

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

**POLİ HİDROKSİ SCHİFF BAZI METAL KOMPLEKSLERİNİN  
HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE  
POLİMERLEŞEBİLME ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**DOKTORA TEZİ**

**Kimya Bil.Uzm. Murat TUNA**

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

**Temmuz 2011**

T.C.  
SAKARYA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİ HİDROKSİ SCHİFF BAZI METAL  
KOMPLEKSLERİNİN HAZIRLANMASI,  
KARAKTERİZASYONU VE POLİMERLEŞEBİLME  
ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI**

**DOKTORA TEZİ**

**Kimya Bil. Uzm. Murat TUNA**

**Enstitü Anabilim Dalı : KİMYA**

**Bu tez 08 / 07 /2011 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Oybirliği ile kabul edilmiştir.**



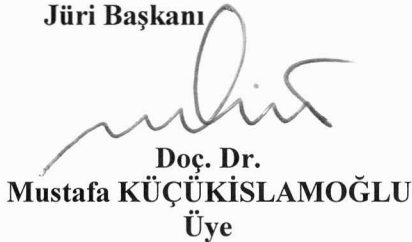
**Prof. Dr.  
Selahattin SERİN  
Jüri Başkanı**



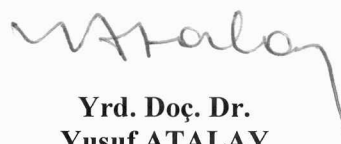
**Prof. Dr.  
Yaşar GÖK  
Üye**



**Prof. Dr.  
Salih Zeki YILDIZ  
Üye**



**Doç. Dr.  
Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU  
Üye**



**Yrd. Doç. Dr.  
Yusuf ATALAY  
Üye**

## TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca yardımlarını, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Prof.Dr.Salih Zeki YILDIZ'a teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında bana her türlü desteği sağlayan ve hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan Doç. Dr. Mustafa KÜÇÜKİSLAMOĞLU, Doç. Dr. Mustafa ARSLAN, Doç. Dr. Mustafa İMAMOĞLU, Yrd. Doç. Dr. Mustafa ZENGİN ve Yrd. Doç. Dr. Yusuf ATALAY'a sonsuz teşekkür ederim.

Laboratuar çalışmalarım boyunca yanımda olan ve her türlü yardımı çekinmeden sağlayan ekip arkadaşlarımdan başta Dilek KARA ve Senem ÇOLAK olmak üzere tüm yüksek lisans ve lisans öğrencilerine verdikleri destekten dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Bu süre zarfında onları ihmal etmeme rağmen hayatımın her aşamasında maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme, daima yanımda olan ve gösterdiği büyük sabırdan dolayı eşim Yasemin TUNA'ya ve varlıklarıyla hayatıma anlam katan ve çalışma azmimi kuvvetlendiren canım kızlarım Münevver Aleyna ile İlsu Ayşem'e sonsuz teşekkürler ederim.

Bu çalışma Sakarya Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından 2010-50-02-031 proje numarasıyla desteklenmiştir.

Temmuz 2011

Murat TUNA

# İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	ii
İÇİNDEKİLER .....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ .....	x
TABLolar LİSTESİ.....	xvii
ÖZET.....	xviii
SUMMARY.....	xix
BÖLÜM 1.	
GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2.	
GENEL BİLGİLER.....	3
2.1. Schiff Bazları ve Özellikleri.....	3
2.2. Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi.....	4
2.3. Schiff Bazı Metal Kompleksleri.....	5
2.4. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Uygulamaları.....	6
2.4.1. Schiff bazı metal komplekslerinin katalitik uygulamaları.....	7
2.4.2. Schiff bazı- metal komplekslerinin tıptaki uygulamaları.....	8
2.4.3. Schiff bazı metal komplekslerinin polimer teknolojisindeki uygulamaları.....	9
2.4.4. Schiff bazı metal komplekslerinin boyar madde olarak kullanılması.....	9
2.4.5. Schiff bazların metal komplekslerinin diğer uygulamaları....	10
2.5. Schiff Bazlarının Reaksiyonları.....	10

2.6. Koordinasyon Polimerleri.....	11
2.6.1. Koordinasyon polimerlerinin tasarım prensipleri.....	14
2.6.2. Koordinasyon polimerlerinin temelleri.....	16
2.6.2.1. Koordinasyon polimerlerinde organik ligandların yeri.....	17
2.6.2.2. Koordinasyon polimerlerinde inorganik metallerin yeri.....	18
2.6.3. Koordinasyon polimerlerinin sentez metotları.....	19
2.7. Koordinasyon Polimerlerinin Türleri.....	21
2.7.1. Blok yapılı koordinasyon polimerleri.....	21
2.7.2. Koordinasyon polimerlerinde boyutluluk ve motifler.....	24
2.7.2.1. Tek boyutlu(1D) koordinasyon polimer motifleri.....	27
2.7.2.2. İki boyutlu(2D) koordinasyon polimeri motifleri.....	39
2.7.2.3. Üç boyutlu(3D) koordinasyon polimer motifleri.....	42
2.8. Metal İçeren Polimerler.....	47
2.8.1. Schiff bazı komplekslerinden hazırlanan koordinasyon Polimerleri.....	54

### BÖLÜM 3.

DENEYSEL ÇALIŞMALAR .....	68
3.1. Kullanılan Maddeler.....	68
3.2. Kullanılan Cihazlar.....	68
3.3. Spektroskopik Analiz Yöntemleri.....	68
3.4. Termal Analiz Yöntemleri.....	69
3.5. Ligand Üzerinden Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi.....	69
3.5.1. Schiff bazı ligandının sentezi ve karakterizasyonu.....	70
3.5.2. Ligand üzerinden Ni(SAEE) <sub>2</sub> kompleksinin sentezi.....	71
3.5.3. Ligand üzerinden Cu(SAEE) <sub>2</sub> kompleksinin sentezi.....	71
3.6. Schiff bazı komplekslerin template metot ile sentezleri.....	71
3.6.1. [Cu(SAE) <sub>2</sub> ] kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu.....	72

3.6.2. [Ni(SAE) <sub>2</sub> ] kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu.....	73
3.6.3. [Zn (SAE)] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu.....	73
3.6.4. [Cu (SAEE) <sub>2</sub> ] kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu.....	74
3.6.4.1. [Cu (SAEE) <sub>2</sub> ] kompleksi için yapılan kristalografik çalışmalar.....	75
3.6.5. [Ni (SAEE) <sub>2</sub> ] kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu.....	75
3.6.6. [Zn (SAEE)] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu.....	76
3.7. Poliüretan Kopolimerlerinin Hazırlanması.....	77
3.7.1. [Cu(SAE) <sub>2</sub> ]-PUP kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu.	77
3.7.2. [Zn(SAE)] <sub>3</sub> -PUP kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu.....	78
3.7.3. [Cu(SAEE) <sub>2</sub> ]-PUP kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu.....	78
3.7.4. [Ni(SAEE) <sub>2</sub> ]-PUP kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu.....	79
3.7.5. [Zn(SAEE)] <sub>3</sub> -PUP kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu.....	79
3.8. Poliester Kopolimerlerinin Hazırlanması.....	79
3.8.1. Cu(SAE) <sub>2</sub> -PES kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu...	80
3.8.2. Ni(SAE) <sub>2</sub> -PES kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu...	81
3.8.3. [Zn(SAE)] <sub>3</sub> -PES kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu.	81
3.8.4. Cu(SAEE) <sub>2</sub> -PES kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu.	82
3.8.5. Ni(SAEE) <sub>2</sub> -PES kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu.	82

#### BÖLÜM 4.

DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR.....	83
4.1. Sentezlen Schiff Bazı Ligandı SAAET'in Karakterizasyonu.....	83
4.2. Sentezlen Schiff Bazı Komplekslerin Karakterizasyonu.....	85
4.3. Kopolimerlerin Spetrokopik ve Termal Karakterizasyonu	92
4.3.1. Poliüretan Kopolimerlerinin Karakterizasyonu.....	92
4.4. Poliester Kopolimerlerinin Karakterizasyonu.....	93

BÖLÜM 5.

TARTIŞMA VE ÖNERİLER .....	97
KAYNAKLAR.....	99
EKLER.....	114
ÖZGEÇMİŞ.....	163

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

mL	: mililitre
dk	: dakika
L	: litre
g	: gram
mmol	: milimol
MA	: molekül kütlesi
DMF	: N,N-dimetil formamid
THF	: tetrahidrofur
MeOH	: metil alkol
T <sub>g</sub>	: camı geçiş sıcaklığı
T <sub>m</sub>	: erime geçiş sıcaklığı
T <sub>c</sub>	: kristallenme geçiş sıcaklığı
T <sub>d</sub>	: bozunma geçiş sıcaklığı
SAAET	: bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldiminato)
[Cu(SAE) <sub>2</sub> ]	: bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)bakır(II)
[Zn(SAE)] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub>	: bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)çinko(II) hidroksit
[Cu(SAEE) <sub>2</sub> ]	: bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldiminato)bakır(II)
[Ni(SAEE) <sub>2</sub> ]	: bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldiminato)nikel(II)
[Zn(SAEE)] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub>	: bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldiminato)çinko(II) hidroksit
[Cu(SAE) <sub>2</sub> ]-PUP	: bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)bakır(II)- poliüretan polimeri
[Zn(SAE)] <sub>3</sub> -PUP	: bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)çinko(II)- poliüretan polimeri



[Cu(SAEE) <sub>2</sub> ]-PUP	: bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldiminato) bakır(II)-poliüretan polimeri
[Ni(SAEE) <sub>2</sub> ]-PUP	: bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldiminato)nikel(II) -poliüretan polimeri
[Zn(SAEE) <sub>3</sub> ]-PUP	: bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldiminato)çinko(II) -poliüretan polimeri
[Cu(SAE) <sub>2</sub> ]-PES	: bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)bakır(II)- poliester polimeri
[Ni(SAE) <sub>2</sub> ]-PES	: bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)nikel(II)- poliester polimeri
[Zn(SAE) <sub>2</sub> ]-PES	: bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)çinko(II)- poliester polimeri
[Cu(SAEE) <sub>2</sub> ]-PES	: bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldiminato) bakır(II) -poliester polimeri
[Ni(SAEE) <sub>2</sub> ]-PES	: bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldiminato)nikel(II) -poliester polimeri
TGA	: termal gravimetrik analiz
DSC	: diferansiyel taramalı kalorimetri
ROMP	: halka açılma metatez polimerizasyonu
M	: metal iyonu
1D	: tek boyutlu
2D	: iki boyutlu
3D	: üç boyutlu
Å	: Angstrom
°C	: santigrat derece
pmida	: N-(fosfometil)iminodiasetat
dpa	: 1,2 bis(pyridyl)eten
2,3-pydcH <sub>2</sub>	: 2,3-piridin dikarboksillik asid
H <sub>4</sub> bta	: 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asid
3,3'-azdb	: 3,3'-azodibenzoat
CPOAH <sub>2</sub>	: karboksifenoksiasetik asit
bpp	: 1,3-bis-(4-piridil)propan
biks	: 1,4-bis(imidazol-1-ilmetil)benzen

byp	: 4,4'-bipiridin
4,4'-bpy	: 4-piridin-4-il-piridin
bdc	: 1,4-benzen-dikarboksilat
SBU	: ikincil yapı bloğu ünitesi
TEA	: trietilamin
OLED	: organik ışın yayan diyot
PPV	: poli-p-fenilvinil
PPE	: poli-feniletilen
SEM	: taramalı elektron mikroskobu
TEM	: tünel elektron mikroskobu
AFM	: atomic güç mikroskobu
NMR	: nükleer magnetic rezonans
IR	: infrared spektroskopisi
MS	: kütle spektroskopisi
FTIR	: furier infrared spektroskopisi
UV-vis	: görünür bölge mor ötesi spektroskopisi
TDI	: 2,4-toluen diizosiyanat
PUP	: poliüretan polimeri
PES	: poliester polimeri

## ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	a. Salen(sal2en) ligandı b. Salpen(sal2ph) ligandı.....	3
Şekil 2.2.	Schiff bazı ligandlarının sentez mekanizması.....	4
Şekil 2.3.	ROMP reaksiyonlarında katalitik aktivite türlerinin yapıları için muhtemel mekanizma.....	9
Şekil 2.4.	1D(Tek boyutlu) koordinasyon polimeri.....	12
Şekil 2.5.	Koordinasyon polimeri ağ topolojilerine örnekler.....	17
Şekil 2.6.	Farklı meta-metal uzaklıklarına sahip ligand molekülleri.....	18
Şekil 2.7.	Koordinasyon polimerlerinde organik köprüsü olarak kullanılan ligandlar.....	22
Şekil 2.8.	Metal-organik çerçevelerde boyutluluk.....	24
Şekil 2.9.	Tek boyutlu koordinasyon polimer motifleri.....	25
Şekil 2.10.	İki boyutlu koordinasyon polimer motifleri.....	25
Şekil 2.11.	Üç boyutlu koordinasyon polimer motifleri.....	26
Şekil 2.12.	Koordinasyon polimerlerinde iç içe geçmiş motif yapıları.....	26
Şekil 2.13.	{[Co(H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub> (pirazin)](NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> 'in tek boyutlu polimer zinciri.....	27
Şekil 2.14.	{[Ni(C <sub>12</sub> H <sub>30</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )(C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )] <sub>n</sub> .4H <sub>2</sub> O} <sub>n</sub> 'in tek boyutlu polimer zinciri.....	28
Şekil 2.15.	Cu(I)'in tek boyutlu [Cu(L)(Cl)] <sub>n</sub> koordinasyon polimeri.....	28
Şekil 2.16.	a. Tek boyutlu [Fe(H <sub>2</sub> pmida)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] koordinasyon polimerinin top ve çubuk gösterimi, b. [Fe(H <sub>2</sub> pmida)(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] koordinasyon polimerinde oluşan hidrojen bağlarının gösterimi.....	29
Şekil 2.17.	a. {[Cu(L <sub>2</sub> )(HCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]} <sub>n</sub> 'in tek boyutlu düz zincir koordinasyon polimer(L= pirazin), b. {[Cu(L <sub>2</sub> )(HCO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]} <sub>n</sub> 'in tek boyutlu zigzag zincirli koordinasyon polimer(L= pirimidin).....	30

Şekil 2.18.	a. $\{[\text{Cd}(3,3'\text{-dpa})(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2]\}_n$ 'un b. $\{[\text{Cd}(\text{NO}_3)_2(4,4'\text{-dpa})_{1,5}]\}_n$ 'un koordinasyon polimerleri.....	30
Şekil 2.19.	Zigzag zincirli tek boyutlu koordinasyon polimerinin perspektif görünümü.....	30
Şekil 2.20.	a. Tek boyutlu zigzag koordinasyon polimerinin bir bölümü b. N-H---O iç girişimi ile oluşan hidrojen bağı ile oluşan koordinasyon polimer yapısı.....	31
Şekil 2.21.	Zigzag zincirli tek boyutlu koordinasyon polimerindeki hidrojen bağları nedeniyle oluşan istiflenme yapısı.....	32
Şekil 2.22.	$\{[\text{Cu}(2,3\text{-pydcH})_2]\}_n$ iki zincir motifli koordinasyon polimeri.....	32
Şekil 2.23.	Çift zincir motifine sahip $\{\text{Mn}(\text{Hbta})(\text{Hbyp})(\text{H}_2\text{O})_2\}_n$ koordinasyon polimeri.....	33
Şekil 2.24.	Mn(II) atomunun koordinasyon çevresi.....	34
Şekil 2.25.	Merdiven benzeri motife sahip $\{[\text{Cu}(2,3\text{-dimetilpirazin})\text{Br}_2]\}_n$ tek boyutlu koordinasyon polimeri.....	35
Şekil 2.26.	$[\text{Cu}(\text{HL})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{ClO}_4)]_n(\text{ClO}_4)_n$ kompleksinin oluşturduğu tek boyutlu zincir süpramoleküler yapıli koordinasyon polimeri.....	35
Şekil 2.27.	a. $\{\text{HgBr}_2(2,5\text{-piridil})\text{-}1,3,4\text{-oksadiazol}\}_n$ 'in helix benzeri zincir yapısı b. $\text{Hg}^{2+}$ 'nın koordinasyonu ve ligandın formu.....	36
Şekil 2.28.	$\{[\text{Tl}(\text{bis}[3\text{-}(2\text{-piridil})\text{payrazol-}1\text{-il})\text{fosfinat}])\text{MeOH}]\}_n$ 'ın tek boyutlu helix benzeri zincirli koordinasyon polimerinin kristal yapısı.....	36
Şekil 2.29.	$\{[\text{Ag}(\text{bpp})](\text{CF}_3\text{SO}_3)]_n$ koordinasyon polimeri ait çift helix benzeri motif yapısı.....	37
Şekil 2.30.	a. 2-aminobenzoik asit ile hazırlanan Cu(II) kompleksinin oluşturduğu helix benzeri zincir yapısı b. L-valine ile hazırlanan Cu(II) kompleksinin oluşturduğu helix benzeri zincir yapısı .....	38
Şekil 2.31.	Kare ızgara ağ yapısına sahip $\{[\text{Mn}(\text{N}_3)_2(1,4\text{-bis}(\text{imidazol-}1\text{-ilmetil})\text{benzen})_2]\}_n$ molekülü.....	39
Şekil 2.32.	Paketlenmiş yapının iki boyutlu düzlemsel resmi .....	40

Şekil 2.33.	Tuğla duvar motifli $\{[\text{NdCl}_3(\text{dppeO}_2)_{1,5}]\}_n$ koordinasyon polimeri, parke motifli $\{[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{dppeO}_2)_{1,5}]\}_n$ koordinasyon polimeri ve psedudo-bal peteği motifli $\{[\text{Pr}(\text{NO})_3(\text{dppeO}_2)_{1,5}]\}_n$ koordinasyon polimeri.....	41
Şekil 2.34.	a. $\{[\text{Cu}(\text{byp})_{2,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})\}(\text{CH}_3\text{OH})_{1,5}\}_n$ koordinasyon polimerinin koordinasyon modundaki $\text{Cu}^{2+}$ iyonları b. bilayer mimari yapısı.....	42
Şekil 2.35.	a. $\{[\text{Cd}(3,3'\text{-azdb})_2](\text{H}_2\text{NMe}_2)(\text{NH}_4)\}_n$ koordinasyon polimerine ait sert yapı üniteleri b. Elmas benzeri ağ yapısına sahip $\{[\text{Cd}(3,3'\text{-azdb})_2](\text{H}_2\text{NMe}_2)(\text{NH}_4)\}_n$ koordinasyon polimerinin şematik gösterimi.....	43
Şekil 2.36.	a. $\{\text{Zn}(\text{L}_3)_2\}_n$ koordinasyon polimerinin elmas benzeri yapısı b. sekiz bükümlü iç içe girişimin şematik gösterimi.....	43
Şekil 2.37.	a. $\{[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2].8\text{H}_2\text{O}\}_n$ koordinasyon polimerinin kübik birimleri b. $\{[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2].8\text{H}_2\text{O}\}_n$ koordinasyon polimeri içindeki boşluk görüntüsü.....	45
Şekil 2.38.	Kübik yapılı $\{[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3](\text{dmf})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})\}_n$ koordinasyon polimerindeki $\text{Zn}_4\text{O}$ kümeleri ve uç birim ligand molekülleri...	45
Şekil 2.39.	Kübik yapıdaki $\{[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_5)_3]\}_n$ koordinasyon polimerinin $\text{Zn}_4\text{O}$ kümelerinden ve ligand molekülerinden oluşan ikincil yapı bloğu üniteleri.....	46
Şekil 2.40.	Çift girişim ile oluşan üç boyutlu koordinasyon polimerinin şematik gösterimi.....	46
Şekil 2.41.	Metal içeren polimerin sentezinde farklı yaklaşımlar.....	48
Şekil 2.42.	Ana zincir üzerinde rutenyum kompleksleri içeren konjuge polimerlere ait bir örnek.....	49
Şekil 2.43.	Rutenyum komplekslerinin pendant grup olara bağlandığı poli (p-phenylenevinylene).....	49
Şekil 2.44.	Ana zincirinde bipiridin molekülleri bulunan aromatik ve alifatik poliesterlerin sentezi.....	50
Şekil 2.45.	Rutenyum içeren poliimidlerin sentezi.....	51
Şekil 2.46.	Metallopolimer ve özellikleri için farklı kategoriler.....	52

Şekil 2.47.	a. Şematik OLED gösterimi b. OLED katmanı olarak kullanılan metal içeren polimerin şematik gösterimi.....	53
Şekil 2.48.	a. Tek boyutlu ftalosiyanın koordinasyon polimeri(şiş-kebab polimeri) b. İki Boyutlu Ftalosiyanın yapraklarının sentezinde kullanılan monomer (parke tipi polimerler) c. porfirin içeren polifeniletilen(PPE).....	53
Şekil 2.49.	Vinil fonksiyonel grubu içeren Cu-schiff bazı kompleksi.....	54
Şekil 2.50.	Bazı kiral yapıları Mn <sup>3+</sup> schiff baz polimerleri.....	55
Şekil 2.51.	Bis(salisilaldehit) türevleri ile sentezlenmiş Mn <sup>3+</sup> schiff baz polimerleri.....	56
Şekil 2.52.	Metil köprülü metal içeren schiff bazı koordinasyon polimerleri.....	56
Şekil 2.53.	Oksovanadyum merkezli metal içeren schiff bazı polimerleri...	56
Şekil 2.54.	Oksidatif polimerizasyon yoluyla elde edilen metal içeren schiff bazı polimeri.....	57
Şekil 2.55.	Manyetik özelliklere sahip Fe <sup>2+</sup> poli-schiff bazı kompleksleri...	58
Şekil 2.56.	Bitiozole ve tetrathiopentalen grupları ihtiva eden polimerik metal kompleksleri.....	58
Şekil 2.57.	Poli-schiff baz Nd <sup>3+</sup> kompleksleri.....	58
Şekil 2.58.	2,2-bis(p-2,3-epoxypropoksi)fenil)propan'ın schiff bazı kopolimeri.....	59
Şekil 2.59.	Altı dişli Zn <sup>2+</sup> ve Ni <sup>2+</sup> schiff bazı komplekslerinin bisfenol A ile kopolimerleri.....	59
Şekil 2.60.	Ni <sup>2+</sup> ve Zn <sup>2+</sup> iyonlarının Schiff bazı kompleksleri ile hazırlanmış poliüretan kopolimerleri.....	60
Şekil 2.61.	Çözünür metal içeren poliüretan kopolimeri.....	60
Şekil 2.62.	Cu salphen kompleksleri ile elde edilmiş polikarbonat ve polieter kopolimerleri.....	61
Şekil 2.63.	İki vinil grubu içeren schiff baz kompleksi ile elde edilen çapraz bağlı polimer.....	60
Şekil 2.64.	bis-salisilaldehit türevlerinin trans-diaminosikloheksan tartarat tuzları ile oluşturdukları poli(schiff bazı) kopolimeri.....	60
Şekil 2.65.	Çok dallanmış konjuge schiff bazı polimerleri.....	62

Şekil 2.66.	2,4-dihidroizoftalik aldehit'in Cu(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II) ve Cd(II) ile oligomerik kompleksleri.....	62
Şekil 2.67.	Salen tipi diklorovanadyum(IV) kompleksinin etilen polimeri..	63
Şekil 2.68.	2,3-bis[2-hidroksi-3-metoksifenil]metilen]diamino piridin schiff baz polimeri.....	63
Şekil 2.69.	Kiral krom salan ve salen kompleksleri.....	63
Şekil 2.70.	Glukoz ve galaktoz periferel substitue metal salpen kompleksleri.....	64
Şekil 2.71.	Nanopalladyum partikülleri sabitlenmiş yarı salen fonksiyonel gruplu polimer.....	64
Şekil 2.72.	Cu(II) içeren polimerik N,N'-bis(3-metoksisalisiliden)-1,3-propilen daimin kompleksleriyle elde edilmiş homopolimerler..	64
Şekil 2.73.	Palladyum içeren polimerik schiff baz kompleksleri.....	65
Şekil 2.74.	Schiff baz Zirkonyum polimeri.....	65
Şekil 2.75.	Poli-Schiff bazın yapısı.....	65
Şekil 2.76.	Poliimin-Ni(II) kompleksinin beklenen yapısı.....	66
Şekil 2.77.	PBTPI'nin yapısı.....	66
Şekil 2.78.	Kare ızgara motifine sahip iki boyutlu schiff bazı koordinasyon polimeri.....	66
Şekil 3.1.	a. Schiff bazı ligandı (SAAET)'in sentezi b. Ligand üzerinden schiff bazı komplekslerinin sentezi.....	70
Şekil 3.2.	Komplekslerin template sentez yöntemleri.....	72
Şekil 3.3.	Poliüretan polimerlerinin sentez metodu.....	77
Şekil 3.4.	Poliester polimerlerinin sentez metodu.....	80
Şekil 4.1.	[Zn(SAE)] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> bileşiğinin muhtemel yapısı.....	86
Şekil 4.2.	a. C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu[Cu(SAEE) <sub>2</sub> ] kompleksinin ORTEPIII çizimleri b. Asimetrik birimde iki molekül.....	88
Şekil 4.3.	a. C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu[Cu(SAEE) <sub>2</sub> ] kompleksinin birim hücre örgüsü b. Komplekste oluşan hidrojen bağları.....	89
Şekil 4.4.	[Zn(SAEE)] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> bileşiğinin muhtemel yapısı.....	91
Şekil A.1.	SAAET'in <sup>1</sup> H NMR spektrumu.....	115
Şekil A.2.	SAAET'in <sup>13</sup> C NMR spektrumu.....	116

Şekil A.3.	SAAET'in MALDI TOF kütle spektrumu.....	117
Şekil A.4.	SAAET'in FT-IR spektrumu.....	118
Şekil A.5.	[Zn(SAE)] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	119
Şekil A.6.	[Zn(SAE)] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	120
Şekil A.7.	[Zn(SAE)] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu.....	121
Şekil A.8.	[Zn(SAE)] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> kompleksinin MS spektrumu.....	122
Şekil A.9.	[Zn(SAE)] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> kompleksinin UV-vis spektrumu.....	123
Şekil A.10.	Cu(SAEE) <sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu.....	124
Şekil A.11.	Cu(SAEE) <sub>2</sub> kompleksinin MALDI-TOF spektrumu.....	125
Şekil A.12.	Cu(SAEE) <sub>2</sub> kompleksinin UV-vis spektrumu.....	126
Şekil A.13.	Ni(SAEE) <sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu.....	127
Şekil A.14.	Ni(SAEE) <sub>2</sub> kompleksinin MALDI-TOF spektrumu.....	128
Şekil A.15.	Ni(SAEE) <sub>2</sub> kompleksinin UV-vis spektrumu.....	129
Şekil A.16.	[Zn(SAEE)] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> kompleksinin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	130
Şekil A.17.	[Zn(SAEE)] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> kompleksinin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	131
Şekil A.18.	[Zn(SAEE)] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> kompleksinin FT-IR spektrumu.....	132
Şekil A.19.	[Zn(SAEE)] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> kompleksinin MS spektrumu.....	133
Şekil A.20.	[Zn(SAEE)] <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> kompleksinin UV-vis spektrumu.....	134
Şekil A.21.	Cu(SAE) <sub>2</sub> -PUP kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	135
Şekil A.22.	Cu(SAE) <sub>2</sub> -PUP kopolimerinin DSC spektrumu.....	136
Şekil A.23.	[Zn(SAE)] <sub>3</sub> -PUP kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	137
Şekil A.24.	[Zn(SAE)] <sub>3</sub> -PUP kopolimerinin DSC spektrumu.....	138
Şekil A.25.	Cu(SAEE) <sub>2</sub> -PUP kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	139
Şekil A.26.	Cu(SAEE) <sub>2</sub> -PUP kopolimerinin DSC spektrumu.....	140
Şekil A.27.	Ni(SAEE) <sub>2</sub> -PUP kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	141
Şekil A.28.	Ni(SAEE) <sub>2</sub> -PUP kopolimerinin DSC spektrumu.....	142
Şekil A.29.	[Zn(SAEE)] <sub>3</sub> -PUP kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	143
Şekil A.30.	[Zn(SAEE)] <sub>3</sub> -PUP kopolimerinin DSC spektrumu.....	144
Şekil A.31.	Cu(SAE) <sub>2</sub> -PES kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	145
Şekil A.32.	Cu(SAE) <sub>2</sub> -PES kopolimerinin TGA spektrumu.....	146
Şekil A.33.	Cu(SAE) <sub>2</sub> -PES kopolimerinin DSC spektrumu.....	147
Şekil A.34.	Ni(SAE) <sub>2</sub> -PES kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	148
Şekil A.35.	Ni(SAE) <sub>2</sub> -PES kopolimerinin TGA spektrumu.....	149



Şekil A.36.	Ni(SAE) <sub>2</sub> -PES kopolimerinin DSC spektrumu.....	150
Şekil A.37.	[Zn(SAE)] <sub>3</sub> -PES kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	151
Şekil A.38.	[Zn(SAE)] <sub>3</sub> -PES kopolimerinin TGA spektrumu.....	152
Şekil A.39.	[Zn(SAE)] <sub>3</sub> -PES kopolimerinin DSC spektrumu.....	153
Şekil A.40.	Cu(SAEE) <sub>2</sub> -PES kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	154
Şekil A.41.	Cu(SAEE) <sub>2</sub> -PES kopolimerinin TGA spektrumu.....	155
Şekil A.42.	Cu(SAEE) <sub>2</sub> -PES kopolimerinin DSC spektrumu.....	156
Şekil A.43.	Ni(SAEE) <sub>2</sub> -PES kopolimerinin FT-IR spektrumu.....	157
Şekil A.44.	Ni(SAEE) <sub>2</sub> -PES kopolimerinin TGA spektrumu.....	158
Şekil A.45.	Ni(SAEE) <sub>2</sub> -PES kopolimerinin DSC spektrumu.....	159

## TABLolar LİSTESİ

Tablo 2.1.	Yüksek simetrikli çok dişli ligandlara bazı örnekler.....	15
Tablo 3.1.	Cu(SAEE) <sub>2</sub> kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler...	75
Tablo 4.1.	C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Cu[Cu(SAEE) <sub>2</sub> ] kompleksine ait hidrojen bağı geometrisi(Å, °).....	90
Tablo 4.2.	Poliüretan polimerlerin termal özellikleri (°C).....	93
Tablo 4.3.	Poliester kopolimerlerin TGA termal analiz verileri(°C).....	94
Tablo 4.4.	Poliester kopolimerlerin DSC termal analizi verileri(°C).....	94
Tablo A.1.	Cu(SAEE) <sub>2</sub> kompleksi için hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağı uzunlukları (Å).....	160
Tablo A.2.	Cu(SAEE) <sub>2</sub> kompleksi için hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağı açıları (°).....	161

## ÖZET

Anahtar kelimeler: Schiff bazı, kompleks, koordinasyon polimeri, metal içeren polimer

Bu çalışmada salisilaldehit ile 2-etanol amin veya 2-(2-aminoetoksi)etanol kullanılarak schiff bazı yapılı ligandların sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu ligandların ilgili  $M(\text{AcO})_2 \cdot X\text{H}_2\text{O}$  tuzlarıyla metanolik ve etanolik çözeltiler içinde kompleksleri sentezlenmiştir. Söz konusu kompleksler, derişik şartlarda template(kalıp) kompleksleşme teknikleri uygulanarak hazırlanmıştır.

Sentezlenen bis-hidroksil fonksiyonel grubu içeren komplekslerin metal içeren kopolimerleri sırasıyla toluen 2,4-diizosiyanat ve izoftaloil klorür monomerleri kullanılarak hazırlanmıştır. Poliüretan(PUP) polimerleri metal komplekslerinin monomer olarak kullanıldığı kopolimerler olarak hazırlanmıştır. Metal içeren poliester(PES) polimerleri ise yine aynı bis-OH fonksiyonel metal komplekslerinin monomer olarak kullanılmasıyla hazırlanmıştır.

Hazırlanan poliüretan ve poliester kopolimerlerinin termal davranışları TGA ve DSC tekniğı ile incelenmiştir. Hazırlanan tüm bileşiklerin karakterizasyonları  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , FT-IR, UV-vis, ve MS spektroskopisi teknikleri ve elementel analiz ile gerçekleştirilmiştir.

Hazırlanan fonksiyonel grup içeren monomerik metal komplekslerinden bis(etoksietanol salisilaldimin)Cu(II) kompleksi  $[\text{Cu}(\text{SAEE})_2]$  tek kristal olarak hazırlanmış ve X-ışını çalışmaları ile moleköl yapısı ORTEPIII diyagramı olarak verilmiştir.

# **PREPARATION, CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF POLYMERIZATION PROPERTIES OF POLY HYDROXY SCHIFF BASE METAL COMPLEXES**

## **SUMMARY**

Key Words: Schiff base, complex, coordination polymer, metal-containing polymer

In this study, Schiff base type ligands were synthesized using salicylaldehyde and 2-(2-aminoethoxy)ethanol or mono ethanolamine. The metal complexes of the prepared ligands were synthesized in methanol or ethanol by using related  $M(OAc)_2 \cdot XH_2O$  salts. The complexes were prepared by applying the concentrate condition template complexation techniques.

Synthesized bis-hydroxyl functional group of complexes containing metal-containing copolymers were prepared using toluene-2,4-isocyanate and izoftaloil chloride monomers, respectively. Polyurethane polymers(PUP) were synthesized as copolymer metal complex monomers. Metal containing polyester (PES)polymers were prepared using in the same as bis-OH functional metal complexes used as a monomer.

Thermal behaviors of polyurethane and polyester copolymers were examined with the TGA and DSC techniques. The characterizations of all compounds were performed with  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, FT-IR, UV-vis and MS spectrometric techniques and elemental analysis.

The monomeric functional group containing metal complex which is the  $Cu(SAEE)_2$ , bis(ethoxyethanol salicylaldimin)-Cu(II) complex was grown as a single-crystal and given as a ORTEPIII diagram of the molecular structure.

## BÖLÜM 1. GİRİŞ

En az bir metal-karbon bağı içeren bileşiklerin kimyası olarak tanımlanan Organometalik kimya, yirminci yüzyılın ikinci yarısında disiplinler arası yeni bir bilim dalı olarak ortaya çıkmış ve yüzyılın sonuna doğru çok hızlı bir gelişme göstermiştir. Bileşiği oluşturan organik kısım, küçük moleküllerden karmaşık moleküllere kadar geniş bir aralıkta değişebilmektedir. Bugün kesin olarak bilinmemekle birlikte, organik bileşiklerin sayısı milyonlar mertebesindedir. Metalin değiştirilebileceği de dikkate alınır, olası organometalik bileşiklerin sayısını tahmin etmek bile güçtür. Zaman içerisinde, ilgi ve koşulların belirlediği öncelikte Organometalik bileşikler sentezlenmiş ve sentezlenmektedir. Bu nedenle bilinen organometalik bileşiklerin sayısı büyük bir hızla artmaktadır[1].

Organometalik kimya yeni bir alan olmasına karşın, ilk organometalik bileşik iki yüzyıl kadar önce sentezlenmişti. Farklı tipteki ligandların geçiş metalleri ile oluşturdukları kompleksler konusunda ilk bilimsel çalışmalar A. Werner tarafından yapılmış ve koordinasyon kimyasının esas temelleri bu bilim adamının 1910'lu yıllardaki başarılı çalışmaları üzerine gelişmiştir. Bugün koordinasyon kimyasının girmediği alan yok gibidir[2,3].

Özellikle son otuz yıldır, koordinasyon polimerleri gerek kimyada gerekse malzeme biliminde çok fazla ilgi çeken bir alandır. Koordinasyon polimerleri aslında alt disiplinler olarak; organik, polimer, fiziksel ve inorganik kimya ile; kimya ve malzeme mühendisliğini içine alan bir çalışma alanıdır[4]. Bu nedenle organik ve inorganik kimya arasındaki beyaz ve siyah gibi ayrımı ortadan kaldıran organik ligandlar ile metal merkezlerin bağlanmasıyla oluşan süpramoleküler yapılar meydana gelmiştir[5].

Koordinasyon polimerleri ligand-metal, donör-akseptör bağları içerirler ve geleneksel olarak bu materyaller anyonik veya nötral(sınırlı sayıda katyonik) N, O, S ve P donör ligandları metal merkezler ile etkileşim içinde olduğu söylenebilir[6].

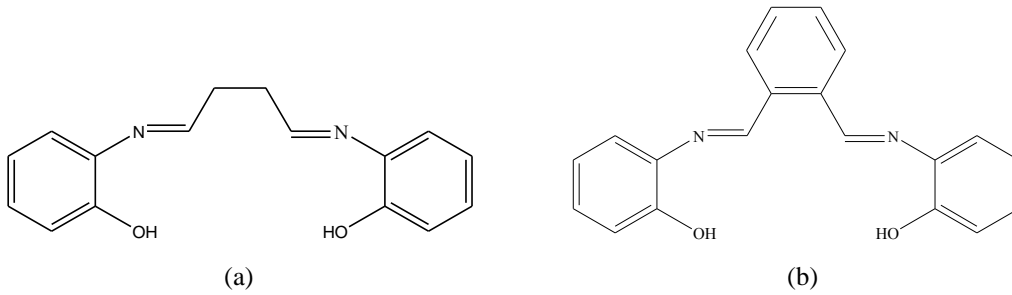
Literatüre geçen birçok araştırma sonucunda koordinasyon polimerlerinin ilgi çekici yapısal özelliklere sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca bu tip materyallerin çok ilgi görmesinin bir diğer nedeni da kataliz, enantiyoselektif ayırma, elektriksel iletkenlik, gaz işleme ve manyetizma ile ilgili birçok potansiyel uygulama alanlarına sahip olmalarıdır[7,8]. Bu tip metal içeren polimerler içerdikleri metal atomunun oksidasyon basamağına bağlı olarak çeşitli renklere sahip elektrokromik malzemelerde de kullanılmıştır[8]. Bunlara ilave olarak; hidroksil grubu ihtiva eden schiff bazı metal komplekslerinden yararlanılarak elde edilen schiff bazı polimerlerinin likit kristal özellikleri de incelenmiştir[9]. Serbest hidroksil grubu ihtiva eden Schiff bazı metal kompleksleri yardımıyla gerek asit klorürler ile kondenzasyon polimerizasyonu ile poliester türevleri[10] gerekse  $\epsilon$ -kaprolakton ile halka açılma polimerizasyonu ile polikaprolakton türevi koordinasyon polimerleri elde edilmiştir[7].

## BÖLÜM 2. GENEL BİLGİLER

### 2.1. Schiff Bazları ve Özellikleri

IUPAC tarafından azot atomuna çifte bağ ile bağlı karbon atomu içeren imin grupları olarak tanımlanan ve azometinler olarak da bilinen bileşiklere Schiff bazları adı verilmektedir. Bu tür bileşiklerin ilk örneği 1860 yılında Hugo Schiff tarafından sentezlenmiştir. 1864 yılında Hugo Schiff; Schiff bazlarını, bir aldehit ve bir aminin kondenzasyonu olarak tanımlamıştır. Schiff bazları, azometin grubundaki azotun bağ yapmamış  $\sigma_n$  moleküler orbitalindeki elektronlarını metal iyonlarına vererek ligand olarak davranır. Günümüzde halen bir çok kimyacı yeni ve iyi düzenlenmiş Schiff bazlarının sentezi üzerine çalışmaktadır. Bu tip ligandlar “ayrıcılık ligandlar” olarak tanımlamışlardır. Schiff bazları farklı oksidasyon basamaklarındaki çeşitli metallerle karalı hale getirilebilir. Bu sayede birçok metalin katalitik reaksiyonlardaki performansı kontrol edilebilir [11].

Schiff bazlarında genellikle NO veya  $N_2O_2$  dönor atomları bulunur ancak buradaki oksijen atomu yerine kükürt, azot veya selenyum gibi bazı atomlar da yer alabilir [12]. En iyi bilinen Schiff baz yapılı ligandlar salen( $sal_2en$ ) ve salpen( $sal_2ph$ ) dır(Şekil 2.1).

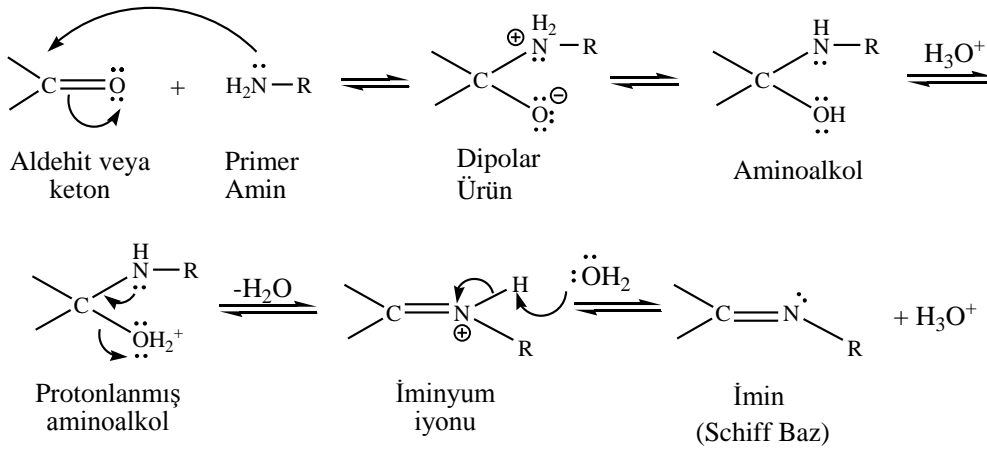


Şekil 2.1a. Salen( $sal_2en$ ) ligandı  
b. Salpen( $sal_2ph$ ) ligandı (Räisänen 2005)

## 2.2. Schiff Bazı Ligandlarının Sentezi

Azometinler olarak da bilinen Schiff bazı ligandları karbonil grubu ihtiva eden aldehitlerin veya ketonların, mono veya diaminlerle çeşitli reaksiyon şartlarında ve çözücüler eşliğinde kondezasyon reaksiyonu ile elde edilmiştir[11,13].

Schiff bazı ligandlarının sentezi iki basamaklı bir tepkime ile gerçekleştirilmiştir(Şekil 2.2). Birinci basamak, nükleofilik aminin kısmi pozitif yük taşıyan karbonil karbonuna katılması, sonra azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanmasıdır. İkinci basamak ise protonlanmış olan OH grubu su olarak ayrılmasıdır[14].



Şekil 2.2. Schiff bazı ligandlarının sentez mekanizması (Fessenden 2007)

Schiff bazlarının yani iminlerin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH'da yavaştır ve genel olarak pH 4-5 arasında en hızlı gerçekleşir. Eğer reaksiyonun mekanizması incelenirse neden asidik katalizör kullanıldığı anlaşılmaktadır. Bu mekanizmada en önemli basamak protonlanmış alkolün bir su molekülü kaybederek iminyum iyonu haline geldiği basamaktır. Asit, alkol grubunu protonlayarak, zayıf bir ayrılan grubu(-OH) iyi bir ayrılan gruba(-OH<sub>2</sub><sup>+</sup>) çevirir.

Eğer hidronyum iyonu derişimi çok yüksek ise tepkime daha yavaş ilerler, çünkü aminin kendisi önemli oranda protonlanır ve bu da ilk basamakta gerekli nükleofil derişimi azaltacak bir etkidir. Hidronyum iyonunun derişimi az ise, tepkime yine yavaşlar çünkü, protonlanmış aminoalkol derişimi azalır. pH=4 ve pH=5 arasındaki



pH en uygun olanıdır[15]. Bu tip reaksiyonlarda amonyak yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı olan süstitüe iminler yani Schiff bazları meydana gelmiştir[15]. Genel olarak, aldehitlerden Schiff baz eldesi ketonlara göre daha kolaydır. Bunun nedeni aldehitteki sterik engelin ketonlara oranla daha az olmasıdır. Ayrıca ketonlardaki fazla karbon atomundan gelen elektron verici grup ketonların aldehitlere göre elektrofilitelerini düşürmektedir.

Kondezasyon reaksiyonlarında karbonil yapılarından ve aminden kaynaklanan sterik etkiler engelleyebilmelerine rağmen bu durum metal komplekslerinin sentezinde önemlidir. Bu komplekslerin katalizör tasarımı üzerine çok önemli etkisi vardır. Çünkü metal kompleksleri üzerine bağlanan süstitüentler katalitik aktivite üzerinde çok değişik etkilere neden olabilmektedir [12].

### 2.3. Schiff Bazı Metal Kompleksleri

Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi üzerinde çok sayıda metod kullanılabilir. Ancak bu yöntemler içinde özellikle üç yöntem öne çıkmaktadır. Bunlardan birincisi sentezlenen Schiff bazı ligandının metal tuzu ile doğrudan etkileşmesi [16]; ikincisi, template metot olarak tanımlanan aldehit(/veya ketonun), amin ve metal tuzunun bir arada kondenzasyona tabi tutulması[17,25]; üçüncü metot ise, aldehito komplekslerinin aminlerle kondenzasyonudur[18,25].

Schiff bazı komplekslerinin sentezinde en çok kullanılan metot; önce ligandın sentezi, ardından iki değerlikli ( $\text{Co}^{+2}$ ,  $\text{Ni}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  ve  $\text{VO}^{+2}$  gibi) metal iyonları ile komplekslerinin oluşturulması yöntemidir.

Bu komplekslerin sentezinde metal asetatlar, alkoldeki çözünürlüklerinin fazla olması ve ortamda zayıf asit tuzu oluşturduklarından dolayı en uygun bileşiklerdir. Metal tuzu olarak metal nitrür ve klorürler kullanıldığı takdirde; sentezlen ligand önce NaOH veya KOH gibi kuvvetli baz ile etkileştirildikten sonra metal atomu ile etkileşimi ve Schiff bazı kompleksinin sentezi mümkün olmaktadır.

Schiff bazları uygun metal tuzlarıyla reaksiyona sokulurken genellikle metanol veya etanol çözücü olarak kullanılır[19,24] ve ligandlardan proton kopartmak için asetat

veya hidroksit tuzları kullanılır [21,22,23,25]. Alternatif olarak trietilamin baz olarak kullanılabilir veya metanol ya da etanolde daha sonra baz olarak davranan metoksit veya etoksit iyonları oluşturmak üzere sodyum ya da potasyum metali kullanılabilir [23-25].

Schiff baz ligandları, özellikle Schiff bazı komplekslerinin oluşumunda, reaksiyona girdikleri metal iyonu ile kazandıkları formal kararlılık nedeniyle koordinasyon kimyasında dikkate değer bir öneme sahiptir [26].

Ligandlar, merkez atoma elektron çiftleri verebilen Lewis bazlarıdır. İmin bağındaki azot atomu ortaklanmamış 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 sistemindeki  $\pi^*$ -orbitalleri sayesinde d-metal iyonları ile geri bağlanmaya uygun koordinasyon bölgesi olabilir.

Sonuç olarak, azot atomunun da bulunduğu bu grup, hem  $\sigma$ -donör hem de  $\pi$ -akseptör fonksiyonu gösterebilmektedir. Bu durum, Schiff bazlarının oluşturduğu metal komplekslerinin yüksek kararlılıklarının nedenidir [27].

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 [25,28].

#### **2.4. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Uygulamaları**

Schiff baz metal kompleksleri tarımda, ilaç sanayinde ve endüstriyel kimyada temel bir rol oynarlar. Schiff bazları ve onların metal kompleksleri katalizör olarak çeşitli biyosidal sistemlerde, polimerlerde ve boyar maddelerde yaygın kullanım alanı bulmuştur. Bu kullanım alanlarına örnek olarak aşağıdakiler verilebilir.

### 2.4.1. Schiff bazı metal komplekslerinin katalitik uygulamaları

Aromatik Schiff bazları veya onların metal kompleksleri oksidasyon, hidroliz, elektro-redüksiyon ve bozunma reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılmıştır. Dört koordinasyonlu Co(II) Schiff baz şelat kompleksleri aklenlerin oksidasyonunda katalitik aktivite göstermişlerdir. C=N grubuna sahip metaloporfirinler fenol veya naftollerini okside etmişlerdir. Bazı bakır Schiff bazı komplekslerinin saf bakır iyonuna oranla aminoasitlerin hidroliz hızını 10-50 oranında arttırdığı görülmüştür. Schiff baz bağlanmış polimerlerin bazı metal kompleksleri hidrojen peroksit ve askorbik asitin oksidatif bozunmaları üzerine katalitik aktivite göstermişlerdir. Siyanohidrinlerin kobalt kompleksleri de katalitik aktivite göstermiştir[31].

Polimerler ile desteklenmiş Schiff bazı metal komplekslerinin katalitik aktiviteye sahip oldukları ve özellikle alkenlerin, alkollerin ve siklo alkanların oksidasyon reaksiyonları üzerinde katalitik aktiviteleri ile ilgili yapılan bir çok araştırma literatüre geçmiştir[33].

Diğer taraftan Schiff bazı metal komplekslerinin bazı özel reaksiyonlar üzerinde katalitik etki gösterdiği belirlenmiştir. Örneğin, tiyonil klorürün elektrokimyasal indirgenmesinde Cu(II), Fe(II), Ni(II) ve Co(II) metalleri içeren 3,3',4,4'-tetrasalisildiamino-1-1bifenil komplekslerinin etkin rol oynadığı bulunmuştur[34].

Literatürdeki çalışmalar incelendiğinde metal iyonu Schiff bazı komplekslerinin çoğunun, özellikle yüksek sıcaklık ve nemli ortamlarda yüksek katalitik aktiviteye sahip olduğu görülmüştür. Kiral Schiff bazı kompleksleri oksidasyon, hidroksilasyon, aldol kondenzasyonu ve epoksidasyon gibi çeşitli reaksiyonlarda seçicidir. 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; sülfidlerin, tiyoanisollerin, aldehitlerin, fenollerin ve stirenin oksidasyonunda katalitik etkiye sahiptir. Schiff bazı kompleksleri; aynı zamanda alilik akrilasyon, hidroksilasyon, hidrojen peroksidin bozunmasında, izomerizasyon, halkalanma ve karbonilasyon reaksiyonlarının katalizinde dikkate değer bir aktiviteye sahiptir. Birçok Schiff bazı kompleksi yüksek sıcaklık ve sulu

ortamda kararlılık gösterdiğinden yüksek sıcaklık isteyen reaksiyon uygulamalarında katalizör olarak kullanılmıştır[35,36].

#### 2.4.2. Schiff bazı- metal komplekslerinin tıptaki uygulamaları

Azot ve kükürt içeren çok dişli ligandların metal kompleksleri dikkat çekici biyolojik aktiviteye sahiptirler ve fizikokimyasal özelliklerinden dolayı çok fazla ilgi görmüştür. Azot ve kükürt atomları, koordinasyona giren metaller ile metalobimoleküllerin koordinasyonunda anahtar rol oynarlar. Serbest Schiff bazı ligandları ve onların metal kompleksleri bakterilerin, mantarların ve mayaların biyolojik aktivitelerini engelleyici özelliklere sahiptir. Schiff bazlarının metal kompleksleri, ligandlarına göre bu engellemeyi daha etkin olarak yapmaktadır[37].

Schiff bazlarının talyum, molibden, mangan, çinko, kadmiyum, bakır ve silikon ile yaptıkları kompleksler metalsiz Schiff bazı ile karşılaştırıldığında antimikrobiyal özelliklerin daha iyi olduğu gözlenmiştir. o-fenilendiamin'in pyrolidon ve pyridon ile oluşturulan Schiff bazlarının metal kompleksleri çok iyi antibakteriyel özellik göstermiştir.

Antimon, arsenik ve bizmut metallerinin Schiff bazı komplekslerinin *A.niger* ve *A.alternata* küflerine karşı dikkate değer antifungal etkiye sahip olduğu görülmüştür. Örneğin, furan veya furilglkosal'ın aminlerle oluşturduğu Schiff bazlarının metal kompleksleri çeşitli organizmalara karşı antifungal aktivite göstermişlerdir.

Gümüş metali Schiff bazı kompleksleri dikkate değer antiviral özellik göstermişlerdir. Örneğin, salatalık mozaik virüsüne karşı gümüş komplekslerinin inhibitör özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

Yukarıda bahsedilen özelliklerin yanı sıra Schiff bazı metal komplekslerinin anti-inflamatuar, alerji inhibitörü, antioksidant ve analjezik etkiye sahip oldukları anlaşılmıştır. Bunlara örnek olarak, furan semikarbazon'un metal kompleksleri antihelmitik(bağırsak kurdu dökücü) ve analjezik etki göstermişlerdir.

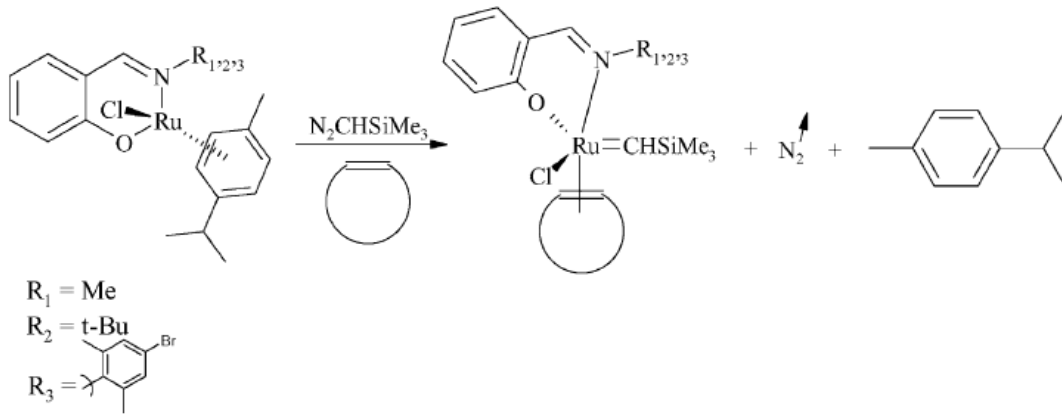
Diğer taraftan bazı Schiff bazı metal komplekslerinin antifertilite enzimatik aktiviteye sahip oldukları görülmüştür. Örneğin hidrazinkarboksamid ve hidrazin

Schiff bazlarının dioxo Mo(IV) ve Mn(II) komplekslerinin üremeyi engelleyici etkiye sahip oldukları tespit edilmiştir[31,38].

### 2.4.3. Schiff bazı metal komplekslerinin polimer teknolojisindeki uygulamaları

Poli-Schiff bazlarının sıvı doğal kauçuğun korunmasında ve özellikle fotokimyasal bozunmaya karşı direncinin artırılmasında etkin bir rol oynadığı görülmüştür. Dört dişli Schiff bazı organokobalt kompleksleri emülsiyon polimerizasyonunda ve dienil ve vinil monomerlerinin kopolimerizasyonunda başlatıcı olarak kullanılmıştır[31].

Diğer taraftan bazı atom radikal transfer polimerizasyon reaksiyonlarında çeşitli rutenyum Schiff bazı komplekslerinin polimer kalitesini artırıcı katalitik etki gösterdiği tespit edilmiştir(Şekil 2.3)[39].



Şekil 2.3. ROMP reaksiyonlarında katalitik aktivite türlerinin yapıları için muhtemel mekanizma (Clercq 2002)

Altı dişli Ni(II) ve Zn(II) Schiff bazı metal kompleksleri bisfenol A- diglisidil eterin polimerizasyonunda çapraz bağlanma ajanı olarak kullanılmıştır[40].

### 2.4.4. Schiff bazı metal komplekslerinin boyar madde olarak kullanılması

Birçok Schiff bazı kompleksinin(ve/veya azometin kompleksinin) boya sanayisinde kullanımı bilinmektedir. Örneğin, 2-piridin karbaldehit ve 2-hidroksi anilinden

meydana gelen (2-piridil metilen amino) fenolün  $Ni^{+2}$  ve  $Cr^{+3}$  ile oluşturduğu kompleksler boyar madde özelliği göstermişlerdir[25,41,42].

Diğer taraftan metal içeren Schiff bazı kompleksleri, tekstilde, selüloz poliesterlerin boyanmasında ve polifiberlerin boyanmasında kullanılmıştır.

Ayrıca salisilaldehit ve diaminlerin kobalt komplekslerinin; ışığa ve asidik gazlara karşı korucu ve direnç arttırıcı özellik gösterdiği görülmüştür. Bazı dört dişli Schiff bazları, doğal yiyecek numunelerindeki nikel varlığının tespitinde kromatografik ajan olarak kullanılmıştır[31].

#### **2.4.5. Schiff bazların metal komplekslerinin diğer uygulamaları**

Mn(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) metalleri içeren Schiff bazı komplekslerinin amilaz yapımında membranlar üzerine çeşitli etkiler yaptığı tespit edilmiştir. İşlem esnasında Zn(II) ve Mn(II) Schiff bazı kompleksleri amilaz ile membrandan eşzamanlı transfer olurken Cu(II) ve Ni(II) Schiff bazı kompleksleri inhibitör etkisi göstermiştir[31].

Schiff bazlarının floresans özelliklerinden yararlanılarak bazı analitik uygulamalarda kullanılmıştır. Bu uygulamalardan birinde naftilamin ve amino-naftalensülfonik asitten elde edilen Schiff bazlarının pH a bağlı olarak florimetrik karakterlerinin değiştirdiği tespit edilmiş ve bu ligandların florimetrik analitik ajan olarak kullanılabileceği ifade edilmiştir[13].

Ayrıca Schiff bazı ligandlarının M(II)(M=Co, Ni, Cu ve Zn gibi) komplekslerinin non-lineer optik özelliklere sahip olduğu görülmüştür ve dönör ve/veya köprü rolü oynayan Schiff bazı komplekslerinin yapısal özellikleri incelenmiştir[43].

#### **2.5. Schiff Bazlarının Reaksiyonları**

Schiff bazlarında azot atomunda elektronegatif bir süstitüent bulunduğu takdirde azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Örnek olarak; azot atomunda hidroksil

grubu taşıyan oksimler ile –NH grubu taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil ya da aril sübstitüent taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize çok daha dayanıklıdırlar.

Schiff bazları alkalilere karşı kararlı oldukları halde özellikle düşük pH aralıklarında hidroliz olurlar ve kendisini oluşturan karbonil ve amin bileşiğine ayrılırlar.

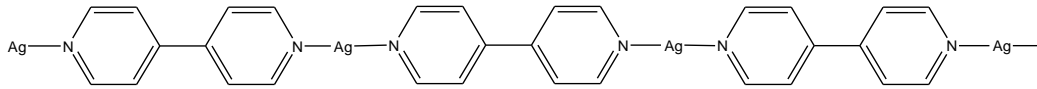
Ayrıca azometin grubunun reaktivitesine etki eden faktörlerden biri de indüktif etkidir. Orto ve para sübstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdırlar. Keto–amin halindeki o- ve p- sübstitüe ketiminlerin hidroliz hızının yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasından kaynaklanmaktadır. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi mümkün değildir. Rezonans yapabildikleri için hidrolize karşı dayanıklıdırlar. Alifatik  $\beta$ -diketonların mono azometin türevleri, ketoamin, ve enolimin olmak üzere iki tautomer formülüne sahiptir.

Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarında sterik etkinin de rolü vardır. Orto pozisyonundaki bir sübstitüent m- ve p- pozisyonlarında buldukları konumlara göre yapıyı hidrolize karşı dayanıklı kılmaktadır. Azometin grubunun içerdiği azotun nükleofil oluşu nedeniyle Schiff bazlarında oldukça immobil bir tautomerizm ortaya çıkar. Bu tautomerleşmede bir karbondaki proton diğer karbona aktarılır. Bu şekilde tautomerizm, pridoksal ve  $\alpha$ -aminoasitler arasındaki transamilasyon ile aynı olduğundan biyolojik bir önem sahiptir [25,28,44].

## 2.6. Koordinasyon Polimerleri

Koordinasyon polimerleri bir dizi uzanan ligandlar tarafından bağlanmış, metal katyon merkezleri içeren anorganik yapılardır. Polimerik yapıda tekrarlanan birimler olarak koordinasyon kompleksleri vardır ve bu nedenle polimerler olarak tanımlanabilir[45]. Şekil 2.4’de görüldüğü gibi bir koordinasyon polimer sonsuz bir diziye koordineli ligandlar tarafından bağlanmış metal iyonları içerir. Bu sınırsız ağ yapı koordinasyon bağları ile tanımlanabilir. Söz konusu moleküler yapıda bağlanma hidrojen bağları gibi koordine kovalent bağlar ile sağlanır[45-47]. Ancak yalnızca hidrojen bağları ile meydana gelen koordinasyon ağı ile oluşan yapı bir koordinasyon

polimeri değildir. Koordinasyon polimerlerinde, genellikle metal iyonu ligand tarafından tamamen çerçevelen bir koordinasyon küresi içinde bulunur. Koordinasyon küresini meydana getiren ligand iki tane polimerleşebilen alkol, akrilat, dihidroksibenzoik asit gibi fonksiyonel gruplar içerir. Bir yapıda koordinasyon ağları ile tek boyutlu(yönlü) bağlantı olduğunda –bunların yanı sıra hidrojen bağları ile bağlanma da olabilir- bu tip yapılara 1D(tek boyutlu) koordinasyon polimeri adı vermiştir[46,48-50].



Şekil 2.4. 1D(Tek boyutlu) koordinasyon polimeri (Carlucci 1999)

Koordinasyon polimerlerinin dizaynında dikkate alınması gereken temel özelliklerden biri katı ve yumuşak olarak meydana gelen koordinasyon bağlarının durumudur. Bu bağların dönüşümlü etkileşmesiyle istenilen materyallerin sentezlenmesi başarılabilir. Genellikle dönüşümsüz bağları içeren kovalent olarak bağlanmış organik polimerlerin tersine, koordinasyon polimerlerinin düzenlenmesindeki hatalar, büyüme sırasında kolaylıkla düzelenebilirler. Buna karşılık organik polimerlerde hatalar oluştu mu bir daha düzeltilemez. Oluşan bu polimerlerin düzenliliği X-ray kristalografi çalışmalarından elde edilen detaylı yapısal analizler ile ve yapı-özellik korelasyon çalışmaları ile ortaya konulabilir.

Koordinasyon polimerleri, metal ve ligandlardan oluşurken genellikle karışık iyonları da bünyelerinde bulundururlar. Bahsedilen metal iyonları genellikle geçiş metalleri veya lantanoidlerdir. Geçiş metalleri için genellikle birinci sıra elementleri (bunlara ilave olarak Zn Cd, Hg, Ag, daha az tercihen de Au, Pt, Pd) tercih edilmiştir. Bu tercihte ana unsur kinetik kararlılık, sentezlenebilme kolaylığı ve stablitedir. Koordinasyon geometrilerinin tespit edilebilmesindeki kolaylıklarından dolayı geçiş metalleri daha popüler hale gelmiştir. Bunlarla birlikte lantanoidler ilgi çeken doğal özelliklerine ilave olarak(örneğin lümünesans) ilginç topolojik sonuçlar ortaya koyan yüksek bağlanma kabiliyetleri nedeniyle son zamanlarda artan bir ilgiye mazhar olmuşlardır[46].



Süpramoleküler kimya içinde düşünölen koordinasyon polimerleri üzerinde tartışma olan bir konudur. Çünkü süpramoleküler kimyada genellikle hidrojen bağı gibi zayıf kovalent olmayan bağlar bağlanmanın temeli oluştururken, koordinasyon polimerlerinde temel yapı koordine kovalent bağlar ile sağlanır. Yine de koordinasyon bağları ile hidrojen bağları benzer sonuçlar verebilir. Koordinasyon bağları;

- genellikle bilinen kovalent bağlardan daha zayıftır;
- molekül içindeki bağlar kırılmadan oluşabilirler;
- çok moleküllü metal/organik yapılı bloklarda aynı koordinasyon küresi içinde eş zamanlı olarak kendiliğinden oluşabilirler;
- bilinen kovalent bağlara göre çok daha tersinirdirler.

Özetle, koordinasyon polimerleri, içerdiği metallerin düğüm olarak hareket ettiği, çok fonksiyonlu organik ligandların bu düğümlerden çoğalmak için ara halkalar oluşturabildiği sınırsız süpramoleküler yapılardır. Geçiş metallerinin ve organik ligandların hem kimyasal hem de geometrik özellikleri, koordinasyon polimeri kimyasının temel unsurlarıdır.

Koordinasyon polimerleri ve süpramoleküler yapılar arasındaki fark formal küredeki metal iyonlarının ve/veya komplekslerin girişimidir. Bu metal iyonları veya kompleksleri kristal mühendisliğine yeni özellikler(ve/veya gelişmeler) sağlar. Bu yeni özellikler;

- koordinasyon geometrilerinde bir sıralı yapı,
- geniş oranda güçlü bağlanma yeteneği,
- çeşitli fotokimyasal, elektrokimyasal, manyetik ve katalitik özelliklerdir.

Koordinasyon polimerleri diğer anorganik yapılara oldukça benzemektedir. Bu benzerliğe örnek olarak mineraller verilebilir ki bir mineralin tüm kristallerinin yapısında metal iyonu vardır. Mineral kimyası, anorganik atom ve/veya iyonlar arasındaki etkileşimi incelerken, koordinasyon kimyası metal iyon ile ligandlar arasındaki etkileşimi incelemektedir. Mineraller geleneksel anorganik kimyada çok çalışılmış bir alandır ve koordinasyon polimerlerinin kristal oluşumu modern

anorganik kimyayı ilgilendiren bir konudur. Ancak koordinasyon polimerlerinin pek çok topolojik sonuçlarının benzerlerine doğada pek rastlanmamıştır[48-50].

### 2.6.1. Koordinasyon polimerlerinin tasarım prensipleri

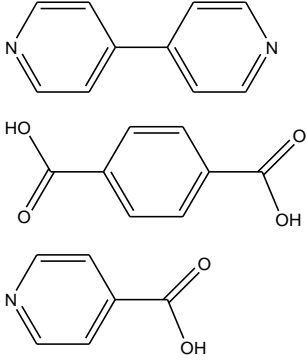
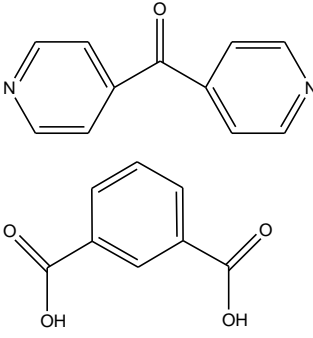
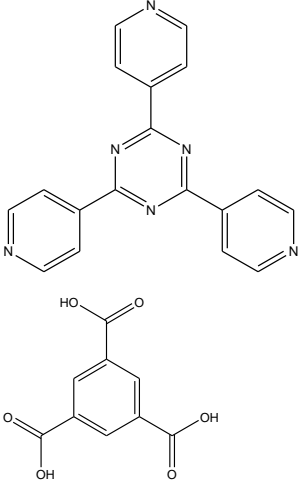
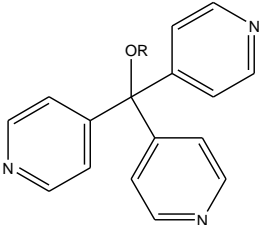
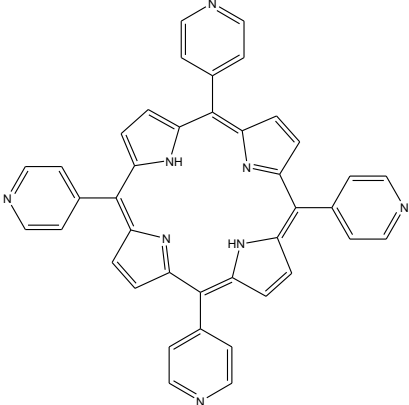
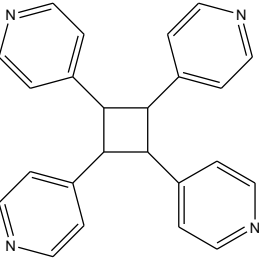
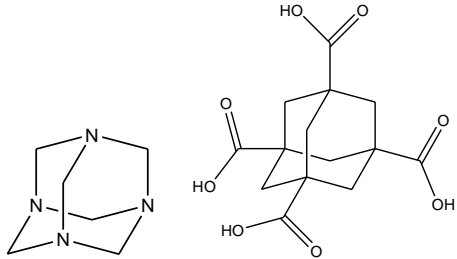
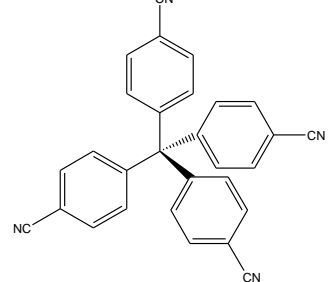
Koordinasyon polimerlerinin tasarımı, modüler kimya yaklaşımına göre çok basit ve anlaşılırdır. Genellikle iki tamamlayıcı parça, metal iyonları (veya kompleksler) ve organik ligandlar basit blok yapılar oluşturmuşlardır. Bunların her birinden gelen iki başlı fonksiyonel özellikler nedeniyle süper yapıların içinde kendiliğinden yayılma isteğinde bulunurlar[48].

Metal iyonlarının koordinasyon yapıları iyi tanımlanmıştır. Cu(II) ve Ni(II) genellikle oktahedral koordinasyon küresine sahiptirler, Cu(I) tetrahedral yapıyı tercih edebilir, Pd(II) ve Pt(II)'in ise daha çok kare düzlem koordinasyon çevresine sahip olduğu bilinir. Bazı metal iyonları özel kimyasal çevrelere bağlı olarak farklı koordinasyon yapılarına sahip olurlar. Örneğin Zn(II), Cu(II), Co(II) ve lantanitler(II) gibi bazı metal iyonları altıdan daha fazla koordinasyon sayısına sahip olabilirler[48].

Diğer taraftan organik ligandlarda doğrusal, trigonal, tetrahedral veya kare düzlem olabilirler. Dış dişli çok başlı ligandlar sonsuz yapıli koordinasyon oluşumlarına önderlik ederken, iç dişli çok başlı ligandlar daha sınırlı yapıları oluşturabilirler. Şu da unutulmamalıdır ki; çok başlı blok yapıli organik molekölün açısı kimyasal sistemlerde tam bir kesinlik vermez. Çünkü bu moleküller kendiliğinden dönebilir veya bükölmeye/baskıya karşı durabilirler[48].

Bu organik ligandlara örnek olarak bazı moleküller Tablo 2.1'de verilmiştir.

Tablo 2.1. Yüksek simetrlî çok dişli ligandlara bazı örnekler (Lu 2004)

İki başlı	<p>Dış Dişli Ligand</p> 	<p>İç Dişli Ligand</p> 
Trigonal	<p>Dış Dişli Ligand</p> 	<p>İç Dişli Ligand</p> 
Kare düzlem		
Tetrahedral		

Yukarıda söz edilen metal iyonlar ve organik ligandların sonuç ürünlerinin tam yapısı onların fonksiyonel grupları ve simetrisi gibi bazı özelliklerine bağlı olarak önceden belirlenebilir. Başka bir ifade ile, bu blok yapılarının ideal hali ile sert koordinasyon bağları matematiksel olarak ideal ağ biçimde tanımlanabilir. Aslında çok dişli ligandlar tam olarak ideal hal olmamasına rağmen bu kusursuz ağ örnekleri ideal olmayan düzensiz ağlar ile en kapalı örnekleriyle hala sağlanmaktadır.

Basit olarak, üç farklı tipte koordinasyon polimeri vardır. Bunlarda;

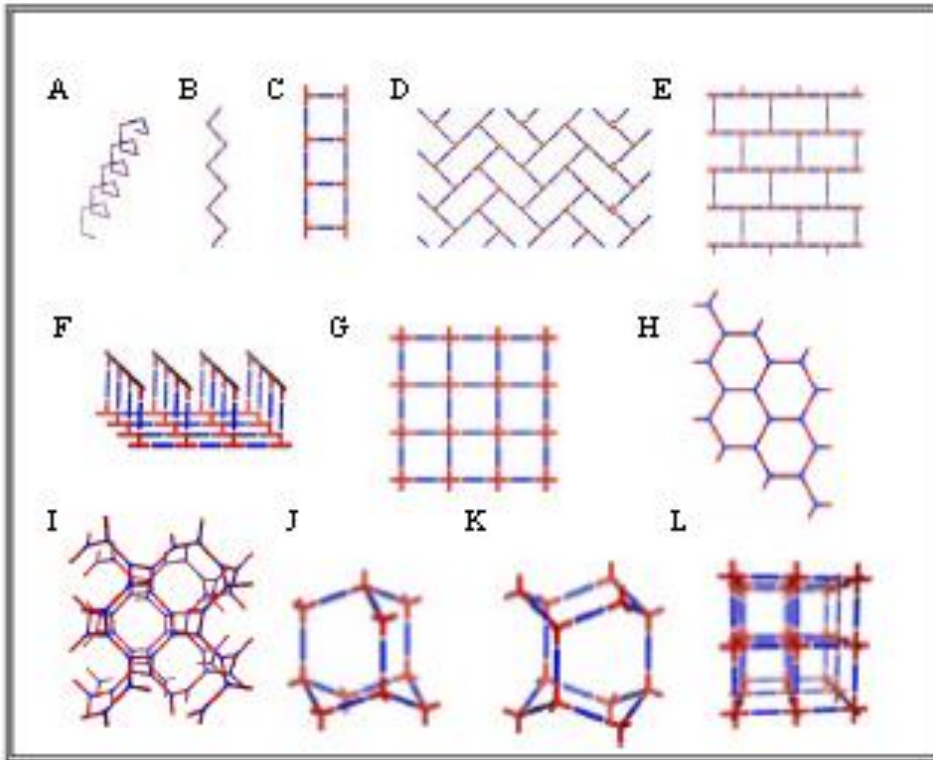
- 1) Düğümler metal iyonlarından, ara halkalar organik ligandlardan meydana gelir.
- 2) Organik ligandlar düğüm olduğunda; metal veya metal kompleksleri ara halkalardır.
- 3) Metal iyonları ve organik ligandlar bütün düğümleri meydana getirir.(Bu kafeste koordinasyon bağlı ligandların bir bölümü ara halkalar meydana getirirler.)

A.F.Wells anorganik yapılardan gelen düğümlerin ve ara halkaların düzenlenmelerini ağların topolojileriyle özetlemiştir. Bu topolojiler, minerallerin ağ yapılarının açıklanmasında kullanılmıştır. 1990'ların başlarında Robson metal-organik koordinasyon ağlarında benzer prensiplerin olduğunu ilk defa ortaya koymuştur. Şematik gösterimlerde süpramoleküler ağların indirgenmesi anlamına gelen tanımlamanın görünüşte karmaşık olduğu ancak metal-organik çerçevesinin topolojisini kolaylaştırdığı söylenebilir. Aynı zamanda bu gösterim, blok yapı ve topoloji taslaklarına dayalı yeni süpramoleküler koordinasyon polimerlerinin tasarımı için kullanışlı bir araçtır. Şekil 2.5'de düğüm tabanlı koordinasyon polimerlerinin ağ topolojilerine örnek verilmiştir[48].

### **2.6.2. Koordinasyon polimerlerinin temelleri**

Genellikle boyutları ve topolojileri koordinasyon polimerlerinin potansiyel uygulamalarını belirler ve/veya sınırlar. Örneğin 3D koordinasyon polimerleri molekül stoklama, taşıma veya ayırma için çok fazla tercih edilir.

1D, 2D veya 3D koordinasyon polimerleri manyetik veya optik özelliklerinden dolayı bazı avantajlara sahip olabilirken 2D polimerler katalizde kullanılabilirler. Koordinasyon kimyasında her zaman mevcut olan bir engel vardır ve istenen bir metal merkez ile seçilmiş ligand birleşse bile topoloji yapı ve boyut sorun –ve/veya engel- olmaya devam edebilir. Genellikle koordinasyon polimerlerinin sentezinde süreç kendi kendine işleyen tek adımlı bir reaksiyon üzerinden devam eder. Kendiliğinden oluşan metotların bir dezavantajı, basamaklarda kontrol kayıplarının oluşmasıdır. Bu durum bizim yapıları yönlendirebilme yeteneğimizin azalmasına neden olur. Bununla birlikte, organik ve anorganik bileşiklerin bağlanma tercihlerini iyi anlamak için ağ topolojileri bazı karşı etkileşimlere izin verir. Bu etkilere örnek olarak molekül içi kuvvetler, karşı yüklü iyon etkisi ve çözücü moleküller, hidrojen bağları,  $\pi$ - $\pi$  istiflenmesi v.s. verilebilir[51].

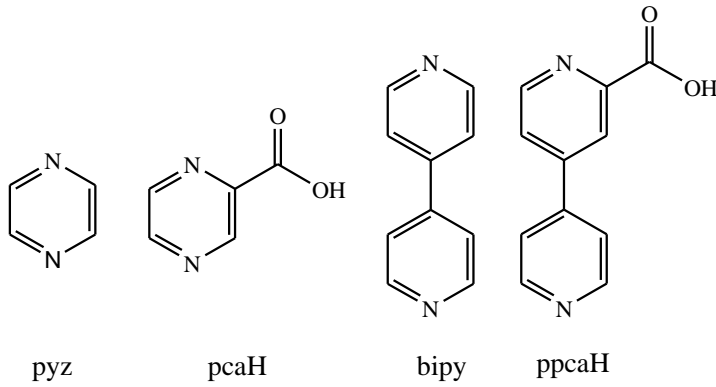


Şekil 2.5. Koordinasyon polimeri ağ topolojilerine örnekler (Lu 2004)

### 2.6.2.1. Koordinasyon polimerlerinde organik ligandların yeri

Genellikle söz konusu organik ligandların ve anorganik türlerin kendiliğinden oluşturduğu polimer topolojileri, tercih edilen ligandların kimyasal yapılarının kombinasyonu ile kontrol edilebilir. Koordinasyon geometrisi, metal katyona,

anorganik karşı iyonların etkisine, çözücü sistemine, reaksiyon sıcaklığına ve bazen metal-ligand oranlarına göre değişebilir. Bu faktörler arasında, organik ligandın tercihleri ürünün son yapısını belirleyen en büyük faktördür. Böylece organik ligandlar metal merkezlerini sabitleyebilir ve genişletilmiş yapı boyunca metal koordinasyon tercihlerinin yapısal olarak yayılmasını sağlar. Koordinasyon kapasitesi, uzunluğu, geometrisi ve donör grupların göreceli yönlendirmesi gibi kimyasal özellikleri organik ligandların polimer çerçevelerinin topolojileri üzerine etkin bir şekilde zorlayıcı etkisi vardır. Örneğin pirazin ve 4,4'-bipiridin gibi çok kullanılan nötral organik ligandlar benzer yapılarıyla ilgili pek çok bileşik mevcuttur. Bu tip birçok materyallerin temel farklılıkları metal-metal uzaklıklarıdır. N-N uzaklıkları ölçüldüğünde pirazinde 2,75 Å ve 4,4'-bipiridinde 7,12 Å olarak ölçülmüştür(Şekil 2.6.)[51].



Şekil 2.6. Farklı meta-metal uzaklıklarına sahip ligand molekülleri (Ellsworth 2008)

### 2.6.2.2. Koordinasyon polimerlerinde anorganik metallerin yeri

Koordinasyon polimeri kimyasının daha öngörülebilir yönlerinden biri metal iyon etrafındaki koordinasyon ortamıdır. Çoğu metal, özellikle geçiş metallerinin koordinasyon tercihleri metallerin belirli oksidasyon basamaklarına bağlı olarak belirlenebilirler. Örneğin Cu(II) kare düzlem tercih ederken Cu(I) tetrahedral yapıyı tercih eder, Mn(II) oktahedral yapıyı tercih ederken Ag(I) düzgün doğrusal yapıyı tercih eder. Diğer tercih edilen yapılar T-şeklinde, Y-şeklinde, kare bipiramit ve trigonal bipiramit yapılarıdır.

Koordinasyon polimer kimyasında, genellikle reaksiyona metal iyonu metal tuzu olarak ilave edilir. Metal iyonundaki pozitif yük  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  gibi karşıt

iyonlarla dengelenir. Bu karşı iyonların her biri farklı koordinasyon gücüne sahiptir. Örneğin  $SCN^-$  kuvvetli koordine olabilen iyon olup özellikle metal merkezine koordine olur ve kuvvetli bir şekilde metal merkez üzerindeki koordinasyon merkezlerini doldurur.  $SCN^-$ 'nin kuvvetli koordine özelliği ağ topolojisi içinde değerlendirilmesine neden olur. Eğer tüm koordinasyon bölgeleri için uygun organik ligandlar tercih edilir ise  $BF_4^-$  veya  $PF_6^-$  gibi zayıf koordine olan anyonlar kullanılır. Ayrıca hem güçlü hem de zayıf koordine olabilen anyonlar ağ topolojilerini etkileyebilir. Örneğin  $NO_3^-$  gibi güçlü koordine olabilen anyon metal merkeze bağlandığında aynı zamanda hidrojen bağı akseptörü olarak davranır ve genellikle iki veya üç boyutlu moleküllerin oluşumunda etkin rol oynar. Bu durum özellikle pirazin karboksilat gibi H-bağı donör gruplar ile organik ligandlar kullanıldığı zaman geçerlidir.

Çözücü molekülleri gibi zayıf koordine olabilen anyonlar, yapı içindeki serbest bölgeleri saran moleküler olarak direkt olarak bağlanabilirler ve böylece pseudo yapı olarak hareket edebilirler. Birçok araştırmacı çalışmalarında özellikle 180 °C'nin üzerindeki reaksiyon sıcaklıklarında gerek kuvvetli koordine olabilen gerekse koordine olamayan karşı iyonların çerçeve topolojileri içindeki bağlanmalarının azaldığını tespit etmişlerdir[51-53].

### 2.6.3. Koordinasyon polimerlerinin sentez metotları

Koordinasyon polimerlerini elde etmek için literatüre geçmiş dört ana sentez metodu bilinmektedir. Ancak bu yöntemlerde X-ray ölçümleri için uygun kalitede tek kristalleri elde etmek için sentez iyileştirmeleri şarttır. Bu tip sentezlerde hatırlanması gereken önemli durum, bazı reaksiyonlarda aynı başlangıç maddeleriyle bazen farklı ürünlerin elde edilebilmesidir. Koordinasyon polimeri eldesinde kullanılan metotlar kısaca şöyle özetlenebilirler:

- 1) Doygunluk metodu, farklı reaktiflerin karışımından kristal oluşumunu sağlar. Moleküler kabuller önceden belirlenen kurallar bu ürünlerin oluşumunu sağlar. Bu tekniğe uygun şartlar;

- Kristaller doygun çözeltilerde büyürler. İdeal konsantrasyona ana çözücünün(sıvının) yavaşça buharlamasıyla ulaşılabilir.
  - Sıcaklık ile çözünürlük artar ve bundan dolayı soğutma aşamasında kristaller görülebilir. Bu soğutma işlemi esnasında sıcaklığın değişim hızı ve son sıcaklık iyi kontrol edilmek zorundadır.
- 2) Difüzyon yöntemi, kristal olmayan veya poli-kristalin yapılar yerine X-ray difraksiyonu için uygun tek kristallerin eldesinde özellikle az çözünen ürünler için kullanılır. Bu metodun temel prensibi, farklı türleri yavaş ve kontrollü olarak bir araya getirmektir ve bunun için;
- birinci yaklaşım; sıvı çözücü difüzyonu olabilir. Tabakalar oluşturulur, içinde uygun çözücü, diğer bir çöktürücü çözücü ile birleştirilir ve çöktürücü çözücünün farklı tabaka içinde yavaş bir şekilde difüzyonuyla ara yüzeyde kristallerin büyümesi sağlanır.
  - çözeltideki bileşiklerin difüzyonu konusundaki diğer bir yaklaşım; reaktantların yavaş difüzyonudur. Bu teknik önceki tekniğe benzer ancak aralarındaki tek fark ayrı ayrı bir veya iki çözelti içindeki reaktantlar birbirleri içinde yayılarak işlem görmeleridir. Bu sırada her iki çözelti arasındaki ayırma bir çözücü tabaka ile ve/veya fiziksel engeller ile yapılabilir. Sıvı çözücüler yerine bazı durumlarda kristallendirme difüzyon ortamı olarak özellikle difüzyonu yavaşlatmak ve yığınsal malzemelerin çökmesini engellemek için jeller kullanılabilir.
- 3) Hidrotermal metot aslında sentetik zeolitler için kullanılır. Ancak bu metot koordinasyon polimeri yapımı için adapte edilmiştir. Bu metotta çözünebilir öncü maddelerden kendinden oluşabilen ürünlerin ayrılmasında kullanılır. Çalışma sıcaklığı 120-160 °C'dir ve otojenik basınç altında ve kapalı sistemler(otoklav) kullanılır. Bu şartlar altında suyun viskozitesindeki artış difüzyon sürecini artırır ve böylece katıların ekstraksiyonu ile çözeltilerde kristal büyütme daha iyi sonuç verir. Aynı çözücüler içindeki anorganik ve organik bileşenler arasındaki çözünürlük farkı genellikle tek(single) kristal formunu engeller. Bu nedenle hidrotermal uygulamalar başlangıç materyallerinin çözünürlüklerini arttırmak için iyi bir alternatif olabilir. Bu



kristalizasyon tekniği bir denge sentezi değildir. Bundan dolayı kararsız ürünlerin oluşumuna yol açabilir ve reaksiyon sonundaki soğutma hızından çoğunlukla etkilenebilir.

- 4) Mikrodalga ve ultrasonik yöntemler koordinasyon polimeri sentezinde daha az kullanılan yöntemlerdir. Bu yöntemler aynı zamanda daha iyi reaksiyon veya kristalize tür veya ürünlerin çözünürlüklerinin iyileştirmesine dayanır[53-55].

## 2.7. Koordinasyon Polimerlerinin Türleri

### 2.7.1. Blok yapılı koordinasyon polimerleri

Sınırsız metal-organik yapıların hazırlanmasında kullanılan yapı taşlarının dört farklı çeşidi vardır ve bunlar nihai ürünün özelliklerini çok fazla etkiler.

Organik ligandlar, metal iyonları arasında organik grup köprüleri olarak hareket ederler. Tipik organik ligand moleküllerine örnekler olarak Şekil 2.7'de verilmiştir. Olası sınırsız genişleme için, ligand moleküllerinin çok dişli en az iki donör atomlu (çoğunlukla N, O, S donör atomlu) olması gerekir. Ligand molekülleri farklı yüklerde olabilir. Ancak daha çok kullanılanlar nötral veya anyonik olanlardır. Diğer bir yapı belirleme faktörü ise organik ligandların gövdeleridir. Organik ligandların şekilleri (sert veya yumuşak), uzunlukları(koordinasyon fonksiyonel bölgeleri arasındaki mesafe) ve sahip oldukları fonksiyonel gruplar (heteroatomların, aromatik halkaların ve alkil zincirlerin varlığı) gibi faktörler organik ligand seçimini etkilemektedir. Sonuç olarak ligand molekülleri aynı molekülün farklı özelliklere sahip olanları ile birleşerek simetrik, kiral veya kiral olmayan yapıları oluştururlar.

Metal iyonlarının yapıya olan etkileri; metal iyonun büyüklüğüne, sertliğine/yumuşaklığına, ligand alan kararlılık enerjisine ve koordinasyon geometrisine(doğrusal, üçgen düzlem, T-formu, tetrahedral, kare düzlem, kare piramit, oktahedral, trigonal piramit, pentagonal-bipiramit veya trigonal bipiramit)



bağlıdır. Bu güne kadar geçiş metal iyonları ve/veya lantanit iyonları ile çalışılmıştır[53].

Geçiş metallerinin iyonları çok yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Burada metal iyonlarının seçiminde metalin koordinasyon geometrisi ve diğer etkenlerin yanı sıra hedeflenen molekülden beklenen özelliklere dikkat edilir. Örneğin Ag(I) ve Cu(I) iyonları  $d^{10}$  elektronik konfigürasyonuna sahiptir ve bunlar son derece esnektirler. Bu nedenle bu iyonların koordinasyon küreleri sentez şartlarına bağlı olarak değişebilirler. Bunlardan  $Ag^+$  iyonu, doğrusal, trigonal, tetrahedral, kare düzlem, kare piramit ve oktahedral gibi çok geniş koordinasyon çevresinde kullanılabilirken;  $Cu^+$  iyonu tetrahedral veya trigonal çevrede kullanılabilir[53].

Diğer elektronik konfigürasyona sahip geçiş elementleri içinde benzer koordinasyon çevrelerinden bahsedilebilir. Örneğin  $Ni^{2+}$  iyonu dört koordinasyonu tercih eder ve çoğunlukla kare düzlemdir.  $Cu^{2+}$  genellikle Jahn-Teller bozunmasına uğramış oktahedral (ve sonunda kare düzlem veya kare piramit) koordinasyon geometrisindedir. Benzer şekilde  $Co^{2+}$  daha çok oktahedral,  $Pt^{2+}$  ise kare düzlem yapısındadır. Bu şekilde kombinasyonları çeşitlendirmek mümkündür[53].

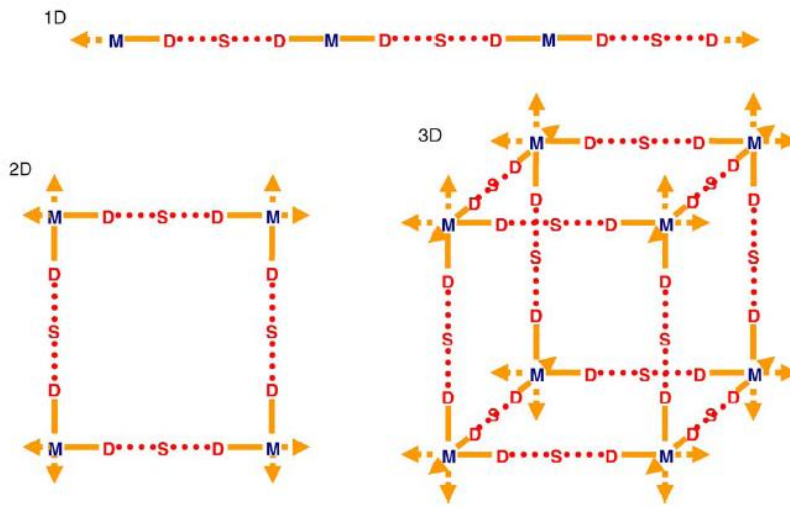
Kendi koordinasyon çevrelerindeki yüksek esneklik nedeniyle kolay verici ligandlar varlığında nasıl davranacaklarını önceden kestirmek zor olduğundan dolayı lantanit iyonları nispeten daha az kullanılmıştır. Bu atomların koordinasyon sayıları 7 den 10'a kadar değişiklikler gösterir. Bu bağlantı yapıları nedeniyle farklı orijinal topolojilerde ve özel uygulamalarda bu iyonların oluşturduğu yapılar uygulama alanı bulabilmişlerdir[53].

Nötral ligandlar kullanıldığı zaman yapının içinde karşı iyonlar bulunur. Bunlar aynı zamanda metal iyonun çevresini ve -daha fazla veya az bağlanmış karşı iyon ile polimerin genel yapısını etkileyebilir. Ayrıca bu karşı iyonlar zayıf etkileşimlere de neden olabilirler veya katı halde boş koordinasyon merkezine konuk moleküller olarak bağlanabilirler.

Çözücü molekülleri ürünler ile beraber kristallenebilirler, son katı ürünün içindeki zayıf etkileşimlerin artmasıyla ve polimer molekülleri arasındaki boşluklara konuk molekül olarak davranarak bağlanabilirler. Bu durum özellikle büyük boşluklara sahip materyallerde çok önemli rol oynar. Doğası gereği büyük boşluklardan kaçınıldığından çözücü molekülleri boşlukları yapay olarak doldurabilirler ve böylece ağın son yapısı kararlılık kazanabilir[53].

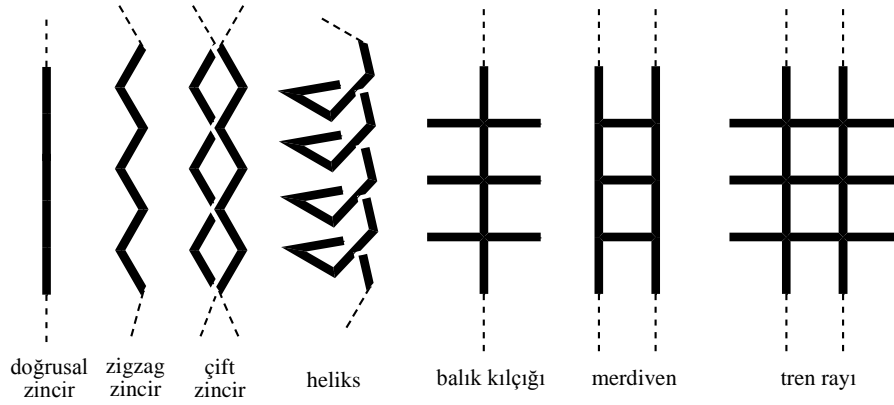
### 2.7.2. Koordinasyon polimerlerinde boyutluluk ve motifler

Yapı oluşturan bloklarının yerleşim farklarıyla birlikte farklı boyutlarda (bir, iki, üç boyutlu gibi) metal-organik yapıların oluşumuna neden olabilirler. Şekil 2.8’de farklı boyutlu örgü yapılarının şematik gösterimi verilmiştir. Bu şematik gösterimde (D), donör atom; (S), ara levha (veya halka); (M), metal atomunu göstermektedir ve sadece koordinasyon etkileşimleri dikkate alınmıştır. Boyutluluk genellikle düğümler(metal merkezler) ile belirlenir. Tek boyutlu motiflerde metal atomu iki ligand molekülü ile bağlanmıştır. Metal iyonları ve organik ligandlar sonsuz alternatifte bir zincir oluşturabilirler. İki boyutlu yapılarda metal iyonu üç veya dört ligand molekülü ile bağlanmıştır ve molekül iki boyutlu olarak genişler. Ayrıca metal iyonları yüksek koordinasyon sayılarında (tetrahedral veya oktahedral düğümler) ligandlarla bağlanması üç boyutlu yapıları meydana getirebilir[53].

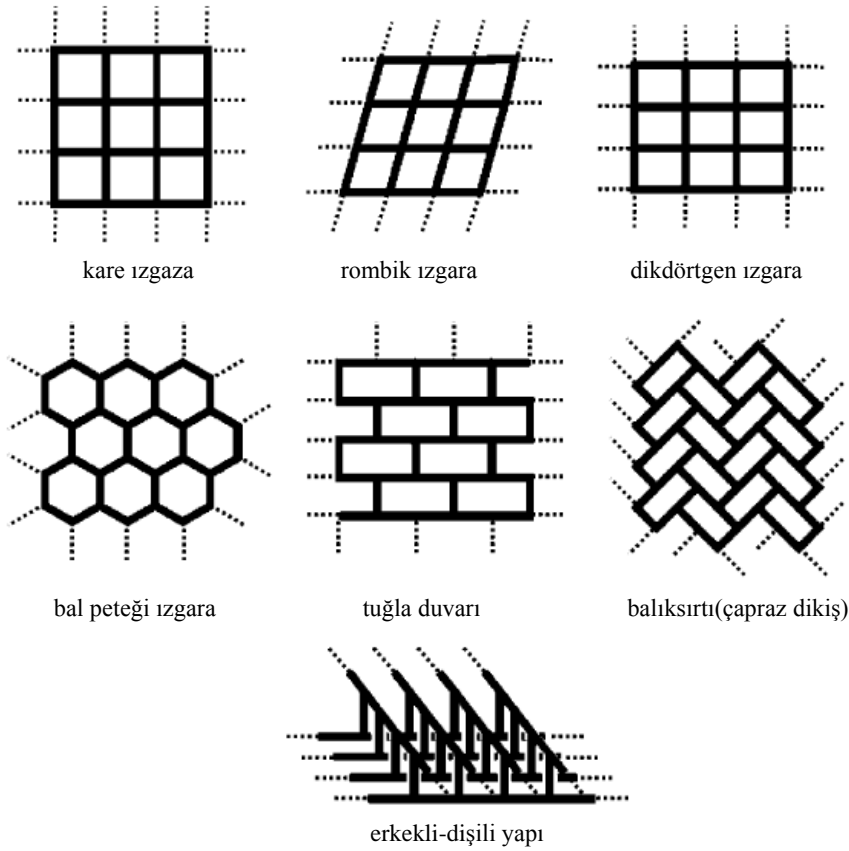


Şekil 2.8. Metal-organik çerçevelerde boyutluluk(D=donör atom, S=ara levha, M=metal atomu) (Robin 2006)

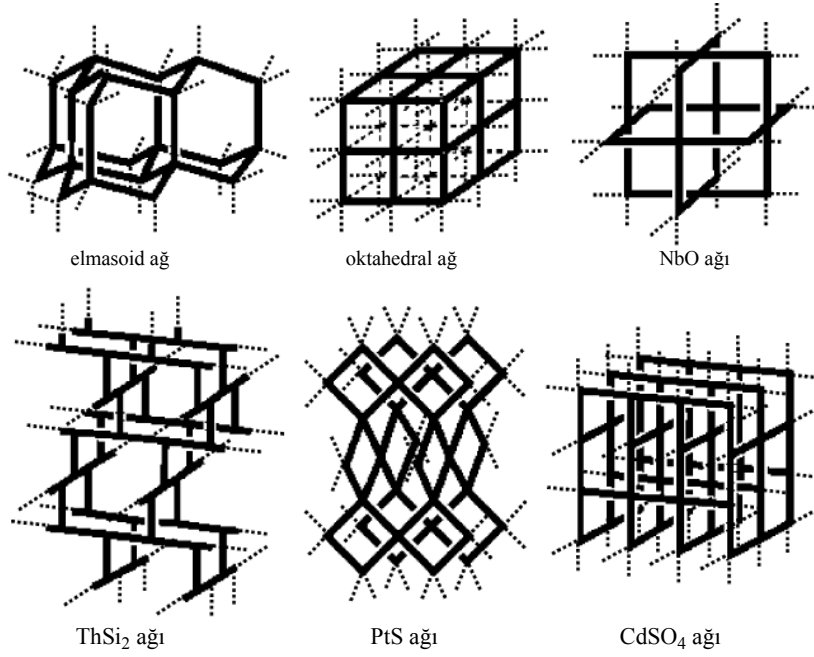
Koordinasyon polimerlerindeki blok yapıları uygulama şartlarına bağı olarak değişebilirler. Koordinasyon polimerlerindeki boyutluluğunu gosteren mimariler sadece dögümler ve bağlantılar kullanılarak şematize edilebilirler. şekil 2.9, şekil 2.10 ve şekil 2.11’de bilinen bazı motif yapıları verilmiştir[53].



şekil 2.9. Tek boyutlu koordinasyon polimer motifleri (Robin 2006)

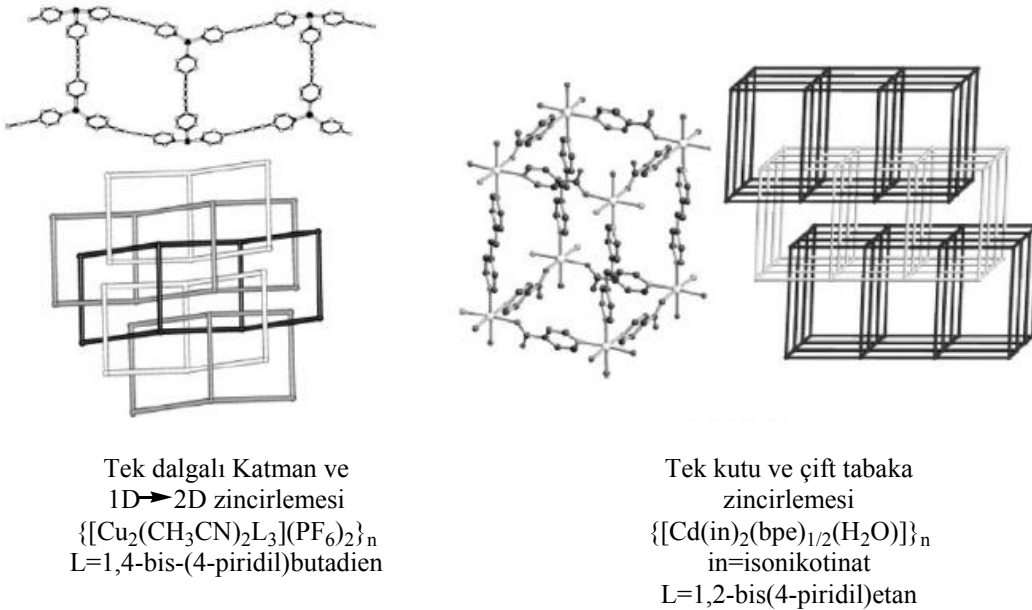


şekil 2.10. İki boyutlu koordinasyon polimer motifleri (Robin 2006)



Şekil 2.11. Üç boyutlu koordinasyon polimer motifleri (Robin 2006)

Koordinasyon polimerlerinin mimari açıdan analizinde diğer önemli bir özellik ise iki veya üç boyutlu motiflerin iç içe geçmiş olmasıdır. Bu yapılara örnek olarak bazı molekülere ait motifler Şekil 2.12’de verilmiştir[53].



Şekil 2.12. Koordinasyon polimerlerinde iç içe geçmiş motif yapıları (Robin 2006)

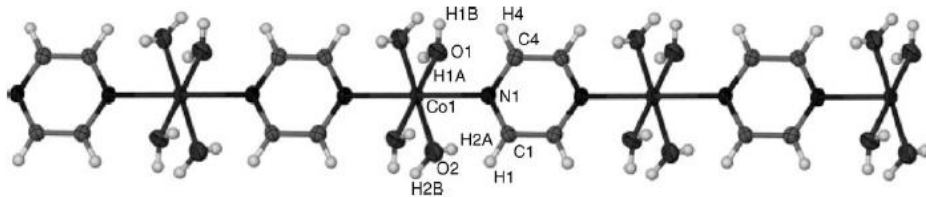
Yapı ünitelerindeki mümkün olan bu çeşitlilik göz önüne alındığında, kolaylıkla yeni sentezlenen malzemelerin çeşitliliğindeki fazlalık göze çarpmaktadır. Gösterilen

motifler en tipik olanlarıdır ve ligand molekülleri ile metal iyonları arasındaki koordinatif etkileşime dayanır. Diğer etkileşimlerin kristallerin oluşumu sırasında önemli rol oynadığı da söylenebilir. Ancak nihai bileşiklerin boyutluluk tanımı metallerin kompleksleşmesine dayanır[53,54,56].

### 2.7.2.1. Tek boyutlu(1D) koordinasyon polimer motifleri

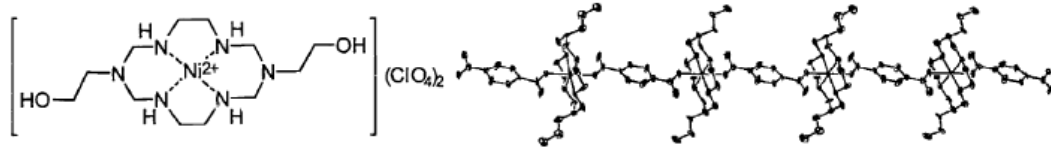
Düz zincirli koordinasyon polimerleri:

Düz zincirli koordinasyon polimerlerinde yapı iki renkli kolyeye benzetilebilir. Bu yapı tek boyutlu motifler içinde en basit olanıdır. Örneğin  $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pirazin})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$  kristalleri pirazinin asetonitrildeki çözeltisiyle  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 'yun etanoldeki çözeltisinin karıştırılarak ısıtılmasıyla elde edilmiştir. Böylece tek boyutlu düz zincirli koordinasyon polimeri meydana gelmiştir. Burada pirazin molekülleri ile  $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4$  üniteleri ardışık olarak yerleşmişlerdir. Kobalt atomları altı bağ yapmıştır. Bu altı bağın dört tanesi su moleküllerindeki oksijen atomlarıyla ekvatorial pozisyonda bulunmaktadır. Aksiyal pozisyonda ise farklı iki ligand molekülünün(pirazin) N atomlarıyla bağlanmıştır. Bu düzenlenme altı koordinasyonlu metal iyonunun tüm koordinasyon bölgelerinin doldurulmasından ve ligandın doğrusal ve simetrik olmasından kaynaklanır(Şekil 2.13)[53,57].



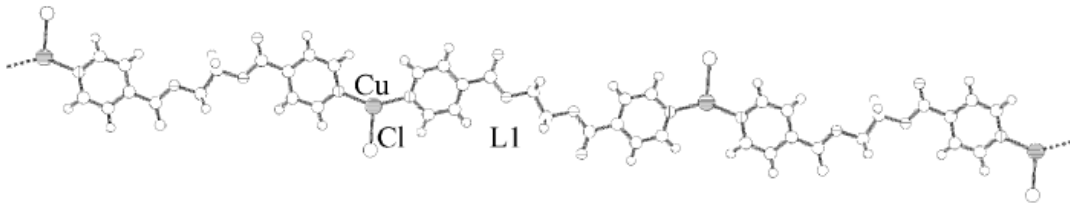
Şekil 2.13.  $\{[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pirazin})](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ 'in tek boyutlu polimer zinciri (Robin 2006)

Benzer şekilde tek boyutlu polimer zincir oluşturacak düzenlemeler Choi ve Suh tarafından  $\{[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2)(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)].4\text{H}_2\text{O}\}_n$  molekülünde tespit edilmiştir. Burada da ligand molekülü teraftalat dianyonu ve ekvatoryal pozisyonlarda bir makrosiklik tarafından işgal edilmiştir(Şekil 2.14) [53,58].



Şekil 2.14.  $\{[\text{Ni}(\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{N}_6\text{O}_2)(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)] \cdot 4\text{H}_2\text{O}\}_n$ 'in tek boyutlu polimer zinciri (Robin 2006)

Düz zincir yapıları daha az sert ligandlarla birlikte daha kolay sentezlenebilir. Örneğin Fromm ve arkadaşları etilendiyl-bis-(izonikotinat)'ı ligand olarak kullanmışlar ve Cu(I)klorür ile reaksiyonu sonucu düz zincirli tek boyutlu koordinasyon polimerleri elde etmiştir(Şekil 2.15)[53,59].



Şekil 2.15. Cu(I)'in tek boyutlu  $[\text{Cu}(\text{L})(\text{Cl})]_n$  koordinasyon polimeri(L= etilendiil-bis-(izonikotinat)) (Robin 2006)

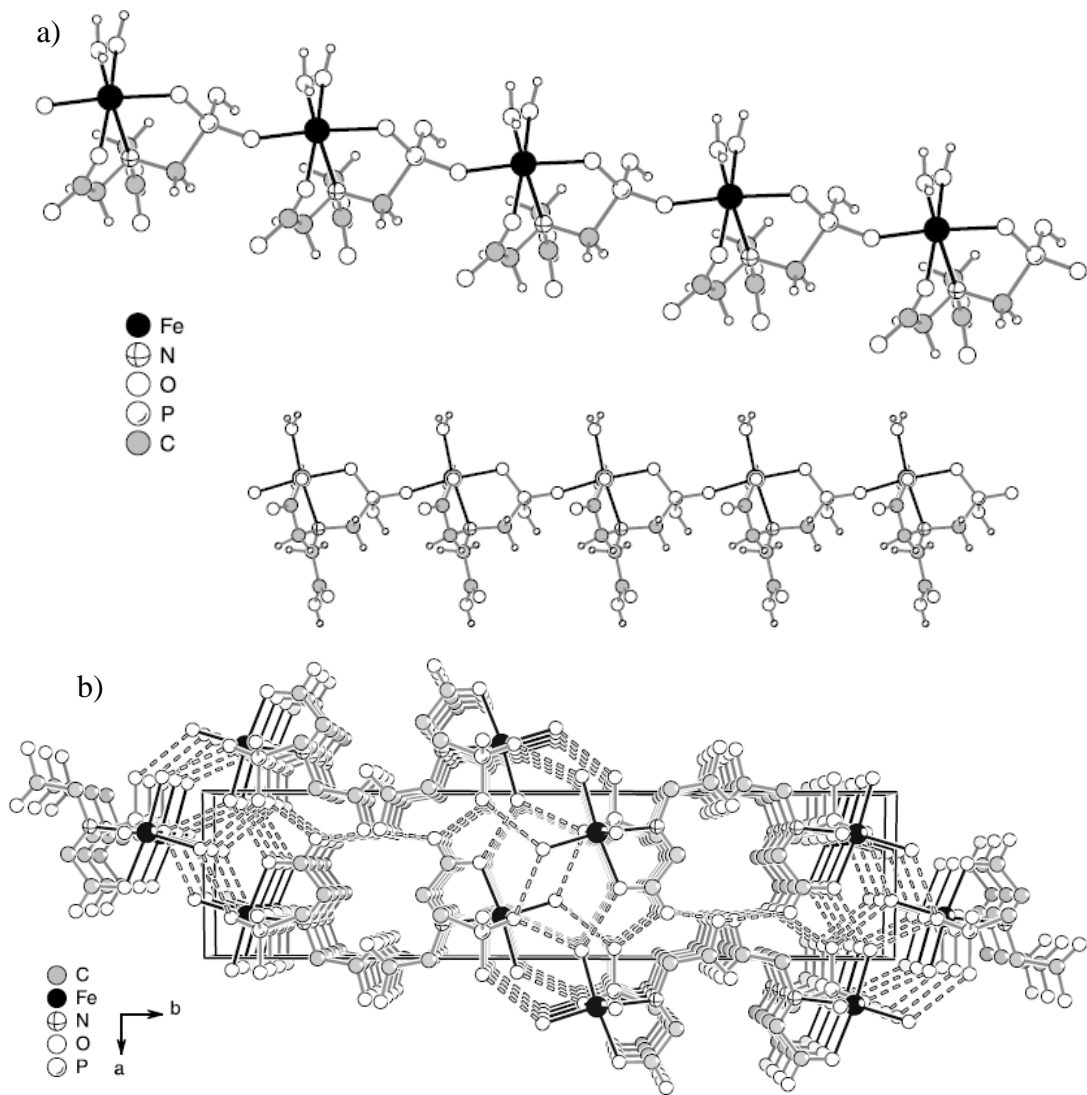
Düz zincirli koordinasyon motifine sahip diğer bir koordinasyon polimeri 2006 yılında Trindade ve arkadaşları tarafından N-(fosfometil)iminodiasetat ligandının Fe<sup>2+</sup> metal merkezlere bağlanmasıyla sentezlenmiştir(Şekil 2.16a). Hidrotermal polimerizasyon tekniği kullanılarak sentezlenen  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{pmda})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$  koordinasyon polimeri üzerinde yapılan X-ışını, termal ve manyetik analiz ve ölçümler sonucunda komşu tek boyutlu koordinasyon polimeri zincirlerinin güçlü hidrojen bağları oluşturarak iç içe girişim yaptığı ortaya konmuştur(Şekil 2.16b)[60].

Zigzag zincirli koordinasyon polimerleri:

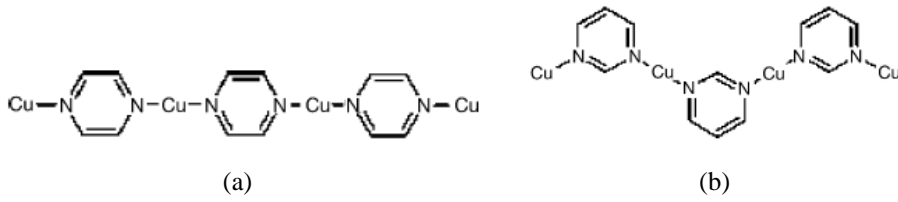
Ligand moleküllerinin yapısı zigzag zincir oluşumunu teşvik edebilir.  $\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  ile pirazin veya pirimidinden elde edilen koordinasyon polimerleri dikkate alındığında kullanılan ligandlar arasındaki fark sadece N donör atomlarının halka içindeki konumlarıdır. Şekil 2.17a'da görüldüğü gibi pirazin ligandı kullanıldığında düz zincirli koordinasyon polimeri elde edilirken diğer tarafta pirimidin ligandı kullanıldığında zigzag zincirli koordinasyon polimeri elde edilmiştir(Şekil 2.17b)[53,61].



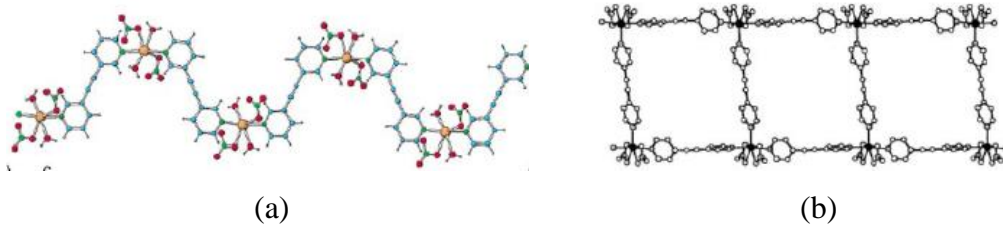
Diğer bir örnek olarak verilebilecek aşağıdaki yapılarda halka üzerinde N donör atomlarının yerinin benzer sonuçlara neden olduğu rahatlıkla gözlenebilmiştir. Benzer reaksiyon şartlarında asetilen köprürlü N,N' gibi iki dişli ligandlar ile halka üzerindeki farkı pozisyondaki azot atomlarının kobalt iyonlarının N,N'-dpa(dpa=1,2 bis(pyridyl)eten) ile koordinasyonunda ligandın yapısına bağlı olarak zincir yapısı değişmektedir. 3,3'-dpa içeren koordinasyon polimeri zigzag zincirli motifi gösterirken, 4,4'-dpa içeren koordinasyon polimeri merdivene benzer tek boyutlu bir yapı meydana getirir(Şekil 2.18)[53,62,63].



Şekil 2.16a. Tek boyutlu  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{pmida})(\text{H}_2\text{O})_2]$  koordinasyon polimerinin top ve çubuk gösterimi  
 b.  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{pmida})(\text{H}_2\text{O})_2]$  koordinasyon polimerinde oluşan hidrojen bağlarının gösterimi (Shi 2006)

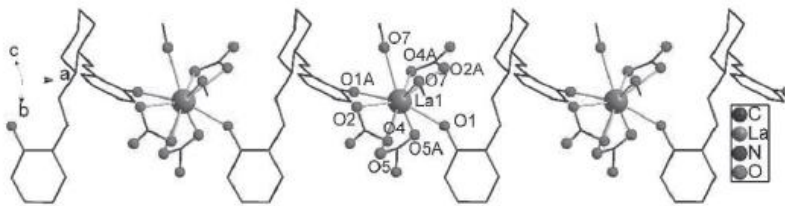


Şekil 2.17a.  $\{[Cu(L_2)(HCO_2)_2]\}_n$ 'in tek boyutlu düz zincir koordinasyon polimer(L= pirazin)  
 b.  $\{[Cu(L_2)(HCO_2)_2]\}_n$ 'in tek boyutlu zigzag zincirli koordinasyon polimer(L= pirimidin)  
 (Robin 2006)



Şekil 2.18a.  $\{[Cd(3,3\text{'-dpa})(NO_3)_2(H_2O)_2]\}_n$  'un  
 b.  $\{[Cd(NO_3)_2(4,4\text{'-dpa})_{1,5}]\}_n$  'un koordinasyon polimerleri(Robin 2006)

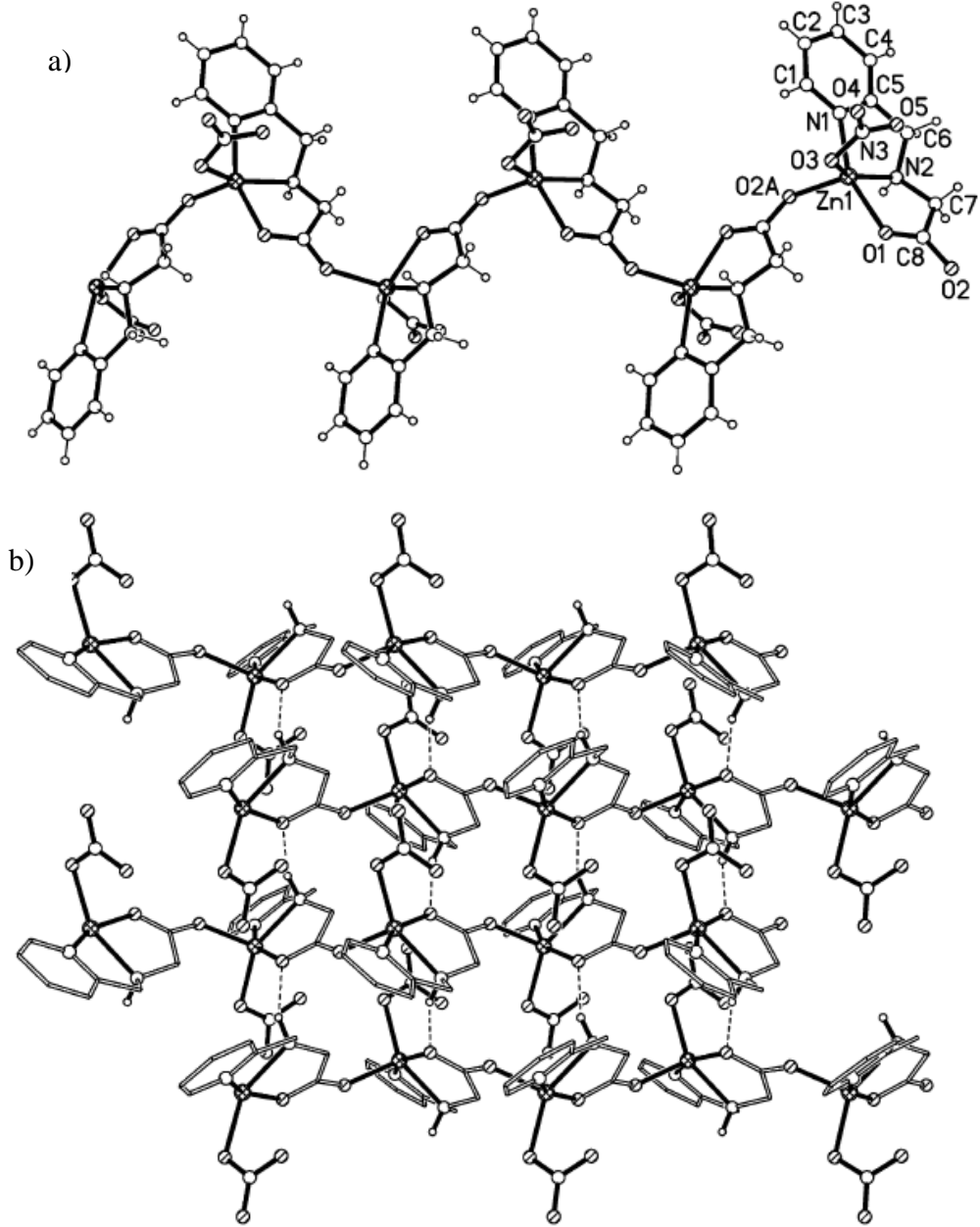
Diğer taraftan tek boyutlu koordinasyon polimerlerine bir örnek Wang ve arkadaşları tarafından 2011 yılında sentezlenmiştir. Bu çalışmada Wang ve arkadaşları sentezledikleri N-N'-bis(salisiliden)-1,2-siklohegzandiamin Schiff bazını çeşitli lantan(III) iyonları ile polimerizasyona tabi tutmuşlardır. Yaptıkları kristalografik çalışmalar sonucunda sentezlenen salen tipi lantanit(III) koordinasyon polimerinin tek boyutlu zincir yapısına sahip olduklarını ortaya koymuşlardır(Şekil 2.19)[64].



Şekil 2.19. Zigzag zincirli tek boyutlu koordinasyon polimerinin perspektif görünümü (Wang 2011)

Tek boyutlu koordinasyon polimerlerine örnek olarak verilebilecek bir başka çalışmada; N-(2-piridilmetil)-L-alanin ligandı kullanılarak Zn(II) metal merkezler ile oluşturdukları koordinasyon polimerleri sentezlenmiştir(Şekil 2.20a). Bu

koordinasyon polimerinde, oluşan katmanların N-H---O hidrojen bağları ile birbirlerine bağlandığını ortaya koymuşlardır(Şekil 2.20b)[65].

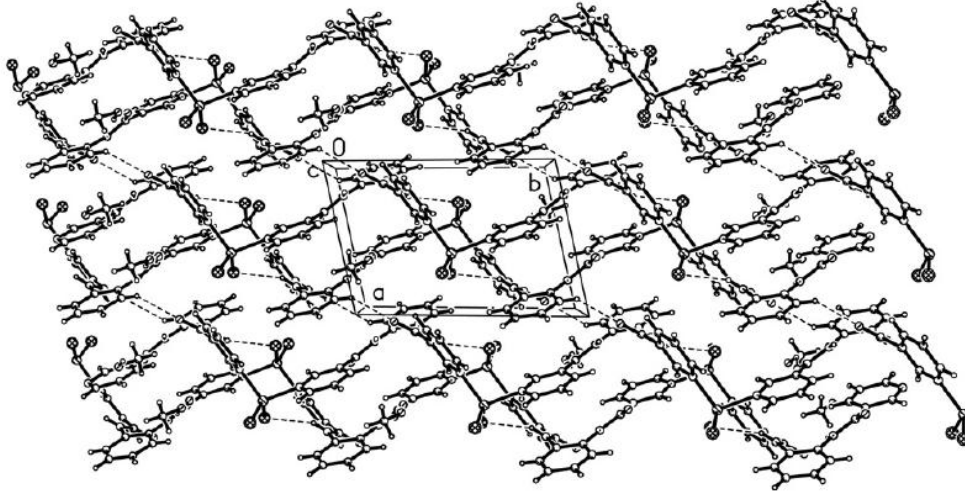


Şekil 2.20a. Tek boyutlu zigzag koordinasyon polimerinin bir bölümü

b. N-H---O iç girişimi ile oluşan hidrojen bağı ile oluşan koordinasyon polimer yapısı  
(Wanga 2006)

Benzer motife sahip diğer bir koordinasyon polimeri Zhang ve arkadaşları tarafından 1,2 -bis(3-pridilkarboksiamid)-benzen ligandı kullanılarak Zn(II) metal iyonun dört koordinasyon merkezi ile koordine olmasıyla elde edilmiştir. Ayrıca yapılan

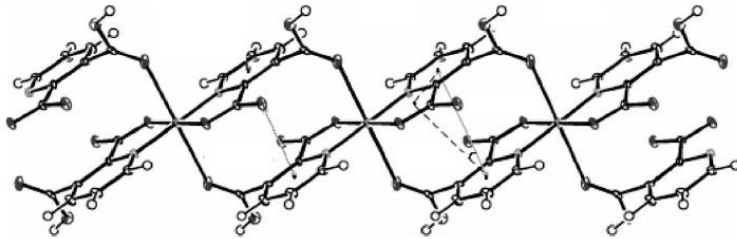
kristalografik inceleme sonucunda polimer zincirleri arasında çok sayıda hidrojen bağlarının bulunduğu anlaşılmıştır(Şekil 2.21)[66].



Şekil 2.21. Zigzag zincirli tek boyutlu koordinasyon polimerindeki hidrojen bağları nedeniyle oluşan istiflenme yapısı (Zhang 2008)

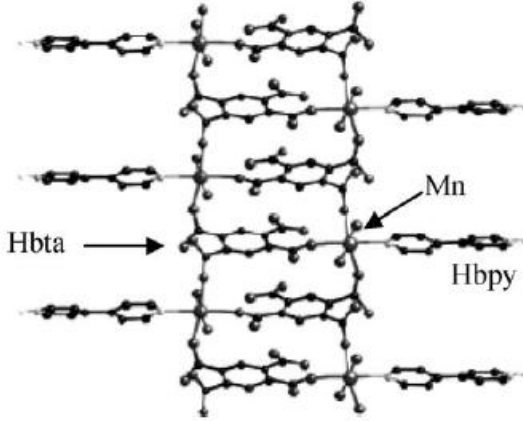
Çift zincirli koordinasyon polimerleri:

Patrik ve arkadaşları, iki dişli asimetrik bir molekül olan 2,3-piridin dikarboksilik asidi ligand olarak kullanarak,  $\text{Cu}^{2+}$  metal iyonu ile birlikte  $\{[\text{Cu}(2,3\text{-pydcH})_2]\}_n$  kristalleri elde etmişlerdir. Bu koordinasyon polimerlerinde tekrarlayan üniteler metal içeren halkalardır. Burada iki ligand en yakınındaki iki bakır atomuyla köprü oluşturarak zincir meydana getirmiştir. Her bir  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu bozulmuş oktahedral koordinasyon küresine sahiptir.  $\text{Cu}^{2+}$  iyonu aksiyal pozisyonları deprotonlanmış 3-karboksil grubunun oksijenleri tarafından işgal edilmiştir, ekvatorial olanlar iki azot atomuyla ve deprotonlanmış 2-karboksil gruplarının iki oksijen atomlarıyla doyurulmuştur. Bu motife çift zincir motifi adı verilmiştir(Şekil 2.22)[53,67].



Şekil 2.22.  $\{[\text{Cu}(2,3\text{-pydcH})_2]\}_n$  (2,3-pydcH<sub>2</sub>=2,3-piridin dikarboksilik asit)'in iki zincir motifli koordinasyon polimeri (Robin 2006)

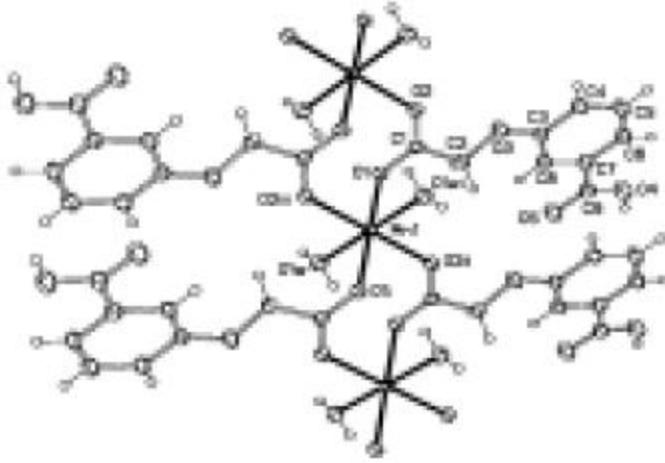
Çift zincirli motifler çok dişli ligand moleküllerinin temel alındığı yapılarda görülebilir. 1,2,4,5-benzentetrakarboksilik asit( $H_4bta$ ) molekülleri, 4,4'-dipiridin varlığında  $Mn^{2+}$  iyonlarıyla bazik şartlar altında kendiliğinden oluşturduğu güçlü kristaller Şekil 2.23'de görüldüğü gibi çift zincir yapısal motifindedir.



Şekil 2.23. Çift zincir motifine sahip  $\{Mn(Hbta)(Hbpy)(H_2O)_2\}_n$  koordinasyon polimeri (Robin 2006)

Molekül yapısına bakıldığında ligand molekülleri ( $H_4bta$ )  $Mn^{2+}$ 'nın yanında üç dişli ligand gibi davranmakta ve  $Mn^{2+}$ 'nın diğer koordinasyon bölgeleri iki adet su molekülü ve bir adet bipiridin molekülü ile doyurulmuştur[53,68,69].

Çift zincirli koordinasyon polimerleri daha öncede belirtildiği gibi çok dişli ligandlar yardımıyla sentezlenebilmektedir. Karboksifenoksiasetik asit( $CPOAH_2$ ) özellikle tarımda yaygın kullanıma sahip ve biyolojik aktivitesi bulunan bir bileşiktir. Shan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada  $CPOAH_2$  bileşiğini ve  $MnCl_2$  kullanarak elde ettikleri  $[Mn(m-CPOAH)_2.(H_2O)_2]_n$  koordinasyon polimerinin tek boyutlu zincir motifine sahip olduğunu görmüşlerdir. Bu polimerde metal merkezlerin koordinasyon merkezleri bozulmuş oktahedral geometride dört karboksil oksijen atomu ile doyurulurken diğer iki koordinasyon merkezi ise iki su molekülü ile koordine olmuştur(Şekil 2.24)[70]

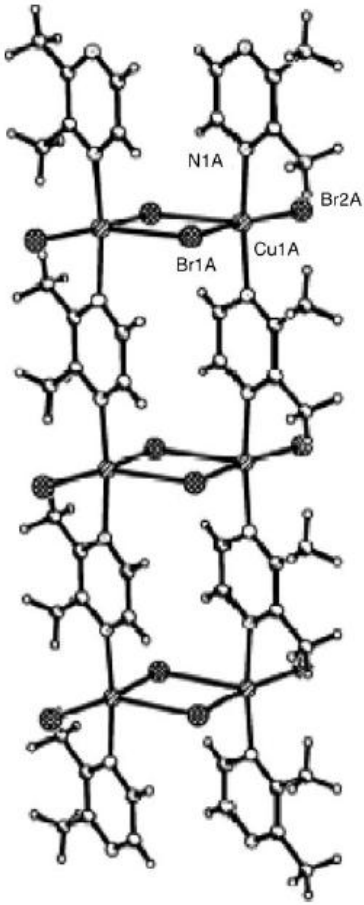


Şekil 2.24. Mn(II) atomunun koordinasyon çevresi (Gao 2005)

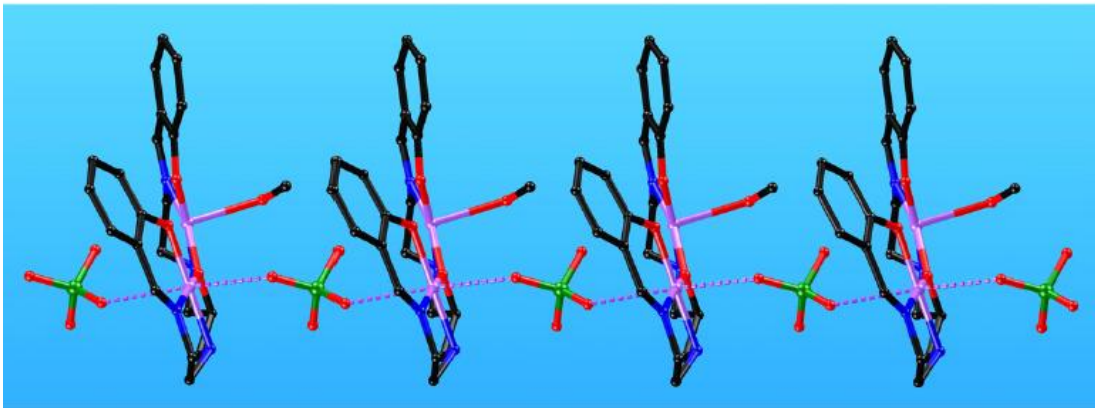
#### Merdiven benzeri zincirli koordinasyon polimerleri:

Merdivene benzer tek boyutlu motiflerde oluşabilir. Bu tip motiflere örnek olarak  $\{[\text{Cu}(2,3\text{-dimetilpirazin})\text{Br}_2]\}_n$  molekülü verilebilir. Bu bileşik, ligandın metanol içindeki çözeltisi ile  $\text{CuBr}_2$ 'ün yavaş difüzyon metoduyla ana ürün olarak k-kristalize yapıda elde edilmiştir. Bu yapıda iki hat zinciri 2,3-dimetilpirazin köprüleriyle oluşturulurken  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları arasındaki bağlantı bromür iyonları vasıtasıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.25). İlave olan bromür anyonları uç birimlere yerleşmişlerdir [53,71].

Ding ve arkadaşları 2011 yılında yayınladıkları çalışmalarında Schiff bazı ligandları yardımıyla sentezledikleri  $[\text{Cu}(\text{HL})(\text{CH}_3\text{OH})(\text{ClO}_4)]_n(\text{ClO}_4)_n$  ( $\text{H}_3\text{L}=1,3\text{-bis-}(\text{salisilideniminoetilamino})\text{-2-propanol}$ ) koordinasyon polimerinin Şekil 2.26'da görüldüğü gibi tek boyutlu zincire sahip süpmoleküler bir yapıya sahip olduklarını kristalografik incelemeler ile ortaya koymuşlardır [72].



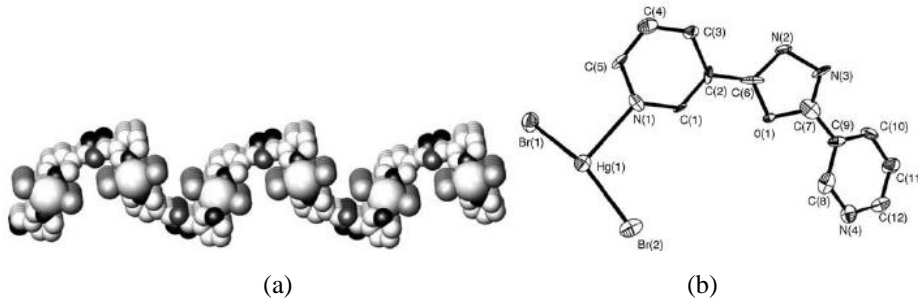
Şekil 2.25. Merdiven benzeri motife sahip {[Cu(2,3-dimetilpirazin)Br<sub>2</sub>]}<sub>n</sub> tek boyutlu koordinasyon polimeri (Robin 2006)



Şekil 2.26. [Cu(HL)(CH<sub>3</sub>OH)(ClO<sub>4</sub>)]<sub>n</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>n</sub> kompleksinin oluşturduğu tek boyutlu zincir süpramoleküler yapıli koordinasyon polimeri (Ding 2011)

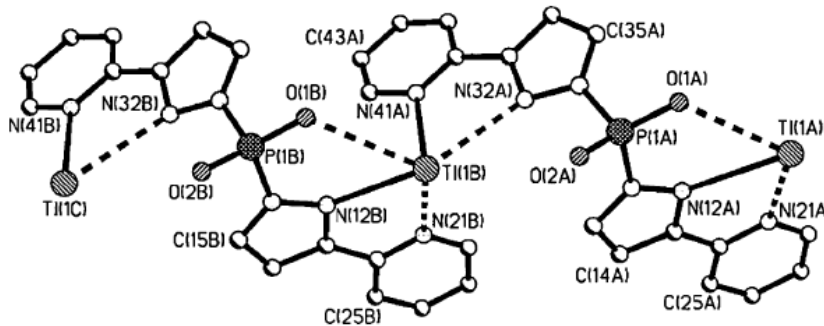
Helix(Sarmal) zincir yapıları koordinasyon polimerleri:

En yaygın tek boyutlu koordinasyon polimer zinciri sarmal(helix) zinciridir.  $\{HgBr_2(2,5\text{-piridil})\text{-}1,3,4\text{-oksadiazol}\}_n$  kristalleri ligandın metanol içindeki çözeltisinin  $HgBr_2$ 'nin sulu çözeltisine yavaş difüzyon metodu ile elde edilir.  $Hg^{2+}$  iyonu bozuk tetrahedral yapıda, iki ligand molekülünün iki azot atomuyla bağlanırken, bromür atomları  $Hg^{2+}$  iyonuna uç birimlerden bağlanmışlardır.  $HgBr_2$  ve ligand üniteleri tek boyutlu zincir oluşturmak üzere ard arda yerleşmişlerdir. Ligand moleküllerinin kıvrık yapısı ve onlarla koordine olmuş  $Hg^{2+}$  merkezleri sarmal ikiz zincir yapısını meydana getirmiştir(Şekil 2.27)[53,73].



Şekil 2.27a.  $\{HgBr_2(2,5\text{-piridil})\text{-}1,3,4\text{-oksadiazol}\}_n$ 'in helix benzeri zincir yapısı  
b.  $Hg^{2+}$ 'nin koordinasyonu ve ligandın formu (Robin 2006)

Bu tip motiflere başka bir örnek  $Ag^+$  veya  $Tl^+$  metal iyonlarının bis[3-(2-piridil)payrazol-1-il]fosfinat anyonu ile yaptıkları kristaller verilebilir ki bu molekülde motif, halat bükümüne benzemektedir(Şekil 2.28)[53,74-78].

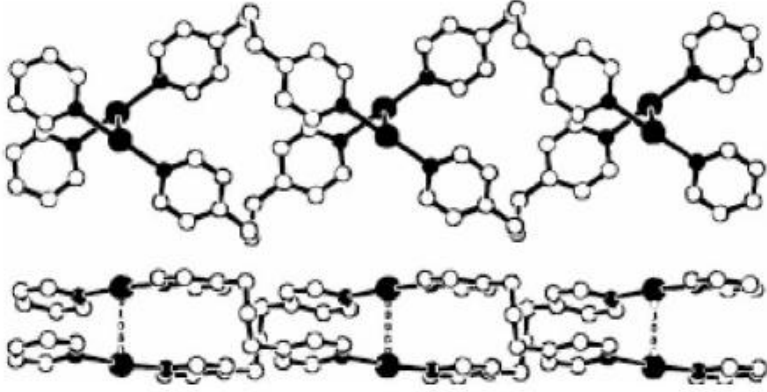


Şekil 2.28.  $\{[Tl(\text{bis}[3\text{-}(2\text{-piridil})\text{payrazol-}1\text{-il]fosfinat)]\text{MeOH}\}_n$ 'in tek boyutlu helix benzeri zincirli koordinasyon polimerinin kristal yapısı (Robin 2006)

Eğer ligand molekülün veya esnek ligandların donör grupları arasında farklılık var ise bunlar bazı çift sarmal motiflerin oluşumunda özellikle ilgilidir. Örneğin

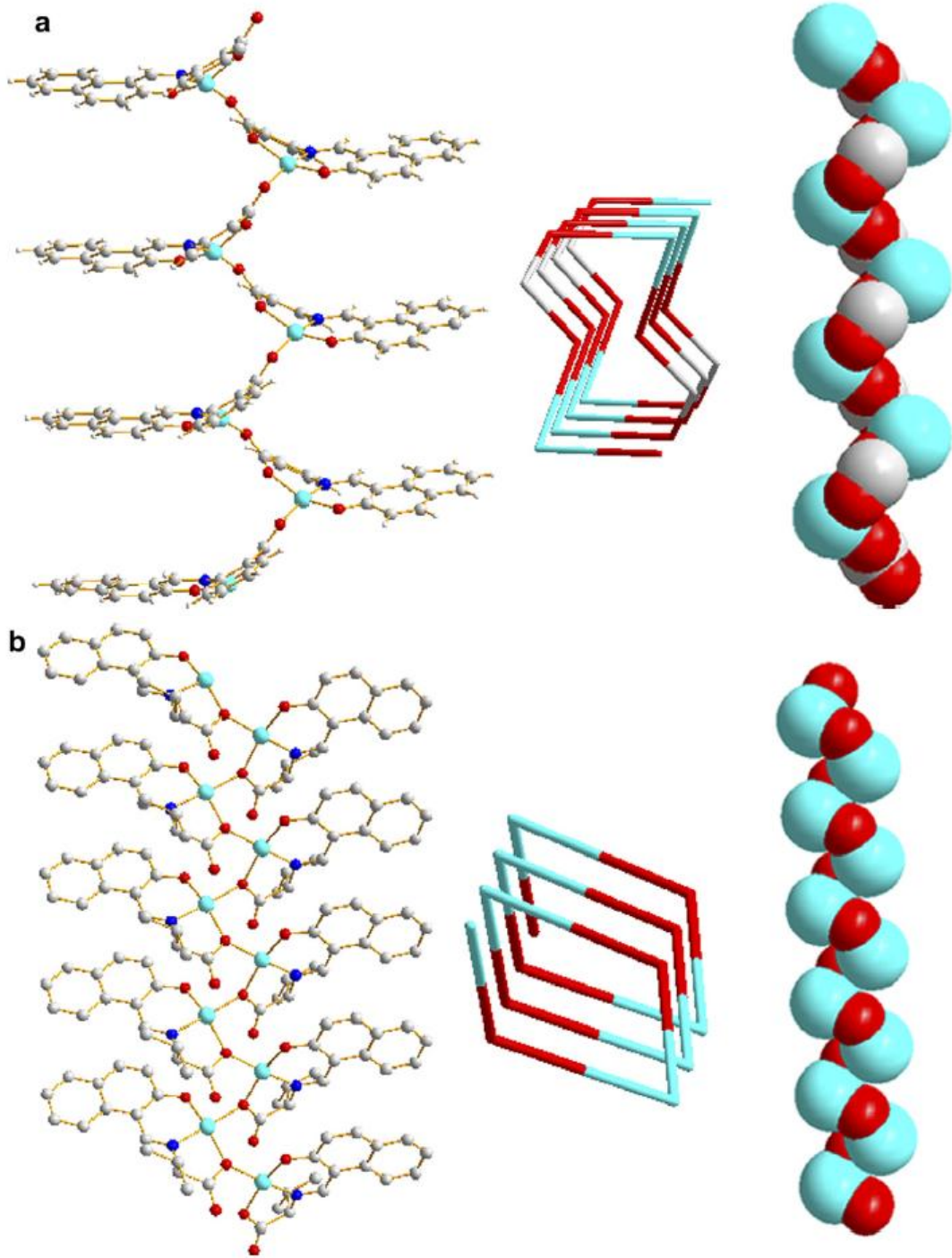


AgCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> ile 1,3-bis-(4-piridil)propan'ın(bpp) difüzyon tekniği ile reaksiyonu sonucu iki tek boyutlu zincirin iç içe geçmiş halinde benzer çift sarmallı zincir motifi meydana gelir. Bu yapıda iki zincir arasındaki bağlantı Ag-Ag etkileşimiyle ve  $\pi$  istiflenmesiyle oluşur(Şekil 2.29)[79].



Şekil 2.29. {[Ag(bpp)](CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)}<sub>n</sub> koordinasyon polimeri ait çift helix benzeri motif yapısı (Carlucci 1997)

Helix benzeri koordinasyon motifine sahip başka bir koordinasyon polimeri 2-hidroksi-1naftalen ve 2-aminobenzoik asit veya L-valine kullanılarak hazırlanan Cu(II) komplekslerinin Cu atomlarının karboksilat gruplarının yardımıyla oluşturdukları polimerlerden elde edilmiştir. Elde edilen polimerlerin yapısal ve manyetik özellikleri incelendiğinde polimerin oluşumunu sağlayan metal-ligand bağlarının her bir polimerde farklılık gösterdiği anlaşılmıştır. Şekil 2.30a ve b de görüldüğü gibi bunun sebebinin Cu-O-Cu bağ açısından kaynaklandığı öne sürülmüştür[80].



Şekil 2.30a. 2-aminobenzoik asit ile hazırlanan Cu(II) kompleksinin oluşturduğu helix benzeri zincir yapısı  
b. L-valine ile hazırlanan Cu(II) kompleksinin oluşturduğu helix benzeri zincir yapısı  
(Bian 2008)

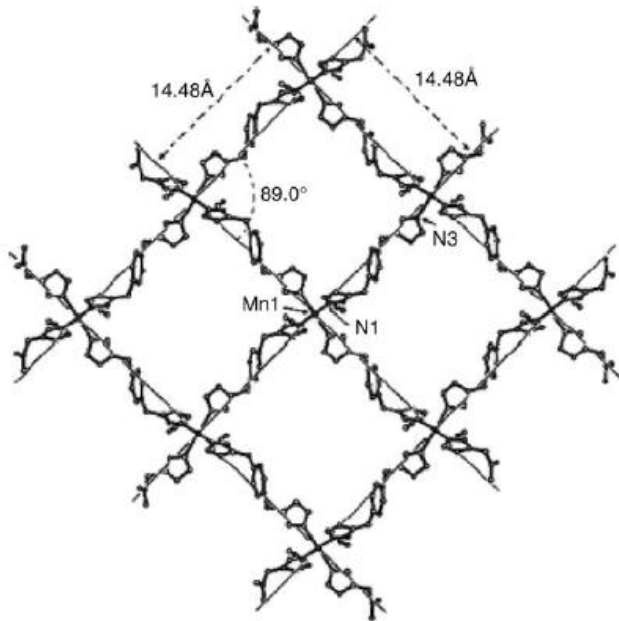
### 2.7.2.2. İki boyutlu(2D) koordinasyon polimeri motifleri

Kare ızgara tipi motife sahip 2D koordinasyon polimerleri:

Kare ızgara ağları iki boyutlu koordinasyon polimeri motiflerinin en basit örnekleridir. Bu tip moleküllerde genellikle metal-ligand oranı 1:2 şeklindedir. Metal merkezler dört farklı ligand molekülü ile bağlanır ve tekrarlanan bu üniteler yapının iki boyutlu şekilde genişlemesini sağlar.

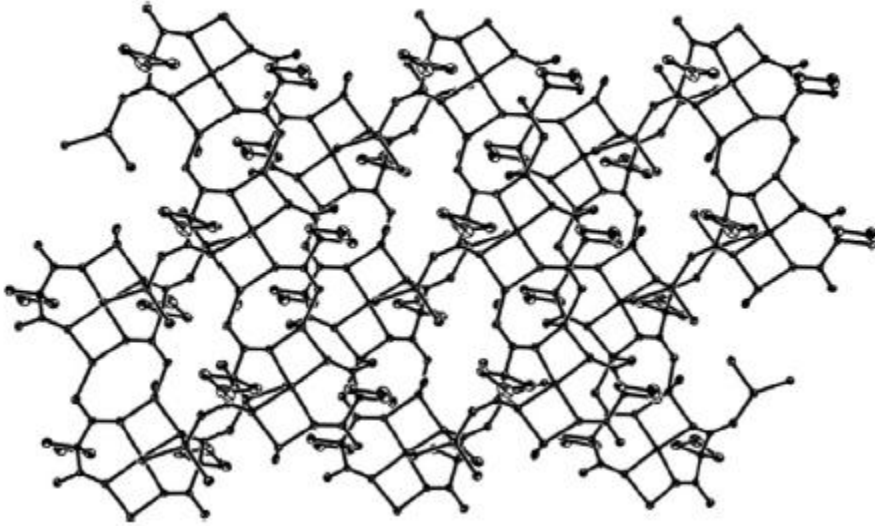
$Mn^{2+}$  iyonun 1,4-bis(imidazol-1-ilmetil)benzen (biks) ile reaksiyonu sonucunda elde edilen tek kristaller incelendiğinde çok iyi bir kare ızgara motifine sahip olduğu görülmüştür(Şekil 2.31). Burada metal iyonları oktahedral çevreye sahiptir. Dört ligandın azot atomları ekvatoryal konumları işgal ederken aksiyal konumları azid veya disiyanamid gibi karşı iyonlar tarafından doldurulmuştur[53,81].

Literatür incelendiğinde kare ızgara motiflerinde birçok iki boyutlu koordinasyon polimerleri bulunur. Ancak bunların çoğu rombik veya dikdörtgen ızgara şeklindedir ve bu moleküllerde metal merkezler dört ligand molekülü ile bağlanmışlardır[53,82-85].



Şekil 2.31. Kare ızgara ağ yapısına sahip  $\{[Mn(N_3)_2(1,4\text{-bis(imidazol-1-ilmetil)benzen})_2]\}_n$  molekülü (Robin 2006)

Chen ve arkadaşları, 2007 yılında yayınladıkları bir çalışmada siklobütan ve 1,1-dikarboksilik asit'den elde ettikleri lityum içeren koordinasyon polimerlerini kristallendirmişler ve termal özelliklerini TGA analiz metodu ile incelemişlerdir. Yaptıkları bu çalışma sonucunda elde ettikleri polimerlerin iki boyutlu düzlemsel bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymuşlardır(Şekil 2.32)[86].



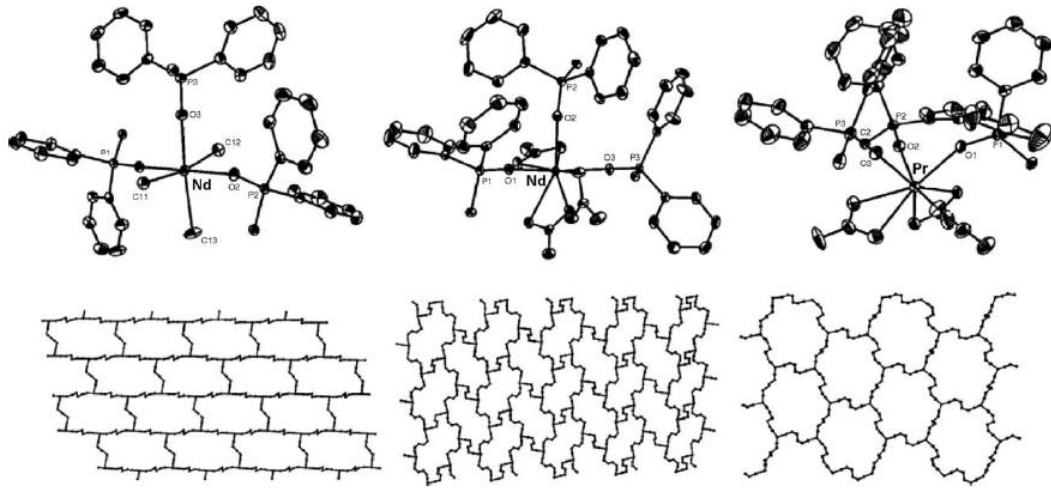
Şekil 2.32. Paketlenmiş yapının iki boyutlu düzlemsel resmi (Chen 2007)

T-Şeklinde düğümlere sahip 2D koordinasyon polimerleri:

Eğer metal iyonlarının oluşturduğu düğüm noktaları çevresinde sadece üç ligand molekülü ile T-şeklinde bağlanırsa, katmanlar ile oluşturulan motifler; petek ızgara, tuğla duvar, ringa kemiği motifi veya diğer parke zemin mimarileri olarak adlandırılır. Bu motiflerin bazıları Necas ve arkadaşlarının lantanit iyonları ile  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{O})\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-P}(\text{O})\text{Ph}_2$  ( $\text{dppeO}_2$ ) ligandının oluşturduğu koordinasyon polimerlerinde gözlemlenmiştir(Şekil 2.33)[53,84].

Bu durumda metal-ligand oranı 1:1,5 olur. T-şeklinde bağlantı oluşturmak için metal merkezinin bazı koordinasyon bölgeleri halojen içeren iyonlar ile, bazen nitrat anyonu ile veya eklenen uç birim ligand molekülleri gibi yüksek bağlanma özelliğine sahip moleküller ile bloke edilmek zorunluluğu ortaya çıkabilir[53,87].

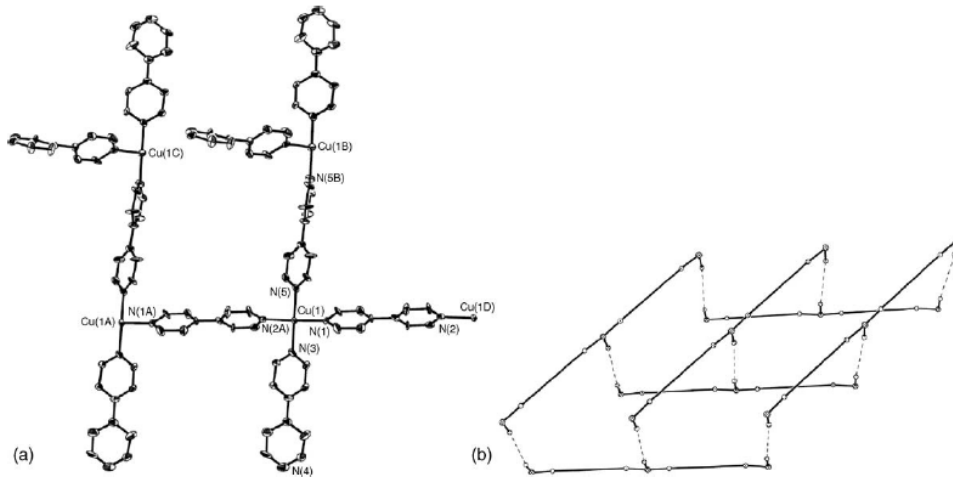
T-şeklinde metal merkezler içeren diğer bir motif iki katmanlı yapıdır. Bu yapısal motif  $\{[\text{Cu}(\text{byp})_{2,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4) \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_{1,5}\}_n$  (byp= 4,4'-bipiridin) koordinasyon polimerinde gözlenmektedir. Her  $\text{Cu}^{2+}$  merkezi bozulmuş kare düzlem geometrisinde ekvatorial pozisyonda dört azot atomu ile çevrelenmiştir. Bu konumlardan üçü, iki dişli bipiridin moleküllerinin köprüleriyle ve biri tek dişli uç birim ligandıyla bağlanır[53].



Şekil 2.33. Tuğla duvar motifli  $\{[\text{NdCl}_3(\text{dppeO}_2)_{1,5}]\}_n$  koordinasyon polimeri, parke motifli  $\{[\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(\text{dppeO}_2)_{1,5}]\}_n$  koordinasyon polimeri ve pseudo-bal peteği motifli  $\{[\text{Pr}(\text{NO}_3)_3(\text{dppeO}_2)_{1,5}]\}_n$  koordinasyon polimeri (Robin 2006)

Tepeye yakın koordinasyon bölgeleri zayıf koordine olabilen su molekülleriyle bağlanmıştır(Şekil 2.34). Bu polimerlerde metal-ligand oranı 1:2,5 dur[88].

Böylece düğüm merkezleri arasındaki bağlantılar üç veya dört ligand molekülü ile sağlandığında iki boyutlu yapılara ulaşılır. Bu merkezlerin olası diğer koordinasyon bölgeleri diğer (uç birim) yapı blokları (karşı iyon, çözücü molekülleri veya ek organik molekülleri) tarafından işgal edilir. Metal-ligand oranı eğer 1:1 olursa elde edilen koordinasyon polimeri tek boyutlu ağlara sahiptir(çift zincirli motifler hariç). Ancak bu oran 1:1,5; 1:2 veya 1:2,5 olursa 2D formunda çok farklı düğümlere sahip yapılar elde edilebilir. Bu tür yapıların içlerinde boşlukların oluşması gözlenebilir. Bu alan genellikle levhaların yeteri kadar istiflenmesiyle veya birbirin içine geçmesi sayesinde karşı iyonlar veya çözücü molekülleri gibi konuk moleküller tarafından doldurulur[53].



Şekil 2.34a.  $[\text{Cu}(\text{byp})_{2,5}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_{1,5}$  koordinasyon polimerinin koordinasyon modundaki  $\text{Cu}^{2+}$  iyonları  
b. bilayer mimari yapısı (Robin 2006)

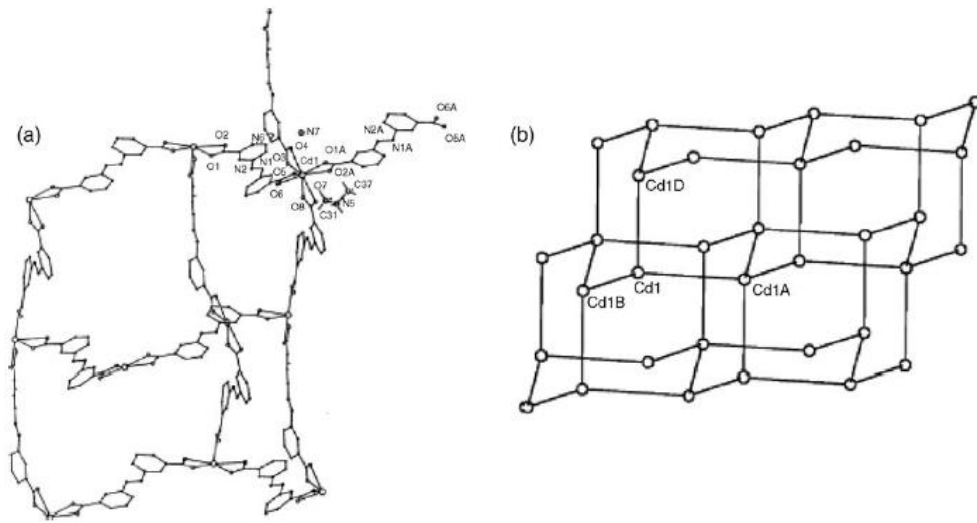
### 2.7.2.3. Üç boyutlu(3D) koordinasyon polimer motifleri

Nispeten üç boyutlu kompleks oluşturma şartlarını hayal etmek kolaydır. Uzantılar üç boyutlu düğümlerden ve ligand bağlantıları üzerinden oluşturulmak zorundadır. Bu nedenle bu tür bileşiklerin geometrisi daha karmaşık olabilir[53].

Elmasımsı ağ motiflerine sahip 3D koordinasyon polimerleri:

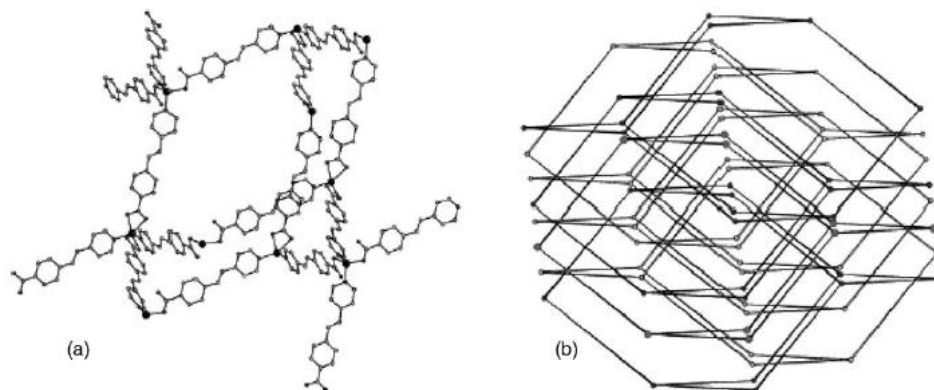
En iyi bilinen ve en çok karşılaşılan üç boyutlu motif elmasımsı ağ örgüsüdür. Her bir düğüm tetrahedral yönlerden yapıda dört köprü kurabilen ligandlar ile bağlanmıştır ve böylece üç boyutlu elmas benzeri ağ örgüsü meydana gelir. Bu yapıya sahip motifler  $\text{Cd}^{2+}$  iyonlarının düğüm olarak yapıda bulunduğu ve dikarboksilat 3,3'-azodibenzoat ligandının bağlayıcı olduğu bileşiklerde gözlemlenmiştir. Kadmiyum iyonu sekiz koordinasyona sahiptir fakat  $\text{Cd}^{2+}$  iyonları dört bağlı düğümler gibi davranırken karboksilat grupları iki dişli gibi hareket etmişlerdir. Şekil 2.35'de görüldüğü gibi ligandın büyük yapısından dolayı düzenlenme sonunda büyük boşluklar meydana gelmiştir. Bu durumda boşluk içindeki kadmiyum iyonları arasındaki mesafe ortalama  $15^\circ\text{A}$ 'dır. İç çerçevede oluşan nispeten büyük boşluklara diğer bağımsız ağ örgülerinin girişim yapması doğal bir durumdur. Bu girişimin derecesi ligand moleküllerinin boşluk sınırlarının

büyüklüğüne bağlıdır. Bu yapı içinde iç içe altı bağımsız elmas benzeri ağ örgüsü bir aradadır[53,89].



Şekil 2.35a.  $\{[Cd(3,3'-azdb)_2](H_2NMe_2)(NH_4)\}_n$  koordinasyon polimerine ait sert yapı üniteleri  
b. Elmas benzeri ağ yapısına sahip  $\{[Cd(3,3'-azdb)_2](H_2NMe_2)(NH_4)\}_n$  koordinasyon polimerinin şematik gösterimi, (3,3'-azdb= 3,3'-azodibenzoat) (Robin 2006)

Bu motifi sağlayan örneklere literatürde çok sayıda rastlanabilir. Lin's ve arkadaşları  $Zn^{2+}$  ve  $Cd^{2+}$  iyonlarıyla asimetrik ligand olan (4-[2-(4-piridil)etanil]benzoat ile sentezledikleri koordinasyon polimerlerinde bu tip yapı motiflerini gözlemişlerdir. Metal iyonları bozulmuş oktahedral veya tetrahedral yapıya sahiptir ve böylece elmasımsı yapı ortaya çıkmıştır. Bu durumda iç içe girişim sayısı sekizdir(Şekil 2.36)[53,90].



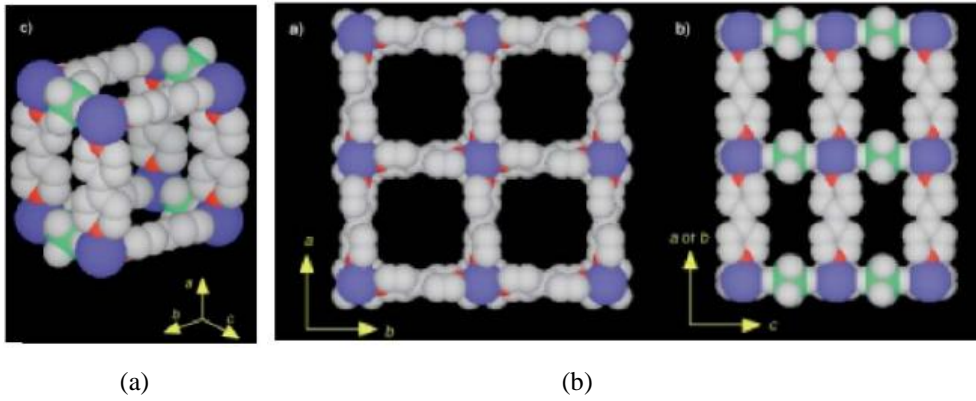
Şekil 2.36a.  $\{Zn(L_3)_2\}_n$  koordinasyon polimerinin elmas benzeri yapısı  
b. sekiz bükümlü iç içe girişimin şematik gösterimi (Robin 2006)

3D koordinasyon polimerlerinde düzgün oktahedral ağ motifleri:

Oktahedral motifler oktahedral düğümlerden üç yönlü geniş çevre uzatma temeline dayanmaktadır. Sterik açıdan metal merkezlerin çevresinde altı ligand molekülünün koordine olması çok zordur. Genellikle oktahedral metal iyonlarının tepe pozisyonları su molekülleri, diğer çözücü molekülleri veya karşı iyonlar tarafından işgal edilirler. Bu nedenle ağ oluşumu düşük boyutlarla sonuçlanır. Gerçekte tepe pozisyonlar daha az sıklıkla bağ bölgelerine koordine edilir(Jahn Teller bozunması). Stratejilerden biri kübik birim kenarlarını oluşturmak için iki farklı molekülün kullanılmasıdır. Örneğin  $\text{SiF}_6^{2-}$  anyonu metal iyonlarına su moleküllerinden çok daha kolay bağlanabilir. Bu anyonlar daha önceki bölümlerde bahsedilen metal iyonlarıyla ligand moleküllerinin yaptığı kare ızgara tabakaları arasındaki bağlantıyı sağlarlar. Üstelik ortaya çıkan üç boyutlu çerçeve yapısında koordine olmayan karşı iyon içermeyenlerden çok daha kararlı bir yapıya sahiptirler[53].

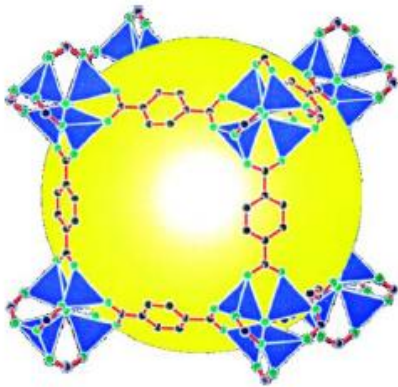
Bu tip motif yapılanmalarına örnek olarak  $\{[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$  koordinasyon polimeri verilebilir. Bu molekülün sentezinde de yavaş difüzyon metodu uygulanmıştır. Difüzyon çözeltileri olarak ligandın (4,4'-bpy) etilen glikoldeki çözeltisi ve  $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ve  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  karışımını içeren sulu etilen glikol çözeltisi kullanılmıştır. Yapıdaki  $\text{Cu}^{2+}$  merkezleri dört ligand molekülü ile ekvatoryal pozisyonlarda koordine olmuşlardır. Bu bağlanmanın sonucunda kare ızgara tabakası şeklinde bir motif meydana gelmiştir. Katmanlar iki dişli  $\text{SiF}_6^{2-}$  anyonları arasındaki köprü sayesinde birlikte istiflenmiştir. Flor atomları  $\text{Cu}^{2+}$ 'nın uç(tepe) koordinasyon bölgelerine bağlanmıştır(Şekil 2.37a). Bu durumda birbirinin içine girme mümkün değildir. Böylece kanallar oluşur ve koordine olmamış su molekülleri bu kanalları doldurur(Şekil 2.37b). Bu çerçeve son derece kararlı ve sağlam bir şekilde meydana gelmiştir. Hatta molekül içindeki su molekülleri düşük basınçta 373 K gibi sıcaklıklarda ancak çıkarılabilirler[53,91].





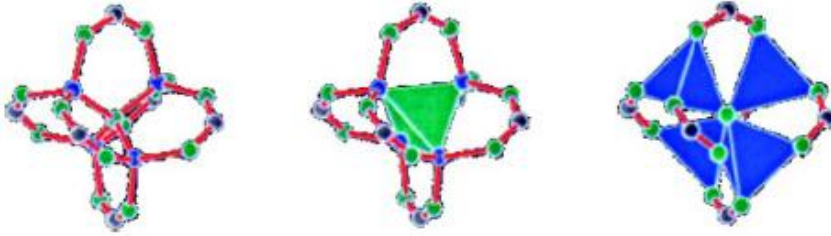
Şekil 2.37a.  $\{[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$  koordinasyon polimerinin kübik birimleri  
 b.  $\{[\text{Cu}(\text{SiF}_6)(4,4'\text{-bpy})_2] \cdot 8\text{H}_2\text{O}\}_n$  koordinasyon polimeri içindeki boşluk görüntüsü (Robin 2006)

Bu tür üç boyutlu koordinasyon polimerlerini elde etmek için diğer bir yaklaşım ise bağlanma düğümleri olarak metal kümelerin(cluster) girişiminin kullanılmasıdır. Örneğin Yaghi ve arkadaşları dikarboksilat anyonlarının ligand olarak kullanıldığı kübik çerçevede bir çok  $\{[\text{Zn}_4\text{O}(\text{L}_5)_3]\}_n$  koordinasyon polimeri hazırlamışlardır. Bu polimerlerde düğümler dört çekirdekli süper tetrahedral  $\text{Zn}_4\text{O}$  küme motiflerinden oluşmuştur. Bu oksit merkezli kümelerde uygun koşullar altında karboksilik asitler ile metal katyonlarının kombinasyona girdiği görülür. Bu sentez metodu dikarboksilik asit içinden uygulanabilir.  $\{[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3](\text{dmf})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})\}_n$  koordinasyon polimerinin yapısındaki küme(cluster) dört Zn atomuna bağlanmış bir oksijen atomu ihtiva eder. Tetrahedral  $\text{Zn}_4\text{O}$ 'nun her bir kenarı daha sonra ligand moleküllerindeki (1,4-benzen-dikarboksilat=bdc)  $-\text{CO}_2$  grubu tarafından sarılmıştır(Şekil 2.38).



Şekil 2.38. Kübik yapılu  $\{[\text{Zn}_4\text{O}(\text{bdc})_3](\text{dmf})_8(\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl})\}_n$  koordinasyon polimerindeki  $\text{Zn}_4\text{O}$  kümeleri ve uç birim ligand molekülleri(Ortadaki sarı renkli bölüm kristalin toplam hacminin %80'ini oluşturan iç boşluktur.) (Robin 2006)

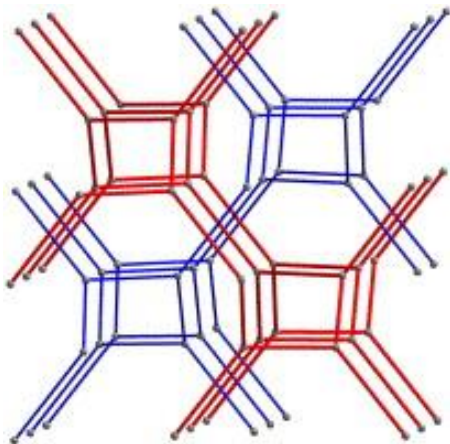
Bu çekirdek ligandlar tarafından birbirine bağlanmış oktahedral üç boyutlu ağ örgüsünde bulunan bir ikincil yapı bloğu ünitesi (SBU) şeklini gösterir(Şekil 2.39) [53,92,93].



Şekil 2.39. Kübik yapıdaki {[Zn<sub>4</sub>O(L<sub>5</sub>)<sub>3</sub>]}<sub>n</sub> koordinasyon polimerinin Zn<sub>4</sub>O kümelerinden ve ligand molekülerinden oluşan ikincil yapı bloğu üniteleri (Robin 2006)

Diğer üç boyutlu koordinasyon polimer motifleri:

Üç boyutlu koordinasyon polimeri motifleri ağların birbirleri içerisinde girişimi sonucunda oluşabilirler. Bu girişmelerin çok farklı pozisyonlarda olmaları bazen tanımlanmalarında zorluklar yaşatmaktadır. Şekil 2.40'da görüldüğü gibi Tris(2-hidroksibenziliden)triaminoguanidin hidroklorit ligandı ile Cu(II) klorür'ün TEA eşliğinde meydana getirdiği koordinasyon polimeri kiralitenin aksine ağlar arasında meydana gelen iki girişim sonucunda üç boyutlu koordinasyon polimeri yapısına sahiptir[94].



Şekil 2.40. Çift girişim ile oluşan üç boyutlu koordinasyon polimerinin şematik gösterimi (Zharkouskaya 2005)

Önemli diğer üç boyutlu koordinasyon polimer motifleri için  $\text{NbO}^-$ ,  $\text{ThSi}_2^-$ ,  $\text{PtS}^-$ ,  $\text{SrSi}_2^-$  ve  $\text{CdSO}_4$  benzeri veya bazı ilginç ve eşsiz mimarilerden bahsedilebilir. Bu mimarilere şerit şekerleme, akordeon gibi kafesler olarak veya boru gibi mimariler diye ilginç adlandırmalar yapılmıştır. Bu koordinasyon polimerlerinin hepsi yüksek kararlılığa sahiptir. Bunların aynı zamanda çeşitli büyüklüklerde boşluklara sahip oldukları bilinmektedir. Söz konusu boşluklar koordine olamayan çözücü molekülleriyle ve/veya iç içe giren diğer benzer ağ örgüleriyle doldurulurlar[53].

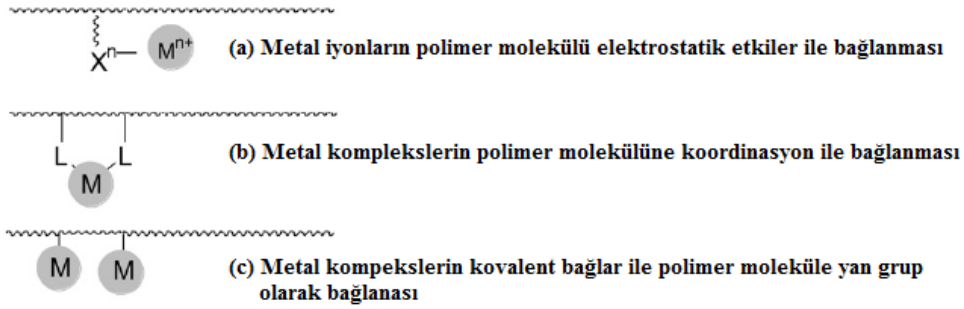
## 2.8. Metal İçeren Polimerler

Metal içeren polimer kimyası, sentetik malzemelerin kendini meydana getiren organik ve anorganik bileşenlerin özelliklerinden çok farklı özellikler gösterdiği bir alan olarak gelişen bir araştırma konusudur. Metal içeren polimerlere ait ilk örneklerden biri Arimato ve arkadaşları tarafından 1955 yılında yayınlanmıştır. Bu çalışmada Arimato ve arkadaşları vinil ferrosen ve diğer vinilik geçiş metal  $\pi$ -komplekslerinin benzer şartlar altında bilinen olefinik organik monomerler ile polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Polimerizasyon sonunda yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmişlerdir[95,96]. Bu çalışmadan sonra metal içeren polimerlerin önemli potansiyel uygulamalarından dolayı çok fazla çalışılmıştır. Genel olarak metal kompleks birimleri polimer ana zincir içine veya yan grup olarak bağlanabilirler ve metal komplekslerin polimer moleküller içine bağlanması sonucunda materyallerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinde değişime neden olduğu gözlenmiştir. Metal içeren polimerler yeni manyetik, elektronik ve katalitik özelliklere sahip olabildiklerinden değişik alanlarda uygulanabilmektedir. Bu alanlara organik ışık yayan diyotlar(OLED), fotoiletkenler, polimer kataliz, metalomezogenler, süpramoleküler metal kompleksler, dendirik polimerler ve süpramoleküler v.d. örnek olarak verilebilir.

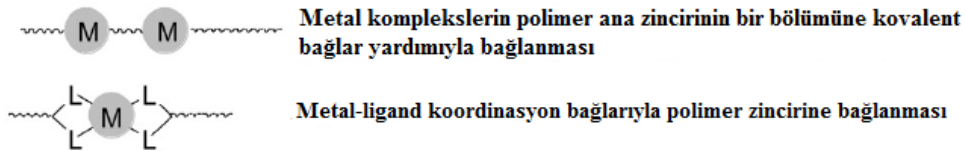
Metal içeren polimerlerin sınıflandırması Ciardelli ve arkadaşları tarafından yapılmıştır(Şekil 2.41). Bu sınıflandırmaya göre I. tip polimerlerde metal iyonları/kompleksler polimer molekül zincirlerinin yanlarındaki veya sonlarındaki gruplara elektrostatik girişimler, koordinasyon bağlarıyla veya kovalent 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[96].

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



**Tip II Metal komplekslerin polimer zincirinin veya ağının bir bölümü oluşturması**



**Tip III Metal iyon/komplekslerin polimerler ile fiziksel etkileşimi**

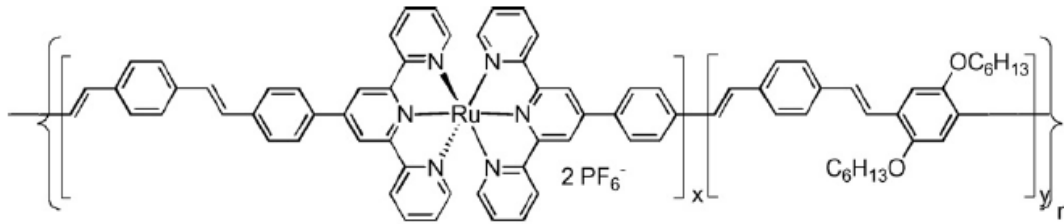


Şekil 2.41. Metal içeren polimerin sentezinde farklı yaklaşımlar (Chan 2007)

Metal içeren polimerlerin sentezi ve özellikleri üzerine çalışan araştırmacıların değerlendirmeleri ve yorumları çeşitli yayınlarda sunulmuştur[96].

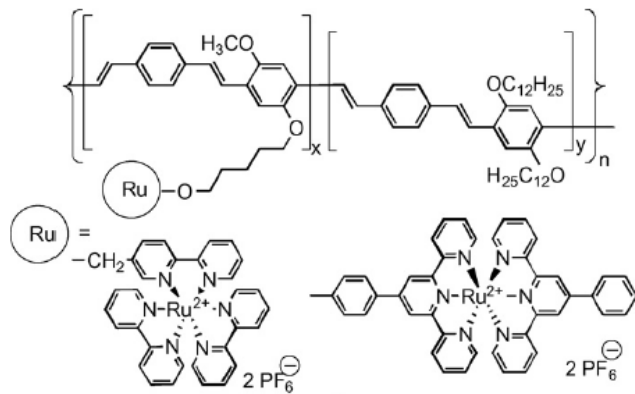
Son zamanlarda Chan ve arkadaşları gibi birçok araştırmacı multifonksiyonel metal içeren polimerlerin sentezi üzerinde yoğunlaşmıştır. Bu yoğunlaşmanın en temel nedeni polimer ana zincirinin ve metal komplekslerin farklı fonksiyonlar gösterebilmesidir. Örneğin bir metal kompleks görünür bölgede güçlü absorpsiyon gösterdiğinde konjuge polimerin ana zincirine takıldığı takdirde bu bölgede, elde edilen polimerin ışığa karşı duyarlılığında bir artış meydana gelir. Buna ek olarak bu kompleksler ışın radyasyonu ile uyarıldığında oluşan eksitonlar ayrılırlar ve böylece iletken özelliğe sahip konjuge polimerler elde edilebilir. Konjuge organik polimer kimyasındaki son gelişmeler, bu tip malzemelerin çok çeşitli uygulama

teknolojilerinde kullanımına yol açmıştır. Bu polimerler yarı iletkenlik özellikleri nedeniyle kullanılabilirler, hatta işlenebilir yeni seramiklerin öncüleri olarak işlev gösterebilirler. Bu tip iletkenlik özelliğine sahip polimerlere örnek olarak aşağıdaki rutenyum(II) komplekslerinden elde edilen kopolimer yapısındaki konjuge polimer verilebilir(Şekil 2.42).



Şekil 2.42. Ana zincir üzerinde rutenyum kompleksleri içeren konjuge polimerlere ait bir örnek (Chan 2007)

Diğer taraftan luminesans özelliğine sahip bir metal kompleks konjuge polimerin ana zincirine girdiğinde hem kompleks hem de polimer ışın yayma özelliği kazanabilir. Buna örnek olarak Şekil 2.43’de verilen rutenyum komplekslerinin yan zincir olarak bağlandığı kopolimerler verilebilir. Bu polimerin UV spektrumları hem konjuge ana zincir hem de rutenyum kompleksleri nedeniyle çok şiddetli absorpsiyon bantları gösterir. Ayrıca bu tip polimerlerin fotoluminesans spektrumları metal kompleks içerisine bağlı olarak farklılıklar gösterebilir. Polimerin tekrarlayan birimleri %10 oranında rutenyum bipyridin kompleksi içerdiğinde hem ana zincirin hem de kompleksin emisyonları gözlenebilir. Bu oran %20 ye çıktığında ise ana zincirin emisyonu rutenyum kompleksleri tarafından söndürülür ki metal ligand arasında oluşan yük transferi ( $d \rightarrow \pi^*$ ) ana zincirdeki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişinden daha güçlüdür[96].

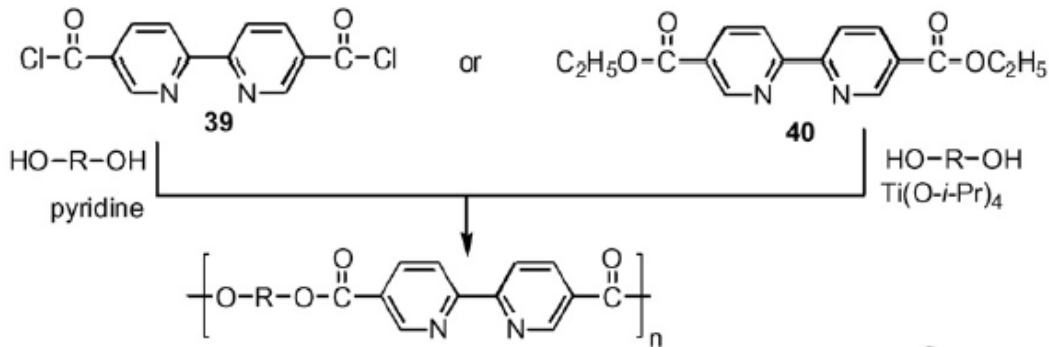


Şekil 2.43. Rutenyum komplekslerinin pendant grup olara bağlandığı poli (p-phenylenevinylene) (Chan 2007)

Karbon atomlarından oluşan ana zincire sahip olan konjuge polimerlerin yanı sıra bu zincirlere heterosiklik sistemler kullanılarak da ulaşılabilir. Bunlara örnek olarak azot atomu içeren heterosiklik yapılar kullanıldığında konjuge ana zincirinde polimerin enerji seviyesinde ciddi değişimlere neden olur[96].

Metal içeren polimerler içinde konjuge polimerler olduğu gibi konjuge olmayan sert ana zincire sahip polimerlerde elde edilebilir ki bunlara örnek olarak aromatik poliamidler ve poliesterler verilebilir. 2,2'-bipiridin grupları içeren ve aromatik daiminler ile 2,2'-bipiridin-5,5'-dikarboksi asidin polimerizasyonu sonucu oluşan poliamidlerin çok ilginç termal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür. Bu tip kopolimerlerin termal analizi sonucu 380-498 °C arasında bozunma sıcaklığına sahip olabildikleri anlaşılmıştır[96].

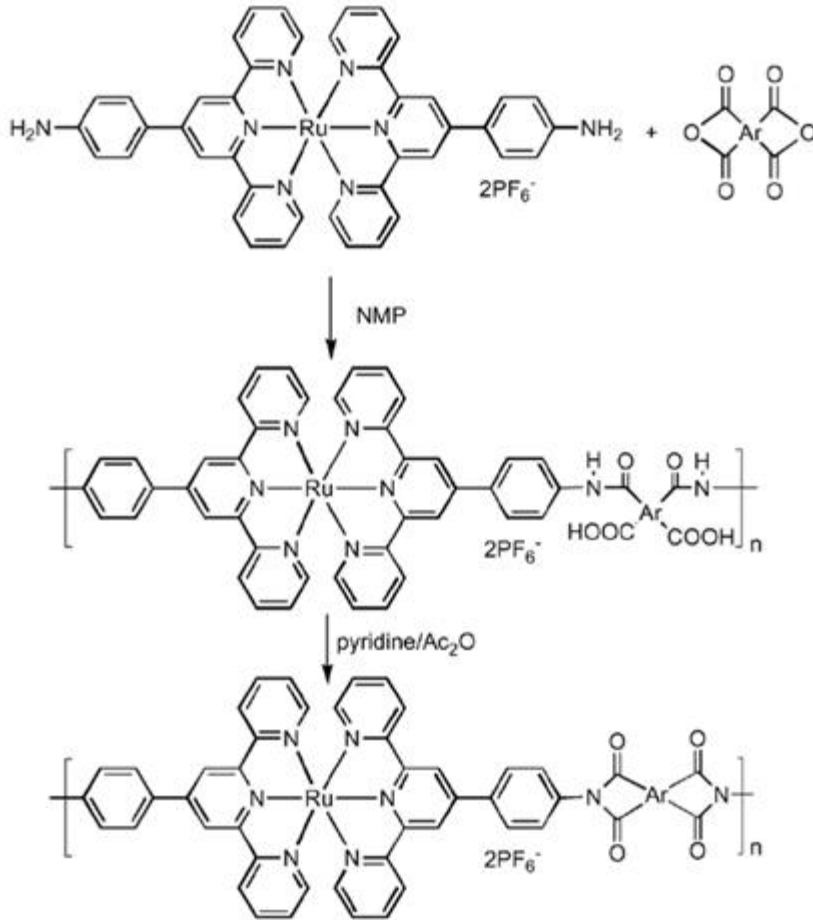
Benzer şekilde hidroksil fonksiyonel gruplar ile asit klorürleri yardımıyla trans esterifikasyon metodu ile sentezlen poliesterler poliamid zincirlerinin aksine liyotropik(hemen eriyen) sıvı kristal özellik göstermezler. Fakat bazı poliesterler esnek ana zincirleri veya yan zincirleriyle termotropik mezofaza sahip olabilirler(Şekil 2.44).



Şekil 2.44. Ana zincirinde bipiridin molekülleri bulunan aromatik ve alifatik poliesterlerin sentezi (Chan 2007)

Metal içeren polimerlere ait diğer bir örnek grup ise poliimidlerdir ki bu polimerlerde sert zincirlere sahip olmalarından dolayı yüksek bir termal kararlılığa sahiptir. Poliimidler bazı teknolojik uygulamalarda geniş bir kullanım alanına sahiptir. Bu alanlara örnek olarak mikroelektronik malzemeler, kaplamalarda, kompozitler, ayırma membranları ve fiber uygulamaları verilebilir. Metal içeren poliimidler üzerine yapılan çalışmalar mikroelektronik endüstrisinde kullanım imkanı

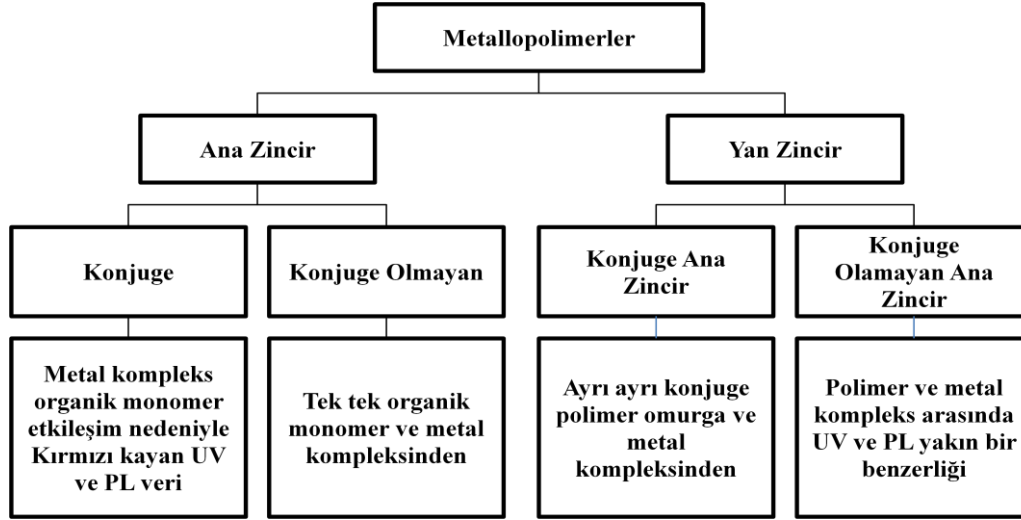
bulabilmesinden dolayı giderek artmaktadır. Bu tip polimerlerin diğer bir uygulama alanı ise reflektif yüzeyli malzemelerin üretimidir. Chan ve arkadaşları tarafından bu tip örneklerin sentezinde metal kompleks monomerler arasında direk polimerizasyon metodu uygulanmıştır (Şekil 2.45). Böylece yüksek termal kararlılığa sahip ve 350-360 °C arasında bozunma sıcaklığına sahip rutenyum içeren polimerlerin eldesini gerçekleştirmişlerdir [96].



Şekil 2.45. Rutenyum içeren poliimidlerin sentezi (Chan 2007)

Metal içeren polimerler veya metalopolimerler materyal endüstrisindeki uygulama olasılıklarından dolayı giderek artan bir ilgiye sahiptir. Ho ve Wong tarafından üzerinde özellikle son yıllarda fazlaca çalışılan metal içeren polimerlerin sahip oldukları ve/veya olabilecekleri bazı özellikleri Şekil 2.46'da görüldüğü gibi sınıflandırılmışlardır. Bu sınıflandırmaya göre metal içeren polimerler veya metalopolimerler iki ana gruba ayrılır. Bunlarda birinde metal kompleks ana zincirde

diğerinde ise yan zincirdedir. Bu ana grupların altında sayılabilecek polimerlerin yapıları ve özellikleri Şekil 2.46’da özetlenmiştir[125].



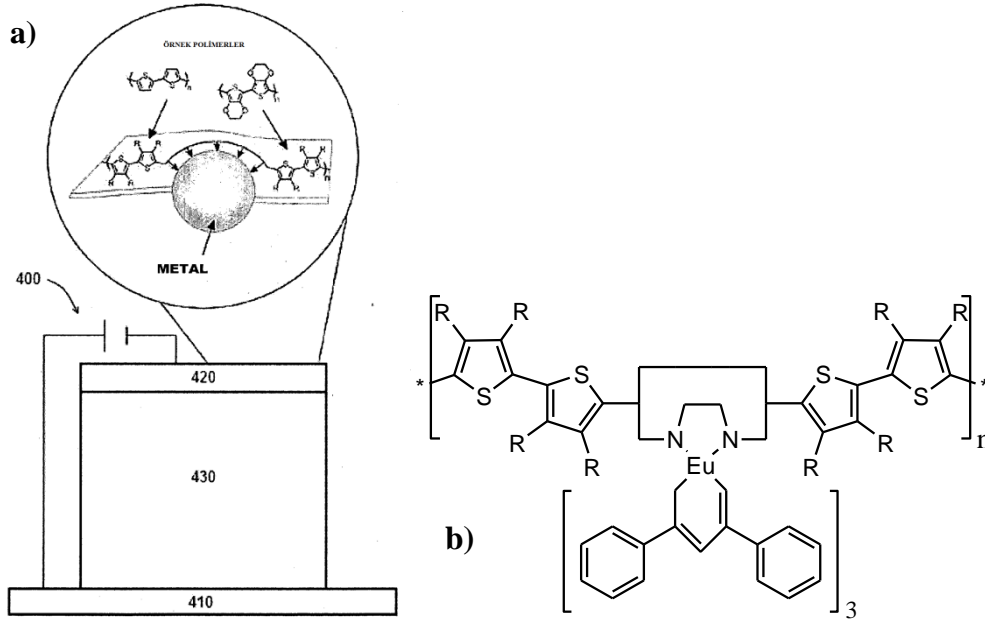
Şekil 2.46. Metallopolimer ve özellikleri için farklı kategoriler (Ho 2011)

Metal içeren polimerlere ait bir uygulama alanına dair patent 2009 yılında B.J. Holliday tarafından alınmıştır. Bu patente B.J. Holliday metal içeren polimerler yardımıyla ışın yayan malzeme üretimi üzerinde durmuştur. Bu çalışmada metal olarak Ca, Mg, Al, Eu ve Ln gibi metaller kullanılarak bu metallerin polimer zincirler ile etkileşimi ile oluşan sistemler ve/veya kompleksler yardımıyla organik ışın yayan malzemeler(OLED) üretmeyi başarmıştır. Holliday’ın kullandığı sistemlere örnek Şekil 2.47’de verilmiştir[143].

Ayrıca metal içeren polimer omurgası içindeki koordinasyon kabiliyetine sahip metaller bu tip malzemelerin sensor gibi hareket etmesine izin verirler ve süpramoleküler yapılar için blok yapı olarak davranırlar[95,96].

Metal içeren polimerlerin hazırlanmasında bu malzemelerin sınırlı sentez yolları nedeniyle gecikmeye uğramıştır. Bu yollardan bir tanesi metal içeren ftalosiyanın veya porfirin gibi fonksiyonlu komplekslerin polimerizasyonudur. Ftalosiyanın metal kompleksleri organik yarı iletken olarak potansiyel uygulamalarından dolayı yaygın olarak incelenmiştir.

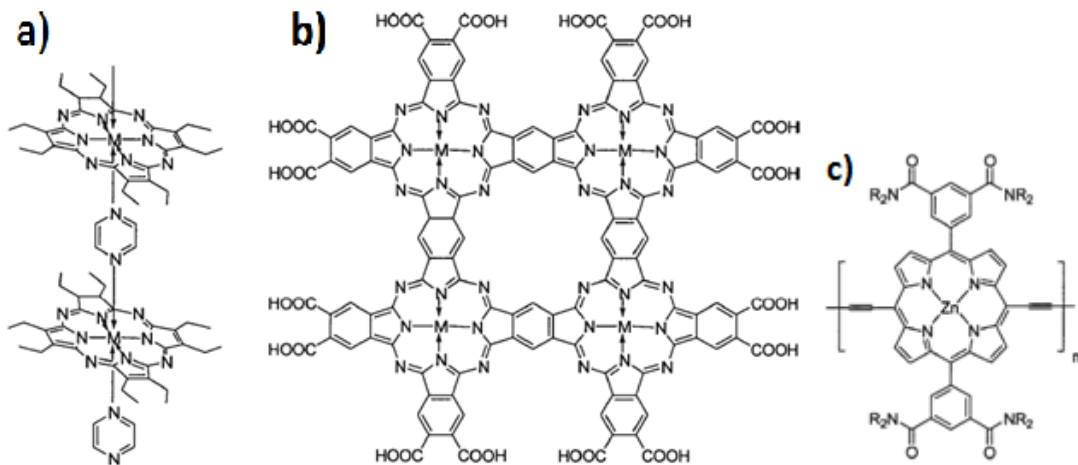




Şekil 2.47a. Şematik OLED gösterimi

b. OLED katmanı olarak kullanılan metal içeren polimerin şematik gösterimi (Holliday 2009)

Moleküller arası  $\pi$ - orbitalini en üst düzeye çıkartmak için kompleksler düzenlenerek bu elektronların delokalizasyonunu sağlayan çakışma araştırmacıları bu malzemeler ile yüksek iletken malzemeler üretme konusunda cesaretlendirmiştir. Bu hedef tek boyutlu şiş-kebab tipi polimerler ve iki boyutlu parke tipi ftalosiyanın polimeri ile yeni yüksek iletkenliğe sahip malzemelerin sentezi sayesinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.48)[95,97-100].



Şekil 2.48a. Tek boyutlu ftalosiyanın koordinasyon polimeri(şiş-kebab polimeri)

b. İki Boyutlu Ftalosiyanın yapraklarının sentezinde kullanılan monomer (parke tipi polimerler)

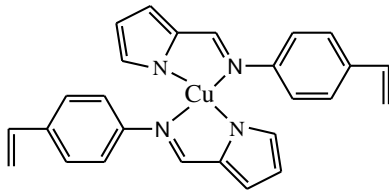
c. porfirin içeren polifeniletilen(PPE) (Leung 2007)

Porfirin kompleksleri biyolojik ve katalitik uygulamalarında kullanılabilen önemli bir yapısal grup olarak konjuge organik polimerler içinde yer alabilirler. Örneğin poli-p-fenilvinil(PPV) ve poli-feniletilen(PPE) gibi iletken, elektro-lüminesans nonlineer optik özelliklerine sahip malzemeler üretilebilmiştir[95,101-105].

### 2.8.1. Schiff bazı komplekslerinden hazırlanan koordinasyon polimerleri

Schiff baz metal kompleksleri geniş bir sınıf olarak makro moleküller içinde çok daha az dikkat çekmektedir. N,N'-bis(salisiliden)etilendiamin (M(salen)) modeli komplekslerinin ilginç manyetik, elektro-lüminesans nonlineer optik, oksijen taşıma ve katalitik özellikleri bilinmektedir. Benzer yapıdaki M(salphen), M(salpn) ve M(3-MeOsaltMe) gibi kompleksler geniş bir grup olarak N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> tipinde bağlayıcı merkezleri iki imin iki tane de fenoksit noktalarından meydana gelmektedir. Yaklaşık 50-60 yıldır araştırmacılar uygun özelliklere sahip malzeme üretme umuduyla polimerler ve oligomerle içinde entegre olmuş M(salen) tipi kompleksler ile çalışmışlardır[95].

Bu tip reaksiyonların ilk örneklerinden biri 1974 yılında Tsuchida ve arkadaşları tarafından Cu<sup>2+</sup> iyonu ile hazırlanmış, vinil polimerik fonksiyonel grubu içeren Schiff bazı kompleksinin akrilik asitle redoks başlatıcılar eşliğinde polimerizasyonu ile elde edilmiştir(Şekil 2.49)[52,106].

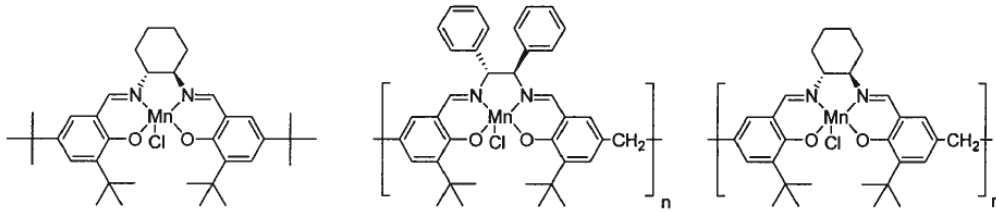


Şekil 2.49. Vinil fonksiyonel grubu içeren Cu-Schiff bazı kompleksi (Kalliyapan 2000)

Metal-salen içeren polimer sentezleri üzerine ilk yaklaşımlardaki tartışma genellikle bu tip malzemelerin çözünürlüklerinin düşüklüğünden ve iyi karakterize edilememelerinden kaynaklanmaktadır. Bu tartışma daha sonra, son yapılan kimyasal olarak hazırlanan Schiff baz polimerlerini de kapsayacaktır. Örneğin metal-salen kompleksleri mekanik ve termal özellikleri geliştirilmiştir. Bu kompleksler yeni malzemelerin üretiminde çeşitli monomerler ile birlikte kopolimerlerin sentezinde

kullanılmışlardır. Sonuç olarak; elektrokimyasal yolla hazırlanan salen içeren polimerler sıklıkla polimer elektrot yapımında, diğer uygulama alanları olarak sensor veya yarı iletkenlerde ve elektrokromik materyaller örnek olarak verilebilir[95].

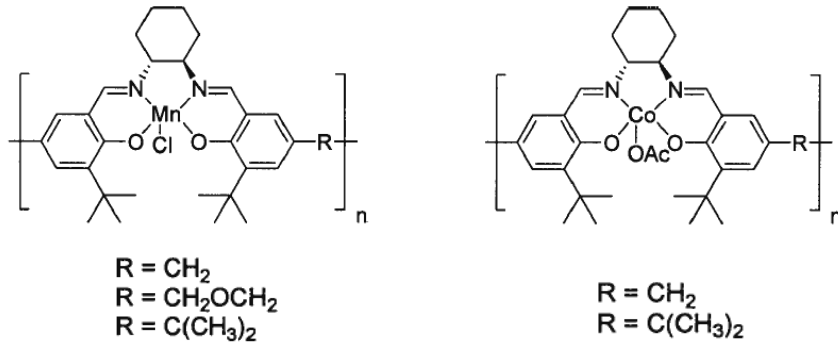
Mangan salen kompleksleri(Jacobsen katalizörleri) alkenlerin asimetrik epoksidasyonu için katalitik etkiye sahip oldukları bilinmektedir.  $Mn^{3+}$  komplekslerinin iyi bir katalitik aktiviteye ve enantiyoselektiviteye sahip olmasına rağmen katalizörün tekrar kullanılabilirliği ile ilgili olarak ürün-katalizör ayırımında genellikle sorun yaşanmaktadır. Kureshy ve arkadaşları bu dezavantajı gidermek için yeni bir heterojen polimerik katalizörlerin kullanılmasını öne sürmüşlerdir. Bu amaçla kiral  $Mn^{3+}$  Schiff baz polimerlerini sentezlemişlerdir(Şekil 2.50)[95].



Şekil 2.50. Bazı kiral yapıları  $Mn^{3+}$  Schiff baz polimerleri (Leung 2007)

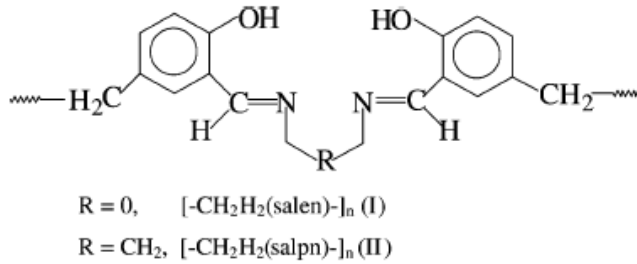
Sentezlenen bu polimerlerin enantiyoselektif epoksidasyondaki katalitik etkileri stiren v.b. yapılar üzerinde test edilmiştir. Yapılan araştırmalar sonunda birçok yapıda etkili sayısal dönüşümler için iyi sonuçlar vermiştir. Ayrıca reaksiyon sonunda kullanılan polimerler çöktürme metodu ile ayrılmış ve katalitik aktivitelerini kaybetmeden beş kez kullanılabilirdiği tespit edilmiştir[95].

Benzer şekilde Zheng ve arkadaşları  $Mn^{3+}$  Schiff baz polimerlerinin sentezini bis(salisilaldehit) türevleri ile gerçekleştirmişler(Şekil 2.51) ve Jacobsen katalizörü ile katalitik özellikleri karşılaştırılmıştır[95].



Şekil 2.51. Bis(salisilaldehit) türevleri ile sentezlenmiş  $Mn^{3+}$  Schiff baz polimerleri (Leung 2007)

Maurya ve arkadaşları yaptıkları iki ayrı çalışmada metal içeren koordinasyon polimerlerinin sentezini ve karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. 2003 yılında grup metilen köprüleri üzerinden oluşturdukları koordinasyon polimerlerinin sıvı faz fenol hidroksilasyonundaki katalitik etkilerini incelemişlerdir. Yaptıkları bu çalışma sonucunda özellikle molibden içeren komplekslerden elde edilen koordinasyon polimerlerinin(bkz. Şekil 2.52) çeşitli reaksiyon şartlarında iyi katalitik etki gösterdiğini tespit etmişlerdir[111].



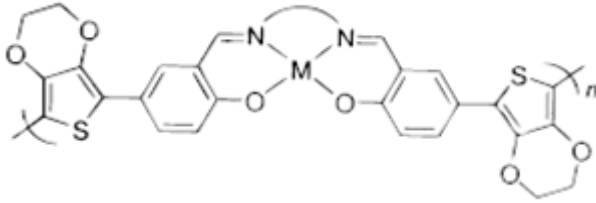
Şekil 2.52. Metil köprülü metal içeren Schiff bazı koordinasyon polimerleri (Maurya 2003)

Maurya ve Kumar; 2006 yılında yayınladıkları diğer çalışmada oksovanadyum merkezli koordinasyon polimerlerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir(Şekil 2.53). Sentezledikleri bu polimerlerin stiren, siklohekzen ve trans-stilben'in oksidasyonundaki katalitik etkilerini incelemişlerdir[112].



Şekil 2.53. Oksovanadyum merkezli metal içeren Schiff bazı polimerleri (Maurya 2006)

Salen tipi Schiff baz kompleksleri ile elde edilen koordinasyon polimerlerine bir örnek de Kingsborough ve Swager tarafından sentezlenmiştir(Şekil 2.54). Oksidatif polimerizasyon metodu ile elde ettikleri koordinasyon polimerinin yapısal özelliklerinin yanı sıra siklik voltametre yardımıyla elektriksel özelliklerini incelemişlerdir[113].



Şekil 2.54. Oksidatif polimerizasyon metoduyla elde edilen metal içeren Schiff bazı polimeri (Kingsborough 1999)

Sonuç olarak, salen bileşikleri Schiff bazı türevleridir ve son yıllarda keşfedilen işlevsel özelliklere sahiptir. Bu bileşiklerin komplekslerinin diğer polimerlerle kopolimerizasyonu ile daha iyi termal, mekaniksel, floresans ve katalitik özelliklere sahip yeni materyallerin eldesi sağlanabilir. Hatta bu özelliklere ilaveten sert yapısına rağmen çözünebilir polimerlerin eldesi de söz konusudur. [95]

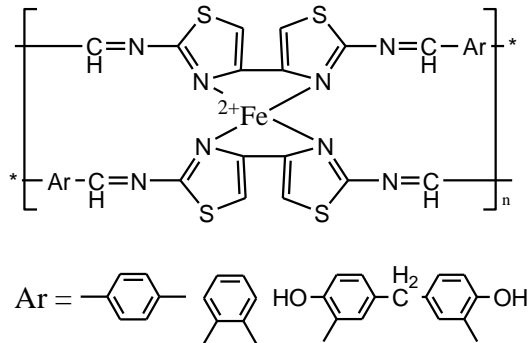
Bu konuda literatüre giren diğer çalışmalar şöyle özetlenebilir:

Co(II) ve Ni(II) metal iyonları içeren salen ve salofen tipi komplekslerin membran elektrotlarda bazı anyonlara karşı seçicilik göstermeleri bu tip komplekslerin daha fazla çalışılmasına ve uygulama alanlarının gelişmesine neden olmuştur[114].

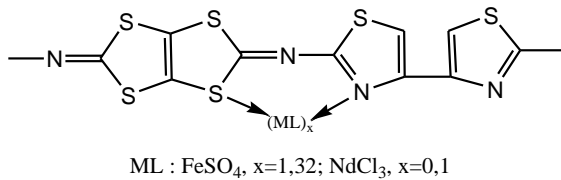
Farklı araştırmacılar tarafından fenil ve naftil grupları içeren diamminlerin çeşitli aldehitler ile azometin grubu ihtiva eden poli-schiff bazlarının metallerle oluşturdukları kompleksleri hazırlamıştır[115,116]. Hatta bu komplekslerin bazıları polimerizasyona tabi tutulmuş ve termal özellikleri ile elektro-lüminesans özellikleri incelenmiştir [116-120].

Manyetik özelliklere sahip çeşitli poli-Schiff bazların  $Fe^{2+}$  komplekslerini(Şekil 2.55), bitiazole ve tetrathiapentalene grupları ihtiva eden heterosiklik polimerlerin metal tuzlarıyla komplekslerini(Şekil 2.56) ve tek duvarlı karbon nanotüplerinin

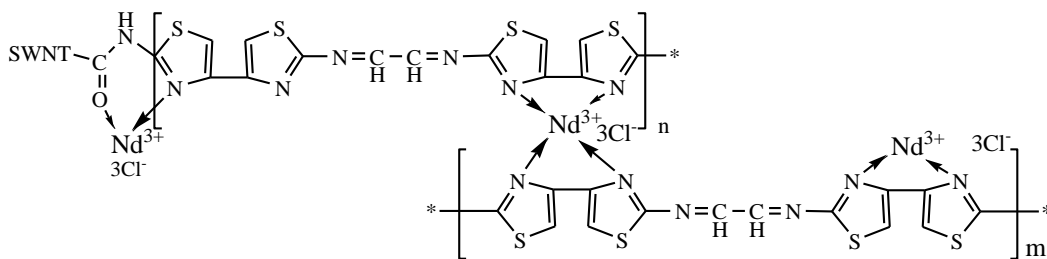
(SWNT) poli-Schiff baz  $\text{Nd}^{3+}$  komplekslerini(Şekil 2.57) hazırlamış ve manyetik özelliklerini incelemiştir[121-123].



Şekil 2.55. Manyetik özelliklere sahip  $\text{Fe}^{2+}$  poli-Schiff bazı kompleksleri (Weng 2000)

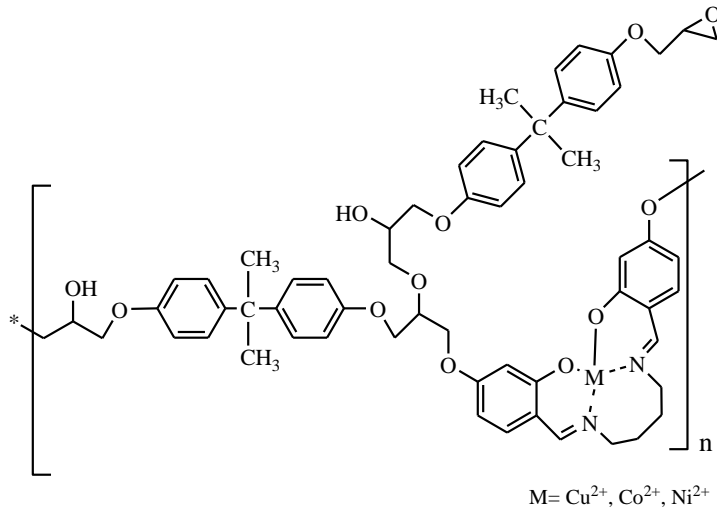


Şekil 2.56. Bitriazole ve tetrathio-pentadien grupları ihtiva eden polimerik metal kompleksleri (He 2004)



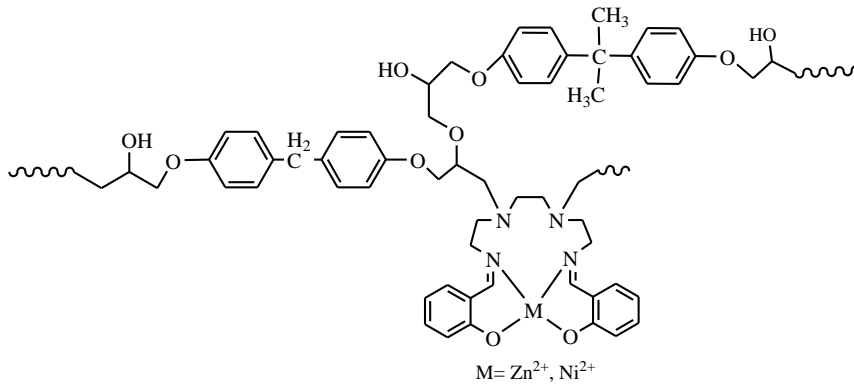
Şekil 2.57. Poli-Schiff baz  $\text{Nd}^{3+}$  kompleksleri (Sun 2003)

Chantarasiri ve arkadaşları hidroksil fonksiyonel gruba sahip yeni bir Schiff bazı ile 2,2-bis(p-2,3-epoxypropoksi)fenil)propan'ın polimerizasyonu ile çapraz bağlanmış epoksi reçinenin eldesini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen kopolimerlerin oluşum şartlarını ve termal özelliklerini incelemiştir(Şekil 2.58)[124].



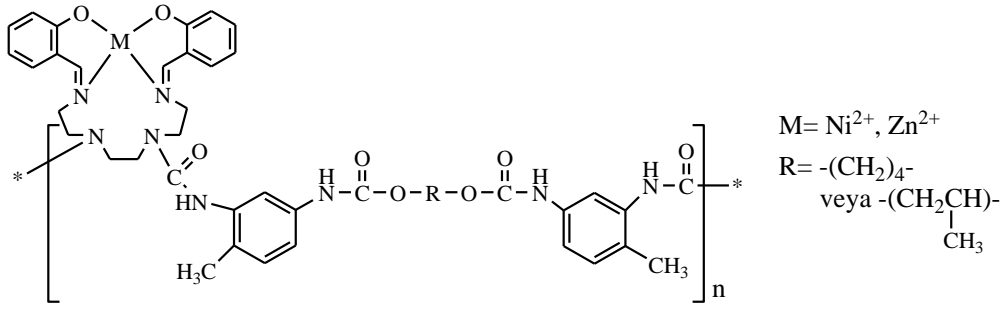
Şekil 2.58. 2,2-bis(p-2,3-epoxypropoksi)fenil)propan'ın Schiff bazı kopolimeri (Chantarasiri 2000)

Aynı grup tarafından 2000 yılında yapılan başka bir çalışmada ise benzer polimerler elde edilmiştir. Bu çalışmada, altı dişli Zn<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> Schiff bazı komplekslerinin bisfenol A ile kopolimerizasyonu sağlanmıştır. Elde edilen polimerlerin yapı tayini, mekaniksel ve termal özellikleri incelenmiştir(Şekil 2.59)[40].



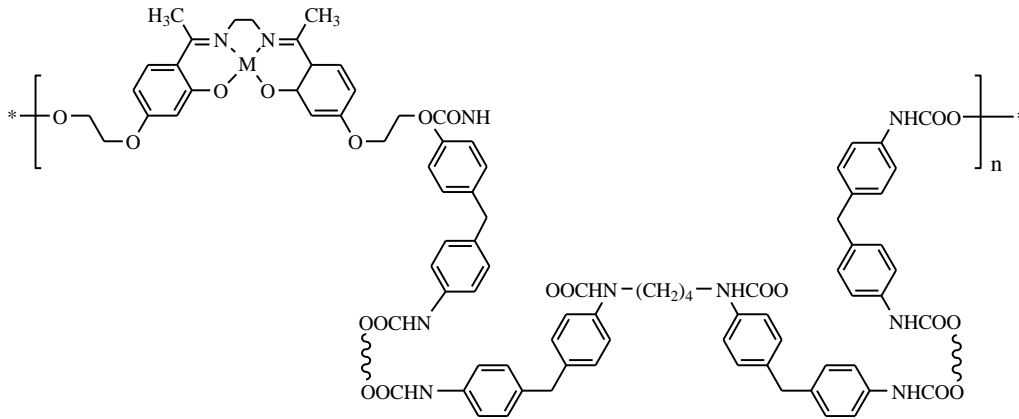
Şekil 2.59. Altı dişli Zn<sup>2+</sup> ve Ni<sup>2+</sup> Schiff bazı komplekslerinin bisfenol A ile kopolimerleri (Chantarasiri 2000)

Chantarasiri ve arkadaşları bu konuda yaptıkları çalışmaları geliştirerek 2001 yılında daha önce kullandıkları Schiff bazı komplekslerinin maleik asit ve üretan üre yardımıyla polimerleşmelerini incelemiştir. Araştırmalarının sonunda daha önce elde ettikleri polimerlere benzer mekaniksel ve termal özellikler gösteren polimerler elde etmelerinin yanında elde ettikleri poliüretan üre kopolimerlerinin çözülebilir olması alev geciktirici olarak kullanımları gibi ilginç sonuçlar ortaya çıkaracağını iddia etmişlerdir(Şekil 2.60)[126].



Şekil 2.60.  $Ni^{2+}$  ve  $Zn^{2+}$  iyonların Schiff bazı kompleksleri ile hazırlanmış poliüretan kopolimerleri (Chantarasiri 2001)

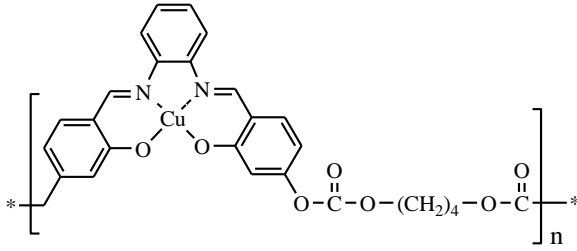
Raghavan ve arkadaşları yeni tip salen kompleksiyle çözülebilen poliüretan sentezini gerçekleştirmişlerdir. Bu çalışmada polimerleşebilen Schiff bazı kompleksi ve bunun diizosiyanat ve poli(oksitetrametilen)glikol ile metal içeren poliüretan kopolimerleri hazırlamışlardır. Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonunun ardından mekaniksel ve termal özelliklerini incelemişlerdir(Şekil 2.61)[127].



Şekil 2.61. Çözünebilen metal içeren poliüretan kopolimeri (Senthilkumar 2005)

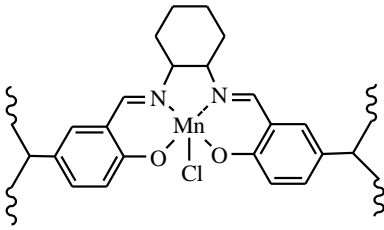
2003 yılında Scamporrino ve arkadaşları tarafından Cu salphen kompleksleri ve polikarbonat ve polieter kopolimerinin sentezi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada organik çözücülerde tamamen çözünebilen polimerler elde ettikten sonra elde ettikleri polimerlerin yapı aydınlatmasının yanı sıra termal ve bozunma özelliklerini incelenmişlerdir(Şekil 2.62)[128].





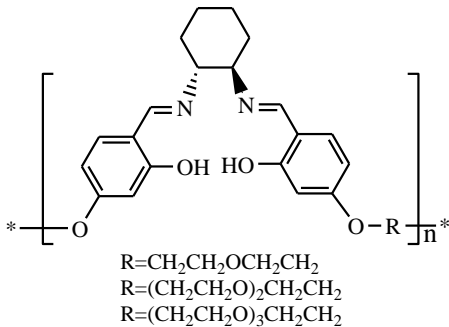
Şekil 2.62. Cu salphen kompleksleri ile elde edilmiş polikarbonat ve polieter kopolimerleri (Scamporrino 2003)

Diğer taraftan 2001 yılında Dhal ve arkadaşları iki vinil grubu içeren Schiff baz kompleksi ile etilen glikoldimetakrilatın serbest radikal polimerizasyonu ile çapraz bağlı polimer sentezini gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen polimerlerin çeşitli alkenlerin epoksidasyonundaki katalitik etkisi, kompleks formu ile karşılaştırılmıştır(Şekil 2.63)[129].



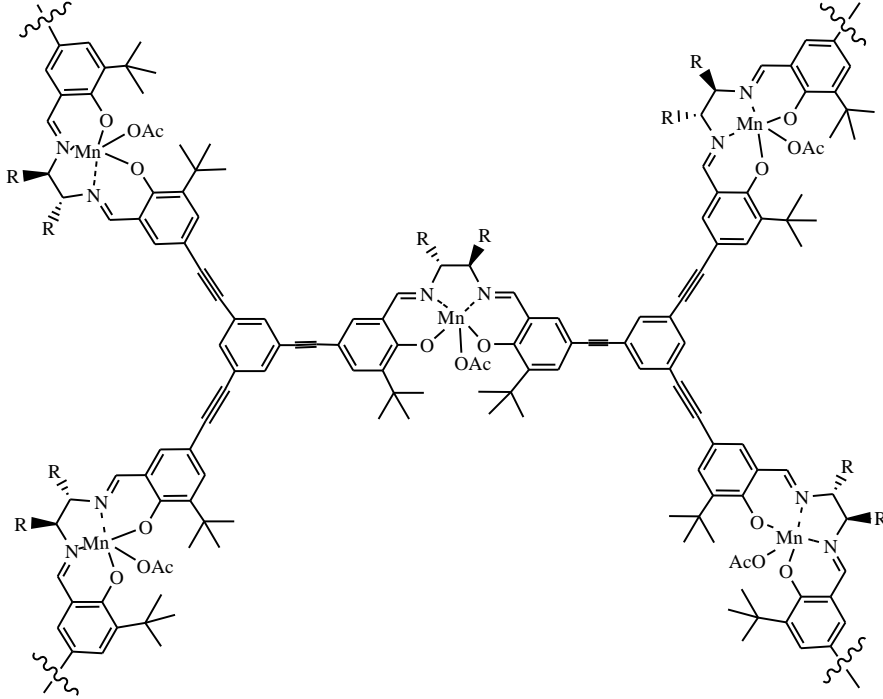
Şekil 2.63. İki vinil grubu içeren Schiff baz kompleksi ile elde edilen çapraz bağlı polimer (Dhal 2001)

Praphairakait ve arkadaşları etilen glikol ile kiral salen ünitelerinin bulunduğu çözünebilir kopolimer sentezlemişlerdir. Bu çalışmada bis-salisilaldehit türevlerinin trans-diaminosikloheksan tartarat tuzları ile oluşturdukları poli-Schiff bazı kopolimerinin  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  ve  $V^{4+}$  ile kompleksleşmeleri incelenmiştir(Şekil 2.64). Elde edilen komplekslerin yapı tayini ve elektrokimyasal özellikleri incelenmiştir[130].



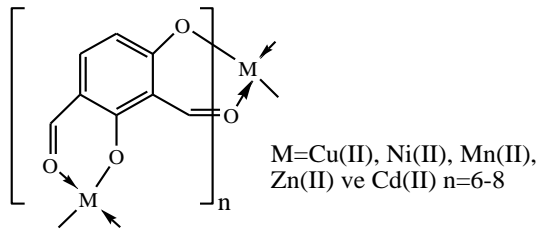
Şekil 2.64. bis-salisilaldehit türevlerinin trans-diaminosikloheksan tartarat tuzları ile oluşturdukları poli(Schiff bazı) kopolimeri (Praphairakait 2003)

Gothelf ve arkadaşları 2005 yılında bir aromatik trialdehit ve daimin ile tek bir potada çok dallanmış konjuge Schiff bazı polimerlerinin sentezini başarmışlardır ve elde ettikleri metal içeren polimerlerin  $Mn(OAc)_2$  tuzlarının alkenlerin asimetrik epoksidasyonunda bir kiral katalizör olarak etkisini test edilmiştir(Şekil 2.65)[131].



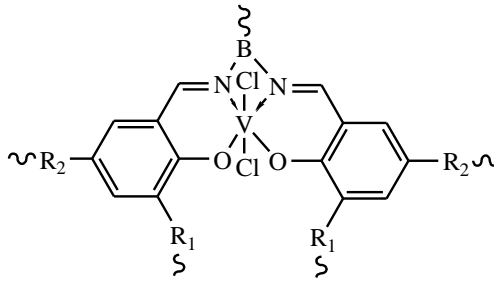
Şekil 2.65. Çok dallanmış konjuge Schiff bazı polimerleri (Gothelf 2005)

Kogan ve arkadaşları 2,4-dihidroizoftalik aldehit'in  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Zn(II)$  ve  $Cd(II)$  ile oligomerik komplekslerini hazırlamışlardır. Elde ettikleri komplekslerin yapı tayininin yanında magnetik özelliklerini de incelemişlerdir(Şekil 2.66)[132].



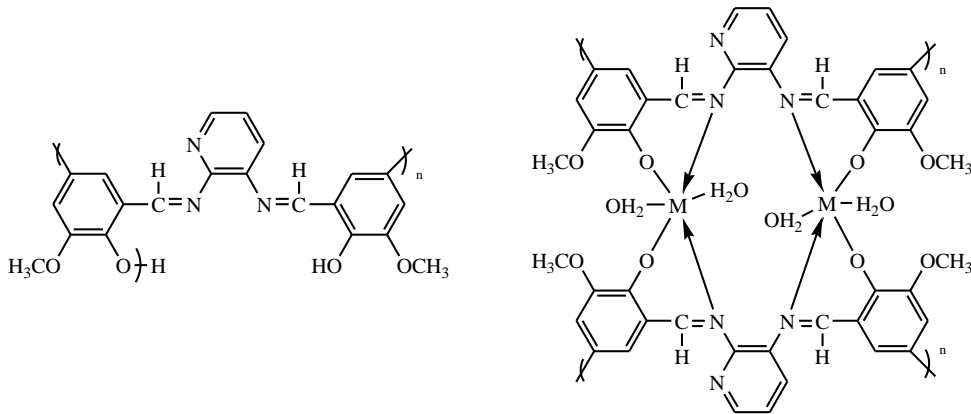
Şekil 2.66. 2,4-dihidroizoftalik aldehit'in  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Zn(II)$  ve  $Cd(II)$  ile oligomerik kompleksleri (Kogan 2008)

Bialek ve Czaja 2008 yılında salen tipi diklorovanadyum(IV) kompleksinin etilen polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri polimerlerin karakterizasyonunu DSC ve IR spektroskopisi ile yapmışlardır(Şekil 2.67)[133].



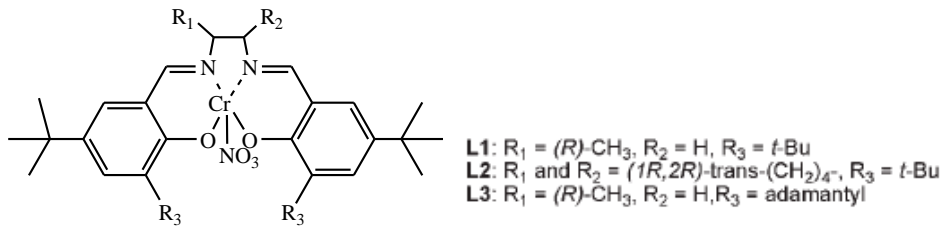
Şekil 2.67. Salen tipi diklorovanadyum(IV) kompleksinin etilen polimeri (Bialek 2008)

Kaya ve arkadaşları poli-2,3-bis[2-hidroksi-3-metoksifenil]metilen]diamino piridin Schiff baz polimerinin sentezini gerçekleştirmişlerdir. Elde ettikleri azometin gruplu polimerin Cu(II), Zn(II), Co(II), Pb(II) ve Fe(II) ile komplekslerini hazırlamışlardır. Elde ettikleri polimer ve komplekslerin karakterizasyonunun yanında termal ve iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir(Şekil 2.68)[134].



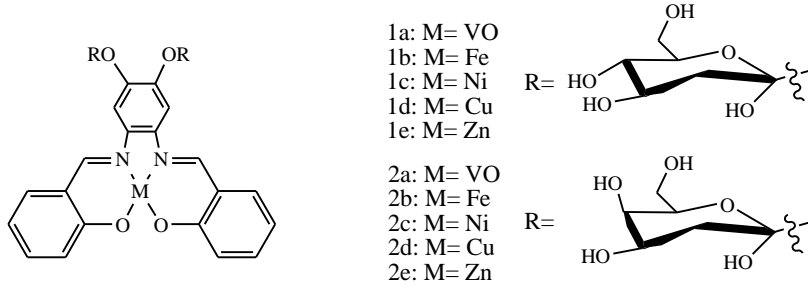
Şekil 2.68. 2,3-bis[2-hidroksi-3-metoksifenil]metilen]diamino piridin Schiff baz polimeri (Kaya 2008)

Li ve arkadaşları, karbondioksit ve propilen oksidin asimetrik stereo seçici polimerizasyonunu kiral krom salan ve salen kompleksleriyle katalizlemiş ve ilgili polimerizasyon için alternatif bir metot geliştirmişlerdir(Şekil 2.69)[135].



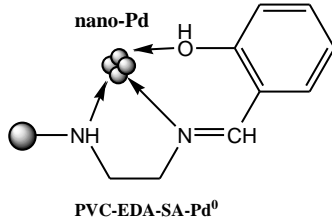
Şekil 2.69. Kiral krom salan ve salen kompleksleri (Li 2008)

Hui ve arkadaşları 2009 yılında glukoz ve galaktoz periferal substitue metal salpen kompleksleri sentezlemiştir. Elde ettikleri supramoleküllerin yapılarını SEM, TEM ve AFM çalışmalarının yanında katı faz agregasyon çalışmalarını gerçekleştirmişlerdir(Şekil 2.70)[136].



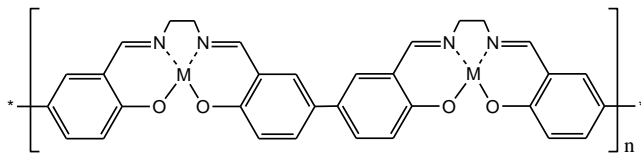
Şekil 2.70. Glukoz ve galaktoz periferal substitue metal salpen kompleksleri (Hui 2009)

2009 yılında Liu ve arkadaşları polivinil klorüre etilendiamin ve salisilaldehit grupları bağlayarak Schiff baz gruplu vinilik yapıda yarı salen fonksiyonel gruplu polimerlerine nanopalladyum partiküllerini sabitlemişlerdir. Elde ettikleri polimerin Suzuki-Miyaura reaksiyonuna olan katalitik etkisini incelemişlerdir(Şekil 2.71)[137].



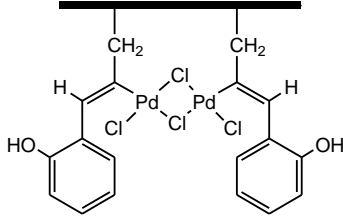
Şekil 2.71. Nanopalladyum partikülleri sabitlenmiş yarı salen fonksiyonel gruplu polimer (Liu 2009)

2009 yılında Borisov ve arkadaşları Cu(II) içeren polimerik N,N'-bis(3-metoksisalisiliden)-1,3-propilen daimin komplekslerinin sentezini monomer birimlerinin oksidatif elektrokimyasal polimerizasyon yöntemi ile gerçekleştirmişlerdir(Şekil 2.72). Elde ettikleri homopolimer tipindeki malzemelerin iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir[138].



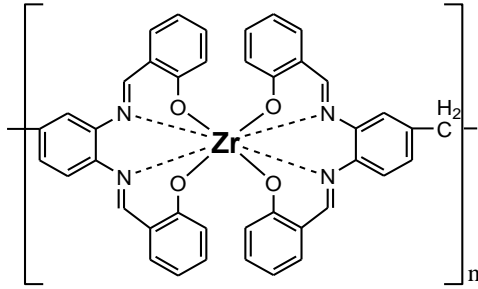
Şekil 2.72. Cu(II) içeren polimerik N,N'-bis(3-metoksisalisiliden)-1,3-propilen daimin kompleksleriyle elde edilmiş homopolimerler (Borisov 2009)

Alexander ve arkadaşları paladyum Schiff baz polimerik komplekslerinin sentezini 2009 yılında gerçekleştirmişler ve çeşitli olefinlerin hidrogenasyonundaki katalitik etkilerini incelemişlerdir(Şekil 2.73)[139].



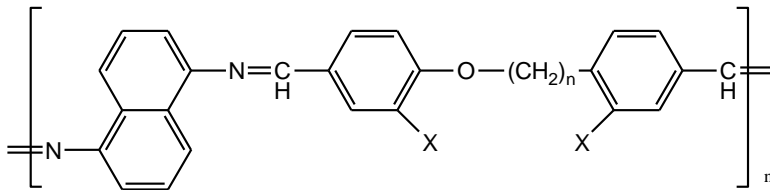
Şekil 2.73. Palladyum içeren polimerik Schiff baz kompleksleri (Alexander 2009)

Schiff bazı yapısındaki polimer metal koordinasyonunda, metal atomu iki tane dört dişli ligand tarafından sarılarak polimer zinciri oluşturabilir(Şekil 2.74). Bu polimerleşme tipinde kullanılabilen metaller Zirkonyum, Seryum, Lantan, Lütesyum'dur[49].



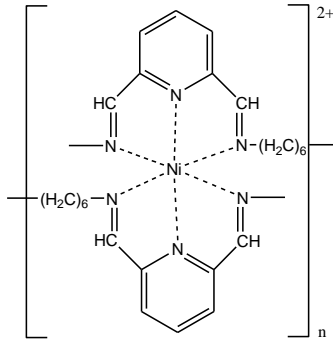
Şekil 2.74. Schiff baz Zirkonyum polimeri (Archer 2001)

Organometalik polimerler biyolojik canlıları öldürücü (biocidal) özellik göstermelerinin yanında katalizör olarak da kullanılırlar[47]. Bazı alifatik-aromatik poli-Schiff bazının sentezi (Şekil2.75) diaminlerle dialdehitlerin reaksiyonu sonucu oluşturulmuş ve termogravimetrik analizleri yapılmıştır[116].



Şekil 2.75. Poli-Schiff bazın yapısı (Catanescu 2001)

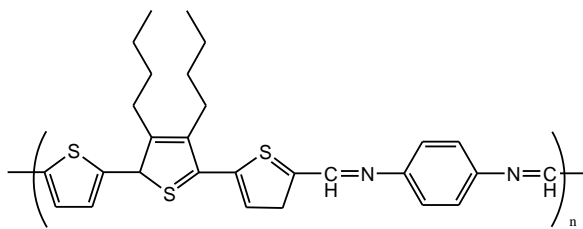
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  içeren sulu çözeltiliye piridin-2,6-dikarbaldehit ile 1,6-diaminoheksandan elde edilen monomer birimlerinin eklenmesiyle poli(azometin),  $(\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}_3)_n$ , polimer-metal kompleksi sentezlenmiş (Şekil 2.76) ve nanometre boyutundaki parçacıkların eşsiz özelliklerinden dolayı; nanokompozit ürünlerin sentezinde, polimer matrisinde nikel oksit nano-parçacıkları çöktürülmüştür [140].



Şekil 2.76. Poliimin-Ni(II) kompleksinin beklenen yapısı (Millan 2000)

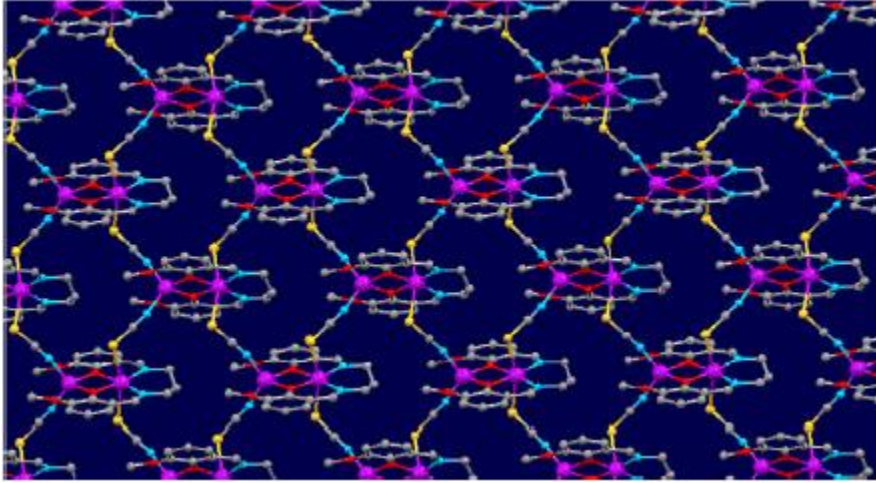
Konjuge polimerler, kullanışlı elektronik, optoelektronik, elektrokimyasal ve doğrusal olmayan optik (NLO) özelliklerinden dolayı son on yıl süresince yaygın olarak ilgilenilmeye başlanmıştır. Ayrıca konjuge polimerler, baskın gelen ardışık C-C ve C=C bağları içeren  $\pi$  sistemlerine sahiptir. Bunlara benzer yapısal konjuge polimerler, poliasetilen, polifenilen, polifenilen-vinilen grubu gibi polimerlerdir. CH=N grubu CH=CH gruplarıyla benzer izoelektronik, optik ve elektronik özellikleriyle maddelerin yapısal sınıflandırılmalarında konjuge sistemler azot atomlarını da kapsar. Poliazin,  $[-\text{N}=\text{CHCH}=\text{N}-]_x$ , poliasetilen,  $[-\text{CH}=\text{CHCH}=\text{CH}-]_x$  izoelektronik yapılarıdır ve poliasetilenin tersine havada son derece kararlıdır.

Poliazometinlerin yaygın olarak organik çözücülerde çözünmemesi, karakterizasyonuna ve bu konunun gelişimine engel olur. Dialdehit ve 1,4-fenilendiaminin poli-kondenzasyonu ile Şekil 2.77' deki yapı elde edilmiştir [141].



Şekil 2.77. PBTPPI'nin yapısı (Kanatizidis 1996)

İki boyutlu koordinasyon polimerleri üzerine yapılan son çalışmalardan biri Thakurta ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Schiff bazı-kobalt(II) komplekslerinin tiyosiyanat köprüleri ile oluşturdukları koordinasyon polimerlerinin yapısal özellikleri ile manyetik özelliklerini incelemişlerdir(Şekil 2.78)[142].



Şekil 2.78. Kare ızgara motifine sahip iki boyutlu Schiff bazı koordinasyon polimeri (Thakurta 2010)

## BÖLÜM 3. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

### 3.1. Kullanılan Maddeler

Bu çalışmada kullanılan kimyasal maddeler Merck, Fluka ve Aldrich gibi firmalardan temin edilmiştir. Deneylerde salisilaldehit, 2-(2-aminoetoksi)etanol, monoetanol amin, toluen 2,4-diizosyanat, izoftaloil klorür, etanol, aseton,  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , HCl, kloroform,  $\text{CaCl}_2$ , etil alkol, metil alkol, diklorometan,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dietileter, hekzan, THF, 1,4-dioksan,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  kullanılmıştır. Ayrıca gerekli olan bazı ara maddeler laboratuvar şartlarında sentezlenmiştir.

### 3.2. Kullanılan Cihazlar

$^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrometresi: Varian Mercury Plus 300 MHz

IR Spektrometresi: Shimadzu IRPrestige-21 FT-IR

Uv-Vis Spektrofotometresi: Shimadzu UV-2401 Pc spektrofotometresi

Termal Analiz: Mettler-Toledo DSC 822 ve Mettler Toledo TGA/SDTA851

Elementel Analiz: LECO CHNS-932

X-Işını Analizi: Rigaku R-AXIS RAPID-S difraktometresi

Kütle Analizi: Micro-Mass Quatro LC/ULTIMA/ LC-MS/MS spektrometresi

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

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

### 3.3. Spektroskopik Analiz Yöntemleri

$^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrometresi ile yapılan analiz çalışmalarında  $\text{CDCl}_3$  ve  $\text{DMSO-d}_6$  (MERCK) çözücüler kullanılmıştır. Spektrumların sıfır ayarları TMS(Tetrametil



silan) bileşiğine göre yapılmıştır. Ayrıca NMR spektrumlarının yorumlanmasında MESTREC programından yararlanılmıştır. IR spektrometresi ile birlikte PIKE MIRacle™ diamond ATR cihazı kullanılmış olup spektrumlarda IR solution programında ATR correction fonksiyonu uygulandı. Uv spektrumlarının ölçümünde çözeltiler  $1 \times 10^{-4}$  mol/L konsantrasyonunda hazırlandı ve 1 cm genişliğinde kuvarz küvetler kullanıldı. Kütle analizlerinde 70 eV FAB ve MALDI yöntemleri kullanılmıştır. Spektrumların yorumlanmasında ChemDraw Ultra 9.0 programından yararlanılmıştır. Elementel analiz çalışmalarında olarak mikro analiz yöntemi kullanılmıştır.

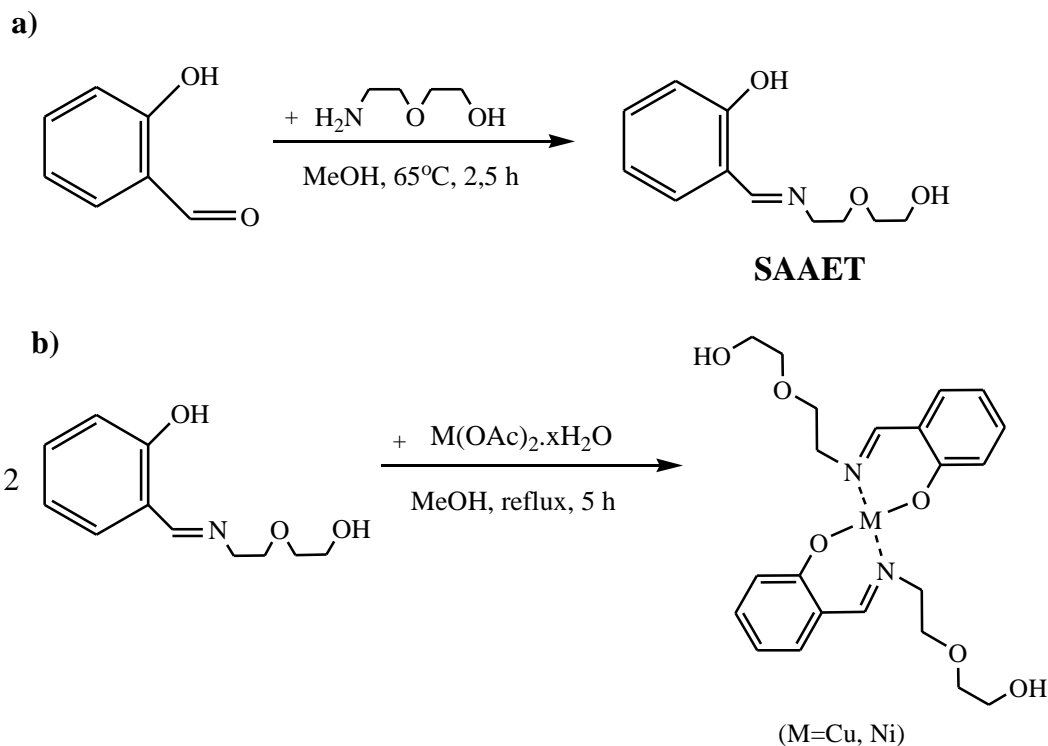
### 3.4. Termal Analiz Yöntemleri

TGA termal analizler ölçümleri için Mettler Toledo TGA/SDTA851 model cihazı kullanılmıştır. Ölçümler  $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızıyla  $0-800^{\circ}\text{C}$  aralığında ve  $20 \mu\text{L}$  küvetler kullanılarak gerçekleştirilmiştir.

DSC termal analiz ölçümlerinde FRS5 DSC sensörü, iç soğutma ve numune robotu kullanılmıştır. Azot  $20 \text{ ml}/\text{dk}$  purge gazı olarak kullanılmış ve örnekler  $20 \mu\text{L}$  küvetler kullanılarak ölçülmüştür. Cihaz indium ve çinko standartları kullanılarak  $5^{\circ}\text{C}/\text{dk}$ -  $300^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  hız aralığında kalibre edilmiş ve deneyler  $10^{\circ}\text{C}/\text{dk}$  ısıtma hızıyla  $0-400^{\circ}\text{C}$  aralığında gerçekleştirilmiştir.

### 3.5. Ligand Üzerinden Schiff Bazı Komplekslerinin Sentezi

Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi için öncelikle Schiff bazı ligandlarının sentezi üzerine çalışılmış ve bu amaçla aşağıda Şekil 3.1a'da gösterilen reaksiyon ile SAAET(2-((2-(2-hidroksietoksi)etilimino)metil)fenol)'ün sentezi gerçekleştirilmiştir. Daha sonra elde edilen SAAET ligandı Ni ve Cu metallerinin asetat tuzlarıyla reaksiyona sokulmak suretiyle Schiff bazı metal komplekslerinin sentezi gerçekleştirilmiştir(Şekil 3.1b).



Şekil 3.1a. Schiff bazı ligandı (SAAET)'in sentezi  
b. Ligand üzerinden Schiff bazı komplekslerinin sentezi

### 3.5.1. Schiff bazı ligandının sentezi ve karakterizasyonu

SAAET bileşiğinin sentezinde; (6.1 g, 50 mmol) salisilaldehit ile (5.25 g, 50 mmol) 2-(2-etoksi)etanol MeOH içinde  $65^\circ\text{C}$  de 2,5 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonunda elde edilen ürünün saflaştırılması için silika gel kolon kullanılmış ve benzen/THF gradient eluenti yardımıyla ürün saflaştırılmıştır. TLC ile takip edilen reaksiyon sonunda %78 verimle 8.85 g SAAET elde edilmiştir.

SAAET bileşiğinin karakterizasyonu; elementel analiz  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}_4$  (MA: 209 g/mol) için, hesaplanan: % C, 63.14; H, 7.23, N, 6.69 ve O, 22.94; bulunan: % C, 62.89; H, 7.53. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $v_{\text{max},\text{cm}^{-1}}$ : 3400-3380  $v(\text{OH})$ , 3062-3012  $v(\text{C}=\text{CH})$ , 2916-2866  $v(\text{C}-\text{CH})$ , 1632  $v(\text{C}=\text{N})$ , 1610-1494  $v(\text{C}=\text{CH})$ , 1120  $v(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ , 1053  $v(\text{C}-\text{O})$ .  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta$ , ppm 8.20 (1H, s,  $\text{H}-\text{C}=\text{N}$ ), 7.25-6.70(4H, q, arom. CH), 3.60-3.45 (8H, m,  $\text{CH}_2$ ; 1H, b, O-H).  $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta$ , ppm 166.72, 162.01, 132.69, 131.74, 118.74, 118.58, 117.37, 72.64, 70.45, 61.48, 58.46. MS(FABmicrOTOF), (m/z): 210.16, ( $[\text{M}^++1]$  için hesaplanan 210.16).

### 3.5.2. Ligand üzerinden Ni(SAEE)<sub>2</sub> kompleksinin sentezi

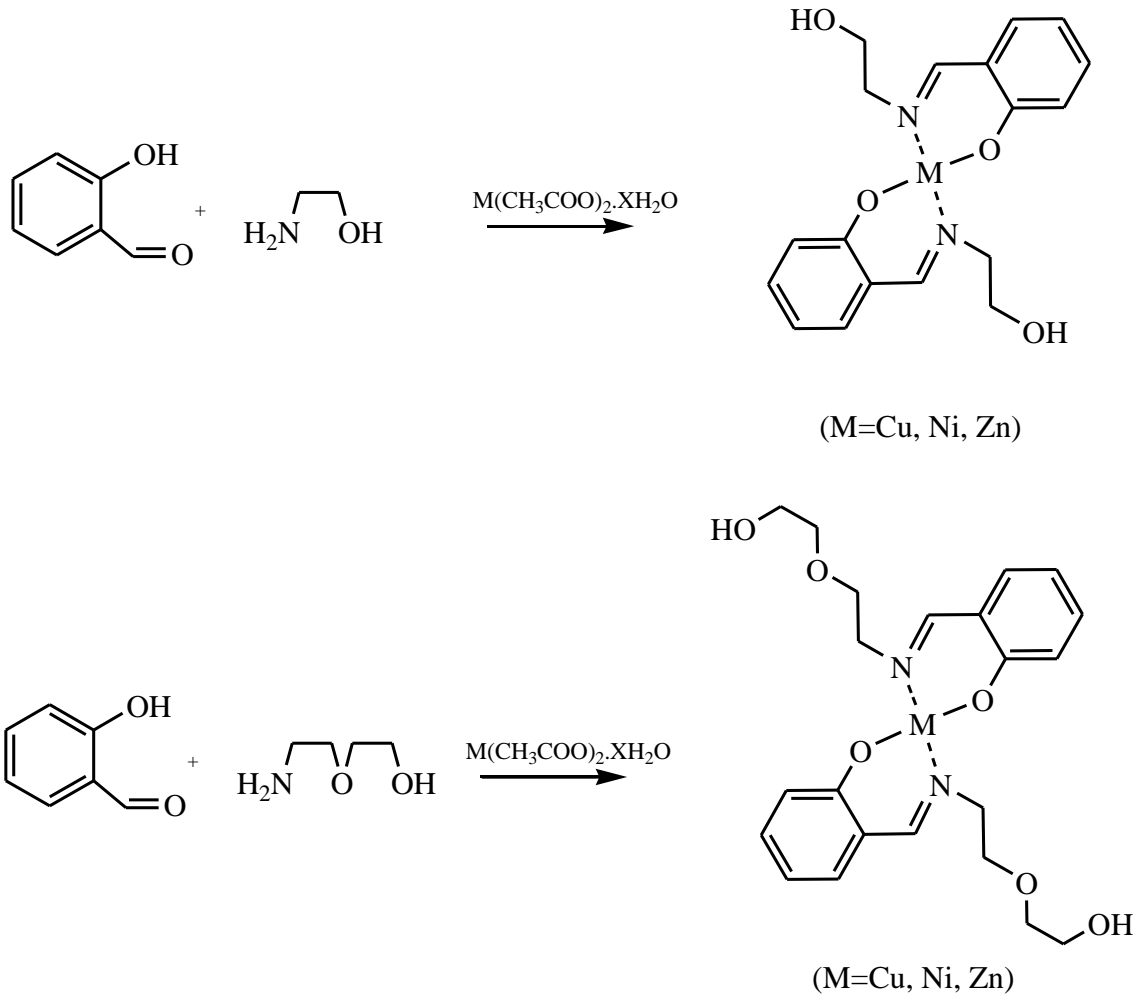
Sentezlenen (0.355 g, 1,7 mmol) SAAET ile (0.150 g, 0.85 mmol) Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O'ün 5 ml sıcak MeOH içindeki çözeltileri karıştırılmış ve 5 h boyunca geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Reaksiyonun TLC ile yapılan takibinin ardından reaksiyon karışımı rotary evaporatör yardımıyla kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Elde edilen yağimsı kalıntı tekrar 3 ml soğuk MeOH içinde çözülmüş oluşan çökelek vakumda süzülmüştür. Daha sonra elde edilen çökelek eter ve su ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutulmuştur. Reaksiyon sonunda düşük bir verimle (%23) 0.10 g yeşil-sarı renkli Ni(SAEE)<sub>2</sub> elde edilmiştir.

### 3.5.3. Ligand üzerinden Cu(SAEE)<sub>2</sub> kompleksinin sentezi

Sentezlenen (0.417 g, 2.0 mmol) SAAET ile (0.217 g, 1.00 mmol) Cu(OAc)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O'ün 5 ml sıcak MeOH içindeki çözeltileri karıştırılmış ve 5 h boyunca geri soğutucu altında ısıtılmıştır. Reaksiyonun TLC ile yapılan takibinin ardından reaksiyon ortamının oluşan çökelek vakumda süzülmüştür. Daha sonra elde edilen çökelek 1:1 oranındaki eter:MeOH karışımı ile yıkandıktan sonra vakum etüvünde kurutulmuştur. Reaksiyon sonunda %33 verimle 0.158 g kırmızı-kahve renkli Cu(SAEE)<sub>2</sub> elde edilmiştir.

### 3.6. Schiff bazı komplekslerin template metot ile sentezleri

Komplekslerin template metot ile sentezi için salisilaldehit ve ilgili etoksi amin bileşiği 3-6 mL metanol içinde oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Bu karışıma metal asetat tuzu ilave edilmiş ve reaksiyona oda sıcaklığında devam edildi. Genelde metal kompleksleri çökelek oluşturularak elde edilmiştir. Oluşan çökeleklerin vakumda süzülmesi ve takiben başlangıç maddelerinin uzaklaştırılabileceği uygun çözücülerle yıkanması ve kristallendirilmesi ile temiz komplekslerin kayda değer verimlerle elde edilebilmeleri mümkün olmuştur(Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Komplekslerin template sentez yöntemleri

### 3.6.1. $[\text{Cu}(\text{SAE})_2]$ kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu

50 mL lik reaksiyon balonunda (5.62g, 46 mmol) salisilaldehit ile (2.80 g, 46 mmol) 2- aminoetanol, MeOH (6 mL) içinde 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımına (4.78 g, 24 mmol)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ilave edildi ve reaksiyon 48 saat devam ettirildi. Reaksiyon esnasında oluşan çökelek vakumda süzölmüş ve önce 10 mL (1:1) dietileter-MeOH karışımı ile sonra 20 mL dietileter ile yıkanmıştır. Oluşan ürün vakumda kurutulmuştur. Ürün koyu yeşil toz madde olarak elde edilmiş, verim: 4.28 g %47,2.

Karakterizasyon için elde edilen analiz değerleri literatürdeki analiz sonuçları karşılaştırılmıştır[30].  $[\text{Cu}(\text{SAE})_2]$  kompleksinin bileşiğinin karakterizasyonu;

elementel analiz  $C_{18}H_{20}N_2O_4Cu$  (MA:392 g/mol) için hesaplanan: %C, 55.16; H, 5.14; N, 7.15, bulunan: %C, 55.16; H, 5.17; N, 7.14. IR (KBr): 1624  $\nu(C=N)$ , 1600  $\nu(C_6H_4-O)$ . Uv-Vis  $\lambda_{max}(DMF)$  /nm (Log  $\epsilon$ ) 268.0(4.14), 301.5(3.78), 364.0(3.83).

### 3.6.2. [Ni(SAE)<sub>2</sub>] kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu

50 mL lik reaksiyon balonunda (5.62g, 46 mmol) salisilaldehit ile (2.80 g, 46 mmol) 2- aminoetanol, MeOH (6 mL) içinde 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımına (5.97 g, 24 mmol) Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ilave edildikten sonra reaksiyon 48 saat devam ettirilmiştir. Reaksiyon esnasında oluşan çökelek vakumda süzölmüş önce 10 mL (1:1) dietileter-MeOH karışımı ile sonra 20 mL dietileter ile yıkanmış ve vakumda kurutulmuştur. Ürün koyu yeşil toz madde olarak elde edilmiştir, verim; 8.28 g, %46.4.

Karakterizasyon için elde edilen analiz değerleri literatürdeki analiz sonuçları karşılaştırıldı[30]. [Ni(SAE)<sub>2</sub>] kompleksinin bileşiğinin karakterizasyonu; elementel analiz  $C_{18}H_{20}N_2O_4Ni$  (MA:387 g/mol) için hesaplanan: %C, 55.86; H, 5.21; N, 7.16; Ni,15.16. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{max},cm^{-1}$ : 3300  $\nu(-OH)$ , 1654  $\nu(C=N)$ , 1597  $\nu(C_6H_4-O)$ . Uv-Vis  $\lambda_{max}(DMSO)$  /nm (Log  $\epsilon$ ) 284.5(3.06), 374.0(4.06).

### 3.6.3. [Zn(SAE)]<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu

50 mL lik reaksiyon balonunda (5.62 g, 46 mmol) salisilaldehit ile (2.80 g, 46 mmol) 2- aminoetanol, MeOH (6 mL) içinde 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımına (5.26 g, 12 mmol) Zn(OAc)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ilave edildikten sonra reaksiyon 48 saat daha devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonunda karışımına 10 mL dietileter ilave edilmiş ve karıştırmaya 2 saat daha devam edilmiştir. Oluşan kristalimsi çökelek vakumda süzölmüş ve önce 10 mL (1:1) dietileter-MeOH karışımı ile, takiben dietileter ile yıkanmış ve vakumda kurutulmuştur. Ürün sarı kristalimsi yapıda, verim; 2.58g % 57.0.

[Zn(SAE)]<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> kompleksinin karakterizasyonu; elementel analiz  $C_{27}H_{33}O_9N_3Zn_3$  (MA: 739 g/mol) için, hesaplanan: %: C, 43.84; H, 4.50; O, 19.47, N, 5.68, Zn,

26.52, bulunan: %C, 43.28; H, 4.51; N, 5.15. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max, \text{cm}^{-1}}$ : 3242  $\nu(\text{O-H})$ , 3049-3018  $\nu(=\text{C-H})$ , 2980 - 2870  $\nu(-\text{C-H})$ , 2744 - 2675  $\nu(\text{M} \dots \text{H-O})$ , 1635  $\nu(\text{C=N})$ , 1602-1545  $\nu(\text{C=CH})$ , 1474 - 1406  $\nu(\text{C-CH})$ .  $^1\text{H NMR}$  (300 MHz, DMSO- $d_6$ , Me $_4$ Si):  $\delta$ , ppm 8.31(2H, s, N=C-H), 7.19(4H, t, arom. C-H), 6.60(2H, d, arom.C-H), 6.50(2H,t, arom.C-H), 3.63-3.45(8H, s, alif.CH $_2$ ), 1.85(6H, s, alif.CH $_3$ COO).  $^{13}\text{C}$  (75 MHz, DMSO- $d_6$ , Me $_4$ Si):  $\delta$ , ppm 177.8, 172.2, 170.6, 136.5, 134.6, 122.9, 119.0, 114.0, 62.0, 60.6, 23.2. Uv-Vis  $\lambda_{\max}(\text{DMSO})$  /nm (Log  $\epsilon$ ) 265.5(3.99), 368.0(3.95). MS(FAB), (m/z): 686, ( $[\text{Zn}(\text{SAE})]_3^+$ ) için hesaplanan değer 686); 457 ( $[\text{Zn}(\text{SAE})]_2^+$ ) için hesaplanan değer 457), 229 ( $[\text{Zn}(\text{SAE})]^+$ ) için hesaplanan değer 229).

### 3.6.4. [Cu(SAEE) $_2$ ] kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu

25 mL lik reaksiyon balonunda (2.806 g, 23 mmol) salisilaldehit ile (2.42 g, 23 mmol) 2-(2-aminoetoksi)etanol, MeOH (4 mL) içinde 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımına (2.39 g, 12 mmol) Cu(OAc) $_2$ .H $_2$ O ilave edilerek reaksiyon 48 saat daha devam ettirilmiştir. Reaksiyon sonunda ele geçen karışım kuruluğa kadar evapore edilmiştir. Oluşan yağimsı kalıntı 15 mL saf su ilave edilerek yeniden çözülmüştür. Karışım 2x30 mL CH $_2$ Cl $_2$  ile ekstrakte edilmiştir. Ekstrakt fazları birleştirilmiş ve 2x25 mL saf su ile yıkandıktan sonra Na $_2$ SO $_4$  üzerinden kurutulmuştur. Kurutucu süzülerek uzaklaştırılmasını takiben metilenklorit çözeltisi kuruluğa kadar evapore edilmiştir. Ham ürün 40 °C'de vakum desikatöründe kurutulmuş ve TLC ile saflığı kontrol edilmiştir. TLC de SiO $_2$  stasyonier faz ve 2:3 (Hegzan: THF) eluent olarak kullanılmıştır. Ürün koyu yeşil renkli katıdır ve verim 3.04 g, %55.2.

[Cu (SAEE) $_2$ ] kompleksinin karakterizasyonu; elementel analiz C $_{22}$ H $_{28}$ O $_6$ N $_2$ Cu,(MA: 480 g/mol) için, hesaplanan: %C, 55.05; H, 5.88; O, 20.00; N, 5.84 ve Cu, 13.24 bulunan: %C, 55.46; H, 5.65 N, 6.02. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max, \text{cm}^{-1}}$ : 3350  $\nu(\text{H-O})$ , 3026  $\nu(=\text{C-H})$ , 2920 - 2864  $\nu(\text{C-H})$ , 1716  $\nu(\text{H-O} \cdots \text{H})$ , 1650  $\nu(\text{C=N})$ , 1598 - 1539  $\nu(\text{C=CH})$ , 1470 -1400  $\nu(\text{C-CH})$ , 1121  $\nu(\text{C-O-C})$ , 1051  $\nu(\text{C-O})$ . Uv-Vis  $\lambda_{\max}(\text{DMF})$  /nm (Log  $\epsilon$ ) 269.0(4.15), 294.5 (3.79), 364.0(3.89). MS(FABmicrOTOF), (m/z): 518 (  $[\text{M}^+ + \text{K}]$  için hesaplanan 518), 309.

### 3.6.4.1. [Cu(SAEE)<sub>2</sub>] kompleksi için yapılan kristalografik çalışmalar

Sentezlenen Cu(SAEE)<sub>2</sub> kompleksi CH<sub>3</sub>CN içinde açık havada 8 gün boyunca bekletilerek kristallendirilmiştir. Elde edilen tek kristallerin X-ışını analizine göre elde edilen kristal bilgileri aşağıdaki Tablo 3.1’de verilmiştir.

Tablo 3.1. Cu(SAEE)<sub>2</sub> kompleksinin kristal parametreleri, şiddet verilerinin toplanması ve yapının arıtılmasına ilişkin veriler

Kristal bilgileri	
Formül ağırlığı / F(000)	480 / 1004
Kristal sistemi / uzay grubu	triklinik / P-1
$a=6.837(2)$ Å	$\alpha=80.158^\circ$
$b=11.156(3)$ Å	$\beta=89.22(5)^\circ$
$c=29.253(5)$ Å	$\gamma=87.04(4)^\circ$
Birim hücre hacmi / molekül sayısı	$V=2195.36(3)$ Å <sup>3</sup> / 4
$D_x$ (Mg/m <sup>3</sup> ) / $\mu$ (mm <sup>-1</sup> )	1.45 / 1.036
Renk / biçim	kırmızı-kahve / blok
Kristal boyutları (mm)	0.23 x 0.14 x 0.10
Veri toplama	
Rigaku R-Rapid-S Kırınım metre	w/2 $\theta$ taraması
$\theta_{\min} - \theta_{\max}$	2.1 - 26.4°
Soğurma düzeltmesi	Multiscan
Ölçülen yansıma sayısı	44913
Bağımsız yansıma sayısı	8987
$h, k, l$ aralığı	$-8 \leq h \leq 7, -13 \leq k \leq 13, -36 \leq l \leq 36$
Geçirgenlik faktörü $T_{\min}, T_{\max}$ (%)	0.680, 0.890
$R_{\text{int}}$	0.086
Arıtım parametreleri	
Arıtımda kullanılan yansıma sayısı [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	5037
Arıtılan parametre sayısı	559
$R_1$ ve $wR_2$ değerleri	0.067, 0.155
$w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0494P)^2]$	$P=(F_o^2+2F_c^2)/3$
$S, (\Delta/\sigma)_{\max}$	1.030, 0.001
$\Delta\rho_{\max}, \Delta\rho_{\min}$ (e Å <sup>-3</sup> )	0.516, -0.441

### 3.6.5. [Ni(SAEE)<sub>2</sub>] kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu

25 mL lik reaksiyon balonunda (2.806 g, 23 mmol) salisilaldehit ile (2.42 g, 23 mmol) 2-(2-aminoetoksi)etanol MeOH (4 mL) içinde 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımına (2.98 g, 0.12 mmol) Ni(OAc)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O ilave edilerek reaksiyon 48 saat devam ettirilmiştir. Oluşan çökelek vakumda süzölmüştür. Çökelek, önce 20 mL (1:1) Dietileter-MeOH karışımı sonra 20 mL Dietileter ile yıkanmış ve vakumda kurutulmuştur. Oluşan mavi yeşil renkli katı maddedir ve verim 3.59 g, % 65.8.

[Ni(SAEE)<sub>2</sub>] kompleksinin karakterizasyonu; elementel analiz C<sub>22</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Ni, (MA: 475 g/mol) için, hesaplanan: %C, 55.61; H, 5.94; O, 20.20; N, 5.90 ve Ni, 12.35 bulunan: %C, 55.95; H, 6.34; N, 6.13. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)<sub>v<sub>max</sub></sub>, cm<sup>-1</sup>: 3321-3223 ν(-OH), 3016(=C-H), 2991 - 2856 ν(C-H), 1637 ν(C=N), 1595 - 1546 ν(C=CH), 1475 - 1402 ν(C-CH). Uv-Vis λ<sub>max</sub>(DMF) /nm (Log ε) 266.5(4.06), 369.0(3.65). MS(FABmicrOTOF), (m/z): 513 ( [M<sup>+</sup>+K] için hesaplanan 513).

### 3.6.6. [Zn(SAEE)]<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> Kompleksinin sentezi ve karakterizasyonu

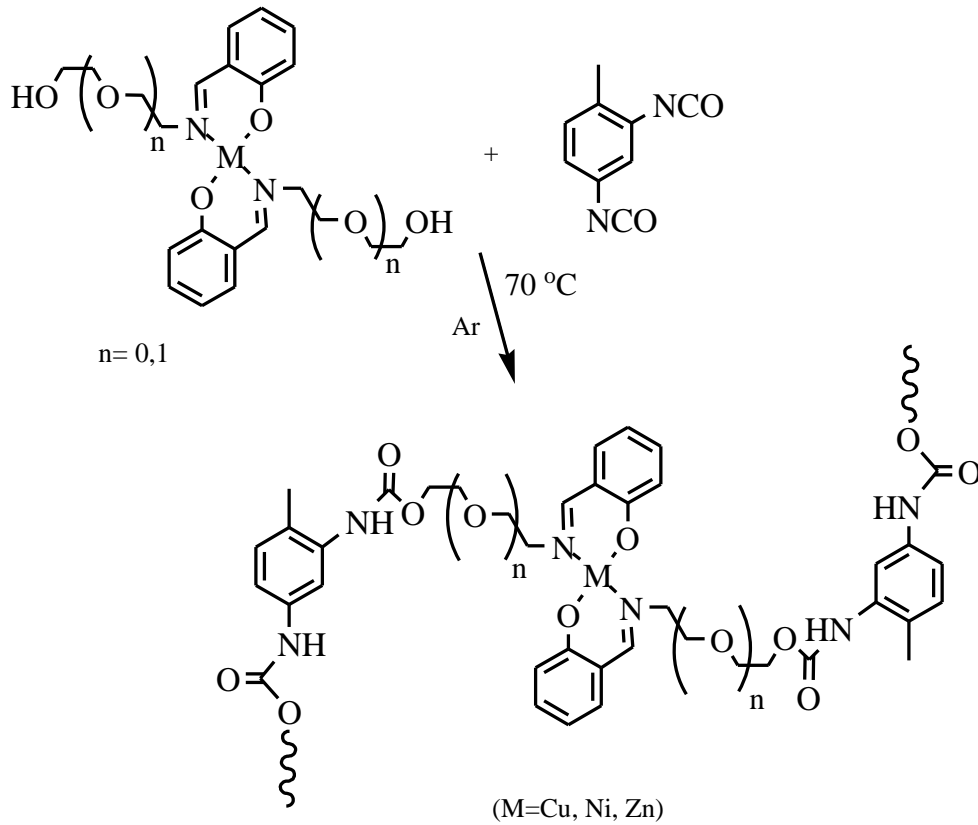
25 mL lik reaksiyon balonunda (5.00 g, 41 mmol) salisilaldehit ile (8.61 g, 82 mmol) 2-(2-aminoetoksi)etanol MeOH (6 mL) içinde 3 saat boyunca oda sıcaklığında karıştırılarak reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon karışımına (4.5 g, 20.5 mmol) Zn(OAc)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O ilave edildikten sonra reaksiyon 48 saat daha devam ettirilmiştir. Ardından reaksiyon karışımı rotary evaporatör ile kuruluğa kadar buharlaştırılmıştır. Kalıntı bir gece buzdolabında bekletilmiş ve oluşan kristaller 50 mL saf su içinde parçalanmıştır. Oluşan kristaller vakumda süzölmüş ve önce 15 mL saf su ile sonra 25 mL dietiletere ile yıkanmıştır. Elde edilen ürün vakum etüvde kurutulmuştur. Ürün sarı renkli kristalimsi katı maddedir ve verim 7.50 g, % 75.9.

[Zn(SAEE)]<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> kompleksinin karakterizasyonu; elementel analiz C<sub>33</sub>H<sub>45</sub>O<sub>12</sub>N<sub>3</sub>Zn<sub>3</sub>(MA: 871 g/mol) için, hesaplanan: %C, 45.46; H, 5.20; O, 22.02; N, 4.82 ve Zn, 22.50, bulunan: % C, 45.97; H, 4.81; N, 4.85. FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)<sub>v<sub>max</sub></sub>, cm<sup>-1</sup>: 3346 ν(OH), 3084 - 3020 ν (=C-H), 2931 - 2860 ν(C-H), 1620 ν(C=N), 1598 - 1535 ν(C=CH), 1467 - 1409 ν(C-CH). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si): δ, ppm 8.23(1H, s, N=C-H), 7.26(1H, t, arom. C-H), 7.15(1H, d, arom. C-H), 6.90(1H, d, arom. C-H), 6.62(1H, m, arom.C-H), 3.90(1H, b, OH), 3.76(2H, t, alif.CH<sub>2</sub>), 3.66(2H, t, alif.CH<sub>2</sub>), 3.54(2H, d, alif.CH<sub>2</sub>), 3.42 (2H, t, alif.CH<sub>2</sub>). <sup>13</sup>C (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, Me<sub>4</sub>Si): δ, ppm 173.1, 170.3, 136.2, 135.6, 123.3, 118.2, 115.2, 73.1, 69.7, 61.1, 60.7. Uv-Vis λ<sub>max</sub>(THF) /nm (Logε) 246,5(4.40), 324.5(3.71), 370.0(4.02). MS(FAB), (m/z): 818 ([Zn(SAEE)]<sub>3</sub><sup>+</sup> için hesaplanan değer 818), 545 ([Zn(SAEE)]<sub>2</sub><sup>+2</sup>) için hesaplanan değer 545), 272 ([Zn(SAEE)]<sup>+1</sup> için hesaplanan değer 272).



### 3.7. Poliüretan Kopolimerlerinin Hazırlanması

Poliüretan polimerleri argon atmosferi altında 70 °C'de kuru dioksan içerisinde toluen 2,4 di izosiyanat eşliğinde gerçekleştirilmiştir. Reaksiyon ortamında çöken polimer süzülerek izole edilmiştir. Uygun çözücüler ile yıkanarak monomerlerinden temizlenmiş ve böylece yeteri derecede saflıkta elde edilen polimerlerin termal özellikleri incelenmiştir.



Şekil 3.3. Poliüretan polimerlerinin sentez metodu

#### 3.7.1. [Cu(SAE)<sub>2</sub>]-PUP kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu

25 mL lik bir reaksiyon balonunda (0.78 g, 2.0 mmol) Cu(SAE)<sub>2</sub> ile (0.35 g, 2.0 mmol) toluen-2,4 diizosiyanat 10 mL dioksan içinde çözülmüştür. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 70 °C'de 18 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sırasında oluşan çökelek, reaksiyon karışımının oda sıcaklığına soğutulmasından sonra vakumda süzölmüştür. Çökelek su, etil alkol, ile yıkandıktan sonra vakum destikatöründe kurutulmuştur. Ürün mavi-yeşil renkte toz yapıdadır. Verim; 0.61 g.

[Cu(SAE)<sub>2</sub>]-PUP kopolimerinin karakterizasyonu; IR sonuçlar, FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu_{\max, \text{cm}^{-1}}$  : 3284  $\nu(\text{CO-NH})$ , 3040  $\nu(=\text{C-H})$ , 2958-2850  $\nu(\text{C-H})$ , 1722  $\nu(\text{C=O})$ , 1662 $\nu(\text{C=N})$ , 1631-1597  $\nu(\text{C=CH})$ , 1469-1436  $\nu(\text{C-CH})$  . DSC (°C): T<sub>g</sub>; 146, T<sub>m</sub>; 199, T<sub>d</sub>; 494.

### 3.7.2. [Zn(SAE)]<sub>3</sub>-PUP kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu

25 mL lik bir reaksiyon balonunda (0.52 g, 1.33 mmol) [Zn(SAE)]<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> ile (0.98 g, 1.33 mmol) toluen-2,4 diizosiyanat 10 mL dioksan içinde çözülmüştür. Reaksiyon karışımı argon atmosferinde 70 °C'de 18 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sırasında oluşan çökelek, reaksiyon karışımının oda sıcaklığına soğutulmasından sonra vakumda süzölmüştür. Çökelek su, etil alkol, ile yıkanmış ve vakum destikatöründe kurutulmuştur. Ürün kirli beyaz renkte toz yapıdadır. Verim; 0.78 g.

[Zn(SAE)]<sub>3</sub>-PUP kopolimerinin karakterizasyonu; IR sonuçları, FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max, \text{cm}^{-1}}$ : 3361  $\nu(\text{CO-NH})$ , 3020  $\nu(=\text{C-H})$ , 2954-2910  $\nu(\text{C-H})$ , 1712  $\nu(\text{C=O})$ , 1620  $\nu(\text{C=N})$ , 1545 $\nu(\text{C=CH})$ , 1465-1409 $\nu(\text{C-CH})$ , 1220  $\nu(\text{O-C=O})$ . DSC (°C): T<sub>g</sub>; 90, T<sub>d</sub>; 534.

### 3.7.3. [Cu(SAEE)<sub>2</sub>]-PUP Kopolimerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

25 mL lik reaksiyon balonunda (0.49 g, 1.03 mmol) [Cu (SAEE)<sub>2</sub>] ile (0.18 g, 1.03 mmol) toluen -2,4 diizosiyanat 5 mL kuru dioksan içinde çözülmüştür. Reaksiyon karışımı argon atmosferi altında 70 °C'de 18 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonunda oluşan çökelek vakum ile süzölmüştür. Çökelek önce 20 mL saf su sonra 15 mL 1:1 oranındaki aseton-metil alkol karışımı ile yıkanmıştır. Çökelek vakum etüvde kurutulmuştur. Verim; 0,45 g.

[Cu(SAEE)<sub>2</sub>]-PUP Kopolimerinin karakterizasyonu; IR sonuçları: FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR) $\nu_{\max, \text{cm}^{-1}}$ : 3304  $\nu(\text{CO-NH})$ , 3030  $\nu(=\text{C-H})$ , 2918- 2856  $\nu(\text{C-H})$ , 1712  $\nu(\text{C=O})$ , 1620  $\nu(\text{C=N})$  1598-1529  $\nu(\text{C=CH})$ , 1467-1398  $\nu(\text{C-CH})$ , 1222  $\nu(\text{O-C=O})$ . DSC (°C): T<sub>g1</sub>; 78, T<sub>g2</sub>; 158, T<sub>g3</sub>; 221, T<sub>m</sub>; 290, T<sub>d</sub>; 561.

### 3.7.4. [Ni(SAEE)<sub>2</sub>]-PUP kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu

25 mL lik reaksiyon balonunda (0.49 g, 1.03 mmol) [Ni (SAEE)<sub>2</sub>] ile (0.18 g, 1.03 mmol) toluen -2,4 diizosiyanat 5 mL kuru dioksan içinde çözülmüştür. Reaksiyon karışımı argon atmosferi altında 70 °C'de 18 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonunda oluşan çökelek vakum ile süzölmüştür. Çökelek önce 20 mL saf su sonra 15 mL 1:1 oranındaki aseton-metil alkol karışımı ile yıkanmıştır. Çökelek vakum etüvde kurutulmuştur. Verim; 0,39 g.

[Ni(SAEE)<sub>2</sub>]-PUP kopolimerinin karakterizasyonu; IR sonuçları, FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu_{\max, \text{cm}^{-1}}$ : 3290  $\nu(\text{N-H})$ , 2922-2864  $\nu(\text{C=C})$ , 1701  $\nu(\text{C=O})$ , 1627  $\nu(\text{C=N})$ , 1597-1545  $\nu(\text{C=CH})$ , 1471-1441  $\nu(\text{C-CH})$ , 1222  $\nu(\text{O-C=O})$ . DSC (°C): T<sub>g1</sub>; 91, T<sub>g2</sub>; 216, T<sub>m</sub>; 308, T<sub>d</sub>; 496.

### 3.7.5. [Zn(SAEE)]<sub>3</sub>-PUP kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu

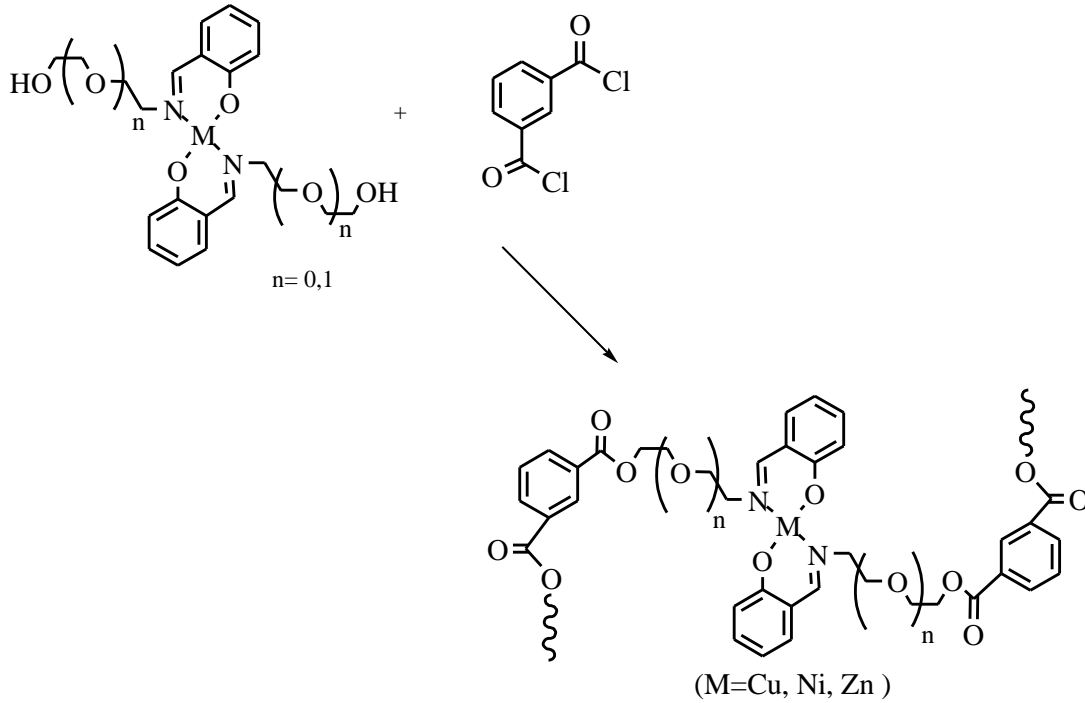
25 mL lik reaksiyon balonunda (0.49 g, 1.03 mmol) [Zn (SAEE)<sub>2</sub>] ile (0.89 g, 1.03 mmol) toluen -2,4 diizosiyanat 5 mL kuru dioksan içinde çözülmüştür. Reaksiyon karışımı argon atmosferi altında 70 °C'de 18 saat reaksiyona sokulmuştur. Reaksiyon sonunda oluşan çökelek vakum ile süzölmüştür. Çökelek önce 20 mL saf su ve sonra 15 mL 1:1 oranındaki aseton-etil alkol karışımı ile yıkanmıştır. Çökelek vakum etüvde kurutulmuştur. Verim; 0,84 g.

[Zn(SAEE)]<sub>3</sub>-PUP kopolimerinin karakterizasyonu; IR sonuçları, FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu_{\max, \text{cm}^{-1}}$ : 3288  $\nu(\text{N-H})$ , 2949-2872  $\nu(\text{alif.C=C})$ , 1709  $\nu(\text{C=O})$ , 1618  $\nu(\text{C=N})$ , 1600-1537 $\nu(\text{C-CH})$ , 1230  $\nu(\text{O-C=O})$ . DSC (°C): T<sub>g1</sub>; 54, T<sub>g2</sub>; 129, T<sub>m</sub>; 279, T<sub>c</sub>; 322, T<sub>d</sub>; 519.

## 3.8. Poliester Kopolimerlerinin Hazırlanması

Poliester kopolimerlerinin hazırlanmasında ise; metal içeren kompleksler monomer olarak kullanılmış ve izoftaloil klorür ile polimerleşmeye tabi tutulmuştur. Böylece kopolimer yapısında metal içerikli poliester koordinasyon kopolimerleri elde

edilmiştir. Elde edilen kopolimerlerin karakterizasyonu FTIR metoduyla, termal özellikleri ise TG-DTA ve DSC analiz metoduyla gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.4. Poliester polimerlerinin sentez metodu

### 3.8.1. Cu(SAE)<sub>2</sub>-PES kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu

25 ml lik bir reaksiyon balonunda (0.196 g, 0.5 mmol) Cu(SAE)<sub>2</sub> ile (0.051 g, 0.5 mmol) TEA 10 ml kuru CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde çözülmüş ve 0 °C'ye soğutulmuş. 30 dk. sonra (0.1 g, 0.49 mmol) izoftaloil klorür'ün 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'deki çözeltisi damlatılarak ilave edilmiştir. Reaksiyon 48 h oda sıcaklığında ardından 18 h 40 °C'de devam ettirilmiştir. Reaksiyon karışımı rotary evaporatör yardımıyla kuruluğa kadar çektilmiş ve elde edilen kalıntı soğuk su içinde ezilerek parçalanmıştır. Ardından ürün soğuk MeOH ile yıkanmıştır. Oluşan poliester kopolimeri vakum etüvde kurutulmuştur. Verim; 0,18 g.

Cu(SAE)<sub>2</sub>-PES kopolimerinin karakterizasyonu; IR sonuçları, FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu_{\max}, \text{cm}^{-1}$ : 3048  $\nu(\text{arom. C=C})$ , 2951-2914  $\nu(\text{alif.C-H})$ , 1720

$\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1618  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1600-1537  $\nu(\text{C}-\text{CH})$ , 1228  $\nu(\text{O}-\text{C}=\text{O})$ . TGA ( $^{\circ}\text{C}$ ):  $T_{g1}$ ; 115.9,  $T_m$ ;222.4,  $T_{d1}$ ; 267.0  $T_{d2}$ ; 275.9. DSC( $^{\circ}\text{C}$ ):  $T_{g1}$ ; 102.8,  $T_{g2}$ ; 118.0.

### 3.8.2. Ni(SAE)<sub>2</sub>-PES kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu

25 ml lik bir reaksiyon balonunda (0.150 g, 0.39 mmol) Ni(SAE)<sub>2</sub> ile (0.04 g, 0.39 mmol) TEA 10 ml kuru CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde çözülmüş ve 0  $^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulmuştur. 30 dk. sonra (0.077 g, 0.39 mmol) izoftaloil klorür'ün 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'deki çözeltisi damlatılarak ilave edilmiştir. Reaksiyon 48 h oda sıcaklığında ardından 18 h 40  $^{\circ}\text{C}$ 'de devam ettirilmiştir. Reaksiyon karışımı rotary evaporatör yardımıyla kuruluğa kadar çektilmiş ve elde edilen kalıntı soğuk su içinde ezilerek parçalanmıştır. Ardından ürün soğuk MeOH ile yıkanmış ve oluşan poliester kopolimeri vakum etüvde kurutulmuştur. Verim; 0,15 g.

Ni(SAE)<sub>2</sub>-PES kopolimerinin karakterizasyonu; IR sonuçları, FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu_{\text{max,cm}^{-1}}$  : 3371  $\nu(\text{N}-\text{H})$ , 1720  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1631  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1564-1549 $\nu(\text{C}-\text{CH})$ , 1225  $\nu(\text{O}-\text{C}=\text{O})$ . TGA ( $^{\circ}\text{C}$ ):  $T_g$ ; 62.9,  $T_{d1}$ ; 399.5. DSC( $^{\circ}\text{C}$ ):  $T_{g1}$ ; 60.4.

### 3.8.3. [Zn(SAE)]<sub>3</sub>-PES kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu

25 ml lik bir reaksiyon balonunda (0.28 g, 0.38 mmol) [Zn(SAE)]<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub> ile (0.04 g, 0.39 mmol) TEA 10 ml kuru CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde çözülmüş ve 0  $^{\circ}\text{C}$ 'ye soğutulmuştur. 30 dk. sonra (0.076 g, 0.38 mmol) izoftaloil klorür'ün 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'deki çözeltisi damlatılarak ilave edilmiştir. Reaksiyon 48 h oda sıcaklığında ardından 18 h 40  $^{\circ}\text{C}$ 'de devam ettirilmiştir. Reaksiyon karışımı rotary evaporatör yardımıyla kuruluğa kadar çektilmiş ve elde edilen kalıntı soğuk su içinde ezilerek parçalanmıştır. Ardından ürün soğuk MeOH ile yıkanmış ve oluşan poliester kopolimeri vakum etüvde kurutulmuştur. Verim; 0,21 g.

[Zn(SAE)]<sub>3</sub>-PES kopolimerinin karakterizasyonu; IR sonuçları: FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu_{\text{max,cm}^{-1}}$ : 1719  $\nu(\text{C}=\text{O})$ , 1611  $\nu(\text{C}=\text{N})$ , 1558-1530 $\nu(\text{C}-\text{CH})$ , 1260  $\nu(\text{O}-\text{C}=\text{O})$ . TGA ( $^{\circ}\text{C}$ ):  $T_g$ ; 74.3,  $T_m$ ; 244.1,  $T_{d1}$ ; 379.2  $T_{d2}$ ; 405.6. DSC( $^{\circ}\text{C}$ ): $T_g$ ; 53.4.

### 3.8.4. Cu(SAEE)<sub>2</sub>-PES kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu

25 ml lik bir reaksiyon balonunda (0.150 g, 0.31 mmol) Cu(SAEE)<sub>2</sub> ile (0.03 g, 0.31 mmol) TEA 10 ml kuru CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde çözülmüş ve 0 °C'ye soğutulmuştur. 30 dk. sonra (0.076 g, 0.30 mmol) izoftaloil klorür'ün 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'deki çözeltisi damlatılarak ilave edilmiştir. Reaksiyon 48 h oda sıcaklığında ardından 18 h 40 °C'de devam ettirilmiştir. Reaksiyon karışımı rotary evoparatör yardımıyla kuruluğa kadar çektirilmiş ve elde edilen kalıntı soğuk su içinde ezilerek parçalanmıştır. Ardından ürün soğuk MeOH ile yıkanmış ve oluşan poliester kopolimeri vakum etüvde kurutulmuştur. Verim; 1,71 g.

Cu(SAEE)<sub>2</sub>-PES kopolimerinin karakterizasyonu; IR sonuçları, FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu_{\max, \text{cm}^{-1}}$ : 3406  $\nu(\text{N-H})$ , 2915-2868  $\nu(\text{alif. C-H})$ , 1720  $\nu(\text{C=O})$ , 1618  $\nu(\text{C=N})$ , 1539  $\nu(\text{C-CH})$ , 1230  $\nu(\text{O-C-O})$ . TGA (°C): T<sub>g1</sub>; 145.3, T<sub>g2</sub>; 166.0, T<sub>m</sub>; 277.5, T<sub>d1</sub>; 341.2. DSC(°C): T<sub>g</sub>; 62.8.

### 3.8.5. Ni(SAEE)<sub>2</sub>-PES kopolimerinin sentezi ve karakterizasyonu

25 ml lik bir reaksiyon balonunda (0.150 g, 0.32 mmol) Ni(SAEE)<sub>2</sub> ile (0.032 g, 0.32 mmol) TEA 10 ml kuru CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> içinde çözülmüş ve 0 °C'ye soğutulmuştur. 30 dk. sonra (0.062 g, 0.30 mmol) izoftaloil klorür'ün 10 ml CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>'deki çözeltisi damlatılarak ilave edilmiştir. Reaksiyon 48 h oda sıcaklığında ardından 18 h 40 °C'de devam ettirilmiştir. Reaksiyon karışımı rotary evoparatör yardımıyla kuruluğa kadar çektirilmiş ve elde edilen kalıntı soğuk su içinde ezilerek parçalanmıştır. Ardından süzülen ürün soğuk MeOH ile yıkanmış ve oluşan poliester kopolimeri vakum etüvde kurutulmuştur. Verim; 1,78 g.

Ni(SAEE)<sub>2</sub>-PES kopolimerinin karakterizasyonu; IR sonuçları, FT-IR (PIKE MIRacle™ ATR)  $\nu_{\max, \text{cm}^{-1}}$ : 3329  $\nu(\text{N-H})$ , 3078-3053  $\nu(\text{arom. C-H})$ , 2877-2791  $\nu(\text{alif. C-H})$ , 1745  $\nu(\text{C=O})$ , 1610  $\nu(\text{C=N})$ , 1530  $\nu(\text{C-CH})$ , 1232  $\nu(\text{O-C-O})$ . TGA (°C): T<sub>g1</sub>; 70.8, T<sub>g2</sub>; 106.2, T<sub>m</sub>; 222.4, T<sub>d1</sub>; 406.7. DSC(°C): T<sub>g</sub>; 60.4.

## BÖLÜM 4. DENEYSEL BULGULAR VE SONUÇLAR

Bu çalışmada, geçiş metali içeren serbest OH fonksiyonlu monomerik Schiff bazı komplekslerinin sentezlenmesi ve farklı monomerlerle polimerleşebilme özelliklerinin araştırılması yapılmıştır. Polimerlerin hazırlanmasında 2,4-toluen-diizosiyanat kullanılarak poliüretan kopolimerleri, 2,4-izoftaol klorür kullanılarak poliester yapılı meta içeren kopolimer türevleri hazırlandı. Hazırlanan metal içeren kopolimer malzemelerin termal özellikleri ve spektroskopik özellikleri incelendi.

### 4.1. Sentezlen Schiff Bazı Ligandı SAAET'in Karakterizasyonu

Sentezlenen SAAET bileşiğinin karakterizasyonu için de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR leri FT-IR ve MALDI-TOF kütle spektrumları kullanılmıştır.  $\text{CDCl}_3$  de alınan  $^1\text{H}$  NMR spektrumunda(Şekil A.1) ortaya çıkan 8.20 deki 1H değerindeki singlet H-C=N grubuna aittir. Aldehit grubuna ait yaklaşık 11 ppm de çıkan singletin 8 ppm değerine kayması Schiff bazı oluşumunu desteklemektedir. 6.70-7.25 ppm aralığında çıkan 4H değerindeki multipler aromatik halkaya ait protonları göstermektedir. 3,60-3,45 ppm de görülen 9H değerindeki multipler içindeki 8H alifatik  $-\text{CH}_2$  protonlarına ait olup, söz konusu pikler içinde  $-\text{OH}$  grubuna ait 1H değerinde geniş pik omuz olarak spektrumda 3.38 ppm de görülmekte ve proton değeri integral hesaplamalarından çıkarılabilmektedir. Benzen halkasındaki fenolik OH grubuna ait hetero atoma bağlı proton C=N grubu arasında meydana gelen hidrojen köprüsü sebebiyle  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda görülmemektedir.  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumunda (Şekil A.2) alifatik karbonlar 4 adet pik olarak 55-75 ppm de, benzen halasına ait karbonlar 6 adet pik olarak 115-163 ppm arasın da ortaya çıkmıştır. 163 ppm de çıkan ve fenolik OH grubunun bağlandığı karbona aittir ve yüksek alana kaymış olması üzerindeki OH grubunun hidrojen bağı yaptığını ortaya koymaktadır. İlave olarak C=N grubuna ait karbon ise 167 ppm de ortaya çıkmaktadır. MALDI-TOF kütle spektrumunda(Şekil A.3) moleküler iyon piki %100 bollukta temel pik olarak

[M<sup>+1</sup>] olarak 210 da ortaya çıkmıştır. SAAET bileşiğinin FT-IR spektrumunda (Şekil A.4) fenolik OH a ait gerilme piki beklendiği gibi 3400 cm<sup>-1</sup> civarlarında görülmektedir. Bununla birlikte tıpkı bir organik asit görüntüsü oluşturarak, 3500-2000 cm<sup>-1</sup> arasında deformasyon oluşurken 1923 cm<sup>-1</sup> de hidrojen bağlarına ait zayıf gerilme pikleri görülmüştür. Alifatik OH gerilme pikleri 3360 cm<sup>-1</sup> de asidik deforme pikler arasında küçük omuz olarak ortaya çıkmıştır. C=N grubuna ait gerilme piki 1632 cm<sup>-1</sup> de keskin bir pik olarak ortaya çıkarken benzen halkasına ait aromatik C-H gerilmeler 3062-3012 cm<sup>-1</sup> de ve alifatik gerilmelerde 2916-2866 cm<sup>-1</sup> de ortaya çıkmıştır. Eterik C-O-C gerilmeleri 1053 cm<sup>-1</sup> de geniş ve şiddetli pikler olarak görülmektedir.

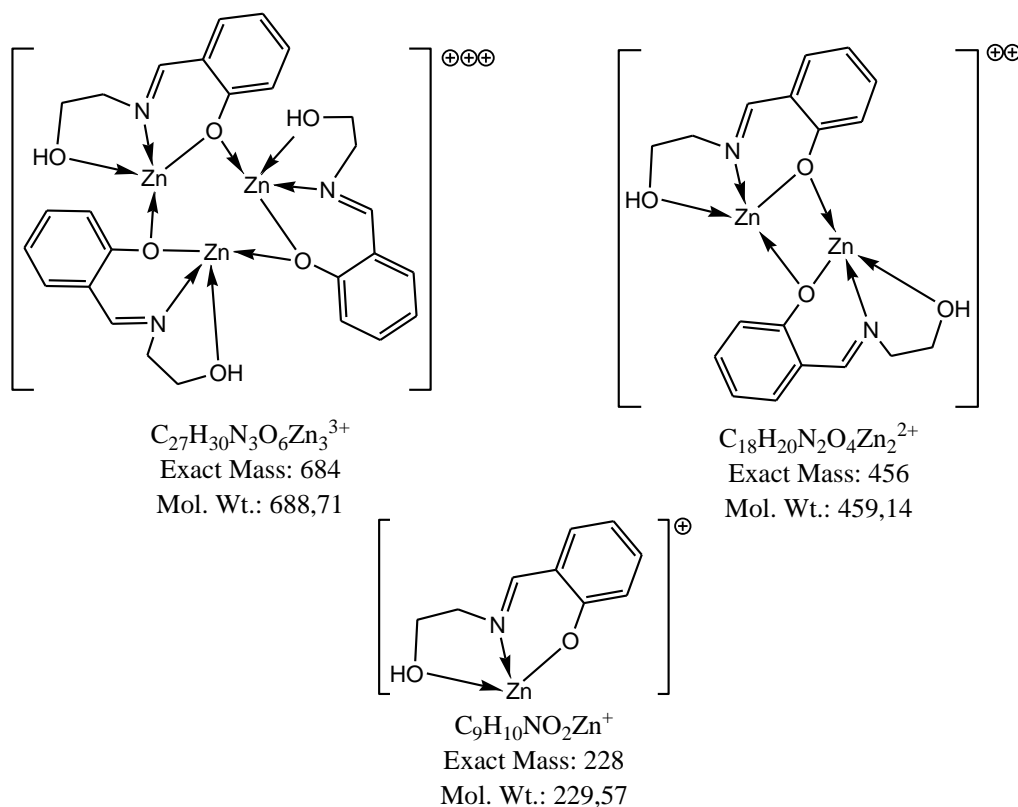
#### 4.2. Sentezlen Schiff Bazı Komplekslerin Karakterizasyonu

[Cu(SAE)<sub>2</sub>], bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)bakır(II) kompleksi ve [Ni(SAE)<sub>2</sub>]; bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)nikel(II) kompleksi literatüre uygun olarak sentezlendi. Elde edilen spektroskopik literatürle uyum içerisinde dir[30].

[Zn(SAE)<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>], bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)çinko(II) hidroksit bileşiğinin sentezi düşük şartlarda metanol içerisinde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Bileşik %57 verimle elde edilmiş. Zn(II) iyonunun diamagnetik olması NMR spektrumlarının alınabilmesine olanak sağlamıştır. <sup>1</sup>H NMR spektrumunda(Şekil A.5), azometin grubuna bağlı tek proton 2H değerinde 8.31 ppm de singlet olarak çıkmıştır. Aromatik gruplara ait protonlar 7.19 ila 6.50 ppm arasında 4H, 2H, 2H değerinde triplet, dublet, triplet olarak gözükmemektedir. 3.63 - 3.45 ppm de ortaya çıkan 8H değerindeki geniş ve şiddetli pikler alifatik etoksil hidrojenlerine ait olmakla birlikte komşu etkileşimlere girmesi ve yarılmaları beklenirken yarılmamaları bu gruplarında kompleksleşme sonucu halkalı yapıların oluştuğunun bir kanıtıdır. Bununla birlikte özellikle OH grubuna ait hetero atom hidrojenin spektrumda gözükmemesi de bu yorumu desteklemektedir. <sup>13</sup>C NMR spektrumunda (Şekil A.6) 177.8 ppm C=O ve 172.2 ppm C=N karbonların ait iken benzen halkasındaki fenol grubunun bağlandığı karbon atomu 170. ppm de ortaya çıkmıştır. Benzen halkasına ait diğer pikler 136.5 ila 114.0 ppm de ortaya



çıkıştırlar. Etoksil karbonları iki adet olarak 62.0 ve 60.6 ppm lere ortaya çıkmıştır. Bileşiğin FT-IR spektrumunda (Şekil A.7)  $3242\text{ cm}^{-1}$  OH grubuna ait gerilme titreşimlerini,  $2744$  ila  $2675\text{ cm}^{-1}$  de deforme olmuş pikler metal ile ligandlar arasındaki M...O etkileşimlerini,  $1635\text{ cm}^{-1}$  C=O fonksiyonel grubunu ve  $1602\text{ cm}^{-1}$  de ortaya çıkan bant da C=N fonksiyonel grubunu karakterize etmektedir. Kütle spektrumunda(Şekil A.8) 686 de beliren moleküler iyon piki  $([\text{Zn}(\text{SAE})]_3)^{3+}$  için 686 olarak hesaplanmıştır. Moleküle ait kütle spektrumu için yapılan yapı analizi sonucu Şekil 4.1’de gösterildiği gibi yapılar önerilebilir. Çinkonun benzer yapıda komplekslerine literatürde rastlanmaktadır[144-146]. Derişik şartlarda template olarak sentezlenen bu kompleksin literatürde bilinen türlerinin aksine bi-nükleer olduğu görülmektedir[147]. Kompleksin DMF de  $1 \times 10^{-4}\text{ M}$  çözeltisinden alınan UV-vis spektrumunda(Şekil A.9) LMCT ve/veya  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait pik  $360\text{ nm}$ ’de gözükmektedir[148].

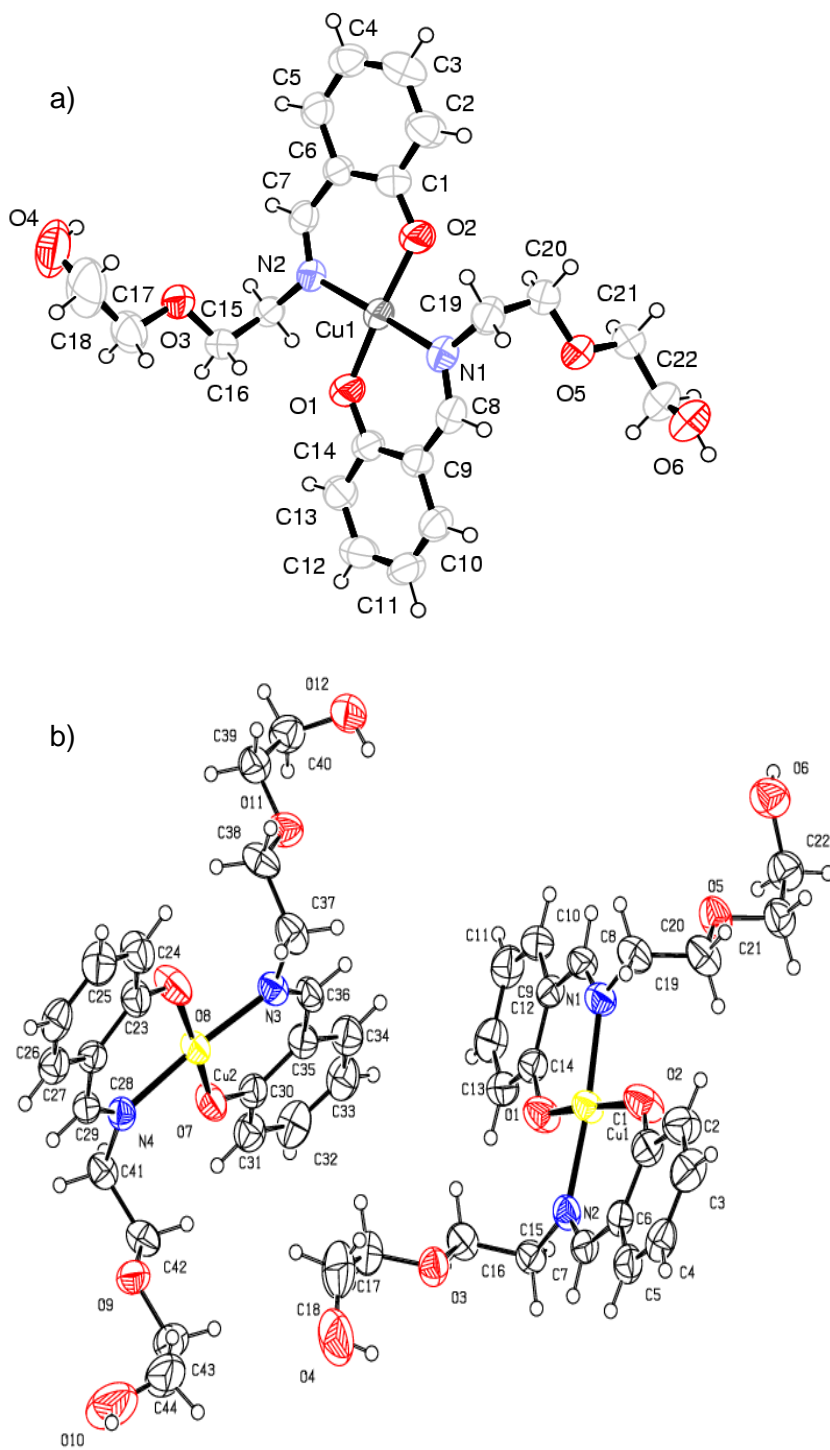


Şekil 4.1.  $[\text{Zn}(\text{SAE})]_3(\text{OH})_3$  bileşiğinin muhtemel yapısı

$[\text{Cu}(\text{SAEE})_2]$ , bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldiminato)bakır(II), bileşiği de metanol içerisinde derişik şartlarda %55 verimle sentezlenmiştir. Tetrahedral yapıdaki

Cu(II) kompleksinin paramağnetik olması NMR spektrumlarının alınamamasına neden olmuştur. Bununla birlikte FT-IR spektrumunda(Şekil A.10) ortaya çıkan  $3350\text{ cm}^{-1}$  deki yayvan bant OH fonksiyonel grubuna aittir. Aromatik ve alifatik hidrokarbonlara ait gerilme titreşimleri  $3000\text{ cm}^{-1}$  üzerinde ve altında ortaya çıkmışlardır.  $1716\text{ cm}^{-1}$  görülen zayıf bantlar molekül içi hidrojen bağlarına işaret ederken,  $1632\text{ cm}^{-1}$  de çıkan liganda ait C=N titreşimlerinin bakır kompleksi takdirinde  $1650\text{ cm}^{-1}$  kaymış olması kompleksleşmeyi karakterize etmektedir. Bileşiğe ait kütle spektrumunda(Şekil A.11) (m/z) olarak 518 de çıkan pik  $[M^+K]$  518 olarak hesaplanmıştır. Elementel analiz sonuçları mevcut yapıyı desteklemektedir. Kompleksin DMF de  $1 \times 10^{-4}\text{ M}$  çözeltisinden alınan UV-vis spektrumunda(Şekil A.12) LMCT ve/veya  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait pik  $364\text{ nm}$ 'de gözlemlenmiştir[148].

Cu(SAEE)<sub>2</sub> kompleksinin karakterizasyonu için yapılan kristalografik çalışmalarda kompleks CH<sub>3</sub>CN çözücü sisteminde oda sıcaklığında bekletilerek, tek kristal olarak elde edilmiştir. Tek kristaller X-ray analizi verilerine göre elde edilen birim hücre değerleri, kompleksin yapısının triklinik olduğunu ve birim hücre hacmi/molekül sayısı değerlerinin  $2195.36\text{ Å}^3/4$  olduğunu ortaya koymuştur(bkz. Tablo3.1). Ayrıca Cu(SAEE)<sub>2</sub> kompleksine ait hidrojen atomu dışındaki atomlara ait bağ uzunlukları ve bağ açıları Tablo A.1 ve Tablo A.2 de verilmiştir. Kristalin ORTEPIII çizimleri ve asimetric birimdeki iki molekülün yerleşimi %50 yaklaşımla Şekil 4.2 de görülmektedir. Bileşiğe ait birim hücre seçilen triklinik birim hücre içi yerleşim düzeni ve intermoleküler hidrojen bağları Şekil 4.3 de görülmektedir. Hidrojen bağ uzunlukları donör ve akseptör uçlar arasındaki uzaklıklar olarak (D-H...A) Tablo 4.1 de verilmiştir. Birim hücredeki merkez atom sayısı dört olan komplekslere ait birim hücre örgüsü ve hidrojen bağları Şekil 4.3 de görülmektedir.



Şekil 4.2a.  $C_{22}H_{28}N_2O_6Cu[Cu(SAEE)_2]$  kompleksinin ORTEPIII çizimleri  
 b. Asimetrik birimde iki molekül



Tablo 4.1.  $C_{22}H_{28}N_2O_6Cu[Cu(SAEE)_2]$  kompleksine ait hidrojen bağı geometrisi (Å, °)

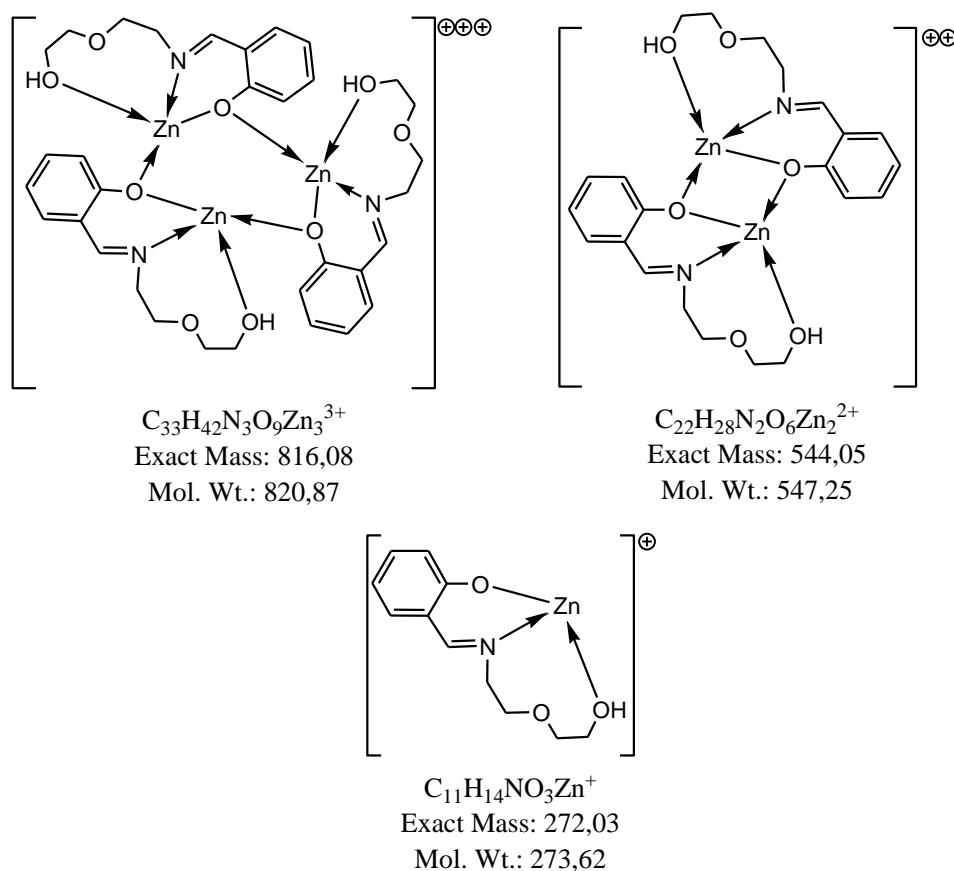
D-H...A	D-H	H...A	D...A	D-H...A
O(4) --H(6)...O(6) <sup>i</sup>	0.82	2.14	2.916(8)	157
O(6) --H(8)...O(3) <sup>ii</sup>	0.82	2.02	2.754(6)	150
O(12)--(12A)...O(10) <sup>ii</sup>	0.82	2.21	2.918(8)	145

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

[Ni(SAEE)<sub>2</sub>]; bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldiminato)nikel(II), kompleksi de derişik şartlarda % 65.8 verimle elde edilmiştir. Bileşğin paramağnetik tetrahedral yapıda olması NMR spektrumlarının alınamamasına neden olmuştur. Ancak bileşğin FT-IR spektrumunun (Şekil A.13) ligandın infrared spektrumu ile karşılaştırılmasında, OH gerilimlerinin 3321-3223 cm<sup>-1</sup> e, C=N geriliminin de 1637 cm<sup>-1</sup> e kaydığı ve parmak izi bölgesindeki net değişiklerinde kompleks oluşumunu desteklediği açıktır. Ayrıca bileşğin kütle spektrumunda (m/z) 513 de gözükten moleküler iyon piki [M<sup>+</sup>+K] 513 olarak hesaplanmıştır(Şekil A.14). Bileşğe ait elementel analiz değerleri önerilen moleköl formölüne ait teorik hesaplanan değerlerle uyum içerisindedir. Kompleksin DMF de 1x10<sup>-4</sup> M çözeltisinden alınan UV-vis spektrumunda(Şekil A.15) LMCT ve/veya  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait pik 369 nm'de gözükmektedir[148].

[Zn(SAEE)]<sub>3</sub>(OH)<sub>3</sub>, bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldiminato)çinko(II) hidrok-sit bileşği, Cu(SAEE)<sub>2</sub> ve Ni(SAEE)<sub>2</sub> bileşiklerine benzer şartlarda % 75.9 verimle elde edilmiştir. Tetrahedral geometriye sahip bileşğin içerdiği Zn(II) iyonu d<sup>10</sup> elektronik konfigürasyona sahip olup diamağnetiktir. Bu hali ile NMR spektrumları alınan bileşğin <sup>1</sup>H NMR spektrumunda(Şekil A.16) C=N karbonuna bağlı proton 1H değerinde singlet olarak 8.23 ppm de ortaya çıkarken, benzen halkasına ait protonlar sıra ile 1H değerinde olmak üzere 7.26 ppm de triplet, 7.15 ppm de dublet, 6.90 ppm de dublet ve 6.62 ppm de triplet olarak çıkmıştır. OH grubuna ait hetero atoma bağlı proton 1H değerinde geniş pik olarak 3.90 ppm de gözükürken D<sub>2</sub>O muamelesi sonucunda spektrumdan kaybolmuştur. Alifatik protonlar 3.76-3.42 ppm aralığında 2H değerinde üç farklı triplet olarak gözükmektedir. Bileşğin <sup>13</sup>C NMR spektrumunda(Şekil A.17) C=N karbonu 173.1 ppm de, benzen halkasındaki fenolik karbon 170.3 ppm de ve diğer benzen karbonları da beş adet pik olmak üzere 136.2-115.2 ppm aralığında ortaya çıkmaktadır. Bileşğin alifatik karbonları ise 73.1-60.7

ppm aralığında dört pik olarak gözükmetedir. FT-IR spektrumunda(Şekil A.18) bileşiğin fonksiyonel grupları  $3346\text{ cm}^{-1}$  OH gerilimi,  $1620\text{ cm}^{-1}$  de C=N gerilimi olarak tespit edilmiştir. Spektrumda özellikle bahsedilen fonksiyonel gruplara ait titreşimler ligandın IR spektrumu ile karşılaştırıldığında pik değerlerindeki kaymalar kompleksleşmeyi işaret etmektedir. Bileşiğin kütle spektrumunda(Şekil A.19) moleküler iyon piki olarak  $818\text{ (m/z)}$  değeri ilginç bir şekilde molekülün trimer yapıda olduğuna işaret etmektedir. Bileşik için hesaplanan  $([\text{Zn}(\text{SAEE})]_3^{3+})^+$ 'in teorik değeri 818'dir. Ayrıca spektrumda ortaya çıkan diğer fragment iyonlar da yapıyı desteklemektedir. Bunlara paralel olarak trimer yapı elementel analiz değerleri ile de doğrulanmaktadır. Bu bilgiler doğrultusunda bileşiğin muhtemel yapısı Şekil 4.4'de olduğu gibi önerilebilir. Zn(II) iyonunun benzer yapıdaki bileşikler literatürde mevcut olup yapı ile ilgili spektroskopik verilerde literatürle uyum içindedir[145,146]. Kompleksin DMF içindeki  $1 \times 10^{-4}\text{ M}$  çözeltisinden alınan UV-vis spektrumunda LMCT ve/veya  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait pik  $370\text{ nm}$  de gözükmetedir(Şekil A.20)[148].



Şekil 4.4.  $[\text{Zn}(\text{SAEE})]_3(\text{OH})_3$  bileşiğinin muhtemel yapısı

### 4.3. Kopolimerlerinin Spektroskopik ve Termal Karakterizasyonu

#### 4.3.1. Poliüretan kopolimerlerinin karakterizasyonu

[Cu(SAE)<sub>2</sub>]-PUP, bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)bakır(II) poliüretan polimerinin FT-IR spektrumunda(Şekil A.21) 3304 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan amid grubuna ait NH gerilimi ve 1714 cm<sup>-1</sup>'de çıkan C=O gerilimi üretan yapısının karakteristik pikleridir. Koordinasyon bileşiğine ait 1620 cm<sup>-1</sup> C=N gerilmesi spesifik olup üretan-metal kompleks kopolimerinin varlığını desteklemektedir. Bileşiğe ait termal analiz değerleri Tablo 4.2'de verilmiştir. Buna göre bileşik yapısındaki kompleks grubuna ait esnek gruplardan ve üretan kısmına ait sert gruplardan kaynaklanan üç adet camsı geçişe bir adet erime ve 561 °C'de başlayan bozunma termal davranışına sahiptir(Şekil A.22).

[Zn(SAE)]<sub>3</sub>-PUP; bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)çinko(II)-poliüretan polimerinin FT-IR spektrumunda(Şekil A.23) 3361 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan amid grubuna ait NH gerilimi, 1712 cm<sup>-1</sup> C=O gerilimi ve 1620 cm<sup>-1</sup>'de çıkan C=N gerilimi poliüretan metal kompleks kopolimer yapısının varlığını desteklemektedir. Bileşiğin termal davranışlarına ait veriler Tablo 4.2'de verilmiş olup bileşik 90 °C'de bir T<sub>g</sub> 534 °C'de bir bozunma vermektedir(Şekil A.24). Bu termal davranışı ile bileşiğin daha üniform bir kopolimer yapısına sahip olduğu anlaşılmıştır.

[Cu(SAEE)<sub>2</sub>]-PUP; bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldiminato) bakır(II)-poliüretan polimerinin FT-IR spektrumu (Şekil A.25) incelendiğinde görülen 3304 cm<sup>-1</sup> de amid grubuna ait NH gerilimi ve 1712 cm<sup>-1</sup>'deki C=O gerilimi ve 1620 cm<sup>-1</sup>'de gözlenen C=N gerilim bantları söz konusu kopolimer yapısının varlığını ortaya koymaktadır. 1222 cm<sup>-1</sup>'de görülen pik O-C=O yapısının mevcudiyetini göstermektedir. Bileşiğin termal analiz değerleri Tablo 4.2'de verilmekle birlikte bileşik 78-221 °C aralığında üç adet camsı geçişe 290 °C'de erime geçişine ve 561 °C'de bozunmanın başlama sıcaklığına sahiptir(Şekil A.26). Bu haliyle polimerin farklı kopolimer segmentlerine sahip olduğu söylenebilir.

[Ni(SAEE)<sub>2</sub>]-PUP; bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldiminato) nikel(II)-poliüretan polimerinin FT-IR spektrumunda(Şekil A.27) diğer kopolimerlere benzer şekilde 3290 cm<sup>-1</sup>'deki amid grubuna ait NH gerilimi, 1701 cm<sup>-1</sup>'de C=O gerilimi, 1627 cm<sup>-1</sup>'de C=N ve O-C=O grubuna ait ester gerilimi 1222 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. Bileşiğin termal davranışlarına ait veriler Tablo 4.2'de verilmiştir. Bu verilere bağlı olarak bileşik 91 ve 216 °C'de iki camsı geçiş göstermekte, 308 °C erimekte ve 496°C'de bozunma göstermektedir(Şekil A.28).

[Zn(SAEE)]<sub>3</sub>-PUP; bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldiminato)çinko(II)-poliüretan polimeri için FT-IR spektrumu(Şekil A.29) incelendiğinde 3288 cm<sup>-1</sup>'de amid grubu NH geriliminin, 1709 cm<sup>-1</sup>'de C=O geriliminin, 1618 cm<sup>-1</sup>'de C=N geriliminin varlığı görülmüştür. Ayrıca 1230 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli bant ester grubuna ait O-C=O gerilimini ortaya koymaktadır. Bileşiğin termal davranışı incelendiğinde 54, 129 °C'de camsı geçiş, 279 °C erime geçişine, 322 °C'de kristallenme geçişine ve 519 °C'de bozunma geçişine sahip olduğu tespit edilmiş(Şekil A.30) ve verileri Tablo 4.2'de verilmiştir.

Tablo 4.2. Poliüretan polimerlerin termal özellikleri (°C)

Bileşik Formülü	T <sub>g1</sub>	T <sub>g2</sub>	T <sub>g3</sub>	T <sub>m</sub>	T <sub>c</sub>	T <sub>d</sub>
[Cu(SAE) <sub>2</sub> ]-PUP	146	-	-	199	-	494
[Zn(SAE)] <sub>3</sub> -PUP	90	-	-	-	-	534
[Cu(SAEE) <sub>2</sub> ]-PUP	78	158	221	290	-	561
[Ni(SAEE) <sub>2</sub> ]-PUP	91	216	-	308	-	496
[Zn(SAEE)] <sub>3</sub> -PUP	54	129	-	279	322	519

T<sub>g</sub>: Camsı geçiş, T<sub>m</sub>: Erime geçişi, T<sub>c</sub>: Kristallenme geçişi, T<sub>d</sub>: Bozunma geçiş sıcaklığı

Tablo 4.2 incelendiğinde kopolimer yapısındaki üretan polimerlerinde metal kompleksini içeren segmentin ligant kısmına ait etoksil zincirinin artması molekülün, sertliğini azaltmaktadır. Bu hali ile daha yumuşak bir yapı oluşturan polimerin termal özelliklerinde daha fazla T<sub>g</sub> geçişlerinin gözlenmesine sebep olmaktadır.

#### 4.3.2. Poliester Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

Poliester kopolimerlerinin karakterizasyonunda poliüretan kopolimerlerinde olduğu gibi spektroskopik analizde FT-IR spektroskopisi ve UV-Vis spektroskopisi



kullanılmıştır. Termal analiz olarak ise TGA ve DSC analiz metotları uygulanmıştır. Termal analizlerden elde edilen veriler aşağıdaki Tablo 4.3 ve Tablo 4.4 de verilmiştir.

Tablo 4.3. Poliester kopolimerlerin TGA termal analiz verileri(°C)

Bileşik Formülü	T <sub>g1</sub>	T <sub>g2</sub>	T <sub>m</sub>	T <sub>d1</sub>	T <sub>d2</sub>
[Cu(SAE) <sub>2</sub> ]-PES	115.9	-	222.4	267.0	275.9
[Ni(SAE) <sub>2</sub> ]-PES	62.9	-	-	399.5	-
[Zn(SAE)] <sub>3</sub> -PES	74.3	-	244.1	379.2	405.6
[Cu(SAEE) <sub>2</sub> ]-PES	145.3	166.0	277.5	341.2	-
[Ni(SAEE) <sub>2</sub> ]-PES	70.8	106.2	254.6	406.7	-

T<sub>g</sub>: Camısı geçiş, T<sub>m</sub>: Erime geçişi, T<sub>c</sub>: Kristallenme geçişi, T<sub>d</sub>: Bozunma geçiş sıcaklığı

Tablo 4.4. Poliester kopolimerlerin DSC termal analizi verileri(°C)

Bileşik Formülü	T <sub>g1</sub>	T <sub>g2</sub>
[Cu(SAE) <sub>2</sub> ]-PES	102.8	118.0
[Ni(SAE) <sub>2</sub> ]-PES	60.4	-
[Zn(SAE)] <sub>3</sub> -PES	53.4	-
[Cu(SAEE) <sub>2</sub> ]-PES	62.8	-
[Ni(SAEE) <sub>2</sub> ]-PES	60.4	-

T<sub>g</sub>: Camısı geçiş,

Cu(SAE)<sub>2</sub>-PES; bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)bakır(II) izoftalik ester kopolimerinin FT-IR spektrumu(Şekil A.31) incelendiğinde ve başlangıç maddesi olan Cu(SAE)<sub>2</sub> monomerik Schiff bazı metal kompleksinin FT-IR spektrumu ile karşılaştırıldığında kompleksin FT-IR spektrumunda 3317-3211 cm<sup>-1</sup>'de görülen OH gerilim pikinin kopolimerin FT-IR spektrumunda kaybolduğu görülmüştür. Bunun yanı sıra kopolimerin FT-IR spektrumunda 1720 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan C=O gerilim piki ve parmak izi bölgesinde 1228 ve 727 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan pikler Schiff bazı metal kompleksi-ftalik ester kopolimerini varlığını desteklemektedir. Bu kopolimerin termal analizleri incelendiğinde TGA analizi(Şekil A.32) sonuçlarına göre (Bkz. Tablo 4.3) polimerin 115.9 °C'de bir camısı geçiş sıcaklığına sahip olduğu anlaşılırken; DSC analizi (Şekil A.33) verileri(bkz. Tablo 4.4) bu sonucu desteklemiş ve polimerin 102.8 ve 118.0 °C'de iki camısı geçiş sıcaklığına sahip

olduğunu göstermiştir. Polimere ait TGA analizinden 222.4 °C'de erime ve 267.0 ile 275.98 °C'de bozunma göstermiştir.

Ni(SAE)<sub>2</sub>-PES; bis(N-(2-hidroksietoksietil)-o-salisilaldimino)nikel(II) izoftalik ester kopolimerinin FT-IR spektrumu(Şekil A.34) incelendiğinde Ni(SAE)<sub>2</sub> kompleksinin FT-IR spektrumunda görülen 3300 cm<sup>-1</sup>'deki OH gerilim piki kaybolmuştur. Bunun yanı sıra polimeri FT-IR spektrumunda C=O grubuna ait pik 1720 cm<sup>-1</sup>'de net bir şekilde görülmüştür. Diğer taraftan parmak izi bölgesinde 1257, 1153 ve 734 cm<sup>-1</sup>'de çıkan pikler ile spektrumdaki piklerde oluşan bordlaşma yani pik oranlarındaki azalma Schiff bazı metal kompleksi-izoftalik ester kopolimer oluşumunu desteklemektedir. Ni(SAE)<sub>2</sub>-PES kopolimerinin TGA analizi(Şekil A.35) incelendiğinde 62.9 °C'de camsı geçiş sıcaklığına ve 339.5 °C'de bozunma sıcaklığına sahip olduğu görülmüştür(bkz. Tablo 4.3). Aynı polimere ait DSC analizi (Şekil A.36) TGA analizini desteklemiş ve polimerin 60.4 °C'de camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğunu göstermiştir(bkz.Tablo 4.4).

Sentezlenen [Zn(SAE)]<sub>3</sub>-PES kopolimerinin karakterizasyonu için yapılan FT-IR spektroskopik analizinde de Cu(SAE)<sub>2</sub>-PES ve Ni(SAE)<sub>2</sub>-PES kopolimerlerinde olduğu gibi monomerik Schiff bazı metal kompleksinin FT-IR spektrumunda (Şekil A.37) 3250 cm<sup>-1</sup>'de görülen OH gerilim piklerinin kaybolduğu görülmüştür. Bu değişimin yanı sıra kopolimerin FT-IR spektrumunda 1718 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan C=O gerilim piki kopolimer oluşumunu göstermektedir. Diğer kopolimerlerde olduğu gibi [Zn(SAE)]<sub>3</sub>-PES kopolimerinin FT-IR spektrumunda da yapının molekül büyüklüğünün artışından kaynaklandığı düşünülen pik oranlarındaki azalma gözlenmiştir. [Zn(SAE)]<sub>3</sub>-PES kopolimerinin TGA analizinde(Şekil A.38) 74.3 °C'de camsı geçiş sıcaklığına sahip olabileceği düşünülmüş(bkz.Tablo 4.3) ve DSC analizinde(Şekil A.39) bu sıcaklık 53.4 °C olarak tespit edilmiştir(bkz.Tablo 4.4). Ayrıca TGA analizinden kopolimerin 244.4 °C erime 379.2 ve 405.6 °C'de bozunma gösterdiği anlaşılmıştır(bkz.Tablo 4.3).

Cu(SAEE)<sub>2</sub>-PES ve Ni(SAEE)<sub>2</sub>-PES kopolimerlerinin karakterizasyonunda da daha önce belirtilen kopolimerlerin karakterizasyonunda olduğu gibi FT-IR spektroskopisi ile TGA ve DSC termal analizleri kullanılmıştır. Cu(SAEE)<sub>2</sub>-PES; bis(N-(2-

hidroksietoksietil)-o-salisilaldiminato)bakır(II)-izoftalik ester kopolimerinin FT-IR spektrumu(Şekil A.40) incelendiğinde başlangıç maddesi olan monomerik Cu(SAEE)<sub>2</sub> Schiff bazı metal kompleksinin FT-IR spektrumunda 3477 ve 3365 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan OH gerilimlerinin kaybolduğu görülmüştür. Buna karşılık kopolimerin FT-IR spektrumunda ortaya çıkan 3406 cm<sup>-1</sup>'deki pikin su moleküllerinde kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca polimerin FT-IR spektrumunda 1720 cm<sup>-1</sup>'de net bir şekilde ortaya çıkan C=O piki ile kompleksin ve polimerin spektrumları karşılaştırıldığında kopolimerin spektrumundaki pik oranlarındaki bariz değişim kopolimer oluşumunu desteklemektedir. Cu(SAEE)<sub>2</sub>-PES kopolimerin termal davranışlarını tespit etmek için yapılan TGA analizinde (Şekil A.41) polimerin 145.3 ve 166.0 °C'de iki camsı geçişe; 277.4 °C'de bir erimeye ve 341.2 °C'de bir bozunmaya sahip olabileceği görülmüştür(bkz.Tablo 4.3). Aynı kopolimerin DSC analizinde(Şekil A.42) ise yapının 62.8 °C'de camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu anlaşılmıştır(bkz.Tablo 4.4).

Benzer şekilde Ni(SAEE)<sub>2</sub>-PES kopolimerinin spektroskopik analizi için kullanılan FT-IR spektrumunda(Şekil A.43) kompleksin FT-IR spektrumunda olduğu gibi OH gerilim bölgesinde çoklu pik gözlenmekle beraber piklerin sayısında ciddi bir azalma görülmüş ve çıkan piklerin kopolimere bağlı su moleküllerinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Ayrıca kopolimerin FT-IR spektrumunda 1745 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan C=O gerilim piki ile spektrumun pik oranlarındaki değişim ve 1232, 719 ve 700 cm<sup>-1</sup>'de ortaya çıkan pikler kopolimer oluşumunu gösterdiği düşünülmüştür. Ni(SAEE)<sub>2</sub>-PES kopolimerinin termal analizi için yapılan TGA analizinde(Şekil A.44) ise kopolimerin 70.8 ve 106.2 °C'de iki camsı geçiş sıcaklığına 254.6 °C'de erime geçişine ve 406.7 °C'de bozunmaya sahip olduğu görülmüştür(bkz.Tablo 4.3). Bu polimerin DSC analizinden(Şekil A.45) ise 60.4 °C'de camsı geçiş sıcaklığına sahip olduğu tespit edilmiştir(bkz.Tablo 4.4).

## BÖLÜM 5. TARTIŞMA VE ÖNERİLER

Bu çalışmada hedeflenen polimerlerde monomer olarak davranacak çift fonksiyonlu grup içeren metal komplekslerinin sentezi konvansiyonel derişik şartlarda template sentez tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Hazırlanan kompleksler spektroskopik olarak karakterize edilmiştir. Cu(SAEE)<sub>2</sub> kompleksi tek kristal olarak hazırlanmış ve X-ışını kristalografik incelemesi yapılmıştır. Kompleks yapısında, kompleks mono nükleer yapıda olarak önerilmiştir.

Komplekslerin hidroksil fonksiyonel grubu içeren türleri ile kompleksin monomer olarak kullanıldığı poliüretan ve poliester kopolimerleri şeklinde hazırlanmıştır. Di-hidroksi fonksiyonel komplekslerinin yine di-fonksiyonel izosiyanatlarla(TDI) üretan yapısı oluşturmak üzere; di-fonksiyonel asid klorürleri (2,4-izoftaloil klorür) kullanılarak ester yapılı polimerleri oluşturmak üzere polimerleşebildikleri ortaya konulmuştur. Bu tez çalışmasında uygulanan metot metal içeren polimerlerin sentezlenmesinde, üzerinde az çalışılan yöntemlere katkıda bulunacak yaklaşımlardan biridir. Hazırlanan kopolimerlerde sadece bakır, nikel ve çinko metal tuzları ile hazırlanan kompleksler kullanılmıştır. Daha ileri çalışmalar için bu metal türleri çeşitlendirilebilir ve özellikle kare düzlem kompleksler oluşturan ve literatürde karbonil komplekslerinin katalitik özellikleri üzerinde çokça çalışılmış olan platin, palladyum, rodyum ve mangan kompleksleri hazırlanıp katalitik incelemeleri yapılabilir. Bu çalışmalar çevre açısından özellikle oksidatif parçalanmaların katalizlendiği araştırmalar doğrultusunda ilgi çekici olabilir. Bunun için bu çalışmanın devamı olarak bu tür komplekslerin lineer kopolimerler veya çapraz bağlı polimerler olarak hazırlanması ve özelliklerinin araştırılması yapılabilir.

Ayrıca iki veya daha fazla dişli şelat oluşturucu rijit veya esnek moleküllerin sentezlenerek bunların metal kompleksleri hazırlanabilir. Sentezlenecek olan polimerleşebilen poli-fonksiyonel uç içeren monomerik metal kompleksleriyle üretan

polimerleri ve ester polimerleri bu çalışma ışığında planlanıp gerçekleştirilebilir. Bu tür çözünmeyen poliüretan ve poliester polimerlerinin seçici olarak metal yakalamaları zenginleştirme çalışmaları açısından da incelenmesi gereken çalışmalar arasındadır. Bunlara ilave olarak bu tür polimerlerin sentezinde çeşitliliğin artması özellikle seçilecek olan metal iyonuna göre OLED veya LED uygulamalarda ilginç sonuçlar ortaya koyabilirler. Özellikle film haline getirilebilme özellikleri bu tür uygulamaları kolaylaştırabilir.

Yapılan bu çalışma özellikle çapraz bağlı polimer metal komplekslerinin hazırlanmasında kullanılacak çok fonksiyonlu çapraz bağlayıcı nitelikli kompleks bileşiklerinin hazırlanması ve bu bileşiklerin polimerleşme şartlarının belirlenmesi açısından temel çalışma niteliğindedir. Edindiğim bilgi birikimleri doğrultusunda bu çalışmaların daha büyük ve kapsamlı projelerle devam ettirilmesinin çevre teknolojileri, geri kazanım teknikleri ve katalitik çalışmalar açısından uygulanabilir sonuçlara erişilebilmesi için önemli olduğu inancındayım.

## KAYNAKLAR

- [1] ÖZKAR, S., TUNALI, N.K., İnorganik Kimya, Gazi Üniversitesi Yayınları 1999; pp. 420-423.
- [2] BEKAROĞLU, Ö., Koordinasyon Kimyası, İstanbul Üniversitesi Kimya Fakültesi Yayınları 1972.
- [3] SEREK, S., Çok Dişli Schiff Bazları ile Koordinasyon ve Organometalik Polimerlerin Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2005.
- [4] CHARLES, E.C., Organometalic Polymers. Journal of Chemical Educations 1981; 58(11):921-934.
- [5] SCHAUSS, V., The Design and Synthesis of Novel Coordination Polymers Using Crystal Engineering, Self –Assembly and Hydrothermal Synthesis; Master Thesis, The University of Houston Clear Lake, 2005.
- [6] MANNERS, I., Synthetic Metal-Containing Polymers. Wiley; 2004; pp. 203-205.
- [7] ŞAHİN, Z.M., DOĞANCI, E., YILDIZ, S.Z., TUNA, M., YILMAZ, F., YERLİ, Y. ve GÖRÜR, M., Synthesis and Characterization of Two-Armed Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Polymers İnitiated by The Schiff Base Complexes of Copper(II) and Nickel(II). Synthetic Metals 2010; 160:1973-1980.
- [8] CAZACU, M., MARCU, M. M., VLAD, A., RUSU, G. I. ve AVADAENI, M., Chelate polymers. VI. New copolymers of the some siloxane containing bis(2,4-dihydroxybenzaldehyd-imine)Me<sup>2+</sup> with bis(p-carboxyphenyl)diphenylsilane. Journal of Organometallic Chemistry. 2004; 689(19): 3005-3011.
- [9] ABD-EL-AZIZ, A. S., SHIPMAN, P. O., BODEN, B. N. ve McNEIL, W. S., Synthetic methodologies and properties of organometallic and coordination macromolecules. Progress in Polymer Science. 2010; 35(6): 714-836.
- [10] MARCOS, M., ORIOL, L. ve SERRANO, J. L., Metallomesogenic homopolymers. 1. Synthesis and influence of metalloorganic structure on mesogenic behavior. Macromolecules. 1992; 25(20): 5362-5368.

- [11] COZZI, P.G., Metal-Salen Schiff Base Complexes in Catalysis: Practical Aspects; Chem.Soc.Rev. 2004; 33:410-421.
- [12] RÄISÄNEN, M., Schiff Base Complexes and Their Assemblies on a Surface. Academic Dissertation. University of Helsinki, 2005.
- [13] IBRAHIM, M.N. ve SHARIF, S.E.A., Synthesis, Characterization and Use of Schiff Bases as Fluorimetric Analytical Reagents. E-Journal of Chemistry. 2007; 4(4):531-535.
- [14] FESSENDEN, J.S., LOGUE, M.W. ve FESSENDEN R.J.(Çev. UYAR, T.), Organik Kimya, Güneş Kitabevi. 2007; pp. 563-564.
- [15] SOLOMONS, G. ve FRYHLE, C.(Çev. OKAY, G. ve YILDIRIR, Y.), Organik Kimya, Literatür Yayıncılık, (7.Baskı), 2007; pp. 738-739.
- [16] SMITH, M.B. ve MARCH, J., March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms and Structures, 6<sup>th</sup> Edition, Wiley, 2007; pp. 1263-1811.
- [17] FERNÁNDEZ-G, J.M., DEL RIO-PORTILLO, F., QUIROZ-GARCIA, B., TOSCANO, R.A. ve SALCEDO, R., The Structures of Some Ortho-Hydroxy Schiff Base Ligands. Journal of Molecular Structure 2001; 561: 197-207.
- [18] KRYGOWSKI, T.M., WOŹNIAK, K., ANULEWICZ, R., PAWLAK, D., KOLODZIEJSKI, W., GRECH, E. ve SZADY, A., Through-Resonance Ionic Hydrogen Bonding in 5-Nitro-N-salicylideneethylamine. Journal Physical Chemistry A. 2001; 101: 9399-9404.
- [19] NATHAN, L.C. ve TRAINA, C.A., Tautomerism in Complexes with Neutral Tetradentate Schiff Base Ligands: The X-Ray Structures of Cadmium(II) Nitrate Complexes of Bis(Acetylacetonate)-M Phenylenediimine and Bis(Acetylacetonate)-P-Phenylene dimine. Polyhedron. 2003; 22: 3213-3221.
- [20] HOVEY, R.J., O'CONNELL, J.J. ve MARTELL, A.E., Inner Complex Chelates. II. Analogs and Polar Substituted Analogs of Bisacetylacetonateethylenediimine and its Metal Chelates. Journal of the American Chemical Society. 1959; 81: 3189-3192.
- [21] SINGH, N.P., TYAGI, V.P. ve RATMAN, B., Synthesis and Spectroscopic Studies of Tetradentate Schiff Base Complexes of Cu(II), Ni(II), Mn(II) and Co(II). Journal of Chemical and Pharmaceutical Research. 2010; 2(1):473-477.

- [22] McCARTHY, P.J., UENO, K. ve MARTELL, A.E., Inner Complex Chelates. I. Analogs of Bisacetylacetonethylenediimine and its Metal Chelates. *Journal of the American Chemical Society*. 1955; 77: 5820-5824.
- [23] YAMADA, S. ve NISHIKAWA, N., *Sci. Rep., Coll. Gen. Educ. Osaka Univ.*, 1973; 45: 615.
- [24] SRIVASTAVA, T.N., CHAUHAN, A.K.S., MEHROTRA, G.K., *Indian Journal of Chemistry*. 1983; 22: 712.
- [25] KÜÇÜKDÜMLÜ, A., Bazı Oksim ve Schiff Bazları ile Metal Komplekslerinin İncelenmesi. Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2010.
- [26] NAEIMI, H., SAFARI, J. ve HEIDARNEZHAK, A., Synthesis of Schiff Base Ligands Derived from Condensation of Salicylaldehyde Derivatives and Synthetic Diamine. *Dyes and Pigments*. 2007; 73:251-253.
- [27] CANPOLAT, E., İmin ve Oksim İçeren Ligandların Sentezi, Karakterizasyonu ve Bu Ligandların Bazı Metal Komplekslerinin İncelenmesi, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 2003.
- [28] ÖZTÜRK, N.S., Değişik Piridin Aldehitler ile Çeşitli Anilinlerden Türeyen Schiff Bazlarının Sentezi ve Bazı Geçiş Metal Komplekslerinin Hazırlanması, Doktora Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 1998.
- [29] BOGHAEI, D.M. VE LASHANIZADEGAN, M., Template Synthesis, Characterization of Highly Unsymmetrical Tetradentate Schiff Base Complexes of Nickel(II) and Copper(II). *Journal of Sciences Islamic Republic of Iran*. 2000; 11(4): 301-304.
- [30] FLOYD M.J., GRAY G.M. v.d., Synthesis X-ray crystal structures and linear and nonlinear optical characterization of series of nickel(II) and copper (II) salicyladiminato complexes. *Inorganica Chimica Acta*.2005; 358: 3773-3785.
- [31] KUMAR, S., DHAR, D.N. ve SEXANA, P.N., Application of Metal Complexes of Schiff bases-A-Reviews. *Journal of Scientific & Industrial Research*. 2009; 68:181-187.
- [32] FRENZEL, T., SOLODENKO, W. ve KISCHNING A., Solid-Phase Bound Catalysis: Properties and Applications. *Polymeric Material in Organic Synthesis and Catalysis*, Edited by BUCHMEISER, M. R., Wiley-VCH. 2002; pp.201-234.



- [33] GUPTA, K.C., SUTAR, A.K. ve LIM, C.C., Polymer-Supported Schiff Base Complexes in Oxidation Reactions. *Coordination Chemistry Reviews*. 2009; 253:1926-1946.
- [34] KIM, W.-S., CHOI, Y.-K., KIM, C.-Y., CHJO, K.-H. ve KIM, J.-S., Electrochemical Reduction of Thionyl Chloride: Catalytic Effects of Metalomacrocyclic Compounds. *Journal of Korean Chemistry*. 1993; 37(8):744-752.
- [35] GUPTA, K.C. ve SUTAR, A.K., Catalytic Activities of Schiff Base Transition Metal Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*. 2008; 252(12-14): 1420-1450.
- [36] TAKÁCS, A., ABREU, A. R., PEIXOTO, A. F., REREIRA, M. ve KOLLÁR, L., Synthesis of Ortho-alkoxy-aryl Carboxamides via Palladium-Catalyzed Aminocarbonylation. *Synthetic Communications*. 2009; 39: 1534-1548.
- [37] NEELAKANTAN, M.A., ESAKKIAMMAL, M., v.d., Synthesis, Characterization and Biocidal Activities of Some Schiff Base Metal Complexes. *Indian Journal Pharmaceutical Science*. 2010; 72(2): 216-222.
- [38] HARIPRASATH, K., DEEPATH, B., v.d., Metal Complexes in Drug Research- A Reviews. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 2010; 2(4):496-499.
- [39] CLERCQ, B.D. ve VERFOORT, F., Radical Reactions Catalysed by Homobimetallic Ruthenium(II) Complexes Bearing Schiff Base Ligands: Atom Transfer Radical Addition and Controlled Polymerization. *Tetrahedron Letters*. 2002; 43:4687-4690.
- [40] CHANTARASIRI, N., TUNTULANI, T. ve CHANMA N., Application of hexadentate Schiff base metal complexes as crosslinking agents for diglycidyl ether of bisphenol A. *European Polymer Journal*. 2000; 36(5): 889-894.
- [41] PAPIĆ, S., KOPRIVANAC, N., GRABARIĆ, Z. ve PARAC-OSTERMAN, D., Metal Complex Dyes of Nickel with Schiff Bases, *Dyes Pigment*. 1994; 25: 299-240.
- [42] GRABARIĆ, Z., KOPRIVANAC, N., PAPIĆ, S., PARAC-OSTERMAN, D. ve MATANIĆ, H., Synthesis, Application Biodegradation of a Chromium Azomethine Dye, *Dyes Pigment*. 1993; 23: 255-265.
- [43] BELLA, S.D., Second-order Nonlinear Optical Properties of Transition Metal Complexes. *Chemical Society Reviews*. 2001; 30:355-366.

- [44] GERBELEU, N.V., ARION, V.B. ve BURGESS, J., *Template Synthesis of Macrocyclic Compounds*. Wiley-VCH, 1999.
- [45] CARLUCCI, L., CIANI, G. ve PROSEPIO, D.M., A New Type Supramolecular Entanglement in The Silver(I) Coordination Polymers  $[\text{Ag}_2(\text{bpethy})_5(\text{BF}_4)_2]$ . *Chemistry Communication*. 1999; 5: 449-450.
- [46] BATTEN, S.R., NEVILLE, S.N. ve TURNER, D.R., *Coordination Polymers: Design, Analysis and Application*. Published by The Royal Society of Chemistry. 2009; pp:1-17.
- [47] STEVENS, M.P., *Polymer Chemistry*. Oxford University Press. 1999; pp: 436-442.
- [48] LU, J., *Crystal Engineering of Metal-Carboxylate Based Coordination Polymers*. Thesis of Doctor, University of South Florida, 2004.
- [49] ARCHER, R.D., *Inorganic and Organometallic Polymers*. Wiley-VCH, 2001, pp.1-33.
- [50] MARK, J., ALLCOCK, H.R. ve WEST, R., *Inorganic Polymers*(Second Edition). Oxford University Press. 2005; pp.3-58.
- [51] ELLSWORTH, J.M., *Coordination Polymers: Hybrid Materials Composed of Organic Ligands and Transition Row Metals*. Thesis of Doctor, University of South Carolina, 2008.
- [52] KALIYAPPAN, T. ve KANNAN, P., *Co-ordination Polymers*. *Progress in Polymer Science*. 2000; 25:343-370.
- [53] ROBIN, A.Y. ve FROMM, K.M., *Coordination Polymer Networks With O- and N- donors: What they are, Why and How They are made*. *Coordination Chemistry Reviews*. 2006; 250: 2127-2157.
- [54] KITAGAWA, S. ve NORO, S., *Coordination Polymer: Infinite Systems*. *Comprehensive Coordination Chemistry II*. 2004; pp. 231-261.
- [55] CLEGG, W., *Crystal Growth Methods*. *Comprehensive Coordination Chemistry II*. 2004; pp. 579-583.
- [56] CARLUCCI, G., CIANI, G. ve PROSERPIO, P.M., *Polycatenation, Polythreading and Polyknotting in Coordination Network Chemistry*. *Coordination Chemistry Reviews*. 2003; 246(1-2): 247-289.
- [57] HOLMAN, K.T., HAMMUT, H.H., ISBER, S. ve TABBAL, M., *One-Dimensional Coordination Polymer  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{pyz})(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$  with Intra-and-Inter Chain H-bonds: Structure, Electronic Spectral Studies and Magnetic Properties*. *Polyhedron*. 2005; 21: 221-228.

- [58] CHOI, H.J. ve SUH, M.P., Synthesis, Crystal Structure and Properties of A 3-D Network Assembled by Nickel(II) Macrocyclic Complex and Terephthalato Bridge. *Inorganic Chemistry*. 1999; 38: 6309-6312.
- [59] ROBIN, A.Y., FROMM, K.M., GOESMANN, H. ve BERNARDINELLI, G., Structural Relationship of Two Coordination Polymers of Cu(I) with The Ligand Ethanediyyl Bis(isonicotinate). *Crystal Engineering Communication*. 2003; 71: 405-410.
- [60] SHI, F.-N., PAZ, F.A.A., GIRGINOVA, P., ROCHA, J., AMARAL, V.S., KLINOWSKI, J. ve TRINDADE, T., One-Dimensional Coordination Polymer of N-(phosphonomethyl)iminodiacetic acid with Iron(II). *Journal of Macromolecules Structure*. 2006; 789:200-208.
- [61] MANSO, J.L., LANCASTER, T., CHAPON, L.C., BLUNDEL, S.J., SCHLUETER, J.A., BROOKS, M.L., PRATT, F.L., NYGREN, C.L. ve QUALSS, J.S.,  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{pym})$  : Low-Dimensional Magnetic Behavior and Long-Range Ordering in A Quantum-Spin Lattice. *Inorganic Chemistry*. 2005; 44(4): 989-995.
- [62] ZAMAN, B.M., SMITH, M.D., CIURTIN, D.M. ve ZUR LOYE, H.-C., New Cd(III), Co(III) and Cu(III)-Containing Coordination Polymers Synthesized by Using The Rigid Ligand 1,2-Bis(3-pyridyl)ethyne. *Inorganic Chemistry*, 2002; 41(19): 4895-4903.
- [63] DONG, Y.-B., LAYLAND, R.C., SMITH, M.D., PSCHIRER, N.G., BUNZ, U.H.F. ve ZUR LOYE, H.-C., Syntheses and Characterization of One-Dimensional Coordination Polymers Generation from Cadmium Nitrate and Bipyridine Ligands. *Inorganic Chemistry*. 1999; 38(13): 3056-3060.
- [64] WANG, G.-L., TIAN, Y.-M., CAO, D.-X., YU, Y.-S. ve SUN, W.-B., One-dimensional Salen-type Chain-like Lanthanide(III) Coordination Polymers: Syntheses, Crystal Structures, and Fluorescence Properties. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*. 2011; 637(5): 583-588.
- [65] WANG, X., RANFORDA, J.D. ve VITTAL, J.J., One-dimensional coordination polymers: Cu(II) and Zn(II) complexes of N-(2-pyridylmethyl)-glycine and N-(2-pyridylmethyl)-l-alanine. *Journal of Molecular Structure*. 2006; 796(1-3): 28-35.
- [66] ZHANG, P., NIU, Y.-Y., ZHANG, Z.-P., ZHANG, H.-Y., LI, Z.-J., NIU, C.-Y., WU, B.-L. ve HOU, H.-W., Synthesis, crystal structure and characterization of a 1D chain coordination polymer of zinc(II) with aroylamide,  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{bpb})\text{Cl}_2]_n \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ , ( $\text{H}_2\text{bpb}$  = 1,2-bis(3-pyridylcarboxamide)benzene). 2008; 61(2):285-293.

- [67] PATRICK, B.O., STEVENS, C.L., STORR, A. ve THOMPSON, R.C., Structural and magnetic properties of three copper(II) pyridine-2,3-dicarboxylate coordination polymers incorporating the same chain motif. *Polyhedron*. 2003; 22(22):3025-3025.
- [68] HORIKOSHI, R. ve MIKURIYA, M., Self-Assembly of Repeated Rhomboidal Coordination Polymers from 4,4'-Dipyridyl Disulfide and  $ZnX_2$  Salts ( $X = SCN, NO_3, ClO_4$ ). *Crystal Growth & Design*. 2005; 5(1): 223-230.
- [69] RUIZ-PÉREZ, C., LORENZO-LUIS, P., HERNÁNDEZ-MOLINA, M., LAZ, M.M., DELGADO, F.S., GILI, P. ve JULVE, M., 1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic Acid and 4,4'-Bipyridine as Ligands in Designing Low-Dimensional Coordination Polymers. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2004; 2004(19): 3873-3879.
- [70] GAO, S., HUO, L.-H., CHENG, X.-L., ZHAO, H., ve ZHAO, J.-G., Preparation, Crystal Structure and Thermal Behaviors of a One-dimensional Coordination Polymer  $[Mn(m-CPOAH)_2(H_2O)_2]_n$ . *Chinese Journal of Structural Chemistry*. 2005; 24(5): 499-502.
- [71] WELLS, B.M., LANDEE, C.P., TURNBULL, M.M., AWWADI, F.F. ve TWAMLEY, B., Design and synthesis of magnetic ladders: structure and magnetic properties of  $Cu(2,3\text{-dimethylpyrazine})Br_2$ . *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2005; 228(1-2):117-123.
- [72] DING, C.-X., NI, J., HE, C.-H., ZENG, F.-H., ZHU, W.-H. ve XIE, Y.-S., A zipper-like double chain coordination polymer constructed from a novel pseudo-macrocyclic binuclear Cu(II) complex. *Inorganic Chemistry Communications*. 2011; 14(2): 370-373.
- [73] CHENG, J.-Y., DONG, Y.-B., HUANG, R.-Q. ve SMITH, M.D., Synthesis and characterization of new coordination polymers generated from oxadiazole-containing ligands and IIB metal ions. *Inorganica Chimica Acta*. 2005; 358(4):891-902.
- [74] HONG, M., SU, W., CAO, R., FUJITA, M. ve LU, J., Assembly of Silver(I) Polymers with Helical and Lamellar Structures. *A European Journal*. 2000; 6(3): 427-431.
- [75] FROMM, K.M., SAGUÉ DOIMEADIOS, J.L. ve ROBIN, A.Y., Concomitant crystallization of two polymorphs—a ring and a helix: concentration effect on supramolecular isomerism. *Chemical Communications*. 2005; 2005(36):4548-4550.

- [76] PSILLAKIS, E., JEFFERY, J.C., MCCLEVERTY, J.A. ve WARD, M.D., Complexes of silver(I), thallium(I), lead(II) and barium(II) with bis[3-(2-pyridyl)pyrazol-1-yl]phosphinate: one-dimensional helical chains and discrete mononuclear complexes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 1997; 1997(9): 1645-1651.
- [77] HSU, Y.-F. VE CHEN, J.-D., Syntheses and Structural Characterization of AgI Complexes with the N,N'-Di(2-pyridyl)oxamide Ligand. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2004; 2004(7): 1488-1493.
- [78] LIN, J., WEN, L., ZANG, S., SU, Y., LU, Z., ZHU, H. ve MENG, Q., A novel 2D herringbone-like zinc coordination polymer built from helical motif: Hydrothermal synthesis, structure and properties. *Inorganic Chemistry Communications*. 2007; 10(1): 74-76.
- [79] CARLUCCI, L., CIANI, G., GUDENBERG, D.W.V. ve PROSERPIO, D.M., Self-Assembly of Infinite Double Helical and Tubular Coordination Polymers from Ag(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>) and 1,3-Bis(4-pyridyl)propane. *Inorganic Chemistry*. 1997; 36(18): 3812-3813. a)
- [80] BIAN, H.-D., YANG, X.-E., YU, Q., CHEN, Z.-L., LIANG, H., YAN, S.-P. ve LIAO, D.-Z., Synthesis, structure, and magnetic properties of two 1-D helical coordination polymeric Cu(II) complexes. *Journal of Molecular Structure*. 2008; 872(1): 40-46.
- [81] GAO, E.-Q., XU, Y.-X. ve YAN, C.-H., Two square grid coordination polymers with manganese(II) and 1,4-bis(imidazole-1-ylmethyl)benzene. *CrystEngComm*. 2004; 6(52): 298-302.
- [82] XIE, Y.-R., ZHAO, H., WANG, X.-S., QU, Z.-R., XIONG, R.-G., XUE, X., XUE, Z. ve YOU, X.-Z., 2D Chiral Uranyl(VI) Coordination Polymers with Second-Harmonic Generation Response and Ferroelectric Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2003; 2003(20): 3712-3715.
- [83] UEMURA, K., KITAGAWA, S., FUKUI, K. ve SAITO, K., A Contrivance for a Dynamic Porous Framework: Cooperative Guest Adsorption Based on Square Grids Connected by Amide-Amide Hydrogen Bonds. *Journal of American Chemical Society*. 2004;126(12): 3817-3828.
- [84] SPICHAL, Z., NECAS, M., PINKAS, J., ve NOVOSAD, J., The Synthesis and Crystal Structures of Two-Dimensional Coordination Polymers of Ph<sub>2</sub>P(O)-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-P(O)Ph<sub>2</sub> and Ph<sub>2</sub>P(O)-C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N-P(O)Ph<sub>2</sub> with Praseodymium. *Inorganic Chemistry*. 2004; 43(9): 2776-2778.

- [85] OUYANG, X.-M., FEI, B.-L., OKAMURA, T.-A. BU, H.-W., SUN, W.-Y., TANG, W.-X. ve UEYAMA, N., Syntheses, Crystal Structures, and Properties of Four Two-Dimensional Network Complexes with Multidentate Bis(Schiff Base) Ligands. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2003; 2003(4): 618-627.
- [86] CHEN, Z., FEI, Z., ZHAO, D., FENG, Y. ve YU, K., Synthesis, characterization and X-ray crystal structures of lithium coordination polymer from cyclobutane-1,1-dicarboxylic acid. *Inorganic Chemistry Communications*. 2007; 10(1): 77-79.
- [87] SPICHAL, Z., NECAS, M. ve PINKAS, J., From Parquets to Bricks: A Series of Lanthanide Coordination Polymers with Bis(diphenylphosphino)ethane Dioxide. *Inorganic Chemistry*. 2005; 44(6): 2074-2080.
- [88] DU, M., ve ZHAO, Z.-J.,  $\{[\text{Cu}(\text{bipy})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{CH}_3\text{OH})_{1.5}\}_n$  (bipy = 4,4'-bipyridine): organic template effect in formation of a novel bilayer coordination polymer with large chiral channels. *Inorganic Chemistry Communications*. 2004; 7(9): 1056-1060.
- [89] CHEN, Z.-F., XIONG, R.-G., ABRAHAMS, B.F., YOU, X.-Z. ve CHE, C.-M., An unprecedented six-fold anion-type chiral diamondoid-like eight-coordinate Cd(II) coordination polymer with a second-order nonlinear optical effect. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*. 2001; 2001(17): 2453-2455.
- [90] LIN, W., MA, L. ve EVANS, O.R., NLO-active zinc(II) and cadmium(II) coordination networks with 8-fold diamondoid structures. *Chemical Communications*. 2000; 2000(22): 2263-2264.
- [91] NORO, S.-I., KITAGAWA, S., KONDO, M. ve SEKI, K., New, Methane Adsorbent, Porous Coordination Polymer  $\{[\text{CuSiF}_6(4,4'\text{-bipyridine})_2]\}_n$ . *Angewandte Chemie International Edition*. 2000; 39(12): 2081-2084.
- [92] LI, H., EDDAOUDI, M., O'KEEFFE M. ve YAGHI, O.M., Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature*. 1999; 402:276-278.
- [93] EDDAOUDI, M., KIM, J., ROSI, N., VODAK, D., WACHTER, J., O'KEEFFE, M. ve YAGHI O.M., Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science*. 2002; 295(5554): 469-472.
- [94] ZHARKOUSHKAYA, A., GÖRLS, H., VAUGHAN, G. ve PLASS, W., A new three-dimensional Cu(II) coordination polymer with triaminoguanidin building blocks. *Inorganic Chemistry Communications*. 2005; 8(12): 1145-1148.

- [95] LEUNG, A.C.W. ve MacLACHLAN, M.J., Schiff Base Complexes in Macromolecules. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2007; 17(1): 57-89.
- [96] CHAN, W.K., Metal containing polymers with heterocyclic rigid main chains. *Coordination Chemistry Reviews*. 2007, 251:2104-2118.
- [97] MANNERS, I., Polymers and the Periodic Table: Recent Developments in Inorganic Polymer Science. *Angewandte Chemie International Edition*. 1996, 35(15): 1602-1621.
- [98] WOHRLE, D., Porphyrins, Phthalocyanines and Related Systems in Polymer Phases, *Journal of Porphyrins Phthalocyanines*. 2000; 4: 418-424.
- [99] McKEOWN, N. B., Phthalocyanine-containing polymers *Journal of Materials Chemistry*. 2000; 10: 1979-1995.
- [100] JASAT, A. ve DOLPHIN, D., Expanded Porphyrins and Their Heterologs. *Chemistry Reviews*. 1997; 97(6): 2267-2340.
- [101] MIYASAKA, H., LEDA, H., MATSUMOTO, N., SUGIURA, K. ve YAMASHITA, M., Structure and Magnetic Properties of the Two-Dimensional Ferrimagnet  $(\text{NEt}_4)[\{\text{Mn}(\text{salen})\}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$ : Investigation of Magnetic Anisotropy on a Single Crystal. *Inorganic Chemistry*. 2003; 42(11): 3509-3515.
- [102] SANO, T., NISHIO, Y., RAMADA, Y., TAKAHASHI, H., USUKI, T., ve SHIBATA, K., Design of conjugated molecular materials for optoelectronics. *Journal of Materials Chemistry*. 2000; 10: 157-161.
- [103] LACROIX, P. G., Second-Order Optical Nonlinearities in Coordination Chemistry: The Case of Bis(salicylaldiminato)metal Schiff Base Complexes. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2001, 2001(2): 339-348.
- [104] BAILES, R. H., ve CALVIN, M., The Oxygen-carrying Synthetic Chelate Compounds. VII. Preparation. *Journal of American Chemical Society*. 1947; 69(8): 1886-1893.
- [105] ZHANG, W., LEE, N. H., ve JACOBSEN, E. N., Nonstereospecific Mechanisms in Asymmetric Addition to Alkenes Result in Enantiodifferentiation after the First Irreversible Step. *Journal of American Chemical Society*. 1994; 116(1): 425-426.
- [106] TSUCHIDA, E., TOMONO, T. ve HONDA, K., Radical polymerization of metal-coordinated monomers with ligands of pyrrole-containing schiff bases. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*. 1974; 12(6): 1243-1255.

- [107] OSADA, Y., Microtacticity of the polymers obtained by radical polymerisation of methacrylic acid coordinated to Co(III) complexes. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1975; 176(6): 1893-1896.
- [108] GANESHPURE, P.A., SATISH, S. ve SIVARAM, S., Alkene epoxidation with iodosylbenzene catalysed by polymeric schiff base chelates. *Journal of Molecular Catalysis*. 1989; 50(1): L1-L5.
- [109] KURESHY, R.I., KHAN, N.H., ABDI, S.H.R., SINGH, S., AHMED, I. ve JASRA, R.V., Catalytic asymmetric epoxidation of non-functionalised alkenes using polymeric Mn(III) Salen as catalysts and NaOCl as oxidant. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 2004, 218(2): 141-146.
- [110] YAO, X., CHEN, H., LU, W., PAN, G., HU, X. ve ZHENG, Z., Enantioselective epoxidation of olefins catalyzed by two novel chiral poly-salen–Mn(III) complexes. *Tetrahedron Letters*. 2000, 41(52): 10267.
- [111] MAURYA, M.R., JAIN, I. ve TITINCHI, S.J.J., Coordination polymers based on bridging methylene group as catalysts for the liquid phase hydroxylation of phenol. *Applied Catalysis A: General*. 2003; 249: 139-149.
- [112] MAURYA, M.R. ve KUMAR, A., Oxovanadium(IV) based coordination polymers and their catalytic potentials for the oxidation of styrene, cyclohexene and trans-stilbene. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2006; 250(1-2): 190-198.
- [113] KINGSBOROUGH R. P. ve SWAGER, T.M., Polythiophene Hybrids of Transition-Metal Bis(salicylideneimine)s: Correlation between Structure and Electronic Properties. *Journal of American Chemical Society*. 1999; 121(38): 8825-8834.
- [114] YUAN, R., CHAIN Y., LIU, D., GAO, D., LI, J. ve YU, R., Schiff base complexes of cobalt(II) as neutral carriers for highly selective iodide electrodes. *Analytical Chemistry*. 1993; 65(19):2572-2575.
- [115] BOGHAELI, D.M. ve MOHEBI, S. Non-symmetrical tetradentate vanadyl Schiff base complexes derived from 1,2-phenylene diamine and 1,3-naphthalene diamine as catalysts for the oxidation of cyclohexene. *Tetrahedron*. 2002; 58(26): 5357-5366.
- [116] CATANESCU, O., GRIGORAS, M., COLOTIN, G., DOBREANU, A., HURDUC, N. ve SIMIONESCU, C.I., Synthesis and characterization of some aliphatic–aromatic poly(Schiff base)s. *European Polymer Journal*. 2001; 37(11): 2213-2216.
- [117] NIU, H.-J., HUANG, Y.-D., BAI X.-D. ve X. LI, Novel poly-Schiff bases containing 4,4'-diamino-triphenylamine as hole transport material for organic electronic device. *Materials Letters*. 2004; 58(24): 2979-2983.



- [118] EL-SONBATI, A.Z., AL-SHIHRI A.S. ve EL-BINDARY, A.A., Polymer Complexes XLV. Spectral Studies on Metal-Ligand Bonding in Novel Poly-Schiff Base Complexes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. 2004; 14(1): 53-71.
- [119] DIAB, A.S., HATHOOT, A.A., ABDEL-AZZEM, M. ve MERZ, A., Preparation of a novel conducting polymer by electropolymerization of thiophenylidene 8-naphthylamine Schiff-base. *European Polymers Journal*. 2000; 36(9): 1959-1965.
- [120] GRIGORAS, M., CATANESCU C.O. ve COLOTIN, G., Poly(Schiff base)s Containing 1,1'-Binaphthyl Moieties: Synthesis and Characterization *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2001; 202(11): 2262-2266.
- [121] WENG, J., SUN, W., JIANG, L. ve SHEN, Z., Synthesis and magnetic properties of novel poly(Schiff base)-Fe<sup>2+</sup> complexes *Macromolecular Rapid Communications*. 2000; 21(15): 1099-1102.
- [122] HE, B., SUN, W., WANG, M. ve SHEN, Z., Synthesis and magnetic property of a novel SWNT-poly(Schiff base)-Nd<sup>3+</sup> complex. *Materials Chemistry and Physics*. 2004; 87(1): 222-226.
- [123] SUN, W., JIANG, L., WENG, J., HE, B., CEN, D. ve SHEN, Z., A novel bithiazole-tetrathiapentalene polymer and its metal complexes. *Reactive & Functional Polymers*. 2003; 55(3): 249-254.
- [124] CHANTARASIRI, N., TUNTULANI, T., TONGRAUNG, P., SEANGPRASERTKIT-MAGEE, R. ve WANNARONG, W., New metal-containing epoxy polymers from diglycidyl ether of bisphenol A and tetradentate Schiff base metal complexes. *European Polymer Journal*. 2000; 36(4): 695-702.
- [125] HO, C.-L., WONG, W.-Y., Metal-containing polymers: Facile tuning of photophysical traits and emerging applications in organic electronics and photonics. *Coordination Chemistry Reviews*. 2011; xxx: xxx-xxx
- [126] CHANTARASIRI, N., SUTIVISEDSEK, N. ve POUYUAN, C., Thermally stable metal-containing epoxy polymers from an epoxy resin-Schiff base metal complex-maleic anhydride system. *European Polymer Journal*. 2001; 37(10): 2031-2038.
- [127] SENTHILKUMAR, N., RAGHAVAN, A. ve NASAR, A., Metal-Containing Polyurethane Elastomers Prepared Using Tetradentate Schiff Base Metal Complexes *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2005; 206(24): 2490-2500.

- [128] SCAMPORRINO, E., BAZZANO, S., VITALINI D. ve MINEO, P., Insertion of Copper(II)/Schiff-Base Complexes with NLO Properties into Commercial Polycarbonates by Thermal Processes. *Macromolecular Rapid Communications*. 2003; 24(3): 236-241.
- [129] DHAL, P.K., DE, B.B.ve SIVARAM, S. Polymeric metal complex catalyzed enantioselective epoxidation of olefins. *Journal of Molecular Catalysis A:Chemical*. 2001; 177(1): 71-87.
- [130] SUKWATTANASINITT, M., NANTALAKSAKUL, A., POTISATITYUENYONG, A., TUNTULANI, T., CHAILAPAKUL, O. ve PRAPHAIRAKAIT, N., An Electrochemical Sensor from a Soluble Polymeric Ni-salen Complex. *Chemistry of Materials*. 2003; 15(23): 4337-4339.
- [131] NIELSEN, M., THOSEN, A.H., JENSEN, T.R., KAKOBSEN, H.J., SKIBSTED, J. ve GOTHELF, K.V., Formation and Structure of Conjugated Salen-Cross-Linked Polymers and Their Application in Asymmetric Heterogeneous Catalysis. *European Journal of Organic Chemistry*. 2005; 2005(29): 342-347.
- [132] KOGAN, V.A., LUKOV, V.V., POPOV, L.D., TUPOLOVA, YU.P., KAIMAKAN, E.B., KNYAZEVA, T.V. VE MAEVSKII, O.V., Transition Metal Complexes Based on 2,4-Dihydroxyisophthalic Anhydride and Its Functionalized Derivative. *Russian Journal of General Chemistry*. 2008; 78(10):1929-1934.
- [133] BIALEK M. ve CZAJA, K. Dichlorovanadium (IV) complexes with salen-type ligands for ethylene polymerization. *Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry*. 2008; 46(20): 6940-6949.
- [134] KAYA, I., BILICI, A. ve GÜL, M., Schiff base substitute polyphenol and its metal complexes derived from o-vanillin with 2,3-diaminopyridine: synthesis, characterization, thermal, and conductivity properties *Polymers of Advanced Technologies*. 2008; 19(9):1154-1163.
- [135] LI, B., WU, G.-P., REN, W.-M., WANG, Y.-M., RAO, D.-Y. ve LU, X.-B., Asymmetric, regio- and stereo-selective alternating copolymerization of CO<sub>2</sub> and propylene oxide catalyzed by chiral chromium Salan complexes. *Journal of Polymer Science: Part A:Polymer Chemistry*. 2008; 46(18): 6102-6113.
- [136] HUI, J.K., YU, Z., MIRFAKHRAI T. ve MACLACHLAN, M.J., Supramolecular Assembly of Carbohydrate-Functionalized Salphen-Metal Complexes. *Chemistry a European Journal*. 2009; 15(48): 13456-13465.

- [137] LUI, J., LI Y.-Q. ve ZHENG, W.-J. Synthesis of immobilized nanopalladium on polymer-supported Schiff base, and study of its catalytic activity in the Suzuki–Miyaura reaction. *Chemical Monthly*. 2009; 140(12):1425-1429.
- [138] BORISOW, A.N., SHCHUKAREV, A.V. ve SHAGISULTANOVA, G.A., A new conducting polymer based on the complex of Cu(II) with N,N'-Bis(3-methoxysalicylidene)-1,3-propylenediamine. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2009; 82(7): 1242-1250.
- [139] ALEXANDER, S., UDAYAKUMAR, V. ve GAYATHRI, V., Hydrogenation of olefins by polymer-bound palladium(II) Schiff base catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 2009; 314(1-2): 21-27.
- [140] MILLAN, A., CASTRO, C. ve PALACIO, F., Nickel oxide magnetic nanocomposites in an imine polymer matrix, *Journal of Materials Chemistry*. 2000; 10(8): 1945-1947.
- [141] KANATZIDIS, M.G., LEGOFF, E., SHIEH, S. ve WANG, C., Synthesis and Characterization of A New Conjugated Aromatic Poly(azomethine) Derivative Based on the 3',4'- ibutyl- $\alpha$ -Terthiophene Building Block. *Macromolecules*. 1996; 29(9): 3147-3156.
- [142] THAKURTA, S., BUTCHER, R.J., GÓMEZ-GARCÍA, C.,J., GARRIBBA, E. ve MITRA, S., Synthesis, structural aspects and magnetic properties of an unusual 2D thiocyanato-bridged cobalt(II)–Schiff base network. *Inorganica Chimica Acta*. 2010; 363(14): 3981-3986.
- [143] HOLLIDAY, B.J., Metal Containing Polymers and Uses Thereof. US Patent No:US2009/0058276 A1.
- [144] FRISCHMANN P.D., v.d., Zinc carboxylate cluster formation in conjugated metallomacrocycles, *Inorganic Chemistry*, 2008; 47(1), 101-112.
- [145] EXLEBEN A., Structures and properties of Zn(II) coordination polymers, *Coordination Chemistry Reviews*, 2003; 246: 203-228.
- [146] BOK T., at al., Bimetallic flourine-substituted anido-aldimin Zinc complexes for CO<sub>2</sub>/(cyclohexene oxide) copolymerization, *Inorganic Chemistry*, 2006; 45(10): 4228-4237.
- [147] DEY, M., RAO, C.P., SAARENKETO, P., RISSANAN, K. ve KOLEHMAINEN, E., Four, Five and Six-Coordinated Zn(II) complex of OH-Containing Ligands: Syntheses, Structure and Reactivity. *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2002; 2207-2215.

- [148] AKITSU, T. ve ITOH, T., Polarized spectroscopy of hybrid materials of chiral Schiff base cobalt(II), nickel(II), copper(II), and zinc(II) complexes and photochromic azobenzenes in PMMA films. *Polyhedron*. 2010; 29(1): 477-487.

## ÖZGEÇMİŞ

Murat TUNA, 17.08.1970'de Hendek/SAKARYA da doğdu. İlk, orta eğitimini Hendek'te lise eğitimini ise Adapazarı'nda tamamladı. 1988 yılında başladığı Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nü 1992 yılında bitirdi. 1993 yılında Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü'nde Araştırma Görevlisi olarak göreve başladı. 1993 yılında başladığı yüksek lisans öğrenimini 1996 yılında tamamladı. 2000 – 2004 yılları arasında Sakarya Üniversitesi Karasu MYO'nda Öğretim Görevlisi olarak çalıştı. 2004 yılından beri Sakarya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi'nde Uzman kadrosunda görevini sürdürmektedir.

Murat TUNA evli ve iki kız çocuğu babasıdır.