

T.C.
DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ POLİMERİK LİGANDLI METAL KOMPLEKSLERİNİN
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KATALİTİK ETKİSİ ve
ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ**

Fatma SİĞA

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

DIYARBAKIR

Haziran 2011

T.C. DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ
DİYARBAKIR

Fatma SİĞA tarafından yapılan “Yeni Polimerik Liganlı Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Katalitik Etkisi Ve Elektriksel Özelliklerinin Belirlenmesi” konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

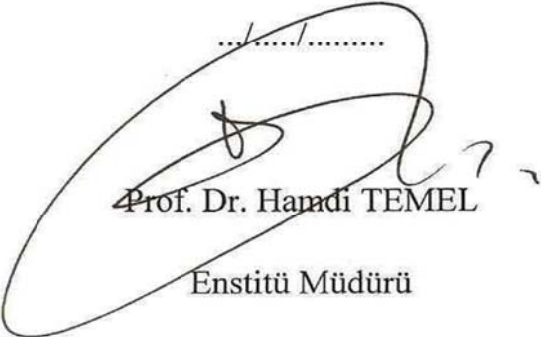
Başkan : Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Üye : Doç. Dr. Feyyaz DURAP

Üye : Yrd. Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 24 / 06 / 2011

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.....

Prof. Dr. Hamdi TEMEL

Enstitü Müdürü

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tezi çalışmalarım sırasında çok yakın ilgi ve desteğini gördüğüm, bilgi birikiminden, tecrübe ve hoşgörülerinden yararlandığım, değerli hocam Prof. Dr. Hamdi TEMEL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bilgi ve tecrübeleriyle benden yardımlarını esirgemeyen, iletkenlik özelliklerin araştırılmasında yardımcı olan sayın Yrd. Doç. Dr. Yusuf Selim OCAK'a teşekkür ederim. TGA, DTA ve Elementel Analiz ölçümlerinin alınmasında yardımcı olan Arş. Gör. Zuhale ERGİN'e, SEM-EDX ölçümlerinde yardımcı olan Uzm. M. Abdullah YILMAZ'a teşekkür ederim.

Çalışmalarımın başından sonuna kadar benden yardımlarını esirgemeyen bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım değerli arkadaşım Arş. Gör. Salih PAŞA'ya teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, tüm okul hayatım boyunca desteğini gördüğüm aileme, tez çalışmalarım boyunca her türlü maddi ve manevi desteğini benden esirgemeyen sevgili eşime, bütün bu yoğunluk içinde hayatımın neşe kaynağı olan canım kızım Nubahar Zin ve uykusuz gecelerimin ortağı canım oğlum Mehmet Said'e sonsuz teşekkür ve şükranlarımı sunuyorum.

Yüksek Lisans tezimi **110 T 332** nolu proje olarak destekleyen **TUBİTAK**'a teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	VII
ABSTRACT	VIII
ŞEKİL LİSTESİ	IX
ÇİZELGE LİSTESİ	XIV
KISALTMA VE SİMGELER	XV
1. GİRİŞ	1
1.1. Schiff Bazları	1
1.2. Polimerler.....	2
1.3. Polimerlerin Özellikleri.....	5
1.3.1. Polimerlerde Molekül Ağırlığı ve Polidispersite	5
1.3.2. Polimerlerin Çözünürlüğü.....	6
1.3.3. Polimerlerin Termal Özellikleri	6
1.3.4. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	8
1.3.5. Termogravimetrik Metod (TGA).....	8
1.3.6. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	8
1.4. Polimerik-Schiff Bazları ve Metal Kompleksleri	9
1.5. Hall Etkisi	13
1.5.1 Hall Mobilitesi (μ).....	14
1.5.2 Yarı iletkenlerde Hall etkisi	18
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	21
3. MATERYAL METOT	29
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler	29
3.2. Kullanılan Cihazlar:	29
3.2. Sentezlenen Maddeler ve Şekiller.....	30
3.3. Suzuki Eşleşme Tepkimesi	31
3.4. Polistren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan	32
3.5. Polistren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Cu(II) Kompleksinin Sentezi	33
3.6. Polistren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Co(II) Kompleksinin Sentezi	34
3.7. Polistren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Ni(II) Kompleksinin Sentezi.....	35

3.8. Polistren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Pd(II) Kompleksinin Sentezi.....	36
3.9 Polistren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Fe(III) Kompleksinin Sentezi	36
3.10. Polistren aminometilatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Ligandının Sentezi	37
3.11. Polistren aminometilatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Cu(II) Kompleksinin Sentezi	38
3.12 Polistren aminometilatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Co(II) Kompleksinin Sentezi	39
3.13 Polistren aminometilatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Ni(II) Kompleksinin Sentezi.....	40
3.14. Polistren aminometilatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Pd(II) Kompleksinin Sentezi.....	41
3.15. Polistren aminometilatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Fe(III) Kompleksinin Sentezi.....	42
3.16 Polistren aminometilatın 2-hidroksi-1- naftaldehit Ligandının Sentezi	43
3.17 Polistren aminometilatın 2-hidroksi-1-naftaldehit Cu(II) Kompleksinin Sentezi	44
3.18. Polistren aminometilatın 2-hidroksi-1- naftaldehit Co(II) Kompleksinin Sentezi	45
3.19. Polistren aminometilatın 2-hidroksi-1-naftaldehit Ni(II) Kompleksinin Sentezi	46
3.20. Polistren aminometilatın 2-hidroksi-1- naftaldehit Pd(II) Kompleksinin Sentezi	46
3.21. Polistren aminometilatın 2-hidroksi-1- naftaldehit Fe(III) Kompleksinin Sentezi	47
3.22. Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi	49
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
4.1. P(S-DVB)L ¹ için Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme.....	51
4.1.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu.....	51
4.1.2. DTA ve TGA Termogramı ve Sonuçları	51
4.1.3. SEM ve EDX Sonuçları	52
4.1.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları	53
4.2. Cu-P(S-DVB)L ¹ için Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme.....	53
4.2.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu:.....	54
4.2.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu	54
4.2.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu	55
4.2.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu	56
4.3. Co-P(S-DVB)L ¹ için Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme.....	56
4.3.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu.....	56

4.3.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu:	57
4.3.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu:	58
4.3.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu	59
4.4. Ni- P(S-DVB)L ¹ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme.....	59
4.4.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu.....	59
4.4.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu:	60
4.4.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu:	61
4.4.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu:	62
4.5. Pd- P(S-DVB)L ¹ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme	63
4.5.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu:.....	63
4.5.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu	63
4.5.3. SEM ve EDX Sonucu Sonuçları ve Yorumu	65
4.5.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu:	66
4.6. Fe- P(S-DVB)L ¹ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme.....	66
4.6.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu:.....	66
4.6.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu	67
4.6.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu	68
4.6.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu	69
4.7. P(S-DVB)L ² İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme.....	69
4.7.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu.....	69
4.7.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu	70
4.7.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu	71
4.7.4. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	72
4.8. Cu-P(S-DVB)L ² İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme	72
4.8.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu.....	72
4.8.2. DTA ve TGA Termogramı ve Sonuçları	73
4.8.3. SEM ve EDX Sonucu Yorumu	74
4.8.4. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	74
4.9. Co- P(S-DVB)L ² İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme	75
4.9.1. IR Spektrum Sonuçları.....	75
4.9.2. DTA ve TGA Termogramı ve Sonuçları:	76
4.9.3. SEM ve EDX Sonucu Yorumu	76
4.9.4. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	76
4.10. Ni- P(S-DVB)L ² İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme	77
4.10.1. IR Spektrum Sonuçları.....	77

4.10.2. DTA ve TGA Termogramı ve Sonuçları	78
4.10.3. SEM ve EDX Sonucu ve Yorumu	79
4.10.4. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	80
4.11. Pd- P(S-DVB)L ² İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme.....	80
4.11.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu.....	80
4.11.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu	81
4.11.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu:	82
4.12. Fe- P(S-DVB)L ² İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme.....	83
4.12.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu:.....	83
4.12.2. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu:	84
4.12.3. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu	84
4.13. P(S-DVB)L ³ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme.....	85
4.13.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu:.....	85
4.13.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu	86
4.13.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu:	86
4.13.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu	87
4.14. Cu- P(S-DVB)L ³ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme	88
4.14.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu.....	88
4.14.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu	89
4.14.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu	90
4.14.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu	91
4.15. Co- P(S-DVB)L ³ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme.....	91
4.15.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu.....	91
4.15.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu:	92
4.15.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu	93
4.15.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu	94
4.16. Ni- P(S-DVB)L ³ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme.....	94
4.16.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu.....	94
4.16.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu	95
4.16.3. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu	96
4.17. Pd- P(S-DVB)L ³ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme	97
4.17.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu.....	97
4.17.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu	98
4.17.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu	99
4.17.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu:	99

4.18. Fe-P(S-DVB)L ³ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme.....	100
4.18.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu.....	100
4.18.2. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu:.....	101
4.18.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu.....	101
4.19. Suzuki Eşleşme Reaksiyonları Sonunda Elde Edilen Sonuçlar ve Verimleri.....	103
4.20. Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi Sonuçlar ve Yorumu.....	104
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	107
6. KAYNAKLAR.....	109
ÖZGEÇMİŞ.....	115

ÖZET

YENİ POLİMERİK LİGANDLI METAL KOMPLEKSLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, KATALİTİK ETKİSİ VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ
FATMA SİĞA

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI
2011

Bu çalışmada polistren amino metilatın, P(S-DVB)L¹, P(S-DVB)L², P(S-DVB)L³ ligantları ve bu ligantların Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II) ve Pd(II) kompleksleri sentezlendi, spektroskopik ve analitik metotlarla karakterize edildi. P(S-DVB)L¹ ve P(S-DVB)L² polimer ligandlarının Suzuki eşleşme tepkimelerindeki katalitik etkinlikleri incelendi. Bütün bileşikler elementel analiz, SEM-EDX, FT-IR, UV ve TGA-DTA gibi yöntemlerle karakterize edildi. P(S-DVB)L¹, P(S-DVB)L², P(S-DVB)L³ ligantlarının ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenlikleri incelendi. Tüm komplekslerin özdirenç değerleri yarı iletkenler sınıfındadır. Yalnız Pd-P(S-DVB)L³ kompleksinin özdirenç değeri diğer komplekslerden daha düşüktür. Diğer bir ifade ile iletkenliği diğer komplekslerden daha yüksektir (10⁷ kat). Ayrıca yapılan ölçümlerde tüm komplekslerin p-tipi yarıiletken özelliği gösterdiği görülmüştür.

Anahtar Kelimeler :Polistren amino metilat, Metal Kompleksler, Elektriksel İletkenlik, Özdirenç, Mobilite, Elektron yoğunluğu, Suzuki Eşleşmesi,

ABSTRACT

SYNTHESES AND CHARACTERIZATION OF NEW POLYMERIC METAL COMPLEXES AND INVESTIGATION OF THEIRS CATALYTIC EFFECT AND ELECTRICAL PROPERTIES

MSc THESIS
FATMA SİĞA

DEPARTMENT OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2011

In this study, aminomethylated polystyrene ligands P(S-DVB)L¹, P(S-DVB)L², P(S-DVB)L³ and their Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II) and Pd(II) metal complexes have been prepared and characterized by the spectroscopic and analytical techniques. The catalytic properties of P(S-DVB)L¹ and P(S-DVB)L² was researched by Suzuki Coupling reactions. All compounds have been characterized by elemental analyses, SEM-EDX, FT-IR, UV and TGA-DTA. The electrical conductivity studies of the P(S-DVB)L¹, P(S-DVB)L², P(S-DVB)L³ ligands and their metal complexes have been carried out. The resistivity values of all complexes are in semiconductor class. But, the resistivity of Pd-P(S-DVB)L³ is lower than the other complexes. In other words, the conductivity of this complex is higher than other complexes (10⁷ times). In addition, it has been seen that all complexes have p-type semiconductor properties.

Key Words: Aminomethylated Polystyrene Ligands, Metal Complexes, Electrical Conductivity, Suzuki Coupling, Resistivity, Mobility, Electron Density

ŞEKİL LİSTESİ

<u>Sekil No</u>	<u>Sayfa No</u>
Şekil 1. 1. Polimer Moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri	5
Şekil 1. 2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)	8
Şekil 1. 3. Polimer maddeler üzerine yapılan termogramların şematik olarak gösterilmesi	9
Şekil 1.4. T=0 K'de farklı yarıiletkenlerde katkı konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elektronların ve hollerin mobilitesi	15
Şekil 1. 5. T=300 K'de katkı konsantrasyonunun fonksiyonu olarak özdirenç değişimi	16
Şekil 1. 6. n-tipi bir yarıiletken için Hall olayı	17
Şekil 1. 7. p-tipi bir yarıiletken için Hall olayı	18
Şekil 2.1. Polimerik schiff bazı hazırlama yöntemi	21
Şekil 2.2. Metal komplekslerinin yapıları	22
Şekil 2.3. (HAPO) ve (HMAPO) polimerinin sentezi	23
Şekil2.4. (HAPO) ve (HMAPO) polimerinin metal tuzları olan koordinasyonu	23
Şekil 2.5. Oligo-4-hidroksibenzaldehitin sentezi	24
Şekil 2.6. Geçiş metali Schiff bazı kompleksleri	25
Şekil 2.7. PS-DCTACE-Cu(II)/Na ₂ SO ₃ içinde MMA'nın polimerazasyonu için önerilen mekanizma sistemi	26
Şekil 2.8. Poli(S-DVB)-S-NH ₂ taneciklerinin SEM görüntüsü ve FI-TR grafiği	27
Şekil 2.9. Vanilin polistren amino metil schiff bazı	28
Şekil 2.10. Polistren amino metil 2-nitrobenzaldehit schiff bazı	28
Şekil 3. 1. Suzuki Eşleşme Tepkimesi	31
Şekil 3. 2. P(S-DVB)L ¹ nin Sentezi	32
Şekil 3. 3 . Cu-P(DVB)L ¹ Metal Kompleksinin Sentezi	33
Şekil 3.4. Co-P(DVB)L ¹ Metal Kompleksinin Sentezi	34

Şekil 3.5. Ni-P(DVB)L ¹ Metal Kompleksinin Sentezi	35
Şekil 3.6. Pd -P(DVB)L ¹ Metal Kompleksinin sentezi	36
Şekil 3.7. Fe- P(S-DVB)L ¹ Metal Kompleksinin Sentezi	37
Şekil 3.8. P(S-DVB)L ² ' nin Sentezi	38
Şekil 3.9. Cu- P(S-DVB)L ² Metal Kompleksinin Sentezi	39
Şekil 3.10. Co- P(S-DVB)L ² Metal Kompleksinin sentezi	40
Şekil 3.11. Ni - P(S-DVB)L ² Metal Kompleksinin Sentezi	41
Şekil 3.12. Pd - P(S-DVB)L ² Metal Kompleksinin Sentezi	42
Şekil 3.13. Fe- P(S-DVB)L ² Kompleksinin Sentezi	43
Şekil 3.14. P(S-DVB)L ³ 'ün Sentezi	43
Şekil 3.15. Cu- P(S-DVB)L ³ Metal Kompleksinin Sentezi	44
Şekil 3.16. Co- P(S-DVB)L ³ Metal Kompleksinin Sentezi	45
Şekil 3.17. Ni- P(S-DVB)L ³ Metal Kompleksinin Sentezi	46
Şekil 3.18. Pd- P(S-DVB)L ³ Metal Kompleksinin Sentezi	47
Şekil 3.19. Fe- P(S-DVB)L ³ Metal Kompleksinin Sentezi	48
Şekil 3.20. Hall etkisi Sistemi	49
Şekil 3.21. Hall etkisi Sisteminin ölçüm alan kısmı	49
Şekil 4. 1. P(S-DVB)L ¹ ligandının FI-TR Spektrumu	51
Şekil 4. 2. P(S-DVB)L ¹ ligandının TGA –DTA termogramı	52
Şekil 4. 3. P(S-DVB)L ¹ ligandının SEM görüntüsü ve EDX grafiği	53
Şekil 4. 4. P(S-DVB)L ¹ Ligandının UV-Vis. Spektrumu	54
Şekil 4. 5. Cu-P(S-DVB)L ¹ kompleksinin FI-TR Spektrumu	55
Şekil 4. 6. Cu-P(S-DVB)L ¹ kompleksinin TGA –DTA termogramı	56
Şekil 4. 7. Cu-P(S-DVB)L ¹ kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği	56
Şekil 4. 8. Cu-P(S-DVB)L ¹ kompleksinin UV Spektrumu	57

Şekil 4. 9. Co- P(S-DVB)L ¹ kompleksinin FI-TR Spektrumu	58
Şekil 4.10. Co-P(S-DVB)L ¹ kompleksinin TGA –DTA termogramı	59
Şekil 4. 11. Co-P(S-DVB)L ¹ kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği	59
Şekil 4. 12. Co-P(S-DVB)L ¹ kompleksinin UV Spektrumu	60
Şekil 4. 13. Ni- P(S-DVB)L ¹ Kompleksinin FI-TR Spektrumu	61
Şekil 4. 14. Ni- P(S-DVB)L ¹ Kompleksinin TGA –DTA termogramı	62
Şekil 4. 15 .Ni- P(S-DVB)L ¹ Kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği	62
Şekil 4. 16. Ni- P(S-DVB)L ¹ Kompleksinin UV Spektrumu	63
Şekil 4. 17. Pd- P(S-DVB)L ¹ Kompleksinin FI-TR Spektrumu	64
Şekil 4. 18. Pd- P(S-DVB)L ¹ Kompleksinin TGA –DTA termogramı	64
Şekil 4. 19. Pd- P(S-DVB)L ¹ Kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği	65
Şekil 4. 20. Pd- P(S-DVB)L ¹ Kompleksinin UV Spektrumu	65
Şekil 4. 21. Fe- P(S-DVB)L ¹ Kompleksinin FITIR Spektrumu	66
Şekil 4. 22. Fe- P(S-DVB)L ¹ Kompleksinin TGA –DTA termogramı	68
Şekil 4. 23. Fe- P(S-DVB)L ¹ Kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği	68
Şekil 4. 24. Fe- P(S-DVB)L ¹ Kompleksinin UV Spektrumu	69
Şekil 4. 25. P(S-DVB)L ² Ligandının FI-TR Spektrumu	70
Şekil 4. 26. P(S-DVB)L ² Ligandının TGA –DTA termogramı	71
Şekil 4. 27. P(S-DVB)L ² Ligandının SEM görüntüsü ve EDX grafiği	71
Şekil 4. 28. P(S-DVB)L ² Ligandının UV-Vis. Spektrumu	72
Şekil 4. 29. Cu- P(S-DVB)L ² Kompleksinin FI-TR Spektrumu	73
Şekil 4. 30. Cu- P(S-DVB)L ² Kompleksinin TGA –DTA termogramı	74
Şekil 4. 31. Cu- P(S-DVB)L ² Kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği	74
Şekil 4. 32. Cu- P(S-DVB)L ² Kompleksinin UV –Vis. Spektrumu	75
Şekil 4. 33. Co- P(S-DVB)L ² Kompleksinin FI-TR Spektrumu	75

Şekil 4. 34. Co- P(S-DVB)L ² Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	77
Şekil 4. 35. Ni-P(S-DVB)L ² Kompleksinin FI-TR Spektrumu	78
Şekil 4. 36. Ni-P(S-DVB)L ² Kompleksinin TGA –DTA termogramı	79
Şekil 4. 37. Ni-P(S-DVB)L ² Kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği	79
Şekil 4. 38. Ni-P(S-DVB)L ² Kompleksinin UV Spektrumu	80
Şekil 4. 39. Pd-P(S-DVB)L ² Kompleksinin FI-TR Spektrumu	80
Şekil 4. 40. Pd- P(S-DVB)L ² Kompleksinin TGA –DTA termogramı	81
Şekil 4. 41. Pd- P(S-DVB)L ² Kompleksinin UV Spektrumu	82
Şekil 4. 42. Fe- P(S-DVB)L ² Kompleksinin FI-TR Spektrumu	83
Şekil 4. 43. Fe-P(S-DVB)L ² Kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği	84
Şekil 4. 44. Fe-P(S-DVB)L ² Kompleksinin UV Spektrumu	83
Şekil 4. 45. P(S-DVB)L ³ Ligandının FI-TR Spektrumu	86
Şekil 4. 46. P(S-DVB)L ³ Ligandının TGA –DTA termogramı	87
Şekil 4. 47. P(S-DVB)L ³ Kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği	87
Şekil 4. 48. P(S-DVB)L ³ Ligandının UV-Vis. Spektrumu	88
Şekil 4. 49. Cu- P(S-DVB)L ³ Kompleksinin FI-TR Spektrumu	89
Şekil 4. 50. Cu- P(S-DVB)L ³ Kompleksinin TGA –DTA termogramı	90
Şekil 4. 51. Cu- P(S-DVB)L ³ Kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği	90
Şekil 4. 52. Cu- P(S-DVB)L ³ Kompleksinin UV Spektrumu	91
Şekil 4. 53. Co-P(S-DVB)L ³ Kompleksinin FI-TR Spektrumu	92
Şekil 4.54. Co- P(S-DVB)L ³ Kompleksinin TGA –DTA termogramı	93
Şekil 4.55. Co-P(S-DVB)L ³ Kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği	93
Şekil 4.56. Co- P(S-DVB)L ³ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu	94
Şekil 4.57. Ni- P(S-DVB)L ³ Kompleksinin FI-TR Spektrumu	95
Şekil 4.58. Ni- P(S-DVB)L ³ Kompleksinin TGA –DTA termogramı	96

Şekil 4.59. Ni- P(S-DVB)L ³ Kompleksinin UV Spektrumu	96
Şekil 4.60. Pd- P(S-DVB)L ³ Kompleksinin FI-TR Spektrumu	97
Şekil 4.61. Pd- P(S-DVB)L ³ Kompleksinin TGA –DTA termogramı	98
Şekil 4.62. Pd- P(S-DVB)L ³ Kompleksinin SEM Görüntüsü ve EDX Grafiği	99
Şekil 4.63. Pd- P(S-DVB)L ³ Kompleksinin UV Spektrumu	99
Şekil 4.64. Fe-P(S-DVB)L ³ Kompleksinin TGA –DTA Termogramı	101
Şekil 4.65. Fe-P(S-DVB)L ³ Kompleksinin SEM Görüntüsü ve EDX Grafiği	102
Şekil 4.66. Fe- P(S-DVB)L ³ Kompleksinin UV-Vis. Spektrumu	102

ÇİZELGE LİSTESİ

Tablo 4.1. Suzuki Eşleşme Reaksiyonları Sonunda Elde Edilen Sonuçlar ve Verimleri	103
Tablo 4.2. Elektriksel Özellikler	105

KISALTMA VE SİMGELER

FT-IR : Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi

TGA : Termal Gravimetrik Analiz

DTA : Diferansiyel Termal Analiz

UV-Vis : Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi

DMF : Dimetil formamit

DMSO : Dimetil sülfoksit

mmol : Milimol

mL : Mililitre

g :Gram

°C : Santigrat derece

AcO : Asetat

1. GİRİŞ

1.1. Schiff Bazları

Aldehit ve ketonların uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondensasyonu sonucu meydana gelen ve yapılarında C=N bulunan bileşiklere “Schiff bazları” denir. Genel olarak yapılarında C=N bulunan bileşiklere “azometin ya da imin bileşikleri” ve C=N bağından oluşan fonksiyonel gruba da “Azometin grubu” denir. Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve C=N grubu içeren bileşikler, ilk defa 1864 yılında Schiff tarafından sentezlendiği için “Schiff Bazları” olarak bilinmektedir (Schiff, 1869). İmin bileşikleri ile ilgili ilk çalışma, Anselmino tarafından Berichte'de yayınlanmıştır. Anselmino bu çalışmasında, Schiff bazlarının izomerisini açıklamıştır. Moore ve Gale, bu bileşikler üzerine ilk çalışmalarını yayınlamışlardır. Bunlar ilk defa 1930'larda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmışlardır (Pfeiffer ve ark. 1933). 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 süstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyonunda reaksiyon dengesi kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α -Pozisyonunda bir süstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü, bu durumlarda başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerizasyon veya

polimerizasyon reaksiyonlarına eğilim gösterebilirler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

1.2. Polimerler

Polimerler monomerik tekrarlanan birimlerin kovalent bağlarla bağlı yüksek molekül ağırlıklı maddeler olarak tanımlanırlar. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesine yol açan reaksiyonlar ise polimerizasyon reaksiyonu olarak adlandırılmaktadır. 20. yüzyılın baslarında, yapay polimerik maddeler ilk kez çeşitli amaçlarla kullanılmak üzere endüstriyel ölçülerde elde edilmeye başlanmıştır. Ancak sentetik yüksek polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925–1935 yıllarında bulunabilmiştir. Staudinger, 1920’li yıllarda “yüksek molekül ağırlıklı maddeler” üzerindeki ilk çalışmalarını yayımladı. Polimerlerin geniş bir kullanım alanına sahip olması nedeniyle çalışma alanları da giderek çeşitlenmiştir. Fonksiyonel grup içeren polimerler ile ilgili çalışmaların giderek çeşitlenmesinin nedeni, tıp ve endüstri teknolojisindeki uygulama alanlarının artmasından kaynaklanmaktadır. Örneğin manyetik polimerler (metal içeren polimerler) toksik, allerji ve kansere yol açmayan özellikleri sayesinde canlı metabolizmasındaki hasarlı dokuyu manyetik alan etkisi ile tedavi edebilmektedir (Sun ve ark. 2000, Özcan ve ark. 2006). Konjuge bağı ve aktif hidroksil grubu içeren polimer Schiff Bazları ise paramagnetizm, yarı iletkenlik, elektro kimyasal hücre ve yüksek enerjiye dayanıklılık gibi yararlı özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı, yüksek sıcaklıkta dayanıklılık gösteren bileşikler, termostabilizatör, grafit materyalleri, epoksi oligomer, blok kopolimer ve ateşe dayanıklı antistatik materyalleri hazırlamada kullanılmaktadır.

Uzun zamandan beri birçok araştırmacı tarafından poli(azometin)’ler üzerinde çalışılmaktadır. Konjuge bağı sistemine sahip polimerlerin yapısına azometin guruplarının da eklenmesi, onlara sıcaklığa karşı dayanıklılık ve elektriksel yarıiletkenlik özellikleri kazandırmaktadır (Delman, 1967; Popov, 1963).

Polistiren iyi katalitik aktivite ve çevreye karşı kararlılığından dolayı en yaygın çalışma alanına sahiptir. Polimer destekli geçiş metallerinin katalizörleri fonksiyonlandırılmış polistiren reçineleri çeşitli organik reaksiyonlarda kullanılmıştır (Maurya 2006, Gupta 2009) ve çapraz bağlanma boyunca düşük palladyum bağlanma gösterir. Endüstride ve günlük hayatta oldukça yaygın olarak kullanılan polistiren

divinil benzen özellikle membran teknolojilerinde, membrana dayalı biyoreaktörlerde kullanım alanı bulmuştur (Jones ve ark. 1999, Serizawa ve ark. 2000)

1.2.1. Polimer Terimleri ve Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırılmaları gerekir. Amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

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

Doğal makromoleküller olmaksızın doğadaki hayatın devamı düşünülemez. Çünkü hayatın kendisini oluşturan temel elemanlar bu moleküllerdir. En iyi bilinen ve hemen akla geliveren örneklerin bazıları proteinler, selüloz, keratin gibi doğal makromoleküllerdir.

Her gün gelişen yeni polimer sentez yöntemleri sayesinde elde edilmiş binlerce polimere hergün yenileri ilave edilmektedir. Günlük hayatın hemen her alanında rastlanan polimerik malzemeler, hayatın vazgeçilmez parçaları olmuşlardır. Polimerik malzemelerin bu kadar geniş kullanım alanlarına sahip olmalarının nedeni, yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olmasından ve ekonomik olarak elde edilebilmelerinden kaynaklanmaktadır. Yapısal özelliklerinin istenildiği gibi ayarlanabilir olması, monomerlerin kendi kendileriyle ve diğer monomerlerle bağlanmalarında, bağlanma şekillerinin ve bağlanma miktarlarının fazlalığının bir sonucudur. Ayrıca istenilen fonksiyonlara sahip polimerler de uygun fonksiyonel gruplu monomerler kullanılarak kolayca hazırlanabilir.

Anorganik polimerlerde esas zincir karbona dayalı yapıya sahip değildir ve genellikle organik polimerlere kıyasla daha fazla ısıya dayanıklı ve daha serttirler.

Uzun zincirler halinde bulunan lineer ya da dallanmış zincirlerden oluşan polimer sistemlerine aynı zamanda termoplastik adı da verilmektedir. Yüksek oranda çapraz bağ içeren sistemler ise termosetting olarak tanımlanır. Termoplastik bir malzeme sıcaklık artışı ile eriyerek şeklini değiştirebilir ve böylece kalıplara dökülebilmesi mümkün olur. Oysa yüksek oranda çapraz bağ içeren bir yapının sıcaklık artışı ile böyle bir değişim geçirmesi, zincirlerin hareketli olmayışı nedeniyle zordur ve sıcaklığın artışı bu tür malzemelerin erimesine değil, malzemenin parçalanmasına neden olur.

Tek tür birimlerden oluşan polimer zinciri homopolimer, iki ya da daha fazla monomer içeren polimerler ise kopolimer olarak adlandırılırlar. Gerçi kopolimerler genellikle farklı monomerlerin düzensiz birleşmesinden oluşarak rastgele (random) kopolimeri oluştururlar. Bununla beraber, alternatif, blok, graft ve steroblok kopolimerler bu kuralın dışındadır. Alternatif kopolimerde monomer birimleri birbiri ardına gelir. Blok kopolimer farklı homopolimerlerin uzun segmentlerini içerir. Graft kopolimer ya da diğer bir deyimle aşı kopolimer ise asıl mevcut bir polimer zinciri üzerinde bir dallanma olarak ikinci bir monomer içerir.

-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A- Homopolimer

-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A- Alternatif kopolimer

-A-B-A-A-A-B-B-A-B-A-A-A-B- Random (Rastgele) Kopolimer

-A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B- Blok Kopolimer

A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A-A

B-B-B-B-B-B-B

Graft (Aşı) Kopolimer

Ayrıca polimerler lineer, dallanmış ve ağ olarak da tanımlanırlar. Lineer polimerde hiçbir dallanma yoktur (A). Graft Kopolimerler dallanmış polimerlerin bir örneğidir (B). Ağ (Network) polimerler, difonksiyonlu monomerler yerine, polifonksiyonlu monomerler kullanıldığında meydana gelirler. Ağ polimerler ayrıca çapraz bağlı polimerleri de kapsarlar (C). Çünkü çapraz bağlanmayla polimer zincirleri hareketliliklerini kaybederler. Bu nedenle erimeyecekleri ya da akmayacakları için

kalıpla da şekillendirilemezler. Yani yukarıda bahsedilen termosetting polimerler grubuna girerler.



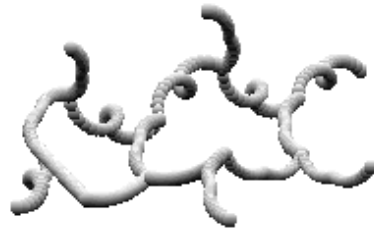
Doğrusal (Lineer) Polimer

(A)



Dallanmış (Branched) Polimer

(B)



Ağ (Network) Polimer

(C)

Şekil 1. 1. Polimer Moleküllerinde ortaya çıkabilecek dallanma tipleri

1.3. Polimerlerin Özellikleri

1.3.1. 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 molekül ağırlığından bahsedilir. Polimerin molekül ağırlığı, ortalama ağırlık (M_w) veya sayısal ortalama (M_n) olarak ifade edilir. Sayısal ortalama ölçümleri, osmotik basınç ve vizkozite

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

1.3.2. Polimerlerin Çözünürlüğü

Eski bir ifade olan ‘benzer benzeri çözer’ ifadesi polimerler içinde geçerlidir. Örneğin polistiren kendi yapısına yakın olan toluen, etil benzen gibi maddelerde, poli(metil metakrilat) asetonda kolayca çözünür. Bir polimerin bir çözücünde çözünebilmesi için polimer-çözücü etkileşiminin, polimer-polimer etkileşiminden daha güçlü olması gerekir. Böylece polimerin çözünürlüğü artar. Bir polimerik maddenin çözünmesi iki aşamada gerçekleştirilebilen yavaş bir olaydır. Çözücü molekülleri, önce polimer içine yavaş yavaş girerek şişkin bir jel oluşturur. Polimer molekülleri ile çözücü molekülleri arasındaki karşılıklı etkileşimler kuvvetli ise ikinci aşamada polimer çözücü içerisinde çözünebilir. Yüksek molekül ağırlıklı bir polimerin çözünmesi bazen günler hatta haftalar alabilir. Polimer, bir çözücünde tam çözünüyorsa zincirler açılır ve gevşer oysa iyi olmayan yani polimerin tam çözünmediği bir çözücünde zincirler açılmamıştır.

Bir polimerin çözünürlüğüne etki eden başlıca faktörler şunlardır:

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

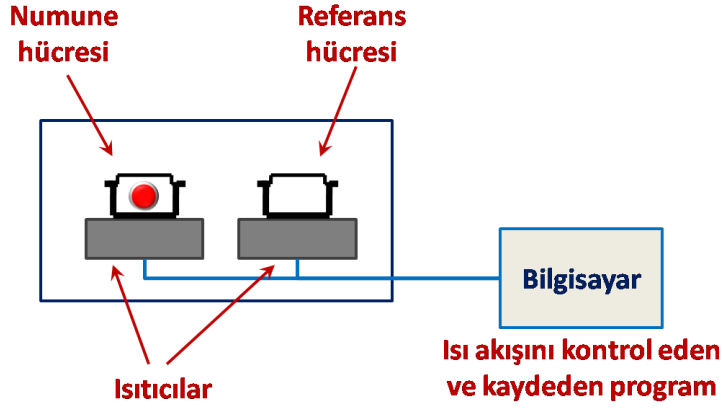
1.3.3. Polimerlerin Termal Özellikleri

Genelde polimerlerde kristal ve amorf bölgeler bir arada bulunmaktadır. Kristal bölgeler malzemeye sertlik ve kırılabilirlik, buna karşılık amorf bölgeler malzemeye tokluk verir. Dolayısıyla malzemenin kristalinite derecesi mekanik özelliklerinde çok

önemlidir. Düzenli yapılar ya da liner zincirler kristal oluşumunu kolaylaştırır. Moleküller arası çekim kuvvetleri de kristaliniteyi arttırmaktadır. Polimerlerin termal özellikleri onların erime ve camsı geçiş sıcaklıkları ile tanımlanır. Polimer zincirleri camsı geçiş sıcaklığı T_g nin altında donmuş bir yapıda T_g nin üzerinde ise kauçuksu durumdadır. Bu sıcaklıkları yan gruplar ya da zincirin sertliği belirlemektedir. Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rastgele dönme ve bükünme evinimleri yaparlar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu, başlıca T_m (kristal erime noktası) ve T_g (camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir. Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hemde T_m 'nin altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa T_g 'nin üzerinde T_m 'nin altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur. Isısal geçişleri belirlemek amacıyla polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Gerek T_g gerekse T_m 'nin çabuk ve kolay sonuç alan termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

1.3.3.1. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlarda biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrikli güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur ki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark, örnekteki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.



Şekil 1.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

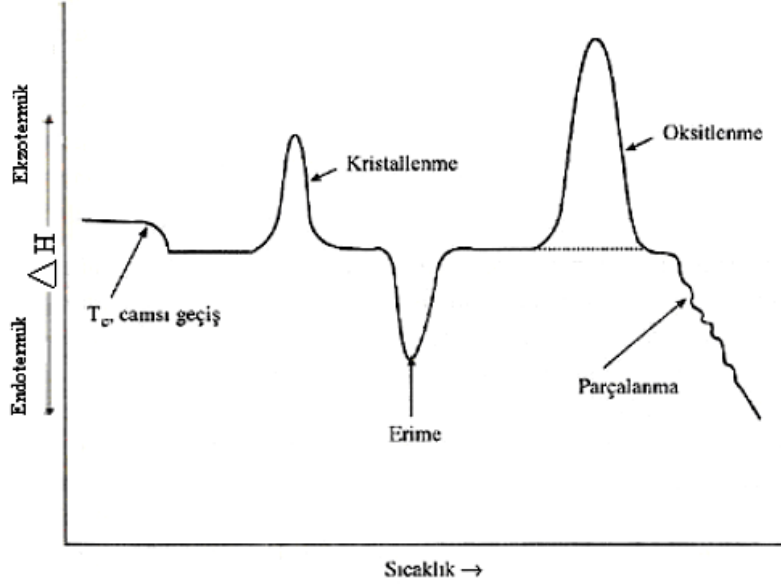
1.3.3.2. Termogravimetrik Metod (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir Tg deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Zamanın fonksiyonu olarak maddenin kütlesinde meydana gelen azalmayı (bazen artmayı) gösteren grafiğe “termogram” veya “termal bozunma eğrisi” denir (Gündüz, 2002). Genel olarak kütle değişimlerinin nedeni, su gibi uçucu bileşenlerin uzaklaşması veya maddenin ayrışmasıdır. Erime gibi kütle değişimine neden olmayan faz değişimleri TG ile incelenmez (Yıldız ve ark. 1997).

1.3.3.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu metotta kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek bir polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. Numunenin sıcaklığıyla (T_n), referansın sıcaklığı (T_s) arasındaki ΔT farkı, devamlı olarak kaydedilir ve sıcaklığa bağlı bir grafik haline getirilir. Böylece şekil 1.3 'te ki gibi bir diferansiyel termogram elde edilir. Bu termogramda, bir polimer bozunma

sıcaklığına kadar ısıtılmaktadır. Başlangıçta bir sıcaklık ΔT düşmesi görülmektedir. Bu sıcaklık düşmesi birçok polimerde görülen camsı geçişten ileri gelir. Camsı geçiş sıcaklığından hemen önce cam gibi amorf ve sert olan polimer, bu sıcaklıkta lastik gibi esnek hale gelir. Camsı geçiş sıcaklığı (T_c) ile gösterilir.



Şekil 1.3 Polimer maddeler üzerine yapılan termogramların şematik olarak gösterilmesi

1.4. Polimerik-Schiff Bazları ve Metal Kompleksleri

Koordinasyon bileşikleri, merkez atomu olarak metal içeren iyon veya moleküllerin metal atomunu sardığı bileşiklerdir. Bir polimer-metal kompleksi sentetik bir polimer ve metal iyonu içerir. Polimer ligandlar metal iyonlarına koordine kovalent bağlarla bağlıdır.

Bir polimer ligandı azot, oksijen ya da kükürten monomerlerin polimerizasyonu veya polimer ile koordinasyon kabiliyeti olan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin reaksiyonu ile elde edilen birbirine sıkı bir şekilde bağlanmış bölümler içerir. Azometin gruplarının ($-\text{CH}=\text{N}-$) kimyasal aktifliğinden dolayı, ana ve yan zincirinde bu grupları içeren polimerler ilgi çekmektedir. Bu çeşit polimerlerin, metallerle kompleks oluşturmalarından dolayı, polimer selatların eldesinde, metallerin ayrılmasında ve enzimlerin kopyalanmasında büyük önem kazandığı rapor edilmiştir (Marvel, 1958, Patel, 1986).

Polimer destekli geçiş metal kompleksleri , polimer desteksiz metal kompleksleri ile karşılaştırıldığında daha yüksek katalitik aktivite gösterirler (Akelah ve ark. 2006, Yoo ve ark. 2006) ve onların reaksiyon sürecinde geri dönüşümü (Chang ve ark. 2006) metal kompleksleri sabitlemek için kullanılmasına rağmen (Akelah 2006), polimer bağlanmalar inorganik bağlanmalarla karşılaştırıldığında katalitik aktiviteleri daha iyi kontrol ettiği görülmüştür (Casagrande 2004) . Polimer bağlı schiff bazı Cu(II) iyon kompleksleri iyon bağlı olmayan komplekslerle kıyaslandığında stirenin oksidasyonunda yüksek katalitik aktivite göstermiştir (Chang 2006). Benzer şekilde polimer bağlı schiff bazı Co(II) iyon kompleksleri hidrojen peroksitin parçalanmasında daha fazla katalitik aktivite ye sahiptir (Gupta 2003). Polimer bağlı schiff bazı kompleksleri tertbutil hidroperoksit varlığında 2,6-di-tert-butilfenol'un oksidasyonunda daha yüksek etkiye sahiptir (Owsik 2006). Metal kompleksleri etkin katalizör özellikleri gösterirler (Temel ve ark. 2006).

Organik polimer destekle ligandın spesifik katalitik kontrol ve kompleksleşme yeteneği üzerinde yönlendirici etki meydana getirilir. Geçiş metali bağlı polimerik ligandlar büyüleyici moleküler yapısı ve yeni katalitik meteryallerin geliştirilmesinde potansiyeldirler (Voladkar ve ark. 2003, Narayanan ve Krishna 2000). Fe(III) (Panpranot ve ark. 2007) Pd(II) (Santra ve Sagar 2003) Ru(III) (Liu ve Rempel 2007) ve Ni(II) (Caordenas ve ark. 2008) kompleksleri bu türler arasında organik veya anorganik polimerlerin önemlerinden bahsetmektedir.

1.5. Polimerlerde İletkenlik

Polimerler, yani plastikler, metallerin aksine yalıtkan ve elektriği iletmeyen maddeler olarak bilinmekteydi ve bu özelliği ile de elektrik tellerinin kaplanmasında kullanılmaktadır. Çünkü böylece elektrik tellerinin canlılarla ve birbirleriyle kısa devre teması önlenir. Ancak, bütün bunlarla birlikte Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid ve Hideki Shirakawa isimli bilim adamları yaptıkları buluşlarıyla bir polimer olan poliasetilenin (polyacetylene) hemen hemen bir metal gibi iletken olabileceğini gösterdiler. Bu buluşla polimerlerin hep yalıtkan olma imajı da değiştirilmiş olmaktadır. Bu bilim adamları bu buluşları ve polimerlerle ilgili sonraki çalışmalarından dolayı Nobel 2000 kimya ödülüne layık görülmüşlerdir.

Poliasetilen, Shirakawa ve arkadaşları tarafından 1974 te, Ziegler Natta (Ziegler ve Nata, Nobel 1966 kimya ödülü) katalizini kullanarak, asetilenden gümüş renkli, parlak görünümlü bir film hazırlayana kadar siyah bir toz olarak bilinirdi. Fakat o metalik görünümüne rağmen henüz bir iletken değildi. Bununla birlikte, 1977 de, Shirakawa, MacDiarmid ve Heeger klor (chlorine) brom (bromine) veya iyot (iodine) buharı ile yükseltgenme (oxidation) yaptırdıkları polimer filmlerinin, orijinal hallerinden, 109 kez daha iletken olduklarını buldular(Shirakawa ve ark. 1977). Polimerlerin halojenlerle muamelesi yarıiletkenlerdekine benzer biçimde “katkılama” (doping) olarak isimlendirilmiştir. Poliasetilenin “katkılı” hali metre başına 105 siemenslik bir iletkenliğe sahiptir. Bu da daha önce bilinen polimerlerinkinden epeyce yüksek bir değerdir. Bir kıyaslama yapacak olursak, iyi bir yalıtkan olan teflonun iletkenliği 10^{-16} S m⁻¹ iken ve gümüş ile bakırınki 10^8 S m⁻¹ dir.

İletken bir polimerin temel özelliği polimerin omurgası (ana zincir) boyunca konjuge (ardışık sıralanmış) çift bağların olmasıdır. Konjugasyonda, karbon atomları arasındaki bağlar birbiri ardı sıra değişen tek ve çift bağlar şeklinde dizilmişlerdir. Her bir bağ kuvvetli bir kimyasal bağ olan “sigma” (σ) bağı içerir. İlâveten, her çift bağda daha zayıf (% 30) ve daha az lokalize olmuş bir “pi” π bağı vardır. Bunlara rağmen, konjugasyon, polimer maddeyi iletken yapmak için yeterli değildir. Fakat bunlara dopant maddeleri girilerek iletkenliği artırılabilir. Dopantların yaptığı şey malzeme içersinde elektron ve “hole” lerin sayısını arttırmaktır. Bir elektron eksikliğinin olduğu konuma bir hole denir. Böyle bir “hole” komşu bir konumdan atlayan bir elektronla doldurulduğunda yeni bir hole oluşturulur ve bunun böyle devam etmesiyle yükün uzun bir mesafeye göç etmesi sağlanır(Nunzi 2002).

1.5.1 Elektriksel İletkenlik

İletkenlik ohm kanunu ile tanımlanır:

$$V = RI$$

Burada I bir dirençten geçen akımdır (Amper biriminde). V de direncin uçları arasındaki potansiyeldir (Volt biriminde). Orantı sabiti R de Ohm (Ω) biriminde iletkenin “direnç” dir. R direncini bulmak için direncin uçları arasına bilinen bir voltaj

uygulanır geçen akım ölçülür. Direncin tersine (R^{-1}) iletkenlik denir. Ohm kanunu deneye dayalı bir kanundur ve tersinmez termodinamikle ilişkilidir. Potansiyel gradyantının bir sonucu olarak I akımı harcanan enerjiye belirler (RI^2 , Joule s^{-1}). Bütün maddeler Ohm kanununa itaat etmez. Gaz boşalması, vakum tübler, yarıiletkenler ve bir boyutlu iletkenler (lineer polien zinciri gibi) genellikle Ohm kanunundan saparlar. Ohmik maddede direnç numunenin l uzunluğu ile doğru orantılı ve numunenin kesit alanı A ile ters orantılıdır:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

Burada ρ , Ω cm (SI biriminde Ω m) biriminde özdirençtir. Bunun tersi, $\sigma = \rho^{-1}$ dir ve buna da öziletkenlik denir. İletkenlik birimi Siemens ($S = \Omega^{-1}$) dir. Öziletkenliğin birimi ise $S m^{-1}$ dir.

Öziletkenlik yük taşıyıcıların yoğunluk miktarına (n) ve onların madde içinde ne kadar hızlı hareket edebildiğine (μ hareketlilik) bağlıdır. Bu bağlılık aşağıdaki gibi formülleştirilir.

$$\sigma = n\mu e$$

1.5.2. İletken polimerlerin Uygulamaları

Aşağıda ticari örnekleri verilen malzeme listesi, Heeger'in, Mac Diarmid ve Shirakawa'nın buluşlarının, iletken polimerlerin daha sonraki gelişimi üzerine etkilerini göstermesi açısından önemlidir. Polimerlerin kullanımına yönelik temel ilgi, polimer filmlerin oluşum sürecinde çözelti kullanılarak düşük maliyetli üretimler üzerinedir. Örneğin, hafif veya yumuşak displaylar ve entegre devreler, teorik olarak basit inkjet printer teknikleri kullanılmasıyla imal edilebilirler.

Katkılanmış polianilin bir iletken ve elektronik devrelerin elektromanyetik perdelenmesi için kullanılmaktadır.

Ploystyrenesulfonic asit ile katkılanmış Poly (ethylenediaxythiophene) (PEDOT) polimeri, pphotografik emülsiyonlar üzerine elektrik boşalmalarını önlemek

için bir anti-statik kaplama malzemesi olarak imal edilmiştir ve polimerik ışık yayımlayan cihazlarda hole enjekte eden bir elektrot olarak da kullanılmaktadır.

Poly(phenylene vinylidene) türevleri, elektrolüminesans displayların (mobil telefon displayları) pilot üretiminde kullanılacak aktif katmanlar için en büyük adaylardan biridir.

Poly(dialkylfluorene) türevleri, ful renkli video matris displaylardaki yayımlayıcı (emissive) katman için kullanılmaktadır.

Poly(thiophene) türevleri, alan etkili transistörlerin yapımını vaat ediyor. Bunların süpermarket kontrollerinde (checkout) kullanılması mümkün olabilir.

Poly(pyrrole) türevleri mikrodalga soğuran “gizli: stealth” (radara yakalanmaz) ekran kaplaması olarak test edilmiştir. Ayrıca çeşitli algılama cihazlarının aktif ince katmanı olarak da kullanılabilir.

İletken polimerlerin diğer mümkün uygulamaları süperkapasitörler ve elektrolit-tipi kapasitörleri içermektedir. Polianilin gibi bazı iletken polimerler, birçok protonasyona ve osidasyona uğramış biçimlerinin bir sonucu olarak geniş bir aralıkta renklenme gösterirler. Bunların bu elektrokromik özellikleri, örneğin, yazın güneş ışığını absorbe eden “akıllı: smart) pencereler yapılmasında kullanılabilir. Polimerlerin sıvı kristal üzerine bir avantajı, büyük sayfalar (çok büyük kâğıt yapraklar) biçiminde üretilebilmeleri ve sınırsız görüş açısına sahip olmalarıdır. Bu polimerler genellikle, elektron-tabancalı displaylar kadar hızlı tepki vermezler. Çünkü, dopantların, polimerin bir ucundan bir ucuna göç etmesi için belli bir zamanın geçmesi gerekir. Fakat buna rağmen, birçok uygulamalar için yeterince hızlıdır.

1.6. Hall Etkisi

Manyetik alan içerisinde bulunan ve üzerinden akım geçen bir iletken boyunca gerilim oluşması olayına Hall etkisi denilmektedir. 1879'da Edwin Hall tarafından keşfedilmiştir. Gerilimin doğrultusu, iletken üzerinden geçen akımın ve manyetik alanın yönüne diktir.

Hall katsayısı, indüklenen elektrik alanın akım yoğunluğu ve manyetik alanın çarpımına oranı olarak tanımlanır. Bu katsayı, iletkenin yapıldığı malzemenin karakteristik bir özelliğidir ve değeri akıma katkıda bulunan yük taşıyıcılarının tipi, sayısı ve özelliklerine bağlıdır.

Hall etkisi, bir iletkendeki akımın doğası nedeniyle meydana gelir. Akımı meydana getiren, yük taşıyan birçok parçacığın (genellikle elektronlardır fakat bu zorunlu değildir) hareketidir. Hareket yönlerine paralel olmayan bir manyetik alan içinde hareket eden yükler üzerine Lorentz Kuvveti adı verilen bir kuvvet etki eder. Söz konusu manyetik alanın yokluğunda yükler yaklaşık olarak düz bir doğru boyunca yol alır. Ancak yüklerin hareket doğrultusuna dik bir manyetik alan uygulandığında, izledikleri yollar eğrilecek ve hareketli yükler malzemenin bir yüzünde birikecektir. Bunun sonucu olarak diğer yüz, akım taşıyıcı yüklerin yokluğu nedeniyle eşit ve zıt yüklü kalacaktır. Sonuçta Hall elementi boyunca yük yoğunluğu asimetrik olarak dağılacaktır ve dağılımın doğrultusu hem yük taşıyıcılarının hareket doğrultusuna hem de manyetik alanın doğrultusuna dik olacaktır. Böyle bir yük dağılımı Hall elementi içinde bir elektrik alan oluşturacak ve bu elektrik alan daha fazla elektron göçünü engelleyecektir. Bunun sonucu olarak Hall malzemesi üzerinden akım geçmeye devam ettiği sürece sabit bir potansiyel fark oluşacaktır.

1.6.1. Hall Mobilitesi (μ)

Hall etkisi deneyinde iki türlü elektrik alan oluşur. Birincisi önceden de belirttiğimiz şekilde yük taşıyıcıların dağılımı sonucu oluşan ' E_H ', ikincisi ise yarı iletken maddeye verilen voltaj sonucu oluşan " E_{app} " dır. Yük taşıyıcıların hızının sisteme verilen voltaj sonucu oluşan elektrik alanına oranına Hall Mobilitesi denir.

$$E_{app} = \frac{V_{app}}{l}$$

Hall mobilitesini

$$\mu = \frac{v}{E_{app}}$$

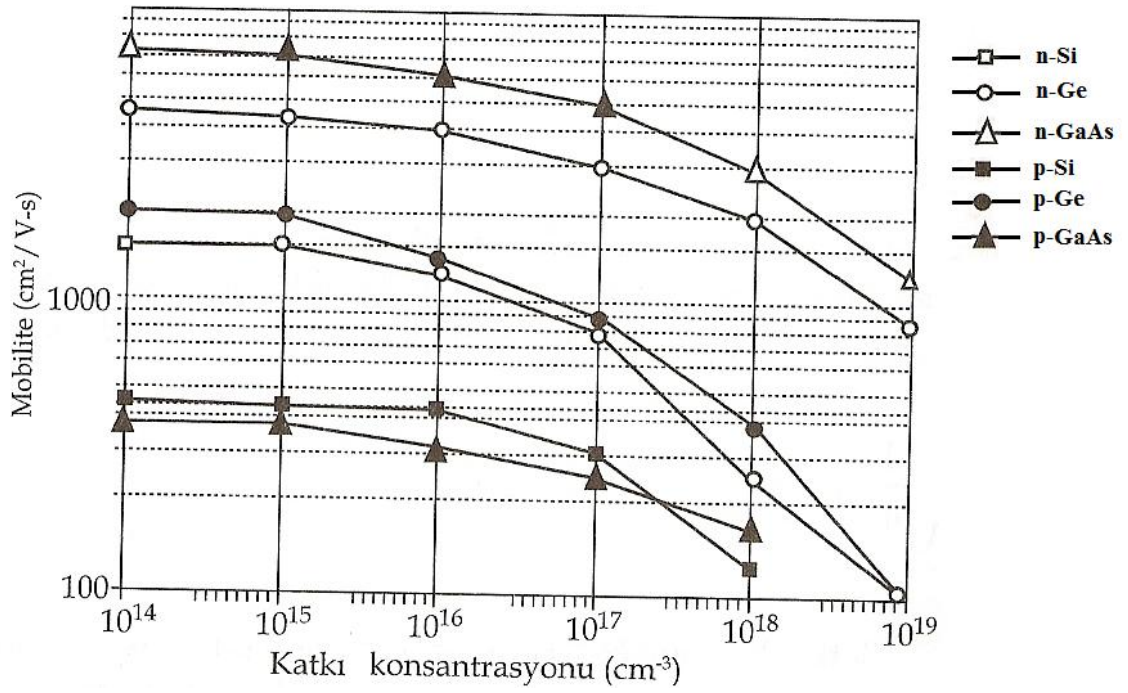
ve cismin iletkenliğini de

$$\sigma = \frac{l}{RA}$$

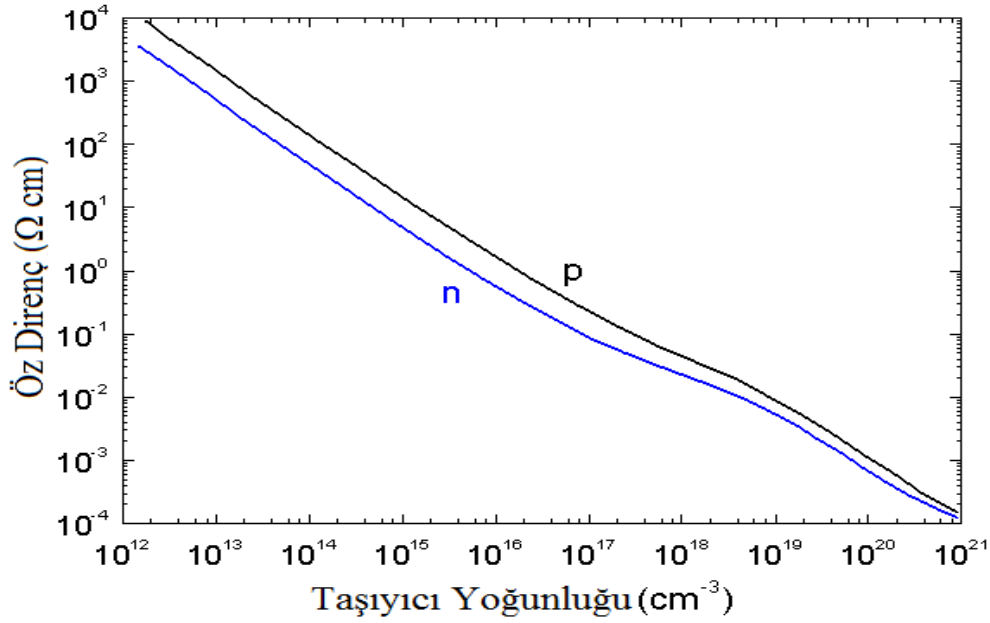
şeklinde ifade edersek Hall Mobilitesini aşağıdaki denklemleri kullanarak

$$\mu = \frac{v}{E_{app}} = \frac{I}{nqAV_{app}} \frac{l}{V_{app}} = \frac{l}{A} R_H \frac{I}{V_{app}} = \frac{l}{A} R_H \frac{1}{R} = R_H \sigma$$

şeklinde tanımlayabiliriz.



Şekil 1.4 T=0 K'de farklı yarıiletkenlerde katkı konsantrasyonunun fonksiyonu olarak elektronların ve hollerin mobilitesi



Şekil 1.5 T=300 K'de katkı konsantrasyonunun fonksiyonu olarak öz direnç değişimi

Şekil 1.5'te bir yarı iletkenin katkı konsantrasyonunun değişmesi ile öz direncinin birkaç merteye değişebileceği görülebilir. Öz direnç genel olarak metallerde 10^{-6} Ωcm iken yalıtkanlarda 10^8 Ωcm mertebesindedir.

Sadece bir tip yük taşıyıcısı (elektronlar) olan basit bir metal için Hall gerilimi aşağıdaki eşitlik ile verilir:

$$V_H = -\frac{IB/d}{ne}$$

Eşitlikte I levha uzunluğu boyunca olan akımı, B manyetik akım yoğunluğunu, d levhanın kalınlığını, e elektronun yükünü ve n taşıyıcı elektronların yük taşıyıcı yoğunluğunu verir.

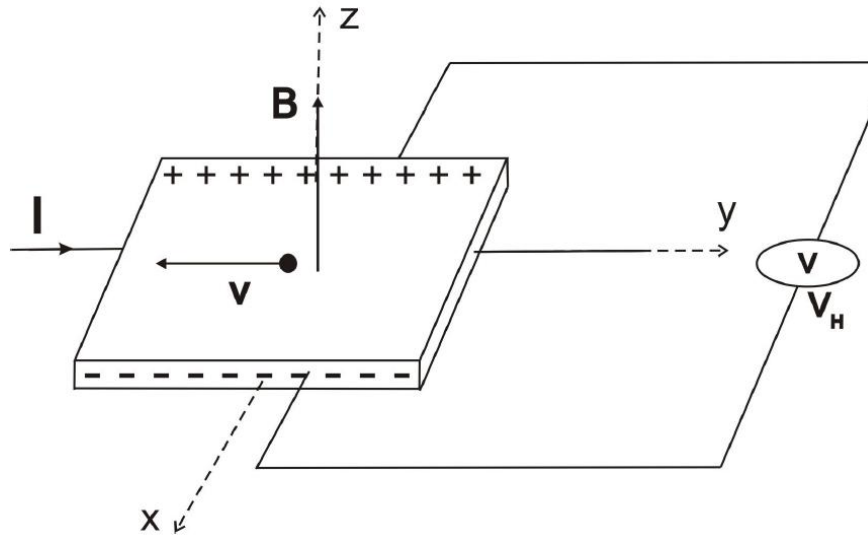
Hall katsayısı aşağıdaki gibi tanımlanır:

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B}$$

Eşitlikte j taşıyıcı elektronların akım yoğunluğudur. Bu eşitlik SI birimlerinde,

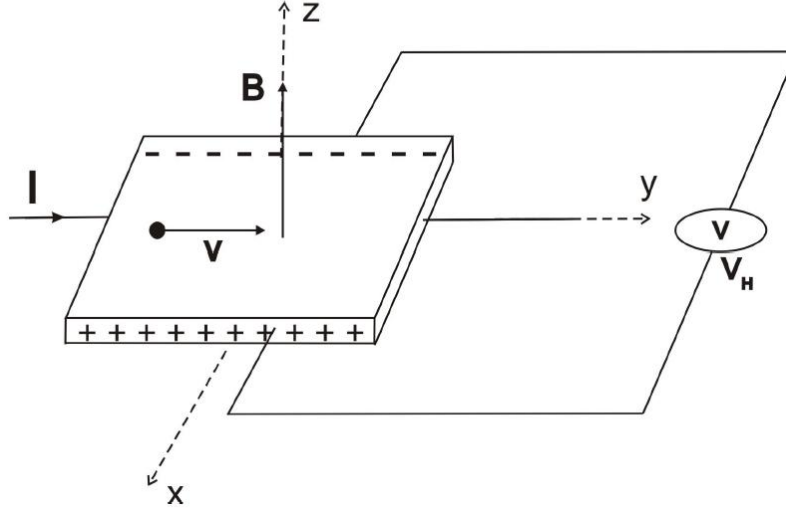
$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} = \frac{V_H}{IB/d} = -\frac{1}{ne} \quad \text{halini alır.}$$

Hall etkisinin en önemli özelliklerinden biri de zıt yönlere hareket etmekte olan pozitif ve negatif yükleri birbirinden ayırmasıdır. Hall etkisi, metallerde akımın protonlar ile değil elektronlar ile oluşturulduğunun ilk gerçek ispatıdır. Ayrıca Hall etkisi bazı malzemelerde (özellikle p-tipi yarı iletkenlerde) akımı hareket eden negatif elektronlar olarak değil de pozitif "Elektron boşlukları"nın hareketi olarak düşünmenin daha uygun olacağını göstermiştir. n-tipi bir yarı iletken maddede yük taşıyıcılar akımın ters yönünde hareket eden negatif yüklü elektronlardır ve x-yönünde bir kuvvetin etkisinde kalıp yarı iletken maddeye şekil 1.6 da görüldüğü gibi dağılırlar.



Şekil 1.6 n-tipi bir yarıiletken için Hall olayı

Bu yük dağılımı sonucunda oluşan kutuplaşma sonucu bir elektrik alan oluşur (E_H). Yük dağılımı devam ettikçe elektrik alan çoğalır ve manyetik kuvvetin tersine bir kuvvet uygular. Bu durumda elektrik alan manyetik kuvveti dengelediğinde yük dağılımı durur. Bu denge pozisyonunda yarı iletken maddedeki yük farkından dolayı oluşan voltaja Hall Voltajı (V_H) denir. P-tipi bir yarı iletken maddede yük taşıyıcılar akımla aynı yönde giden pozitif yüklü hollerdir. Bu yük taşıyıcıları da, n-tipi bir yarı iletken maddede olduğu gibi, pozitif-x yönünde bir kuvvetin etkisinde kalıp şekil 1.7 de görüldüğü gibi dağılırlar. Bu durumda, hollerin hareketi sonucu oluşan Hall Voltajın işareti elektronların oluşturduğu Hall Voltajın işaretine zıttır.



Şekil 1.7 p-tipi bir yarıiletken için Hall olayı

Bu durum bizim yük taşıyıcıların ve yarı iletkenin hangi tip olduğunu anlamamızı sağlar.

Sonuç olarak Hall etkisi ile Hall katsayısının işareti sayesinde bir yarıiletkenin tipi (n veya p tipi) belirlenebilir. Ayrıca iletkenlik ölçümü ile birleştirildiğinde çoğunluk taşıyıcı yoğunluğu ve çoğunluk taşıyıcı mobilitesinin elde edilmesine olanak sağlar.

1.6.2 Yarı iletkenlerde Hall etkisi

Akım taşıyan bir yarı iletken manyetik alan içinde tutulduğunda, akım taşıyıcıları manyetik alana ve akım yönüne dik bir kuvvet etkisi altında kalır. Denge durumunda yarı iletkenin kenarları arasında bir gerilim oluşur.

Akım taşıyıcıların yoğunlukları mobiliteleri farklı olan elektronlar ve elektron boşlukları olduğu yarı iletkenlerde, yukarıda verilen Hall katsayısının basit ifadesi daha karmaşık bir hal alır. Orta derecedeki manyetik alanları için Hall katsayısı

$$R_H = \frac{-n\mu_e^2 + p\mu_h^2}{e(n\mu_e + p\mu_h)^2}$$

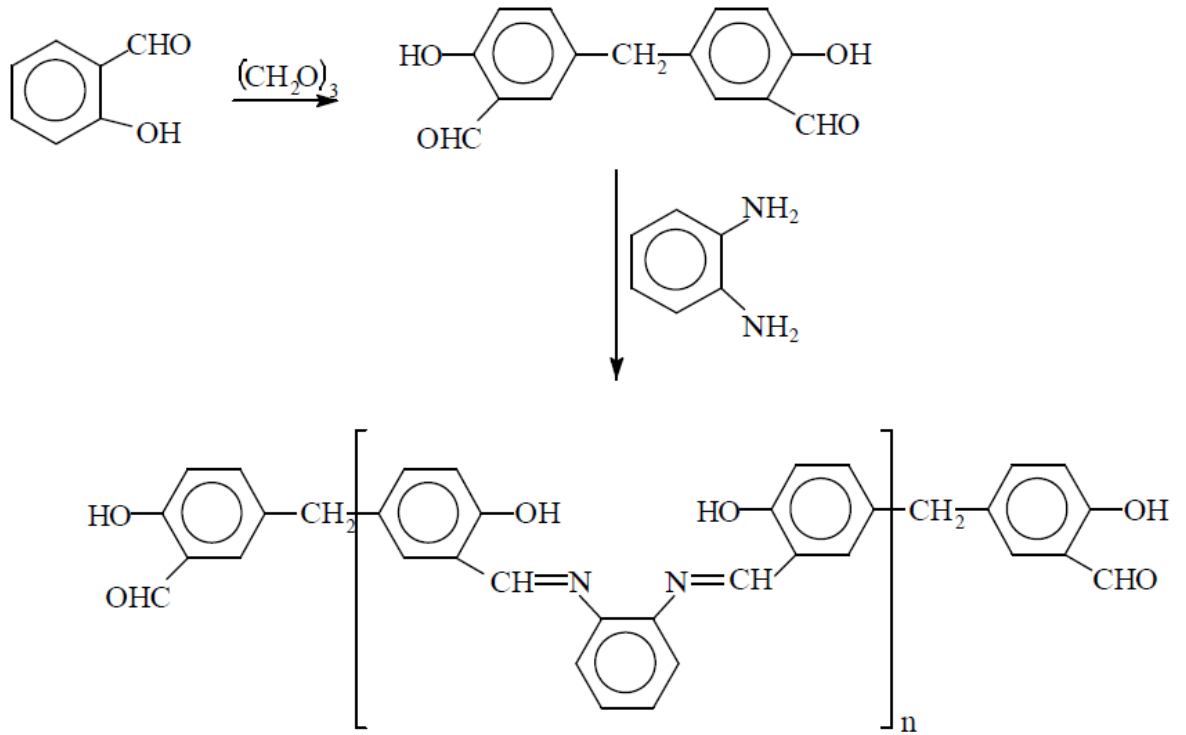
şeklindedir. Burada n elektron konsantrasyonu p boşluk konsantrasyonu, μ_e elektron mobilitesi, μ_h boşluk mobilitesi ve e elektronik yükün mutlak değeridir.

Uygulanan büyük değerdeki manyetik alanlar için daha basit bir Hall katsayısı ifadesi mevcuttur:

$$R_H = \frac{1}{(p - n)e}$$

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Marvel ve ark. (1957), polimerik Schiff bazı hazırlamada önemli olan bu yöntemle öncelikle bir dialdehit sentezlemişler (şekil 2.1) ve sentezlenen dialdehit ile diaminden faydalanarak polimerik Schiff bazı elde etmişlerdir. Onların ilk çalışmalarının sonucunda reçineler oluşmuştu. Bu reçineler metal içeren materyallerdi ve iyi karakterize edilememişlerdir (Aspey, 1955).



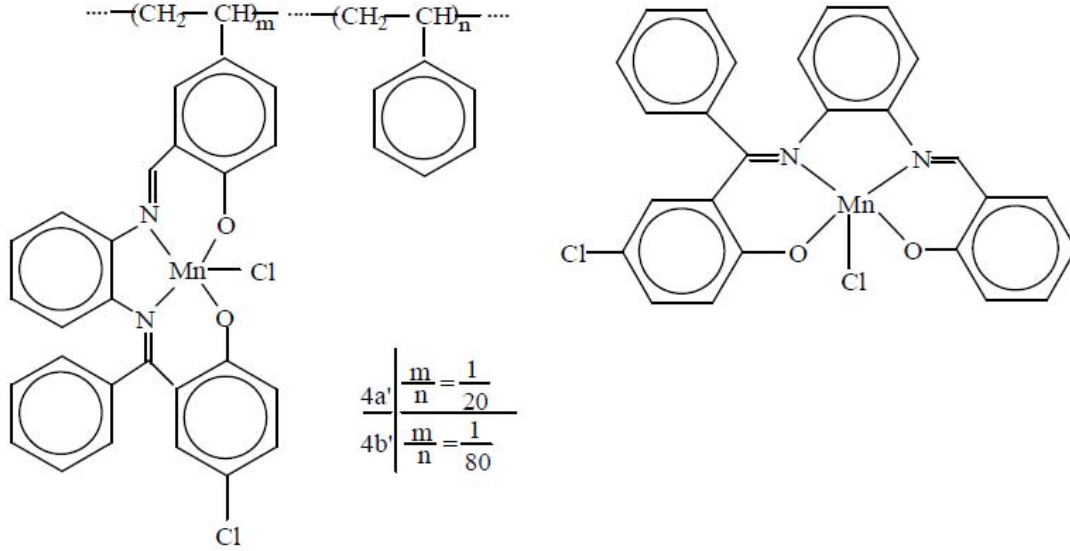
Şekil 2.1 Polimerik schiff bazı hazırlama yöntemi

Aswar ve ark. (1991), 1,4-bis(2'-hidroksifenilazomethin)fenilen'den hazırlanan bir polişelat-Schiff bazı polimerinin Ti(III), Cr(III), Fe(III), Mn(II), Ni(II) ve Cu(II) tuzları ile komplekslerini sentezleyip yapısını karakterize etmiş ve başka araştırmacılar termal kararlılığının farklı metallerde farklı özellik gösterdiğini belirtmişlerdir. Termal kararlılık ile ilgili sıranın; Ni(II) > Cu (III) > Mn(II), Cr(II) > Ti(III) > Fe(III) şeklinde olduğunu ifade etmişlerdir. Aynı araştırmacılar polişelat ve ilgili metal arasındaki elektriksel iletkenlikleri kıyaslamışlardır. Ni(II) komplekslerinin iletkenliğinin diğer metallerden çok daha büyük olduğunu ($7,1 \times 10^{-5} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) belirtmişlerdir.

Du ve Yu (1997), çalışmalarında bir vinil grup içeren asimetrik Schiff bazlarını sentezlemişler ve toluende stiren ile kopolimerleştirmişlerdir (Şekil 2.2).

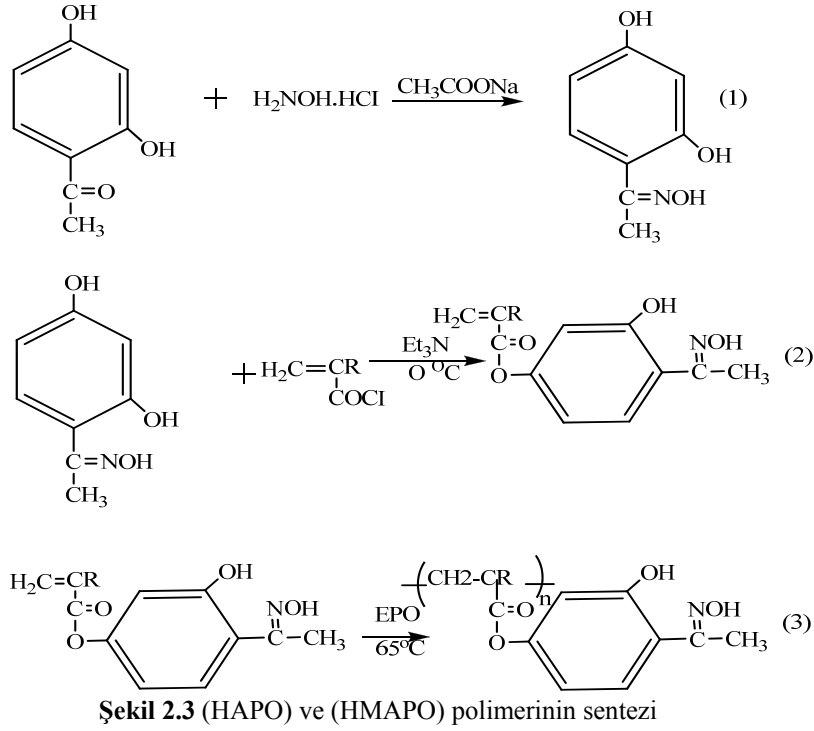
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Elde ettikleri polimer bağlı Mn komplekslerinin oda koşullarında stiren, α -metilstiren ve siklohekzenin seçici epoksidasyonunda katalizör etkisini incelemişlerdir. Oksidant olarak PhIO kullanmışlardır.

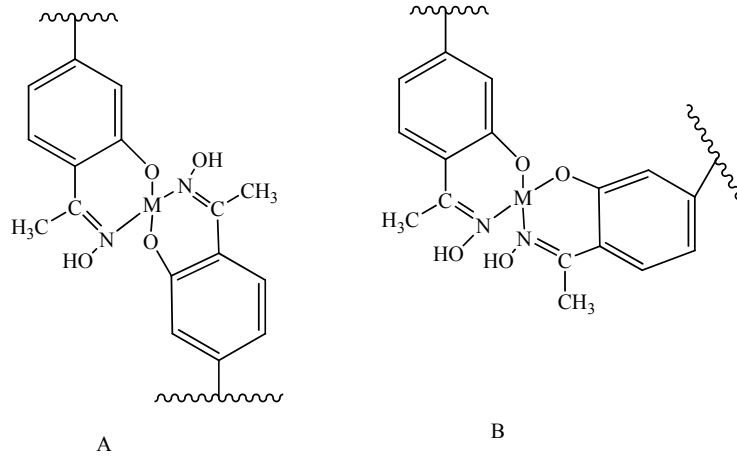


Şekil 2.2 Metal komplekslerinin yapıları

Thamizharasi ve ark. (1999), yeni bir polimer olan poli(2-hidroksi-4-akriloksi aseto fenonksim)(HAPO) ve poli(2-hidroksi-4-metakrilloksi asetofenonksim) (HMAPO) sentezlemişlerdir (şekil 2.3).



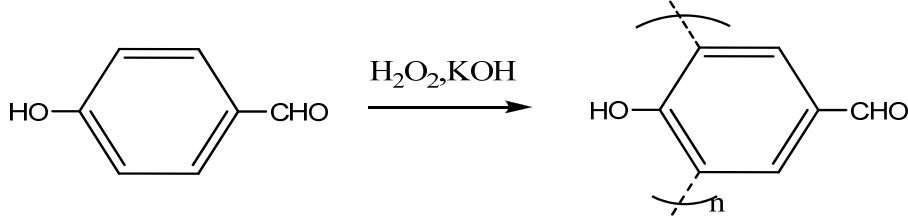
Sentezlenen bu polimerin Cu(II) ve Ni(II) komplekslerini (Şekil 2.4) hazırlayarak, yapılarını belirledikten sonra termal kararlılık için polimerik-Cu(II) kompleks > polimerik-Ni(II) > polimer şeklinde bir sıranın olduğunu belirtmişlerdir. Ancak iletkenliğinin polimer komplekslerde çok zayıf olduğunu vurgulamışlardır.



Şekil 2.4 (HAPO) ve (HMAPO) polimerinin metal tuzları olan koordinasyonu.

Mart ve ark. (2002), 4-hidroksibenzaldehitin bazik ortamda H_2O_2 ile reaksiyonundan oligo-4-hidroksibenzaldehit sentezlenmiştir (şekil 2.5).

Bu çalışmada oligo-4-hidroksibenzaldehitin bazı aromatik aminlerle kondenzasyon reaksiyonundan oligomer Schiff bazları sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin termal kararlılık özelliği, termogravimetrik analizle incelenmiştir.

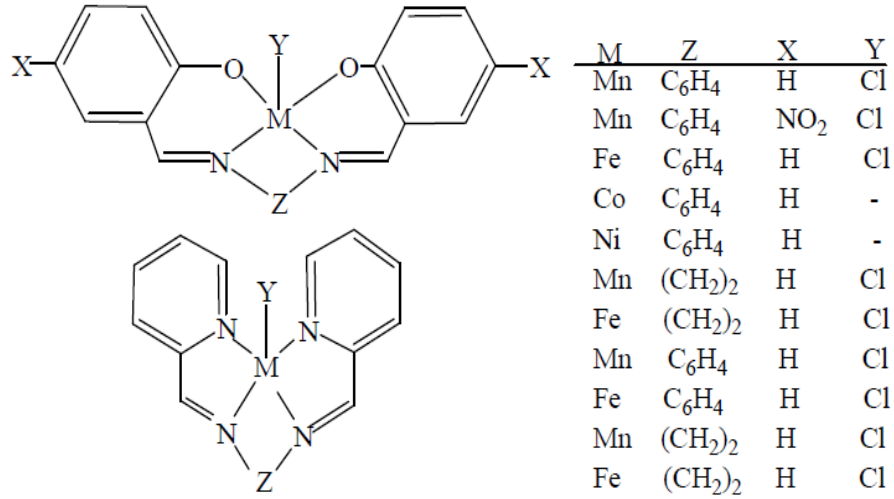


Şekil 2.5 Oligo-4-hidroksibenzaldehitin sentezi

Gurnule ve ark. (2002), DMF çözeltisi içinde Mn(II), Fe(II), Co(II), Cu(II) ve Zn(II) metallerinin 1,2-bis-(4-tiyo-1.3.5-hekzahidro-1-triazanil)etan ile yeni koordinasyon polimerlerini sentezlemişlerdir. Koordinasyon polimerlerini element analizi, manyetik duyarlılık ve IR ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Bu polimerlerin termogravimetrik analizle termal kararlılıklarına bakmışlardır. Termal kararlılığın Fe > Zn > Mn = Cu > Ni > Cu şeklinde bir sırayı izlediğini ifade etmişlerdir.

Patel ve ark. (2003), çalışmalarında poli(stiren-divinil benzen) bağlı Schiff bazı ligandlarını ve Mn(II) metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Komplekslerin karakterizasyonunda elementel, FT-IR, SEM ve termogravimetri gibi yöntemlerden yararlanmışlardır. Yüzey alanı, yığın yoğunluğu ve farklı çözücülerdeki genişleme davranışları gibi fizikokimyasal özelliklerini incelemişlerdir. Polimer destekli metal komplekslerinin norbornen ve cis-siklookten'in epoksidasyonunda katalitik aktivitelerini araştırmışlardır. Oksidant olarak t-BHP kullanmışlardır. Ayrıca dönüşüm ve seçicilik üzerine sıcaklık, çözücü, reaktant ve katalizör miktarları gibi reaksiyon parametrelerinin etkisini de araştırmışlardır.

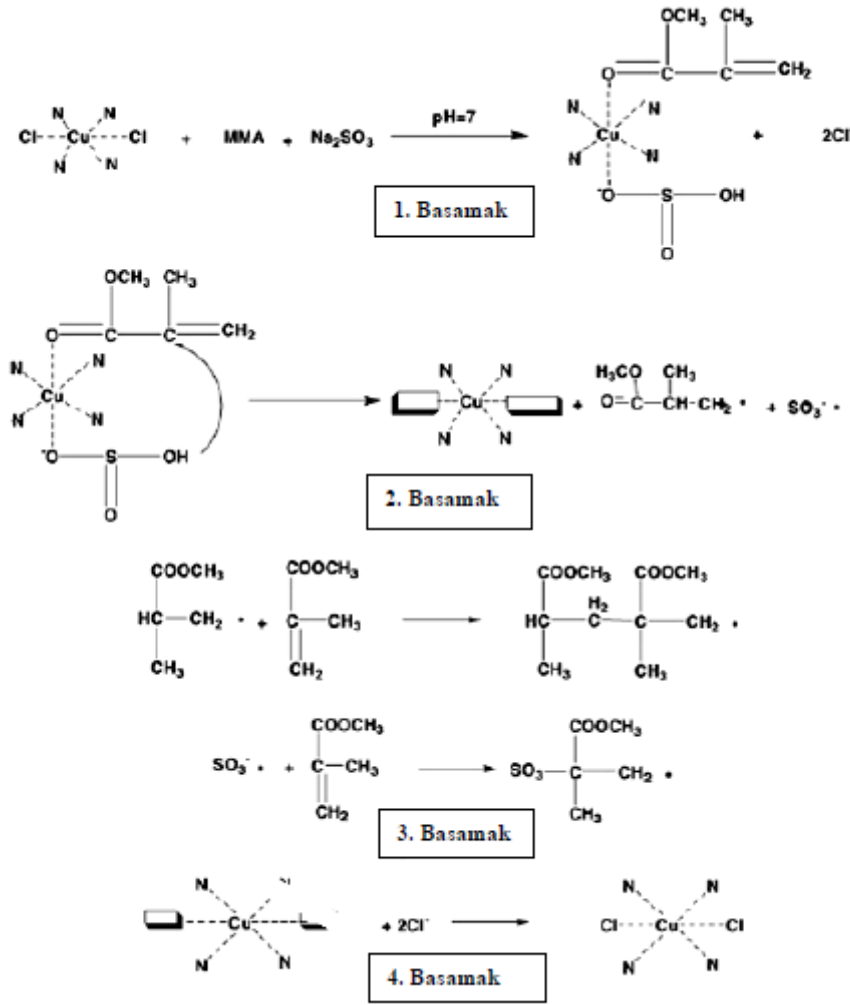
Mirkhani ve ark. (2005), sülfidlerin oksidasyonunda Mn(III)-salophen komplekslerinin (şekil 2.6) katalizör etkinliğini araştırmışlardır. NaIO₄ varlığında sülfidlerin sülfoksit ve sülfonlara kısa bir süre içerisinde dönüştüğünü ve kullandıkları katalizörün toksik olmadığını belirtmişlerdir.



Şekil 2.6 Geçiş metali Schiff bazı kompleksleri

J. Luo ve ark. (2004). Ligand olarak poliamin içeren Cu(II) azit komplekslerin sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Komplekslerde, N atomlarının köprü görevini üstlendiğini ve komplekslerin zayıf antiferromanyetik özellik gösterdiğini söylemişlerdir.

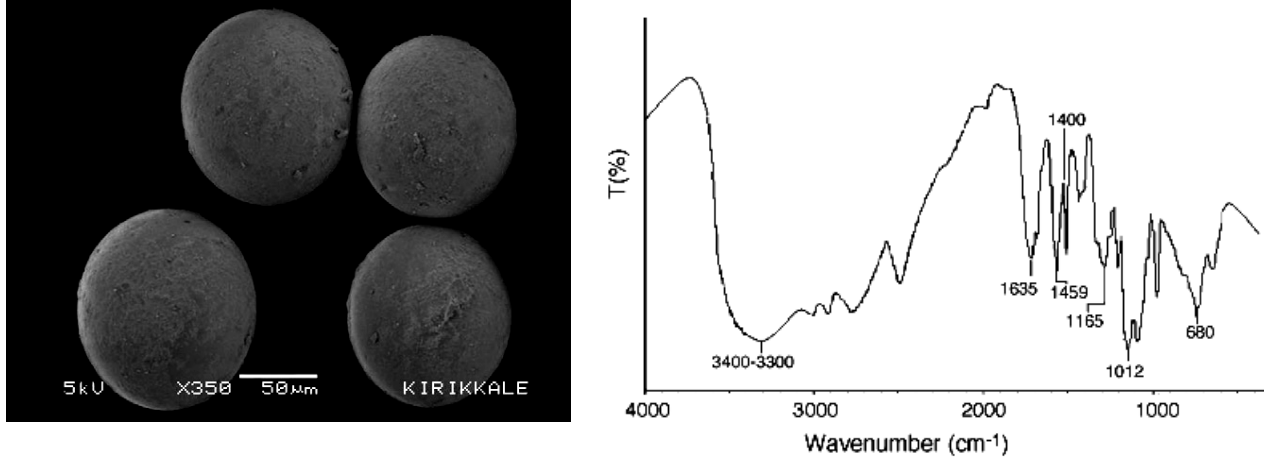
J.Lu. ve ark. (2005), polistiren çapraz bağlı ligand polimerik Cu(II) kompleksi PS–DCTACE–Cu(II), yüzeyi dikarbonil tetraza-taç eter grupları ile modife edilerek karakterize edildimiştir. Metil metakrilat (MMA) polimerizasyonu Na₂SO₃ içinde sulu ortam ve oda koşullarında metil metakrilat için heterojen bir katalizör olarak kullanılmıştır. Monomer dönüşümü yüksek reaksiyon koşulları ılımlı oldu. Dahası, katalizörün iyi mekanik özelliği olduğu ve reaksiyon sisteminden geri dönüşümün çok kolay olduğu görüldü.



Şekil 2.7 PS-DCTACE-Cu(II)/Na₂SO₃ içinde MMA'nın polimerizasyonu için önerilen mekanizma sistemi

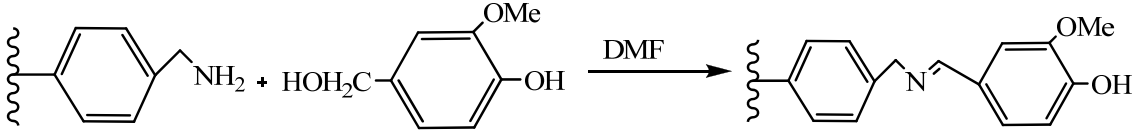
G. Bayramoğlu ve ark. (2006), yeni sülfanil-hidrazin poli(stiren-divinil benzen) taşıyan, boyutları (210 ve 425 µm) arasında değişen poli(S-DVB)-S-NH₂ sulu çözelti süspansiyon polimerizasyonu ve üzerinden hazırlanan ilk insan serum albumini (HSA) adsorpsiyonu için bir iyon değişim destek olarak kullanılmıştır. PH etkisi, denge zaman, iyonik güç ve başlangıçtaki albumin konsantrasyonu poli(S-DVB)-S-NH₂ nin adsorpsiyon kapasitesinin iyon değişimi toplu sistemi incelenmiştir ve modifiye edilmemiş poli(S-DVB) kontrol sistemi olarak kullanılmıştır. Maksimum HSA adsorpsiyonu poli(S-DVB) S-NH₂ iyon değişimi üzerine pH 7.0 de 63.05 mg/g bulundu. Deneysel denge verileri poli(S-DVB)-S-NH₂ iyon değişimi HSA adsorpsiyonu için Langmuir izoterm modeline göre tanımlanmıştır. Bu adsorpsiyon kinetik sistem parametreleri HSA adsorpsiyonu polimer tanecikleri üzerine aynı zamanda analiz edildi

birinci dereceden hız denklemleri olumlu idi. Sonuç olarak poli(S-DVB)-S-NH₂ nin insan serumundan HSA'nın arıtılması için kullanıldı ve polimerden HSA'nın ayrışma saflığı HPLC tek adım arıtma protokolünden %89 olarak tespit edildi.



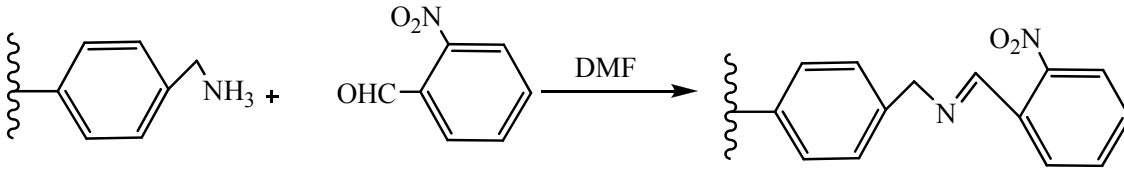
Şekil 2.8 Poli(S-DVB)-S-NH₂ taneciklerinin SEM görüntüsü ve FTIR grafiği

K. G. Kumar ve ark. (2005), vanilinin polistiren bağlı schiff bazının metal tuzları ile reaksiyonundan altı yeni polistiren bağlı metal kompleksini sentezlemişlerdir. Bu yeni komplekslerin yapıları elemental analiz, FTIR, diffüz yansıtma çalışmaları, termal analiz, manyetik susseptibilite ölçümü ile karakterize edilmiştir. Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni (II) ve Cu(II) komplekslerinin tümü paramanyetik iken Zn(II) diamagnetiktir. Cu(II) kompleksi kare düzlem yapı iken Mn(II), Fe(III), Co(II) ve Ni(II) kompleksleri oktahedral yapı da olup Zn(II) düzgün dört yüzlü yapıya sahiptir. Termal analizleri, ligand ve komplekslerin kararlılıklarını ortaya koymak için yapıldı. Ayrıca iyon kaldırma çalışmaları araştırıldı. Polimer bağlı schiff bazı 20-ppm çözücünde 15 dk, içinde Mn(II), Co(II), Fe(III), Cu(II), Zn(II), U(VI), Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca⁺², Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, NO₂⁻ ve CH₃CO₂⁻ iyonlarının engellemesi olmaksızın Ni(II)'nin kaldırılması %96 verimle gerçekleşti .



Şekil 2.9 Vanilin polistiren amino metil Schiff bazının sentezi

K.G. Kumar ve ark. (2006), altı yeni polistiren bağlı Co(II), Fe(III), Ni(II), Cu(II), Zn(II), ve U(VI) metal kompleksleri için polistiren 2-nitrobenzaldehitin schiff bazının metal tuzları kullanıldı. Bunun için FeCl₃, CoCl₂.6H₂O, Ni(CH₃COO)₂.4H₂O, Cu(CH₃COO)₂.H₂O, Zn(CH₃COO)₂.2H₂O ve UO₂(CH₃COO)₂.2H₂O susuz tuzları kullanıldı. Komplekslerin karakterizasyonu için FT-IR, elementel analiz, manyetik ölçümler ve TG çalışmaları yapılmıştır. Elementel analiz sonucu, metal ligand oranını 1:2 olarak önerir kompleksleşme 70 °C yaklaşık 12 saat reflaks edildi. Fe(III), Co(II), Ni(II), and Cu(II) komplekslerinin hepsi paramanyetik olmasına karşın Zn(II) ve U(VI) diyamanyetiktir. Zn(II), Cu(II) ve Co(II) kompleksleri kare düzlem yapıdadır. Fe(III), Ni(II) ve U(VI) kompleksleri oktahedral yapıdadır. Polistiren bağlı ligand, Cu(II) nin kaldırılması için mükemmel bir ayıraç olarak geliştirilmiştir.



Şekil 2.10 Polistiren amino metil 2-nitrobenzaldehit schiff bazı

3. MATERYAL METOT

3.1 Kullanılan Kimyasal Maddeler

2-hidroksi-1-naftaldehit (Fluka), poli(stiren-co-divinil benzen) aminometilat (Aldrich), dimetil sülfoksit (DMS) (Merck), N,N-dimetil formamid (DMF)(Fluka), Mutlak etanol (Riedel-de Haën), Metanol (Riedel-de Haën), dioksan, sodyum asetat (Fluka), $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fluka), $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Merck), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Fluka), PdCl_2 (Sigma).

3.2. Kullanılan Cihazlar:

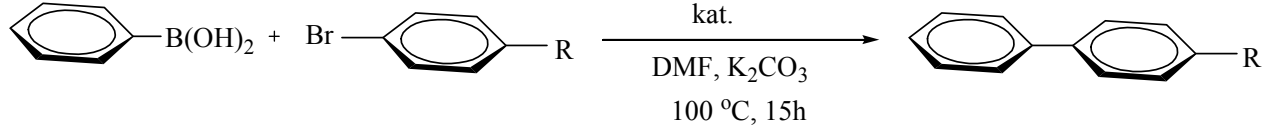
1. FT-IR (Perkin Elmer, Spectrum 100), Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü.
2. UV-Vis (Spectrophotometer, Lambda 25), Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Kimya Bölümü.
3. Elementel Analiz Cihazı (Leco CHNS-O 932), Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü.
4. DTA (Diferansiyel Termal Analiz, Shimadzu DTG-60 AH), Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü.
5. TGA (Termogravimetrik Analiz Cihazı, Shimadzu DSC 60 A), Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü.
6. SEM-EDX Analiz Cihazı (FEI Nova NanoSEM 430), Bilkent Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü.
7. Hall Ölçüm Sistemi (Ecopia HMS 3000), Dicle Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fizik Bölümü

3.MATERYAL METOD

Sentezlenen Maddeler ve Adlandırılması

P(S-DVB)L ¹	Polistiren aminometelatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Ligandı
P(S-DVB)L ²	Polistiren aminometelatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Ligandı
P(S-DVB)L ³	Polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1- naftaldehit Ligandı
Cu-P(DVB)L ¹	Polistiren aminometelatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Cu(II) Kompleksi
Co-P(S-DVB)L ¹	Polistiren aminometelatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Co(II) Kompleksi
Ni-P(S-DVB)L ¹	Polistiren aminometelatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Ni(II) Kompleksi
Pd-P(S-DVB)L ¹	Polistiren aminometelatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Pd(II) Kompleksi
Fe-P(S-DVB)L ¹	Polistiren aminometelatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Fe(III) Kompleksi
Cu-P(S-DVB)L ²	Polistiren aminometelatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Cu(II) Kompleksi
Co-P(S-DVB)L ²	Polistiren aminometelatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Co(II) Kompleksi
Fe-P(S-DVB)L ²	Polistiren aminometelatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Fe(III) Kompleksi
Ni-P(S-DVB)L ²	Polistiren aminometelatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Ni(II) Kompleksi
Pd-P(S-DVB)L ²	Polistiren aminometelatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Pd(II) Kompleksi
Cu-P(S-DVB)L ³	Polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1- naftaldehit Cu(II) Kompleksi
Co-P(S-DVB)L ³	Polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1- naftaldehit Co(II) Kompleksi
Ni-P(S-DVB)L ³	Polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1- naftaldehit Ni(II) Kompleksi
Pd-P(S-DVB)L ³	Polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1- naftaldehit Pd(II) Kompleksi
Fe-P(S-DVB)L ³	Polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1- naftaldehit Fe(III) Kompleksi

3.3. Suzuki Karbon-Karbon Eşleşme Tepkimesi



Şekil 3. 1 Suzuki Karbon-Karbon Eşleşme Tepkimesi

Ligand(4 g) ile Pd(OAc)_2 (% 1.5 mmol), aril bromür (1,0 mmol), fenilboronik asit (1,5 mmol), K_2CO_3 (2,0 mmol) ve DMF (3 mL) Schlenk tüpe argon gazı altında eklendi. Karışım 100 °C'de 15 saat ısıtıldı. Deney sonunda karışım oda sıcaklığına soğutularak etil asetat ile ekstrakte edildi. Çözelti deriştirilerek silikajel üzerinden flash kromatografisi (etil asetat 1 mL/hegzan 5 mL) ile saflaştırıldı ve gaz kromatografisi ile kontrol edildi.

3.MATERYAL METOD

3.4 Polistiren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Ligandının (P(S-DVB)L¹) Sentezi

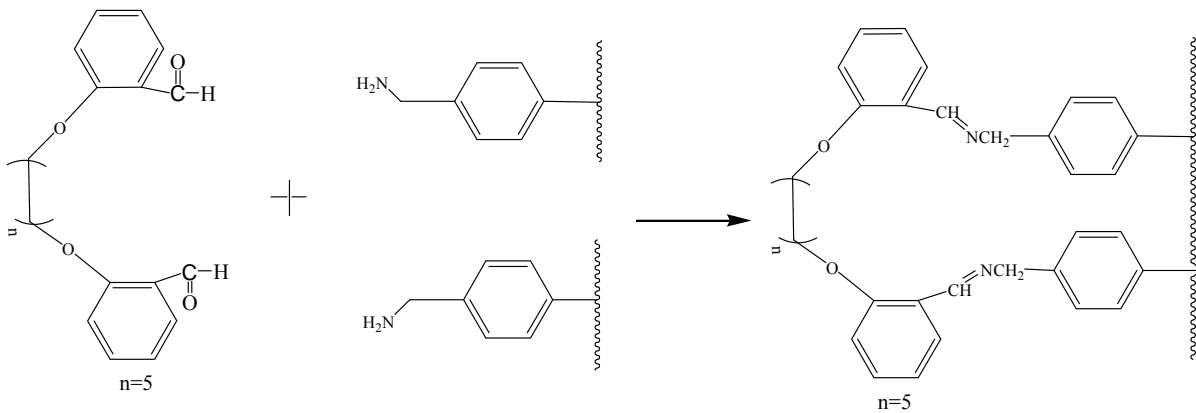
10 g poli(stiren-co-divinil benzen)aminometilat behere alınarak üzerine dioksan ilave edildi. Kabarması için bir saat beklendi. 10 gr 1,5-bis(2-karboksaldehit fenoksi)pentan behere alındı, etanol ilave edilerek 15–20 dakika kadar ısıtıcı üzerinde magnetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Kabaran poli(stiren-co-divinil benzen)aminometilat iki boyunlu bir balona aktarıldı. Üzerine etanolde çözülmüş olan 1,5-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. 95–110 °C 24 saat devam edilmiştir. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ve dioksan ile yıkandı 100 °C etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Renk: açık sarı

IR(cm^{-1}): $\nu(\text{Ar-CH})$: 3025 cm^{-1} , $\nu(\text{Alif-CH})$: 2919–2849 cm^{-1} , $\nu(\text{Ar-C=C})$: 1492, 1451 cm^{-1} $\nu(\text{C=N})$: 1634 cm^{-1} , $\nu(\text{Ar-O})$: 1241 cm^{-1} , $\nu(\text{C-Oeğilmesi})$: 1286 cm^{-1} $\nu(\text{C-O-C eğilmesi})$: 1119,72 cm^{-1} (Ar-CH eğilmesi): 872 cm^{-1} , $\nu(\text{aromatik düzlem dışı eğilmesi})$: 753-696 cm^{-1}

Elemental Analiz: Deneysel %C 85,03 %H 7,361 %N 1,302

UV-vis(nm): $\lambda_1= 257$, $\lambda_2= 269$, $\lambda_3= 327$, $\lambda_4= 392$



Şekil 3. 2 P(S-DVB)L¹ nin Sentezi

3.5. Polistiren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Cu(II) Kompleksinin Cu-P(DVB)L¹ Sentezi

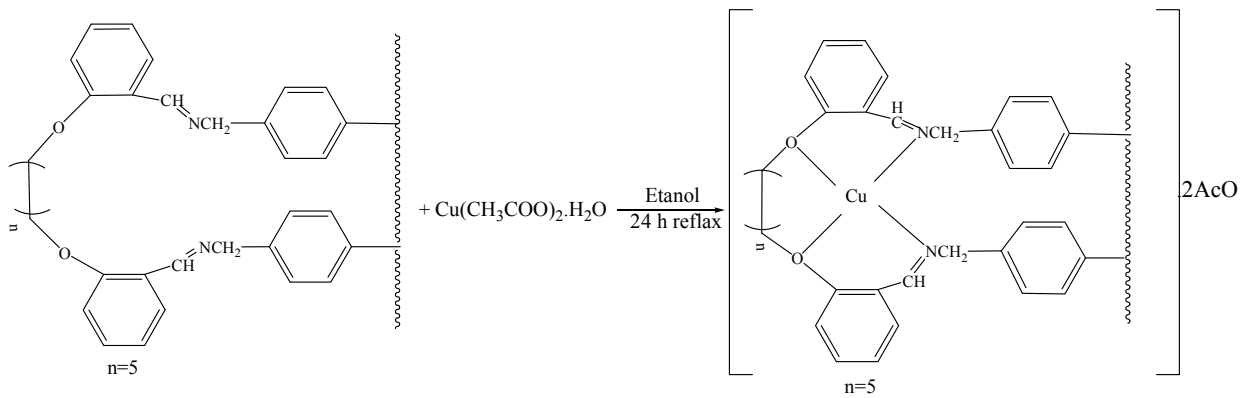
0.5 g polistiren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan ligandının üzerine 30 mL dioksan ilave edildi. Kabarması için bir saat beklendi, iki boyunlu bir balona alındı. Daha sonra bu çözeltiliye 20 mL etanol de çözülmüş 0,5 g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 24 saat kadar daha sürdürüldü. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ve dioksan ile yıkandı etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Renk: Çamur yeşil

IR(cm^{-1}): $\nu(\text{Ar-CH})$: 3025 cm^{-1} $\nu(\text{Alif-CH})$: 2919 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-C=C})$: $1492\text{-}1451 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu(\text{C=N})$: $1599,96 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Ar-O})$: 1241 cm^{-1} $\nu(\text{C-O eğilmesi})$: 1119 cm^{-1} $\nu(\text{C-O-C eğilmesi})$: 1120 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-CH eğilmesi})$: $873,14 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{aromatik düzlem dışı eğilmesi})$: $752\text{-}696 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Cu-O})$: 462 cm^{-1} $\nu(\text{Cu-N})$: 400 cm^{-1} $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$: 1367 cm^{-1}
 $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$: 1536 cm^{-1}

Elemental Analiz: %C 81.39 , %H 6.909,%N 1.301

UV-vis(nm): $\lambda_1= 257$, $\lambda_2= 269$, $\lambda_3= 327$, $\lambda_4= 392$



Şekil 3. 3 Cu-P(DVB)L¹ Kompleksinin Sentezi

3.MATERYAL METOD

3.6. Polistiren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Co(II) Kompleksinin Co- P(S-DVB)L¹ Sentezi

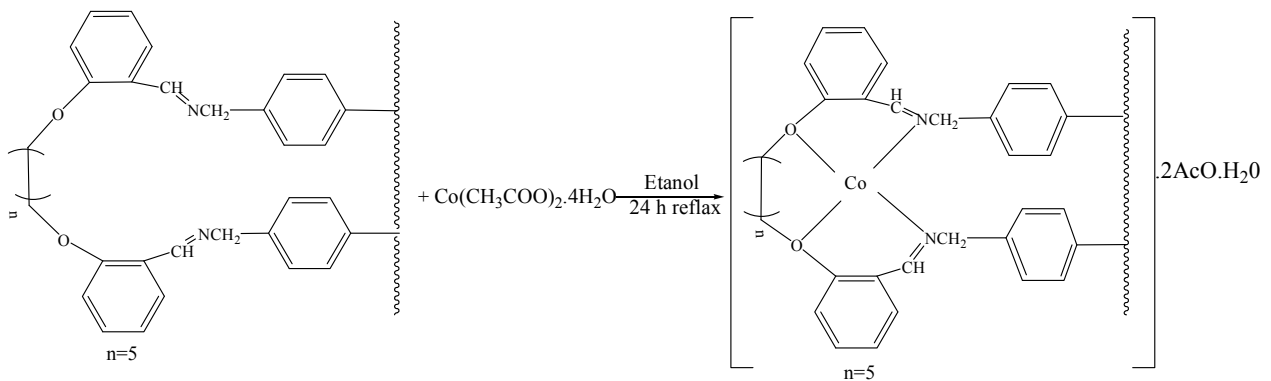
0.5 g polistiren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan ligandının 30 mL dioksan ilave edildi kabarması için bir saat beklendi, iki boyunlu bir balona alındı. Daha sonra bu çözeltiliye 20 mL etanol de çözülmüş 0.5 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 24 saat kadar daha sürdürüldü. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ve dioksan ile yıkandı ve etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Renk: Mat koyu yeşil

IR(cm^{-1}): $\nu(\text{Ar-CH})$: 3025 cm^{-1} , $\nu(\text{Alif-CH})$: 2919 cm^{-1} $\nu(\text{ArC=C})$: $1492,1451 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu(\text{C=N})$: $1599,40 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{Ar-O})$: 1240 cm^{-1} $\nu(\text{C-Oeğilmesi})$: 1286 cm^{-1} $\nu(\text{C-O-}$
 $\text{Ceğilmesi})$: $1119,94 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Ar-CH eğilmesi})$: $838,67 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{aromatik}$
 $\text{düzlem dışı eğilmesi})$: $751-690 \text{ cm}^{-1}$ $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$: 1370 cm^{-1} $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$: 1510 cm^{-1}
 $\nu(\text{Co-O})$: 466 cm^{-1} $\nu(\text{Co-N})$: 408 cm^{-1}

Elemental Analiz: Deneysel %C80.54, %H7.00,%N 1.351

UV-vis(nm): $\lambda_1= 384$, $\lambda_2= 467$, $\lambda_3= 583$



Şekil 3.4 Co-P(DVB)L¹ Kompleksinin Sentezi

3.7. Polistiren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Ni(II) Kompleksinin Ni- P(S-DVB)L¹ Sentezi

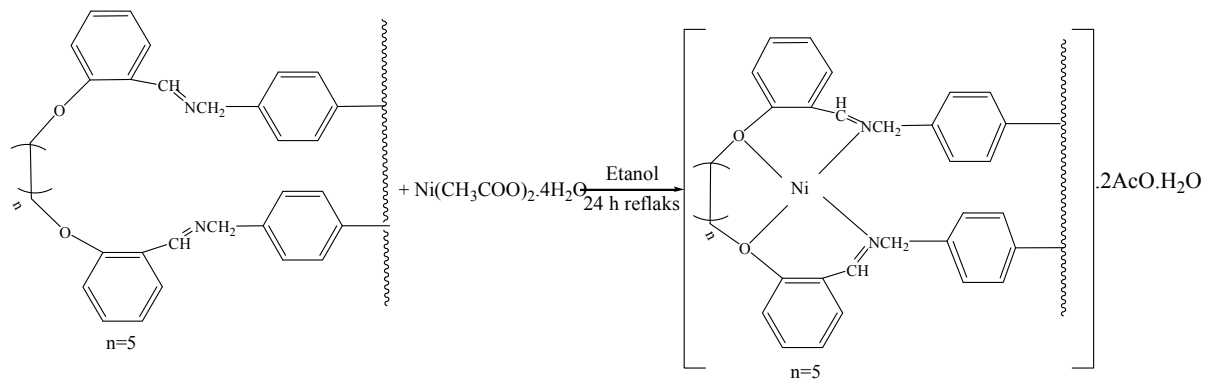
0.5 g polistiren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan ligandının üzerine dioksan ilave edildi kabarması için bir saat beklendi, iki boyunlu bir balona alındı. Sonra bu çözeltiliye 20 mL etanol de çözülmüş 0.5 g Ni(CH₃COO)₂.4H₂O denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 24 saat kadar daha sürdürüldü. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ve dioksan ile yıkandı ve etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Renk: Yeşilimsi sarı

IR(cm⁻¹): $\nu(\text{Ar-CH})$: 3025 cm⁻¹ $\nu(\text{Alif-CH})$: 2916 cm⁻¹ , $\nu(\text{ArC=C})$:1492,1451 cm⁻¹
 $\nu(\text{C=N})$: 1599,11cm⁻¹ , $\nu(\text{Ar-O})$: 1240 cm⁻¹ , $\nu(\text{C-Oeğilmesi})$:1286,76 cm⁻¹ $\nu(\text{C-O-C eğilmesi})$: 1119,86 cm⁻¹ , $\nu(\text{Ar-CH eğilmesi})$: 872,88 cm⁻¹ $\nu(\text{aromatik düzlem dışı eğilmesi})$: 751-696 cm⁻¹ $\nu(\text{Ni-O})$:468 cm⁻¹ $\nu(\text{Ni-N})$: 90 cm⁻¹ yapıdaki su: 3386 cm⁻¹
 $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$:1372 cm⁻¹ $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$:1552 cm⁻¹

Elemental Analiz: Deneysel %C 77.94, %H 6.801,%N 1.256

UV-vis(nm): $\lambda_1= 250$, $\lambda_2= 370$, $\lambda_3= 470$



Şekil 3.5 Ni-P(DVB)L¹ Kompleksinin Sentezi

3.MATERYAL METOD

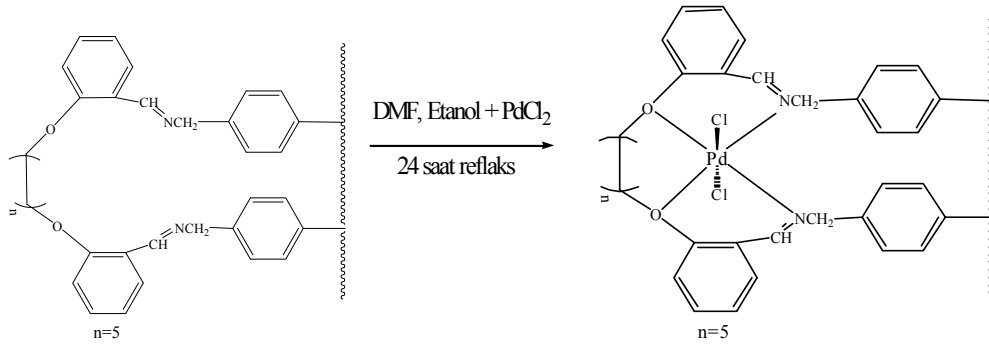
3.8. Polistiren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Pd(II) Kompleksinin Pd- P(S-DVB)L¹ Sentezi

0.5 g polistiren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan ligandının üzerine dioksan ilave edildi kabarması için bir saat beklendi, iki boyunlu bir balona alındı. Sonra bu çözeltiye 20 mL etanol de çözülmüş 0.5 g PdCl₂ denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 24 saat kadar daha sürdürüldü. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ve dioksan ile yıkandı ve etüvde kurutulmaya bırakıldı. Renk: koyu yeşil

IR(cm⁻¹): $\nu(\text{Ar-CH})$: 3025 cm⁻¹ $\nu(\text{Alif-CH})$: 2918 cm⁻¹ $\nu(\text{Ar-C=C})$:1492,1451 cm⁻¹
 $\nu(\text{C=N})$: 1600,43 cm⁻¹ $\nu(\text{Ar-O})$: 1253 cm⁻¹ $\nu(\text{C-Oeğilmesi})$: 1287 cm⁻¹
 $\nu(\text{C-O-C eğilmesi})$:1119,62 cm⁻¹ $\nu(\text{Ar-CH eğilmesi})$:842,91 cm⁻¹ $\nu(\text{aromatik düzlem dışı eğilmesi})$:753-696 cm⁻¹ $\nu(\text{Pd-O})$:532 cm⁻¹ $\nu(\text{Pd-N})$:453cm⁻¹ $\nu(\text{Pd-Cl})$: 254 cm⁻¹

Elemental Analiz: Deneysel %C 80,55 %H 7,033 %N 1,677

UV-vis(nm): $\lambda_1= 265$, $\lambda_2= 272$, $\lambda_3= 580$



Şekil 3.6 Pd -P(DVB)L¹ Metal Kompleksinin sentezi

3.9 Polistiren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan Fe(III) Kompleksinin Fe- P(S-DVB)L¹ Sentezi

0.5 g polistiren aminometilatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan ligandının üzerine dioksan ilave edildi kabarması için bir saat beklendi, iki boyunlu bir balona alındı. Sonra bu çözeltiye 20 mL etanol de çözülmüş 0.5 g, Fe(NO₃)₃.9H₂O

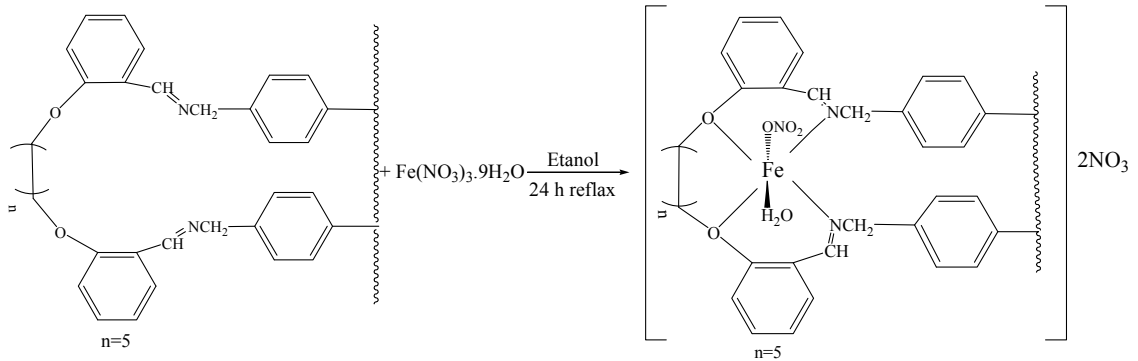
denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 24 saat kadar daha sürdürüldü. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ve dioksan ile yıkandı etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Renk: Açık kırmızı

IR(cm^{-1}): $\nu(\text{Ar-CH})$: 3025 cm^{-1} $\nu(\text{Alif-CH})$: 2918 cm^{-1} $\nu(\text{C=N})$: 1632 cm^{-1}
 $\nu(\text{Ar-O})$: 1185 cm^{-1} $\nu(\text{C-O-C eğilmesi})$: 1081 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-CH eğilmesi})$: $842,91 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu(\text{aromatik düzlem dışı eğilmesi})$: $753-696 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Fe -O})$: 453 cm^{-1} $\nu(\text{Fe-N})$:
 397 cm^{-1} $\nu(\text{H}_2\text{O})$: 3348 cm^{-1} $\nu(\text{NO}_3)$: 1419

Elemental Analiz: Deneysel %C 80,55 %H 7,033 %N 1,677

UV-vis(nm): $\lambda_1= 227$, $\lambda_2= 318$, $\lambda_3= 420$



Şekil 3.7 Fe- P(S-DVB)L¹ Kompleksinin Sentezi

3.10. Polistiren aminometilatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Ligandının P(S-DVB)L² Sentezi

10 g poli(stiren-co-divinil benzen)aminometilat behere alınarak üzerine dioksan ilave edildi kabarması için bir saat beklendi. 10 g 1,6 -bis(2-karboksaldehit fenoksi) hekzan behere alındı, etanol ilave edilerek 15-20 dakika kadar ısıtıcı üzerinde magnetik karıştırıcı ile karıştırılır. Kabaran poli(stiren-co-divinil benzen)aminometilat iki boyunlu bir balona aktarıldı. Üzerine etanolde çözülmüş olan 1,6 -bis(2-karboksaldehit fenoksi) hekzan denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave

3.MATERYAL METOD

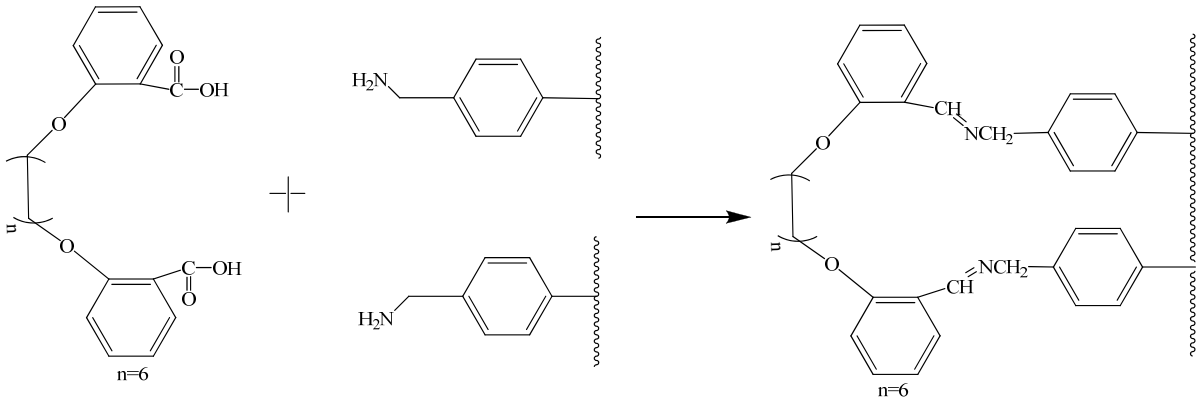
edildi. Reaksiyona 85–95 °C 24 saat devam edildi. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ve dioksan ile yıkandı etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Renk: Mat sarı

IR(cm^{-1}): $\nu(\text{Ar-CH})$: 3025 cm^{-1} $\nu(\text{Alif-CH})$: 2922 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-C=C})$: 1492 cm^{-1}
 $\nu(\text{C=N})$: 1634 cm^{-1} $\nu(\text{C-O-C eğilmesi})$: 1119,75 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-O})$: 1241 cm^{-1} $\nu(\text{aromatik düzlem dışı eğilmesi})$: 743-695 cm^{-1}

Elemental Analiz: Deneysel %C 84.06 %H 7,513 %N 1,873

UV-vis(nm): $\lambda_1= 269$, $\lambda_2= 274$, $\lambda_3= 320$



Şekil 3.8 P(S-DVB)L² nin Sentezi

3.11. Polistiren aminometiatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Cu(II) Kompleksinin Cu-P(S-DVB)L² Sentezi

0.5 g poli(stiren-co-divinil benzen)aminometilat üzerine dioksan ilave edildi kabarması için bir saat beklendi, iki boyunlu bir balona alındı. Sonra bu çözeltiyeye 20 mL etanol de çözülmüş 0,5 g Cu(CH₃COO)₂.H₂O denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 24 saat kadar daha sürdürüldü. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına

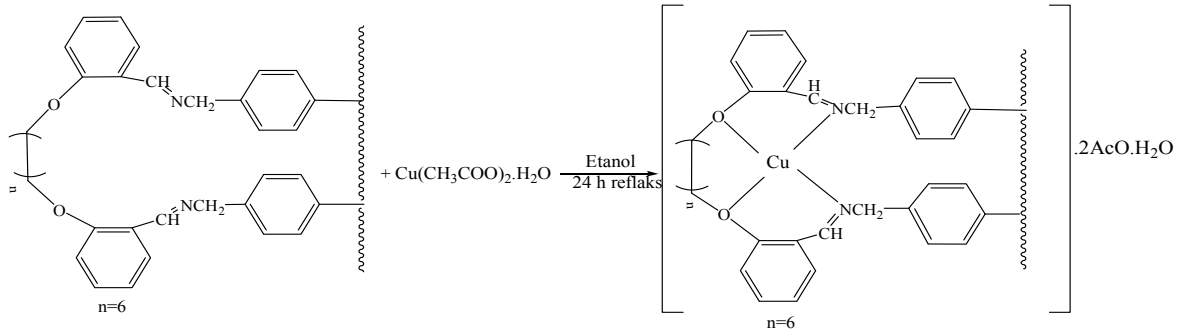
soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ve dioksan ile yıkandı etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Renk: Griyeşil

IR(cm^{-1}): $\nu(\text{Ar-CH})$: 3025 cm^{-1} $\nu(\text{Alif-CH})$: 2922 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-C=C})$: $1492\text{-}1402 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu(\text{C=N})$: 1551 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-O})$: 1118 cm^{-1} $\nu(\text{C-Oeğilmesi})$: 1119 cm^{-1} $\nu(\text{C-O-C}$
eğilmesi): 1027 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-CHeğilmesi})$: $872,79 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{aromatik düzlem dışı}$
eğilmesi): $696\text{-}676 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Cu-O})$: 610 cm^{-1} $\nu(\text{Cu-N})$: 486 cm^{-1} $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$: 1339 cm^{-1}
 $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$: 1440 cm^{-1} yapıdaki su: 3328 cm^{-1}

Elemental Analiz: Deneysel %C 48.4 %H 4.506 %N 0.571

UV-vis(nm): $\lambda_1= 271$, $\lambda_2= 558$, $\lambda_3= 585$



Şekil 3.9 Cu- P(S-DVB)L² Kompleksinin Sentezi

3.12 Polistiren aminometilatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Co(II) Kompleksinin Co- P(S-DVB)L² Sentezi

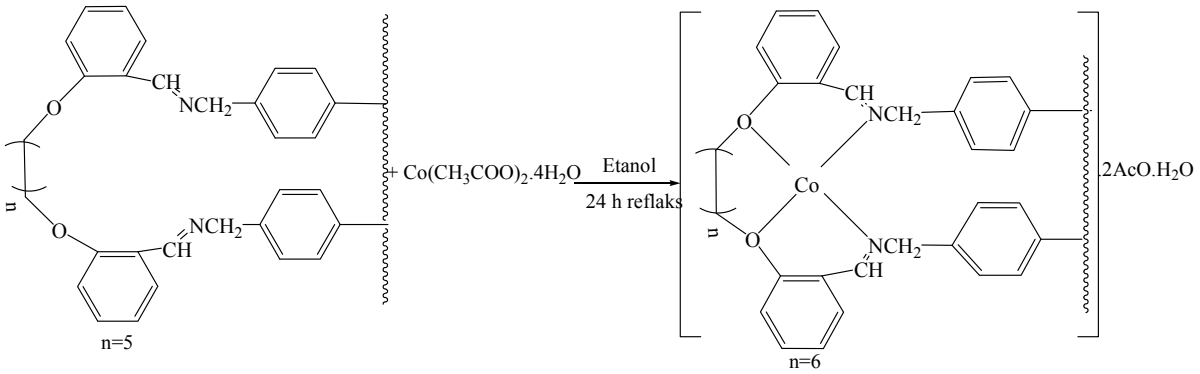
0.5 g poli(stiren-co-divinil benzen)aminometilat üzerine dioksan ilave edildi kabarması için bir saat beklendi, iki boyunlu bir balona alındı. Sonra bu çözeltiliye 20 mL etanol de çözülmüş 0.5 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 24 saat kadar daha sürdürüldü. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ve dioksan ile yıkandı etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Renk: Yeşil

3.MATERYAL METOD

IR(cm^{-1}): $\nu(\text{Ar-CH})$: 3025 cm^{-1} $\nu(\text{Alif-CH})$: $2917-2850 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Ar-C=C})$: $1492,1451 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu(\text{C=N})$: $1600,63 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Ar-O})$: 1120 cm^{-1} $\nu(\text{C-Oeğilmesi})$: 1287 cm^{-1} $\nu(\text{C-O-}$
 $\text{Ceğilmesi})$: 1081 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-CH eğilmesi})$: $872,79 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{aromatik düzlem dışı}$
 $\text{eğilmesi})$: $752-696 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Co-O})$: 374 cm^{-1} $\nu(\text{Co-N})$: 335 cm^{-1} $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$: 1365 cm^{-1}
 $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$: 1580 cm^{-1}

UV-vis(nm): $\lambda_1 = 274, \lambda_2 = 320,$



Şekil 3.10 Co- P(S-DVB)L² Metal Kompleksinin sentezi

3.13 Polistiren aminometilatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) heksan Ni(II) Kompleksinin Ni- P(S-DVB)L² Sentezi

0.5 g poli(stiren-co-divinil benzen)aminometilat üzerine dioksan ilave edildi kabarması için bir saat beklendi, iki boyunlu bir balona alındı. Sonra bu çözeltiliye 20 mL etanol de çözülmüş 0.5 g Ni(CH₃COO)₂.4H₂O denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 24 saat kadar daha sürdürüldü. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ve dioksan ile yıkandı ve etüvde kurutulmaya bırakıldı.

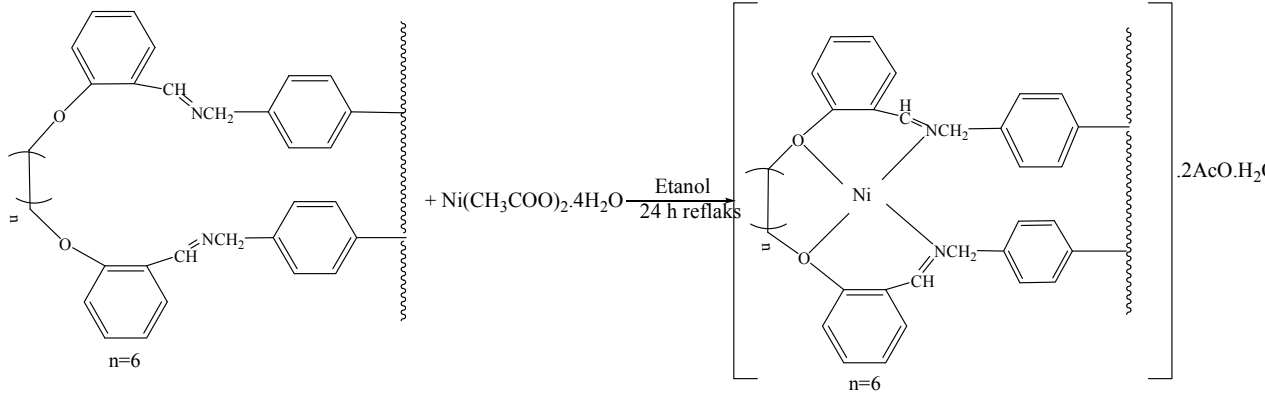
Renk: sarımtırak yeşil

IR(cm^{-1}): $\nu(\text{Ar-CH})$: 3025 cm^{-1} $\nu(\text{Alif-CH})$: 2916 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-C=C})$: $1492,1451 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu(\text{C=N})$: $1600,72 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Ar-O})$: 1120 cm^{-1} $\nu(\text{C-Oeğilmesi})$: 1287 cm^{-1} $\nu(\text{C-O-}$
 $\text{Ceğilmesi})$: 1081 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-CH eğilmesi})$: $872,79 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{aromatik düzlem dışı}$

eğilmesi): 750 cm^{-1} $\nu(\text{Ni-O})$: 470 cm^{-1} $\nu(\text{Ni-N})$: 380 cm^{-1} yapıdaki su: 3399 cm^{-1}
 $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$: 1365 cm^{-1} $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$: 1580 cm^{-1}

Elemental Analiz: Deneysel %C 79.25 %H 7.039 %N 1.299

UV-vis(nm): $\lambda_1=384$, $\lambda_2=520$, $\lambda_3=650$



Şekil 3.11 Ni - P(S-DVB)L² Kompleksinin Sentezi

3.14 Polistiren aminometilatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Pd(II) Kompleksinin Sentezi

0.5 g poli(stiren-co-divinil benzen)aminometilat üzerine dioksan ilave edildi kabarması için bir saat beklendi, iki boyunlu bir balona alındı. Sonra bu çözeltiliye 20 mL etanol ve DMF de çözülmüş 0.5 g, PdCl₂ denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 24 saat kadar daha sürdürüldü. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ve dioksan ile yıkandı etüvde kurutulmaya bırakıldı.

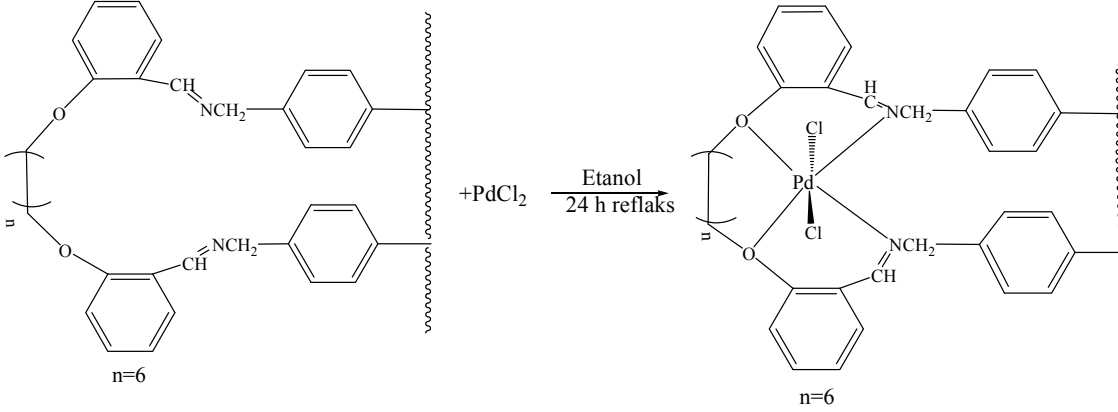
Renk: Sarımtırak yeşil

IR(cm^{-1}): $\nu(\text{Alif-CH})$: $3025\text{--}2919\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Ar-C=C})$: $1492,1451\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C-O-C}$
eğilmesi): $1119,95\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C=N})$: 1600 cm^{-1} $\nu(\text{C-Oeğilmesi})$: $1253,62\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Ar-CH}$
eğilmesi): 872 cm^{-1} $\nu(\text{aromatik düzlem dışı eğilmesi})$: $754\text{--}695\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Pd-Cl})$:
 $255\text{--}310\text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Pd-O})$: 324 cm^{-1} $\nu(\text{Pd-N})$: 277 cm^{-1}

3.MATERYAL METOD

Elemental Analiz: Deneysel %C 78.77 %H 6.98 %N 2.034

UV-vis(nm): $\lambda_1= 467$, $\lambda_2= 558$, $\lambda_3= 573$



Şekil 3.12 Pd - P(S-DVB)L² Metal Kompleksinin Sentezi

3.15 Polistiren aminometilatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan Fe(III) Kompleksinin Fe- P(S-DVB)L² Sentezi

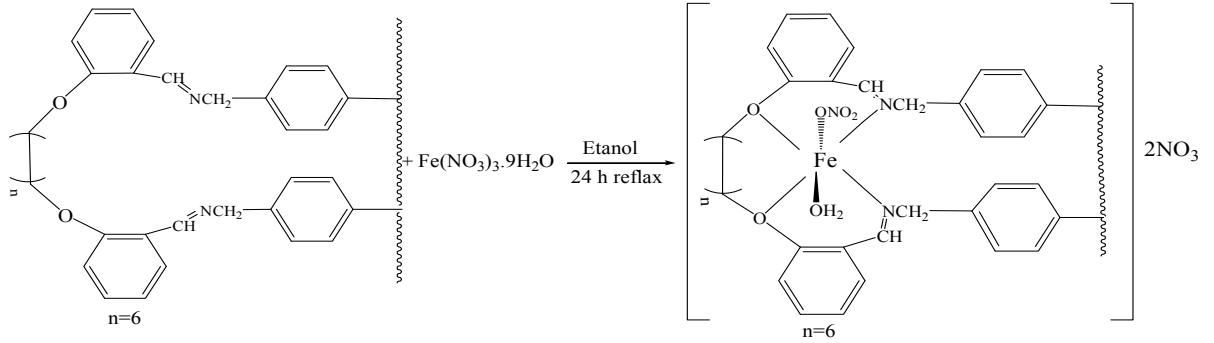
0.5 g poli(stiren-co-divinil benzen)aminometilat üzerine dioksan ilave edildi kabarması için bir saat beklendi, iki boyunlu bir balona alındı. Sonra bu çözeltiliye 20 mL etanol de çözülmüş 0.5 g, Fe₂(NO₃)₃denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 24 saat kadar daha sürdürüldü. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ve dioksan ile yıkandı etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Renk: Kıızıl

IR(cm⁻¹): $\nu(\text{Ar-CH})$: 302 cm⁻¹ $\nu(\text{Alif-CH})$: 2918 cm⁻¹ $\nu(\text{C=N})$: 1634 cm⁻¹
 $\nu(\text{Ar-O})$: 1118,92 cm⁻¹ $\nu(\text{C-O-C eğilmesi})$:1081cm⁻¹ $\nu(\text{Ar-CH eğilmesi})$: 842,91 cm⁻¹
 $\nu(\text{aromatik düzlem dışı eğilmesi})$: 753-69 cm⁻¹ $\nu(\text{Fe-O})$: 538 cm⁻¹ $\nu(\text{Fe-N})$: 468cm⁻¹ $\nu(\text{H}_2\text{O})$: 3385 cm⁻¹ $\nu(\text{NO}_3)$:1316-1365 cm⁻¹

Elemental Analiz: Deneysel %C 80,54 %H 7,036 %N 1,670

UV-vis(nm): $\lambda_1= 381$, $\lambda_2= 426$, $\lambda_3= 442$, $\lambda_4= 560$



Şekil 3.13 Fe- P(S-DVB)L² Kompleksinin Sentezi

3.16 Polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1- naftaldehit Ligandının P(S-DVB)L³ Sentezi

10 g poli(stiren-co-divinil benzen)aminometelat behere alınarak üzerine dioksan ilave edildi kabarması için bir saat beklendi. 10 g 2-hidroksi-1- naftaldehit behere alındı, etanol ilave edilerek 15-20 dakika kadar ısıtıcı üzerinde magnetik karıştırıcı ile karıştırılır. Kabaran poli(stiren-co-divinil benzen) iki boyunlu bir balona aktarıldı. Üzerine etanolde çözülmüş olan 1,5-bis(2-karboksaldehit fenoksi)bütan denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. Reaksiyona 85–95 °C 24 saat devam edildi. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su etanol ve dioksan ile yıkandı , etüvde kurutulmaya bırakıldı.

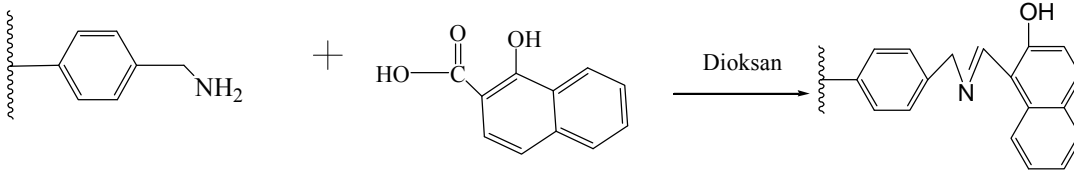
Renk:Açık sarı

IR(cm⁻¹): (Ar-CH): 3025 cm⁻¹ υ(Alif-CH): 2917-2849 cm⁻¹ υ(Ar-C=C): 1492,1451cm⁻¹
 υ(C=N): 1621 cm⁻¹ υ(C-O eğilmesi): 1253 cm⁻¹ υ(Ar-CH eğilmesi): 872 cm⁻¹
 υ(aromatik düzlem dışı eğilmesi):747- 695cm⁻¹

Elemental Analiz: Deneysel %C 85.69 %H 7.294 %N 1.390

UV-vis(nm): λ₁= 251, λ₂= 256, λ₃= 280

3.MATERYAL METOD



Şekil 3.14 P(S-DVB)L³ 'ün Sentezi

3.17 Polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1-naftaldehit Cu(II) Kompleksinin Cu-P(S-DVB)L³ Sentezi

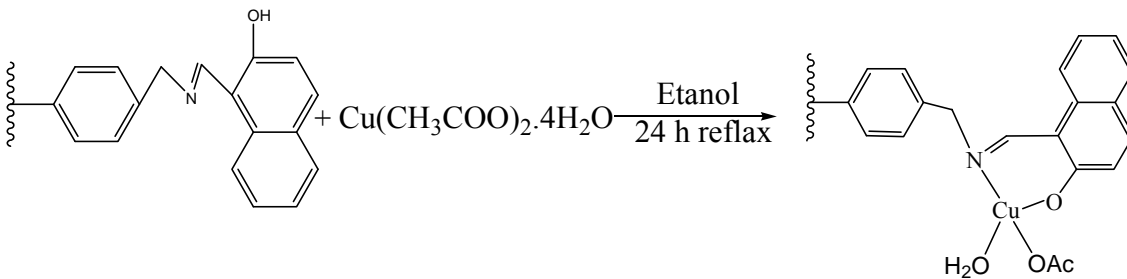
0.5 g polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1- naftaldehit ligandının üzerine dioksan ilave edildi kabarması için bir saat beklendi, iki boyunlu bir balona alındı. Sonra bu çözeltiye 20 mL etanol de çözülmüş 0.5 g Cu(CH₃COO)₂.H₂O denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 24 saat kadar daha sürdürüldü. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ve dioksan ile yıkandı , etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Renk: Kahverengi

IR(cm⁻¹): $\nu(\text{Ar-CH})$: 3024 cm⁻¹ $\nu(\text{Alif-CH})$: 2916 cm⁻¹ $\nu(\text{Ar-C=C})$:1492 cm⁻¹
 $\nu(\text{C=N})$: 1603 cm⁻¹ $\nu(\text{H}_2\text{O})$: 3360cm⁻¹ $\nu(\text{C-Oeğilmesi})$:1286 cm⁻¹ $\nu(\text{Ar-CH eğilmesi})$:
825 cm⁻¹ $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$:1362 cm⁻¹ $\nu(\text{aromatik düzlem dışı eğilmesi})$: 745-695 cm⁻¹
 $\nu(\text{Cu-O})$: 322 cm⁻¹ $\nu(\text{Cu-N})$: 303 cm⁻¹

Elemental Analiz: Deneysel% C 62.59 %H 5.125 %N 0.858

UV-vis(nm): $\lambda_1= 384$, $\lambda_2= 471$, $\lambda_3= 584$



Şekil 3.15 Cu- P(S-DVB)L³ Metal Kompleksinin Sentezi

3.18 Polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1- naftaldehit Co(II) Kompleksinin Co- P(S-DVB)L³ Sentezi

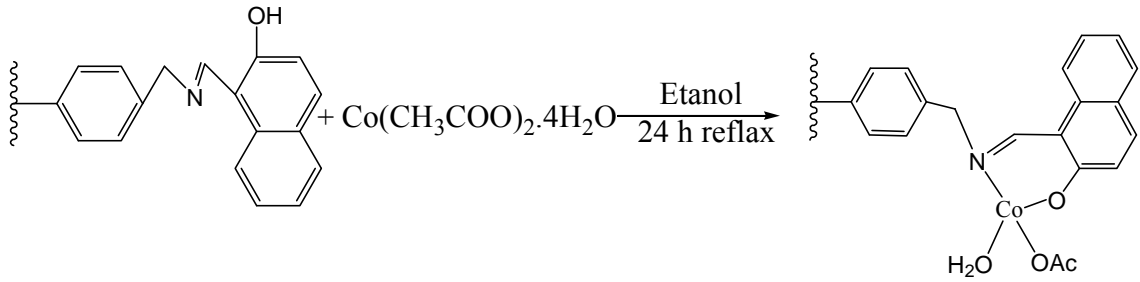
0.5 g Polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1- naftaldehit ligandının üzerine dioksan ilave edildi kabarması için bir saat beklendi, iki boyunlu bir balona alındı . Sonra bu çözeltiye 20 mL etanol de çözülmüş 0.5 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 24 saat kadar daha sürdürüldü. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ve dioksan ile yıkandı , etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Renk: Vişne

$\nu(\text{Ar-CH})$: 3024 cm^{-1} $\nu(\text{Alif-CH})$: 2910 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-C=C})$:1493 cm^{-1} $\nu(\text{C=N})$: 1599 cm^{-1}
 $\nu(\text{Ar-O})$: 1320 cm^{-1} $\nu(\text{C-Oeğilmesi})$:1286 cm^{-1} $\nu(\text{C-O-Ceğilmesi})$: 1120 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-CH eğilmesi})$: 825 cm^{-1} $\nu(\text{aromatik düzlem dışı eğilmesi})$: 745-695 cm^{-1} $\nu(\text{Co-O})$: 322 cm^{-1}
 $\nu(\text{Co-N})$: 303 cm^{-1} $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$:1337 cm^{-1} $\nu(\text{H}_2\text{O})$: 3360 cm^{-1}

Elemental Analiz: Deneysel %C 77.03 %H 6.515 %N 1.19

UV-vis(nm): $\lambda_1= 384$, $\lambda_2= 471$, $\lambda_3= 772$



Şekil 3.16 Co- P(S-DVB)L³ Metal Kompleksinin Sentezi

3.MATERYAL METOD

3.19 Polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1-naftaldehit Ni(II) Kompleksinin Ni-P(S-DVB)L³Sentezi

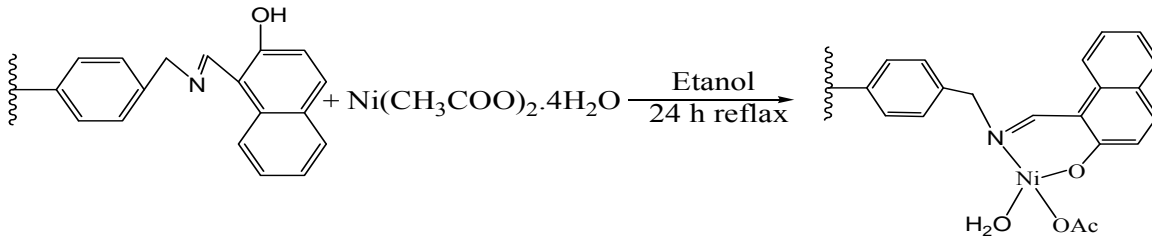
0.5 g Polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1- naftaldehit ligandının üzerine dioksan ilave edildi kabarması için bir saat beklendi, iki boyunlu bir balona alındı. Sonra bu çözeltiye 20 mL etanol de çözülmüş 0.5 g Ni(CH₃COO)₂.4H₂O denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 24 saat kadar daha sürdürüldü. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ve dioksan ile yıkandı , etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Renk: Koyu yeşil

IR(cm⁻¹): $\nu(\text{Ar-CH})$: 3024 cm⁻¹ $\nu(\text{Alif-CH})$: 2918 cm⁻¹ $\nu(\text{Ar-C=C})$: 1492 cm⁻¹
 $\nu(\text{C=N})$: 1604cm⁻¹ $\nu(\text{C-O-C eğilmesi})$: 1253 cm⁻¹ $\nu(\text{Ar-CH eğilmesi})$: 825 cm⁻¹
 $\nu_{\text{sym}}(\text{COO-})$: 1362 cm⁻¹ $\nu(\text{aromatik düzlem dışı eğilmesi})$:745-695 cm⁻¹ $\nu(\text{Ni-O})$: 496 cm⁻¹ $\nu(\text{Ni-N})$: 344 cm⁻¹

Elemental Analiz: Deneysel %C 84.60 %H 6.838 %N 1.347

UV-vis(nm): $\lambda_1= 252$, $\lambda_2= 364$, $\lambda_3= 410$



Şekil 3.17 Ni- P(S-DVB)L³ Kompleksinin Sentezi

3.20 Polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1- naftaldehit Pd(II) Kompleksinin Pd- P(S-DVB)L³ Sentezi

0.5 g Polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1- naftaldehit ligandının üzerine dioksan ilave edildi kabarması için bir saat beklendi, iki boyunlu bir balona alındı. Daha sonra bu çözeltiye 20 mL etanol ve DMF karışımında çözülmüş 0.5 g PdCl₂ denge

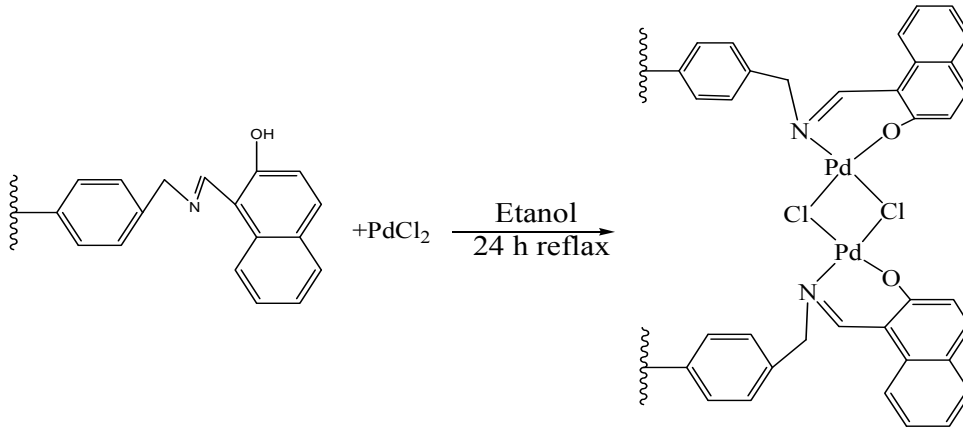
basıncılı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 24 saat kadar daha sürdürüldü. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ,dioksan ile yıkandı , etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Renk: Siyah kurşuni

IR(cm^{-1}): $\nu(\text{Alif-CH})$: 2910 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-C=C})$: $1492,1450\text{cm}^{-1}$ $\nu(\text{C-O-C eğilmesi})$: $1118,67 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C=N})$: 1605 cm^{-1} $\nu(\text{C-O eğilmesi})$: 1253 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-CH eğilmesi})$: 871 cm^{-1} $\nu(\text{aromatik düzlem dışı eğilmesi})$: $756- 695\text{cm}^{-1}$ $\nu(\text{Pd-Cl})$: 537 cm^{-1} $\nu(\text{Pd-O})$: 351 cm^{-1} $\nu(\text{Pd-N})$: 318 cm^{-1}

Elemental Analiz: Deneysel %C 67.16 %H 6.033 %N 1.268

UV-vis(nm): $\lambda_1= 467, \lambda_2= 558, \lambda_3= 773$



Şekil 3.18 Pd- P(S-DVB)L³ Kompleksinin Sentezi

3.21 Polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1- naftaldehit Fe(III) Kompleksinin Fe- P(S-DVB)L³ Sentezi

0.5 g polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1- naftaldehit ligandının üzerine dioksan ilave edildi kabarması için bir saat beklendi, iki boyunlu bir balona alındı. Sonra bu çözeltiye 20 mL etanol de çözülmüş 0.5 g, Fe₂(NO₃)₃denge basınçlı bir damlatma hunisi yardımıyla damla damla ilave edildi. İlave işlemi bittikten sonra reaksiyon 24 saat kadar daha sürdürüldü. Belirlenen süre sonunda sonra düzenek

3.MATERYAL METOD

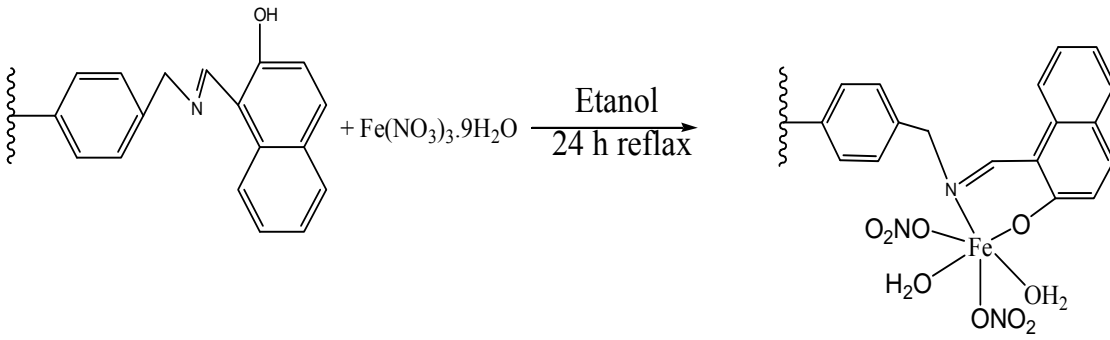
sökülüp ürün oda sıcaklığına soğutuldu. Soğuyan ürün de oluşan çökelek vakumda süzülüp sırasıyla saf su, etanol ve dioksan ile yıkandı , etüvde kurutulmaya bırakıldı.

Renk: Toprak kırmızı

IR(cm^{-1}): $\nu(\text{Ar-CH})$: 3025 cm^{-1} $\nu(\text{Alif-CH})$: 2917 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-C=C})$: $1492,1451 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu(\text{C=N})$: 1601 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-O})$: $1118,92 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{C-Oeğilmesi})$: 1287 cm^{-1} $\nu(\text{C-O-C eğilmesi})$: 1081 cm^{-1} $\nu(\text{Ar-CH eğilmesi})$: $842,91 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{aromatik düzlem dışı eğilmesi})$: $753-696 \text{ cm}^{-1}$ $\nu(\text{Fe-O})$: 532 cm^{-1} $\nu(\text{Fe-N})$: 453 cm^{-1} $\nu(\text{H}_2\text{O})$: $3500-3540 \text{ cm}^{-1}$
 $\nu(\text{NO}_3)$: $1314-1510 \text{ cm}^{-1}$

Elemental Analiz: Deneysel %C79,55 %H8,033 %N 1,577

UV-vis(nm): $\lambda_1= 265$, $\lambda_2= 272$, $\lambda_3= 320$, $\lambda_4= 384$



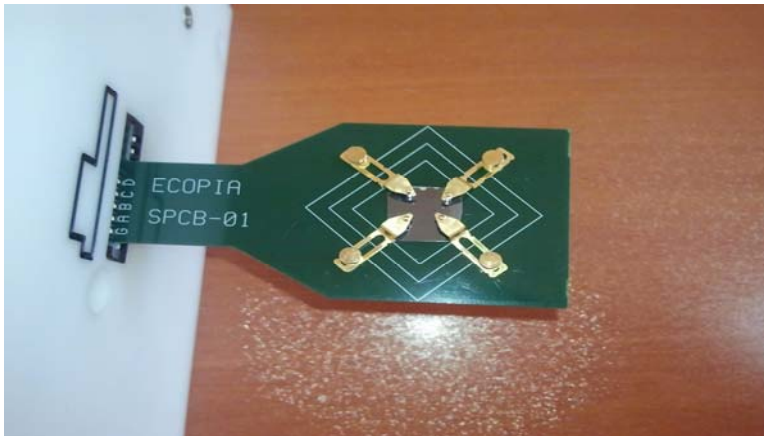
Şekil 3.19 Fe- P(S-DVB)L³ Metal Kompleksinin Sentezi

3.22 Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

10 bar basınçta 13 mm kalınlığında pelletler hazırlandı. Aşağıda şekil 3.20 de görülen düzenek kuruldu ve şekil 3.21 de görülen uçların altına pelletler yerleştirildi. İstenilen değerler sisteme ait programla belirlendi.



Şekil 3.20 Hall etkisi Sistemi



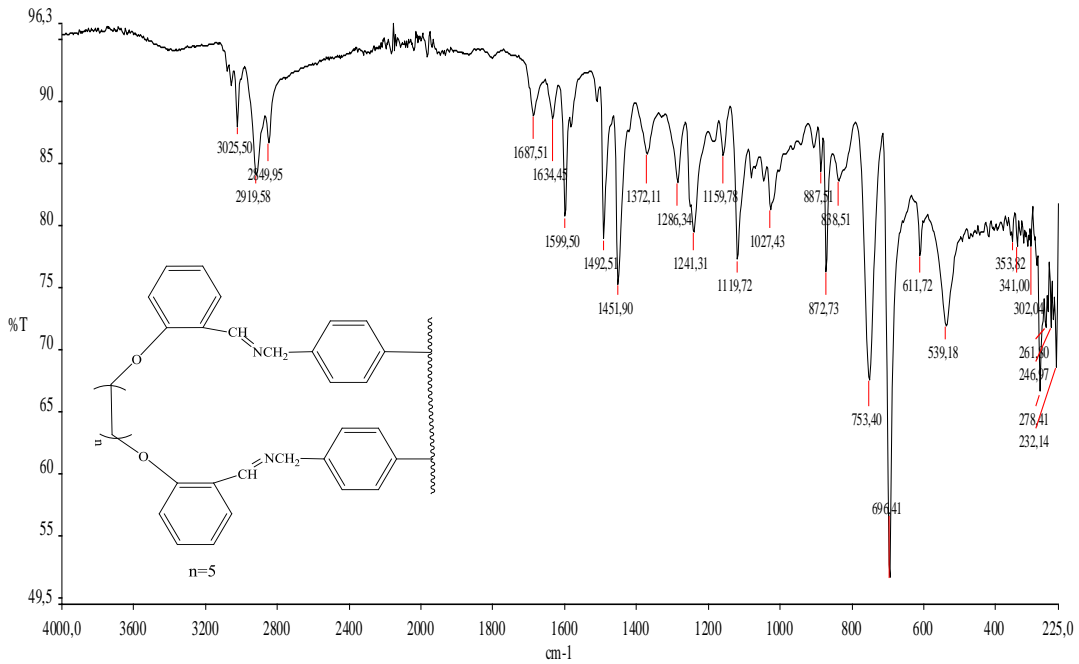
Şekil 3.21 Hall etkisi Sisteminin ölçüm alan kısmı

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. P(S-DVB)L¹ için Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.1.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

3025cm⁻¹ deki aromatik C-H gerilme titreşimi, 2920-2850 cm⁻¹ arasında alifatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004). 1634 cm⁻¹ de C=N gerilme titreşimi (Maurya, Sikarwar 2007) ,1599 cm⁻¹'de alifatik C-H eğilme titreşimi, 1492-1451 cm⁻¹ aromatik C=C gerilmesi, 1286, 1241 cm⁻¹'de Ar-O gerilmesi (Gupta ve ark. 2002-2003) 1119,72cm⁻¹ (C-O-C) gerilme titreşimi (Gupta ve ark. 2002-2003) 753,46 cm⁻¹-696 cm⁻¹ aromatik düzlem dışı eğilmesine ait titreşim frekansları gözlenmektedir.

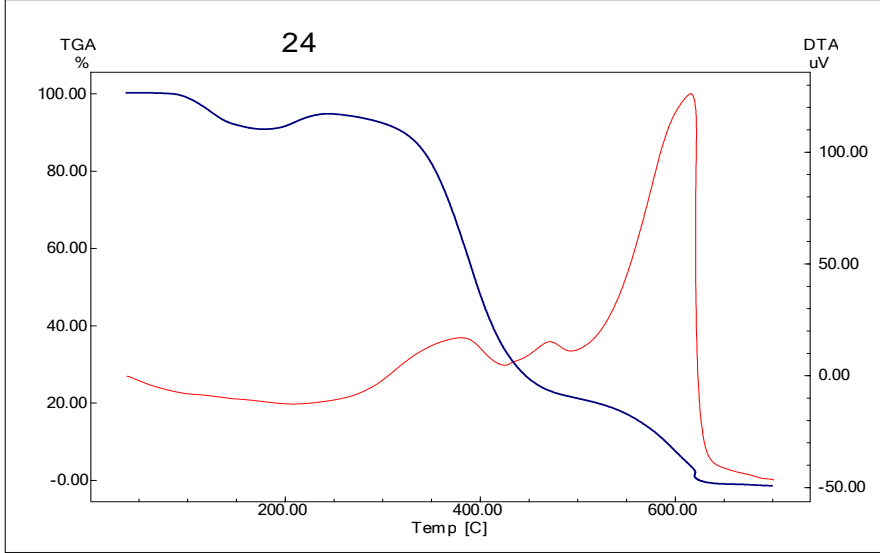


Şekil 4. 1 P(S-DVB)L¹ ligandının FTIR Spektrumu

4.1.2.DTA ve TGA Termogramı ve Sonuçları ve Yorumu

Polimer bağlı 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) bütan schiff baz ligandı için termal kararlılığı 25 °C ile 700 °C arasında havada dakikada 50 °C ısıtma hızın da araştırıldı. Kompleks 300 °C ye kadar kararlı olduğu ve bozunmanın bu sıcaklığın

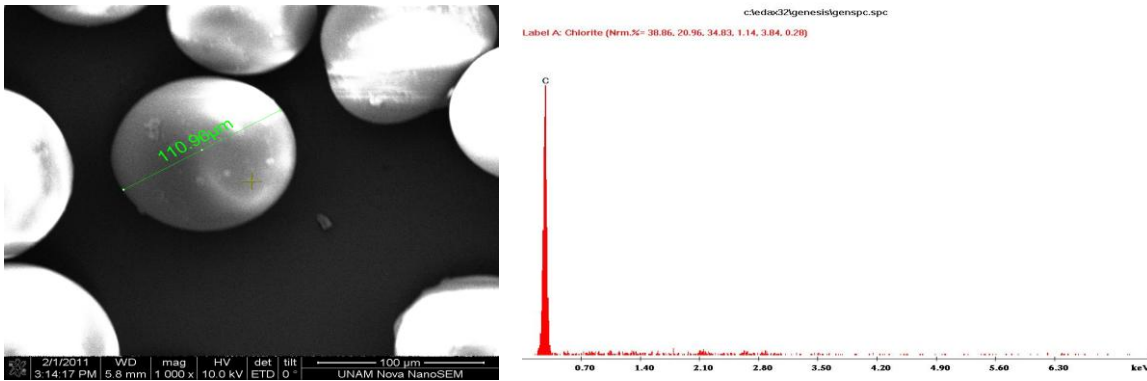
üzerinden başladığı. 300 °C ve 600 °C arasında, iki basamaklı bozunma gerçekleşti. %67 sini 300-425 °C aralığında ,% 22 sini 500 -620 °C arasında kaybetmiştir. DTA termogramında görülen iki ekzotermik pik bu bozunma basamaklarını desteklemektedir.



Şekil 4. 2 P(S-DVB)L¹ ligandının TGA –DTA termogramı

4.1.3. SEM ve EDX Sonucu Yorumu

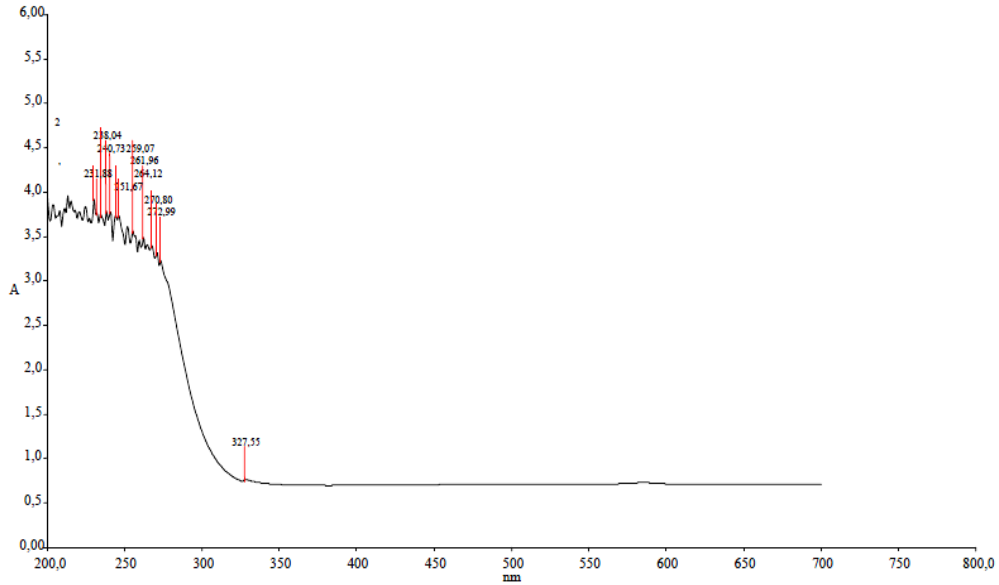
Saf polimer boncukları pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir. Ligandın meydana gelmesi polistiren boncukları yüzeyinde pürüzlenmeye sebep oldu. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX analizi) bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Islam ve ark. 2010).



Şekil 4. 3 P(S-DVB)L¹ ligandının SEM görüntüsü ve EDX grafiği

4.1.4. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

UV spektrumunda 250 – 300 nm arasında ki bölgede görülen bandlar benzen deki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 295 – 350 nm arasında ki bantlar ise İmin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil eder.



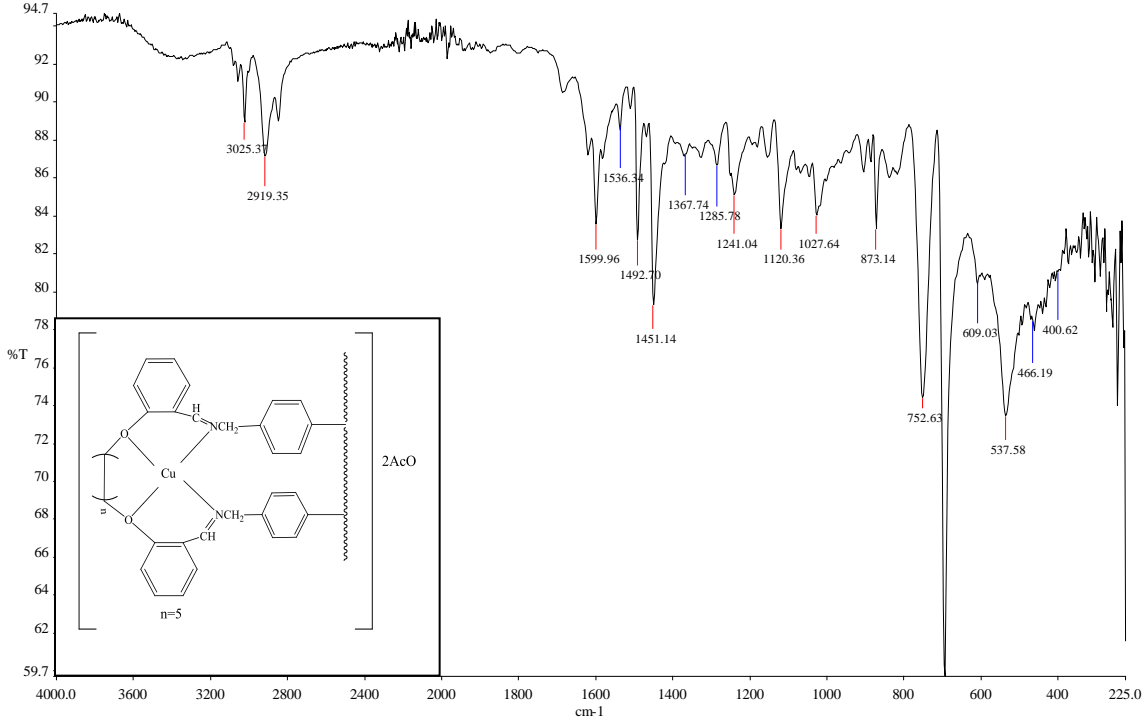
Şekil 4. 4 P(S-DVB)L¹ ligandının UV-Vis Spektrumu

4.2. Cu-P(S-DVB)L¹ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.2.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu:

Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004). Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1634 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste $1599,96 \text{ cm}^{-1}$ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun bakır atomuna bağlandığını göstermektedir (Gupta ve Sutar, 2007). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta $1241,87 \text{ cm}^{-1}$ de görülen titreşim komplekste 1241 cm^{-1} ' e kayması (Gupta ve Sutar, 2008) $1119,72 \text{ cm}^{-1}$ (C-O-C) ait titreşim frekansının komplekste 1120 cm^{-1} ' e kayması az olmasına rağmen şiddetinde ve yayvanlaşmasında büyük değişiklik olduğundan dolayı bakırın oksijenlerden de bağlandığını gösterir. $1367-1536 \text{ cm}^{-1}$ görülen pikler asetat pikleridir (Kumar ve John 2006). Yine ligantta olmayıp kompleksin IR spektrumunda

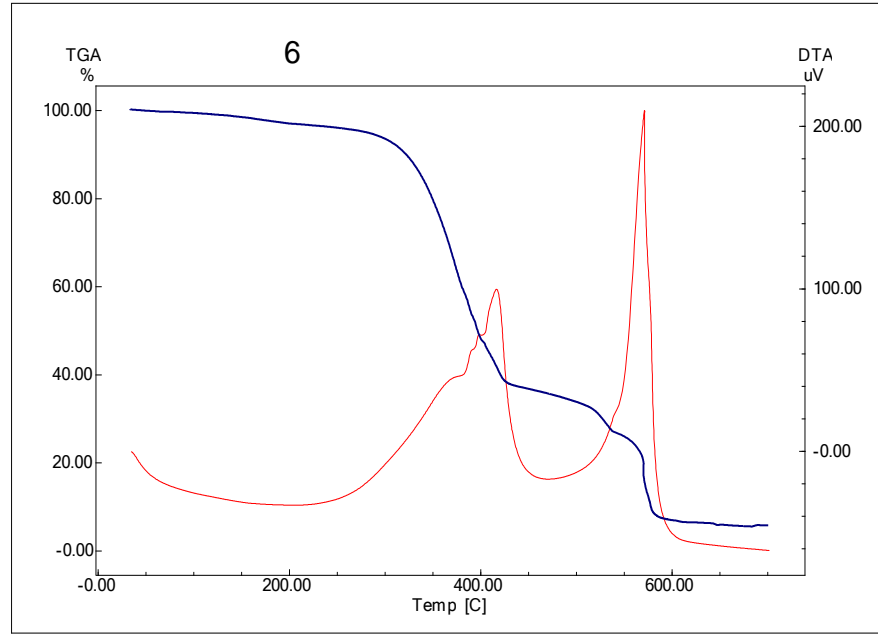
462 cm^{-1} , 400 cm^{-1} görülen pikler sırasıyla Cu-O ve Cu-N gerilme titreşimini göstermektedir (Maurya ve Sikarwar, 2006; Gupta ve Sutar, 2007-2008).



Şekil 4. 5 Cu-P(S-DVB)L¹ kompleksinin FT-IR Spektrumu

4.2.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu:

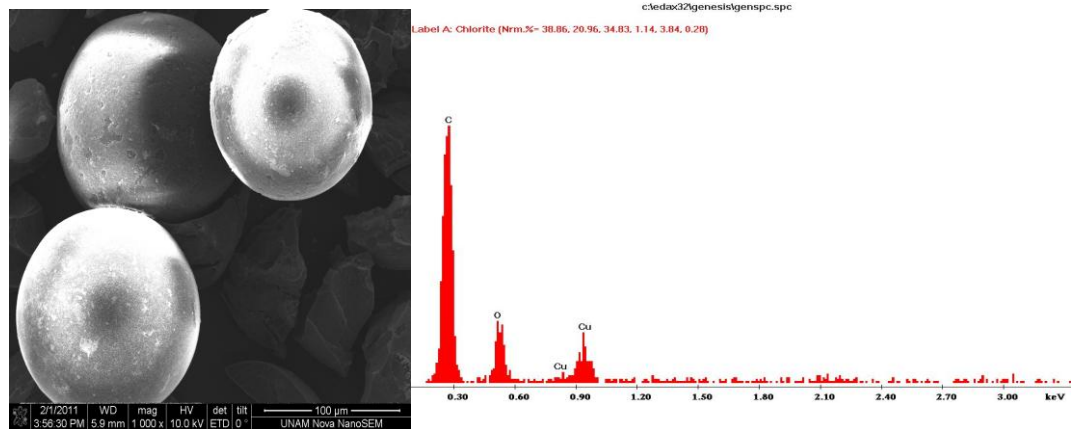
Kompleksin termal kararlılığı 25 °C ile 600 °C arasında havada dakikada 25 °C ısıtma hızın da araştırıldı. 200 °C aşağısında ki kütle kaybı yapıdaki nemden ve asetatlardan kaynaklanmaktadır. Polimer bağlı kompleksin moleküler ağırlığı çok büyük olduğundan yapıdaki nem ve asetatın sadece %3 oluşturduğu düşünülmektedir (Pearly ve ark., 2007, Cazacu 2004). Kompleks 250 °C ye kadar kararlı olduğu ve bozunmanın bu sıcaklığın üzerinden başladığı. 250 °C ve 600 °C arasında, iki basamaklı bozunma gerçekleşti. Kompleks %56 sını 250 -425°C aralığında , %22 sini 500 - 580 °C arasında kaybetmiştir. Cu-P(S-DVB)L¹ kompleksi özgün ağırlığının %78'ni kaybetti. DTA termogramında görülen iki ekzotermik pik bu bozunma basamaklarını desteklemektedir.



Şekil 4. 6 Cu-P(S-DVB)L¹ kompleksinin TGA –DTA termogramı

4.2.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu:

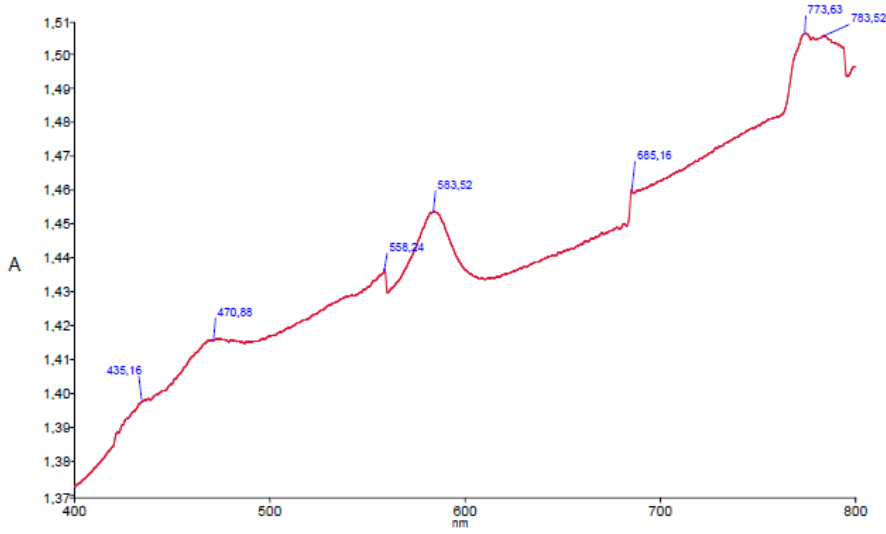
Saf polimer boncukları pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir. Ligandın meydana gelmesi polistiren boncukları yüzeyinde pürüzlenmeye sebep oldu. Ligandın metal kompleksleri daha fazla pürüzlenme gösterir, bunu nedeni metal iyonlarının ligand ile etkileşerek kompleksin yapısına katılmasıdır. Metal komplekslerin Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX analizi) bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Islam ve ark. 2010).



Şekil 4. 7 Cu-P(S-DVB)L¹ kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği

4.2.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu

435 nm de görülen band ligand tan metale yük transfer geçişini (lmct) göstermektedir. 500 -600 nm aralığındaki band d-d geçişinden kaynaklanmaktadır ve $t_{2g}^6 e_g^0$ elektron konfigürasyonuna denk gelmektedir (Gupta ve Sutar 2007). Bakır(II) kompleksi için kare düzlem yapı önerilmektedir (Maurya ve Sikarwar, 2007).



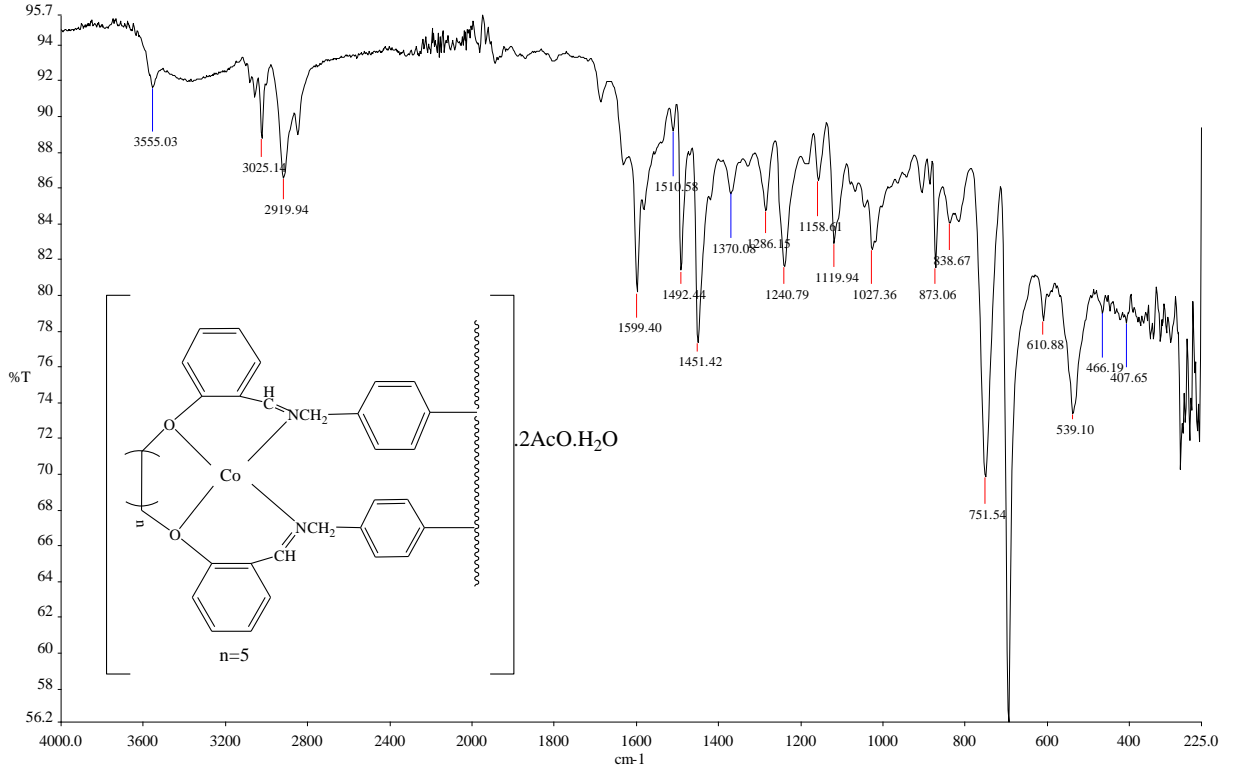
Şekil 4. 8 Cu-P(S-DVB)L¹ kompleksinin UV-Vis Spekrumu

4.3. Co-P(S-DVB)L¹ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.3.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

Bileşiğin IR spektrumunda aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004). Ligantta 1634 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1599 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun kobalt atomuna bağlandığını göstermektedir (Gupta ve Sutar, 2007). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligantta $1241,87 \text{ cm}^{-1}$ de görülen titreşim komplekste 1240 cm^{-1} ' e kayması $1119,72 \text{ cm}^{-1}$ (C-O-C) ait titreşim frekansının komplekste $1119,94 \text{ cm}^{-1}$ e kayması kobaltın oksijenlerden de bağlandığını gösterir (Gupta ve ark., 2003). $1370-1560 \text{ cm}^{-1}$ görülen

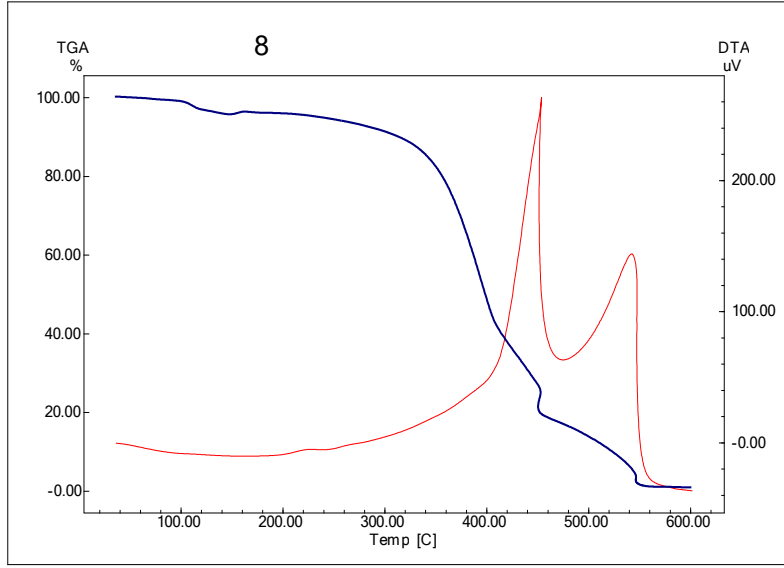
pikler asetat pikleridir(Kumar ve John 2006). Yine ligantta olmayıp kompleksin IR spktrumunda 466 cm^{-1} görülen pik Co-O, 407 cm^{-1} Co-N gerilme titreşimini göstermektedir (Chang ve ark., 2006,Gupta ve Sutar 2007).



Şekil 4.9 Co- P(S-DVB)L¹ kompleksinin FT-IR Spektrumu

4.3.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu:

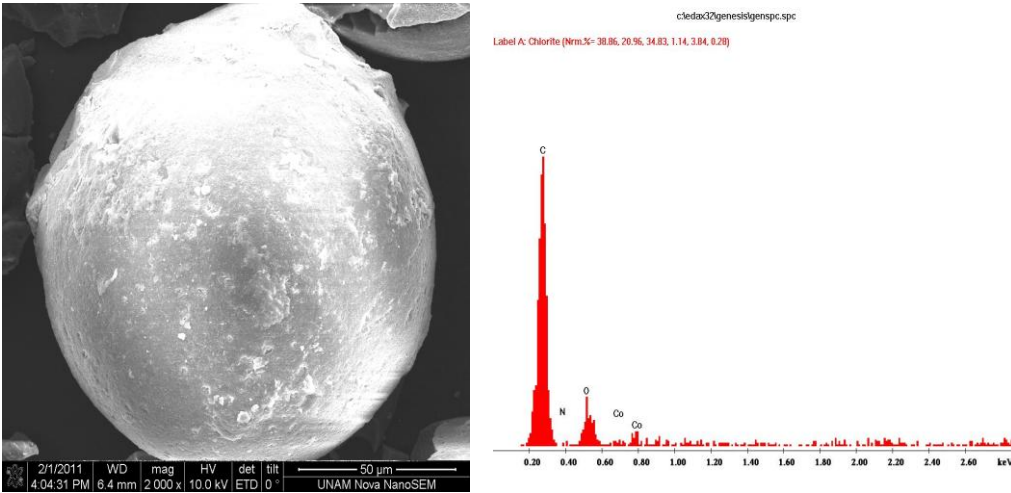
Kompleksin termal kararlılığı $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında havada dakikada $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ısıtma hızın da araştırıldı. $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ aşağısında ki kütle kaybı yapıdaki nem ve asetat iyonlarından kaynaklanmaktadır. Polimer bağlı kompleksin moleküler ağırlığı çok büyük olduğundan yapıdaki asetat sadece %3 oluşturduğu düşünülmektedir (Pearly ve ark., 2007, Cazacu 2004) . Kompleks $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar kararlı olduğu ve bozunmanın bu sıcaklığın üzerinden başladığı. $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında, iki basamaklı bozunma gerçekleşti . %53 ünü $400\text{-}480\text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında , %29 sini $500\text{-}560^{\circ}\text{C}$ arasında kaybetmiştir. Co- P(S-DVB)L¹ kompleksi özgül ağırlığının %82 'sini kaybetti.DTA termogramında görülen iki ekzotermik pik bu bozunma basamaklarını desteklemektedir.



Şekil 4. 10 Co-P(S-DVB)L¹ kompleksinin TGA –DTA termogramı

4.3.3.SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu

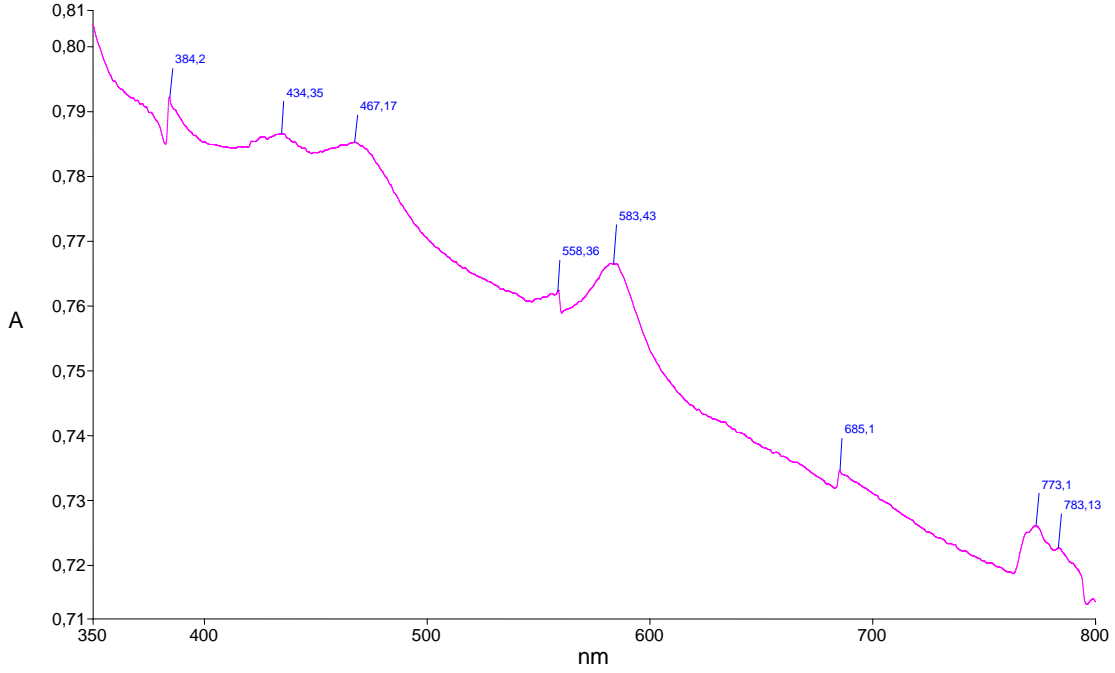
Saf polimer boncukları pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir. Ligandın meydana gelmesi polistiren boncukları yüzeyinde pürüzlenmeye sebep oldu. Ligandın metal kompleksleri daha fazla pürüzlenme gösterir, bunun nedeni metal iyonlarının ligand ile etkileşerek kompleksin yapısına katılmasıdır. Metal komplekslerin Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX analizi) bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Islam ve ark.2010).



Şekil 4. 11 Co-P(S-DVB)L¹ kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği

4.3.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu

384 nm görülen band ligandan metale yük transfer geçişini (lmct) göstermektedir. 467 nm de görülen band d-d geçişinden kaynaklanmaktadır ve Co-P(S-DVB)L¹ kompleksi için kare düzlem yapıyı desteklemektedir (Gupta ve ark. 2002).



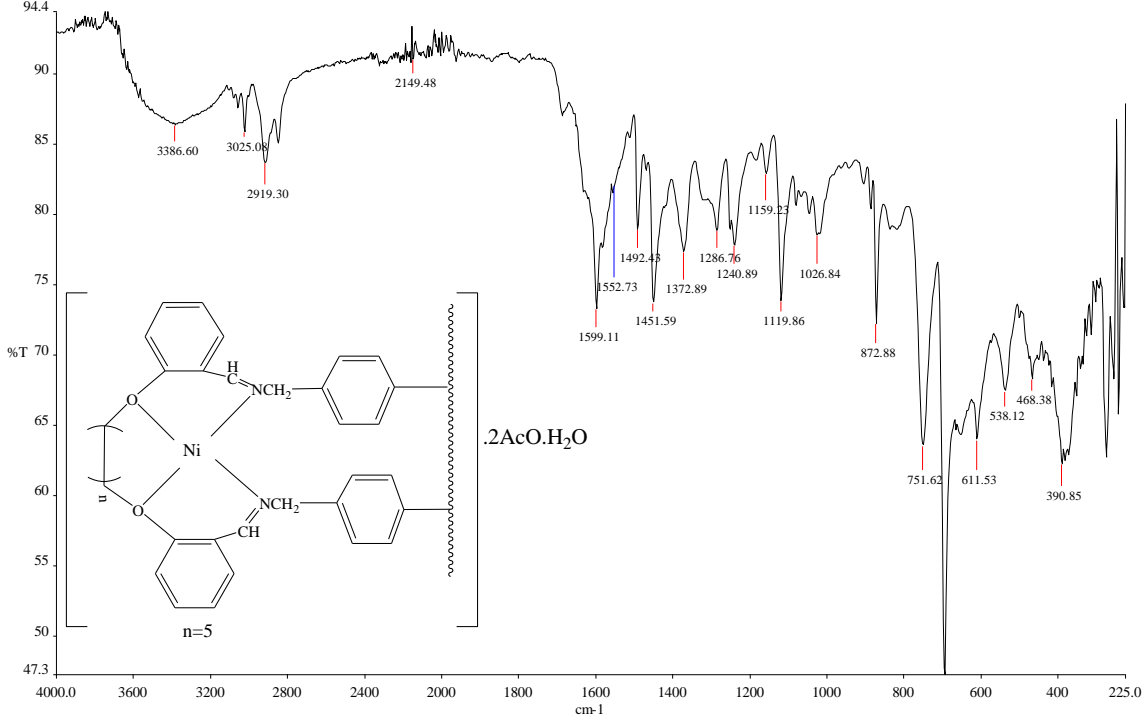
Şekil 4. 12 Co-P(S-DVB)L¹ kompleksinin UV-Vis Spektrumu

4.4. Ni- P(S-DVB)L¹ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.4.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004). Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1634 cm⁻¹ de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1599,11 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir (Gupta ve Sutar 2007). Bu da bize azometin bağındaki azotun bakır atomuna bağlandığını göstermektedir. Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1241,87 cm⁻¹ de görülen titreşim komplekste 1240 cm⁻¹'e kayması (Gupta ve Sutar, 2007-2008) 1119,72 cm⁻¹ (C-O-C) ait titreşim frekansının komplekste 1119,86 cm⁻¹'e kayması nikelin oksijenlerden de bağlandığını gösterir (Gupta ve ark.,2003). 1372-1552

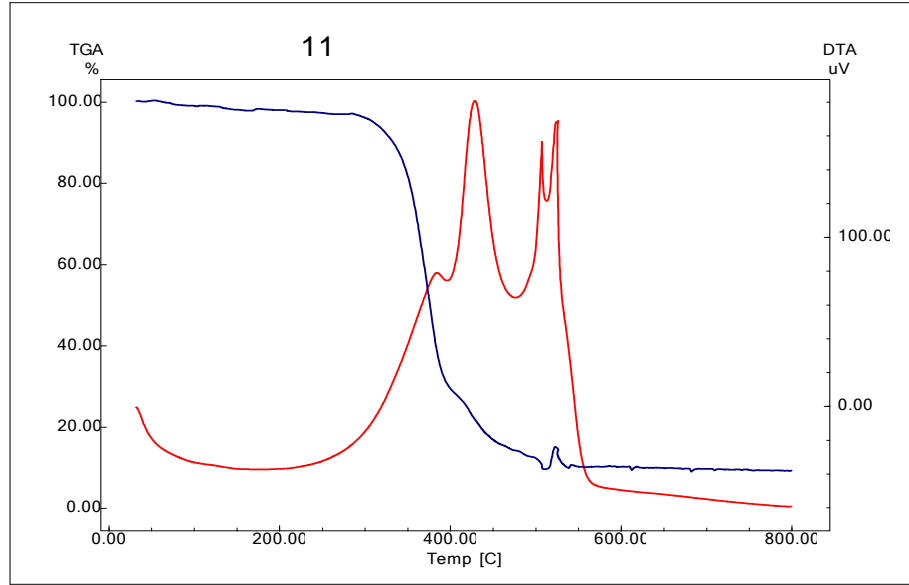
cm^{-1} görülen pikler asetat pikleridir(Kumar ve John 2006). Yine liganta olmayıp komplekste olan 3385 cm^{-1} geniş yayvan pik koordine bağlanmış H_2O yu (Pearly ve ark. 2007). $468,38 \text{ cm}^{-1}$, 390 cm^{-1} görülen pikler Ni-O ve Ni-N gerilme titreşimini göstermektedir (Chang ve ark. 2006, Gupta ve Sutar 2007).



Şekil 4. 13 Ni- P(S-DVB)L¹ Kompleksinin FTIR Spektrumu

4.4.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu:

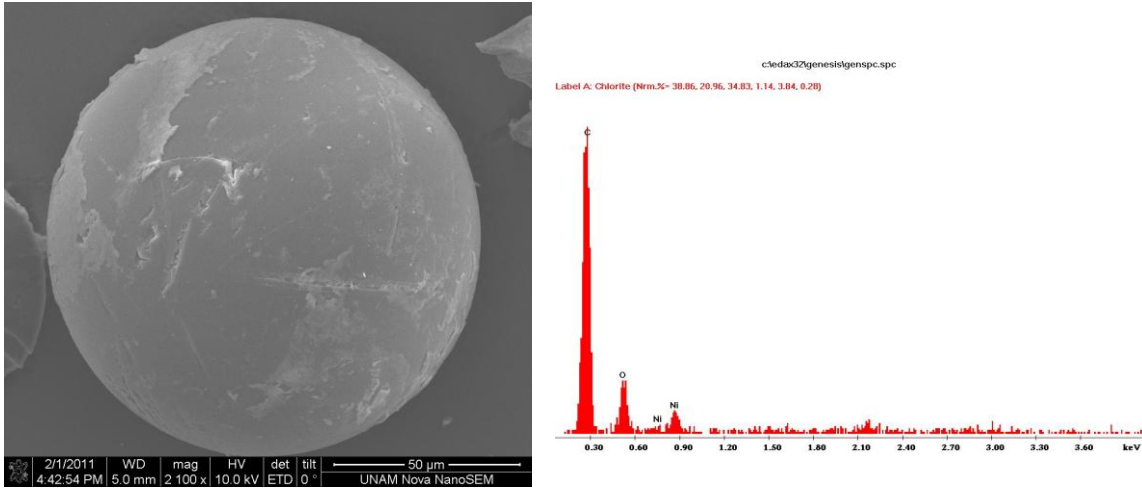
Kompleksin termal kararlılığı $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ile $800 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında havada dakikada $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ısıtma hızın da araştırıldı $200 \text{ }^\circ\text{C}$ aşağısında ki kütle kaybı yapıdaki koordine bağlı sulardan ve asetat iyonlarından kaynaklanmaktadır(Pearly ve ark. 2007, Cazacu 2004, Voladkar ve ark. 2004). Polimer bağlı kompleksin moleküler ağırlığı çok büyük olduğundan yapıdaki suyun ve asetat iyonlarının sadece %2 yi oluşturduğu düşünülmektedir (Pearly ve ark. 2007). Kompleks $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ye kadar kararlı olduğu ve bozunmanın bu sıcaklığın üzerinden başladığı. $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $550 \text{ }^\circ\text{C}$ arasında, tek basamaklı bozunma gerçekleşti. Ni-P(S-DVB)L¹ kompleksi özgül ağırlığının % 81 'ni kaybetti. DTA termogramında görülen tek ekzotermik pik bu bozunma basamaklarını desteklemektedir (Voladkar ve ark. 2004).



Şekil 4. 14 Ni- P(S-DVB)L¹ Kompleksinin TGA –DTA termogramı

4.4.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu:

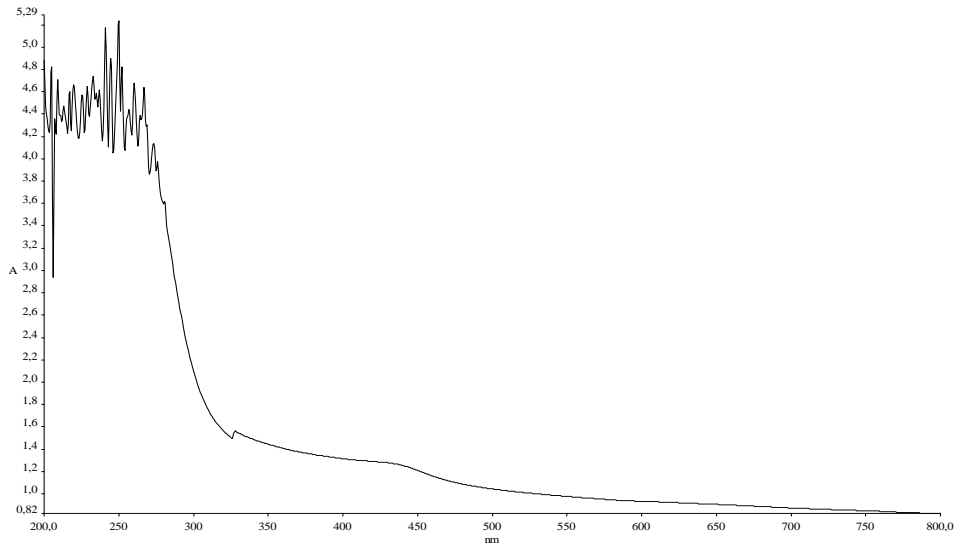
Saf polimer boncukları pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir. Ligandın meydana gelmesi polistiren boncukları yüzeyinde pürüzlenmeye sebep oldu. Ligandın metal kompleksleri daha fazla pürüzlenme gösterir, bunu nedeni metal iyonlarının ligand ile etkileşerek kompleksin yapısına katılmasıdır. Metal komplekslerin Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX analizi) bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Islam ve ark.2010).



Şekil 4. 15 Ni- P(S-DVB)L¹ Kompleksinin SEM görüntüsü VE EDX grafiği

4.4.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu

420-470 nm arasında görülen bandlar d-d geçişinden kaynaklanmaktadır ve $t_{2g}^6 e_g^2$ elektron konfügurasyonuna denk gelmektedir (Gupta ve Sutar 2007). Buda önerdiğimiz kare düzlem yapıyı doğrulamaktadır (Syamal ve ark., 2009).). Bandların belirgin görülememesinin nedeni polimer bağlı kompleksin zayıf metal iyonu bağlamasından dolayıdır (Maurya ve Sikarwar, 2007).

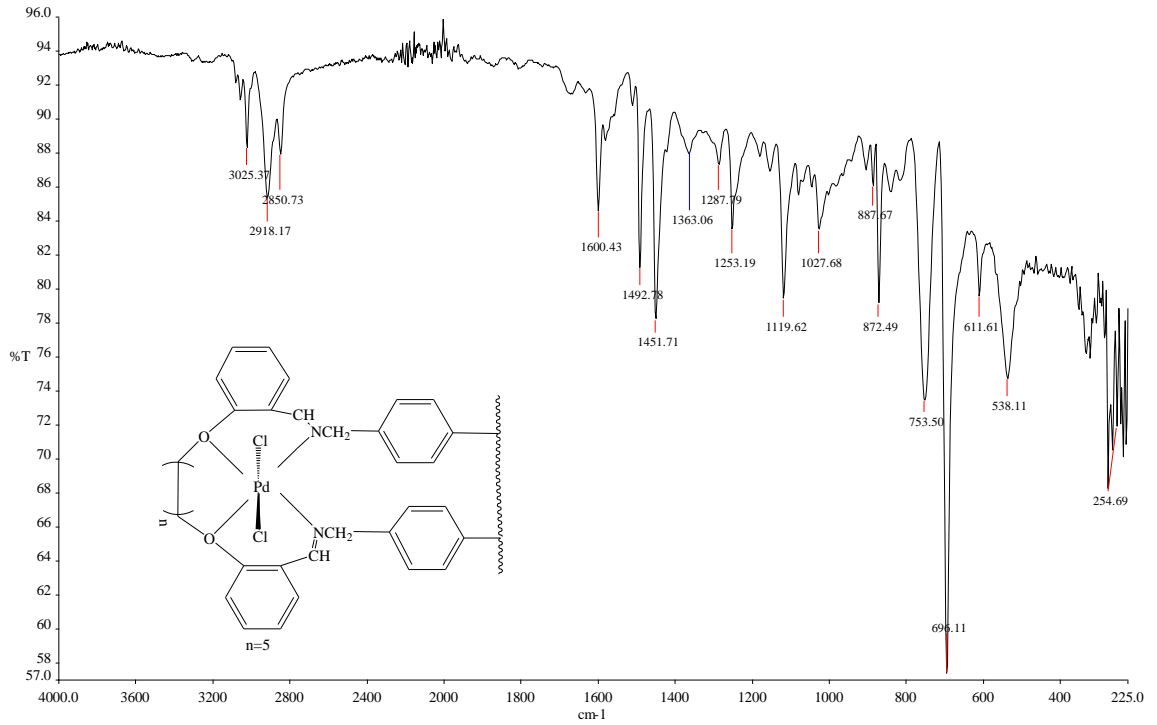


Şekil 4. 16 Ni- P(S-DVB)L¹ Kompleksinin UV-VİS Spektrumu

4.5. Pd- P(S-DVB)L¹ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.5.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

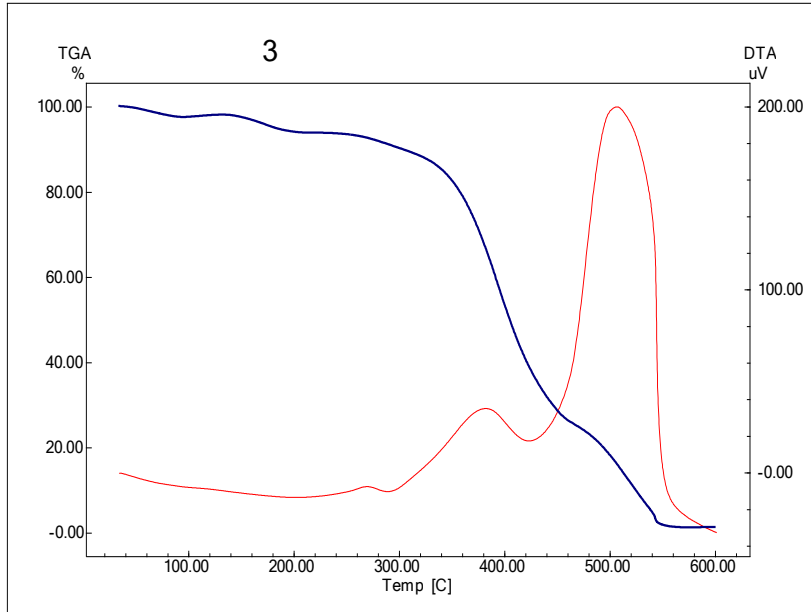
Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004). Bileşiğin IR spektrumunda ligand ta 1634 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1632 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir (Kumar ve ark., 2005). Bu da bize azometin bağındaki azotun palladyum atomuna bağlandığını göstermektedir. Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligand ta $1241,87\text{ cm}^{-1}$ de görülen titreşim komplekste 1240 cm^{-1} 'e kayması $1119,72\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C) ait titreşim frekansının komplekste 1091 cm^{-1} e kayması paladyumun oksijenlerden de bağlandığını gösterir (Gupta ve ark., 2003). Yine ligantta olmayıp kompleksin IR spektrumunda 420 cm^{-1} görülen pik Pd-N (Durig ve ark. 1965). 254 cm^{-1} görülen pik Pd-Cl bağının gerilme titreşimini göstermektedir (Narayanan ve Krishna 2000).



Şekil 4. 17 Pd- P(S-DVB)L¹ Kompleksinin FT-IR Spektrumu

4.5.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu

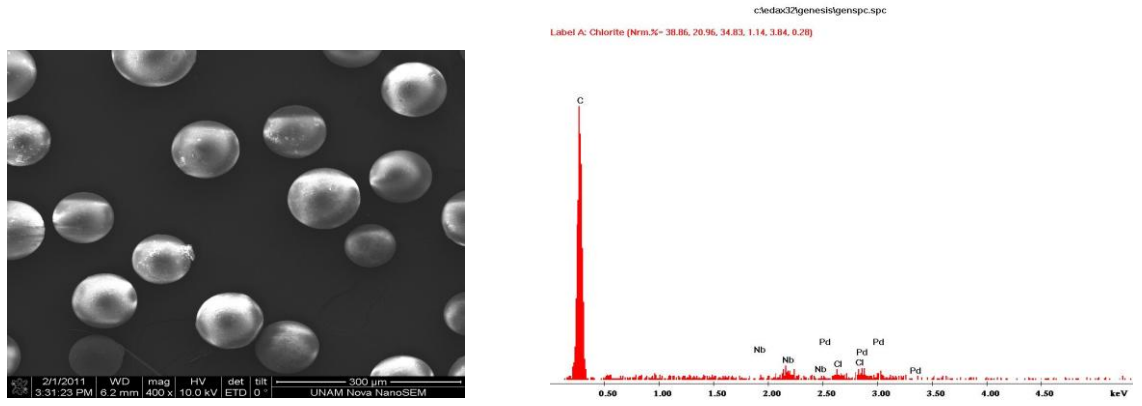
Kompleksin termal kararlılığı 20 °C ile 600 °C arasında havada dakikada 20 °C ısıtma hızın da araştırıldı. Kompleks 300 °C ye kadar kararlı olduğu ve bozunmanın bu sıcaklığın üzerinden başladığı. DTA verileri bütün bozunma basamaklarının ekzotermik olduğunu göstermektedir. TGA çalışması gösteriyorki, Pd-P(S-DVB)L¹ kompleksi yüksek sıcaklıkta bozunmaktadır. Kompleks kütlesinin %58'ni 300-420 °C aralığında , %20'sini 460-600 °C arasında kaybetmiştir. DTA termogramında görülen iki ekzotermik pik bu bozunma basamaklarını desteklemektedir.



Şekil 4. 18 Pd- P(S-DVB)L¹ Kompleksinin TGA –DTA termogramı

4.5.3. SEM ve EDX Sonucu Sonuçları ve Yorumu

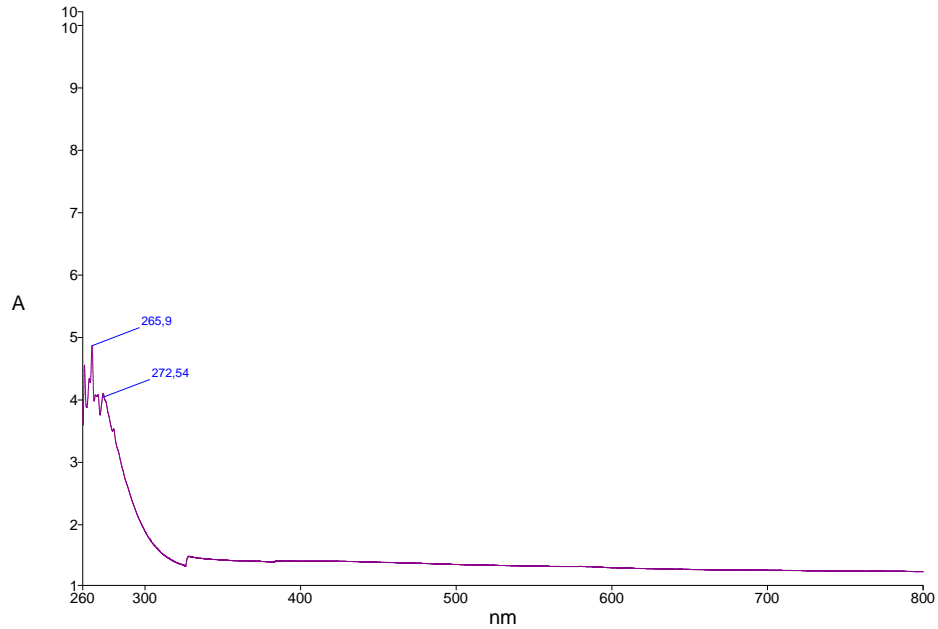
Saf polimer boncukları pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir. Ligandın meydana gelmesi polistiren boncukları yüzeyinde pürüzlenmeye sebep oldu. ligandın metal kompleksleri daha fazla pürüzlenme gösterir, bunu nedeni metal iyonlarının ligand ile etkileşerek kompleksin yapısına katılmasıdır. Metal komplekslerin Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX analizi) bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Islam ve ark. 2010).



Şekil 4. 19 Pd- P(S-DVB)L¹ Kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği

4.5.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu:

UV spektrumunda 265 nm arasında ki bölgede görülen band benzen deki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini, 272 – 330 nm arasında ki bantlar ise İmin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil eder. 384 nm deki bant İmin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini temsil eder. Bandların belirgin görülememesinin nedeni polimer bağlı kompleksin zayıf metal iyonu bağlamasından dolayıdır (Maurya ve Sikarwar, 2007).

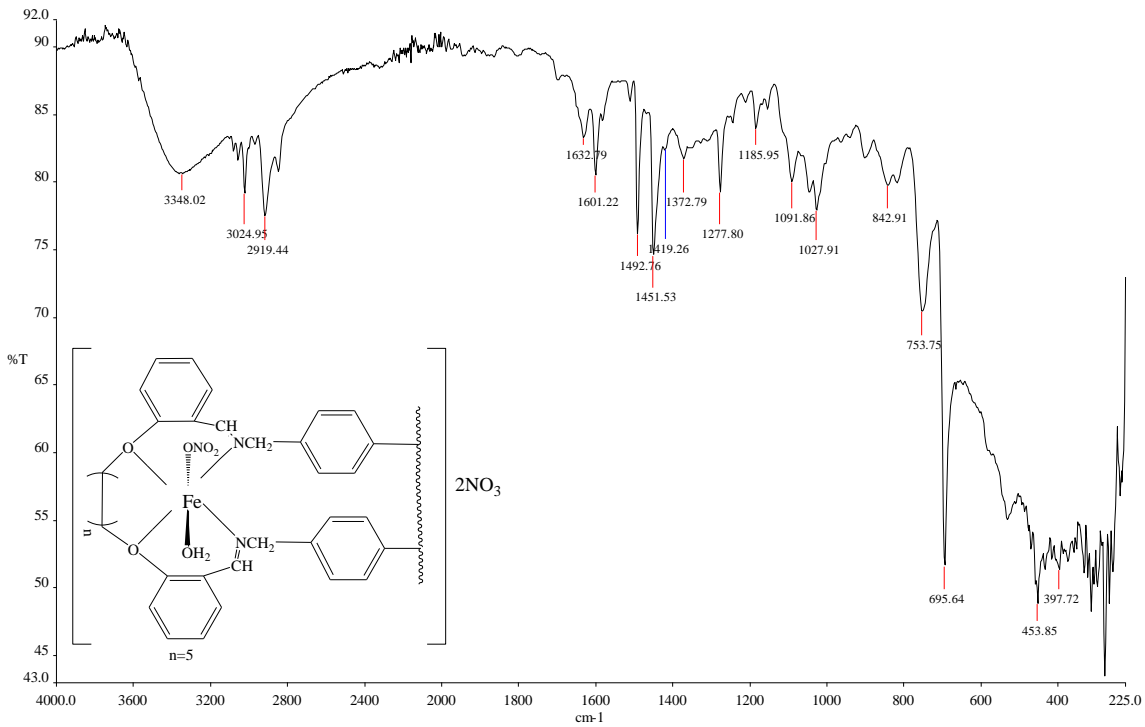


Şekil 4. 20 Pd- P(S-DVB)L¹ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu

4.6. Fe- P(S-DVB)L¹ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.6.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

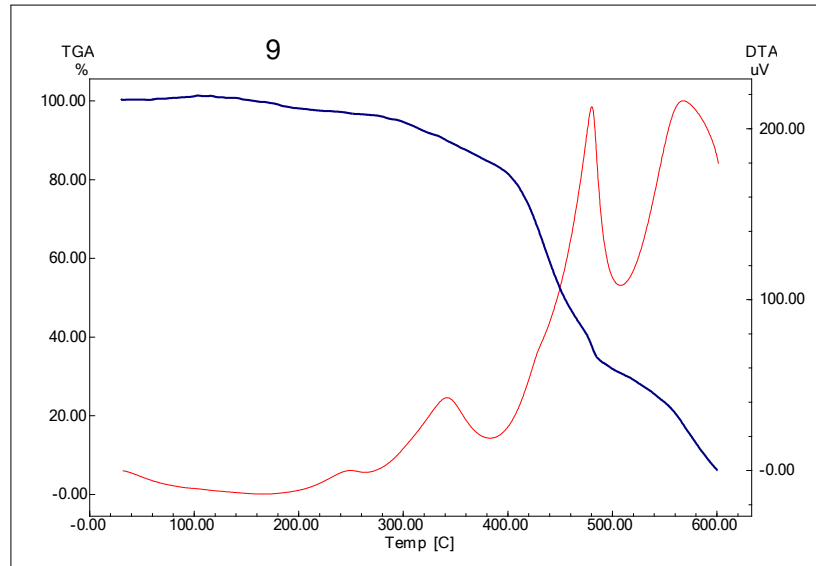
Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004).Bileşiğin IR spektrumunda ligand ta 1634 cm⁻¹ de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1632 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun demir atomuna bağlandığını göstermektedir (Gupta ve Sutar, 2007). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1241,87 cm⁻¹ de görülen titreşim komplekste 1185 cm⁻¹'e kayması 1119,75 cm⁻¹ (C-O-C) ait titreşim frekansının komplekste 1081,34 cm⁻¹'e kayması demirin oksijenlerden de bağlandığını gösterir (Gupta ve ark.2003). Yine ligantta olmayıp komplekste 842 cm⁻¹ görülen pik suyun koordine varlığını gösterir (Mojumdar ve ark.1999) . 3348 cm⁻¹ pik suyun varlığından kaynaklanmaktadır (Pearly ve ark. 2007). 1372 ve 1277 cm⁻¹ aralığında görülen pikler de NO₃ varlığından kaynaklanmaktadır (Islam ve ark. 2010) . Yine IR spktrumunda 453cm⁻¹, 397 cm⁻¹ görülen pikler sırasıyla Fe-O ve Fe-N gerilme titreşimini göstermektedir (Gupta ve Sutar, 2007).



Şekil 4. 21 Fe- P(S-DVB)L¹ Kompleksinin FITIR Spektrumu

4.6.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu

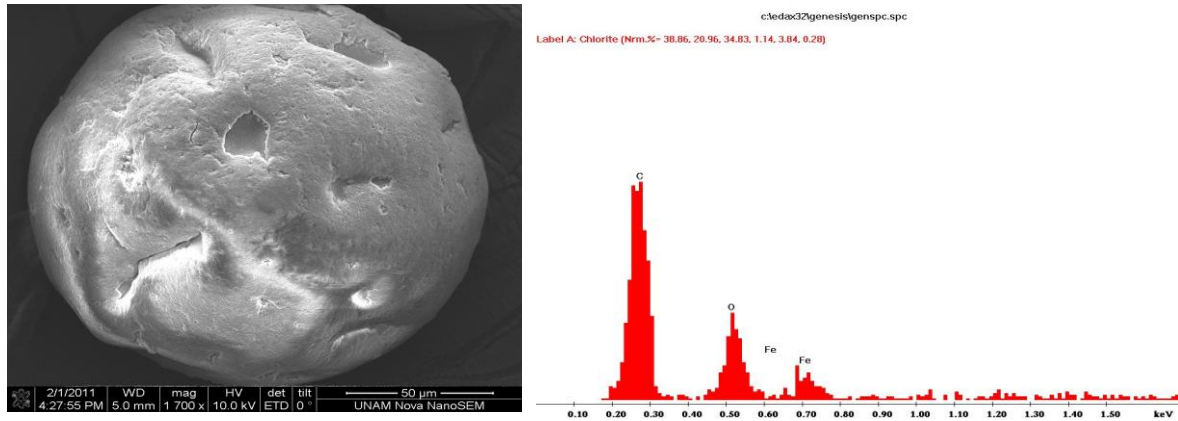
Kompleksin termal kararlılığı 25 °C ile 600 °C arasında havada dakikada 20 °C ısıtma hızın da araştırıldı. 100 °C aşağısında ki kütle kaybı yapıdaki sulardan kaynaklanmaktadır. Polimer bağlı kompleksin moleküler ağırlığı çok büyük olduğundan yapıdaki suyun sadece %1 oluşturduğu düşünülmektedir (Pearly ve ark. 2007,Cazacu 2004). Fe- P(S-DVB)L¹ kompleksinin 240 °C ye kadar kararlı olduğu ve bozunmanın bu sıcaklığın üzerinden başladığı görülmektedir. 240 °C ve 600°C arasında,iki basamaklı bozunma gerçekleşti %51'ini 240- 400 °C aralığında , %25' ini 400-600 °C arasında kaybetmiştir. DTA verileri bütün bozunma basamaklarının ekzotermik olduğunu göstermiştir.



Şekil 4. 22 Fe- P(S-DVB)L¹ Kompleksinin TGA –DTA termogramı

4.6.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu

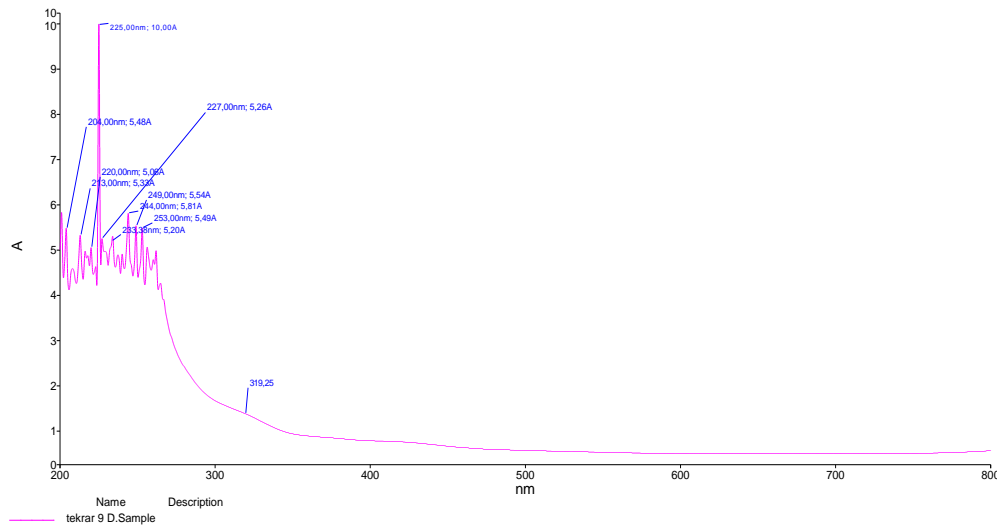
Saf polimer boncukları pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir.Ligandın meydana gelmesi polistiren boncukları yüzeyinde pürüzlenmeye sebep oldu.ligandın metal kompleksleri daha fazla pürüzlenme gösterir,bunu nedeni metal iyonlarının ligand ile etkileşerek kompleksin yapısına katılmasıdır. Metal komplekslerin Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX analizi) bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Islam ve ark.2010).



Şekil 4. 23 Fe- P(S-DVB)L¹ Kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği

4.6.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu

200-250 nm aralığındaki bantlar benzen deki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini 300-350 nm arasındaki bant İmin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini temsil eder. 400-450 nm arasındaki bant d-d geçişinden kaynaklanmaktadır ve $t_{2g}^5 e_g^0$ elektron konfigürasyonuna denk gelmektedir (Gupta ve Sutar 2007).). Bandların belirgin görülememesinin nedeni polimer bağlı kompleksin zayıf metal iyonu bağlamasından dolayıdır (Maurya ve Sikarwar, 2007). Buda önerdiğimiz oktahedral yapıyı doğrulamaktadır.

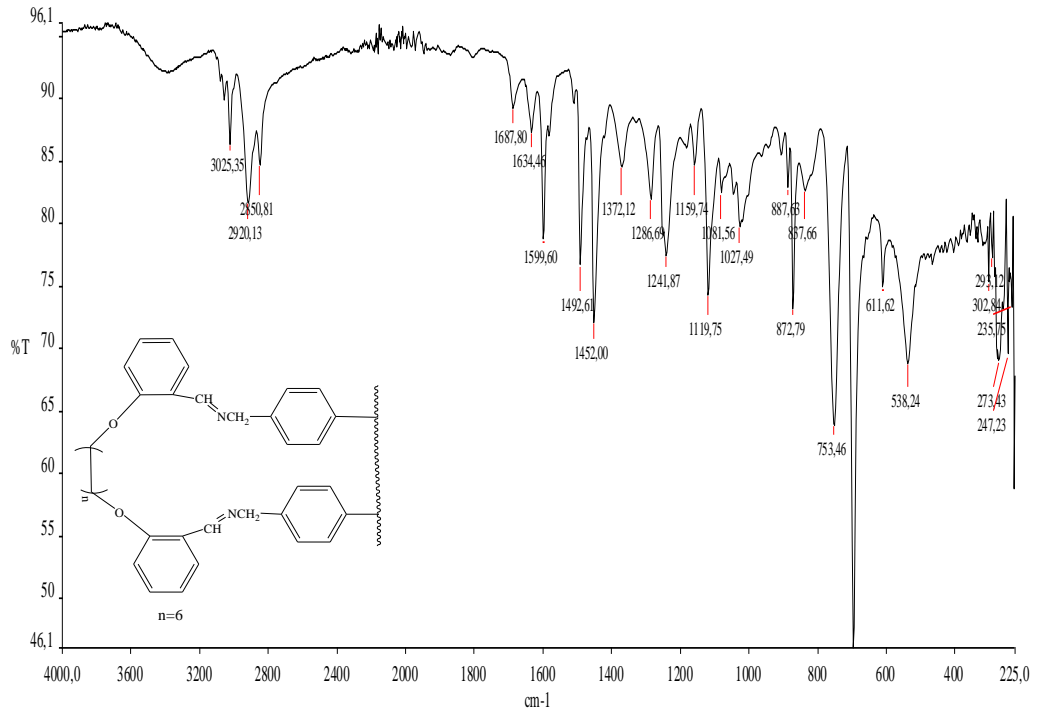


Şekil 4. 24 Fe- P(S-DVB)L¹ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu

4.7. P(S-DVB)L² İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.7.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

3025cm⁻¹ deki aromatik C-H gerilme titreşimi, 2920-2850 cm⁻¹ arasında alifatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004). 1634 cm⁻¹ de C=N gerilme titreşimi (Syamal ve ark., 1999). 1599cm⁻¹'de alifatik C-H eğilme titreşimi, 1492-1452 cm⁻¹ aromatik C=C gerilmesi , 1286- 1241, cm⁻¹'de Ar-O gerilmesi (Gupta ve ark. 2002 , Gupta ve Sutar 2007), 1119,75 cm⁻¹ (C-O-C) gerilme titreşimi, 753,46 cm⁻¹-696 cm⁻¹ aromatik düzlem dışı eğilmesine ait titreşim frekansları gözlenmektedir.

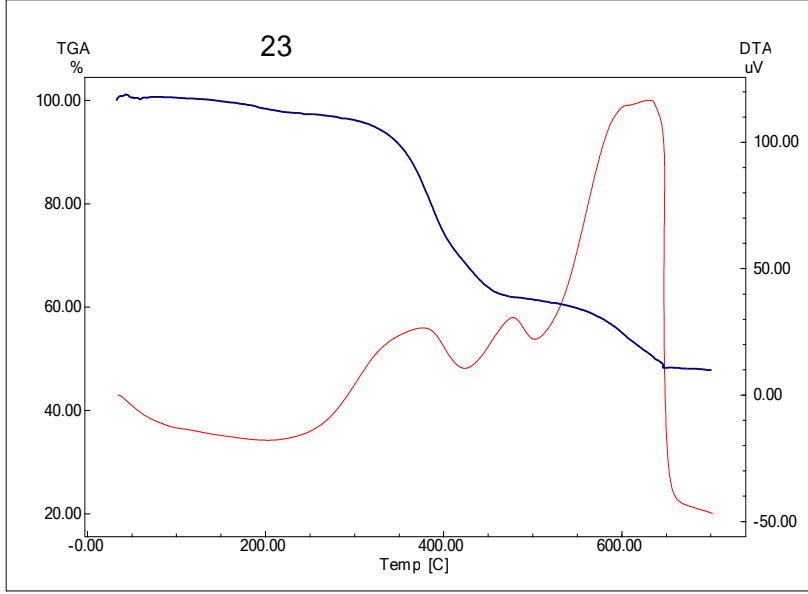


Şekil 4. 25 P(S-DVB)L² Ligandının FT-IR Spektrumu

4.7.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu

Kompleksün termal kararlılığı 25 °C ile 600°C arasında havada dakikada 50 °C ısıtma hızın da araştırıldı. Kompleksün 250 °C ye kadar kararlı olduğu ve bozunmanın bu sıcaklığın üzerinden başladığı. Kompleksün %41' ini 300-420 °C aralığında ,%14'

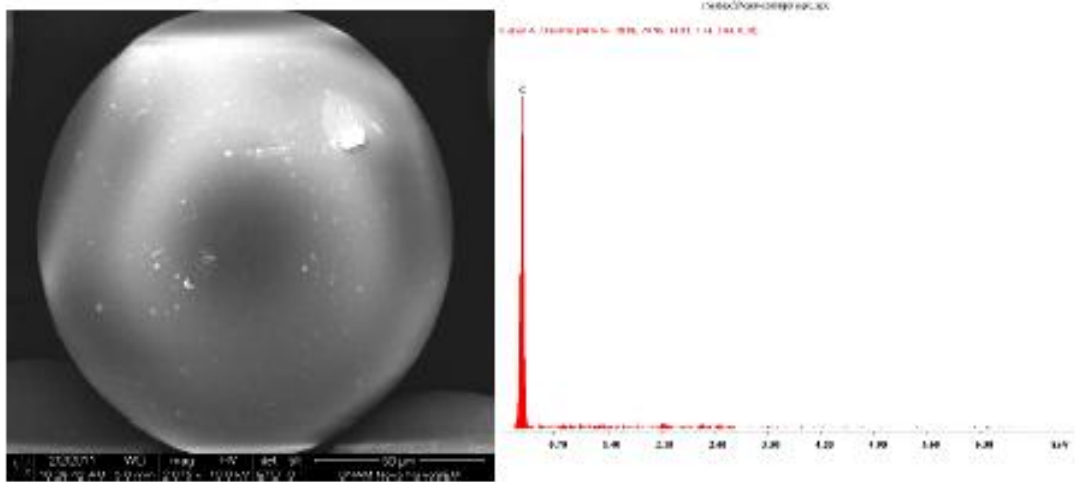
ünü 400 -650 °C arasında kaybetmiştir. P(S-DVB)L² ligandının yanmayan kısmı yüksek sıcaklıkta bozunmaktadır. DTA termogramında görülen iki ekzotermik pik bu bozunma basamaklarını desteklemektedir.



Şekil 4. 26 P(S-DVB)L² Ligandının TGA –DTA termogramı

4.7.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu

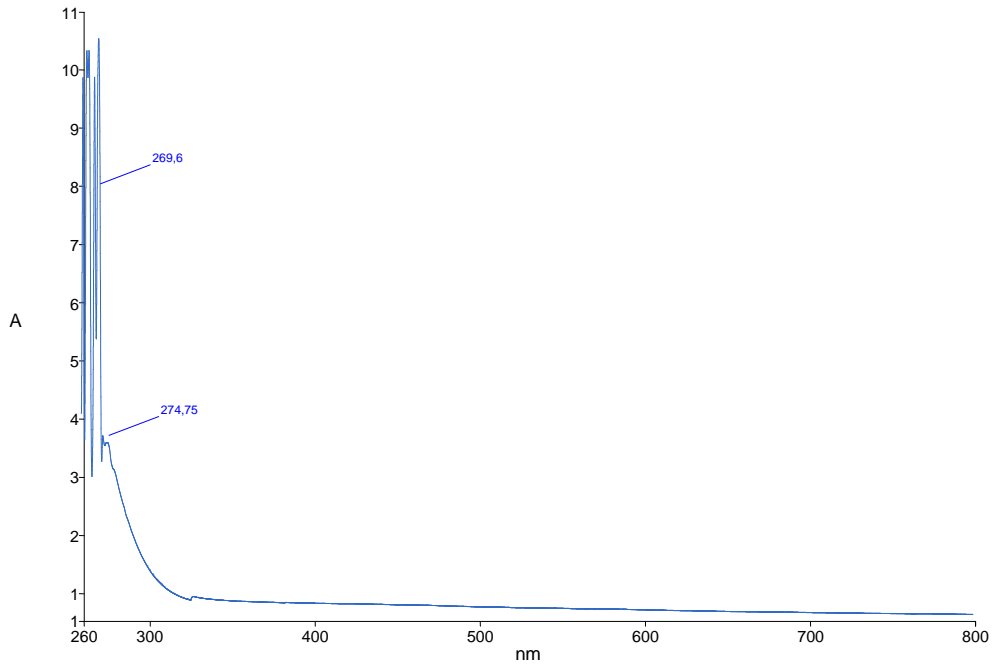
Saf polimer boncukları pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir. Ligandın meydana gelmesi polistiren boncukları yüzeyinde pürüzlenmeye sebep oldu. Dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX analizi) bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Islam ve ark. 2010).



Şekil 4. 27 P(S-DVB)L² nin SEM görüntüsü ve EDX grafiği

4.7.4. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

UV spektrumunda 269 nm de görülen band benzen deki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 280 – 320 nm arasında ki bantlar ise İmin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil eder.

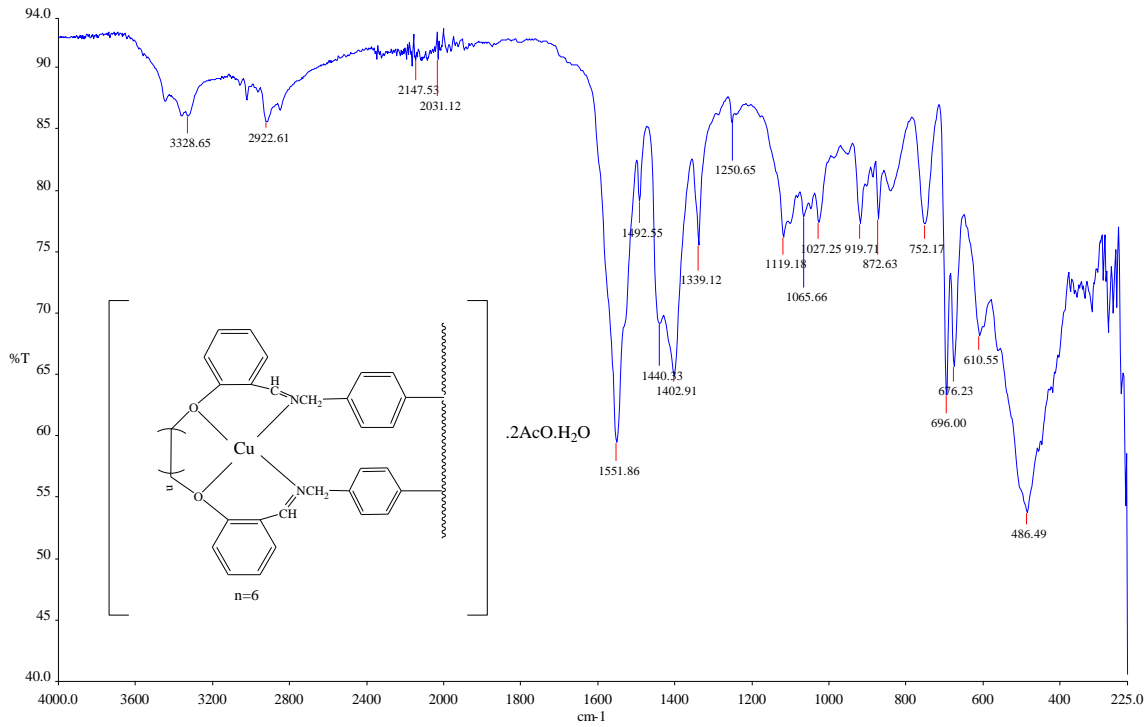


Şekil 4. 28 P(S-DVB)L² Ligandının Uv-Vis Spektrumu

4.8. Cu-P(S-DVB)L² İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.8.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

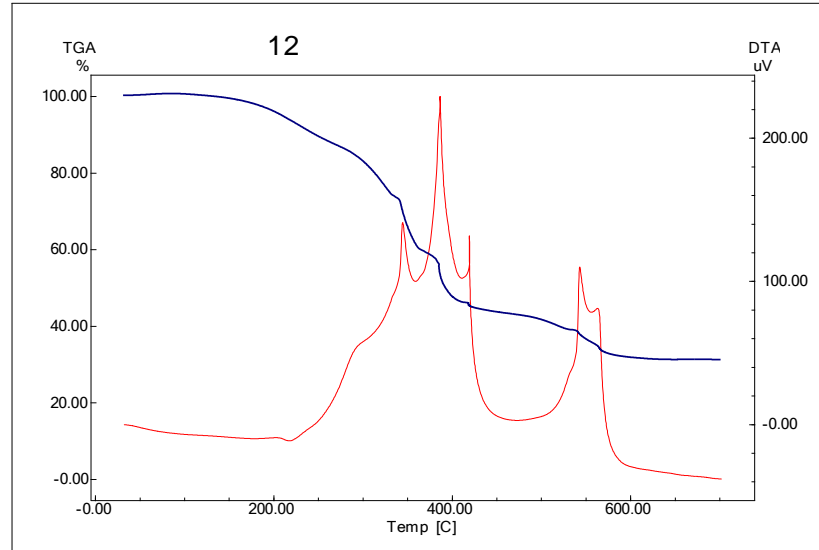
Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004). Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1634 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste $1551,86\text{ cm}^{-1}$ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun bakır atomuna bağlandığını göstermektedir (Gupta ve Sutar, 2007). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta $1241,87\text{ cm}^{-1}$ de görülen titreşim komplekste $1119,18\text{ cm}^{-1}$ 'e kayması $1119,75\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C) ait titreşim frekansının komplekste $1027,25$ e kayması bakırın oksijenlerden de bağlandığını gösterir (Gupta ve ark. 2003). $1339-1440\text{ cm}^{-1}$ görülen pikler asetat gerilme pikleridir (Kumar ve John 2006) ve 3328 cm^{-1} pik suyun varlığından kaynaklanmaktadır (Pearly ve ark., 2007). $486,49\text{ cm}^{-1}$ ve 318 cm^{-1} görülen pikler sırasıyla Cu-O ve Cu-N gerilme titreşimini göstermektedir (Chang ve ark., 2006, Gupta ve Sutar 2007).



Şekil 4. 29 Cu- P(S-DVB)L² Kompleksinin FT-IR Spektrumu

4.8.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu

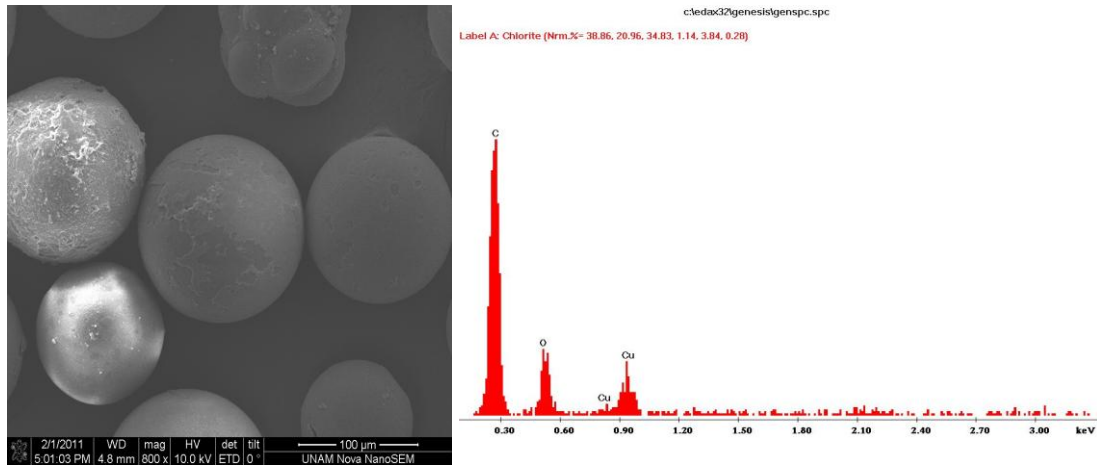
Kompleksin termal kararlılığı 25 °C ile 700 °C arasında havada dakikada 50 °C ısıtma hızını da araştırıldı. 200 altındaki kütle kaybı yapıdaki koordine bağlı sular ve asetat iyonlarından kaynaklanmaktadır. Polimer bağlı kompleksin moleküler ağırlığı çok büyük olduğundan yapıdaki suyun sadece %3 oluşturduğu düşünülmektedir (Pearly ve ark.2007,Cazacu 2004). Kompleks 200 °C ye kadar kararlı olduğu ve bozunmanın bu sıcaklığın üzerinden başladığı. 200 °C ve 600 °C arasında, iki basamaklı bozunma gerçekleşti . Kompleksin %51 ini 200-450 °C aralığında , %12 'sini 500 -580 °C arasında kaybetmiştir. Cu- P(S-DVB)L² kompleksi özgül ağırlığının %66'sını kaybetti. DTA termogramında görülen iki ekzotermik pik bu bozunma basamaklarını desteklemektedir.



Şekil 4. 30 Cu- P(S-DVB)L² Kompleksinin TGA –DTA termogramı

4.8.3. SEM ve EDX Sonucu Yorumu

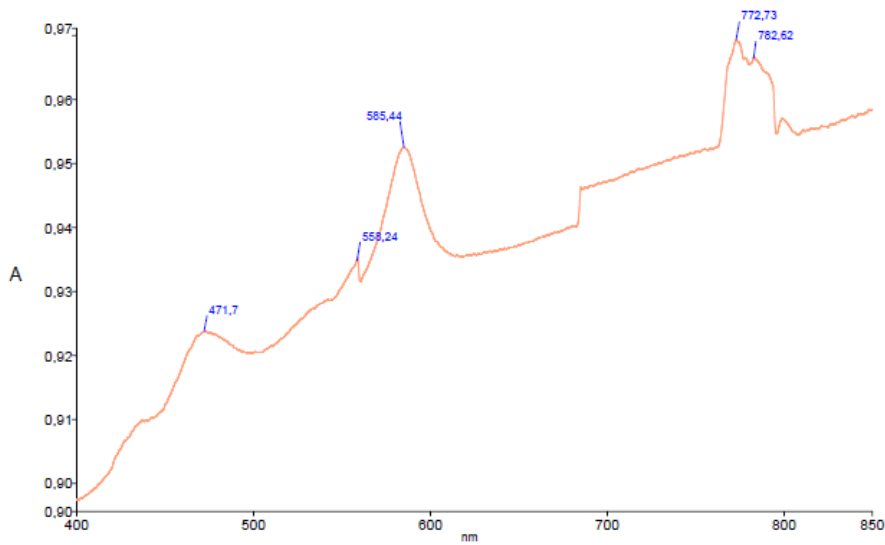
Saf polimer boncukları pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir. Ligandın meydana gelmesi polistiren boncukları yüzeyinde pürüzlenmeye sebep oldu. ligandın metal kompleksleri daha fazla pürüzlenme gösterir, bunun nedeni metal iyonlarının ligand ile etkileşerek kompleksin yapısına katılmasıdır. Metal komplekslerin Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX analizi) bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Islam ve ark.2010).



Şekil 4. 31 Cu- P(S-DVB)L² Kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği

4.8.4. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

435 nm'de görülen band ligand tan metale yük transfer geçişini(lmct) göstermektedir. 500 -600 nm aralığındaki band d-d geçişinden kaynaklanmaktadır ve $t_{2g}^6 e_g^0$ elektron konfüğürasyonuna denk gelmektedir (Gupta ve Sutar 2007). Bakır(II) kompleksi için düzgün dört yüzlü yapı önerilmektedir (Maurya ve Sikarwar, 2007).

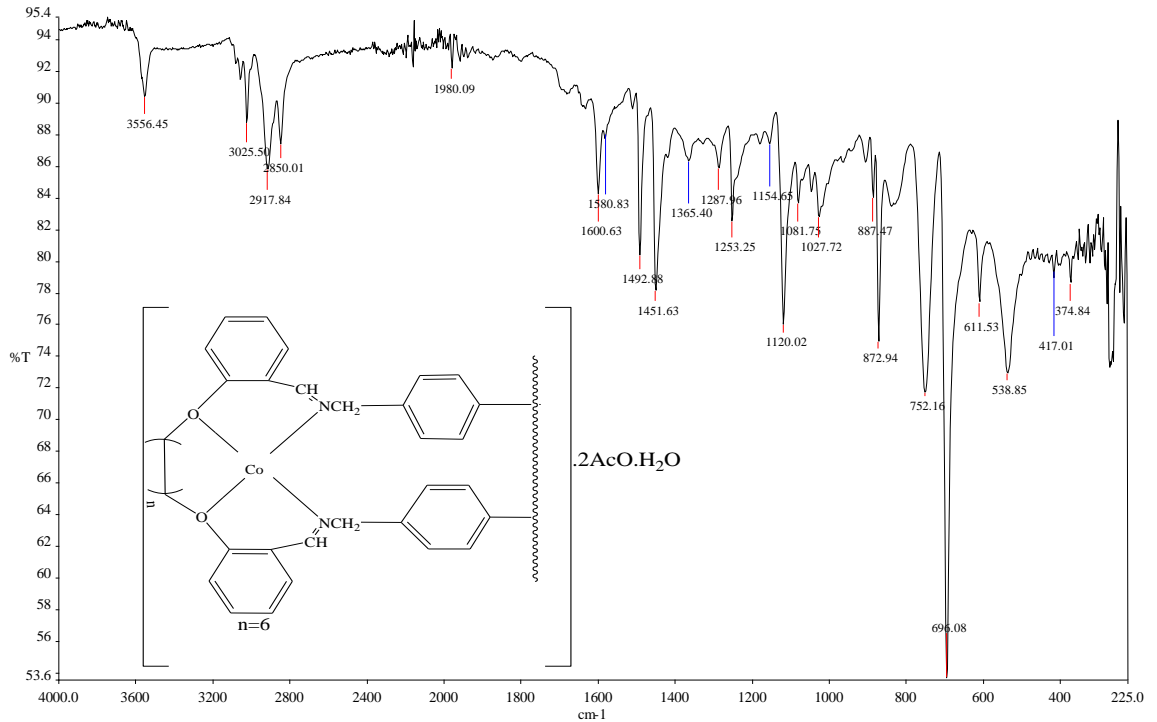


Şekil 4. 32 Cu- P(S-DVB)L² Kompleksinin UV –Vis Spektrumu

4.9. Co- P(S-DVB)L² İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.9.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004). Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1634 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste $1600,63 \text{ cm}^{-1}$ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun kobalt atomuna bağlandığını göstermektedir (Gupta ve Sutar, 2007). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta $1241,87 \text{ cm}^{-1}$ de görülen titreşim komplekste $1120,02 \text{ cm}^{-1}$ e kayması $1119,75 \text{ cm}^{-1}$ (C-O-C) ait titreşim frekansının komplekste $1081,75$ 'e kayması kobaltın oksijenlerden de bağlandığını gösterir (Gupta ve ark.2002-2003). $1365-1451 \text{ cm}^{-1}$ görülen pikler asetat pikleridir (Kumar ve John 2006) ve 3556 cm^{-1} görülen pik koordine bağlanmış H₂O yu desteklemektedir. 420 cm^{-1} ve $374,84 \text{ cm}^{-1}$ görülen pikler Co-O ve Co-N gerilme titreşimini göstermektedir (Kumar ve ark., 2005, Gupta ve Sutar, 2007).

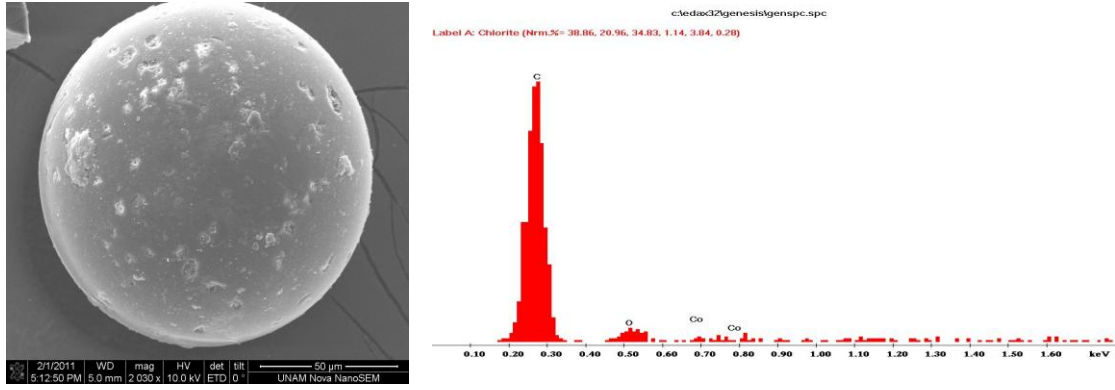


Şekil 4. 33 Co- P(S-DVB)L² Kompleksinin FT-IR Spektrumu

4.9.2. DTA ve TGA Termogramı ve Sonuçları

4.9.3. SEM ve EDX Sonucu Yorumu

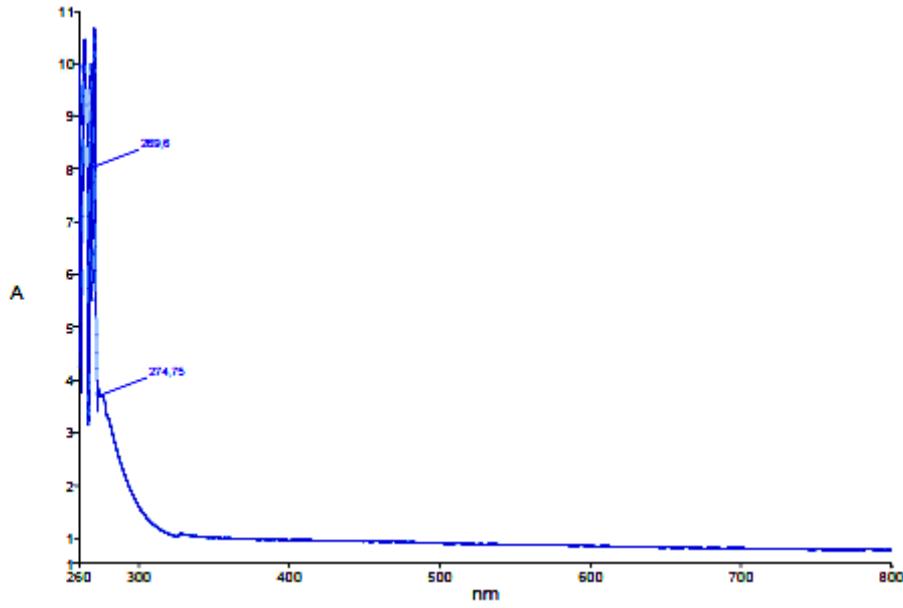
Saf polimer boncukları pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir. Ligandın meydana gelmesi polistiren boncukları yüzeyinde pürüzlenmeye sebep oldu. Ligandın metal kompleksleri daha fazla pürüzlenme gösterir, bunu nedeni metal iyonlarının ligand ile etkileşerek kompleksin yapısına katılmasıdır. Metal komplekslerin Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX analizi) bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Islam ve ark.2010).



Şekil: Co- P(S-DVB)L² Kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği

4.9.4. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

UV spektrumunda 274 nm de ki band benzen deki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini, 320 nm deki band ise $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil eder (Gupta ve Sutar, 2007). Bandların belirgin görülememesinin nedeni polimer bağlı kompleksin zayıf metal iyonu bağlamasından dolayıdır (Maurya ve Sikarwar, 2007). Tüm verilerin ışığında kare düzlem yapı önerilmektedir (Gupta ve Sutar, 2007).

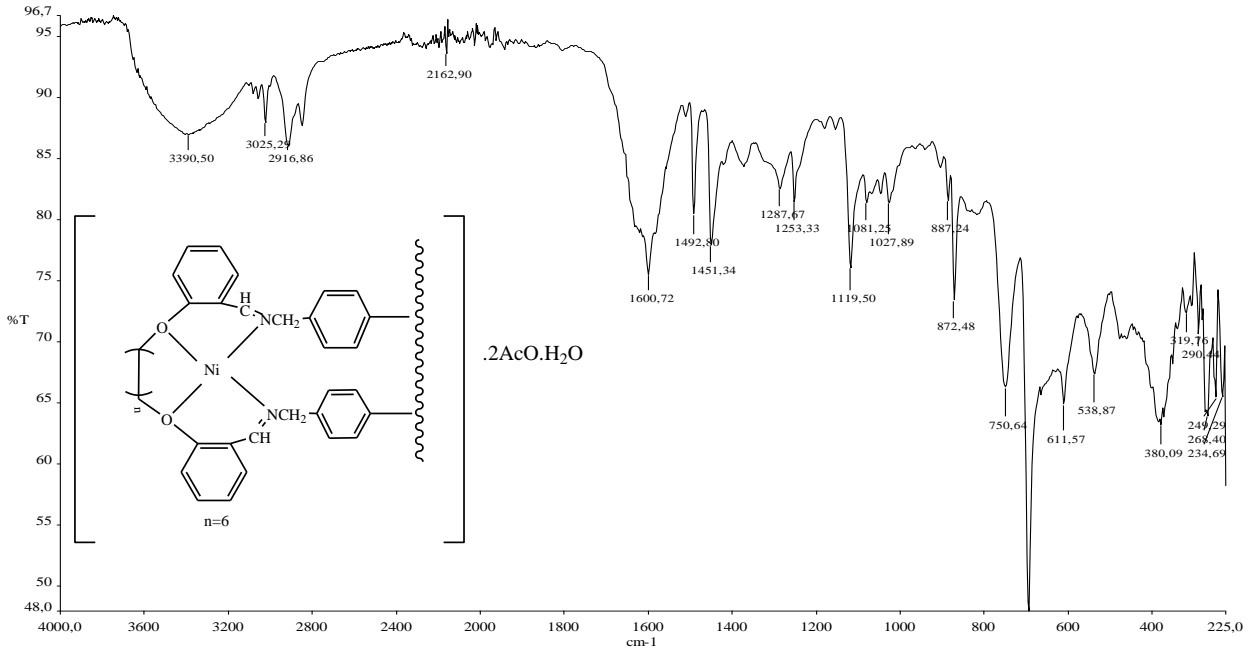


Şekil 4. 34 Co- P(S-DVB)L² Kompleksinin UV-Vis Spektrumu

4.10. Ni- P(S-DVB)L² İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.10.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

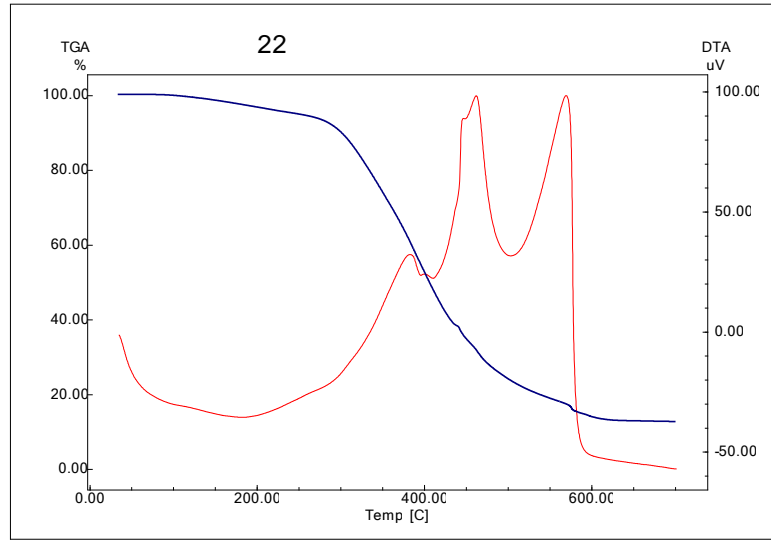
Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004).Bileşiğin IR spektrumunda ligand ta 1634 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste $1600,73\text{ cm}^{-1}$ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun nikel atomuna bağlandığını göstermektedir (Gupta ve Sutar, 2007). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta $1241,87\text{ cm}^{-1}$ de görülen titreşim komplekste $1119,50\text{ cm}^{-1}$ e kayması $1119,75\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C) ait titreşim frekansının komplekste $1081,21\text{ cm}^{-1}$ e kayması nikelin oksijenlerden de bağlandığını gösterir (Gupta ve ark. 2003). 3390 cm^{-1} pik suyun varlığından kaynaklanmaktadır (Pearly ve ark., 2007). 1287 ve 1451 arasında gözlenen pikler asetat iyonlarından kaynaklanmaktadır(Kumar ve John 2006). Yine ligantta olmayıp kompleksin ve $470,53\text{ cm}^{-1}$, $380,09\text{ cm}^{-1}$ görülen pikler sırasıyla Ni-O ve Ni-N gerilme titreşimini göstermektedir (Kumar ve ark., 2005).



Şekil 4. 35 Ni-P(S-DVB)L² Kompleksinin FT-IR Spektrumu

4.10.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu

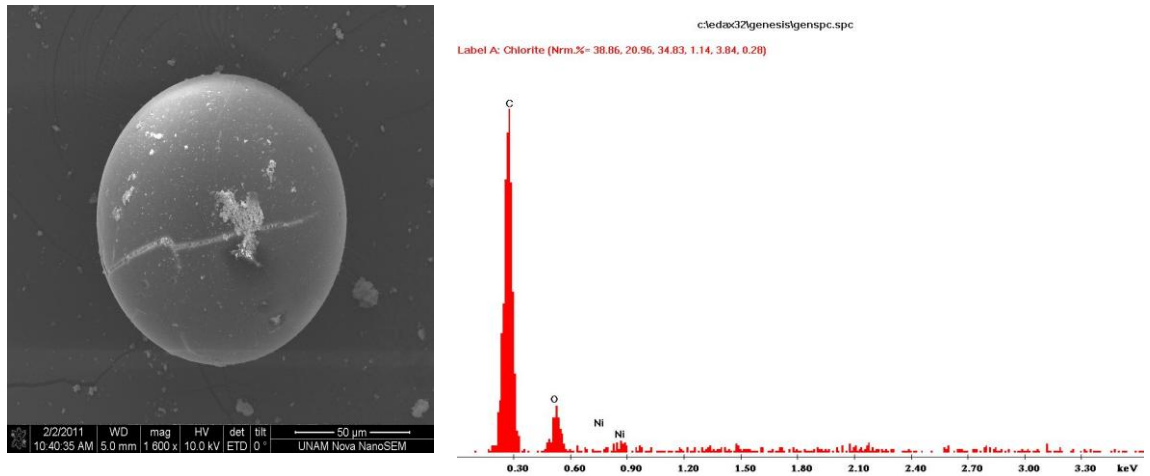
Kompleksin termal kararlılığı 25 °C ile 600 °C arasında havada dakikada 50 °C ısıtma hızını da araştırıldı 200 °C aşağısında ki kütle kaybı yapıdaki su ve asetat iyonlarından kaynaklanmaktadır. Polimer bağlı kompleksin moleküler ağırlığı çok büyük olduğundan yapıdaki suyun sadece %2 yi oluşturduğu düşünülmektedir (Pearly ve ark., 2007, Cazacu 2004) . Kompleks 250 °C ye kadar kararlı olduğu ve bozunmanın bu sıcaklığın üzerinden başladığı. 250 °C ve 570 °C arasında, tek basamaklı bozunma gerçekleşti. Ni-P(S-DVB)L² kompleksi özgün ağırlığının %81'ni kaybetti. DTA termogramında görülen tek ekzotermik pik bu bozunma basamaklarını desteklemektedir.



Şekil 4. 36 Ni-P(S-DVB)L² Kompleksinin TGA –DTA termogramı

4.10.3. SEM ve EDX Sonucu ve Yorumu

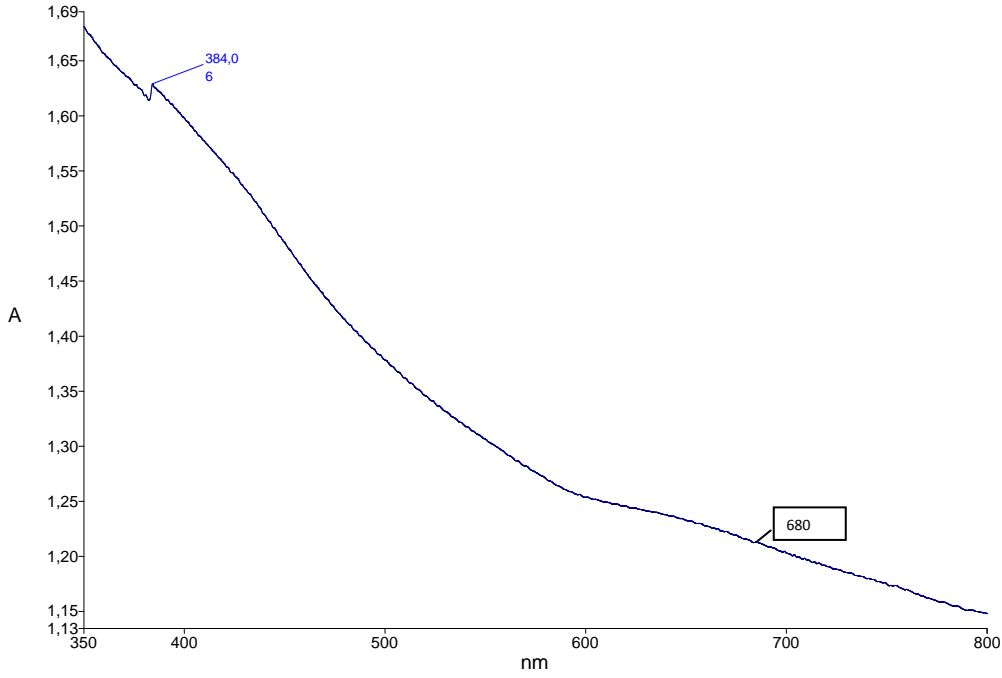
Saf polimer boncukları pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir. Ligandın meydana gelmesi polistiren boncukları yüzeyinde pürüzlenmeye sebep oldu. ligandın metal kompleksleri daha fazla pürüzlenme gösterir, bunu nedeni metal iyonlarının ligand ile etkileşerek kompleksin yapısına katılmasıdır. Metal komplekslerin Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX analizi) bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Islam ve ark., 2010).



Şekil 4. 37 Ni-P(S-DVB)L² Kompleksinin SEM görüntüsü VE EDX grafiği

4.10.4. UV-Vis Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

384 nm de görülen band ligand tan metale yük transfer geçişini göstermektedir. 600-700 aralığındaki band d-d geçişinden kaynaklanmaktadır ve $t_{2g}^6 e_g^2$ elektron konfüğürasyonuna denk gelmektedir. Buda kare düzlem yapıyı doğrulamaktadır (Gupta ve Sutar, 2007)). Bandların belirgin görülememesinin nedeni polimer bağlı kompleksin zayıf metal iyonu bağlamasından dolayıdır (Maurya ve Sikarwar, 2007).



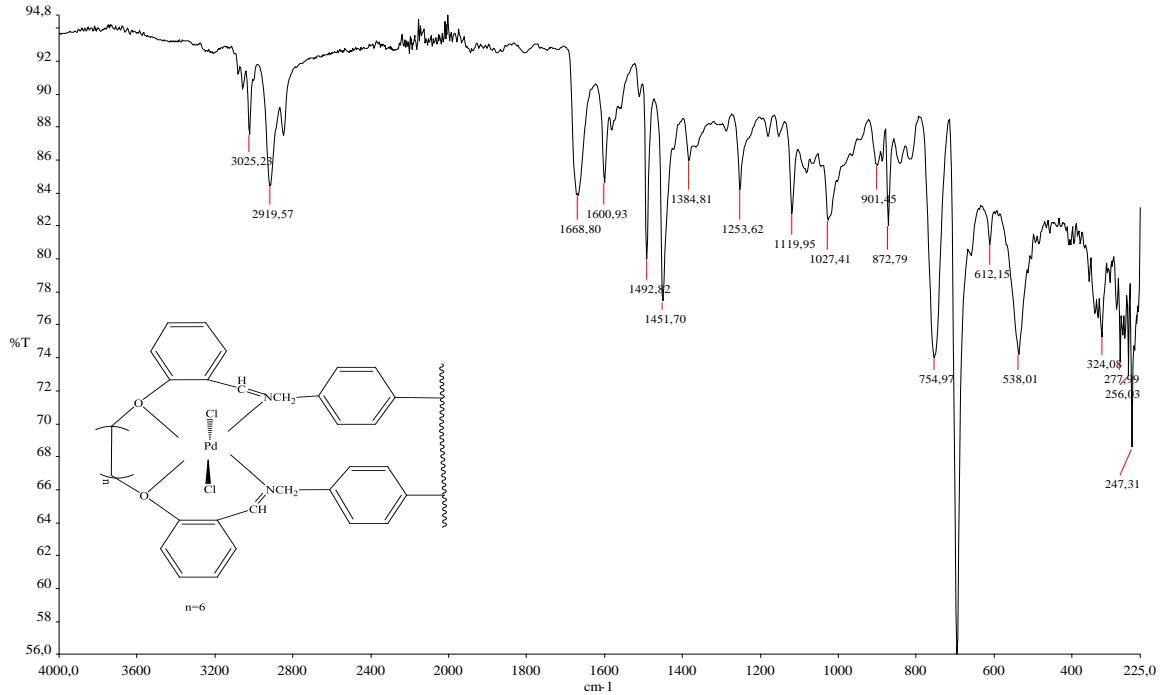
Şekil 4. 38 Ni-P(S-DVB)L² Kompleksinin Uv-Vis Spektrumu

4.11. Pd- P(S-DVB)L² İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.11.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004). Bileşiğin IR spektrumunda ligand ta 1634 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste $1600,93 \text{ cm}^{-1}$ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun bakır atomuna bağlandığını göstermektedir (Gupta ve Sutar,2007). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta $1241,87 \text{ cm}^{-1}$ de görülen titreşim komplekste $119,95 \text{ cm}^{-1}$ ' e kayması $1119,75 \text{ cm}^{-1}$ (C-O-C) ait titreşim frekansının komplekste $1027,41 \text{ cm}^{-1}$ ' e kayması paladyumun oksijenlerden de bağlandığını gösterir. Yine IR spktrumunda 256 cm^{-1} görülen pik Cl iyonlarının

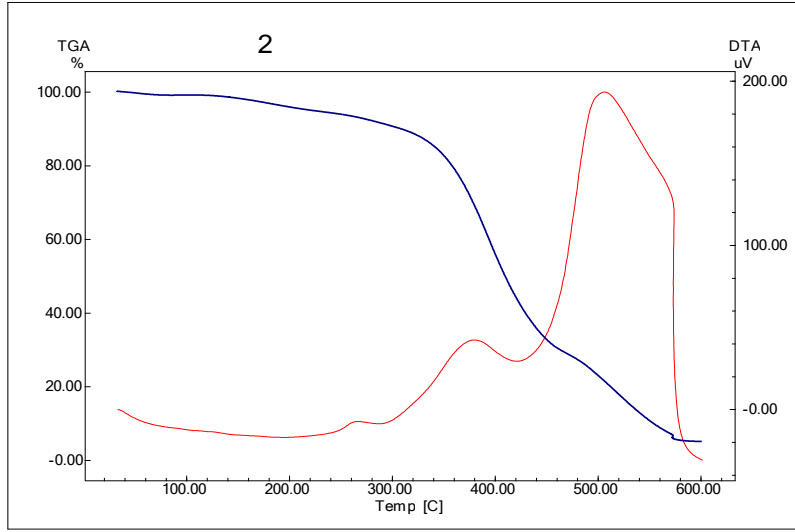
varlığını (Narayanan ve Krishna 2000). $324,08 \text{ cm}^{-1}$ ve $277,99 \text{ cm}^{-1}$ de görülen pikler Pd-O ve Pd-N gerilme titreşimini göstermektedir (Durig ve ark., 1965).



Şekil 4. 39 Pd-P(S-DVB)L² Kompleksinin FT-IR Spektrumu

4.11.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu

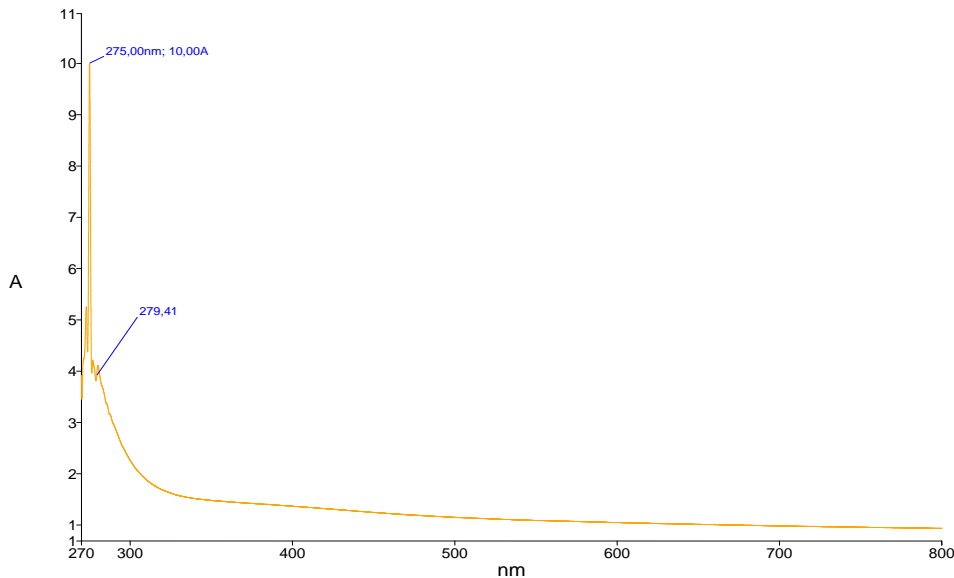
Kompleksin termal kararlılığı $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $600 \text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında havada dakikada $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ısıtma hızında araştırıldı. Kompleks 300°C ye kadar kararlı olduğu ve bozunmanın bu sıcaklığın üzerinden başladığı. DTA gösteriyor ki bütün bozunma basamakları ekzotermiktir. TGA çalışması gösteriyorki Pd-P(S-DVB)L² kompleksi yüksek sıcaklıkta bozunmaktadır. Kompleksin %61'ni $300\text{-}420 \text{ }^{\circ}\text{C}$ aralığında, %20'sini $440\text{-}580 \text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında kaybetmiştir. DTA termogramında görülen iki ekzotermik pik bu bozunma basamaklarını desteklemektedir.



Şekil 4. 40 Pd- P(S-DVB)L² Kompleksinin TGA –DTA termogramı

4.11.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu

UV spektrumunda 275 nm görülen band benzen deki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini, 279 – 300 nm arasında ki bantlar ise İmin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil eder. Bandların belirgin görülememesinin nedeni polimer bağlı kompleksin zayıf metal iyonu bağlamasından dolayıdır (Maurya ve Sikarwar, 2007).

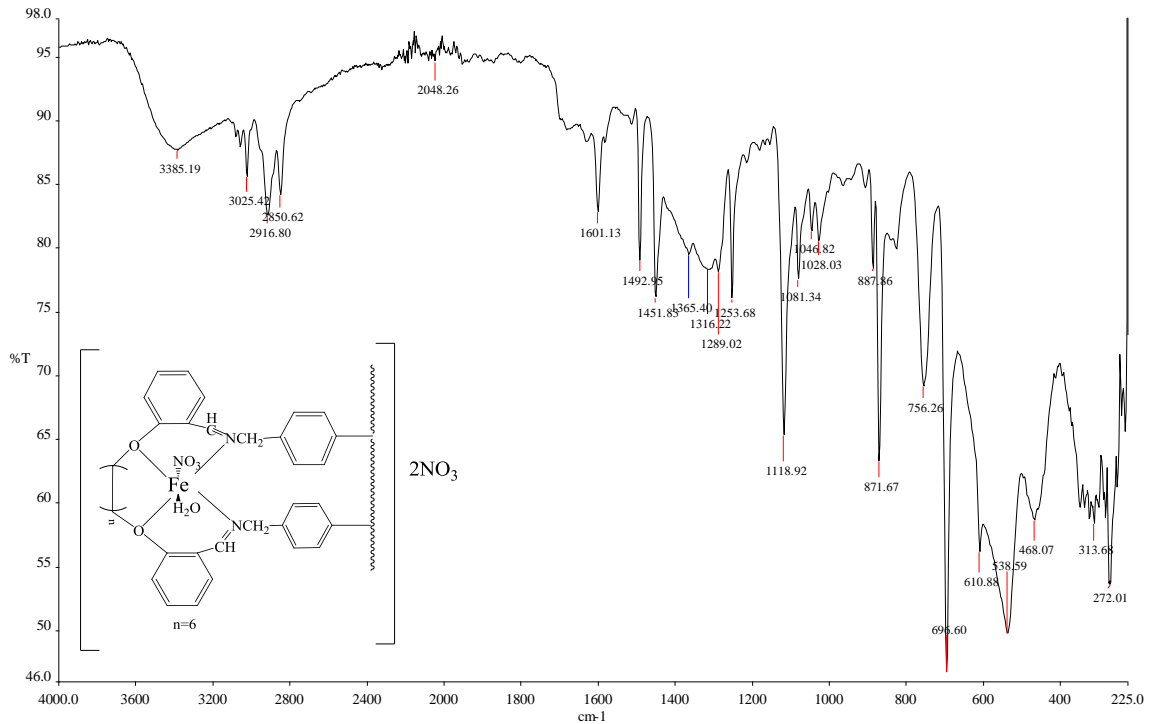


Şekil 4. 41 Pd- P(S-DVB)L² Kompleksinin UV-Vis Spektrumu

4.12. Fe- P(S-DVB)L² İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.12.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

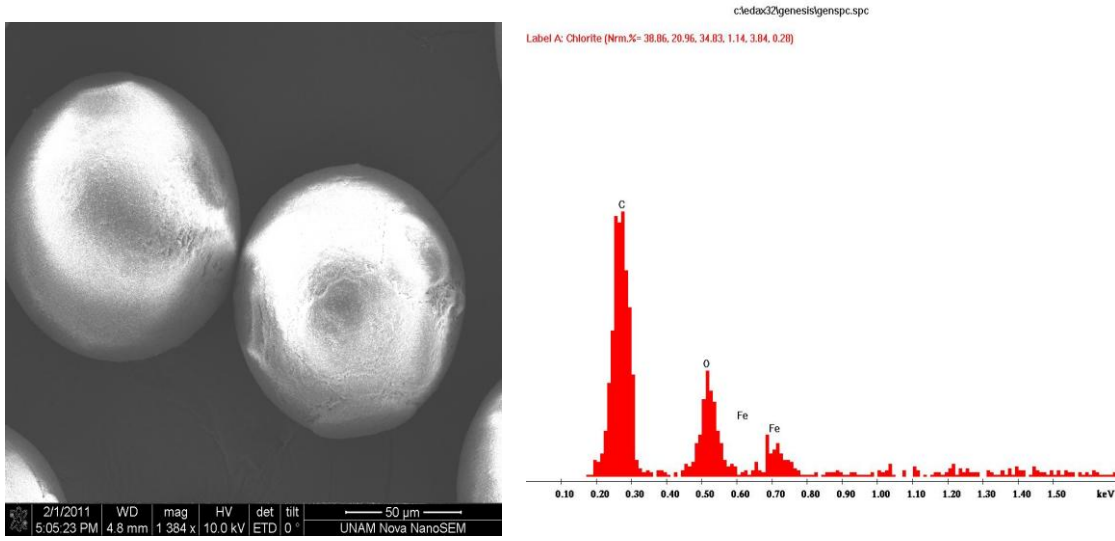
Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004). Bileşiğin IR spektrumunda ligandta 1634 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste $1601,13\text{ cm}^{-1}$ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun demir atomuna bağlandığını göstermektedir (Gupta ve Sutar, 2007). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta $1241,87\text{ cm}^{-1}$ de görülen titreşim komplekste $1118,92\text{ cm}^{-1}$ 'e kayması $1119,75\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C) ait titreşim frekansının komplekste $1081,34\text{ cm}^{-1}$ 'e kayması demir in oksijenlerden de bağlandığını gösterir (Gupta ve ark., 2003). 3385 cm^{-1} pik suyun varlığından kaynaklanmaktadır (Pearly ve ark., 2007). $1316-1365\text{ cm}^{-1}$ ve 1510 cm^{-1} da görülen pikler de NO_3 varlığından kaynaklanmaktadır (Islam ve ark. 2010) . Yine IR spektrumunda $538,59\text{ cm}^{-1}$, $468,07\text{ cm}^{-1}$ görülen pikler Fe-O ve Fe-N gerilme titreşimini göstermektedir (Gupta ve Sutar, 2007).



Şekil 4. 42 Fe- P(S-DVB)L² Kompleksinin FT-IR Spektrumu

4.12.2. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu

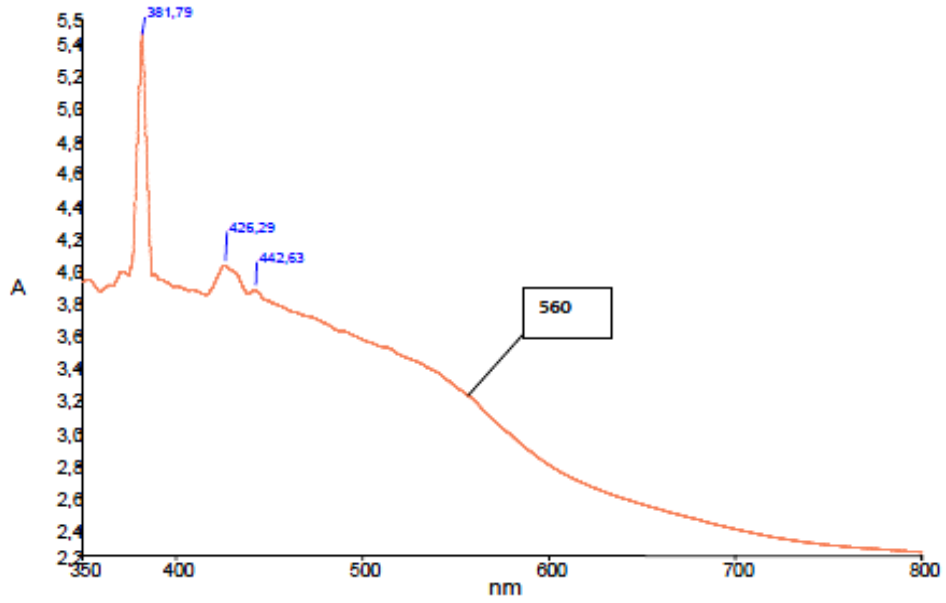
Saf polimer boncukları pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir. Ligandın meydana gelmesi polistiren boncukları yüzeyinde pürüzlenmeye sebep oldu. Ligandın metal kompleksleri daha fazla pürüzlenme gösterir, bunun nedeni metal iyonlarının ligand ile etkileşerek kompleksin yapısına katılmasıdır. Metal komplekslerin Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX analizi) bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Islam ve ark., 2010).



Şekil 4. 43 Fe-P(S-DVB)L² Kompleksinin SEM görüntüsü VE EDX grafiği

4.12.3. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu

381 nm deki bant imin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişini temsil eder. 500-600 nm arasındaki band d-d geçişinden kaynaklanmaktadır ve $t_{2g}^5 e_g^0$ elektron konfigürasyonuna denk gelmektedir (Gupta ve Sutar 2007). Buda oktahedral yapıyı desteklemektedir.

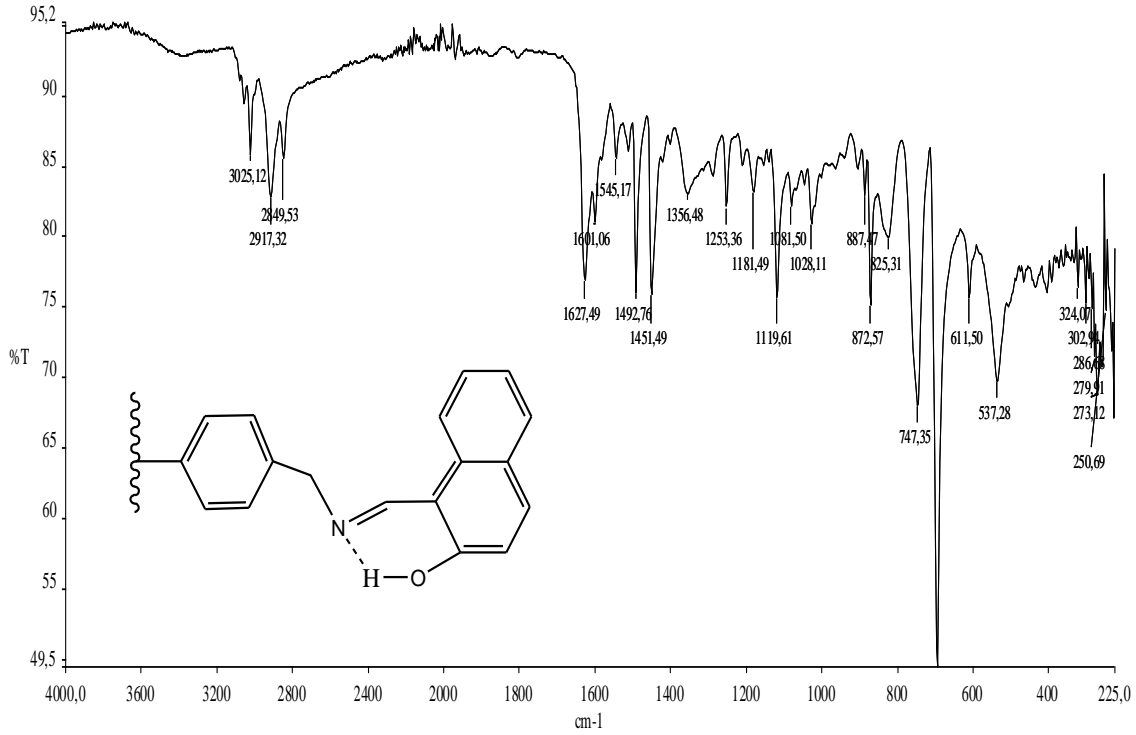


Şekil 4. 44 Fe-P(S-DVB)L² Kompleksinin UV-Vis Spektrumu

4.13. P(S-DVB)L³ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.13.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

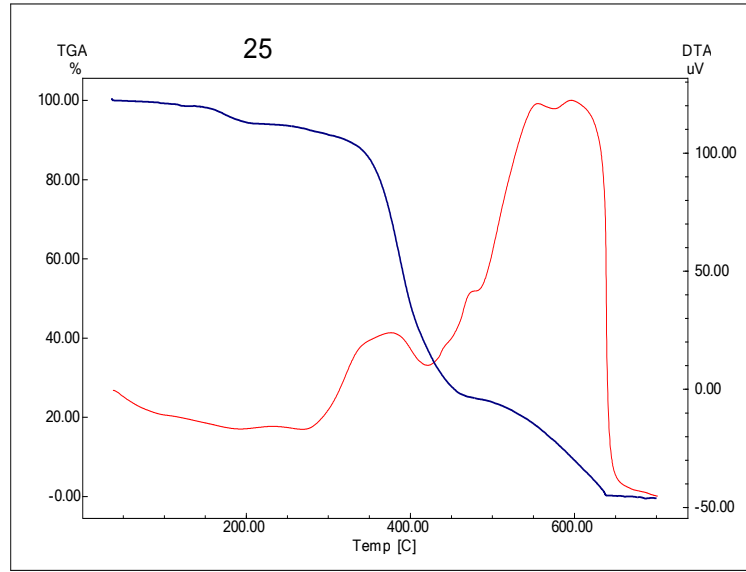
3025cm⁻¹ deki aromatik C-H gerilme titreşimi, 2919-2849 cm⁻¹ arasında alifatik C-H gerilme titreşimleri görülmektedir. 1627 cm⁻¹ de C=N gerilme titreşimi (C. Hang ve ark. 2006) ,OH piki keskin olmayıp 3200-3600 cm⁻¹ arasında geniş bir bölgeye yayılmış olarak gözlenir buda çok kuvvetli O—H...N şeklinde hidrojen bağının varlığından kaynaklanmaktadır (Gavranic ve ark., 1996,Gupta ve ark., 2002).1601 cm⁻¹,de alifatik C-H eğilme titreşimi, 1492-1451 cm⁻¹ aromatik C=C gerilmesi, 1356 cm⁻¹,de Ar-O gerilmesi (Gupta ve ark., 2002),1119,61 cm⁻¹ (C-O-C) gerilme titreşimi,747 cm⁻¹-696 cm⁻¹ aromatik düzlem dışı eğilmesine ait titreşim frekansları gözlenmektedir.



Şekil 4. 45 P(S-DVB)L³³ ün FT-IR Spektrumu

4.13.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu

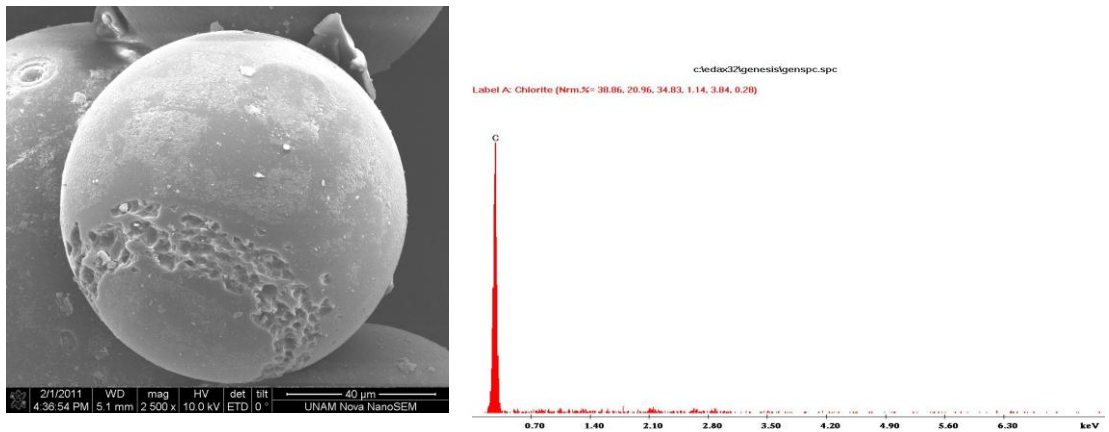
Kompleksün termal kararlılığı 25 °C ile 700 °C arasında havada dakikada 50 °C ısıtma hızın da araştırıldı 100 °C aşağısında ki kütle kaybı yüzeydeki nemden kaynaklanmaktadır. Kompleks 300 °C ye kadar kararlı olduğu ve bozunmanın bu sıcaklığın üzerinden başladığı düşünülmektedir. 300 °C ve 600 °C arasında, iki basamaklı bozunma gerçekleşti . Kompleksün %63 ünü 300 -420°C aralığında ,%18' ni 500°C -650 °C arasında kaybetmiştir. DTA termogramında görülen iki ekzotermik pik bu bozunma basamaklarını desteklemektedir.



Şekil 4. 46 P(S-DVB)L³'ün TGA –DTA termogramı

4.13.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu

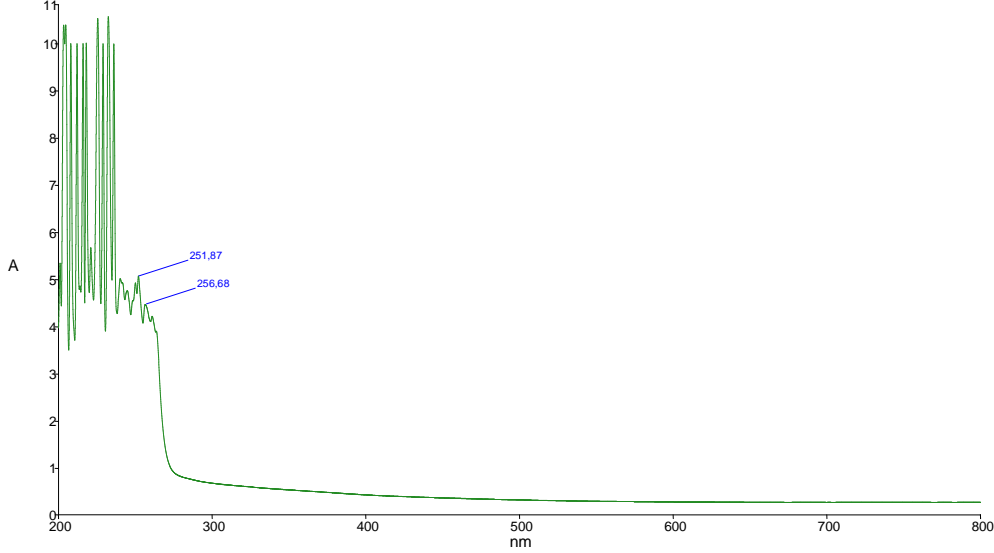
Saf polimer boncukları pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir. Ligandın meydana gelmesi polistiren boncukları yüzeyinde pürüzlenmeye sebep oldu. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX analizi) bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Islam ve ark. 2010).



Şekil 4. 47 P(S-DVB)L³ Kompleksinin SEM görüntüsü VE EDX grafiği

4.13.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu

UV spektrumunda 200 – 250 nm arasında ki bölgede görülen bandlar benzen deki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 250 – 280 nm arasında ki bantlar ise İmin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil eder.



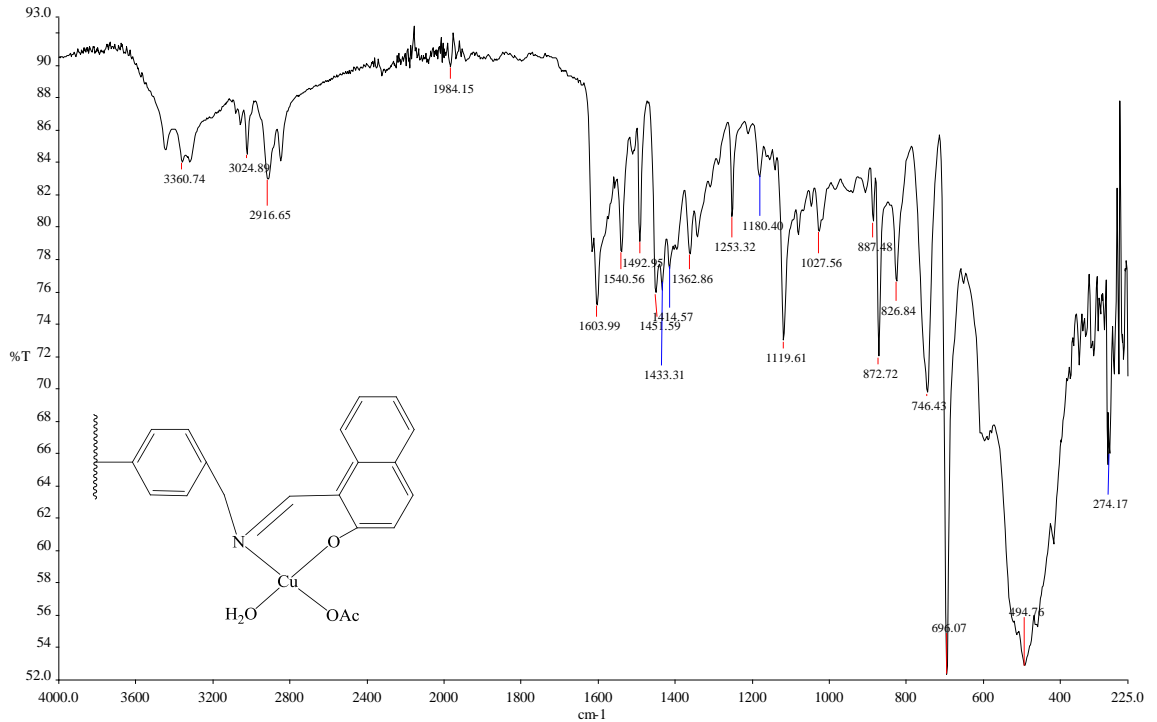
Şekil 4. 48 P(S-DVB)L³ ün Uv-Vis Spektrumu

4.14. Cu- P(S-DVB)L³ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.14.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004). Bileşiğin IR spektrumunda ligand ta 1634 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1603 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun bakır atomuna bağlandığını göstermektedir (Gupta ve Sutar, 2007). Polimer schiff bazında gözlenen fenolik $\nu(\text{OH})$ gerilme titreşimlerine ait olan geniş bandın kompleks yapılarda gözlenmemesi fenolik OH'ın protonunu atarak metal iyonu ile koordinasyona girdiğini göstermektedir (Kolawole ve Patel, 1981). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligand ta 1356 cm^{-1} de görülen titreşim komplekste 1362 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir. Yine liganta olmayıp kompleksin IR spektrumunda 3360 cm^{-1} de gözlenen pik suyun koordine varlığını gösterir(Pearly ve ark. 2007) 1414 asetat iyonunun varlığını (Chang ve ark. 2006) ve

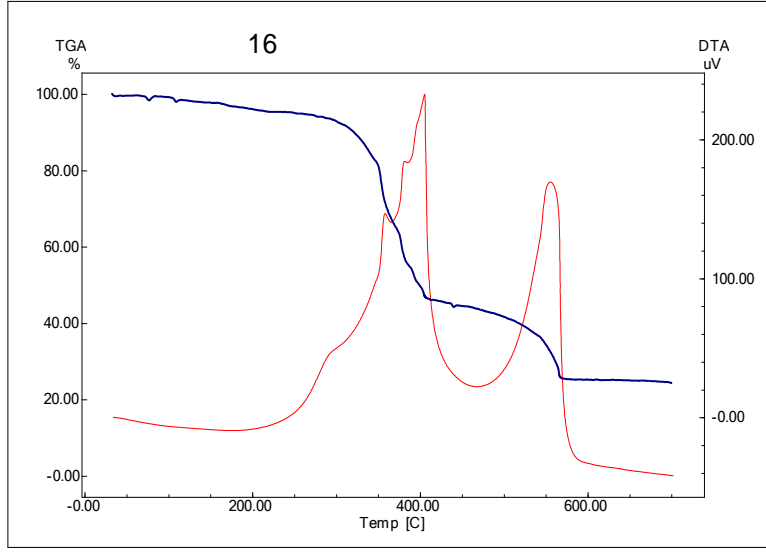
494 cm^{-1} , 352 cm^{-1} görülen pikler sırasıyla Cu-O ve Cu-N gerilme titreşimini göstermektedir (Gupta ve Sutar 2007).



Şekil 4. 49 Cu- P(S-DVB)L³ Kompleksinin FT-IR Spektrumu

4.14.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu

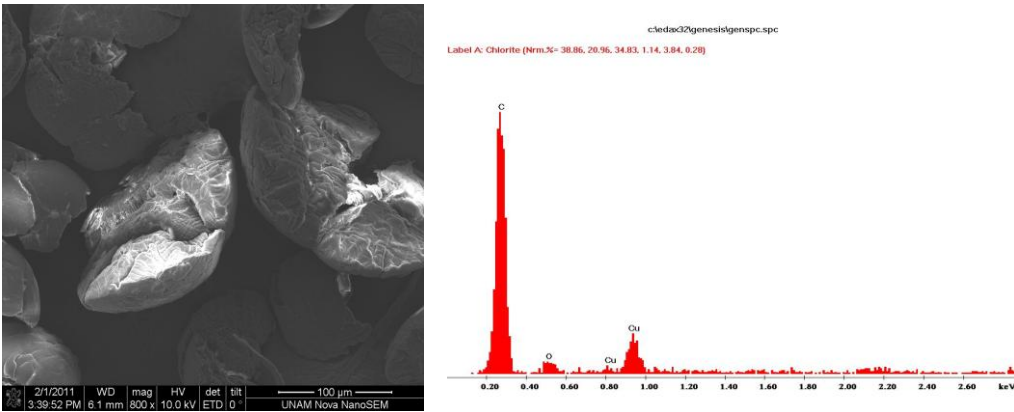
Kompleksin termal kararlılığı 25 °C ile 600 °C arasında havada dakikada 50 °C ısıtma hızının da araştırıldı. 200 °C aşağısında ki kütle kaybı yapıdaki sulardan ve asetat iyonlarından kaynaklanmaktadır. Polimer bağlı kompleksin moleküler ağırlığı çok büyük olduğundan yapıdaki suyun sadece %2 oluşturduğu düşünülmektedir (Pearly ve ark.2007, Cazacu 2004). Kompleks 250 °C ye kadar kararlı olduğu ve bozunmanın bu sıcaklığın üzerinden başladığı. 250 °C ve 600 °C arasında, iki basamaklı bozunma gerçekleşti. %47.5' ni 250-425 °C aralığında ,%25 'ni 510 -580 °C arasında kaybetmiştir. Cu- P(S-DVB)L³ Kompleksi özgül ağırlığının %75'ni kaybetti. DTA termogramında görülen iki ekzotermik pik bu bozunma basamaklarını desteklemektedir.



Şekil 4. 50 Cu- P(S-DVB)L³ Kompleksinin TGA –DTA termogramı

4.14.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu

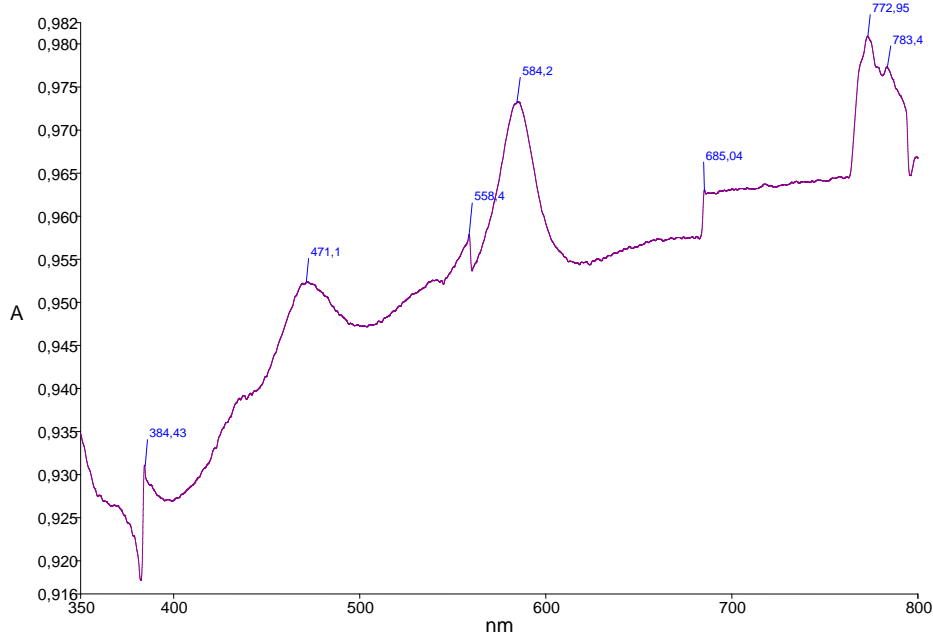
Saf polimer boncukları pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir. Ligandın meydana gelmesi polistiren boncukları yüzeyinde pürüzlenmeye sebep oldu. Ligandın metal kompleksleri daha fazla pürüzlenme gösterir, bunun nedeni metal iyonlarının ligand ile etkileşerek kompleksin yapısına katılmasıdır. Metal kompleksin Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX analizi) bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Islam ve ark.2010)



Şekil 4. 51 Cu- P(S-DVB)L³ Kompleksinin SEM görüntüsü ve EDX grafiği

4.14.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu

384 nm de görülen band ligandan metale yük transfer geçişini göstermektedir. 460 -510 nm aralığındaki band d-d geçişinden kaynaklanmaktadır ve $t_{2g}^6 e_g^0$ elektron konfigürasyonuna denk gelmektedir (Gupta ve Sutar 2007).



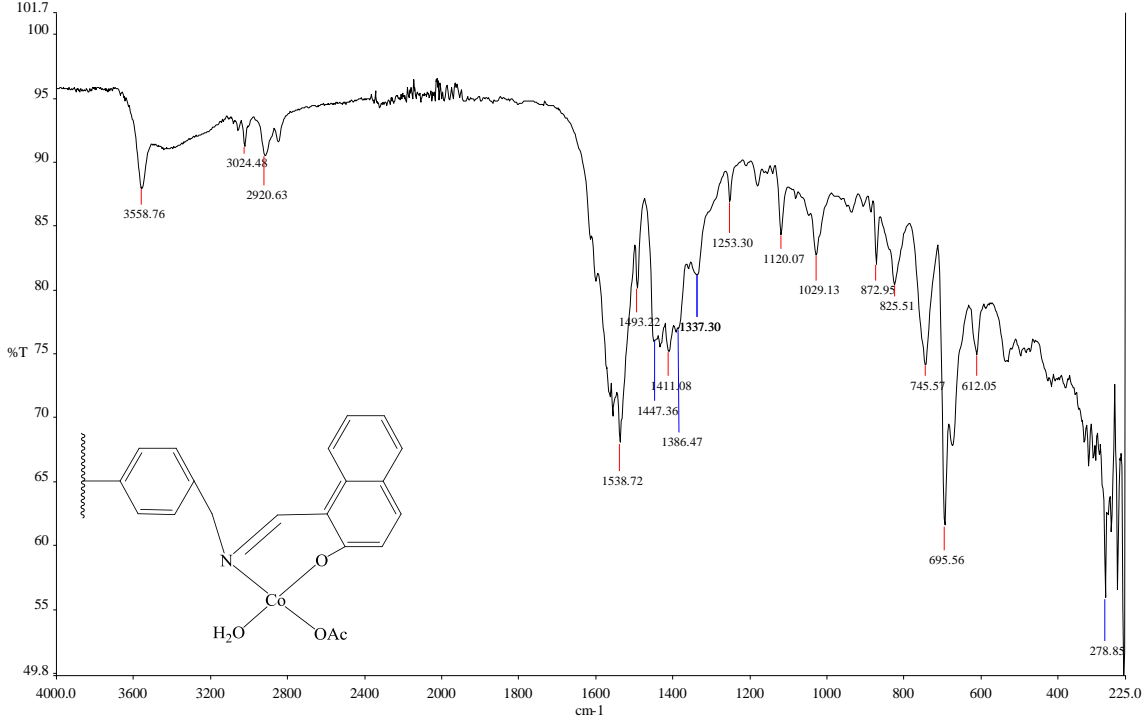
Şekil 4. 52 Cu- P(S-DVB)L³ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu

4.15. Co- P(S-DVB)L³ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.15.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

Aromatik ya da alifatik olsun C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004). Bileşiğin IR spektrumunda ligand ta 1634 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1538 cm^{-1} aralığına kadar yayılarak kaydıği gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun kobalt atomuna bağlandığını göstermektedir (Gupta ve Sutar, 2007). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligand ta 11356 cm^{-1} de görülen titreşim komplekste 1320 cm^{-1} 'e kayması 1119,72 cm^{-1} (C-O-C) ait titreşim frekansının komplekste 1120 cm^{-1} 'e kayması kobaltın oksijenlerden de bağlandığını gösterir. Kompleksin spektrumlarında 3558 cm^{-1} görülen keskin pik koordine olmuş H₂O molekülünü (Majumdar ve ark., 1999) 1337 ki

pik asetat iyon pikini göstermektedir(Kumar ve John 2006). Yine liganta olmayıp kompleksin IR spktrumunda 322 cm^{-1} görülen pik Co-O, 303 cm^{-1} Co-N gerilme titreşimini göstermektedir (Gupta ve Sutar, 2007).

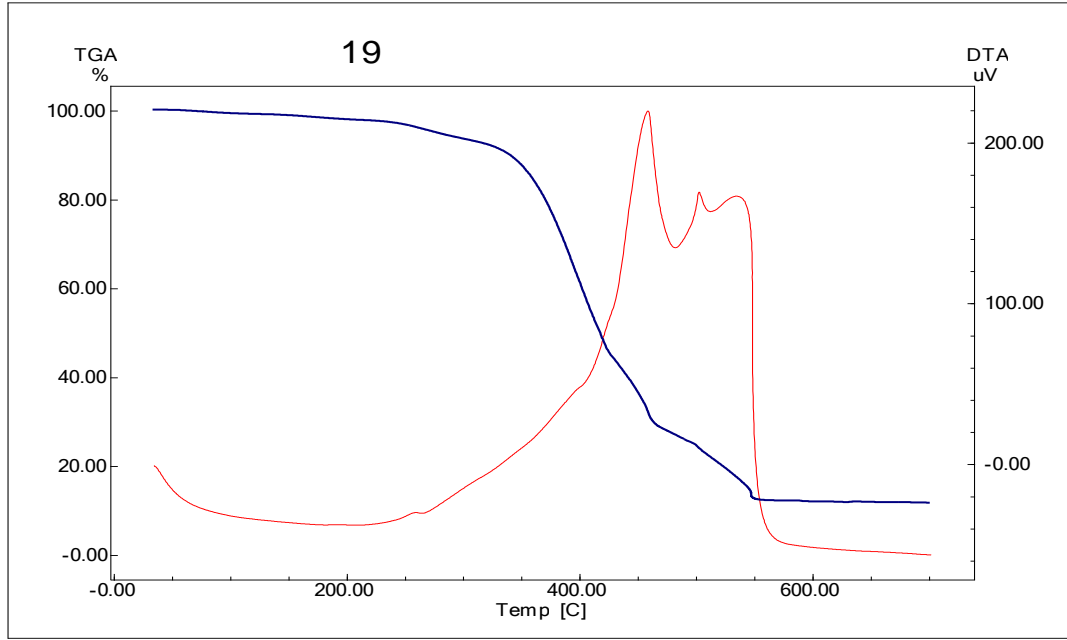


Şekil 4. 53 Co-P(S-DVB)L³ Kompleksinin FT-IR Spektrumu

4.15.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu

Kompleksin termal kararlılığı $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ile $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında havada dakikada $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ısıtma hızın da araştırıldı $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ aşağısında ki kütle kaybı yapıdaki sulardan ve asetat iyonlarından kaynaklanmaktadır. Polimer bağlı kompleksin moleküler ağırlığı çok büyük olduğundan yapıdaki asetat sadece %3 oluşturduğu düşünülmektedir (Pearly ve ark., 2007, Cazacu 2004). Kompleks $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ye kadar kararlı olduğu ve bozunmanın bu sıcaklığın üzerinden başladığı. $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında, tek basamaklı bozunma gerçekleşti %77 sini bu aralıkta kaybetmiştir. Co-P(S-DVB)L³ kompleksi, DTA

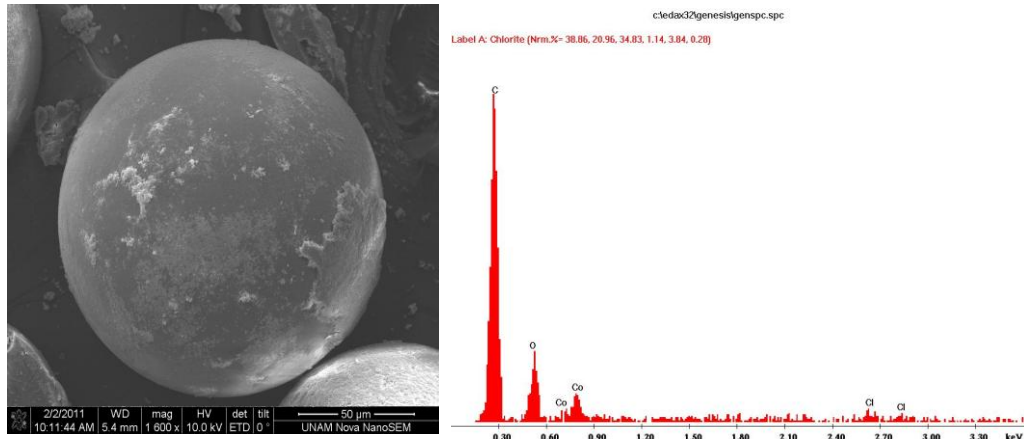
termogramında görülen iki ekzotermik pik bu bozunma basamaklarını desteklemektedir.



Şekil 4.54 Co- P(S-DVB)L³ Kompleksinin TGA –DTA termogramı

4.15.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu

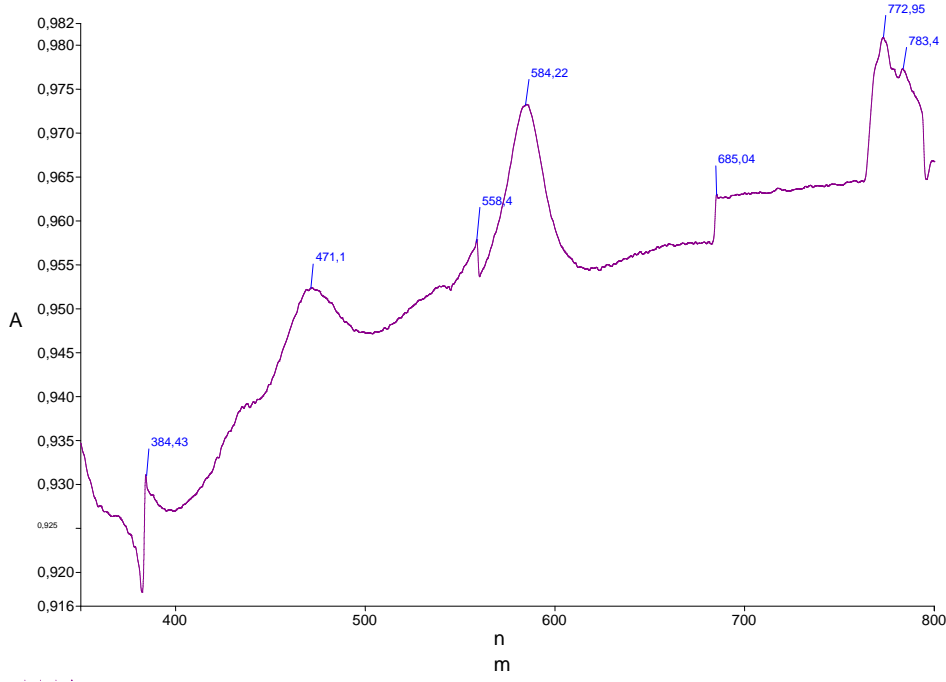
Saf polimer boncukları pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir. Ligandın meydana gelmesi polistiren boncukları yüzeyinde pürüzlenmeye sebep oldu. Ligandın metal kompleksleri daha fazla pürüzlenme gösterir, bunun nedeni metal iyonlarının ligand ile etkileşerek kompleksin yapısına katılmasıdır. Metal komplekslerin Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX analizi) bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Islam ve ark.2010).



Şekil 4. 54 Co-P(S-DVB)L³ Kompleksinin SEM görüntüsü VE EDX grafiği

4.15.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu

384 nm görülen band ligandan metale yük transfer geçitini ($lmct$) göstermektedir. 471 nm de görülen band d-d geçişinden kaynaklanmaktadır ve $t_{2g}^6 e_g^1$ elektron konfigürasyonuna denk gelmektedir (Gupta ve Sutar 2007). $Co-P(S-DVB)L^1$ kompleksi için kare düzlem yapıyı desteklemektedir (Gupta ve ark.,2002).



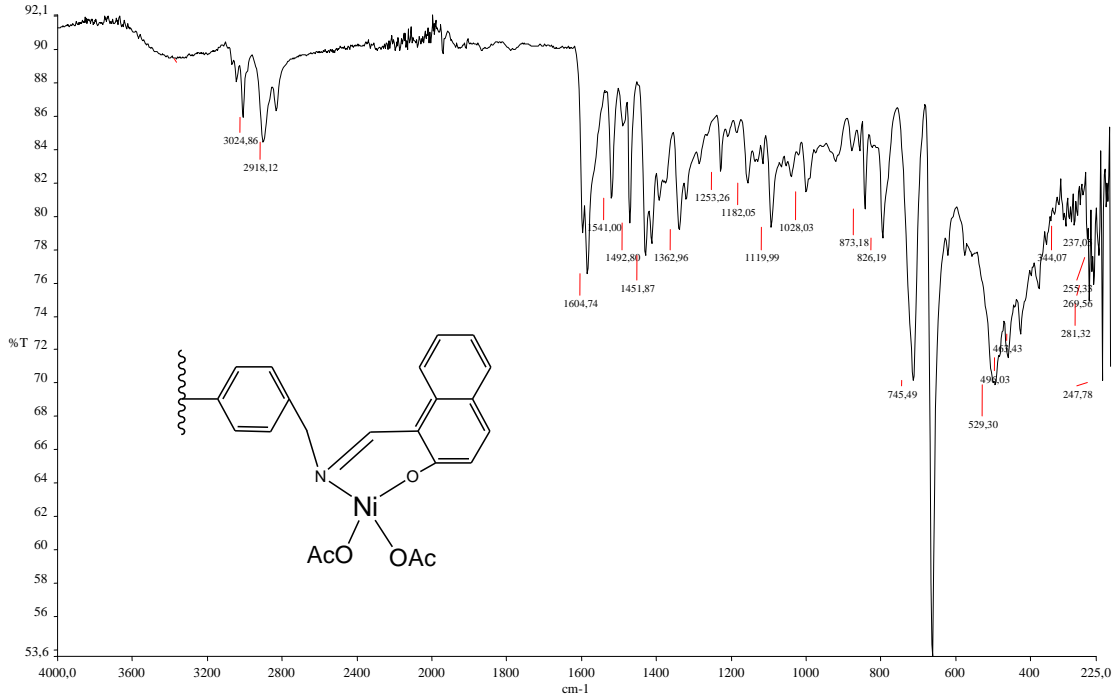
Şekil 4. 56 Co- P(S-DVB)L³ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu

4.16. Ni- P(S-DVB)L³ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.16.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

Aromatik ya da alifatik C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004).Bileşiğin IR spektrumunda ligandda 1634 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1604 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir (Gupta ve Sutar,2007). Bu da bize azometin bağındaki azotun nikel atomuna bağlandığını göstermektedir. Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligand ta 11356 cm^{-1} de görülen titreşim komplekste 1360 cm^{-1} ' e kayması $1119,72\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C) ait titreşim frekansının komplekste 1120 cm^{-1} 'e kayması nikelin oksijenlerden de bağlandığını gösterir. Yine liganta olmayıp kompleksin IR spktrumunda 1362 cm^{-1}

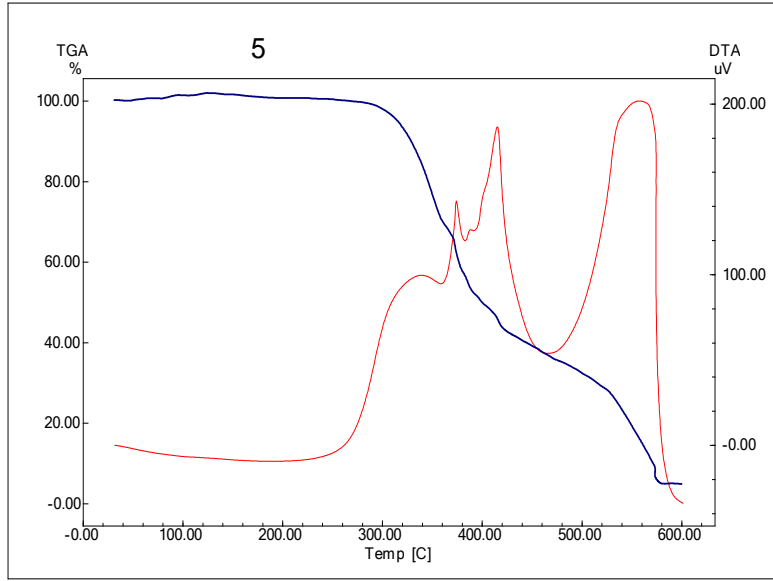
1541 cm^{-1} ve 496 cm^{-1} görülen pik Ni-O, 423 cm^{-1} Ni-N gerilme titreşimini göstermektedir (Gupta ve Sutar,2007).



Şekil 4. 55 Ni- P(S-DVB)L³ Kompleksinin FT-IR Spektrumu

4.16.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu

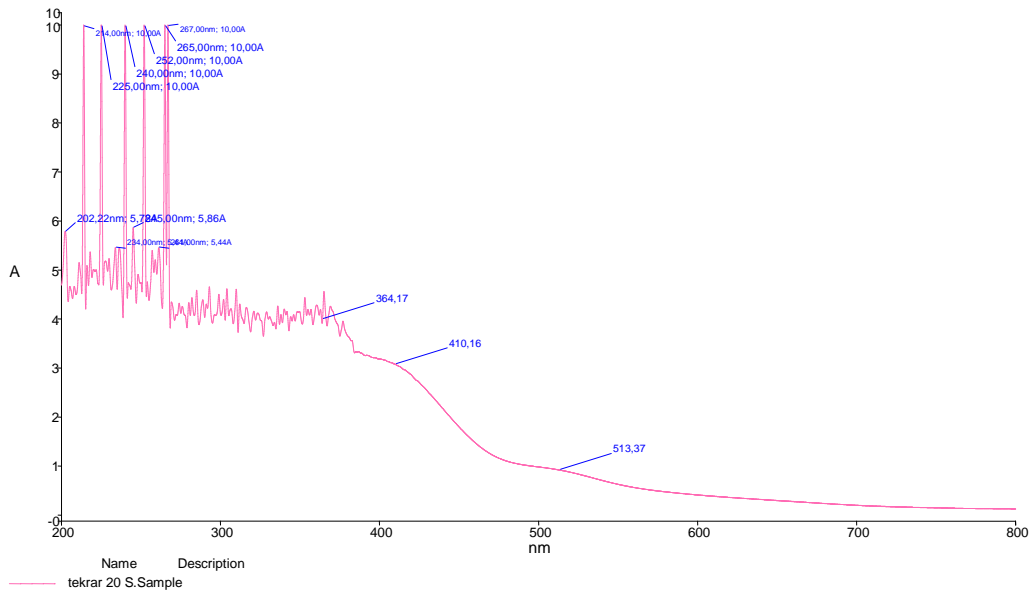
Kompleksin termal kararlılığı 20 °C ile 600 °C arasında havada dakikada 20 °C ısıtma hızında araştırıldı. 200 °C aşagısında ki kütle kaybı yapıdaki su ve asetat iyonlarından kaynaklanmaktadır. Polimer bağlı kompleksin moleküler ağırlığı çok büyük olduğundan yapıdaki asetat iyonlarından sadece %2 yi oluşturduğu düşünülmektedir (Pearly ve ark. 2007, Cazacu 2004). Kompleks 360 °C ye kadar kararlı olduğu ve bozunmanın bu sıcaklığın üzerinden başladığı. 360 °C ve 580 ° C arasında, iki basamaklı bozunma gerçekleşti . Kompleks %59 unu 360-450°C aralığında ,%33'ünü 480°-600°C arasında kaybetmiştir. DTA termogramında görülen iki ekzotermik pik bu bozunma basamaklarını desteklemektedir.



Şekil 4. 56 Ni- P(S-DVB)L³ Kompleksinin TGA –DTA termogramı

4.16.3. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu

364 nm de görülen band ligand tan metale yük transfer geçişini göstermektedir.460 -540 nm aralığındaki band d-d geçişinden kaynaklanmaktadır ve $t_{2g}^6 e_g^2$ elektron konfigürasyonuna denk gelmektedir (Gupta ve Sutar 2007).

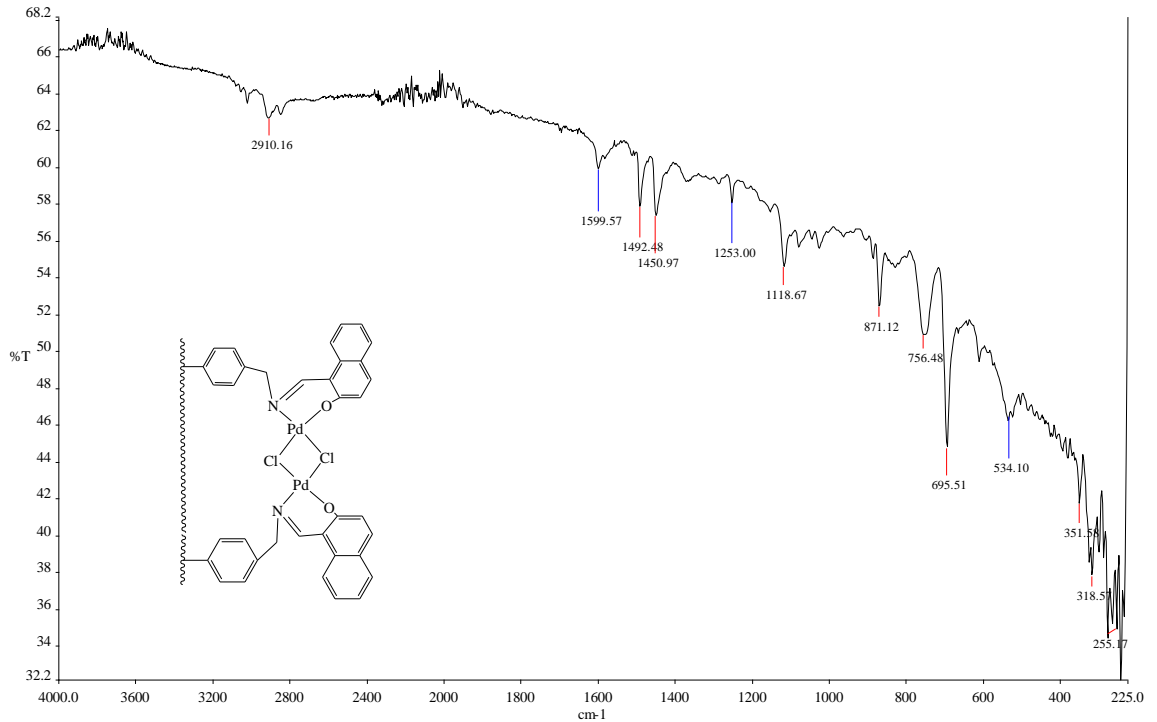


Şekil 4. 57 Ni- P(S-DVB)L³ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu

4.17. Pd- P(S-DVB)L³ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.17.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

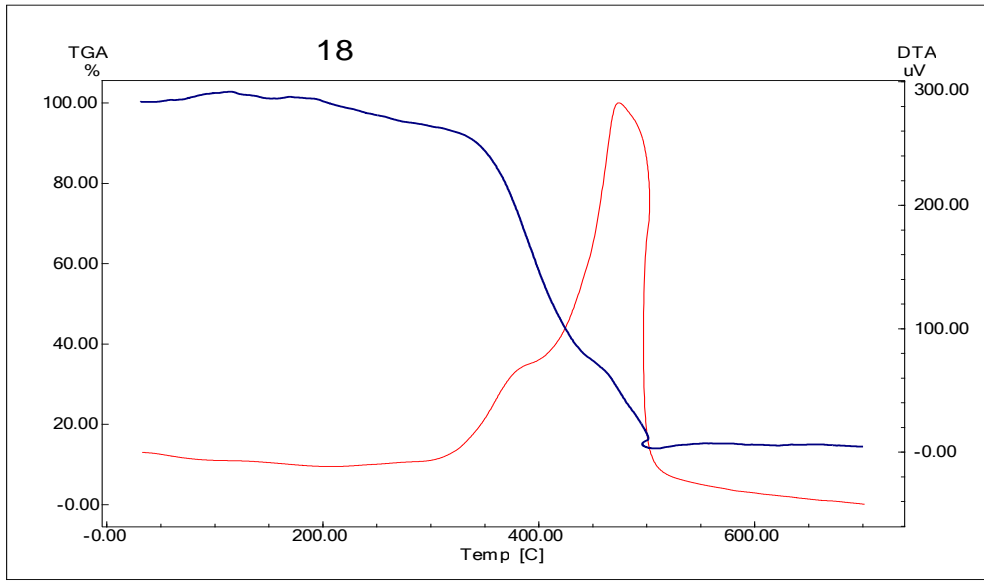
Aromatik ya da alifatik C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004). Bileşiğin IR spektrumunda ligand ta 1627 cm^{-1} de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1605 cm^{-1} kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun paladyum atomuna bağlandığını göstermektedir (Gupta ve Sutar,2007). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligand ta 1356 cm^{-1} de görülen titreşim komplekste 1362 cm^{-1} 'e kaydığı gözlenmiştir ligantta $1119,72\text{ cm}^{-1}$ (C-O-C) ait titreşim frekansının komplekste $1118,67\text{ cm}^{-1}$ 'e kayması paladyumun oksijenlerden de bağlandığını gösterir (Narayanan ve Krishna 2000). 351 cm^{-1} , 318 cm^{-1} görülen pikler Pd-O ve Pd -N gerilme titreşimini göstermektedir (Durig ve ark., 1965). 255 cm^{-1} de görülen pik Cl köprülerinin pikidir(Alexander ve ark. 2009).



Şekil 4. 58 Pd- P(S-DVB)L³ Kompleksinin FT-IR Spektrumu

4.17.2. DTA ve TGA Termogramı Sonuçları ve Yorumu

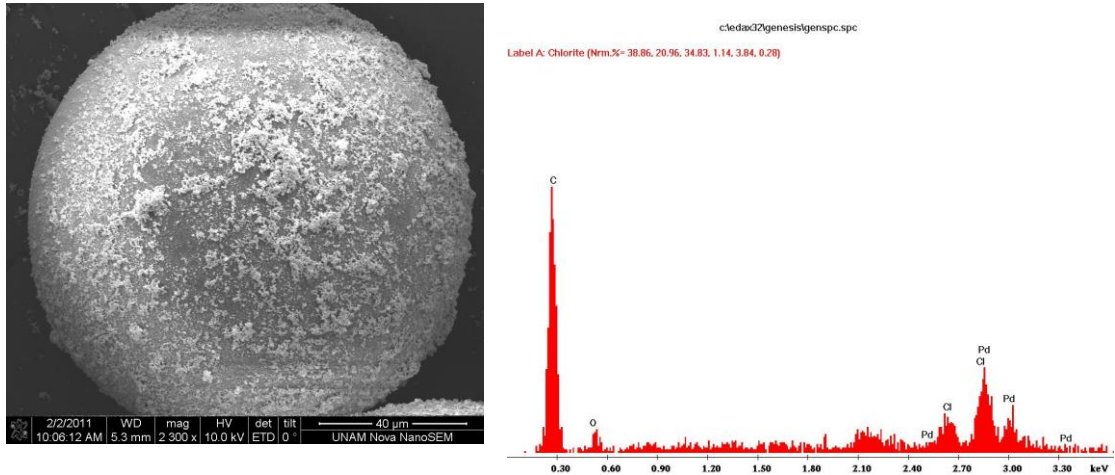
Kompleksin termal kararlılığı 25 °C ile 600 °C arasında havada dakikada 50°C ısıtma hızın da araştırıldı. Kompleks 300 °C ye kadar kararlı olduğu ve bozunmanın bu sıcaklığın üzerinden başladığı. Pd- P(S-DVB)L³ kompleksi 325 °C ve 500 °C arasında, tek basamaklı bozunma gerçekleşti. DTA termogramında görülen tek ekzotermik pik bu bozunma basamaklarını desteklemektedir.



Şekil 4. 61Pd- P(S-DVB)L³ Kompleksinin TGA –DTA termogramı

4.17.3. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu

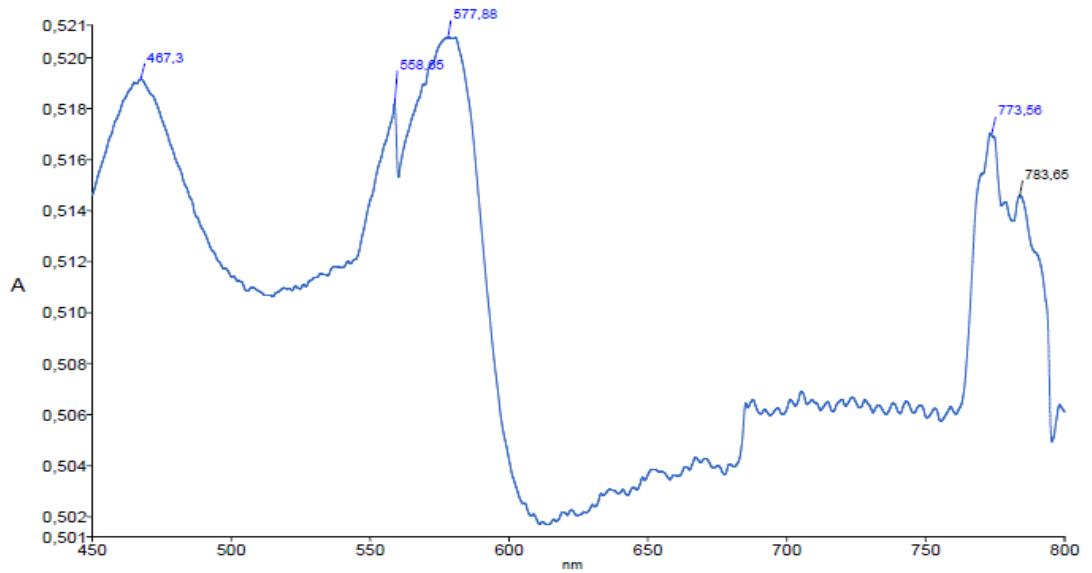
Saf polimer boncukları pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir. Ligandın meydana gelmesi polistiren boncukları yüzeyinde pürüzlenmeye sebep oldu. ligandın metal kompleksleri daha fazla pürüzlenme gösterir, bunu nedeni metal iyonlarının ligand ile etkileşerek kompleksin yapısına katılmasıdır. Metal komplekslerin Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX analizi) bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Islam ve ark. 2010).



Şekil 4. 59 Pd- P(S-DVB)L³ Kompleksinin SEM Görüntüsü ve EDX Grafiği

4.17.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu:

500-600 nm arasındaki band $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$ ve $^1A_{1g} \rightarrow ^1B_{1g}$ geçişini göstermektedir ve buda önerdiğim yapıyı doğrulamaktadır (Islam ve ark.,2010).

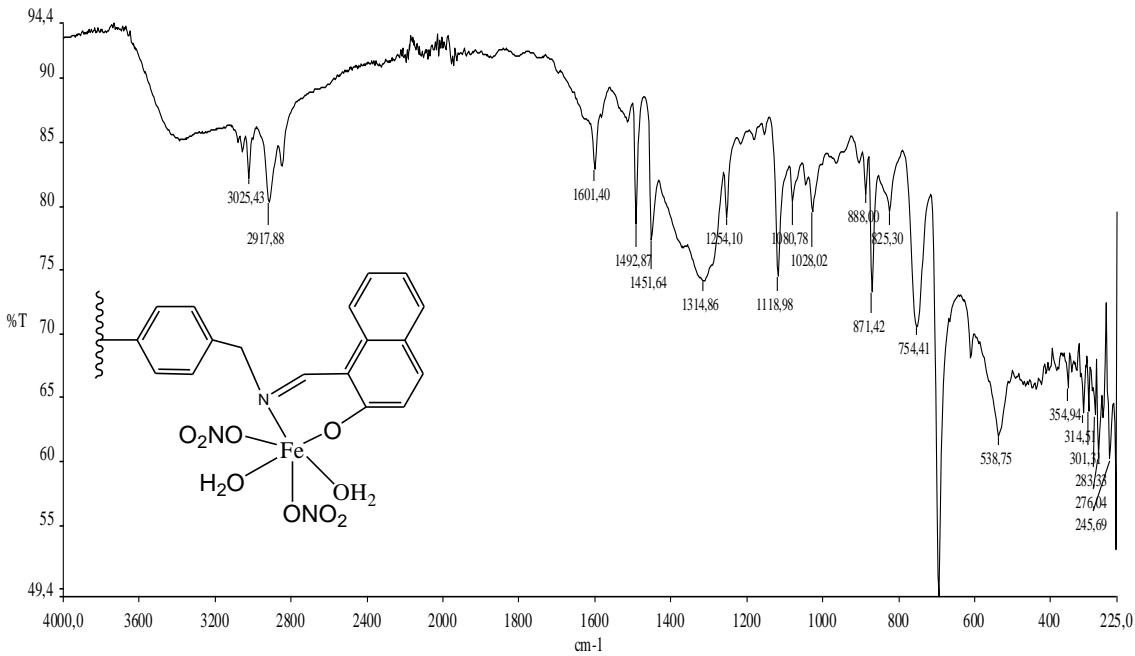


Şekil 4. 60 Pd- P(S-DVB)L³ Kompleksinin UV-Vis Spektrumu

4.18.Fe-P(S-DVB)L³ İçin Spektroskopik Sonuçlar ve Değerlendirme

4.18.1. IR Spektrum Sonuçları ve Yorumu

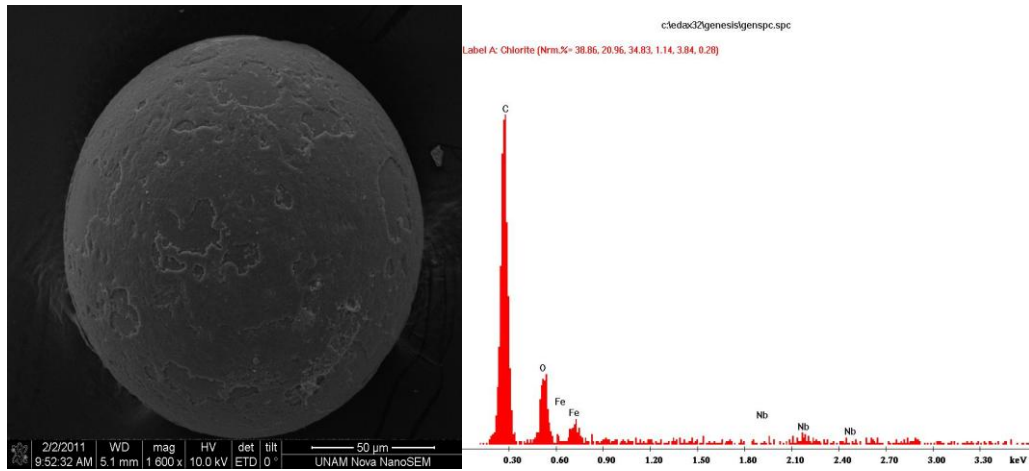
Aromatik ya da alifatik C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma beklenmez (Şekerci ve Sönmez, 2004). Bileşiğin IR spektrumunda ligand ta 1627 cm⁻¹ de gözlenen C=N gerilme titreşiminin komplekste 1601,4 cm⁻¹ kaydığı gözlenmiştir. Bu da bize azometin bağındaki azotun demir atomuna bağlandığını göstermektedir (Gupta ve Sutar,2007). Spektrumda Ar-O' ya ait pikin ligandta 1241,87 cm⁻¹ de görülen titreşim komplekste 1118,92 cm⁻¹'e kayması 1119,75 cm⁻¹ (C-O-C) ait titreşim frekansının komplekste 1081,34 cm⁻¹'e kayması demirin oksijenlerden de bağlandığını gösterir. 3500-3540 cm⁻¹ aralığında geniş bantlar ve 825 cm⁻¹ teki keskin pik koordine olmuş H₂O molekülünü göstermektedir(Majumdar ve ark., 1999). 1314 cm⁻¹ ve 1510 cm⁻¹ da görülen pikler de NO₃(Islam ve ark. 2010) varlığından kaynaklanmaktadır. Yine IR spktrumunda 538,59 cm⁻¹, 468,07cm⁻¹ görülen pikler Fe-O ve Fe-N gerilme titreşimini göstermektedir (Gupta ve Sutar,2007).



Şekil 4. 61 Fe-P(S-DVB)L³ Kompleksinin FI-TR Spektrumu

4.18.2. SEM ve EDX Sonuçları ve Yorumu:

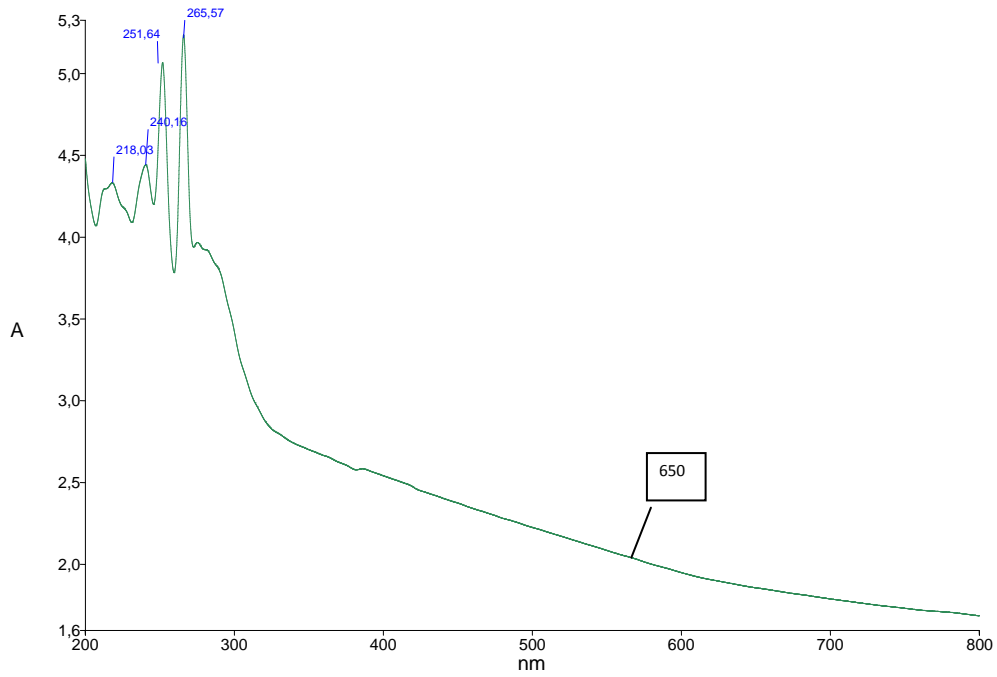
Saf polimer boncukları pürüzsüz ve düz bir yüzeye sahiptir. Ligandın meydana gelmesi polistiren boncukları yüzeyinde pürüzlenmeye sebep oldu. Ligandın metal kompleksleri daha fazla pürüzlenme gösterir, bunun nedeni metal iyonlarının ligand ile etkileşerek kompleksin yapısına katılmasıdır. Metal komplekslerin Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi analizi (EDX analizi) bu bağlanmayı doğrulamaktadır (Islam ve ark.2010).



Şekil 4. 62 Fe-P(S-DVB)L³ Kompleksinin SEM Görüntüsü ve EDX Grafiği

4.18.4. UV-Vis Spektrum Sonuçları ve Yorumu

UV spektrumunda 200 –230 nm arasında ki bölgede görülen bandlar benzen deki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 250 – 380 nm arasında ki bantlar ise İmin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil eder. 650 nm deki band d-d geçişinden kaynaklanmaktadır ve $t_{2g}^5 e_g^0$ elektron konfügurasyonuna denk gelmektedir (Gupta ve Sutar 2007).

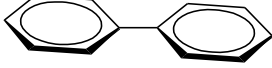

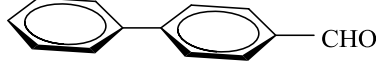
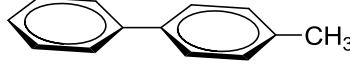



Şekil 4. 63 Fe- P(S-DVB)L³ Kompleksinin Uv-Vis Spektrumu

4.19 Suzuki Eşleşme Reaksiyonları Sonunda Elde Edilen Sonuçlar ve Verimleri

Reaksiyon sonunda elde edilen sonuçlar aşağıda çizelge şeklinde gösterilmiştir. Sentezlenen $P(S-DVB)L^1$ ve $P(S-DVB)L^2$ Suzuki karbon-karbon eşleşme reaksiyonlarında göstermiş oldukları % verimler çizelge 4.1 de verilmiştir. Optimizasyon koşulları ile kıyaslandığında veriminin hayli arttığı görülmektedir.

Çizelge 4. 1 Suzuki eşleşme Reaksiyonları Sonunda Elde Edilen Sonuçlar ve Verimleri

Giriş maddesi	Ligand	R	Ürün	Verim
1	$P(S-DVB)L^1$	H		97
2	$P(S-DVB)L^2$	H		99
3	$P(S-DVB)L^1$	COCH ₃		95
4	$P(S-DVB)L^2$	COCH ₃		91
5	$P(S-DVB)L^1$	CHO		93
6	$P(S-DVB)L^2$	CHO		90
7	$P(S-DVB)L^1$	CH ₃		71
8	$P(S-DVB)L^2$	CH ₃		75
9	$P(S-DVB)L^1$	OMe		54
10	$P(S-DVB)L^2$	OMe		65

(Ligand(4g) ile Pd(OAc)₂ (% 1.5 mmol), aril bromür (1,0 mmol), fenilboronik asit (1,5 mmol), K₂CO₃ (2,0 mmol) ve DMF (3 mL))

4.20 Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi Sonuçlar ve Yorumu

Katı cisimler elektirik özelliklerine (özdirencine) göre üç gruba ayrılırlar. Metaller veya iletkenler, yalıtkanlar ve yarıiletkenler. Üstün iletkenlerde oda sıcaklığında metal özelliği göstermektedirler ve düşük sıcaklıklarda üstün iletkenliğe sahiptirler. Katı cisimler özdirencine göre aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir (Cafer 2000).

1.İletkenler : $\rho = 10^{-6}-10^{-4}$ ohm.cm

2.Yarıiletkenler: $\rho = 10^{-4}-10^{10}$ ohm.cm

3.Yalıtkanlar : $\rho = 10^{10}$ ohm.cm

Tüm komplekslerin öz direnç değerleri çizelge 4.2'de görüleceği gibi yarı iletkenler sınıfındadır. Yalnız Pd-P(S-DVB)L³ kompleksinin öz direnç değeri diğer komplekslerden daha düşüktür. Diğer bir ifade ile iletkenliği diğer komplekslerden daha yüksektir (10⁷ kat). Ayrıca yapılan ölçümlerde tüm komplekslerin p-tipi yarıiletken özelliği gösterdiği görülmüştür.

Katı cisimlerin elektriksel özellikleri ile sınıflandırılırken en çok kullanılan parametrelerden biri serbest taşıyıcı yoğunludur. Serbest taşıyıcılar n-tipi yarıiletkenler için elektronlar iken p-tipi yarıiletkenler için boşluklar (deşikler)'dir. Metallerin serbest taşıyıcı konsantrasyonu $n \approx 10^{22}$ cm⁻³ civarında iken katkısız Si için bu değer $1,38 \times 10^{10}$ cm⁻³ ve katkısız GaAs için 9×10^8 cm⁻³ olarak rapor edilmiştir (Julijan). Sentezlenen tüm kompleksler p-tipi yarıiletken olmalarından dolayı birim hacimdeki boşluk sayısı (konsantrasyonu) belirlenmiş ve çizelgede gösterilmiştir. Çizelgeden de görülebileceği gibi tüm komplekslerin serbest taşıyıcı konsantrasyonu 10^{12} cm⁻³ mertebesinde iken Pd-P(S-DVB)L³ kompleksinin serbest taşıyıcı konsantrasyonu 10^{17} cm⁻³ civarındadır. Bu durum tüm komplekslerin taşıyıcı sayılarının katkılı yarıiletken sınırları içerisinde olduğunu göstermektedir.

Çizelgede 4.2 de ayrıca serbest taşıyıcıların mobilite değerleri verilmiştir. Pd-P(S-DVB)L³ kompleksinin mobiliteleri $533,8$ cm²/ (V·s) olarak ölçülürken, diğer komplekslerin mobiliteleri $17,22$ ile $39,93$ cm²/Vs aralığında bulundu. Tipik bir Si yarıiletkeni için 300 K sıcaklığında elektronların mobilitesi 1400 cm²/ (V·s) ve boşlukların mobilitesi 450 cm²/(V·s) civarındadır (Ioffe Institute Database). Mobilite değerleri oda sıcaklığında karbon nanotüp ($100,000$ cm²/ (V·s)) (Dürkop 2004) ve grafin ($200,000$ cm²/ (V·s)) (Bolotin 2008) için çok yüksek değerler olarak

belirlenirken, polimer ve oligomerler için $10 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ civarında veya daha küçük değerler olarak belirlenmiştir. Örneğin, Kim ve ark N,N'-diphenylbutyl-3,4,9,10-perylenebiscarboximide (PTCDI-C4Ph) molekülünün elektron ve boşluklarının mobilitelerini belirlemek için $2 \mu\text{m}$ kalınlığında PTCDI-C4Ph tabakasını indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam üzerine buharlaştırmış ve arkasından kontak alabilmek için 1 mm^2 alana sahip metal kontaktarı Al buharlaştırmakla elde etmiştir. Yapılan ölçümler sonunda PTCDI-C4Ph molekülündeki elektron ve boşlukların mobilitelerini sırasıyla $1.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ve $1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ olarak hesaplanmıştır.

Elde edilen hareketlilik değerleri daha önce sentezlenmiş veya piyasada satılan diğer organik bileşiklerin hareketlilik değerlerinden çok daha fazladır (Nunzi 2002).

Çizelge 4.2 Elektriksel Özellikler

Molekül No	Konsantrasyon (cm^{-3})	Hareketlilik (cm^2/Vs)	Öz Direnç (Ωcm)	İletkenlik ($1/\Omega\text{cm}$)	Hall Sabiti (cm^2/C)	Magnetik Direnci (Ω)
P(S-DVB)L ¹	$3,49 \times 10^{12}$	28,57	$6,26 \times 10^4$	$1,59 \times 10^{-5}$	$1,79 \times 10^6$	$7,82 \times 10^9$
Cu-P(SDVB)L ³	$3,78 \times 10^{12}$	26,52	$6,22 \times 10^4$	$1,60 \times 10^{-5}$	$1,65 \times 10^6$	$7,83 \times 10^9$
Cu-P(SDVB)L ²	$5,04 \times 10^{12}$	19,93	$6,21 \times 10^4$	$1,61 \times 10^{-5}$	$1,24 \times 10^6$	$7,84 \times 10^9$
Co-P(SDVB)L ¹	$3,05 \times 10^{12}$	32,55	$6,29 \times 10^4$	$1,58 \times 10^{-5}$	$2,05 \times 10^6$	$7,90 \times 10^9$
Fe-P(S-DVB)L ¹	$3,26 \times 10^{12}$	39,25	$4,87 \times 10^4$	$2,06 \times 10^{-5}$	$1,91 \times 10^6$	$7,78 \times 10^9$
Ni-P(S-DVB)L ¹	$2,08 \times 10^{12}$	27,4	$1,10 \times 10^5$	$9,12 \times 10^{-6}$	$3,00 \times 10^6$	$9,96 \times 10^9$
Cu-P(SDVB)L ¹	$2,51 \times 10^{12}$	39,93	$6,23 \times 10^4$	$1,61 \times 10^{-5}$	$2,49 \times 10^6$	$7,90 \times 10^9$
Co-P(SDVB)L ²	$3,38 \times 10^{12}$	29,73	$6,22 \times 10^4$	$1,61 \times 10^{-5}$	$1,85 \times 10^6$	$7,91 \times 10^8$
Pd-P(SDVB)L ³	$7,69 \times 10^{17}$	533,8	$1,52 \times 10^{-2}$	$6,57 \times 10$	8,12	$1,27 \times 10^3$
Co-P(SDVB)L ³	$4,43 \times 10^{12}$	22,62	$6,22 \times 10^4$	$1,60 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^6$	$7,76 \times 10^9$
Ni-P(S-DVB)L ²	$4,43 \times 10^{12}$	24,76	$5,70 \times 10^4$	$1,76 \times 10^{-5}$	$1,41 \times 10^6$	$8,01 \times 10^9$

6. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışma kapsamında polistiren aminometelatın 1,5'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) pentan ligandı (P(DVB)L¹), polistiren aminometelatın 1,6'-bis(2-karboksi aldehit fenoksi) hekzan ligandı (P(S-DVB)L²) ve polistiren aminometelatın 2-hidroksi-1-naftaldehit ligandı (P(S-DVB)L³) ve bu ligantların Cu(II), Co(II), Ni(II), Pd(II), Fe(III) metal kompleksleri sentezlenmiş olup yapıları aydınlatılmaya çalışılmıştır. Sentezlenmiş polimer schiff metal komplekslerinin hiçbir çözücüde çözünmediği görülmüştür.

Suzuki karbon-karbon eşleşme reaksiyonunda ilk önce optimizasyon çalışmasında 100 °C de %1.5 mol Pd(OAc)₂ katalizörlüğünde 48 saatte %10 verim elde edildi. Fakat sisteme P(S-DVB)L¹, P(S-DVB)L² ligantlarının ilave edilmesiyle 15 saatte elde edilen % verimler çizelge 4.1 de görüldüğü gibi %99 ile %54 arasında değişmektedir.

Tüm polimer schiff metal komplekslerin özdirenç değerleri çizelge 4.2'de görüleceği gibi yarı iletkenler sınıfındadır. Yalnız Pd-P(S-DVB)L³ kompleksinin özdirenç değeri diğer komplekslerden daha düşüktür. Diğer bir ifade ile iletkenliği diğer komplekslerden daha yüksektir (10⁷ kat). Ayrıca yapılan ölçümlerde tüm komplekslerin p-tipi yarıiletken özelliği gösterdiği görülmüştür.

Sentezlenmiş olan polimer schiff bazı metal komplekslerinin sentezlenebilirliklerindeki kolaylık ve katalitik reaksiyonlardaki yüksek seçicilikleri önemlidir. Aynı zamanda p tipi yarı iletken olmaları ve Pd-P(SDVB)L³ metal kompleksinin piyasada bulunan bir çok katkılı polimerden daha iletken değerlere sahip olması önemlidir. Sonuç olarak gerek günlük yaşantımızın her alanında yaygın olarak kullandığımız polimerlerin yalıtkan olma imajının sona erdiği ve öneminin gittikçe artması bu alandaki akademik ve endüstriyel çalışmalara olan ilgiyi de arttırmıştır ve sentezlemiş polimer metal komplekslerimizin bu alanlara hizmet edeceği öngörülmektedir.

Yukarıda belirtilen özellikler ışığında farklı araştırma konuları saptanıp geleceğe yönelik çalışmalar yapılabilir.

6. KAYNAKLAR

Akelah, A., Rehab, A., Kenawy,E., Zeid,M.,Abou, S. 2006. Catalytic activity of polymer-montmorillonite composites in chemical reactions. **Journal of Applied Pyrolysis Polymer Science** 101(2) :1121–1129.

Anand, M.,and Srivastava, A. K. 1993. Synthesis and characterization of epoxy resins containing transition metals. **Polymer**, 34(13):2860–2864.

Bayramoglu, G., Senkal , F., Celik, G., Arica , M. 2007. Preparation and characterization of sulfonyl-hydrazine attached poly(styrene-divinylbenzene) beads for separation of albumin , Colloids and Surfaces. **Physicochemical and Engineering Aspects**, 294, (1-3): 56-63.

Bolotin, K., Sikes, K., Jiang, Z., Klima, M., Fudenberg, G., Hone, J., Kim, P., Stormer, H (2008). Ultrahigh electron mobility in suspended graphene". *Solid State Communications* 146: 351. [arXiv:0802.2389. Bibcode 2008 SSSCom.146..351B. doi:10.1016/j.ssc.] Erişim tarihi 2008.02.024

Cardenas-Lizana, F., Gomez-Quero, S., Keane, M. 2008. Clean production of chloroanilines by selective gas phase hydrogenation over supported Ni catalysts. **Applied Catalysis A: Genereal**, 334:199–206.

Cafer , T . 2000 Katıhal Elektronięi. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım – Yayın Merkezi Matbaası, 233, İstanbul.

Chang, Y., Zha, F., Su, B., Wang, Y. 2006. Oxidation of Styrene with Molecular Oxygen Catalyzed by Polymer-Supported O-Aminobenzoic Acid Salicylaldehyde Schiff-Base Copper(II) Complex . *Journal of Macromolecular Sci. Part A: Pure Applied Chemical*, 43(6) :923–931.

Casagrande,A., Tavares, T., Kuhn, M., Casagrande ,Santos, J., Teranishi, T. 2004.Tris(pyrazolyl)borate imido vanadium (V) compound immobilized on inorganic supports and its use in ethylene polymerization . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 212 (1-2): 267–275.

Cazacu M., Marcu M., Vlad A., Rusu G.I.,Avadanei M. 2004. Chelate polymers. VI: New copolymers of the some siloxane containing bis (2,4-dihydroxybenzaldehyd-imine)Me²⁺ with bis(pcarboxyphenyl)diphenylsilane, *Journal of Organometal Chemical*, 689(19):3005-3011 .

Durig J., Layton R., Sink D., Mitchell B. 1965 . Far Infrared Spectra of Palladium Compounds. I. The Influence of Ligands Upon the Palladium Chloride Stretching Frequency, *Spectrochimica Acta*, 21: 1367 -1378.

Dürkop, T.; Getty, S. A.; Cobas, Enrique; Fuhrer, M. S. (2004). "Extraordinary Mobility in Semiconducting Carbon Nanotubes". *Nano Letters* 4: 35. [Bibcode 2004 NanoL...4...35D. doi:10.1021/nl034841q.]

Freedman, H., 1961, Intramolecular H-Bonds: 1. Spectroscopic Study of Hydrogen Bond between Hydroxyl and Nitrogen. *Journal of the American Chemical Society*,. 83 (13): 2900-2905.

Electrical properties of silicon, Ioffe Institute Database, Mobility and Hall [Effect<http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/index.html>].Erişim tarih i:03.05.2009 .

Gupta, K., Sutar, A. 2007. Polymer Supported Schiff Base Complexes of Iron(III), Cobalt(II) and Nickel(II) Ions and their Catalytic Activity in Oxidation of Phenol and Cyclohexene. *Journal of Macromolecular Science:Part A*, 44:(11) 1171 — 1185.

Abdulkadir,H., Gupta,K., Chand,S. 2003. Synthesis of polymer anchored *N,N*-bis(3-allyl salicylidene)*o*-phenylenediamine cobalt(II) Schiff base complex and its catalytic activity for decomposition of hydrogen peroxide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (202): 253–268.

Gupta,K., Abdulkadir, H., Chand, S. 2002. Polymer supported *n,n'*-bis(salicylidene) hydrazine Co(II) schiff base complex and its catalytic activity. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 39 (12) : 1451 – 1474.

Gupta, K., Abdulkadir, H., Chand,S. 2003. Polymer-immobilized *N,N'*-bis(acetylacetone) ethylenediamine cobalt(II) Schiff base complex and its catalytic activity in comparison with that of its homogenized analogue. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 202 (5) 253–268.

Gündüz, T., 2002. Instrumental Analiz Yöntemleri, 913s, Hacettepe Üniversitesi yayınları Yayın No: A64, Ankara.

Islam, S., Bose, A., Palit,B., Saha,C. 1998. Dihydrogen Reduction of Nitroorganics, Alkenes, Alkynes, and Schiff Bases Using Polymer-Anchored Orthometalated Schiff-BaseComplexes of Palladium(II) as Catalysts. *Journal of Catalysis* 173, 268–281.

Jung Yong Kim, In Jae Chung, Changhee Lee, Young Chul Kim, Jai Kyeong Kim, Jae-Woong Yu. 2005. Mobility of electrons and holes in an n-type organic semiconductor perylene diimide thin film. *Current Applied Physics*, 5 : 615–618.

Julijan Šribar & Julijana Divkovic-Pukšec, Physics of Semiconductor Devices Solved Problems with Theory - Vol. 1

Nunzi J.M. 2002. Organic photovoltaic materials and devices. *Comptes Rendus Physique*, 12(3): 523–542.

Kolawole, A., Patel, K. 1981. The Stereochemistry of Oxovanadium(IV) Complexes Drived from Salicylaldehyde and Polymethylenediamines, J.C.S. Dalton, (6): 1241-1245.

Kumar, K., John, K., Poduval, R. 2005. Polystyrene Anchored Vanillin Schiff Base Complexation and Ion Removal Studies. Erişim: [www.interscience.wiley.com]. Erişim tarihi: 02.05.2005

Kumar, K., John, K. 2006. Complexation and ion removal studies of a polystyrene anchored Schiff base. *Reactive & Functional Polymers* 66 : 1427–1433.

Kumar D., Syamal A., Jaipal , Sharma LK. 2009. Synthesis, magnetic and spectral studies on polystyrene-anchored coordination complexes of bi-, tri-, tetra- and hexavalent metal ions with unsymmetrical dibasic tetradentate ONNO donor Schiff base derived from 3-formylsalicylic acid, ethylenediamine and 2-benzoylacetanilide. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (121):57-64

Liu , Z., Rempel, G., 2007. The triphasic transfer hydrogenation of aromatic aldehydes by aqueous sodium formate in the presence of heterogenized ruthenium(II) complexes bound to swellable polymer matrices. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 278:228–236.

Lu, J., Xu, Q., Xu, Y., Li, N., Guo, Y. 2005. Polystyrene copper(II) complex containing azacrown ether functional groups as catalyst for room-temperature polymerization of MMA. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 242 : 74–80.

Mart, H. 1999. Salisilaldehitin Oksidatif Polikondensasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş.

Maurya, M., Sikarwar, S., 2007. Oxidation of phenol and hydroquinone catalysed by copper(II) and oxovanadium(IV) complexes of *N,N'*-bis(salicyledene)diethylenetriamine (H₂saldien) covalently bonded to chloromethylated polystyrene. *Journal of Macromolecular Science, Catalysis A*, (263), 175-185.

Maurya M., Kumar M, Sikarwar, S., Polymer-anchored oxoperoxo complexes of vanadium(V), molybdenum(VI) and tungsten(VI) as catalyst for the oxidation of phenol and styrene using hydrogen peroxide as oxidant. *Reactive & Functional Polymers* , 66, 808–818.

Mojumdar, S. C., Menlík, S., and Jóna, E. 1999. Thermoanalytical investigation of Mg(II) compounds containing SCN and heterocyclic N-donor ligands. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* , 48(2):111-120 .

Narayanan, S., Krishna, K. 2000. Hydrotalcite-supported palladium catalysts. *Applied Catalysis A: General* 198: 13–21.

Nakamoto, K., 1970. Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, **Wiley Interscience, New York.**

Owsik, VI., Kolarz, B., Jezierska, J., Oxidation of 2,6-di-tert-butylphenols to diphenoquinones catalysed by schiff base-Cu(II) systems immobilized on polymer support. *Catalysis Letters*, 107(3-4): 197–203.

Özcan A., Say R., Denizli A., Ersöz A. 2006 . L-Histidine Imprinted Synthetic Receptor for Biochromatography Applications, *Analytical Chemistry*, 78, 7253.

Panpranot , J., Phandinthong, K., Sirikajorn ,T., Arai , M., Prasertthdam , P. 2007. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* ,261:29–35.

Pearly, S., Sridevi, N., Mohammed Yusuff, K. 2007.Characterization and Catalytic Activity of Polymer Supported Ruthenium Schiff Base Complexes Towards Catechol Oxidation, *Journal of Applied Polymer Science*, 105(3): 997–1002.

Pfeiffer, P., Breith, E., Lubbe, E. and Tsumaki, T. 1933. Tricyclische Ortho kondenzierte Nebenvolenzringe. *Justus Liebigs Annalen Der Chemie*, 503(1): 84–130.

Santra ,P., Sagar, P. 2003. Dihydrogen reduction of nitroaromatics, alkenes, alkynes using Pd(II) complexes both in normal and high pressure conditions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 197:37–50.

Serizawa, T., Kamimura,S., Akashi M., 2000 . Electrostatic adsorption of polystyrene particles with different surface charges onto the surface of an ultrathin polymer film. *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, 164:237-245

Schiff, H., 1869. Untersuchungen über Salicinderivate. *Annalen der Chemie*, 150(2): 193-200.

Sun S., Murray C. B., , Wellw D., Folks L., Moser A. 2000. Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices. *Science* , 287(5460): 1989-1992.

Şekerci, 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

Temel, H., Ilhan, S., Kiliç, A. 2008. Synthesis and spectral studies of macrocyclic Cu(II) complexes by reaction of various diamines, copper(II)perchlorate and 1,4-bis(2-carboxyaldehyde phenoxy)butane. *Journal of Coordination Chemistry*. (61) : 277–284.

Yıldız, A., Genç, Ö., Bektas, S., 1997. Enstrümental Analiz Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Yayınları No:A64, 273s, Ankara.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : FATMA SİĞA

Doğum Yeri : ERUH/SİİRT

Doğum Tarihi:06.05.1984

Medeni Hali : EVLİ

Yabancı Dili : İNGİLİZCE

Eğitim Durumu(Kurum Ve Yıl):

Lise : SİİRT LİSESİ/1998-2001

Lisans: SELÇUK ÜNİVERSİTESİ/ 2001-2006

Yüksek Lisans: DİCLE ÜNİVERSİTESİ/2007-2011

Çalıştığı Kurum/Kurumlar Ve Yıl: KİMYA ÖĞRETMENİ,SİLVAN LİSESİ/
2009-2010,N.Ö.Ş.CİZRELİOĞLU LİSESİ 2010-...

Çalıştığı Projeler: 110 T 332 Nolu TUBİTAK PROJESİ