

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Aslı ÖZBÜLBÜL

**OLİGOFENOL ESASLI YENİ TİP OLİGOMER SCHIFF BAZLARININ
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2006

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**OLİGOFENOL ESASLI YENİ TİP OLİGOMER SCHIFF
BAZLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ash ÖZBÜLBÜL

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

Bu Tez 16/08/2006 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği İle Kabul Edilmiştir.

İmza	İmza	İmza
Prof.Dr. Selahattin SERİN	Prof.Dr. Osman SERİNDAĞ	Yrd.Doç.Dr. Mehmet TUNCEL
DANIŞMAN	ÜYE	ÜYE

Bu Tez Enstitümüz Tarla Bitkileri Anabilim Dalında Hazırlanmıştır.

Kod No:

Prof. Dr. Aziz ERTUNÇ

Enstitü Müdürü
İmza ve Mühür

**Bu Çalışma, Ç.Ü. Araştırma Fonu Tarafından Desteklenmiştir.
Proje No: FEF-2003YL-48**

Not : Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ

OLİGOFENOL ESASLI YENİ TİP OLİGOMER SCHIFF BAZLARININ SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

Jüri: Prof. Dr. Selahattin SERİN

Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ

Yrd. Doç. Dr. Mehmet TUNÇEL

Bu çalışmada salisil aldehit ve amin türevlerinden sentezlenen yeni tür Schiff bazı bileşiklerini oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile oligomerleştirilmiştir. Elde edilen ligand karakterindeki bileşiklerin ağır metallerle metal kompleksleri sentezlenmiştir. Tüm bileşiklerin yapıları, enstrümantal analiz ve analitik yöntemler kullanılarak aydınlatılmıştır. Sentezlenen bileşikler imin kromofor grupları içerdiğinden boyarmadde karakterinde olacağı düşünülmektedir. Bu bileşiklerin termal kararlılıkları termogravimetrik analiz ile incelenmiştir. Sentezlenen ligandların, çevreye zarar veren ağır metal iyonları içeren endüstriyel atıklardan, metal ekstraksiyonunda kullanılabileceği düşünülmektedir.

Anahtar Sözcükler: Oligomer Schiff bazları, Metal kompleksler, Oligofenoller

ABSTRACT

MSc THESIS

<p>SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW TYPE OLIGOMER SCHIFF BASES BASED ON OLIGOPHENOLS</p>
--

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Jury: Prof. Dr. Selahattin SERİN

Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ

Yrd. Doç. Dr. Mehmet TUNÇEL

In this study, new type of Schiff base compounds derivated from salicylaldehyde and amine derivates were polimerized with the oxidative polycondensation method. The metal complexes of new compounds having ligand characteristic were synthesized with the heavy metals. The structure of new compounds were determined by the instrumental and analytic methods. We expect that the synthesized compounds will have dye characteristics since they include imine chromophore groups. The thermal stability of new compounds were examined by thermogravimetric analysis. We propose that the synthesized ligand will be used in extracting of metals from the industrial waste water giving harm to the environment because of it's heavy metal ions.

Keywords: Oligomer Schiff bases, Metal complexes, Oligophenols.

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalıőmamda bilimsel yönüyle katkılarından yararlandığım, her an desteğini ve teőviklerini gördüğüm, saygıdeğer hocam, tez danıőmanım Prof. Dr. Selahattin SERİN'e teşekkür eder sonsuz saygı ve őükranlarımı arz ederim.

Çalıőmalarım sırasında engin anlayıő ve her konuda sonsuz desteğini gördüğüm sayın hocam Prof. Dr. Osman SERİNDAĞ'a teőekkürü borç bilirim.

Çalıőmalarım sırasında hiçbir zaman desteğini benden esirgemeyen sayın hocam Doç. Dr. Bilgehan GÜZEL'e teőekkürlerimi sunarım.

Amaç edindiğim bu yolda yardımlarını esirgemeyen; Araştırma Görevlisi Mustafa KELEŐ, Çukurova Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü Öğretim Üyeleri, Araştırma Görevlilerine ve çalıőmalarımın yürütölmesi için gerekli maddi desteği sağlayan Çukurova Üniversitesi Araştırma Projeleri Birimi'ne teşekkür ederim.

Akademik kariyerimde daima destek bulduğum aileme, çalıőmalarım sırasındaki yardımcı ve manevi desteğinden dolayı arkadaşlarım Seda ERDEMİR, Orhan ALTAN, Oğuz Y. SARIBIYIK ve Gülден ÇARDAK'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
ÖZET	I
ABSTRACT	II
TEŞEKKÜR	III
İÇİNDEKİLER	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ	X
SİMGELER VE KISALTMALAR	XI
1. GİRİŞ	1
1.1.Schiff Bazları.....	1
1.1.1.Schiff Bazları Sentezi	3
1.1.2.Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi	4
1.1.3.Schiff Bazlarının Metal kompleksleri.....	5
1.2 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler	6
1.2.1 Polimer Terimleri ve Polimerlerin Sınıflandırılması.....	7
1.2.2. Mol Kütlesi	11
1.2.3. Polimerlerin Isıl Özellikleri	12
1.2.4 Camsı geçiş sıcaklığı	13
1.2.5 Isıl Geçişler ve Polimer Özellikleri	15
1.3 Kondensasyon Polimerizasyonu	15
1.4 Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	18
1.5 Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonlarının Temel Özellikleri	19
1.6 Oligofenoller.....	19
1.7 Koordinasyon Polimerleri Hakkında Genel Bilgiler	24
1.7.1 Polimer – Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması	24
1.7.2 Polimerik Ligand ile Metal İyonunun Kompleksleşmesi	25
1.7.3 Polifonksiyonel Ligandların Metal ile Kompleksleşmesi.....	25
1.7.4 Metal İçeren Monomerlerin Polimerizasyonu	25
1.7.5 Polimer – Metal Komplekslerin Şematik Gösterimleri	26
1.7.6 Yapı ve Reaktivite	27

1.7.7 Polimer–Metal Kompleksleri	27
1.8. Polimer–Metal Komplekslerin Kullanım Alanları	28
1.8.1 İyon Seçiciliği	28
1.8.2 Katalitik Aktivite	29
1.8.3 Oksidatif Reaksiyonlar	30
1.8.4 Hidrojenasyon Reaksiyonları	30
1.8.5 Hidroliz	30
1.8.6 Hidroformilasyon	30
1.8.7 Polimerizasyon Başlatıcısı Olarak Kullanımları	31
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	32
3. MATERYAL VE METOD	42
3.1 MATERYAL	42
3.1.1 Kullanılan Kimyasallar	42
3.1.2 Kullanılan Cihazlar	43
3.2 METOD.....	44
3.2.1 Schiff Bazı monomerlerinin sentezi	44
3.2.1.1 Disalisiliden etilendiamin	44
3.2.1.2 Disalisiliden p-fenilendiamin	45
3.2.1.3 Disalisiliden o-fenilendiamin	46
3.2.2. Schiff Bazı Monomerlerinin Genel Oksidatif Polikondensasyon Yöntemi ile Oligomerleştirilmesi	47
3.2.2.1 poly (Disalisiliden etilendiamin) (1 ¹)	48
3.2.2.2 poly (Disalisiliden p-fenilendiamin) (2 ¹)	48
3.2.2.3 poly (Disalisiliden o-fenilendiamin) (3 ¹)	49
3.2.3 Schiff Bazı Polimerlerinin Metal Komplekslerinin Sentezi	50
3.2.3.1 poly - Disalisiliden etilendiamin nin Cu (II) Kompleksi (1 ^{1MCu})	50
3.2.3.2 poly - Disalisiliden etilendiamin nin Co (II) Kompleksi (1 ^{1MCo})	51
3.2.3.3 poly - Disalisiliden etilendiamin nin Ni (II) Kompleksi (1 ^{1MNi})	51

3.2.3.4 poly - Disalisiliden p-fenilendiamin nin Cu (II) kompleksi ($2^{1\text{MCu}}$).....	53
3.2.3.5 poly - Disalisiliden p-fenilendiamin nin Co (II) kompleksi ($2^{1\text{MCo}}$).....	53
3.2.3.6 poly - Disalisiliden p-fenilendiamin nin Ni (II) kompleksi ($2^{1\text{MNi}}$).....	54
3.2.3.7 poly - Disalisiliden o-fenilendiamin nin Cu (II) kompleksi ($3^{1\text{MCu}}$).....	56
3.2.3.8 poly - Disalisiliden o-fenilendiamin nin Co (II) kompleksi ($3^{1\text{MCo}}$).....	56
3.2.3.9 poly - Disalisiliden o-fenilendiamin nin Ni (II) kompleksi ($3^{1\text{MNi}}$).....	57
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	59
4.1 Erime Noktası, Renk, Verim Bulgularının Değerlendirilmesi	60
4.2 Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi	61
4.3 FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi.....	63
4.4 UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	66
4.5 $^1\text{H-NMR}$ Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	67
4.6. Poly - Schiff Bazı Metal Komplekslerinin AAS Sonuçlarının Değerlendirilmesi	69
4.7. Poly - Schiff Bazı Metal Komplekslerinin DTA-TG Bulgularının Değerlendirilmesi	70
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	74
KAYNAKLAR.....	75
ÖZGEÇMİŞ.....	79
EKLER.....	80

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 1.1. Schiff bazlarının sentezi.....	3
Şekil 1.2. Schiff bazlarının isimlendirilmesi	4
Şekil 1.3. Schiff bazı Bakır kompleksinin dimer hali.	6
Şekil 1.4 : Polimerlerin adlandırılması.....	8
Şekil 1.5 : Alumina Silikat	9
Şekil 1.6 : Polisiloksan	9
Şekil 1.7 : Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımı	11
Şekil 1.8 : Amorf ve yarı-kristal polimerlerde ısı geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri.....	13
Şekil 1.9 : Amorf, yarı-kristal ve tam kristal maddelerin sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim	14
Şekil 1.10 : Dallanmış ve ağ yapılı polimerler	16
Şekil 1.11 : Aminoasidin polimerleşmesi.....	16
Şekil 1.12 : Polietilenftalat poliesterlerinin oluşma mekanizması.....	17
Şekil 1.13 : Oligomer sentezi.....	18
Şekil 1.14 : Oligofenol oluşumu	23
Şekil 1.15 : Poli(tiyosemikarbazid)–bakır kompleksi.....	25
Şekil 1.16 : Vinil grubu içeren Schiff bazı–bakır kompleksi	26
Şekil 1.17 : Çok dişli ligantların metal kompleksleri.....	26
Şekil 1.18 : a. intra–polişelat kompleksi.....	26
Şekil 1.19 : Köprülü polimer–metal kompleksi	26
Şekil 1.20 : Vinil metalosen türevleri	27
Şekil 1.21 : Organokobalt stiren kopolimeri.....	28
Şekil 1.22 : Metal komplekslerinin kataliz özelliği.....	29
Şekil 2.1 : Oligosalisilaldehit sentezi.....	32
Şekil 2.2 : Oligosalisilaldehit sentezi.....	32
Şekil 2.3 : OSA'nın Schiff bazı sentezi.....	32
Şekil 2.4 : 2-p-tolilazometinfenolün sentezi.....	33
Şekil 2.5 : Oligo 2-p-tolilazometinfenolün (OTAP) sentezi.....	33

Şekil 2.6 : Oligo 2-p-tolilazometinfenolün (OTAP) sentezi.....	33
Şekil 2.7 : Oligo-4-hidroksibenzaldehitin sentezi.....	34
Şekil 2.8 : 2-[4 (florofenil) imino metilen] fenolün (FPIMP) sentezi.....	34
Şekil 2.9 : Oligo-2-[4(florofenil) imino metilen] fenolün sentezi.....	35
Şekil 2.10 : Oligo-2-[4 (florofenil) imino metilen] fenol – metal kompleksi.....	35
Şekil 2.11 : Oligo 2-amino-3-hidroksipiridin (AHP) sentezi.....	35
Şekil 2.12 : 2-[benzildinimino]piridin-3-ol (BIP) sentezi.....	36
Şekil 2.13 : Oligo 2-[benzildinimino]piridin-3-ol (OBIP) sentezi.....	36
Şekil 2.14 : OBIP yapısı.....	36
Şekil 2.15 : OAHF yapısı.....	36
Şekil 2.16 : Oligosalisilaldehit sentezi.....	37
Şekil 2.17 : Dietilenglikol bis(2-aminofenil eter).....	37
Şekil 2.18 : Graft oligo [1,5–di (N-2-oxyphenyl-salicylidene)-3-oxapentane] (1) sentezi.....	37
Şekil 2.19 : Graft oligo [1,8 –di (N-4-oxyphenyl-salicylidene)-3,6-oxaotane] (2) sentezi.....	38
Şekil 2.20 : Oligo-4-aminopiridin (4-OAP) sentezi.....	38
Şekil 2.21 : 2-[(piridin-4-yl-imino)metil]fenol (PMP) sentezi.....	38
Şekil 2.22 : Oligo -2-[(piridin-4-yl-imino)metil]fenol (OPMP) sentezi.....	39
Şekil 2.23 : OPMP - metal sentezi.....	39
Şekil 2.24 : 4-OAP ve OPMP yapıları.....	39
Şekil 2.25 : Cu ⁵ PHAZOSALOPHEN(II) nin yapısı.....	40
Şekil 2.26 : 4-arilhidrazon-2-pirazol-5-one türevi bileşiklerin sentezi.....	40
Şekil 3.1 : Disalisiliden etilendiamin (1) nin yapısı.....	44
Şekil 3.2 : Disalisiliden p-fenilendiamin (2) nin yapısı	45
Şekil 3.3 : Disalisiliden o-fenilendiamin (3) nin yapısı	46
Şekil 3.4: Poly (Disalisiliden etilendiamin) (1 ¹) nin yapısı	48
Şekil 3.5 : poly (Disalisiliden p-fenilendiamin) (2 ¹) nin yapısı.....	48
Şekil 3.6: poly (Disalisiliden o-fenilendiamin) (3 ¹) nin yapısı.....	49
Şekil 3.7: (1 ¹) nin metal komplekslerinin yapısı.....	52
Şekil 3.8: (2 ¹) nin metal komplekslerinin yapısı	55

Şekil 3.9: (3^1) nin metal komplekslerinin yapısı.....	58
Şekil 4.1 : poly (Disalisiliden etilendiamin) (1^1).....	72
Şekil 4.2 : poly (Disalisiliden p-fenilendiamin) (2^1).....	72
Şekil 4.3 : poly (Disalisiliden o-fenilendiamin) (3^1).....	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1 : Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri	61
Çizelge 4.2 : Sentezlenen ligand ve komplekslerin elementel analiz sonuçları	62
Çizelge 4.3 : Sentezlenen ligand ve komplekslerin FT-IR spektrum değerleri	65
Çizelge 4.4 : Ligandların UV-Vis spektrum değerleri	67
Çizelge 4.5 : Sentezlenen ligandlara ait ¹ H-NMR değerleri.....	69
Çizelge 4.6 : Sentezlenen metal komplekslerine ait AAS değerleri	70
Çizelge 4.7 : poly-schiff baz metal komplekslerinin termooksidatif bozunma Parametreleri	71

SİMGELER VE KISALTMALAR

FT-IR : Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi

TGA : Termal Gravimetrik Analiz

DTA : Diferansiyel Termal Analiz

UV-Vis: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

AAS : Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

DMF : Dimetil formamit

DMSO : Dimetil sülfoksit

mmol : Milimol

ml : Mililitre

g : Gram

°C : Santigrat derece

1. GİRİŞ

1.1.Schiff Bazları

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve C=N grubu içeren bileşikler, ilk defa 1864 yılında Schiff tarafından sentezlendiği için “Schiff Bazları” olarak bilinmektedir. Schiff bazları $RCH=NR'$ genel formülüyle gösterilebilir. Bu formülde R ve R' aril veya alkil sübtütientleridir. Schiff bazları aminotiyoller, o-amino fenoller, α -amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehitin katılmasından türetilebilir.

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

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubun kondenzasyonundan bir karbonil amin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbonil amin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur. Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir.

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil veya aril sübtütie imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyonunda reaksiyon dengesi sulu kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α -Pozisyonunda bir sübtütient taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü, bu durumlarda başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerizasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına meyledebilirler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

α - Pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir.

İminlerin hidroliz ve kondenzasyon hızlarına asitin etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) pH'dan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve hafif asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon hızı asiditenin artmasıyla artar. İminlerin teşekkülünde kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır, zayıf asitlerde iyi sonuçlar alınabilir.

Aromatik aminlerin *para* pozisyonunda elektron çekici süstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler. Azometinler *syn* ve *anti* izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkansız kılar.

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanı oldukça geniştir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu (Şener, 1999) tespit edilmiştir.

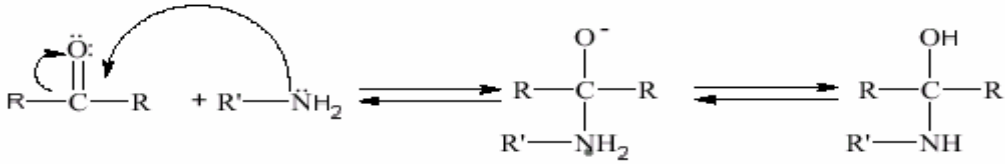
Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Costmagna, 1992). Aromatik aminlerin Schiff bazları kemoterapi alanında, bazı kimyasal tepkimelerde oksijen taşıyıcı olarak, polimer teknolojisinde antistatik madde olarak ve

yapılarındaki bazı grupların özellikleri nedeniyle boyarmadde endüstrisinde kullanılmaktadır (Serin ve ark., 1988).

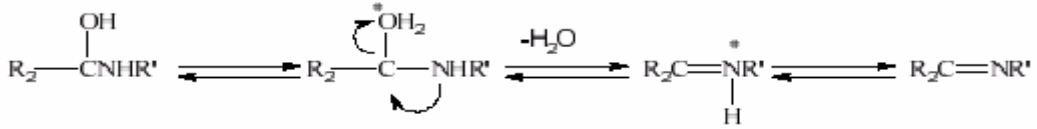
1.1.1.Schiff Bazları Sentezi

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin tepkimesinden elde edilen Schiff bazlarının sentezi iki ana basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği, ikinci basamakta ise ara bileşiğin dehidratasyonundan Schiff bazı oluşur.

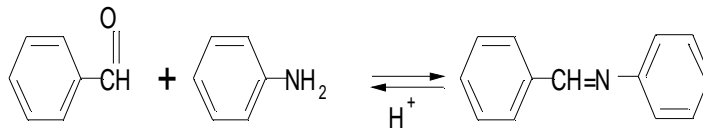
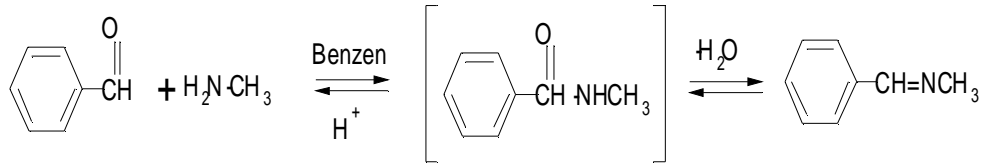
1. Basamak : katılma



2.Basamak: ayrılma



Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Bunun yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir. İmin oluşumu pH'ya bağlıdır.



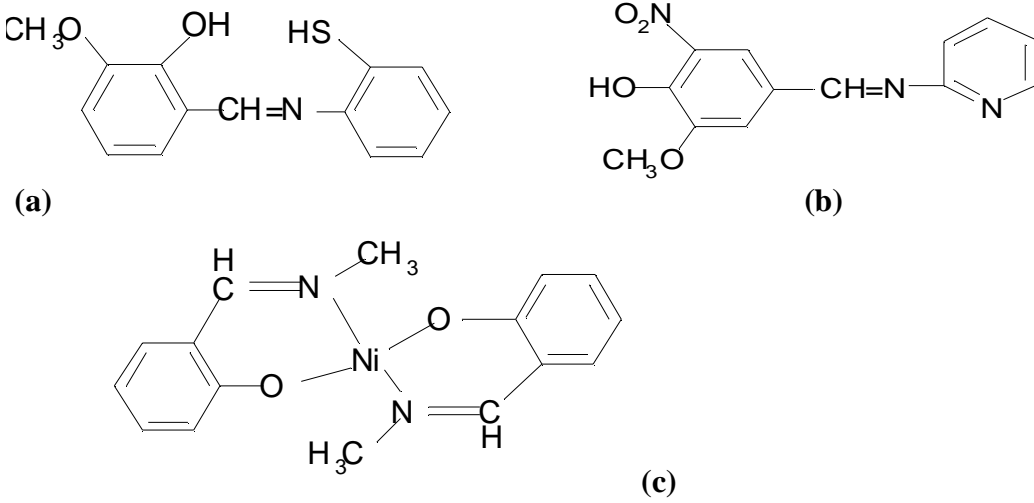
Şekil 1.1. Schiff bazlarının sentezi

Çok asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Aromatik aminler, azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru yönelmesinden dolayı alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır.

Alifatik amin bileşiklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik karakteri nedeniyle alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolitik bozunmaya uğrarlar. Bununla birlikte *orto* ve *meta* fenilen diaminlerden türetilen Schiff bazlarının pH 2.5 civarında bile bozunmadıkları tespit edilmiştir (Mederos, 1999). En uygun pH 3-4 civarı olmalıdır.

1.1.2.Schiff Bazlarının İsimlendirilmesi

Literatürde, Schiff bazlarının farklı isimlendirilme yöntemleri kullanılmıştır. Aromatik yapıdaki bileşiklerin bir çoğu salisilaldehit ve türevi bileşiklerden sentezlendiği için bu bileşikler salisilaldiimin, benzilaldiimin, imino veya salisiliden anilin şekillerinde isimlendirilmiştir.



Şekil 1.2. Schiff bazlarının isimlendirilmesi

- (a) 3-metoksisalisiliden-2-aminotiyofenol
 (b) N-(pidil)-3-metoksi-4-hidroksi-5-nitrobenzaldimin
 (c) Bis(N-metilsalisilaldiimino)Ni(II)

1.1.3.Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

C=N grubunun en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu grubun bir diğer özelliği de metal iyonlarıyla kararlı kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasından dolayıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır, öyle ki metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirsin. Metal iyonları karbonil bileşiğinin primer aminlerle kondense olarak yaptığı bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler.

Koordinasyon bileşiklerindeki sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarında oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin anti kanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede de reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır.

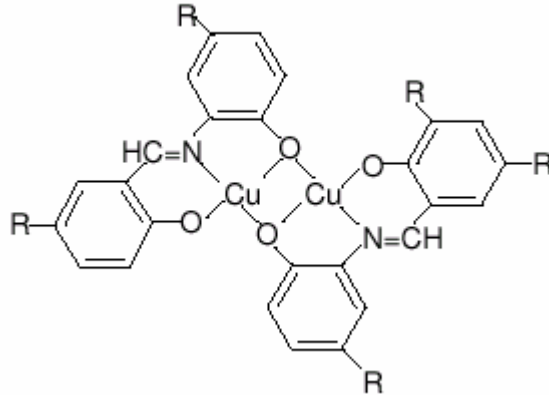
Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır. Ayrıca bunların kompleksleri tarım sahasında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır.

Geçiş metali Schiff bazı kompleksleri, literatürde oldukça geniş bir çalışma alanına sahiptir.

Amin ve/veya karbonil bileşiklerindeki beşli veya altılı şelat oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonuyla kararlı bileşik yapabilirler. Metal-şelat teşekkülü birçok önemli biyolojik işlevlerde yer almaktadır. Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir. Ayrıca bunların kompleksleri tarım

sahasında polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı da boya endüstrisinde kullanılmaktadır (Allan ve diğ., 1992). Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Costamagna ve diğ., 1992).

Geçiş metal iyonları ile süstitüe ve ansüstitüe o-aminofenol ve 5-süstitüe salisilaldehitten türetilen Schiff bazlar incelendiğinde, Cu(II) kompleksinin yapısının dimer olduğu görülür (Şekil 1.3.).



Şekil 1.3. Schiff bazı Bakır kompleksinin dimer hali

Gölcü ve diğ. (2005) yaptıkları çalışmada yeni polident Schiff bazları ile bunların Cd(II) ve Cu(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezledikleri bileşiklerin kararlılık sabitlerini, potansiyometrik ölçümlerini ve biyolojik aktivitelerini incelemişlerdir (Gölcü ve diğ., 2005).

1.2 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbirleri ile kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlara ise polimerizasyon reaksiyonları denir. Polimerin yapı birimleri monomere eşit ya da hemen hemen eşittir. Makromolekül denilen bir polimer molekülünde bu yapı birimlerinden yüzlerce, binlerce bazen daha fazlası birbirine bağlanır. Ancak gerek laboratuarda gerekse pratik uygulamalar için

hazırlanan polimerlerin çoğu genellikle , 5000-250000 molekül ağırlığı bölgesinde bulunur.

Sentetik polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925-1935 yıllarında bulunabildi.

Yüksek polimerler kovalent bir yapı gösterirler. Bu tür maddelerin makromoleküllerden oluştuğu varsayımı 1920 yılında Staudinger tarafından ileri sürüldü. Staudinger, polistiren ve polioksimetilen için ilk kez uzun zincirli molekül formülleri verdi. Polimerik maddeler için ileri sürülen uzun zincir kavramı bu maddeler kimyasının ve fiziğinin hızla gelişmesine uygun bir çıkış noktası sağlamıştır.

Doğal polimerik maddeler, yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemesinin temel ögesidir. İnsanın günlük gereksinimleri ya da yararlandığı hemen hemen tüm maddeler, doğal organik ürünlerden sağlanır. Ağaç, et, kağıt, yün, deri, pamuk, ipek, kauçuk gibi günlük yaşantıda kullandığımız bu maddelerden çokça örnek verilebilir. Bu tür maddelerin temeli olan doğal organik polimerler : selüloz, lignin, reçine, nişasta, proteinler v.b. gibi bileşikler canlı evrenin ürünleri olup yapıları son derece karmaşık moleküllerden oluşmuştur. Moleküllerin büyük ve karmaşık oluşu bu maddelerin son derece değişik ve üstün özellikler göstermelerine yol açarlar.

Sentetik (yapay) polimerlere örnek olarak; plastikler, fiberler, elastomerler, reçineler, yapıştırıcılar verilebilir.

1.2.1 Polimer Terimleri ve Polimerlerin Sınıflandırılması

En basit polimer türü, bir tek monomer türünden oluşan homopolimerlerdir: $X(A)_nY$ formülü ile verilen bu polimerlerde A tekrarlanan birimi, X ve Y zincirin başında ve sonunda bulunan grupları, n polimerizasyon derecesi olup bir polimer zincirindeki tekrarlanan birim sayısını göstermektedir.

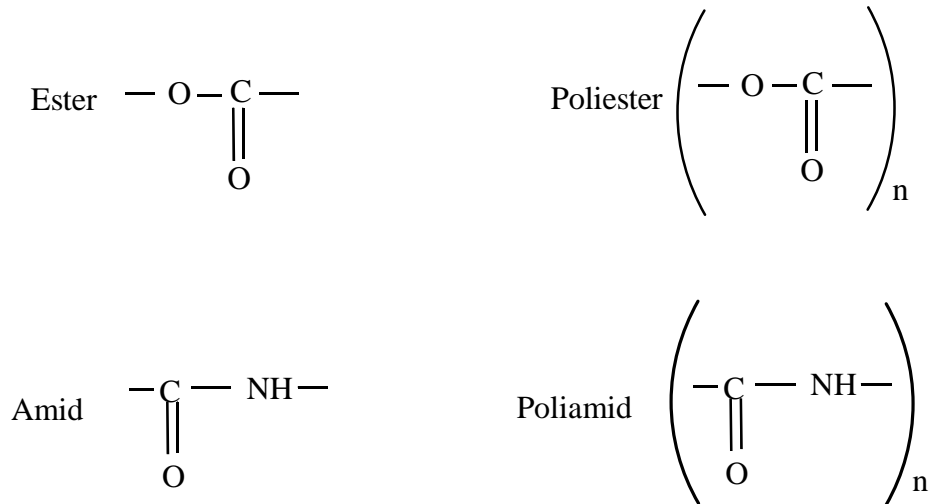
Polimerizasyon derecesi (n) , 10000 hatta daha yüksek değerlere çıkabilmektedir. Molekül ağırlığı 500-600 civarında olan polimerlere oligomer denir. Bir polimerin yeterli fiziksel özelliklere sahip olabilmesi için molekül ağırlığının 10^4

ün üzerinde olması gerekir, 10^6 ve daha yüksek molekül ağırlıklı polimerler için bazen “yüksek polimer” sözcüğü de kullanılmaktadır.

Bilindiği gibi polimerler, elde edilişlerine göre doğal, sentetik ve yarı sentetik olabilir. Berlin ve Parini, polimerlerin doğal ve sentetik olmalarına bakılmaksızın kimyasal bileşimlerine göre sınıflandırılmasını ve bu yaklaşım içinde adlandırılmasını önermişlerdir.

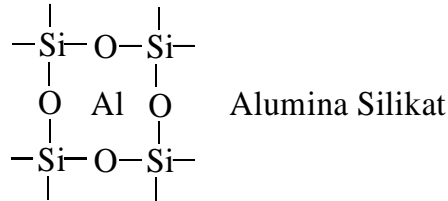
Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomu içermektedirler. Eğer polimer zinciri üzerinde dizili atomların hepsi aynı türden ise bu polimerler homozincir, farklı atomlar ise heterozincir polimerler olarak adlandırılmaktadır. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde yer alabilmesi için, özellikle en az 2 değerlikli olması ve bununla birlikte kararlı yapılar elde edilebilmesi için de ana zincir üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ enerjisinin yeterli olması gerekmektedir.

Organik polimerler, yapılarındaki organik maddelerin aldıkları adlara göre alt gruplarda sınıflandırılabilirler. Örneğin, alifatik ve aromatik gibi. Genellikle, aşağıdaki örneklerde olduğu gibi tekrarlanan grubun kimyasal adının önüne “poli” sözcüğü konularak ilgili polimerlerin adı türetilir.



Şekil 1.4 : Polimerlerin adlandırılması

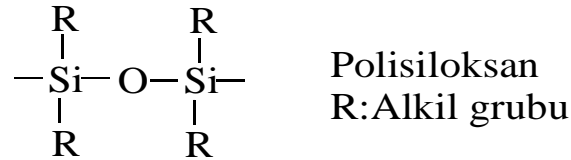
Organik polimerler kadar yaygın olarak kullanılmayan anorganik polimerlerde, ana zincirde karbon atomu yerine periyodik tablodaki IV A – VI A grup elementleri yer almaktadır, Si,Ge,B,P ve diğerleri homo ve hetero zincir yapılar oluşturmaktadır. Alümina-silikat örnek olarak verilebilir.



Şekil 1.5 : Alumina Silikat

Anorganik polimerlerde ana zincirde bağ enerjileri genellikle organik polimerlerden yüksektir dolayısıyla bu polimerler, daha yüksek ısı ve mekanik özelliklere sahip olabilmektedirler.

Ana zincirde karbon içermeyen fakat yan zincirlerde karbonlu bileşikler bulunduran polimerlere “elemento-organik polimerler” denir. Buna örnek olarak aşağıda yapısı verilen polisiloksanları gösterebiliriz.



Şekil 1.6 : Polisiloksan

Polimerler yapılarına göre de sınıflandırılabilirler. Tek bir monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerlere homopolimer (örneğin, etilen grubunun tekrarlandığı polietilen) birden fazla monomerin karışımından oluşan polimerlere de kopolimer adı verilir. İster homo olsun ister kopolimer olsun, polimerler makro molekülün geometrisine göre aşağıda gösterildiği gibi

(a) Doğrusal : -A-A-A-A-A-

(b) Dallanmış : -A-A-A-A-A-
 | |
 B B

(c) Çapraz bağlı : -A-A-A-A-A-
 | |
 B B
 | |
 -A-A-A-A-A-

Kopolimerler, polimer makro molekülünde komonomerlerin dağılım sırasına göre ;

(a) Ardisik : -A-B-A-B-A

(b) Blok : -A-B-B-B-A-

(c) Rastgele (Gelisigüzel) : -A-A-B-A-B-

Eğer bir polimerde ana zincire başka bir monomerin tekrarlandığı yan gruplar takılmışsa bu bir “ graft “ kopolimerdir.

Polimerler, işleme şekillerine, başka bir ifadeyle ısıya ve/veya çözücülere karşı gösterdikleri davranışa göre iki grup altında incelenirler.

a) Termoplastikler; ısı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Bunun yanında uygun çözücülerde çözünebilir ve böylece “ çözücü döküm “ gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler.

b) Termosetler; bunlar ise çapraz bağlı, dolayısıyla erimez ve çözünmez polimerlerdir.

Polimerler fiziksel durumlarına göre de; amorf, kristalin ve yarı kristalin-fiziksel halleri ve geçişleri ile ilgili olarak ; kauçuğumsu ve camsı, son kullanım yerlerine göre de plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar, yapıştırıcılar olmak üzere değişik şekillerde de sınıflandırılabilirler.

Polimerler, sentez yöntemlerine göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin, ester oluşumu gibi bir kondensasyon reaksiyonu ile sentezlenen polimerler “kondensasyon polimerleri“, sentez reaksiyonu bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine zincirin halkaları gibi katılmasıyla oluşuyorsa polimer zincir veya katılma polimerleri olarak adlandırılmaktadır.

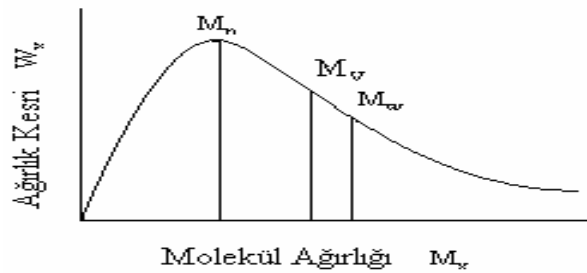
1.2.2. Mol Kütlesi

Bir polimerin molekül ağırlığı, polimerin elde edilmesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem taşır. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını belirtmek için çeşitli fiziksel yöntemler gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerin hepsi aynı molekül ağırlığı ortalamasını vermez. En önemli ortalama molekül ağırlıkları aşağıda verilmiştir.

Molekül ağırlığı sayı-ortalaması (M_n), donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmatik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. M_n , bir polimer örneğinde bütün moleküllerin toplam w ağırlığını, bütün moleküllerin sayısına bölmekle bulunur.

Molekül ağırlığı ağırlık-ortalaması (M_w), ışığın saçılması, ultra santrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir.

Molekül ağırlığı viskozite-ortalaması (M_v), viskozite ölçümlerden elde edilir. Heterojen (polidispers) bir polimer için $M_w > M_v > M_n$ olur. Molekül ağırlığı dağılımı genişlerse, çeşitli molekül ağırlıkları ortalamaları arasındaki farklar büyür.



Şekil 1.7 : Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımı

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, heterojenlik indisi olarak tanımlanan M_w/M_n dağılım eğrisinin (Şekil 1.7) genişliği üzerinde bilgi sağlar. Monodispers bir polimer için heterojenlik indisi birdir. Hemen bütün yapay polimerik maddelerde birden büyüktür. Polimerik maddeyi karakterize etmek için

çok kez, ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi yetmez. Molekül ağırlığı dağılımını kesin olarak bilmek gerekebilir. Bunun için çeşitli fraksiyonlandırma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

1.2.3. Polimerlerin Isıl Özellikleri

Polimer zincirleri iri yapılarına karşın polimer örgüsü içerisindeki bazı bölgelerde düzenli bir şekilde istiflenebilirler (kristal bölgeler). Kristal bölgeler polimerlerden son ürünler yapılırken uygulanan işlemler sırasında belli düzeyde kendiliğinden oluşur. Ancak bu aşamada tüm polimer zincirlerinin bir düzen içerisinde paketlenerek tam kristal bir yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle, çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerlerin çoğu amorf ve kristal bölgeleri birlikte örgülerinde bulundurulur (yarı-kristal). Yarı-kristal polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içine gömülmüş kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzetilir. Tamamen kristal yapıdaki polimer örnekleri (polimer tek kristali) uygun koşullarda laboratuarlarda hazırlanabilmektedir. Tamamen amorf polimerler de bulunmaktadır.

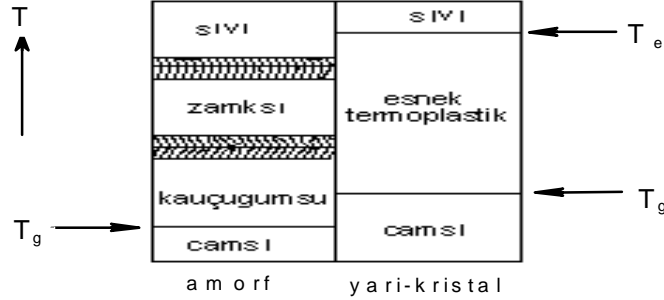
Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir.

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandırılar (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özelliği gösterir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak yavaş yavaş zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir. Örneğin, amorf bir madde olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşamaya başlar, biraz daha yüksek sıcaklıklarda kolayca şekillendirilir, yeterince ısıtılırsa sıvı gibi akar.

Yarı-kristal polimerler de amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılğandırılar. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar

(Te) termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler.

Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler. Amorf ve yarı-kristal polimerlerin yukarıda değinilen ısıl değişimleri şekil 1.8'de basitçe gsterilmiştir.



Şekil 1.8 : Amorf ve yarı-kristal polimerlerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri

Yarı-kristal polimerlerde geçişler belirgin, amorf polimerlerde camsı geçiş dışındakiler derecelidir.

1.2.4 Camsı Geçiş Sıcaklığı

Doğrusal ve dallanmış zincirlerden oluşan amorf ve yarı-kristalin polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar. Isıtma sürdürülürse yarı-kristal ve kristal polimerler erime noktasında erirler; amorf polimerler ise kauçugumsu, zamksı davranışlar üzerinden sıvılaşır. Bu ısıl geçişler sırasında polimerlerin özgül hacmi (cm^3/g) gibi bazı özellikleri değişir. Bu nedenle, ısıtılmakta olan bir polimer örneğinin özgül hacmi izlenerek, camsı geçiş ve erime sıcaklığları belirlenebilir. şekil 1.9'da amorf, yarı-kristal ve kristal maddeler için tipik sıcaklık-özgül hacim ilişkileri verilmiştir.

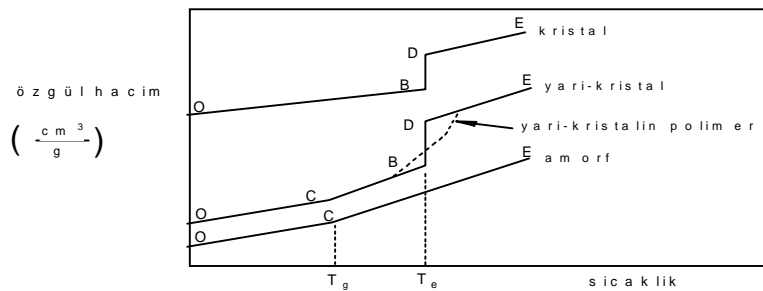
Kristal maddelerin (benzen gibi) özgül hacimleri erime noktasına kadar belli bir hızla artar (OB doğrusu). Erime noktasına ulaştığında (B noktası) kristal yapı yıkılarak madde erir. Sistemin sıcaklığı kristalin tamamen erimesini sağlayacak ısı alınana kadar sabit kalır ve erime noktasında hacimlerinde sıçrama şeklinde bir artış

(BD doğrusu) gözlenir (su bizmut, antimon dışında). Hal değişiminin gözlemlendiği bu tür ısı geçişlere birincil geçişler denir.

Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan amorf bir madde ısıtıldığında yine özgül hacim belli bir hızla artar. Bu artış Şekil 1.9'da OC doğrusuyla verilmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde (C noktası) özgül hacmin sıcaklıkla değişim hızı yükselir (CE doğrusu) ve sıcaklık-özgül hacim doğrusunda bir kırılma gözlenir. Bu tür geçişte madde hal değiştirmemiş, sabit basınç altındaki ısınma ısısının büyüklüğü değişmiştir (ikincil geçiş).

Kullanımdaki polimerler genelde yarı-kristalindir ve örgülerinde kristal bölgeler yanında amorf bölgeler de bulunur. Bu özellikleri nedeniyle yarı-kristalin polimerlerin sıcaklık-özgül hacim grafikleri, amorf ve tam kristal maddelerin grafiklerinin birleşimine benzer. Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında (C noktası) polimer örgüsünde amorf bölgelerin katkısıyla özgül hacmin sıcaklıkla artış hızı yükselir (CB doğrusu), erime noktasında (B noktası) polimer erir.

Küçük molekül kristallerin erime noktaları belirgindir ve erime sıcaklıkları tek bir sayı ile verilir. Polimerler, küçük molekül maddeler gibi belli bir sıcaklıkta değil, bir sıcaklık aralığında erirler. Erimenin sürdüğü sıcaklık aralığı polimer türüne bağlı olarak 10 °C'a yayılabilir. Şekil 1.9'da kesikli eğriyle tipik bir yarı-kristal polimerin erime noktasında özgül hacim-sıcaklık değişimi ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 1.9 : Amorf, yarı-kristal ve tam kristal maddelerin sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim

Yarı-kristal polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve erime noktaları (T_e) vardır.

Polimerin erime ve camsı geçiş sıcaklıkları arasındaki ilişkinin çoğu kez,

$$\frac{T_g}{T_e} = \frac{2}{3}$$

Eşitlik 1.1

bağıntısına uyduğu bilinmektedir. Bu oran polimerden polimere değişiklik gösterebilen yaklaşık bir değer olsa da, T_e veya T_g değeri bilinen bir polimerin diğer geçiş sıcaklığının büyüklüğünün kestirilmesi açısından yararlıdır.

1.2.5 Isıl Geçişler ve Polimer Özellikleri

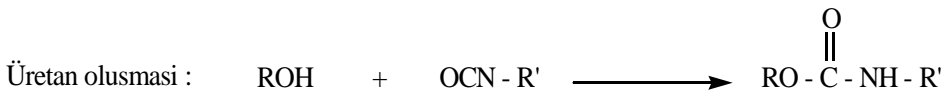
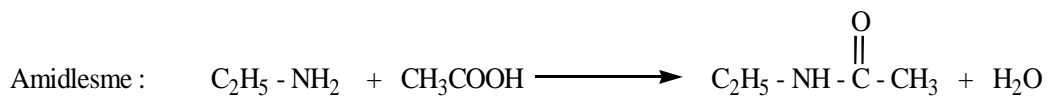
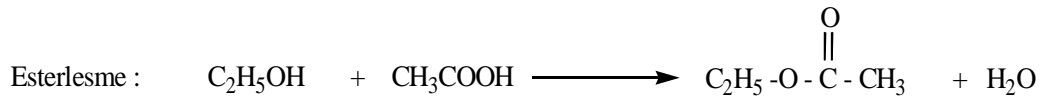
Isı karşısında polimerlerin çoğu Şekil 1.9'da verilen tipik davranışlardan seçerler. Termoplastik tanımı en genel anlamıyla bu tür ısıl davranışlar gösterebilen maddeler için kullanılır.

Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan termoplastikler sert ve kırıldırırlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde yarı-kristalin polimerlerin kristal bölgeleri amorf bölgeler için bağlayıcı görevi yapar ve erime sıcaklığına kadar polimer esnek termoplastik karakterini korur (polietilen).

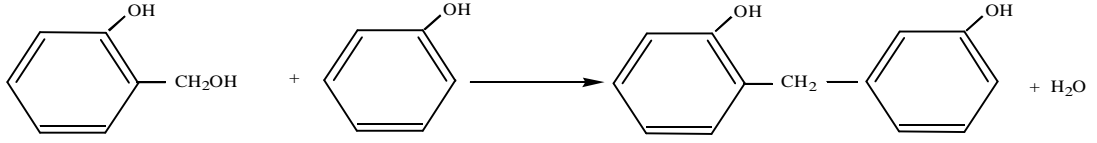
Camsı geçiş sıcaklığı altında sert ve kırılğan olan amorf polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde elastomer özellikleri gösterirler.

1.3 Kondensasyon Polimerizasyonu

Polimerik maddelerin polikondensasyon yöntemiyle sentezinde çok değişik kimyasal reaksiyonlardan yararlanılır. Bunlara örnek olarak: esterleşme, amidleşme, üretan oluşması, aromatik süstitüsyon reaksiyonlarını sayabiliriz.

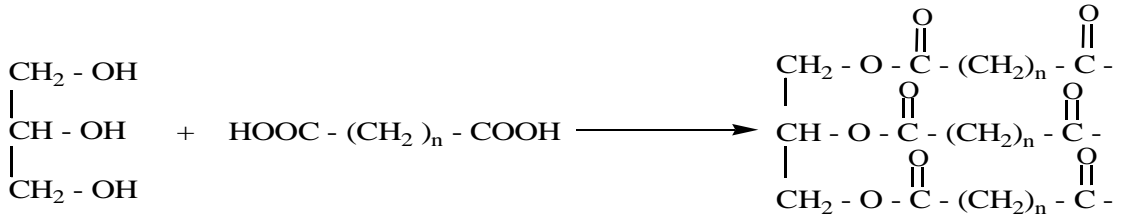


Aromatik süstitüsyon :



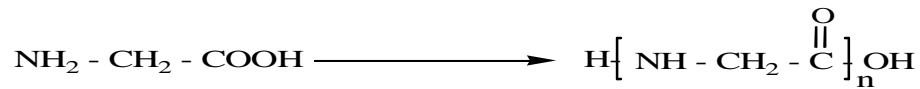
Kondensasyon polimerizasyonlarında maddelerin reaksiyona yatkın gruplarına fonksiyonel grup denir. Kondensasyon polimerizasyonlarında reaksiyona giren maddelerin -OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşınması gerekir. Bu tür reaksiyonlar genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂ gibi küçük moleküller çıkararak kondensasyon polimerlerini oluştururlar. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve Naylon 6 nın elde edildiği kaprolaktan halka açılması gibi küçük molekül çıkışı olmadığı halde doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerizasyon reaksiyonları da genellikle bu grupta değerlendirilir.

Polimerizasyon ortamına gliserin (3 fonksiyonlu) ya da pentaeritritol (4 fonksiyonlu) gibi çok fonksiyonlu grupları bulunan moleküllerin katılması ile dallanmış ve ağ yapılı polimerlerin meydana geleceği görülür.



Şekil 1.10 : Dallanmış ve ağ yapılı polimerler

Çok fonksiyonlu monomer molekülleri birbirinden farklı olabileceği gibi değişik fonksiyonlu grupları bulunan bir tek monomer molekülü de olabilir. Polikondensasyon polimerlerinin oluşması için birbiri ile etkileşen grupların bir tek madde (örneğin; aminoasit) olması da yeterlidir.

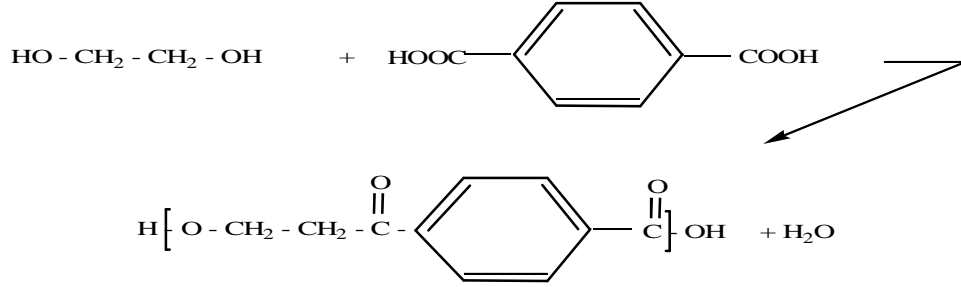


Şekil 1.11 : Aminoasidin polimerleşmesi

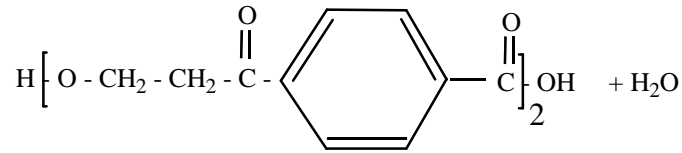
Polikondensasyon polimerizasyonları “basamaklı polimerizasyon” olarak da tanımlanır. Çünkü bu tür polimerizasyonunda önce monomerler birleşir, dimerler

oluşur, monomer dimer ile birleşir, trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimer zincir boyu uzar. Bu polietilenftalat poliesterlerinin oluşma mekanizması üzerinde gösterilirse;

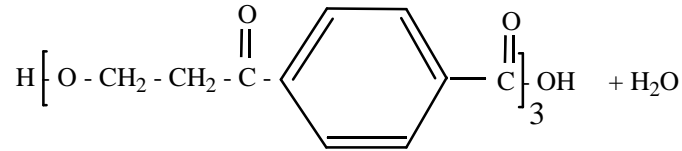
I. Aşama ; bir dimer oluşur.



II. Aşama ; Bu dimer iki yönde reaksiyona sokulur, bir trimer ve tetramer oluşur.



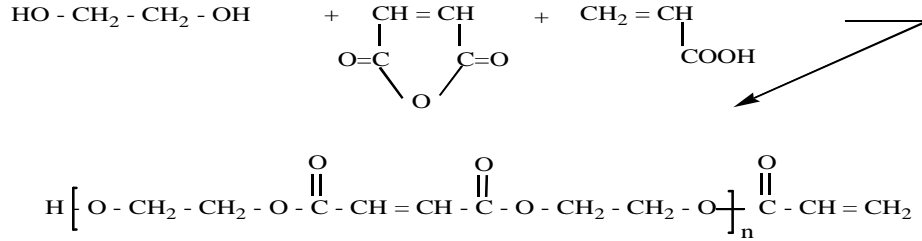
III. Aşama ; trimer, tetramer, monomer ve dimerler birleşerek bir pentamer, heksamer ve oktamer oluşur.



Şekil 1.12 : Polietilenftalat poliesterlerinin oluşma mekanizması

Bu özellik kondenzasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır. Bu türde, her uzunluktaki polimer zinciri boyunu uzatarak büyür. Polimerizasyonun başlatılmasından sonra, örneğin ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 10000 e ulaşıncaya, ortamdaki monomerlerin tamamına yakın bölümü reaksiyona girmiştir. Ancak polimerizasyonun sonuna doğru polimer zincirleri son boylarına ulaşabilir. Yukarıdaki örneklerde görüleceği gibi iki fonksiyonel grup taşıyan monomerlerin polikondenzasyonu ile doğrusal polimerler sentezlenir. Bu zamanda oluşan polimerlerin molekül ağırlığı 5000-10000 veya daha fazla olur. Bu polimerler reaktifliklerini korurlar. Polikondenzasyon reaksiyonlarının bu özelliklerinden yararlanarak teknikte yararlı olan oligomerler elde edilir. Oligoester

akrilatları bu oligomerlere örnek gösterilebilir. Oligomerleri elde etmek için di-ve poliglikolleri ftalik anhidritle ve akrilik asitlerle polikondenzasyon reaksiyonlarına sokulurlar.



Şekil 1.13 : Oligomer sentezi

Oligomerler, ester akrilatlar yapılarında reaktif doymamış bağlar içerdiklerinden ve sıvı ya da düşük sıcaklıklarda eriyen ve çözünür maddeler olduklarından çok kolaylıkla 3 boyutlu polimerlere çevrilebilirler. Yani bu oligomerler çok basit bir teknoloji ile gerekli malzemelere dönüştürülebilirler. Bu malzemeler 3 boyutlu yapılarından dolayı yüksek mekaniksel, kimyasal ve ısısal dirence sahip olurlar.

1.4 Polikondenzasyon Reaksiyonları

Polikondenzasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarının mekanizmaları arasında önemli farklılıklar vardır. Bunlar;

1. Polikondenzasyon reaksiyonlarında ortamda bulunan herhangi 2 molekül türü reaksiyona sokulabilir.
2. Polikondenzasyon reaksiyonlarının başlangıcında monomerler tükenir ve ortamda meydana gelen polimerlerin polimerleşme derecesi on olursa ortamda %1 den az monomer kalır.
3. Polikondenzasyon reaksiyonlarında molekül ağırlığı sürekli olarak artar.
4. Bu reaksiyonlarda yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.
5. Polikondenzasyon reaksiyonlarının herhangi bir anında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur.

Polikondenzasyon yöntemi ile polimerler elde etmek için bir takım reaksiyonlar kullanılır.

Bilindiği gibi oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları, bazı özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna, diğer özelliklerine göre ise polikondenzasyon reaksiyonlarına benzerler. Bu sebepten bu prosese literatürde gerek oksidatif polikondenzasyon, gerekse de oksidatif polimerizasyon denir.

1.5 Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonlarının Temel Özellikleri

Oksidatif Polikondenzasyon reaksiyonlarının aşağıdaki özelliklerine göre, katılma polimerizasyonuna ve polikondenzasyon polimerizasyonuna benzer ve farklı yönleri vardır.

- Bu reaksiyonlar başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleştirilir.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin varlığı önemlidir.
- Bu reaksiyon basamaklı polimerizasyon olup, polimerle birlikte küçük moleküllü maddeler de (H_2O , HCl) oluşur.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında elektron veren süstitüentler reaksiyonun verimini ve monomerlerin aktifliğini artırır.
- Bu reaksiyonlar tersinmezdir ve oluşan polimer zinciri, diğer polimerler ve küçük moleküllü bileşiklerle etkilenmez.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu süresince ortamda her zaman monomer olur.

1.6 Oligofenoller

Yüzyıldan uzun bir süreden bu yana fenollerin oksitlenmesi bilim adamlarının dikkatini çekmektedir. Bu her şeyden önce yükseltgenme indirgenme reaksiyonlarının solunum proseslerinde ve canlı organizmada oluşan maddeler değişimindeki temel rolü, toprağın başlıca biyoaktif komponenti olan doğal humus asitlerinin oluşum mekanizmasının saptanması ve yeni organik asitlerin,

antioksidantların, inhibitör ve oligomerlerin sentez yöntemlerinin hazırlanması amaçları ile ilgilidir.

Oligofenoller, poliarilenlerin oksitürevleri olup, makromolekülleri konjüge bağ sistemine sahip moleküllerdir. Poliarilenlerde olduğu gibi π - bağ elektronlarının kayması sonucu rezonans enerjisinin azalmasıyla başlar. Bu sebepten oligofenoller poliarilenler gibi; paramagnetik, elektrik yarıiletkenlik, yüksek enerji etkilerine kararlılık gibi özel niteliklere sahiptirler. Poliarilenlerden farklı olarak oligofenoller çeşitli kimyasal reaksiyonlara sokulur, imal teknolojisi için önemli olan erime ve çözünme özelliğine sahiptirler. Oligofenollerin yapışkanlık özelliği de onların teknikte kullanımı için çok önemlidir.

Yapılarında çeşitli reaksiyonlara sokulabilen fonksiyonel gruplar içermelerinden dolayı oligofenoller fenol-formaldehit ve epoksi reçinelerle, izosiyanatlarla, heksametilen tetraaminle kolaylıkla sertleşerek yüksek sıcaklığa dayanıklı, kimyasal ve mekaniksel özelliklere sahip ağ yapılı polimer materyallere dönüşebilirler.

Oligofenoller günümüzde başlıca üç yöntemle sentezlenirler ;

- Kinonların polimerizasyonu ve polikondenzasyonu reaksiyonu ile
- Fenollerin polikondenzasyon reaksiyonu ile
- Fenollerin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile.

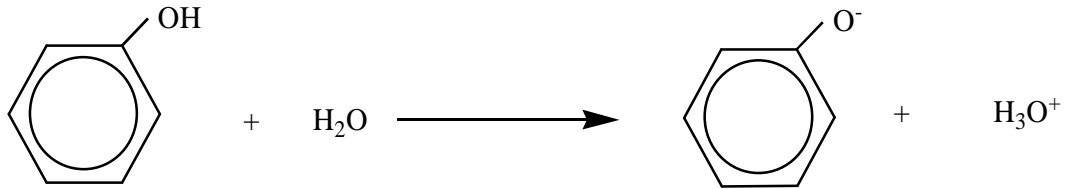
Oligofenollerin sentezi ve uygulanmasına polimer kimyası prensipleri açısından ilk defa 1960'lı yıllarda Berlin ve arkadaşları dikkat çekmişlerdir.

Oligofenollerin sentez yöntemlerinin hazırlanmasında ve sentezinde en önemli reaksiyon fenollerin bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonudur. Bu reaksiyon fenollerden hidrojenin oksitlendiricilerle kopması sonucu oluşan aktif mono ve diradikallerin katılmasıyla yürümektedir. Yapılarında yüksek aktifliğe sahip $-OH$ grubu içermelerinden dolayı fenoller; aromatik hidrokarbonlardan farklı olarak hayli yumuşak şartlarda oksidatif polikondenzasyona sokulurlar. Örneğin; benzen ve toluenin oksidatif polikondenzasyona uğraması için büyük miktarda çok aktif katalizörlerden Lewis asitlerinin $AlCl_3$, $TiCl_3$, $FeCl_3$ ve yüksek oksidatif polikondenzasyona sahip oksitlendiricilerden $CuCl_2$, $FeCl_3$, $MoCl_5$

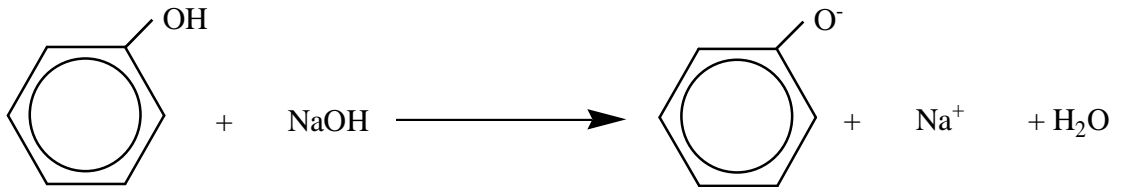
kullanımı gerekiyorsa fenollerin oksidatif polikondenzasyonu O₂ gibi yumuşak oksitleyici ile de mümkündür.

Fenoller ve aromatik aminler aktif fonksiyonlu grup içerdiklerinden aromatik hidrokarbonlardan daha kolay oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarına katılırlar. Fenollerde olan O-H bağı aromatik C-H bağından daha az enerjili ve daha çok polardır. Bu sebepten OH grubu oksitlenme reaksiyonlarında daha kolay homolitik parçalanmaya uğrar.

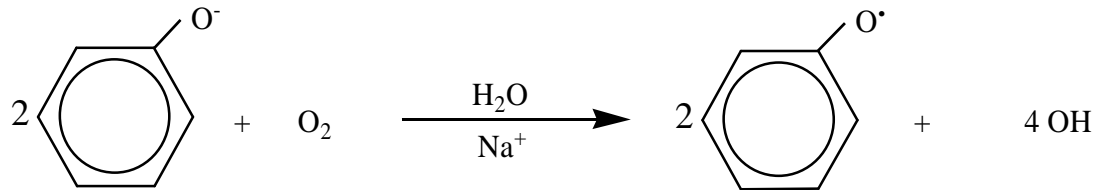
Fenoller, polar çözücülerde, örneğin suda çözünürken, çözücü moleküllerinin etkisiyle iyonlaşırlar.



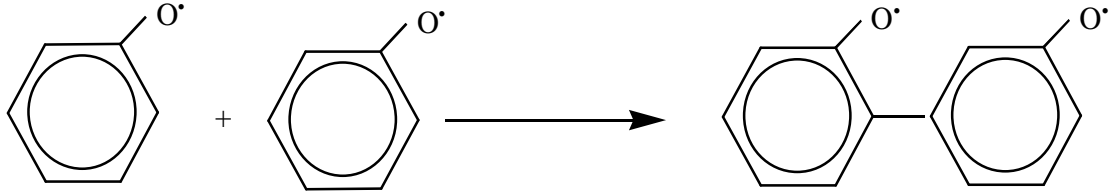
Fenollerin iyonlaşması, bazik ortamda daha kuvvetli oluşur ve fenolat iyonu meydana gelir.



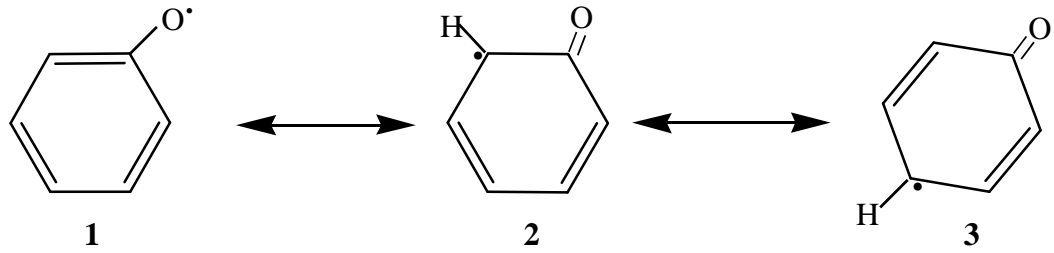
Fenolat iyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitleyicilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşür.



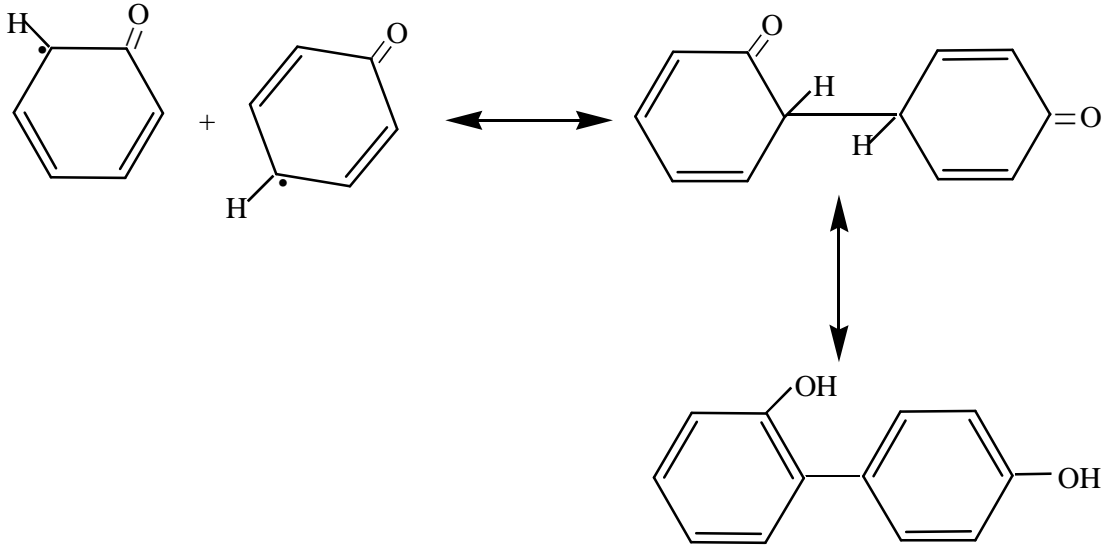
Fenoksi radikaller birbirleri ile katılarak difenol oluştururlar.



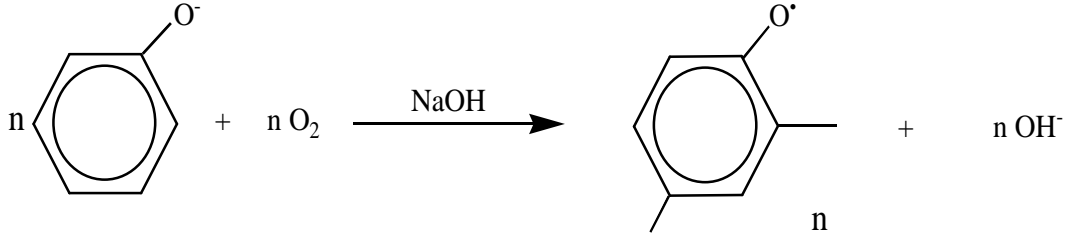
Fenoksi radikaller, Smith ve Otersen un hesaplamalarına göre 3 mezomer şeklinde olur.



Bu mezomerlerden 2 ve 3 daha kararlı olduğundan bunlar birbirleriyle katılarak dimer (difenol) verirler.



Üçüncü aşamada difenoller oksitlenerek fenolilfenoksi radikallere dönüşürler. Bu dimerik radikal sonraki basamaklarda birbirleriyle ve fenoksi radikalleriyle katılarak tri ve tetramere çevrilirler. Son olarak oksidatif polikondenzasyon prosesinin sonucu olarak oligofenoller oluşurlar.



Şekil 1.14 : Oligofenol oluşumu

Günümüzde fenolün, krozelün, naftollerin, aminofenollerin, hidrokinon, katekol, rezorsinol ve oksikinolinin oligomerleri sentezlenmiştir.

Fenoller, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında aşağıdaki sıraya göre aktiflik gösterirler :

Fenol < p-kresol < oksikinolin < α-naftol < β- naftol < katekol < rezorsinol < hidrokinon

Fenolün yapısındaki halkaların ve hidroksil gruplarının sayısı arttıkça aktifliği de artar. Örneğin monofenollerin oksitlenmesi için ısıtmak (80-90 °C) gereklidir. Difenoller, oda sıcaklığında ve büyük bir hızla ısının ayrılmasıyla oksitlenme reaksiyonu verirler. Fenoller, yüksek aktifliklerinden dolayı, aromatik bileşiklerden farklı olarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunu katalizörsüz verirler.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan oksitlendiriciler; organik peroksitler, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve hava oksijenidir.

Organik peroksitler varlığında oluşan oligofenoller, düşük verimli ve karmaşık bir yapıya sahiptirler.

Sodyum hipoklorit, oligofenollerin sentezinde çok yararlı bir oksitlendiricidir. Çünkü, onun varlığında yüksek verimle ve saf oligofenoller oluşur. Bu reaksiyonlar 70-90 °C de gerçekleşir. Ancak, sodyum hipoklorit reaksiyonunda atık olarak NaCl oluşur.

Hidrojen peroksit varlığında en temiz ve en saf yapılı oligomerler oluşur. Reaksiyonda hiçbir atık meydana gelmez. Bu reaksiyonun en büyük avantajlarından biri de % 0.5 Fe(II) varlığında reaksiyonun 35-40 °C de yürüyebilmesidir.

Kullanılan oksitlendiricilerden en önemlisi hava oksijenidir. Hava, ucuz ve tehlikesizdir. Havanın varlığında meydana gelen reaksiyonlarda atık meydana gelmez.

Fenollerin oksidatif polikondenzasyonunda çözücü olarak; apolar çözücüler ve dioksan, THF ve su kullanılır. En çok kullanılan çözücü sudur.

1.7 Koordinasyon Polimerleri Hakkında Genel Bilgiler

Koordinasyon bileşikleri; sayıları çoğunlukla yükseltgenme sayısını veya merkez atom ya da iyonun değerliğini aşan moleküllerin veya iyonların bağlandığı bir merkez atom veya iyon içeren bir bileşik olarak tanımlanır. Merkez metal ya da iyonla koordine ya da koordine kovalent olarak bağlanan simetrik düzene sahip bu gruplar 'ligand' adını alırlar. Bir polimer metal kompleksi, metal iyonlarının koordine bağ ile polimer liganda bağlandığı yapay polimerler ve metal iyonlarından oluşur. Bir polimer ligandı azot, oksijen ya da kükürt'den monomerlerin polimerizasyonu veya polimer ile koordinasyon kabiliyeti olan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin reaksiyonu ile elde edilen birbirine sıkı bir şekilde bağlanmış bölümler içerir. Bir organik polimerin sentezi inorganik işlevlerle sonuçlanır. Polimer omurgasına bağlanan metal atomları karakteristik katalitik yapıda bağlanır ve bunlar düşük molekül ağırlıklı ilk hallerinden tamamen farklıdır. Üstelik yüksek katalitik etkiye sahip, ayrıca yarı iletkenlik, ısı direnci ve biyomedikal potansiyeli olan yapay polimer–metal kompleksleri bulunmaktadır.

1.7.1 Polimer – Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması

Polimer–metal kompleksleri metalin bulunduğu pozisyona göre farklı gruplara ayrılabilirler. Buna hazırlama metodu ile karar verilir. Bu metot bir polimer matriksi ve metal iyonu arasında sıkıca bağlanan ligandın kompleksleşmesini, polifonksiyonel ligandın metal iyonu ile kompleksleşmesini ve metal içeren monomerlerle olan reaksiyonunu içerir.

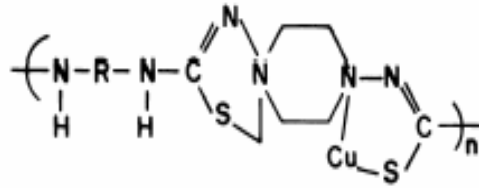
1.7.2 Polimerik Ligand ile Metal İyonunun Kompleksleşmesi

Şelat polimerlerin analitik uygulamaları birçok etkene bağlıdır. Normalde bir metal iyonu suda çeşitli anyonlarla kompleksleşmiş şekilde veya hidrat iyon şeklinde bir şelat polimerine transfer eğilimi olmadan ya da çok az bir eğilimle bulunurlar. Bir metal iyonunu ekstrakte edilebilir bir türe çevirmek için yükü nötralize edilmeli ve hidrat suyunun bir kısmı ya da tamamı yer değiştirilmelidir. Metal türlerinin yapısı ekstraksiyon sistemlerinde hayati öneme sahiptir.

Bu tür polimer–metal kompleksleri, ligandlarla metal iyonlarını içeren bir polimerin kimyasal reaksiyonu ile hazırlanır. Genelde bir polimerik ligand ile bir metal iyonu ya da kararlı metal kompleksinin boş bir koordinasyon bölgesi meydana getiren reaksiyonu; molekül içi / moleküller arası köprülü ve pendatif olarak gruplanabilen farklı yapılarıdaki polimer–metal kompleksleri oluştururlar.

1.7.3 Polifonksiyonel Ligandların Metal ile Kompleksleşmesi

Çok işlevli ligandların oluşturduğu koordinasyon polimerleri lineer koordine polimerler ve ağ koordinasyon polimerleri olarak ikiye ayrılır. Lineer koordine polimerler iki tipte olabilir. Birincisinde polimer zinciri, iki fonksiyonel ligand ve metal iyonundan meydana gelir. Bakırın poli(tiyosemikarbazid) ile kompleksi (Şekil 1.15) buna iyi bir örnektir.

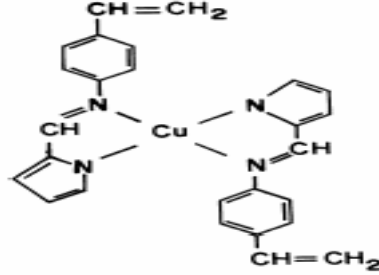


Şekil 1.15 : Poli(tiyosemikarbazid)–bakır kompleksi

1.7.4 Metal İçeren Monomerlerin Polimerizasyonu

Bu tür polimer–metal kompleksleri açık koordinasyon yapıları ile bilinirler. Polimerizasyon radikalik veya iyonik başlangıçla yüksek molekül ağırlıklı polimerler

oluşturur. Vinil grubu içeren ligand Schiff bazı ile bakır kompleksi (Şekil 1.16) buna örnektir.



Şekil 1.16 : Vinil grubu içeren Schiff bazı–bakır kompleksi

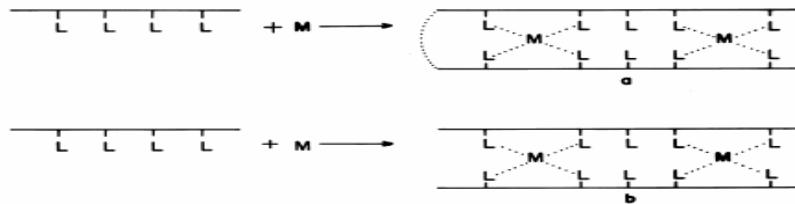
1.7.5 Polimer – Metal Komplekslerin Şematik Gösterimleri

Polimer iskeleti çok dişli ligandlar içerdiğinde polimer–metal kompleksinin yapısı Şekil 1.17’de gösterildiği gibidir.



Şekil 1.17 : Çok dişli ligantların metal kompleksleri

Polimer ligandı doğrudan metal iyonu ile karıştırılırsa (çoğunlukla 4 veya 6 koordinasyonlu) polimer–metal kompleksinin yapısı Şekil 1.18’de gösterildiği gibidir.



Şekil 1.18 : a. intra–polişelat kompleksi

b. inter–polişelat kompleksi

Polimer zinciri koordine bağlardan oluşursa polimer–metal kompleksi; ligand köprü birimleri Şekil 1.19’da görüldüğü gibi tekrar eder.



Şekil 1.19 : Köprülü polimer–metal kompleksi
(L: Koordinasyon grubu veya ligandı, M: Metal iyonunu göstermektedir.)

1.7.6 Yapı ve Reaktivite

Bir polimer–metal kompleksinin yapı özelliği aşağıdaki gibi incelenir.

- Koordinasyon küresindeki yapı tektir. Örneğin, polimer–metal komplekslerindeki ligandın bileşimi ve konfigürasyonu herhangi bir kompleksinki ile aynıdır.

- Polimer ligandının primer yapısı bilinmelidir.

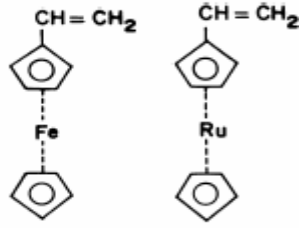
Eğer koordinasyon küresi içerisindeki yapı monomerik kompleks ve polimer–metal kompleksindeki ile aynı ise bunların reaktivitesi kompleks polimer zincirine bağlandığında bile aynı olmalıdır. Bununla birlikte reaktivite, bazı durumlarda koordinasyon küresinin dışında olan ve metal kompleksleri tarafından çevrelenmiş ligand tarafından güçlü bir şekilde etkilenir. Polimer ligandların bu etkisi iki şekilde açıklanır.

- Polimer ligand zincirinin konformasyonu ve yoğunluğu ile açıklanan sterik etki;

- Polimer ligandı tarafından oluşturulan özel çevre.

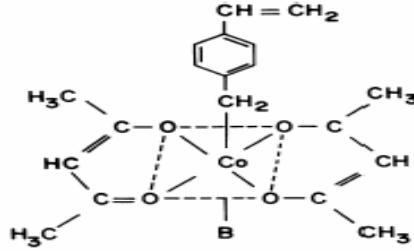
1.7.7 Polimer–Metal Kompleksleri

Fonksiyonel ligandlar komplekslerle polimerizasyona uğradıklarında, substitüe grup olarak metal içeren polimerler oluşturur. En çok üzerinde çalışılan kompleksler geçiş metal iyonları içeren vinil monomerlerin radikalik polimerizasyonu ile oluşan vinil metalosen ve türevleridir (Şekil 1.20).



Şekil 1.20 : Vinil metalosen türevleri

Vinil grubu içeren Schiff baz ligandı ile bakırın radikalik polimerizasyonu üzerinde çalışılmış. Nishikawa ve Yanada da vinil grupları içeren ve homopolimerize olmayan organokobalt bileşiği sentezlemişlerdir. Bununla birlikte stiren ile kopolimerize edilmiştir. Bu polimerlerin reaksiyonları ve ışıkla bozunmaları çalışılmış ve monomerik organokobalt kompleksleri ile B₁₂ vitamini karşılaştırılmıştır.



Şekil 1.21 : Organokobalt stiren kopolimeri

1.8. Polimer–Metal Komplekslerin Kullanım Alanları

1.8.1 İyon Seçiciliği

Şelatlaştırıcı polimerlerin asıl uygulamaları, maddelerin partiküler iyonlar üzerindeki yüksek seçiciliğine dayanmaktadır. Birçok iyon içerisinde çok küçük bir bölümü oluşturan değerli veya zehirli metal iyonunun içerisinde olduğu bir çok maden veya kirlenmiş bölgeler vardır. Eğer bu iyon spesifik olarak geri kazanılabilirse proseslerin enerji ve madde gereksinimi azalacaktır.

Geniş bir ticari kullanım alanı olan şelat reçineleri, istenmeyen çok değerlikli iyonları (Ca(II) ve Mg(II) gibi) tek değerlikli iyonlarla yer değiştirmede kullanılır. Bu teknolojinin bir diğer önemi de doymuş tuz çözeltilerinin elektrolizinde kullanılan membranlarda uygulanmasıdır. Şelat reçinelerinin bir diğer uygulama

alanı deniz suyundaki değerli metallerin seçici olarak taşınmalarında kullanılmalarıdır. Uranyum yönünden fakir olan Almanya, Japonya, Rusya ve İngiltere’de bazı araştırmacılar şelat reçinelerini kullanarak deniz suyundan uranyumun geri kazanılmasını araştırmaktadırlar.

Ticari şelat reçineleri analitik uygulamalarda, özellikle çok seyreltik oldukları için tayin edilmeleri mümkün olmayan eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılırlar. Örneğin, deniz suyunda bulunan Zn, Cd, Pb ve Cu, Chelex 100 ticari reçinesi kullanılarak ekstrakte edilir.

Şelat reçinelerinin yeni bir uygulama alanı da, çok kısa ömürlü izotopların çabuk ve seçici bir şekilde taşınmasında kullanılmalarıdır. Şelat polimerleri endüstriyel atık sulardaki metal iyonlarının seçici olarak yok edilmesi veya geri kazanılmasında da kullanılır. Civanın reçineler kullanılarak seçici şekilde uzaklaştırılması bu çeşit bir uygulamadır.

1.8.2 Katalitik Aktivite

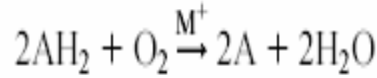
Katalizörler kimyasal reaksiyonların hızlarını reaksiyona katılmaksızın arttıran bileşiklerdir. Homojen katalizlemede katalizörler çözelti içerisinde kullanılır. Bununla birlikte heterojen katalizlemenin ürünlerden kolay ayrılma ve daha az korozyona uğrama gibi avantajları vardır.

Polimer destekli metal komplekslerinin katalitik aktiviteleri aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- Homojen katalitik aktivite, geçiş metal kompleksleri ile ya da reçineye bağlanarak tutunur.
- Katalizörün sterik çevresi çoğaltılarak, substrat seçiciliği artırılır.
- Metal atomunun katalitik bölgeleri desteğin katı bölgesine bağlanma yolu ile ayrılabilir. Ligand köprülü komplekslerin oluşumundan kaçınılarak daha iyi katalitik aktivite kazanılır.
- Polimer bağlı katalizörler uygun basınçlarda ve 100 °C’nin altında bilinen homojen katalizörler ile birlikte çalışabilir.

1.8.3 Oksidatif Reaksiyonlar

Metal kompleksleri, hareketli hidrojenlere sahip askorbik asit, hidrokinon, fenol, aminler gibi bileşiklerin oksidasyonunu moleküler oksijen varlığında katalize ederler. Bu reaksiyonda substrat metal katalizöre koordine olur, daha sonra bu substrat metal tarafından bir elektronla daha yüksek değeriğe yükseltgenir.



Şekil 1.22 : Metal komplekslerinin kataliz özelliği.

1.8.4 Hidrojenasyon Reaksiyonları

Poli(akrilik asit)-Rh(II) kompleksi homojen çözeltide olefinlerin hidrojenasyon reaksiyonunda çok iyi bir katalitik aktivite göstermiştir. Substrat'ın dialil eter, alilaldehit, siklohegzan-1-on gibi fonksiyonel gruplar içerdiği durumlarda olefinik bağın indirgenmesi katalizör tarafından etkilenir.

1.8.5 Hidroliz

Oligofosfatların poli(L-lizin)-Cu(II) kompleksleri ile katalitik hidrolizi araştırılmış PLL-Cu(II) kompleksi güçlü katalitik aktivite göstererek pentafosfata saldırmış böylece ana ürün ortofosfat oluşmuştur. Bu sonuç PLL-Cu(II)'nin şelat yapısı ile açıklanmıştır.

1.8.6 Hidroformilasyon

Polimer destekli katalizörler hidroformilasyon reaksiyonlarında kullanılmaktadır. Reaksiyon sırası alkenin terminal veya iç karbonlarından birine bir aldehit grubu eklenmesi ile değişir. Alkenin iç karbonuna eklendiğindeki reaksiyon hızı katalizör ile değişir. Örneğin Rh(acac)(CO)₂ ve Rh(acac)(CO)PPh₃ homojen katalizörleri kullanıldığında normalden dallanmış zincir aldehitlerine geçişlerindeki hızlar 1,2:1 ve 2,9:1 olarak bulunmuştur.

1.8.7 Polimerizasyon Başlatıcısı Olarak Kullanımları

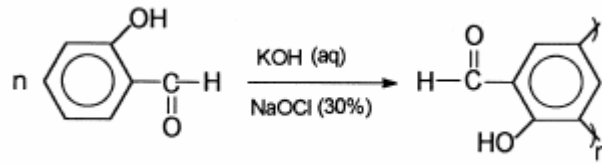
Tsuchida ve Nishide fenolik polimerlerin hazırlanmasında başlatıcı olarak Cu/Mn poli(4-vinilpridin) komplekslerini kullanmışlardır. Reaksiyon hızı, verim ve molekül ağırlıkları oldukça yüksektir. Bunun yanında d-vinilprolidon'un polimerizasyonunda başlatıcı olarak poli(2-hidroksi-4-metakriloiloksibenzaldehit) Cu(II) / Ni(II) kompleksleri kullanılmıştır.

Akrilamid'in anyonik polimerizasyonu poli(etilenoksit)-disodyum tuzu kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda birkaç çözücü içerisinde başlatılmıştır. Poli(etilenoksit)-disodyum tuzunun alkoksit anyonuna düşük sıcaklıklarda ve polar çözücü içerisinde Michael tipi katılmasında uzun ve kısa zincir dallarının oluşumu ile sonuçlanmıştır. Polar olmayan çözücüde ve yüksek sıcaklıkta gerçekleşen polimerizasyon da dalların yapısı oldukça indirgenmiş hatta lineer poli(β -alanin) elde edilmiştir.

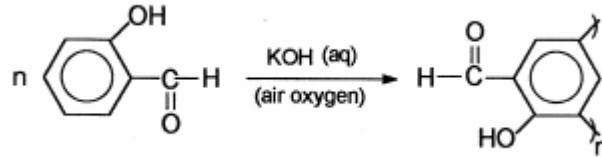
Suda çözünen poli(vinilfosfat)-Cu(II) kompleksi karbontetraklorürlü ortamda gerçekleşen stirenin polimerizasyonunda serbest radikal başlatıcı olarak kullanılmıştır. Maksimum değişim nötral pH'da gözlemlenmiştir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

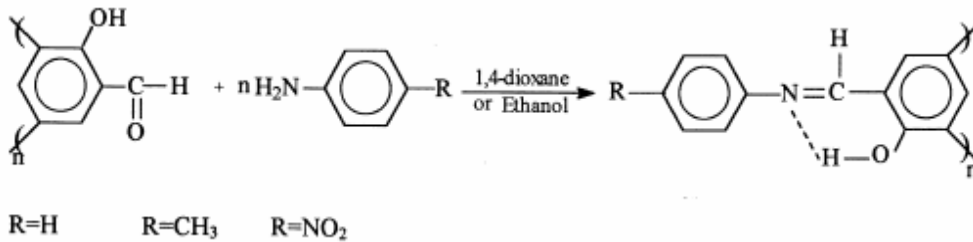
Kaya ve ark. (2001), Oligosalisiladehiti, salisil aldehitin bazik ortamda NaOCl ve hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda sentezlemişlerdir. Oligosalisilaldehitin (NaOCl ile sentezlenen) sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarının 3700 g mol^{-1} olduğunu tesbit etmişlerdir. Bu çalışmada oligosalisilaldehitin, p-nitroanilin, anilin ve p-toluidinle reaksiyonundan oligomer Schiff bazları sentezlenmiştir. Oligosalisilaldehit ve oligomer Schiff bazlarının termooksidatif bozunmaya dirençli oldukları termogravimetrik analizle tespit edilmiştir.



Şekil 2.1 : Oligosalisilaldehit sentezi

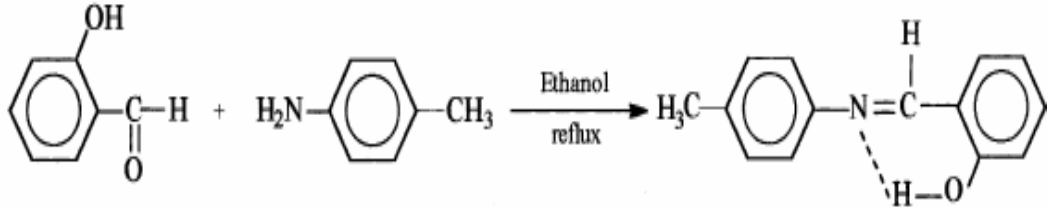


Şekil 2.2 : Oligosalisilaldehit sentezi

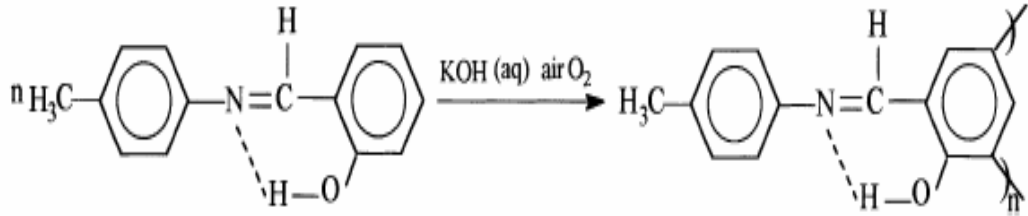


Şekil 2.3 : OSA'nın Schiff bazı sentezi

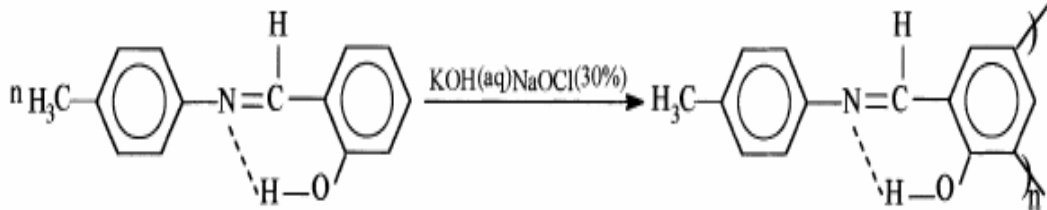
Demir ve ark. (2002), 2-p-tolilazometinfenolün bazik ortamda hava oksijeni ve NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunu incelemiştir. Sentezlenen oligo 2-p-tolilazometinfenolün, Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Pb(II) iyonları ile oligomer – metal kompleksleri sentezlenmiş, yapısı ve özellikleri üzerinde çalışılmıştır. Ayrıca sentezlenen oligomer ve oligomer-metal komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri test edilmiştir. DTA ve TG analizleri ile OTAP ve onun oligomer-metal komplekslerinin termooksidatif bozunmaya karşı dirençli oldukları belirtilmiştir.



Şekil 2.4 : 2-p-tolilazometinfenolün sentezi

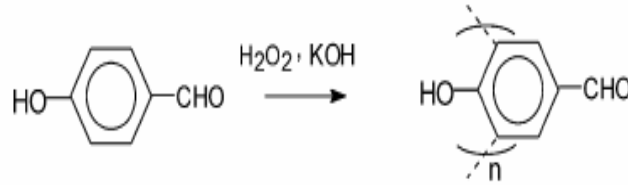


Şekil 2.5 : Oligo 2-p-tolilazometinfenolün (OTAP) sentezi



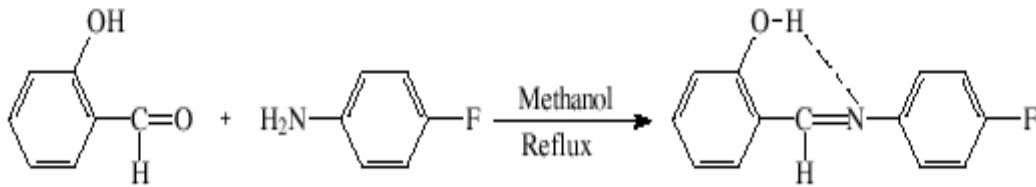
Şekil 2.6 : Oligo 2-p-tolilazometinfenolün (OTAP) sentezi

Mart ve ark. (2002), 4-hidroksibenzaldehitin bazik ortamda H_2O_2 ile reaksiyonundan oligo-4-hidroksibenzaldehit sentezlenmiştir. Bu çalışmada oligo-4-hidroksibenzaldehitin bazı aromatik aminlerle kondenzasyon reaksiyonundan oligomer Schiff bazları sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin termal kararlılık özelliği, termogravimetrik analizle incelenmiştir.

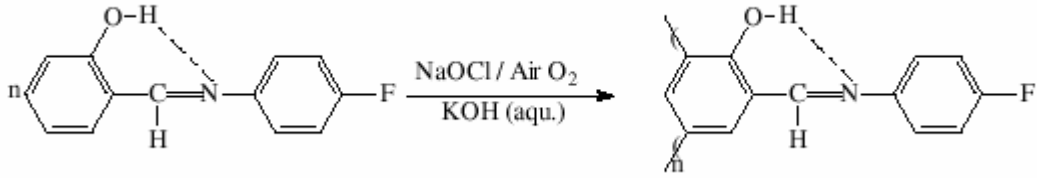


Şekil 2.7 : Oligo-4-hidroksibenzaldehitin sentezi

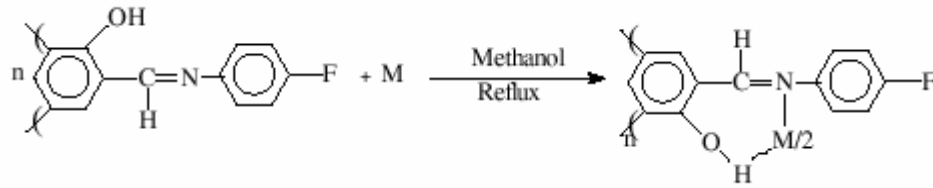
Gül ve ark. (2004), 2-[4 (florofenil) imino metilen] fenolün (FPIMP), NaOCl ve hava oksijeni ile bazik ortamda 60-90 °C arasında gerçekleşen oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun koşulları incelenmiş ve oligo-2-[4 (florofenil) imino metilen] fenol sentezlenmiştir. Ürün 1H -NMR, FT-IR, UV-Vis, Boyut Eleme Kromatografisi (SEC) ve elemental analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. OFPIMP 'ün uygun reaksiyon şartlarında hava oksijeni ile %62, NaOCl ile % 97.7 verimde sentezlendiği belirtilmiştir. TG ve TG-DTA analizleri ile OFPIMP ve oligomer metal komplekslerinin monomerden, termooksidatif bozunmaya karşı daha dirençli oldukları saptanmıştır.



Şekil 2.8 : 2-[4 (florofenil) imino metilen] fenolün (FPIMP) sentezi

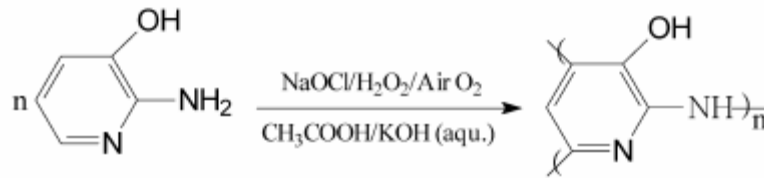


Şekil 2.9 : Oligo-2-[4 (florofenil) imino metilen] fenolün sentezi

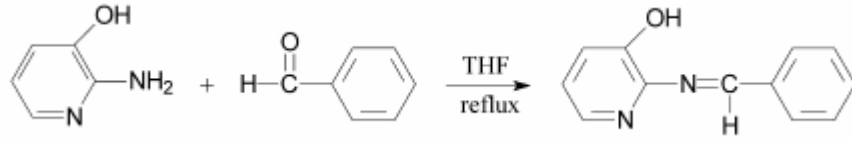


Şekil 2.10 : Oligo-2-[4 (florofenil) imino metilen] fenol – metal kompleksi

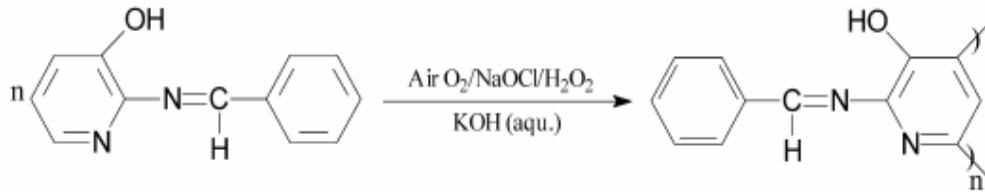
Koça ve ark. (2004), Bu çalışmada, 2-amino-3-hidroksipiridin (AHP) ve 2-[benzildinimino]piridin-3-ol (BIP) , hava oksijeni, NaOCl ve H₂O₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir. BIP ; 2-amino-3-hidroksipiridin ile benzaldehitin kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. OAHP ve OBIP 40-90 °C arasında bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. BIP'in % 95 i OBIP ye ; AHP'nin % 86 sı OAHP ye dönüştüğü rapor edilmiştir. OAHP için en iyi verim hava oksijeni iken BIP için ise NaOCl olduğu saptanmıştır. OAHP ve OBIP , FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ve elemental analizleri ile karakterize edilmiştir. Tg ve DTA analiz sonuçlarına göre OAHP ve OBIP ün termooksidatif bozunmaya karşı dirençli olmadıkları yorumu yapılmıştır.



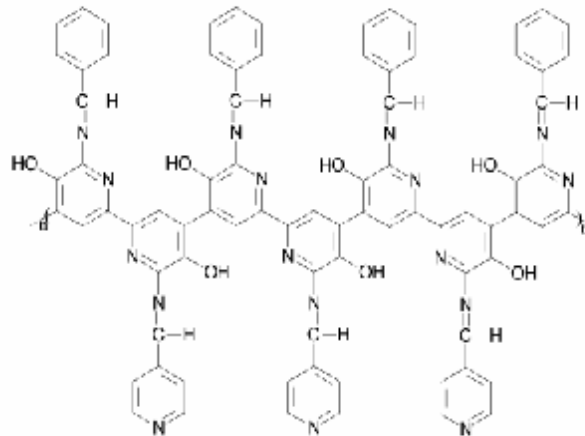
Şekil 2.11 : Oligo 2-amino-3-hidroksipiridin (AHP) sentezi



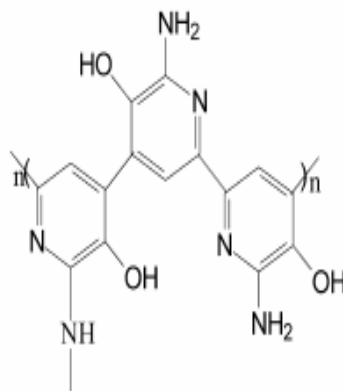
Şekil 2.12 : 2-[benzildinimino]piridin-3-ol (BIP) sentezi



Şekil 2.13 : Oligo 2-[benzildinimino]piridin-3-ol (OBIP) sentezi

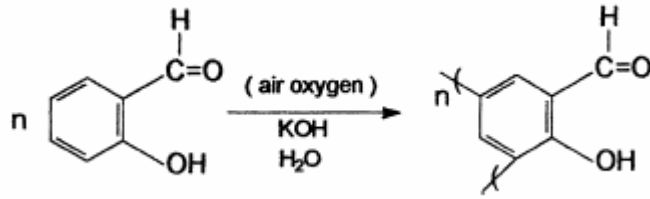


Şekil 2.14 : OBIP yapısı

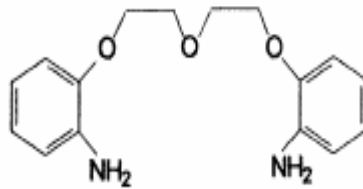


Şekil 2.15 : OAH yapısı

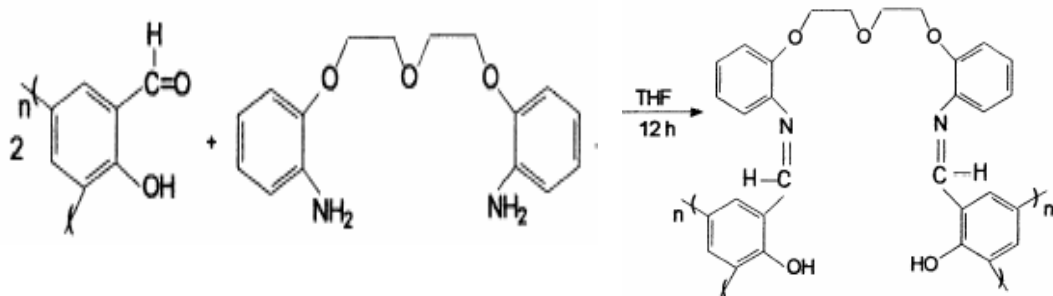
Yıldız ve ark. (2002), Dietilenglikol bis (2-aminofenil eter) ve trietilenglikol bis (4-aminofenil eter) in oligosalisilaldehit ile reaksiyonundan yeni Schiff bazı tipinde oligo (polieter) ligandlar sentezlenmiştir. Oligosalisilaldehit, salisilaldehitin 90 °C de sulu bazik ortamda hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Ürün, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ve elemental analizler ile karakterize edilmiştir. Graft oligo [1,5 –di (N-2-oxiphenyl-salicylidene)-3-oxapentane] (1) ve graft oligo [1,8 –di (N-4-oxiphenyl-salicylidene)-3,6-oxaotane] (2) polimerleri sentezlenmiştir. TG ve DTA analizleri ile sentezlenen Schiff baz tipindeki ligandların termooksidatif bozunmaya karşı dirençli oldukları belirtilmiştir.



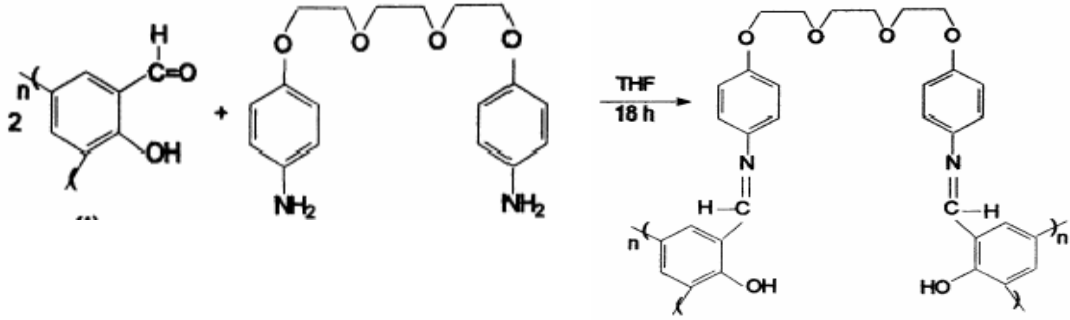
Şekil 2.16 : Oligosalisilaldehit sentezi



Şekil 2.17 : Dietilenglikol bis(2-aminofenil eter)

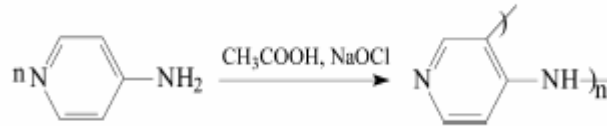


Şekil 2.18 : Graft oligo [1,5–di (N-2-oxiphenyl-salicylidene)-3-oxapentane](1) sentezi

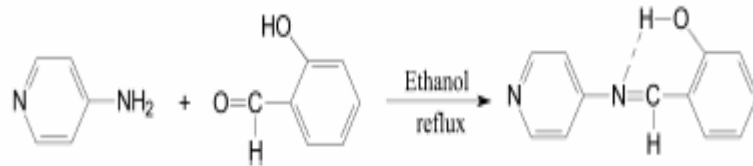


Şekil 2.19 : Graft oligo [1,8 –di (N-4-oxypyhenyl-salicylidene)-3,6-oxaoctane] (2) sentezi

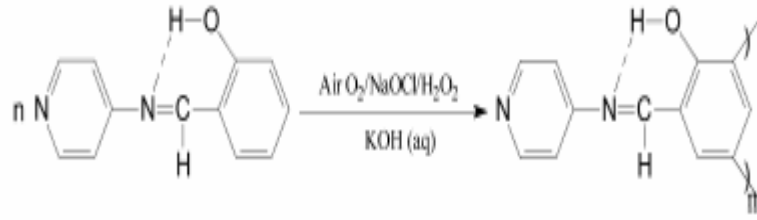
Koyuncu ve ark. (2003), 4-aminopiridin, NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve sentezlenen ürün incelenmiştir. 4-aminopiridin % 85 inin oligo-4-aminopiridine dönüştüğü rapor edilmiştir. Oligo -2-[(piridin-4-yl-imino)metil]fenolün sentezlenmesinde optimum reaksiyon koşulları incelenmiş ve hava oksijeni ile en yüksek verime ulaşıldığı görülmüştür. 4-OAP ve OPMP, IR, UV-Vis, NMR ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir. TG analizi ile 4-OAP nin termooksidatif bozunmaya karşı kararlı olduğu ispatlanmıştır. OPMP'nin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) iyonları ile oligomer – metal kompleksleri sentezlenmiş, özellikleri ve yapısı üzerinde çalışmalar yapılmıştır.



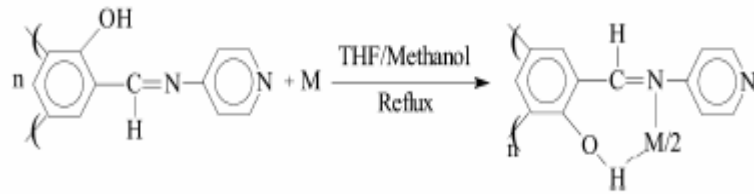
Şekil 2.20 : Oligo-4-aminopiridin (4-OAP) sentezi



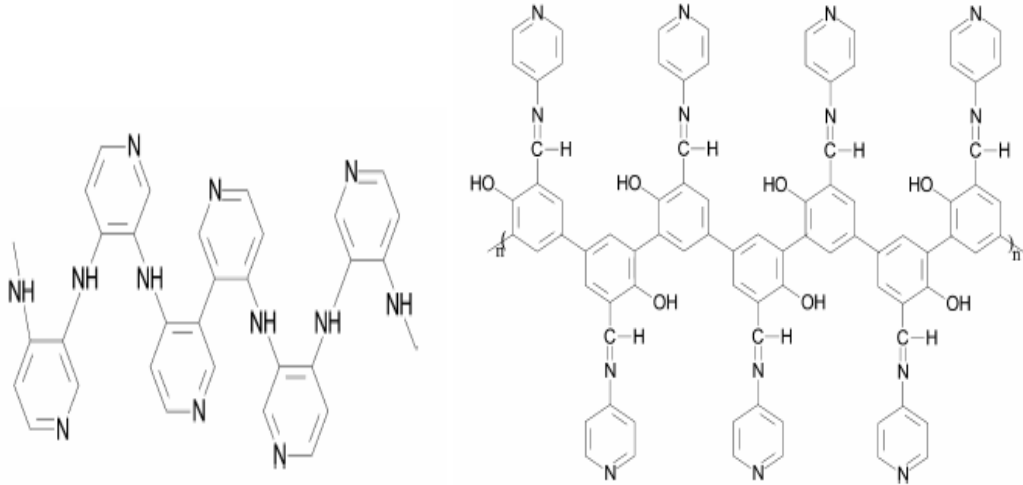
Şekil 2.21 : 2-[(piridin-4-yl-imino)metil]fenol (PMP) sentezi



Şekil 2.22 : Oligo -2-[(piridin-4-yl-imino)metil]fenol (OPMP) sentezi

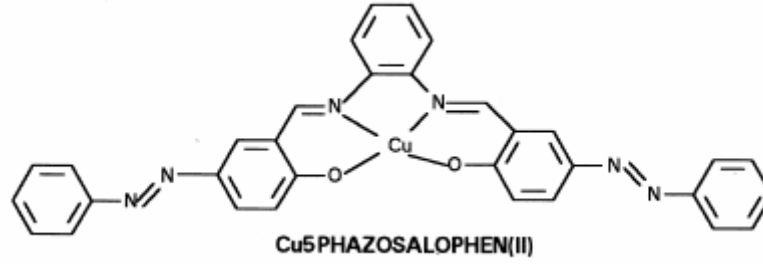


Şekil 2.23 : OPMP - metal sentezi



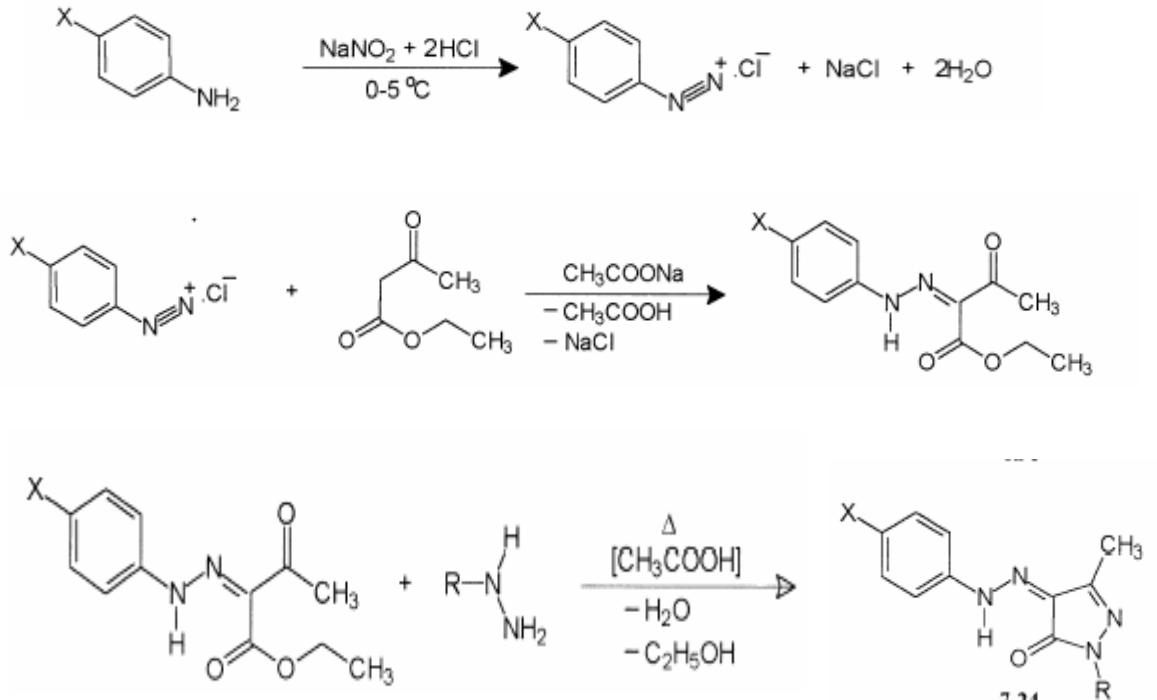
Şekil 2.24 : 4-OAP ve OPMP yapıları

Khandar ve Nejati. (1999), Di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu sonucu Schiff bazlarını sentezlemişler. Ligandların Cu(II) iyonu ile komplekslerini sentezlemişler. Ligandların ve komplekslerin yapısını UV, IR, X-Ray ve elementel analiz ile karakterize etmişlerdir.

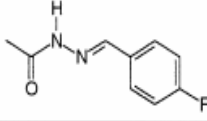
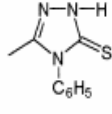
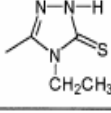
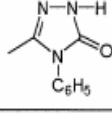
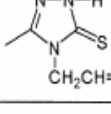
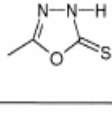


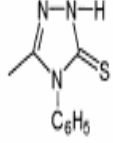
Şekil 2.25 : Cu5PHAZOSALOPHEN(II) nin yapısı

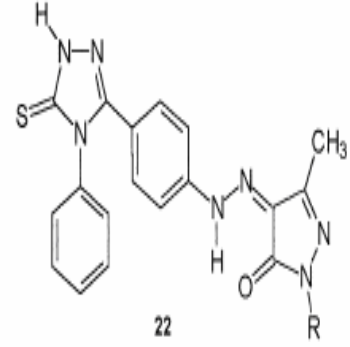
Küçüküzel ve ark. (2000), 4-arilhidrazon-2-pirazol-5-one türevi bileşikler sentezleyerek yapısını spektroskopik yöntemlerle aydınlatmışlardır. Bu bileşiklerin antibakterial, antifungal ve antimyobakterial aktivitelerini değişik dirençlerdeki bakteriler karşı test etmişler ve bazı bileşiklerin Myobacterium avium ve Myocobacteriumtuberculosis H37Rv'ye karşı antimikrobakterial aktivitesinin olduğunu ve bazı fareler üzerindeki denemelerde anticonvulsant aktivitesinin olduğunu ortaya çıkarmışlardır.



Şekil 2.26 : 4-arilhidrazon-2-pirazol-5-one türevi bileşiklerin sentezi

Compd.	R	X	Compd.	R	X
6a	—		6d	—	
7	-H		10	-H	
13	-CH ₂ -CH ₂ -OH		16	-CH ₂ -CH ₂ -OH	
19	-C ₆ H ₅		22	-C ₆ H ₅	
6b	—		6e	—	
8	-H		11	-H	
14	-CH ₂ -CH ₂ -OH		17	-CH ₂ -CH ₂ -OH	
20	-C ₆ H ₅		23	-C ₆ H ₅	
6c	—		6f	—	
9	-H		12	-H	
15	-CH ₂ -CH ₂ -OH		18	-CH ₂ -CH ₂ -OH	
21	-C ₆ H ₅		24	-C ₆ H ₅	

Compd.	R	X
22	-C ₆ H ₅	



Sentezlenen bu bileşiğin antimyobakterial aktivitesinin olduğunu ve bazı fareler üzerindeki denemelerde anticonvulsant aktivitesinin de olduğunu ortaya çıkarmışlardır.

3. MATERYAL VE METOD

3.1 Materyal

3.1.1 Kullanılan Kimyasallar ;

Ø Çözücü olarak ;

- Etanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Metanol: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Toluen: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Benzen: Merck firmasından temin edilmiştir.
- THF: Merck firmasından temin edilmiştir.
- DMF: Merck firmasından temin edilmiştir.
- DMSO: Merck firmasından temin edilmiştir.

Ø Schiff Bazı sentezi için ;

- Salisilaldehit: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Etilendiamin: Merck firmasından temin edilmiştir.
- p-fenilendiamin: Merck firmasından temin edilmiştir.
- o-fenilendiamin: Merck firmasından temin edilmiştir.

Ø Oligoschiff bazı sentezi için;

- Sentezlenen monomer Schiff bazları
- NaOCl : Merck firmasından temin edilmiştir.
- KOH: Merck firmasından temin edilmiştir.
- Su
- HCl: Merck firmasından temin edilmiştir.

Ø Oligoschiff bazlarının metal komplekslerinin sentezi için;

- Sentezlenen oligo schiff bazları
- Bakır (II) klorür dihidrat, komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
- Kobalt (II) klorür heksahidrat, komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.
- Nikel (II) klorür heksahidrat, komplekslerin sentezinde kullanılmıştır. Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2 Kullanılan Cihazlar ;

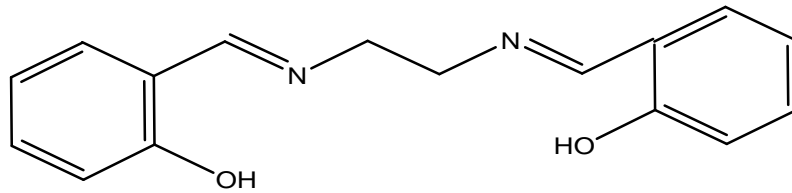
- Ø Isıtıcıli Magnetik Karıştırıcı: Are marka cihaz.
- Ø Kriyostat: Selecta marka cihaz.
- Ø Terazi: And hr-120(10^{-3} hassasiyet) marka cihaz.
- Ø Vakumlu Etüv: Elektro-mag EV-018 marka cihaz.
- Ø p-H Metre: Orion SA 720 marka cihaz.
- Ø UV-Vis.: Shimadzu UV-2101 marka cihaz.
- Ø İnfrared (IR) Spektrofotometresi : (KBr) Perkin Elmer marka cihaz.
- Ø NMR Cihazı: Bruker AC FT-NMR 400 MHz spektrometresi ile alındı.
- Ø DTA-TG Termogravimetrik analiz cihazı: Perkin Elmer marka cihaz.
- Ø Atomik Absorpsiyon Cihazı: Hitachi marka cihaz.
- Ø Erime Noktası Tayin Cihazı: Gallenkamp marka cihaz
- Ø Magnetik Süsseptibilite Ölçüm Cihazı
- Ø Erime Noktası Tayin Cihazı

3.2 Metod

3.2.1 Schiff Bazı monomerlerinin sentezi

3.2.1.1 Disalisiliden etilendiamin (1)

Sentezlenen Schiff bazı monomeri, salisilaldehit ile etilendiaminin mono kondensasyon reaksiyonundan elde edilmiştir. 100 mL etanol içinde çözülmüş 20 mmol etilendiamin çözeltisi ($T=5-10\text{ }^{\circ}\text{C}$), 80 mL etanol içinde çözülmüş 15 mmol salisilaldehit çözeltisine damla damla eklendi. Ekleme tamamlandıktan sonra, karışım 15-30 dak. karıştırıldı. Karışım 15-60 dak. reflux edildi. Sonuç çözelti, çözücüyü uzaklaştırmak için vakum altında buharlaştırılır ve kalan fazla diamin benzenle ekstrakte edildi. Sentezlenen ürün yıkandı ve etüvde kurutuldu.



Şekil 3.1 : Disalisiliden etilendiamin (1) nin yapısı

Özellikleri: Sarı renkli olan ürünün erime noktası : $121\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve % 83 verimle sentezi gerçekleştirilmiştir. Disalisiliden etilendiamin monomeri etanol, metanol, THF, DMF, DMSO da çözünmekte, su, aseton, kloroform da çözünmemektedir. Molekül ağırlığı : 268 g/mol 'dür.

Bulgular :

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 71,60 ; H, 5,22 ; N, 10,45

Bulunan (%) : C, 71,00 ; H, 5,15 ; N, 9,90

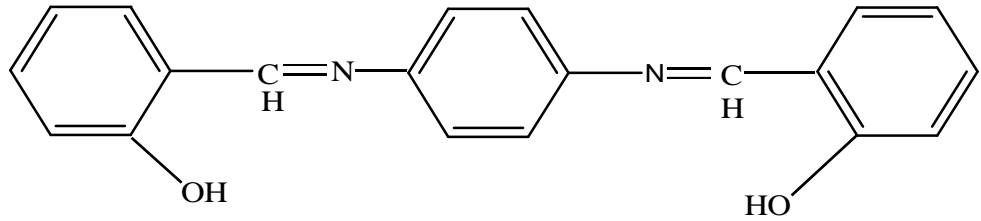
IR (KBr, cm^{-1}) : 648, 749, 774, 857, 1042, 1149, 1219, 1283, 1461, 1497,
1578, 1610, 1635, 1943, 2635, 2868, 2930, 3051, 3442

UV- Vis (λ_{max} , nm) : 404, 353, 306, 270, 238

$^1\text{H-NMR}$: 3.9, 6.8, 7.3, 8.4, 13.1

3.2.1.2 Disalisiliden p-fenilendiamin (2)

Sentezlenen Schiff bazı monomeri, salisilaldehitte p-fenilendiaminin mono kondensasyon reaksiyonundan elde edilmiştir. 100 mL etanol içinde çözülmüş 20 mmol p-fenilendiamin çözeltisi (T=5-10 °C) , 80 mL etanol içinde çözülmüş 15 mmol salisilaldehit çözeltisine damla damla eklendi. Ekleme tamamlandıktan sonra, karışım 15-30 dak. karıştırıldı. Karışım 15-60 dak. reflux edildi. Sonuç çözelti, çözücüyü uzaklaştırmak için vakum altında buharlaştırılır ve kalan fazla diamin benzenle ekstrakte edildi. Sentezlenen ürün yıkandı, süzüldü ve etüvde kurutuldu.



Şekil 3.2 : Disalisiliden p-fenilendiamin (2) nin yapısı

Özellikleri: Mat turuncu renkli olan ürünün erime noktası : 215 °C ve % 75 verimle sentezi gerçekleştirilmiştir. Disalisiliden p-fenilendiamin monomeri kloroform, toluen, THF, DMF, DMSO da çözünmektedir. Etanol, benzen, metanolde ise ısıtılarak çözünmektedir. Su ve hekzan da çözünürlüğü yoktur. Molekül ağırlığı: 316 g / mol 'dür.

Bulgular :

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 75.90 ; H, 5.06 ; N, 8.86

Bulunan (%) : C, 75,10 ; H, 4,50 ; N, 8,75

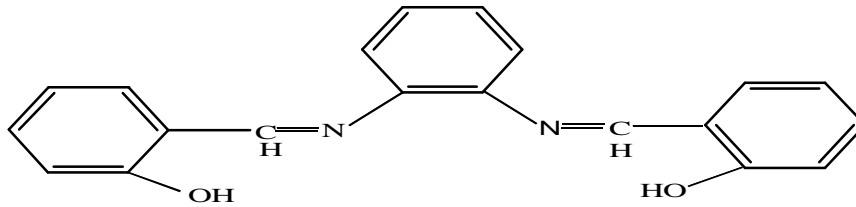
IR (KBr, cm⁻¹) : 617, 750, 826, 906, 1189, 1281, 1371, 1408, 1492, 1509,
1571, 1610, 1927, 3052, 3445

UV- Vis (λ_{max}, nm) : 265, 278, 331, 369

¹H-NMR : 3.3, 6.9, 7.6, 9.0, 13.1

3.2.1.3 Disalisiliden o-fenilendiamin (3)

Sentezlenen Schiff bazı monomeri, salisilaldehitte o-fenilendiaminin mono kondensasyon reaksiyonundan elde edilmiştir. 100 mL etanol içinde çözülmüş 20 mmol o-fenilendiamin çözeltisi (T=5-10 °C) , 80 mL etanol içinde çözülmüş 15 mmol salisilaldehit çözeltisine damla damla eklendi. Ekleme tamamlandıktan sonra, karışım 15-30 dak. karıştırıldı. Karışım 15-60 dak. reflux edildi. Sonuç çözelti, çözücüyü uzaklaştırmak için vakum altında buharlaştırıldı ve kalan fazla diamin benzenle ekstrakte edildi. Sentezlenen ürün yıkandı, süzüldü ve etüvde kurutuldu.



Şekil 3.3 : Disalisiliden o-fenilendiamin (3) nin yapısı

Özellikleri: Parlak turuncu renkli olan ürünün erime noktası : 165 °C ve %80 verimle sentezi gerçekleştirilmiştir. Disalisiliden o-fenilendiamin monomeri kloroform, toluen, THF, DMF, DMSO da çözünmektedir. Etanol, metanolde ise çözünürlüğü daha azdır. Suda ise çözünürlüğü yoktur. Molekül ağırlığı: 316g/mol'dür.

Bulgular :

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 75.90 ; H, 5.06 ; N, 8.86

Bulunan (%) : C, 75,10 ; H, 4.50 ; N, 8.75

IR (KBr, cm⁻¹) : 501, 640, 760, 910, 1150, 1192, 1276, 1362, 1403, 448,

1481, 1562, 1585, 1612, 2711, 3053, 3444

UV- Vis (λ_{max}, nm) : 261, 272, 280, 288, 293, 297, 332

¹H-NMR : 3.4, 6.9, 7.2, 8.9, 12.8

3.2.2. Schiff Bazı Monomerlerinin Genel Oksidatif Polikondensasyon Yöntemi ile Oligomerleştirilmesi

Genel Yöntem :

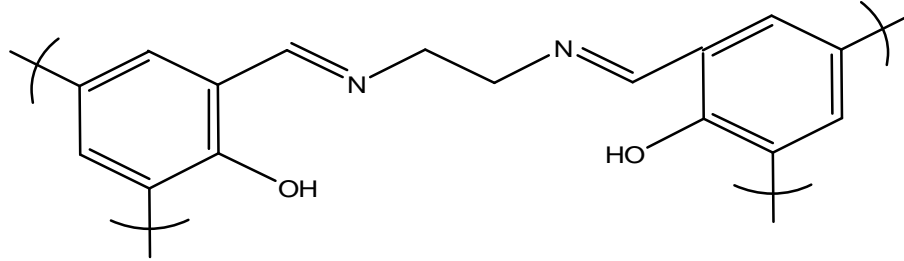
Magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerindeki bir su banyosu üzerine üç boyunlu balon konuldu. Balonun üst kısımdaki boynuna geri soğutucu, bir boynuna termometre ve diğer boynuna da damlatma hunisi yerleştirildi. Balon içerisinde 0,01 mol monomer 0,01 mol (% 10'luk) KOH çözeltisi ile çözüldü.

Karışım 70 °C ye kadar ısıtıldı ve bu sıcaklıkta 30 dakika ısıtmaya devam edildi. Süre sonunda damlatma hunisi ile NaOCl ortama damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi yarım saate yayılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon 85-95 °C arasında 12 saat devam ettirildi. Reaksiyon sonucu oluşan ortam 0,01 mol HCl ile nötrleştirildi. Ortamdaki tuz ve reaksiyona girmeyen monomer, oksidatif polikondensasyon ürününden distile su ve çözünürlük farkı esas alınarak uygun çözücü ile yıkanarak uzaklaştırıldı. Oksidatif polikondensasyon ürünü etüvde kurutuldu.

Sentezlenen Schiff bazı monomerlerinin NaOCl ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonu bu şartlarda gerçekleştirilmiş olmaktadır.

Aşağıda monomerlerin oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile sentezlenen polimerlerin yapıları ve bu polimerlerin yapı aydınlatılmasında kullanılan spektroskopik bulguların değerleri sayısal olarak verilmektedir.

3.2.2.1 Poly (Disalisiliden etilendiamin) (1¹)



Şekil 3.4: Poly (Disalisiliden etilendiamin) (1¹) nın yapısı

Özellikleri: Kahverenkli olan ürünün erime noktası $> 350^{\circ}\text{C}$ dir ve % 62 verimle sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimer THF, DMF, DMSO da çözünmektedir. Diğer çözücülerde çözünürlüğü yoktur.

Bulgular :

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 72,70 ; H, 4,55 ; N, 10,60

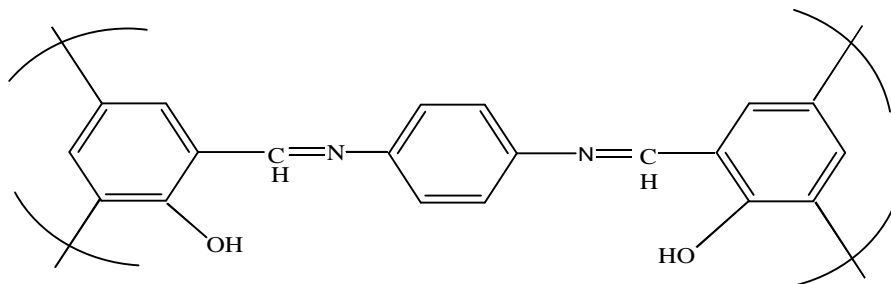
Bulunan (%) : C, 70,05 ; H, 3,85 ; N, 8,95

IR (KBr, cm^{-1}) : 755, 1033, 1150, 1276, 1488, 1632, 3058, 3413

UV- Vis (λ_{max} , nm) : 232, 252, 287, 304, 408, 430

¹H-NMR : 3.7, 7.1, 8.4, 13.6

3.2.2.2 poly (Disalisiliden p-fenilendiamin) (2¹)



Şekil 3.5 : poly (Disalisiliden p-fenilendiamin) (2¹) nın yapısı

Özellikleri: Kahverenkli olan ürünün erime noktası $> 350^{\circ}\text{C}$ dir ve % 50 verimle sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimer DMF, DMSO da çözünmektedir. Diğer çözücülerde çözünürlüğü yoktur.

Bulgular :

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 76,90 ; H, 3,80 ; N, 8,90

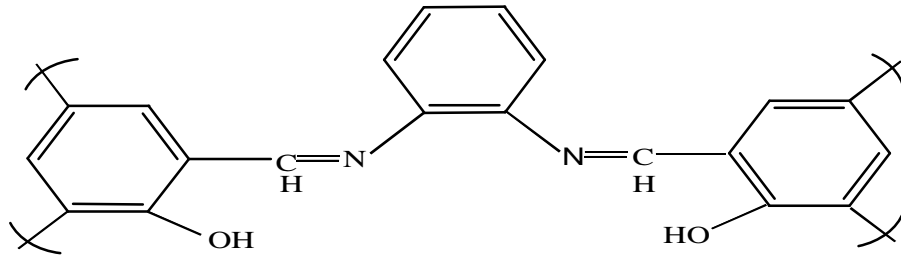
Bulunan (%) : C, 75,58 ; H, 2,95 ; N, 8,50

IR (KBr, cm^{-1}) : 750, 827, 1188, 1280, 1384, 1511, 1614, 3085, 3414

UV- Vis (λ_{max} , nm) : 261, 273, 359

$^1\text{H-NMR}$: 3.4, 7.2, 9.1, 13.4

3.2.2.3 poly (Disalisiliden o-fenilendiamin) (3^1)



Şekil 3.6: poly (Disalisiliden o-fenilendiamin) (3^1) nın yapısı

Özellikleri: Kahverenkli olan ürünün erime noktası $> 350^{\circ}\text{C}$ dir ve % 45 verimle sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimer THF, DMF, DMSO da çözünmektedir. Diğer çözücülerde çözünürlüğü yoktur.

Bulgular :

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 76,90 ; H, 3,80 ; N, 8,90

Bulunan (%) : C, 75,50 ; H, 3,55 ; N, 7,95

IR (KBr, cm^{-1}) : 478, 622, 756, 1278, 1487, 1616, 2361, 3033, 3414

UV- Vis (λ_{max} , nm) : 257, 265, 294, 300, 319, 332

$^1\text{H-NMR}$: 3.3, 7.1, 8.2

3.2.3 Schiff Bazı Polimerlerinin Metal Komplekslerinin Sentezi

Genel Yöntem :

0,01 mol polimer DMF de çözüldü. Magnetik karıştırıcı da karışan bu çözeltiye, 0,01 mol metal tuzunun metanoldeki çözeltisi ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) yavaş yavaş eklendi. Reaksiyon çözeltisi 3 saat ısıtıldıktan sonra çözücünün bir kısmı uçuruldu. Soğutulmaya bırakılan çözeltide bekleme sonrasında çöken ürün süzülde, yıkandı. Etüvde kurutuldu.

3.2.3.1 Poly - Disalisiliden etilendiamin nin Cu (II) Kompleksi (1^{IMCu})

Bulgular :

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 58,90 ; H, 3,07 ; N, 8,60

Bulunan (%) : C, 55,65 ; H, 2,58 ; N, 8,50

IR (KBr, cm^{-1}) : 455, 501, 508, 750, 1170, 1230, 1468, 1599, 2334, 3071, 3398

UV- Vis (λ_{max} , nm) : 326, 356, 364, 374, 393, 425, 432, 449, 463, 488

AAS :

Hesaplanan (%) : 18

Bulunan (%) : 10,3

Magnetik Susseptibilite : μ_{eff} : 1.2 BM , paramagnetik

3.2.3.2 Poly - Disalisiliden etilendiamin nin Co (II) Kompleksi (1^{1MCo})**Bulgular:****Elementel Analiz :**

Hesaplanan (%) : C, 59,80 ; H, 3,11 ; N, 8,70

Bulunan (%) : C, 56,44 ; H, 3,05 ; N, 8,30

IR (KBr, cm⁻¹) : 512, 550, 750, 752, 1229, 1455, 1600, 2283, 3060**UV- Vis (λ_{max}, nm) :** 259, 286, 289, 339, 368, 378, 383, 409, 427, 436**AAS :**

Hesaplanan (%) : 19,5

Bulunan (%) : 1

Magnetik Susseptibilite : μ_{eff} : 1.5 B.M , paramagnetik**3.2.3.3 Poly - Disalisiliden etilendiamin nin Ni (II) Kompleksi (1^{1MNi})****Bulgular :****Elementel Analiz :**

Hesaplanan (%) : C, 59,80 ; H, 3,11 ; N, 8,73

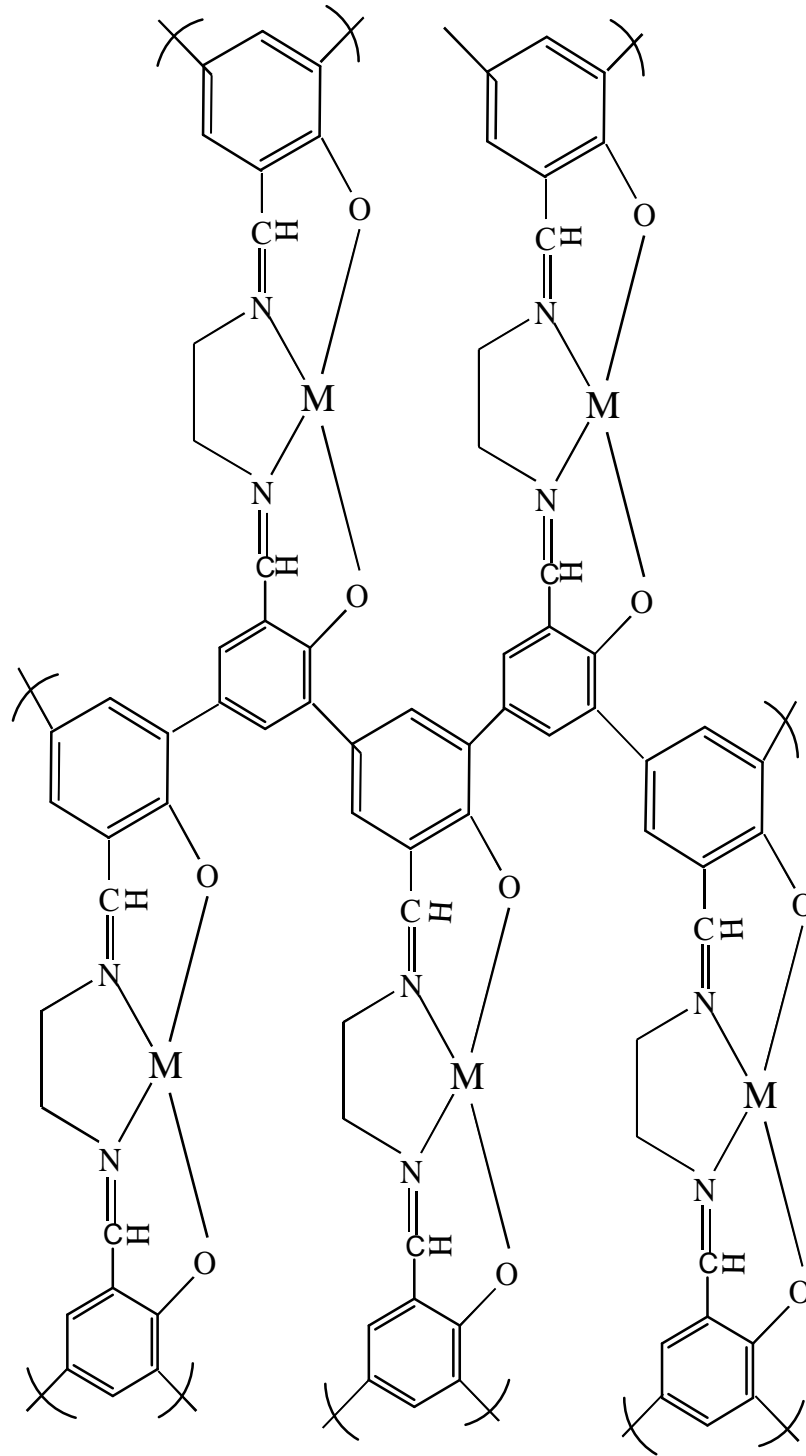
Bulunan (%) : C, 57,90 ; H, 2,35 ; N, 7,25

IR (KBr, cm⁻¹) : 490, 510, 560, 756, 1250, 1458, 1618, 3352**UV- Vis (λ_{max}, nm) :** 330, 347, 378, 393, 431, 434, 443, 462, 489, 580**AAS :**

Hesaplanan (%) : 18,3

Bulunan (%) : 5,45

Magnetik Susseptibilite : μ_{eff} : 3.8 B.M , paramagnetik



M : Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2}

Şekil 3.7: (1¹) nin metal komplekslerinin yapısı

3.2.3.4 Poly - Disalisiliden p-fenilendiamin nin Cu (II) kompleksi (2^{1MCu})**Bulgular :****Elementel Analiz :**

Hesaplanan (%) : C, 54,90 ; H, 2,28 ; N, 6,40

Bulunan (%) : C, 52,85 ; H, 2,23 ; N, 6,07

IR (KBr, cm^{-1}) : 490, 509, 751, 998, 1230, 1480, 1612, 2340, 3010, 3341**UV- Vis (λ_{max} , nm) :** 330, 368, 375, 393, 423, 472, 508, 537, 576, 580**AAS :**

Hesaplanan (%) : 29,1

Bulunan (%) : 17,6

Magnetik Susseptibilite : μ_{eff} : 0.5 B.M**3.2.3.5 Poly - Disalisiliden p-fenilendiamin nin Co (II) kompleksi (2^{1MCo})****Bulgular :****Elementel Analiz :**

Hesaplanan (%) : C, 56,00 ; H, 2,34 ; N, 6,54

Bulunan (%) : C, 49,95 ; H, 1,75 ; N, 5,53

IR (KBr, cm^{-1}): 480, 508, 792, 828, 1150, 1355, 1508, 1612, 1652, 2345,
3035, 3302**UV- Vis (λ_{max} , nm) :** 330, 339, 364, 378, 382, 407, 422, 434, 461, 580**AAS :**

Hesaplanan (%) : 27,5

Bulunan (%) : 5,2

Magnetik Susseptibilite : μ_{eff} : 2.6 B.M , paramagnetik

3.2.3.6 Poly - Disilisiliden p-fenilendiamin nin Ni (II) kompleksi ($2^{1\text{MNi}}$)

Bulgular :

Elementel Analiz :

Hesaplanan (%) : C, 56,15 ; H, 2,34 ; N, 6,55

Bulunan (%) : C, 55,05 ; H, 1,95 ; N, 5,45

IR (KBr, cm^{-1}) : 500, 600, 752, 835, 1149, 1187, 1279, 1507, 1612, 053

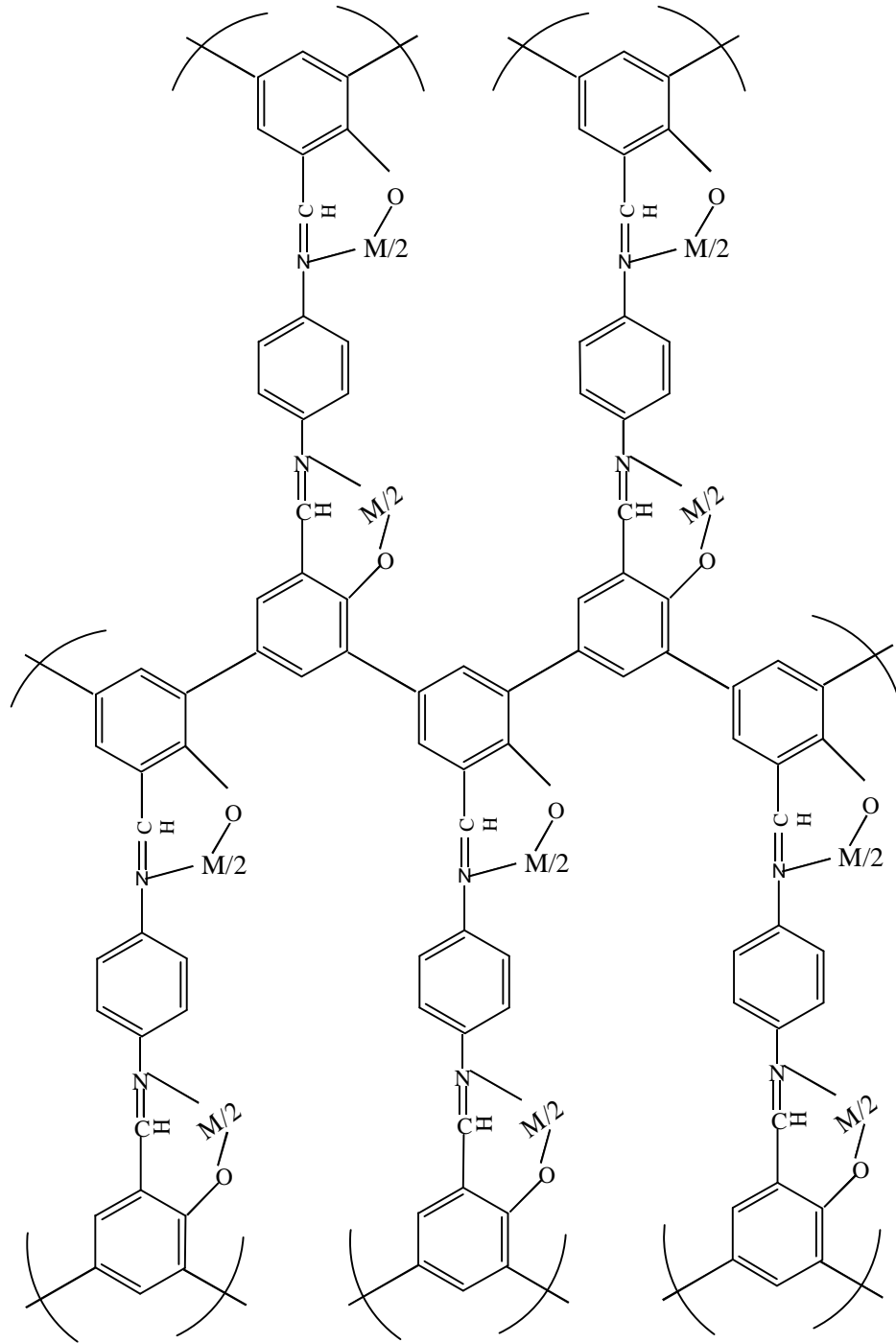
UV- Vis (λ_{max} , nm) : 251, 273, 278, 285, 296, 327, 364, 371, 374, 378

AAS :

Hesaplanan (%) : 27,4

Bulunan (%) : 2,4

Magnetik Susseptibilite : μ_{eff} : 1.7 B.M , paramagnetik



$M : Cu^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}$

Şekil 3.8: (2¹) nin metal komplekslerinin yapısı

3.2.3.7 Poly - Disalisiliden o-fenilendiamin nin Cu (II) kompleksi (3^{1MCu})**Bulgular :****Elementel Analiz :**

Hesaplanan (%) : C, 64,26 ; H, 2,68 ; N, 7,50

Bulunan (%) : C, 58,45 ; H, 2,12 ; N, 6,75

IR (KBr, cm^{-1}) : 510, 748, 824, 1010, 1150, 1251, 1350, 1360, 1462, 1602,
2333, 3060**UV- Vis (λ_{max} , nm) :** 260, 270, 273, 278, 281, 291, 333, 351, 427, 452**AAS :**

Hesaplanan (%) : 17

Bulunan (%) : 16

Magnetik Susseptibilite : μ_{eff} : 2.9 B.M , paramagnetik**3.2.3.8 Poly - Disalisiliden o-fenilendiamin nin Co (II) kompleksi (3^{1MCo})****Bulgular :****Elementel Analiz :**

Hesaplanan (%) : C, 65,04 ; H, 2,71 ; N, 7,59

Bulunan (%) : C, 62,98 ; H, 2,55 ; N, 6,75

IR (KBr, cm^{-1}) : 489, 748, 1155, 1253, 1482, 1607, 2923, 3075**UV- Vis (λ_{max} , nm) :** 258, 264, 270, 281, 285, 287, 293, 303, 319, 333**AAS :**

Hesaplanan (%) : 16

Bulunan (%) : 3,65

Magnetik Susseptibilite : μ_{eff} : 2.1 B.M , paramagnetik

3.2.3.9 Poly - Disilisiliden o-fenilendiamin nin Ni (II) kompleksi (3^{1MNi})**Bulgular :****Elementel Analiz :**

Hesaplanan (%) : C, 65,09 ; H, 2,71 ; N, 7,60

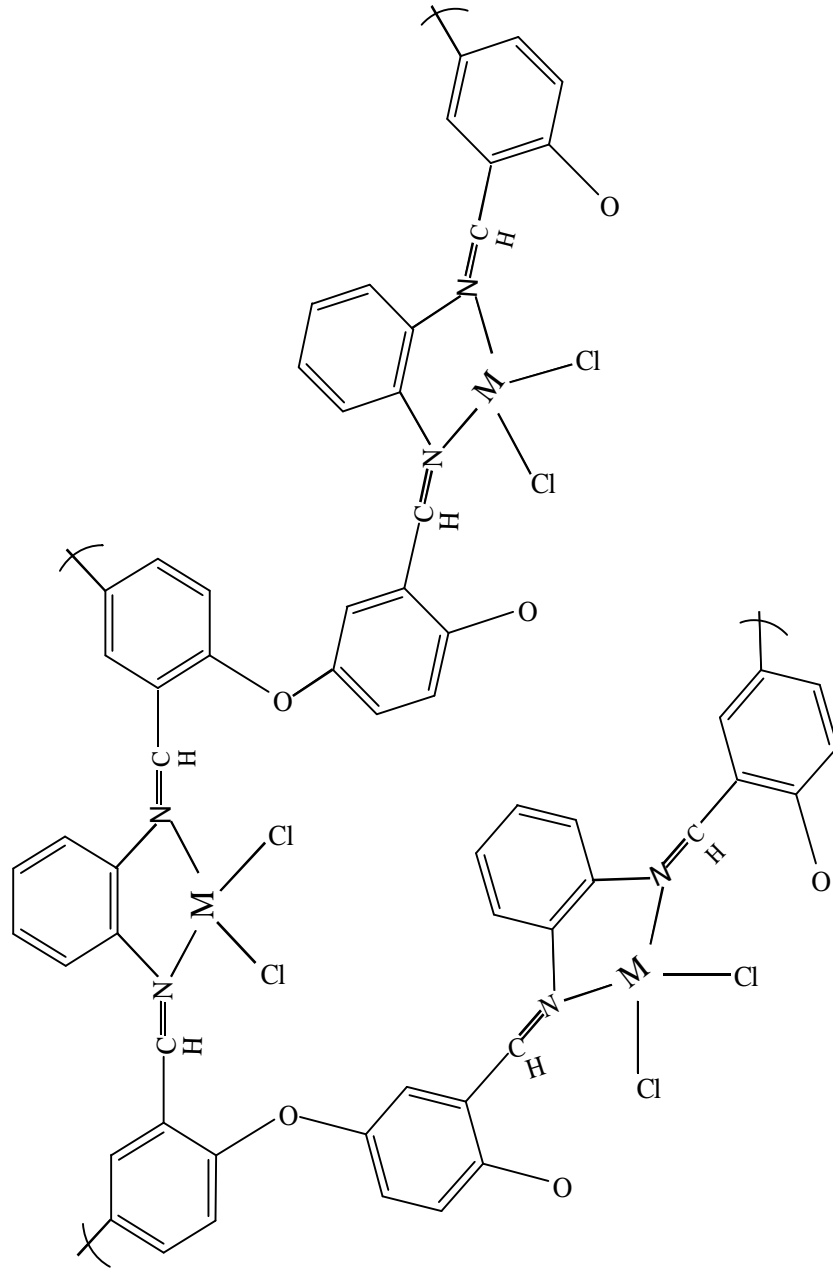
Bulunan (%) : C, 60,05 ; H, 2,50 ; N, 6,97

IR (KBr, cm⁻¹) : 512, 753, 1110, 1233, 1355, 1482, 1605, 2290, 3199**UV- Vis (λ_{\max} , nm) :** 330, 359, 421, 432, 448, 452, 457, 489, 508, 580**AAS :**

Hesaplanan (%) : 16

Bulunan (%) : 7,2

Magnetik Susseptibilite : μ_{eff} : 1.8 B.M , paramagnetik



M : Cu⁺², Co⁺², Ni⁺²

Şekil 3.9: (3¹) nin metal komplekslerinin yapısı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Yapısında imino grubu içeren ligandlar ve bu ligandların oksidatif polikondensasyon yöntemi ile polimerleştirilmesi, ayrıca polimerlerin metal komplekslerinin sentezlenmesi amacı ile yapılan bu çalışmada 3 monomer (Schiff bazı), literatürde kaydı bulunmayan 3 yeni poly-Schiff bazı ve 9 yeni metal kompleksi olmak üzere 15 yeni sentez gerçekleştirilmiştir.

Aldehit türevi olarak salisilaldehit, anilin türevi olarak Etilendiamin, p-fenilendiamin, o-fenilendiamin, bileşikleri kullanılarak mono kondensasyon reaksiyonu ile yeni Schiff bazı ligandları elde edilmiştir. Bu sentezlenen yeni Schiff bazı ligandlarının ayrıca NaOCl oksitleyicisi kullanılarak bazik ortamda polimerleştirme reaksiyonları gerçekleştirilmiştir. 3 yeni poly-Schiff bazı ligandının Co(II), Cu(II), Ni(II) metalleri ile kompleksleri sentezlenmiştir.

Schiff bazı monomerlerinin ve polimerlerinin yapıları; FT-IR, UV, ¹H-NMR gibi spektroskopik yöntemler ve elementel analiz teknikleri ile komplekslerin yapıları ise; FT-IR, UV, AAS, elementel analiz, DTA-TG, manyetik susseptibilite ölçümleri ile aydınlatılmaya çalışılmıştır.

Analiz bulguları ve literatür bilgileri dikkate alınarak monomer, polimerler ve kompleksler için yapısal formüller önerilmiştir. Sentezlenen monomer ve polimerlerin adları aşağıda toplu halde verilmiştir.

* *Disalisiliden etilendiamin* (1)

* *Disalisiliden p-fenilendiamin* (2)

* *Disalisiliden o-fenilendiamin* (3)

* *poly (Disalisiliden etilendiamin)* (1¹)

* *poly (Disalisiliden p-fenilendiamin)* (2¹)

* <i>poly</i> (<i>Disalisiliden o-fenilendiamin</i>)	(3 ^I)
* <i>poly</i> - <i>Disalisiliden etilendiamin</i> + <i>Cu (II) kompleksi</i>	(1 ^{IMCu})
* <i>poly</i> - <i>Disalisiliden etilendiamin</i> + <i>Co (II) kompleksi</i>	(1 ^{IMCo})
* <i>poly</i> - <i>Disalisiliden etilendiamin</i> + <i>Ni (II) kompleksi</i>	(1 ^{IMNi})
* <i>poly</i> - <i>Disalisiliden p-fenilendiamin</i> + <i>Cu (II) kompleksi</i>	(2 ^{IMCu})
* <i>poly</i> - <i>Disalisiliden p-fenilendiamin</i> + <i>Co (II) kompleksi</i>	(2 ^{IMCo})
* <i>poly</i> - <i>Disalisiliden p-fenilendiamin</i> + <i>Ni (II) kompleksi</i>	(2 ^{IMNi})
* <i>poly</i> - <i>Disalisiliden o-fenilendiamin</i> + <i>Cu (II) kompleksi</i>	(3 ^{IMCu})
* <i>poly</i> - <i>Disalisiliden o-fenilendiamin</i> + <i>Co (II) kompleksi</i>	(3 ^{IMCo})
* <i>poly</i> - <i>Disalisiliden o-fenilendiamin</i> + <i>Ni (II) kompleksi</i>	(3 ^{IMNi})

4.1 Erime Noktası, Renk, Verim Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 15 bileşiğin erime noktaları, renkleri ve verim değerleri çizelge 4.1 de verilmiştir. Çizelge 4.1 de görüldüğü üzere verimlerin dağılım aralığı % 44 - %83'dür. En düşük verim *poly* - *Disalisiliden p-fenilendiamin*'nin *Co (II)* kompleksinde (2^{IMCo}), en yüksek verim ise *Disalisiliden etilendiamin* ligandının sentezinde gerçekleştirilmiştir. Polimer ve komplekslerin erime noktaları monomerlerden çok daha yüksek çıkmıştır. Monomerlerin erime aralığı 121- 215 °C arasında iken polimer ve komplekslerin ki > 350' tür.

Monomerlerin renklerine bakıldığında çeşitlilik görülürken, polimerlerin (kahve) ve komplekslerin (siyah) tek renk olduğu gözlenmiştir.

Çizelge 4.1 : Sentezlenen bileşiklerin bazı fiziksel özellikleri.

BİLEŞİKLER	RENK	E.N. (°C) (± 1)	VERİM (%)
(1)	Sarı	121	83
(2)	Mat turuncu	215	75
(3)	Parlak turuncu	165	80
(1 ¹)	Kahverengi	> 350	62
(2 ¹)	Kahverengi	> 350	50
(3 ¹)	Kahverengi	> 350	45
(1 ^{IMCu})	Siyah	> 350	57
(1 ^{IMCo})	Siyah	> 350	54
(1 ^{IMNi})	Siyah	> 350	51
(2 ^{IMCu})	Siyah	> 350	48
(2 ^{IMCo})	Siyah	> 350	44
(2 ^{IMNi})	Siyah	> 350	49
(3 ^{IMCu})	Siyah	> 350	58
(3 ^{IMCo})	Siyah	> 350	52
(3 ^{IMNi})	Siyah	> 350	56

4.2 Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

C, H ve N miktarlarının hesaplanan ve bulunan değerleri çizelge 4.2 de verilmiştir. Bileşiklerin bulunan karbon miktarlarının dağılım aralığı % 49,95 - % 75,58, hidrojenin % 1,75 – 5,15, azotunki ise % 5,45 - % 9,95 arasında bulunmuştur.

Çizelge 4.2 de görüldüğü gibi monomerler için hesaplanan değerler ile bulunan değerler birbirine çok yakındır. Bu değerdeki görülen çok az sapma teorik olarak düşünülen yapının sentezinin gerçekleştiğine dair karakterizasyon ölçütlerinden biridir.

Çizelge 4.2 : Sentezlenen ligand ve komplekslerin elementel analiz sonuçları

BİLEŞİKLER	BULUNAN (%)			HESAPLANAN (%)		
	C	H	N	C	H	N
(1)	71,00	5,15	9,95	71,60	5,22	10,45
(1 ¹)	70,05	3,85	8,95	72,70	4,55	10,06
(1 ^{1MCu})	55,65	2,58	8,50	58,90	3,07	8,60
(1 ^{1MCo})	56,44	3,05	8,30	59,80	3,11	8,70
(1 ^{1MNi})	57,90	2,35	7,25	59,80	3,11	8,73
(2)	75,10	4,50	8,75	75,90	5,06	8,86
(2 ¹)	75,58	2,95	8,50	76,90	3,80	8,90
(2 ^{1MCu})	52,85	2,23	6,07	54,90	2,28	6,40
(2 ^{1MCo})	49,95	1,75	5,53	56,00	2,34	6,54
(2 ^{1MNi})	55,05	1,95	5,45	56,15	2,34	6,55
(3)	75,10	4,50	8,75	75,90	5,06	8,86
(3 ¹)	75,50	3,55	7,95	76,90	3,80	8,90
(3 ^{1MCu})	58,45	2,12	6,75	64,26	2,68	7,50
(3 ^{1MCo})	62,98	2,55	6,75	65,04	2,71	7,59
(3 ^{1MNi})	60,05	2,50	6,97	65,09	2,71	7,60

4.3 FT-IR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen 15 bileşiğin IR spektrumları değerlendirilerek toplu halde çizelge 4.3 de verilmiştir. İminlerde R-C=N grubuna ait C=N gerilmesine ait pikin 1670 cm^{-1} de, Ar-C=N (konjuge C=N gerilmesine ait pik, C=C gerilmesine yakın olduğu için belirsiz olabilmektedir) grubunun C=N gerilmesine ait pikin 1620 cm^{-1} de görüldüğü belirtilmektedir (Erdik, 1993).

Monomer, polimer ve metal komplekslerinin hepsinde C=N grubu bulunmaktadır. Yani azometin grubu bulduran $\nu(\text{C=N})$ yapılarıdır tümü. Monomerlerde azometin grubuna ait C=N gerilmesi ise $1590 - 1630\text{ cm}^{-1}$ arasında iki ayrı keskin pik halinde görülmüştür.

Polimerlerde azometin grubuna ait C=N gerilmesi ise $1590 - 1630\text{ cm}^{-1}$ arasında monomere göre daha yayvan fakat keskin tek pik olarak görülmüştür. Komplekslerde ise C=N gerilmesi monomer ve polimere göre daha zayıf alana kayması, metal iyonlarının azot atomları üzerinden koordinasyona girdiğini gösterir. (El-Ayaan, et al., 2003 ; Sönmez, 2004 , Reddy and Reddy, 2000). Monomer ve polimerlerde O-H gerilmesine ait pikler $3400 - 3475\text{ cm}^{-1}$ arasında monomerde zayıf, polimerlerde ise daha belirgin ve geniş pikler halinde gözlenmiştir. Bazı monomerlerde -OH gerilmesine ait pik gözlenmezken aynı monomere ait polimerin spektrumunda -OH piki belirgin olarak gözlenmektedir.

Polimerlerin komplekslerinin IR spektrumlarında ise bazılarında -OH gerilmesine ait pik daha belirgin iken bazılarında ise belirsiz bir şekilde gözlenmektedir. Bu durum ise polimerlerin -C-C- veya -C-O-C- zincirleri şeklinde farklı % oranlarında polimerleşmesine bağlıdır. -OH grubunun oksijeni üzerinden yüksek bir yüzde ile polimerleşme gerçekleşmesi durumunda hem polimerin hem de metal komplekslerinin IR spektrumlarında -OH gerilmesi piki belirsiz gözlenmekte veya gözlenmemektedir.

Sentezlenen bileşiklerde aromatik C-H gerilme titreşimleri $3010 - 3095\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmiştir. Komplekslerde ise bu titreşimler $3010 - 3080\text{ cm}^{-1}$ arasında tespit edilmiştir. Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona

katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklemememiz gerekir (Şekerci ve Sönmez, 2004). 1450 - 1650 cm^{-1} arasında ise benzen halkası ve $\nu(\text{C}=\text{C})$ grubuna ait gerilme titreşim pikleri gözlenmektedir (Donia ve ark., 1992). FT-IR spektrumunda 1000 – 1400 cm^{-1} arasında (C-O) gerilmesine ait pikler gözlenmektedir (Erdik, 1998).

Tüm bileşiklerin IR spektrumları sonucunda monomerlerle polimerler arasındaki en belirgin farklılığın –OH bandından başka bantların şiddetinin kısmen düşmesi ve genişlemesidir.

Polikondensasyon sonucu biliyoruz ki oligomerleşmesi gerçekleştirilen monomerlerin molekül ağırlığı artıyor. Bunun etkisi ile sentezlenen oligomerlerin FT-IR spektrumlarına bakıldığında piklerde, monomeri temsil eden piklere kıyasla genişleme meydana geldiği görülmüştür. Bu piklerin yayvanlaşması polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğinin en belirgin karakterizasyon ölçütlerinden biridir.

Polimerlerin IR spektrumlarının bantlarca fakirleşmesi, onun uzun konjuge bağ düzenine bağlıdır (Berlin, 1979). Komplekslerde metal- heteroatom bağlarına ait IR bandlarının dağılım aralığı metal-azot (M-N) bağları için titreşim bandları 474 – 671 cm^{-1} de, metal-oksijen (M-O) bağları için 478 – 540 cm^{-1} de gözlenmektedir.

(1¹), (2¹), (3¹) polimerlerinin Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} komplekslerinin IR spektrumlarında OH gruplarının bantlarının şiddeti polimerin uygun bandına nispeten hayli düştüğü gözlenmiştir. Aynı zamanda metallerle koordine olan $\text{CH}=\text{N}$ bantları polimerlerde görülen banda göre daha aşağıya kaymıştır. Metal – polimerin diğer bantları kompleksi sentezlenen polimerin bantlarına benzerler. Yeni metal – polimer kompleksler kısmen DMF’de çözünür ve derişik nitrik asitle parçalanırlar. Bu maddelerin çözünmemesini moleküller arası metal – O valans ve metal – N koordinasyon bağlarını oluşturarak üç boyutlu ağ yapıya geçmesiyle açıklanır.

Oligo – Schiff bazlarının –OH gruplarının bir kısmı metallerle reaksiyona girdiğinden fenol C-O bandları hayli zayıflar.

Çizelge 4.3 : Sentezlenen ligand ve komplekslerin FT-IR spektrum değerleri.

Bileşik No	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{Ar}}(\text{CH})$	Benzen halkası	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{MN})$	$\nu(\text{MO})$
(1)	1635	3051	1578	3442	1283	-	-
(2)	1610	3052	1571	3445	1281	-	-
(3)	1612	3053	1585	3444	1276	-	-
(1 ¹)	1632	3058	1632	3413	1276	-	-
(2 ¹)	1614	3085	1511	3414	1280	-	-
(3 ¹)	1616	3033	1487	3414	1278	-	-
(1 ¹ MCu)	1599	3071	1468	3398	1230	501	455
(1 ¹ MCo)	1600	3060	1455	-	1229	550	512
(1 ¹ MNi)	1618		1458	-	1250	490	510
(2 ¹ MCu)	1612	3010	1480	-	1230	490	509
(2 ¹ MCo)	1612	3035	1508	-	1150	480	508
(2 ¹ MNi)	1612	3053	1507	-	1279	600	500
(3 ¹ MCu)	1602	3060	1462	-	1251	510	-
(3 ¹ MCo)	1607	3075	1482	-	1253	489	-
(3 ¹ MNi)	1605		1482	-	1233	512	-

4.4 UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Monomer ve polimerlerin UV spektrumunda 250 – 300 nm arasında ki bölgede görülen bandlar benzen deki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 295 – 380 nm arasında ki bantlar ise İmin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil eder.

Monomer ve polimerlerin UV spektrumları arasında pek fark olmadığı gözlenmiştir. B bandının kayması ve monomerden (Schiff bazı) farklı olarak spektrumun görünür bölgesinde (400-740 nm) ışının absorbe edilmesinin nedeni oligomer moleküllerinde aromatik halkaların birbiri ile bağlanıp fazla uzun poliaromatik konjuge sistemi meydana getirmesidir.

UV spektrumunun görünür bölgede ışının absorbe edilmesini oligomerin aromatik zincirinin ışının etkisi ile biradikal rezonans forma geçmesi ile de açıklamak mümkündür. Bilindiği gibi büyük konjuge bağlar sisteminde π elektronlarının sistem boyu kayması ve sistemin daha fazla rezonans formları oluşturması imkanı π elektronlarının küçük değerli aktivasyon enerjileri ile uyarılmış duruma geçmesine neden olur. Bu sebepten de, renksiz, küçük moleküllü aromatik bileşiklerden (benzen, salisilaldehit) farklı olarak onların oligomerleri ve o gruptan oligosalisilaldehit kahve ve siyah renge sahip olurlar.

Monomer ve oligomerlerin spektrumlarının başlıca bandlarının aynı ve yakın bölgelerde oluşması, bu maddelerin yapı benzerliğini ve fonksiyonlu (OH ve CHO) gruplarının monomer ve oligomer yapılarında aynı rezonans ve indüktif etkiye sahip olduklarını gösterir.

Çizelge 4.4 : Ligandların UV-Vis spektrum değerleri.

Bileşik No	BENZEN $\pi \rightarrow \pi^*$	İMİN $\pi \rightarrow \pi^*$	Bileşik No	BENZEN $\pi \rightarrow \pi^*$	İMİN $\pi \rightarrow \pi^*$
(1)	270 nm	306 nm	(1 ¹)	252 nm	304 nm
(2)	278 nm	331 nm	(2 ¹)	273 nm	359 nm
(3)	272 nm	332 nm	(3 ¹)	265 nm	332 nm

4.5 ¹H-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Monomer (1) in ¹H-NMR spektrumunda sırasıyla 3.9, 6.8, 7.3, 8.4 ve 13.1 ppm de keskin pikler görülmektedir. Bu pikler sırasıyla –CH₂, aromatik halkayı, -CH=N- ve –OH gruplarının protonlarını temsil etmektedir. Polimer (1¹) in ¹H-NMR spektrumunda ise 3.7, 7.1, 8.4 ve 13.6 ppm merkezli monomere göre çok daha geniş pikler gözlenmiştir.

Monomerdeki keskin piklerin polimerin spektrumunda karşımıza genişlemiş olarak çıkması polimerizasyonun gerçekleştiğinin bir başka ve belirleyici ölçütüdür. Monomerin ¹H-NMR ın daki aromatik halkanın protonlarının, azometin protonuna olan integral oranı 4.1 iken; polimerin spektrumuna göre bu değer 2.42 dir. Bu orandaki azalma bize monomerdeki aromatik halka protonlarının polimerizasyon reaksiyonuna katıldığını gösterir. Monomerdeki azometin protonunun, hidroksil protonuna integral oranı 1.24 iken; polimerin spektrumundaki değerlere göre bu oran 2.8 dir. Bu oranda ki değer artması bize hidroksil grubunun protonlarının da polimerizasyon reaksiyonuna katıldığını gösterir.

$^1\text{H-NMR}$ spektral dataların bu oranlarda göz önünde tutularak detaylı olarak incelendiğinde polimerin yapısını; %55 i C-O-C (oksifenilen) tip bağlanma, %45 i ise C-C (fenilen) formunda bağlanma ile önermekteyiz.

Monomer (2) in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda sırasıyla 3.3, 6.9, 7.6, 9.0 ve 13.1 ppm de keskin pikler görülmektedir. Bu pikler sırasıyla –CH, aromatik halkayı, -CH=N- ve –OH gruplarının protonlarını temsil etmektedir. Polimer (2¹) in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 3.4, 7.2, 9.1 ve 13.4 ppm merkezli monomere göre çok daha geniş pikler gözlenmiştir. Bu monomerde de keskin piklerin polimerin spektrumunda karşımıza genişlemiş olarak çıkması polimerizasyonun gerçekleştiğinin bir ölçütüdür. Bu monomer (2) ve polimerin (2¹) spektrumları kıyaslandığında 13.1 ppm deki –OH grubunun protonunu temsil eden pik polimerde 13.4 ppm e kaymış ve de şiddeti çok azalmıştır. Polimerde –OH protonunun spektrumda zayıf çıkması disalisiliden etilendiamin (1) monomerinde olduğu gibi polimerleşme hem oksifenilen hem de fenilen üzerinden gerçekleşmektedir.

Monomer (3) in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda sırasıyla 3.4, 6.9, 7.2, 8.9 ve 12.8 ppm de keskin pikler görülmektedir. Bu pikler sırasıyla –CH, aromatik halkayı, -CH=N- ve –OH gruplarının protonlarını temsil etmektedir. Polimer (3¹) in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda ise 3.3, 7.1 ve 8.2 ppm merkezli monomere göre çok daha geniş pikler gözlenmiştir.

Bu monomer (3) ve polimerin (3¹) spektrumları kıyaslandığında 13.1 ppm deki –OH grubunun protonunu temsil eden pik polimerde görülmemektedir. Polimerde –OH protonunun spektrumda görülmemesi disalisiliden etilendiamin (1) ve disalisiliden p-fenilendiamin (2) monomerlerinde olduğu gibi polimerleşme hem oksifenilen hem de fenilen üzerinden gerçekleştiği şüphelidir. Spektrumda –OH protonunun görülmemesi polimerleşmenin tamamına yakın kısmının oksifenilen üzerinden olduğu söylenebilir. Hatta bu durumu poly - disalisiliden o-fenilendiamin nin metal komplekslerinin IR spektrumlarında M-O piklerinin görülmemesi de desteklemektedir.

Çizelge 4.5 : Sentezlenen ligandlara ait ¹H-NMR değerleri

Bileşik No	-CH ₂	Aromatik halka	-CH=N-	-OH
(1)	3.9	6.8, 7.3	8.4	13.1
(2)		6.9, 7.6	9.0	13.1
(3)		6.9, 7.2	8.9	12.8
(1 ¹)	3.7	7.1	8.4	13.6
(2 ¹)		7.2	9.1	13.4
(3 ¹)		7.1	8.2	-

4.6. Poly - Schiff Bazı Metal Komplekslerinin AAS Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Komplekslerde bulunan metal yüzdeleri tayin etmek için atomik absorpsiyon spektrofotometresinden (AAS) yararlanılmıştır. Bulunan sonuçlar önerilen yapıları desteklemektedir. Çizelge 4.6 da toplu halde hesaplanan ve bulunan metal yüzdeleri verilmiştir.

Çizelge 4.6 da verilen değerler polimer - metal komplekslerinin sentezinin gerçekleştiğinin diğer bir kanıtıdır. Değerlerden de anlaşılacağı gibi polimer – metal komplekslerinde en fazla bağlanma Cu(II) metali ile gerçekleştiği görülmektedir. Bunu takiben Ni(II) metalinin Co(II) metalinin bağlanma yüzdesinden daha fazladır. En düşük verim ise Co(II) metalinin komplekslerinde gerçekleşmektedir.

Çizelge 4.6 : Sentezlenen metal komplekslerine ait AAS değerleri.

AAS		
BİLEŞİKLER	HESAPLANAN % M	BULUNAN % M
(1^{IMCu})	18	10,3
(1^{IMCo})	19,5	1
(1^{IMNi})	18,3	5,45
(2^{IMCu})	29,1	17,6
(2^{IMCo})	27,5	5,2
(2^{IMNi})	27,4	2,4
(3^{IMCu})	17	16
(3^{IMCo})	16	3,65
(3^{IMNi})	16	7,2

4.7. Poly - Schiff Bazı Metal Komplekslerinin DTA-TG Bulgularının Değerlendirilmesi

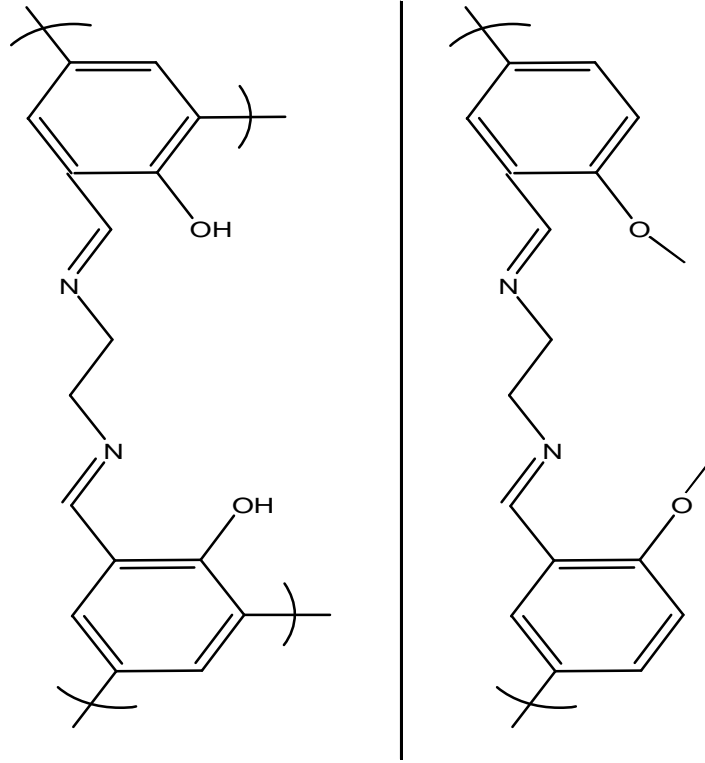
Aromatik konjuge bağ sistemlerinin π elektronlarının kayması ve çeşitli rezonans durumlarına geçmesi sonucu rezonans enerjisi artar ve iç enerjileri hayli düşer, sonuçta aromatik bağ sistemli poli- ve oligomerler, örneğin oligofenollerin yüksek enerjili etkilere –radyasyon, plazma ve sıcaklığa karşı dirençleri artar. Bu sebepten σ bağlı polimerler 250-350 °C de tamamen parçalandığı halde, konjuge bağ sistemli polimerler 500-600 °C, bazen de 1000 °C ye kadar kısmen parçalanmazlar.

Diğer taraftan konjuge bağ sistemli polimerler parçalanırken üç boyutlu ağ yapıya çevrilirler ve sonuçta yeterli verimle grafit veya sert kok oluşur. Konjuge bağlı polimerler ve oligomerlerin sıcaklığa dayanıklılığı ana zincirin karakteri ile birlikte substitüent ve dallanmaların varlığı ve yapı özellikleri ile de ilgilidir.

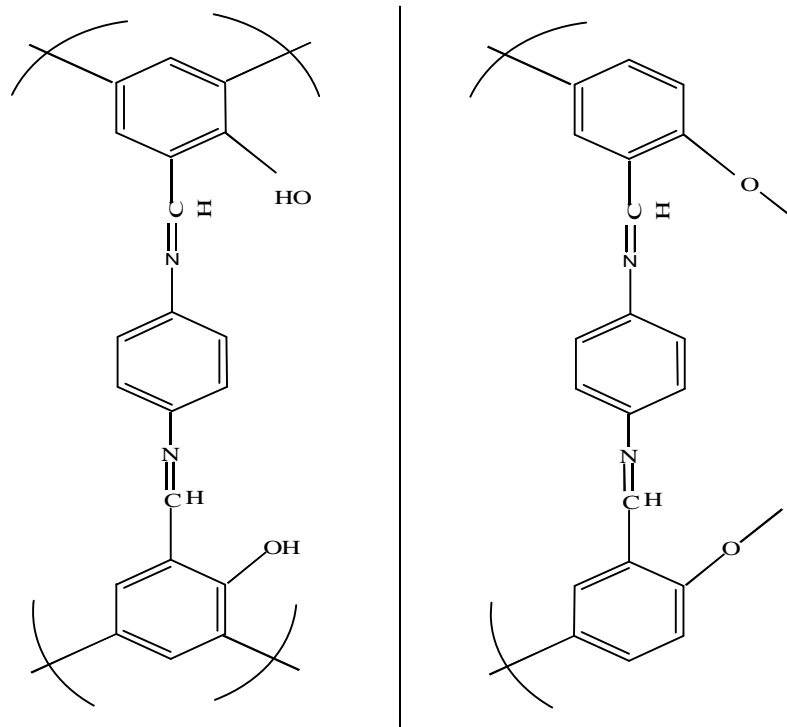
Çizelge 4.7: Poly-schiff baz metal komplekslerinin termooksidatif bozunma parametreleri.

Poly-schiff bazı metal kompleksleri	200 °C de % kütle kaybı	800 ° C de % kütle kaybı
(1^{IMCu})	7,5	42
(1^{IMCo})	6	45
(1^{IMNi})	22	59
(2^{IMCu})	4	41
(2^{IMCo})	16	52
(2^{IMNi})	4	47
(3^{IMCu})	7	39
(3^{IMCo})	7,5	46
(3^{IMNi})	12	50

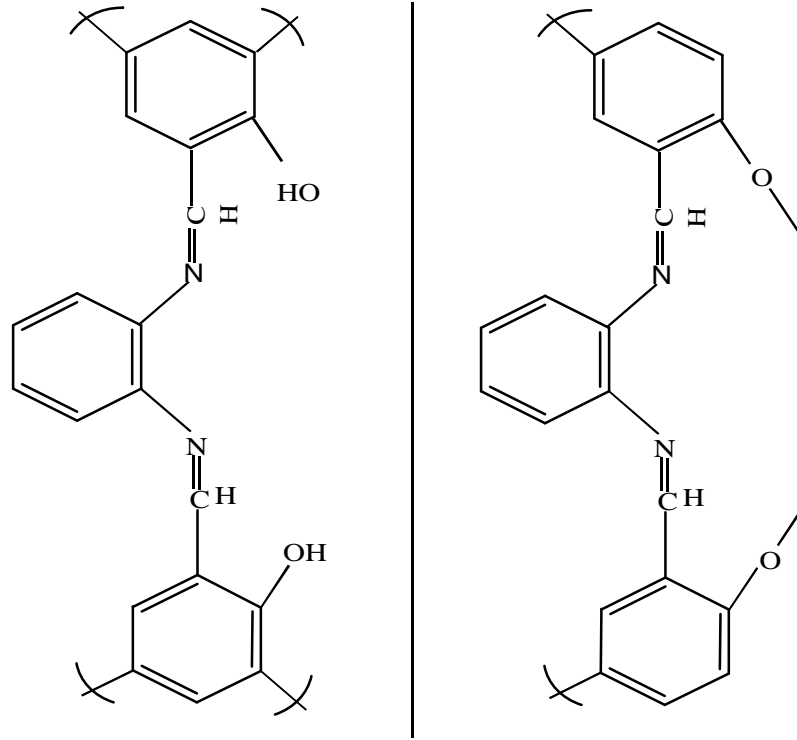
Analiz bulgularının değerlendirilmesi sonucunda polimerlerin önerilen yapıları aşağıda belirtilmiştir.



Şekil 4.1 : poly (Disilisiliden etilendiamin) (1¹)



Şekil 4.2 : poly (Disilisiliden p-fenilendiamin) (2¹)



Şekil 4.3 : poly (Disilisiliden o-fenilendiamin) (3¹)

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Salisilaldehit ve amin türevlerinden sentezlenen Schiff bazı monomerlerinin oksidatif polikondensasyon reaksiyonunun gerçekleşmesi ve polimer-metal komplekslerinin sentezleri aşağıdaki sonuçlarla belirtilmiştir :

1. Schiff bazı monomer sentezinin yüksek verim ve saflıkta sentezi gerçekleştirilmiştir.

2. Sentezlenen monomerler bazlı su ortamında 75-95 °C arasında NaOCl oksitlendiricinin etkisi ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonuna girer. Belirlenmiş optimum şartlarda NaOCl varlığında monomerlerin polimere çevrilme aralığı % 45-62 dir.

3. Belirtilen yöntemle sentezlenmiş oligo Schiff bazının Cu^{+2} , Co^{+2} ve Ni^{+2} metalleri ile kompleksleri elde edilmiş, yapı ve özellikleri belirlenmiştir.

Bu çeşit oligomerler metallerle kompleksler oluşturmalarından dolayı polimer şelatların eldesinde, metallerin ve diğer maddelerin ayrılmasında, biyomimetik sentezde ve ayırmada, örneğin enzimlerin kopyalanmasında kullanılabilir. Polimer şelatlar katalizör olarak da etki gösterebilmektedirler.

Tartışılan literatür bilgileri polimer Schiff bazlarının ve polimer-metal komplekslerinin akademik ve pratik açıdan çok önemli olduklarını kanıtlamaktadır.

Oligo Schiff bazları ve metal komplekslerinin yukarıda sözü edilen yararlı özellikleri ve sentez yöntemlerinin birtakım avantajlarından (basit, teknolojik, ucuz oksitlendiriciler v.b.) dolayı laboratuvar ve endüstri üretiminde uygulanmaya sunulabilir.

Belirttiğimiz özellikler dikkate alınıp her bir özelliğin üzerinde durularak farklı proje konuları saptanıp incelenmelidir.

KAYNAKLAR

- ANDERSON, SANDERS, J.K., 1995. J.Chem.Soc.Perkin Trans., 1, 2247-2254.
- ALVA, K.S., LEE, T.S., KUMAR, J., TRIPATHY, S. K., 1998. Chem. Mater, 10:1270-1285.
- BABERGER, E., LEHMANN, O., FÖRSTER, S., 2000. Macromol. Rapid Commun., 21 :133-137.
- BİRBİÇER, N., 1998. Suda Çözünebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyarmadde Özelliklerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Şubat, Adana, 69.
- COSTMAGNA, J., VARGAS, J., LATORRE, A., and MENA, G. 1992. Coordination Chemistry Reviews. 119,67-88.
- DELMAN, A.D., STEİN, A.A., 1967. J. Macromol. Sci., A1(1), 147
- DONALD, L., GARY, M.L., GEORGE, S.K., 1979. The Effects of Conjugation on Alkenes : Introduction to Spectroscopy , 20: 193-196
- ERÇAĞ A., KAYA I., KOYUNCU S. AND ŞENOL D. 2005. Synthesis and characterization of oligo-salicylidene-3-Amino-1,2,4-Triazole and Oligo-2-Hydroxy Naphthalidene-3-Amino-1,2,4-Triazole. Polymer – Plastics Technology and Engineering, 44; 1–10
- ERDİK, E., 1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Büro Kitabevi, Ankara, 531 s
- HJAYASANKAR AND PINDRASENNAN, 1988. Indian J.Chem., Vol. 27A, 545-546.
- HOCK, H., KROFF, H., 1959. J. Pract. Chem., 4,9,173
- KENNEY, C.N., 1960. Chem. and Industry, 880
- KAYA I., VİLAYETOĞLU A.R. AND MART H. 2001. The synthesis and properties of oligosalicylaldehyde and its Schiff base oligomers. Polymer, 42; 4859–4865
- KAYA I, DEMİR H.Ö. AND VİLAYETOĞLU A.R. 2002. The synthesis and characterisation of planar oligophenol with Schiff base substitute. Synthetic Metals, 126; 183–191.

- KAYA I, GÜL M. 2004. 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
- KAYA I, KOÇA S. 2004. Synthesis, characterization and optimum reaction conditions of oligo-2-amino-3 hydroxypyridine and its Schiff base oligomer. *Polymer*, 45; 1743–1753
- KAYA I., YILDIZ M. AND KOYUNCU S. 2002. The synthesis and characterization of new oligo(polyether)s with Schiff base type. *Synthetic Metals*, 128; 267–272
- KAYA I., KOYUNCU S. 2003. The synthesis and characterization of oligo-N-4-aminopyridine, oligo-2-[(pyridine- 4-yl-imino) methyl] phenol and its some oligomer–metal complexes . *Polymer*, 44; 7299–7309
- KAYA I., VILAYETOĞLU A.R. AND TOPAK H., 2002. The synthesis of oligo-ortho-fenilazomethinephenol and its some oligomer-metal complexes, their characterization and application as anti-microbial agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 85; 2004-2013
- KUMAR, G. S., NECKERS , D. C., 1989. *Chem.Rev*, 89:1915.
- KOPRIVANAC, K., PAPIĆ, S., HERGOLD-BRUNDIĆ, A., NAGL, A., PARAC-OSTERMAN, D., AND GRABARIĆ, Z., 1996. *Dyes And Pigments*. Vol.35, No.1, 57-58.
- KRUGER, P.E., MOUBARAKI, B. AND MURRAY, K.S., 1996. *J:Chem. Soc., Dalton Trans.*, Pages 1223-1228.
- KÜÇÜKGÜZEL, Ş.G., ROLLAS, S., ERDENİZ, H., KIRAZ, M., EKİNÇİ, A.C., VE VIDIN, A., 2000. *Eur. J. Med. Chem.* 35, 761-771.
- LAMBI, E., GAGIOU, D. AND HADJIOUDIS, E., 1995. *Photochemistry And Photobiology*. 86, 241-246.
- LYCKA, A., AND JIRMAN, J., 1987. *Dyes And Pigments*, 8, 315-325.
- LİU, W., LEE, S.H., YANG, S.BİAN., SAMUELSON, L., KUMAR, A., 2001. *Macrom. Sci. Part A: Pure and App. Chem.*, A 38, 12: 355-367
- MAMEDOV B.A., VİDADİ YA., ALİEVA DN., RAGIMOV AV. 1997. *Polymer Int.*, 43; 126/128

- MART H., YÜRÜK H., SAÇAK M., MURADOĞLU V. AND VİLAYETOĞLU A.R. 2004 The synthesis, characterization and thermal stability of oligo-4-hydroxybenzaldehyde. *Polymer Degradation and Stability*, 83; 395 –398.
- MART H., Salisilaldehitin Oksidatif Polikondensasyonu. Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi, Eylül – 1999
- MENG, X., NATANSOHN, A., 1996. *Macromolecules* , 29:946-953.
- MAURAYA, R.C., MISHRA, D.D., JAIN, S., AND JAISWAL, M., 1993. *Synth. React. İnorg. Met.-Org. Chem.*, 23 (8), 1335-1349.
- MIKURAYA, M., SASAKI, T., ANJIKI, A. IKENOUE, S. AND TOKUII, T., 1992. *The Chemical Society Of Japan.*, 65,334-339.
- MEDEROS, A., DOMINIQUEZ, S., HERNANDEZ M.R., SANCIZ J. and BRITO, F. 1999. *Coordination Chemistry Reviews*. 193-195.
- NURKEN, O., VOİT, B., 1997. *Macromol. Chem. Phys.*, 198:2337-2348.
- ÖZCAN, Y., 1984. *Tekstil Elyaf ve Boyama Tekniği* , İstanbul Üniversitesi Yayınları, S.31276: 597-612
- PATEL, V., K., VASANVALA AND JEJURKAR, C.R., 1989. *Indian J. Of Chem.* Vol. 28a, August, Pp.719-721.
- PILAR, S., VAZQUEZ, G., J., A., AND MASAGUER, J.R., 1985. *Transition Met. Chem.* 10, 410-412.
- PLATT, J.R., 1951. *Journal of Che. Physics*, 19:101-108
- POPOV, A.Y., 1963. *Doktora Tezi*, Moskva
- RAGINSKI, S.Z., BERLİN, A.A., YALOVİNE, O.A., 1963. *Kinetika Kataliz*, 4, 431
- REITZLE, H., SAWODNY, W., 1985. *Inorganic Chim. Acta.*, 103, 53
- REDDY, S.P., and REDDY, H.K., 2000. *Transition Metal Complexes of benzil- α -monoxime (BMO); X-Ray structure determination of Co(BMO)₃*, *Polyhedron*, 19, 1687- 1692
- RAO, C.R.K., ANEETHA, H., SRINIVAS, B. AND ZACHARIAS, P.S. 1994. *Catalytic oxidation of two-electron Donors by dinuclear Copper (II), Nickel (II) and Cobalt (II) complexes and Epoxidation of olefins using iron (III) complexes.* *Polyhedron*, 13; 2659-2664.

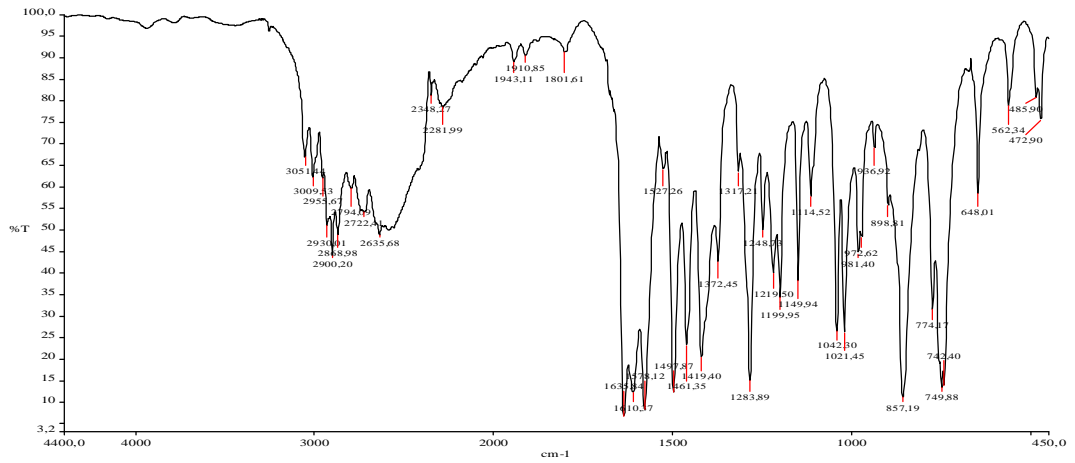
- RAGIMOV AV., MAMEDOV B.A., GASANOVA SG. 1997. Polymer Int., 43; 343-346
- RAGİMOV, A.V.,MAMEDOV , B.A., MUSTAFAEVA M, S.I., 1989.Polymer, 60: 1851-1867.
- RUHMANN,R., 1997.Polym. Int., 43:103-115
- ROBERT, J.P., UYAMA, H., KOBAYASHİ, S., JORDAN , R.,NUYKEN, O., 2003, Macromol. Rapid Commun
- SHEA, K.J., THOMPSON, E.A., PANDY, S.D., 1980. J. Amer. Chemical Soc., 102, 3149
- SAWODNY, W., RIEDERE, M., 1977. Angew Chem., 89, 897
- SADIKOĞLU M., Geçiş Metallerinin Schiff Bazları ile Oluşturduğu Kompleks Bileşiklerin Birleşme Oranları ve Kararlılık Sabitlerinin Tayini. Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi, Ağustos – 1996
- SERİN S., GÖK Y., 1988. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi, T.Kimya D.C. 12(3), 325-331.
- ŞEKERCİ, M., SÖNMEZ, M., 2004. The Template Synthesis, characterization and thermal investigation of new heterocyclic binucleating Schiff base complexes, Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal- Organic Chemistry, 34, 9, 1551-1561
- ŞENER M.K., Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komlekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi, Ocak – 1999
- TÜMER M., KÖKSAL H., SERİN S. 1997. Synth. React. Inorg. Met-Org. Chem., 27(5); 775-786
- TOPAK H., N-Fenilsalisilaldiminin Oksidatif Polikondensasyonu. Yüksek Lisans Tezi, K.S.Ü. Fen – Edebiyat Fakültesi, 2000
- TİAN, Y.,WATANEBE, K.,KONG, X.,ABE, J.,İYODA,Y., 2002. Macromolecules, 35:3739-3745

ÖZGEÇMİŞ

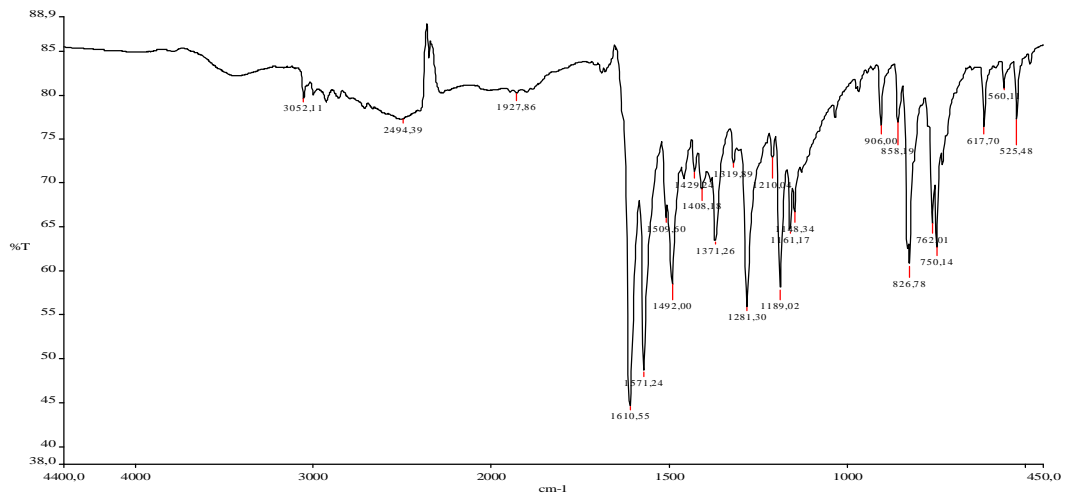
1979 yılında Adana'da doğdum. İlkokulu Tatbikat İlkokulu'nda, orta ve lise öğrenimimi Özel Akdeniz Lisesi'nde tamamladıktan sonra 1997 yılında Çukurova Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandım.

2002 yılında mezun oldum. 2003 yılı Eylül döneminde Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalında yüksek lisansa başladım.

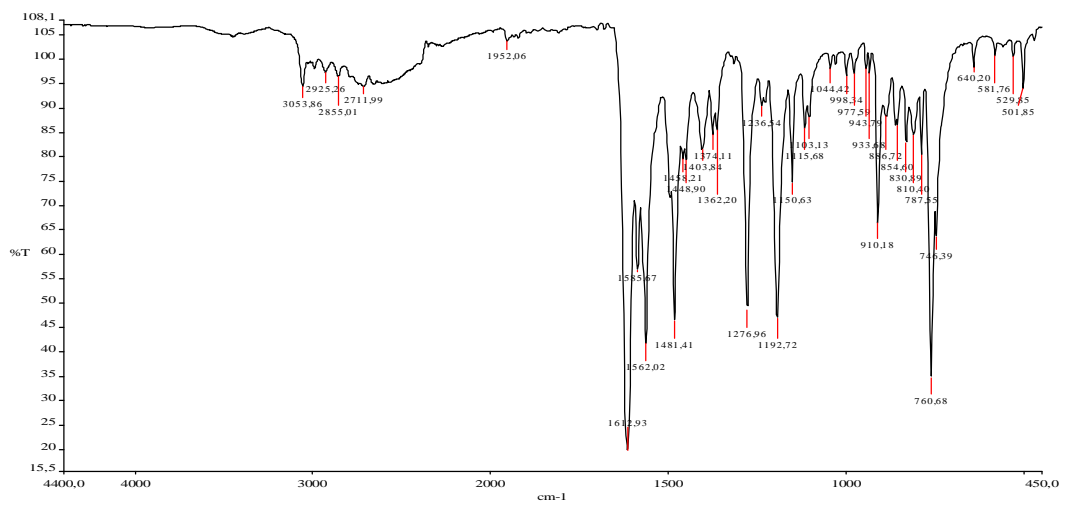
EKLER



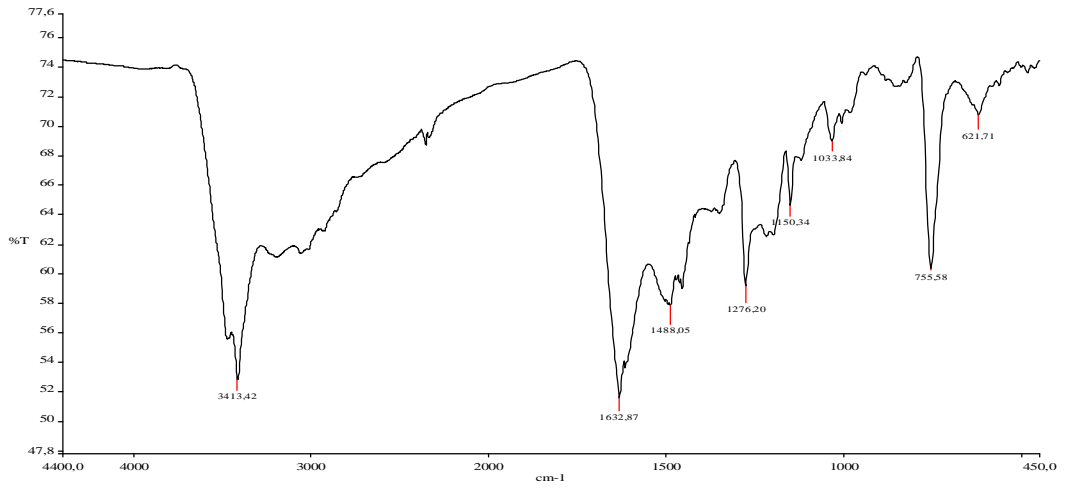
(1) Monomerinin FT-IR spektrumu



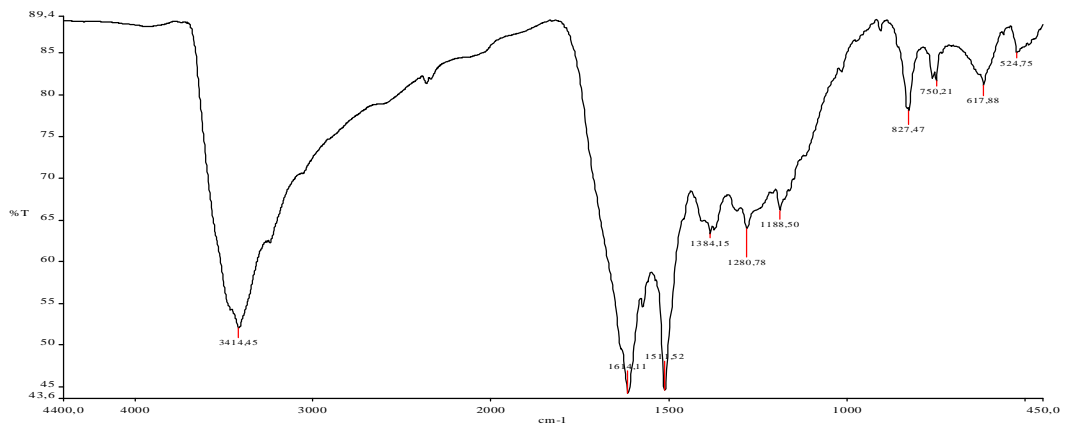
(2) Monomerinin FT-IR spektrumu



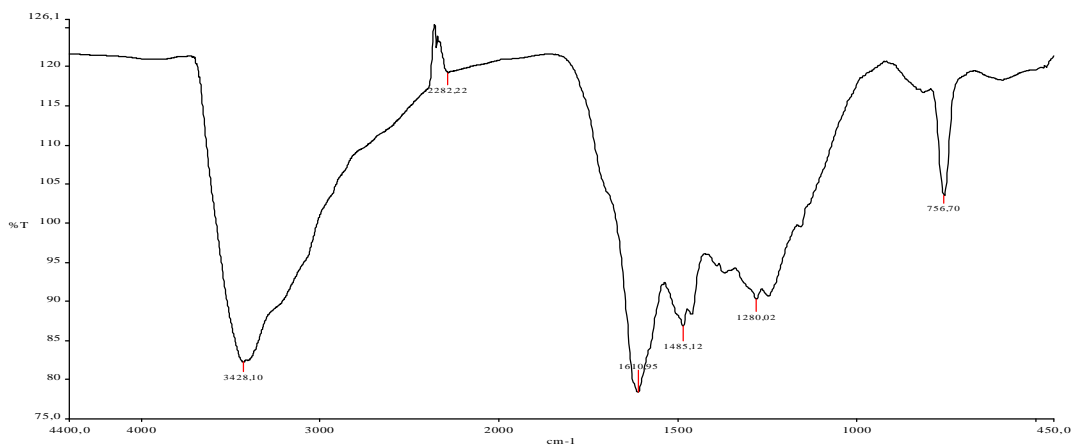
(3) Monomerinin FT-IR spektrumu



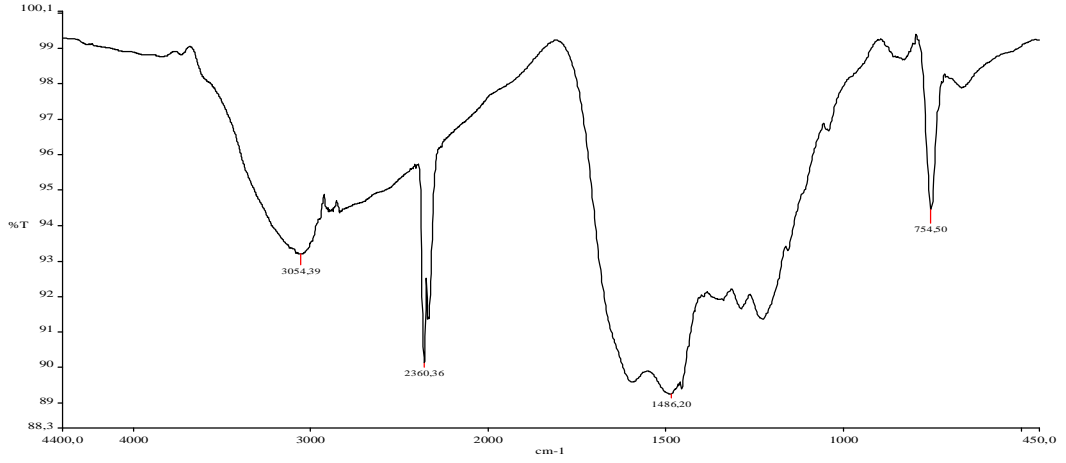
(1¹) Polimerinin FT-IR spektrumu



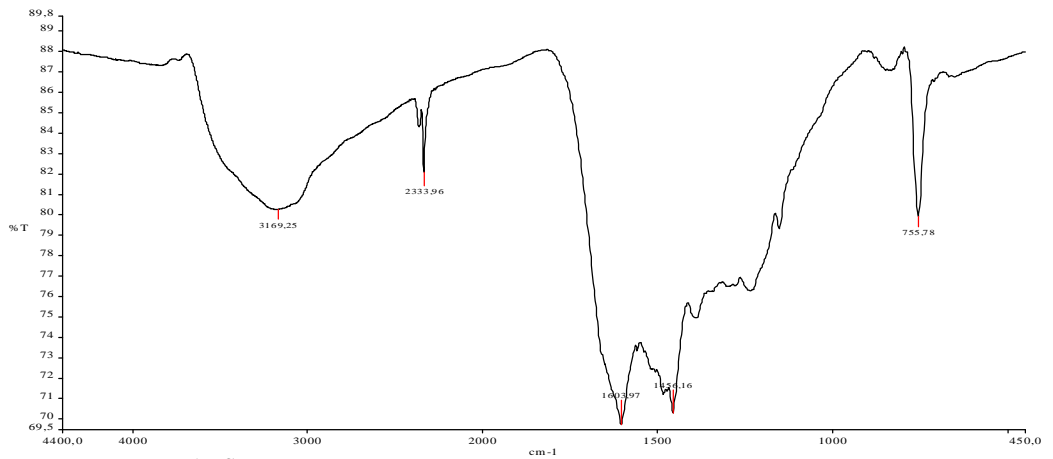
(2¹) Polimerinin FT-IR spektrumu



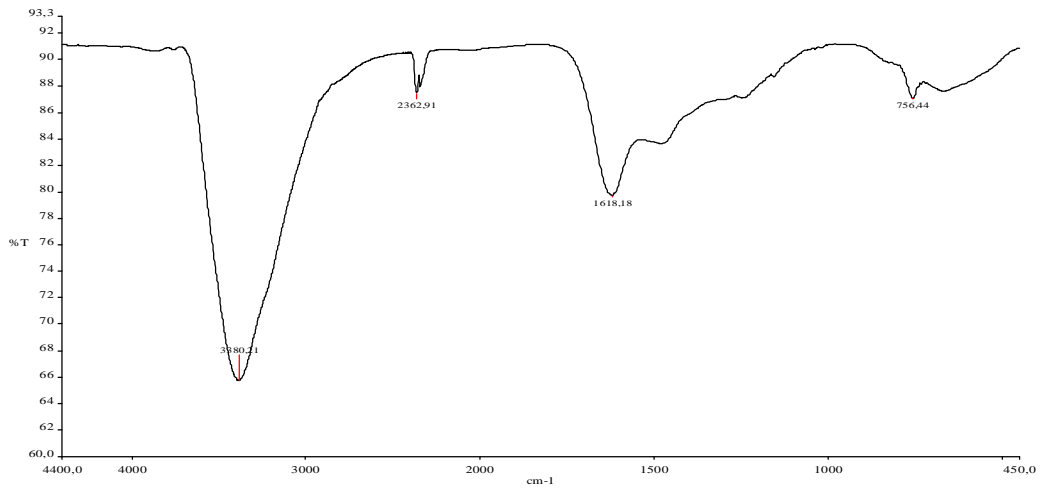
(3¹) Polimerinin FT-IR spektrumu



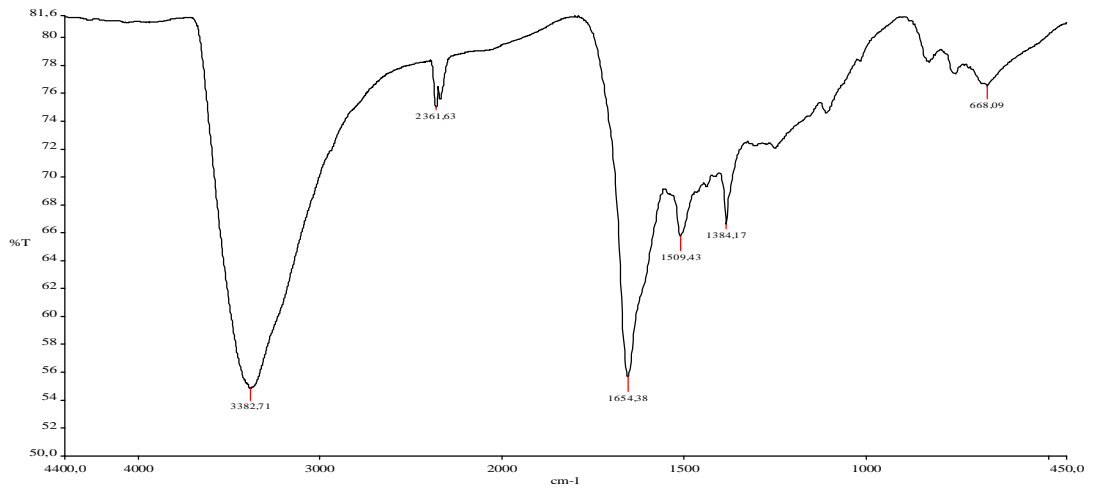
(1^{1MCo}) Polimer-Metal Kompleksinin FT-IR spektrumu



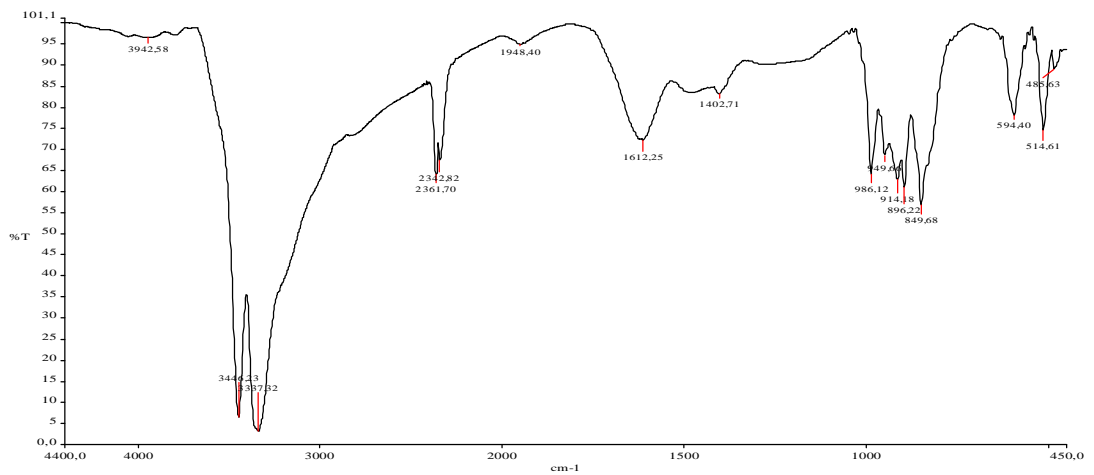
(1^{1MCu}) Polimer-Metal Kompleksinin FT-IR spektrumu



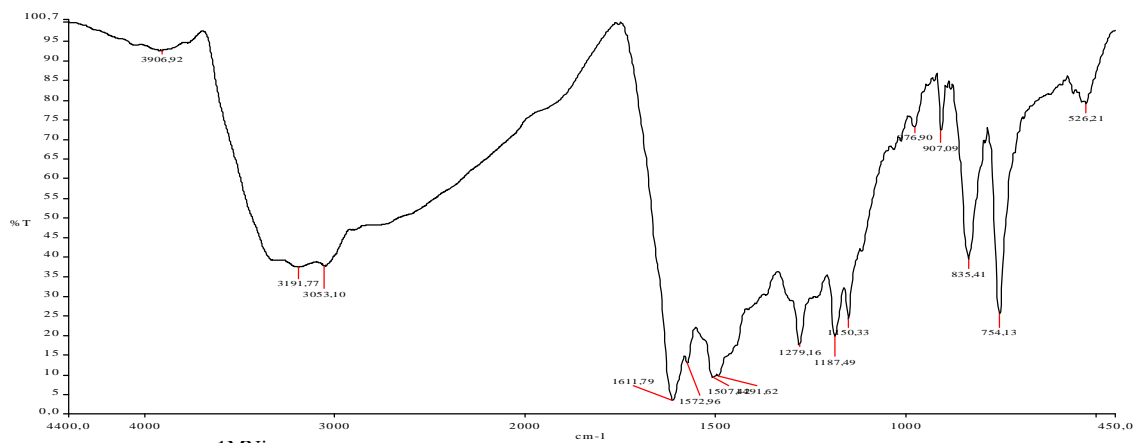
(1^{1MNi}) Polimer-Metal Kompleksinin FT-IR spektrumu



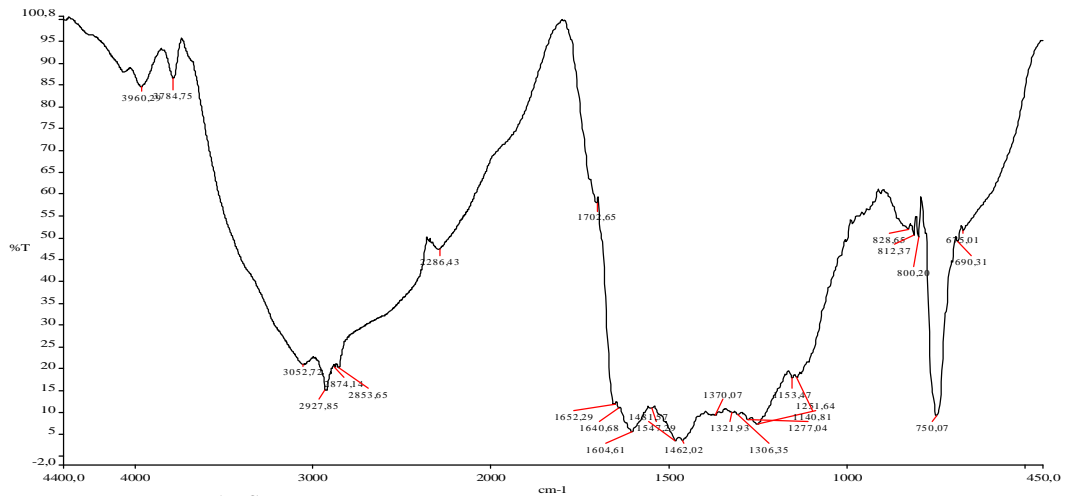
(2^{1MCo}) Polimer-Metal Kompleksinin FT-IR spektrumu



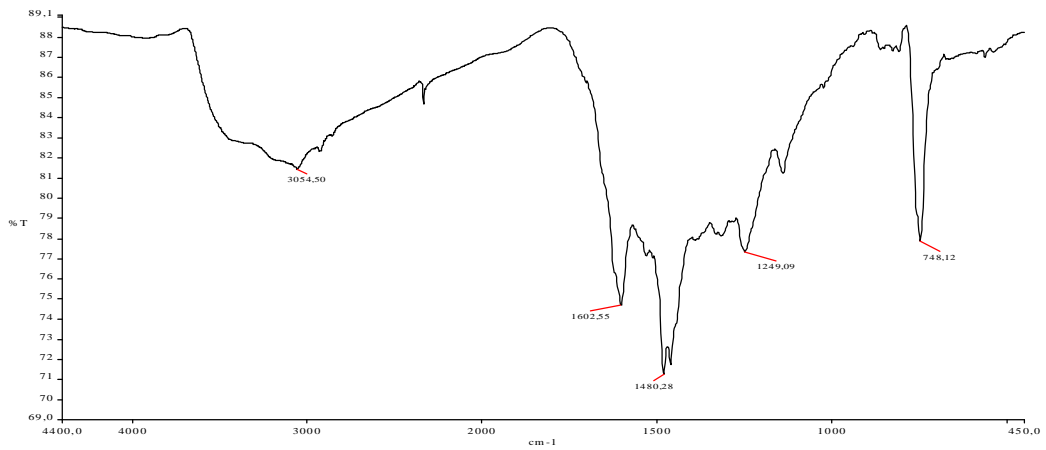
(2^{1MCu}) Polimer-Metal Kompleksinin FT-IR spektrumu



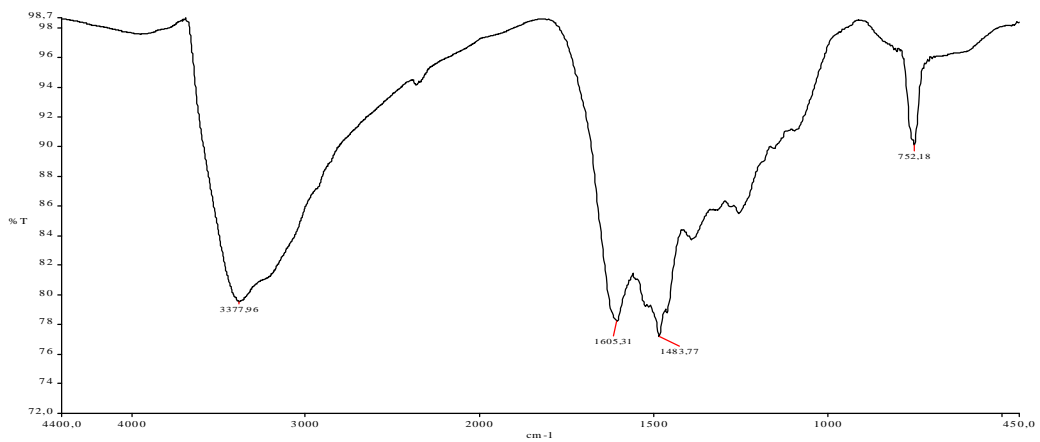
(2^{1MNi}) Polimer-Metal Kompleksinin FT-IR spektrumu



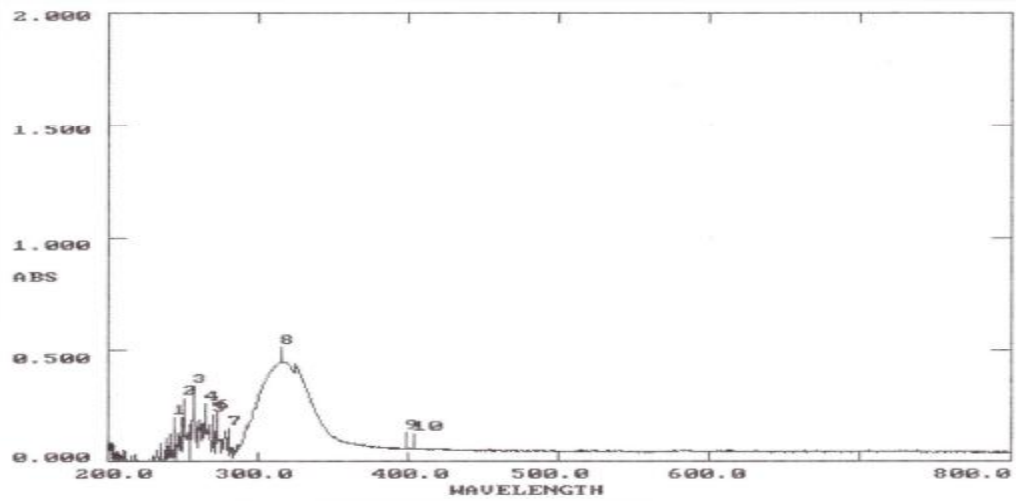
(3¹MCo) Polimer-Metal Kompleksinin FT-IR spektrumu



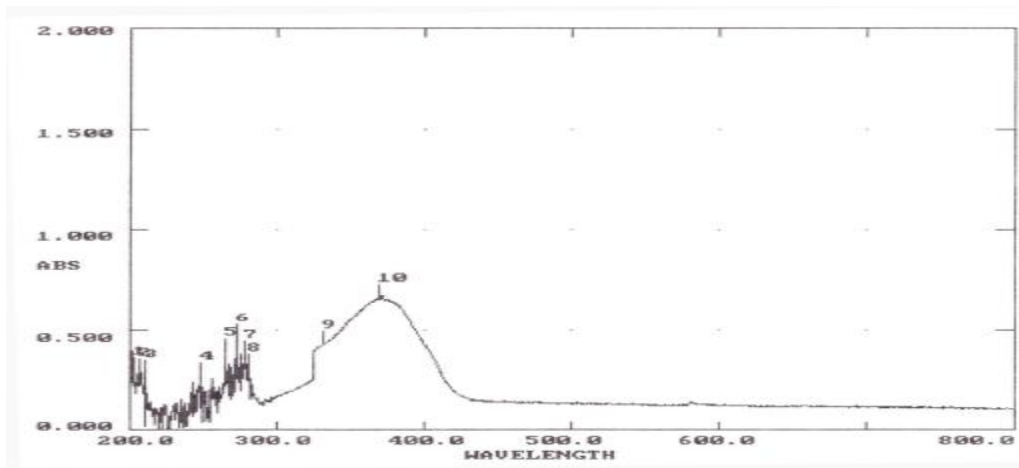
(3¹MCu) Polimer-Metal Kompleksinin FT-IR spektrumu



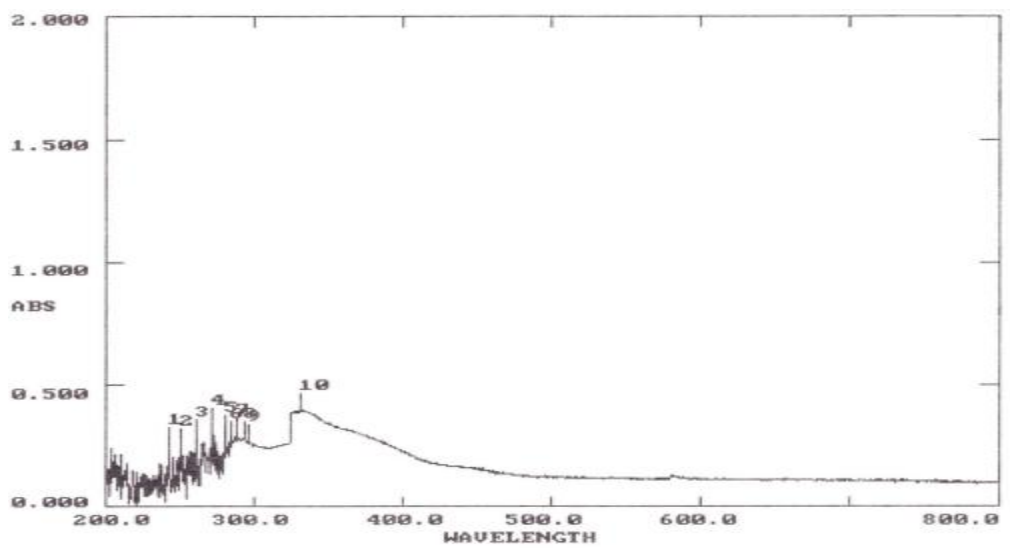
(3¹MNi) Polimer-Metal Kompleksinin FT-IR spektrumu



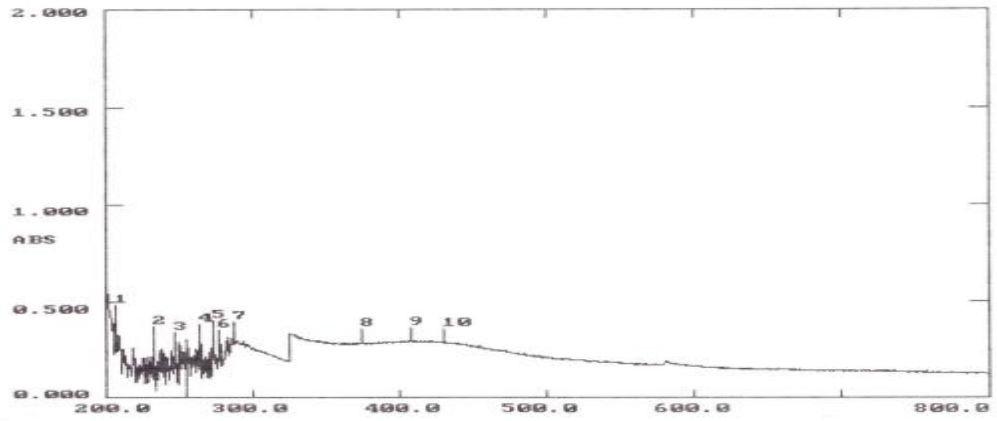
(1) Monomerinin UV-Vis Spektrumu



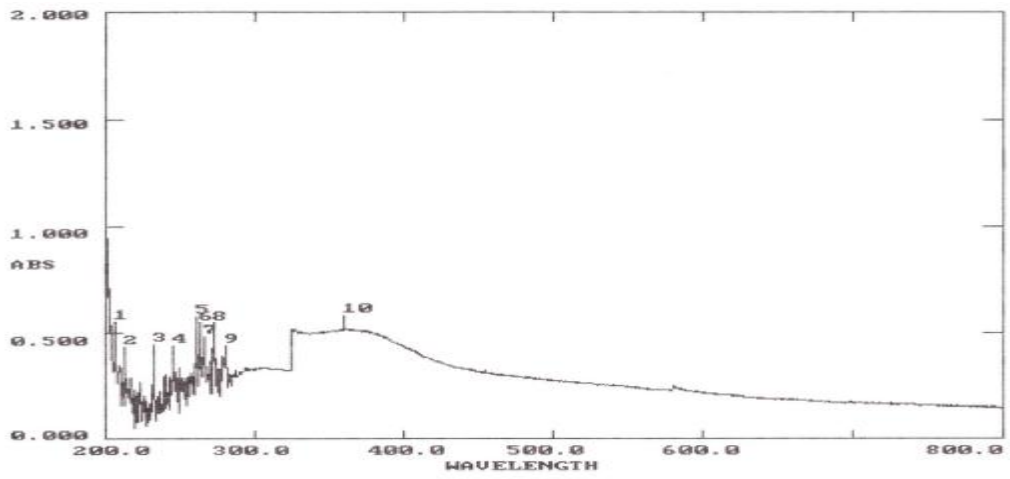
(2) Monomerinin UV-Vis Spektrumu



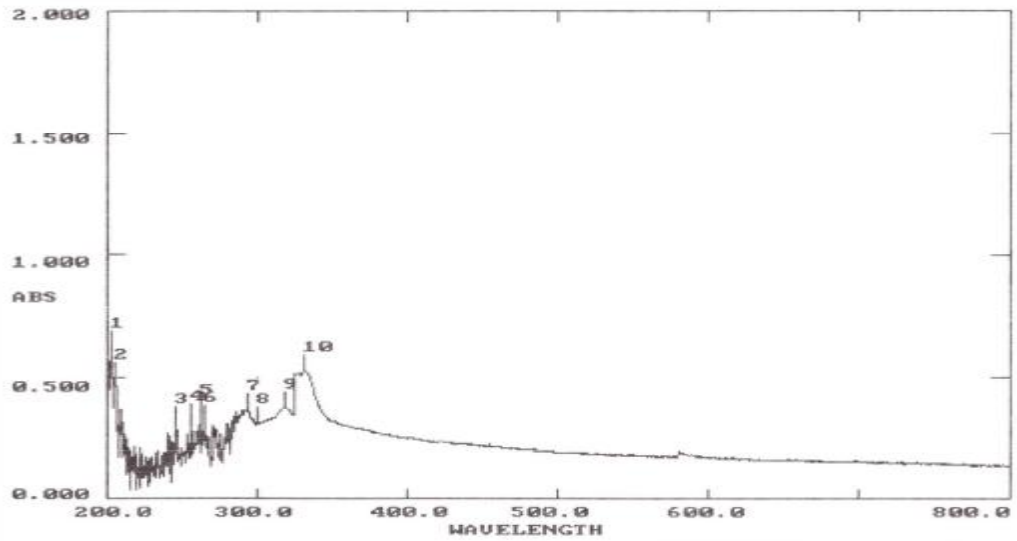
(3) Monomerinin UV-Vis Spektrumu



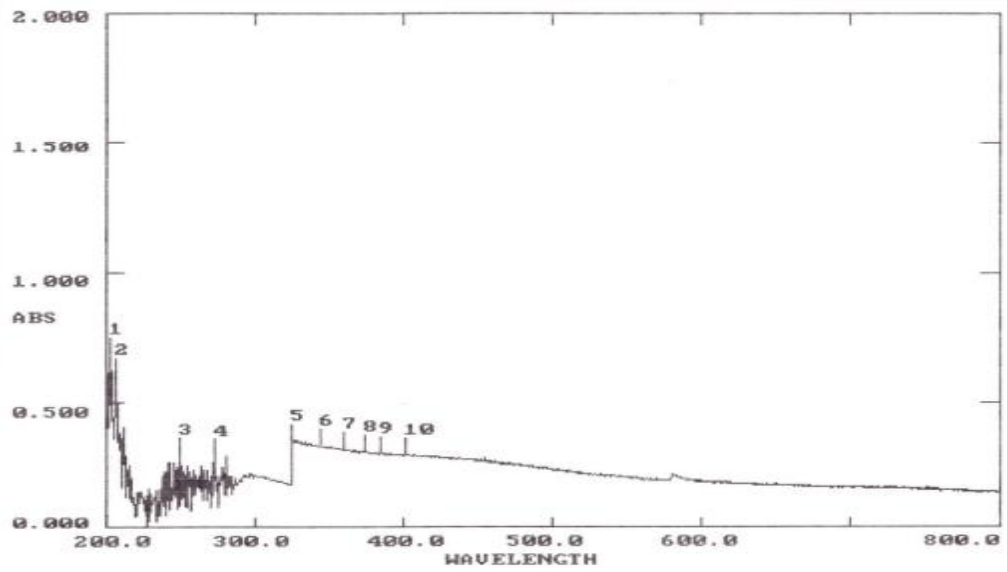
(1¹) Polimerinin UV-Vis Spektrumu



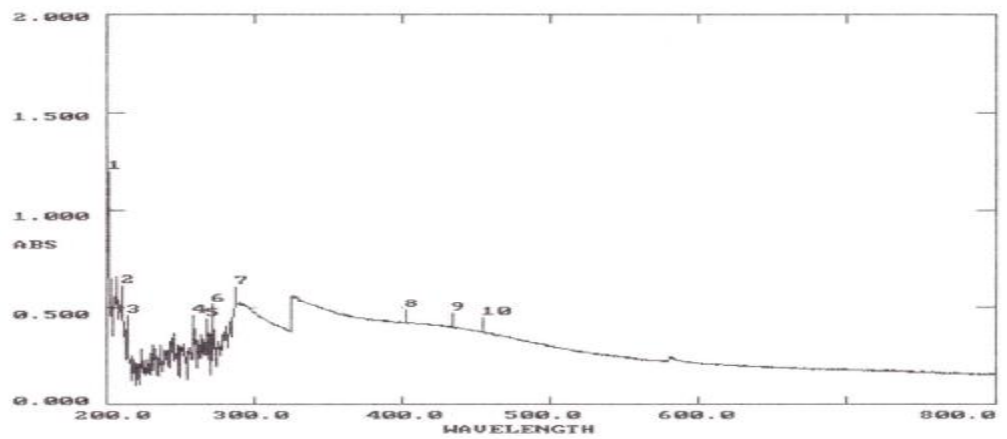
(2¹) Polimerinin UV-Vis Spektrumu



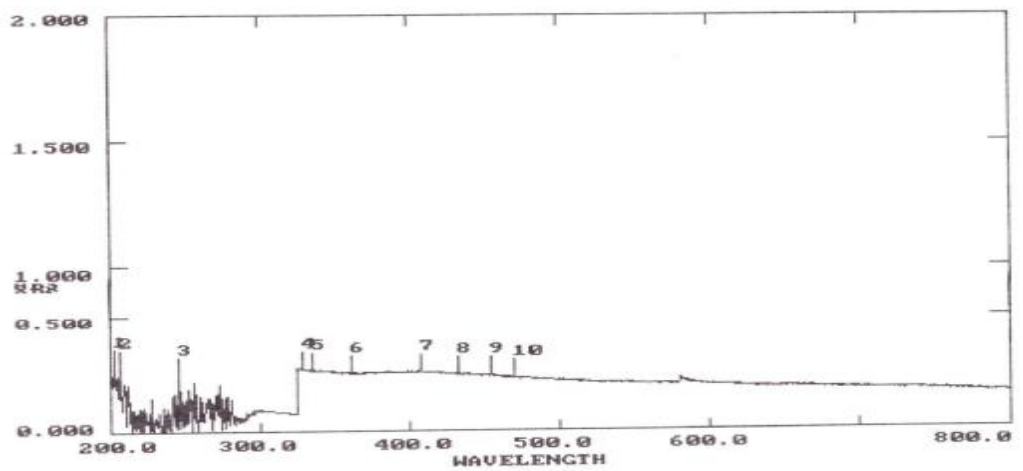
(3¹) Polimerinin UV-Vis Spektrumu



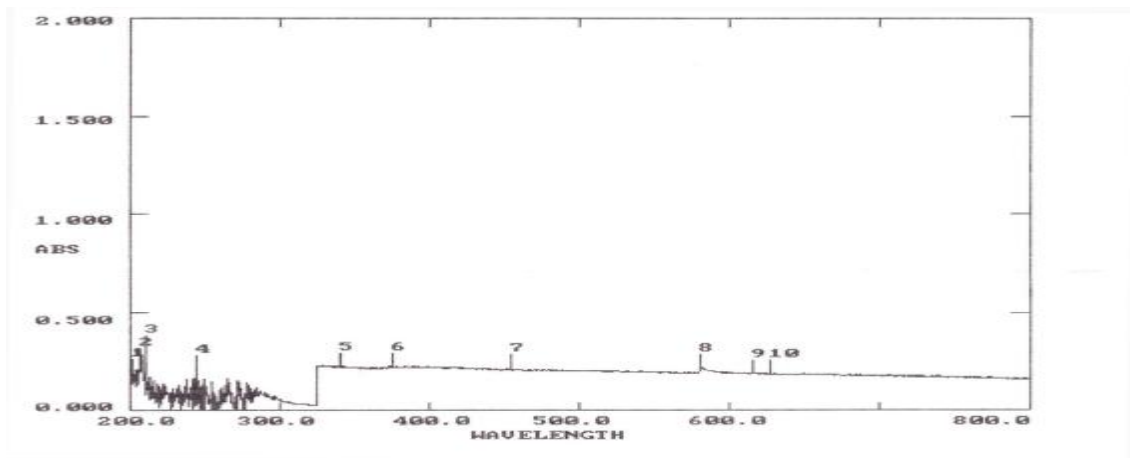
(1^{IMCu}) Polimer-Metal Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



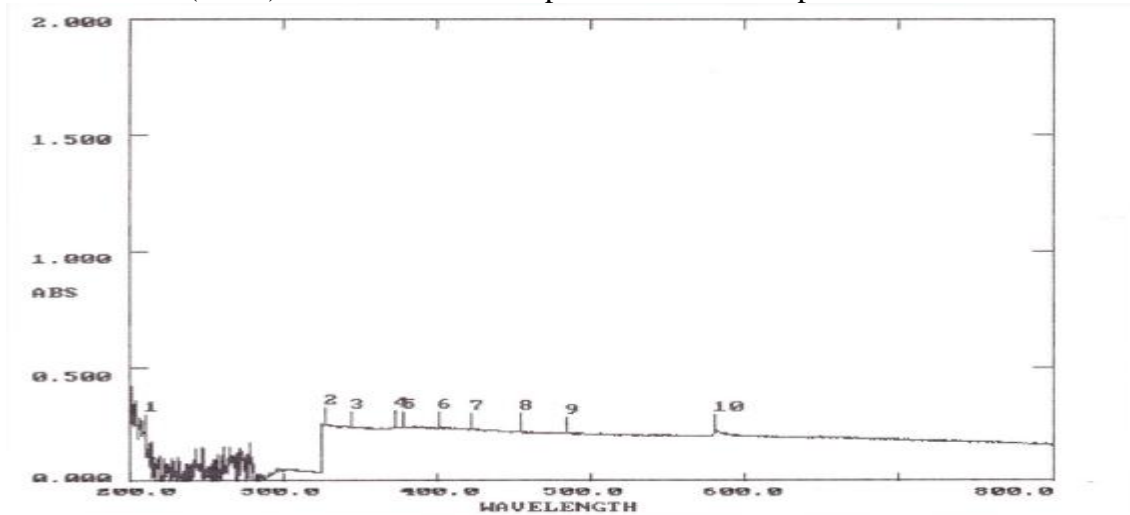
(1^{IMCo}) Polimer-Metal Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



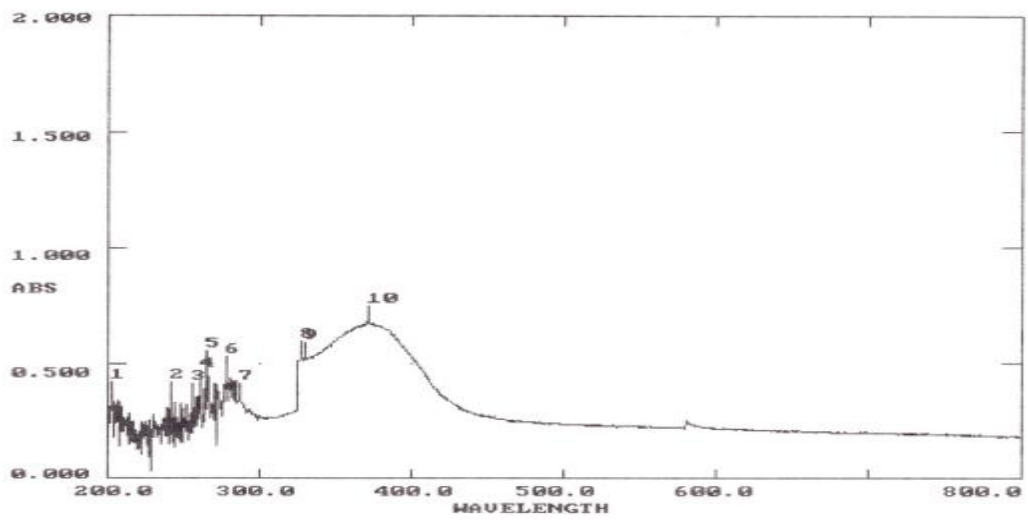
(1^{IMNi}) Polimer-Metal Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



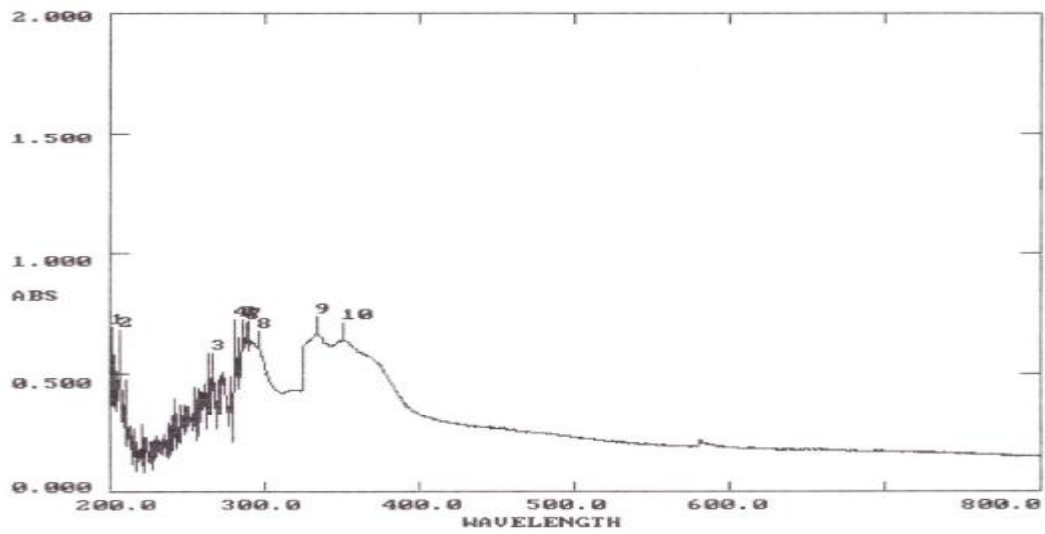
(^{210}Cu) Polimer-Metal Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



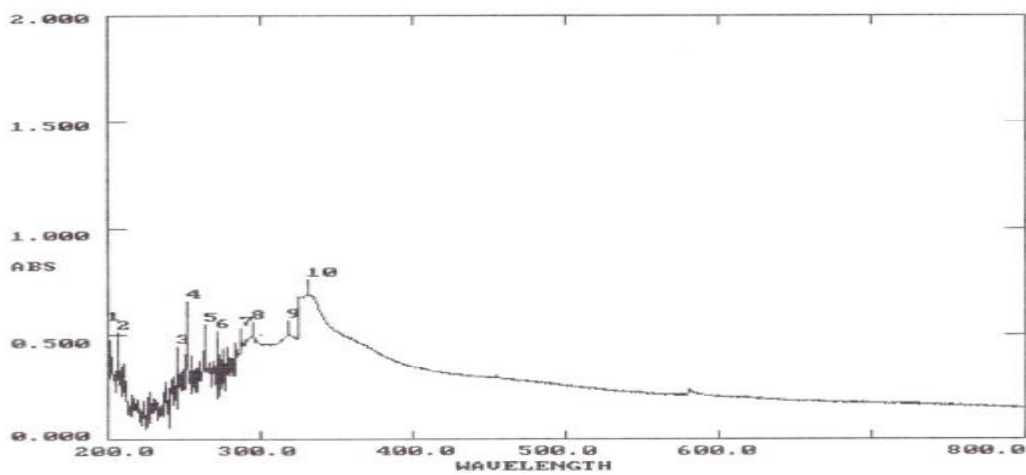
(^{210}Co) Polimer-Metal Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



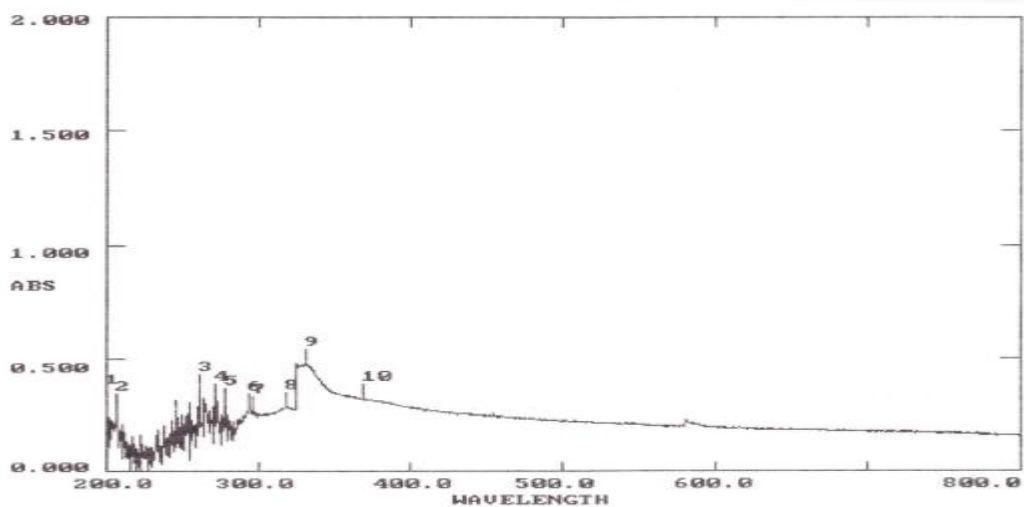
(^{210}Ni) Polimer-Metal Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



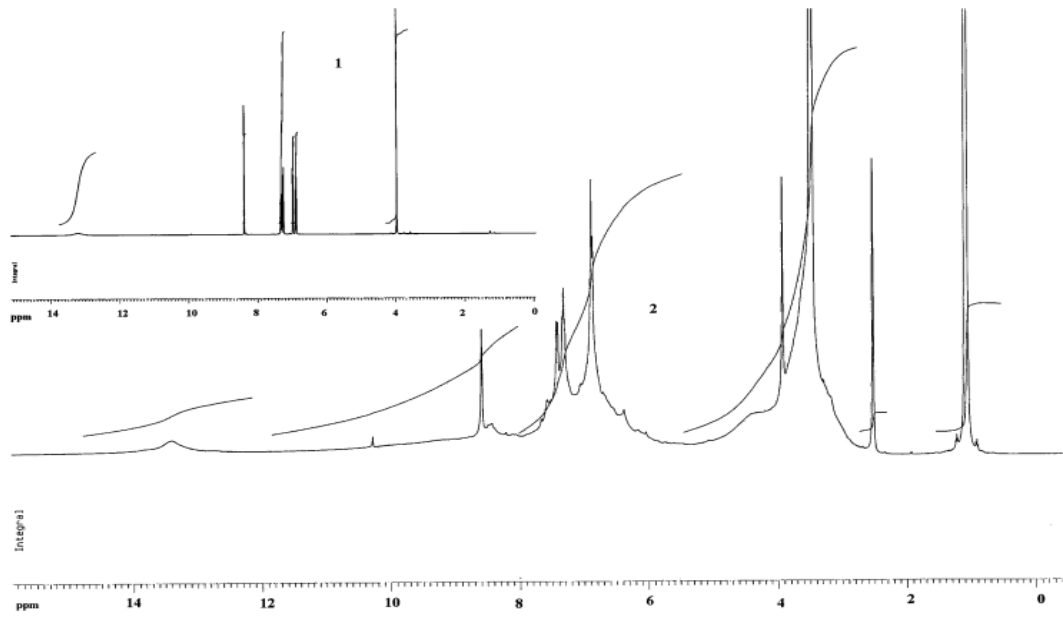
(3^{1M}Cu) Polimer-Metal Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



(3^{1M}Co) Polimer-Metal Kompleksinin UV-Vis Spektrumu

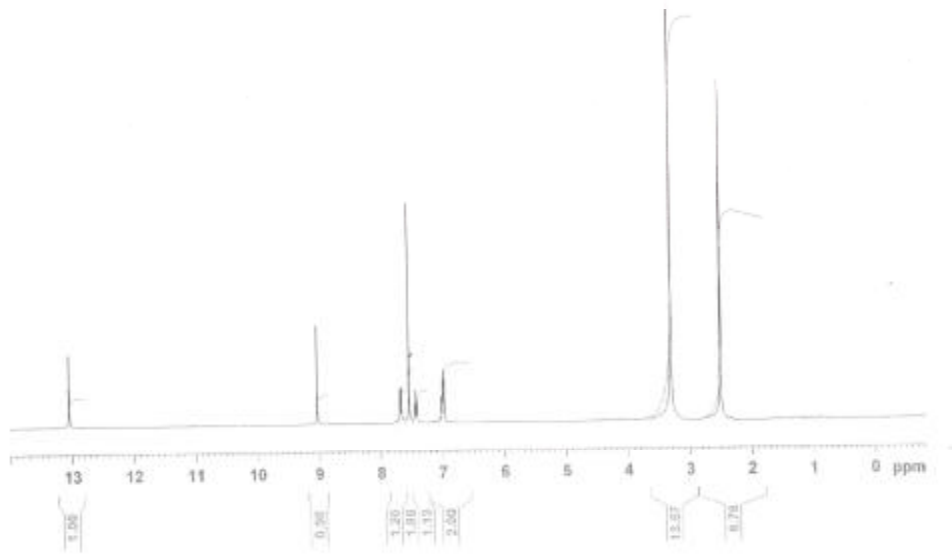


(3^{1M}Ni) Polimer-Metal Kompleksinin UV-Vis Spektrumu



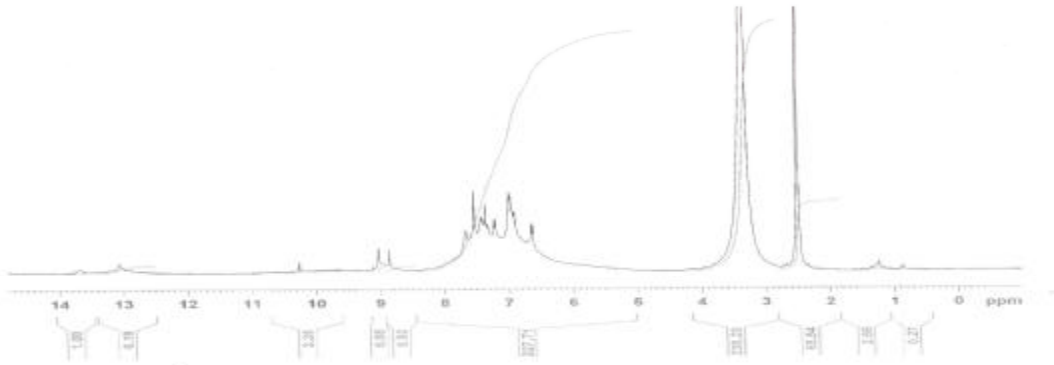
(1)₍₁₎ ve (1¹)₍₂₎ monomer ve polimerinin ¹H-NMR Spektrumu

f MonoFen.001

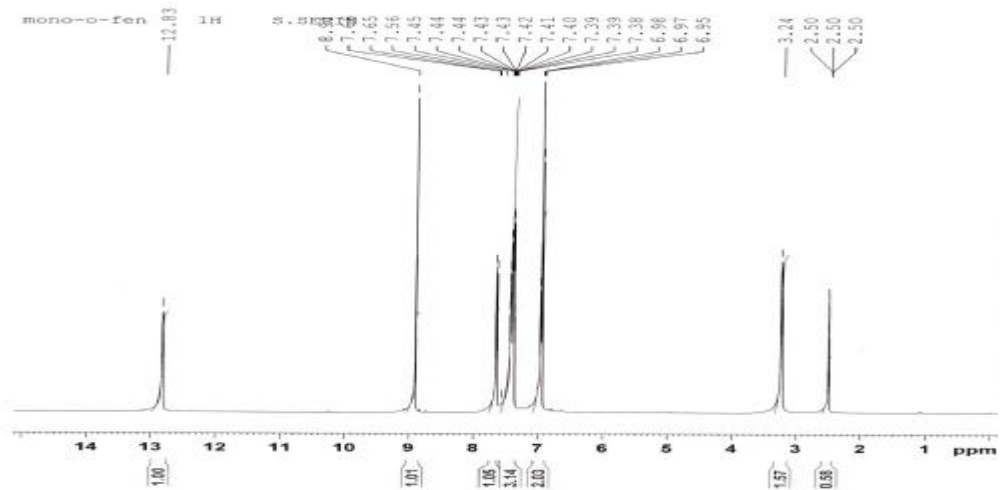


(2) Monomerinin ¹H-NMR Spektrumu

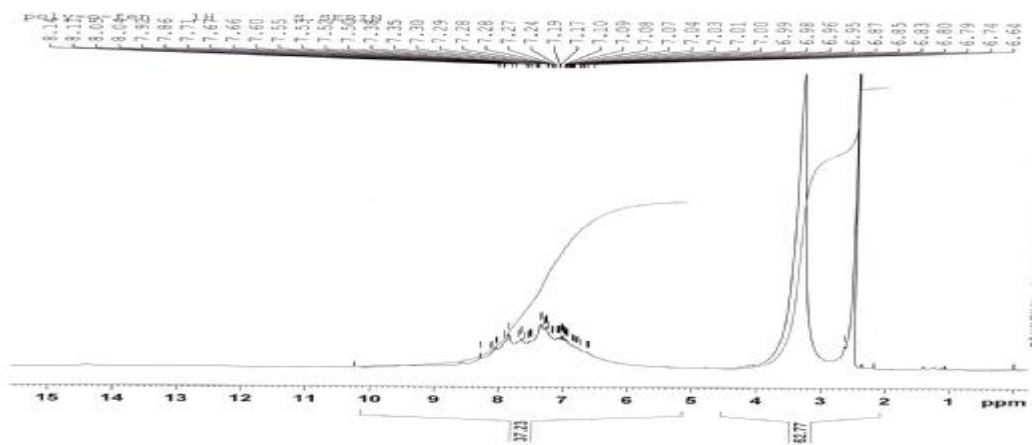
f 7085.001



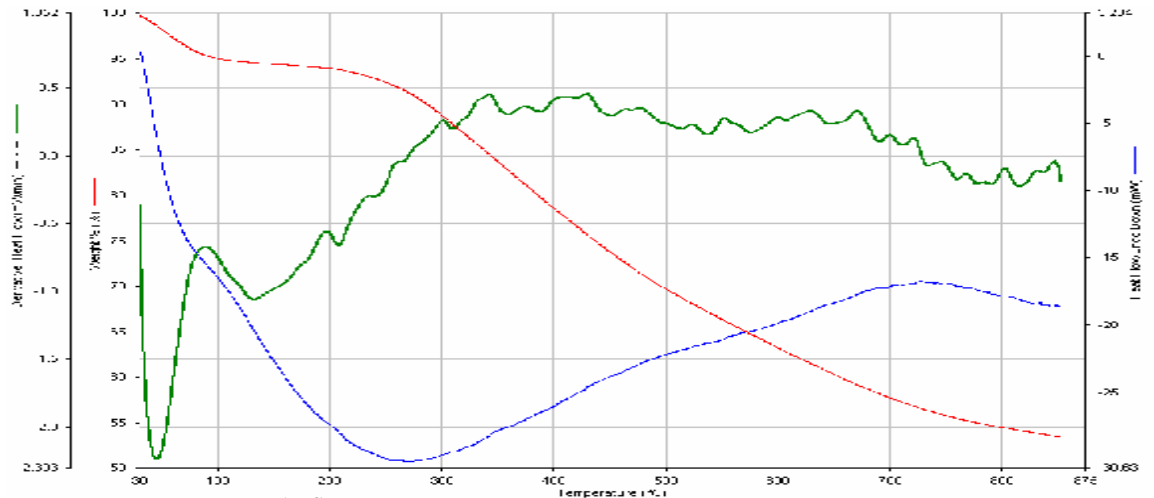
(2¹) Polimerinin ¹H-NMR Spektrumu



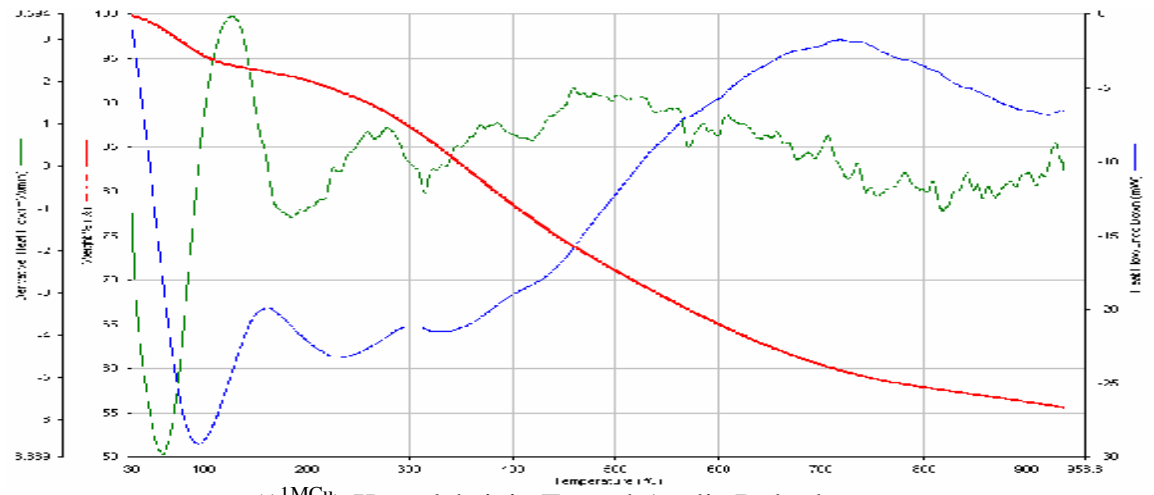
(3¹) Monomerinin ¹H-NMR Spektrumu



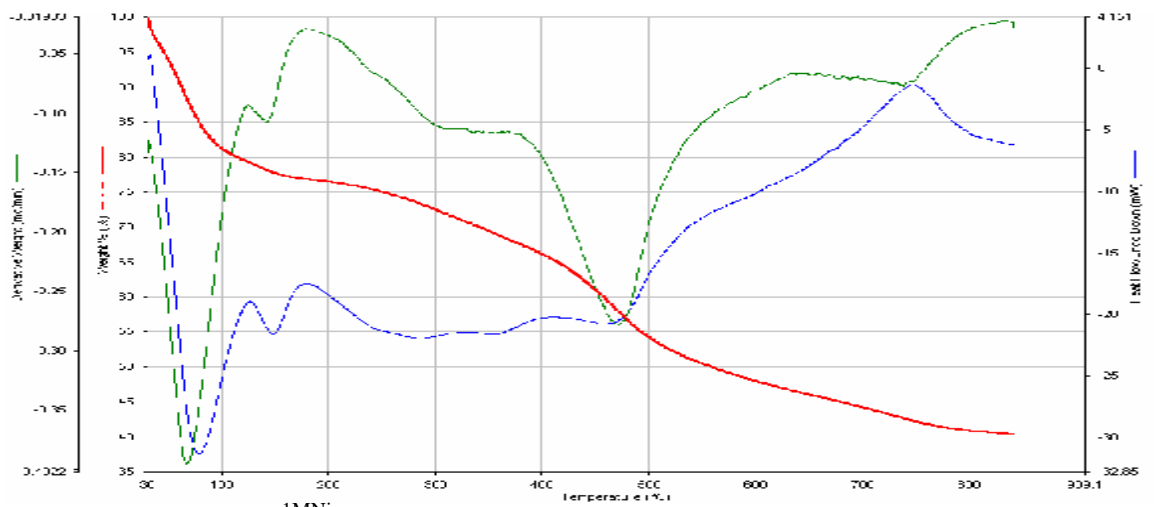
(3¹) Polimerinin ¹H-NMR Spektrumu



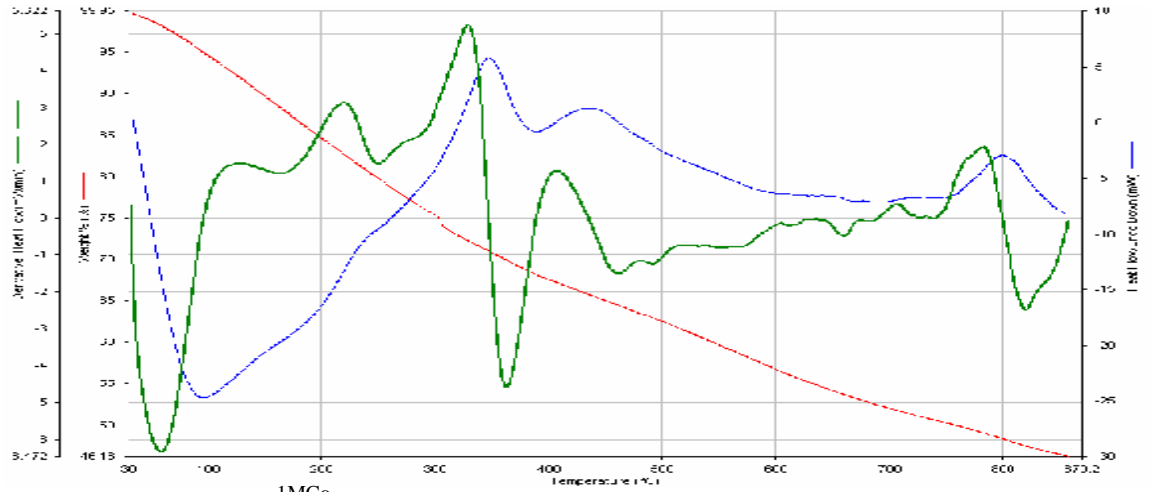
(1^{1MCo}) Kompleksinin Termal Analiz Bulguları



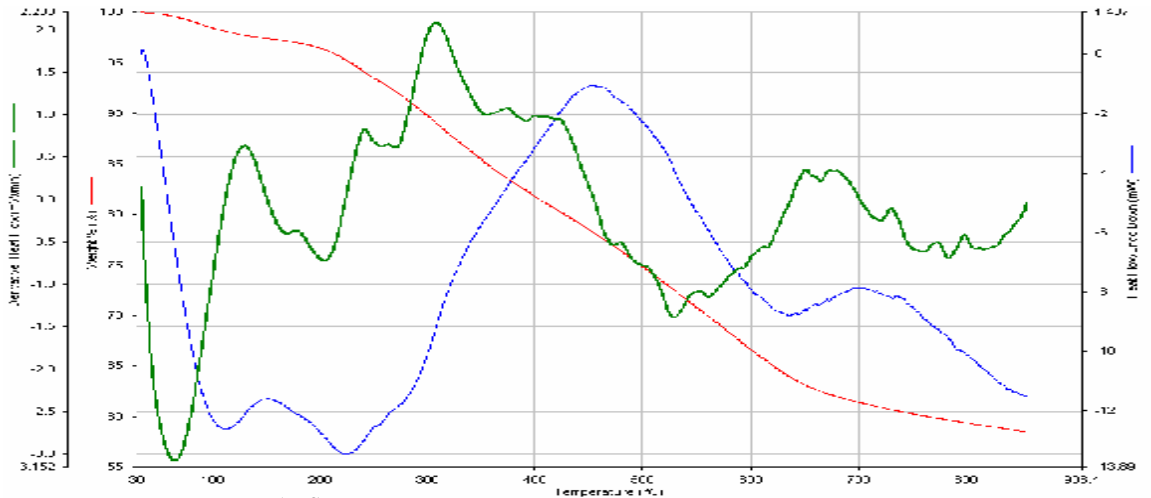
(1^{1MCu}) Kompleksinin Termal Analiz Bulguları



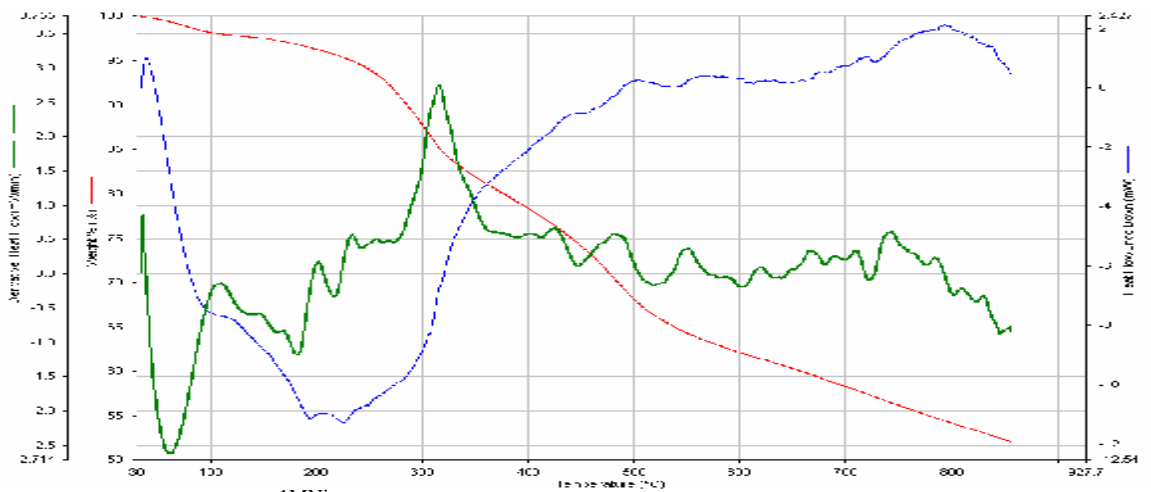
(1^{1MNi}) Kompleksinin Termal Analiz Bulguları



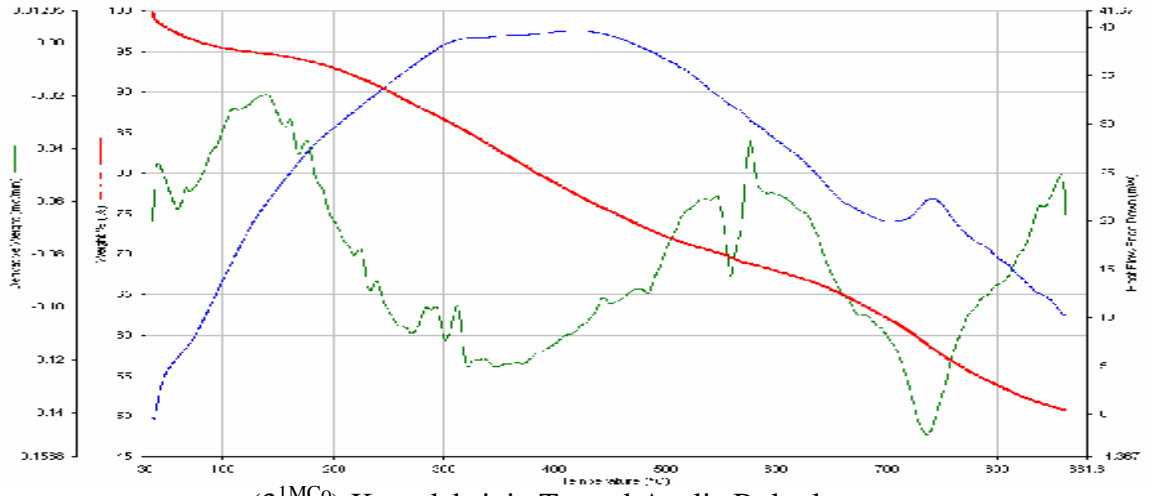
(2^{1MCo}) Kompleksinin Termal Analiz Bulguları



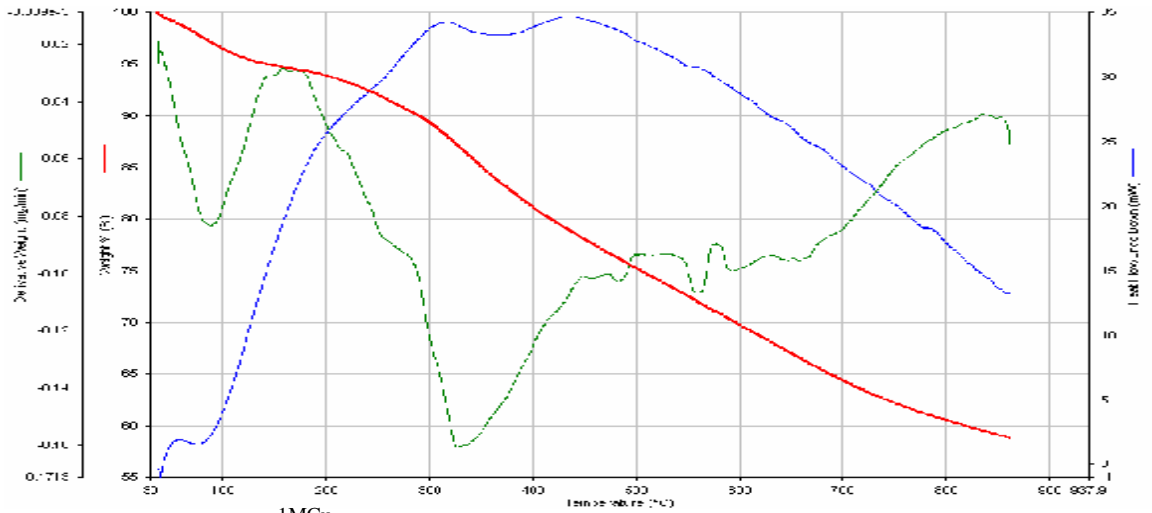
(2^{1MCu}) Kompleksinin Termal Analiz Bulguları



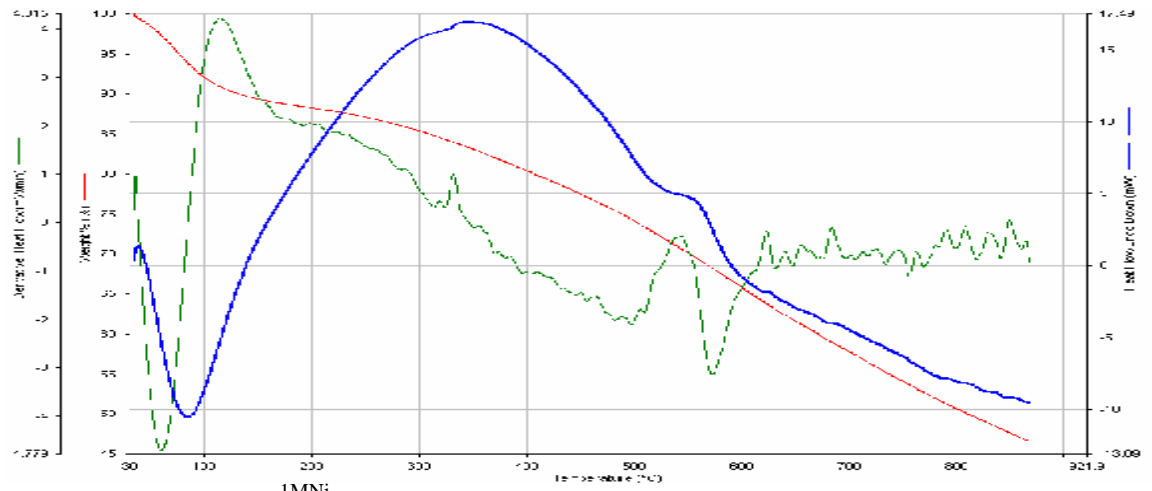
(2^{1MNi}) Kompleksinin Termal Analiz Bulguları



(3^{1MCo}) Kompleksinin Termal Analiz Bulguları



(3^{1MCu}) Kompleksinin Termal Analiz Bulguları



(3^{1MNi}) Kompleksinin Termal Analiz Bulguları