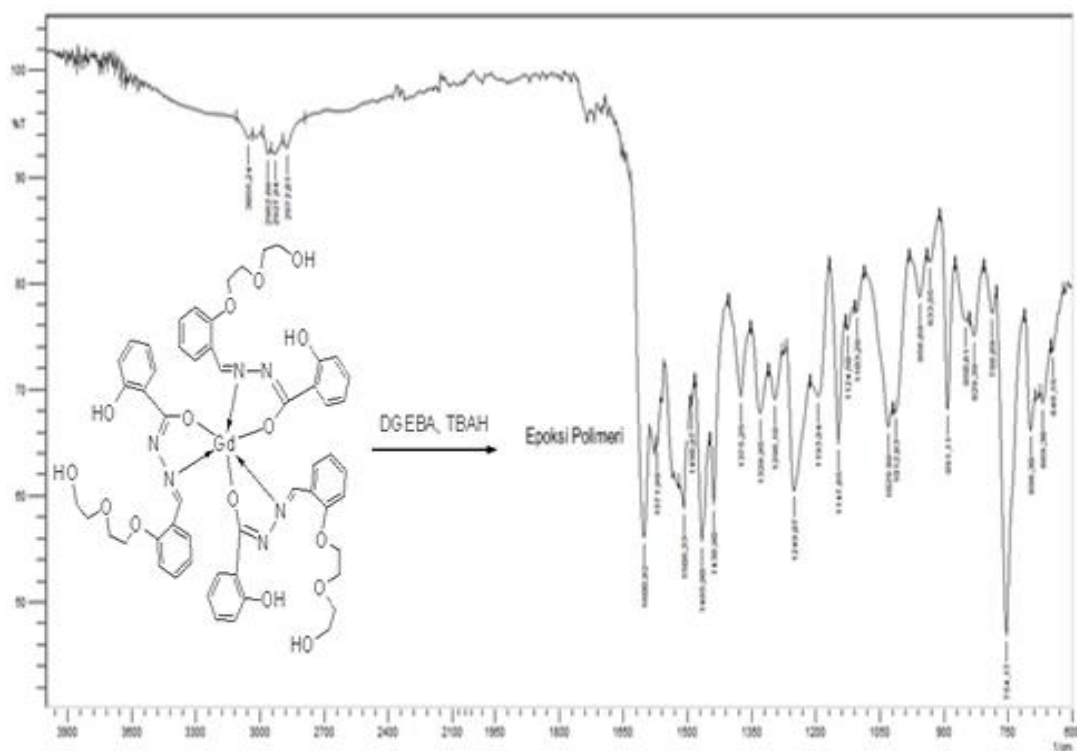
Ek A.19. SAEBSH liganti Cd^{2+} kompleksi epoksi polimerinin FT-IR spektrumu



Ek A.20. SAEBSH liganti La^{3+} kompleksi epoksi polimerinin FT-IR spektrumu

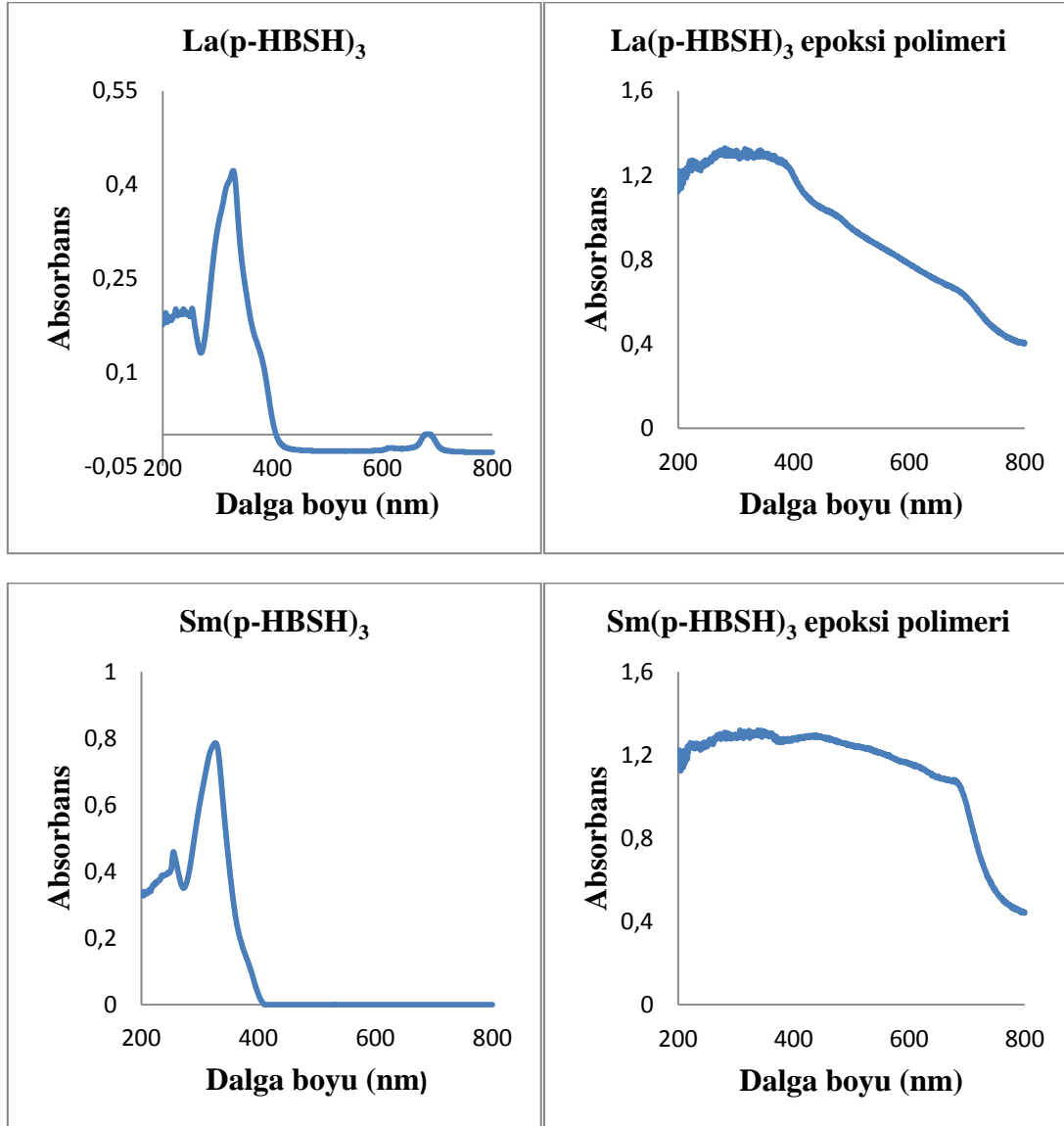


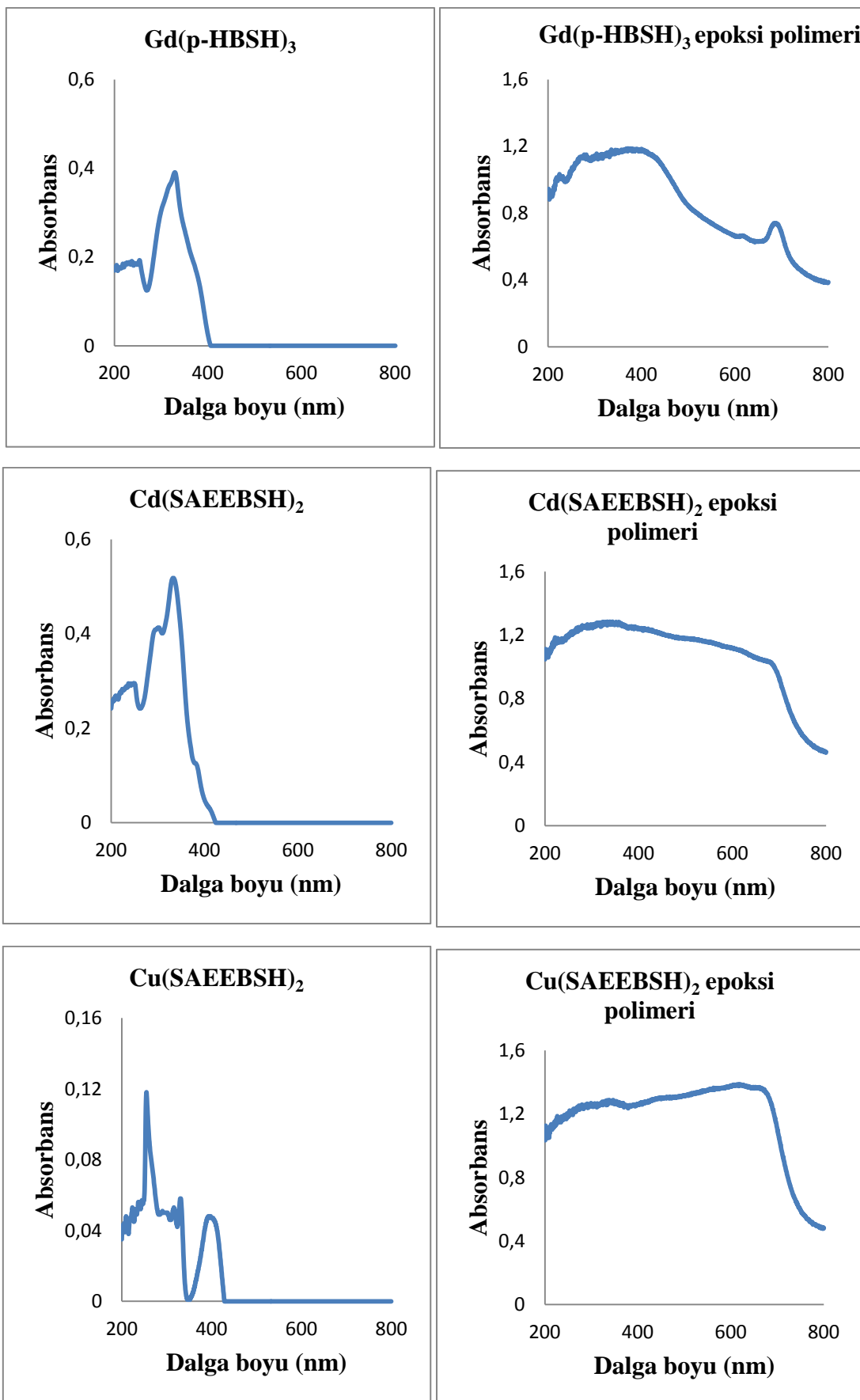
Ek A.21. SAEBSH liganti Sm³⁺ kompleksi epoksi polimerinin FT-IR spektrumu

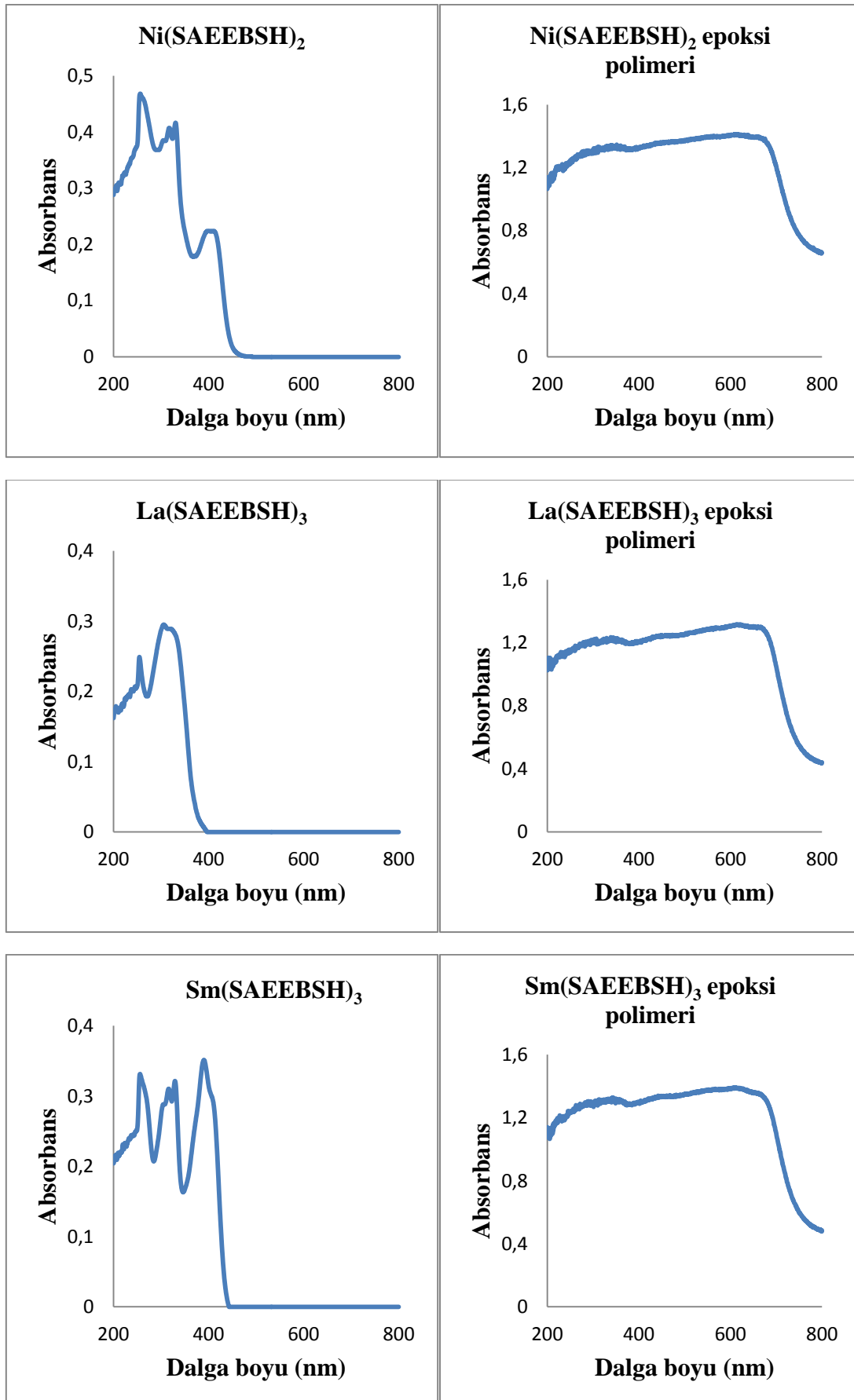


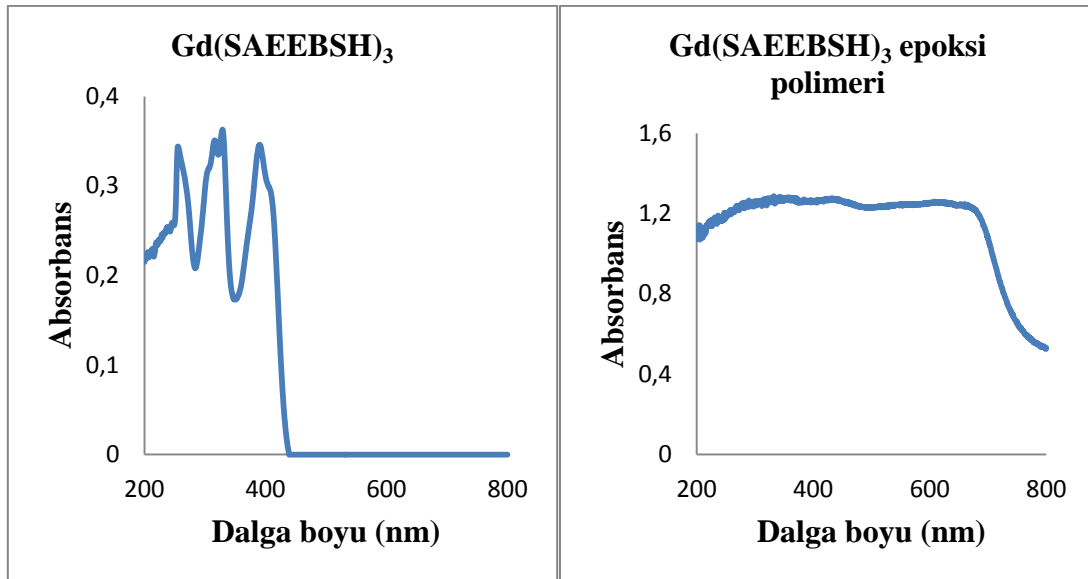
Ek A.22. SAEBSH liganti Gd³⁺ kompleksi epoksi polimerinin FT-IR spektrumu

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

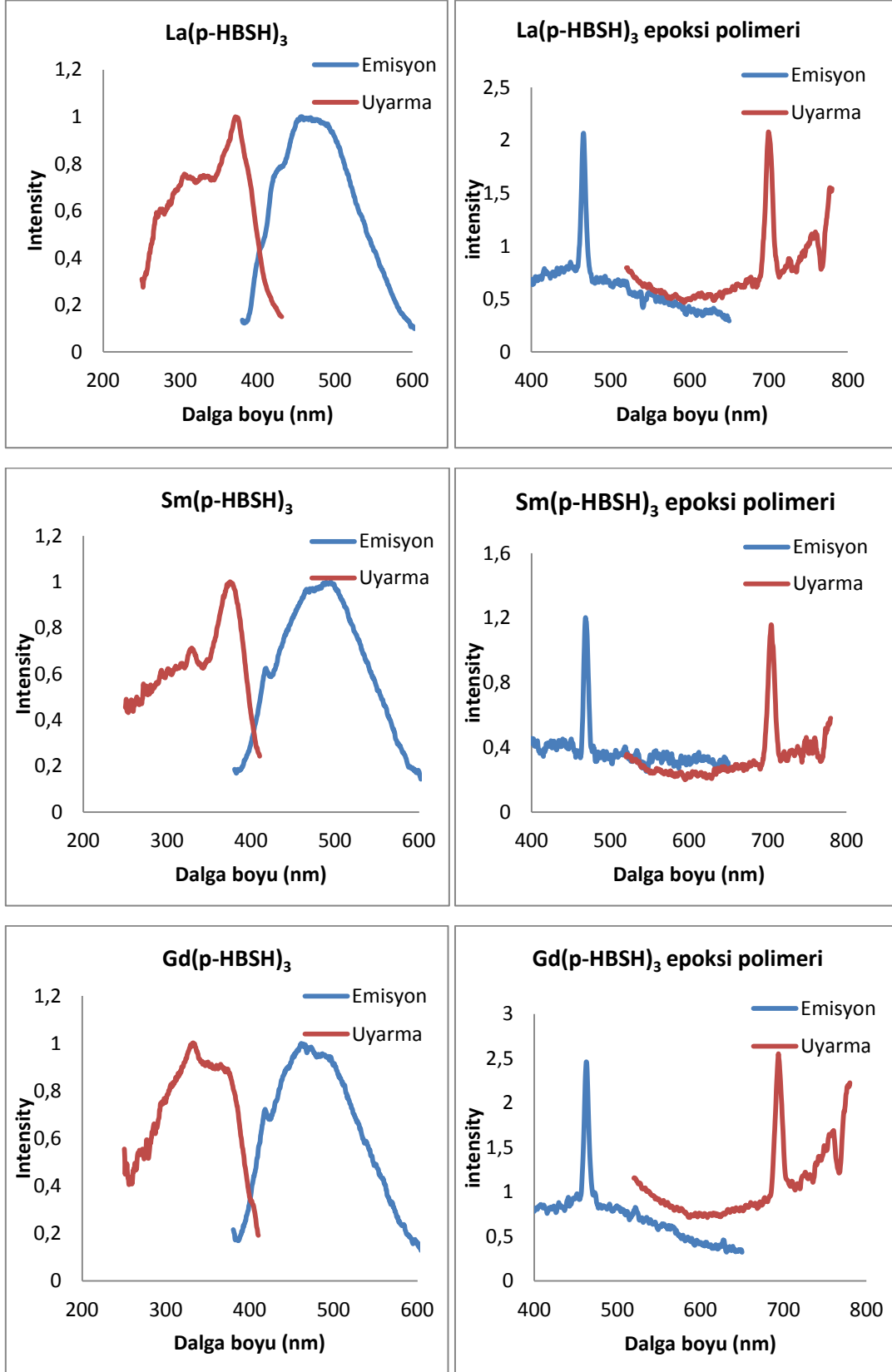


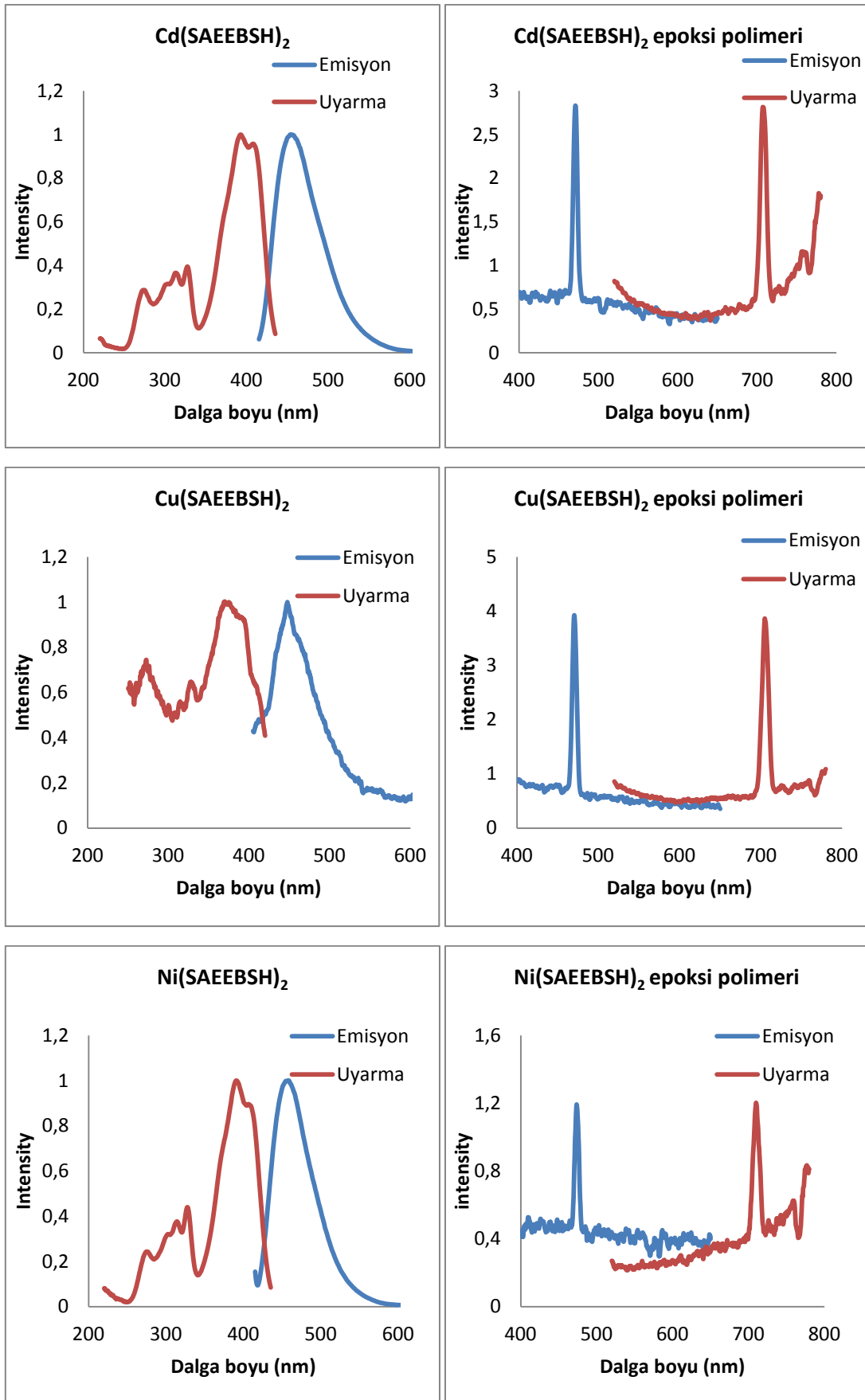


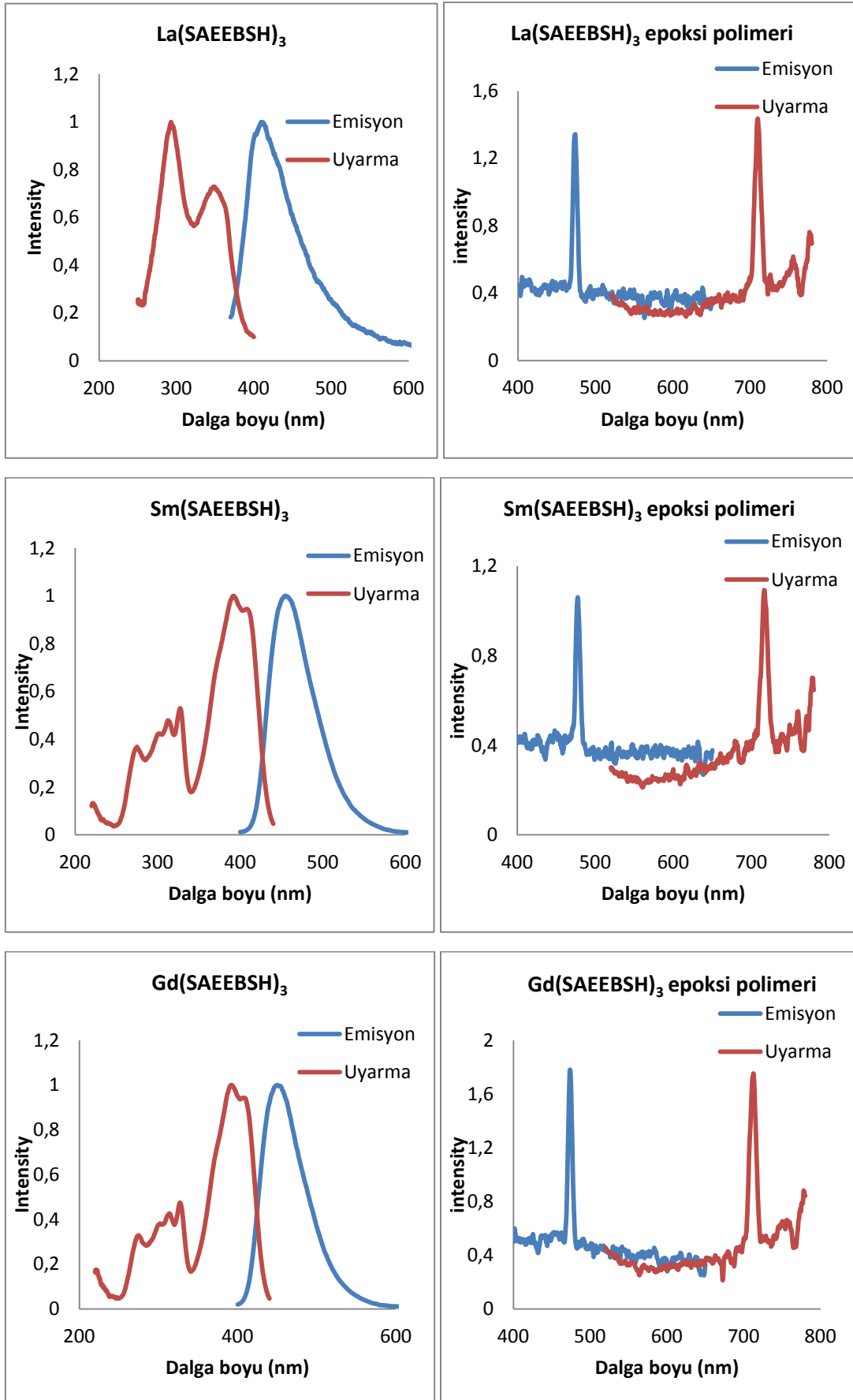




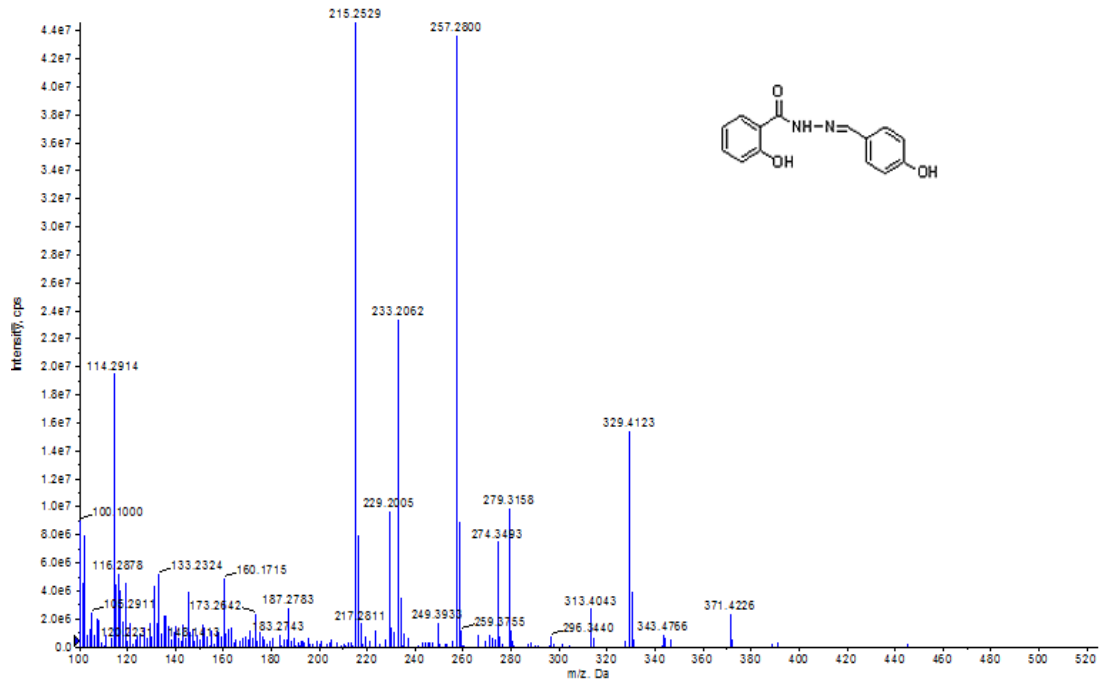
EK C: Komplekslere ait florometri spektrumları ve bu komplekslerle hazırlanan epoksi polimerlerinin katı florometri spektrumları



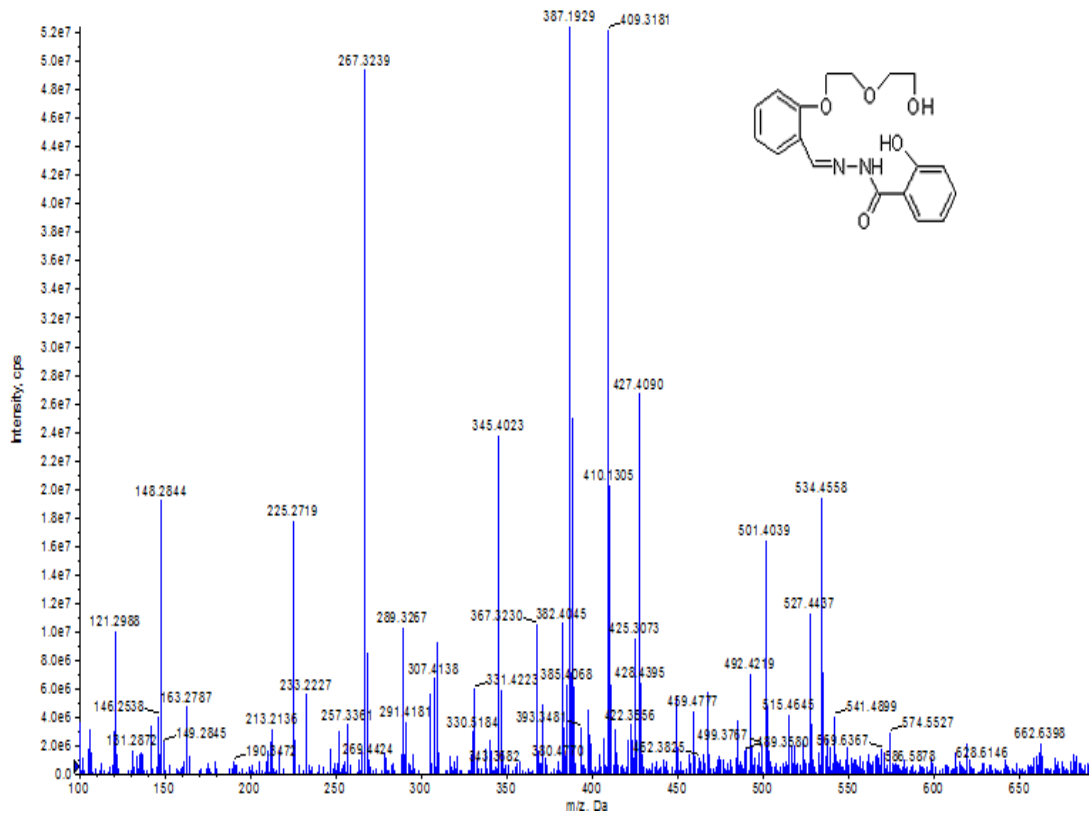




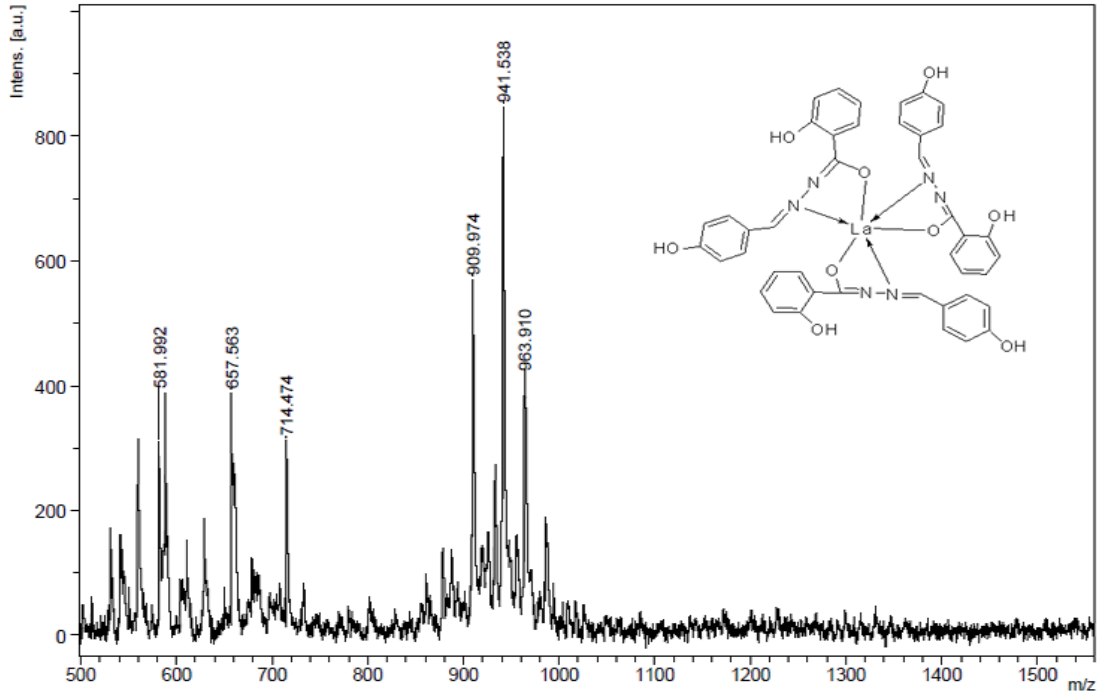
EK D: Ligantların ve komplekslerin kütle spektrumları



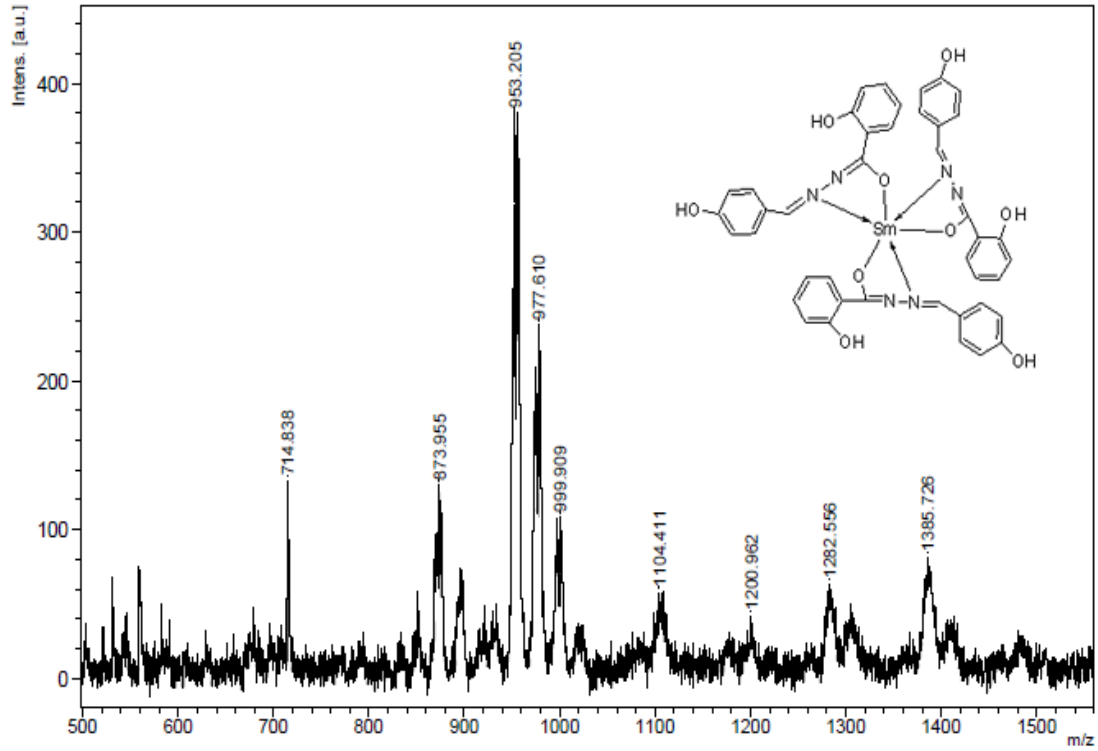
Ek D.1. p-HBSH ligantının kütle spektrumu



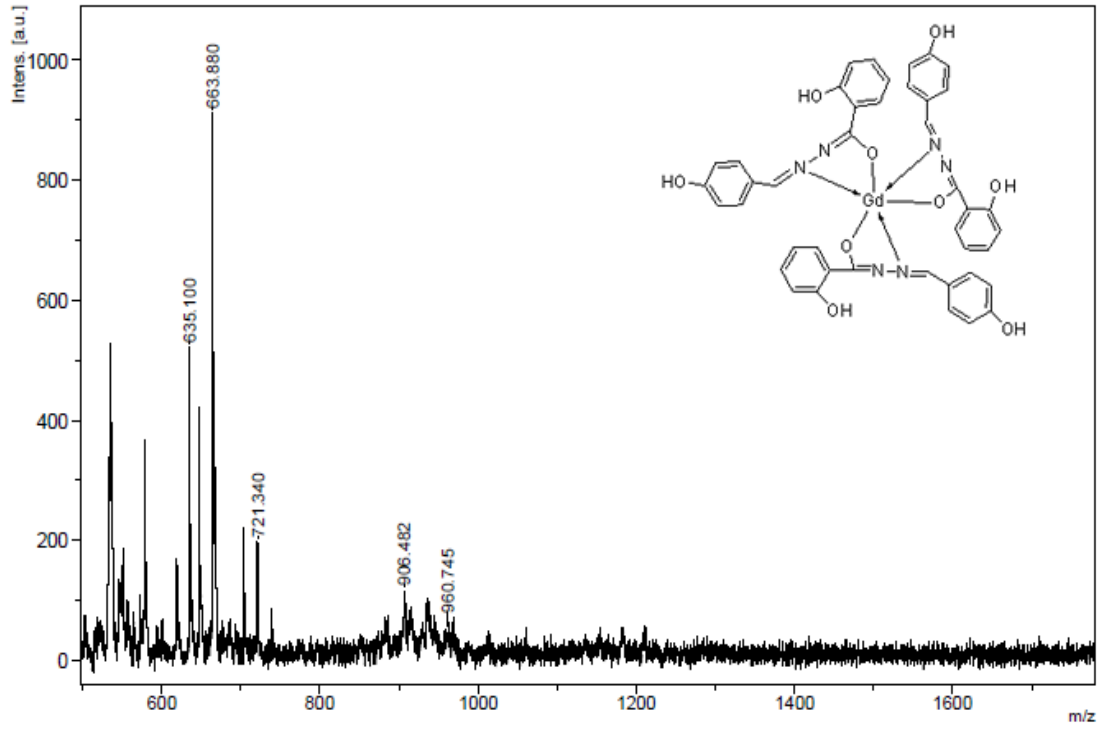
Ek D.2. SAEBSH ligantının kütle spektrumu

Ek D.3. p-HBSH ligandı La³⁺ kompleksinin kütle spektrumu

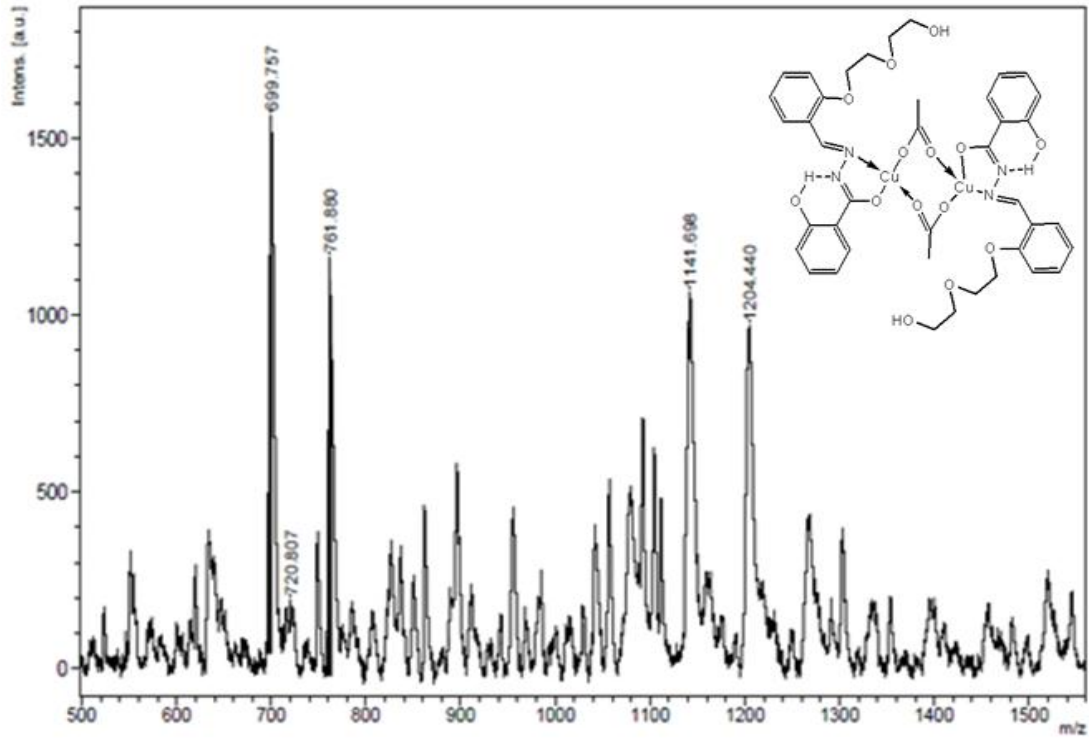
Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 963.15 (100.0%), 964.15 (48.5%)	m/z: 963.9
	m/z: 940.16 (100.0%), 941.16 (48.5%)	m/z: 941.5
	m/z: 910.12 (100.0%), 911.13 (46.1%)	m/z: 909.9

Ek D.4. p-HBSH ligandı Sm³⁺ kompleksinin kütle spektrumu

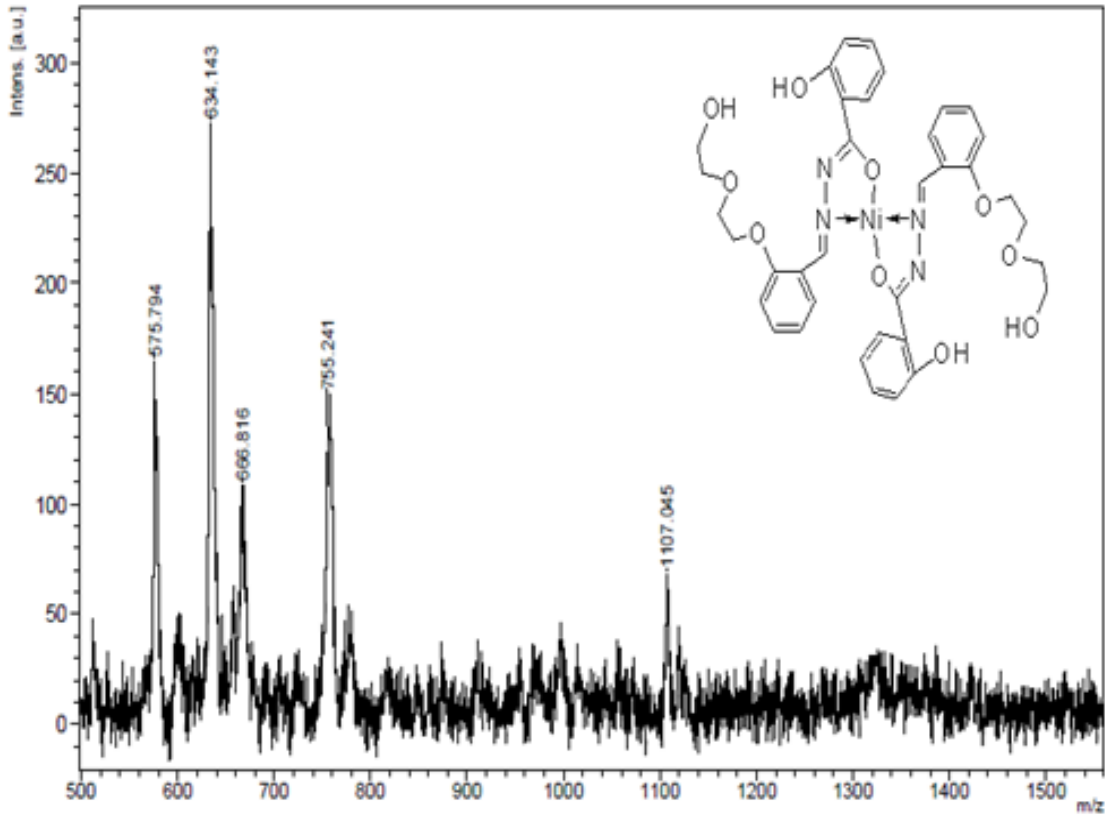
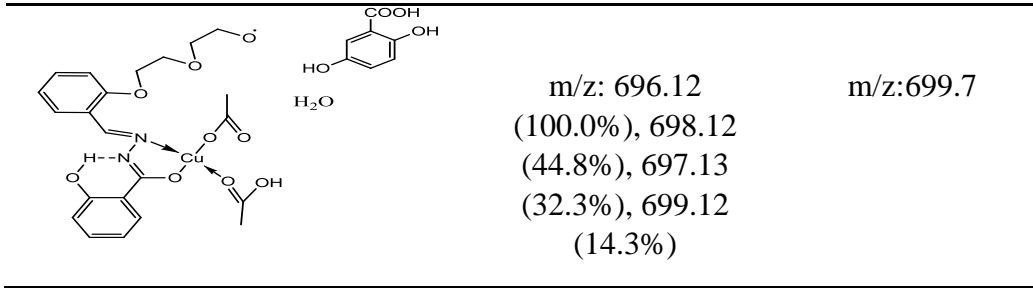
Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	H ₂ O Na H ₂ O Na m/z: 999.15 (100.0%)	m/z: 999.9
	H ₂ O H ₂ O Na m/z: 976.16 (100.0%), 978.16 (85.2%), 973.16 (77.9%), 977.16 (47.2%)	m/z: 977.6
	H ₂ O H ₂ O m/z: 953.17 (100.0%), 955.17 (85.2%)	m/z: 953.2

Ek D.5. p-HBSH ligandı Gd³⁺ kompleksinin kütle spektrumu

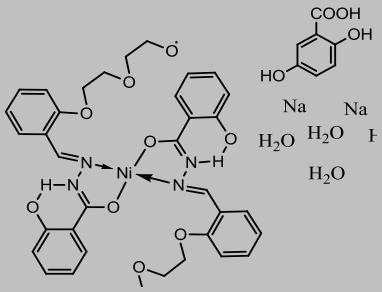
Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 959.13 (100.0%), 960.13 (93.8%)	m/z: 960.7
	m/z: 904.15 (100.0%), 906.15 (93.3%), 905.15 (92.8%), 908.16 (91.6%)	m/z: 906.4
	m/z: 664.05 (100.0%), 666.05 (75.7%), 663.05 (73.8%)	m/z: 663.8

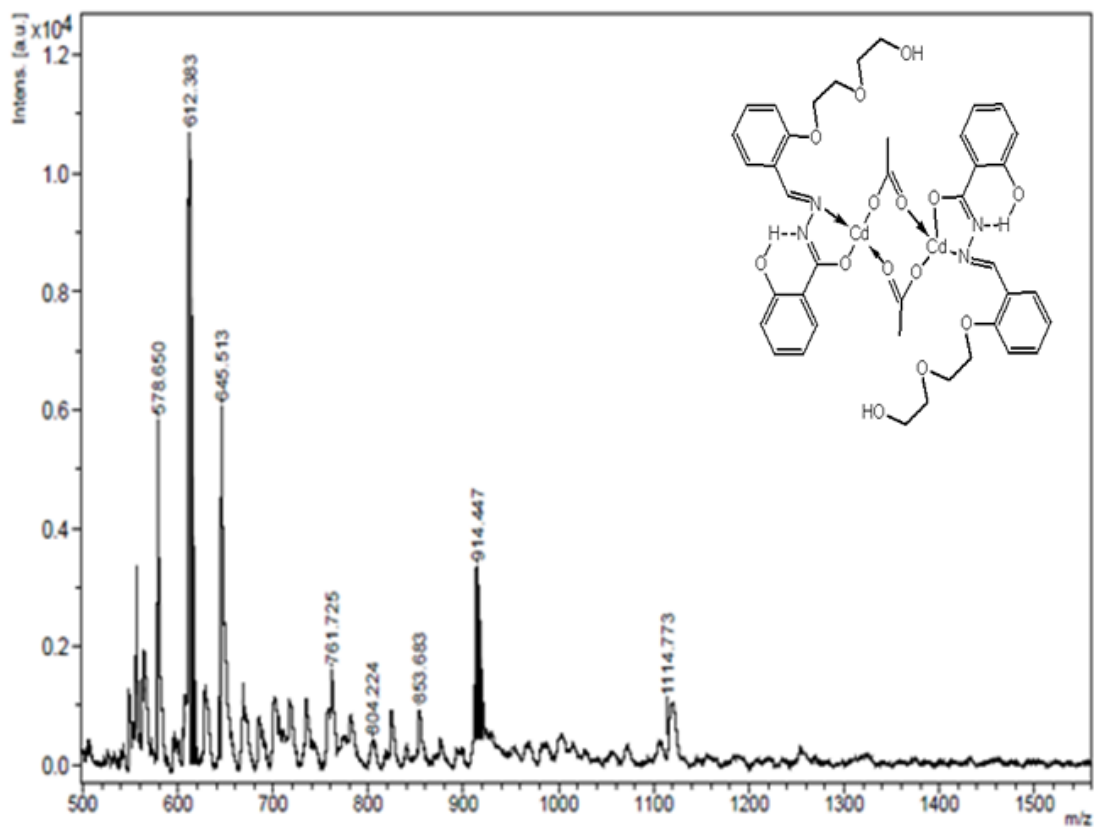
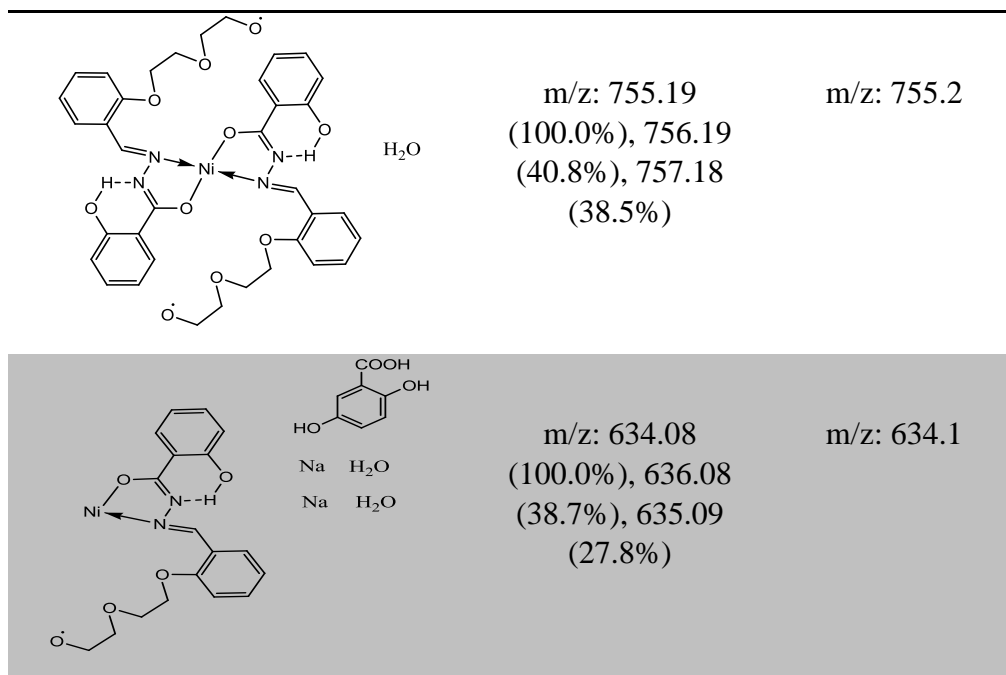
Ek D.6. SAEESH ligandı Cu²⁺ kompleksinin kütle spektrumu

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 1205.16 (100.0%), 1207.15 (89.2%), 1206.16 (52.3%)	m/z: 1204.4
	m/z: 1141.17 (100.0%), 1143.16 (89.2%), 1142.17 (52.2%)	m/z: 1141.6
	m/z: 760.11 (100.0%), 762.11 (44.8%), 761.12 (32.3%)	m/z: 761.6

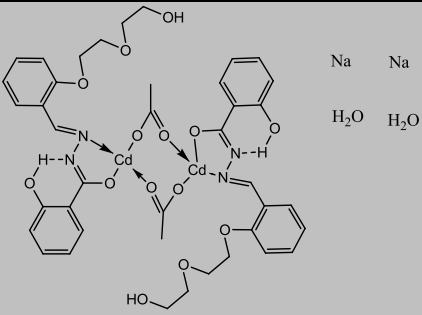
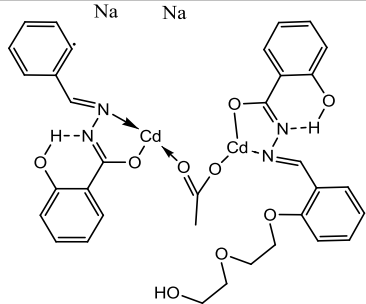
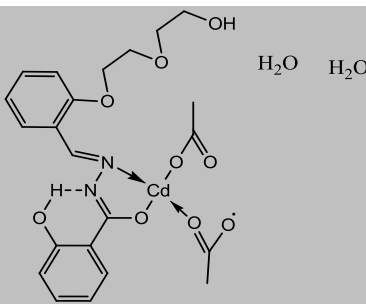
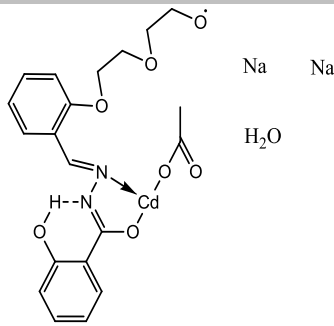


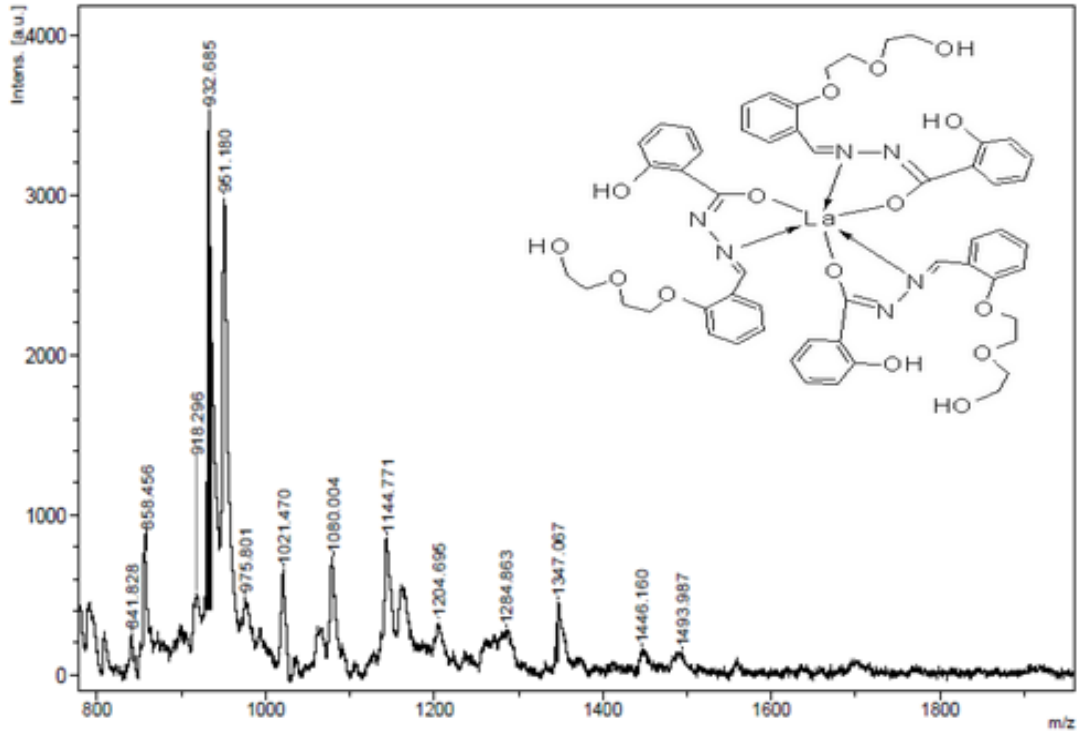
Ek D.7. SAEBSH ligandı Ni²⁺ kompleksinin kütle spektrumu

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	<p>m/z: 1107.23 (100.0%), 1106.24 (47.8%)</p>	<p>m/z: 1107.0</p>



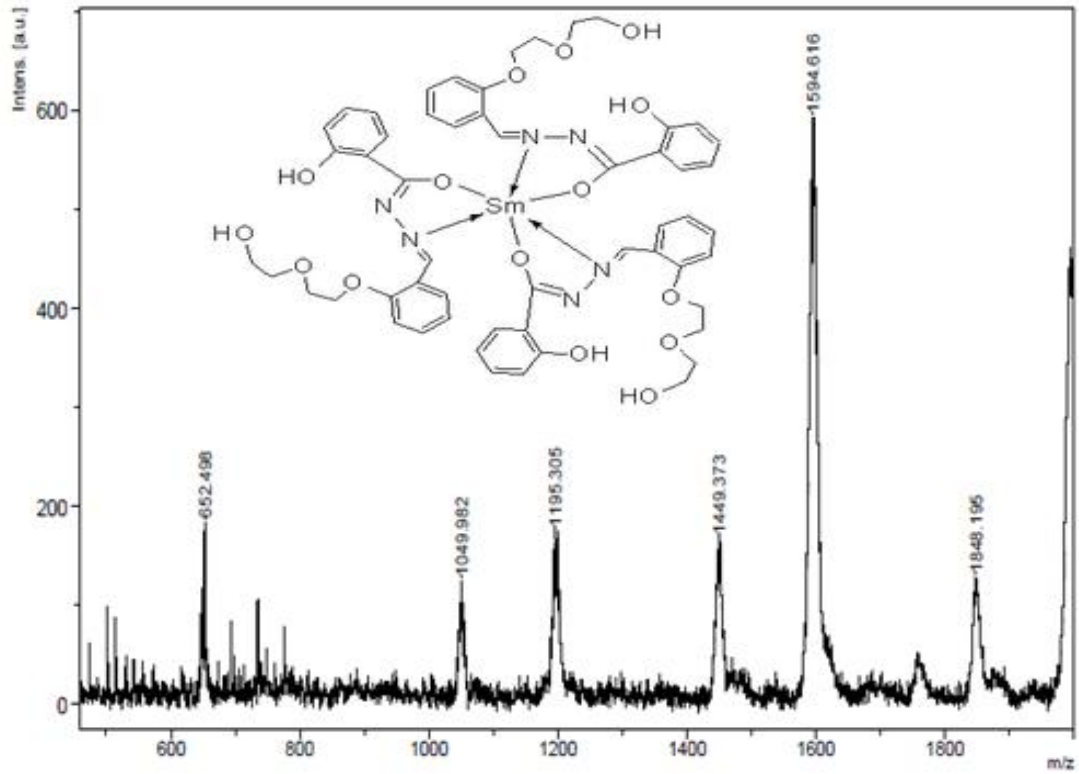
Ek D.8. SAEEBSH ligandı Cd^{2+} kompleksinin kütle spektrumu

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	Na Na H ₂ O H ₂ O m/z: 1112.09 (100.0%), 1110.09 (93.2%), 1111.09 (91.8%), 1114.09 (69.1%)	m/z: 1114.7
	Na Na m/z: 912.00 (100.0%), 911.00 (84.6%), 910.00 (82.3%), 914.00 (75.5%)	m/z: 914.4
	H ₂ O H ₂ O m/z: 611.08 (100.0%), 609.08 (85.3%)	m/z: 612.3
	Na Na H ₂ O m/z: 579.03 (100.0%), 577.03 (84.8%), 578.03 (54.8%)	m/z: 578.6



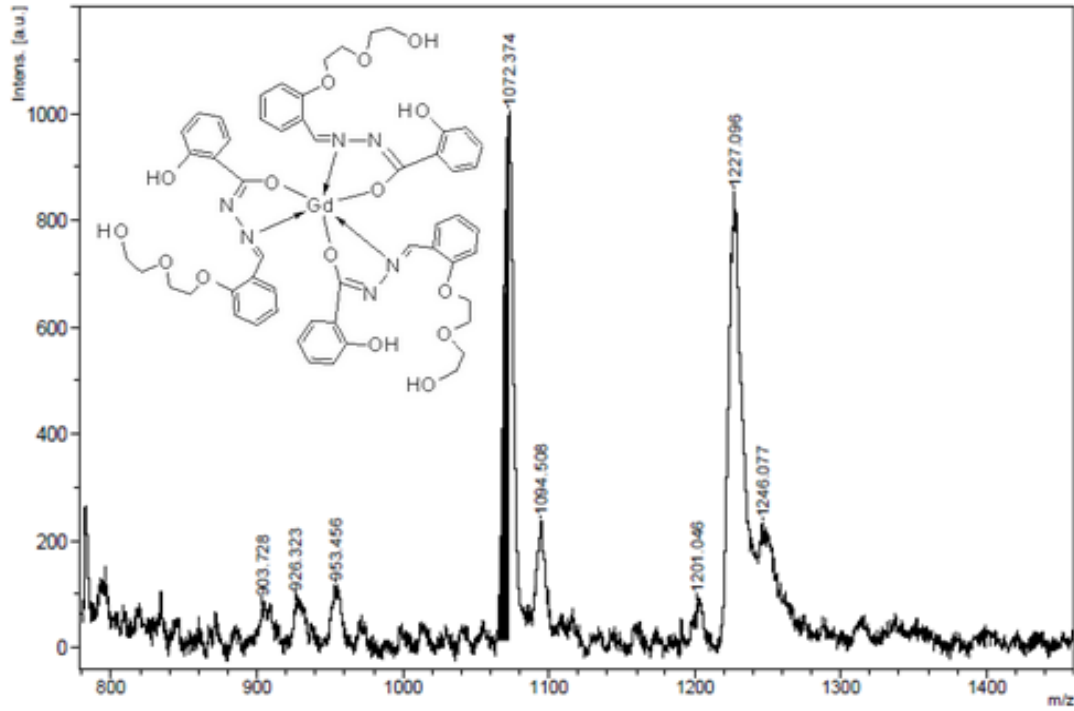
Ek D.9. SAEESH ligandı La^{3+} kompleksinin kütle spektrumu

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	H_2O H_2O m/z: 1204.32 (100.0%)	m/z: 1204.7
	H_2O H_2O Na Na m/z: 1284.30 (100.0%), 1285.30 (61.3%)	m/z: 1284.8



Ek D.10. SAEESH ligandı Sm^{3+} kompleksinin kütle spektrumu

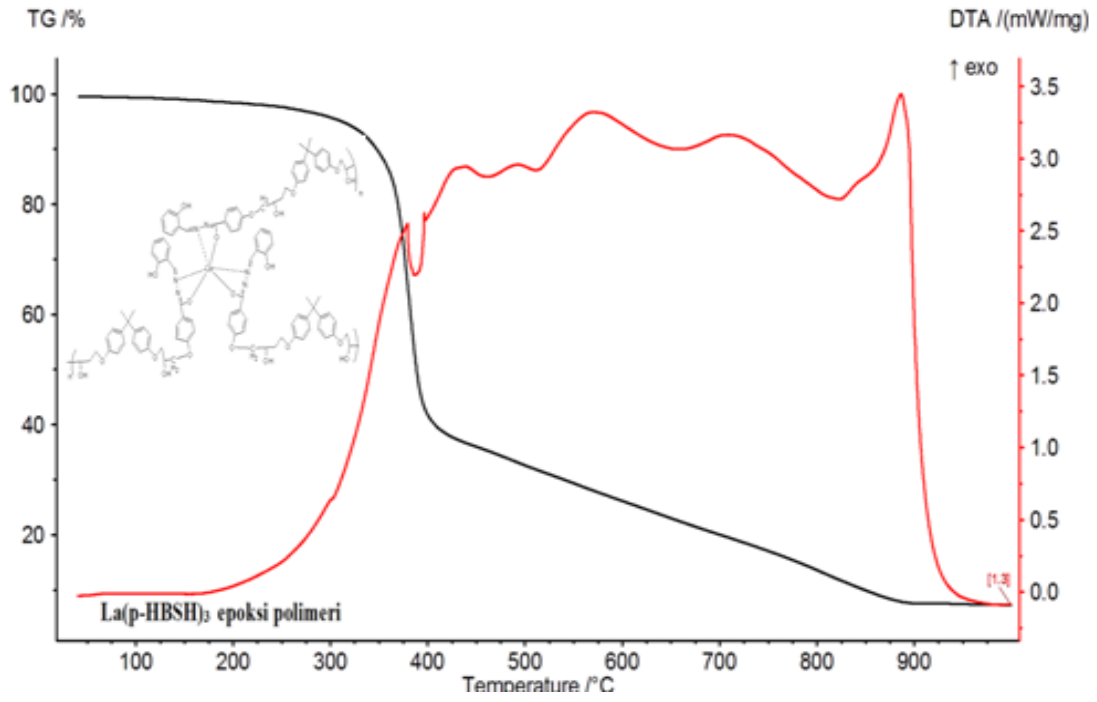
Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 1448.36 (100.0%), 1446.36 (97.3%), 1447.36 (66.5%), 1449.36 (58.6%)	m/z: 1449.3
	H_2O m/z: 1199.31 (100.0%), 1197.30 (95.6%), 1194.30 (83.5%), 1193.30 (72.2%), 1195.30 (64.4%)	m/z: 1195.3



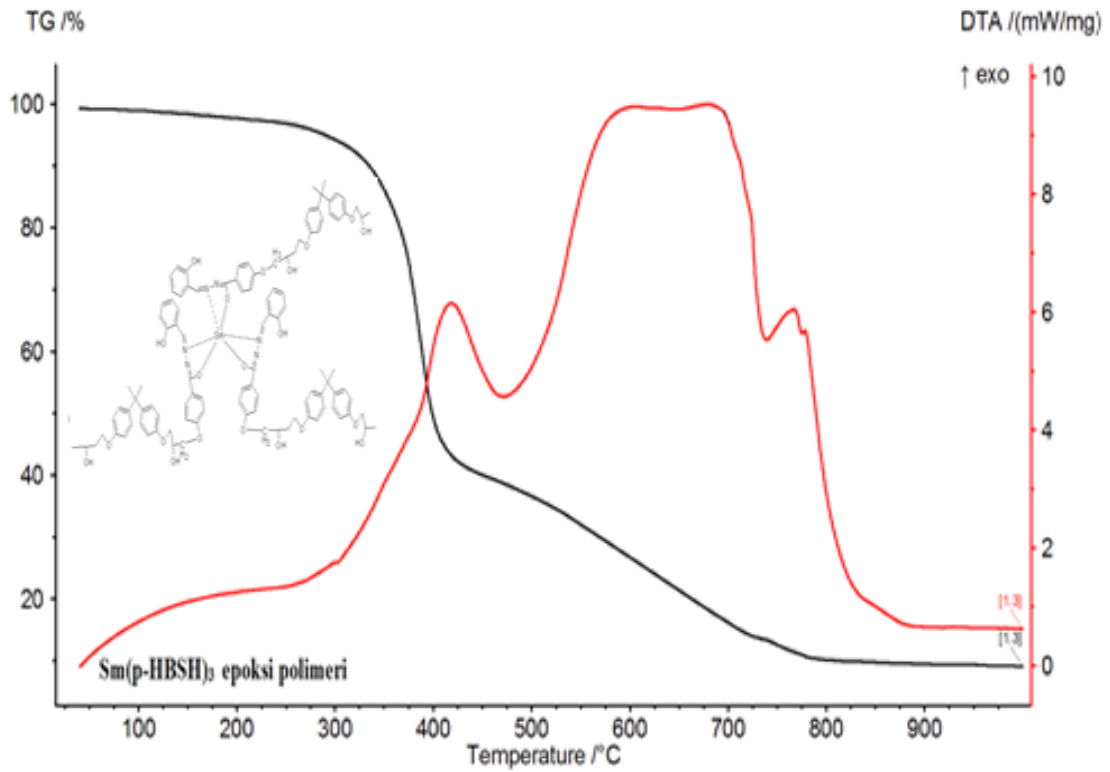
Ek D.11. SAEESH ligandı Gd^{3+} kompleksinin kütle spektrumu

Molekül Şekli	Hesaplanan	Gözlenen
	m/z: 1245.32 (100.0%), 1248.33 (99.9%), 1246.32 (90.1%)	m/z: 1246.0
	m/z: 1226.31 (100.0%), 1227.31 (96.1%)	m/z: 1227.0
	m/z: m/z: 1071.18 (100.0%), 1072.18 (95.1%), 1073.18 (91.7%)	m/z: 1072.3

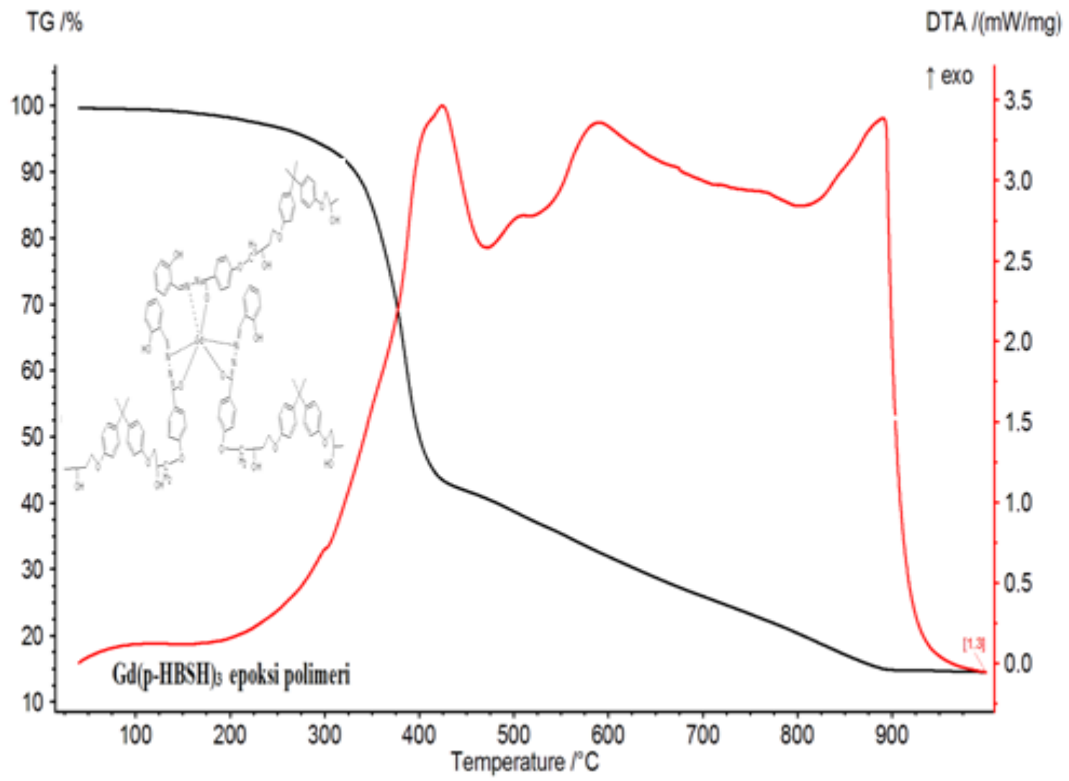
EK E: Epoksi polimerlerin termogravimetrik spektrumları DTA/TG



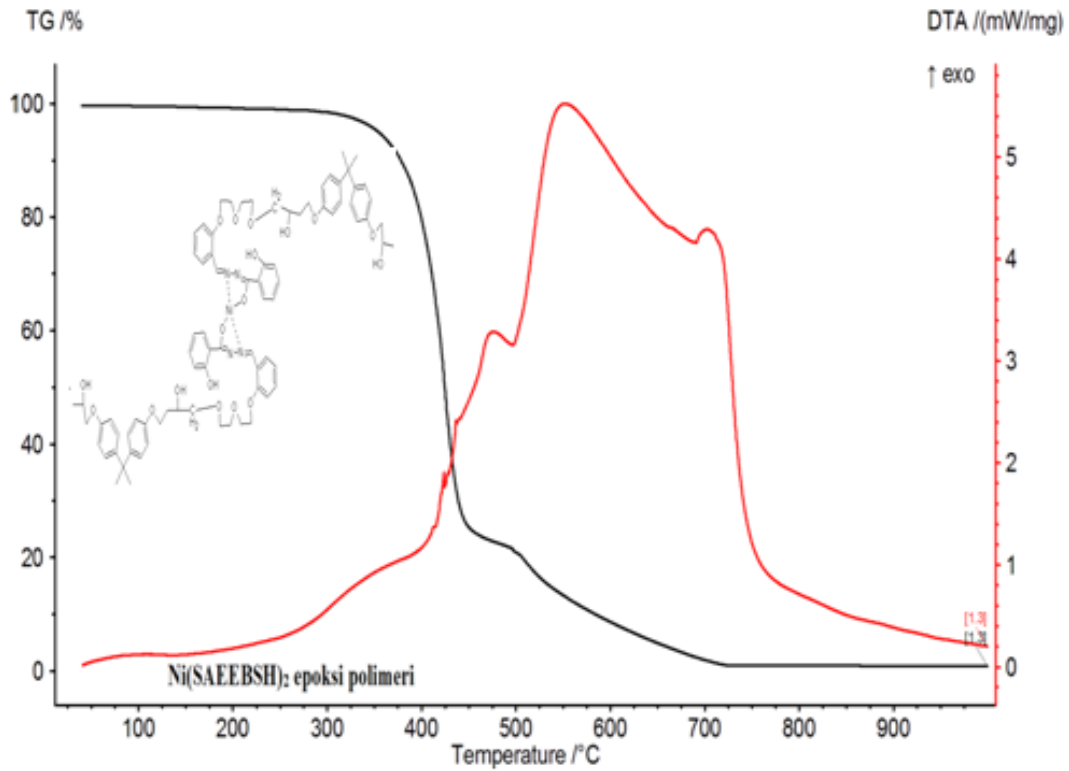
Ek E.1. La(p-HBSH)₃ kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinin termogravimetrik spektrumları



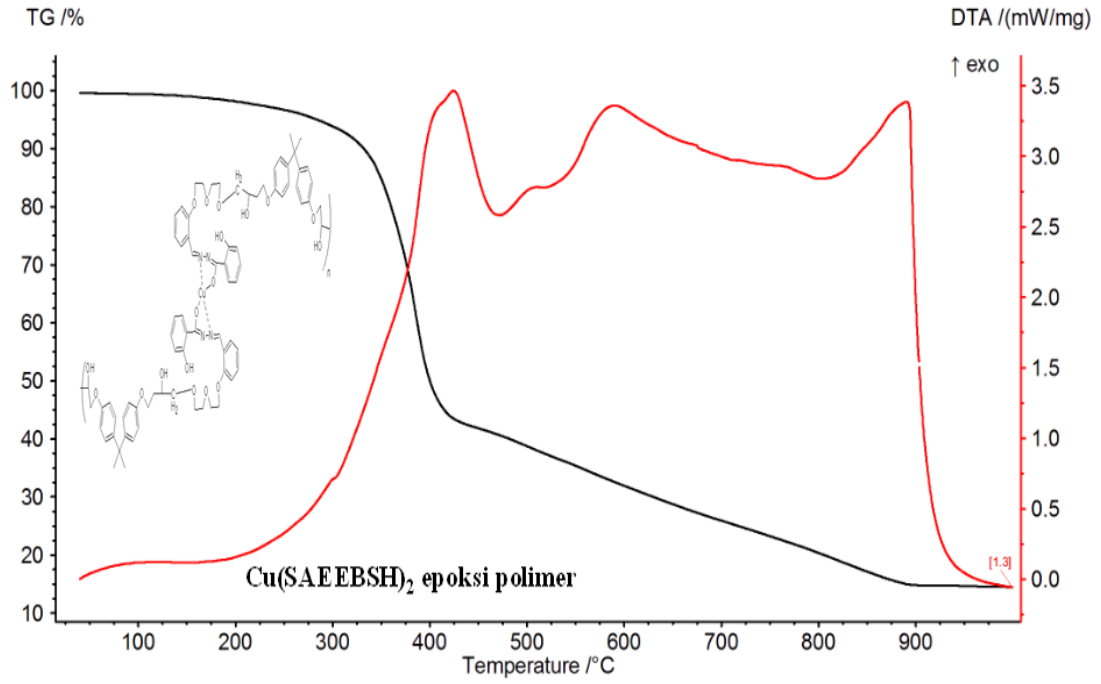
Ek E.2. Sm(p-HBSH)₃ kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinin termogravimetrik spektrumları



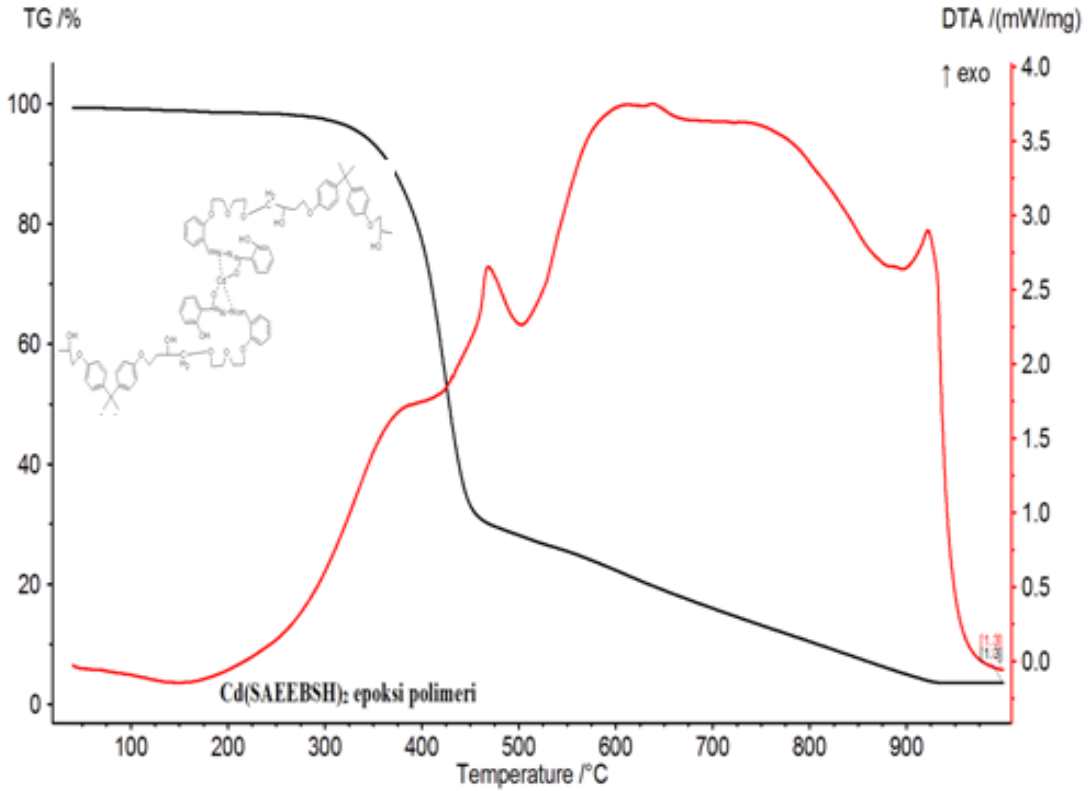
Ek E.3. Gd(p-HBSH)₃ kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinin termogravimetrik spektrumları



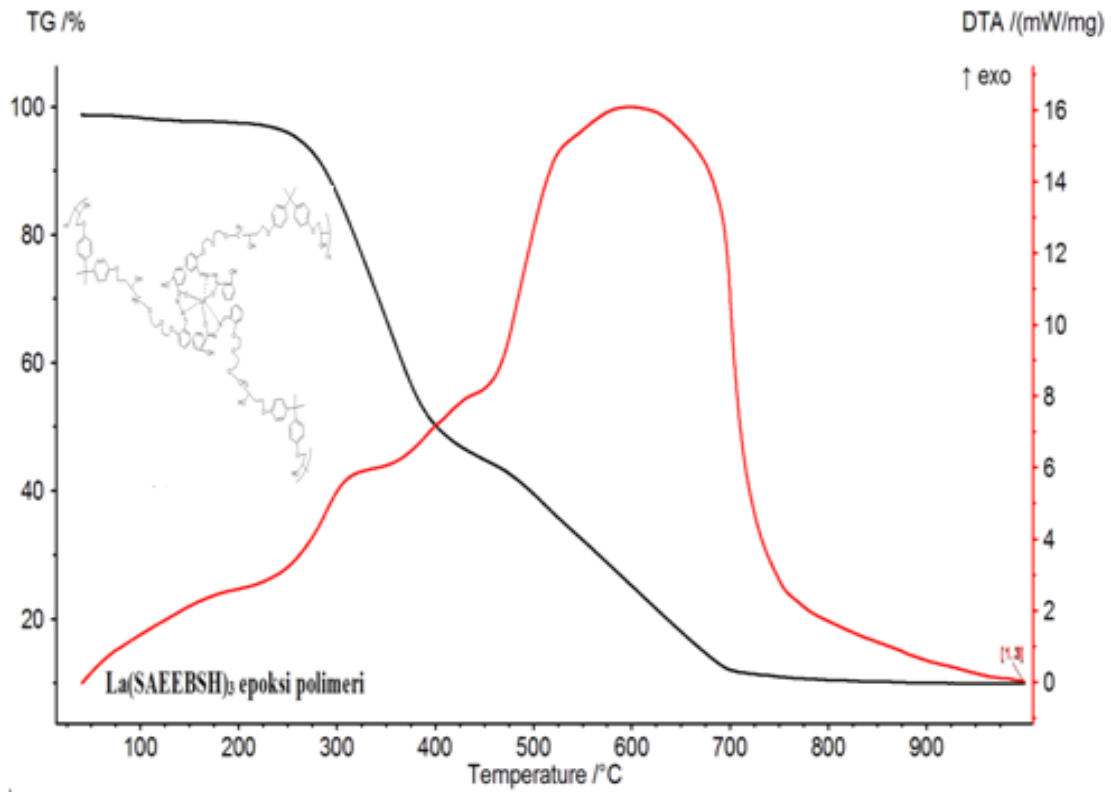
Ek E.4. Ni(SAEEBSH)₂ kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinin termogravimetrik spektrumları



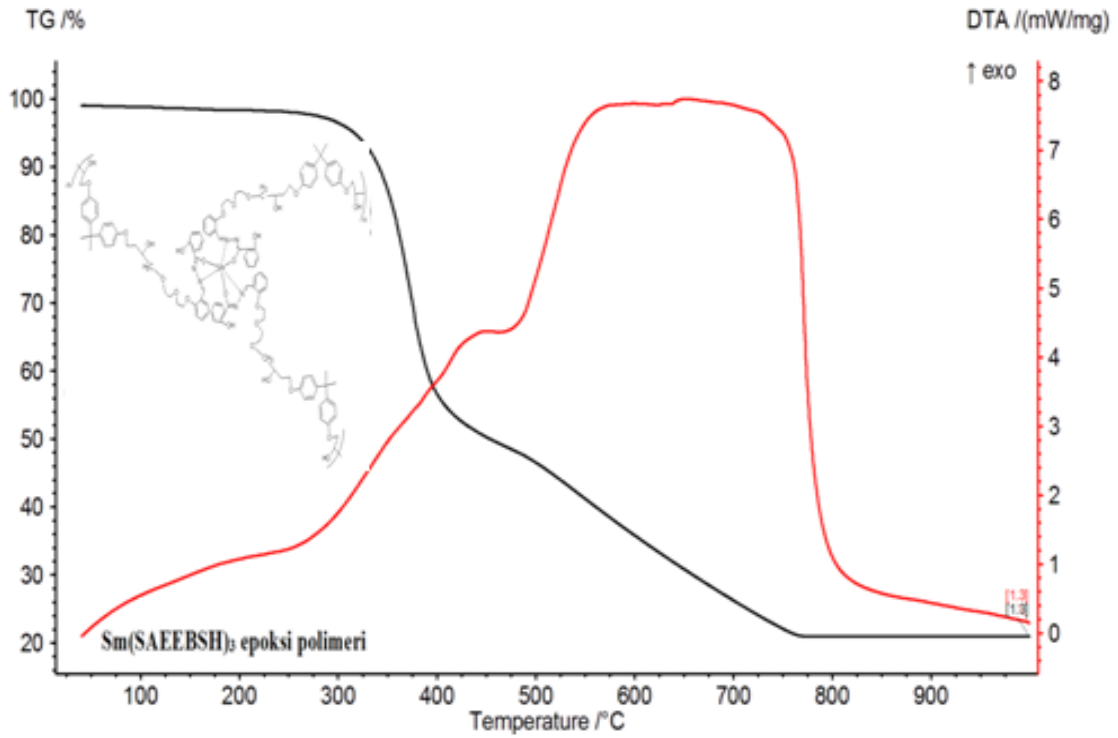
Ek E.5. Cu(SAEEBSH)₂ kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinin termogravimetrik spektrumları



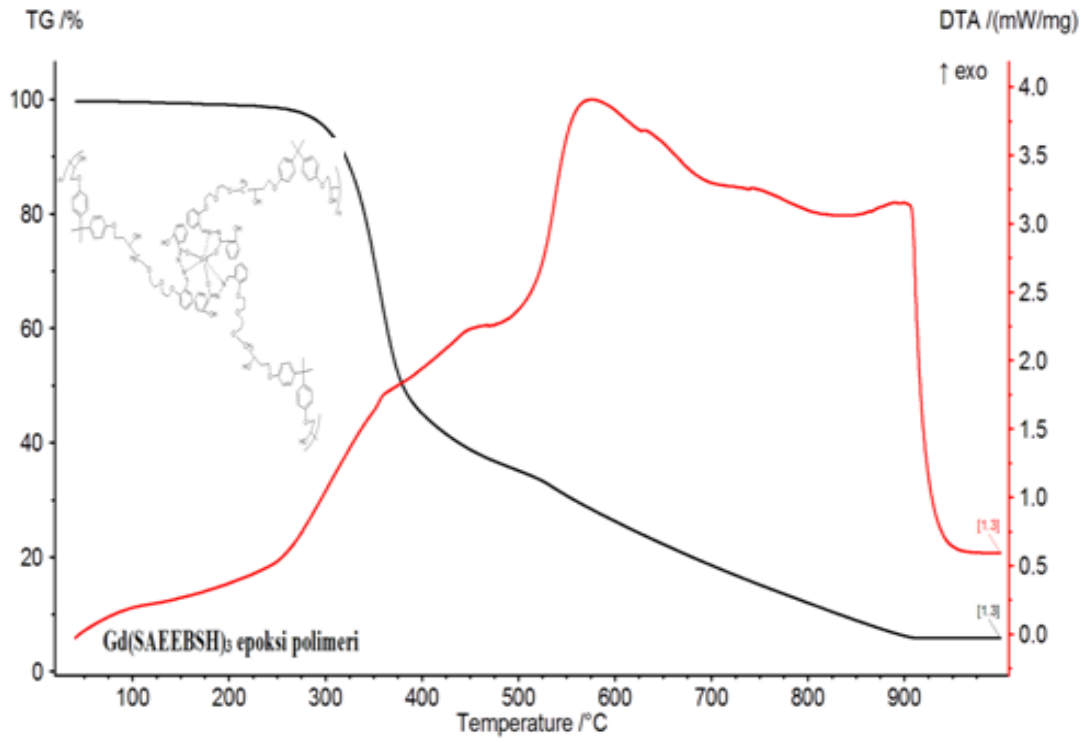
Ek E.6. Cd(SAEEBSH)₂ kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinin termogravimetrik spektrumları



Ek E.7. $\text{La}(\text{SAEEBSH})_3$ kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinin termogravimetrik spektrumları

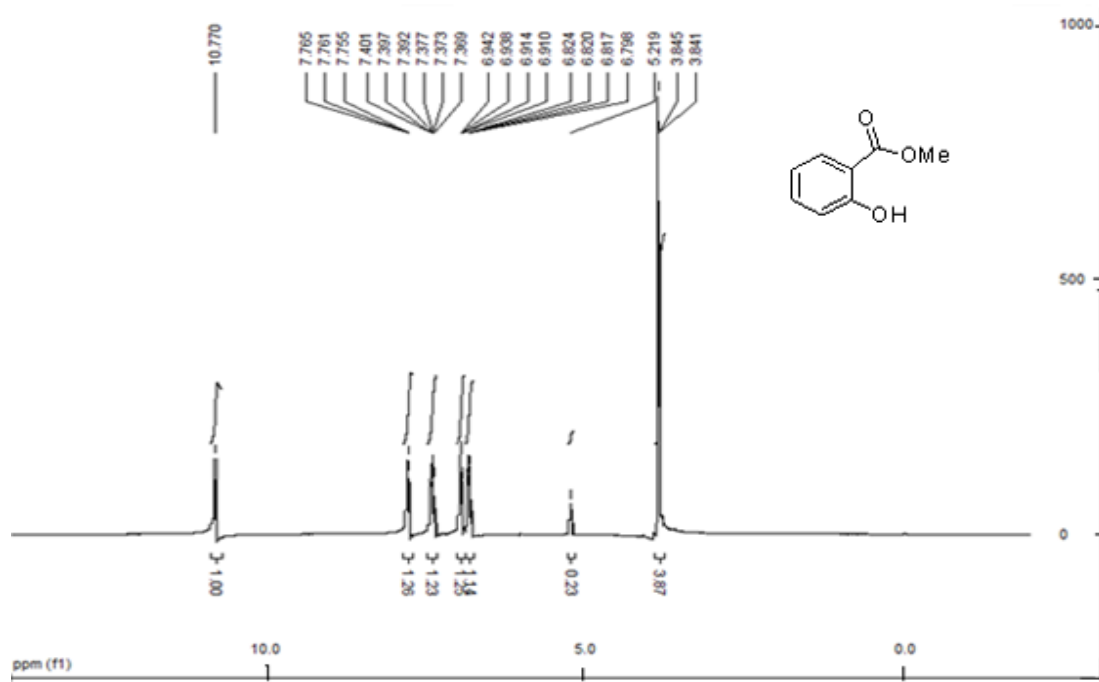
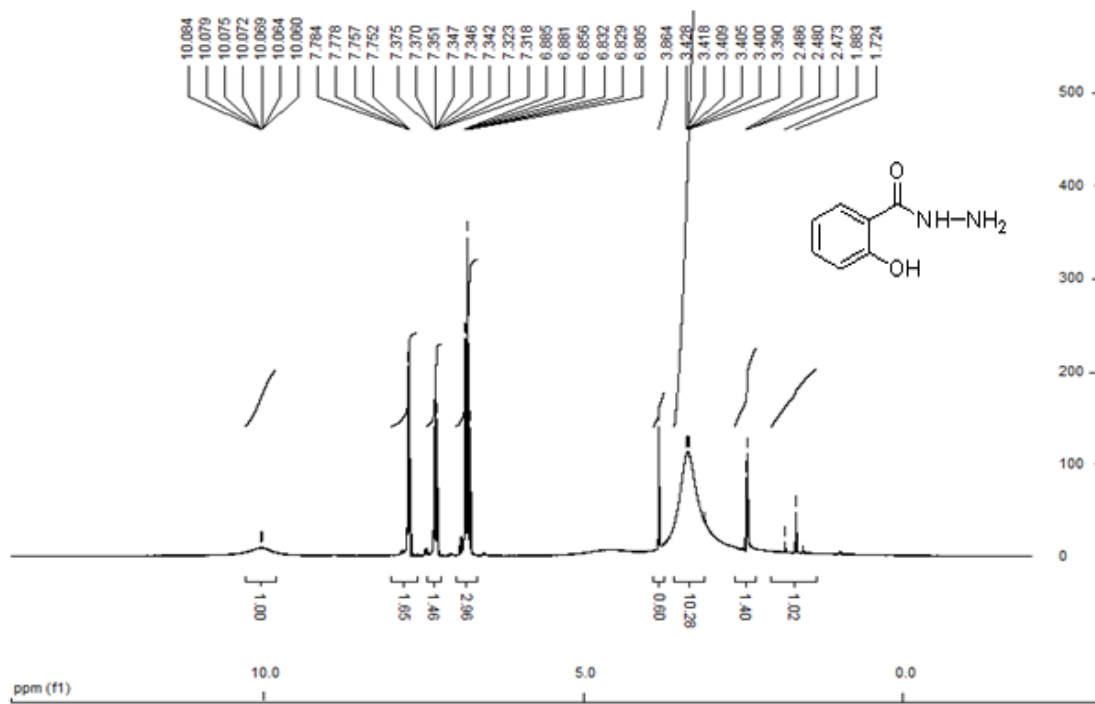


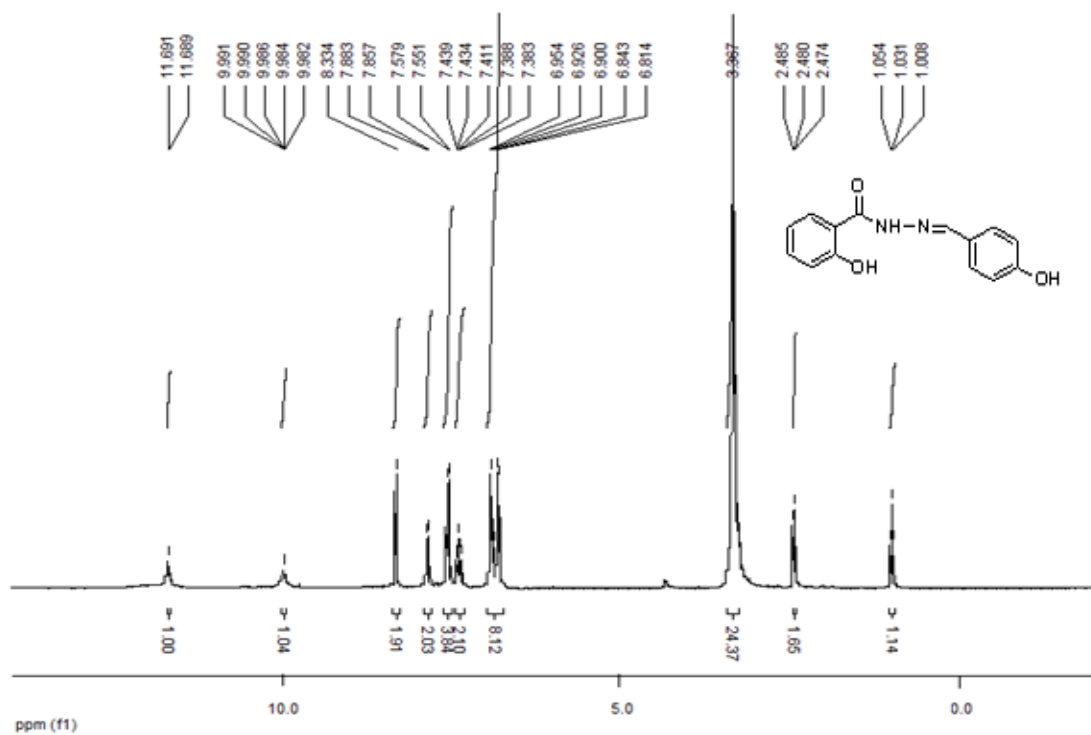
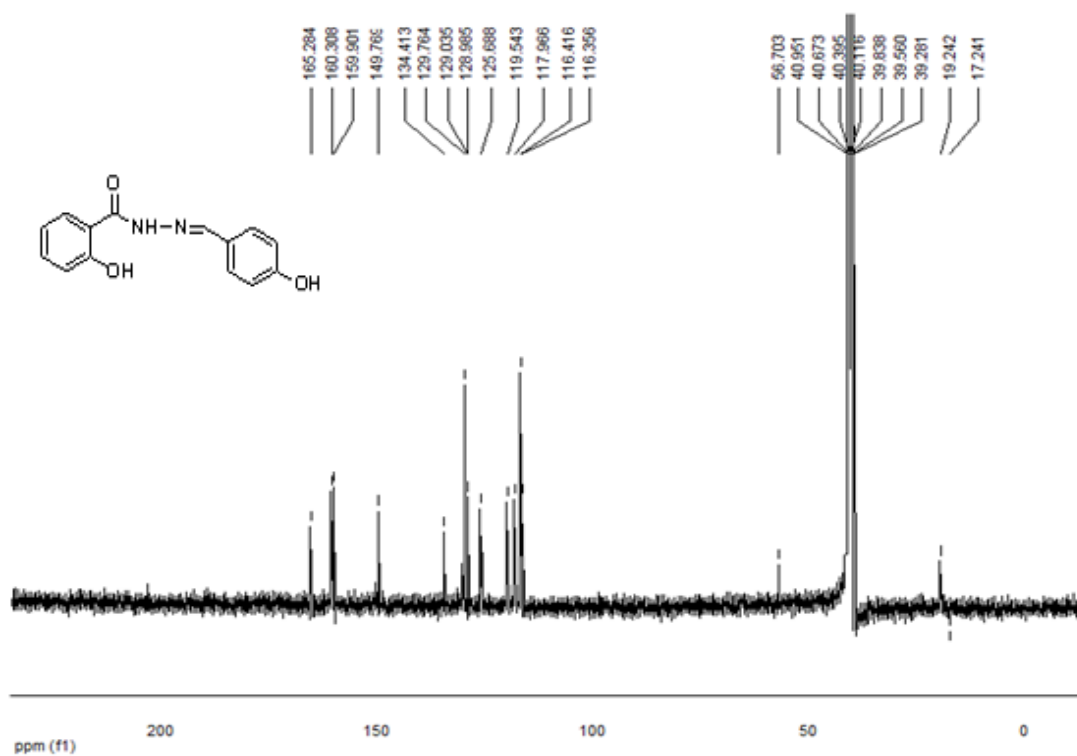
Ek E.8. $\text{Sm}(\text{SAEEBSH})_3$ kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinin termogravimetrik spektrumları

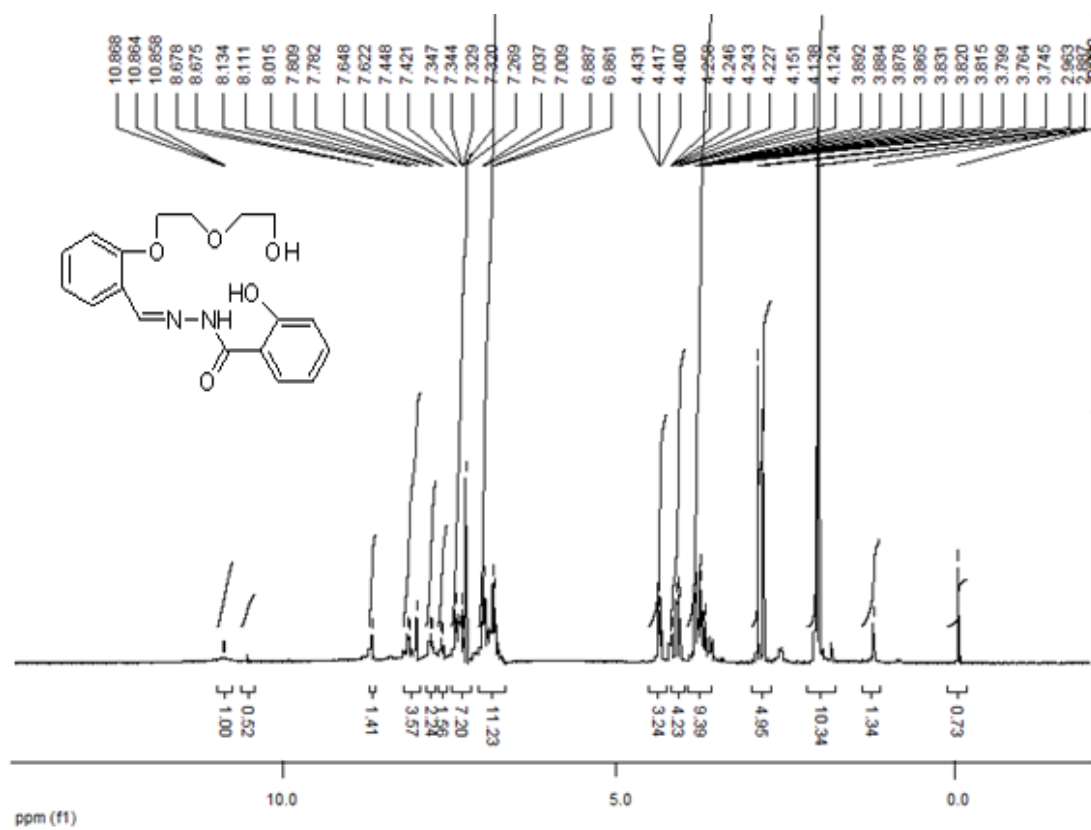
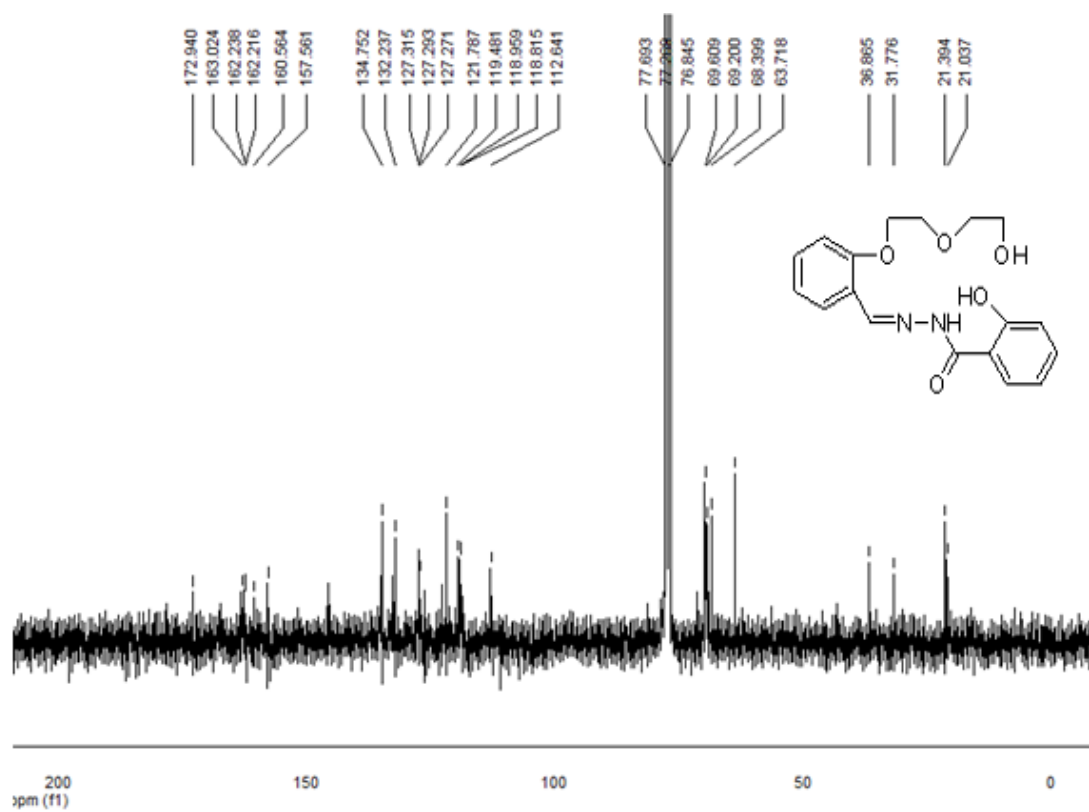


Ek E.9. Gd(SAEEBSH)₃ kompleksiyle hazırlanan epoksi polimerinin termogravimetrik spektrumları

EK F: Ligantların NMR spektrumları

EK F.1. Metil Salisilatın ^1H -NMR spektrumuEK F.2. Salisilhidrazinin ^1H -NMR spektrumu

EK F.3. p-HBSH ligantının ^1H -NMR spektrumuEK F.4. p-HBSH ligantının ^{13}C -NMR spektrumu

EK F.5. SAEESH ligantının ^1H -NMR spektrumuEK F.6. SAEESH ligantının ^{13}C -NMR spektrumu

ÖZGEÇMİŞ

Ertuğ YILDIRIM, 13.08.1989' da Balıkesir iline bağı Bandırma ilçesinde doğdu. İlköğretimini Balıkesir' in Erdek ilçesindeki 18 Eylül ilköğretim okulunda ve lise eğitimini Bandırma Şehit Mehmet Gönenç Yabancı Dil Ağırlıklı Lisesi' nde tamamladı. Lisans eğitimine 2008 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde başladı. 2012 yılında lisans eğitimini tamamladı. Şu anda Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Anorganik Kimya anabilim dalında yüksek lisans yapmaktadır.