

**POLİ(AKRİL AMİT) VE BAZI ALDEHİTLERDEN SCHİFF BAZI
HAZIRLANMASI**

Serkan ÖZCAN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**MAYIS 2007
ANKARA**

Serkan ÖZCAN tarafından hazırlanan POLİ(AKRİL AMİT) VE BAZI ALDEHİTLERDEN SCHİFF BAZI HAZIRLANMASI adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.



Yrd. Doç. Dr. Nurşen SARI

Tez Yöneticisi

Bu çalışma, jürimiz tarafından oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Zeynel KILIÇ



Üye : Prof. Dr. Hazma YILMAZ



Üye : Prof. Dr. Nurcan KARACAN



Üye : Prof. Dr. Perihan GÜRKAN



Üye : Yrd. Doç. Dr. Nurşen SARI



Tarih : 11/ 05 / 2007

Bu tez, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygundur.



TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orjinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Serkan Özcan

**POLİ(AKRİL AMİT) VE BAZI ALDEHİTLERDEN SCHİFF BAZI
HAZIRLANMASI
(Yüksek Lisans Tezi)**

Serkan ÖZCAN

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
Mayıs 2007**

ÖZET

Bu çalışmada; üç adet yeni polimerik- Schiff bazı, poly(acryl amit) ve 5-kloro-2-hidroksibenzaldehit, 5-bromo-2- hidroksibenzaldehit, 5-metil-2-hidroksibenzaldehit'lerin kondenzasyonundan hazırlandı. Modifiye edilen poly(acryl amit)'in metal iyonlarına olan seçiciliğini araştırmak için yeni bir yaklaşım önerilirken, Cu(II) ile Ni(II) koordinasyon polimerleri sentezlenerek uygun yapılar önerildi.

Sentezlenen poli Schiff bazları ¹H-NMR, UV ve IR spectral çalışmalar ile karakterize edildi. Yapıda bulunan Schiff bazı ve akrilamit gruplarının oranı ¹H-NMR spektrumundaki –CH=N- piki ve –NH₂ pikleri ile karşılaştırılarak tahmin edildi.

Poli-Schiff bazları ve onların Cu(II) ile Ni(II) komplekslerinin, element analizi ile ağırlıkça ortalama moleküler kütle (M_w) bulunarak ana birim yapı önerildi. Buhar basıncı ozmometresi ile sayıca ortalama moleküler kütle (M_n) bulundu. Böylece heterojenlik indeksi yaklaşık 1,8 olarak belirlendi.

Dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümü sonucunda, halojen içeren Schiff bazlarının iletkenliğinin 25 – 50 °C arasında iletkenlik gösterirken, metil grubu içeren Schiff bazının 45 °C'den sonra iletken olmadığı görüldü.

Cu-Aldehit ve Ni-Aldehit kompleksleri arasında PAA'ın seçiciliği incelendi. Cu(II) iyonlarının koordinasyon polimerini oluşturma eğiliminin Ni(II) iyonlarındakinden daha yatkın olabileceğine ICP-MS ölçüm sonuçlarına göre karar verildi.

Bilim Kodu : 201.1.005

Anahtar Kelimeler :Poli-Schiff bazı, poli kondenzasyon, seçicilik, polimerik kompleksler, poli(akril amit), iletkenlik.

Sayfa Adedi : 84

Tez Yöneticisi : Yrd.Doç.Dr. Nurşen SARI

SYNTHESIS OF SCHIFF BASES FROM POLY(ACRYL AMID) AND SOME ALDEHYDES

(M.Sc. Thesis)

Serkan ÖZCAN

**GAZI UNIVERSITY
INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY**

May 2007

ABSTRACT

5-chloro-2-hydroxybenzaldehyde, 5-bromo-2-hydroxybenzaldehyde and 5-methyl-2-hydroxybenzaldehyde were inserted in to the structure of poly(acryl amid) to modify the cation retaining characteristic of the polymer. A new approach for the investigation of the selectivity of modified poly(acryl amid) toward metal ions was develeopped and the tentative structural features of the coordination compleexes of Cu(II) and Ni(II) were suggested.

The structure of the modified polymer was characterized by using ^1H -NMR , UV- visible spectroscopic and IR spectroscopic data. Azomethyne ($-\text{CH}=\text{N}-$) and amino group NMR signals were made use of to determine the relative abundance of Schiff base and acrylamide groups in the modified polymer.

The mass-based mean moleculer weights of the poly-Schiff base and its Cu(II) and Ni(II) complexes were found and a structure for the main polimeric unit was proposed. Mean molecular weight was also determined by vapour pressure osmometry. The heterojenity index was calculated to be 1,8 approximately.

The conductances of the halogen- containing polymers were found to be measurably high in the temperature range 25- 50 °C whereas, the polymer

bearing a methyl group on the benzaldehyde moiety was not conducting above 45 °C.

Cu(II) and Ni(II) contents of the metal-attached polymers were determined by ICP-MS technique and the modified acrylamides were found to attach more strongly to Cu(II) than to Ni(II).

Science Code : 201.1.005

Key Words : Poly-Schiff bases, poly condensation, selectivity, polymeric-complexes, poly(acryl amid), conductivity.

Page Number: 84

Adviser : Asist.Prof.Dr. Nurşen SARI

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren hocam Yrd. Doç. Dr. Nurşen SARI'ya, dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümlerinin ve Schiff bazlarının TGA'lerinin alınması sırasında laboratuvar desteğini sağlayan Doç.Dr. Ayşegül GÖK'e ve manevi destekleriyle beni yalnız bırakmayan aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT	v
TEŞEKKÜR	vi
İÇİNDEKİLER.....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	ix
1. GİRİŞ	1
2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	3
2.1. Koordinasyon Polimerleri.....	3
2.1.1. Polimer metal komplekslerinin sentez yöntemleri	3
2.1.2. Çeşitli metal-kondensasyon polimer kompleksleri.....	7
2.1.3. Plazma polimerleşmesi	7
2.1.4. Doping.....	8
2.2. Koordinasyon Polimerlerinde Etkileşimleri	8
2.2.1. Metal – Ligand etkileşimi	8
2.2.2. π - π etkileşimleri.....	9
2.2.3. Metal – metal etkileşimleri.....	10
2.2.4. Metal- π etkileşimleri.....	11
2.2.5. Kulomb etkileşimleri	11
2.2.6. Anyonik bağlanma.....	11
2.3. Polimerlerde Mol Kütlesi Türleri.....	12
2.3.1. Mol kütlesi türlerinin karşılaştırılması.....	13

Sayfa

2.3.2. Polimerlerde kondensasyon tepkimeleri.....	15
2.4. Poli-Schiff Bazları ve Kompleksleri	15
3. MATERYAL VE METOT.....	29
3.1. Deneyde Kullanılan Kimyasal Maddeler, Aletler, Cihazlar ve Teknikler	29
3.1.1. Kimyasal maddeler	29
3.1.2. Dört nokta iletkenlik ölçer (Four-Probe) ve iletkenlik ölçümü.....	29
3.1.3. Fourier transform infrared spektrometresi (FTIR)	31
3.1.4. Element analizi	31
3.1.5. İndüksiyon Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektrometresi ICP-MS.....	31
3.1.6. Buhar basıncı osmometresi	31
3.1.7. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)	31
3.1.8. ¹ H-Nükleer manyetik rezonans spektrumları.....	31
4. DENEYSEL BÖLÜM.....	32
4.1. Polimerik-Schiff Bazlarının Hazırlanması (Genel Yöntem)	32
4.1.1. (PAA-Cl-Sch) Schiff bazının sentezi.....	32
4.1.2. (PAA-Br-Sch) Schiff bazının sentezi	32
4.1.3. (PAA-CH ₃ -Sch) Schiff bazının sentezi.....	33
4.2. Polimerik-Schiff Bazlarının Cu(II) ve Ni(II) Komplekslerinin Hazırlanması (Genel Yöntem)	33
4.2.1. Birinci adım; metal-aldehit komplekslerinin hazırlanması.....	33
4.2.2. İkinci adım; koordinasyon polimerlerinin hazırlanması.....	38
4.3. Poli-Schiff Bazlarında Metal Seçiciliği (Genel Yöntem).....	40
5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA	41

Sayfa

5.1. Poliakrilamit-Schiff Bazları (PAA-SB).....	41
5.1.1. (PAA-Cl-Sch) Schiff Bazı, [(C ₃ H ₅ ON) ₁₆ (C ₁₀ H ₈ O ₂ NCl)] ₆	42
5.1.2. (PAA-Br-Sch) Schiff Bazı, [(C ₃ H ₅ ON) ₁₆ (C ₁₀ H ₈ O ₂ NBr)] ₆	47
5.1.3. (PAA-CH ₃ -Sch) Schiff Bazı, [(C ₃ H ₅ ON) ₁₆ (C ₁₁ H ₁₁ O ₂ N)] ₆	51
5.2. Koordinasyon Polimerleri.....	55
5.2.1. Cu(PAA-Cl-SB) Koordinasyon Polimeri	56
5.2.2. Cu(PAA-Br-SB) Koordinasyon Polimeri	58
5.2.3. Cu(PAA-CH ₃ -SB) Koordinasyon Polimeri	59
5.2.4. Ni(PAA-Cl-SB) Koordinasyon Polimeri	61
5.2.5. Ni(PAA-Br-SB) Koordinasyon Polimeri	63
5.2.6. Ni(PAA-CH ₃ -SB) Koordinasyon Polimeri	65
5.3. İletkenlik Değerlendirmeleri.....	67
5.4. Termal Analiz Değerlendirmeleri	68
5.5. PAA-Schiff Bazlarının Metal Seçiciliğindeki Değerlendirmeleri	70
6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	71
KAYNAKLAR.....	72
EKLER.....	79
EK-1 PAA-Schiff Bazlarının ve metal komplekslerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri.....	80
EK-2 Polimerik-Schiff Bazların ve metal(II) komplekslerinin ana IR absorpsiyon bantları (cm ⁻¹) ve elektronik spektral verileri.....	81
EK-3 PAA-Schiff Bazının ¹ H-NMR verileri.....	82
EK-4 Polimerik-Schiff Bazların ve metal(II) komplekslerinin iletkenlikleri ve termal analizleri	83
ÖZGEÇMİŞ.....	84

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Polimerlerin mol kütlelerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemle bağı olarak elde edilecek mol kütlesi türler	12
Çizelge 2.2. Polimerlerin mol kütlelerini belirlemede kullanılan yöntemlerin uygulanabilirliği mol kütlesi aralığı	13
Çizelge 2.3. Uygulanan polimerizasyon yöntemine göre heterojenlik indisi değeri.....	14
Çizelge 5.1. PAA-Cl-Sch Schiff Bazının fiziksel özellikleri ve analitik verileri	42
Çizelge 5.2. PAA-Br-Sch Schiff Bazının fiziksel özellikleri ve analitik verileri	48
Çizelge 5.3. PAA-CH ₃ -Sch Schiff Bazının fiziksel özellikleri ve analitik verileri	52
Çizelge 5.4. Cu(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri	57
Çizelge 5.5. Cu(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri	58
Çizelge 5.6. Cu(PAA-CH ₃ -SB) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri	60
Çizelge 5.7. Ni(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri	62
Çizelge 5.8. Ni(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri	64
Çizelge 5.9. Ni(PAA-CH ₃ -SB) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri	66
Çizelge 5.10. Polimerik-Schiff Bazların Cu(II) ve Ni(II) iyonlarına olan (m/m %) Seçiciliği	70

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. Poliazometinlerin genel yapısı gösterimi	1
Şekil 1.2. Poliakrilamit-Schiff Bazı (R: -Cl, -OCH ₃)	1
Şekil 1.3. Poliakrilamit-Schiff Bazıları için ön görülen yapı (R: -Cl, -Br, -CH ₃)	2
Şekil 2.1. Metal içeren stiren monomeri	4
Şekil 2.2. Co(III) şelatı.....	5
Şekil 2.3. Polistiren–divinilbenzen–bipiridilamin metal kompleksi.....	6
Şekil 2.4. Demir kompleksleri bağlı polimer	7
Şekil 2.5. Metal içeren Poliüretanlar.....	7
Şekil 2.6. Zayıf etkileşimlerin şematik gösterimi.....	9
Şekil 2.7. Zayıf etkileşimlerin şematik gösterimi.....	10
Şekil 2.8. Moleküller arası etkileşimlerin enerji aralıkları.....	10
Şekil 2.9. Mol kütlesi türlerinin büyüklük ilişkisinin mol kütlesi dağılım eğrisi üzerinde gösterimi	14
Şekil 2.10. Poliamit sentezi	15
Şekil 2.11. Oligo-2-[(pridine-4-il-imino) metil] fenol'ün sentezi.	16
Şekil 2.12. Oligo-2-[(pridin-4-il-imino) metil] fenol'ün metal tuzları ile yapmış olduğu kompleksin yapısı.....	16
Şekil 2.13. 1,4-bis(2'-hidroksifenilazomethin)fenilen'den hazırlanan bir polişelat Schiff bazı	17
Şekil 2.14. 1,4-bis(2'-hidroksifenilazometin)fenilden hazırlanan polişelat için önerilen yapısı	17
Şekil 2.15. Poli(metilendifeniltereftalat) polimerinin Co(II), Ni(II) ve Cu(II) tuzları ile olan koordinasyonu.	18

Şekil	Sayfa
Şekil 2.16. Etilenin oligomerleştirmesinde başlatıcı olan Co(II) kompleksinin elde edilişi	18
Şekil 2.17. (HAPO) ve (HMAPO) polimerinin sentezi	19
Şekil 2.18. (HAPO) ve (HMAPO) polimerinin metal tuzları ile olan Koordinasyonu	19
Şekil 2.19. 1,2-bis-(4-tiyo-1,3,5-hekzahidro-1-triazin)etan'dan hazırlanan koordinasyon polimeri	20
Şekil 2.20. PPHBT nini hazırlanması	21
Şekil 2.21. PPHPHN'nin hazırlanması	21
Şekil 2.22. 2,6-piridin dikarboksialdehit ile p-fenil diamin'in Polikondenzasyonu	22
Şekil 2.23. Bitiyazol halkası içeren poli(Schiff baz)'ı sentezleri	23
Şekil 2.24. Dört dişli Schiff bazı ile metal komplekslerinin DGEBA ile olan reaksiyonu	24
Şekil 2.25. SWNT-PDTEN-Nd ³⁺ kompleksinin hazırlanışı	25
Şekil 2.26. Poli[N-(3-fenilacriliden)-2-merkaptanili]'nin tautomerik formu	26
Şekil 2.27. Metal içeren poliüretan-üreas	26
Şekil 2.28. 1,4- fenildiamin ile 1,5-naftalin daimin'in dialdehit ile polikondenzasyon reaksiyon şeması	27
Şekil 2.29. Strech film özelliğini gösteren poli (Schiff) bazlarının yapılar	28
Şekil 3.1. Dört nokta iletkenlik ölçüm aletinin şematik (a) ve dizayn (b) olarak görünüşü formu	30
Şekil 4.1. Metal-Aldehit komplekslerinin yapısı	33
Şekil 4.2. Cu-L-Cl kompleksine ait LC-MS Spektrumu	34

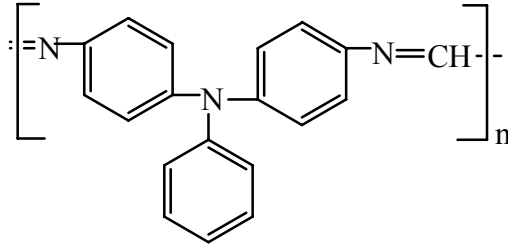
Şekil	Sayfa
Şekil 4.3. Cu-L-Br kompleksine ait LC-MS Spektrumu	35
Şekil 4.4. Cu-L-CH ₃ kompleksine ait LC-MS Spektrumu.....	35
Şekil 4.5. Ni-L-Cl kompleksine ait LC-MS Spektrumu	36
Şekil 4.6. Ni-L-Br kompleksine ait LC-MS Spektrumu	37
Şekil 4.7. Ni-L-CH ₃ kompleksine ait LC-MS Spektrumu	37
Şekil 5.1. Poliakrilamit-Schiff Bazıları için ön görülen yapı (R: -Cl, -Br, -CH ₃)	41
Şekil 5.2. (PAA-SB) Schiff Bazında tautomeri (R: -Cl, -Br, -CH ₃).....	42
Şekil 5.3. PAA'nın ve (PAA-Cl-Sch) Schiff Bazı'nın FTIR Spektrumu.....	43
Şekil 5.4. Poliakrilamit'in ¹ H-NMR Spektrumu	44
Şekil 5.5. (PAA-Cl-Sch)'in ¹ H-NMR spektrumu	45
Şekil 5.6. (PAA-Cl-Sch) için –CH=N ve –NH ₂ pik yüksekliklerinin Karşılaştırılması	45
Şekil 5.7. (PAA-Cl-Sch) Schiff Bazı'nın LC-MS'spektrumuna göre önerilen imin formu ve birim yapısı.....	46
Şekil 5.8. (PAA-Cl-Sch) Schiff Bazı'nın LC-MS Spektrumu.....	47
Şekil 5.9. PAA'nın ve (PAA-Br-Sch) Schiff Bazı'nın FTIR Spektrumu	48
Şekil 5.10. (PAA-Br-Sch)'in ¹ H-NMR Spektrumu	49
Şekil 5.11. (PAA-Br-Sch) için –CH=N ve –NH ₂ pik yüksekliklerinin Karşılaştırılması.....	49
Şekil 5.12. (PAA-Br-Sch) Schiff Bazı'nın LC-MS'spektrumuna göre önerilen yapılar.....	50
Şekil 5.13. (PAA-Br-Sch) Schiff Bazı'nın LC-MS Spektrumu.....	51
Şekil 5.14. (PAA-CH ₃ -Sch) Schiff Bazı'nın FTIR Spektrumu	52
Şekil 5.15. (PAA-CH ₃ -Sch)'in ¹ H-NMR Spektrumu	53

Şekil	Sayfa
Şekil 5.16. (PAA-CH ₃ -Sch) için –CH=N ve –NH ₂ pik yüksekliklerinin karşılaştırılması	54
Şekil 5.17. (PAA-CH ₃ -Sch) Schiff Bazı'nın LC-MS spektrumuna göre önerilen yapılar	54
Şekil 5.18. (PAA-CH ₃ -Sch) Schiff Bazı'nın LC-MS Spektrumu.....	55
Şekil 5.19. Öngörülen koordinasyon yapısı	56
Şekil 5.20. Cu(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin UV-GB Spektrumu.....	57
Şekil 5.21. Cu(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin FTIR Spektrumu	58
Şekil 5.22. Cu(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin UV-GB Spektrumu	59
Şekil 5.23. Cu(PAA-CH ₃ -SB) koordinasyon polimerinin UV-GB Spektrumu.....	60
Şekil 5.24. Cu(PAA-CH ₃ -SB) koordinasyon polimerinin FTIR Spektrumu	61
Şekil 5.25. Ni(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin UV-GB.Spektrumları	62
Şekil 5.26. Ni(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin FTIR Spektrumu	63
Şekil 5.27. Ni(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin FTIR Spektrumu	64
Şekil 5.28. Ni(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin FTIR Spektrumu	65
Şekil 5.29. Ni(PAA-CH ₃ -SB) UV-GB Spektrumları.....	66
Şekil 5.30. Ni(PAA-CH ₃ -SB) koordinasyon polimerinin FTIR Spektrumu	67
Şekil 5.31. Schiff bazı içeren polimerlerin ortak bozunma adımlar	68
Şekil 5.32. (PAA-Cl-Sch) Bazının TGA eğrisi	68
Şekil 5.33. (PAA-Br-Sch) Bazının TGA eğrisi.....	69
Şekil 5.34. (PAA-CH ₃ -Sch) Bazının TGA eğrisi	69

1. GİRİŞ

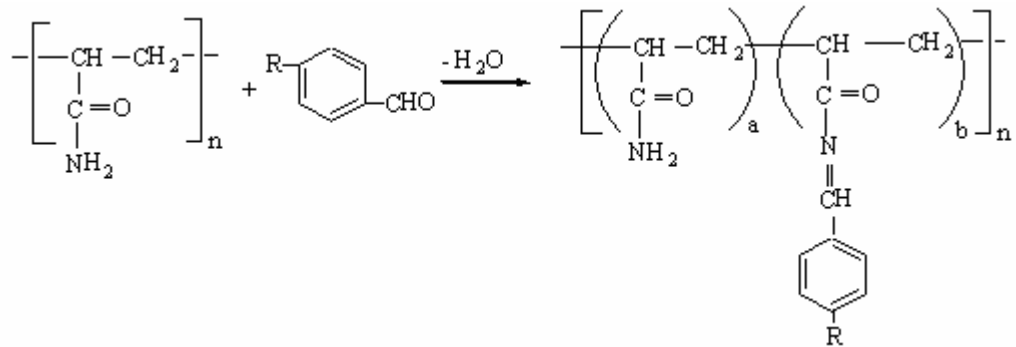
1960 yılından beri poli-Schiff bazlarının biyoinorganik endüstrisi [1], kirlilik kontrolü [2] hatta doğal polimerlerin dayanıklılığını artırmak [3] gibi uygulanabilme alanlarına sahip olması yüzünden, bu tür polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu üzerine çalışmalar yaygın bir şekilde devam etmektedir.

Poliazometinler [4] olarak da bilinen poli-Schiff Bazı klasik metod olarak rapor edilen polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilmektedir (Şekil 1.1) [5-7].



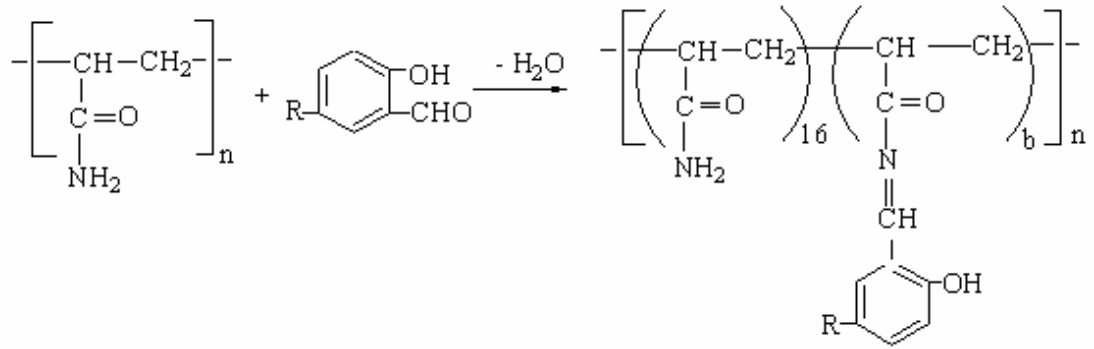
Şekil 1.1. Poliazometinlerin genel yapısı

Klasik metodlardan farklı bir yöntemle poli-Schiff bazlarının sentezlenmesi ile ilgili ilk çalışmalar poli(akril amit)'in farklı aldehytler ile tepkimesi sonucunda Schiff bazını içeren bir polimer sentezi üzerine olmuştur. Bu amaçla 5-klorbenzaldehyt ve 5-metoksibenzaldehyt'in kondenzasyonu sonucunda Schiff bazı içeren polimer elde edilip karakterize edilmiştir [8]. Bu tür sentezleri değişik aldehytlerle çalışarak çeşitlendirmek mümkündür (Şekil 1.2) [9].



Şekil 1.2. Poliakrilamit-Schiff Bazı (R: -Cl, -OCH₃)

Sunulan bu çalışmada yeni Schiff bazı içeren polimerlerin sentezi ve karakterizasyonunun yanı sıra ikili metal iyonlarının bulunduğu ortamda metal seçiciliğini araştırmaktadır. Bu amaçla çalışmamızda poli(akril amit) ile 2-hidroksi-5-klorobenzaldehit, 2-hidroksi-5-brombenzaldehyt, 2-hidroksi-5-metil benzaldehit ile 3 adet Schiff bazı sentezlenmiş ve yapıları FTIR; UV-GB spektrumu ile aydınlatılmıştır. Ayrıca, TGA, dört nokta tekniği ile iletkenlik ölçümü yapılmıştır. ^1H -NMR spektrumu ile polimer içerisindeki Schiff bazı grubunun integral oranından faydalanarak tespit edilmesi sonucunda aşağıdaki gibi bir yapı önerilmiştir.



Şekil 1.3. Poliakrilamit-Schiff Bazları için ön görülen yapı ($n \leq 6$, R: -Cl, -Br, -CH₃)

Cu(II) ve Ni(II) iyonlarından oluşan koordinasyon polimerlerin sentezlenip karakterize edilmesinden sonra katı haldeki iletkenlik değişimleri ve ikili metal-aldehit ortamındaki seçicilik özellikleri incelenmiştir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Koordinasyon Polimerleri

Metal içeren polimerlerin sentezi ile ilgili ilk çalışma 1950' lerde Arimato ve Haven tarafından yapılmış ve radikalik polimerleşen vinil ferrosen'i sentezlemişlerdir [10]. Günümüze kadar metal içeren polimer sistemlerinin yapısının aydınlatılması ve modifiye edilmesi üzerine çalışmalar devam etmektedir [11].

Metal içeren polimerler elektronik materyallerde örneğin, polimer- Ru-bipiridin kompleksleri [12], katı halde pillerde polietilenoksit-alkali metal tuz kompleksleri , anyonik polielektrolit olarak hidrometalurjide, katyon değişim reçinelerinde, yanmaz malzemelerde, yapay diş yapımında, metal seçici absorban yapımında [13], nükleer kimyada, su vb. kirliliğin kontrolünde, organik sentezlerde, biyoinorganik sistemlerde kullanılmaktadır [14]. Polimer-metal komplekslerinde merkezdeki metal iyonlar, polimerik ligandlarla çevrili olduğu için düşük molekül kütleli metal komplekslerinden farklı katalitik aktiflik ve ilginç özellikler gösterirler.

Koordinasyon polimerlerinin sentezinde uygulanan yöntemleri dört madde altında toplamak mümkündür [15].

2.1.1. Polimer metal komplekslerinin sentez yöntemleri

a) Monomer-Metal Komplekslerinin Polimerleşmesi

Bu işlem verim düşüklüğü sebebiyle sınırlı sayıda kullanılır. Genellikle monomerle metal iyonunun birleşmesini polimerleşme izler.

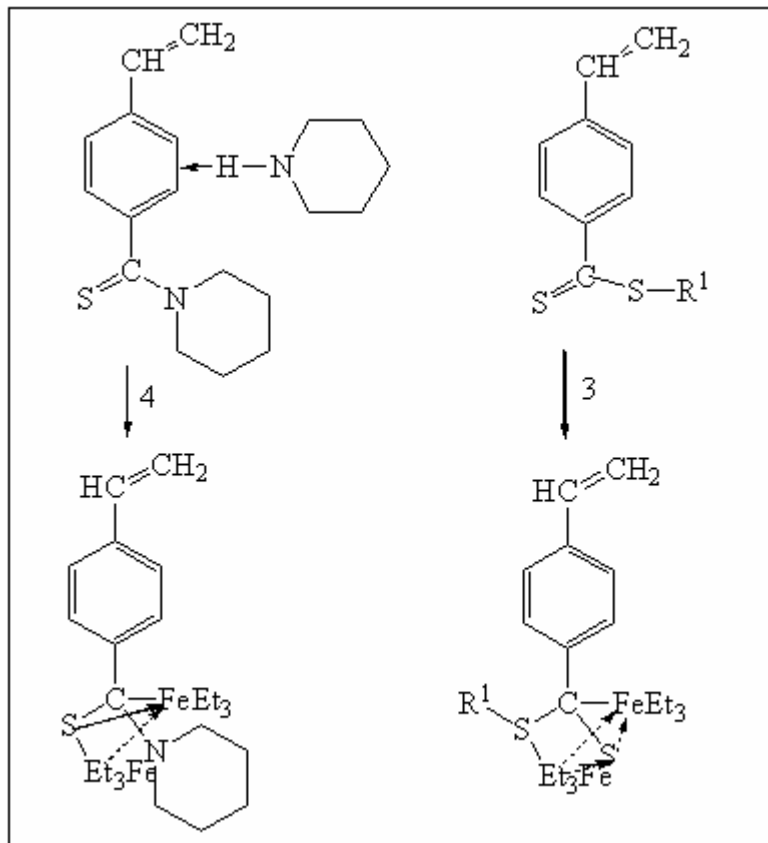
Akrilik Monomer Sistemleri

Fe(III)metakrilat ($[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}]_3\text{Fe}$) ve tributylkalaymetakrilat gibi monomerler sentezi örnek olarak verilir [16]. Sikloheksil, 2-etoksietil, 2-hidroksietil

ve 2-hidroksipropil gibi diğer akrilatlarla serbest radikalik polimerleşme veya kopolimerleşme olması ise, akrilik monomer sistemlerine örnek olarak verilebilir [17].

Stiren Monomer Sistemleri

Zincir transferinde rol oynayan trietildemir (FeEt_3)'in bulunduğu polistirildemir türevlerinin hazırlanması yeni bir işlemdir [18].



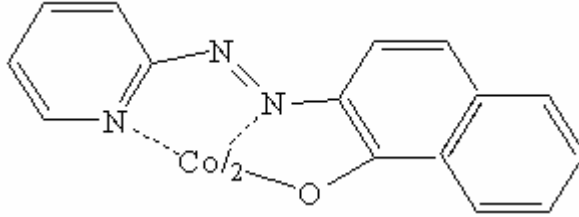
Şekil 2.1. Metal içeren stiren monomeri

b) Polimerlere Metal Komplekslerinin Eklenmesi

Önceden hazırlanan polimerlere metallerin bağlandığı bir yöntem uygulanır.

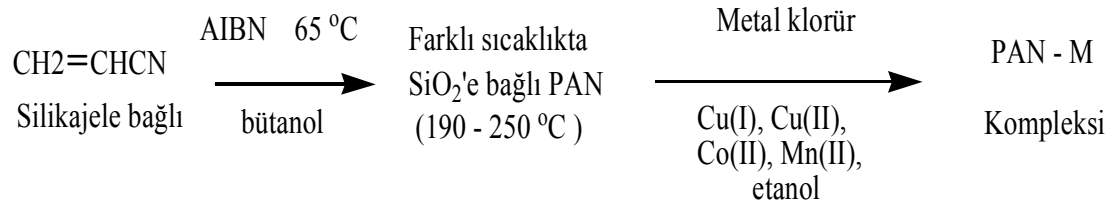
Akrilik Polimer Sistemleri

Bir Co (III) şelatı olan bis-2-(2-azopiridil)-1-naftol Co(III) poliakrilik asit ve diğer polielektrolitlerle etkileştirilmiştir [19].



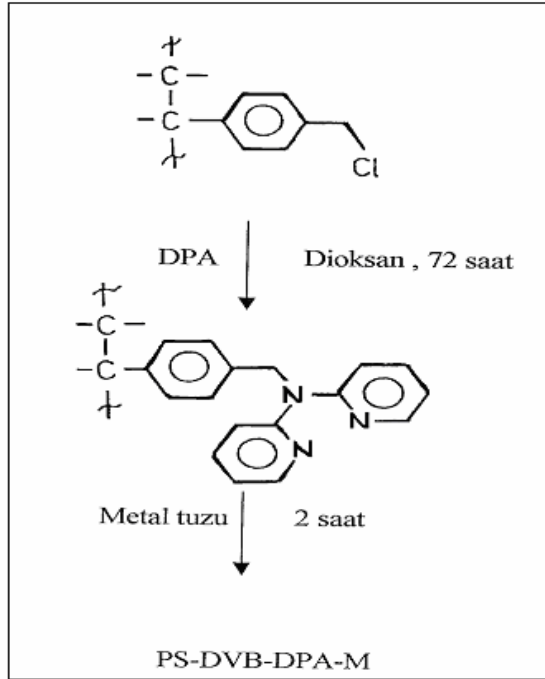
Şekil 2.2. Co(III) şelatı

Yapılan bir çalışmada [20] polifitalosiyenin metal komplekslerinden daha iyi katalizör olan, SiO₂'e tutturulan poliakrilonitril (PAN) metal kompleksleri aşağıdaki gibi elde edilmiştir.



Stiren Polimer Sistemleri

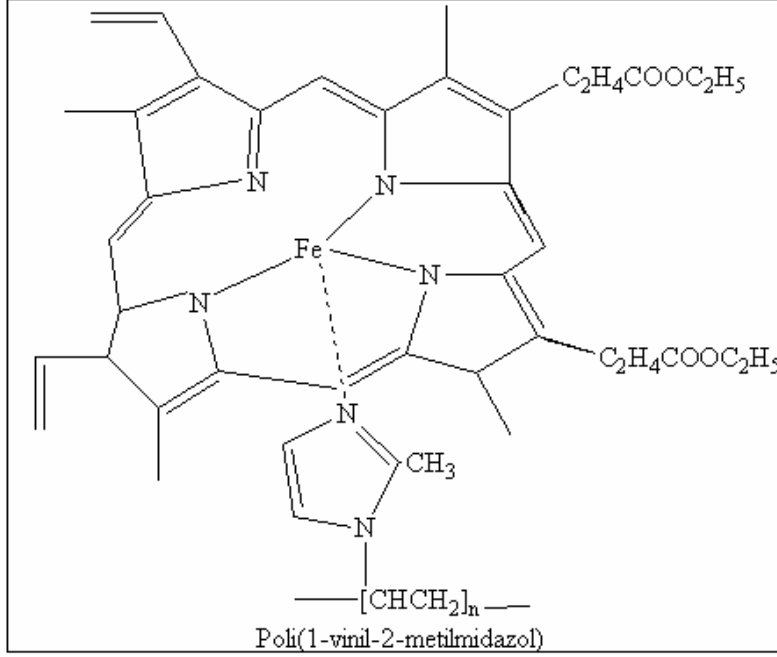
Polistiren-divinilbenzen (PS-DVB) polimeri, çoğunlukla polimerlere metal komplekslerini bağlamak için kullanılır. Bipiridilaminli (DPA) 3d metal tuzlarının birkaçının renkli kompleksleri, Hendricker ve Kratz [21] ile Biswas ve Mukherjee [22] tarafından açıklanan klorometilli PS-DVB karışımına bağlanmıştır.



Şekil 2.3. Polistiren–divinilbenzen–bipiridilamin metal kompleksi

Heterosiklik Polimer Sistemleri

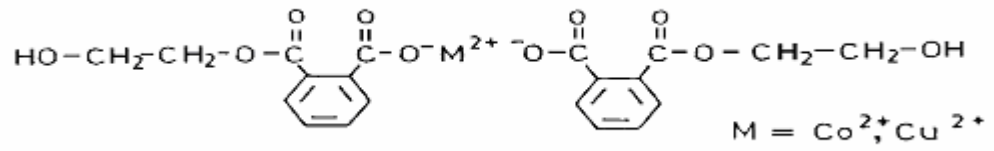
Hemoglobin gibi doğal oksijen taşıyıcıların taklit edilmesinde model olan heme (Demirporfirin) bağlı poli(1-vinylimidazol) ve poli(1-vinil-2-metylimidazol) kompleksleri Tsuchida ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir [23]. AIBN’le polimerleştirilen poli(1-vinylimidazol) veya poli(1-vinil-2-metylimidazol) ve DMF’deki Fe (III) protoporfirin dietilester ve az miktarda $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ arasındaki reaksiyon sonucu Fe (III) kompleksi oluşmuştur.



Şekil 2.4. Demir kompleksleri bağlı polimer

2.1.2. Çeşitli metal-kondensasyon polimeri kompleksleri

Bu tür komplekslere poliamit, poli(amido-aminler), poliimidler ve poliüretanlar örnek olarak verilebilir. Metal içeren poliüretanlar; hegzametilendiizosiyonat ve tolilendiizosiyonatlı mono(hidroksietil)ftalatın Co^{+2} , Cu^{+2} tuzlarının polikondensasyonu ile sentezlenmiştir [24].



Şekil 2.5. Metal içeren poliüretanlar

2.1.3. Plazma polimerleşmesi

Plazma polimerlerdeki metallerin tanınması günümüze kadar süren çalışmalara konu

olmuştur. Araştırmacılar bu amaçla üç metot kullanmışlardır:

1. Organometalik bileşiklerin plazma polimerleşmesi.
2. Metallerin oyulması [25].
3. Bir plazma polimerleşme sistemine metal buharının gönderilmesidir.

Munro ve arkadaşları plazma reaktöründe perflorobenzenli cıva buharı karışımının plazma polimerleşmesini sağlayarak perflorobenzen içine civayı hapsedmişlerdir [26, 27].

2.1.4. Doping

Sık kullanılan bir yöntemle polimer zincirindeki metal iyonları biraraya getirilmeye çalışılır. Çoğunlukla konjuge π elektron sistemleriyle (asetil polimerleri [28–32], poli(arilvinil) [33], poli(fenilsülfid) [34]) gibi polimerleri için, sayısız metal tuzları ve elementleriyle kompleks oluşumu sağlanır. Polimerler yük transferi üzerinden doğrudan dopinglenirler. Kullanılan çeşitli metal tuzları ise $PtCl_4$, $H_2PtCl_6.6H_2O$, $LiClO_4$, $FeCl_3$, Ga, In, $TiCl_3$ ve organo Li bileşikleridir.

2.2. Koordinasyon Polimerlerinde Etkileşimler

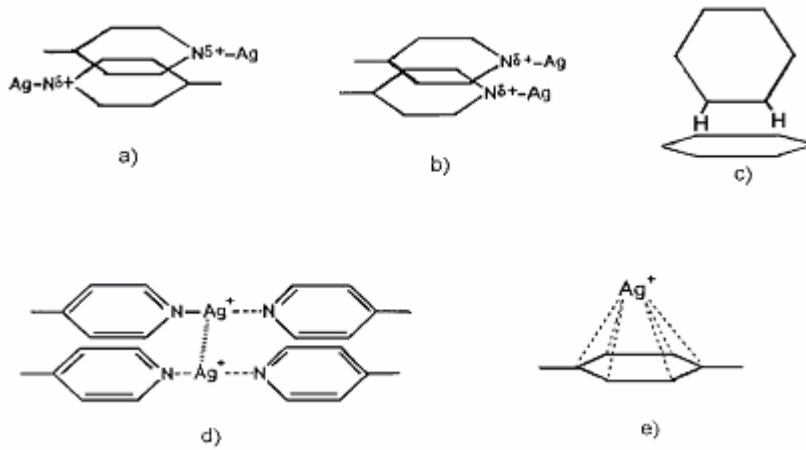
2.2.1. Metal – Ligand etkileşimi

Şekil 2.6’da görüldüğü gibi Ag (I) ve N-donör ligandları arasındaki etkileşim piridinin tek elektron çiftini metale vermesiyle sağlanır. Bu enerji kuvvetli hidrojen bağıyla karşılaştırılabilecek bir büyüklüktedir.(Örneğin Ag (I) için 47,0 kJ/ mol [35] Ag (I) genellikle lineer, iki koordineli, N donörlü koordinasyon geometrisinde olmayı tercih eder. Ag (I) tuzu bismonodışli ligand köprüsüyle reaksiyona girdiğinde Şekil 2.6’ da (d) polimerlerini oluşturur.

2.2.2. $\pi - \pi$ etkileşimleri

Bir piridin ligantından oluşmuş koordinasyon polimeri, yapısında aromatik gruplar içerir. Piridin veya fenil gibi aromatik zincirler birbiriyle etkileşirse bu etkileşim, aromatik π elektronlarının pozitif yüklenmiş zincir σ – iskeletiyle elektrostatik etkileşimini içerir (Şekil 2.6.a-c).

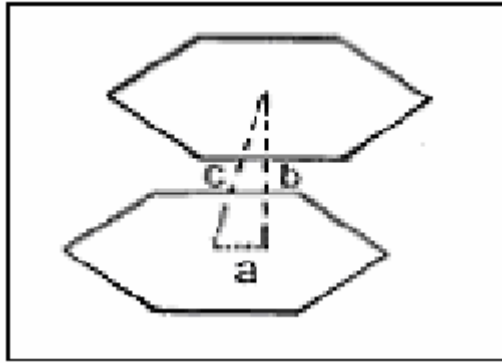
Şekil 2.6’da Piridinlerin yüzyüze aromatik etkileşimi (a) baştan sona ve (b) baştan başa; (c) kenardan yüze aromatik etkileşim; (d) metal-metal etkileşimi; (e) aromatik sistemin π elektronlarıyla Ag(I)- η^6 yapısının etkileşimleri gösterilmektedir.



Şekil 2.6. Zayıf etkileşimlerin şematik gösterimi

- a) Baştan sona aromatik etkileşimi b) Baştan başa aromatik etkileşimi
- c) Kenardan yüze aromatik etkileşimi d) Metal- metal etkileşimi e)
- Aromatik sistemin π elektronlarıyla Ag(I) yapısının etkileşimi

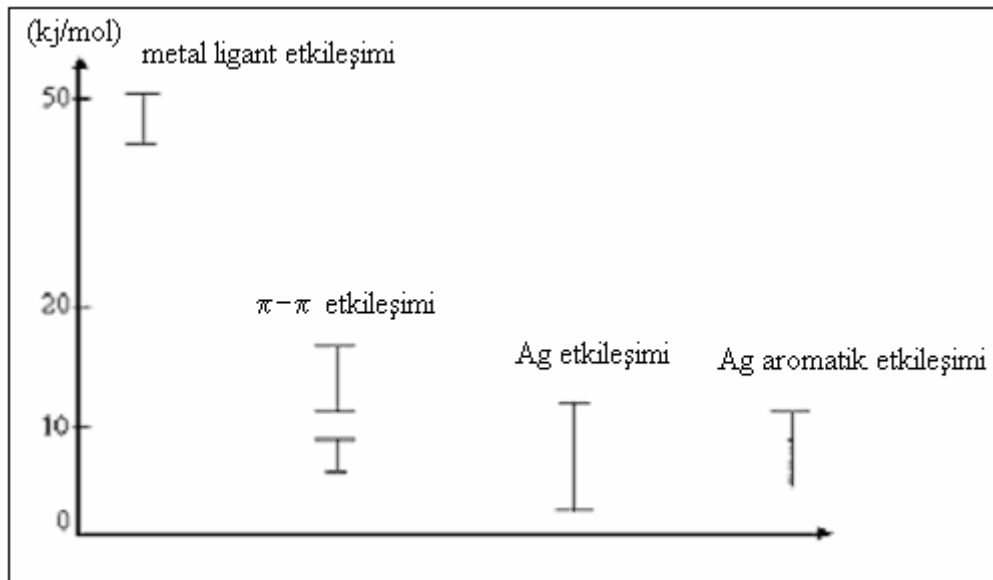
Heterohalkanın donör atomuna bağlanan metal aromatik zincirden elektron çeker ve moleküller arası π - π etkileşiminin elektrostatikliğini artırır. Piridin yığınlarının baştan sona yönelmesi; (Şekil 2.6.a) koordinasyon bileşiklerinde olduğu gibi baştan başa etkileşiminden daha uygun olduğunu gösterir (Şekil 2.6.b).



Şekil 2.7. Zayıf etkileşimlerin şematik gösterimi

2.2.3. Metal – metal etkileşimleri

Bazı d^{10} metal yapıları [Au(I), Ag(I), Cu(I)] metal- metal bağlarını (Şekil 2.6.d) oluşturmaya eğilim gösterir [36]. Ligand köprüleriyle desteklenmeyen Ag-Ag etkileşim örnekleri, kristalin halde koordinasyon komplekslerinin yönlenmelerinde önemli etkiye sahip olan bu etkileşimi gösterir[37].



Şekil 2.8. Moleküller arası etkileşimlerin enerji aralıkları

2.2.4. Metal- π etkileşimleri

Birçok metal yapısının transferi, doymamış organik moleküllerden π elektronlarını almasını ve çok kararlı organometalik moleküller oluşmasını sağlar. Ag(I), aromatik moleküllerle güçlü Ag(I)- π etkileşimini oluşturur [38]. Polisiklik aromatik molekülü Ag(I) tuzları, Ag - C (sp^2) bağı üzerinden polimerik kompleksler verir [39]. Şekil 2.6'da Ag- η^6 etkileşimi, metal- π etkileşimine bir örnektir.

Katı halde, kovalent olmayan kuvvetlerin neden olduğu moleküller arası etkileşimlerin enerji aralıkları diyagramda görülmektedir. Şekil 2.8'de Ag(I) ve donör süstitüe naftalin arasındaki etkileşimi karşılaştıran bir enerji diyagramı görülmektedir. Daha küçük ve elektronca fakir aromatik moleküllerin π elektronlarını Ag(I)'e verdiği ve zayıf etkileşimleri oluşturduğu düşünülür. Zayıf koordinasyon anyonları ve Ag(I) arasındaki etkileşim, Ag-aromatik etkileşiminin uzunluğunu etkiler. Kuvvetli koordinasyon anyonları (SO_4^{2-} , $PhCO_2^-$, $MeCO_2^-$) metal-aromatik etkileşimini azaltır [40].

2.2.5. Coulomb etkileşimleri

Metal yapısı polimere pozitif yük getirir. Bu yük uygun ligand donör atom koordinasyonuna delokalize olabilir veya kısmen bir koordinasyon anyonu üzerinden nötrale olabilir. PF_6^- ve BF_4^- gibi bağ yapmayan anyonlar yerine bu yük bitişik moleküller arasında Coulomb itmelerine neden olabilir.

2.2.6. Anyonik bağlanma

Bir çokdişli yapıda, hareket edebilen anyonlar (NO_3^- , SO_4^{2-} , $MeCO_2^-$) sıklıkla birçok yapıyı birbirine bağlar [41]. Anyon koordinasyonunun enerjisi geniş bir aralıkta değişebilir ve bu yüzden etkisini önceden belirlemek zordur. Bir bağ yapmayan anyonun bulunduğu benzer yapıyla karşılaştırıldığında zayıf köprü

etkileşimi bile polimerik yapıyı bozabilir. Anyon – köprü etkileşimleri uzun aralıklı yapıda önemli bir yer tutar.

2.3. Polimerlerde Mol Kütlesi Türleri

Polimerlerin mol kütleleri farklı yöntemlerle bulunabilmektedir. Kullanılan yöntemden elde edilen sonuçlar polimer çözeltisinin hangi özelliğiyle ilgiliyse, mol kütlesi türü de o adla anılır. Bu nedenle polimerde, Sayıca ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_n$) , (ölçüm ortamındaki tanecik sayısına göre değişen bir özelliğin izlenmesi ile bulunur); Kütlece ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_w$) , (sayıca –ortalama mol kütlesinin pay ve paydasını $\overline{M}_i$ ile çarpılarak bulunur); Viskozite ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_v$) , z - ortalama mol kütlesi ($\overline{M}_z$) , mol kütlesi tanımları yapılır [42]. Çizelge 2.1'e bakıldığında polimerlerin mol kütlelerinin belirlenmesinde kullanılan yönteme bağlı olarak elde edilecek mol kütlesi türleri gösterilmiştir.

Çizelge 2.1. Polimerlerin mol kütlelerinin belirlenmesinde kullanılan yönteme bağlı olarak elde edilecek mol kütlesi türleri

Yöntem	Mol kütlesi türü
Buhar basıncı düşmesi	M_n
Kaynama noktası yükselmesi	M_n
Donma noktası alçalması	M_n
Ozmotik basınç	M_n
Son grup analizi	M_n
Işık saçılması	M_w
Sedimentasyon hızı	M_w, M_z
Sedimentasyon dengesi	M_z
Viskozite	M_v
Jel geçirgenlik kromatografisi	$(M_n M_w)^{1/2}$

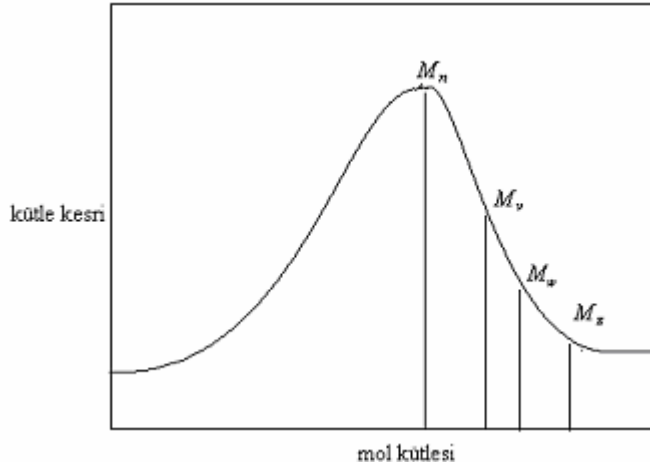
2.3.1. Mol kütlesi türlerinin karşılaştırılması

Polimerin mol kütlelerini belirleme yöntemleri ölçüm verilerinin duyarlılığına bağlı olarak belli mol kütlesi sınırlarında yararlıdır. Yüksek mol kütleli polimerlerin mol kütleleri ancak ozmotik basınç, ışık saçılma, ultrasantrifüj gibi yöntemlerle ölçülebilir. Bir polimer örneği için M_n, M_w, M_v ve M_z türü mol kütleleri ölçülürse birbirinden farklı sayısal sonuçlarla karşılaşılır. Polimer zincirlerinin hangi uzunlukta olduğunu gösteren mol kütlesi dağılımının geniş ya da dar oluşu, M_w / M_n oranıyla değerlendirilir [42].

Çizelge 2.2. Polimerlerin mol kütlelerini belirlemede kullanılan yöntemlerin uygulanabileceği mol kütlesi aralığı

Yöntem	Kullanılabileceği mol kütlesi aralığı
Ozmotik basınç	20 000-3 000 000
Işık saçılma	∞
Son grup analizleri	30 000 e kadar
Ultrasantrifüj	∞
Buhar basıncı alçalması	30 000 e kadar
Kaynama noktası yükselmesi	30 000 e kadar
Donma noktası alçalması	30 000 e kadar

Heterojenlik indisi (HI) olarak bilinen bu oran, polimer zincirlerinin büyüklükleri birbirine yaklaştıkça küçülür ve tek dağılımlı bir örnekte 1 sayısal değerini alır (ideal hal). Bu durumda $M_n = M_v = M_w = M_z$ eşitliği sağlanır.



Şekil 2.9. Mol kütlesi türlerinin büyüklük ilişkisinin mol kütlesi dağılım eğrisi üzerinde gösterimi

Uygulanan polimerizasyon yöntemi *HI* nın sayısal değerini önemli oranda etkiler ve ideal hal dışında her zaman *HI* için 1 den büyük değerler elde edilir.(Çizelge 2.3.) Günlük kullarımdaki çoğu polimer katılma polimerizasyonuyla elde edilir ve heterojenlik indisleri 1,5-2,0 arasında değişir. Heterojenlik indisinin 1,5-2,0 arasında olması, sayıca-ortalama mol kütlesi yöntemlerinden birisiyle mol kütlesi 100 000 olarak belirlenen bir polimer örneğinin kütlece-ortalama mol kütlesinin 150 000-200 000 dolayında bulunacağı anlamına gelir.

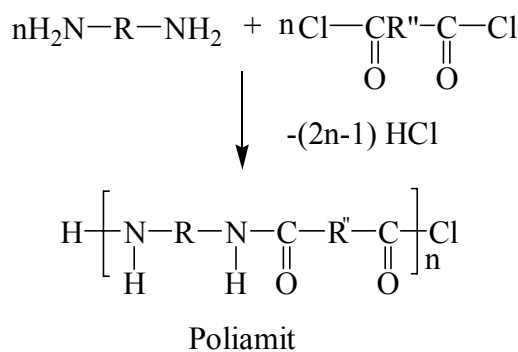
Çizelge 2.3. Uygulanan polimerizasyon yöntemine göre heterojenlik indisi değeri

Polimerizasyon Yöntemi	<i>HI</i>
Tek dağılımlı	1,00
Canlı polimer sistemleri	1,01-1,05
Katılma polimerizasyonu	1.5-2,0
Kondensasyon polimerizasyonu	2,0
Koordinasyon polimerizasyonu	8-30

2.3.2. Polimerlerde kondenzasyon tepkimeleri

Kondenzasyon tepkimeleri $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$ gibi fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Tepkimeye katılan moleküller , aralarında küçük bir molekül ayrılarak birleşirler. Ayrılan küçük molekül çoğu kez su molekülüdür.

Örneğin diaminler ile dikarboksilik asit klorürler arasında HCl ayrılması şeklinde ilerleyen poliamit sentezidir[42].

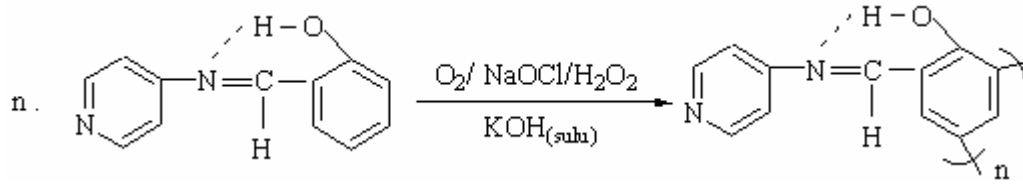


Şekil 2.10. Poliamit sentezi

2.4. Poli-Schiff Bazları ve Kompleksleri

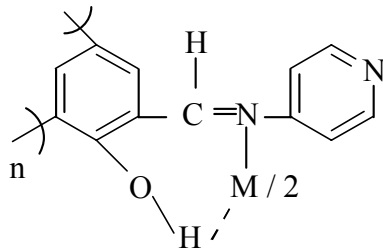
Polimerik-Schiff bazları ile ilgili ilk çalışmaların ise 1960'lı yıllarda Delman ve arkadaşları tarafından incelendiği literatürlerde görülmektedir [43]. Polimerlere değişik grupların bağlanması ile bir takım özelliklerinin geliştiğini gören araştırmacıların bu konu üzerinde değişik çalışma alanlarına 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 2.11) ve onların bazı metal komplekslerini sentezlemişlerdir.



Şekil 2.11. Oligo-2-[(piridin-4-il-imino) metil] fenol'ün sentezi

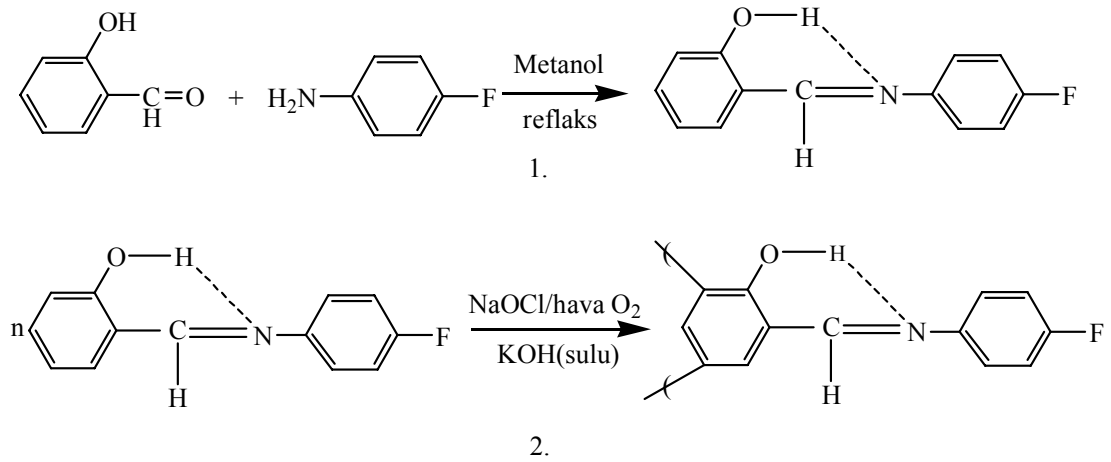
Bu araştırmacılar Co(II), Ni(II) ve Cu(II) nin asetat tuzları ile komplekslerini sentezleyerek (Şekil 2.12) yapılarını spektral analizlerle aydınlatmışlardır [44].



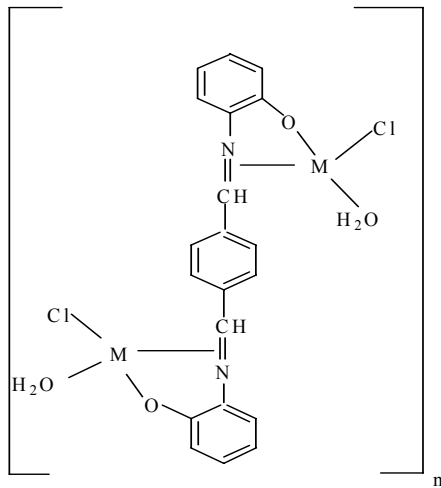
Şekil 2.12. Oligo-2-[(piridin-4-il-imino) metil] fenol'ün metal tuzları ile yapmış olduğu kompleksin yapısı

I. Kaya ve M. Gül $-C=N-$ içeren bir 2-[(4-florofenil) iminometil] isimli bir oligomerin 2-[4-florofeniliminometil] fenol'ün polikondensasyon ile 2-[(4-florofenil)iminometil] fenol ün NaOCl ortamında sentezlediklerini ifade etmişlerdir. Yapı karakterizasyonunda H-NMR, FT-IR ve UV-GB spektrumundan faydalanmıştır[45].

1,4-bis(2'-hidroksifenilazometin)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 2.13) 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[46].

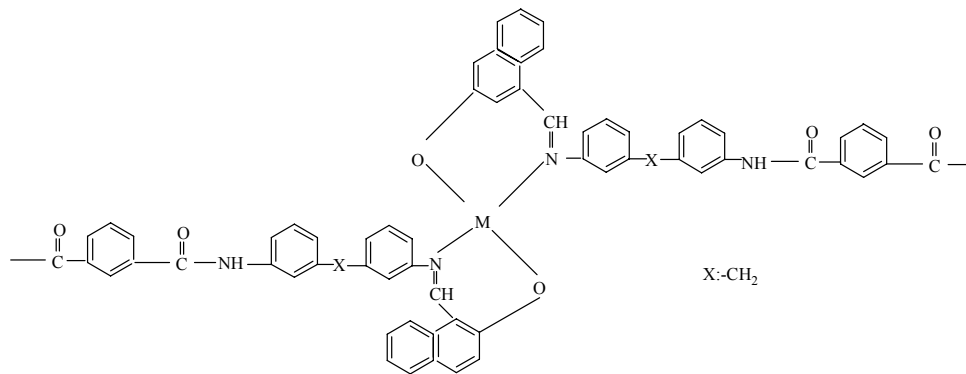


Şekil 2.13. 1,4-bis(2'-hidroksifenilazomethin)fenilen'den hazırlanan bir polişelat Schiff Bazı



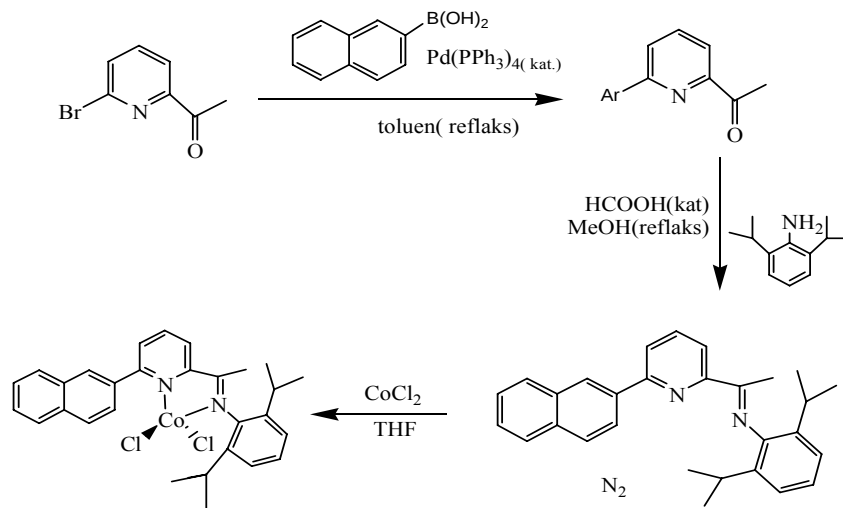
Şekil 2.14. 1,4-bis(2'-hidroksifenilazometin)fenilden hazırlanan polişelat için önerilen yapısı

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 [47].



Şekil 2.15. Poli(metilendifeniltereftalat) polimerinin Co(II), Ni(II) ve Cu(II) tuzları ile olan koordinasyonu

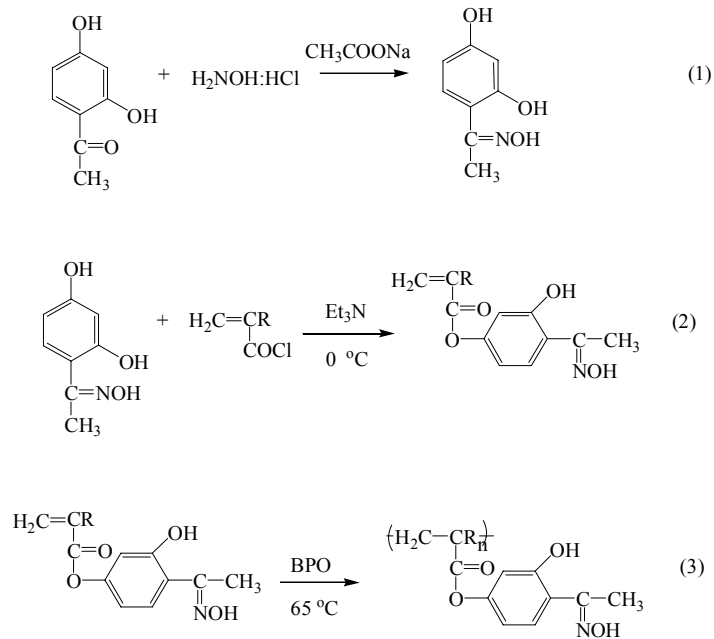
Tetrahedral geometrik yapıya sahip olabileceği öngörülen, bis-kloro Co^{+2} kompleksinin, etilenin oligomerleştirmesinde başlatıcı olabileceği, C. Bianchini ve arkadaşları tarafından ifade edilmiştir. Oligomerin başlatıcı olarak kullanıldığı bu kompleksin sentezi sırasında 1-[6-(2-naftil)-piridin-2-il] etanon ile 2,6-diisopropilanilin den faydalanılmıştır [48].



Şekil 2.16. Etilenin oligomerleştirmesinde başlatıcı olan Co(II) kompleksinin elde edilişi

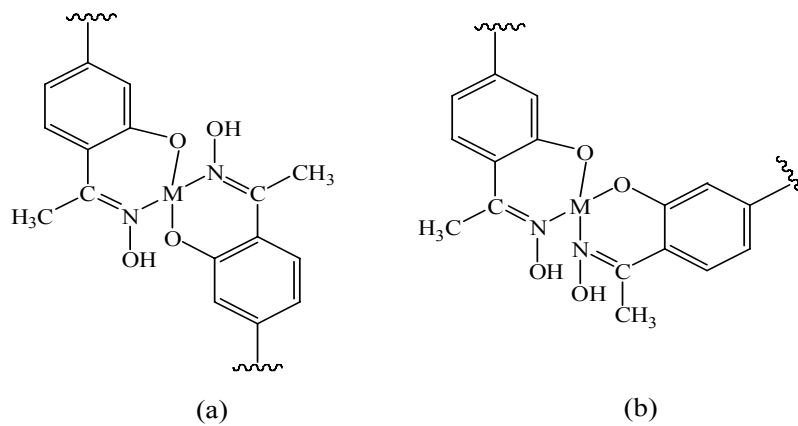
Elektriksel iletkenlik ve termal kararlılığın koordinasyon polimerleri üzerine olan etkisini inceleyen, başka bir araştırmacı da, S. Thamizharazi ve arkadaşları olmuştur. Bu araştırmacılar yeni bir polimer olan poli(2-hidroksi-4-akriloksi aseto fenonksim)

(HAPO) ve poli(2-hidroksi-4-metakrilloksiasetofenonksim) (HMAPO) sentezlemiştir (Şekil 2.17).



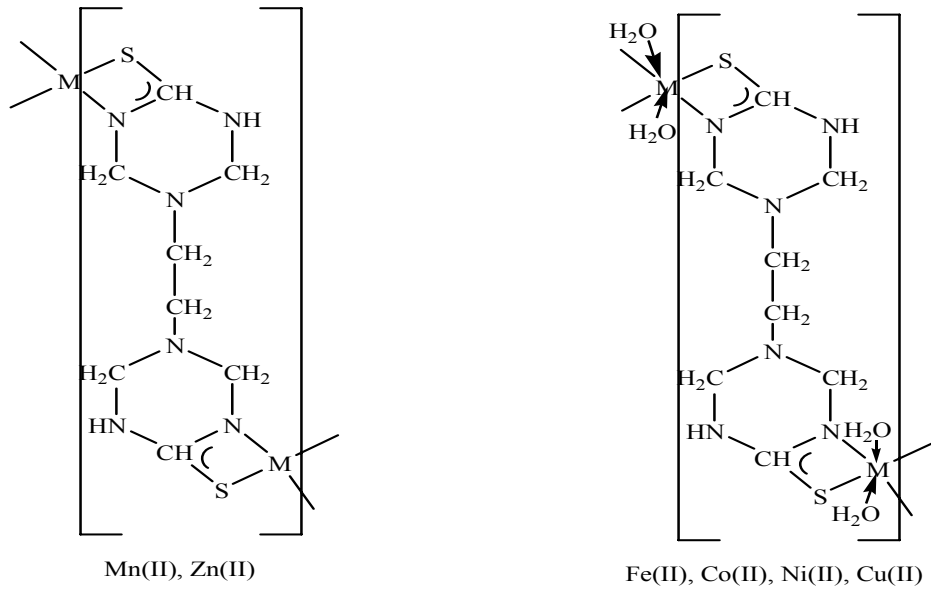
Şekil 2.17. (HAPO) ve (HMAPO) polimerinin sentezi

Sentezlenen bu polimerin Cu(II) ve Ni(II) komplekslerini (Şekil 2.18) 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 [49].



Şekil 2.18. (HAPO) ve (HMAPO) polimerinin metal tuzları ile olan koordinasyonu
a) (HOMO) metal koordinasyonu b) (HMAPO) metal koordinasyonu

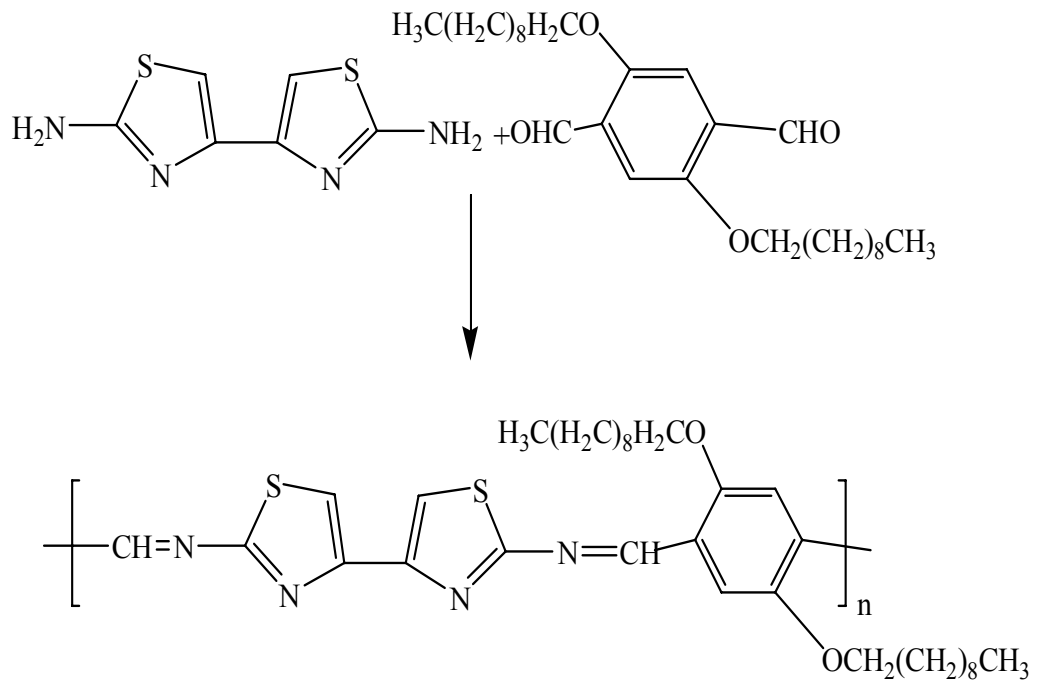
Koordinasyon polimerinin, ligandların kimyasal özelliklerinin ve polimerlerin de mevcut fiziksel özelliklerinin birbiri ile karışması sonucunda, oluşan yeni ligandlar olduğunu belirten W. B. Gurnule ve arkadaşları 1,2-bis-(4-tiyo-1,3,5-hekzahidro-1-triazin)etan (H_2BTHTE) bileşiğini DMF’de çözerek Mn(II), 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 2.19).



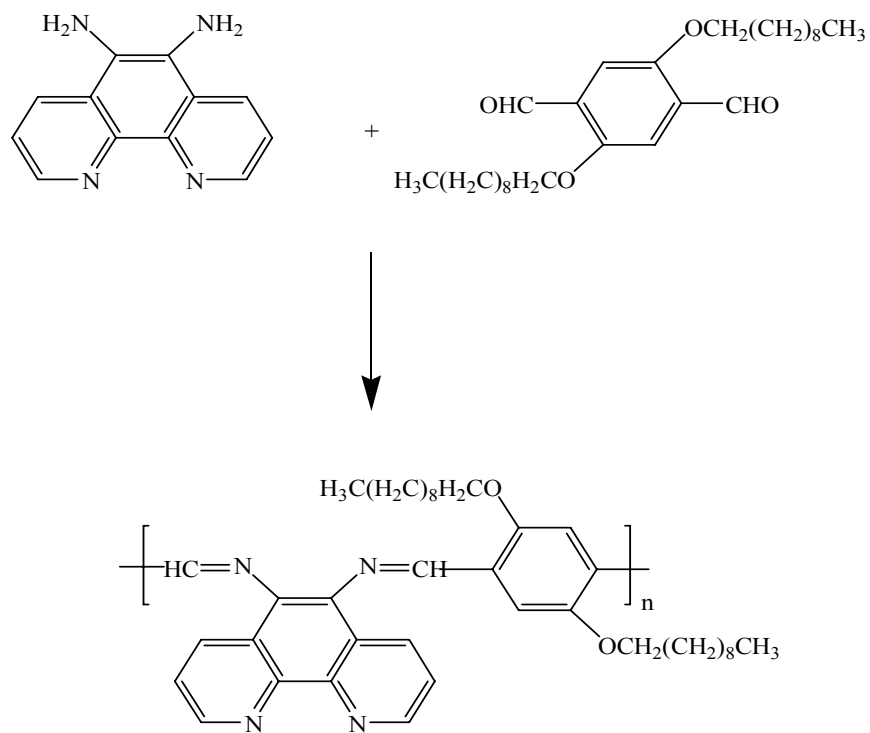
Şekil 2.19. 1,2-bis-(4-tiyo-1,3,5-hekzahidro-1-triazin) etandan hazırlanan koordinasyon polimeri

Son yıllarda bitiyazol halkası içeren Poli(schiff bazı)’larının oluşturduğu komplekslerin ferromanyetik özellik gösterdiğini ifade eden araştırmacılar , metal iyonlarının 5 koordinasyonlu kararlı kompleksler oluşturduğunu açıklamışlardır.

J. Yung ve arkadaşlarıda bitiyozal halkasını bulunduran 2,2’-diamino-4,4’-bitiyazol ile bisdisikloteraftalaldehit(PPHBT)(PPHPHN) ve 5,6-diamino-1,10- fenantrolin’in yine bisdisikloteraftalaldehit(PPHPHN) ile kondensasyonlarından 2 yeni poli(Schiff) Bazı sentezlenmişlerdir [50].



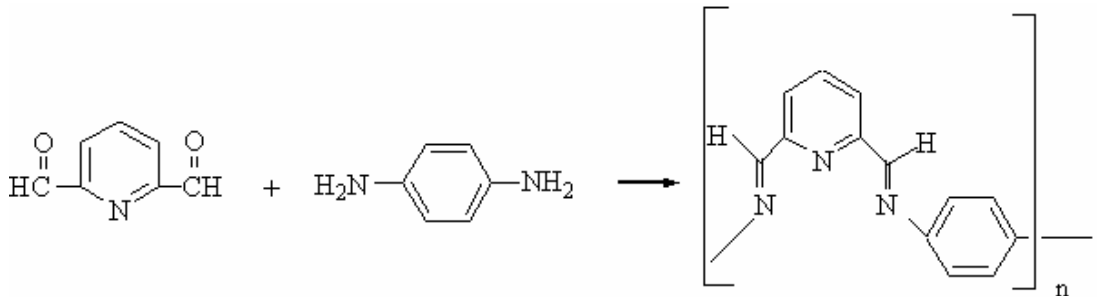
Şekil.2.20. PPHBT nini hazırlanması



Şekil 2.21. PPHPHN'nin hazırlanması

Koordinasyon polimerlerinin termal kararlılıklarının $Fe > Zn > Mn = Co > Ni > Cu$ 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 $3,10 \times 10^{-12}$ $ohm^{-1} cm^{-1}$ arasında değiştiğini, komplekslerdeki iletkenlik sırasının ise; $Zn < Mn < Cu < Fe < Ni$ olduğunu belirtmişlerdir [51].

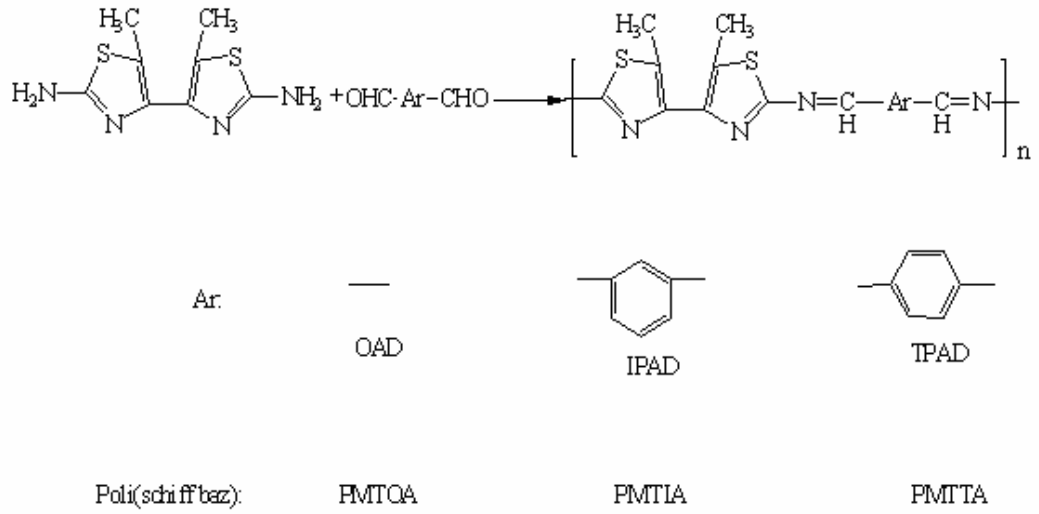
Konjuge bağlı Schiff bazı polimerlerin elektriksel özelliği ile İyodun yük transferinden faydalanarak manyetik özelliğini inceleyen Banerjee ve Saxena isimli araştırmacılar böyle bir çalışma için 2,6-piridin dikarboksialdehit ile p-fenil daimin ve m-fenil diamin 'den faydalanmışlardır (Şekil 2.22).



Şekil 2.22. 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 [52].

Süstitüe bitiyazol halkası içeren Poli Schiff Baz'larının oligomerini sentezleyen S. Liv, W. Sun ve Z. Shen isimli araştırmacılar dialdehit olarak okzalik aldehit, isonapthalaldehit ve tereftalaldehit kullanılmışlardır. Oligomerlerin yapılarını IR ve 1H -NMR spektroskopisi ile açıklamışlardır.

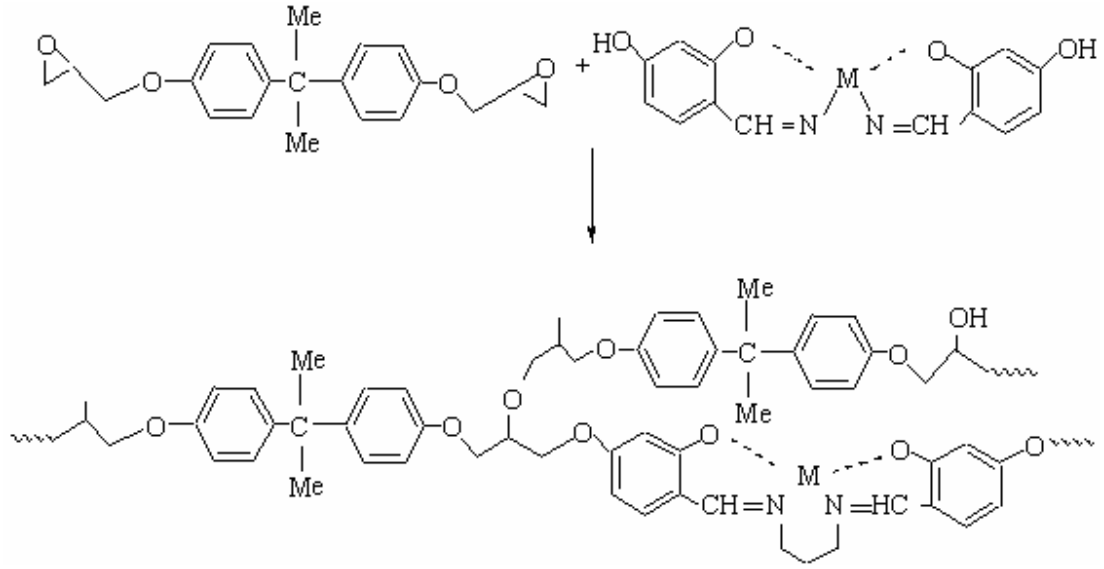


Şekil 2.23. Bitiyazol halkası içeren Poli Schiff Bazı sentezleri

Araştırmacılar, zincir sonlanmasının yapıdaki grupların integral oranından faydalanarak $2\text{CH}_3:\text{CHO}:\text{NH}_2 = 7,3 : 0,7 : 1,0$ şeklinde olduğunu belirtmişlerdir [53]. Bu sonuçlara göre, bir zincirin yaklaşık 4 birim içerdiğini tesbit etmişlerdir.

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 Pastravanu ve arkadaşları tarafından hazırlanmıştır. Poli-Schiff bazını sentezlerken salisilaldehit ve 1-amino-2-naftol-4-sülfonik asitten faydalanan araştırmacılar spektral analizin yanı sıra manyetik duyarlılık ölçümlerinden faydalanarak 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 [54].

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 2.24) [55].

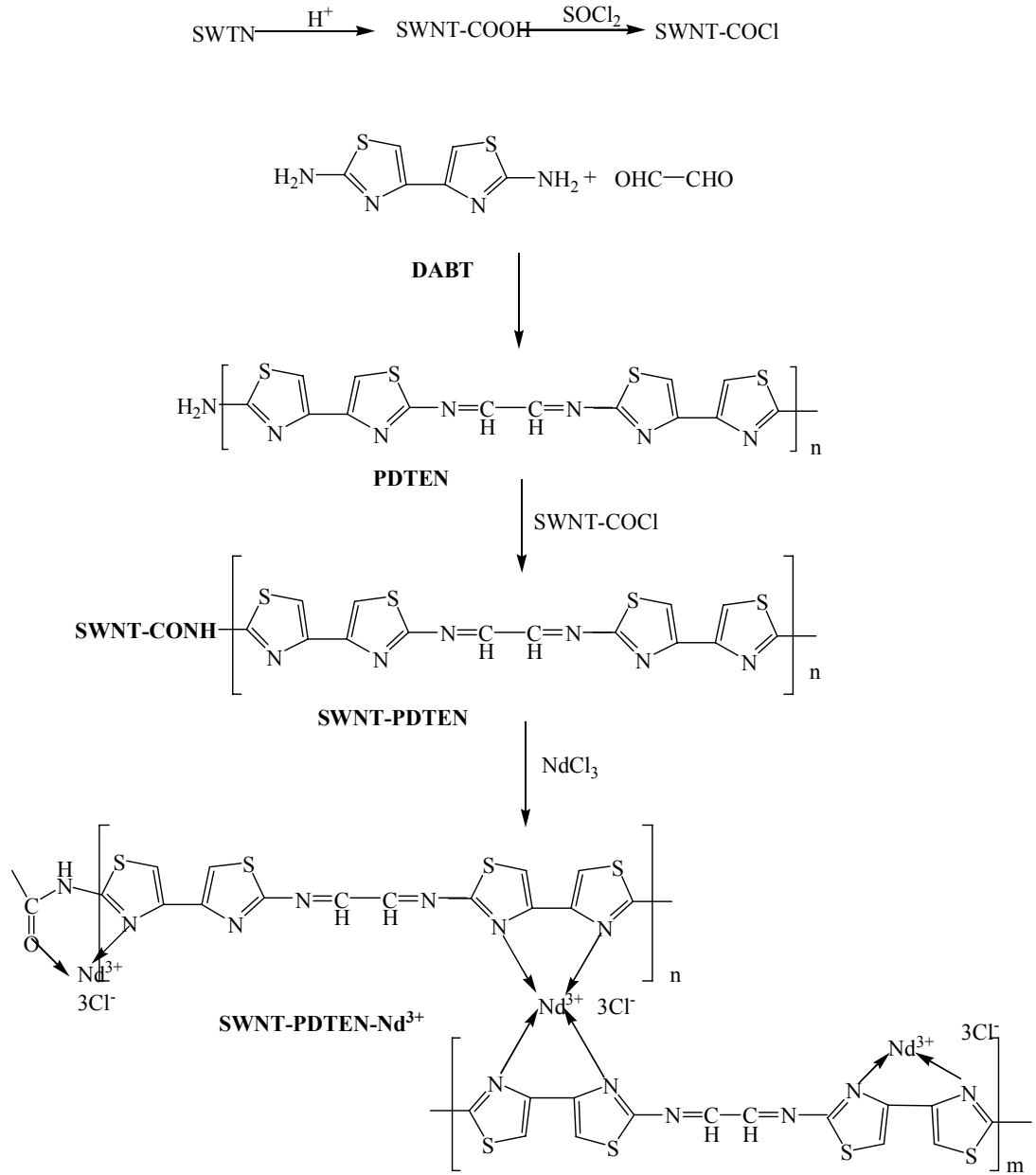


Şekil 2.24. Dört dişli Schiff Bazı ile metal komplekslerinin DGEBA ile olan reaksiyonu

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 [56]. Oligomer-metal içeren komplekslerinin yarı bozunma sıcaklığındaki artış sırasının Co(II) > Zn(II) > Cu(II) şeklinde olduğunu ifade etmişlerdir.

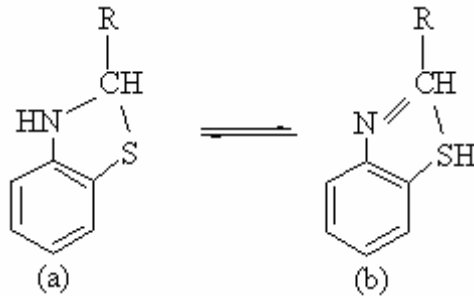
Son zamanlarda nanoteknoloji alanında yapılan çalışmaların çeşitlenmesi ile araştırmacılar, single-walled carbon nanotubes(SWNTs)'lerin kompleksleri üzerine bir araştırma yapmışlardır. Bu amaçla B.He ve arkadaşları SWNTs'leri kullanarak Nd^{3+} içeren poli(schiff bazı) sentezlemişlerdir(SWNT-PDTEN- Nd^{3+}).

Araştırmalar sonucunda SWNT-PDTEN- Nd^{3+} 'ün 125K'de manyetik özelliğinin ferromanyetikten diyamanyetiğe dönüştüğü açıklanmıştır [57].



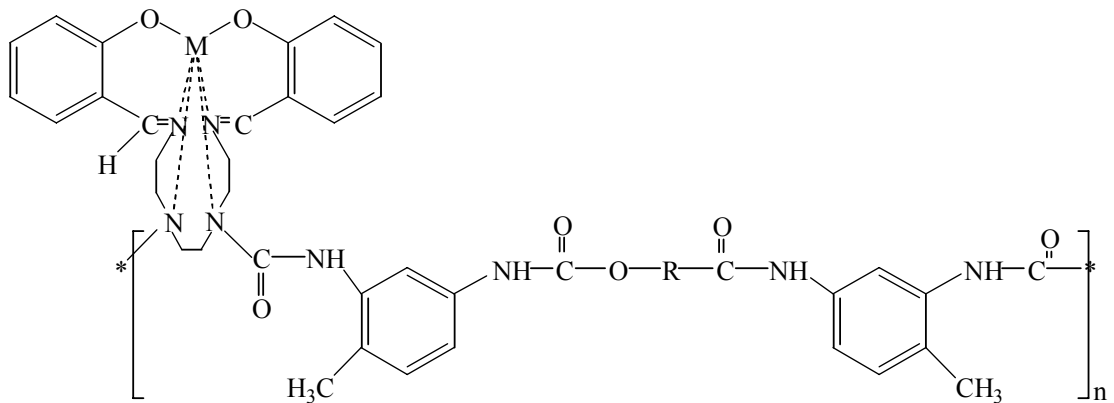
Şekil 2.25. SWNT-PDTEN-Nd³⁺ kompleksinin hazırlanışı

A.Z. El-sonbati ve arkadaşları 2-sübstitüe 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 2.26) birlikte olduğunu ifade etmişlerdir [58].



Şekil 2.26. Poli[N-(3-fenilacriliden)-2-merkaptanili]'in Tautomerik formu
a) Tiazolin formu b) Schiff Bazı formu

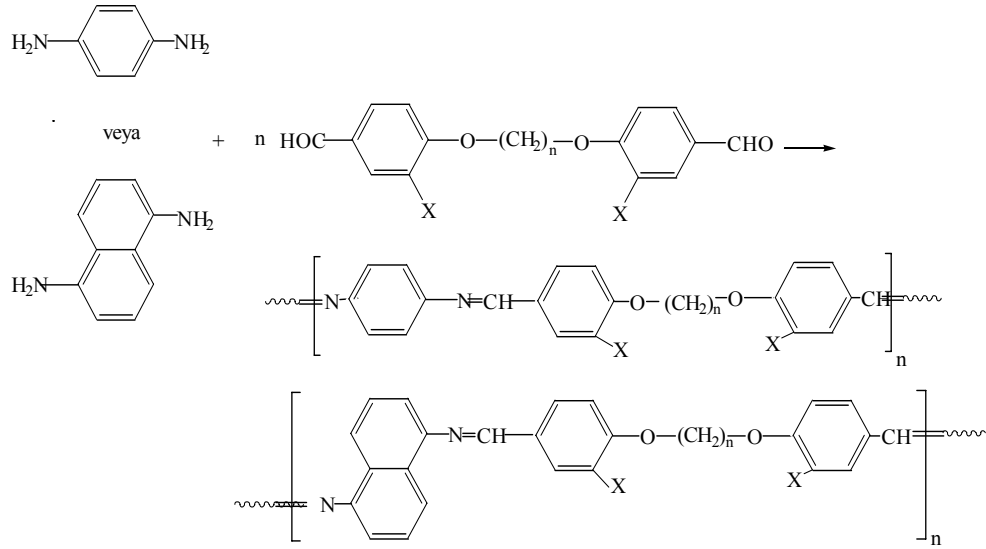
Kim W.S ve Choi. Y.K , 6 dişli polimerik-schiff bazının sentezlenmesi sırasında salisilaldehitten faydalanmışlardır. Sentez sırasında metal içeren poliüretan-üreas'ın, toluen 2,4-diizosiyanat ile bir katılımlını oluşturarak bir polimerik-schiff bazını sentezlemişlerdir (Şekil 2.27) [59].



Şekil 2.27. 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, diammin ve dialdehitlerin polikondenzasyonu sonucunda sentezlenmiştir. Kullanılan diamminler 1,4- fenilendiamin ve 1,5 – naftalindiamin’dir. Sentez sırasında polimerleşme için p-toluen sülfonik asit’i katalizör olarak kullanılırken, oksijensiz ortam için argon gazını seçmişlerdir. (Şekil 2.28) [60].



Şekil 2.28. 1,4- fenildiamin ile 1,5-naftalin daimin’in dialdehit ile polikondenzasyon reaksiyon şeması

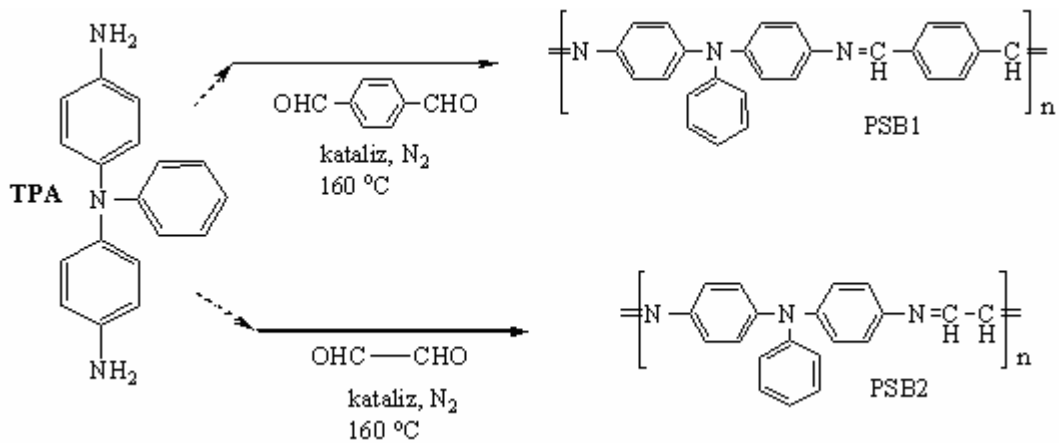
Geçiş metallerini içeren polimerik-Schiff bazlarının bir indirgeyici olarak davranışı ile ilgili ilk çalışmayı Kim W. S. ve Choi Y.K. isimli araştırmacılar yapmışlardır. Bu araştırmacılar poli(4-vinil piridin-co-stiren ile (1,3-bis salisiliden imino propan) katılımı sonucunda oluşan polimerin metal ile 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 [61].

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 bazlarının bazı metal iyonları ile kompleks oluşturması sayesinde, reçine olarak kullanılabileceğini ifade etmişlerdir. Polimerik-schiff bazındaki imin grubunun bir fonksiyonel grup olarak davranarak şelatlaşmanın olduğu ve bu sayede polimerin reçine kapasitesinin arttığını ifade etmişlerdir [62].

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 [63].

4,4 -diamino-trifenilamin içeren poli(schiff bazı) üzerine araştırma yapan H.J. Niu ve arkadaşları polar çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip polimer elde edilmiştir. Bu poli- schiff bazlarının strech film halinde bulunduğunu ve iletkenliğinin $\mu = 1,68.10^{-4} \text{ cm}^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olduğu belirtilmiştir (Şekil 2.29) [64].



Şekil 2.29. Strech film özelliğini gösteren Poli (Schiff) Bazlarının yapılar

3. MATERYAL VE METOT

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

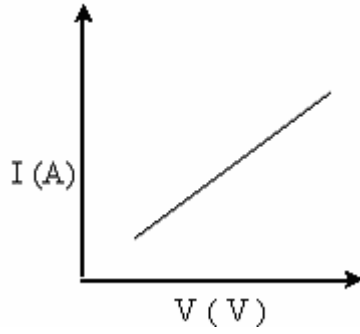
3.1.1. Kimyasal maddeler

<u>Kimyasal Madde</u>	<u>Temin Edilen Üretici Firma</u>
Poliakrilamit	Aldrich
Nikel (II) klorür	Merck
Bakır (II) klorür	Merck
Metanol	Merck
Aseton	Merck

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 .



$$\tan \theta = \frac{I}{V}$$

$$\frac{1}{Q} = \theta = \frac{1}{2\pi s} \cdot \frac{I}{V}$$

Bu eşitlikte ;

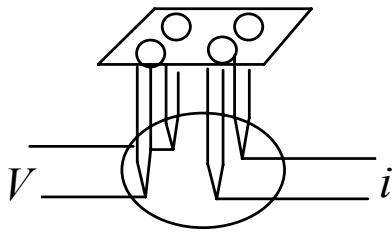
θ : iletkenlik (S cm⁻¹)

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 numuneleri 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. Element analizi

Element analizleri LECO–CHNS–9320 Model element analizi cihazı ile TUBİTAK Mikro Analiz laboratuvarlarında yapıldı.

3.1.5. İndüksiyon Eşleşmeli Plazma-Kütle Spektrometresi ICP-MS

PAA, (PAA-Cl-Sch), (PAA-Br-Sch) ve (PAA-CH₃-Sch) polimerlerinin Ni(II) ve Cu(II) metallerine olan seçiciliğinin tayin edilmesi için, Agilent 7500 a model ICP-MS ile metal yüzdeleri TUBİTAK Mikro Analiz laboratuvarlarında yapıldı.

3.1.6. Buhar basıncı ozmometresi

Sentezlenen polimerlerin sayıca ortalama mol kütlelerinin belirlenmesinde (M_n), 55200 Model, VAPRO ozmometresinden faydalanıldı.

3.1.7. Termogravimetrik analiz cihazı (TGA)

Numunelerin termal bozunmaları ve kütle kayıpları, 0 °C – 800 °C derece sıcaklık aralığında ve N_{2(g)} atmosferinde, 10 derecelik dk⁻¹ ısıtma hızında General V2.2A Du Pont 9900 Model termal analiz cihazı ile incelendi.

3.1.8. ¹H-Nükleer manyetik rezonans spektrumları

¹H- NMR spektrumları, Bruker Spectrospin Avance DPX-400 cihazı ile d₆-DMSO₄'de TUBİTAK Mikro Analiz laboratuvarlarında yapıldı.

4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Polimerik-Schiff Bazılarının Hazırlanması (Genel Yöntem)

Polimerik-Schiff bazları, geri soğutucu altında sentezlendi. Geri soğutucuya bağlı cam balona Poliakrilamit çözülerek konuldu. 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 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 hacmini 1/3 kadar buharlaştırıldıktan sonra oda sıcaklığında polimerik-Schiff bazı çökene kadar bekletildi. Çöken polimerik-Schiff bazı asetonda yıkanarak reaksiyona girmemiş olan reaktifler ortamdan uzaklaştırıldı ve su trompunda süzme işlemi yapıldı. Etüvde kurutuldu.

4.1.1. (PAA-Cl-Sch) Schiff Bazının sentezi

1 mmol Poliakrilamit 2 boyunlu cam balona alınarak 25 ml saf suda çözüldü. 6 mmol 2-hidroksi-5-klorobenzaldehit’in 10 ml saf metanol içinde oda sıcaklığında çözülerek hazırlanan çözeltisi, damlatma hunisine konularak bölüm 4.1’de açıklanan yönteme göre sentezi yapıldı. Sentezlenen polimerik-schiff bazı 70°C’de 24 saat etüvde kurutuldu.

4.1.2 (PAA-Br-Sch) Schiff Bazının sentezi

1 mmol Poliakrilamit 3 boyunlu cam balona alınarak 25 ml saf suda çözüldü. 6 mmol 2-hidroksi-5-bromobenzaldehit’in 10 ml saf metanol içinde oda sıcaklığında çözülerek hazırlanan çözeltisi, damlatma hunisine konularak bölüm 4.1’de açıklanan yönteme göre sentezi yapıldı. Sentezlenen polimerik-Schiff bazı 70°C’de 24 saat etüvde kurutuldu.

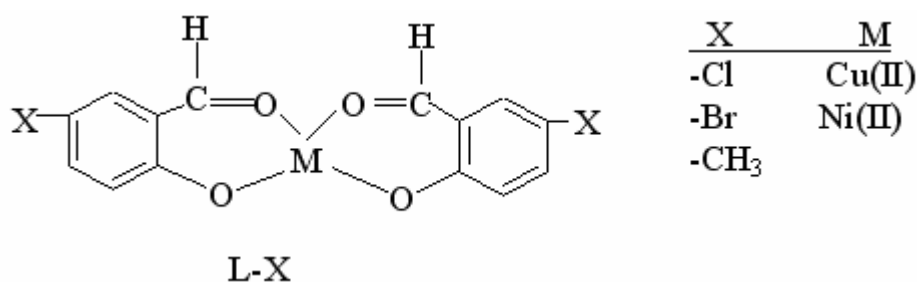
4.1.3. (PAA-CH₃-Sch) Schiff Bazının sentezi

1 mmol Poliakrilamit 3 boyunlu cam balona alınarak 25 ml saf suda çözüldü. 6 mmol 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit'in 10 ml saf metanol içinde oda sıcaklığında çözülerek hazırlanan çözeltisi, damlatma hunisine konularak bölüm 4.1'de açıklanan yönteme göre sentezi yapıldı. Sentezlenen polimerik-Schiff bazı 70°C'de 24 saat etüvde kurutuldu.

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

4.2.1. Birinci adım; metal-aldehit komplekslerinin hazırlanması

Metal klorür- aldehit oranı 1:2 olacak şekilde temiz bir beherde hazırlanan çözeltiler yaklaşık bir saat oda sıcaklığında manyetik karıştırıcıda karıştırıldıktan sonra bir gün oda sıcaklığında bekletildi. Oluşan renkli ürün süzüldü. Dietil eter'de yıkandıktan sonra 70°C'de 24 saat etüvde kurutuldu (Şekil 4.1).

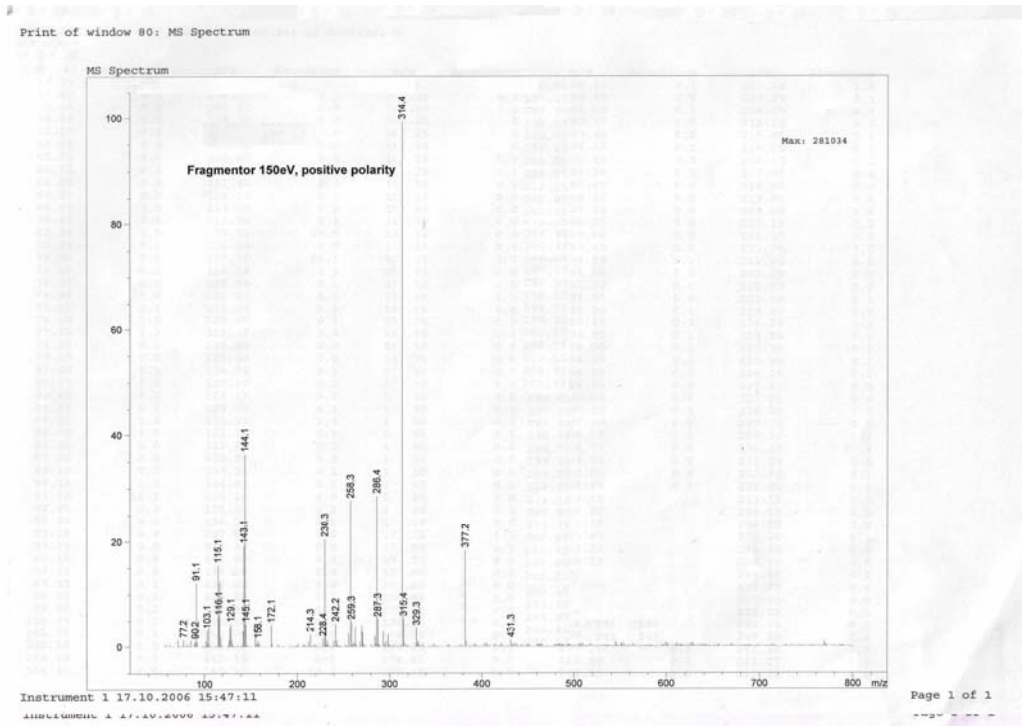


Şekil 4.1. Metal-Aldehit komplekslerinin yapısı

[Ni-LCl] için $[M+1H]^+$ 370.8 (m/z : %32.2), [Ni-LBr] için $[M+1]^+$ 459.7 (m/z : % 36.8), [Ni-LCH₃] için $[M-14H]^+$ 314.3 (m/z : % 25.2), [Cu-LCl] için $[M+3]^+$ 377.2 (m/z : %21.6), [Cu-LBr] için $[M+3H]^+$ 467.0 (m/z : % 19.8), [Cu-LCH₃] için $[M+1]^+$ 334.9 (m/z : % 4.7).

(Cu-L-Cl) komplekslerinin hazırlanması

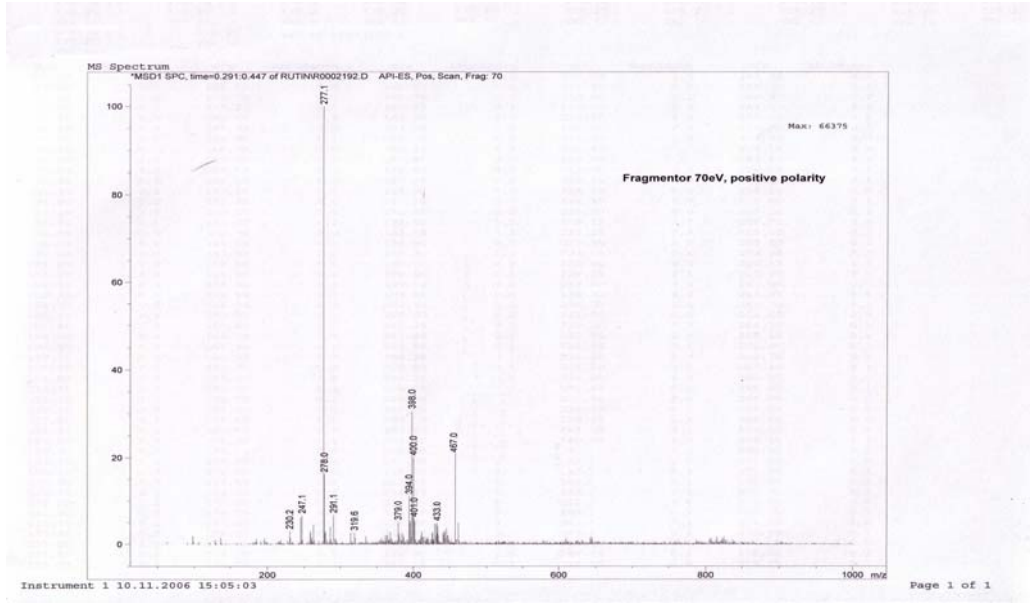
4 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ün 10 ml saf suda ve 8 mmol mmol 5-klor-2-hidroksi benzaldehit'in 10 mL saf metanol içindeki çözeltisi Bölüm 4.2.1'de anlatıldığı gibi hazırlanarak, sentezlendi.



Şekil 4.2. Cu-L-Cl kompleksine ait LC-MS Spektrumu

(Cu-L-Br) komplekslerinin hazırlanması

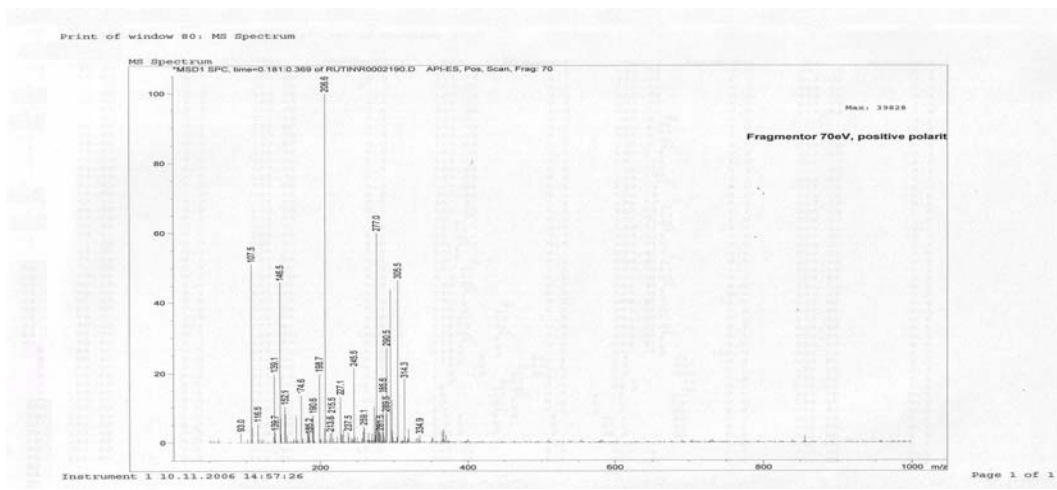
4 mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ün 10 ml saf suda ve 8 mmol 5-brom-2-hidroksibenzaldehyt'in 10 mL saf metanol içindeki çözeltisi Bölüm 4.2.1'de anlatıldığı gibi hazırlanarak, sentezlendi.



Şekil 4.3. Cu-L-Br kompleksine ait LC-MS Spektrumu

(Cu-L-CH₃) komplekslerinin hazırlanması

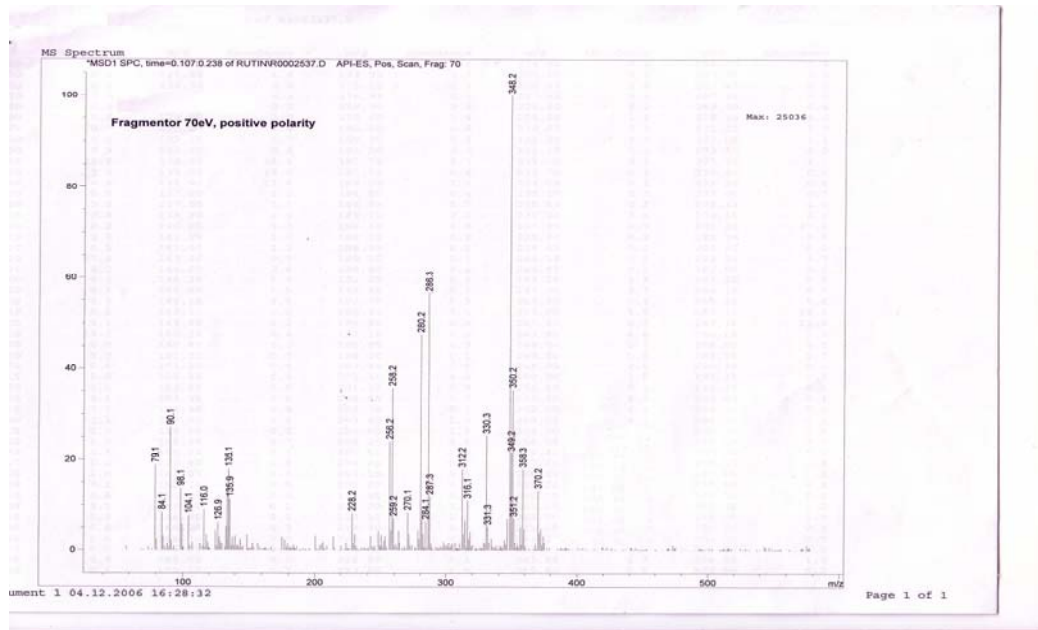
4 mmol CuCl₂.6H₂O ün 10 ml saf suda ve 8 mmol 5-metil-2-hidroksibenzaldehit'in 10 mL saf metanol içindeki çözeltisi Bölüm 4.2.1'de anlatıldığı gibi hazırlanarak, sentezlendi.



Şekil 4.4. Cu-L-CH₃ kompleksine ait LC-MS Spektrumu

(Ni-L-Cl) komplekslerinin hazırlanması

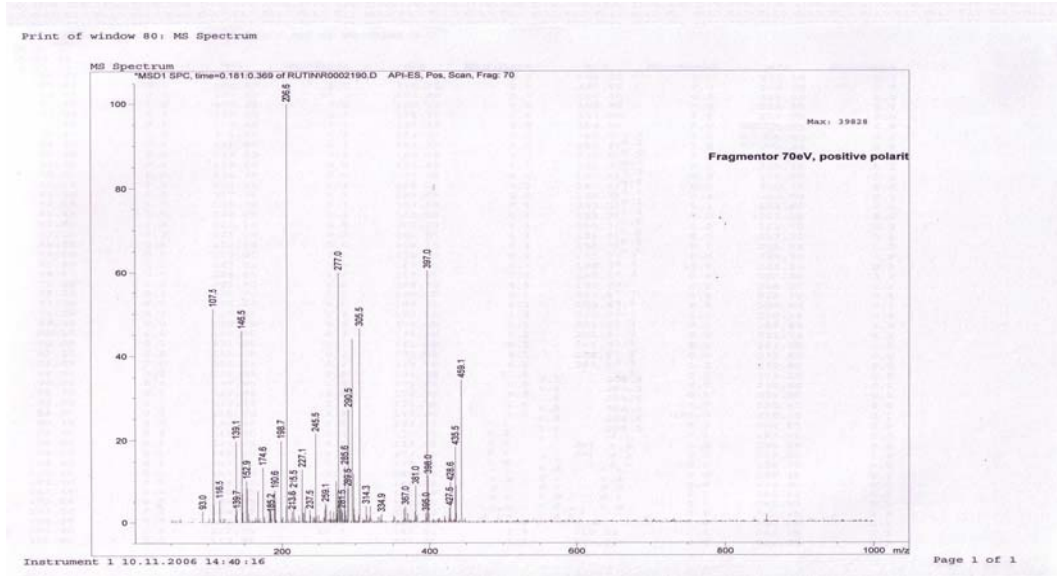
4 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ün 10 ml saf suda ve 8 mmol mmol 5-klor-2-hidroksi benzaldehit'in 10 mL saf metanol içindeki çözeltisi Bölüm 4.2.1'de anlatıldığı gibi hazırlanarak, sentezlendi.



Şekil 4.5. Ni-L-Cl kompleksine ait LC-MS Spektrumu

(Ni-L-Br) komplekslerinin hazırlanması

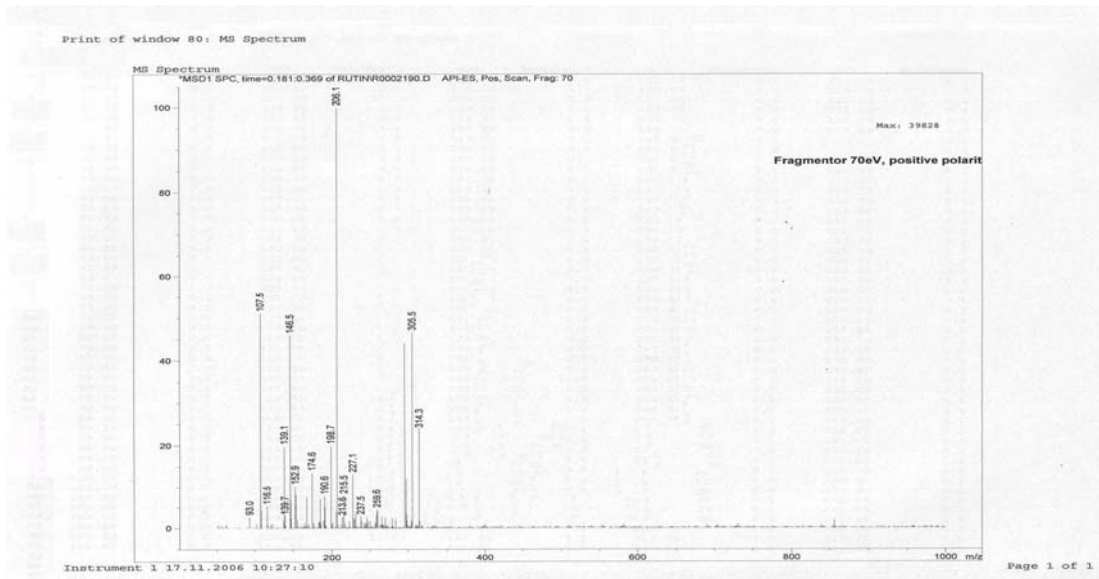
4 mmol $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ün 10 ml saf suda ve 8 mmol 5-brom-2-hidroksibenzaldehit'in 10 mL saf metanol içindeki çözeltisi Bölüm 4.2.1'de anlatıldığı gibi hazırlanarak, sentezlendi.



Şekil 4.6. Ni-L-Br kompleksine ait LC-MS Spektrumu

(Ni-L-CH₃) komplekslerinin hazırlanması

4 mmol NiCl₂.6H₂O ün 10 ml saf suda ve 8 mmol 5-metil-2-hidroksibenzaldehit'in 10 ml saf metanol içindeki çözeltisi Bölüm 4.2.1'de anlatıldığı gibi hazırlanarak, sentezlendi.



Şekil 4.7. Ni-L-CH₃ kompleksine ait LC-MS Spektrumu

4.2.2. İkinci adım; koordinasyon polimerlerinin hazırlanması

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

Cu(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin hazırlanması

1 mmol poliakrilamit 3 boyunlu cam balona alınarak 25 ml saf suda çözüldü. 4 mmol (Cu-L-Cl) 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.

Cu(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin hazırlanması

1 mmol poliakrilamit 3 boyunlu cam balona alınarak 25 ml saf suda çözüldü. 4 mmol (Cu-L-Br) 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.

Cu(PAA-CH₃-SB) koordinasyon polimerinin hazırlanması

1 mmol poliakrilamit 3 boyunlu cam balona alınarak 25 ml saf suda çözüldü. 4 mmol (Cu-L-CH₃) 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-Cl-SB) koordinasyon polimerinin hazırlanması

1 mmol poliakrilamit 3 boyunlu cam balona alınarak 25 ml saf suda çözüldü. 4 mmol (Ni-L-Cl) 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-Br-SB) koordinasyon polimerinin hazırlanması

1 mmol poliakrilamit 3 boyunlu cam balona alınarak 25 ml saf suda çözüldü. 4 mmol (Ni-L-Br) 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-CH₃-SB) koordinasyon polimerinin hazırlanması

1 mmol poliakrilamit 3 boyunlu cam balona alınarak 25 ml saf suda çözüldü. 4 mmol (Ni-L-CH₃) 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.

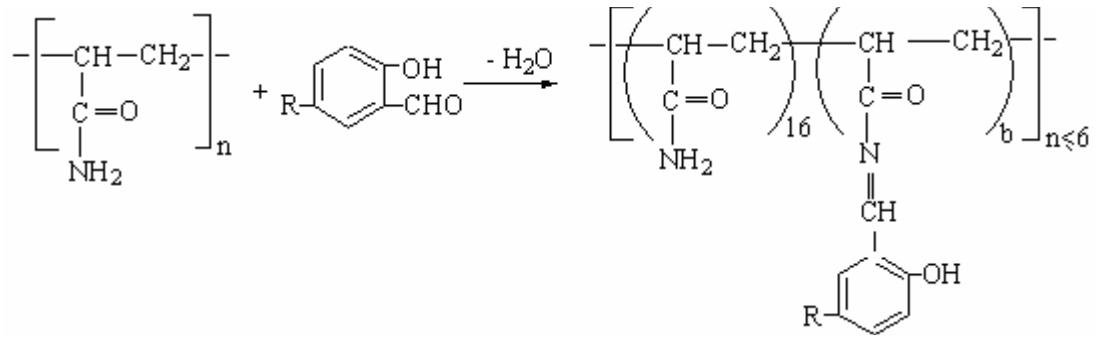
4.3. Poli-Schiff Bazlarında Metal Seçiciliği (Genel Yöntem)

0,025 gram poli(akril amit) 25 ml'lik bir hacim içinde saf suda çözündükten sonra $2,5 \cdot 10^{-3}$ molar metal-aldehit örnekleri metanolde hazırlandı. Polimer ve metal-aldehit çözeltileri geri soğutucu altında 6 saat s kaynama sıcaklığında reflaks edildi. 6 saatlik sürenin sonunda temiz behere alınarak 3-5 gün bekletildi. Çöken polimer-kompleksleri süzildükten sonra asetonda yıkandı. 70°C 'de 24 saat etüvde kurutuldu.

5. SONUÇLARIN DEĞERLENDİRİLMESİ VE TARTIŞMA

5.1. Poliakrilamit-Schiff Bazları (PAA-SB)

Poliakrilmit ve çalışılan aldehitler arasındaki tepkime sonucunda H_2O 'un uzaklaşması ile meydana gelen birim yapı içinde, (PAA- CH_3 -Sch), (PAA-Cl-Sch) , (PAA-Br-Sch), Şekil 5.1'deki gibi bir yapının olabileceği element ve spektral analizlerine göre tahmin edilmiştir (EK-1- EK-2).

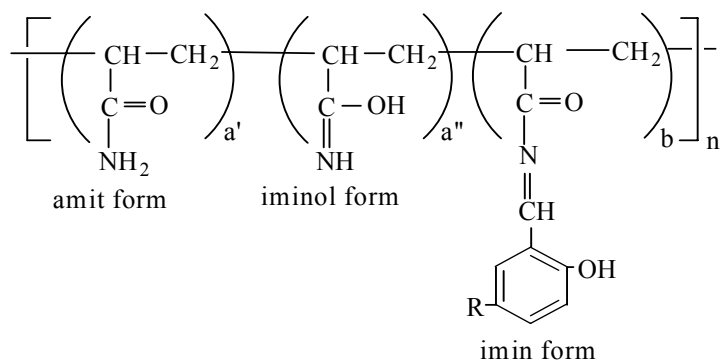


Şekil 5.1. Poliakrilamit-Schiff Bazları için ön görülen yapı (R: -Cl, -Br, - CH_3)

Poliakrilamit-Schiff Bazlarının C, H ve N tayini sırasında meydana gelen sapmaların, 1H NMR spektrumlarındaki çoklu piklerin, IR spektrumlarındaki geniş bandların ve LC-MS spektrumlarında moleküler pik olarak düşünülen değerlerin geniş bir aralıkta ortaya çıkmasının nedeni, polimerlerin polidisperseite özelliğine sahip olmasından dolayı kaynaklandığı söylenebilir [65].

(PAA-Cl-Sch)'nın kütlece moleküler kütle (M_w) değeri element analiz değerlerinden, sayıca ortalama moleküler kütlesi (M_n) ise Buhar basıncı ozmometresi ile tayin edildi.

Poliakrilamit ve poli-Schiff bazlarına ait 1H NMR spektrumlarının değerlendirilmesi sonucunda amit-iminol tautomerisinin olabileceğine karar verildi (Şekil 5.2).



Şekil 5.2. (PAA-SB) Schiff Bazında tautomeri (R: -Cl, -Br, -CH₃)

5.1.1. (PAA-Cl-Sch) Schiff Bazı, [(C₃H₅ON)₁₆(C₁₀H₈O₂NCl)]₆

Önerilen yapıyı destekleyen analiz değerlendirmeleri aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir:

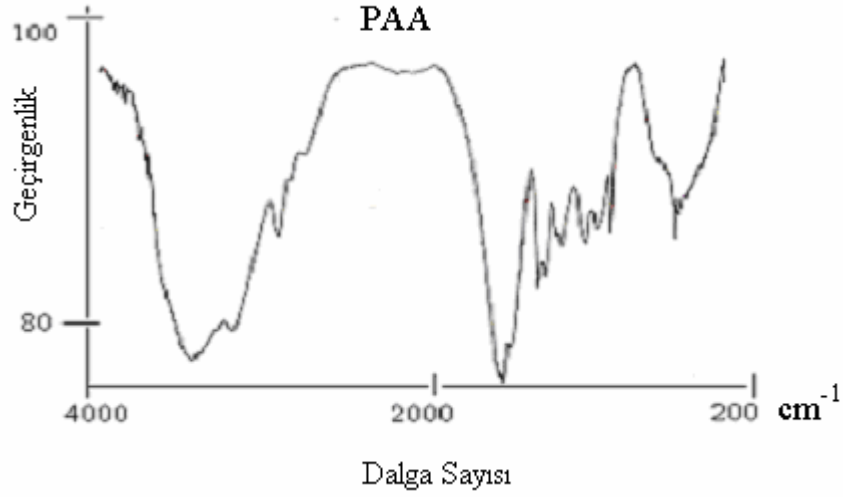
1- (PAA-Cl-Sch) Schiff Bazının, kütlece moleküler kütle (M_w) değeri 8073, sayıca ortalama moleküler kütle (M_n) değeri 4480 olarak belirlendi.

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

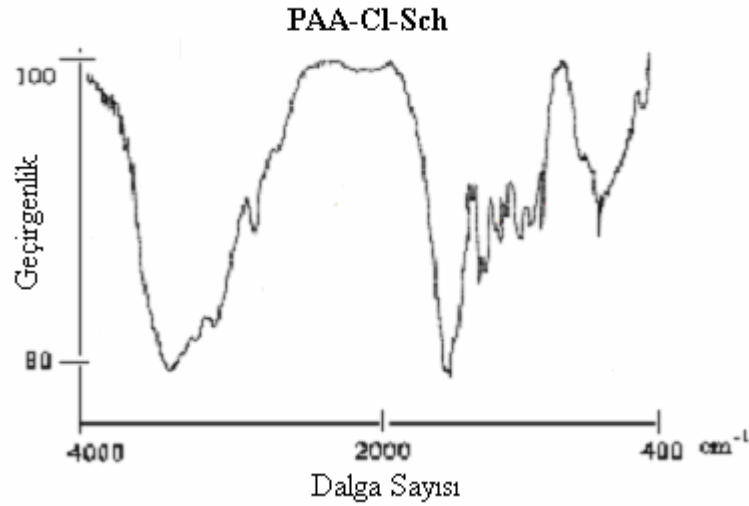
Çizelge 5.1. PAA-Cl-Sch Schiff Bazının fiziksel özellikleri ve analitik verileri

Gösterim M _n / M _w	Önerilen Birim M _w (a:16, b:1, n:6)	Renk %Verim	Element Analizi, Bulunan (Hesaplanan) %			
			C	H	N	Cl
(PAA-SB-Cl) 4480 / 8073	[(C ₃ H ₅ ON) _a (C ₁₀ H ₈ O ₂ Cl) _b] _n 8073	sarı 67	51,73 (52,70)	6,54 (7,53)	21,40 (22,36)	0,83 (2,64)

3- (PAA-Cl-Sch) Schiff Bazına ait, 2937 cm⁻¹, 3207 cm⁻¹ ve 3442 cm⁻¹ de bulunan titreşim bandlarının sırasıyla ν (CH), ν (NH₂)_{asim} ve ν (OH) titreşim bandlarına karşılık geldiği söylenebilir.



(a)



(b)

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

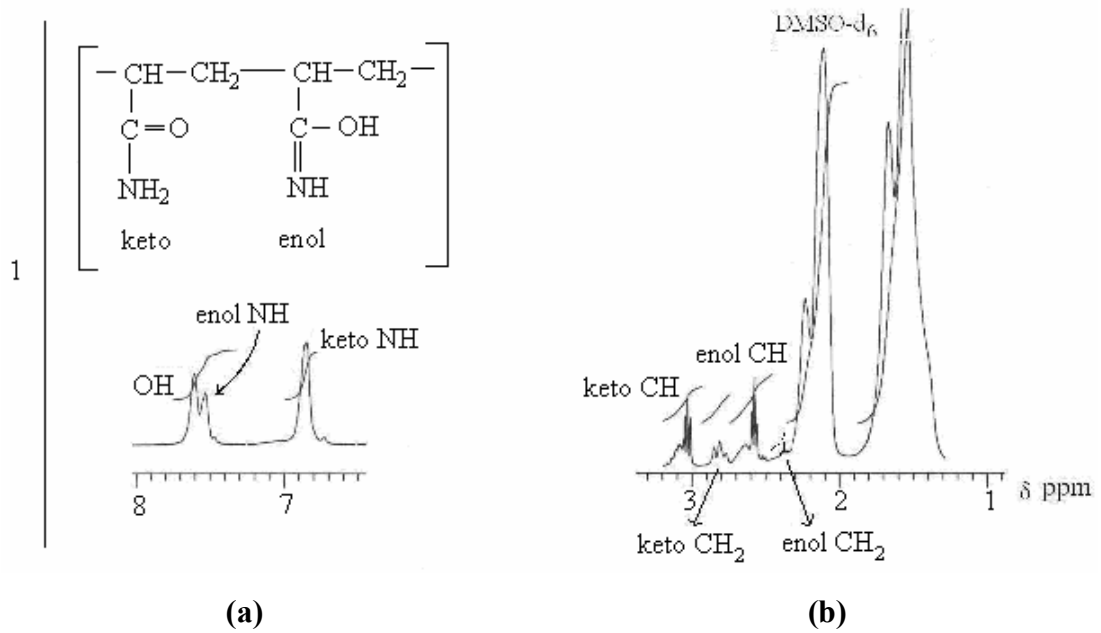
a) PAA'nın FTIR spektrumu b) (PAA-Cl-Sch) Bazının FTIR spektrumu

4- FTIR spektrumunda (Şekil 5.3), (PAA-Cl-Sch) Schiff bazının ν (NH) ve ν (OH) titreşim bantlarına sahip olması amit-iminol tautomerisinin poli-Schiff Bazı içinde de bulunduğunu düşündürdü [66].

5- (PAA-Cl-Sch) Schiff Bazı için düşünülen 1661 cm^{-1} in $-\text{CH}=\text{N}$ titreşim frekansına ve 1516 cm^{-1} , 1256 cm^{-1} ve 481 cm^{-1} de gözlenen yeni titreşim bantlarının ise

aldehitin etkileşmesi sonucunda meydana geldiği düşünülen $\nu(\text{CN})+\delta(\text{NH})$, $\delta(\text{NH})$ ve $\nu(\text{C=O})$ titreşim bantlarının karşılık geldiği söylenebilir [67,58].

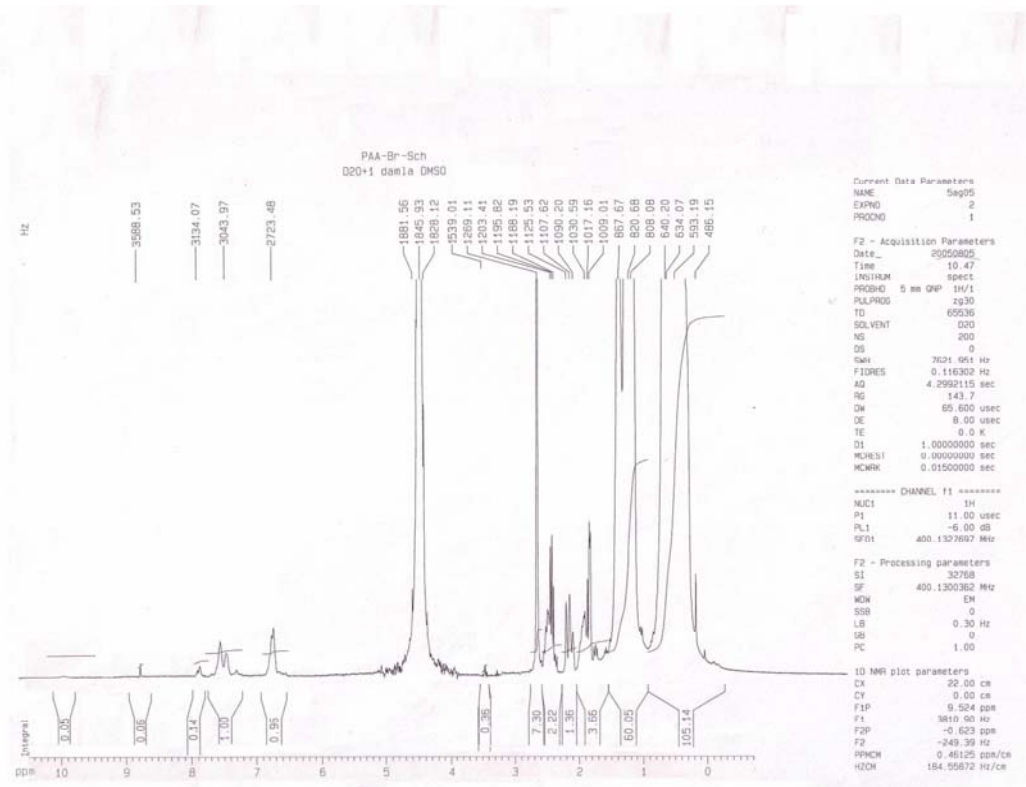
6- (PAA-Cl-Sch) Schiff Bazına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları değerlendirilmeden önce PAA'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu değerlendirildi. 7,69 ppm, 7,56 ppm ve 6,87 ppm, gözlenen üç pikin sırasıyla $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ ve $-\text{NH}_2$ protonlarına karşılık geldiği söylenebilir. Bu piklerin varlığı PAA_m'de amit-iminol tautomerisinin olabileceğini düşündürdü (Şekil 5.4) [66].



Şekil 5.4. Poliakrilamit'in $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

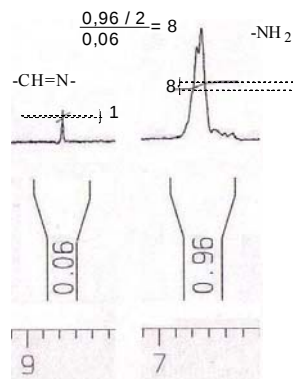
- a) Amit- iminol formu kimyasal gösterimi ve keto enol pikleri
b) PAA'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

7- (PAA-Cl-Sch) Schiff Bazına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumların değerlendirilmesinde ise 7,52 ppm, 7,44 ppm ve 6,80 ppm, gözlenen üç pikin sırasıyla $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ ve $-\text{NH}_2$ protonlarına karşılık gelebileceği düşünüldüğünden (PAA-Cl-Sch) da da tautomerik yapının olabileceği önerildi. (Şekil 5.5).



Şekil 5.5. (PAA-Cl-Sch)'in ^1H -NMR spektrumu

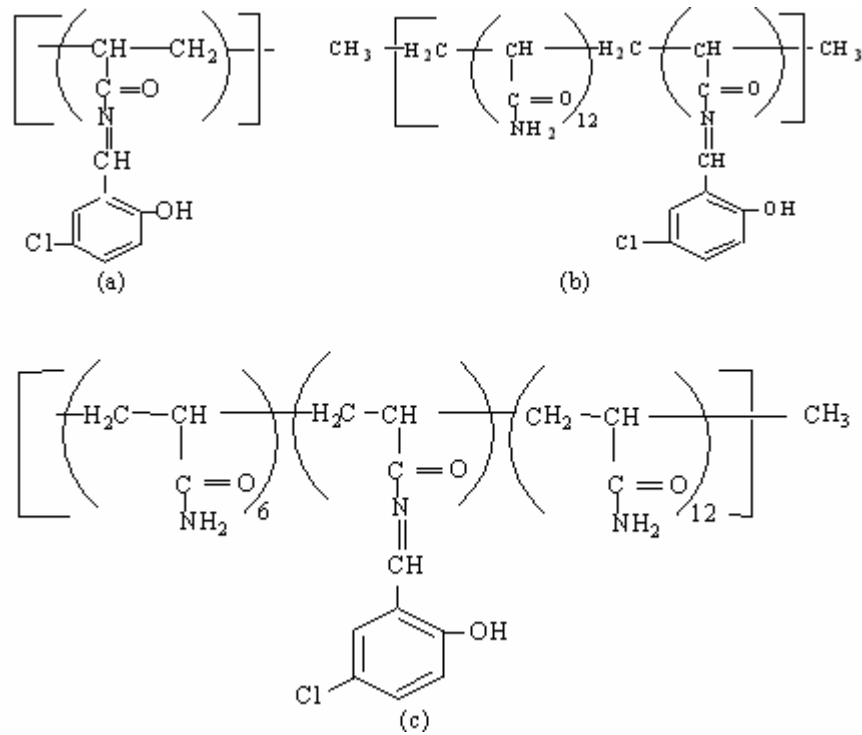
^1H -NMR spektrumundaki $-\text{CH}=\text{N}$ pik yüksekliği, iminol formundaki $-\text{NH}/-\text{OH}$ ve amin formundaki $-\text{NH}_2$ pik yükseklikleri ile karşılaştırıldı.



Şekil 5.6. (PAA-Cl-Sch) için $-\text{CH}=\text{N}$ ve $-\text{NH}_2$ pik yüksekliklerinin karşılaştırılması

İmin pik yüksekliği, toplam amin-iminol formuna göre 1:16 mol oranında bulunabileceğine karar verildi (Şekil 5.6).

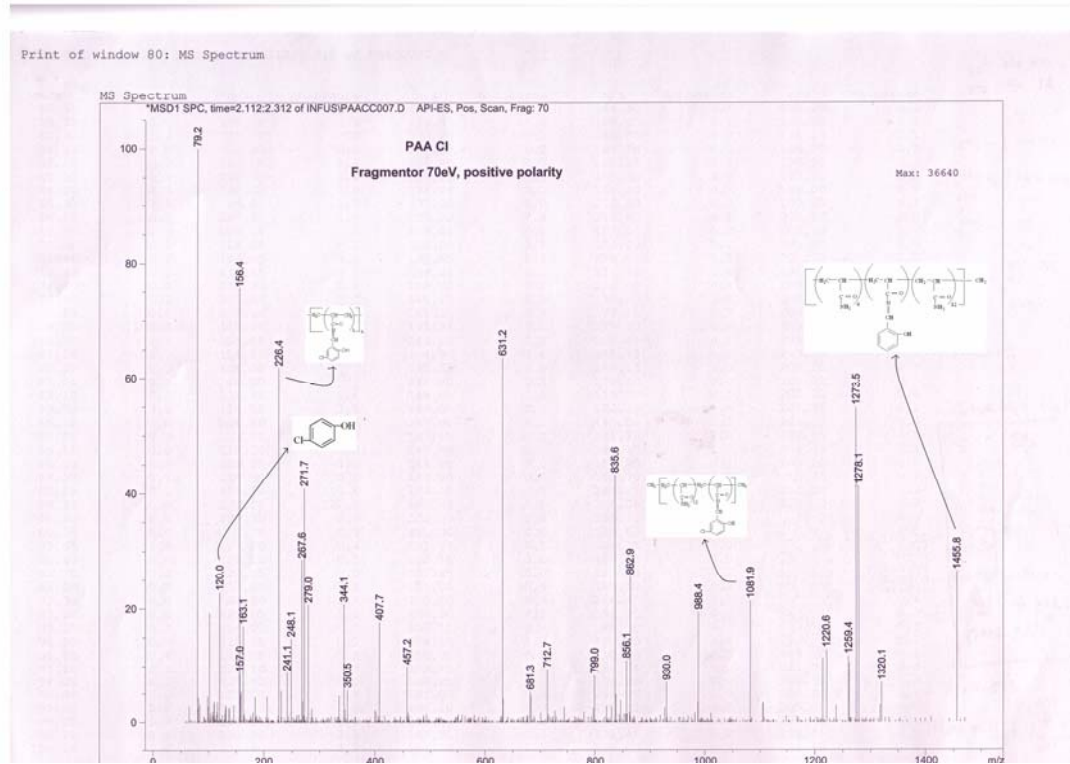
8- (PAA-Cl-Sch) Schiff Bazı'nın LC-MS spektrumu incelendiğinde önerilen birim yapı içinde Schiff bazının bulunduğu karar verildi (Şekil 5.7). Çünkü moleküler iyon piklerinden $[M+5H]^+$ 226,4 de % 62 bollukta görülmesi, yapıda imin formunun (Şekil 5.7a) bulunduğu dair bir kanıt olabileceğini düşündürdü. $CH_3-[(C_3H_5ON)_{12}-C_9H_6O_2N]-CH_3$ 'e ait olduğu düşünülen moleküler iyon pikinin $[M-7H]^+$ 1087 de %22 bollukta görülmesi, önerilen birim yapının mümkün olabileceğine bir işaret olabilir (Şekil 5.7b) .



Şekil 5.7. (PAA-Cl-Sch) Schiff Bazı'nın LC-MS'spektrumuna göre önerilen imin formu ve birim yapısı

a) İmin grubu gösterimi b) PAA bağlanması c) Poli(Schiff) Bazı gösterimi

Ayrıca $[(C_3NH_5)_6(C_{10}H_8O_2)(C_3NH_5)_{12}]CH_3$ yapının mümkün olabileceği (Şekil 5.7c) moleküler iyon pikin $[M^++3]$ 1455’de bulunması sayesinde söylenebilir.



Şekil 5.8. (PAA-Cl-Sch) Schiff Bazı'nın LC-MS Spektrumu

5.1.2. (PAA-Br-Sch) Schiff Bazı, $[(C_3H_5ON)_{16}(C_{10}H_8O_2NBr)]_6$

Önerilen yapıyı destekleyen analiz değerlendirmeleri aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir:

1- (PAA-Br-Sch) Schiff Bazının, kütlece moleküler kütle (M_w) değeri 8339, sayıca ortalama moleküler kütle (M_n) değeri 4630 olarak belirlendi.

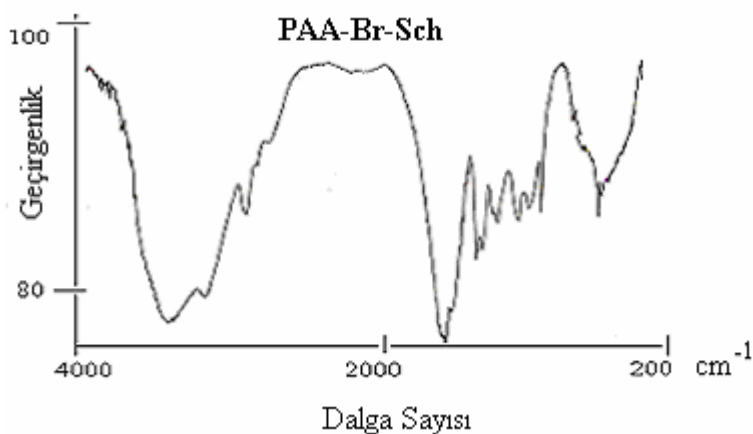
2- Element analizine göre, bulunan ve hesaplanan değerlerin önerilen yapı için uyumlu olduğu görüldü.

Çizelge 5.2. PAA-Br-Sch Schiff Bazının fiziksel özellikleri ve analitik verileri

Gösterim M_n / M_w	Önerilen Birim M_w (a:16, b:1, n:6)	Renk %Verim	Element Analizi, Bulunan (Hesaplanan) %		
			C	H	N
(PAA-Br-Sch)	$[(C_3H_5ON)_a(C_{10}H_8O_2NBr)_b]_n$	sarı	50,07	6,33	20,71
4630 / 8339	8339	59	(50,07)	(6,33)	(20,71)

3- (PAA-Br-Sch) Schiff Bazına ait, 2936 cm^{-1} , 3206 cm^{-1} ve 3442 cm^{-1} de bulunan titreşim bandlarının sırasıyla ν (NH), ν (NH₂)_{asim} ve ν (OH) titreşim bandlarına karşılık geldiği söylenebilir. FTIR spektrumunda (Şekil 5.9), (PAA-Br-Sch) Schiff bazının ν (NH) ve ν (OH) titreşim bandlarına sahip olması amit-iminol tautomerisinin poli-Schiff bazı içinde de bulunduğunu düşündürdü [66].

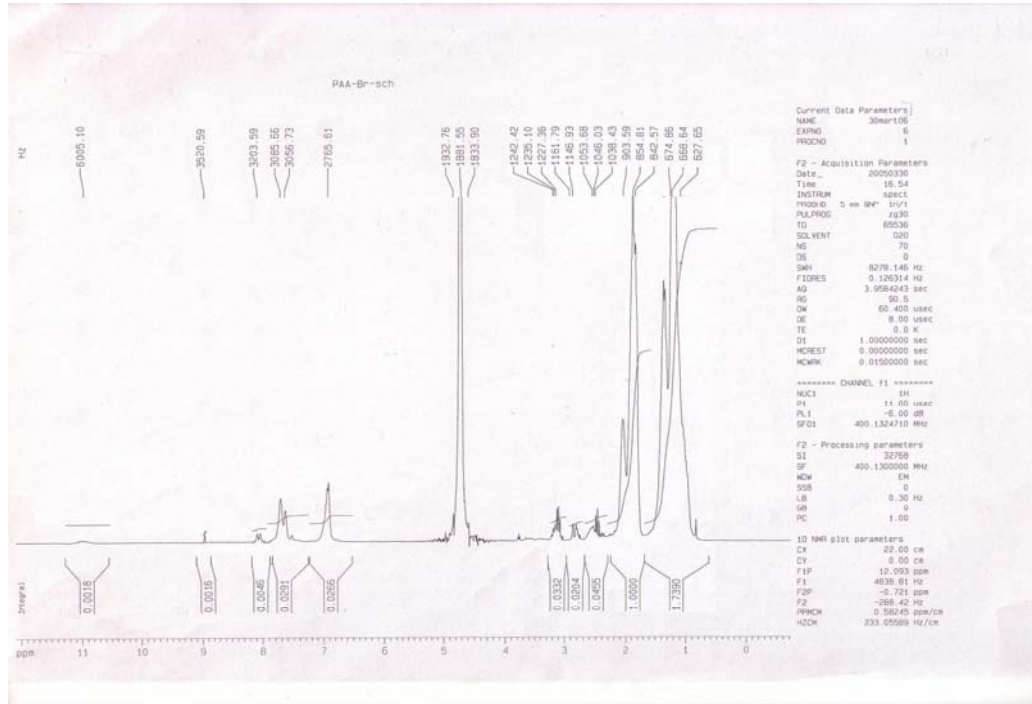
(PAA-Br-Sch) Schiff Bazı için düşünülen 1660 cm^{-1} in $-\text{CH}=\text{N}$ titreşim frekansına 1518 cm^{-1} , 1256 cm^{-1} ve 483 cm^{-1} de gözlenen yeni titreşim bandlarının, aldehitin etkileşmesi sonucunda meydana geldiği düşünülen $\nu(\text{CN})+\delta(\text{NH})$, $\delta(\text{NH})$ ve $\nu(\text{C}=\text{O})$ titreşim bandlarının karşılık geldiği söylenebilir [67,58].



Şekil 5.9. PAA'nın ve (PAA-Br-Sch) Schiff Bazı'nın FTIR Spektrumu

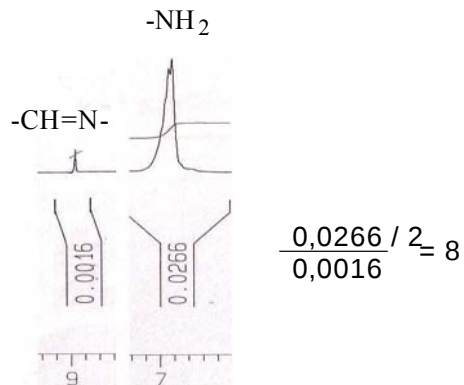
4- (PAA-Br-Sch) Schiff Bazına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları değerlendirilmesinde ise 7,80 ppm, 7,60 ppm ve 6,98 ppm, gözlenen üç pikin sırasıyla $-\text{OH}$, $-\text{NH}$ ve $-\text{NH}_2$

protonlarına karşılık gelebileceği düşünüldüğünden (PAA-Br-Sch) da da tautomerik yapının olabileceği düşünüldü (Şekil 5.10).



Şekil 5.10. (PAA-Br-Sch)'in ^1H -NMR spektrumu

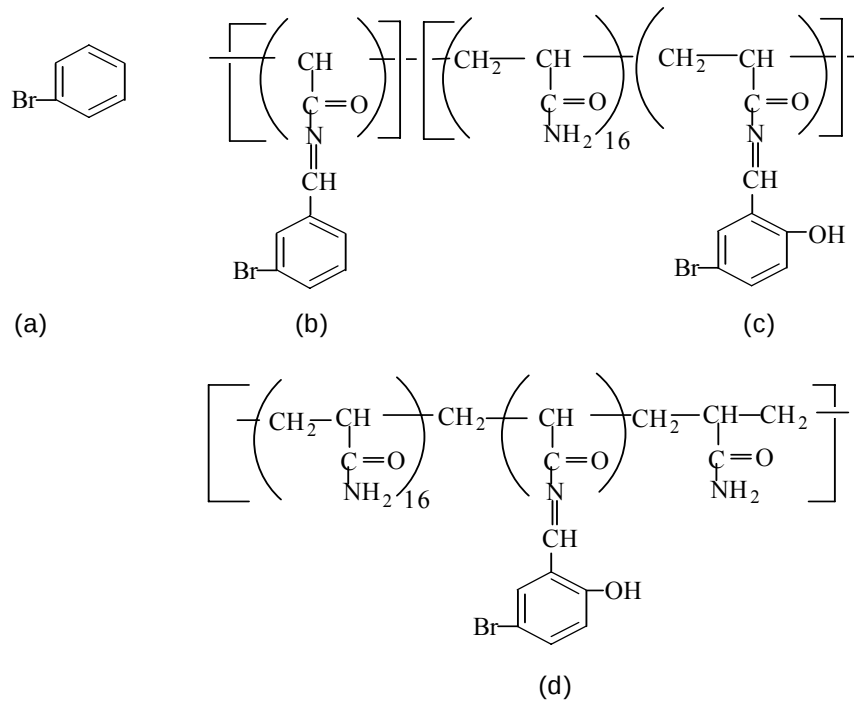
^1H -NMR spektrumundaki $-\text{CH}=\text{N}$ pik yüksekliği, imin formundaki ve iminol formundaki $-\text{CH}$ pik yükseklikleri ile karşılaştırıldı. İmin formunun, toplam keto-enol formuna göre 1: 16 mol oranında bulunduğu karar verildi.



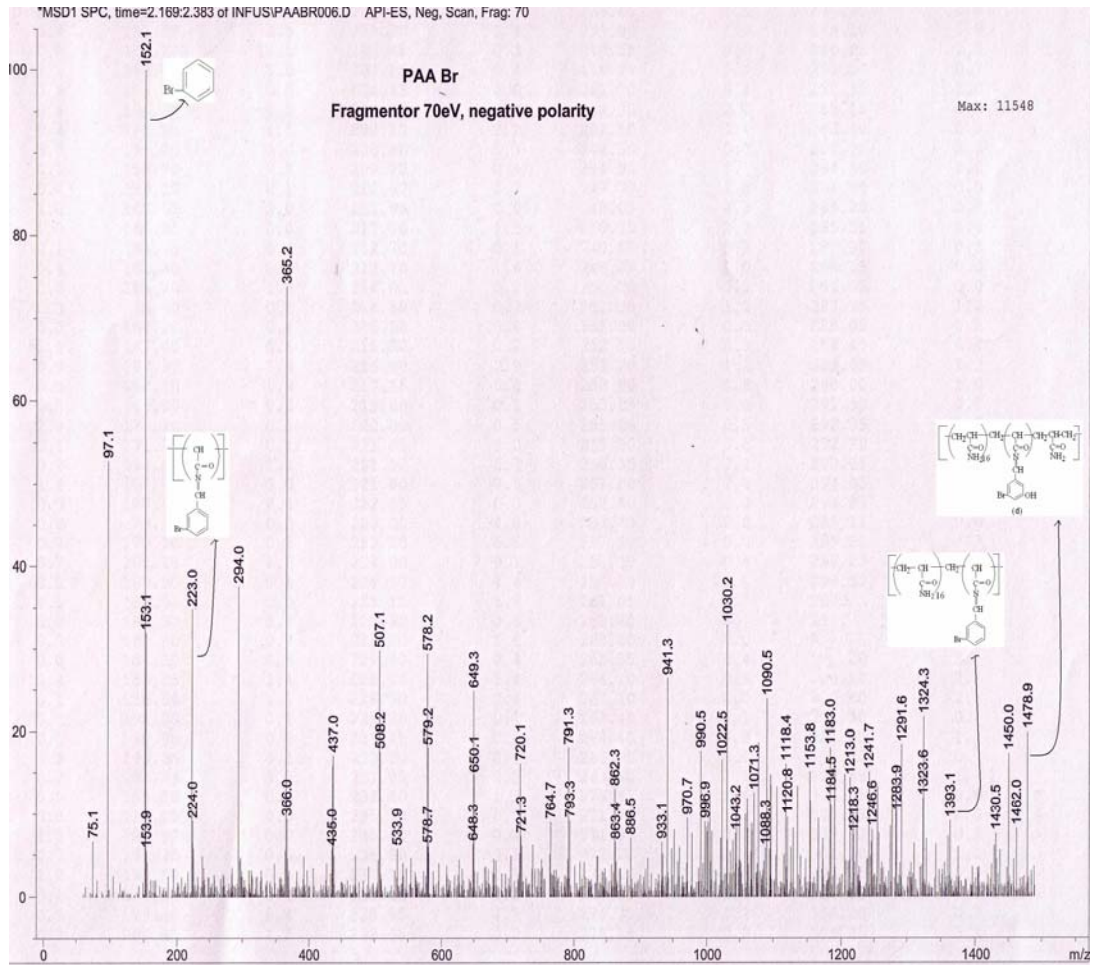
Şekil 5.11. (PAA-Br-Sch) için $-\text{CH}=\text{N}$ ve $-\text{NH}_2$ pik yüksekliklerinin karşılaştırılması

5- (PAA-Br-Sch) Schiff Bazı'nın LC-MS spektrumu incelendiğinde önerilen birim yapı içinde Schiff bazının bulunduğu karar verildi (Şekil 5.12). İyon piklerinden $[M-5H]^+$ 152,1 de temel pik olarak görülmesi yapıda aromatik formunun bulunduğu dair bir kanıt olabileceğini düşündürdü (Şekil 5.12b).

$[C_9H_6ONBr]^+$ 'a ait olduğu düşünülen moleküler iyon pikinin $[M-1]^+$ 223,0 de % 37 bollukta görülmesi önerilen birim yapıda imin formunun mümkün olabileceğini (Şekil 5.12c) gösterebilir. Ayrıca $[C_{41}H_{54}O_{17}N_{17}Br]^+$ 'a ve $[C_{62}H_{93}O_{18}N_{17}Br]^+$ ait olduğu düşünülen moleküler iyon pikinin sırasıyla $[M+2H]^+$ 1393,1 de % 16 ve $[M+2H]^+$ 1478,9 bollukta görülmesi önerilen birim yapının mümkün olabileceğinin göstergesi olabilir (Şekil 5.12d).



Şekil 5.12. (PAA-Br-Sch) Schiff Bazı'nın LC-MS'spektrumuna göre önerilen yapılar
a) Aromatik halka katkısı b) İmin grubu gösterimi c) PAA bağlanması d) Poli(Schiff) Bazı gösterimi



Şekil 5.13. (PAA-Br-Sch) Schiff Bazı'nın LC-MS Spektrumu

5.1.3. (PAA-CH₃-Sch) Schiff Bazı, [(C₃H₅ON)₁₆(C₁₁H₁₁O₂N)]₆

Önerilen yapıyı destekleyen analiz değerlendirmeleri aşağıda maddeler halinde belirtilmiştir:

1- (PAA-CH₃-Sch) Schiff Bazının, kütlece moleküler kütle (M_w) değeri 7950, sayıca ortalama moleküler kütle (M_n) değeri 4600 olarak belirlendi.

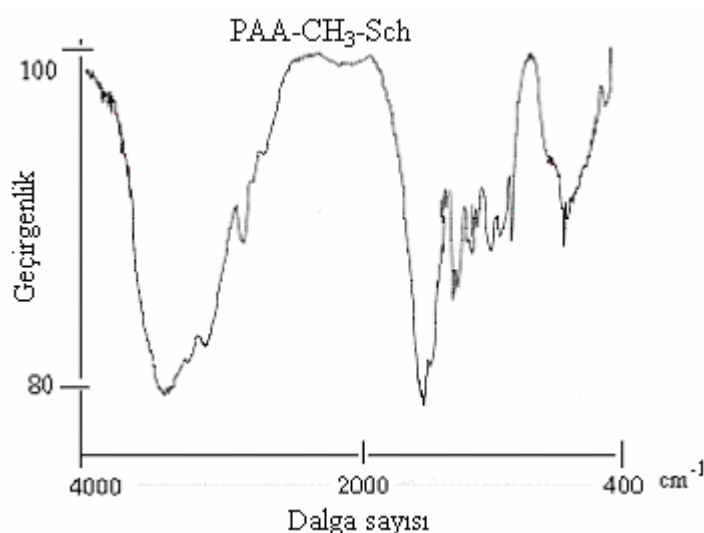
2- Element analizine göre, bulunan ve hesaplanan değerlerin önerilen yapı için uyumlu olduğu görüldü.

Çizelge 5.3. PAA-CH₃-Sch Schiff Bazının fiziksel özellikleri ve analitik verileri

Gösterim M _n / M _w	Önerilen Birim M _w (a:16, b:1, n:6)	Renk %Verim	Element Analizi, Bulunan (Hesaplanan) %		
			C	H	N
(PAA-CH ₃ -Sch)	$[(C_3H_5ON)_a(C_{10}H_8O_2NCH_3)_b]_n$	sarı	55,28	6,48	15,86
4680 / 7950	7950	48	(53,43)	(6,87)	(17,96)

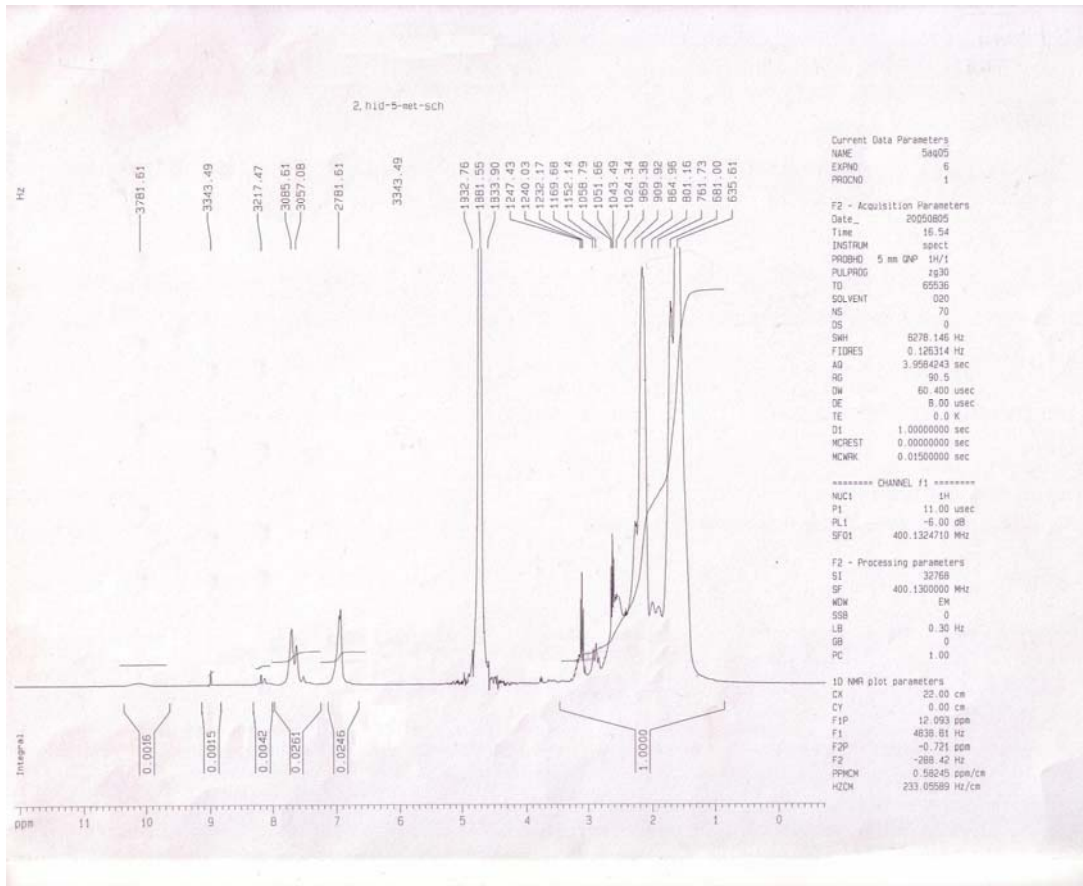
3- (PAA-CH₃-Sch) Schiff Bazına ait, 2940 cm⁻¹, 3404 cm⁻¹ ve 3440 cm⁻¹ de bulunan titreşim bandlarının sırasıyla ν (NH), ν (NH₂), ve ν (OH) titreşim bandlarına karşılık geldiği söylenebilir. FTIR spektrumunda (Şekil 5.14), (PAA-CH₃-Sch) Schiff bazının ν (NH) ve ν (OH) titreşim bantlarına sahip olması amit-iminol tautomerisinin poli-Schiff bazı içinde de bulunduğunu düşündürdü [66].

4- (PAA-CH₃-Sch) Schiff Bazı için 1663 cm⁻¹ in –CH=N titreşim frekansına karşılık geldiği söylenebilir. ν NH₂ titreşim frekansı ile poliakrilamit için düşünülen ν (C=O), 1740 cm⁻¹ ile overlap yapmasında dolayı ayırt edilememiştir. 1518 cm⁻¹, 1256 cm⁻¹ ve 483 cm⁻¹ de gözlenen yeni titreşim bandlarının, aldehitin etkileşmesi sonucunda meydana geldiği düşünülen ν (CN)+ δ (NH), δ (NH) ve ν (C=O) titreşim bantlarının karşılık geldiği söylenebilir [67,58].

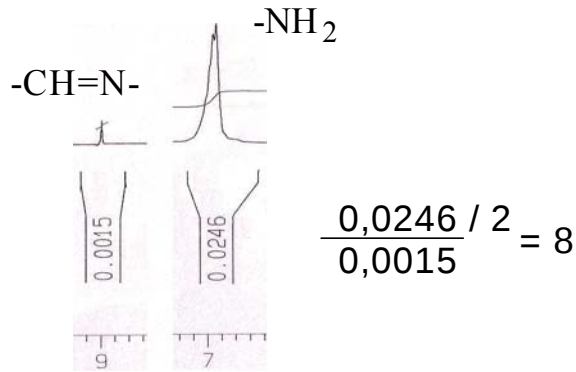
Şekil 5.14. (PAA-CH₃-Sch) Schiff Bazı'nın FTIR Spektrumu

5- (PAA-CH₃-Sch) Schiff Bazına ait ¹H-NMR spektrumları değerlendirilmesinde ise 7,82 ppm, 7,62 ppm ve 7,00 ppm, gözlenen üç pikin sırasıyla –OH, -NH ve –NH₂ protonlarına karşılık gelebileceği düşünüldüğünden (PAA-CH₃-Sch) da da tautomerik yapının olabileceği düşünüldü (Şekil 5.15).

¹H-NMR spektrumundaki –CH=N pik yüksekliği, imin formundaki ve iminol formundaki –CH pik yükseklikleri ile karşılaştırıldı. İmin formunun, toplam keto-enol formuna göre 1: 16 mol oranında bulunduğu karar verildi (Şekil 5.16).

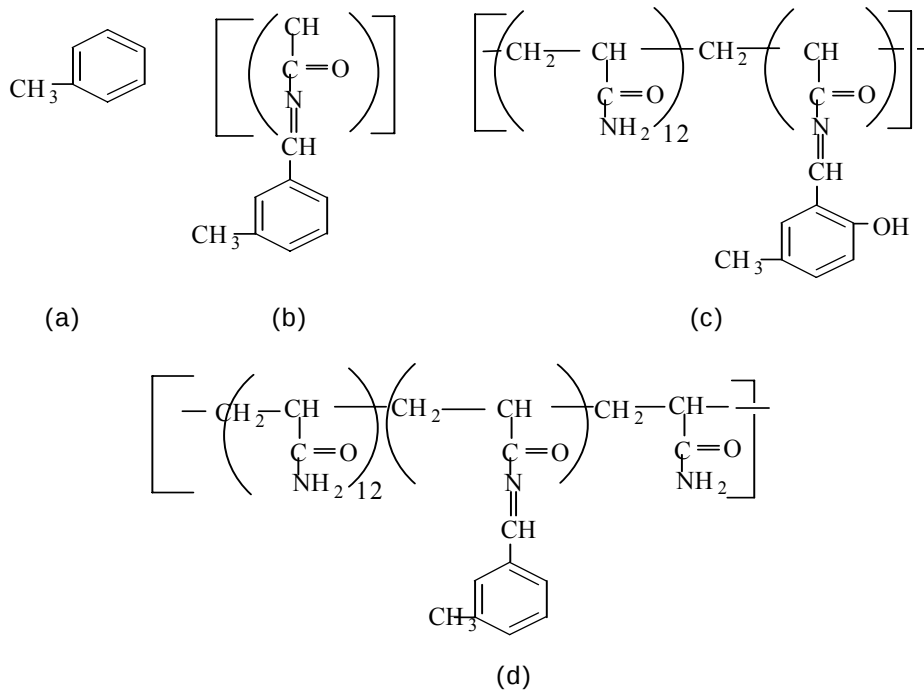


Şekil 5.15. (PAA-CH₃-Sch)'in ¹H-NMR spektrumu



Şekil 5.16. (PAA-CH₃-Sch) için -CH=N ve -NH₂ pik yüksekliklerinin karşılaştırılması

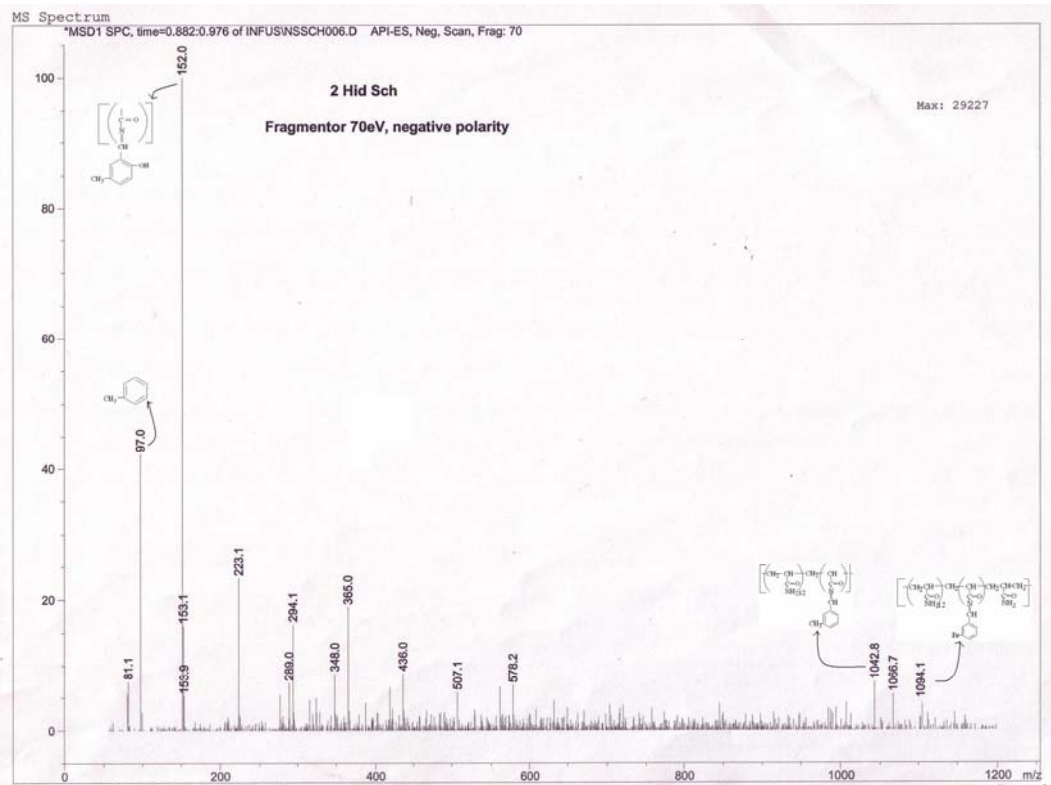
6- (PAA-CH₃-Sch) Schiff Bazı'nın LC-MS spektrumu incelendiğinde önerilen birim yapı içinde Schiff bazının bulunduğu karar verildi (Şekil 5.17). İyon piklerinden [M+5H]⁺ 97,0 de temel pik olarak görülmesi yapıda aromatik formunun (Şekil 5.17 a) bulunduğu dair bir kanıt olabileceğini düşündürdü.



Şekil 5.17. (PAA-CH₃-Sch) Schiff Bazı'nın LC-MS'spektrumuna göre önerilen yapılar

a) Aromatik halka katkısı b) İmin grubu gösterimi c) PAA bağlanması
d) Poli(Schiff) Bazı gösterimi

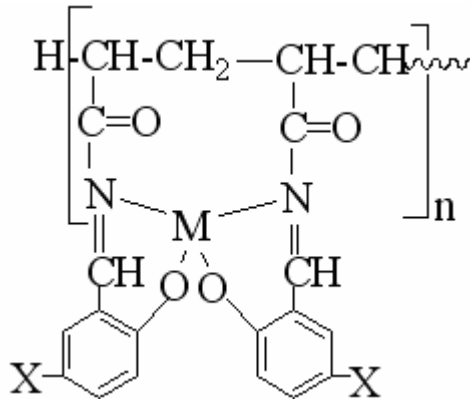
7- $[C_{10}H_9ONCH_3]^+$ 'a ait olduğu düşünülen temel iyon pikinin $[M+7H]^+$ 152,0 de % 37 bollukta görülmesi önerilen birim yapıdaki imin grubuna ait olabileceğini gösterebilir (Şekil 5.17b). Ayrıca $[C_{47}H_{24}O_{14}N_{13}]^+$ 'a ve $[C_{51}H_{78}O_{14}N_{14}]^+$ ait olduğu düşünülen moleküler iyon pikinin sırasıyla $[M]^+$ 1042 de % 8 ve $[M-2H]^+$ 1094'de %5 bollukta görülmesi önerilen birim yapının mümkün olabileceğinin göstergesi olabilir (Şekil 5.17 c,d).



Şekil 5.18. (PAA-CH₃-Sch) Schiff Bazı'nın LC-MS Spektrumu

5.2. Koordinasyon Polimerleri

Koordinasyon polimerlerinin öngörülen yapıları için dörtlü koordinasyonun meydana geldiği söylenebilir (Şekil 5.19).



Şekil 5.19. Öngörülen koordinasyon yapısı

Koordinasyon polimerlerinde molar iletkenlik değerlerinin DMF de $15-13 \Omega^{-1}\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$ arasında olması, koordinasyon polimerlerinin elektrolit olmadığı bir göstergesi olabilir. Bu durumda uygun çözücü ortamında $[\text{PAA-SB-M}]_n$ gibi bir koordinasyon yapının korunduğu söylenebilir.

Koordinasyon polimerlerinin yapısının aydınlatılmasında UV-GB spektrumlarından ve manyetik moment değerlerinden faydalanılmıştır.

5.2.1. Cu(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimeri

Önerilen yapı için, aşağıdaki bulgular dikkate alınmıştır.

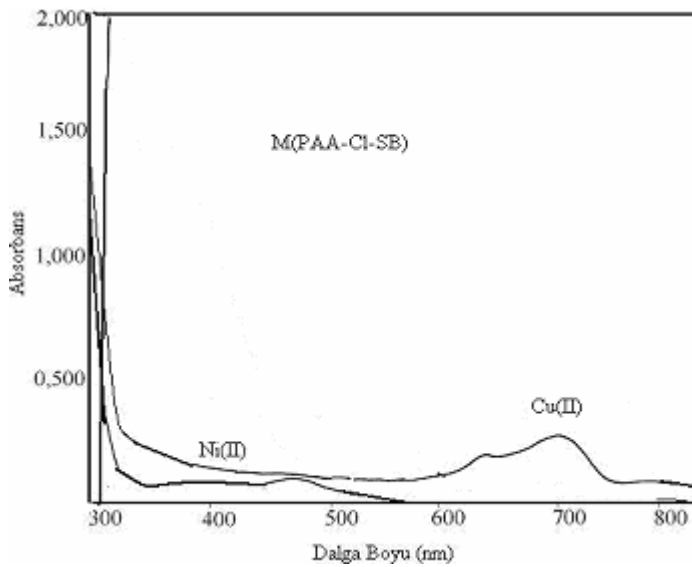
1- Cu(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin, kütlece moleküler kütle (M_w) değeri 6054, Sayıca ortalama moleküler kütlesi (M_n) değeri 3560 olarak belirlenmiştir.

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

Çizelge 5.4. Cu(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri

Gösterim M_n / M_w H.İ.	Önerilen Birim M_w (a:15, b:1, n:4) λ_M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Element Analizi, Bulunan (Hesaplanan) %			
		C	H	N	Cu
Cu(PAA-Cl-SB)	$[(C_3H_5ON)_a(C_{20}H_{14}O_3N_2Cl_2Cu)_b]_n$	50,07	5,61	15,21	3,29
3560/ 6054	6054	(51,54)	(5,88)	(15,73)	(4,20)
1.7	14				

3- Cu(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin UV-GB.Spektrumları incelendiğinde, 681 nm ve 382 nm de ortaya çıkan yeni bandların karedüzlem geometrik yapının olabileceğini düşündürdü [68].

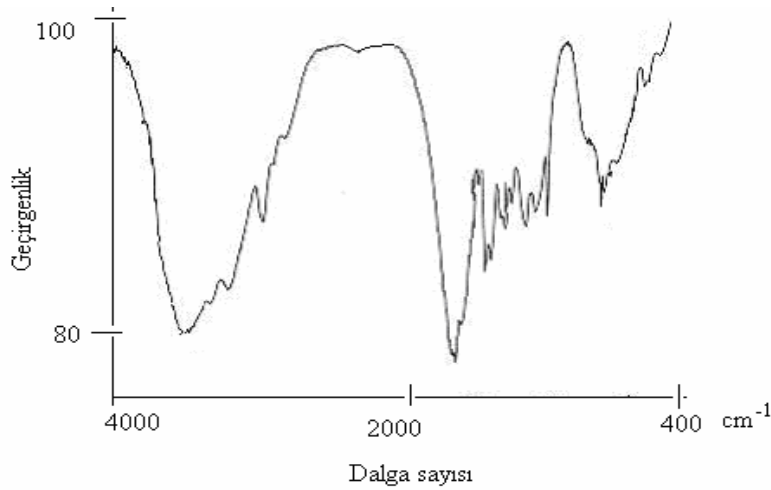


Şekil 5.20. Cu(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin UV-GB spektrumu

4- Cu(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin manyetik duyarlılık ölçüm sonucunda yüksek magnetik momentin 1,81 BM olarak bulunması kompleksleşmenin, karedüzlem geometrik bir yapı içinde olabileceğini düşündürdü [69].

5- Cu(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin IR spektrumu incelendiğinde şiddetli olmayan ancak, yeni olan iki bandın 414 cm⁻¹ ve 510 cm⁻¹'de çıkması v (MN) ve

ν (MO)'na karşılık geldiği düşünüldü. Bu titreşim frekanslarının görülmesi Cu-N ve Cu-O arasında bir bağlamanın olduğunu düşündürdü [70].



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

5.2.2. Cu(PAA-Br-SB) koordinasyon polimeri

Önerilen yapı için, aşağıdaki bulgular dikkate alınmıştır.

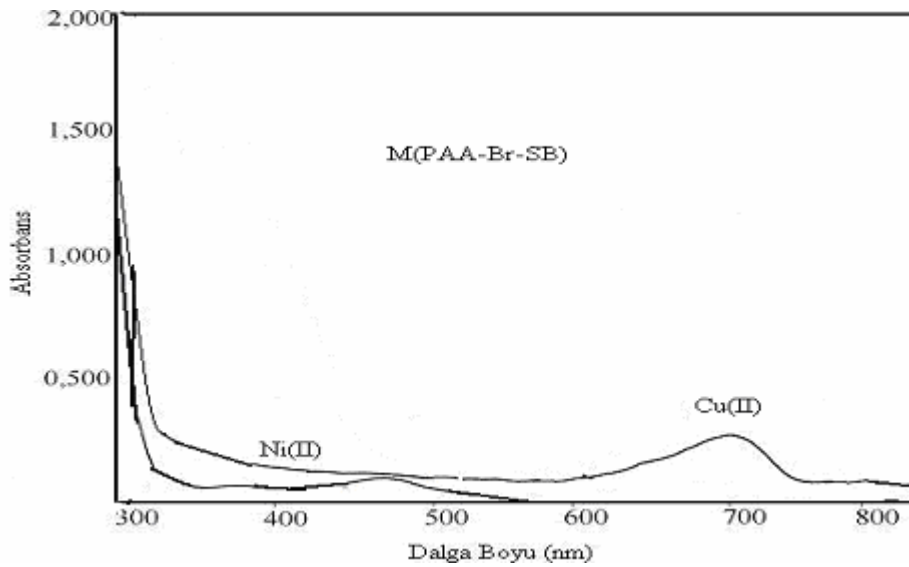
1- Cu(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin, kütlece moleküler kütle (M_w) değeri 6409, Sayıca ortalama moleküler kütlesi (M_n) değeri 3770 olarak belirlendi.

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

Çizelge 5.5. Cu(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri

Gösterim M_n / M_w H.İ	Önerilen Birim M_w (a:15, b:1, n:4) λ_M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Element Analizi, Bulunan (Hesaplanan) %			
		C	H	N	Cu
Cu(PAA-Br-SB)	$[(C_3H_5ON)_a(C_{20}H_{14}O_2N_2Br_2Cu)_b]_n$	50,07	5,61	15,36	4,76
3770 / 6409	6409	(48,69)	(5,56)	(14,86)	(3,96)
1.7	14				

3- Cu(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin UV-GB.Spektrumları incelendiğinde, 683 nm ve 381 nm de ortaya çıkan yeni bandın karedüzlem geometrik yapının olabileceğini düşündürdü.



Şekil 5.22. Cu(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin UV-GB spektrumu

4- Cu(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin manyetik duyarlılık ölçüm sonucunda yüksek magnetik momentin 1.80 BM olarak bulunması kompleksleşmenin, karedüzlem geometrik bir yapı içinde olabileceğini düşündürdü.

5- Cu(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin IR spektrumu incelendiğinde şiddetli olmayan ancak, yeni olan iki bandın 408 cm^{-1} ve 512 cm^{-1} 'de çıkması ν (MN) ve ν (MO)'na karşılık geldiği düşünüldü. Bu titreşim frekanslarının görülmesi Cu-N ve Cu-O arasında bir bağlamanın olduğunu düşündürdü.

5.2.3. Cu(PAA-CH₃-SB) koordinasyon polimeri

Önerilen yapı için, aşağıdaki bulgular dikkate alınmıştır.

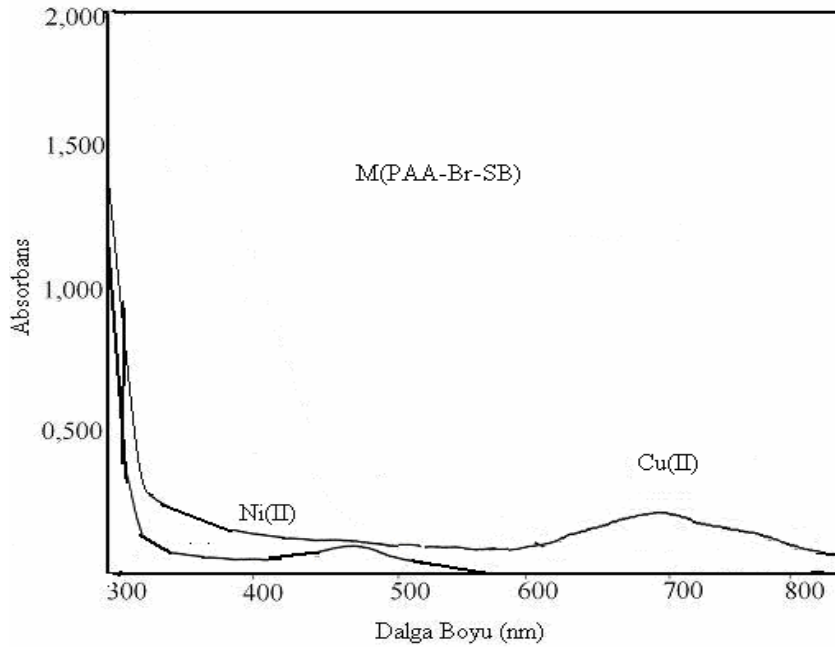
1- Cu(PAA-CH₃-SB) koordinasyon polimerinin, kütlece moleküler kütle (M_w) değeri 5890, Sayıca ortalama moleküler kütlesi (M_n) değeri 3680 olarak belirlenmiştir.

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

Çizelge 5.6. Cu(PAA-CH₃-SB) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri

Gösterim M _n / M _w H.İ.	Önerilen Birim M _w (a:15, b:1, n:4 λ _M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Element Analizi, Bulunan (Hesaplanan) %			
		C	H	N	Cu
Cu(PAA- CH ₃ -SB)	[(C ₃ H ₅ ON) _a (C ₂₀ H ₁₄ O ₃ N ₂ Cl ₂ Cu) _b] _n	50.07	5.61	15.21	3,29
3680 / 5890	5890	(54.60)	(6.45)	(16.16)	(4,31)
1.6	12				

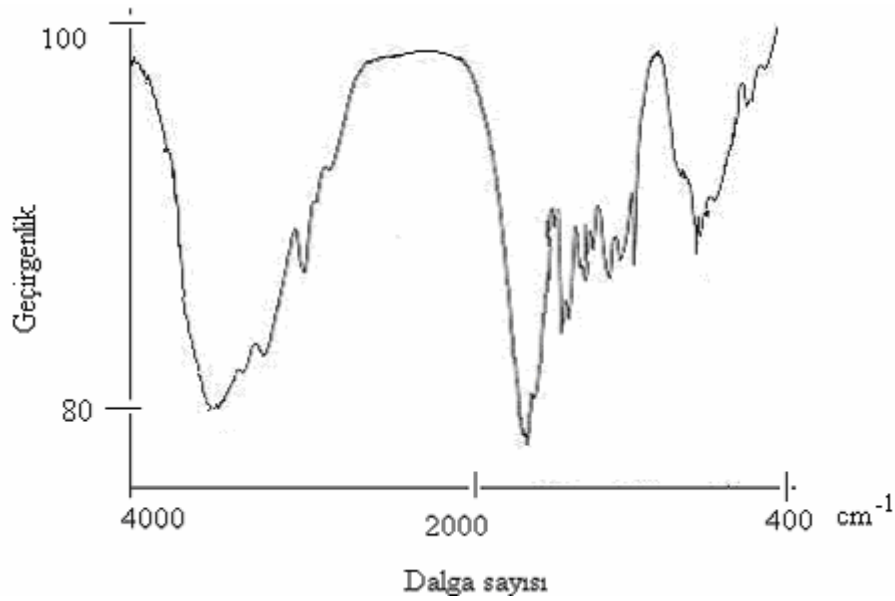
3- Cu(PAA-CH₃-SB) koordinasyon polimerinin UV-GB.Spektrumları incelendiğinde, 680 nm ve 378 nm de ortaya çıkan yeni bandın karedüzlem geometrik yapının olabileceğini düşündürdü.



Şekil 5.23. Cu(PAA-CH₃-SB) koordinasyon polimerinin UV-GB spektrumu

4- Cu(PAA-CH₃-SB) koordinasyon polimerinin manyetik duyarlılık ölçüm sonucunda yüksek magnetik momentin 1,78 BM olarak bulunması kompleksleşmenin, karedüzlem geometrik bir yapı içinde olabileceğini düşündürdü.

5- Cu(PAA-CH₃-SB) koordinasyon polimerinin IR spektrumu incelendiğinde şiddetli olmayan ancak, yeni olan iki bandın 410 cm⁻¹ ve 518 cm⁻¹'de çıkması ν (MN) ve ν (MO)'na karşılık geldiği düşünüldü. Bu titreşim frekanslarının görülmesi Cu-N ve Cu-O arasında bir bağlamanın olduğunu düşündürdü.



Şekil 5.24. Cu(PAA-CH₃-SB) koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu

5.2.4. Ni(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimeri

Önerilen yapı için, aşağıdaki bulgular dikkate alınmıştır.

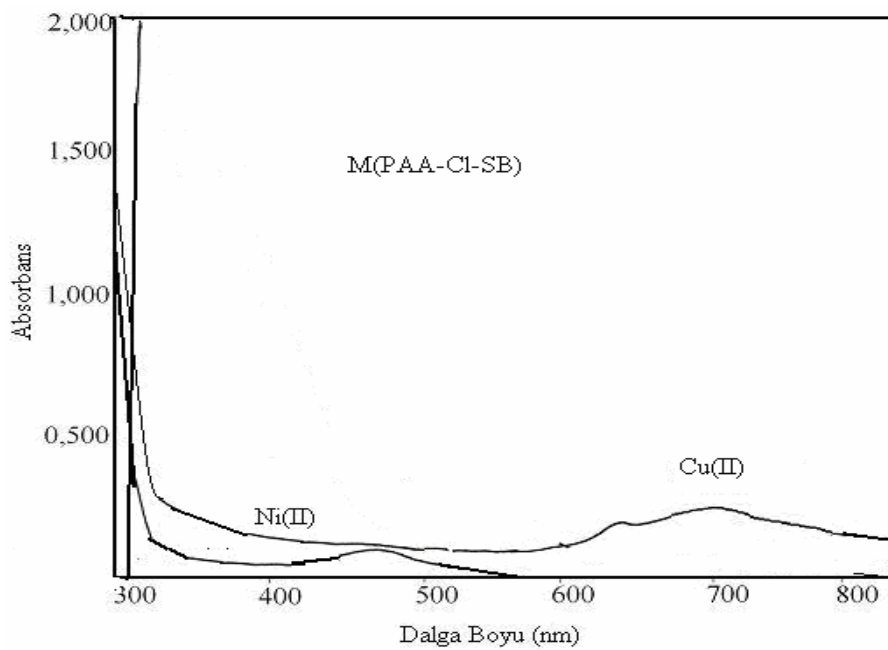
1- Ni(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin, kütlece moleküler kütle (M_w) değeri, 6035, Sayıca ortalama moleküler kütlesi (M_n) değeri 9890 olarak belirlenmiştir.

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

Çizelge 5.7. Ni(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri

Gösterim M_n / M_w H.İ	Önerilen Birim M_w (a:15, b:1, n:4 λ_M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Element Analizi, Bulunan (Hesaplanan) %			
		C	H	N	Ni
Ni(PAA-Cl-SB)	$[(C_3H_5ON)_a(C_{20}H_{14}O_2N_2Cl_2Ni)_b]_n$	51.11	5.67	15.31	3,32
9890 / 6035	6035	(51.70)	(5.90)	(15.77)	(3,89)
1.6	12				

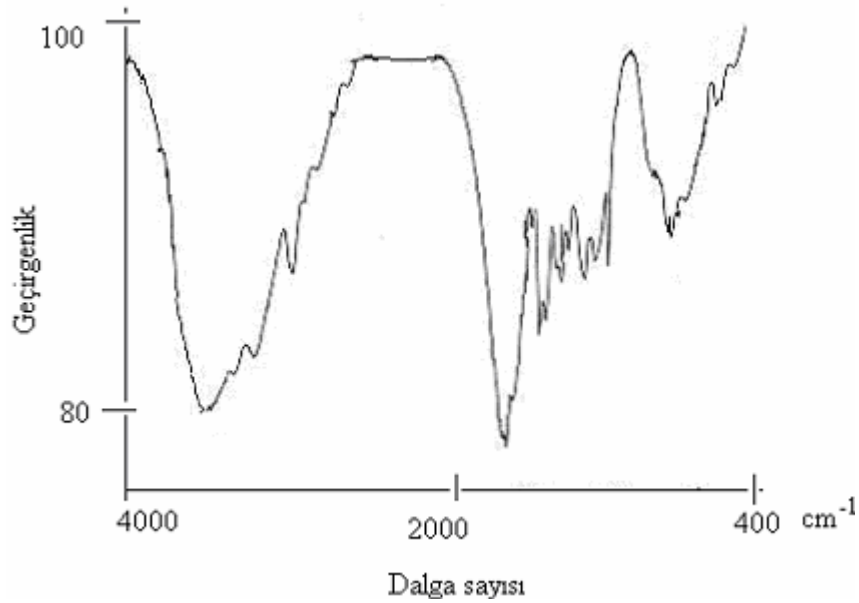
3- Ni(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin UV-GB.Spektrumları incelendiğinde, 491 nm de ortaya çıkan yeni bandın karedüzlem veya oktahedral geometrik yapının olabileceğini düşündürdü.



Şekil 5.25. Ni(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin UV-GB.Spektrumları

4- Ni(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin manyetik duyarlılık ölçüm sonucunda diyamagnetik olarak bulunması kompleksleşmenin, kare düzlem geometrik bir yapı içinde olabileceğini düşündürdü.

5- Ni(PAA-Cl-SB) 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 5.26. Ni(PAA-Cl-SB) koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu

5.2.5. Ni(PAA-Br-SB) koordinasyon polimeri

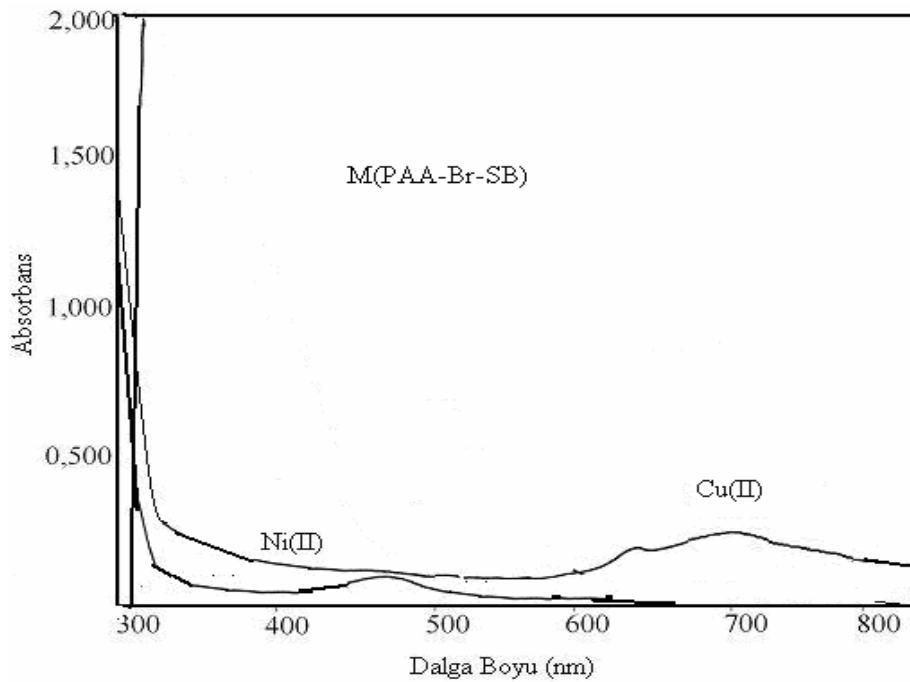
Önerilen yapı için, aşağıdaki bulgular dikkate alınmıştır.

- 1- Ni(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin, kütlece moleküler kütle (M_w) değeri 6390, Sayıca ortalama moleküler kütlesi (M_n) değeri 3760 olarak belirlenmiştir.
- 2- Element analizine göre, bulunan ve hesaplanan değerlerin önerilen yapı için uyumlu olduğu görüldü.

Çizelge 5.8. Ni(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri

Gösterim M_n / M_w H.I	Önerilen Birim M_w (a:15, b:1, n:4) λ_M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Element Analizi, Bulunan (Hesaplanan) %			
		C	H	N	Ni
Ni(PAA-Br-SB)	$[(C_3H_5ON)_a(C_{20}H_{14}O_2N_2Br_2Ni)_b]_n$	51.11	5.67	15.31	3,32
3760/ 6390	6390	(48.82)	(5.57)	(14.90)	(3,67)
1.7	11				

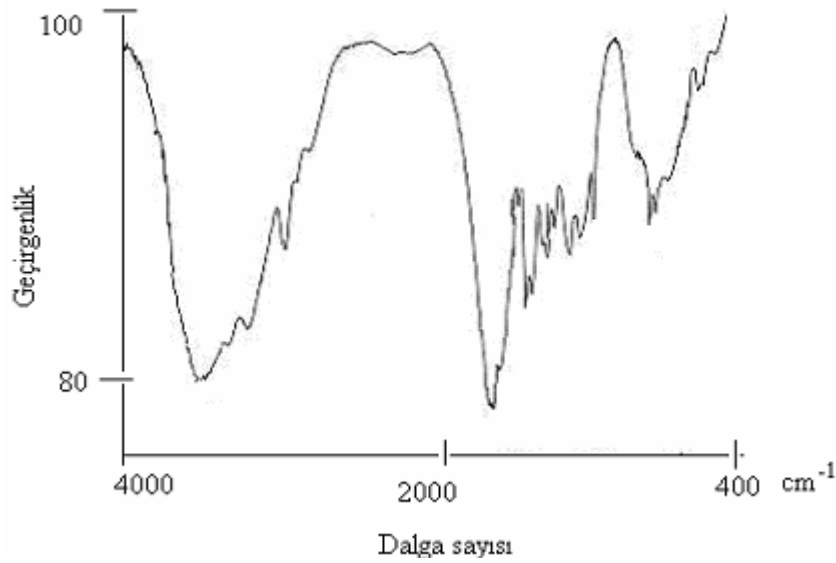
3- Ni(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin UV-GB.Spektrumları incelendiğinde, 493 nm de ortaya çıkan yeni bandın karedüzlem veya oktahedral geometrik yapının olabileceğini düşündürdü.



Şekil 5.27. Ni(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu

4- Ni(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin manyetik duyarlılık ölçüm sonucunda diyamagnetik olarak bulunması kompleksleşmenin, kare düzlem geometrik bir yapı içinde olabileceğini düşündürdü.

5- Ni(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin IR spektrumu incelendiğinde şiddetli olmayan ancak, yeni olan iki bandın 418 cm^{-1} ve 517 cm^{-1} 'de çıkması v (MN) ve v (MO)'na karşılık geldiği düşünüldü. Bu titreşim frekanslarının görülmesi Ni-N ve Ni-O arasında bir bağlamanın olduğunu düşündürdü.



Şekil 5.28. Ni(PAA-Br-SB) koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu

5.2.6. Ni(PAA-CH₃-SB) koordinasyon polimeri

Önerilen yapı için, aşağıdaki bulgular dikkate alınmıştır.

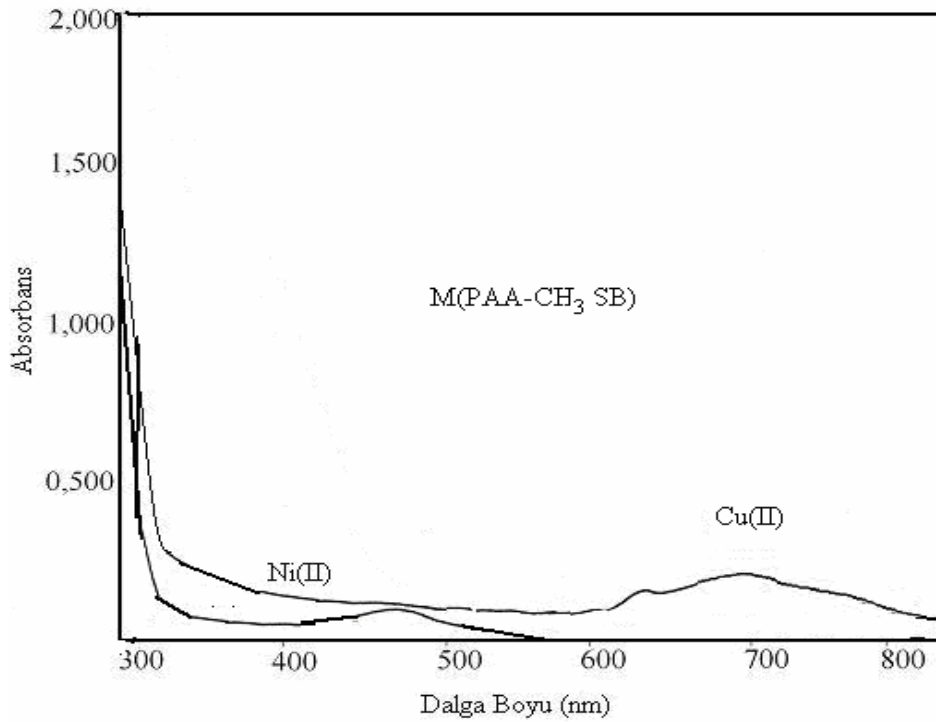
1- Ni(PAA-CH₃-SB) koordinasyon polimerinin, kütlece moleküler kütle (M_w) değeri 5870, Sayıca ortalama moleküler kütlesi (M_n) değeri 3450 olarak belirlenmiştir.

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

Çizelge 5.9. Ni(PAA-CH₃-SB) koordinasyon polimerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri

Gösterim M _n / M _w H.I.	Önerilen Birim M _w (a:15, b:1, n:4) λ _M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Element Analizi, Bulunan (Hesaplanan) %			
		C	H	N	Ni
Ni(PAA- CH ₃ -SB)	[(C ₃ H ₅ ON) _a (C ₂₂ H ₂₀ O ₂ N ₂ Ni) _b] _n	51.11	5.67	15.31	3,32
3450 / 5870	5870	(54.79)	(6.47)	(16.22)	(4,00)
1.7	13				

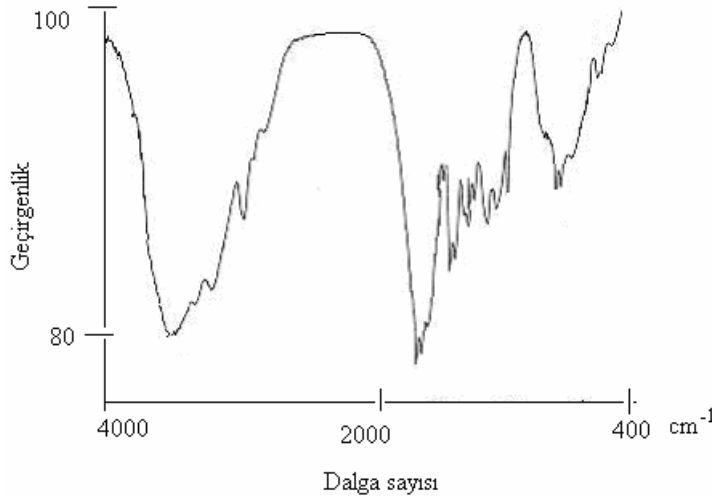
3- Ni(PAA-CH₃-SB) koordinasyon polimerinin UV-GB.Spektrumları incelendiğinde, 489 nm de ortaya çıkan yeni bandın karedüzlem veya oktahedral geometrik yapının olabileceğini düşündürdü.



Şekil 5.29 Ni(PAA-CH₃-SB) UV-GB.Spektrumları

4- Ni(PAA-CH₃-SB) koordinasyon polimerinin manyetik duyarlılık ölçüm sonucunda diyamagnetik olarak bulunması kompleksleşmenin, karedüzlem geometrik bir yapı içinde olabileceğini düşündürdü.

5- Ni(PAA-CH₃-SB) koordinasyon polimerinin IR spektrumu incelendiğinde şiddetli olmayan ancak, yeni olan iki bandın 421 cm⁻¹ ve 519 cm⁻¹'de çıkması v (MN) ve v (MO)'na karşılık geldiği düşünüldü. Bu titreşim frekanslarının görülmesi Ni-N ve Ni-O arasında bir bağlamanın olduğunu düşündürdü.



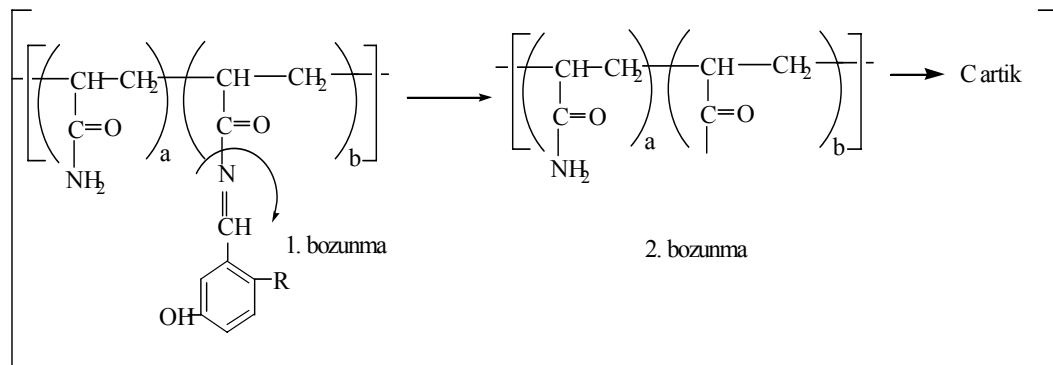
Şekil 5.30. Ni(PAA-CH₃-SB) koordinasyon polimerinin FTIR spektrumu

5.3. İletkenlik Değerlendirmeleri

PAA polimerinin iletkenlik göstermemesine rağmen sentezlenen Polimerik-Schiff bazlarının yarı iletken olduğu görüldü. Polimerik-Schiff bazlarındaki iletkenliğinin aromatik halkanın konjugasyona katılmasından dolayı kaynaklandığı söylenebilir [71]. EK-4'de görüldüğü gibi (PAA-CH₃-Sch)'nın iletkenliği (PAA-Cl-Sch) ve (PAA-Br-Sch)'nın kinden 2 kat kadar büyük olmasının nedeni alkil gruplarının elektron salıcı özelliği sayesinde olduğu söylenebilir. EK-4'de görüldüğü gibi 5 farklı sıcaklığa karşı yapılan ölçümlerin sonucunda bütün poli-Schiff bazlarının iletkenliğinin sıcaklık ile azaldığı görülmektedir. (PAA-CH₃-Sch)'nın iletkenliğinin 45 °C ve 50 °C de iletkenlik göstermediği ancak halojen içeren poli-Schiff bazlarında iletkenliğin bu sıcaklıklarda devam ettiği görülmektedir. Ayrıca metal içeren polimerlerin iletkenlik ölçümlerinin değerlendirilmesi yapıldığında metaldeki d elektronların bir katkıda bulunmadığı söylenebilir.

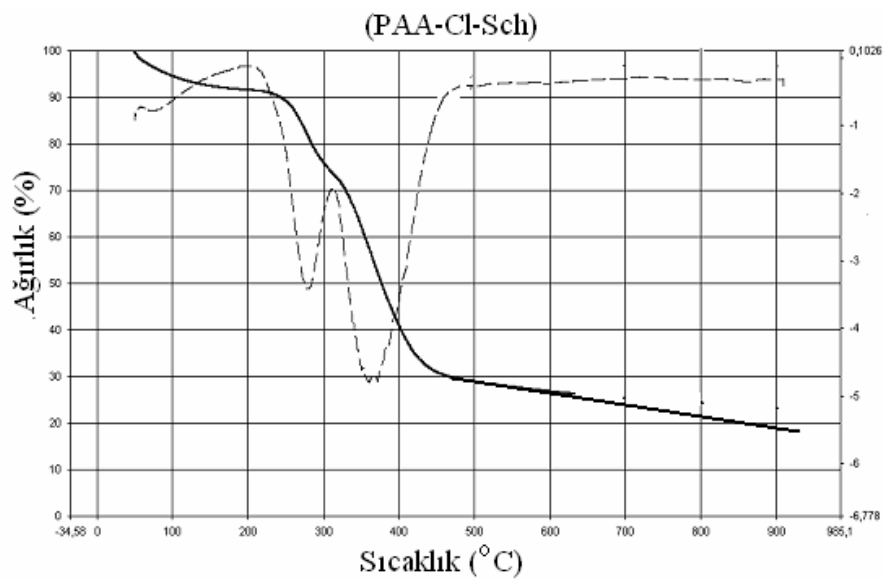
5.4. Termal Analiz Değerlendirmeleri

Schiff bazı içeren polimerlerin Termal analiz değerlendirmesi sonucunda benzer bir şekilde bozunmanın meydana geldiği tesbit edildi (Şekil 5. 31). EK-4’de bozunma adımlarındaki kütle kayıpları ve sıcaklık aralıkları verilmiştir.

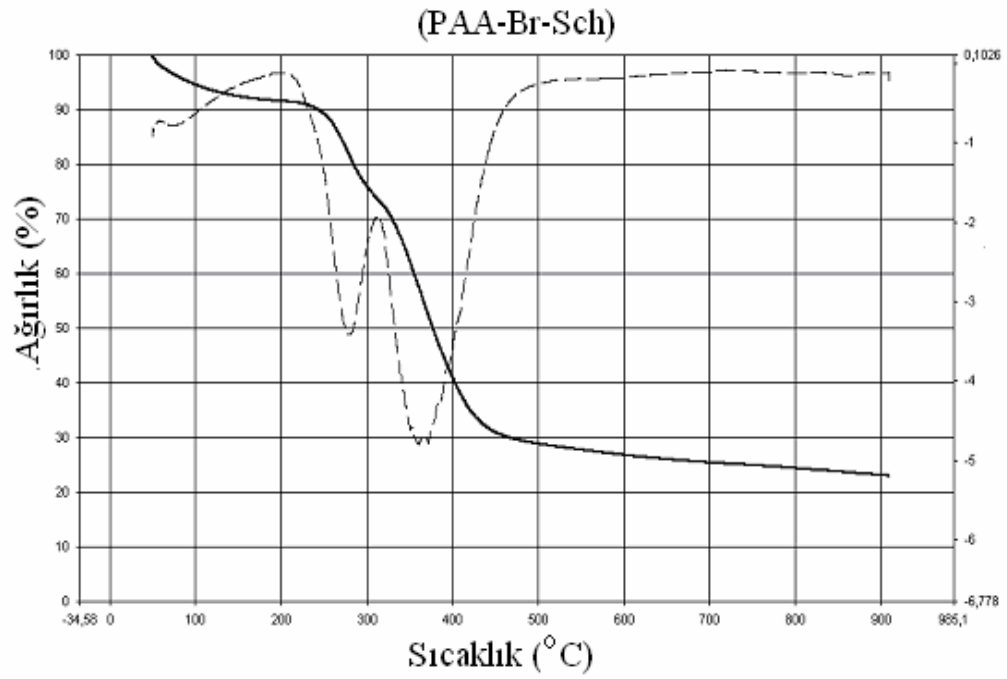


Şekil 5.31. Schiff Bazı içeren polimerlerin ortak bozunma adımları

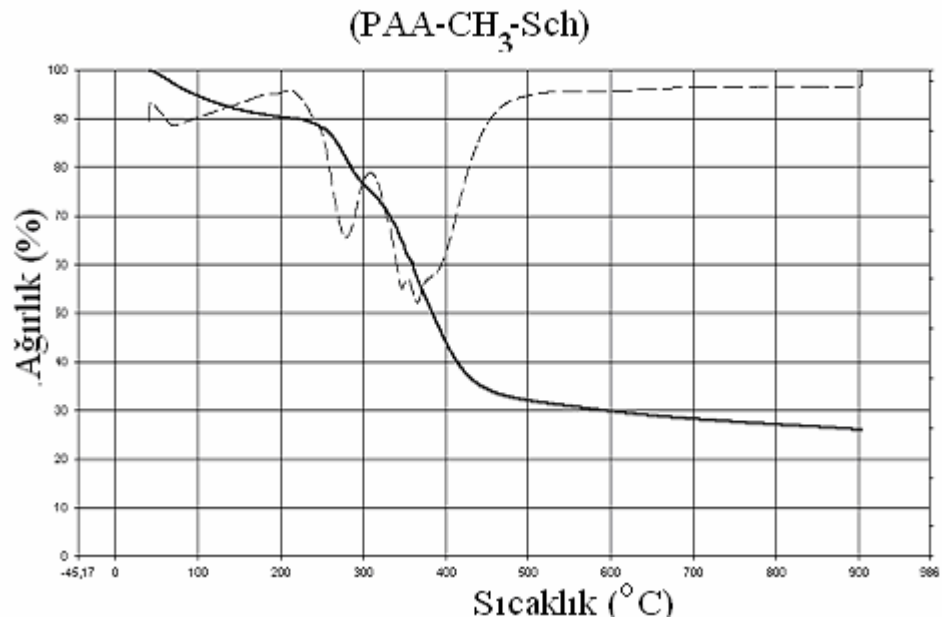
(PAA-Cl-SB), (PAA-Br-SB) ve (PAA-CH₃-SB) Schiff Bazlarına ait TGA spektrumları aşağıda sırası ile verilmiştir.



Şekil 5. 32. (PAA-Cl-Sch) Bazının TGA eğrisi



Şekil 5. 33. (PAA-Br-Sch) Bazının TGA eğrisi



Şekil 5. 34. (PAA-CH₃-Sch) Bazının TGA eğrisi

5.5. PAA-Schiff Bazlarının Metal Seçiciliğindeki Değerlendirmeleri

Poliakrilamit ve poli-Schiff bazları'nın seçiciliği Ni(II) ve Cu(II) iyonları arasında incelenmiştir. Analiz sonuçları Çizelge 5.10'da verilmiştir. Bulunan sonuçlar değerlendirildiğinde;

Çizelge 5.10 . Polimerik-Schiff Bazların Cu(II) ve Ni(II) iyonlarına olan (m/m %) Seçiciliği

Metal	(PAA-Cl-Sch) (m/m %)	(PAA-Br-Sch) (m/m %)	(PAA-CH ₃ -Sch) (m/m %)
Bakır (II)	2.96 ± 0.11	2.67 ± 0.05	2.92 ± 0.01
Nikel (II)	1.09± 0.03	1.03± 0.03	1.11± 0.20

(PAA-Cl-Sch) için, Ni(II) < Cu(II)

(PAA-Br-Sch) için, Ni(II) < Cu(II)

(PAA-CH₃-Sch) için, Ni(II) < Cu(II)

şeklinde olduğu görülmektedir.

Poli-Schiff Bazları'nın Cu(II) iyonuna olan seçiciliği, Ni(II) iyonuna göre daha fazladır. Bunu nedeni ilave kararlılık sağlayan Jahn-Teller etkisinden kaynaklandığı yorumu yapılabilir [70,71].

6. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Bu çalışmada suda çözünen PAA'nın fiziksel ve kimyasal özelliklerini geliştirmek amacı ile, PAA'nın 2-hidroksi-5-klorbenzaldehit, 2-hidroksi-5-brombenzadehit ve 2-hidroksi-5-metilbenzaldehit'in kondenzasyonu sonucunda Poli-Schiff bazları sentezlendi.
2. Analiz sonucunda, $[(C_3H_5ON)_{16}(C_{10}H_8O_2NX)]$ X: Cl, Br, CH_3 kapalı formülüne sahip Poli-Schiff bazlarının sentezlendiği 1H -NMR spektrumu ile tespit edildi.
3. LC-MS Spektrumları değerlendirildiğinde aromatik halkaya ait moleküler iyon pikleri tespit edilmesi substitüe benzaldehitlerin polimere bağlanmış olduğunu düşündürdü.
4. Sentezlenen Poli-Schiff bazlarının $25-50^\circ C$ arasındaki iletkenlik değişimleri araştırıldı. (PAA- CH_3 -Sch)'nin iletkenliğinin (PAA-Cl-Sch) ve (PAA-Br-Sch)'nin kinden 2 kat kadar büyük olduğu tespit edildi. Bu sonuç bize PAA'nın iletkenlik özelliğinin, nano düzeyde bir aldehit katılımıyla artırılabilceğini göstermektedir.
5. Halojen içeren Poli-Schiff bazlarının iletkenliğinin $50^\circ C$ 'de de devam etmesi, bu sıcaklıkta, Schiff bazını içeren Poli(akril amit)'in yarı iletken olarak endüstride kullanılabileceğini göstermektedir.
6. Poli-Schiff bazlarının seçiciliğinin Ni(II) ve Cu(II) iyonları arasındaki incelemenin sonucu, Cu(II) iyonları ile olan kompleksleşmenin daha kararlı olduğu sonucunu verebilir. Bu araştırma, polimerlerin çoklu bir ortamdaki metal seçiciliği bazı özel şelatlaştırıcı grup sayesinde geliştirilebileceğini göstermektedir.
7. Sentezlenen Bileşiklerin belirgin özellikleri Ekler'de verilmiştir.

KAYNAKLAR

1. Marvel, C. S., Bonsignore P. V., "Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases and Polyazines of Salicylaldehyde Derivatives", *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (11): 2668–2670 (1959).
2. Hancock, Robert D "Highly Preorganized Ligands with high Metal log Selectivity and Complex Stability", Department of Chemistry, The University of North Carolina at Wilmington, NC, USA *American Chemical Society.*, 275 (2005)
3. George, Reena Susan; Joseph, Rani; George, K.E "Study of Poly-Schiff's base as a protective agent in natural rubber", *International Journal of polymeric Materials*, 23 (1-2):17-26 (1993).
4. Dyer, E., Anderson, C. C., "Preparation of polymeric amines from poly(schiff bases)", *J. Polymer Sci Polymer Chem Ed.*, 5 (7): 1659-1669 (1967)
5. Thamizharazi, S.; Venkata Rami Reddy, A.; Balasubramanian, S. Central "Synthesis and characterization of poly-schiff base anilides and their metal chelates" Leather Research Institute, Madras, India. *European polymer Journal*, 34(3-4): 503-507 (1998).
6. Polymeric Schiff bases. VI. Direct syntheses of poly-Schiff bases. D'Alerio, Gaetano F.; Crivello, J.V.; Schoening, R. K.; Huemmer, T.F. Univ. of Notre Dame, IN, USA. *Journal of Macromolecular Science, Chemistry* 1 (7): 1321-1330 (1967).
7. Strehler B L; Schmid P; Schmid P; Li M P; Martin K; Fliss H "Oxidative peptide (and amide) formation from Schiff base complexes", *Journal of molecular evolution*, 19 (1):1-8 (1982)
8. Sarı, N., "First example of Schiff bases containing poly(acryl amid) in the Synthesis and Characterization", *J. Macromol. Sci., Part A: Pure and Appl. Chem.*, 43 (10): 1609–1618 (2006).
9. N.Sarı, N.Yüzüak "Synthesis and characterization of Novel Polymeric-Schiff Bases and their Complexes", *Journal of Inorganic and Organometallic polymers and materials*, 16 (3): 259-269 (2006).
10. Arimoto, F. S.; Haven, A. C., Jr. "Derivatives of dicyclopentadienyliron" , *Journal of the American Chemical Society.*, 77 : 6295-6297 (1955)

11. Biswas, M.; Mukherjee, A.; Mylnikov, V.; Editors. "Photoconducting Polymers/Metal-Containing Polymers", *In. Adv. Polym. Sci.*, 129 (1994).
12. Kaneko M, Yamada A In : Sheats JE , Carroher CE Jr , Pittman Cu "Metal containing polymer systems", *Plenum*, New Yorg, 249 (1985).
13. Ying An, Toshiyuki Ushida, Masahiro Susuki, Toshiki Koyama, Kenji Hanabusa and Hirofusa Shirai "Complex formation of partially phosphorylated poly(vinyl alcohol), with metal ions in aqueous solution", *Polymer.*, 37 (14) : 3097-3100 (1996)
14. Kaliyappan, T.; Swaminathan, C. S.; Kannan, P. "Synthesis and characterization of a new metal chelating polymer and derived Ni(II) and Cu(II) polymer complexes", *Polymer*, 37 (13):2865-2869 (1996).
15. Bajpai, Anjali; Rai, Sandeep. "Synthesis and characterization of coordination polymers of polyesters with pendant amino groups", *Journal of Applied Polymer Science*, 69 (4): 751-759 (1998).
16. Biswas, M. and Mukherjee, A., "Synthesis and evaluation of metal containing polymers", *Eur. Polym. Journal*, 115:91 (1994).
17. Itoh, H., Kondo, S., Masuda, E., Hnabusa, K., Shirai, H. and Nojo, N. "Functional metallo-macrocycle 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*, 585-589 (1986).
18. Milovskaya, E. B.; Zamoiskaya, L. V. "Synthesis and characteristics of polystyryl aluminium derivatives and their reaction with benzoyl peroxide", *Polymer*, 23 (6): 891-896 (1982).
19. Akihiko Yamagishi, Katsutoshi Nitta, "Electric dichroism studies of the bonding of Co(III) chelate with synthetic polyelectrolytes", *Polymer* 23:1177-1182 (1982)
20. Ru-Ke Bai, Hui-Juan Zong, Ji-Gang He, Ying-Yan Jiang, "Preparation of cyclized polyacrylonitrile-metal complexes and their catalytic activities in the oxidation of cumene and ethylbenzene", *Macromolecular. Chem, Rapid Communications*. 5 (9) : 501-506 1984
21. Mark R. Kratz and David G. Hendricker , "Preparation of polymer-bound 2,2'-dipyridylamine and some of its transition metal complexes", *Polymer*, 27 :1641-1643 (1986).

22. Biswas M, Mukherjee A , “Modification of styrene-divinylbenzene copolymer by anchoring ferric-dipyridylamine complex”, *J. Appl. Polymer Sci*, 46 (8):1453-1460 (1992).
23. Tsuchida, Eishun; Nishide, Hiroyuki; Yokoyama, Hiroyuki; Inoue, Hidenari; Shirai, Tsuneo. “Moessbauer spectroscopic study of polymer-bound heme complexes”, *Polymer Journal* (Tokyo, Japan), 16 (4):325-331 (1984).
24. Kothandaraman, H.; Venkatarao, K.; Raghavan, A.; Chandrasekaran, V. , “Metal-containing polyurethanes”, *Polymer Bulletin* (Berlin, Germany), 13 (4):353-356 (1985).
25. Kay, E.; Dilks, A.; Hetzler, U. “Incorporation of metals into fluoropolymer films synthesized by plasma techniques”, *Journal of Macromolecular Science, Chemistry* 12 (9): 1393-1398 (1978).
26. Munro, H. S.; Till, C., “A preliminary electron spectroscopy for chemical analysis investigation of the plasma copolymerization of tetramethyltin and perfluorobenzene”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 26 (11): 2873-2880 (1985).
27. Munro, H. S.; Till, C., “ESCA studies of metal-containing plasma polymers. Part I. Incorporation of mercury into plasma-polymerized perfluorobenzene”, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 22 (12): 3933-3942 (1984).
28. Munro, H. S.; Eaves, J. G. , “ESCA studies of metal-containing plasma polymers. II. Plasma polymerization of ferrocene, vinylferrocene, and dimethylaminomethylferrocene”, *Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition*, 23 (2): 507-515 (1985).
29. Cao, Y.; Guo, K.; Wan, M.; Wang, P.; Qian, R.; Wang, F.; Zhao, X. “Doping of polyacetylene films to the metallic state with platinum tetrachloride and $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ”, *Polymer Communications*, 24 (10): 300-302 (1983) .
30. Rachdi, F.; Bernier, P.; Faulques, E.; Lefrant, S.; Schue, F. “Lithium doping of cis polyacetylene”, *Polymer* 23(2): 173-175 (1982).
31. Chen, Zhongxin; Shen, Zhiquan; Chen, Changshen; Zhao, Yonggang; Yang, Mujie. “Conductivity and spectroscopic characterization of polyacetylene doped with ferric chloride”, *Makromolekulare Chemie*, 188 (2): 349-355 (1987)

32. Begin, D.; Demai, J. J.; Vangelisti, R.; Billaud, D. "Macroscopic and microscopic studies of polyacetylenes undoped and doped with some metallic halides", *Polymer Communications*, 27 (4):117-119 (1986).
33. Antoun, S.; Gagnon, D. R.; Karasz, F. E.; Lenz, R. W. "Synthesis and electrical conductivity of arsenic pentafluoride-doped poly(arylene vinylenes)", *Polymer Bulletin* Berlin, Germany 15(3):181-184 (1986).
34. Chance, R. R.; Shacklette, L. W.; Eckhardt, H.; Sowa, J. M.; Elsenbaumer, R. L.; Ivory, D. M.; Miller, G. G.; Baughman, R. H. "Conducting complexes of a processible polymer: poly(p-phenylene sulfide)", *Polymer Science and Technology*, 15 :125-135 (1981).
35. Cotton, F. A.; Wilkinson, G. "A Comprehensive Text.", *Advanced Inorganic Chemistry*, 4th ed., 634 (1987).
36. Pyykkoe, Pekka. "Strong Closed-Shell Interactions in Inorganic Chemistry". *Chemical Reviews* Washington, D. C., 97 (3): 597-636 (1997).
37. Singh, Kuljeet; Long, Jeffrey R.; Stavropoulos, Pericles. "Ligand-Unsupported Metal-Metal (M = Cu, Ag) Interactions between Closed-Shell d10 Trinuclear Systems". *Journal of the American Chemical Society*, 119 (12): 2942-2943 (1997).
38. Andrews, L. J.; Keefer, R. M. "Cation complexes of compounds containing carbon-carbon double bonds. IV. The argentation of aromatic hydrocarbons", *Journal of the American Chemical Society*, 71:3644-3647 (1949).
39. Munakata, Megumu; Wu, Liang Ping; Kuroda-Sowa, Takayoshi; Maekawa, Masahiko; Suenaga, Yusaku; Ning, Gui Ling; Kojima, Toshiyuki. "Supramolecular Silver(I) Complexes with Highly Strained Polycyclic Aromatic Compounds", *Journal of the American Chemical Society*, 120 (34): 8610-8618 (1998).
40. Reek, Joost N. H.; Priem, Alex H.; Engelkamp, Hans; Rowan, Alan E.; Elemans, Johannes A. A. W.; Nolte, Roeland J. M. "Binding features of molecular clips. Separation of the effects of hydrogen bonding and π - π interactions", *Journal of the American Chemical Society*, 119 (42): 9956-9964 (1997).
41. Wells, A. F.. "Structures based on the 3-connected net 103-b", *Journal of Solid State Chemistry*, 54 (3): 378-388 (1984).

42. Saçak M. "Polimer Kimyası", *Gazi Kitabevi Tic. Ltd. Şti.* 1st ed., 118, 164, 168 (2002).
43. Delman, Alvin D.; Stein, Arthur A.; Simms, Bernard B. "Synthesis and thermal stability of structurally related aromatic Schiff bases and acid amides", *J. Macromol. Sci., Part A*, 1(1):147-78 (1967).
44. Kaya, I. and Koyuncu, S., "The synthesis and characterization of oligo-N-4-aminopridine, oligo-2-[(pyridine-4-yl-imino)methyl]phenol and its some oligomer-metal complexes", *Polymer*, 44:7299-7309 (2003).
45. Kaya, İ. and Gül, M., "Synthesis, characterization and thermal degradation of oligo-2-[(4-fluorophenyl) imino methylene] phenol and some of its oligomer – metal complexes", *European Polymer Journal*, 40: 2025-2032 (2000).
46. Aswar, A. S. and Bhawe, N. S., "Thermal and electrical studies of some polychelates", *Colloid Polymer Sci.*, 269: 547-552 (1991).
47. Bajpai, U. D., Rai, S. and Bajpai, A., "Synthesis and characterization of metal-containing coordination polymers of poly(methylene dihenyleneterephthalamide)", *Journal of Applied Polymer Science*, 48:1241-1248 (1998).
48. Bianchini, C., Giambastiani, G., Mantovani, G., Meli, A. and Mimeo, D., "Oligomerisation of ethylene to linear olefins by tetrahedral cobalt(II) precursors stabilised by benzo[b]thiophene 2-yl-substituted (imino)pyridine ligands" *Journal of Organometallic Chemistry*, 689 :1356-1361 (2004).
49. 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).
50. Yung, J., Sun, W., Jiang, H. and Shen, Z., " Synthesis and properties of two novel poly (Schiff base)s and their rare- earth complexes", *Polymer* 46: 10478-10483 (2005)
51. 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).
52. Banerjee, S. and Saxena, C. "Poly-Schiff bases synthesis and characterization of polyesterazomethines", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 34, 3565 (1996).

53. Liu S., Sun W., He B. and Shen Z., “ Synthesis and properties of oligomers containing substituted bithiazole rings.”, *European Polymer Journal*, 40: 2043-2051 (2004).
54. Pastravanu, M. Dumitriu, M. and Lixandru, T. “Synthesis and properties of new polyazines-III”, *Eur. Polym. J.*, 22:565 (1986).
55. Chantarasiri, N.; Sutivisedsak, N.; Pouyuan, C. “Thermally stable metal-containing epoxy polymers from an epoxy resin-Schiff base metal complex-maleic anhydride system”, *European Polymer Journal*, 37 (10): 2031-2038 (2001).
56. 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).
57. He B., Sun W., Wang M. and Shen Z. “ Synthesis and magnetic property of a novel SWNT – poly(Schiff base)- Nd^{3+} complex”, *Materials chemistry and Physics*, 87:222-226 (2004).
58. El-Sonbati, A. Z.; Al-Shihri, A. S.; El-Bindary, A. A. “ Polymer Complexes XLV. Spectral Studies on Metal-Ligand Bonding in Novel Poly-Schiff Base Complexes”, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 14 (1): 53-71 (2004).
59. Kim, W. S. and Choi, Y. K., “Electrocatalytic effects of thionyl chloride reduction by polymeric schiff base transition metal(II) complexes”, *Applied Catalysis A:General* 252 (1):163-172 (2003).
60. Catenescu, O., Grigoras, M., Colatin, G., Dobreanu, A., Hurdue, N. and Simiorescu, C. I. “ Synthesis and characterization of some calixarene-aromatic poly(schiff bases)”, *European Polymer Journal*, 37: 2213-2216 (2001).
61. Kim, W. S. and Choi, Y. K., “Electrocatalytic effects of thionyl chloride reduction by polymeric schiff base transition metal(II) complexes”, *Applied Catalysis, A:General*, 252 (1):163-172 (2003).
62. Samol, S., Mohapatra, N.K., Acharya, S. and Dey, R. K. “ Chelating resins VIII: Studies on Chelating resins of formaldehyde and furfuraldehyde-condensed phenolic schiff base derived from 4,4'-diaminodiphenylsulphone and o-hydroxyacetophenone”, *Reactive & Functional Polymers*, 42: 37-52 (1999).

63. Meales, C. and Gandini, A. , “Polymeric schiff bases bearing furan moieties 2.Polyanizes and Polyazomethines”, *Polimer International* , 40: 33-39 (1996).
64. Niu H. J., Huang Y. D., Bai X. D. and Li X. “Novel poly- Schiff bases containing 4,4'- diamino- triphenylamine as hole transport material for organic electronic device”, *Materials Letters*, 58 :2979-2983 (2004)
65. Cowie, J. M. G. Polymers, *Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2nd ed., Chapman and Hall, New York, 432-436 (1991).
66. Thunhorst, M. and Holzgrabe, U., “Utilizing NMR spectroscopy for assessing drug enantiomer composition.” *Magn. Res. Chem.*, 36:211 (1998).
67. Silverstein, R. M., Bassler, G. C. and Morrill, T. C., “Spectrophotometric Identification of Organic Compounds”, 4th ed., *John Wiley*, New York, 99 (1981).
68. Lever, A.B.P., “Inorganic Electronic Spectroscopy” 1st ed., *Elsevier-Amsterdam* 340-565 (1984)
69. El-Sonbati, A. Z.; Al-Shihri, A. S.; El-Bindary, A. A. Polymer Complexes XLV. Spectral Studies on Metal-Ligand Bonding in Novel Poly-Schiff Base Complexes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 14 (1): 53-71 (2004).
70. D.F Shriver and P.W. Atkins, Inorganic Chemistry 3rd ed., *Oxford University Press*, Great Clarendon Street, Oxford 345-348 (2001) .
71. 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).

EKLER

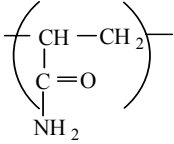
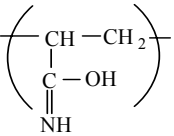
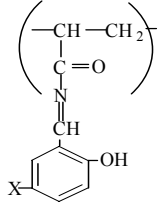
EK-1 PAA-Schiff Bazlarının ve metal komplekslerinin fiziksel özellikleri ve analitik verileri

Gösterim [^a]M _v / [^b]M _w	Kimyasal Formül (a:16, b:1) λ_M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)	Heterojenlik indeks	Renk Verim %; μ_{eff} , BM	Element Analizi Bulunan (Hesaplanan) %			
				C	H	N	M
(PAA-Cl-SB) 4480, 8073	[(C ₃ H ₅ ON) _a (C ₁₀ H ₈ NO ₂ Cl) _b] ₆ 12	1.8	sarı 67; -	51.73 (52.70)	6.54 (7.53)	21.40 (22.36)	- -
(PAA-Br-SB) 4630, 8339	[(C ₃ H ₅ ON) _a (C ₁₀ H ₈ NO ₂ Br) _b] ₆ 11	1.8	sarı 59; -	50.07 (50.07)	6.33 (6.33)	20.71 (20.71)	- -
(PAA-CH ₃ -SB) 4680, 7950	[(C ₃ H ₅ ON) _a (C ₁₁ H ₁₁ NO ₂) _b] ₆ 8	1.7	sarı 48; -	53.43 (54.33)	6.87 (7.74)	17.96 (18.46)	- -
Cu(PAA-Cl-SB) 3560, 6054	[(C ₃ H ₅ ON) ₁₅ (C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ Cl ₂ Cu) _b] ₄ 14	1.7	koyu mavi 41; 1.81	50.07 (51.54)	5.61 (5.88)	15.21 (15.73)	3,29 (4,20)
Ni(PAA-Cl-SB) 9890, 6035	[(C ₃ H ₅ ON) ₁₅ (C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ Cl ₂ Ni) _b] ₄ 12	1.6	yeşil 38; diyamagnetik	51.11 (51.70)	5.67 (5.90)	15.31 (15.77)	3,32 (3,89)
Cu(PAA-Br-SB) 3770, 6409	[(C ₃ H ₅ ON) ₁₅ (C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ Br ₂ Cu) _b] ₄ 14	1.7	koyu mavi 41; 1.80	50.07 (48.69)	5.61 (5.56)	15.36 (14.86)	3,80 (3,96)
Ni(PAA-Br-SB) 3760, 6390	[(C ₃ H ₅ ON) ₁₅ (C ₂₀ H ₁₄ N ₂ O ₂ Br ₂ Ni) _b] ₄ 11	1.7	yeşil 33; diyamagnetik	51.11 (48.82)	5.67 (5.57)	15.31 (14.90)	3,32 (3,67)
Cu(PAA-CH ₃ -SB) 3680, 5890	[(C ₃ H ₅ ON) ₁₅ (C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ Cu) _b] ₄ 12	1.6	mavi 43; 1.78	50.07 (54.60)	5.61 (6.45)	15.21 (16.16)	3,29 (4,31)
Ni(PAA-CH ₃ -SB) 3450, 5870	[(C ₃ H ₅ ON) ₁₅ (C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O ₂ Ni) _b] ₄ 13	1.7	yeşil 37; diyamagnetik	51.11 (54.79)	5.67 (6.47)	15.31 (16.22)	3,32 (4,00)

EK-2 Polimerik-Schiff bazların ve metal(II) komplekslerinin ana IR absorpsiyon bantları (cm⁻¹) ve elektronik spektral verileri (nm)($\epsilon_{\max} \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$)

Bileşik	ν (OH)	ν (CH=N)	ν (NH ₂) ν (NH)	ν (CN)+ δ (NH)	δ (NH)	ν (C=O) (out-of planes)	ν (MN) ν (MO)	$\lambda_{\max}$ ($\epsilon \times 10^2$)
(PAA-Cl-SB)	3442	1661	3207 2937	1520	1260	483	-	222 (230), 263 (23), 231 (2.3) 337 (2.3)
(PAA-Br-SB)	3442	1660	3206 2936	1520	1260	483	-	224 (230), 263 (23), 232 (2.3) 339 (2.3)
(PAA-CH ₃ -SB)	3440	1663	3204 2940	1518	1254	481	-	221 (23), 261 (2.3), 234 (2.3) 341 (2.3)
Cu(PAA-Cl-SB)	-	1652	3203 2937	1520	1256	485	414 510	221 (23), 263 (2.3), 231 (2.3), 337 (2.3), 382 (1.7), 681 (1.7)
Ni(PAA-Cl-SB)	-	1654	3202 2937	1523	1257	484	418 515	221 (23), 263 (2.3), 231 (2.3), 337 (2.3), 491 (2.4))
Cu(PAA-Br-SB)	-	1654	3206 2937	1520	1256	485	408 512	221 (23), 263 (2.3), 231 (2.3), 337 (2.3), 381 (1.7), 683 (1.7)
Ni(PAA-Br-SB)	-	1654	3205 2936	1523	1257	484	418 517	221 (23), 263 (2.3), 231 (2.3), 337 (2.3), 493 (2.4)
Cu(PAA-CH ₃ -SB)	-	1652	3204 2937	1520	1256	485	410 518	221 (23), 263 (2.3), 231 (2.3), 337 (2.3), 378 (1.7), 680 (1.7)
Ni(PAA-CH ₃ -SB)	-	1654	3202 2936	1523	1257	484	421 519	221 (23), 263 (2.3), 231 (2.3), 337 (2.3), 489 (2.4 x10)

EK-3 PAA-Schiff bazının ¹H-NMR verileri

Posizyon	Amid grup 	İminol grup 	İmin grup 
CH _(-Cl, -Br, -CH3)	2.50, 1H; 2.93, 1H; overlap	1.85, 1H; 2.44, 1H; overlap	3.30, 1H; 3.52, 1H; overlap
CH _{2(-Cl, -Br, -CH3)}	2.20, 2H; 2.67, 1H; overlap	1.70, 2H; 2.30, 1H; overlap	3.50, 2H; 3.61, 1H; overlap
NH _(-Cl, -Br, -CH3)	-	7.44, 1H; 7.60, 1H; 7.62, 1H	-
NH _{2(-Cl, -Br, -CH3)}	6.80, 2H; 6.98, 2H; 7.00, 2H	-	-
CH=N _(-Cl, -Br, -CH3)	-	-	8.78, 1H; 9.06, 1H; 9.16, 1H
OH _(-Cl, -Br, -CH3)	-	7.46, 1H; 7.80, 1H; 7.82, 1H	11.10-10.80, 1H, 11.18-10.93, 1H 11.13-10.89, 1H
Aromatik _(-Cl, -Br, -CH3)			7.96-7.80, 3H; 7.92-7.80, 3H; 8.20-8.10, 3H.

EK-4 Polimerik-Schiff Bazların ve metal(II) komplekslerinin iletkenlikleri ve termal analizleri

Bileşik	iletkenlik σ (S cm ⁻¹) x 10 ⁻⁶ T (°C±0.1)						Termal Analiz ΔT , °C, % Bulunan (Hesaplanan)		
	25	30	35	40	45	50			
(PAA-Cl-Sch)	8.26	7.82	7.69	7.38	7.36	7.27	208-247, 247-440,	9.13 (9.25) 81.27 (81.40)	1. bozunma 2. bozunma
(PAA-Br-Sch)	8.03	7.86	7.63	7.49	7.37	7.27	210-250, 250-435,	12.21 (12.15) 81.56 (81.38)	1.bozunma 2. bozunma
(PAA-CH ₃ -Sch)	14.91	7.37	7.31	7.30	-	-	216-285, 285-460,	7.85 (7.85) 81.26 (81.40)	1.bozunma 2. bozunma
Cu(PAA-Cl-SB)	8.29	7.87	7.69	7.40	7.37	7.25			
Ni(PAA-Cl-SB)	8.27	7.89	7.67	7.47	7.36	7.25			
Cu(PAA-Br-SB)	8.06	7.87	7.65	7.48	7.36	7.26			
Ni(PAA-Br-SB)	8.08	7.82	7.69	7.38	7.35	7.27			
Cu(PAA-CH ₃ -SB)	14.96	7.42	7.37	7.27	-	-			
Ni(PAA-CH ₃ -SB)	14.93	7.40	7.32	7.28	-	-			

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : ÖZCAN, Serkan
 Uyruğu : T.C.
 Doğum tarihi ve yeri : 20.12.1980 Ankara
 Medeni hali : Bekar
 Telefon : 0 (312) 271 08 74
 Cep : 0 (555) 621 55 95
 e-mail : s_ozcan80@hotmail.com

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet
Yüksek Lisans	Gazi Üniversitesi / Kimya	2007
Lisans	Süleyman Demirel Üniversitesi/ Kimya	2004
Lise	Hasanoğlan Anadolu Öğretmen Lisesi	1998

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2006-2007	Ager Petrol Ürünleri Fabrikası	Üretim Müdürü
2005-2006	Özel Dersaneler	Kimya Öğretmeni

Yabancı Dil

İngilizce

Hobiler

Yüzme, Bilgisayar teknolojileri, Futbol