

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

**POLİMERİK-SCHIFF BAZLARI İLE Cr(III)  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Tezi Hazırlayan  
Canan SELVİ**

**Tezi Yöneten  
Yrd. Doç. Dr. Dilek NARTOP**

**Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Temmuz 2012  
NEVŞEHİR**



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

**POLİMERİK-SCHIFF BAZLARI İLE Cr(III)  
KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**Tezi Hazırlayan  
Canan SELVİ**

**Tezi Yöneten  
Yrd. Doç. Dr. Dilek NARTOP**

**Kimya Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi**

**Temmuz 2012  
NEVŞEHİR**

**Yrd. Doç. Dr. Dilek NARTOP** danışmanlığında **Canan SELVİ** tarafından hazırlanan **Polimerik-Schiff Bazları ile Cr(III) Komplekslerinin Sentez ve Karakterizasyonu** adlı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

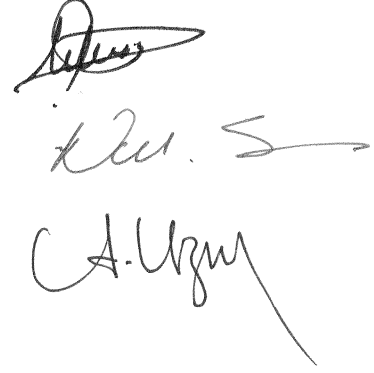
13/07/2012

**JÜRİ:**

Danışman : Yrd. Doç. Dr. Dilek NARTOP

Üye : Doç. Dr. Nurşen SARI

Üye : Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE

**ONAY :**

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun 07.08.2012..... tarih ve 2012/51-1... sayılı kararı ile onaylanmıştır.

07.08.2012

Prof. Dr. Selçuk KERVAN  
Enstitü Müdürü

**TEŞEKKÜR**

Tez çalıŐmam sűresince maddi ve manevi destek ve yardımlarını esirgemeyen deęerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Dilek NARTOP'a teŐekkűr ederim. <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumlarının alınmasını saęlayan deęerli hocam sayın Doç. Dr. NurŐen SARI'ya teŐekkűr ederim.

Tez alıŐması boyunca bana verdięi manevi destek, gűstermiŐ olduęu sabır ve anlayıŐından dolayı deęerli eŐim Fehmi SELVİ' ye, her gűn beni mutlu eden gűlűcűklerini eksik etmeyen akıllı oęlum Kaan SELVİ'ye ve oęluma bakmaya gelen beni yalnız bırakmayan sevgili annem Kıymet TAŐKIN'a ve canım babam Ali TAŐKIN'a çok teŐekkűr ederim.

**POLİMERİK-SCHIFF BAZLARI İLE Cr(III) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ  
VE KARAKTERİZASYONU**

**Canan SELVİ**  
**Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2012**  
**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Dilek NARTOP**

**ÖZET**

Bu çalışmada, 4-benziloksibenzaldehit ile 2-aminofenol, 2-amino-4-klorfenol ve 2-amino-4-metilfenol'ün kondenzasyon reaksiyon sonucu 3 adet yeni polimerik-Schiff bazı sentezlendi. Bu bileşiklerin yapıları element analizi, IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-GB, TG/DTA analizleri ile aydınlatıldı. İkinci adım olarak, polimerik-Schiff bazlarının Cr(III) kompleksleri sentezlendi ve yapıları spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi. Elde edilen komplekslerin paramanyetik özellik gösterdiği belirlendi. Kompleksleşmenin imin azotu ve fenolik oksijen üzerinden olduğu gösterildi.

**Anahtar Kelimeler** Polimerik-Schiff bazları, 4-benziloksibenzaldehit, polimer bağlı Cr(III) kompleksleri.

**TEŞEKKÜR**

Tez çalıŐmam sűresince maddi ve manevi destek ve yardımlarını esirgemeyen deęerli hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Dilek NARTOP'a teŐekkűr ederim. <sup>1</sup>H-NMR ve IR spektrumlarının alınmasını saęlayan deęerli hocam sayın Doç. Dr. NurŐen SARI'ya teŐekkűr ederim.

Tez alıŐması boyunca bana verdięi manevi destek, gűstermiŐ olduęu sabır ve anlayıŐından dolayı deęerli eŐim Fehmi SELVİ' ye, her gűn beni mutlu eden gűlűcűklerini eksik etmeyen akıllı oęlum Kaan SELVİ'ye ve oęluma bakmaya gelen beni yalnız bırakmayan sevgili annem Kıymet TAŐKIN'a ve canım babam Ali TAŐKIN'a çok teŐekkűr ederim.

**POLİMERİK-SCHIFF BAZLARI İLE Cr(III) KOMPLEKSLERİNİN SENTEZ  
VE KARAKTERİZASYONU**

**Canan SELVİ**  
**Nevşehir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Yüksek Lisans Tezi, Temmuz 2012**  
**Tez Danışmanı: Yrd. Doç. Dr. Dilek NARTOP**

**ÖZET**

Bu çalışmada, 4-benziloksibenzaldehit ile 2-aminofenol, 2-amino-4-klorfenol ve 2-amino-4-metilfenol'ün kondenzasyon reaksiyon sonucu 3 adet yeni polimerik-Schiff bazı sentezlendi. Bu bileşiklerin yapıları element analizi, IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-GB, TG/DTA analizleri ile aydınlatıldı. İkinci adım olarak, polimerik-Schiff bazlarının Cr(III) kompleksleri sentezlendi ve yapıları spektroskopik yöntemlerle karakterize edildi. Elde edilen komplekslerin paramanyetik özellik gösterdiği belirlendi. Kompleksleşmenin imin azotu ve fenolik oksijen üzerinden olduğu gösterildi.

**Anahtar Kelimeler** Polimerik-Schiff bazları, 4-benziloksibenzaldehit, polimer bağlı Cr(III) kompleksleri.



**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF  
POLYMERIC-SCHIFF BASES WITH Cr(III) COMPLEXES**

**Canan SELVİ**

**Nevsehir University, Graduate School of Natural and Applied Sciences**

**M.Sc. Thesis, July 2012**

**Thesis Supervisor: Ph. D. Dilek NARTOP**

**ABSTRACT**

In this study, 3 new polymeric-Schiff bases were synthesized from condensation reaction of 4-benzyloxybenzaldehyde with 2-aminophenol, 2-amino-4-chlorophenol and 2-amino-4-methylphenol. Structures of these compounds were characterized by means of elemental analyses, IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-Vis, TG/DTA. In the second step, Cr(III) complexes of polymeric-Schiff bases were synthesized and characterized by spectroscopic methods. All these substances have been shown paramagnetic properties. Complexation was observed through imine nitrogen and phenolic oxygens.

**Keywords:** Polymeric-Schiff bases, 4-benzyloxybenzaldehyde, polymer-bound Cr(III) complexes.

**İÇİNDEKİLER**

KABUL VE ONAY.....	i
TEŞEKKÜR.....	ii
ÖZET.....	iii
ABSTRACT.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	ix
TABLolar LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	xi
1.BÖLÜM	
GİRİŞ.....	1
2. BÖLÜM	
GENEL BİLGİLER.....	5
2.1. Schiff Bazları.....	5
2.1.1. Schiff Bazlarının Yapısı ve Sentezi.....	5
2.2. Polimerler.....	7
2.2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	8
2.2.2. Polimerlerin Sentezi.....	9
2.2.3. Polimerlerin Bazı Özellikleri.....	11
2.2.3.1. Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Polidispersite.....	11
2.2.3.2. Polimerlerin Çözünürlüğü.....	11
2.2.3.3. Polimerlerin Termal Özellikleri.....	12
2.2.3.4. Polimerlerin Camsı Geçiş Sıcaklığı.....	13
2.3. Polimer-Metal Kompleksleri.....	14
2.3.1. Polimer Metal Komplekslerin Sınıflandırılması.....	15
2.4. Polimer Metal Komplekslerinin Uygulama Alanları.....	16
2.4.1. İyon Seçiciliği.....	16
2.4.2. Katalitik Aktivite.....	17
3.BÖLÜM	
MATERYAL VE YÖNTEMLER.....	18
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	18
3.2. Ölçümler ve Cihazlar.....	18
3.2.1. Element Analiz Cihazı.....	18

3.2.2. Infrared Spektrofotometresi (IR).....	18
3.2.3. Nükleer Manyetik Rezonans Spektrofotometresi ( <sup>1</sup> H-NMR).....	18
3.2.4. UV-GB Spektrofotometresi.....	18
3.2.5. Termal Analiz Cihazı (TG/DTA).....	19
3.2.6. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi.....	19
3.2.7. Gouy Terazisi.....	19
4. BÖLÜM	
DENEYSEL BÖLÜM.....	20
4.1 Polimerik-Schiff Bazlarının Hazırlanması.....	20
4.1.1. Bb-Scb Schiff Bazının Sentezi.....	20
4.1.2. Bb-ClScb Schiff Bazının Sentezi.....	21
4.1.3. Bb-CH <sub>3</sub> Scb Schiff Bazının Sentezi.....	21
4.2. Polimerik –Schiff Bazlarının Cr(III) Komplekslerinin Hazırlanması.....	21
4.2.1. Bb-Scb-Cr Kompleksinin Sentezi.....	21
4.2.2 Bb-ClScb-Cr Kompleksinin Sentezi.....	22
4.2.3. Bb-CH <sub>3</sub> Scb-Cr Kompleksinin Sentezi.....	22
5. BÖLÜM	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	23
5.1. Polimerik-Schiff Bazları.....	23
5.1.1. Bb-Scb Schiff Bazı.....	23
5.1.1.1. Element Analizi.....	24
5.1.1.2. IR Spektrumu.....	26
5.1.1.3. <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	26
5.1.1.4. UV-GB Spektrumu.....	27
5.1.1.5. TGA Analizi.....	27
5.1.2. Bb-ClScb Schiff Bazı.....	28
5.1.2.1. Element Analizi.....	28
5.1.2.2. IR Spektrumu.....	29
5.1.2.3. <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	29
5.1.2.4. UV-GB Spektrumu.....	30
5.1.2.5. TGA Analizi.....	30
5.1.3. Bb-CH <sub>3</sub> Scb Schiff Bazı.....	31
5.1.3.1. Element Analizi.....	31

5.1.3.2. IR Spektrumu.....	32
5.1.3.3. <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	32
5.1.3.4. UV-GB Spektrumu.....	33
5.1.3.5. TGA Analizi.....	33
5.2. Polimerik-Schiff Bazı Kompleksleri.....	34
5.2.1. Bb-Scb-Cr Kompleksi.....	34
5.2.1.1. Element Analizi.....	34
5.2.1.2. IR Spektrumu.....	35
5.2.1.3. UV-GB Spektrumu.....	35
5.2.1.4. TGA Analizi.....	36
5.2.1.5. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi.....	37
5.2.1.6. Manyetik Özellik.....	37
5.2.2. Bb-ClScb-Cr Kompleksi.....	37
5.2.2.1. Element Analizleri.....	37
5.2.2.2 IR Spektrumu.....	38
5.2.2.3. UV-GB spektrumu.....	38
5.2.2.4. TGA Analizi.....	39
5.2.2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi.....	40
5.2.2.6. Manyetik Özellik.....	40
5.2.3. Bb-CH <sub>3</sub> Scb-Cr Kompleksi.....	40
5.2.3.1. Element Analizleri.....	40
5.2.3.2. IR Spektrumu.....	41
5.2.3.3. UV-GB Spektrumu.....	41
5.2.3.4. TGA Analizi.....	42
5.2.3.5. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi.....	43
5.2.3.6. Manyetik Özellik.....	43
6.BÖLÜM	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	44
KAYNAKLAR.....	45
EKLER.....	49
EK-1 Bb-Scb Schiff bazının IR spektrumu.....	50
EK-2 Bb-Scb Schiff bazının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	50
EK-3 Bb-Scb Schiff bazının UV spektrumu.....	51

EK-4 Bb-Scb Schiff bazının TGA eğrisi.....	51
EK-5 Bb-ClScb Schiff bazının IR spektrumu.....	52
EK-6 Bb-ClScb Schiff bazının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	52
EK-7 Bb-ClScb Schiff bazının UV spektrumu.....	53
EK-8 Bb-ClScb Schiff bazının TGA eğrisi.....	53
EK-9 Bb-CH <sub>3</sub> Scb Schiff bazının IR spektrumu.....	54
EK-10 Bb-CH <sub>3</sub> Scb Schiff bazının <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	54
EK-11 Bb-CH <sub>3</sub> Scb Schiff bazının UV spektrumu.....	55
EK-12 Bb-CH <sub>3</sub> Scb Schiff bazının TGA eğrisi.....	55
EK-13 Bb-Scb-Cr kompleksinin IR spektrumu.....	56
EK-14 Bb-Scb-Cr kompleksinin UV spektrumu.....	56
EK-15 Bb-Scb-Cr kompleksinin TGA eğrisi.....	57
EK-16 Bb-ClScb-Cr kompleksinin IR spektrumu.....	57
EK-17 Bb-ClScb-Cr kompleksinin UV spektrumu.....	58
EK-18 Bb-ClScb-Cr kompleksinin TGA eğrisi.....	58
EK-19 Bb-CH <sub>3</sub> Scb kompleksinin IR spektrumu.....	59
EK-20 Bb-CH <sub>3</sub> Scb kompleksinin UV spektrumu.....	59
EK-21 Bb-CH <sub>3</sub> Scb kompleksinin TGA eğrisi.....	60
ÖZGEÇMİŞ.....	61

**SİMGELER VE KISALTMALAR**

mmol	Milimol
mL	Mililitre
g	Gram
$\mu$	Manyetik moment (BM)
v	Gerilme titreşimi
nm	Nanometre
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
DMF	Dimetilformamit
IR	Infared Spektroskopisi
$^1\text{H-NMR}$	Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
TG/DTA	Termogravimetrik Analiz ve Diferansiyel Termal Analiz Sistemi
AAS	Atomik Absorpsiyon Spektroskopisi

## TABLOLAR LİSTESİ

Tablo 5.1. Sentezlenen Polimerik-Schiff bazları ve metal komplekslerin bazı fiziksel ve analitiksel özellikleri.....	25
Tablo 5.2. Bb-Scb Schiff bazının karakteristik IR titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	26
Tablo 5.3. Bb-Scb Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (ppm).....	27
Tablo 5.4. Bb-Scb Schiff bazının UV-GB spektrum değerleri ( $\text{nm}$ , $\epsilon \times 10^4$ ).....	27
Tablo 5.5. Bb-Scb Schiff bazının TG\DTA sonuçları.....	28
Tablo 5.6. Bb-ClScb Schiff bazının karakteristik IR titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	29
Tablo 5.7. Bb-ClScb Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (ppm) .....	30
Tablo 5.8. Bb-ClScb Schiff bazının UV-GB spektrum değerleri ( $\text{nm}$ , $\epsilon \times 10^4$ ) .....	30
Tablo 5.9. Bb-ClScb Schiff bazının TG\DTA sonuçları.....	31
Tablo 5.10. Bb-CH <sub>3</sub> Scb Schiff bazının karakteristik IR titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ).....	32
Tablo 5.11. Bb-CH <sub>3</sub> Scb Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ kimyasal kayma değerleri (ppm).....	33
Tablo 5.12. Bb-CH <sub>3</sub> Scb Schiff bazının UV-GB spektrum değerleri ( $\text{nm}$ , $\epsilon \times 10^4$ ) .....	33
Tablo 5.13. Bb-Scb Schiff bazının TG\DTA sonuçları.....	34
Tablo 5.14. Bb-Scb-Cr kompleksinin karakteristik IR titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) .....	35
Tablo 5.15. Bb-Scb-Cr kompleksinin UV-GB spektrum değerleri ( $\text{nm}$ , $\epsilon \times 10^4$ ) .....	36
Tablo 5.16. Bb-Scb-Cr kompleksinin TG\DTA sonuçları.....	36
Tablo 5.17. Bb-ClScb-Cr kompleksinin karakteristik IR titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ) ...	38
Tablo 5.18. Bb-ClScb-Cr kompleksinin UV-GB spektrum değerleri ( $\text{nm}$ , $\epsilon \times 10^4$ ).....	39
Tablo 5.19. Bb-ClScb-Cr kompleksinin TG\DTA sonuçları.....	39
Tablo 5.20. Bb- CH <sub>3</sub> Scb-Cr kompleksinin karakteristik IR titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ )..	41
Tablo 5.21. Bb- CH <sub>3</sub> Scb-Cr kompleksinin UV-GB spektrum değerleri ( $\text{nm}$ , $\epsilon \times 10^4$ )....	42
Tablo 5.22. Bb- CH <sub>3</sub> Scb-Cr Polimerik-Schiff bazının TG\ DTA sonuçları.....	42

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması.....	6
Şekil 2.2.	Polimer dönüşümü.....	8
Şekil 2.3.	Doğrusal poliester oluşumu.....	10
Şekil 2.4.	Doğrusal poliamid oluşumu.....	10
Şekil 2.5.	Polimer zincirinin oluşumu.....	10
Şekil 2.6.	Amorf, yarı-kristal ve tam kristal maddelerin sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim.....	14
Şekil 2.7.	Polimer-metal kompleksi oluşumunun şematik gösterimi.....	14
Şekil 2.8.	Poli(tiyosemikarbazid)-bakır kompleksi.....	15
Şekil 2.9.	Vinil grubu içeren Schiff bazı-bakır kompleksi.....	16
Şekil 2.10.	Metal komplekslerinin kataliz özelliği.....	17
Şekil 4.1.	Polimerik-Schiff bazlarının sentezi.....	18
Şekil 5.1.	Bb-Scb Schiff bazı.....	23
Şekil 5.2.	Bb-ClScb Schiff bazı.....	28
Şekil 5.3.	Bb-CH <sub>3</sub> Scb Schiff bazı.....	31
Şekil 5.4.	Bb-Scb-Cr kompleksi.....	34
Şekil 5.5.	Bb-ClScb-Cr kompleksi.....	37
Şekil 5.6.	Bb-CH <sub>3</sub> Scb-Cr kompleksi.....	40



## 1. BÖLÜM

### GİRİŞ

Amin grubu bulunduran moleküllerin aldehitler ile tepkimeye girmesi sonucunda Schiff bazları meydana gelir. Tepkime sonucu oluşan bağ (-C=N-) imin ya da azometin bağı olarak adlandırılır. Azot atomunun ortaklanmamış elektron çifti taşıması sebebiyle Lewis bazı olarak davranan azometin grupları koordinasyon kimyasında öneme sahiptirler.

Aynı ya da farklı cins monomerlerin kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan makromoleküller polimerler olarak adlandırılır. Polimerler; hafif, ucuz, kolay şekillendirilebilen, kimyasal açıdan inert maddelerdir. Schiff bazı içeren polimerler poli(azometin)ler olarak bilinirler ve yüksek kimyasal aktiflikleri sayesinde geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Polimerik-Schiff bazları termal dayanıklılık, sıvı kristal özelliği, şelat oluşturma gibi özellikleri sebebiyle, polimer yapılar içinde ilgi gören bir çalışma alanı oluştururlar. Polimer-metal kompleksleri, koordine bağ ile polimer liganda bağlı olan sentetik polimerler ve metal iyonlarından oluşmaktadırlar. Yüksek katalitik etkinlik, yarıiletkenlik, ısı direnci, biyolojik aktivite gibi özelliklere sahiptirler.

Ana ve yan zincirlerinde azometin (-CH=N-) içeren polimerler, bu grupların yüksek kimyasal aktifliğinden dolayı son yıllarda kimyacıların büyük ilgisini çekmektedir [1-3]. Bu tür polimerler, metallere kompleks oluşturma yatkınlığına sahip gruplar içerdiklerinden, polimer şelatların eldesinde, metallere ve diğer kompleks oluşturu maddelerin ayrılmasında kullanılabilmelerinin yanı sıra, biyomimetik sentezlerde ve ayırmada (örneğin; enzimlerin kopyalanması) büyük öneme sahiptirler [4-8]. Bu tür polimer tabanlı Schiff bazları ve metal komplekslerinin yeni örneklerini elde etme düşüncesi çalışmamızın temelini oluşturmuştur.

Bu çalışmada, 4-benziloksibenzaldehit'in 2-aminofenol, 2-amino-4-klorfenol ve 2-amino-4-metilfenol ile kondenzasyon tepkimeleri sonucunda u adet yeni Schiff bazı ve onların Cr(III) kompleksleri sentezlendi. Polimerik-Schiff bazları ve metal komplekslerin yapıları IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-GB, TGA, AAS, element analizleri, manyetik duyarlılık ölçümleri ile aydınlatıldı.

Kod	Formül
Bb-Scb	
Bb-ClScb	
Bb-CH <sub>3</sub> Scb	

Çizelge Polimerik-Schiff bazları ve metal komplekslerin formülleri ve kodları

Kod	Formül
Bb-Scb-Cr	
Bb-ClScb-Cr	
Bb-CH3Scb-Cr	

Çizelge Polimerik-Schiff bazları ve metal komplekslerin formülleri ve kodları.

## 2. BÖLÜM

### GENEL BİLGİLER

#### 2.1. Schiff Bazları

##### 2.1.1. Schiff Bazlarının Yapısı ve Sentezi

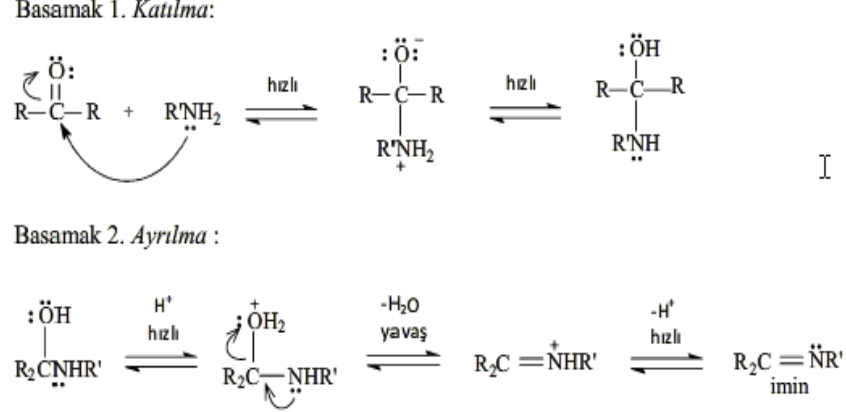
Primer aminler ile aldehit veya ketonlardaki karbonil grubunun tepkimesi sonucu Schiff bazları olarak adlandırılan imin bileşikleri oluşur. İlk defa 1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından sentezlenmiş, 1930 yılında ise Pfeiffer tarafından ilk kez ligant olarak kullanılmışlardır [9, 10].

Schiff bazları yapılarında azometin ya da imin bağı olarak adlandırılan ( $-C=N-$ ) bağı içerimleri sebebiyle azot donör ligantı olarak da bilinirler ve azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti nedeniyle Lewis bazı olarak davranarak, koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti verirler. Bu özellikleri sebebiyle Schiff bazları, koordinasyon kimyasında metalleri kompleksleştirmede 1950'li yıllardan beri kullanılmakta olup, günümüzde de önemlerini sürdürmektedirler [11].

Schiff bazlarının oluşum tepkimesi karbonil bileşiklerinin kondenzasyon (nükleofil katılma-ayrılma) tepkimesidir. Mekanizması iki basamakta gerçekleşir:

*Birinci basamak*, aminin ortaklanmamış elektron çifti ile kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasını içerir. (Kondenzasyon sonucu bir karbinolamin ara bileşiği oluşur).

*İkinci basamak ise, protonlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasını içerir (Karbinolamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonucu Schiff bazı oluşur) [12].*



Şekil 2.1. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması.

Schiff bazlarının ligant olarak kararlı bileşikler oluşturabilmeleri için molekülde azometin grubuna yakın hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği bir fonksiyonel grubun (-OH, -SH, -NH<sub>2</sub>, -OCH<sub>3</sub> gibi) bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [13, 14].

*Primer aminlerin* kullanılması ile daha dayanıklı Schiff bazları elde edilebilir. Amonyak ile elde edilen iminler ise dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. *Aromatik aminlerin* para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler taşıması ise aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür [15, 16]. *Aldehitlerin* primer aminlerle tepkimesi aktiftir. *Ketonlar* ise sterik bakımdan engelli bir yapıda olmaları sebebiyle aldehitlerden daha az reaktiftirler. Yüksek reaksiyon sıcaklığı ve uzun reaksiyon süresi ile oluşan suyun asit katalizi kullanılarak uzaklaştırılmasıyla verimleri artırılabilir [17].  $\alpha$ -pozisyonunda dallanmış bulunan *alifatik aldehitlerin* verimi yüksektir. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında kantitatif miktarda imin verirler. *Aromatik aldehitler ve ketonların* kullanılması ile ise oldukça kararlı azometin bağı oluşur. Aromatik aldehitler, reaksiyonla oluşan suyun uzaklaştırılmasını gerektirmeksizin kondenzasyon yapabilirler. Bu nedenle alifatik aldehitlere oranla tercih edilirler. Aromatik aldehitlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler içermesi durumunda ise reaksiyon hızı yükselir.

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil veya aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyonunda reaksiyon dengesi sulu ve kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır. Bu nedenle kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop etkisi ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır.

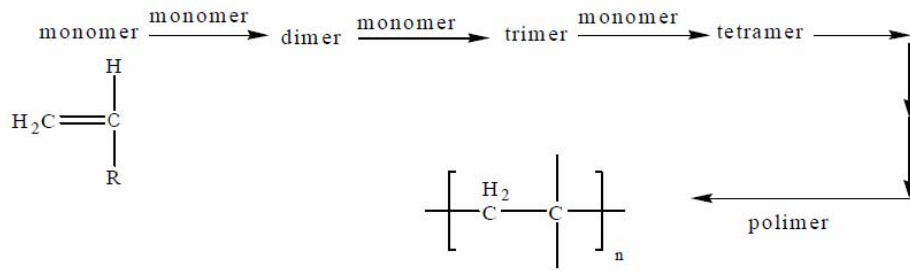
Kondenzasyon mekanizmaları hakkında asitlerin, iminlerin hidroliz ve kondensasyon hızlarına olan etkisinden oldukça bilgi edinilebilir: Genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) pH'dan bağımsız bir reaksiyon gösterir. En uygun pH: 3–4 civarı olup tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH aralığında hem aminin bir kısmı protonlanmıştır hem de nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda serbest amin de içermektedir. Ayrıca yeterli hızda ayrılmasının gerçekleşebilmesi için istenen asit de mevcuttur. Aminlerin (azot atomlarından ötürü) kuvvetli bazlığı sebebiyle kuvvetli asidik ortamda sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri hidrolitik bozunmaya uğrarlar. Nötral ve asidik çözeltilerde asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde ise hem hidroliz hem de kondenzasyon hızı asiditenin artmasıyla artar. Bu nedenle imin eldesinde kuvvetli asit kullanmaktan kaçınılmalıdır, zayıf asitlerle daha iyi sonuçlar alınabilmektedir.

Schiff bazları ve metal kompleksleri oldukça geniş kullanım alanına sahiptirler ve koordinasyon kimyasındaki önemleri büyüktür. Bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivite gösterebilmeleri, anti tümör etkiye sahip olabilmeleri, kromotografide sabit faz olarak kullanılabilimleri, katalizör olarak kullanılabilimleri, polimer teknolojisinde anti-statik madde olarak kullanılabilimleri, boya endüstrisinde kullanılabilimleri gibi pek çok özellikleri örnek olarak verilebilir [18-22].

## 2.2. Polimerler

*Monomer*, polimer moleküllerini oluşturmak için birbirlerine kovalent bağlarla bağlanan küçük mol kütleli maddelerdir. *Polimer*, aynı ya da farklı cins monomerlerin kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan makromoleküllerdir. *Homopolimer*, polimer

zincirinde tek tip karakteristik monomer grubunun tekrarlanmasıyla oluşan polimerlerdir. *Kopolimer*, iki ya da daha fazla monomerden meydana gelen polimerlerdir. Monomer birimlerinden başlanarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlar ise *polimerizasyon reaksiyonları* olarak adlandırılırlar [23]. *Oligomer*, dimer, trimer, tetramer gibi küçük mol kütleli polimerizasyon ürünlerdir.



Şekil 2.2. Polimer dönüşümü.

### 2.2.1. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çeşitli şekillerde sınıflandırılabilirler.

*Doğada bulunup bulunmamasına göre;*

- Doğal polimerik maddeler
- Sentetik polimerik maddeler

*Molekül ağırlıklarına göre;*

- Oligomerler
- Makromoleküller

*Organik / anorganik olmalarına göre;*

- Organik polimerler
- Anorganik polimerler

*Isıya karşı gösterdikleri davranışlarına göre;*

- Termoplastikler
- Termosetler

*Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre;*

- Lineer (düz)



- Graft Kopolimerler
- Ağ (network) polimerler

*Zincir yapısına göre;*

- Homopolimer
- Kopolimer

*Sentezlenme şekillerine göre;*

- Kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu
- Katılma (zincir) polimerizasyonu
- İyonik Zincir Polimerizasyon
- Serbest radikal zincir polimerleşmesi
- Koordinasyon polimerizasyonu
- Anorganik polimerler

### 2.2.2. Polimerlerin Sentezi

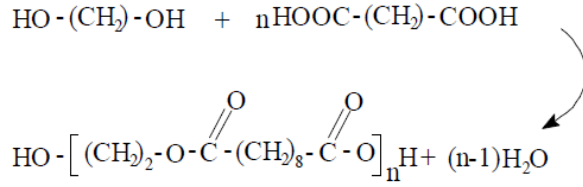
Polimerlerin sentezinde, değişik kimyasal tepkimelerinden yararlanılır. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından; *basamaklı polimerizasyon, katılma polimerizasyonu* şeklindedir.

#### •Basamaklı polimerizasyon

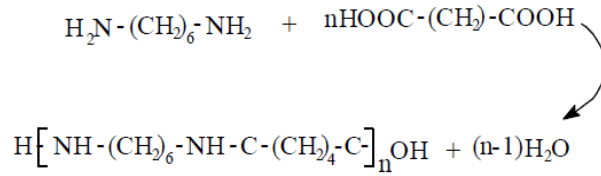
Genel olarak büyüklükleri farklı iki molekül arasında meydana gelen reaksiyonları içerir. Reaksiyon sonucu elde edilen polimerler basamaklı polimerler olarak adlandırılırlar.

Bu tür reaksiyonların en önemli örneği kondensasyon reaksiyonudur. *Kondenzasyon reaksiyonu (polikondenzasyon)*; fonksiyonel grupları (-OH, -COOH, -NH<sub>2</sub>...) bulunan iki molekülün, aralarından küçük bir grubun ayrılarak birleşmesi reaksiyonudur. Reaksiyon sırasında ayrılan küçük moleküller fonksiyonel gruplardır. Örneğin, dikarboksilli asitler ile glikollerden poliesterlerin ya da dikarboksilli asitler ile diaminlerden poliamitlerin oluşmasında yan ürün olarak su açığa çıkar. Reaksiyona giren maddelerin yapısına göre sudan başka küçük moleküllerde (amonyak, karbondioksit, sodyum bromür, klorlu hidrojen, azot, metanol...) meydana gelir. Bu

nedenle bu tür reaksiyonlar gerçek anlamda bir polikondensasyon reaksiyonu olmadıkları halde basamaklı reaksiyon bölümüne girerler.



Şekil 2.3. Doğrusal poliester oluşumu.



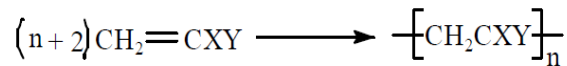
Şekil 2.4. Doğrusal poliamit oluşumu.

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

Polikondensasyon reaksiyonları kontrollü olarak durdurulabilir. Bu amaçla soğutma yapılabilir. Tekrar ısınma durumunda ise reaksiyonun kaldığı yerden devam eder.

#### •Katılma (zincir) polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde, çok sayıda doymamış molekül birleşerek büyük bir molekülü oluşturur. Bu büyük molekülde monomer birimleri tek bağlarla bağlıdır. Hızlı zincir büyümesi söz konusudur. Katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerler katılma polimeri olarak adlandırılırlar.



Şekil 2.5. Polimer zincirinin oluşumu.

Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler, aynı moleküller olabilecekleri gibi farklı moleküller de olabilir. Bu polimerizasyon türü ile polimerleşen monomerler başlıca vinil ve dien monomerleri olup, etilen ve bütadienin türevleri olarak incelenebilir.

### 2.2.3. Polimerlerin Bazı Özellikleri

#### 2.2.3.1. Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Polidispersite

Bir polimerin molekül ağırlığı, polimerin elde edilmesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem taşır. Polimerin ağırlığı, yapısını oluşturan zincirlerin sayısına ve ağırlığına bağlıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama bir molekül ağırlığı / moleküler ağırlık dağılımı söz konusudur. Polimerlerin molekül ağırlıkları (moleküler ağırlığın elde edilmesine göre); *ağırlıkça ortalama molekül ağırlık* ( $M_w$ ), *sayıca ortalama molekül ağırlık* ( $M_n$ ), *viskozite ortalama molekül ağırlık* ( $M_v$ ) ve *z-ortalama molekül ağırlık* ( $M_z$ ) olarak ifade edilirler.

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlık, ışık saçılması yöntemi ile; sayıca ortalama molekül ağırlık, osmotik basınç, buhar basıncı düşmesi, kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması ve son grup analizi ile; viskozite ortalama molekül ağırlık, viskozite ölçümleri ile; z-ortalama molekül ağırlık, ultrasentrifüj yöntemi ile belirlenir. Bu molekül ağırlığı belirleme yöntemleri aynı polimer için farklı sonuçlar verir. Molekül ağırlığı türlerinin deneysel olarak bulunabilmeleri için çözelti halinde bulunmaları gerekir. Bunun için ise polimerlerin çözücülerinin iyi belirlenmesi gerekir.

Polimerlerde ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı / sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_w/M_n$ ) oranı *polidispersite (heterojenlik indeksi)* olarak adlandırılır. Polidispersite indeksi bire eşit olan *monodispers polimerler* sentetik olarak üretilemezler.

#### 2.2.3.2. Polimerlerin Çözünürlüğü

Polimerlerin çözünmesi iki aşamada ve yavaş olarak gerçekleşir. Birinci aşamada, çözücü molekülleri polimer içine difüzlenerak şişkin bir jel oluştururlar. İkinci aşamada, polimer (şişkin jel) çözücü içinde çözünerek çözelti oluşturur. Bu aşama polimer

molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki karşılıklı etkileşmeler kuvvetli ise gerçekleşir.

Doğrusal dallanmış ve az çapraz bağ içeren tüm polimerler için birinci aşama gerçekleşir. Yoğun çapraz bağ içeren polimerlerde ise ikinci aşama gerçekleşmez, bu polimerler hiçbir çözücüde çözünmezler. Yüksek molekül ağırlıklı bir polimerin çözünmesi bazen günler hatta haftalar alabilir.

Genelde polimerler benzer benzeri çözer kuralı ile, fiziksel ve kimyasal özellikleri kendilerine yakın olan çözücülerde çözünürler. Örneğin polistiren kendi yapısına yakın olan toluen, etil benzen gibi maddelerde, poli(metil metakrilat) asetonda kolayca çözünür.

Bir polimerin bir çözücüde çözünebilmesi için polimer-çözücü etkileşiminin, polimer-polimer etkileşiminden daha güçlü olması gerekir. Böylece polimerin çözünürlüğü artar. Polimer, bir çözücüde tam çözünüyorsa zincirler açılır ve gevşer oysa polimerin tam çözünmediği bir çözücüde zincirler açılmamıştır.

Bir polimerin çözünürlüğüne etki eden başlıca faktörler şunlardır:

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

### **2.2.3.3. Polimerlerin Termal Özellikleri**

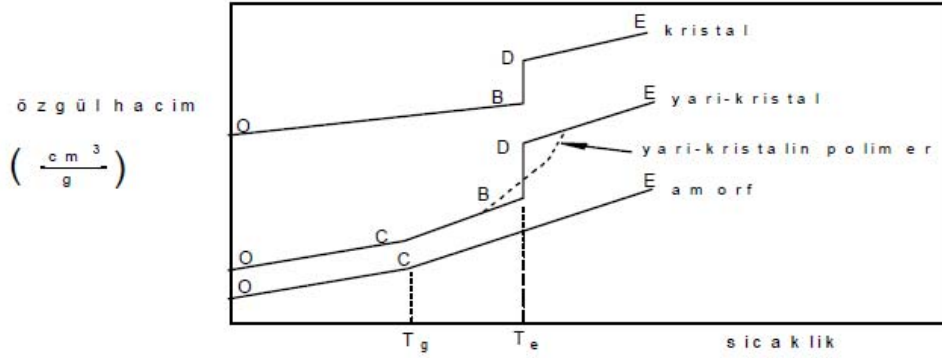
Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rastgele dönme ve bükünme evinimleri yaparlar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise doğrusal polimer sert bir katıdır. Genelde polimerlerde, kristal ve amorf bölgeler bir arada bulunurlar. Kristal bölgeler malzemeye sertlik ve kırılma, amorf bölgeler ise malzemeye tokluk verir.

Bir polimer soğutulduğu zaman birbirinden tamamen farklı iki mekanizma ile katılaşabilir. Mekanizmalardan biri *kristallenme*, diğeri *camsılaşımadır*. Bazı polimerlerde kristallenme önemli bir olay iken, bazı polimerlerde ise camsılaşma daha önemlidir. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu, başlıca *Te* (*kristal erime noktası-Tm*) ve *Tg* (*camsı geçiş sıcaklığı/yumuşama sıcaklığı*) ile belirlenir. Polimerlerin termal özellikleri onların erime ve camsı geçiş sıcaklıkları ile tanımlanır. Polimer zincirleri camsı geçiş sıcaklığı *Tg*'nin altında donmuş bir yapıda, *Tg*'nin üzerinde kauçuksu durumdadırlar. Bu sıcaklıkları yan gruplar ya da zincirin sertliği belirlemektedir. Daha detaylı olarak söylemek gerekirse; kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için, çalışma sıcaklığı hem *Tg* hem de *Te*'nin altında olmalıdır. Eğer polimer plastik olarak kullanılacaksa, *Tg*'nin üzerinde *Te*'nin altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı (*Te*)'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı (*Tg*)'de ise polimer katı halden elastik hale geçer. Isısal geçişleri belirlemek amacıyla, polimerlerin çeşitli özelliklerinin-sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir.

#### 2.2.3.4. Camsı Geçiş Sıcaklığı

Doğrusal ve dallanmış zincirlerden oluşan *amorfl polimerler* ve *yarı-kristalin polimerler*, camsı geçiş sıcaklığı altında sert ve kırılındırlar. Bu polimerler, camsı geçiş sıcaklığı üzerine çıkıldığında ise yumuşarlar. Eğer ısıtma sürdürülürse, *yarı-kristal ve kristal polimerler* erime noktasında erirken; *amorfl polimerler* ise kauçuğumsuzamksı davranışlar üzerinden sıvılaşırlar.

Bu ısı geçişler sırasında polimerlerin özgül hacmi ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) gibi bazı özellikleri değişir. Bu nedenle, ısıtmakta olan bir polimer örneğinin özgül hacmi izlenerek, camsı geçiş ve erime sıcaklıkları belirlenebilir. Şekil 2.7.'de amorf, yarı-kristal ve kristal maddeler için tipik sıcaklık-özgül hacim ilişkileri verilmiştir.



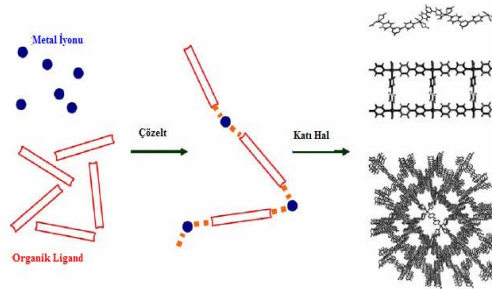
Şekil 2.6. Amorf, yarı-kristal ve tam kristal maddelerin sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim

Sonuç olarak, camlı geçiş sıcaklığı altında sert ve kırılkan olan amorf polimerler, camlı geçiş sıcaklığı üzerinde elastomer özellikleri gösterirler.

### 2.3. Polimer-Metal Kompleksleri

Bir polimer-metal kompleksi, koordinasyon bağları ve zayıf kimyasal bağlardan meydana gelen metal iyonu ve organik polimer ligantlardan oluşan sistemlerdir [24].

Polimer omurgasına metal iyonlarının bağlanması sonucu oluşan yapay polimer-metal kompleksleri yüksek katalitik etki, yarı iletkenlik, ısı direnci, biyomedikal potansiyel gibi özellikler gösterebilmektedirler. Polimer omurgasına bağlanan metal atomları karakteristik katalitik yapıda bağlanır ve bunlar düşük molekül ağırlıklı ilk hallerinden tamamen farklıdır.



Şekil 2.7. Polimer-metal kompleksi oluşumunun şematik gösterimi.

1950'lerde Ziegler ve Natta kendi adlarıyla anılan Ziegler-Natta katalizörlerini (stereospesifik katalizörler) polimer sentezinde kullanılarak *koordinasyon polimerizasyonu* gerçekleştirmişlerdir [23]. Bu polimerizasyonla radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile kolay üretilmeyen polimerik yapılar çok daha ılımlı koşullarda elde edilebilmektedir.

### 2.3.1 Polimer-Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması

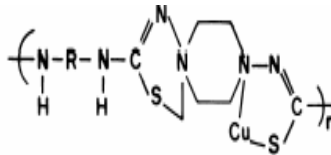
Polimer-metal kompleksleri, metalin bulunduğu pozisyona göre farklı gruplara ayrılabilirler. Buna *hazırlama metodu* ile karar verilir. Bu metot, bir polimer matrisi ve metal iyonu arasında sıkıca bağlanan ligandın kompleksleşmesini, polifonksiyonel ligandın metal iyonu ile kompleksleşmesini ve metal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

- Polimerik ligand ile metal iyonunun kompleksleşmesi

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 yapılardaki polimer-metal kompleksleri oluştururlar.

- Polifonksiyonel ligandların metal ile kompleksleşmesi

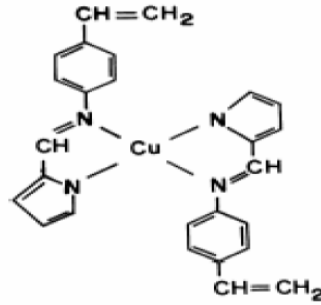
Çok işlevli ligandların oluşturduğu koordinasyon polimerleri lineer koordine polimerler ve ağ koordinasyon polimerleri olarak ikiye ayrılır. Lineer koordine polimerlere bakırın poli(tiyosemikarbazid) ile kompleksi örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.8. Poli(tiyosemikarbazid)-bakır kompleksi.

•Metal içeren 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 örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.9. Vinil grubu içeren Schiff bazı-bakır kompleksi.

## 2.4. Polimer-Metal Komplekslerin Kullanım Alanları

Polimer-metal kompleksleri iyon seçiciliği ve katalitik aktivite özelliğine sahiptirler. Aynı zamanda, elektriksel iletkenliği ve termal kararlılığı artırabilme, reçine olarak kullanılabilme, biyolojik uygulamalarda antioksidan olarak kullanılabilme gibi uygulama alanlarına sahiptirler [25-28]. Polimer-metal kompleksleri aynı zamanda yüksek molekül ağırlıkları sebebiyle mikroorganizmaları öldürme yeteneğine sahip antimikrobiyal ajan olarak kullanılabilme özelliği gösterebilir ve antimikrobiyal polimerler olarak adlandırılabilirler [29-32]. Bu tür polimer içeren Schiff bazı ve komplekslerinin immübilizasyon uygulamalarda da oldukça öneme sahip olduğu bilinmektedir [33].

### 2.4.1. İyon Seçiciliği

*Şelatlaştırıcı polimerlerin* asıl uygulamaları, maddelerin partiküler iyonlar üzerindeki yüksek seçiciliğine dayanmaktadır. Değerli veya zehirli metal iyonunun küçük bir bölüm olarak bulunduğu birçok 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 reçineler, 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.

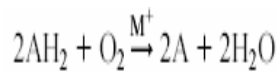
Ticari şelat reçineleri analitik uygulamalarda, özellikle çok seyreltik oldukları için tayin edilmeleri mümkün olmayan eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılırlar. Örneğin, deniz suyunda bulunan Zn, Cd, Pb ve Cu, Chelex 100 ticari reçinesi kullanılarak ekstrakte edilir.

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

#### 2.4.2. Katalitik Aktivite

Polimer destekli metal kompleksleri etkin katalizör özelliğine sahiptirler [34].

*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-metal kompleksleri özellikle hidroliz, hidroformilasyon, oksidatif ve hidrojenasyon reaksiyonlarda katalitik aktivite gösterirler.



Şekil 2.10. Metal komplekslerinin kataliz özelliği.

### 3. BÖLÜM

#### MATERYAL VE YÖNTEMLER

##### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ve Çözücüler

4-benziloksibenzaldehit polimer-bağlı, 2-aminofenol, 2-amino-4-klorfenol ve 2-amino-4-metilfenol, Sigma-Aldrich firmasından; Cr(III) tuzu ile DMF ve aseton çözücülerini ise Merck firmasından temin edildi.

##### 3.2. Ölçümler ve Cihazlar

###### 3.2.1. Element Analizi

Polimerik-Schiff bazları ve komplekslerinin element analizleri, LECO CHNS-932 model element analiz cihazı ile alındı.

###### 3.2.2. IR Spektrumları

Polimerik-Schiff bazları ve komplekslerinin IR spektrumları, Mattson-5000 model FT-IR spektrofotometrisi ile 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  aralığında alındı.

###### 3.2.3. $^1\text{H}$ -Nükleer Magnetik Rezonans Spektrumları

Polimerik-Schiff bazlarının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları, BRUKER-400 MHz Ultra Shift Sıvı NMR cihazı ile alındı.

###### 3.2.5. UV-GB Spektrumları

Polimerik-Schiff bazları ve komplekslerinin UV spektrumları, Perkin Elmer UV spektrofotometrisi ile DMF 'de alındı.

### **3.2.6. Termal Analiz**

Polimerik-Schiff bazları ve komplekslerinin TGA analizleri, Setaram marka Simultaneous TG/DTA cihazı ile azot atmosferinde, 25-600 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızında ölçülerek alındı.

### **3.2.7. Atomik Absorpsiyon Spektrometrisi**

Komplekslerinin krom yüzdeleri, Perkin-Elmer 800 Analyst Atomik Absorpsiyon Spektrometresi ile alev sistemi kullanılarak belirlendi.

### **3.2.8. Gouy Terazisi**

Komplekslerinin magnetik duyarlılık ölçümleri, Sherwood Scientific, MKI model Gouy terazisi ile yapıldı.

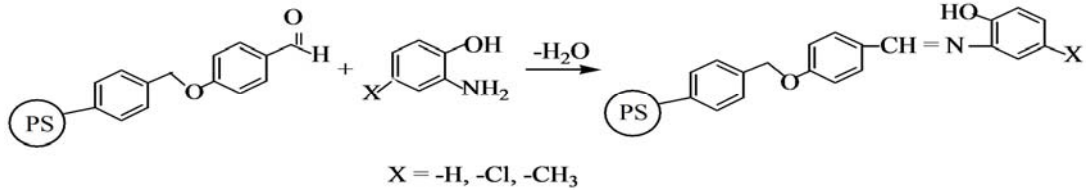
İnce toz haline getirilen polimer numuneleri, boyu 7 cm, çapı 0.3 cm pyreks camdan yapılmış suseptibilite tüpü içine, numune boyu 2.5 cm'den az olmayacak şekilde konuldu. Bu tüp magnetik alandan uzak tutulan Gouy terazisinin ölçüm deliğine yerleştirildi ve sabit bir değer okunana kadar beklemek suretiyle ölçümler alındı.

## 4. BÖLÜM

### DENEYSEL BÖLÜM

#### 4.1. Polimerik-Schiff Bazlarının Sentezi (Genel Yöntem)

Polimerik-Schiff bazları geri soğutucu altında ceketli ısıtıcı ile reaksiyon ortam sıcaklığı kontrol altında tutularak yaklaşık 70 °C’de sentezlendi (Şekil 4.1.). Aldehit içeren polimer çözeltisi üzerine amin çözeltisi geri soğutucu altında eklendi. Amin çözeltisinin ilavesinden sonra yaklaşık 2 saat geri soğutucu altında kaynatma ve karıştırma işlemine devam edildi. Elde edilen karışımın oda sıcaklığında çöktürüldü. Tepkimeye girmeyen reaktifleri uzaklaştırma amaçlı aseton ile yıkama işlemi yapıldı. Sentezlenen modifiye olmuş polimer 50 °C’de 3 saat boyunca etüvde kurutuldu.



Şekil 4.1. Polimerik-Schiff bazlarının sentezi.

##### 4.1.1. Bb-Scb Schiff Bazının Sentezi

15 mL DMF’de çözülen 4-benziloksibenzaldehit (1 g, 200-400 mesh, 2.5-3.0 mmol/g -CHO yüklü) ile 10 mL DMF’de çözülmüş 2-aminofenol çözeltisi Bölüm 4.1.’de anlatılan şekilde sentezlendi.

#### **4.1.2. Bb-ClScb Schiff Bazının Sentezi**

15 mL DMF’de çözülen 4-benziloksibenzaldehit (1 g, 200-400 mesh, 2.5-3.0 mmol/g -CHO yüklü) ile 10 mL DMF’de çözülmüş 2-amino-4-klorofenol çözeltisi Bölüm 4.1.’de anlatılan şekilde sentezlendi.

#### **4.1.3. Bb-CH<sub>3</sub>Scb Schiff Bazının Sentezi**

15 mL DMF’de çözülen 4-benziloksibenzaldehit (1 g, 200-400 mesh, 2.5-3.0 mmol/g -CHO yüklü) ile 10 mL DMF’de çözülmüş 2-amino-4-metilfenol çözeltisi Bölüm 4.1.’de anlatılan şekilde sentezlendi.

### **4.2. Polimerik-Schiff Bazlarının Cr(III) Komplekslerinin Hazırlanması (Genel Yöntem)**

Polimer-metal kompleksleri, geri soğutucu altında ceketli ısıtıcı ile reaksiyon ortam sıcaklığı kontrol altında tutularak sentezlendi. Aldehit içeren polimer çözeltisi üzerine amin çözeltisi geri soğutucu altında eklendi. Amin çözeltisinin ilavesinden sonra yaklaşık 2 saat geri soğutucu altında karıştırıldı. Karışım üzerine, kaynatma ve karıştırma işlemi devam ederken DMF’de çözülen metal tuzu eklendi. Elde edilen karışım oda sıcaklığında çöktürüldü. Tepkimeye girmeyen reaktifleri uzaklaştırma amaçlı aseton ile yıkama işlemi yapıldı. Sentezlenen polimer-metal kompleksleri 50 °C’de 4 saat boyunca etüvde kurutuldu.

#### **4.2.1. Bb-Scb-Cr Kompleksinin Sentezi**

Bölüm 4.1.’de belirtilen şekilde hazırlanan 15 mL DMF’de çözülen 4-benziloksibenzaldehit (1 g, 200-400 mesh, 2.5-3.0 mmol/g -CHO yüklü) ile 10 mL DMF’de çözülmüş 2-aminofenol karışımı üzerine, 5 mL DMF’de çözülen krom(III) tuzu çözeltisi eklenerek Bölüm 4.2.’de anlatıldığı şekilde sentezlendi.

#### **4.2.2 Bb-ClScb-Cr Kompleksinin Sentezi**

Bölüm 4.1.'de belirtilen şekilde hazırlanan 15 mL DMF'de çözülen 4-benziloksibenzaldehit (1 g, 200-400 mesh, 2.5-3.0 mmol/g -CHO yüklü) ile 10 mL DMF'de çözülmüş 2-amino-4-klorofenol karışımı üzerine, 5 mL DMF'de çözülen krom(III) tuzu çözeltisi eklenerek Bölüm 4.2.'de anlatıldığı şekilde sentezlendi.

#### **4.2.3. Bb-CH<sub>3</sub>Scb-Cr Kompleksinin Sentezi**

Bölüm 4.1.'de belirtilen şekilde hazırlanan 15 mL DMF'de çözülen 4-benziloksibenzaldehit (1 g, 200-400 mesh, 2.5-3.0 mmol/g -CHO yüklü) ile 10 mL DMF'de çözülmüş 2-amino-4-metilfenol karışımı üzerine, 5 mL DMF'de çözülen krom(III) tuzu çözeltisi eklenerek Bölüm 4.2.'de anlatıldığı şekilde sentezlendi.

## 5. BÖLÜM

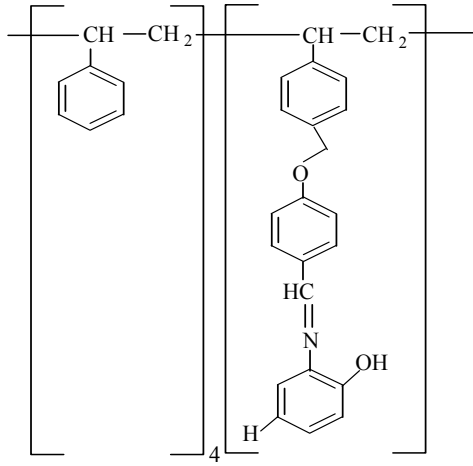
### ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

#### 5.1. Polimerik-Schiff Bazları

Analitik veriler ve tüm sentezlenmiş bileşiklerinin fiziksel özellikleri Tablo 5.1.'de verildi.

Polimerik-Schiff bazlarının ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) element analiz sonuçlarına göre ve sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_{n,NMR}$ )  $^1H$ -NMR spektrumlarına göre önerildi. Polidispersite indeksi (HI) ise  $M_w / M_{n,NMR}$  oranı ile belirlendi.

##### 5.1.1.Bb-Scb Schiff Bazı



Şekil 5.1. Bb-Scb Polimerik-Schiff bazı.

#### **5.1.1.1. Element Analizi**

BileŒiĒe ait element analiz sonuçları Tablo 5.1.'de verildi. BileŒiĒin kimyasal yapısının elementel analiz sonuçları ile uyumlu olduĒu görüldü. Element analiz sonuçlarına göre bulunan ve hesaplanan deĒerler arasındaki sapmaların, polimerlerden kaynaklanan farklı zincir uzunlukları sebebiyle olabileceĒi öngörüldü.



Tablo 5.1. Sentezlenen Polimerik-Schiff bazları ve metal komplekslerin bazı fiziksel ve analitiksel özellikleri.

Bileşik	<sup>a</sup> $M_w$ , <sup>b</sup> $M_{n,NMR}$ <sup>c</sup> HI	Kimyasal formülü (n:3-7, b:1)	Renk $\mu_{eff}$ , BM	Element Analizi Bulunan (Hesaplanan) %			
				C	H	N	M
(Bb-Scb)	791/731 1.1	$[(C_8H_8)_n(C_{21}H_{17}NO_2)_b]$ (n:4, b:1)	Sarı -	85.12 (87.00)	6.21 (6.70)	1.77 (1.92)	<sup>c</sup> - -
(Bb-ClScb)	787/870 0.9	$[(C_8H_8)_n(C_{21}H_{16}NO_2Cl)_b]$ (n:5, b:1)	Sarı -	83.82 (84.14)	6.79 (6.44)	1.78 (1.61)	- -
(Bb-CH <sub>3</sub> Scb)	664/641 1.0	$[(C_8H_8)_n(C_{22}H_{19}NO_2)_b]$ (n:3, b:1)	Sarı -	83.33 (86.12)	6.64 (6.71)	2.11 (2.18)	- -
(Bb-Scb-Cr)	889/ <sup>c</sup> -	$[Cr(C_8H_8)_n(C_{21}H_{16}NO_2)_b2Cl2H_2O]$ (n:6, b:1)	Yeşil 3.85	68.94 (71.54)	6.35 (5.96)	2.19 (1.57)	4.01 (5.85)
(Bb-ClScb-Cr)	1028/-	$[Cr(C_8H_8)_n(C_{21}H_{15}NO_2Cl)_b2Cl2H_2O]$ (n:7, b:1)	Yeşil 3.79	72.96 (71.21)	5.35 (5.84)	2.11 (1.36)	4.11 (5.46)
(Bb-CH <sub>3</sub> Scb-Cr)	799/-	$[Cr(C_8H_8)_n(C_{22}H_{18}NO_2)_b2Cl2H_2O]$ (n:6, b:1)	Yeşil 3.90	73.75 (69.09)	5.94 (5.88)	2.01 (1.75)	4.09 (6.51)

<sup>a</sup> Sayıca ortalama molekül ağırlık (elemental analiz sonuçlarına göre). <sup>b</sup> Ağırlıkça ortalama molekül ağırlık (<sup>1</sup>H-NMR spektrumlarına göre). <sup>c</sup> Heterojenlik indeksi ( $M_w/M_n$ ). <sup>c</sup> Belirlenmedi.

### 5.1.1.2. IR Spektrumu

Bileşiğe ait karakteristik IR spektrumları Tablo 5.2.'de verildi. Bileşiğin IR spektrumu EK 1.'de verildi.

Bileşiğe ait  $1667\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan bant karakteristik  $\nu(\text{CH}=\text{N})$  gerilme titreşimi olarak öngörüldü. Bu gözlem, amin ve polimerin katılma-ayırılma reaksiyonu olarak yorumlandı.  $1583\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim bandı  $\nu(\text{C}=\text{C})$  olarak belirlendi.  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilme titreşimi  $1100\text{ cm}^{-1} - 1300\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendi. Aromatik  $\nu(\text{CH})$  ve alifatik  $\nu(\text{CH})$  titreşimleri sırasıyla  $3017\text{ cm}^{-1}$  ve  $2983\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlendi.  $500\text{ cm}^{-1}$ ,  $533\text{ cm}^{-1}$  ve  $699\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim frekansları ise  $\nu(\text{CH})$  düzlem dışı burkulma olarak belirlendi. Ayrıca fenolik  $-\text{OH}$  gerilmesi  $3450\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.

Tablo 5.2. Bb-Scb Schiff bazının karakteristik IR titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$\nu(\text{OH})$ $\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}} /$ $\nu(\text{CH})_{\text{alifatik}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatik	$\nu(\text{CH})_{\text{düzlem dışı}}$ burkulma
3450 -	1667	1300-1100	3017 2983	1583	699, 533, 500

### 5.1.1.3. $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Bileşiğe ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verileri Tablo 5.3.'de verildi. Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu EK 2.'de verildi.

Bileşiğin yapısı,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki integreasyon büyüklüğüne göre önerildi.  $8.89\text{ ppm}$ 'de gözlenen pik imin grubu olarak belirlendi. Bu imin protonu ( $-\text{CH}=\text{N}$ ) polimerik-Schiff bazının integreasyon değeri olarak alındı ve pik yüksekliği (1 birim) bileşikteki toplam  $-\text{CH}-\text{CH}_2$  pik yüksekliği ile karşılaştırıldı. Bu integreasyon değerine göre tekrarlanan birim sayısı Bb-Scb için  $-\text{CH}=\text{N}/-\text{CH}-\text{CH}_2$  1/4 olarak belirlendi. Ayrıca  $-\text{OH}$  protonuna ait pik  $10.18\text{ ppm}$  gözlemlendi. Aromatik protonlara ait pikler  $6.00\text{ ppm} - 6.85\text{ ppm}$  aralığında ortaya çıktı. Alifatik protonlara ait pikler  $0.83\text{ ppm} - 2.22\text{ ppm}$ 'de gözlemlendi.  $4.40\text{ ppm}$ 'de gözlenen pikin  $-\text{OCH}_2$  protonlarına ait olduğu öngörüldü.

Tablo 5.3. Bb-Scb Schiff bazının  $^1\text{H-NMR}$  kimyasal kayma değerleri (ppm).

-OH	-CH=N	Aromatik-H	Alifatik-H	-CH <sub>2</sub> O
10.18	8.89	6.00-6.85	0.83-2.22	4.40

#### 5.1.1.4. UV-GB Spektrumu

DMF çözücü ortamında alınan, bileşiğe ait UV-GB spektrum verileri Tablo 5.4.'de verildi. Bileşiğin UV-GB spektrumu EK 3.'de verildi.

Bileşiğin UV spektrumunda imin grubuna ait  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi 326 nm'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi ise 218-264 nm aralığında ortaya çıktı [35].

Tablo 5.4. Bb-Scb Schiff bazının UV spektrum değerleri (nm,  $\epsilon \times 10^4$ ).

İmin $n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (aromatik halka)
326(198)	218(132), 264(160)

#### 5.1.1.5. TGA Analizi

Bileşiğe ait TGA analiz sonuçları Tablo 5.5.'de verildi. Bileşiğin TGA eğrisi EK 4.'de verildi.

Bileşiğin, TGA eğrisine göre, termal olarak bir adımda bozunduğu görüldü. Başlangıç bozunma sıcaklığı 256 °C ve son bozunma sıcaklığı 475 °C olarak belirlendi. Bu sıcaklık değerlerinin yüksek olması bileşiğin kararlı olduğunu gösterdi. Bileşiğe ait camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 119 °C ve endotermik sıcaklık ise 416 °C olarak belirlendi. Polimerlerin mekanik davranışları hakkında bilgi veren Tg değerinin yüksek olması, Bb-Scb Schiff bazının termal olarak kararlı olduğu şeklinde yorumlandı.

Tablo 5.5. Bb-Scb Schiff bazının TG\DTA sonuçları.

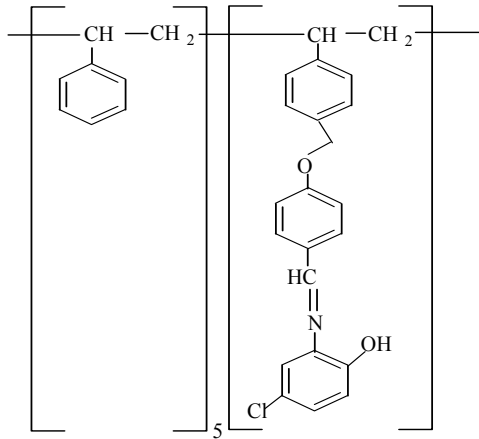
Termal bozunma sıcaklığı				DTA	
<sup>a</sup> T <sub>i</sub>	<sup>b</sup> T <sub>1/2</sub>	<sup>c</sup> T <sub>s</sub>	Kalan kütle 600 °C (wt%)	Camsı geçiş sıcaklığı T <sub>g</sub> (°C)	Endotermik sıcaklık (°C)
256	406	475	28.7	119	416

<sup>a</sup> Başlangıç bozunma sıcaklığı (T<sub>i</sub>)

<sup>b</sup> Yarı bozunma sıcaklığı (T<sub>1/2</sub>)

<sup>c</sup> Son bozunma sıcaklığı (T<sub>s</sub>)

### 5.1.2. Bb-ClScb Schiff Bazı



Şekil 5.2. Bb-ClScb Polimerik-Schiff bazı.

#### 5.1.2.1. Element Analizi

Bileşiğe ait element analiz sonuçları Tablo 5.1.'de verildi. Bileşiğin kimyasal yapısının elementel analiz sonuçları ile uyumlu olduğu görüldü. Element analiz sonuçlarına göre bulunan ve hesaplanan değerler arasındaki sapmaların, polimerlerden kaynaklanan farklı zincir uzunlukları sebebiyle olabileceği öngörüldü.

### 5.1.2.2. IR Spektrumu

Bileşiğe ait karakteristik IR spektrumları Tablo 5.6.'da verildi. Bileşiğin IR spektrumu EK 5.'de verildi.

Bileşiğe ait  $1617\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan bant karakteristik  $\nu(\text{CH}=\text{N})$  gerilme titreşimi olarak öngörüldü. Bu gözlem, amin ve polimerin katılma-ayrılma reaksiyonu olarak yorumlandı.  $1582\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim bandı  $\nu(\text{C}=\text{C})$  olarak belirlendi.  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilme titreşimi  $1017\text{ cm}^{-1} - 1300\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendi. Aromatik  $\nu(\text{CH})$  ve alifatik  $\nu(\text{CH})$  titreşimleri sırasıyla  $3025\text{ cm}^{-1}$  ve  $2917\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlendi.  $505\text{ cm}^{-1}$ ,  $548\text{ cm}^{-1}$  ve  $700\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim frekansları ise  $\nu(\text{CH})$  düzlem dışı burkulma olarak belirlendi. Ayrıca fenolik  $-\text{OH}$  gerilmesi  $3425\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.

Tablo 5.6. Bb-ClScb Schiff bazının karakteristik IR titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ )

$\nu(\text{OH})$ $\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}} /$ $\nu(\text{CH})_{\text{alifatik}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{düzlem dışı}}$ burkulma
3425 -	1617	1300-1017	3025 2917	1582	700, 548, 505

### 5.1.2.3. $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Bileşiğe ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verileri Tablo 5.7.'de verildi. Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu EK 6.'da verildi.

Bileşiğin yapısı,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki integreasyon büyüklüğüne göre önerildi.  $7.96\text{ ppm}$ 'de gözlenen pik imin grubu olarak belirlendi. Bu imin protonu ( $-\text{CH}=\text{N}$ ) polimerik-Schiff bazının integreasyon değeri olarak alındı ve pik yüksekliği (1 birim) bileşikteki toplam  $-\text{CH}-\text{CH}_2$  pik yüksekliği ile karşılaştırıldı. Bu integreasyon değerine göre tekrarlanan birim sayısı Bb-ClScb için  $-\text{CH}=\text{N}/-\text{CH}-\text{CH}_2$  1/5 olarak belirlendi. Ayrıca  $-\text{OH}$  protonuna ait pik  $10.16\text{ ppm}$  gözlemlendi. Aromatik protonlara ait pikler  $6.31\text{ ppm} - 6.90\text{ ppm}$  aralığında ortaya çıktı. Alifatik protonlara ait pikler  $0.89\text{ ppm} - 2.30\text{ ppm}$ 'de gözlemlendi.  $4.79\text{ ppm}$ 'de gözlenen pikin  $-\text{OCH}_2$  protonlarına ait olduğu öngörüldü.

Tablo 5.7. Bb-ClScb Schiff bazının <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).

-OH	-CH=N	Aromatik-H	Alifatik-H	-CH <sub>2</sub> O
10.16	7.96	6.31-6.90	0.89-2.30	4.79

#### 5.1.2.4. UV-GB Spektrumu

DMF çözücü ortamında alınan, bileşiğe ait UV-GB spektrum verileri Tablo 5.8.'de verildi. Bileşiğin UV-GB spektrumu EK 7.'de verildi.

Bileşiğin UV spektrumunda imin grubuna ait  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi 324 nm'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi ise 221-265 nm aralığında ortaya çıktı [35].

Tablo 5.8. Bb-ClScb Schiff bazının UV spektrum değerleri (nm,  $\epsilon \times 10^4$ ).

İmin $n \rightarrow \pi^*$	$\pi \rightarrow \pi^*$ (aromatik halka)
324(182)	221(124), 265(149)

#### 5.1.2.5. TGA Analizi

Bileşiğe ait TGA analiz sonuçları Tablo 5.5.'de verildi. Bileşiğin TGA eğrisi EK 8.'de verildi.

Bileşiğin, TGA eğrisine göre, termal olarak bir adımda bozunduğu görüldü. Başlangıç bozunma sıcaklığı 260 °C ve son bozunma sıcaklığı 498 °C olarak belirlendi. Bu sıcaklık değerlerinin yüksek olması bileşiğin kararlı olduğunu gösterdi. Bileşiğe ait camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) 138 °C ve endotermik sıcaklık ise 419 °C olarak belirlendi. Polimerlerin mekanik davranışları hakkında bilgi veren T<sub>g</sub> değerinin yüksek olması, Bb-ClScb Schiff bazının termal olarak kararlı olduğu şeklinde yorumlandı.

Tablo 5.9. Bb-ClScb Schiff bazının TG\DTA sonuçları.

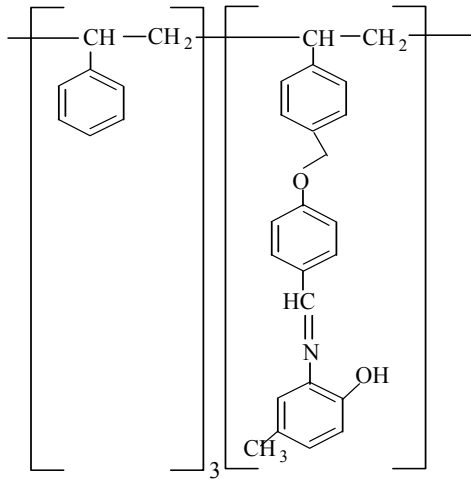
Termal bozunma sıcaklığı				DTA	
<sup>a</sup> T <sub>i</sub>	<sup>b</sup> T <sub>1/2</sub>	<sup>c</sup> T <sub>f</sub>	Kalan kütle 600 °C (wt%)	Camsı geçiş sıcaklığı T <sub>g</sub> (°C)	Endotermik sıcaklık (°C)
260	411	498	23.1	138	419

<sup>a</sup> Başlangıç bozunma sıcaklığı (T<sub>i</sub>)

<sup>b</sup> Yarı bozunma sıcaklığı (T<sub>1/2</sub>)

<sup>c</sup> Son bozunma sıcaklığı (T<sub>s</sub>)

### 5.1.3. Bb-CH<sub>3</sub>Scb Schiff Bazı

Şekil 5.3. Bb-CH<sub>3</sub>Scb Polimerik-Schiff bazı.

#### 5.1.3.1. Element Analizi

Bileşiğe ait element analiz sonuçları Tablo 5.1.'de verildi. Bileşiğin kimyasal yapısının elementel analiz sonuçları ile uyumlu olduğu görüldü. Element analiz sonuçlarına göre bulunan ve hesaplanan değerler arasındaki sapmaların, polimerlerden kaynaklanan farklı zincir uzunlukları sebebiyle olabileceği öngörüldü.

### 5.1.3.2. IR Spektrumu

Bileşiğe ait karakteristik IR spektrumları Tablo 5.10.'da verildi. Bileşiğin IR spektrumu EK 9.'da verildi.

Bileşiğe ait  $1685\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan bant karakteristik  $\nu(\text{CH}=\text{N})$  gerilme titreşimi olarak öngörüldü. Bu gözlem, amin ve polimerin katılma-ayrılma reaksiyonu olarak yorumlandı.  $1600\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim bandı  $\nu(\text{C}=\text{C})$  olarak belirlendi.  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilme titreşimi  $1013\text{ cm}^{-1} - 1325\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendi. Aromatik  $\nu(\text{CH})$  ve alifatik  $\nu(\text{CH})$  titreşimleri sırasıyla  $3010\text{ cm}^{-1}$  ve  $2920\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlendi.  $516\text{ cm}^{-1}$ ,  $542\text{ cm}^{-1}$  ve  $696\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim frekansları ise  $\nu(\text{CH})$  düzlem dışı burkulma olarak belirlendi. Ayrıca fenolik  $-\text{OH}$  gerilmesi  $3433\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.

Tablo 5.10. Bb-  $\text{CH}_3\text{Scb}$  Schiff bazının karakteristik IR titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$\nu(\text{OH})$ $\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}} /$ $\nu(\text{CH})_{\text{alifatik}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{düzlem dışı}}$ burkulma
3433 -	1685	1325-1013	3010 2920	1600	696, 542, 516

### 5.1.3.3. $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Bileşiğe ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verileri Tablo 5.11.'de verildi. Bileşiğin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu EK 10.'da verildi.

Bileşiğin yapısı,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki integreasyon büyüklüğüne göre önerildi.  $7.98\text{ ppm}$ 'de gözlenen pik imin grubu olarak belirlendi. Bu imin protonu ( $-\underline{\text{CH}}=\text{N}$ ) polimerik-Schiff bazının integreasyon değeri olarak alındı ve pik yüksekliği (1 birim) bileşikteki toplam  $-\underline{\text{CH}}-\text{CH}_2$  pik yüksekliği ile karşılaştırıldı. Bu integreasyon değerine göre tekrarlanan birim sayısı Bb- $\text{CH}_3\text{Scb}$  için  $-\underline{\text{CH}}=\text{N}/-\underline{\text{CH}}-\text{CH}_2$  1/3 olarak belirlendi. Ayrıca  $-\text{OH}$  protonuna ait pik  $10.20\text{ ppm}$  gözlemlendi. Aromatik protonlara ait pikler  $6.10\text{ ppm} - 6.80\text{ ppm}$  aralığında ortaya çıktı. Alifatik protonlara ait pikler  $0.90\text{ ppm} - 2.25\text{ ppm}$ 'de gözlemlendi.  $4.32\text{ ppm}$ 'de gözlenen pikin  $-\text{OCH}_2$  protonlarına ait olduğu öngörüldü. Ayrıca  $\text{CH}_3$  piki  $2.15\text{ ppm}$  de gözlemlendi [36].



Tablo 5.11. Bb- CH<sub>3</sub>Scb Schiff bazının <sup>1</sup>H-NMR kimyasal kayma değerleri (ppm).

-OH	-CH=N	Aromatik-H	Alifatik-H	-CH <sub>2</sub> O / -CH <sub>3</sub>
10.20	7.98	6.10 - 6.80	0.90 - 2.25	4.32 / 2.15

#### 5.1.3.4. UV-GB Spektrumu

DMF çözücü ortamında alınan, bileşiğe ait UV-GB spektrum verileri Tablo 5.12.'de verildi. Bileşiğin UV-GB spektrumu EK 11.'de verildi.

Bileşiğin UV spektrumunda imin grubuna ait n→ $\pi^*$  geçişi 321 nm'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait  $\pi$ → $\pi^*$  geçişi ise 214-263 nm aralığında ortaya çıktı [35].

Tablo 5.12. Bb- CH<sub>3</sub>Scb Schiff bazının UV spektrum değerleri (nm,  $\epsilon \times 10^4$ ).

İmin n→ $\pi^*$	$\pi$ → $\pi^*$ (aromatik halka)
321(176)	214(118), 263(145)

#### 5.1.3.5. TGA Analizi

Bileşiğe ait TGA analiz sonuçları Tablo 5.13.'de verildi. Bileşiğin TGA eğrisi EK 12.'de verildi.

Bileşiğin, TGA eğrisine göre, termal olarak bir adımda bozunduğu görüldü. Başlangıç bozunma sıcaklığı 294 °C ve son bozunma sıcaklığı 497 °C olarak belirlendi. Bu sıcaklık değerlerinin yüksek olması bileşiğin kararlı olduğunu gösterdi. Bileşiğe ait camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) 144 °C ve endotermik sıcaklık ise 419 °C olarak belirlendi. Polimerlerin mekanik davranışları hakkında bilgi veren T<sub>g</sub> değerinin yüksek olması, Bb-CH<sub>3</sub>Scb Schiff bazının termal olarak kararlı olduğu şeklinde yorumlandı.

Tablo 5.13. Bb- CH<sub>3</sub>Scb Schiff bazının TG\DTA sonuçları.

Termal bozunma sıcaklığı				DTA	
<sup>a</sup> T <sub>i</sub>	<sup>b</sup> T <sub>1/2</sub>	<sup>c</sup> T <sub>f</sub>	Kalan kütle 600 °C (wt%)	Camsı geçiş sıcaklığı T <sub>g</sub> (°C)	Endotermik sıcaklık (°C)
294	413	497	16.9	144	419

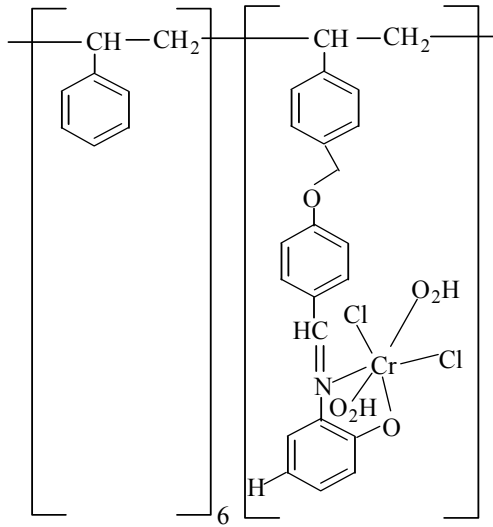
<sup>a</sup> Başlangıç bozunma sıcaklığı (T<sub>i</sub>)

<sup>b</sup> Yarı bozunma sıcaklığı (T<sub>1/2</sub>)

<sup>c</sup> Son bozunma sıcaklığı (T<sub>s</sub>)

## 5.2. Polimerik-Schiff Bazı Kompleksleri

### 5.2.1. Bb-Scb-Cr Kompleksi



Şekil 5.4. Bb-Scb-Cr Polimerik-Schiff bazı.

#### 5.2.1.1. Element Analizi

Bileşiğe ait element analiz sonuçları Tablo 5.1. de verildi. Bileşiğin kimyasal yapısının elementel analiz sonuçları ile uyumlu olduğu görüldü. Element analiz sonuçlarına göre bulunan ve hesaplanan değerler arasındaki sapmaların, polimerlerden kaynaklanan farklı zincir uzunlukları sebebiyle olabileceği öngörüldü.

### 5.2.1.2. IR Spektrumu

Bileşiğe ait karakteristik IR spektrumları Tablo 5.14.'de verildi. Bileşiğin IR spektrumu EK 13.'de verildi.

Polimerik-Schiff bazına ait  $1667\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $\nu(\text{CH}=\text{N})$  gerilme titreşimi komplekste  $1677\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Bu durum imin grubundaki azot atomu üzerinde bulunan elektron çiftinin koordine kovalent bağ yapmak üzere metal atomuna verildiğinin göstergesi olarak değerlendirildi [37].  $1572\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim bandı  $\nu(\text{C}=\text{C})$  olarak belirlendi.  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilme titreşimi ise  $1000\text{ cm}^{-1} - 1319\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendi. Aromatik  $\nu(\text{CH})$  ve alifatik  $\nu(\text{CH})$  titreşimleri sırasıyla  $3024\text{ cm}^{-1}$  ve  $2919\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlendi.  $505\text{ cm}^{-1}$ ,  $532\text{ cm}^{-1}$  ve  $700\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim frekansları ise  $\nu(\text{CH})$  düzlem dışı burkulma olarak belirlendi. Ayrıca komplekste  $420\text{ cm}^{-1}$  ve  $610\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan yeni bantların M-N ve M-O bağlanmasına ait olduğu öngörüldü [38, 39].

Tablo 5.14. Bb-Scb-Cr kompleksinin karakteristik IR titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$\nu(\text{OH})$ $\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}} /$ $\nu(\text{CH})_{\text{alifatik}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatik	$\nu(\text{CH})_{\text{düzlem dışı}}$ burkulma	$\nu(\text{M}-\text{N}) /$ $\nu(\text{M}-\text{O})$
- 3400	1677	1319-1000	3024 2919	1572	700, 532, 505	420 610

### 5.2.1.3. UV-GB Spektrumu

DMF çözücü ortamında alınan, bileşiğe ait UV-GB spektrum verileri Tablo 5.15.'de verildi. Bileşiğin UV-GB spektrumu EK 14.'de verildi.

Bileşiğin UV spektrumunda imin grubuna ait  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi gözlenemedi. Bunun nedeni olarak bu pikin,  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen geniş pik tarafından örtülmüş olabileceği öngörüldü. Aromatik halkaya ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi  $223-255\text{ nm}$  aralığında ortaya çıktı [35]. Ayrıca  $263$ ,  $438$  ve  $609\text{ nm}$ 'de gözlenen geçişler, oktahedral Cr(III) kompleksi için yük transfer geçişleri olarak öngörüldü [40].

Tablo 5.15. Bb-Scb-Cr kompleksinin UV spektrum değerleri (nm,  $\epsilon \times 10^4$ ).

İmin $n \rightarrow \pi^*$ / Aromatik halka $\pi \rightarrow \pi^*$	<sup>a</sup> CT / d-d
-/223(153), 255(179)	263(186), 438(299) / 609(385)

<sup>a</sup>Yük aktarım geçişi

#### 5.2.1.4. TGA Analizi

Bileşiğe ait TGA analiz sonuçları Tablo 5.16.'da verildi. Bileşiğin TGA eğrisi EK 15.'de verildi.

Bileşiğin, TGA eğrisine göre, termal olarak iki adımda bozunduğu görüldü. Başlangıç bozunma sıcaklıkları 219 °C, 267 °C olarak ve son bozunma sıcaklığı 344 °C, 500 °C olarak belirlendi. Bileşiğe ait camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 125 °C ve endotermik sıcaklık ise 244 °C ve 407 °C olarak belirlendi. Koordinasyon bileşiklerinde kristal su koordine olmuş suya göre daha kararsızdır. Bileşiğin TGA eğrisinde 100 °C'lik sıcaklık değişimin olduğu bölgeye kadar herhangi bir kütle kaybının olmaması, yapıda kristal suyunun olmadığı bir göstergesi olarak değerlendirildi. Ve yaklaşık 250 °C'den itibaren meydana gelen kütle kaybının, yapı bozunması ve koordine sularının parçalanması ile ilgili durumu gösterdiği öngörüldü. Bileşiğin maksimum kütle kaybının 500 °C üzerinde olması metal içeren polimer kompleksinin yüksek kararlılığını gösterdi [41].

Tablo 5.16. Bb-Scb-Cr kompleksinin TG\DTA sonuçları.

Termal bozunma sıcaklığı				DTA	
<sup>a</sup> $T_i$	<sup>b</sup> $T_{1/2}$	<sup>c</sup> $T_s$	Kalan kütle 600 °C (wt%)	Camsı geçiş sıcaklığı $T_g$ (°C)	Endotermik sıcaklık (°C)
219 267	408	344 500	21.9	125	244 407

<sup>a</sup> Başlangıç bozunma sıcaklığı ( $T_i$ )

<sup>b</sup> Yarı bozunma sıcaklığı ( $T_{1/2}$ )

<sup>c</sup> Son bozunma sıcaklığı ( $T_s$ )

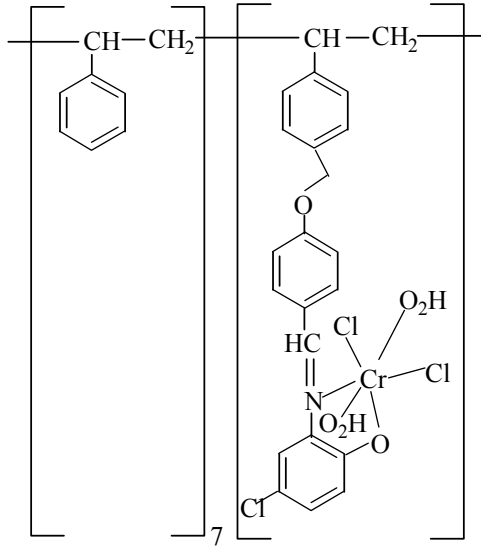
### 5.2.1.5. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi

Komplekse ait krom yüzde değeri Tablo 5.1.de verilmiştir. Kompleksin bulunan ve hesaplanan değerinin uyumlu olduğu görüldü.

### 5.2.1.6. Manyetik Özellik

Bileşiğe ait manyetik duyarlılık ölçümü Tablo 5.1.'de verildi.  $\mu$  : 3.85 BM değeri kompleksin oktahedral geometride ve paramanyetik olduğunu gösterdi.

### 5.2.2 Bb-ClScb-Cr Kompleksi



Şekil 5.5. Bb-ClScb-Cr kompleksi.

#### 5.2.2.1. Element Analizi

Bileşiğe ait element analiz sonuçları Tablo 5.1. de verildi. Bileşiğin kimyasal yapısının elementel analiz sonuçları ile uyumlu olduğu görüldü. Element analiz sonuçlarına göre bulunan ve hesaplanan değerler arasındaki sapmaların, polimerlerden kaynaklanan farklı zincir uzunlukları sebebiyle olabileceği öngörüldü.

### 5.2.2.2. IR Spektrumu

Bileşiğe ait karakteristik IR spektrumları Tablo 5.17.'de verildi. Bileşiğin IR spektrumu EK 16.'da verildi.

Polimerik-Schiff bazına ait  $1617\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $\nu(\text{CH}=\text{N})$  gerilme titreşimi komplekste  $1665\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Bu durum imin grubundaki azot atomu üzerinde bulunan elektron çiftinin koordine kovalent bağ yapmak üzere metal atomuna verildiğinin göstergesi olarak değerlendirildi [37].  $1600\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim bandı  $\nu(\text{C}=\text{C})$  olarak belirlendi.  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilme titreşimi ise  $1010\text{ cm}^{-1}$ - $1317\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendi. Aromatik  $\nu(\text{CH})$  ve alifatik  $\nu(\text{CH})$  titreşimleri sırasıyla  $3100\text{ cm}^{-1}$  ve  $2933\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlendi.  $503\text{ cm}^{-1}$ ,  $533\text{ cm}^{-1}$  ve  $700\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim frekansları ise  $\nu(\text{CH})$  düzlem dışı burkulma olarak belirlendi. Ayrıca komplekste  $417\text{ cm}^{-1}$  ve  $608\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan yeni bantların M-N ve M-O bağlanmasına ait olduğu öngörüldü [38, 39].

Tablo 5.17. Bb-ClScb-Cr kompleksinin karakteristik IR titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$\nu(\text{OH})$ $\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}} /$ $\nu(\text{CH})_{\text{alifatik}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatik	$\nu(\text{CH})_{\text{düzlem dışı}}$ burkulma	$\nu(\text{M}-\text{N}) /$ $\nu(\text{M}-\text{O})$
- 3436	1665	1317-1010	3100 2933	1600	700, 533, 503	417 608

### 5.2.2.3. UV-GB Spektrumu

DMF çözücü ortamında alınan, bileşiğe ait UV-GB spektrum verileri Tablo 5.18.'de verildi. Bileşiğin UV-GB spektrumu EK 17.'de verildi.

Bileşiğin UV spektrumunda imin grubuna ait  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi gözlenmedi. Bunun nedeni olarak bu pikin,  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine karşılık gelen geniş pik tarafından örtülmüş olabileceği öngörüldü. Aromatik halkaya ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi  $232\text{-}265\text{ nm}$  aralığında ortaya çıktı [35]. Ayrıca  $268$ ,  $441$  ve  $641\text{ nm}$ 'de gözlenen geçişler, oktahedral Cr(III) kompleksi için yük transfer geçişleri olarak öngörüldü [40].

Tablo 5.18. Bb-ClScb-Cr ligantının UV spektrum değerleri (nm,  $\epsilon \times 10^4$ ).

İmin $n \rightarrow \pi^*$ / Aromatik halka $\pi \rightarrow \pi^*$	<sup>a</sup> CT / d-d
- / 232(176), 265(177)	268(168), 441(279) / 641(392)

<sup>a</sup>Yük transfer geçişi

#### 5.2.2.4. TGA Analizi

Bileşiğe ait TGA analiz sonuçları Tablo 5.16.'da verildi. Bileşiğin TGA eğrisi EK 18.'de verildi.

Bileşiğin, TGA eğrisine göre, termal olarak iki adımda bozunduğu görüldü. Başlangıç bozunma sıcaklıkları 225 °C, 288 °C olarak ve son bozunma sıcaklığı 274 °C, 475 °C olarak belirlendi. Bileşiğe ait camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 156 °C ve endotermik sıcaklık ise 243 °C ve 425 °C olarak belirlendi. Koordinasyon bileşiklerinde kristal su koordine olmuş suya göre daha kararsızdır. Bileşiğin TGA eğrisinde 100 °C'lik sıcaklık değişiminin olduğu bölgeye kadar herhangi bir kütle kaybının olmaması, yapıda kristal suyunun olmadığı bir göstergesi olarak değerlendirildi. Ve yaklaşık 250 °C'den itibaren meydana gelen kütle kaybının, yapı bozunması ve koordine sularının parçalanması ile ilgili durumu gösterdiği öngörüldü. Bileşiğin maksimum kütle kaybının 500 °C üzerinde olması metal içeren polimer kompleksinin yüksek kararlılığını gösterdi [41].

Tablo 5.19. Bb-ClScb-Cr kompleksinin TG\DTA sonuçları.

Termal bozunma sıcaklığı				DTA	
<sup>a</sup> $T_i$	<sup>b</sup> $T_{1/2}$	<sup>c</sup> $T_s$	Kalan kütle 600 °C (wt%)	Camsı geçiş sıcaklığı $T_g$ (°C)	Endotermik sıcaklık (°C)
225 288	413	274 475	23.4	156	243 425

<sup>a</sup> Başlangıç bozunma sıcaklığı ( $T_i$ )

<sup>b</sup> Yarı bozunma sıcaklığı ( $T_{1/2}$ )

<sup>c</sup> Son bozunma sıcaklığı ( $T_s$ )

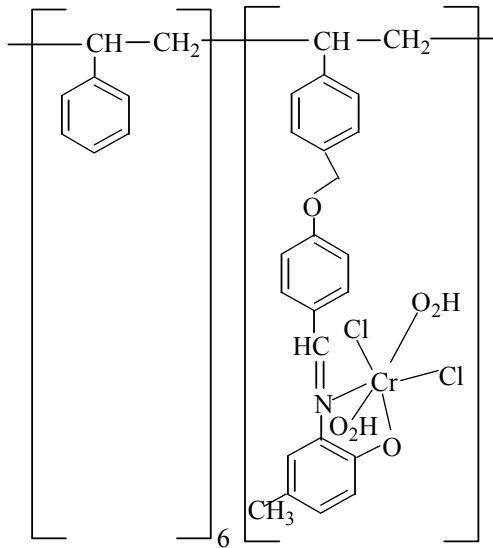
### 5.2.2.5. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi

Komplekse ait krom yüzde değeri Tablo 5.1.de verilmiştir. Kompleksin bulunan ve hesaplanan değerinin uyumlu olduğu görüldü.

### 5.2.2.6. Manyetik Özellik

Bileşiğe ait manyetik duyarlılık ölçümü Tablo 5.1.'de verildi.  $\mu$  : 3.79 BM değeri kompleksin oktahedral geometride ve paramanyetik olduğunu gösterdi.

### 5.2.3. Bb-CH<sub>3</sub>Scb-Cr Kompleksi



Şekil 5.6. Bb-CH<sub>3</sub>Scb-Cr kompleksi.

#### 5.2.3.1. Element Analizi

Bileşiğe ait element analiz sonuçları Tablo 5.1.'de verildi. Bileşiğin kimyasal yapısının elementel analiz sonuçları ile uyumlu olduğu görüldü. Element analiz sonuçlarına göre bulunan ve hesaplanan değerler arasındaki sapmaların, polimerlerden kaynaklanan farklı zincir uzunlukları sebebiyle olabileceği öngörüldü.



### 5.2.3.2. IR Spektrumu

Bileşiğe ait karakteristik IR spektrumları Tablo 5.20.'de verildi. Bileşiğin IR spektrumu EK 19.'da verildi.

Polimerik-Schiff bazına ait  $1685\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $\nu(\text{CH}=\text{N})$  gerilme titreşimi komplekste  $1653\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymıştır. Bu durum imin grubundaki azot atomu üzerinde bulunan elektron çiftinin koordine kovalent bağ yapmak üzere metal atomuna verildiğinin göstergesi olarak değerlendirildi [37].  $1593\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim bandı  $\nu(\text{C}=\text{C})$  olarak belirlendi.  $\nu(\text{C}-\text{O})$  gerilme titreşimi ise  $1117\text{ cm}^{-1}$ - $1300\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendi. Aromatik  $\nu(\text{CH})$  ve alifatik  $\nu(\text{CH})$  titreşimleri sırasıyla  $3015\text{ cm}^{-1}$  ve  $2916\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlendi.  $547\text{ cm}^{-1}$ ,  $608\text{ cm}^{-1}$  ve  $700\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen titreşim frekansları ise  $\nu(\text{CH})$  düzlem dışı burkulma olarak belirlendi. Ayrıca komplekste  $418\text{ cm}^{-1}$  ve  $458\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkan yeni bantların M-N ve M-O bağlanmasına ait olduğu öngörüldü [38, 39].

Tablo 5.20. Bb-  $\text{CH}_3\text{Scb-Cr}$  kompleksinin karakteristik IR titreşim frekansları ( $\text{cm}^{-1}$ ).

$\nu(\text{OH})$ $\nu(\text{H}_2\text{O})$	$\nu(\text{CH}=\text{N})$	$\nu(\text{C}-\text{O})$	$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}} /$ $\nu(\text{CH})_{\text{alifatik}}$	$\nu(\text{C}=\text{C})$ aromatik	$\nu(\text{CH})_{\text{düzlem dışı}}$ burkulma	$\nu(\text{M}-\text{N}) /$ $\nu(\text{M}-\text{O})$
- 3433	1653	1300-1117	3015 2916	1593	700, 608, 547	418 458

### 5.2.3.3. UV-GB Spektrumu

DMF çözücü ortamında alınan, bileşiğe ait UV-GB spektrum verileri Tablo 5.21.'de verildi. Bileşiğin UV-GB spektrumu EK 20.'de verildi.

Bileşiğin UV spektrumunda imin grubuna ait  $n \rightarrow \pi^*$  geçişi  $307\text{ nm}$ 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişi ise  $215\text{-}260\text{ nm}$  aralığında ortaya çıktı [35]. Ayrıca  $296$ ,  $429$  ve  $613\text{ nm}$ 'de gözlenen geçişler, oktahedral  $\text{Cr(III)}$  kompleksi için yük transfer geçişleri olarak öngörüldü [40].

Tablo 5.21. Bb- CH<sub>3</sub>Scb-Cr kompleksinin UV spektrum değerleri (nm,  $\epsilon \times 10^4$ ).

İmin $n \rightarrow \pi^*$ / Aromatik halka $\pi \rightarrow \pi^*$	<sup>a</sup> CT / d-d
326(235) / 215(153), 260(185)	296(206), 429(325) / 613(458)

<sup>a</sup>Yük transfer geçişi

#### 5.2.3.4. TGA Analizi

Bileşiğe ait TGA analiz sonuçları Tablo 5.22.'de verildi. Bileşiğin TGA eğrisi EK 21.'de verildi.

Bileşiğin, TGA eğrisine göre, termal olarak iki adımda bozunduğu görüldü. Başlangıç bozunma sıcaklıkları 225 °C, 344 °C olarak ve son bozunma sıcaklığı 281 °C, 488 °C olarak belirlendi. Bileşiğe ait camsı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) 131 °C ve endotermik sıcaklık ise 250 °C ve 419 °C olarak belirlendi. Koordinasyon bileşiklerinde kristal su koordine olmuş suya göre daha kararsızdır. Bileşiğin TGA eğrisinde 100 °C'lik sıcaklık değişimin olduğu bölgeye kadar herhangi bir kütle kaybının olmaması, yapıda kristal suyunun olmadığı bir göstergesi olarak değerlendirildi. Ve yaklaşık 250 °C'den itibaren meydana gelen kütle kaybının, yapı bozunması ve koordine sularının parçalanması ile ilgili durumu gösterdiği öngörüldü. Bileşiğin maksimum kütle kaybının 500 °C üzerinde olması metal içeren polimer kompleksinin yüksek kararlılığını gösterdi [41].

Tablo 5.22. Bb- CH<sub>3</sub>Scb-Cr kompleksinin TG\DTA sonuçları.

Termal bozunma sıcaklığı			DTA Sonuçlar		
<sup>a</sup> T <sub>i</sub>	<sup>b</sup> T <sub>1/2</sub>	<sup>c</sup> T <sub>s</sub>	Kalan kütle 600 °C (wt%)	Camsı geçiş sıcaklığı T <sub>g</sub> (°C)	Endotermik sıcaklık (°C)
225	414	281	26.3	131	250
344		488			419

<sup>a</sup> Başlangıç bozunma sıcaklığı (T<sub>i</sub>)

<sup>b</sup> Yarı bozunma sıcaklığı (T<sub>1/2</sub>)

<sup>c</sup> Son bozunma sıcaklığı (T<sub>s</sub>)

#### **5.2.3.5. Atomik Absorpsiyon Spektrofotometrisi**

Kompleksine ait krom yüzde değeri Tablo 5.1. de verilmiştir. Kompleksin bulunan ve hesaplanan değerinin uyumlu olduğu görüldü.

#### **5.2.3.6. Manyetik zellik**

Bileşiğe ait manyetik duyarlılık lm Tablo 5.1.'de verildi.  $\mu$  : 3.90 BM değeri kompleksin oktahedral geometride ve paramanyetik olduğunu gösterdi.

## 6. BÖLÜM

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Tez çalışması kapsamında, 4-benziloksibenzaldehit ile 2-aminofenol, 2-amino-4-klorfenol ve 2-amino-4-metilfenol'ün polikondenzasyon reaksiyonları sonucu 3 adet yeni polimerik-Schiff bazı ve Cr(III) kompleksleri sentezlendi.

Polimer tabanlı Schiff bazları ve metal komplekslerinin yapıları spektroskopik yöntemlerle aydınlatıldı. Sentezlenen tüm komplekslerin imin azotu ve fenolik oksijen üzerinden oktahedral geometri gösterdiği ve paramanyetik özelliğe sahip olduğu belirlendi.

İmin grubu içeren polimerlerin mekanik ve termal olarak dayanıklılık göstermeleri; metal içeren polimerlerin elektriksel iletkenliği artırma, biyolojik uygulamalarda antioksidan olarak kullanılabilme gibi pek çok özelliğe sahip olmaları, sentezlemiş olduğumuz modifiye polimerleri önemli kılmaktadır.

Elde edilen modifiye edilen Schiff bazı bağlı polimerlerin, mevcut polimerlerin kullanım alanlarının genişletilmesine katkı sağlayabileceği öngörülmektedir. Polimerlerin antibakteriyel özelliklerinin geliştirilmesi bu alanlardan yalnızca biridir. Bu amaçla, antimikrobiyal ajan olarak kullanılabilmesi öngörüsüyle sentezlenen polimerlerin antibakteriyel ve antifungal özellikleri seçilen bazı bakteriler ve maya karşısında incelenmiş ve test sonuçları bize bunun mümkün olabileceğini göstermiştir. Belirtilen çalışma *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy* adlı uluslararası hakemli bir dergide kabul almıştır [42]. Bu bileşiklerin farklı özelliklerinin incelenmesi ve bu tür bileşiklere yeni örnekler kazandırılması bundan sonraki çalışmalarımız arasında olacaktır.

## KAYNAKLAR

1. Nartop, D., Sari, N., Altundaş, A., Öğütçü, H., Synthesis, Characterization and Antimicrobial Properties of New Polystyrene-bound Schiff Bases and their some Complexes, *J. Appl. Polym. Sci*, 125(3), 1796-1803, 2012.
2. Sari, N., Nartop, D., Loğoğlu, E., Synthesis, Characterization, Conductivity and Investigation of Antimicrobial and Fungus of Magnetic Polymer Including Schiff Bases, *Asian J. Chem*, 21(3), 2331-2339 , 2009.
3. Nishat, N., Parveen, S., Asma, S.D., Ahamad, T., Characterization, and thermal and antimicrobial studies of newly developed transition metal—polychelates derived from polymeric Schiff base, *J. Appl. Polym. Sci.*, 113, 1671-1679, 2009.
4. Marvel, C.S., Torkoy, N., Heat stability studies on chelates from Schiff bases of salicylaldehyde derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 832-835, 1958.
5. Reitze, H., Sawodny, W., The synthesis of polymeric Schiff base metal complexes with 4N ligands, *Inorg. Chim. Acta.*, 103, 53-55 , 1985.
6. Patel, M., Cassidy, P., Fitch, J., Synthesis of poly-Schiff bases and some copper (II) and manganese (II) polychelates, *Inorg. Chim. Acta.*, 118, 33-35, 1960.
7. Sawodny, W., Riedere, M., Additionsverbindungen mit polymeren Chrom(II)-Schiffbase-Komplexen, *Angew Chem.*, 89, 897, 1977.
8. Shea, K.J., Thompsson, E.A., Pandey, S.D., Beauchamp, P., Template Synthesis of Macromolecules. Preparation and Selective Functionalization of Polydivinylbenzene, *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 3149, 1980
9. Pfeiffer, P., Breith, E., Lubbe, E., Tsumaki, T., Tricyclische Orthokondensierte Nebenvolenzringe, *Annalen Der Chemie*, 503, 84-127, 1933.
10. Schiff, H., Über die Aldehyd und Amin Reaktionen, *Annalen der Chemie*, 150, 193-200, 1869.
11. Kazancı, A., Polimer Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2010.
12. Zhong, X., Yi, J., Sun, J., Wei, H.L., Liu, W.-S., Yu, K.B., Synthesis and crystal structure of some transition metal complexes with a novel bis-Schiff base ligand and their antitumor activities , *Eur. J. of Med. Chem.*, 41, 1090-1092, 2006.
13. Patai, S., *Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond*, pp. 238-47, Wiley, New York, 1970.

14. Köksal, H., Yeni İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Elazığ, 1999.
15. Karakaplan, M., Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2008.
16. Şener, M.K., Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komlekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, 1999.
17. Özbülbül, A., Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 2006.
18. Uğur, A., Mercimek, B., Özler M.A., Şahin, N., Antimicrobial effects of bis ( $\Delta^2$ -2-imidazoliny)-5, 5- dioxim and its mono- and trinuclear complexes, Trans. Met. Chem, 25 (4), 421-425, 2000.
19. Yang, Z.-Y., Yang, R.-D., Li, F.-S. and Yu, K.-B., Crystal structure and antitumor activity of some rare earth metal complexes with Schiff base, Polyhedron, 19, 2599-2604, 2000.
20. Uçan, Y.-S., İminooksimli Sciff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Niğde Üniversitesi, Niğde, 2002.
21. Birbiçer, N., Suda Çözünebilir Boyar Maddelerin Metal Komplekslerinin Sentezi ve Boyarmadde Özelliklerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Adana, 1998.
22. Nartop, D., Aromatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesiyle Hazırlanan Aminlerin Yeni Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Ankara, 2006.
23. Saçak, M., Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, 1 s., Ankara, 2002.
24. Bailar, J. C W.-C., Zin, Solubilization of *n*-alkanes into polyazomethines having flexible (*n*-alkyloxy)methyl side chains: 2. Theoretical model for the estimation of solubility limit, Polym., 39, 2977, 1998.
25. Thamizharasi, S., Reddy, A. V. R., Balasubramanian, S., Synthesis and characterization of polymer-metal complexes of copper(II) and nickel(II) derived from poly(2-hydroxy-4-(meth)acryloxyacetophenoneoxime), React. Funct. Polym., 40, 143-153, 1999.

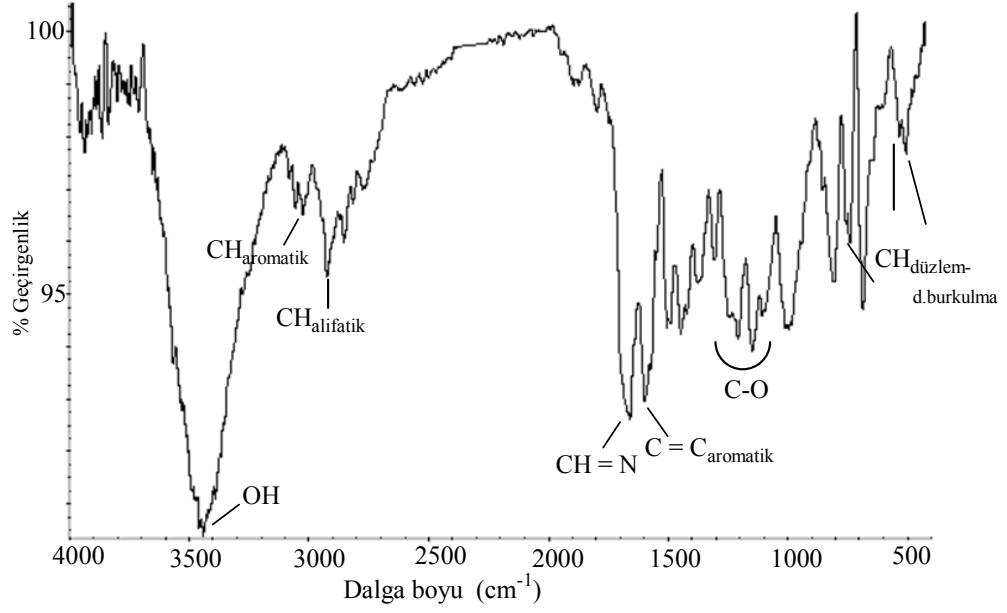
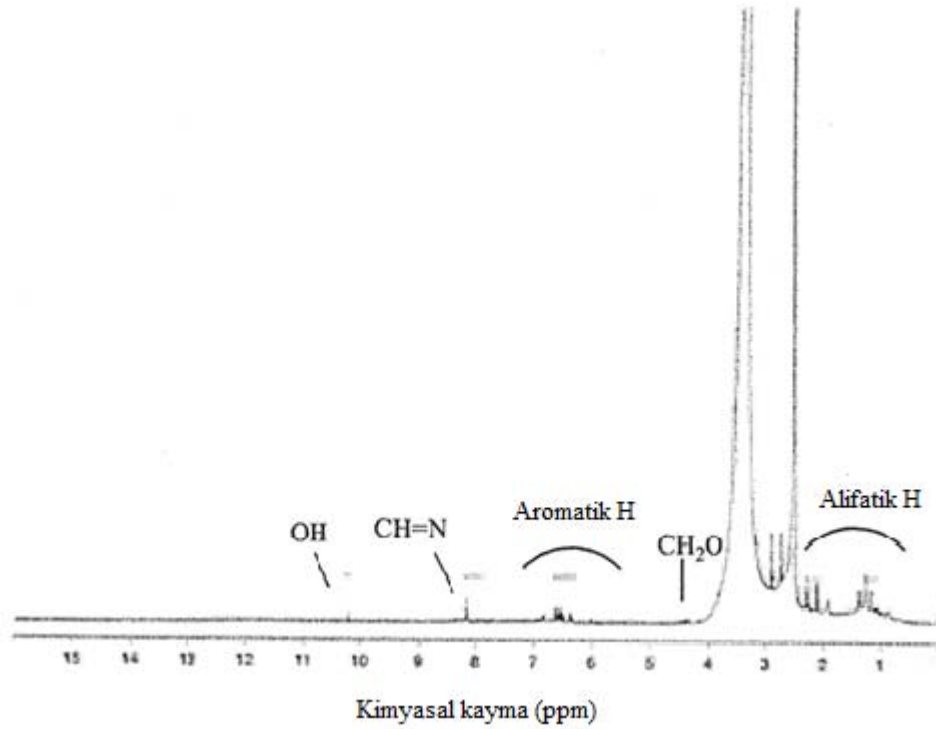
26. El-Sonbati, A. Z., Al-Shihri, A. S. and El-Bindary, A. A., J Inorg. and Organometallic Polymers, 13, 99-108 , 2003.
27. Cameron, C.G. and Pickup, P.G., A conjugated polymer/redox polymer hybrid with electronic communication between metal centres, J. Am. Chem. Soc., 121, 8825, 1999.
28. Lee V.A., Rashidova S., Abstr 36th IUPAC Int Symp Macromol, Seoul, Korea, 513, 1996.
29. Nartop, D., Sarı, N., Novel Poly(styrene) Attached Schiff Bases for uptake Mn(II) and Ni(II) Ions and as Antimicrobial Agent against *M. Luteus*, Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Material, 22(4), 772-779, 2012.
30. Nartop, D., Sarı, N., Altundaş,A., Öğütçü, H., Synthesis, Characterization and Antimicrobial Properties of New Polystyrene-bound Schiff Bases and their some Complexes, Journal of Applied Polymer Science, 125(3), 1796-1803, 2012.
31. Sarı, N., Nartop, D., Loğoğlu, E., Synthesis, Characterization, Conductivity and Investigation of Antimicrobial and Fungus of Magnetic Polymer Including Schiff Bases, Asian Journal of Chemistry, 21(3), 2331-2339, 2009.
32. Bozkır,E.,Sarı, N., Öğütçü, H., Polystyrene Containing Carbinolamine/azomethine Potentially Useful as Antimicrobiyal Agent: Synthesis and Biological Evaluation. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, (DOI: 10.1007/s10904-012-9697-5), 1(1), 2012.
33. Aynacı, E., Sarı ,N., Tümtürk, H., Immobilization of b -galactosidase on Novel Polymers Having Schiff Bases., Artifi cial Cells, Blood Substitutes, and Biotechnology, 39, 259–266, 2011.
34. Deligönül, N., Schiff Bazı Esaslı Polimerik Metal Komplekslerin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik, Antiikrobia ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Sütçü İmam Üniversitesi, K.Maraş, 2006.
35. Kenawy, E.R., Worley S.D., Broughton, R., The chemistry and applications of antimicrobial polymers: A state-of-the-art review., Biomacromol, 8(5), 1359-1384, 2007.
36. Erdik, E., Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Buro Kitapevi, Ankara, pp.183–303, 1993.

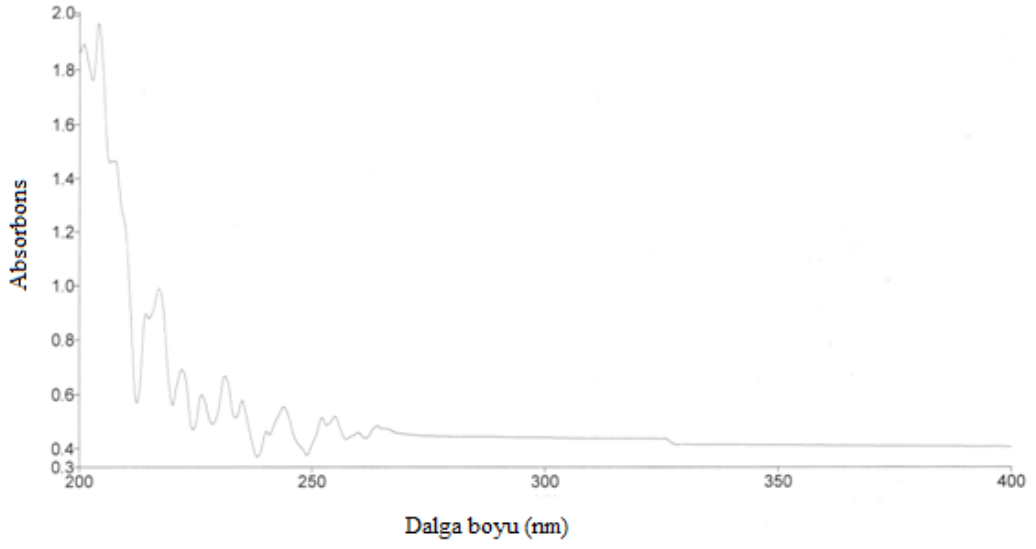
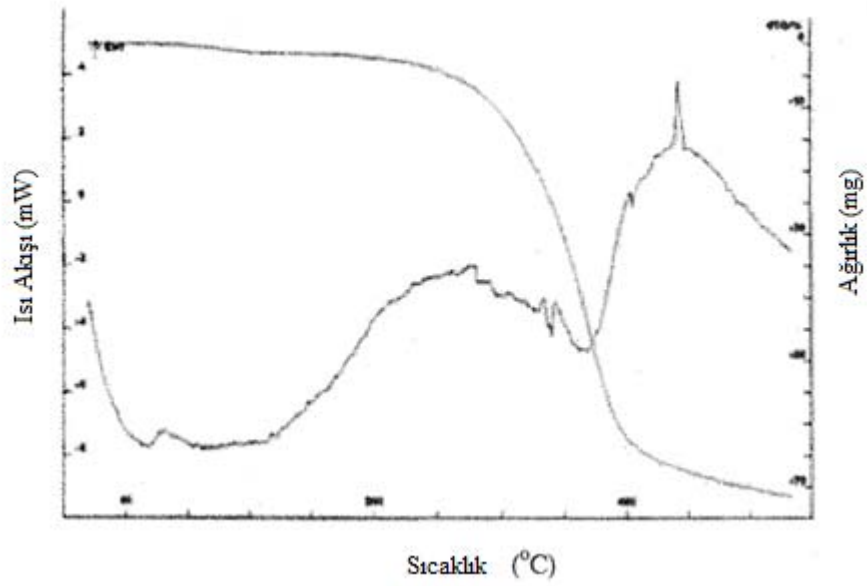
37. Kolawole, G.A., Patel, K.S., The Stereochemistry of Oxosandium (IV) Complexes Drived from Salicylaldehyde and Polymethylenediamines, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 6, 1241-1245, 1981.
38. Yu, P., Li, A.L., Liang, H., Jiang, L., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 45, 3739-3746, 2007.
39. Nakamoto K., *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, New York, pp. 217–227, 1986.
40. Cotton, F.A., Wilkinson, G., *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, pp. 836–839, 1972.
41. Uğur, D., Arslan, H., Kulcu, N., Synthesis, characterization and termal behavior of 1,1 – dialkyl- 3- (4-(3,3- dialkylthioureidocarbonyl) thiourea and its Cu(II), Ni(II) and Co(II) complexes, *Russ. J. Coord. Chem.*, 32 (9) ,669–675, 2006.
42. Selvi, C., Nartop, D., *Spectrochim Acta Part A*, 95, 165-171, doi: 10.1016 / j.saa. 2012.04.079, September 2012.



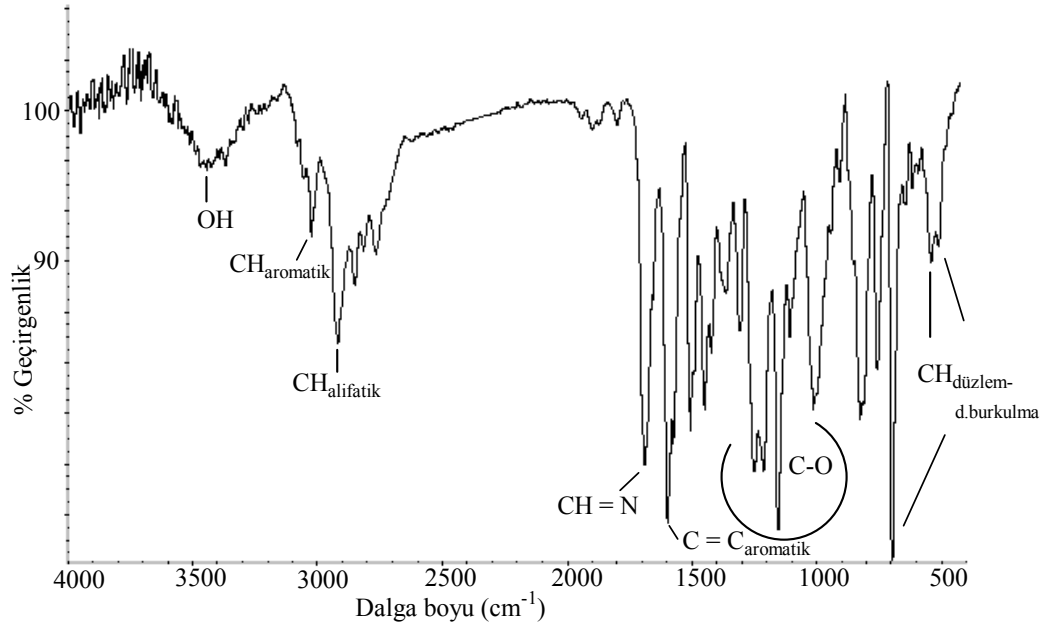
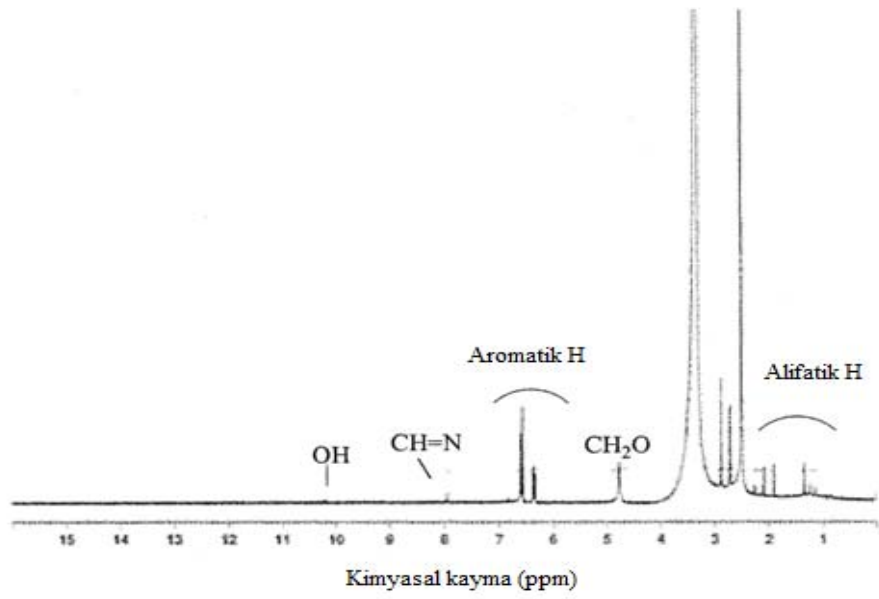
**EKLER**

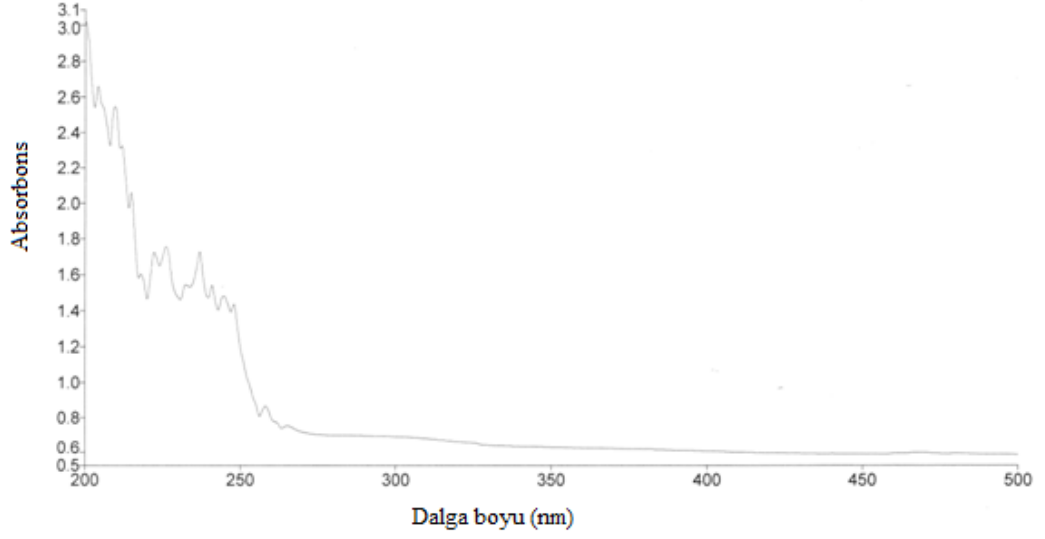
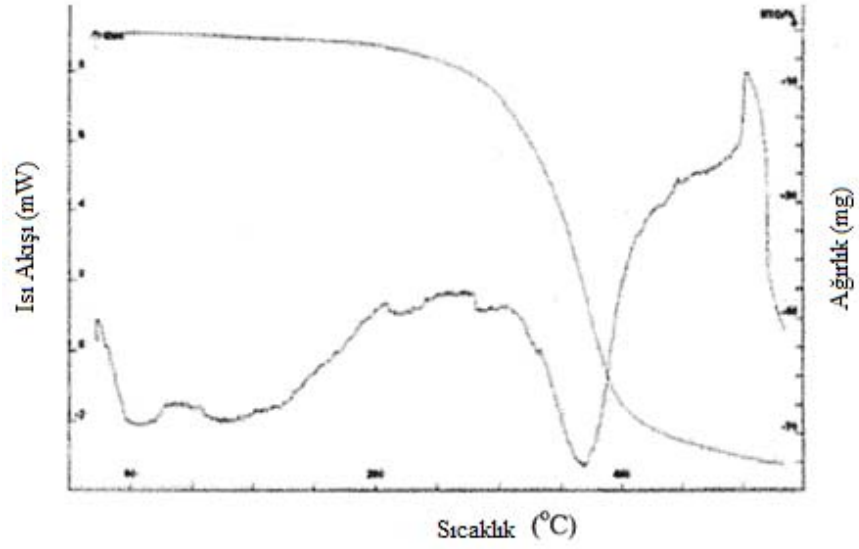
EK 1. Bb-Scb Schiff bazının IR spektrumu.

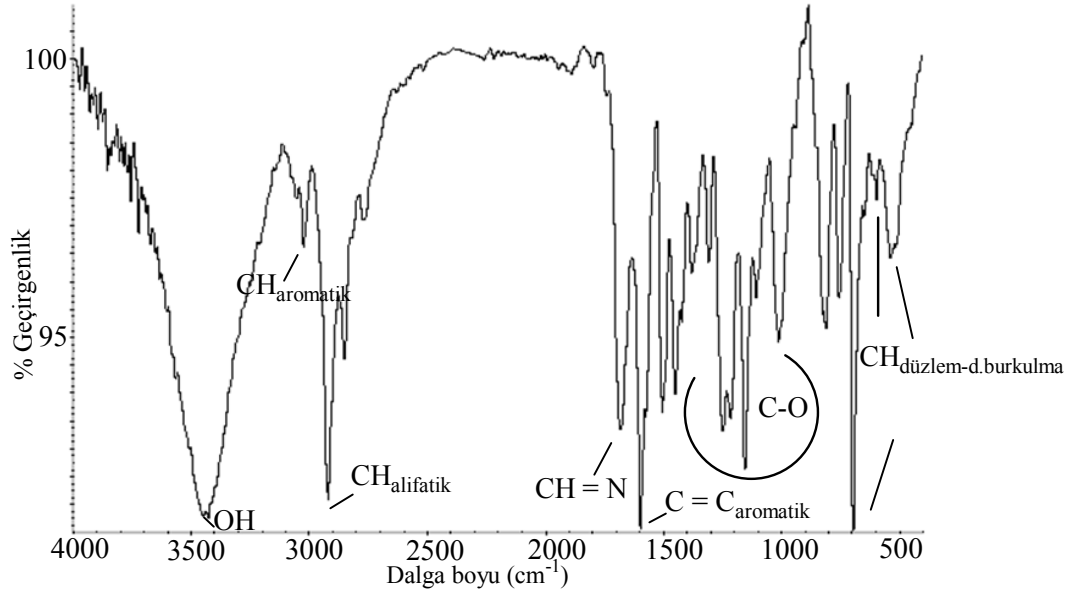
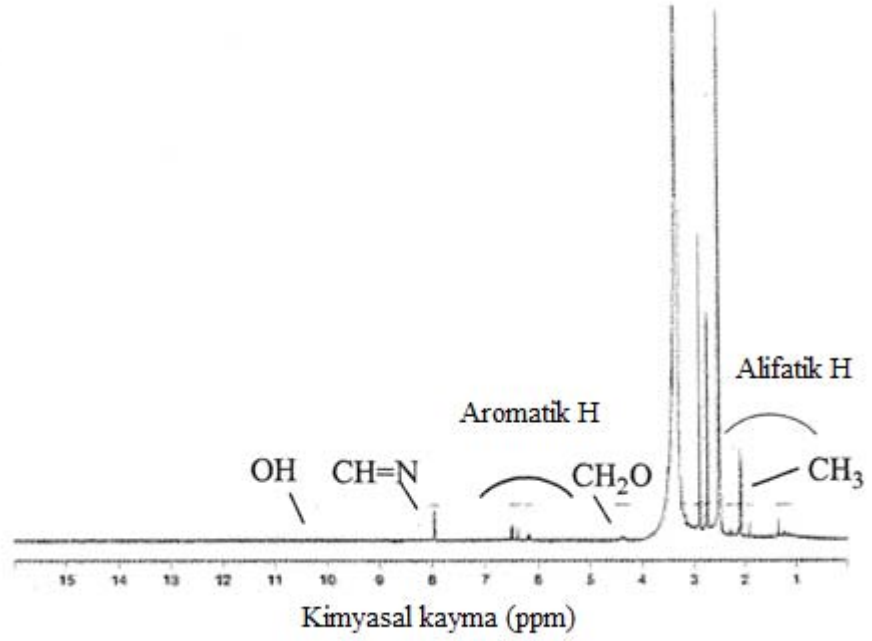
EK 2. Bb-Scb Schiff bazının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

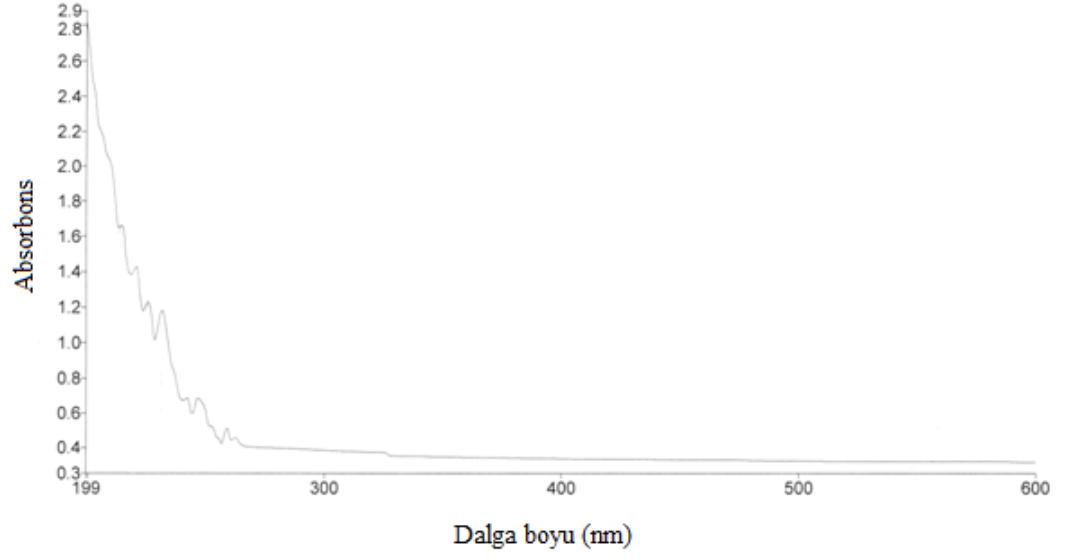
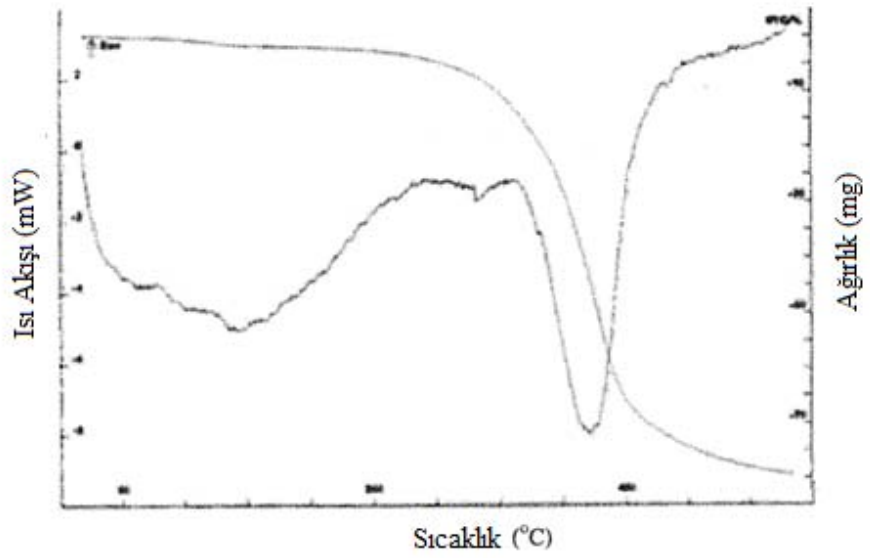
**EK 3.** Bb-Scb Schiff bazının UV spektrumu.**EK 4.** Bb-Scb Schiff bazının TGA eğrisi.

EK 5. Bb-ClScb Schiff bazının IR spektrumu.

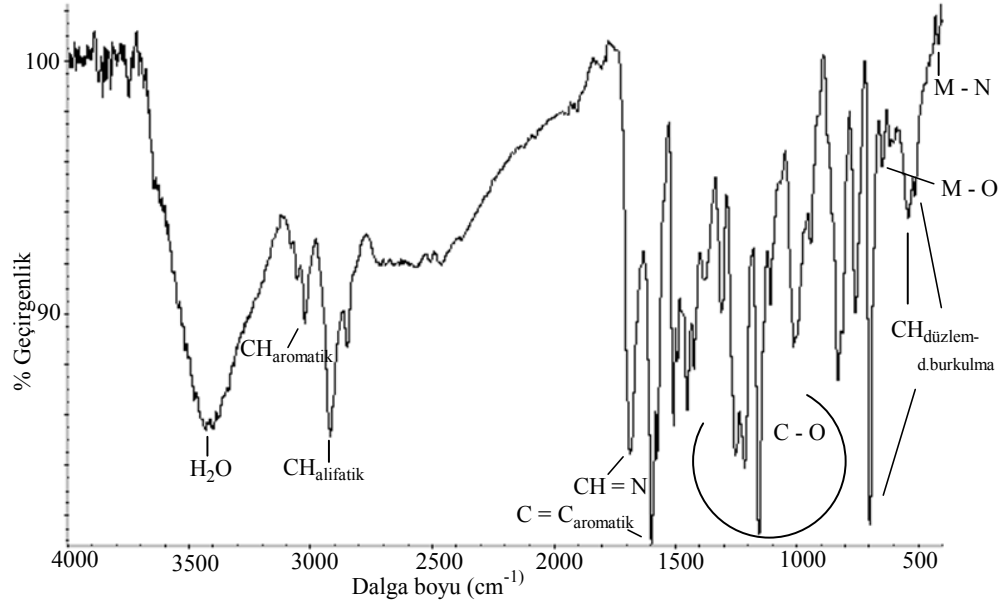
EK 6. Bb-ClScb Schiff bazının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

**EK 7.** Bb-ClScb Schiff bazının UV spektrumu.**EK 8.** Bb-ClScb Schiff bazının TGA eğrisi.

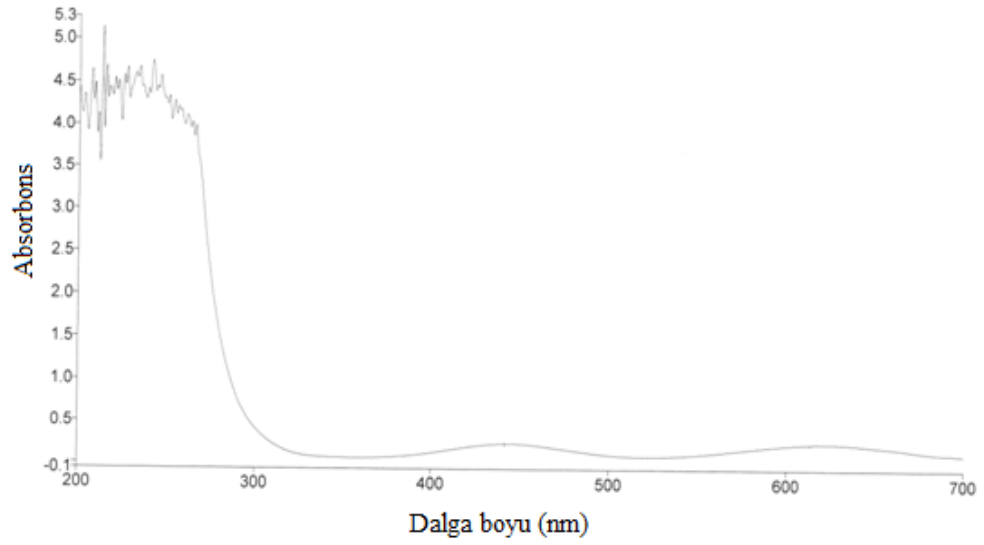
EK 9. Bb-CH<sub>3</sub>Scb Schiff bazının IR spektrumu.EK 10. Bb-CH<sub>3</sub>Scb Schiff bazının <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

**EK 11.** Bb-CH<sub>3</sub>Scb Schiff bazının UV spektrumu.**EK 12.** Bb-CH<sub>3</sub>Scb Schiff bazının TGA eğrisi.

EK 13. Bb-Scb-Cr kompleksinin IR spektrumu.

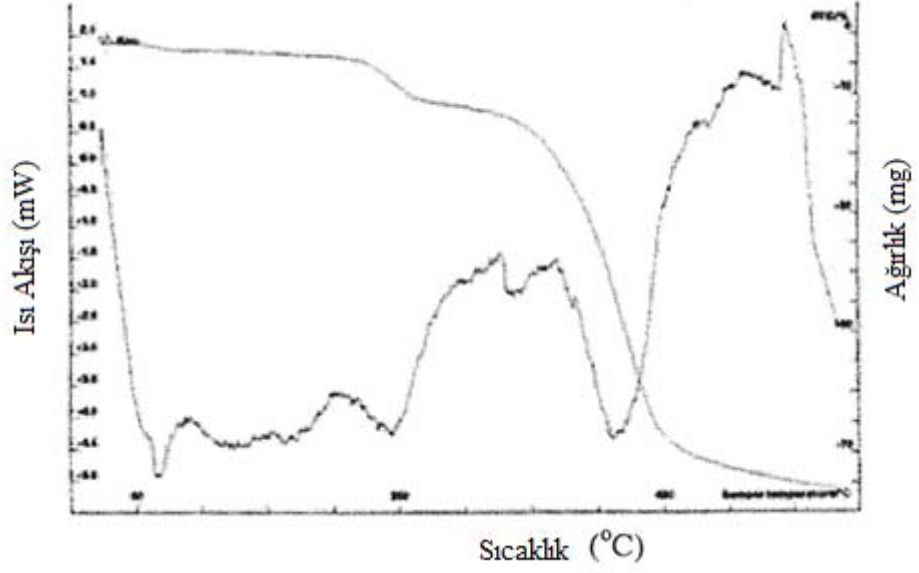


EK 14. Bb-Scb-Cr kompleksinin UV spektrumu.

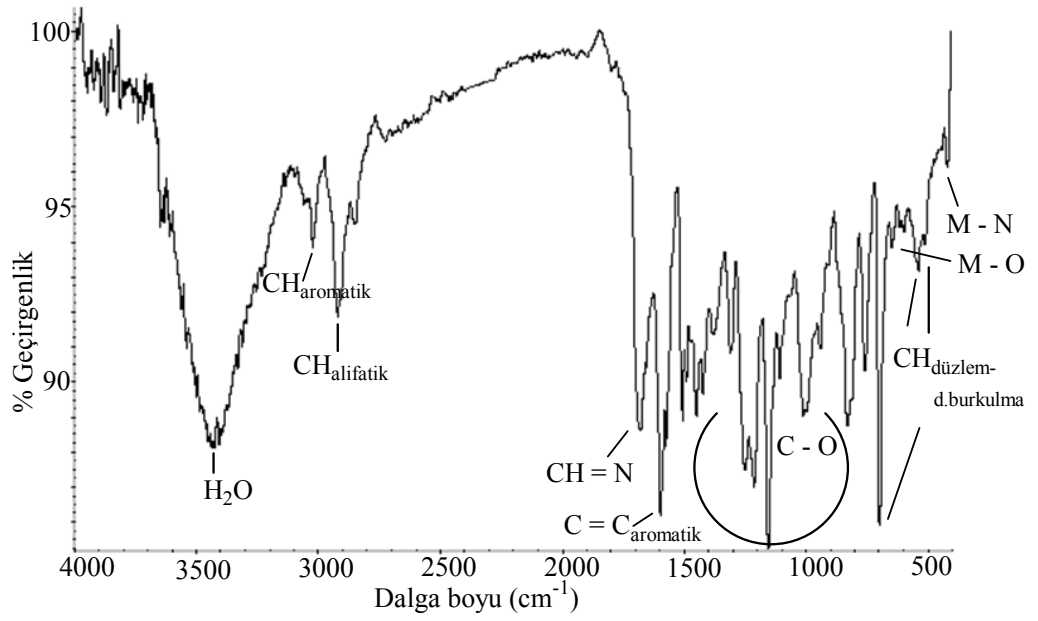


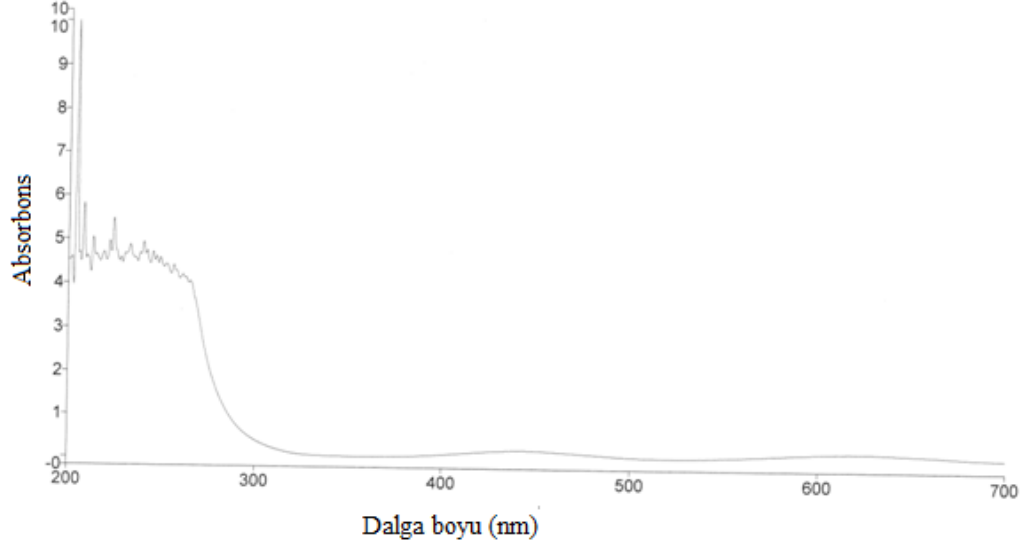
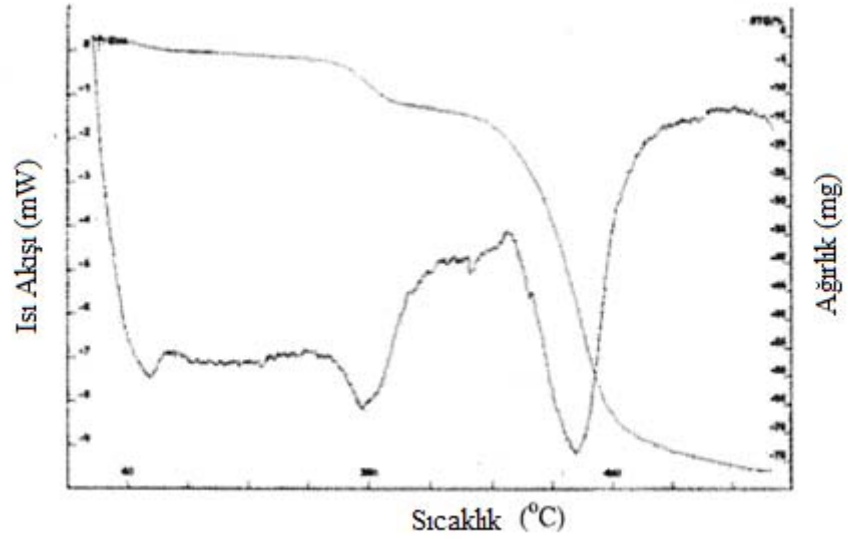


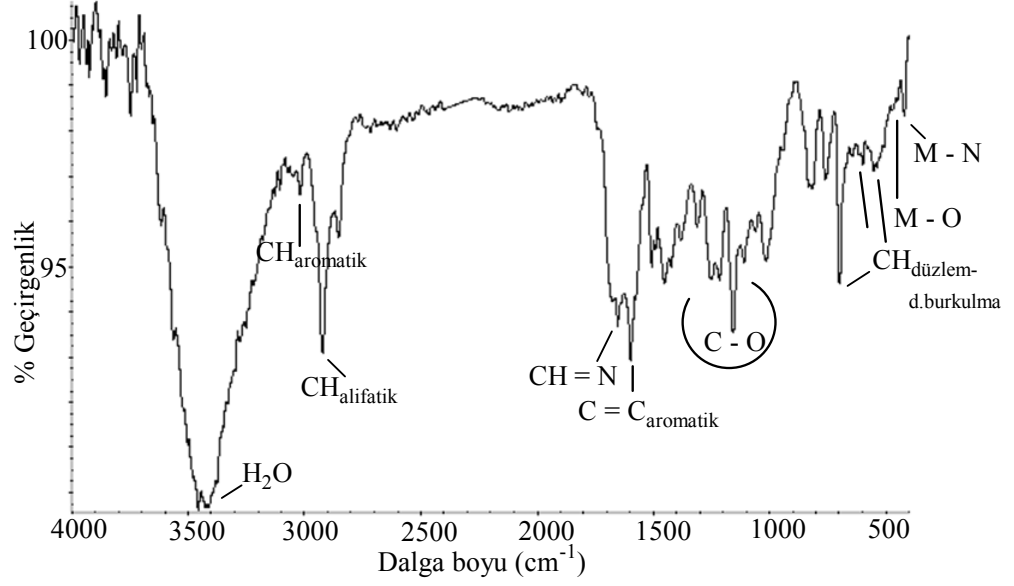
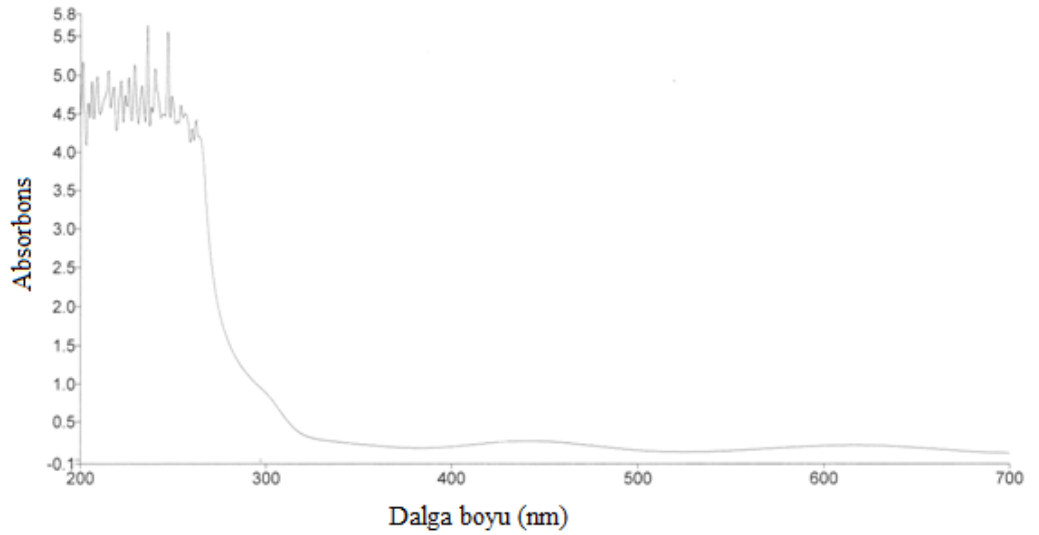
EK 15. Bb-Scb-Cr kompleksinin TGA eğrisi.

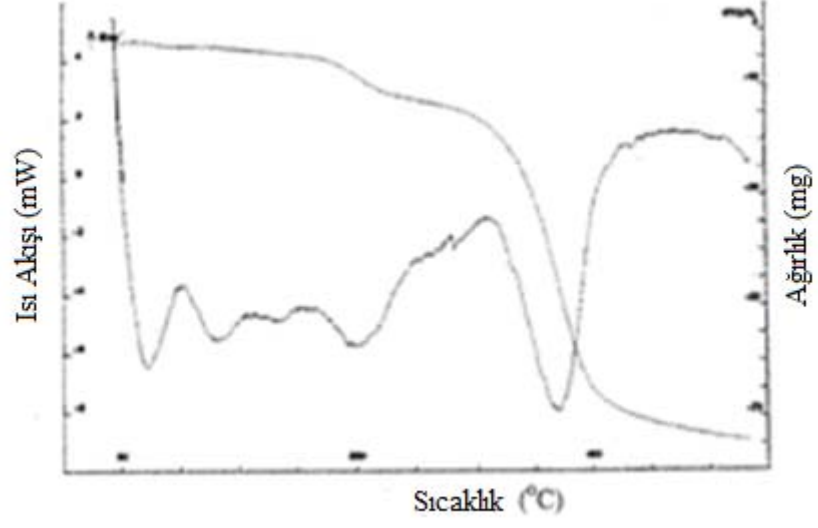


EK 16. Bb-ClScb-Cr kompleksinin IR spektrumu.



**EK 17.** Bb-ClScb-Cr kompleksinin UV spektrumu.**EK 18.** Bb-ClScb-Cr kompleksinin TGA eğrisi.

**EK 19.** Bb-CH<sub>3</sub>Scb-Cr kompleksinin IR spektrumu.**EK 20.** Bb-CH<sub>3</sub>Scb-Cr kompleksinin UV spektrumu.

**EK 21.** Bb-CH<sub>3</sub>Scb-Cr kompleksinin TGA eğrisi.

## ÖZGEÇMİŞ

Canan Selvi 1983 yılında Nevşehir’de doğdu. İlkokulu Nevşehir’de, ortaokulu Kütahya’da tamamladı. 1997-2001 yılları arasında Kardelen Kolejininde okudu. 2001 yılında kazandığı Gazi Üniversitesi Kırşehir Eğitim Fakültesi Fen Bilgisi Öğretmenliği Bölümünden 2005 yılında mezun oldu. 2010 yılında Nevşehir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. Evli , bir çocuk sahibi olup henüz bir yerde göreve başlamadı.

**Adres :** NEVŞEHİR

**Telefon:** 0 384 411 33 86

**e-posta:** canantaskin2005@hotmail.com

