

**BAZI POLİMERİK-SCHIFF BAZLARININ VE METAL
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

(Yüksek Lisans Tezi)

Nesrin YÜZÜAK

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Eylül 2005

ÖZET

Bu çalışmada, sübstitüe aldehitler ve poliakrilamidin kondenzasyon tepkimesi ile 2 adet Polimerik-Schiff bazı sentezlendi. Sübstitüe aldehit olarak; 4-metoksibenzaldehit ve 4-klorbenzaldehit kullanıldı. Polimerik-Schiff bazlarının yapıları element analizi, FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, UV-GB spektrumları ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatıldı. Çalışmamızın ikinci bölümünde Polimerik-Schiff bazlarının Co(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin yapıları element analizi, manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümleri, FTIR ve UV-GB spektrumları ile aydınlatıldı. Bütün komplekslerde Polimerik-Schiff bazlarının metal iyonuna imin azotu ile karbonil oksijeninden bağlandığı ve iki dişli şelat olarak davrandığı belirlendi. Co(II) komplekslerinin tetrahedral, Ni(II) komplekslerinin karedüzlem yapıya sahip olduğu gösterildi. Polimerik-Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin viskozitece ortalama moleküler kütleleri Ubbelohde viskozimetresi ile tayin edildi.

Bilim Kodu : F.E.F. 05/2003-09
Anahtar Kelimeler : Polimer, Schiff bazı, Ni(II) kompleksi, Co(II) kompleksi
Sayfa Adedi : 64
Tez Yöneticisi :Yrd. Doç. Dr. NURŞEN SARI

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SOME
POLYMERIC-SCHIFF BASES AND THEIR METAL COMPLEXES**

(M. Sc. Thesis)

Nesrin YÜZÜAK

**GAZİ UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

September 2005

ABSTRACT

In this work, two polymeric-Schiff bases have been synthesized by the condensation reaction of two heterocyclic aldehyds namely, 4-methoxybenzaldehyde and 4-chlorobenzaldehyde with polyacrylamid. Polymeric-Schiff bases obtained have been characterized by using elemental analyses, conductivity measurements, FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR and UV-VIS spectral data. On the other hand; Co(II) and Ni(II) complexes of the Polymeric-Schiff bases have been prepared and characterized by elemental analyses, magnetic susceptibility measurements, conductivity measurements, FTIR and UV-VIS spectra. The Polymeric-Schiff bases were found to be bidentate ligands involving the imino nitrogen and carboxyl oxygen atoms in the complexes. The Co(II) complexes have been found to have tetrahedral geometry and nickel(II) complexes have been found to have square-planar geometry. Viscosity average molecular mass(M_v) of the polymeric-Schiff bases and their complexes were determined with Ubbelohde viscosimeter.

Science Cod	: F.E.F. 05/2003-09
Key Word	: Polymer, Schiff bases, Nickel(II) complexes, Co(II) complexes
Number of Pages	: 64
Supervisor	: Yrd. Doç. Dr. NURŞEN SARI

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım Değerli Hocam Yrd. Doç Dr. Nurşen SARI'ya, Ubbelohde viskozimetresi ile yapılan ölçümlerde yardımlarını esirgemeyen arkadaşım Aylin Özgün'e, tezim sırasında hoşgörü ve desteğini esirgemeyen Novagenix Bio Analitik İlaç Ar-Ge Merkezi'ndeki değerli yöneticilerime ve çalışma arkadaşlarıma, maddi ve manevi destekleriyle beni hiçbir zaman yalnız bırakmayan aileme teşekkürü bir borç bilirim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iii
ABSTRACT	iv
TEŞEKKÜR	v
İÇİNDEKİLERİN LİSTESİ	vi
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	ix
1.GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI	3
2.1. Polimer -Metal Kompleksleri.....	3
2.1.1. Polimer-Metal Komplekslerinin Sentez Yöntemleri.....	7
2.2. Polimerik-Schiff Bazları ve Kompleksleri.....	8
3. MATERYAL VE METOT	19
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler	
3.1.1. Kimyasal maddeler.....	19
3.1.2. Dört nokta iletkenlik ölçer (Four-Probe) ve iletkenlik ölçümü.....	19
3.1.3. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR).....	20
3.1.4. Gouy terazisi	20
3.1.5. Element analizi.....	21
3.1.6. Atomik absorpsiyon spektrofotometrisi.....	21
3.1.7. Ubblohde viskometresi	21
3.1.8. Volhard metodu ile Cl tayini.....	22
3.1.9. İletkenlik ölçümleri	22
3.1.10. Ultraviyole görünür bölge spektrumları.....	23

3.1.11. ^1H -Nükleer manyetik rezonans spektrumları	23
3.1.12. ^{13}C Nükleer manyetik rezonans spektrumları	23
4. DENEYSEL BÖLÜM.....	24
4.1. Polimerik-Schiff Bazlarının Hazırlanması (Genel Yöntem).....	24
4.1.1. (PAA-SB-Cl) Schiff bazının sentezi	24
4.1.2. (PAA-SB-OCH ₃) Schiff bazının sentezi	24
4.2. Polimerik-Schiff Bazlarının Co(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Hazırlanması Genel Yöntem).....	25
4.2.1. Birinci adım; metal-aldehit komplekslerinin hazırlanması	25
4.2.2. İkinci adım; koordinasyon polimerlerinin hazırlanması	26
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	28
5.1. Poliakrilamit-Schiff Bazları (PAA-SB)	28
5.1.1. (PAA-SB-Cl) Schiff Bazı, [(C ₃ H ₅ ON) ₅ (C ₁₀ H ₈ ONCl)] ₄	29
5.1.2. (PAA-SB-OCH ₃) Schiff Bazı, [(C ₃ H ₅ ON) ₅ (C ₁₁ H ₁₁ O ₂ N)] ₄	35
5.2. Poliakrilamit-Schiff Bazlarının Koordinasyon Polimerleri	40
5.2.1. Co(PAA-SB-Cl) Koordinasyon Polimeri, [(C ₃ H ₅ ON) ₁₀ (C ₂₀ H ₁₄ O ₃ N ₂ Cl ₂ Co)] ₄ 8Cl	44
5.2.2. Co(PAA-SB-OCH ₃) Koordinasyon Polimeri, [(C ₃ H ₅ ON) ₁₀ (C ₂₂ H ₂₂ O ₃ N ₂ Co)] ₄ 8Cl	46
5.2.3. Ni(PAA-SB-Cl) Koordinasyon Polimeri, [(C ₃ H ₅ ON) ₁₀ (C ₂₀ H ₁₄ O ₃ N ₂ Cl ₂ Ni)] ₄ 8Cl	48
5.2.4. Ni(PAA-SB-OCH ₃) Koordinasyon Polimeri, [(C ₃ H ₅ ON) ₁₀ (C ₂₂ H ₂₂ O ₃ N ₂ Ni)] ₄ 8Cl	50
5.3. İletkenlik Değerlendirmeleri	52
KAYNAKLAR.....	59
ÖZGEÇMİŞ.....	64

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	sayfa
Çizelge 5.1. PAA-SB-Cl Schiff bazının fiziksel özellikleri ve analitik verileri	29
Çizelge 5.2. PAA-SB- OCH ₃ Schiff bazının fiziksel özellikleri ve analitik verileri	35
Çizelge 5.3. Co(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri	45
Çizelge 5.4. Co(PAA-SB-OCH ₃) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri	46
Çizelge 5.5. Ni(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri	48
Çizelge 5.6. Ni(PAA-SB-OCH ₃) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri	50
Çizelge 5.7. Polimerik-Schiff bazlarının ve metal(II) komplekslerinin katı faz iletkenlik ölçümleri	52
Çizelge 6.1 PAA-Schiff Bazlarının ve metal komplekslerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri	53
Çizelge 6.2 Polimerik-Schiff bazların ve metal(II) komplekslerinin ana IR absorpsiyon bantları (cm ⁻¹) ve elektronik spektral verileri	54
Çizelge 6.3 Polimerik-Schiff bazların ve nikel(II) komplekslerinin ¹ H-NMR spektrum verileri	55
Çizelge 6.4. Polimerik-Schiff bazların ve nikel(II) komplekslerinin ¹³ C-NMR spektrum verileri	56
Çizelge 6.5 Polimerik-Schiff bazların ve metal(II) komplekslerinin katı faz iletkenlik ölçümleri	57
Çizelge 6.6 Polimerik-schiff bazların ve metal(II) komplekslerinin.....	58
katı faz iletkenlik ölçümleri.	

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Polisitiren'in Pd(II) tuzu ile yapmış olduğu koordinasyon için ön görülen yapısı	4
Şekil 2.2. V(IV) tuzu ile sentezlenen koordinasyon polimeri	3
Şekil 2.3. Poli(akrilik asit) ile oluşan Co(III) şelatı	7
Şekil 2.4. Metal içeren poliüretanlar	8
Şekil 2.5. Oligo-2-[(piridin-4-il-imino) metil] fenol'ün sentezi	9
Şekil 2.6. Oligo-2-[(piridin-4-il-imino) metil] fenol'ün metal tuzları ile yapmış olduğu kompleksin yapı	9
Şekil 2.7. 1,4-bis(2'-hidroksifenilazometin)fenilden hazırlanan polişelat için önerilen yapı	10
Şekil 2.8. Poli(metilendifeniltereftalat) polimerinin Co(II), Ni(II) ve Cu(II) tuzları ile olan koordinasyonu	11
Şekil 2.9. (HAPO) ve (HMAPO) polimerinin sentezi	11
Şekil 2.10. (HAPO) ve (HMAPO) polimerinin metal tuzları olan koordinasyonu.....	12
Şekil 2.11. 1,2-bis-(4-tiyo-1,3,5-hekzahidro-1-triazin)etan'dan hazırlanan koordinasyon polimeri	13
Şekil 2.12. 2,6-piridin dikarboksialdehit ile p-fenil diamin'in polikondenzasyonu ...	14
Şekil 2.13. Dört dişli Schiff bazı ile metal komplekslerinin DGEBA ile olan Reaksiyonu.....	15
Şekil 2.14. Poli[N-(3-fenilacriliden)-2-merkaptolanili'in Tautomerik formu	16
Şekil 2.15. Metal içeren poliüretan-üreas	16
Şekil 2.16. 1,4- fenildiamin ile 1,5 – naftalin daimin'in dialdehit ile polikondenzasyon reaksiyon şeması	17
Şekil 3.1. Dört nokta iletkenlik ölçüm aletinin şematik görünüşü	20
Şekil 5.1. Poliakrilamit-Schiff Bazları için ön görülen yapı (R: -Cl, -OCH ₃)	28

Şekil 5.2. (PAA-SB) Schiff Bazında tautomeri (R: -Cl, -OCH ₃)	29
Şekil 5.3. PAA'nın ve (PAA-SB-Cl) Schiff Bazı'nın FTIR Spektrumu	31
Şekil 5.4. PAA'nın (1) ve (PAA-SB-Cl) Schiff Bazı'nın (2) ¹ H-NMR Spektrumu.....	32
Şekil 5.5. PAA'nın (1) ve (PAA-SB-Cl) Schiff Bazı'nın (2) ¹³ C-NMR Spektrumu.....	33
Şekil 5.6. (PAA-SB-Cl) Schiff Bazı'nın LC-MS spektrumuna göre önerilen yapı.....	34
Şekil 5.7. (PAA-SB-Cl) Schiff Bazı'nın LC-MS Spektrumu	34
Şekil 5.8. PAA'nın ve (PAA-SB-OCH ₃) Schiff Bazı'nın FTIR Spektrumu	36
Şekil 5.9. PAA'nın (1) ve (PAA-SB-OCH ₃) Schiff Bazı'nın (2) ¹ H-NMR spektrumu.....	37
Şekil 5.10. PAA'nın (1) ve (PAA-SB-OCH ₃) Schiff Bazı'nın (2) ¹³ C-NMR Spektrumu.....	38
Şekil 5.11. (PAA-SB-OCH ₃) Schiff Bazı'nın LC-MS Spektrumuna göre önerilen yapı.....	39
Şekil 5.12. (PAA-SB-OCH ₃) Schiff Bazı'nın LC-MS Spektrumu	39
Şekil 5.13. Koordinasyon polimerleri için mümkün olabilecek yapılar	41
Şekil 5.14. Koordinasyon Polimerlerinin UV-GB Spektrumları	42
Şekil 5.15. Ni(PAA-SB-OCH ₃) koordinasyon polimeri için önerilen birim yapı	43
Şekil 5.16. Ni(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin LC-MS spektrumu	43
Şekil 5.17. Ni(PAA-SB-OCH ₃) koordinasyon polimerinin LC-MS spektrumu	44
Şekil 5.18. Co(PAA-SB-Cl) Koordinasyon Polimerinin FTIR spektrumu	45
Şekil 5.19 Co(PAA-SB-OCH ₃) Koordinasyon Polimerinin FTIR spektrumu	47
Şekil 5.20. Ni(PAA-SB-Cl) Koordinasyon Polimerinin FTIR spektrumu.....	49
Şekil 5.21. Ni(PAA-SB-OCH ₃) Koordinasyon Polimerinin FTIR spektrumu.....	51

1. GİRİŞ

Fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek için, çeşitli fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin sentezi ile ilgili çalışmaların, son 10 yıl içinde hızla çeşitlenerek arttığı görülmektedir. Fonksiyonel gruplar içeren polimerlerin, mekanik ve termal dayanıklılığı artırması (1), yüksek katalitik etki gösterebilmesi (2), anyonik polielektolit olarak hidrometalurjide (3), su vb. kirliliğinin kontrol edilebilmesi ve biyoinorganik sistemlerde (4,5) kullanılmaya başlanması , bu tür polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu konusunda çalışmaların artmasına neden olmuştur.

Metal içeren ve radikalik olarak polimerleşmesi sağlanan vinil ferrosenin sentezlenmesi (6) ile ilgili ilk koordinasyon polimerinden sonra, metal içeren polimerlerin sentezi ile ilgili çalışmalar artmıştır.

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 (7). Bunun üzerine Bottino ve arkadaşları (8) metal seçici özelliklerini incelerken 5-5'-metilen-bis-salisilaldehitin polimerik-Schiff bazını sentezlemişlerdir. Elektrokatalitik etki üzerine yapılan bir çalışmada, Woo-Seong Kim ve Yong-Kook Choi isimli araştırmacılar polimerik-Schiff bazının sentezi sırasında aldehit bileşeni olarak salisilaldehiti kullanmışlardır. Bu araştırmacılar sentezledikleri polimerin katalitik etki gösterdiğini belirtmişlerdir (9).

İçinde bulunduğumuz yıllar değerlendirildiğinde polimerik-Schiff bazları ile ilgili sentez ve karakterizasyonlarının devam ettiği, hatta koordinasyon polimeri adı altında çalışmaların yaygınlaştığı görülmüştür (2).

Yapılan araştırmalarda, azot atomu içeren bir poliamit'in bir aldehit ile tepkimesi sonucunda oluşabilecek yeni tür polimerlerin sentezi ile ilgili çalışmaların olmadığı

görülmüştür. Ayrıca mevcut polimerlerin bir takım özelliklerinin geliştirilebileceği düşüncesi, bu çalışmanın temelini oluşturmuştur.

Bu amaçla, ilk önce süstitue aldehit ile poliakrilamidin kondensasyon tepkimesi ile iki adet Polimerik-Schiff bazı sentezlendi. Süstitue aldehit olarak 4-metoksibenzaldehit ile 4-klorobenzaldehit kullanıldı. Polimerik-Schiff bazlarının yapıları element analizi, FTIR, ^1H -NMR, ^{13}C -NMR, UV-GB spektrumları ve iletkenlik ölçümleri ile aydınlatıldı. Daha sonra, polimerik-Schiff bazlarının Co(II) ve Ni(II) kompleksleri sentezlendi. Komplekslerin yapıları element analizi, manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümleri, FTIR ve UV-GB spektrumları ile aydınlatıldı. Bütün komplekslerde polimerik-Schiff bazlarının metal iyonuna imin azotu ile karbonil oksijeninden bağlandığı ve iki dişli ligand olarak davrandığı belirlendi. Co(II) komplekslerinin tetrahedral, Ni(II) komplekslerinin kare düzlem yapıya sahip olabileceği düşünüldü. Ayrıca, polimerik-Schiff bazlarının ve komplekslerinin viskozitece ortalama moleköl kütleleri Ubbelohde viskozimetresi ile tayin edildi.

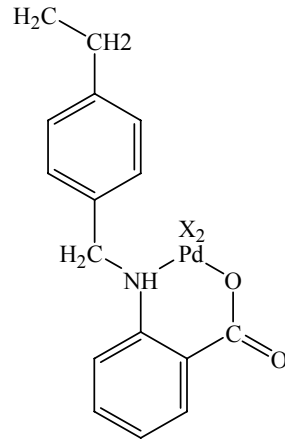
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Polimer-Metal Kompleksleri

Metal içeren polimerlerin elektronik materyallerde (10), katı halde pillerde, anyonik polielektrolit olarak hidrometalurjide, katyon değişim reçinelerinde, yanmaz malzemelerde, yapay diş yapımında, metal seçici absorban yapımında (11), nükleer kimyada, su vb. kirliliğin kontrolünde, organik sentezlerde, biyoinorganik sistemlerde (12) kullanılmaya başlandığı için yeni koordinasyon polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar yapılmaya başlanmıştır.

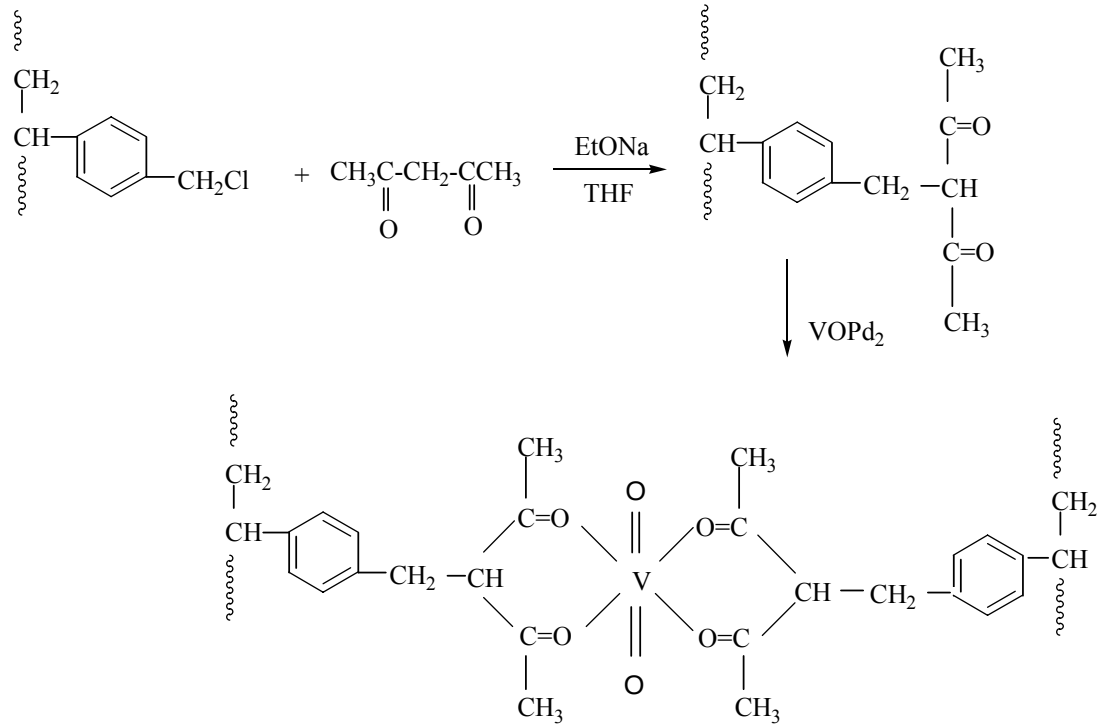
Polimer ile metal arasında oluşan kompleksleşme ile ilgili çalışmaların, H. Nishikawa ve E. Tsuchida isimli araştırmacılar tarafından başlatıldığı literatürlerde görülmektedir. Bu araştırmacılar poli(4-vinil piridin)(PVPy) ile Cu(II) iyonunun kompleks oluşturma sabitini potansiyometrik titrasyonla belirlemişlerdir. Araştırma sonucunda 4 adet kararlılık sabiti belirlemişlerdir. Bu kararlılık sabitlerinin büyüklüklerinin $\log K_1 = 2,2$; $\log K_2 = 2,3$, $\log K_3 = 3,0$, $\log K_4 = 3,1$ şeklinde olduğunu ifade etmişlerdir (13).

1980'li yıllar, metallerin polimerlerle olan koordinasyonunun araştırıldığı ilk çalışmaların başladığı yıllar olmuş, bu amaçla F. B. Hulsbergen (14) ve arkadaşları bu çalışma alanında ilk adımı atan araştırmacı grubu olmuştur. N.L. Holy ve R.S. Shelton'un geçiş metalleri ile makromoleküler büyüklükteki ligantlar arasında meydana gelen etkileşimi incelemek için, polistiren ile $\text{PdCl}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2$ bileşiğinin oluşturduğu kompleksleşme reaksiyonu üzerinde çalışmalar yapmışlar ve yapının spektral analizlerle incelenmesi sonucunda aşağıdaki gibi (Şekil 2.1) bir koordinasyonun olabileceğini ifade etmişlerdir (12).



Şekil 2.1. Polistirenin Pd(II) tuzu ile yapmış olduğu koordinasyon için ön görülen yapı.

Ayrıca S. Bhaduri ve arkadaşları t- butilhidroperoksit'in Şekil 2.2'de gösterilen polimer ile bazik etanol çözeltisinde tepkimeye girmesi ile yeni bir polimer türünü oluşturup, oksobis(pentan-2,4-dionato)vanadyum(IV) ile tepkimeye sokarak, polimer destekli bir koordinasyon polimerini elde etmişlerdir.(4)



Şekil 2.2. V(IV) tuzu ile sentezlenen koordinasyon polimeri.

Y. Fui ve arkadaşlarının 1992 yılında akrilamit ve metilendiakrilamit (MDAA) ile p-vinilbenzoiloksifenol'ün kopolimerizasyonunu hazırlayarak yeni bir polişelat sentezlemişlerdir. Bu polişelatın 11 tane metal iyonununa olan adsorbe olma yeteneğini (özellikliğini) incelemişlerdir (Kd). Bu incelemeler sırasında aşağıda verilen formülü kullanmışlar;

$K_d = \text{Polişelatın 1 gramına adsorbe olan metal miktarı} / 1 \text{ cm}^3 \text{ çözeltide çözünmüş metal miktarı.}$

Böylece, polişelatın K_d değerinin metallere göre değiştiğini ve sayısal büyüklüğünün aşağıdaki sıralamaya uyduğunu söylemişlerdir.

Ca , Mg , Mn , Fe , Cd , Pb , < Zn , Co , Ni < Cu < Pd [15]

L. Jose ile V. N. R. Pali N, N' metilenbis(akrilamit), çapraz bağlı akrilamitlerden hazırlanan polimerin Cr(II), Mn(II), Fe(II), Pb(II) ve Cd(II) iyonlarıyla kompleksleşmeleri üzerine çalışmalar yapmışlar ve en iyi kompleksleşmenin Cr(II) iyonunda olduğunu söylemişlerdir. Bu kompleksin elektron mikroskopuyla yüzeyini incelediklerinde kompleksleşmemiş polimerin yüzeyinin kompleksleşmiş polimer yüzeyinden daha pürüzlü olduğunu ifade etmişlerdir (16).

Poliakrilik asit ile 2, 3 ve 4 değerlikli metal iyonları arasındaki oluşum sabitlerini potansiyometrik olarak tayin eden R. R. Luciw ve arkadaşları 2 değerlikli metal iyonları için $\text{Cu}^{2+} > \text{VO}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ sırasını, diğer değerliklere sahip metal iyonları için ($\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{UO}^{2+}$) buna benzer bir sıra belirleyememişlerdir (17).

L. Jose ve V. N. R. Pillai isimli araştırmacılar poliakrilamid'e çapraz bağ ile divinil benzen'i bağlayarak metal komplekslerinden Cu(II) kompleksini sentezlemişlerdir. Çalıştıkları koordinasyon polimerlerinin kinetik olarak bozunmasını inceleyerek aktivasyon enerjisini Cu kompleksi için hesaplayarak 16,34 kJ/mol olarak bulmuşlardır (18).

L. P. Zhang ve arkadaşları lantanit(III) koordinasyon polimeri ile 1,2-bis (pridil) etan-N,N'-dioksit (L^1) ve trans1,2-bis (pridil) etan-N,N'-dioksit (L^2)'den hazırlanan polimerin, 4 yeni lantanit(III) kompleksini sentezlemişlerdir. Bu araştırmacılar, polipridinlerin d bloğu metal iyonları için önemli bir ligand olduğu gibi f bloğu metal iyonları için de önemli bir ligand olduğunu belirtmişlerdir (19).

J. Luo ve arkadaşları ligand olarak poliamin içeren Cu(II) azit komplekslerin sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Komplekslerde N atomlarının köprü görevini üstlendiği ve zayıf antiferromanyetizmanın görüldüğünü söylemişlerdir (20).

Gurnule W.B. ve arkadaşları DMF çözeltisi içinde Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) metallerinin 1,2-bis-(4-tiyo-1,3,5-hekzahidro-1-triazanil)etan ile yeni koordinasyon polimerlerini sentezlemişlerdir. Koordinasyon polimerlerini element analizi, manyetik duyarlılık ve IR ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Bu polimerlerin termogravimetrik analizle termal kararlılıklarına bakmışlardır. Termal kararlılığın $Fe > Zn > Mn = Cu > Ni > Cu$ şeklinde bir sırayı izlediğini ifade etmişlerdir.

Mn(II) ve Zn(II) koordinasyon polimerleri dörtlü koordinasyonda tetrahedral yapı gösterirken, Cu(II), Co(II), Ni (II) ve Fe (II) koordinasyon polimerleri altılı koordinasyonda oktahedral geometri de bulunduğunu ifade etmişlerdir. Bütün koordinasyon polimerlerinde element analiz sonuçlarına göre metal:ligand oranının 1:1 olduğunu belirtmişlerdir (21).

2.1. 1. Polimer-Metal Komplekslerinin Sentez Yöntemleri

Monomer-Metal Kompleksinin Polimerleşmesi ve Kopolimerleşmesi

Bu işlem verim düşüklüğü sebebiyle sınırlı sayıda kullanılır. Genellikle monomerle metal iyonunun birleşmesinin ardından polimerleşme izlenmektedir.

Akrilik Monomer Sistemleri

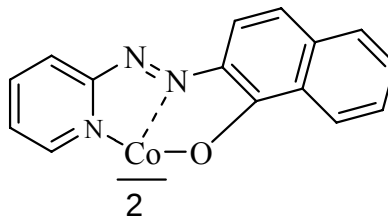
Fe(III)metakrilat ($[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}]_3\text{Fe}$) ve tributylkalaymetakrilat gibi monomerler sentezi (22). Sikloheksil, 2-etoksietil, 2-hidroksietil ve 2-hidroksipropil gibi diğer akrilatlarla serbest radikalik polimerleşme veya kopolimerleşme olması akrilik monomer sistemlerine örnek olarak verilebilir (23).

Stiren Monomer Sistemleri

Zincir transferinde rol oynayan trietilalüminyum (AlEt_3)' un bulunduğu polistirilalüminyum türevlerinin hazırlanması yeni bir işlemdir (24).

Akrilik Polimer Sistemleri

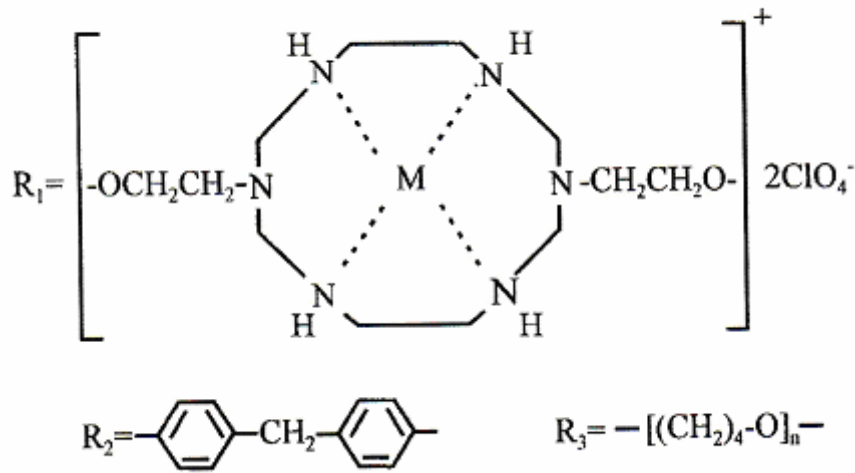
Bir metal tuzunun veya metal içeren şelatın polimerlerle etkileştirilmesidir. Örneğin, Co(III), şelat olan bis-2-(2-azopiridil)-1-naftol Co(III), ile poliakrilik asit ve diğer polielektrolitlerle etkileştirilerek koordinasyon polimerini sentezleyen araştırmacılar aşağıda gösterilen yapıyı önermişlerdir (25).



Şekil 2.3. Poli(akrilik asit) ile oluşan Co(III) şelatı

Çeşitli Metal-Kondensasyon Polimer Kompleksleri

Bu tür komplekslere poliamit, poli(amido-aminler), polimidler ve poliüretanlar örnek olarak verilebilir. Örneğin metal içeren poliüretanlar; hegzametilendiizosiyonat ve tolilendiizosiyonatlı mono(hidroksietil)ftalatın Co(II) ve Cu(II) tuzların polikondenzasyonu ile koordinasyon polimerleri sentezlenmiştir (26).



Şekil 2.4. Metal içeren poliüretanlar.

Metal İçeren Plazma Polimerler

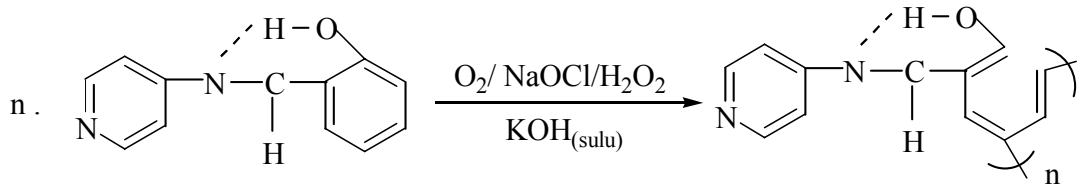
Plazma polimerlerdeki metallerin tanınması günümüze kadar süren çalışmalara konu olmuştur. Araştırmacılar bu amaçla üç metot kullanmışlardır, bunlardan birincisi Organometalik bileşiklerin plazma polimerleşmesi, ikincisi, metallerin oyulması (27), üçüncüsü ise bir plazma polimerleşme sistemine metal buharının gönderilmesidir (28).

2.2. Polimerik-Schiff Bazları ve Kompleksleri

Polimerik-Schiff bazları ile ilgili ilk çalışmaların ise 1960'lı yıllarda Delman ve arkadaşları tarafından incelendiği yapılan literatürlerde görülmektedir (7).

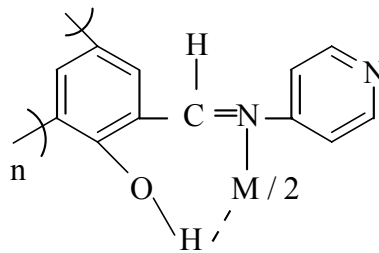
Polimerlere değişik grupların bağlanması ile bir takım özelliklerinin geliştiğini gören araştırmacıların bu konu üzerinde değişik çalışma alanlarına girdikleri görülmüştür.

Aktif hidroksil ve konjuge bağları içeren substitüe oligofenol yapıdaki Schiff bazlarının yarı-iletken ve yüksek ısıya dayanıklı elektrotermal hücre yapımlarında kullanılabilme özelliğinden dolayı I. Kaya ve S. Koyuncu isimli araştırmacılar oligo-N-4-aminopiridin, oligo-2-[(piridin-4-il-imino) metil] fenol (Şekil 2.5) ve onların bazı metal komplekslerini sentezlemişlerdir.



Şekil 2.5. Oligo-2-[(piridin-4-il-imino) metil] fenol'ün sentezi.

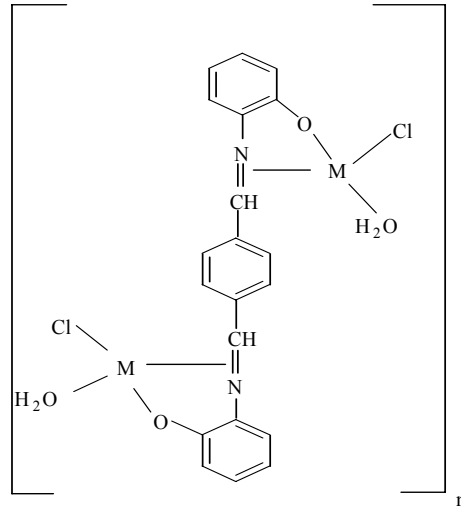
Bu araştırmacılar Co(II), Ni(II) ve Cu(II) nin asetat tuzları ile komplekslerini sentezleyerek (Şekil 2.6) yapılarını spektral analizlerle aydınlatmışlardır (29).



Şekil 2.6. Oligo-2-[(piridin-4-il-imino) metil] fenol'ün metal tuzları ile yapmış olduğu kompleksin yapısı.

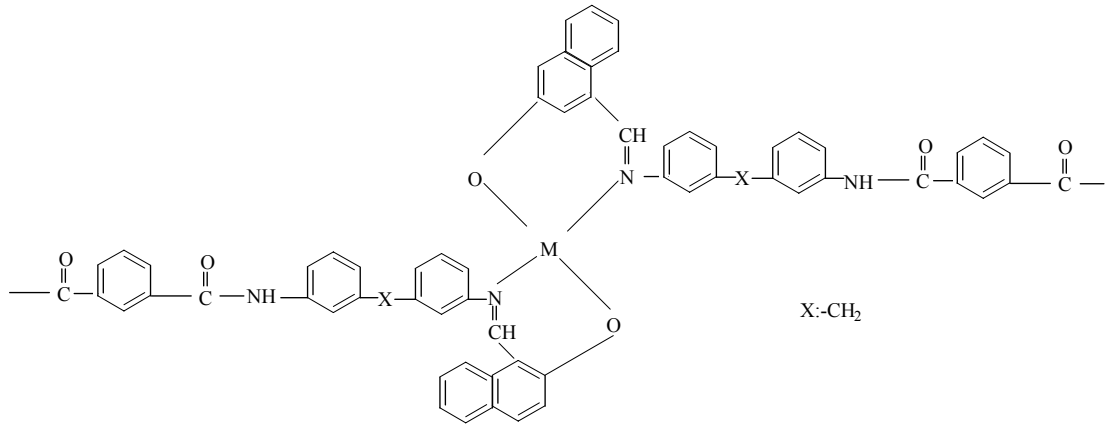
1,4-bis(2'-hidroksifenilazomethin)fenilen'den hazırlanan bir polişelat-Schiff bazı polimerinin Ti(III), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II) ve Cu(II) tuzları ile komplekslerini sentezleyip yapısını (Şekil 2.7) karakterize eden başka araştırmacılar termal kararlılığının farklı metallerde farklı özellik gösterdiğini belirtmişlerdir. Termal

kararlılık ile ilgili sıranın ; Ni(II) > Cu (II) > Mn(II), Cr(II) > Ti(III) > Fe(III) şeklinde olduğunu ifade etmişlerdir. Aynı araştırmacılar polişelat ve ilgili metal arasındaki elektriksel iletkenlikleri kıyaslamışlardır. Ni(II) komplekslerinin iletkenliğinin diğer metallerden çok daha büyük olduğunu ($7,1 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) belirtmişlerdir (30).



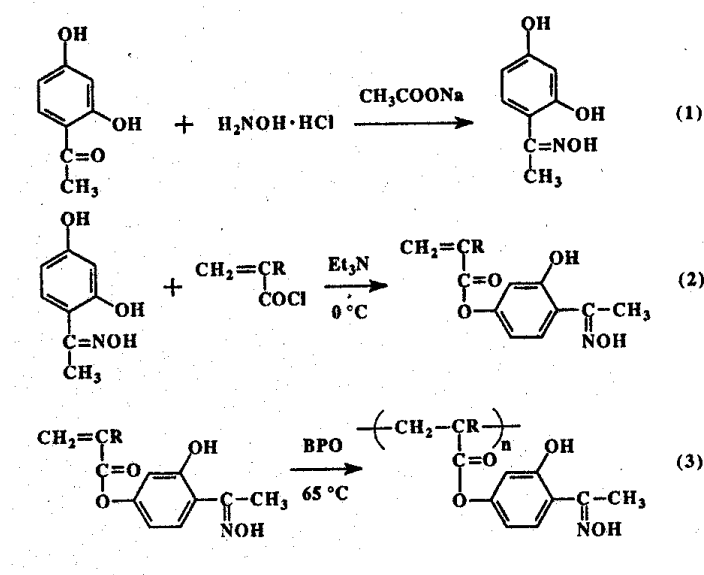
Şekil 2.7. 1,4-bis(2'-hidroksifenilazometin)fenilden hazırlanan polişelat için önerilen yapısı.

Poli(metilendifeniltereftalat) (PMDTA)' in koordinasyon polimeri üzerine çalışmalar yapan U. D. N. Bajpai ve arkadaşları Co(II), Ni(II) ve Cu(II) tuzlarının kullanılması ile oluşan koordinasyon komplekslerindeki yapının belirlenmesinde manyetik moment değerlerini kullanan ilk araştırmacılar olmuşlardır. Bu araştırmacılar kompleks oluşumunda ayrıca IR bantlarındaki değişiklikleri de dikkate alarak koordinasyon polimerlerinin yapısını aydınlatmaya çalışmışlardır. Bu araştırmacı grubunun metal ile olan koordinasyon polimerinin aşağıdaki gibi olabileceğini ifade etmişlerdir (31).



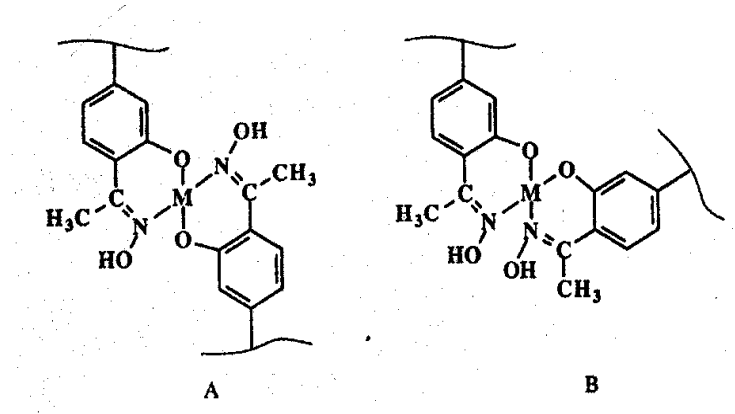
Şekil 2.8. Poli(metilendifeniltereftalat) polimerinin Co(II), Ni(II) ve Cu(II) tuzları ile olan koordinasyonu.

Elektriksel iletkenlik ve termal kararlılığın koordinasyon polimerleri üzerine olan etkisini inceleyen, başka bir araştırmacı da, S. Thamizharazi ve arkadaşları olmuştur. Bu araştırmacılar yeni bir polimer olan poli(2-hidroksi-4-akriloksi aseto fenonksim) (HAPO) ve poli(2-hidroksi-4-metakrilloksiasetofenonksim) (HMAPO) sentezlemişlerdir (Şekil 2.9).



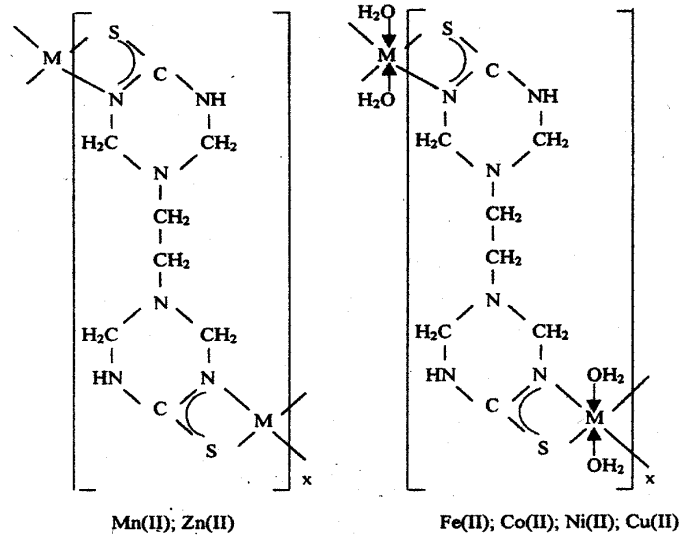
Şekil 2.9. (HAPO) ve (HMAPO) polimerinin sentezi.

Sentezlenen bu polimerin Cu(II) ve Ni(II) komplekslerini (Şekil 2.10) hazırlayarak, yapılarını belirledikten sonra termal kararlılık için polimerik-Cu(II) kompleks > polimerik-Ni(II) > polimer şeklinde bir sıranın olduğunu belirtmişlerdir. Ancak iletkenliğinin polimer komplekslerde çok zayıf olduğunu vurgulamışlardır (32).



Şekil 2.10. (HAPO) ve (HMAPO) polimerinin metal tuzları olan koordinasyonu.

Koordinasyon polimerinin, ligandların kimyasal özelliklerinin ve polimerlerin de mevcut fiziksel özelliklerinin birbiri ile karışması sonucunda, oluşan yeni ligandlar olduğunu belirten W. B. Gurnule ve arkadaşları 1,2-bis-(4-tiyo-1,3,5-hekzahidro-1-triazin)etan (H₂BTHTE) bileşiğini DMF’de çözerek Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) ile koordinasyon polimerlerini sentezlemişlerdir. Bu araştırmacılar element analizi, manyetik duyarlılık ile elektronik ve infrared spektral’lerle yapılarını karakterize edip aşağıdaki gibi bir yapı önermişleridir (Şekil 2.11).

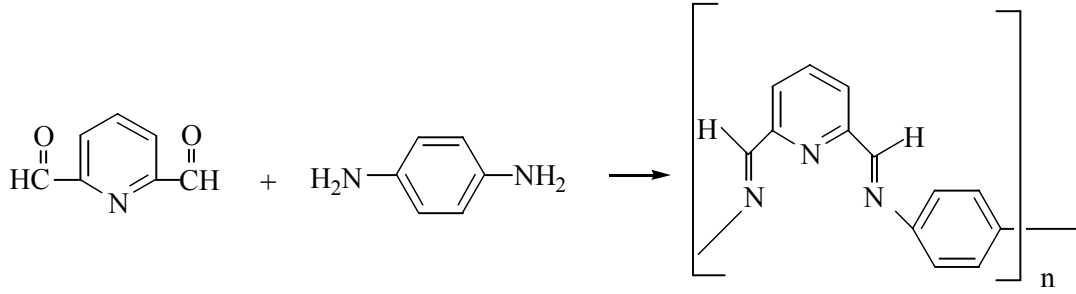


Şekil 2.11. 1,2-bis-(4-tiyo-1,3,5-hekzahidro-1-triazin)etan'dan hazırlanan koordinasyon polimeri.

Koordinasyon polimerlerinin termal kararlılıklarının $\text{Fe} > \text{Zn} > \text{Mn} = \text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu}$ sırasında azaldığını, Cu (II), Co (II), Ni (II) ve Fe (II) koordinasyon polimerlerinin oktahedral geometriye sahip olurken, Mn(II) ve Zn(II) koordinasyon polimerlerinin tetrahedral yapıya sahip olduğunu belirtmişlerdir. H_2BTHTE 'nin koordinasyon polimerleri için oda sıcaklığında elektriksel iletkenliğin $4,97 \times 10^{-10}$ ile $3,10 \times 10^{-12}$ $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^{-1}$ arasında değiştiğini, komplekslerdeki iletkenlik sırasının ise;

$\text{Zn} < \text{Mn} < \text{Cu} < \text{Fe} < \text{Ni}$ olduğunu belirtmişlerdir (33).

Konjuge bağlı Schiff bazı polimerlerin elektriksel özelliği ile İyodun yük transferinden faydalanarak manyetik özelliğini inceleyen W. Li ve M. Wan isimli araştırmacılar böyle bir çalışma için 2,6-pridin dikarboksialdehit ile p-fenilen daimin ve m-fenilen diamin 'den faydalanmışlardır (Şekil 2.12).

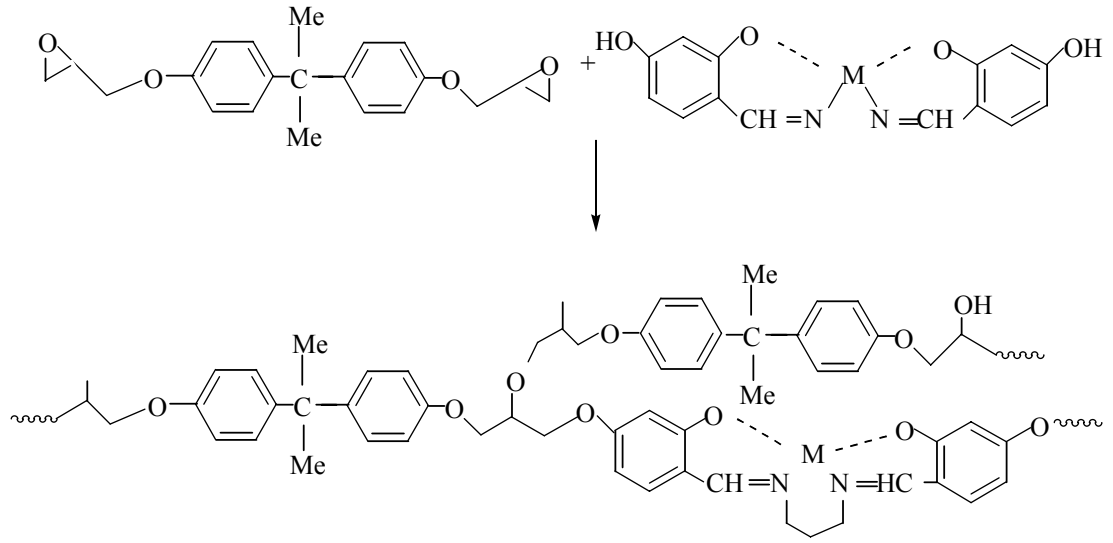


Şekil 2.12. 2,6-piridin dikarboksialdehit ile p-fenil diamin'in polikondenzasyonu.

Bu araştırmacılar oda sıcaklığındaki iletkenliğinin dopant görevini yapan iyodun konsantrasyonu arttıkça arttığını ifade etmişler ve maksimum iletkenliğinin 10^{-6} – 10^{-8} S/ cm arasında olduğunu belirtmişlerdir (34).

Polistiren destekli olarak hazırlanan poli-Schiff bazının Cu(II), Ni(II), Co(II), Fe(II) Zn(II) Cd(II), Zr(IV), Mo(V), Mo(VI) ve U(VI) kompleksleri hazırlanmıştır. Poli-Schiff bazını sentezlerken salisilaldehit ve 1-amino-2-naftol-4-sülfonik asitten faydalanan araştırmacılar spektral analizin yanı sıra manyetik duyarlılık ölçümlerinden faydalananarak koordinasyon yapıları ile ilgili çalışmalar yapmışlardır. Yapmış oldukları değerlendirmeler sonucunda Cu(II) kompleksinin kare düzlem, Ni(II), Co(II), Fe(II), Mo(V), Mo(VI) ve U(VI) komplekslerinin düzgün sekiz yüzlü, Zn(II) ve Cd(II)'un düzgündört-yüzlü, Zr(IV) ise beşgen bipiramid yapısında olabileceğini belirtmişlerdir (35).

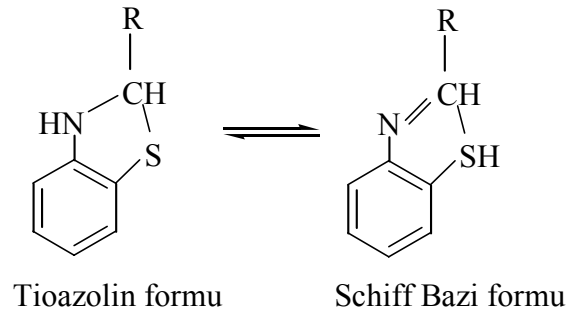
Dört dişli ve altı dişli Schiff bazı ligantlarının bazı metal komplekslerini sentezledikten sonra, metal içeren epoksi polimeri (DGEBA) ile 70 °C de vakum altında yapılan tepkimesi sonucunda yeni bir yapıya sahip Schiff bazı N. Chantarasiri ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.13) (36).



Şekil 2.13. Dört dişli Schiff bazı ile metal komplekslerinin DGEBA ile olan reaksiyonu.

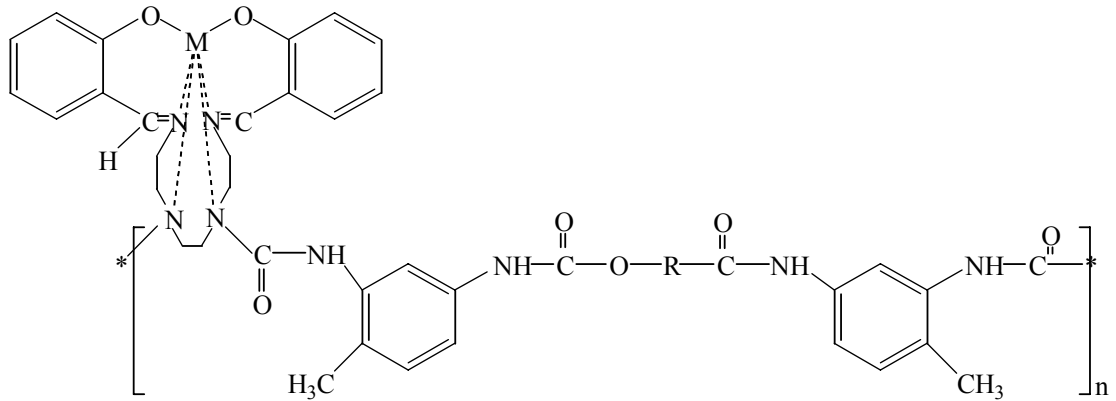
Oligosalisilaldehit ile Cu(II), Zn(II) ve Co(II) komplekslerini sentezleyen H.Mart ve A.R: Vilayetoğlu yaptıkları araştırmalar sonucunda, metal içeren poli-Schiff bazlarının termal kararlılığının ve yarı bozunma sıcaklığının daha yüksek olduğunu ifade etmiştir (37). Oligomer-metal içeren komplekslerinin yarı bozunma sıcaklığındaki artış sırasının Co(II) > Zn(II) > Cu(II) şeklinde olduğunu ifade etmişlerdir.

A.Z. El-Sonbatı ve arkadaşları 2-süstitüe anilin ve sinnamaldehit ile Cu(II), Pd(II), UO₂(II), Rh(III) ve Pd(IV) den hazırlanan polimerlerin IR, elektronik, ¹H ve ¹³C-NMR spektrumu ile beraber elementel analiz, termogravimetrik ve manyetik duyarlılık ölçümleri yapılarak koordinasyon sayıları belirlenmiştir. Bu araştırmacılar çalıştıkları polimer içerisinde hem tioazolin hem de Schiff bazı formunun (Şekil 2.14) birlikte olduğunu ifade etmişlerdir (38).



Şekil 2.14. Poli[N-(3-fenilacriliden)-2-merkaptanili]'in Tautomerik formu.

N. Chantarasiri ve arkadaşları, 6 dişli polimerik-Schiff bazının sentezlenmesi sırasında salisilaldehitten faydalanmışlardır. Sentez sırasında metal içeren poliüretan-üreas'ın, toluen 2,4-diizosiyanat ile bir katılımını oluşturarak bir polimerik-Schiff bazını sentezlemişlerdir (Şekil 2.15) (39).

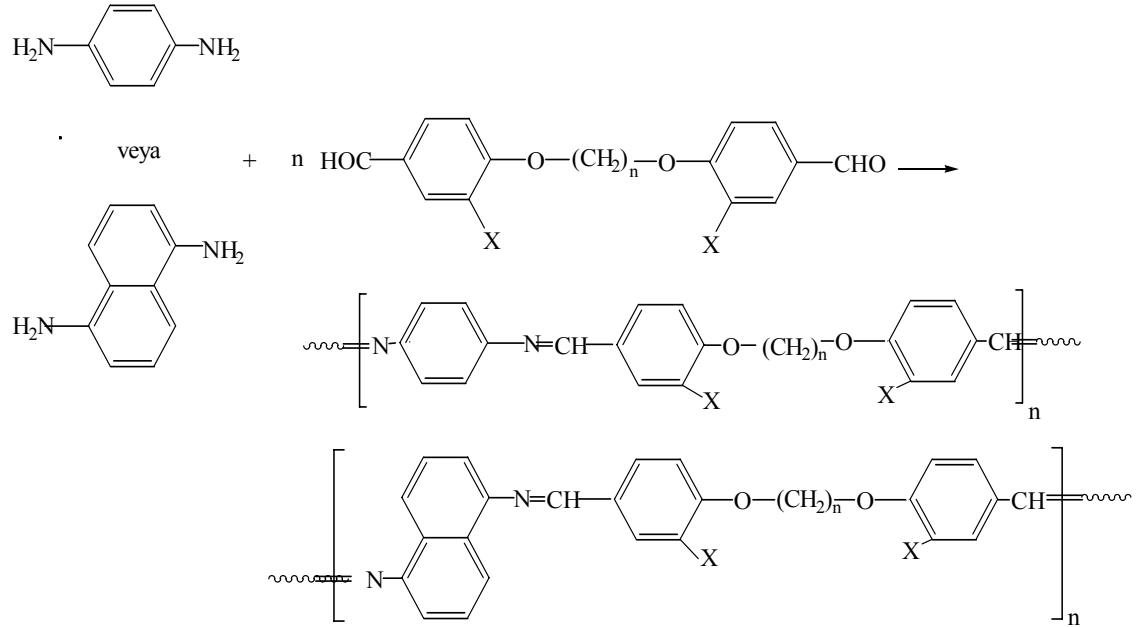


Şekil 2.15. Metal içeren poliüretan-üreas.

Bu araştırmacılar; polimer ile aldehit-metal kompleksinin etkileştirilmesi sonucunda polimere ait olan termal kararlılığın arttığı ifade etmişleridir.

Catanescu O. ve arkadaşlarının sentezlemiş oldukları polimerik-Schiff bazı, diamin ve dialdehitlerin polikondenzasyonu sonucunda sentezlenmiştir. Kullanılan diaminler 1,4- fenildiamin ve 1,5 – naftalin daimin'dir. Sentez sırasında polimerleşme için p-

toluen sülfonik asit'i katalizör olarak kullanılırken, oksijensiz ortam için argon gazını seçmişlerdir. (Şekil 2.17) (40).



Şekil 2.17. 1,4- fenildiamin ile 1,5-naftalin daimin'in dialdehit ile polikondenzasyon reaksiyon şeması.

Geçiş metallerini içeren polimerik-Schiff bazlarının bir indirgeyici olarak davranışı ile ilgili ilk çalışmayı Kim W. S. ve Choi Y.K. isimli araştırmacılar yapmışlardır. Bu araştırmacılar poli(4-vinil piridin-co-stiren ile (1,3-bis salisiliden imino propan) katılımı sonucunda oluşan polimerin metal ile olan kompleksinin (PVPS)M(II)SALPR, poli(4- vinil piridin -co stiren) ile 1,4 - bis salisiliden imino bütan katılımı sonucunda oluşan polimerin metal kompleksinin (PVPS)M(II) SALBU [M : Ni, Cu)], katalitik etkileri kıyasladıklarında (PVPS)M(II)SALPR'nin katalitik etkisinin daha fazla olduğunu ifade etmişlerdir (9).

Fenol halkası içeren polimerik-Schiff bazının reçinelerde kullanılabilirliğini araştıran Samol S. ve arkadaşları, içeren polimerik-Schiff bazının sentezi sırasında sırasında kullandıkları aldehit, formaldehit ve furfuraldehit olmuştur. Polimerik-Schiff

bazılarının bazı metal iyonları ile kompleks oluşturması sayesinde, reğine olarak kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Polimerik-schiff bazındaki imin grubunun bir fonksiyonel grup olarak davranarak şelatlaşmanın olduğu ve bu sayede polimerin reğine kapasitesinin arttığını ifade etmişlerdir (41).

2,5 –Furandikarboksialdehit (FDC) ile hidrazin, 1,4 - fenilendiamin ve O-O' [(bis-2-aminopropil)poli(etilen oksit)]'in kondenzasyonu ile çeşitli furonik poliazinler ve poli azometinler hazırlayarak polimerik-Schiff bazlarını sentezleyen Meales C. ve Gandini A. termal kararlılık ve fotokimyasal özellikler üzerine bir çalışma yapmışlardır. Reaksiyonların fizibilitesini ve polimerlerin karakterizasyonunu kolaylaştırmak için model bileşikler kullanmışlardır. Furonik poli-Schiff bazlarının çözünürlüklerinin iyi olmasının oligomerik ara ürünlerin veya furonik poliketizlerin etkili olduğunu ifade etmişlerdir (42).

3. MATERYAL VE METOT

3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler

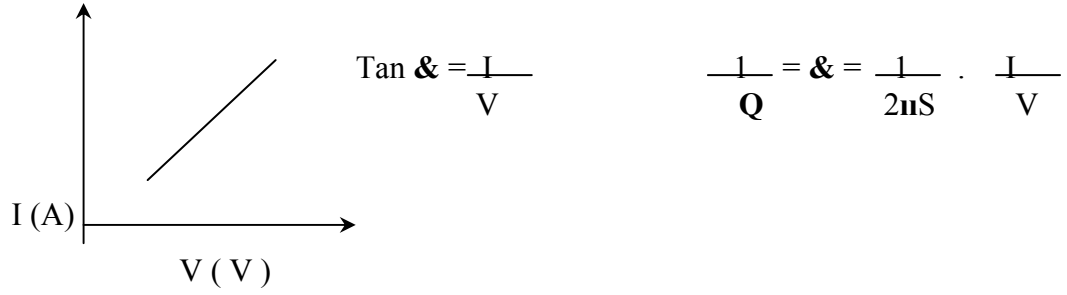
3.1.1. Kimyasal maddeler

<u>Kimyasal Madde</u>	<u>Temin Edilen Üretici Firma</u>
Poliakrilamit	Aldrich
Nikel (II) klorür	Merck
Kobalt (II) klorür	Merck
Metanol	Merck
Etanol	Merck
Kloroform	Merck
Aseton	Merck
DMF	Sigma
DMSO	Sigma

3.1.2. Dört nokta iletkenlik ölçer (Four-Probe) ve iletkenlik ölçümü

İletkenlik ölçümleri için çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Sıkıştırılarak pellet haline getirilen veya film halindeki iletken polimerlerin iletkenlikleri doğru akım (DC) veya alternatif akım (AC) kullanılarak iki nokta veya dört nokta tekniği ile ölçülebilir. DC ölçümlerinde net yük sadece polimerin içinden geçtiği halde, AC ölçümlerinde elektriksel iletkenlik değişebilen bir elektrik alan frekansının fonksiyonu olarak ölçülür.

En sık kullanılan teknik van der Pauw tarafından geliştirilen Dört Nokta tekniğidir. Bu teknikte Sıkıştırılarak pellet haline getirilen ve böylece belirli kalınlık ve alanlarda hazırlanan polimerlere dört adet elektrot yerleştirilir. İkisine belirli potansiyeller uygulanırken diğer ikisinden de akım ölçülür. (Şekil 3.1). Polimerin iletkenliği de şu eşitlikten hesaplanır (43).



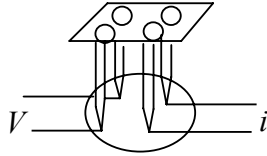
Bu eşitlikte ; ϵ : iletkenlik (S cm-1)

Q : öziletkenlik

S : probe aralığı

I : numuneden geçen akım

V : polimere uygulanan potansiyel



Şekil 3.1. Dört nokta iletkenlik ölçüm aletinin şematik görünüşü

Deneylerde iletkenlik ölçümü için dört nokta tekniği kullanıldı. Sentezlenen polimer numunelerinden 0,05-0,06 g arasında değişen örnekler yaklaşık 10 ton basınç altında sıkıştırılarak pelletler haline getirildi. Bu şekilde hazırlanan numunelerin DC iletkenlikleri de prop aralığı 0,2 cm olan dört nokta aleti ile oda sıcaklığında ölçüldü.

3.1.3. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)

Numunelerin IR' leri saf KBr içinde disk hazırlanarak Mattson – 1000 model spektrometre kullanılarak alındı.

3.1.4. Gouy terazisi

Numunelerin manyetik duyarlılık ölçümleri Sherwood Scientific, MKI Model Gouy terazisi ile yapıldı. İnce toz halinde getirilen polimer numuneleri, boyu 7 cm, çapı 0,3 cm olan pyreks camdan yapılmış duyarlılık tüpü içine, numune boyu 2,5 cm'den az

olmamak şartıyla konuldu. Sonra bu tüp manyetik alandan uzak tutulan Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi ve sabit bir değer okunana kadar beklenerek ölçümler alındı. Bu ölçümleri kullanarak komplekslerin μ_{eff} (BM) değeri hesaplandı.

3.1.5. Element analizi

Element analizleri LECO-CHNS-9320 Model element analizi cihazı ile TÜBİTAK Mikro Analiz laboratuvarlarında yapıldı.

3.1.6. Atomik absorpsiyon spektrofotometrisi

Komplekslerin metal yüzdeleri bölümümüzde bulunan Philips PU 9285 model alevli atomik absorpsiyon spektrometresi ile belirlendi. H_2SO_4 eritişi ile 1–5 ppm'lik örnekler hazırlandı.

3.1.7. Ubbelohde viskometresi

Polimer-metal komplekslerinin viskoziteleri, pyreks camdan yapılmış, kapiler borusunun çapı 0,4 mm olan viskozimetreyle ölçüldü.

Tüm kompleksler için yapılan hesaplamalar aşağıda verilen bir örnekte açıklanmıştır.

1 g/dL' lik polimer çözeltileri hazırlandı. Su banyosunun sıcaklığı 30 °C'de sabit tutuldu. 25 - 30 mL saf su Ubbelohde viskozimetresi ile yapılan ölçümlerin sonuçları bir örnek üzerinde aşağıda tablo halinde verilmiştir (44).

Örneğin; Co(PAA-SB-Cl) polimer metal kompleksi için M_w tayini aşağıda verilmiştir.

Hesaplamalarda kullanılan bazı sabitler Handbook' dan alınmıştır.

$[\eta]$: Limit viskozite sayısı

η_{rel} : Relatif viskozite

η_{sp} : Spesifik viskozite

M_v : Viskozite ortalama molekül kütlesi

$$[\eta] = K \times M_v^a$$

$$0,31 = 6,31 \times 10^{-5} \times M_v^{0,8}$$

$M_v = 1.22 \times 10^4$ g/mol Co(PAA-SB-Cl)- koordinasyon polimerinin viskozite ortalama mol kütlesi.)

Yukarıdaki bu sonuç aşağıda verilen değerlerin ekstrapole edilmesi sonucunda bulunmuştur.

Çözelti Hacmi(mL)	$t_{ort}(s)$	η_{rel}	η_{sp}	C (g/dL)	$\eta_{sp/c}$
25	67,77	0,988	-0,012	1,03	-0,012
30	70,79	1,032	0,032	0,858	0,0373
35	72,68	1,059	0,059	0,735	0,0802

3.1.8. Volhard metodu ile Cl tayini

Komplekslerin klorür yüzdeleri H_2SO_4 ile eritiş yapıldıktan sonra, Mohr metodu ile belirlendi (45). Bu amaçla eritiş çözeltisinden alınan numuneler K_2CrO_4 indikatörü yanında ayarlı 0,1M $AgNO_3$ çözeltisi ile titre edildi. Titrasyona kırmızı renkli Ag_2CrO_4 'ın meydana gelmesine kadar devam edildi ve klorür yüzdeleri hesaplandı.

3.1.9. İletkenlik ölçümleri

İletkenlik ölçümleri Siemens WPA CM 35 Conductometry cihazı ile 20°C'de saf suda 10^{-3} M'lık çözeltiler kullanılarak yapıldı.

3.1.10. Ultraviyole görünür bölge spektrumları

UV-GB spektrumları Unicam-UV 2-100 model spektrofotometre ile 800-200 nm aralığında saf suda alındı.

3.1.11. ^1H -Nükleer manyetik rezonans spektrumları

^1H - NMR spektrumları, Bruker Spectrospin Avance DPX-400 cihazı ile d_6 -DMSO₄'de TUBİTAK Mikro Analiz laboratuvarlarında yapıldı.

3.1.12. ^{13}C Nükleer manyetik rezonans spektrumları

^{13}C - NMR spektrumları, Bruker Spectrospin Avance DPX-400 cihazı ile d_6 -DMSO₄'de TUBİTAK Mikro Analiz laboratuvarlarında yapıldı.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Polimerik-Schiff Bazlarının Hazırlanması (Genel Yöntem)

Polimerik-Schiff bazları, geri soğutucu altında sentezlendi. Geri soğutucu altında kaynatma ve karıştırma işlemleri yapılırken yaklaşık 70 °C’de damlatıcı musluğu açılarak alkolde çözülmüş aldehit çözeltisi balondaki polimer çözeltisi üzerine yaklaşık 10 dakikalık bir süre içinde damlatılmaya başlandı. Böylece aldehit çözeltisinin tamamı polimer çözeltisi üzerine damlatıldı. Aldehit çözeltisinin ilavesinden sonra yaklaşık dört gün geri soğutucu altında kaynatma ve karıştırma işlemlerine devam edildi. Homojen bir çözelti elde edilmesinin sonunda ısıtıcı kapatıldı. Temiz bir behere alınan karışım hacminin 1/3 ü kadarı buharlaştırıldıktan sonra oda sıcaklığında polimerik-Schiff bazı çökene kadar bekletildi. Çöken polimerik-Schiff bazı asetonda yıkanarak reaksiyona girmemiş olan reaktifler ortamdaki uzaklaştırıldı ve su trompunda süzme işlemi yapıldı. Çöken polimerik-Schiff bazı etüvde kurutuldu.

4.1.1 (PAA-SB-Cl) Schiff bazının sentezi

1 mmol Poliakrilamid 2 boyunlu cam balona alınarak 25 ml saf suda çözüldü. 4 mmol 4-klorobenzaldehit’in 10 mL saf metanol içinde oda sıcaklığında çözülerek hazırlanan çözeltisi, damlatma hunisine konularak Bölüm 4.1’de açıklanan yöntemle göre sentezi yapıldı. Sentezlenen polimerik-schiff bazı 70°C’de 24 saat etüvde kurutuldu.

4.1.2 (PAA-SB-OCH₃) Schiff bazının sentezi

1 mmol Poliakrilamid 3 boyunlu cam balona alınarak 25 ml saf suda çözüldü. 4 mmol 4- metoksibenzaldehit’in 10 mL saf metanol içinde oda sıcaklığında çözülerek hazırlanan çözeltisi, damlatma hunisine konularak Bölüm 4.1.’de açıklanan yöntemle

göre sentezi yapıldı. Sentezlenen polimerik-Schiff bazı 70°C 'de 24 saat etüvde kurutuldu.

4.2. Polimerik-Schiff Bazlarının Co(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Hazırlanması (Genel Yöntem)

4.2.1. Birinci adım; metal-aldehit komplekslerinin hazırlanması

Metal klorürlerin aldehitlere oranı 1:2 olacak şekilde bir beherde hazırlanan çözeltileri (46) yaklaşık bir saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra bir gün bekletildi. Oluşan renkli ürün süzüldü. Dietil eter'de yıkandıktan sonra 70°C 'de 24 saat etüvde kurutuldu.

(CoL'₂Cl₂) komplekslerinin hazırlanması

4 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ün 10 ml saf suda ve 8 mmol 4-klorobenzaldehit'in 10 mL saf metanol içindeki çözeltisi bölüm 4.2.1 de anlatıldığı gibi hazırlanarak, sentezlendi.

(CoL''₂Cl₂) komplekslerinin hazırlanması

4 mmol $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ün 10 ml saf suda ve 8 mmol 4-metoksibenzaldehit'in 10 mL saf metanol içindeki çözeltisi bölüm 4.2.1'de anlatıldığı gibi hazırlanarak, sentezlendi.

(NiL'₂Cl₂) komplekslerinin hazırlanması

4 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ün 10 ml saf suda ve 8 mmol 4-klorobenzaldehit'in 10 mL saf metanol içindeki çözeltisi bölüm 4.2.1'de anlatıldığı gibi hazırlanarak, sentezlendi.

(NiL₂Cl₂) komplekslerinin hazırlanması

4 mmol NiCl₂.6H₂O nun 10 ml saf suda ve 8 mmol 4-metoksibenzaldehit'in 10 mL saf metanol içindeki çözeltisi bölüm 4.2.1'de anlatıldığı gibi hazırlanarak sentezlendi.

4.2.2. İkinci adım; koordinasyon polimerlerinin hazırlanması

Geri soğutucu altında kaynatma ve karıştırma işlemi yapılan polimerik-Schiff bazının sudaki çözeltisine yaklaşık 70 °C'de damlatıcı musluğu açılarak alkolde çözülmüş aldehit-metal çözeltisi, yaklaşık 10 dakikalık bir süre içinde damlatılmaya başlandı. Aldehit-metal çözeltisinin tamamı polimerik-Schiff bazı çözeltisinin üzerine damlatıldı. Aldehit-metal çözeltisinin ilavesinden sonra yaklaşık dört gün viskoz görünüm artıncaya kadar geri soğutucu altında kaynatma ve karıştırma işlemlerine devam edildi. Bir behere alınan karışım oda sıcaklığında koordinasyon polimeri çökene kadar bekletildi. Çöken polimerik-Schiff bazı polimerleri asetonda yıkanarak reaksiyona girmemiş olan reaktifler ortamdan uzaklaştırıldıktan sonra, su trompunda süzme işlemleri yapıldı. Çöken koordinasyon polimerleri vakum etüvünde kurutuldu.

Co(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin hazırlanması

1 mmol poliakrilamit 3 boyunlu cam balona alınarak 25 ml saf suda çözüldü. 4 mmol (CoL₂Cl₂) kompleksinin 10 mL saf metanol içinde oda sıcaklığında çözülerek hazırlanan çözeltisi, damlatma hunisine konularak bölüm 4.2.2'de anlatıldığı gibi sentezi yapıldı. Sentezlenen koordinasyon polimerleri 70°C'de 24 saat etüvde kurutuldu.

Co(PAA-SB-OCH₃) koordinasyon polimerinin hazırlanması

1 mmol poliakrilamit 3 boyunlu cam balona alınarak 25 ml saf suda çözüldü. 4 mmol (CoL₂Cl₂) kompleksinin 10 mL saf metanol içinde oda sıcaklığında çözülerek hazırlanan çözeltisi, damlatma hunisine konularak bölüm 4.2.2'de anlatıldığı gibi

sentezi yapıldı. Sentezlenen koordinasyon polimerleri 70 °C’de 24 saat etüvde kurutuldu.

Ni(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin hazırlanması

1 mmol poliakrilamit 3 boyunlu cam balona alınarak 25 ml saf suda çözüldü. 4 mmol ($\text{NiL}'_2\text{Cl}_2$) kompleksinin 10 mL saf metanol içinde oda sıcaklığında çözülerek hazırlanan çözeltisi, damlatma hunisine konularak bölüm 4.2.2’de anlatıldığı gibi sentezi yapıldı. Sentezlenen koordinasyon polimerleri 70°C’de 24 saat etüvde kurutuldu.

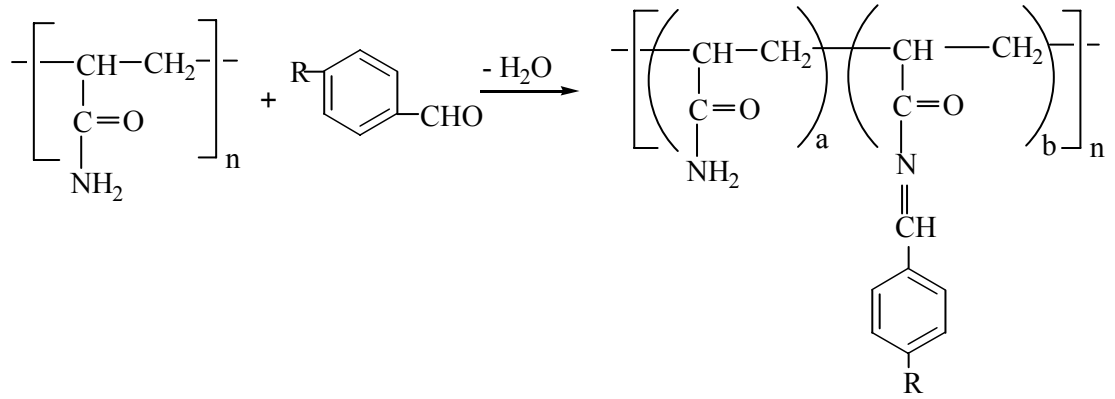
Ni(PAA-SB-OCH₃) koordinasyon polimerinin hazırlanması

1 mmol poliakrilamit 3 boyunlu cam balona alınarak 25 ml saf suda çözüldü. 4 mmol ($\text{NiL}''_2\text{Cl}_2$) kompleksinin 10 mL saf metanol içinde oda sıcaklığında çözülerek hazırlanan çözeltisi, damlatma hunisine konularak bölüm 4.2.2’de anlatıldığı gibi sentezi yapıldı. Sentezlenen koordinasyon polimerleri 70 °C’de 24 saat etüvde kurutuldu.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

5.1. Poliakrilamit-Schiff Bazları (PAA-SB)

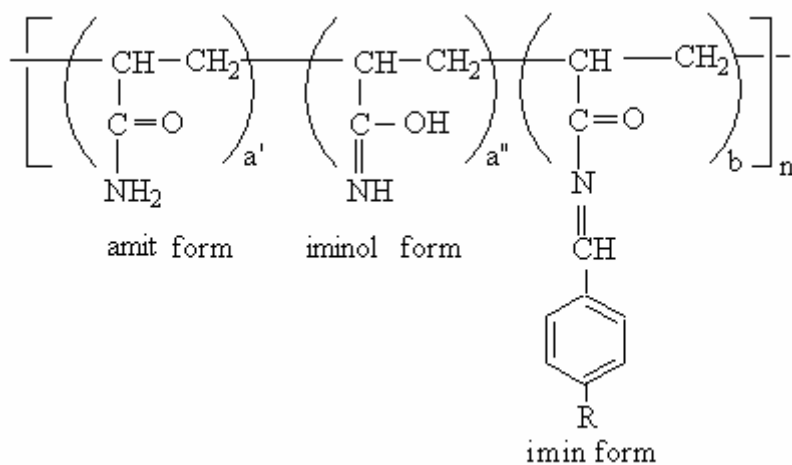
Poliakrilamit ve çalışılan aldehitler arasında meydana gelen tepkime sonucunda H₂O'un uzaklaşması ile meydana gelen birim yapı içinde b:1, a: 5, n: 4 (Şekil 5.1) şeklinde bir yapının olabileceği element ve spektral analizlere göre tahmin edilmiştir (Tablo I-V).



Şekil 5.1. Poliakrilamit-Schiff Bazları için ön görülen yapı (R: -Cl, -OCH₃)

Poliakrilamit-Schiff Bazlarının C, H ve N tayini sırasında meydana gelen sapmaların, ¹H ve ¹³C NMR spektrumlarındaki çoklu piklerin ve IR spektrumlarındaki geniş bandların Poliakrilamit (PAA) polimerinin, polidispersite özelliğine sahip olmasından kaynaklandığı söylenebilir (47). (PAA-SB)'nın kütlece moleküler kütle (M_w) değeri element analiz değerlerinden, viskozitece ortalama moleküler kütlesi (M_v) ise Ubblohde viskozimetresi ile tayin edildi.

Poliakrilamit ve poli-Schiff bazlarına ait spektral değerlendirmenin sonucunda amitiminol tautomerisinin olabileceğine karar verildi (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. (PAA-SB) Schiff Bazında tautomeri (R: -Cl, -OCH₃)

5.1.1. (PAA-SB-Cl) Schiff Bazı, [(C₃H₅ON)₅(C₁₀H₈ONCl)]₄

Önerilen yapıyı destekleyen analiz değerlendirmeleri aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir:

1- (PAA-SB-Cl) Schiff Bazının, kütlece moleküler kütle (M_w) değeri 2194, vizkositece ortalama moleküler kütle (M_v) değeri 10900 olarak belirlendi.

2- Element analizine göre, bulunan ve hesaplanan değerlerin önerilen yapı için uyumlu olduğu görüldü.

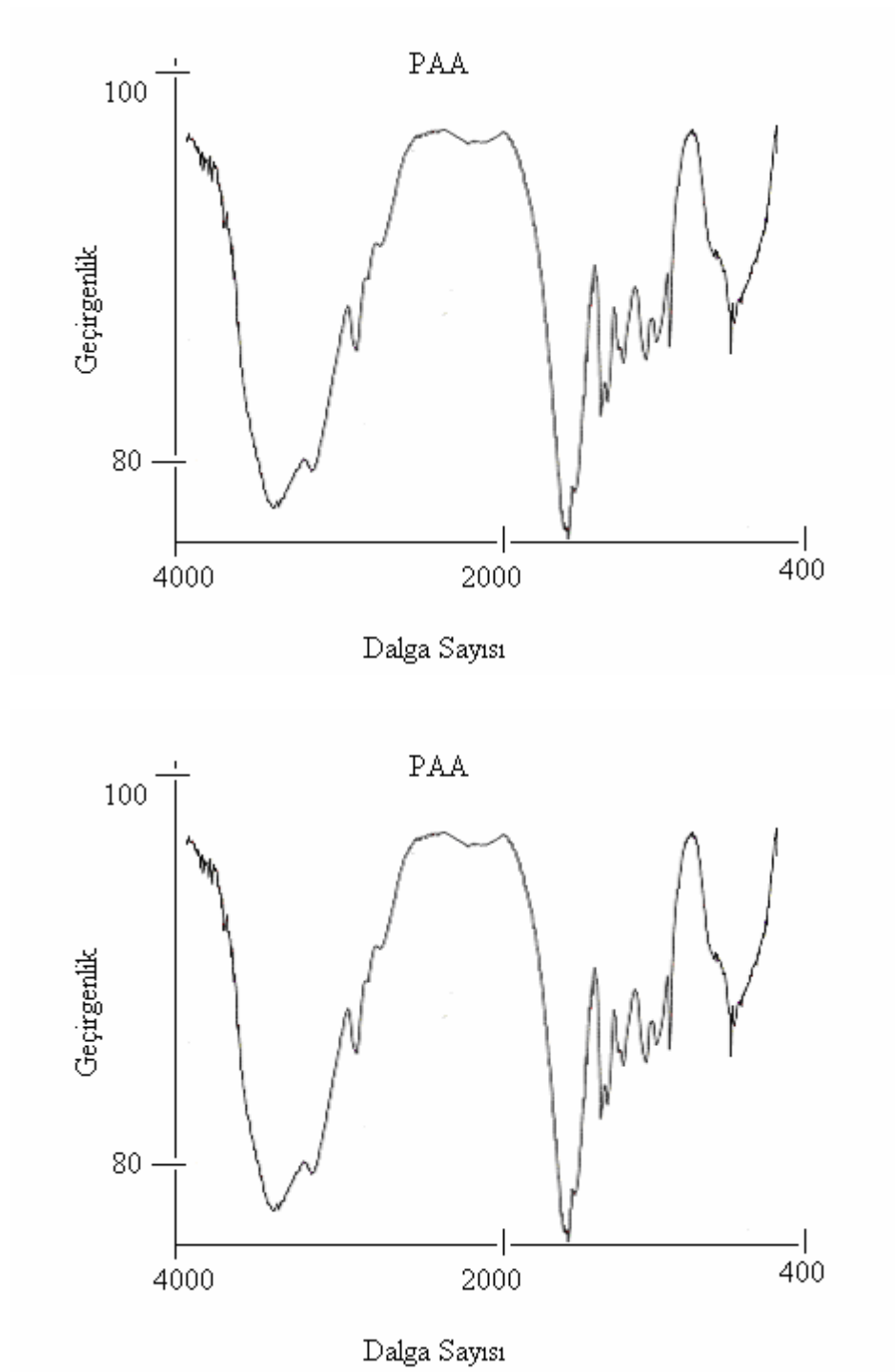
Çizelge 5.1. PAA-SB-Cl Schiff bazının fiziksel özellikleri ve analitik verileri.

Gösterim M _v / M _w	Önerilen Birim M _w (a:5, b:1, n:4) λ _M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Renk Verim%	Element Analizi, Bulunan (Hesaplanan) %			
			C	H	N	Cl
(PAA-SB-Cl)	[(C ₃ H ₅ ON) _a (C ₁₀ H ₈ ONCl) _b] _n	sarı	55,28	6,48	15,86	5,83
10900 / 2194	2194	63	(54,70)	(6,02)	(15,31)	(6,47)
	4,2					

3- Tekrarlanan birim içerisindeki Cl'nin yüzdesinin %5,83 olarak bulunması, düşünülen yapının mümkün olduğunu göstermektedir.

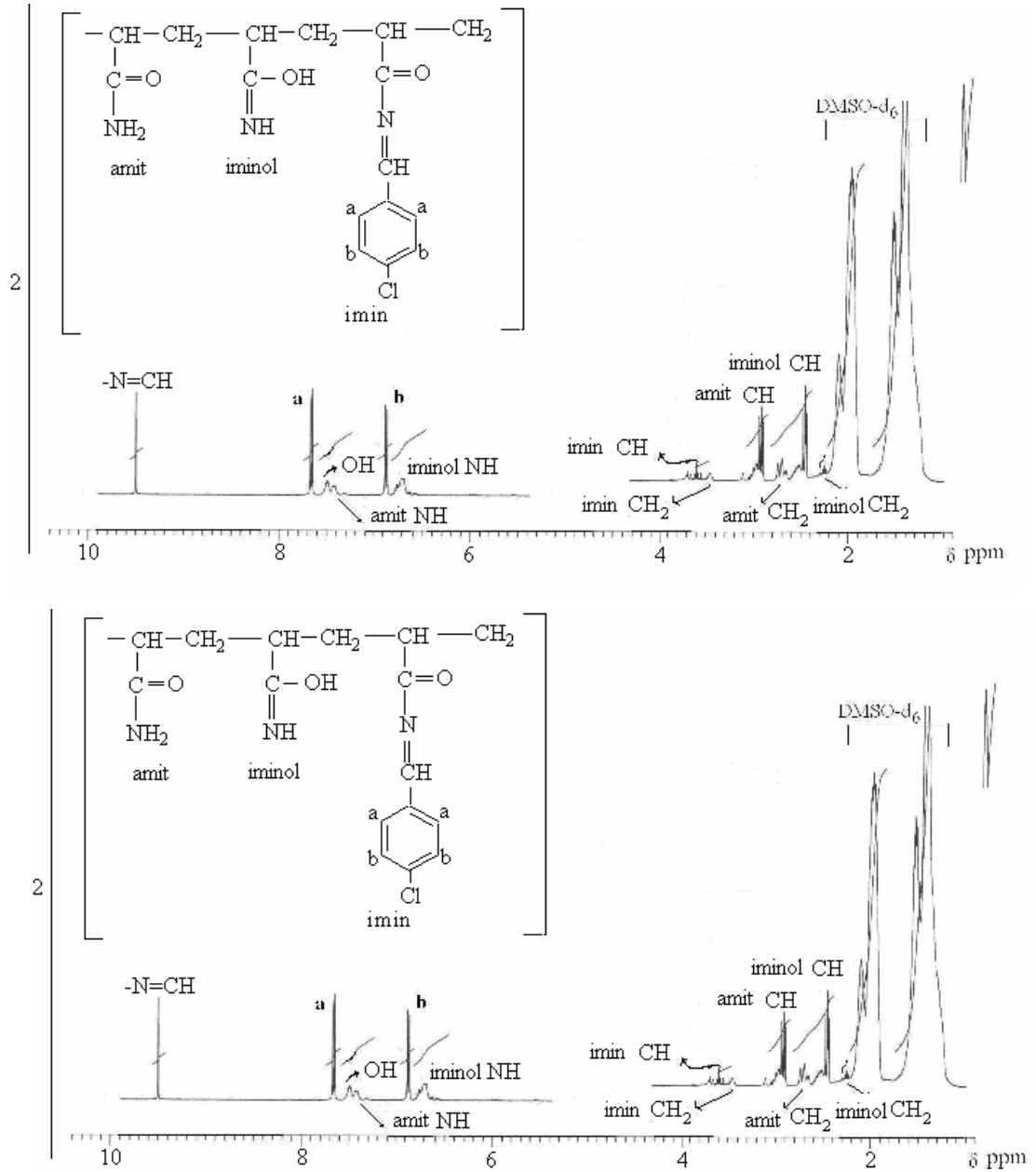
4- (PAA-SB-Cl) Schiff Bazına ait, 2937 cm^{-1} , 3200 cm^{-1} , 3423 and 3442 cm^{-1} de bulunan titreşim bandlarının sırasıyla $\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{NH}_2)_{\text{asim}}$, $\nu(\text{NH}_2)_{\text{sim}}$ and $\nu(\text{OH})$ titreşim bandlarına karşılık geldiği söylenebilir. FTIR spektrumunda (Şekil 5.3), (PAA-SB-Cl) Schiff bazının $\nu(\text{NH})$ ve $\nu(\text{OH})$ titreşim bandlarına sahip olması amit-iminol tautomerisinin poli-Schiff bazı içinde de bulunduğunu düşündürdü. (Şekil 5.1) (48).

(PAA-SB-Cl) Schiff Bazı için düşünülen 1650 cm^{-1} civarındaki $-\text{CH}=\text{N}$ titreşim frekansı νNH_2 titreşim frekansı ile poliakrilamit için düşünülen $\nu(\text{C}=\text{O})$, 1740 cm^{-1} ile overlop yapmasında dolayı ayırt edilememiştir. 1518 cm^{-1} , 1256 cm^{-1} ve 483 cm^{-1} de gözlenen yeni titreşim bandlarının, 4-klorobenzaldehitin etkileşmesi sonucunda meydana geldiği düşünülen $\nu(\text{CN})+\delta(\text{NH})$, $\delta(\text{NH})$ ve $\nu(\text{C}=\text{O})$ titreşim bandlarının karşılık geldiği söylenebilir (49,50).



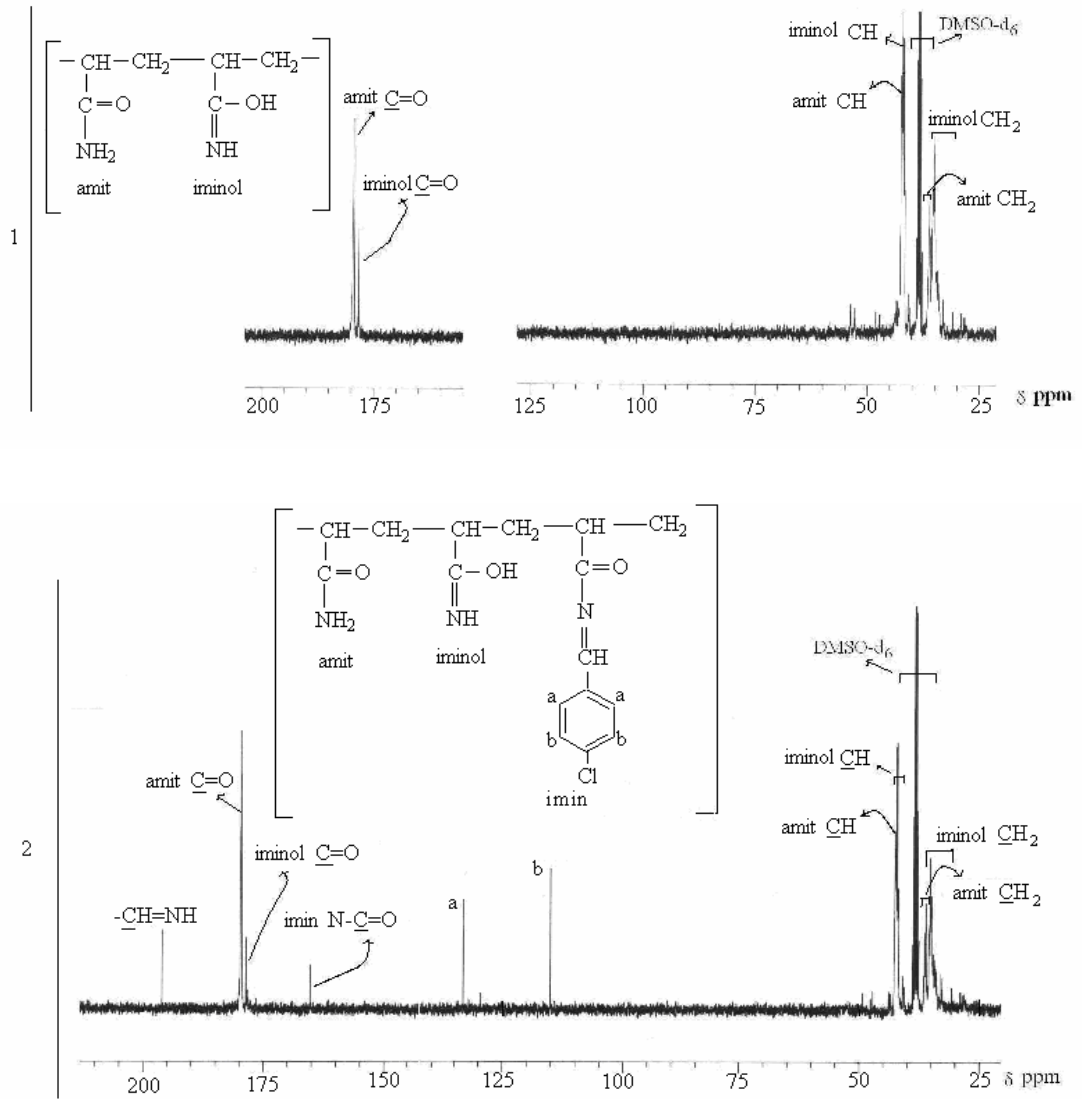
Şekil 5.3. ve PAA'nın ve (PAA-SB-Cl) Schiff Bazı'nın FTIR Spektrumu

5- (PAA-SB-Cl) Schiff Bazına ait ^1H -NMR spektrumları değerlendirildiğinde 7,69 ppm, 6,68 ppm ve 7,41 ppm, gözlenen üç pikin sırasıyla $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ ve $-\text{NH}_2$ protonlarına karşılık geldiği söylenebilir. Bu piklerin varlığı (PAA-SB-Cl) Schiff bazında da amit-iminol tautomerisinin olabileceğini düşündürdü. (Şekil 5.4) (51,52). ^1H -NMR spektrumundaki $-\text{CH}=\text{N}$ pik yüksekliği, iminol formundaki ve amit formundaki $-\text{CH}$ pik yükseklikleri ile karşılaştırıldı. İmin formunun, toplam amit-iminol formuna göre 1:5 mol oranında bulunduğu karar verildi



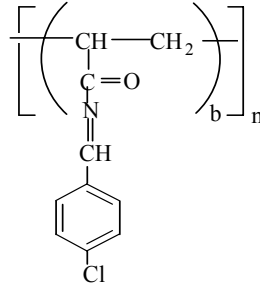
Şekil 5.4. PAA'nın (1) ve (PAA-SB-Cl) Schiff Bazi'nin (2) ^1H -NMR spektrumu

6- (PAA-SB-Cl) Schiff bazı'nın ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde ortaya çıkan çoklu piklerin polimerin yapısından kaynaklandığı söylenebilir (Şekil 5.5). 196,30 ppm deki pikin $-\text{N}=\text{CH}-$ (imin) pikine karşılık geldiği düşünüldü. Aromatik halkaya ait karbon piklerin 131,00 ppm ve 128,83 ppm de gözlenmesi kondenzasyonun gerçekleştiğini, ayrıca amit ve iminol formlarındaki $-\text{CH}'$ a ait karbon piklerinin sırasıyla 42,77 ppm ve 42,32 ppm de, yine amit ve iminol formundaki $-\text{CH}_2'$ ait karbon piklerinin ise 36,22 ppm ve 35,38 ppm de gözlenmesi polimerik-Schiff bazının oluştuğunu düşündürdü.

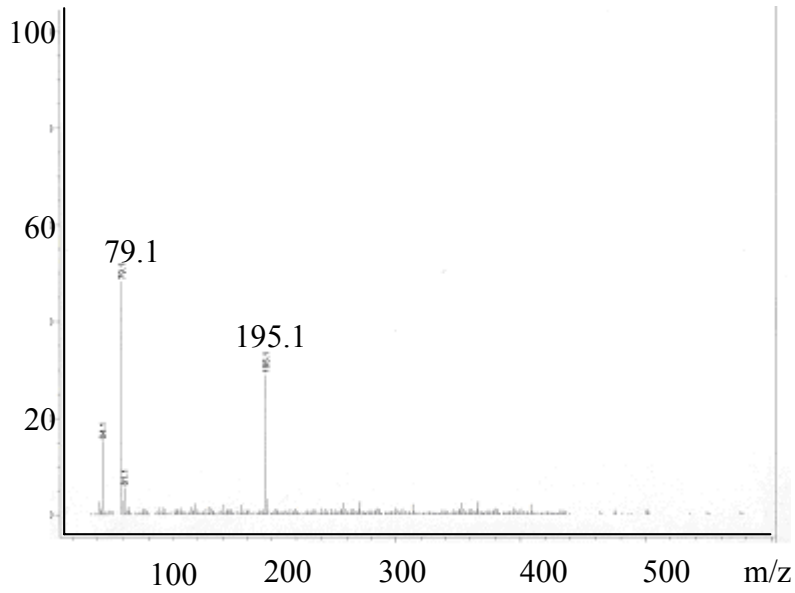


Şekil 5.5. PAA'nın (1) ve (PAA-SB-Cl) Schiff Bazı'nın (2) ^{13}C -NMR Spektrumu

7- (PAA-SB-Cl) Schiff Bazı'nın LC-MS spektrumu incelendiğinde önerilen birim yapı içinde Schiff bazının bulunduğu karar verildi (Şekil 5.7). Moleküler iyon pikinin $[M+2]^+$ 195,1 de görülmesi, Şekil 5.6 ile uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 5.6. (PAA-SB-Cl) Schiff Bazı'nın LC-MS'spektrumuna göre önerilen yapı



Şekil 5.7. (PAA-SB-Cl) Schiff Bazı'nın LC-MS Spektrumu

5.1.2. (PAA-SB-OCH₃) Schiff bazı, [(C₃H₅ON)₅(C₁₁H₁₁O₂N)]₄

Önerilen yapıyı destekleyen analiz değerlendirmeleri aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir:

1- (PAA-SB-OCH₃) Schiff Bazının, kütlece moleküler ağırlık (M_w) değeri 2176, vizkositece ortalama moleküler kütlesi (M_v) değeri 10800 olarak belirlenmiştir.

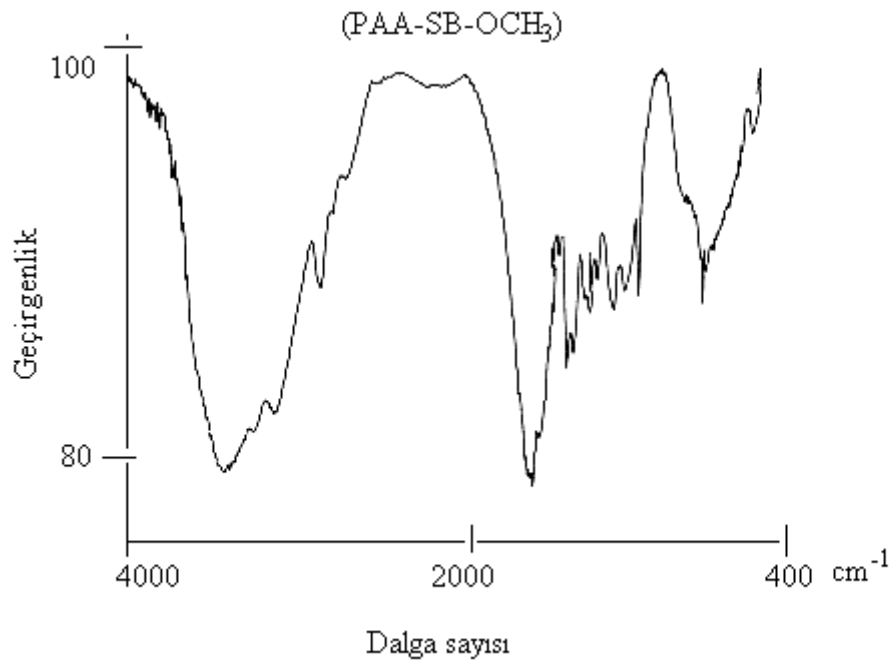
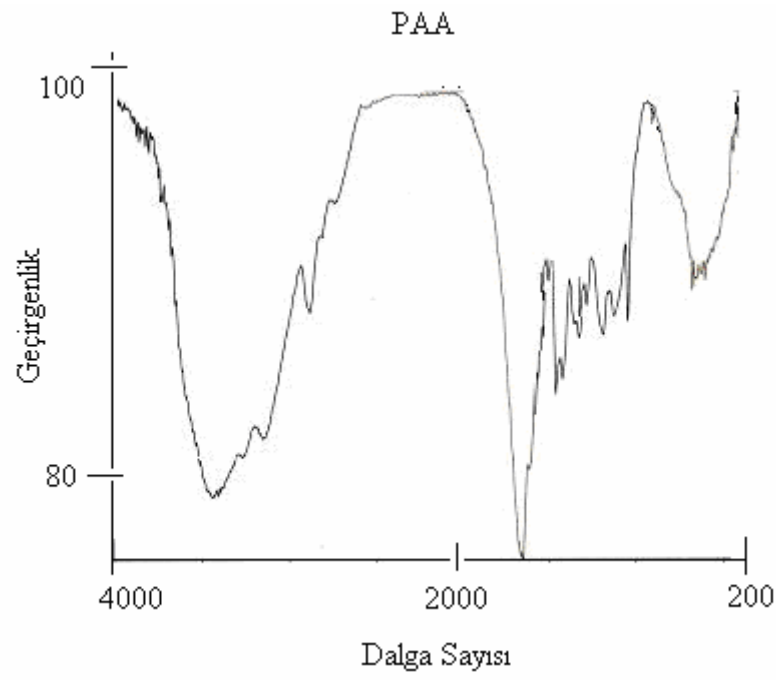
2- Element analizine göre, bulunan ve hesaplanan değerlerin önerilen yapı için uyumlu olduğu görüldü.

Çizelge 5.2. PAA-SB- OCH₃ Schiff bazının fiziksel özellikleri ve analitik verileri.

Gösterim M _v / M _w ;	Önerilen Birim M _w (a:5, b:1, n:4) λ _M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Renk Verim %	Element Analizi, Bulunan (Hesaplanan) %		
			C	H	N
(PAA-SB-OCH ₃)	[(C ₃ H ₅ ON) _a (C ₂₂ H ₂₂ O ₃ N ₂) _b] _n	sarı	56,82	6,51	15,86
10800 / 2176	2176	59	(57,35)	(6,62)	(15,44)
	3,8				

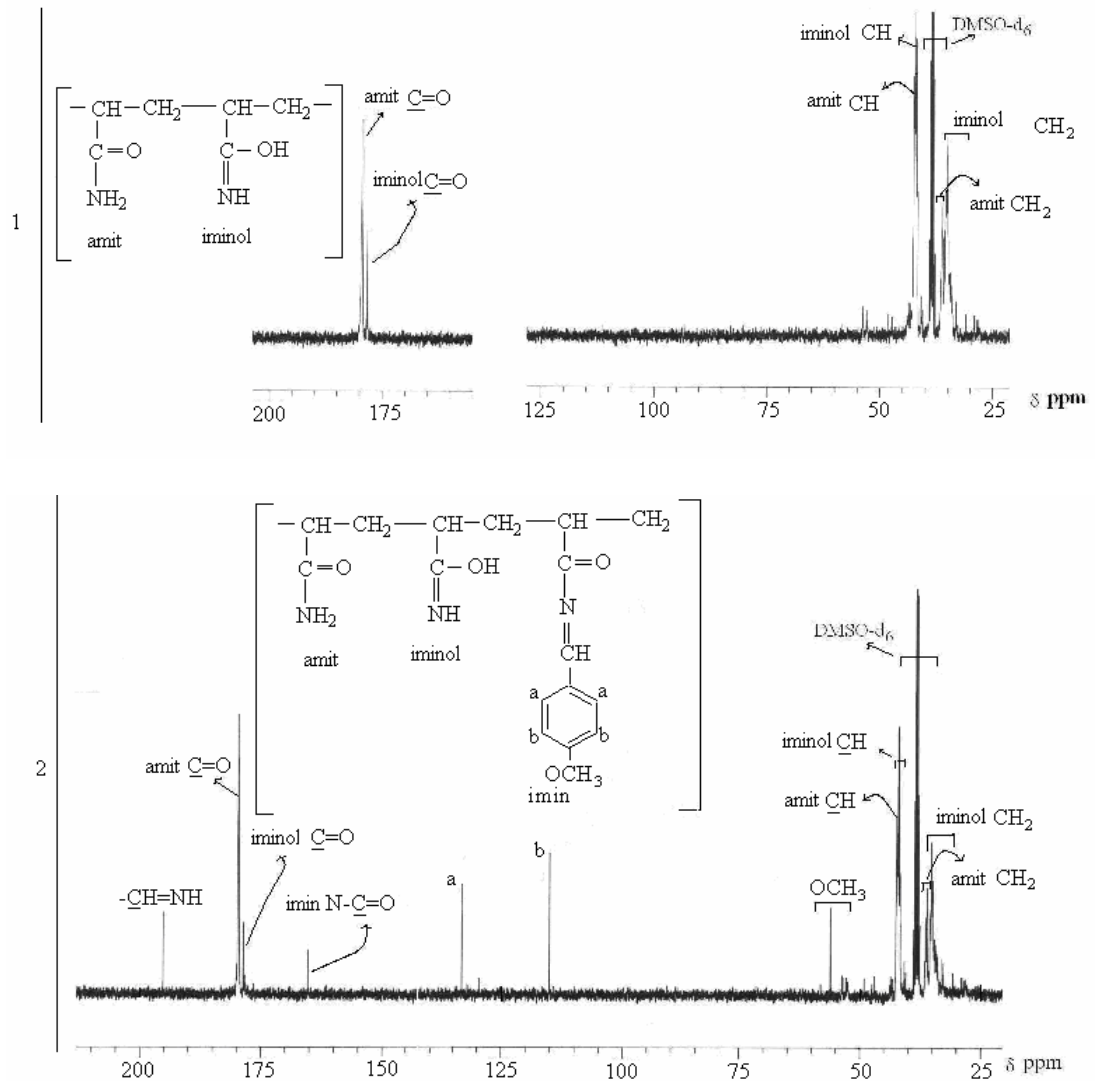
3- (PAA-SB-OCH₃) Schiff Bazına ait, 2941cm⁻¹, 3200 cm⁻¹, 3422 and 3442 cm⁻¹ de bulunan titreşim bandlarının sırasıyla ν(NH), ν(NH₂)_{asim}, ν(NH₂)_{sim} and ν(OH) titreşim bandlarına karşılık geldiği söylenebilir. FTIR spektrumunda (Şekil 5.8), (PAA-SB-OCH₃) Schiff bazının ν(NH) ve ν(OH) titreşim bandlarına sahip olması amit-iminol tautomerisinin poli-Schiff bazı içinde de bulunduğunu düşündürdü. (Şekil 5.1.) (48).

(PAA-SB-OCH₃) Schiff Bazı için düşünülen 1650 cm⁻¹ civarındaki –CH=N titreşim frekansı ve ν(NH₂) titreşim frekansı ile, poliakrilamit için düşünülen ν(C=O), 1740 cm⁻¹'in overlop yapmasında dolayı her biri ayırt edilememiştir. 1516 cm⁻¹, 1256 cm⁻¹ ve 485 cm⁻¹ de gözlenen yeni titreşim bandlarının, 4-metoksibenzaldehitin etkileşmesi sonucunda meydana geldiği düşünülen ν(CN)+δ(NH), δ(NH) ve ν(C=O) titreşim bandlarına karşılık geldiği söylenebilir (49,50).



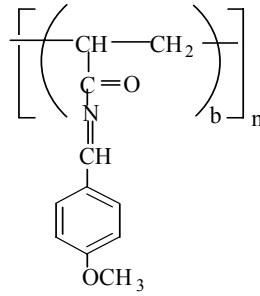
Şekil 5.9. (PAA-SB-OCH₃) Schiff Bazı'nın FTIR Spektrumu

5- (PAA-SB-OCH₃) schiff bazı'nın ¹³C-NMR spektrumu incelendiğinde ortaya çıkan çoklu piklerin polimerin yapısından kaynaklandığı söylenebilir (Şekil 5.11). 195,21 ppm deki pikin –N=CH- (imin) pikine karşılık geldiği düşünüldü. Aromatik halkaya ait karbon piklerin 133,18 ppm ve 115,08 ppm de gözlenmesi kondenzasyonun gerçekleştiğini, ayrıca amit ve iminol formlarındaki –CH'a ait karbon piklerinin sırasıyla 40,83 ppm ve 35,22 ppm de, yine amit ve iminol formundaki –CH₂'ait karbon piklerinin ise 37,86 ppm ve 36,14 ppm de gözlenmesi polimerik-Schiff bazının meydana geldiğini bir kez daha düşündürdü.

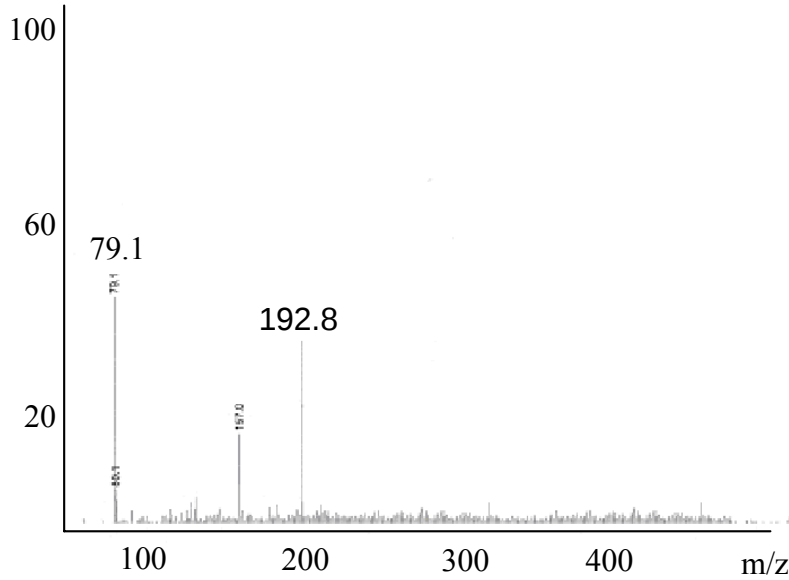


Şekil 5.11. PAA'nın (1) ve (PAA-SB-OCH₃) Schiff bazı'nın (2) ¹³C-NMR spektrumu.

6- (PAA-SB-OCH) schiff bazı'nın LC-MS spektrumu incelendiğinde önerilen birim yapı içinde schiff bazının bulunduğu sonucu görüldü (Şekil 5.13). Moleküler iyon pikinin $[M^{+2}]^+$ 192,8 de görülmesi Şekil 5.12 ile uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 5.12. (PAA-SB-OCH₃) Schiff Bazı'nın LC-MS spektrumuna göre önerilen yapı.



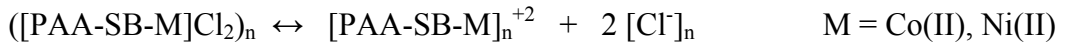
Şekil 5.13. (PAA-SB-OCH₃) Schiff Bazı'nın LC-MS Spektrumu

5.2. Poliakrilamit-Schiff Bazlarının Koordinasyon Polimerleri

Poliakrilamit-Schiff bazlarının Co(II) ve Ni(II) tuzları ile yapmış olduğu koordinasyon için değişik yapılar önerilebilir (Şekil 5.14). Önerilen bu yapılar arasından Şekil 5.14 A'nın hem spektral hem de analitiksel olarak değerlendirmelere uyumlu olduğu görüldü.

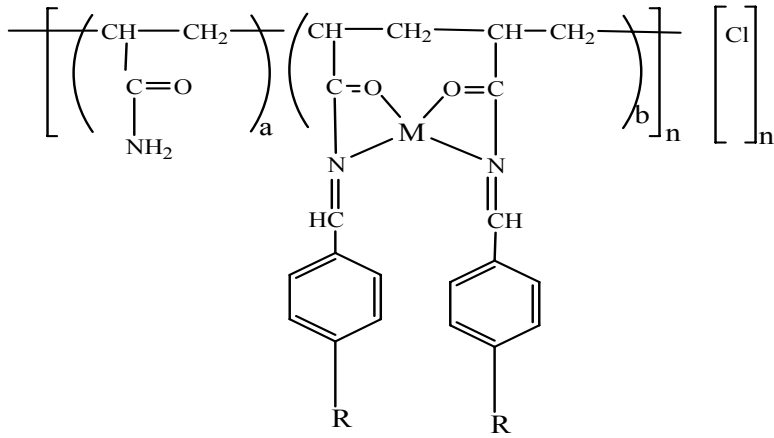
Koordinasyon polimerlerinde molar iletkenlik değerlerinin DMF de $125-139 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ arasında olması, çözeltinin 1:2 elektrolit olduğunu gösterdi (52).

Bu durumda;

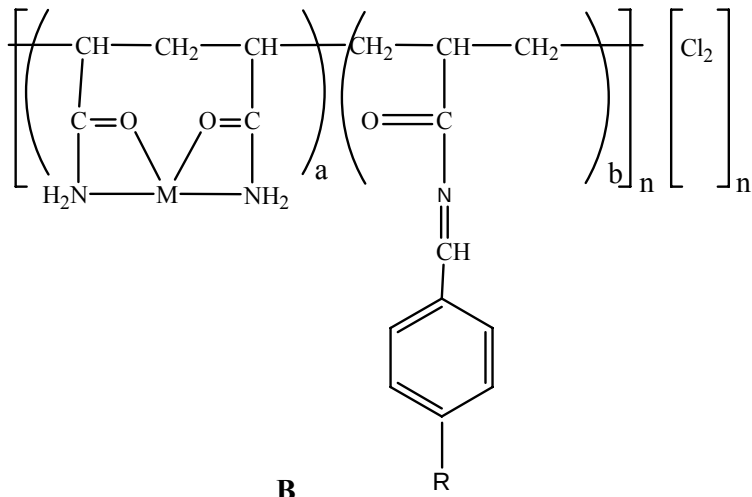


Şeklinde bir iyonlaşma düşünülebilir.

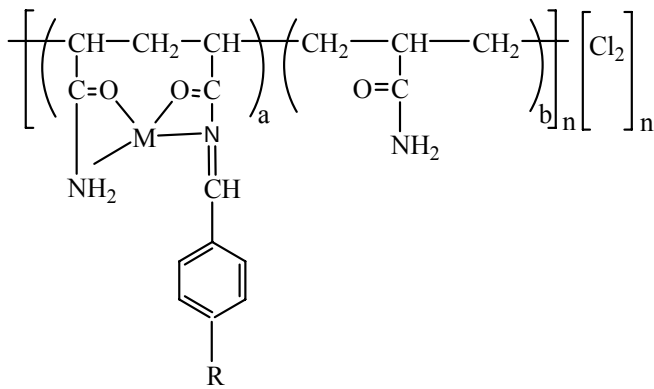
Koordinasyon polimerlerinden Ni(PAA-SB-Cl) ve Ni(PAA-SB-OCH₃) nın manyetik ölçüm sonucunun diyamanyetik olarak bulunması NMR spektrumlarının alınabileceğini düşündürdü. NMR spektrumları alınan bu komplekslerin spektrumlarındaki piklerin geniş olarak ortaya çıkması bir yorumlamanın yapılamamasına neden oldu.

**A**

veya

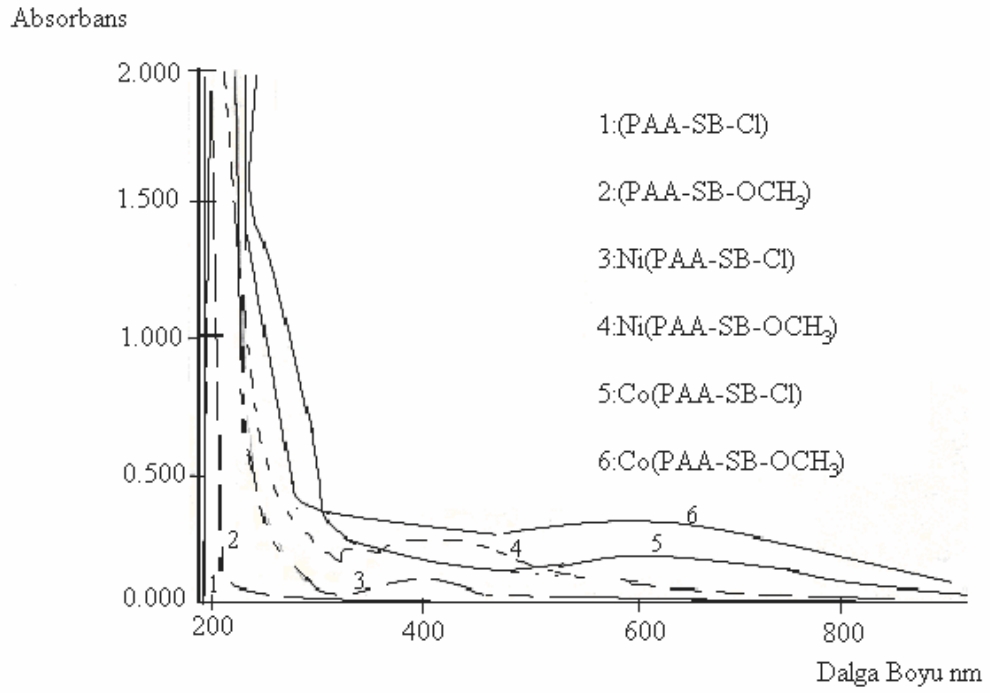
**B**

veya

**C**

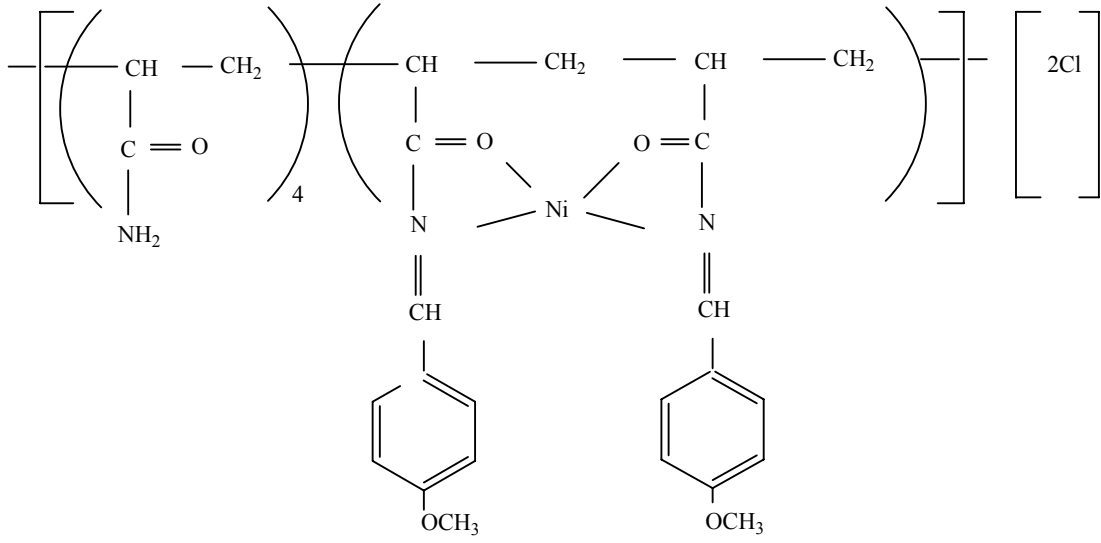
Şekil 5.14. Koordinasyon polimerleri için mümkün olabilecek yapılar.

Koordinasyon polimerlerindeki koordinasyon sayısının ve geometrik yapısının tahmin edilmesinde UV-GB spektrumlarından (Şekil 5.15) ve manyetik moment değerlerinden faydalanılmıştır.

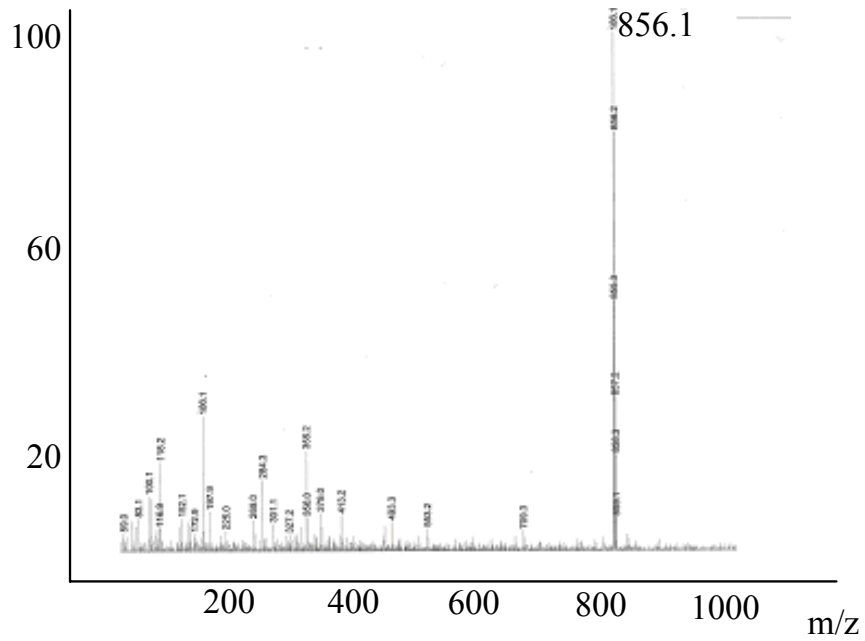


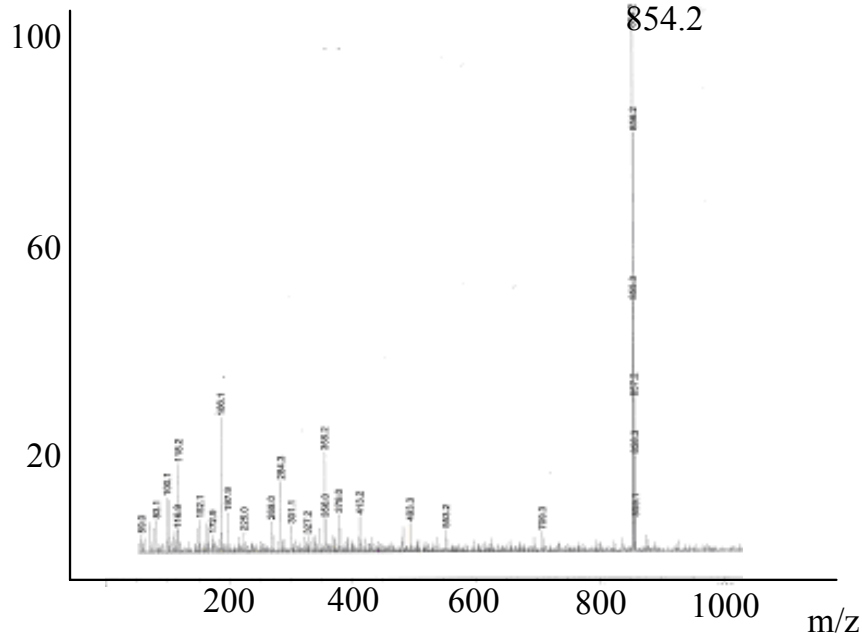
Şekil 5.15. Koordinasyon polimerlerinin UV-GB spektrumları.

Koordinasyon polimerlerinin LC-MS spektrumları incelendiğinde Ni(PAA-SB-Cl) ve Ni(PAA-SB-OCH₃) kompleksine ait beklenen moleküler iyon pikinin sırasıyla $[M-4H]^+$ 856,1 ve $[M-2H]^+$ 854,2 de görülmesi Şekil 5.16 ile uyumlu olduğunu düşündürdü. Bu değer tekrarlandığı düşünülen birim ile uyum içindedir.



Şekil 5.16. Ni(PAA-SB-OCH₃) koordinasyon polimeri için önerilen birim yapı.





Şekil 5.18. Ni(PAA-SB-OCH₃) koordinasyon polimerinin LC-MS spektrumu

Co(PAA-SB-Cl) ve Co(PAA-SB-OCH₃) komplekslerinin her ikisi için, temel iyon piki [M]⁺: 369,3 ve moleküler iyon piki 385,3 olarak okundu. Co(PAA-SB-Cl) ve Co(PAA-SB-OCH₃) koordinasyon polimerlerine ait bu pikler için uygun bir yapı önerilemedi.

5.2.1.Co(PAA-SB-Cl) Koordinasyon Polimeri, [(C₃H₅ON)₁₀(C₂₀H₁₄O₃N₂Cl₂Co)]₄ 8Cl⁻

Önerilen yapıyı destekleyen analiz değerlendirmeleri aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir:

1- Co(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin, kütlece moleküler kütle (M_w) değeri 4908, vizkositece ortalama moleküler kütlesi (M_v) değeri 12200 olarak belirlenmiştir.

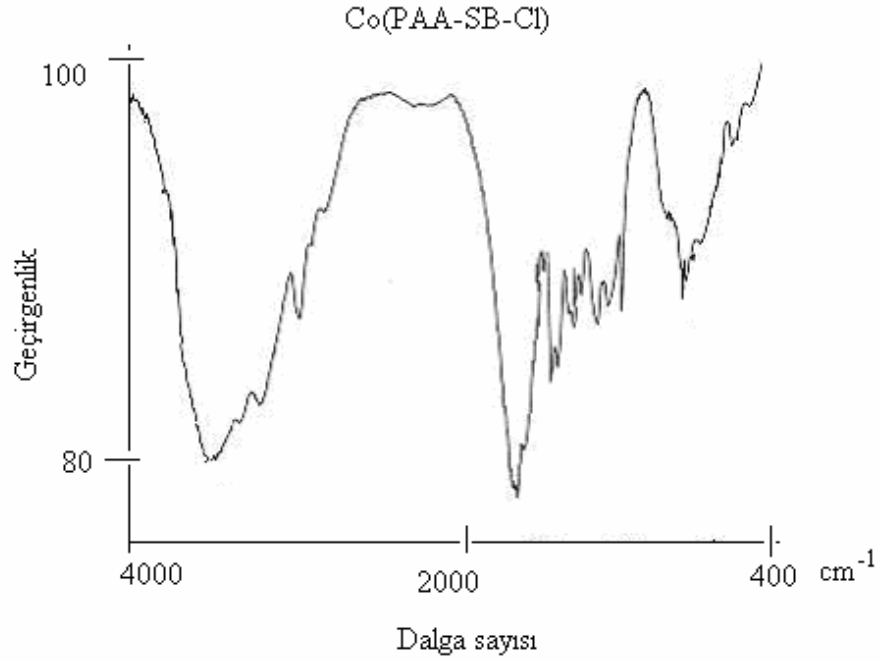
2- Element analizine göre, bulunan ve hesaplanan değerlerin önerilen yapı için uyumlu olduğu görüldü.

Çizelge 5.3. Co(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri.

Gösterim M_v / M_w	Önerilen Birim M_w (a:5, b:1, n:4) λ_M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Element Analizi, Bulunan (Hesaplanan) %				
		C	H	N	Cl	Co
Co(PAA-SB-Cl)	$[(C_3H_5ON)_a(C_{20}H_{14}O_3N_2Cl_2Co)_b]_n \cdot 2nCl$	48,56	5,31	13,21	10,69	4,76
12200 / 4908	4908	(48,90)	(5,38)	(13,69)	(11,53)	(4,80)
	128					

3- Co(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin UV-GB.Spektrumları incelendiğinde (PAA-SB-Cl)'ın 236 ve 286 nm de gözlenen σ - σ etkileşiminin yanında 603 nm de ortaya çıkan yeni bandın tetrahedral geometrik yapının olabileceğini düşündürdü.

4- Co(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin IR spektrumu incelendiğinde şiddetli olmayan ancak, yeni olan iki bandın 420 cm⁻¹ ve 495 cm⁻¹'de çıkması ν (MN) ve ν (MO)'na karşılık geldiği düşünüldü. Bu titreşim frekanslarının görülmesi Co-N ve Co-O arasında bir bağlamanın olduğunu düşündürdü.



Şekil 5.19. Co(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.

5- Co(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin manyetik duyarlılık ölçüm sonucunda 4,33 BM olarak bulunması kompleksleşmenin, tetrahedral geometrik bir yapı içinde olabileceğini düşündürdü.

6- Volhard metoduna göre yapılması sonucunda bulunan Cl⁻ nin yüzdesinin, önerilen yüzde ile uyumlu olduğu görüldü.

5.2.2.Co(PAA-SB-OCH₃)Koordinasyon Polimeri, [(C₃H₅ON)₁₀(C₂₂H₂₂O₃N₂Co)]₄ 8Cl⁻

Önerilen yapıyı destekleyen analiz değerlendirmeleri maddeler halinde belirtilmiştir:

1- Co(PAA-SB-OCH₃) koordinasyon polimerinin, kütlece moleküler kütle (M_w) değeri 4872, vizkositece ortalama moleküler kütlesi (M_v) değeri 12100 olarak belirlenmiştir.

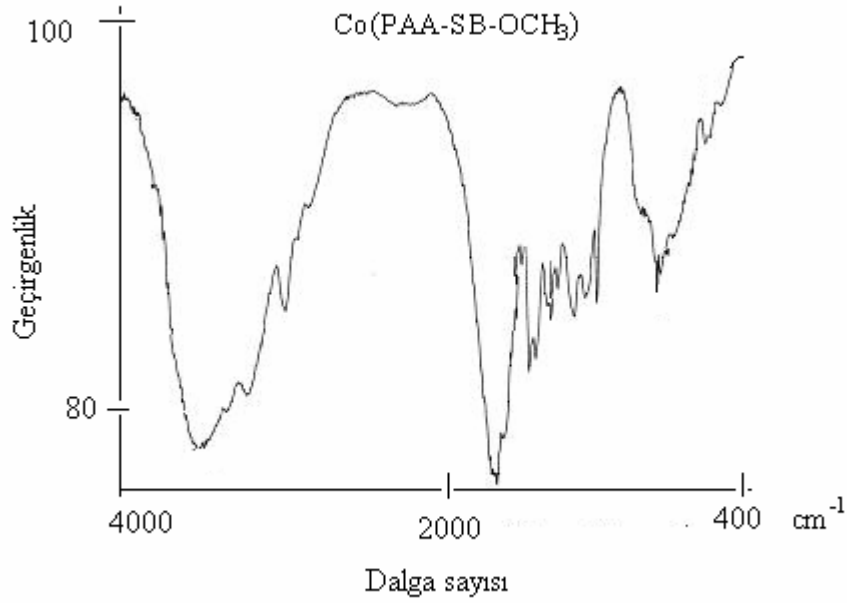
2- Element analizine göre, bulunan ve hesaplanan değerlerin önerilen yapı için uyumlu olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.4. Co(PAA-SB- OCH₃) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri.

Gösterim M _v / M _w	Önerilen Birim M _w (a:5, b:1, n:4) λ _M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Element Analizi, Bulunan (Hesaplanan) %				
		C	H	N	Cl	Co
Co(PAA-SB- OCH ₃)	[(C ₃ H ₅ ON) _a (C ₂₂ H ₂₂ O ₃ N ₂ Co) _b] _n 2nCl	50,82	5,59	13,27	5,25	4,84
12100/4872	[4872] _n	(51,23)	(5,91)	(13,79)	(5,83)	(4,84)
	131					

3- Co(PAA-SB-OCH₃) koordinasyon polimerinin UV-GB.Spektrumları incelendiğinde (PAA-SB-OCH₃)'ın 239 ve 286 nm de gözlenen σ- σ etkileşiminin yanında 610 nm de ortaya çıkan yeni bandın tetrahedral geometrik yapının olabileceğini düşündürdü.

4- Co(PAA-SB-OCH₃) koordinasyon polimerinin IR spektrumu incelendiğinde şiddetli olmayan ancak, yeni olan iki bandın 410 cm⁻¹ ve 510 cm⁻¹'de çıkması ν (MN) ve ν (MO)'na karşılık geldiği düşünüldü. Bu titreşim frekanslarının görülmesi Co-N ve Co-O arasında bir bağlamanın olduğunu düşündürdü.



Şekil 5.20. Co(PAA-SB-OCH₃) koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.

5- Co(PAA-SB-OCH₃) koordinasyon polimerinin manyetik duyarlılık ölçüm sonucunda 4,35 BM olarak bulunması kompleksleşmenin, tetrahedral geometrik bir yapı içinde olabileceğini düşündürdü.

6- Volhard metoduna göre yapılması sonucunda bulunan Cl yüzdesinin, önerilen yüzde ile uyumlu olduğu görüldü.

5.2.3. Ni(PAA-SB-Cl) Koordinasyon Polimeri, [(C₃H₅ON)₁₀(C₂₀H₁₄O₃N₂Cl₂Ni)]₄ 8Cl⁻

Önerilen yapıyı destekleyen analiz değerlendirmeleri aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir:

1- Ni(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin, kütlece moleküler kütle (M_w) değeri 4908, vizkositece ortalama moleküler kütlesi (M_v) değeri 12300 olarak belirlenmiştir.

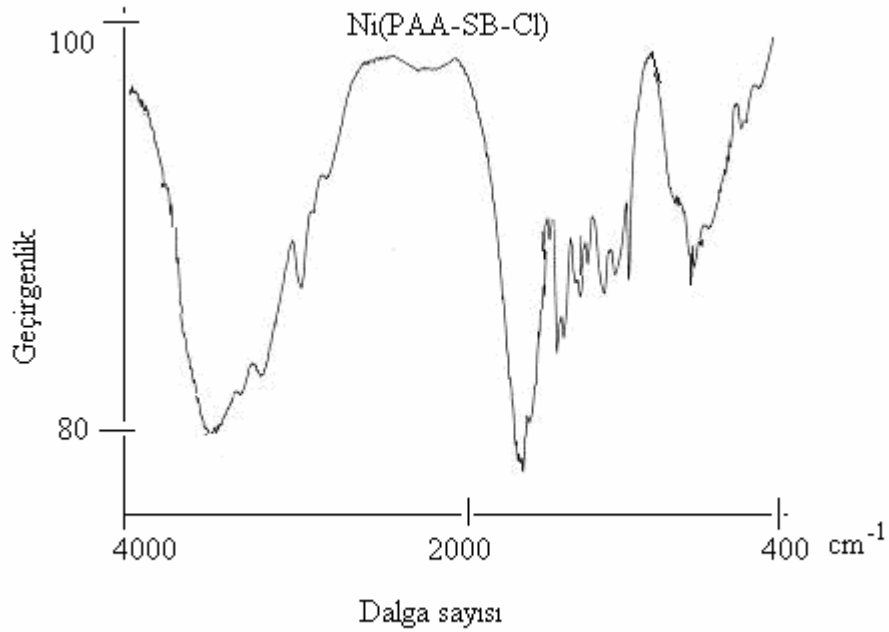
2- Element analizine göre, bulunan ve hesaplanan değerlerin önerilen yapı için uyumlu olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.5. Ni(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri.

Gösterim M_v / M_w	Önerilen Birim M_w (a:5, b:1, n:4) λ_M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Element Analizi, Bulunan (Hesaplanan) %				
		C	H	N	Cl	Ni
Ni(PAA-SB-Cl) 12300 / 4908	$[(C_3H_5ON)_a(C_{20}H_{14}O_3N_2Cl_2Ni)_b]_n \cdot 2nCl$ [4908] _n 125	48.62 (48.90)	5.23 (5.38)	13.20 (13.69)	10.72 (11.53)	4.71 (4.80)

3- Ni(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin UV-GB.Spektrumları incelendiğinde (PAA-SB-Cl)'ın 235 ve 287 nm de gözlenen σ - σ etkileşiminin yanında 490 nm de ortaya çıkan zayıf yeni bandın kare düzlem bir geometrik yapının olabileceğini düşündürdü.

4- Ni(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin IR spektrumu incelendiğinde şiddetli olmayan ancak, yeni olan iki bandın 412 cm⁻¹ ve 510 cm⁻¹'de çıkması $\nu(MN)$ ve $\nu(MO)$ 'na karşılık geldiği düşünüldü. Bu titreşim frekanslarının görülmesi Ni-N ve Ni-O arasında bir bağlamanın olduğunu düşündürdü.



Şekil 5.21. Ni(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu.

5- Ni(PAA-SB-Cl) koordinasyon polimerinin manyetik duyarlılık ölçüm sonucunda diyamanyetik olarak bulunması kompleksleşmenin, kare düzlem geometrik bir yapının olabileceğini düşündürdü.

6- Volhard metoduna göre yapılması sonucunda bulunan Cl yüzdesinin, önerilen yüzde ile uyumlu olduğu görüldü.

5.2.4. Ni(PAA-SB-OCH₃) Koordinasyon Polimeri, [(C₃H₅ON)₁₀(C₂₂H₂₂O₃N₂Ni)]₄ 8Cl

Önerilen yapıyı destekleyen analiz değerlendirmeleri aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir:

1- Ni(PAA-SB-OCH₃) koordinasyon polimerinin, kütlece moleküler kütle (M_w) değeri 4872, vizkositece ortalama moleküler kütlesi (M_v) değeri 12200 olarak belirlenmiştir.

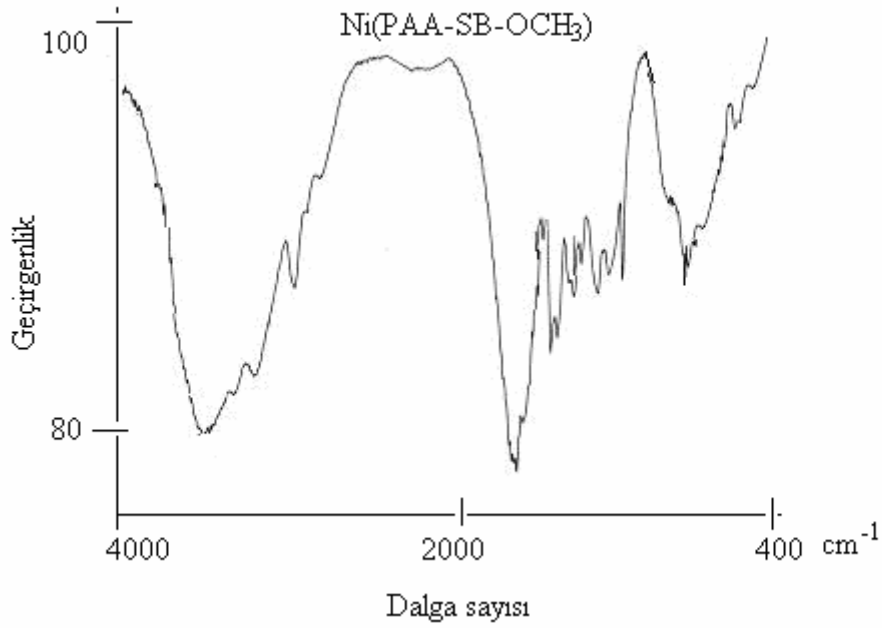
2- Element analizine göre, bulunan ve hesaplanan değerlerin önerilen yapı için uyumlu olduğu görülmüştür.

Çizelge 5.6. Ni(PAA-SB-OCH₃) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri.

Gösterim M_v / M_w	Önerilen Birim M_w (a:5, b:1, n:4) λ_M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Element Analizi, Bulunan (Hesaplanan) %				
		C	H	N	Cl	Ni
Ni(PAA-SB-OCH ₃)	$[(C_3H_5ON)_a(C_{22}H_{22}O_3N_2Ni)_b]_n \cdot 2nCl$	50,74	5,47	13,42	4,31	4,39
12200 / 4872	$[4872]_n$	(51,23)	(5,91)	(13,79)	(5,83)	(4,84)
	139					

3- Ni(PAA-SB-OCH₃) koordinasyon polimerinin UV-GB spektrumları incelendiğinde (PAA-SB-OCH₃)'in 234 ve 286 nm de gözlenen σ - σ etkileşiminin yanında 493 nm de ortaya çıkan zayıf yeni bandın kare düzlem bir geometrik yapının olabileceğini düşündürdü.

4- Ni(PAA-SB-OCH₃) koordinasyon polimerinin IR spektrumu incelendiğinde şiddetli olmayan ancak, yeni olan iki bandın 418 cm⁻¹ ve 515 cm⁻¹'de çıkması ν (MN) ve ν (MO)'na karşılık geldiği düşünüldü. Bu titreşim frekanslarının görülmesi Ni-N ve Ni-O arasında bir bağlamanın olduğunu düşündürdü.



Şekil 5.22. Ni(PAA-SB-OCH₃) Koordinasyon Polimerinin FTIR spektrumu

5- Ni(PAA-SB-OCH₃) koordinasyon polimerinin manyetik duyarlılık ölçüm sonucunda diyamanyetik olarak bulunması kompleksleşmenin, karedüzlem geometrik bir yapıda olabileceğini düşündürdü.

6- Volhard metoduna göre yapılması sonucunda bulunan Cl yüzdesinin, önerilen yüzde ile uyumlu olduğu görüldü.

5.3. İletkenlik Değerlendirmeleri

PAA polimerinin dört nokta yöntemine göre ölçülen iletkenliğinin olmadığı görülmüştür.

PAA polimerinin iletkenlik göstermemesine rağmen Polimerik-Schiff bazları iletkenler. Polimerik-Schiff bazlarının iletken özellik göstermesinde aromatik halkadaki konjugasyonun sebep olabileceği düşünüldü.

PAA-SB-Cl Polimerik-Schiff bazına Co(II) veya Ni (II) metali bağlandığında iletkenliğin 1.1-3.5 arasında değişen kat oranında arttığı gözlenmiştir.

Polimerik-Schiff bazları ve metal komplekslerinin katı faz iletkenlik sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Çizelge 6.1. Polimerik-Schiff bazların ve metal(II) komplekslerinin katı faz iletkenlik ölçümleri.

Bileşikler	iletkenlik σ (S cm ⁻¹) 25± 0.1°C
(PAA-SB-Cl)	3.21 x 10 ⁻⁶
(PAA-SB-OCH ₃)	8.38 x 10 ⁻⁶
Co(PAA-SB-Cl)	6.80 x 10 ⁻⁶
Co(PAA-SB-OCH ₃)	9.91 x 10 ⁻⁶
Ni(PAA-SB-Cl)	6.75 x 10 ⁻⁶
Ni(PAA-SB-OCH ₃)	8.68 x 10 ⁻⁴

TABLO I. PAA-Schiff Bazlarının ve metal komplekslerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri.

Gösterim M_v / M_w	Ana Birim) M_w (a:5, b:1, n:4) λ_M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Renk Verim % μ_{eff} , BM	Elementel Analiz, bulunan (hesaplanan) %				
			C	H	N	Cl	M
(PAA-SB-Cl) 10900 / 2194	$[(C_3H_5ON)_a(C_{10}H_8ONCl)_b]_n$ 2194 4,2	Sarı 63 -	55,28 (54,70)	6,48 (6,02)	15,86 (15,31)	5,83 (6,47)	- -
(PAA-SB- OCH ₃) 10800 / 2176	$[(C_3H_5ON)_a(C_{22}H_{22}O_3N_2)_b]_n$ 2176 3,8	Sarı 59 -	56,82 (57,35)	6,51 (6,62)	15,86 (15,44)	- -	- -
Co(PAA-SB-Cl) 12200 / 4908	$[(C_3H_5ON)_a(C_{20}H_{14}O_3N_2Cl_2Co)_b]_n \cdot 2nCl$ 4908 128	Koyu mavi 74 4,33	48,56 (48,90)	5,31 (5,38)	13,21 (13,69)	10,69 (11,53)	4,80 (4,80)
Co(PAA-SB- OCH ₃) 12100 / 4872	$[(C_3H_5ON)_a(C_{22}H_{22}O_3N_2Co)_b]_n$ 4872 131	Koyu mavi 78 4,35	50,82 (51,23)	5,59 (5,91)	13,27 (13,79)	5,25 (5,83)	4,84 (4,84)
Ni(PAA-SB-Cl) 12300 / 4908	$[(C_3H_5ON)_a(C_{20}H_{14}O_3N_2Cl_2Ni)_b]_n \cdot 2nCl$ 4908 125	Yeşil 64 diyamanyetik	48,90 (48,90)	5,38 (5,38)	13,69 (13,69)	11,53 (11,53)	4,80 (4,80)
Ni(PAA-SB-OCH ₃) 12200 / 4872	$[(C_3H_5ON)_a(C_{22}H_{22}O_3N_2Ni)_b]_n \cdot 2nCl$ 4872 139	Yeşil 52 diyamanyetik	50,74 (51,23)	5,47 (5,91)	13,42 (13,79)	4,31 (5,83)	4,39 (4,84)

* M_v ; vizkositece ortalama molekül kütlesi (Ubbelohde viskometresi ile ölçümleri yapılmıştır).

M_w ; kütlece ortalama molekül kütlesi.

Tablo II. Polimerik-Schiff bazların ve metal(II) komplekslerinin ana IR absorpsiyon bantları (cm^{-1}) ve elektronik spektral verileri (nm)($\epsilon_{\text{max}} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Bileşik	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{NH}_2)$		$\nu(\text{CN})+\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (düzlem dışı)	$\nu(\text{MN})$	$\nu(\text{MO})$	λ_{max}
			asim.	sim						
(PAA-SB-Cl)	Overlap	2937	3201	3423	1518	1256	483	-	-	236 (2.3×10^4) 285 (2.3×10^3)
(PAA-SB-OCH ₃)	Overlap	2941	3200	3422	1516	1256	485	-	-	238 (1.5×10^4) 286 (4.5×10^3)
Co(PAA-SB-Cl)	1653	3020	3212	3437	1521	1257	484	420	495	236 (4.7×10^5) 286 (6.2×10^4) 603 (2.3×10^2)
Co(PAA-SB-OCH ₃)	1652	3071	3207	3441	1520	1256	485	410	510	239 (2.9×10^5) 286 (6.5×10^4) 610 (1.7×10^2)
Ni(PAA-SB-Cl)	1656	3087	3220	3447	1524	1258	485	412	520	235 (1.8×10^5) 287 (3.8×10^4) 490 (1.1×10^2)
Ni(PAA-SB-OCH ₃)	1654	3100	3230	3450	1523	1257	484	418	515	234 (7.4×10^5) 286 (5.3×10^4) 493 (2.4×10^2)

Tablo III. Polimerik-schiff bazların ve nikel(II) komplekslerinin ^1H -NMR spektrumverileri(δ ppm).

Fonksiyonel Gruplar	(PAA)	(PAA-SB-Cl)	(PAA-SB-OCH ₃)	Ni(PAA-SB-Cl)	Ni(PAA-SB- OCH ₃)
$-\text{C}-\underline{\text{NH}}_2$ (amit form)	6,93(b), 2 H	7,41(b), 2 H	7,34(b), 2 H	7,40(b), 2 H	7,33(b), 2 H
$-\text{CH}$ (amit form)	3,11(m), 1 H	2,99(m), 1 H	2,72(m), 1 H	2,98(m), 1 H	2,72(m), 1 H
$-\text{CH}_2$ (amit form)	2,83(t), 2 H	2,79(t), 2 H	2,51(t), 2 H	2,83(t), 2 H	2,51(t), 2 H
$-\text{C}-\underline{\text{OH}}$ (imnol form)	7,71(s), 1 H	7,69(s), 1 H	7,63(s), 1 H	7,70(s), 1 H	7,62(s), 1 H
$-\text{C}=\underline{\text{NH}}$ (imnol form)	7,63(b), 1 H	6,68(b), 1 H	6,56(b), 1 H	6,66(b), 1 H	6,56(b), 1 H
$-\text{C}-\underline{\text{CH}}$ (imnol form)	2,60(m), 1 H	2,67(m), 1 H	2,43(m), 1 H	2,67(m), 1 H	2,41(m), 1 H
$-\text{CH}-\underline{\text{CH}}_2$ (imnol form)	2,42(t), 2 H	2,40(t), 2 H	2,29(t), 2 H	2,40(t), 2 H	2,29(t), 2 H
$-\text{N}=\underline{\text{CH}}$		9,51(s), 1 H	9,67(s), 1 H	9,63(s), 1 H	9,76(s), 1 H
$(\text{CH})_{\text{arm}}$		7,88 (dd), 2 H	7,69(dd), 2 H	7,85(dd), 2 H	7,70(dd), 2 H
		7,28 (dd), 2 H	7,34(dd), 2 H	7,30(dd), 2 H	7,34(dd), 2 H
OCH_3		-	3,75(s), 3 H	-	3,75(s), 3 H
$-\text{CH}_2$ (imin grup)		3,23	3,17(s), 2 H	3,28(s), 2 H	3,24(s), 2 H
$-\text{CH}$ (imin grup)		3,40	3,52(s), 1 H	3,47(s), 1 H	2,58(s), 1 H

dd: çiftli, s: tekli, t: üçlü, m: çoklu, b: geniş

Tablo IV. Polimerik-Schiff bazların ve nikel(II) komplekslerinin ^{13}C -NMR spektrumverileri(δ ppm)

Fonksiyonel grup	(PAA)	(PAA-SB-Cl)	(PAA-SB-OCH ₃)	Ni(PAA-SB-Cl)	Ni(PAA-SB-OCH ₃)
$-\underline{\text{C}}=\text{O}_{(\text{amit form})}$	179,76	179,76	179,74	179,77	179,75
$-\underline{\text{C}}=\text{O}_{(\text{imin grup})}$		180,01	179,88	179,71	179,57
$-\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{amit form})}$ veya $-\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{imin grup})}$	42,62	42,77	40,83	42,77	40,83
$-\underline{\text{C}}\text{H}_2_{(\text{amit form})}$ veya $-\underline{\text{C}}\text{H}_2_{(\text{imin grup})}$	37,43	36,27	37,86	36,28	37,86
$-\underline{\text{C}}-\text{OH}_{(\text{imnol form})}$	179,67	179,66	179,67	179,66	179,68
$-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{imnol form})}$	42,24	42,32	35,22	42,32	35,22
$-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2_{(\text{imnol form})}$	35,35	35,38	36,14	35,38	36,14
$-\text{N}=\underline{\text{C}}\text{H}$	-	196,30	195,21	195,82	195,27
Aromatik $\text{C}-\text{O}-\underline{\text{C}}\text{H}_3$	131,00	128,83	133,18 115,08 56,11	131,00 128,83	133,17 115,08 56,12

Çizelge 6.6 Polimerik-schiff bazların ve metal(II) komplekslerinin katı faz iletkenlik ölçümleri.

Bileşikler	iletkenlik σ (S cm ⁻¹) 25± 0.1 ⁰ C
(PAA-SB-Cl)	3.21 x 10 ⁻⁶
(PAA-SB-OCH ₃)	8.38 x 10 ⁻⁶
Co(PAA-SB-Cl)	6.80 x 10 ⁻⁶
Co(PAA-SB-OCH ₃)	9.91 x 10 ⁻⁶
Ni(PAA-SB-Cl)	6.75 x 10 ⁻⁶
Ni(PAA-SB-OCH ₃)	8.68 x 10 ⁻⁴

KAYNAKLAR

1. Jose, L., and Rajasekhoran, V. N., "Catalyse-like activity of divinylbenzene (DVB)- cross linked polyakrilamide supported amino metal complexes" **European Polymer Journal**, 32(12):1431-1435 (1996).
2. Maurya, M.R., Kumar, A., Manikandan, P. and Chand, S., "Synthesis and characterization and catalytic potential of oxovanadium(IV) based coordination polymers having a bridging methylene group" **Applied Catalyses A:General** 277(1-2):45-53 (2004).
3. Varvara, S., Muresan, L., Popescu, I. C., and Maurin, G., "Copper electrodeposition from sulfateelectrolytes in the presence of hydroxyehylated 2-buthane-1,4-diol" **Hydrometallurgy** 75(1,4):147-156 (2004).
4. Ciardelli, F., Carlini, C., Pertici, P., Valentini, G., "Polymer effect on catalyses by macromolecules transition metal complexes" **Journal of Macromolecular Science-Chemistry** A26(2-3):327-347 (1989).
5. Nurkeeva, Z. S., Khutoryanskiy, V. V., Mun, A. G., Sherbakova, M. V., Ivanschenko, A. T. and Aitkhozhina, N. A., "Polycomplexes of poly(acrylic acid) with streptomycin sulfate and their antibacterial activity" **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics** 57(2):245-249 (2004).
6. Arimato, F. S., Haven, A. C., "Derivates of dicyclopentadienyliron", **J. Am. Chem. Soc.**, 77:6295 (1955).
7. Li, W. and Wang, M., "Electrical and magnetic properties of conjugated schiff base polymers" **Journal of Applied Polymer Science** 62:941-950 (1996).
8. Bottino, F. A., Finocchiaro, P., Emanuela, L., Reale, A. and Recca, A., "Metal selectivity properties of polymeric schiff bases" **Inorganic and Nuclear Chemistry Letters** 16(7):417-421 (1980).
9. Kim, W. S. and Choi, Y. K., "Electrocatalytic effects of thionyl chloride reduction by polymeric schiff base tansition metal(II) complexes" **Applied Catalysis A:General** 252(1):163-172 (2003).
10. Oyama, N., Takeo, O. and Nakanishi, M., "Electrochemically polymerized N,N-dimethylaniline film contaning tris-(bathophenanthrolinedisulfonoto)iron(II/III) complexes", **J. Macromol. Scl. Chem.**, A 24(3&4):37388 (1987).

11. Hanack, M., Deger, S. and Lange, A. "Bisaxially coordinated macrocyclic transition metal complexes", **Coord. Chem. Rev.**, 83:115 (1988).
12. Ciardelli, F., Carlini, C., Pertici, P. and Vallentini, G., "Polymer effect on catalysis by macromolecules/transition metal complexes", **J. Macromol. Sci. Chem.**, A26(2&3):327-347 (1989).
13. Nishikawa, H. and Tsuchida, E., "Complexation and form of Poly(vinilpyridine) derivatives with copper(II) in aqueous solution", **The Journal of Physical Chem.**, 79(19):2072-2076 (1975).
14. Hulsbergen, F. B., Manassen, J., Reedijk, J. and Welleman, J. A., "Polystyrene immobilised imidazole ligands; metal complexes and catalytic properties", **Journal of Molecular Catalysis**, 3(1-3):47-50(1997).
15. Fujii, Y., Maie, H., Kumagai, S. and Sugai, T., "Preparation of palladium(II) and copper(II) selective chelating resin bearing 2-acetylphenol ligand", **Chemistry Letters**, 24:995-998 (1992).
16. Jose, L., Pillai, V. N. R., "Metal complexation of polymeric amino ligands derived from N,N'-methylenebis(acrylamide) crosslinked polyacrylamides", **Macromol. Chem. Phys.**, 197:2089-2102 (1996).
17. Luciw, R. R., Sarraf, L. and Morcellet, M., "Complexes of poly(acrylic acid) with some divalent, trivalent and tetravalent metal ions", **Eur. Polym. J.**, 37:1741-1745 (2001).
18. Jose, L., and Pillai, V. N. R., "Catalyse-like activity of divinylbenzene (DVB)-crosslinked polyacrylamide supported amino metal complexes", **Eur. Polym. J.**, 32(12):1431-1435 (1996).
19. Zhang, L. P., Lu, W. J., and Thomas, C. W. M., "Construction of lanthanide (III) coordination polymers with 1,2-bis(4-pyridyl)ethane-N,N'-dioxide and trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethane-N,N'-dioxide", **Polyhedron**, 23(1):169-176(2004).
20. Luo, J., Zhou, X. G., Gao, S., Weng, L. H., Shao, H., Zhang, C. M., Li, Y. R., Zhang, J., and Cai, F. R., "Synthesis and characterization of copper(II) azide complexes containing polyamines as co-ligands", **Polyhedron**, 23(7):1243-1248 (2004).
21. Gurnule, W. B., Poliwal, L. J., Kharat, R. B., "Synthesis and characterization of coordination polymers of 1,2-bis-(4-thio-1,3,5-hexahydro-1-triazinyl)ethane

Synthesis and reactivity in inorganic and metal-organic chemistry 33(5):775-800(2003).

22. Biswas, M. and Mukherjee, A., "Synthesis and evaluation of metal containing polymers", **Eur. Polym. J.**, 115:91 (1994).

23. Itoh, H., Kondo, S., Masuda, E., Hnabusa, K., Shirai, H. and Nojo, N. "Functional metallo-macrocyclic derivatives and their polymers, 16. synthesis of a vinyl monomer containing a covalently bound cobaltophthocyanine moiety and its copolymerization with 9-vinylcarbazole", **Macromol. Rapid Communications**, 7:585-589 (1986).

24. Milovskaya, E. B. and Zamoiskaya, L. V., "Synthesis and characterization of polystyryl aluminium derivatives and their reaction with benzoyl peroxide", **Polymer**, 23:891-896 (1992).

25. Yamagishi, A. and Katsutoshi, N., "Electric dichroism studies of Co(III) chelate with synthetic polyelectrolytes", **Polymer**, 23:1177-1182 (1982).

26. Georgoussis, G., Kanapitsas, A., Pissis, P., Savelyev, Yu. V., Veselov, V. Ya. and Privalko, E. G., "Structure-property relationships in segmented polyurethanes with metal chelates in the main chain", **Eur. Polym. J.**, 36:1113-1126 (2000).

27. Xie, X. Thiele, J. U., Steiner, R. and Oelhafen, P. "Preparation and characterization of conductive tetracyanoquinodimethane (TCNQ) with quinoline", **Synthetic Metals**, 63:221-224 (1994).

28. Matsumaya, H., Kariya, A. and Tremoto, M., "Characteristic of plasma polymerized membrane from actamethyltrisiloxane and its application to the pervaporation of ethanol water mixture", **Journal of Membrane Science**, 88:85-92 (1994).

29. Kaya, I. and Koyuncu, S., "The synthesis and characterization of oligo-N-4-aminopyridine, oligo-2-[(pyridine-4-yl-imino)methyl]phenol and its some oligomer-metal complexes" **Polymer**, 44:7299-7309 (2003).

30. Aswar, A. S. and Bhawe, N. S., "Thermal and electrical studies of some polychelates", **Colloid Polymer Sci.**, 269:547-552 (1991).

31. Bajpai, U. D., Rai, S. and Bajpai, A., "Synthesis and characterization of metal-containing coordination polymers of poly(methylenedihenyleneterephthalamide)", **Journal of Applied Polymer Science**, 48:1241-1248 (1998).

32. Thamizharasi, S., Reddy, A. V. R., Balasubramanian, S., "Synthesis and characterization of polymer-metal complexes of copper(II) nickel(II) derived from poly(2-hydroxy-4-(meth)acryloxyacetophenoneoxime)", **Reactive & Functional Polymers**, 40: 143-153 (1999).
33. Gurnule, W., B., Paliwal, L., J., and Kharat, R. B., "Synthesis and characterization and coordination polymer of 1,2-bis-(4-Thio-1,3,5-hexahydrop-1-triazinyl)ethane", **Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal Organic Chemistry**, 33(5): 775-800 (2003).
34. Banerjee, S. and Saxena, C. "Poly-Schiff bases synthesis and characterization of polyesterazomethines", **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, 34, 3565 (1996).
35. Pastravanu, M. Dumitriu, M. and Lixandru, T. "Synthesis and properties of new polyazines-III", **Eur. Polym. J.**, 22:565 (1986).
36. Rasmussen, S. C., Thompson, D. W. Singh, V. and Petersen, J. D. "Controlled synthesis of a new, soluble, conjugated metallopolymer containing Ruthenium chromophoric units", **Inorg. Chem.**, 35:3449 (1996).
37. Mart, H. and Vilayetoğlu, A. R., "Synthesis, characterization and thermal degradation of some copper(II), zinc(II) and cobalt(II) complexes with oligosalicylaldehyde", **Polymer Degradation and Stability**, 83:255-258 (2004).
38. Cameron, C. G. and Pickup, P. G. " polythiophene hybrids of transition-metal bis(salicylideneimine)'s correlation between structures and reactivities", **J. Am. Chem. Soc.** 121, 8825 (1999).
39. Mange, S., Haddleton, D. M., "Synthesis of poly(acrylamides) by copper mediated living radical polymerization in DMSO", **European Polymer Journal**, 40:37-45 (2004).
40. Catenescu, O., Grigoras, M., Colatin, G., Dobreanu, A., Hurdue, N. and Simiorescu, C. I. " Synthesis and characterization of some cationic-aromatic poly(shift base)s" **European Polymer Journal** 37: 2213-2216 (2001).
41. Samol, S., Mohapatra, N.K., Acharya, S. and Dey, R. K. " Chelating resins VIII: Studies on Chelating resins of formaldehyde and furfuraldehyde-condensed phenolic shift base derived from 4,4'-diaminodiphenylsulphone and o-hydroxyacetophenone" **Reactive & Functional Polymers**, Volume 42, Issue1, 37-52 15 September 1999.

42. Meales, C. and Gandini, A. "Polymeric shift bases bearing furan moieties 2. Polyanilines and Polyazomethines" **Polimer International** 40: 33-39 (1996).
43. Syed, A. A. and Dinesan, M. K., "Review: Polyaniline", **A Novel Polymeric Material**, Talanta, 38(8):815-837 (1991).
44. Hughes, J. and Rhoden, F., "A modified Ubbelohde viscometer for measurements of the viscosity of polymer solutions" **Journal of Scientific Instruments (Journal of Physics E)**, 2:1134-1135 (1969).
45. Gündüz, T., 1984, *Kantitatif Analiz Laboratuvar Kitabı*, Ankara Üniversitesi basımevi 3. baskı, Ankara.
46. Bajpai, D. N., Rai, S. and Bajpai, A., "Synthesis and characterization of metal containing coordination polymers of poly(methylene diphenylene terphthalamide)", **J. Appl. Polym. Sci.**, 48 :1241 (1993).
47. Cowie, J. M. G., **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**, 2nd ed., Chapman and Hall, New York, (1991).
48. Bolvig, S. and Hansen, P.E., "Deuterium-Induced isotope effects on ^{13}C chemical shifts as a probe for tautomerism in enolic β -diketones" **Magn. Reson. Chem.** 34:467-478 (1996).
49. Silverstein, R. M., Bassler, G. C. and Morrill, T. C., "Spectrophotometric Identification of Organic Compounds", **4th ed., John Wiley, New York**, (1981).
50. El-Sonbati, A. Z., Al-Shihri, A. S. and El-Bindary, A. A. "Polymer complexes XLIII. EPR, spectra and stereochemical versatility of novel copper(II) polymer complexes", **J. Inorg. and Organometallic Polymers**, 13:99-108 (2003).
51. Thunhorst, M. and Holzgrabe, U., "Utilizing NMR spectroscopy for assessing drug enantiomer composition." **Magn. Res. Chem.** 36:211 (1998).
52. Geary, W. S., "The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds", **Coord. Chem. Rev.** 7:81 (1970).

ÖZGEÇMİŞ

1980 yılında Nevşehir’de doğdu. İlk öğrenimini Cumhuriyet İlkokulunda, ortaokul ve liseyi Nevşehir Anadolu Lisesi’nde tamamladı. 1998 yılında Gazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümüne kayıt oldu. 4 yıllık kimya öğrenimini bölüm 3.’sü olarak tamamladı. 2002 yılında Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü’nde yüksek lisans programına başladı. 2003 yılında Novagenix Bio Analitik İlaç Ar-Ge Laboratuvarı’nda kimyager olarak çalışmaya başladı.

Çizelge 6.2. PAA-Schiff Bazlarının ve metal komplekslerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri.

Gösterim M_v / M_w	Ana Birim) M_w (a:5, b:1, n:4) λ_M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Renk Verim % μ_{eff} , BM	Elementel Analiz, bulunan (hesaplanan) %				
C	H	N	Cl	M			
(PAA-SB-Cl) 10900 / 2194	$[(C_3H_5ON)_a(C_{10}H_8ONCl)_b]_n$ 2194 4,2	Sarı 63 -	55,28 (54,70)	6,48 (6,02)	15,86 (15,31)	5,83 (6,47)	- -
(PAA-SB- OCH ₃) 10800 / 2176	$[(C_3H_5ON)_a(C_{22}H_{22}O_3N_2)_b]_n$ 2176 3,8	Sarı 59 -	56,82 (57,35)	6,51 (6,62)	15,86 (15,44)	- -	- -
Co(PAA-SB-Cl) 12200 / 4908	$[(C_3H_5ON)_a(C_{20}H_{14}O_3N_2Cl_2Co)_b]_n \cdot 2nCl$ 4908 128	Koyu mavi 74 4,33	48,56 (48,90)	5,31 (5,38)	13,21 (13,69)	10,69 (11,53)	4,80 (4,80)
Co(PAA-SB- OCH ₃) 12100 / 4872	$[(C_3H_5ON)_a(C_{22}H_{22}O_3N_2Co)_b]_n$ 4872 131	Koyu mavi 78 4,35	50,82 (51,23)	5,59 (5,91)	13,27 (13,79)	5,25 (5,83)	4,84 (4,84)
Ni(PAA-SB-Cl) 12300 / 4908	$[(C_3H_5ON)_a(C_{20}H_{14}O_3N_2Cl_2Ni)_b]_n \cdot 2nCl$ 4908 125	Yeşil 64 diyamanyetik	48,90 (48,90)	5,38 (5,38)	13,69 (13,69)	11,53 (11,53)	4,80 (4,80)
Ni(PAA-SB-OCH ₃) 12200 / 4872	$[(C_3H_5ON)_a(C_{22}H_{22}O_3N_2Ni)_b]_n \cdot 2nCl$ 4872 139	Yeşil 52 diyamanyetik	50,74 (51,23)	5,47 (5,91)	13,42 (13,79)	4,31 (5,83)	4,39 (4,84)

* M_v ; vizkositece ortalama molekül kütlesi (Ubbelohde viskometresi ile ölçümleri yapılmıştır).
 M_w ; kütlece ortalama molekül kütlesi.

Çizelge 6.3. Polimerik-Schiff bazların ve metal(II) komplekslerinin ana IR absorpsiyon bantları (cm^{-1}) ve elektronik spektral verileri (nm)($\epsilon_{\text{max}} \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Bileşik	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{NH}_2)$		$\nu(\text{CN})+\delta(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$ (düzlem dışı)	$\nu(\text{MN})$	$\nu(\text{MO})$	λ_{max}
			asim.	sim						
(PAA-SB-Cl)	Overlap	2937	3201	3423	1518	1256	483	-	-	236 (2.3×10^4) 285 (2.3×10^3)
(PAA-SB-OCH ₃)	Overlap	2941	3200	3422	1516	1256	485	-	-	238 (1.5×10^4) 286 (4.5×10^3)
Co(PAA-SB-Cl)	1653	3020	3212	3437	1521	1257	484	420	495	236 (4.7×10^5) 286 (6.2×10^4) 603 (2.3×10^2)
Co(PAA-SB-OCH ₃)	1652	3071	3207	3441	1520	1256	485	410	510	239 (2.9×10^5) 286 (6.5×10^4) 610 (1.7×10^2)
Ni(PAA-SB-Cl)	1656	3087	3220	3447	1524	1258	485	412	520	235 (1.8×10^5) 287 (3.8×10^4) 490 (1.1×10^2)
Ni(PAA-SB-OCH ₃)	1654	3100	3230	3450	1523	1257	484	418	515	234 (7.4×10^5) 286 (5.3×10^4) 493 (2.4×10^2)

Çizelge 6.4. Polimerik-schiff bazların ve nikel(II) komplekslerinin ^1H -NMR spektrum verileri(δ ppm).

Fonksiyonel Gruplar	(PAA)	(PAA-SB-Cl)	(PAA-SB-OCH ₃)	Ni(PAA-SB-Cl)	Ni(PAA-SB- OCH ₃)
$-\text{C}-\text{NH}_2$ (amit form)	6,93(b), 2 H	7,41(b), 2 H	7,34(b), 2 H	7,40(b), 2 H	7,33(b), 2 H
$-\text{CH}$ (amit form)	3,11(m), 1 H	2,99(m), 1 H	2,72(m), 1 H	2,98(m), 1 H	2,72(m), 1 H
$-\text{CH}_2$ (amit form)	2,83(t), 2 H	2,79(t), 2 H	2,51(t), 2 H	2,83(t), 2 H	2,51(t), 2 H
$-\text{C}-\text{OH}$ (iminol form)	7,71(s), 1 H	7,69(s), 1 H	7,63(s), 1 H	7,70(s), 1 H	7,62(s), 1 H
$-\text{C}=\text{NH}$ (iminol form)	7,63(b), 1 H	6,68(b), 1 H	6,56(b), 1 H	6,66(b), 1 H	6,56(b), 1 H
$-\text{C}-\text{CH}$ (iminol form)	2,60(m), 1 H	2,67(m), 1 H	2,43(m), 1 H	2,67(m), 1 H	2,41(m), 1 H
$-\text{CH}-\text{CH}_2$ (iminol form)	2,42(t), 2 H	2,40(t), 2 H	2,29(t), 2 H	2,40(t), 2 H	2,29(t), 2 H
$-\text{N}=\text{CH}$		9,51(s), 1 H	9,67(s), 1 H	9,63(s), 1 H	9,76(s), 1 H
$(\text{CH})_{\text{arm}}$		7,88 (dd), 2 H	7,69(dd), 2 H	7,85(dd), 2 H	7,70(dd), 2 H
		7,28 (dd), 2 H	7,34(dd), 2 H	7,30(dd), 2 H	7,34(dd), 2 H
OCH_3		-	3,75(s), 3 H	-	3,75(s), 3 H
$-\text{CH}_2$ (imin grup)		3,23	3,17(s), 2 H	3,28(s), 2 H	3,24(s), 2 H
$-\text{CH}$ (imin grup)		3,40	3,52(s), 1 H	3,47(s), 1 H	2,58(s), 1 H

dd: çiftli, s: tekli, t: üçlü, m: çoklu, b: geniş

Çizelge 6.5. Polimerik-Schiff bazların ve nikel(II) komplekslerinin ^{13}C -NMR spektrum verileri(δ ppm)

Fonksiyonel grup	(PAA)	(PAA-SB-Cl)	(PAA-SB-OCH ₃)	Ni(PAA-SB-Cl)	Ni(PAA-SB-OCH ₃)
$-\underline{\text{C}}=\text{O}_{(\text{amit form})}$	179,76	179,76	179,74	179,77	179,75
$-\underline{\text{C}}=\text{O}_{(\text{imin grup})}$		180,01	179,88	179,71	179,57
$-\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{amit form})}$ veya $-\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{imin grup})}$	42,62	42,77	40,83	42,77	40,83
$-\underline{\text{C}}\text{H}_2_{(\text{amit form})}$ veya $-\underline{\text{C}}\text{H}_2_{(\text{imin grup})}$	37,43	36,27	37,86	36,28	37,86
$-\underline{\text{C}}-\text{OH}_{(\text{iminol form})}$	179,67	179,66	179,67	179,66	179,68
$-\text{C}-\underline{\text{C}}\text{H}_{(\text{iminol form})}$	42,24	42,32	35,22	42,32	35,22
$-\text{CH}-\underline{\text{C}}\text{H}_2_{(\text{iminol form})}$	35,35	35,38	36,14	35,38	36,14
$-\text{N}=\underline{\text{C}}\text{H}$	-	196,30	195,21	195,82	195,27
Aromatik C-O- $\underline{\text{C}}\text{H}_3$	-	131,00 128,83	133,18 115,08 56,11	131,00 128,83	133,17 115,08 56,12