



**POLİMER ESASLI LİGAND İÇEREN
METAL KOMPLEKSLERİN SENTEZİ
VE DİELEKTRİKSEL DAVRANIŞLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Necmittin ÇÖMEZ

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Aşlışah AÇIKSES

NİSAN- 2017

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

POLİMER ESASLI LİGAND İÇEREN METAL
KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE DİELEKTRİKSEL
DAVRANIŞLARI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Necmittin ÇÖMEZ

(122117102)

Kimya Anabilim Dalı

Fizikokimya

Danışman: Doç. Dr. Aslışah AÇIKSES

ELAZIĞ – 2017

T.C
FIRAT ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**POLİMER ESASLI LİGAND İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİN
SENTEZİ VE DİELEKTRİKSEL DAVRANIŞLARI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Necmittin ÇÖMEZ

(122117102)

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih: 24.04.2017

Tezin Savunulduğu Tarih : 18.05.2016

Tez Danışmanı	Doç. Dr. Aşlışah AÇIKSES (F.Ü)	
Diğer Jüri Üyeleri	Prof.Dr. Kadir DEMİRELLİ	
	Doç.Dr. Esin KAYA	

NİSAN - 2017

ÖNSÖZ

Bu Yüksek Lisans Tez çalışması Fırat Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü araştırma laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

Yüksek Lisans çalışmalarına başladığım andan itibaren karşılaştığım her güçlükte yardımını, sabrını esirgemeyen, her türlü imkânı sağlayan, değerli önerileriyle bana yol gösteren çok değerli hocam, tez danışmanım, Sayın Doç.Dr. Aslışah AÇIKSES'e saygı ve şükranlarımı sunarım.

Tüm çalışmalarım boyunca hiçbir konuda benden yardımlarını, bilgilerini ve desteklerini esirgemeyen hocam, Sayın Prof. Dr. Kadir DEMİRELLİ, Prof. Dr A. Orhan GÖRGÜLÜ, Arş Gör. Fatih BİRYAN ve Arş Gör. Ersin PEKDEMİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Yüksek Lisans eğitimimde emeği geçen ve çalışmalarım süresince yardımlarını gördüğüm Fırat Üniversitesi Kimya Bölümü'nün değerli Öğretim Üyelerine teşekkür ederim.

Yüksek Lisans çalışmalarına FÜBAP FF-15-02 nolu proje ile mali destek sağlayan Fırat Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine ayrıca teşekkür ederim.

Necmittin ÇÖMEZ

Elazığ- 2017

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	I
İÇİNDEKİLER	II
ÖZET	IV
SUMMARY	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ	VI
TABLolar LİSTESİ	VIII
KISALTMALAR	IX
1. GİRİŞ	1
1.1. Koordinasyon Polimerleri Hakkında Genel Bilgi	1
1.2. Polimer-Metal Kompleksleri	2
1.3. Polimer-Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması	3
1.4. Metal-İçeren Monomerlerin Polimerizasyonu	4
1.5. Polimer-Metal Komplekslerinin Yapısı	4
1.6. Polimer-Metal Komplekslerinin Sentezi	5
1.7. Polimer-Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları	7
1.8. Polimerlerde Dielektriksel Özellikler	7
1.9. İletken Materyal-Polimer Filmleri	8
1.10. İletken Polimerlerin Yapısı	8
1.11. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	10
1.11.1. Isısal Geçişler	10
1.11.1.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)	10
1.11.1.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	11
1.12. Modifikasyon ve Polimer-Metal Kompleksleri İle İlgili Literatür Çalışmaları	12
2. MATERYAL VE METOD	17
2.1. Kullanılan Cihazlar	17
2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler	17
2.3. 4-Klormetil Stiren (KMS)'in Dietanolamin (DEA) ile Modifikasyonu (4-dietanolaminometil stiren (DEAMSt))	18
2.4. Ligand Olarak Kullanılan Modifiye (DEAMSt)'nin Homopolimerizasyonu (P(DEAMSt)L ¹)	19
2.5. Modifiye (DEAMSt) Monomerinin Stiren ile Kopolimerizasyonu P(DEAMSt-ko-St)L ¹¹	19
2.6. Polimer – Metal Komplekslerinin Hazırlanması	20
2.6.1. Ligand Olarak Kullanılan P(DEAMSt)L ¹ 'nin Ni(II) Kompleksinin Sentezi	20
2.6.2. Ligand Olarak Kullanılan P(DEAMSt)L ¹ 'nin Co(II) Kompleksinin Sentezi	20
2.6.3. Ligand Olarak Kullanılan P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ 'nin Ni(II) Kompleksinin Sentezi	21
2.6.4. Ligand Olarak Kullanılan P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ 'nin Co(II) Kompleksinin Sentezi	22
2.6.5. Ligand Olarak Kullanılan P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ 'nin Ni(II) İle Kompleksinin Sentezi	22

2.6.6.	Ligand Olarak Kullanılan P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ ,nin Co(II) Kompleksinin Sentezi.....	23
3.	BULGULAR	24
3.1.	4-Klormetil Stirenin ve DEAMSt Monomerinin Karakterizasyonu.....	24
3.2.	P(DEAMSt) Polimerinin GPC Ölçümleri	31
3.3.	P(DEAMSt-ko-St)L ¹¹ Polimerlerinin Bileşimlerinin Belirlenmesi.....	31
3.4.	SEM Değerlendirmesi	33
3.5.	Termal Analiz Ölçümleri.....	36
3.6.	Dielektrik Özellikleri.....	42
3.7.	Polimerlerin İletkenlik Ölçümleri.....	46
4.	TARTIŞMA.....	51
5.	KAYNAKLAR.....	65
	ÖZGEÇMİŞ.....	71



ÖZET

POLİMER ESASLI LİGAND İÇEREN METAL KOMPLEKSLERİN SENTEZİ VE DIELEKTRİKSEL DAVRANIŞLARI

Bu çalışmada, önce 4-klorometil stiren dietanol amin ile modifiye edilerek dietanolaminometilstiren monomeri (DEAMSt) hazırlandı. Modifiye edilen (DEAMSt) monomerinin homopolimeri ve stiren ile iki farklı bileşimde (% 13, % 38) kopolimerleri sentezlendi. Homo ve kopolimerlerin sentezi serbest radikalik polimerizasyonu ile 1,4-dioksan çözücü ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak 60°C’de gerçekleştirildi. Sentezlenen homo ve kopolimer ligand olarak kullanılıp Ni(II) ve Co(II) metal iyonları ile metal kompleksleri hazırlandı. Monomer, P(DEAMSt)L¹ ve P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ karakterizasyonunda FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri ile yapıldı. Polimer-metal kompleksleri hiçbir çözücüde çözünmediği için yalnızca yapı tayininde FT-IR kullanıldı. P(DEAMSt)L¹ nin GPC ile ortalama molekül ağırlığı ve polidispersitesi tayin edildi. Element analiz ile homo, kopolimer ve komplekslerdeki C, H, N % değerleri bulunup ampirik formülleri oluşturuldu. SEM görüntüleri alınarak morfolojik yapıları ve komplekslerindeki metal yüzdeleri SEM-EDX ile tayin edildi. DSC ile P(DEAMSt)L¹, P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ ’nin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) tayin edildi. TGA ve DTA’ları alınarak termal davranışları incelendi. Elde edilen sonuçlar birbirleriyle kıyaslandı.

Homopolimer, kopolimer ve polimer-metal komplekslerin impedans analizör tekniğiyle dielektriksel davranışları incelendi. Dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ''), iletkenlik (σ) gibi özellikleri frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenip, bulunan sonuçlar birbirleriyle kıyaslandı. İletkenlik ölçümlerinden faydalanılarak $\ln(\sigma) ; 1/T$ grafikleri çizilip elde edilen doğrunun eğiminden aktivasyon enerjileri (E_a) hesaplanıp birbirleriyle karşılaştırıldı.

Anahtar Kelimeler : Polimer-Metal Kompleks, Dielektrik Sabiti, Dielektrik Kayıp Faktörü, Polimer, Kopolimer

SUMMARY

SYNTHESIS AND DIELECTRICAL BEHAVIOR OF METAL COMPLEXES CONTAINING POLYMER BASED LIGANDS

In this study, 4-chloromethyl styrene was modified with diethanol amine to prepare diethanolaminoethyl styrene monomer (DEAMSt). The homopolymer of the modified (DEAMSt) monomer and the copolymers of styrene in two different compositions (13%, 38%) were synthesized. The synthesis of homo and copolymers were carried out, the free radical polymerization at 60°C using the AIBN initiator in presence of 1,4-dioxane solvent medium. The synthesized homo and copolymers were used as ligand, and the polymer complexes from Ni(II) and Co(II) ions were prepared. The structure of (DEAMSt), P(DEAMSt)L¹ ve P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ was characterized determined by FT-IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectroscopy techniques. Polymer-metal complexes were not soluble in any solvents, FT-IR for its characterization only FT-IR was used. A results of elemental analysis of homo, copolymer and complexes were estimated C, H, N % values and empirical formula was revealed. The average molecular weight and polydispersity of P(DEAMSt)L¹ was determined by GPC. SEM images were taken and morphological structures in complexes were determined. The glass transition temperature (T_g) of P(DEAMSt)L¹, P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ was determined by DSC. By TGA measurements and theirs thermal stabilities were carried. The results obtained were compared with each other.

The dielectric behaviour of homopolymer, copolymer and polymer-metal complexes was investigated by impedance analyzer technique. Dielectric constant (ϵ'), dielectric loss factor (ϵ''), conductivity (σ) properties were investigated as a function of frequency and temperature, and the results were compared with each other. Using the conductivity measurements, in the $\ln(\sigma)$; $1/T$ plots were drawn and the activation energies (E_a) were calculated from the slope of the obtained line and compared with each other.

Key Words : Polymer-Metal Complex, Dielectric Constant, Dielectric Loss Factor, Polymer, Copolymer

ŞEKİLLER LİSTESİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Optoelektronik fonksiyonları ihtiva eden polimer-metal komplekslerinin tipleri	5
Şekil 1.2.	a. Konjuge ve konjuge olmayan polimerlerin, b. koordinasyon-polimerizasyon yöntemleri üzerinden optoelektronik fonksiyon içeren polimer-metal komplekslerin sentez metotları	6
Şekil 1.3.	a. Konjuge ve konjuge olmayan polimerlerin, b. Polimerizasyon-koordinasyon yöntemleri üzerinden optoelektronik fonksiyon içeren polimer-metal komplekslerin sentez metotları	7
Şekil 2.1.	4-dietanolaminometil stiren (DEAMSt) monomer' nin sentez reaksiyonu	18
Şekil 2.2.	P(DEAMSt)L ¹ 'in sentez reaksiyonu	19
Şekil 2.3.	P(DEAMSt-ko-St)L ¹¹ 'in sentez reaksiyonu	20
Şekil 2.4.	P(DEAMSt)L ¹ -Ni kompleksinin sentezi	20
Şekil 2.5.	P(DEAMSt)L ¹ -Co kompleksinin sentezi	21
Şekil 2.6.	P(DEAMSt %13-ko-St)L ¹¹ -Ni kompleksinin sentez reaksiyonu	21
Şekil 2.7.	P(DEAMSt %13-ko-St)L ¹¹ -Co kompleksinin sentezi	22
Şekil 2.8.	P(DEAMSt %38-ko-St)L ¹¹ -Ni kompleksinin sentezi	23
Şekil 2.9.	P(DEAMSt %38-ko-St)L ¹¹ -Co kompleksinin sentezi	23
Şekil 3.1.1.	(DEAMSt) monomerinin FT-IR spektrumu	24
Şekil 3.1.2.	(DEAMSt) monomerinin ¹ H-NMR spektrumu	24
Şekil 3.1.3.	(DEAMSt) monomerinin ¹³ C-NMRspektrumu	25
Şekil 3.2.1.	a) P(DEAMSt)L ¹ , b) P(DEAMSt)L ¹ -Ni ve c) P(DEAMSt)L ¹ -Co komplekslerinin FT-IR spektrumları	26
Şekil 3.2.2.	P(DEAMSt)L ¹ Polimerinin ¹ H-NMR spektrumu	26
Şekil 3.2.3.	P(DEAMSt)L ¹ Polimerinin ¹³ C-NMR spektrumu	26
Şekil 3.3.	a) P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ , b) P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Ni ve c) P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Co metal komplekslerinin FT-IR spektrumları	28
Şekil 3.4.	P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Co metal komplekslerinin FT-IR spektrumları	29
Şekil 3.5.	P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ polimerinin ¹ H-NMR Spektrumu	30
Şekil 3.6.	P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ polimerinin ¹ H-NMR Spektrumu	31
Şekil 3.7.	P(DEAMSt)L ¹ polimerinin CPG Spektrumu	31
Şekil 3.8.	P(DEAMSt)L ¹ homopolimerinin SEM görüntüsü	33
Şekil 3.9.	P(DEAMSt)L ¹ -Ni polimer-metal kompleksinin SEM görüntüsü	33
Şekil 3.10.	P(DEAMSt)L ¹ -Co polimer-metal kompleksinin SEM görüntüsü	33
Şekil 3.11.	P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ kopolimerinin SEM görüntüsü	34
Şekil 3.12.	P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Ni polimer-metal kompleksinin SEM görüntüsü	34
Şekil 3.13.	P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Co polimer-metal kompleksinin SEM görüntüsü	34
Şekil 3.14.	P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ kopolimerinin SEM görüntüsü	35
Şekil 3.15.	P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Ni polimer-metal kompleksinin SEM görüntüsü	35
Şekil 3.16.	P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Co polimer-metal kompleksinin SEM görüntüsü	35
Şekil 3.17.	P(DEAMSt)L ¹ , P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ ve P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ polimerlerinin DSC eğrileri	36
Şekil 3.18.	P(DEAMSt)L ¹ TGA ve DTA termogramları	38
Şekil 3.19.	P(DEAMSt)L ¹ -Ni kompleksinin TGA ve DTA termogramları	38
Şekil 3.20.	P(DEAMSt)L ¹ -Co kompleksinin TGA ve DTA termogramları	38

Şekil 3.21.	P(DEAMSt)L ¹ , P(DEAMSt)L ¹ -Ni ve P(DEAMSt)L ¹ -Co komplekslerini TGA termogramlarının karşılaştırılması.....	39
Şekil 3.22.	P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ 'nin TGA ve DTA termogramları.....	39
Şekil 3.23.	P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Ni komplekslerinin TGA ve DTA termogramları.....	39
Şekil 3.24.	P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Co komplekslerinin TGA ve DTA termogramları	40
Şekil 3.25.	P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Co komplekslerinin TGA termogramlarının karşılaştırılması	40
Şekil 3.26.	P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ 'nin TGA ve DTA termogramları.....	40
Şekil 3.27.	P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Ni komplekslerinin TGA ve DTA termogramları.....	41
Şekil 3.28.	P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Co komplekslerinin TGA ve DTA termogramları	41
Şekil 3.29.	P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Co komplekslerinin TGA termogramlarının karşılaştırılması	41
Şekil 3.30.	P(DEAMSt)L ¹ , P(DEAMSt)L ¹ -Ni ve P(DEAMSt)L ¹ -Co komplekslerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi.....	42
Şekil 3.31.	P(DEAMSt)L ¹ , P(DEAMSt)L ¹ -Ni ve P(DEAMSt)L ¹ -Co komplekslerinin dielektrik kayıp faktörlerinin frekansla değişimi.....	43
Şekil 3.32.	P(DEAMSt)L ¹ , P(DEAMSt)L ¹ -Ni ve P(DEAMSt)L ¹ -Co komplekslerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimi	43
Şekil 3.33.	P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Co komplekslerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi	44
Şekil 3.34.	P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Co komplekslerinin dielektrik kayıp faktörlerinin frekansla değişimi	44
Şekil 3.35.	P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Co komplekslerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimi	44
Şekil 3.36.	P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Co komplekslerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi.....	45
Şekil 3.37.	P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Co komplekslerinin dielektrik kayıp faktörlerinin frekansla değişimi	45
Şekil 3.38.	P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Co komplekslerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimi	45
Şekil 3.39.	P(DEAMSt)L ¹ , P(DEAMSt)L ¹ -Ni ve P(DEAMSt)L ¹ -Co komplekslerinin logσ'nin frekansla değişimi.....	47
Şekil 3.40.	P(DEAMSt)L ¹ , P(DEAMSt)L ¹ -Ni ve P(DEAMSt)L ¹ -Co komplekslerinin logσ'nin sıcaklıkla değişimi	47
Şekil 3.41.	P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Co komplekslerinin Logσ'nin frekansla değişimi.....	47
Şekil 3.42.	P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Co komplekslerinin Logσ'nin sıcaklıkla değişimi	48
Şekil 3.43.	P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Co komplekslerinin Logσ'nin frekansla değişimi.....	48
Şekil 3.44.	P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Co komplekslerinin Logσ'nin sıcaklıkla değişimi	48
Şekil 3.45.	a) P(DEAMSt)L ¹ , b)P(DEAMSt)L ¹ -Ni ve c) P(DEAMSt)L ¹ -Co komplekslerinin lnσ değerlerinin 1000/T ile değişimi	49
Şekil 3.46.	P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Co komplekslerinin lnσ değerlerinin 1000/T ile değişimi	50
Şekil 3.47.	P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Co komplekslerinin lnσ değerlerinin 1000/T ile değişimi	50

TABLOLAR LİSTESİ

	<u>Sayfa No</u>
Tablo 3.1.1. (DEAMSt) monomerinin FT-IR spektrum değerlendirilmesi	24
Tablo 3.1.2. (DEAMSt) Monomerinin ¹ H-NMR spektrum değerlendirilmesi	25
Tablo 3.1.3. (DEAMSt) Monomerinin ¹³ C-NMR spektrum değerlendirilmesi	25
Tablo 3.2.1. P(DEAMSt)L ¹ , P(DEAMSt)L ¹ -Ni ve P(DEAMSt)L ¹ -Co metal komplekslerinin FT-IR spektrum değerlendirilmesi	27
Tablo 3.2.2. P(DEAMSt)L ¹ Polimerinin ¹ H-NMR spektrum değerlendirilmesi	27
Tablo 3.2.3. P(DEAMSt)L ¹ Polimerinin ¹³ C-NMR spektrum değerlendirilmesi	27
Tablo 3.3. P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Co metal komplekslerinin FT-IR spektrum değerlendirilmesi	28
Tablo 3.4. P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Ni ve P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Co metal komplekslerinin FT-IR spektrum değerlendirilmesi	29
Tablo 3.5. P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ polimerinin ¹ H-NMR Spektrumu	30
Tablo 3.6. P(DEAMSt %38-Co-St) L ¹¹ polimerinin ¹ H-NMR Spektrumu	31
Tablo 3.7. P(DEAMSt-ko-St)L ¹¹ polimerlerinin ¹ H-NMR spektrumlarından hesaplanan % bileşim değerleri	32
Tablo 3.8. P(DEAMSt)L ¹ , P(DEAMSt-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt)L ¹ -M ve P(DEAMSt- ko-St)L ¹¹ -M komplekslerinin element analiz sonuçları ve SEM-EDX’de bulunan % metal değerlendirilmesi	32
Tablo 3.9. P(DEAMSt)L ¹ ’nin DSC, P(DEAMSt)L ¹ -M komplekslerinin DSC ve TGA termogramlarının değerlendirilmesi (M: Ni(II), Co(II)).....	37
Tablo 3.10. P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ , P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ ve P(DEAMSt-ko- St)L ¹¹ -M polimer–metal komplekslerinin DSC ve TGA termogramlarının değerlendirilmesi (M: Ni(II), Co(II))	37
Tablo 3.11. L ¹ , L ¹¹ ve polimer-metal komplekslerinin dielektrik sabitleri (ε’), dielektrik kayıp faktörleri (ε’’), iletkenlik (σ) ve aktivasyon enerjisi (Ea) değerleri	46

KISALTMALAR

C	: Kapasitans
A	: Numune Alanı
d	: Numune Çapı
(ϵ_0)	: Boşluk Dielektrik Sabit
(ϵ')	: Dielektrik Sabit
(ϵ'')	: Dielektrik Kayıp Faktör
T _g	: Camı Geçiş Sıcaklığı
T _m	: Erime Sıcaklık
T	: Mutlak Sıcaklık
k	: Boltzman Sabit
E _a	: Aktivasyon Enerjisi
eV	: Elektron Volt
σ	: İletkenlik
FT-IR	: Fourier Transform Infrared
¹ H-NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
TGA	: Terfomgravimetrik Analiz
DTA	: Diferansiyel Termal Analiz
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskop
PTMC	: Polimer Geçiş Metal Kompleks
KMS	: 4-Klormetilstiren
DEA	: Dietanol Amin
St	: Stiren
THF	: Tetrahidrofuran
AIBN	: 2-2'- Azo-bis -isobutironitril
DMF	: Dimetil Formamid
(DEAMSt)	: Dietanolaminometil stiren
P(DEAMSt)L ¹	: Poli(Diatanolaminometilstiren) Ligandı
P(DEAMSt-ko-St)L ¹¹	: Poli(Diatanolaminometilstiren-ko- Stiren) Ligandı
P(DEAMSt-ko-St)L ¹¹ -Ni	: Poli(Diatanolaminometilstiren-ko-Stiren)-Ni Kompleksi
P(DEAMSt-ko-St)L ¹¹ -Co	: Poli(Diatanolaminometilstiren-ko-Stiren)-Co Kompleksi
P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹	: Poli(Diatanolaminometilstiren%13-ko-Stiren) Ligandı

P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni:Poli(Diatonolaminometilstiren%13-ko-Stiren)-Ni Kompleksi

P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co:Poli(Diatonolaminometilstiren%13-ko-Stiren)-Co Kompleksi

P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹ : Poli(Diatonolaminometilstiren%38-ko-Stiren) Ligandı

P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Ni:Poli(Diatonolaminometilstiren%38-ko-Stiren)-Ni Kompleksi

P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Co:Poli(Diatonolaminometilstiren%38-ko-Stiren)-Co Kompleksi



1. GİRİŞ

Polimerler, hafif, ucuz, mekanik özellikleri, çoğu kez iyi, kolay şekil verilebilen değişik amaçlarda kullanılabilen uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan malzemelerdir. Bu üstün özellikleri sayesinde, yalnız kimyayla uğraşanların değil makine, endüstri ve fizik mühendisliği, tekstil sektöründe çalışanların da ilgisini çekmiştir. Biyofizik, biyokimya, tıp ve moleküler biyolojide de polimerlerin önemi oldukça yüksektir. Bunun sonucu olarak da polimer kimyası sözü edilen birçok bilim dalını kapsamaktadır [1].

Polimerlerin kendine has bu özellikleri onları ayrı bir madde grubu olarak tanımlar ve küçük molekül kütleli maddelerden farklı özelliklere sahip olmalarından ileri gelmektedir. Polimerlerin, çözelti özellikleri, fiziksel halleri, makromolekülün dönme yeteneği ve bu gibi diğer farklı özellikleri aslında yüksek molekül kütlelerinin bir fonksiyonu olarak ortaya çıkmaktadır. Küçük molekül kütleli bileşiklerin çözeltilerinden farklı olarak büyük viskozitelere sahip olmaları, çözücülerde zor çözünmeleri, büyük molekül kütlelerine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır [2].

1.1. Koordinasyon Polimerleri Hakkında Genel Bilgi

Makromolekül metal kompleksleri, ilginç ve polimer matriksten dolayı düşük molekül ağırlıklı analoglarından farklı spesifik karakteristiklere sahiptir. Son yıllarda polimer metal kompleksleri oldukça fonksiyonel özelliklere sahip oldukları için birçok kimyacının ilgi alanı olmuştur [3-4]. Koordinasyon polimerizasyonu 1950'lerde Ziegler ve Natta tarafından kendi adlarıyla anılan Ziegler-Natta katalizörlerinin polimer sentezinde kullanılmasıdır [1]. Koordinasyon bileşikleri; sayıları çoğunlukla yükseltgenme sayısını veya merkez atom ya da iyonun değerliğini aşan moleküllerin veya iyonların bağlandığı bir merkez atom veya iyon içeren bir bileşik olarak tanımlanır. Merkez metal katyonuna koordine kovalent bağla simetrik düzene sahip bir şekilde bağlanan bu gruplar ligand adını alırlar. Polimer metal kompleksi metal iyonlarının koordine kovalent bağ ile liganda bağlandığı polimerler ve metal iyonlarından oluşur. Ligand polimer azot, oksijen, kükürt ve fosfor donör atomlardan [5] monomerlerin polimerizasyonu veya koordine yeteneği düşük olan molekül ağırlığına sahip kimyasal türler ile polimerlerin tepkimeleri sonucunda birbirlerine sıkıca bağlanmış kısımlar içerirler. Sentezleri anorganik metal katyonlarla organik yapı polimerin birleşmesiyle oluşur. Metal katyonları karakteristik kataliz davranışı göstererek polimerlerle birleşirler. Pek çok

sentetik polimer-metal kompleksinin yüksek kataliz etkisi bulunmuştur. Bir organik polimerin sentezi anorganik bir şekilde sonuçlanır. Polimer zincirine bağlanan metal iyonları karakteristik katalitik yapıda bağlanır. Bunlar molekül ağırlığı düşük ilk durumlarından farklılık gösterirler [6].

1.2. Polimer-Metal Kompleksleri

Polimer-metal kompleksleri polimerlerin önemli bir sınıflandırmasıdır ki geçiş metal iyonlarıyla polimerik ligandların koordinasyonu ile oluşurlar. Polimer-metal kompleksler önemli ilginç özelliklerinden dolayı ekonomik potansiyel ve homojen sistemler için bir avantajdır [7]. Bir polimer-metal kompleks bir metal iyon ile bir makromoleküler matriks üzerinde sabitlenmiş bir ligand işlevinin reaksiyonundan elde edilen bir koordinasyon kompleksidir. Ligand işlevinin yapısal çevresi metal iyonları ile polimerik ligandların kompleks oluşturma kabiliyetlerinin tayininde anahtar faktörlerden biridir. Bir polimerde bir ligand düşük molekül ağırlıklı bir liganda kıyasla yapısal çevresinin çokluğuna tabidir. Bundan dolayı türetilmiş polimer metal komplekslerinin fizikokimyasal özellikleri polimer desteklerine de bağlıdır. Polimer omurgasının yapısı çapraz bağlanma derecesi, metal merkezinin koordinasyon geometrisi ve ligandın yapısı, polimer-metal komplekslerinin termal kararlılığının belirleyicisidirler [8].

Bunun için polimer destekli reaktifler çeşitli ligandlar ile kimyasal olarak modifiye edilen polimerlerdir. Bu modifiye metaryeller iyon dönüştürücü olarak önemlidirler. Çünkü onlar istenen seçicilikte uygun iyonofor reaktiflerle hazırlanabilirler. Böyle ligandlar, aminler, tioller, hidroksi amino asitler ve makrosiklikler içerirler [9]. Polimer destekli ligandlar oldukça yüksek mekanik ve kimyasal kararlılığa sahiptirler ve metal iyonlarını tutma kapasiteleri oldukça yüksektir [4]. Polimer destekli ligandlar ayırma bilminde uygulamalar için metal iyonlarının kompleksleşmesinde, organik reaksiyonlarda (katalizör olarak) ve analitik kimyada yaygın olarak kullanılırlar.

Polimer ile metal iyonları arasında gerçekleşen kompleks oluşturma ile ilgili çalışmaların H.Nishikowa ve E.T. Suchida isimli bilim adamları tarafından başlatıldığı bilinmektedir. Polimer-metal komplekslerinin sentezi, yapısı ve özellikleri ile ilgili birçok çalışma literatürlerde vardır. Poli(etilenimin) [10], poli(vinilalkol) [11], poli(akrilonitril-ko-vinilasetat) [12]. Bu polimerler başarılı bir şekilde hazırlanmıştır.

1.3. Polimer-Metal Komplekslerinin Sınıflandırılması

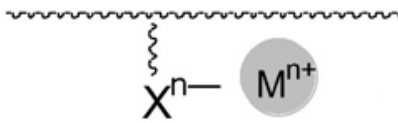
Polimer zincirinin yapısına metal katyonların bağlanmasıyla polimerlerin kimyasal ve fiziksel özelliklerinde değişim yarattığı için bu tür bileşiklerin sentezlenmesi yeni bir araştırma konusu olarak ortaya çıkmaktadır.

Polimer-metal kompleksleri metalin bulunduğu pozisyona göre farklı gruplara ayrılabilirler. Buna hazırlama metodu ile karar verilir. Bu metot bir polimer ve iyonu arasında sıkıca bağlanan ligandır. Kompleksleşmesini, polifonksiyonel ligandın metal iyonu ile kompleksleşmesini ve metal içeren monomerlerle olan reaksiyonunu içeririr [6].

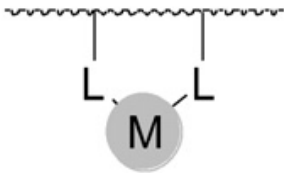
Polimer-metal kompleksleri bağlanma şekillerine göre Ciardelli ve ark. tarafından 1996 yılında sınıflandırılmıştır.

I. sınıf polimer metal komplekslerinde metal katyonu uzun polimer molekülünde yan zincire veya molekülün yüzeyine elektrostatik etkileşimle bağlanır.

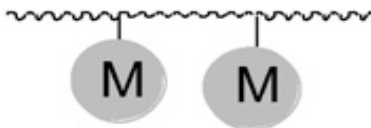
1. * Metal iyonu polimer zincirine elektrostatik etkileşimle bağlanır.



* Metal, polimer zincirine koordinasyon bağı ile bağlanır.



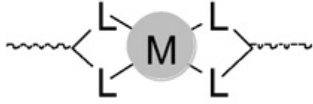
* Metal, polimer zincirine pendant grup olarak koordinasyon bağı ile bağlanır.



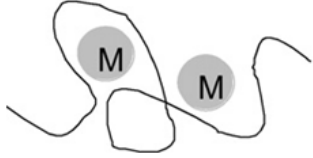
2. II. sınıf polimer-metal komplekslerinde; metal, kovalent bağ ile bağlanan polimer zincirinin bir parçasıdır.



veya polimer zincirine metal katyonu kovalent bağ ile bağlanır.



3. III. sınıf polimer metal komplekslerinde; metal katyonu uzun polimer zinciri ile fiziksel etkileşim içerisine girer [3, 13].



1.4. Metal-İçeren Monomerlerin Polimerizasyonu

Doymamış yapı veya aktif fonksiyonel grup bulunduran monomerler, metaller ve uygun başlatıcılarla bir araya geldiklerinde polimer-metal kompleksleri sentezlenir.

Örneğin platin metali içeren polimerler kompleksi iki yolla sentezlenir. İlk olarak platin metalinin bağlı olduğu monomerin bir başlatıcı ile polimerleştirilmesidir. ikincisi ise başlatıcılarla polimerleştirilen monomerin platin içeren moleküller ile tepkimesiyle olmasıdır.

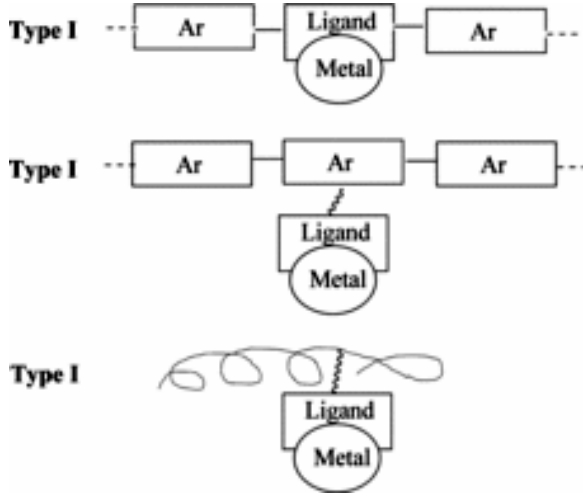
Farklı bir yöntem ise metal içeren monomerlerin elektropolimerizasyonudur. Bu yöntemle elde edilen metal komplekslerinin saflığı diğer yöntemlerle elde edilen polimer metal komplekslerine göre daha yüksek saflıkta olmasıdır.

Zincir polimerizasyon tepkimeleri (anyonik, katyonik, radikalik), halka açılma oksidatif katılma kullanılan diğer yöntemlerdir [14].

1.5. Polimer-Metal Komplekslerinin Yapısı

Genelde optoelektronik fonksiyon yapısına göre polimer-metal kompleksler iki bileşenden oluşmaktadır. Bunlardan biri omurgasıdır ki bu da iki sınıfa ayrılır. Yani konjuge ve konjuge olmayan yapılar. Diğeri ise polimerin ana zincir veya yan zinciri olarak tanımlanan geçiş metal kompleks birimidir. Böylece, polimer omurgasının farklı oluşu ve polimerdeki geçiş metali kompleksinin bağlanış pozisyonuna göre polimer-metal kompleksleri taşıyan optoelektronik fonksiyonları 3 sınıfa ayrılmaktadır.

1. Ana zincirdeki geçiş metal kompleksleri içeren konjuge polimerler.
2. Yan zincirde geçiş metal kompleksleri içeren konjuge polimerler.
3. Geçiş metal kompleksleri içeren konjuge olmayan polimerler.



Şekil 1.1. Optoelektronik fonksiyonları ihtiva eden polimer-metal komplekslerinin tipleri

Konjuge olmayan polimerler konjuge polimerlerle kıyaslandığında konjuge polimerlerinin yarı iletken davranış sergiledikleri ve daha üstün optoelektronik özelliklere sahip oldukları gözlenmiştir. Yüksek floresans etki, yük taşıma özellikleri iyi kimyasal ve termal kararlılık gibi. Bundan dolayı, konjuge polimer omurgasına dayalı Tip I ve II polimerler optoelektronik uygulamalarda daha fazla araştırmacının ilgisini çekmiştir.

1.6. Polimer-Metal Komplekslerinin Sentezi

Genel olarak optoelektronik fonksiyonlar ihtiva eden polimer metal komplekslerin sentezinde iki sentetik metot önerilmiştir. Bunlardan biri, koordinasyon-polimerizasyon metodu, diğeri ise polimerizasyon-koordinasyon metodudur. Üç polimer sınıfının tümü bu iki metotla sentezlenebilir (Şekil 1.2.-1.3.).

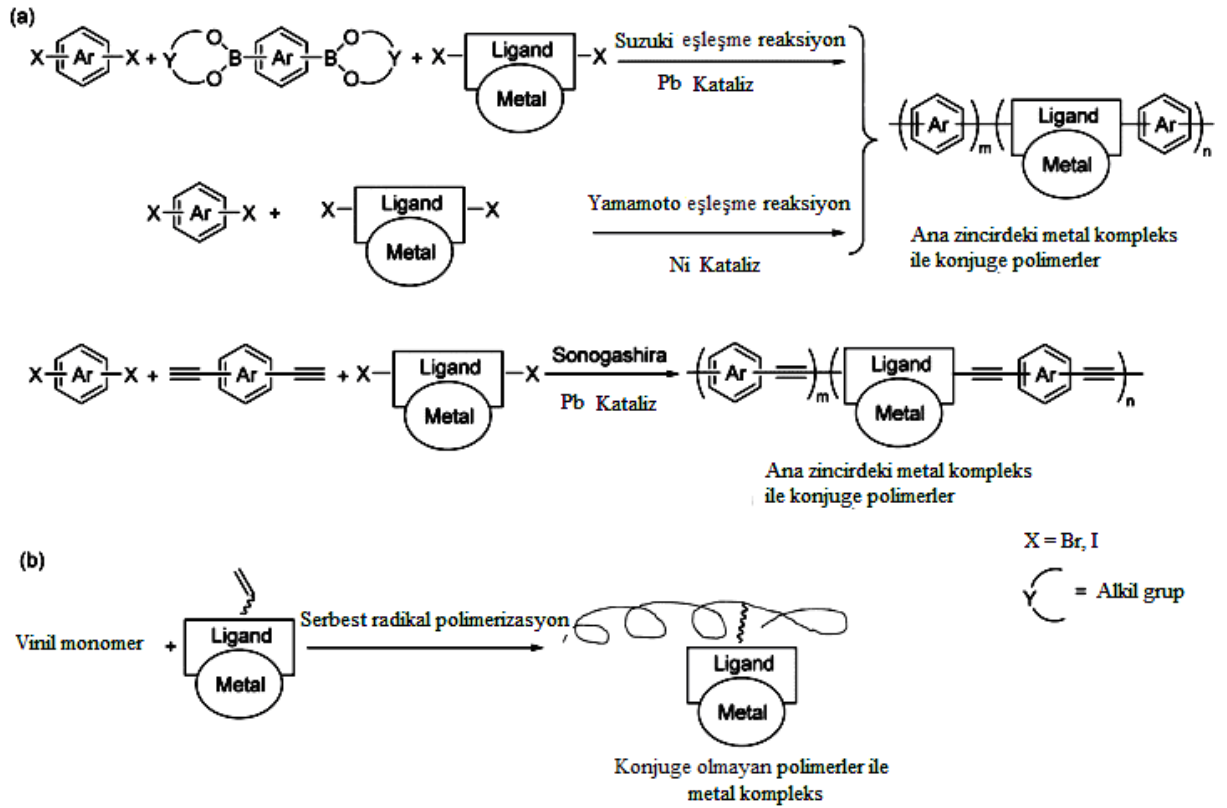
Koordinasyon-polimerizasyon metodu için ilk önce bir geçiş metal kompleks monomeri sentezlenir. Sonra bu monomer hedef polimeri elde etmek için farklı polimerizasyon reaksiyonlarıyla diğeri monomerler ile kopolimerleri sentezlenir (Şekil 1.2.). Örneğin optoelektronik fonksiyonları taşıyan konjuge polimer-metal kompleksler sentezlemek için genellikle Ni-katalizörlü Yamamoto, reaksiyon Pd katalizörlü Suzuki eşleşme reaksiyonu ve Sanogashira polikondenzasyon metotları uygulanır.

Konjuge olmayan polimerlerin sentezi için kontrollü radikal polimerizasyon tekniklerini içeren serbest radikal polimerizasyon tekniği kullanılır ki, bu en etkili sentezleme yöntemidir.

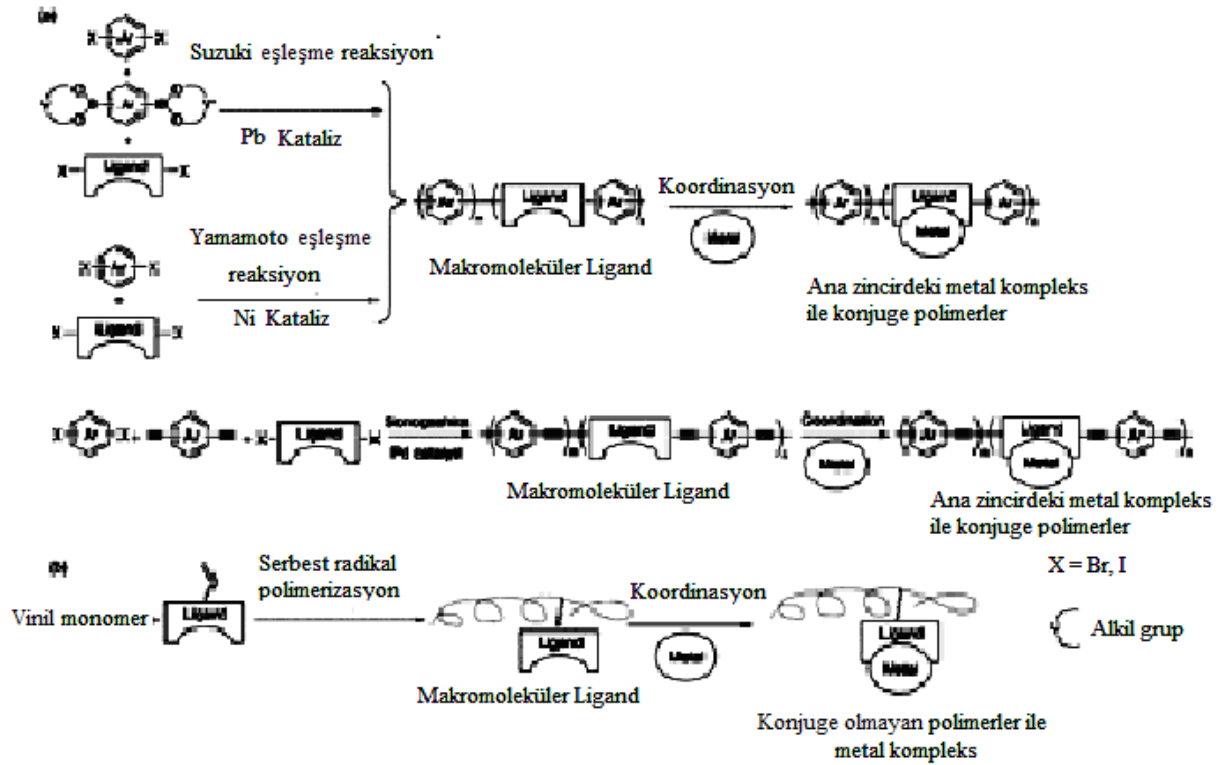
Koordinasyon-polimer metodu için bir geçiş-metal kompleksi çok kararlı olmalıdır ve devam eden polimerizasyon süresi boyunca ayrışmamalıdır. Bu metotla elde edilen

polimerler koordinatlanmayan ligand birimleri sayesinde bozukluk içermediklerinden istenen optoelektronik özelliklere ulaşmak için çok faydalıdır.

Polimerizasyon-koordinasyon metodu için ilk önce polimerizasyon reaksiyonu ile moleküler ligand sentezlenir. Sonra, polimer geçiş metal kompleks (PTMC) taşıyan optoelektronik fonksiyonlu makromoleküler ligandlar ve geçiş-metal iyonları arasındaki bir koordinasyon reaksiyonu sonrasında elde edilir. (Şekil 1.3). Bu sentetik metot genellikle polimerizasyon işleminde kararsız metal kompleksleri için uygundur. Bu metot için bütün koordinasyon mesafelerinin (boşluklarının) metal iyonlarıyla kompleksler oluşturmasını sağlamak zordur [15].



Şekil 1.2. a. Konjuge ve konjuge olmayan polimerlerin, b. koordinasyon-polimerizasyon yöntemleri üzerinden optoelektronik fonksiyon içeren polimer-metal komplekslerin sentez metotları



Şekil 1.3. a. Konjuge ve konjuge olmayan polimerlerin, b. Polimerizasyon-kordinasyon yöntemleri üzerinden optoelektronik fonksiyon içeren polimer-metal komplekslerin sentez metotları

1.7. Polimer-Metal Komplekslerinin Kullanım Alanları

Metal içeren polimerler elektronik materyallerde (notbook bilgisayarlar, mobil telefonlar, dijital kameralar ve bataryalarda ve katı hallerdeki pillerde [16-17], endüstriyel atık sularda, metal iyonların seçiciliğinde [18], nükleer kimyada, organik sentezlerde, su kirliliğinin kontrolünde, hava kirliliği ve hidrometalurjide, polimer ilaç graftlarında, eser element analizlerine [19-24], katı polimer elektrotlarda [25] ve kapasitörler [26] gibi geniş kullanım alanlarına sahiptirler. Ayrıca bu polimerler yüksek enerjili materyaller [27], iyon değiştirici [28], yarı iletkenler [29] ve antioksidanlar [30] kalıplama materyaller olarak da kullanılırlar.

1.8. Polimerlerde Dielektriksel Özellikler

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi olan maddeler olarak bilinirler. Bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı, kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenebilmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün

özellikleridir. Polimerlerin de iletken karaktere sahip olabileceği ilk kez poliasetilen ile ilgili çalışmalarda anlaşılmıştır. Polimerlerin daha önce sözü edilen üstünlüklerinin metallerin elektriksel özellikleri ile birleştirilmesi polimer kimyası alanında oldukça önemlidir. Bu nedenle iletken polimerler üzerine yapılan çalışmalar yoğun şekilde sürdürülmektedir [31].

Metaller ise; elektriksel iletkenliği yüksek, üstün mekaniksel özelliklere sahip bir başka madde gurubunu oluşturur. Ancak, metaller polimerlerden ağırdırlar, pahalıdırlar ve polimerler gibi kolayca şekillendirilemezler. Korozyona meyilli olmaları gibi dezavantajları bulunmaktadır. Benzer şekilde metalik yapıdaki yarı iletkenlerin kırılğan olmaları, saflaştırma ve işlenmelerinin güç olması gibi olumsuzlukları vardır.

Metallerin elektriksel iletkenlik ve mekaniksel özelliklerini, polimerlerin özellikleriyle birleştirerek bir tek malzemede toplayabilmek her zaman ilgi çeken bir araştırma konusu olmuştur.

Bu amaçla yapılan ilk çalışmalar, polimerlerin uygun iletken maddelerle karışımlarının hazırlanmasına yöneliktir. Denenen yollardan birisi, polimerlere metal tozları gibi parçacıkların katılması ve iletkenliğin polimer örgüsüne sokulan metal faz üzerinden sağlanması olmuştur. Polimer içerisinde uygun bir tuz çözüp iyonik iletkenlikten yararlanmak bir başka yaklaşımdır. Her iki yöntemde de polimer, iletkenliği sağlayan parçacıklar için bir bağlayıcı faz olarak işlev yaparak ve kendisi elektrik iletimine katılmaz. Sözü edilen yöntemlerle polimerlere ancak belli düzeyde iletkenlik kazandırılabilir [1].

1.9. İletken Materyal-Polimer Filmleri

Yalıtkan polimerleri iletken polimerlere dönüştürmek için metal veya grafit gibi iletken özelliğe sahip maddelerin polimerlere katılması yöntemiyle oluşturulabilirler. Polimer zincirine metallerin katılması ile oldukça yüksek iletkenliğe sahip (1,0 S/cm) filmler elde edilir. Bu filmlerde elektronik iletkenlik değeri iletken maddeler arasındaki temas derecesine bağlıdır. Örneğin poliakrilonitril veya poliesterlerin pirolizi ile yarı iletken özelliklerine sahip iletkenlik gösteren materyal verirler [31].

1.10. İletken Polimerlerin Yapısı

Polimerler ile ilgili dielektrik çalışmalar 1958 yılında başlamıştır. Polimerlerin elektrik endüstrisinde kullanımları, moleküler hareketlilik ve relaksasyon süreleri ile ilgili dielektrik özelliklerin incelenmesi ile ilgili birçok çalışma yapılmıştır. Materyale, dışarıdan bir elektrik

alan uygulandığı zaman enerji depolama yeteneğine sahipse “dielektrik” olarak sınıflandırılır. Dielektrik sabiti (Permitivite ya da elektriksel geçirgenlik) bir alanın etkisi altında dış elektrik bölgede ne kadar enerji saklandığını ve malzeme içerisinde ne kadar enerji kaybolduğunu gösterir. Materyalin dielektrik sabiti iki elektrik yük arasındaki elektrostatik kuvveti azaltan bir miktardır.

Dielektrik malzemeler elektriği iletmezler, ancak uygulanan elektrik alandan etkilenirler. Elektrik alan etkisinde, elektron ve atomlar yer değiştirir. Bunun sonucunda elektrik yük merkezleri kayar ve elektriksel kutuplanma oluşur. Oluşan elektriksel dipoller, dielektrik malzeme yüzeyinde elektriksel yük birikimi sağlar. Bunun için kondansatör yapımında kullanılırlar. Yalıtkan olarak kullanılmalarının nedeni, elektrik devresinde yük transferini engellemeleridir [32]. İletken polimer kavramı, kendi örgüsü içerisindeki elektronlarla yeterli düzeyde elektriksel iletkenliği sağlayan polimerler için kullanılır.

Polimerlerin elektronik iletkenlik gösterebilmesi için polimer örgüsünde, elektronların zincir boyunca taşınmasını sağlayan uygun yerlerin bulunması gerekir. Bu koşulu ana zincirde konjuge çift bağları bulunan polimerler sağlar. Konjügasyon yüksek düzeyde iletkenlik için tek başına yeterli değildir. Konjüge çift bağlı polimerlerin iletkenliği dop işlemiyle artırılır. Dop işlemiyle polimer yapısına iletkenliği sağlayacak olan elektronlar verilir ya da elektronlar alınarak polimer örgüsünde artı yüklü boşluklar oluşturulur. Artı yüklü bir boşluğa başka bir yerden atlayan elektron, geldiği yerde de artı yüklü boşluk oluşturacaktır. Bu işlemler ard arda zincir boyunca yinelenerek elektrik iletilir [1].

Polimerlerin dielektrik özellikleri ile ilgili yapılan çalışmalarda genellikle dielektrik sabitinin ve dielektrik kayıpların sıcaklığa ve frekansa bağlı olarak değişimleri incelenmiştir [32]. Maddelerin katı hallerinin dielektrik sabitlerinin ölçümü DF (Kayıp faktörü) ve C (kapasitans) değerlerinden faydalanılarak aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır [33].

$$\epsilon = C \frac{d}{\epsilon_0 A}$$

$$DF = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

C: Numunenin kapasitansı (F)

ϵ' : Dielektrik sabiti

A: Numunenin alanı (m²)

ϵ_0 : Boşluk dielektrik sabiti (8,85x10⁻¹² F/m)

d: Numunenin çapı (m)

ϵ'' : Dielektrik kayıp faktörü

1.11. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

1.11.1. Isısal Geçişler

Termal analiz, malzemeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında maddenin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup yöntemlerdir. Bu program ısıtma, soğutma ya da sabit bir sıcaklıkta tutma veya bunlardan bazılarının birlikteliği ile olabilir [34].

Polimerlerde yumuşama sıcaklığı T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m , maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirlemede en önemli etkenlerdir. Yarı kristal bir polimerin katı halde kullanılması için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m 'in altında olması gerekir. Diğer yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa T_g 'nin üstünde T_m 'in altındaki bir sıcaklıkta olmalıdır. Camı geçiş sıcaklığı T_g katı halden elastik hale geçişi temsil eder. Erime sıcaklığı T_m ise, polimer katı halden sıvı hale geçişi gösterir. Isısal geçişleri belirlemek için, polimerlerin bazı özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gereklidir. Örneğin camı geçiş ve erime sıcaklıkları, spesifik hacim, kırılma indisi dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişmesi gibidir. Isısal geçişlerin termal yöntemlerde; Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

1.11.1.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analizde kontrol edilen bir atmosferdeki bir numunenin kütlesi zamanın ve ya sıcaklığının bir fonksiyonu olarak sıcaklığa (zamanla doğrusal olarak) karşı kaydedilebilir. Kütlenin veya kütle yüzdesinin zamana, sıcaklığa ve atmosferdeki değişime karşı grafiği, termogram veya termal bozunma eğrisi olarak adlandırılır. Örnek sıcaklığı 1500-2000°C gibi yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılırken ağırlığı sürekli olarak izlenir [35].

Termogramlar bir ısıtma hızında veya birden çok ısıtma hızında kaydedilirler. Termogramlardan faydalanılarak termal enerjinin, numunenin kütlesine nasıl tesir ettiği bulunabilir. Numunenin, ara ürünün, varsa artık maddenin bileşimi ve kararlılığı hakkında bilgi edinilebilir. Ayrıca termogramlar kimyasal reaksiyonların mekanizmalarını ve termodinamiğini açıklayabilir [36].

1.11.1.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analizde bir kimyasal sistem ile inert bir referans bileşik arasındaki sıcaklık farkı ölçülerek sistemin absorpladığı ısı gözlenir. Çalışmada sistem ve referansın sıcaklıkları sabit bir hızda arttırılırken örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın fonksiyonu olarak izlenir [37].

DTA doğal ve sentetik ürünlerin bileşimlerinin ve termal özelliklerini tayin etmede yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca saf silikatlar, killeri, ferritler, seramikler, katalizörler ve camlar gibi inorganik bileşiklerin termal özellikleri ile ilgili ölçümlerde de kullanılır. En önemli kullanım alanlarından birisi de faz geçişleri ile ilgili çalışmalarda faz diyagramlarının oluşturulmasıdır. Polimer çalışmalarında ve karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılan güçlü bir tekniktir. Örneğin bozunması ve uçuculuğu saptanabilir. Kristalizasyon, faz değişimi, katı haldeki homojen reaksiyonlar ve parçalanma gibi ağırlık değişimine yol açmayan değişiklikler incelenebilir. Polimer gibi yarı kristal maddelerin kristal ya da amorf yapıda olup olmadığı belirlenebilir [38].

1.11.1.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

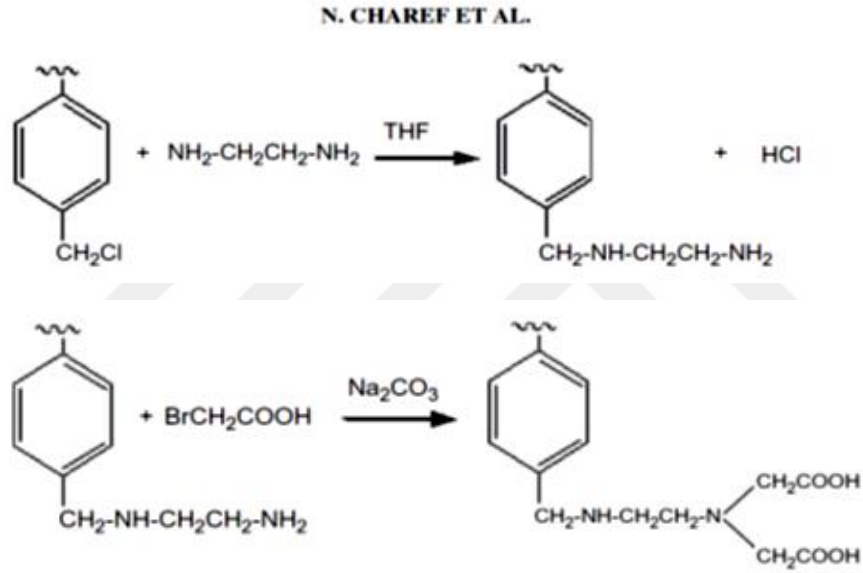
Diferansiyel taramalı kalorimetre, numune ve referansa ısı akışı arasındaki farklı, kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın fonksiyonu olarak inceleyen termal bir yöntem olarak tanımlanır. Diferansiyel taramalı kalorimetre ile diferansiyel termal analiz arasındaki temel fark, birincisinin enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntem olması, diğerinin ise sıcaklık farkı ölçümüne dayanmasıdır.

DSC yöntemi ile çok değişik türde malzemelerin (polimerler, elastomerler, metaller, alaşımlar, seramikler, gıda maddeleri, ilaçlar, vb.) farklı termal özelliklerini belirlemek mümkündür [39].

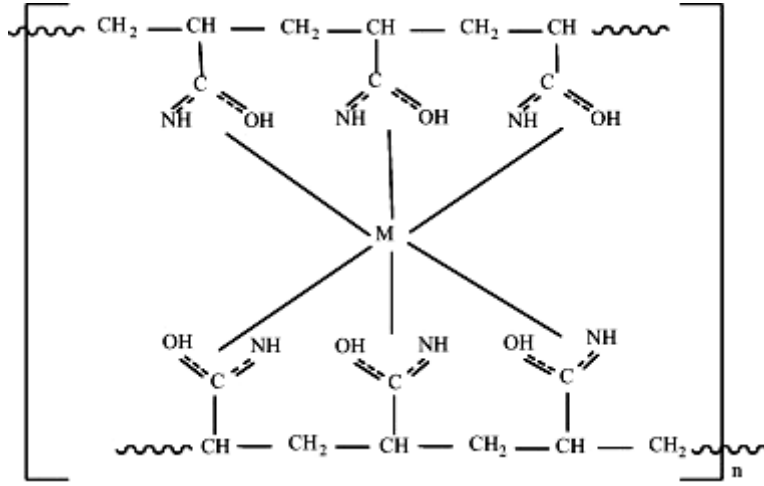
- Camsı geçiş sıcaklığı,
- Erime ve kristalleşme sıcaklığı,
- Erime ve kristalleşme entalpisi,
- Polimer malzemelerin kristalleşme derecesi,
- Polimerlerin oksidasyon indüksiyon süresi,
- Isı kapasitesi,
- Faz dönüşümleri, v.b.

1.12. Modifikasyon ve Polimer-Metal Kompleksleri İle İlgili Literatür Çalışmaları

Noureddine Charef ve ark. 2012 yılında yeni bir polistiren destekli etilen diamin asetik asit resini sentezlemişler. Bu resinin şelat davranışlarını sulu çözeltide $+2$ yüklü Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} ve Pb^{+2} metal iyonlarını kullanarak incelemişlerdir. Toplu denge deneyleri, zaman, pH, metal iyon miktarı ve polimer kütlesinin bir fonksiyonu olarak yürütülmüştür. Polimerde tutunan metal iyon miktarı AAS kullanılarak tayin edilmiştir. İncelemeler sonucunda resinin yüksek kapasite sergilediği ve Cu^{+2} adsorpsiyonunun daha fazla belirgin olduğu görülmüştür. Resinin metal iyonunu tutma sırası $\text{Cu}^{+2} > \text{Zn}^{+2} > \text{Ni}^{+2} > \text{Pb}^{+2}$ olarak bulunmuştur. Resinlerin çeşitli metal iyonlarıyla adsorpsiyon ve bağlanma kapasiteleri tartışılmıştır [5].

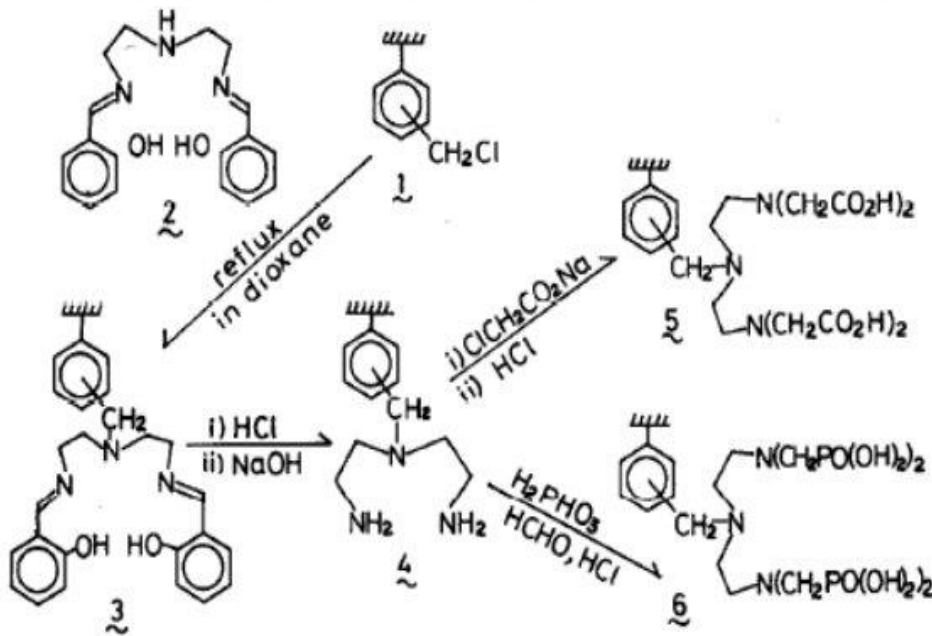


Mamdouh ve arkadaşları (2015) tarafından bazı geçiş metalleri (Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Cr^{+3} , Mn^{+2} ve Fe^{+3}) ile poliamid kompleksleri hazırlanmış , bu komplekslerin element analizi, IR, UV-VIS, manyetik ölçümleri ve termal analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edilmiştir [40].



Lamies Shahudu ve ark. (1997), yeni bir şelat polimer ve onun metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Karakterizasyonda elemental analiz, FT-IR, NMR, TGA ve DTA kullanmışlardır [41].

Toshishige M. Suzuki ve ark.(1984). Dietil türevlerini içeren bir seri stiren-divinil benzen kopolimer resinler hazırlamış ve karakterize etmişlerdir. Multidentat ligantlar iç içe karmaşık köprülü yapılara sebep olmadan polimer matriksine kovalent bağla bağlanmışlardır. Elde edilen şelat resinlerin metal iyonlarını tutma özelliklerini araştırmışlardır [42].

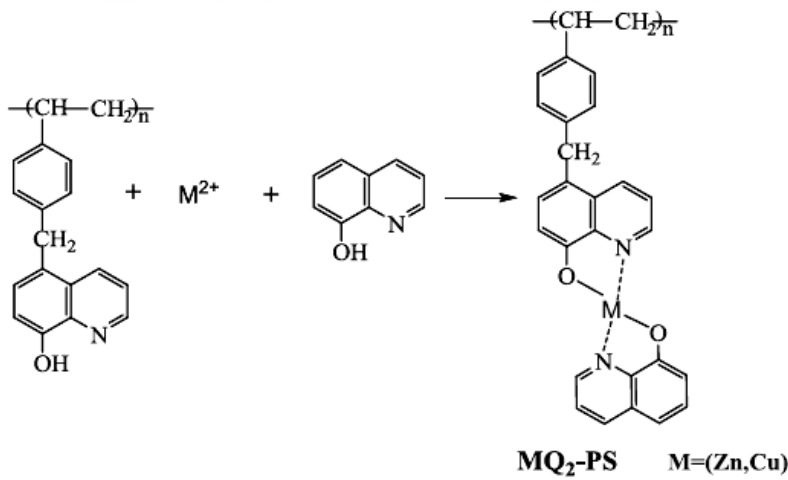


T. Kaliyappan ve ark.(1996), yeni bir metal şelat polimer ve Ni(II) ve Cu(II) ile polimer komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonunu yapmışlardır. Elde edilen polimer metal komplekslerinin karakterizasyonunda element analiz ve spektral yöntemler

kullanılmıştır. Ayrıca polimer metal komplekslerinin termal davranışları ve bunların katalitik aktiviteleri araştırılmıştır [43].

Ying He ve ark. (2011). Suda suzuki çapraz eşleşme (kenetlenme) reaksiyonları için katalizör olarak dietanolamin fonksiyonel gruplu polimer destekli paladyum kompleksini sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir [44].

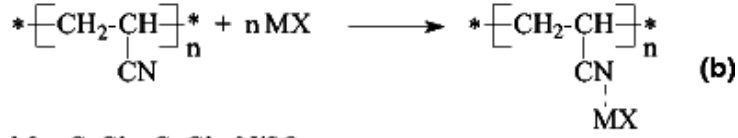
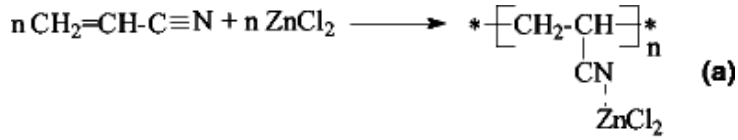
Baojiao Gao ve ark. (2013), polistiren içeren yan gruplu hydroxyguinoline ile Cu (II), Zn (II) ve Al (III) polimer komplekslerinin sentezi ve luminesans özelliklerini araştırmışlardır. Karakterizasyonunda FT-IR, ¹H-NMR ve TGA teknikleri kullanılmış. Luminesans özellikleri ise UV/VIS adsorpsiyon floresans emisyon spektrumları ile incelenmiş [45].



G.K Projapati ve ark (2011). PVA-PEG-Al₂O₃-MI (M: Na, K, Ag) kompleks polimer elektrolitlerin elektriksel ve dielektriksel özelliklerini kıyaslama çalışmaları yapmışlardır. Bu örneklerin yapısal özelliklerini XRD, DSC, FT-IR ve B-G spektroskopi yöntemlerini kullanarak yapmışlardır. İyonik iletkenlik ve dielektriksel özelliklerini 30-170⁰C arasında LC₂ meter aleti ile tayin etmişlerdir [46].

M.A. Abd El Ghaffar ve ark.(2010). Glisidil diethanol amin ile modifiye ederek (GMA-DEA) resinlerini sentezleyip, bunun EMA ve BMA ile kopolimerleri selat resinlerini hazırlamışlardır. Daha sonra bu şelat resinlerin farklı metal iyonları ile (Cu⁺², Ca⁺², Ni⁺², Fe⁺³ ve Cr⁺²) komplekslerini oluşturmuşlardır. Karakterizasyonda FT-IR, kütle TEM, TGA ve UV-VIS spektropotometrelerini kullanmışlardır [47].

15



$\text{M} = \text{CuCl}_2, \text{CoCl}_2, \text{NiSO}_4$

B.L. Rivas ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada poli(melaik asit)ve Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) ile polimer-metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Element analizi hem de magnetik, spektral ve termal özellikleri ilave olarak da şelatların elektriksel iletkenlikleri ve geometrik yapıları araştırılmıştır [49].

Tansır Ahamad ve ark. 2010'da metal ihtiva eden epoksi polimerlerin termal ve mikrobiyal direnç özelliklerini incelemişlerdir. Kondenzasyon metodu ile alkali metal kompleksli Schiff baz ile epiklorhidrin'in bir seri metal ihtiva eden epoksi polimerleri sentezlemişlerdir. Schiff baz 1.2 mol oranında 2,6-dihidroksi 1-naftaldehit ve o-fenilendiamin ve metal asetatlardan hazırlanmıştır. Sentezlenen bütün epoksi polimerler spektral, element ve termal analiz yöntemleriyle karakterize edilmiştir. Fizikokimyasal özellikleri viskozite, epoksi değeri, hidroksil ve klor miktarları standart yöntemlerle ölçülmüştür. Antimikrobiyal özellikleri S. Avreas, B. Subtil ve E. Coli, P. Aeruqinosa metodu ile gerçekleştirilmiştir [50].

2. MATERYAL VE METOD

2.1. Kullanılan Cihazlar

- Tartımlar için elektronik terazi: Chyo J.L. 180 model
- ^1H -NMR spektrumlarının alınması için AVENCE III Bruker marka 400 MHz ^1H – NMR, ^{13}C -NMR spektroskopisi
- IR spektrumların kaydı için Perkin Elmer Spectrum One FT-IR spektrometresi
- Polimerlerin DSC ölçümleri için SHIMADZU DSC-50 marka DSC-50 termobalans
- Polimerin ortalama molekül ağırlığı tayini için AGİLENT 1100 series Gel Permeation Chromatography (GPC).
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU DTG-60 AH marka TGA-60 ve SHIMADZU marka TGA-50 termobalans
- Polimerlerin DTA eğrileri için SHIMADZU DTG-60 AH marka TGA-60 termobalans
- Erime noktası tayini için Stuart SMP30 cihaz
- Kurutma işlemleri için Nuve EV-018 marka vakumlu etüv
- Karıştırma işlemi için Jubbo ET 401 marka magnetik karıştırıcı
- Elemental analiz için THERMO (SCIENTIFIC) marka FLASH 2000 model ORGANIC ELEMENTAL ANALYZER, Adıyaman Üniversitesi
- Polimerlerin SEM görüntüleri ZEISS, EVO LS10, Adıyaman Üniversitesi
- Dielektrik ölçümler için Quadtech 7600 Precision LCR meter
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı) ve termostat
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı, geri soğutucu ve küçük numune şişeleri

2.2. Kullanılan Kimyasal Maddeler

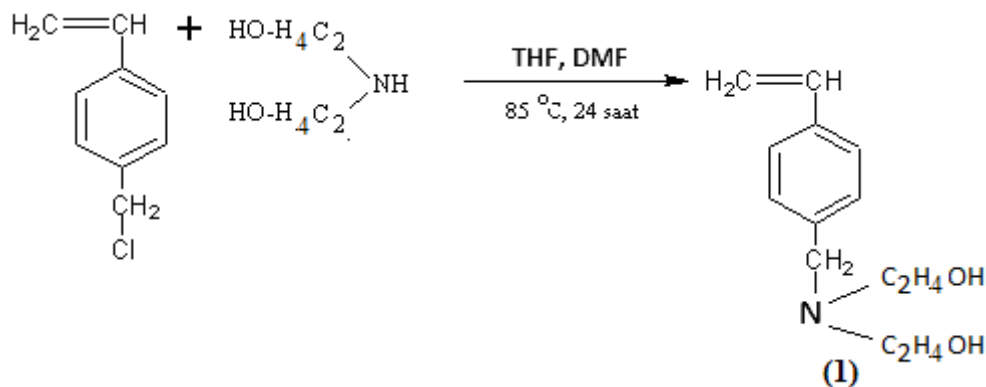
Ligand sentezi için;

- 4-klormetil stiren (KMS)

- Dietanolamin (DEA)
- Stiren
- Başlatıcılar: Radikalik polimerizasyon için AIBN(2,2'-Azobisizobutironitril)
- Kurutucular: Susuz magnezyum sülfat (MgSO₄)
- Durdurucu: Hidrokinon
- Çözücüler: tetrahidrofuran, dimetilformamit, 1,4-dioksan, etil alkol
- Çöktürücüler: Etil alkol, n-hekzan, dietil eter
- İnert gaz: Argon gazı
- Metal iyonları; Co(CH₃COO)₂.4H₂O, Ni(CH₃COO)₂.4H₂O

2.3. 4-Klormetil Stiren (KMS)'in Dietanolamin (DEA) ile Modifikasyonu (4-dietanolaminometil stiren (DEAMSt))

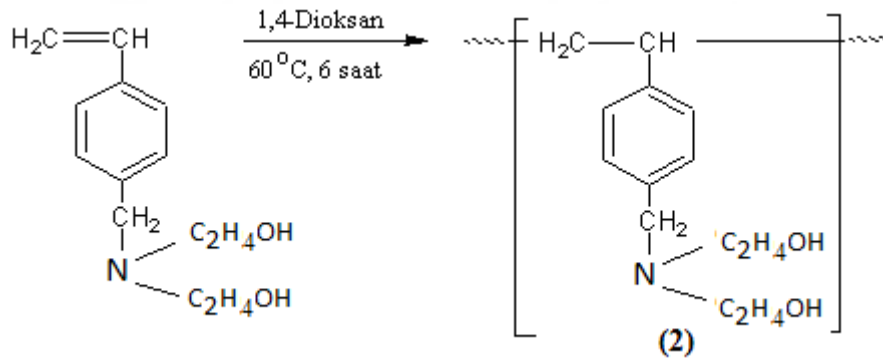
4-Klormetilstiren'in dietanol aminle modifikasyonu [51-52] kaynağına göre yapıldı. İki ağızlı 250 ml'lik reaksiyon balonuna 15 g (0.098 mol) 4-klormetil stiren ve 11.36 g (0.108 mol) dietanolamin konuldu. Sonra çözücü olarak 10 ml THF - 20 ml DMF ilavesi yapıldı. Daha sonra (12 g, 0.143 mol) NaHCO₃ ilave edilerek, magnetik karıştırıcı üzerinde ve geri soğutucu ortamında 85 °C'de modifiye (DEAMSt) monomeri sentezlendi. Reaksiyona 24 saat devam edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözücü vakum altında uzaklaştırıldı. (DEAMSt) monomeri % 5 lik NaOH çözeltisi ile ortamdaki hidrokinonu uzaklaştırmak için üç kez yıkandı. Organik faz kapalı bir kap içerisinde susuz MgSO₄ üzerinde soğuk ortamda nemin uzaklaştırılması için 24 saat bekletildi. Ardından karışım süzülerek çözücüler 85-90 °C aralığında evaporatör yardımıyla buharlaştırıldı. Ürünün yapısı FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR tekniği ile karakterize edildi. Şekil 2.1.'de (DEAMSt) monomerinin sentez reaksiyonu verildi.



Şekil 2.1. 4-dietanolaminometil stiren (DEAMSt) monomer' nin sentez reaksiyonu

2.4. Ligand Olarak Kullanılan Modifiye (DEAMSt)'nin Homopolimerizasyonu (P(DEAMSt)L¹)

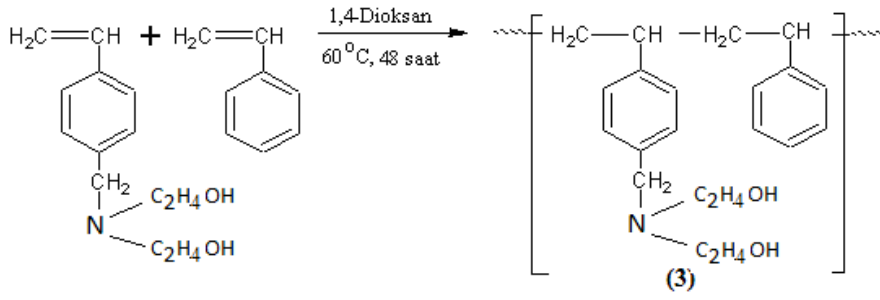
Serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak kauçuk kapaklı bir polimerizasyon tüpüne modifiye monomerden (5 g, 0.022 mol), çözücü olarak 1,4-dioksan (10 ml), başlatıcı olarak AIBN (% 1) kullanıldı. Hazırlanan polimer tüpü argon gazından geçirildi ve daha sonra 60 °C'de yağ banyosuna konularak 6 saat bekletildi. Elde edilen polimer çözeltisi etil alkolde çözündü, dietil eterde çöktürüldü. Çöktürülen polimer önce oda sıcaklığında sonra vakum altında 40 °C'de 48 saat kurutuldu. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR elemental analiz ve SEM teknikleri ile yapıldı. P(DEAMSt)L¹'nin sentez reaksiyonu Şekil 2.2.'de verildi.



Şekil 2.2. P(DEAMSt)L¹'in sentez reaksiyonu

2.5. Modifiye (DEAMSt) Monomerinin Stiren ile Kopolimerizasyonu P(DEAMSt-ko-St)L¹¹

Serbest radikalik polimerizasyon yöntemi kullanılarak iki farklı bileşimde kopolimer hazırlamak için iki ayrı polimerizasyon tüplerine; birinci tüpe modifiye (DEAMSt) monomeri 0.88 g (0.004 mol), 3.74 g (0.036 mol) stiren, çözücü olarak 1,4-dioksan (3 ml), başlatıcı olarak AIBN (% 1), ikinci tüpe 2.65 g (0.012 mol) modifiye (DEAMSt) monomeri 2.91 g (0.028mol) stiren, çözücü olarak 1,4-dioksan (3 ml), başlatıcı olarak AIBN (% 1) konuldu. Hazırlanan polimer tüpleri argon gazından geçirildi daha sonra 60 °C'de yağ banyosunda 48 saat bekletildi. Birinci tüpteki kopolimer etil alkolde, ikinci tüpteki kopolimer dietileterde çöktürüldü. Çöktürme işlemi üç kez tekrarlandı. Elde edilen kopolimer önce oda sıcaklığında sonra vakum altında 40 °C'de 24 saat kurutuldu. Polimerin karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, elemental analiz ve SEM teknikleri ile karakterize edildi. Kopolimerlerin bileşimi ¹H-NMR tekniği ile belirlendi. Şekil 2.3.'de sentez reaksiyonu verildi.

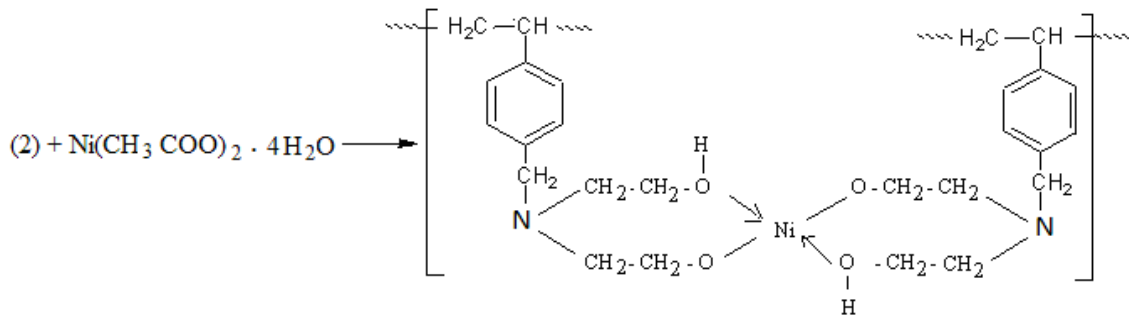


Şekil 2.3. P(DEAMSt-ko-St)L¹¹'in sentez reaksiyonu

2.6. Polimer – Metal Komplekslerinin Hazırlanması

2.6.1. Ligand Olarak Kullanılan P(DEAMSt)L¹'nin Ni(II) Kompleksinin Sentezi

Polimer-metal kompleksleri çözelti tekniği ile hazırlandı [3,43]. 0.13 g (0.00058 mol) P(DEAMSt)L¹ ligandı 40 ml etil alkol içerisinde çözöldü ve çift boyunlu 250 ml'lik balona konuldu. Karışım 65 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH'ını 7.5'e kalibre etmek için 0,1 M NaOH çözeltisi damla damla ilave edildi. Bir saat sonra 0.073 g (0.00029 mol) Ni(II) asetat (Ni(CH₃COO)₂·4H₂O) sulu çözeltisi damla damla karışıma ilave edildi. Reaksiyon 65 °C'de 48 saat devam ettirildi. Çökelek süzöldü, pH = 6.0 oluncaya kadar saf su ile yıkandı. 40 °C'de etüvde kurutuldu. Sentezlenen metal kompleksinin verimi % 72 olarak bulundu. Renk açık yeşil olup elde edilen ürün herhangi bir çözücöde çözünmedi. Karakterizasyonda FT-IR, SEM ve elemental analiz yöntemleri kullanıldı. P(DEAMSt)L¹-Ni kompleksinin sentez reaksiyonu Şekil 2.4.'de verildi.

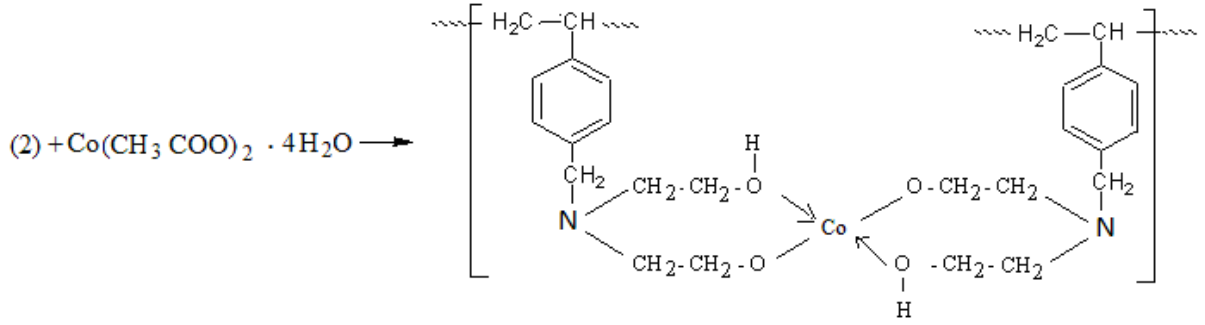


Şekil 2.4. P(DEAMSt)L¹-Ni kompleksinin sentezi

2.6.2. Ligand Olarak Kullanılan P(DEAMSt)L¹'nin Co(II) Kompleksinin Sentezi

Polimer-metal kompleksleri çözelti tekniği ile hazırlandı [3,43]. 0,13 g (0,00058 mol) P(DEAMSt)L¹ ligandı 40 ml etil alkol içerisinde çözöldü ve çift boyunlu 250 ml'lik balona konuldu. Karışım 65 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH'ını 7.5'e kalibre etmek için 0,1 M NaOH çözeltisi damla damla ilave edildi. Bir saat sonra 0.0732

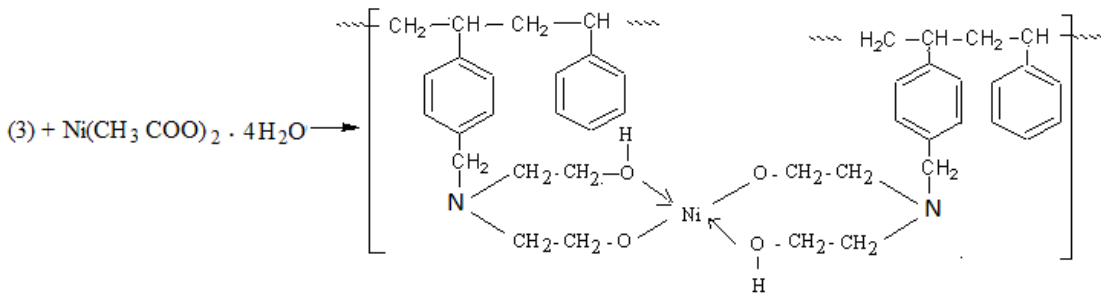
g (0.00029 mol) Co(II) asetat ($\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sulu çözeltisi damla damla karışıma ilave edildi. Reaksiyon 65 °C’de 48 saat devam ettirildi. Çökelek süzüldü, pH = 6.0 oluncaya kadar saf su ile yıkandı. 40°C’de etüvde kurutuldu. Sentezlenen metal komplekslerin verimi % 64 olarak bulundu. Renk siyah olup elde edilen ürün herhangi bir çözücünde çözünmedi. Karakterizasyonda FT-IR, SEM ve elemental analiz yöntemleri kullanıldı. P(DEAMSt)L¹-Co kompleksinin sentez reaksiyonu Şekil 2.5.’de verildi.



Şekil 2.5. P(DEAMSt)L¹-Co kompleksinin sentezi

2.6.3. Ligand Olarak Kullanılan P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹’nin Ni(II) Kompleksinin Sentezi

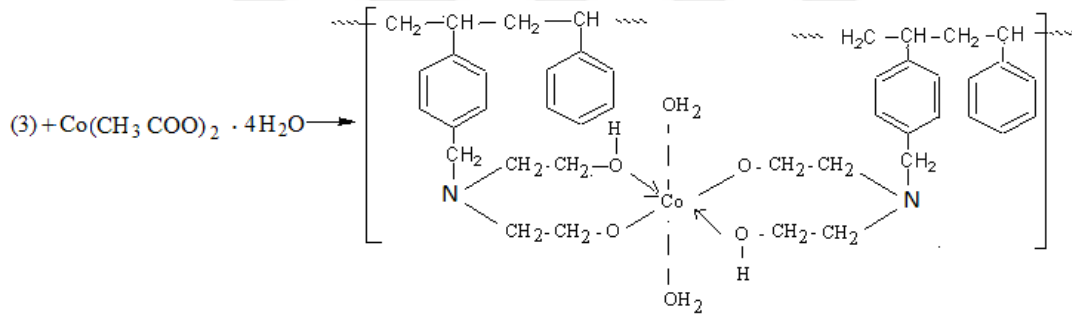
Polimer-metal kompleksleri çözelti tekniği ile hazırlandı [3,43]. 0,3 g (0,00045 mol) P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹ ligandı 40 ml etil alkol içerisinde çözöldü ve çift boyunlu 250 ml’lik balona konuldu. Karışım 65 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH’ını 7.5’e kalibre etmek için 0,1 M NaOH çözeltisi damla damla ilave edildi. Bir saat sonra 0.056 g (0,00025 mol) Ni(II) asetat ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) sulu çözeltisi damla damla karışıma ilave edildi. Reaksiyon 65 °C’de 48 saat devam ettirildi. Çökelek süzöldü, pH = 6.0 oluncaya kadar saf su ile yıkandı. 40 °C’de etüvde kurutuldu. Sentezlenen metal kompleksinin verimi % 71 olarak bulundu. Renk açık yeşil olup elde edilen ürün herhangi bir çözücünde çözünmedi. Karakterizasyonda FT-IR, SEM ve elemental analiz yöntemleri kullanıldı. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni kompleksinin sentez reaksiyonu Şekil 2.6.’da verildi.



Şekil 2.6. P(DEAMSt %13-ko-St)L¹¹-Ni kompleksinin sentez reaksiyonu

2.6.4. Ligand Olarak Kullanılan P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹'nin Co(II) Kompleksinin Sentezi

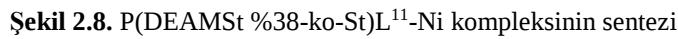
Polimer-metal kompleksleri çözelti tekniği ile hazırlandı [3,43]. 0.3 g (0.00092 mol) P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹ ligandı 40 ml etil alkol içerisinde çözöldü ve çift boyunlu 250 ml'lik balona konuldu. Karışım 65 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH'ını 7.5'e kalibre etmek için 0,1 M NaOH çözeltisi damla damla ilave edildi. Bir saat sonra 0.169 g (0.00067 mol) Co(II) asetat (Co(CH₃COO)₂·4H₂O) sulu çözeltisi damla damla karışıma ilave edildi. Reaksiyon 65 °C'de 48 saat devam ettirildi. Çökelek süzöldü, pH = 6.0 oluncaya kadar saf su ile yıkandı. 40 °C'de etüvde kurutuldu. Sentezlenen metal kompleksinin verimi % 57 olarak bulundu. Renk siyah-haki olup elde edilen ürün herhangi bir çözücöde çözünmedi. Karakterizasyonda FT-IR, SEM ve elemental analiz yöntemleri kullanıldı. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co kompleksinin sentez reaksiyonu Şekil 2.7.'de verildi.



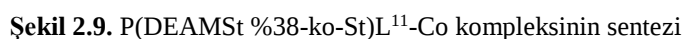
Şekil 2.7. P(DEAMSt %13-ko-St)L¹¹-Co kompleksinin sentezi

2.6.5. Ligand Olarak Kullanılan P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹'nin Ni(II) İle Kompleksinin Sentezi

Polimer-metal kompleksleri çözelti tekniği ile hazırlandı [3,43]. 0.3 g (0.00092 mol) P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹ ligandı 40 ml etil alkol içerisinde çözöldü ve çift boyunlu 250 ml'lik balona konuldu. Karışım 65 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH'ını 7.5'e kalibre etmek için 0,1 M NaOH çözeltisi damla damla ilave edildi. Bir saat sonra 0.168 g (0.00067 mol) Ni(II) asetat Ni(CH₃COO)₂·4H₂O sulu çözeltisi damla damla karışıma ilave edildi. Reaksiyon 65 °C'de 48 saat devam ettirildi. Çökelek süzöldü, pH = 6.0 oluncaya kadar saf su ile yıkandı. 40 °C'de etüvde kurutuldu. Sentezlenen metal kompleksinin verimi % 64 olarak bulundu. Renk açık yeşil olup elde edilen ürün herhangi bir çözücöde çözünmedi. Karakterizasyonda FT-IR, SEM ve elemental analiz yöntemleri kullanıldı. P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Ni kompleksinin sentez reaksiyonu Şekil 2.8.'de verildi.



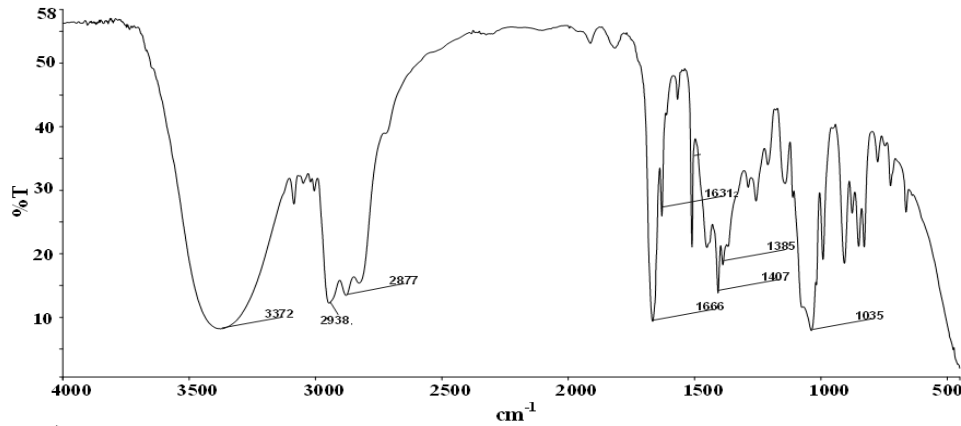
Polimer-metal kompleksleri çözelti tekniği ile hazırlandı [3,43]. 0.3 g (0.00092 mol) P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹ ligandı 40 ml etil alkol içerisinde çözöldü ve çift boyunlu 250 ml'lik balona konuldu. Karışım 65 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH'ını 7.5'e kalibre etmek için 0.1 M NaOH çözeltisi damla damla ilave edildi. Bir saat sonra 0.169 g (0.00067 mol) Co(II) asetat Co(CH₃COO)₂.4H₂O sulu çözeltisi damla damla karışıma ilave edildi. Reaksiyon 65 °C'de 48 saat devam ettirildi. Çökelek süzöldü, pH = 6.0 oluncaya kadar saf su ile yıkandı. 40 °C'de etüvde kurutuldu. Sentezlenen metal kompleksinin verimi % 50 olarak bulundu. Renk siyah-haki olup elde edilen ürün herhangi bir çözücöde çözünmedi. Karakterizasyonda FT-IR, SEM ve elemental analiz yöntemleri kullanıldı. P(DEAMSt%38ko-St)L¹¹-Co kompleksinin sentez reaksiyonu Şekil 2.9'de verildi.



3. BULGULAR

3.1. 4-Klormetil Stirenin ve DEAMSt Monomerinin Karakterizasyonu

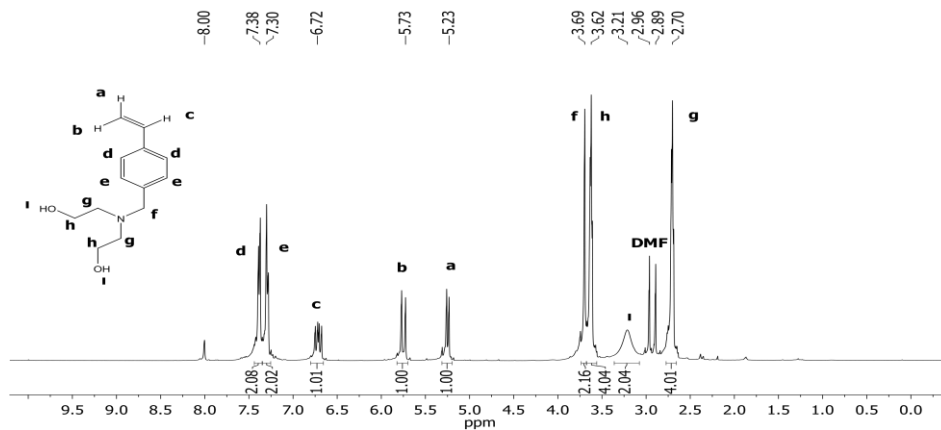
4-Klormetil stiren ve DEA ile modifikasyonundan elde edilen (DEAMSt) monomerinin FT-IR spektrumu Şekil 3.1.1.'da ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.1.2.'de ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.1.3.'de spektrumların değerlendirmesi Tablo 3.1.1., 3.1.2. ve 3.1.3.'de verildi.



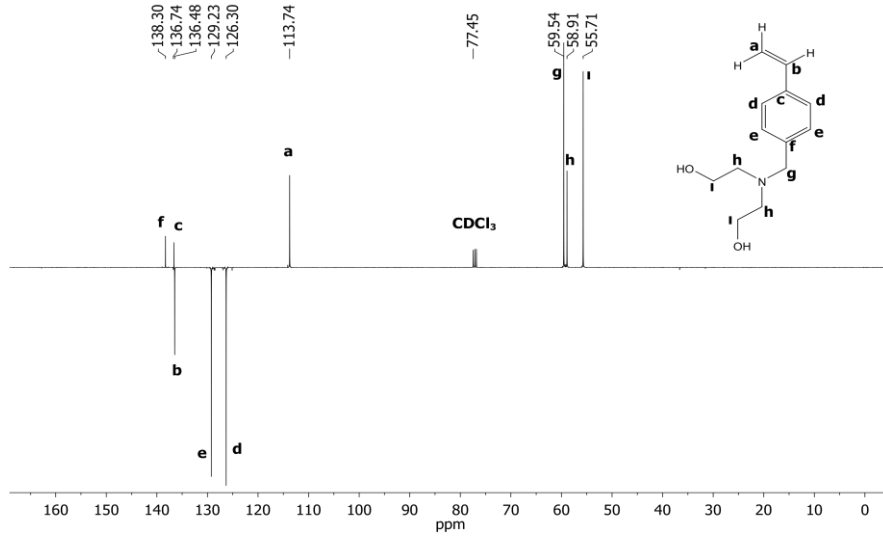
Şekil 3.1.1. (DEAMSt) monomerinin FT-IR spektrumu

Tablo 3.1.1. (DEAMSt) monomerinin FT-IR spektrum değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹) DEAMSt	Titreşim Türü
3372	-OH gerilme titreşimi
2938-2877	Aromatik, alifatik C-H gerilmesi
1666	Çözücü (DMF)'ye ait pik
1631	Vinil CH ₂ = CH- gerilme titreşimi
1605	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1385, 1250-1141	C-N gerilme titreşimi
1035	C-O gerilme titreşimi



Şekil 3.1.2. (DEAMSt) monomerinin ^1H -NMR spektrumu



Şekil 3.1.3. (DEAMSt) monomerinin ^{13}C -NMRspektrumu

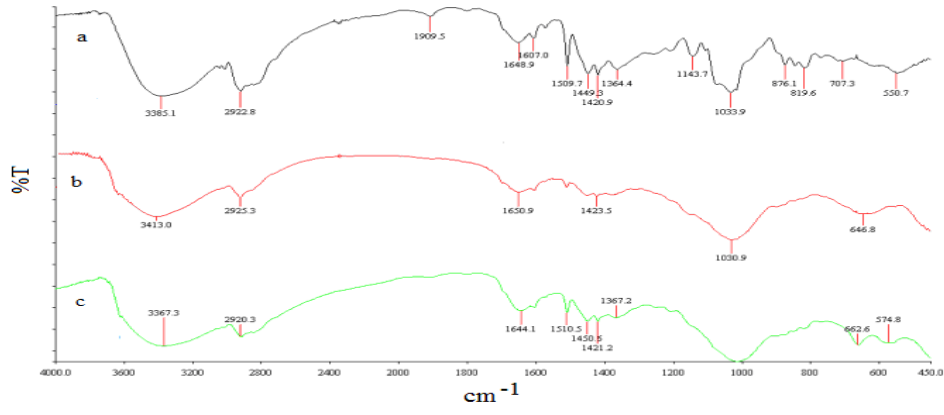
Tablo 3.1.2. (DEAMSt) Monomerinin ^1H -NMR spektrum değerlendirilmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
DEAMSt Monomer	7.30-7.38	Aromatik halka protonları
	5.23-5.73	Fenil grubuna göre cis-trans $=\text{CH}_2$ protonları
	3.69, 3.62	Fenil $-\text{CH}_2 - \text{N}$, $\text{CH}_2 - \text{O}$
	2.89	$\text{N} - \text{CH}_2$
	1-1.8	Ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$
	2.89, 2.96 ve 8.00	Çözücüye ait sinyaller (DMF)

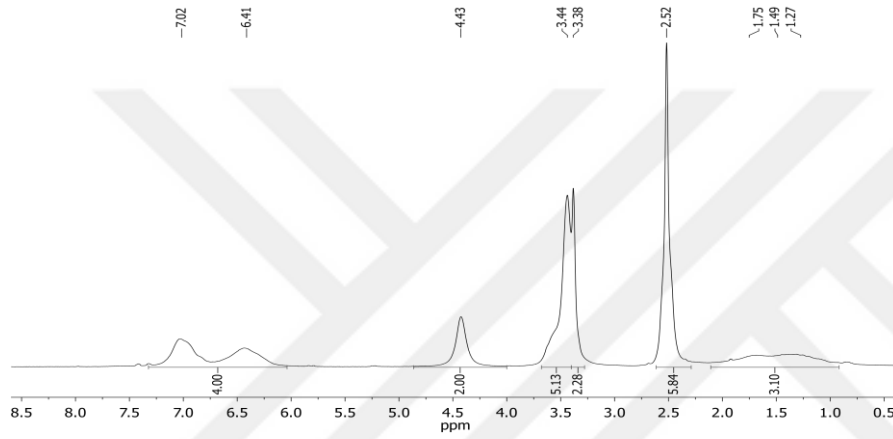
Tablo 3.1.3. (DEAMSt) Monomerinin ^{13}C -NMR spektrum değerlendirilmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
DEAMSt Monomer	126.30-129.23	Aromatik halka karbonları
	59.54, 58.91	Fenil $-\text{CH}_2 - \text{N}$, $\text{CH}_2 - \text{O}$
	58.91	$\text{N} - \text{CH}_2$
	113.74	Vinil $=\text{CH}_2$
	136.74-138.30	Aromatik halkadaki ipso karbonlar

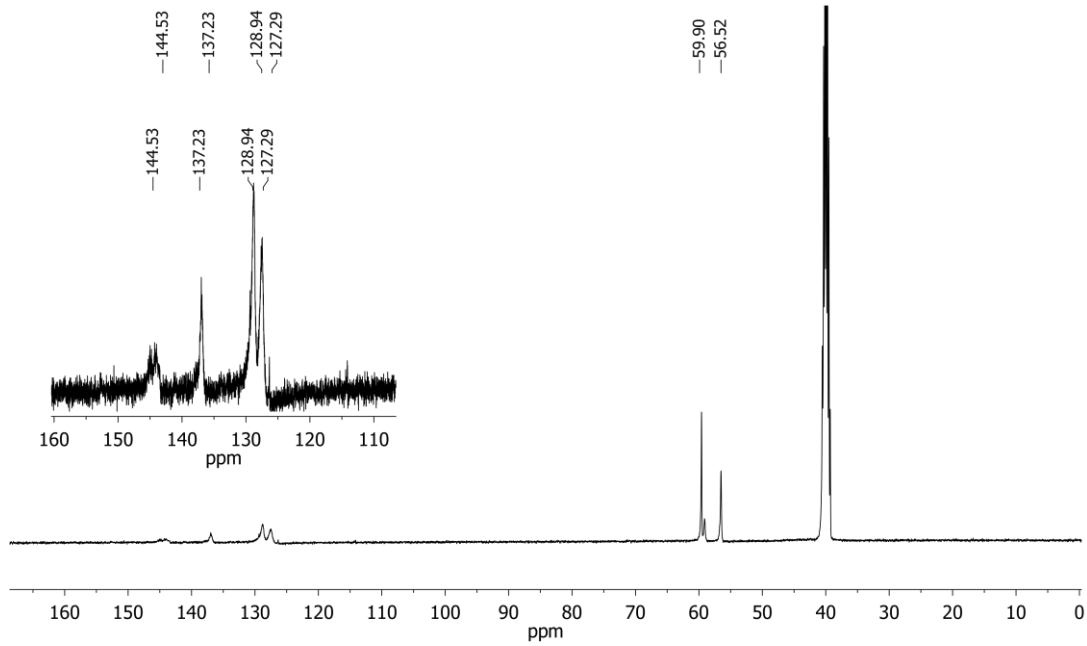
$\text{P}(\text{DEAMSt})\text{L}^1$, $\text{P}(\text{DEAMSt})\text{L}^1 \text{Ni}(\text{II})$ ve $\text{Co}(\text{II})$ ile metal komplekslerinin FT-IR spektrumu Şekil 3.2.1.'de ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.2.2.'de ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 3.3.3.'de spektrumların değerlendirmesi Tablo 3.2.1., 3.2.2. ve 3.2.3.'de verildi.



Şekil 3.2.1. a) P(DEAMSt)L¹, b) P(DEAMSt)L¹-Ni ve c) P(DEAMSt)L¹-Co komplekslerinin FT-IR spektrumları



Şekil 3.2.2. P(DEAMSt)L¹ Polimerinin ¹H-NMR spektrumu



Şekil 3.2.3. P(DEAMSt)L¹ Polimerinin ¹³C-NMR spektrumu

Tablo 3.2.1. P(DEAMSt)L¹, P(DEAMSt)L¹-Ni ve P(DEAMSt)L¹-Co metal komplekslerinin FT-IR spektrum değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹) P(DEAMSt)	Titreşim Türü
3385	-OH gerilme titreşimi
3080-3010 ; 2922-2890	Sırasıyla, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri
1607	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1364, 1250-1143	C-N gerilme titreşimi
1033	C-O gerilme titreşimi
P(DEAMSt) L ¹ -Ni	Titreşim Türü
3413	-OH gerilme titreşimi
3080-3010 ; 2922-2890	Sırasıyla, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri
1605	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1367, 1252-1140	C-N gerilme titreşimi (yayvan pik)
1030	C-O gerilme titreşimi
P(DEAMSt)L ¹ -Co	Titreşim Türü
3367	-OH gerilme titreşimi
3080-3010 ; 2922-2890	Sırasıyla, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri
1607	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1367, 1252-1140	C-N gerilme titreşimi (yayvan pik)
1030	C-O gerilme titreşimi

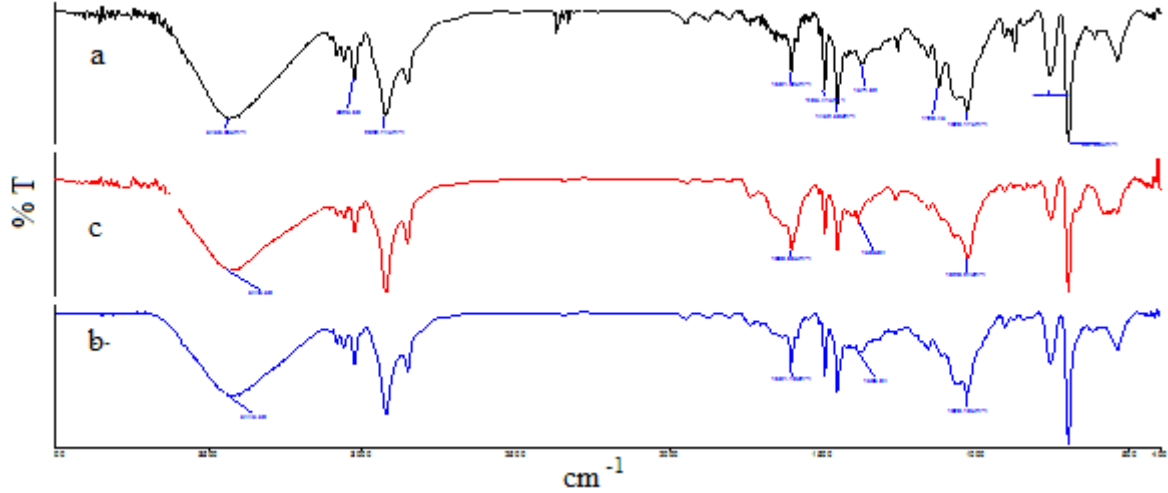
Tablo 3.2.2. P(DEAMSt)L¹ Polimerinin ¹H-NMR spektrum değerlendirilmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(DEAMSt)L ¹	7.02-6.41	Aromatik halka protonları
	3.44,3.38	Fenil - <u>CH</u> ₂ – N, <u>CH</u> ₂ -O
	4.43	Fenil – <u>CH</u> ₂
	1 - 1.75	Ana zincirdeki - <u>CH</u> ₂ ve – <u>CH</u>

Tablo 3.2.3. P(DEAMSt)L¹ Polimerinin ¹³C-NMR spektrum değerlendirilmesi

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
P(DEAMSt)L ¹	127.29 - 128.94	Aromatik halka karbonları
	59.90	Fenil – <u>CH</u> ₂ -N
	56.52	<u>CH</u> ₂ -O
	137.23 - 144.53	Aromatik halkadaki ipso karbonlar

P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹'nin P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni ve P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co ile metal komplekslerinin FT-IR spektrumları Şekil 3.3'de spektrum değerlendirmeleri Tablo 3.3'de verilmiştir.

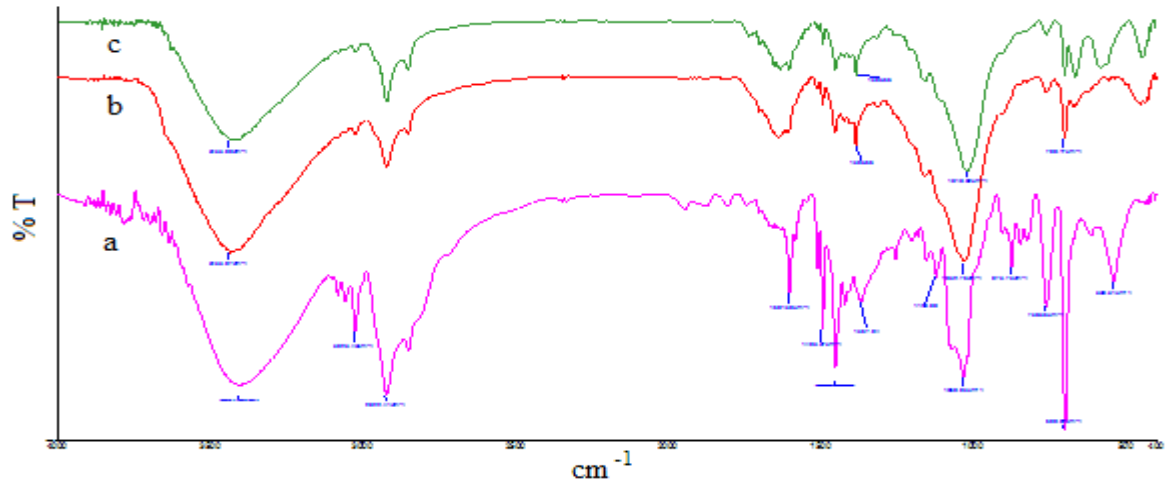


Şekil 3.3. a) P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹, b) P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni ve c) P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co metal komplekslerinin FT-IR spektrumları

Tablo 3.3. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹, P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni ve P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co metal komplekslerinin FT-IR spektrum değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹) P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹	Titreşim Türü
3436	-OH gerilme titreşimi
3030-3000;2922-2890	Sırasıyla, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri
1601-1595	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1371, 1250-1120	C-N gerilme titreşimi
1029	C-O gerilme titreşimi
P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Ni	Titreşim Türü
3443	-OH gerilme titreşimi
3030-3000; 2920-2890	Sırasıyla, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri
1600	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1383, 1250-1100	C-N gerilme titreşimi (yayvan pik)
1028	C-O gerilme titreşimi
P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Co	Titreşim Türü
3443	-OH gerilme titreşimi
3030-3000;2920-2890	Sırasıyla, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri
1600	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1383, 1250-1100	C-N gerilme titreşimi (yayvan pik)
1029	C-O gerilme titreşimi

P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹'nin, P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Ni ve P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Co ile metal komplekslerinin FT-IR spektrumları Şekil 3.4'de spektrum değerlendirmeleri Tablo 3.4'de verilmiştir.

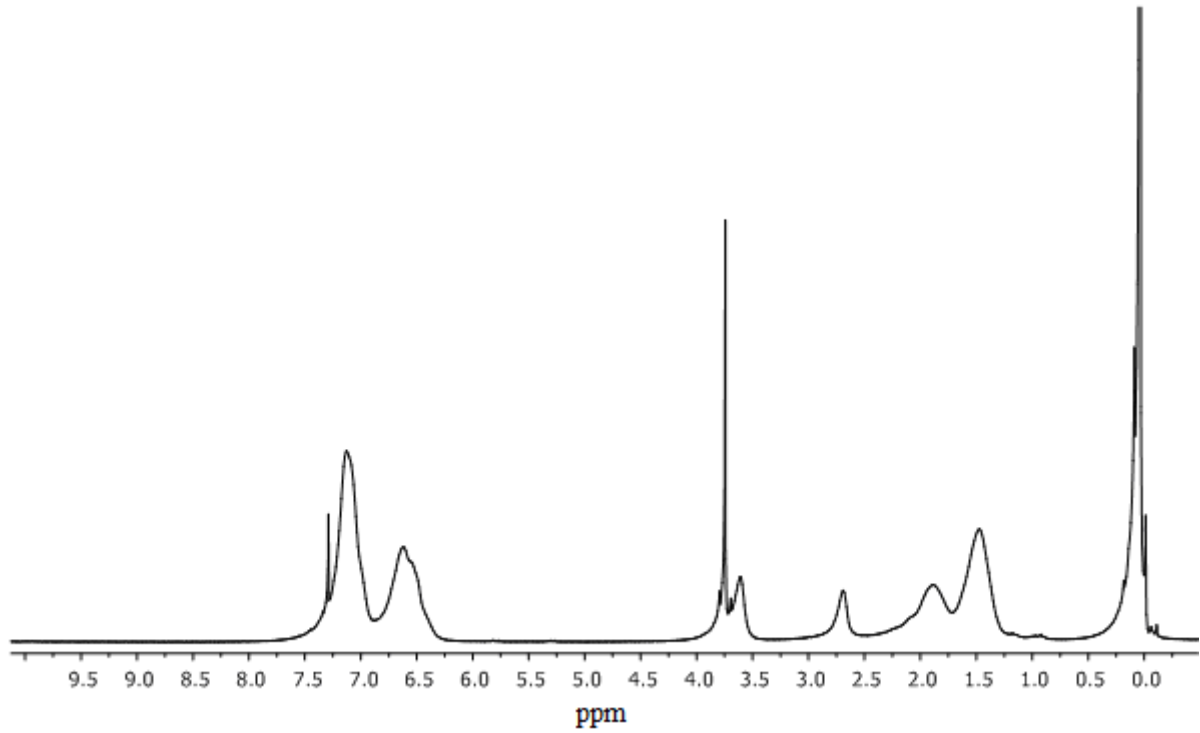


Şekil 3.4. P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹, P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Ni ve P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Co metal komplekslerinin FT-IR spektrumları

Tablo 3.4. P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹, P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Ni ve P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Co metal komplekslerinin FT-IR spektrum değerlendirilmesi

Dalga Sayısı (cm ⁻¹) P(DEAMSt%38-ko-St) L ¹¹	Titreşim Türü
3401	-OH gerilme titreşimi
3025-3000;2922-2890	Sırasıyla, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri
1601	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1367, 1250-1120	C-N gerilme titreşimi
1030	C-O gerilme titreşimi
P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Ni	Titreşim Türü
3435	-OH gerilme titreşimi
3030-3000;2925-2890	Sırasıyla, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri
1603	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1383, 1250-1100	C-N gerilme titreşimi (yayvan pik)
1019	C-O gerilme titreşimi
P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Co	Titreşim Türü
3435	-OH gerilme titreşimi
3030-3000;2925-2890	Sırasıyla, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimleri
1603	Aromatik C = C gerilme titreşimi
1383, 1250-1100	C-N gerilme titreşimi (yayvan pik)
1018	C-O gerilme titreşimi
450-445	Metal-oksijen banları (M-O)

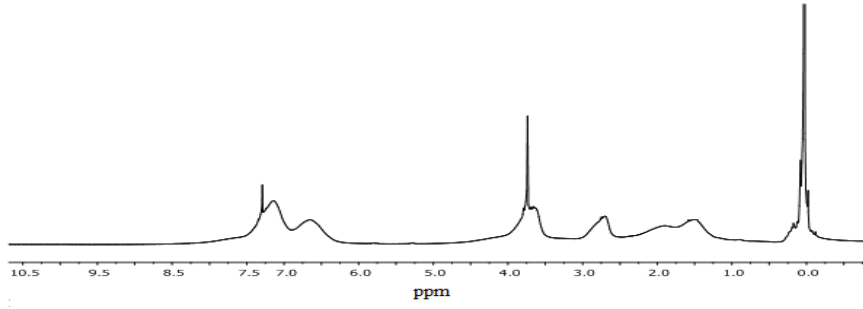
P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ polimerinin iki farklı bileşimde (%13DEAMSt) ve (%38 DEAMSt) içeren kopolimerlerin ¹H-NMR spektrumları Şekil 3.5 -3.6'da verildi. Spektrum değerlendirmeleri Tablo 3.5-3.6'da verildi.



Şekil 3.5. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹ polimerinin ¹H-NMR Spektrumu

Tablo 3.5. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹ polimerinin ¹H-NMR Spektrumu

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
Poli(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹	7.6-6.3	Aromatik halka protonları
	3.9	Fenil- <u>CH</u> ₂ – N
	3.7	<u>CH</u> ₂ – O
	2.7	N – <u>CH</u> ₂
	2.3-1.2	- <u>CH</u> ₂ ve - <u>CH</u>



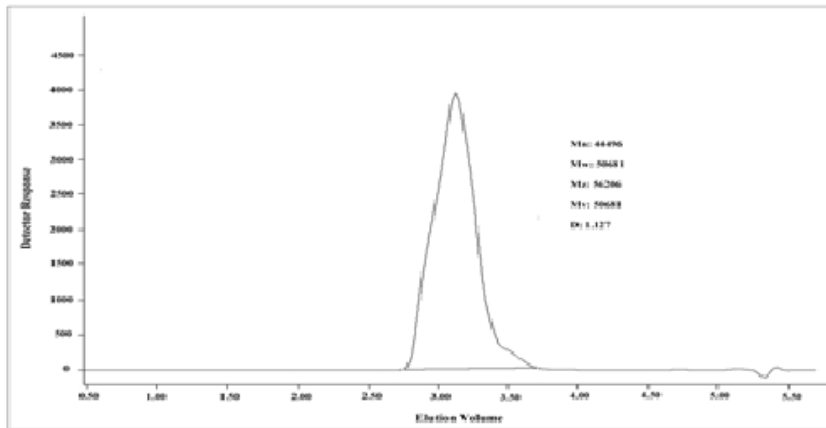
Şekil 3.6. P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹ polimerinin ¹H-NMR Spektrumu

Tablo 3.6. P(DEAMSt %38-Co-St) L¹¹ polimerinin ¹H-NMR Spektrumu

Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)	Sinyal Türü
Poli(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹	7.6-6.3	Aromatik halka protonları
	3.9	Fenil- <u>CH</u> ₂ – N
	3.7	<u>CH</u> ₂ – O
	2.8	N – <u>CH</u> ₂
	2.3-1.2	-CH ₂ ve –CH

3.2. P(DEAMSt) Polimerinin GPC Ölçümleri

Polimerin ortalama molekül ağırlıkları ile molekül ağırlık dağılımlarının tayini jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) cihazı ile 25°C’de, refraktif-indeks (RI) dedektör kullanılarak, 1ml/dk. çözücü akış hızında ölçüldü. Standart madde olarak polistiren, çözücü olarak da DMF kullanıldı. polimerin GPC ölçümleri Şekil 3.7’de verildi.



Şekil 3.7. P(DEAMSt)L¹ polimerinin GPC Spektrumu

3.3. P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ Polimerlerinin Bileşimlerinin Belirlenmesi

Serbest radikalik yolla hazırlanan kopolimerlerin molce % bileşimleri ¹H-NMR spektrumlarından aşağıdaki eşitlikle hesaplandı (Şekil 3.5-3.6). Spektrumlardaki 7.5-6.3

ppm’de gözlenen protonlar aromatik protonlara ait integral yükseklikleri ve 2,7 ppm’de gözlenen N-CH₂ ait integral yükseklikleri göz önüne alınarak kopolimerlerin bileşimleri hesaplandı. Değerlendirilen sonuçlar Tablo 3.7.’de verildi.

$$\frac{\text{Aromatik protonların integral yüksekliği}}{N - CH_2 \text{ protonlarına ait integral yükseklikleri}} = \frac{4m_1}{3m_1 + 5m_2}$$

$$m_1 + m_2 = 1$$

Burada: m₁; DEAMSt’ in mol fraksiyonu, m₂; stirenin mol fraksiyonudur.

Tablo 3.7. P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ polimerlerinin ¹H-NMR spektrumlarından hesaplanan % bileşim değerleri

Kopolimer	%DEAMSt	%St
P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹	13	87
P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹	38	62

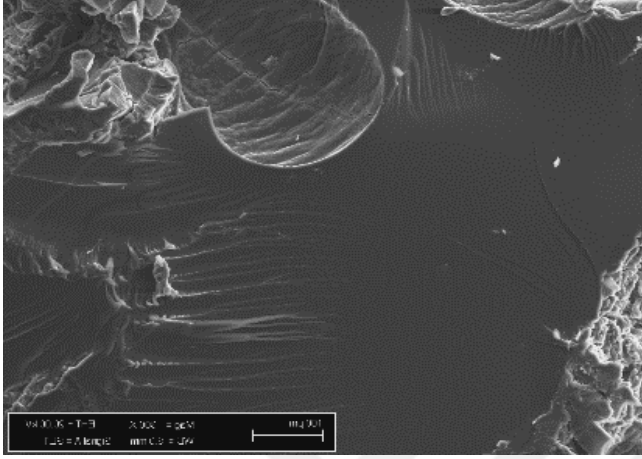
P(DEAMSt)L¹, P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ metal komplekslerindeki %C, %H, %N element analizi ve % metal değerleri SEM-EDX sonuçları ile belirlendi. Aynı şekilde homo, kopolimer ve metal kompleksleri için de %C, %H, %N ve % metal değerleri teorik olarak bulundu. Element analiz sonuçlarıyla bulunan değerler karşılaştırıldı. Bulunan sonuçlar Tablo 3.8.’de verildi.

Tablo 3.8. P(DEAMSt)L¹, P(DEAMSt-ko-St)L¹¹, P(DEAMSt)L¹-M ve P(DEAMSt-ko-St)L¹¹-M komplekslerinin element analiz sonuçları ve SEM-EDX’de bulunan % metal değerlendirilmesi

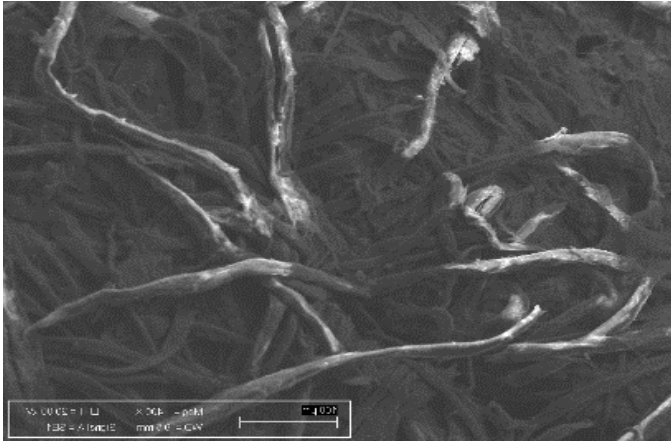
Polimer	Formül	Teorik %C : H : N	Deneyisel %C : H : N	Teorik/Deneyisel M _{Teo} / M _{Bul}
P(DEAMSt)L ¹	C ₁₃ H ₁₉ O ₂ N	69.58 : 8.59 : 6.33	67.57 : 8.24 : 6.01	----- / -----
P(DEAMSt)L ¹ -Ni	(C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N) ₂ -Ni	63.10 : 7.22 : 5.62	65.56 : 8.16 : 5.35	11.76 / 11.74
P(DEAMSt)L ¹ -Co	(C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N) ₂ -Co	62.53 : 7.22 : 5.61	62.29 : 7.29 : 5.10	11.81 / 10.50
P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹	(C ₂₁ H ₂₇ O ₂ N)	87.07 : 7.91 : 1.53	87.12 : 7.60 : 1.37	----- / -----
P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Ni	(C ₂₁ H ₂₅ O ₂ N) ₂ -Ni	71.00 : 6.39 : 1.24	73.14 : 7.60 : 1.50	19.88 / 18.27
P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Co	(C ₂₁ H ₂₅ O ₂ N) ₂ -Co-2H ₂ O	62.65 : 5.69 : 1.09	64.61 : 6.37 : 1.44	17.78 / 15.25
P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹	(C ₂₁ H ₂₇ O ₂ N)	79.16 : 8.22 : 3.12	77.39 : 7.87 : 3.59	----- / -----
P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Ni	(C ₂₁ H ₂₅ O ₂ N) ₂ -Ni-2H ₂ O	55.82 : 5.73 : 2.50	56.86 : 5.99 : 2.45	13.79 / 11.74
P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Co	[(C ₂₁ H ₂₅ O ₂ N) ₂ -Co-2H ₂ O]-4H ₂ O	51.44 : 5.28 : 2.30	49.89 : 5.28 : 1.90	12.76 / 12.85

3.4. SEM Değerlendirmesi

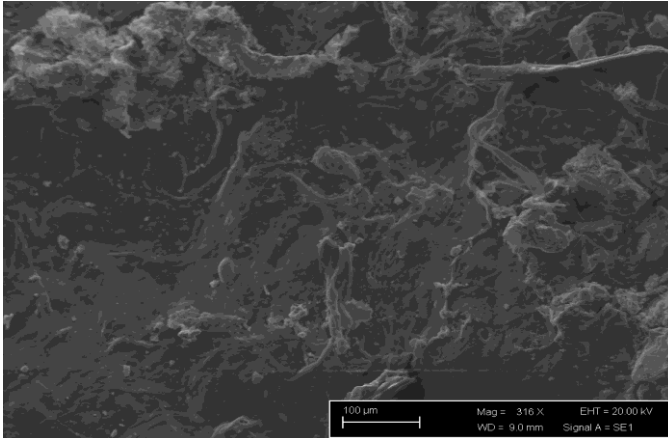
P(DEAMSt)L¹, P(DEAMSt)L¹-Ni, P(DEAMSt)L¹-Co, P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹, P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni, P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co, P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹, P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Ni, P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Co komplekslerinin SEM görüntüleri alındı. Şekil 3.8 -3.16’de verildi.



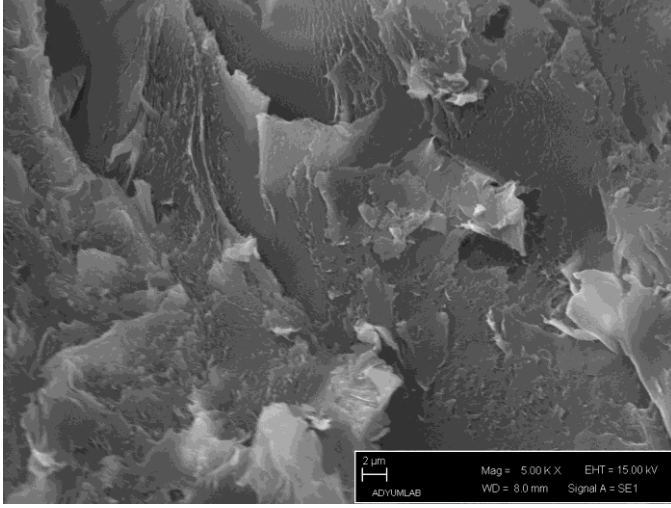
Şekil 3.8. P(DEAMSt)L¹ homopolimerinin SEM görüntüsü



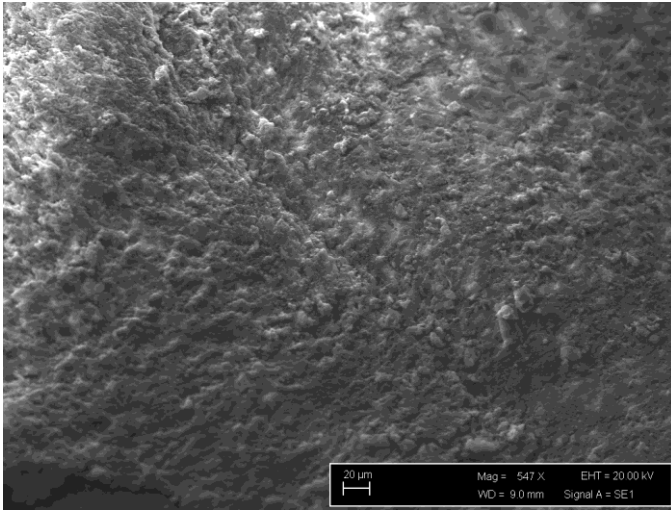
Şekil 3.9. P(DEAMSt)L¹-Ni polimer-metal kompleksinin SEM görüntüsü



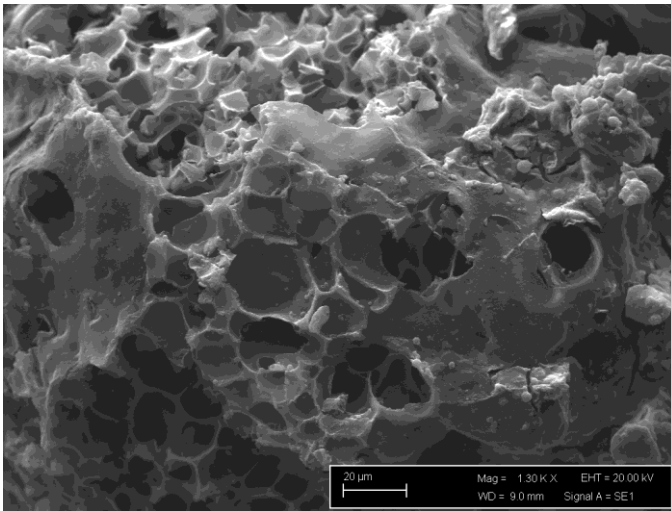
Şekil 3.10. P(DEAMSt)L¹-Co polimer-metal kompleksinin SEM görüntüsü



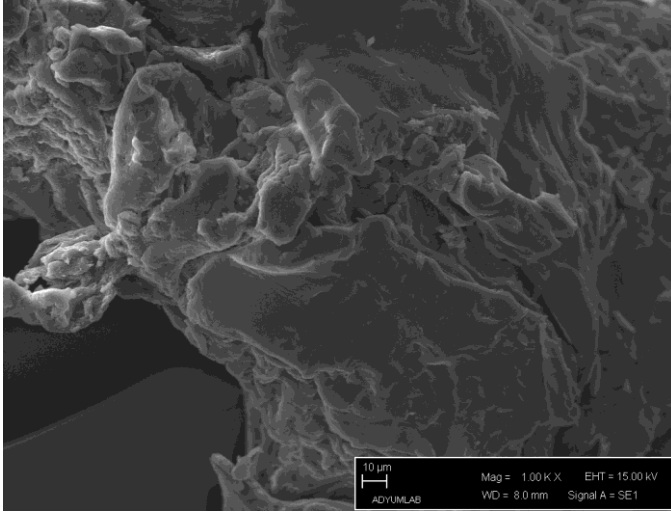
Şekil 3.11. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹ kopolimerinin SEM görüntüsü



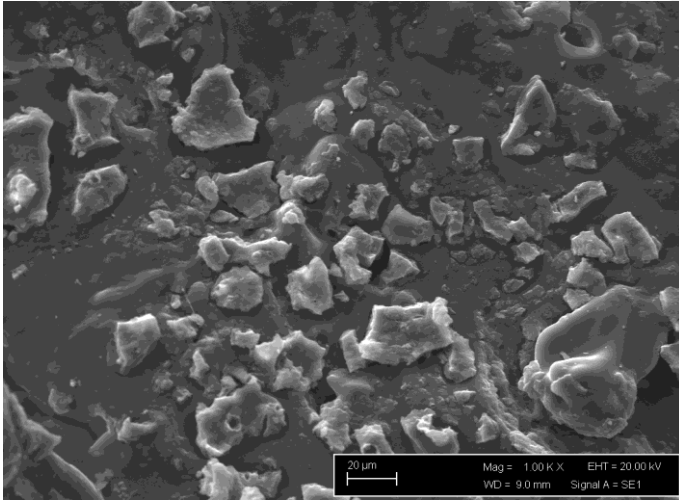
Şekil 3.12. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni polimer-metal kompleksinin SEM görüntüsü



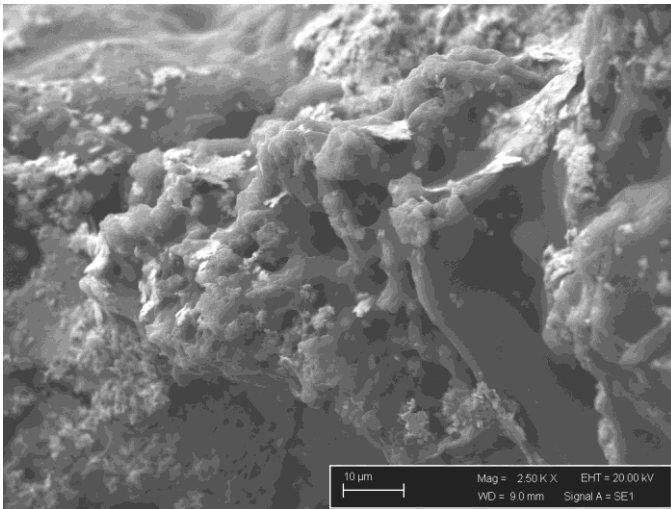
Şekil 3.13. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co polimer-metal kompleksinin SEM görüntüsü



Şekil 3.14. P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹ kopolimerinin SEM görüntüsü



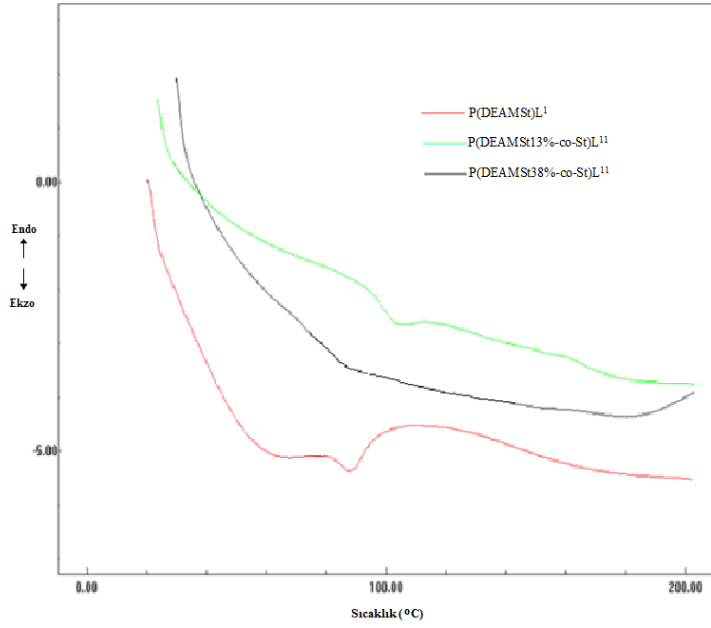
Şekil 3.15. P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Ni polimer-metal kompleksinin SEM görüntüsü



Şekil 3.16. P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Co polimer-metal kompleksinin SEM görüntüsü

3.5. Termal Analiz Ölçümleri

Ligand olarak kullanılan $P(DEAMSt)L^{11}$, $P(DEAMSt\%13\text{-}ko\text{-}St)L^{11}$ ve $P(DEAMSt\%38\text{-}ko\text{-}St)L^{11}$ polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) değerlerini tayin etmek için, ligand örnekleri azot atmosferinde $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ ısıtma hızı ile $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'ye kadar DSC eğrileri alındı (Şekil 3.17). Polimer-metal komplekslerinin DSC eğrileri alındı fakat açıklayıcı bir bilgi elde edilemedi. Erime noktası cihazıyla erime noktalarına bakıldı. Kompleksler 280°C sonra bozunmaya başladı.



Şekil 3.17. $P(DEAMSt)L^{11}$, $P(DEAMSt\%13\text{-}ko\text{-}St)L^{11}$ ve $P(DEAMSt\%38\text{-}ko\text{-}St)L^{11}$ polimerlerinin DSC eğrileri

Termal bozunmaya yönelik ölçümlerde TGA ve DTA ölçümlerinden tayin edildi. Bu amaçla alınan belli miktardaki ligand ve polimer - metal kompleks örnekleri $10^{\circ}\text{C}/\text{dak.}$ ısıtma hızı ile 700°C 'ye kadar azot gazı atmosferi altında TGA ve DTA eğrileri alındı (Şekil 3.18-3.29). $P(DEAMSt)L^{11}$ ve $P(DEAMSt)L^{11}$ -metal kompleksleri için elde edilen veriler Tablo 3.9'da, $P(DEAMSt\%13\text{-}ko\text{-}St)L^{11}$, $P(DEAMSt\%38\text{-}ko\text{-}St)L^{11}$ ve bunların metal kompleksleri için elde edilen veriler Tablo 3.10.'da verildi.

Tablo 3.9. P(DEAMSt)L¹'nin DSC, P(DEAMSt)L¹-M komplekslerinin DSC ve TGA termogramlarının değerlendirilmesi (M: Ni(II), Co(II))

Ligandlar ve Metal Kompleksler	Tg (°C)	I. AŞAMA			II. AŞAMA			III. AŞAMA			Toplam % Ağ. Kaybı (600°C)	Atık (%)
		BBS (°C)	SBS (°C)	Ağ.K (%)	BBS (°C)	SBS (°C)	Ağ.K (%)	BBS (°C)	SBS (°C)	Ağ.K (%)		
P(DEAMSt) L ¹	82	200	438	63.32	461	681	32.31	-	-	-	96	4
P(DEAMSt) L ¹ -Ni		223	398	23.40	401	495	33.51	524	675	23.87	81	19
P(DEAMSt) L ¹ -Co		206	419	44.71	427	608	26.09	-	-	-	72	28

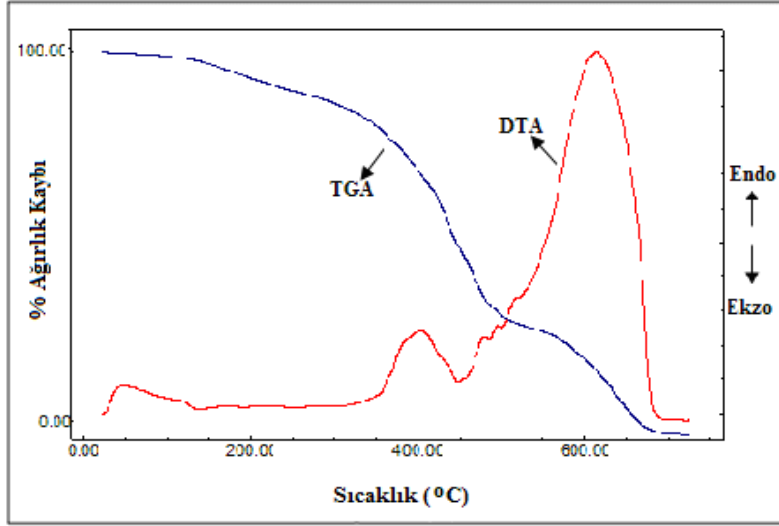
BBS : Başlangıç bozunma sıcaklığı

SBS : Son bozunma sıcaklığı

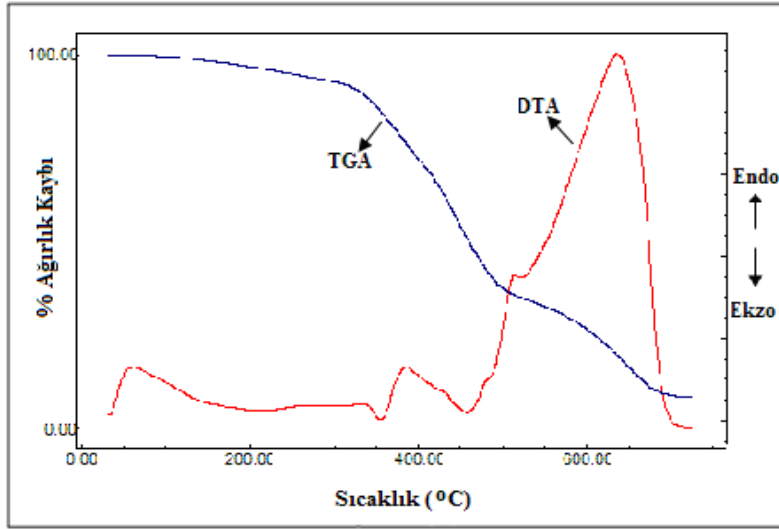
Ağ K (%): Yüzde Ağırlık kaybı

Tablo 3.10. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹, P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹ ve P(DEAMSt-ko-St)L¹¹-M polimer-metal komplekslerinin DSC ve TGA termogramlarının değerlendirilmesi (M: Ni(II), Co(II))

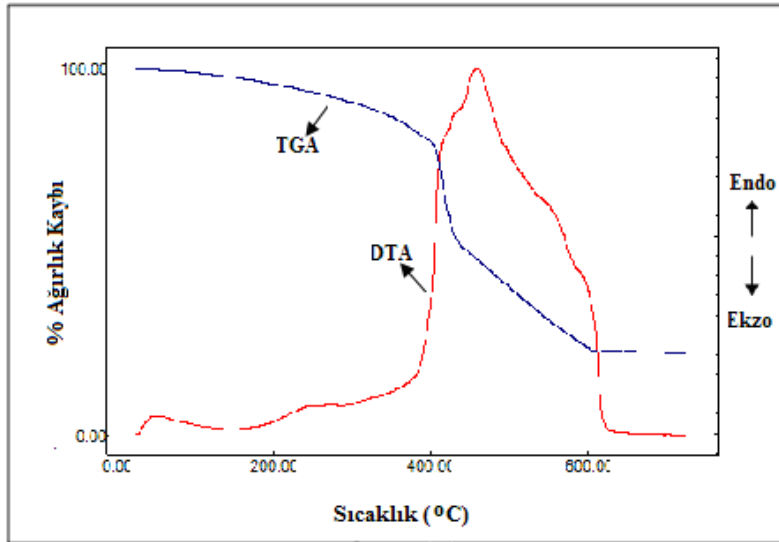
Ligandlar ve Metal Kompleksler	Tg (°C)	I. AŞAMA			II. AŞAMA			III. AŞAMA			Toplam % Ağ. Kaybı (600°C)	Atık (%)
		BBS (°C)	SBS (°C)	Ağ.K (%)	BBS (°C)	SBS (°C)	Ağ.K (%)	BBS (°C)	SBS (°C)	Ağ.K (%)		
P(DEAMSt %13-ko-St)L ¹¹	98	300	426	61.24	436	580	29.44	-	-	-	91	9
P(DEAMSt %13-ko-St)L ¹¹ -Ni	-	256	376	44.83	408	427	23.73	518	590	20.81	89	11
P(DEAMSt %13-ko-St)L ¹¹ -Co	-	248	370	45.34	407	585	25.33	-	-	-	71	29
P(DEAMSt %38-ko-St)L ¹¹	86	272	430	60.61	446	622	31.42	-	-	-	92	8
P(DEAMSt %38-ko-St)L ¹¹ -Ni	-	230	401	35.72	410	446	11.93	450	580	22.32	70	30
P(DEAMSt %38-ko-St)L ¹¹ -Co	-	200	420	45.57	422	585	15.86	-	-	-	62	38



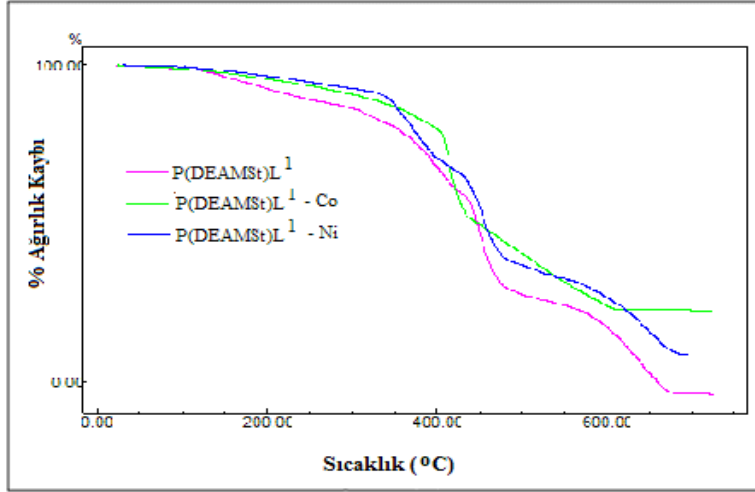
Şekil 3.18. P(DEAMSt)L¹ TGA ve DTA termogramları



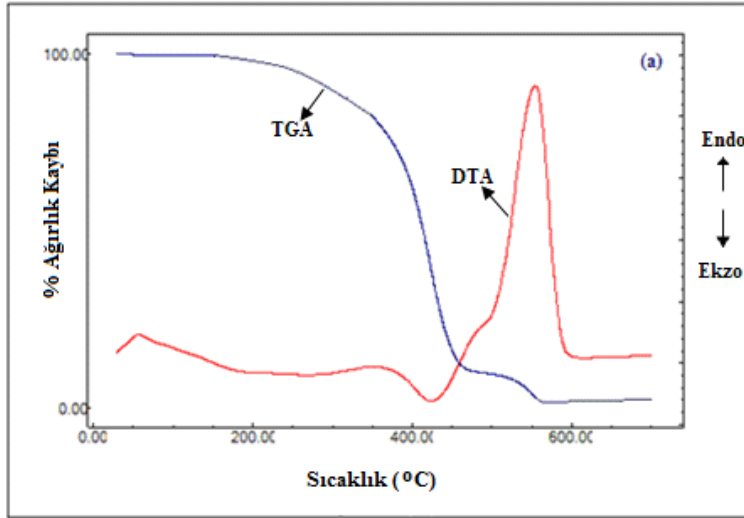
Şekil 3.19. P(DEAMSt)L¹-Ni kompleksinin TGA ve DTA termogramları



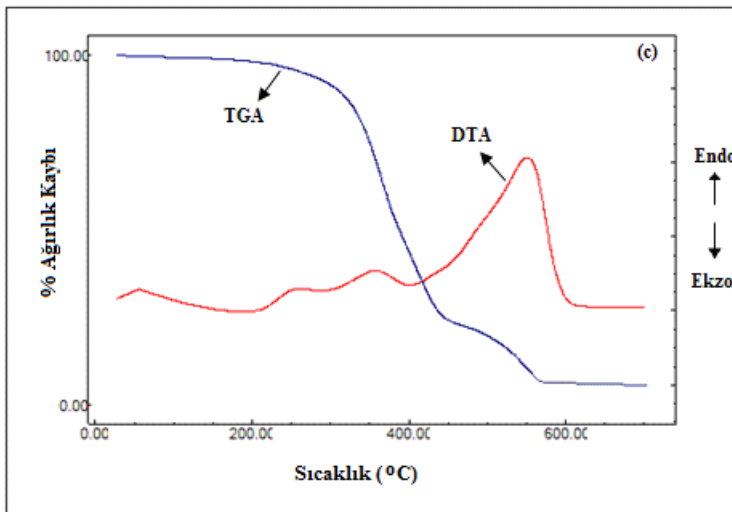
Şekil 3.20. P(DEAMSt)L¹-Co kompleksinin TGA ve DTA termogramları



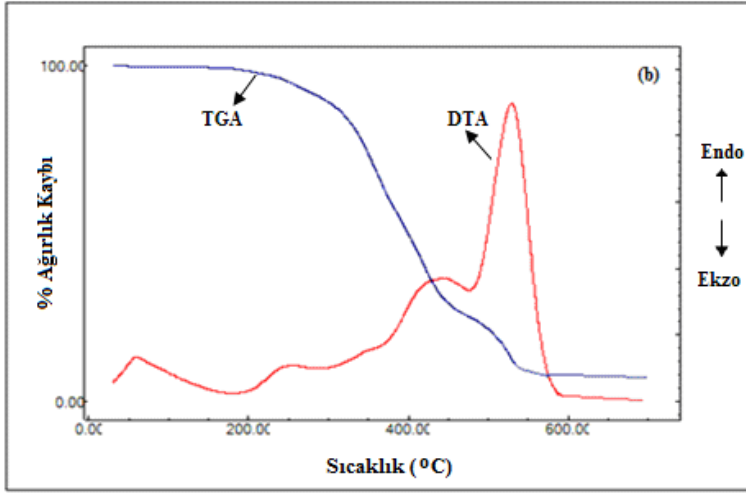
Şekil 3.21. P(DEAMSt)L¹, P(DEAMSt)L¹-Ni ve P(DEAMSt)L¹-Co komplekslerinin TGA termogramlarının karşılaştırılması



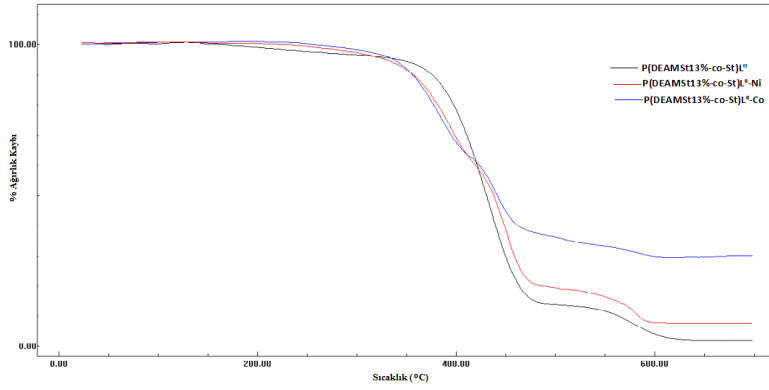
Şekil 3.22. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹'nin TGA ve DTA termogramları



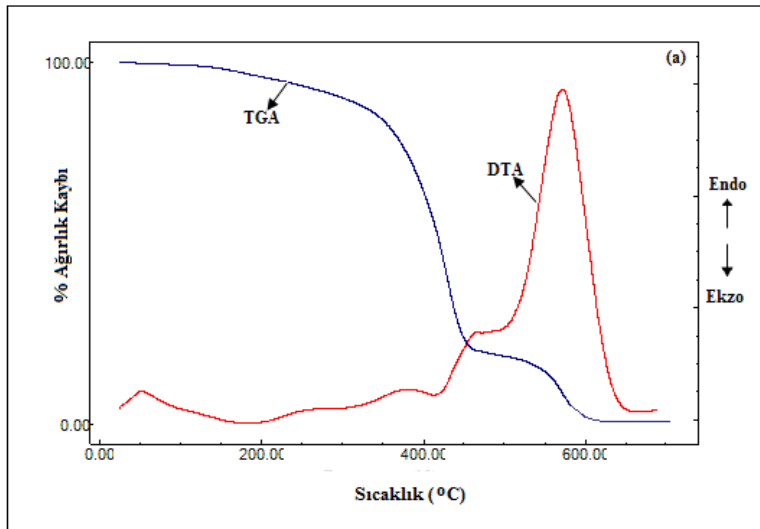
Şekil 3.23. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni komplekslerinin TGA ve DTA termogramları



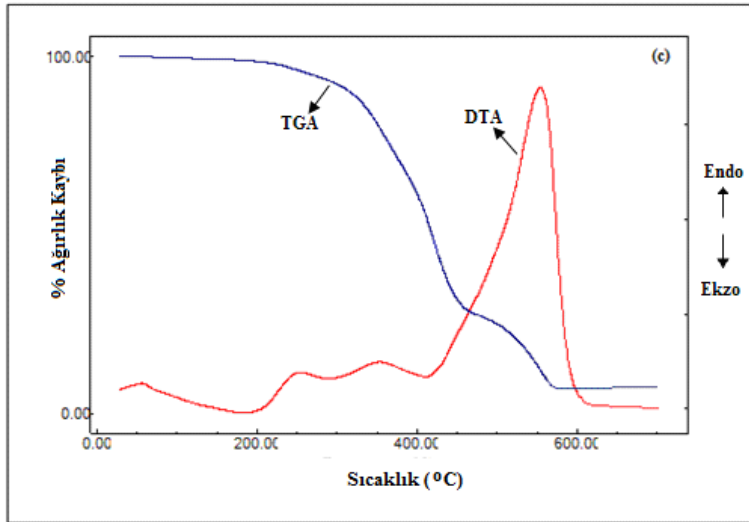
Şekil 3.24. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co komplekslerinin TGA ve DTA termogramları



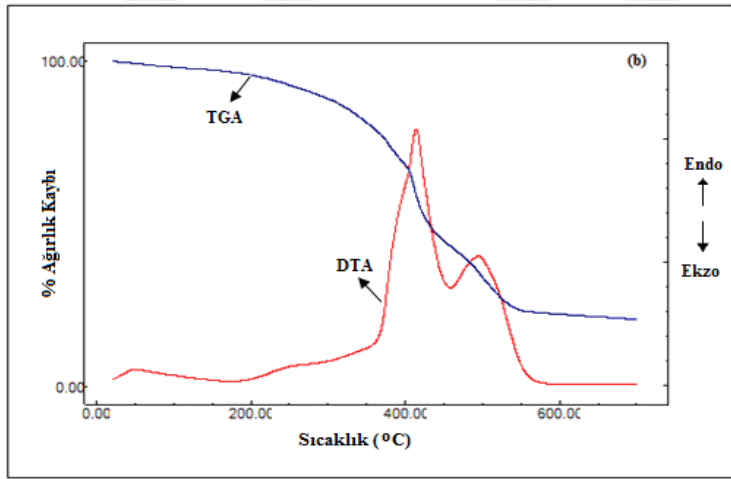
Şekil 3.25. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹, P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni ve P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co komplekslerinin TGA termogramlarının karşılaştırılması



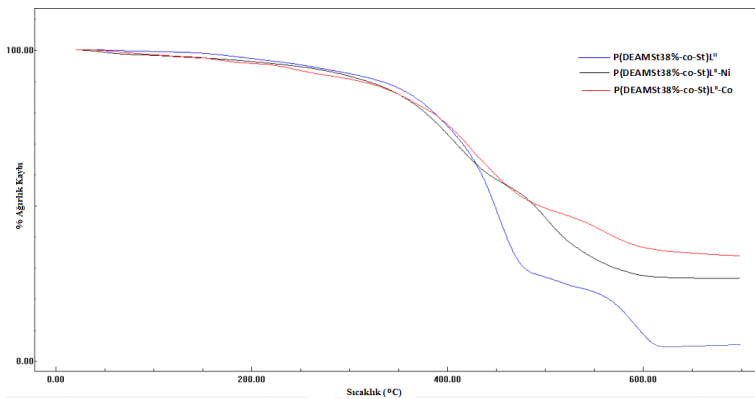
Şekil 3.26. P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹'nin TGA ve DTA termogramları



Şekil 3.27. P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Ni komplekslerinin TGA ve DTA termogramları



Şekil 3.28. P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Co komplekslerinin TGA ve DTA termogramları



Şekil 3.29. P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹, P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Ni ve P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Co komplekslerinin TGA termogramlarının karşılaştırılması

3.6. Dielektrik Özellikleri

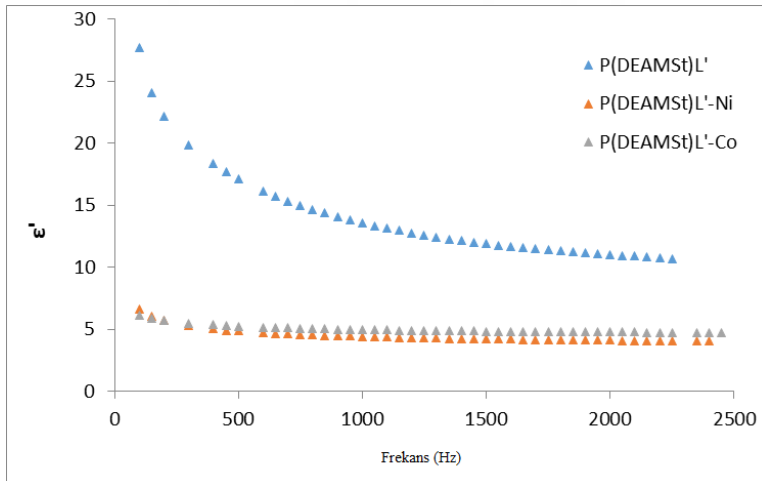
P(DEAMSt)L¹ ve P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ ve bunların metal komplekslerinin dielektrik özellikleri Quadtech 7600 Precision LCR Meter Empedans Analizör cihazı ile incelendi. Bu amaçla polimerlerden 0.1 g alınarak 4 ton basınç altında disk haline getirildi ve disk kalınlığı ölçüldü. Disk yüzeyleri gümüş boya ile boyandı. İmpedans analizörle farklı frekans ve sıcaklıklarda kapasitans (C_p) değerleri ölçülerek polimerlerin dielektrik sabitleri (ε') ve dielektrik kayıp faktör (ε'') değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı.

$$\epsilon' = C_p \frac{d}{\epsilon_0 A}$$

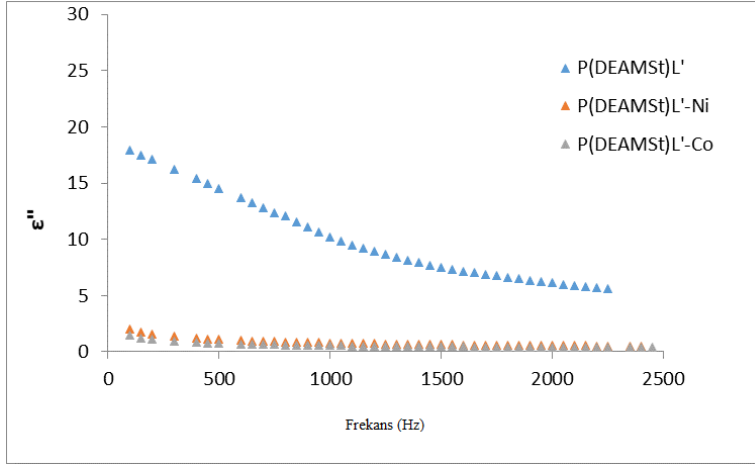
C_p : paralel kapasitans, d : polimer örneklerinin kalınlığı, ε₀ : boşluğun dielektrik sabiti (ε₀ = 8,854x10⁻¹²F/m) [53], A : örneğin yüzey alanı, ε' : dielektrik sabiti

Dielektrik kayıp faktörü ε'' = DF x ε' eşitliğinden hesaplandı.

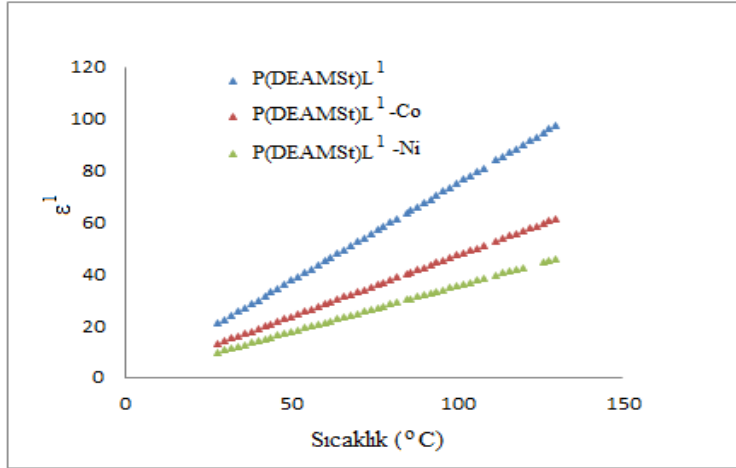
Ligand ve polimer-metal komplekslerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi (Şekil 3.29) dielektrik kayıp faktörlerin frekansla değişimi (Şekil 3.30), dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimi (Şekil 3.31).



Şekil 3.30. P(DEAMSt)L¹, P(DEAMSt)L¹-Ni ve P(DEAMSt)L¹-Co komplekslerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi

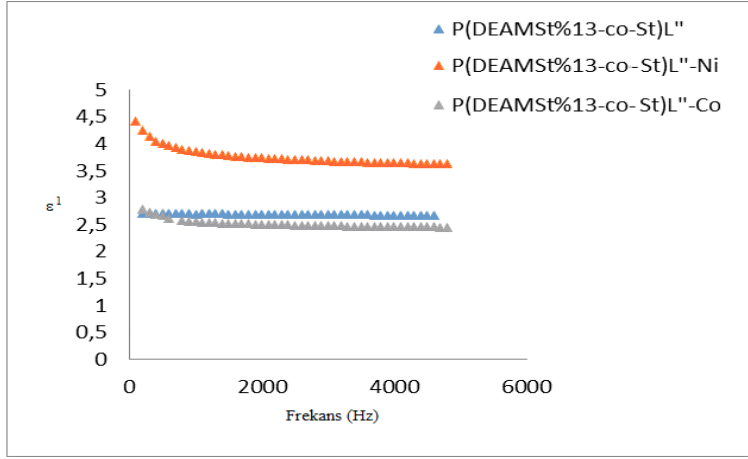


Şekil 3.31. P(DEAMSt)L¹, P(DEAMSt)L¹-Ni ve P(DEAMSt)L¹-Co komplekslerinin dielektrik kayıp faktörlerinin frekansla değişimi

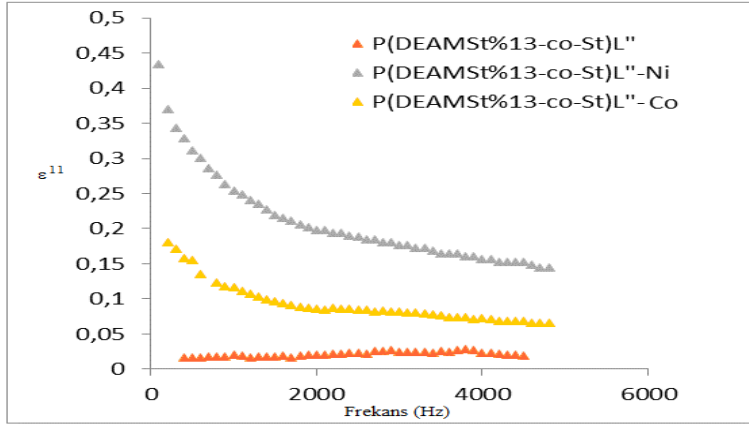


Şekil 3.32. P(DEAMSt)L¹, P(DEAMSt)L¹-Ni ve P(DEAMSt)L¹-Co komplekslerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimi

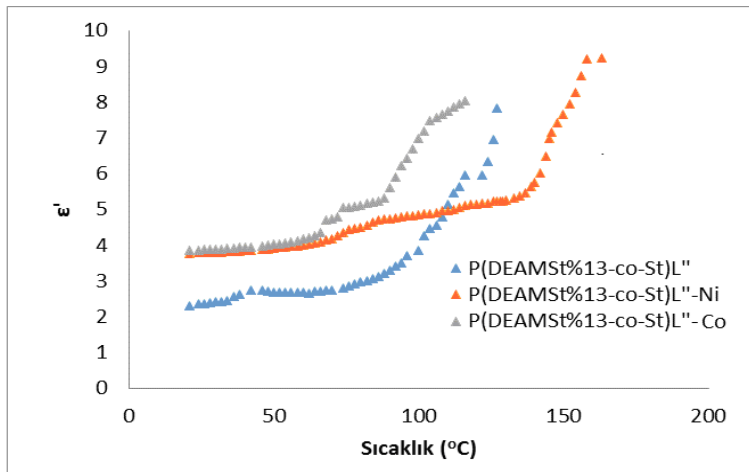
Aynı işlemler P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹, P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni ve P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi (Şekil 3.33) dielektrik kayıp faktörlerin frekansla değişimi (Şekil 3.34), dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimi (Şekil 3.35)'de verildi ve P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹, P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Ni ve P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Co komplekslerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi (Şekil 3.36) dielektrik kayıp faktörlerin frekansla değişimi (Şekil 3.37), dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimi (Şekil 3.38)'de verildi.



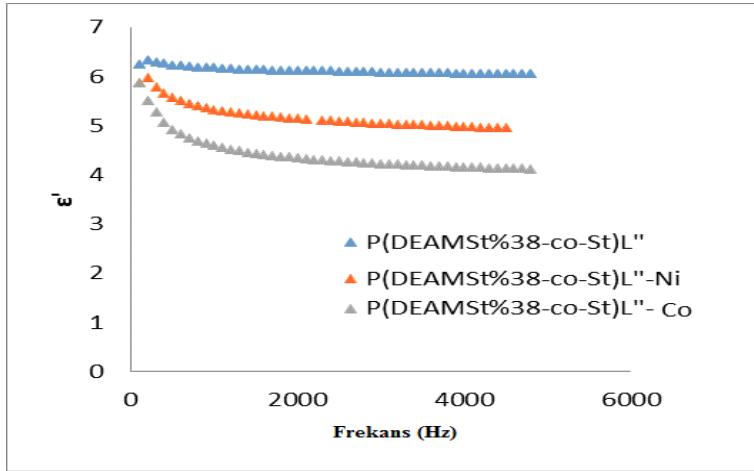
Şekil 3.33. $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})\text{L}^{11}$, $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Ni}$ ve $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Co}$ komplekslerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi



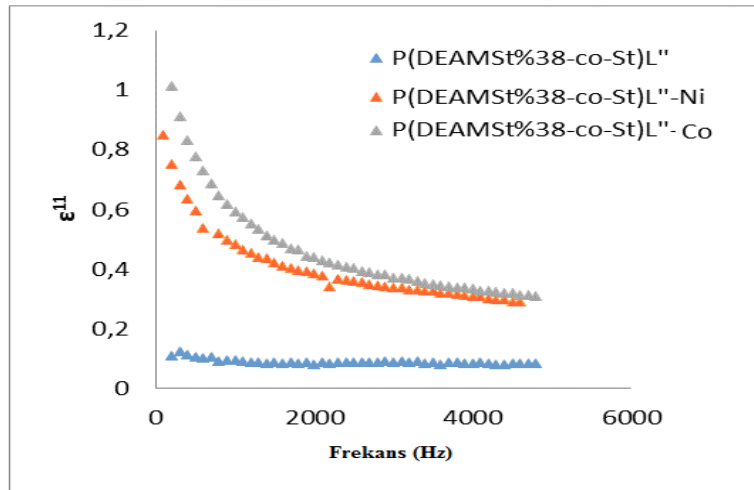
Şekil 3.34. $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})\text{L}^{11}$, $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Ni}$ ve $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Co}$ komplekslerinin dielektrik kayıp faktörlerinin frekansla değişimi



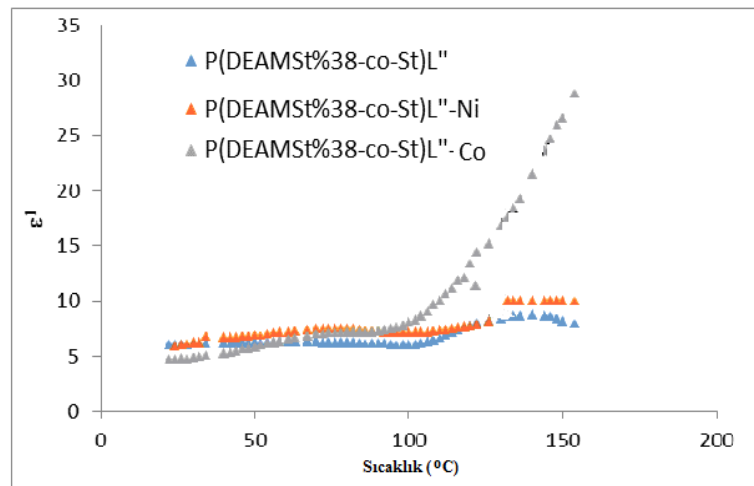
Şekil 3.35. $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})\text{L}^{11}$, $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Ni}$ ve $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Co}$ komplekslerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.36. $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})\text{L}^{11}$, $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Ni}$ ve $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Co}$ komplekslerinin dielektrik sabitlerinin frekansla değişimi



Şekil 3.37. $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})\text{L}^{11}$, $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Ni}$ ve $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Co}$ komplekslerinin dielektrik kayıp faktörlerinin frekansla değişimi



Şekil 3.38. $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})\text{L}^{11}$, $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Ni}$ ve $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Co}$ komplekslerinin dielektrik sabitlerinin sıcaklıkla değişimi

P(DEAMSt)L¹, P(DEAMSt)L¹-Ni , P(DEAMSt)L¹-Co Ligand ve metal kompleksleri, ligand P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ ve L¹¹-metal komplekslerinin 1 kHz'deki dielektrik sabitleri (ϵ'), dielektrik kayıp faktörleri (ϵ'') ve iletkenlik (σ) değerleri grafiklerden bulundu. Sonuçlar Tablo 3.11.'de verildi.

Tablo 3.11. L¹, L¹¹ ve polimer-metal komplekslerinin dielektrik sabitleri (ϵ'), dielektrik kayıp faktörleri (ϵ''), iletkenlik (σ) ve aktivasyon enerjisi (E_a) değerleri

Polimer	Dielektrik Sabiti (ϵ')	Dielektrik Kayıp Faktör (ϵ'')	İletkenlik (S/cm) (σ)	E_a (eV)
P(DEAMSt) L ¹	13.58	10.21	$5,12 \times 10^{-7}$	0.62
P(DEAMSt) L ¹ -Ni	4.41	0.78	$3,95 \times 10^{-8}$	0.16
P(DEAMSt) L ¹ -Co	4.96	0.55	$2,97 \times 10^{-8}$	0.11
P(DEAMSt%13-ko-St) L ¹¹	2.69	0.02	1.16×10^{-6}	0.41
P(DEAMSt%13-ko-St) L ¹¹ -Ni	3.85	0.02	1.27×10^{-4}	0.10
P(DEAMSt%13-ko-St) L ¹¹ -Co	2.55	0.26	5.56×10^{-6}	0.16
P(DEAMSt%38-ko-St) L ¹¹	6.18	0.09	4.71×10^{-6}	0.50
P(DEAMSt%38-ko-St) L ¹¹ -Ni	5.33	0.49	2.75×10^{-8}	0.11
P(DEAMSt%38-ko-St) L ¹¹ -Co	4.59	0.59	2.65×10^{-8}	0.26

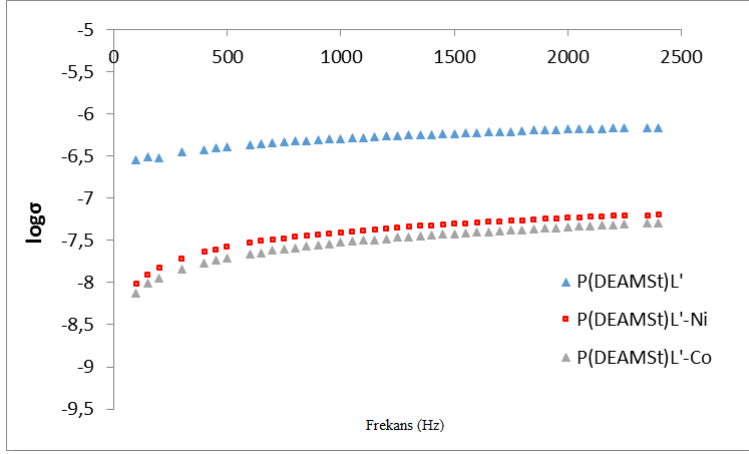
3.7. Polimerlerin İletkenlik Ölçümleri

P(DEAMSt)L¹ ligand ve L¹-metal kompleksleri, P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ ve L¹¹-metal komplekslerin iletkenliklerinin frekans ve sıcaklıkla değişimleri tayin edildi. Kondüktans parametrelerinden “ σ_p ” değerleri aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

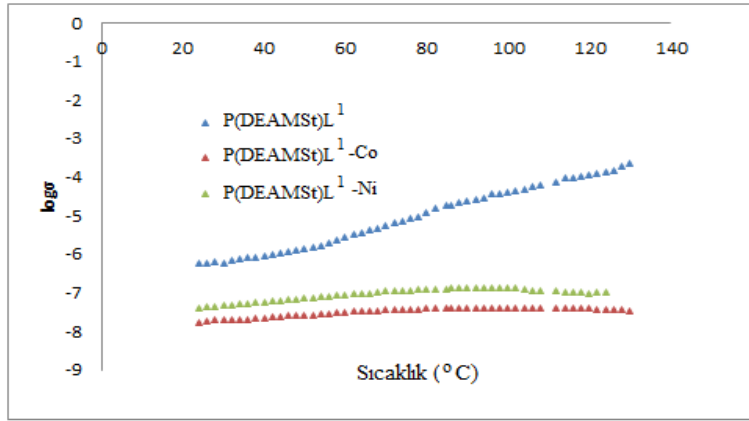
$$\sigma = G \cdot d / A$$

G; kondüktans, d; kalınlık, A; örnek alanı

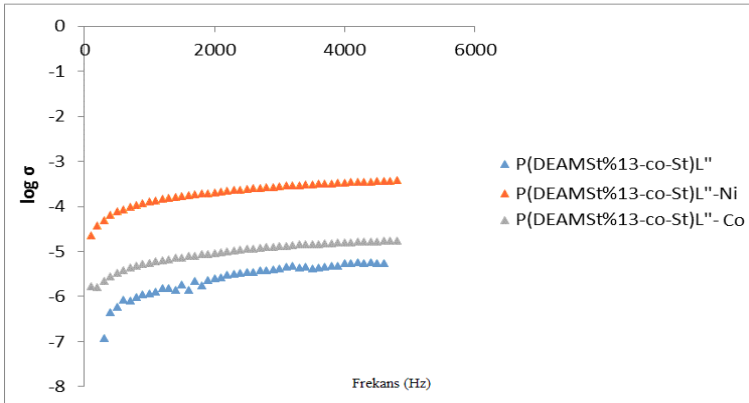
Logaritma iletkenlik değerleri sıcaklık ve frekansa karşılık grafiğe geçirildi (Şekil 3.39-3.44).



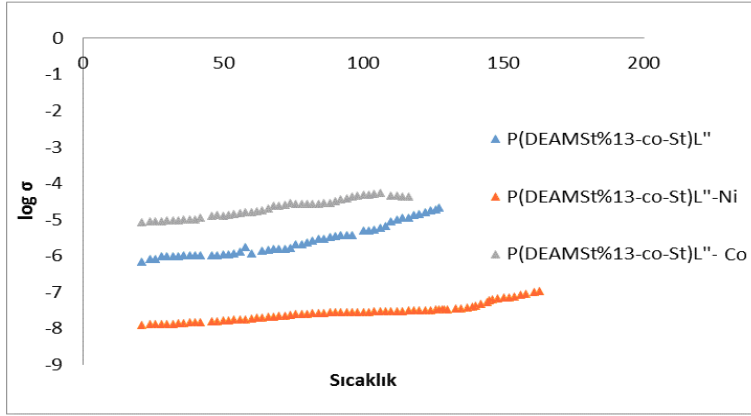
Şekil 3.39. $P(\text{DEAMSt})L^1$, $P(\text{DEAMSt})L^1\text{-Ni}$ ve $P(\text{DEAMSt})L^1\text{-Co}$ komplekslerinin $\log \sigma$ 'nin frekansla değişimi



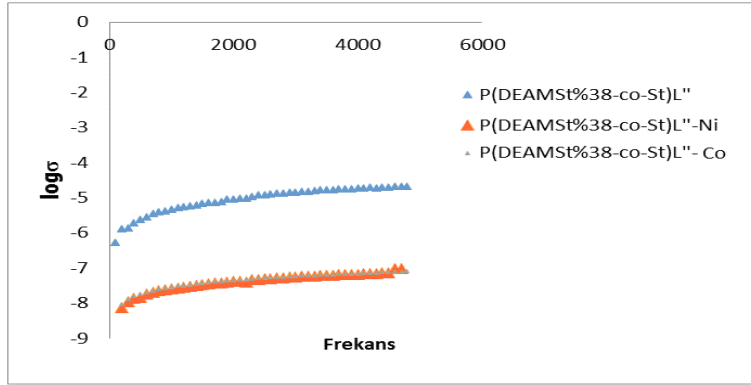
Şekil 3.40. $P(\text{DEAMSt})L^1$, $P(\text{DEAMSt})L^1\text{-Ni}$ ve $P(\text{DEAMSt})L^1\text{-Co}$ komplekslerinin $\log \sigma$ 'nin sıcaklıkla değişimi



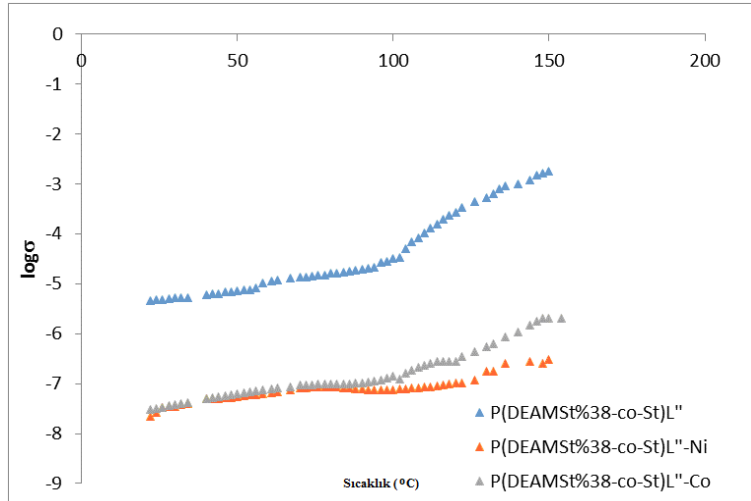
Şekil 3.41. $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})L^{11}$, $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})L^{11}\text{-Ni}$ ve $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})L^{11}\text{-Co}$ komplekslerinin $\log \sigma$ 'nin frekansla değişimi



Şekil 3.42. $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})\text{L}^{11}$, $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Ni}$ ve $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Co}$ komplekslerinin Log σ 'nin sıcaklıkla değişimi



Şekil 3.43. $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})\text{L}^{11}$, $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Ni}$ ve $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Co}$ komplekslerinin Log σ 'nin frekansla değişimi



Şekil 3.44. $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})\text{L}^{11}$, $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Ni}$ ve $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})\text{L}^{11}\text{-Co}$ komplekslerinin Log σ 'nin sıcaklıkla değişimi

P(DEAMSt)L¹ ve L¹-metal kompleksleri, P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ ve L¹¹-metal komplekslerinin iletkenliği ölçüldü. İletkenliğin sıcaklıkla üstel olarak değişimi gözlemlendi ve aşağıdaki Arrhenius eşitliğine uyarlanmasıyla aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplandı [54-55].

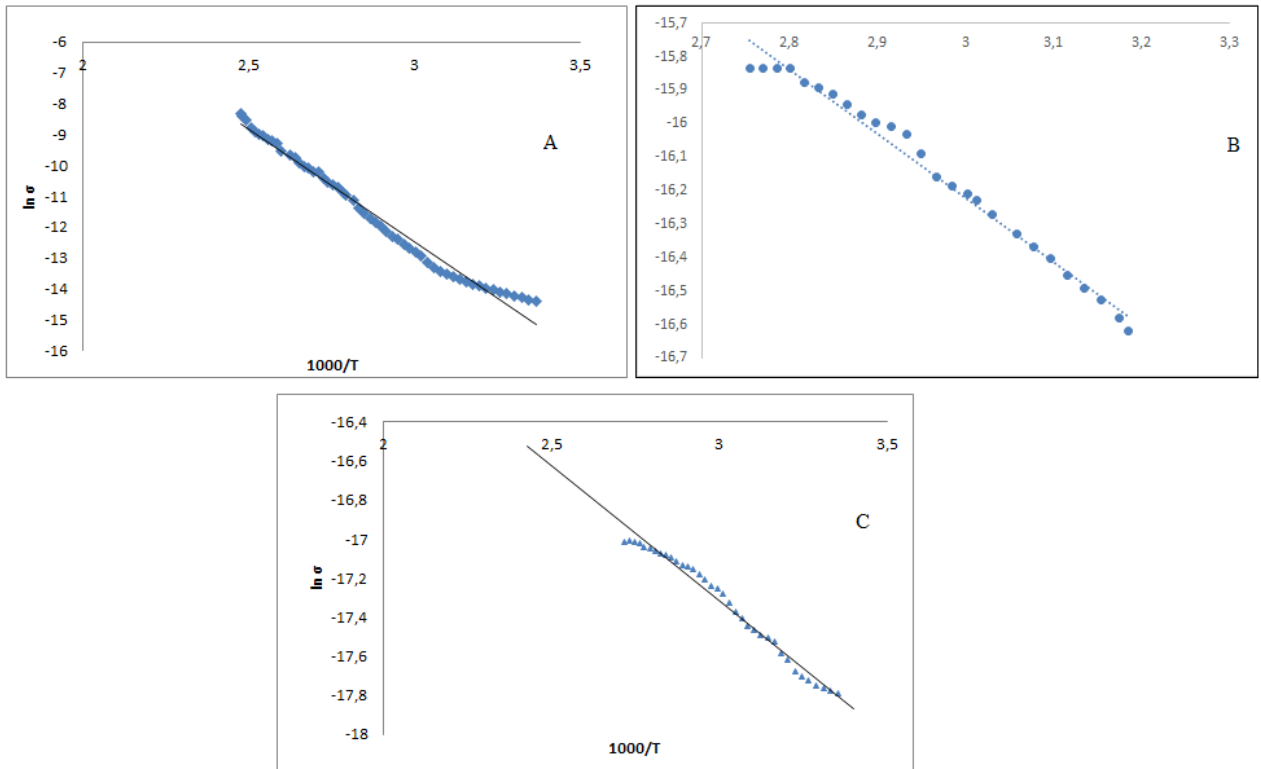
$$\sigma = \sigma_0 e^{-E_a / kT}$$

veya

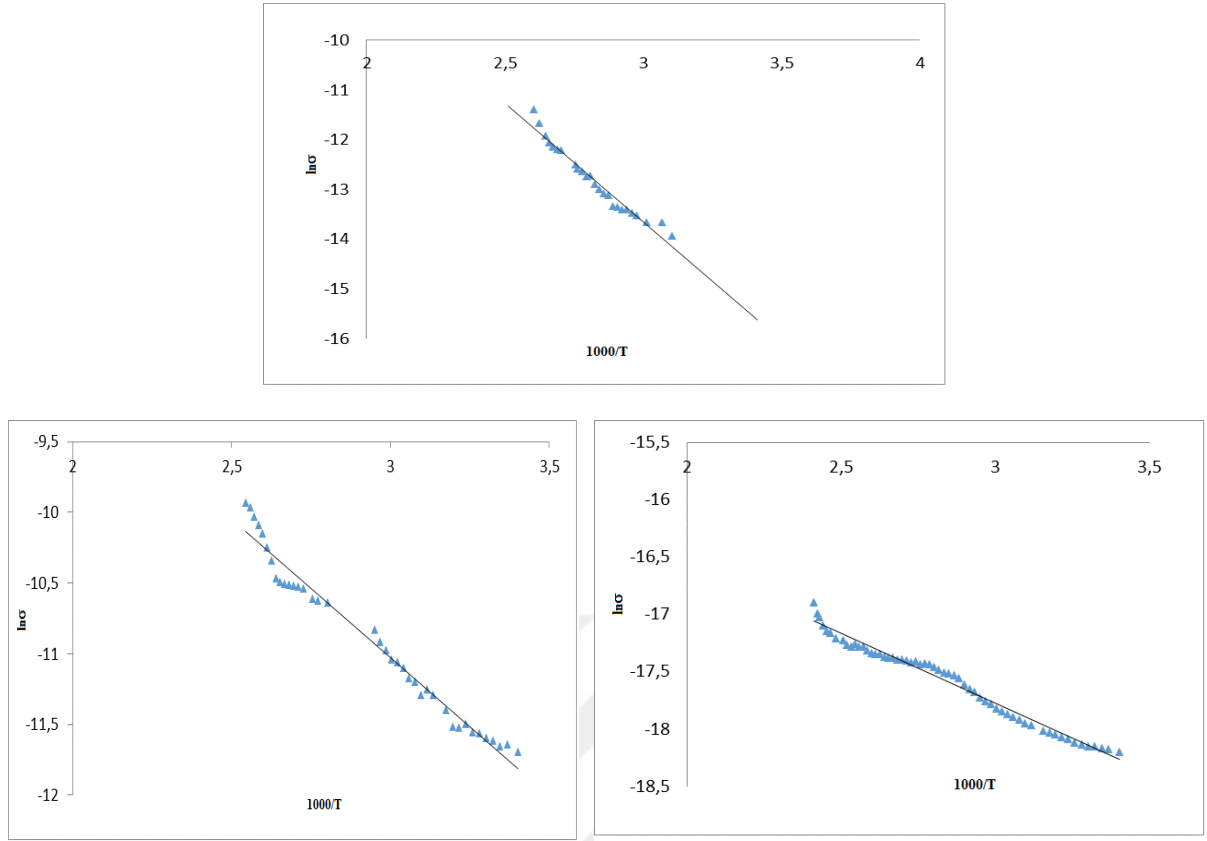
$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right)$$

Burada; σ ; iletkenlik (S/cm), σ_0 ; sabit, E_a; Aktivasyon enerjisi, k; Boltzman sabiti, T; Mutlak Sıcaklık (K)

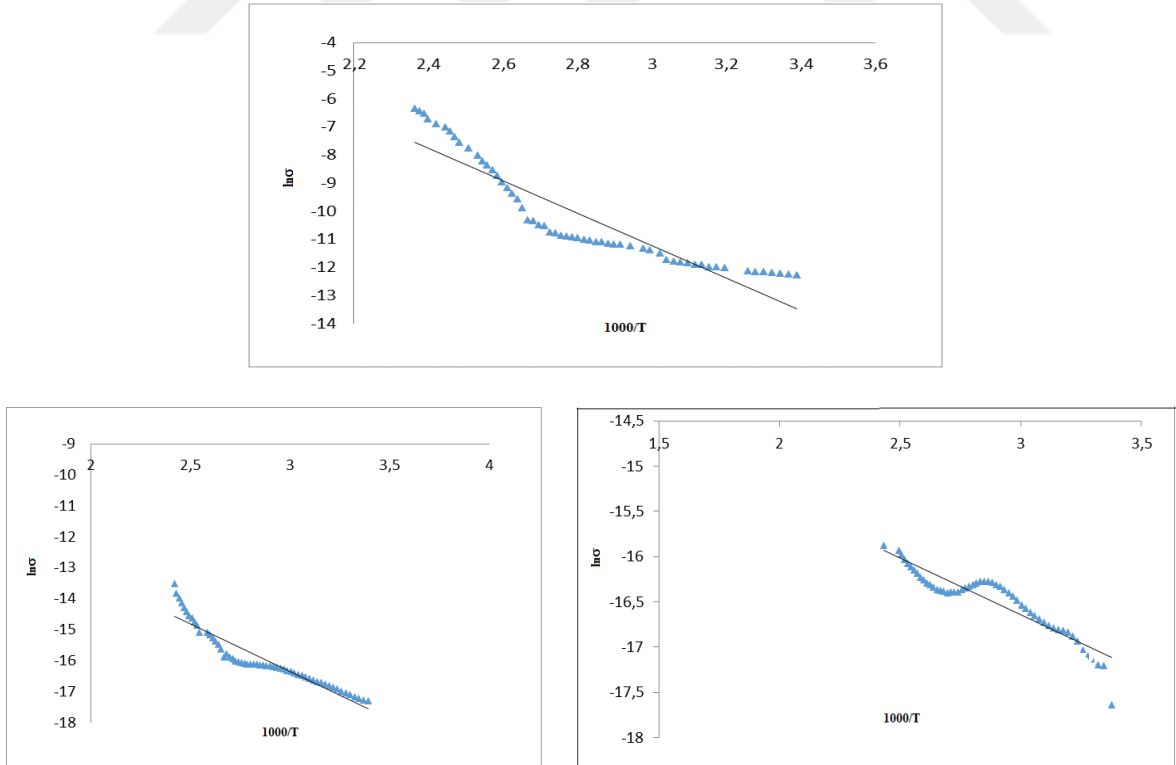
Bunun için $\ln \sigma$ değerleri 1000/T değerlerine karşılık grafiğe alındı (Şekil 3.45-3.47).Grafiklerden hesaplanan aktivasyon enerjileri Tablo 3.11’de verildi.



Şekil 3.45. a) P(DEAMSt)L¹, b)P(DEAMSt)L¹-Ni ve c) P(DEAMSt)L¹-Co komplekslerinin $\ln \sigma$ değerlerinin 1000/T ile değişimi



Şekil 3.46. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹, P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni ve P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co komplekslerinin lnσ değerlerinin 1000/T ile değişimi



Şekil 3.47. P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹, P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Ni ve P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Co komplekslerinin lnσ değerlerinin 1000/T ile değişimi

4. TARTIŞMA

4-Klormetil stiren (KMS) nükleofilik reaktiflere karşı aktif halojen taşıdığından homo ve kopolimerlerindeki klormetil grubu üzerinden son zamanlarda çok çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla çalışmamızda 4-klormetil stiren (KMS) dietanolamin (DEA) ile modifiye ederek 4-dietanolaminometil stiren (DEAMSt) monomeri elde edildi. DEAMSt monomerinin homopolimerizasyonu $P(\text{DEAMSt})L^1$ ve iki farklı bileşimde (%13 - %38) stiren ile kopolimerleri $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})L^{11}$, $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})L^{11}$ serbest radikalik polimerizasyonu yoluyla hazırlandı. Hazırlanan bu $P(\text{DEAMSt})L^1$ ve $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})L^{11}$ ve $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})L^{11}$ çalışmamızda ligand olarak kullanılıp Co(II) ve Ni(II) metal iyonlarıyla metal kompleksleri hazırlandı.

Saf halde KMS'nin IR spektrumunda 3068 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilmesi, 2950 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesi, 1630 cm^{-1} 'de aromatik $\text{CH}_2=\text{CH}$ titreşimi (vinil grup), 1265 cm^{-1} 'de güçlü bir absorpsiyon bandı klormetil grup $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ 'deki C-H eğilme titreşimi ve 683 cm^{-1} 'de C-Cl gerilmesine ait olan omuz gözlemlendi. Dietanol amin ile modifiye edilen (DEAMSt) monomerinin IR spektrumunda (Şekil 3.1.1., Tablo 3.1.1.) 3372 cm^{-1} 'de OH'a ait karakteristik absorpsiyon bandının ortaya çıkması ve saf halde KMS'nin IR spektrumundaki 1265 cm^{-1} 'deki $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ 'deki C-H eğilme titreşimi ve 683 cm^{-1} 'de C-Cl gerilme titreşiminin gözükmemesi [48,56], 1035 cm^{-1} 'de yeni bir yayvan pik karakteristik C-O gerilme titreşimi [44], 1605 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimi, 1630 cm^{-1} 'de ($\text{CH}_2=\text{CH}$) [57] gerilme titreşimi ve 1385, $1141\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$ 'deki C-N gerilme titreşimlerinin gözükmesi KMS'nin DEAM ile modifikasyonunu göstermektedir. Ayrıca (DEAMSt) monomerinin FT-IR spektrumunda 1666 cm^{-1} 'de ortamdan uzaklaştırılamayan çözücüye (DMF) ait piki gösterir.

(DEAMSt) monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.1.2., Tablo 3.1.2.), 7.38-7.30 ppm aralığında gözlenen sinyaller aromatik halkaya ait protonları, 3.69 ppm'de fenil $\text{CH}_2\text{-N}$, 3.62 ppm'de $-\text{CH}_2\text{-O}$ protonlarını, 2.89 ppm'de azota bağlı $-\text{N-CH}_2$ protonlarını, fenil grubuna göre cis-trans $-\text{CH}_2$ protonları 5.23-5.73 ppm'de, 1.8 ppm'de ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ protonlarını gösteren piklerdir. Yine 8 ve 2.8-2.9 ppm de çözücüye ait sinyalleri gösterir. Daha önce yaptığımız çalışmalarda KMS'nin 4.5 ppm'de gözlenen $-\text{CH}_2\text{-Cl}$ 'a atfedilen pikin gözükmemesi yapının oluştuğunu desteklemektedir.

(DEAMSt) monomerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda; (Şekil 3.1.3., Tablo 3.1.3.), 126.30-129.23 ppm aralığında aromatik halka karbonları, 59.54 ppm'de fenil $\text{CH}_2\text{-N}$, 58.91

ppm' de $-\text{CH}_2\text{-O}$ karbonlarını, vinil $=\text{CH}_2\text{-}$ karbonu 113.74 ppm'de, 136.74-138.30 ppm'de aromatik halkadaki ipso karbonları gösteren piklerdir.

Serbest radikalik yolla sentezlenen, ligand olarak kullanılan $\text{P}(\text{DEAMSt})\text{L}^1$ homopolimerinin IR spektrumunda (Şekil 3.2.1 ; Tablo 3.2.1); 3385 cm^{-1} 'de OH gerilme titreşimi 3080-2922 cm^{-1} 'de aromatik ve alifatik gerilme titreşimi, 1607 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri, 1364, 1143-1250 cm^{-1} 'deki C-N gerilme titreşimleri ve 1033 cm^{-1} 'de C-O kuvvetli yeni bir pik, alifatik C-H eğilmesi, 690-830 cm^{-1} 'de -C-H düzlem dışı eğilme titreşimi gözlemlendi. $\text{P}(\text{DEAMSt})\text{L}^1$ ligandı için $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu alındı. Spektrumlar Şekil (3.2.2 ; 3.2.3) verildi. $\text{P}(\text{DEAMSt})\text{L}^1$ ligandı için $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu değerlendirilmesi Tablo (3.2.2 ; 3.2.3) verildi. Tablo 3.2.2 dende görüldüğü gibi, 7.02-6.41 ppm aralığında gözlenen sinyaller aromatik halkaya ait protonları, 3.44 ppm'de fenil $\text{CH}_2\text{-N}$, 3.38 ppm' de $-\text{CH}_2\text{-O}$ protonlarını, 4.43 ppm'de fenile bağlı $-\text{CH}_2$ protonlarını, 1.0-1.8 ppm'de ana zincirdeki $-\text{CH}_2$ ve $-\text{CH}$ gösteren piklerdir. $\text{P}(\text{DEAMSt})$ polimerinin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumunda; (Tablo 3.2.3.), 127.29-128.94 ppm'de aromatik halka karbonları, 59.90 ppm'de fenil $\text{CH}_2\text{-N}$, 56.52 ppm' de $-\text{CH}_2\text{-O}$ karbonlarını, 144.53-137.23 ppm'de aromatik halkadaki ipso karbonları gösteren piklerdir. IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ sonuçları ile yapının oluştuğunu desteklediğinden, $\text{P}(\text{DEAMSt})\text{L}^1$ ligand Co(II), Ni(II) metal iyonları ile kompleksleri hazırlandı. Komplekslerin FT-IR spektrumları da Şekil 3.2.1 spektrum değerlendirme sonuçları Tablo 3.2.1'de verildi.

Modifiye DEAMSt monomerde 1385 cm^{-1} 'deki C-N ve gerilme titreşimleri ve 1141-1250 cm^{-1} 'deki C-N gerilme titreşimleri $\text{P}(\text{DEAMSt})\text{L}^1$ polimerinde (1364, 1250 - 1143) cm^{-1} 'de düşük dalga boylarına kaymıştır. $\text{P}(\text{DEAMSt})\text{L}^1$ 'nin Ni(II) ve Co(II) ile yaptıkları metal komplekslerinde ise bu pikler $\text{P}(\text{DEAMSt})\text{L}^1\text{-Ni}$ ve $\text{P}(\text{DEAMSt})\text{L}^1\text{-Co}$ kopleksinde 1367 cm^{-1} 'e kaymıştır. Literatürde yapılan benzer çalışmalarda 1100-1252 cm^{-1} 'deki C-N gerilme titreşimleri metal komplekslerinde düşük dalga boylarına (1068-1041 cm^{-1}) kaymıştır [44]. $\text{P}(\text{DEAMSt})\text{L}^1$ polimerinde 1143-1250 cm^{-1} arasında gözlenen pikler metal komplekslerinde 1140 ve 1252 cm^{-1} 'de $-\text{C-N-}$ ve 1030 cm^{-1} 'de yayvan bir pik gözükümüştür ki bu da karakteristik C-O titreşim bandıdır. Yine homopolimerinde 1033 cm^{-1} 'deki C-O titreşimi metal komplekslerinde 1030 cm^{-1} 'e kaymış olmasına rağmen şiddetinde ve yayvanlaşmasında büyük değişiklik olduğundan Ni(II) ve Co(II) metallerinin oksijenlerden bağlandığını gösterir. 1143-1030 cm^{-1} (C-O-Ni) ve 1143-1030 cm^{-1} (C-O-Co) ait karakteristik piklerdir [45]. Metal, ligand ile kompleks oluşturduğu zaman azot üzerindeki elektron yoğunluğundan dolayı düşük alana kaymıştır.

Ayrıca P(DEAMSt)L¹ polimerindeki 3385 cm⁻¹'deki -OH gerilme titreşimi karakteristik bir piktir. Bu pik polimer-metal komplekslerinde Ni(II) için 3413 cm⁻¹, Co(II) için 3367 cm⁻¹'de yayvan bir pik oluşturmuş. Kompleks oluşumuna bağlı olarak piklerin şiddeti azalmıştır [58]. Metal komplekslerinde koordinasyon küresinin içindeki ve dışındaki suyun oluşması -OH bandının bağlanma enerjisini ve pikin şiddetini düşürür. Çünkü 3385 cm⁻¹'deki bu band moleküller arası hidrojen bağına ait -OH gerilme titreşimidir. Metal komplekslerinin spektrumunda gözlenen bu bandlara Ni(II) ve Co(II)'nin bağlanmasıyla oldukça genişler. Bu bandlar yalnızca ligand olarak kullanılan P(DEAMSt)L¹ ait bandlar değil kompleks oluşumu da içerir [44,58].

Literatürlerde metal-oksijen (M-O) titreşimi 550-650 cm⁻¹'de gözlenmektedir. [43,45]. Bizim komplekslerimizde FT-IR ile bu bölgeler taranamadığından kısmen (M-O) titreşimleri görünmemiştir. Komplekste görülen renk değişimi orbital geçişlerinin değişimi ve orbital enerjilerinin değiştiğini gösteren kanıtlardır. Bu durum hem metal iyonu hem de ligand için geçerlidir. Ortaya çıkan yeni renk ne metal tuzunun ne de ligandın rengidir [59]. Bu sonuçlar polimer-metal komplekslerinin oluştuğunu gösterir. P(DEAMSt)L¹-Ni ve P(DEAMSt)L¹-Co metal kompleksleri de hiçbir çözücünde çözünmediği için ¹H-NMR spektrumu alınamadı [48,56]. Yapı tayininde FT-IR, SEM ve element analiz sonuçlarına göre değerlendirildi.

Ligant olarak kullanılan P(DEAMSt) homopolimerinin GPC ile ortalama molekül ağırlığı ve polidispersitesi tayin edildi (Şekil 3.7.). Polimerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n = 4.49x10⁴) ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w = 5.07x10⁴), polydispersitesi (M_w/M_n = 1,12) olarak bulundu.

Yine (DEAMSt) monomerinin stiren ile iki farklı bileşimde (Molce %13-38) kopolimerleri serbest radikalik polimerizasyon yoluyla hazırlandı. Karakterizasyonlarında FT-IR (Şekil 3.3.-3.4.), ¹H-NMR (Şekil 3.5.-3.6.) ve element analiz kullanıldı. Hazırlanan bu iki kopolimer çalışmamızda P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ ligand olarak kullanıldı. P(DEAMSt %13-ko-St)L¹¹ polimerinin IR spektrumunda (Şekil 3.3.; Tablo 3.3.); 3436 cm⁻¹'de OH gerilme titreşimi, 3030-2922 cm⁻¹'de aromatik ve alifatik -CH gerilme titreşimi, 1601 cm⁻¹'de aromatik C=C gerilme titreşimleri, 1371, 1120-1250 cm⁻¹'de C-N gerilme titreşimi, 1029 cm⁻¹'de C-O gerilme titreşimi, P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni kompleksinde; 3443 cm⁻¹'de OH gerilme titreşimi, 3030-2920 cm⁻¹'de aromatik ve alifatik -CH gerilme titreşimi, 1600 cm⁻¹'de aromatik C=C gerilme titreşimi, 1383, 1100-1250 cm⁻¹'de C-N gerilme titreşimi, 1028 cm⁻¹'de C-O gerilme titreşimi gözlemlendi. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co kompleksinde; 3443 cm⁻¹'de OH gerilme titreşimi, 3030-2920 cm⁻¹'de aromatik ve alifatik -CH gerilme titreşimi, 1600 cm⁻¹'de aromatik C=C gerilme titreşimi, 1383,1100-1250 cm⁻¹'de C-N gerilme titreşimi,

1029 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimi gözlemlendi. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹ ligandında 3436 cm^{-1} 'deki OH bandı, Ni(II) ve Co(II) ile yaptıkları komplekslerde 3443 cm^{-1} 'e kayıp geniş yayvan bir pik oluşturmuştur ve kompleks oluşumuna bağlı olarak piklerin şiddeti azalmıştır. L¹¹ ligandındaki 1371 cm^{-1} 'deki C-N gerilme titreşimi, L¹¹-Ni ve L¹¹-Co metal komplekslerinde her ikisinde de 1383 cm^{-1} 'de yüksek dalga boylarına kaymış, L¹¹- 1250-1120 cm^{-1} 'de gözlenen pikler C-N gerilme titreşimleri, L¹¹-Ni ve L¹¹-Co metal komplekslerinde 1028-1029 cm^{-1} 'de oldukça yayvan bir pik gözükümüştür ve bu da karakteristik -C-O pikidir.

P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹ ve Ni(II) ve Co(II) metal komplekslerinin IR spektrumunda Şekil 3.4. ve ¹H-NMR Şekil 3.6., Tablo 3.4.'de verildi. Spektrumda P(DEAMS-ko-St)L¹¹ için 3401 cm^{-1} 'de karakteristik OH gerilme, 3025-2922 cm^{-1} 'de aromatik ve alifatik -CH gerilme, 1601 cm^{-1} 'de aromatik C=C gerilme, 1367, 1120-1250 cm^{-1} 'de C-N gerilme, 1030 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimleri gözlemlendi. (%38 DEAMSt) içeren kopolimerde P(DEAMSt)L¹-Ni metal komplekslerinde bu pikler 3435 cm^{-1} 'de OH gerilme, 3030-2925 cm^{-1} 'de aromatik ve alifatik -CH gerilme, 1383, 1250-1100 cm^{-1} 'de C-N gerilme, 1019 cm^{-1} 'de C-O gerilme titreşimleri gözlemlendi. P(DEAMS-ko-St)L¹¹-Co metal kompleksinde yalnızca 1018 cm^{-1} 'de C-O gerilme bandları değişmiş, diğer bandlar aynı yerlerde gözlenmiştir.

P(DEAMS-ko-St)L¹¹ ligandında 3401 cm^{-1} 'deki karakteristik -OH bandı metal komplekslerinde 3435 cm^{-1} 'e kayıp geniş yayvan bir pik oluşturmuşlardır ve metal komplekslerinin oluşumuna bağlı olarak piklerin şiddetinde azalma olmuştur [58]. Metal komplekslerinin koordinasyon küresinin içinde ve dışında suyun oluşması -OH bandının enerjisini düşürür. Bu da pikin şiddetini düşürür. Çünkü 3401 cm^{-1} 'deki bu bandlar moleküller arası hidrojen bağına ait OH gerilme titreşimidir. Metal komplekslerin spektrumunda gözlenen bu bandlar sadece ligand olarak kullanılan P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹'ye ait bandlar değil kompleks oluşumunu da içerir [44,58]. Yine P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ ligandında 1371 cm^{-1} 'deki -C-N gerilme, P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni ve Co komplekslerinde her ikisinde de 1383 cm^{-1} 'e kaymış, 1250-1100 cm^{-1} 'deki -CN gerilmeleri, sırasıyla 1028 ve 1029 cm^{-1} 'de yayvan bir pik olarak gözükmüş ki bu da karakteristik -C-O titreşim bandıdır. Bu da metallerin oksijenlerden bağlandığını gösterir. 1028 cm^{-1} (C-O-Ni) ve 1029 cm^{-1} (C-O-Co) ait karakteritik piklerdir. Aynı bandlar P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹'de 1367 cm^{-1} 'deki gerilme titreşimi metal komplekslerinde P(DEAMS-ko-St)L¹¹-Ni ve P(DEAMS-ko-St)L¹¹-Co'da her ikisinde 1383 cm^{-1} 'e kaymış, ligandaki 1030 cm^{-1} 'de -C-O gerilme bandları sırasıyla P(DEAMS-ko-St)L¹¹-Ni 1019 ve P(DEAMS-ko-St)L¹¹-Co 1018 cm^{-1} 'de oldukça yayvan pikler oluşturmuştur. Bu da karakteristik -C-O titreşim bandında 1019 cm^{-1} 'de -C-O-Ni, 1018 cm^{-1} 'de -C-O-Co. Literatürde metal-oksijen (M-O) titreşimler 550-450 cm^{-1} 'de gözlenmiştir

[43,45]. Bizim çalışmamızda (M-O) pikleri 450 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Komplekste renk değişimi orbital geçişlerinin değişimi ve orbital enerjilerinin değiştiğine yönelik bulgulardır. Bu durum hem metal iyonu hem de ligand için geçerlidir [50]. Yapılan literatür çalışmaları sonucu polimer-metal kompleksleri oluşmuştur.

$\text{P(DEAMSt\%13-ko-St)L}^{11}$ ve $\text{P(DEAMSt\%38-ko-St)L}^{11}$ ligandlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarının (Şekil 3.5-3.6., Tablo 3.5-3.6.), $\text{P(DEAMSt\%13-ko-St)L}^{11}$ için 7.6-6.3 ppm'de aromatik halka protonları, 3.9 ppm'de $\text{CH}_2\text{-N}$, 3.7 ppm'de $\text{CH}_2\text{-O}$, 2.7 ppm'de -N-CH_2 , 2.3-1.2 ppm'de ana zincirdeki -CH_2 ve -CH protonları. $\text{P(DEAMSt\%38-ko-St)L}^{11}$ için 7.6-6.3 ppm'de aromatik halka protonları, 3.9 ppm'de $\text{CH}_2\text{-N}$, 3.7 ppm'de $\text{CH}_2\text{-O}$, 2.8 ppm'de -N-CH_2 , 2.3-1.2 ppm'de ana zincirdeki -CH_2 ve -CH protonları gösterir. Bu sonuçlar ligand olarak kullanılan kopolimerlerin oluştuğunu gösterir. Polimer-metal kompleksleri hiçbir çözücüde çözünmediği için $^1\text{H-NMR}$ spektrumları alınamadı. Karakterizasyonda sadece IR, TGA, DTA, element analiz ve SEM ile yapıldı [41].

Polimerlerin bileşimleri (molce %) $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında tayin edildi. Aromatik halkaya ait protonlarına integral yükseklikleri (7.6-6.3 ppm) ile $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$ 'ye ait protonların integral yükseklikleri (2.7 ppm) dikkate alınarak kopolimerdeki (DEAMSt %) ve (St %) bileşimleri bulundu. Birinci kopolimer için (DEAMSt%13 ve St%87), ikinci kopolimer için (DEAMSt% 38 ve St% 62) olarak hesaplandı.

Ligand olarak kullanılan hem homopolimerin hem de farklı bileşimlerdeki kopolimerlerin ve bunların Ni(II), Co(II) ile yaptıkları metal-komplekslerinin element analiz ile yapılarındaki %C : H : N değerler, SEM-EDX ile de yapılarındaki metal yüzdeleri tayin edildi. Bulunan sonuçlar, teorik hesaplanan sonuçlarla karşılaştırıldığında birbirine yakın değerler olduğu görüldü. (Tablo 3.8), bazılarında 2 birimlik bir fark görüldü. Benzer sonuçlar literatürde de gözlenmiştir [5]. Ayrıca element analiz ölçümlerinden homo ve kopolimerlerin ampirik formülleri tahmin edildi.

Polimer	Formül
P(DEAMSt)L ¹	C ₁₃ H ₁₉ O ₂ N
P(DEAMSt) ₂ L ¹ -Ni	(C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N) ₂ -Ni
P(DEAMSt) ₂ L ¹ -Co	(C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N) ₂ -Co
P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹	(C ₂₁ H ₂₇ O ₂ N)
P(DEAMSt%13-ko-St) ₂ L ¹¹ -Ni	(C ₂₁ H ₂₅ O ₂ N) ₂ -Ni
P(DEAMSt%13-ko-St)L ¹¹ -Co-2H ₂ O	(C ₂₁ H ₂₅ O ₂ N) ₂ -Co-2H ₂ O
P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹	(C ₂₁ H ₂₇ O ₂ N)
P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Ni-2H ₂ O	(C ₂₁ H ₂₅ O ₂ N) ₂ -Ni-2H ₂ O
P(DEAMSt%38-ko-St)L ¹¹ -Co-6H ₂ O	[(C ₂₁ H ₂₅ O ₂ N) ₂ -Co-2H ₂ O] -4H ₂ O

Homo, kopolimer ve metal kompleksleri için P(DEAMSt)L¹ ve P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ metal komplekslerine yukarıdaki yapılar önerilmiştir.

P(DEAMSt)L¹, P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ ve bunların metal komplekslerinin morfolojik yapılarını incelemek için SEM görüntüleri alındı (Şekil 3.8.-3.16.) ve birbirleriyle kıyaslandı. Literatürde PS-Cl, PS(DEA) ve PS(DEA)₂ resinlerin yüzeylerindeki morfolojik farklılıklar açıklanmıştır [44,57]. Bu üç görüntü kıyaslandığında PS-DEA ve PS-(DEA)₂ resinlerinin yüzeyindeki gözeneklerin miktarı -N(CH₂CH₂OH) gruplarının yapıya girmesiyle artmıştır. Bizim her iki ligand (P(DEAMSt)L¹, P(DEAMSt-ko-St)L¹¹) da bu durum gözlemlendi. P(DEAMSt)L¹, (%13DEAMSt ve %38DEAMSt)L¹¹ ligandlarının makroporos yapısı oldukça pürüzsüz ve gözenekli değildir. Bu iki ligandın Co(II) ve Ni(II) ile metal-komplekslerin de ligandlarına göre gözeneklerin sayısı daha da artmış, gözenekler çökmüş ve hasarlı bir yapı görüntüsü oluşmuştur [48,60]. Yani metal iyonlarının polimer matriksine katılmasıyla yapıları hasarlı bir görüntü almıştır [61-62].

Ligand olarak kullanılan P(DEAMSt)L¹, P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹ ve P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹ polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) diferansiyel scanning kalorimetri (DSC) ile tayin edildi (Şekil 3.17.). Hem P(DEAMSt)L¹ hem de P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ kopolimerlerin (%13, %38) tek geçiş gösterdiği görüldü. DSC eğrilerinden P(DEAMSt)L¹'in camsı geçiş sıcaklıkları (T_g=82°C) bizim önceki çalışmalarımızda da T_g değerleri 80 °C olarak bulunmuştur [63]. P(DEAMSt)L¹'nin stiren ile farklı bileşimlerdeki kopolimerlerin de (DEAMSt)'nin % bileşimine bağlı olarak P(%13DEAMSt) için (T_g=98°C), P(%38DEAMSt) için bu değer (T_g=86°C) olarak ölçülmüştür. Kopolimerde %DEAMSt'nin miktarı arttıkça T_g değerleri azalıp gittikçe P(DEAMSt)L¹'nin değerine yaklaşmıştır. Literatürde P(St-ko-DEAS)'nin T_g değerleri 112°C ve P(St-ko-KMS)'nin T_g değeri 100°C olarak ölçülmüştür

[64]. Muhtemelen P(St-ko-DEAMSt)'daki OH grupları moleküller arası hidrojen bağı içerdiğinden zincir esnekliği ve hareketliliği azalmış ve zincir gerginliği artmıştır. Bizim kopolimerlerde de (%DEAMSt) miktarı arttıkça moleküller arası hidrojen bağı ve reaksiyon süresince yan grup ve ana zincir arasındaki mesafenin artması [51] serbest hacmi arttırarak zincir hareketliliğini kolaylaştırmıştır bu da Tg'nin düşmesine sebep olmuştur. Polimer-metal komplekslerinin DSC eğrileri alındı. Fakat açıklayıcı bir bilgi elde edilemedi. Tüm metal komplekslerin erime noktalarına Erime Noktası Cihazı'yla bakıldı. Fakat komplekslerin 280 °C üzerinde bozundukları görüldü.

P(DEAMSt)L¹, P(DEAMSt)L¹-Ni ve P(DEAMSt)L¹-Co metal komplekslerinin termal davranışlarını, termal kararlılıkları azot atmosferinde 20°C/dk ısıtma hızıyla 700°C'ye ısıtılarak TGA ve DTA ölçümleri alındı. Termal kararlılıkla ilgili veriler (Tablo 3.9.) verildi. P(DEAMSt)L¹'nin TGA termogramında (Şekil 3.18.-3.21.) bozunmaya başladığı sıcaklığı 200°C'dir. Ligandın 200°C'ye kadar kararlı olduğu bozunmanın bu sıcaklığın üzerinde başladığı ve 200-681°C arasında iki basamaklı bozunma göstermiştir. Birinci basamakta bozunmaya başladığı ve bozunmanın bittiği sıcaklık 200-438°C aralığında %63.32 ağırlık kaybı, ikinci basamakta 461-681°C aralığında % 32.31 ağırlık kaybı olmuştur. P(DEAMSt)L¹ ağırlığının % 96'sını kaybetmiş, %4 kadar atık bırakmıştır. Literatürde polimer ligandların TGA termogramlarında 85-212°C arasındaki ağırlık kayıpları ve yine 200°C altında bozunma göstermesi çözücüye atfedilir [65]. P(DEAMSt)L¹'nin ligandın IR spektrumunda 1666 cm⁻¹'de formamid çözücüsüne ait kalıntıyı gösterir ki, bu da çözücüye ait piktir.

P(DEAMSt)L¹'nin DTA termogramında (Şekil 3.18.) ligandın 369-446°C aralığında birinci ekzotermik parçalanma, 544-678°C aralığında ikinci maksimum ekzotermik parçalanma gözlenmiştir [66].

P(DEAMSt)L¹-Co kompleksinin TGA termogramında (Şekil 3.20.), P(DEAMSt)L¹-Co kompleksinin bozunmaya başladığı sıcaklık 206°C'dir. Kompleks, 206°C kadar kararlı olduğu bozunmanın bu sıcaklığın üzerinde başladığı, 206-608°C aralığında iki basamaklı bozunma göstermiştir. Birinci basamakta bozunmaya başladığı ve bozunmanın bittiği sıcaklık 206-419°C aralığında %44.71 ağırlık kaybı, ikinci basamakta 427-608°C aralığında %26.09 ağırlık kaybı göstermiştir. P(DEAMSt)L¹-Co kompleksi ağırlığının %72'ni kaybetmiş, %28 kadar da atık bırakmıştır. P(DEAMSt)L¹-Co'nun DTA termogramında (Şekil 3.20.) P(DEAMSt)L¹-Co kompleksinin 207-286°C aralığında birinci ekzotermik parçalanma, 393-617°C aralığında ikinci ekzotermik maksimum parçalanma gözlenmiştir [66].

P(DEAMSt)L¹-Ni kompleksinin TGA termogramında (Şekil 3.19.), P(DEAMSt)L¹-Ni kompleksinin bozunmaya başladığı sıcaklık 223°C'dir. Kompleks, 223 °C'ye kadar kararlı

olduğu bozunmanın bu sıcaklığın üzerinde başladığı, 223-675 °C aralığında üç basamaklı bir bozunma göstermiştir. Birinci basamakta bozunmaya başladığı ve bittiği sıcaklık 223-398°C aralığında %23.40 ağırlık kaybı, ikinci basamakta 401-495°C aralığında %33.51 ağırlık kaybı, üçüncü basamakta ise 524-675°C aralığında %23.87 ağırlık kaybı olmuştur. P(DEAMSt)L¹-Ni kompleksi ağırlığının %81'ni kaybetmiş, %19 atık bırakmıştır. P(DEAMSt)L¹-Ni kompleksinin DTA termogramında (Şekil 3.19.) 362-449°C aralığında birinci ekzotermik parçalanma, 494-678°C aralığında ikinci maksimum ekzotermik parçalanma gözlenmiştir. DTA sonuçları da TGA'daki bozunma basamaklarını desteklemektedir [67].

Polimer-metal komplekslerinde 200°C'nin altındaki kütle kayıpları koordine bağı nem ve asetattan kaynaklanmaktadır. Ayrıca polimere bağlı metal komplekslerinin molekül ağırlıklıkları çok yüksek olduğundan yapıdaki nem, koordine suyu ve asetatlardan yaklaşık %3'ü kadardır [68-69]. Yine literatürlerde metal oksitleri oluşumunun sonucu olarak yaklaşık 600°C'de kompleks termogramları kararlı sabit bir hal alır [41]. Bizim çalışmamızda da metal kompleksleri 600-650°C arasında kararlı bir hal almıştır. Yapılan literatür çalışmaları bizim bulduğumuz sonuçları desteklemektedir. Ayrıca 200°C'nin altındaki ağırlık kayıpları ortamdaki nemden de kaynaklanabilir. Yine literatürde polimer-metal komplekslerinin 250°C'ye kadar kararlı oldukları belirtilmiştir [7].

Elde edilen sonuçlara göre P(DEAMSt)L¹-M metal komplekslerinin termal kararlılığı P(DEAMSt)L¹ ligandına göre daha iyi iken komplekslerinin termal kararlılık sonuçları kıyaslandığında P(DEAMSt)L¹-Ni termal kararlılığı P(DEAMSt)L¹-Co'nin termal kararlılığından daha iyi olduğu söylenir. Hem ligand hem de polimer-metal kompleksleri DTA termogramlarında kararlıdır ve 400-650°C arasında maksimum sapma göstermiştir [70].

Hem P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹ ligandı Co(II) metali ile yaptığı komplekslerin TGA termogramlarından termal bozunmaları iki basamakta, Ni(II) ile yaptığı metal kompleksi ise üç basamaklı bozunma göstermiştir (Şekil 3.22.) ve termogram sonuçları (Tablo 3.10.)'da verilmiştir. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹'nin bozunmaya başladığı sıcaklık 300 °C'dir. Ligand 313 °C'ye kadar kararlı olduğu bozunmanın bu sıcaklığın üzerinde başladığı, 300 ve 580 °C aralığında iki basamaklı bozunma gerçekleşmiştir. Birinci basamakta bozunmanın başladığı ve bittiği sıcaklık 300-426 °C aralığında %61.24 ağırlık kaybı, ikinci basamakta ağırlığının %29.44'ünde 436-580 °C aralığında kaybetmiştir. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹ 600 °C'de ağırlığının %91'ini kaybetmiştir. %9 kadar da atık bırakmıştır. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni kompleksi de aynı şekilde 256 °C'ye kadar kararlı olduğu, bozunmanın bu sıcaklığın üzerinde başladığı 256 ve 590 °C arasında üç basamaklı bozunma gerçekleştirdiği gözlenmiştir. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni kompleksi birinci basamakta bozunmanın başladığı ve bittiği

sıcaklık 256-376 °C aralığında %44.83 ağırlık kaybı, ikinci basamakta ağırlığının % 23.73'ünü 408-427 °C aralığında, üçüncü basamakta ağırlığının % 20.81'ini de 518-590 °C aralığında kaybetmiştir. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni kompleksi 600 °C'de ağırlığının % 89'sini kaybetmiş, %11 kadar da atık bırakmıştır.

P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co kompleksi 248 °C'ye kadar kararlı olduğu, bozunmanın bu sıcaklıktan sonra başladığı, 248-585 °C aralığında iki basamaklı bir bozunma gerçekleştirmiştir. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co kompleksi birinci basamakta bozunmanın başladığı ve bittiği sıcaklık 248-370 °C aralığında % 45.34'ünü, ikinci basamakta ağırlığının % 25.33'ünü de 407-585 °C aralığında kaybetmiştir. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co kompleksi 600 °C'de ağırlığının %71'sini kaybetmiştir ve %29 de atık bırakmıştır.

P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹ ligandının DTA termogramında (Şekil 3.22.) 385-472 °C aralığında birinci endotermik parçalanma, 512-580 °C aralığında ikinci ekzotermik maksimum parçalanma gözlenmiştir. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni metal kompleksinin DTA termogramında 216-285 °C aralığında birinci ekzotermik parçalanma, 313-391 °C aralığında ikinci ekzotermik parçalanma, 474-591 °C aralığında üçüncü maksimum ekzotermik parçalanma gözlenmiştir. P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co metal kompleksinin DTA termogramında 214-282 °C aralığında birinci ekzotermik parçalanma, 381-475 °C aralığında ikinci ekzotermik parçalanma, 492-569 °C aralığında üçüncü maksimum ekzotermik parçalanma gözlenmiştir. Hem P(DEAMSt-ko-St)L¹¹-Ni ve P(DEAMSt-ko-St)L¹¹-Co komplekslerinde 216-282 °C bölgelerindeki birinci ekzotermik parçalanmalar koordinasyon küresinin içindeki ve dışındaki sülardan kaynaklanır.

P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹ ligand ve Co(II) ile yaptığı kompleksin TGA termogramlarından termal bozunmaları iki aşamada, Ni(II) ile yaptığı metal kompleksi ise üç basamaklı bozunma gerçekleştirmiştir (Şekil 3.26.-3.28.). P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹ ligandı 272°C'de bozunmaya başlamıştır. Ligand 272°C'ye kadar kararlı olduğu, bozunmanın bu sıcaklığın üzerinde başladığı, 272-622°C arasında iki basamaklı bozunma gerçekleştirmiştir. Birinci basamakta bozunmaya başladığı ve bittiği sıcaklık 272-430 °C aralığında %60.61 ağırlık kaybı, ikinci basamakta ağırlığının %31.42'ini de 446-622 °C aralığında kaybetmiştir. P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹ ligandı yaklaşık 600°C'de ağırlığının %92'sini kaybetmiş %8 kadar da atık bırakmıştır.

P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Ni ligandın Ni(II) ile yaptığı komplekste 230 °C'de bozunmaya başlamıştır. Kompleks 230 °C'ye kadar kararlı olduğu, bozunmanın bu sıcaklığın üzerinde başladığı, 230-580 °C aralığında üç basamaklı bozunma göstermiştir. Birinci basamakta bozunmanın başladığı ve bittiği sıcaklık 230-401 °C aralığında %35.72 ağırlık

kaybı, ikinci basamakta ağırlığının % 11.93'ini 410-446 °C aralığında, üçüncü basamakta ise ağırlığının %22.32'sini 450-580 °C aralığında kaybetmiştir. P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Ni kompleksi 600°C'de ağırlığının % 70.00'ini kaybetmiş %30 kadar da atık bırakmıştır. Aynı P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Co, Kobalt metali ile yaptığı komplekste 200°C'de bozunmaya başlamıştır. Kompleks 200°C'ye kadar kararlı olduğu, bozunmanın bu sıcaklığın üzerinde başladığı, 200-420 °C arasında iki basamaklı bozunma göstermiştir. Birinci basamakta bozunmanın başladığı ve bittiği sıcaklık 200-585 °C aralığında %45.57 ağırlık kaybı, ikinci basamakta %15.86'ını da 422-585 °C arasında kaybetmiştir. P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Co kompleksi 600°C'de ağırlığının % 62'ünü kaybetmiş, %38 kadar da atık bırakmıştır.

P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹ ligandının DTA termogramında (Şekil 3.26.-3.28.) 386-450°C bölgesinde birinci endotermik parçalanma, 525-629°C bölgesinde ikinci ekzotermik maksimum parçalanma gözlenmiştir. P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Ni metal kompleksinin DTA termogramında 219-279°C bölgesinde birinci ekzotermik parçalanma, 313-398°C bölgesinde ikinci ekzotermik parçalanma, 490-587°C bölgesinde üçüncü maksimum ekzotermik parçalanma gözlemlendi. Yine P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Co metal kompleksinin DTA termogramında 200-250°C aralığında birinci ekzotermik parçalanma, 369-441°C aralığında ikinci maksimum ekzotermik parçalanma, 465-553°C aralığında üçüncü maksimum ekzotermik parçalanma gözlenmiştir [66]. Hem P(DEAMSt-ko-St)L¹¹-Ni ve P(DEAMSt-ko-St)L¹¹-Co komplekslerinin DTA termogramlarında gözlenen 200-280°C bölgelerindeki birinci ekzotermik parçalanmalar koordinasyon küresi içindeki ve dışındaki sülardan kaynaklanmaktadır.

Hem P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹ ligandı hem de bunların metal komplekslerin TGA termogramları kıyaslandığında ligandın termal kararlılığının polimer-metal komplekslerinden daha iyi olduğu, komplekslerin termal kararlılığı kıyaslandığında Ni(II) ile yaptığı komplekslerinin termal kararlılığının Co(II) ile yaptığı kompleksten daha iyi olduğu görüldü. Aynı şeyler P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹ ligandının metal kompleksleri için de bulunmuştur. Ligandın termal kararlılığı metal komplekslerinden daha iyi olduğu, kompleksleri kıyaslandığında termal kararlılığı Ni(II) ile yaptığı kompleks Co(II) ile yaptığı kompleksten daha karardır. Aynı durum P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹, Ni(II) ve Co(II) kompleksleri için de geçerlidir. %13 ve %38 (DEAMSt) içeren kopolimerlerin termal kararlılıkları Ni(II) ve Co(II) metalleri ile yaptıkları komplekslerinin termal kararlılıklarından yüksek çıkmıştır. Buradan da polimer matrisindeki OH gruplarının polarlılığının yüksek olmasından kaynaklandığı söylenebilir. Metallerle oluşturdıkları komplekslerinde -OH gruplarının polarlığı azalmaktadır.

%13 DEAMSt ve %38 DEAMSt kopolimerlerde 212°C'ye kadar kütle kayıpları çözücüye atfedildi. Literatürde polimer-metal komplekslerinde 200°C'nin altındaki kütle

kayıpları, koordine bağı, nem ve asetatın kaynaklanmaktadır. Ayrıca polimere bağlı metal komplekslerin molekül ağırlıkları çok yüksek olduğundan yapıdaki nem ve koordine suyu ve asetatlardan %3 kadarını içerir [65,68-69]. Bir başka literatürde polimer-metal kompleksleri 250°C'ye kadar kararlıdır [50]. Ayrıca TGA termogramlarından metal oksitlerinin oluşumunun sonucu olarak yaklaşık 600°C civarında kompleks termogramları kararlı bir hal alır [41]. Hem (% 13 DEAMSt) ihtiva eden P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ ve metal kompleksleri hem de (%38 DEAMSt) ihtiva eden P(DEAMS-ko-St)L¹¹ ve metal kompleksleri 600 °C'de kararlı hal almıştır. Yine ligand olarak kullanılan her iki kompleksin de P(DEAMSt-ko-St)L¹¹-Co kompleksleri en az ağırlık kaybı en fazla atık bırakmıştır (Tablo 3.10.). Hem ligandlar hem de metal kompleksler kararlıdır ve diferansiyel termal analiz DTA termogramlarında 370-600 °C sıcaklıkları arasında maksimum sapma göstermişlerdir [70].

Son olarak tezde P(DEAMSt)L¹, P(DEAMSt)L¹-Ni ve P(DEAMSt)L¹-Co iki farklı bileşimde hazırlanan P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹, P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni ve P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co, ve P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹, P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Ni ve P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Co komplekslerinin dielektriksel özellikleri ve iletkenlikleri frekans ve sıcaklığa bağlı olarak incelendi. Polimerlerin dielektriksel özellikleri araştırıldı. Ligandların ve metal komplekslerinin dielektrik özelliklerinde oluşan değişimler, elektronik, iyonik ve moleküler polarlığın bir sonucu olarak tanımlanır. Bu özellikler polimerin tamamen fiziksel ve kimyasal yapısı ile ilgilidir. Polimerlerde dielektriksel davranışlar frekans ve sıcaklıkla değişir. Bu amaçla ligandların ve liganda bağlı Ni(II) ve Co(II) polimer-metal komplekslerinin dielektrik ölçümlerinden elde edilen grafiklerden dielektrik sabiti (ϵ') frekans artışıyla azalmıştır (Şekil 3.30, 3.33, 3.36). Ligandların ve polimer-metal komplekslerinin kapasitans değerleri önce frekansla çok hızlı bir şekilde artmış, bir maksimumdan ulaştıktan sonra azalmaya başlamış ve yüksek frekanslara çıkıldıkça sabit kaldığı görülmüştür [71]. Bu durum ara yüzeylerde polarlanabilirliğin bir göstergesi olarak bilinir. Elektrik alan uygulandığında polimerlerin yüzeyinde hareket eden yükler oluşur, bular yüzey yükleridir. Yüzeydeki bu yükler elektriksel alanın etkisiyle birikip yüzeysel polarizasyona sebep olmaktadır. [72-73]. Bu durum frekans artışıyla dielektrik sabitinin düşmesine neden olmaktadır [74].

Benzer şekilde dielektrik kayıp faktörü (ϵ'')'nin frekansla değişimi incelendi (Şekil 3.30, 3.33, 3.36.) ve frekans arttıkça dielektrik kayıp faktör değerleri azalmıştır.

Ayrıca ligandların ve polimer-metal komplekslerin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimleri incelendi (Şekil 3.32, 3.35, 3.38.). Grafiklerden görüldüğü gibi sıcaklık arttıkça dielektrik sabitinin arttığı görüldü. Bağ enerjilerindeki düşüş genellikle sıcaklık ile dielektrik sabitinin artışı ile ilişkilidir. Başka bir değişle sıcaklık arttığı zaman dipolar polimerizasyon

üzerinde iki çeşit etki gösterir. Birincisi moleküller arası yükleri zayıflatarak pozisyona bağlı titreşimleri artırır. İkincisi, termal gerginliği artırarak pozisyona bağlı titreşimleri bozar. Bu da iyonik ve elektronik bileşimlerin toplam polarizasyona katkısı düşük sıcaklıklarda çok azdır. Sıcaklık arttığı zaman elektriksel alan uygulandığında iyonik ve elektronik polarizasyon yükselir ya da dipollerde serbest hareketlilik başlar ve elektriksel alana cevap verirler [75]. Dielektrik sabiti (ϵ') sıcaklık arttıkça hızlı bir şekilde artmış, artışın nedeni camı geçiş sıcaklığı (T_g) altında hareketsiz ve sabit duran polimer bir elektriksel alan uygulandığında zincirler hareket etmeye başlar, camı geçiş sıcaklığında polimerin hacmi arttığı için zincir hareketliliği artar ve boşluklar meydana gelir. Bu durumda da dielektrik sabiti sıcaklıkla artış gösterir [76-77].

Aynı ligandların ve polimer-metal komplekslerinin iletkenlik değerlerinin frekans değişimi (Şekil 3.39, 3.41, 3.43.), sıcaklıkla değişim grafikleri ise (Şekil 3.40, 3.42, 3.44.). Grafiklerden de görüldüğü gibi iletkenlik değerleri frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak artmıştır. Orantılı olarak genellikle, polimerlerde elektriksel iletkenlik moleküle kimyasal olarak bağlı serbest iyonların varlığından kaynaklanır. Frekans ve sıcaklığın artması ile birçok iyon yük taşıyıcı temel aktivite ile yeterli enerjiye sahip bir nitelik kazanır [78-79]. Zincirlerdeki hareketliliğin artması serbest hacmi arttırıp polarizasyonu arttıracaktır. İyonların geçiş hareketlerini kolaylaştıracak ve segmental hareketlilik iyonları diğerlerine atlatacak. Böylece sıcaklık artışıyla iyonik iletkenlik artacaktır [46]. Grafiklerden elde edilen sonuçlara göre ligandların ve polimer-metal komplekslerinin elektriksel iletkenlikleri frekans ve sıcaklık artışına karşı duyarlı davranmıştır. ϵ' , ϵ'' ve σ ; sıcaklık grafiklerinden de görüldüğü gibi yüksek sıcaklıkla artış göstermiş ve belli bir noktadan sonra ani bir artış göstermişlerdir. Bu ani artışın polimer moleküllerinin yapısındaki hacim artışından kaynaklandığı ve bu bölgede aynı zamanda camı geçiş sıcaklığına denk geldiği de önerilmektedir [76].

Ayrıca $P(\text{DEAMSt})L^1$ ve $P(\text{DEAMSt})L^1$ metal komplekslerinin, $P(\text{DEAMSt-ko-St})L^{11}$ ve $P(\text{DEAMSt-ko-St})L^{11}$ metal komplekslerinin 1 kHz'de dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') ve iletkenlik σ değerleri grafikten bulundu. Bulunan sonuçlar (Tablo 3.11)'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi sırasıyla $P(\text{DEAMSt})L^1$ ligandı ($\epsilon'=13.58$ $\epsilon''=10.21$) $P(\text{DEAMSt})L^1$ ligandının (ϵ' , ϵ'') değerleri en yüksek çıkmıştır. Ligandın yapısındaki -OH gruplarının varlığı polarlığın çok yüksek olmasına sebep olmuştur. Bu yüzden ϵ' , ϵ'' bu değerler literatürler ile benzer davranış göstermiştir [80-81].

Bu ligandın stiren ile yaptığı kopolimerde (DEAMSt)'nin % bileşimine bağlı olarak (%38 DEAMSt)'nin ϵ' ve ϵ'' değerler (%13 DEAMSt) içeren kopolimerlerde daha yüksek

çıkmiştir. Ligand P(DEAMSt)L¹ ile kıyaslandığında (DEAMSt) miktarı arttıkça ligand P(DEAMSt)L¹'ine yaklaştığı ve stirenin yapıya girmesiyle -OH gruplarının polarlığını düşürmüştür. Aynı şekilde polimer-metal komplekslerinde metallerin yapıya girmesiyle bu değerler daha da düşmüştür. Bu durumda sadece (%13 DEAMSt) ihtiva eden kopolimerlerin Ni(II) metal iyonu ile yaptığı kompleksin dielektrik sabitinin değeri P(DEAMS%13-ko-St)L¹¹ ligandının dielektrik sabiti değerinden yüksek çıkmıştır. Metalin polimerin yapısına -OH katılmasıyla gruplarının polarlığı azaltıp baskılayarak kompleks oluşturmuşlardır.

Aynı şekilde P(DEAMSt)L¹ ligandının σ iletkenlik değerinde ($\sigma = 5,12 \times 10^{-7}$ S/cm) (%38 DEAMSt) içeren P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ ligandı için ($\sigma = 4,71 \times 10^{-6}$ S/cm) ve (%13 DEAMSt) içeren P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ $\sigma = 1,16 \times 10^{-6}$ S/cm) olarak bulunmuştur. P(DEAMSt)L¹ ligandının iletkenlik değeri kopolimerine göre daha düşük çıkmıştır. Stiren ile yaptıkları kopolimerlerde stiren bileşimine bağlı olarak (bileşimi arttıkça) iletkenlik değeri azalmıştır. (%38 DEAMSt) içeren kopolimeri iletkenlik değeri daha yüksek çıkmıştır. Stirenin yapıya girmesiyle -OH gruplarının polarlığını düşürmüştür. Bunun için de P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹'nin ϵ' , ϵ'' ve σ değerleri daha düşük çıkmıştır. Ayrıca P(DEAMSt)L¹'nin metal komplekslerinde P(DEAMSt)L¹-Co kompleksinin $\epsilon' = 4.96$, P(DEAMSt)L¹-Ni kompleksinin $\epsilon' = 4,41$ olarak bulunmuş, bu sonuçlara göre Co ile kompleks oluşturma eğilimi daha yüksek çıkmıştır. Aynı şekilde P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Ni kompleksi için $\epsilon' = 5.33$, P(DEAMSt%38-ko-St)L¹¹-Co $\epsilon' = 4.59$, P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ ligandının Ni ile yaptığı kompleks oluşturma eğilimi yüksektir. Yine P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Ni için $\epsilon' = 3.85$, P(DEAMSt%13-ko-St)L¹¹-Co için $\epsilon' = 2.55$ olarak ölçülmüştür. Burada da yine Ni(II) kompleks oluşturma eğilimi daha yüksektir. Bu sonuçlardan da anlaşıldığı gibi Ni metalinin kompleksin yapısına girmesiyle -OH gruplarının polarlığını düşürerek kompleks oluşturma eğilimini arttırıyorlar. Metallerin yapıya girmesiyle iletkenlik değerleri de ligandların iletkenlik değerlerine göre azalmıştır. Tablodan da görüldüğü gibi P(DEAMSt)L¹-Ni ve P(DEAMSt)L¹-Co komplekslerinde σ değerleri sırasıyla $\sigma = 3.95 \times 10^{-8}$ ve $\sigma = 2.97 \times 10^{-8}$ bulunmuştur. P(DEAMSt)L¹-Ni kompleksinin iletkenliği daha yüksektir. Bu da metal iyonu ve polimerin fonksiyonel grupları arasında iyonik karakterin oldukça yüksek olduğunu gösterir. Literatürlerde benzer davranışlar gözlenmiştir [49,61]. Benzer sonuçlar %13 DEAMSt ve %38 DEAMSt içinde kopolimerlerin metallerle yaptığı komplekslerinde P(DEAMSt-ko-St)L¹¹-Ni komplekslerinin elektriksel iletkenlikleri yüksek çıkmıştır. Demek ki, P(DEAMSt)L¹ - P(DEAMSt-ko-St)L¹¹ metal komplekslerinde Ni(II) metal iyonu ile kompleks oluşturma eğilimleri daha yüksektir [49,61].

Ligand $P(\text{DEAMSt})L^1$ - $P(\text{DEAMSt-ko-St})L^{11}$ ve polimer-metal komplekslerinin aktivasyon enerjileri Arrhenius eşitliğinden hesaplandı. Bunun için $\ln\sigma$, değerleri $1000/T$ değerlerine karşı grafiğe alınarak (Şekil 3.45-3.47.) doğrunun eğiminden aktivasyon enerjileri (E_a) tayin edildi. Buradaki E_a iyonik iletkenliğe ait aktivasyon enerjisidir ve iyonların taşınması için gerekli enerjidir. Sıcaklık artışı ile iyonların taşınması için gerekli enerji azalır. Bu da iyonik iletkenliğin artmasına sebep olur [46]. Burada aktivasyon enerjisi fizikokimyada geçiş-durum teorisine göre kimyasal reaksiyon için gerekli potansiyel enerji bariyeri ya da 0 °K'deki iyonik iletim için potansiyel enerji engeli olarak da tanımlanır [82]. Termal aktivasyon enerjisi elektriksel iletkenliğin tam tersidir. Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı sıcaklık artışı ile iletkenliğin arttığını gösterir. [62]. Aktivasyon enerjisi ile ilgili elde edilen veriler Tablo 3.11.'de verilmiştir. Tablodan da görüldüğü gibi $P(\text{DEAMSt})L^1$ ve $P(\text{DEAMSt-ko-St})L^{11}$ ligandları için $P(\text{DEAMSt})L^1$ $E_a = 0.62$ eV, $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})L^{11}$ ve $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})L^{11}$ için sırasıyla $E_a = 0.41, 0.50$ eV olarak bulundu. $P(\text{DEAMSt})L^1$ ligandının aktivasyon enerjisi en yüksek, kopolimerlerinde (DEAMSt) birimlerinin artmasıyla artmıştır. Bu da kopolimer zincirindeki (DEAMSt) birimlerinin artmasıyla polar grupların etkisi ile açıklanır. Metal komplekslerinde $P(\text{DEAMSt})L^1\text{-Ni}$ ve $P(\text{DEAMSt})L^1\text{-Co}$ aktivasyon enerjileri sırasıyla ($E_a = 0.16, 0.11$ eV) olarak bulundu. ($P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})L^{11}\text{-Ni}$) ve ($P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})L^{11}\text{-Co}$) komplekslerinde E_a sırasıyla ($E_a = 0.10$ ve 0.16 eV), ($P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})L^{11}\text{-Ni}$) ve ($P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})L^{11}\text{-Co}$) komplekslerinde E_a sırasıyla ($E_a = 0.11$ ve 0.26 eV) olarak ölçülmüştür. İyonların taşınması için gerekli enerji azalır. Bu da iyonik iletkenliğin artmasına sebep olur [46]. Literatürde düşük aktivasyon enerjisi yüksek iletkenlik olarak açıklanır [83]. Elde edilen aktivasyon enerji değerlerinden $P(\text{DEAMSt})L^1\text{-Co}$ kompleksinin oluşma eğilimi daha yüksektir. Kopolimerlerinde de $P(\text{DEAMSt}\%13\text{-ko-St})L^{11}\text{-Ni}$ ve $P(\text{DEAMSt}\%38\text{-ko-St})L^{11}\text{-Ni}$ komplekslerinin oluşma eğilimleri daha yüksektir. Bu sonuçlar iletkenlikte bulunan değerlerle desteklenmektedir. Polimer-metal komplekslerinde aktivasyon enerjisi metallerin bağlanmasıyla azalmıştır. Aktivasyon enerjisinin azalması ile iyon taşıyıcıların sayısı artar ve yüksek sıcaklıklarda kompleksin süper iyonik yapısı devam eder [84]. Bundan dolayı düşük aktivasyon enerjisi için elektronik ve polar relaksasyon varlığı önerilmiştir [85].

5. KAYNAKLAR

- [1] Saçak, M., **Polimer Kimyası**, Ankara Üniversitesi, Gazi Kitabevi 2002.
- [2] Basan, S., **Polimer Kimyasına Giriş**, Sivas, 1999.
- [3] Takemoto, K., Ottenbrite, R.M., Kamachi, M., 1997. *Functional Monomers And Polymers*.
- [4] Amanda, N.P., Spiro, D.A., 2010, Engineering Selectivity into Polymer-Supported Reagents for Transition Metal Ion Complex Formation, *Ractive & Functional Polymer*, 70, 545-554.
- [5] Chare, N., Benmaamar, Z., Arrar, L., Baghiani, A., Zolbum, R.M., et al., 2012, Preparation of a New Polystyrene Supported-Ethylenediamine Diacetic Acid Resin and its Sorption Behavior Toward Divalent Metal Ions, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 30, 101-112.
- [6] Özbülbül, A.; 2006. “Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu”, *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [7] Ahamad, T., Alshehri, S.M. 2013. Synthesis and Characterization of Polymer-Metal Complexes and Their Catalytic Activity in Ethylene Oligomerization, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 32, No. 3, 001 10, 1002/adv. 21350.
- [8] Sebastian, N., George, B., Mathew, B. (1998) Metal complexes of poly(acrylic acid): synthesis, characterization and thermogravimetric studies. *Polym Degrad Stab* 60:371–375
- [9] Alexandratos, S.D., 2007. New polymer-supported ion-complexing agents: Design, Preparation and metal ion affinities of immobilized ligands, *J. Of Hazardous Materials*, A139467-470.
- [10] Kislenko, V.N., Oliynyk, L.P., 2002, Complex formation of polyethyleneimine with copper(II), nickel(II), and cobalt(II) ions. *J Polym Sci Polym Chem* 40:914–922.
- [11] Hojo, N., Shirai, H., Hayashi, S., 1974. Complex formation between poly(vinyl alcohol) and metallic ions in aqueous solution. *J Polym Sci Polym Symp* 47:299–307.
- [12] Silversteina, M.S., Najarya, Y., Lumelskya, Y., Lampec, I., Graderb, G.S., Shterb, G.E., 2004. Complex formation and degradation in poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) containing metal nitrates. *Polymer* 45:937–947.
- [13] Kazancı, A., 2010. “Polimer Schiff Bazları Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi”, *DoktoraTezi*, Çukurova Üniversitesi, Adana.
- [14] Bilici, A., 2009. “Oksidatif Polikondenzasyon İle Aromatik Halkalı Azometin Polimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu”, *DoktoraTezi*, Ankara Üniversitesi, Ankara.

- [15] Shu-Juan, L., Yang, C., Wen-Juan, X., Qing, Z., Wei, H., 2012. New Trends in The Optical and Electronic Applications of Polymers Containing Transition-Metal Complexes, *Macromol. Repaid. Commun.*, 33, 461-480.
- [16] Smitha, B., Sridhar, S. and Khan, A.A. 2005. Solid Polymer Electrolyte Membranes For Fuel Cell Applications - A Review *J. Membr. Sci.*, 259, 10.
- [17] Wu, G.M., Lin, S.J., Yang, C.C., 2006. Preparation And Characterization Of PVA/PAA Membranes For Solid Polymer Electrolytes, *Membr. Sci.*, 275, 127.
- [18] Watera, L.G.A., Deriessene, W.L., Glenneyb, M.W., Reedijka, J., Schroaderb, M., 2002. *M. React. Funct. Polym.*, 51, 33.
- [19] Isied, S. S., Kuehn, C. G., Lyon, J. M. and Merrifield, R. B. 1982. Specific Peptide Sequences For Metal-Ion Coordination - .1. Solid-Phase Synthesis Of Cyclo-(Gly-His)₃, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 2632- 2634.
- [20] Calman, G. J. Am. 1981. *Water Assoc.* 73, 652.
- [21] Bolto, B. A. 1980. Novel Water-Treatment Processes Which Utilize Polymers, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A.14, 107.
- [22] Sasaki, Y., Walker, L. L., Hurst, E. L. and Pittman, Jr., C. D. 1973. Organometallic Polymers .25. Preparation Of Polyvinylferrocene, *J. Polym. Sci. Poly. Chem. Edn.*, 11, 1313-1224.
- [23] Palumbo, M., Cosani, A., Terbojerich, M. and Peggion, E. 1977. Metal-Complexes Of Poly(Alpha-Amino Acids) - Optical-Rotatory Properties Of Copper(Ii) Complexes Of Poly-L-Lysine, Poly-L-Ornithine, And Poly-L-Diaminobutyric Acid, *J., Chem. Soc.* 99, 939-941.
- [24] Bamaszal, L., Weston, J. C. and Kendrew, J. C. 1965. *J. Mol. Biol*, 12, 130.
- [25] Acosta, J.L., Morales, E. 1996. Ionic conductive polymer systems based on polyether and polyphosphazene blends, *J. Appl. Polym. Sci.*, 60, p. 1185.
- [26] Mastragostino, M., Arbizzani, C., Meneghelo, L., Paraventi, R. 1996. Electronically conducting polymers and activated carbon: Electrode materials in supercapacitor technology, *Adv. Mater.*, 4, p. 331.
- [27] Kimura, H., Murata, Y., Matsumoto, A., Hasegawa, K., Ohtsuka, K., Fulkuda, A., 1999. New thermosetting resin from terpenediphenol-based benzoxazine and epoxy resin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 74, pp. 2266–2273.
- [28] Gurnule, W.B., Juneja, H.D., Paliwal, L.J., 2000. Ion-exchange properties of 8 hydroxyquinoline-biuret-formaldehyde tercopolymers, *Ind. J. Chem.*, 39, pp. 1110–1113.
- [29] Rahangdale, P.K., Gurnule, W.B., Paliwal, L.J., Kharat, R.B., 2003. Chelation ion-exchange properties of a copolymer derived from 2-hydroxyacetophenone, oxamide, and formaldehyde, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 33, pp. 1187-1205.
- [30] Shinichi, N. (Sumitomo Bakelite Co. Japan) JPn, 1996, *Kokai, Tokkyo JP* 08, 143(1) 750–770.
- [31] Şahmetlioğlu, E., Toppare, L., Demir, İ., 2007. *Proje No:104M406* “Metal İçerikli İletken Polimerlerinin Sentez Ve Karakterizasyonu” Niğde Üniversitesi, Niğde.

- [32] İyibakanlar, G.; Oktay, A., 2007, *Havacılık Ve Uzay Teknolojileri Dergisi*, Cilt 3, Sayı 1, (11-19) Ocak.
- [33] Biryan, F., 2013. “Hidroksil Yan Gruplu Bazı Metakrilat Polimerlerin Hazırlanması Ve Dielektrik Ölçümleri” , *Yüksek Lisans Tezi*, Fırat Üniversitesi, Elazığ.
- [34] Skoog, D.A., Holler, .F.J., Nieman, T.A., Çev. Edt. Kılıç, E., Köseoğlu, F., Yılmaz, H. 1998. **Enstümental Analiz İlkeleri**, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- [35] Uslu, İ., Termal Analiz Yöntemleri, Gazi Üniversitesi, Ankara.
- [36] Elif Yorulmaz, 2005. Schiff Bazların Termal Yöntemlerle İncelenmesi, *Ankara Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Yüksek Lisans Tezi, Ankara.
- [37] boyar.edu.tr7besergil723 bolum-6pdf
- [38] Yaylacı, E., 2010. **DTA nın Toz Analizinde Kullanılması**, Sakarya.
- [39] Ar-Ge Eğitim ve Ölçme Merkezi, ODTÜ, Ankara.
- [40] Mamdouh, S.M., Azza, E.H., Wael, A.A., 2015, Synthesis and characterization of Some Transition Metals Polymer Complexes, *J. Of Molecular Structure*, 135-143.
- [41] Shahada, L., El-Toukhy, A., Abu-Raqabah, A.T., 1997. Synthesis and characterization of a New Chelating Polymer and its Metal Complexes, *J. Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 115, 61-72.
- [42] Suzuki, T.M., Yokoyama,T., 1984. Preparation And Complexation Properties Of Polystyrene Resins Containing Diethylenetriamine Derivatives, *Polyhedron*, Vol.3, No.8, pp. 939-945.
- [43] Kaliyappan, T., Swaminathan C.S. and Kanan, P. 1996. Synthesis and chracterization of new metal chelating polymer and derived Ni(II) and Cu(II) polymer complexes. *Polymer*. Vol: 37. No: 13, 2865-2869.
- [44] He, Y., Wang, L., Cai, C., 2010. Diethanol Amine-Fuctionalized Polymer-Supported Palladium (0) Complex as Catalyst for Suziki Cross-Coupling Reaction in Water, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 121, 286-291.
- [45] Gao, B., Wei, X., Hang, Y., 2013. Synthesis And Luminescence Properties Of Polymeric Complexes Of Cu(II), Zn(II) And Al(III) With 8-Hydroxyquinoline Side Group-Containing *Polystyrene*. *Optical Materials* 35, 536-542.
- [46] Prajapati, G.K., Gupta, P.N. 2011. Comparative study of the electrical and dielectric properties of PVA-PEG-Al₂O₃-MI (M: Na, K, Ag) complex polymer electrolytes. *Physica B*, 406, 3108-3113.
- [47] El-Ghaffar, M.A.A., El-Halawany, N.R., Ahmed, S.A., 2010. Synthesis of Glycidal Methacrylate Containing Diethanol Aminbe and Its Binary Copolymers with Ethyl Methacrylate and Butyl Methacrylate as Nano-Size Chelating Resins for Heavy Metal Ions, *J. Of Applied Polymer Sci.*, Vol. 115, 3063-3073.
- [48] Syrlybaeva, R., Movsum-Zade, N., Satiullina, I., Puzin, Y., Movsum-Zade, E. 2015. Polymer-metal complexes of polyacrylonitrile and its copolymer, *J. Polym. Res.*, 22: 100, D01, 1.1007/5, 1965-015-0716-4.
- [49] Rivas, B.L., Seguel, G.V. Ancatripai, C., 2000. Polymer-metal complexes: Synthesis, characterization, and properties of poly (maleic acid) metal complexes with Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn (II). *Polymer Bulletin*, 44, 445-452.

- [50] Tansir, A. And Saad, M.A., 2010. New Thermal and Microbial Resistant Metal-Containing Epoxy Polymers, *Bioinorganic Chemistry and Applications*, D01, 10, 1155/976901, 1-5.
- [51] Coşkun, M., Seven, P., 2011. Synthesis characterization and investigation of dielectric properties of two-Armed grafft copolymers prepared with metylmethacrylate and styrene an to PVC using atom transfer radical polymerization. *Reactive and Functional Polymers* 71, 395-401.
- [52] Truelsen, J.H., Kops, J., Batsberg, W. 2000. Synthesis by ATRP of triblock copolymers with densely grafted styrenic end blocks from a polyisobutylene macroinitiator, *Macromol. Rapid Commun* 21, 98-102.
- [53] Stefanec, D. and Krajnc, P., 2005, 4-vinylbenzyl chloride based porous spherical polymer supports derived from water- in-oil-in-water emulsions. *Reactive and Functional Polymers*. Vol.65, no. 1-2, 37-45.
- [54] Liang, Yu-Hao. Wang, C.C , Chen, C.Y. 2005. The conductivity and characterization of the plasticized polymer electrolyte based on the P(AN-Co-GMA-IDA) copolymer with chelating group, *Journal of Power Sources*. 148 (55-65).
- [55] Zhanga, C., Lia, C.J., Zhongy, G., Ninga, X.J., Lia, C.X., Liaob, H., Coddetb, C., 2007. Ionic conductivity and its temperature dependence of atmospheric plasmasprayed yttria stabilized zirconia electrolyte, *Materials Science and Engineering*, B; 137, 24-30.
- [56] Haythem A. Saadeh, Eman A. Abu Shairah, Nouredine Charef, Mohammad S. Mubarak. 2012, Synthesis and adsorption properties, toward-based terpyridine polymer. *Journal of Applied Science*. Vol: 124, 2717-2724.
- [57] Changmei Sun, Rongjun Qu, Chunnuan Ji, Chunhua Wang, Yanzhi Sun and et al. 2006, Preparation and adsorption properties of crosslinked polystyrene-supported low-generation diethanolamine-typed dendrimer for metal ions. *Talanta* 70, 14-19.
- [58] Ahmad Nozad Golikand, Khadijeh Didehban. 2010, Preparation and characterization of polymer/multiwall carbon nanotube/ nanoparticle nanocomposites and preparation of their metal complexes. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.118, 113-120.
- [59] Serttekin, S., Etilendiamin İçeren Ni(II), Co(II), Cu(II) Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.
- [60] Rajangam Vinodh, Arjunan Ilakiya, Swaminathan Elamathi, Dharmalingam Songeetha. 2010, A novel anion exchange membrane from polystyrene (ethylene buthylene) polystyren: Synthesis and characterization. *Materials Science and Engineering B*.167, 43-50.
- [61] El-Arnaouty, M.B., Abdel Ghaffar, A.M., Eid. M.,2013, Proporties of grafted polymer metal complexes as ion exchangers and its electrical conductivity. *Polymer Engineering and Science*, DOI 10.1002/Pen, 790.
- [62] R.N. Singru, W.B. Gurnule, V.A. Khati, A.B. Zade, J.R., 2010, Dontulwar, Eco-friendly aplication of p-cresol-melamine-formaldehyde polymer resin as an ion-exchanger and its electrical and thermal study. *Desalination* 263, 200-210.

- [63] Taşkan, G., 2015. Dietanol Amin Yan Gruplu Stiren İle Metil Metakrilat Kopolimerlerinin Hazırlanması Ve Fiziksel Davranışlarının Araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, *F.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Elazığ.
- [64] Pınar Seven, Mehmet Coşkun, Kadir Demirelli. 2008, Synthesis and characterization of two armed graft copolymers prepared with acrylate and methacrylate using atom transfer radical polymerization. *Reactive and Functional Polymers*, 68,922-930.
- [65] Yifei Wang, Xiaoyan Ma, Qilu Zhang, Na Tian, 2010, Synthesis and properties of gel polymer electrolyte membranes based on novel comb-like methyl methacrylate copolymers. *Journal of Mebrane Science*, 349, 279-286.
- [66] John Z. Lu, Xinfang Duan, Qinglin Wu, Kun Lian, 2008, Chelating efficiency and thermal, mechanical and decay resistance performances of chitosan copper complex in wood-polymer composites. *Bioresource Technology*, 99, 5906-5914.
- [67] Sığa, F., 2011. Yeni polimerik ligandlı metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik etkisi ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi, *D.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Diyarbakır.
- [68] Sebastian C. Pearly, N.Sridevi, K.K. Mohammed Yusuff, 2007, Characterization and catalytic activity of polymer supported ruthenium schiff base complexes towards catechol oxidation. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.105, 997-1002.
- [69] Cazacu M, Marcu M, Vlad A, Rusu G.I, Avadanei M., 2004, Chalet polymers. VI: New copolymers of the some siloxane containing bis(2,4-dihydroxybenzaldehyde-imine)Me²⁺ with bis(pcarboxyphenyl)diphenylsilane. *Journal of Organometal Chemical*, 689(19), 3005-3011.
- [70] Ravikumar, A., Reddy, K. Hussain Reddy. 2002, Removal of heavy metal ions using novel polystyrene supported chelating polymer resins. *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol: 9, 97-102.
- [71] Botros, S.H., Abd-El-Ghaffar, M.A., Eid, M.A.M., 2006, Synthesis of polymer-metal complexes and their effects on dielectric properties and ageing and UV resistance of SBR vulcanizates. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45 (), 1347-1355.
- [72] Gülay İyibakanlar, Ali Oktay, 2007, Bazı Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi, *Havacılık ve Uzay Teknolojileri*, Cilt 3, Sayı 1, 11-19.
- [73] Belekere, N.N., Misra, S.C.K., Ram, M.K., Rout, D., Grapta, R., Malhatra, B.D., Chandra, S., 1992. Interfacial polymerization in semiconducting polypyrrole thin films, *J. Phys., Condens Matter*, 4, 5747-5756.
- [74] Shaaban M. H, Ali A. A, El-Nimr M.K., 2006, The AC conductivity of tellurite glasses doped with HO₂O₃. *Materials Chemistry Physics*, .vol. 96. 433-438.
- [75] Feride Bezgin, Nursel Ayaz, Kadir Demirelli, 2015. Synthesis , characterization and dielectric properties of polymers functionalized with coumarone and diethanolamine. *Journal of Applied Polym. Science* .(2015). DOI: 10.1002/app.42164.
- [76] Nursel Ayaz, Feride Bezgin, Kadir Demirelli. 2012. Polymers based on methacrylate bearing coumarin group synthesis via free radical polymerization, monomer

reactivity ratios, dielectric behavior and thermal stabilities, *ISRN polymer Science*. ID 352759. DOI:10.5402/2012/352759. pp.13.

- [77] Huang, Y., Saiz, E., Ezquerro, T.A., Guzman, J., Rainde, E., 2002. Broad-band dielectric spectroscopy of polymer chains containing structurally complex side groups, *Macromolecules*, 35, 1785-1790.
- [78] R. Seoudi, A. M. A. Nada. 2007. Molecular structure and dielectric properties studies of chitin and its treated by acid, base and hypochloride. *Carbohydrate Polymers*. 68, 728-733.
- [79] Raja, Z., Sharma, A.K., Narasimha Rao, V.V.R., 2004. Impedance Spectra and dielectric analysis of PMMA-co-P4VPNO polymer films, *Materials Letters*, 58, 3242-3247.
- [80] Rao, V.; Ashokan, P. V.; Shridhar, M. H. V. Rao, P. V. Ashokan, M. H. Shridhar. 2000. Studies of dielectric relaxation and a.c. conductivity in cellulose acetate hydrogen phthalate-poly(methyl methacrylate) blends. *Materials Science and Engineering A*, vol. 281, no. 1-2, pp. 213–220.
- [81] Banerjee, S.; Kumar, A. J. 2010, Dielectric spectroscopy for probing the relaxation and charge transport in polypyrrole nanofibers, *Phys. Chem. Solids*, 71, 381.
- [82] M.Prashant Kumar, T.Sankarappa, B.Vijaya Kumar, N.Nagaraja, 2009. Dielectric relaxation studies in transition metal ions doped tellurite glasses. *Solid State Sci.*, vol.11.214-218.
- [83] Onwudiwe, D.C., Artin, T., Strydom, C.A., 2014, Fe(II) and Fe(III) complexes of N-ethyl-N-phenyl dithiocarbamate: Electrical conductivity studies and thermal properties, *Electrochimica Acta*, 127, 283-289.
- [84] Damian C. Onwudiwe, Tanvir Arfin, Christien A. Strydom. 2014. Fe(II) and Fe(III) complexes of N-ethyl-N-Phenyl dithiocarbamate: Electrical conductivity studies and thermal properties. *Electrochimica Acta*, 127, 283-289.
- [85] Cannelli, G., Cantelli, R., Cordero, F., Trequattrini, F., Ferretti, M., 1996. Strong dependence on doping of a low activation-energy relaxation process in YBa₂Cu₃O_{6.1-x}: Possible polaron relaxation. *Physical Review B*. 54, 15537-15542.

ÖZGEÇMİŞ

1971 yılında Hatay/Hassa’da doğdum. İlk ve orta öğrenimimi Elazığ’da yaptım. 1992 yılında Fırat Üniversitesi Mühendislik Fakültesi Kimya Mühendisliği Bölümü’e girdim ve 1997 yılında mezun oldum. 2012 yılında Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans eğitime başladım. Halen Bingöl/Genç ilçesinde Milli Eğitim Bakanlığı’na bağlı ortaöğretim’de kimya öğretmeni olarak görev yapmaktayım. Evli ve 2 çocuk babasıyım.

Necmittin ÇÖMEZ