

**Polimerik Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi,
Karakterizasyonu, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin
İncelenmesi**

Proje No: 210T145

Prof. Dr. Mehmet ŞEKERCİ, Yrd Doç Dr Esin KAYA, Yrd Doç Dr Nevin
TURAN, Yrd. Doç. Dr. Bayram GÜNDÜZ, Yrd Doç Dr Naki ÇOLAK,
Dr. Zuhâl KARAGÖZ

NİSAN 2012

MUŞ

ÖNSÖZ

Projede sentezlenmiş olan polimer ve polimer komplekslerinin elektronik ve opto-elektronik teknolojisinde kullanılabilme olasılıkları araştırılmış ve olumlu sonuçlar elde edilmiştir. Elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklerinden dolayı aktif bir araştırma sahası olan π -konjuge polimerlere örnek bir sınıf sunan proje çalışmamız literatüre de katkı sunacaktır.

Bu anlamda Polimerik Schiff Bazları ve Metal Komplekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi adlı, 210T145 no'lu projemize finansal destek sağlayan TUBİTAK'a teşekkürü bir borç biliriz.

Yeni kurulan üniversitemizdeki bilim adamlarımızın altyapı ve finansal destek yetersizliğinden dolayı bu proje bilimsel çalışmalarımızdaki ilk adımlardan olmuştur. Proje çalışanlarına da gösterdikleri özveri, gayret ve sabırlarından dolayı teşekkür ederim.

Proje Yürütücüsü

Yrd. Doç. Dr. Esin KAYA

İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
1. GİRİŞ.....	1
1.1 Schiff Bazları.....	1
1.2 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri	4
1.3 Polimer Kimyası ve Poli Schiff Bazları.....	5
1.4 Polimer Metal Kompleksleri.....	6
1.5. Kondensasyon Polimerizasyonu.....	10
1.5.1 Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyonu.....	11
1.6 Yamamoto Polimerizasyonu.....	12
1.7 Organik Yarıiletkenlerin Elektriksel İletkenliği.....	16
1.8 Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri.....	17
2. GEREÇ ve YÖNTEM.....	19
2.1 Kullanılan cihazlar.....	19
2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	20
2.3 3-Amino-4-((3-BromFenil)Diazenil)-1H-Pirazol-5-ol Ligandının Sentezi.....	20
2.3.1 (E)-Etil-2-((3-bromfenil)diazenil)-2-siyanoasetat'ın Sentezi	20
2.3.2 (E)-3-amino-4-((3-bromofenil)diazenil)-1H-pirazol-5-ol'un Sentezi	21
2.2 Schiff Bazlarının Sentezi.....	22
2.4.1 4-[(3-Bromofenil)diazenil]-3-(2-hidroksibenzilidenamino)1H-pirazol-5-ol (Monomer 1).....	22
2.4.2 3,3'-(1Z)-(1,4-fenilbis(metan-1-il-1-iliden))bis(azan-1-il-1-iliden)bis(4-((E)-3- bromofenil)diazenil)-1H-pirazol-5-ol) (Monomer 2).....	23
2.5 Monomer 1' in Polimerizasyonu (Polimer1).....	24
2.5.1 Polimer 1'in NiCl ₂ .6H ₂ O Kompleksinin Sentezi.....	26
2.5.2 Polimer 1'in CuCl ₂ .2H ₂ O Kompleksinin Sentezi.....	27
2.5.3 Polimer 1'in ZnCl ₂ Kompleksinin Sentezi.....	28

2.6	Monomer 2'nin Polimerizasyonu (Polimer 2).....	28
2.6.1	Polimer 2'nin NiCl ₂ .6H ₂ O Kompleksinin Sentezi	30
2.6.2	Polimer 2'nin CuCl ₂ .2H ₂ O Kompleksinin Sentezi.....	30
2.6.3	Polimer 2'nin ZnCl ₂ Kompleksinin Sentezi.....	31
2.7	Polimer Komplekslerinin Elektriksel İletkenlik Ölçümleri	32
2.8	Polimer Komplekslerinin Optik Ölçümleri.....	32
3	BULGULAR ve SONUÇ.....	34
3.1	Monomer 1, Polimer 1 ve Komplekslerinin FT-IR Karakterizasyonu	34
3.2	Monomer 2, Polimer 2 ve Komplekslerinin FT-IR Karakterizasyonu	36
3.3	Ligand, Monomer ve Polimerlerin ¹ H-NMR Değerlendirilmesi	38
3.4	Monomer ve Polimerlerin ¹³ C-NMR Değerlendirilmesi.....	40
3.5	Monomer, Polimer ve Komplekslerinin Elementel Analiz ve Mağnetik Süsseptibilite Değerlendirmeleri.....	43
3.6	Monomer, Polimer ve Komplekslerinin TGA Ölçümleri.....	44
3.7	Polimer ve Komplekslerinin Molekül Ağırlıkları.....	47
3.8	Ligand, Monomer, Polimer ve Komplekslerinin UV Sonuçları.....	47
3.9	Polimer 1 ve Komplekslerinin Elektriksel İletkenlik Bulguları.....	48
3.10	Polimer 2 ve Komplekslerinin Elektriksel İletkenlik Bulguları.....	51
3.11	Polimer 1 ve Komplekslerinin Optik Bulguları.....	52
3.12	Polimer 2 ve Komplekslerinin Optik Bulguları.....	61
3.13	Kalınlığın Polimerlerin Optik Özellikleri Üzerindeki Etkisi.....	70
3.13.1	Kalınlığın Polimer 1'in Optik Özellikleri Üzerindeki Etkisi.....	70
3.13.2	Kalınlığın Polimer 2'in Optik Özellikleri Üzerindeki Etkisi.....	73
3.14	Tavlamanın Polimerlerin Optik Özellikleri Üzerindeki Etkisi.....	77
3.14.1	Tavlamanın Polimer 1'in Optik Özellikleri Üzerindeki Etkisi.....	77
3.14.2	Tavlamanın Polimer 2'in Optik Özellikleri Üzerindeki Etkisi.....	80

4	TARTIŞMA	84
	KAYNAKLAR.....	120

ŞEKİLLER LİSTESİ

	Sayfa No
Şekil 1.5.1. Oksidadif Polikondensasyon Mekanizması.....	12
Şekil 1.6.1. Nikel Katalizli Eşleşme.....	14
Şekil 1.6.2. Yamamoto Tipi Sentezler.....	16
Şekil 1.8.1. Yarıiletken Malzemede Doğrudan Geçiş b) Yarıiletken Malzemede Dolaylı Geçişlerin Oluşumu.....	18
Şekil 2.3.2.1 Ligandın Sentezi.....	20
Şekil 2.4.1.1 Monomer 1'in Sentezi.....	22
Şekil 2.4.2.1. Monomer 2'nin Sentezi.....	24
Şekil 2.5.1. Polimer 1'in Sentezi.....	26
Şekil 2.6.1. Polimer 2'in Sentezi.....	29
Şekil 2.8.1. Optik ölçümler için kullanılan UV-Vis Shimadzu 1700 spektrometresi.....	33
Şekil 3.1.1. Monomer 1, Polimer 1 ve Komplekslerinin FT-IR Spektrumu.....	34
Şekil 3.2.1. Monomer 2, Polimer 2 ve Komplekslerinin FT-IR Spektrumu.....	36
Şekil 3.2.2. Monomer 2 ve Polimer 2'nin 450- 600 cm ⁻¹ aralığı değişimi FT-IR spektrumu	36
Şekil 3.3.1. a)Ligand b)Monomer 1 c) Polimer 1'in ¹ H- NMR Spektrumu.....	38
Şekil 3.3.2. a)Ligand b)Monomer 2 c) Polimer 2'in ¹ H- NMR Spektrumu	39
Şekil 3.4.1. Monomer 1'nin Sentezi ¹³ C- NMR Spektrumu	40
Şekil 3.4.2. Polimer 1'in ¹³ C- NMR Spektrumu	40

Şekil 3.4.3. Monomer 2'in ^{13}C - NMR Spektrumu	41
Şekil 3.4.4. Polimer 2'in ^{13}C - NMR Spektrumu	41
Şekil 3.6.1. Monomer 1, Polimer 1 ve Metal komplekslerinin TGA eğrileri.....	44
Şekil 3.6.2. Monomer 2, Polimer 2 ve Metal komplekslerinin TGA eğrileri.....	45
Şekil 3.9.1. Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin Elektriksel İletkenliğin Sıcaklığa bağlılığı.....	49
Şekil 3.9.2. Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin Elektriksel İletkenliğin Voltaja Bağlılığı.....	50
Şekil 3.10.1. Polimer ve Metal Komplekslerinin Elektriksel İletkenliğin Sıcaklığa Bağlılığı.....	51
Şekil 3.10.2. Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin Elektriksel İletkenliğin Voltaja Bağlılığı.....	52
Şekil 3.11.1. Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin Dalga Boyuna bağlı Geçirgenlik Eğrileri.....	53
Şekil 3.11.2. Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin Dalga Boyuna bağlı Reflektans (yansıma) Eğrileri.....	54
Şekil 3.11.3. Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin Dalga Boyuna bağlı Kırılma İndisi (n) Eğrileri.....	54
Şekil 3.11.4. Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin E^2 'ye karşı $1/(n^2-1)$ Grafiği.....	55
Şekil 3.11.5. Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin E_d/E_0 Oranı Eğrileri.....	55
Şekil 3.11.6. Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin Foton Enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ Grafiği.....	56
Şekil 3.11.7. Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin Foton Enerjisine karşı Soğurma Katsayısı (K)'nin Karekökü ($K^{1/2}$) rafiği.....	56
Şekil 3.11.8. Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin Foton Enerjisi (E)'ye karşı Gelme ve Yansıma Açısı rafiği.....	57

Şekil 3.11.9. Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin Foton Enerjisi (E)'ye karşı Film Faz Kalınlığı β Grafiği.....	57
Şekil 3.11.10. Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin Foton Enerjisi (E)'ye karşı d Kalınlığı Grafiği.....	58
Şekil 3.11.11. Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin Foton Enerjisi (E)'ye karşı Dielektrik Sabitinin (a) gerçek kısmı ϵ_1 ve (b) sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiği.....	59
Şekil 3.11.12. Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin Frekansa karşı Optik İletkenliğinin (a) gerçek σ_1 ve (b) sanal kısmı σ_2 grafiği.....	60
Şekil 3.12.1. Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin Dalga Boyuna bağlı Geçirgenlik Eğrileri.....	62
Şekil 3.12.2. Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin Dalga Boyuna bağlı Yansıma Eğrileri.....	62
Şekil 3.12.3. Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin Dalga Boyuna Bağlı Kırılma İndisi (n) Eğrileri.....	63
Şekil 3.12.4. Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin E^2 'ye karşı $1/(n^2-1)$ Grafiği.....	63
Şekil 3.12.5. Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin E_d/E_0 oranı Eğrileri.....	64
Şekil 3.12.6. Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin Foton Enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ Grafiği.....	64
Şekil 3.12.7. Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin Foton Enerjisine karşı Soğurma Katsayısı (K)'nin Karekökü ($K^{1/2}$) Grafiği.....	65
Şekil 3.12.8. Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin Foton Enerjisi (E)'ne karşı Gelme ve Yansıma Açısı grafiği.....	65
Şekil 3.12.9. Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin Foton Enerjisi (E)'ne karşı Film Faz Kalınlığı β Grafiği.....	66
Şekil 3.12.10. Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin Foton Enerjisi (E)'ne karşı d Kalınlığı Grafiği.....	66

Şekil 3.12.11. Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin Foton Enerjisi (E)'ne Karşı Dielektrik Sabitinin (a) Gerçek Kısmı ϵ_1 ve (b) Sanal (imajiner) Kısmı ϵ_2 Grafiği.....	67
Şekil 3.12.12. Polimer 2 Metal Komplekslerinin Frekansa karşı Optik İletkenliğinin (a) Gerçek σ_1 ve (b) Sanal Kısmı σ_2 Grafiği.....	68
Şekil 3.13.1.1. Polimer 1'in Farklı Kalınlıklardaki Dalga Boyuna Bağlı Geçirgenlik Eğrileri.....	70
Şekil 3.13.1.2. Farklı Kalınlıklardaki Polimer 1 Filmlerinin Foton Enerjisine Bağlı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ Grafiği.....	71
Şekil 3.13.1.3. Farklı Kalınlıklardaki Polimer 1 Filmlerinin Foton Enerjisine Bağlı $(\alpha h\nu)^2$ Grafiği.....	71
Şekil 3.13.1.4. Polimer 1 Filminin Farklı Kalınlıklarda Foton Enerjisi (E)'ne karşı d Kalınlığı Grafiği.....	72
Şekil 3.13.1.5. Polimer-1 Filminin Farklı Kalınlıklarda Foton Enerjisi (E)'ne karşı Dielektrik Sabitinin (a) Gerçek Kısmı ϵ_1 ve (b) Sanal (imajiner) Kısmı ϵ_2 Grafiği.....	72
Şekil 3.13.2.1. Farklı Kalınlıklardaki Polimer 2 Filmlerinin Dalga Boyuna Bağlı Geçirgenlik Eğrileri.....	74
Şekil 3.13.2.2. Farklı Kalınlıklardaki Polimer 2 Filmlerinin Foton Enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ Grafiği.....	74
Şekil 3.13.2.3. Farklı kalınlıklardaki Polimer 2 Filmlerinin Foton Enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ Grafiği...75	75
Şekil 3.13.2.4. Polimer 2 Filmlerinin Farklı Kalınlıklarda Foton enerjisi (E)'ne karşı d Kalınlığı Grafiği.....	75
Şekil 3.13.2.5. Polimer 2 Filmlerinin Farklı Kalınlıklarda Foton Enerjisi (E)'ne karşı Dielektrik Sabitinin (a) Gerçek Kısmı ϵ_1 ve (b) Sanal (imajiner) Kısmı ϵ_2 Grafiği.....	76

Şekil 3.14.1.1. Polimer 1'in Farklı Tavlama Sıcaklıklarındaki Dalga Boyuna Bağlı Geçirgenlik Eğrileri.....	77
Şekil 3.14.1.2. Farklı Tavlama Sıcaklıklarında Polimer 1 Filmlerinin Foton Enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ Grafiği.....	78
Şekil 3.14.1.3. Polimer 1 Filminin Farklı Tavlama Sıcaklıklarında Foton enerjisi (E)'ne karşı d Kalınlığı Grafiği.....	78
Şekil 3.14.1.4. Polimer 1 Filminin Farklı Tavlama Sıcaklıklarında Foton enerjisi (E)'ne karşı Dielektrik Sabitinin (a) Gerçek Kısmı ϵ_1 ve (b) Sanal (imajiner) Kısmı ϵ_2 Grafiği.....	79
Şekil 3.14.2.1. Polimer 2'in Filminin Farklı Tavlama Sıcaklıklarında Foton enerjisiki dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri.....	80
Şekil 3.14.2.2. Farklı Tavlama Sıcaklıklarında Polimer 2 Filmlerinin Foton Enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ Grafiği.....	81
Şekil 3.14.2.3. Farklı Tavlama Sıcaklıklarında Polimer 2 Filmlerinin Foton Enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ Grafiği.....	81
Şekil 3.14.2.4. Polimer 2 Filminin Farklı Tavlama Sıcaklıklarında Foton Enerjisi (E)'ne karşı d Kalınlığı Grafiği.....	82
Şekil 3.14.2.5. Polimer 2 Filminin Farklı Tavlama Sıcaklıklarında Foton Enerjisi (E)'ne karşı Dielektrik Sabitinin (a) Gerçek Kısmı ϵ_1 ve (b) Sanal (imajiner) Kısmı ϵ_2 Grafiği.....	82

TABLolar LİSTESİ

	Sayfa No
Tablo 3.1.1. Monomer1, Polimer 1 ve Komplekslerinin FT-IR Spektrum Bilgileri.....	35
Tablo 3.2.1. Monomer 2, Polimer 2 ve Komplekslerinin FT-IR Spektrum Bilgileri.....	37
Tablo 3.3.1. Ligand, Monomer ve Polimerlerin ¹ H- NMR Spektrum Bilgileri	39
Tablo 3.4.1. Monomer ve Polimere ait ¹³ C- NMR Spektrum Bilgileri	42
Tablo 3.5.1. Monomer, Polimer ve Komplekslerine ait Elementel Analiz ve Mağnetik Süsseptibilite Sonuçları.....	43
Tablo 3.6.1. Monomer, Polimer ve Komplekslerine ait TGA Verileri.....	46
Tablo 3.7.1. Polimerler ve Komplekslerinin GPC Verileri.....	47
Tablo 3.8.1. Monomer, Polimer ve Komplekslerin, UV Sonuçları.....	48
Tablo 3.9.1. Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin Elektriksel İletkenlik Parametreleri.....	50
Tablo 3.10.1. Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin Elektriksel İletkenlik Parametreleri.....	52
Tablo 3.11.1. Polimer 1ve Metal Komplekslerinin Bazı Optik Parametreleri.....	60
Tablo 3.11.2. Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin Doğrudan (E_{gd}) Optik Band Enerji Değerleri..	61
Tablo 3.12.1. Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin Bazı Optik Parametreleri.....	69
Tablo 3.12.2. Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin Doğrudan (E_{gd}) Optik Band Enerji Değerleri (E_{gd1} :1.bölge için, E_{gd2} : 2.bölge için ve E_{gds} :son doğrudan optik band enerjisi).....	69

ÖZET

Schiff bazı içeren polimerler çok özel özelliklere sahip olmalarından dolayı 50 yılı aşkın bir süredir araştırmacıların yoğun ilgisini çekmiştir. Poli Schiff bazı yada poli azometinler diye adlandırılan bu grup iyi termal, mekanik, elektronik ve optik özellikleri nedeniyle polimerlerin ilginç bir grubu olmuştur.

Schiff bazı-süstitüe oligofenol ve polimerlerinin yapılan araştırmalarla elektroaktif malzemeler olduğu tespit edilmiştir. Bunların paramanyetizma, yarıiletkenlik, elektrokimyasal özellikleri ve yüksek enerji dirençleri gibi birçok yararlı özellikleri vardır. Bu özelliklerinden dolayı, grafit malzemeler, yapıştırıcılar, fotodirençler, antistatik malzemeler, paramanyetik ve yarı iletken malzemeler olarak kullanılmıştır. Bunların halojen ve kükürt türevleri özel deterjan ve alev dayanıklı kompozit malzemeler hazırlamak içinde kullanılmıştır. Aynı zamanda PoliSchiff bazlarının optik ve termal özelliklerinin yanında iyi antibakteriyel özellik gösterdiği de kanıtlanmıştır.

Şu ana kadar Schiff bazı içeren birçok polimer sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Bu polimerler ve bunların türevleri yüksek performanslı polimerler olarak, manyetik rezonans görüntüleme potansiyel kontrast ajanlar olarak, optoelektronik materyaller, iletkenler ve yeni kompozitler de ferromanyetik materyallerde kullanım incelenmiştir.

Koordinasyon bileşikleri günümüzde; gıda maddeleri, tekstil boyaları, pigmentler, ilaç sanayi gibi alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmasındaki etkinliğinin tespit edilmesi, hemoglobin, klorofil gibi hayati önemi olan maddelerin birer koordinasyon bileşiği olması, bu bileşiklere olan ilgiyi arttırmakta ve bu alandaki çalışmaların daha da yoğunlaşmasına neden olmaktadır. Polimer-metal kompleksleri de organik sentez, atık su arıtma, hidrometalurji, atık metal iyonlarının geri kazanımı ve nükleer kimya gibi çeşitli alanlardaki geniş ve faydalı uygulamalarından dolayı son otuz yıl içinde birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir.

Bu çalışmada (E)-3-amino-4-((3-bromofenil)diazenil)-1H-pirazol-5-ol, ligandının sentezi yapıldıktan sonra tereftalaldehit, salisilaldehit Schiff bazları oluşturuldu ve oksidatif polikondensasyon ve Yamamoto polimerizasyon şartları incelendi. Schiff bazı polimerleri elde

edildikten sonra metal kompleksleri hazırlandı. Ligand, monomerler, Schiff bazı polimerleri ve polimer kompleksleri Elementel analiz, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, GPC, UV-Vis., Mağnetik Süsseptibilite ve Termal Analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edildi.

Sentezlenen polimer ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenlikleri, oda sıcaklığında ve farklı sıcaklıklar altında iki problu yöntemle ölçüldü. Metal kompleksleri ile polimerin elektriksel iletkenliğinin artırılabilceği görüldü. Aynı zamanda, polimer ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenlikleri üzerinde sıcaklığın etkisi de araştırıldı. Sıcaklığın artırılması ile polimer ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenliklerinin arttığı da gözlemlendi. Hem polimer 1 hem de polimer 2'nin Zn(II) kompleksinin elektriksel iletkenliği, en yüksek iletkenliğe (2.050×10^{-4} S/m ve 1.911×10^{-4} S/m, sırasıyla) sahiptir. Benzer bir şekilde, polimer ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenlikleri üzerinde voltajın etkisi de araştırıldı. Ayrıca polimer 1'in Zn(II) kompleksinin iyi bir iletkenlik değerine sahip olduğu ve bu malzemenin yarıiletken özelliği sergileyip Si üzerine kaplanarak metal-yarıiletken (Schottky) diyotun yapımında kullanılabileceği ve ışığa duyarlı olduğu test edildi. Daha sonra, bu malzemenin fotodiyotlar, güneş pilleri ve fototransistörler gibi elektronik ve fotovoltaj devrelerinin üretilmesinde kullanılabileceği gözlemlendi.

Optik ölçümlerinden önemli optik parametreler hesaplanarak, polimer ve onun metal komplekslerinin optik özellikleri araştırıldı. Polimer 1. ve 2. ve metal komplekslerinin kırılma indisi ve dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 eğrileri, normal ve abnormal dispersiyon olmak üzere iki bölgeden oluşmaktadır. Sentezlenen malzemelerin kırılma indisi dispersiyonu, Wemple-Didomenico Single Oscillator modeli kullanılarak analiz edildi ve E_0 single osilatör enerjisi ve E_d dispersiyon enerjisi değerleri hesaplandı. Sentezlenen malzemelerin optik band enerjisi değerleri en yüksektir. Sentezlenen polimer komplekslerinin optik enerji band değerinin, Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri ile azaldığı görüldü. Ayrıca, polimer ve metal komplekslerinin optik özellikleri üzerinde film kalınlığı altlık ve tavlamanın etkisi de araştırıldı. Polimer 1 filmlerinin dolaylı optik band enerji (E_{gi}) değerleri, 340, 480 ve 640 nm kalınlıkları için sırasıyla 1.847, 1.833 ve 1.793 eV olarak bulundu. Polimer 1 filmlerinin doğrudan optik band enerji (E_{gd}), 340, 480 ve 640 nm kalınlıkları için sırasıyla 2.360, 2.328 ve 2.298 eV olarak bulundu. Polimer 1 ve polimer 2 filmlerinin kalınlıkları arttıkça hem dolaylı hem de doğrudan yasak enerji aralığı değerlerinin

azaldığı görüldü. Polimer 2 filmlerinin dolaylı yasak enerji (E_{gi}) değerleri, 300, 450 ve 600 nm kalınlıkları için sırasıyla 2.191, 1.872 ve 1.699 eV olarak bulundu. Polimer 2 filmlerinin doğrudan yasak enerji (E_{gd}) değerleri, 300, 450 ve 600 nm kalınlıkları için sırasıyla 2.256, 2.045 ve 1.920 eV olarak bulundu. Polimer 1 filmlerinin doğrudan yasak enerji değerleri (E_{gd}), 25, 100, 200 ve 300 °C tavlama sıcaklıkları için sırasıyla 2.328, 2.095, 1.973 ve 1.769 eV olarak bulundu. Polimer 2 filmlerinin dolaylı yasak enerji (E_{gi}) değerleri, 25, 100, 200 ve 300 °C tavlama sıcaklıkları için sırasıyla 2.186, 2.182, 2.169 ve 2.105 eV olarak bulundu. Polimer 2 filmlerinin doğrudan yasak enerji (E_{gd}) değerleri, 25, 100, 200 ve 300 °C tavlama sıcaklıkları için sırasıyla 2.420, 2.414, 2.368 ve 2.395 eV olarak bulundu.

Anahtar Kelimeler: İletkenlik, Schiff bazı polimer kompleksleri, Oksidatif polikondensasyon, Yamamoto polimerizasyonu, Optik özellikler, Elektriksel Özellikler.

ABSTRACT

Polymers with a Schiff-base structure (polyazomethine), which have many special properties, have been drawing the attention of researchers for more than 50 years. These polymers, known as polyazomethine or polymeric Schiff bases, are an interesting group of polymers, due to their good thermal, mechanical, electronic, and optical properties.

Schiff base-substituted oligophenol has been found to be electroactive materials. They have useful properties such as paramagnetism, semiconductivity, electrochemical characteristics and resistance to high energy. Because of these properties, oligophenols were used for graphite materials, adhesives, photoresistors, antistatic materials, paramagnetic and semiconducting materials.. Halogen and sulfur derivatives of the oligophenols were used to prepare flame resistant composite materials of specific detergents such as lead collecting battery cathodes. Also, obtained polymers have been studied with their optical and thermal properties as well as antibacterial activity.

A variety of polymers with Schiff base structure has been synthesized and characterized. These polymers and their derivatives have been investigated as high-performance polymers for use in ferromagnetic materials, conductors, new composite and photoelectronic materials, potential contrast agents in the magnetic resonance imaging, and so on.

Coordination compounds are used widely in fields such as food, textile dyes, pigments, pharmaceutical industry today. Being coordination compound of vital substances like hemoglobin and chlorophyll, and to determine effect of especially metal complexes which are in alive organisms rise interest to these compounds, and this cause to rise the studies in chemistry area. Polymer-metal complexes have been of interest to many researchers during the past three decades in the light of their potential applications in diversified fields like, organic synthesis, waste water treatment, hydrometallurgy, polymer drug grafts, recovery of trace metal ions and nuclear chemistry.

In this project, after the synthesis of (E)-3-amino-4-((3-bromophenyl)diazenyl)-1H-pyrazol-5-ol Schiff base was created with salicylaldehyde, terephthaldehyde the oxidative polycondensation and Yamamoto polymerization of Schiff base were examined. After obtaining Schiff base polymer, metal complexes of Schiff base polymer were prepared. Ligand, Monomers, Schiff base polymers

and polymer complexes will be characterized using thermal analysis methods, elemental analysis, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, GPC, UV-Vis., magnetic susceptibility and thermal analysis.

The electrical conductivities of the polymer and its metal complexes synthesized were measured with two probe technique at room temperature and different temperature. It was observed that the electrical conductivity of the polymer can be increased with metal complexes. Also, the effect of temperature on the electrical conductivity of the polymer and its complexes was investigated. It was observed that the electrical conductivity of the polymer and its complexes can be increased with increasing temperature. The polymers with Zn (II) have the highest electrical conductivity values (2.050×10^{-4} S/m and 1.911×10^{-4} S/m, respectively) in both first and second method under applied the highest temperature. Similarly, the effect of the voltage on the electrical conductivity of the polymer and its complexes was investigated. Also, it was tested that the polymer-1 with Zn(II) synthesized by first method have a good electrical conductivity and these material exhibits semiconductor property and they can be used in preparation metal-semiconductor (Schottky) diode by coated on Si and it is sensitive to light. Then, it was observed that it can be used in preparation of electronic, photovoltaic circuits such as photodiodes, solar cells and phototransistors.

The optical properties of the polymer and its metal complexes were investigated from these measurements. The curves of refractive index and real part ϵ_1 of dielectric constant of the polymer and its metal complexes synthesized by first and second method consist of two region which including normal and abnormal dispersion. The refractive index dispersion of materials synthesized was analyzed using Wemple-Didomenico Single Oscillator model. The optical band energy gap values of materials synthesized are the highest value. It was observed that the optical energy band gap value of the synthesized polymers decreased with the Cu(II), Ni(II) and Zn(II) metal complexes. Also, the effect of the film thickness, substrate and annealing on the optical properties of the polymer and its complexes was investigated. The indirect optical band energy gap (E_{gi}) values of the polymer 1 films were found to be 1.847, 1.833 ve 1.793 eV for thickness values of 340, 480 and 640 nm, respectively. The direct optical band energy gap (E_{gd}) values of the polymer-1 films were found to be 2.360, 2.328 and 2.298 eV for thickness values of 340, 480 and 640 nm, respectively. It was observed that the both direct and indirect optical band energy gap values of the polymer-1 and

polymer-2 films decreased with increasing film thickness. The indirect optical band energy gap (E_{gi}) values of the polymer-2 films were found to be 2.191, 1.872 and 1.699 eV for thickness values of 300, 450 and 600 nm, respectively. The direct optical band energy gap (E_{gd}) values of the polymer-2 films were found to be 2.256, 2.045 and 1.920 eV for thickness values of 300, 450 and 600 nm, respectively. The direct optical band energy gap (E_{gd}) values of the polymer-1 films were found to be 2.328, 2.095, 1.973 and 1.769 eV for annealing temperatures of 25, 100, 200 and 300 °C, respectively. The indirect optical band energy gap (E_{gi}) values of the polymer-2 films were found to be 2.186, 2.182, 2.169 and 2.105 eV for annealing temperatures of 25, 100, 200 and 300 °C, respectively. The direct optical band energy gap (E_{gd}) values of the polymer-2 films were found to be 2.420, 2.414, 2.368 and 2.395 eV for annealing temperatures of 25, 100, 200 and 300 °C, respectively.

Keywords: Conductivity, Schiff base polymer complexes, oxidadif polycondensation, Yamamoto polymerization, Optical Properties, Electrical Properties.

1-GİRİŞ

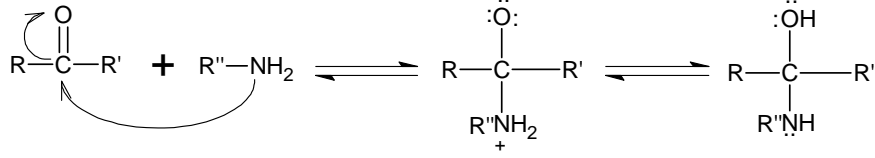
1.1 Schiff Bazları

Schiff bazları ilk kez 1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiştir [1]. Karbonil bileşikleri amino grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon ile azot arasında bir çift bağ meydana gelir. Bu tür bileşiklere Schiff bazları (imin) adı verilir. Oluşan bağa da azometin bağı denir. Bu bileşikler çok zayıf bazik özellik gösterirler. Ligand olarak ilk defa 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmışlardır [2]. Bu önemli bir olaydır. Çünkü o güne kadar bilim adamları NH_2 , $\text{H}_2\text{N-NH}_2$, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ve CN^- gibi küçük molekülü ligandları kullanmak zorundaydılar. Yine aynı grup çeşitli Schiff bazları sentezleyerek bu ligandların bakır komplekslerini elde etmeyi başarmışlardır.

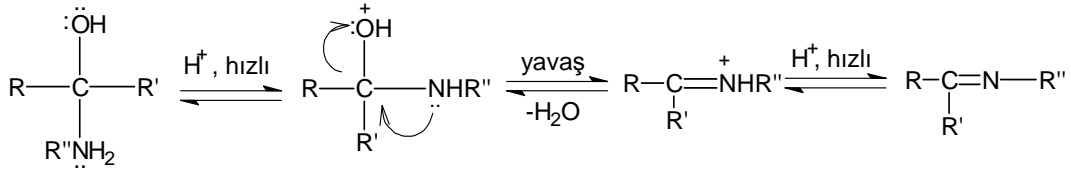
Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($-\text{C}=\text{N}-$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [3]. Schiff bazları $\text{RCH}=\text{NR}'$ genel formülüyle de gösterilebilir, bu formülde R ve R' alkil veya alkil sübstituentleridir.

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonundan karbonilamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbonilamin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur. Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşumu mekanizmalarının benzeridir. Reaksiyon mekanizması aşağıdaki şekilde gösterilmiştir.

I. basamak (katılma)



II. basamak (ayrılma)



Schiff Bazı

Reaksiyon asit katalizörlüğünde gerçekleşmektedir. İmin oluşumu pH'a bağlı bir tepkimedir. Mekanizmaya bakıldığında ilk basamak, protonlanmamış serbest aminin karbonil grubuna katılmasıdır. Şayet çözelti çok asidik olursa, aminin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Böyle olduğunda normalde hızlı olan katılma basamağı yavaşlar ve tepkime dizisinde hız belirleyen basamak haline gelir. Tepkimedeki ikinci basamak, protonlanmış OH grubunun su olarak ayrılmasıdır. İlk basamağın aksine asit derişiminin artması ikinci basamağın hızını artırır. Çünkü OH kuvvetli bir baz ve zor ayrılabilir bir grup iken OH_2^+ zayıf baz ve kolay ayrılabilir bir grup olup H_2O şeklinde ayrılabilir.

Asitliğin yüksek olması, ikinci basamağın daha hızlı fakat birinci basamağın daha yavaş yürümesine neden olur. Buna karşılık asitliğin azalmasıyla, birinci basamak daha hızlı, ikinci

basamak ise daha yavaş yürür. En uygun pH, bu iki aşırı ucun arasındaki pH'tır (pH~3-4). Uygun pH'ta tepkimenin toplam hızı en yüksek olur. Bu pH'ta aminin bir kısmı protonlanmıştır; fakat nükleofilik katılma tepkimesini başlatabilmek için yeterli miktarda protonlanmamış serbest amin de bulunmaktadır. Aynı zamanda bu pH'ta yeterli hızda ayrılmanın gerçekleşebilmesi için istenen asit vardır.

Schiff bazlarının oluşumu genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizörsüz) pH'tan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve hafif asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon asitliğin artmasıyla artar. Bu nedenle imin bileşiklerinin oluşumunda kuvvetli asitlerden kaçınılmalı, zayıf asitler kullanılmalıdır.

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil veya aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyon dengesi sulu veya kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır. Kondenzasyonlar genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α -Pozisyonunda bir sübstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerik veya polimerik kondenzasyona kadar giderler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

α -Pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler.

İmin vermek hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanılarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla, iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonlardaki sterik engel sistemi bu yapıyı oldukça anreaktif kılar [4].

Azometinler syn ve anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Alkenlerdeki cis-izomerine karşı olan izomere syn- ve trans- izomerine karşı olan izomere anti- izomeri denir. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması nedeniyle bunların izolasyonu hemen hemen imkânsızdır. Azometinlerin analizinde başlıca kimyasal, elektrokimyasal, IR absorpsiyon spektroskopisi, Uv-vis., kütle, NMR, florenans ve fotokimyasal yöntemler kullanılır.

1.2 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

C=N bağının en karakteristik özelliklerinden birisi metallerle kompleks teşkil etmesidir. Bu bağın bir diğer özelliği de metal iyonlarıyla stabil kompleks teşkil edecek kadar yeterli bazlığa sahip olmamasından dolayıdır. Bu nedenle kararlı kompleksler teşkil edebilmek için molekülde kolayca hidrojen atomu verebilecek bir ilave grubun bulunmasına ihtiyaç vardır. Bu tercihen bir hidroksil grubu olmalıdır, öyle ki metal atomu ile beş veya altılı şelat halkası meydana getirsin. Metal iyonları karbonil bileşiğinin primer aminlerle kondense olarak yaptığı bileşiklerle etkileşerek reaktantları bir kompleks teşkil edecek şekilde bir araya getirirler.

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir [5]. Schiff bazlarının yapılarında bulunan gruplardan dolayı bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment boyar maddesi olarak kullanılmaktadır [6].

Schiff bazları biyolojik ve yapısal önemleri yüzünden üzerinde çok çalışılan bileşiklerdir. Bazı Schiff bazı bileşikleri metal iyonları için spektrofotometrik belirteç olarak kullanılmaktadır. Ayrıca salisilaldehit ile alkil ve aril aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil ve N-aril salisilidenaminler çok komplike bir sistem olan pridoksal ve B₁ vitaminlerinin yapısının anlaşılması için uygun ve faydalı bir modeldir. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivitesi göstermesi özelliğinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır ve kanserle mücadelede reaktif olarak kullanılması araştırılmaktadır [7,8]. Ayrıca bazı Schiff bazı kompleksleri değişik uygulama

alanları bulmaktadır. Örneğin platin kompleksinin antitümör aktivite gösterdiği [9], kobalt komplekslerinin oksijen taşınması ve ayrılması reaksiyonları için, oksijen taşıyıcı model olarak kullanıldığı [10,11], demir komplekslerinin katodik oksijen indirgenmesinde katalizör olarak kullanıldığı [12], bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği bilinmektedir [13]. Bazı geçiş metal komplekslerinin geçiş metal iyonları ile yaptıkları komplekslerin bazı endüstriyel ve biyokimyasal olaylarda katalitik aktivite göstermeleri oldukça ilgi uyandırmıştır [14].

1.3 Polimer Kimyası ve Poli Schiff Bazları

Kimyanın en önemli alanlarından biri polimer kimyasıdır. Polimer kimyasındaki ilk çalışmalar, 19. yy. da başlamıştır. İlk kez 1839 yılında Goodyear kauçuğu kükürtle vulkanize ederek eboniti elde etmiştir. 1926 yılında Staudinger selüloz ve proteinlerin makromolekül olduğunu ileri sürmüştü ve polistireni sentezlemiştir [15]. İkinci Dünya savaşından bu yana birçok polimer laboratuvarlarda üretilmiş ve ayrıca birçok polimer endüstriyel ölçekte üretilmeye başlanmıştır [16]. Polimerik maddeler günümüzde insan hayatında çok önemli bir yere sahiptirler. Otomobil parçalarından uzay araçlarına, oyuncaklardan atık su–temiz su borularına, çok yumuşak veya çok sert, çok hafif veya ağır pek çok malzemenin yapımında polimerler kullanılmaktadır [17].

Polimerlerin, azometin (-CH=N-) grupları içeren üyeleri poliazometinler veya Schiff bazı polimerleri olarak bilinirler ve karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondensasyonu sonucu elde edilirler. Bu polimerler için klasik sentez mekanizması öncelikle polikondensasyon reaksiyonları temeline dayanmaktadır [18]. Poli Schiff bazı ya da poli azometinler diye adlandırılan bu grup iyi termal, mekanik, elektronik ve optik özellikleri nedeniyle polimerlerin ilginç bir grubu olmuştur. Elektron yapılarından dolayı birçok alanda kullanılmaktadır [19-22]. Son zamanlarda, iletken imin polimerler diyotlar, ince film transistörleri, elektrokromik cihazları ve fotovoltaiik hücreler gibi çeşitli alanlarda kullanılmaktadır [23,24]. Ayrıca, bunlar termostabilizatörler, grafit malzemeler, epoksi oligomer ve blok kopolimerler, fotorezistant ve antistatik malzemeler yüksek sıcaklığa dayanıklı

kompozitler hazırlamak için kullanıldı [25]. Bu polimerlerin elektriksel, elektrokimyasal özellikleri ve ısıya dayanıklılıkları bu malzemelerin endüstriyel uygulanabilirliğini de sağlayacaktır [26].

Konjüge yapıya sahip poliazometinler de sentezlenmiş ve tamamen ısıya dayanıklı, uygun birer doping oldukları görülmüştür. Ayrıca, elektriksel iletkenlik seviyeleriyle ilgi çekmektedirler. Poliazometinler, sıvı kristal eriyiklerden iyi mezojen olan aromatik azometin bloklardan da oluşabilirler [27]. Son zamanlarda naftalin tiyofen pirol gibi aromatik sonlu grupları ve CH=N içeren monomerlerin katyonik radikal polimerizasyonu ile poli-Schiff bazlarının sentezi rapor edilmiştir. Son zamanlarda eşleşme reaksiyonu oksidasyon ya da elektrokimyasal oksidasyonun yerini almaktadır [28-33]. Poli(p-fenilen)ler iletken organik malzemeler için en çok kullanılan polimerlerdir [34,35]. Yaklaşık kantitatif verim ve regiokimyanın büyük ölçüde korunması nedeniyle diğer çözünür poliarenler ve hatasız poli(p-fenilen)lerin sentezi için yeni modern stratejiler nikel ve paladyum temelli çapraz eşleşme reaksiyonlarına öncelikle tabidir (Yamamoto ve Suzuki polikondensasyon) [36-38]. Reaksiyonların bu tipleri ekstremelerde boronik asit fonksiyoniteleri veya brom taşıyan önceden oluşturulmuş azometin gruplu monomerlerden başlayarak poli-Schiff bazlarının sentezi de uzatılabilir.

1.4 Polimer Metal Kompleksleri

Polimer bilimi malzeme biliminin aktif bir disiplini olarak da ortaya çıkmıştır. Bu alan, böylece yeni etki alanları ortaya çıkararak tüm dünyada ilgi uyandırıp, mühendislik ve özel polimer alanlarını etkilemiştir. Bunlardan polimer kompleksleri alanı disiplinler arası bir yaklaşımdır ve kimya, metalurji, çevre ve malzeme bilimlerini de içine alan nispeten yeni bir kökendir.

Koordinasyon bileşikleri günümüzde; gıda maddeleri, tekstil boyaları, pigmentler, ilaç sanayi gibi alanlarda yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. Özellikle çeşitli metal komplekslerinin canlı organizmasındaki etkinliğinin tespit edilmesi, hemoglobin, klorofil gibi hayati önemi olan

maddelerin birer koordinasyon bileşimi olması, bu bileşiklere olan ilgiyi arttırmakta ve bu alandaki çalışmaların daha da yoğunlaşmasına neden olmaktadır.

Koordinasyon bileşimi merkez atom veya iyonunun valans veya oksidasyon sayısına tekabül eden sayıyı aşan moleküllerle ve iyonlarla bağlı; iyon veya merkez atomu içeren bir bileşik olarak tanımlanabilir. Koordine veya koordine-kovalent bağı ile simetrik odaklı merkezi metal veya iyonla bağlı olan gruplar "ligand" olarak adlandırılır. Uzun bir süre, koordinasyon bileşikleri nadir ve özel bir sınıf olarak kabul edildi ama daha sonraları çok yönlü kabul görmüştür. Koordinasyon bileşikleri kimyası şuanda farklı disiplinlerde hızlı bir gelişme geçiriyor. Bu alanda ilerleme için itici güç birçok biyolojik uygulamaları neticesinde olmuştur. Klorofilin Mg (II) kompleksi ve hemoglobinin Fe (II) kompleksi canlı kimyasında önemli bir rol oynamaktadır [39]. Biyolojik alanın yanı sıra, koordinasyon bileşikleri kimya sanayinde de önemli bir role sahiptir. Örneğin 1963 yılında, kimya dalında Nobel ödülü İtalya Milano Üniversitesinden G. Natta ve Almanya Max Plank Enstitüsünden K. Ziegler' e alüminyum ve titanyum içeren yeni bir metal kompleks katalizör geliştirdikleri için ortaklaşa verildi. Bu katalizör polimer sentezinde devrim yarattı.

Koordinasyon kompleksleri üzerindeki çalışmalar heterojen sistemlerin homojen sistemler üzerinde daha ekonomik potansiyel ve avantaja sahip olduğunu ortaya koymuştur. Polimer-metal kompleksleri içinde bu durum geçerlidir. Yüksek moleküler ağırlıklı polimer-metal kompleksleri güneş enerjisi için depolama ev olarak çalışmaktadır. Güneş enerjisinin depolanmasında etkin kimyasal dönüşüm homojen sistemler ile zor olur. Heterojen bir sistem kullanılarak moleküler tasarımı bu nedenle önemlidir. Polimer tarafından sağlanan mikroheterojen ortamda fotoreaksiyon üzerine temel araştırmalar rapor edilmiştir [40].

Metaloenzimler; metal iyonlarının üç boyutlu bir yapıda dev bir protein molekülüyle çevrelenmiş doğada bulunan polimer metal komplekslerinin bir türüdür. Böyle bir metaloenzime örnek olarak yapısı tespit edilmiş plastosiyanin (mavi-bakır proteinin bir çeşidi) verilebilir. Plastosiyaninde bakır iyonu metioninin kükürt atomu ile koordine olur ve bozuk tetrahedral yapı genel düşük ağırlıklı metal kompleksler için normal değildir. Bu anormal koordinasyon davranış ve

bakır iyonun etrafındaki hidrofobik ortam dev protein molekülü ile bakırın alışıksız olunmayan redoks davranışı yüzündendir. Genellikle, metaloenzimlerde sadece protein kimyasal yapıya karar verir ancak polimer zincirinin konformasyonel değişikliği bir allosterik etkiye neden olabilir. Sentetik polimer-metal komplekslerinin yapısı ve katalitik aktivitesi üzerinde yoğun çalışmalar metal iyonunu çevreleyen proteinin etkisine ışık tutmak amacıyla başlatılmıştır.

Polimer-metal kompleksleri organik sentez [41], atık su arıtma [42], hidrometalurji [43], polimer ilaç graflar [44], atık metal iyonlarının geri kazanımı [45] ve nükleer kimya [46] gibi çeşitli alanlardaki potansiyel uygulamalarının ışığında son otuz yıl içinde birçok araştırmacının ilgisini çekmiştir. Buna ek olarak, aynı zamanda enzimler [47,48] için model olarak kullanılmıştır. Bir polimer kompleksi; metal iyonları ve sentetik polimerden oluşur. Metal iyonları koordine bağ ile polimer ligandına bağlıdır. Bir polimer ligandı koordinasyon yeteneğine sahip düşük molekül ağırlıklı bir bileşik ile bir polimer arasındaki kimyasal reaksiyonla veya koordinasyon merkezine sahip monomerin polimerizasyonu ile elde edilen azot, oksijen ve kükürt gibi bağlanma noktaları içerir. Sentez inorganik fonksiyonlara sahip organik bir polimerle sonuçlanır. Düşük moleküler ağırlıktaki analoglarından belirgin biçimde farklı olan, polimer ana zincirine bağlı metal iyonları karakteristik katalitik davranış göstererek bağlanmıştır. Çok sayıda sentetik polimer-metal komplekslerinin yarı iletkenlik, ısı direnci ve biyomedikal potansiyelleri yanı sıra, yüksek katalitik etkinliğe sahip olduğu tespit edilmiştir.

Ligand sistemleri ve merkez metal iyonlarıyla polimerik Schiff baz komplekslerinin geniş bir grubu sentezlenmiştir [49]. Bu bileşikler salisilaldehit türevlerinin Schiff bazlarından süperiletken malzemeler, ısıya dayanıklı malzemeler gibi alanlarda muazzam potansiyelli yeni nesil materyaller olarak ortaya çıkmıştır [50-54]. Bazı polimer metal kompleksleri literatürde rapor edilmiştir [55-58]. Bunlar yüksek enerjiye dayanıklılık, elektrokimyasal hücre ve paramanyetizma gibi yararlı özelliklere sahiptir [58-62]. Kaya ve arkadaşları tarafından oligo-2-[(4-klorofenil)imino metilen]fenol ve onun Cu(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin iletkenlik özellikleri çalışılmıştır [63]. Schiff baz süstitüe oligofenollerin ve onların metal komplekslerinin antimikrobiyal özellikleri yine Kaya ve arkadaşları tarafından incelenmiştir [64]. Oligosalisilaldehitin Cu(II), Co(II) ve Ni(II)

kompleksleri Mart ve arkadaşları tarafından sentezlenip termal özellikleri araştırılmıştır [65]. Oligomer ve oligomer metal komplekslerinin sentezi gıda, analitik ve çevre kimyası için çok önemlidir [66]. Poliazometinlerin şelatları da alternatif gaz sensörleri olarak geliştirilmektedir [67].

Sentezi yapılan oligo azometin ve onun Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Pb(II) iyonları ile oligomer-metal komplekslerinin yapısı ve özellikleri üzerinde de çalışmalar yapılmıştır. Ayrıca sentezlenen oligomer ve oligomer-metal komplekslerinin antimikrobiyal aktiviteleri test edilmiştir. DTA ve TG analizleri ile oligomer ve onun oligomer-metal komplekslerinin termooksidatif bozunmaya karşı dirençli oldukları bulunmuştur [65]. Geniş uygulama alanına sahip olmaları yüzünden poliazometin komplekslerinin hazırlama ve tasarlama çalışmalarının avantajları görülmüştür [68].

Şelatlaştırıcı polimerlerin asıl uygulamaları, maddelerin partiküler iyonlar üzerindeki yüksek seçiciliğine dayanmaktadır. Birçok iyon içerisinde çok küçük bir bölümünü oluşturan değerli veya zehirli metal iyonunun içerisinde olduğu birçok maden veya kirlenmiş bölgeler içerir. Eğer bu iyon spesifik olarak geri kazanılabilirse proseslerin enerji ve madde gereksinimi azalacaktır. Geniş bir ticari kullanım alanı olan şelat reçineleri, istenmeyen çok değerlikli iyonları (Ca(II) ve Mg(II) gibi) tek değerlikli iyonlarla yer değiştirmede kullanılır. Bu teknolojinin bir diğer önemi de doymuş tuz çözeltilerinin elektrolizinde kullanılan membranlarda uygulanmasıdır. Şelat reçinelerinin bir diğer uygulama alanı deniz suyundaki değerli metallerin seçici olarak taşınmalarında kullanılmalarıdır. Uranyum yönünden fakir olan Almanya, Japonya, Rusya ve İngiltere’de bazı araştırmacılar şelat reçinelerini kullanarak deniz suyundan uranyumun geri kazanılmasını araştırmaktadırlar. Ticari şelat reçineleri analitik uygulamalarda, özellikle çok seyreltik oldukları için tayin edilmeleri mümkün olmayan eser elementlerin zenginleştirilmesinde kullanılırlar. Örneğin, deniz suyunda bulunan Zn, Cd, Pb ve Cu, Chelex 100 ticari reçinesi kullanılarak ekstrakte edilir. Şelat reçinelerinin yeni bir uygulama alanı da, çok kısa ömürlü izotopların çabuk ve seçici bir şekilde taşınmasında kullanılmalarıdır. Şelat polimerleri endüstriyel atık sulardaki metal iyonlarının seçici olarak yok edilmesi veya geri kazanılmasında da kullanılır. Civanın reçineler kullanılarak seçici şekilde uzaklaştırılması bu çeşit bir uygulamadır [69].

Projede kullanılan polimerizasyon yöntemleri:

1.5 Kondensasyon Polimerizasyonu

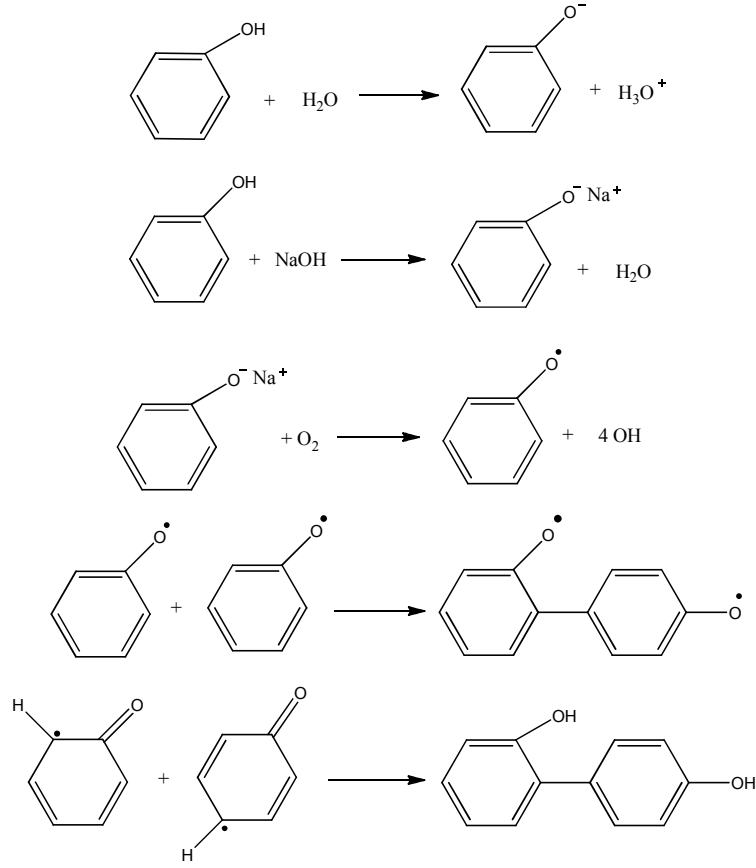
Kondensasyon polimerizasyonlarında; reaksiyon ilerledikçe polimerin molekül ağırlığı sürekli olarak artar. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için reaksiyon süresinin uzun olması gerekir. Kondensasyon polimerizasyonlarında maddelerin reaksiyona yatkın gruplarına fonksiyonel grup denir. Kondensasyon polimerizasyonlarında reaksiyona giren maddelerin -OH, -COOH, -NH₂ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşınması gerekir. Bu tür reaksiyonlar genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂ gibi küçük moleküller çıkararak kondensasyon polimerlerini oluştururlar. Polimerizasyon ortamına gliserin (3 fonksiyonlu) ya da pentaeritritol (4 fonksiyonlu) gibi çok fonksiyonlu grupları bulunan moleküllerin katılması ile dallanmış ve ağ yapılı polimerlerin meydana geleceği görülür. Çok fonksiyonlu monomer molekülleri birbirinden farklı olabileceği gibi değişik fonksiyonlu grupları bulunan bir tek monomer molekülü de olabilir. Polikondensasyon polimerlerinin oluşması için birbiri ile etkileşen grupların bir tek madde (örneğin; aminoasit) olması da yeterlidir. Polikondensasyon polimerizasyonları “basamaklı polimerizasyon” olarak da tanımlanır. Çünkü bu tür polimerizasyonda önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, monomer dimer ile birleşir, trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimer zincir boyu uzar. Bu polietilenftalat poliesterlerinin oluşma mekanizması üzerinde gösterilir. Bu özellik kondensasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır. Bu türde, her uzunluktaki polimer zinciri boyunu uzatarak büyür. Polimerizasyonun başlatılmasından sonra, örneğin ortalama molekül ağırlığı yaklaşık 10000'e ulaştınca, ortamdaki monomerlerin tamamına yakın bölümü reaksiyona girmiştir. Ancak polimerizasyonun sonuna doğru polimer zincirleri son boylarına ulaşabilir. Oligomerler, ester akrilatlar yapılarında reaktif doymamış bağlar içerdiklerinden ve sıvı ya da düşük sıcaklıklarda eriyen ve çözünür maddeler olduklarından çok kolaylıkla 3 boyutlu polimerlere çevrilebilirler. Yani

bu oligomerler çok basit bir teknoloji ile gerekli malzemelere dönüştürülebilirler. Bu malzemeler 3 boyutlu yapılarından dolayı yüksek mekaniksel, kimyasal ve ısısal dirence sahip olurlar [70].

1.5.1 Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyonu

Oksidatif Polikondensasyon reaksiyonlarının aşağıdaki özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna ve polikondensasyon polimerizasyonuna benzer ve farklı yönleri vardır. Bu reaksiyonlar başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleştirilir.

- Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin varlığı önemlidir.
- Bu reaksiyon basamaklı polimerizasyon olup, polimerle birlikte küçük moleküllü maddeler de (H_2O , HCl) oluşur.
- Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarında elektron veren süstitüentler reaksiyonun verimini ve monomerlerin aktifliğini artırır.
- Bu reaksiyonlar tersinmezdir ve oluşan polimer zinciri, diğer polimerler ve küçük moleküllü bileşiklerden etkilenmez.
- Oksidatif polikondensasyon reaksiyonu süresince ortamda her zaman monomer olur.



Şekil 1.5.1. Oksidatif polikondensasyon mekanizması

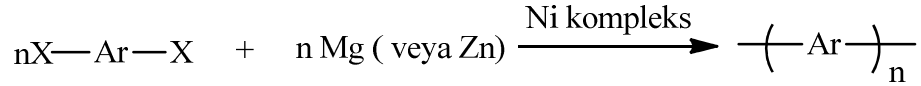
1.6 Yamamoto Polimerizasyonu:

Poli(p-fenilen)'ler ve diğer çözünebilir poliarilenlerin sentezi için modern stratejiler esas olarak nikel ve paladyum katalizine dayalı çapraz eşleşme reaksiyonlarıdır. Bu reaksiyonlarda regiokimya ve yakın kantitatif verimler korunur (Yamamoto veya Suzuki polikondensasyon) [69,70,39]. Bu polimerizasyon sistemi organo metalik bir prosestir. I. Chinga ve grubu Br son gruplu Schiff bazlı yeni bazı monomerleri p-bromobenzaldehid veya p-bromoanilinle diamin veya dialdehitlerin kondensasyonlarıyla elde etmiş ve polimerlerini Suzuki ve yamamoto eşleşme yöntemleriyle sentezlemişlerdir. Yamamoto polikondansasyonunu $\text{NiCl}_2/\text{bpy}/\text{PPh}_3/\text{Zn}$, kuru

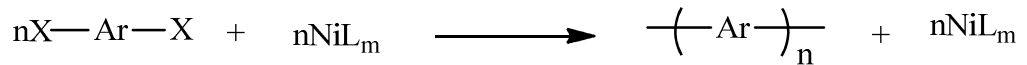
dimetilasetamid sisteminde 80 °C de azot atmosferi altında gerçekleştirmişlerdir. %95, %49, %88,62 %99.0 gibi yüksek verimlerle polimerler elde edilmiştir [71]. Polimerleşme için bu organometalik proses bir çok araştırmacı tarafından kullanılmıştır.

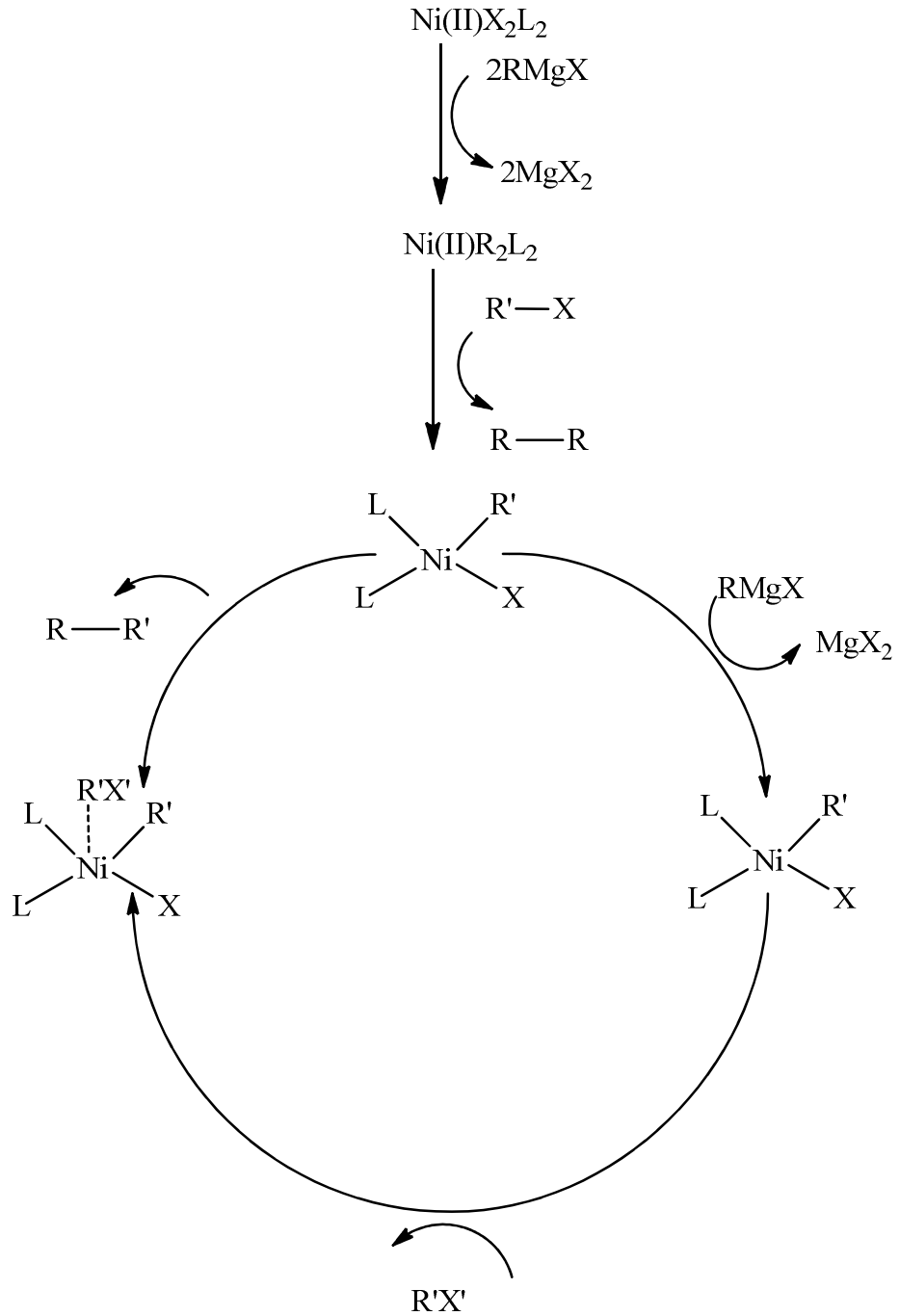
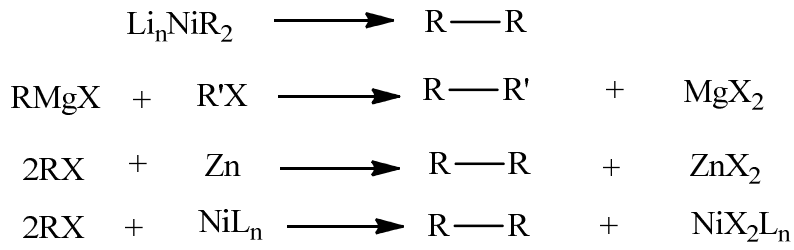
Ni katalizli eşleşme reaksiyonlarında; diorganonikel (II) kompleksler NiR₂L_n (nötr bir ligant, örneğin, L = PPh₃) R-R vermek üzere bir indirgenme eşleşme reaksiyonu geçirir [72-75]. Eşleşme reaksiyonu çinko ile organik halojenürlerin dehalojenüzyon eşleşmesi ve organik halojenür [76] ve gringard bileşiği arasında Ni katalizli C-C eşleşmesini gerçekleştirmek için kullanılmıştır [77, 78].

Şekil 1.6.1’de ifade edilene ek olarak bir dehalojenasyon reaktifi olarak sıfırvalans Nikel kompleksi, organik halojenürlerin Ullmann tipi eşleşmesini geliştirmektedir. Bunların organonikel temelli eşleşme reaksiyonları elektriksel iletkenliğe sahip π konjüge poliarilenlerin molekül dizaynı için geliştirilmiştir [79].



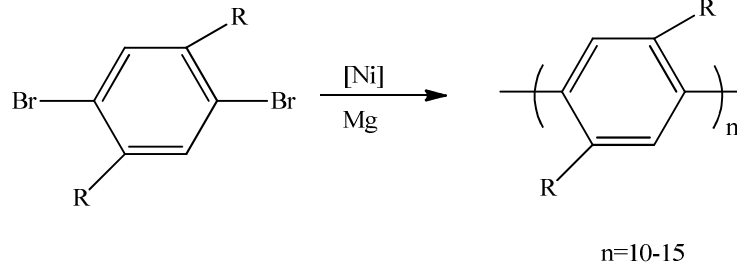
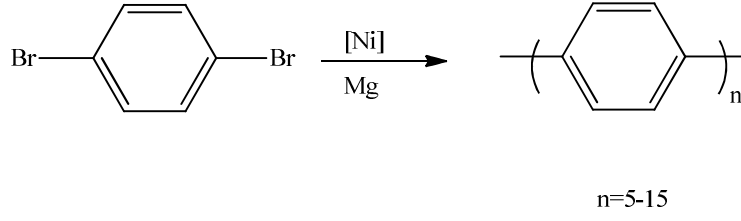
Konjüge polimerlerin sentezi için eşleşme reaksiyonu uygulamaları daha az dikkat çekmiştir [80-86]. İlimli ortam koşullarında ilerleyen eşleşme reaksiyonları; farklı reaksiyon koşulları altındaki aromatik bileşiklerin geniş bir alanına uygulanabilir ve haloaromatik bileşiklerden elektriksek olarak iletken π konjüge polimerlerin sentezi ve moleküler dizaynını çok yönlü yollarla sağlaması beklenen Ni temelli eşleşme reaksiyonları arasında en doğrudan ve basit olanıdır.





Şekil 1.6.1. Nikel katalizli eşleşme

Sentezi için C-N ve C-O bağları oluşumu gereken ve aromatik grupları karboksilik asit ve esterlerle bağlanılan aromatik poliamit ve poliesterlerin aksine, aromatik poliarilenlerin sentezi C-C bağlarının oluşumunu içerir ve başarılması daha güçtür. Poliparafenilenin retro sentetik analizinin temelinde aromatik birimlerin birbirlerine doğrudan bağlantılarına karar verilir. Sıra boyunca bazen aromatik birimler oluşturmak için diğer olasılıklar dezavantajlı kabul edilmiştir [82]. Sonuç olarak zincir büyümesinin yerine basamaklı büyüme prosedürü yüksek molekül ağırlığı polimer elde edilecekse, bağ oluşumu adımı başına oldukça yüksek dönüşümlerin sıkı gerekliliği bilinmekte ve geliştirilmesi zorunludur. C-C bağ oluşum reaksiyonları bu nedenle büyük özenle seçilmesi gereklidir. İkinci zor yönü çözünürlüktür. Kısacası doğrusal 1-4 konumundaki oligofenoller birkaç bağlı benzen halkasından sonra çözünürlüğü zaten ihmal edilebilir küçük değerlere düştüğü bilinmektedir. Tüm para bağlantılı nonafenilenlerin çözünebilirliği örneğin poliparafenilenin sadece çok kısa bir modeli için oda sıcaklığında toluende 10^{-8} g/ml'den daha azdır [83]. Yamamoto'nun yöntemi benzen halkasının 1-4 bağlantısına doğrudan garantisi çok ilginç kabul edilmiştir. Rijid moleküllerin çözünürlüğünün esnek yan zincirli süstitüsyonlarla da arttığı bilinmektedir [84-88]. Bunlar çoğunlukla entropik nedenlerle, moleküllerin dağılmasını daha çekici kılıyor. Bunlar bize 1-4 dibromobenzenin basit dekorasyonu, esnek alkil zincirli yamamoto monomer poliparafenilenlere genellikle uygulanabilir bir yol açabileceğine inanmamıza yol açabilir. Matthias 1,4 dibromo 2,5 dihekzil benzeni sentezlemiştir [89,90]. Bu sentezde Yamamoto şartları uygulanmış ve yanı sıra, başka amaçlar için çok değerli bir bileşiği ortaya çıkarmıştır [91]. Sonuç aslında umut kırıcıdır. Ne olursa olsun katalizör öncüler ile kullanılan reaksiyon sadece oligomerik ürünleri vermiştir. Tek gelişme oligomerlerin mükemmel çözünürlüğünün onların molar kütleleri ve kimyasal yapılarını doğru olarak tayin etmek için olanak sağlaması olmuştur. Bu alkil grupları tarafından dayatılan sterik engelin büyümenin erken aşamasında sonlanmanın sebebi olabileceği tesbit edilmiş, daha sonra sterik olarak engellenmemiş bir poliarilenin başarılı Yamamoto tipi sentezi bu fikri desteklemiştir [92,93].



Şekil 1.6.2. Yamamoto tipi sentez

Grubumuz tarafından sentezi yapılan Schiff bazı polimerler diazin, prazol grubu taşımaktadır. Diazin bileşiklerinin, tekstil boyacılığı, plastik endüstrisi, biyomedikal çalışmalar, elektro-optik çalışmalarda, mürekkep püskürtmeli yazıcılarda vb. pek çok alanda uygulamaları mevcuttur [94]. Pirazoller antitümör cyclin-dependent (CDK) inhibitörleri [95], monoamin oksidaz-B (MAO-B) inhibitörleri ve antiinflammatory ajanlar [96] gibi önemli biyolojik aktivitelere sahiptir. Son zamanlarda atipik antipsikotik özellik gösterdiği bulunmuştur [97].

1.7 Organik Yarıiletkenlerin Elektriksel İletkenliği

İletkenlik;

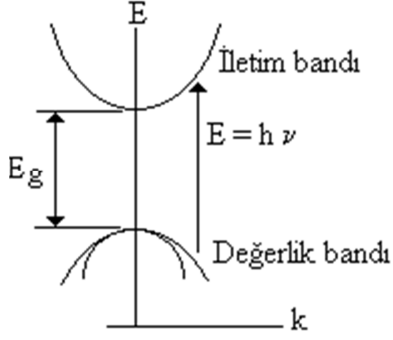
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

eşitliği ile verilir. Denklemde σ_0 bir sabit, ΔE aktivasyon enerjisi, k Boltzmann sabiti ve T ise sıcaklıktır. Organik yarıiletkenlerin elektriksel iletkenlik özellikleri elektro-kimyasal katkılama ve alan etkili katkılama ile artırılabilir.

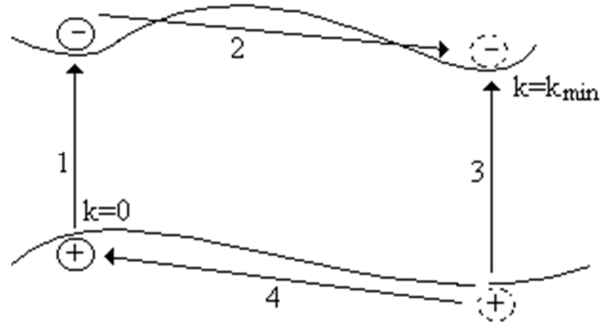
1.8 Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

Enerjisi E_g 'ye eşit olan bir fotonun soğurulmasıyla meydana gelen geçişler, yarıiletkenlerin karakteristik bir özelliği olarak, genellikle görünür ya da orta kızıl bölge spektrumunda belirli bir dalga boyunda soğurma katsayısının aniden azalması şeklinde gözlenir. Soğurma katsayısındaki bu ani azalma soğurma kenarı olarak bilinir. Yarıiletkenler enerji band yapılarına göre iki gruba ayrılırlar: İlk grup genellikle iletkenlik bandındaki en düşük (k_{\min}) ve valans bandındaki en yüksek (k_{\max}) enerji seviyeleri aynı, ikinci grup ise farklı k dalga vektörüne sahip olanları içerir. Birinci grupta temel soğurmaya neden olan geçişler basittir ve foton içermedikleri için doğrudan (direkt) geçişler olarak adlandırılırken, ikinci grupta geçişler daha karmaşık olup foton içerdikleri için dolaylı (endirekt) geçişler olarak adlandırılırlar. Şekil 1.8.1'de yarıiletken malzemelerde doğrudan ve dolaylı geçişlerin oluşumu gösterilemektedir. Şekil 1.8.1'de de görüldüğü gibi, doğrudan geçişler bir adımda gerçekleşirken, dolaylı (endirekt) geçişler fonon içerdiklerinden dolayı iki adımda gerçekleşmektedirler. Bu geçişler şöyle oluşabilir, önce bir elektron valans bandının tepesinden k dalga vektörü değişmeksizin ve $k=0$ 'da geride bir boşluk bırakarak iletkenlik bandında aynı k değerine sahip bir duruma uyarılır (geçiş 1). Bu durumda iletkenlik bandının minimumundan daha az enerjili olduğu için, momentumu hemen hemen k_{\min} olan bir fotonun yayınlanması veya soğurulması ile elektron hemen bandın minimumu yakındaki bir duruma geçiş yapar (geçiş 2). Alternatif olarak, bir elektron uyarılarak valans bandının derinliğinden geride bir boşluk bırakarak iletkenlik bandında $k \approx k_{\min}$ olan bir duruma dikey geçiş yapabilir (geçiş 3). Valans bandındaki bu boşluk bir fononun yayınlanması veya soğurulması ile bandın maksimumu yakınında $k=0$ olan bir duruma geçiş yapar

(geçiş 4). Bu durumda soğurma katsayısı her iki geçişi ihtiva eder. Dolaylı geçişte soğurma eğrisi basit yaklaşımlarla belirlenebilir. İletkenlik bandının tabanı sabit alındığında, soğurma katsayısı geçişin olduğu hallerin yoğunluğu ve fonon yayınlanması veya soğurulmasının bağlı olasılığına bağlıdır.



-a-



-b-

Şekil 1.8.1. a) Yarı.iletken malzemede doğrudan geçiş b) Yarıiletken malzemede dolaylı geçişlerin oluşumu

2-GEREÇ ve YÖNTEM

2.1 Kullanılan Cihazlar

- Elementel analiz için Leco CHNS-O model 932 elementel analizör.
- IR spektrumları için Perkin Elmer Precisely Spectrum One FT-IR Spektroskopisi.
- ^1H ve ^{13}C -NMR spektrumları için Bruker GmbH DPX-400 MHz FT, ^1H ve ^{13}C -NMR spektroskopileri.
- Yapı spektrumları yardımıyla yapı analizleri, optiksel karakterizasyon ve miktar tayinleri için UV-Vis Shimadzu 1700 spektrometresi.
- Termal özelliklerinin incelenmesinde Diferansiyel Termal Analiz Cihazı (Shimadzu DTG-60 AH) ve
- Manyetik özelliklerin incelenmesi ve geometrilerinin belirlenmesinde Manyetik Süsebtibilite Cihazı (Sherwood Scientific Magnetic Susceptibility Balance MK1).
- Ortalama molekül ağırlıklarının tayini için Agilent 1100 Series cihazı.
- Sıcaklığa bağlı elektriksel karakterizasyonu için gerekli akım-voltaj ve iletkenlik ölçümleri için Akım-Voltaj Kaynağı 20W Sourcemeter.
- Kurutma işlemi için Etüv Nüve EN 018 model.
- Karıştırma işlemi için Heildoph marka manyetik karıştırıcı.
- Tartımlar için Elektronik Terazı, And GR 200 marka.
- Çözücü uzaklaştırılmasında, Rotary Evaporatör, Janke Kunkel (IKA-Laborotechnic).
- 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 ve küçük numune şişeleri.

2.2 Kullanılan Kimyasal Maddeler

3-Bromoanilin, HCl, 3-bromoanilin hidroklorür, etil siyanoasetat, hidrazin hidrat, KOH, glasiyal asetik asit, tereftalaldehit, salisilaldehit reaktif olarak kullanıldı. Dimetilformamid, aseton, dimetilasetamid çözücü olarak kullanılırken metilalkol çöktürücü olarak kullanıldı. NiCl₂, bipidin, trifenilfosfin, Zn kataliz sistemi olarak kullanıldı. NiCl₂.6H₂O, CuCl₂.2H₂O ve ZnCl₂ tuzları kompleks oluşumunda kullanıldı.

2.3 (E)-3-Amino-4-((3-Bromfenil)Diazenil)-1H-Pirazol-5-ol Ligandının Sentezi

2.3.1 (E)-Etil-2-((3-bromfenil)diazenil)-2-siyanoasetat (a)

(E)-3-amino-4-((3-bromfenil)diazenil)-1H-pirazol-5-ol ligandını elde etmek için ilk olarak (a) maddesi aşağıdaki gibi sentezlendi. Yaklaşık 0.01 mol 3-Bromanilin ve 0.03 mol konsantre HCl yavaşça karıştırıldı. 3-floroanilinyum hidroklorit tuzu 25 mL suda çözülerek -5 °C ile 0°C sıcaklık aralığına kadar soğutulurken bu çözelti üzerine ilave edildi daha sonra soğuk suda hazırlanan sodyum nitrit çözeltisi damla damla ilave edilerek azolama reaksiyonu gerçekleştirildi. Bu sırada çözeltinin sıcaklığı -5 °C ile 0°C arasında tutularak 15 dak. sonra etil siyanoasetat çözeltisi bu sıcaklıkta yavaş yavaş ilave edildi. Bu arada pH ayarı için 0.01 mol sodyum asetat kullanıldı. Reaksiyon 3 saat bu sıcaklıkta karıştırılarak gerçekleştirildi. Elde edilen ürün süzülerek oluşan çökelti etanolde kristallendirilerek Etil-2-((3-bromofenil)diazenil)-2-siyanoasetat maddesi elde edildi.

2.3.2 (E)-3-Amino-4-((3-bromofenil)diazenil)-1H-pirazol-5-ol (b)

0.020 mol (E)-Etil-2-((3-bromofenil)diazenil)-2-siyanoasetat (a) and 0.020 mol hidrazin hidrat 100 mL etil alkolde çözümlenerek yaklaşık 3 saat reflaks edildi. Elde edilen ürün süzülür ve etil alkol çözücüsü kullanılarak kristallendirildi. Saf olup olmadığı ince tabaka kromatografisi kullanılarak yeniden kontrol edildi. %70 verimle 3-amino-4-((3-bromofenil)diazenil)-1H-pirazol-5-ol (b) (Ligand) maddesi elde edildi. Ligandın yapısı Şekil 5'te gösterilmiştir.

Renk: Kahverengi

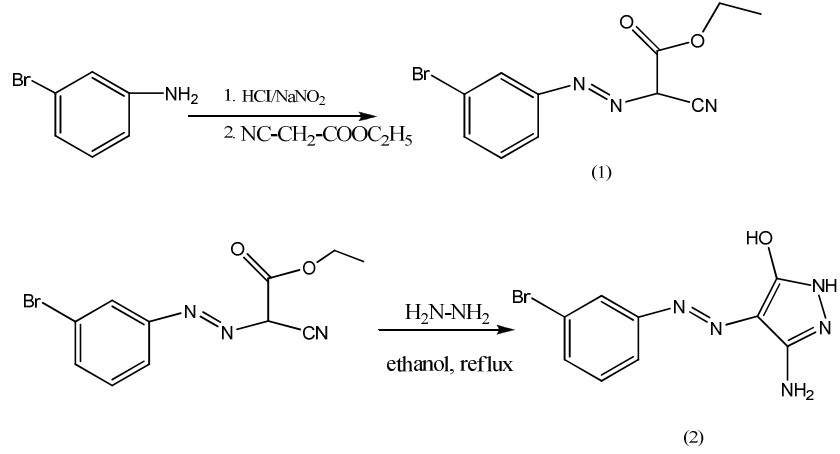
Molekül ağırlığı: 281.91 g/mol (C₉H₈BrN₅O)

Elementel analiz sonuçları: Hesaplanan: C; 38.32, H; 2.86, N; 24.83, O; 5.67. Bulunan: C; 37.95, H; 2.76, N; 24.74, O; 5.46.

IR sonuçları (KBr, cm⁻¹): 3403 ν (OH), 3388, 3318 ν (NH₂, NH), 3186, 3049 ν (Ar-CH), 1565, 1580 ν (C=C, C=N), 1478 (N=N).

¹H-NMR spektum sonuçları (DMSO-d₆, ppm): 7.20-7.90 (m, aromatik protonlar), 10.60 ppm (s, OH), 6.00 (s, NH₂), 12.90 (s, NH).

¹³C-NMR spektum sonuçları (DMSO-d₆, ppm): 102.34 (C-N_{Pirazol halkası}), 111.91, 111.88, 131.57, 131.44, 124.97, 161.89 (aril, C-F), 150.32, 144.66 (C-OH, C-NH₂) ppm.

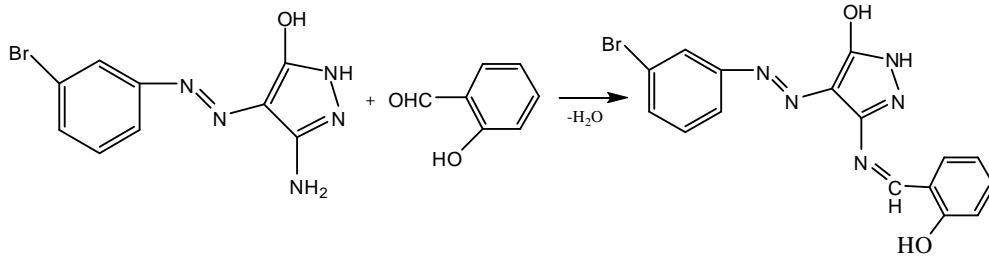


Şekil 2.3.2.1 Ligandın sentezi

2.4 Schiff Bazlarının Sentezi:

2.4.1. 4-[(3-Bromofenil)diazenil]-3-(2-hidroksibenzilidenamino)1H-pirazol-5-ol (Monomer 1)

0.03 mol 3-amino-4-((3-bromofenil)diazenil)-1H-pirazol-5-ol alınarak 15 mL DMF’de çözüldü. Bu karışım üzerine 0.03 mol salisilaldehit çözeltisi damla damla ilave edildi. İlaveler tamamlandıktan sonra karışım 5 dak. daha karıştırılıp 5 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzülerek metanolde kristallendirilerek oda sıcaklığında kurutuldu.



Şekil 2.4.1.1. Monomer 1’in sentezi

Renk: Sarı

Molekül ağırlığı: 385.02 g/mol. (C₁₆H₁₂BrN₅O₂)

Elementel analiz sonuçları: Hesaplanan: C; 49.76, H; 3.13, N; 18.13. Bulunan: C; 49.34, H; 3.14, N; 18.07.

IR sonuçları (KBr, cm⁻¹): 3283 ν (NH), 3023 ν (Ar-CH), 1601-1580 (C=C, C=N), 1678 ν (CH=N), 1476-1407 ν (N=N).

¹H-NMR spektum sonuçları (DMSO-d₆, ppm): 6.88-8.13 (m, aromatik protonlar), 11.96, 12.20 ppm (s, pirazol halkası-OH, fenolik-OH), 9.50 (s, CH=N), 13.20 (s, NH).

¹³C-NMR spektum sonuçları (DMSO-d₆, ppm): 105.34 (C-N_{Pirazol halkası}), 111.91, 111.88, 131.57, 131.44, 124.97, 161.89 (aril, C-Br), 160.00, 161,20 (C-OH, C-OH_{Pirazol halkası}), 161.80 (CH=N), 120.50, 117.80, 132.40, 121.40, 132.10 (benzen).

UV- Vis (λ_{max} , nm): Benzen, imin ($\pi \rightarrow \pi^*$), 244, 260; ($n \rightarrow \pi^*$), 307

2.4.2 3,3'-(1Z)-(1,4-fenilbis(metan-1-il-1-iliden))bis(azan-1-il-1-iliden)bis(4-((E)-3-bromofenil)diazenil)-1H-pirazol-5-ol) (Monomer 2)

İki ağızlı reaksiyon balonuna 1.00 g (0.004 mol) 4-[(3-bromofenil)diazenil]-3-(2-hidroksibenzilidenamino)1H-pirazol-5-ol ligandı konuldu. Üzerine yaklaşık 20 mL 1,4-dioksan ilave edildi. 10 dakika ısıtılarak çözüldü. Daha sonra üzerine 0.38 g (0.002) 20 mL etil alkolde çözülmüş tereftalaldehit çözeltisi damla damla ilave edildi. 3 mL glasiyel asetik asit katılarak pH'5'e ayarlandı. 6 saatlik reflaks işleminden sonra soğutulan çözelti 100 mL saf suya damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Oluşan koyu kahve renkli çökelek süzülerek 1,4-dioksan ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Renk: Turuncu.

Molekül ağırlığı: 661.8 g/mol. (C₂₆H₁₈Br₂N₁₀O₂)

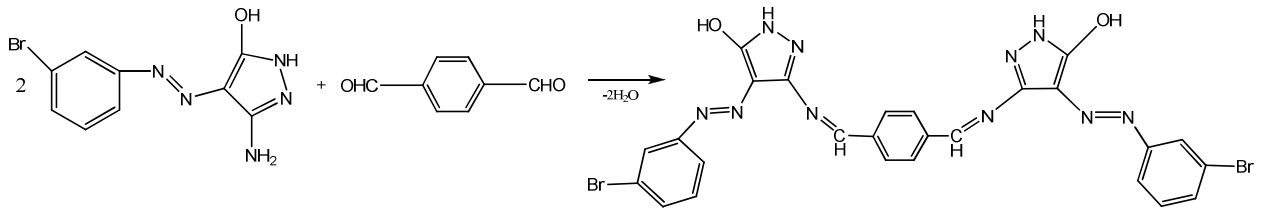
Elementel analiz sonuçları: Hesaplanan: C; 47.14, H; 2.72, N; 21.15. Bulunan: C;47.15, H; 2.58, N; 21.20.

IR sonuçları (KBr, cm⁻¹): 3365 ν (OH), 3064 ν (Ar-CH), 1627-1556 (C=C, C=N), 1695 ν (CH=N), 1476 ν (N=N), 525 (C-Br).

¹H-NMR spektum sonuçları (DMSO-d₆, ppm): 7.10-8.10 (m, aromatik protonlar), 13.10 ppm (s, pirazol halkası-OH), 10.20 (s, CH=N), 13.50 (s, NH).

¹³C-NMR spektum sonuçları (DMSO-d₆, ppm): 105.60 (C-N_{Pirazol halkası}), 121.59 (C-Br), 133.89 (C-OH), 155.60 (CH=N), , 129.30, , 129.29, 130.46, 131.88, 132.50 (aril), . 129.13, 132.01 (benzen)

UV- Vis (λ_{\max} , nm): Benzen, imin ($\pi \rightarrow \pi^*$), 259-263; ($n \rightarrow \pi^*$), 385



Şekil 2.4.2.1. Monomer 2'nin sentezi

2.5 Monomer 1' in Polimerizasyonu (Polimer 1)

Monomer 1'den belirli mol oranlarında alınarak alkali ortamda NaOCl ve hava oksijeni ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Schiff bazı monomeri KOH (0.025 mol)'un

sulu çözeltisinde alınarak yaklaşık 12 saat 90 °C de karıştırıldı. Reaksiyon karışımı (soğuyan) 0.025 mol HCl (%35) ilave edildikten sonra metanolde çöktürüldü. Suyla yıkanarak mineral tuzlarından uzaklaştırıldı ve 110 °C de etüvde kurutuldu.

Renk: Koyu kahverengi

Molekül ağırlığı: 6546 g/mol. (C₁₆H₁₂BrN₅O₂)₁₇

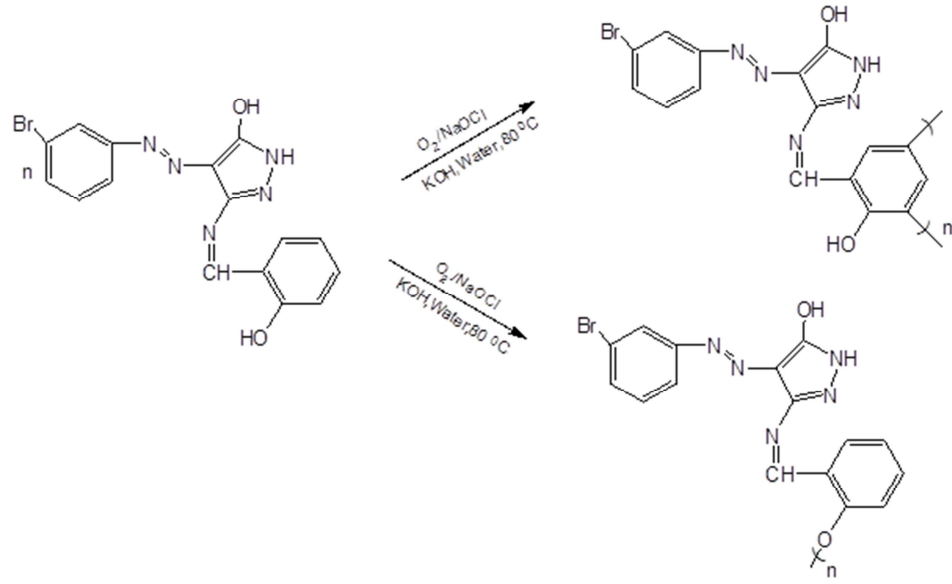
Elementel analiz sonuçları: Hesaplanan: C; 50.13, H; 2.61, N; 18.27. Bulunan: C; 51.38, H; 2.46, N; 18.80.

IR sonuçları (KBr, cm⁻¹): 3320 ν (OH), 3302 ν (NH), 3065 ν (Ar-CH), 1625-1586 (C=C, C=N), 1660 ν (CH=N), 1477 ν (N=N), 866-759 ν (substitue benzen halkası).

¹H-NMR spektum sonuçları (DMSO-d₆, ppm): 6.20-8.40 (aromatik protonlar), 10.30 ppm (s, pirazol halkası-OH), 9.00 (s, CH=N), 10.60 ppm (s, fenolik-OH), 13.30 (s, NH).

¹³C-NMR spektum sonuçları (DMSO-d₆, ppm): 104.80 (C-N pirazol halkası), 114.49, 115.12, 127.47, 130.18, 121.34, 161.38 (aryl), 163.91, 161.36 (C-OH, C-OH pirazol halkası), 169.54 (CH=N), 124.99, 121.77, 130.18, 123.70, 131.90 (benzen) ppm, 127.46 (C-C birleşme sisteminde yeni pik)

UV- Vis (λ_{max} , nm): Benzen, imin ($\pi \rightarrow \pi^*$), 269-293



Şekil 2.5.1 Polimer 1'in sentezi

2.5.1 Polimer 1'in $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Sentezi

0.50 g Polimer 1,30 mL DMF çözeltisinde geri soğutucu altında çözüldü. Bu çözeltiye 0.42 g $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tuzunun 10 mL metanoldeki karışımı damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı 12 saat geri soğutucu altında reflaks edildikten sonra behere alınarak yaklaşık 15-20 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Çözelti 1:3 oranındaki aseton ve su karışımında çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzgeç kağıdında süzülüp oda sıcaklığında kurutuldu.

Renk: Siyah

μ_{eff} :3.35

Molekül ağırlığı: 898.75 g/mol. ($\text{C}_{32}\text{H}_{12}\text{BrN}_5\text{O}_2$)

Elementel analiz sonuçları: Hesaplanan: C; 42.73, H; 3.34, N; 15.58. Bulunan: C; 43.77, H; 4.03, N; 15.46.

IR sonuçları (KBr, cm^{-1}): 3261 $\nu(\text{NH})_{\text{yayvan}}$, 3065 $\nu(\text{Ar-CH})$, 1617-1590 (C=C, C=N), 1649 $\nu(\text{CH=N})$, 1478 $\nu(\text{N=N})$.

UV- Vis (λ_{max} , nm): Benzen, imin ($\pi \rightarrow \pi^*$), 251-270; ($n \rightarrow \pi^*$) 365-384

2.5.2 Polimer 1'in $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Kompleksinin Sentezi

0.30 g Polimer 1, 30 mL DMF çözeltisi kullanılarak geri soğutucu altında çözüldü. Bu çözeltiliye 0.31 g $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tuzunun 15 mL metanol çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 14 saat geri soğutucu altında reflaks edildikten sonra behere alınarak 15 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Çözelti 1:1 oranındaki aseton ve su karışımında çöktürüldü. Oluşan çökelek süzgeç kağıdında süzülüp oda sıcaklığında kurutuldu.

Renk: Koyu kahverengi

μ_{eff} : 2.08

Molekül ağırlığı: 484.57 g/mol. ($\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{BrN}_5\text{O}_2$)

Elementel analiz sonuçları: Hesaplanan: C; 39.62, H; 3.09, N; 14.45. Bulunan: C; 40.18, H; 3.36, N; 14.03.

IR sonuçları (KBr, cm^{-1}): 3260 $\nu(\text{NH})_{\text{yayvan}}$, 3060 $\nu(\text{Ar-CH})$, 1600-1580 (C=C, C=N), 1659 $\nu(\text{CH=N})$, 1474 $\nu(\text{N=N})$.

UV- Vis (λ_{max} , nm): Benzen, imin ($\pi \rightarrow \pi^*$), 250-270; ($n \rightarrow \pi^*$), 369-393

2.5.3 Polimer 1'in ZnCl₂ Kompleksinin Sentezi

1.00 g Polimer 1 alınarak 20 mL DMF çözücüsünde karıştırıcı üzerinde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.48 g ZnCl₂ tuzunun 10 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Yaklaşık 12 saatlik bir reflaks işleminden sonra çözelti bir behere alınarak 10 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Elde edilen açık kahve renkli madde süzülerek DMF ve etil alkol ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Renk: Kahverengi

μ_{eff} : Dia.

Molekül ağırlığı: 693.13 g/mol. (C₁₆H₁₉BrN₅O₂)

Elementel analiz sonuçları: Hesaplanan: C; 27.70, H; 2.74, N; 10.09. Bulunan: C; 28.02, H; 3.85, N; 10.46.

IR sonuçları (KBr, cm⁻¹): 3268 ν (NH)_{yayvan}, 3064 ν (Ar-CH), 1588-1480 (C=C, C=N), 1659 ν (CH=N), 1478 ν (N=N).

UV- Vis (λ_{max} , nm): Benzen, imin ($\pi \rightarrow \pi^*$), 251-261; ($n \rightarrow \pi^*$), 302

2.6 Monomer 2'nin Polimerizasyonu (Polimer 2)

2.5 mmol monomer 2 (096 g) 1.517mmol (0.398g) PPh₃, 7,678 (0,502 g) Zn, 0.126mmol (0,0198 g) 2,2-bipiridin (bpy), 0.126mmol (0.0164 g) NiCl₂ ve kuru 5ml dimetil asetamid (DMAC) 85°C' da azot altında polimerleştirildi. Karışım rengi kompleks oluşumu nedeniyle koyulaştı. Polimerleşme sonrasında karışımda çökeltme gözlemlendi. Yaklaşık 48 saat sonra alınan karışım %5 HCl sulu çözelti içinde çöktürüldü. DMAC' de yeniden çözülüp metanolde çöktürülen polimer 45°C' de vakum altında kurutuldu.

(C₂₆H₁₈N₁₀O₂)

Renk: .Tabarengi

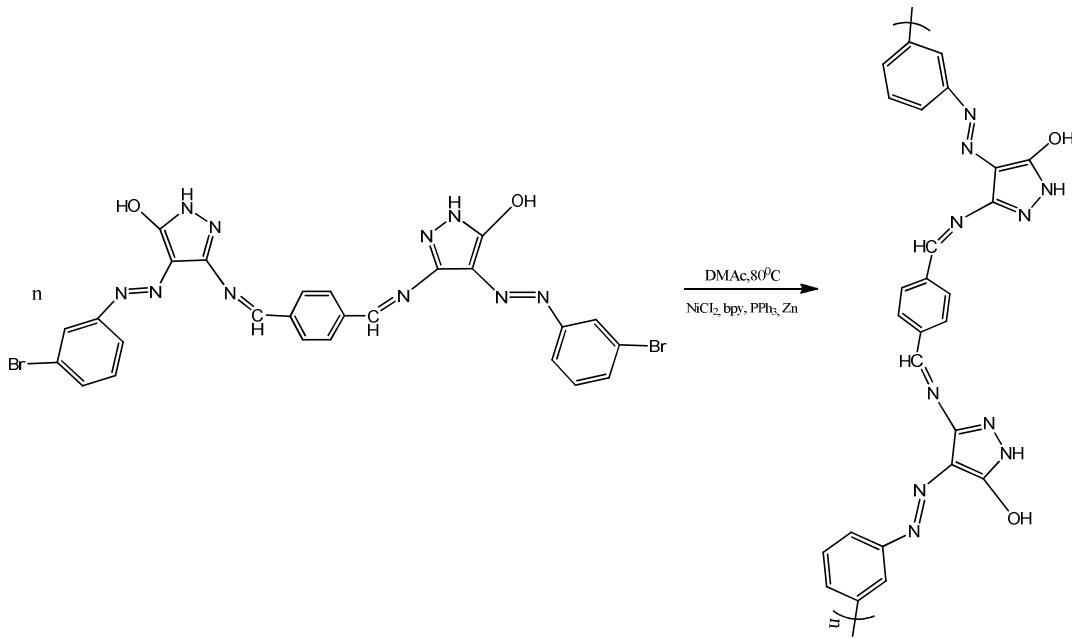
IR sonuçları (KBr, cm⁻¹): 3385 ν (OH), 3048-3065 ν (Ar-CH), 1623,1602, 1584,1566 (C=C, C=N), 1697 ν (CH=N), 1475 ν (N=N).

Elementel analiz sonuçları: Hesaplanan: C; 62.15, H; 3.58, N; 27.89. Bulunan: C; 62.79, H; 3.28, N; 27.14.

¹H-NMR spektrum sonuçları (DMSO-d₆, ppm): 6.80-8.40 (m, aromatik protonlar), 12.15 ppm (s, pirazol halkası-OH), 9.50 (s, CH=N), 13.00 (s, NH).

¹³C-NMR spektrum sonuçları (DMSO-d₆, ppm): 100.80 (C-N_{Pirazol halkası}), 133.83 (C-OH), 155.80 (CH=N), 129.14,131.88 (benzen), 129.19, 129.28, 132.51,133.57 (aril) 137.17 (C-C çiftleşmesi yeni pik) [5].

UV- Vis (λ_{\max} , nm): Benzen, imin ($\pi \rightarrow \pi^*$), 252-264; ($n \rightarrow \pi^*$), 340, 394



Şekil 2.6.1. Polimer 2'nin sentezi

2.6.1 Polimer 2'nin NiCl₂.6H₂O Kompleksinin Sentezi

0.50 g Polimer 2,30 mL DMF çözeltisinde geri soğutucu altında çözüldü. Bu çözeltiye 0.42 g NiCl₂.6H₂O tuzunun 10 mL metanoldeki karışımı damla damla ilave edildi ve reaksiyon karışımı 12 saat geri soğutucu altında reflaks edildikten sonra behere alınarak yaklaşık 15-20 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Çözelti 1:3 oranındaki aseton ve su karışımında çöktürüldü. Oluşan koyu yeşil renkli çökelek süzgeç kağıdında süzülüp oda sıcaklığında kurutuldu.

Renk: Siyah

μ_{eff}: Dia.

Molekül ağırlığı: 761.22 g/mol. (C₂₆H₁₈N₁₀O₂)

Elementel analiz sonuçları: Hesaplanan: C; 40.98, H; 2.36, N; 18.39. Bulunan: C; 40.99, H; 2.37, N; 18.69.

IR sonuçları (KBr, cm⁻¹): 3400 ν(NH)_{yayvan}, 3060 ν(Ar-CH), 1606-1586 (C=C, C=N), 1659 ν(CH=N), 1490 ν(N=N).

UV- Vis (λ_{max}, nm): Benzen, imin (π→π*), 251-259; (n→π*) 261

2.6.2 Polimer 2'nin CuCl₂.2H₂O Kompleksinin Sentezi

0.30 g Polimer 2,30 mL DMF çözeltisi kullanılarak geri soğutucu altında çözüldü. Bu çözeltiye 0.31 g CuCl₂.2H₂O tuzunun 15 mL metanol çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyon karışımı 14 saat geri soğutucu altında reflaks edildikten sonra behere alınarak 15 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Çözelti 1:1 oranındaki aseton ve su karışımında çöktürüldü. Oluşan çökelek süzgeç kağıdın da süzülüp oda sıcaklığında kurutuldu.

Renk: Askeri yeşil

μ_{eff} : 1.97.

Molekül ağırlığı: 654.45 g/mol. (C₂₆H₁₈N₁₀O₂)

Elementel analiz sonuçları: Hesaplanan: C; 47.67, H; 3.05, N; 21.39. Bulunan: C; 48.12, H; 4.17, N; 21.25

IR sonuçları (KBr, cm⁻¹): 3382 ν (NH)_{yayvan}, 3056 ν (Ar-CH), 1604-1496 (C=C, C=N), 1655 ν (CH=N), 1484 ν (N=N).

UV- Vis (λ_{max} , nm): Benzen, imin ($\pi \rightarrow \pi^*$), 250-258; ($n \rightarrow \pi^*$), 261

2.6.3 Polimer 2'nin ZnCl₂ Kompleksinin Sentezi

1.00 g Polimer 2 alınarak 20 mL DMF çözücüsünde karıştırıcı üzerinde çözüldü. Bu çözelti üzerine 0.48 g ZnCl₂ tuzunun 10 mL etil alkoldeki çözeltisi damla damla ilave edildi. Yaklaşık 12 saatlik bir reflaks işleminden sonra çözelti bir behere alınarak 10 mL kalıncaya kadar buharlaştırıldı. Elde edilen açık kahve renkli madde süzülerek DMF ve etil alkol ile yıkandı ve oda sıcaklığında kurutuldu.

Renk: Koyu kahverengi

μ_{eff} : Dia.

Molekül ağırlığı: 774.96 g/mol. (C₂₆H₁₈N₁₀O₂)

Elementel analiz sonuçları: Hesaplanan: C; 40.28, H; 2.33, N; 18.04. Bulunan: C; 40.66, H; 2.70, N; 18.25

IR sonuçları (KBr, cm⁻¹): 3406 ν (NH)_{yayvan}, 3064 ν (Ar-CH), 1606-1496 (C=C, C=N), 1661 ν (CH=N), 1474 ν (N=N).

UV- Vis (λ_{\max} , nm): Benzen, imin ($\pi \rightarrow \pi^*$), 251-257; ($n \rightarrow \pi^*$), 337

2.7 Polimer Komplekslerinin Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Sentezlenen polimerlerin ve onların metal komplekslerinin elektriksel iletkenliklerini ölçmek için öncelikle 7 ton/cm² basınç altında 6 mm çapında ve farklı kalınlıklarda peletler (diskler) hazırlanarak bu numunelerin elektriksel iletkenlikleri, 2 problu yöntemle KEITHLEY 2400 sourcemetresi kullanılarak oda sıcaklığında ve farklı sıcaklıklar altında sıcaklığın fonksiyonu olarak, sıcaklığı 4 °C/min ısıtma hızı ile değişen bir alüminyum fırın ile ölçüldü. Ayrıca, voltajın elektriksel iletkenlik üzerindeki etkisini araştırmak amacıyla farklı voltajlarda elektriksel iletkenlik ölçümleri benzer bir şekilde gerçekleştirildi.

2. Polimer Komplekslerinin Optik Ölçümleri

Sentezlenen poli schiff bazı polimerleri ve metal komplekslerinin optik ölçümleri, 200 ve 1100 nm aralığında bir UV-VIS spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Bu spektrometre yardımıyla numunelerin transmittans, reflektans ve absorptans spektrumları alındı. Ayrıca, altlığın optik özellikleri üzerindeki etkisini incelemek için, cam üzerine kaplanan ince filmlerin optik ölçümleri oda sıcaklığında alındı. Son olarak, tavlamanın polimerler üzerindeki etkisini incelemek amacıyla farklı tavlama sıcaklıkları için optik ölçümleri tekrarlandı.

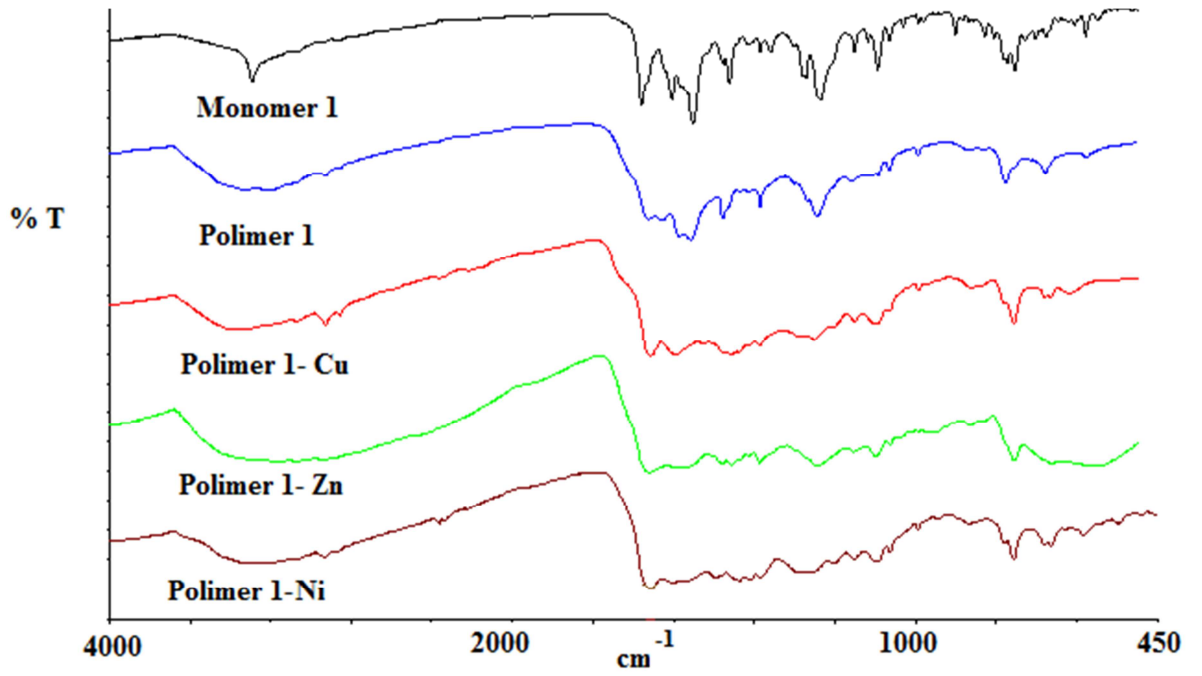


Şekil 2.8.1. Optik ölçümler için kullanılan UV-Vis Shimadzu 1700 spektrometresi.

3. BULGULAR ve SONUÇ

3.1 Monomer 1, Polimer 1 ve Komplekslerinin FT-IR Karakterizasyonu

Monomer 1, Polimer 1 ve komplekslerinin FT-IR spektrumu (Şekil 3.1.1.) ve değerlendirilmeleri Tablo 3.1.1.' de verildi.



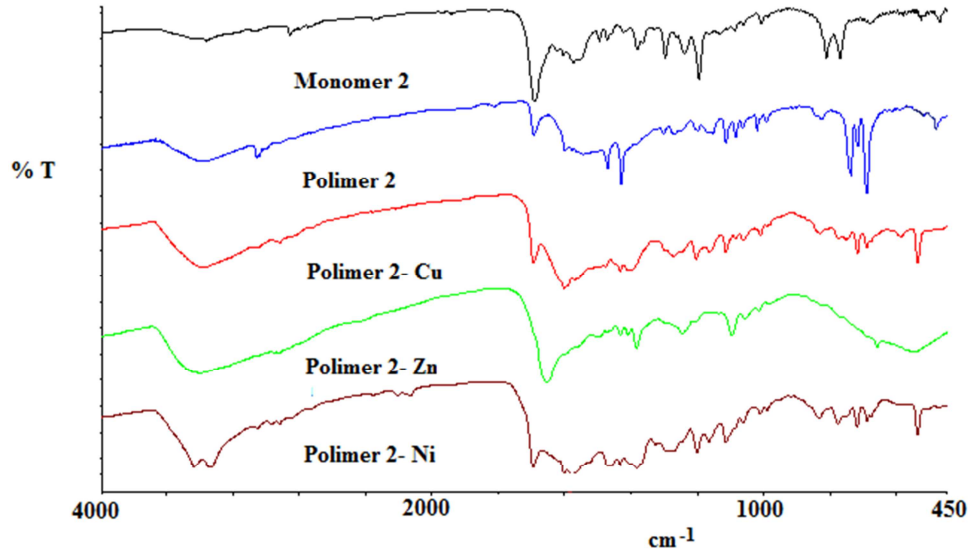
Şekil 3.1.1. Monomer 1, Polimer 1 ve komplekslerinin FT-IR spektrumu

Tablo 3.1.1. Monomer1, polimer 1 ve komplekslerinin FT-IR spektrum bilgileri

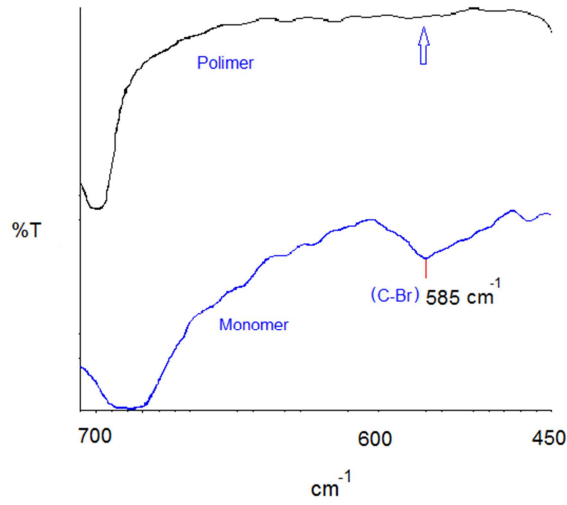
	Monomer 1	Polimer 1	Ni	Cu	Zn
CH=N	1678	1660	1649	1659	1659
OH	3353 (yayvan)	3429- 3320	3369 yayvan	3502	3630-3400
C=C (C=N)pirazol	1601- 1580	1625- 1586	1617- 1590	1600- 1580	1588-1480
(C-O)fenolik	1271	1268	1260	1264	1264
N=N	1476,1460	1477	1478	1474	1478
NH yayvan	3289	yayvan (3302)	Yayvan 3261	Yayvan	Yayvan
C-Br	578	576	584	599	-580
M-N	-----	-----	663,681	664	664
M-O			536,497	506,532	554-550
C-H aromatik	3023	3065	3065	3060	3064
C-H alifatik	2851,2925	2855,292 3	2868- 2927	2860- 2919	2931-2863
OH- eğilme M-H ₂ O	867	871	866	862	861 (yayvan)

3.2 Monomer 2, Polimer 2 ve Komplekslerinin FT-IR Karakterizasyonu

Monomer 2, Polimer 2 ve komplekslerinin FT-IR spektrumu Şekil 3.2.1. ve değerlendirilmeleri Tablo 3.2.1.' de verildi.



Şekil 3.2.1. Monomer 2, Polimer 2 ve komplekslerinin FT-IR spektrumu



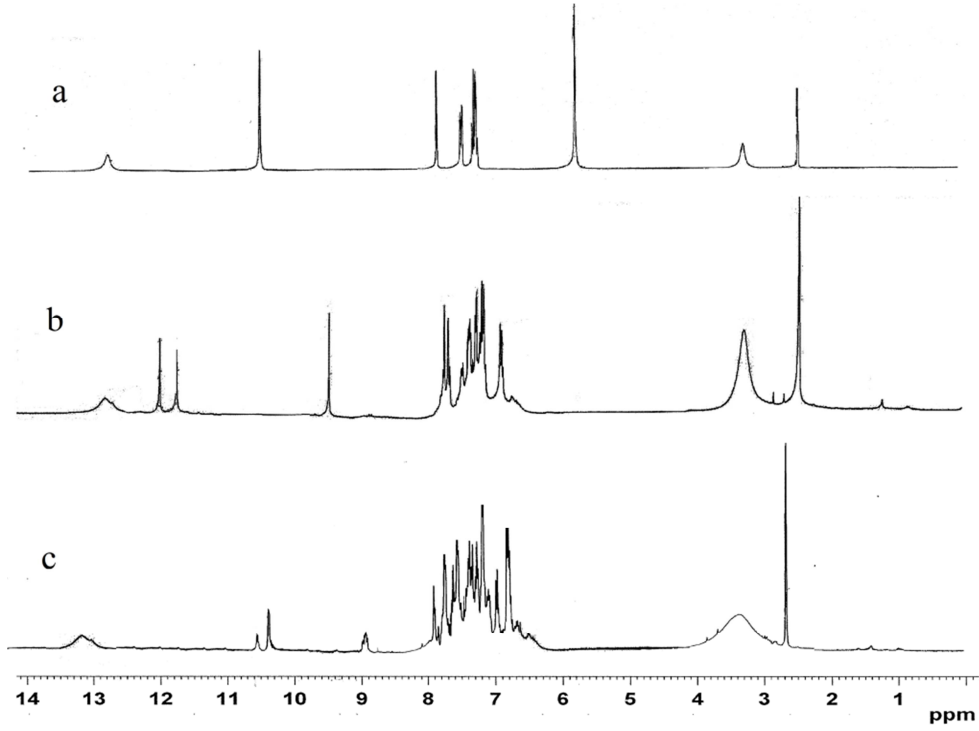
Şekil 3.2.2. Monomer 2 ve Polimer 2'nin 450- 600 cm^{-1} aralığı değişim FT-IR spektrumu

Tablo 3.2.1. Monomer 2, polimer 2 ve komplekslerinin FT-IR spektrum bilgileri

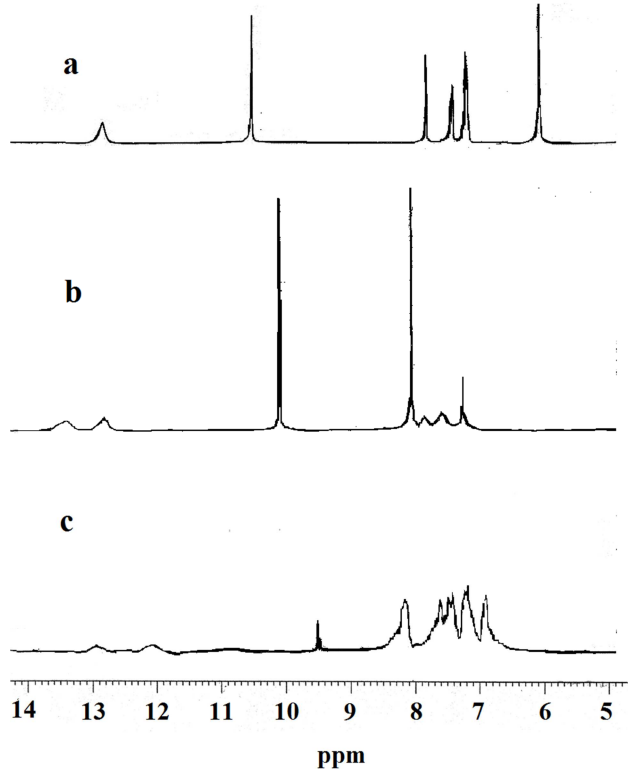
	Monomer 2	Polimer 2	Zn	Cu	Ni
OH	3365	3385	3654	3670	3618
CH=N	1697	1695	1661	1655	1659
N=N	1476	1475	1474	1484	1490
C-Br	585	-----	-----	-----	-----
M-N			663	592	680
M-O			570-543	500-474	598
Alifatik C- H	2865	2923	2867,2927	2833,2923	2975
C=C aromatik C=N	1627,1607, 1577,1556	1623,1602, 1584,1566	1606-1496	1604,1574, 1496	1606-1586
Aromatik C-H	3064	3048-3065	Yayvan	3056	3060
NH	3364	3382	3406	3382	3400

3.3 Ligand, Monomer ve Polimerlerin ^1H -NMR Değerlendirilmesi

Ligand, Monomer 1 ve Polimer 1'in ^1H -NMR spektrumu Şekil 3.3.1.' de, Ligand, Monomer 2 ve Polimer 2'nin ^1H -NMR spektrumu ise Şekil 3.3.2.'de verilerek değerlendirilmeleri Tablo 3.3.1.'de sunulmuştur.



Şekil 3.3.1. a) Ligand b) Monomer 1 c) Polimer 1'in ^1H - NMR spektrumu



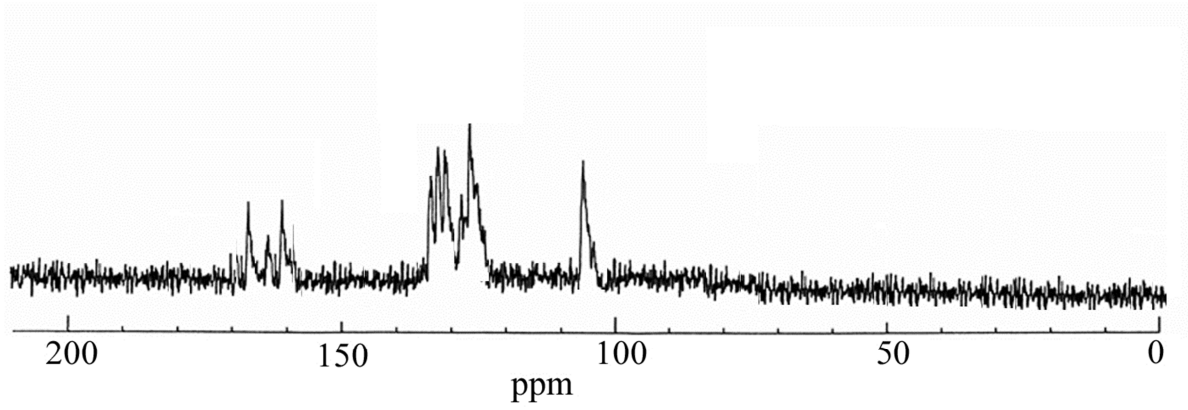
Şekil 3.3.2. a) Ligand b) monomer 2 c) polimer 2'nin ^1H - NMR spektrumu

Tablo 3.3.1. Ligand, monomer ve polimerlerin ^1H - NMR spektrum bilgileri

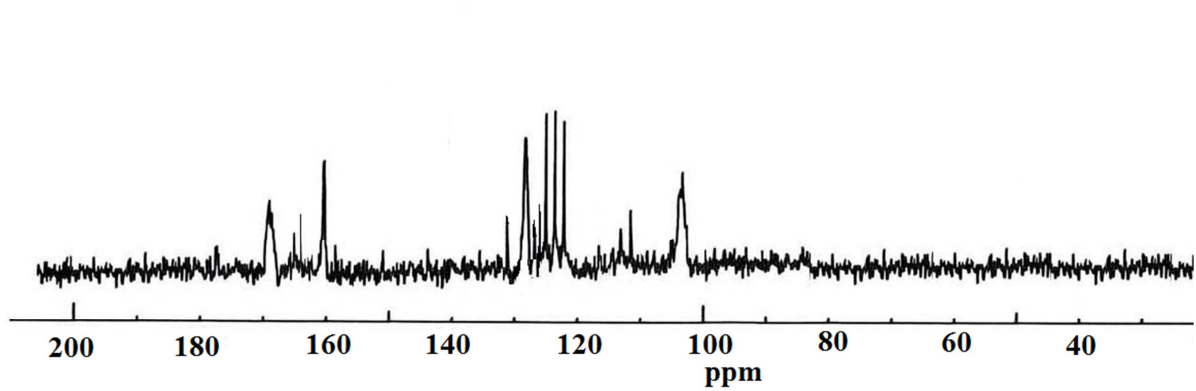
Monomer, Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)					
	Aromatik halkadaki CH protonları	Pirazol halkası- OH	Fenolik-OH	CH=N	NH	NH ₂
Ligand	7.20-7.90	10.60				6.00
Monomer 1	6.88-8.13	11.96	12.20	9.50	13.20	
Polimer1	6.20-8.40	10.30	10.60	9.00	13.30	
Monomer 2	7.10-8.10	13.10		10.20	13.50	
Polimer 2	6.80-8.40	12.15		9.50	13.00	

3.4 Monomer ve Polimerlerin ^{13}C -NMR Değerlendirilmesi

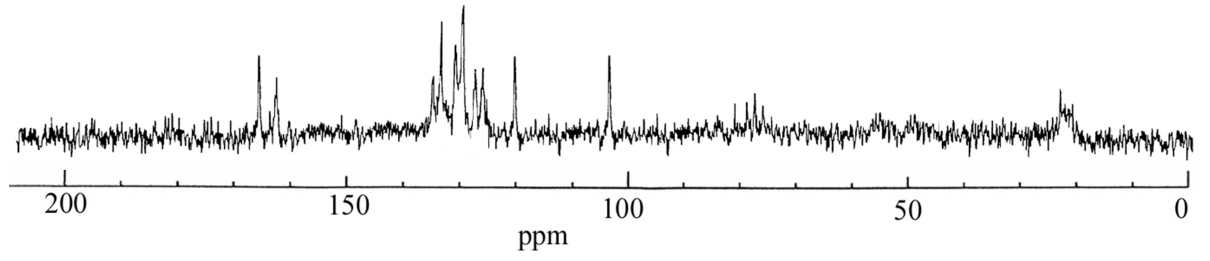
Monomer ve Polimerlerin ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 3.4,1,2,3,4' de sırasıyla verilerek değerlendirilmeleri Tablo 3.4.1.' de sunulmuştur.



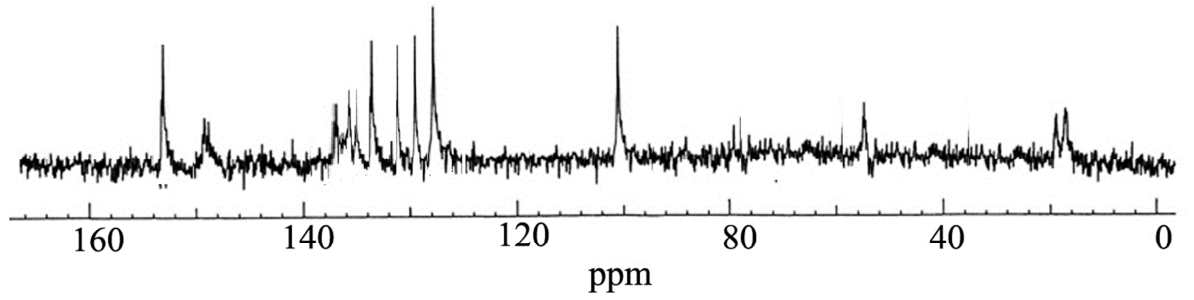
Şekil 3.4.1. Monomer 1'nin sentezi ^{13}C - NMR spektrumu



Şekil 3.4.2. Polimer 1'in ^{13}C - NMR spektrumu



Şekil 3.4.3. Monomer 2'in ^{13}C - NMR spektrumu



Şekil 3.4.4. Polimer 2'nin ^{13}C - NMR spektrumu

Tablo 3.4.1. Monomer ve polimere ait ¹³C-NMR spektrum bilgileri

Monomer, Polimer	Kimyasal Kayma (ppm)					
	C-N _{Pirazol} halkası	C-OH	C-OH _{pirazol}	CH=N	Benzen Halkası C'ları	Aril C'ları
Monomer 1	105.34	160.00	161,20	161.80	120.50, 117.80, 132.40, 121.40, 132.10	111.91, 111.88, 131.57, 131.44, 124.97, 161.89
Polimer 1	104.80	163.91	161.36	169.54	124.99, 121.77, 130.18, 123.70, 131.90, 127.46 (C-C yeni pik)	114.49, 115.12, 127.47, 130.18, 121.34, 161.38
Monomer 2	105.60		133.89	158.80	129.13, 132.01	129.30, , 129.29, 130.46, 131.88, 132.50
Polimer 2	100.80		133.83	155.80	129.14,131.88	129.19, 129.28, 132.51,133.57 137.17 (C-C) çiftleşmesi yeni pik)

3.5 Monomer, Polimer ve Komplekslerinin Elementel Analiz ve Mağnetik Süsseptibilite Değerlendirmeleri

Monomer, polimer ve komplekslerine ait Elementel Analiz ve Mağnetik Süsseptibilite

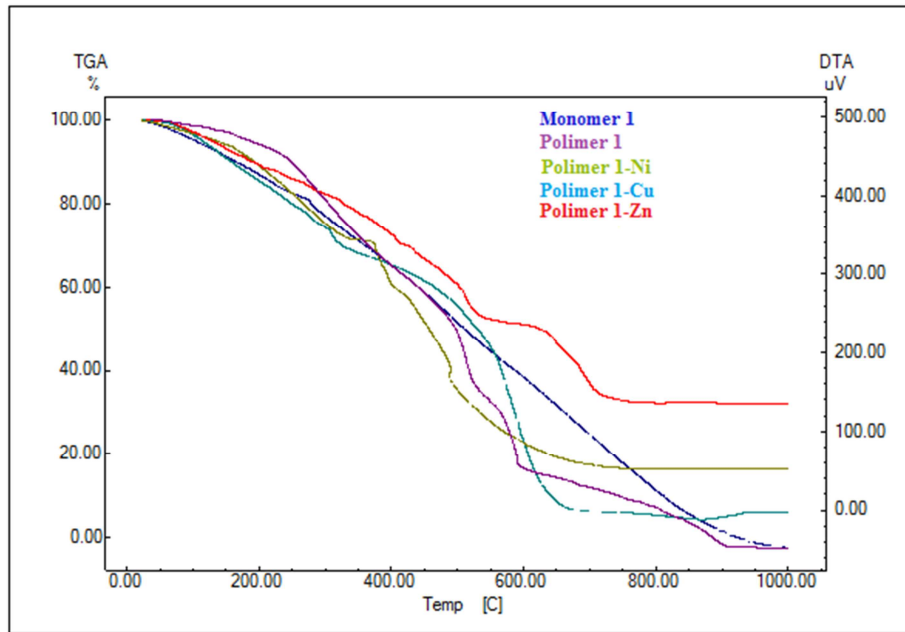
sonuçları aşağıda Tablo 3.5.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.5.1. Monomer, polimer ve komplekslerine ait elementel analiz ve mağnetik süsseptibilite sonuçları

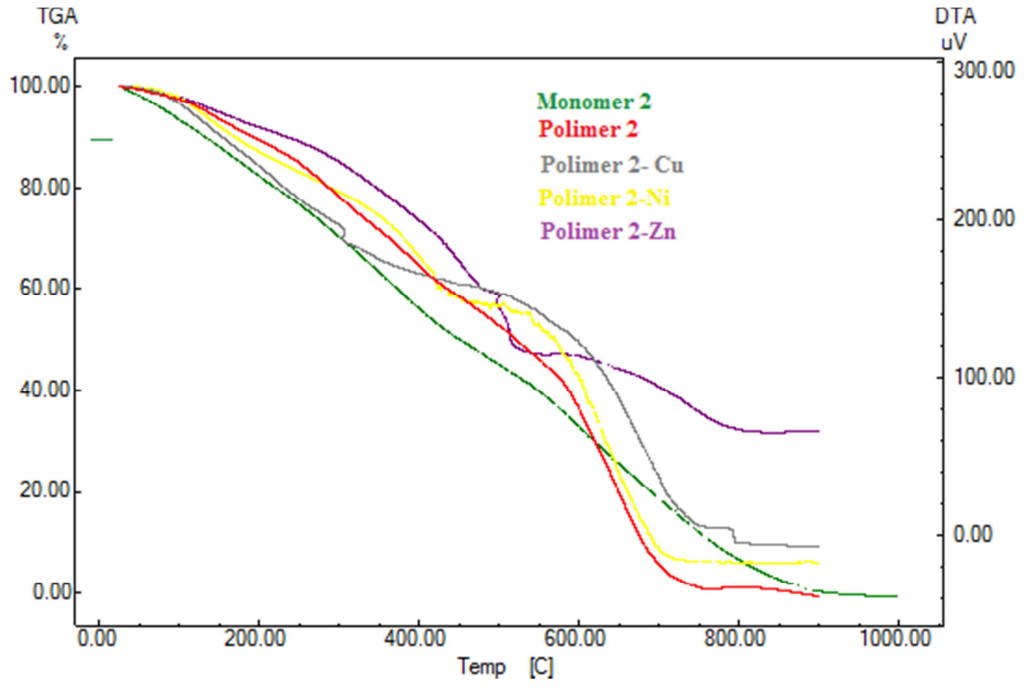
Monomer, Polimer ve Polimer Kompleksleri	Elementel analiz sonuçları			
	Hesaplanan (Bulunan)			
	C	H	N	μ_{eff}
Monomer 1	49.76(49.54)	3.13(3.14)	18.13(18.07)	
Polimer 1	50.13(51.38)	2.61(2.46)	18.27(18.80)	
Polimer 1-Cu	39.62(40.18)	3.09(3.36)	14.45(14.03)	2.08
Polimer 1-Ni	42.73(43.77)	3.34(4.03)	15.58(15.46)	3.35
Polimer 1-Zn	27.70(28.02)	2.74(3.85)	10.09(10.46)	Dia
Monomer 2	47.14(47.15)	2.72(2.58)	21.15(21.20)	
Polimer 2	62.15(62.79)	3.58(3.28)	27.89(27.14)	
Polimer 2-Cu	47.67(48.12)	3.05(4.17)	21.39(21.25)	1.97
Polimer 2-Ni	40.98(40.99)	2.36(2.37)	18.39(18.69)	Dia
Polimer 2-Zn	40.28(40.66)	2.33(2.70)	18.04(18.25)	Dia

3.6 . Monomer, Polimer ve Metal Komplekslerinin TGA Ölçümleri

Oda sıcaklığından 800 °C 'ye kadar 10 °C/dakika ısıtma hızıyla azot atmosferinde ısıtılan monomer, polimer ve komplekslerinin termogravimetrik eğrileri aşağıdaki şekillerde gösterildi ve ölçüm bilgileri Tablo 3.6.1'de verildi.



Şekil 3.6.1. Monomer 1, Polimer 1 ve Metal komplekslerinin TGA eğrileri



Şekil 3.6.2. Monomer 2, Polimer 2 ve Metal komplekslerinin TGA eğrileri

Tablo 3.6.1. Monomer, Polimer ve Metal komplekslerine ait TGA verileri

Monomer, Polimer ve Polimer Kompleksleri	^a T _i	^c T _{%50}	300°C %Ağırlık kayıpları	400°C %Ağırlık kayıpları	500°C %Ağırlık kayıpları	600°C %Ağırlık kayıpları	700°C %Ağırlık kayıpları	800°C Atık
Monomer 1	60	510	19	30	50	80	85	5
Polimer 1	76	497	20	34	51	83	88	8
Poli1-Cu	70	530	26	35	45	78	93	6
Poli1-Ni	60	420	20	35	55	80	88	12
Poli1-Zn	70	620	18	27	40	45	46	50
Monomer 2	74	600	30	40	50	66	82	8
Polimer 2	76	529	22	36	48	64	80	2
Poli2-Cu	75	595	27	37	41	51	77	10
Poli2 -Ni	78	570	21	34	43	58	91	6
Poli2-Zn	83	515	15	26	46	50	55	52

3.7 Polimer ve Metal Komplekslerinin Molekül Ağırlıkları

Polimer ve metal komplekslere ait GPC verileri aşağıdaki tabloda verilmiştir. Polimer 2 kompleksleri THF’ de çözünmediğinden ölçümleri alınamamıştır.

Tablo 3.7.1. Polimerler ve Metal komplekslerinin GPC verileri

	Mn	Mw	HI
Polimer ve Polimer Kompleksleri			
Polimer 1	6546	6709	1.025
Polimer1-Cu	7854	8168	1.04
Polimer1-Ni	7650	7956	1.04
Polimer1-Zn	7950	8347	1.05
Polimer 2	2150	2236	1.04

3.8 Ligand, Monomer, Polimer ve Metal Komplekslerinin UV sonuçları

Sentezlenen ligand, monomer, polimer ve metal komplekslerin, UV sonuçları aşağıdaki tabloda verilmiştir.

Tablo 3.8.1 Monomer, Polimer ve Metal komplekslerin, UV sonuçları

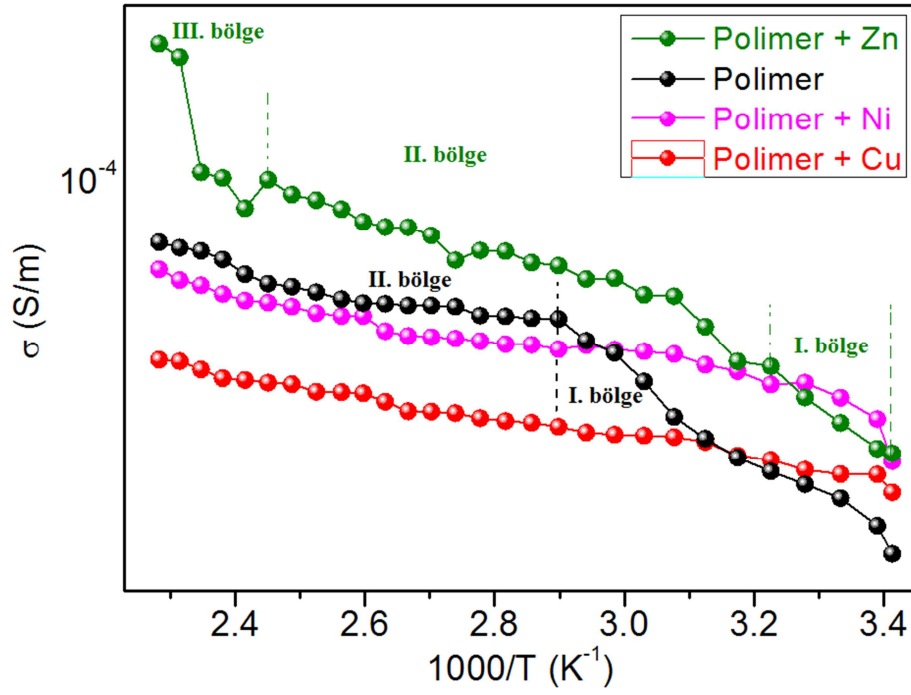
Monomer, Polimer ve Polimer Kompleksleri	UV (nm)
Monomer 1	244,260,307
Polimer 1	244, 269-293, 400, 613, 768
Polimer 1-Cu	250-258, 261
Polimer 1-Ni	251-270; 365-384
Polimer 1-Zn	251-261, 302
Monomer 2	259-263, 385
Polimer 2	230-250, 252-264, 320-340, 394, 571
Polimer 2-Cu	250-258, 261, 914
Polimer 2-Ni	251-259; 261
Polimer 2-Zn	251-257, 337, 386

3.9 Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin Elektriksel İletkenlik Bulguları

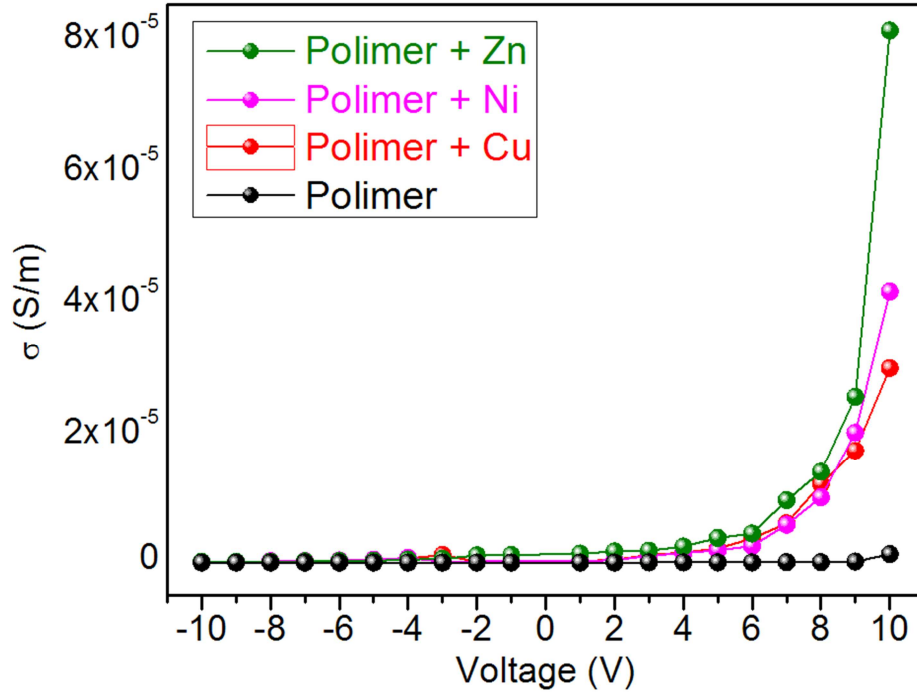
Toz halinde sentezlenen polimer 1 ve metal kompleksleri 7 ton/cm² basınç altında peletler (diskler) haline getirildi. Pelet haline getirilen polimer ve metal komplekslerinin doğru akım elektriksel iletkenlik ölçümleri, farklı sıcaklıklarda KEITHLEY 2400 sourcemetresi kullanılarak, sıcaklığı 4 °C/min ısıtma hızı ile değişen bir alüminyum fırın ile ölçüldü. Peletler için altın (Au)

kontakları kullanıldı. 1. yöntemle sentezlenen polimer ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı, Şekil 3.9.1' de gösterilmektedir. Polimer 1. ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenliğinin voltaja bağlılığı ise Şekil 3.9.2'de gösterilmektedir.

Aynı zamanda sentezlenen polimer ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenlik parametreleri Tablo 3.9.1'de sunulmuştur.



Şekil 3.9.1. Polimer 1 ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı.



Şekil 3.9.2. Polimer 1 ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenliğinin voltaja bağlılığı.

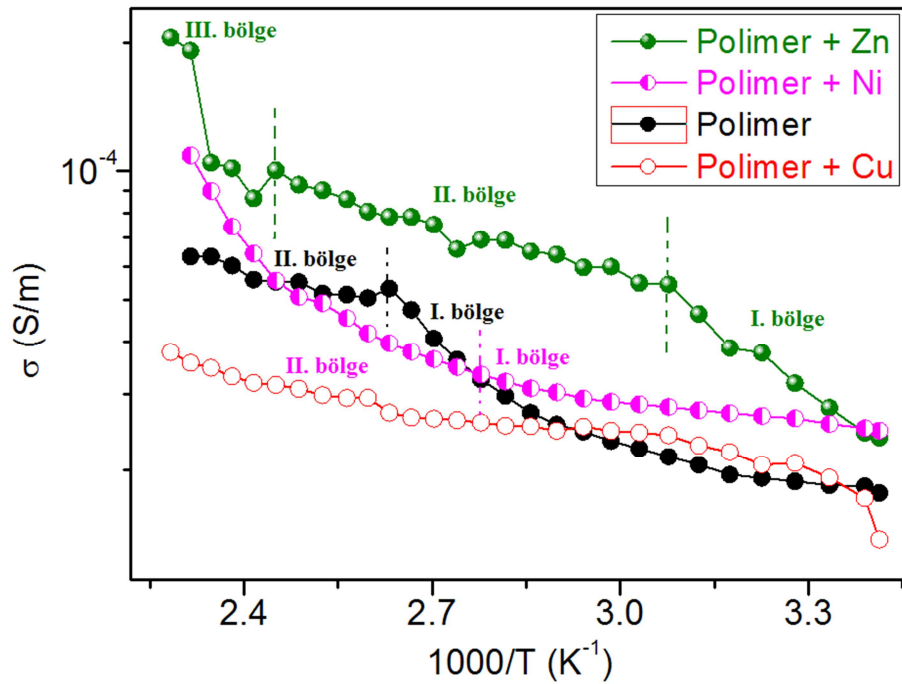
Tablo 3.9.1. Polimer 1 ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenlik parametreleri.

Numune	ΔE_I (eV)	ΔE_{II} (eV)	ΔE_{III} (eV)	σ_{oI} (S/m)	σ_{oII} (S/m)	σ_{oIII} (S/m)
Polimer	0.299	0.185	-	2.260	1.46×10^{-2}	-
Polimer+Cu	0.076	-	-	4.554×10^{-4}	-	-
Polimer+Ni	0.077	-	-	7.011×10^{-4}	-	-
Polimer+Zn	0.213	0.114	0.583	0.167	3.092×10^{-3}	2.466×10^3

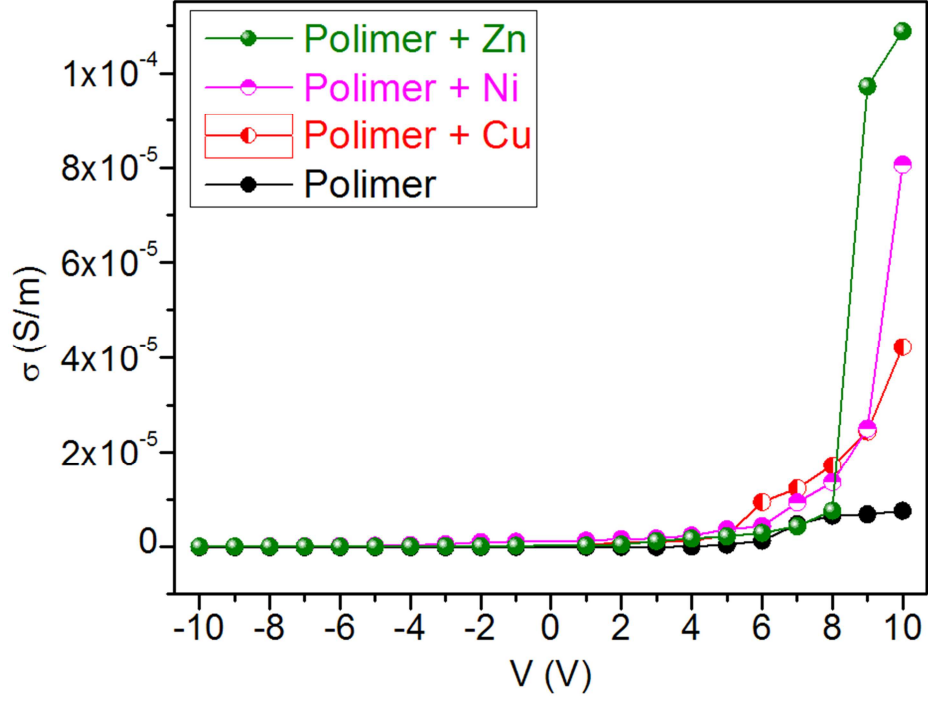
3.10 Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin Elektriksel İletkenlik Bulguları

Toz halinde sentezlenen polimer 2 ve metal kompleksleri 7 ton/cm² basınç altında peletler (diskler) haline getirildi. Pelet haline getirilen polimer ve metal komplekslerinin doğru akım elektriksel iletkenlik ölçümleri, farklı sıcaklıklarda KEITHLEY 2400 sourcemetresi kullanılarak, sıcaklığı 4 °C/min ısıtma hızı ile değişen bir alüminyum fırın ile ölçüldü. Peletler için altın (Au) kontaktları kullanıldı. Sentezlenen polimer 2 ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı, Şekil 3.10.1’ de gösterilmektedir. Polimer 1 ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenliğin voltaja bağlılığı ise Şekil 3.9.2’de gösterilmektedir.

Aynı zamanda sentezlenen polimer ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenlik parametreleri Tablo 3.10.1’de sunulmuştur.



Şekil 3.10.1. Polimer ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı.



Şekil 3.10.2. Polimer 2 ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenliğinin voltaja bağlılığı.

Tablo 3.10.1. Polimer 2 ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenlik parametreleri.

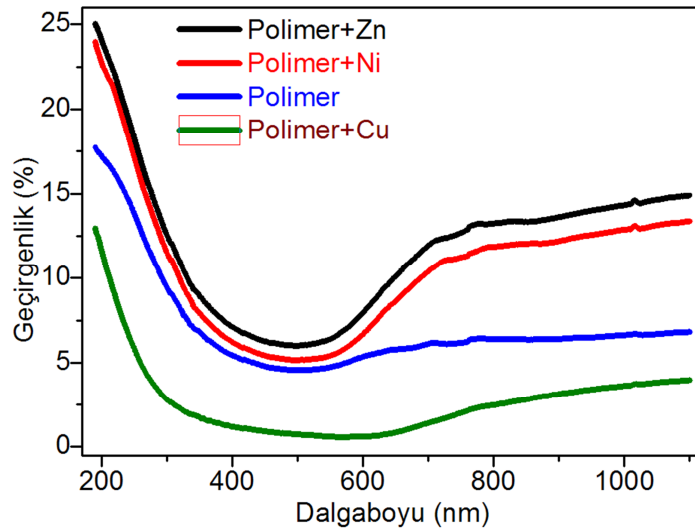
Numune	ΔE_I (eV)	ΔE_{II} (eV)	ΔE_{III} (eV)	σ_{oI} (S/m)	σ_{oII} (S/m)	σ_{oIII} (S/m)
Polimer	0.274	0.149	-	0.357	4.633×10^{-3}	-
Polimer+Cu	0.139	-	-	5.588×10^{-3}	-	-
Polimer+Ni	8.008×10^{-2}	0.430	-	5.107×10^{-4}	-	-
Polimer+Zn	0.213	0.114	0.777	5.981	3.092×10^{-3}	6.436×10^5

3.11 Polimer 1 ve Metal Komplekslerinin Optik Bulguları

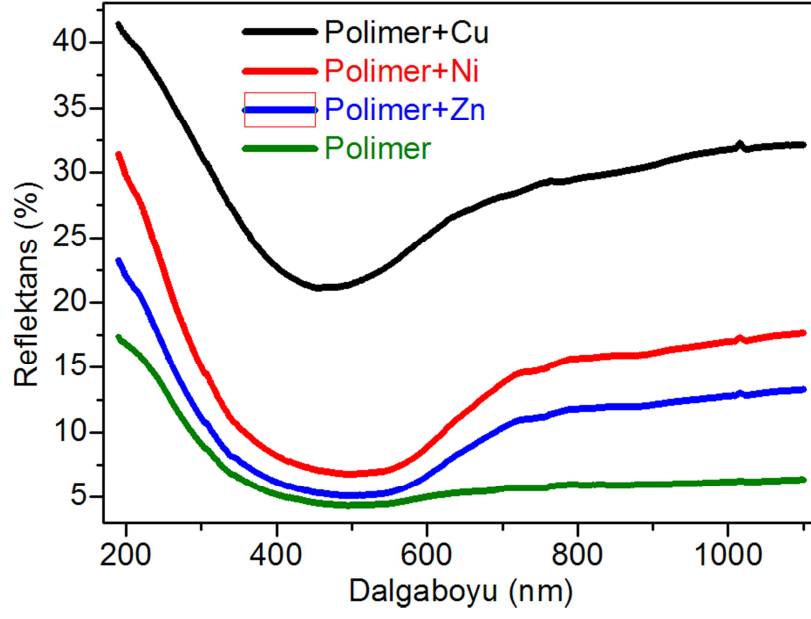
Toz halindeki polimer 1 ve metal kompleksleri 7 ton/cm^2 basınç altında 6 mm çapında peletler (diskler) haline getirildi. Pelet haline getirilen polimer ve metal komplekslerinin optik

ölçümleri 1100-190 nm dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında alındı. Polimer ve metal komplekslerinin optik özelliklerini araştırmak için bilgisayar kontrollü UV-Vis Shimadzu 1700 spektrometresi kullanıldı. Bu spektrometre yardımıyla, filmlerin geçirgenlik (transmittans), yansımaya (reflektans) ve absorptans spektrumları oda sıcaklığında alındı. Sentezlenen polimer 1 ve metal komplekslerinin dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri Şekil 3.11.1’de gösterilmektedir. Yine polimer 1 ve metal komplekslerinin yansımaya spektralleri Şekil 3.11.2’de, kırılma indisi grafiği Şekil 3.11.3’de, E^2 ’ye karşı $1/(n^2-1)$ grafiği Şekil 3.11.4’de, E_d/E_0 oranı eğrileri Şekil 3.11.5’de, foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği Şekil 3.11.6’da, foton enerjisine karşı soğurma katsayısı (K)’nın karekökü ($K^{1/2}$) grafiği Şekil 3.11.7’de, foton enerjisi (E)’ne karşı gelme ve yansımaya açısı grafiği Şekil 3.11.8’de, foton enerjisi (E)’ne karşı film faz kalınlığı β grafiği Şekil 3.11.9’da, foton enerjisi (E)’ne karşı d kalınlığı grafiği Şekil 3.11.10’da, foton enerjisi (E)’ne karşı dielektrik sabitinin (a) gerçek kısmı ϵ_1 ve (b) sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiği Şekil 3.11.11’de, frekansa karşı optik iletkenliğinin (a) gerçek σ_1 ve (b) sanal kısmı σ_2 grafiği Şekil 3.11.12’de gösterilmektedir.

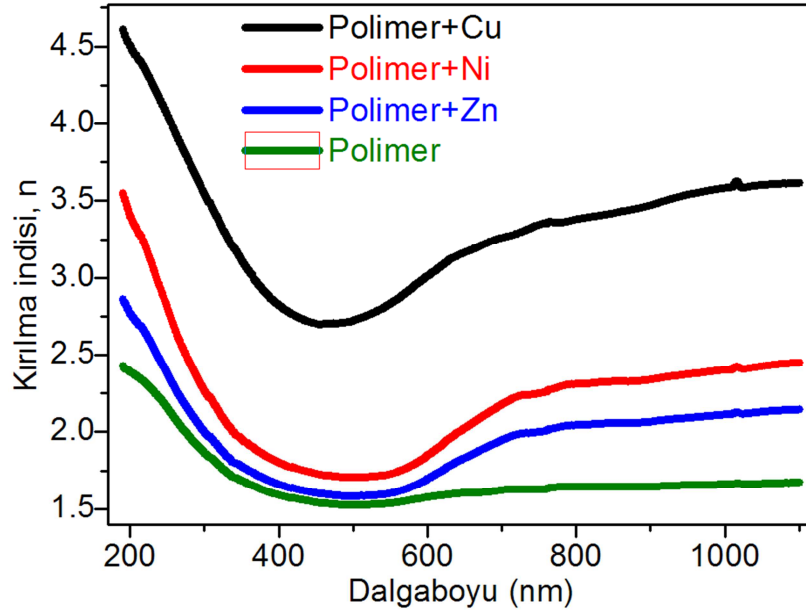
Polimer 1 ve metal komplekslerinin bazı optik parametreleri tablo 3.11.1’de, doğrudan (E_{gd}) optik band enerji değerleri ise Tablo 3.11.2’de verilmiştir.



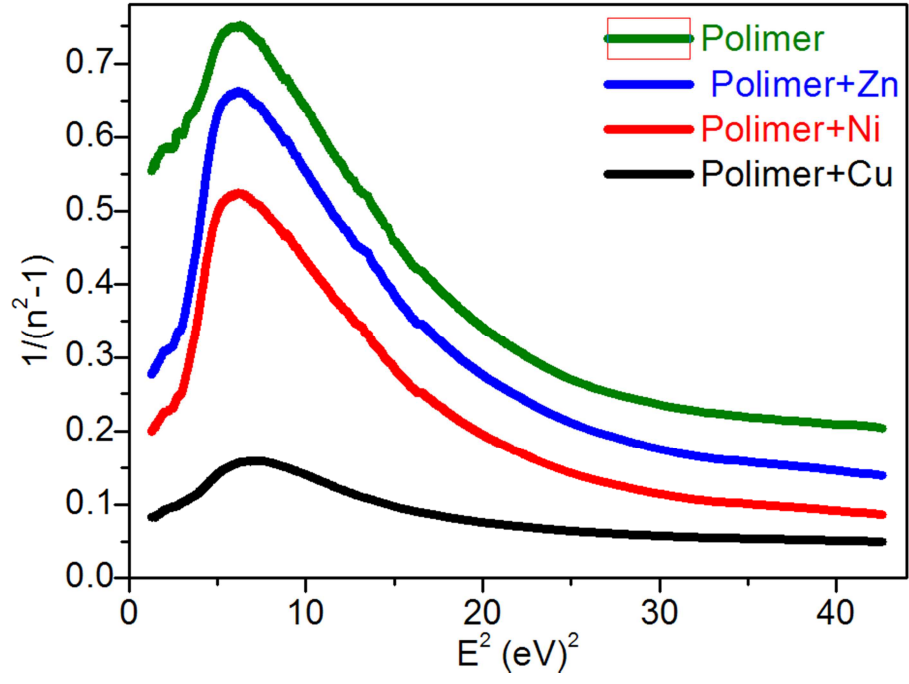
Şekil 3.11.1. Polimer 1 ve metal komplekslerinin dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri.



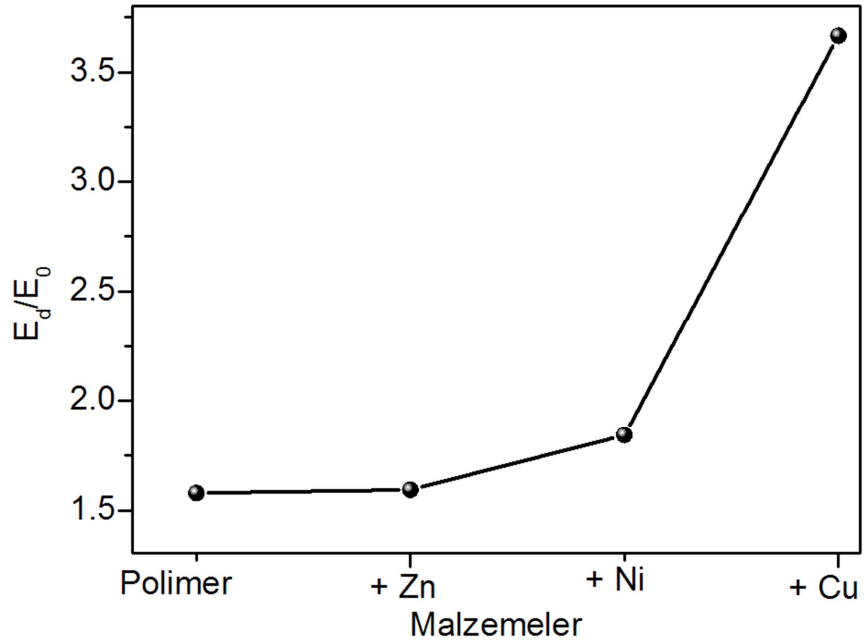
Şekil 3.11.2. Polimer 1 ve metal komplekslerinin dalga boyuna bağlı reflektans (yansıma) eğrileri.



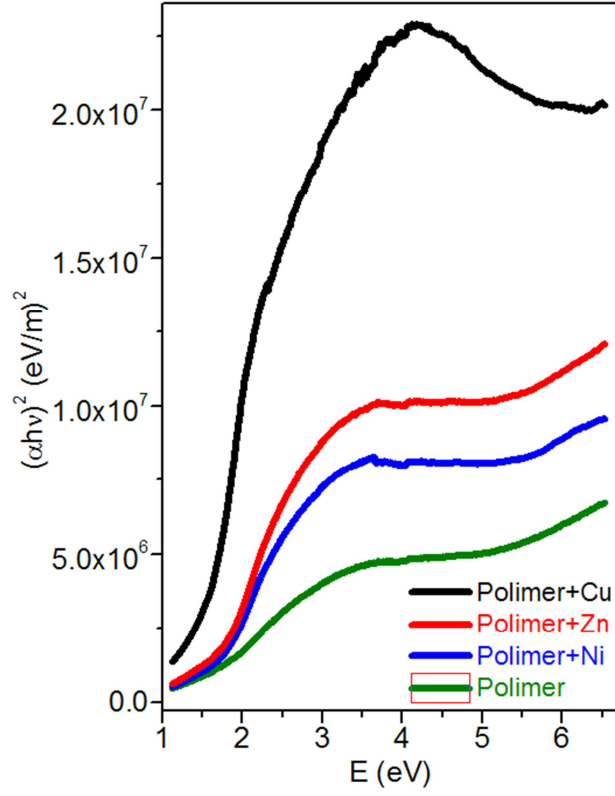
Şekil 3.11.3. Polimer 1 ve metal komplekslerinin dalga boyuna bağlı kırılma indisi (n) eğrileri.



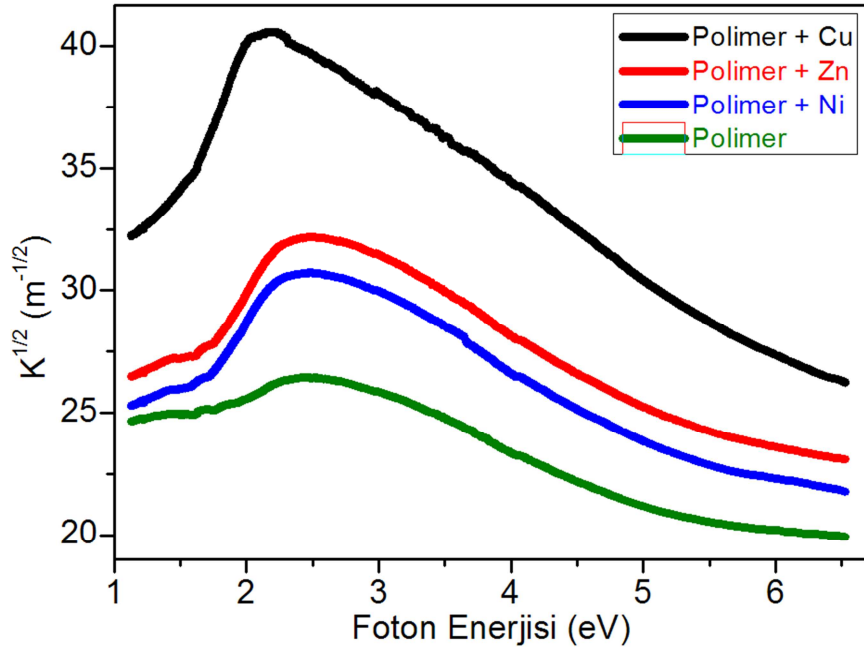
Şekil 3.11.4. Polimer 1 ve metal komplekslerinin E^2 'ye karşı $1/(n^2-1)$ grafiği.



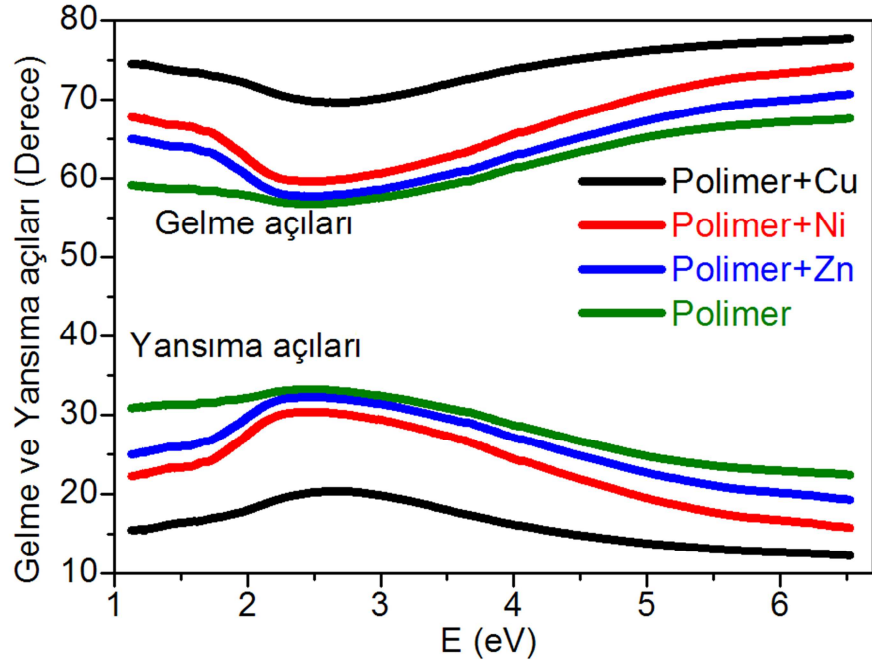
Şekil 3.11.5. Polimer 1 ve metal komplekslerinin E_d/E_0 oranı eğrileri.



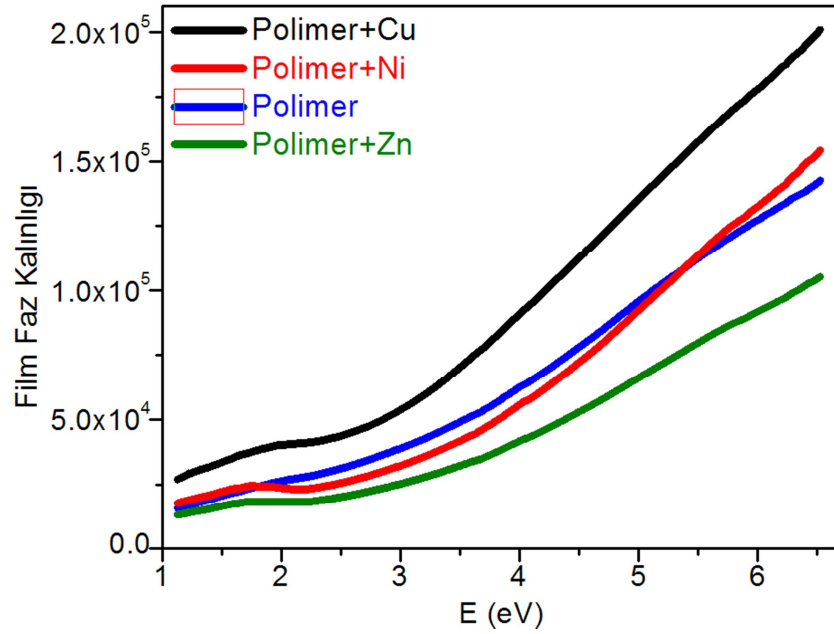
Şekil 3.11.6. Polimer 1 ve metal komplekslerinin foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği.



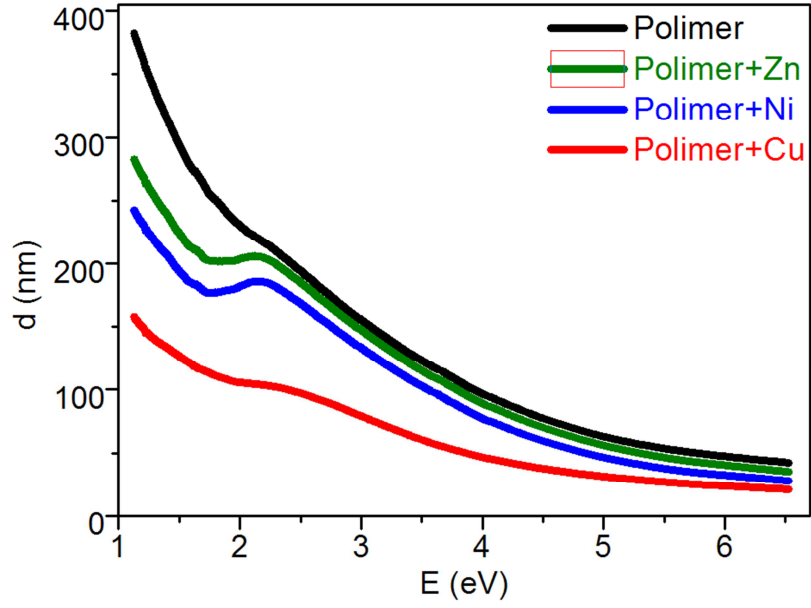
Şekil 3.11.7. Polimer 1 ve metal komplekslerinin foton enerjisine karşı soğurma katsayısı (K)'nın karekökü ($K^{1/2}$) grafiği.



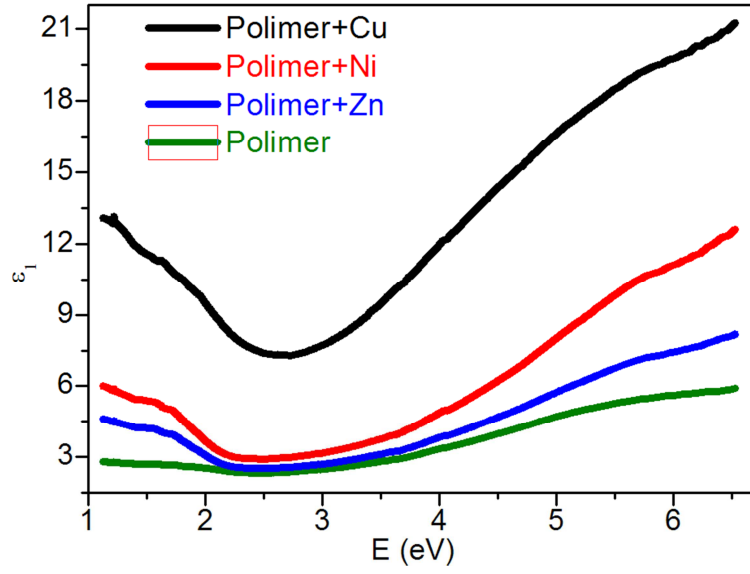
Şekil 3.11.8. Polimer 1 ve metal komplekslerinin foton enerjisi (E)'ne karşı gelme ve yansımaya açısı grafiği.



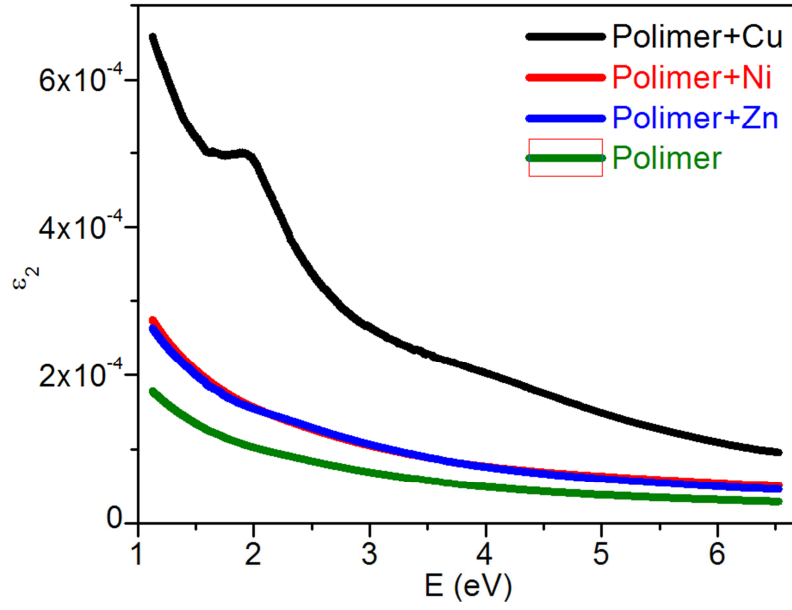
Şekil 3.11.9. Polimer 1 ve metal komplekslerinin foton enerjisi (E)'ne karşı film faz kalınlığı β grafiği.



Şekil 3.11.10. Polimer 1 ve metal komplekslerinin foton enerjisi (E)'ne karşı d kalınlığı grafiği.



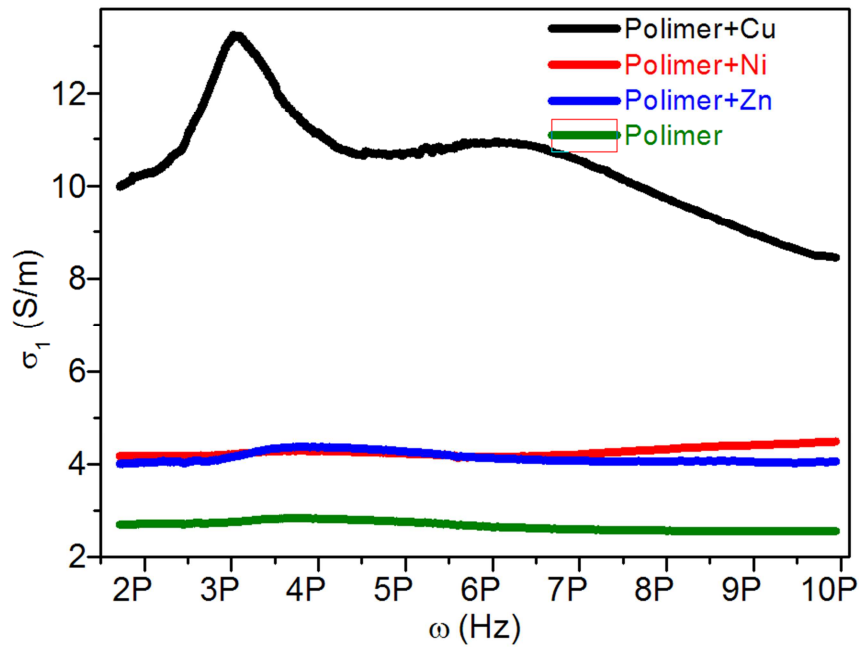
(a)



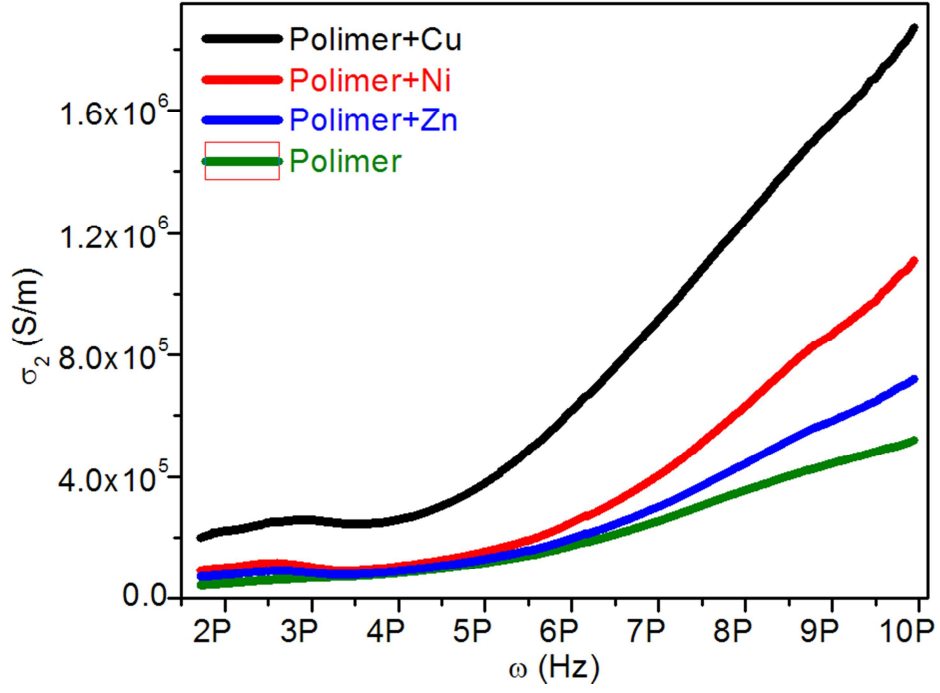
(b)

Şekil 3.11.11. Polimer 1 ve metal komplekslerinin foton enerjisi (E)'ne karşı dielektrik sabitinin

(a) gerçək kısmı ϵ_1 ve (b) sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiği.



(a)



(b)

Şekil 3.11.12. Polimer 1 ve metal komplekslerinin frekansa karşı optik iletkenliğinin (a) gerçek σ_1 ve (b) sanal kısmı σ_2 grafiği.

Tablo 3.11.1. Polimer 1 ve metal komplekslerinin bazı optik parametreleri.

Numune	Ortalama	E_0 (eV)	E_d (eV)	E_d/E_0	M_1	M_3 (eV) ⁻²
	T (%)					
Polimer	5.422	6.003	9.472	1.578	1.578	0.0438
Polimer+Cu	1.130	4.998	18.328	3.667	3.667	0.147
Polimer+Ni	7.755	5.55	10.22	1.841	1.841	0.0598
Polimer+Zn	8.947	5.977	9.522	1.593	1.593	0.045

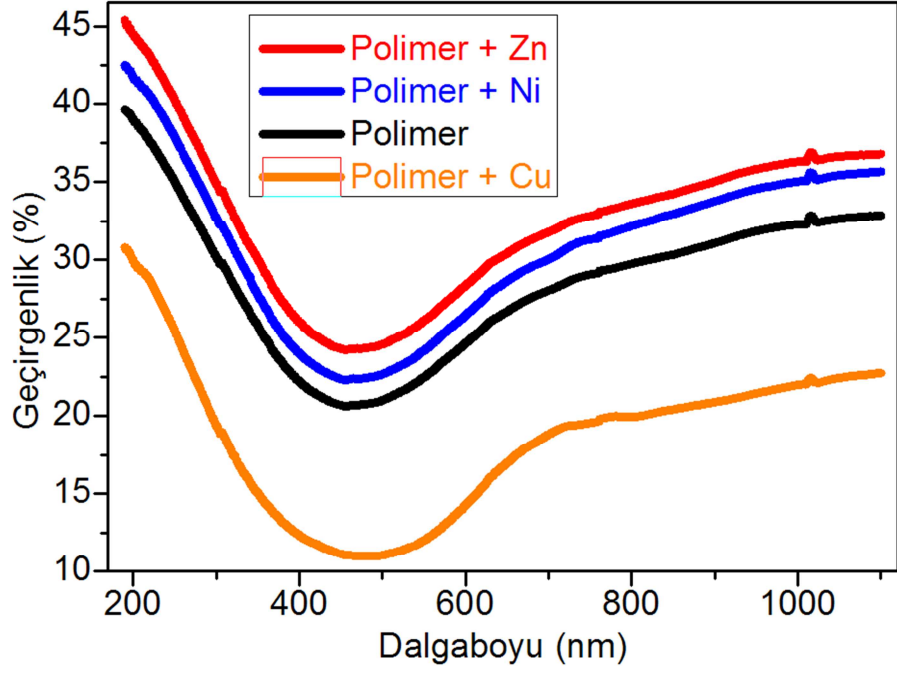
Tablo 3.11.2. Polimer 1 ve metal komplekslerinin doğrudan (E_{gd}) optik band enerji değerleri.

Numune	E_{gd} (eV)
Polimer	1.623
Polimer+Cu	1.535
Polimer+Ni	1.594
Polimer+Zn	1.566

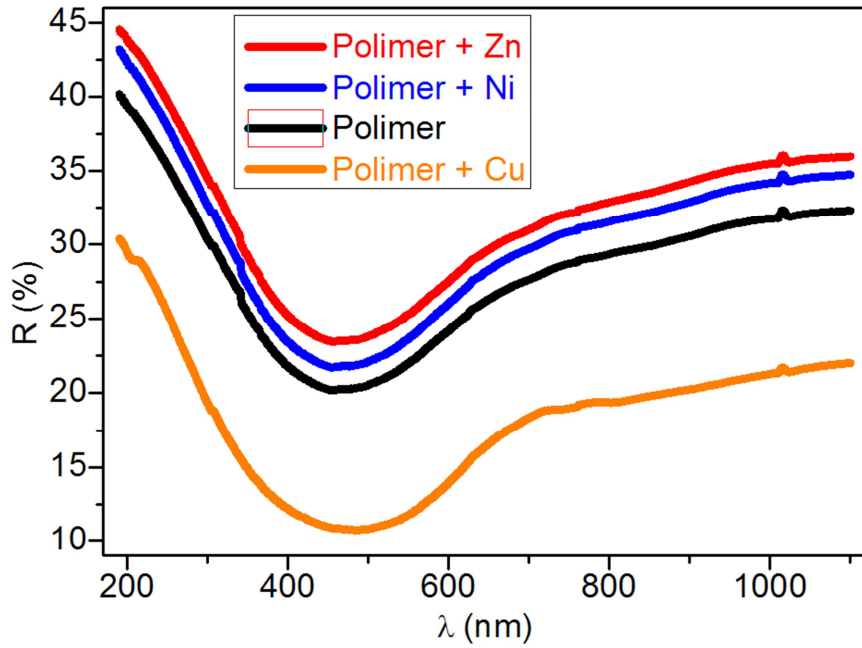
3.12 Polimer 2 ve Metal Komplekslerinin Optik Bulguları

Toz halindeki polimer 1 ve metal kompleksleri 7 ton/cm² basınç altında 6 mm çapında peletler (diskler) haline getirildi. Pelet haline getirilen polimer 2 ve metal komplekslerinin optik ölçümleri 1100-190 nm dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında alındı. Sentezlenen polimer ve metal komplekslerinin dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri Şekil 3.12.1’de gösterilmektedir. Yine polimer 1 ve metal komplekslerinin yansımaya spektraları Şekil 3.12.2’de, kırılma indisi grafiği Şekil 3.12.3’de, dalga boyuna bağlı kırılma indisi (n) eğrileri Şekil 3.12.4’de, E^2 ’ye karşı $1/(n^2-1)$ grafiği Şekil 3.12.5’de, foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği Şekil 3.12.6’da, foton enerjisine karşı soğurma katsayısı (K)’nın karekökü ($K^{1/2}$) grafiği Şekil 3.12.7’de, foton enerjisi (E)’ne karşı gelme ve yansımaya açısı grafiği Şekil 3.12.8’de, foton enerjisi (E)’ne karşı film faz kalınlığı β grafiği Şekil 3.12.9’da, foton enerjisi (E)’ne karşı d kalınlığı grafiği Şekil 3.12.10’da, foton enerjisi (E)’ne karşı dielektrik sabitinin (a) gerçek kısmı ϵ_1 ve (b) sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiği.Şekil 3.12.11’de, frekansa karşı optik iletkenliğinin (a) gerçek σ_1 ve (b) sanal kısmı σ_2 grafiği Şekil 3.12.12’de gösterilmektedir.

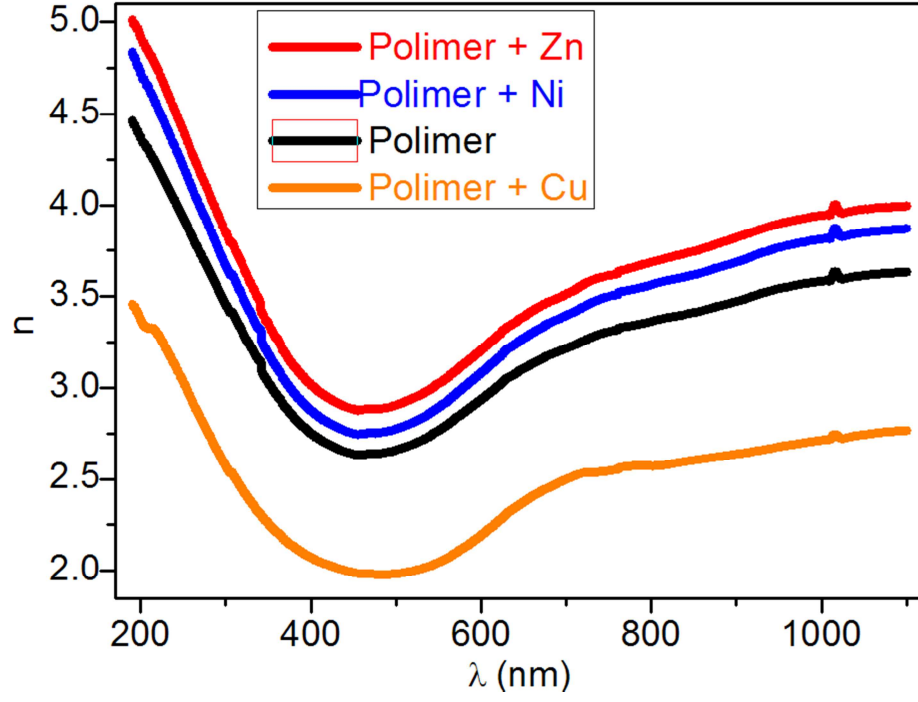
Polimer 2 ve metal komplekslerinin bazı optik parametreleri tablo 3.12.1’ de, doğrudan (E_{gd}) optik band enerji değerleri ise tablo 3.12.2’de verilmiştir.



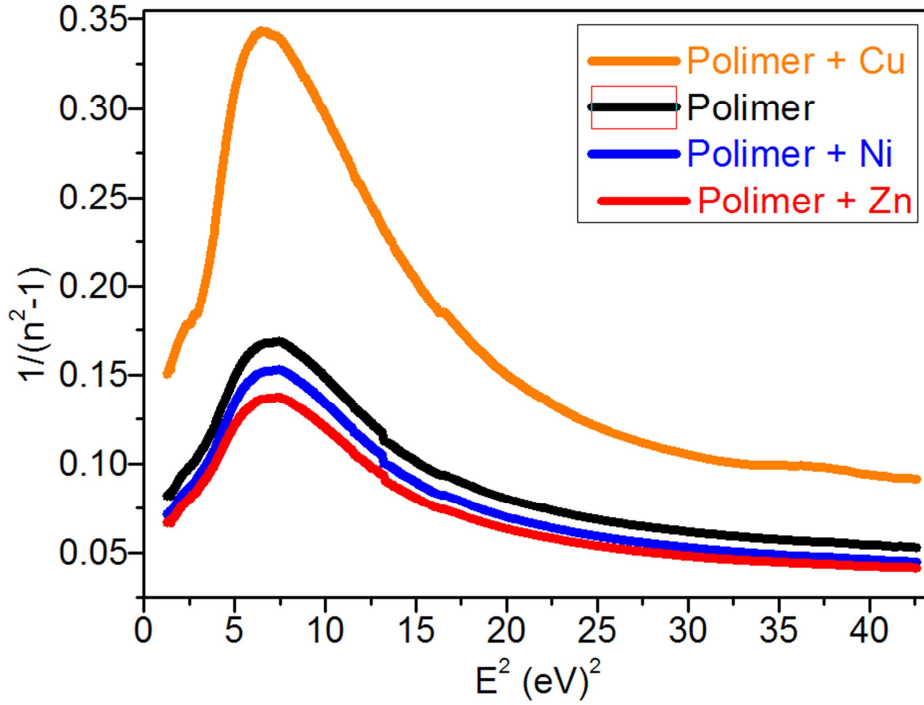
Şekil 3.12.1. Polimer 2 ve metal komplekslerinin dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri.



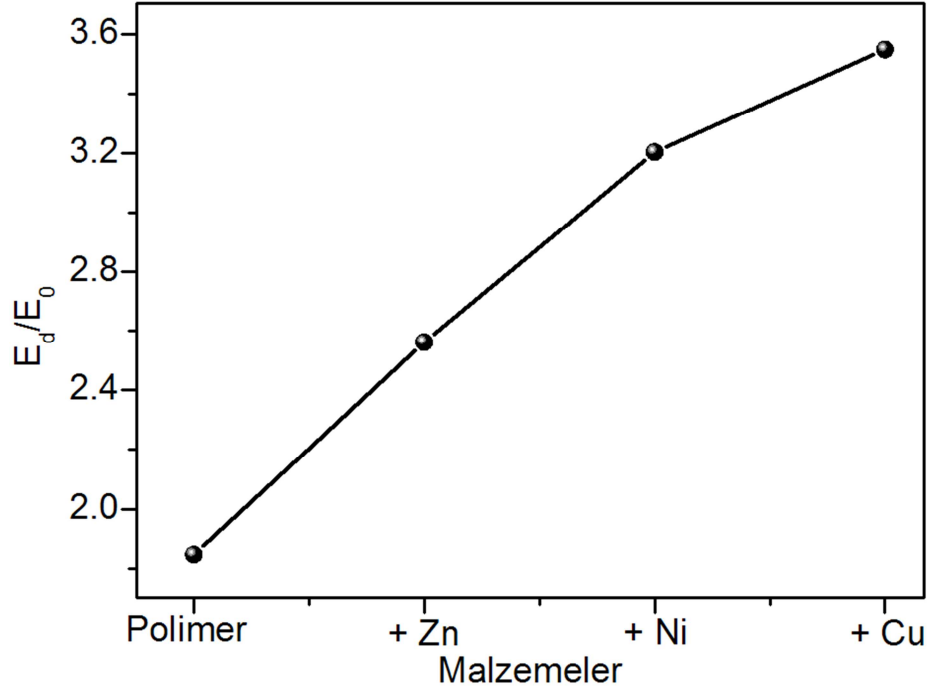
Şekil 3.12.2. Polimer 2 ve metal komplekslerinin dalga boyuna bağlı yansımaya eğrileri.



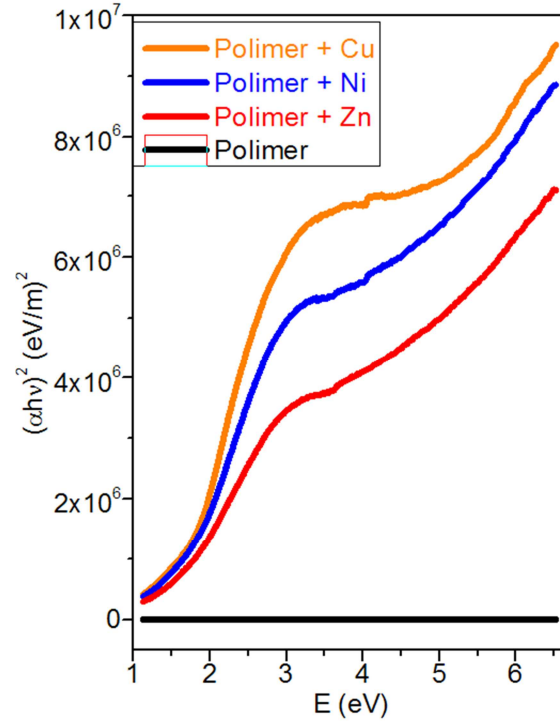
Şekil 3.12.3. Polimer 2 ve metal komplekslerinin dalga boyuna bağlı kırılma indisi (n) eğrileri.



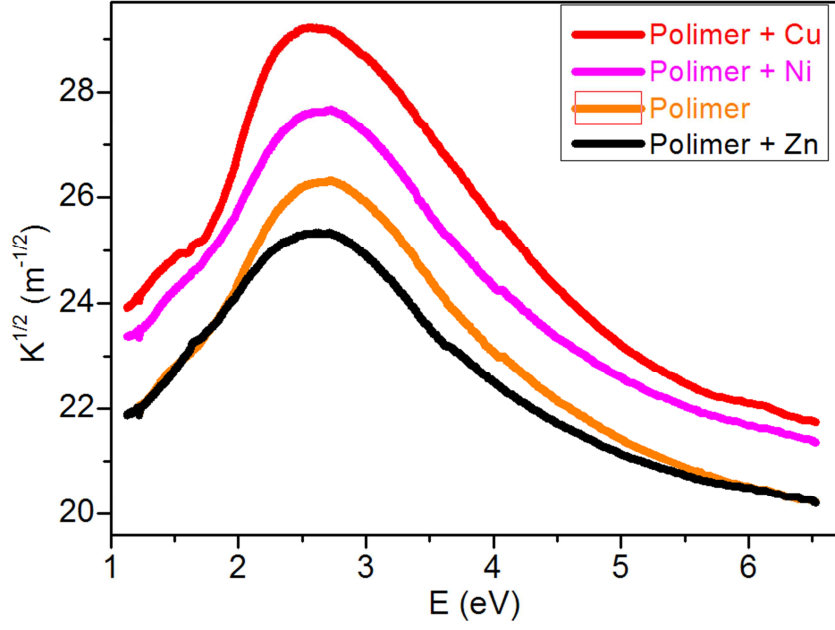
Şekil 3.12.4. Polimer 2 ve metal komplekslerinin E^2 'ye karşı $1/(n^2-1)$ grafiği.



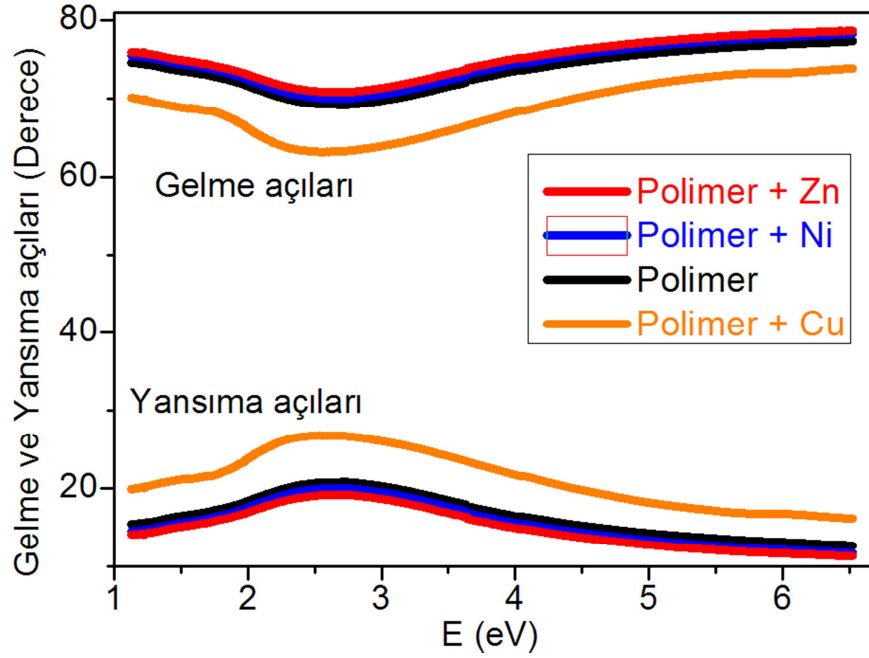
Şekil 3.12.5. Polimer 2 ve metal komplekslerinin E_d/E_0 oranı eğrileri.



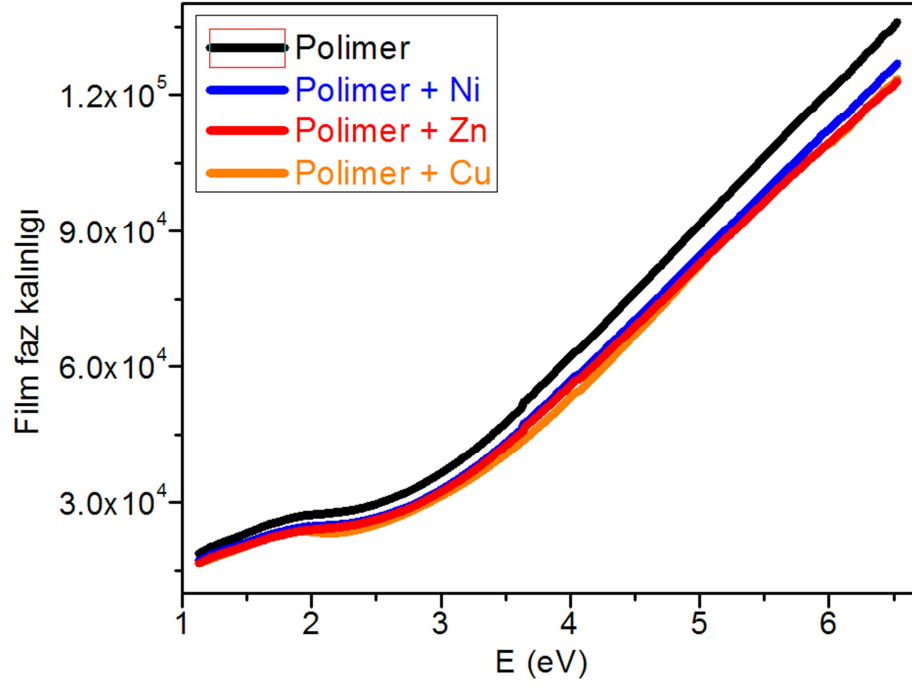
Şekil 3.12.6. Polimer 2 ve metal komplekslerinin foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği.



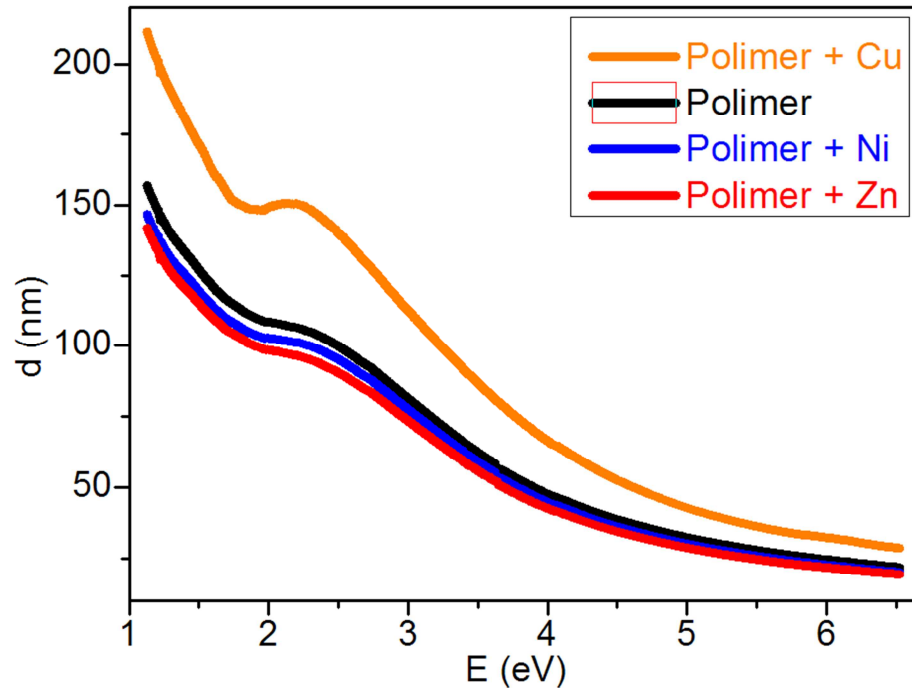
Şekil 3.12.7. Polimer 2 ve metal komplekslerinin foton enerjisine karşı soğurma katsayısı (K)'nın karekökü ($K^{1/2}$) grafiği.



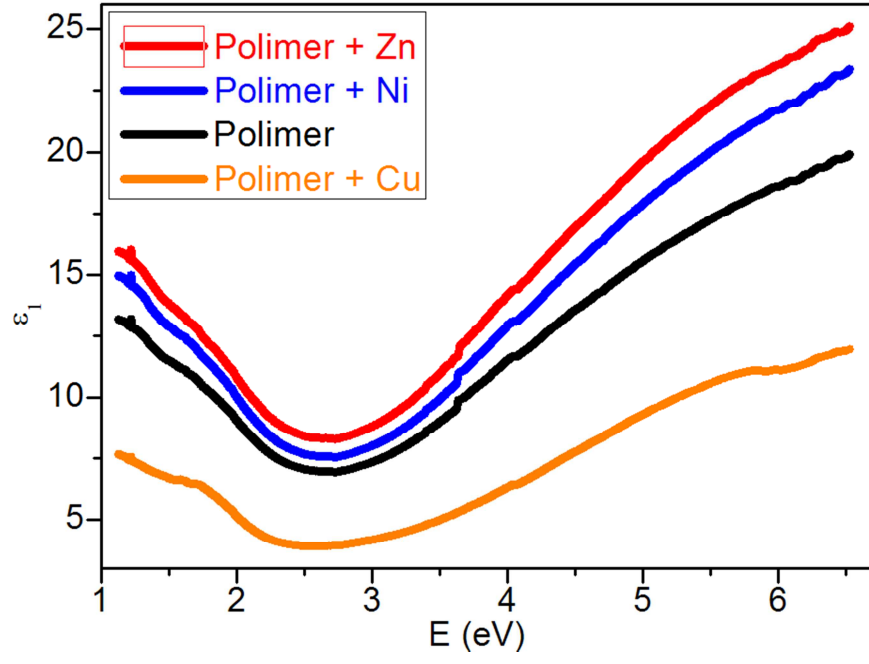
Şekil 3.12.8. Polimer 2 ve metal komplekslerinin foton enerjisi (E)'ne karşı gelme ve yansımaya açıları grafiği.



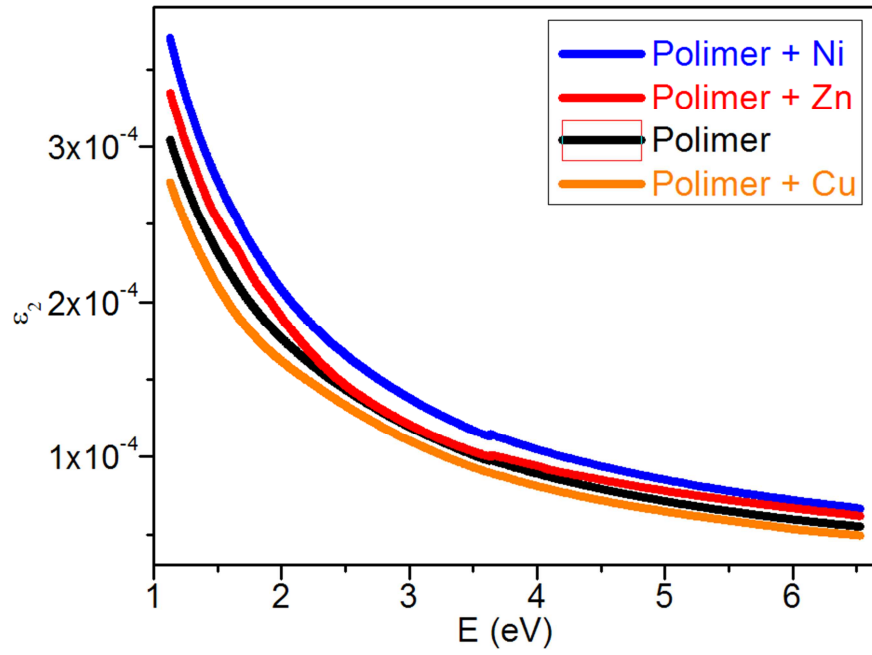
Şekil 3.12.9. Polimer 2 ve metal komplekslerinin foton enerjisi (E)'ne karşı film faz kalınlığı β grafiği.



Şekil 3.12.10. Polimer 2 ve metal komplekslerinin foton enerjisi (E)'ne karşı d kalınlığı grafiği.



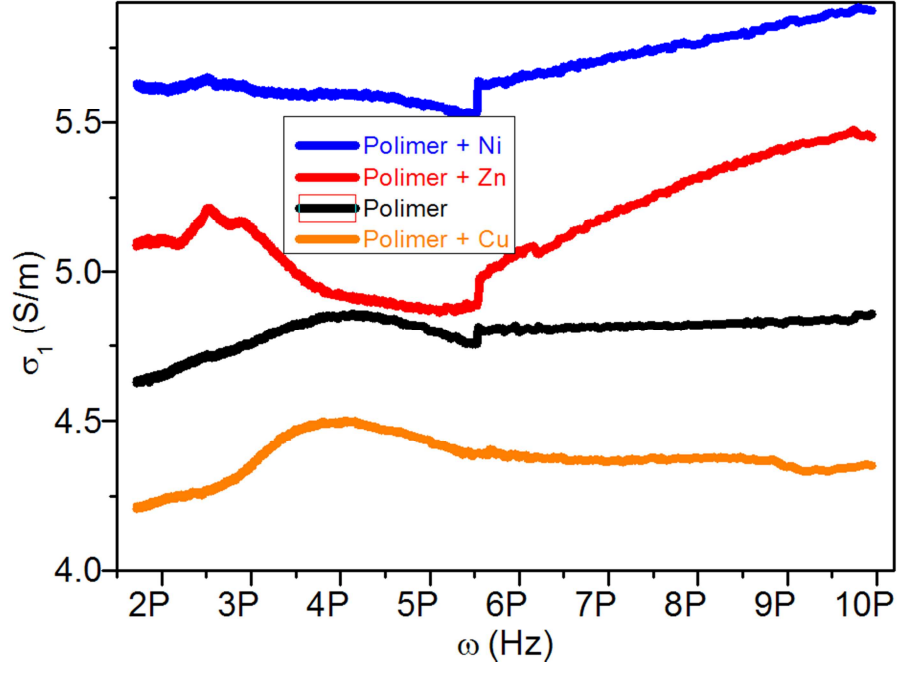
(a)



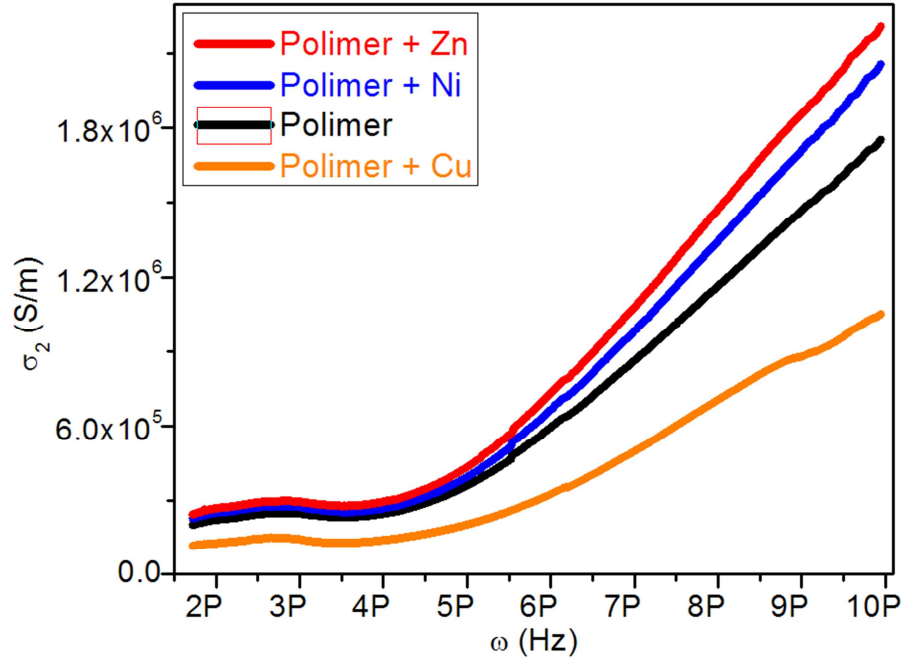
(b)

Şekil 3.12.11. Polimer 2 ve metal komplekslerinin foton enerjisi (E)'ne karşı dielektrik sabitinin

(a) gerçek kısmı ϵ_1 ve (b) sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiği.



(a)



(b)

Şekil 3.12.12. Polimer 2 ve metal komplekslerinin frekansa karşı optik iletkenliğinin (a) gerçek σ_1 ve (b) sanal kısmı σ_2 grafiği.

Tablo 3.12.1. Polimer 2 ve metal komplekslerinin bazı optik parametreleri.

Numune	Ortalama	E_0 (eV)	E_d (eV)	E_d/E_0	M_{-1}	$M_{-3} (eV)^{-2}$
	T (%)					
Polimer	24.810	5.481	10.119	1.846	1.846	0.0615
Polimer+Cu	14.996	4.994	17.716	3.547	3.547	0.142
Polimer+Ni	26.711	5.465	17.505	3.203	3.203	0.107
Polimer+Zn	28.516	5.495	14.077	2.562	2.562	0.0849

Tablo 3.12.2. Polimer 2 ve metal komplekslerinin doğrudan (E_{gd}) optik band enerji değerleri

(E_{gd1} :1.bölge için, E_{gd2} : 2.bölge için ve E_{gds} :son doğrudan optik band enerjisi).

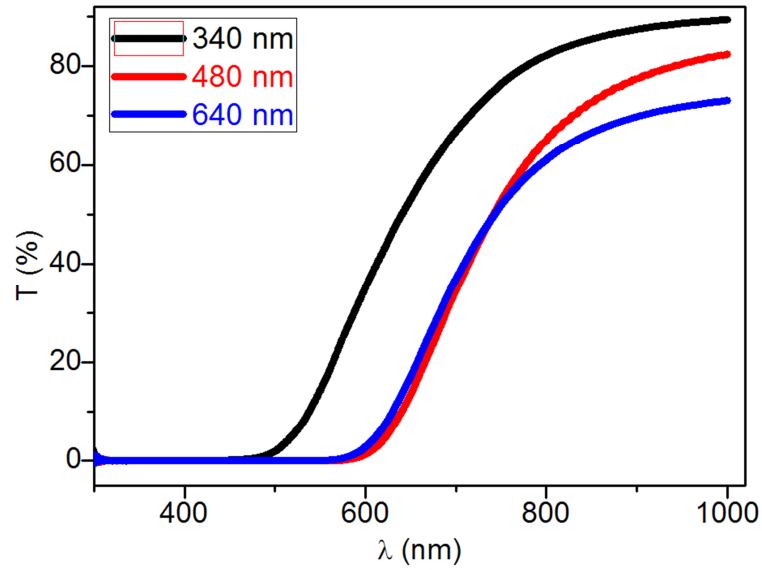
Numune	E_{gd1} (eV)	E_{gd2} (eV)	E_{gds} (eV)
Polimer	1.248	1.990	1.619
Polimer+Cu	1.604	1.298	1.451
Polimer+Ni	1.548	1.436	1.492
Polimer+Zn	1.443	1.899	1.671

3.13 Kalınlığın Polimerlerin Optik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

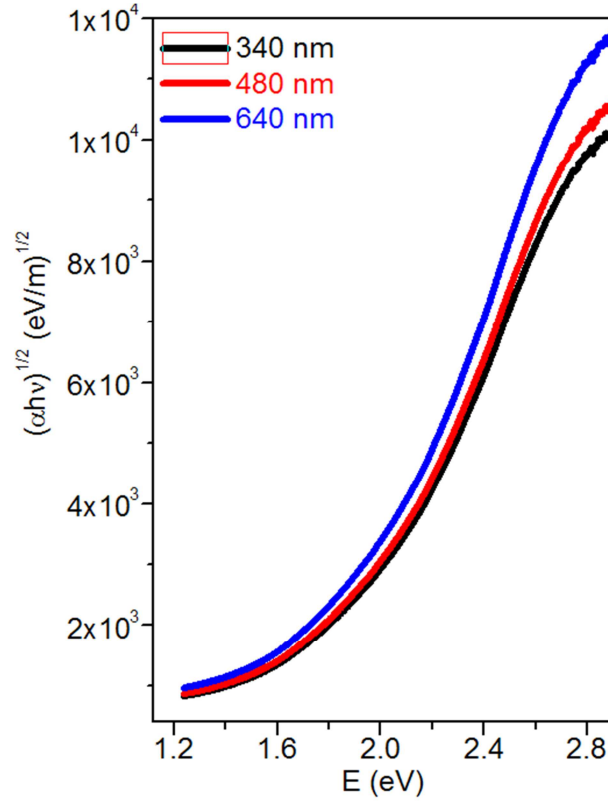
4.13.1 Kalınlığın Polimer 1'in Optik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

Toz halindeki polimer (polimer-1), DMF çözültisinde iyice homojen bir şekilde çözümlenerek temizlenen bir normal cam üzerine 340, 480 ve 640 nm olmak üzere üç farklı kalınlıkta kaplandı. Cam üzerine kaplanan polimer-1 filmlerinin geçirgenlik (transmittans), yansıma (reflektans) ve absorptans spektrumları, bir kontrollü UV-Vis Shimadzu 1700 spektrometresi kullanılarak, 1100-190 nm dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında alındı.

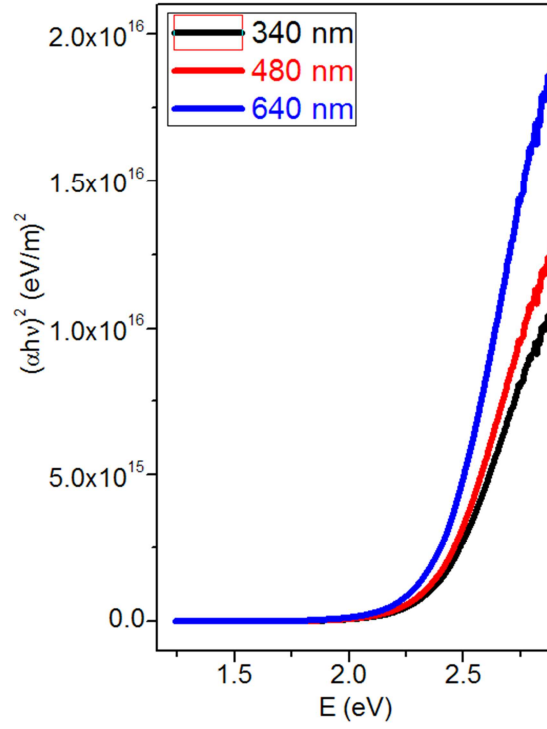
Farklı kalınlıklarda kaplanan polimer 1 filmlerinin dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri Şekil 3.13.1.1'de, foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafiği Şekil 3.13.1.2'de, foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği Şekil 3.13.1.3'de, foton enerjisi (E)'ne karşı d kalınlığı grafiği Şekil 3.13.1.4'de, foton enerjisi (E)'ne karşı dielektrik sabitinin (a) gerçek kısmı ϵ_1 ve (b) sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiği Şekil 3.13.1.5'de gösterilmektedir.



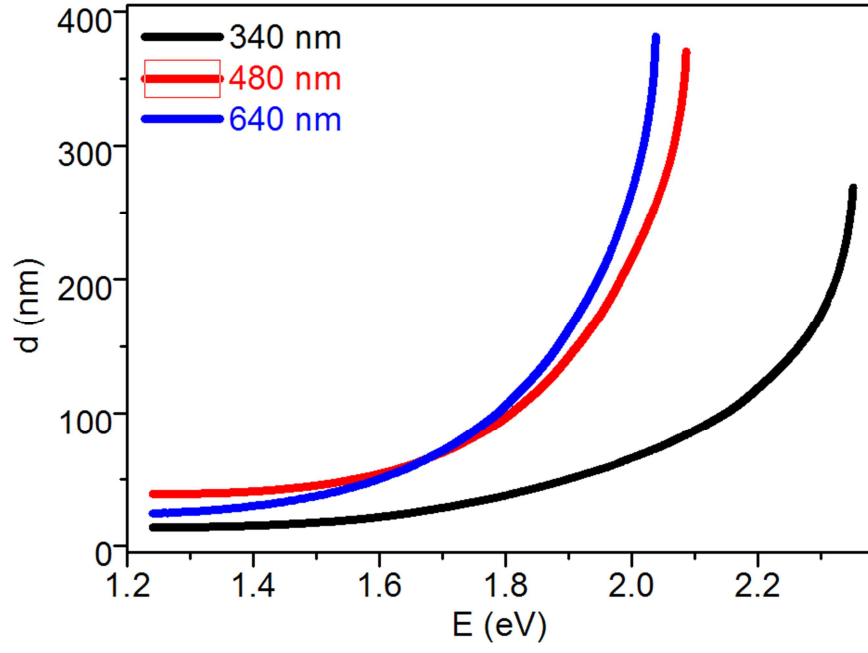
Şekil 3.13.1.1. Polimer 1'in farklı kalınlıklardaki dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri.



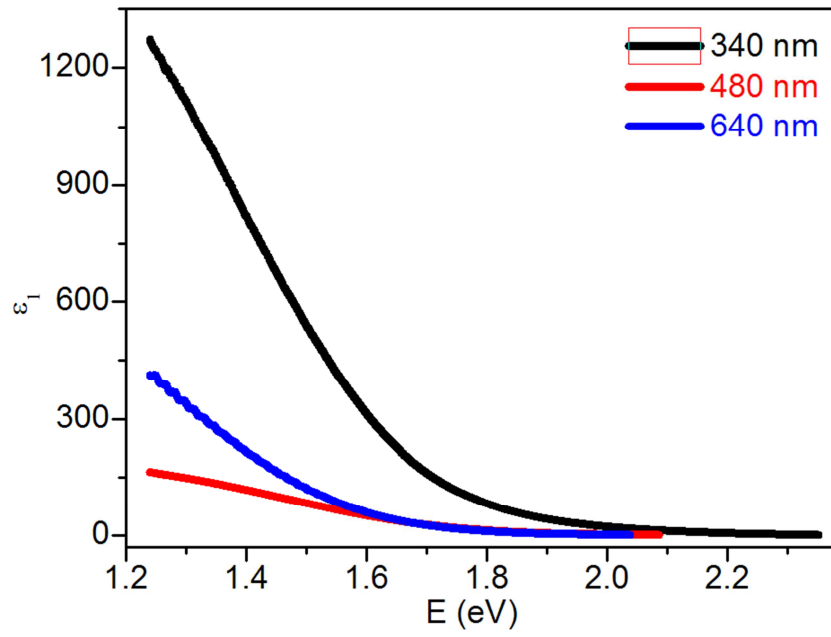
Şekil 3.13.1.2. Farklı kalınlıklardaki Polimer 1 filmlerinin foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafiği.



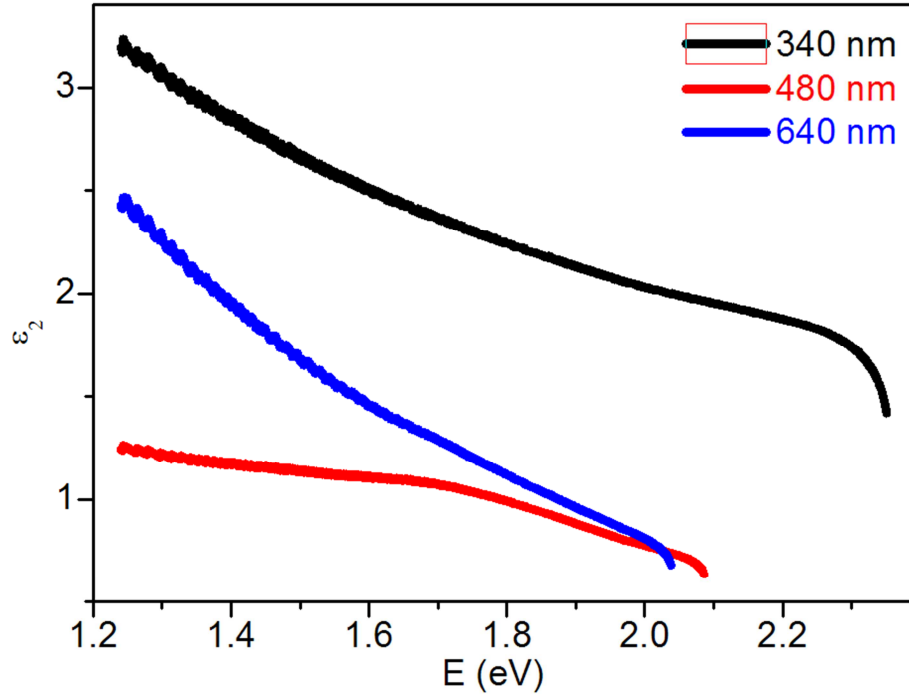
Şekil 3.13.1.3. Farklı kalınlıklardaki Polimer 1 filmlerinin foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği.



Şekil 3.13.1.4. Polimer 1 filminin farklı kalınlıklarda foton enerjisi (E)'ne karşı d kalınlığı grafiği.



(a)

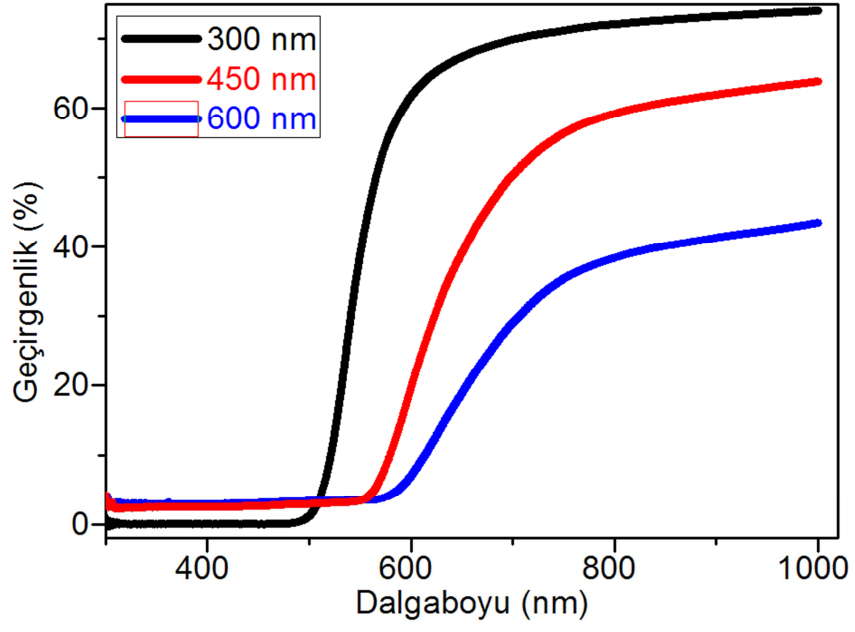


(b)

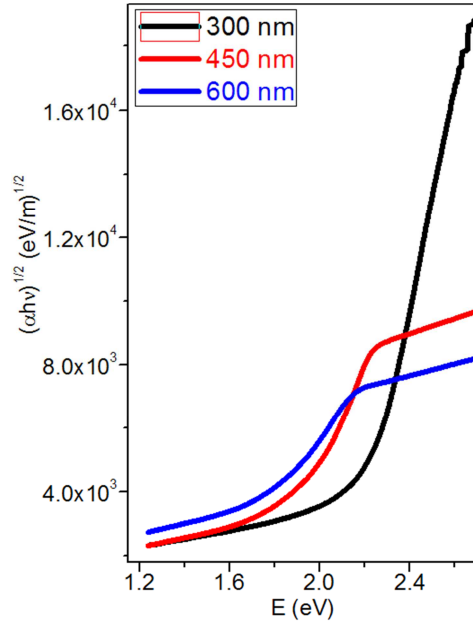
Şekil 3.13.1.5. Polimer-1 filmlerinin farklı kalınlıklarda foton enerjisi (E)'ne karşı dielektrik sabitinin (a) gerçek kısmı ϵ_1 ve (b) sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiği.

3.13.2 Kalınlığın Polimer 2'in Optik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

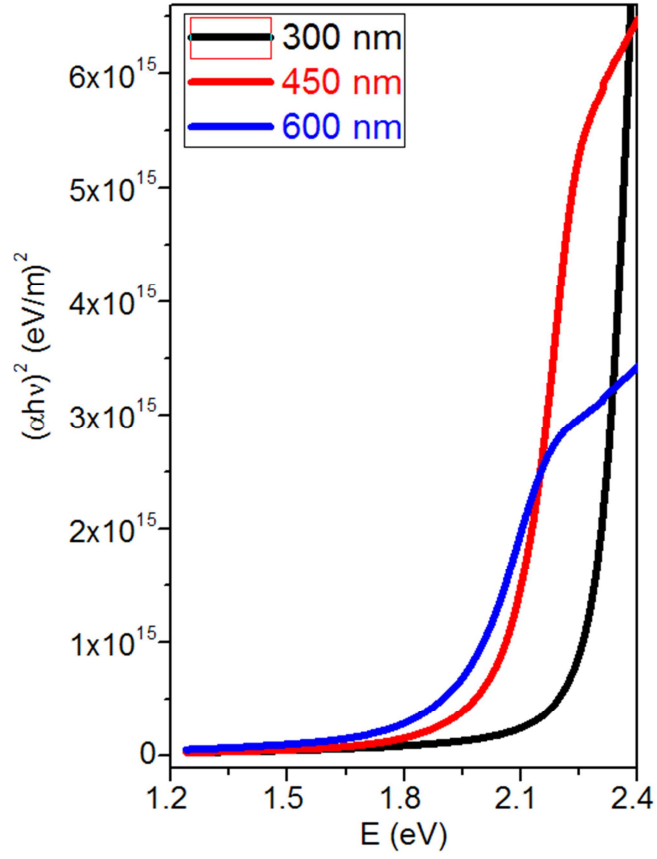
Farklı kalınlıklarda kaplanan polimer 2 filmlerinin dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri Şekil 3.13.2.1'de, foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafiği Şekil 3.13.2.2'de, foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği Şekil 3.13.2.3'de, foton enerjisi (E)'ne karşı d kalınlığı grafiği Şekil 3.13.2.4'de, foton enerjisi (E)'ne karşı dielektrik sabitinin (a) gerçek kısmı ϵ_1 ve (b) sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiği Şekil 3.13.2.5'de, gösterilmektedir.



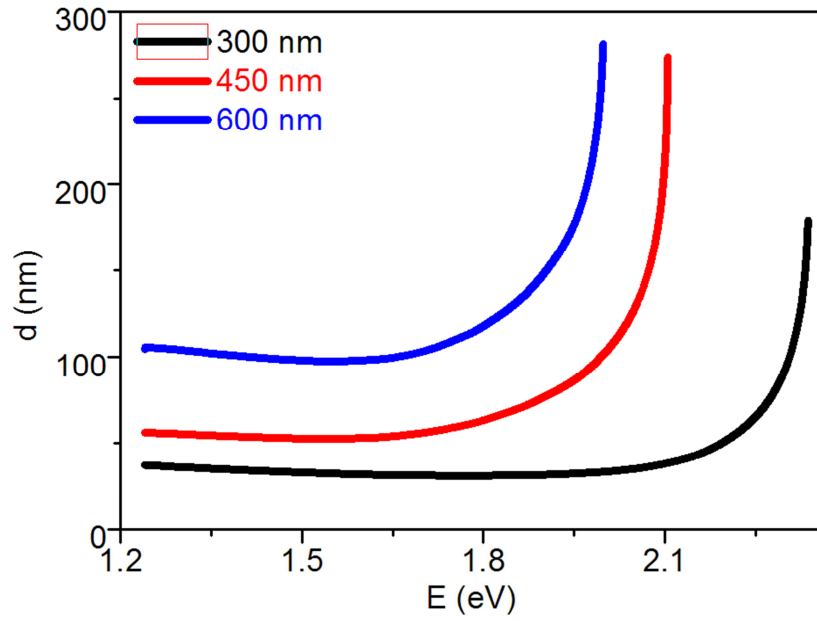
Şekil 3.13.2.1. Farklı kalınlıklardaki Polimer 2 filmlerinin dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri.



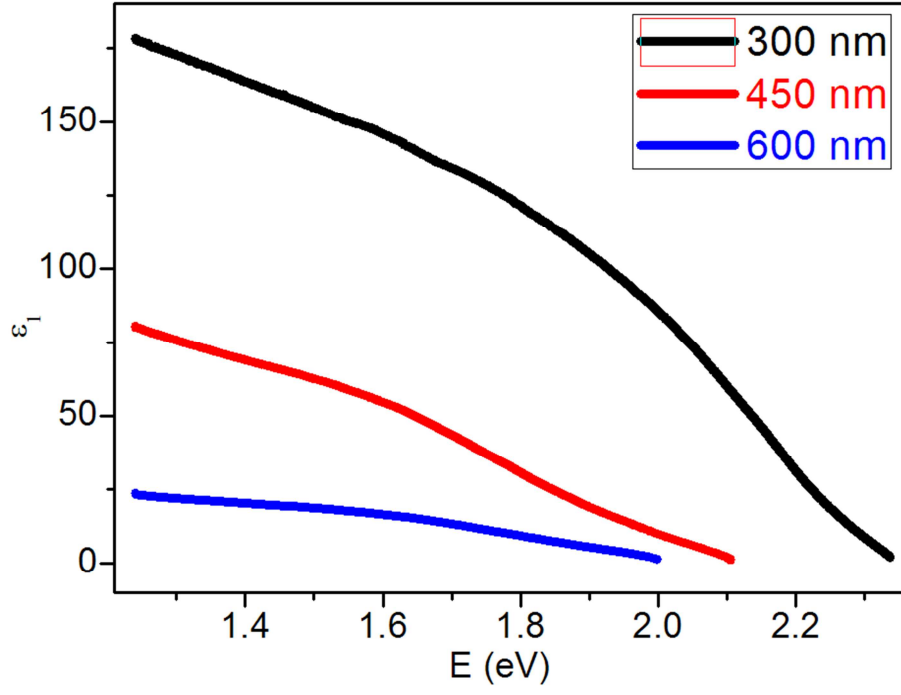
Şekil 3.13.2.2. Farklı kalınlıklardaki Polimer 2 filmlerinin foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafiği.



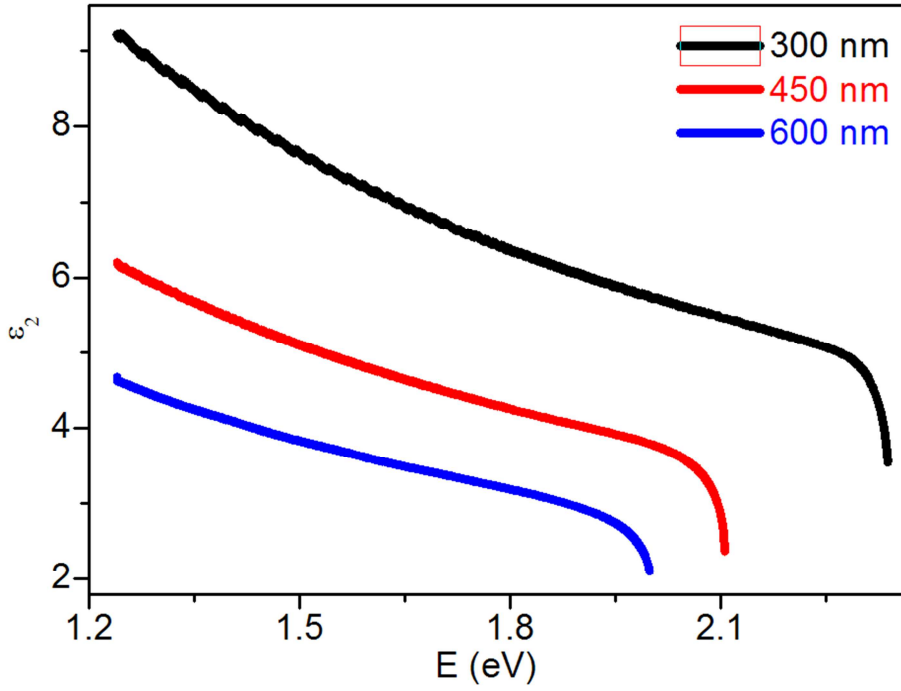
Şekil 3.13.2.3. Farklı kalınlıklardaki Polimer 2 filmlerinin foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği.



Şekil 3.13.2.4. Polimer 2 filmlerinin farklı kalınlıklarda foton enerjisi (E)'ne karşı d kalınlığı grafiği.



(a)



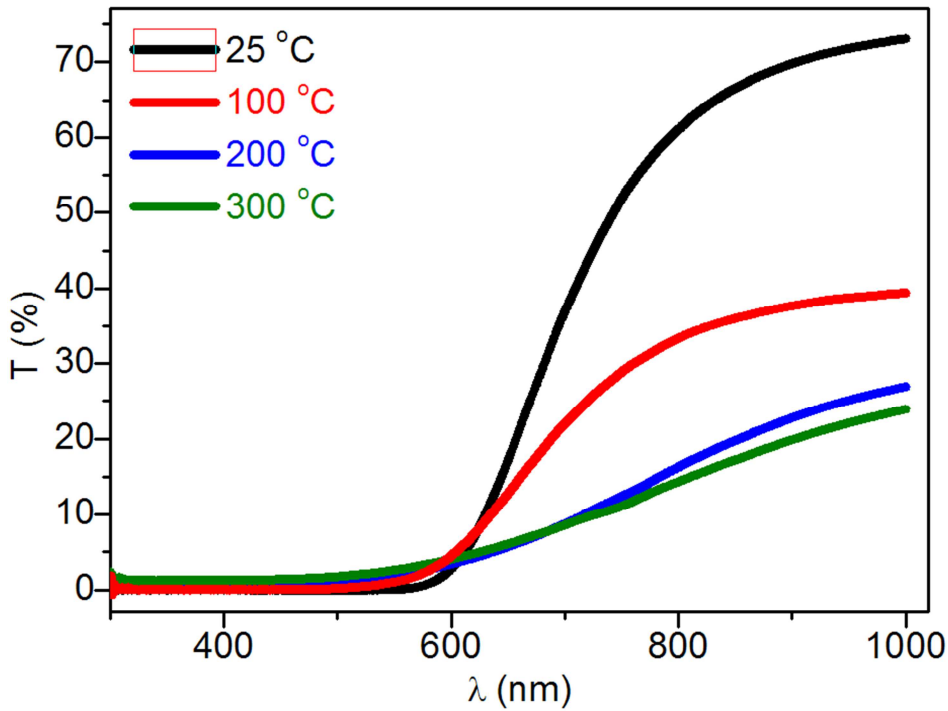
(b)

Şekil 3.13.2.5. Polimer 2 filmlerinin farklı kalınlıklarda foton enerjisi (E)'ne karşı dielektrik sabitinin (a) gerçek kısmı ϵ_1 ve (b) sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiği.

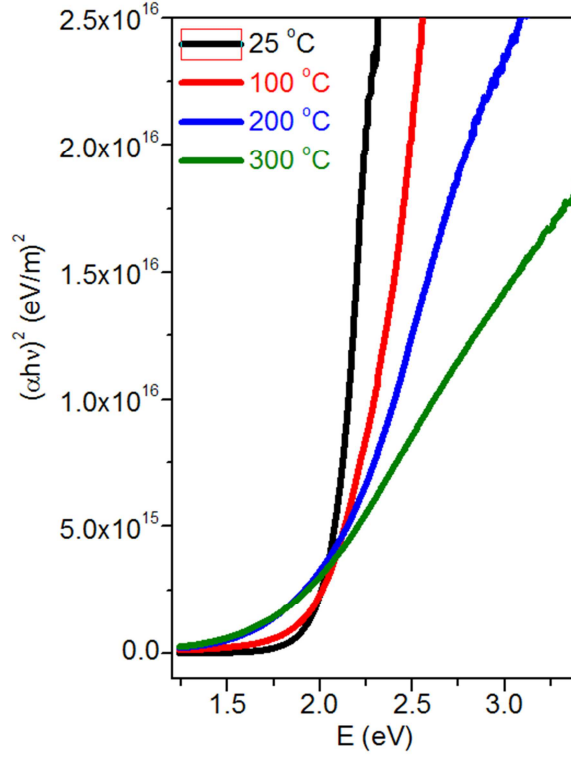
3.14 Tavlamanın Polimerlerin Optik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

3.14.1 Tavlamanın Polimer 1'in Optik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

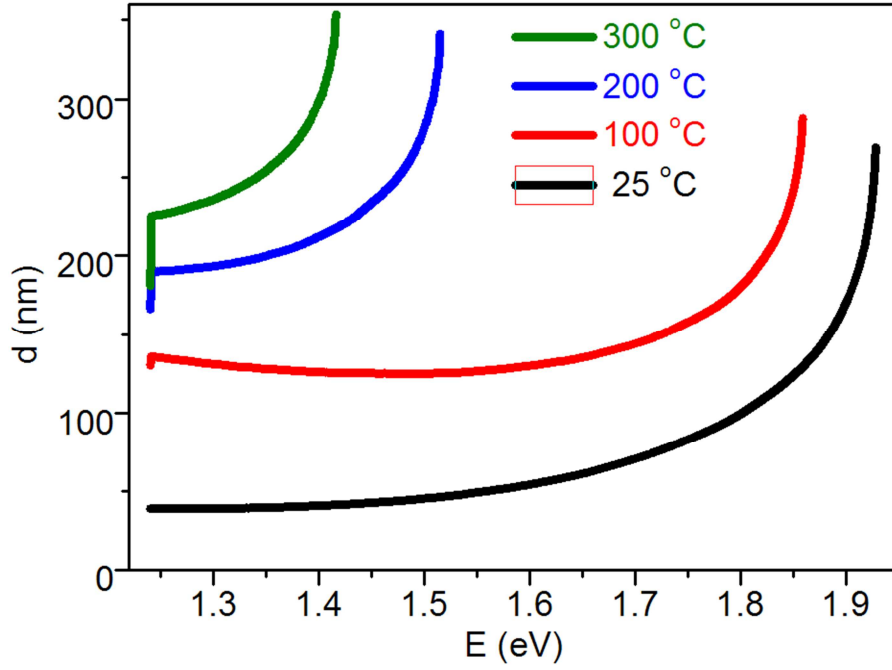
Toz halindeki polimer 1, DMF çözeltilisinde iyice homojen bir şekilde çözülerek temizlenen bir normal cam üzerine 480 nm kalınlıkta kaplandı. Cam üzerine kaplanan polimer 1 filminin geçirgenlik (transmittans), yansımaya (reflektans) ve absorptans spektrumları, bir kontrollü UV-Vis Shimadzu 1700 spektrometresi kullanılarak, 1100-190 nm dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında alındı. Daha sonra, bu film sırasıyla 100, 200 ve 300 °C'de optik ölçümleri tekrarlandı. Farklı tavlama sıcaklıklarındaki polimer 1 filmlerinin dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri Şekil 3.14.1.1'de, foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği Şekil 3.14.2'de, foton enerjisi (E)'ne karşı d kalınlığı grafiği Şekil 3.14.1.3'de, Şekil 3.14.1.4'de foton enerjisi (E)'ne karşı dielektrik sabitinin (a) gerçek kısmı ϵ_1 ve (b) sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiği gösterilmektedir.



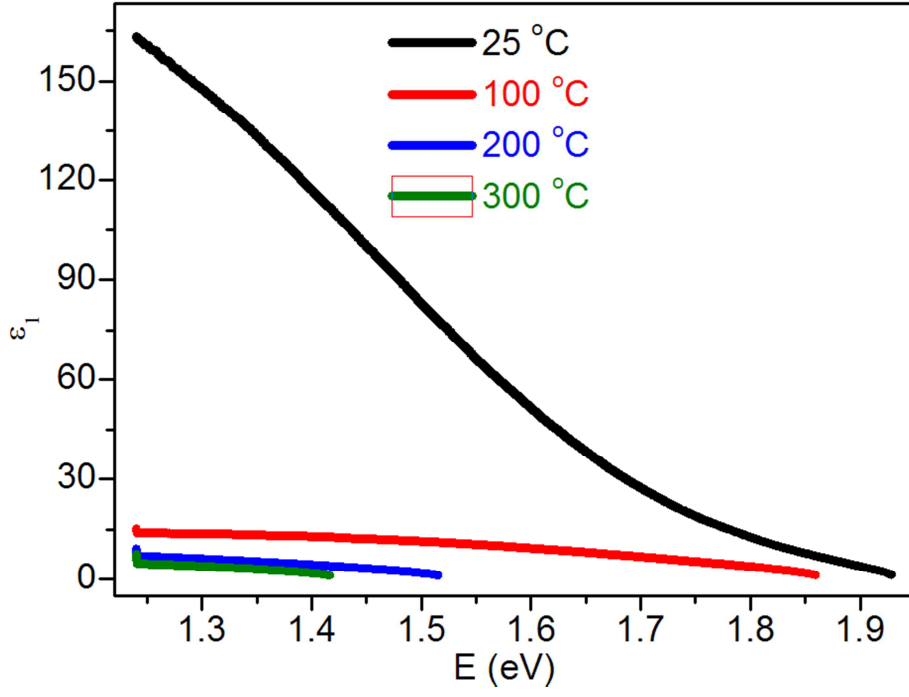
Şekil 3.14.1.1. Polimer 1'in farklı tavlama sıcaklıklarındaki dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri.



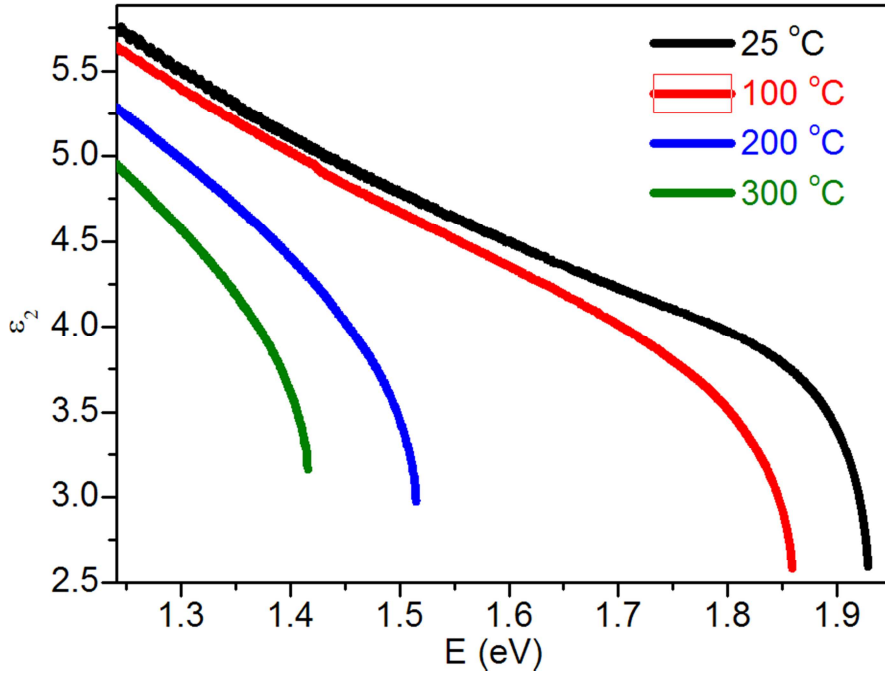
Şekil 3.14.1.2. Farklı tavlama sıcaklıklarında polimer 1 filmlerinin foton enerjisine bağlı $(\alpha hv)^2$ grafiği.



Şekil 3.14.1.3. Polimer 1 filminin farklı tavlama sıcaklıklarında foton enerjisi (E)'ne karşı d kalınlığı grafiği.



(a)

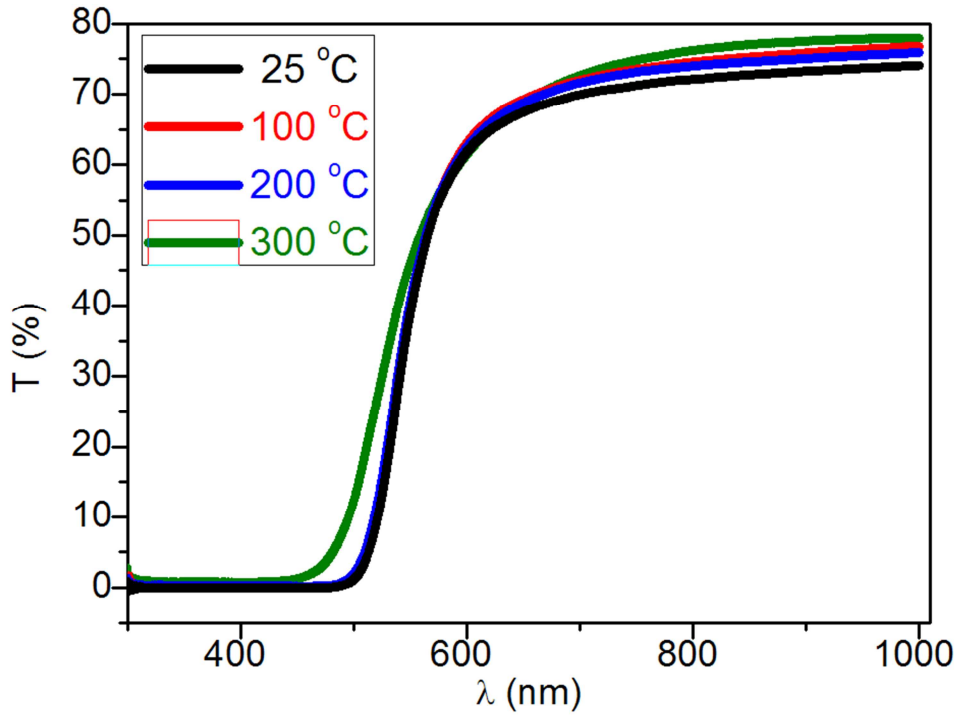


(b)

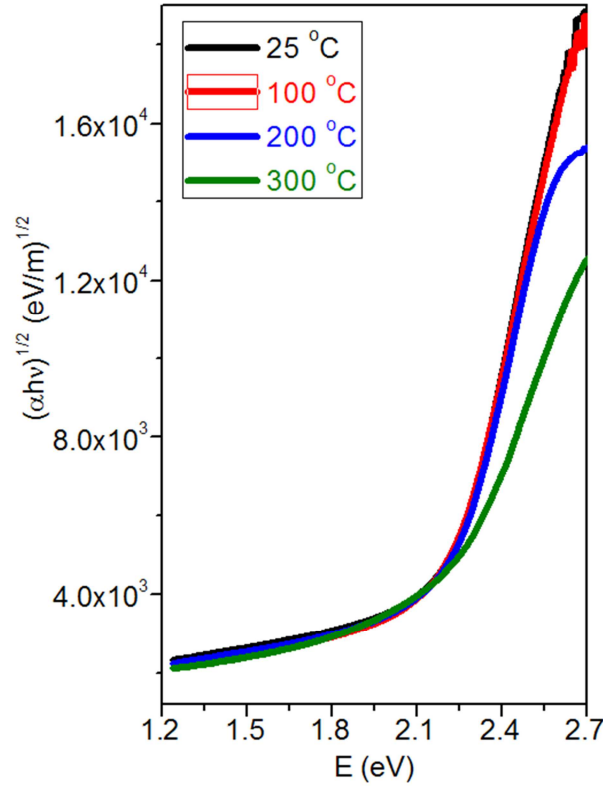
Şekil 3.14.1.4. Polimer 1 filminin farklı tavlama sıcaklıklarında foton enerjisi (E)'ne karşı dielektrik sabitinin (a) gerçek kısmı ϵ_1 ve (b) sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiği.

3.14.2 Tavlamanın Polimer 2'in Optik Özellikleri Üzerindeki Etkisi

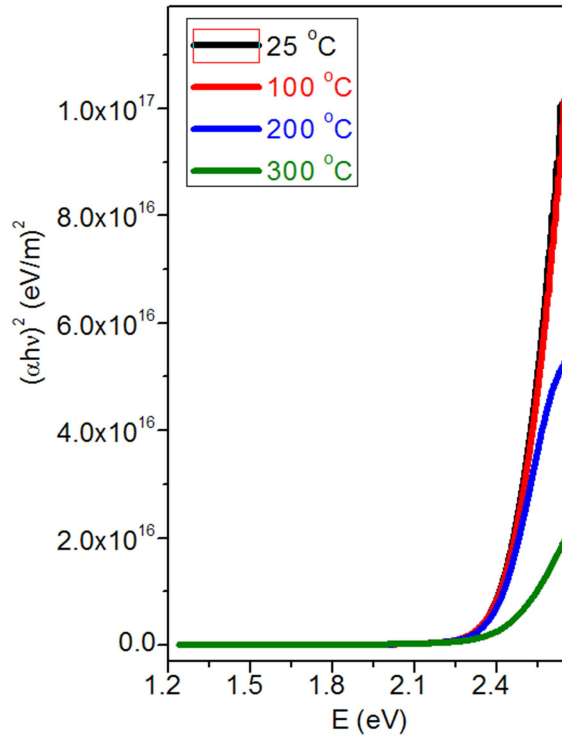
Toz halindeki polimer 2, DMF çözeltilisinde iyice homojen bir şekilde çözülerek temizlenen bir normal cam üzerine 480 nm kalınlıkta kaplandı. Cam üzerine kaplanan polimer 2 filminin geçirgenlik (transmittans), yansımaya (reflektans) ve absorptans spektrumları, bir kontrollü UV-Vis Shimadzu 1700 spektrometresi kullanılarak, 1100-190 nm dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında alındı. Daha sonra, bu film sırasıyla 100, 200 ve 300 °C'de optik ölçümleri tekrarlandı. Farklı tavlama sıcaklıklarındaki polimer 2 filmlerinin dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri Şekil 3.14.2.1'de, foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafiği, Şekil 3.14.2.2'de, foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği, Şekil 3.14.2.3'de, foton enerjisi (E)'ne karşı d kalınlığı grafiği Şekil 3.14.2.4'de, foton enerjisi (E)'ne karşı dielektrik sabitinin (a) gerçek kısmı ϵ_1 ve (b) sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiği Şekil 3.14.2.5'de gösterilmektedir.



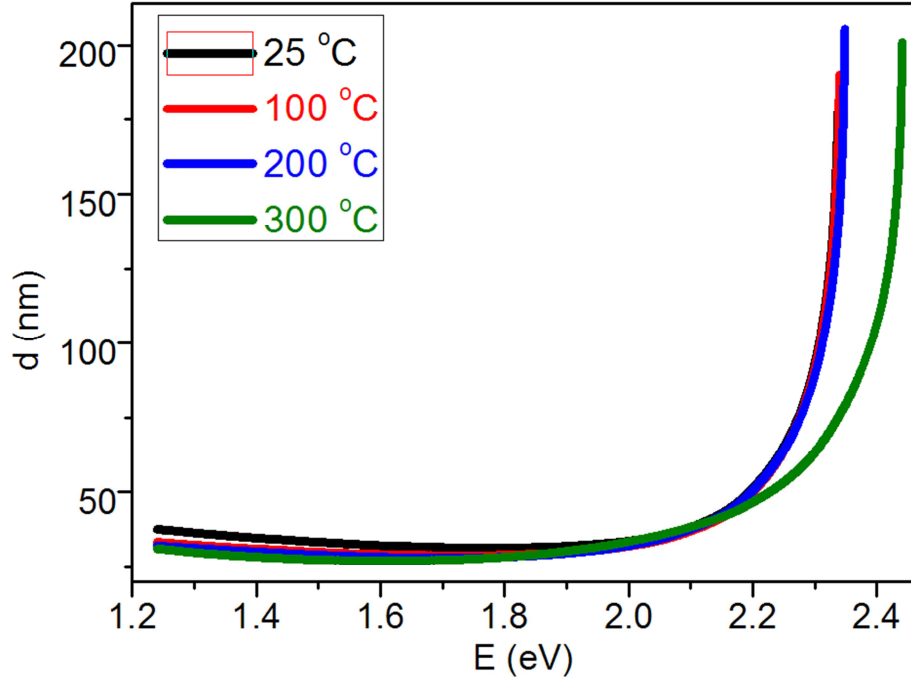
Şekil 3.14.2.1. Polimer 2'in farklı tavlama sıcaklıklarındaki dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri.



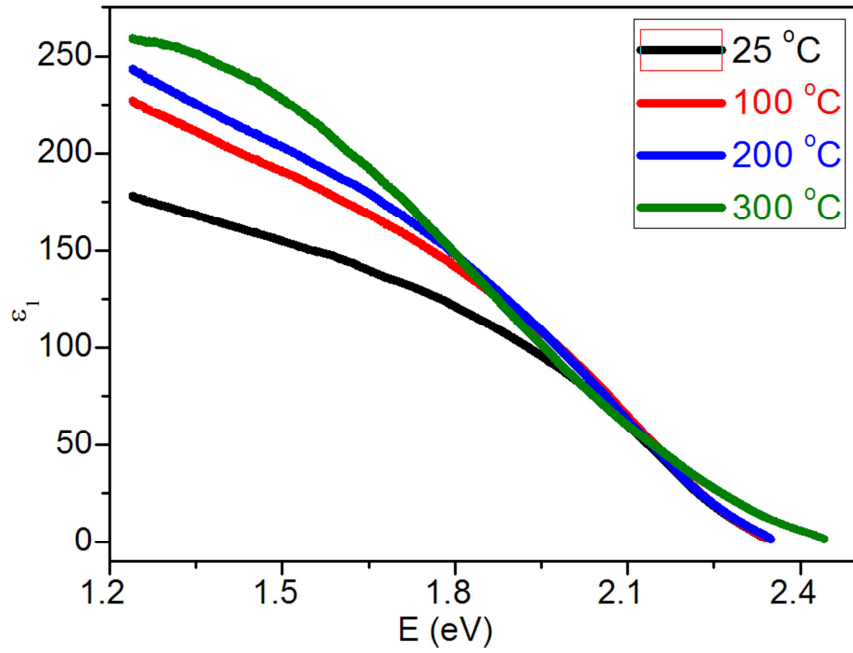
Şekil 3.14.2.2. Farklı tavlama sıcaklıklarında polimer 2 filmlerinin foton enerjisine bağlı $(\alpha hv)^{1/2}$ grafiği.



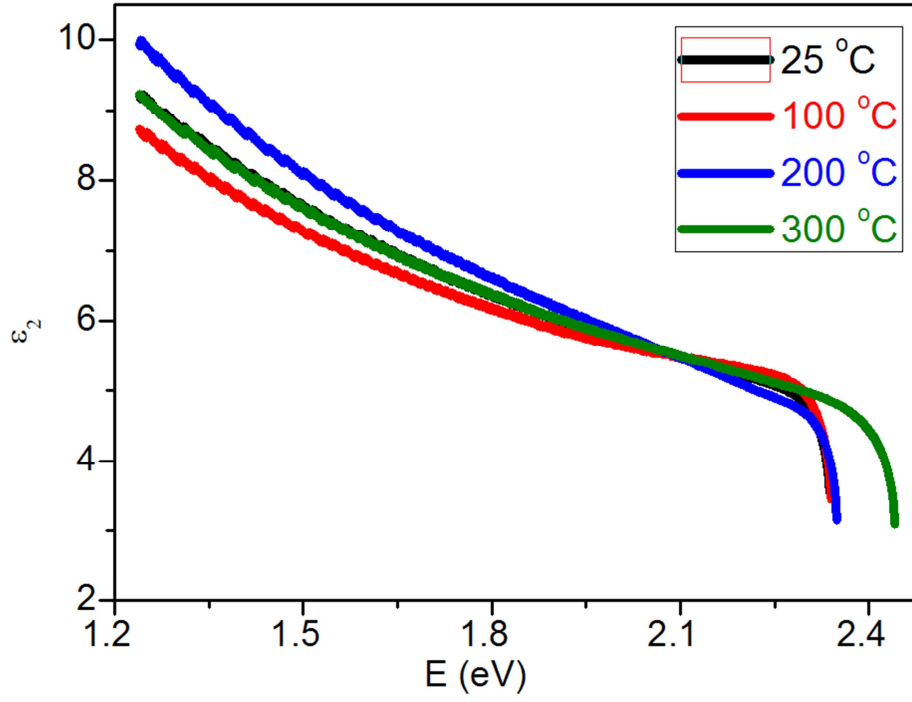
Şekil 3.14.2.3. Farklı tavlama sıcaklıklarında polimer 2 filmlerinin foton enerjisine bağlı $(\alpha hv)^2$ grafiği.



Şekil 3.14.2.4. Polimer 2 filminin farklı tavlama sıcaklıklarında foton enerjisi (E)'ne karşı d kalınlığı grafiği.



(a)



(b)

Şekil 3.14.2.5. Polimer 2 filminin farklı tavlama sıcaklıklarında foton enerjisi (E)'ne karşı dielektrik sabitinin (a) gerçek kısmı ϵ_1 ve (b) sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiği.

4 TARTIŞMA

Bu çalışmada (E)-3-amino-4-((3-bromofenil)diazenil)-1H-pirazol-5-ol, ligandının sentezi yapıldıktan sonra tereftalaldehit, salisilaldehit Schiff bazları oluşturuldu ve oksidadif polikondenzasyon ve Yamamoto polikondenzasyon şartları incelendi. Schiff bazı polimerleri elde edildikten sonra Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksleri hazırlandı. Ligandlar, Schiff bazı polimerleri ve polimer kompleksleri Elementel analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, GPC, UV-Vis., Mağnetik Süsseptibilite ve Termal Analiz yöntemleri kullanılarak karakterize edildi. Polimer komplekslerinin iletkenlik değerleri, katkılama yöntemi kullanılarak araştırıldı. Ayrıca, bu polimerik-Schiff bazları ve metal kompleksleri, pelet haline getirilerek veya indiyum kalay oksit, galyum arsenit ve silisyum gibi altlıklar üzerine ince film oluşturularak elektriksel özellikleri araştırıldı. Daha sonra, bu malzemelerin optik özellikleri, bunların absorpsiyon, transmittans ve reflektans spektraları alınarak araştırıldı.

Elde edilen monomer 1 ve monomer 2 ve poliSchiff bazları kararlı yapıda olup bozunmadan oda şartlarında muhafaza edilebilmektedir. Ayrıca yapıda bulunan –CH=N, gurubunun polimerik karakterde olmasından dolayı N,N-dimetilformamid ve dimetilsülfoksit gibi polar organik çözücülerde çözünebilmektedirler. Ancak apolar karakterdeki hekzan, heptan gibi çözücülerde çözünmemektedirler.

Komplekslerin çözünlükleri incelendiğinde ise ligandların çözünlüğü ile paralellik göstermiştir. Metal komplekslerinin çözünlüğü tetrahidrofur, N,N-dimetilformamid ve dimetilsülfooksitte ligandan daha fazladır.

Komplekslerin mağnetik süsseptibiliteleri ölçülerek metal iyonlarının şelat halka içerisindeki geometrileri belirlenmiştir ve kompleks yapıların karakterizasyonunda kullanılmıştır.

UV-Vis. spektroskopisi kullanılarak komplekslerdeki elektronik geçişler incelenmiş ve kompleks yapılar belirlenmiştir.

Polimerler ve komplekslerin termal kararlılığı, termogravimetrik analiz (TGA) ve diferansiyel termal analiz (DTA) teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Bu işlem azot atmosferinde, 25-1000°C sıcaklık aralığında, 10°C/dakika ısıtma hızı ile yapılmıştır.

Sentezlenen monomer 1, polimer 1 ve komplekslerinin FT-IR spektrumları toplu halde Tablo 3.1.1’de verilmiştir. Sentezi yapılan polimer FT-IR spektrumları incelendiğinde monomer spektrumu ile benzerlik gösterdiğini bu da oksidatif polikondenzasyon işleminden sonra yapının bozulmadığını göstermektedir. Ayrıca monomere ait keskin piklerin polikondenzasyon reaksiyonundan sonra genişlemiş (yayvanlaşması) ve sayıca azalmış olması molekül ağırlığının arttığını yani polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Monomer ve polimerlerde O-H gerilmesine ait pikler 3429-3353 cm^{-1} arasında monomerde zayıf, polimerlerde ise daha belirgin ve geniş pikler halinde gözlenmiştir. Polimerin IR spektrumlarının bantlarca fakirleşmesi, onun uzun konjuge bağ düzenine bağlıdır [98]. Polimerin Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin FT-IR spektrumlarında pirazol halkasının –OH gerilmesine ait pikler yayvan bir şekilde gözlenmektedir [99].

Monomer, polimer ve metal komplekslerinin hepsinde CH=N (azometin) grubu bulunmaktadır. Monomer 1’de azometin grubuna ait CH=N gerilmesi ise 1678 cm^{-1} ’de keskin pik halinde görülmüştür. Polimer 1’de azometin grubuna ait CH=N gerilmesi ise 1660 cm^{-1} ’de monomere göre daha yayvan olarak görülmüştür [68, 100]. Komplekslerde metal-heteroatom bağlarına ait IR bandlarının dağılım aralığı, metal-azot (M-N) bağları için titreşim bandları 681-663 cm^{-1} ’de, metal-oksijen (M-O) bağları için 554-402 cm^{-1} ’ de gözlemlenmiştir [101]. Ayrıca komplekslerdeki CH=N gerilmelerinin, monomer ve polimere göre daha zayıf alana kayması, metal iyonlarının azot atomları üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir [102,103]. Metal komplekslerinin FT-IR spektrumlarında dikkat çeken bir diğer önemli değişiklik azometin ve fenol C-O titreşim bandlarındaki kaymalardır. Bu durum metalin fenol oksijen atomuna koordine olduğunu açıklar niteliktedir [104-106]. Sentezlediğimiz bileşiklerdeki (C-O) gerilmesine ait pikler 1290-1270 cm^{-1} aralığında görülmektedir. Sentezlenen bileşiklerde aromatik C-H gerilme titreşimleri 3065-3023 cm^{-1} arasında, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2931-2851 cm^{-1} arasında gözlenmiştir. Aromatik ve alifatik C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma

gözlenmemektedir [105,107]. 1625-1480 cm^{-1} arasında ise benzen halkasındaki (C=C) ve pirazol halkasına ait (C=N) grubuna ait gerilme titreşim pikleri görülmüştür [107].

Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) kompleksinde 871-850 cm^{-1} 'de gözlenen M-OH₂ titreşim bandı metal iyonu ile suyun koordinasyonunu göstermektedir [108,109]. Bu durum termal analiz sonuçları ile de desteklenmektedir.

[Zn₂(L¹)(H₂O)₄].3Cl kompleksinde bulunan klor iyonunun metal iyonu ile koordine olup olmadığı 0.1 M AgNO₃ çözeltisi kullanılarak yapılan klorür tayini ile belirlenmiştir. Yapılan ölçüm sonucu beyaz renkli çökelek gözlenmesi ile Cl iyonlarının koordinasyon küresinin dışında olduğu sonucuna varılmıştır. Literatürde bunlara benzer komplekslerin sentezinde Cl⁻ iyonu ligand olarak koordinasyon küresinin dışında bulunduğu tespit edilmiştir [110].

4-[(3-Bromofenil)diazenil]-3-(2-hidroksibenzilidenamino)1H-pirazol-5-ol (monomer 1) DMSO-d₆'da çözünmesi ile alınan ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde 13.20 ppm'de NH proton, 11.96 ppm'de pirazol halkasına ait OH proton, 12.20 ppm'de fenolik OH protonu, 9.50 ppm'de azometin grubu (CH=N) protonu, 6.88-8.13 ppm'de aromatik protonlar gözlenmiştir. Bu sonuçlarda Schiff bazı oluşumunun gerçekleştiğini göstermektedir [114]. Monomere ait ¹H-NMR spektral piklerin oksidatif polikondenzasyon işleminden sonra genişlemiş olması monomerlerin yapıda tekrarladığını göstermektedir. Literatürlerden bilindiği üzere fenol esaslı Schiff bazları oksidatif polikondenzasyon metodu ile -OH grubuna göre *orto* ve/veya *para* konumundan (C-C) ve -OH grubunun oksijeni üzerinden (C-O-C) polimerleşmektedirler. Schiff bazının monomerine ait ¹H-NMR spektrumunda; -OH grubuna göre *orto* ve *para* konumundaki hidrojenlerin integrasyon oranlarının polimeşmeden sonra azalması, bu konumdaki hidrojenlerin yapıdaki diğer hidrojenlere oranla sayıca azaldığını göstermektedir. Ayrıca monomerin spektrumunda görülen -OH hidrojen integrasyon oranlarının polimerlerde azalması -OH hidrojeninin ayrıldığını ve polimerleşmenin oksijen üzerinden olduğunu göstermektedir [112]. Polimer 1'in ¹³C-NMR spektrumunda monomere göre özellikle aromatik bölgede piklerinin sayısının arttığı gözlenmiştir. Bu durum (C-C) bağlanmasını destekler niteliktedir. Ayrıca 140.0-160.0 ppm bölgesinde monomerden farklı olarak

C-O-C bağlanmasından kaynaklı yeni piklerin gözlenmiş olması polimerleşmenin OH üzerinden gerçekleştiğini kanıtlar nitelikindedir [69].

Monomer 1, polimer 1 ve bu polimere ait metal komplekslerinin 10^{-3} M'lık konsantrasyonda DMF'de çözeltileri hazırlanmış ve UV-vis spektrumları 200-1100 nm aralığında taranarak UV-Vis. spektrumları toplu halde Tablo 8'de verilmiştir. Monomerler, polimerler ve metal komplekslerinin UV-Vis. spektrumunda 244- 270 nm arasındaki bölgede görülen bandlar benzendeki ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişlerini, 302- 393 nm arasındaki bantlar ise imin grubundaki ($\pi \rightarrow \pi^*$) geçişlerini temsil etmektedir [113,114]. Monomer ve polimerin UV-Vis. spektrumları arasında benzerlikler gözlenmiştir. Monomerden farklı olarak polimerin UV-Vis. Spektrumlarında gözlenen geniş 768 nm'deki absorpsiyon bandı yapının büyüdüğünü (monomerin tekrarlandığını) göstermektedir [115]

Polimerin aromatik zincirinin ısının etkisi ile biradikal rezonans forma geçmesi ve elektronlarının zincir sistemi boyunca kayması, sistemin daha fazla rezonans formları oluşturması nedeni ile küçük değerli aktivasyon enerjileri ile uyarılmasına da bağlamak mümkündür. Sarı-turuncu renkteki monomerlerden farklı olarak onların polimerlerinin koyu kahve ve siyah renkte olması bu sebebe bağlanabilir [116].

Monomer 1 ve polimer 1 UV-Vis. spektrumlarındaki absorpsiyon değerlerinin aynı değere sahip olması, bu maddelerin yapı benzerlerini ve fonksiyonel grupların (-OH ve -CH=N) korunduğunu göstermektedir. Polimer-metal komplekslerine ait UV-Vis. spektrumlarında 400-613 nm aralığında gözlenen zayıf şiddetteki piklerin metale ait $d \rightarrow d$ geçişlerinden kaynaklandığı tahmin edilmektedir.

Komplekslerin magnetik süsseptibilite ölçümlerinde (B. M.); magnetik momentlerinin denel bulguları ile merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan magnetik momentler karşılaştırılmış, elementel analiz sonuçları ve UV-görünür bölge spektrum sonuçları da göz önünde bulundurularak $[\text{Cu}(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}_5\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$, $[\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}_5\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ve komplekslerinin paramanyetik, $[\text{Zn}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}_5\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{Cl}$ kompleksinin diyamanyetik oldukları manyetik moment ölçümü neticesinde tespit edilmiştir [117].

$[\text{Cu}(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}_5\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ ve $[\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}_5\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ komplekslerinin magnetik süsseptibilite değerleri sırasıyla 2.08 ve 3.35 B.M. olarak ölçülmüştür.

$[\text{Zn}_2(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}_5\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 3\text{Cl}$ kompleksinin elektronik absorpsiyon spektrumunda 251-261 nm'de $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişi, 792 nm dolayındaki absorpsiyon bandları ise L \rightarrow M yük aktarım geçişleri olup oktahedral yapıya sahip komplekslerde görülmektedir. Ayrıca N-O içeren Schiff bazlarının literatür bilgisiyle desteklenmektedir [118].

$[\text{Ni}(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}_5\text{O}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ kompleksinde 384-770 nm bölgesinde gözlenen absorpsiyon bandları bu bölgedeki d-d geçişlerini ve LMYT geçişlerini göstermekle birlikte Ni(II) kompleksinin koordinasyon sayısının altı olduğunu ve oktahedral bir çevrede bulunduğunu göstermektedir [119-125].

$[\text{Cu}(\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{BrN}_5\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2]$ kompleksinde 250-385 nm dolayında gözlenen absorpsiyon bandı $\pi \rightarrow \pi^*$, n $\rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 393 nm'deki absorpsiyon bandı ise yük aktarım geçişlerini göstermektedir [125-127].

Polimer-metal komplekslerine ait TGA tablosu şekil 3.6.1'de verilmiştir. Elde edilen maddelerin termal davranışları incelendiğinde literatürdeki benzer maddelerle yaklaşık değerler gösterdiği ve termal kararlı maddeler sınıfında yer alacağı görülmüştür. Monomer, polimer ve Polimer-metal komplekslerinin bir veya iki aşamada bozunma ile kütle kaybına maruz kaldığı görülmüştür.

Polimer 1 ve 2, sırasıyla üç ve iki basamakta bozunmakta olup yaklaşık 76 °C'de bozunma başlamıştır. Metal komplekslerinin termogramlarında en dikkat çeken taraf kalıntı oranlarının liganda kıyasla fazla olması. Bu sonuçlar metal içeriğini (metal oksidi olarak) ispatlar niteliktedir. Ayrıca ligandlarından farklı olarak nem kaybının dışında 150-600 °C' ye varan aralıklarda yaşanan kütle kayıplarının metale koordine olmuş su ve serbest ligandlardan kaynaklanabileceği öngörülmektedir [128]. Monomerlere ait 800 °C 'deki kalıntı miktarları 1, 2 sırasıyla %5, 8'de görülürken, polimerlerinde ise bu oran daha düşük olup 1, 2 sırasıyla %8, 2 gözlenmiştir.

Monomerin 2'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde 3365 cm^{-1} 'de OH gerilme titreşimi, 1697 cm^{-1} 'de CH=N, $1556\text{-}1627\text{ cm}^{-1}$ arasında ise benzen halkasındaki C=C ve pirazol halkasına ait C=N grubuna ait gerilme titreşim pikleri, 1476 cm^{-1} 'de N=N, 585 cm^{-1} 'de C-Br pikleri gözlenmektedir. Polimerin 2'nin IR spektrumu incelendiğinde benzer absorpsiyon piklerinin yayvan bir şekilde görüldüğü gözlenmiştir. Bu durum polikonjüge bağ yapısına sahip olan polimerin daha geniş dalga sayısı aralığında infrared ışığı absorblamasından kaynaklanmaktadır. Monomerden farklı olarak polimerizasyon sonucu bazı piklerde değişme görülmektedir. Şekil 3.2.1' de görüldüğü gibi 585 cm^{-1} 'de C-Br piki polimerde kaybolmuştur. Bu durum polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir [71].

$^{13}\text{C-NMR}$ spektumunda 137.17 ppm 'de yeni görülen C-C piki polimerleşme sonrasında C-C çiftleşmesinden kaynaklanmaktadır [129]. Monomere ait $^1\text{H-NMR}$ spektral piklerin polimerizasyon işleminden sonra genişlemiş olması monomerlerin yapıda tekrarladığını göstermektedir [71]. Nikel katalizli reaksiyonlar ile elde edilen polimerlerin çözünür fraksiyonlarının $^1\text{H-NMR}$ spektrumları aromatik bölgede kompleks görünümüne sahip olması sadece polidispersiteden değil zincir uçlarındaki Br'un kaybolmasından da olabilir[71].

Monomer 2, polimer 2 ve metal komplekslerinin hepsinde CH=N (azometin) grubu bulunmaktadır. Monomerde azometin grubuna ait CH=N gerilmesi 1697 cm^{-1} 'de keskin pik halinde görülmüştür. Polimerde azometin grubuna ait CH=N gerilmesi ise 1695 cm^{-1} 'e kaymıştır [130]. Komplekslerdeki CH=N gerilmelerinin, monomer ve polimere göre daha zayıf alana kayması, metal iyonlarının azot atomları üzerinden koordinasyona girdiğini göstermektedir. Komplekslerde metal-heteroatom bağlarına ait IR bandlarının dağılım aralığı, metal-azot (M-N) bağları için titreşim bandları $592\text{-}680\text{ cm}^{-1}$ 'de [131], metal-oksijen (M-O) bağları için $470\text{-}598\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenmiştir [121, 132, 133]. Sentezlenen polimer 2 komplekslerinde aromatik C-H gerilme titreşimleri $3048\text{-}3065\text{ cm}^{-1}$ arasında yayvan bir şekilde, alifatik C-H gerilme titreşimleri $2823\text{-}2975\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenmiştir. Aromatik ve alifatik C-H grupları koordinasyona katılmadıklarından çok fazla bir kayma gözlenmemektedir. Komplekslerde $1627\text{-}1496\text{ cm}^{-1}$ arasında ise benzen halkasındaki (C=C) ve pirazol halkasına ait (C=N) grubuna ait gerilme titreşim pikleri görülmüştür.

Polimer komplekslerinde klor iyonunun metal iyonu ile koordine olup olmadığı 0.1 M AgNO₃ çözeltisi kullanılarak yapılan klorür tayini ile belirlenmiştir. Yapılan ölçüm sonucu beyaz renkli çökelek gözlenmemesi Cl iyonlarının koordinasyon küresinin içinde olduğunu kanıtlamıştır.

C, H ve N miktarlarının hesaplanan ve bulunan değerleri Tablo 3.5.1’de verilmiştir. Bileşiklerin bulunan karbon miktarlarının dağılım aralığı %28.02-%62.79, hidrojenin %2.37-4.17, azotunki ise % 10.46-% 27.14 arasında bulunmuştur. Tablo 3.5.1’de görüldüğü gibi monomerler, polimerler ve kompleksler için hesaplanan değerler ile bulunan değerler birbirine çok yakındır. Bu değerlerdeki görülen çok az sapma teorik olarak düşünülen yapıların sentezinin gerçekleştiğine dair karakterizasyon ölçütlerinden biridir.

Komplekslerin manyetik süsseptibilite ölçümlerinde (B. M.); manyetik momentlerinin deneysel bulguları ile merkez iyonlar için önerilen eşleşmemiş elektron sayısına göre hesaplanan manyetik momentler karşılaştırılmış, elementel analiz sonuçları ve UV-görünür bölge spektrum sonuçları da göz önünde bulundurularak [Cu(C₂₆H₁₈N₁₀O₂)(Cl)₂].H₂O kompleksinin paramanyetik, [Ni₂(C₂₆H₁₈N₁₀O₂)(Cl)₄] ve [Zn₂(C₂₆H₁₈N₁₀O₂)(Cl)₄] kompleksinin diyamanyetik oldukları manyetik moment ölçümü neticesinde tespit edilmiştir [30, 35, 40]. [Cu(C₂₆H₁₈N₁₀O₂)(Cl)₂].H₂O kompleksinin manyetik süsseptibilite değeri 1.97 B.M. olarak ölçülmüştür [126, 129].

Cu(II) metal kompleksi için ortaklanmamış elektron sayıları sırasıyla 1.0 olarak bulunmuştur. Bulunan değerden hibridleşmenin dsp² ve kompleksin kare düzlem geometride olduğu sonucuna varılmıştır.

Polimerik yapıdaki polimer 2’de 250 ve 323 nm’ de pikler gözlenmektedir. Bu pikler $\pi \rightarrow \pi^*$ ve $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Yapıda bulunan azometin grupları 251-386 nm’de ki piklere neden olmaktadır. Bunun yanı sıra komplekslerinde 337 nm aralığında da pikler gözlenmiştir. Bu piklere liganda koordine olmuş komplekslerinde metal iyonları ve azometin gruplarına bağlanan metal iyonları neden olmaktadır. Ayrıca metal komplekslerinde 500 nm’den sonra gözlenen pikler d-d geçişlerinden kaynaklanmaktadır. Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinde 914, 386 nm de gözlenen pikler ligandan metale doğru olan yük transfer geçişini göstermektedir [134].

Polimer 2'nin UV- Vis. spektrumlarında gözlenen 230-250 nm arasındaki bantlar ise azometin grubundaki azotun esleşmemiş elektronları ile benzen halkası konjuge bağlarının etkileşmesinden kaynaklanmaktadır.

Aromatik konjuge bağ sistemlerinin π elektronlarının kayması ve çeşitli rezonans durumlarına geçmesi sonucu rezonans enerjileri artar ve iç enerjileri düşer, sonuçta aromatik bağ sistemli polimerlerin yüksek enerjili etkilere ve sıcaklığa karşı dirençleri hayli artar. Bu sebepten σ bağlı polimerler 250-300 °C'de tamamen parçalandığı halde, konjuge bağ sistemli polimerler 500-600 °C'de, bazen de 1000 °C'ye kadar kısmen parçalanmazlar [135].

Toz halindeki polimer ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenlik özellikleri; 7 ton/cm² basınç altında pelet haline getirilen örnekleri sourcemetre kullanılarak, sıcaklığı 4 °C/min ısıtma hızı ile değişen bir alüminyum fırın ile ölçüldü. polimer ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa bağlılığı, Şekil 3.9.1' de gösterilmektedir. Şekil 3.9.1' den de görüldüğü gibi, polimer 1' in Zn(II) kompleksi hariç diğer polimer ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenlikleri sıcaklığın artmasıyla çok az artmakla beraber 10⁻⁵ S/m mertebesinde değişmektedir. Ancak, polimer 1'in Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin iletkenliklerinin sıcaklıkla artma eğiliminde oldukları açıkça görülmektedir. Elektriksel iletkenlikteki bu fark, kompleksteki metal iyonun elektronik konfigürasyonundan kaynaklanmaktadır. Sentezlenen polimer 1 ve Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinin iletkenlikleri fırının ısıtıldığı 165 °C'den daha yüksek sıcaklıklarda, 10⁻⁴ S/m ve belkide 10⁻⁵ S/m mertebesine ulaşacağı kanısındayız. 438 K (165 °C)'de polimer 1'in Zn(II) kompleksinin elektriksel iletkenliği, en yüksek iletkenliğe sahiptir. Şekil 3.9.1' de de görüldüğü gibi, polimer 1'in Zn(II) kompleksinin elektriksel iletkenliği de sıcaklığın artmasıyla önemli ölçüde artmaktadır. Polimerin Zn(II) kompleksinin elektriksel iletkenliği oda sıcaklığında, 2.381x10⁻⁵ S/m iken 438 K (165 °C)'de 2.050x10⁻⁴ S/m'ye kadar yükselmektedir. Bu kompleksin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenliğinin, sıcaklığın 438 K'e yükseltilmesiyle 8.610 kat daha artırılabilceğini göstermektedir. Şekil 3.9.1' de görüldüğü gibi, tüm polimer ve metal komplekslerinin geniş bir lineer bölgeleri vardır. Bu lineer bölgelerin eğimleri araştırılan sıcaklık aralığında polimer 1'in Cu(II) ve Ni(II) komplekslerinde bir; polimer 1 ve Zn(II) kompleksinde ise birden fazla iletkenlik mekanizmasının

olduğunu göstermektedir. Polimer 1'in Zn(II) kompleksinde üç iletkenlik bölgesi vardır. Polimerin kendisinin de iki iletkenlik bölgesi vardır. Ancak, Cu(II) ve Ni(II) metal komplekslerinde bir iletkenlik bölgesi olup iletkenlik davranışları birbirlerine benzerdir. Polimer 1 ve Zn(II) kompleksinin elektriksel iletkenliği, polimer 1'in Cu(II) ve Ni(II) kompleksleriyle kıyaslandığı zaman, iletkenlik bölgeleri arasında çok bariz bir değişim ve dolayısıyla geçiş bölgeleri gözlenmektedir. Polimer 1 için gözlenen iki iletkenlik (lineer) bölgesi, Cu(II) ve Ni(II) metal kompleksleri ile tek iletkenlik bölgesine düşmekte ve Zn(II) metal kompleksli polimer ile de üç iletkenlik bölgesine yükselmektedir. Bu durum ilginç olmakla beraber, metal cinslerinin polimerin (polimer 1) elektriksel iletkenlikleri üzerindeki farklı etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Ayrıca 3.9.1' den de anlaşılacağı üzere, polimer 1'in Zn(II) kompleksinin iletkenlik bölgeleri sıcaklığa bağlı olarak da değişmektedir.

Daha sonra, sentezlenen polimer 1 ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenliklerini voltaja bağlı olarak araştırmak için alınan ölçümler değerlendirildi. Polimer 1 ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenliğin voltaja bağlılığı, Şekil 3.9.2' de gösterilmektedir. Şekil 3.9.2' den de görüldüğü gibi, polimer ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenlikleri negatif voltaj bölgesinde değişmemekte, fakat pozitif voltaj bölgelerinde belli bir voltajdan sonra giderek artan bir eğilim göstermektedir. Ancak metal komplekslerine göre polimerin kendisinin elektriksel iletkenliği hem negatif hem de pozitif voltaj bölgesinde sabit kalmaktadır. Bu durum, polimerde kullanılan metallerin elektriksel iletkenliğe olan katkısını açık bir şekilde göstermektedir. Şekil 3.9.2' den de görüldüğü gibi, polimer 1'in Zn(II) kompleksinin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenliği, uygulanan $V=-10$ V'luk gerilim altında 1.145×10^{-7} S/m iken $V=+10$ V'luk gerilim altında ise 8.059×10^{-5} S/m'ye kadar yükselmektedir. Bu, polimer kompleksinin oda sıcaklığında ve $V=-10$ V'luk gerilim altındaki elektriksel iletkenliğinin, uygulanan voltajın $+10$ V'a yükseltilmesiyle 703.84 kat daha artırılabilceğini göstermektedir. Bu durum, polimer 1'in Zn(II) kompleksinin elektriksel iletkenliğinin özellikle uygulanan voltaj ve sıcaklık ile artırılabilceğini göstermektedir. Şekil 3.9.2' den de görüldüğü gibi, polimer ve metal kompleksleri, uygulanan $V=+10$ V'luk gerilim altında en yüksek elektriksel iletkenliklere sahiptir. Ayrıca, uygulanan $V=+10$ V'luk gerilim altında polimer

1'in Zn(II) kompleksinin elektriksel iletkenliđi en yüksek iken, polimerin kendisinin elektriksel iletkenliđi en dūşüktür. Bu durum, uygulanan V=+10 V'luk gerilim altında polimer 1'in elektriksel iletkenliđinin metal kompleksler ile artırılabilceđini göstermektedir. Őekil 3.9.1 ve 3.9.2'den anlařılacađı üzere, volataja bađlı polimerin elektriksel iletkenliđi metal komplekslerine göre en dūřük deđere sahipken, sıcaklıđa bađlı polimerin elektriksel iletkenliđi metal komplekslerine göre en dūřük deđere sahip deđildir. Bu durum, polimer 1 ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenliđinin sıcaklıđa göre voltaj ile daha kararlı bir davranıř sergilediđini göstermektedir.

Polimerlerin elektriksel iletkenliği Arrhenius bağıntısı ile analiz edilir ve bu bağıntı

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

(4.1)

ifadesiyle verilir. Bu ifade de ΔE aktivasyon enerjisi, k Boltzmann sabiti, T sıcaklık ve σ_0 üssel sabittir. 1. yöntemle sentezlenen polimer ve metal komplekslerinin lineer bölgeleri için, ΔE aktivasyon enerjisi ve σ_0 üssel sabit değerleri hesaplandı ve Tablo 3.9.1 de verildi. Tablo 3.9.1'de ΔE_I , ΔE_{II} ve ΔE_{III} değerleri sırasıyla I. bölge, II bölge ve III. bölge için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve σ_{0I} , σ_{0II} , ve σ_{0III} değerleri ise sırasıyla I. bölge, II bölge ve III. bölge için σ_0 üssel sabit değerleridir. Tablo 3.9.1'de görüldüğü gibi, polimer 1'in kendisinin 1. bölgedeki aktivasyon enerjisi (0.299 eV), 2. bölgedeki aktivasyon enerjisinden (0.185 eV) daha büyüktür. Benzer Şekilde, Zn(II) kompleksinin 1. bölgedeki aktivasyon enerjisi, 2. bölgedeki aktivasyon enerjisinden daha büyük iken, 3. bölgedeki aktivasyon enerjisinden daha küçüktür. Ayrıca Tablo 3.9.1'den anlaşılacağı gibi, polimerin kendisinin 1. bölgedeki aktivasyon enerjisi en büyük iken, Cu(II) kompleksinin 1. bölgedeki aktivasyon enerjisi en küçüktür.

Aynı iletkenlik ölçümleri uygulanan polimer 2' nin Şekil 3.10.1'den de görüldüğü gibi, Cu(II) metal kompleksinin elektriksel iletkenliği sıcaklık ile çok daha az değişirken, polimer 2, Ni(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin elektriksel iletkenlikleri sıcaklık ile artmaktadır. Şekil 3.10.1'den de anlaşılacağı üzere, polimer 2'nin Zn(II) ve Ni(II) metal komplekslerinin iletkenliklerinin sıcaklıkla

artma eğiliminde oldukları açıkça görülmektedir. Şekil 3.10.1'den de görüldüğü gibi, polimer 2, Ni(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin elektriksel iletkenlikleri, oda sıcaklığında sırasıyla 1.762×10^{-5} S/m, 2.473×10^{-5} S/m ve 2.381×10^{-5} S/m iken 432 K (159 °C)'de sırasıyla 6.324×10^{-5} S/m, 1.087×10^{-4} S/m ve 1.911×10^{-4} S/m'ye kadar yükselmektedir. Bu, polimer 2, Ni(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenliklerinin, sıcaklığın 432 K'e yükseltilmesiyle sırasıyla 3.589, 4.396 ve 8.026 kat daha artırılabilceğini göstermektedir. Böylece, polimer 2'nin Zn(II) kompleksinin 432 K'deki elektriksel iletkenliği sıcaklığa bağlı olarak en yüksek değişim göstermektedir. Bu durum, polimer 2'nin Zn(II) kompleksinin sıcaklığa daha çok duyarlı olduğunu göstermektedir.

Şekil 3.10.1'de görüldüğü gibi, polimer 2 ve metal komplekslerinin geniş bir lineer bölgeleri vardır. Bu lineer bölgelerin eğimleri, araştırılan sıcaklık aralığında polimer 2'nin Cu(II) kompleksinde bir; polimer 2, Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinde ise birden fazla iletkenlik mekanizmasının olduğunu göstermektedir. Zn(II) kompleksinin üç iletkenlik bölgesi vardır ve iletkenlik davranışları birbirlerinden farklıdır. Polimer 2 ve Ni(II) kompleksinin de iki iletkenlik bölgesi vardır. Ancak, Cu(II) kompleksinde bir iletkenlik bölgesi bulunmaktadır. Polimer 2, Ni(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin elektriksel iletkenlikleri, Cu(II) metal kompleksiyle kıyaslandığı zaman, iletkenlik bölgeleri arasında değişim, yani geçiş bölgeleri gözlenmektedir. Polimer 2 için gözlenen iki iletkenlik (lineer) bölgesi, polimer 2'nin Ni(II) kompleksi ile yine iki iletkenlik bölgesine sahip olup polimerden farklı iletkenlik davranışları sergilemektedir. Ancak, polimer 2 için gözlenen iki iletkenlik (lineer) bölgesi, Cu(II) metal kompleksi ile tek iletkenlik bölgesine düşmekte ve Zn(II) metal kompleksi ile de üç iletkenlik bölgesine yükselmektedir. Bu durum, 1. yöntemde olduğu gibi 2. yöntem için de ilginç olmakla beraber, metal cinslerinin polimerin (polimer-2) elektriksel iletkenlikleri üzerindeki farklı etkisini açıkça ortaya koymaktadır. Ayrıca Şekil 3.10.1'den de anlaşılacağı üzere, polimer 2, Ni(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin iletkenlik bölgeleri sıcaklığa bağlı olarak da değişirken, Cu(II) metal kompleksinin iletkenlik bölgeleri sıcaklığa bağlı olarak çok değişmemektedir.

Kaya ve Baycan, poli-2-[(4-mersapifenil) imino metil] fenol (P-4-MPIMP) polimeri, P-4-MPIMP-Ni, P-4-MPIMP-Zn ve P-4-MPIMP-Cu polimer-metal kompleks bileşikleri için iletkenlikleri sırasıyla 5.37×10^{-5} , 5.91×10^{-5} , 2.19×10^{-6} ve 4.10×10^{-5} S/m olarak elde ettiler [136]. Kaya ve arkadaşları, oligo-2-[(4-fluorofenil) imino metilen] fenol (OFPIMP) oligomeri, OFPIMP-Cu ve OFPIMP-Ni oligomer-metal kompleks bileşikleri için iletkenlikleri sırasıyla $\sim 8 \times 10^{-6}$, $\sim 1 \times 10^{-4}$ ve $\sim 1 \times 10^{-3}$ S/m olarak elde ettiler [137]. Kaya ve Koyuncu, oligo-2-[(4-klorofenil) imino metilen] fenol (OCPIMP) oligomeri, OCPIMP-Cu ve OCPIMP-Ni oligomer-metal kompleks bileşikleri için iletkenlikleri sırasıyla 1.25×10^{-9} , 2.63×10^{-8} ve 1.96×10^{-8} S/m olarak elde ettiler [138]. Polimer-1, polimer-2 ve metal komplekslerinin iletkenlik değerleri literatürdeki [136, 138] sentezlenen bazı polimer ve metal komplekslerinin iletkenlik değerlerinden büyüktür, bazılarında [137] ise daha küçüktür.

Daha sonra, sentezlenen polimer 2 ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenliklerini voltaja bağlı olarak araştırmak için alınan ölçümler, polimer 1 ve metal komplekslerinde olduğu gibi değerlendirildi. Polimer ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenliğin voltaja bağlılığı, Şekil 3.10.2' de gösterilmektedir. Şekil 3.10.2'den de görüldüğü gibi, polimer 2 ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenlikleri negatif voltaj bölgesinde değişmemekte, fakat pozitif voltaj bölgelerinde belli bir voltajdan sonra (özellikle +5V'dan sonra) giderek artan bir eğilim göstermektedir. Polimerin kendisinin elektriksel iletkenliği, +6V'dan sonra çok az da olsa artma eğiliminde olduğu görülmektedir. Ancak metal komplekslerine göre polimerin kendisinin elektriksel iletkenliği hem negatif hem de pozitif voltaj bölgesinde hemen hemen sabit kalmaktadır. Bu durum, polimerde kullanılan metallerin elektriksel iletkenliğe olan katkısını açık bir şekilde göstermektedir. Şekil 3.10.2'de görüldüğü gibi, polimer 2, Cu(II), Ni(II) ve Zn(II) metal komplekslerinin oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenliği, uygulanan $V = -10$ V'luk gerilim altında sırasıyla 8.131×10^{-9} S/m, 1.355×10^{-8} S/m, 1.145×10^{-7} S/m ve 1.086×10^{-7} S/m iken $V = +10$ V'luk gerilim altında ise sırasıyla 7.630×10^{-6} S/m, 4.226×10^{-5} S/m, 8.059×10^{-5} S/m ve 1.088×10^{-4} S/m'ye kadar yükselmektedir. Bu, polimer 2 komplekslerinin oda sıcaklığında ve $V = -10$ V'luk gerilim altındaki elektriksel iletkenliklerinin, uygulanan voltajın +10 V'a yükseltilmesiyle sırasıyla 938.39, 3118.82,

703.84 ve 1001.84 kat daha artırılabilceğini göstermektedir. Bu durum, polimer 2'nin Cu(II)kompleksinin elektriksel iletkenliği üzerinde özellikle uygulanan voltaj ve sıcaklık ile artırılabilceğini göstermektedir. Şekil 3.10.2'den de görüldüğü gibi, polimer ve metal kompleksleri, uygulanan $V=+10$ V'luk gerilim altında en yüksek elektriksel iletkenliklere sahiptir. Ayrıca, uygulanan $V=+10$ V'luk gerilim altında Zn(II) polimer kompleksinin elektriksel iletkenliği en yüksek iken, polimerin kendisinin elektriksel iletkenliği en düşüktür. Bu durum, uygulanan $V=+10$ V'luk gerilim altında polimer 1'de olduğu gibi polimer 2' de de elektriksel iletkenliğinin de metal kompleksler ile artırılabilceğini göstermektedir. Şekil 3.10.1 ve 3.10.2'den anlaşılacağı üzere, volataja bağlı polimer 2'nin elektriksel iletkenliği metal komplekslerine göre en düşük değere sahipken, sıcaklığa bağlı polimer 2'nin elektriksel iletkenliği metal komplekslerine göre en düşük değere sahip değildir. Bu durum, polimer 1 ve metal komplekslerinde olduğu gibi, polimer 2 ve metal komplekslerinde de elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa göre voltaj ile daha kararlı bir davranış sergilediğini göstermektedir.

2. yöntemle sentezlenen polimer ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenliği denklem (4.1)'de verilen Arrhenius bağıntısı ile analiz edildi ve polimer 2 ve metal komplekslerinin lineer bölgeleri için, ΔE aktivasyon enerjisi ve σ_0 üssel sabit değerleri hesaplandı ve Tablo 3.10.1'de verildi. Tablo 3.10.1'de ΔE_I , ΔE_{II} ve ΔE_{III} değerleri sırasıyla I. bölge, II bölge ve III. bölge için hesaplanan aktivasyon enerjileri ve σ_{0I} , σ_{0II} , ve σ_{0III} değerleri ise sırasıyla I. bölge, II bölge ve III. bölge için σ_0 üssel sabit değerleridir. Tablo 3.10.1'de görüldüğü gibi, 2. yöntemle sentezlenen polimerin kendisinin 1. bölgedeki aktivasyon enerjisi (0.274 eV), 2. bölgedeki aktivasyon enerjisinden (0.149 eV) daha büyüktür. Benzer şekilde, polimer 2'nin Zn(II) kompleksinin 1. bölgedeki aktivasyon enerjisi (0.213 eV), 2. bölgedeki aktivasyon enerjisinden (0.114 eV) daha büyük iken, 3. bölgedeki aktivasyon enerjisinden (0.777 eV) daha küçüktür. Ancak, Ni(II) kompleksinin 1. bölgedeki aktivasyon enerjisi (8.008×10^{-2} eV), 2. bölgedeki aktivasyon enerjisinden (0.430 eV) daha küçüktür. Ayrıca Tablo 3.10.1'den anlaşılacağı gibi, polimerin kendisinin 1. bölgedeki aktivasyon enerjisi (0.274 eV) en büyük iken, Ni(II) kompleksinin 1. bölgedeki aktivasyon enerjisi ($(8.008 \times 10^{-2}$ eV)) en küçüktür.

Katı haldeki polimer 1 ve metal kompleksleri 7 ton/cm² basınç altında 6 mm çapında peletler (diskler) haline getirildi. Pelet haline getirilen polimer ve metal komplekslerinin optik ölçümleri 1100-190 nm dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında alındı. Polimer ve metal komplekslerinin optik özelliklerini araştırmak için bilgisayar kontrollü UV-Vis Shimadzu 1700 spektrometresi kullanıldı. Bu spektrometre yardımıyla, filmlerin geçirgenlik (transmittans), yansıma (reflektans) ve absorban spektrumları oda sıcaklığında alındı.

Sentezlenen polimer 1 ve metal komplekslerinin dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri Şekil 3.11.1'de gösterilmektedir. Şekil 3.11.1'de gösterildiği gibi, polimer 1 ve metal komplekslerinin geçirgenlikleri, 190 nm'den 400-600 nm dalga boyları aralığına kadar azalmakta ve daha sonra artmaktadır. Görünür bölgede, polimer 1 ve metal komplekslerinin ortalama geçirgenlik değerleri hesaplandı ve Tablo 3.11.1.'de verildi. Tablo. 3.11.1.'de görüldüğü gibi, görünür bölgede polimerin Cu(II) kompleksinin ortalama geçirgenlik değeri (%1.130) en küçük değere sahip iken, polimerin Zn(II) kompleksinin ortalama geçirgenlik değeri (%8.947) en yüksek değere sahiptir.

Polimer 1 ve metal komplekslerinin yansıma spektralleri, Şekil 3.11.2.'de gösterilmektedir. Şekil 3.11.2.'de görüldüğü gibi, polimer 1'in Cu(II) kompleksinin yansıma değerleri en yüksek değere sahip iken, polimerin kendisinin yansıma değerleri en düşük değere sahiptir.

Kırılma indisi n , optiksel uygulamalar için çok önemli bir parametredir. Polimerlerin kompleks optik kırılma indisi değeri,

$$\hat{n} = n(\omega) + ik(\omega) \quad (4.2)$$

ifadesi ile verilebilir. Burada, n kompleks kırılma indisinin reel kısmı ve k ise sanal (imajiner) kısmıdır. Polimer ve metal komplekslerinin optik özellikleri, kırılma indisi ile karakterize edilmektedir. Polimer 1 ve metal komplekslerinin kırılma indisleri, polimer ve metal komplekslerinin dalga boyuna karşı yansıma değerleri ve [139-145].

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (4.3)$$

ifadesi ile hesaplandı. Schiff bazı polimer ve metal komplekslerinin kırılma indisi grafiği Şekil 3.11.3.'de gösterilmektedir. Şekil 3.11.3.'de görüldüğü gibi, polimer 1 ve metal komplekslerinin kırılma indisleri, yaklaşık 500 nm (yaklaşık 2.484 eV)'ye kadar dalga boyunun artmasıyla (foton enerjisinin azalmasıyla) azalmaktadır, yani bu bölgede (190 nm ve yaklaşık 500 nm aralığında) normal dispersiyon özelliği göstermektedir. 500 nm'den sonra dalga boyunun artmasıyla polimer 1 ve metal komplekslerinin kırılma indisi de artmaktadır, yani bu bölgede (yaklaşık 500 nm'den sonra) abnormal dispersiyon özelliği göstermektedir. Şekil 3.11.3.'de görüldüğü gibi, polimer 1'in Cu(II) metal kompleksinin kırılma indisi değerleri en yüksek değere sahip iken, polimerin kendisinin kırılma indisi değerleri en düşük değere sahiptir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin kırılma indisinin artıralabileceğini göstermektedir.

Polimerlerde kırılma indisi dispersiyonu Wemple-Didomenico Single Oscillator modeli kullanılarak analiz edilebilir. Kırılma indisinin dispersiyonu,

$$n^2 - 1 = \frac{E_d E_0}{E_0^2 - (hv)^2} \quad (4.4)$$

ifadesi [140] ile verilebilir. Burada, h Planck sabiti, v frekans, hv foton enerjisi, E₀ elektronik geçişler için ortalama uyarma enerjisi yani single osilatör enerjisi ve E_d ise bandlar arası optik geçişlerinin gücünün bir ölçüsü olan dispersiyon enerjisidir. Denklem (3) (single-oscillator modeli)'ün deneysel doğrulaması, E²'ye karşı 1/(n²-1) grafiği çizilerek yapılabilir. Şekil 3.11.1'de görülen polimer ve metal komplekslerinin E²'ye karşı 1/(n²-1) grafiğinden yararlanarak, E₀ ve E_d parametreleri hesaplandı ve Tablo 3.11.1'de verildi. Tablo 3.11.1'de görüldüğü gibi, polimer 1'in Cu(II) kompleksinin E₀ single osilatör enerjisi (4.998 eV) en küçük iken, polimerin kendisinin E₀ single osilatör enerjisi (6.003 eV) en büyüktür. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin E₀ single osilatör enerjisinin azaldığını göstermektedir. Ayrıca, polimerin kendisinin E_d dispersiyon enerjisi (9.472 eV) en küçük iken, Cu(II) kompleksinin E_d dispersiyon enerjisi (18.328 eV) en büyüktür. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin E_d single osilatör enerjisinin arttığını göstermektedir. Polimer 1 ve metal komplekslerinin E_d/E₀ oranı hesaplandı ve Tablo 3.11.1.'de verildi. Şekil

3.11.5.'de polimer 1 ve metal komplekslerinin E_d/E_0 oranı eğrileri gösterildi. Tablo 3.11.1 ve Şekil 3.11.5.'de görüldüğü gibi, polimerin kendisinin E_d/E_0 oranı (1.578) en küçük iken, Cu(II) kompleksinin E_d/E_0 oranı (3.667) en büyüktür. Modifiye edilmiş single-osilatör modelinin deneysel verilerle mükemmel bir uyum içinde olduğu görülmektedir.

Polimerler için optik spektrum M_{-1} ve M_{-3} momentleri,

$$E_o^2 = \frac{M_{-1}}{M_{-3}} \quad E_d^2 = \frac{M_{-1}^3}{M_{-3}} \quad (4.5)$$

ifadeleri [146] ile hesaplanabilir. Polimer ve metal komplekslerinin M_{-1} ve M_{-3} değerleri daha önce hesaplanan E_0 ve E_d değerleri kullanılarak denklem (4.5) yardımıyla hesaplandı ve Tablo 3.11.1.'de verildi. Tablo 3.11.1'de görüldüğü gibi, polimer 1'in kendisinin M_{-1} momenti (1.578) en küçük iken, Cu(II) kompleksinin M_{-1} momenti (3.667) en büyüktür. Benzer bir şekilde, polimer 1'in kendisinin M_{-3} momenti (0.0438 eV^{-2}) en küçük iken, Cu(II) metal kompleksinin M_{-3} momenti (0.147 eV^{-2}) en büyüktür.

Optik geçişlerin optik bandı, foton enerjisiyle birlikte soğurma katsayısı ile elde edilebilir. Polimer 1 ve metal komplekslerinin optik band aralığı ölçülen UV-spektrumlarından hesaplanabilir. Optik band aralığının absorpsiyon katsayısına bağlılığı,

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^m \quad (4.6)$$

şeklinde verilir [140,147]. Burada, α soğurma katsayısı, $h\nu$ foton enerjisi, E_g yasak enerji aralığı, A bir sabit ve m ise optik geçişin tipini belirleyen bir sayıdır. Doğrudan geçişler için m değeri $1/2$ ve $3/2$ değerlerini alırken, dolaylı geçişler için ise 2 ve 3 değerlerini almaktadır. Polimer 1 ve metal komplekslerinin optik geçişinin, doğrudan geçişler için uygun olduğu görüldü. Bunun için, polimer 1 ve metal komplekslerinin foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği çizildi ve Şekil 3.11.6.'da gösterildi. Şekil 3.11.6.'da görüldüğü gibi lineer bölgeler görülmektedir. Polimer 1 ve metal komplekslerinin lineer kısmı, $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da ekstrapolate edilerek, doğrudan yasak enerji değerleri bulundu ve Tablo 3.11.2.'de verildi. Tablo 3.11.2.'de görüldüğü gibi, polimerin kendisinin doğrudan optik band

enerjisi (1.623 eV) en yüksek, Cu(II) kompleksinin doğrudan optik band enerjisi (1.535 eV) en düşüktür. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin doğrudan optik band enerjisinin azaldığını göstermektedir. Optik band aralığı komplekslerin merkez atomunun atom numarasının büyüklüğüne bağlıdır. Metal atomlarının, atom numaraları arttığında polimerin E_g değeri azalmaktadır.

Şekil 3.11.7, polimer 1 ve metal komplekslerinin foton enerjisine karşı soğurma katsayısı (K)'nin karekökü grafiğini göstermektedir. Şekil 3.11.7.'de görüldüğü gibi, soğurma katsayısı en büyük olan Cu(II) metal kompleksi iken , polimerin kendisi en küçük değere sahiptir. Polimerin soğurma katsayısı 397.047 m^{-1} - 698.958 m^{-1} aralığında değişirken, Cu(II) kompleksinin soğurma katsayısı 688.183 m^{-1} - 1646.667 m^{-1} aralığında değişmektedir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin soğurma katsayısı değerlerinin her dalga boyunda artırılabilceğini göstermektedir.

Gelme açısı $\Phi(B)$,

$$\Phi(B) = \tan^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad (4.7)$$

ile verilmektedir [144,145,148]. Polimer 1 ve metal komplekslerinin gelme açısı $\Phi(B)$ değerleri, denklem (6)'dan hesaplandı ve gelme açısı $\Phi(B)$ 'nin foton enerjisi (E)'ne karşı grafiği, Şekil 3.11.8.'de gösterilmektedir. Şekil 3.11.8.'de görüldüğü gibi, polimer ve metal komplekslerinin gelme açıları yaklaşık 55° 'nin üzerinde değişmektedir. Polimerin kendisinin gelme açıları en küçük değerlerde iken, Cu(II) kompleksinin gelme açıları en büyük değerlere sahiptir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin gelme açıları değerlerinin her dalga boyunda artırılabilceğini göstermektedir.

Yansıma açısı iyi bilinen Snell bağıntısından [144,145,148] hesaplanmaktadır. Polimer 1 ve metal komplekslerinin yansıma açıları,

$$\theta_2 = \sin^{-1}\left(\frac{n_1}{n_2} \sin\theta_1\right) \quad (4.8)$$

eşitliği ile hesaplandı. Schiff bazı polimer ve metal komplekslerinin yansıma açısı değerleri, denklem (4.8) kullanılarak hesaplandı ve polimer 1'in foton enerjisine karşı yansıma açısı θ_2 grafiği, Şekil

3.11.8.'de gösterildiği gibidir. Şekil 3.11.8.'de görüldüğü gibi, polimer 1 ve metal komplekslerinin yansıma açıları yaklaşık 35°'nin altında değişmektedir. Polimerin kendisinin yansıma açıları en büyük değerlerde iken, Cu(II) metal kompleksinin yansıma açıları en küçük değerlere sahiptir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin yansıma açıları değerlerinin her dalga boyunda azalabileceğini göstermektedir.

Bir filmin faz kalınlığı β ,

$$\beta = 2\pi\left(\frac{d}{\lambda}\right)n_2^*\cos\theta_2 \quad (4.9)$$

ifadesi ile verilmektedir [140,144,145]. Schiff bazı polimer ve metal komplekslerinin film faz kalınlığı β , denklem (4.9) kullanılarak hesaplandı ve polimer 1 ve metal komplekslerinin foton enerjisine karşı film faz kalınlığı β grafiği, Şekil 3.11.9'da gösterilmektedir. Şekil 3.11.9'da görüldüğü gibi, polimer 1 ve metal komplekslerinin film faz kalınlığı foton enerjisi arttıkça artmaktadır. Polimer 1'in Zn(II) kompleksinin film faz kalınlığı en düşük değerlerde iken, Cu(II) kompleksinin film faz kalınlığı en yüksek değerlere sahiptir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin film faz kalınlığı değerlerinin her dalga boyunda hem azaltılabileceğini hem de artırılabilceğini göstermektedir.

Filmler için, yörünge

$$d = \frac{\lambda}{2\sqrt{n_2^2 - \sin^2\theta_1}} \quad (4.10)$$

eşitliği [140,144,145] ile verilen d kalınlığına yakındır. Polimer 1 ve metal komplekslerinin d kalınlığı, denklem (4.10) ile hesaplandı. Polimer 1 ve metal komplekslerinin foton enerjisine karşı d kalınlığı grafiği, Şekil 3.11.10'da gösterilmektedir. Şekil 3.11.10'da görüldüğü gibi, polimer ve metal komplekslerinin d kalınlığı foton enerjisi arttıkça azalmaktadır. Cu(II) metal kompleksi d kalınlığı en düşük değerlerde iken, polimerin kendisinin d kalınlığı en yüksek değerlere sahiptir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin d kalınlığı değerlerinin her dalga boyunda azalabileceğini göstermektedir.

Polimerler için kompleks dielektrik sabiti,

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \hat{n}^2 = (n \pm ik)^2 = (n^2 - k^2) + i2nk \quad (4.11)$$

ifadesi ile verilmektedir. Burada, ϵ_1 dielektrik sabitinin gerçek kısmı ve ϵ_2 ise sanal (imajiner) kısmıdır. Dielektrik sabitinin gerçek ve sanal kısımları,

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (4.12)$$

ve

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (4.13)$$

ifadeleri [141,142,147,145,149,150] ile verilmektedir. Burada, $k=\alpha\lambda/4\pi$ 'dir. Şekil 3.11.11. (a,b), polimer 1 ve metal komplekslerinin foton enerjisine karşı dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 ve sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiğini göstermektedir. Şekil 3.11.11 a'da görüldüğü gibi, polimer 1 ve metal komplekslerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 , abnormal ve normal dispersiyon bölgesi olmak üzere iki bölgeye sahiptir. Abnormal dispersiyon bölgesinde (1.127 eV ile yaklaşık 2.484 eV aralığında) foton enerjisi ile polimer 1 ve metal komplekslerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı azalmaktadır. Fakat, normal dispersiyon bölgesinde (yaklaşık 2.484 eV üzerinde) foton enerjisi ile polimer 1 ve metal komplekslerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı artmaktadır. Polimerin kendisinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı en düşük değerlere sahip iken, Cu(II) kompleksinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı en yüksek değerlere sahiptir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin dielektrik sabitinin gerçek kısmı değerlerinin her dalga boyunda artırılabilceğini göstermektedir. Şekil 3.11.11 b'de görüldüğü gibi, polimer 1 ve metal komplekslerinin dielektrik sabitinin sanal (imajiner) kısmı foton enerjisi arttıkça azalmaktadır. Polimerin kendisinin dielektrik sabitinin sanal kısmı en düşük değerlerde iken, Cu(II) kompleksinin dielektrik sabitinin sanal kısmı en yüksek değerlere sahiptir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin dielektrik sabitinin sanal kısmı değerlerinin her dalga boyunda artırılabilceğini göstermektedir. Şekil 3.11.11. (a,b)'de görüldüğü gibi, polimer 1 ve metal komplekslerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 , dielektrik sabitinin sanal kısmı ϵ_2 'den daha büyüktür.

Polimer 1 ve metal komplekslerinin optik özellikleri, kompleks bir optik iletkenlik ifadesi,

$$\sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + i\sigma_2(\omega) \quad (4.14)$$

ile [141,142,151] analiz edilebilir. Burada σ_1 optik iletkenliğinin gerçek kısmı ve σ_2 ise sanal (imajiner) kısmıdır. Polimer 1 ve metal komplekslerinin optik iletkenliğinin gerçek σ_1 ve sanal kısmı σ_2 hesaplandı. Şekil 3.11.12 (a,b), polimer 1 ve metal komplekslerinin frekansa karşı optik iletkenliğin gerçek σ_1 ve sanal kısmı σ_2 grafiğini göstermektedir. Şekil 3.11.12 a'da görüldüğü gibi, polimerin kendisinin optik iletkenliğinin gerçek kısmı en düşük değerlerde iken, Cu(II) metal kompleksinin optik iletkenliğinin gerçek kısmı en yüksek değerlere sahiptir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin optik iletkenliğinin gerçek kısmı değerlerinin her dalga boyunda artırılabilceğini göstermektedir. Şekil 3.11.12 b'de görüldüğü gibi, polimerin kendisinin optik iletkenliğinin sanal kısmı, frekansın artmasıyla artmaktadır. Polimerin kendisinin optik iletkenliğinin sanal kısmı en düşük değerlere sahip iken, Cu(II) kompleksinin optik iletkenliğinin sanal kısmı en yüksek değerlere sahiptir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin optik iletkenliğinin sanal kısmı değerlerinin her dalga boyunda artırılabilceğini göstermektedir. Şekil 3.11.12 (a,b)'de görüldüğü gibi, polimer 1 ve metal komplekslerinin optik iletkenliğinin sanal kısmı σ_2 , optik iletkenliğinin gerçek kısmı σ_1 'den çok daha büyüktür.

Polimer 2 ve metal kompleksleri de polimer 1'de olduğu gibi 7 ton/cm² basınç altında 6 mm çapında peletler (diskler) haline getirilerek geçirgenlik (transmittans), yansımaya (reflektans) ve absorbanans spektrumları, bir kontrollü UV-Vis Shimadzu 1700 spektrometresi kullanılarak, 1100-190 nm dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında alındı.

Polimer 2 ve metal komplekslerinin dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri Şekil 3.12.1.'de gösterilmektedir. Şekil 3.12.1'de gösterildiği gibi, polimer 2 ve metal komplekslerinin geçirgenlikleri, 190 nm'den 400-600 nm dalga boyları aralığına kadar azalmakta ve daha sonra artmaktadır. Görünür bölgede, polimer 2 ve metal komplekslerinin ortalama geçirgenlik değerleri hesaplandı ve Tablo 3.12.1.'de verildi. Tablo 3.12.1.'de görüldüğü gibi, görünür bölgede polimerin Cu(II) kompleksinin ortalama geçirgenlik değeri (%14.996) en küçük değere sahip iken, Zn(II) kompleksinin ortalama geçirgenlik değeri (%28.516) en yüksek değere sahiptir. Polimer 2'nin Cu(II)

kompleksinin en düşük, Zn(II) kompleksinin en büyük ortalama geçirgenlik değerine sahip olması yönüyle 1. yöntemle sentezlenen polimer 1'in Cu(II) ve Zn(II) komplekslerine benzemektedir. Fakat Şekil 3.11.1 ve 3.11.2'den de anlaşılacağı gibi, polimer 2 ve metal komplekslerinin ortalama geçirgenlik değerleri, polimer 1 ve metal komplekslerinin ortalama geçirgenlik değerlerine göre çok daha büyüktür. Polimer 2 ve metal komplekslerinin geçirgenlik değerlerinin artması üzerinde, Yamamoto polimerizasyonu önemli bir etkiye sahiptir.

Polimer 2 ve metal komplekslerinin yansıma spektralleri, Şekil 3.12.2.'de gösterilmektedir. Şekil 3.12.2.'de görüldüğü gibi, polimer 2'nin Cu(II) metal kompleksinin yansıma değerleri en düşük değere sahip iken, Zn(II) kompleksinin yansıma değerleri en yüksek değere sahiptir.

Polimer 2 ve metal komplekslerinin kırılma indisleri, yansıma değerleri ve denklem (4.3) kullanılarak hesaplandı. Polimer 2 ve metal komplekslerinin kırılma indisi grafiği, Şekil 3.12.3.'de gösterilmektedir. Şekil 3.12.3.'de görüldüğü gibi, polimer 2 ve metal komplekslerinin kırılma indisleri de, yaklaşık 500 nm (yaklaşık 2.484 eV)'ye kadar dalga boyunun artmasıyla (foton enerjisinin azalmasıyla) azalmaktadır, yani bu bölgede (190 nm ve yaklaşık 500 nm aralığında) normal dispersiyon özelliği göstermektedir. 500 nm'den sonra dalga boyunun artmasıyla polimer 2 ve metal komplekslerinin kırılma indisi de artmaktadır, yani bu bölgede (yaklaşık 500 nm'den sonra) abnormal dispersiyon özelliği göstermektedir. Şekil 3.12.3'de görüldüğü gibi, Cu(II)kompleksinin kırılma indisi değerleri en düşük değerlere sahip iken, Zn(II) kompleksinin kırılma indisi değerleri en yüksek değere sahiptir. Polimer 1' de metal kompleksleri ile polimerin kırılma indisi artarken, polimer 2'de metal kompleksleri ile kırılma indisi hem azalmakta hem de artmaktadır. Bu durum, polimer 2 ve metal komplekslerini sentezleme yönteminin kırılma indisi üzerinde nasıl bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir.

Polimer 2 ve metal kompleksleri için de kırılma indisi dispersiyonu Wemple-Didomenico Single Oscillator modeli (denklem 4.4) kullanılarak analiz edildi. Şekil 3.12.4.'de görülen polimer ve metal komplekslerinin E^2 'ye karşı $1/(n^2-1)$ grafiğinden yararlanarak, E_0 ve E_d parametreleri hesaplandı ve Tablo 3.12.1'de verildi. Tablo 3.12.1'de görüldüğü gibi, polimerin Cu(II)

kompleksinin E_0 single osilatör enerjisi (4.928 eV) en küçük iken, Zn(II) kompleksinin E_0 single osilatör enerjisi (5.495 eV) en büyüktür. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin E_0 single osilatör enerjisinin hem azaldığını hem de arttığını göstermektedir. Oysa, polimer 1'in E_0 single osilatör enerjisi, metal kompleksleri ile azaldı. Ayrıca, polimer 2'nin kendisinin E_d dispersiyon enerjisi (10.119 eV) en küçük iken, Cu(II) kompleksinin E_d dispersiyon enerjisi (17.716 eV) en büyüktür. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin E_d single osilatör enerjisinin arttığını göstermektedir. Polimer 2'nin Cu(II) kompleksi en yüksek, polimerin kendisinin en küçük E_d dispersiyon enerjisine sahip olması yönüyle polimer 1 ve Cu(II) metal kompleksine benzemektedir. Daha sonra, polimer 2 ve metal komplekslerinin E_d/E_0 oranı hesaplandı ve Tablo 3.12.1'de verildi. Şekil 3.12.5'de polimer ve metal komplekslerinin E_d/E_0 oranı eğrileri gösterildi. Tablo 3.12.1 ve Şekil 3.12.5'de görüldüğü gibi, polimerin kendisinin E_d/E_0 oranı (1.846) en küçük iken, Cu(II) kompleksinin E_d/E_0 oranı (3.547) en büyüktür. Bu sonuçlara göre polimer 2 ve metal komplekslerinin deneysel verileri ile modifiye edilmiş single-osilatör modelinin mükemmel bir uyum içinde olduğu görüldü

Polimer 2 ve metal kompleksleri için de optik spektrum M_1 ve M_3 momentleri, daha önce hesaplanan E_0 ve E_d değerleri denklem (4.5)'de kullanılarak hesaplandı ve Tablo 3.12.1'de verildi. Tablo 3.12.1'de görüldüğü gibi, polimerin kendisinin M_1 momentleri (1.846) en küçük iken, Cu(II) kompleksinin M_1 momentleri (3.547) en büyüktür. Benzer bir şekilde, polimerin kendisinin M_3 momentleri (0.0615 eV⁻²) en küçük iken, Cu(II) kompleksinin M_3 momentleri (0.142 eV⁻²) en büyüktür. 2. yöntemle sentezlenen Cu(II) kompleksinin en yüksek M_1 ve M_3 momentleri, polimerin kendisinin en küçük M_1 ve M_3 momentine sahip olması yönüyle polimer 1 ve Cu(II) kompleksine benzemektedir.

Polimer 2 ve metal komplekslerinin optik geçişi de polimer 1 ve metal kompleksleri gibi doğrudan geçişler için uygun olduğu görüldü. Bunun için, polimer 2 ve metal komplekslerinin foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği çizildi ve Şekil 3.12.6'da gösterildi. Şekil 3.12.6'da görüldüğü gibi her bir polimer ve metal kompleksleri için iki lineer bölge görülmektedir. Polimer ve metal komplekslerinin iki lineer kısmı, $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da ekstrapolite edilerek, doğrudan yasak enerji değerleri

(E_{gd1} ve E_{gd2}) her bölge için bulundu ve Tablo 3.12.2’de verildi. İki lineer bölgenin toplamalarının yarısı da son doğrudan yasak enerji aralığını (E_{gds}) vereceğinden, E_{gds} değerleri de hesaplandı ve Tablo 3.12.2’de verildi. Tablo 3.12.2’de görüldüğü gibi, polimerin kendisinin doğrudan optik band enerjisi (1.619 eV) en yüksek, Cu(II) metal kompleksinin doğrudan optik band enerjisi (1.451 eV) en düşüktür. Bu durum polimer 1 ve metal komplekslerinde olduğu gibi, metal kompleksleri ile polimer-2’nin doğrudan optik band enerjisinin azaldığını göstermektedir. Optik band aralığı komplekslerin merkez atomunun atom numarasının büyüklüğüne bağlıdır. Metal atomlarının, atom numaraları arttığında polimerin E_g değeri azalmaktadır. Tablo 3.11.2 ve Tablo 3.12.2’de görüldüğü gibi, her iki yöntemle sentezlenen polimer ve metal komplekslerinin doğrudan yasak enerji değerleri birbirlerine yakındır.

Şekil 3.12.7, Schiff bazı polimer 2 ve metal komplekslerinin foton enerjisine karşı soğurma katsayısı (K)’nın karekökü grafiğini göstermektedir. Şekil 3.12.7’de görüldüğü gibi, soğurma katsayısı en büyük olan Cu(II) kompleksinin iken, Zn(II) kompleksi en küçük değere sahiptir. Polimerin Zn(II) kompleksinin soğurma katsayısı 408.349 m^{-1} - 642.008 m^{-1} aralığında değişirken, Cu(II) kompleksinin soğurma katsayısı 472.604 m^{-1} - 853.333 m^{-1} aralığında değişmektedir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin soğurma katsayısı değerlerinin her dalga boyunda hem artırılabilceğini hem de azaltılabileceğini göstermektedir.

Polimer 2 ve metal komplekslerinin gelme açısı $\Phi(B)$ değerleri, denklem (4.7)’dan hesaplandı ve gelme açısı $\Phi(B)$ ’nın foton enerjisi (E)’ne karşı grafiği, Şekil 3.12.8’de gösterilmektedir. Şekil 3.12.8’de görüldüğü gibi, polimer 2 ve metal komplekslerinin gelme açıları yaklaşık 63° ’nin üzerinde değişmektedir. Polimerin Cu(II) metal kompleksinin gelme açıları en küçük değerlerde iken, Zn(II) metal kompleksinin gelme açıları en büyük değerlere sahiptir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin gelme açıları değerlerinin her dalga boyunda hem artırılabilceğini hem de azaltılabileceğini göstermektedir.

Polimer 2 ve metal komplekslerinin yansıma açısı değerleri, denklem (4.8) kullanılarak hesaplandı ve polimerin foton enerjisine karşı yansıma açısı θ_2 grafiği, Şekil 3.12.8’de gösterildiği

gibidir. Şekil 3.12.8’de görüldüğü gibi, polimer 2 ve metal komplekslerinin yansıma açıları yaklaşık 27°’nin altında değişmektedir. Polimerin Cu(II) kompleksinin yansıma açıları en büyük değerlerde iken, Zn(II) kompleksinin yansıma açıları en küçük değerlere sahiptir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin yansıma açıları değerlerinin her dalga boyunda hem artırılabilceğini hem de azaltılabileceğini göstermektedir.

Polimer 2 ve metal komplekslerinin film faz kalınlığı β , denklem (4.9) kullanılarak hesaplandı ve polimer ve metal komplekslerinin foton enerjisine karşı film faz kalınlığı β grafiği, Şekil 3.12.9’da gösterilmektedir. Şekil 3.12.9’da görüldüğü gibi, polimer ve metal komplekslerinin film faz kalınlığı foton enerjisi arttıkça artmaktadır. Polimerin Cu(II) kompleksinin film faz kalınlığı en düşük değerlerde iken, polimerin kendisinin film faz kalınlığı en yüksek değerlere sahiptir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin film faz kalınlığı değerlerinin her dalga boyunda azaltılabileceğini göstermektedir.

Polimer 2 ve metal komplekslerinin d kalınlığı, denklem (4.10) ile hesaplandı. Polimer 2 ve metal komplekslerinin foton enerjisine karşı d kalınlığı grafiği, Şekil 3.12.10’da gösterilmektedir. Şekil 3.12.10’da görüldüğü gibi, polimer ve metal komplekslerinin d kalınlığı foton enerjisi arttıkça azalmaktadır. Polimerin Zn(II) kompleksinin d kalınlığı en düşük değerlerde iken, Cu(II) kompleksinin d kalınlığı en yüksek değerlere sahiptir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin d kalınlığı değerlerinin her dalga boyunda hem azalabileceğini hem de artabileceğini göstermektedir.

Polimer 2 ve metal komplekslerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 ve sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 sırasıyla denklem (4.12) ve (4.13) kullanılarak hesaplandı. Şekil 3.12.11 (a,b), polimer ve metal komplekslerinin foton enerjisine karşı dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 ve sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiğini göstermektedir. Şekil 3.12.11a’da görüldüğü gibi, polimer ve metal komplekslerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 , abnormal ve normal dispersiyon bölgesi olmak üzere iki bölgeye sahiptir. Abnormal dispersiyon bölgesinde (1.127 eV ile yaklaşık 2.484 eV aralığında) foton enerjisi ile polimer ve metal komplekslerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı azalmaktadır. Fakat, normal dispersiyon bölgesinde (yaklaşık 2.484 eV üzerinde) foton enerjisi ile

polimer ve metal komplekslerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı artmaktadır. Polimerin Cu(II) metal kompleksinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı en düşük değerlere sahip iken, Zn(II) kompleksinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı en yuksek değerlere sahiptir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin dielektrik sabitinin gerçek kısmı değerlerinin her dalga boyunda hem azaltılabileceğini hem de artırılabilceğini göstermektedir. Şekil 3.12.11b’de görüldüğü gibi, polimer ve metal komplekslerinin dielektrik sabitinin sanal (imajiner) kısmı foton enerjisi arttıka azalmaktadır. Polimer 2’nin Cu(II) kompleksinin dielektrik sabitinin sanal kısmı en düşük değerlerde iken, Ni(II) kompleksinin dielektrik sabitinin sanal kısmı en yuksek değerlere sahiptir. Şekil 3.12.11 (a,b)’de görüldüğü gibi, polimer ve metal komplekslerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 , dielektrik sabitinin sanal kısmı ϵ_2 ’den çok daha büyüktür.

Polimer 2 ve metal komplekslerinin optik iletkenliğinin gerçek σ_1 ve sanal kısmı σ_2 hesaplandı. Şekil 3.12.12 (a,b), polimer ve metal komplekslerinin frekansa karşı optik iletkenliğin gerçek σ_1 ve sanal kısmı σ_2 grafiğini göstermektedir. Şekil 3.12.12a’da görüldüğü gibi, polimerin Cu(II) kompleksinin polimerin optik iletkenliğinin gerçek kısmı en düşük değerlerde iken, Ni(II) kompleksinin optik iletkenliğinin gerçek kısmı en yuksek değerlere sahiptir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin optik iletkenliğinin gerçek kısmı değerlerinin her dalga boyunda hem azaltılabileceğini hem de artırılabilceğini göstermektedir. Şekil 3.12.12b’de görüldüğü gibi, polimerin kendisinin optik iletkenliğinin sanal kısmı, frekansın artmasıyla artmaktadır. Polimerin Cu(II) metal kompleksinin optik iletkenliğinin sanal kısmı en düşük değerlere sahip iken, Zn(II) kompleksinin optik iletkenliğinin sanal kısmı en yuksek değerlere sahiptir. Bu durum, metal kompleksleri ile polimerin optik iletkenliğinin sanal kısmı değerlerinin her dalga boyunda hem azaltılabileceğini hem de artırılabilceğini göstermektedir. Şekil 3.12.12 (a,b)’de görüldüğü gibi, polimer ve metal komplekslerinin optik iletkenliğinin sanal kısmı σ_2 , optik iletkenliğinin gerçek kısmı σ_1 ’den çok daha büyüktür.

Polimer 1 DMF çözeltisinde iyice homojen bir Şekilde çözülerek temizlenen bir normal cam üzerine 340, 480 ve 640 nm olmak üzere  farklı kalınlıkta kaplandı. Cam zerine kaplanan polimer 1 filmlerinin geçirgenlik (transmittans), yansımaya (reflektans) ve absorbans spektrumları, bir kontrollü

UV-Vis Shimadzu 1700 spektrometresi kullanılarak, 1100-190 nm dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında alındı.

Farklı kalınlıklarda kaplanan polimer 1 filmlerinin dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri Şekil 3.13.1.1'de gösterilmektedir. Şekil 3.13.1.1'de gösterildiği gibi, 340 nm kalınlıklı polimer filminin geçirgenlik değeri yaklaşık 190 nm ve 475 nm aralığında hemen hemen sabit iken 475 nm'den sonra dalga boyu arttıkça geçirgenlik değerleri de artmakta ve bir doyuma ulaşmaktadır. Benzer şekilde, Şekil 3.13.1.1'de görüldüğü gibi, 480 ve 640 nm kalınlıklı polimer 1 filmlerinin geçirgenlik değerleri, yaklaşık 190 nm ve 565 nm aralığında hemen hemen sabit iken 565 nm'den sonra dalga boyu arttıkça geçirgenlik değerleri de artmakta ve bir doyuma ulaşmaktadır. Ayrıca Şekil 3.13.1.1'de görüldüğü gibi, polimer-1 filminin kalınlığı arttıkça daha yüksek dalga boylarında geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum, polimer 1 filminin kalınlığı artırılarak geçirgenliklerinin azaltılabileceğini göstermektedir. Görünür bölgede, polimer 1 filmlerinin ortalama geçirgenlik değerleri, 340, 480 ve 640 nm kalınlıkları için sırasıyla %36.141, %17.383 ve %16.782 olarak hesaplandı. Ayrıca, cam üzerine kaplanan polimer 1 filmlerinin ortalama geçirgenlik değerlerinin, pelet haline getirilen polimer 1'in ortalama geçirgenlik değeri (%5.422)'nden çok daha büyük olduğu görüldü. Bu durum, polimer 1 için eğer yüksek geçirgenlik değerleri elde edilmek isteniyorsa, cam üzerine kaplamaların daha çok tercih edilmesi gerektiğini göstermektedir. Böylece, kalınlığın polimer 1 filminin geçirgenlik değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görüldü.

Farklı kalınlıklı polimer 1 filmlerinin foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafiği çizildi ve Şekil 3.13.1.2'de gösterildi. Şekil 3.13.1.2'de görüldüğü gibi farklı kalınlıklardaki her bir film, bir lineer bölgeye sahiptir. Polimer 1 filmlerinin lineer kısmı, $(\alpha h\nu)^{1/2}=0$ 'da ekstrapolate edilerek, dolaylı yasak enerji değerleri (E_{gi}), 340, 480 ve 640 nm kalınlıkları için sırasıyla 1.847, 1.833 ve 1.793 eV olarak bulundu. Görüldüğü gibi, 340 nm kalınlıklı polimer 1 filminin dolaylı yasak enerjisi (1.847 eV) en büyük iken, 640 nm kalınlıklı polimer 1 filminin dolaylı yasak enerjisi (1.793 eV) en küçüktür. Bu durum, polimer 1 filminin kalınlığı arttıkça dolaylı yasak enerji aralığının düşebileceğini göstermekte olup, bu sonuç optik uygulamaları için bu çok önemlidir.

Farklı kalınlıklı polimer 1 filmlerinin foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği çizildi ve Şekil 3.13.1.2'de gösterildi. Şekil 3.13.1.2'de görüldüğü gibi farklı kalınlıklardaki her bir film, bir lineer bölgeye sahiptir. Polimer 1 filmlerinin lineer kısmı, $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da ekstrapolate edilerek, doğrudan yasak enerji değerleri (E_{gd}), 340, 480 ve 640 nm kalınlıkları için sırasıyla 2.360, 2.328 ve 2.298 eV olarak bulundu. Görüldüğü gibi, 340 nm kalınlıklı polimer 1 filminin doğrudan yasak enerjisi (2.360 eV) en büyük iken, 640 nm kalınlıklı polimer 1 filminin doğrudan yasak enerjisi (2.298 eV) en küçüktür. Bu durum, polimer 1 filminin kalınlığı arttıkça doğrudan yasak enerji aralığının düşebileceğini göstermekte olup, bu sonuç da optik uygulamaları için bu çok önemlidir. Farklı kalınlıklardaki polimer 1 filmlerinin dolaylı ve doğrudan yasak enerji değerleri kıyaslandığında, polimer 1 filmlerinin doğrudan yasak enerji değerlerinin dolaylı yasak enerji değerlerinden daha büyük olduğu görülmektedir. Bu sonuç, optik literature için ilginç olmakla beraber çok önemlidir.

Farklı kalınlıklardaki polimer 1 filmlerinin d kalınlıkları, denklem (4.10) ile ancak düşük foton enerjileri (yaklaşık 2.35 eV'dan daha düşük enerjiler için) hesaplandı. Polimer 1 filmlerinin foton enerjisine karşı d kalınlığı grafiği, Şekil 3.13.1.4'de gösterilmektedir. Şekil 3.13.1.4'de görüldüğü gibi, foton enerjisi arttıkça polimer 1 filmlerinin d kalınlıkları da üssel olarak artmaktadır. Ayrıca, Şekil 3.13.1.4'de görüldüğü gibi, polimer 1 filminin kalınlığı arttıkça, d kalınlığının arttığı da görülmektedir. Küçük foton enerjilerinde (yaklaşık 2.35 eV'dan daha düşük), cam üzerine kaplanan polimer 1 filmlerinin d kalınlıkları, pelet haline getirilen polimer 1'in d kalınlıkları ile mukayese edildiğinde; cam üzerine kaplanan polimer 1 filmlerinin d kalınlıkları, foton enerjisi arttıkça artarken, pelet haline getirilen polimer 1'in d kalınlıkları foton enerjisi artarken azalmaktadır. Bu durumun yansıma değerlerinin cam ve pelet için farklı özellikte olmasından kaynaklandığı düşünölmektedir.

Farklı kalınlıklardaki polimer 1 filmlerinin dielektrik sabitinin geręek kısmı ϵ_1 ve sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 sırasıyla denklem (4.12) ve (4.13) kullanılarak ancak düşük foton enerjileri (yaklaşık 2.35 eV'dan daha düşük enerjiler için) hesaplandı. Şekil 3.13.1.5 (a,b), farklı kalınlıklardaki polimer 1 filmlerinin foton enerjisine karşı dielektrik sabitinin geręek kısmı ϵ_1 ve sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiğini göstermektedir. Şekil 3.13.1.5a'da görüldüğü gibi, polimer 1

filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 , hesaplanabilen enerji aralığına kadar abnormal dispersiyon bölgesine sahiptir. Abnormal dispersiyon bölgesinde foton enerjisi ile polimer 1 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı azalmaktadır. Ayrıca, Şekil 3.13.1.5a'da görüldüğü gibi, film kalınlığı arttıkça, polimer 1 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı azalmaktadır. Küçük foton enerjilerinde (yaklaşık 2.35 eV'dan daha düşük), cam üzerine kaplanan polimer 1 filmlerinin ϵ_1 değerleri, pelet haline getirilen polimer 1'in ϵ_1 değerleri ile mukayese edildiğinde; cam üzerine kaplanan polimer-1 filmlerinin ϵ_1 değerleri, pelet haline getirilen polimer 1'in ϵ_1 değerlerinden çok daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum, cam altlığının polimer 1 filminin ϵ_1 değerleri üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, gerek cam üzerine kaplanan polimer 1 filmlerinin ϵ_1 değerleri ve gerekse pelet haline getirilen polimer 1'in ϵ_1 değerleri, düşük foton enerji bölgesinde, abnormal dispersiyon bölgesine sahiptir. Şekil 3.13.1.5 b'de görüldüğü gibi, polimer 1 filmlerinin dielektrik sabitinin sanal (imajiner) kısmı foton enerjisi arttıkça azalmaktadır. Ayrıca, Şekil 3.13.1.5b'de görüldüğü gibi, film kalınlığı arttıkça, polimer 1 filmlerinin dielektrik sabitinin sanal kısmı da azalmaktadır. Küçük foton enerjilerinde (yaklaşık 2.35 eV'dan daha düşük), cam üzerine kaplanan polimer 1 filmlerinin ϵ_2 değerleri, pelet haline getirilen polimer 1'in ϵ_2 değerleri ile mukayese edildiğinde; cam üzerine kaplanan polimer-1 filmlerinin ϵ_2 değerleri, pelet haline getirilen polimer 1'in ϵ_2 değerlerinden çok daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum, cam altlığının polimer 1 filminin ϵ_2 değerleri üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, gerek cam üzerine kaplanan polimer 1 filmlerinin ϵ_2 değerleri ve gerekse pelet haline getirilen polimer 1'in ϵ_2 değerleri, düşük foton enerji bölgesinde, foton enerjisi arttıkça azalmaktadır. Şekil 3.13.1.5 (a,b)'de görüldüğü gibi, polimer 1 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısımları dielektrik sabitinin sanal kısımlarından çok daha büyüktür.

Polimer 2, DMF çözeltisinde iyice homojen bir şekilde çözülerek temizlenen bir normal cam üzerine 300, 450 ve 600 nm olmak üzere üç farklı kalınlıkta kaplandı. Cam üzerine kaplanan polimer 2 filmlerinin geçirgenlik (transmittans), yansıma (reflektans) ve absorbans spektrumları, bir kontrollü UV-Vis Shimadzu 1700 spektrometresi kullanılarak, 1100-190 nm dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında alındı.

Farklı kalınlıklarda kaplanan polimer 2 filmlerinin dalga boyuna bağılı geçirgenlik eğrileri Şekil 3.13.2.1'de gösterilmektedir. Şekil 3.13.2.1'de gösterildiği gibi, 300 nm kalınlıklı polimer 2 filminin geçirgenlik değeri yaklaşık 190 nm ve 495 nm aralığında hemen hemen sabit iken 495 nm'den sonra dalga boyu arttıkça geçirgenlik değerleri de artmakta ve bir doyuma ulaşmaktadır. Benzer şekilde, Şekil 3.13.2.1'de görüldüğü gibi, 450 ve 600 nm kalınlıklı polimer-2 filmlerinin geçirgenlik değerleri, yaklaşık 190 nm ve 555 nm aralığında hemen hemen sabit iken 555 nm'den sonra dalga boyu arttıkça geçirgenlik değerleri de artmakta ve bir doyuma ulaşmaktadır. Ayrıca Şekil 3.13.2.1'de görüldüğü gibi, polimer 2 filminin kalınlığı arttıkça daha yüksek dalga boylarında geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum, polimer 1'de olduğu gibi polimer 2 filminin de kalınlığı artırılarak geçirgenliklerinin azaltılabileceğini göstermektedir. Görünür bölgede, polimer 2 filmlerinin ortalama geçirgenlik değerleri, 300, 450 ve 600 nm kalınlıkları için sırasıyla %43.184, %25.656 ve %15.094 olarak hesaplandı. Bu değerler, cam üzerine kaplanan polimer-2 filmlerinin ortalama geçirgenlik değerlerinden daha büyüktür. Ayrıca, cam üzerine kaplanan 340 nm ve 450 nm kalınlıklı polimer 2 filmlerinin ortalama geçirgenlik değerlerinin, pelet haline getirilen polimer 2'in ortalama geçirgenlik değeri (%24.810)'nden daha büyük olduğu görülmektedir. Ancak, cam üzerine kaplanan 600 nm kalınlıklı polimer 2 filminin ortalama geçirgenlik değeri (%15.094), pelet haline getirilen polimer 2'in ortalama geçirgenlik değeri (%24.810)'nden daha küçüktür. Bu durum, polimer 2 için eğer yüksek geçirgenlik değerleri elde edilmek isteniyorsa, cam üzerine kaplamalar ile beraber uygun film kalınlıklarının daha çok tercih edilmesi gerektiğini göstermektedir. Böylece, kalınlığın polimer 2 filminin geçirgenlik değerleri üzerinde hem artırıcı hem de azaltıcı yönde önemli bir etkiye sahip olduğu görüldü.

Farklı kalınlıklı polimer 2 filmlerinin foton enerjisine bağılı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafiği çizildi ve Şekil 3.13.2.2'de gösterildi. Şekil 3.13.2.2'de görüldüğü gibi farklı kalınlıklardaki her bir film, bir lineer bölgeye sahiptir. Polimer 2 filmlerinin lineer kısmı, $(\alpha h\nu)^{1/2}=0$ 'da ekstrapolate edilerek, dolaylı yasak enerji değerleri (E_{gi}), 300, 450 ve 600 nm kalınlıkları için sırasıyla 2.191, 1.872 ve 1.699 eV olarak bulundu. Bu değerler, polimer 2 filmlerinin dolaylı yasak enerji değerlerine yakındır. Görüldüğü gibi, 300 nm kalınlıklı polimer-2 filminin dolaylı yasak enerjisi (2.191 eV) en büyük iken, 600 nm

kalınlıklı polimer-2 filminin dolaylı yasak enerjisi (1.699 eV) en küçüktür. Bu durum, polimer 1'de olduğu gibi polimer 2 filminin kalınlığı arttıkça dolaylı yasak enerji aralığının düşebileceğini göstermektedir.

Farklı kalınlıklı polimer 2 filmlerinin foton enerjisine bağlı $(\alpha hv)^2$ grafiği çizildi ve Şekil 3.13.2.3'de gösterildi. Şekil 3.13.2.3'de görüldüğü gibi farklı kalınlıklardaki her bir film, bir lineer bölgeye sahiptir. Polimer 2 filmlerinin lineer kısmı, $(\alpha hv)^2=0$ 'da ekstrapolate edilerek, doğrudan yasak enerji değerleri (E_{gd}), 300, 450 ve 600 nm kalınlıkları için sırasıyla 2.256, 2.045 ve 1.920 eV olarak bulundu. Görüldüğü gibi, polimer 2 filmlerinin doğrudan yasak enerji değerleri, polimer 1 filmlerinin doğrudan yasak enerji değerlerinden daha küçüktür. Ayrıca, 300 nm kalınlıklı polimer 2 filminin doğrudan yasak enerjisi (2.256 eV) en büyük iken, 600 nm kalınlıklı polimer 2 filminin doğrudan yasak enerjisi (1.920 eV) en küçüktür. Bu durum, polimer 2 filminin kalınlığı arttıkça doğrudan yasak enerji aralığının düşebileceğini göstermektedir. Farklı kalınlıklardaki polimer 2 filmlerinin dolaylı ve doğrudan yasak enerji değerleri kıyaslandığında, polimer 1 filmlerinde olduğu gibi; polimer-2 filmlerinin doğrudan yasak enerji değerlerinin de dolaylı yasak enerji değerlerinden daha büyük olduğu görülmektedir.

Farklı kalınlıklardaki polimer 2 filmlerinin d kalınlıkları, denklem (4.10) ile ancak düşük foton enerjileri (yaklaşık 2.34 eV'dan daha düşük enerjiler için) hesaplandı. Polimer 2 filmlerinin foton enerjisine karşı d kalınlığı grafiği, Şekil 3.13.2.4'de gösterilmektedir. Şekil 3.13.2.4'de görüldüğü gibi, foton enerjisi arttıkça polimer 2 filmlerinin d kalınlıkları da üssel olarak artmaktadır. Ayrıca, Şekil 4.39'da görüldüğü gibi, polimer 2 filminin kalınlığı arttıkça, d kalınlığının arttığı da görülmektedir. Küçük foton enerjilerinde (yaklaşık 2.34 eV'dan daha düşük), cam üzerine kaplanan polimer 2 filmlerinin d kalınlıkları, pelet haline getirilen polimer 2'in d kalınlıkları ile mukayese edildiğinde; cam üzerine kaplanan polimer-2 filmlerinin d kalınlıkları, foton enerjisi arttıkça artarken, pelet haline getirilen polimer 2'in d kalınlıkları foton enerjisi artarken azalmaktadır. Bu durumun yansıma değerlerinin cam ve pelet için farklı özellikte olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Farklı kalınlıklardaki polimer 2 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 ve sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 sırasıyla denklem (4.12) ve (4.13) kullanılarak ancak düşük foton enerjileri (yaklaşık 2.34 eV'dan daha düşük enerjiler için) hesaplandı. Şekil 3.13.2.5(a,b) farklı kalınlıklardaki polimer 2 filmlerinin foton enerjisine karşı dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 ve sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiğini göstermektedir. Şekil 3.13.2.5a'da görüldüğü gibi, polimer 2 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 , hesaplanabilen enerji aralığına kadar abnormal dispersiyon bölgesine sahiptir. Abnormal dispersiyon bölgesinde foton enerjisi ile polimer 2 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı azalmaktadır. Ayrıca, Şekil 3.13.2.5a'da görüldüğü gibi, film kalınlığı arttıkça, polimer 2 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı polimer 1'de olduğu gibi azalmaktadır. Küçük foton enerjilerinde (yaklaşık 2.34 eV'dan daha düşük), cam üzerine kaplanan polimer 2 filmlerinin ϵ_1 değerleri, pelet haline getirilen polimer-2'in ϵ_1 değerleri ile mukayese edildiğinde; cam üzerine kaplanan polimer 2 filmlerinin ϵ_1 değerleri, pelet haline getirilen polimer 2'in ϵ_1 değerlerinden çok daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum, cam altlığının polimer 2 filinin ϵ_1 , değerleri üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, gerek cam üzerine kaplanan polimer 2 filmlerinin ϵ_1 değerleri ve gerekse pelet haline getirilen polimer 2'in ϵ_1 değerleri, düşük foton enerji bölgesinde, polimer-1'de olduğu gibi abnormal dispersiyon bölgesine sahiptir. Şekil 3.13.2.5b'de görüldüğü gibi, polimer 2 filmlerinin dielektrik sabitinin sanal (imajiner) kısmı foton enerjisi arttıkça azalmaktadır. Ayrıca, Şekil 3.13.2.5b'de görüldüğü gibi, film kalınlığı arttıkça, polimer 2 filmlerinin dielektrik sabitinin sanal kısmı da azalmaktadır. Küçük foton enerjilerinde (yaklaşık 2.34 eV'dan daha düşük), cam üzerine kaplanan polimer 2 filmlerinin ϵ_2 değerleri, pelet haline getirilen polimer 2'in ϵ_2 değerleri ile mukayese edildiğinde; cam üzerine kaplanan polimer 2 filmlerinin ϵ_2 değerleri, pelet haline getirilen polimer 2'in ϵ_2 değerlerinden çok daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum, cam altlığının polimer 2 filinin ϵ_2 , değerleri üzerinde çok önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Ancak, gerek cam üzerine kaplanan polimer 2 filmlerinin ϵ_2 değerleri ve gerekse pelet haline getirilen polimer 2'in ϵ_2 değerleri, düşük foton enerji bölgesinde, polimer-1'de olduğu gibi foton enerjisi arttıkça azalmaktadır. Şekil 3.13.2.5(a,b)'de görüldüğü gibi, polimer 2 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısımları dielektrik sabitinin sanal kısımlarından çok daha büyüktür.

Polimer 1, DMF çözeltilisinde iyice homojen bir şekilde çözümlenerek temizlenen bir normal cam üzerine 480 nm kalınlıkta kaplandı. Cam üzerine kaplanan polimer 1 filminin geçirgenlik (transmittans), yansıma (reflektans) ve absorpsiyon spektrumları, bir kontrollü UV-Vis Shimadzu 1700 spektrometresi kullanılarak, 1100-190 nm dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında alındı. Daha sonra, bu film sırasıyla 100, 200 ve 300 °C’de optik ölçümleri tekrarlandı.

Farklı tavlama sıcaklıklarındaki polimer 1 filmlerinin dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri Şekil 3.14.1.1’de gösterilmektedir. Şekil 3.14.1.1’de gösterildiği gibi, polimer filmlerin geçirgenlik değerleri yaklaşık 190 nm ve 575 nm aralığında hemen hemen sabit iken 575 nm’den sonra dalga boyu arttıkça geçirgenlik değerleri de artmakta ve bir doyuma ulaşmaktadır. Ayrıca Şekil 3.14.1.1’de görüldüğü gibi, polimer 1 filminin tavlama sıcaklığı arttıkça daha yüksek dalga boylarında geçirgenlik değerlerinin azaldığı görülmektedir. Bu durum, polimer 1 filminin tavlama sıcaklığı artırılarak geçirgenliklerinin azaltılabileceğini göstermektedir. Görünür bölgede, polimer 1 filmlerinin ortalama geçirgenlik değerleri, 25, 100, 200 ve 300 °C tavlama sıcaklıkları için sırasıyla %17.383, %10.744, %5.159 ve %5.415 olarak hesaplandı. Ayrıca, cam üzerine kaplanan polimer 1 filmlerinin 25 ve 100 °C için ortalama geçirgenlik değerleri, pelet haline getirilen polimer 1’in ortalama geçirgenlik değeri (%5.422)’nden daha büyük iken, 200 ve 300 °C için ortalama geçirgenlik değerleri, pelet haline getirilen polimer 1’in ortalama geçirgenlik değeri (%5.422)’nden daha küçüktür. Bu durum, uygun tavlama sıcaklıkları ile polimer 1 için hem yüksek hem de düşük geçirgenlik değerleri elde edilebileceğini göstermektedir. Böylece, tavlama sıcaklığı polimer 1 filminin geçirgenlik değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu görüldü.

Farklı tavlama sıcaklıklarındaki polimer 1 filmlerinin optik geçişi doğrudan geçişe uygun olduğu bulundu ve bunun için foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği çizildi ve Şekil 3.14.1.2’de gösterildi. Şekil 3.14.1.2’de görüldüğü gibi farklı tavlama sıcaklıklarındaki her bir film, bir lineer bölgeye sahiptir. Polimer 1 filmlerinin lineer kısmı, $(\alpha h\nu)^2=0$ ’da ekstrapolasyonla edilerek, doğrudan yasak enerji değerleri (E_{gd}), 25, 100, 200 ve 300 °C tavlama sıcaklıkları için sırasıyla 2.328, 2.095, 1.973 ve 1.769 eV olarak bulundu. Görüldüğü gibi, oda sıcaklığında polimer 1 filminin doğrudan yasak enerjisi (2.328 eV) en büyük iken, 300 °C tavlama sıcaklığında polimer 1 filminin doğrudan

yasak enerjisi (1.769 eV) en küçüktür. Bu durum, polimer 1 filminin tavlama sıcaklığı arttıkça doğrudan yasak enerji aralığının azalabileceğini göstermekte olup, bu sonuç da optik uygulamaları için bu çok önemlidir.

Farklı tavlama sıcaklıklarındaki polimer 1 filmlerinin d kalınlıkları, denklem (4.10) ile ancak düşük foton enerjileri (yaklaşık 1.93 eV'dan daha düşük enerjiler için) hesaplandı. Polimer 1 filmlerinin foton enerjisine karşı d kalınlığı grafiği, Şekil 3.14.1.3'de gösterilmektedir. Şekil 3.14.1.3'de görüldüğü gibi, foton enerjisi arttıkça polimer 1 filmlerinin d kalınlıkları da üssel olarak artmaktadır. Ayrıca, Şekil 3.14.1.3'de görüldüğü gibi, polimer 1 filminin tavlama sıcaklığı arttıkça, d kalınlığının arttığı da görülmektedir.

Farklı tavlama sıcaklıklarındaki polimer 1 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 ve sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 sırasıyla denklem (4.12) ve (4.13) kullanılarak ancak düşük foton enerjileri (yaklaşık 1.93 eV'dan daha düşük enerjiler için) hesaplandı. Şekil 3.14.1.4 (a,b), farklı tavlama sıcaklıklarındaki polimer-1 filmlerinin foton enerjisine karşı dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 ve sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiğini göstermektedir. Şekil 4.44a'da görüldüğü gibi, polimer 1 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 , hesaplanabilen enerji aralığına kadar abnormal dispersiyon bölgesine sahiptir. Yani bu bölgede, foton enerjisi ile polimer 1 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı azalmaktadır. Ayrıca, Şekil 4.44a'da görüldüğü gibi, tavlama sıcaklığı arttıkça, polimer 1 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı önemli ölçüde azalmaktadır. Şekil 3.14.1.4b'de görüldüğü gibi, polimer 1 filmlerinin dielektrik sabitinin sanal (imajiner) kısmı foton enerjisi arttıkça azalmaktadır. Ayrıca, Şekil 3.14.1.4 b'de görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı arttıkça, polimer-1 filmlerinin dielektrik sabitinin sanal kısmı da azalmaktadır. Şekil 3.14.1.4 (a,b)'de görüldüğü gibi, polimer 1 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısımları dielektrik sabitinin sanal kısımlarından çok daha büyüktür.

Polimer 2, DMF çözeltisinde iyice homojen bir şekilde çözülerek temizlenen bir normal cam üzerine 300 nm kalınlıkta kaplandı. Cam üzerine kaplanan polimer 2 filminin geçirgenlik (transmittans), yansıma (reflektans) ve absorpsiyon spektrumları, bir kontrollü UV-Vis Shimadzu 1700

spektrometresi kullanılarak, 1100-190 nm dalga boyu aralığında ve oda sıcaklığında alındı. Daha sonra, bu film sırasıyla 100, 200 ve 300 °C’de optik ölçümleri tekrarlandı.

Farklı tavlama sıcaklıklarındaki polimer 2 filmlerinin dalga boyuna bağlı geçirgenlik eğrileri Şekil 3.14.2.1’de gösterilmektedir. Şekil 3.14.2.1’de gösterildiği gibi, polimer filmlerin geçirgenlik değerleri belli düşük dalga boylarında hemen hemen sabit iken daha daha yüksek dalga boylarında ise geçirgenlik değerleri artmakta ve bir doyuma ulaşmaktadır. Ayrıca Şekil 3.14.2.1’de görüldüğü gibi, polimer 2 filminin tavlama sıcaklığı arttıkça daha yüksek dalga boylarında geçirgenlik değerleri polimer 1’in aksine artmaktadır. Bu durum, polimer 2 filminin tavlama sıcaklığı artırılarak geçirgenliklerinin artırılabilceğini göstermektedir. Görünür bölgede, polimer 1 filmlerinin ortalama geçirgenlik değerleri, 25, 100, 200 ve 300 °C tavlama sıcaklıkları için sırasıyla %43.184, %44.337, %44.372 ve %47.015 olarak hesaplandı. Bu geçirgenlik değerleri, polimer 1’in aynı tavlama sıcaklıklarındaki geçirgenlik değerlerinden çok daha büyüktür. Bu durum, polimer sentezleme yöntemlerinin geçirgenlik değerleri üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğunu göstermektedir. Burada, tavlama sıcaklıkları ile polimer 2 için daha yüksek geçirgenlik değerleri elde edilebileceği görüldü.

Farklı tavlama sıcaklıklarındaki polimer 2 filmlerinin foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^{1/2}$ grafiği çizildi ve Şekil 3.14.2.2’de gösterildi. Şekil 3.14.2.2’de görüldüğü gibi farklı tavlama sıcaklıklarındaki her bir film, bir lineer bölgeye sahiptir. Polimer 2 filmlerinin lineer kısmı, $(\alpha h\nu)^{1/2}=0$ ’da ekstrapolasyonla edilerek, dolaylı yasak enerji değerleri (E_{gi}), 25, 100, 200 ve 300 °C tavlama sıcaklıkları için sırasıyla 2.186, 2.182, 2.169 ve 2.105 eV olarak bulundu. Görüldüğü gibi, oda sıcaklığında polimer 2 filminin dolaylı yasak enerjisi (2.186 eV) en büyük iken, 300 °C tavlama sıcaklığında polimer 2 filminin dolaylı yasak enerjisi (2.105 eV) en küçüktür. Bu durum, polimer 2 filminin tavlama sıcaklığı arttıkça dolaylı yasak enerji aralığının azalabileceğini göstermekte olup, bu sonuç da polimer-1 gibi optik uygulamaları için bu çok önemlidir.

Farklı tavlama sıcaklıklarındaki polimer 2 filmlerinin foton enerjisine bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği çizildi ve Şekil 3.14.2.3’de gösterildi. Şekil 3.14.2.3’de görüldüğü gibi farklı tavlama

sıcaklıklarındaki her bir film, bir lineer bölgeye sahiptir. Polimer 2 filmlerinin lineer kısmı, $(\alpha h\nu)^2=0$ 'da ekstrapolite edilerek, doğrudan yasak enerji değerleri (E_{gd}), 25, 100, 200 ve 300 °C tavlama sıcaklıkları için sırasıyla 2.420, 2.414, 2.368 ve 2.395 eV olarak bulundu. Görüldüğü gibi, oda sıcaklığında polimer-2 filminin doğrudan yasak enerjisi (2.420 eV) en büyük iken, 200 °C tavlama sıcaklığında polimer 2 filminin doğrudan yasak enerjisi (2.368 eV) en küçüktür. Bu durum, polimer 2 filminin doğrudan yasak enerji aralığının tavlama sıcaklığı ile azalabileceğini göstermektedir. Ayrıca, polimer 2 filmlerinin 25, 100, 200 ve 300 °C tavlama sıcaklıkları altındaki doğrudan yasak enerji değerleri, polimer 1 filmlerinin 25, 100, 200 ve 300 °C tavlama sıcaklıkları altındaki doğrudan yasak enerji değerlerinden daha büyük olmakla beraber uyum içinde oldukları da görülmektedir.

Kaya ve Baycan [136], P-4-MPIMP polimeri, P-4-MPIMP-Ni, P-4-MPIMP-Zn ve P-4-MPIMP-Cu polimer-metal kompleks bileşikleri için optik band aralığını sırasıyla 3.01, 2.99, 2.52 ve 2.59 eV olarak elde ettiler. Polimer-1, polimer-2 ve metal komplekslerinin optik band aralığı değerleri literatürdeki [136] sentezlenen bazı polimer ve metal komplekslerinin iletkenlik değerlerinden küçüktür. Kaya ve arkadaşları [137], oligo-2-[(4-fluorofenil) imino metilen] fenol (OFPIMP) oligomeri, OFPIMP-Cu ve OFPIMP-Ni oligomer-metal kompleks bileşikleri için optik band aralığı değerlerini sırasıyla 2.96, 2.38 ve 2.32 eV olarak elde ettiler. Kaya ve Koyuncu [138], oligo-2-[(4-klorofenil) imino metilen] fenol (OCPIMP) oligomeri, OCPIMP-Cu ve OCPIMP-Ni oligomer-metal kompleks bileşikleri için optik band aralığı değerlerini sırasıyla 3.10, 2.26 ve 2.32 eV olarak elde ettiler. Literatürdeki bazı değerler [137, 138] ile bu çalışmada cam üzerine kaplanan filmlerin ilgili optik band aralığı değerleri ile uyum içinde iken, peletler için elde edilen optik band aralığı değerlerinden daha büyük olduğu görüldü. Schab-Balcerzak ve arkadaşları azometin naftalin diimitlemlerle yaptıkları çalışmada, UV-vis absorpsiyon bant yasak enerji aralığını 3 eV olarak hesaplamışlardır [152]. LiLia ve arkadaşları, $ReCl(CO)_5$ ile bitiyazol içeren polipilatinlerin kompleksleştirilmesiyle heterobimetallik polimerlerde optik band aralığını 0.25 ev aralığında azaltılmıştır [153]. Yakuphanoglu ve arkadaşları, metilbenzimetakrilat (MBZMA)-ko-

metilmetakrilat(MMA) polimer ince filmlerinin artan $FeCl_3$ katkılması ile yasak enerji aralığının 3.52 den 3.05 azaldığı göstermişlerdir [154].

Farklı tavlama sıcaklıklarındaki polimer 2 filmlerinin d kalınlıkları, denklem (4.10) ile ancak düşük foton enerjileri (yaklaşık 2.44 eV'dan daha düşük enerjiler için) hesaplandı. Polimer 2 filmlerinin foton enerjisine karşı d kalınlığı grafiği, Şekil 3.14.2.4'de gösterilmektedir. Şekil 3.14.2.4'de görüldüğü gibi, foton enerjisi arttıkça polimer-2 filmlerinin d kalınlıkları da üssel olarak artmaktadır. Ayrıca, Şekil 3.14.2.4'de görüldüğü gibi, polimer 2 filminin tavlama sıcaklığı arttıkça, d kalınlığı da değişmektedir.

Farklı tavlama sıcaklıklarındaki polimer 2 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 ve sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 sırasıyla denklem (4.12) ve (4.13) kullanılarak ancak düşük foton enerjileri (yaklaşık 2.44 eV'dan daha düşük enerjiler için) hesaplandı. Şekil 3.14.2.5 (a,b), farklı tavlama sıcaklıklarındaki polimer 2 filmlerinin foton enerjisine karşı dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 ve sanal (imajiner) kısmı ϵ_2 grafiğini göstermektedir. Şekil 3.14.2.5 a'da görüldüğü gibi, polimer 1 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı ϵ_1 , hesaplanabilen enerji aralığına kadar abnormal dispersiyon bölgesine sahiptir. Yani bu bölgede, foton enerjisi ile polimer 2 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı azalmaktadır. Ayrıca, Şekil 3.14.2.5 a'da görüldüğü gibi, daha düşük foton enerjilerinde tavlama sıcaklığı arttıkça, polimer 2 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısmı önemli ölçüde artmaktadır. Şekil 3.14.2.5 b'de görüldüğü gibi, polimer 2 filmlerinin dielektrik sabitinin sanal (imajiner) kısmı foton enerjisi arttıkça azalmaktadır. Ayrıca, Şekil 3.14.2.5 b'de görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı arttıkça, polimer 2 filmlerinin dielektrik sabitinin sanal kısmı hem azalmakta hemde artmaktadır. Şekil 3.14.2.5 (a,b)'de görüldüğü gibi, polimer 2 filmlerinin dielektrik sabitinin gerçek kısımları dielektrik sabitinin sanal kısımlarından çok daha büyüktür.

5 KAYNAKLAR

1. Schiff H., Untersuchungen Über Salicinderivate, Ann. Chem., 150, 193-200, (1869).
2. Pfeiffer T., and All, Tricyclische Orthokondensierte Nebenvalenzring, Ann. Chemic., 492, 81-127, (1932).
3. Patai S., Chemistry of The Carbon-Nitrogen Double Bond, Wiley, 1970, 238-247, New York.
4. Ağaoğlu G., Schiff bazı metal komplekslerinin karakterizasyonu ve termal özelliklerinin incelenmesi, Fırat Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, (1999).
5. Yılmaz İ., Bazı Schiff bazları ile metal komplekslerinin sentezi, protonasyon ve kararlılık sabitlerinin potansiyometrik metotla tayini, Fırat Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ, (2002).
6. Uyar T., Organik Kimya, Ankara, (1998), 270-271, 334.
7. Köksal H., Yeni imin-oksım ligandlarının ve metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının aydınlatılması, Fırat Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ, (1999).
8. Scovill J. P., Klayman D. L., Lambors G.E. Childs J.D.N, 2-Acetylpyridine thiosemicarbazones.
9. Derivatives of 2-acetylpyridine 1-oxide as potential antimalarial agents, J. Med-Chem., 27, 84-87, (1984).
9. Kuduk-Jaworska J., New platinum(II) complexes with Schiff base ligands, Transit. Metal Chem., 19, 296-298, (1994).
10. Isse A. A., Vianello A. E., Electrochemical reduction of carbon dioxide catalyzed by $[Co^I(salophen)Li]$, J. Mol. Catal., 70, 197-208, (1991).
11. Felicio R. C., Cavalheiro, E. T. G., Dockal, E. R., Preparation, characterization and thermogravimetric studies of $[N,N'$ -cis-1,2-cyclohexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II) and $[N,N'$ -(+/-)-trans-1,2-cyclo-hexylene bis(salicylideneaminato)]cobalt(II), Polyhedron, 2001, 20, 261-268.
12. Gaber M., Issa, R. M., Alf, F. A., Studies of Ti(IV) chaletes with N_2O_2 Schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyhde with aromatic diamines, Thermochem. Acta, 155, 309-316, (1989).
13. Ready K. H., Lingappa Y., Synthesis and characterization of copper(II) complexes of

- physiologically active tridentate Schiff bases, *Indian J. Chem.*, 33(A), 919-923, (1994).
14. Xu D., Chen B., Chen K., Chen C., Miki K., Kasai N., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1989, 62, 2384-2386.
 15. Kurbanova R., , *Polimer Kimyası Deneyler ve Analizler*, S.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, Konya, (1996).
 16. URL, 2008, <http://yararlibilgiler.blogder.com/polimer> (Top, 2004).
 17. Top, B.R., *Osmangazi Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü Bitirme Tezi* 45s, (2004).
 18. Morgan P W., Kwolek S L., Pletcher T.C., *Aromatic azomethine polymers and fibers*,*Macromolecules*, 20, 729-739, (1987).
 19. Adams R.; Bullock, J.E. Wilson, W.C., *Contribution to the Structure of Benzidine*, *J. Am. Chem. Soc.*, 45, 521-527, (1923).
 20. Simionescu, C.I.; Grigoras M., Cianga I., Diaconu I., Farcas A., *Chemical synthesis of some schiff base-type polymers containing pyrrole units*, *Polym. Bull.*, 32, 257-264, (1994).
 21. Grigoras M., Catanescu C.O., Simionescu C. I., *Polyazomethines*, *Rev. Roum. Chim.*, 46, 927-939, (2001).
 22. Grigoras M., Catanescu C.O., *Imine oligomers and polymers*, *J. Macromol. Sci. Part C: Polym. Rev.*, 44, 131-173, (2004).
 23. Yang C.J., Jenekhe S.A., *Conjugated aromatic poly(azomethines). 1. Characterization of structure, electronic spectra, and processing of thin films from soluble complexes*, *Chem. Mater.* 3 878-887, (1991).
 24. Tarkuc S., Sahin E., Toppare L., Colak D., Cianga I., Yagci Y., *Synthesis, characterization and electrochromic properties of a conducting copolymer of pyrrole functionalized polystyrene with pyrrole*, *Polymer*, 47, 2001-2009, (2006).
 25. Wojtkonski P.W., *Aromatic-aliphatic azomethine ether polymers and fibers*, *Macromolecules*, 20; 740-748, (1987).
 26. Barbera J., Oriol L., Serrano J.L., *Hydroxy-functionalized liquid-crystalline polyazomethines I. Synthesis, characterization and structure-mesogenic behaviour relationship*, *Liq. Cryst.*, 12, 37-

- 47, (1992).
27. Naarmann, H., Strohrriegel, P., Conducting and Photoconducting Polymers. In: Kricheldorf Hans R, Editor. Handbook of Polymer Science, Part B. New York: Marcel Dekker, Inc; p. 1353–435, (1992).
 28. Simionescu C I., Grigoras M., Cianga I., Diaconu I., Farcas A., Chemical synthesis of some Schiff base-type polymers containing pyrrole units, Polym Bull, 32, 257-264, (1994).
 29. Simionescu C I., Grovu-Ivanoiu M., Grigoras M., Cianga I., Electroinitiated polymerization of some new monomers with schiff's base structure and pyrrole moieties, Angew. Makrom. Chem., 221, 103-115, (1994).
 30. Simionescu C I., Grovu-Ivanoiu M., Cianga I., Grigoras M., Duca A, Cocârla I., Electrochemical polymerization of some monomers with schiffs base structure - a voltammetric study, Angew Makrom. Chem., 239, 1-12, (1996).
 31. Simionescu C I., Duca A.I , Grovu-Ivanoiu M., Cianga I., Grigoras M., Electrochemical Polymerization of Some Monomers with Thiophene Units and Schiff Base Structure, Studia Univ. Babes-Bolyai Univ. Ser. Chem., 41, 211-223, (1996).
 32. Simionescu C I., Cianga I., Ivanoiu M., Duca A L., Cocârla I., Grigoras M., Synthesis and Electrochemical Polymerization of Some Monomers with Schiff Base or Vinylene Structures and Thiophene Moieties, Eur. Polym. J., 35, 587-599, (1999).
 33. Grigoras M., Cianga I., Farcas A., Nastase G., Ivanoiu M., Fully conjugated and soluble polyazomethines containing 1,1'-binaphthal groups, Rev. Roum. Chim., 45(7–8), 703-708, (2000).
 34. Krivoshei I V., Skorobogatov V M., Polyacetylenes and Polyarylenes; Polymer Monographs (vol. 10). Philadelphia, PA: Gordon and Breach Science Publishers; (1991).
 35. Toshima N., Hara S., Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers, Prog. Polym. Sci., 20, 155- 183, (1995).
 36. Grob M C., Feiring A E., Auman B C., Percec V., Zhao M., Hill D H., Solubilization of Regioregular and Regioirregular Poly(*p*-phenylene)s via CF₃ and OCF₃ Substituents To Generate a Model for Rigid-Rod Polymers, Macromolecules, 29, 7284-7293, (1996).

37. Yamamoto T., Sequential Potential Fields in Electrically Conducting Polymers, *Prog. Polym. Sci.*, 17, 1153-1205, (1992).
38. Schlüter A D., Palladium and nickel catalyzed polycondensation - The key to structurally defined polyarylenes and other aromatic polymers, Wegner G., *Acta Polym.*, 44, 59-69, (1993).
39. Vernon LP, Seely GR. *The chlorophylls*, New York: Academic Press, (1966).
40. Mathur NK, Narang CK, Williams RE. *Polymers as aids in organic chemistry*. New York: Academic Press, (1980).
41. Samuelson O., *Ion exchange separations in analytical chemistry*, New York: Wiley, (1963).
42. Bolto B.A., Novel Water Treatment Processes Which Utilize Polymers, *J Macromol Sci Chem A*, 14, 107–120, (1980).
43. Vernon F., Kyffin T.W., Nyo K.M., The spectrophotometric determination of uranium with 8-hydroxyquinoline, *Anal. Chem. Acta*, 87, 491–493, (1976).
44. Ramirez R.S., Andrade J.D., Polymer drug for iron chelation, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.* 15, 391–394, (1974).
45. Coleman A.K., New concepts in the handling of industrial wastes, *Chem. Ind.*, 5, 534–544, (1975).
46. Schmuckler G., *Talanta*, Chelating resins—their analytical properties and applications, 12, 281–290, (1965).
47. Banaszak J.L., Watson H.C., Kendrew J.C., The binding of cupric and zinc ions to crystalline sperm whale myoglobin, *J. Mol. Biol.*, 2, 130–137, (1965).
48. Palumbo M., Cosani A., Terbojevich M., Peggion E., Metal Complexes of Poly(α -amino acids). A Potentiometric and Circular Dichroism Investigation of Cu(II) Complexes of Poly(L-lysine), Poly(L-ornithine), and Poly(L-diaminobutyric acid), *Macromolecules*, 1978, 10, 813–820.
49. Kaya I., Bilici A., Synthesis, characterization and thermal degradation of oligo-2-[(4-hydroxyphenyl) imino methyl]-1-naphthol and oligomer-metal complexes, *J. Macromol. Sci. A: Pure Appl. Chem.*, 43 (4–5), 719–733, (2006).
50. Kovacic P., Kyriakis A., Polymerization of benzene to p-polyphenyl, *Tetrahedron Lett.*, 11, 467–469, (1962).

51. Kumar D., Sharma D.C., Advances in conductive polymers, *Eur. Polym. J.*, 37(8), 1053–1060, (1998).
52. Mamedov B.A., Vidadi Y.A., Alieva D.N., Ragimov A.V., Paramagnetism and electrical conductivity center relation in semiconductor oligo resorcinol, *Polym. Int.*, 43(2), 126–128, (1997).
53. Mansour M.E., Kassem A.A., Nour H., Toukhy A., *Macromolecular Reports*, pp. 103–109, (1991).
54. Marvel C.S., Tarkoy N., Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives. II, *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 832–838, (1958).
55. Kasumov V.T., Spectroscopic Studies of Metal Complexes with Redox-Active Hydrogenated Schiff Bases, *Spectrochim. Acta A*, 57, 451–460, (2001).
56. Antony R., Tembe G.L., Ravindranathan M., Ram R.N., Polymer supported Ru(III) complexes, synthesis and catalytic activity, *Polymer*, 18, 4327–4333, (1998).
57. Chantarasiri N., Tuntulani T., Tongroung P., Seangprasertkit R., Wannarong W., Application of hexadentate Schiff base metal complexes as crosslinking agents for diglycidyl ether of bisphenol A, *Eur. Polym. J.*, 36, 695–702, (2000).
58. Li X., Li C., Li S., Synthesis, characterization and electrical properties of soluble conjugated poly-Schiff bases, *Synth. Met.*, 60, 285–288, (1993).
59. Kobayashi S., Higashimura H., Oxidative polymerization of phenols revisited, *Prog. Polym. Sci.*, 28(6), 1015–1048, (2003).
60. Suh S.C., Shim S.C., Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity, *Synth. Met.*, 114(1), 91–95, (2000).
61. Ragimov A.V., Mamedov B.A., Gasanova S.G, New Efficient Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols, *Polym. Int.*, 43(4), 343–346, (1997).
62. Ragimov A.V., Mamedov B.A., Mustafaeva Sh.I., Oxidative polycondensation of 8-oxyquinoline alcoholate, *Polymer*, 30(10), 1851–1855, (1989).
63. Kaya I., Culhaoglu S., Gul M., Synthesis, characterization, conductivity and thermal degradation of oligo-2-[(4-morpholin-4-yl-phenyl)imino]methylphenol and its metal complex

- compounds, *Synth. Met.*, 2006, 156(16–17), 1123–1132.
64. Kaya I., Demir H.O., Vilayetoglu A.R., The synthesis and characterization of planar oligophenol with Schiff base substitute, *Synth. Met.*, 126(2–3), 183–191, (2002).
 65. Mart H., Vilayetoglu A.R., Synthesis, characterization and thermal degradation of some copper (II), zinc (II) and cobalt (II) complexes with oligosalicylaldehyde, *Polym. Degrad. Stab.*, 83(2), 255–258, (2004).
 66. Kaya I., Bilici A., Saçak M., Study on synthesis, characterization, thermal stability and conductivity properties of a new conjugated oligoazomethine and some of its metal complexes, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 19, 443–453, (2009).
 67. Yıldırım M., Kaya I., Soluble semi-conductive chelate polymers containing Cr(III) in the backbone: Synthesis, characterization, optical, electrochemical and electrical properties, *Polymer*, 50, 5653–5660, (2009).
 68. Kaya, I.; Koyuncu, S., The synthesis, characterization of oligo-N-4-aminopyridine, oligo-2-[(pyridine-4-yl-imino) methyl] phenol and its some oligomer-metal complexes, *Polymer*, 44 (24), 7299-7309, (2003).
 69. Karakaplan M., Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentez ve Karakterizasyonu, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Adana, (2008).
 70. Cihangiroğlu, N., 2002, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale.
 71. Cianga I., M. Ivanoiu , Synthesis of poly(Schiff-base)s by organometallic processes, *Eur. Polym. J.*, 42, 1922–1933, (2006).
 72. Tatsumi K., Nakamura A., Komiya S., Yamamoto T. and Yamamoto, A., , An Associative Mechanism for Reductive Elimination of D8 Nir2(Pr3)2., *J. Am. Chem. Soc.*, 106(26), 8181-8188, (1984).
 73. Komiya S., Abe, Y., Yamamoto A. and Yamamoto, T., Phosphine-Induced Reductive Elimination from Cis-Arylmethylnickel(II) Complexes Having a 1,2-Bis(Dimethylphosphino)Ethane Ligand, *Organometallics*, 2(10), 1466-1468, (1983).

74. Collman J.P., Hegedus L.S., Norton J.R. and Finke R.G., Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry, p.322, University Science Books : Mill Valley, CA, (1987).
75. Yamamoto A., Organotransition Metal Chemistry, p.244, John Wiley: New York, (1986).
76. Morrell D.G. and Kochi J.K., Mechanistic Studies of NickelCatalysis in Cross Coupling of Aryl Halides with Alkylmetals – Role of Arylalkylnickel(Ii) Species as Intermediates, J. Am. Chem. Soc., 97(25), 7262-7270, (1975).
77. Iyoda M., Sakitani M., Otsuka, H., Oda M., ReductiveCoupling of Benzyl Halides Using Nickel(0)-Complex Generated Insitu in the Presence of Tetraethylammonium Iodide, a Simple and Convenient Synthesis of Bibenzyls, Chem. Lett., 1, 127-130, (1985).
78. Yamamoto T., Morita A., Miyazaki Y., Maruyama T., Wakayama H., Zhou Z., Nakamura Y., Kanbara T., Preparation of Pi-Conjugated Poly(Thiophene-2,5-Diyl), Poly(Para-Phenylene), and Related Polymers Using Zero Valent Nickel-Complexes - Linear Structure and Properties of the Pi-Conjugated Polymers, Macromolecules, 25, 1214-1223, (1992).
79. Yamamoto T., Hayashi Y., Yamamoto A., Polycondensation Utilizing Transition Metal-Catalyzed C-C Coupling1. Preparation of Thermostable Polyphenylene Type Polymers, Bull. Soc. Chem. Japan, 51(7), 2091-2097, (1978).
80. Yamamoto T., Maruyama T., Ikeda T., Sisido M., Excimer-Like Emission from Linear Pi-Conjugated Poly(Pyridine-2,5-Diyl),J. Chem. Soc. Chem. Commun., 19, 1306-1307, (1990).
81. Yamamoto T., Maruyama, T., Kubota K., Polarizing Film Prepared by Using Linear Poly(2,5-Pyridinediyl), Chem. Lett., 11, 1951-1952, (1989).
82. Schluter, A.D., J., The Tenth Anniversary of Suzuki Polycondensation, Polym. Sci. Part A. Polym. Chem., 39, 1533-1556, (2001).
83. Ballard D.G.H., Curtis A., Shirley I.M., Taylor S.C., Synthesis of Polyphenylene from a Cis-Dihydrocatechol, a Biologically Produced Monomer, Macromolecules, 21(2), 294-304, (1988).
84. Wirth H.O., Riehl N., Kallmann H.P., In Physik und Chemie der Scintillatoren Eds.; K. Thiemig Verlag: Munchen, p. 44, (1966).
85. Kern W., Seibel M., Wirth, O., Über die Synthese methylysubstituierter P-Oligopenylene. 5. Mitteilung, Makromol. Chem., 29, 164-189, (1959).

86. Kern W., Ebersbach, H.W., Ziegler, I., Methoxylsubstituierter P-Oligophenylene. 6. Mitteilung, *Makromol Chem*, 31, 154-180, (1959).
87. Ringsdorf H., Tschirner P., Hermann-Schönherr O., Wendorff, J.H., Synthesis, structure, and phase behaviour of liquid-crystalline rigid-rod polyesters and polyamides with with disc-like mesogens in the main chain, *Makromol. Chem. Phys.*, 188(6), 1431-1445, (1987).
88. Ballauff M., Stiff-chain polymers-structure, phase behavior, and properties, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 28(3), 253-267, (1989).
89. Blatter K., Schluter A.D., Modellstudien zum Aufbau bandartiger Strukturen durch repetitive Diels-Alder-Reaktion, *Chem. Ber.*, 122(7), 1351-1356, (1989).
90. Schluter A. D., Ladder Polymers: The new generation, *Adv. Mater.*, 3(6), 282-291, (1991).
91. Rehahn M., Schluter A.D., Wegner G., Feast W. J., Soluble poly(para-phenylene)s. 1. Extension of the Yamamoto synthesis to dibromobenzenes substituted with flexible side chains, *Polymer*, 30(6), 1054-1059, (1989).
92. Kreyenschmidt M., Uckert F., Mullen K., A new soluble polyp-phenylene) with tetrahydropyrene repeating units, *Macromolecules*, 28(13), 4577-4582, (1995).
93. Yurteri S., *Macromolecular Architectures Based on Polyphenylation Process*, İstanbul Technical University Institute of Science and Technology, İstanbul, (2005).
94. Ersanli C. C., Albayrak C., Odabasoglu M., Kazak C., Erdonmez A., 3-Methoxy-5-(4-methylphenyldiazenyl)salicylaldehyde and 3-methoxy-5-(2-methylphenyldiazenyl)salicylaldehyde, *Acta Cryst. C60*, 455-457, (2004).
95. Lin R., Chiu G., Yu Y., Connolly P. J., Li S.; Lu Y., Adams M., Fuentes-Pesquera A. R., Emanuel S. L., Greenberger L., Design, Synthesis, and Evaluation of 3,4-Disubstituted Pyrazole Analogues as Antitumor CDK Inhibitors., *M. Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 17, 4557-4561, (2007).
96. Gokhan-Kelekci, N., Yabanoglu S., Kupeli E., Salgin U., Ozgen O., Ucar G., Yesilada E., Kendi E., Yesilada A., Bilgin A. A., *Bioorg. Med. Chem.*, 2007, 15, 5775-5786.
97. Barcelo, M., Ravin, E., Masaguer, C. F.; Dominguez, E., Areias, F. M., Brea, J., Loza, M. I., Synthesis and binding affinity of new pyrazole and isoxazole derivatives as potential atypical

- antipsychotics, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 17, 4873–4877, (2007).
- 98.** Berlin. A.A., Ceyderik M.A., Davıdov B.E., *Kimya Polisoprjayennik Sistem*, Moskova, (1972).
- 99.** Kaya, I., Synthesis, characterization, conductivity, band gap, and thermal analysis of poly-[(2-mercaptophenyl)iminomethyl]-2-naphthol and its polymer-metal complexes, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 20, 369–379, (2010).
- 100.** Kaya I., Yıldırım M., Aydın A., A new approach to the Schiff base-substituted oligophenols: The electrochromic application of 2-[3-thienylmethylene]aminophenol based copolythiophenes, *Org. Electron.*, 12, 210–218, (2011).
- 101.** Kaya I., Aydın A., Synthesis and characterization of chelate polymers containing etheric diphenyl ring in the backbone: thermal, optical, electrochemical, and morphological properties, *Polym. Adv. Technol.*, 22, 951-961, (2009).
- 102.** Sönmez M., Template Synthesis of Fe(III) and Cr(III) Acyclic Complexes Derived from Diacetyl or Benzil and 1-Amino-5-benzoyl-4-phenyl-1H-pyrimidine-2-one, *Syn. React. Inorg. Met.*, 34(4), 733-741, (2004).
- 103.** Reddy S.P. ve Reddy H.K., Transition metal complexes of benzil- α -monoxime (BMO); X-ray structure determination of Co(BMO)₃, *Polyhedron*, 19, 1687-1692, (2000).
- 104.** Turan N., Şekerci M., Synthesis and Spectral Studies of Novel Co(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), and Fe(II) Metal Complexes with N-[5-Amino-2,2-Bis(1,3,4-Thiadiazole)-5-yl]-2-Hydroxybenzaldehyde imine, *Spectrosc. Lett.*, 42(5), 258-267, (2009).
- 105.** Turan N., Şekerci M., Synthesis and Characterization of Co(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) Complexes of Schiff Base Derived from 1,8-Diaminonaphthalene, *Asian J. Chem.*, 21,(9), 6939-6944, (2009).
- 106.** Kaya I. Yıldırım M., Aydın A., Senol D., Synthesis and characterization of fluorescent graft fluorene-co-polyphenol derivatives: The effect of substituent on solubility, thermal stability, conductivity, optical and electrochemical properties, *React. Funct. Polym.*, 70, 815–826, (2010).
- 107.** Turan, N., Sekerci, M., Synthesis, Characterization and Thermal Behavior of Some Zn(II) Complexes with Ligands Having 1,3,4-Thiadiazole Moieties, *Heteroatom Chem.*, 21(1), 14-23, (2010).

- 108.** Chufan E. E., Pedregosa J. C., Borrás J., Spectroscopic behaviour of metal-drug complexes. Infrared spectra of Cu(II) complexes with 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (Hatm), *Vib. Spectrosc.*, 15, 191-199, (1997).
- 109.** Sharaby C. M., Synthesis, spectroscopic, thermal and antimicrobial studies of some novel metal complexes of Schiff base derived from [N1-(4-methoxy-1,2,5-thiadiazol-3-yl)sulfanilamide] and 2-thiophene carboxaldehyde, *Spectrochim. Acta A*, 66, 1271-1278, (2007).
- 110.** Abu-El-Wafa S. M., El-Wakiel N. A., Issa, R. M., Mansour R. A., Formation of novel mono- and multi-nuclear complexes of Mn(II), Co(II) and Cu(II) with bis azo-dianils containing the pyrimidine moiety: Thermal, magnetic and spectral studies, *J. Coord. Chem.*, 58, (8), 683-694, (2005).
- 111.** Erçağ A., Kaya İ., Senol D., Koyuncu S., Synthesis and characterization of oligo-salicylidene-3-amino-1, 2, 4-triazole and oligo-2-hydroxy naphthalidene-3-amino-1, 2, 4-triazole, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44, 265–274, (2005).
- 112.** Karakaplan M., Demetgül, C., Serin, S., Synthesis and Thermal Properties of a Novel Schiff Base Oligomer with a Double Azomethine Group and its Co(II) and Mn(II) Complexes, *J. Macromol. Sci. A*, 45, 406–414, (2008).
- 113.** Mart H., Saçak M., Yürük H., Sahmethioğlu E., Vilayetoglu A.R., Synthesis and properties of novel Schiff base oligomers based on oligo-4-hydroxybenzaldehyde, *J. Polym. Sci.*, 2004, 42, 1120-1125.
- 114.** Köksal, H., Geçiş metallerinin naftilsalisilaldimlerde kompleks bileşiklerinin sentezi, yapı ve spektral özelliklerinin incelenmesi, K. S. Üniv., Yüksek Lisans Tezi, (1996).
- 115.** Kaya İ., Kızılkaya B.; Özdemir E., Synthesis, characterization and thermal degradation of oligo-2-[(4-chlorophenyl) imino methylene] phenol and its oligomer-metal complexes, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44, 1307–1322, (2005).
- 116.** Demir. Ö., o-tolilazometinfenolün Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyonu ve Ürünlerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi. K.Maraş Sütçü İmam Üniversitesi. K.Maraş, s. 93, (2000).

117. Temel H., Soran S., Şekerci M., The Spectroscopic Studies of new Co(II), Cu(II) and Ni(II) Complexes with 1,2-bis(*m*-aminophenoxy)ethane, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 52(5), 709-712, (2007).
118. Patel S.H., Parekh, H.M., Panchal P.K , Patel, M. N., Polymeric Coordination Compounds Derived From Transition Metal(II) with Tetradentate Schiff-Base: Synthesis, Spectroscopic, Magnetic and Thermal Approach, *J. Macromol. Sci. A:*, , 44, 599-603, (2007).
119. Köksal, H., Geçiş metallerinin naftilsalisilaldimlerde kompleks bileşiklerinin sentezi, yapı ve spektral özelliklerinin incelenmesi, K. S. Üniv., Yüksek Lisans Tezi, (1996).
120. Khalid M.A., El-Shekeil A.G., Al-Yusufy F., A study of a thienylene–phenylene polyazomethine and its copper complex, *Eur. Polym. J.*, 37, 1423-1431, (2001).
121. Kaya I., Bilici A., Synthesis, characterization and thermal stability of azomethine oligomer and its metal complexes, *J. Appl. Polym. Sci.*, 105, 1356–1365, (2007).
122. Nanjundan S. , Jone Selvamalar C.S., Jayakumar R., Synthesis and characterization of poly(3-acetyl-4-hydroxyphenyl acrylate) and its Cu(II) and Ni(II) complexes, *Eur. Polym. J.*, , 40 2313–2321, (2004).
123. Mohamed G.G., Abd El-Wahab Z.H., Salisaldehyde-2-aminobenzimidazole schiff base complexes of Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) and Cd(II), *J. Therm. Anal. Calorim.*, 73, 347–359, (2003).
124. Sarkar S., Biswas S., Liao M-S., Kar T., Aydogdu Y., Dagdelen F., Mostafaf G., Chattopadhyay A- P., Yap G. P.A, Xie R-H, Khan Abu T., Dey K. *Polyhedron* , 2008, 27, 3359–3370.
125. Thamizharasi S., Venkata Ramı Reddy A., Balasubramanian S., Synthesis and characterization of poly(2-hydroxy-4-methacryloxyacetophenone-semicarbazone) and its metal complexes, *Eur. Polym. J.*, 34, No. 11, 1605-1611, (1998).
126. Syamal A., Singh M.M., Kumar D., Syntheses and characterization of a chelating resin containing ONNO donor quadridentate Schiff base and its coordination complexes with copper(II), nickel(II), cobalt(II), iron(III), zinc(II), cadmium(II), molybdenum(VI) and uranium(VI), *Reactive & Functional Polymers*, 39, 27–35, (1999).

127. Kaya I., Yıldırım M., Synthesis and characterization of novel polyphenol species derived from bis(4-aminophenyl)ether: Substituent effects on thermal behavior, electrical conductivity, solubility, and optical band gap, *J. Appl. Polym. Sci.*, 110, 539–549, (2008).
128. Cazacu M., Marcu M., Vlad, A., Rusu, G.I., Chelate polymers. VI. New copolymers of the some siloxane containing bis(2,4-dihydroxybenzaldehyd-imine)Me²⁺ with bis(*p*-carboxyphenyl)diphenylsilane, Avadanei, M., *J. Organomet. Chem.*, 689, 3005-3011, (2004).
129. Kaya I., Bilici A., Saçak M., New conjugated azomethine oligomers obtained from bis-(hydroxyphenyl)methylenediamine via oxidative polycondensation and their complexes with metals, *Synthetic Metals*, 2009, 159, 1414–1421.
130. Gupta K.C., Sutar Alekha K., Catalytic activity of polymer anchored N,N'-bis(o-hydroxy acetophenone) ethylene diamine Schiff base complexes of Fe(III), Cu(II) and Zn(II) ions in oxidation of phenol, *React. Funct. Polym.*, 68, 12–26, (2008).
131. Yan X., Sun W., Synthesis and metal ion adsorption studies of chelating resins derived from macroporous glycidyl methacrylate-divinylbenzene copolymer beads anchored schiff bases, *J. Appl. Polym. Sci.*, 117, 953–959, (2010).
132. Kumar K. G.; Saji John K., Complexation and ion removal studies of a polystyrene anchored Schiff base, *React. Funct. Polym.*, 66, 1427-1433, 2006,.
133. Kaya I., Vilayetoglu A. R., Topak H., The synthesis of oligo-ortho-azomethinephenol and its some oligomer-metal complexes, their characterization and application as anti-microbial agents, *J. Appl. Polym. Sci.*, 85, 2004–2013, (2002).
134. Figgis BN. Introduction to ligand fields, New York: Wiley; p. 25, (1972).
135. Mart, H., Salisilaldehitin Oksidatif Polikondensasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş, (1999).
136. Kaya İ., Baycan F., Synthesis, characterization, conductivity, band gap and thermal analysis of poly-2-[(4-mercaptophenyl) imino methyl] phenol and some of its polymer–metal complexes, *Synthetic Metals*, 157, 659–669, (2007).

- 137.** Kaya İ., Koyuncu S., Şenol D., Conductivity and band gap of oligo-2-[(4-fluorophenyl) imino methylene] phenol and some of its oligomer-metal complexes, *European Polymer Journal*, 42, 3140–3144, (2006).
- 138.** Kaya İ., Koyuncu S., Conductivity and band gap of oligo-2-[(4-chlorophenyl) imino methylene] phenol and its oligomer–metal complexes *Materials Letters*, 60, 1922–1926, (2006).
- 139.** El-Zaiat S.Y., Determination of the complex refractive index of a thick slab material from its spectral reflectance and transmittance at normal incidence, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, article in press, (2012).
- 140.** F. Abeles, *Optical Properties of Solids*, North-Holland Publishing Company-Amsterdam, London 1972.
- 141.** B. Gündüz, M. Çavaş, F. Yakuphanoglu, Quality Controlling of SiO₂ Thin Films by sol gel method, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 16-18 May 2011, Elazığ, Turkey.
- 142.** B. Gündüz, M. Çavaş, F. Yakuphanoglu, Production of Al₂O₃ Thin films for FET and MOSFET Transistor Gate Applications, 6th International Advanced Technologies Symposium (IATS'11), 16-18 May 2011, Elazığ, Turkey.
- 143.** Migahed M.D, Zidan H.M, Influence of UV-irradiation on the structure and optical properties of polycarbonate films, *Curr Appl Phys*, 6, 91-96, (2006).
- 144.** Turan N, Kaya E, Gündüz B, Çolak N, Körkoca H, Synthesis, Characterization of Poly(E)-3-amino-4-((3-bromophenyl)diazenyl)-1H-pyrazol-5-ol: Investigation of Antibacterial Activity, Fluorescence, Dielectric and Optical Properties, *Fiber Polym* 2012; 13 (4): 415-424.
- 145.** E. Kaya, N. Turan, B. Gündüz, N. Çolak, H. Körkoca, Synthesis, characterization of poly-2-(2-hydroxybenzylideneamino)-6-phenyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophene-3-carbonitrile: Investigation of antibacterial activity and optical properties, *Polym Eng Sci* article in Press (DOI 10.1002/pen.23207) 2012.
- 146.** Wemple S.H., DiDomenico M., Optical Dispersion and the Structure of Solids, *Phys. Rev. Lett.* 23, 1156-1160, (1969).

- 147.** B. Gunduz, F. Yakuphanoglu, Effects of UV and white light illuminations on photosensing properties of the 6,13-bis(triisopropylsilylethynyl) pentacene transistor, *Sensors & Actuators: A. Physical*, 178, 141-153, (2012).
- 148.** A. Sadao, *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors*, Kluwer Academic Publishers, Boston (1999).
- 149.** Chang K.C., Yeh Y.C., Lue J.T., Measurement of the dielectric constants of zinc metallic nanoparticles at various frequencies, *Measurement*, 45 (4), 808-813, (2012).
- 150.** Wakkad M.M., Ekh. Shokr, Mohamed S.H., Optical and calorimetric studies of Ge-Sb-Se glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 265, 157-166, (2000).
- 151.** Bhuiyan E.H., Pitman P.G., Azzouz M., Study of the optical conductivity of $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\sigma}$ material, *Physica C: Superconductivity*, 473, 61-70, (2012).
- 152.** Ewa S.-B., A. Iwan, Michal K., Mariola S., Daniel T., Andrzej S., Marcin P., New thermotropic azomethine-naphthalene diimides for optoelectronic applications, *Synthetic Metals* 160, 2208–2218, (2010).
- 153.** Li L., Ho C.-L., Wong W.-Y., Versatile control of the optical band gap in heterobimetallic polymers through complexation of bithiazole-containing polyplatinynes with $\text{ReCl}(\text{CO})_5$, *Journal of Organometallic Chemistry*, 703, 43-50, (2012).
- 154.** Yakuphanoglu F., Barım G., Erol I., The effect of FeCl_3 on the optical constants and optical band gap of MBZMA-co-MMA polymer thin films, *Physica B*, 391, 136–140, (2007).