

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

**POLİMERİK VE OLİGOMERİK YAPILI OKSİDASYON
KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE ETKİLERİNİN
ÖLÇÜLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nurcan ŞİRİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA
Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA
Tez Danışmanı : Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ

Temmuz 2016

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

**POLİMERİK VE OLİGOMERİK YAPILI OKSİDASYON
KATALİZÖRLERİNİN HAZIRLANMASI VE ETKİLERİNİN
ÖLÇÜLMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Nurcan ŞİRİN

Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA

Enstitü Bilim Dalı : ANORGANİK KİMYA

Bu tez 28.07.2016 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

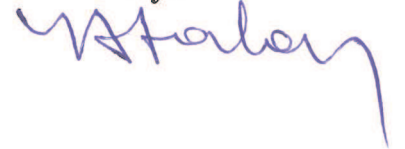
**Prof. Dr.
Salih Zeki YILDIZ
Jüri Başkanı**



**Prof. Dr.
Asgar KAYAN
Üye**



**Doç. Dr.
Yusuf ATALAY
Üye**



BEYAN

Tez içindeki tüm verilerin akademik kurallar çerçevesinde tarafımdan elde edildiğini, görsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uygun şekilde sunulduğunu, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezde yer alan verilerin bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.

Nurcan ŞİRİN

28/07/2016



TEŞEKKÜR

Çalışmamı titizlikle yöneten, beni çalışmaya teşvik eden, tezin hazırlanmasında hiçbir yardımını esirgemeyen bilgi ve tecrübesinden yararlandığım saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Salih Zeki YILDIZ' a sonsuz teşekkür ederim.

Çalışmalarım esnasında bilgilerini tereddüt etmeden bana aktaran öncelikle bölüm başkanımız Prof. Dr. Mustafa Şahin DÜNDAR olmak üzere kimya bölümü öğretim üyelerine ve araştırma görevlilerine teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım boyunca her türlü destek ve yardımlarını gördüğüm Sayın Yrd. Doç. Dr. Murat TUNA'ya;

Tez sürecim ve laboratuvar çalışmalarım boyunca desteklerini esirgemeyen; Özellikle Dilek KARA ŞİMŞEK, Pınar ŞEN ve Ertuğ YILDIRIM'a;

Her zaman yanımda olan ve bana destek veren çok değerli aileme ve özellikle her zaman bana güç veren değerli babam İsmet ŞİRİN ve annem Hanife ŞİRİN'e kardeşlerim Nihan ve Handenur ŞİRİN'e ve ailemize sonradan katılan değerli eniştemiz Kerem TENGÜZ'e

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	i
İÇİNDEKİLER	ii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ÖZET.....	viii
SUMMARY.....	ix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Katalizörler	4
2.1.1. Katalizörün tanımı	5
2.1.2. Katalizörlerin sınıflandırılması	6
2.1.2.1. Homojen katalizörler.....	7
2.1.2.2. Heterojen katalizörler.....	7
2.1.3. Homojen ve heterojen katalitik reaksiyonların karşılaştırıl- ması.....	8
2.2. Schiff Bazı-Metal Kompleksleri ve katalitik etkileri.....	8
2.2.1. Metal içeren Schiff bazı polimerler ve katalitik etkileri.....	10
2.3. Schiff Bazları.....	11
2.3.1. Schiff bazı ligandları ve özellikleri.....	12
2.4. Schiff bazı metal komplekslerinin uygulamaları.....	13

2.4.1. Schiff bazı metal komplekslerinin katalitik uygulamaları.....	13
2.4.2. Schiff bazı-metal komplekslerinin tıptaki uygulamaları.....	14
2.4.3. Schiff bazı metal komplekslerinin polimer teknolojisindeki uygulamaları.....	15
2.4.4. Schiff bazların metal komplekslerinin diğer uygulamaları....	15
2.5. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	17
2.5.1. Polimer.....	17
2.5.2. Polimerlerin sınıflandırılması.....	18
2.6. Oligomer.....	20
2.7. Metal İçeren Polimerler.....	20
2.8. Metal İçeren Polimerlerin Uygulama Alanları.....	22
2.9. Örnek Çalışmalar.....	23
 BÖLÜM 3.	
DENEYSEL ÇALIŞMALAR	27
3.1. Kullanılan Cihazlar	27
3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	27
3.3. Kompleklerin Hazırlanışı.....	27
3.3.1. Cu(2,3 DHBAEE) ₂ kompleksinin sentezi.....	27
3.3.2. Ni(2,3 DHBAEE) ₂ kompleksinin sentezi.....	28
3.3.3. Cu(2,4 DHBAEE) ₂ kompleksinin sentezi.....	29
3.3.4. Pd(2,4 DHBAEE) ₂ kompleksinin sentezi.....	30
3.3.5. Cu(2,4 DHBAE) ₂ kompleksinin sentezi.....	30
3.3.6. Ni(2,4 DHBAE) ₂ kompleksinin sentezi.....	31
3.4. Epoksi Polimerlerinin Hazırlanışı.....	32
3.4.1. Cu(2,3 DHEEBA) ₂ epoksi polimeri sentezi.....	32
3.4.2. Ni(2,3 DHEEBA) ₂ epoksi polimeri sentezi.....	33
3.4.3. Cu(2,4 DHEEBA) ₂ epoksi polimeri sentezi.....	34
3.4.4. Pd(2,4 DHEEBA) ₂ epoksi polimeri sentezi.....	35
3.4.5. Cu(2,4 DHEBA) ₂ epoksi polimeri sentezi.....	36
3.4.6. Ni(2,4 DHEBA) ₂ epoksi polimeri sentezi.....	37
3.5. X-Işını Kristal Yapı Belirlenmesi.....	38

3.6. Katalitik Ağartma.....	39
BÖLÜM 4.	
DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR	41
4.1. Sentez ve Karakterizasyon.....	41
4.2. Kristalografik Çalışma.....	44
4.3. Kinetik Ölçüm Çalışmaları.....	46
BÖLÜM 5.	
TARTIŞMA VE ÖNERİLER.....	56
KAYNAKLAR.....	58
EKLER.....	63
ÖZGEÇMİŞ.....	81

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Absorbans
°C	: Santigrat
DGEBA	: Bisfenol A digilisidil eter
EPO	: Epoksi Polimeri
FTIR	: Fourier-transform infrared spektroskopisi
g	: Gram
MeOH	: Metil alkol
mL	: Mililitre
mmol	: Milimol
r.m.s	: (root-mean-square) Atomlar arası uzaklık
TBAH	: Tetra bütülamonyum hidroksit
UV-vis	: Görünür bölge mor ötesi spektroskopisi
2,3-DHBAEE	: N-2(2-hidroksietiloksi)etil-2,3-dihidroksibenzaldimin
2,4-DHBAEE	: N-2(2-hidroksietiloksi)etil-2,4-dihidroksibenzaldimin
2,4-DHBAE	: N-2-hidroksietil-2,4-dihidroksibenzaldimin

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Kimyasal katalizörlerin kullanım alanları.....	4
Şekil 2.2.	Katalizle etkinleşme enerjilerindeki düşme.....	6
Şekil 2.3.	Katalizörlerin sınıflandırılması.....	6
Şekil 2.4.	Homojen geçiş metalli katalitik endüstriyel reaksiyonlar.....	7
Şekil 2.5.	Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle reaksiyonu.....	11
Şekil 2.6.	Oksidasyon yöntemleriyle Schiff bazı oluşumu.....	12
Şekil 2.7.	Schiff bazı ester sentezi için genel prosedür.....	16
Şekil 2.8.	Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi.....	17
Şekil 2.9.	Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi.....	17
Şekil 2.10.	Metal içeren polimerin sınıflandırılması.....	21
Şekil 2.11.	Mononükleer molibden kompleksi.....	24
Şekil 2.12.	Di-nükleer kompleksleri.....	24
Şekil 2.13.	Demir (III) fenoksi-imin kompleksi.....	25
Şekil 2.14.	Çinko-Salen kompleksi	26
Şekil 3.1.	Cu(2,3DHBAEE) ₂ kompleksinin molekül yapısı.....	28
Şekil 3.2.	Ni(2,3DHBAEE) ₂ kompleksinin molekül yapısı.....	29
Şekil 3.3.	Cu(2,4 DHBAEE) ₂ kompleksinin molekül yapısı.....	29
Şekil 3.4.	Pd(2,4 DHBAEE) ₂ kompleksinin molekül yapısı.....	30
Şekil 3.5.	Cu(2,4 DHBAE) ₂ kompleksinin molekül yapısı.....	31
Şekil 3.6.	Ni(2,4 DHBAE) ₂ kompleksinin molekül yapısı.....	32
Şekil 3.7.	Cu(2,3 DHBAEE) ₂ epoksi polimeri sentezi.....	32
Şekil 3.8.	Ni(2,3 DHBAEE) ₂ epoksi polimeri sentezi.....	33
Şekil 3.9.	Cu(2,4 DHBAEE) ₂ epoksi polimeri sentezi.....	34
Şekil 3.10.	Pd(2,4 DHBAEE) ₂ epoksi polimeri sentezi.....	35
Şekil 3.11.	Cu(2,4 DHBAE) ₂ epoksi polimeri sentezi.....	36
Şekil 3.12.	Ni(2,4 DHBAE) ₂ epoksi polimeri sentezi.....	37

Şekil 3.13.	On-line spektrofotometrik yöntem ile boya giderimi deney düzeneği.....	40
Şekil 4.1.	Cu(2,4 DHBAEE) ₂ kompleksinin moleküler yapısı, atomlar numaralanmış şekildedir. atomları karakterize eden elipsoidler %50 doğruluk yaklaşımı ile çizilmiştir.....	45
Şekil 4.2.	Ağartma deneylerinde Morin boyasının Uv-vis Spektrumundaki değişim (a) Ni (2,4 DHBAE) ₂ , (b) Ni (2,4 DHBAE) ₂ -EPO, (c) Cu (2,4DHBAE) ₂ , (d) Cu (2,4 DHBAE) ₂ -EPO, (e) Ni(2,3 DHBAEE) ₂ , (f) Ni (2,3 DHBAEE) ₂ -EPO,(g) Cu(2,3DHBAEE) ₂ , (h) Cu (2,3 DHBAEE) ₂ -EPO, (i) Cu(2,4 DHBAEE) ₂ , (j) Cu(2,4 DHBAEE) ₂ -EPO, (k) Pd (2,4DHBAEE) ₂ , (l) Pd(2,4DHBAEE) ₂ -EPO,(m) TAED=Katalizörx120,(n)Katalizörsüz.....	50
Şekil 4.3.	Cu (2,3 DHBAEE) ₂ kompleks ve epoksi polimerine ait %Ağartma-Zaman grafiği.....	51
Şekil 4.4.	Ni (2,3 DHBAEE) ₂ kompleks ve epoksi polimerine ait %Ağartma-Zaman grafiği.....	51
Şekil 4.5.	Cu (2,4 DHBAE) ₂ kompleks ve epoksi polimerine ait %Ağartma-Zaman grafiği.....	52
Şekil 4.6.	Ni (2,4 DHBAE) ₂ kompleks ve epoksi polimerine ait %Ağartma-Zaman grafiği.....	53
Şekil 4.7.	Cu (2,4 DHBAEE) ₂ kompleks ve epoksi polimerine ait %Ağartma-Zaman grafiği.....	53
Şekil 4.8.	Pd (2,4 DHBAEE) ₂ kompleks ve epoksi polimerine ait %Ağartma-Zaman grafiği.....	54
Şekil 5.1.	Morin için önerilen bozunma mekanizması.....	57

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 3.1.	Cu(2,4 DHBAEE) ₂ tek kristali için kristal dataları ve yapı doğrulama parametreleri.....	38
Tablo 4.1.	Bazı seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları.....	45
Tablo 4.2.	İntermoleküler hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler.....	46
Tablo 4.3.	Komplekslere ait morin boyasının ağartılması	54
Tablo 4.4.	Epoksi polimerlere ait morin boyasının ağartılması.....	55

ÖZET

Anahtar kelimeler: Schiff bazı, Schiff Bazı Metal Kompleksi, Metal içeren epoksi polimerler, Katalizör

Bu çalışmada Schiff bazı yapılı N-2(2-hidroksietiloksi)etil-2,4-dihidroksi benzaldimin (2,4-DHBAEE), N-2(2-hidroksietiloksi)etil-2,3-dihidroksibenzaldimin (2,3-DHBAEE) ve N-2-hidroksietil-2,4-dihidroksibenzaldimin (2,4 DHBAE) metanolik çözelti içerisinde in-situ olarak hazırlanmış ve akabinde ilgili geçiş metal tuzlarının metanoldeki çözeltileri ilave edilerek komplekslerin sentezleri gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin hazırlanmasında $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 tuzları kullanıldı.

Sentezlenen hidroksil fonksiyonel grubu içeren komplekslerden hareketle metal içeren epoksi polimerleri, diglisidil eter Bisfenol-A (DGEBA) ve katalizör olarak tetrabutyl amonyumhidroksit (TBAH) kullanılarak hazırlandı. Kürlleme şartları azot atmosferi altında 150 °C ve 175 °C de gerçekleştirildi. Hazırlanan Schiff bazı komplekslerinin karakterizasyonları erime noktası tayinleri, FT-IR ve MS spektroskopi teknikleri ile gerçekleştirildi. Hazırlanan Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pd^{2+} , komplekslerini içeren epoksi polimerlerinin karakterizasyonları FT-IR spektroskopisi ile gerçekleştirildi.

Kinetik çalışmalar doğal kırmızı meyvelerin boyasını karakterize etmek üzere doğal polihidroksi fenolik boya olarak Morin kullanılarak online-spektroskopik metod ile gerçekleştirildi. Ölçümler pH 10-11 aralığında tampon çözelti ortamında H_2O_2 eşliğinde hazırlanan ilgili katalizör örnekleri ile gerçekleştirildi. Katalizör olarak sentezlenen Schiff bazı kompleksleri ve bunlardan hareketle hazırlanan metal içeren epoksi polimerleri kullanıldı. Ağarma kinetiklerinin ölçülmesinde Uv-Vis. spektrumlarında 411 nm deki Morin absorpsiyonlarında zamanla oluşan azalma olarak gözlendi. Sonuçlar % ağarma değerleri olarak zamana karşı grafiğe geçirildi.

Hazırlanan katalizör örneklerinden komplekslerin genel olarak polimerlerden daha hızlı ağartma kinetiğine sahip oldukları belirlendi. Hem polimerler için ve hem de komplekslerin ağartma hızları $\text{Cu}(\text{II}) > \text{Ni}(\text{II}) > \text{Pd}(\text{II})$ olarak verilebilir.

PREPARATION OF THE POLYMERIC AND OLIGOMERIC TYPE OXIDATION CATALYST AND MEASUREMENT OF CATALYSIS IMPACT

SUMMARY

Keywords: Schiff bases, Schiff Metal Complexes, Metal-containing epoxy polymers, Catalyst

In this study Schiff base complexes made of N-2(2-hydroxyethyloxy) ethyl-2,4-dihydroxy benzaldimine (2,4-DHBAEE), N-2(2-hydroxyethyloxy) ethyl-2,3-dihydroxy benzaldimine (2,3-DHBAEE) and N-2-hydroxyethyl-2,4-dihydroxybenzaldimine (2,4-DHBAE) as the ligands which were prepared as in-situ in the reaction solution and the related transition metal salts were prepared. The preparation of complexes was performed in methanol by using $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, PdCl_2 as the metal salts.

Epoxy polymers containing transition complexes were synthesized via the prepared hydroxyl functional group included Schiff base complexes and diglycidyl ether bisphenol-A (DGEBA) using tetrabutyl ammonium hydroxide (TBAH) as the catalyst. Curing experiments were performed under a nitrogen atmosphere at 150°C and 175 °C. The characterization of the prepared Schiff base complexes were performed by the combination of melting point determinations, MS and FTIR spectroscopy techniques. However the characterization of the epoxy polymer containing Cu^{2+} , Ni^{2+} and Pd^{2+} complexes were performed with FT- IR spectroscopy.

Kinetic studies were carried out by online spectroscopic methods using Morin as natural polyhydroxy phenolic dye to characterize the natural red fruits' dye. Measurements were carried out for the samples prepared as the catalyst in the presence of H_2O_2 at a buffer solution formed in the range of 10-11 pH. The prepared Schiff base complexes and the epoxy polymers which also contained metal ion were used as the catalysts. The measurement of bleaching kinetics on UV-Vis. spectra was followed by the decreasing of absorbances of Morin at 411 nm with time. The results were graphed as the values of bleaching % against time.

In general, it was observed that the complexes had more rapid bleaching kinetics than the polymers. The observed bleaching rate order can be given as $\text{Cu(II)} > \text{Ni (II)} > \text{Pd (II)}$.

BÖLÜM 1. GİRİŞ

Koordinasyon bileşiklerinin enzim tepkimelerinde, biyokimyasal olaylarda ve asimetrik sentezlerde önemli rolleri vardır. Ayrıca sanayinin büyük bölümünde kullanım alanı bulunmaktadır. Koordinasyon bileşikleri biyokimya, ilaç kimyası ve boyar maddeler gibi pek çok alanda kullanılmaktadır ve bu sebepten bileşiklerin önemi gün geçtikçe artmaktadır. Dünyada doğal olarak sentezlenen ve hayati öneme sahip olan bir çok koordinasyon bileşiği bulunmaktadır ve bunların pek çoğunun mekanizması dahil olmak üzere tam olarak aydınlatılamamıştır [1, 2].

Koordinasyon bileşiklerinin incelenmesi ile birlikte birçok pratik uygulama alanı bulunmuştur. Örneğin, analitik kimya, elektrokimya, metalürji, su saflaştırılması, biyokimya, tekstil boyaması, bakteriyoloji alanlarında incelemeler yapılmıştır. Ayrıca incelenmeler sonucunda, kimyasal bağlar, bazı fiziksel özellikler (spektral ve magnetik özellikler), mineraller ve metabolik işlemler hakkındaki bilgi dağarcığımız genişlemiştir [3, 4].

Schiff bazları, IUPAC tarafından azot atomuna çifte bağ ile bağlı karbon atomu içeren imin grupları olarak tanımlanırlar ve azometin bileşikleri olarak da bilinmektedirler. Bu bileşiklerin ilk örneği 1860 yılında Hugo Schiff tarafından bulunmuştur. Hugo Schiff 1864 yılında Schiff bazlarını, bir aldehit ve bir aminin kondenzasyonu olarak isimlendirmiştir. Schiff bazları, azometin grubundaki azotun bağ yapmamış σ n moleküler orbitalinde bulunan elektronlarını metal iyonlarına vererek ligand özelliği gösterir. Günümüzde birçok kimyacı Schiff bazlarının sentezi üzerine çalışmalar yapmaktadır. Schiff bazları farklı oksidasyon basamaklarındaki çeşitli metallerle karalı kompleks yapıları oluşturabilirler. Bu sebeple metallerin katalitik özellikteki performansını artırabilirler [5, 6].

Günümüzde Schiff bazlarına azot donör ligandı ($-C=N$) denilmektedir. Azot donör ligandları koordinasyon bileşiğinin oluşumunda metal iyonuna elektron çifti vererek kompleks oluşturabilirler. Şelat denilen kompleks bileşikler Schiff bazı ligandlarında bulunan iki ya da daha fazla koordinasyona giren grup bulundurması ile meydana gelir. Kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak kompleks bileşiklerinin özellikleri değişmektedir [7]. Schiff bazlarının oldukça kararlı kompleksler oluşturabilmesi azometin grubuna yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunmasına bağlıdır. Bu grup tercihen hidroksil grubu olarak bilinen $-OH$ iyonudur [8, 9].

Son zamanlarda oldukça fazla bilinen polimer – metal komplekslerinin uygulama alanları; polimerik ilaç graftları, nükleer kimya, hidrometalürji, atık su arıtmaları, metallerin geri kazanımı ve organik sentezler olarak bilinmektedir. Enzimlere benzer model bileşiklerin hazırlanması da yine polimer-metal komplekslerinin konuları arasına ek olarak söylenebilir. Sentetik polimerler ve bu polimerik liganda koordinasyon bağı ile bağlanmış metal iyonları polimer - metal komplekslerini oluştururlar [10].

Bazı özelliklerinden dolayı fonksiyonel metallopolymerler kolay sentezlenebilme, düşük maliyet ve sıcaklıkta işlenebilme özellikleri ve daha az atık oluşturması nedeniyle ışık ve aydınlatmada alternatif olmuşlardır. Metallopolymerlerin bir diğer özelliği katalizör olarak da kullanılmasıdır. Korozyona karşı dirençli, düşük özgül ağırlığı ve estetik görünümeleri gibi özelliklerinden dolayı bu polimerik materyaller inşaat sektöründe de tercih edilmektedirler. Polimerik materyallerin bazı dezavantajları bulunmaktadır. Metaller ile karşılaştırıldıklarında düşük mekanik dayanıklılık ve termal kararlılık gösterirler. Bu nedenle polimer ve metallerin birleşiminde; her iki malzemenin de avantajlı özellikleri düşünölmek zorundadır. Böylelikle istenilen özellikte fonksiyonel materyal elde ediklirken diğör bir taraftan metallopolymerlerin oluşturan polimer ve metallerin dezavantajları minimuma indirilmiş olunur. İletken ve yarı iletken gibi fonksiyonel malzemelerin benzeri ürünlerin eldesinde bu yöntem kullanılmaktadır [11].

BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

Katalizörler kimyasal bir tepkimenin hızını artıran ve tepkime sonunda yapısında değişiklik olmayan bileşiklerdir. Katalizörler homojen ve heterojen katalizörler olarak ikiye ayrılır. Homojen katalizörler katalizme işleminde çözelti içerisinde kullanılır. Heterojen katalizlemenin ise ürünlerinden kolay ayrılma ve daha az korozyona uğrama gibi avantajları bulunmaktadır. Polimer katkılı metal komplekslerinin katalitik aktiviteleri aşağıdaki özelliklere sahiptir:

- Homojen katalitik aktivite, geçiş metal kompleksleri ile ya da reçineye bağlanarak tutunur.
- Katalizörün sterik çevresi çoğaltılarak, substrat seçiciliği artırılır.
- Metal atomunun katalitik bölgeleri desteğin katı bölgesine bağlanma yolu ile ayrılabilir. Ligand köprülü komplekslerin oluşumundan kaçınılarak daha iyi katalitik aktivite kazanılır.
- Polimer bağlı katalizörler uygun basınçlarda ve °C'nin altındabilinen homojen katalizörler ile birlikte çalışabilir. Fotoluminesans, floresans veya fosforesans yayma olmak üzere iki şekilde olabilir.

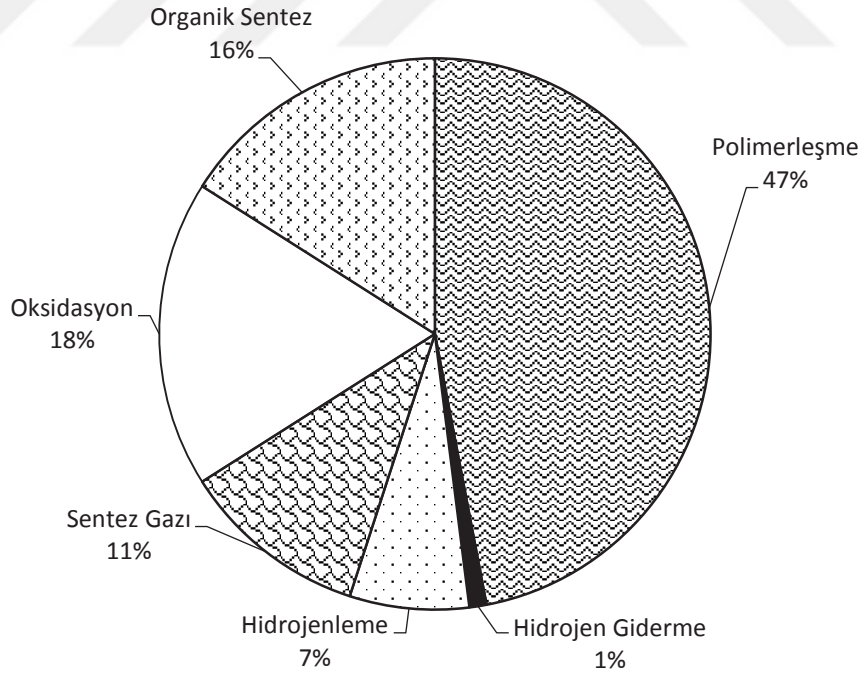
Kimyasal üretimin yaklaşık %90'ı katalizörlerle ile yapılır ve katalizörlerde geçiş metalleri ana element olarak kullanılır. Örneğin Ni, yağların hidrojenle doyurulmasında; Pt, Pd ve Rh, otomobillerin katalitik konvertörlerinde; Fe₂O₄, amonyak sentezinde; V₂O₅, sülfürik asit elde edilmesinde SO₂'in SO₃'te çevrilmesinde kullanılmaktadır [12].

2.1. Katalizörler

Katalizörler, üretimde verimliliğin artması ve tasarrufun sağlanmasından dolayı Kimya sanayisinden her alanda kullanılmaktadır. Katalizörler; hammaddenin korunmasını, safsızlıkların azaltılmasını ile yüksek seçiciliği ve verimin yüksek elde edilmesini sağlar. Kimyasal reaksiyonlarda hammadde ve enerji gereksinimlerini düşürür. Bir katalizörün etkili olması için aktivite, seçicilik ve kullanım süresi yönünden yeterli yapıya sahip olması gerekir.

Katalizörler, endüstriyel araştırmalarda, proses seçiminde, tesis tasarımında ve tesis işletiminde önemli bir rolü vardır. Katalizör teknolojisi sayesinde kimya sanayisinin başarılı artmıştır [13].

Şekil 2.1.'de kimyasal katalizörlerin kullanım alanlarının yüzde değerleri şematik olarak verilmiştir.



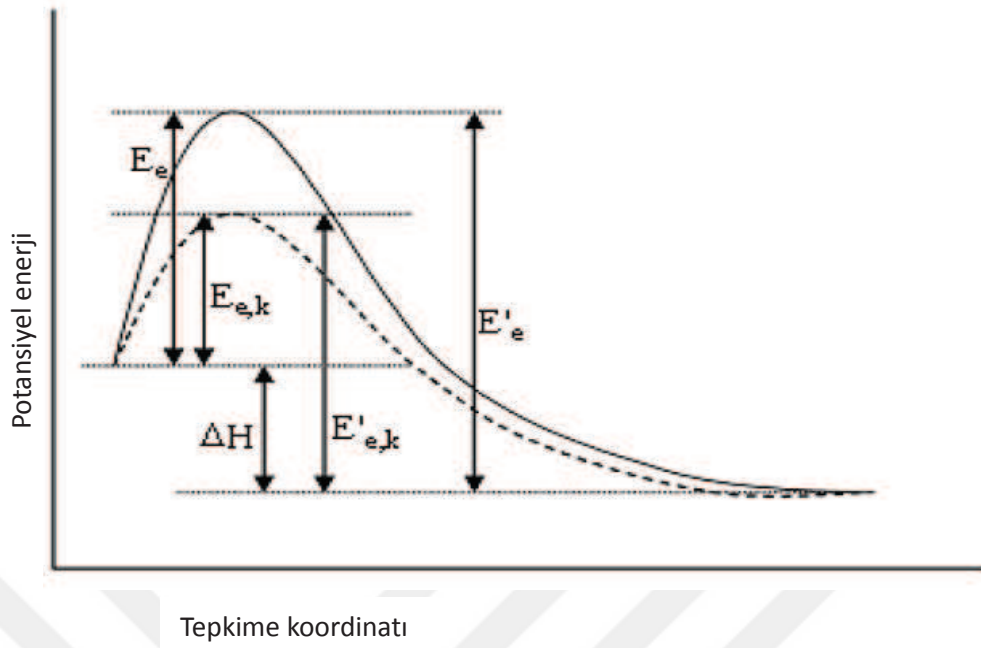
Şekil 2.1. Kimyasal katalizörlerin kullanım alanları

2.1.1. Katalizörün tanımı

Bir kimyasal tepkimenin hızlandırılmasına kataliz, bu işlemde kullanılan maddelere katalizör adı verilir. Reaktant ve ürünler yüksek sıcaklıklarda bozunabilirler. Bu gibi durumlarda katalizör kullanılarak tepkime hızı arttırılabilir.

Katalizör, bir kimyasal tepkimeye katılıp tepkimenin hızını değiştirerek, kendisi tepkime sonucunda değişmeden kalan madde olarak bilinir. Katalizör bir tepkimenin termodinamiğini etkilemez. Yani kendiliğinden yürümeyen bir tepkimeyi kendiliğinden yürür hale getirmez. Katalizör, yürüyen bir tepkimenin aktivasyon enerjisini düşürerek reaksiyonun daha hızlı yürümesine yardımcı olur.

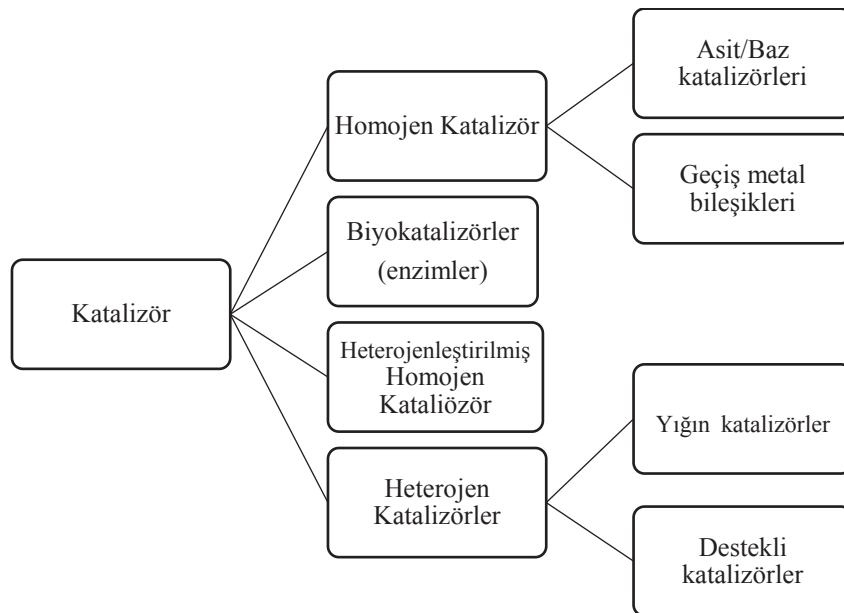
Katalizör; bir tepkimeyi başka bir yoldan yürütür ve böylece reaksiyonu hızlandırır. Katalizleme ile tepkimenin izlediği yol değişmesi sonucu katalizlenmiş bir reaksiyonun mekanizması katalizlenmemiş bir reaksiyonun mekanizmasından farklı ilerleyecektir. Tepkime hızı katalizlenmemiş tepkimelere oranla daha hızlıdır. Çünkü katalizlenmiş tepkimeler de izlenen yolun aktivasyon enerjisi, katalizlenmemiş tepkimelerde izlenen yolun aktivasyon enerjisinden küçüktür. Şekil 2.2.'de bu durum daha net anlaşılmaktadır. Şekil 2.2.'in incelenmesinden iki ek bilgi daha söylenebilir. Birincisi, katalizlenmiş ve katalizlenmemiş reaksiyonlar için ΔH tepkime entalpisi aynıdır. İkincisi, ileri ve geri yürüyen tepkimelerin sırayla E_e ve E_g şeklinde gösterilen aktivasyon enerjileri katalizle aynı oranda düşmektedir. Böylece katalizin her iki taraftaki reaksiyonu da aynı oranda etkilediği söylenebilir. Şayet, bir katalizör ileriye yürüyen reaksiyon hızını ne kadar yükseltiyorsa, geriye yürüyen reaksiyonun hızını da o oranda yükseltmektedir [14].



Şekil 2.2. Katalizle etkinleşme enerjilerindeki düşme

2.1.2. Katalizörlerin sınıflandırılması

Katalizörler gaz, sıvı veya katı halde bulunabilirler. Çoğu endüstriyel katalizörler sıvı veya katı haldedir. Katalizörlerin genel sınıflandırılması aşağıda şematik olarak gösterilmiştir.

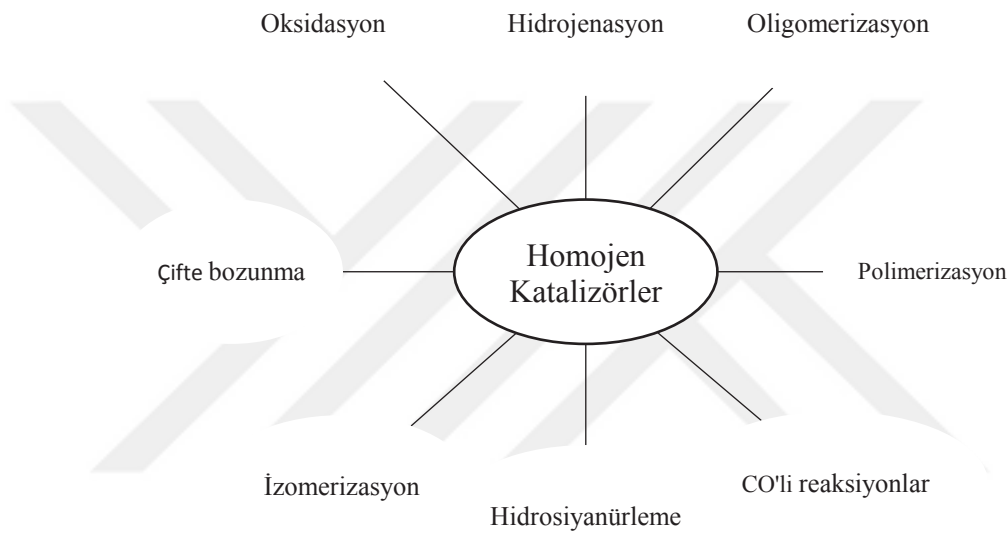


Şekil 2.3. Katalizörlerin sınıflandırılması

2.1.2.1. Homojen katalizörler

Tepkenlerle aynı fazda bulunan katalizörlere homojen katalizörler denir. Bu tanımdan katalizörün çözeltide çözünen bir katı olduğu anlaşılmaktadır. Heterojen katalizörlere göre kullanılmaları ve çalışılmaları daha avantajlıdır [15].

Aşağıdaki Şekil 3.4.'de homojen geçiş metal katalitik reaksiyonlarının kimya endüstrisinde kullanıldığı alanlar gösterilmektedir [9].



Şekil 2.4. Homojen geçiş metalli katalitik endüstriyel reaksiyonlar

2.1.2.2. Heterojen katalizörler

Yüzeylerinde bulunan katalitik özelliğe sahip aktif uçlara sahip olan katı maddeler olup reaksiyona giren maddelerle sadece yüzeyde temas ederek aktivite gösterirler [9]. Aktif maddenin seçiminde heterojen katalitik reaksiyonlarda yüzeyinin belirgin kimyasal özelliklerine bakılır. Bununla birlikte katının kimyasal özellikleri belirlenir ve katının bu özelliklerinden yüzeyin ne kadar katalitik aktivitesi sahip olduğu bilgisi bulunur [14]. Hem homojen hem de heterojen katı katalizörlerin en önemli vasıfları yüzey yapılarıdır. Gözenekli yapı olmalarından kaynaklanan ve reaksiyon hızını etkileyen pek çok dayanıklılık göstermeleri mevcuttur. Katı katalizör eldesinde bilinen bir özellikte oluşturulması pek mümkün olmaz. Katı katalizörlerin yapısı

gereği katalitik aktivitesinin diğer bir oluşumunda aynı etkiyi göstereceği söylenemez [9].

2.1.3. Homojen ve heterojen katalitik reaksiyonların karşılaştırılması

Homojen geçiş metal katalizörlerinin en iyi bilinen özelliklerinden biri yüksek seçiciliğe sahip olmasıdır. En büyük dezavantajı ise katalizörün üründen uzaklaştırılma işlemidir. Heterojen katalizörlerde ise filtrasyon, santrifüjleme gibi ve ya proseste otomatik olarak kendiliğinden uzaklaşabilir. Homojen katalizörlerin uzaklaştırılmasında distilasyon, sıvı-sıvı ekstraksiyonu ve iyon değişimi gibi daha kolay olmayan prosesler ile ayrılma sağlanabilir. Teorik olarak, her atom katalitik aktivite gösterecek olması homojen katalizörler, heterojen katalizörlere oranla daha yaygın kullanıma sahiptir. Heterojen katalizörlerde yüzeyinde bulunan atomlar aktiflik göstermektedir. Yüksek dağılma derecesinden dolayı homojen katalizörler heterojen katalizörlere oranla birim metal kütleinde daha yüksek aktivite gösterir. Reaksiyon ortamındaki moleküllerin hareketlerinin yüksek olması substrat molekülleri ile daha fazla çarpışmaya neden olur. Aktif olan merkeze reaktifler katalitik etki ile yaklaşabilir ve aktif merkezde gerçekleşen reaksiyon yan merkezlere engel olmaz. Bu özellik, minimum katalizör konsantrasyonlarının ve daha hafif reaksiyon şartlarının kullanılmasına olanak sağlar [13].

2.2. Schiff Bazı-Metal Kompleksleri ve katalitik etkileri

Schiff bazlarının en belirgin özelliklerinden birisi yapısında bulunan C=N grubunun metal iyonlarıyla kompleks oluşturmasıdır. C=N grupları zayıf bazik özellik gösterdiğinden metallerle kararlı kompleksler oluşturamazlar. Bu sebepten Schiff Bazlarının daha kararlı bir kompleks oluşturabilmesi molekülde bulunan ve kolayca hidrojen atomu verebilecek bir grubun olmasıdır. Bu grup tercihen bir hidroksil grubudur. Schiff bazlarının koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılması konusunda birçok bilim adamının ilgisini çekmiş ve çeşitli kompleksler üretmişlerdir [16].

Schiff bazılarının yapılarında oksokrom gruplar içeriyor olması, elde edilen metal komplekslerinin de renkli maddeler olmasını sağlar ve boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılırlar. Schiff Bazı komplekslerinin antikanser aktivite özelliği göstermesi dolayı tıp dünyasındaki önemini arttırmış ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırma konusu olmuştur [16].

Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan metal ve liganda bağlı olarak değişim göstermektedir. Kompleksin kararlılığı kompleksin oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimine bağlıdır [17].

Birden fazla yükseltgenme basamağına sahip geçiş metali iyonları bazı indirgenme-yükseltgenme tepkimelerine katalitik etki yaparlar. Kompleks iyon oluşumu da katalizde önemli bir role sahiptir. Kompleks iyon oluşturma, geçiş metali kimyasında ayırt edici bir özellik olarak karşımıza çıkar [12]. Organo geçiş metal katalitik reaksiyonların kimyası metal merkezine bağlı olan organik ligandların reaktivitesi cinsinden açıklanır. Geçiş metallerinin d-orbitali, CO ve alkenler gibi ligandların diğer reaksiyonlara doğru aktifleşmelerini sağlayacak şekilde bağlanmalarına izin verir [13]. Metal-karbonil bağı incelendiğinde, karbon monoksitteki karbon-oksijen bağı koordinasyonla zayıflamaktadır. Karbon-oksijen bağında koordinasyonla oluşan bu zayıflama, karbon monoksitin bu bağına yapılacak bir katılma tepkimesini kolaylaştırmaktadır. Başka bir deyişle, karbon monoksitin çift bağı, metale koordinasyonundan dolayı katılma tepkimelerine karşı aktiflenmiştir. Yani tepkimenin aktivasyon enerjisi küçülmüştür [18].

Geçiş metallerinin birçoğu 1. ve 2. grup metallerinden daha fazla sertliğe sahiptir. Bu özelliğe sahip olmaları oksijen ile yükseltgenme hızının yavaşlattığını, araç ve bina yapımında demir, bakır ve titanın tercih edilme sebebini ortaya koymaktadır [15]. Geçiş metallerinin genel özellikleri aşağıdaki şekilde sıralanabilir.

- Her geçiş metali çoğunlukla birden fazla farklı değerlikte bulunabilir.
- Bileşikleri genellikle renklidir.

- Bileşiklerinin çoğu paramanyetiktir (Geçiş metalleri, d ve f alt tabakaları tümüyle dolmadığı için çiftleşmemiş elektronları içerirler; bunlarda paramagnetizmaya yol açarlar).
- Metal iyonları değişik molekül veya iyonlarla kompleks bileşikler veya iyonlar oluşturabilir.
- Metalin kendisi veya bileşikleri çoğunlukla katalitik etki gösterir [9].

2.2.1. Metal içeren Schiff bazı polimerler ve katalitik etkileri

Ana ve yan zincirlerinde azametinin ($-\text{CH}=\text{N}-$) içeren polimerler, bu grupların yüksek kimyasal aktifliğinden dolayı son yıllarda kimyacıların büyük ilgisini çekmektedir. Bu tür polimerler metallerle kompleks oluşturma yatkınlığına sahip gruplar içerdiklerinden, polimer selatların eldesinde [19-21]. Metallerin ve diğer kompleks oluşturuşu maddelerin ayrılmasında kullanıldıkları gibi biyomimetik sentezde ve ayırmada- örneğin; enzimlerin kopyalanması büyük önem kazanmıştır. Konjüge bağ sistemine sahip polimerlerin yapısına azometin gruplarının da eklenmesi, onlara sıcaklığa dayanıklılık ve elektriksel yarı iletkenlik özellikleri kazanmaktadır [21-23].

Polimer selatlar, etkin katalizör özellikleri de gösterirler. Örneğin; poli-ftalosiyanınlar H_2O_2 'in parçalanması, benzaldehit, sikloheksan ve oleik asidin oksitlenmesi gibi reaksiyonları aktif olarak katalizlemektedirler. Bakır ve demir ftalosiyanınlar ise hidrazinin parçalanmasında katalitik etki göstermektedirler. Hidrazinin parçalanması ve kümenin hava oksijeni ile oksitlenmesi reaksiyonunda kullanılan polimer-metal selatlarının, katalizör reaktifliği ve seçiciliğinin; metallerin, ligandların ve polimer birimlerinin yapısal özellikleri ile ilgili olduğu gözlenmiştir [21].

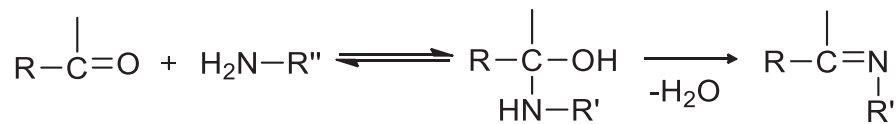
Çok ilginç 'şablon yapı' içeren Schiff baz-polimer yapıları polimerleri Japon kimyacılar elde etmişlerdir. Onlar çok aşamalı bir sentez yöntemi ile $-\text{2}-[\text{Co}-4-(\text{vinilbenziloksi-salisil}-(\text{R,R})\text{-sikloheksen(D-fenilalanin)})]$ radikal başlatıcı varlığında 63°C 'de THF ortamında stiren ve divinilbenzeni kopolimerleştirerek ağ yapıları bir kopolimer hazırlamış ve onu HCl ile hidrolize uğratarak optikçe aktif D-fenilalanini ayırmışlardır [21]. Yapısında D-fenilalanin şablonu katılmasından dolayı bu

kopolimerler, sıral D-fenilalanini tanıma ve seçme özelliğine sahip olmuştur. Bu sebepten yeni sentezlenmiş polimer, D-fenilalanini seçme ve tutma özelliği %65, yeni yolla sentezlenmiş polimerinki ise %41 olmuştur. Bu yolla metal-polimer komplekslerin sentezi çeşitli yapay biyolojik sistemlerin eldesine yol açmaktadır [24].

2.3. Schiff Bazları

İlk kez 1864'te Schiff tarafından bir primeramin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilmiştir [25]. İçinde azometin grubu içeren bu tür bileşiklerin ligand olarak ilk defa 1831 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır ve Schiff bazları sentezleyerek oluşturduğu ligandların bakır komplekslerini de sentezlemiştir. Schiff bazları günümüzde çok iyi bir azot donör ligandı ($-C=N-$) olarak kullanılmaktadır. Bu ligandlar metal iyonuna electron çifti vererek koordinasyon bileşiğini oluşturular. Schiff bazlarının kararlı kompleksler oluşturabilmesi azometin grubuna yakın fonksiyonel grup ile bu grubun yer değiştirebilir hidrojen atomu da bulundurması gereklidir. Bu grup genellikle hidroksil grubu ($-OH$) olarak tercih edilir [25, 26].

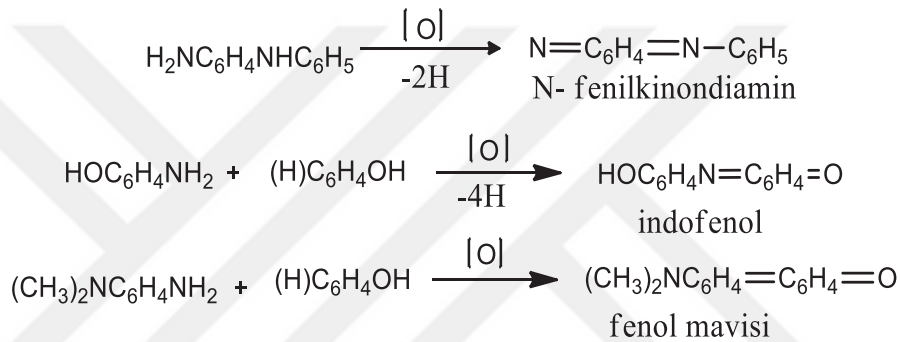
Aldehit veya ketonların eşdeğer miktarı kadar primer aminler ile çözücü ortamında yada çözücü kullanmadan sıcakta veya soğukta etkileştirilmesi sonucu sentezlenebilirler. Genelde ketonlar aldehitlere göre daha yavaş tepkimeye girdiklerinden ısıtma anında çinko klorür ($ZnCl_2$) ve toryum dioksit (ThO_2) gibi ısıtılmış bir katalizör üzerinden buhar fazındaki reaktantların geçirilmesiyle tepkime gerçekleştirilir.



Şekil 2.5. Karbonil bileşiklerinin primer aminlerle reaksiyonu

Aldehit ile primer amin etkileştirildiğinde ilk hidroksilamin, daha sonra suyun uzaklaşması ile Schiff bazı oluşur. Genelde hidroksilamin oluşmadan su kaybı

kendiliğinden meydana gelmektedir. Schiff bazlarının sentezinde aminin fazlası kullanıldığında, alkiliden-bisamin $RR'C(NHR'')_2$ oluşur. Oluşan bisamin kararlı olmadığından amini kaybederek aldehitle etkileşerek Schiff bazına dönüşür [11, 27]. $RCHNHR''$ tipi aminlerin oksidasyonunda iki hidrojen atomunun uzaklaşması ile Schiff bazı oluşur. Oksitleyici olarak peroksidisülfat, kromik asit veya permanganatın asetonadaki çözeltisi kullanılır. Bu yöntem asidik ortamda Schiff bazlarının hidroliziyle oluşan karbonil bileşiklerinin sentezinde kullanılmaktadır. 2-indofenoller gibi kinonoid sistemleri içeren kinoiminlerin oluşmasını sağlayan oksitleyici reaktifler, kurşun dioksit veya sodyum hipokloritlerdir [27].



Şekil 2.6. Oksidasyon yöntemleriyle Schiff bazı oluşumu

2.3.1. Schiff Bazı Ligandları ve özellikleri

Schiff baz ligandları, merkezi atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu çiftleşmemiş elektron bulundurduğu için elektron verici olup bazik karakterdedir. Azometin azotu olarak da tanımlanabilen bu atom bir Schiff bazı için öncelikli koordinasyon noktasıdır.

Azot atomunun bir çift bağ ile bağlanmış olduğu azometin sistemi de π orbitalleri sayesinde geri bağlanmaya uygun d-metal iyonları için koordinasyon bölgesi olabilir. Azometin grubunun ligand olarak kararlı kompleksler oluşturabilmesinde ikinci önemli faktör; molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen fenolik OH grubu) bulunmasıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı Şelat halkaları ortaya çıkar ki, bu

kompleksler metalin kantitatif bağlandığı yapılardır [28]. Schiff bazı-metal kompleksleri ile ilgili ilk çalışmalar spektrofotometrik olarak yapılmıştır [29].

Potansiyometrik olarak incelenmesi ise Leussing ve arkadaşlarının çalışmaları ile başlamıştır. Bu çalışmalar incelendiğinde Schiff bazlarının metal iyonları ile 1:1 ve 1:2 oranlarında kompleksler oluşturduğu görülür [30, 31]. Amin veya karbonil bileşikler beşli veya altılı şelat halkası oluşturabilecek bir yapıya sahip iseler, metal iyonu ile kararlı bileşik yapabilirler [32].

Kompleks bileşiklerinin özellikleri kullanılan ligand ve metal iyonuna bağlı olarak değişmektedir. Kompleks oluşumunda kullanılan metal iyonunun büyüklüğü, yükü ve iyonlaşma gerilimi kompleksin kararlılığını etkilemektedir [33]. Schiff bazlarının iki değerlikli metal iyonlarıyla oluşturdukları komplekslerin yapıları düzlemsel, tetragonal, tetrahedral veya oktahedral geometrilerde olabilmektedir [31].

2.4. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Uygulamaları

Schiff bazı metal kompleksleri günümüzde birçok alanda kullanılmaktadır. Tarımda, ilaç sanayinde ve endüstriyel kimyada temel bir rol oynarlar. Schiff bazları ve onlardan oluşan metal kompleksleri katalizör olarak çeşitli biyosidal sistemlerde, polimerlerde ve boyar maddelerde yaygın kullanım alanına sahiptirler. Kullanım alanlarına örnekler aşağıdakiler verilebilir [6].

2.4.1. Schiff bazı metal komplekslerinin katalitik uygulamaları

Aromatik Schiff bazları veya onlardan oluşan metal kompleksleri hidroliz, oksidasyon, elektro-redüksiyon ve bozunma reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmaktadır. Dört koordinasyonlu Co(II) Schiff bazı şelat kompleksleri alkenlerin oksidasyonunda önemli katalitik etki göstermişlerdir. Fenol veya naftollerin C=N grubuna sahip metaloporfirinler oksidasyona uğratmışlardır. Bazı bakır Schiff bazı komplekslerinin saf bakır iyonuna oranla aminoasitlerin hidroliz hızını 10-50 oranında arttırdığı gözlenmiştir. Schiff bazı bağ yapmış polimerlerin bazı metal

kompleksleri hidrojen peroksit ve askorbik asitin oksidasyon reaksiyonları üzerinde katalitik aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Siyanohidrinlerin kobalt kompleksleri de katalitik aktivite gösterdiği görülmüştür [34].

Polimerler ile desteklenmiş Schiff bazı metal komplekslerinin katalitik aktiviteye sahiptirler. Özellikle alkollerin, alkenlerin, ve siklo alkanların oksidasyon reaksiyonları üzerinde katalitik aktiviteleri ile ilgili yapılan birçok araştırma bulunmaktadır [35].

Diğer taraftan Schiff bazı metal komplekslerinin bazı özel reaksiyonlarda da katalitik etki gösterdiği gözlenmiştir. Örnek olarak, tiyonil klorürün elektro kimyasal indirgenmesinde Cu(II), Fe(II), Ni(II) ve Co(II) metalleri içeren 3,3',4,4'-tetrasalisildiamino-1-1bifenil komplekslerinin etkin rol oynadığı verilebilir [36]. Literatürdeki çalışmalarına bakıldığında metal iyonu Schiff bazı komplekslerinin birçoğunun, yüksek sıcaklık ve nemli ortamlarda yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu gözlenmiştir. Kiral Schiff bazı kompleksleri hidroksilasyon, oksidasyon, epoksidasyon ve aldol kondenzasyonu gibi çeşitli reaksiyonlarda seçicilik göstermektedirler. Örneğin, piridil-bis(imid) ve piridin-bis(imin)'in kobalt(II) ve demir(II) kompleksleri etilen ve propilenin polimerizasyonunda katalizör olarak kullanılmıştır.

Schiff bazı metal kompleksleri; tiyoanisollerin, sülfidlerin, aldehytlerin, stirenin ve fenollerin oksidasyonunda katalitik aktiviteye sahiptirler. Schiff bazı kompleksleri; aynı zamanda alilik akrilasyon, hidroksilasyon, hidrojen peroksidin bozunmasında, izomerizasyon, halkalanma ve karbonilasyon reaksiyonlarının katalizinde çok yüksek bir aktivite gösterirler. Birçok Schiff bazı kompleksi yüksek sıcaklık ve sulu ortamda kararlılık gösterdiğinden dolayı yüksek sıcaklık gerektiren reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılmıştır [6, 37].

2.4.2. Schiff bazı- metal komplekslerinin tıptaki uygulamaları

Azot ve kükürt içeren çok dişli ligandların metal kompleksleri yüksek oranda biyolojik aktiviteye sahiptirler ve fizikokimyasal özellikler göstermesinden dolayı

çok fazla araştırma yapılmıştır. Azot ve kükürt atomları, koordinasyona giren metaller ile metalobimoleküllerin koordinasyonunda kilit rol oynamaktadırlar. Serbest Schiff bazı ligandları ve onların metal kompleksleri bakterilerin, mantarların ve mayaların biyolojik aktivitelerini önleyici özelliklere sahiptirler. Schiff bazlarının metal kompleksleri, ligandlarına göre biyolojik aktiviteleri daha yüksektir [38]. Schiff bazlarının talyum, molibden, mangan, çinko, kadmiyum, bakır ve silikon ile yaptıkları kompleksler Schiff bazı ligandları ile karşılaştırıldığında antimikrobiyal özelliklerini daha çok gösterdiği görülmüştür. o-fenilendiamin'in pyrolidon ve pyridon ile oluşturulan Schiff bazlarının metal kompleksleri de çok yüksek antibakteriyel özellik gösterdiği bilinmektedir [6].

2.4.3. Schiff bazı metal komplekslerinin polimer teknolojisindeki uygulamaları

Poli-Schiff bazlarının sıvı doğal kauçuğun korunmasında ve özellikle fotokimyasal bozunmaya karşı direncinin artırılmasında önemli bir rol oluşturduğu gözlenmiştir. Kopolimerizasyonunda başlatıcı olarak dört dişli Schiff bazı organo kobalt kompleksleri ve dienil ve vinil monomerlerini emülsiyon polimerizasyonunda kullanılmıştır [6]. Başka açıdan bazı atom radikal transfer polimerizasyon reaksiyonlarında çeşitli rutenyum Schiff bazı komplekslerinin polimer kalitesini artırıcı katalitik etki gösterdiği araştırmalar sonucu bulunmuştur [39].

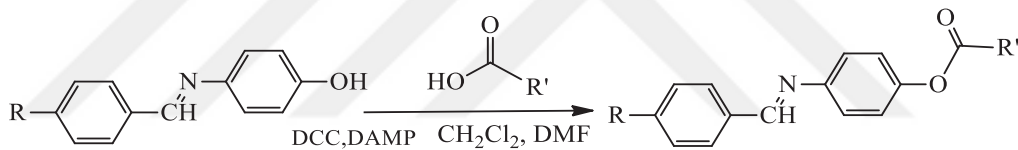
2.4.4. Schiff bazların metal komplekslerinin diğer uygulamaları

Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri içeren Schiff bazı komplekslerinin amilaz üretiminde membranlar üzerine çeşitli etkiler yaptığı görülmüştür. İşlem esnasında Zn(II) ve Mn(II) Schiff bazı kompleksleri amilaz ile membrandan eş zamanlı transfer olurken Cu(II) ve Ni(II) Schiff bazı kompleksleri inhibitör etkisi göstermiştir [40].

Schiff bazlarının bazı analitik uygulamalarda floresans özelliklerinden yararlanılmıştır. Bu uygulamaların birinde naftilamin ve amino-naftalensülfonik asitten elde edilen Schiff bazlarının pH'a bağlı olarak florimetrik karakterlerinin değiştirdiği bulunmuş ve bu ligandların florimetrik analitik ajan olarak

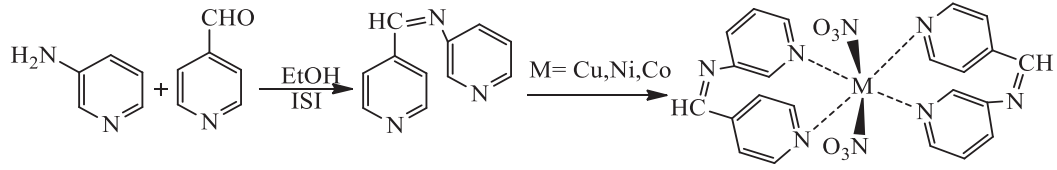
kullanılabileceği söylenmiştir. Ayrıca 2013 yılında Bella, S.D.'nin yaptığı çalışmada Schiff bazı ligandlarının M(II) (M=Co, Ni, Cu ve Zn gibi) komplekslerinin non-lineer optik özelliklere sahip olduğu görülmüş ve donör ve/veya köprü rolü oynayan Schiff bazı komplekslerinin yapısal özellikleri araştırılmıştır [41].

Schiff bazı ester metal komplekslerinin uygulamaları ile ilgili yapılan çalışmada kantitatif yapı analizi yapılmış, biyolojik aktiviteleri incelenmiş ve anti tümör, antioksidan ve anti-inflamatuar ajanlar olarak kullanımları araştırılmıştır. Schiff bazı esterleri para amino fenol ve çeşitli sustitue hidroksi benzeldehitler ile farklı sentez yöntemleri kullanılmıştır (Şekil 2.7). Karakterizasyon işlemleri elemental analiz, UV, IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopileri ile yapılmıştır. Sentezi yapılan esterlerin anti-tümör, antioksidan, anti-enflamatuar özelliklerinin araştırılması için biyo deneyler yapılmış ve kantitatif yapı-aktivite ilişkisi kullanılarak potansiyeller çalışılmış ve raporlanmıştır [42].



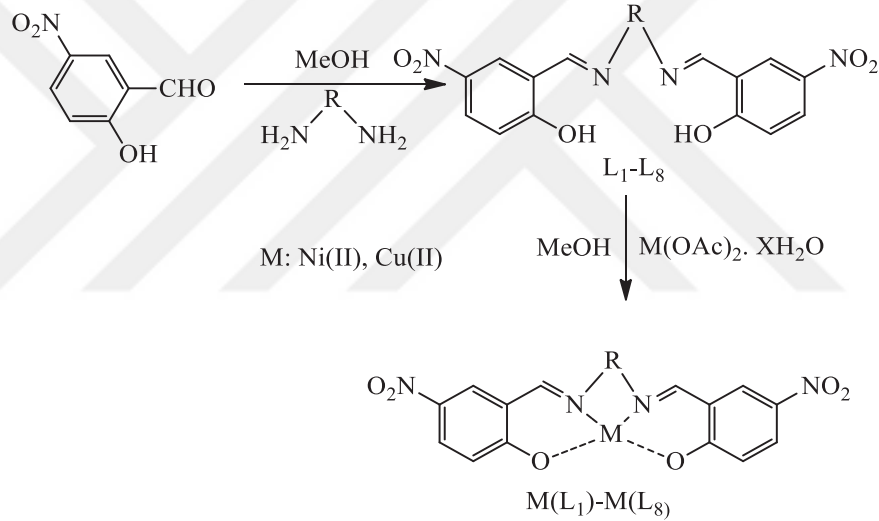
Şekil 2.7. Schiff bazı ester sentezi için genel prosedür

4-piridin karboksialdehit ve 3-amino piridin ile Cu(II), Ni(II) ve Co(II) Schiff bazı metal kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 2.8). Karakterizasyonları elemental analiz, UV, IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopileri ile yapılmıştır. Bütün yapılan iletkenlik ölçümleri sonucunda iletken olmadıklarını gözlenmiştir. IR spektrumları piridin nitrojeni ile M-N bandlarını verdiği görülmüştür; XRD datalarına göre de komplekslerin nanokristal olduğu raporlanmıştır. Schiff bazı metal komplekslerini hegzagonal yapıya sahip olmasından dolayı antibakteriyal özellik göstermektedir. [43].



Şekil 2.8. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi

2013 yılında Hossein Noeimi ve Mahsen Moradian tarafından çeşitli diammin ve nitro-salisilaldehit ile yapılan çalışmada Schiff bazı metal kompleksleri sentezlenmiş (Şekil 2.8) ve UV, IR, ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektroskopileri ile karakterizasyonları yapılmıştır. Oda sıcaklığında olmasına rağmen yüksek verim ile sentezlendiği raporlanmıştır [44].



Şekil 2.9. Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi

2.5. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

2.5.1. Polimer

Polimer, birçok sayıda küçük molekülün birbirine kovalent bağlarla bağlanarak oluşturduğu makromoleküldür. Monomer adı verilen küçük moleküller uygun şartlarda polimerizasyon tepkimesi ile birbirlerine kimyasal bağ yaparak polimer moleküllerini oluştururlar. Kauçuk 5000 yıl öncesinde beri kullanılan günümüzde de

en çok bilinen polimerik ürünlerden biridir. Başlangıçta sıvı olarak bulunan kauçuğun özsuyu (lateks) uzun zincirli moleküller içermektedir. Kızıldereliler bu özsuyu kullanarak ayaklarını kapladıktan sonra havadaki oksijenin etkisi teması ile bazı uçlardan bu moleküller birbirlerine bağlanarak sertleşir. Bu bağlanmalardan dolayı moleküller birbirlerinden artık kolayca kopamazlar. Böylece sıvı halden katı duruma geçmiş olur. Ancak bu katı biraz özeldir ve yapı içerisinde küçük moleküller hareket edebilirler bu yüzden tüm yapıda hareketlidir, yapının bir balık ağı gibi davrandığı düşünülebilir. Bu nedenle bu yapı bazen katı bazen de sıvı gibi davranır. Bu malzeme kauçuk olarak adlandırılır. Bununla beraber bu kauçuk ayakkabı bir gün içerisinde bozulur. Bunun sebebi havadaki oksijen ilk olarak molekülleri birbirine bağlar, fakat karşın bir süre sonra oksijen, zincirleri koparmaya başlar ve bir gün sonunda yapı dağılarak bozulur. Charles Goodyear kauçuk ağacının özsuyunu kükürt ile kaynatarak esnek, sağlam siyaha yakın bir madde elde etmiştir. Goodyear'ın bu buluşu halen üretimde kullanılmaktadır [45].

2.5.2. Polimerlerin sınıflandırılması

Polimerler özelliklerine göre sınıflandırılarak incelenmesi gerekir. Amaca uygun olarak sınıflandırmalar aşağıdaki gibi yapılmıştır.

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

Bir çok monomer diğer monomerlerle veya ortamda bulunan daha önceden tepkimeye belli bir molekül ağırlığına sahip molekül zinciri ile tepkimeye girmesi polimerleşme reaksiyonunu oluşturur. Oluşan zincirleri birçok faktörlere bağlıdır.

Bunlar, büyüklükleri, türlerin moleküler yapılarından, tepkime verme yollarına ve sentez şekilleridir. Eğer polimer zinciri yeterince büyümemişse, bu tip polimerlere de oligomer adı verilir.

Polimerlerin birçok uygulama alanları vardır ve metal içerikli polimerler genelde katalizör olarak çeşitli organik reaksiyonların; polimerizasyon, oksidasyon, hidrojenasyon, hidroformülasyon gibi reaksiyonlarda yaygın olarak kullanıldığı görülmüştür. Polimerlerin kullanımının avantajları, hafif oluşları, korozyona karşı dayanıklı oluşları ve kolay işlenebilirliklerinin yanı sıra yapı malzemelerinde de kullanımı oldukça önemlidir. Günümüzde dünyada üretilen polimerlerin yaklaşık %30'u her yıl inşaat mühendisliği ve yapı endüstrisinde kullanılmaktadır. Genelde polimer denince akla ilk organik polimerler gelmektedir fakat inorganik polimerler de fazlasıyla yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Polişelatlar nükleer kimya sektöründe radyoaktif materyallerin metal iyonlarının eser miktarının kaplanmasında, çok düşük konsantrasyonda kirliliğin kontrolü ve kirli suyun arıtılmasında (temizlenmesi) tercih edilmiştir [46].

Ni(II), Co(II), ve Ti(II) geçiş metallerinden elde edilen bazı polimer metal kompleksler, bütadienin polimerleşmesi reaksiyonunda heterojen katalizör olarak kullanılır. Polimerlerin en dikkat çekici çeşitleri Schiff bazı polimerleridir ve diaminler ile farklı dikarbonil bileşiklerinin polikondenzasyon tepkimesinden elde edilir [46]. Polimer Schiff bazlarının termal kararlılıkları olarak poliamidlere benzerler ve gaz kromatografisinde katı hareketsiz faz olarak kullanılmaktadır [47].

Schiff bazlarında konjuge bağı ve aktif hidroksil grubu içeren polimerler paramagnetizm, elektrokimyasal hücre, yarı iletkenlik ve yüksek enerjiye dayanıklılık gibi önemli özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı, yüksek sıcaklıkta dayanıklılık gösteren bileşikler, blok kopolimer, grafit materyalleri, epoksi oligomer, termo stabilizatör ve ateşe dayanıklı antistatik materyallerin hazırlanmasında tercih edilmektedirler [45, 48].

2.6. Oligomer

Dimer, trimer, tetramer gibi küçük mol kütleli polimerizasyon ürünlerine oligomer olarak adlandırılır. Tekrarlayan birim sayısı 10'dan büyük olan sistemler için polimer olarak söylenebilir.

Kullanım alanlarında mekaniksel dayanıklılık arandığı zaman düşük mol kütleli polimerler tercih edilmezler. Dimerler genel olarak doğrusal yapıda bulunan moleküllerdir. Trimer, tetramer veya daha yüksek oligomerler doğrusal bileşikler olabileceği gibi halkalı yapıda da bulunabilirler [6].

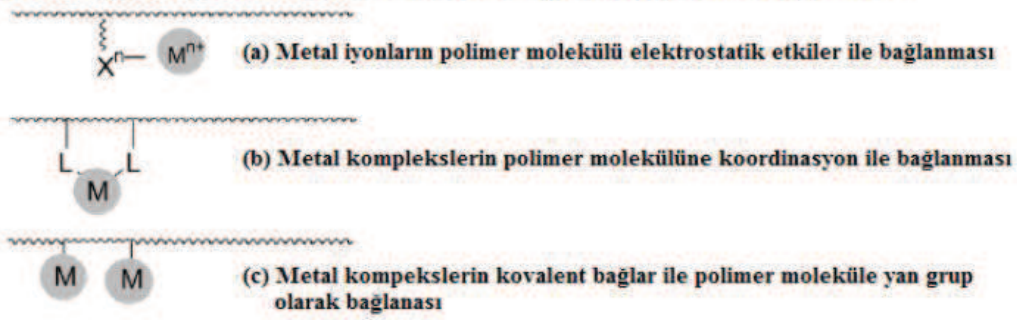
2.7. Metal İçeren Polimerler

Metal içeren polimer kimyası gelişen bir araştırma konusu olmuştur. Sentetik malzemelerden meydana getirilen bileşiklerin organik ve anorganik bileşenlerin özelliklerinden çok farklı özellikler gösterdiği görülmüştür. Metal içeren polimerlere ait ilk örneklerden biri Arimato ve arkadaşları tarafından 1955 yılında yapılmıştır. Bu makalede Arimato ve arkadaşları vinil ferrosen ve diğer vinilik geçiş metal π -komplekslerinin benzer şartlar altında bilinen olefinik organik monomerler ile polimerizasyonunu sağlamışlardır ve reaksiyon sonunda yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmişlerdir. Bu çalışmanın öncülüğünde metal içeren polimerlerin potansiyel uygulamalarında önemli çalışmalar yapılmıştır.

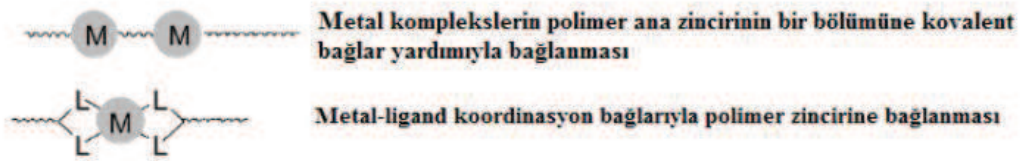
Genellikle metal kompleks birimleri polimer ana zincir içine veya yan grup olarak bağlanabilir ve metal komplekslerin polimer moleküllerin içine bağlanması materyallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişime sebep olduğu görülmüştür. Metal içeren polimerler manyetik, elektronik ve katalitik özelliklere sahip olduklarından dolayı değişik uygulama alanlarına sahip olmuşlardır. Bu alanlara fotoiletkenler, metalomezogenler, organik ışık yayan diyotlar(OLED), dendirik polimerler, süpramoleküler metal kompleksler, polimer kataliz ve süpramoleküler v.b. örnek olarak söylenebilir [6].

Metal içeren polimerlerin sınıflandırılması Şekil 2.10.'de verilmiştir [49].

Tip I Metal iyon/komplekslerin polimer molekülünün yüzeyine veya zincirine bağlanması



Tip II Metal komplekslerin polimer zincirinin veya ağıının bir bölümü oluşturması



Tip III Metal iyon/komplekslerin polimerler ile fiziksel etkileşimi



Şekil 2.10. Metal içeren polimerin sınıflandırılması

Bu sınıflandırmaya göre, I. tip polimerlerde metal iyonları/kompleksleri polimer molekül zincirlerinin yanlarındaki veya sonlarındaki gruplara elektrostatik girişimler, koordinasyon bağlarıyla veya kovalent bağlarla bağlanırlar. Tip II polimerlerde metal kompleksler metal-ligand koordinasyon veya kovalent bağlarıyla ana zinciri oluşturacak şekilde bağlanırlar. III. tip polimerlerde ise; metal iyonlar polimer matrislere fiziksel girişimler ile yerleşmişlerdir. Bu polimerlerin oluşumu için itici güç polimer şelat etkisi sonucu oluşan negatif enerjidir (Şekil 2.10) [49].

Metal içeren polimerler (metallopolimerler) malzeme endüstrisindeki uygulama alanları nedeniyle çok fazla tercih edilmektedirler. Literatür araştırmalarında da görüldüğü gibi Schiff bazı yapıları içeren polimerik komplekslerin katalitik açıdanda önemli bir teşkil ettiği gözlenmiştir. Özellikle Jacobsen türü oksidasyon katalizörlerinin heterojen katalizör olarak kullanılmaları ve farklı uygulama alanlarına sahip olması nedeniyle bu tarz çalışmaların dikkat çektiği ve atıf aldığı görülmüştür. Schiff bazları çok dişli ligand olarak davranmaları yapılarında bulunan

donör atomlarının sayısına bağlıdır. Bu ligandlar metalle birlikte dayanıklı kompleksler oluşturabilmektedirler [41].

2013 yılında yapılan bir çalışmada 5,5'-metilen-bis(2-hidroksiasetofenon) (MHA) veya 6,6'-metilen-bis(2-hidroksinaftaldehit) (MHN) ile semikarbazit, tiyo-semikarbazit, 1,2-propilendiamin 1,3-propilendiamin veya üre kullanılmıştır. Kondenzasyon polimerizasyonu ile yedi adet Schiff bazı polimeri (PHASC), (PHATS), (PHNPn), (PHNPR), (PHNTS), (PHNU) ve (PHNSC) hazırlanmış ve polimer karakterizasyonları elementel analiz, IR, UV ve viskozite ölçümleri ile tayin edilmiştir. Elde edilen datalar sonucu hazırladıkları ligand ve polimerlerin kullanışlı olduğunu rapor etmişlerdir [50].

Çevresel açıdan klasik yöntemlerin problem oluşturmaları ve maliyeti arttırması birçok araştırmacıyı alternatif yöntemler bulmaya zorlamıştır ve sonuç olarak da son zamanlarda kimya endüstrisinde ekolojik olarak yararlı yöntemler geliştirilmiştir [51].

2.8. Metal İçeren Polimerlerin Uygulama Alanları

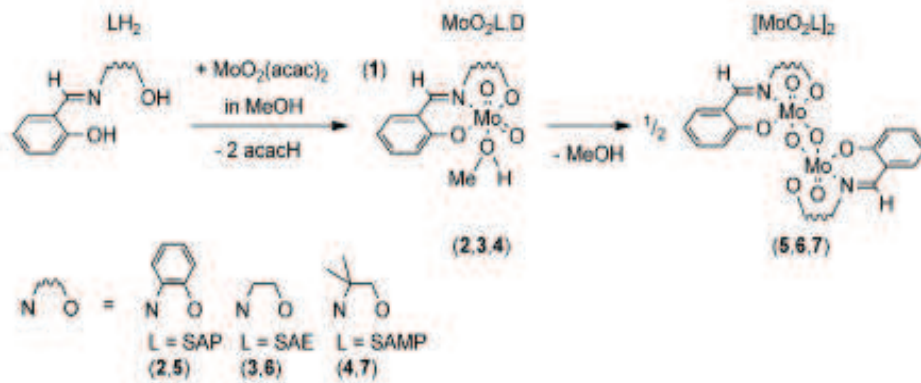
Polimerik maddeler günümüzde insan hayatında çok önemli bir yere sahiptirler. Otomobil parçalarından uzay araçlarına, oyuncaklardan atık su-temiz su borularına, özelliklerine bakılmaksızın yumuşak, sert, hafif veya ağır olarak birçok malzemenin yapımında polimerler kullanılmaktadır. Son yıllarda alkollerin epoksidasyon reaksiyonlarında porfirin bileşiklerinin yerine başka ligandların metal kompleksleri tercih edilmeye başlanmıştır. Hidrokarbonların oksidasyonunda metal-Salen gibi Schiff bazı komplekslerinin katalizör olarak kullanılması büyük ölçüde değer kazanmıştır. Araştırmalar sonucunda elektro-polimerizasyon ile elde edilen metalopolimerlerin yapısında bulunan fonksiyonel gruba ve metale bağlı olarak özelliklerinin değiştiği ve bundan dolayı da farklı elektriksel direnç gösterdikleri görülmüştür [41].

Metal içeren polimerler fiziksel olarak esnek yapıya sahiptirler. Bu tip polimerlerin en önemli özelliklerinden birisi elektrolüminesans cihazların üretiminde küçük moleküller ile etkileşime sahip olmasıdır. Ayrıca polimerik malzemelerin kimyasal yapısı, metal–ligand oranları değiştirilerek istenildiği gibi düzenlenebileceğinden inorganik yarı malzeme formuna getirilebilirler ve bu sayede fotoğraf ve elektrolüminesans malzemelerde kullanımları mümkün olabilir [52].

Metallopolimerlerin elektro katalizör ve oksidasyon katalizörü olarak kullanımları oldukça yaygın bulunmaktadır. Polimerlerin metal komplekslerinin katalitik aktiviteleri homojen katalitik aktivite, geçiş metal komplekslerine veya reçineye bağlanması ile muhafaza edilebilir; katalizörün sterik çevresi çoğaltılarak, substrat seçiciliği artırılabilir; ligand köprülü komplekslerin oluşumundan kaçınılarak daha iyi katalitik aktivite kazandırılabilir [41].

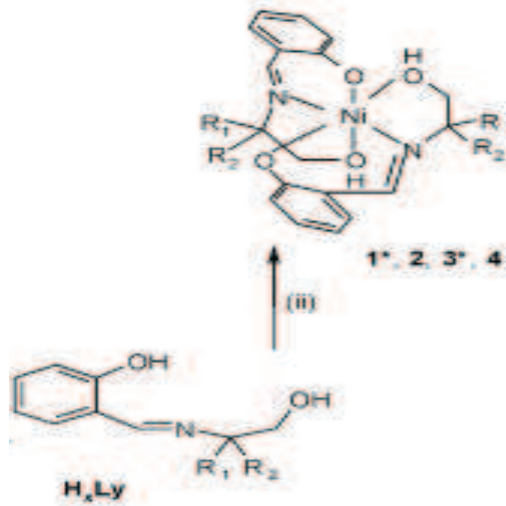
2.9. Örnek Çalışmalar

J. Morlot ve arkadaşları 2013 yılında yayınladıkları makalede mononükleer molibden kompleksi $[\text{MoO}_2(\text{acac})_2]$ (1, acac=asetilasetonat), $[\text{MoO}_2(\text{SAP})(\text{MeOH})]$ (2), ve dinükleer oksoomolibdik kompleksler $[\text{MoO}_2\text{L}]_2$ [L=salisilidenaminofenolat (SAP, 5), salisilidenaminofenolat (SAE, 6), salisilidenaminmetilpropanolat (SAMP, 7)] çözücü serbest şartlar altında olefinlerin epoksidasyonu tert-butilhidroperoksit (TBHP %70 su içerisinde) kullanılarak (ön) katalizör gibi araştırılmıştır. Kompleks 6 ve 7, aktif olmasına rağmen, katalitik işlem sırasında ligand hidroliz ile sınırlıdır, 2 ve 5 kompleksleri ise, katalitik koşullar altında değiştirilmiş ve esasen aynı seçiciliği ve fazla MeOH ile bastırılmış değildir. Katalizörler, 1 den daha az aktif olmasına rağmen, bunların seçiciliği daha yüksek (97-% 98) olduğunu tespit etmişlerdir [60].



Şekil 2.11. Mononükleer molibden kompleksi

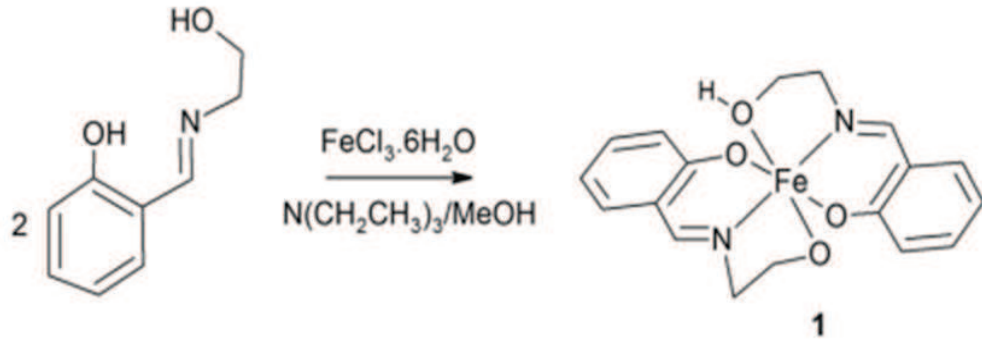
Mishtu Dey ve arkadaşları 2002 yılında yayınladıkları makalede, N, O-verici molekül olarak mono-, di- ve tri-Nükleer Ni (II) komplekslerinin bir dizi sentezlenmiştir. Karakterize yapılar tek kristal X ışını kırınımı ile belirlenmiştir. Kristal örgüleri tüm bu ilginç molekülleri sergiler. Di-Nükleer kompleksleri ilave koordinasyonu piridin bağlı mononükleer olanlar ile emme ve titreşim çalışmalara dayanarak ortaya di-Nükleer kompleksleri üre yaklaşımları oluşturduğu bulunmuştur [61].



Şekil 2.12. Di-nükleer kompleksleri

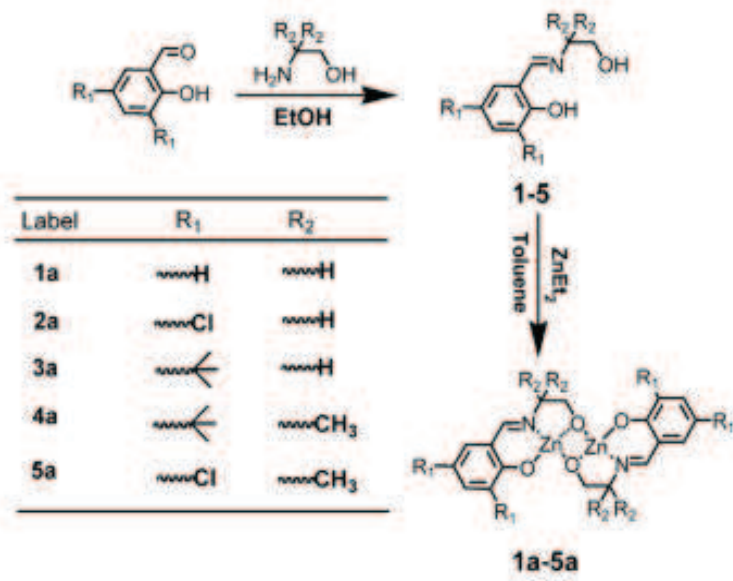
Mishtu Dey ve arkadaşları 2002 yılında yayınladıkları makalede tetranükleer Cu (II), doğrusal, kuban ve sahte amin ve imin grubuna sahip hidroksi-zengin moleküllerin kullanılarak sentezlenmiştir. Çift küban çekirdekleri olan kompleksleri. Ürün, yapısal

olarak karakterize edilmiş ve mono- ve tetra-nükleer kompleksler arasında kendi arası dönüşüm için olduğu gibi okside etme kabiliyetleri açısından incelenmiştir [62]. Alexandre Carneiro Silvino ve arkadaşları 2015 yılında yayınladıkları çalışmada yeni bir demir (III) fenoksi-imin kompleksi hazırlanır ve karakterize edildi. kompleks moleküler yapısı X-ışını kırılım çalışmasının ile belirlenmiştir. X-ışını analizi Bir üç dişli bir koordinasyon modunda, merkez atom iki ligand molekülü 2-[(2-hidroksietil) imino] metil] -fenol ile çevrili olduğunu göstermektedir. nötr kompleksi solvent içermeyen L- laktit (ROP) ın halka açılma polimerizasyonu başlatabileceğini öngörmüşlerdir [63].



Şekil 2.13. Demir (III) fenoksi-imin kompleksi

Ranlong Duan ve arkadaşları 2015 yılında yaptıkları çalışmada tridentat O e bağlı yayınlanmayan N, O-tipi yarı Salen ligandlar çinko komplekslerinin bir seri hazırlandı. Tüm kompleksleri 1 H, 13C NMR ve element analizi ile karakterize edildi. Bu kompleksler, L-laktit ve rak-laktit halka açma polimerizasyonu için 2-propanol ile katalizörler olarak kullanılmıştır. Onlar iyi dönüşümler ile laktit polimerizasyonunda etkili olmuştur. Ve polimerizasyonları dar molar kütle dağılımları ile çalıştıklarını bulmuşlardır. Merkezi metal ligantların nispeten daha büyük sterik engelleme ile geniş hacimli yedek maddelerin nispeten düşük polimerizasyon aktiviteye sahip olduklarını bulmuşlardır [64].



Şekil 2.14. Çinko-Salen kompleksi

BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

3.1. Kullanılan Cihazlar

FT-IR Spektrometresi: Shimadzu IR Prestige-21 FT-IR

Uv-Vis Spektrofotometresi: Hitachi u-2900 Spektrofotometresi

Ismatec peristaltik pompa

Rodleys mekanik karıştırıcı

Maldi-TOF Kütle analizi: Bruker micrOTOF (Germany) Electospay Ionisation-mass spektrometresi.

Erime Noktası Tayini: Branstad -Electrotermel 9200 erime noktası tayin cihazı

3.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

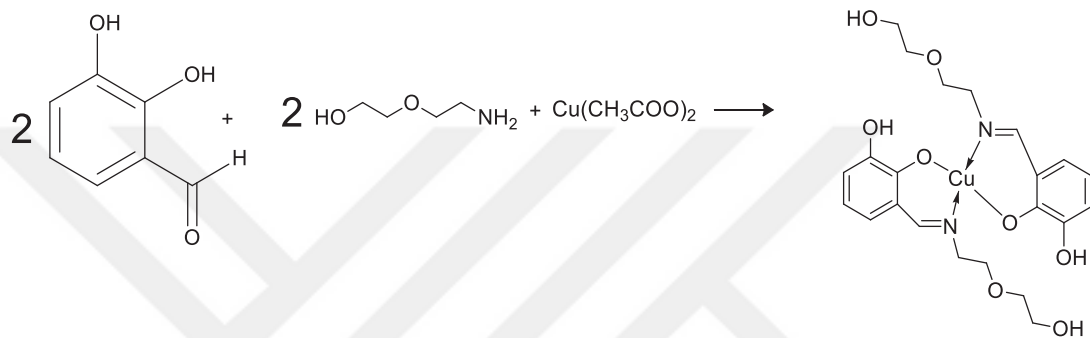
Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich gibi firmalardan temin edilmiştir. Deneylerde, 2-(2-aminoetoksi) etanol, etanol amin, Metil Alkol, TBAH, DGEBA, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, PdCl_2 , kullanılmıştır. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

3.3. Kompleklerin Hazırlanışı

3.3.1. $\text{Cu}(\text{2,3 DHBAEE})_2$ kompleksinin sentezi

Birinci aşamada 2,3-dihidroksi benzaldehit (0,793 g, 5,75 mmol) ile etoksi etanol amin (0,605 g, 0,577 ml, 5,75 mmol) metanol (5 ml) içinde oda sıcaklığında 3 saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak reaksiyon başlatıldı. İkinci aşamada reaksiyon karışımına Cu^{2+} asetat tuzu ilavesi yapıldı ve reaksiyon aynı şartlar altında 48 saat daha devam ettirildi. Reaksiyon sonunda çöken kısım santrifüjlenerek alındı.

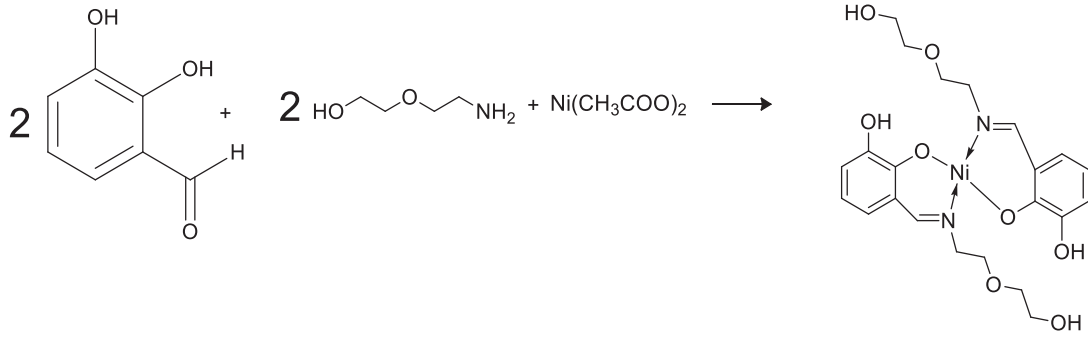
Daha sonra soğuk metanol ile yıkandı ve destikatör içinde 48 saat bekletilerek kurutuldu. Reaksiyon verimi %53,5, molekül kütlesi 512,01 g/mol, erime noktası >309 °C bozunma olarak bulunmuştur. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $v_{\max}$ (cm^{-1}): 3306 $\nu(\text{O-H})$, 3110-2990 $\nu(\text{=C-H})$, 2922-2863 $\nu(\text{-C-H})$, 1621 $\nu(\text{C=N})$, 1549-1453 $\nu(\text{C=C})$, 1396 $\nu(\text{C-N})$, 1213 $\nu(\text{Ar-O})$, 1056 $\nu(\text{-C-O})$. MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+]$ 512, $[\text{M}^++1+\text{Na}+\text{H}_2\text{O}]$ 554. Kütle spektroskopisi analizinde M^+ olarak ifade edilen kompleks yapısının $[\text{Cu}(2,3 \text{ DHBAEE})_2]$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir



Şekil 3.1. $\text{Cu}(2,3\text{DHBAEE})_2$ kompleksinin molekül yapısı

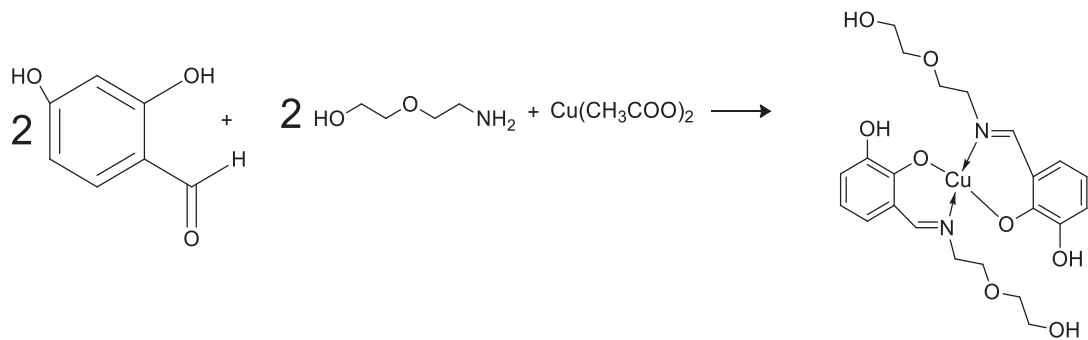
3.3.2. $\text{Ni}(2,3 \text{ DHBAEE})_2$ kompleksinin sentezi

Birinci aşamada 2,3-dihidroksi benzaldehit (0,793 g, 5,75 mmol) ile etoksi etanol amin (0,605 g, 5,77 ml, 5,75 mmol) metanol (5 ml) içinde oda sıcaklığında 3 saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak reaksiyon başlatıldı. İkinci aşamada reaksiyon karışımına Ni^{2+} asetat tuzu ilavesi yapıldı ve reaksiyon aynı şartlar altında 48 saat daha devam ettirildi. Reaksiyon sonunda çöken kısım santrifüjlenerek alındı. Daha sonra soğuk metanol ile yıkandı ve destikatör içinde 48 saat bekletilerek kurutuldu. Reaksiyon verimi %50,5, molekül kütlesi 507,16 g/mol, erime noktası >302 °C bozunma olarak bulunmuştur. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $v_{\max}$ (cm^{-1}): 3330 $\nu(\text{O-H})$, 3063-3008 $\nu(\text{=C-H})$, 2924-2863 $\nu(\text{-C-H})$, 1623 $\nu(\text{C=N})$, 1553-1449 $\nu(\text{C=C})$, 1400 $\nu(\text{C-N})$, 1213 $\nu(\text{Ar-O})$, 1056 $\nu(\text{-C-O})$. MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+]$ 507, $[\text{M}^++1+\text{H}_2\text{O}]$ 526, $[\text{M}^++1+2\text{Na}]$ 554. Kütle spektroskopisi analizinde M^+ olarak ifade edilen kompleks yapısının $[\text{Ni}(2,3 \text{ DHBAEE})_2]$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir

Şekil 3.2. Ni(2,3DHBAEE)₂ kompleksinin molekül yapısı

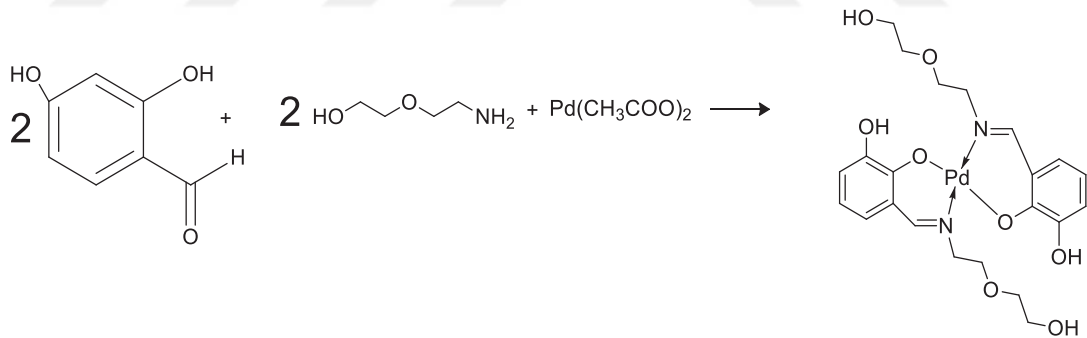
3.3.3. Cu(2,4 DHBAEE)₂ kompleksinin sentezi

Birinci aşamada 2,4-dihidroksi benzaldehit (0,276 g, 0,2 mmol) ile etoksi etanol amin(0,210 g, 0,2 ml, 0,2 mmol) metanol (7 ml) içinde oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak reaksiyon başlatıldı. İkinci aşamada reaksiyon karışımına Cu²⁺ asetat tuzu ilavesi yapıldı ve reaksiyon aynı şartlar altında 36 saat daha devam ettirildi. Reaksiyon sonunda reaksiyon karışımına saf su ilave edilerek oluşan çökelek santrifüj ile ayrıldı ve soğuk metanol ile yıkandı. Daha sonra soğuk metanol ile yıkandı ve destikatör içinde 48 saat bekletilerek kurutuldu. Reaksiyon verimi %68, molekül kütlesi 512,01 g/mol, erime noktası >211°C de bozunma olarak bulunmuştur. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)_{v_{max}},(cm⁻¹): 3506-3406 ν(O-H), 3118-2982 ν(=C-H), 2955-2869 ν(-C-H), 1606 ν(C=N), 1539-1492 ν(C=C), 1364 ν(C-N), 1184 ν(Ar-O), 1060 ν(-C-O). MALDI-TOF: (m/z): [M⁺] 512, [M⁺+H+H₂O] 529, [M⁺+1+Na+ H₂O] 554. Kütle spektroskopisi analizinde M⁺ olarak ifade edilen kompleks yapısının [Cu(2,4 DHBAEE)₂] şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 3.3. Cu(2,4 DHBAEE)₂ kompleksinin molekül yapısı

3.3.4. Pd(2,4 DHBAEE)₂ kompleksinin sentezi

Birinci aşamada 2,4-dihidroksi benzaldehit (0,276 g, 0,2 mmol) ile etoksi etanol amin(0,210 g, 0,2 ml, 0,2 mmol) metanol (7 ml) içinde oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak reaksiyon başlatıldı. İkinci aşamada reaksiyon karışımına PdCl₂ (0,17 g, 0,1mol) 3 ml su içinde 0,2 g NaCl ile beraber çözülerek reaksiyona ilavesi yapıldı ve reaksiyon aynı şartlar altında 36 saat daha devam ettirildi. Reaksiyon sonunda reaksiyon karışımına saf su ilave edilerek oluşan çökelek santrifüj ile ayrıldı ve soğuk metanol ile yıkandı. Daha sonra soğuk metanol ile yıkandı ve destikatör içinde 48 saat bekletilerek kurutuldu. Reaksiyon verimi %65, molekül kütlesi 554,89 g/mol, erime noktası >214°C de bozunma olarak bulunmuştur. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)_{v_{max}}(cm⁻¹): 3502-3406 ν(O-H), 3112-3010 ν(=C-H), 2945-2869 ν(-C-H), 1611 ν(C=N), 1535-1494 ν(C=C), 1358 ν(C-N), 1184 ν(Ar-O), 1060 ν(-C-O). MALDI-TOF: (m/z): [M⁺-H+Na] 575. Kütle spektroskopisi analizinde M⁺ olarak ifade edilen kompleks yapısının [Pd(2,4 DHBAEE)₂] şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

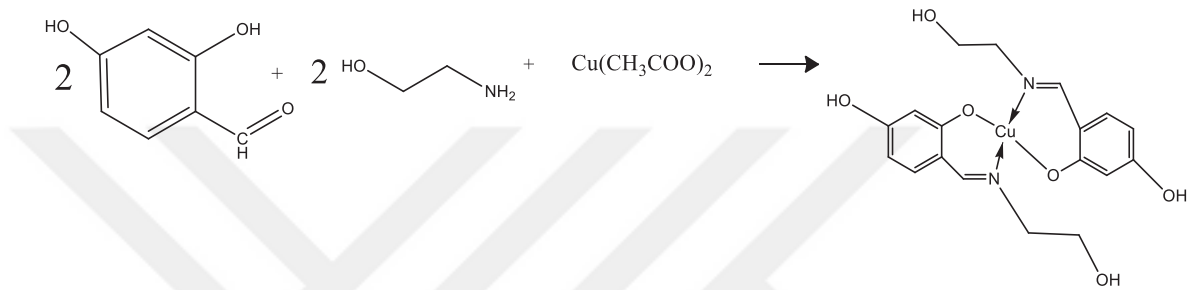


Şekil 3.4. Pd(2,4 DHBAEE)₂ kompleksinin molekül yapısı

3.3.5. Cu(2,4 DHBAE)₂ kompleksinin sentezi

Birinci aşamada 2,4-dihidroksi benzaldehit (0,793 g, 5,75 mmol) ile etanol amin (0,4 g, 0,392 ml, 6,57 mmol) metanol (5 ml) içinde oda sıcaklığında 3 saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak reaksiyon başlatıldı. İkinci aşamada reaksiyon karışımına Cu²⁺ asetat tuzu ilavesi yapıldı ve reaksiyon aynı şartlar altında 48 saat daha devam ettirildi. Reaksiyon sonunda çöken kısım santrifüjlenerek alındı. Daha

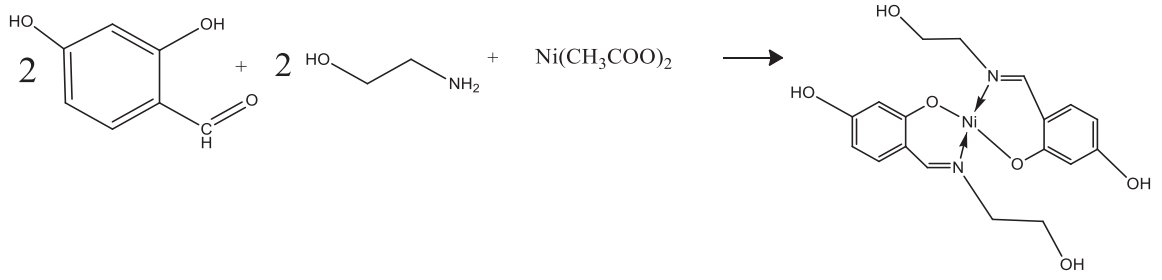
sonra soğuk metanol ile yıkandı ve destikatör içinde 48 saat bekletilerek kurutuldu. Reaksiyon verimi %53 molekül kütlesi 523,91 g/mol, erime noktası $>318^{\circ}\text{C}$ bozunma olarak bulunmuştur. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} ,(cm^{-1}): 3326-3124 $\nu(\text{O-H})$, 3061-2988 $\nu(\text{=C-H})$, 2920-2857 $\nu(\text{-C-H})$, 1613 $\nu(\text{C=N})$, 1547-1451 $\nu(\text{C=C})$, 1409 $\nu(\text{C-N})$, 1174 $\nu(\text{Ar-O})$, 1066 $\nu(\text{-C-O})$. MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+]$ 424, $[\text{M}^++1+\text{Na}+2\text{H}_2\text{O}]$ 484. Kütle spektroskopisi analizinde M^+ olarak ifade edilen kompleks yapısının $[\text{Cu}(2,4 \text{ DHBAE})_2]$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir



Şekil 3.5. $\text{Cu}(2,4 \text{ DHBAE})_2$ kompleksinin molekül yapısı

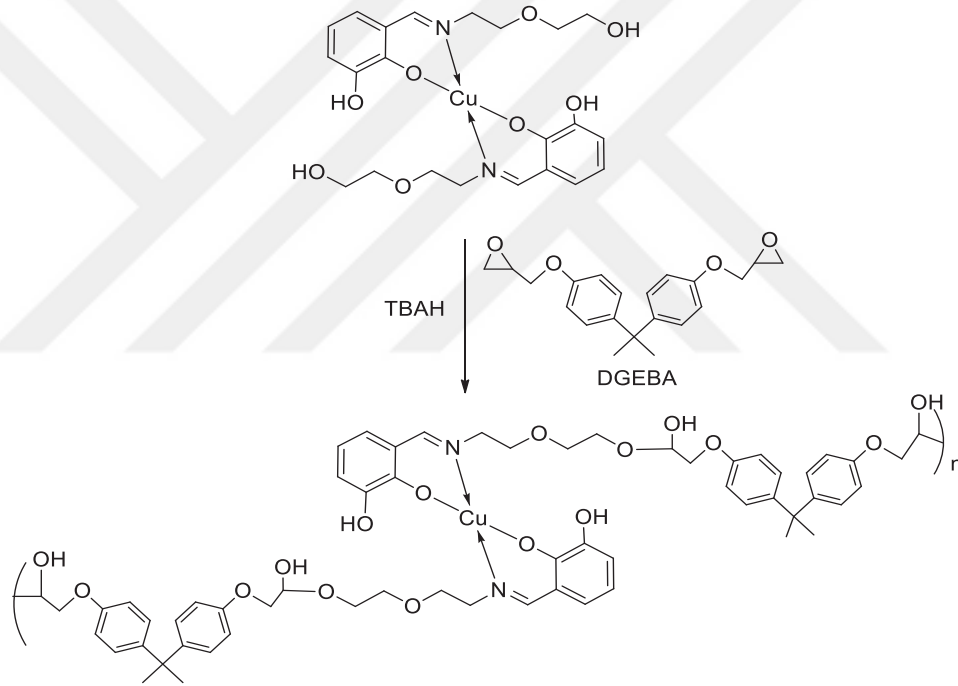
3.3.6. $\text{Ni}(2,4 \text{ DHBAE})_2$ kompleksinin sentezi

Birinci aşamada 2,3-dihidroksi benzaldehit (0,793 g, 5,75 mmol) ile etoksi etanol amin (0,605 g, 0,577 ml, 5,75 mmol) metanol (5 ml) içinde oda sıcaklığında 3 saat magnetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak reaksiyon başlatıldı. İkinci aşamada reaksiyon karışımına Ni^{2+} asetat tuzu ilavesi yapıldı ve reaksiyon aynı şartlar altında 48 saat daha devam ettirildi. Reaksiyon sonunda çöken kısım santrifüjlenerek alındı. Daha sonra soğuk metanol ie yıkandı ve destikatör içinde 48 saat bekletilerek kurutuldu. Reaksiyon verimi %50,4 molekül kütlesi 419,05 g/mol, erime noktası $>307^{\circ}\text{C}$ bozunma olarak bulunmuştur. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} ,(cm^{-1}): 3626-3096 $\nu(\text{O-H})$, 3071-3015 $\nu(\text{=C-H})$, 2945-2886 $\nu(\text{-C-H})$, 1649 $\nu(\text{C=N})$, 1529-1494 $\nu(\text{C=C})$, 1331 $\nu(\text{C-N})$, 1209-1133 $\nu(\text{Ar-O})$, 1039 $\nu(\text{-C-O})$. MALDI-TOF: (m/z): $[\text{M}^+]$ 419, $[\text{M}^++\text{Na}]$ 442, $[\text{M}^++2\text{Na}]$ 464 . Kütle spektroskopisi analizinde M^+ olarak ifade edilen kompleks yapısının $[\text{Ni}(2,4 \text{ DHBAE})_2]$ şeklinde olduğu tespit edilmiştir.

Şekil 3.6. Ni(2,4 DHBAE)₂ kompleksinin molekül yapısı

3.4. Epoksi Polimerlerinin Hazırlanışı

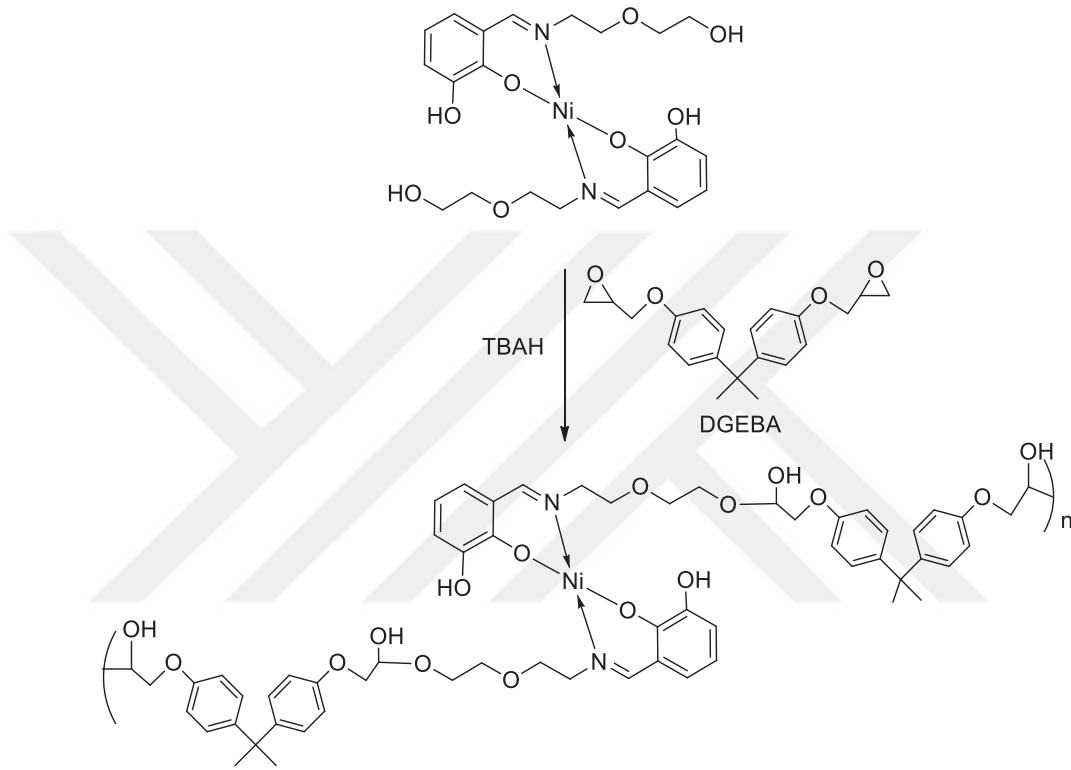
3.4.1. Cu(2,3 DHBAEE)₂ epoksi polimeri sentezi

Şekil 3.7. Cu(2,3 DHBAEE)₂ epoksi polimeri sentezi

Cu(2,3 DHBAEE)₂ (0,195 mmol 100,3 mg) üzerine 2-propanol/metanol karışımı içerisinde bulunan 0,1 N TBAH (0,039 mmol 391 µL), (d=0,79 g/mL), (6,487 g / 250 mL) ilave edildi. TBAH'tan kaynaklanan 2-propanol/metanol karışımı ortamdan buharlaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (1,17 mmol 398,3 mg) eklendi. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 120°C, 8 saat 185°C de Ar atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol

edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Verim 0,470 g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max}$ (cm^{-1}): 3438 $\nu(\text{O-H})$, 3059-3035 $\nu(\text{=C-H})$, 2962-2874 $\nu(\text{C-H})$, 1608 $\nu(\text{C=N})$, 1506 $\nu(\text{C=C})$, 1457 $\nu(\text{C-C})$, 1292 $\nu(\text{C-N})$, 1233 $\nu(\text{Ar-O})$, 1041 $\nu(\text{C-O})$.

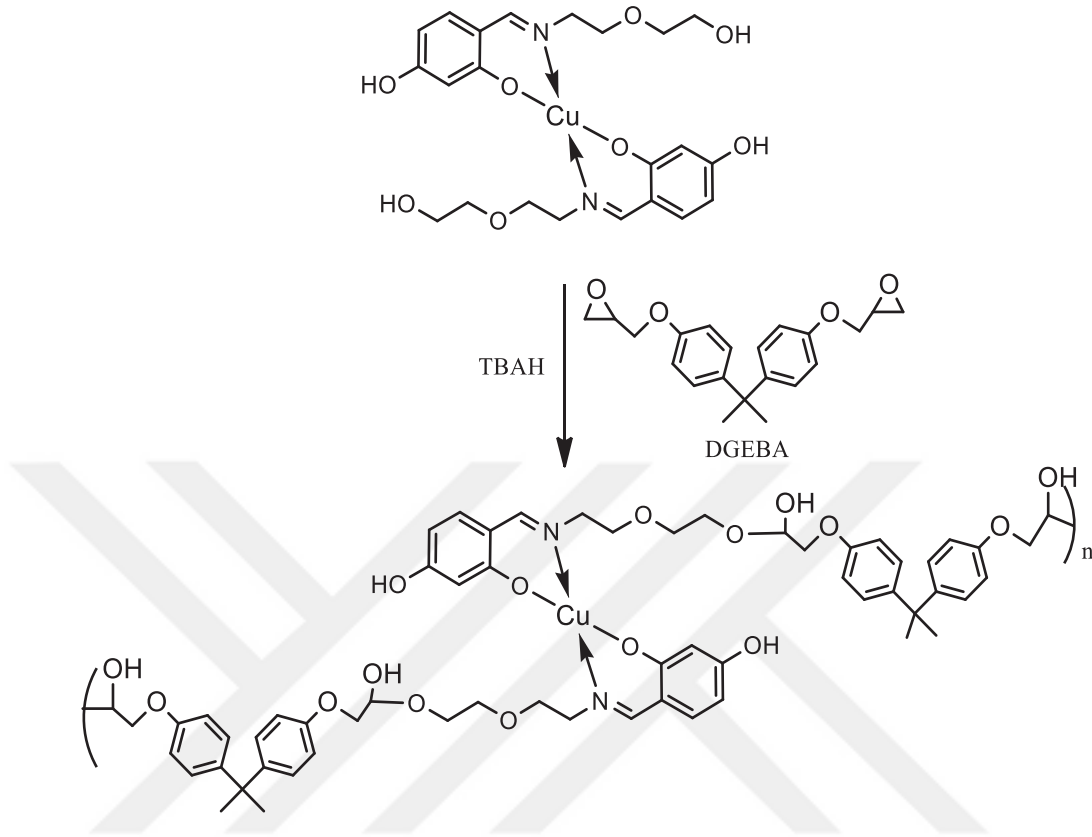
3.4.2. Ni(2,3 DHBAEE)₂ epoksi polimeri sentezi



Şekil 3.8. Ni(2,3 DHBAEE)₂ epoksi polimeri sentezi

Ni(2,3 DHBAEE)₂ (0,201 mmol 102,3 mg) üzerine 2-propanol/metanol karışımı içerisinde bulunan 0,1 N TBAH (0,040 mmol 402 μL), ($d=0,79 \text{ g/mL}$), (6,487 g / 250 mL) ilave edildi. TBAH' tan kaynaklanan 2-propanol/metanol karışımı ortamdan buharlaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (1,20 mmol 410,5 mg) eklendi. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 120°C, 8 saat 185°C de Ar atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Verim 0,501 g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max}$ (cm^{-1}): 3420 $\nu(\text{O-H})$, 3057-3041 $\nu(\text{=C-H})$, 2965-2871 $\nu(\text{C-H})$, 1608 $\nu(\text{C=N})$, 1509 $\nu(\text{C=C})$, 1462-1362 $\nu(\text{C-C})$, 1296 $\nu(\text{C-N})$, 1239 $\nu(\text{Ar-O})$, 1033 $\nu(\text{C-O})$.

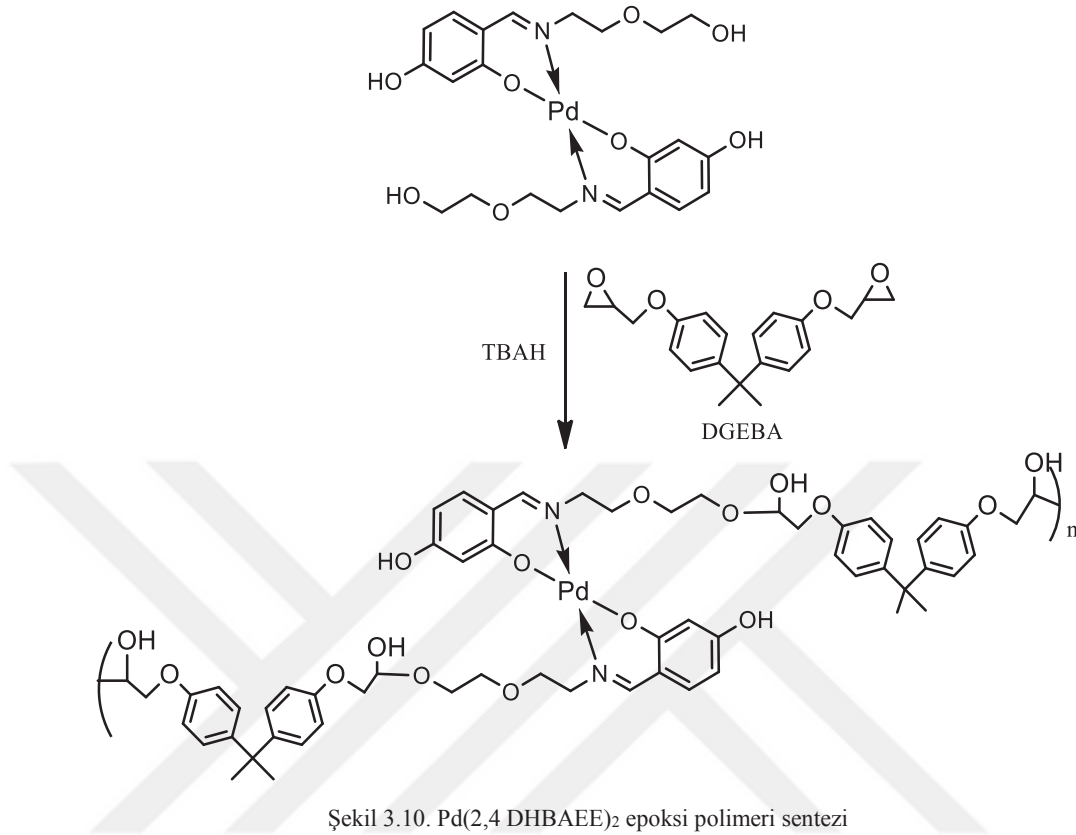
3.4.3. Cu(2,4 DHBAEE)₂ epoksi polimeri sentezi



Şekil 3.9. Cu(2,4 DHBAEE)₂ epoksi polimeri sentezi

Cu(2,4 DHBAEE)₂ (0,19 mmol 97,9 mg) üzerine 2-propanol/metanol karışımı içerisinde bulunan 0,1 N TBAH (0,038 mmol 379 µL), (d=0,79 g/mL), (6,487 g / 250 mL) ilave edildi. TBAH'tan kaynaklanan 2-propanol/metanol karışımı ortamdan buharlaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (1,14 mmol 388,0 mg) eklendi. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 120°C, 8 saat 185°C de Ar atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Verim 0,473 g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} (cm⁻¹): 3407 ν (O-H), 3063-3039 ν (=C-H), 2959-2874 ν (C-H), 1601 ν (C=N), 1506 ν (C=C), 1433 ν (C-C), 1296 ν (C-N), 1224 ν (Ar-O), 1035 ν (C-O).

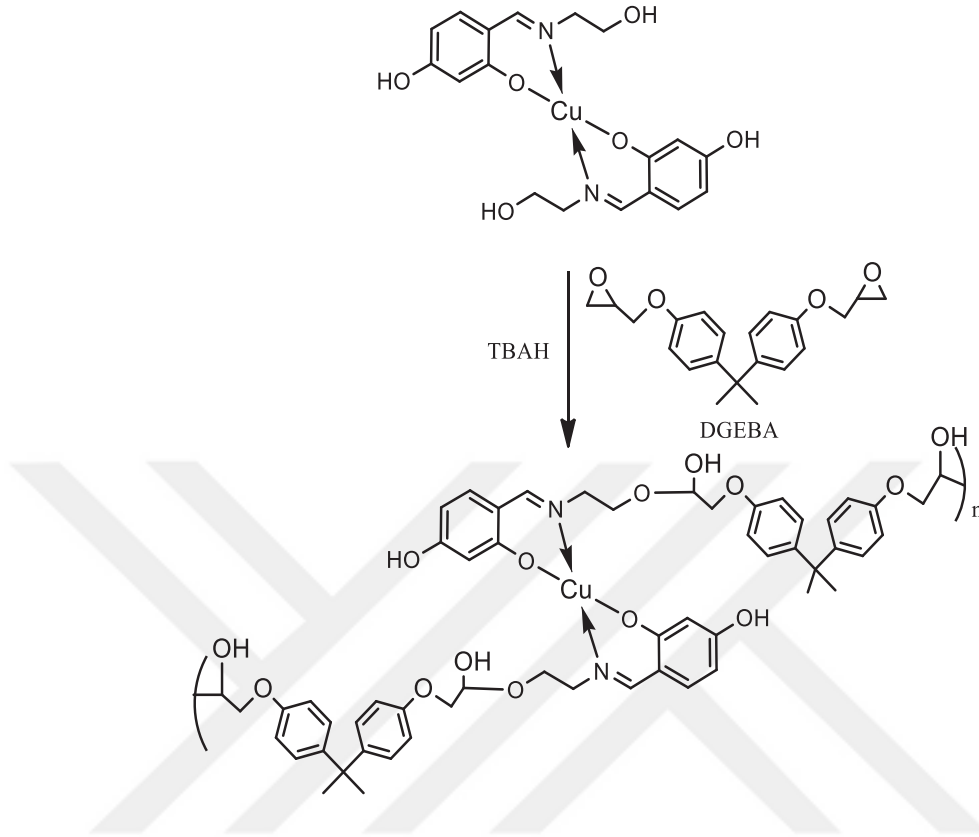
3.4.4. Pd(2,4 DHBAEE)₂ epoksi polimeri sentezi



Şekil 3.10. Pd(2,4 DHBAEE)₂ epoksi polimeri sentezi

Pd(2,4 DHBAEE)₂ (0,185 mmol 102,9 mg) üzerine 2-propanol/metanol karışımı içerisinde bulunan 0,1 N TBAH (0,037 mmol 369 µL), (d=0,79 g/mL), (6,487 g / 250 mL) ilave edildi. TBAH' tan kaynaklanan 2-propanol/metanol karışımı ortamdan buharlaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (1,11 mmol 3770,8 mg) eklendi. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 120°C, 8 saat 185°C de Ar atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Verim 0,445 g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3422 ν (O-H), 3059-3004 ν (=C-H), 2965-2871 ν (C-H), 1606 ν (C=N), 1506 ν (C=C), 1462-1364 ν (C-C), 1274 ν (C-N), 1235 ν (Ar-O), 1033 ν (C-O).

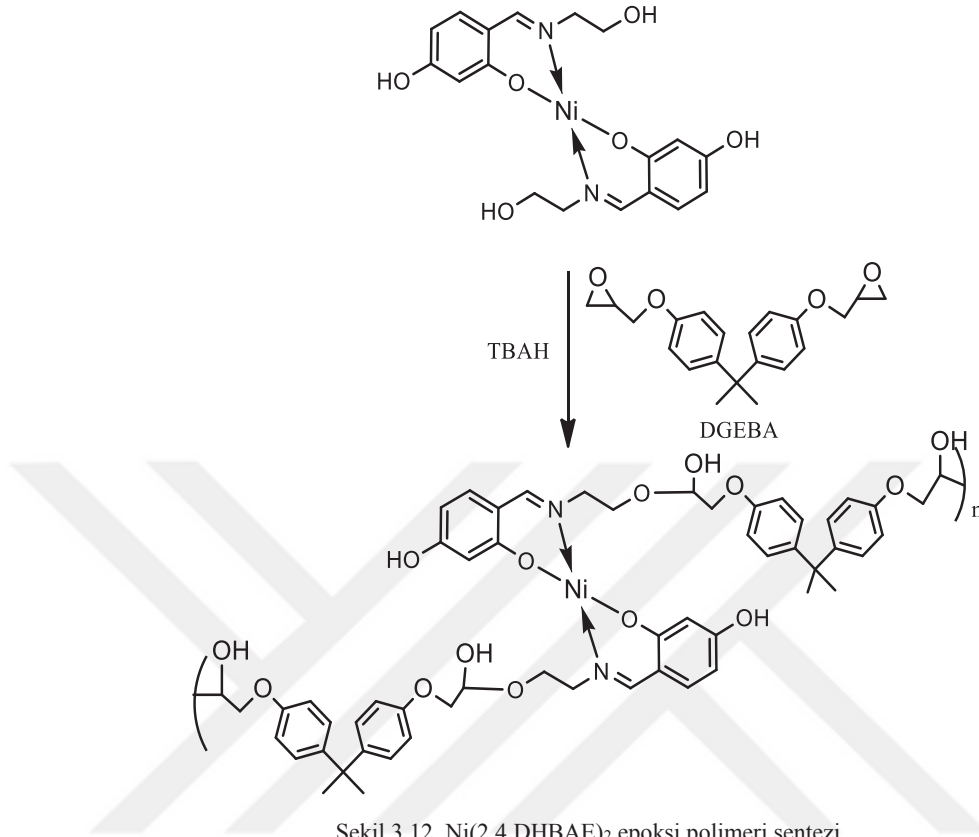
3.4.5. Cu(2,4 DHBAE)₂ epoksi polimeri sentezi



Şekil 3.11. Cu(2,4 DHBAE)₂ epoksi polimeri sentezi

Cu(2,4 DHBAE)₂ (0,23 mmol 97,9 mg) üzerine 2-propanol/metanol karışımı içerisinde bulunan 0,1 N TBAH (0,046 mmol 459 µL), (d=0,79 g/mL), (6.487 g / 250 mL) ilave edildi. TBAH'tan kaynaklanan 2-propanol/metanol karışımı ortamdan buharlaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (1,38 mmol 469,7 mg) eklendi. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 120°C, 8 saat 185°C de Ar atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Verim 0,535 g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max}$ (cm⁻¹): 3351 ν (O-H), 3006 ν (=C-H), 2965-2873 ν (C-H), 1606 ν (C=N), 1506 ν (C=C), 1458-1362 ν (C-C), 1278 ν (C-N), 1229 ν (Ar-O), 1033 ν (C-O).

3.4.6. Ni(2,4 DHBAE)₂ epoksi polimeri sentezi



Şekil 3.12. Ni(2,4 DHBAE)₂ epoksi polimeri sentezi

Ni(2,4 DHBAE)₂ (0,227 mmol 95,0 mg) üzerine 2-propanol/metanol karışımı içerisinde bulunan 0,1 N TBAH (0,045 mmol 449 µL), (d=0,79 g/mL), (6,487 g in 250 mL) ilave edildi. TBAH'tan kaynaklanan 2-propanol/metanol karışımı ortamdan buharlaştırıldı. Daha sonra reaksiyon karışımına DGEBA (1,36 mmol 463,6 mg) eklendi. Reaksiyon karışımı kum banyosunda 1 saat 120°C, 8 saat 185°C de Ar atmosferi altında ısıtıldı. Reaksiyonun ilerlemesi FTIR spektroskopisi ile kontrol edildikten sonra reaksiyon sonlandırıldı. Verim 0,545 g. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) ν_{max} (cm⁻¹): 3418 ν (O-H), 3058-3006 ν (=C-H), 2969-2871 ν (C-H), 1606 ν (C=N), 1506 ν (C=C), 1460-1382 ν (C-C), 1276 ν (C-N), 1235 ν (Ar-O), 1037 ν (C-O).

3.5. X-Işını Kristal Yapı Belirlenmesi

Tek kristal X-ışını dataları Stoe IPDS II single crystal diffractometer cihazı ile 296 K tek ışın haline getirilmiş MoK α radyasyonu kullanılarak toplandı [53]. X-AREA ve X-RED [53] programları kullanılarak hücre tanımlaması ve data indirgenmesi işlemleri gerçekleştirildi. SHELXS-97 ve SHELXL-97 [54] programları kullanılarak Kristal yapısının ve moleküler yapının çözümlenmesi ve doğrulanması gerçekleştirildi. Windows programı için ORTEP-3 [55] programı kullanılarak molekül şekilleri çıkarıldı. WinGX [56] ve PLATON [57] programları kullanılarak sonuçlar dökümanite edildi. Hidroksil hidrojenleri yarıca haritalanmış ve doğrulanmışlardır. Diğer hidrojenler ise geometric olarak pozisyonlandırılmış (C—H=0,930 Å, 0,970 Å) ve $U_{iso}(H)=1,2U_{eq}(C)$ ile binmeli olarak takbik edilmiştir.

Data toplama şartlarının ve doğrulama proses parametrelerinin ayrıntıları Tablo 3.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1. Cu(2,4 DHBAEE)₂ tek kristali için kristal dataları ve yapı doğrulama parametreleri.

Formülü	C ₂₂ H ₂₈ CuN ₂ O ₈
Kristal Sistemi / Uzay Grubu	Monoklinik / P2 ₁ /n
Renk / Şekil	Açık Sarı / Prizma
Birim Hücre Boyutları	
<i>a</i>	12,3978 (6) Å
<i>b</i>	7,6016 (3) Å
<i>c</i>	13,5109 (7) Å
β	114,566 (4)°
Hacim	1158,05 (9) Å ³
<i>Z</i>	2
Yoğunluk	1,468 Mg m ⁻³
Ölçülen Yansımalar	13382
Bağımsız Yansımalar	2274
Absorbsiyon katsayısı (μ)	0,99 mm ⁻¹
Absorbsiyon doğrulaması	Integration X-RED
θ Aralığı	26°, 1.9°
h / k / l	-15, 15 / -9, 9 / -16, 16
Parametreler	159
R_{int}	0,073
wR	0,090
S	1,03
R	0,037

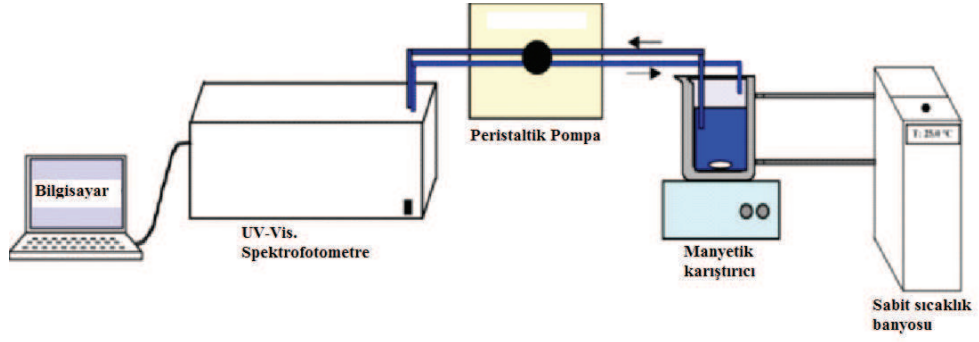
3.6. Katalitik Ağartma

Ağartma işlemi Morin boya oksidasyonunu takip online spektrofotometrik yöntem kullanılarak gerçekleştirilmiştir [58]. Kullanılan sistem Şekil 3.13.'de verilmiştir. Bu çalışmada kullanılan yöntem, spektral değişiklikleri izleme ve yüzde olarak boyanın ağartılması miktarının belirlenmesini sağlar. Peristaltik bir pompa ağartma reaksiyonunun gerçekleştiği karışımın ölçüm hücresine aktarılması için kullanılmıştır. Hücreler UV-Vis içine yerleştirildi. Katalizör ve hidrojen peroksit eklemeden önce, Morinin ilk absorbansı ölçüldü ve daha sonra çözelti karışımı, aynı zamanda H₂O₂ ve katalizör ilave edildi. Tarama kinetik programı ile UV-vis. spektrofotometre kullanılarak her 5 dakikada bir spektral değişiklikler izlemek için otomatik ölçümler yapıldı. Şarap lekesi olarak Morin boyası seçildi ve çözelti ortamında ağartma koşulları araştırılmıştır. Deneyler ağzı kapalı erlende karanlık ortamda yapıldı. Katalitik aktivite ölçümleri gün ışığı ile Morin boyasının bozunmasını önlemek için karanlıkta gerçekleştirildi.

Her bir deney için erlen içine karbonat tampon çözeltisinden gerekli miktarı, ilave edildi (pH: 10,5) (NaHCO₃/ Na₂CO₃). Çözelti sıcaklığı 25°C de programlanabilir su banyosu ile sağlandı. Çift cidarlı reaksiyon kabı manyetik karıştırıcı üzerine yerleştirildi ve 80 µM Morin, 10 mM hidrojen peroksit ve 10 µM katalizör sırasıyla eklendi. Morin oksidasyonu, UV-vis. spektroskopisi yoluyla 411 nm'de zamana bağlı absorbansdaki azalmaların ölçümü ile takip edildi. Bir başka deyişle, karbonat tamponu çözeltisi içinde Morin absorbansının 411 nm'deki absorbans azalmaları takip edildi. Ölçümler sonucunda belirlenen ağartma yüzdesi ve absorbans değişikliği zamanın bir fonksiyonu olarak grafik haline edildi. Boyanın ağartılması miktarı boyanın giderim yüzdesi olarak ifade edilir ve aşağıdaki denklem ile hesaplanır.

$$\% \text{ Ağartma} = [(A_0 - A_t)/A_0] \times 100$$

Buradaki A₀ ve A_t morinin 0 ve t zamanındaki absorbansıdır. [54].



Şekil 3.13. On-line spektrofotometrik yöntem ile boya giderimi deney düzeneği [59].

BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR

4.1. Sentez ve Karakterizasyon

Çalışmada kullanılacak Schiff bazı kompleksleri metal kalıp (template) yöntem kullanılarak sentezlendi. Bunun için Cu^{+2} , Ni^{+2} , Pd^{+2} iyonlarının asetat ve klorürü tuzları kullanıldı. Kompleksler MeOH ortamında oda sıcaklığında 48 saat karıştırılarak hazırlandı. Reaksiyon sonucu çöken kompleksler santrifüjlenerek, çökelti oluşturmayanlar ise evaporasyon ile kuruluğa kadar buharlaştırılarak elde edildi. Ham ürünler uygun yıkama prosedürleri uygulanarak temizlendi. Hazırlanan saf kompleksler FTIR ve Kütle Spektrometresi kullanılarak yapıların aydınlatılması sağlandı. Tek kristal olarak elde edilen $\text{Cu}(2,4\text{-DHBAEE})_2$ kompleksi için kristal yapı aydınlatılması çalışmaları gerçekleştirildi.

Ni (2,4 DHBAE)₂ kompleksinin FTIR spektrumundaki titreşimler, serbest hidroksil grubuna ait O-H gerilimi $3626\text{-}3096\text{ cm}^{-1}$, aromatik =C-H gerilimleri $3071\text{-}3015\text{ cm}^{-1}$, alifatik C-H gerilimleri $2945\text{-}2886\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C=N gerilimleri 1649 cm^{-1} , aromatik C=C titreşimleri $1529\text{-}1494\text{ cm}^{-1}$, C-N gerilmeleri 1331 cm^{-1} , aromatik C-O titreşimleri $1209\text{-}1133\text{ cm}^{-1}$ ve C-O gerilimleri 1039 cm^{-1} olarak verilebilirler. Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z: $[\text{M}^+]$ 419 olarak belirlenmiştir. Kütle spektrumunda belirlenen diğer önemli pikler ise, $[\text{M}^++\text{Na}]$ 442, $[\text{M}^++2\text{Na}]$ 464 olarak tespit edilmiştir.

Cu (2,4 DHBAE)₂ kompleksinin FTIR spektrumundaki karakteristik bantlar, serbest O-H gruplarına ait O-H gerilimleri $3326\text{-}3124\text{ cm}^{-1}$, $3061\text{-}2988\text{ cm}^{-1}$ aromatik =C-H gerilimleri, alifatik C-H gerilimleri $2920\text{-}2857\text{ cm}^{-1}$ aralığında, C=N gerilimleri 1613 cm^{-1} , aromatik C=C titreşimleri $1547\text{-}1451\text{ cm}^{-1}$, C-N gerilmeleri 1409 cm^{-1} , aromatik C-O titreşimleri 1174 cm^{-1} ve C-O gerilimleri 1066 cm^{-1} olarak bulunan

spesifik piklerdir. Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z : $[M^+]$ 424 olarak belirlenmiştir. Kütle spektrumunda belirlenen diğer önemli pik ise, $[M^++1+Na+2H_2O]$ 484 olarak belirlenmiştir. Cu (2,3 DHBAEE)₂ kompleksinin FTIR spektrumundaki, serbest O-H gruplarına ait pikler 3306 cm^{-1} , aromatik $=C-H$ gerilimleri $3110-2990\text{ cm}^{-1}$, $2922-2863\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik C-H gerilimleri, C=N gerilimleri 1621 cm^{-1} , aromatik C=C titreşimleri $1549-1453\text{ cm}^{-1}$, C-N gerilmeleri 1396 cm^{-1} , aromatik C-O titreşimleri 1213 cm^{-1} ve C-O gerilimleri 1056 cm^{-1} olarak bulunan spesifik piklerdir. Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z : $[M^+]$ 512 olarak belirlenmiştir. Kütle spektrumunda belirlenen diğer önemli pikler ise, $[M^++1+Na+H_2O]$ 554 olarak gözlemlenmiştir.

Ni (2,3 DHBAEE)₂ kompleksinin FTIR spektrumundaki, serbest O-H gruplarına ait O-H bantları 3330 cm^{-1} , aromatik $=C-H$ gerilimleri $3063-3008\text{ cm}^{-1}$, $2924-2863\text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilimleri, C=N gerilimleri 1623 cm^{-1} , $1553-1449\text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C titreşimleri, C-N gerilmeleri 1400 cm^{-1} , aromatik C-O titreşimleri 1213 cm^{-1} ve C-O gerilimleri 1056 cm^{-1} olarak bulunan spesifik piklerdir. Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z : $[M^+]$ 507 olarak belirlenmiştir. Kütle spektrumunda belirlenen diğer önemli pikler ise, $[M^++1+H_2O]$ 526, $[M^++1+2Na]$ 554 olarak bulunmuştur.

Cu (2,4 DHBAEE)₂ kompleksinin FTIR spektrumundaki serbest O-H gruplarına ait O-H gerilimleri $3506-3406\text{ cm}^{-1}$, aromatik $=C-H$ gerilimleri $3118-2982\text{ cm}^{-1}$, $2955-2869\text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilimleri, C=N gerilimleri 1606 cm^{-1} , aromatik C=C titreşimleri $1539-1492\text{ cm}^{-1}$, C-N gerilmeleri 1364 cm^{-1} , aromatik C-O titreşimleri 1184 cm^{-1} ve C-O gerilimleri 1060 cm^{-1} olarak bulunan spesifik piklerdir. Bileşiğin kütle spektrumunda moleküler iyon piki m/z : $[M^+]$ 512 olarak belirlenmiştir. Kütle spektrumunda belirlenen diğer önemli pikler ise, $[M^+-H+H_2O]$ 529, $[M^++1+Na+H_2O]$ 554 olarak düşünülmektedir.

Pd (2,4 DHBAEE)₂ kompleksinin FTIR spektrumundaki serbest O-H gruplarına ait O-H bantları $3502-3406\text{ cm}^{-1}$, aromatik $=C-H$ gerilimleri $3112-3010\text{ cm}^{-1}$, $2945-2869\text{ cm}^{-1}$ alifatik C-H gerilimleri, C=N gerilimleri 1611 cm^{-1} , aromatik C=C titreşimleri

1535-1494 cm^{-1} , C-N gerilmeleri 1358 cm^{-1} , aromatik C-O titreşimleri 1184 cm^{-1} ve C-O gerilmeleri 1060 cm^{-1} olarak bulunan spesifik piklerdir. Bileşiğin kütle spektrumunda belirlenen pik m/z: 575 [$\text{M}^+ - \text{H} + \text{Na}$] olarak hesaplanmıştır.

Cu (2,3 DHBAEE)₂ – EPO polimerinde epoksit gruplarının açılması ile oluşan serbest OH gruplarına ait O-H gerilmeleri, 3438 cm^{-1} de, 3059-3035 cm^{-1} aralığında aromatik =C-H gerilmeleri, 2962-2874 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilmeleri, C=N gerilmeleri 1608 cm^{-1} , , aromatik C=C titreşimleri 1506 cm^{-1} , C-C gerilmesi 1457 cm^{-1} , C-N gerilmeleri 1292 cm^{-1} , aromatik C-O titreşimleri 1233 cm^{-1} ve 1041 cm^{-1} de çıkan C-O gerilmeleri olduğu düşünülmektedir.

Ni (2,3 DHBAEE)₂ – EPO polimerinde epoksit gruplarının oluşturduğu serbest OH gruplarına ait O-H gerilmeleri, 3420 cm^{-1} de, 3057-3041 cm^{-1} aralığında aromatik =C-H gerilmeleri, 2965-2871 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilmeleri, C=N gerilmeleri 1608 cm^{-1} , , aromatik C=C titreşimleri 1509 cm^{-1} , C-C gerilmesi 1462-1362 cm^{-1} , C-N gerilmeleri 1296 cm^{-1} , aromatik C-O titreşimleri 1239 cm^{-1} ve 1033 cm^{-1} de bulunan pik ise C-O gerilmeleri olarak bulunmuştur.

Cu (2,4 DHBAEE)₂ – EPO polimerinde serbest OH gruplarına ait O-H gerilmeleri, 3407 cm^{-1} de, 3063-3039 cm^{-1} aralığında aromatik =C-H gerilmeleri, 2959-2874 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilmeleri, C=N gerilmeleri 1601 cm^{-1} , , aromatik C=C titreşimleri 1506 cm^{-1} , C-C gerilmesi 1433 cm^{-1} , C-N gerilmeleri 1296 cm^{-1} , aromatik C-O titreşimleri 1224 cm^{-1} ve 1035 cm^{-1} de görülen pikin C-O gerilmeleri olduğu belirlenmiştir.

Pd (2,4 DHBAEE)₂ – EPO polimerinde O-H gerilmeleri, 3422 cm^{-1} de, 3059-3004 cm^{-1} aralığında aromatik =C-H gerilmeleri, 2965-2871 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilmeleri, C=N gerilmeleri 1606 cm^{-1} , aromatik C=C titreşimleri 1506 cm^{-1} , C-C gerilmesi 1462-1364 cm^{-1} , C-N gerilmeleri 1274 cm^{-1} , aromatik C-O titreşimleri 1235 cm^{-1} ve 1033 cm^{-1} de görülen pikin C-O gerilmeleri olarak düşünülmektedir.

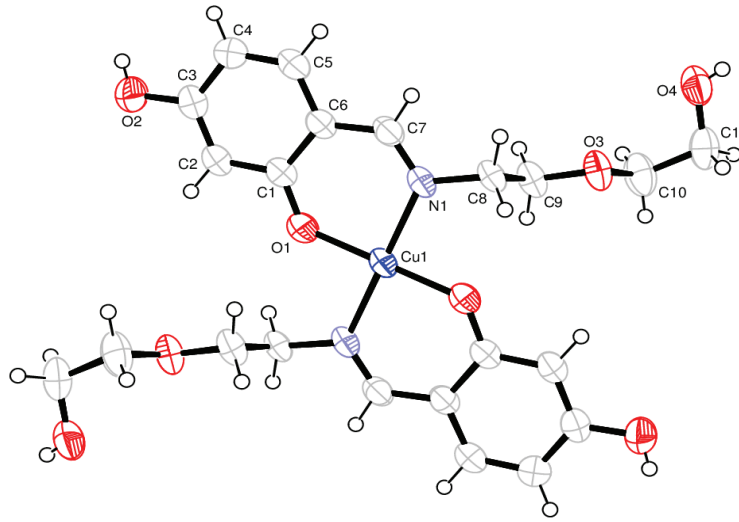
Cu (2,4 DHBAE)₂ – EPO polimerinde epoksit gruplarında bulunan serbest OH gruplarına ait O-H gerilmeleri, 3351 cm^{-1} de, 3006 cm^{-1} aralığında aromatik =C-H

gerilimleri, 2965-2873 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilimleri, C=N gerilimleri 1606 cm^{-1} , aromatik C=C titreşimleri 1506 cm^{-1} , C-C gerilmesi 1458-1362 cm^{-1} , C-N gerilmeleri 1278 cm^{-1} , aromatik C-O titreşimleri 1229 cm^{-1} ve 1033 cm^{-1} de ise C-O gerilimleri görülmüştür.

Ni (2,4 DHBAE)₂ – EPO polimerinde serbest halde bulunan OH gruplarına ait O-H gerilimleri, 3418 cm^{-1} de, 3058-3006 cm^{-1} aralığında aromatik =C-H gerilimleri, 2969-2871 cm^{-1} arasında alifatik C-H gerilimleri, C=N gerilimleri 1606 cm^{-1} , aromatik C=C titreşimleri 1506 cm^{-1} , C-C gerilmesi 1460-1382 cm^{-1} , C-N gerilmeleri 1276 cm^{-1} , aromatik C-O titreşimleri 1235 cm^{-1} ve 1037 cm^{-1} de görülen pik ise C-O gerilimleri olarak yorumlanmıştır.

4.2. Kristalografik Çalışma

Cu(2,4 DHBAEE)₂ kompleksinin moleküler yapısı Şekil 4.1 de verilmiştir. Molekülde Cu²⁺ iyonu ters simetrik yapıdaki iki N ve iki O atomlarının ortasında olup N-2(2-hidroksietiloksi)etil-2,4-dihidroksibenzaldimin ligandının invers pozisyonda herikisine de N ve O atomlarından koordine olmuş durumdadır. Böylece Cu²⁺ iyonu kare düzlem geometriye sahip bir çevre oluşturmaktadır. Cu—N1 ve Cu—O1 bağ uzunlukları sırası ile 1.9934 (19) Å ve 1.8803 (18) Å dur. Bazı benzer yapıdaki bakır kompleksleri literatürde rapor edilmiştir [65-67]. Cu1 atomunu içeren altı üyeli şelat halkası oldukça düzlemsel yapıdadır ve bu halkanın r.m.s. sapmaları 0.0283 Å dur. Molekülün aromatic halkalarının r.m.s. sapmaları ise 0.0056 Å dur. Molekülde, C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7, N1, O1, O2, C8 atomları aynı düzlemedir. Bu düzlemde söz konusu atomlar için belirlenen r.m.s. değeri ise 0.0111 Å olarak bulunmuştur. C7—N1, C6—C7 ve C1—O1 bağ uzunlukları sırası ile 1.292 (3) Å, 1.421 (3) Å ve 1.309 (3) Å dur. O1—Cu1—N1 bağ açısı 91.99 (7)° dir. Aromatik halkalara ait C—C bağ uzunluğu 1.414 (3) Å ila 1.361 (4) Å aralığındadır. Bazı seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları Tablo 4.1 de verilmiştir.



Şekil 4.1. Cu(2,4 DHBAEE)₂ kompleksinin moleküler yapısı, atomlar numaralanmış şekildedir. Atomları karakterize eden elipsoidler %50 doğruluk yaklaşımı ile çizilmiştir.

Tablo 4.1. Bazı seçilmiş bağ uzunlukları, bağ açıları ve torsiyon açıları (Å,°).

Atomlar	Deneysel veriler	Atom	Deneysel
C1—O1	1.309 (3)	O1—Cu1—N1	91.99 (7)
C1—C2	1.404 (3)	C1—O1—Cu1	131.04 (15)
C1—C6	1.414 (3)	C7—N1—Cu1	123.67 (16)
C2—C3	1.372 (4)	C7—N1—C8	115.5 (2)
C3—O2	1.351 (3)	O2—C3—C4	121.8 (2)
C3—C4	1.402 (4)	N1—C8—C9	111.11 (19)
C4—C5	1.361 (4)	O3—C9—C8	106.26 (19)
C5—C6	1.410 (4)	C10—O3—C9	113.66 (19)
C6—C7	1.421 (3)	O3—C10—C11	108.9 (2)
C7—N1	1.292 (3)	O4—C11—C10	108.3 (3)
C8—N1	1.478 (3)	C1—O1—Cu1—N1	7.2 (2)
C8—C9	1.505 (3)	C7—N1—Cu1—O1	-4.5 (2)
C9—O3	1.420 (3)	O1—C1—C6—C7	0.4 (4)
C10—O3	1.417 (3)	C1—C6—C7—N1	1.9 (4)
C10—C11	1.495 (4)	C9—C8—N1—Cu1	-78.0 (2)
C11—O4	1.399 (4)	C9—C8—N1—C7	104.4 (3)
N1—Cu1	1.9934 (19)	C8—C9—O3—C10	-177.4 (2)
O1—Cu1	1.8803 (18)	O3—C10—C11—O4	65.2 (3)

Kompleks Cu(2,4 DHBAEE)_2 kuvvetli intermoleküler (moleküller arası) $\text{O—H}\cdots\text{O}$ ve zayıf intramoleküler (molekül içi) $\text{C—H}\cdots\text{O}$ hidrojen bağlarına sahiptir. Bu hidrojen bağlarına ilave olarak, Kristal yapısı $\text{C—H}\cdots\pi$ etkileşimi de göstermektedir. Kristal yapısındaki moleküller intermoleküler $\text{O—H}\cdots\text{O}$ bağları ile birbirlerine bağlı durum sergilemektedirler. Bu hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler tablo 4.2 de verilmiştir.

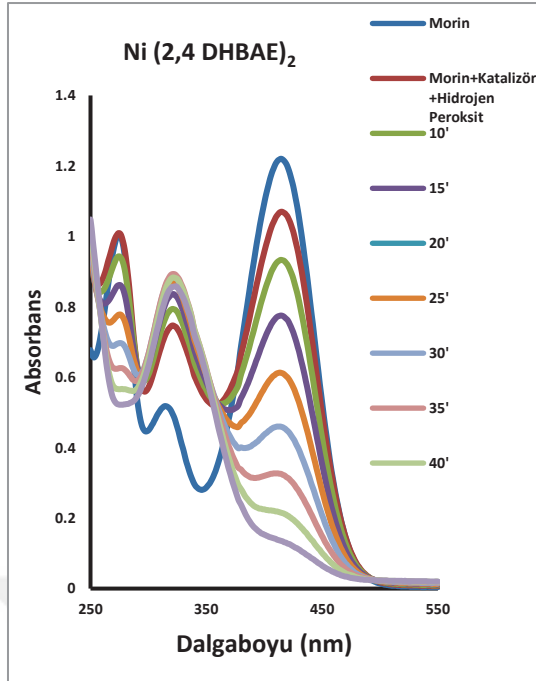
Tablo 4.2. İntermoleküler hidrojen bağlarına ait geometrik parametreler (Å, °).

$D\cdots H\cdots A$	$D\cdots H$	$H\cdots A$	$D\cdots A$	$D\cdots H\cdots A$
$\text{C8—H8B}\cdots\text{O1}^i$	0.97	2.34	2.753 (3)	105
$\text{C9—H9B}\cdots\text{O1}^i$	0.97	2.51	3.067 (3)	116
O2—	0.75 (4)	1.94 (4)	2.696 (4)	175 (4)
O4—	0.65 (4)	2.22 (4)	2.863 (3)	169 (5)

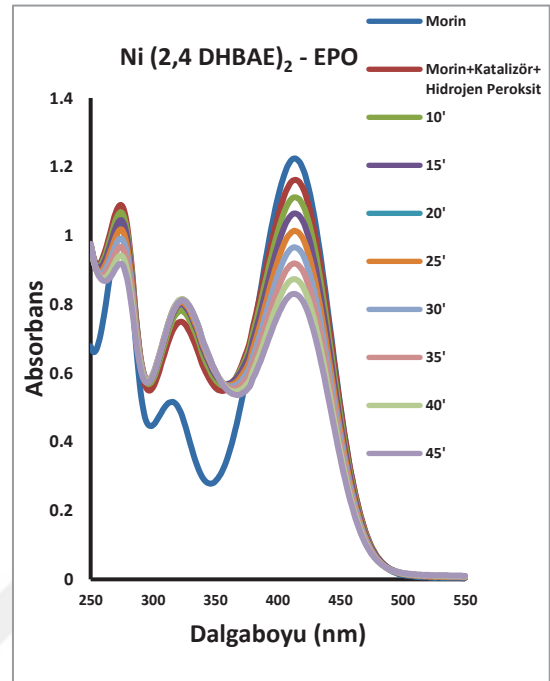
Simetri kodları: (i) $-x, -y, -z$; (ii) $-x+1/2, y-1/2, -z+1/2$; (iii) $-x-1/2, y+1/2, -z+1/2$.

4.3. Kinetik Ölçüm Çalışmaları

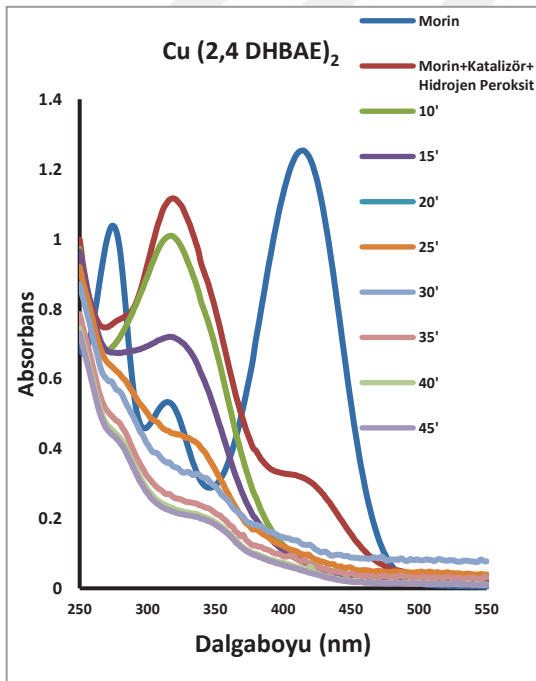
Bu çalışmada farklı ligantların farklı kompleksleri ve bunların epoksi polimerleri ağartma katalizörü olarak sentezlenmiştir. Katalizörlerin her biri Morin boyasına karşı farklı aktiviteler göstermiştir. Şekil 4.2’de hidrojen peroksit ve katalizörün eklenmesi ile ağartmanın başladığı zaman 411 nm de ki karakteristik morin boyasının absorbansındaki düşüşün katalizörler tarafından 25 °C de hidrojen peroksit varlığında sebep olunan morin ağartma etkisini göstermektedir. Hazırlanan katalizörlerin ağartma aktiviteleri Morin boyasının 411 nm görünür bölgedeki absorpsiyon bantlarının azalması ile tespit edildi. 360 nm absorbans artışları aktif katalitik türlerin oluşumunu göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre, H_2O_2 mevcudiyetinde karşılık gelen serbest metal iyonlarıyla karşılaştırıldığında hazırlanan kompleksleri daha yüksek bir katalitik aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Epoksi polimerlerinde ise komplekslere göre ağartmanın yavaşladığı gözlemlenmiştir.



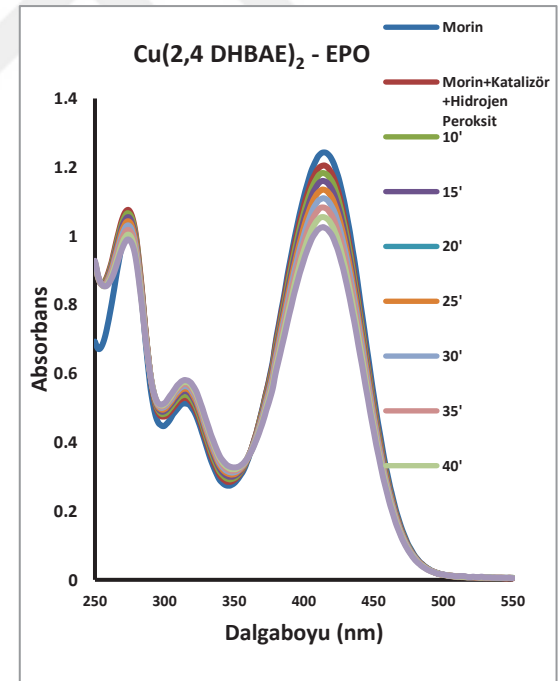
(a)



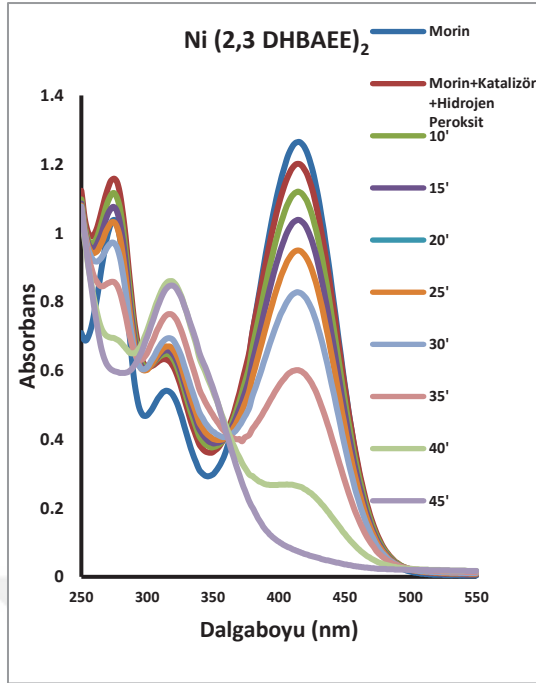
(b)



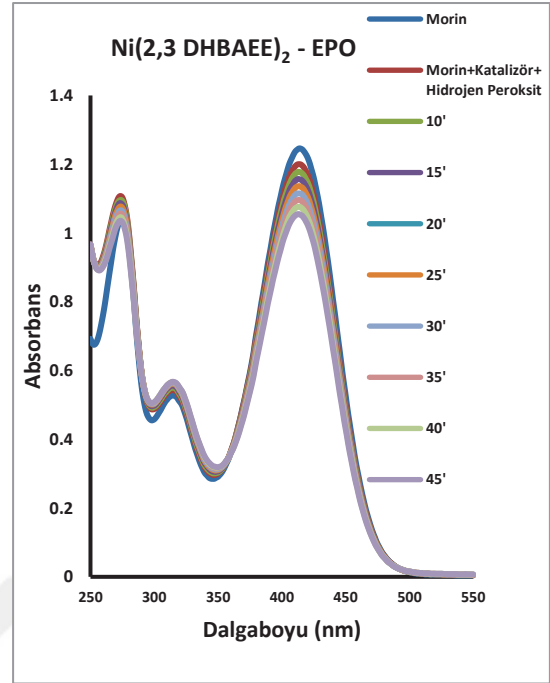
(c)



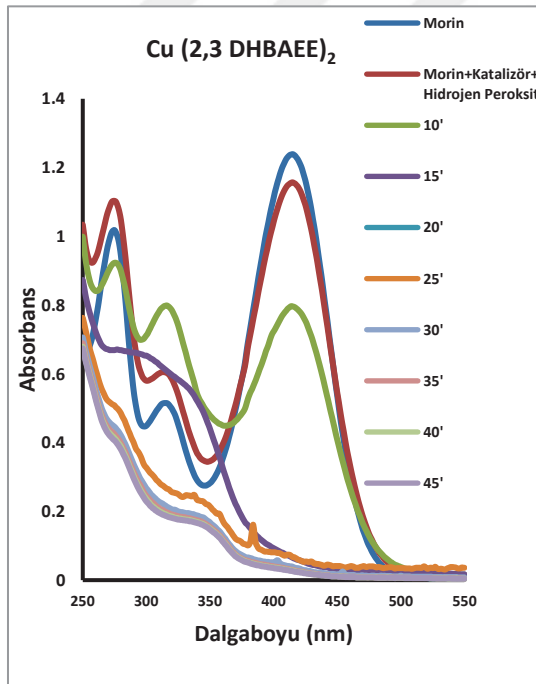
(d)



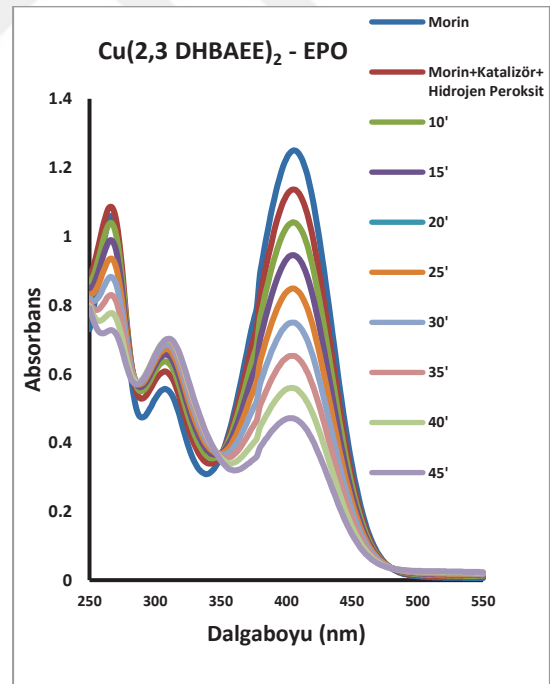
(e)



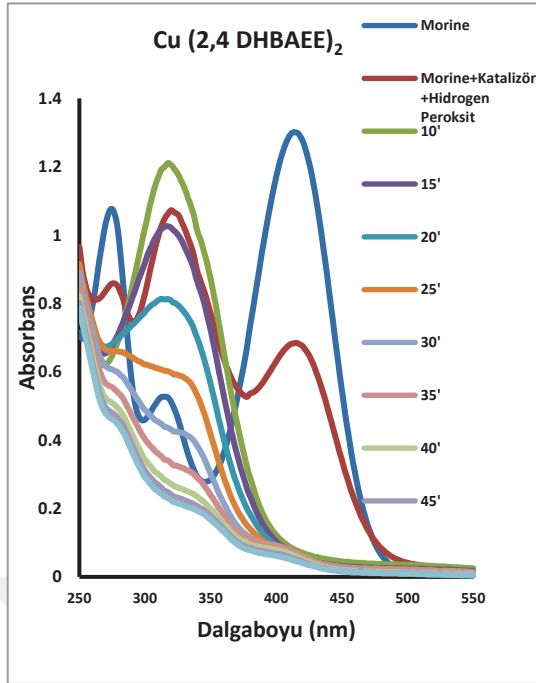
(f)



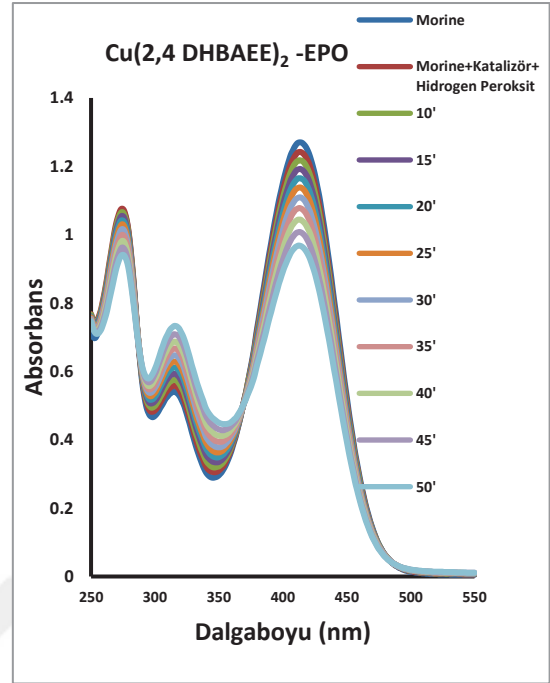
(g)



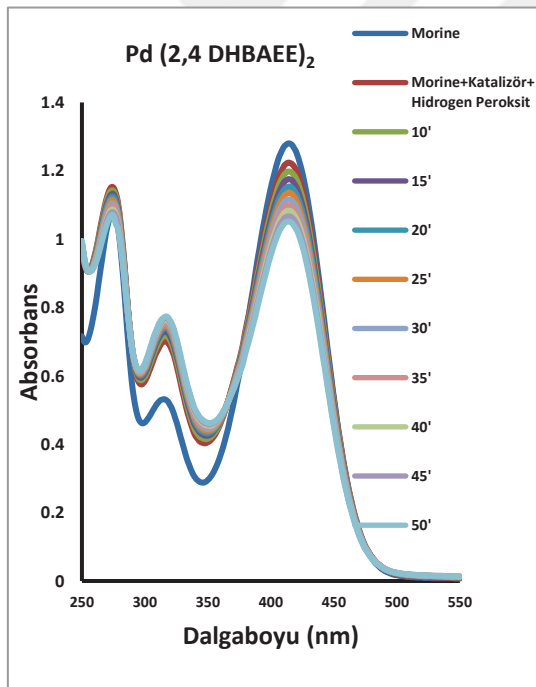
(h)



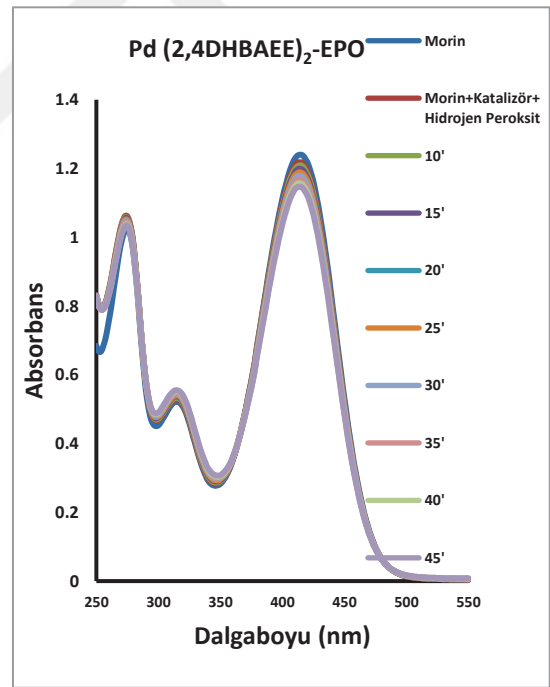
(i)



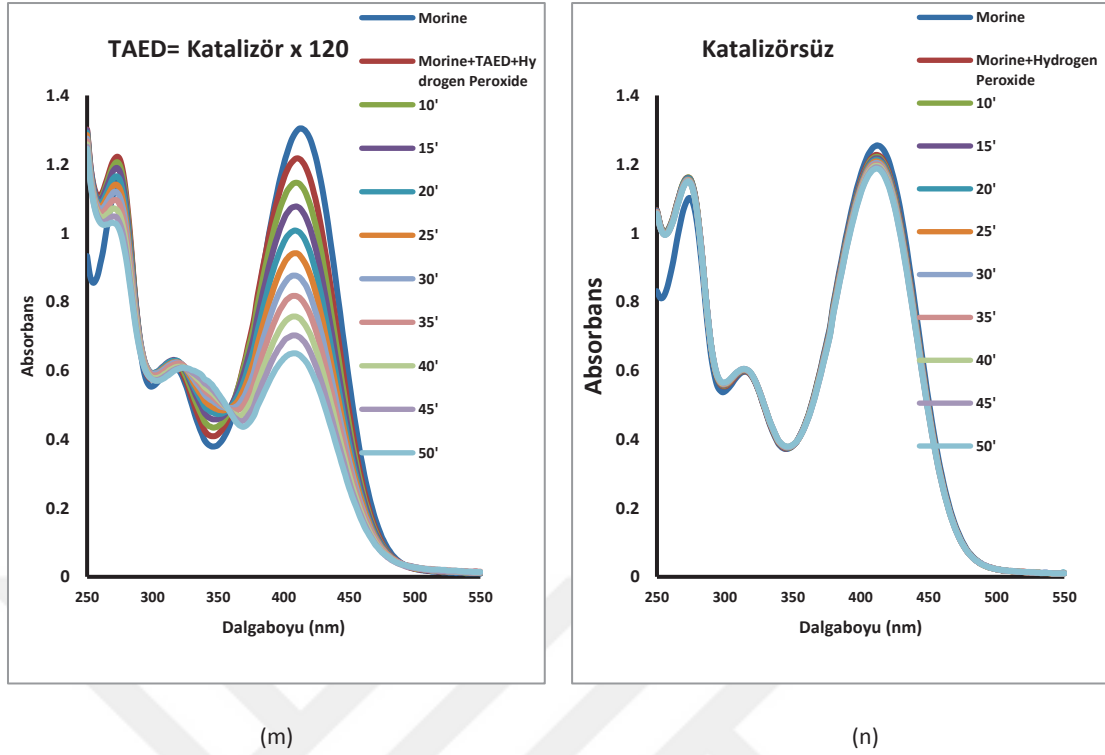
(j)



(k)

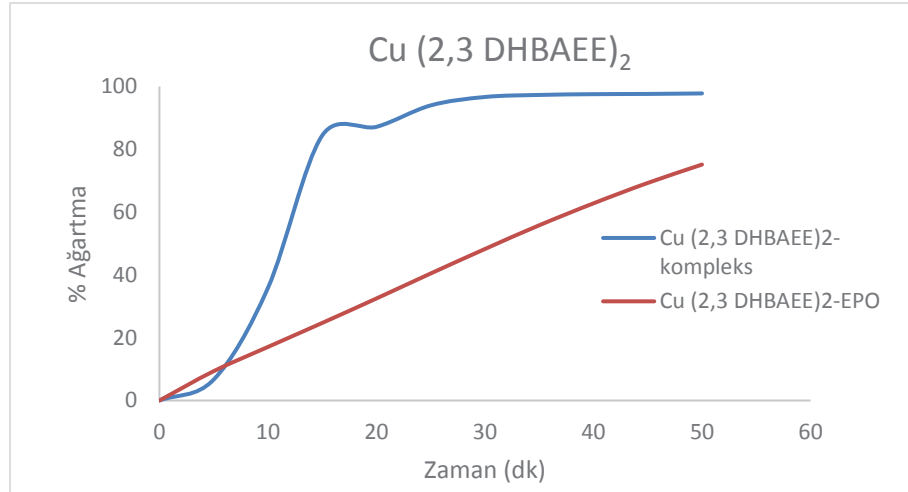


(l)



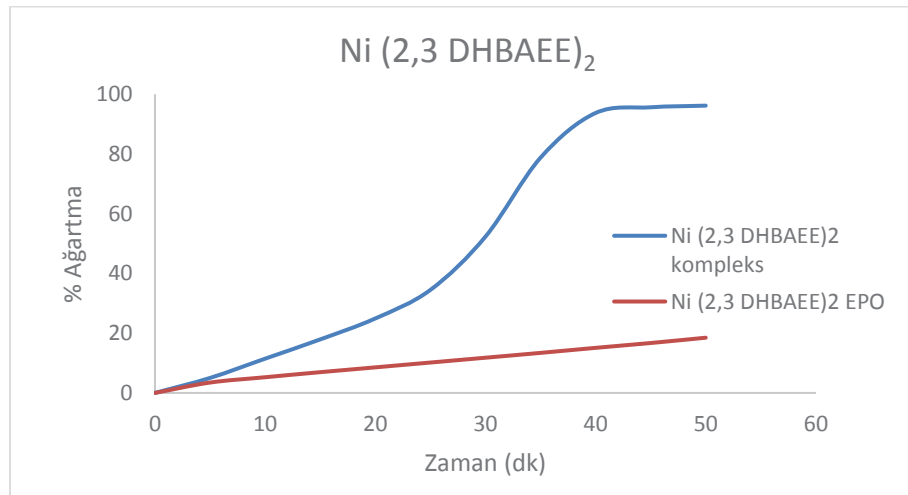
Şekil 4.2. Ağartma deneylerinde Morin boyasının Uv-vis Spektrumundaki değişim (a) Ni(2,4 DHBAE)₂, (b) Ni(2,4 DHBAE)₂-EPO, (c) Cu(2,4 DHBAE)₂, (d) Cu(2,4 DHBAE)₂-EPO, (e) Ni(2,3 DHBAEE)₂, (f) Ni (2,3 DHBAEE)₂-EPO, (g) Cu(2,3 DHBAEE)₂, (h) Cu(2,3 DHBAEE)₂-EPO, (i) Cu(2,4 DHBAEE)₂, (j) Cu(2,4 DHBAEE)₂-EPO, (k) Pd(2,4 DHBAEE)₂, (l) Pd(2,4 DHBAEE)₂-EPO, (m) TAED=Katalizörx120, (n) Katalizörsüz

Hazırlanan komplekslerin ve epoksi polimerlerin ağartma etkinliği incelenmiş ve belirlenen zamanda Morin boyanın renk giderim yüzdesi bakımından karşılaştırılmıştır. Grafikte görüldüğü gibi 411 nm deki veriler alınarak hesaplanan Cu (2,3 DHBAEE)₂ kompleksinin 15 dakika sonunda Morin boyasının renk giderim yüzdesi %84 olarak bulunurken, Cu (2,3 DHBAEE)₂-EPO polimerinde lineer bir artış gözlenmiştir. Kompleksteki boya giderimi yüzdesi 50 dakika sonunda %97 olarak hesaplanmıştır.



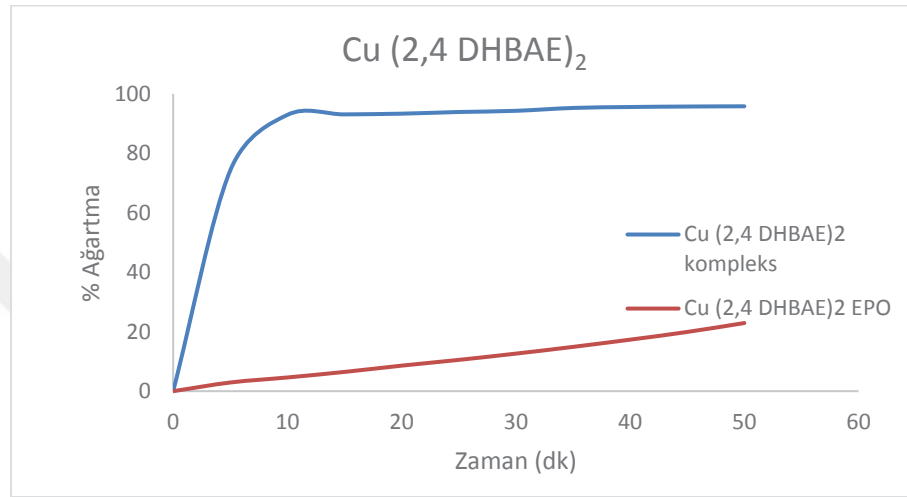
Şekil 4.3. Cu (2,3 DHBAEE)₂ kompleks ve epoksi polimerine ait %Ağartma-Zaman grafiği

Ni (2,3 DHBAEE)₂ kompleksinin 30 dakikaya kadar yavaş bir ağartma söz konusu iken 30 dakikadan sonra hızlı bir artış göstermiştir. 50 dakika sonunda ağartma yüzdesi %95 olarak hesaplanmıştır. Cu (2,3 DHBAEE)₂ ile aynı liganda sahip olmalarına rağmen Ni metalinin tetrahedral yapıya daha yatkın olması ağartmanın ilerlemesini yavaşlatmıştır. Ni (2,3 DHBAEE)₂- EPO polimerinde ise ağartma işlemi tamamlanmayıp %18 olarak 50 dakika sonunda bulunmuştur.



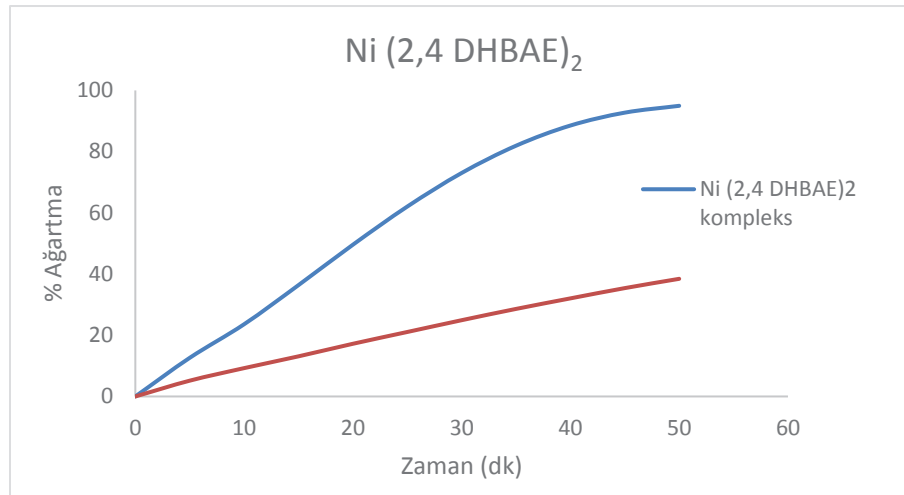
Şekil 4.4. Ni (2,3 DHBAEE)₂ kompleks ve epoksi polimerine ait %Ağartma-Zaman grafiği

Cu (2,4 DHBAE)₂ kompleks ve epoksi polimerine ait 411 nm deki veriler ile oluşturulan aşağıdaki grafikte komplekse ait logaritmik artan eğriden de anlaşıldığı gibi 10 dakikaya kadar hızlı bir ağartma söz konusu iken 10 dakika sonunda ağartma işleminin %95 lerde kaldığı ve eğrinin sabitlendiği görülmektedir. Cu (2,4 DHBAE)₂- EPO polimerinin ise yavaş bir artış gösterdiği ve 50 dakika sonunda yüzdenin 22 olarak görülmesi ağartma işleminin tamamlanmadığını göstermektedir.



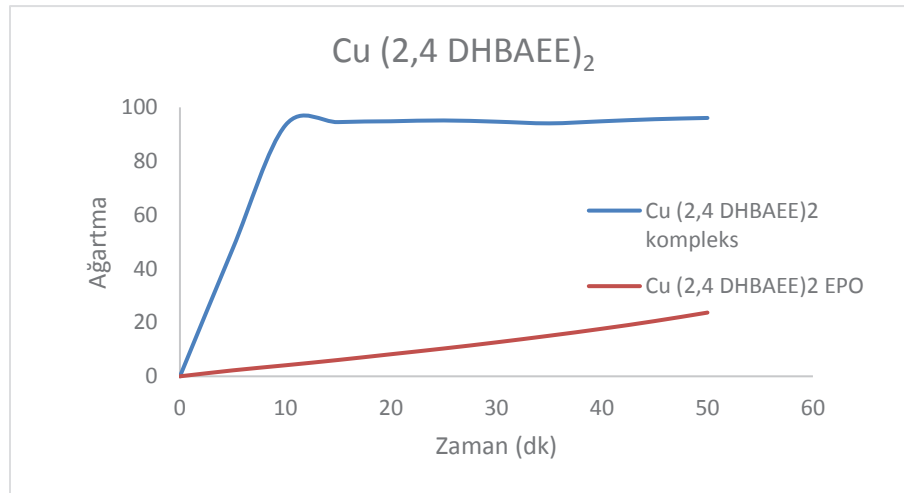
Şekil 4.5. Cu (2,4 DHBAE)₂ kompleks ve epoksi polimerine ait %Ağartma-Zaman grafiği

Grafikteki verilere göre Ni (2,4 DHBAE)₂ kompleksine ait 50 dakika sonuna kadar logaritmik artış göstererek ağartma yüzdesi %94 olarak bulunmuştur. Ni (2,4 DHBAE)₂- EPO polimerinde ise yavaş bir ağartma söz konusu iken işlem sonunda ağartma %38 olarak tamamlanmıştır.



Şekil 4.6. Ni (2,4 DHBAE)₂ kompleks ve epoksi polimerine ait %Ağartma-Zaman grafiği

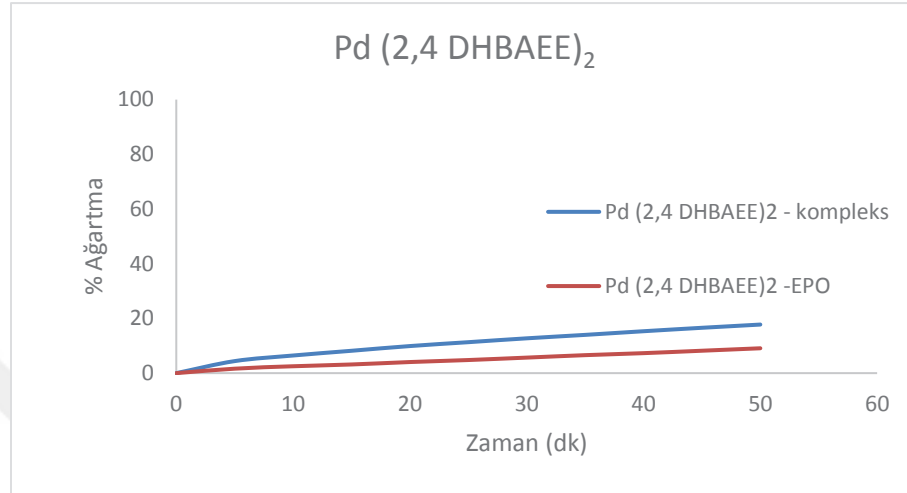
Cu (2,4 DHBAEE)₂ komplekse ve polimerine ait grafikte de görüldüğü gibi kompleksin 10 dakikaya kadar lineer bir şekilde ağartmanın %94 lere ulaştığı daha sonra zaman içinde ağartmanın sabit bir şekilde devam ettiği görülmektedir. Komplekse ait oluşturulan epoksi polimerin ise heterojen katalizör özelliğinden dolayı yavaş bir ağartma söz konusu olmuştur ve ağartma işleminin sonunda % 23 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7. Cu (2,4 DHBAEE)₂ kompleks ve epoksi polimerine ait %Ağartma-Zaman grafiği

Pd (2,4 DHBAEE)₂ kompleksinin ve polimerinin grafiğinde de görüldüğü gibi ağartma işlemi 50 dakika boyunca çok yavaş ilerlemiştir. Pd metaline ait kompleksin

kare düzlem yapıya sahip olması tetrahedral ve oktahedral yapılara göre daha düşük özellik göstermesi nedeniyle ağartma işleminin yavaş olduğunu göstermiştir. Ağartma sonunda kompleks için % 17 ve epoksi polimeri için % 9 olarak ağartma hesaplanmıştır.



Şekil 4.8. Pd (2,4 DHBAEE)₂ kompleks ve epoksi polimerine ait %Ağartma-Zaman grafiği

Komplekslere ve polimerlere ait 50 dakika sonunda ağartma yüzdeleri tablo halinde aşağıda verilmiştir.

Tablo 4.3. Komplekslere ait morin boyasının ağartılması (Homojen Katalizör)

Katalizör	Tam ağartma için geçen süre	45 dakikadaki ağartma yüzdesi
Cu (2,3 DHBAEE) ₂	15	97
Ni (2,3 DHBAEE) ₂	45	96
Cu (2,4 DHBAEE) ₂	10	96
Pd (2,4 DHBAEE) ₂	Ağartma tamamlanmadı	17
Cu (2,4 DHBAE) ₂	10	95
Ni (2,4 DHBAE) ₂	45	94

Tablo 4.4. Epoksi polimerlere ait morin boyasının ağartılması (Heterojen Katalizör)

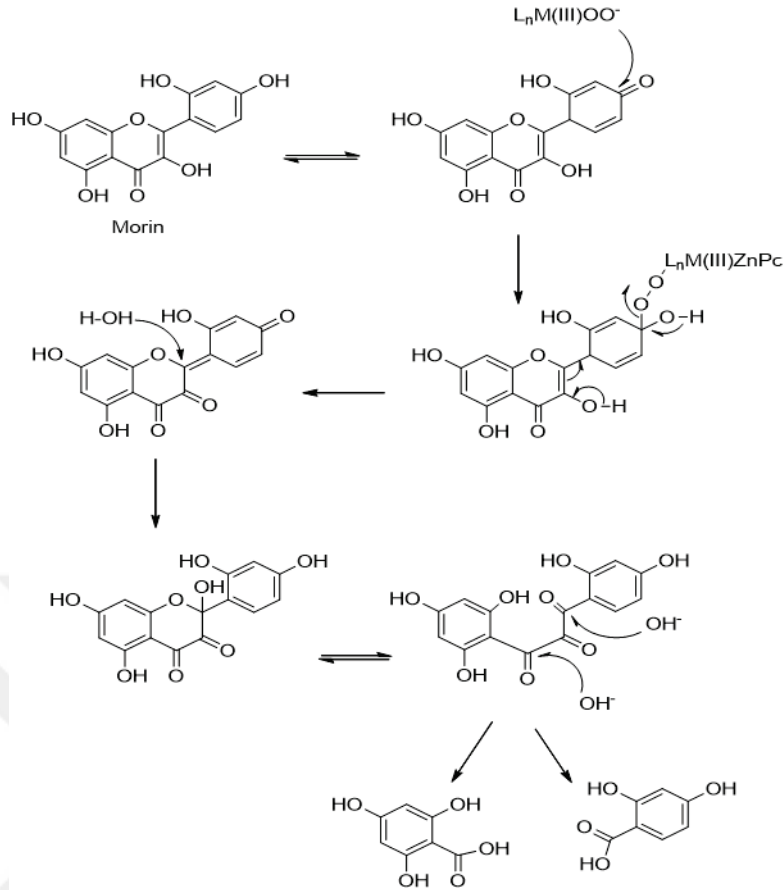
Katalizör	Tam ağartma için geçen süre	45 dakikadaki ağartma yüzdesi
Cu (2,3 DHBAEE) ₂ - EPO	Ağartma tamamlanmadı	75
Ni (2,3 DHBAEE) ₂ - EPO	Ağartma tamamlanmadı	18
Cu (2,4 DHBAEE) ₂ - EPO	Ağartma tamamlanmadı	23
Pd (2,4 DHBAEE) ₂ - EPO	Ağartma tamamlanmadı	9
Cu (2,4 DHBAE) ₂ - EPO	Ağartma tamamlanmadı	22
Ni (2,4 DHBAE) ₂ - EPO	Ağartma tamamlanmadı	38

BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında üç farklı yapıda Schiff bazı ligandı düşünülerek kompleksleri sentezlenmiş ve karakterizasyonları yapılmıştır. Sentezlenen komplekslerin karakterizasyonları spektroskopik verilere dayanılarak gerçekleştirilmiştir. Komplekslerin yapılarının aydınlatılmasında özellikle kütle spektroskopisi ve Infrared (Kızılötesi) Spektroskopisi kullanılmıştır. $\text{Cu}(2,4\text{ DHBAEE})_2$ kompleksi için elde edilen tek kristal ile kristalografik yapı aydınlatılması gerçekleştirilmiştir. Bu sayede spektroskopik olarak benzer parametrelerin elde edilmesi, diğer moleküllerin de hedeflendiği şekilde sentezlendiklerinin kanıtlar niteliktedir.

Bu çalışmada farklı ligantların farklı kompleksleri ve bunların epoksi polimerleri ağartma katalizörü olarak sentezlenmiştir. Katalizörlerin her biri Morin boyasına karşı farklı aktiviteler göstermiştir. Şekil 4.1’de hidrojen peroksit ve katalizörün eklenmesi ile ağartmanın başladığı zaman 411 nm de ki karakteristik morin boyasının absorbandsındaki düşüşün katalizörler tarafından 25 °C de hidrojen peroksit varlığında sebep olunan morin ağartma etkisini göstermektedir. Hazırlanan katalizörlerin ağartma aktiviteleri Morin boyasının 411 nm görünür bölgedeki absorpsiyon bantlarının azalması ile tespit edildi.

360 nm absorbands artışları aktif katalitik türlerin oluşumunu göstermektedir. Bu türler daha ileri reaksiyonlar ile tamamen suda çözünür renksiz küçük moleküllere parçalanmaktadırlar. İlgili bozunma ürünleri literatürde verilmiştir (Şekil 5.1) [68]. Elde edilen sonuçlara göre, H_2O_2 mevcudiyetinde karşılık gelen serbest metal iyonlarıyla karşılaştırıldığında hazırlanan kompleksleri daha yüksek bir katalitik aktiviteye sahip olduğu tespit edilmiştir. Epoksi polimerlerinde ise komplekslere göre ağartmanın yavaşladığı gözlemlenmiştir.



Şekil 5.1. Morin için önerilen bozunma mekanizması

Hazırlanan katalizör örneklerinden komplekslerin genel olarak polimerlerden daha hızlı ağartma kinetiğine sahip oldukları belirlendi. Hem polimerler için ve hem de komplekslerin ağartma hızları $Cu(II) > Ni(II) > Pd(II)$ olarak verilebilir.

Yapılan çalışma metal içeren polimerlerin çözünmez nitelikte olup, heterojen baz da dahi katalitik etkililik gösterdiklerini kanıtlamıştır. Ancak ticari öneme sahip istenilen kinetik özellikte polimerik katalizörlerin hazırlanması için uygun polimer ve kompleks kombinasyonun yakalanması gerektiğini ortaya koymuştur. Bu çalışmanın devamı olarak böyle bir çalışmanın yapılması önerilebilir.

KAYNAKLAR

- [1] Küçükdumlu, A. 2010. Bazı oksim ve schiff bazları ile metal komplekslerinin incelenmesi. Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [2] Chakravorty, A. 1974. Structure Chemistry of Transition Metal Complexes of Oximes, Coordination Chemistry Reviews, 13, 1-46.
- [3] Gülcan, M. 2010. Pirimidintiyonamin ve pirimidintiyonaminden türeyen bazı schiff bazı ve metal komplekslerinin sentezi ve spektroskopik çalışmaları. Yüzüncü Yıl Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [4] Mortimer, E.C. 1987. Chemistry Berkshire, 198.
- [5] Cozzi, P.G. 2004. Metal-salen schiff base complexes in catalysis: Practical Aspects. Chem.Soc.Rew.; 33:410-421.
- [6] Tuna, M. 2011. Poli hidroksi schiff bazı metal komplekslerinin hazırlanması, karakterizasyonu ve polimerleşebilme özelliklerinin araştırılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [7] Çolak, A.T. 1999. Schiff bazı sentezinde template etki. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [8] Patai, S. 1970. Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond, Wiley, Newyork, 238-247.
- [9] Erdemir, S. 2007. Schiff bazı ve polimerlerinin geçiş metal komplekslerinin sentezi karakterizasyonu ve oksidasyon katalizörü olarak etkilerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [10] Tıǧlı, S., Küçükislamoğlu, M., Saltek, N., Yıldız, S.Z. 2004. Schiff bazı ve makrosiklik halka içeren, polimer-metal komplekslerinin hazırlanması ve yapılarının aydınlatılması, SAU Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 8 Cilt, 1. Sayı, Sakarya.
- [11] Wong, W. 2011. Metal containing polymers: facile tuning of photophysics traits and emerging applications in organic electronics and photonics. Coordination Chemistry Reviews, 255: 2469–2502.

- [12] Petrucci, R.H., Harwood, W.S. And Herring, F.G. 2002. Genel Kimya 2, Palme Yayıncılık, Ankara, 953.
- [13] Gürel, Z. 2001. Katalizörlerin hazırlanması ve endüstrideki kullanışları. Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [14] Erdik, E. 1993a. Temel Üniversite Kimyası, Cilt I. Gazi Büro yayını, Ankara, 352.
- [15] Atkins, P.W. And Shriver, D.F. 1999. Inorganic Chemistry, 485-508.
- [16] Karaca, F. 2010. Yeni tip asimetric schiff bazları ve geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [17] Wasiak, W., Urbaniak, W. 1997. Journal of Chromotography A, 757, 137- 143.
- [18] Özkar, S. ve Tunalı, N.K., 1993. Anorganik Kimya, Gazi Üniversitesi yayını, Ankara, 442-443.
- [19] Marvel C.S, Wall H.W., Torkoy, N. 1958. J. Amer. Chem. Soc., 80, 232.
- [20] Reitze, H., Sawodny, W. 1985. Inorganic Chemical Acta, 103, 53.
- [21] Deligönül, N. 2006. Schiff bazı esaslı polimerik metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik, antimikrobial ve elektriksel özelliklerinin incelenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi,
- [22] Shawodny, W., Riedere, M. 1977a. Angew. Chem., 29, 63.
- [23] Shea, K.J., Thompspon, E.A., Pandey, S.D., Beauchamp, P. 1980. Journal of the American Chemical Society, 102, 3149, 102.
- [24] Parini, V.P., Kazakova, Z.S., Okarakova, M.N., Berlin, A.A. 1962. Zh. Viskomolek. Soyed, Vol 4(4), 510.
- [25] Us, Ş. 2006. Çok dişli ligandların yeni koordinasyon bileşiklerinin sentezi, yapılarının aydınlatılması ve bazı fiziksel özelliklerinin incelenmesi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [26] Patai, S. The Chemistry of The Hydrazo, Azo and Azoxy Groups. Part I and II.
- [31] Paşa, S. 2010. Tiyo schiff bazları ve komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik etkilerinin incelenmesi ve diyot uygulamaları. Dicle Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi.
- [32] Bush, D.H. 1967. Helvetica Chimica Acta, 171.

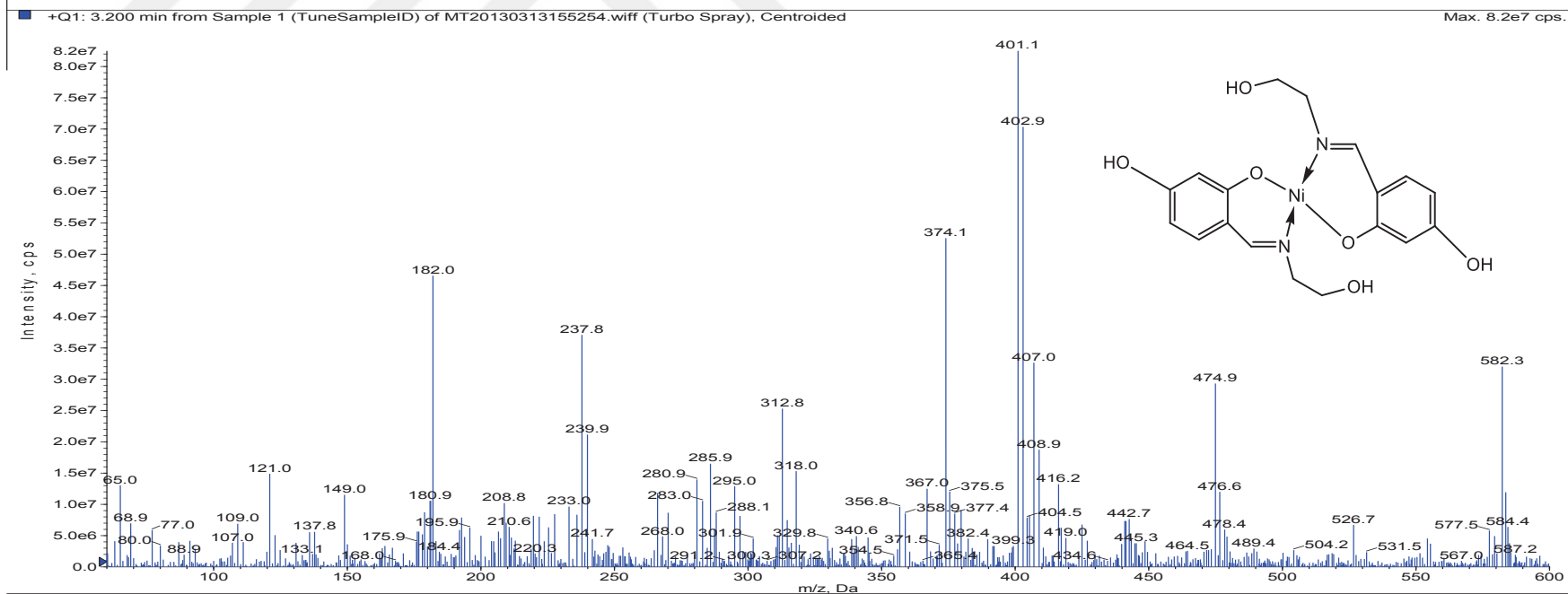
- [34] Kumar, S., Dhar, D.N. ve Sexana, P.N. 2009. Application of metal complexes of schiff bases. *Journal of Scientific&Industrial Research*, 68, 181-187.
- [35] Gupta, K.C., Sutar, A.K. ve Lim, C.C. Polymer-supported schiff base complexes in oxidation reactions. *Coordination Chemistry Reviews*, 253, 1926-1946.
- [36] Kim, W.-S., Choi, Y.-K., Kim, C.-Y., Chjo, K.-H. ve Kim, J.-S. 1993. Electrochemical reduction of thionyl chloride: catalytic effects of metalomacrocyclic compounds. *Journal of Korean Chemistry*, 37(8), 744-752.
- [37] Gupta, K.C. ve Sutar, A.K. 2008. Catalytic activities of schiff base transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, 8, 252(12-14), 1420-1450.
- [38] Neelakantan, M.A., Esakkiammal, M., v.d. 2010. Synthesis, characterization and biocidal activities of some schiff base metal complexes. *Indian Journal Pharmaceutical Science*, 72(2), 216- 222.
- [40] Singh, N., Singh M., Hundal, G., Hundala, And Martin Martinez-Ripoll 2005. Zinc templated synthesis-a route to get metal ion free tripodal ligands and lariat coronands, containing schiff bases. *Tetrahedron*, 61: 7796–7806.
- [41] Şimşek Kara, D. 2015. Poli fonksiyonel metal komplekslerinin sentezi karakterizasyonu ve farklı monomerlerle polimerleşebilme özelliklerinin araştırılması. Sakarya Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi,
- [42] Noureen, A., Saleem, S., Tabinda, F., Humaira, M.S., Bushra M. 2013. Synthesis, characterization, biological evaluation and QSAR of some Schiff base esters: Promising new antitumor, antioxidant and anti-inflammatory agents. *Pak. J. Pharm. Sci.*, 26(1), 113-124.
- [43] Lovely, K. L. P. S., Christudhas M. 2013. Synthesis, characterization and biological activities of Schiff base complexes of Cu(II), Ni(II), and Co(II) with 4-pyridine carboxaldehyde and 3-aminopyridine. *J. Chem. Pharm. Res.*, 2013, 5(2), 184-191.
- [44] Noeimi, H., Moradian M. 2013. Efficient Synthesis and Characterization of Some Novel Schiff Bases and Their Complexes of Nickel(II) and Copper (II). *Journal of Chemistry* article ID701826, 8.
- [45] Kazancı, A. 2010. Polimer schiff bazları ve metal komplekslerinin sentezi ve katalizör özelliklerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi.
- [46] Palumbo M., Cosani A., Ter Bojevich M. And Peggion E. 1977. *J. Chem. SAoc*, 99: 939.

- [47] Grunes, R., Sawondy, W. 1985. Polymeric Schiff Base complexes as solid phases in gas chromatography. *J Chromotogr*, 122:63-9.
- [48] Kaya, I., Vilayetoğlu A.R., and Mart H. 2001. The synthesis and properties of oligosalicylaldehyde and its Schiff Base oligomer, polymer. 42, 4859-4865.
- [49] Chan, W.K. 2007. Metal containing polymers with heterocyclic rigid main chains. *Coordination Chemistry Reviews*, 251, 2104-2118.
- [50] Khuhawar, M.Y., Mughal, M.A., Channar A.H. 2004. Synthesis and characterization of some new Schiff base polymers. *European Polymer Journal* 40, 805–809.
- [51] Grigoropoulou, G., Clark, J.H., Elings, J.A. 2003. Recent developments on the epoxidation of alkenes using hydrogen peroxide as an oxidant. *Green Chemistry*, 5, 1-7.
- [52] Costmagna, J., Vargas, J., Latorre, A., and Mena, G. 1992. *Coordination Chemistry Reviews*, 119: 67-88.
- [53] Stoe & Cie 2002. X-Area (Version 1.18). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- [54] Stoe & Cie 2002. X-RED32 (Version 1.04). Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- [55] Sheldrick G.M. 2008. *Acta Crystallographica*, A64, 112-122.
- [56] Farrugia L.J. 1997. *Journal of Applied Crystallography*, 30 565.
- [57] Farrugia, L.J. 1999. *Journal of Applied Crystallography*, 32, 837-838.
- [58] Wieprecht T., Heinz U., Xia J., Schlingloff G., Dannacher J. 2004. *Surfact J. Deterg.*, 7, 59.
- [59] Tunç S., Duman O., Gurkan T. 2013. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 1414.
- [60] Morlot, J., Uyttebroeck N., Agustin D., Poli R. 2013. Solvent-free epoxidation of olefins catalyzed by '[moo2(sap)]': a new mode of tert-butylhydroperoxide activation. *Chem CatChem.*, Vol. 5, Issue 2, 601-611.
- [61] Mishtu D., Chebrolu P. R., Pauli K. S., Kari R. 2002. Mono-, di- and tri-nuclear Ni(II) complexes of N-, O-donor ligands: structural diversity and reactivity. *Inorganic Chemistry Communications*, 5, 924–928.
- [62] Mishtu D., Chebrolu P. R., Pauli K. S., Kari R. 2002. Synthesis, structural diversity, inter-conversion and reactivity of Cu(II) complexes of hydroxy-rich molecules. *Inorganic Chemistry Communications*, 5, 380–383.

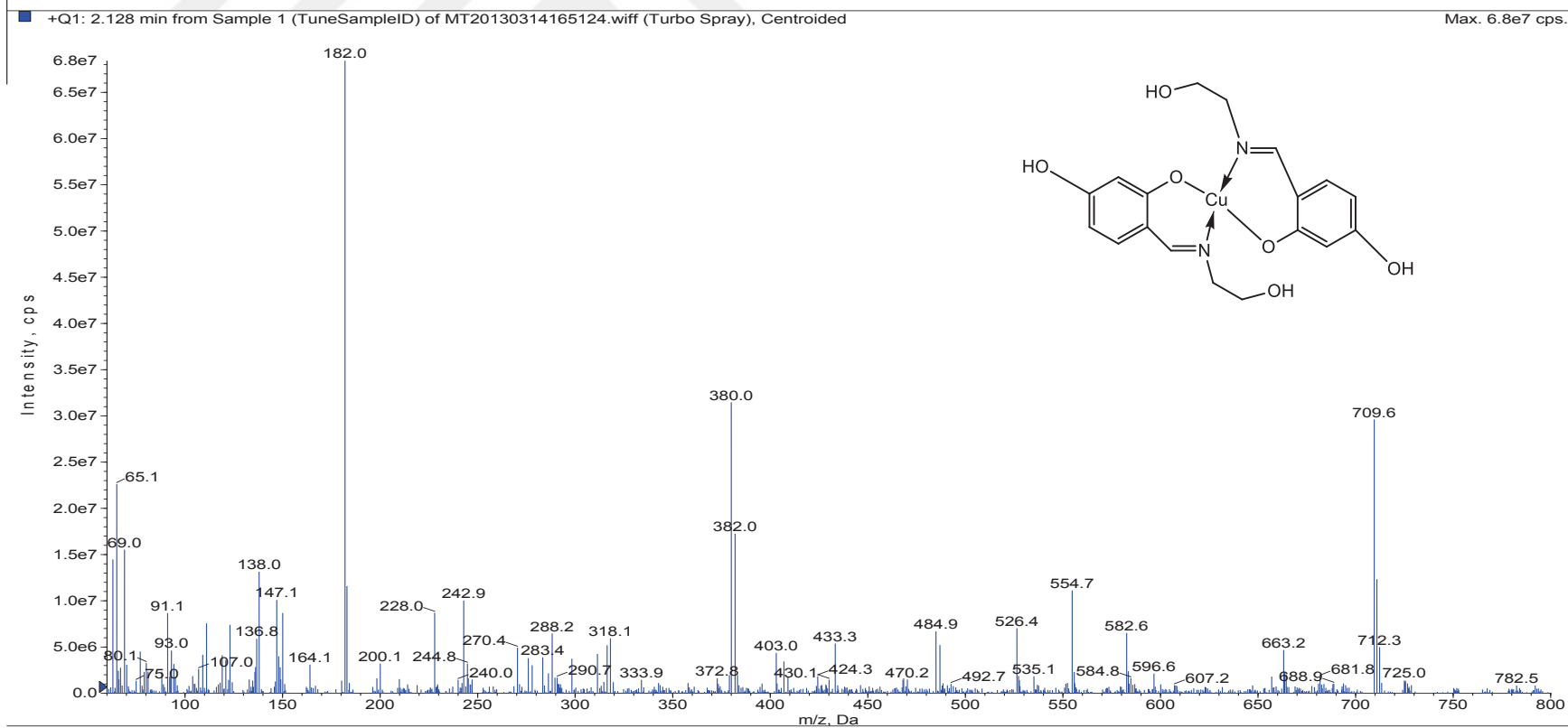
- [63] Alexandre C. S., André L. C. R., Jackson A. L. C. R. 2015. Synthesis, structure and application to L-lactide polymerization of a new phenoxy-imine iron(III) complex. *Inorganic Chemistry Communications*, 55, 39–42.
- [64] Ranlong Duan, Bo Gao, Xiang Li, Xuan Pang, Xianhong Wang, Huili Shao, Xuesi Chen. 2015. Zinc complexes bearing tridentate O,N,O-type half-Salen ligands for ring-opening polymerization of lactide. *Polymer* 71, 1-7.
- [65] Ruiz M., Perelló L., Ortiz R., Castiñeiras A., Maichle-Mössmer C., Cantón E. 1995. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 59, 801-810.
- [66] Charlot M.F., Jeannin S., Jeannin Y., Kahn O., Lucrece-Abaul J., Martin-Frere J. 1979. *Inorganic Chemistry*, 18, 1675-1681.
- [67] Matović Z. D., Miletić V. D., Samardžić G., Pelosi G., Ianelli S., Trifunović S. 2005. *Inorganica Chimica Acta*, 358, 3135-3144.
- [68] Şen P., Kara Ş. D., Yıldız S. Z. 2015. *Applied Organometallic Chemistry*, 29, 509–516.

EKLER

1. Ni(2,4 DHBAE)₂ Mass Spektrumu



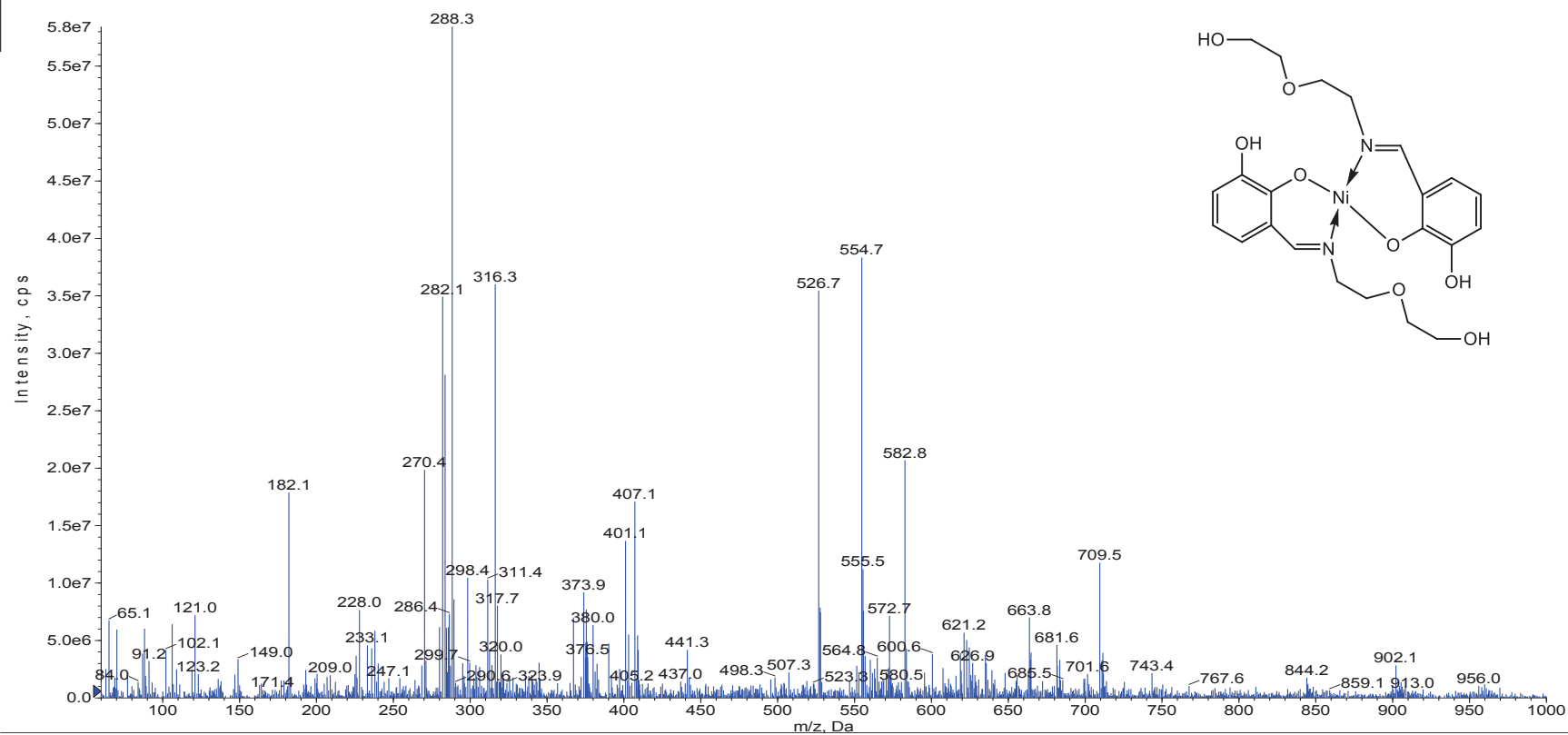
2. Cu(2,4 DHBAE)₂ Mass Spektrum



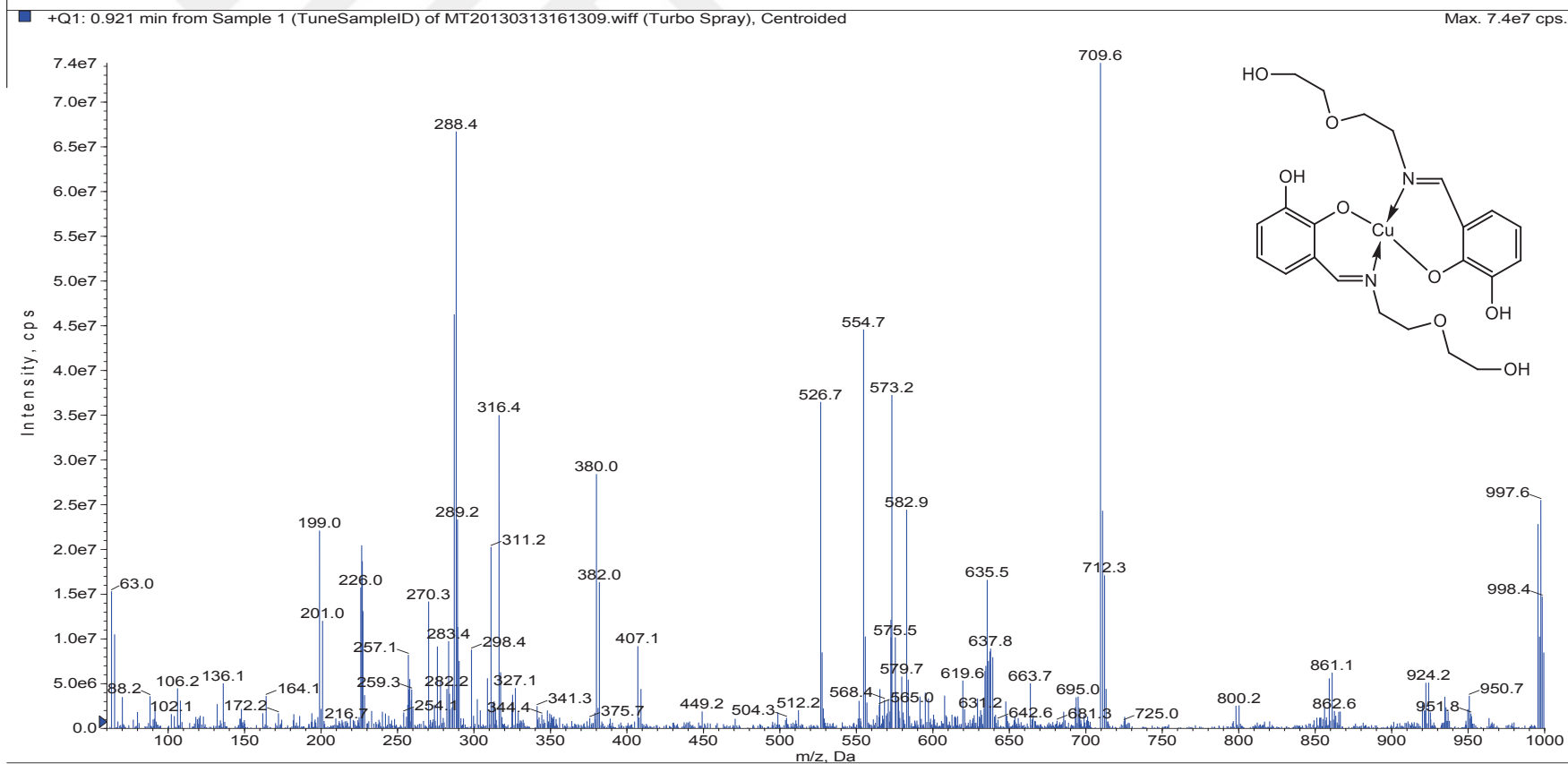
3. Ni(2,3 DHBAEE)₂ Mass Spektrum

+Q1: 3.551 min from Sample 1 (TuneSampleID) of MT20130313160045.wiff (Turbo Spray), Centroided

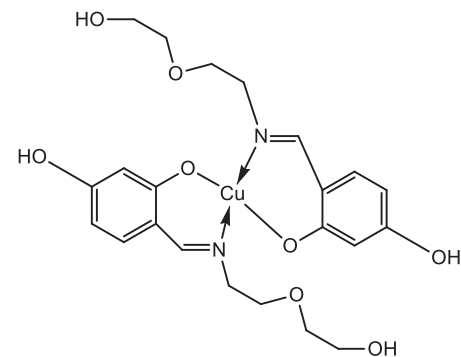
Max. 5.8e7 cps.



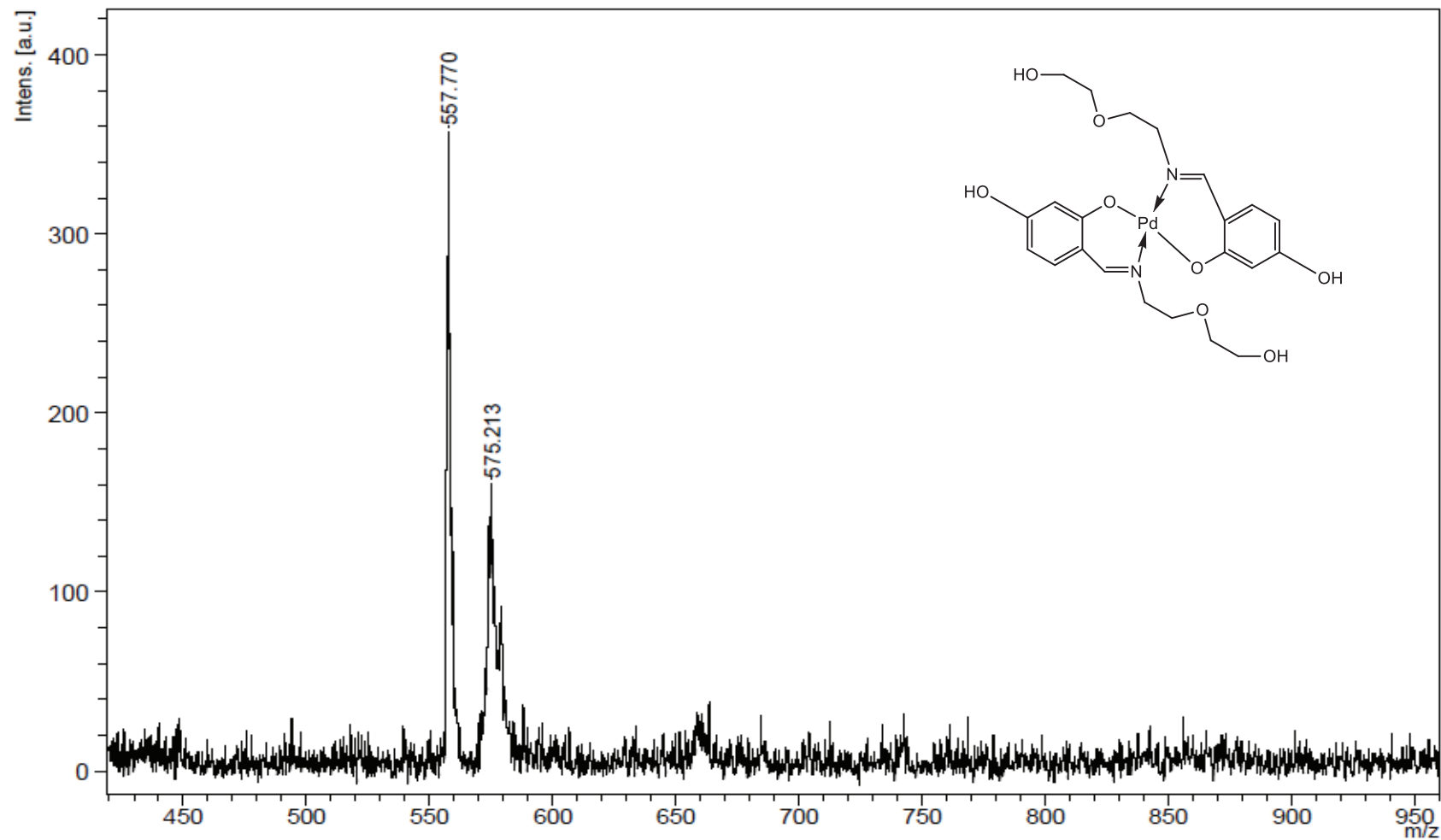
4. Cu(2,3 DHBAEE)₂ Mass Spektrumu



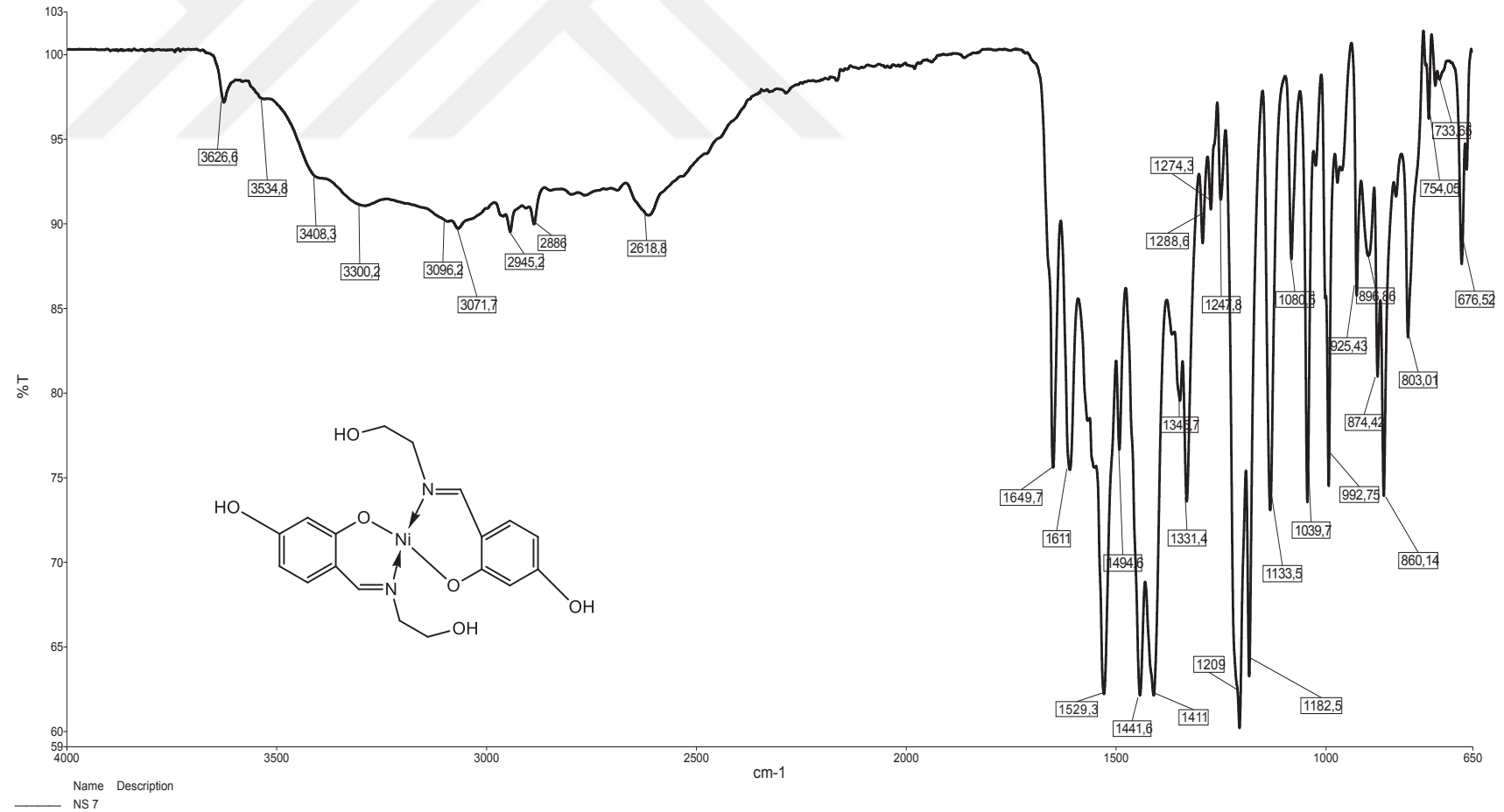
Max. 1.9e7 cps.



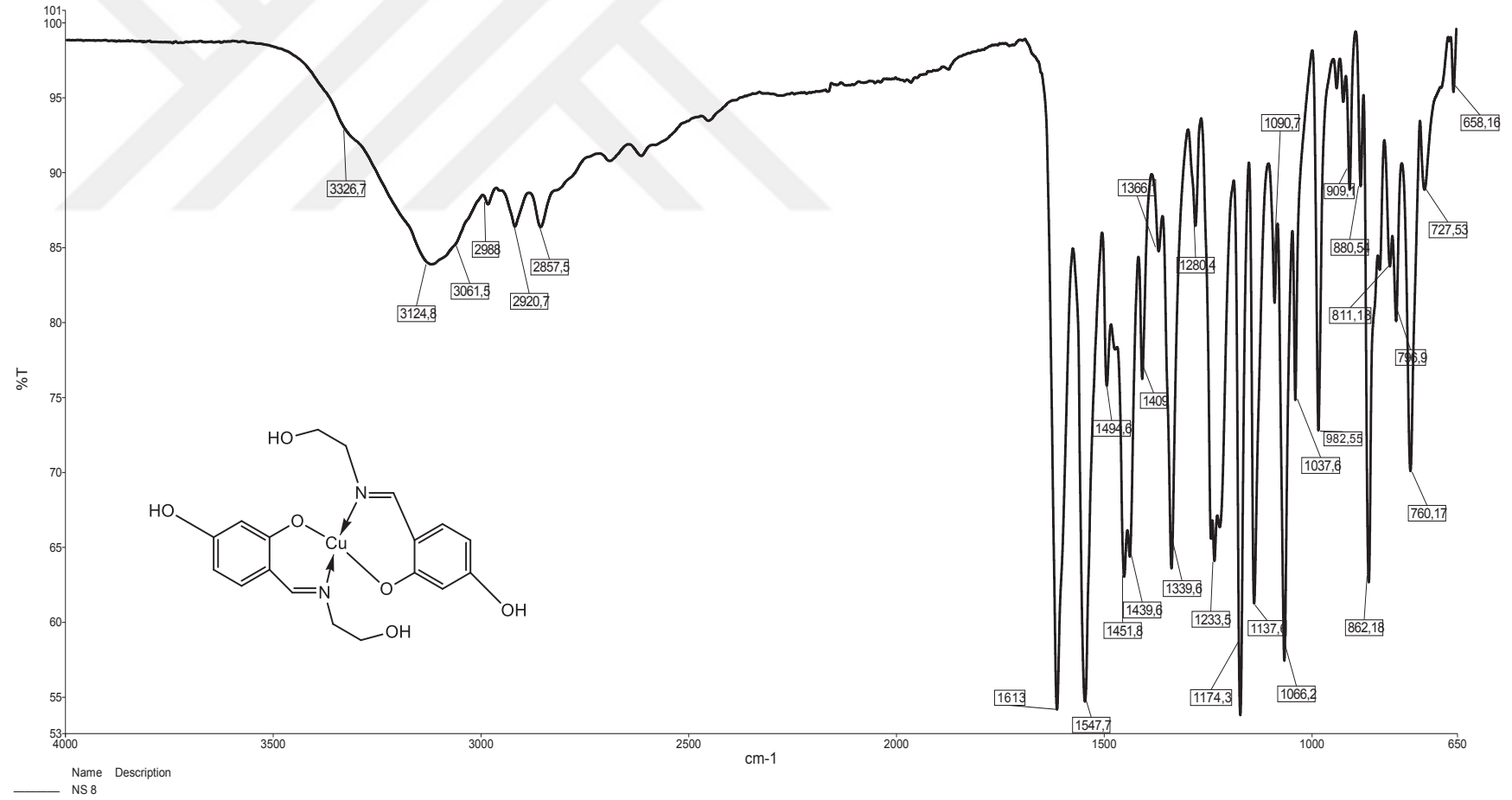
6. Pd (2,4 DHBAEE)₂ Mass Spektrumu



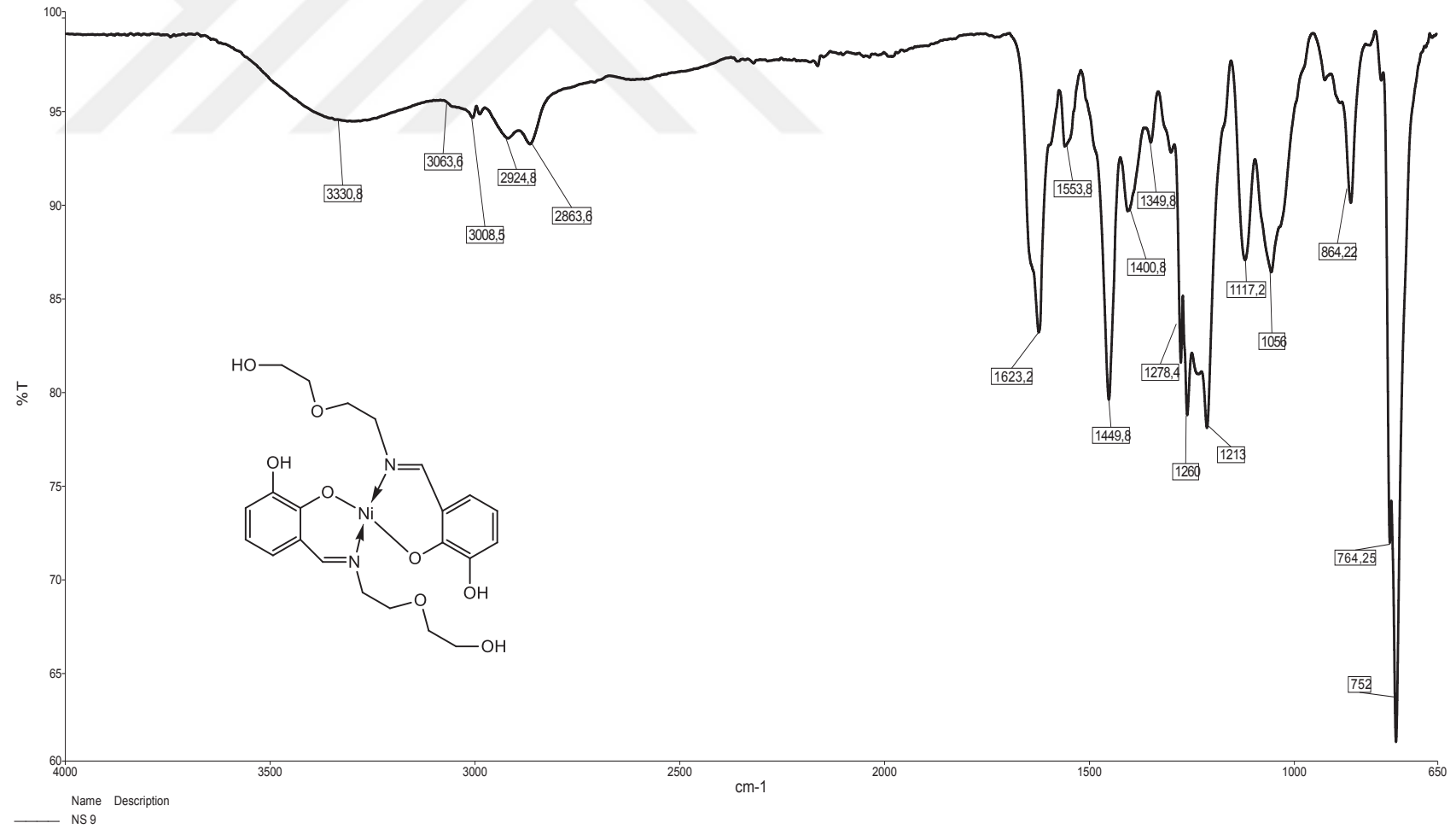
7. Ni(2,4 DHBAE)₂ Kompleksinin FTIR Spektrumu



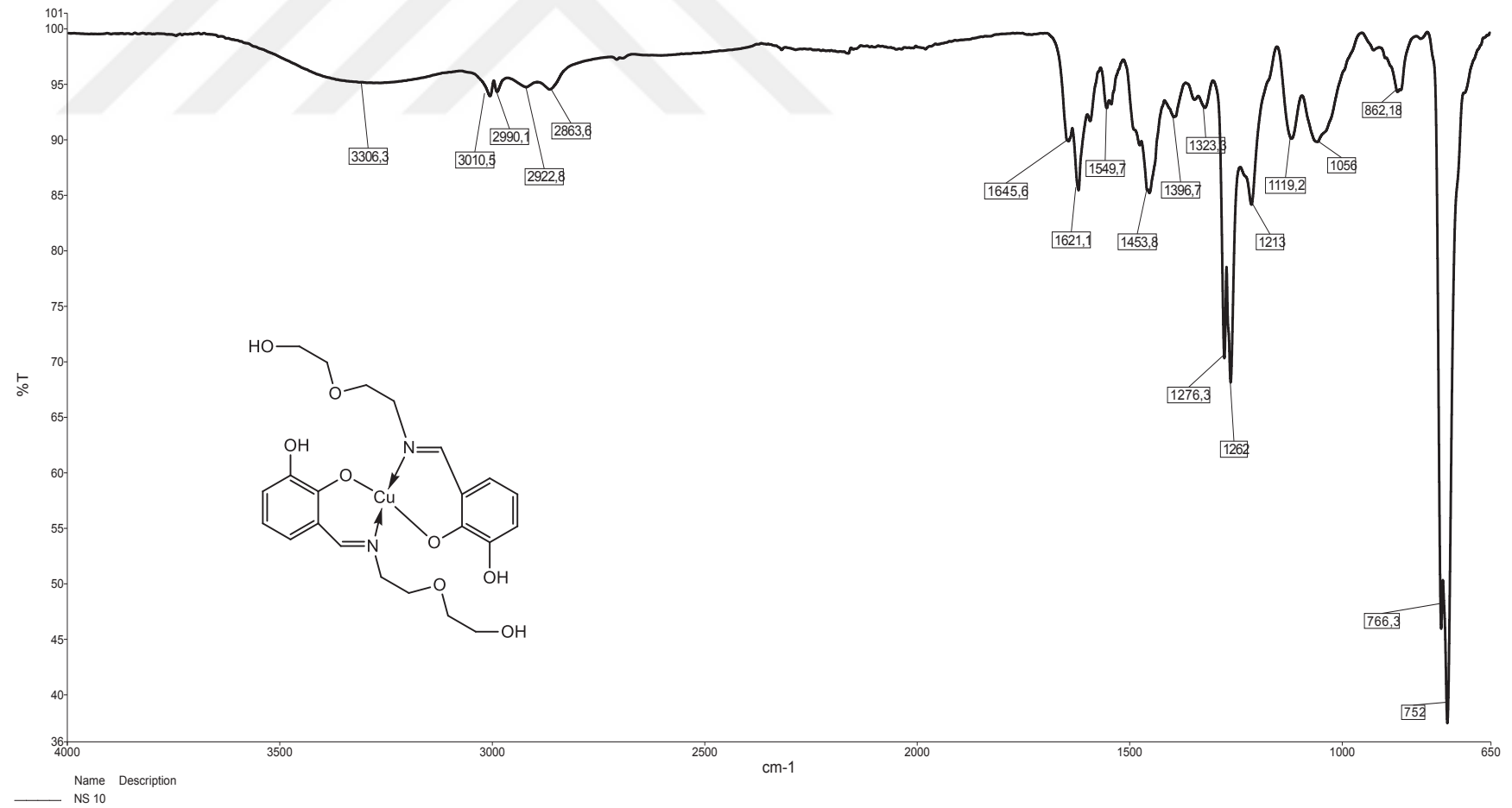
8. Cu(2,4 DHBAE)₂ Kompleksinin FTIR Spektrumu



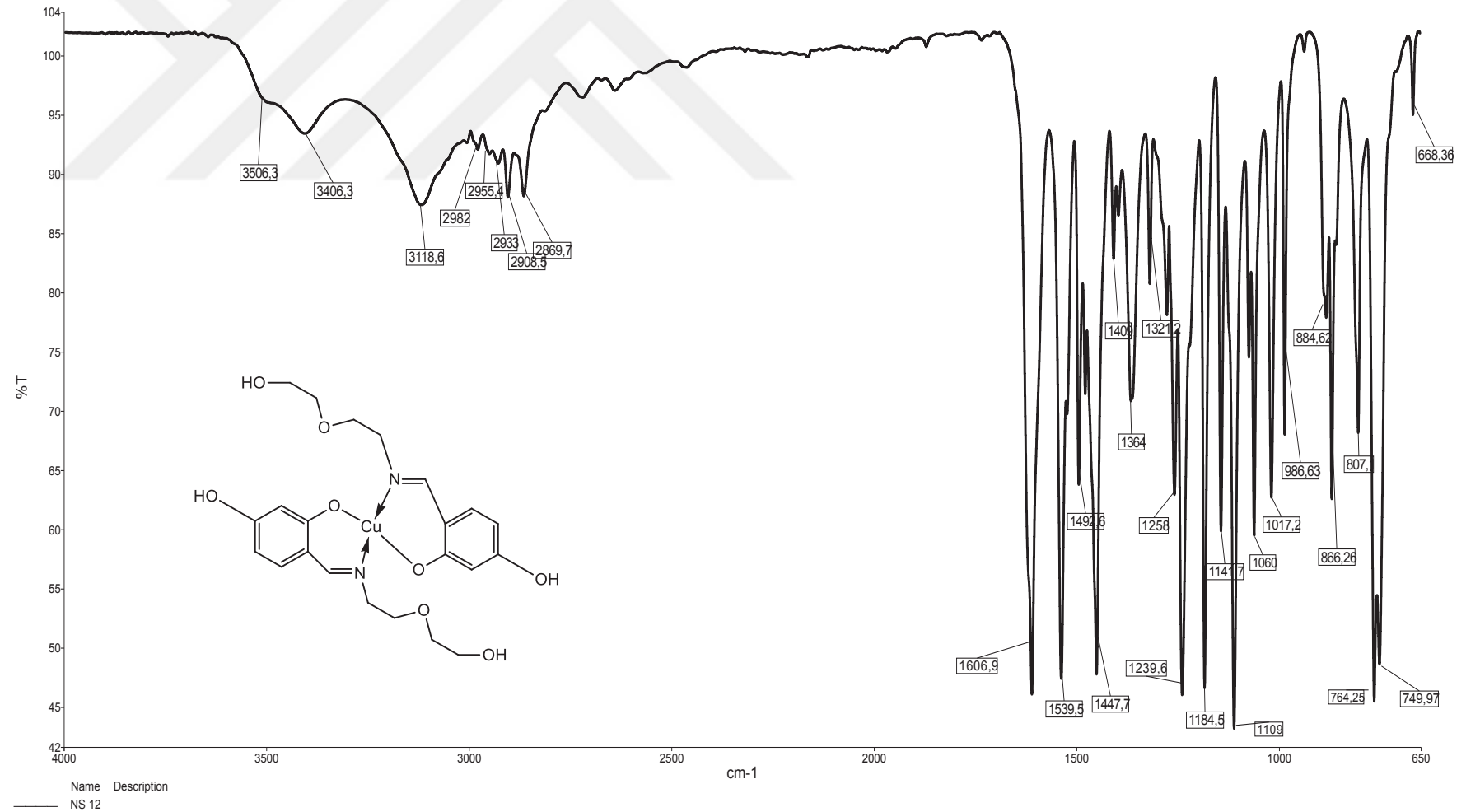
9. Ni(2,3 DHBAEE)₂ Kompleksinin FTIR Spektrumu



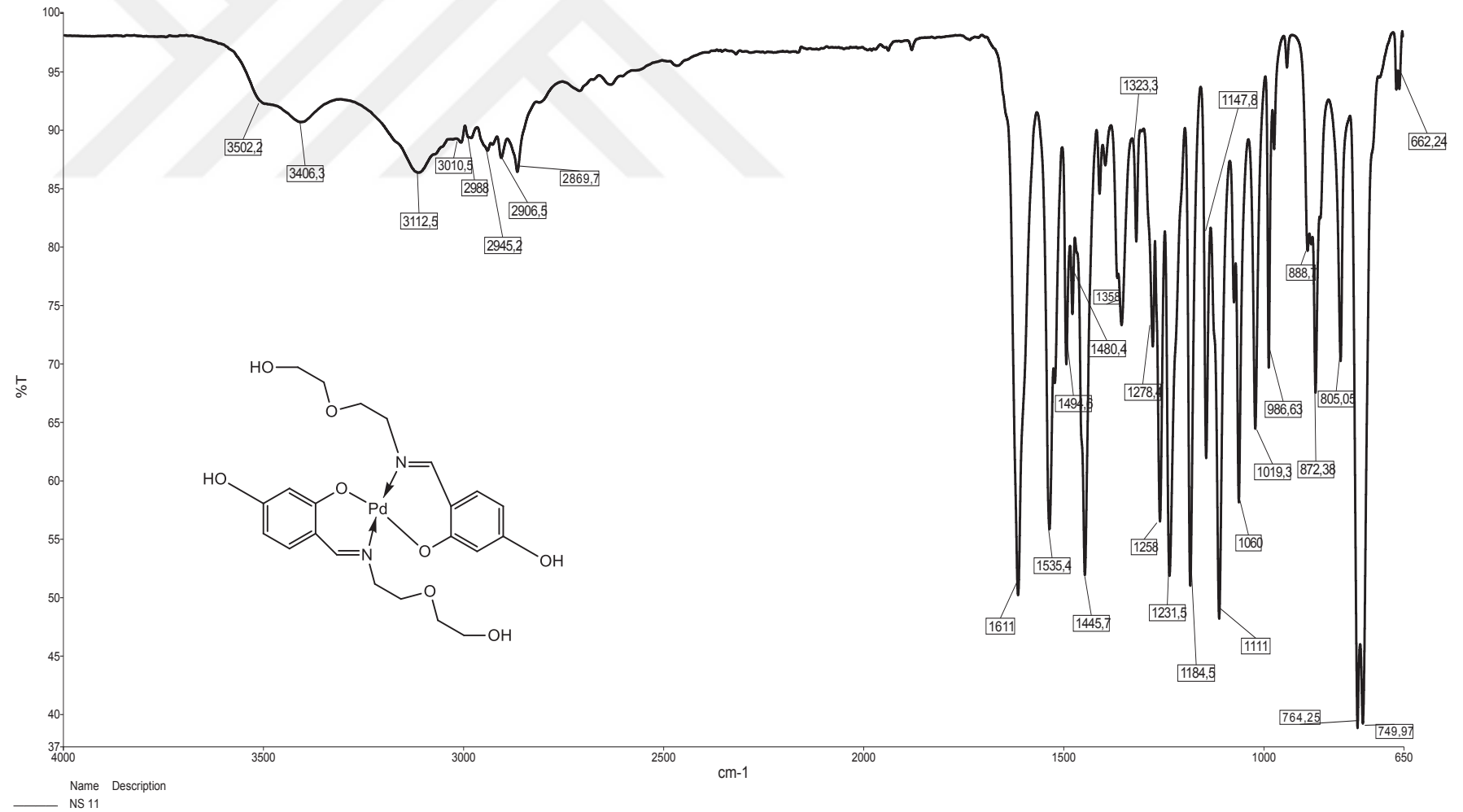
10. Cu(2,3 DHBAEE)₂ Kompleksinin FTIR Spektrumu



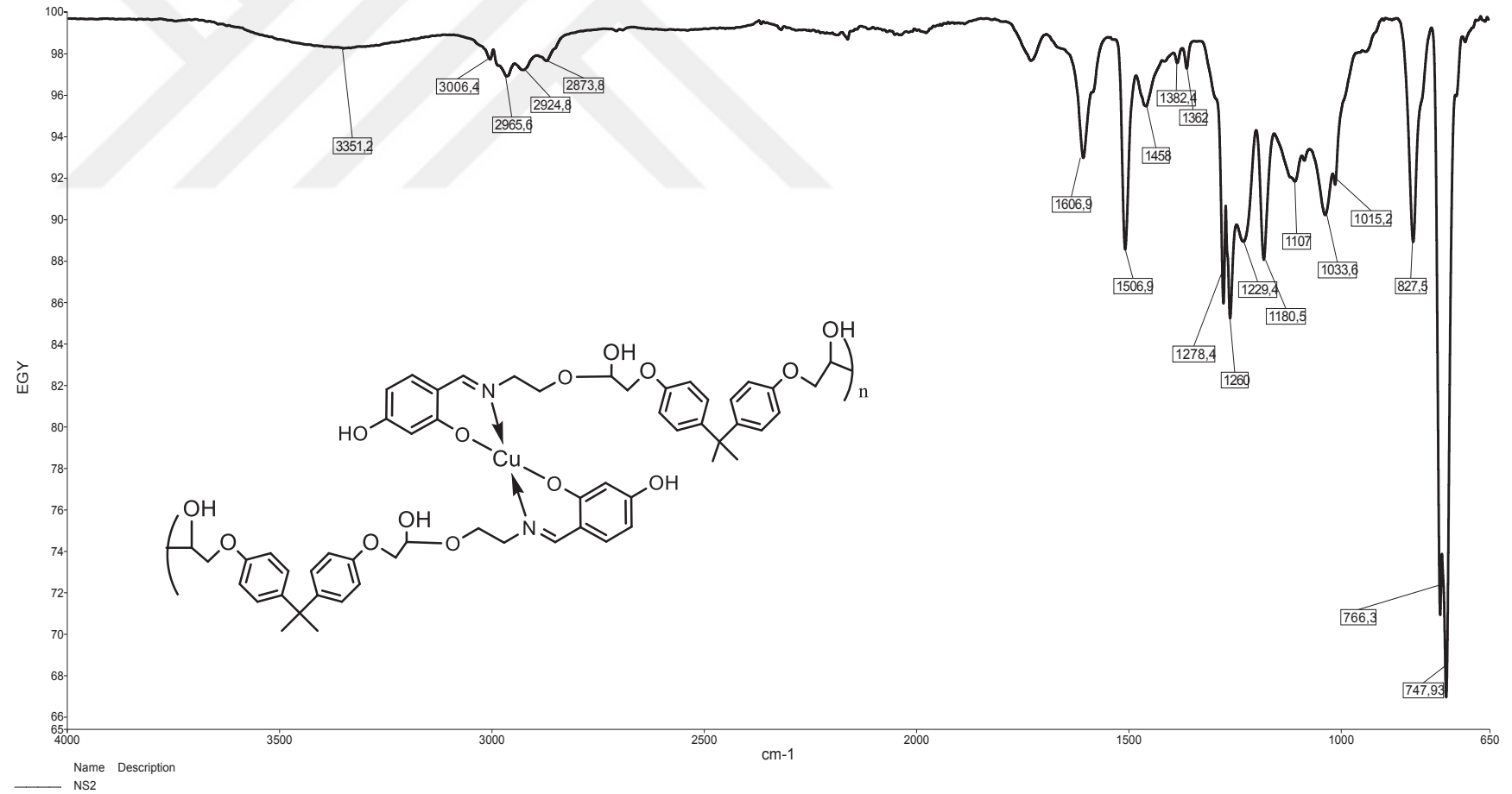
11. Cu(2,4 DHBAEE)₂ Kompleksinin FTIR Spektrumu



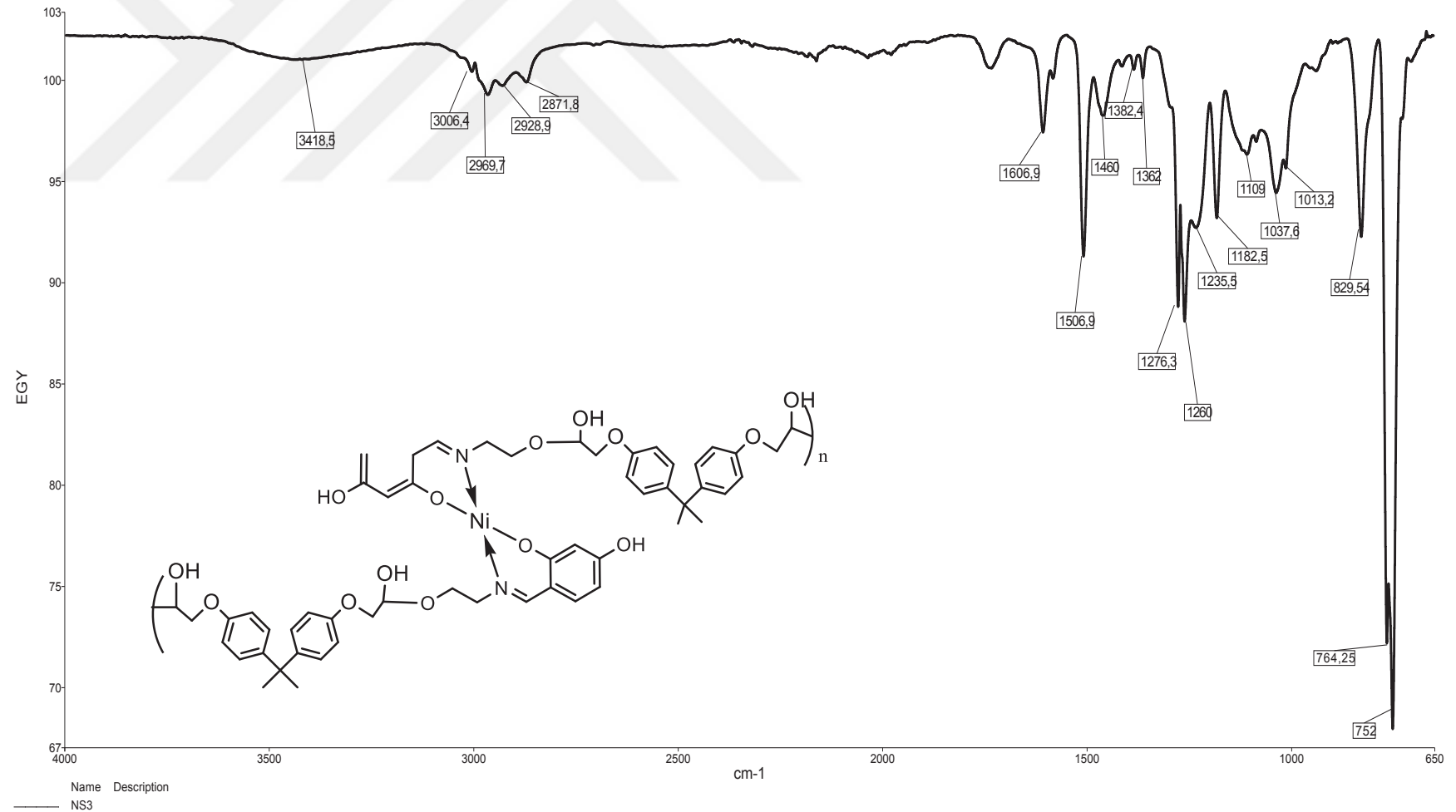
12. Pd(2,4 DHBAEE)₂ Kompleksinin FTIR Spektrumu



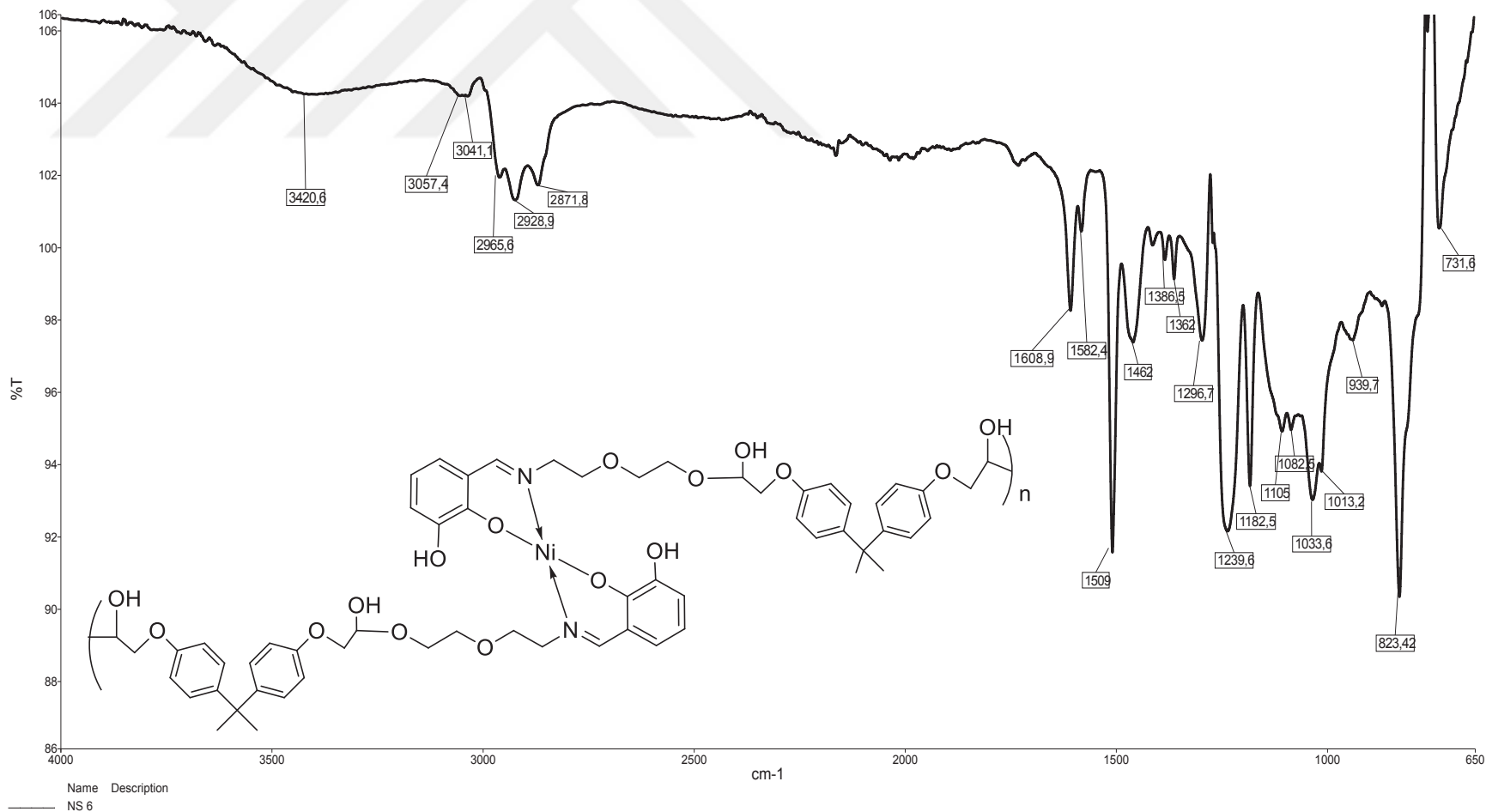
13. Cu(2,4 DHBAE)₂ – EPO Polimerinin FTIR Spektrumu



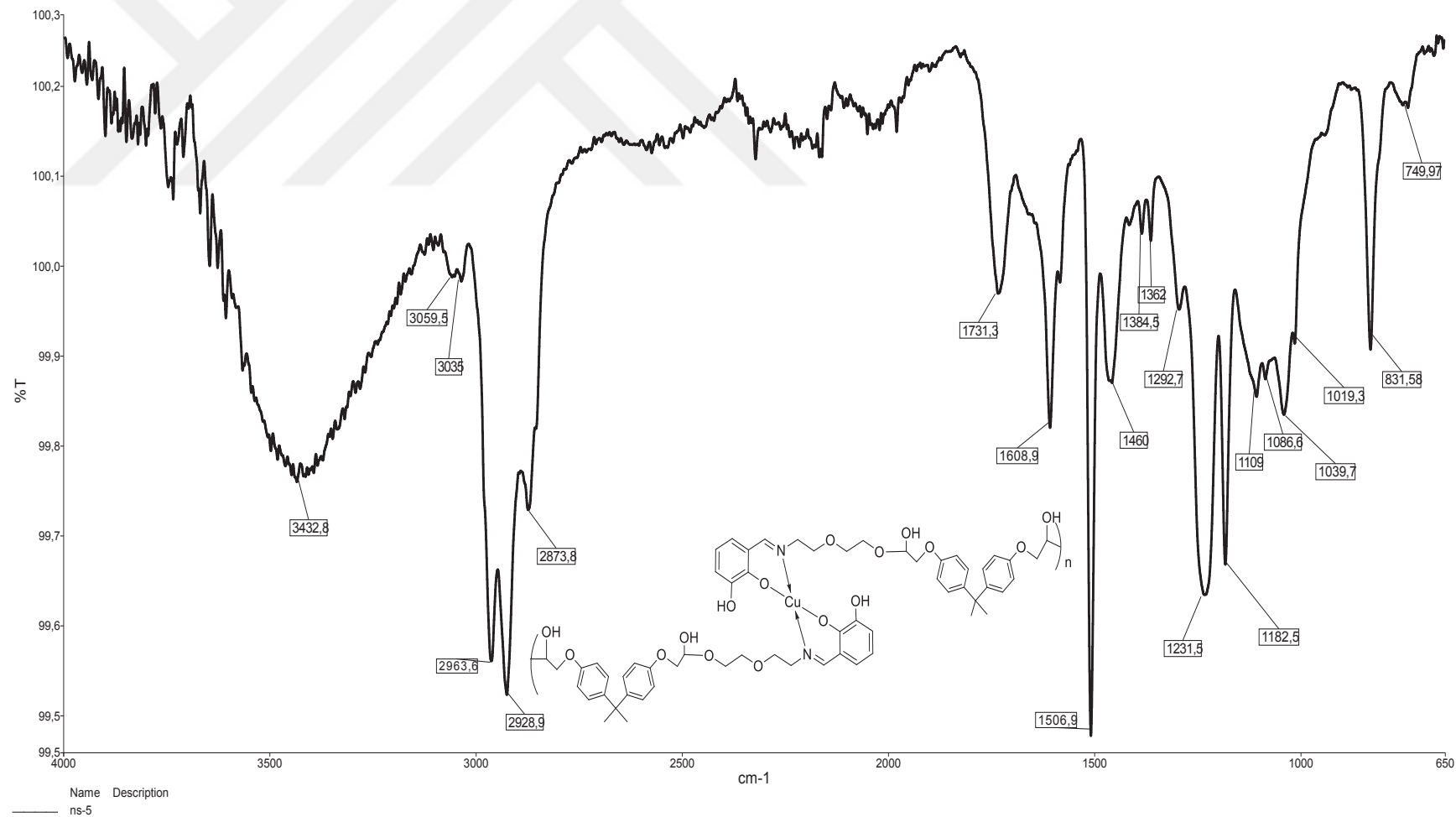
14. Ni(2,4 DHBAE)₂ – EPO Polimerinin FTIR Spektrumu

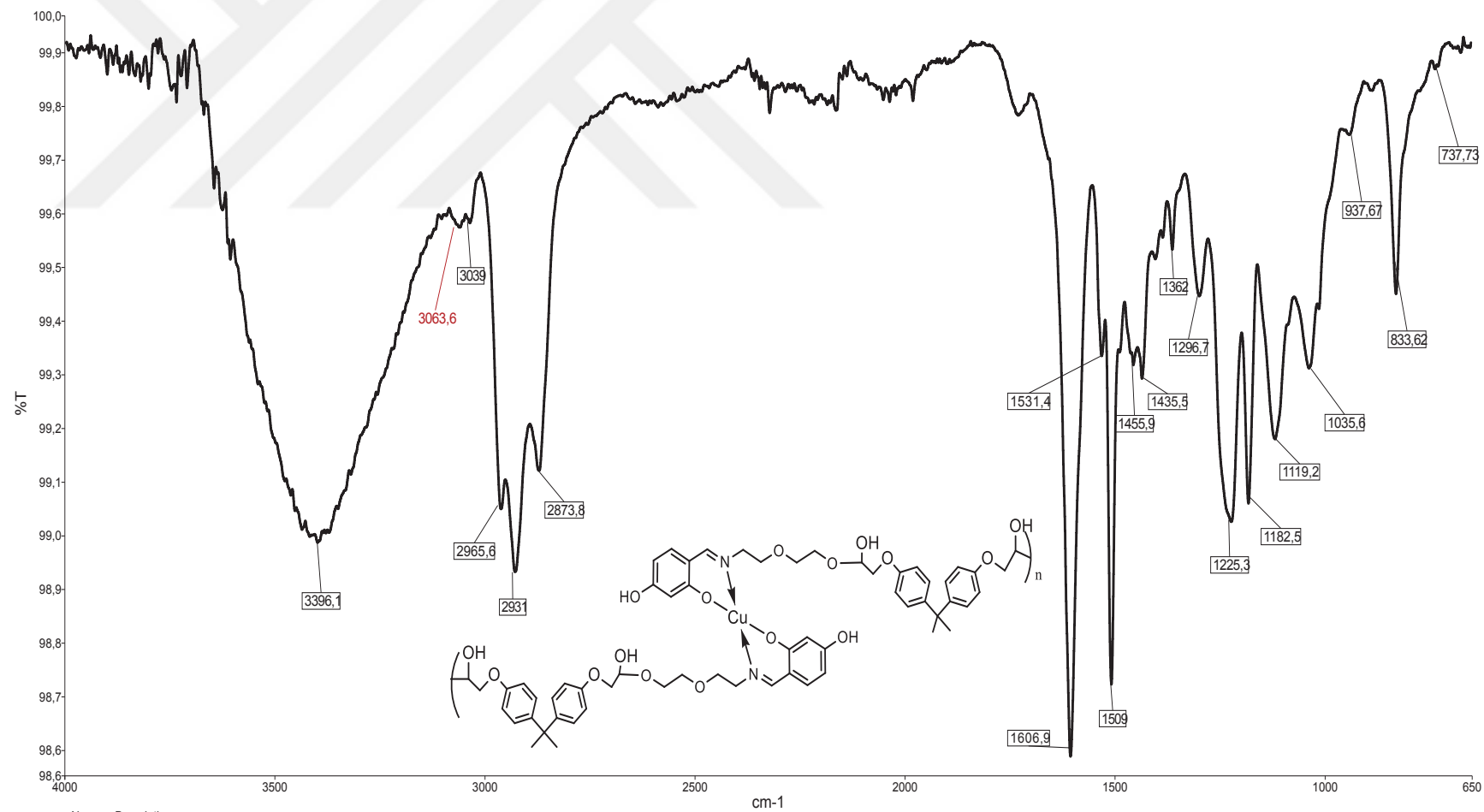


15. Ni(2,3 DHBAEE)₂ - EPO Polimerinin FTIR Spektrumu



16. Cu(2,3 DHBAEE)₂ – EPO Polimerinin FTIR Spektrumu

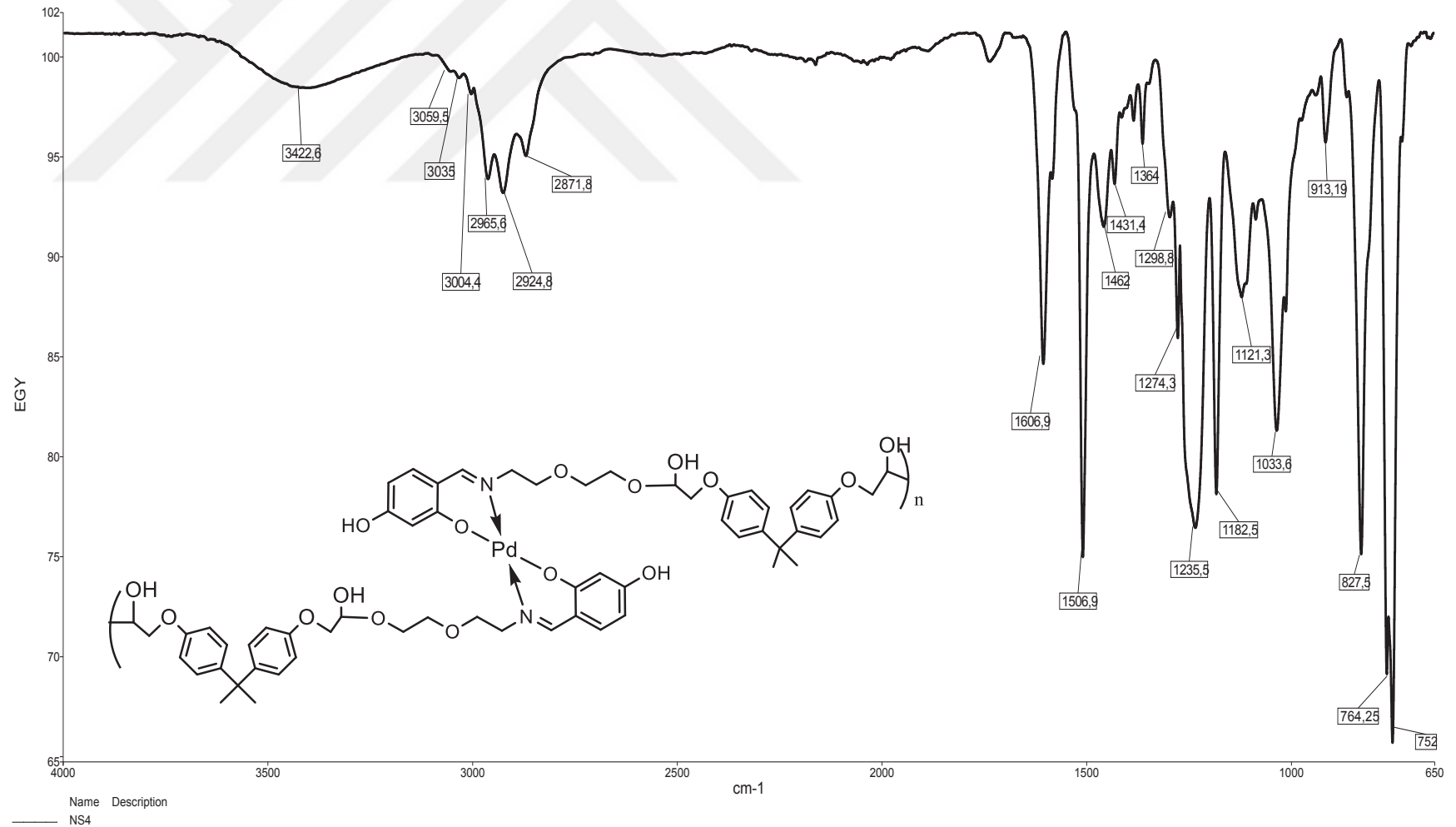


17. Cu(2,4 DHBAEE)₂ – EPO Polimerinin FTIR Spektrumu

Name Description

ns-1

18. Pd(2,4 DHBAEE)₂ – EPO Polimerinin FTIR Spektrumu



ÖZGEÇMİŞ

Nurcan ŞİRİN, 05.07.1988 Bakırköy’de doğdu. İlkokulu ve ortaokulu İstanbul’da tamamladı. 2006 yılında Fatin Rüştü Zorlu Lisesi (YDA) Fen bölümünden mezun oldu. 2007 yılında başladığı Sakarya Üniversitesi Fen ve Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümünü 2012 yılında bitirdi. Bu süreçler sonunda farklı kuruluşlarda görevler aldı. 2012-2014 yılları arasında Turoksi Kimya (Operasyon Müdürü), 2014 – halen Medfors Farma şirketinde (Ar-Ge Analisti - Kalite Sistem Yöneticisi) olarak görev yapmaktadır.