



**T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YENİ BENZOKSAZİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE TERMAL DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ**

HÜSEYİN SIKAR

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
EYLÜL-2017**



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ BENZOKSAZİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE TERMAL DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ**

HÜSEYİN SIKAR

**KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**HATAY
EYLÜL-2017**

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**YENİ BENZOKSAZİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU
VE TERMAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

HÜSEYİN SIKAR

KİMYAANABİLİM DALI

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Yrd. Doç. Dr. Mahir Timur ve Doç. Dr. Yusuf NUR (ikinci danışman) danışmanlığında hazırlanan bu tez 00/00/2017 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

Yrd.Doç. Dr. Mahir Timur

Başkan

Doç. Dr. Tuğba TAŞKIN TOK
Üye

Doç.Dr. Yusuf NUR
Üye

Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL
Üye

Doç.Dr. Cemile ÖZDEMİR DİNÇ
Üye

Kod No:Metin girmek için burayı tıklatın.

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

Proje No: MKÜ BAP 13521

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge, şekil ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

07/09/2017

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Hüseyin SIKAR

ÖZET

YENİ BENZOKSAZİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE TERMAL DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Polibenzoksazinler 1,3-benzoksazinlerin ısı ile polimerleşmesi sonucu elde edilen fenolik tip reçinelerdir. Polibenzoksazinler, düşük su absorplama, ısısal kararlılık ve kimyasal dayanım gibi önemli özellikleri yanında yüksek kütleme sıcaklığı, işleme güçlüğü ve kırılgenlıkları gibi birkaç dezavantaja sahiptir. Bu dezavantajlar benzoksazinlerin; fonksiyonlu gruplarla modifiye edilmesi, polimerik benzoksazinlerin sentezlenmesi veya dolgu maddeleri, fiberler veyüksek performanslı polimerlerle karıştırılması ile giderilmeye çalışılmaktadır. Ancak halen istenilen mekanik ve kimyasal özelliklere sahip polibenzoksazinler üretilmemiştir.

Bu çalışmada, Schiff bazları ile türevlendirilmiş yeni benzoksazin monomerlerinin sentezlenmesi, bu benzoksazinlerin kütleme davranışlarının incelenmesi amaçlandı. Bunun için önce Schiff bazları 2,4-dihidroksi benzaldehit ile 1,3-propandiamin, m-ksililen diamin ve 1,3-sikloheksan bismetilamin kullanılarak sentezlendi. Daha sonra Schiff bazları ile formaldehit ve anilinin halka kapanma reaksiyonu sonucu benzoksazin monomerleri sentezlendi. Benzoksazinler ısı ile halka açılması sonucu polimerleşirler, Sentezlenen benzoksazin monomerleri etüv ve kül fırını kullanılarak 120, 180 ve 230 °C'deki termal davranışları incelendi.

Schiff bazları metal tutma özelliğine sahip yapılar olduğundan sentezlenen bileşiklerin Cu(II) kompleksleri sentezlendi.

Bu çalışmada benzoksazinlerin Schiff bazı ile türevlendirilerek istenmeyen özelliklerinin iyileştirilmesi amaçlandı. Sentezlenen Schiff bazları ve benzoksazin türevlerinin yapıları elementel analiz (C,H,N), FT-IR, Raman, SEM, ¹³C-NMR, ¹H-NMR, ve TGA-DTG/DSC ile karakterize edildi. Metal kompleksleri FT-IR, Raman, SEM-EDX, TGA-DTG/DSC, MP-AES ve magnetik susseptibilite ile aydınlatıldı.

2017, 115 sayfa

Anahtar kelimeler: Schiff bazı, benzoksazin, polibenzoksazin,

ABSTRACT

SYNTHESIS OF NEW BENZOXAZINE DERIVATIVES, THEIR CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF THEIR THERMAL BEHAVIOR

Polybenzoxazines are phenolic-type resins resulting from polymerization of 1,3-benzoxazine precursors with heating. Polybenzoxazines have many limitations, such as high curing temperature, processing strength and brittleness, as well as important properties such as low water absorption, thermal stability and chemical resistance. These limitations can be solved by modifying the benzoxazines with functional groups, by the synthesis of polymeric benzoxazines or by mixing them with fillers, fibers and high performance polymers. Although there are huge number of polybenzoxazine synthesized in the literature, however, polybenzoxazines having the desired mechanical and chemical properties have not yet been produced successfully.

In this study it was aimed to synthesize some new benzoxazine monomers that are derivatized with Schiff's bases, to polymerize of these benzoxazines and to investigate curing behaviors these polymers. For this, firstly Schiff bases containing phenolic OH were synthesized, then benzoxazine monomers synthesized by ring closure reaction by using formaldehyde, aniline and Schiff base. Cu (II) complexes of the compounds synthesized were also synthesized to prove their implement success in metal catching since Schiff bases were structures with metal-holding properties.

In the Schiff base synthesis, 2,4-dihydroxy benzaldehyde and 1,3-propanediamine, m-xylylene diamine and 1,3-cyclohexane bismethylamine were used. The thermal behaviors of the synthesized benzoxazin monomers at 120, 180 and 230 °C were studied using an oven and an ash furnace. In this study, it was aimed to improve chemical and physical properties of benzoxazines via derivatization with Schiff base. Structures of synthesized Schiff bases and benzoxazin derivatives were characterized by elemental analysis (C, H, N), FT-IR, Raman, SEM, ¹³C-NMR, ¹H-NMR and TGA-DTG / DSC measurements. Metal complexes were illuminated with FT-IR, Raman, SEM-EDX, TGA-DTG / DSC and MP-AES.

2017, 115 pages

Key words: Schiff base, benzoxazine, polybenzoxazine

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez konusunun belirlenmesinde, araştırılması ve yazımı sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmayı yönlendiren ve her türlü yardımı esirgemeyen saygıdeğer danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Mahir TİMUR'a katkılarından dolayı sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Çalışma konusunun belirlenmesinde ve çalışmanın ilerlemesinde değerli görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen ikinci danışman hocam Doç. Dr. Yusuf NUR'a

Değerli görüş, katkı ve bilgilerini esirgemeyen Doç. Dr. Cahit DEMETGÜL'e

Tez çalışmaları sırasında tüm bölüm olanaklarından yararlanmamı sağlayan MKÜ Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölüm Başkanlığı'na, MKÜ Altınözü Tarım Bilimleri Meslek Yüksekokulu'na ve maddi destek veren MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonuna,

Tez çalışmalarım süresince ilgi ve desteklerini gördüğüm Kimya Anabilim Dalı'ndaki tüm hocalarıma ve yüksek lisans arkadaşlarıma,

Hayatimin her anında benden desteklerini esirgemeyen, ilgi ve sevgilerini her zaman hissettiğim aileme hep yanımda oldukları ve bana güvendikleri için,

En içten minnet ve şükran duygularıyla sonsuz teşekkürler ...

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
TEŞEKKÜR.....	III
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VI
ÇİZELGELER DİZİNİ	VIII
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	IX
1.GİRİŞ	1
2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	10
3.MATERYAL VE YÖNTEM	18
3.1.Materyal	18
3.1.Yöntem.....	19
3.2.Sentezler.....	20
3.2.1.Schiff Bazı Sentezi.....	20
3.2.1.1. (4,4'-(2E,2'E)-2,2'-(cyclohexane-1,3-diylbis(methylene))bis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(ethan-1-yl-2-ylidene)dibenzene-1,3-diol) (L ¹)	20
3.2.1.2. (4,4'-(2E,2'E)-2,2'-(1,3-phenylenebis(methylene))bis (azan-1-yl-1-ylidene))bis(ethan-1-yl-2-ylidene)dibenzene-1,3-diol) (L ²)	21
3.2.1.3. (4,4'-(1Z,1'Z)-(propane-1,3-diylbis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-ylidene)dibenzene-1,3-diol) (L ³)	21
3.2.2.Benzoksazin Sentezi	22
3.2.2.1. L ¹ B Sentezi	22
3.2.2.2. L ² B Sentezi	23
3.2.2.3. L ³ B Sentezi	24
3.2.3.Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi.....	25
3.2.3.1. L ¹ bileşiğinin Cu(II) kompleksinin sentezi, [Cu ₂ L ¹ μ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄].....	25
3.2.3.2. L ² bileşiğinin Cu(II) kompleksinin sentezi, [Cu ₂ L ² μ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	26
3.2.3.3. L ³ bileşiğinin Cu(II) kompleksinin sentezi, [Cu ₂ L ³ μ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	27
3.2.4.Benzoksazin-Metal Kompleksi Sentezi	28
3.2.4.1. L ¹ B bileşiğinin Cu(II) kompleksinin sentezi, [Cu ₂ L ¹ Bμ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	28
3.2.4.2. L ² B bileşiğinin Cu(II) kompleksinin sentezi, [Cu ₂ L ² Bμ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	29
3.2.4.3. L ³ B bileşiğinin Cu(II) kompleksinin sentezi, [Cu ₂ L ³ Bμ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	29
4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA	31
4.1.Erime Noktası, Renk ve Verim Bulgularının Değerlendirilmesi	31
4.2.Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi.....	32
4.3.SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	32
4.4.MP-AES Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	36
4.5.EDX Haritalama Analizi (Edax-Mapping) Sonuçlarının Değerlendirilmesi	37
4.6.Manyetik Susseptibilite Bulgularının Değerlendirilmesi.....	40
4.7.FT-IR ve Raman Spektroskopisi Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	41
4.8. ¹ H-NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi	50
4.9. ¹³ C-NMR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi	52
4.10.Termogravimetrik Analiz(TGA) Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	56

4.11.DSC Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	60
4.12.Sınırlayıcı Oksijen İndeksi Sonuçlarının Değerlendirilmesi.....	61
4.13.Benzoksazin Türevi ve Benzoksazin Türevi Metal Komplekslerinin Kütleme Davranışlarının İncelenmesi	63
5.SONUÇ ve ÖNERİLER.....	65
KAYNAKLAR	69
ÖZGEÇMİŞ	77
EKLER.....	78



ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.Benzoksazin sentezi	2
Şekil 1.2.1,4 ve 1,3 benzoksazin	2
Şekil 1.3.Bisbenzoksazinlerin ısısal halka açılma reaksiyonu.	3
Şekil 1.4.Benzoksazinlerin kûrlenme mekanizması.....	6
Şekil 1.5.Benzoksazinlerin kûrlemesi (Chutayothin ve Ishida, 2010)	7
Şekil 1.6.Salen ve salofen tip Schiff bazları	8
Şekil 2.1.Benzoksazin ile epoksinin kopolimerizasyonu	10
Şekil 2.2.Polistiren türevi benzoksazin (Kıskan ve ark.,2005)	10
Şekil 2.3.Polikaprolakton türevi benzoksazin (Su ve ark., 2005)	11
Şekil 2.4.Polimetilmetakrilat türevi benzoksazin (Tasdelen ve ark.,2006).....	11
Şekil 2.5.Maleimido türevli benzoksazin monomerlerinin kimyasal yapısı ve hazırlanışı	11
Şekil 2.6.Propagil grupları ve furan türevli benzoksazin monomerleri.	12
Şekil 2.7.Allil grubu içeren benzoksazin monomeri.	12
Şekil 2.8.Asetilen türevli benzoksazin monomerleri.	13
Şekil 2.9.Difonksiyonel benzoksazin	13
Şekil 2.10.2- [1- (dialkilamino) alkil] -4H-3,1-benzoksazin-4-on	14
Şekil 2.11.Benzoksazinlerin fotopolimerizasyonu.....	15
Şekil 2.12.İsisal halka açılma reaksiyonu.	15
Şekil 2.13.Poli(eterester) benzoksazin sentezi.	16
Şekil 2.14.Ana zincir benzoksazinlerin ana uygulamaları (Yagci ve ark.,2009)	17
Şekil 3.1.L1 sentezi	20
Şekil 3.2.L2 sentezi	21
Şekil 3.3.L3 sentezi	22
Şekil 3.4.L1B sentezi	23
Şekil 3.5.L2B sentezi	24
Şekil 3.6.L3B sentezi	24
Şekil 3.7.[Cu ₂ L ₁ µ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄] metal kompleksinin muhtemel yapısı.....	25
Şekil 3.8.[Cu ₂ L ₂ µ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄] metal kompleksinin muhtemel yapısı.....	26
Şekil 3.9.[Cu ₂ L ₃ µ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]metal kompleksinin muhtemelyapısı.....	27
Şekil 3.10.[Cu ₂ L ₁ Bµ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄] Metal kompleksinin muhtemel yapısı.....	28
Şekil 3.11.[Cu ₂ L ₂ Bµ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄] metal kompleksinin muhtemel yapısı	29
Şekil 3.12.[Cu ₂ L ₃ Bµ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄] metal kompleksinin muhtemel yapısı	30
Şekil 4.1.L1 ligandının SEM görüntüsü.....	33
Şekil 4.2.L2 ligandının SEM görüntüsü.....	34
Şekil 4.3.L3 ligandının SEM görüntüsü.....	34
Şekil 4.4.L1B'nin SEM görüntüsü.....	35
Şekil 4.5.L2B'nin SEM görüntüsü.....	35
Şekil 4.6.L3B'nin SEM görüntüsü.....	36
Şekil 4.7.[Cu ₂ L ₁ µ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄] EDX görüntüsü a: Cu(II), b: N(azot) c: Cu(II) ve N	37
Şekil 4.8.[Cu ₂ L ₂ µ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄] EDX görüntüsü a: Cu(II), b: N(azot) c: Cu(II) ve N	38
Şekil 4.9.[Cu ₂ L ₃ µ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄] EDX görüntüsü.....	38
Şekil 4.10.[Cu ₂ L ₁ Bµ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄] EDX görüntüsü a: Cu(II), b: N(azot) c:Cu(II) ve N	39

Şekil 4.11.[Cu ₂ L ₂ Bμ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄] EDX görüntüsü	39
Şekil4.12.[Cu ₂ L ₃ Bμ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄] EDX görüntüsü a:Cu(II), b: N(azot) c:Cu(II) ve N	40
Şekil4.13.L1'in 1H-NMR spektrumu	50
Şekil 4.15.L3'in 1H-NMR spektrumu	52
Şekil 4.17.L2'in 13C-NMR spektrumu.....	53
Şekil 4.18.L3'in 13C- NMR spektrumu.....	54
Şekil 4.19.L1B'in 13C-NMR spektrumu	55
Şekil 4.20.L2B'in 13C-NMR spektrumu	55
Şekil 4.21.L3B'in 13C-NMR spektrumu	56
Şekil 4.22.Low ve Ishida tarafından önerilen Mannich bazı bozunma mekanizması (Low ve Ishida 1998)	57
Şekil 4.23.Schiff bazı için önerilen bozunma mekanizması	58
Şekil 4.24.DSC termogramı	60



ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1.Erime noktası, renk ve verim bulguları.....	31
Çizelge 4.2.Erime noktası, renk ve verim bulguları (Devamı)	32
Çizelge 4.3.Sentezlenen ligandların elementel analiz sonuçları	32
Çizelge 4.4.Sentezlenen metal komplekslerinin MP-AES sonuçları	36
Çizelge 4.5.Sentezlenen metal komplekslerinin manyetik susceptibilite sonuçları	41
Çizelge 4.5.Sentezlenen bileşiklerin FT-IR sonuçları.....	49
Çizelge 4.6. Bazı polimerlerin LOI değerleri.....	62
Çizelge 4.7.Benzoksazin türevlerinin kömürleşme ve oksijen indeksleri.....	62
Çizelge 4.8.Halka açılma sıcaklıklarının karşılaştırılması	64



SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

mmol	: Milimol
⁰ C	: Santigrat Derece
g	: Gram
μ _B	: Bohr Magnetron
nm	: Nanometre
M	: Molarite
MHz	: Mega Hertz

KISALTMALAR

DMSO	: Dimetil Sülfoksit
DMSO-d ₆	: Dötero dimetil Sülfoksit
EtOAc	: Etilasetat
Na ₂ SO ₄	: Sodyum Sülfat
CuCl ₂	: Bakır (II) Klorür
CHCl ₃	: Kloroform
CDCl ₃	: Dötero kloroform
TLC	: İnce Tabaka Kromatografisi
FT-IR	: Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
NMR	: Nükleer Manyetik Rezonans
¹ H-NMR	: Hidrojen-1-Nükleer Magnetik Rezonans
¹³ C-NMR	: Karbon-13-Nükleer Magnetik Rezonans
MP-AES	: Mikrodalga Plazma Atomik Emisyon
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
TGA	: Termal Gravimetrik Analiz
DTG	: Diferansiyel Termal Analiz
DSC	: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SEM-EDX	: Taramalı Elektron Mikroskobu /Enerji Dağılımlı X-ray Spektroskopisi
LOI	: Limit Oksijen İndeksi

1.GİRİŞ

Fenolik reçineler fenolik bileşiklerle formaldehitin reaksiyonu ile elde edilen ilk sentetik polimerlerdir. Fenolik reçinelerin sentezinde, nihai ürün bir termoset reçinedir. İlk olarak 1872’de A. von Bayer tarafından çalışılmıştır (Knop ve Pilato, 1985). O zamandan beri, termoset fenoliklerin geniş çapta endüstriyel ve ticari uygulamaları vardır (Whitehouse ve ark., 1968).

1907 yılında Baekeland tarafından sentezlenen fenol-formaldehit reçineleri (Bakalit) endüstride kullanılan ilk sentetik reçinelerdir. Bunlar hem yapıştırıcı olarak hem de termosetting (yani sıcaklıkla yumuşamayan ve şekil değişikliğine uğramayan) reçine olarak kullanılabilirler. Mekanik ve elektriksel özelliklerinin çok iyi olması, ısı ve solvent direnci, çözünmeyen, erimeyen ve ısı ile sertleşen özelliklerinden dolayı elektronik devrelerde, otomotiv sanayinde, konut ve diğer sanayi dallarında ve uzay endüstrisinde uygulama alanına sahiptirler (Gardziella, 1999; Venkatapathy, 2009).

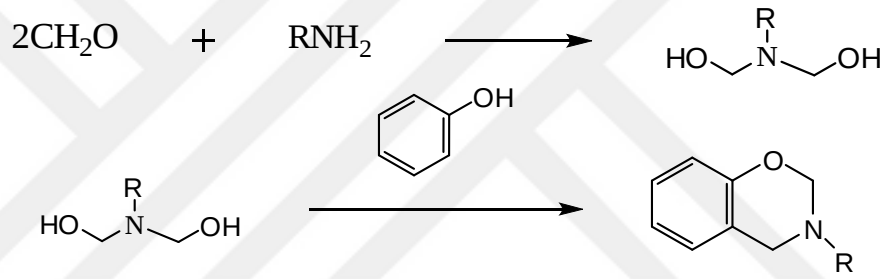
Fenolik reçine, çoğunlukla köpürme parametrelerinin ayarlanmasıyla gözenekliliği ve mikro yapısı kolayca kontrol edilebilen organik köpüklerin hazırlanması için kullanılır (Sche, 2003; Ma ve ark., 2013). Fenolik reçineler ayrıca artık karbon içeriklerinin yüksek olması nedeniyle, gözenekli karbon preformu elde etmek içinde kullanılabilir (S.Xu ve ark., 2009; Xu ve ark., 2008).

Fenolik reçine esaslı kompozitler uçak sanayiinde çok tercih edilen bileşikler olmasına rağmen epoksi reçinelerin mekanik özelliklerine eşit yada daha iyi mekanik özelliklere sahip fenolik reçine kompozitlerin geliştirilmesi için birçok çalışma yapılmaktadır. Bu önemli çalışmalar daha çok fenolik reçine türevi olan benzoksazinlerin fiber takviyeli kompozitler, elektronik uygulamalar ve pregreg (reçine emdirilmiş kumaşlar) ara ürünler şeklinde ticarileştirilmesi ile sonuçlanmıştır (Pilato, 2010).

Benzoksazinler, benzen halkasına eklenmiş bir oksazin halkasından oluşan heterosiklik bileşiklerdir (Ishida, 1996; Prasad ve ark., 2006). 1,3-benzoksazinler geniş bir biyolojik aktiviteye sahiptirler, Benzoksazin türevi bileşikler, doğada sıklıkla hidroksiamik asitler olarak, bitkilerin çeşitli dokularında bulunurlar. Yapılan çalışmalarda bazı bakteri ve funguslara karşı bitkinin doğal olarak gösterdiği dirençten sorumlu oldukları görülmüştür (Virtanen ve Hietala, 1960; Corcuera ve ark.,1978;

Copaja ve ark., 1999). Sentetik dönüşüme uğrarlar ayrıca katyonik halka açılması ile termoset özelliğe sahip polibenzoksazinlere dönüşürler (Mathew ve ark., 2010; Ishida ve Agag, 2011). Benzoksazin türevi bileşikler bitkilerde yaygın olarak bulunmasına karşın, hem endüstriyel hemde farmasötik amaçlarla kullanımları nedeniyle her gün yeni türevleri sentezlenmektedir.

İlk olarak formaldehit ve primer aminlerin fenollerle kondenzasyon tepkimesiyle benzoksazin monomerleri sentezlenmiştir. Çalışmaların devamında bu reaksiyonun çözücü içinde iki basamakta devam ettiği tespit edilmiştir. Daha sonra benzoksazin halkasındaki orto konumunda bulunan fenolik bileşiğin Mannich köprüsüyle bağlandığını ileri sürülmüştür (Şekil 1.1.) (Burket ve ark., 1964; Holly ve Cope, 1994; Burke, 1949).



Şekil 1.1. Benzoksazin sentezi

Polibenzoksazin özellikleri üzerine ilk çalışmalar 1994'te Ning and Ishida (Ning, 1994) tarafından yapılmıştır.

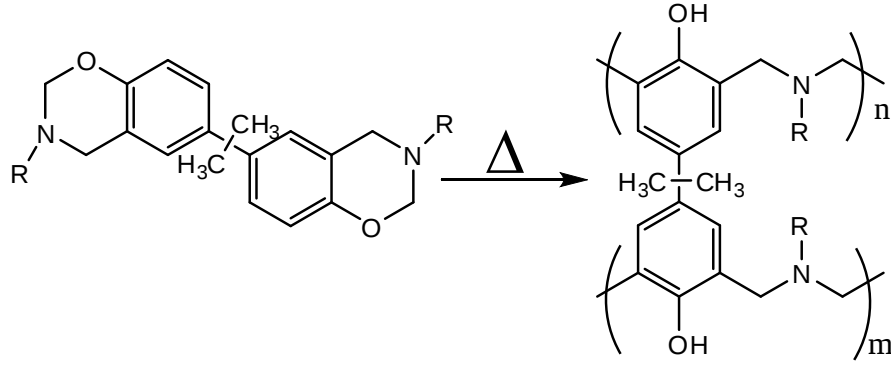
Genellikle 1,4 ve 1,3 benzoksazinler olarak adlandırılırlar (Şekil 1.2.).



Şekil 1.2. 1,4 ve 1,3 benzoksazin

Polibenzoksazinler 1,3-benzoksazinlerin polimerleşmesi sonucu elde edilen fenolik tip reçinelerdir. Genellikle katalizörsüz ve herhangi bir yan ürün oluşmadan

benzoksazin monomerlerinin ısısal halka açılması reaksiyonu ile sentezlenirler. (Şekil 1.3.)



Şekil 1.3. Bisbenzoksazinlerin ısısal halka açılma reaksiyonu.

Polibenzoksazinler fenolik reçinelerin alev dayanıklılıklarının yanında mekanik performans ve farklı başlangıç maddeleri kullanılmak suretiyle esnek moleküler dizayna sahip olmaları büyük ilgi çekmelerini sağlamaktadır. Bu moleküller yapı esnekliğinden dolayı elektronik ve uçak sanayi gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Hosh ve ark., 2007).

Novolak ve resol tip reçinelerin kırılgenlik, tepkimelerde asit ya da baz katalizörler kullanılması, yan ürün oluşumu, kütleme esnasında mikro boşlukların oluşumu gibi eksikliklerin üstesinden gelebilecek özellikte yeni polimerlerin sentezlenmesi amacıyla benzoksazin-temelli yeni termoset fenoliklere son yıllarda polimer araştırma alanında giderek artan bir ilgi vardır (Pilato, 2010; Yağcı, 2009).

Endüstride bu bileşiklerin polimer yapıları; düşük su absorpsiyonu, yüksek transisyon sıcaklığı, yüksek termal ve kimyasal dayanıklılık, sabit dielektrik gibi özellikleri nedeniyle özellikle kompozit materyallerde destek yapılar olarak tercih edilmektedir (Huang ve ark., 2006; Takeichi ve Agag, 2006).

Benzoksazin öncülleri ve onlardan meydana gelmiş çapraz bağlı polimerler bazı karakteristik özellikler göstermektedirler. Bunların başında, polimerizasyon sırasında düşük hacim kaybı gelmektedir. Tüm termoplastik ve termoset reçineler polimerizasyon süresince hacim kaybına uğrarlar. Düşük büzüşmeye (hacim kaybına) sahip olan materyaller dahi %2-10 kadar hacim kaybederler, bu da benzoksazinlerin yapıştırıcı, kaplayıcı ve dolgu maddesi olarak kullanılmaları için sakıncalı bir durumdur.

Benzoksazinler ve polibenzoksazinler, yüksek derecede mekaniksel bütünlükleri yanında $\pm$ %1 kadar hacimsel değişiklik göstermektedirler. Yüksek sıcaklıklarda yapılan izotermal kürleme işleminde büzüşme çok az görülürken, oda sıcaklığında küçük hacimsel değişiklikler meydana gelebilmektedir. Bu da, oda sıcaklığında bu iki türdeki sistemlerin birleştirilmesinin ideal olduğu sonucunu göstermektedir. Başka bir özellik ise benzoksazinlerin suyu çok az adsoplamalarıdır (Ishida, ve Allen, 1996). Bu özellikleri sayesinde düşük dielektrik sabitine sahip polimerlerin elde edilmesi kolay olmaktadır. Ayrıca kuru madde ve yaş maddenin camsı geçiş sıcaklıkları arasındaki fark düşük su adsorplayan materyallerde çok azdır.

Camsı geçiş sıcaklığı, polimerlerin termal kararlılıklarını etkileyen önemli bir özellik olduğundan dolayı önemlidir. Yüksek camsı geçiş sıcaklıklarına sahip termosetlerin termal dayanıklılıkları, düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip olanlara göre daha yüksektir. Artan çapraz bağ yoğunluğu da yüksek camsı geçiş sıcaklıklarına ve kırılmalığa sebep olmaktadır. Çapraz bağlanmış polibenzoksazinler, beklenmeyecek derecede yüksek camsı geçiş sıcaklıkları gösterirler. Ayrıca, polibenzoksazin yapısı modifiye edilerek sıfırdan düşük camsı geçiş sıcaklığına sahip polimerler elde edilebilir.

Kömürleşme verimi, materyallerin yanabilirliklerini kontrol etme konusunda çok önemli bir parametredir. Yüksek kömürleşme verimine sahip maddeler, alev almaları daha az olduğuna için tercih edilmektedirler. Benzoksazinler, çok sayıda hidroksil, tersiyer amin ve benzen gruplarına sahip olmaları sayesinde, doğal olarak yanmaya dayanıklı malzemelerdir.

Tek fonksiyonlu benzoksazin monomerlerin sentezinde tek fonksiyona sahip amin ve fenoller kullanılır ancak bu tür monomerlerin kürlenmesi sonucu ancak oligomerik yapılar sentezlenmektedir ve bu da materyal hazırlanması için uygun bir durum değildir. Çünkü termal ayrışma enerjisi zincir uzama reaksiyonu ile yarışmaktadır. Bisfenol ve aminler kullanılarak sentezlenen yeni tür iki fonksiyonlu benzoksazin monomerleri sayesinde bu sorun aşılmıştır (Wang ve Ishida, 2002). Ancak bu şekilde hazırlanan benzoksazin monomerlerinden elde edilen polibenzoksazinler kırılmalırlar ve halka açılması için yüksek sıcaklık gerektirmektedirler. Bu dezavantajların üstesinden gelmek için özel dizayn edilmiş monomerler kullanmak benzoksazinleri başka bir yüksek performanslı polimer, fiber veya dolgu malzemesiyle karıştırmak (kil, epoksi, fosforlu bileşikler vs.) veya lineer polibenzoksazinler sentezlemek gibi yöntemler geliştirilmiştir.

Benzoksazin monomerleri genellikle toz halinde olup ince filmlerin içine işlenmesi zordur. Ayrıca saf polibenzoksazin temelli polimerler yüksek kütleme sıcaklığı (200 °C veya daha üst sıcaklıklar), işleme güçlüğü ve kırılabilirlikleri gibi dezavantajlara sahiptir. Bu istenmeyen durumların üstesinden gelmek için özel dizayn edilmiş benzoksazin türevlerinin sentezlenmesi, polimerlerle veya elyaf ve dolgu maddeleriyle karıştırılması, yan zincir, ana zincir ya da zincir sonu olarak polibenzoksazin sentezleri gerçekleştirilmiştir (Ghosh ve ark., 2007).

Bu önemli gelişmelere rağmen benzoksazinlere esneklik ve adhezyon gibi istenen bazı özellikler kazandırılmamıştır (Sudo ve ark., 2010; Wang, 2014; Yang, 2014; Ishida, 1996).

Monofonksiyonel benzoksazin monomerlerinden elde edilen polibenzoksazinlerin molekül ağırlıklarının düşük olması onların yapısal uygulamalarını kısıtlamaktadır. Diğer yandan termoset özelliğe ve düşük camı geçiş sıcaklığına sahip yüksek performanslı materyallerin eldesinde difonksiyonel benzoksazin monomerlerinin kullanımı daha yaygındır (Ning ve Ishida, 1994; Ishida ve Allen, 1996).

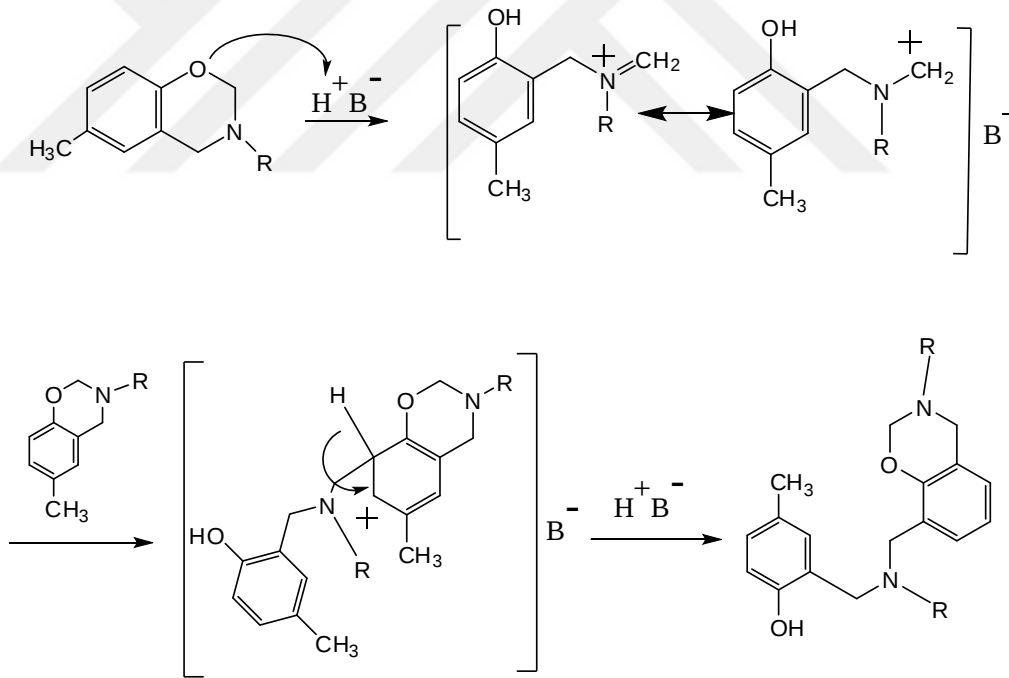
Difonksiyonel benzoksazinlerden elde edilen polibenzoksazinler yüksek molekül ağırlığına sahip termoset polimerlerdir (Ning ve Ishida, 1994). Termoset plastikler kürlenebilir ya da belli bir şekilde sertleştirilmiş kovalent çapraz bağlı termal kararlı yapılardır. Kütleme tersinmez bir kimyasal reaksiyon olup ayrıca çapraz bağlanma olarakta bilinir. Genellikle ısı etkisiyle ya da bir katalizörün yardımıyla sertleştirilmiş bir kimyasal yapı şeklindedir. Bazı termoset yapılar oda sıcaklığında dahi kürlenebilirler. Kürlenen yapılar eski durumlarına geri dönemezler. Daha uzun süre ısıtma işlemi yapılırsa yapıya parçalanır ya da bozunurlar (Zhang ve ark., 2004).

Termoset polimerlerin hazırlanışı iki aşamada olur birincisi reaktif gruplara sahip uzun zincirli moleküllerin oluşumu, ikinci aşamada ise bu zincirlerin ısı ya da katkı maddelerinin katkısıyla çapraz bağlanmasıdır. Bazen çapraz bağlama radyasyon ile gerçekleştirilir. Önemli termoset reçineler fenolik reçineler, termoplastlar, epoksi reçineleri, doymamış poliestерler vinil esterler, silikonlar vb. olarak sıralanabilir (Nigel ve Brown, 1988).

Çapraz bağlanma sırasında molekül ağırlığı artar, yan ürün olarak su oluşur. Oluşan su reçineden ayrılarak su alanları oluşturur. Bu alanlar genellikle 2-10µm

çapında mikro boşluklar şeklinde olup karakterizasyonu Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilir.

Benzoksazin monomerlerinin halka açılma polimerizasyonu ile ilgili çeşitli mekanizmalar geliştirilmiştir. 1968’de McDonagh ve Smith benzoksazin halka açılmasını uzun iminyum iyonu zinciri ile açıklamışlardır. Bu mekanizmada proton göçünün oksijen atomundan azot atomuna doğru olduğu ve sübstituentler arasında bir tautomeri olduğu tahmin edilmiştir (McDonagh ve ark., 1968). Riess ve arkadaşları polimerizasyonun amin ile iminyum iyonun kondenzasyonla ayrıldığını belirtmişlerdir (Riess ve ark., 1985). Daha sonra 1999’da Dunkers ve Ishida halka açılmanın ilk basamağında protonlanmanın oksijen atomundan iminyum iyonun ve ikinci basamakta polimerizasyonun elektrofilik atakla aromatik sübstitiyene sonlandığı görülmektedir. Ishida ve arkadaşlarının benzoksazin halka açılma reaksiyonu şeklindeki gibidir (Şekil 1.4.) (Dunkers ve Ishida, 1999).

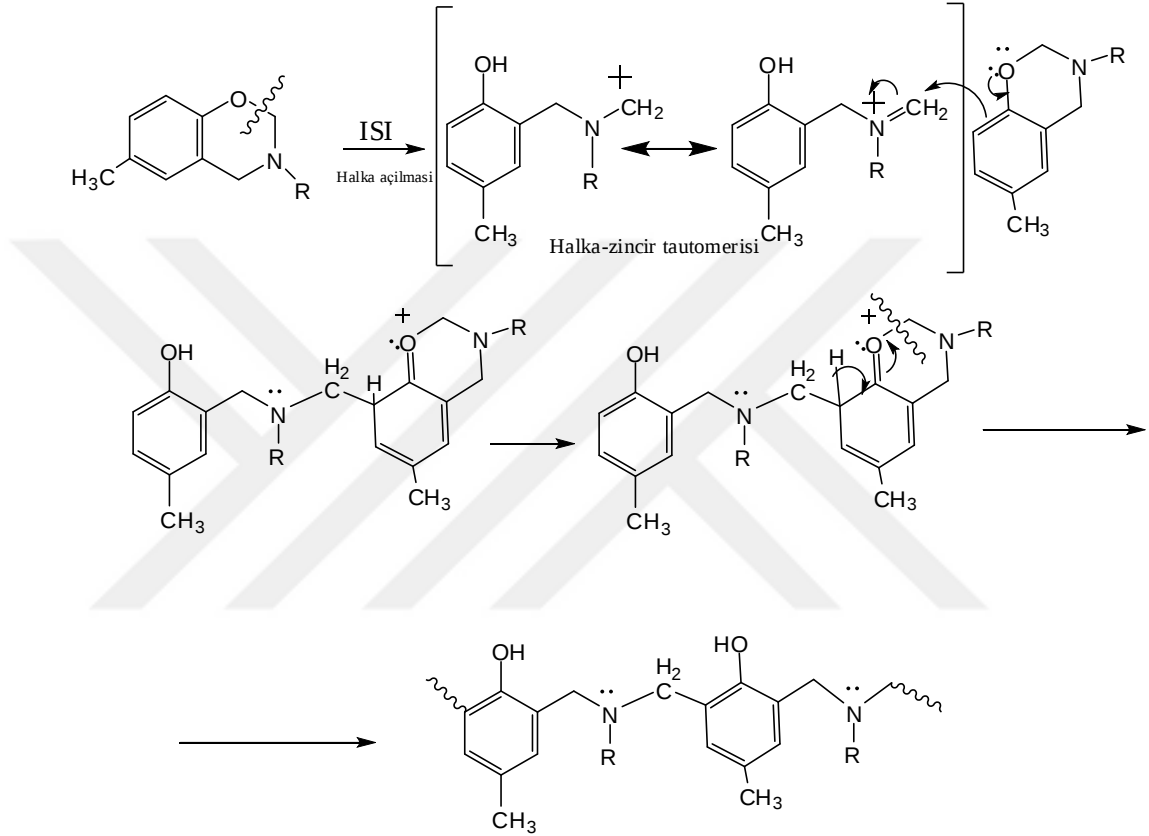


Şekil 1.4. Benzoksazinlerin kürlenme mekanizması

Benzoksazin monomerleri için benzoksazin halkasındaki oksijen ve azot atomunun bu katyonik mekanizma polimerizasyonu ile halka açılma reaksiyonun daha mümkün olduğu görülmektedir. Herhangi bir katalizör kullanmadan yapılan ısısal

polimerizasyonun çapraz bağlı benzoksazin monomerlerinin kürlenmesinde daha çok sık kullanılan bir yöntemdir. Bunun devamında mekanizma göz önüne alınırsa

- i. $-O-CH_2$ bağının kırılması
- ii. Tautomerizm
- iii. Elektrofilik substitüsyon ile sonlandığı görülür (Chutayothin ve Ishida, 2010)

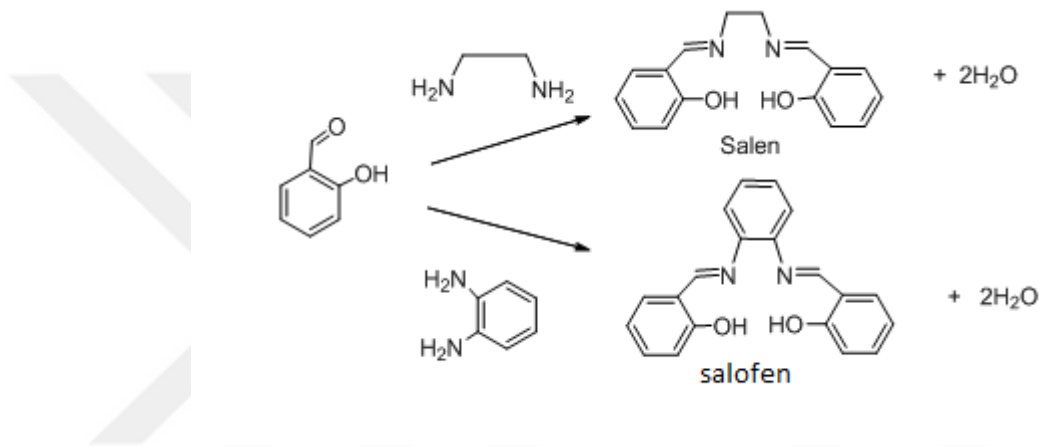


Şekil 1.5. Benzoksazinlerin kürlemesi (Chutayothin ve Ishida, 2010)

Çalışmamızın diğer bir kısmını oluşturan Schiff bazları ilk olarak 1864'de Hugo Schiff tarafından primer aminlerle karbonil bileşiklerinin kondenzasyonu ile elde edilmiştir. O tarihten itibaren "Schiff Bazları" (imin) adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve bu ligandların kompleks oluşturma özellikleri yapılan çok sayıda çalışmaları ile incelenmiştir (Orgel, 1960). Yapısında $C=N$ grubu bulunan bu tür bileşiklerin ligand olarak kullanılması ilk defa 1831 yılında Pfeiffer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($-C=N-$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında

metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için, azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970; Köksal, 1999).

Yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligand olarak davranabilirler. Schiff bazı sentezinde uygun amin ve aldehit seçilerek, geometrisi arzu edilen şekilde dizilmiş olan ligandlar sentezlenebilir.



Şekil 1. 6 . Salen ve salofen tip Schiff bazları

Koordinasyon bileşikleri sentezinde ligand olarak kullanılan Schiff bazları konusuyla birçok bilim adamı ilgilenmiş ve çeşitli kompleksler elde etmişlerdir. Schiff bazlarının yapılarındaki oksokrom gruplar bulunduğu takdirde, bunlardan elde edilen metal kompleksleri renkli maddeler olduklarından boya endüstrisinde özellikle tekstil boyacılığında pigment olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı komplekslerinin antikanser aktivite göstermesinden dolayı tıp dünyasındaki önemi giderek artmaktadır. Aromatik aminler Schiff bazı kompleksleri özellikle kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Scovill ve ark., 1982).

Schiff bazlarının geçiş metal kompleksleri; hidrojenasyon, hidrasyon, oksidasyon, epoksidasyon, izomerizasyon, dekarbonilasyon, sikloproponasyon, Kharasch katılması, Diels-Alder reaksiyonu, enol-ester sentezi, atom transferradikal polimerizasyonu gibi kimyasal reaksiyonlarda çeşitli kullanım alanlarına sahiptir (Drozdak ve ark., 2005).

Özellikle Schiff bazı metal komplekslerinin oksidasyon reaksiyonlarında katalizör olarak kullanılması hem endüstriyel, hem de akademik alanda ilgi çeken başlıca konulardır.

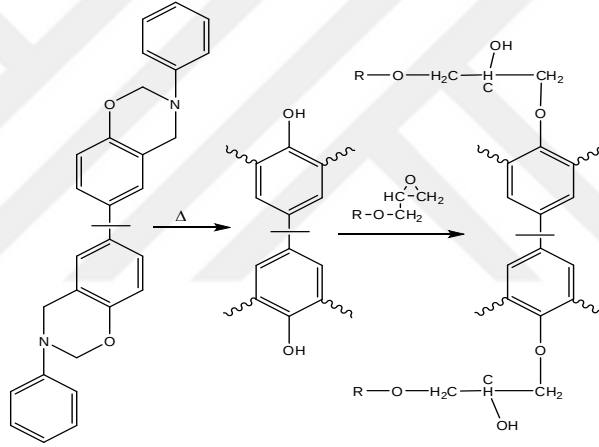
Schiff bazları biyolojik aktivitelerinden dolayı kimyanın çeşitli alanları ve biyokimya açısından önemlidir. Ayrıca, fotokromizm (ışığa ile etkileşince renk değiştirme) özelliğine sahip olmaları radyasyon şiddetini kontrol etme ve ölçme, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlar gibi değişik alanlarda kullanılmalarına yol açmıştır (Yeap, 2003).

Schiff bazı kompleksleri sentetik ve doğal oksijen taşıyıcılara bağlanan metal kompleksleri tasarlamada önemlidir (Thangadurai ve ark., 2002). Elektron çekici grup içeren ligandların metal komplekslerinin biyolojik aktivitelerinin fazla olduğu, bütün bakır komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği, özellikle hidroksi substitue Schiff bazı ve komplekslerinin daha fazla etkin olduğu bulunmuştur. Bazı ilaçlarda Schiff bazlarının serbest ligandlardan daha çok metal kompleksleri olarak yüksek etkinliğe sahip olduğu bilinmektedir (Ramesh ve Sivagamasundari, 2003).

2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

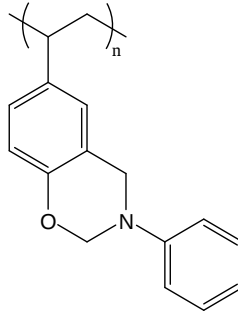
Benzoksazinlerin mekanik özelliklerini geliştirmek için ticari değere sahip epoksi reçineler, poliimidler, bismaleimidler, ve siyanat esterleri gibi önemli polimerlerle karıştırılarak çalışılmıştır. Bunlardan bazılarının kopolimerleştiği ve bazılarının kopolimerleşmediği gözlenmiştir. Bu tür sentezlerin gerçekleşmesi için benzoksazin halkasında bulunan N ve O atomlarının bu polimerlere karşı reaktif olması gereklidir. Aşağıdaki çalışmalar bunlara örnek olarak verilebilir.

Polibenzoksazin-epoksi kopolimerinde fenolik hidroksi grubu epoksit grubunu katalizlediği ve böylece fenolik hidroksi grubu ile epoksi grubu arasında kopolimerizasyonun gerçekleştiği belirtilmiştir (Rao ve ark., 2005).

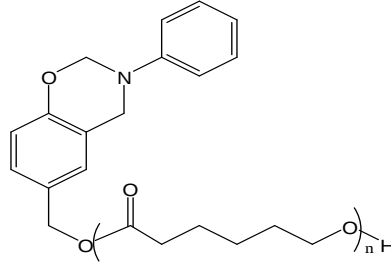


Şekil 2.1. Benzoksazin ile epoksinin kopolimerizasyonu

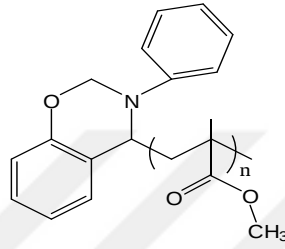
1988'de Turpin ve Thrane ısı ile kendi kendine sertleşebilen benzoksazin fonksiyonlu katodik elektrokaplama reçine sentezini gerçekleştirmişlerdir.



Şekil 2.2. Polistiren türevi benzoksazin (Kıskan ve ark.,2005)

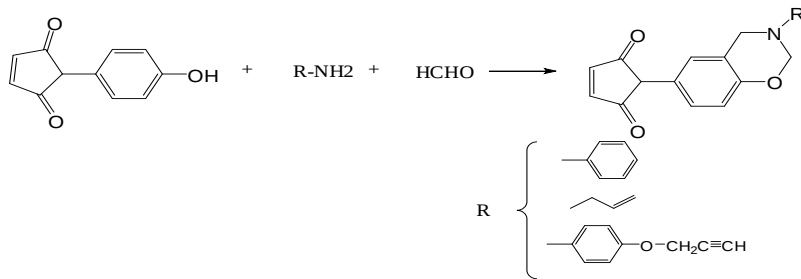


Şekil 2.3. Polikaprolakton türevi benzoksazin (Su ve ark., 2005)



Şekil 2.4. Polimetilmetakrilat türevi benzoksazin (Tasdelen ve ark.,2006)

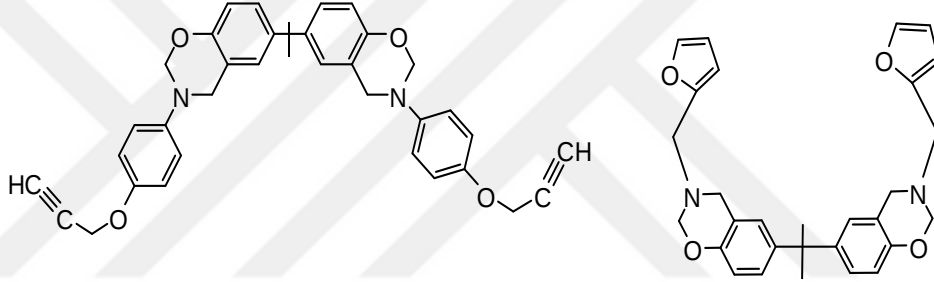
Benzoksazin monomerleri maleimid ile çapraz bağlanmış ve bunların 200°C’de iyi bir termal kararlılığı olduğu belirtilmiştir (Liu YL ve ark., 2004). Benzoksazin, hidroksifenilmaleimid ve çeşitli aminlerle türevlendirilerek termal davranışları daha iyi hale getirilmiştir. Anilin ve aminofenilpropargilelerin termal kütleme sıcaklığının düştüğünü ve benzoksazin polimerizasyonlarının maleimid gruplarına göre daha hızlı gerçekleştiği görülmüştür. Allil amin sistemlerinde benzoksazin kürlenmesinin daha çok geciktiği belirtilmiştir. Allil amin polibenzoksazinlerin termal davranışları 299 °C ve propargil aminlerin daha yüksek sıcaklıkta 355 °C’de olduğu belirtilmiştir (Agag T ve ark., 2006).



Şekil 2.5. Maleimido türevli benzoksazin monomerlerinin kimyasal yapısı ve hazırlanışı

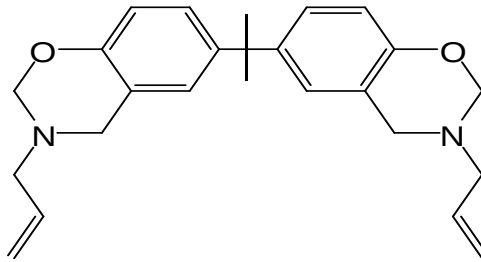
Liu ve arkadaşları maleimid grubu içeren benzoksazin gruplarının doğal katalitik yollarla kürlenmesini araştırmışlardır. Fenol ve anilinden sentezlenen benzoksazin maleimido fenol benzoksazinle karşılaştırıldığında asitlerin benzoksazin polimerizasyonunu katalizlediği görülmüştür. Maleimidofenol benzoksazin türevinin kürlenme sıcaklığının katalizlenme ile düştüğü belirtilmiştir (Liu ve ark., 2006).

Agag ve ark, 2001’de propargil grubu ile türevlendirilmiş benzoksazin türevlerini sentezlemişlerdir. Propargil grupları bağımsız bir şekilde çapraz bağlı yapı oluşturmak üzere polimerleşebilir. Propargil gruplarıyla türevlendirilen benzoksazinlerin, polibenzoksazin sıcaklık özelliklerinin artabileceği belirtilmiştir. Maksimum kürlenme 249 °C iken türevlendirme sonucunda kürlenme sıcaklığı 318 °C ve kürlenme sonucu kalıntı verimi % 61 olarak bulunmuştur (Agag ve ark., 2001).



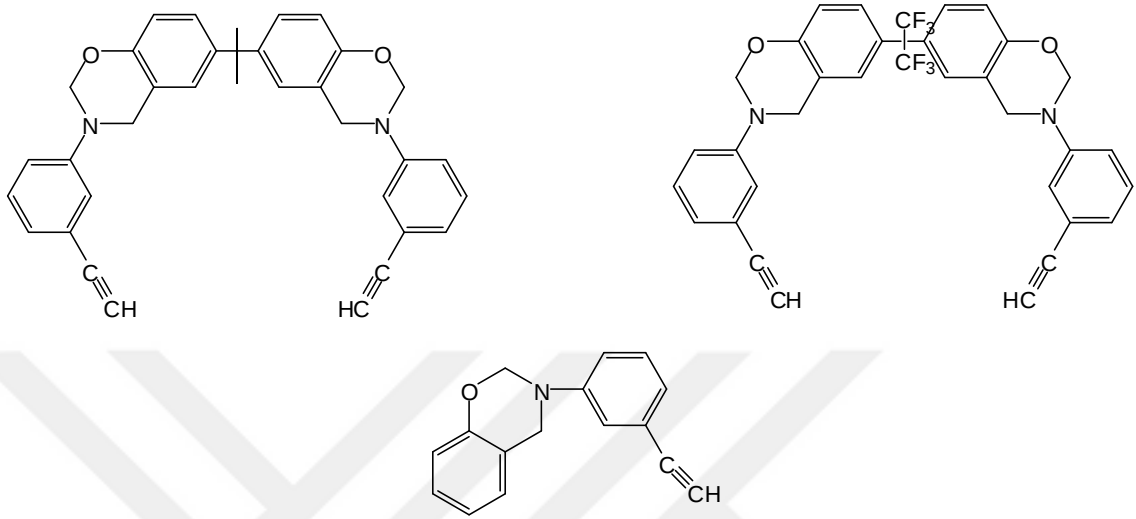
Şekil 2.6. Propargil grupları ve furan türevli benzoksazin monomerleri.

Allil grupları bismaleimid polimerlerinin yüzeylerinin daha pürüzsüz hale getirilmesi için kullanılmaktadır. Allil gruplarının bu özelliğinden faydalanmak üzere allil grubu içeren benzoksazin türevleri sentezlenmiştir. Polimerleşmenin birbirinden bağımsız olarak hem allil grupları hem de benzoksazin üzerinden gerçekleştiği belirtilmiştir (Kıskan ve ark., 2008).



Şekil 2.7. Allil grubu içeren benzoksazin monomeri.

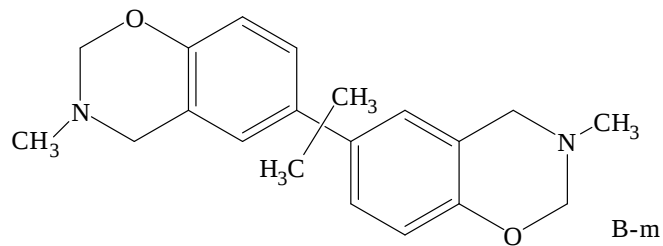
Asetilen içeren benzoksazin monomerlerinin ısısal polimerizasyonunda asetilen gruplarından dolayı düşük kurlenme sıcaklığına ve yüksek kömürleşme verimine sahip polibenzoksazinler sentezlenmiştir.



Şekil 2.8. Asetilen türevli benzoksazin monomerleri.

Polibenzoksazinlerin karakterizasyonu ve sentezi ilk defa Ning ve Ishida tarafından yapılmıştır. O zamandan beri pek çok sentez ve polimer üzerine kapsamlı çalışmalar yapılmıştır (Ning ve Ishida, 1994).

Polibenzoksazinlerin çoğunluğu hidrofobik olsada hidrofilik ortamda da bazı çalışmalar yapılmıştır. Karboksilik (Andreu ve ark., 2008), amin (Chaisuwan ve ark., 2010; Agag ve ark., 2010), hidroksil grupları (Kiskan ve ark., 2008) komonomere sahip ana zincir (Baqar ve ark., 2011) ve polieter zinciri benzoksazinlere hidrofilik özellik kazandırabilir.



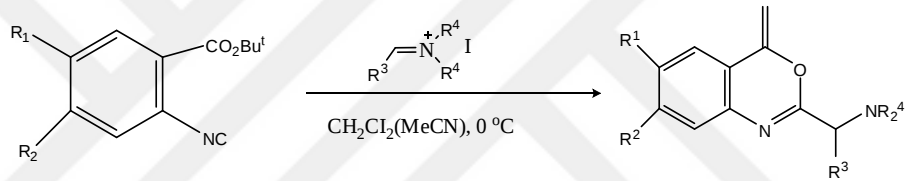
Şekil 2.9. Difonksiyonel benzoksazin

İki fonksiyonlu bir dizi monomerlerin sentezi çözücüsüz ortamda gerçekleştirilmiştir (Kimura ve ark., 2001; Wirasate ve ark.,1998).

Benzoksazinlerin fenol ile kürlmesi sonucu ortalama 1000 Da molekül ağırlıklı oligomerik yapılar sentezlenmiştir. Isısal polimerleşmede monomerle zincir açılma reaksiyonu yarış içinde olduğu için yüksek molekül ağırlıklı doğrusal yapılar elde edilemez (Riess ve ark., 1985).

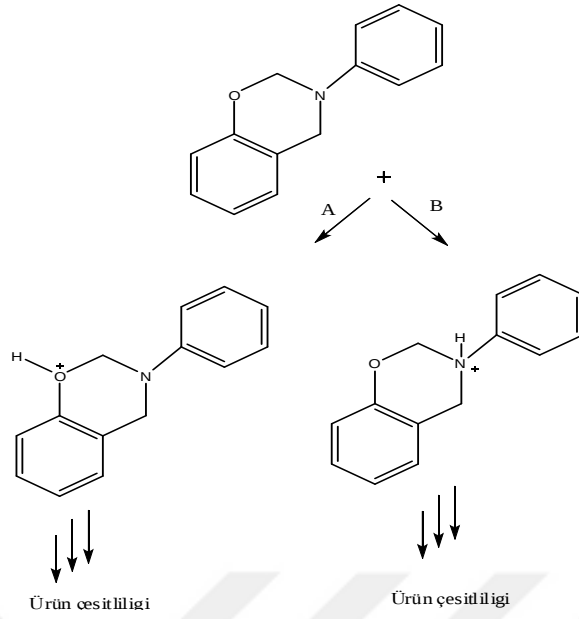
Kırılgenlikleri ortadan kaldırıp esneklik kazandırmak amacıyla poliamid polimid karışımı kullanılarak viskoelastikiyete sahip uzun zincir, poliüretan kopolimerleri hazırlanmıştır (Takeichi ve ark., 2005).

Uygun sentetik çözücülerle 1,1-dimetiletil-2-izosiyanobenzoatın N,N-dialkiliminium iyodürle reaksiyonunda 0 °C'de hiçbir katalizör kullanılmadan dialkilamino türevi benzoksazin sentezlenmiştir (Kobayashi ve ark., 2014).



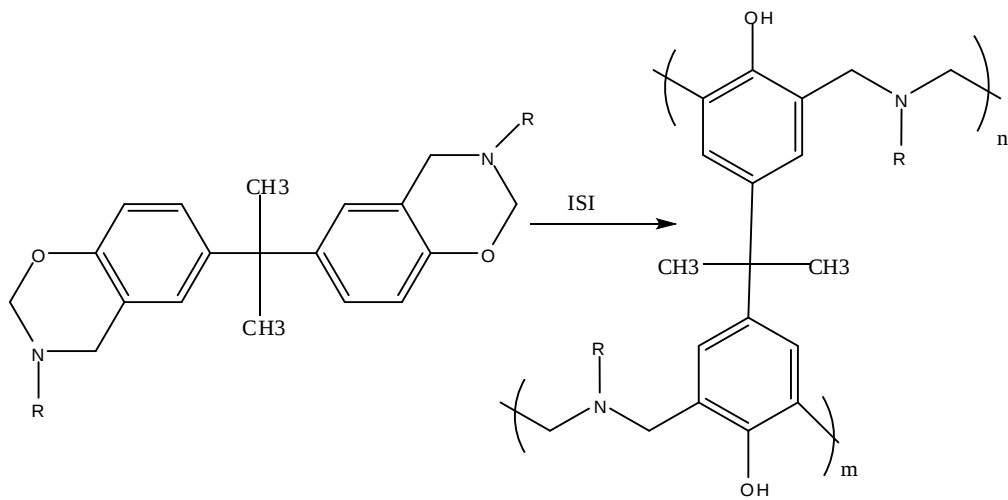
Şekil 2.10. 2- [1- (dialkilamino) alkil] -4H-3,1-benzoksazin-4-on

Benzoksazinlerin halka açılma katyonik polimerizasyonunda 3-fenil, 3,4 dihidro 2H-1,3 benzoksazin(Pa) ile onyum tuzları heksaflorofosfat ve trifenilsülfonyum başlatıcı olarak kullanmıştır (Kasapoglu ve ark., 2003). Radikal kaynaklar ve ışığa duyarlılaştırıcıları kullanarak doğrudan ve dolaylı olarak aktif hale getirilmiştir. Polimerizasyon çok daha yüksek dalga boylarında gerçekleştirilebilir ve 2,2 dimetoksi-2-fenilasetofenonun fotolizinden oluşan karbon merkezli radikaller karbokasyon oluşturmak üzere oksitlenmiştir. Bu karbokasyonlar polimerizasyonu başlatabilir bunun sonucunda ürün çeşitliliği oluşur.



Şekil 2.11. Benzoksazinlerin fotopolimerizasyonu.

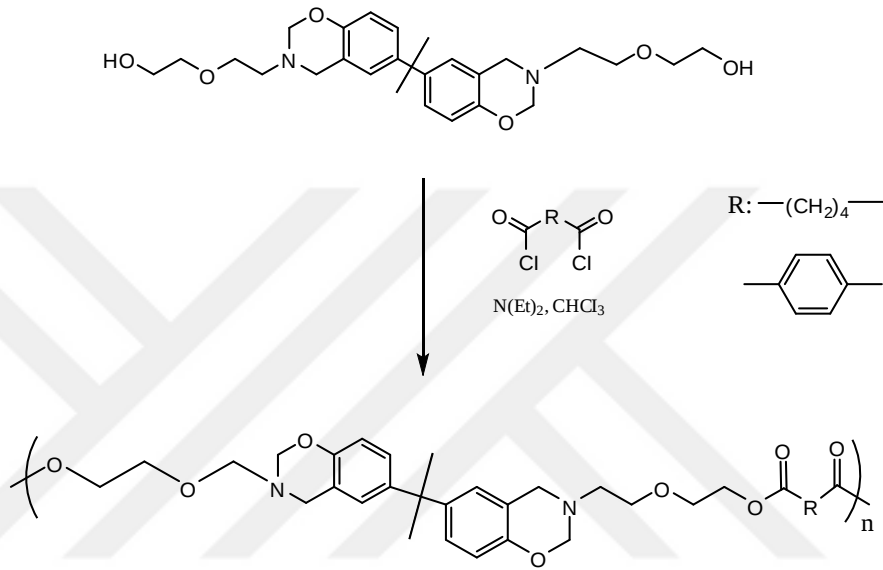
Benzoksazin içeren mono-oksazin halkası azot ve karbon arasındaki oksijen ve azot üzerine oturan oksazin halkası ile benzen halkası düzleminde bozuk yapıdadır. Moleküldeki konformasyondan dolayı halkada meydana gelen gerilme halka açılma reaksiyonuna yardım eder. Buna ek olarak oksazin halkasındaki oksijen ve azotun bazikliği potansiyel katyonik polimerizasyon başlatıcısı olarak davranabilir ve katyonik mekanizma yoluyla halka açılmasına büyük olanak sağlayabilir (Wang ve ark., 2000).



Şekil 2.12. Isısal halka açılma reaksiyonu.

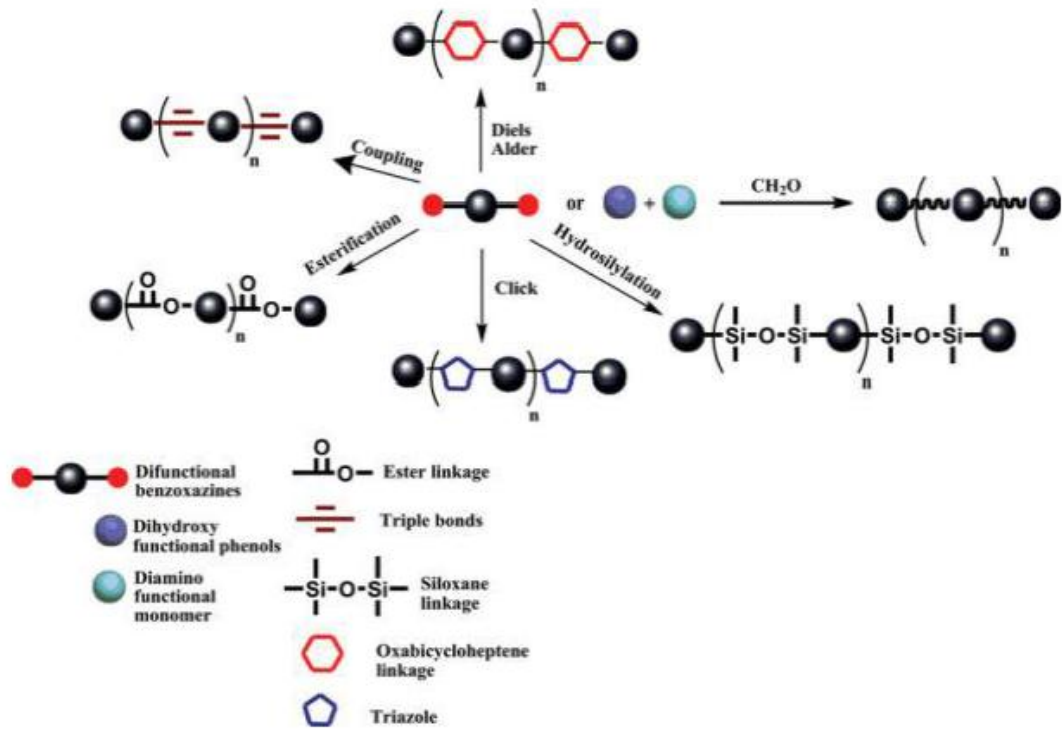
Aynı mekanizmayla benzoksazinlerin kürlenmesi, benzoksazinin halka açılması, karbokatyon oluşumu ve iminyum iyonu ile denge durumunda olduğunu açıklar (Russell ve ark., 1998).

Yağcı ve Ishida yüksek molekül ağırlıklı poli(eterester) benzoksazinleri ilk kez bisfenol A, formaldehit ve 2-(2-aminoetoksi) etanol kullanarak sentezlemişler (Kiskan ve ark., 2008).



Şekil 2.13 . Poli(eterester) benzoksazin sentezi.

Ana zincirde benzoksazin kısımları polisiloksan içeren hidrosililasyon ile tetrametilsiloksan arasında alil gruplarıyla donatılmış yapısal benzoksazin hazırlanabilir (Kiskan ve ark., 2009). Benzoksazin grupları katalizörsüz ortamda termal çapraz polimer bağı oluşturmak üzere halka açılma yöntemle elde edilen düşük molekül ağırlıklı polimerin yapısal olarak benzer diğer polimerlere göre daha fazla termal stabilite sergilediği görülmüştür (Yağcı ve ark.,2009).



Şekil 2.14 . Ana zincir benzoksazinlerin ana uygulamaları (Yagci ve ark.,2009)

3.MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Sentez için kullanılan bütün başlangıç maddeleri ve çözücüler Across, Aldrich ve Merck firmalarından temin edilmiştir. Kimyasalların tümü yüksek saflıkta olup gerek duyulması durumunda tekrar saflaştırılarak kullanılmıştır.

Sentezlerde 1,3-Siklohekzanbis(metilamin), m-ksililen diamin, 1,3-propandiamin, 2,4-dihidroksi benaldehit, anilin, paraformaldehit, 1,4-dioksan, N,N-dimetil formamit, etanol, kloroform, etilasetat, diklorometan, nitrik asit ve bakırasetatmonohidrat kullanılmıştır.

Çalışmalarda ısıtma ve karıştırma işlemlerinde Are marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanıldı. Kurutma işlemleri için Nüve EV018 marka vakumlu etüv kullanıldı. Çözücülerin uzaklaştırılması işlemleri için Heidolph marka Rotary Evaporatör kullanıldı. Reaksiyonların oluşumu HF-254 (Merck) silikajel ince tabaka kullanılarak izlenmiştir. Katı ürünlerin erime noktası tayininde, Elektrotermal marka erime noktası tayin cihazı kullanılmıştır.

Karakterizasyon işlemleri için Perkin Elmer Spectrum Two marka Infrared spektrofotometresi (ATR-FTIR) ve Raman spektrumlarının eldesinde Renishaw marka Raman spektrofotometresi kullanıldı. ^1H -NMR analizlerinde çözücü olarak DMSO- d_6 ve ^{13}C -NMR analizlerinde çözücü olarak CDCl_3 kullanıldı. NMR analizleri Fourier Transform Bruker WH-400 NMR spektrometresi ile iç standart olarak tetrametil silan kullanılarak yapılmıştır. Schiff bazlarının ve benzoksazin türevlerinin elementel analizinde LECO-CHNS-932 marka elementel analiz cihazı kullanıldı. Benzoksazinlerin ve Schiff bazlarının termal davranış hal değişimleri (TGA\DSC) Mettler Toledo marka cihaz ile incelendi. Benzoksazin ve Schiff bazlarının morfolojik yapılarının incelenmesinde JEOL 5500LV marka SEM cihazı kullanılmıştır.

Metal komplekslerinin yapı tayini çalışmalarında yüzde metal oranı, Perkin Elmer-3100 marka MP-AES cihazı ile belirlendi. Molekül başına düşen metal sayısını belirlemek için Sherwood MK1 marka magnetik süsseptibilite cihazı kullanıldı.

Schiff bazlarının adlandırılması ChemDraw 10.0 programında yapı çizilerek yapılmıştır.

3.1. Yöntem

Çalışmada m-ksililen diamin, 1,3-sikloheksanbis(metilamin) ve 1,3-propan diaminin, 2,4 dihidroksi benaldehit ile kondenzasyon tepkimesi sonucu iki azometin grup içeren Schiff bazı bileşikleri sentezlendi. Bileşiklerin sentezinde 1:2 (diamin:aldehit) mol oranı çalışıldı.

Schiff bazları karbonil bileşikleri ile primer aminlerin etanol ortamında geri soğutucu altında kaynatılması ile sentezlendi. Süre sonunda karıştırma ve ısıtma işlemi durdurulur, karışım oda sıcaklığında soğutularak çökmenin gerçekleşmesi sağlandı. (Popovic ve ark., 2001).

Benzoksazin sentezinde; Paraformaldehit ve primer amin dioksanda çözüldü üzerine fenolik bileşiğin 1,4 dioksandaki çözeltisi eklendi. 50-60 °C’de 24 saat boyunca karıştırıldı. Çözücü uzaklaştırılarak benzoksazinin çökmesi sağlandı (Burket ve ark., 1964).

Metal kompleksleri ligand ve metalin etanol çözeltilerinin sıcak ortamda karıştırılıp kaynatılması ile sentezlendi. Elde edilen katı ürün süzülür. Etanol ve daha sonra eter ile yıkanır ve vakumda kurutuldu (Namsan, 2001).

Sentezlenen benzoksazinlerin ısısal davranışları etüvde farklı sıcaklıklarda (100, 120, 140, 160, 180, 200, 220 ve 240 °C’de) 10 dakika süreyle ısıtılarak gerçekleştirildi. Bu süre sonunda maddelerin IR spektrumlarından yapıdaki değişim (polimerleşme) belirlendi (Sini ve ark., 2013).

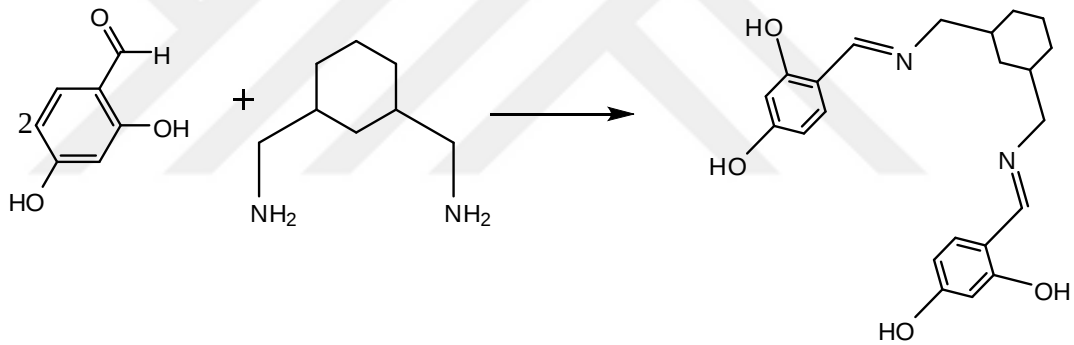
3.2. Sentezler

3.2.1. Schiff Bazı Sentezi

3.2.1.1. (4,4'-(2E,2'E)-2,2'-(cyclohexane-1,3-diylbis(methylene))bis(azan-1-yl-1-ylidene)bis(ethan-1-yl-2-ylidene)dibenzene-1,3-diol) (L¹)

2,4-dihidroksibenzaldehit (2,92 g, 40 mmol) 50 ml etanolde çözüldü ve üzerine 1,3-sikloheksanbis(metilamin) (1,52 g, 1,61 ml, 20 mmol) eklendi. Etanolün kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında karıştırarak 3 saat kaynatıldı. Süre sonunda açık sarı renkli çökelek oluşumu gözlemlendi. Çökelek süzüldü kloroformda yıkandı, vakum etüvünde kurutuldu.

Erime noktası: (182 °C). Verim :(%80)



Şekil 3.1. L¹ sentezi

IR(cm⁻¹): 3405 OH gerilme piki (geniş), 3057 (Ar C-H), 2937, 2862 alifatik C-H gerilmeleri, 1645 azometin C=N gerilme piki, 1622, 1595, 1521 (Ar C-H) gerilme piki, 1447 -C=N-CH₂ için C-H eğilme piki, 1364 fenolik (O-H), 1216(C-N) gerilme piki (keskin), 875, 783 cm⁻¹'de 1,2,4 trisubstitue benzen.

¹H-NMR (DMSO-d₆) (ppm):3,2; 3,4 (s, 2H, CH₂), 6,2- 7,16(s, Ar H), 8,29(s, H, HC=N-), 9.89(s, OH)

¹³C-NMR (DMSO-d₆) (ppm):25,0; 33,0 (alifatik CH₂), 29,0; 30,0 (alifatik CH), 63,0 (CH=N-CH₂), 103,0-133,0(aromatik C), 162,0(CH= N), 165,0; 166,0(C-OH)

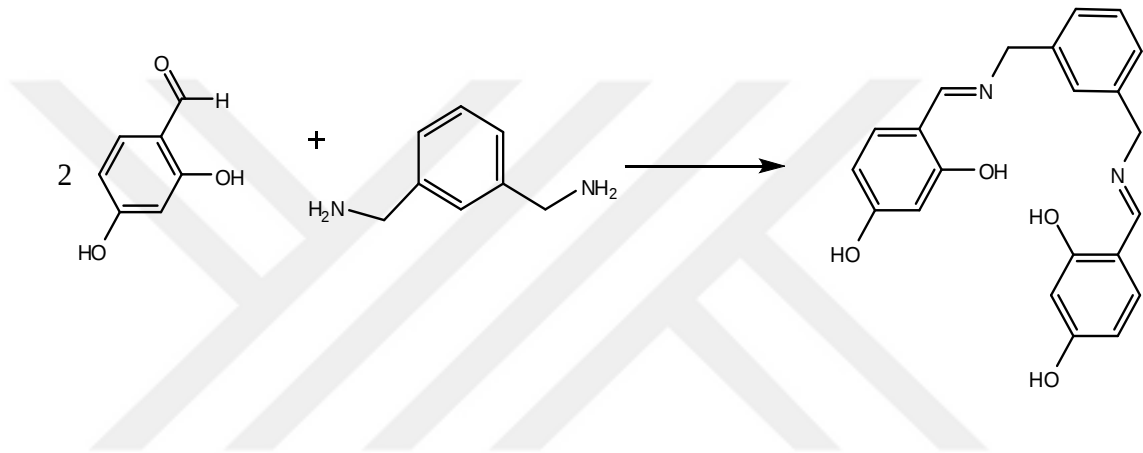
Elementel Analiz(hesaplanan) :C:69,09; H:6,85; N:7,32

Elementel Analiz(bulunan) :C:68,94; H:6,85; N:7,27

3.2.1.2. (4,4'-(2E,2'E)-2,2'-(1,3-phenylenebis(methylene))bis (azan-1-yl-1-ylidene)bis(ethan-1-yl-2-ylidene)dibenzene-1,3-diol) (L²)

2,4 dihidroksibenzaldehit(5,52 g,40 mmol) 50 ml etanolde çözüldü ve üzerine m-kisililen diamin (2,72 g, 2,63 ml, 20 mmol) eklendi. Etanolün kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında 3 saat karıştırarak kaynatıldı. Açık turuncu renkli çökelek oluşumu gözlemlendi. Çökelek süzüldü kloroformda yıkandı, vakum etüvünde kurutuldu.

Erime noktası : (208,6 °C). Verim : (%83).



Şekil 3.2. L² sentezi

IR(cm⁻¹):3100-3500 OH gerilme piki(geniş), 3042 (Ar C-H), 2929,2857 alifatik C-H, 1627 azometin C=N gerilme piki, 1597, 1535, 1476 C-H piki, 1437 -C=N-CH₂ C-H eğilme piki, 1362 (fenolik O-H), 1216(C-N) gerilme piki (keskin), 886, 787 cm⁻¹'de 1,2,4 trisubstitue benzen

¹H-NMR(DMSO-d₆) δ(ppm):4,72 (s, 4H,CH₂), 6,30- 7,30 (d, Ar H), 8,56(s, H, HC=N)

¹³C-NMR(DMSO-d₆) δ(ppm): 61,0 (N-CH₂); 103,0; 111,0; 133,0; 139,0 (aromatik CH); 162,0 (N=CH); 166,0 (C-OH)

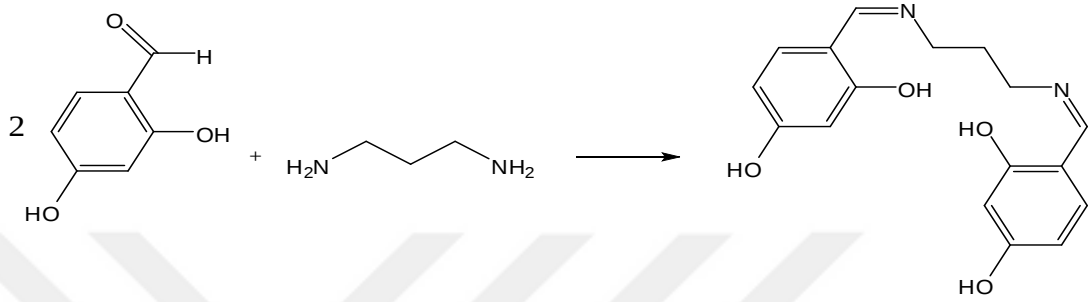
Elementel analiz(hesaplanan): C: 70,20; H: 5,36; N:7,44

Elementel analiz(bulunan): C: 70,02; H: 5,34; N: 7,42

3.2.1.3. (4,4'-(1Z,1'Z)-(propane-1,3-diylbis(azan-1-yl-1-ylidene))bis(methan-1-yl-1-ylidene)dibenzene-1,3-diol) (L³)

2,4 dihidroksibenzenalhit(5,52 g, 40 mmol) 50 ml etanolde çözüldü ve üzerine 1,3 propandiamin(1,095 g, 1,23 ml, 20 mmol) eklendi. Etanolün kaynama sıcaklığında geri soğutucu altında 3 saat karıştırarak kaynatıldı. Koyu kahve renkli çökelek oluşumu gözlemlendi. Çökelek süzüldü kloroformda yıkandı, vakum etüvünde kurutuldu.

Erime noktası : (220,6 °C). Verim :(%72).



Şekil 3.3. L³ sentezi

IR(cm⁻¹):3100-3500 OH gerilme piki(geniş), 3042 (Ar C-H), 2946,2879 alifatik C-H, 1636 azometin C=N gerilme piki, 1597, 1541, 1505 C-H piki, 1446 -C=N-CH₂ C-H eğilme piki, 1352 cm⁻¹ fenolik OH eğilme piki, 1234 C-N eğilme piki (keskin) 881, 786 1,2,4 trisubstitue benzen

¹H-NMR(DMSO-d₆) δ (ppm):1,93 (m,2H, CH₂), 3,56 (m,2H,CH₂), 6.10-7.20 (H,Ar H), 8,36 (CH=N), 13,81 (s, OH)

¹³C-NMR(DMSO-d₆) δ (ppm):32,0(alifaitk CH₂); 54,0(N-CH₂); 103,0, 111,0, 133,0 (aromatik CH); 165,0(C-OH)

Elementel analiz(hesaplanan): C: 64,94; H: 5,77; N: 8,91

Elementel analiz(bulunan) : C: 64,71; H: 5,75; N: 8,86

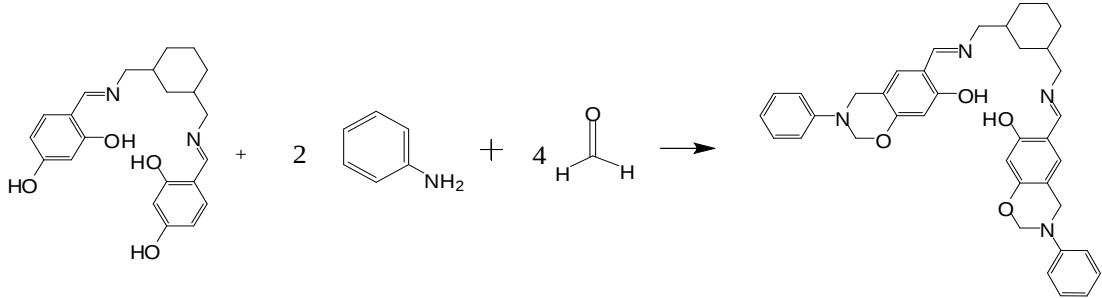
3.2.2. Benzoksazin Sentezi

3.2.2.1. L¹B Sentezi

Paraformaldehit (10,4 mmol, 0,31 g) ve aniline (5,2 mmol, 0,484 g, 0,47 ml) 50 ml dioksanda çözüldü ve üzerine L¹ Schiff bazının (2,6 mmol, 0,98 g), 50 ml 1,4-dioksan'daki çözeltisi eklendi. 50-60 °C'de 24 saat boyunca karıştırıldı. Çözücü döner

buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Balondaki kalıntı kloroformda çözülüp alındı ve kloroform oda sıcaklığında uzaklaştırıldı .

Erime noktası : (>300 °C). Verim :(%92).



Şekil 3.4. L¹B sentezi

IR(cm⁻¹): 3400 OH gerilme piki(geniş), 3019 Ar C-H, 2918,2845 alifatik C-H, 1613 azometin C=N gerilme piki, 1597, 1542 aromatik C-H gerilme piki, 1448 -C=N-CH₂ C-H eğilme piki, 1362 fenolik O-H piki, 1239, 1060 Ar-O-C gerilme piki, 1219, 1152, 1096 C-N-C gerilme piki, 928 oksazin piki, 881 1,2,4,5 tetrasubstitue benzen.

¹³C-NMR(DMSO-d₆) δ (ppm):31,0-39,0 (sikloheksan C); 108-150 (aromatik C); 52,0 (oksazin C-C-N); 67,0(C=N-CH₂); 79,0 (oksazin N-C-O); 159,0 (azometin C=N); 162,0 (fenolik C-OH)

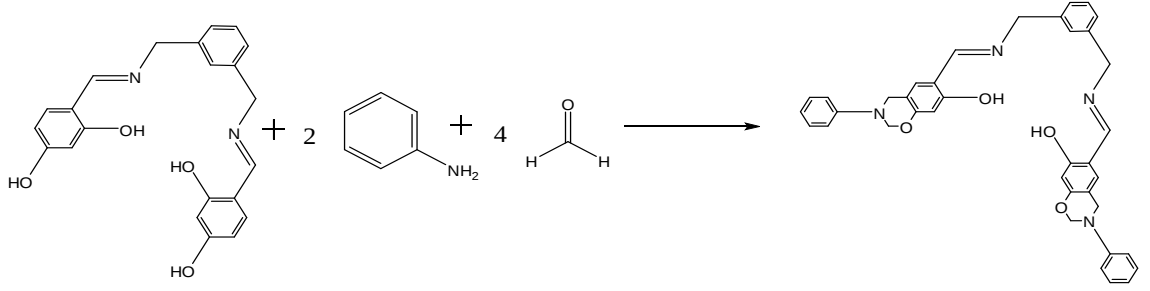
Elementel analiz(hesaplanan): C: 74,73; H: 6,54; N: 9,08

Elementel analiz(bulunan) : C: 74,84; H: 6,57; N: 9,11

3.2.2.2. L²B Sentezi

Paraformaldehit (10,4 mmol, 0,32 g) ve aniline (5,2 mmol, 0,482 g, 0,47 ml) 50 ml dioksanda çözöldü ve üzerine L² Schiff bazının (2,6 mmol, 0,97 g) 50 ml 1,4-dioksan'daki çözletisi eklendi.50-60 °C'de 24 saat boyunca karıştırıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Balondaki kalıntı kloroformda çözölp alındı ve kloroform oda sıcaklığında uzaklaştırıldı.

Erime noktası : (>300 °C). Verim :(%94).



Şekil 3.5. L²B sentezi

IR(cm⁻¹):3406 OH gerilme piki(geniş),3047 (Ar C-H) gerilme piki, 2918, 2845 alifatik C-H, 1611 azometin C=N gerilme piki 1586, 1538, 1495 C-H gerilme piki, 1446 -C=N-CH₂ C-H eğilme piki, 1379 fenolik O-H piki, 1239,1068 Ar-O-C), 1149,1088 C-N-C, 934 oksazin piki, 883 1,2,4,5 tetrasubstitue benzen

¹³C-NMR(DMSO-d₆) δ (ppm): 107-149 (aromatik C); 55,0 (oksazin C-C-N); 66,0(C=N-CH₂); 79,0 (oksazin N-C-O); 158,0 (fenolik C-OH); 161,0 (azometin C=N)

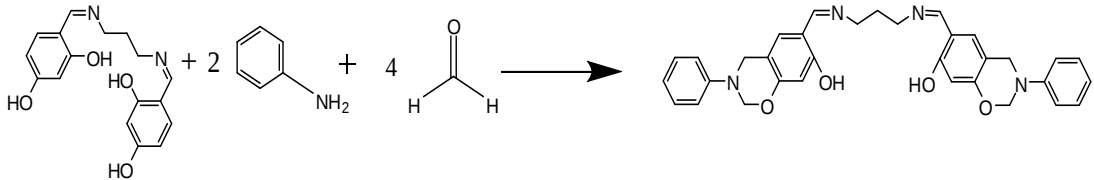
Elementel analiz(hesaplanan): C: 74,73; H: 5,61; N: 9,17

Elementel analiz(bulunan) : C: 70,84; H: 5,62; N: 9,24

3.2.2.3. L³B Sentezi

Paraformaldehit (10,4 mmol, 0,32 g), anilin (5,2 mmol, 0,482 g, 0,47 ml) 50 ml dioksanda çözüldü ve üzerine L³ Schiff bazının (2,6 mmol, 0,81 g) 50 ml 1,4-dioksandaki çözletisi eklendi. 50-60 °C de 24 saat boyunca karıştırıldı. Çözücü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Balondaki kalıntı kloroformda çözülüp alındı ve kloroform oda sıcaklığında uzaklaştırıldı.

Erime noktası :(>300 °C). Verim :(%95).



Şekil 3.6. L³B sentezi

IR(cm^{-1}):3400 OH gerilme piki(geniş), 3053 Ar C-H, 2928, 2851 alifatik C-H, 1615 azometin C=N gerilme piki, 1578,1488,1432 C-H gerilme piki, 1432 -C=N-CH₂ C-H eğilme piki, 1359 fenolik O-H piki, 1248, 1065 Ar-O-C, 1160, 1096 C-N-C, 909 oksazin piki, 864 1,2,4,5 tetrasubstitue benzen.

¹³C-NMR(DMSO-d₆) δ (ppm):36,0(alifatik CH₂); 52,0 (C=N-CH₂); 54,0 (oksazin C-C-N); 79,0 (oksazin N-C-O)158,0 (azometin C=N); 162,0(fenolik C-OH)

Elementel analiz(hesaplanan): C: 72,24; H: 5,88; N: 10,21

Elementel analiz(bulunan) :C: 72,47; H: 5,90; N: 10,25

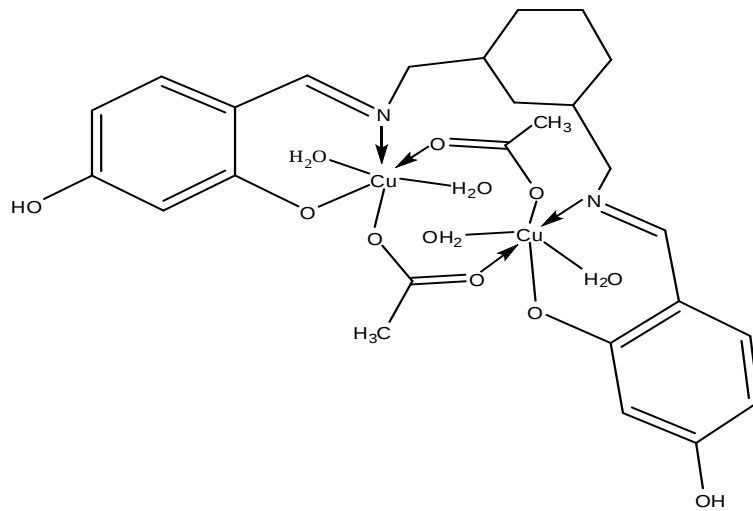
3.2.3. Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Sentezi

3.2.3.1. L¹ bileşiğinin Cu(II) kompleksinin sentezi, [Cu₂L¹ μ (OAC)₂(H₂O)₄]

1:2 oranında L¹ (0,25 mmol, 0,95 g) ve Cu(CH₃COO)₂.H₂O'ın (0,5 mmol, 0,9 g) etanol çözeltileri geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Süre sonunda koyu yeşil renkli bir çökelek elde edildi. Elde edilen katı ürün süzüldü, kurutuldu ve Soxhlet cihazı kullanılarak önce etanol ve daha sonra eter ile yıkandı. Metal kompleksi daha sonraki aşamalarda kullanılmak üzere vakum etüvünde kurutuldu.

Verim: (% 65 °C).

Erime noktsı: (>300 °C).



Şekil 3.7. [Cu₂L¹ μ (OAC)₂(H₂O)₄] metal kompleksinin muhtemel yapısı

IR(cm^{-1}):3100,3500 OH gerilme piki(geniş), 3053 (Ar C-H), 2922, 2922 alifatik C-H, 1616 azometin C=N gerilme piki, 1600, 1544, C-H gerilme piki, 1446 -C=N-CH₂ alifatik C-H eğilme piki, 1345 fenolik O-H eğilme piki, 1216 C-N eğilme piki, 486 Cu-O eğilme titreşimleri, 632 Cu-N, 839, 788 1,2,4 trisubstitue benzene piki

MP-AES %Cu (hesaplanan) : 18,2

MP-AES %Cu (bulunan) : 16,3

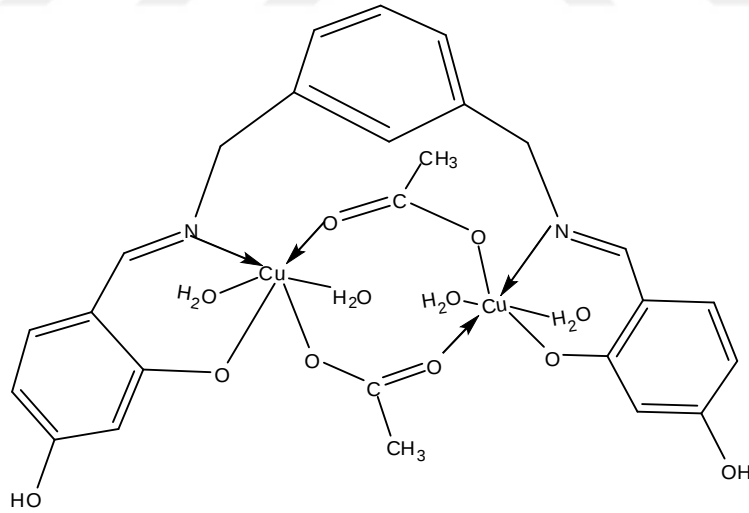
Manyetik susseptibilite : 1,51

3.2.3.2. L² bileşiğinin Cu(II) kompleksinin sentezi, [Cu₂ L²μ(OAC)₂(H₂O)₄]

1:2 oranında L² (0,25 mmol, 0,90 g) ve Cu(CH₃COO)₂.H₂O'ın (0,5 mmol, 0,9 g) etanol çözeltileri geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Süre sonunda koyu yeşil renkli bir çökelek elde edildi. Elde edilen katı ürün süzüldü, kurutuldu ve Soxhlet cihazı kullanılarak önce etanol ve daha sonra eter ile yıkandı. Metal kompleksi daha sonraki aşamalarda kullanılmak üzere vakum etüvünde kurutuldu.

Verim:(%69).

Erime noktası: (>300 °C).



Şekil 3.8.[Cu₂ L²μ(OAC)₂(H₂O)₄] metal kompleksinin muhtemel yapısı

IR(cm^{-1}):3100,3500 OH gerilme piki(geniş), 3042 (Ar C-H), 2907 alifatik C-H, 1610 azometin C=N gerilme piki, 1544, 1490 C-H gerilme piki, 1442 -C=N-CH₂ alifatik C-H

eğilme piki, 1336 fenolik O-H eğilme piki, 1226 C-N eğilme piki, 455 Cu-O eğilme titreşimleri, 656 Cu-N, 843, 793 1,2,4 trisubstitue benzen piki

MP-AES %Cu (hesaplanan) : 18,3

MP-AES %Cu (bulunan) : 15,9

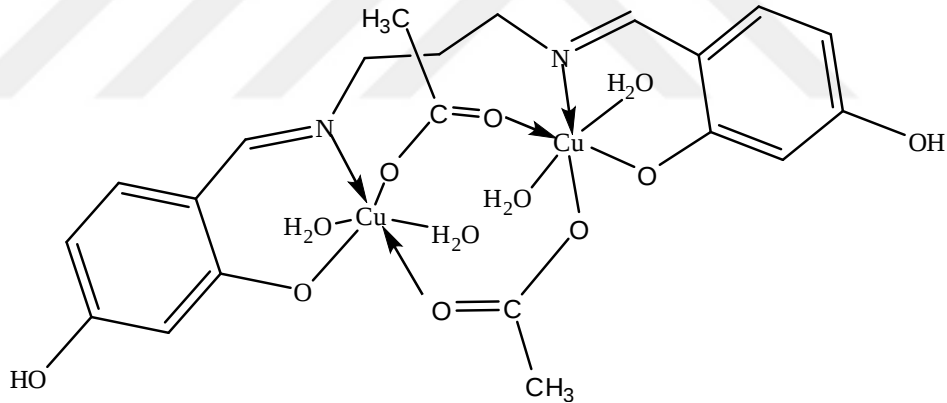
Manyetik susseptibilite : 1,6

3.2.3.3. L³ bileşiğinin Cu(II) kompleksinin sentezi, [Cu₂ L³μ(OAC)₂(H₂O)₄]

1:2 oranında L³ (0,25 mmol, 0,79 g) ve Cu(CH₃COO)₂.H₂O'ın (0,5 mmol, 0,9 g) etanol çözeltileri geri soğutucu altında 2 saat kaynatıldı. Süre sonunda koyu yeşil renkli bir çökelek elde edildi. Elde edilen katı ürün süzüldü, kurutuldu ve Soxhlet cihazı kullanılarak önce etanol ve daha sonra eter ile yıkandı. Metal kompleksi daha sonraki aşamalarda kullanılmak üzere vakum etüvünde kurutuldu.

Verim: (%70).

Erime noktası: (>300 °C).



Şekil 3.9. [Cu₂ L³μ(OAC)₂(H₂O)₄]metal kompleksinin muhtemelyapısı

IR(cm⁻¹):3100,3500 OH gerilme piki(geniş), 3042 (Ar C-H), 2900, 2817 alifatik C-H, 1607 azometin C=N gerilme piki, 1545 C-H gerilme piki, 1454 -C=N-CH₂ alifatik C-H eğilme piki, 1354 fenolik O-H eğilme piki, 1226 C-N eğilme piki, 469 Cu-O eğilme piki, 631 Cu-N, 843, 791 1,2,4 trisubstitue benzene piki

MP-AES %Cu (hesaplanan) : 20,2

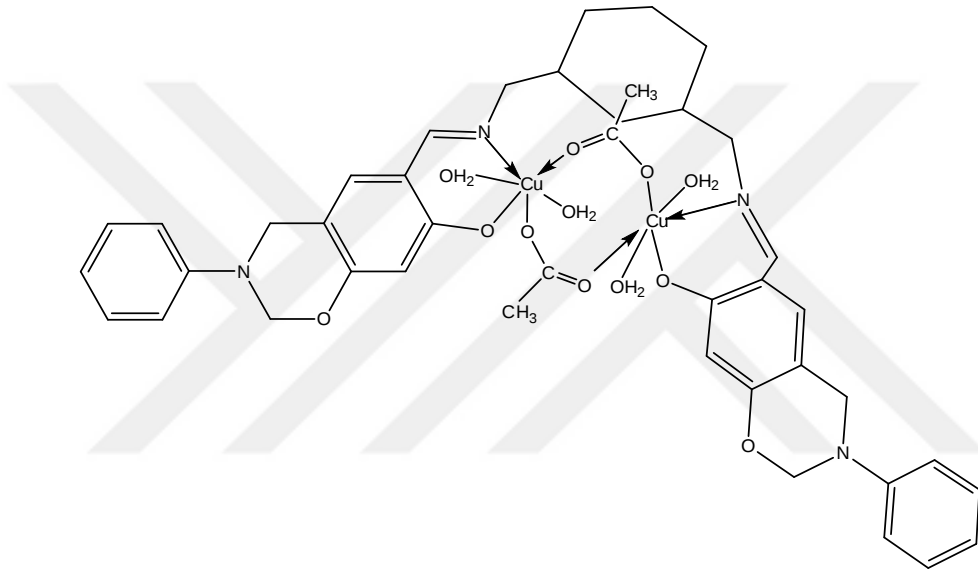
MP-AES %Cu (bulunan) : 18,1

Manyetik susseptibilite : 1,6

3.2.4. Benzoksazin-Metal Kompleksi Sentezi

3.2.4.1. L¹B bileşiğinin Cu(II) kompleksinin sentezi, [Cu₂ L¹Bμ(OAC)₂(H₂O)₄]

Etanol ortamında heterojen olarak bulunan L¹B üzerine geri soğutucu altında 1:2 oranında Cu(CH₃COO)₂.H₂O'ın etanoldeki çözeltisi damla eklendi ve 2 saat boyunca kaynatıldı. Süre sonunda koyu yeşil renkli bir metal kompleksi sentezlendi.



Şekil 3.10 [Cu₂ L¹Bμ(OAC)₂(H₂O)₄] Metal kompleksinin muhtemel yapısı

IR(cm⁻¹):3100,3500 OH gerilme piki(geniş), 3047 (Ar C-H), 2921, 2817 alifatik C-H, 1597 azometin C=N gerilme piki, 1579, 1551, C-H gerilme piki, 1426 -C=N-CH₂ alifatik C-H eğilme piki, 1339 fenolik O-H eğilme piki, 1190 ve 1045 C-N-C eğilme piki, 1226 ve 1062 Ar-O-C eğilme piki, 942 oksazin piki, 903 1,2,4,5 tetrasubstitue benzen piki, 491 Cu-O eğilme piki, 657 Cu-N eğilme piki

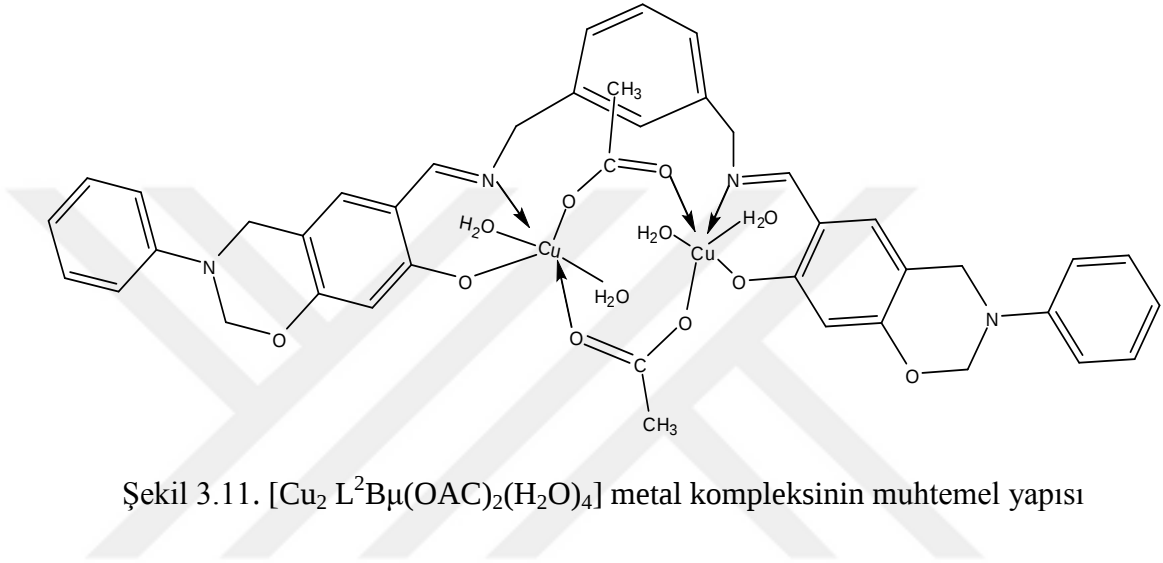
MP-AES %Cu (hesaplanan) : 13,6

MP-AES %Cu (bulunan) : 16,2

Manyetik susceptibilite : 1,7

3.2.4.2. L²B bileşiğinin Cu(II) kompleksinin sentezi, [Cu₂ L²Bμ(OAC)₂(H₂O)₄]

0,5 mmol (3,05 g) L²B ligandının etanol içerisindeki çözeltisi balona aktarılıp ve 0,5 mmol (0,9 g) Cu(CH₃COO)₂.H₂O etanol içerisindeki çözeltisi, 1:1 oranında, geri soğutucu altında damla damla eklendikten sonra 2 saat boyunca karıştırılarak koyu yeşil renkli bir metal kompleksi sentezlendi.



Şekil 3.11. [Cu₂ L²Bμ(OAC)₂(H₂O)₄] metal kompleksinin muhtemel yapısı

IR(cm⁻¹):3100,3500 OH gerilme piki(geniş), 3058 (Ar C-H), 2901 alifatik C-H, 1600 azometin C=N gerilme piki, 1575, 1542, C-H gerilme piki, 1423 -C=N-CH₂ alifatik C-H eğilme piki, 1348 fenolik O-H eğilme piki, 1188 ve 1085 C-N-C eğilme piki, 1226 ve 1029 Ar-O-C eğilme piki, 945 oksazin piki, 902 1,2,4,5 tetrasubstitue benzen piki, 498 Cu-O eğilme piki, 652 Cu-N eğilme piki.

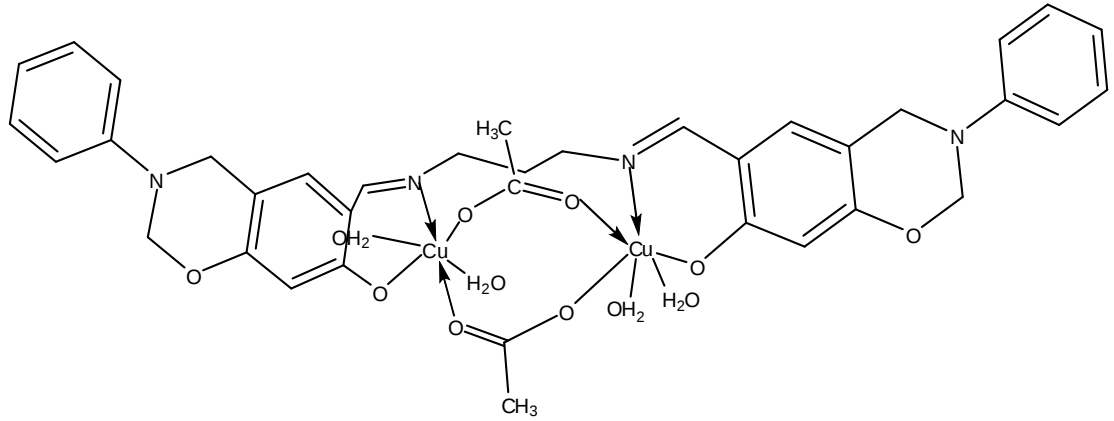
MP-AES %Cu (hesaplanan): 13,7

MP-AES %Cu (bulunan) :13,5

Manyetik susseptibilite :1,5

3.2.4.3. L³B bileşiğinin Cu(II) kompleksinin sentezi, [Cu₂ L³Bμ(OAC)₂(H₂O)₄]

0,5 mmol (2,74 g) L³B ligandının etanol içerisindeki çözeltisi balona aktarılıp ve 0,5 mmol (0,9 g) Cu(CH₃COO)₂.H₂O tuzunun etanol içerisindeki çözeltisi, 1:1 oranında, geri soğutucu altında damla damla eklendikten sonra 2 saat boyunca karıştırılarak koyu yeşil renkli bir metal kompleksi sentezlendi.



Şekil 3.12. $[\text{Cu}_2 \text{L}^3 \text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ metal kompleksinin muhtemel yapısı

IR(cm^{-1}): 3100, 3500 OH gerilme piki (geniş), 3068 (Ar C-H), 2857 alifatik C-H, 1597 azometin C=N gerilme piki, 1558, 1487 C-H gerilme piki, 1434 -C=N-CH₂ alifatik C-H eğilme piki, 1367 fenolik O-H eğilme piki, 1200 ve 1026 C-N-C eğilme piki, 1248 ve 1060 Ar-O-C eğilme piki, 976 oksazin piki, 875 1,2,4,5 tetrasubstitue benzen piki, 497 Cu-O eğilme piki, 618 Cu-N eğilme piki.

MP-AES %Cu (hesaplanan): 14,7

MP-AES %Cu (bulunan) : 16,7

Magnetik susseptibilite : 1,6

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

Bu çalışmada üç Schiff bazı, üç Schiff bazı bakır(II) metal kompleksi, üç benzoksazin türevi ve bu benzoksazin türevlerinin Cu(II) kompleksleri olmak üzere 12 madde sentezi gerçekleştirildi.

Schiff bazı sentezinde 2,4 dihidroksibenzaldehit ile diamin türevi olarak 1,3-sikloheksanbis(metilamin), m-kstililen diamin, 1,3-propandiamin kullanıldı. Elde edilen Schiff bazlarının bakır(II) asetat ile metal kompleksleri sentezlendi.

Sentezlenen Schiff bazları ve benzoksazin türevlerinin yapıları; ATR-FTIR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopik yöntemleri ile aydınlatıldı. C, H ve N içeriği elementel analiz ile belirlendi. Schiff bazı metal kompleksleri ve benzoksazin türevlerinin metal komplekslerinin muhtemel yapıları; FT-IR, UV-Vis, magnetik susceptibilite, TGA-DTG, SEM-EDX ve MP-AES ile aydınlatılmaya çalışıldı.

Elde edilen bu analiz sonuçları ve literatür bilgileri göz önüne alınarak, Schiff bazı ve benzoksazin türevlerinin yapıları aydınlatıldı, Schiff bazı ve benzoksazin türevlerinin metal kompleksleri için yapısal formüller önerildi.

4.1. Erime Noktası, Renk ve Verim Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin erime noktası, renk ve verim bulguları Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1 4.2’de görüldüğü gibi Schiff bazı metal komplekslerinin bozunma sıcaklıklarının Schiff bazı ligandından daha yüksek olduğu gözlemlendi. Metal komplekslerinin bozunma sıcaklıkları >300 °C’de iken ligandların erime sıcaklıkları L¹ için 199-200 °C , L² için 206-208 °C ve L³ için 219 °C -220 °C olarak gözlemlendi.

Çizelge 4.1. Erime noktası, renk ve verim bulguları

Bileşikler	Renk	E.N (°C)	% Verim
L ¹	Açık sarı	199-200	80
L ²	Sarı	206-208	83
L ³	Koyu sarı	219-220	72
[Cu ₂ L ¹ μ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	Açık yeşil	>300	65
[Cu ₂ L ² μ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	Koyu yeşil	>300	69
[Cu ₂ L ³ μ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	Haki yeşil	<300	70

Çizelge 4.2. Erime noktası, renk ve verim bulguları (Devamı)

Bileşikler	Renk	E.N (°C)	% Verim
L ¹ B	Koyu sarı	>300	92
L ² B	Koyu kırmızı	>300	94
L ³ B	Kiremit kırmızısı	>300	95
[Cu ₂ L ¹ Bμ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	Açık yeşil	>300	68
[Cu ₂ L ² Bμ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	Koyu yeşil	>300	68
[Cu ₂ L ³ Bμ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	Koyu yeşil	>300	71

Ligandlarda görülen açık sarı rengin, koyu kırmızı ve koyu sarı rengin, metal komplekslerinde yeşil tonlarda renge dönüşmesi, metallerin ligandlara koordine olduğunu göstermektedir.

4.2. Elementel Analiz Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen Schiff bazları ve benzoksazin türevlerinin C, H ve N elementel analiz değerleri Çizelge 4.3.'de verilmiştir.

Hesaplanan bağıl element yüzdeleriyle elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında yakın değerler olduğu görüldü. Bunun sonucu olarak önerilen yapıların elementel analiz bulgularıyla uyumlu olduğu sonucuna ulaşıldı.

Çizelge 4.3. Sentezlenen ligandların elementel analiz sonuçları

Bileşikler	%C		%H		%N	
	Hesap	Bulunan	Hesap	Bulunan	Hesap	Bulunan
L ¹	69,09	68,94	6,85	6,85	7,32	7,27
L ²	70,20	70,02	5,36	5,34	7,44	7,42
L ³	64,96	64,71	5,77	5,75	8,91	8,86
L ¹ B	74,00	74,34	6,54	6,57	9,08	9,11
L ² B	74,73	74,84	5,61	5,62	9,17	9,24
L ³ B	72,24	72,47	5,88	5,90	10,21	10,25

4.3. SEM Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

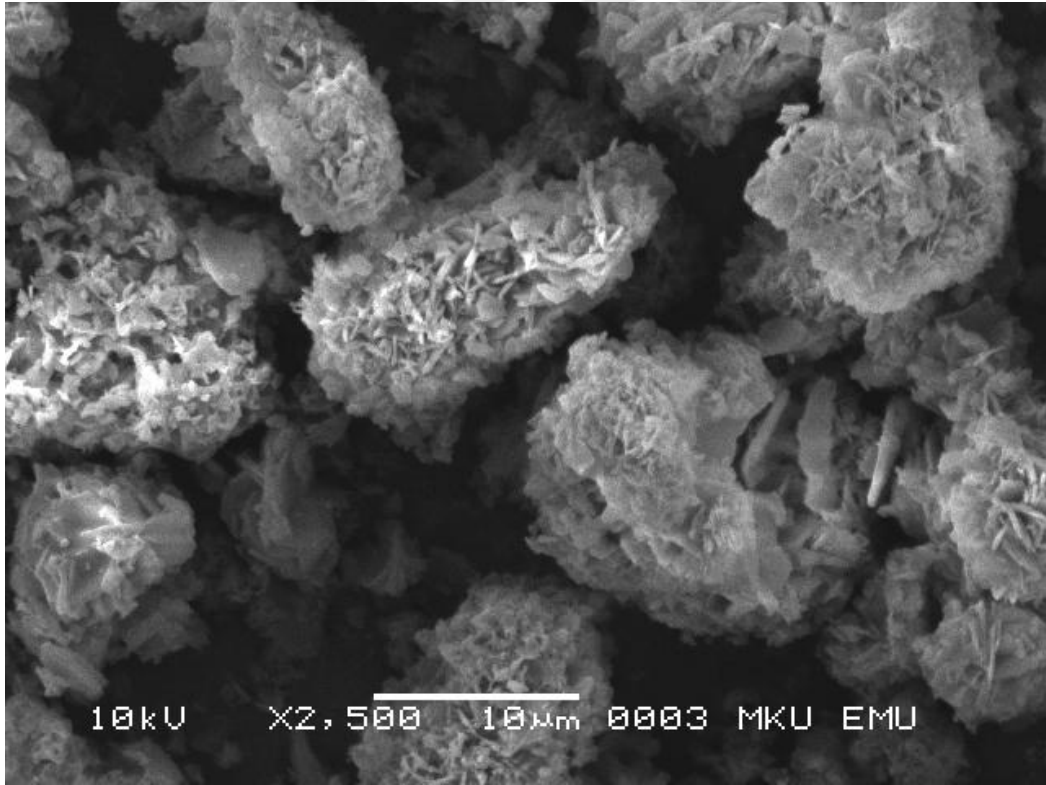
Sentezi gerçekleştirilen Schiff bazı ve benzoksazin türevlerinin yüzey özellikleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM/EDS JEOL 5500 / OXFORD Inca-X) yardımı ile

incelendi. İncelemede, standart modda bileşiklerin 10µm ve X2500 hassaslığında molekül görüntüleri alınmıştır.

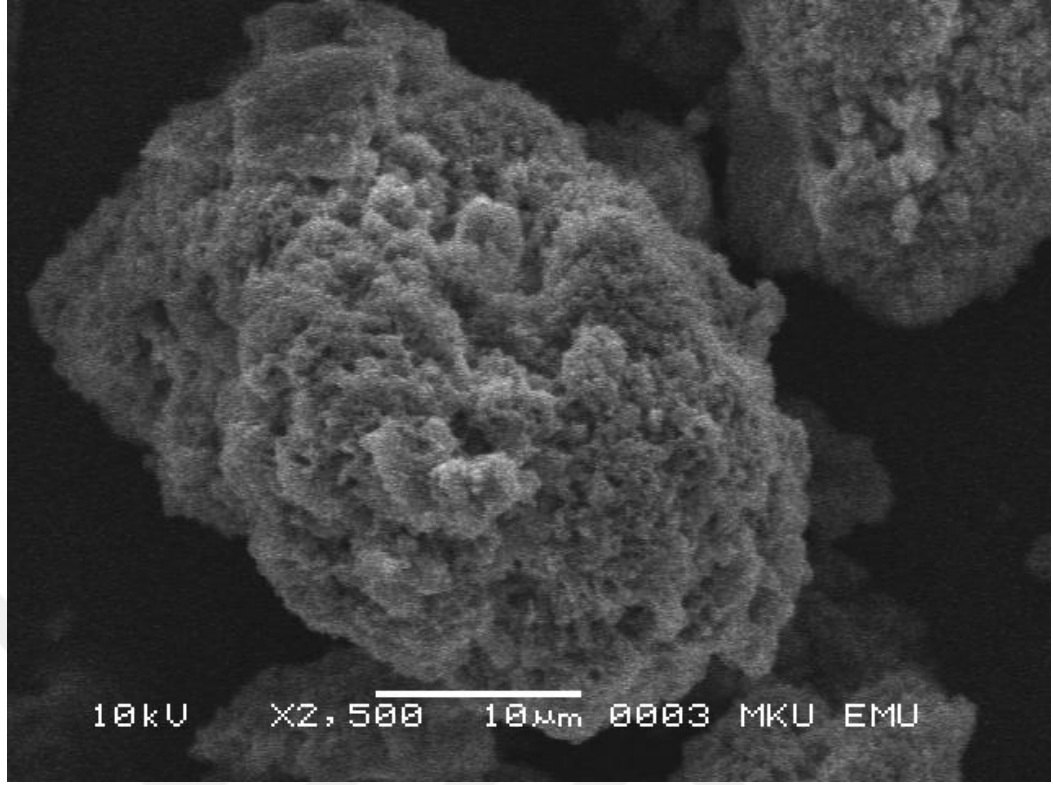
Örneklerin yüzey özellikleri ve gözenekliliği hakkında fikir edinebilmek amacı ile en sık kullanılan yöntemlerden biri Taramalı Elektron Mikroskobu yöntemidir (Koul ve ark., 2011).

Schiff bazları ile benzoksazin türevleri arasındaki yapısal morfolojideki farklılık, SEM görüntülerindeki farkla da desteklenmektedir.

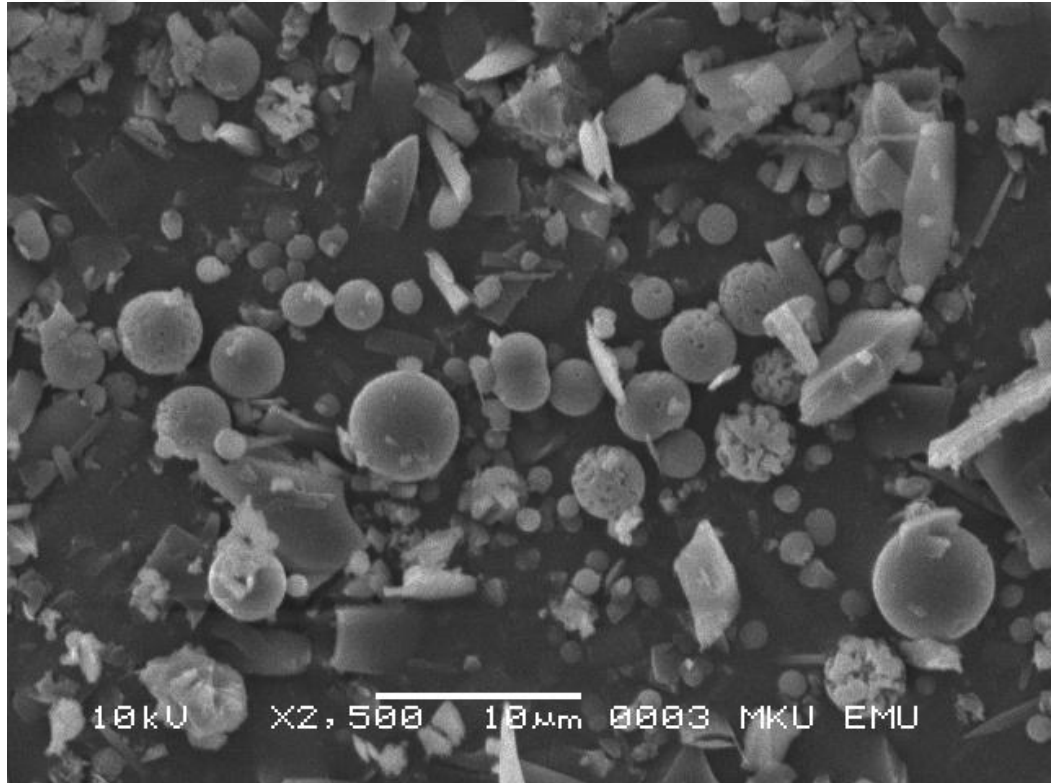
Schiff bazları ve benzoksazin türevlerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.1-4.6'da görülmektedir. Schiff bazları genellikle kübik ve iç içe katmanlı şekilde yüzeylere sahipken benzoksazin türevlerinin yüzeyleri daha pürüzsüz bir yapı sergilemektedirler. SEM görüntülerindeki bu farklılıklar hem Schiff bazlarının hemde benzoksazin türevlerinin birbirinden farklı yapılar olduğunu ve amaçlanan bileşiklerin sentezlendiğini göstermektedir.



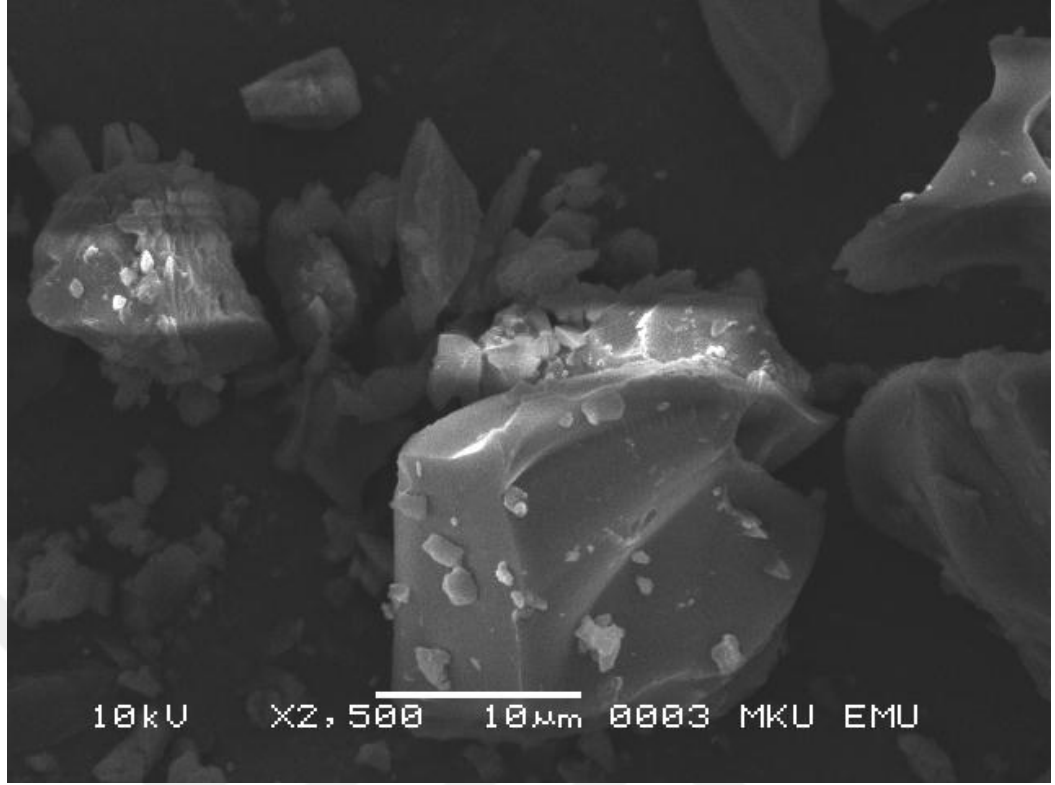
Şekil 4.1. L¹ ligandının SEM görüntüsü



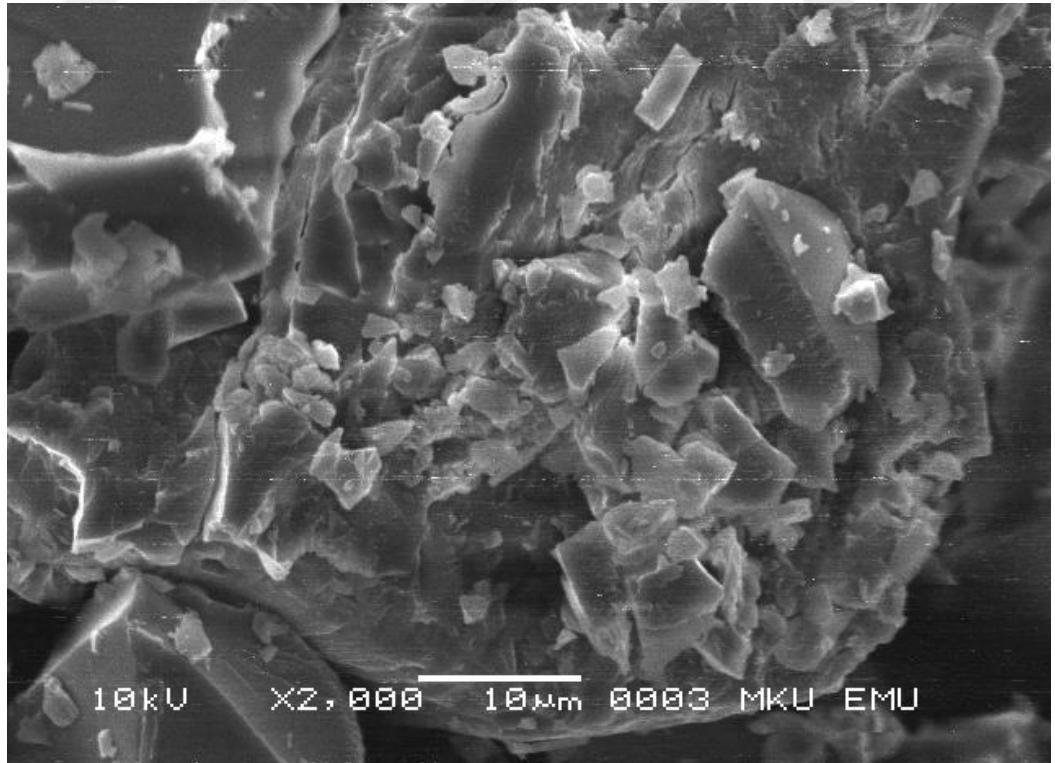
Şekil 4.2. L^2 ligandının SEM görüntüsü



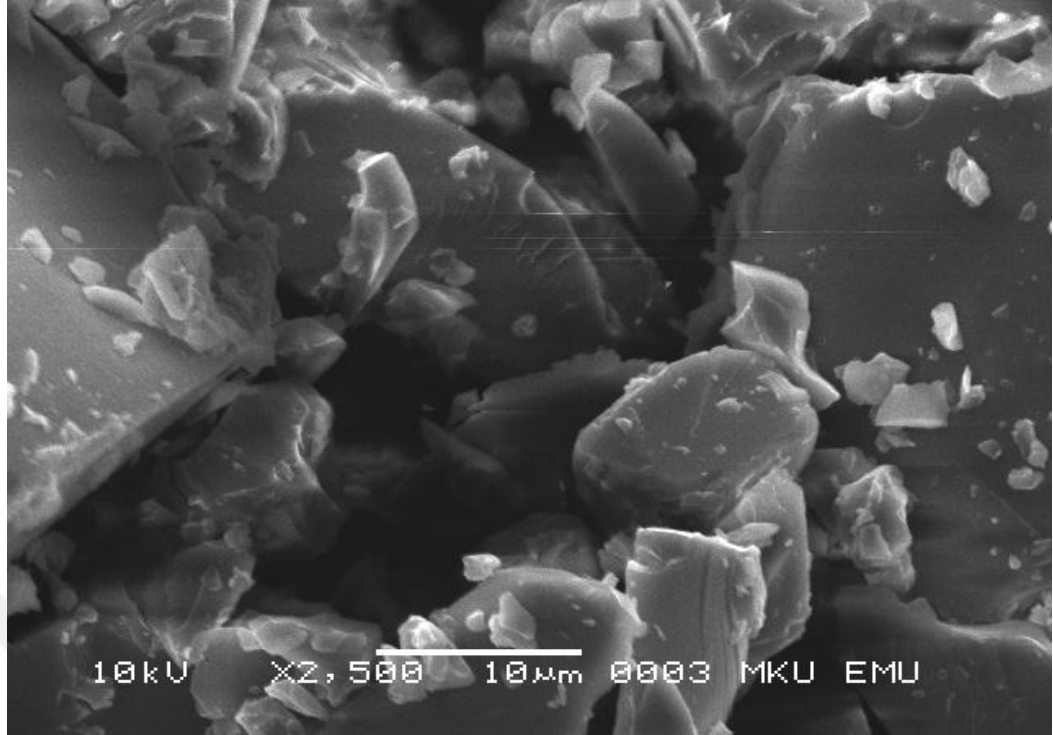
Şekil 4.3. L^3 ligandının SEM görüntüsü



Şekil 4.4. L^1B' 'nin SEM görüntüsü



Şekil 4.5. L^2B' 'nin SEM görüntüsü



Şekil 4.6.L³B'nin SEM görüntüsü

4.4.MP-AES Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen metal komplekslerinin MP-AES ile yapılan analizleri sonucunda komplekslerin bulundurduğu metal yüzde oranları Çizelge 4.4.'te verilmiştir. Bu veriler doğrultusunda ve magnetik susseptibilite sonuçlarından da yararlanılarak kompleksler için yapılar önerildi.

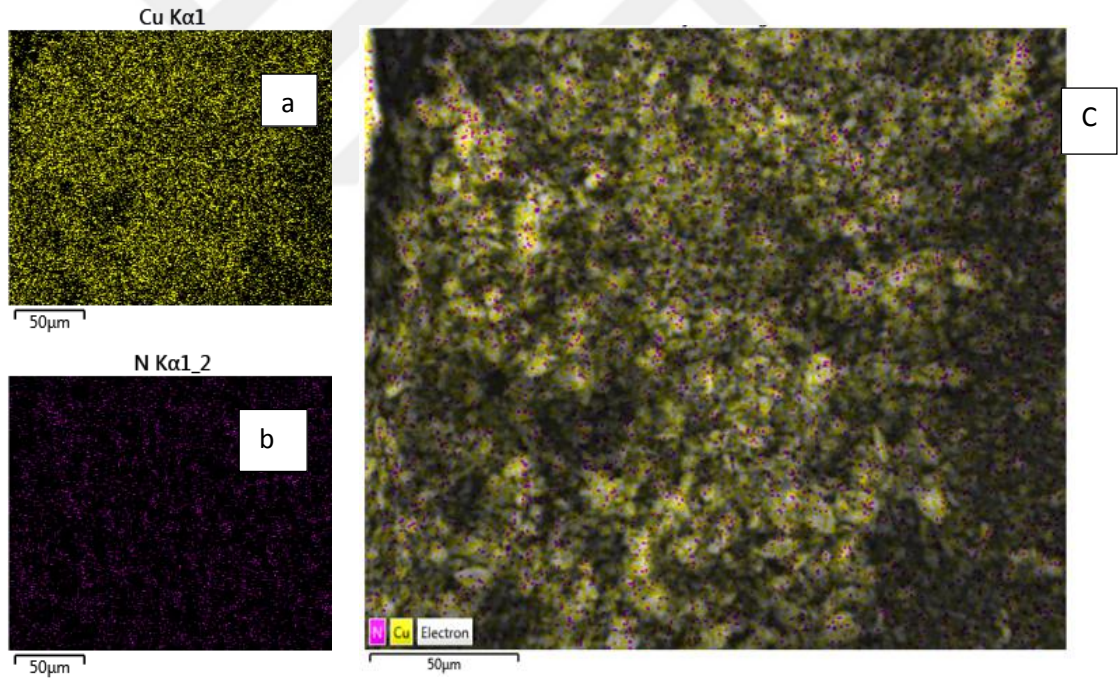
Çizelge 4.4. Sentezlenen metal komplekslerinin MP-AES sonuçları

Bileşikler	Bulunan Metal (%)	Hesaplanan Metal (%)
[Cu ₂ L ¹ µ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	16,3	18,2
[Cu ₂ L ² µ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	15,9	18,3
[Cu ₂ L ³ µ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	18,1	20,2
[Cu ₂ L ¹ Bµ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	16,2	13,6
[Cu ₂ L ² Bµ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	13,5	13,7
[Cu ₂ L ³ Bµ(OAC) ₂ (H ₂ O) ₄]	16,7	14,7

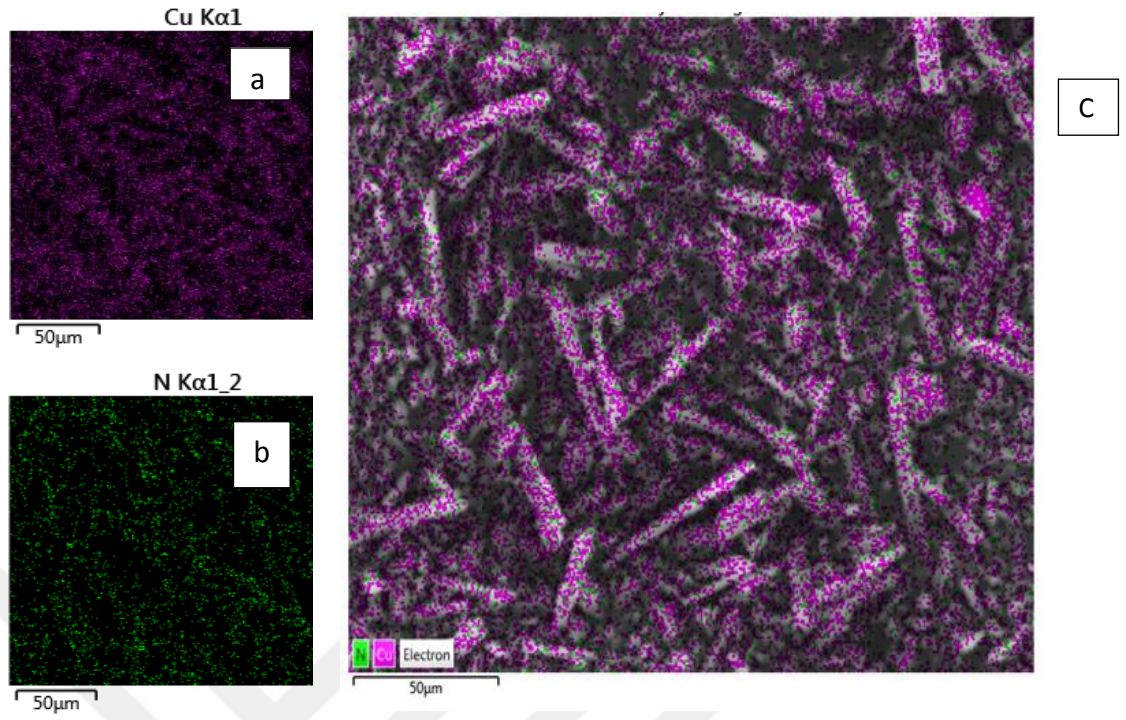
4.5. EDX Haritalama Analizi (Edax-Mapping) Sonuçlarının Değerlendirilmesi

EDX Haritalama analizi EDX dedektörü ile yapıların elementel içeriği nicel ve nitel olarak bulunabilmektedir. Numune yüzeyinde belli bir alan seçilerek seçilen alandaki elementlere renk ataması yapılarak haritalandırma ile resim üzerinde elementlerin dağılımı izlenebilmektedir.

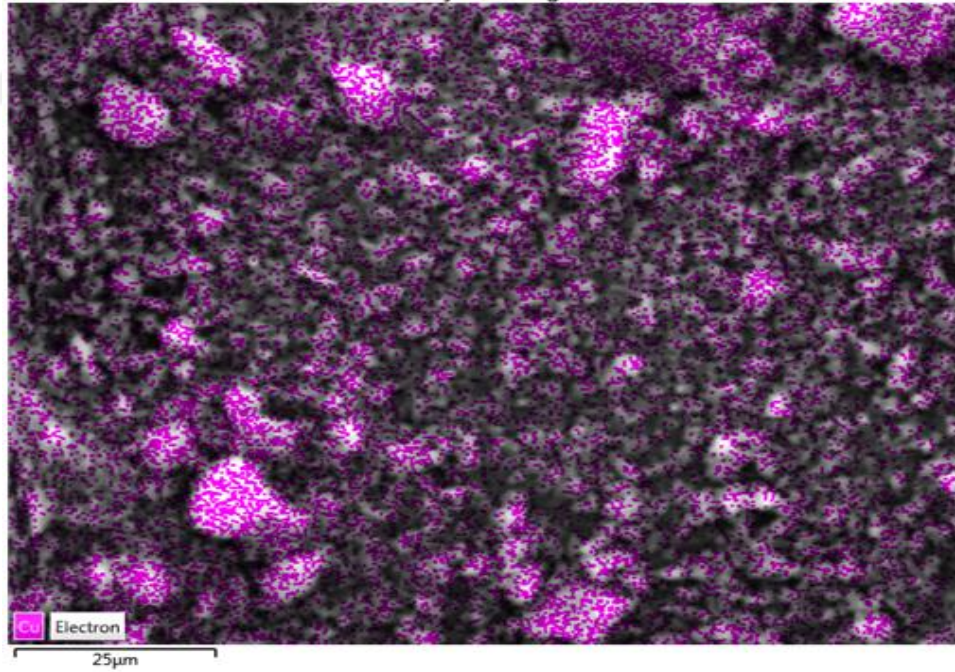
Sentezi gerçekleştirilen Schiff bazı ve benzoksazin türevlerinin metal komplekslerinin Cu(II) ve N (azot) element dağılımları bileşiklerin farklı noktalarında Yaklaşık 50µm x 50µm'lik bir alanın taranması ile gerçekleştirildi. Schiff bazları ve benzoksazin türevlerinin EDX görüntüleri sırasıyla Şekil 4.7-4.12'de verilmiştir. Analiz sonucunda Cu(II) ve N (azot) elementlerinin beklendiği gibi her tarafta homojen olarak dağıldığı görünmektedir. EDX görüntüleri MP-AES sonuçlarını destekler nitelikte olup metal komplekslerinin sentezlendiğini göstermektedir.



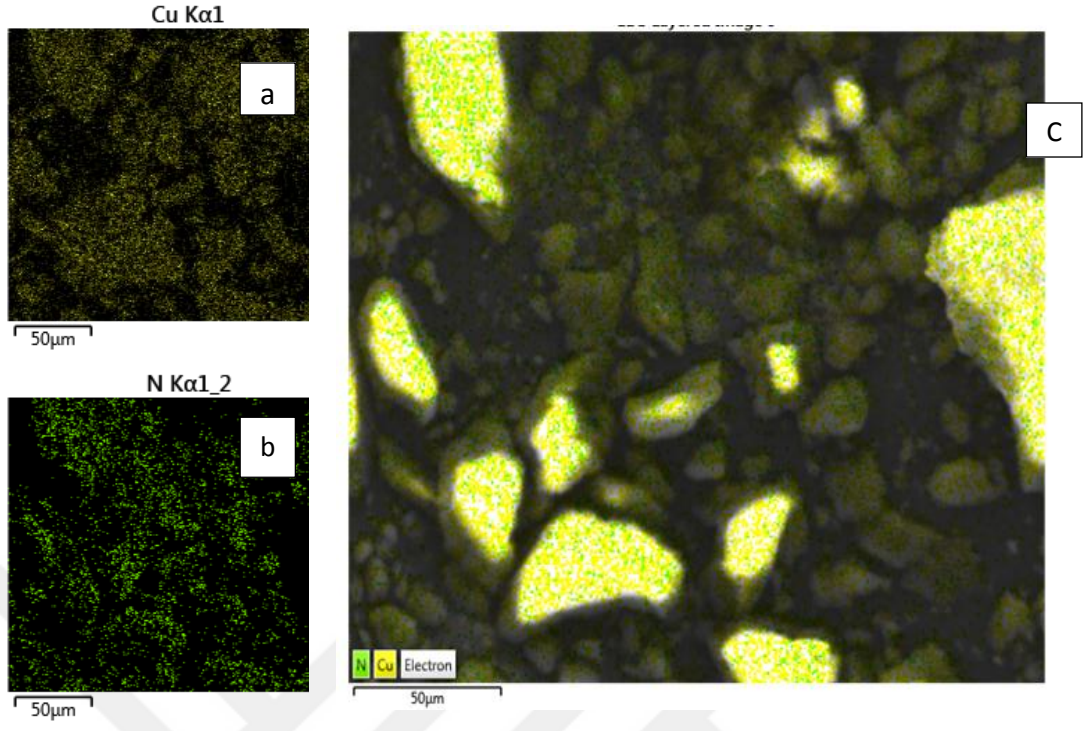
Şekil 4.7. $[Cu_2L^1\mu(OAC)_2(H_2O)_4]$ EDX görüntüsü a: Cu(II), b: N(azot) c: Cu(II) ve N



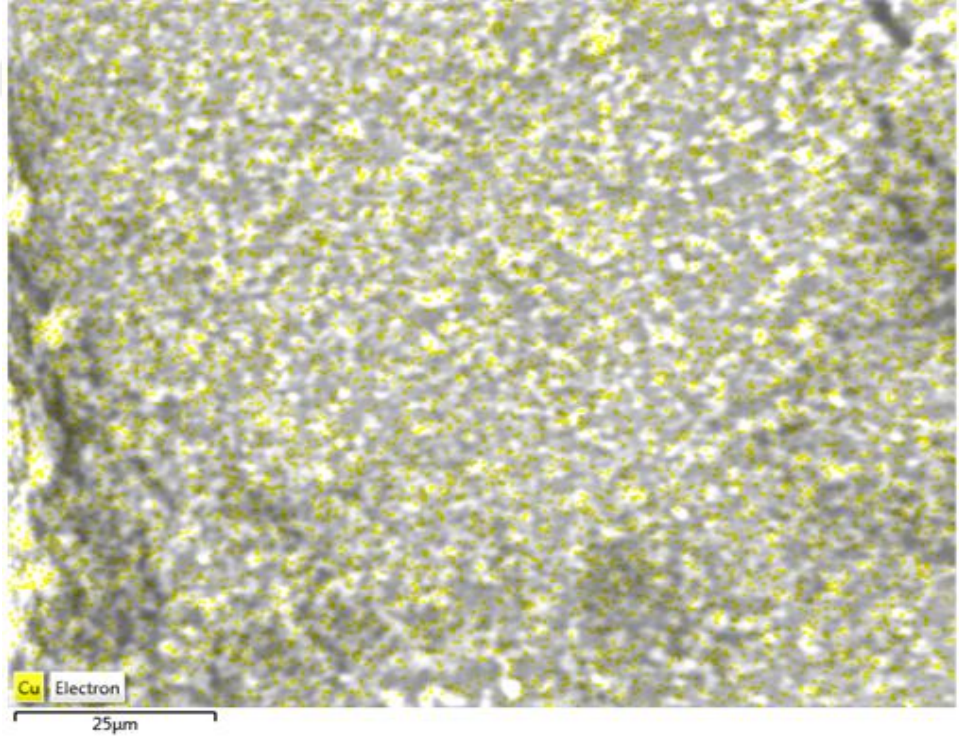
Şekil 4.8. $[\text{Cu}_2 \text{L}^2 \mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ EDX görüntüsü a: Cu(II), b: N(azot) c: Cu(II) ve N



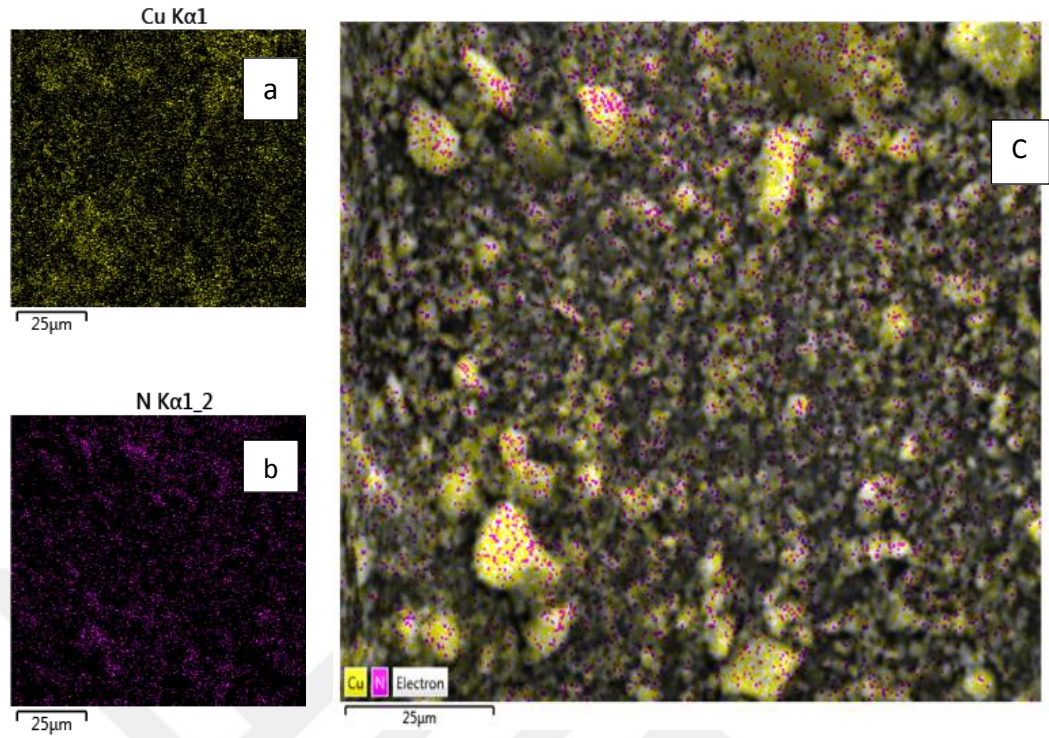
Şekil 4.9. $[\text{Cu}_2 \text{L}^3 \mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ EDX görüntüsü



Şekil 4.10. $[\text{Cu}_2\text{L}^1\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ EDX görüntüsü a: Cu(II), b: N(azot) c:Cu(II) ve N



Şekil 4.11. $[\text{Cu}_2\text{L}^2\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ EDX görüntüsü



Şekil4.12. $[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ EDX görüntüsü a:Cu(II), b: N(azot) c:Cu(II) ve N

4.6. Manyetik Susseptibilite Bulgularının Değerlendirilmesi

Magnetik susceptibilite ölçümleri, komplekslerin geometrik yapıları hakkında bilgi vermektedir. Salisilaldehit ve asetilasetondan sentezlenen birçok metal kompleksi antiferromagnetik özelliğe sahiptir (Ali ve ark., 1979). Asetat içeren antiferromagnetik metal komplekslerinde metaller birbirine asetat köprüsü üzerinden bağlanır (Walter ve ark., 1973). Asetat grupları tek dişli ligand gibi davranır ve komşu bakır atomları arasında kare düzlem yapısının oluşması için köprü oluşumuna katkı sağlar bu durumda magnetik susceptibilitede çok kuvvetli antiferromanyetik etkileşim söz konusudur (Lande, 1988). Beklenenden daha düşük manyetik moment metal-metal etkileşimini gösterir (Divvedi ve Agarwala, 1973). Bakır kompleksinin beklenenden daha düşük manyetik susceptibilite değeri kompleksin dinükleer olduğunu gösterir (Mehrotra ve ark. 1973). Dinükleer bakır asetat monohidratın manyetik susceptibilite değeri oda sıcaklığında 1.40 B.M. olup sıcaklık düştükçe bu değer düşüş gösterir (Figgis ve Martin, 1956; Jotham ve Kettle, 1969). Bu düşüş anilin türü bileşiklerde oda sıcaklığında daha az olup 1.7-1.8 B.M. civarındadır (Kokot ve Martin, 1964).

Sentezlenen altı kompleksin magnetik susseptibilite sonuçlarına bakıldığında sonuçların literatürle uyum halinde olduğu ve sentezlenen metal komplekslerinin magnetik susseptibilite değerlerinin 1,5-1,8 B.M. aralığında olduğu görülmektedir. Bu değerlere göre sentezlenen metal komplekslerinin dinükleer yapıya sahip oldukları ve iki bakır atomunun birbirine asetat köprüsü üzerinden bağlandığı ve komplekslerin tümünün antiferromagnetik özelliğe sahip olduklarını göstermektedir. Bu çalışmada sentezlenen komplekslerin çözünürlüklerinin az olması ve bozunma noktalarının çok yüksek olması, bunların iç kompleksler halinde olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen metal komplekslerinin manyetik susseptibilite sonuçları Çizelge 4.5.'te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Sentezlenen metal komplekslerinin manyetik susseptibilite sonuçları

Bileşikler	Magnetik Suss. μ_{eff} (B.M)
$[Cu_2L^1\mu(OAC)_2(H_2O)_4]$	1,51
$[Cu_2L^2\mu(OAC)_2(H_2O)_4]$	1,64
$[Cu_2L^3\mu(OAC)_2(H_2O)_4]$	1,52
$[Cu_2L^1B\mu(OAC)_2(H_2O)_4]$	1,66
$[Cu_2L^2B\mu(OAC)_2(H_2O)_4]$	1,79
$[Cu_2L^3B\mu(OAC)_2(H_2O)_4]$	1,69

4.7. FT-IR ve Raman Spektroskopisi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Akademik alanda ve endüstri laboratuvarlarında çok geniş uygulama alanına sahip olan titreşimli spektroskopi, Raman Spektroskopisi ve Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) olarak ikiye ayrılır. Her iki yöntem de bir molekül veya bileşik yapısında bulunan bağlar hakkında tanımlayıcı bilgiler verir.

Kızılötesi (IR) Spektroskopisi temel olarak kızılötesi ışığın incelenen madde tarafından soğurulmasına dayanır. Soğurulma, moleküldeki bağların titreşimi ve dönüşleri için gerekli miktarda dalga enerjisinin, cihaz tarafından elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgesinden gönderilmesiyle gerçekleşir. Kızılötesi ışık ancak değişken dipol momente sahip moleküller tarafından soğurulur.

Diğer bir teknik olan Raman Spektroskopisi ise moleküldeki bağların ışığı esnek olmayan şekilde saçmasıyla çalışır. Raman saçılımı ancak titreşim sırasında değişen bağ kutuplaşmasıyla gerçekleşir. Bu yüzden kızılötesi-aktifliği olmayan moleküller eğer kutuplaşma değişimi gerçekleştirebiliyorlarsa Raman-aktif özellik gösterirler. Bu iki

spektroskopik yöntem birbirlerini tamamlayıcısı IR’de gözlenmeyen zayıf titreşimler Raman’da gözlenir.

Sentezlenen Schiff bazı, Schiff bazı metal kompleksleri, benzoksazin türevleri, benzoksazin türevlerinin metal kompleksleri ve benzoksazin türevlerinin kütleme ürünlerinin FT-IR ve Raman analizleri yapıldı.

Genel olarak alınan spektrumlarda, sentezlenen bileşiklerde yapıya bağlı olarak karakteristik 3000-3500 cm^{-1} geniş band hidroksil grubu, 3040 cm^{-1} aromatik CH gerilmesi, 2870 ve 2960 cm^{-1} alifatik CH gerilmesi, 1635 cm^{-1} bölgesinde Schiff bazı C=N gerilme titreşimleri (Kovacic, 1967). 1600-1450 cm^{-1} aromatik C=C gerilmesi, 1430 cm^{-1} $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ için alifatik C-H düzlem içi eğilme, 1080 ve 1160 cm^{-1} monosubstitue aromatic C-H düzlem içi eğilme, 700 ve 750 cm^{-1} monosubstitue aromatic C-H düzlem dışı eğilme, 924 cm^{-1} karakteristik oksazin halkasına bağlı benzen halkasının düzlem dışı eğilme titreşimleri (Dunkers J, 1995) , 1132 ve 1106 cm^{-1} asimetrik C-N-C eğilme titreşimleri (Liu ve ark., 2010), 1263-1213 arası ve 1035 cm^{-1} ’de asimetrik ve simetrik Ar-O-C eğilme titreşimleri (Lin ve ark., 2009), 1364 cm^{-1} ’de fenolik OH eğilme titreşimleri (Nair ve ark., 2016), 810 ve 880 cm^{-1} 1,2,4-trisubstitue benzen, 870 cm^{-1} 1,2,4,5-tetra substitue benzene, 750 ve 690 cm^{-1} monosubstitue benzen piklerinin oluşması veya yok olması, yapıların sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir.

Metal komplekslerinde ise; IR spektrumunda 3300-3500 cm^{-1} bölgesindeki geniş band koordine su moleküllerinin varlığını gösterir (Nakamoto, 1986). Schiff bazları C=N gerilme bantları 1635 cm^{-1} civarında pik verirken, Schiff bazı metal komplekslerinde, metalin, azometin azotunun ortaklanmamış elektron çifti ile koordine olmasından dolayı C=N gerilme titreşimi daha düşük frekansa kayar (Dong ve ark., 2012; Tümer ve ark., 2009, Wu ve ark.,2011,2010). Cu(II) metal komplekslerinde, koordinasyondan dolayı olan C=C titreşimleri daha düşük alana kayar (Kohawole ve Patel, 1981). Schiff bazlarında fenolik OH metal ile koordine olduğunda fenolik O-H eğilme titreşimleri daha düşük alana kayarlar (Fukuhara ve ark., 1987; Batley ve Graddon, 1967; Tokii ve ark., 1973). Komplekslerde $\sim 800 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 640 \text{ cm}^{-1}$, $\sim 410 \text{ cm}^{-1}$ ’de gözlenen IR bantları koordine su moleküllerinin gerilme frekanslarına atanabilir. Cu-O (472-478 cm^{-1}) ve Cu-N gerilmesine bağlı bantlar 400-650 cm^{-1} ’aralığında gözlenir (Bekheit ve Ibrahim, 1986; Sen ve ark., 2006).

Serbest asetat iyonlarının asimetrik (COO^-) ve simetrik (COO^-) gerilme frekansları sırasıyla 1560 ve 1461 cm^{-1} 'de gözlenir. Koordine asetat iyonu için, asimetrik(COO^-) gerilmesi 1650-1500 cm^{-1} aralığında ve simetrik (COO^-) gerilme piki 1400 cm^{-1} 'in üzerinde görülür (Nakamoto, 1986).

Buna bağlı olarak;

L^1 ligandının (Ek 1) FT-IR spektrumunda 3100-3500 cm^{-1} geniş yayvan OH piki, 3057 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2937, 2862 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 , CH_2 gerilmeleri, 1645 cm^{-1} 'de Schiff bazı C=N gerileme piki, 1622, 1595, 1521 cm^{-1} aromatik C=C gerilme pikleri, 1447 cm^{-1} 'de $-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2$ için alifatik C-H düzlem içi eğilme piki, 1364 cm^{-1} fenolik OH eğilme piki, 1216 cm^{-1} 'de C-N eğilme piki ve 875, 783 cm^{-1} 'de 1,2,4 trisubstitue benzene piklerinin varlığı yapının sentezlendiğini desteklemektedir(Çizelge 4.5).

L^1 ligandının (Ek 16) Raman spektroskopisinde enerji kaymaları CH_3 ve CH_2 için 2927 cm^{-1} 'de, C=N için 1643 cm^{-1} 'de C-H için 1540,1489,1439 cm^{-1} 'de, ve 1361 cm^{-1} 'de fenolik O-H yansıması, 1230 cm^{-1} 'de ise C-N yansıması görülmüştür. Bu değerler IR spektrumunu desteklemektedir.

L^2 ligandının (Ek 2) FT-IR spektrumunda 3100-3500 cm^{-1} geniş yayvan OH piki, 3042 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2929, 2857 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 , CH_2 gerilmeleri, 1627 cm^{-1} 'de Schiff bazı C=N gerileme piki, 1597,1535 cm^{-1} aromatik C=C gerilme pikleri, 1437 cm^{-1} 'de $-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2$ için alifatik C-H düzlem içi eğilme piki, 1362 cm^{-1} fenolik OH eğilme piki, 1216 cm^{-1} 'de C-N eğilme piki ve 886, 787 cm^{-1} 'de 1,2,4 trisubstitue benzene piklerinin varlığı yapının sentezlendiğini göstermektedir(Çizelge 4.5).

L^2 ligandının (Ek 17) Raman spektroskopisinde enerji kaymaları CH_3 ve CH_2 için 2907 cm^{-1} 'de, C=N için 1637 cm^{-1} 'de C-H için 1484,1442 cm^{-1} 'de, ve fenolik O-H yansıması 1360 cm^{-1} 'de, 1252 cm^{-1} 'de ise C-N yansıması görülmüştür. Bu değerler IR spektrumunu desteklemektedir.

L^3 ligandının (Ek 3) FT-IR spektrumunda 3100-3500 cm^{-1} geniş yayvan OH piki, 3042 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2946, 2879 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 , CH_2 gerilmeleri, 1636 cm^{-1} 'de Schiff bazı C=N gerileme piki, 1597,1541, 1505 cm^{-1} aromatik C=C gerilme pikleri, 1446 cm^{-1} 'de $-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2$ için alifatik C-H düzlem içi eğilme piki, 1352 cm^{-1} fenolik OH eğilme piki, 1234 cm^{-1} 'de C-N eğilme piki ve 881, 786 cm^{-1} 'de 1,2,4

trisubstitue benzene piklerinin varlığı yapının sentezlendiğini göstermektedir(Çizelge 4.5)

L³ ligandının (Ek 18) Raman spektroskopisinde enerji kaymaları CH₃ ve CH₂ için 2922 cm⁻¹'de, C=N için 1620 cm⁻¹'de C-H için 1529,1433 cm⁻¹'de ve fenolik O-H yansıması 1357 cm⁻¹'de, 1232 cm⁻¹'de ise C-N yansıması görülmüştür. Bu değerler IR spektrumunu desteklemektedir.

L¹B ligandının (Ek 4) FT-IR spektrumunda 3100-3500 cm⁻¹ geniş yayvan OH piki, 3019 cm⁻¹ aromatik C-H gerilmesi, 2918, 2845 cm⁻¹'de alifatik CH₃, CH₂ gerilmeleri, 1613 cm⁻¹'de Schiff bazı C=N gerileme piki, 1597, 1542 cm⁻¹ aromatik C=C gerilme pikleri, 1448 cm⁻¹'de -C=N-CH₂ için alifatik C-H düzlem içi eğilme piki, 1362 cm⁻¹ aromatik OH eğilme piki, 928 cm⁻¹ oksazin halkasına bağlı benzen halkasının düzlem dışı eğilme titreşimi, 1219, 1152 ve 1096 cm⁻¹ asimetric C-N-C eğilme titreşimleri, 1239 ve 1060 cm⁻¹ asimetric ve simetric Ar-O-C eğilme titreşimleri ve 881 cm⁻¹'de 1,2,4,5 tetrasubstitue benzen piklerinin varlığı yapının sentezlendiğini desteklemektedir(Çizelge 4.5).

L¹B ligandının (Ek 19) Raman spektroskopisinde enerji kaymaları C=N' için 1614 cm⁻¹'de C-H için 1503, 1437 cm⁻¹ de, ve 1363 cm⁻¹'de fenolik O-H yansıması, 1247, 1197 cm⁻¹'de C-O-C yansıması, 1130,1090 cm⁻¹ C-N-C yansıması görülmüştür. Bu değerler IR spektrumunu desteklemektedir.

L²B ligandının (Ek 5) FT-IR spektrumunda 3100-3500 cm⁻¹ geniş yayvan OH piki, 3047 cm⁻¹ aromatik C-H gerilmesi, 2918, 2845 cm⁻¹'de alifatik CH₃, CH₂ gerilmeleri, 1611 cm⁻¹'de Schiff bazı C=N gerileme piki, 1586,1538 cm⁻¹ aromatik C=C gerilme pikleri, 1446 cm⁻¹'de -C=N-CH₂ için alifatik C-H düzlem içi eğilme piki, 1379 cm⁻¹ aromatik OH eğilme piki, 934 cm⁻¹ oksazin halkasına bağlı benzen halkasının düzlem dışı eğilme titreşimi, 1149 ve 1088 cm⁻¹ asimetric C-N-C eğilme titreşimleri, 1239 ve 1068 cm⁻¹ asimetric ve simetric Ar-O-C eğilme titreşimleri, ve 883 cm⁻¹'de 1,2,4,5 tetrasubstitue benzen piklerinin varlığı yapının sentezlendiğini desteklemektedir(Çizelge 4.5).

L²B ligandının (Ek 20) Raman spektroskopisinde enerji kaymaları C=N için 1583 cm⁻¹'de C-H için 1499, 1440 cm⁻¹'de, ve 1360 cm⁻¹'de fenolik O-H yansıması, 1247, 1201 cm⁻¹'de C-O-C yansıması, 1174,1060 cm⁻¹ C-N-C yansıması görülmüştür. Bu değerler IR spektrumunu desteklemektedir.

L³B ligandının (Ek 6) FT-IR spektrumunda 3100-3500 cm⁻¹ geniş yayvan OH piki, 3053 cm⁻¹ aromatik C-H gerilmesi, 2928, 2851 cm⁻¹'de alifatik CH₃, CH₂ gerilmeleri, 1615 cm⁻¹'de Schiff bazı C=N gerileme piki, 1578, 1488 cm⁻¹ aromatik C=C gerilme pikleri, 1432 cm⁻¹'de -C=N-CH₂ için alifatik C-H düzlem içi eğilme piki, 1359 cm⁻¹ aromatik OH eğilme piki, 909 cm⁻¹ oksazin halkasına bağlı benzen halkasının düzlem dışı eğilme titreşimi, 1160 ve 1096 cm⁻¹ asimetrik C-N-C eğilme titreşimleri, 1248 ve 1065 cm⁻¹ asimetrik ve simetrik Ar-O-C eğilme titreşimleri, ve 864 cm⁻¹'de 1,2,4,5 tetrasubstitue benzen piklerinin varlığı yapının sentezlendiğini desteklemektedir(Çizelge 4.5).

L³B ligandının (Ek 21) Raman spektroskopisinde enerji kaymaları C=N için 1586 cm⁻¹'de C-H için 1496, 1441 cm⁻¹'de, ve 1361 cm⁻¹'de fenolik O-H yansıması, 1250, 1205 cm⁻¹'de C-O-C yansıması, 1174, 1035 cm⁻¹ C-N-C yansıması görülmüştür. Bu değerler IR spektrumunu desteklemektedir.

Bütün metal kompleksleri ligandlarının karakteristik 3000-3500 cm⁻¹ geniş hidroksil bandı, 3040 cm⁻¹ aromatik CH gerilmesi, 2870 ve 2960 cm⁻¹ alifatik CH gerilmesi, 1635 cm⁻¹ Schiff bazı C=N gerilme titreşimleri, 1600-1450 cm⁻¹ aromatik C=C gerilmesi, 1430 cm⁻¹-CH₂-C=O için alifatik C-H düzlem içi eğilme, 1080 ve 1160 cm⁻¹ monosubstitue aromatik C-H düzlem içi eğilme, 700 ve 750 cm⁻¹ monosubstitue aromatic C-H düzlem dışı eğilme, 924 cm⁻¹ karakteristik oksazin halkasına bağlı benzen halkasının düzlem dışı eğilme titreşimleri, 1132 ve 1106 cm⁻¹ asimetrik C-N-C eğilme titreşimleri, 1263-1213 arası ve 1035 cm⁻¹'de asimetrik ve simetrik Ar-O-C eğilme titreşimleri, 1364 cm⁻¹'de fenolik OH eğilme titreşimleri, 810 ve 880 cm⁻¹ 1,2,4-trisubstitue benzen, 870 cm⁻¹ 1,2,4,5- tetra substitute benzene, 750 ve 690 cm⁻¹ monosubstitue benzen piklerini vermekle beraber kompleks oluşumu ile 3300-3500 cm⁻¹ bölgesindeki OH bandının daha genişlemesi, Schiff bazı C=N gerilme pikinin daha düşük alana kayması, koordinasyondan dolayı C=C titreşimlerinin daha düşük alana kayması, fenolik OH eğilme titreşimlerinin daha düşük alana kayması yanında kompleks oluşumu sonucunda ~ 800 cm⁻¹, ~ 640 cm⁻¹, ~ 410 cm⁻¹'de koordine su pikleri ile 400-650 cm⁻¹ aralığında Cu-O ve Cu-N eğilme pikleri gibi bazı yeni pikler ortaya çıkar.

[Cu₂L¹μ(OAC)₂(H₂O)₄] metal kompleksinin (Ek 7) FT-IR spektrumunda 3100-3500 cm⁻¹ geniş pik komplekse bağlı su varlığından dolayı daha fazla genişlemiş, 3053

cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2922, 2845 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 , CH_2 gerilmeleri, Schiff bazı C=N gerilme piki 1616 cm^{-1} 'de, 1544 cm^{-1} aromatik C=C gerilme piki, 1446 cm^{-1} 'de -C=N- CH_2 için alifatik C-H düzlem içi eğilme piki, 1345 cm^{-1} fenolik OH eğilme piki, 1216 cm^{-1} 'de C-N eğilme piki, 486 cm^{-1} Cu-O eğilme titreşimleri ve 632 cm^{-1} 'de Cu-N ve 839, 788 cm^{-1} 'de 1,2,4 trisubstitue benzene piklerinin varlığı kompleksin sentezlendiğini desteklemektedir(Çizelge 4.5).

$[\text{Cu}_2\text{L}^1\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ligandının (Ek 22) Raman spektroskopisinde enerji kaymaları CH_3 ve CH_2 için 2907 cm^{-1} 'de, C=N için 1617 cm^{-1} 'de C-H için 1545, 1439 cm^{-1} 'de, ve 1353 cm^{-1} 'de fenolik O-H yansıması, 1237 cm^{-1} 'de ise C-N yansıması görülmüştür. Bu değerler IR spektrumunu desteklemektedir.

$[\text{Cu}_2\text{L}^2\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ metal kompleksinin (Ek 8.) FT-IR spektrumunda 3100-3500 cm^{-1} geniş pik komplekse bağlı su varlığından dolayı daha fazla genişlemiş, 3042 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2907 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 , CH_2 gerilmeleri, Schiff bazı C=N gerileme piki 1610 cm^{-1} 'de, 1544, 1490 cm^{-1} aromatik C=C gerilme piki, 1442 cm^{-1} 'de -C=N- CH_2 için alifatik C-H düzlem içi eğilme piki, 1336 cm^{-1} fenolik OH eğilme piki, 1226 cm^{-1} 'de C-N eğilme piki, 455 cm^{-1} Cu-O eğilme titreşimleri ve 656 cm^{-1} 'de Cu-N ve 843, 793 cm^{-1} 'de 1,2,4 trisubstitue benzene piklerinin varlığı kompleksin sentezlendiğini desteklemektedir(Çizelge 4.5).

$[\text{Cu}_2\text{L}^2\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ligandının (Ek 23) Raman spektroskopisinde enerji kaymaları CH_3 ve CH_2 için 2907 cm^{-1} 'de, C=N için 1623 cm^{-1} 'de C-H için 1534, 1439 cm^{-1} 'de, ve 1351 cm^{-1} 'de fenolik O-H yansıması, 1217 cm^{-1} 'de ise C-N yansıması görülmüştür. Bu değerler IR spektrumunu desteklemektedir.

$[\text{Cu}_2\text{L}^3\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ metal kompleksinin (Ek 9) FT-IR spektrumunda 3100-3500 cm^{-1} geniş pik komplekse bağlı su varlığından dolayı daha fazla genişlemiş, 3042 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2900, 2817 cm^{-1} 'de alifatik CH_3 , CH_2 gerilmeleri, Schiff bazı C=N gerileme piki 1607 cm^{-1} 'de, 1545 cm^{-1} aromatik C=C gerilme piki, 1454 cm^{-1} 'de -C=N- CH_2 için alifatik C-H düzlem içi eğilme piki, 1354 cm^{-1} fenolik OH eğilme piki, 1226 cm^{-1} 'de C-N eğilme piki, 469 cm^{-1} Cu-O eğilme titreşimleri ve 631 cm^{-1} 'de Cu-N ve 843, 791 cm^{-1} 'de 1,2,4 trisubstitue benzene piklerinin varlığı kompleksin sentezlendiğini desteklemektedir(Çizelge 4.5).

$[\text{Cu}_2\text{L}^3\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ ligandının (Ek 24) Raman spektroskopisinde enerji kaymaları CH_3 ve CH_2 için 2922 cm^{-1} 'de, C=N için 1620 cm^{-1} 'de C-H için 1529, 1433

cm^{-1} 'de, ve 1357 cm^{-1} 'de fenolik O-H yansıması, 1232 cm^{-1} 'de ise C-N yansıması görülmüştür. Bu değerler IR spektrumunu desteklemektedir.

$[\text{Cu}_2\text{L}^1\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ metal kompleksinin (Ek 10) FT-IR spektrumunda $3100\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ geniş yayvan pik komplekse bağlı su varlığından dolayı daha fazla genişlemiş, 3058 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, $2921, 2817 \text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH_3, CH_2 gerilmeleri, Schiff bazı C=N gerileme piki 1597 cm^{-1} 'de, $1579, 1551 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C gerilme piki, 1426 cm^{-1} 'de $-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2$ için alifatik C-H düzlem içi eğilme piki, 1339 cm^{-1} fenolik OH eğilme piki, 942 cm^{-1} oksazin halkasına bağlı benzen halkasının düzlem dışı eğilme titreşimi, 1190 ve 1045 cm^{-1} asimetrik C-N-C eğilme titreşimleri, 1226 ve 1062 cm^{-1} asimetrik ve simetrik Ar-O-C eğilme titreşimleri ve 903 cm^{-1} 'de 1,2,4,5 tetrasubstitue benzen piki, 491 cm^{-1} Cu-O eğilme titreşimleri ve 657 cm^{-1} 'de Cu-N piklerinin varlığı yapının sentezlendiğini desteklemektedir (Çizelge 4.5).

$[\text{Cu}_2\text{L}^1\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ metal kompleksinin (Ek 25) Raman titreşim spektrumlarında alifatik C-H pikleri $1575, 1434, 1363 \text{ cm}^{-1}$, C-O-C titreşimleri $1210, 1260 \text{ cm}^{-1}$, C-N-C titreşimleri ise 1171 cm^{-1} 'de görülmüştür.

$[\text{Cu}_2\text{L}^2\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ metal kompleksinin (Ek 11) FT-IR spektrumunda $3100\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ geniş yayvan pik komplekse bağlı su varlığından dolayı daha fazla genişlemiş, 3058 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2901 cm^{-1} 'de alifatik CH_3, CH_2 gerilmeleri, Schiff bazı C=N gerileme piki 1667 cm^{-1} 'de, $1600, 1575, 1542 \text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C gerilme piki, 1423 cm^{-1} 'de $-\text{C}=\text{N}-\text{CH}_2$ için alifatik C-H düzlem içi eğilme piki, 1348 cm^{-1} fenolik OH eğilme piki, 945 cm^{-1} oksazin halkasına bağlı benzen halkasının düzlem dışı eğilme titreşimi, 1188 ve 1085 cm^{-1} asimetrik C-N-C eğilme titreşimleri, 1226 ve 1029 cm^{-1} asimetrik ve simetrik Ar-O-C eğilme titreşimleri ve 902 cm^{-1} 'de 1,2,4,5 tetrasubstitue benzen piki, 498 cm^{-1} Cu-O eğilme titreşimleri ve 652 cm^{-1} 'de Cu-N piklerinin varlığı yapının sentezlendiğini desteklemektedir (Çizelge 4.5).

$[\text{Cu}_2\text{L}^2\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ metal kompleksi (Ek 26) Raman spektroskopisinde $1595, 1534, 1484, 1418, 1373 \text{ cm}^{-1}$ titreşimleri alifatik C-H grubuna ait olduğu görülmüştür. 1220 cm^{-1} C-O-C titreşimleri, 1176 cm^{-1} ise C-N-C titreşim spektrumları gözlenmiştir.

$[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ FT-IR spektrumunda (Ek 12) $3100\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ geniş yayvan pik komplekse bağlı su varlığından dolayı daha fazla genişlemiş, 3068 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2857 cm^{-1} 'de alifatik CH_3, CH_2 gerilmeleri, Schiff bazı C=N

gerileme piki 1605 cm^{-1} 'de, $1558,1487\text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C gerilme piki, 1434 cm^{-1} 'de -C=N-CH₂ için alifatik C-H düzlem içi eğilme piki, 1367 cm^{-1} fenolik OH eğilme piki, 976 cm^{-1} oksazin halkasına bağlı benzen halkasının düzlem dışı eğilme titreşimi, 1200 ve 1026 cm^{-1} asimetric C-N-C eğilme titreşimleri, 1248 ve 1060 cm^{-1} asimetric ve simetric Ar-O-C eğilme titreşimleri ve 875 cm^{-1} 'de 1,2,4,5 tetrasubstitue benzen piki, 497 cm^{-1} Cu-O eğilme titreşimleri ve 618 cm^{-1} 'de Cu-N piklerinin varlığı yapının sentezlendiğini desteklemektedir(Çizelge 4.5).

[Cu₂L³Bμ(OAC)₂(H₂O)₄] metal kompleksinin (Ek 27) Raman titreşim spektrumlarında alifatik C-H pikleri $1576, 1484, 1368\text{ cm}^{-1}$, C-O-C titreşimleri 1262 cm^{-1} , C-N-C titreşimleri ise 1186 cm^{-1} 'de görülmüştür.

Çizelge 4.5. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR sonuçları

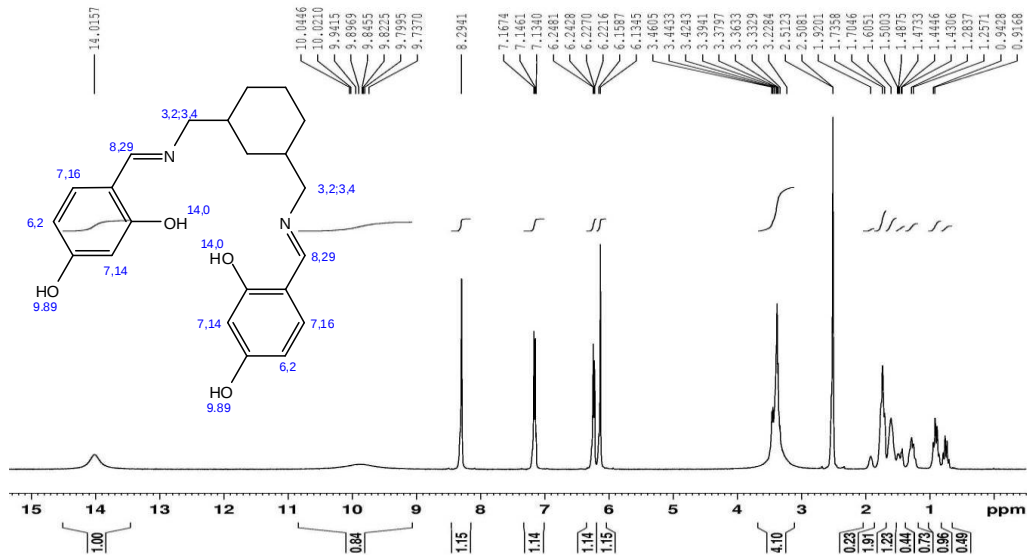
Bileşikler	OH	Ar C-H	Alifatik CH ₃ -CH ₂	C=N	C=C	-C=N- CH ₂	Fenolik O-H	C-N	Ar-O-C	C-N-C	Trisubstie benzen	Tetrasubstie benzen	oksazin	Cu-N	Cu-O
L ¹	3100- 3500	3057	2937 2862	1645	1622 1595	1447	1364	1216	-	-	875,783	-	-	-	-
L ²	3100- 3500	3042	2929 2857	1627	1597 1535	1437	1362	1216	-	-	886,787	-	-	-	-
L ³	3100- 3500	3042	2946 2879	1636	1597 1541	1446	1352	1234	-	-	881,786	-	-	-	-
L ¹ B	3100- 3500	3019	2918 2845	1613	1542	1448	1362	1219	1239 1060	1152- 1096	-	881	931	-	-
L ² B	3100- 3500	3047	2918 2845	1611	1586 1538	1446	1379	1219	1239 1068	1149- 1088	-	883	934	-	-
L ³ B	3100- 3500	3053	2928 2851	1615	1578	1432	1359	1219	1248 1065	1160- 1096	-	864	909	-	-
L ¹ CU	3100- 3500	3053	2922 2845	1616	1544	1446	1345	1216	-	-	839,788	-	-	632	486
L ² Cu	3100- 3500	3042	2907	1610	1544 1490	1442	1336	1226	-	-	843,739	-	-	656	455
L ³ Cu	3100- 3500	3042	2900 2817	1607	1545-	1454	1354	1226	-	-	843,791	-	-	631	469
L ¹ BCu	3100- 3500	3058	2921 2817	1597	1579 1551	1426	1339	-	1226 1062	1190- 1045	-	903	942	657	491
L ² BCu	3100- 3500	3058	2901	1600	1575 1542	1423	1348	-	1226 1029	1188- 1085	-	902	945	652	498
L ³ BCu	3100- 3500	3098	2857	1605	1558 1487	1434	1367	-	1248 1060	1200- 1026	-	875	974	618	497

4.8. ^1H -NMR Spektrum Bulgularının Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR analizleri çözücü olarak DMSO- d^6 kullanılarak gerçekleştirildi. Benzoksazin türevlerinin molekül yapıları büyük ve çözünürlükleri az olduğundan, ^1H -NMR'da benzoksazin piklerinin bulunduğu bölge piklerin örtüşmesinden dolayı benzoksazin karakteristik pikleri tam olarak karakterize edilememiştir. Analizi yapılan maddenin yapısı büyük veya çözünürlüğü düşük olduğunda kimyasal kaymalarını belirlemek zor olabilir çünkü sinyaller algılanmayacak kadar zayıftır (Rao ve Ferraro, 1970; Nakamoto, 1997).

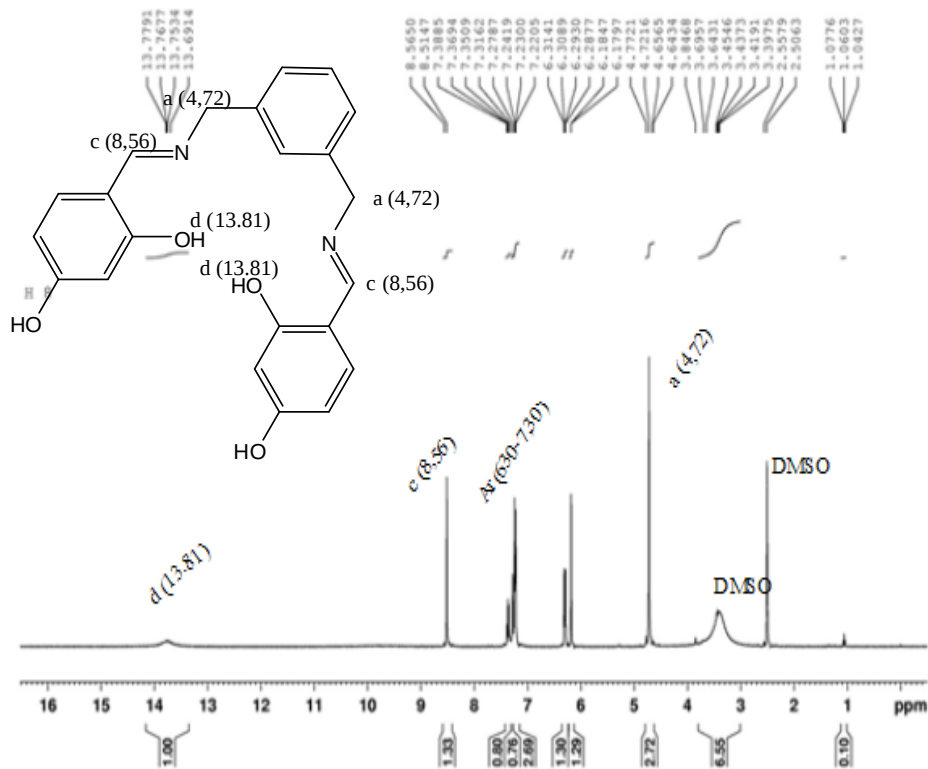
Schiff bazları ve benzoksazin türevlerinin NMR analizlerinde;

L^1 ligandının ^1H -NMR spektrumunda 3,2 ve 3,4 ppm'de (d, 4H, CH_2) iç içe girmiş iki dublet, sikloheksana bağlı $-\text{CH}_2$ 'lere ait olup, sikloheksanın konformasyonundan dolayı kaymaları farklıdır. 6,2 ve 7,16 ppm'deki (d, 2H, Ar-H) iki dublet ve 7,14 ppm'de (s, 1H, Ar-H) bir singlet aromatik halka protonlarına aittir. Azometin karbonuna bağlı protona ait 8,29 ppm'de singlet (s, 2H, $\text{H}-\text{C}=\text{N}$), para konumunda bulunan fenolik $-\text{OH}$ 9,89 ppm de singlet (s, 1H, para-Ar-OH) ve 14,0 ppm'de orto konumundaki fenolik-OH grubu (s, 1H, orto-Ar-OH) singlet piki verir.



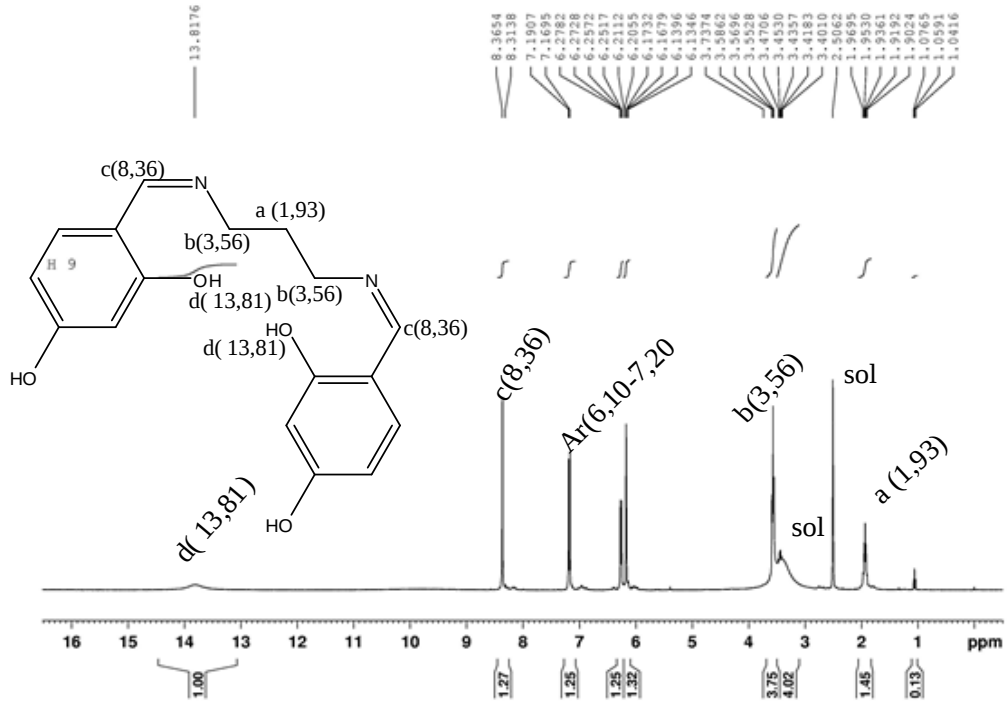
Şekil4.13. L^1 'in ^1H -NMR spektrumu

L^2 ligandının 1H -NMR spektrumunda benzen halkasına bağlı CH_2 gruplarına ait 4,72 ppm'de keskin singlet (s, 4H, Ar- $\underline{CH}_2$), 6,30 ve 7,30 ppm'de aromatik halkada bulunan hidrojenlerin pikleri, azometin karbonuna bağlı protona ait 8,56 ppm'de singlet (s, 2H, $\underline{H}$ -C=N) ve orto konumda bulunan fenolik -OH, 13,81 ppm'de singlet (s, 1H, orto Ar-OH) piki görülmüştür.



Şekil 4.14. L^2 'nin 1H -NMR spektrumu

L^3 Schiff bazının 1H -NMR spektrumunda alifatik R- $\underline{CH}_2$ -R grubuna ait pik (m, 2H, R- $\underline{CH}_2$ -R) 1,93 ppm'de, alifatik N- $\underline{CH}_2$ -R grubuna ait pik (t, 4H, N- $\underline{CH}_2$ -R) 3,56 ppm'de, 6,10 ve 7,20 ppm'de aromatik halkada bulunan hidrojenlerin pikleri (2d,1s), azometin karbonuna bağlı proton 8,36 ppm'de singlet (s,2H,Ar- $\underline{H}$ C=N) ve orto konumda bulunan fenolik-OH, 13,81 ppm'de singlet (s, 1H, orto Ar-OH) piki görülmüştür.

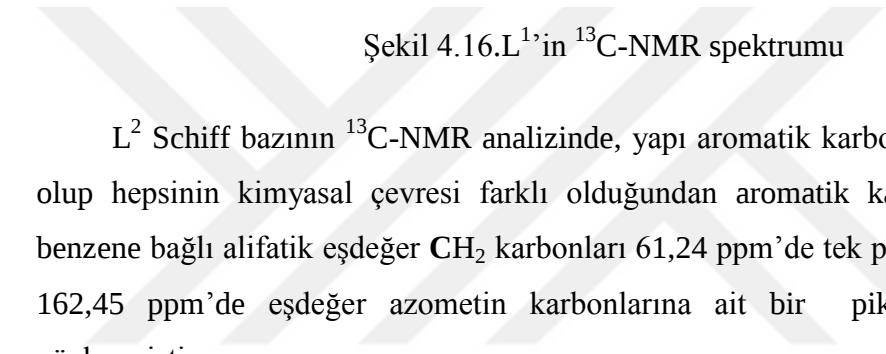


Şekil 4.15.L³'in ¹H-NMR spektrumu

4.9. ¹³C-NMR Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen bileşiklerin ¹³C-NMR analizleri çözücü olarak DMSO-*d*⁶ kullanılarak yapıldı.

L¹ Schiff bazının ¹³C-NMR analizinde, sikloheksan halkasındaki karbonlara ait sırasıyla 25,32; 29,32; 30,7; 33,92 ve 35,21'de olmak üzere beş pik (6C, sikloheksan), sikloheksana bağlı alifatik CH₂ karbonları 60,84 ve 63,2'de iki pik (2C, sikloheksan-CH₂-N), 103,0;107,06; 111,47; 133,0; 165,04 ve 166,64 ppm'de aromatik CH gruplarına ait altı pik, 162,47 ve 162,42 ppm'de azometin karbonlarına ait iki pik (1C, 1C, ar- CH=N-) gözlenmiştir.



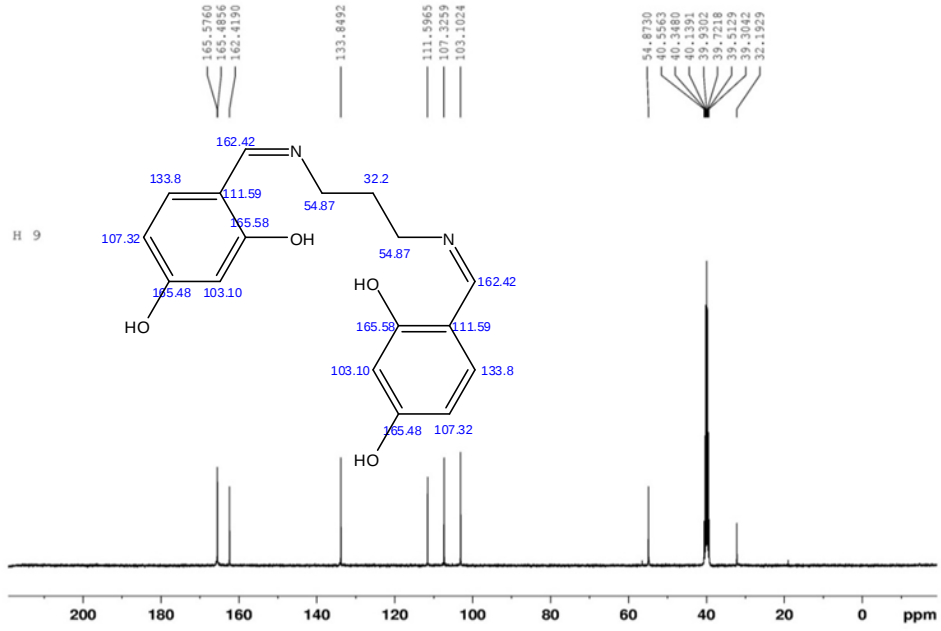
Şekil 4.16.L¹'in ¹³C-NMR spektrumu

L² Schiff bazının ¹³C-NMR analizinde, yapı aromatik karbonlar açısından zengin olup hepsinin kimyasal çevresi farklı olduğundan aromatik karbonlara ait on pik, benzene bağlı alifatik eşdeğer CH₂ karbonları 61,24 ppm’de tek pik (2C, Ar-CH₂-N)ve 162,45 ppm’de eşdeğer azometin karbonlarına ait bir pik (2C, Ar- CH=N-) gözlenmiştir.



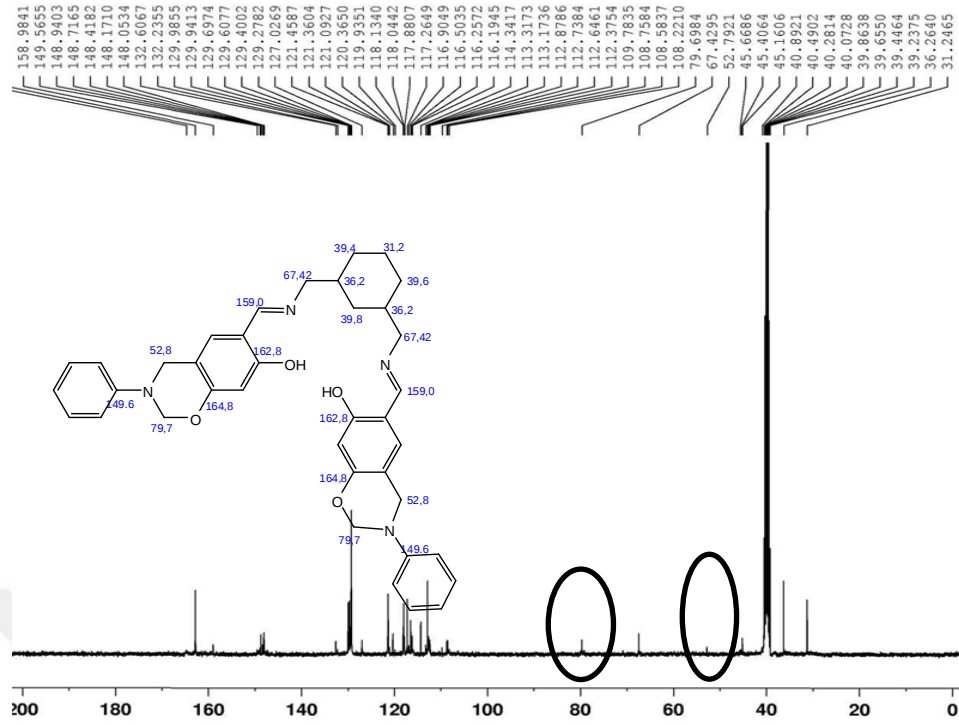
Şekil 4.17.L²'in ¹³C-NMR spektrumu

L³ Schiff bazının ¹³C-NMR analizinde, alifatik R-CH₂-R karbonuna ait pik (2C, R-CH₂-R) 32,2 ppm'de, alifatik N-CH₂-R karbonlarına ait pik (4C, N-CH₂-R) 54,87 ppm'de, aromatik karbonların hepsinin kimyasal çevresi farklı olduğundan aromatik karbonlara ait altı pik ve 162,45 ppm'de eşdeğer azometin karbonlarına ait bir pik (2C, Ar- CH=N-) gözlenmiştir.



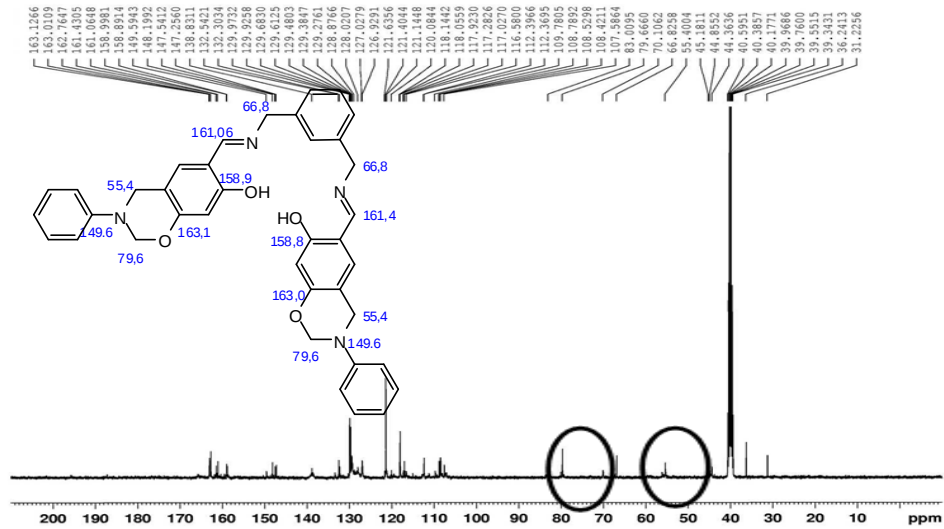
Şekil 4.18.L³'in ¹³C- NMR spektrumu

L¹B benzoksazin türevinin ¹³C-NMR analizinde sikloheksan halkasındaki karbonlara ait 31,2-39,6 aralığında altı pik, 67,42 ppm'de sikloheksana bağlı alifatik CH₂ karbon piki (2C, sikloheksan-CH₂-N), 52,8 ppm'de oksazin karbonuna ait (Ar- CH₂-N-) piki, yine oksazin halkasına ait 79,7 ppm'de (O-CH₂-N) piki, 159,0 ppm'de azometin karbon piki (2C, Ar-CH=N-) gözlenmiştir.



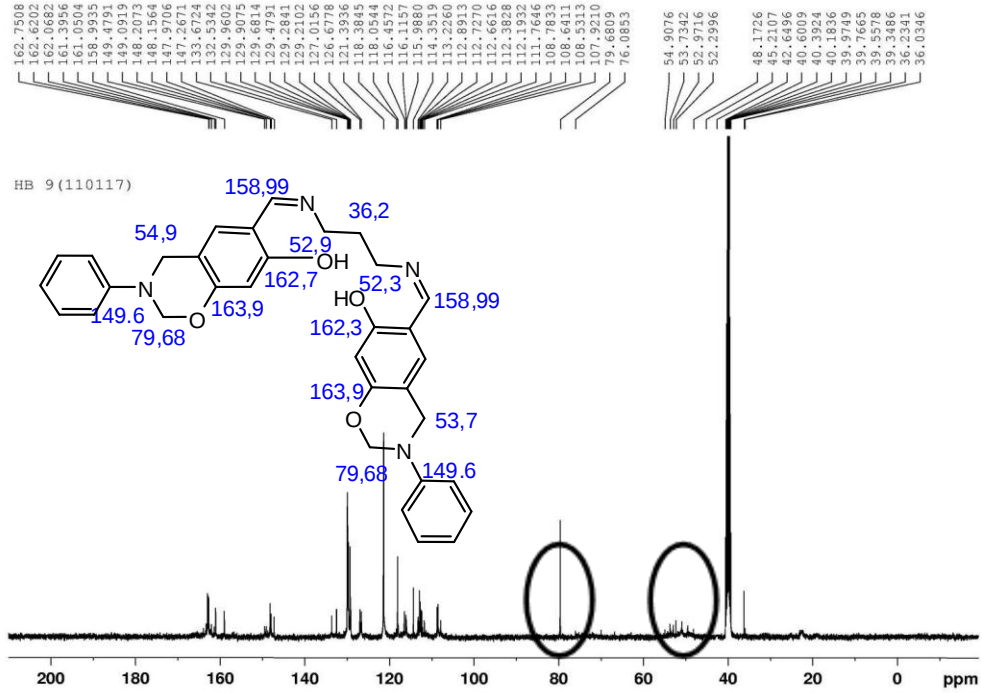
Şekil 4.19. L¹B'in ¹³C-NMR spektrumu

L²B türevinin ¹³C-NMR analizinde 66,8 ppm'de benzene bağlı alifatik CH₂ karbon piki (2C, Ar-CH₂-N), 55,4 ppm'de oksazin karbonuna ait (Ar-CH₂-N-) piki, yine oksazin halkasına ait 79,6 ppm'de (O-CH₂-N) piki, 161,06 ppm'de azometin karbon piki (2C, Ar-CH=N-) gözlenmiştir.



Şekil 4.20. L²B'in ¹³C-NMR spektrumu

L³B türevinin ¹³C-NMR analizinde alifatik R-CH₂-R karbonuna ait pik (1C, R-CH₂-R) 36,2 ppm'de, alifatik N-CH₂-R karbonlarına ait pik (2C, N-CH₂-R) 52,9 ve 52,3 ppm'de, 54,9 ppm'de oksazin karbonuna ait (Ar-CH₂-N-) piki, yine oksazin halkasına ait 79,68 ppm'de (O-CH₂-N) piki, 158,99 ppm'de azometin karbon piki (2C, Ar-CH=N-) gözlenmiştir.

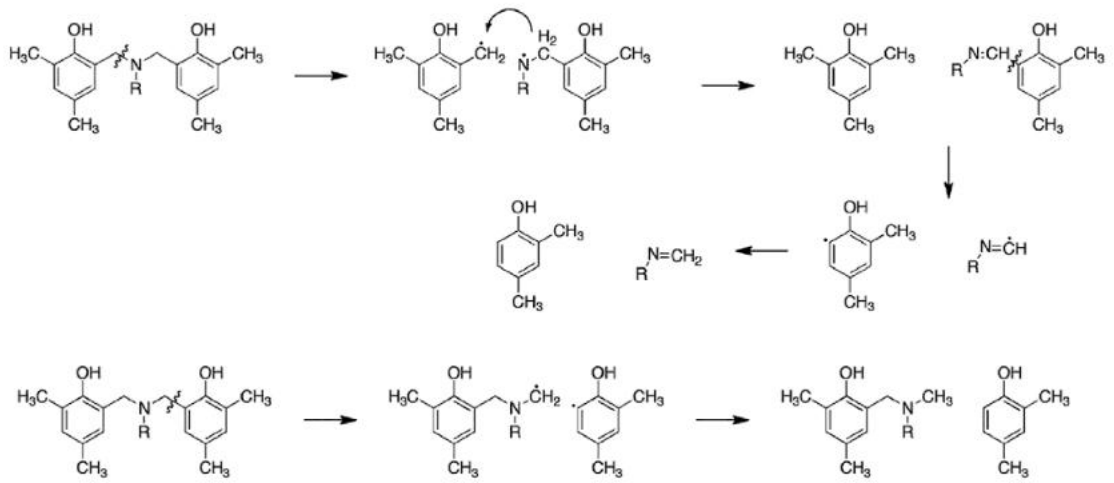


Şekil 4.21. L³B'in ¹³C-NMR spektrumu

4.10. Termogravimetrik Analiz(TGA) Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Sentezlenen Schiff bazları, benzoksazin türevleri ve metal komplekslerinin sıcaklığa bağlı bozunma davranışlarını gözlemlemek amacıyla TGA-DTG analizleri yapılmıştır. Analizler azot atmosferi altında yapılmıştır. Metal komplekslerinin elde edilen TGA-DTG spektrumlarından yararlanılarak tahmini yapılar önerildi.

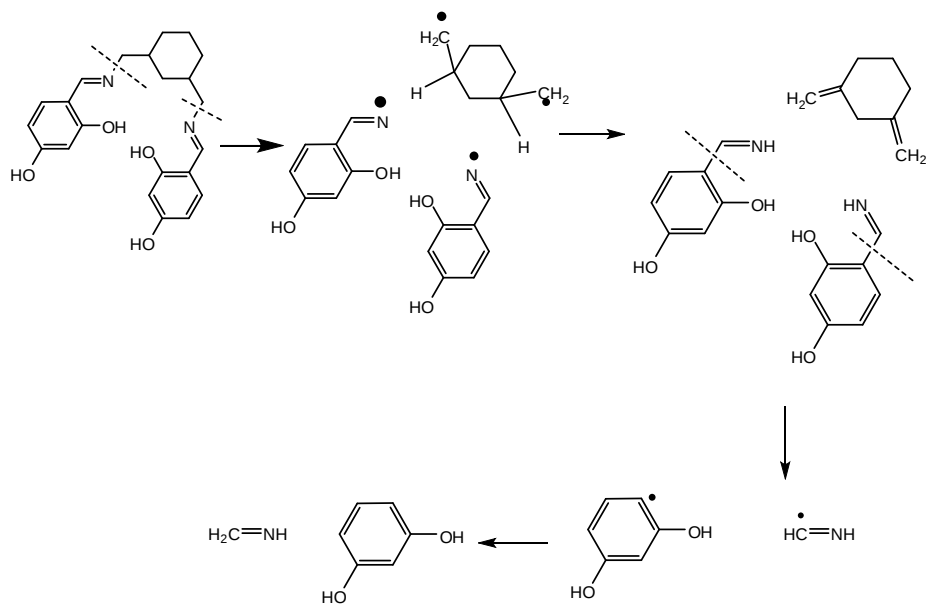
Benzoksazinler genel olarak Şekil 4.22'de belirtildiği gibi üç aşamada bozunurlar; birinci bozunma 300 °C'ye kadar olan alifatik amin bozunması, ikinci bozunma 300-400 °C Schiff bazı grubunun bozunması ve üçüncü bozunmada 400 °C'nin üzerinde fenolik grubun buharlaşması şeklinde gerçekleşir (Low ve Ishidai, 1998).

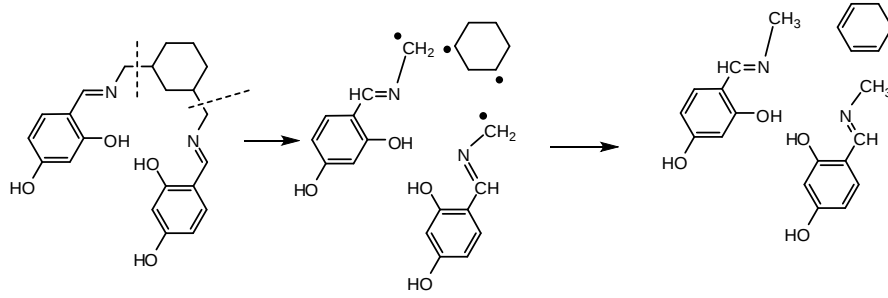


Şekil 4.22. Low ve Ishida tarafından önerilen Mannich bazı bozunma mekanizması (Low ve Ishida 1998)

Sentezlenen Schiff bazları ve benzoksazin türevlerinde her üç yapı mevcut olup bileşiklerin yapılarının farklı olmasından dolayı bozunma sıcaklık aralıkları farklı olmak üzere gerek Schiff bazları gerekse benzoksazin türvevlerinde bu üç parçalanma gözlenmiştir.

TGA ve DTG eğrileri, bozunma reaksiyonlarının çok basamaklı bir kütle kaybı şeklinde ilerlediğini göstermektedir. TGA termogramında genel olarak alifatik amin bozunması 300 °C'ye kadar, Schiff bazı ve Mannich bazının bozunması 300-400 °C'de ve fenolik grubun buharlaşması 400 °C'nin üzerinde gerçekleşir.





Şekil 4.23. Schiff bazı için önerilen bozunma mekanizması

L¹ Schiff bazında (Ek 28) parçalanma başlangıç sıcaklığı yaklaşık 198 °C'dir. İkinci kütle kaybı 229 °C'de olup maksimum kütle kaybı yaklaşık 287 °C'de başlayıp 437 °C civarında maksimum bir kütle kaybı oranına ulaştı ve kütle kaybı yaklaşık 700 °C'ye kadar devam etti.

L² Schiff bazında (Ek 29) bozunma üç basamakta gerçekleşmiştir: Birinci parçalanma başlangıç sıcaklığı yaklaşık 183 °C'dir. İkinci parçalanma 281 °C'de başlayıp 356 °C'de maksimum değere ulaşmış ve 421 °C'ye kadar devam etmiştir. Maksimum kütle kaybı yaklaşık 426 °C'de başlayıp 604 °C civarında maksimum bir kütle kaybı oranına ulaştı ve kütle kaybı yaklaşık 701 °C'ye kadar devam etti.

L³ Schiff bazında (Ek 30) bozunma üç basamakta gerçekleşmiştir. Birinci parçalanma başlangıç sıcaklığı yaklaşık 194 °C'dir. İkinci parçalanma 257 °C'de başlayıp 350°C'de maksimum değere ulaşmış ve 430 °C'ye kadar devam etmiştir. Üçüncü kütle kaybı yaklaşık 460 °C'de başlayıp 590 °C civarında maksimum bir kütle kaybı oranına ulaştı ve kütle kaybı yaklaşık 700 °C'ye kadar devam etti.

Sonuç olarak bütün Schiff bazlarında parçalanmalar genel olarak başlangıç sıcaklığı yaklaşık 180-200 °C'dir ve reaksiyon, maksimum kütle kaybı yaklaşık 250°C'de başlayıp 350-400 °C civarında maksimum bir kütle kaybı oranına ulaştı ve kütle kaybı yaklaşık 700 °C'ye kadar devam etti.

L¹B 'nın TGA eğrisinde (Ek 31) görüldüğü gibi 225, 326 ve 452 °C 'de olmak üzere üç kütle kaybı gerçekleşmiştir.

L²B'nin TGA eğrisine (Ek 32) bakıldığında beş kütle kaybının olduğu ve bunların; 170, 224, 305, 402 ve 557 °C'de gerçekleştiği görünmektedir.

L³B 'nın TGA eğrisinde ise (Ek 33) 208, 345 ve 501 °C'de olmak üzere L¹B'deki gibi aynı sayıda kütle kaybı gerçekleşmiştir.

Polibenzoksazinin termal kararlılığı çeşitli fenollerden büyük ölçüde etkilenir ve aromatik halka sayısı arttıkça termal kararlılık artar (Van Kervelen, 1975; Low ve Ishida, 1999). Yüksek kömürleşme verimi aromatik karakterin artmasıyla artar (He ve ark., 2013).

Bozunma sürecinin zaman içinde yavaş yavaş gerçekleşmesi ve bozunma sıcaklıklarının tam belirgin olmamasından dolayı hem Mannich bazı hemde Schiff bazı ve daha sonra fenolik grupların bozunmasının birbirini takip eden sıcaklıklarda gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

TGA termogramından benzoksazin türevlerinin %5 kütle kayıp sıcaklıkları (T%5) L¹B 229°C, L²B 172°C, L³B 205 °C’de ve %10 kütle kayıp sıcaklıkları(T%10) L¹B 268 °C, L²B 230 °C, L³B 237 °C’de gözlenmiştir. %5 ve %10’luk kütle kayıplarına bakıldığında L¹B en yüksek termal kararlılığa sahiptir.

Benzoksazin türevlerinin 800 °C’deki kömürleşme verimleri %35, %49 ve %43 şeklinde olup kömürleşme verimleri baz alındığında, kararlılık sıralaması L¹B (%35) < L³B (%43) < L²B (%49) şeklindedir.

Benzoksazin sentezinde kullandığımız Schiff bazları diol yapısında olup bisfenol A’ya benzer yapıdadır. Literatürde bisfenol A, formaldehit ve anilin ile elde edilen benzoksazin türevinin kömürleşme verimi %32 olarak bulunmuştur (Agag ve Takeichi, 2003). Sentezlemiş olduğumuz benzoksazin türevlerinde bu değerden daha yüksek değerler elde edilmiştir.

Schiff bazı metal komplekslerinin ve benzoksazin türevlerinin metal komplekslerinin TGA analizlerinde:

[Cu₂L¹μ(OAC)₂(H₂O)₄] TGA eğrisinde (Ek 34) metal kompleksine bağlı su 127 °C’de uzaklaşırken, Schiff bazındaki bozunma bantları metal kompleksi oluşumundan dolayı daha yüksek sıcaklıklarda (310 ve 375 °C’de) gerçekleşmiştir.

[Cu₂L²μ(OAC)₂(H₂O)₄] TGA eğrisinde (Ek 35) metal kompleksine bağlı su 110-160 °C aralığında uzaklaşırken, birinci parçalanma başlangıç sıcaklığı 183’ten 210 °C’ye, ikinci ve üçüncü parçalanma Schiff bazıyla aynı sıcaklıkta ve 604 °C’deki kütle kaybı 633 °C’ye yükselmiştir.

[Cu₂L³μ(OAC)₂(H₂O)₄] kompleksinde (Ek 36) ; 100-180 °C aralığındaki kütle kaybı metal kompleksindeki uzaklaşan suyun varlığını göstermektedir. Kompleks

oluşumundan dolayı kompleksin bozunma sıcaklığı Schiff bazından biraz daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmiştir.

Literatürde benzoksazinin su absorpsiyonunun genellikle %1'den düşük olduğu belirtilmiştir (Wu ve ark., 2011).

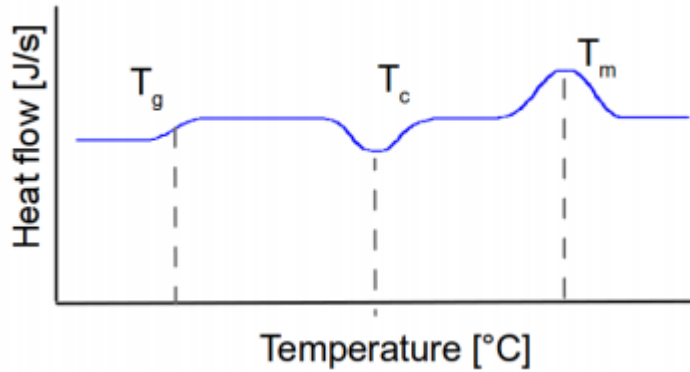
$[\text{Cu}_2\text{L}^1\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ TGA eğrisinde (Ek 37) görüldüğü gibi 100-170 °C aralığındaki kütle kaybı yapıdaki su kaybını dolayısıyla metal kompleksinin oluştuğunu göstermektedir. L^1B 'nin TGA termogramında kütle kayıpları yavaş yavaş gerçekleşirken metal kompleksinde kütle kayıpları 376 °C 'de belirgin bir şekilde gerçekleşmiştir.

$[\text{Cu}_2\text{L}^2\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ TGA eğrisine bakıldığında (Ek 38) 100-180 °C de su kaybı ve benzoksazinden farklı olarak 170, 224, 305, 402 ve 557 °C'deki kütle kayıpları 215, 339 ve 605 °C'de gerçekleşmiştir.

$[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ TGA eğrisinde ise (Ek 39) yine 100-180 °C aralığında su kaybindan dolayı kütle kaybının olduğu, benzoksazinin 208 °C'deki kütle kaybının daha geniş bir alanda gerçekleşerek 100°C'de başlayıp 260 °C'de sonlanmasıyla açıklanabilir. Ayrıca benzoksazindeki 345 ve 501°C'de kütle kayıpları komplekste 285, 351ve 595 °C'de gerçekleşmiştir.

4.11. DSC Analiz Sonuçlarının Değerlendirilmesi

Bir DSC termogramında Şekil 4.24'te görüldüğü gibi camsı geçiş sıcaklığı (T_g), erime sıcaklığı (T_m) ve kristallenme sıcaklığı (T_c) olmak üzere üç sıcaklık gözlenir.



Şekil 4.24. DSC termogramı

Tüm polimerler ısıtma sırasında bu üç geçişi gerçekleştirebilirler. Kristallenme ve erime pikleri sadece kristal formunda olan polimerler için gözlemlenirken, tamamen amorf polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı gözlenir. kristal polimerler amorf alanlara sahip olduklarında, ayrıca camsı geçiş piki gözlenir.

Litratürde DSC analizinde mono ve bifonksiyonel benzoksazinlerin halka açılma reaksiyonlarının 150 °C'den daha yüksek sıcaklıkta başladığı ve 200-250 °C aralığında maksimum pik vererek ekzotermik halka açılma reaksiyonu verdikleri belirtilmiştir (Riess ve ark., 1985; Ning ve Ishida, 1994; Kiskan, 2009).

Sentezlenen bileşiklerin DSC termogramlarına bakıldığında; L¹, L², L³ Schiff bazlarının DSC termogramlarında (Ek 40, 41 ve 42) herhangi bir ekzotermik pik gözlenmezken, Benzoksazin türevlerinde L¹B'de hal değişimi 130 °C'de başlayıp 179°C'de maksimum pik (Ek 43), L²B'de hal değişimi 140°C'de başlayıp 190°C'de maksimum pik (Ek 44) ve L³B'de (Ek 45) hal değişiminin 105 °C'de başladığı 150,196 °C'de maksimum pik şeklinde ekzotermik pikler vermiştir bu ekzotermik pikler benzoksazinler için karakteristik halka açılma pikleri olup, sentezlenen benzoksazin türelerin halka açılma reaksiyonu verirdikleri görülmektedir.

Litratürde mono ve bifonksiyonel benzoksazinlerin halka açılma reaksiyonlarının 150 °C'den daha yüksek sıcaklıkta başladığı ve 200-250 °C'de halka açılmasının gerçekleştiği görülmektedir.

4.12. Sınırlayıcı Oksijen İndeksi Sonuçlarının Değerlendirilmesi

LOI, bir malzemenin yanması için ortamda bulunması gereken hava karışımındaki oksijen yüzdesidir. Bu değer yükseldikçe malzemenin yanıcılığı da doğal olarak düşer.

Hava, hacimce yaklaşık %20,95 oksijen içerdiğinden, sınırlayıcı bir oksijen indeksi bundan daha az olan herhangi bir malzeme havada kolayca yanar.

Sınırlayıcı oksijen endeksi 20,95 olan malzemeler "marjinal kararlı", LOI değeri 28.00 -100 arası olan materyaller ise "kendi kendine sönen" olarak tanımlanmaktadır (Horrocks ve ark., 1989). Fenimore'u (1975) ise LOI değeri marjinal kararlı ve kendinden sönen materyallerin arasında kalan (20,95 <LOI <28) materyalleri "yavaş yanan" olarak tanımlamaktadır.

Bir maddenin alev alma eğilimini tanımlayan oksijen indeksi, polimerlerin alevlenebilirliğini araştırmak için yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu yöntem, yangın geciktirici materyallerin göreceli yanıcılıklarını sistematik olarak araştırmak için kullanılmaktadır ve genellikle yangın geciktiricilerin ve yangın geciktirici mekanizmaların etkinliğini karşılaştırmaktadır.

Bazı polimerlerin LOI değerleri Çizelge 4.6’da verildiği gibidir (Kandola ve Horrocks, 2004).

Çizelge 4.6. Bazı polimerlerin LOI değerleri

Polimer	LOI
Akrilik	17
Polipropilen (PP)	17
Polietilen (PE)	17
Polistiren (PS)	18
Polikarbonat (PC)	26
Polivinilklorit (PVC)	45
Poliüretan	16
Plywood	23
Naylon 6,6	24-29
Pvc	45-49
Politetrafloroetilen (PTFE)	>95

Görüldüğü gibi günlük hayatta sıklıkla kullandığımız bir çok malzemenin LOI değeri 21’in altında ki bu normal şartlarda %21 oksijen içeren hava ortamı düşünüldüğünde riskli bir faktördür. Dolayısıyla alev geciktiricilik konusu özellikle malzemelerin yanma özelliklerinin azaltılması açısından önemlidir. Buda ancak oksijen indeksi yüksek malzemelerin karıştırılmasıyla sağlanabilir.

Sınırlayıcı oksijen indeksi (LOI), Van Krevelen tarafından verilen eşitlik kullanılarak azot atmosferi altında yapılan TGA analizinde elde edilen kömürleşme veriminden yararlanılarak (CR, %kütle) hesaplandı (Van Krevelen, 1975):

$$\%LOI = 17.5 + 0.4CR$$

Çizelge 4.7. Benzoksazin türevlerinin kömürleşme ve oksijen indeksleri

Benzoksazin	% Kömürleşme verimi	% LOI
L ¹ B	35	31,5
L ² B	49	37,1
L ³ B	43	34,7

Oksijen indeks değeri, malzemelerin karşılaştırılmasını basitleştiren sayısal bir değerdir. Beklendiği gibi, kömürleşme verimi arttıkça oksijen indekside artmaktadır.

Hesaplanan oksijen indekslerine göre sentezlenen bütün benzoksazinler yüksek oksijen indeksine sahip olup bu değerlere göre hepsinin yüksek bir alev direncine sahip olduklarını söyleyebiliriz.

4.13. Benzoksazin Türevi ve Benzoksazin Türevi Metal Komplekslerinin Kürleme Davranışlarının İncelenmesi

Benzoksazin türevi ve benzoksazin türevi metal komplekslerinin ısısal olarak halka açılma davranışları ısıtma işlem görmemiş, 120, 180 ve 230 °C’de iki saat bekletilen örneklerin FTIR analizleri yapılarak elde edilen FT-IR spektrumlarının karşılaştırılmasıyla gerçekleştirildi.

Benzoksazin türevlerinin ısısal halka açılma reaksiyonları FT-IR spektrumunda benzoksazinler için karakteristik olan 924 cm⁻¹ karakteristik oksazin halkasına bağlı benzen halkasının düzlem dışı eğilme titreşimleri (Dunkers J, 1995), 1132 ve 1106 cm⁻¹ asimetrik C-N-C eğilme titreşimleri (Liu ve ark., 2010), 1263-1213 arası ve 1035 cm⁻¹’de asimetrik ve simetrik Ar-O-C eğilme titreşimleri (Lin ve ark., 2009), 810 ve 880 cm⁻¹ 1,2,4-trisubstitue benzen ve 870 cm⁻¹ 1,2,4,5- tetra substitute benzen piklerinin zayıflaması ya da yok olması gözlemlenerek ısısal davranışları incelendi.

L¹B’nin ısıtma işlem sonucunda elde edilen FTIR spektrumlarına (Ek 13) göre 928 cm⁻¹ oksazin pikinin, 1152 ve 1096 cm⁻¹ C-N-C piklerinin, 1239 ve 1060 cm⁻¹ Ar-O-C eğilme piklerinin kürleme süresince azaldığı ve 180 °C’de tamamen yok olduğu gözlenmiştir.

L²B’nin ısıtma işlem sonucunda elde edilen FTIR spektrumuna göre (Ek 14) 934 cm⁻¹ oksazin pikinin, 1149 ve 1088 cm⁻¹ C-N-C piklerinin, 1239 ve 1068 cm⁻¹ Ar-O-C eğilme piklerinin kürleme süresince azaldığı ve 180 °C’de tamamen yok olduğu gözlenmiştir.

L³B’nin ısıtma işlem sonucunda elde edilen FTIR spektrumuna (Ek 15) göre 909 cm⁻¹ oksazin pikinin, 1160 ve 1096 cm⁻¹ C-N-C piklerinin, 1248 ve 1065 cm⁻¹ Ar-O-C eğilme piklerinin kürleme süresince azaldığı ve 180 °C’de tamamen yok olduğu gözlenmiştir.

Benzoksazin karakteristik piklerinin bütün benzoksazin türevleri için yaklaşık 180 °C’de yok olması halka açılma reaksiyonunun bu sıcaklık civarında gerçekleştiğini ayrıca 180 ve 230 °C deki spektrumlardaki piklerin daha yayvan oluşu ve pik keskinliğinin yok olması polimer yapısının oluştuğunu göstermektedir. Kırılma çalışması ile DSC analizinden elde edilen sonuçların birbiri ile uyum halinde olduğu görülmektedir.

Kırılma sırasındaki halka açılma sıcaklığı ve DSC sonuçları tabloda verildiği gibidir (çizelge 4.26).

Çizelge 4.8. Halka açılma sıcaklıklarının karşılaştırılması

Benzoksazin	Kırılma sıcaklığı	Tg	DSC t(°C)	
			Başlangıç/°C	Maksimum/°C
L ¹ B	120~180	60	130	180
L ² B	120~180	-	140	190
L ³ B	120~180	-	105	150,195

Kırılma öncesi ve sonrası elde edilen benzoksazin türevlerinin fotoğrafları eklerde verilmiştir. (Ek 46,47,48)

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu çalışmada, üç Schiff bazı ve bu Schiff bazları ile türevlendirilmiş üç yeni benzoksazin monomeri sentezlenmiştir. Schiff bazları ve benzoksazinlerin $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ile metal kompleksleri sentezlenmiş ayrıca benzoksazin türevlerinin farklı sıcaklıklardaki kurlenme davranışları incelenmiştir. Schiff bazları ve benzoksazin türevlerinin yapıları elementel analiz (C,H,N), FTIR, Raman, SEM, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, ve TGA-DTG/DSC ölçümleri ile karakterize edildi .Metal kompleksleri ATR-FTIR, Raman, SEM-EDX, TGA-DTG/DSC ve MP-AES ile aydınlatıldı.

Bunun için önce Schiff bazları 2,4-dihidroksi benzaldehit ile 1,3-propandiamin, m-ksililen diamin ve 1,3-sikloheksan bismetilamin kullanılarak sentezlendi. Daha sonra fenolik OH içeren Schiff bazları ile formaldehit ve anilinin halka kapanma reaksiyonu sonucu benzoksazin monomerleri sentezlendi. Sentezlenen benzoksazin monomerleri etüv ve kül fırını kullanılarak 120, 180 ve 230°C'deki termal davranışları incelendi.

Sentezlenen bileşiklerden Schiff bazlarının erime noktası 200-220 °C aralığında olup, benzoksazinlerin, Schiff bazı metal komplekslerinin ve benzoksazin metal komplekslerinin erime noktası 300°C'den daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Elementel analiz sonuçlarında hesaplanan bağıl element yüzdeleriyle elde edilen sonuçlar karşılaştırıldığında yakın değerler olduğu görüldü. Bunun sonucu olarak önerilen yapıların elementel analiz bulgularıyla uyumlu olduğu sonucuna ulaşıldı. Schiff bazları ile benzoksazin türevleri arasındaki yapısal morfolojideki farklılık, SEM görüntülerindeki farkla da desteklenmektedir. SEM görüntülerindeki farklılıklar hem Schiff bazlarının hemde benzoksazin türevlerinin birbirinden farklı yapılar olduğunu ve amaçlanan bileşiklerin sentezlendiğini göstermektedir. Sentezlenen metal komplekslerinin MP-AES ile yapılan analizleri sonucunda komplekslerin bulundurduğu metal yüzde oranları hesaplandı. Bileşiklerdeki metal ile kompleks oluşturabilecek ortaklanmamış elektrona sahip O ve N sayısının fazla olmasından dolayı teorik olarak önerilen yapılarda bulunması gereken metal yüzdesi analiz sonucundan az farklı çıkmıştır.

EDX Haritalama analizinde metal komplekslerinin Cu (II) ve N (azot) element dağılımları bileşiklerin farklı noktalarında taranması ile gerçekleştirildi.. Analiz

sonucunda Cu (II) ve N (azot) elementlerinin beklendiği gibi her tarafta homojen olarak dağıldığı görüldü.

Komplekslerin magnetik susseptibilite değerleri 1.5-1.8 B.M. aralığında olup metal komplekslerinin dinükleer yapıya sahip oldukları ve iki bakır atomunun birbirine asetat köprüsü üzerinden bağlandığı ve komplekslerin tümünün antiferromagnetik özelliğe sahip olduklarını göstermektedir. Sonuçların literatürle uyum halinde olduğu metal komplekslerinin sentezlendiğini, komplekslerin çözünürlüklerinin az olması ve bozunma noktalarının çok yüksek olması da bunların iç kompleksler halinde olduğunu göstermektedir.

ATR-FTIR analizinde Schiff bazları için karakteristik olan 1635 cm^{-1} bölgesinde Schiff bazı C=N gerilme titreşimlerinin varlığı ve yapıya özgü $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ geniş band hidroksil grubu, 3040 cm^{-1} aromatik CH gerilmesi, 2870 ve 2960 cm^{-1} alifatik CH gerilmesi, $1600\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ aromatik C=C gerilmesi, 1430 cm^{-1} $\text{-CH}_2\text{-C=O}$ için alifatik C-H düzlem içi eğilme, 1080 ve 1160 cm^{-1} monosubstitue aromatik C-H düzlem içi eğilme, 700 ve 750 cm^{-1} monosubstitue aromatic C-H düzlem dışı eğilme, 1132 ve 1106 cm^{-1} asimetrik C-N-C eğilme titreşimleri, 1,2,4-trisubstitue benzene, 1364 cm^{-1} 'de fenolik OH eğilme titreşimleri ve bu piklerin dışında benzoksazin türevleri için 924 cm^{-1} karakteristik oksazin halkasına bağlı benzen halkasının düzlem dışı eğilme titreşimleri $1263\text{-}1213\text{ cm}^{-1}$ arası ve 1035 cm^{-1} 'de asimetrik ve simetrik Ar-O-C eğilme titreşimleri, 810 ve 880 cm^{-1} , 870 cm^{-1} 1,2,4,5-tetra substitue benzene piklerinin varlığı yapıların sentezinin gerçekleştiğini göstermektedir. Metal komplekslerinde ise bazı karakteristik pikler dışında koordinasyondan dolayı C = N gerilme titreşiminin, C=C titreşimlerinin ve fenolik O-H eğilme titreşimlerinin daha düşük alana kayması, Cu-O ($472\text{-}478\text{ cm}^{-1}$) ve $400\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ Cu-N gerilme titreşimlerinin gözlenmesi metal komplekslerinin oluştuğunu göstermektedir. Edx görüntüleri MP-AES ve magnetic susseptibilite sonuçları birbirini destekler nitelikte olup metal komplekslerinin sentezlendiğini göstermektedir.

Schiff bazlarının yapıları $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ analizleri yardımıyla aydınlatıldı. Benzoksazin türevlerinin molekül yapıları büyük ve çözünürlükleri az olduğundan, $^1\text{H-NMR}$ 'da benzoksazin piklerinin bulunduğu bölge piklerin örtüşmesinden dolayı benzoksazin karakteristik pikleri tam olarak karakterize edilememiştir. Bunun yerine yalnızca $^{13}\text{C-NMR}$ analizi yapılmış ve benzoksazinler için

karakteristik olan oksazin karbonuna ait 52 ppm bölgesinde (Ar- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N-}$) piki ve yine oksazin halkasına ait 80 ppm bölgesindeki (O- $\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-N}$) piki ile 159.00ppm'deki azometin (2C, Ar- $\underline{\text{C}}\text{H}=\text{N-}$) karbon pikinin varlığı Schiff bazı ile türevlendirilmiş benzoksazin türevlerinin sentezlendiğini doğrulamaktadır.

TGA-DTG analizleri yapılarak sentezlenen Schiff bazları, benzoksazin türevleri ve metal komplekslerinin sıcaklığa bağlı bozunma davranışları incelendi. Benzoksazinlerin bozunması yavaş hızda ve geniş aralıkta gerçekleşmiştir. Bu davranış alev alma noktası bakımından bir avantajdır. Bozunmanın azar azar ve daha geniş bir sıcaklık aralığında ve daha yüksek sıcaklıklarda gerçekleşmesi kömürleşme verimini arttırmıştır. Yüksek kömürleşme verimi sentezlenen bileşiklerin yanmaya karşı dirençli malzemelerin üretiminde kullanılabilmesine olanak sağlayabileceği düşünülmektedir.

Analiz sonucunda bozunma reaksiyonlarının çok basamaklı bir kütle kaybı şeklinde ilerlediği, genel olarak alifatik amin bozunmasının 300 °C'ye kadar, Schiff bazı ve Mannich bazının bozunması 300-400 °C'de ve fenolik grubun buharlaşmasının 400°C'nin üzerinde olduğu gözlenmiştir.

Benzoksazin türevlerinin 800°C'deki kömürleşme verimleri %35, %49 ve %43 şeklinde olup kömürleşme verimleri baz alındığında, kararlılık sıralamasının $\text{L}^1\text{B} (\%35) < \text{L}^3\text{B} (\%43) < \text{L}^2\text{B} (\%49)$ şeklinde olduğu bulunmuştur.

Sınırlayıcı oksijen endeksi, TGA analizinde elde edilen kömürleşme veriminden yararlanılarak hesaplandı. Hesaplanan oksijen indekslerine göre sentezlenen bütün benzoksazinler yüksek oksijen indeksine sahip olup bu değerlere göre hepsinin yüksek bir alev direncine sahip olduklarını söyleyebiliriz.

Schiff bazlarının DSC termogramlarında herhangi bir ekzotermik pik gözlenmezken, benzoksazin türevlerinin literatürde belirtilen sıcaklıklardan daha düşük sıcaklıklarda ekzotermik halka açılma piki verdiği ve polimerleşmenin bu sıcaklıkta başladığı belirlenmiştir.

Benzoksazin türevlerinin ısısal halka açılma reaksiyonları FT-IR spektrumunda benzoksazinler için karakteristik olan 924 cm^{-1} karakteristik oksazin halkasına bağlı benzen halkasının düzlem dışı eğilme titreşimleri (Dunkers J, 1995), 1132 ve 1106 cm^{-1} asimetrik C-N-C eğilme titreşimleri (Liu ve ark., 2010), 1263 - 1213 arası ve 1035 cm^{-1} 'de asimetrik ve simetrik Ar-O-C eğilme titreşimleri (Lin ve ark., 2009), 810 ve 880

cm^{-1} 1,2,4-trisubstitue benzen ve 870 cm^{-1} 1,2,4,5 tetra substitute benzen piklerinin zayıflaması ya da yok olması gözlemlenerek ısısal davranışları incelendi.

Benzoksazin karakteristik piklerinin bütün benzoksazin türevleri için yaklaşık 180°C de yok olması halka açılma reaksiyonunun bu sıcaklık civarında tamamlandığını ayrıca 180 ve 230°C deki spektrumlardaki piklerin daha yayvan oluşu ve pik keskinliğinin yok olması polimer yapısının oluştuğunu göstermektedir. Kırılma çalışması ile DSC analizinden elde edilen sonuçların birbiri ile uyum halinde olduğu görülmektedir.

Yapılan çalışmalar sonucunda çalışmanın amacına uygun olarak, sentezlenmesi düşünülen Schiff bazları, benzoksazin türevleri ve onların metal kompleksleri başarılı bir şekilde sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Sentezlenen benzoksazin türevlerinin düşük sıcaklıklarda halka açılma reaksiyonu vermesi, yüksek kömürleşme verimi ve yüksek oksijen indeksine sahip olması bu türevleri değerli kılmaktadır. Sentezlenen benzoksazin türevlerinin amacına yönelik diğer çalışmalarda değerlendirilebileceği ve polibenzoksazin kimyasına ve sanayii'ye bir katkı sağlayacağı kesindir.

KAYNAKLAR

- Agag, T., Takeichi T., 2003. Synthesis and characterization of novel benzoxazine monomers containing allyl groups and their high performance thermosets. **Macromolecules**, 36: 6010- 6017.
- Agag, T., Takeichi T., 2001. Novel Benzoxazine Monomers Containing p-Phenyl Propargyl Ether: Polymerization of Monomers and Properties of Polybenzoaxines. **Macromolecules**, 34(21):7257.
- Agag, T., Takeichi, T., 2006. Preparation, characterization and polymerization of maleimidobenzoxazine monomers as a novel class of thermosetting resin. **J. Polym Sci A Polym Chem**, 44(4):1424.
- Agag, T., Arza, A.R., Maurer, F.H.J., Ishida, H., 2010. Primary amine-functional benzoxazine monomers and their use for amide-containing monomeric benzoxazines. **Macromolecules**, 43, 2748-2758.
- Ali, M. A., Livingstone S. E. and Phillips D. J., 1973. Metal chelates of dithiocarbazic acid and its derivatives. VI. Antiferromagnetic and ferromagnetic interactions in some copper(II) complexes of salicylaldehyde and acetylacetone Schiff bases derived from s-methyldithiocarbamate. **Inorg. Chim. Acta**, 7, 179.
- Andreu, R., Reina, J. A., Ronda, J. C., 2008. Carboxylic Acid-Containing Benzoxazines as Efficient Catalysts in the Thermal Polymerization of Benzoxazines. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, Vol. 46, 6091–6101.
- Baqar, M., Agag, T., Ishida, H., Qutubuddin S., 2011 Poly(benzoxazine-co-urethane)s: A new concept for phenolic/urethane copolymers via one-pot method. **Macromolecules**, 52,307-317.
- Batley, G. E., Graddon, D. P., 1967. Studies in the stereochemistry of zinc(II). V. Zinc complexes with N-alkylsalicylaldehydes. **Aust. J. Chem.**, 20, 877.
- Bekheit, M. M., Ibrahim K. M., 1986. Synthesis of some transition metal complexes derived from 1-valeroyl-4-phenyl-3-thiosemicarbazone. **Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.**, 16, 1135.
- Biyiklioglu, Z., Bas, H., 2015. Synthesis and electrochemistry of non-aggregated axially disubstituted silicon phthalocyanines bearing benzoxazine substituents. **Inorganica Chimica Acta**, 427,293–298.
- Burke, W.J., 1949. 3,4-Dihydro-1,3,2H-Benzoxazines. Reaction of p-Substituted Phenols with N,N-Dimethylolamines. **Journal of American Chemical Society**, 71, 609-612.
- Burke, W.J., Bishop, J.L., Glennie, E.L.M., Bauer, W.N., 1965. A New Aminoalkylation Reaction. Condensation of Phenols with Dihydro-1,3-aioxazines. **Journal of Organic Chemistry**, 30, 3423-3427.
- Burke, W.J., Glennie, E.L., Weatherbee, C., 1964. Condensation of Halophenols with Formaldehyde and Primary Amines. **Journal of Organic Chemistry**, 24, 909-912.
- Chutayothin, P., Ishida, H., 2010. Cationic ring-opening polymerization of 1,3-benzoxazines: mechanistic study using model compounds. **Macromolecules**, 43:4562-72
- Chaisuwan, T., Komalwanich, T., S, Luangsukrerk., Wongkasemjit, S., 2010. Removal of heavy metals from model wastewater by using polybenzoxazine aerogel. **Desalination**, 256-108.

- Cid, J. A., Wang, Y. X. and Ishida, H., 1999. Cationic polymerization of benzoxazine monomers by boron trifluoride complex. **Polym. Compos**, 7, 409-420.
- Copaja, S. V., Nicol, D., Wratten, S. D., 1999. Accumulation of hydroxamic acids during wheat germination. **Phytochemistry**, 50,17-24.
- Corcuera, L. J., Woodward, M. D., Helgeson, J. P., Kelman, A., Upper, C. D., 1978. 2,4-Dihydroxy-7-methoxy-2H-1,4-benzoxazin-3(4H)-one, an Inhibitor from Zea mays with Differential Activity against Soft Rotting Erwinia Species. **Plant Physiol**, 61, 791-795.
- Divivedi, J. S. and Agarwala U. , 1973. 3,4,5-pyridazine trithiol as complexing agent [complexes of copper(II), nickel(II), cobalt(II), iron(III) and chromium(III)]. **J. Inorg. Nuclear Chem.**, 35, 2229.
- Dong, WK., Liu, GH., Sun, YX., Dong, XY., Gao, XH., 2012. A Dinuclear Copper(II) Complex Based On the Bisoxime Ligand 5,5'-Dimethoxy-2,2'-[(ethylene)dioxybis (nitrilomethylidyne)]diphenol: Synthesis, Crystal Structure and Spectral Properties. **Z. Naturforsch.**, 67b, 17 – 22
- Drozdak, R., Allaert, B., Ledoux, N., Dragutan, I., Dragutan, DU, X.D., and YU, X.D., 1997. Synthesis of catalytically active polymer-bound Schiff base manganese complexes for selective epoxidation of unfunctionalized olefins. **Journal of Polymer Science**, 35; 3249-3254.
- Dunkers, J., Ishida, H.,1995. Vibrational assignments of 3-alkyl-3,4-dihydro-6-methyl-2H-1,3-benzoxazines in the fingerprint region. **Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.**, 51(6):1061.
- Dunkers, J., Ishida, H., 1995. Vibrational assignment of N,N-bis(3,5-dimethyl-2-hydroxy-benzyl) methylamine in the fingerprint regine. **Spectrochim Acta**, 51:855-67.
- Dunkers, J., Ishida H., 1999. Reaction of Benzoxazine-Based Phenolic Resins with Strong and Weak Carboxylic Acids and Phenols as Catalysts. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, Vol. 37, 1913–1921.
- Espinosa, M. A., Cadiz, V. and Galia, M., 2004. Development of novel flame-retardant thermosets based on benzoxazine-phenolic resins and a glycidyl phosphinate. **J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.**, 42, 279-289.
- Fenimore, C.P., 1975. Candle-type test for flammability of polymers.(M. Lewin, S.M. Atlas, and E.M. Pearce) In Flame-retardant polymeric materials. **Plenum**, Vol. 1, p.371-397, New York.
- Figgis, B. N. and Martin, R. L., 1956. Magnetic studies with copper(II) salts. Part I. Anomalous paramagnetism and δ -bonding in anhydrous and hydrated copper(II) acetates. **J. Chem. Soc.**, 3837.
- Fukuhara, C., Asato E., Shimoji T., Katsura K., Mori M., Matsumoto K., Ooi S., 1987. Mixed oxidation state trinuclear cobalt complexes with bridging sulphito and Schiff-base ligands. Part 1. Preparation of the complexes $[\text{CoII}(\mu\text{-SO}_3)_2(\mu\text{-L})_2\text{COIII}_2(\text{ROH})_2](\text{L} = \text{Schiff base anion, R} = \text{alkyl})$ and structure determination of $[\text{CoII}(\mu\text{-SO}_3)_2(\mu\text{-}\alpha,\alpha'\text{-Me}_2\text{-salpd})_2\text{CoIII}_2(\text{PrnOH})_2] \cdot 2\text{PrnOH}$. **J. Chem. Soc., Dalton Trans.**, 1987. 1305.
- Grande, F., Brizzi, A., Garofalo, A., Aiello, F., 2013. Active manganese dioxide promoted cyclization of orto-(1H-pyrrol-1-yl)aryl and heteroaryl carboxylic acids to 5H- pyrrolo[1,2-a][3,1] benzoxazin-5-one derivatives. **J. Org. Chem.**, 29, 909-912.

- Gardziella, A., L.A. Pilato, A. Knop., 1999. Phenolic Resins: Chemistry, Applications, Standardization, Safety and Ecology, 2nd, Springer,. high-performance polybenzoxazines. **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.**, 37, 3257-3268, Berlin.
- Ghosh, NN., Kiskan, B., Yagci, Y., 2007 Polybenzoxazines—new high performance thermosetting resins: synthesis and properties. **Progress in polymer Science**, 32 (11), 1344-1391
- He, XY., Wang, J., Wang, YD., Liu, CJ., Liu, WB., Yang, L., 2013. Synthesis, thermal properties and curing kinetics of fluorine diamine-based benzoxazine containing ester groups. **European Polymer Journal**, 49 2759–2768
- Holly, F. W. & Cope, A. C., 1944. Condensation Products of Aldehydes and Ketones with O-Aminobenzyl Alcohol and O-Hydroxybenzylamine. **Journal of the American Chemical Society**, 66 (11), 1875-1879.
- Horrocks, A.R., Tunc, M., Price, D., 1989. The burning behaviour of textiles and its assessment by oxygen-index methods. **Textile Progress**, 18(1-3) 1-205.
- Huang, J., Zhang, J., Wang, F., Huang, F., Du, L., 2006. The curing reactions of ethynyl-functional benzoxazine. **Reac. Func. Poly.**, 66,1395–1403.
- Ishida, H., T. Agag., 2011. Handbook of Benzoxazine Resins:Overview and Historical Background of Benzoxazine Research(I. Hatsuo, A. Tarek), **Elsevier**, Amsterdam.
- Ishida, H. and Allen, D. J., 1996. Physical and Mechanical Characterization of near-Zero Shrinkage Polybenzoxazines. **Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics**, 34 (6), 1019-1030.
- Ishida, H., 1996. Process for preparation of benzoxazine compounds is solventless systems. **U.S. Patent.**, 5,543.
- Jotham, R. W., Kettle S. F. A. , 1969. The importance of metal–metal bonding in the antiferromagnetism of copper(II) acetate monohydrate. **J. Chem. Soc. D.**, 258-259.
- Kanatomi, H., Murase, I., 1970. Reaction of Salicylamine with Alpha-Dicarbonyl Compounds .2. Formation of 2,2'-Bibenz-1,3-Oxazines. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 43, 226-231.
- Kandola, B K., Horrocks A R., 2004. Composites. In: Fire retardant materials.(A.R. Horrocks and D. Price). **Woodhead Publishing Limited**. Cambridge England, Washington, pp195.
- Kasapoglu, F., Cianga, I., Yagci, Y. and Takeichi, T., 2003. Photoinitiated Cationic Polymerization of Monofunctional Benzoxazine. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 41(21), 3320-3328.
- Katritzky, A.R., Xu, Y.J., Jain, R., 2002, A Novel Dilithiation Approach to 3,4-Dihydro-2H-1,3-benzothiazines, 3,4-Dihydro-2H-1,3-benzoxazines, and 2,3,4,5-Tetrahydro-1,3-benzothiazepines. **Journal of Organic Chemistry**, 67, 8234-8236.
- Kobayashi, K, Hashimoto, H., Matsumoto, M., Inouchi, H., 2014. Division of Applied Chemistry, Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Tottori University, 4-101 Koyama-minami,Tottori, 680-8552, Japan.
- Khan, T. A., Shagufta, M., 1999, Transition metal ion directed bimetallic macrocyclic complexes. **Trans. Met. Chem.**, 24: 669-671.

- Kimura, H., Matsumoto, A., Sugito, H., Hasegawa, K., Ohtsuka, K., Fukuda, A., 2001. New thermosetting resin from poly(p-vinylphenol) based benzoxazine and epoxy resin. **Journal of Applied Polymer Science**, 79, 555-565.
- Kiskan, B., Koz ,B., Yagci, Y., 2009. Synthesis and Characterization of Fluid 1,3-Benzoxazine Monomers and Their Thermally Activated Curing. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**, Vol. 47, 6955–6961.
- Kiskan, B., Yagci, Y., 2008. Synthesis and characterization of thermally curable polyacetylenes by polymerization of propargly benzoxazine using rhodium catalyst. **Polymer**, 49(10):2455.
- Kiskan, B., Aydoğan, B., and Yagci, Y., 2009. Synthesis, characterization, and thermally activated curing of oligosiloxanes containingbenzoxazine moieties in the main chain. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 47, 804-811.
- Kiskan, B., Colak, D., Muftuoglu, AE., Cianga, I., Yagci, Y., 2005. Synthesis and Characterization of Thermally Curable Benzoxazine Functionalized Polystyrene Macromonomers. **Macromolecular Rapid Communication**, 26, 819-824.
- Kiskan, B., Yagci, Y., and Ishida, H., 2008. Synthesis, characterization,, and properties of new thermally curable polyetheresters containing benzoxazine moieties in the main chain. **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry**, 46, 414-420.
- Kohawole G.A., Patel K. S., 1981. The stereochemistry of oxovanadium(IV) complexes derived from salicylaldehyde and polymethylenediamines. **J. Chem Soc., Dalton.Trans.**, 2, 1241 – 1245.
- Kokot E. Martin R. L., 1964. Metal Atom Clusters in Oxide Systems.**Inorg. Chem.**, 3, 1303.
- Koul, V., Mohammed, R., Kuckling, D., Adler, H.J.P., Choudhary, V., 2011. Interpenetrating polymer network (IPN) nanogels based on gelatin and poly(acrylic acid) by inverse miniemulsion technique: Synthesis and characterization. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 83: 204-213.
- Kovacic,J.E.,1967. The C=N stretching frequency in the infrared spectra of Schiff's base complexes—I. Copper complexes of salicylidene anilines **Spectrochim. Acta A.**, 23, 183.
- Köksal, H., 1999. Yeni İmin-Oksim Ligandlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması. **F.Ü. Doktora Tezi**, 105s., Elazığ.
- Landee, C.P., 1988. Insulating Magnetic Chains: Recent Models and Materials. (Delhaes P., Drillon M.). Organic and Inorganic Low-Dimensional Crystalline Materials. **NATO ASI Series (Series B: Physics)**, Vol 168, Springer, Boston, MA.
- Li, S.F., T. Zou., 2012. Synthesis, characterization of new carboxylic acid-containing benzoxazine and its cocuring behaviors with bisoxazoline. **J. Applied Polym. Sci.**,123: 922-928.
- Li, W., Jing, S. , Wang, S., Wang, C. , Xie, X ., 2016. Experimental investigation of expanded graphite/phenolic resin composite bipolar plate. **International Journal of Hydrogen Energy**, 4 1, 16240 -16246.
- Lin, CH., Chang, SL., Hsieh ,CW., Lee, HH., 2008. Aromatic diamine-based benzoxazines and their high performance thermosets. **Polymer**, 49:1220-9.
- Lin, C. H., Lin, H. T., Chang, S. L., Hwang, H. J., Hu, Y. M., Taso, Y. R., and Su, W. C., 2009. Benzoxazines with tolyl, p-hydroxyphenyl or p-carboxyphenyl linkage

- and the structure–property relationship of resulting thermosets. **Polymer**, 50, 2264-2272.
- Liu, Y.I, Yu, J.M., Chou, C.I., 2004. Preparation and properties of novel benzoxazine and polybenzoxazine with maleimide groups. **J. Polym. Sci. A Polym. Chem.**, 42(23):5954
- Ying-Ling, Liu. and Juin-Meng, Yu., 2006. Cocuring behaviors of benzoxazine and maleimide derivatives and the thermal properties of the cured products. **J. Polym. Sci. A Polym. Chem.**, 44(6):1890.
- Low, H.Y., Ishida, H., 1999. Structural effects of phenols on the thermal and thermooxidative degradation of polybenzoxazines. **Polymer**, 40:4365-76.
- Luo, M., Li, Y., Sang, S., Zhao, L., Jin, S., Li, Y., 2012. In situ formation of carbon nanotubes and ceramic whiskers in Al₂O₃-C refractories with addition of Ni-catalyzed phenolic resin. **Mater Sci. Eng. A.**, 558: 533-42.
- Ma Y., Wang J., Xu Y., Wang C., Chu F., 2013. Preparation and characterization of phenolic foams with eco-friendly halogen-free flame retardant. **J. Therm. Anal. Calorim.**, 114-1143–1151.
- Makarevich, N.I., Sushko, N.I., Ivanov, A.I., Lingart, E.N., Glazova, T.I., Prutkov, L.M., 1977. Pyrolysis of some commercial phenol-formaldehyde bonding agents. **J. Appl. Spectrosc.**, 26(4):531-5.
- McDonagh, A.F.; Smith, H.E., 1968. Ring-chain tautomerism of derivatives of ohydroxybenzylamine with aldehydes and ketones . Nuclear magnetic resonance spectra of immonium ions. **J. Org. Chem.**, 33:8-12
- Mehrotra, K.N ., Mehta, V.P., Nagar, T.N ., 1973. Magnetic and Optical Studies of Copper Caprylate in Dioxane-Ethanol Mixtures. **Z. Naturforsch.**, 28, 101-103 .
- Minami, Y., Kanda, M., Sakai, M., Hiyama, T., 2015. Palladium-catalyzed annulation of alkynyl aryl ethers with isocyanates through o-C-H cleavage. Synthesis of solid-state emissive 2-methylidene-2H-1,4-benzoxazin-3(4H)-ones. **Tetrahedron**, 71, 4522-4534.
- Nakamoto, K., 1986. Coordination Compounds. In *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 4th Ed.; John Wiley and Sons, Inc.: New York.
- Namsan, O. S.M., 2001. **Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem**, 31(8), 1433-1442.
- Nair, V., Dhar, P., Vinu, R., 2016. Production of phenolics via photocatalysis of ball milled lignin-TiO₂ mixtures in aqueous suspension . **RSC Advances: An International Journal to Further the Chemical Sciences**, 6,22,18204-18216.
- Nelson, M.I., 2001. A dynamical systems model of the limiting oxygen index test: II. Retardancy due to char formation and addition of inert fillers. **Combustion Theory and Modelling**, 5 59-83.
- Nigel, S.J., Brown, J.R., 1998. Flexural and interlaminar shear properties of glass-reinforced phenolic composites. **Compos. Part A.**, 29, 939–946
- Ning, X., Ishida, H., 1994. Phenolic materials via ring-opening polymerization: Synthesis and characterization of bisphenol-A based benzoxazines and their polymers . **J. Polym. Sci.: Part A Polym. Chem.**, 32 , 1121.
- Nutt, H., S., 2003. Mechanical characterization of short fiber reinforced phenolic foam. **Composites Part A**, 34, 899–906.
- Olsen, C. E., Patkar, S. A., Parmar, V. S., 2006. Synthesis and lipase catalyzed resolution studies on novel (±)-2-(2-acetoxyethyl)-4-arylmethyl-3-oxo-3,4-

- dihydro-2H-1,4 benzoxazine-6-carboxylates. **J. Mol. Catal. B Enzym**, 4, 101–110.
- Orgel, L.E., 1960. An Introduction to The Transition-Metal Chemistry Ligand Field. 300s.
- Patai, S., 1970. Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. **Wiley, New York**, pp. 238-47,
- Popovic, Z., Roje, V., Pavlovic, G., Matkovic, C.D., Giester, G., 2001. The first example of coexistence of the ketoamino-enolimino forms of diamine Schiff base naphthaldimine parts: the crystal and molecular structure of N,N-bis(1-naphthaldimine)-o-phenylenediamine chloroform(1/1)solvate at 200K. **J. of Mol. Struc.**, 597,39-47.
- Prasad, A. K., Mukherjee, C., Sharma, D., Rastogi, S., Mangalam, A., Jha, A., R. Andreu, J.A. Reina, J.C. Ronda., 2008. **J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.**, 46, 6091.
- Ramesh, R., Sivagamasundari, M., 2003. Synthesis, Spectral and Antifungal Activity of Ru(II) Mixed-Ligand Complexes. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and NanoMetal Chemistry**, 33, 899-910.
- Rao, B.S., Reddy, K.R., Pathak, S.K., Pasala, A.R., 2005. Benzoxazine-epoxy copolymers: Effect Publications of molecular weight and crosslinking on thermal and viscoelastic properties. **Polymer International**, 54(10):1371.
- Riess, G., Schwob, M.J., Guth, G., Roche, M., Lande, B., 1985. In: Advances in polymer synthesis (Culbertson M.B., McGrath E.J.). **Plenum**, p. 7-49, New York.
- Russell, V.M., Koenig, J.L., Low, H.Y., Ishida, H., 1998. Study of the characterization and curing of benzoxazines using ¹³C solid-state nuclear magnetic resonance. **J. of Apply Polymer Science**, 70, 1413–1425.
- Scovill, J.P., Klayman, D., and Franchino, F., 1982. 2-acetylpyridine thiosemicarbazones. 4. complexes with transition metals as antimalarial and antileukemic agents. **J. Med. Chem.**, 25, 1261.
- Sen, S., Mitra, S., Luneau, D., El Fallah, M. S., Ribas, J., 2006. Synthesis, crystal structure and magnetic properties of two new manganese Schiff base complexes [Mn₂(L₁)₂(NCS)₂] and [Mn(L₂)(N₃)(H₂O)] [{L₁H = C₁₃H₁₀N₂O₂}; {L₂H₂ = C₁₉H₂₂N₂O₄}] . **Polyhedron**, 25, 2737–2744.
- Shen, S.B. and Ishida, H., 1999. Dynamic mechanical and thermal characterization of high-performance polybenzoxazines. **J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.**, 37, 3257-3268.
- Stamatin, I., Morozan, A., Dumitru, A., Ciupina, V., Prodan, G., Niewolski, J., 2007. The synthesis of multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) by catalytic pyrolysis of the phenol-formaldehyde resins. **Physica E**, 37(1-2): 44-8.
- Stuart, B., 2004. Infrared spectroscopy: Fundamentals and applications John Wiley & Sons, Ltd). New York.
- Su, Y.C., Chen, W.C., Ou, K.L., Chang, F.C., 2005. Study of the morphologies and dielectric constants of nanoporous materials derived from benzoxazine-terminated poly(epsilon-caprolactone)/ polybenzoxazine co-polymers. **Polymer**, 46, 3758-3766. .
- Takeichi, T., Kano, T., and Agag, T., 2005. Synthesis and thermal cure of high molecular weight polybenzoxazine precursors and the properties of the thermosets. **Polymer**, 46, 12172-12180.

- Tasdelen, M.A., Kiskan, B., Yagci, Y., 2006. Photoinitiated free radical polymerization using benzoxazines as hydrogen donors. **Macromol Rapid Communication**, 27, 1539-1544.
- Thangadurai, T.D., Gowr, M., Natarajan, K., 2002. Synthesis and Characterisation of Ruthenium(III) Complexes Containing Monobasic Bidentate Schiff Bases and Their Biological Activities. **Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry**, 32, 329-343.
- Tokii, T., Muto, Y., Imai, K., Janassen, H. B., 1973. Magnetic and spectral studies on copper(II) halide complexes with N-ethanolsalicylideneimines. **J. Inorg. Nucl.Chem**, 35, 1539.
- Tumer, M., Koksall, H., Sener, M. K., 1999. Antimicrobial activity studies of the binuclear metal complexes derived from tridentate **Schiff base ligands**. **Trans. Met. Chem**, 24, 414 – 420.
- Turpin, E.T., D.T. Thrane., 1988. Benzoxazine functional cathodic electrocoat resins and process. **U.S. Pat**, 4,719,253,.
- Venkatapathy, E., Laub, B., Hartman, G.J., Arnold, J.O., Wright, M.J., Allen, G.A., 2009. Thermal protection system development, testing, and qualification for atmospheric probes and sample return missions: examples for Saturn, Titan and Stardust-type sample return. **Adv. Space Res.** 44, 138e150
- Van Krevelen, DW., 1975. Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials. **Polymer**, 16: 615.
- Walter, J.P., Dartiguenave, M., Dartiguenave, Y., 1973. Etudes physicochimiques et spectres électroniques des halogeno acetates de vanadyle. **J. Inorg. Nuclear Chem**, 35, 9,3207-3217
- Wang, Y. X., Ishida, H., 1999. Cationic Ring-Opening Polymerization of Benzoxazines. **Polymer** 40, 4563– 4570.
- Wang, Y. X., Ishida, H., 2000. Synthesis and properties of new thermoplastic polymers from substituted 3,4-dihydro-2H-1,3-benzoxazines. **Macromolecules**, 33, 2839-2847.
- Wang, Y.X. and Ishida, H., 2002. Development of low-viscosity benzoxazine resins and their polymers. **Journal of Applied Polymer Science**, 86, 2953-2966.
- Wirasate, S., Dhumrongvaraporn, S., Allen, D.J. and Ishida, H., 1998. Molecular origin of unusual physical and mechanical properties in novel phenolic materials based on benzoxazine chemistry. **J. Appl.Polym. Sci.**, 70, 1299-1306.
- Wu H. L., Li, K., Sun, T., Kou, F., Jia, F., Yuan J. K., Liu, B., Qi, B. L.,2011. Synthesis, structure, and DNA-binding properties of manganese(II) and zinc(II) complexes with tris(*N*-methylbenzimidazol-2-ylmethyl)amine ligand. **Trans Met Chem**, 36, 21 – 28.
- Wu, X., Liu, SZ., Tian, DT., Qiu, JJ., Liu, CM., 2011. Well-defined organiceinorganic hybrid benzoxazine monomers based on cyclotriphosphazene: synthesis, properties of the monomers and polybenzoxazines. **Polymer**, 52:4235-45.
- Xu, S., Qiao, G., Li, D., Yang, H., Liu, Y., Lu T., 2009. Reaction for mingofsiliconcarbide ceramic using phenolic resin derived poroscarbonpreform. **J.Eur.Ceram. Soc.** 29,2395–2402.
- Xu, S.,G.Qiao,H.Wang,D.Li,T.Lu., 2008. Preparation of mesoporouscarbon derived from mixtures of phenol-formaldehyderesinandethyleneglycol. **Mater.Lett.** 62,3716–3718.

- Yasuyuki, Shudo, Atsushi Izumi, Katsumi Hagita, Toshio Nakao, Mitsuhiro Shibayama 2016. Large-scale molecular dynamics simulation of crosslinked phenolic resins using pseudo-reaction model. **Polymer**, 103, 261-276.
- Yagci, Y., Kiskan, B., and Ghosh, N., 2009. Recent advancement on polybenzoxazine—a newly developed high performance thermoset. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 47, 5565-5576.
- Yeap, G.Y., Ha, S.T., Ishizawa, N., Suda, K., Boey, P.L., Mahmood, W.A.K., 2003. Synthesis, crystal structure and spectroscopic study of para substituted 2-hydroxy-3-methoxybenzalideneanilines. **Journal of Molecular Structure**, 658, 87-99.
- Yildirim, A., B. Kiskan, A.L. Demirel, Y. Yagci., 2006. Synthesis, characterization and properties of naphthoxazine-functional poly(propyleneoxide). **European Polymer Journal**, 42, 3006.
- Zhu, B., Wei, G., Li, X., Ma, Z., Wei, Y., 2013. Preparation and growth mechanism of carbon nanotubes via catalytic pyrolysis of phenol resin. **Mater Res Innov**, 18(4): 267-72.
- Zhang, ZG., Li, M., Pan, YS., Sun, ZJ., 2004. Thermal Properties of Novel PMR Polyimides Prepared by Copolymerisation, **Polymers & Polymer Composites**, Vol. 12, No. 5,

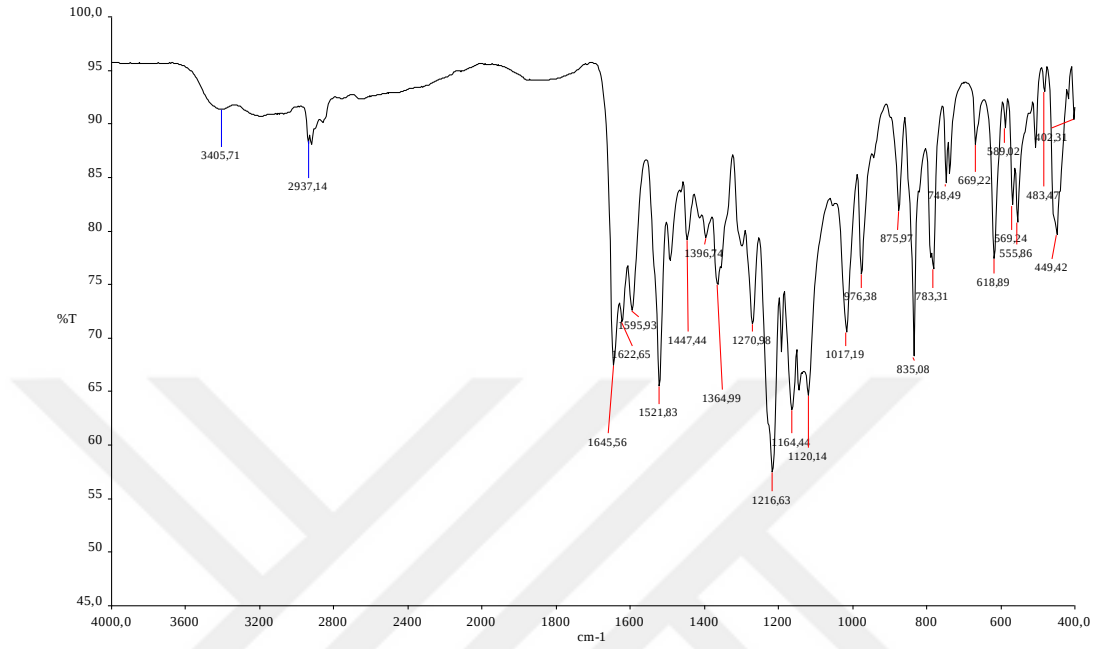
ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1988 yılında Suudi Arabistan/Tebuk’ da doğdu. İlkokul, Ortaokul ve Lise öğrenimini Hatay’da tamamladı. 2008 yılında Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü’ nü kazandı. 2014 yılında Adana Çukurova Üniversitesinden mezun oldu. 2014 yılı güz döneminde Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Organik Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans öğrenimine başladı.

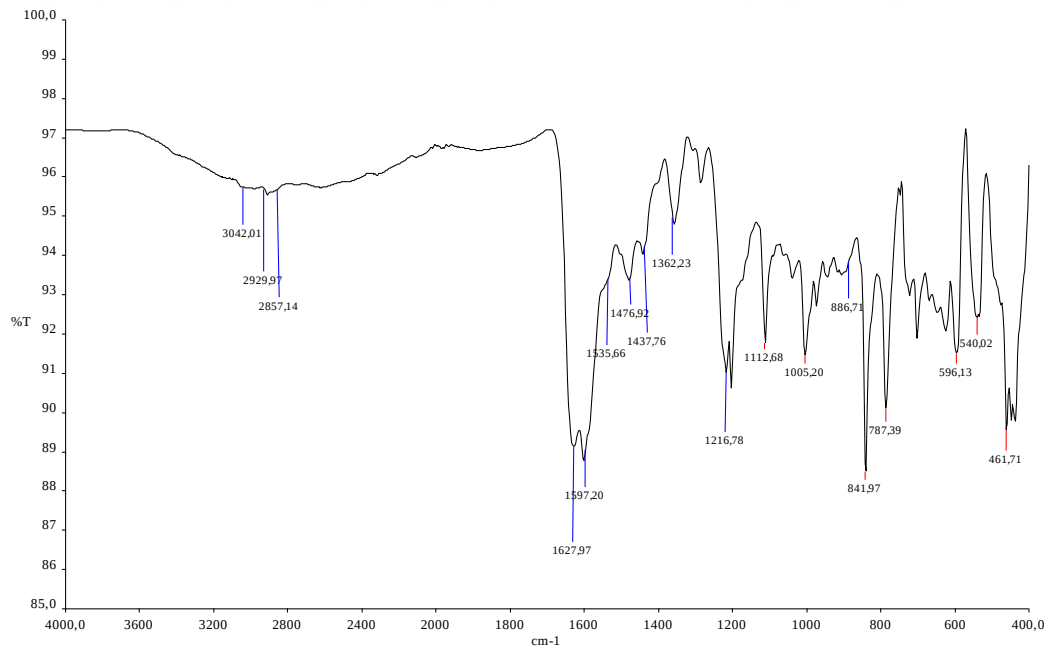


EKLER

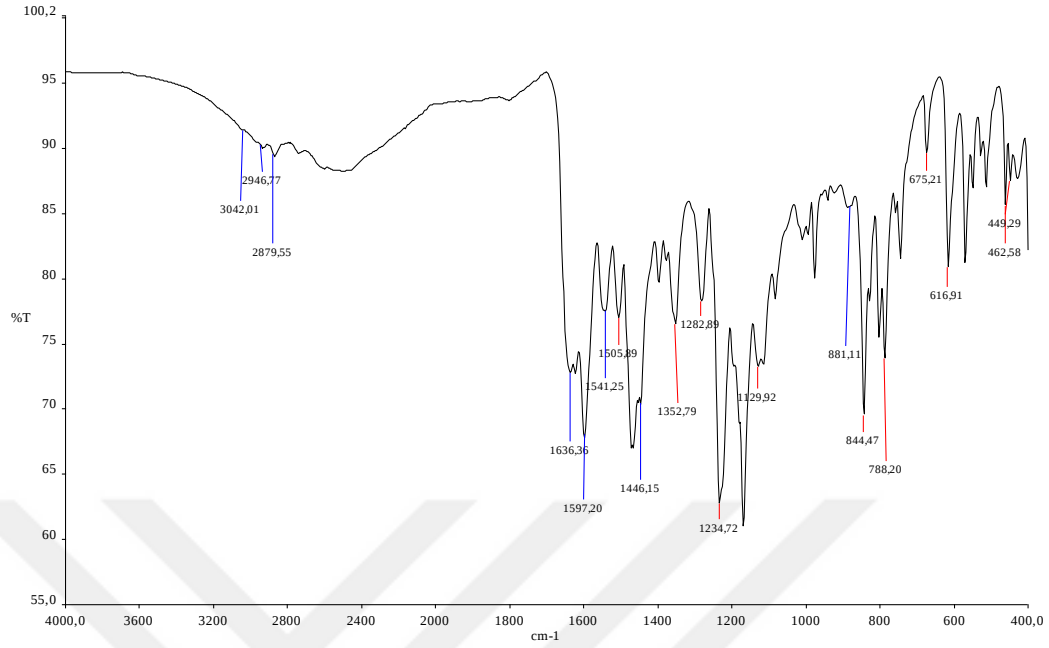
Ek 1. L¹'in FT-IR Spektrumu



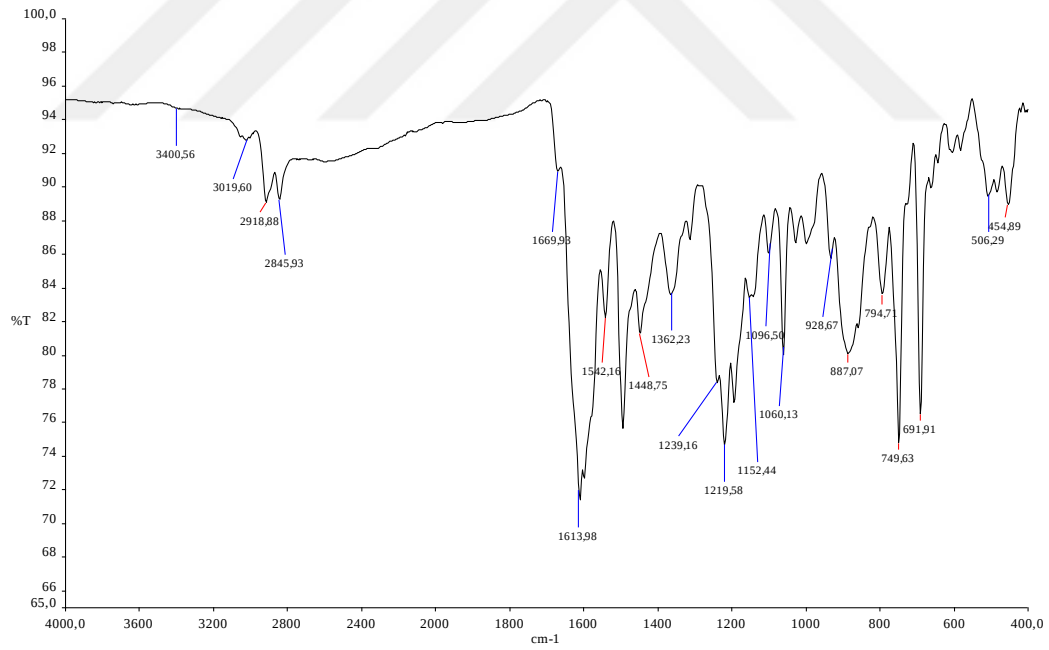
Ek 2. L²'nin FT-IR Spektrumu



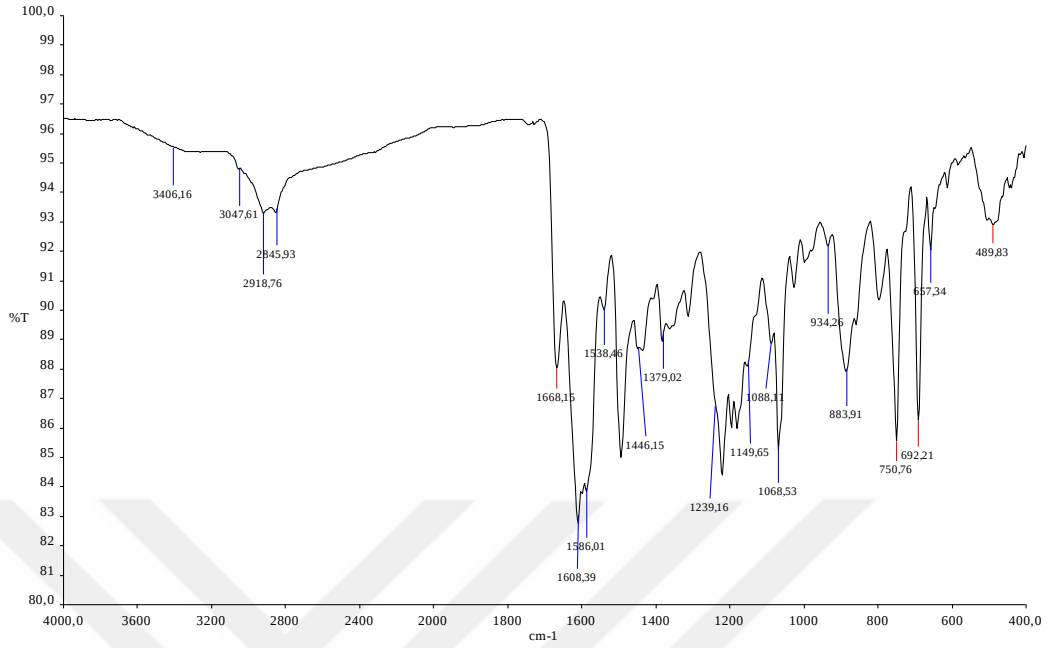
Ek 3. L³'ün FT-IR Spektrumu



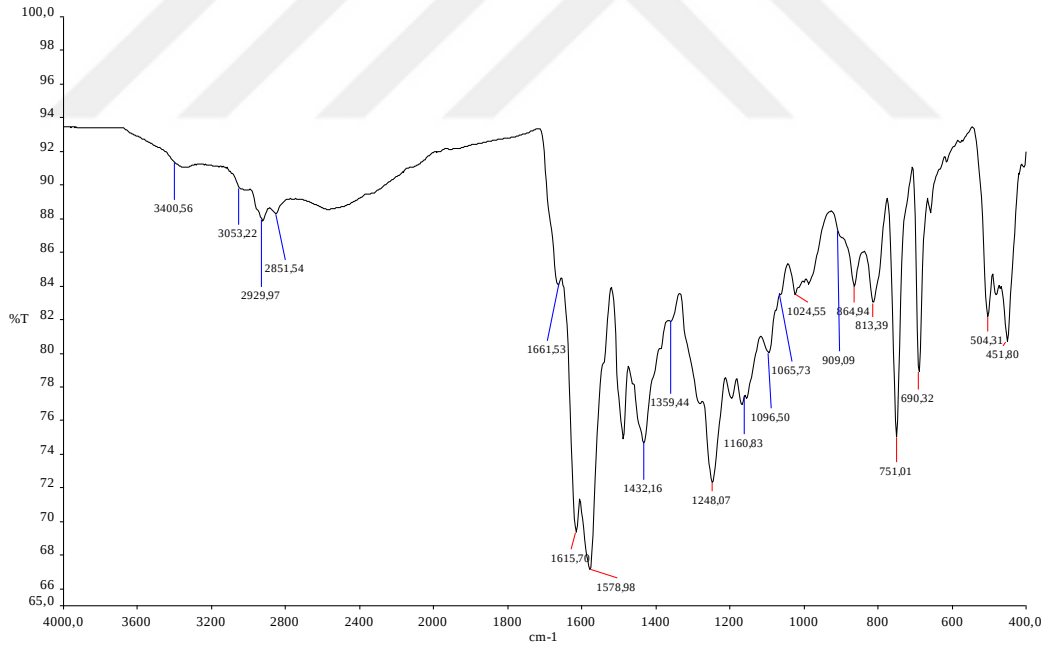
Ek 4. L¹B'in FT-IR Spektrumu



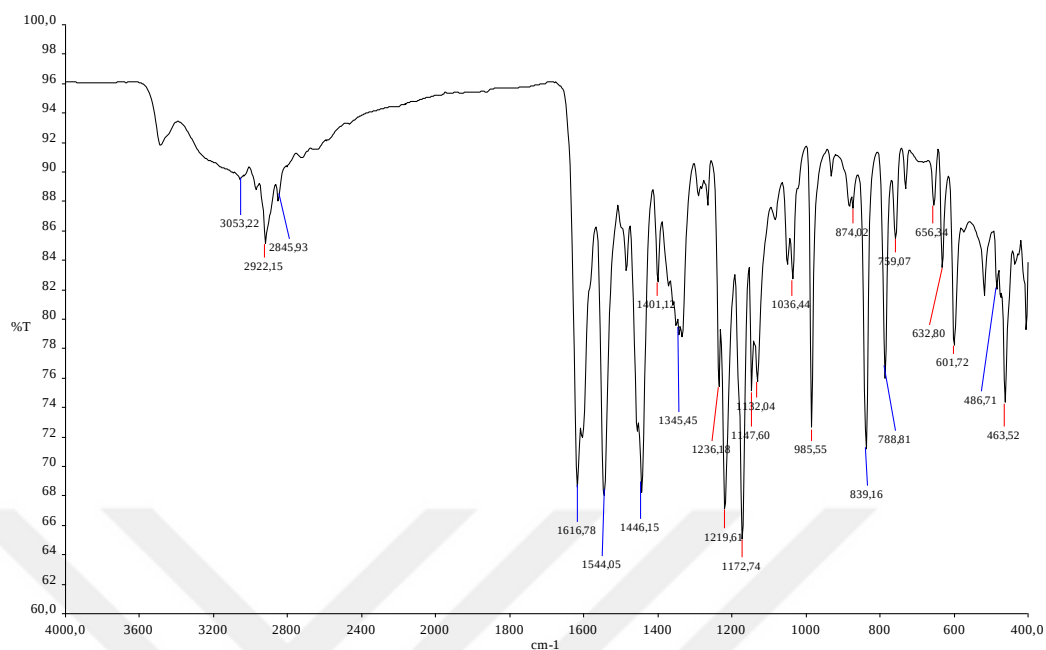
Ek 5. L²B'nin FT-IR Spektrumu



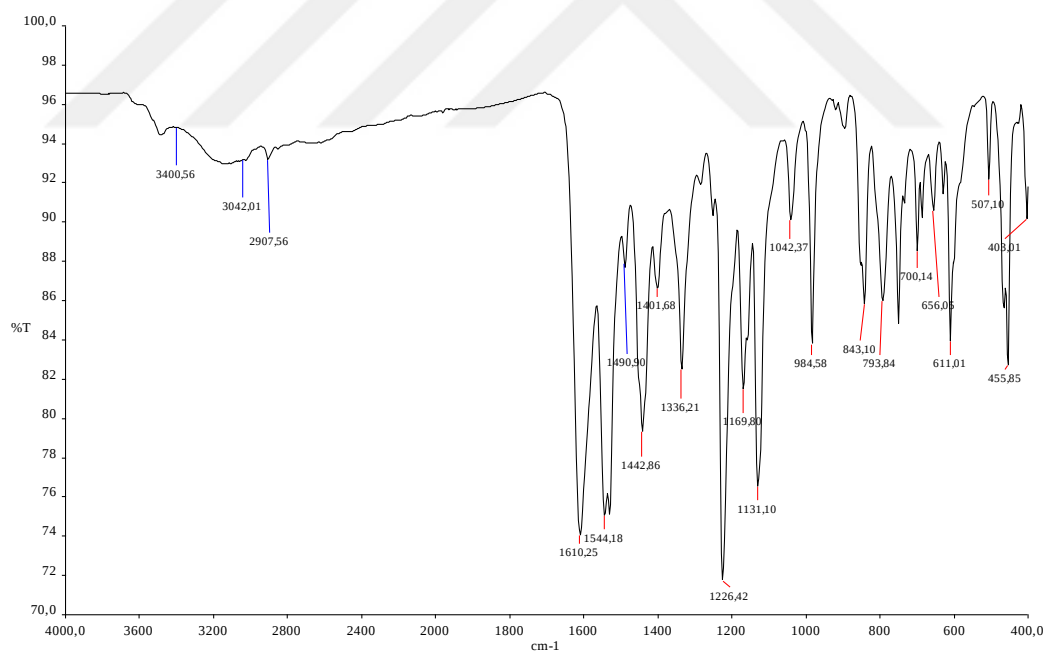
Ek 6. L³B'nin FT-IR Spektrumu



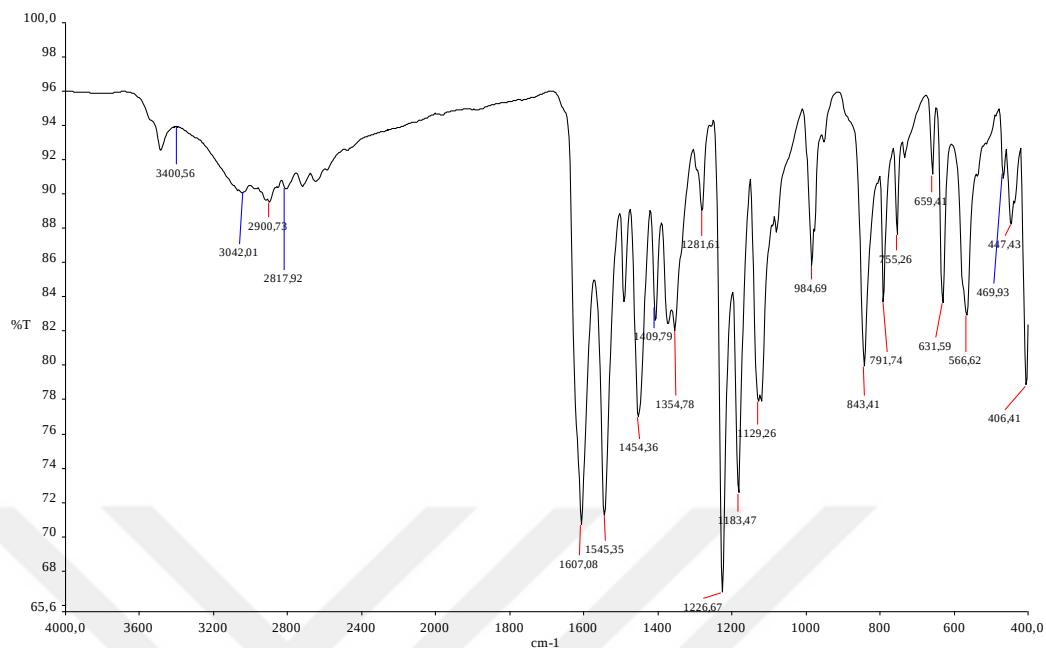
Ek 7. $[\text{Cu}_2\text{L}^1\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 'nin FT-IR Spektrumu



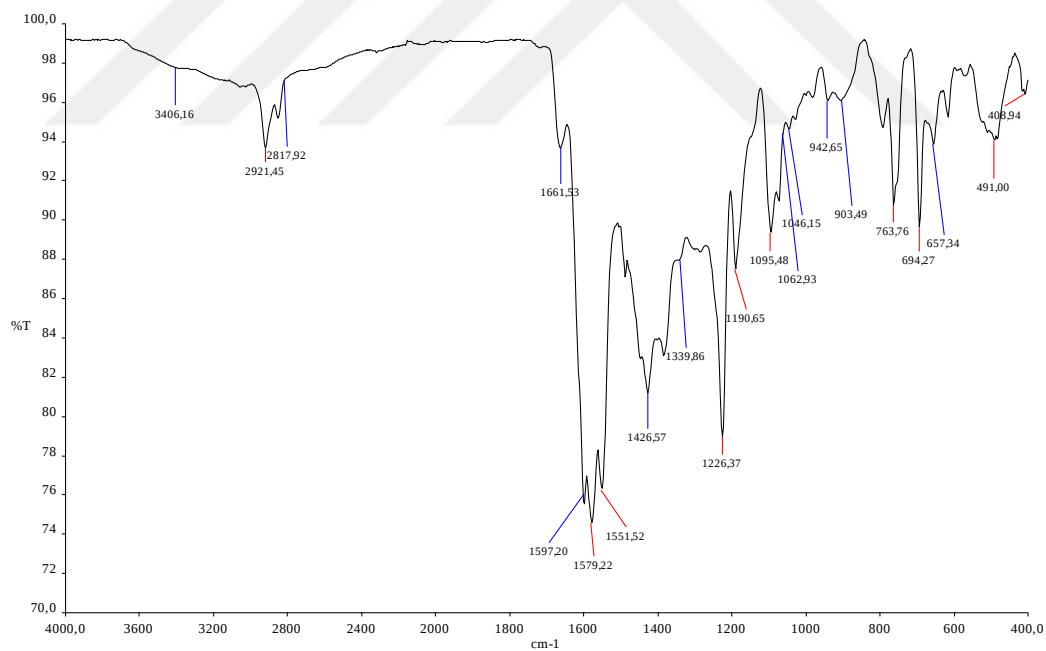
Ek 8. $[\text{Cu}_2\text{L}^2\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 'nin FT-IR Spektrumu



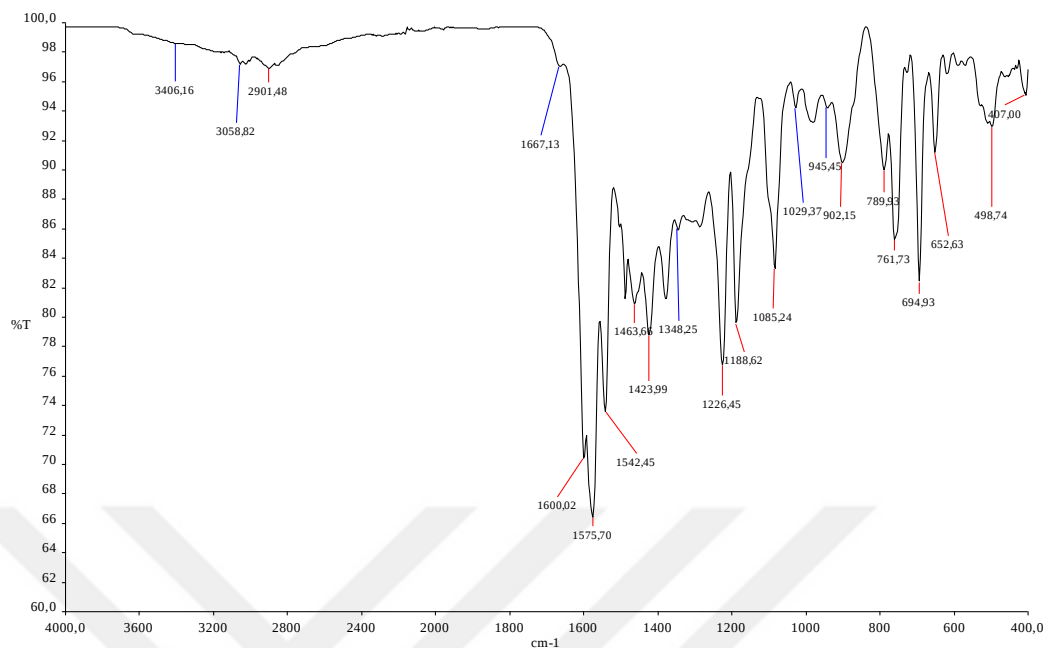
Ek 9. $[\text{Cu}_2\text{L}^3\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]'$ 'nin FT-IR Spektrumu



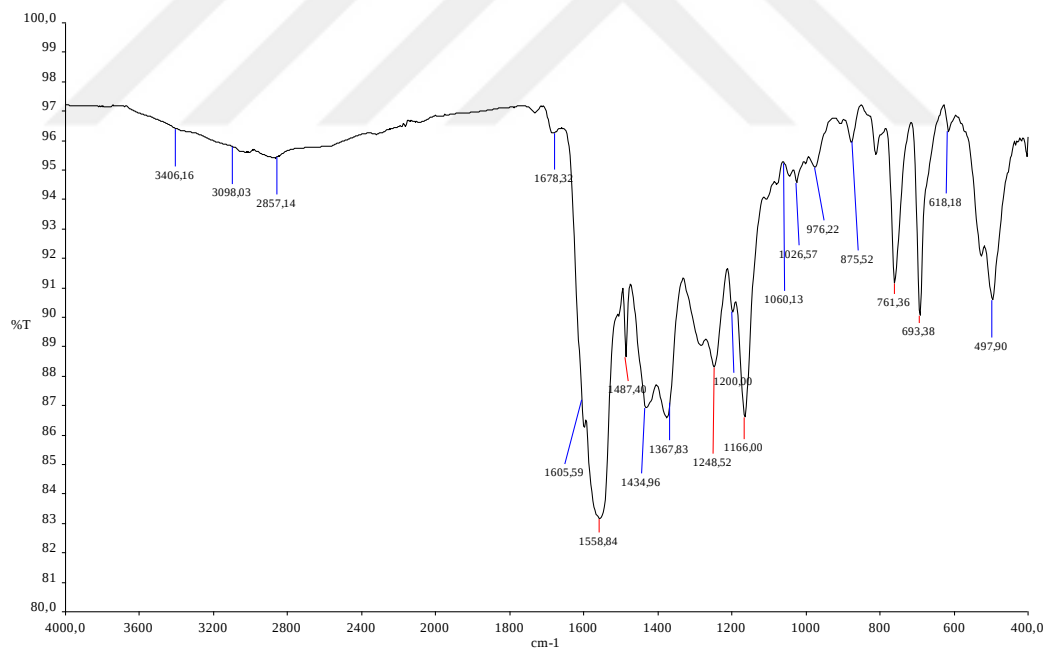
Ek 10. $[\text{Cu}_2\text{L}^1\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]'$ 'nin FT-IR Spektrumu



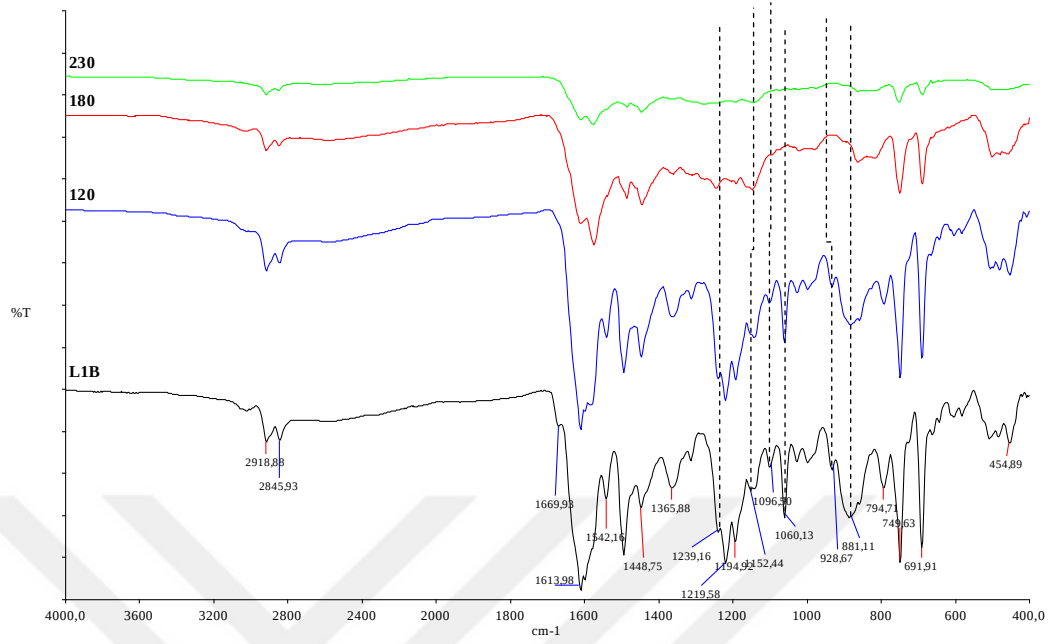
Ek 11. $[\text{Cu}_2 \text{L}^2 \text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]'$ 'nin FT-IR Spektrumu



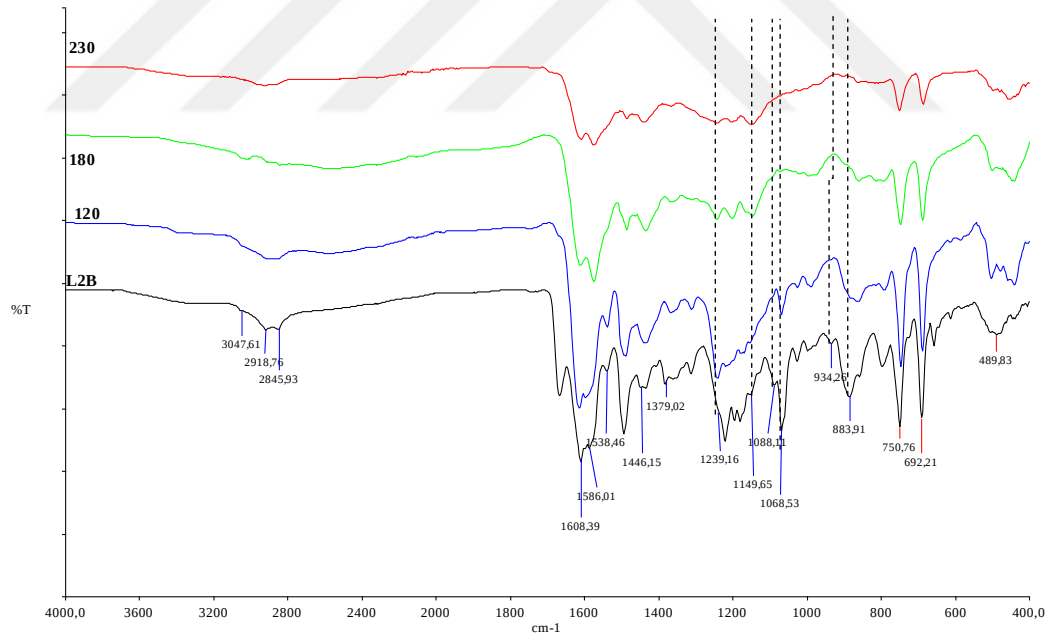
Ek 12. $[\text{Cu}_2 \text{L}^3 \text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]'$ 'nin FT-IR Spektrumu



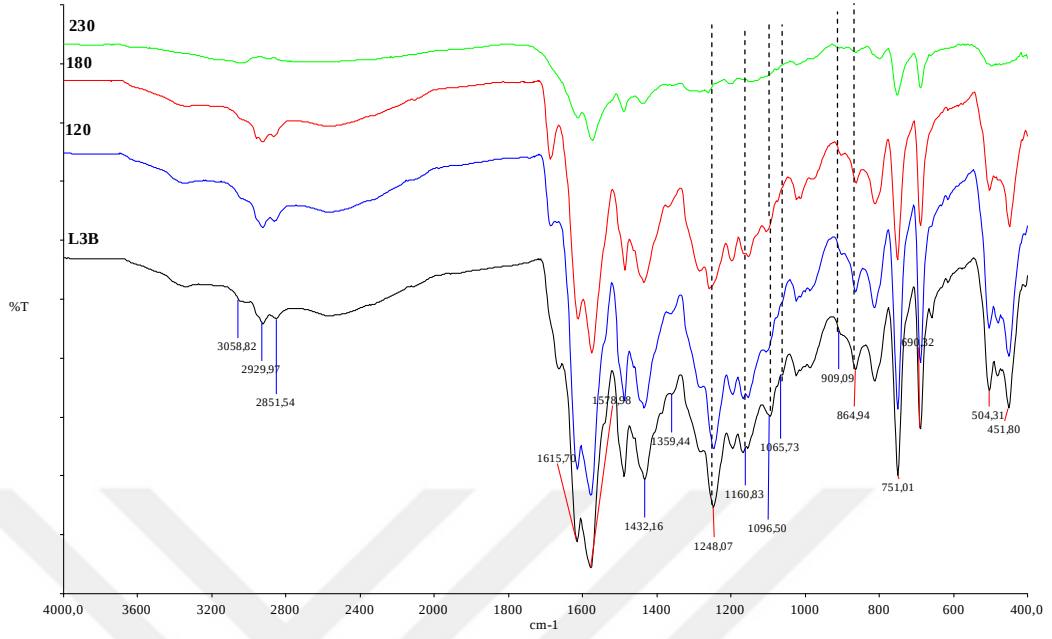
Ek 13. L¹B'nin farklı sıcaklıklardaki halka açılma reaksiyonu



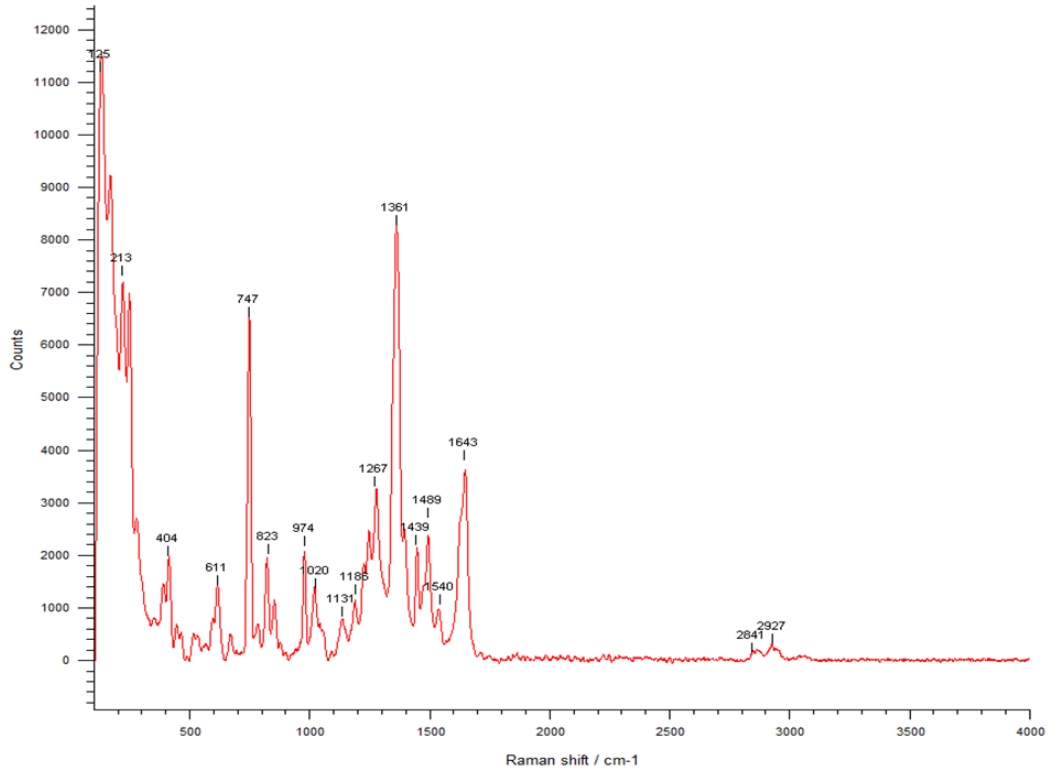
Ek 14. L²B'nin farklı sıcaklıklardaki halka açılma reaksiyonu



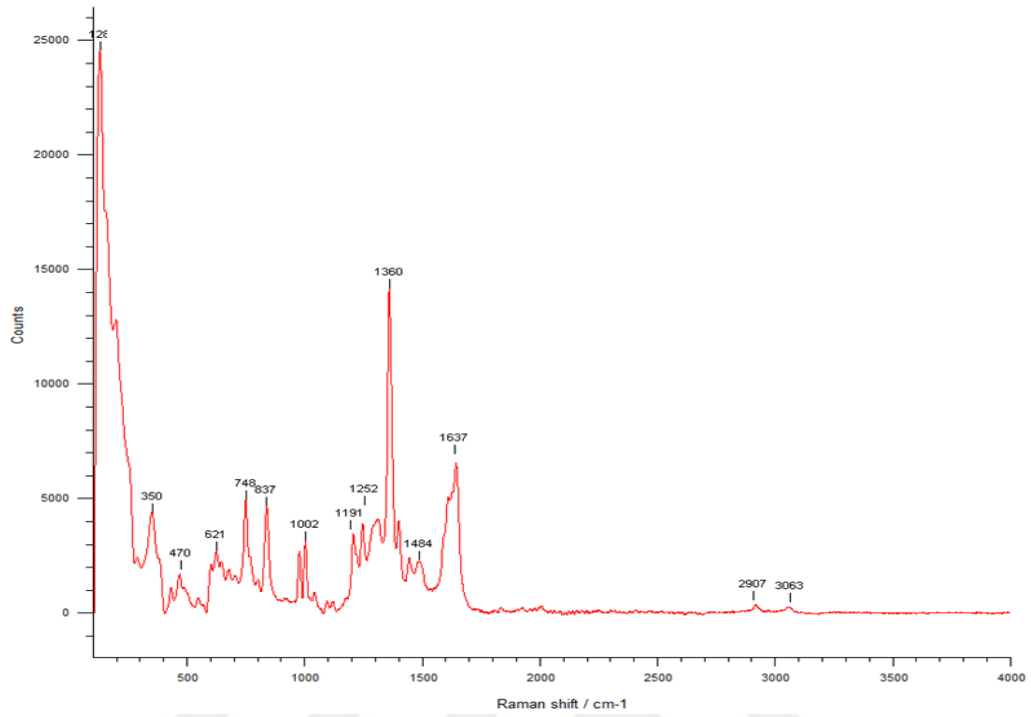
Ek 15. L³B' nin farklı sıcaklıklardaki halka açılma reaksiyonu



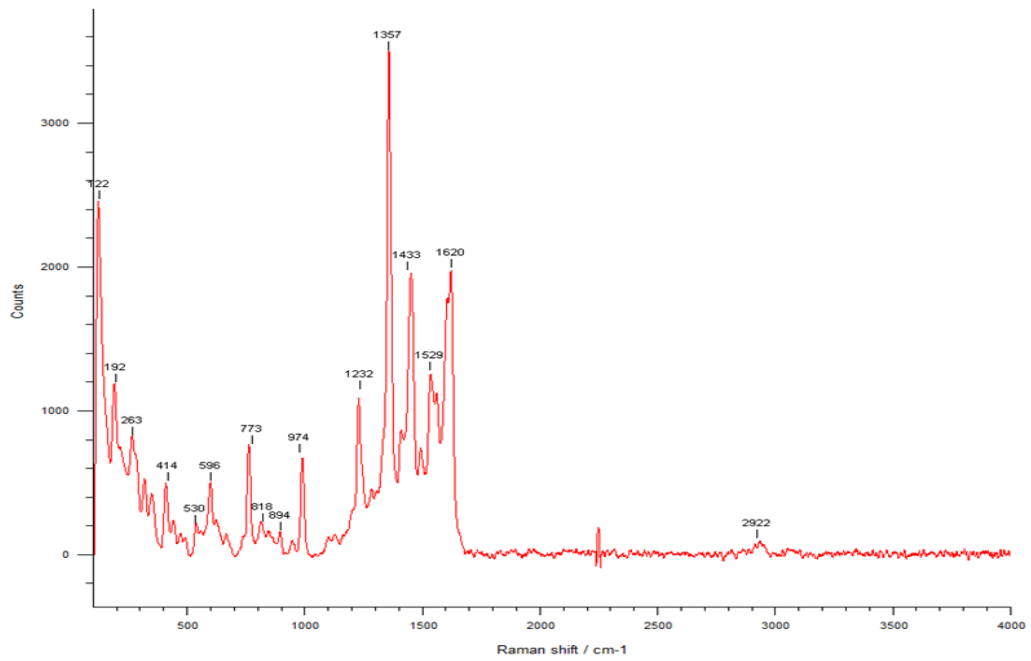
Ek 16. L¹'in Raman Spektrumu



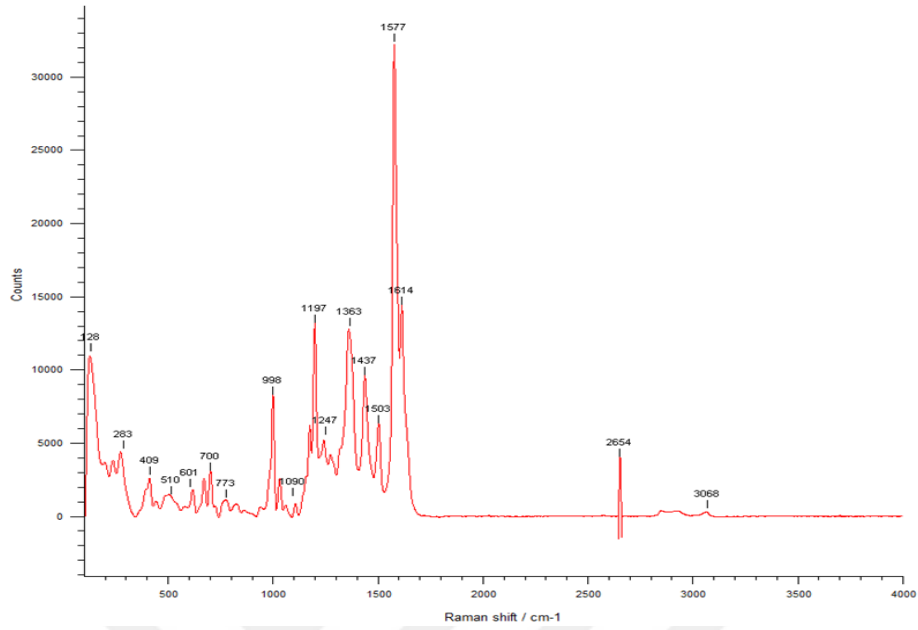
Ek 17. L²'nin Raman Spektrumu



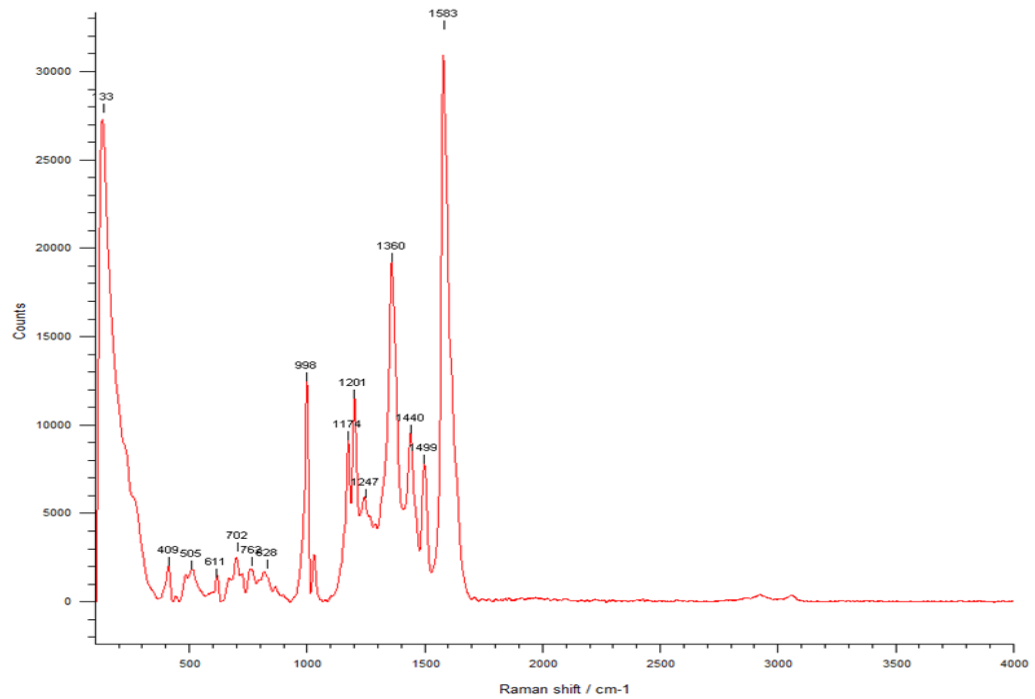
Ek 18. L³'ün Raman Spektrumu



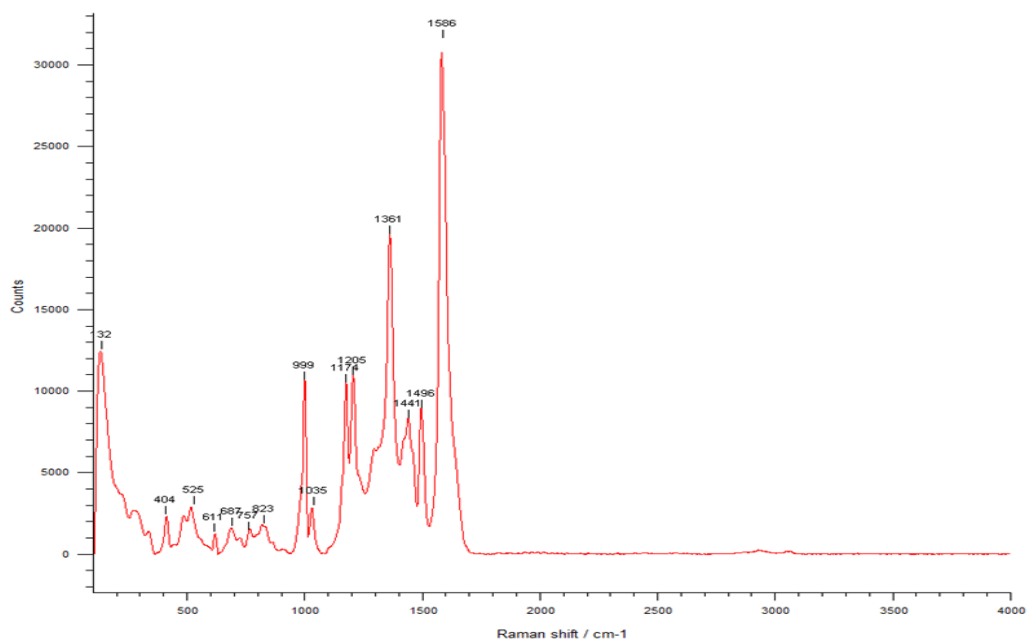
Ek 19. L¹B'nin Raman Spektrumu



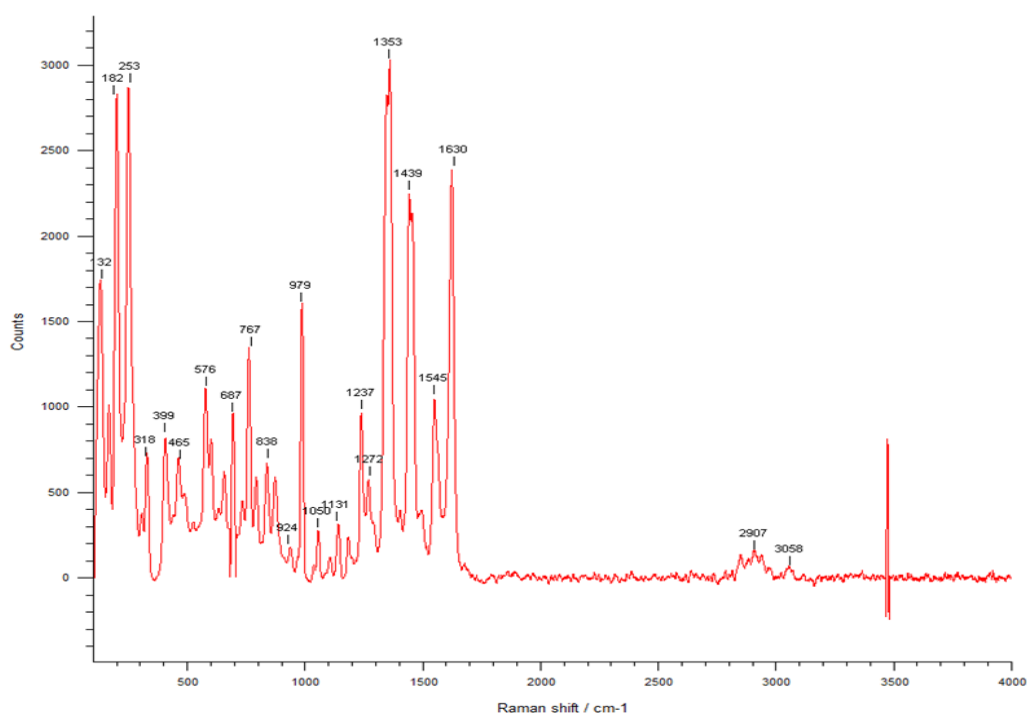
Ek 20. L²B'nin Raman Spektrumu



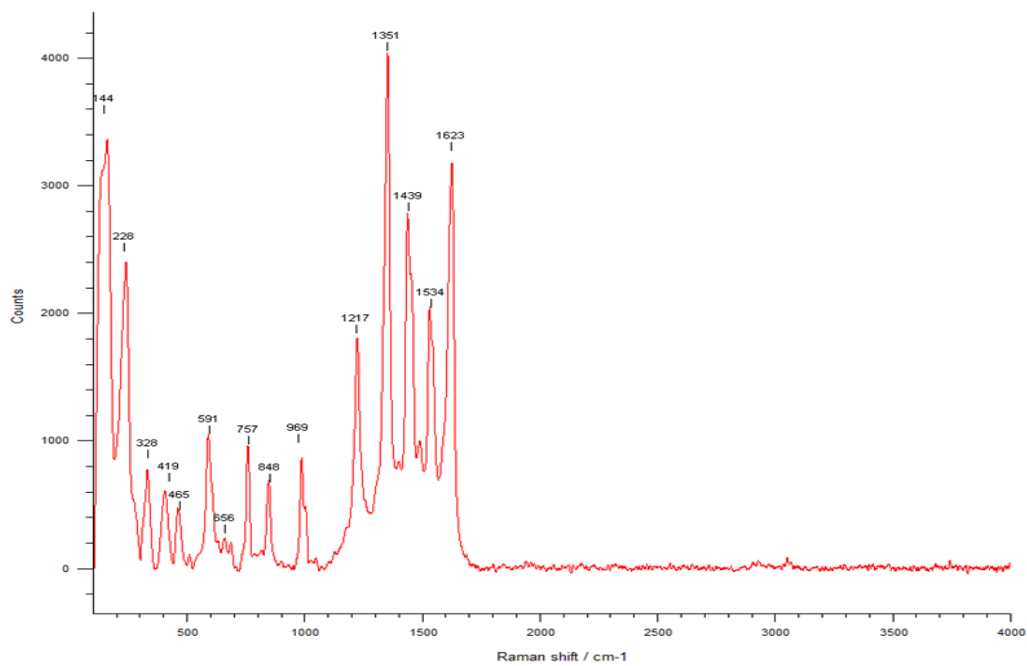
Ek 21. L^3B' in Raman Spektrumu



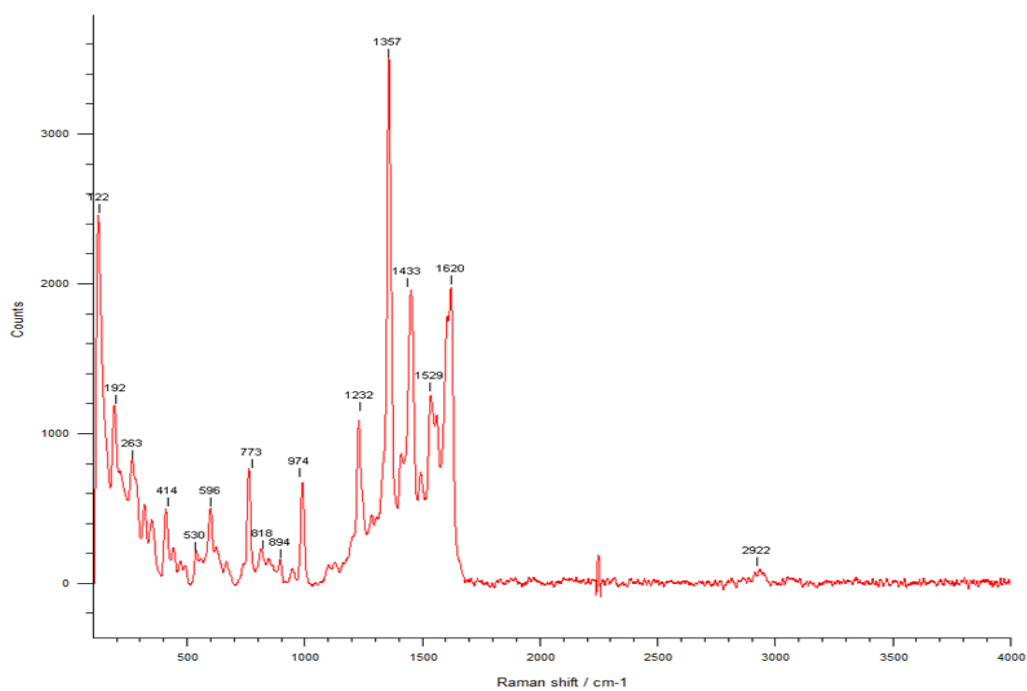
Ek 22. $[Cu_2L^1\mu(OAC)_2(H_2O)_4]'$ in Raman Spektrumu



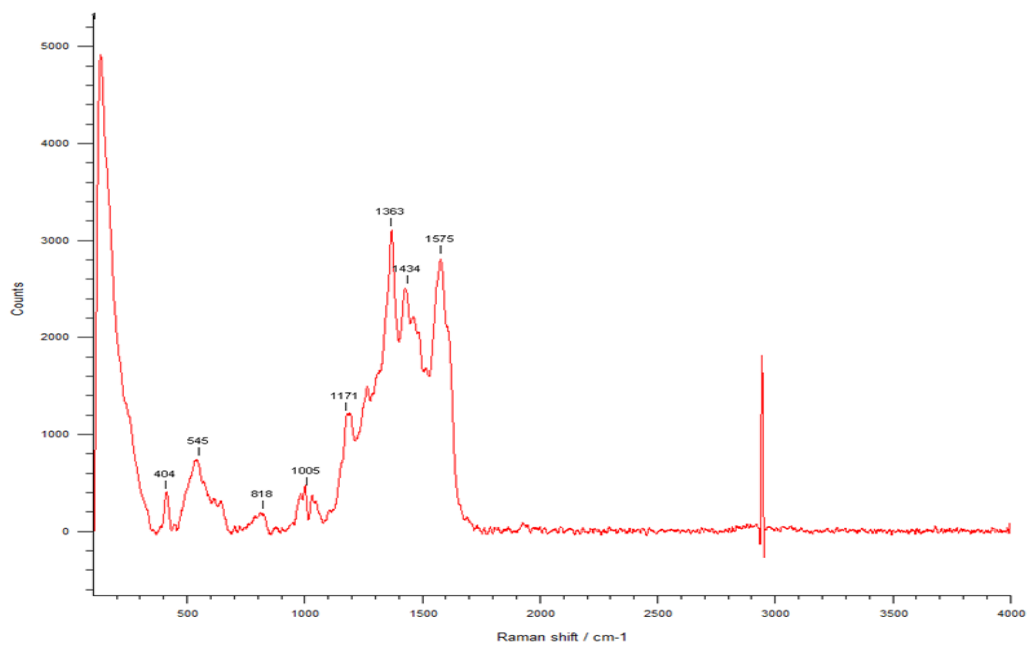
Ek 23. $[\text{Cu}_2\text{L}^2\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]'$ in Raman Spektrumu



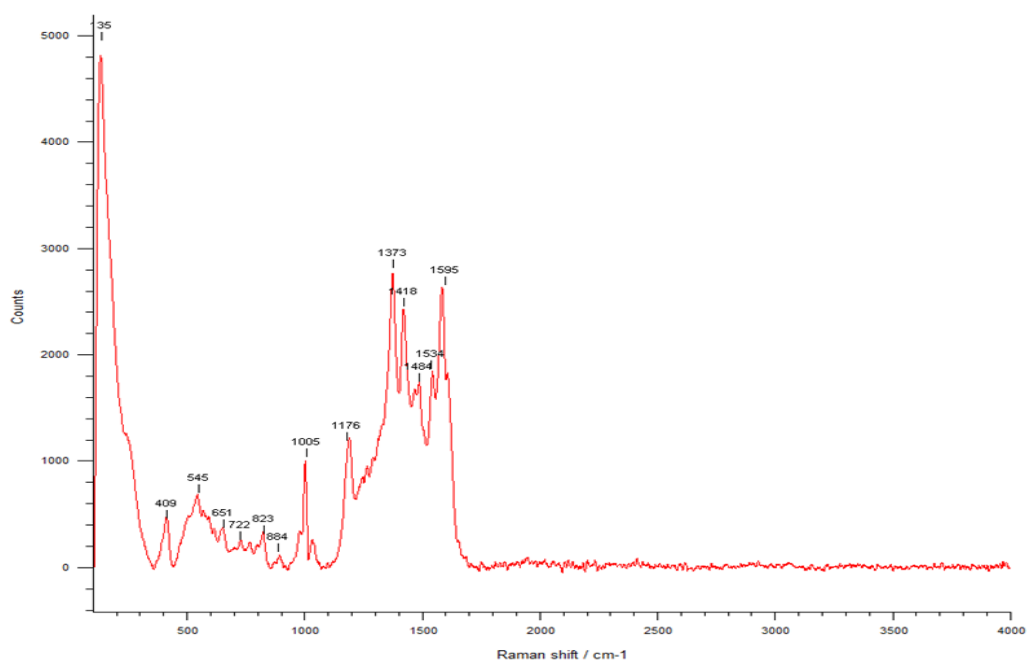
Ek 24. $[\text{Cu}_2\text{L}^3\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]'$ in Raman Spektrumu



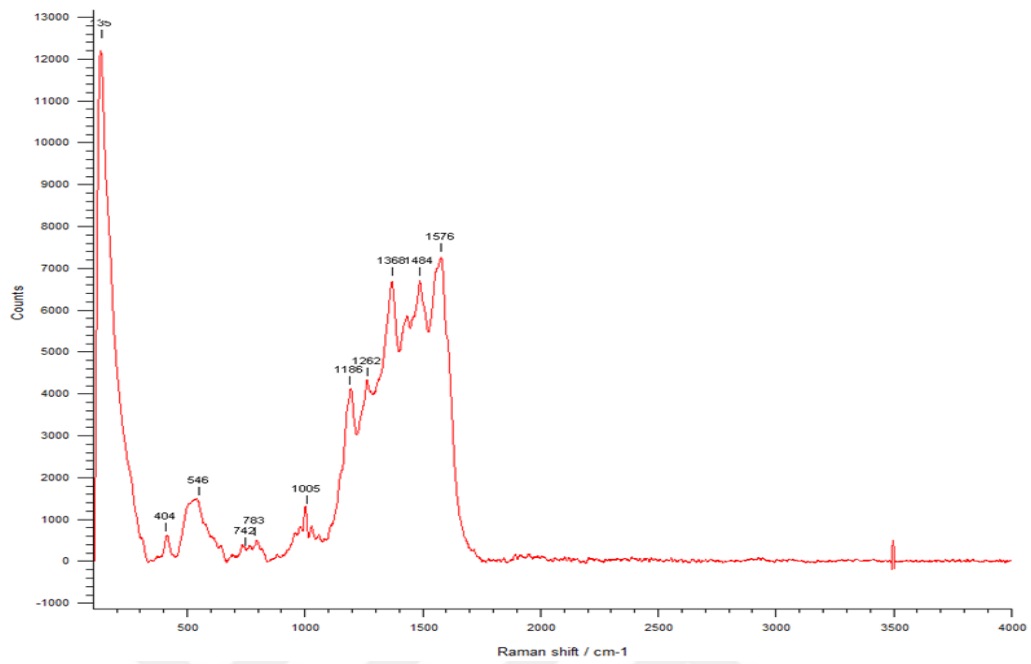
Ek 25. $[\text{Cu}_2\text{L}^1\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]'$ in Raman Spektrumu



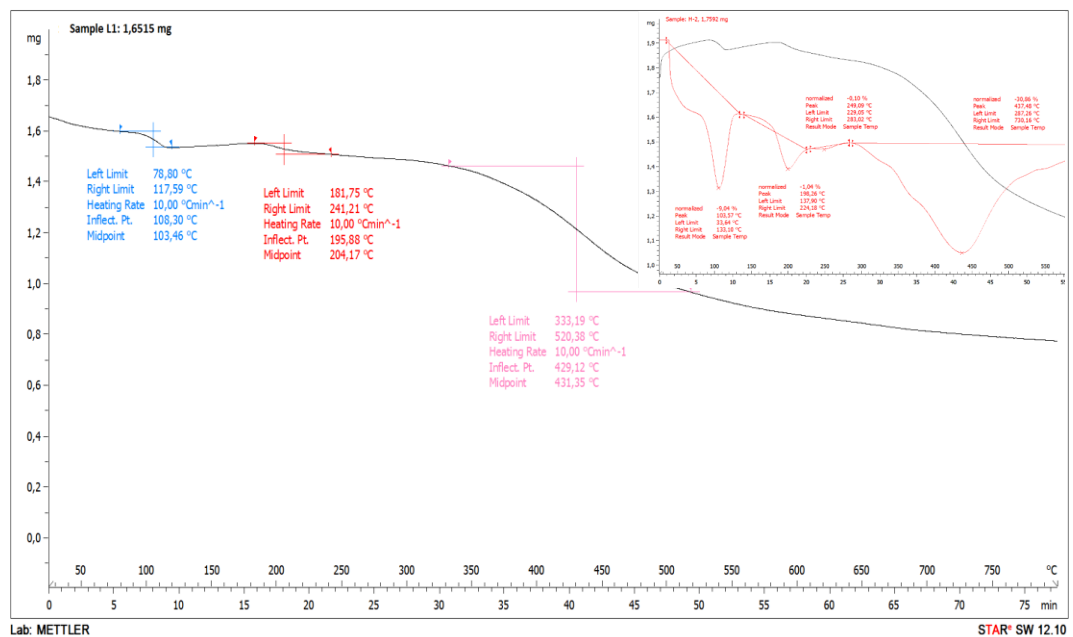
Ek 26. $[\text{Cu}_2\text{L}^2\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]'$ in Raman Spektrumu



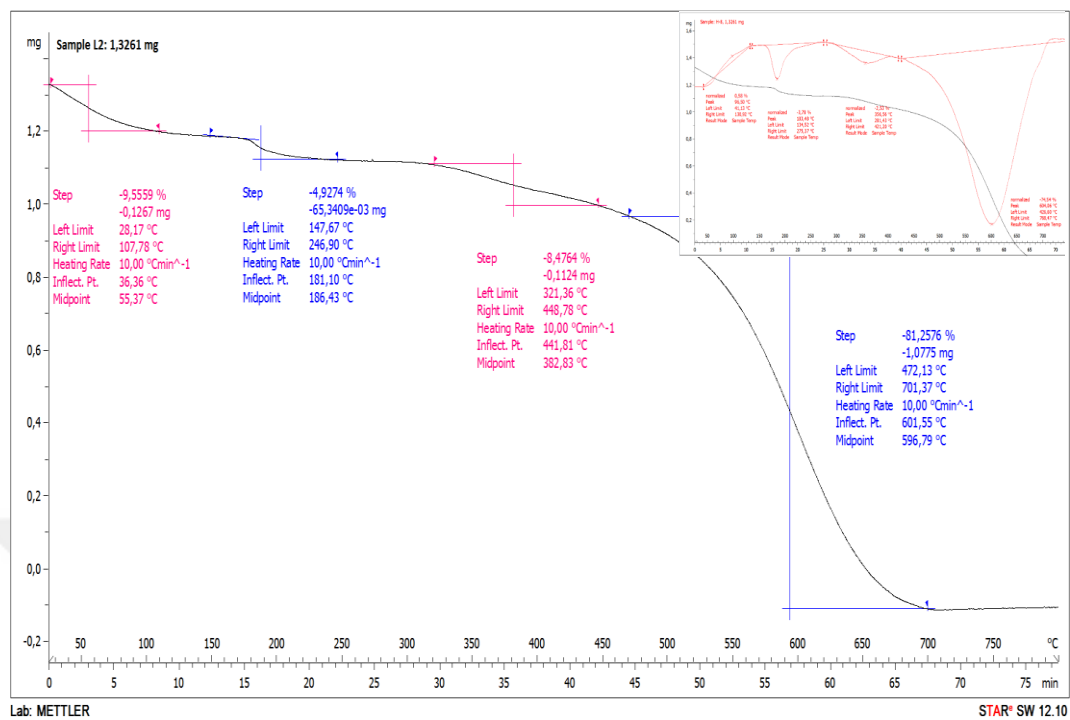
Ek 27. $[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]'$ in Raman Spektrumu



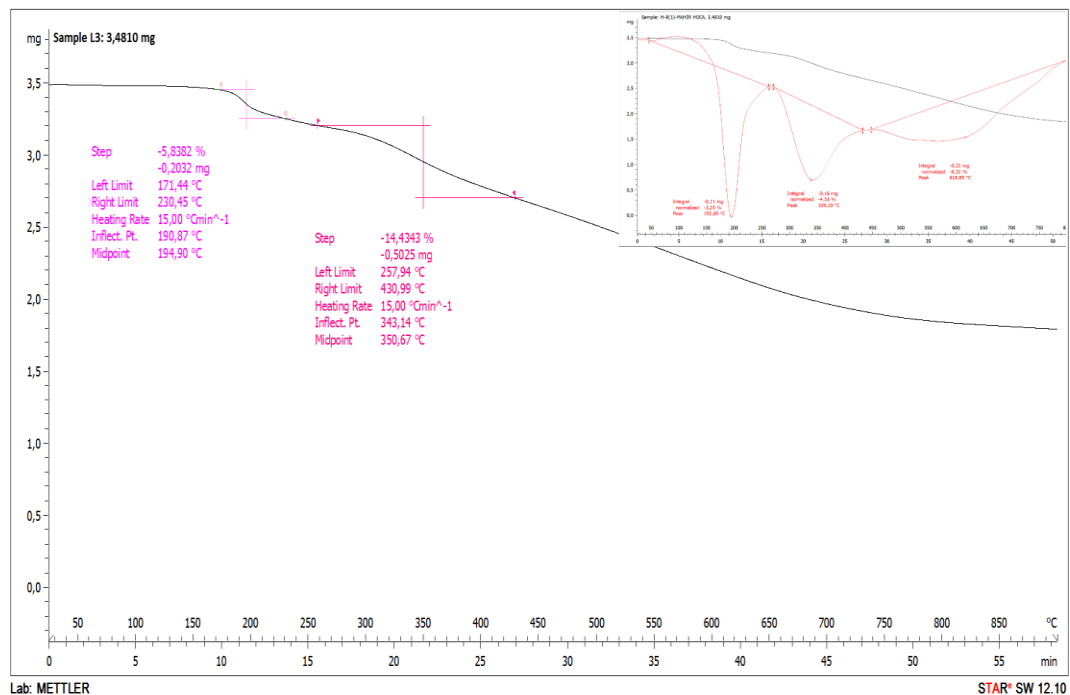
Ek 28. L¹ in TGA-DTG Termogramı



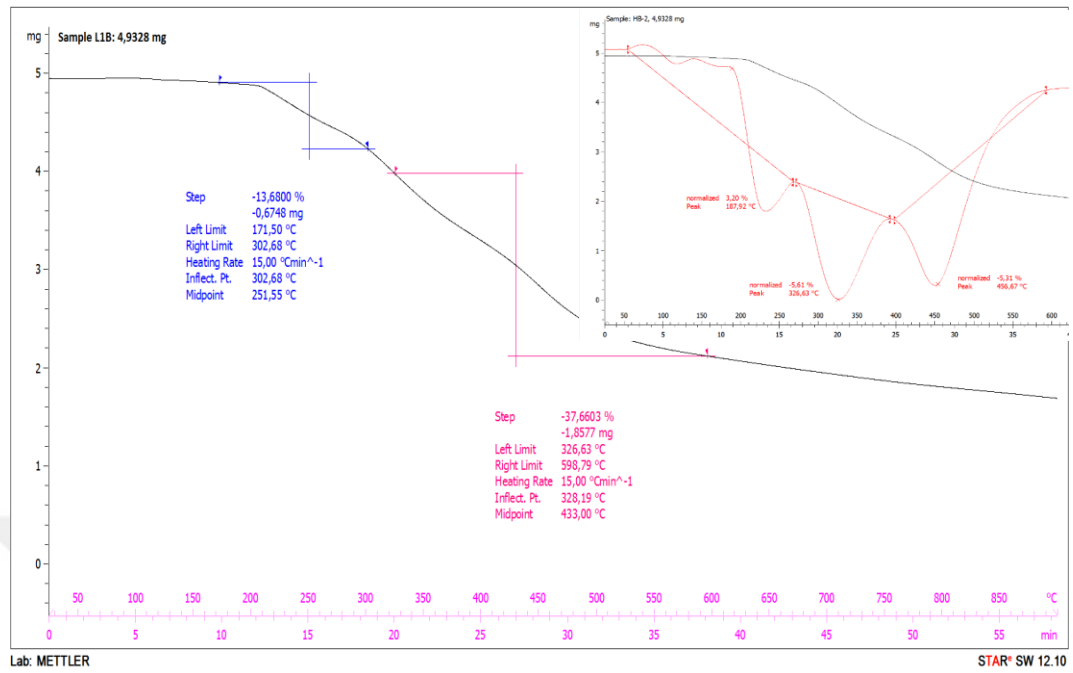
Ek 29. L²'in TGA-DTG Termogramı



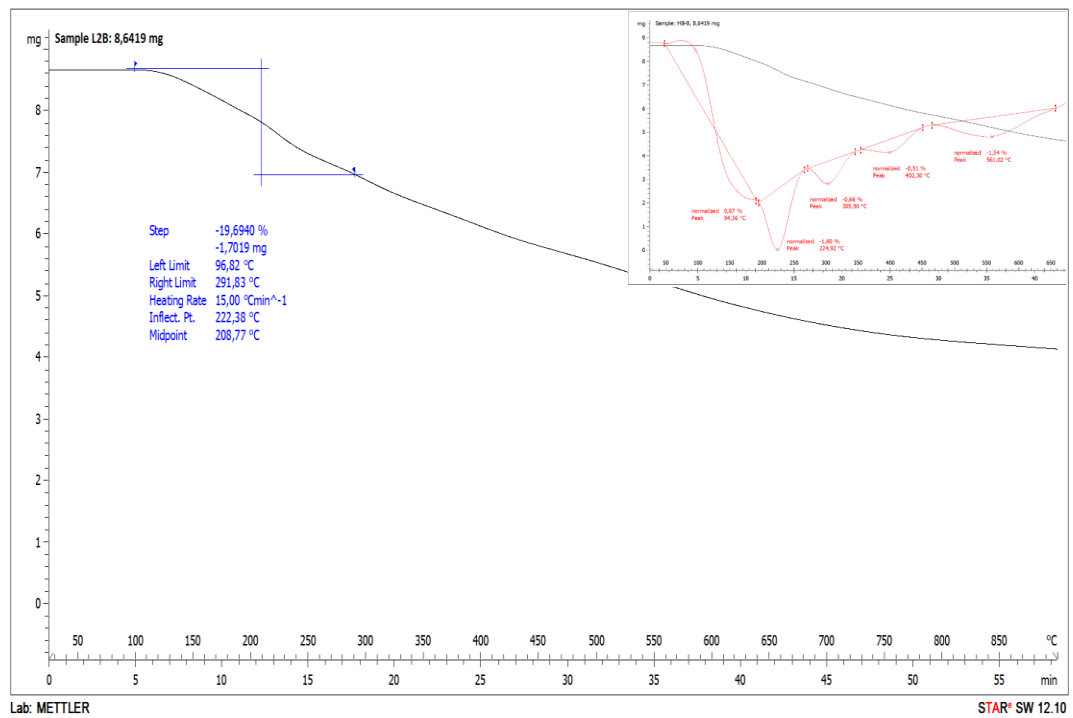
Ek 30. L³'in TGA-DTG Termogramı



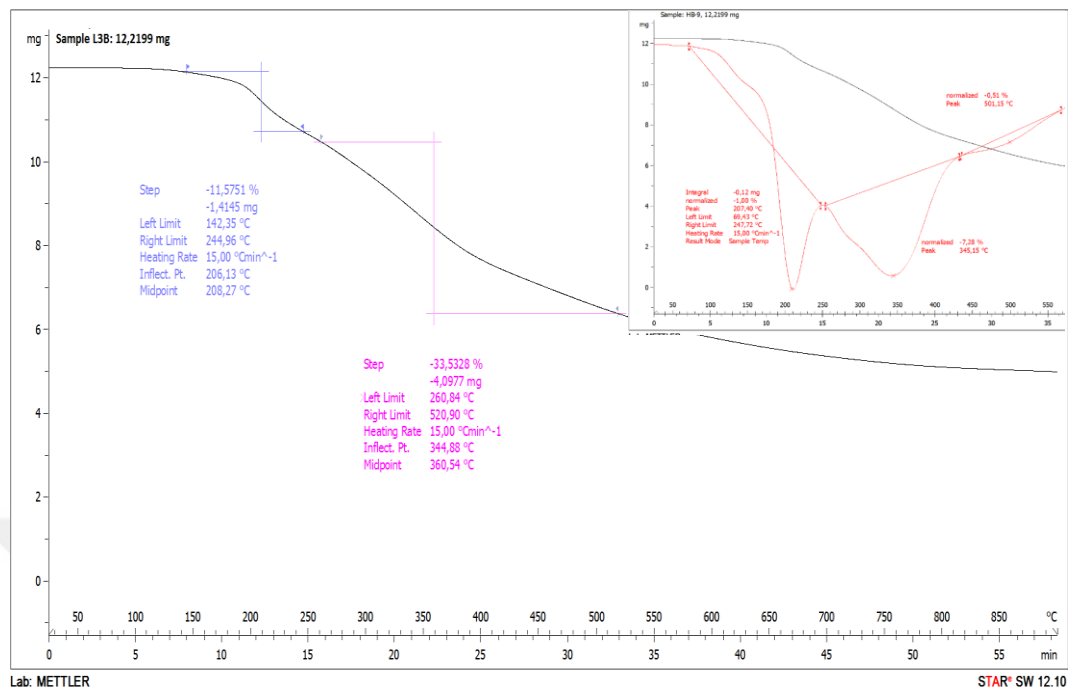
Ek 31. L¹B'in TGA-DTG Termogramı



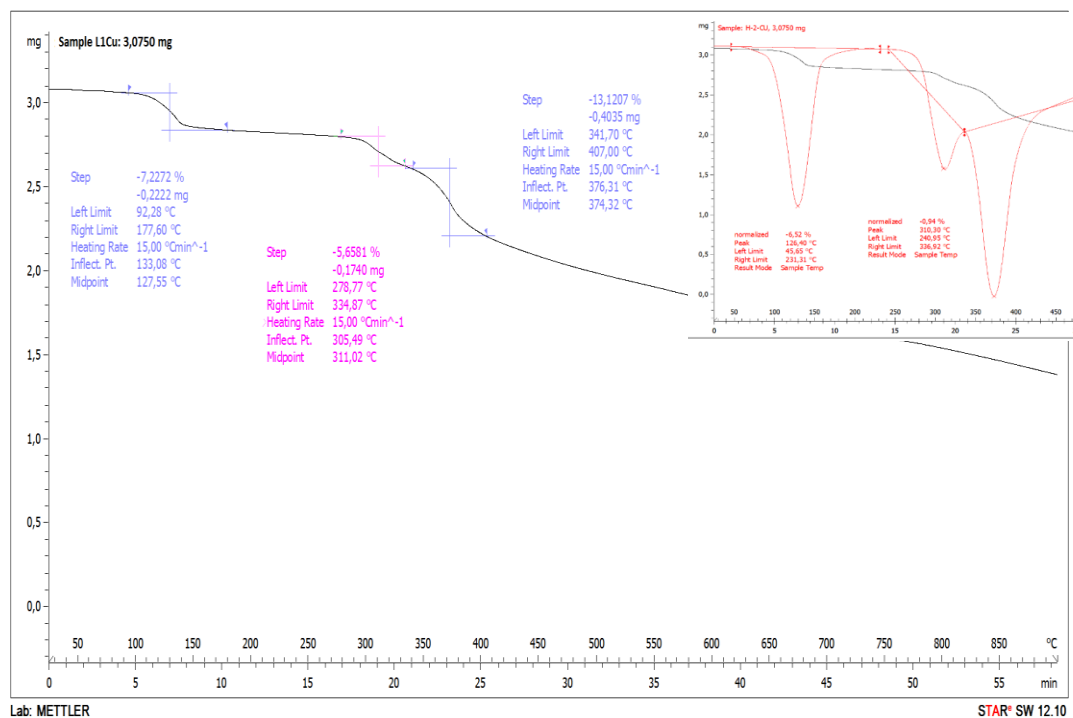
Ek 32. L²B'in TGA-DTG Termogramı



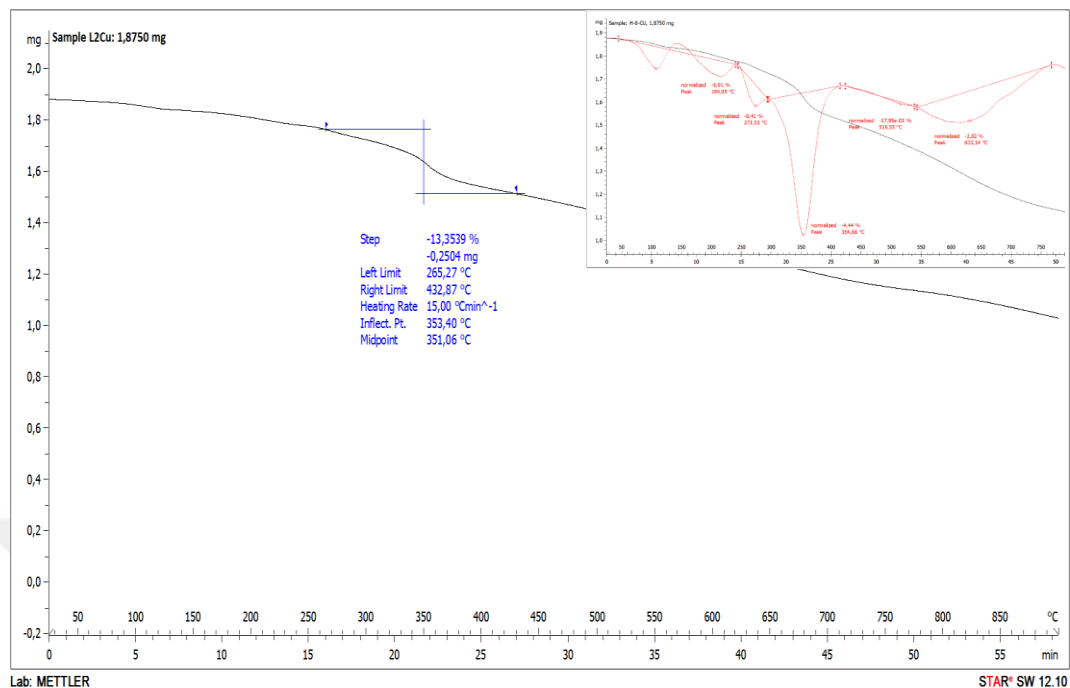
Ek 33. L³B'in TGA-DTG Termogramı



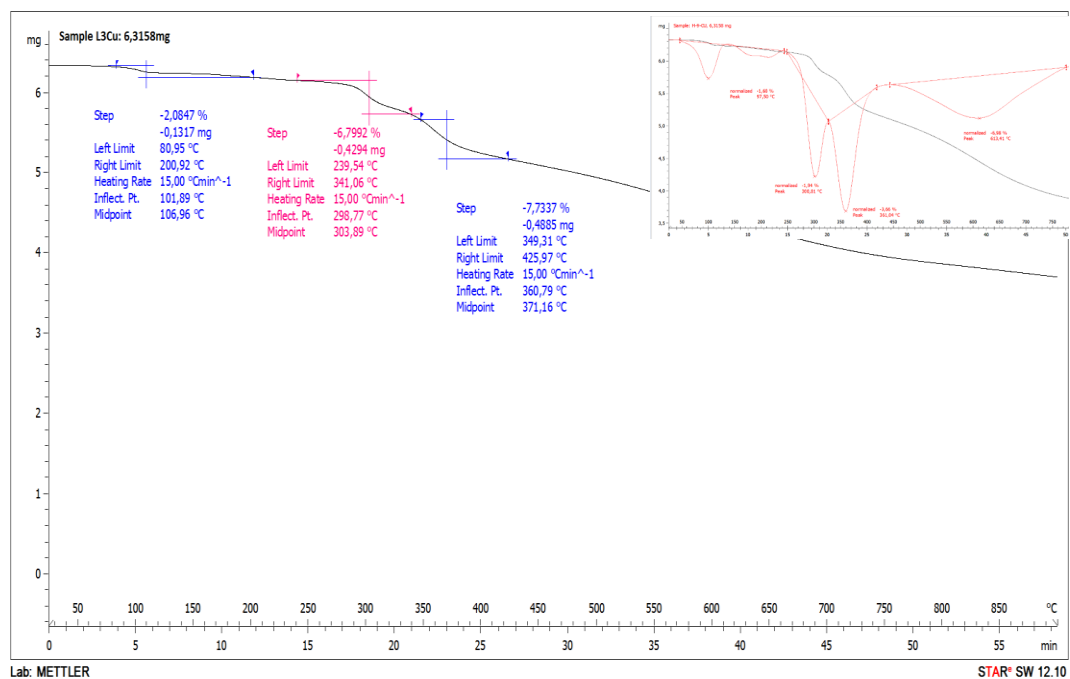
Ek 34. [Cu₂L¹μ(OAC)₂(H₂O)₄]'in TGA-DTG Termogramı



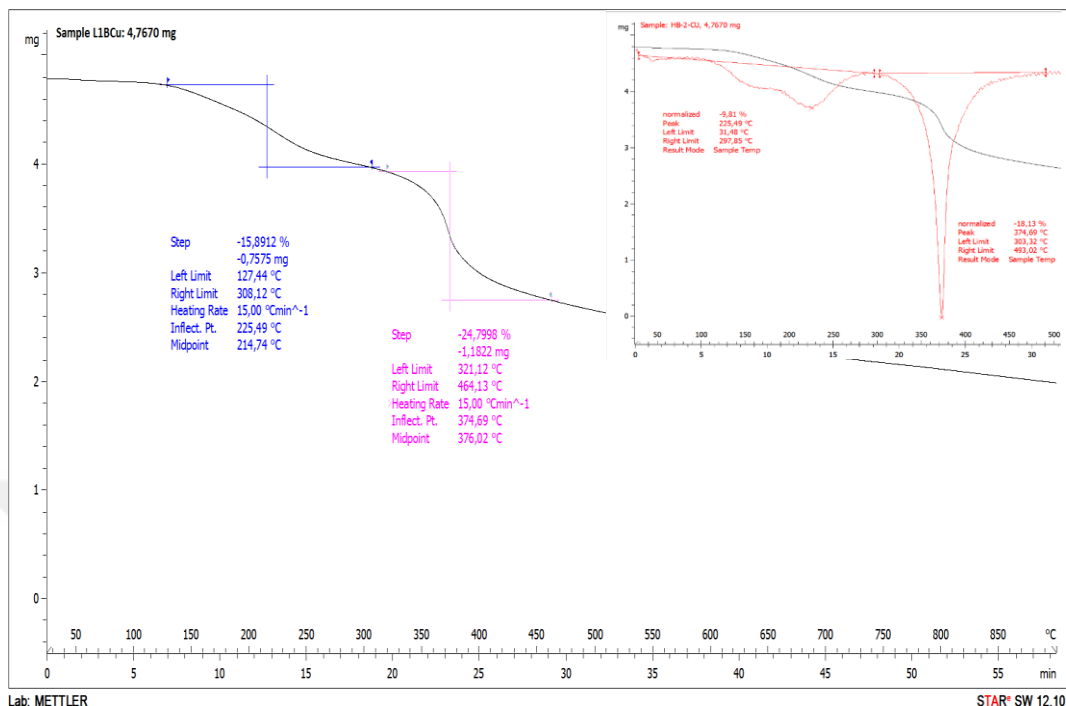
Ek 35. $[\text{Cu}_2\text{L}^2\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]'$ in TGA-DTG Termogramı



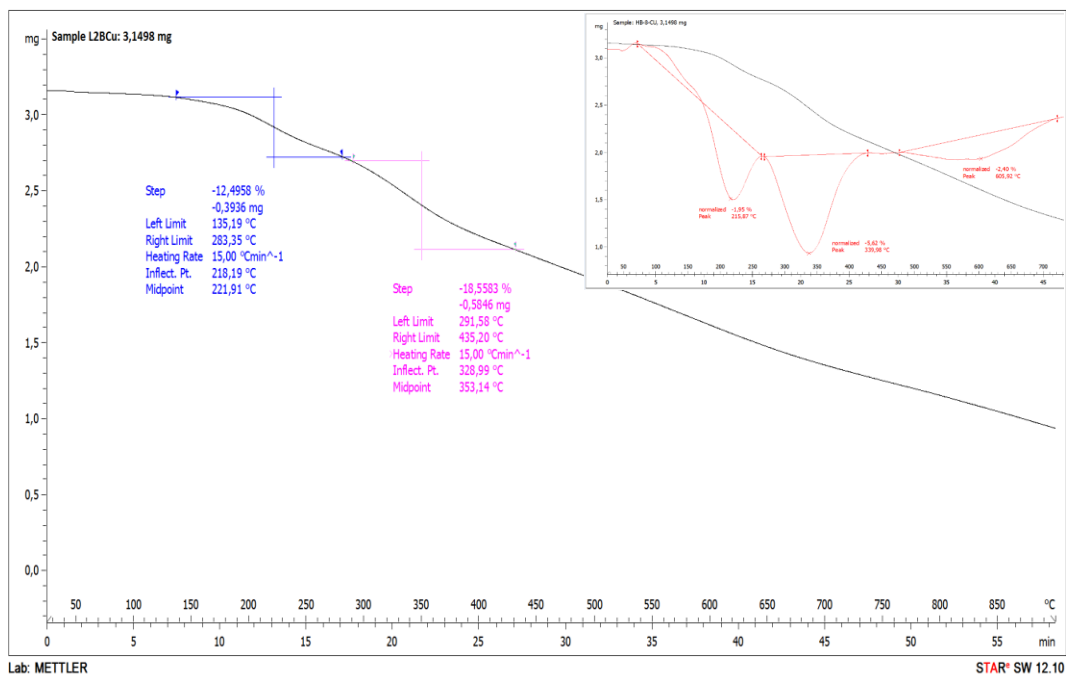
Ek 36. $[\text{Cu}_2\text{L}^3\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]'$ in TGA-DTG Termogramı



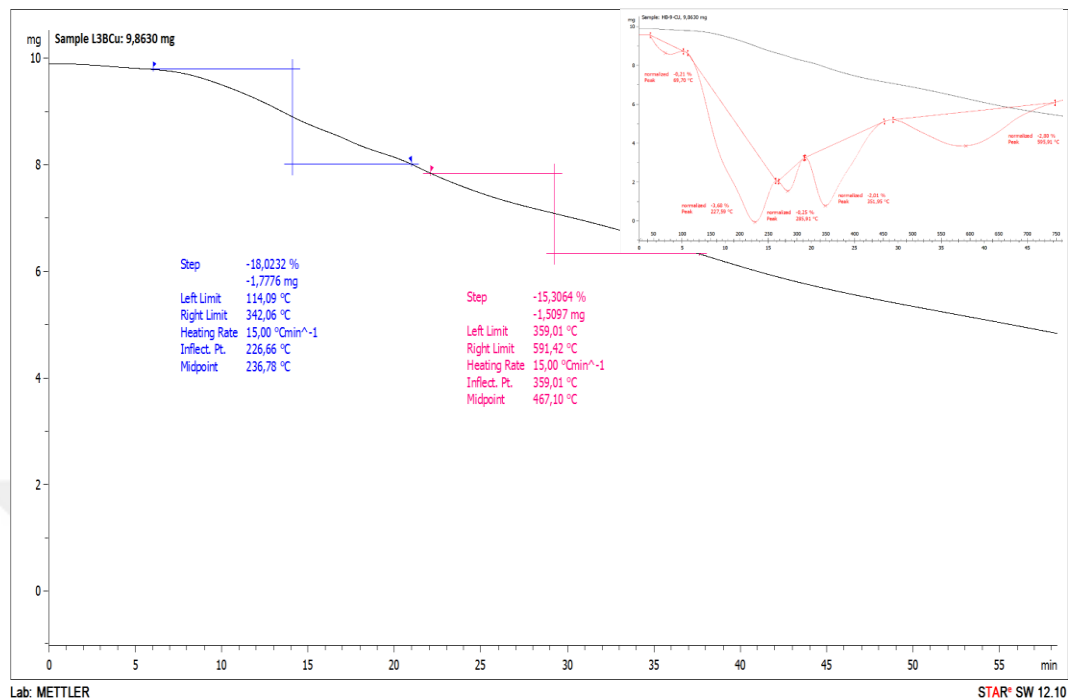
Ek 37. $[\text{Cu}_2\text{L}^1\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]'$ in TGA-DTG Termogramı



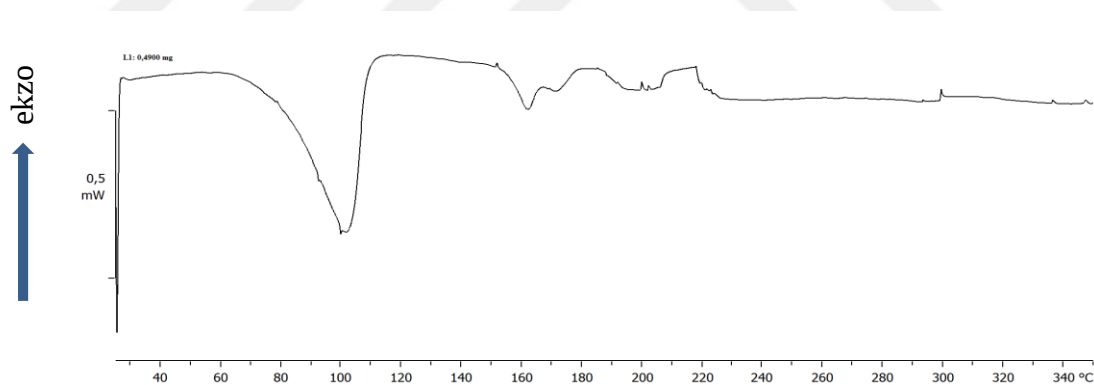
Ek 38. $[\text{Cu}_2\text{L}^2\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]'$ in TGA-DTG Termogramı



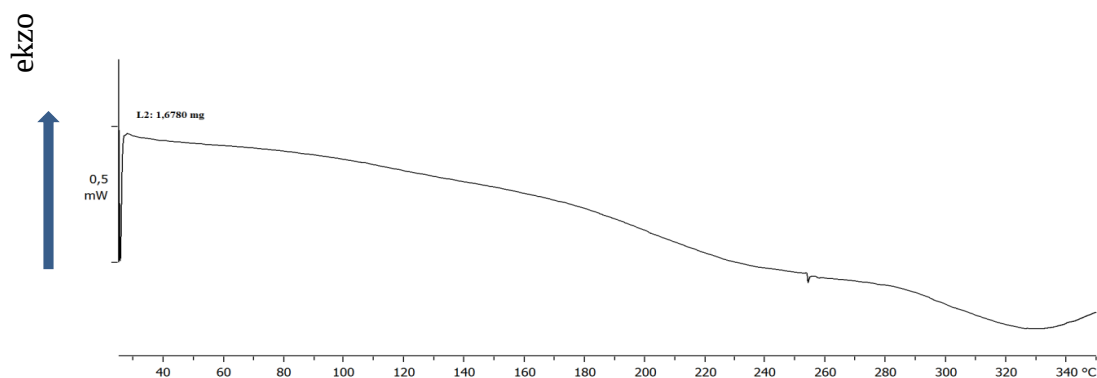
Ek 39. $[\text{Cu}_2\text{L}^3\text{B}\mu(\text{OAC})_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ 'in TGA-DTG Termogramı



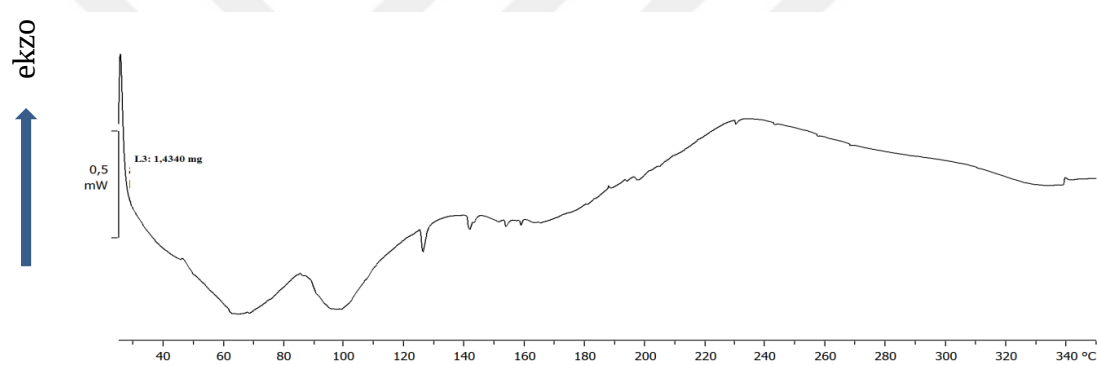
Ek 40. L^1 'in DSC termogramı



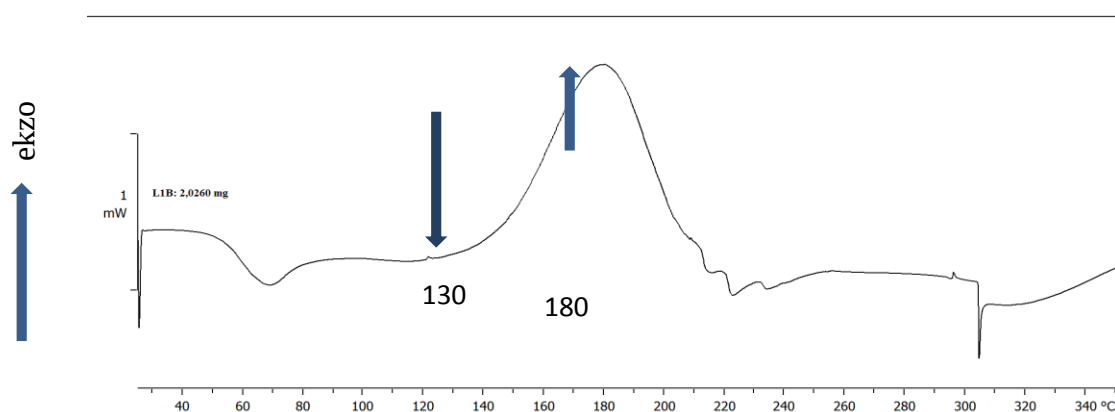
Ek 41. L²'in DSC termogramı



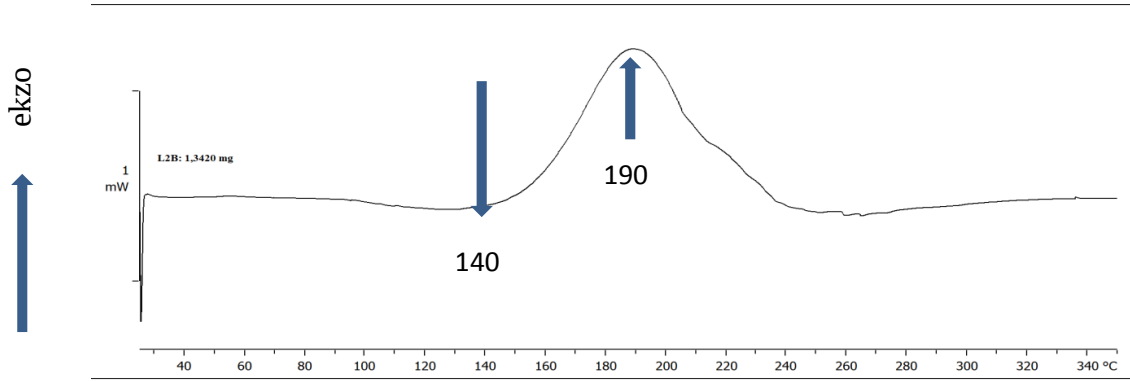
Ek 42. L³'in DSC termogramı



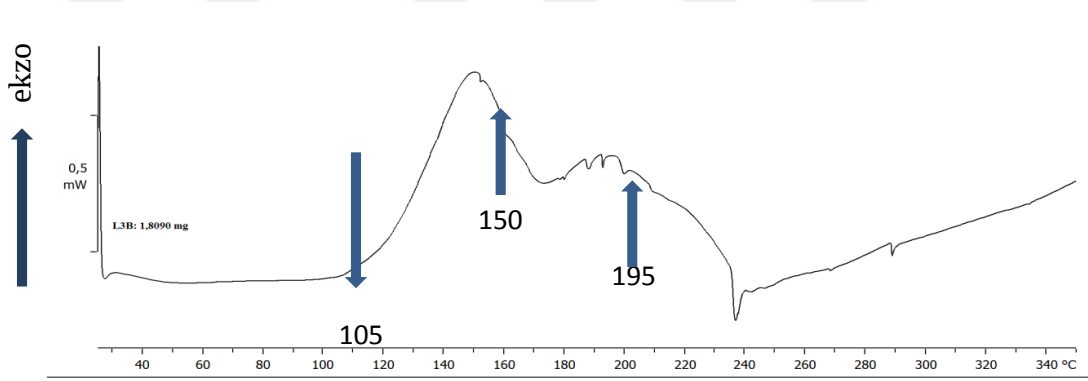
Ek 43. L¹B'in DSC termogramı



Ek 44. L²B'in DSC termogramı



Ek 45. L³B'in DSC termogramı



Ek 46. L¹B'nin ısı davranışı (ısı görmemiş, 120 °C, 180 °C, 230 °C)



Ek 47. L^2B 'nin ısıı davranışı (ısıı görmemiş, 120 $^{\circ}C$, 180 $^{\circ}C$, 230 $^{\circ}C$)



Ek 48. L^3B 'nin ısıı davranışı (ısıı görmemiş, 120 $^{\circ}C$, 180 $^{\circ}C$, 230 $^{\circ}C$)

