

Dietanolamin Yan Grubu İçeren Bir Homopolimer Sisteminin Zn (II) Metal Kompleksinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Dielektrik Özellikleri

*Aşlışah AÇIKSES, Necmittin ÇÖMEZ

Fırat Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü 23119-Elazığ/Türkiye.

*bacikses@firat.edu.tr

(Geliş/Received: 03.08.2017.; Kabul/Accepted: 18.09.2017)

Özet

Bu çalışmada, daha önce tarafımızca sentezlenen P(DEAMSt)^L homopolimeri ligand olarak kullanılıp Zn(II) iyonu ile metal kompleksi hazırlandı. Homopolimerin Zn(II) metal iyonu ile yaptığı P(DEAMSt)^L-Zn kompleksi bilinen organik çözücülerde çözünmediğinden karakterizasyonda sadece FT-IR tekniği kullanıldı, element analiz ile komplekste C, H, N % değerleri belirlenip ampirik formülleri oluşturuldu. SEM görüntüsü alınarak morfolojik yapısı tayin edildi. Metal kompleksin TGA'sı alınarak termal davranışları incelendi. Elde edilen sonuçlar birbiriyle kıyaslandı. Polimer-metal kompleksin impedans analizör tekniğiyle dielektriksel davranışları incelendi. Dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ''), elektrik iletkenliği (σ) gibi özellikleri frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelenip, bulunan sonuçlar birbiriyle kıyaslandı. İletkenlik ölçümlerinden faydalanılarak $\ln(\sigma)$ 'ya karşılık $1000/T$ grafikleri çizilip elde edilen doğrunun eğiminden elektrik iletimiyile alakalı aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplandı.

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

Zn(II) Metal Complex, Synthesis, Characterization And Dielectric Properties Of A Homopolimer System Containing Diethanolamine Side Group

Abstract

In this work, the previously synthesized P(DEAMSt)^L was used as the homopolymer ligand and the metal complex with Zn (II) ion was prepared. The polymer- metal complex was not soluble in rutin organic solvents, for its characterization only FT-IR was used. A results of elemental analysis of complex was estimated % C: H: N values and empirical formula was formed. SEM image was taken and morphological structure was determined. The thermal behavior of the metal complex was examined by taking the TGA. The results obtained were compared with each other. The dielectric behavior of the polymer-metal complex was investigated by the impedance analyzer technique. Some properties such as dielectric constant (ϵ') dielectric loss factor (ϵ''), electric conductivity (σ) were examined as a function of frequency and temperature and the results were compared with each other. Utilizing the conductivity measurements, $\ln(\sigma) = 1000 / T$ plots were drawn and the activation energy (E_a) was calculated from the slope of the obtained line.

Key words: Polymer-Metal Complex, Dielectric Constant, Dielectric Loss Factor, polymer, Homopolymer

1. Giriş

Makromolekül metal kompleksleri, polimer matriksten dolayı düşük molekül ağırlıklı analoglarından farklı spesifik karakteristiklere sahiptir. Son yıllarda polimer- metal kompleksleri oldukça fonksiyonel özelliklere sahip oldukları için birçok kimyacı ilgi alanı olmuştur [1,2]. Koordinasyon polimerizasyonu

1950'lerde Ziegler ve Natta tarafından kendi adlarıyla anılan Ziegler-Natta katalizörlerinin polimer sentezinde kullanılmasıdır [3]. Koordinasyon bileşikleri; sayıları çoğunlukla yükseltgenme sayısını veya merkez atom ya da iyonun değerliğini aşan moleküllerin veya iyonların bağlandığı bir merkez atom veya iyon içeren bir bileşik olarak tanımlanır. Merkez metal katyonuna koordine kovalent bağla

simetrik düzene sahip bir şekilde bağlanan bu gruplar ligand adını alırlar.

Polimer metal kompleksi metal iyonlarının koordine kovalent bağ ile liganda bağlandığı polimerler ve metal iyonlarından oluşur. Bir polimer ligandı azot, oksijen, kükürt ve fosfor donör atomlardan [4] monomerlerin polimerizasyonu veya polimer ile koordinasyon kabiliyeti olan düşük molekül ağırlıklı bileşiklerin reaksiyonu ile elde edilen, birbirine sıkı bir şekilde bağlanmış bölümler içerir. Sentezleri anorganik metal katyonlarla organik yapı polimerin birleşmesiyle oluşur. Bir organik polimerin sentezi anorganik bir şekilde sonuçlanır. Polimer zincirine bağlanan metal iyonları karakteristik katalitik yapıda bağlanır ve bunlar düşük molekül ağırlıklı ilk hallerinden tamamen farklıdır [5].

Polimer-metal kompleksleri polimerlerin önemli bir sınıflandırmasıdır ki geçiş metal iyonlarıyla polimerik ligandların koordinasyonu ile oluşurlar. Polimer omurgasının yapısı çapraz bağlanma derecesi, metal merkezinin koordinasyon geometrisi ve ligandın yapısı, polimer-metal komplekslerinin termal kararlılığının belirleyicisidirler [6].

Polimer-metal komplekslerinin sentezi, yapısı ve özellikleri ile ilgili birçok çalışma literatürlerde vardır. Bu polimerler başarılı bir şekilde hazırlanmıştır. Poli(etilenimin) [7], poli(vinilalkol) [8], poli(akrilonitril-ko-vinil asetat) [9].

4-Klormetil stiren (KMS) nükleofilik reaktiflere karşı aktif halojen taşıdığından homo ve kopolimerleri klormetil grubu üzerinden son zamanlarda çok çalışmalar yapılmaktadır. Bu amaçla çalışmamızda hazırlanan P(DEAMSt)₂L¹ polimeri ligand olarak kullanılıp Zn(II) metal iyonu ile metal kompleksi hazırlanıp elde edilen polimer-metal kompleksinin termal ve dielektriksel özellikleri incelenecektir.

2. Materyal ve Metod

2.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Polidiethanolamino metil stiren P(DEAMSt)₂L¹, hidrokinon, sodyum hidroksit (NaOH), etil alkol, çinko asetat Zn(CH₃COO)₂.4H₂O

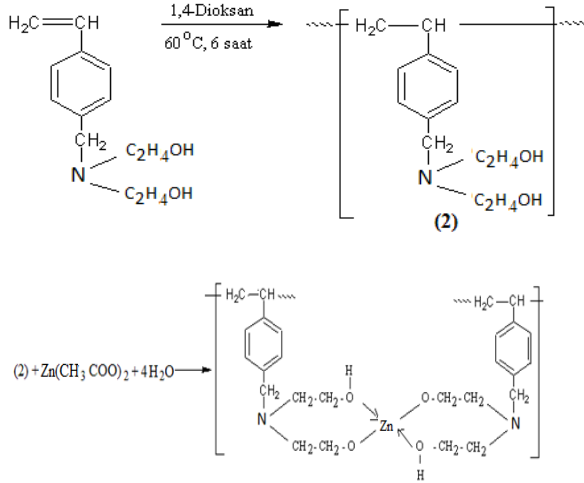
2.2. Spektroskopik çalışmalar

Ligand olarak kullanılan polimerin metal kompleksinin karakterizasyonunda Perkin Elmer Spektrum One FT-IR spektrometresi kullanıldı ve spektrumlar KBr diskinden alındı. Polimer-metal kompleksinin termal davranışları, Shimadzu TGA-50 cihazı ile N₂ gazı altında 10 °C/dak ısıtma hızıyla 500 °C kadar ısıtılarak alındı. C, H, N içeriğini belirlemek için (FLASH 2000 organic) element analiz cihazı kullanıldı ve scanning electron microscope (SEM) görüntüsü (EVOLS 10) cihazları kullanılarak alındı. Metal kompleksinin erime noktası (Stuart SMP 30) cihazı ile alındı. Dielektriksel özellikler frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak LRC metter analizyer (QuadTech 7600 precision) ile ölçüldü.

2.3. Gerçekleştirilen Reaksiyon ve Sentezlenen madde

2.3.1. Polimer-Metal Kompleksinin Hazırlanması

Polimer-metal kompleksi çözelti tekniği ile hazırlandı [1,10]. 0.300 g (0.0130 mol) P(DEAMSt)₂L¹ ligandı 40 mL etil alkol içerisinde çözüldü ve çift boyunlu 250 mL'lik balona konuldu. Karışım 70 °C sıcaklıkta geri soğutucu altında 2 saat karıştırıldı. Çözeltinin pH'ını 7.5 'e kalibre etmek için 0,1 M NaOH sulu çözeltisi damla damla ilave edildi. Bir saat sonra 0.149g (0.0006 mol) Zn(II) asetat (Zn(CH₃COO)₂.4H₂O) sulu çözeltisi damla damla karışıma ilave edildi. Reaksiyon 65 °C'de 48 saat devam ettirildi. Çökelek süzüldü, pH 6 oluncaya kadar saf su ile yıkandı. 40 °C 'de etüvde kurutuldu. Sentezlenen metal kompleksinin verimi teorik ve deneysel verilerden yararlanarak molce %60 bulundu. Renk beyaz olup elde edilen ürün herhangi bir çözücüde çözünmedi. Karakterizasyonda FT-IR, SEM ve elementel analiz yöntemleri kullanıldı. P(DEAMSt)₂L¹-Zn kompleksinin sentez reaksiyonu Şema 2.1. de verildi.



Şema 2.1. P(DEAMSt)₂L¹-Zn(II) kompleksinin sentez reaksiyonu

3. Bulgular ve Tartışma

3.3.1. IR Spektrum Sonuçları

Bu çalışmada, daha önce sentezlenen 4-klormetil stiren (KMS) dietanol amin (DEAM) ile modifiye edilerek 4-dietanolaminometil stiren (DEAMSt) monomeri hazırlandı. DEAMSt monomerinin homopolimerizasyonu P(DEAMSt)L¹ serbest radikalik polimerizasyonu yöntemiyle 1,4-dioksan çözücü ortamında AIBN başlatıcısı kullanılarak 60 °C'de gerçekleştirildi [11]. Hazırlanan bu P(DEAMSt)L¹ çalışmamızda ligand olarak kullanılıp Zn(II) metal iyonu ile metal kompleksi hazırlandı. Söz konusu çalışmada P(DEAMSt)L¹ ligandın karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ile yapıldı. [11].

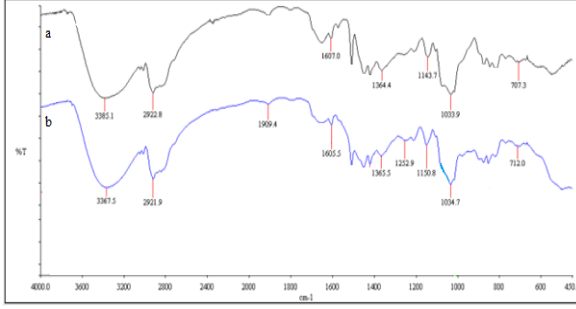
IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR sonuçları ile yapının oluştuğunu desteklediğinden, P(DEAMSt)L¹ ligand olarak kullanılıp Zn(II) metal iyonu ile kompleksi hazırlandı [11]. Polimer-metal kompleksi bilinen organik çözücülerde çözünmediği için karakterizasyonda sadece FT-IR, SEM, element analiz teknikleri kullanıldı. Kompleksin FT-IR spektrumu Şekil 3.1.'de verilmiştir.

Modifiye (DEAMSt) monomerde 1385 cm⁻¹ ve 1143-1250 cm⁻¹ deki C-N gerilme titreşimleri P(DEAMSt)L¹ polimerinde (1364, 1250-1143) cm⁻¹ biraz daha düşük enerjili bölgeye kaydığı görüldü. P(DEAMSt)L¹'nin Zn(II) ile yaptığı metal kompleksinde 1365 cm⁻¹'e kaymıştır.

Literatürde yapılan benzer çalışmalarda 1100-1252 cm⁻¹deki C-N gerilme titreşimleri metal kompleksinde düşük dalga sayılarına (1068-1041 cm⁻¹) kaydığı verilmiştir [12]. P(DEAMSt)L¹ ligandında 1143-1250 cm⁻¹ arasında gözlenen keskin pikler metal kompleksinde 1150 ve 1252 cm⁻¹ aralığında yayvan bir pik gözükmiştir ki bu da 1034 cm⁻¹'de karakteristik C-O titreşim bandıdır. Yine homopolimerinde 1033 cm⁻¹deki C-O titreşimi metal kompleksinde 1034 cm⁻¹'e kaymış olmasına rağmen şiddetinde ve yayvanlaşmasında büyük değişiklik olduğundan Zn(II) metalinin oksijen grubu üzerinden bağlandığını göstermektedir. Bu bağlamda, 1150-1034 cm⁻¹ de C-O-Zn'a ait karakteristik pikler gözlemlendiği literatürde belirtilmiştir [13]. Metal ligand ile kompleks oluşturduğu zaman azot üzerindeki elektron yoğunluğunun azalmasından dolayı düşük enerjili bölgeye kaydığı gözlemlendi.

Ayrıca P(DEAMSt)L¹ yapısına ait 3385 cm⁻¹ deki -OH gerilme titreşimi karakteristik bir piktir. Bu band, polimer-metal kompleksinde Zn(II) için 3367 cm⁻¹'e kaydığı görüldü. Kompleks oluşumuna bağlı olarak piklerin şiddeti azalmıştır [14]. Metal kompleksin koordinasyon küresinin içindeki ve dışındaki suyun koordine edilmesi -OH bandının bağlanma enerjisini ve pikin şiddetini düşürmektedir. Çünkü 3385 cm⁻¹deki bu band moleküller arası hidrojen bağına ait -OH gerilme titreşimidir. Metal kompleksin spektrumunda gözlenen bu bandlara Zn(II) nin bağlanmasıyla oldukça genişler. Bu bandlar yalnızca ligand olarak kullanılan P(DEAMSt)L¹'a ait bandlar değil kompleks oluşumu da içerir. [12,14].

Literatür kayıtlarında metal-oksijen (M-O) titreşimi 550 – 650 cm⁻¹'de gözlenmektedir. [10,13]. Çalışma kapsamında hazırlanan kompleks yapılarında FT-IR spektrumlarındaki bu bölgelerde kısmen (M-O) titreşimleri görülmüştür. Komplekste renk değişimi orbital geçişlerinin değişimi ve orbital enerjilerinin değiştiğine yönelik bulgulardır. Bu durum hem metal iyonu hem de ligand için geçerlidir. Çünkü oluşan yeni renk, ne ligandın ne de metal tuzunun rengidir [15]. Bu sonuçlar polimer-metal kompleksinin oluştuğunu gösterir. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksi hiçbir çözücüde çözünmediği için ¹H-NMR spektrumu kaydedilememiştir [16,17].



Şekil 3.1. a) P(DEAMSt)L¹ ligand ve b)P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin IR spektrumu

3.3.2. Element Analiz sonuçları

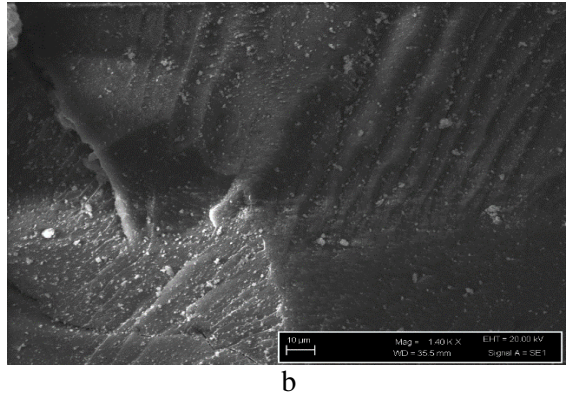
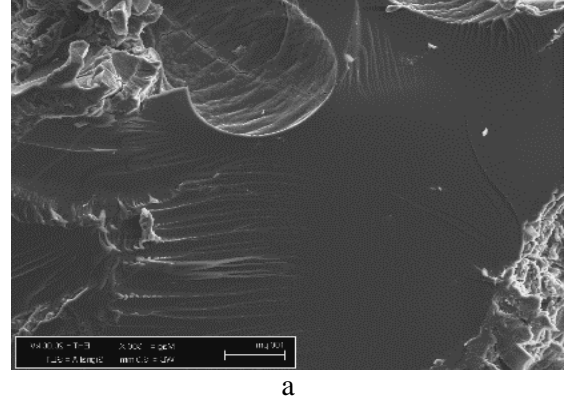
P(DEAMSt)L¹-Zn metal-kompleksinin element analiz ile yapılarındaki % C : H : N değerleri tayin edildi. Bulunan sonuçlar, teorik hesaplanan sonuçlarla karşılaştırıldığında birbirine yakın değerler olduğu görüldü ve ampirik formülleri belirlendi. Sonuçlar (Tablo 3.1.) verildi. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksi için yukarıdaki yapı önerildi (Şema 2.1.)

Tablo 3.1. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin element analiz sonuçları

Polimer-Metal kompleks	Formül	Teorik		DeneySEL	
		%C	%H	%C	%H
P(DEAMSt)L ¹ -Zn	(C ₁₃ H ₁₇ O ₂ N) ₂ -Zn	62.00	7.15	64.71	8.05
		5.54	5.35		

3.3.3. SEM sonuçları

P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin morfolojik yapısını incelemek için SEM görüntüsü alındı (Şekil 3.2.). Literatürde ligandların ve metal-komplekslerin yüzeylerindeki morfolojik farklılıklar açıklanmıştır [12,18]. Ligand P(DEAMSt)L¹ ve P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksi kıyaslandığında ligandın makroporos yapısı oldukça pürüzsüz ve gözenekli değildir [11]. Bu liganda Zn(II) metal iyonunun bağlanmasıyla gözeneklerin sayısı daha da artmış, gözenekler çökmüş ve hasarlı bir yapı görüntüsü oluşmuştur [16,19]. Yani metal iyonun polimer matriksine katılmasıyla yapı hasarlı bir görüntü almıştır [20,21].



Şekil 3.2. a) P(DEAMSt)L¹ ligand, b) P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin SEM görüntüleri

3.3.4. Termal karakterizasyon

P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin termal davranışları, azot atmosferinde 10 °C/dk ısıtma hızıyla 500 °C'ye ısıtılarak TGA ölçümleri alındı.

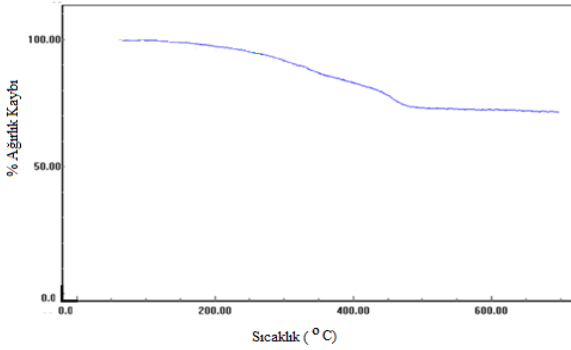
P(DEAMSt)L¹-Zn kompleksinin TGA eğrisi (Şekil 3.3.), P(DEAMSt)L¹-Zn kompleksinin bozunmaya başladığı sıcaklık 210 °C'dir. Kompleks, 201 °C kadar kararlı olduğu bozunmanın bu sıcaklığın üzerinde başladığı, 210-500 °C aralığında tek basamaklı bozunma göstermiştir. P(DEAMSt)L¹-Zn'nin bozunmaya başladığı sıcaklık 210 °C, bozunmanın bittiği sıcaklık ise 476 °C. %50 ağırlık kaybındaki sıcaklık 360 °C ve 500 °C de ağırlık kaybı %23 olarak ölçülmüştür.

Literatürde polimer ligandların TGA eğrilerinde 85-212 °C arasındaki ağırlık kayıpları çözücüye atfedilir ve polimer-metal kompleksleri 250 °C'ye kadar kararlı oldukları belirtilmiştir [22,23]. Polimer-metal komplekslerinde 200 °C'nin altındaki kütle kayıpları koordine bağı

nem ve asetattan kaynaklanmaktadır. Ayrıca polimere bağlı metal komplekslerinin molekül ağırlıkları çok yüksek olduğundan yapıdaki nem, koordine suyu ve asetatlardan yaklaşık %3 kadardır [24,25]. Yine literatürlerde metal oksitleri oluşumunun sonucu olarak yaklaşık 600 °C'de kompleks eğrileri kararlı sabit bir hal alır [26]. Bu çalışmada da metal kompleks 550 °C arasında kararlı bir hal almıştır. Yapılan literatür çalışmaları bizim bulduğumuz sonuçları desteklemektedir.

Elde edilen sonuçlara göre P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin termal kararlılığı P(DEAMSt)L¹ ligandın termal kararlılığına göre daha iyidir [11]. Yine P(DEAMSt)L¹ ligandın 500 °C ağırlık kaybı %57 iken P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinde ise %23 tür. En fazla atıkta Zn(II) metal kompleksi bırakmıştır. Buda muhtemelen ligandın yapısındaki -OH gruplarından dolayı moleküller arası etkileşimlerden kaynaklanır. Kompleks durumunda metalin polimerin yapısına girmesiyle -OH gruplarının polarlığını düşürerek kompleks oluşturma eğilimlerini artırıyor.

Ayrıca metal kompleksin erime noktasına erime noktası cihazıyla bakıldı. Fakat kompleksin 270 °C üzerinde bozunduğu görüldü.



Şekil 3.3. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin TGA eğrisi

3.3.5. Dielektrik davranışları

P(DEAMSt)L¹-Zn kompleksinin dielektrik özellikleri Quadtech 7600 Precision LCR Meter Empedans Analizör cihazı ile incelendi. Bu amaçla polimerlerden 0.1 g alınarak 4 ton basınç altında disk haline getirildi ve disk kalınlığı ölçüldü. Disk yüzeyleri gümüş boya ile boyandı. Empedans analizörle farklı frekans ve

sıcaklıklarda kapasitans (C_p) değerleri ölçülerek kompleksin dielektrik sabitleri (ϵ') ve dielektrik kayıp faktör (ϵ'') değerleri aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı [27].

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

C_p : paralel kapasitans, d : polimer örneklerinin kalınlığı, ϵ_0 : boşluğun dielektrik sabiti ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{F/m}$) [28], A : örneğin yüzey alanı, ϵ' : dielektrik sabiti

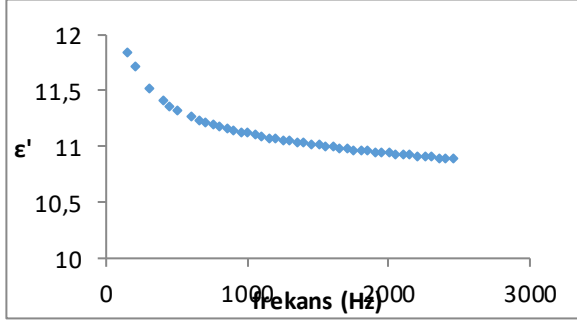
Dielektrik kayıp faktörü $\epsilon'' = DF \times \epsilon'$ eşitliğinden hesaplandı.

P(DEAMSt)L¹-Zn kompleksinin dielektriksel özellikleri ve iletkenlikleri frekans ve sıcaklığa bağlı olarak incelendi. Metal kompleksinin dielektrik özelliklerinde oluşan değişimler, elektronik, iyonik ve moleküler polarlığın bir sonucu olarak tanımlanır. Bu özellikler polimerin tamamen fiziksel ve kimyasal yapısı ile ilgilidir. Polimerlerde dielektriksel davranışlar frekans ve sıcaklıkla değişir. Bu amaçla liganda bağlı Zn(II) polimer-metal kompleksinin dielektrik ölçümlerinden elde edilen grafiklerden dielektrik sabiti (ϵ') frekans artışıyla azalmıştır (Şekil 3.4.). Polimer-metal kompleksinin kapasitans değerleri önce frekansla çok hızlı bir şekilde artmış, bir maksimuma ulaştıktan sonra azalmaya başlamış ve yüksek frekanslarda da sabit kaldığı görülmüştür. Bu durum, ara yüzeylerde polarlanabilirliğinin bir göstergesi olarak bilinir. Elektrik alan uygulandığında polimerlerin yüzeyinde hareket eden yükler oluşur, bular yüzey yükleridir. Yüzeydeki bu yükler elektriksel alanın etkisiyle birikip yüzeysel polarizasyona sebep olmaktadır [29,30]. Bu da frekans artışıyla dielektrik sabiti (ϵ')'nin düşmesine neden olmaktadır [30,31].

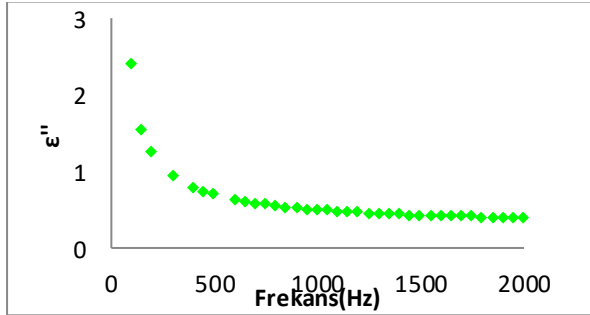
Benzer şekilde dielektrik kayıp faktörü (ϵ'')'nin frekansla değişimi incelendi (Şekil 3.5.) ve frekans arttıkça dielektrik kayıp faktör değerleri azaldığı görüldü.

Ayrıca polimer-metal kompleksinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimleri incelendi (Şekil 3.6.). Grafiklerde sıcaklık arttıkça dielektrik sabitinin arttığı görüldü. Bağ enerjilerindeki düşüş genellikle sıcaklık ve dielektrik sabitinin artışı ile ilişkilidir. Başka bir deyişle sıcaklık arttığı zaman dipolar polimerizasyon üzerinde iki çeşit etki gösterir.

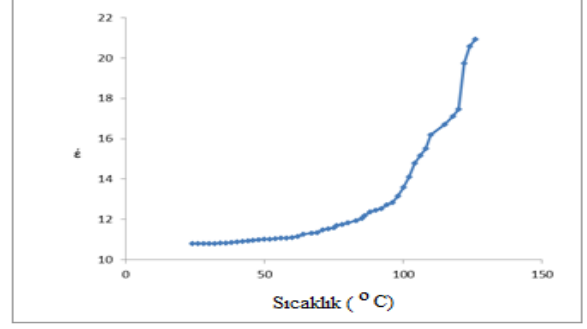
Birincisi moleküller arası yükleri zayıflatarak pozisyona bağlı titreşimleri artırır. İkincisi, termal gerginliği artırarak pozisyona bağlı titreşimleri bozar. Bu da iyonik ve elektronik bileşimlerin toplam polarizasyona katkısı, düşük sıcaklıklarda çok az olduğunu gösterir. Sıcaklık arttığı zaman elektriksel alan uygulandığında iyonik ve elektronik polarizasyon yükselir ya da dipolde serbest hareketlilik başlar ve elektriksel alana cevap verirler [32,33]. Dielektrik sabiti (ϵ') sıcaklık arttıkça hızlı bir şekilde artmış, artışın nedeni camı geçiş sıcaklığı (T_g) altında hareketsiz ve sabit duran polimer bir elektriksel alan uygulandığında, zincirler hareket etmeye başlar, polimerin hacmi arttığı için zincir hareketliliği artar ve boşluklar meydana gelir. Bu durumda da dielektrik sabiti sıcaklıkla artış gösterir [34,35].



Şekil 3.4 P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin dielektrik sabitinin frekansla değişimi



Şekil 3.5. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin dielektrik kayıp faktörünün frekansla değişimi



Şekil 3.6 P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi

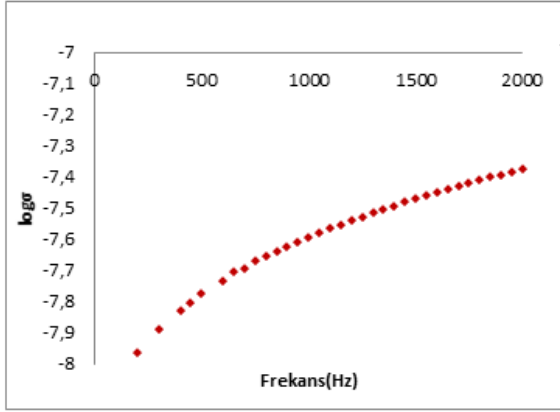
P(DEAMST)L¹-Zn metal kompleksinin elektrik iletkenliklerinin frekans ve sıcaklıkla değişimleri tayin edildi. Kondüktans parametrelerinden " σ_p " değerleri aşağıdaki eşitlikten hesaplandı.

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

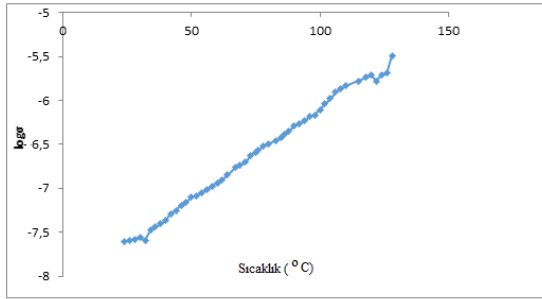
G; kondüktans, d; kalınlık, A; örnek alanı

Polimer-metal kompleksinin elektrik iletkenlik değerlerinin frekans ve sıcaklıkla değişim grafikleri çizildi (Şekil 3.7-3.8). Grafiklerden de görüldüğü gibi iletkenlik değerleri frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak artmıştır. Genellikle, polimerlerde elektriksel iletkenlik moleküle kimyasal olarak bağlı serbest iyonların varlığından kaynaklanır. Frekans ve sıcaklığın artması ile birçok iyon yük taşıyıcı temel aktivite ile yeterli enerjiye sahip bir nitelik kazanır [36,37]. Bu da zincirlerdeki hareketliliği kolaylaştırarak serbest hacim ve polarizasyonu artırır. Bu durumda da elektrik iletkenlik sıcaklıkla artış gösterir [38].

Grafiklerden elde edilen sonuçlara göre polimer-metal kompleksinin elektriksel iletkenlikleri frekans ve sıcaklık artışına karşı duyarlı davranmıştır. ϵ' ve σ sıcaklık grafiklerinden yüksek sıcaklıkla artış göstermiş ve belli bir noktadan sonra ani bir artış göstermişlerdir. Bu ani artışın polimer moleküllerinin yapısındaki hacim artışından kaynaklandığı ve bu bölgede aynı zamanda camı geçiş sıcaklığına denk geldiği de önerilmektedir [33].



Şekil 3.7. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin iletkenlik değerinin frekansla değişimi



Şekil 3.8. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin iletkenlik değerinin sıcaklıkla değişimi

Ayrıca P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin oda sıcaklığında ve 1 kHz’de dielektrik sabiti (ϵ'), dielektrik kayıp faktörü (ϵ'') ve iletkenlik σ değerleri bulundu. Bulunan sonuçlar (Tablo 3.2.) de verilmiştir. P(DEAMSt)L¹ ligandının 1 kHz deki ($\epsilon' = 13,85$, $\epsilon'' = 10,21$) olarak bulundu [11]. P(DEAMSt)L¹ ligandının (ϵ' ve ϵ'') değerleri polimer-metal kompleksinin 1kHz deki (ϵ' ve ϵ'') değerlerinden daha yüksek çıkmıştır. Ligandın yapısındaki -OH gruplarının varlığı polarlığın yüksek olmasına sebep olmuştur. ϵ' ve ϵ'' bu değerler literatürler ile benzer davranış göstermiştir [39,40]. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksi için dielektrik sabiti ($\epsilon' = 11,11$, $\epsilon'' = 0,49$) olarak bulundu.

Bu sonuçlara göre ligandın Zn (II) ile kompleks oluşturma eğilimi yüksek çıkmıştır. Bu sonuçlardan da anlaşıldığı gibi Zn (II) metalinin kompleksin yapısına girmesiyle -OH gruplarının

polarlığını düşürerek kompleks oluşturma eğilimini arttırmıştır. Metalin yapıya girmesiyle elektrik iletkenlik değeri ($\sigma=2.57 \times 10^{-8}$ S/cm)’de ligandın elektrik iletkenlik değerine ($\sigma = 5.12 \times 10^{-7}$ S/cm) göre azalmıştır [11]. Bu da metal iyonu ve polimerin fonksiyonel grupları arasında ki etkileşimin arttığını gösterir. Literatürlerde benzer davranışlar gözlenmiştir [20,41].

Table 3.2. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin dielektrik sabiti, dielektrik kayıp faktör, iletkenlik değerleri (1 kHz) deki ve iletkenliğe bağlı aktivasyon enerji değeri (E_a)

Polimer	Dielektrik Sabiti (ϵ')	Dielektrik Kayıp Faktör (ϵ'')	İletkenlik (S/cm) (σ)	E_a (eV)
P(DEAMSt) L¹-Zn	11.11	0.49	2.57×10^{-8}	0.49

Polimer-metal kompleksinin elektrik iletkenliği ölçüldü ve iletkenliğin sıcaklıkla üstel olarak değişiminin gözlemlendiği aşağıdaki Arrhenius eşitliğine uyarlanmasıyla elektrik iletimiyle ilgili aktivasyon enerjisi (E_a) hesaplandı.

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

veya

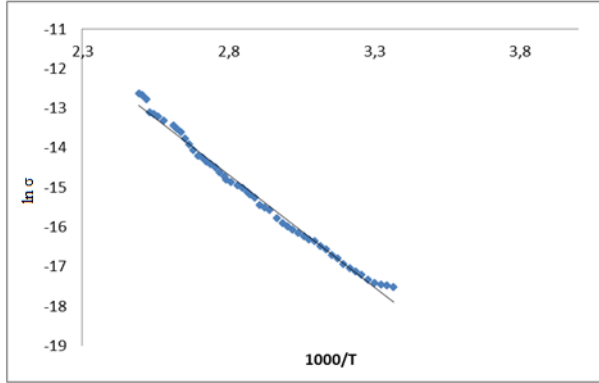
$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp \left(-\frac{E_a}{kT} \right)$$

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

Bunun için, $\ln \sigma$, değerleri $1000/T$ değerlerine karşı grafiğe alınarak (Şekil 3.9.) doğrunun eğiminden aktivasyon enerjisi (E_a) tayin edildi. Buradaki E_a iyonik iletkenliğe ait aktivasyon enerjisidir ve iyonların taşınması için gerekli enerjidir. Sıcaklık artışı ile iyonların taşınması için gerekli enerji azalır. Bu da iyonik iletkenliğin artmasına sebep olur [38]. Burada aktivasyon enerjisi fizikokimyada geçiş-durum teorisine göre kimyasal reaksiyon için gerekli potansiyel enerji bariyeri ya da 0 °K’ deki iyonik iletim için potansiyel enerji engeli olarak da tanımlanır [42]. Termal aktivasyon enerjisi elektriksel iletkenliğin tam tersidir. Elektriksel iletkenliğin sıcaklığa bağlılığı sıcaklık artışı ile iletkenliğin arttığını gösterir. [21]. Aktivasyon

enerjisi ile ilgili elde edilen veri Tablo 3.2. de verilmiştir.

P(DEAMSt)L¹ için ($E_a=0.62$ eV), için P(DEAMSt)L¹-Zn ($E_a=0.49$ eV) olarak bulundu [11]. P(DEAMSt)L¹ ligandının aktivasyon enerjisi yüksek çıkmıştır. Bu da polimer zincirindeki DEAMSt birimleri ve polar grupların etkisi ile açıklanır. İyonların taşınması için gerekli enerji azalır. Bu da iyonik iletkenliğin artmasına sebep olur [38]. Literatürde düşük aktivasyon enerjisi yüksek iletkenlik olarak açıklanır [43]. Elde edilen aktivasyon enerji değerlerinden P(DEAMSt)L¹-Zn kompleksinin oluşma eğilimi daha yüksektir. Bu sonuçlar iletkenlikte bulunan değerlerle desteklemektedir. Polimer-metal kompleksinde aktivasyon enerjisi metalin bağlanmasıyla azalmıştır. Aktivasyon enerjisinin azalması ile iyon taşıyıcıların sayısı artar ve yüksek sıcaklıklarda kompleksin süper iyonik yapısı devam eder [44]. Bundan dolayı düşük aktivasyon enerjisi için elektronik ve polar relaksasyon varlığı önerilmiştir [45].



Şekil 3.9. P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin $\ln \sigma$ değerlerinin $1000/T$ ile değişimi

4. Sonuç

Ligand olarak kullanılan P(DEAMSt)L¹'nin Zn(II) ile yaptığı metal kompleksinin karakterizasyonu IR, element analizi ve SEM yöntemleri kullanılarak yapıldı. Karakterizasyon sonucu elde edilen veriler polimer-metal kompleksinin oluştuğunu destekledi. Element analiz sonuçlarına göre (% C: H: N) belirlenip P(DEAMSt)L¹-Zn metal kompleksinin ampirik

formülleri önerildi. SEM sonuçlarından kompleksin makroporos yapısının liganda göre daha hasarlı bir yapıya sahip olduğu görüldü. TGA sonuçlarına göre kompleksin termal kararlılıkları karşılaştırıldı. Kompleksin dielektrik özellikleri (dielektrik sabiti (ϵ') ve dielektrik kayıp faktörü (ϵ''), elektrik iletkenlik (σ)) frekans ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak incelendi. Dielektrik sabit ve dielektrik kayıp faktör değerleri frekans arttıkça azaldığı, sıcaklık arttıkça arttığı, elektiriksel iletkenliğin ise frekans ve sıcaklık arttıkça arttığı gözlemlendi. İletkenlik ölçümlerinden faydalanarak elektirik iletimiyle alakalı aktivasyon enerjisi ($E_a = 0.49$ eV) olarak bulundu.

5. Teşekkür

Bu çalışma FÜBAP FF15.02 nolu proje ile desteklenmiştir.

6. Kaynaklar

1. Takemoto, K., Ottenbrite, R.M., Kamachi, M., 1997. *Functional Monomers And Polymers*.
2. Amanda, N.P., Spiro, D.A., 2010, Engineering Selectivity into Polymer-Supported Reagents for Transition Metal Ion Complex Formation, *Ractive & Functional Polymer*, **70**, 545-554.
3. Saçak, M., Polimer Kimyası, Ankara Üniversitesi, Gazi Kitabevi 2002.
4. Chare, N., Benmaamar, Z., Arrar, L., Baghiani, A., Zolbun, R.M., et al., 2012, Preparation of a New Polystyrene Supported-Ethylenediamine Diacetic Acid Resin and its Sorption Behavior Toward Divalent Metal Ions, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **30**, 101-112.
5. Özbülül, A., 2006. "Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu", *Yüksek Lisans Tezi*, Çukurova Üniversitesi, Adana.
6. Kislenko, V.N., Oliynyk, L.P., 2002, Complex formation of polyethyleneimine with copper(II), nickel(II), and cobalt(II) ions. *J Polym Sci Polym Chem* **40**:914-922.
7. Hojo, N., Shirai, H., Hayashi, S., 1974. Complex formation between poly(vinyl alcohol) and metallic ions in aqueous solution. *J Polym Sci Polym Symp* **47**:299-307.
8. Silversteina, M.S., Najarya, Y., Lumelskya, Y., Lampec, I., Graderb, G.S., Shterb, G.E., 2004. Complex formation and degradation in

poly(acrylonitrile-co-vinyl acetate) containing metal nitrates. *Polymer* 45:937–947.

9. Kaliyappan, T., Swaminathan C.S. and Kanan, P., 1996. Synthesis and characterization of new metal chelating polymer and derived Ni(II) and Cu(II) polymer complexes. *Polymer*. Vol: 37. No: 13, 2865-2869.

10. Aslışah, A., Necmittin Ç., Fatih B., 2017. Metal complexes of a homopolymer system containing diethanolamine side Group: Synthesis and dielectrical behaviors, *Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied Chemistry (İNCELEMEDE)*

11. He, Y., Wang, L., Cai, C., 2010. Diethanol Amine-Functionalized Polymer-Supported Palladium (0) Complex as Catalyst for Suzuki Cross-Coupling Reaction in Water, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 121, 286-291.

12. Gao, B., Wei, X., Hang, Y., 2013. Synthesis And Luminescence Properties Of Polymeric Complexes Of Cu(II), Zn(II) And Al(III) With 8-Hydroxyquinoline Side Group-Containing *Polystyrene*. *Optical Materials* 35, 536-542.

13. Golikand, A.N., Didehban, K., 2010. Preparation and characterization of polymer/multiwall carbon nanotube/ nanoparticle nanocomposites and preparation of their metal complexes. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.118, 113-120.

14. Serttekin, S., 2009, Etilendiamin İçeren Ni(II), Co(II), Cu(II) Komplekslerinin Sentezi ve Yapılarının Aydınlatılması, Yüksek Lisans Tezi, *Çukurova Üniv. Fen Bilimleri Enstitüsü*, Adana.

15. Syrlybaeva, R., Movsum-Zade, N., Satiullina, I., Puzin, Y., Movsum-Zade, E. 2015. Polymer-metal complexes of polyacrylonitrile and its copolymer, *J. Polym. Res.*, 22: 100, DOI, 1.1007/5, 1965-015-0716-4.

16. Haythem A. Saadeh, Eman A. Abu Shairah, Nouredine Charef, Mohammad S. Mubarak. 2012, Synthesis and adsorption properties, toward-based terpyridine polymer. *Journal of Applied Science*. Vol: 124, 2717-2724.

17. Sun, C., Qu, R., Ji, C., Wang, C., Sun, Y., and et al. 2006, Preparation and adsorption properties of crosslinked polystyrene-supported low-generation diethanolamine-typed dendrimer for metal ions. *Talanta* 70, 14-19.

18. Vinodh, R., Ilakiya, A., Elamathi, S., Songeetha, A., 2010, A novel anion exchange membrane from polystyrene (ethylene butylene) polystyrene: Synthesis and characterization. *Materials Science and Engineering B*.167, 43-50.

19. El-Arnaouty, M.B., Abdel Ghaffar, A.M., Eid. M., 2013, Properties of grafted polymer metal complexes as ion exchangers and its electrical

conductivity. *Polymer Engineering and Science*, DOI 10.1002/Pen, 790.

20. Singru, W.B. Gurmule, V.A. Khati, A.B. Zade, J.R., 2010, Dantulwar, Eco-friendly application of p-cresol-melamine-formaldehyde polymer resin as an ion-exchanger and its electrical and thermal study. *Desalination* 263, 200-210.

21. Wang, Y., Ma, X., Zhang, Q., Tian, N., 2010, Synthesis and properties of gel polymer electrolyte membranes based on novel comb-like methyl methacrylate copolymers. *Journal of Membrane Science*, 349, 279-286.

22. Ahamad, T., Alshehri, S.M. 2013. Synthesis and Characterization of Polymer-Metal Complexes and Their Catalytic Activity in Ethylene Oligomerization, *Advances in Polymer Technology*, Vol. 32, No. 3, 001 10, 1002/adv. 21350.

23. Pearly, C.S., Sridevi, N., Mohammed, K.K.Y., 2007, Characterization and catalytic activity of polymer supported ruthenium schiff base complexes towards catechol oxidation. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.105, 997-1002.

24. Cazacu M, Marcu M, Vlad A, Rusu G.I, Avadanei M., 2004, Chalet polymers. VI: New copolymers of the some siloxane containing bis(2,4-dihydroxybenzaldehyd -imine)Me²⁺ with bis(pcarboxyphenyl) diphenylsilane. *Journal of Organometal Chemical*, 689(19), 3005-3011.

25. Shahada, L., El-Toukhy, A., Abu-Raqabah, A.T., 1997. Synthesis and characterization of a New Chelating Polymer and its Metal Complexes, *J. Of Molecular Catalysis A: Chemical*, 115, 61-72.

26. Coşkun, M., Seven, P., 2011. Synthesis characterization and investigation of dielectric properties of two-Armed grafft copolymers prepared with methylmethacrylate and styrene an to PVC using atom transfer radical polymerization. *Reactive and Functional Polymers* 71, 395-401.

27. Stefanec, D. and Krajnc, P., 2005, 4-vinylbenzyl chloride based porous spherical polymer supports derived from water- in-oil-in-water emulsions. *Reactive and Functional Polymers*. Vol.65, no. 1-2, 37-45.

28. İyibakanlar, G., Oktay, A., 2007, Bazı Polimerlerin Dielektrik Özelliklerinin Frekansla Değişimlerinin İncelenmesi, *Havacılık ve Uzay Teknolojileri*, Cilt 3, Sayı 1, 11-19.

29. Belekere, N.N., Misra, S.C.K., Ram, M.K., Rout, D., Grapta, R., Malhatra, B.D., Chandra, S., 1992. Interfacial polymerization in semiconducting polypyrrole thin films, *J. Phys., Condens Matter*, 4, 5747-5756.

30. Shaaban M. H, Ali A. A, El-Nimr M.K., 2006, The AC conductivity of tellurite glasses doped with

- HO₂O₃. *Materials Chemistry Physics*, .vol. 96. 433-438.
- 31.** Botros, S.H., Abd-El-Ghaffar, M.A., Eid, M.A.M., 2006, Synthesis of polymer-metal complexes and their effects on dielectric properties and ageing and UV resistance of SBR vulcanizates. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 45 (), 1347-1355.
- 32.** Ayaz, N., Bezgin, F., Demirelli. K., 2012. Polymers based on methacrylate bearing coumarin group synthesis via free radical polymerization, monomer reactivity ratios, dielectric behavior and thermal stabilities, *ISRN polymer Science*. ID 352759. DOI:10.5402/2012/352759. pp.13.
- 33.** Bezgin, F., Ayaz, N., Demirelli. K., 2015. Synthesis, characterization and dielectric properties of polymers functionalized with coumarone and diethanolamine. *Journal of Applied Polym. Science* (2015). DOI: 10.1002/app.42164.
- 34.** Huang, Y., Saiz, E., Ezquerra, T.A., Guzman, J., Rainde, E., 2002. Broad-band dielectric spectroscopy of polymer chains containing structurally complex side groups, *Macromolecules*, 35, 1785-1790.
- 35.** R. Seoudi, A.M.A. Nada. 2007. Molecular structure and dielectric properties studies of chitin and its treated by acid, base and hypochloride. *Carbohydrate Polymers*. 68, 728-733.
- 36.** Raja, Z., Sharma, A.K., Narasimha Rao, V.V.R., 2004. Inpadence Spectra and dielectric analysis of PMMA-co-P4VPNO polymer films, *Materials Letters*, 58, 3242-3247.
- 37.** Prajapati, G.K., Gupta, P.N. 2011. Comparative study of the electrical and dielectric properties of PVA-PEG-Al₂O₃-MI (M: Na, K, Ag) complex polymer electrolytes. *Physica B*, 406, 3108-3113.
- 38.** Rao, V.; Ashokan, P. V.; Shridhar, M. H. V. Rao, P. V. Ashokan, M. H. Shridhar. 2000. Studies of dielectric relaxation and a.c. conductivity in cellulose acetate hydrogen phthalate-poly(methyl methacrylate) blends. *Materials Science and Engineering A*, vol. 281, no. 1-2, pp. 213–220.
- 39.** Banerjee, S.; Kumar, A. J. 2010, Dielectric spectroscopy for probing the relaxation and charge transport in polypyrrole nanofibers, *Phys. Chem. Solids*, 71, 381.
- 40.** Rivas, B.L., Seguel, G.V. Ancatripai, C., 2000. Polymer-metal complexes: Synthesis, characterization, and properties of poly (maleic acid) metal complexes with Cu(II), Co(II), Ni(II), and Zn (II). *Polymer Bulletin*, 44, (), 445-452.
- 41.** Kumar, M.P., Sankarappa, T., Vijaya B., Kumar, Nagaraja, N., 2009. Dielectric relaxation studies in transition metal ions doped tellurite glasses. *Solid State Sci.*, vol.11.214-218.
- 42.** Onwudiwe, D.C., Artin, T., Strydom, C.A., 2014, Fe(II) and Fe(III) complexes of N-ethyl-N-phenyl dithiocarbamate: Electrical conductivity studies and thermal properties, *Electrochimica Acta*, 127, 283-289.
- 43.** Onwudiwe, D.C., Arfin, T., Strydom, C.A., 2014. Fe(II) and Fe(III) complexes of N-ethyl-N-Phenyl dithiocarbamate: Electrical conductivity studies and thermal properties. *Electrochimica Acta*, 127, 283-289.
- 44.** Cannelli, G., Cantelli, R., Cordero, F., Trequatrini, F., Ferretti, M., 1996. Strong dependence on doping of a low activation-energy relaxation process in YBa₂Cu₃O_{6.1x}: Possible polaron relaxation. *Physical Review B*.54, 15537-15542.