

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

METİL VE HİDROKSİL GRUPLARI İÇEREN İMİN
POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Zekiye Fulya YETGİN

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 20/06/2014

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

Zekiye Fulya YETGİN tarafından Prof. Dr. İsmet KAYA yönetiminde hazırlanan ve **20/06/2014** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Metil ve Hidroksil Grupları İçeren İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. İsmet KAYA

.....

Başkan

Doç. Dr. Ali BİLİCİ

.....

Üye

Yrd. Doç. Dr. Feyza KOLCU

.....

Üye

Sıra No:.....

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Zekiye Fulya YETGİN

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamın tım aşamalarında benden desteğini esirgemeyen, bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım; yönlendirmeleriyle çalışmamı bilimsel temeller ışığında şekillendiren saygıdeğer hocam Prof. Dr. İsmet KAYA'ya sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İlköğretimden eğitimimin bu son aşamasına kadar hep yanımda olan, beni teővik eden annem Elmas ve babam Haydar GÜVEN'e; manevi desteklerinden dolayı kız kardeşlerim Emine, Funda, Özge ve Ece'ye ve sevgili eşim Sercan YETGİN'e tım kalbimle teşekkür ederim.

Zekiye Fulya YETGİN

anakkale, Haziran 2014

SİMGELER VE KISALTMALAR

BA	Benzaldehit
3-HBA	3-Hidroksibenzaldehit
2-HBA	2-Hidroksibenzaldehit
2-HNA	2-hidroksi-1-naftaldehit
4-A3MF	4-amino-3-metilfenol
BA3MF	4-(benziliden amino)-3-metilfenol
P-BA3MF	Poli-3-4-(benziliden amino)-3-metilfenol
3HBAMF	4-(3-hidroksibenziliden amino)-3-metilfenol
P-3HBAMF	Poli-4-(3-hidroksibenziliden amino)-3-metilfenol
4H2MFN	1-((4-hidroksi-2-metilfenil)imino)metilnaftalen-2-ol
P-4H2MFN	Poli-1-((4-hidroksi-2-metilfenil)imino)metilnaftalen-2-ol
2HBAMF	4-((2-hidroksibenziliden)amino)-3-metilfenol
P-2HBAMF	Poli- 4-((2-hidroksibenziliden)amino)-3-metilfenol
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
THF	Tetrahidrofuran
HCl	Hidroklorik asit
KOH	Potasyum hidroksit
NaOCl	Sodyum hipoklorit
FT-IR	Fourier transform infrared spektroskopisi
ATR	Attenuated total reflectance (Azalan tam yansıma)
¹ H-NMR	Proton 1 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon 13 nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge spektroskopisi
CV	Cyclic voltammetry (Döngüsel voltametri)
SEC	Büyükölçü ayırma kromatografisi
SEM	Taramalı elektron mikroskopu
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
TG	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetri
HOMO	En yüksek enerjili dolu molekül orbitali

LUMO	En düşük enerjili boş molekül orbitali
λ_{\max}	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
λ_{Em}	Emisyon dalga boyu
λ_{Ex}	Eksitasyon dalga boyu
λ_{onset}	Absorpsiyon başlama dalga boyu
I_{Em}	Emisyon pik şiddeti
E_g	Optik bant boşluğu
E'_g	Elektrokimyasal bant boşluğu
E_{ox}	Yükseltgenme potansiyeli
E_{Red}	İndirgenme potansiyeli
ΔC_p	Özısı değişimi
T_{on}	Bozunmaya başlama sıcaklığı
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
M_w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
PDI	Heterojenlik indeksi

ÖZET

METİL VE HİDROKSİL GRUPLARI İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Zekiye Fulya YETGİN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

20/06/2014, 81

Bu çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaldehit, 2-hidroksi benzaldehit, 3-hidroksi benzaldehit ve benzaldehit bileşiklerinin 4-amino-3-metilfenol ile kondenzasyon reaksiyonlarından Schiff bazları sentezlendi. Daha sonra, bu Schiff bazlarından oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle imin polimerleri sentezlendi. Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapıları FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve UV-Vis ölçümleriyle belirlendi. Yüzey morfolojileri SEM görüntüleriyle belirlendi. Molekül ağırlıkları yapılan SEC analiziyle aydınlatıldı. Bileşiklerin optiksel özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopisi ölçümlerinden belirlendi. Katı hal iletkenlik ölçümleri dört nokta prob tekniği kullanılarak hesaplandı. Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri CV analizleri ile belirlendi. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testleri çeşitli çözücüler içerisinde gerçekleştirildi. Termal özellikleri ise TG-DTA ve DSC ölçümleriyle belirlendi.

Anahtar sözcükler: Schiff Bazları, Poliiminler, Oksidatif Polikondenzasyon.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IMIN POLYMERS CONTAINING METHYL AND HYDROXYL GROUPS

Zekiye Fulya YETGİN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Sciences and Engineering

Department of Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

20/06/2014, 81

In this study, Schiff bases were synthesized by condensation reaction of benzaldehyde, 3-hydroxy benzaldehyde, 2-hydroxy benzaldehyde, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde with 4-amino-3methylphenol. Then, imin polymers were synthesized by oxidative polycondensation reaction method from these Schiff bases. The structures of synthesized monomers and polymers were determined by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR and UV-Vis measurements. The surface morphology were determined by SEM images. Molecular weights were illuminated with the SEC analysis. Optical properties of compounds were determined by UV-Vis and fluorescence spectroscopy measurements. Solid state conductivity measurements were calculated using the four point probe technique. Electrochemical properties of compounds were determined by CV analysis. All of the synthesized compounds were performed solubility tests in various solvents. Thermal properties were determined by TGA-DTA and DSC measurements.

Keywords: Schiff Bases, Polyimines, Oxidative Polycondensation.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAV SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vii
ABSTRACT.....	viii
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xiii
BÖLÜM 1 – GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1. Schiff Bazları	3
2.1.1. Schiff bazlarının sentezi	3
2.2. Polimerizasyon Türleri	6
2.2.1. Basamaklı polimerizasyon.....	6
2.2.2. Katılma (zincir) polimerizasyonu	7
2.2.2.1. Serbest radikal katılma polimerizasyonu	8
2.2.2.2. İyonik katılma polimerizasyonu	12
2.3. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	14
2.4. Poliiminler ve Poliiminlerle Yapılan Çalışmalar	19
BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM	30
3.1. Materyal	30
3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler	30
3.1.2. Kullanılan cihazlar ve ölçüm tekniği	30
3.2. Yöntem	32
3.2.1. BA3MF bileşiğinin sentezi	32
3.2.2. P-BA3MF bileşiğinin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu.....	32
3.2.3. 3HBAMF bileşiğinin sentezi	33
3.2.4. P-3HBAMF bileşiğinin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu.....	33
3.2.5. 4H2MFN bileşiğinin sentezi.....	34
3.2.6. P-4H2MFN bileşiğinin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu.....	35
3.2.7. 2HBAMF bileşiğinin sentezi	35

3.2.8. P-2HBAMF bileşiminin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu.....	36
BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	37
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Analizleri	37
4.1.1. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları.....	37
4.1.1.1. BA3MF ve P-BA3MF'nin FT-IR spektrumları.....	37
4.1.1.2. 3HBAMF ve P-3-HBAMF'nin FT-IR spektrumları.....	38
4.1.1.3. 4H2MFN ve P-4H2MFN'nin FT-IR spektrumları	40
4.1.1.4. 2HBAMF ve P-2HBAMF'nin FT-IR spektrumları	41
4.1.2. Sentezlenen bileşiklerin ¹ H-NMR spektrumları	43
4.1.2.1. 3HBAMF ve P-3HBAMF'nin ¹ H-NMR spektrumları.....	43
4.1.2.2. 4H2MFN ve P-4H2MFN'nin ¹ H-NMR spektrumları.....	44
4.1.3. Sentezlenen bileşiklerin ¹³ C-NMR spektrumları	46
4.1.3.1. 3HBAMF ve P-3HBAMF'nin ¹³ C-NMR spektrumları.....	46
4.1.3.2. 4H2MFN ve P-4H2MFN'nin ¹³ C-NMR spektrumları.....	48
4.1.4. BA3MF bileşiminin kondenzasyon ve oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun mekanizması.....	50
4.2. Termal Analizler.....	54
4.2.1. Sentezlenen Schiff bazı ve polimerlerin TG, DTG ve DTA analizleri	54
4.2.2. Sentezlenen bileşiklerin DSC analizleri	60
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi	61
4.3.1. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis ölçümleri	61
4.3.2. Sentezlenen bileşiklerin floresans ölçümleri	64
4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi	68
4.5. Sentezlenen Polimerlerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi	70
4.6. Sentezlenen Bileşiklerin Yüzey Morfolojisi (SEM) Görüntüleri.....	72
4.7. Sentezlenen Bileşiklerin Çözünürlük Testleri.....	73
4.8. Sentezlenen Bileşiklerin SEC Analizi.....	74
BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	76
KAYNAKLAR	78
ÖZGEÇMİŞ	I

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon	3
Şekil 2.2. Asit katalizörlüğünde Schiff bazı sentezi	4
Şekil 2.3. Asit katalizörlüğünde imin oluşum mekanizması	5
Şekil 2.4. Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi	9
Şekil 2.5. Katyonik ve anyonik polimer zincirleri	12
Şekil 2.6. Anyonik polimerizasyon reaksiyonu	14
Şekil 2.7. 2,6-dimetil fenolün oksidatif polikondenzasyonu	16
Şekil 2.8. Polimer sentezi ve rezonans yapıları	18
Şekil 2.9. Teraftaldehit ile benzidinin polikondenzasyon reaksiyonu	19
Şekil 2.10. 1,4-fenilendiamin ile 1,5-naftalindiamin'in dialdehit ile polikondezasyon reaksiyonu	20
Şekil 2.11. Stretch film özelliği gösteren poli-Schiff bazlarının sentezi	21
Şekil 2.12. Schiff bazı monomorleri ve poli(azoeter)lerin sentezi	23
Şekil 2.13. Schiff bazı, oligomer ve metal komplekslerinin oluşum reaksiyonu	24
Şekil 2.14. Sentezlenen polimerlerin yapı diyagramları	26
Şekil 2.15. MP, PAMUs ve polifenol türevlerinin sentezi	27
Şekil 2.16. Schiff bazı ve oligofenol türevlerinin sentezi	28
Şekil 3.1. BA3MF bileşiğinin sentezi	32
Şekil 3.2. P-BA3MF bileşiğinin sulu bazik ortamda NaOCl ile sentezi	33
Şekil 3.3. 3HBAMF bileşiğinin sentezi	33
Şekil 3.4. P-3HBAMF bileşiğinin sulu bazik ortamda NaOCl ile sentezi	34
Şekil 3.5. 4H2MFN bileşiğinin sentezi	34
Şekil 3.6. P-4H2MFN bileşiğinin sulu bazik ortamda NaOCl ile sentezi	35
Şekil 3.7. 2HBAMF bileşiğinin sentezi	36
Şekil 3.8. P-BA3MF bileşiğinin sulu bazik ortamda NaOCl ile sentezi	36
Şekil 4.1. BA3MF ve P-BA3MF bileşiklerinin FT-IR spektrumları	38
Şekil 4.2. 3HBAMF ve P-3HBAMF bileşiklerinin FT-IR spektrumları	39
Şekil 4.3. 4H2MFN ve P-4H2MFN bileşiklerinin FT-IR spektrumları	41
Şekil 4.4. 2HBAMF ve P-2HBAMF bileşiklerinin FT-IR spektrumları	42
Şekil 4.5. 3HBAMF bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	43
Şekil 4.6. P-3HBAMF bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu	44

Şekil 4.7. 4H2MFN bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	45
Şekil 4.8. P-4H2MFN bileşiğinin ¹ H-NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.9. 3HBAMF bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	47
Şekil 4.10. P-3HBAMF bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.11. 4H2MFN bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	49
Şekil 4.12. P-4H2MFN bileşiğinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	49
Şekil 4.13. BA3MF bileşiğinin termal analiz eğrileri.....	55
Şekil 4.14. P-BA3MF bileşiğinin termal analiz eğrileri.....	55
Şekil 4.15. 3HBAMF bileşiğinin termal analiz eğrileri.....	56
Şekil 4.16. P-3HBAMF bileşiğinin termal analiz eğrileri.....	56
Şekil 4.17. 4H2MFN bileşiğinin termal analiz eğrileri.....	57
Şekil 4.18. P-4H2MFN bileşiğinin termal analiz eğrileri.....	58
Şekil 4.19. 2HBAMF bileşiğinin termal analiz eğrileri.....	59
Şekil 4.20. P-2HBAMF bileşiğinin termal analiz eğrileri.....	59
Şekil 4.21. Sentezlenen polimerin DSC eğrileri.....	60
Şekil 4.22. BA3MF ve P-BA3MF bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları.....	61
Şekil 4.23. 2HBAMF' ve P- 2HBAMF bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları.....	62
Şekil 4.24. 4H2MFN ve P-4H2MFN bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları.....	62
Şekil 4.25. 3HBAMF ve P-3HBAMF bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları.....	63
Şekil 4.26. Enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçiş diyagramı.....	65
Şekil 4.27. P-BA3MF'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları.....	66
Şekil 4.28. P-3HBAMF'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları.....	66
Şekil 4.29. P-4H2MFN'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları.....	67
Şekil 4.30. P-2HBAMF'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları.....	67
Şekil 4.31. Schiff bazları ve polimerlerinin CV grafikleri.....	69
Şekil 4.32. Sentezlenen polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik grafikleri.....	71
Şekil 4.33. P-BA3MF bileşiğinin SEM görüntüleri.....	72
Şekil 4.34. P-3HBAMF bileşiğinin ait SEM görüntüleri.....	72
Şekil 4.35. P-4H2MFN bileşiğinin SEM görüntüleri.....	73
Şekil 4.36. P-2HBAMF bileşiğinin SEM görüntüleri.....	73

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. Polimere ait DSC verilerinin karşılaştırılması.....	61
Çizelge 4.2. Schiff bazı bileşikleri ve polimerlerine ait λ_{\max} , λ_{onset} ve E_g değerleri	63
Çizelge 4.3. Sentezlenen polimerlere ait floresans ölçüm verileri	68
Çizelge 4.4. Sentezlenen bileşiklere ait elektrokimyasal analiz sonuçları	70
Çizelge 4.5. Sentezlenen polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik verileri	71
Çizelge 4.6. Sentezlenen bileşikleri çözünürlük testleri	74
Çizelge 4.7. Sentezlenen bileşiklerin SEC analizi verileri	75

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yaşamımızın içinde olan, çevremizde gördüğümüz ve kullandığımız birçok madde polimerdir. Polimerik maddeler, monomer denilen görece küçük moleküllerin birbirlerine tekrarlar halinde kimyasal bağlarla bağlanması sonucu oluşan yüksek molekül ağırlıklı maddelerdir. Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisi çeken materyallerdir (Saçak, 2008). Araç lastikleri, plastik maddeler, gözlük camı, fotoğraf filmi, tenis raketi ve topu, fotovoltaik hücreler, teflon tava v.b. birçok malzeme sentetik polimerden üretilmiştir.

Schiff bazları bir aldehit ya da ketonun primer aminle kondenzasyonu sonucu kolaylıkla oluşur. Azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri sayesinde metaller ile kompleks oluşturmaktadır. Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman bilim adamı Schiff tarafından sentezlenmiştir. Amonyak, aldehit ve ketonlara etkiyerek bir katılma-ayrılma tepkimesi veren bir nükleofildir. Tepkime asitle katalizleşir. Ürün (C=N) grubu içeren bir bileşiktir ve imin adını alır (Fessenden ve Fessenden, 1990).

Son zamanlarda konjuge yapıli sistemler içeren Schiff bazı polimerleri üzerine yapılan araştırmaların sayısı hız kazanmıştır. Bu tip polimerler bağ yapabilme özelliklerinden dolayı özel malzemelerin sentezlenmesine yardımcı olmaktadır (Grigoras, 2004, Marvel,1950). Özellikle aromatik yapıli monomerlerden sentezlenen polimerler yarı iletken özellik göstermektedirler. Yarı iletken karakterli konjuge polimerlerin kullanım alanlarından biri polimerik tabanlı sensörlerdir (Bai ve Shi, 2007). Bu sensörlerin çalışma prensibi tayin edilecek analitle etkileşime giren polimerin iletkenlik, optiksel veya elektrokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimlerin belirlenmesine dayanmaktadır. Yarı iletken polimerler bu sayede gaz sensörü, iyon seçici sensör, pH sensörü veya biyosensör olarak kullanılabilir (Kaya ve Avcı, 2012).

Konjuge bağ yapısına sahip aromatik yapıli poli(azometin)ler de yarı iletken özellik göstererek çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilirler. Azometin grubunun elektro-donör özelliği elektroakseptör iyot gibi gazlarla etkileşime girerek polaron

yapısının oluşumuna ve böylece polimerin iletkenliğinin artmasına olanak sağlamasıdır. Ayrıca çok defa *orto*-hidroksi aromatik aldehitlerden türetilen azometin yapılı Schiff bazı polimerleri geçiş metalleriyle kararlı şelat polimerleri oluşturabilmekte ve bu özelliklerinden faydalanarak iyon sensörü olarak kullanılabilirler. Konjuge yapılı poli(azometin)ler floresans özellik göstermekte ve polimerik ışık saçan diyotların (PLED) yapımında kullanılabilirler (Kaya ve ark., 2010). Floresans yaptıkları rengin de yine polimer yapısındaki absorpsiyon yapan grupların çeşitliliğine göre değiştiği bilinmektedir. Polimer zincirine bağlı elektron çekici ve salıcı gruplar floresans dalga boyu ve şiddetinde farklılaşmalara sebep olmaktadır. Konjuge bağ yapısına sahip poli(azometin)lerin LCD ekran teknolojisinin temeli olan elektrokromik materyallerin üretilmesinde ve güneş pillerinde de kullanılabilir olduğu bilinmektedir (Kaya ve ark., 2011).

Poliiminler ve türevlerinin yukarıda anlatılan özellikleri göz önüne alınarak yapılan bu çalışmada;

I. 4-amino-3-metilfenol ile benzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, 3-hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit bileşiklerinin etkileşimi sonucu imin yapısına sahip polifenol türlerinin sentezi gerçekleştirildi.

II. Sentezlenen hidroksi fonksiyonlu Schiff bazlarından yükseltgen olarak NaOCl kullanılarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları gerçekleştirildi.

III. Hazırlanan imin polimerlerinin fenollerin yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR ve UV-Vis spektral yöntemleriyle aydınlatıldıktan sonra; sentezlenen bileşiklerin yapısal özellikleri incelendi. Bu bağlamda; termal, optik, floresans ve elektrokimyasal davranışlarının yanı sıra konjugasyona bağlı yarı-iletkenlik özellikleri ve I₂ ile doplama işlemiyle iletkenlik özelliklerinin değişimi de belirlendi.

BÖLÜM 2

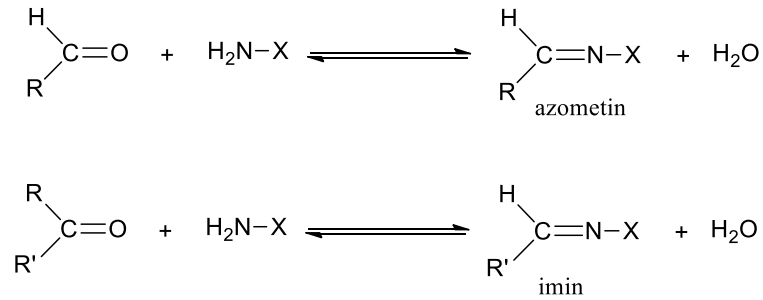
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazları

Schiff bazları ilk defa 1864'de Hüge Schiff tarafından sentezlenmiş ve 1933 yılında Pfeiffer tarafından koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmıştır (Schiff, 1864; Pfeiffer, 1933). Azometin (-CH=N-) grubu içeren Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı 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). Seçilen aldehit ve amin gruplarına göre farklı özellikler gösteren ve bir çok türü sentezlenebilen Schiff bazlarının tıbbi olarak antimikrobiyal, antifungal, antikanser, antitüberküler etkileri vardır (Chen ve ark., 2003; Panneerselvam ve ark., 2005). Ayrıca polimerik Schiff bazlarının yüksek ısıda kararlı yapıya sahip olması ve iletken özellikte olmaları ile likit kristal endüstrisinde yer bulur (Cerrada ve ark., 1999; Ogiri ve ark.,1999). Schiff bazlarının farklı metal kompleksleri kataliz reaksiyonlarında sıkça kullanılırlar (Cozzi, 2004).

2.1.1. Schiff bazlarının sentezi

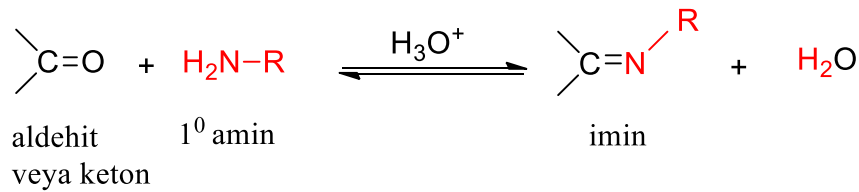
Schiff bazları, aldehit ve ketonlarla primer aminlerin reaksiyonları sonucu oluşan ve zayıf bazik özellik gösteren kondensasyon ürünleridir. Karbonil bileşikleri olan aldehit ve ketonlar primer amin grupları ile kondensasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı meydana gelir. Bu bağı imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağı azometin (aldimin), keton ise oluşan bağı imin adı verilir.



Şekil 2.1. Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon

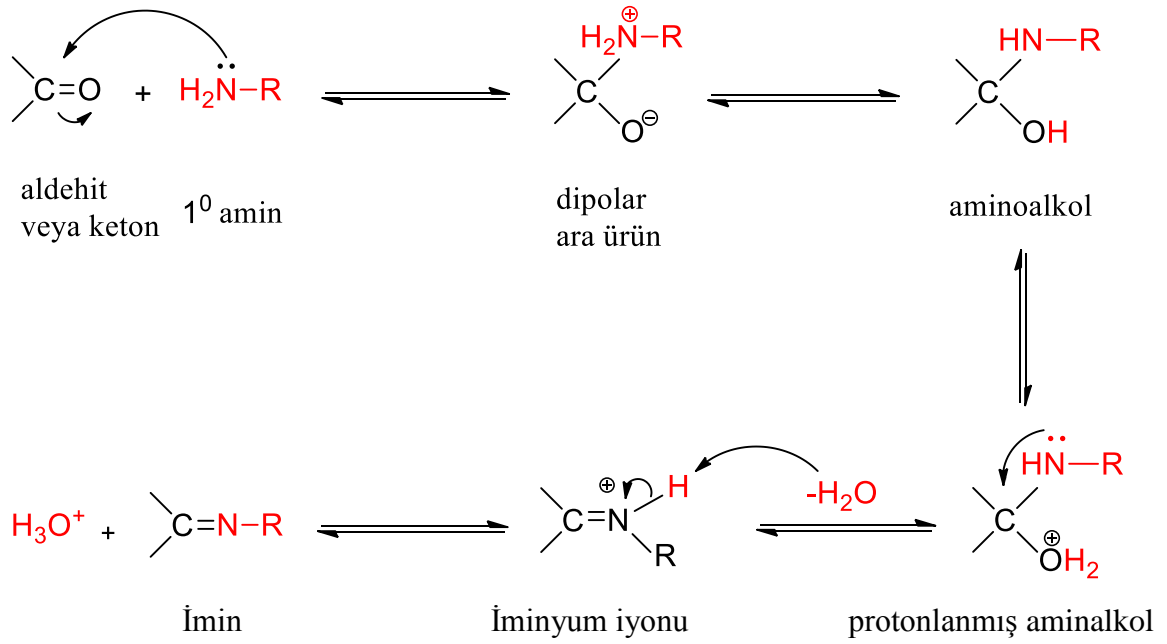
Schiff bazları farklı reaksiyon şartlarında ve farklı çözücüler içerisinde sentezlenebilmektedir. Ancak genellikle oda sıcaklığında ve geri soğutucu altında gerçekleştirilen Schiff bazı reaksiyonlarında çözücü olarak etanol kullanılması iyi sonuçlar verir. Bununla birlikte reaksiyon ortamına MgSO₄ gibi su çıkışı sağlayacak maddelerin eklenmesi Schiff bazı oluşumunu kolaylaştırmaktadır (Cozzi, 2004). Hidrolize karşı dayanıklı olmaya Schiff bazları asidik ortamda kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılır. Hidrolize yatkın olmaları nedeniyle Schiff bazlarının elde edilmesinde daha çok susuz ortamda çalışılır. Aromatik grubu olan ketonlardan Schiff bazı elde edilmesinde reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekirken, aldehit ve dialkil ketonlardan Schiff bazı sentezinde suyun uzaklaştırılması gerekmemektedir. Bu yargıdan aromatik grubu olan ketiminlerin hidrolize karşı daha az dayanıklı olduğu sonucuna varılabilir. Azometin grubundaki azot atomuna elektron salıcı bir alkil ya da aril grubu bağlandığında azometin bileşiğinin kararlılığı artmaktadır. Schiff bazı reaksiyonları asit katalizöründe kolayca gerçekleşebilmektedir.

İmin oluşumu çok düşük ve çok yüksek pH değerlerinde genellikle yavaşken pH=4 ve pH=5 aralığında hızlıdır. Bu tür imin bağları birçok biyokimyasal reaksiyonda da oluşmaktadır. Çünkü enzimler genellikle bir aldehit ya da ketonla yapılarındaki -NH₂ gruplarıyla reaksiyona girerler (Solomons Graham TW., 1996).



Şekil 2.2. Asit katalizöründe Schiff bazı sentezi

Şekil 2.3'deki reaksiyon mekanizmasına göre amin grubundaki ortaklanmamış elektronların karbonil karbonuna saldırması ile oluşan aminoalkol, ortamdaki asit ile protonlanır. Böylece aminoalkoldeki zayıf çıkıcı grup olan OH grubunun protonlanmasıyla istenen su çıkışı kolaylaşır. Su çıkışıyla devam eden reaksiyon iminyum iyonundan proton koparılması ile son bulur. Birisi organik molekül olmak üzere iki molekül arasından küçük ve polar bir molekül ayrılarak yeni bir molekül meydana gelmesine kondensasyon reaksiyonu denir. Schiff bazlarının elde edildiği reaksiyon Şekil 2.3'deki tepkimeden de anlaşılacağı gibi bir kondensasyon tepkimesidir.



Şekil 2.3. Asit katalizörlüğünde imin oluşum mekanizması

Yalın haldeki Schiff bazlarının yapılarının tam olarak bilinmesi, komplekslerinin yapılarıyla kıyaslanabilmesi açısından oldukça önemlidir. Böylelikle komplekslemede çözücü etkisi, ortamın pH'ı, sübstituent etkisi, fenol-imin, keto-amin tautomerik denge oluşum dereceleri, hidrojen bağları gibi kompleks oluşumuna etki eden etmenleri tespit etmek açısından önemlidir. Schiff bazlarında fenolik $\nu(\text{C-O})$ ait dalga sayısının 1319 cm^{-1} 'de görülmesi keto-amin yapı olasılığını arttırır ve N-H...O moleküller arası hidrojen bağının olduğuna dair bir delildir. Öte yandan $\nu(\text{C-O})$ dalga sayısının 2748 cm^{-1} 'de görülmesi ise, O-H...N moleküller arası hidrojen bağı olduğunu dolayısıyla fenol-imin yapıyı destekler (Yıldız ve ark., 1998).

Öte yandan, Schiff bazlarının erime noktaları ve çözünürlükleri de sübstitüentlerden etkilenir. Örneğin; hidrojen bağlarının kuvvetini artıran NO_2 ve CN grupları bulunduran Schiff bazlarında erime noktasının yükseldiği ve çözünürlüğün azaldığı, hidrojen bağlarının kuvvetini azaltan $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{CH}_3$ grupları içeren Schiff bazlarında ise, erime noktasının düştüğü ve çözünürlüğün arttığı belirlenmiştir (Gürhan,1986).

2.2. Polimerizasyon Türleri

Polimerlerin sentezinde farklı kimyasal tepkimelerden yararlanılır. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından;

1-Basamaklı polimerizasyon

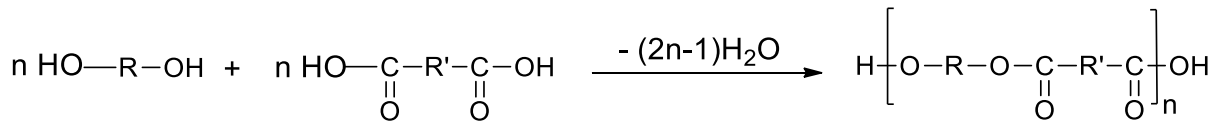
2-Katılma polimerizasyonu

olmak üzere iki ana başlık altında incelenir. Polimerleşmeye yatkın kimyasal maddeler, bu iki mekanizmadan birisini izleyerek polimer zincirlerine katılırlar. Polimerizasyon mekanizmasının, özellikle polimerizasyonun zamanla davranışının bilinmesi, aranan karakteristikleri taşıyan ve istenilen türde polimer üretimi açısından önemlidir.

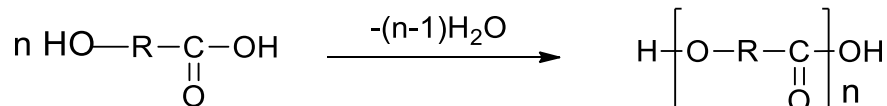
2.2.1. Basamaklı polimerizasyon

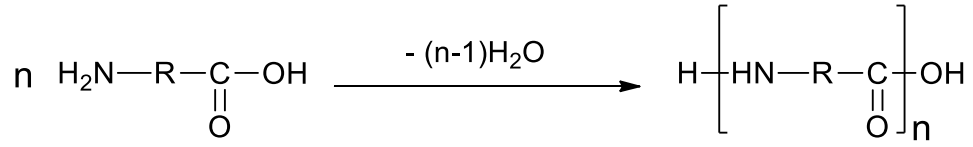
Kondensasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondensasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde -OH, -COOH, -NH₂ türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondensasyon sırasında H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük moleküller ayrılır (Saçak, 2004). Örneğin, dikarboksilli asitler ile diaminlerden poliamidlerin oluşmasında yan ürün olarak su çıkar. Reaksiyona giren maddelerin yapısına göre sudan başka amonyak, karbon dioksit, sodyum bromür, klorlu hidrojen, azot, metanol, vb. küçük moleküller de meydana gelebilir (Baysal, 1981).

- Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde edilebilmesi için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek kimyasal maddeler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalardan ard arda ilerlemesiyle polimer zincirleri oluşur. Aşağıda, polimer eldesine uygun kondenzasyon tepkimelerine örnekler verilmiştir.
- Poliesterler, diol ve dikarboksilik asit arasındaki kondenzasyon tepkimelerinden sentezlenebilirler.

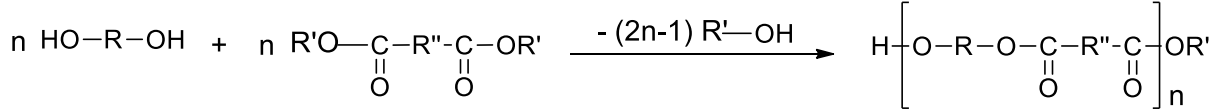


- -OH ve -COOH gruplarını birlikte taşıyan bifonksiyonel moleküller, poliester verecek şekilde veya -NH₂ ve -COOH gruplarını birlikte taşıyan bifonksiyonel moleküller, poliamit oluşturmak üzere kondenzasyon tepkimesine girebilirler.

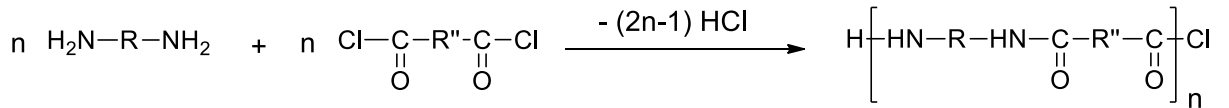




- Dikarboksilik asit esterleri ve dioller arasındaki tepkimeler de kondenzasyon üzerinden ilerler. Tepkimede ayrılan küçük molekül alkoldür.



- Kondenzasyon tepkimelerine bir başka örnek, daiminler ile dikarboksilik asitklorürler arasında HCl ayrılması sonucu ilerleyen poliamit sentezidir (Saçak, 2006).



2.2.2. Katılma (zincir) polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur (Saçak, 2004).

Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler, birbirlerinin tıpatıp aynı moleküller olabilecekleri gibi, iki veya daha çok çeşitli moleküller de olabilirler. Bu polimerizasyon türü ile polimerleşen monomerler başlıca vinil ve dien monomerleri olup, etilen ve bütadienin türevleri olarak incelenebilirler (Baysal, 1981).

Zincir polimerizasyonu ile üretilen önemli ürünler arasında polietilen, polipropilen, polistiren, poli(metil metakrilat), poli(vinil klorür) ve politetrafluoroetilen gibi plastikler; poliizopren, polikloropren, polibütadien, stiren ve akrilonitrille polibütadien kopolimerleri gibi elastomerler; viniliden klorür ve akrilonitril kopolimerlerine dayanan fiberler sayılabilir (Beşergil, 2003).

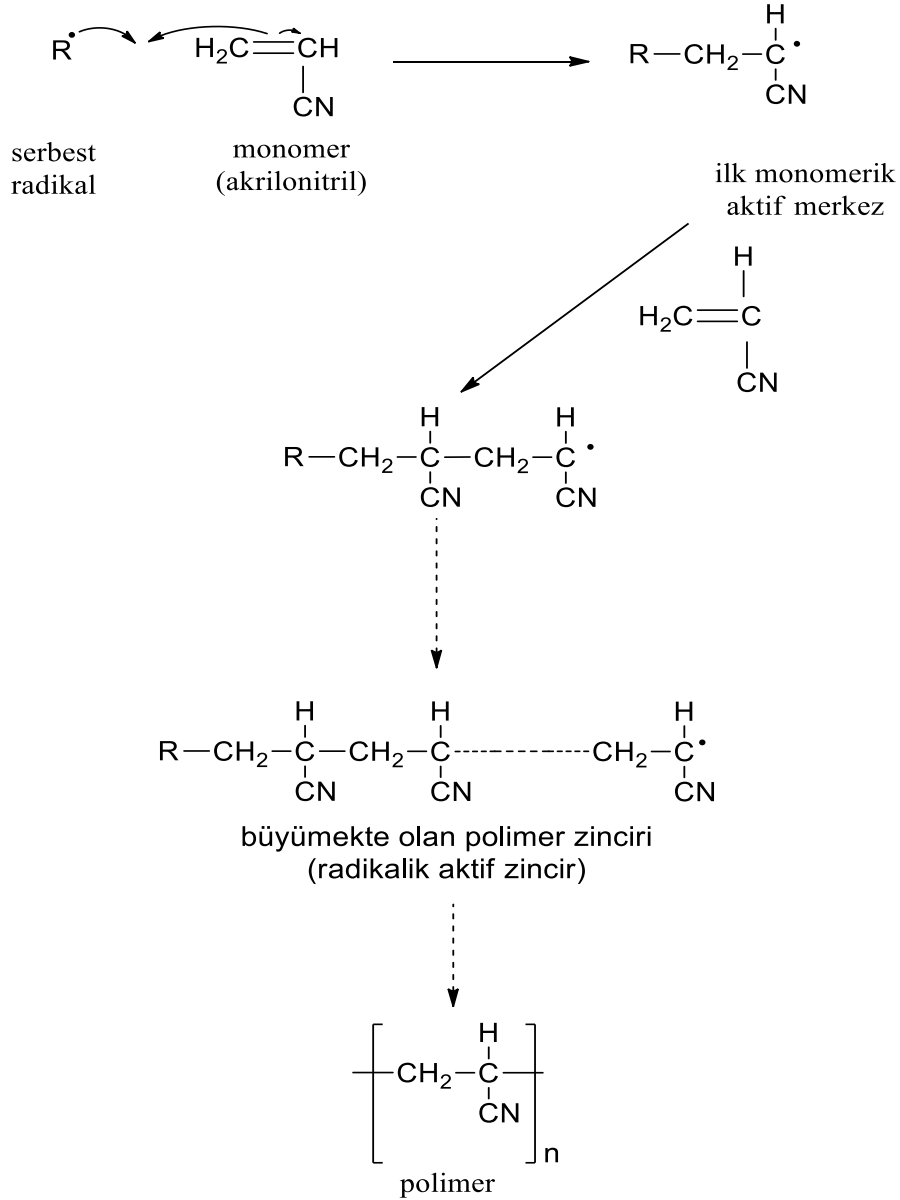
- Zincir polimerleşmesi, basamaklı polimerleşmeden farklıdır. Öncelikle; Zincir polimerleşmesinde daha tepkime başında yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşur.
- Tepkime ortamında her an, yüksek molekül ağırlığında polimer, polimerik aktif merkezler ve derişimi giderek azalan monomer vardır.
- Basamaklı polimerleşmede olduğu gibi, polimerleşme süresince molekül ağırlığı artmaz. İlk anlarda oluşan polimerin molekül ağırlığı ile daha yüksek yüzde dönüşümlerde oluşan polimerin molekül ağırlığı arasında pek fark yoktur.
- Basamaklı polimerleşmede büyümekte olan zincir birbiri ile tepkimeye girdiği halde zincir polimerleşmesinde polimerik aktif merkezler birbirleri ile tepkimeye girerek daha büyük aktif merkezler oluşturmazlar. Burada aktif zincirleri büyüten tek tepkime, polimerik aktif merkezler ile monomer arasında olur.
- Zincir polimerleşmesinde basamaklı polimerleşmeden farklı olarak, polimerik aktif merkezlerin birbirleri ile tepkimeye girmeleri, polimerleşmeyi durdurur. Bu olaya polimerleşmenin sonlanması denir (Akovalı, 1984).

Katılma polimerizasyonu reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak “Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu” ve “İyonik Katılma Polimerizasyonu” olmak üzere 2 grupta incelenir.

2.2.2.1. Serbest radikal katılma polimerizasyonu

Üzerinde ortaklanmamış elektron bulunduran atom veya atom gruplarına “radikaller” denir. Radikaller çok aktif, kararsız, yüksek enerjili ara ürünlerdir. Serbest radikal katılma polimerizasyonu tepkime başlatıcısı olarak serbest radikal oluşturucuların kullanıldığı tepkimelerdir. Bu tepkimelerde polimer zincirinin büyümesi radikaller üzerinden gerçekleşir. Radikalik katılma polimerizasyonunun mekanizmasına yönelik ayrıntılı çalışmalar ilk kez Flory tarafından yapılmış ve araştırmacı 1939’da radikalik katılma polimerizasyonunun küçük moleküllu maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde ilerlediğini öne sürmüştür. Bu özelliğinden dolayı katılma polimerizasyonuna ayrıca zincir polimerizasyonu da denir (Saçak, 2004).

Doymamış bağlar taşıyan olefinler (alkenler), asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşmeye yatkın kimyasallardır. Genel olarak serbest radikalik katılma polimerizasyonunun ilerlerleyişi şekil 2.2’de verilmiştir.



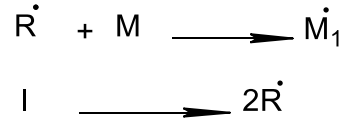
Şekil 2.4. Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi

Katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgiler 1920'lerde Staudinger tarafından verilmiş olup 1937'de Flory radikalik polimerizasyonun küçük moleküllü maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde; başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediğini öne sürmüştür (Saçak, 2006).

I. Başlama tepkimesi:

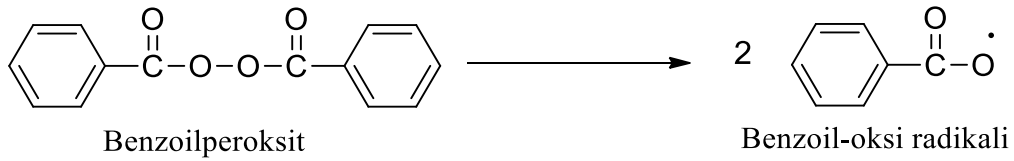
Bu tepkimede bir tek monomer taşıyan M_1 radikalleri meydana gelir. Böyle bir radikal oluşturmanın çeşitli yolları vardır. Termal veya fotokimyasal yolla radikal üretilbildiği gibi, monomer ile birleşebilecek özellikte radikaller veren başlatıcı maddelerin monomere katılması ile de olur.

[I] bir radikalik başlatıcıyı göstermek üzere başlama tepkimesi şeklinde iki basamaklı bir tepkimedir.

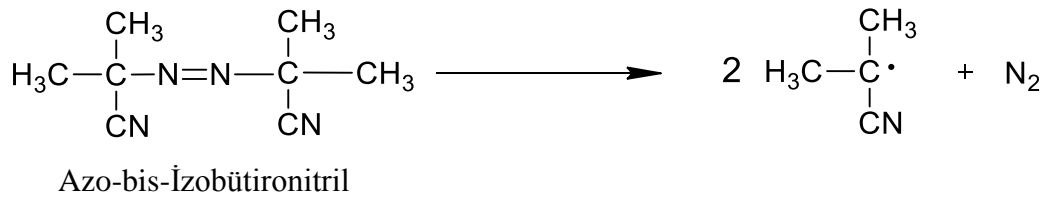


Serbest radikal polimerleşmesi ısı ve ya ışık yardımıyla serbest radikal üreten başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yolla vinil monomerleri polimerleştirilir. En çok bilinen serbest radikal polimerleşmesi başlatıcıları peroksitler, hidroperoksitler ve bazı azo bileşiklerdir.

Peroksitlerden de benzoil peroksit oldukça fazla kullanılmaktadır. Bu maddeler kendiliğinden serbest radikallere parçalanırlar. Yaklaşık 50°C ile 140°C arasında bu parçalanma olayı belli bir hızla cereyan eder. Benzoil peroksit 60°C’da, benzen içinde iki radikale ayrılır (Akovalı, 1984).

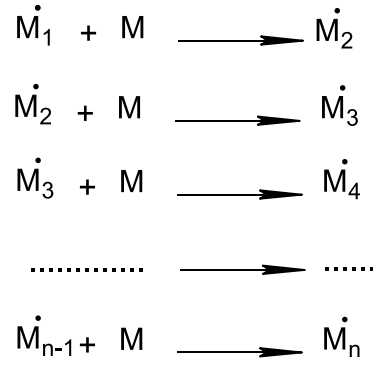


Sıkça kullanılmakta olan bir diğer radikal başlatıcı ise “azo-bis-izobütironitril”dir. Bu başlatıcının radikaline ayrışması şu şekilde ifade edilir:



II. Büyüme tepkimesi:

Polimerleşmede büyüme basamağı başlama basamağında oluşan ilk polimerik M_1^{\cdot} radikalinin monomer katarak zincirin uzamasıdır (Akovalı, 1984).

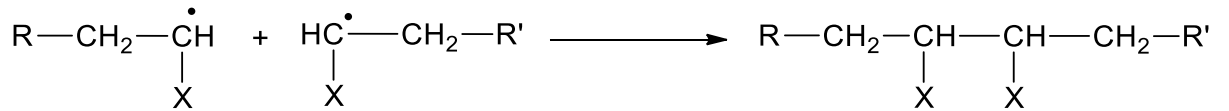


III. Sonlanma tepkimesi:

Sonlanma adımı, aktif polimer zincirlerinin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır (Saçak, 2006).

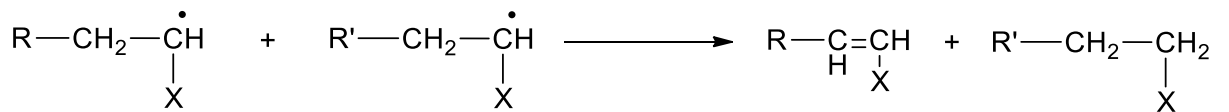
Radikaller bimolekül tepkime ile sonlanırlar. Çünkü radikallerin radikal karakterinin giderilmesi, ortaklanmamış elektronlarının başka bir elektronla ortaklanmasıyla sağlanır. Bu bakımdan sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gerekir.

Radikallerin sonlanması yani iki tek elektronun ortaklanması ya kombinasyonla ya da disproporsiyonasyonla olur. Kombinasyonla sonlanma:



Kombinasyonla Sonlanma

Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse bu tip sonlanma olayına “Disproporsiyonasyonla sonlanma” denir. Bu tür sonlanma ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Disproporsiyonla sonlanma

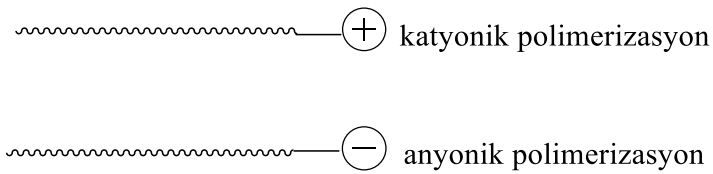
Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşımaya karşı, disproporsiyonla sonlanmada, her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur (Akovalı, 1984).

Genel olarak bir polimerleşme olayında her iki sonlanmada beraber cereyan eder. Fakat bunlardan eşik enerjisi düşük olan tepkime daha baskındır.

2.2.2.2. İyonik katılma polimerizasyonu

Bir vinil birimine ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) iyonik başlatıcılarla ya katyon yada anyon oluşturacak şekilde tepkimeye girer. Vinil grubundaki R grubu elektron verici ise, etilenik yapıdaki elektron yoğunluğunu arttırarak katyonik başlatıcının saldırısını kolaylaştırır. R grubu elektron çekici ise, etilenik yapının elektron yoğunluğunu azaltarak anyonik başlatıcının saldırısını kolaylaştırır. İyonik tepkime gelişme basamağında oluşan + ve - şeklindeki iyon çiftinin birbirinden ayrılması tepkimeyi kolaylaştırır. Bu sebeple tepkime polar çözücülerde daha kolay yürür. Böylece iyonik polimerleşme kendi içinde katyonik ve anyonik olmak üzere ikiye ayrılır (Kocaokutgen, 2012).

Oluşan aktif merkezlerin yükünün pozitif veya negatif olmasına bağlı olarak iki tür iyonik polimerleşme tepkimesi vardır. Bunlardan birisi pozitif aktif merkez yani bir katyon tarafından yürütülen katyonik zincir polimerleşmesi, diğeri de negatif aktif merkez yani bir anyon tarafından yürütülen anyonik zincir polimerleşmesidir (Basan, 2001). Katyonik ve anyonik polimerizasyonda oluşan katyonik ve anyonik polimer zincirleri Şekil 2.5'de verilmiştir.



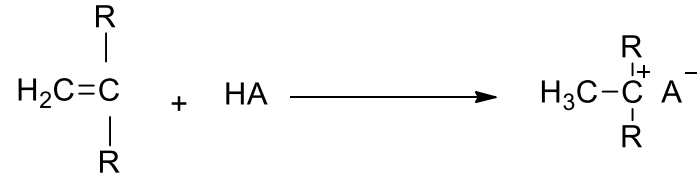
Şekil 2.5. Katyonik ve anyonik polimer zincirleri

a) Katyonik polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır ve stiren, *N*-vinil karbazol, α -metil stiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemde polimerleşirler (Saçak, 2006).

Katyonic polimerleşmede başlatıcı olarak, protonlu asitler (HCl, H₂SO₄), Lewis asitleri (AlCl₃, CdCl₂, ZnCl₂, BF₃) veya karbokasyon tuzları (C₇H₇⁺[PF₆]⁻) kullanılır. Böylece polimerin büyümesi katyonlar üzerinden gerçekleşir. (Kocaokutgen, 2012).

Polimerizasyon ortamında bir viniliden monomeri yanında HA şeklinde gösterilen bir protonik asit bulunursa,



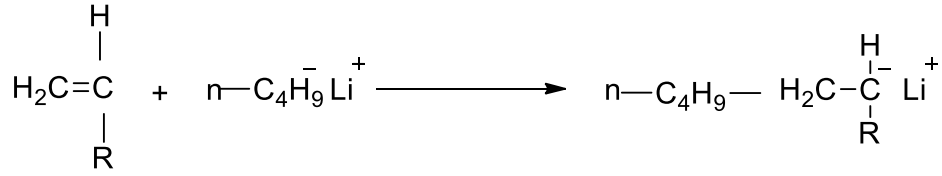
tepkimesi ile monomere bir proton aktarılır ve ilk katyonic aktif merkez oluşur (Saçak, 2006).

b) Anyonik polimerizasyon

Anyonik zincir polimerleşmelerinin birçoğu tamamen olmamakla birlikte birçok yönlerden katyonic polimerleşme tepkimelerine benzerler. Büyüyen iyon genellikle katyonic polimerleşme tepkimelerinde olduğu gibi iyon çiftleri halindedir, ayrıca anyonik polimerleşmeler sıcaklığa karşı hassas olmamakla beraber genellikle düşük sıcaklıklarda cereyan ederler.

Anyonik polimerleşme yolu iki şekilde gerçekleşir. Birincisinde, Grignard bileşikleri (RMgX) veya kuvvetli bazlarla (RLi, NaNH₂) tekrarlanan birime katılarak, anyon (karbanyon) oluşur ve tepkime anyon üzerinden yürür. Zincir büyüme basamağında etkin merkez (uç) anyoniktir. İkincisinde, sodyum metali gibi etkin bir verici molekülden bir elektronun tekrarlanan birimin çift bağına aktarılması ile radikal-anyon oluşumu üzerinden polimerleşme gerçekleşir (Kocaokutgen, 2012).

Anyonik zincir polimerleşmelerinde duruma göre sonlanma çözücü veya başka bir transfer yapıcı maddeden bir protonun aktarılmasıyla olur. Anyonik polimerleşmelerin çoğunda kendiliğinden sonlanma yoktur. Böyle polimerleşmeler katyonic polimerleşmelerden bu yönüyle farklıdır (Akovalı, 1984).



Şekil 2.6. Anyonik polimerizasyon reaksiyonu

2.3. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları

Oksidatif polikondenzasyon metodu, yapısında -OH grubu ve aktif fonksiyonel gruplar (-NH₂, -CHO, -COOH) içeren bileşiklerin NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni gibi oksidantlarla sulu bazik ortamda gerçekleştirilen bir reaksiyondur. Oksidatif polikondenzasyon metodunun başlıca avantajı, ucuz, kolay olması ve basit yapıda oksidantların kullanılmasıdır.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarının, polimerizasyon ve polikondenzasyon reaksiyonlarına benzer ve farklı yönleri bulunmaktadır. Bu reaksiyonların temel özellikleri şu şekilde sıralanabilir.

- Oksidatif polikondenzasyon tepkimeleri, başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleşmektedir.
- Oksidatif polikondenzasyon tepkimelerinde yükseltgen kullanılma zorunluluğu vardır.
- Bu reaksiyon aynı zamanda basamaklı polimerizasyon olup, polimerizasyon reaksiyonu ilerlerken yapıdan, su ve HCl gibi küçük moleküllü maddeler ayrılır.
- Oksidatif polikondenzasyon tepkimelerinde elektron verici yan gruplar monomerin aktifliğini ve polimerin verimini yükseltir.
- Oksidatif polikondenzasyon tepkimeleri tersinmezdir. Oluşan polimer zincirleri, fonksiyonel gruplu polimerlerle ve küçük moleküllü maddelerle etkileşmezler.
- Polimerizasyonun ilerleyişi sırasında ortamda her zaman monomer mevcuttur.

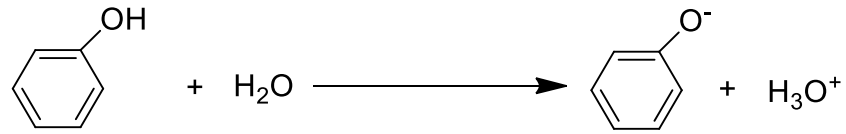
Görüldüğü gibi oksidatif polikondenzasyon tepkimeleri bazı yönleriyle katılma, bazı yönleriyle ise polikondenzasyon reaksiyonlarına benzer özellikler göstermektedir. Bu nedenle reaksiyon bilimsel kaynaklarda, oksidatif polikondenzasyon ya da oksidatif polimerizasyon şeklinde isimlendirilmektedir.

Fenoller ve aromatik aminler aktif fonksiyonlu grup içerdiklerinden, aromatik hidrokarbonlardan daha kolay oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuna katılırlar.

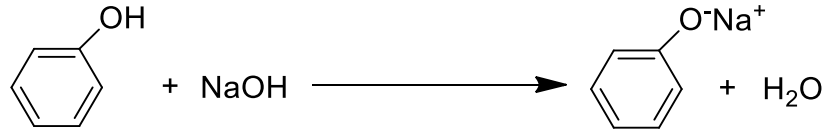
Fenoldeki O-H bağı, aromatik C-H bağından daha az enerjili ve polaritesi daha fazladır. Bu nedenle fenollerdeki O-H bağının, yükseltgenlerin etkisiyle homolitik parçalanması daha kolay olmaktadır.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun mekanizması için aşağıdaki yol önerilebilir.

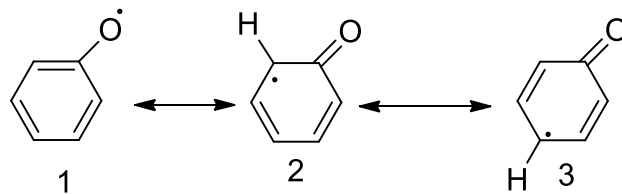
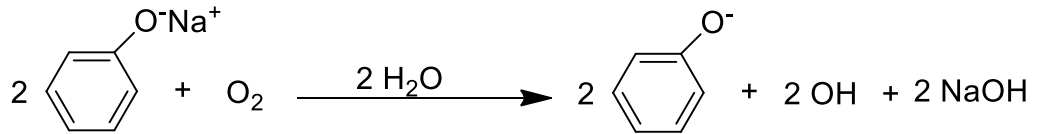
Fenoller polar çözücülerde, örneğin suda, çözünürken, çözücü moleküllerin etkisiyle iyonlaşırlar.



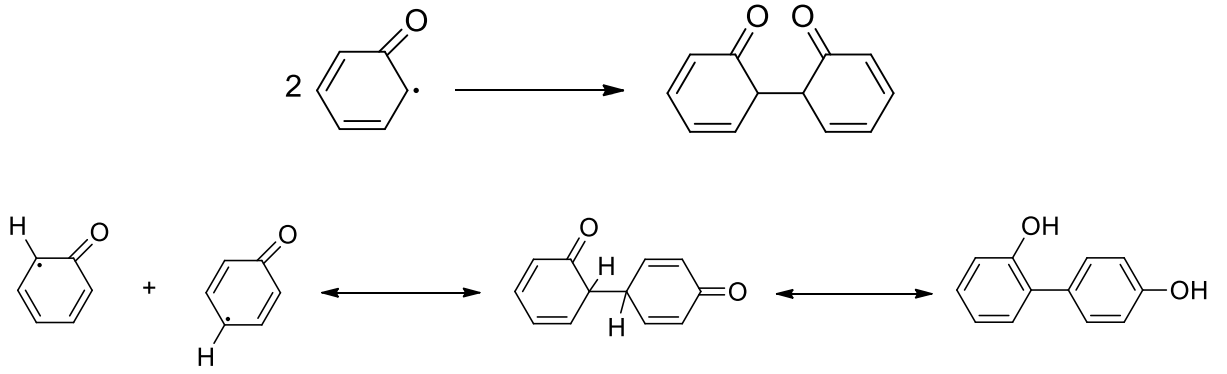
Fenollerin iyonlaşması, bazik ortamda daha kuvvetli oluşur ve fenolat iyonu meydana gelir.



Meydana gelen fenolat anyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşürler.



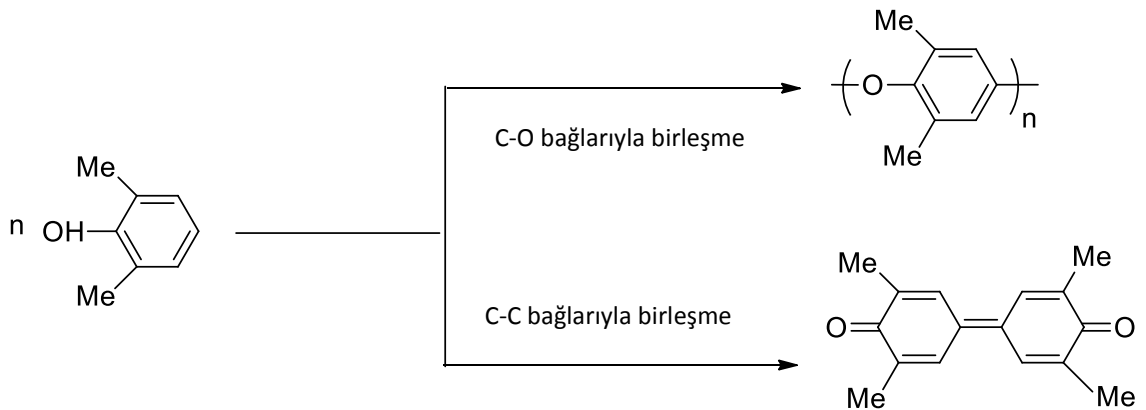
Fenoksi radikalleri üç mezomer şeklinde bulunurlar. Bu mezomerlerden 2 ve 3 daha kararlı olduklarından sonraki aşamada birbirleriyle katılarak dimer (difenol) oluştururlar.



Üçüncü aşamada difenoller oksitlenerek, fenolilfenoksi radikallerine dönüşürler. Bu dimerik radikal, sonraki basamaklarda birbirleriyle ve ortamdaki fenoksi radikallerine katılmak suretiyle tri ve/veya tetramere dönüşürler. Son olarak oksidatif polikondenzasyon sonucu oligofenoller meydana gelir.



Hay ve ark. (1959) 2,6-dimetilfenol'ü bakır (I) klorür/pridin katalizörü ve hava oksijeni varlığında polimerleştirmesi ile ilk oksidatif polimerizasyon reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yüksek mol kütleli aromatik poli(fenilenoksit)'in sentezi yeni bir polimerizasyon türü hakkındaki ilk temsili rapordur.



Şekil 2.7. 2,6- dimetil fenolün oksidatif polikondenzasyon

Günümüzde fenol, krezol, α - ve β -naftoller, hidrokinon ve rezorsinol gibi bazı fenol türevleri kullanılarak oksidatif polimerizasyon yöntemiyle çeşitli polifenoller sentezlenmiştir. Yapılan bu çalışmalarda; aromatik alkollerdeki OH grubu sayısı ve aromatik halka sayısının artmasıyla oksidatif polikondensasyona girme yatkınlığının yükseldiği rapor edilmiştir ve aktiflik sırası Fenol < *p*-krezol < oksininolin < α -naftol < β -naftol < katekol < rezorsinol < hidrokinon şeklinde gösterilmiştir.

Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan oksitlendiriciler, organik peroksitler, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve hava oksijenidir. Organik peroksitler varlığında oluşan oligofenoller, düşük verimli karmaşık bir yapıya sahiptir.

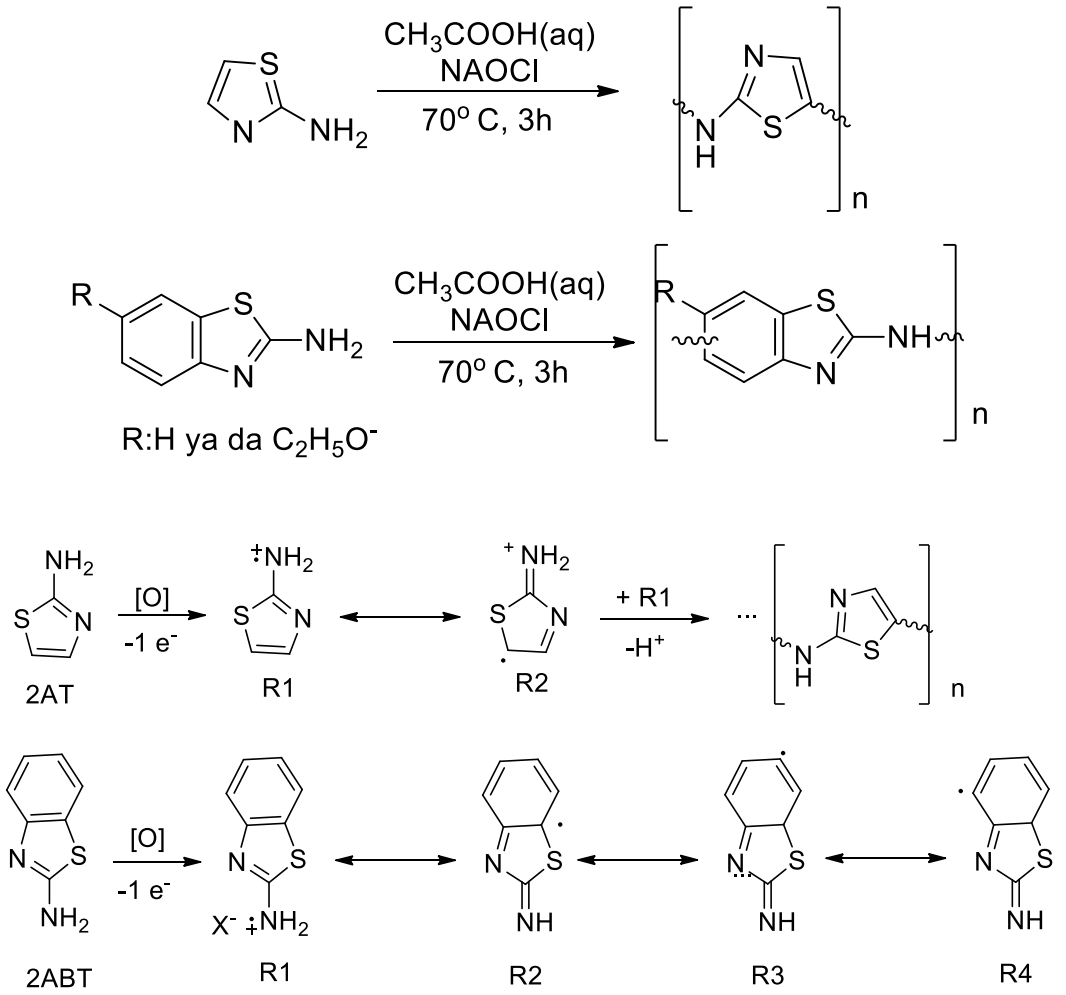
NaOCl, bu yükseltgenler arasında oksidatif polikondensasyon reaksiyonları için en aktifi olup aktivitesi düşük olan fenollerin oksidatif polikondensasyonunda kullanılır. NaOCl'nin varlığında yüksek verimle saf oligofenoller oluşur. Bu reaksiyonlar 70- 90°C'de gerçekleşir. Ancak NaOCl kullanımında yan ürün olarak NaCl oluşur, bu tuzu saflaştırılıp başka amaçlar için kullanmak mümkündür.

Hidrojen peroksitin yükseltgen olarak avantajı, reaksiyonda suya çevrilmesi ve yan ürün oluşturmamasıdır. Diğer taraftan da H₂O₂, bazı katalizörlerin çok küçük (%1-2) miktarları varlığında çok düşük sıcaklıklarda (20-50°C) bile fenolleri oksidatif polikondensasyona uğratmaktabilmektedir. H₂O₂ diğer yükseltgenlere göre pahalıdır. Hava oksijeni ise oksidatif polikondensasyon reaksiyonunun en uygun yükseltgeyici reaktifidir. Çünkü çok ucuz ve tükenmez bir kaynağa sahiptir. Ayrıca reaksiyon süresince suya çevrilerek hiçbir yan ürün oluşturmaması oksijenin en büyük avantajlarından birisidir.

Fenolün yapısındaki halkaların ve hidroksil gruplarının sayısı arttıkça aktifliği de artar. Örneğin monofenollerin oksitlenmesi için ısıtmak (80-90°C) gereklidir. Difenoller oda sıcaklığında ve büyük bir hızla ısının açığa çıkmasıyla oksitlenme reaksiyonu verirler. Fenoller yüksek aktivitelerinden dolayı, aromatik bileşiklerden farklı olarak oksidatif polikondensasyon reaksiyonunu katalizörsüz verirler. Bu yüzden reaksiyon polar çözücülerde (su, dioksan, THF, asetik asit, alkol v.b.) gerçekleştirilir. Bu bakımdan, polimerlerden kolay ayrılan, ucuz ve tehlikesiz olan en önemli çözücü sudur.

Kaya ve Yıldırım tarafından 2012 yılında yapılan bir çalışmada, aromatik oksidatif polikondensasyon ve elektropolimerizasyon metodları kullanılarak, 2-aminotiyazol (2AT), 2-aminobenzotiyazol (2ABT) ve 2-amino-6-etoksibenzotiyazol monomerlerinden çeşitli

poli(aminotiyazol) türevleri sentezlenmiştir. Sentezlenen bu poli(aminotiyazol)lerin yapısal karakterizasyonları çeşitli spektral yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Elektropolimerizasyonla elde edilen poli(aminotiyazol)lerin SEM görüntüleri lif yapılı polimerlerin sentezlendiğini gösterirken oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile elde edilen polimerlerin mikrogözenekli süngerimsi yapıda oldukları belirtilmiştir. Oksidatif polimerizasyonla sentezlenen aminotiyazol polimerlerinin absorpsiyon spektrumları elektrokimyasal yolla sentezlenen türevleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek dalga boyunda (düşük enerjili) pik verdikleri ve daha düşük band boşluğuna sahip oldukları belirtilmiştir. Ayrıca elektropolimerizasyonla elde edilen polimerlerin ortalama mol kütleleri ve ısıl kararlılıkları oksidatif yolla elde edilen türevlerine kıyasla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir. Polimerlerin iletkenlikleri ise $10^{-8} - 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$ aralığında hesaplanmıştır.

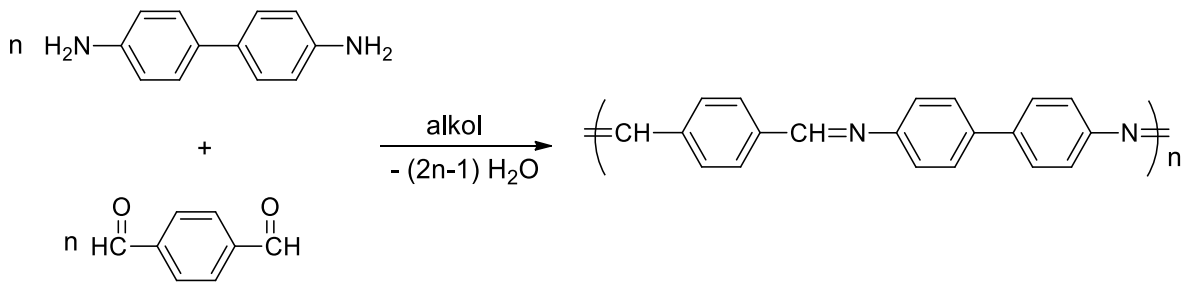


Şekil 2.8. Polimer sentezi ve rezonans yapıları

2.4. Poliiminler ve Poliiminlerle Yapılan Çalışmalar

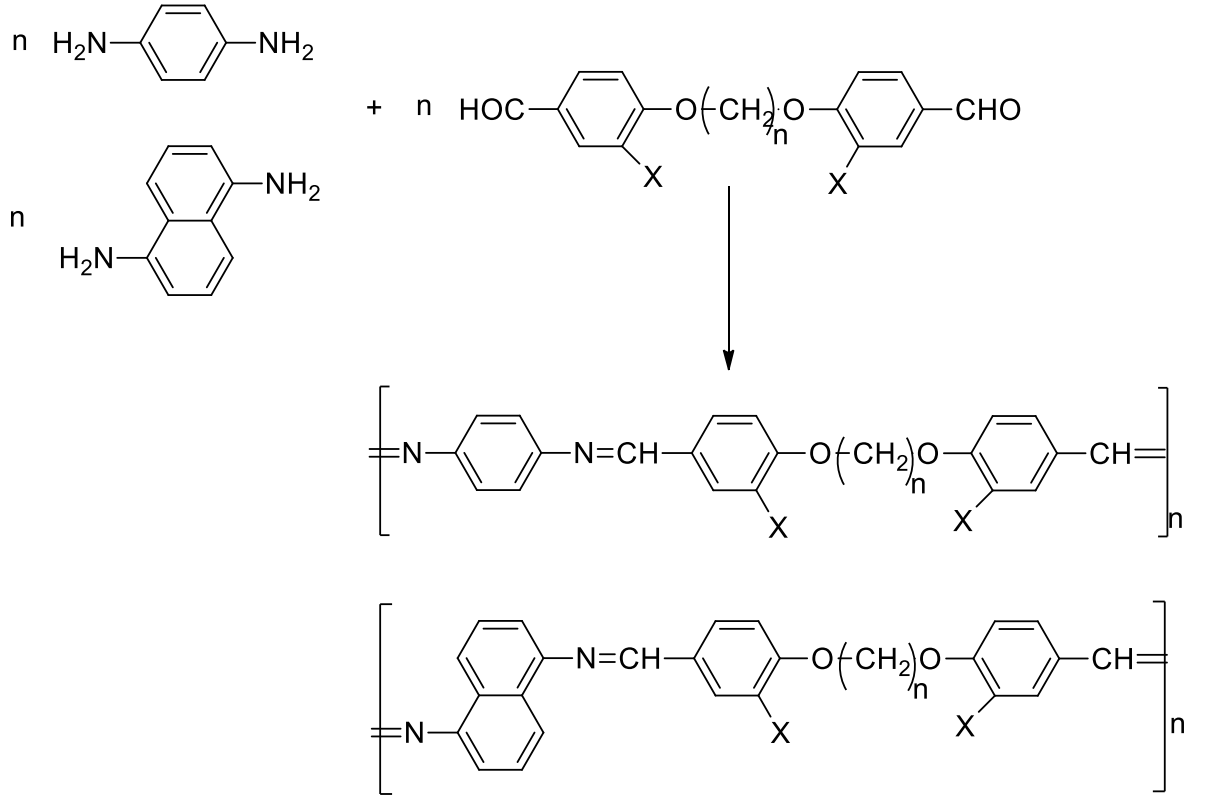
Schiff bazı polimerleri veya poliazometinler olarak da bilinen poliiminler özellikle son yıllarda kullanışlı özellikleri ve geniş kullanım alanlarıyla dikkat çekmektedir. Poliiminler polimerik Schiff bazları olarak bilinirler. Polimerler herhangi bir diamin, dialdehit ya da diketon ile arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenirler (Grigoras ve Catanescu, 1997).

İlk poliazometinler 1923 yılında tereftaldehit ile benzidin arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Adams ve ark., 1923).



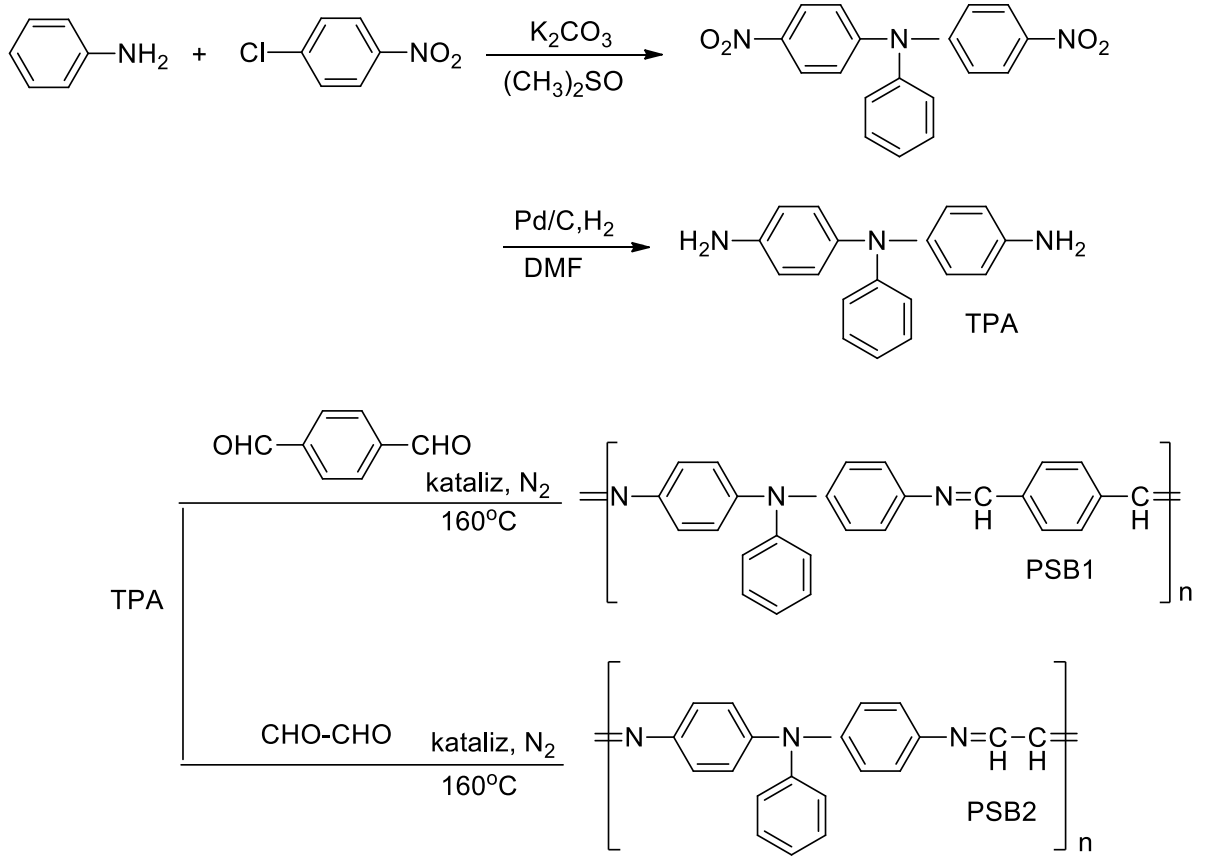
Şekil 2.9. Teraftaldehit ile benzidinin polikondenzasyon reaksiyonu

Catenescu ve arkadaşları tarafından 2001 yılında yapılan bir çalışmada 1,4-fenilendiamin ile 1,5-naftalindiamin'in dialdehitin polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapı analizleri IR ve NMR spektroskopisi ile aldınlatılmıştır. Çalışmada poliiminlerin ısısal özellikleri, optoelektronik özellikleri, elektriksel ve mekaniksel özellikleri gibi nitelikleri incelenmiş ve poliazometinlerin konjuge bağ sistemine sahip olmaları nedeniyle elektriksel iletkenlik gösterdikleri ifade edilmiştir.



Şekil 2.10. 1,4-fenilendiamin ile 1,5-naftalindiamin'in dialdehit ile polikondenzasyon reaksiyonu

Niu ve ark (2004), önce anilin ve 1-kloro-4-nitrobenzenin reaksiyonundan 4-nitro-N-(4-nitrofenil)-N-fenilanilini(TPA) sentezlemişlerdir. Ardından TPA ile karbonil grubu içeren aromatik ve alifatik aldehit bileşiklerinin N₂ katalizörlüğünde polikondenzasyon reaksiyonu ile PSB1 ve PSB2 bileşiklerini sentezlemişlerdir. Elde edilen polimerlerin, THF, metilen klorür gibi polar organik çözücüler içinde yüksek çözünürlüğe sahip oldukları belirtilmiştir. Molekül ağırlıklarını, sırasıyla 3500 ve 3000 g/mol olarak hesaplamışlardır. UV-Vis sonuçlarına göre optik bant boşlukları sırasıyla PSB1 ve PSB2 için 2.33 ve 2.19 eV olarak hesaplanmıştır. Sentezlenen poli-schiff bazlarının stretch film yapısında oldukları belirtilmiştir. Bunun yanı sıra sentezlenen bileşiklerin lazer yazıcılarda kullanılabilme potansiyelinden bahsetmiştir.



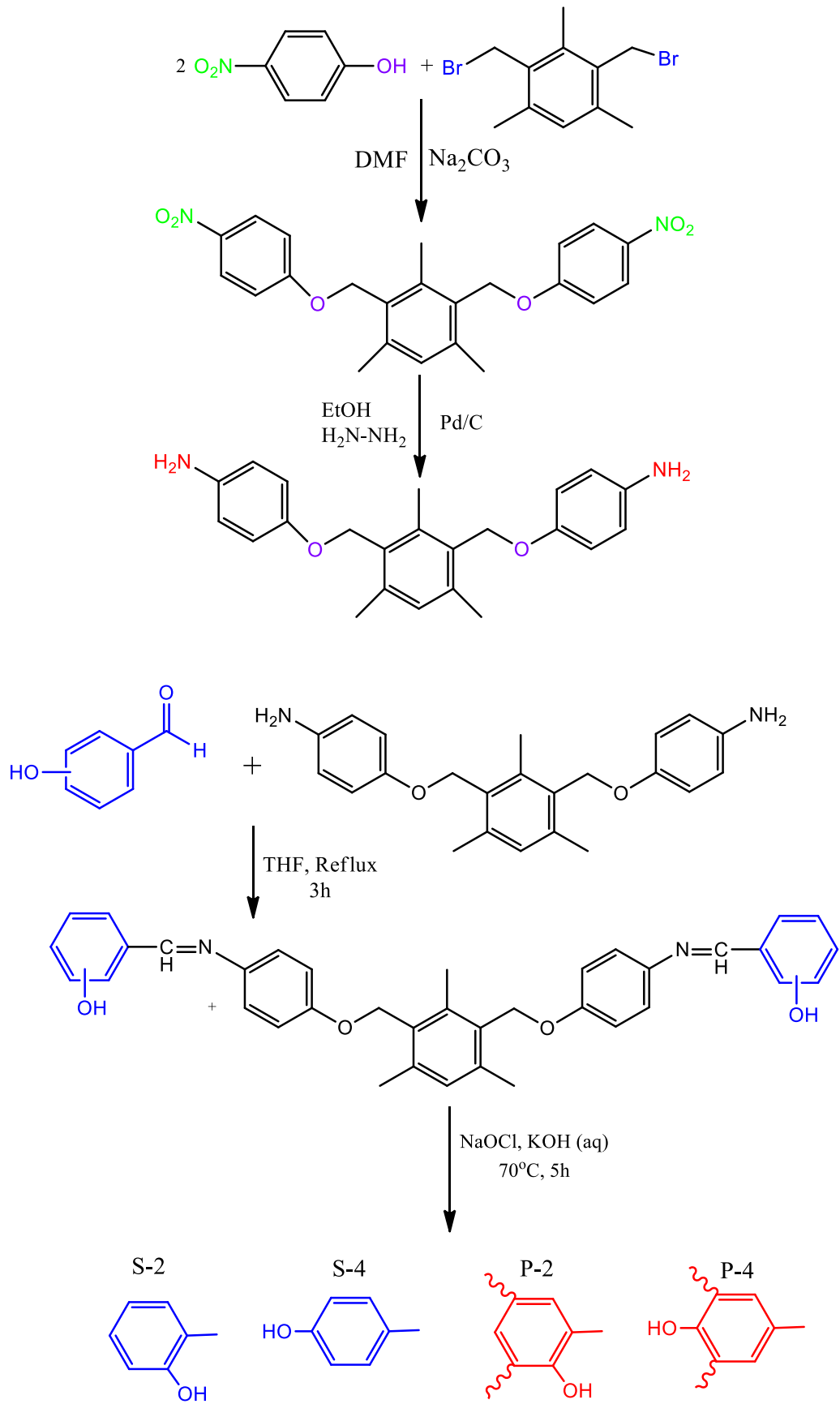
Şekil 2.11. Strech film özelliği gösteren poli-Schiff bazlarının sentezi

Schiff bazı polimer sentezlemek için yapılan birçok çalışmada; dialdehit olarak 5,5'-metilen-*bis*-salisilaldehit kullanılmış, bunun yanında *o*-fenilen diamin (Marvel ve Tarkoy, 1957), anilin (Karampurwala ve ark., 1981) ve diamino difenil eter (Patel ve Patil, 1981) gibi değişik amin türevleri de kullanılmıştır. Elde edilen polimerlerin metal kompleksleri sentezlenerek termal özellikleri araştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin çoğunun genellikle çok bilinen organik çözücülerde çözünmediği ve iyi termal özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir.

1950-1959 yılları arasında yaptıkları çalışmalarla Marvel ve çalışma arkadaşları aromatik dialdehitler ile hidrazin ve *o*-Fenilendiaminden çeşitli poliazin ve poliazometinleri sentezlemiş, bunların şelat oluşumlarını ve ısıl kararlılıklarını incelemişlerdir (Marvel ve Hill, 1950; Marvel ve Tarkoy, 1957, 1958; Marvel ve Bosiguore, 1959). Bir başka çalışmada Morgan ve çalışma arkadaşları çeşitli aromatik poliazometin ve kopoliazometinlerin çözelti ve erime metotlarıyla sentezini çalışmışlardır (Morgan ve ark., 1987).

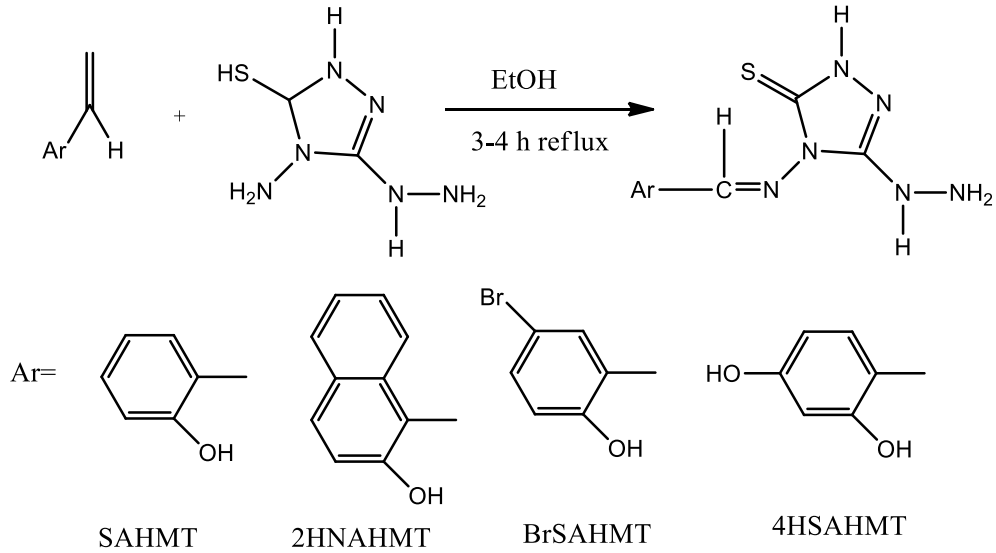
Aromatik poliazometinler veya Schiff bazı polimerleri, metal-şelat eldesi (Marvel ve Tarkoy, 1958), yarı iletkenlik (Kenney, 1960), fiber-forming (Morgan ve ark., 1983), iyi mekanik dayanıklılık (Morgan ve ark., 1987), ısı kararlılık (Catanescu ve ark., 2001), sıvı kristal (Ribera ve ark., 2002) ve nonlinear optik özellik (Dutta ve ark., 2003) gibi birçok özelliklere sahiptirler.

Kaya ve ark. (2014), yaptıkları bir çalışmada yeni Schiff bazı monomerleri sentezlemişlerdir. Daha sonra bu monomerlerden sulu bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile poli(azometin) sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapısı $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FT-IR analizleriyle aydınlatılmıştır. Büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ile bileşiklerin molekül ağırlıkları hesaplanmıştır. Buna göre sentezlenen P-2 ve P-4 polimerleri için sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indekleri sırasıyla $17.500 \text{ g mol}^{-1}$, $24.400 \text{ g mol}^{-1}$, 1.39; $18.700 \text{ g mol}^{-1}$, $25.600 \text{ g mol}^{-1}$ ve 1.36 olarak hesaplanmıştır. Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri CV tekniğiyle aydınlatılmıştır. Buna göre poli(azometinlerin) E'_g değerlerinin 2 eV'den düşük olduğu ve güneş pili uygulamalarında kullanılabileceği önerilmiştir. Bileşiklerin termal karakterizasyonu TG-DTA ve DSC teknikleri ile gerçekleştirilmiştir. Genel olarak polimerlerin monomerlere göre daha kararlı yapıda oldukları gözlenmiştir. Termal kararlılığı en iyi olan bileşiğin P-4 bileşiği olduğu ve ilk bozunma sıcaklığının 320°C , kalıntı miktarının ise %72 olduğu hesaplanmıştır.



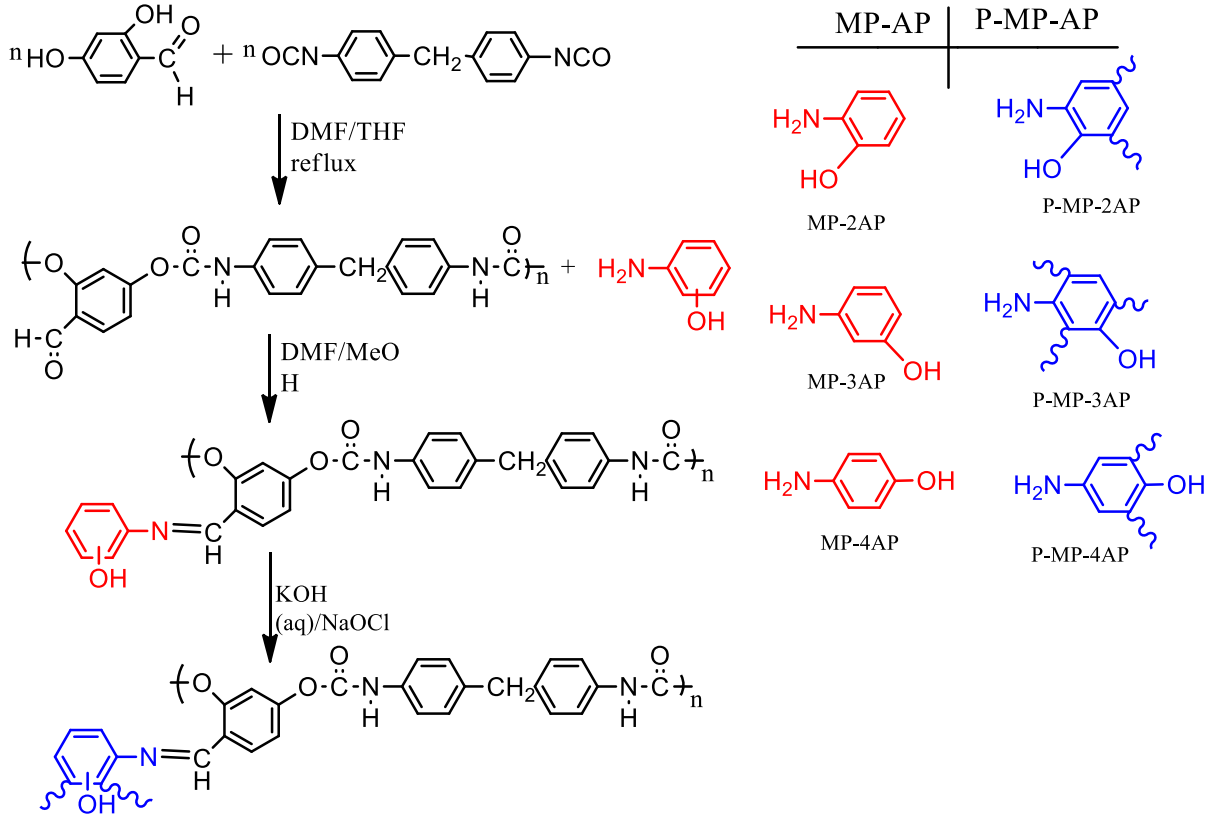
Şekil 2.12. Schiff bazı monomorleri ve poli(azoeter)lerin sentezi

Kaya ve ark., (2014) tarafından yapılan bir çalışmada yeni Schiff bazları olan 4-(4-hidroksi salisiliden amino)-3-hidrazino-5-merkapt-1,2,4-triazol (4HSAHMT), 4-salisilidenamino-3-hidrazino-5-merkapt-1,2,4-triazol, 4-(2-hidroksinaftalen amino)-3-hidrazino-5-merkapt-1,2,4-triazol (2HNAHMT), 4-(4-hidroksi salisiliden amino)-3-hidrazino-5-merkapt-1,2,4-triazol (4HSAHMT) ve 4-(5-bromosalicylidenamino)-3-hidrazino-5-merkapt-1,2,4-triazol'ün (BrSAHMT) oksidatif polikondenzasyonundan yeni oligo Schiff bazları sentezlenmiştir. Reaksiyon sulu bazik ortamda ve yükseltgen olarak NaOCl kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oligomerlerinin yapıları UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri ile aydınlatılmıştır. TG-DTA, elementel analiz ve çözünürlük testleriyle yapı karakterizasyonu desteklenmiştir. Yapılan SEC analizine göre, ortalama molekül ağırlıkları (Mn) sırasıyla O-SAHMT, O-BrSAHMT, O-4HSAHMT ve O-2HNAHMT 2.700, 2.100, 2.700 ve 1.000 g mol⁻¹ bulunmuştur. 1000°C deki toplam kütle kayıpları sırasıyla O-SAHMT, O-BrSAHMT, O-4HSAHMT ve O-2HNAHMT %73, %76, %80 ve %54 olarak gözlenmiştir. Sonrasında sentezlenen oligomerlerin VO(IV) ve Cu(II) ile reaksiyonundan metal kompleksler elde edilip yapısal özellikleri üzerinde çalışılmıştır.



Şekil 2.13. Schiff bazı, oligomer ve metal komplekslerinin oluşum reaksiyonu

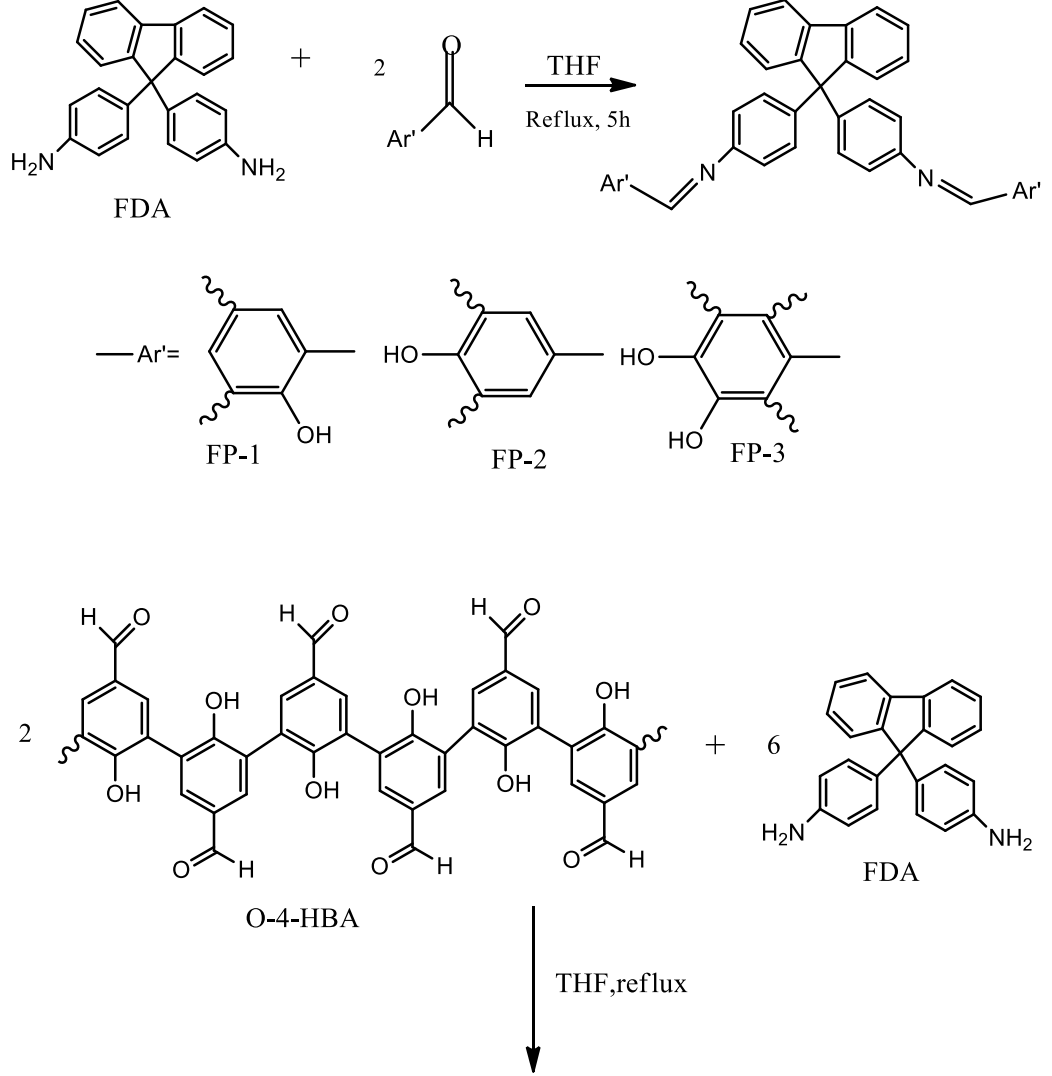
olarak UV-Vis spektrumlarında kırmızıya kayma gözlenmiştir. Sentezlenen maddeler iyi termal özelliklerinden dolayı ısıya dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanımına uygun olduğu belirtilmiştir. P-TP-2AP bileşiğinin yüksek floresans özelliğe sahip olduğu belirtilmiş ve sarımtırak ışık yayan diyotlarda kullanılabileceği önerilmiştir.



Şekil 2.15. MP, PAMUs ve polifenol türevlerinin sentezi

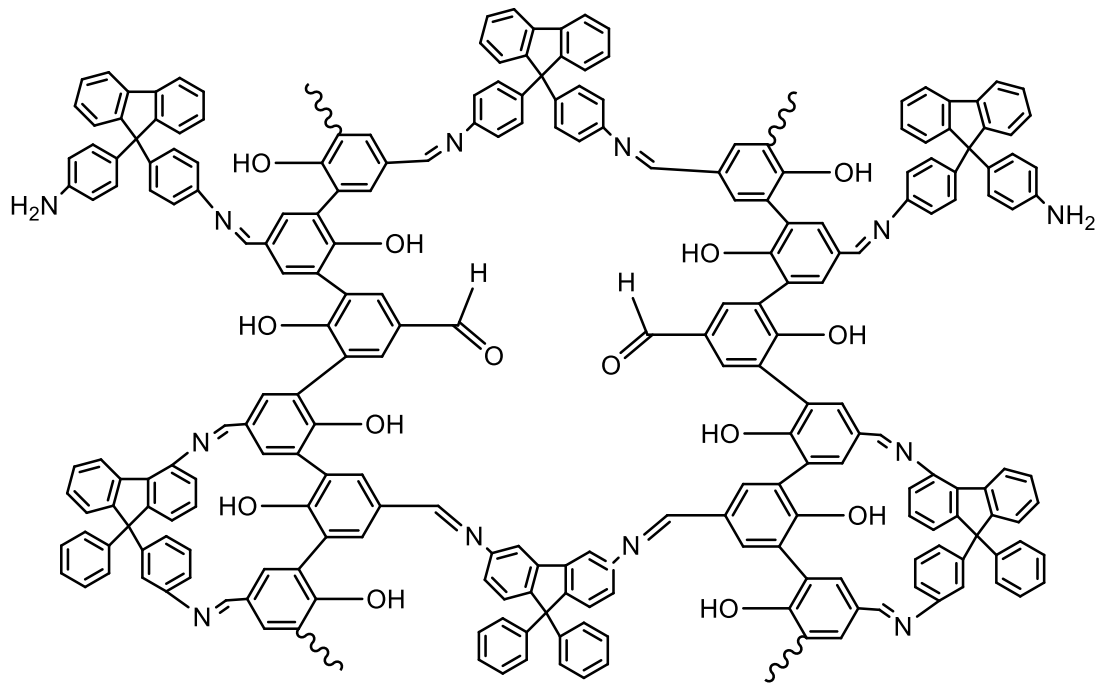
Kaya ve ark., (2010) tarafından yapılan bir çalışmada kondenzasyon ve kopolimerizasyon reaksiyonları ile Schiff bazı ve oligofenol türevlerini sentezlemişlerdir. Sentez bileşiklerinin organik polar çözücülerde iyi çözüldüklerini belirtmişlerdir. Yapılan floresans ölçümleriyle farklı çözücülerdeki optimum uyarım ve dağılım dalga boyları incelenmiştir. Buna göre DMF ve asetonitril çözücülerinde maksimum emisyon değerleri elde edilmiştir. UV-Vis spektrofotometresi ile ölçülen absorpsiyon sırtından bulunan λ_{onset} değeri kullanılarak hesaplanan, optik bant boşluğu (E_g) değeri ile döngüsel voltamogramdan gözlenen yükseltgenme ve indirgenme pik değerleri kullanılarak hesaplanan elektrokimyasal bant boşluğu (E'_g) değerlerinin uyumlu olduğunu belirtmişlerdir. Termal karakterizasyon işlemleri TG, DTA ve DSC analizleriyle

gerçekleştirilmiştir. Floren kopolimerlerinin ilk bozunma sıcaklıklarının oldukça yüksek ve 220-300⁰C olduğunu belirtmişlerdir. İletkenlik ölçümleri ise dört-nokta prob tekniğiyle incelenmiştir.



Şekil 2.16. Schiff bazı ve oligofenol türevlerinin sentezi

Şekil 2.16'nın devamı



BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

4-(benziliden amino)-3-metilfenol Alfa Aesar, 3-hidroksi benzaldehit Aldrich, 2-hidroksi-1-naftaldehit, 2-hidroksi benzaldehit ve benzaldehit ise Merck firmasından temin edilip Schiff bazı monomerlerinin ve polimerlerin sentezinde kullanıldı. Oksidatif polimerizasyon sentezinde yükseltgen olarak kullanılan %30'luk sodyum hipoklorit çözeltisi, Paksoy firmasından temin edildi. DMF, DMSO, etanol ve metanol Sigma-Aldrich firmasından, etil asetat, hekzan, aseton, toluen ise Merck firmasından temin edildi. Döngüsel voltametri ölçümlerinde kullanılan Tetrabutilamoniyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) ve GPC ölçümlerinde kullanılan kromatografik saflıktaki N,N-dimetilformamit (DMF) ise Fluka firmasından temin edildi.

3.1.2. Kullanılan cihazlar ve ölçüm tekniği

Sentez işlemleri esnasında hassas tartımlar için AND GF600 markalı elektronik terazi, karıştırma ve ısıtma işlemleri için IKA ve HEIDOLPH markalı manyetik karıştırıcı ısıtıcılar kullanıldı. Bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan cam malzemeler ve sentezlenen bileşiklerin ve kimyasal maddelerin kurutulmasında Memmert marka Etüv ve J.P. Selecta markalı vakum etüvü kullanıldı.

Sentezlenen tüm maddelerin yapısal karakterizasyonu için FT-IR (Fourier Transform İnfrared Spektrometre) spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum one, ATR örnekleme aksesuarlı cihaz ile alındı. Elde edilen bileşiklerin az miktarının kristal üzerine koyulması ile ölçümler gerçekleştirildi. Alınan spektrumlardan sentezlenen ürünlerin fonksiyonel gruplarına ait pikler ile çıkış maddelerinin pikleri karşılaştırıldı.

Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi ile sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ölçümleri, Bruker AC FT-NMR [¹H-NMR (400 MHz, DMSO, Si(Me)₄ iç standart) ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO, Si(Me)₄ iç standart)] markalı cihaz kullanılarak Fatih Üniversitesi NMR Analiz Laboratuvarı'nda alındı.

Sentezlenen polimerlerinin DMF çözücüsündeki floresans ölçümleri Shimadzu Spectrofluorophotometer RF-5301 PC cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. UV-Vis spektrum ölçümleri ise Analytikjena Specord 210 cihazı ile quartz küvetler kullanılarak gerçekleştirildi.

Polimerlerin sayıca ortalama mol kütlesi (M_n), ağırlıkça ortalama mol kütlesi (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri Shimadzu VP-10A marka büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) kullanılarak gerçekleştirildi.

Sentezlenen bileşiklerin döngüsel voltamogramları CH Instruments 660 C Electrochemical Analyzer cihazı kullanılarak 20 mV/s'lik tarama hızıyla alındı. Ölçümler argon atmosferinde ve oda sıcaklığında alındı. Çalışma elektrodu olarak 2 mm çapında platin elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag^+/Ag kullanıldı. Schiff bazları ve polimerlerin döngüsel voltametrik ölçümleri için 0,1 M Tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat ($TBAPF_6$) içeren asetonitril (CH_3CN) çözeltisi kullanıldı. Elektrokimyasal HOMO, LUMO enerji seviyeleri ve elektrokimyasal band boşluğu değerleri (E'_g) yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplandı.

$$E_{HOMO} = - (4.39 + E_{ox}) \quad (3.1)$$

$$E_{LUMO} = - (4.39 + E_{red})$$

$$E'_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

İletkenlik ölçümleri Keithley 2400 Elektrometre cihazıyla dört nokta prob tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen toz halindeki polimerler basınç altında bekletilerek pelet haline getirildi. Doplama öncesi hazırlanan polimer peletlerinin başlangıç iletkenlikleri ölçüldü. Sonrasında desikatör içinde iyot buharına maruz bırakılarak 1, 5, 12, 24, 48, 72 ve 96 saatlik doplama süreleri için ayrı ayrı ölçümler alındı.

Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) ölçümleri için Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis cihazı kullanıldı. Sıcaklık 20-1000°C arasında, dakikada 10°C'lik ısıtma hızı artışıyla, N_2 atmosferinde gerçekleştirildi. Polimerlerin DSC ölçümleri ise alüminyum kapsüller içerisinde Perkin Elmer Pyris Sapphire DSC cihazı kullanılarak 30-400°C arasında, dakikada 10°C'lik artışla, N_2 atmosferinde gerçekleştirildi.

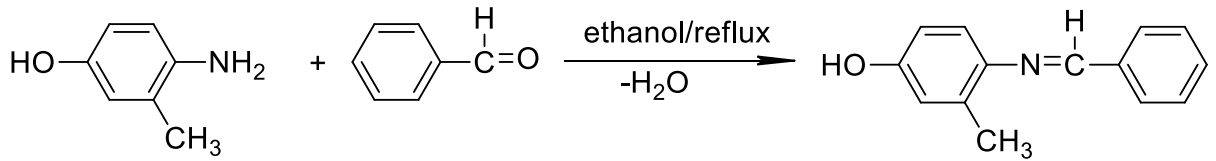
Katı ve film halindeki maddeler altın kaplama işlemine tabi tutulduktan sonra yüzey görüntüleri (morfolojisi) JEOL JSM-7100F markalı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak alındı.

NMR ölçümleri Fatih Üniversitesi NMR Analiz Laboratuvarı'nda diğer tüm analiz ve ölçümler Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Polimer Analiz Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi.

3.2. Yöntem

3.2.1. BA3MF bileşiğinin sentezi

4- amino-3-metilfenol (4-A3MF) (1.23 g, 0.01 mol) ile benzaldehit (BA) (1.11 mL, 0.01 mol) 50 mL metanol içerisinde çözdürülerek 100 mL'lik bir balona alındı ve 6 saat boyunca oda sıcaklığında geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ortam sürekli karıştırılarak reflüx edildi. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu 4-(benziliden amino)-3-metil-fenol'ün (BA3MF) sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.1). Reaksiyon sonucunda oluşan ürünün verimi %94 olarak hesaplandı.

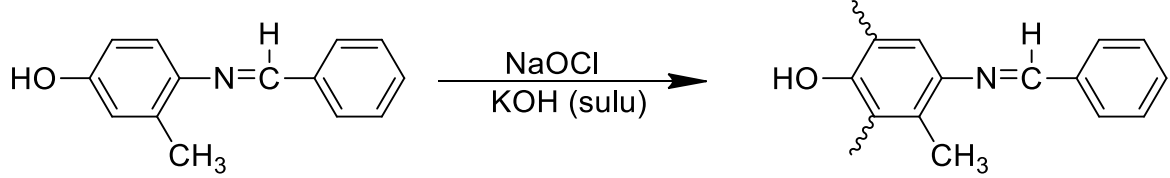


Şekil 3.1. BA3MF bileşiğinin sentezi

3.2.2. P-BA3MF bileşiğinin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu

P-BA3MF, 4-(benziliden amino)-3-metilfenol'ün oksidant olarak kullanılan NaOCl (%30'luk) ile sulu ortamdaki oksidatif polikondenzasyonu ile sentezlendi (Şekil 3.2). BA3MF'den 0.211 g, 0.001 mol alınarak içerisinde 15 mL saf su ve sulu KOH çözeltisinin (0.001 mol, 4 mL) (1 M) bulunduğu 50 mL'lik üç boyunlu bir balon içerisinde çözdürüldü. Geri soğutucu, termometre ve oksidant (NaOCl) ilavesi için damlatma hunisi takılan reaksiyon balonu manyetik karıştırıcıyla ısıtıcı üzerine yerleştirildi. Belirli aralıklarla yükseltgeyici olarak 1 mL %30'luk NaOCl çözeltisi ortama ilave edildi. Yükseltgeyici ilavesiyle reaksiyon karışımları koyu kahve-siyah renklere dönüştü. Reaksiyonlar 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyon sonrası çözeltiler 100 mL'lik beherlere alındı ve kullanılan baza eşdeğer miktarda (0.001 mol) 0.1 M'lık

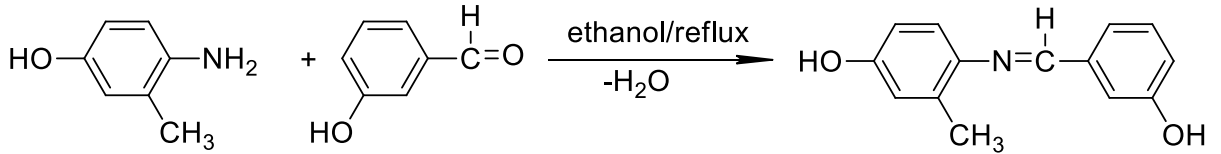
HCl çözeltisinden ilave edilerek ortam nötrleştirildi. Elde edilen polimerler 1-2 saat bekletilip oda sıcaklığına getirildikten sonra süzülerek suyu uzaklaştırıldı. Oluşan inorganik tuzların uzaklaştırılması için sıcak suyla üç kez yıkandı ve elde edilen ürünler vakum etüvünde 80°C’de 24 saat bekletilerek kurutuldu.



Şekil 3.2. P-BA3MF bileşiğinin sulu bazik ortamda NaOCl ile sentezi

3.2.3. 3HBAMF bileşiğinin sentezi

4- amino-3-metilfenol (4-A3MF) (1.23 g, 0.01 mol) ile 3-hidroksibenzaldehit (3-HBA) (1.22 g, 0.01 mol) 50 mL metanol içerisinde çözdürülüp 6 saat boyunca oda sıcaklığında geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ortam sürekli karıştırılarak reflü edildi. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu 4-(3-Hidroksibenziliden amino)-3-metil-fenol’ün (3HBAMF) sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.3). Reaksiyon sonucunda oluşan ürünün verimi %95 olarak hesaplandı.

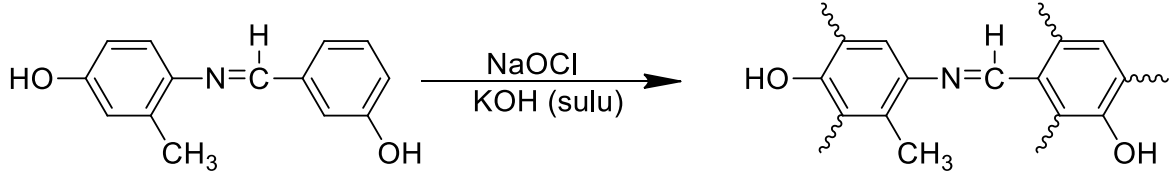


Şekil 3.3. 3HBAMF bileşiğinin sentezi

3.2.4. P-3HBAMF bileşiğinin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu

P-3HBAMF, 4-(3-hidroksibenziliden-amino)-3-metilfenol’ün oksidant olarak kullanılan NaOCl (%30’luk) ile sulu ortamdaki oksidatif polikondenzasyonuyla sentezlendi (Şekil 3.4). 3HBAMF’den 0.227 g, 0.001 mol alınarak içerisinde 15 mL saf su ve sulu KOH çözeltisinin (0.002 mol, 8 mL) (1 M) bulunduğu 50 mL’lik üç boyunlu bir balon içerisinde çözdürüldü. Geri soğutucu, termometre ve oksidant (NaOCl) ilavesi için damlatma hunisi takılan reaksiyon balonu manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirildi. Belirli aralıklarla yükseltgeyici olarak 1 mL %30’luk NaOCl çözeltisi ortama ilave edildi. Yükseltgeyici ilavesiyle reaksiyon karışımları koyu kahve-siyah renklere dönüştü.

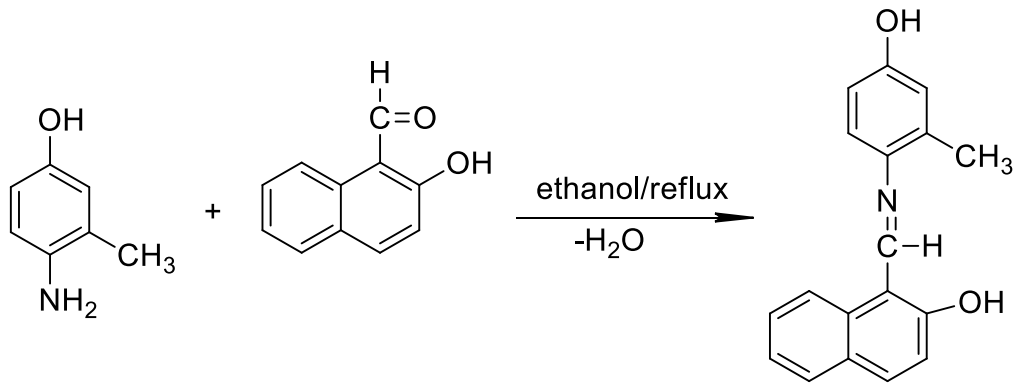
Reaksiyonlar 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyon sonrası çözeltiler 100 mL'lik beherlere alındı ve kullanılan baza eşdeğer miktarda (0.002 mol) 0.1 M'lık HCl çözeltisinden ilave edilerek ortam nötrleştirildi. Elde edilen polimerler 1-2 saat bekletilip oda sıcaklığına getirildikten sonra süzülerek suyu uzaklaştırıldı. Oluşan inorganik tuzların uzaklaştırılması için sıcak suyla üç kez yıkandı ve elde edilen ürünler vakum etüvünde 80°C'de 24 saat bekletilerek kurutuldu.



Şekil 3.4. P-3HBAMF bileşiğinin sulu bazik ortamda NaOCl ile sentezi

3.2.5. 4H2MFN bileşiğinin sentezi

4- amino-3-metilfenol (4-A3MF) (1.23 g, 0.01 mol) ile 2-hidroksi-1-naftaldehit (2-HNA) (1.72 g, 0.01 mol) 50 mL metanol içerisinde çözdürülüp 6 saat boyunca oda sıcaklığında geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ortam sürekli karıştırılarak reflü edildi. Kondenzasyonu sonucu 1-(((4-Hidroksi-2-metilfenil)imino)metil)naftalen-2-ol'ün (4H2MFN) sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.5). Reaksiyon sonucunda oluşan ürünün verimi %73 olarak hesaplandı.

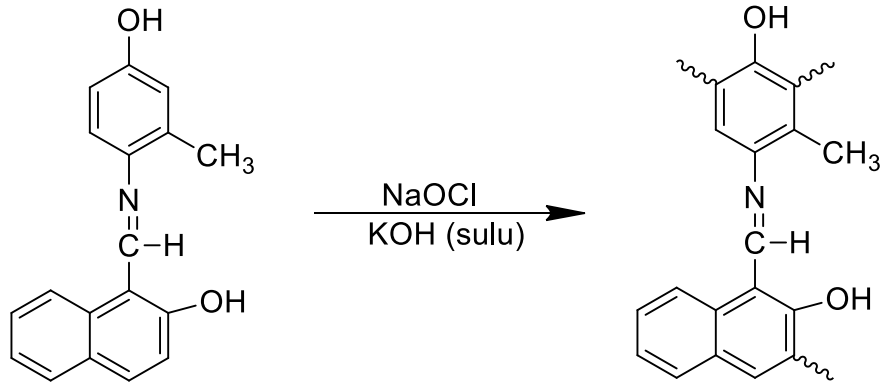


Şekil 3.5. 4H2MFN bileşiğinin sentezi

3.2.6. P-4H2MFN bileşiğinin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu

P-4H2MFN, 1-(((4-Hidroksi-2-metilfenil)imino)metil)naftalen-2-ol'ün oksidant olarak kullanılan NaOCl (%30'luk) ile sulu ortamdaki oksidatif polikondenzasyonu

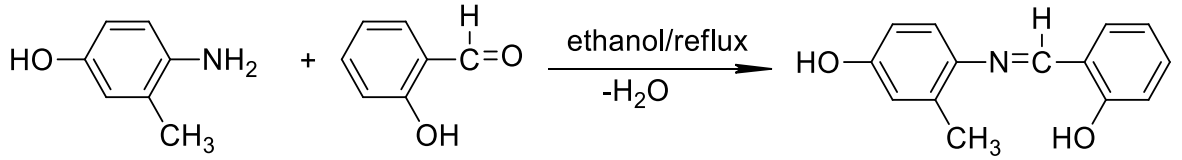
sentezlendi (Şekil 3.6). 4H2MFN'den 0.277 g, 0.001 mol alınarak içerisinde 15 mL saf su ve sulu KOH çözeltisinin (0.002 mol, 8 mL) (1 M) bulunduğu 50 mL'lik üç boyunlu bir balon içerisinde çözdürüldü. Geri soğutucu, termometre ve oksidant (NaOCl) ilavesi için damlatma hunisi takılan reaksiyon balonu manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirildi. Belirli aralıklarla yükseltgeyici olarak 1 mL %30'luk NaOCl çözeltisi ortama ilave edildi. Yükseltgeyici ilavesiyle reaksiyon karışımları koyu kahve-siyah renklere dönüştü. Reaksiyonlar 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyon sonrası çözeltiler 100 mL'lik beherlere alındı ve kullanılan baza eşdeğer miktarda (0.002 mol) 0.1 M'lık HCl çözeltisinden ilave edilerek ortam nötrleştirildi. Elde edilen polimerler 1-2 saat bekletilip oda sıcaklığına getirildikten sonra süzülerek suyu uzaklaştırıldı. Oluşan inorganik tuzların uzaklaştırılması için sıcak suyla üç kez yıkandı ve elde edilen ürünler vakum etüvünde 80°C'de 24 saat bekletilerek kurutuldu.



Şekil 3.6. P-4H2MFN bileşiğinin sulu bazik ortamda NaOCl ile sentezi

3.2.7. 2HBAMF bileşiğinin sentezi

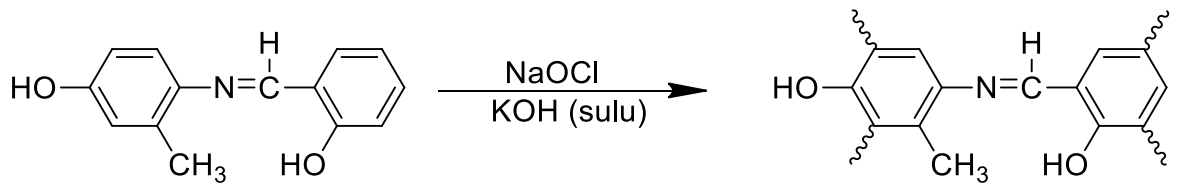
4-amino-3-metilfenol (4-A3MF) (1.23 g, 0.01 mol) ile 2-hidroksibenzaldehit (2-HBA) (1.22 g, 0.01 mol) 50 mL'lik metanol içinde çözdürülüp 6 saat boyunca oda sıcaklığında geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ortam sürekli karıştırılarak reflux edildi. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu 4-((2-Hidroksibenziliden)amino)-3-metilfenol'ün (2HBAMF) sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.7). Reaksiyon sonucunda oluşan ürünün verimi %89 olarak hesaplandı.



Şekil 3.7. 2HBAMF bileşiğinin sentezi

3.2.8. P-2HBAMF bileşiğinin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu

P-2HBAMF, 4-((2-Hidroksibenziliden)amino)-3-metilfenol'ün oksidant olarak kullanılan NaOCl (%30'luk) ile sulu ortamdaki oksidatif polikondenzasyonu ile sentezlendi (Şekil 3.8). 2HBAMF'den 0.227 g, 0.001 mol alınarak içerisinde 15 mL saf su ve sulu KOH çözeltisinin (0.002 mol, 8 mL) (1 M) bulunduğu 50 mL'lik üç boyunlu bir balon içerisinde çözdürüldü. Geri soğutucu, termometre ve oksidant (NaOCl) ilavesi için damlatma hunisi takılan reaksiyon balonu manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirildi. Belirli aralıklarla yükseltgeyici olarak 1 mL %30'luk NaOCl çözeltisi ortama ilave edildi. Yükseltgeyici ilavesiyle reaksiyon karışımları koyu kahve-siyah renklere dönüştü. Reaksiyonlar 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyon sonrası çözeltiler 100 mL'lik beherlere alındı ve kullanılan baza eşdeğer miktarda (0.002 mol) 0.1 M'lık HCl çözeltisinden ilave edilerek ortam nötrleştirildi. Elde edilen polimerler 1-2 saat bekletilip oda sıcaklığına getirildikten sonra süzülerek suyu uzaklaştırıldı. Oluşan inorganik tuzların uzaklaştırılması için sıcak suyla üç kez yıkandı ve elde edilen ürünler vakum etüvünde 80°C'de 24 saat bekletilerek kurutuldu.



Şekil 3.8. P-BA3MF bileşiğinin sulu bazik ortamda NaOCl ile sentezi

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Analizleri

4.1.1. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları

4.1.1.1. BA3MF ve P-BA3MF'nin FT-IR spektrumları

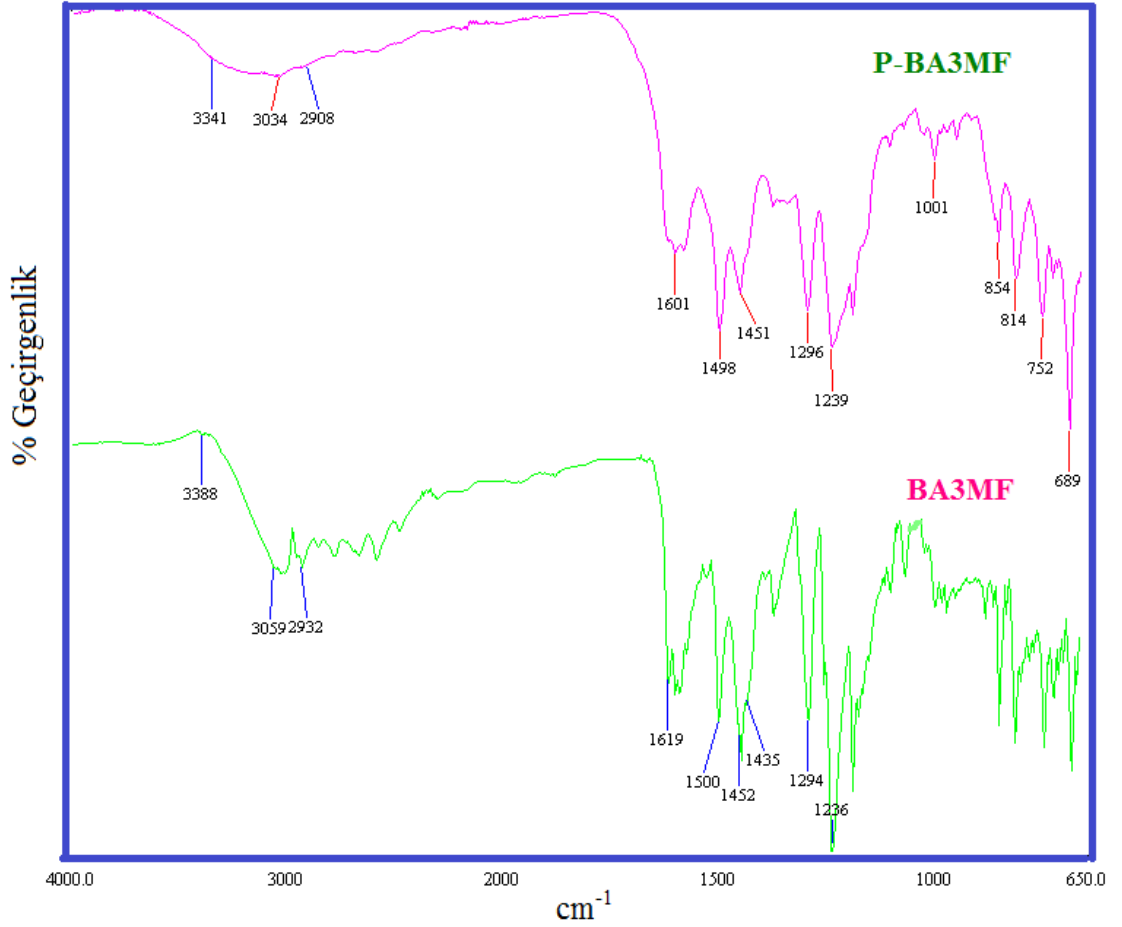
BA3MF ve P-BA3MF'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.1'de verildi.

BA3MF'nin IR spektrumuna bakıldığında –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekanslarının sırasıyla 3388 cm^{-1} ve 1236 cm^{-1} olduğu görüldü. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1500,1452 ve 1435 cm^{-1} 'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi ise 1294 cm^{-1} 'de gözlemlendi. 3059 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme titreşimi, 2932 cm^{-1} 'de –CH₃ grubuna ait alifatik C-H gerilme titreşimi görüldü. 1619 cm^{-1} 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

P-BA3MF'nin IR spektrumunda monomere benzer pikler gözlenmekle beraber polikonjuge yapı nedeniyle frekans değerlerinde bazı kaymalar gözlemlendi. Buna göre P- BA3MF'ye ait spektrumda –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansları 3341 cm^{-1} ve 1239 cm^{-1} 'de, halka içi C=C bağına ait gerilme titreşimi 1520,1498 ve 1459 cm^{-1} 'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1296 cm^{-1} 'de, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimi 3034 cm^{-1} ve 2908 cm^{-1} 'de, imin grubuna ait –C=N- gerilme titreşimi ise 1601 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

BA3MF'nin IR spektrumunda amin (-NH₂) grubuna ve aldehit karbonil (-C=O) grubuna ait pikler kaybolup onların yerine yeni imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi gözlemlendi. Buna göre 4-A3MF'deki amin grubuyla BA'deki aldehit grubunun reaksiyonu sonucu BA3MF'deki imin bağı oluştu. IR ölçümünde bu imin bağına ait karakteristik pikin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

Elde edilen P-BA3MF'nin IR spektrumundaki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin 1619 cm^{-1} 'de, BA3MF'deki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin ise 1601 cm^{-1} 'de gözlenmesi poliimin bileşiğinin oluştuğunu gösterir. Ayrıca hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı polimerizasyonun sonlanması sonucunda polimerde –OH fonksiyonel gruplarının varlığını gösterir.



Şekil 4.1. BA3MF ve P-BA3MF bileşiklerinin FT-IR spektrumları

4.1.1.2. 3HBAMF ve P-3HBAMF'nin FT-IR spektrumları

3HBAMF ve P-3HBAMF'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.2'de verildi.

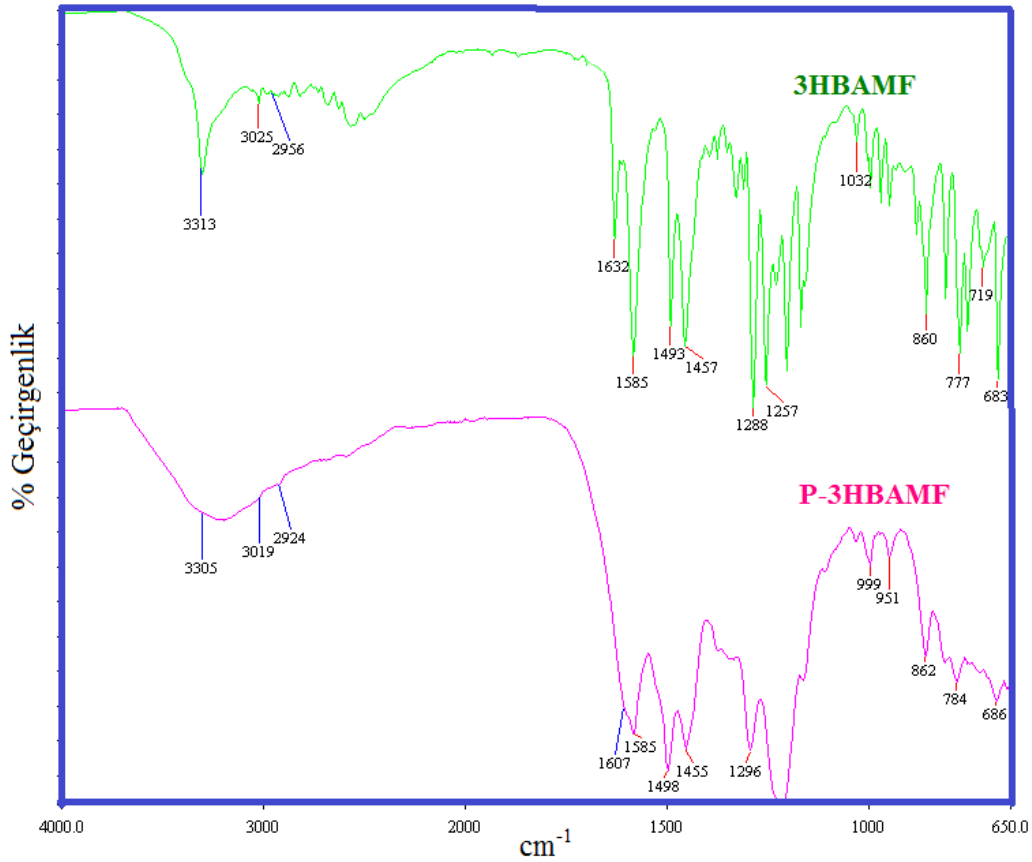
3-HBAMF'nin IR spektrumuna bakıldığında -OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekanslarının sırasıyla 3313 cm^{-1} ve 1257 cm^{-1} olduğu görüldü. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri $1585, 1493$ ve 1457 cm^{-1} 'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi ise 1288 cm^{-1} 'de gözlemlendi. 3025 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme titreşimi gözlemlenirken 2956 cm^{-1} 'de -CH₃ grubuna ait alifatik C-H gerilme titreşimi gözlemlendi. 1632 cm^{-1} 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

P-3HBAMF'nin IR spektrumunda monomere benzer pikler gözlemlenmekle beraber polikonjuge yapı nedeniyle frekans değerlerinde bazı kaymalar görüldü. Buna göre P-3HBAMF'ye ait spektrumda -OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansları 3305 cm^{-1} ve 1219 cm^{-1} 'de, halka içi C=C bağına ait gerilme titreşimi $1585, 1498$ ve 1455

cm^{-1} 'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1296 cm^{-1} 'de, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimi 3011 cm^{-1} ve 2912 cm^{-1} 'de, imin grubuna ait $-\text{C}=\text{N}-$ gerilme titreşimi ise 160 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

3-HBAMF'nin IR spektrumunda amin grubuna ($-\text{NH}_2$) ait pikler ve aldehit karbonil grubuna ($-\text{C}=\text{O}$) ait pik kaybolup onların yerine yeni imin ($-\text{HC}=\text{N}-$) grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi gözlemlendi. Buna göre 4-A3MF'deki amin grubuyla 3-HBA'deki aldehit grubunun reaksiyonu sonucu 3-HBAMF'deki imin bağı oluştu. IR ölçümlerinde bu imin bağına ait karakteristik pikin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

Elde edilen P-BA3MF'nin IR spektrumundaki imin ($-\text{HC}=\text{N}-$) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin 1632 cm^{-1} 'de, BA3MF'deki imin ($-\text{HC}=\text{N}-$) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin ise 1607 cm^{-1} 'de gözlenmesi poliimin bileşiğinin oluştuğunu gösterir. Ayrıca hidroksi grubuna ($-\text{OH}$) ait gerilme titreşim frekansı polimerizasyonun sonlanması sonucunda polimerde $-\text{OH}$ fonksiyonel gruplarının varlığını gösterir.



Şekil 4.2. 3HBAMF ve P-3HBAMF bileşiklerinin FT-IR spektrumları

4.1.1.3. 4H2MFN ve P-4H2MFN'nin FT-IR spektrumları

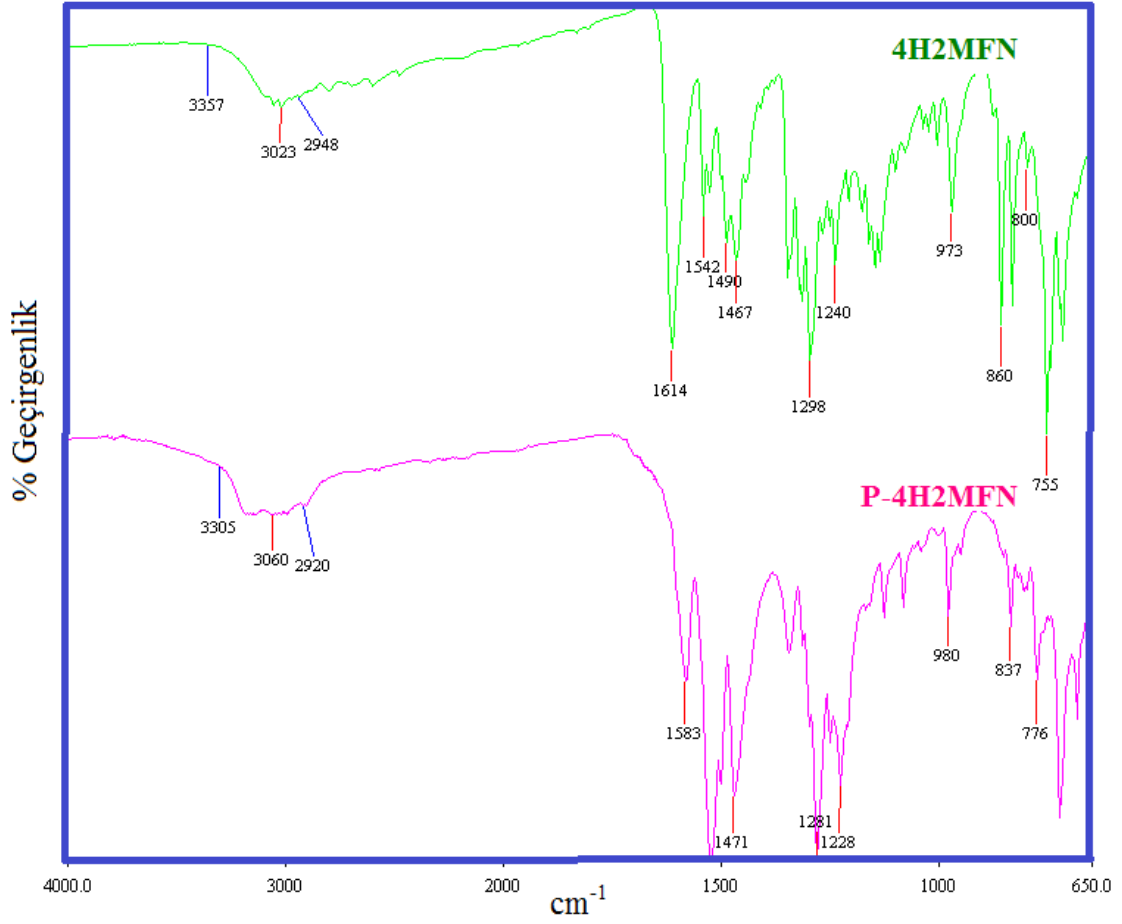
4H2MFN ve P-4H2MFN'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.3'de verildi.

4H2MFN'nin IR spektrumuna bakıldığında -OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekanslarının sırasıyla 3357 cm^{-1} ve 1240 cm^{-1} olduğu görülür. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri $1542,1490$ ve 1467 cm^{-1} 'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi ise 1298 cm^{-1} 'de gözlemlendi. 3023 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme titreşimi gözlenirken 2948 cm^{-1} 'de -CH₃ grubuna ait alifatik C-H gerilme titreşimi gözlemlendi. 1614 cm^{-1} 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

P-4H2MFN'nin IR spektrumunda monomere benzer pikler gözlenmekle beraber polikonjuge yapı nedeniyle frekans değerlerinde bazı kaymalar görüldü. Buna göre P-4H2MFN'ye ait spektrumda -OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansları 3305 cm^{-1} ve 1228 cm^{-1} 'de, halka içi C=C bağına ait gerilme titreşimi 1524 ve 1471 cm^{-1} 'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1281 cm^{-1} 'de, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimi 3060 cm^{-1} ve 2920 cm^{-1} 'de, imin grubuna ait -C=N- gerilme titreşimi ise 1583 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

4H2MFN'nin IR spektrumunda amin (-NH₂) grubuna ve aldehit karbonil (-C=O) grubuna ait pikler kaybolup onların yerine yeni imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi gözlemlendi. Buna göre 4-A3MF'deki amin grubuyla 2-HNA'deki aldehit grubunun reaksiyonu sonucu 4H2MFN'deki imin bağı oluştu. IR ölçümünde bu imin bağına ait karakteristik pikin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

Elde edilen P-BA3MF'nin IR spektrumundaki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin 1614 cm^{-1} 'de, BA3MF'deki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin ise 1583 cm^{-1} 'de gözlenmesi poliimin bileşiğinin oluştuğunu gösterir. Ayrıca hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı polimerizasyonun sonlanması sonucunda polimerde -OH fonksiyonel gruplarının varlığını gösterir.



Şekil 4.3. 4H2MFN ve P-4H2MFN bileşiklerinin FT-IR spektrumları

4.1.1.4. 2HBAMF ve P-2HBAMF'nin FT-IR spektrumları

2HBAMF ve P-2HBAMF'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.4'de verildi.

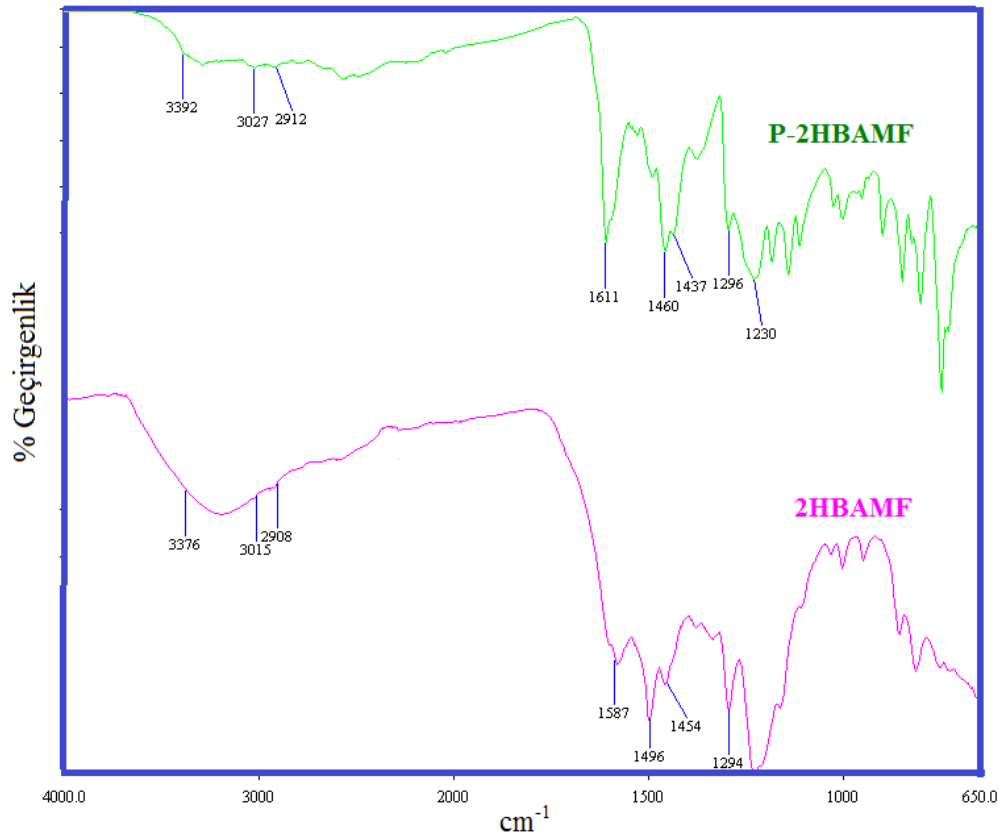
2HBAMF'nin IR spektrumuna bakıldığında -OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekanslarının sırasıyla 3392 cm^{-1} ve 1296 cm^{-1} olduğu gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1460 ve 1437 cm^{-1} 'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi ise 1230 cm^{-1} 'de gözlemlendi. 3027 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme titreşimi, 2912 cm^{-1} 'de -CH₃ grubuna ait alifatik C-H gerilme titreşimi gözlemlendi. 1611 cm^{-1} 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

P-2HBAMF'nin IR spektrumunda monomere benzer pikler gözlenmekle beraber polikonjuge yapı nedeniyle frekans değerlerinde bazı kaymalar görüldü. Buna göre P-2HBAMF'ye ait spektrumda -OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansları 3376 cm^{-1} ve 1226 cm^{-1} 'de, halka içi C=C bağına ait gerilme titreşimi 1496 ve 1454

cm^{-1} 'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1294 cm^{-1} 'de, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimi 3015 cm^{-1} ve 2908 cm^{-1} 'de, imin grubuna ait $-\text{C}=\text{N}-$ gerilme titreşimi ise 1587 cm^{-1} 'de görülmektedir.

2HBAMF'nin IR spektrumunda amin grubuna ($-\text{NH}_2$) ait pikler ve aldehit karbonil grubuna ($-\text{C}=\text{O}$) ait pik kaybolup onların yerine yeni imin ($-\text{HC}=\text{N}-$) grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi gözlemlendi. Buna göre 4-A3MF'deki amin grubuyla 2-HBA'deki aldehit grubunun reaksiyonu sonucu 2HBAMF'deki imin bağı oluştu. IR ölçümlerinde bu imin bağına ait karakteristik pikin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

Elde edilen P-BA3MF'nin IR spektrumundaki imin ($-\text{HC}=\text{N}-$) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin 1611 cm^{-1} 'de, BA3MF'deki imin ($-\text{HC}=\text{N}-$) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin ise 1587 cm^{-1} 'de gözlenmesi poliimin bileşiğinin oluştuğunu gösterir. Ayrıca hidroksi grubuna ($-\text{OH}$) ait gerilme titreşim frekansı polimerizasyonun sonlanması sonucunda polimerde $-\text{OH}$ fonksiyonel gruplarının varlığını gösterir.



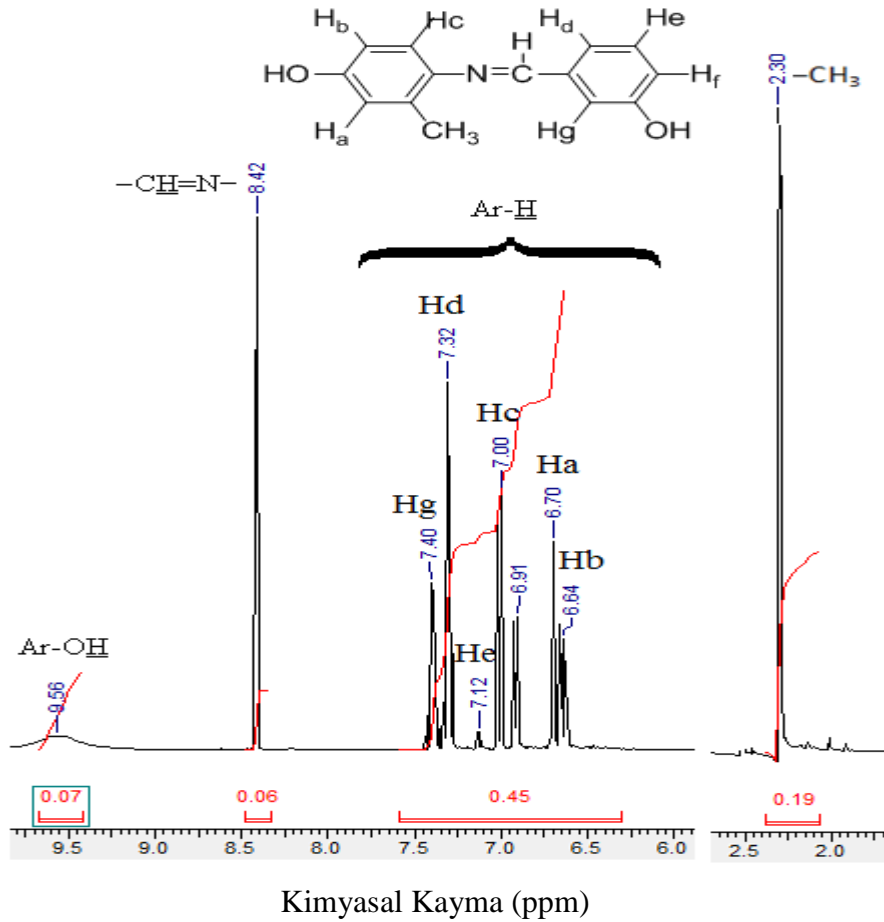
Şekil 4.4. 2HBAMF ve P-2HBAMF bileşiklerinin FT-IR spektrumları

4.1.2. Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR spektrumları

4.1.2.1. 3HBAMF ve P-3HBAMF'nin ¹H-NMR spektrumları

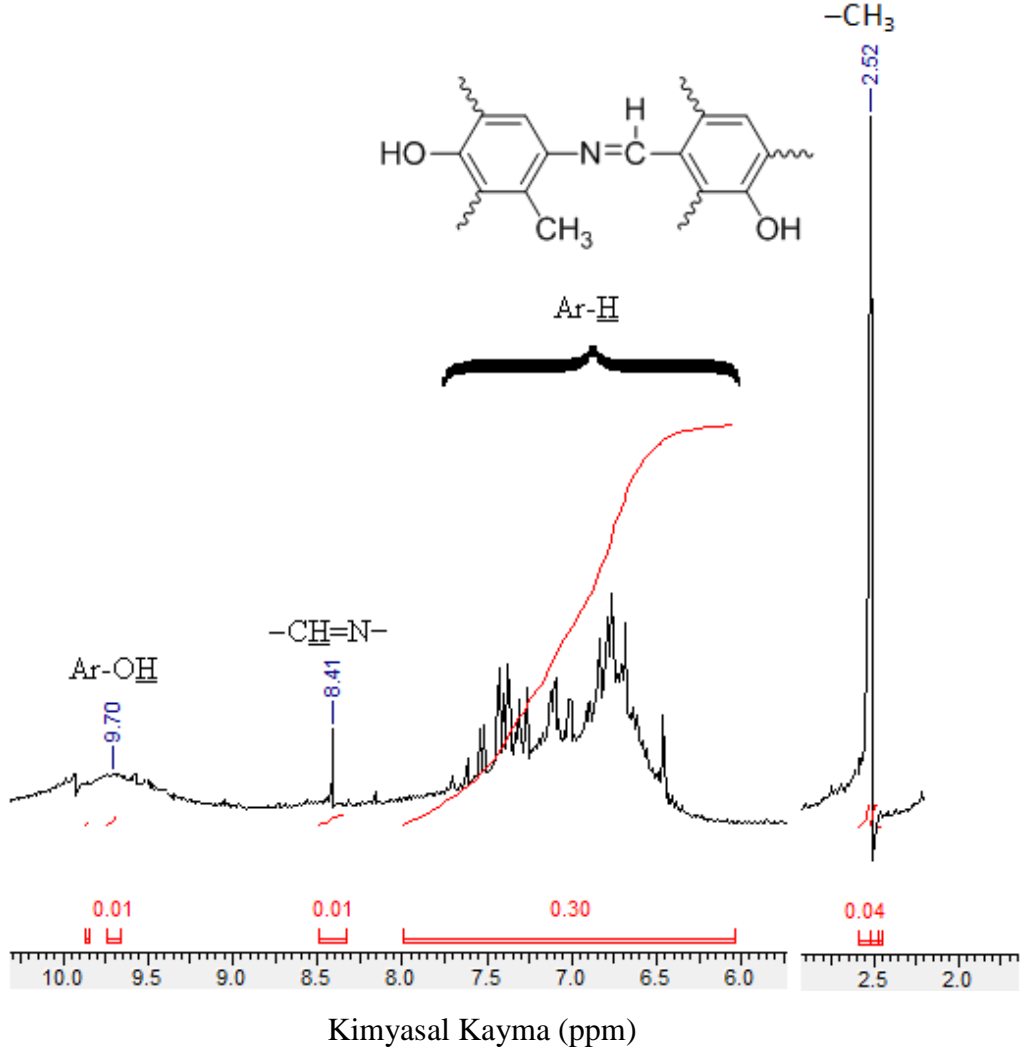
3HBAMF ve P-3HBAMF'nin ¹H-NMR spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25°C'de çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Sentezlenen bileşiklere ait ¹H-NMR spektrumları Şekil 4.5 ve 4.6'da verildi.

3HBAMF'nin ¹H-NMR spektrumunda yapıdaki -OH grubuna ait bant 9.56 ppm'de (tekli, 1H), -CH=N grubuna ait bant 8.42 ppm'de (tekli, 1H), metil grubuna ait bant 2.30 ppm'de (tekli, 3H), aromatik protonlar ise 6.64 ppm'de (ikili, 1H), 6.70 ppm'de (tekli, 1H), 6.91ppm'de (tekli, 1H), 7.00 ppm'de (ikili, 1H), 7.12 ppm'de (üçlü, 1H), 7.32 ppm'de (ikili, 1H) olarak gözlemlendi. 3HBAMF'nin ¹H-NMR spektrumunda aldehit grubuna ait pikin görülmemesi ve imin grubuna ait yeni bir pikin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterdi.



Şekil 4.5. 3HBAMF bileşiğinin ¹H-NMR spektrumu

P-3HBAMF'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$ grubuna ait bant 9.70 ppm'de (tekli, 1H), $-\text{CH}=\text{N}$ grubuna ait bant 8.41 ppm'de (tekli, 1H), metil grubuna ait bant 2.52 ppm'de (tekli, 3H), aromatik protonlar ise 7.7-6.6 ppm arasında gözlemlendi. P-3HBAMF'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki aromatik bölgedeki protonlara ait sinyallerin monomere göre daha geniş bir alana yayılması $-\text{OH}$ grubuna göre orto ve para konumlarından C-C bağlanmasının gerçekleştiğini göstermektedir.



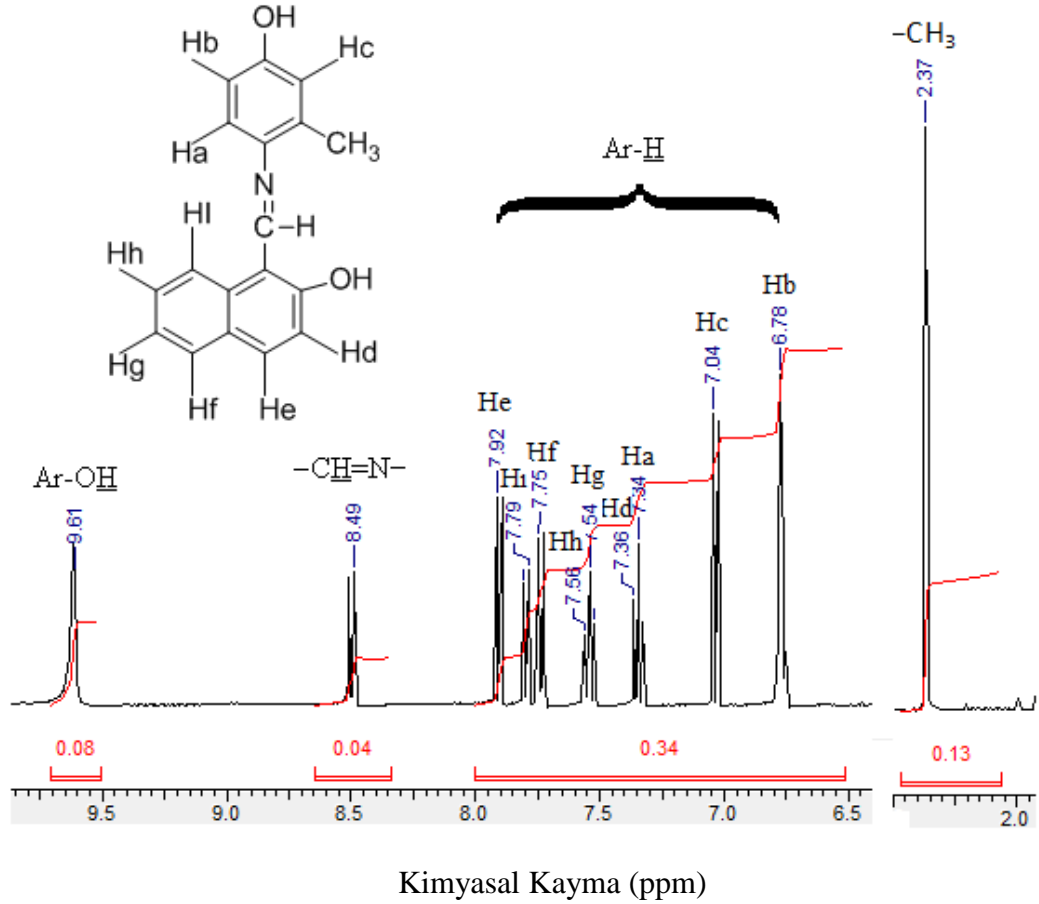
Şekil 4.6. P-3HBAMF bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

4.1.2.2. 4H2MFN ve P-4H2MFN'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

4H2MFN ve P-4H2MFN'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25°C'de çözücü olarak DMSO- d_6 kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan

(TMS) kullanıldı. Sentezlenen bileşiklere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 4.7 ve 4.8’de verildi.

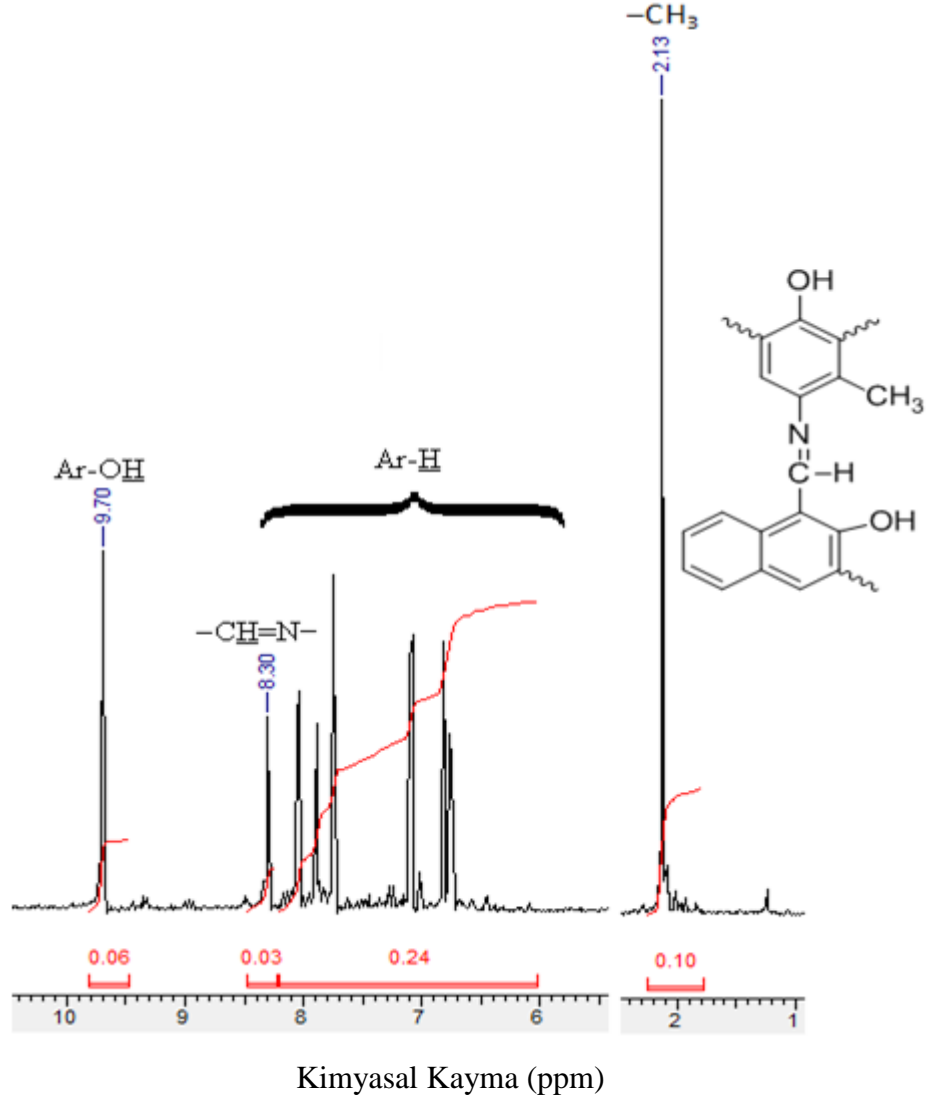
4H2MFN’nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$ grubuna ait bant 9.61 ppm’de (tekli, 1H), $-\text{CH=N}$ grubuna ait bant 8.49 ppm’de (tekli, 1H), metil grubuna ait bant 2.37 ppm’de (tekli, 3H), aromatik protonlar ise 6.78 ppm’de (ikili, 1H), 7.04 ppm’de (ikili, 1H), 7.34ppm’de (tekli, 1H), 7.36 ppm’de (ikili, 1H), 7.54 ppm’de (üçlü, 1H), 7.56 ppm’de (üçlü, 1H) 7.75 ppm’de (ikili, 1H) 7.79 ppm’de (ikili, 1H) ve 7.92 ppm’de (ikili, 1H) olarak gözlemlendi. 4H2MFN’nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda aldehit grubuna ait pikin görülmemesi ve imin grubuna ait yeni bir pikin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterdi.



Şekil 4.7. 4H2MFN bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

P-4H2MFN’nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$ grubuna ait bant 9.70 ppm’de (tekli, 1H), $-\text{CH=N}$ grubuna ait bant 8.30 ppm’de (tekli, 1H), metil grubuna ait bant 2.13 ppm’de (tekli, 3H), aromatik protonlar ise 8.03-6.14 ppm arasında gözlemlendi.

P-4H2MFN'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki aromatik bölgedeki protonlara ait sinyallerin monomere göre daha geniş bir alana yayıldığı gözlenmektedir. P-4H2MFN'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki aromatik bölgedeki protonlara ait sinyallerin monomere göre daha geniş bir alana yayılması $-\text{OH}$ grubuna göre orto ve para konumlarından C-C bağlanmasının gerçekleştiğini gösterir.



Şekil 4.8. P-4H2MFN bileşiğinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

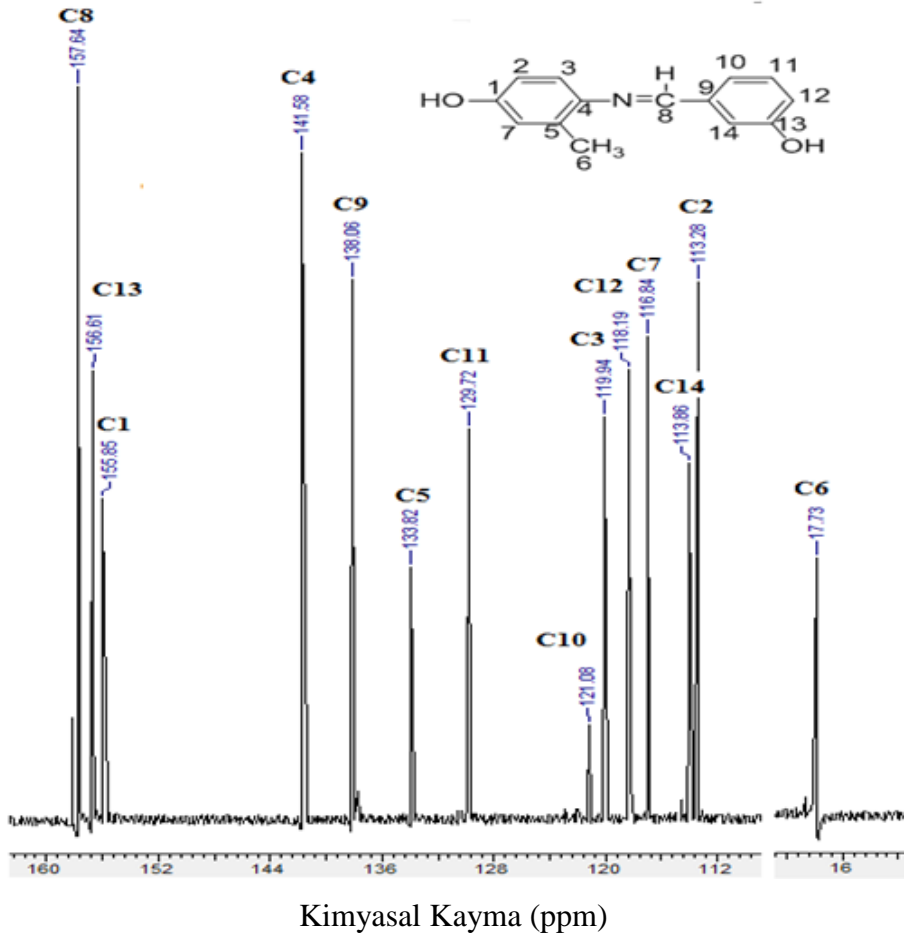
4.1.3. Sentezlenen bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

4.1.3.1. 3HBAMF ve P-3HBAMF'nin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

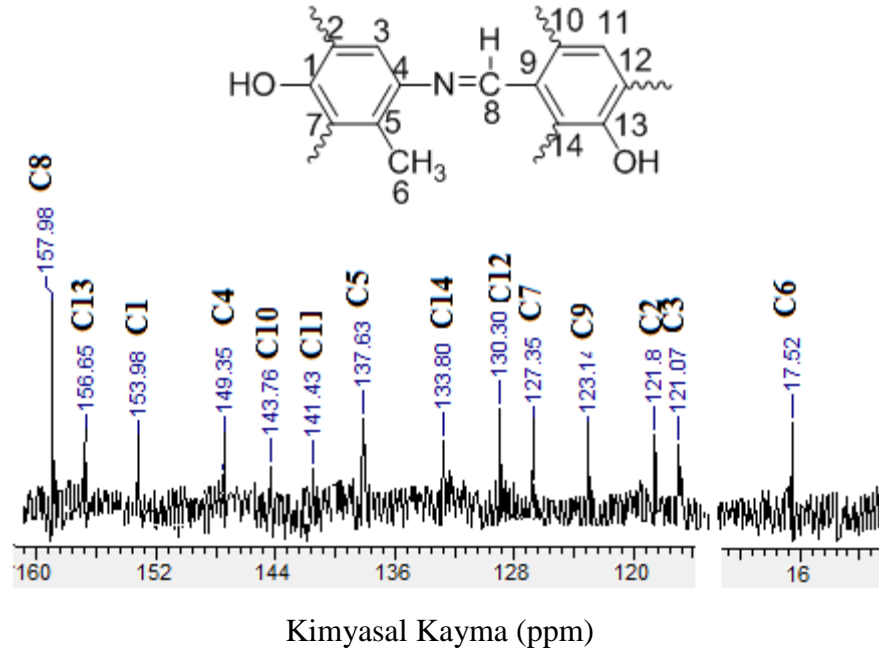
3HBAMF ve P-3HBAMF'nin $^{13}\text{C-NMR}$ analizleri SiMe_4 (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100.6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO- d_6 kullanıldı. Sentezlenen bileşiklere ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 4.9 ve 4.10'da verildi.

Bileşğin yapısına ait on dört farklı karbon her iki spektrumda da gözlenmektedir. 3-HBAMFN'nin ^{13}C -NMR spektrumunda yapıdaki imin ($\text{CH}=\text{N}$) karbonuna ait bant 157.64 ppm'de, alifatik ($-\text{CH}_3$) karbonuna ait bant 17.73 ppm'de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 141-113 ppm arasında gözlemlendi.

P-3HBAMF'nin ^{13}C -NMR spektrumunda yapıdaki imin ($\text{CH}=\text{N}$) karbonuna grubuna ait bant 157.98 ppm'de, alifatik ($-\text{CH}_3$) karbona ait bantlar 17.52 ppm'de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 156-121 ppm arasında gözlemlendi.



Şekil 4.9. 3HBAMF bileşğinin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 4.10. P-3HBAMF bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

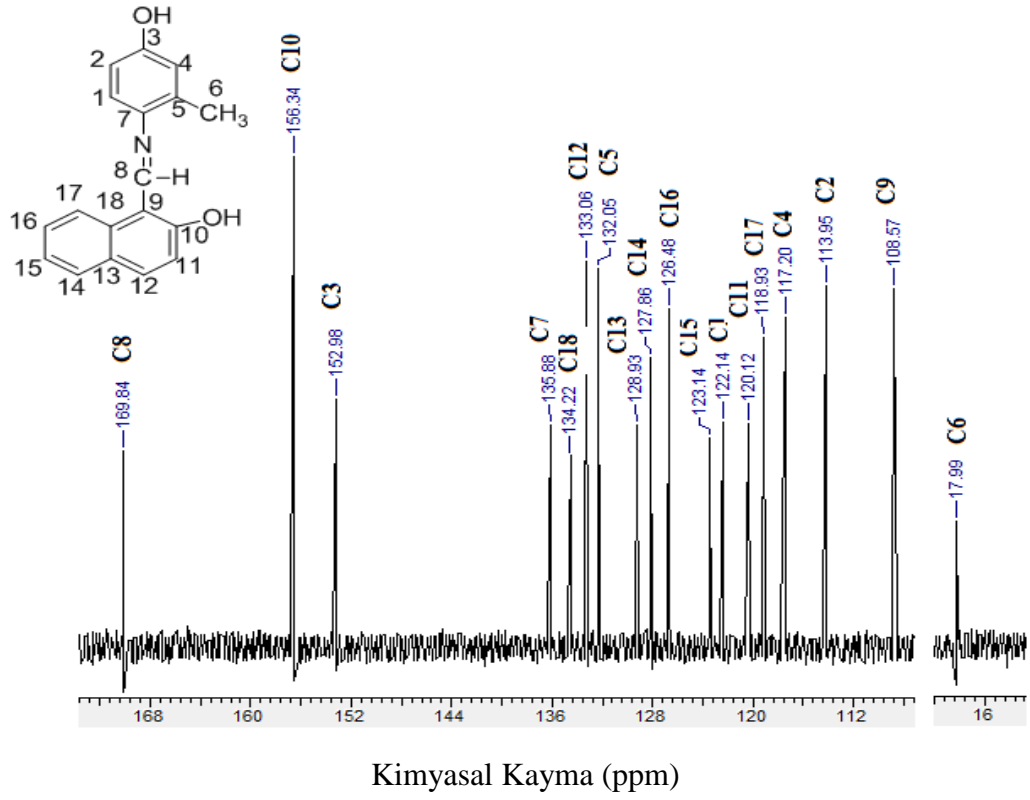
3HBAMF ve P-3HBAMF'e ait ^{13}C -NMR spektrumları karşılaştırıldığında monomer ve polimerde $-\text{OH}$ grubunun bağlı olduğu C atomuna ait kimyasal kayma değerlerinin birbirine yakın olduğu görüldü. Bundan dolayı polimerleşmenin C-O-C üzerinden gerçekleşmediği düşünüldü. $-\text{OH}$ grubuna göre orto ve para konumlarında bulunan C atomlarının kimyasal kayma değerlerindeki değişim C-C bağlanmasının gerçekleştiğini gösterir.

4.1.3.2. 4H2MFN ve P-4H2MFN'nin ^{13}C -NMR spektrumları

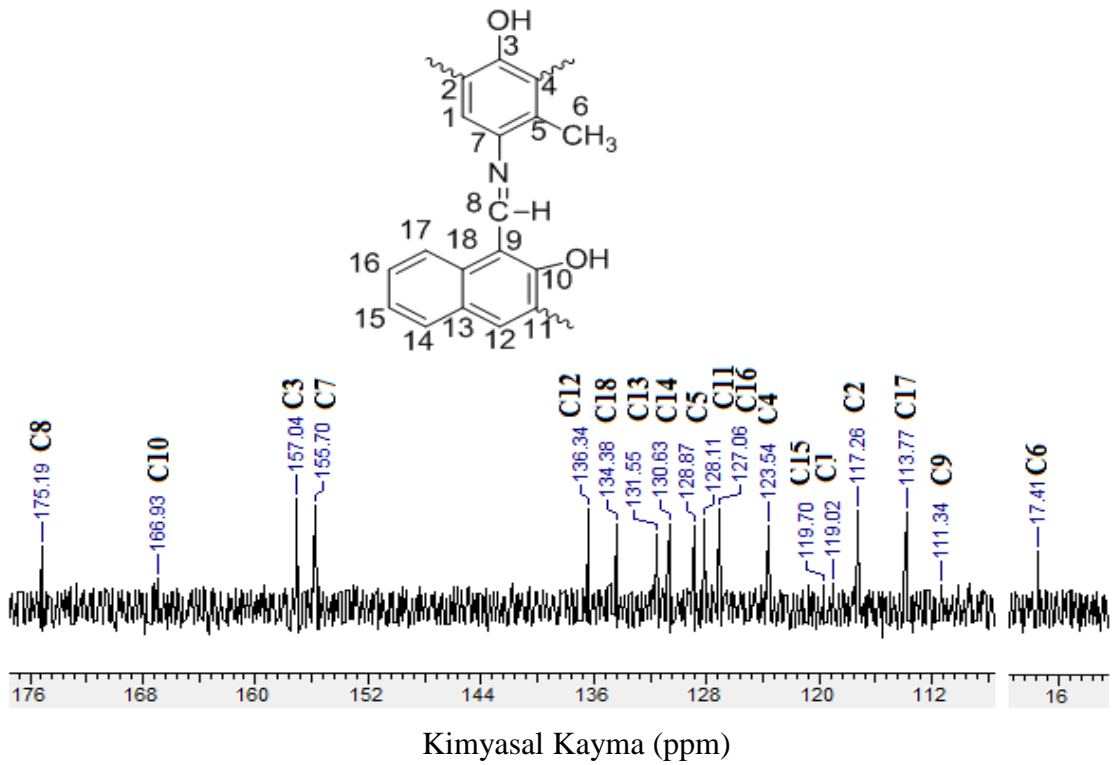
4H2MFN ve P-4H2MFN'nin ^{13}C -NMR analizleri SiMe_4 (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100.6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO- d_6 kullanıldı. Sentezlenen bileşiklere ait ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 4.11 ve 4.12'de verildi.

Bileşiğin yapısına ait on sekiz farklı karbon her iki spektrumda gözlenmektedir. 4H2MFN'nin ^{13}C -NMR spektrumunda yapıdaki imin ($\text{CH}=\text{N}$) karbonuna ait bant 169.84 ppm'de, alifatik ($-\text{CH}_3$) karbonuna ait bant 17.99 ppm'de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 156-108 ppm arasında gözlemlendi.

P-4H2MFN'nin ^{13}C -NMR spektrumunda yapıdaki imin ($\text{CH}=\text{N}$) karbonuna grubuna ait bant 175.19 ppm'de, alifatik ($-\text{CH}_3$) karbonuna ait bantlar 17.41 ppm'de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 166-111 ppm arasında gözlemlendi.



Şekil 4.11. 4H2MFN bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

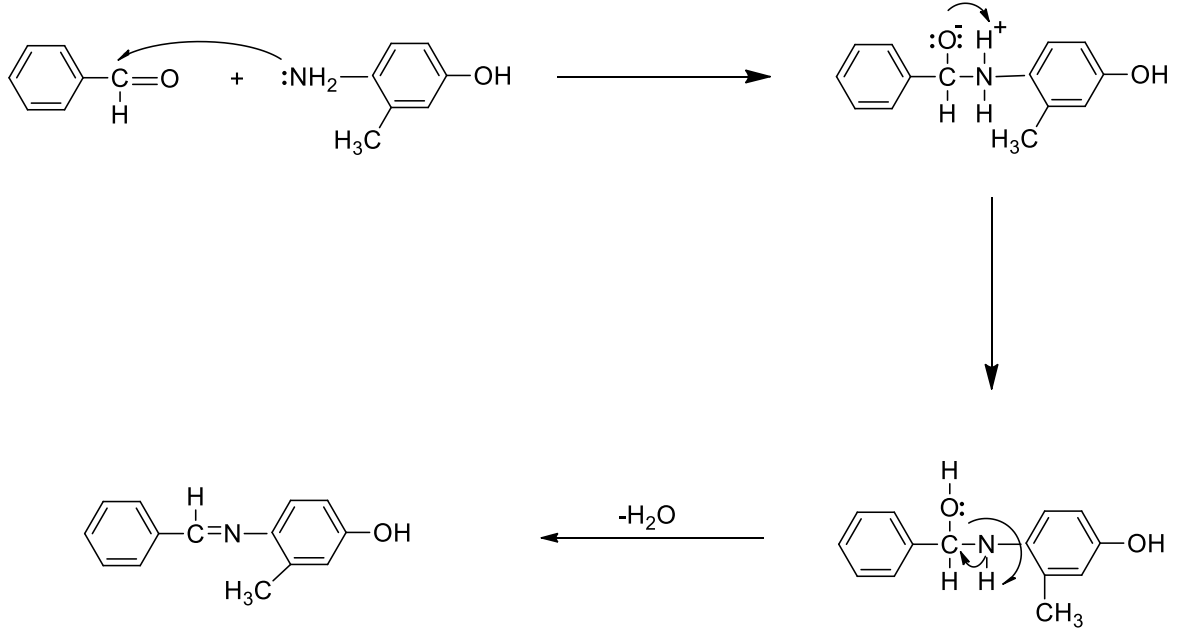


Şekil 4.12. P-4H2MFN bileşiğinin ^{13}C -NMR spektrumu

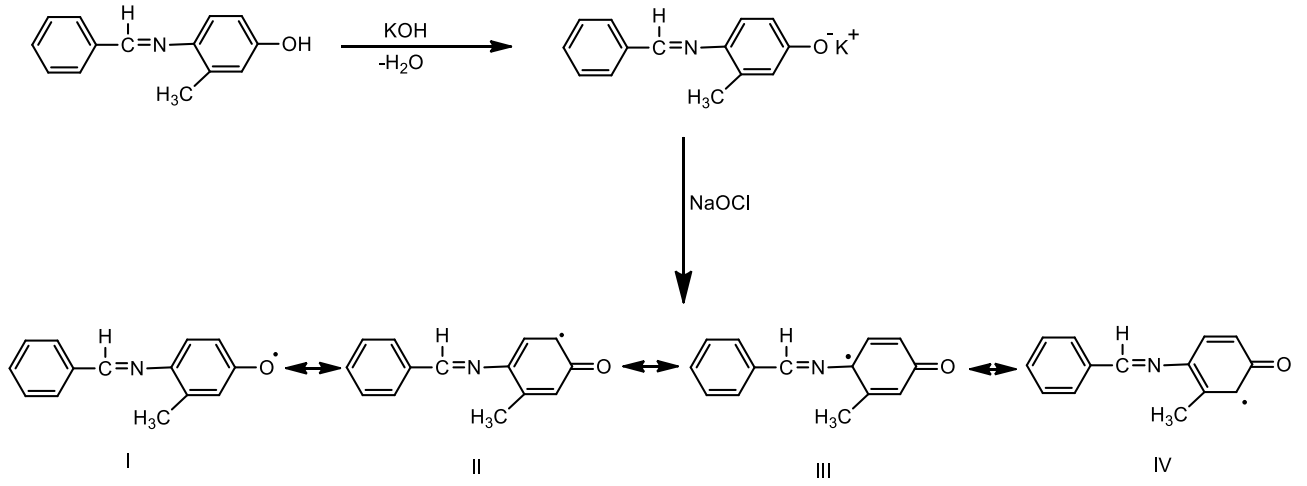
4H2MFN ve P-4H2MFN'e ait ^{13}C -NMR spektrumları karşılaştırıldığında monomer ve polimerde $-\text{OH}$ grubunun bağlı olduğu C atomuna ait kimyasal kayma değerlerinin birbirine yakın olduğu görüldü. Bundan dolayı polimerleşmenin C-O-C üzerinden gerçekleşmediği düşünüldü. $-\text{OH}$ grubuna göre orto ve para konumlarında bulunan C atomlarının kimyasal kayma değerlerindeki değişim C-C bağlanmasının gerçekleştiğini göstermektedir.

4.1.4. BA3MF bileşiğinin kondenzasyon ve oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun mekanizması

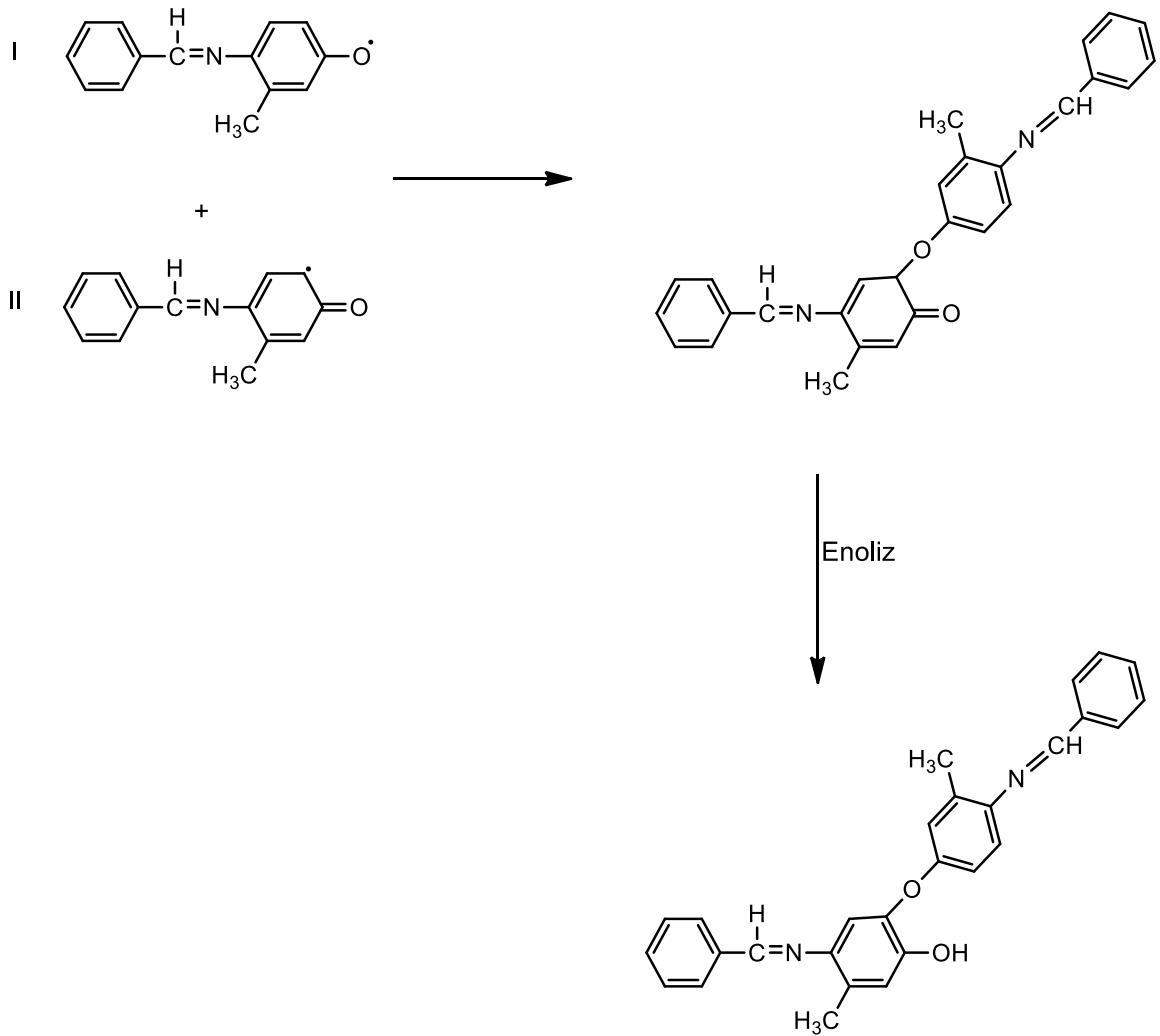
İlk aşamada 4-amino-3metilfenol ile benzaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu 4-(benzilidenamino)-3metil-fenol elde edilir.

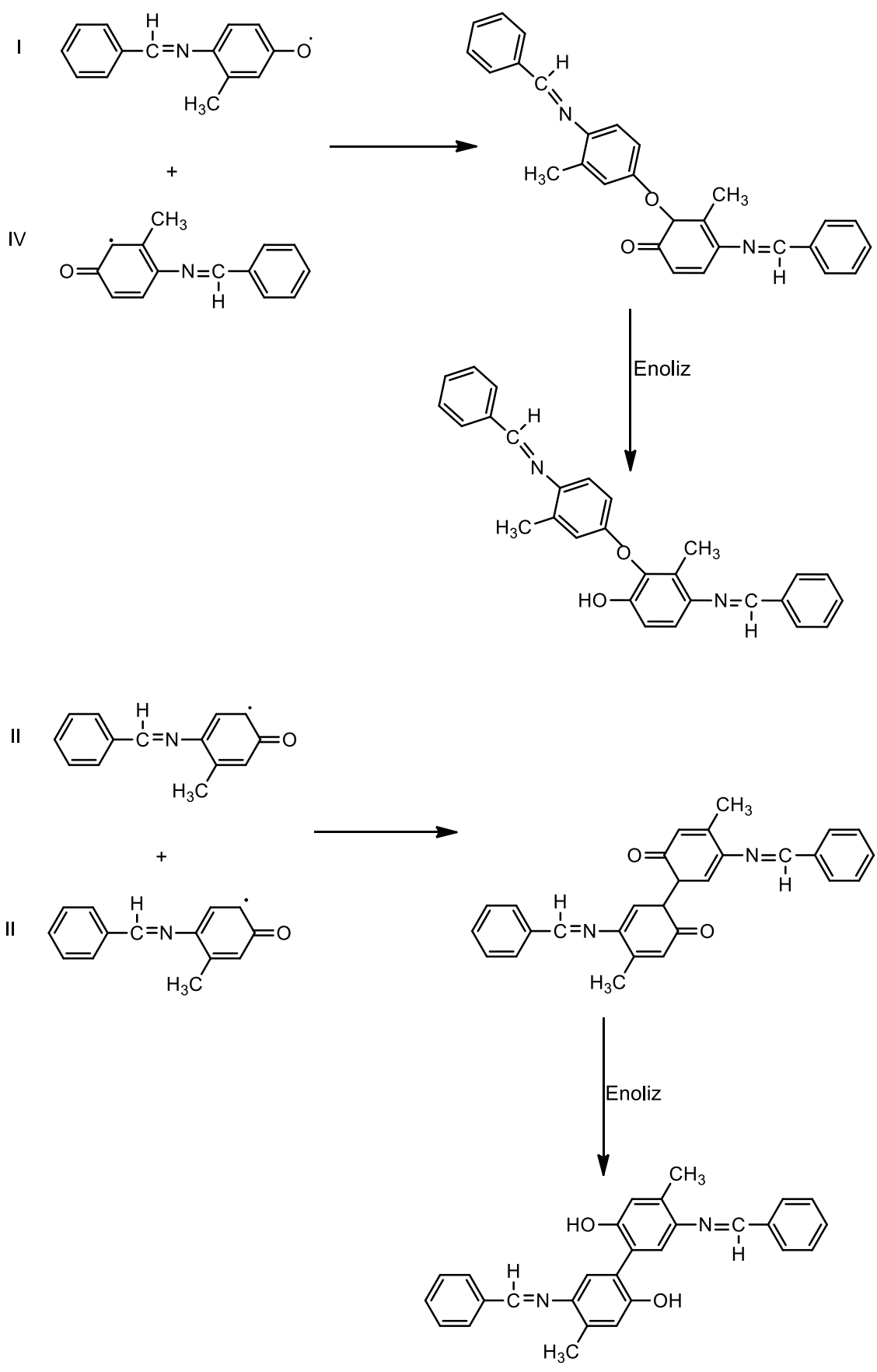


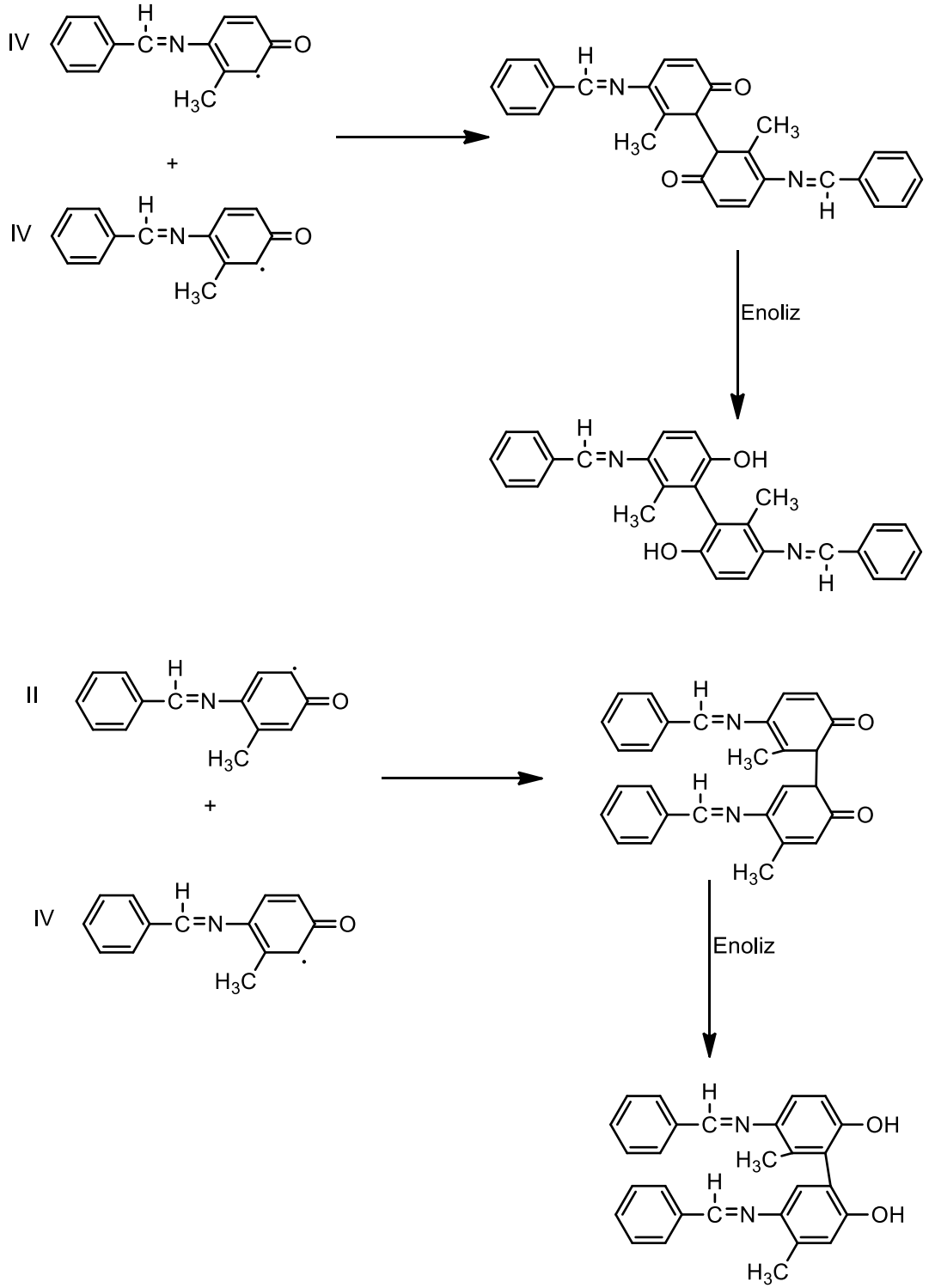
Elde edilen Schiff bazı bazık ortamda fenolat anyonuna, ardından da radikal başlatıcılarla monomerik radikallerine dönüştürülür.



Oluşan bu radikallerden dimer, trimer, tetramer..., polimer oluşumu için üç farklı birleşme mekanizması mümkündür.







Verilen mekanizmaların I-II ve I-IV numaralar ile gösterilen monomerik radikaller (orto-oksijen) C-O-C birleşmesine uğrarlar. Diğer mekanizmada II-II, IV-IV ve II-IV ile gösterilen monomerik radikaller orto kısımlarından bağlanarak C-C birleşmesine uğrarlar.

Yapılan spektroskopik analizlerden elde edilen bulgular polimerizasyon esnasında her iki tür birleşmenin de olduğunu öngörmektedir. Dolayısıyla monomerik radikal

birimlerinin birleşmesi esnasında her iki mekanizma da gerçekleşmektedir. I numaralı radikallerin birleşmesiyle dimerleşme ihtimali ise oluşan peroksit bağının çok zayıf oluşu nedeniyle mümkün değildir. Bu şekilde oluşması muhtemel bir peroksit bağı tekrardan hızlı bir şekilde parçalanarak fenoksi radikallerini (I) oluşturacaktır.

4.2. Termal Analizler

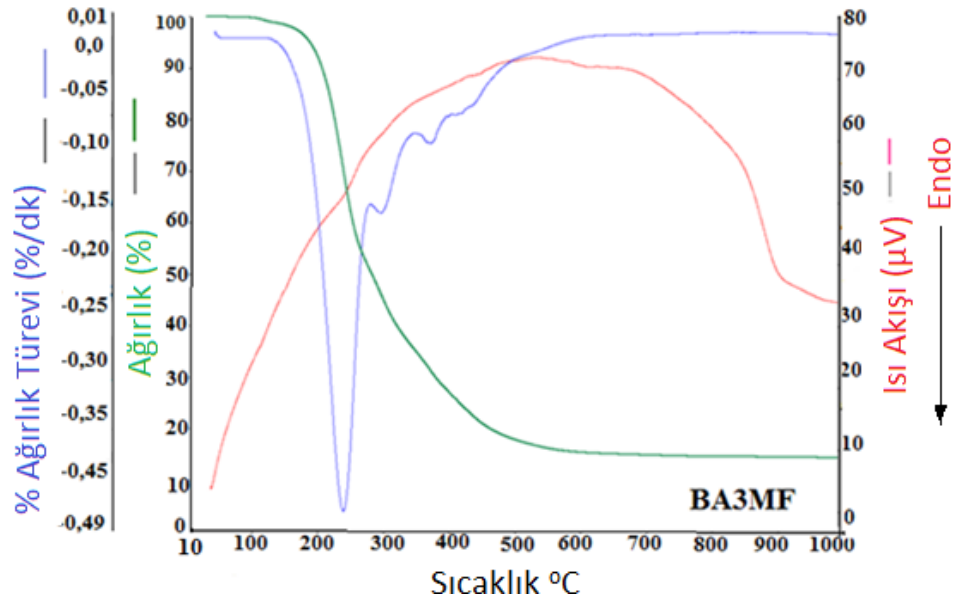
4.2.1. Sentezlenen Schiff bazı ve polimerlerin TG, DTG ve DTA analizleri

Sentezlenen Schiff bazı ve polimerlerinin TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.13-4.20 arasında verildi.

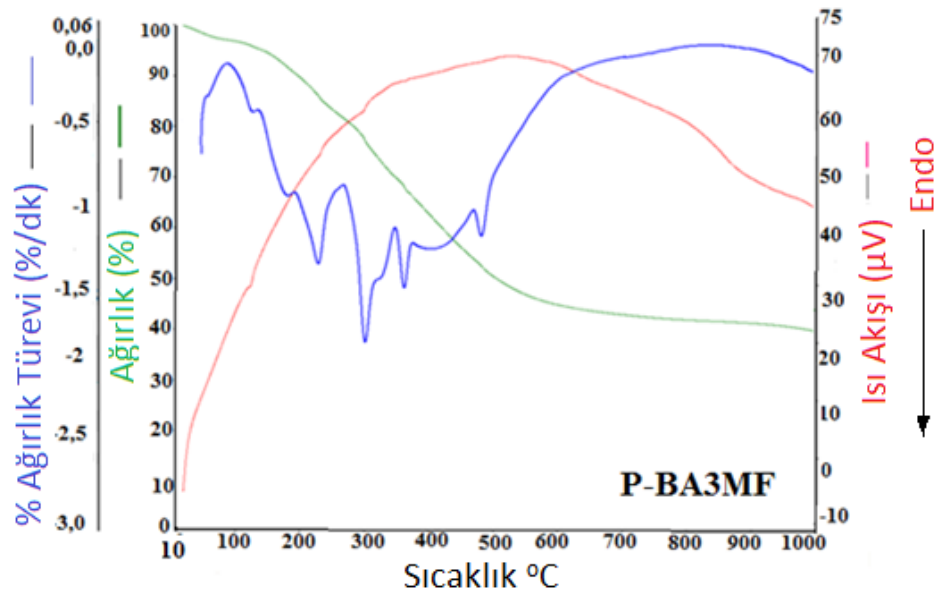
Termogramlarda maddelerin bozunma basamak sayıları DTG eğrilerindeki pik sayılarından anlaşılmaktadır. Ayrıca mavi renkli DTG eğrilerinin pik değerleri maksimum kütle kayıplarının gözlemlendiği T_{max} değerlerini ifade etmektedir.

BA3MF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 200°C , 222°C ve 284°C olarak belirlendi. 1000°C 'de toplam kütle kaybının % 85.7 olduğu bulundu. Maddenin %14.2'sinin kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. Sentezlenen bu bileşiğin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 243°C bulundu. DTA eğrisinde ise 230°C 'de endotermik pik gözlemlendi. Bu değer maddenin bozunma sıcaklığına karşılık gelmektedir.

P-BA3MF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 219°C , 286°C ve 507°C olarak belirlendi. 1000°C 'de toplam kütle kaybının %59.6 olduğu bulundu. Maddenin %40.4'ünün kalıntı olarak kaldığı gözlemlendi. Sentezlenen bu bileşiğin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 229°C ve 302°C bulundu.



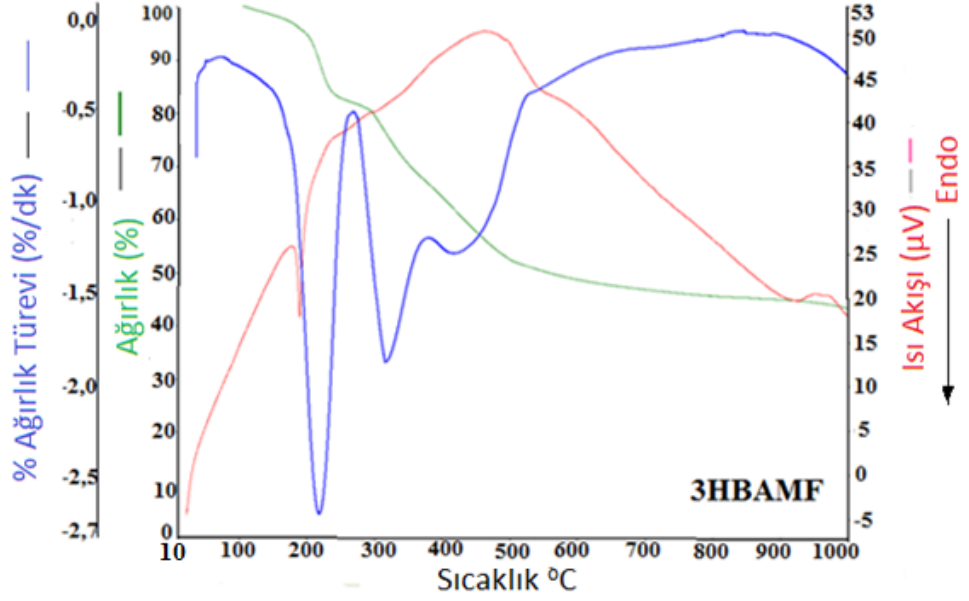
Şekil 4.13. BA3MF bileşiğinin termal analiz eğrileri



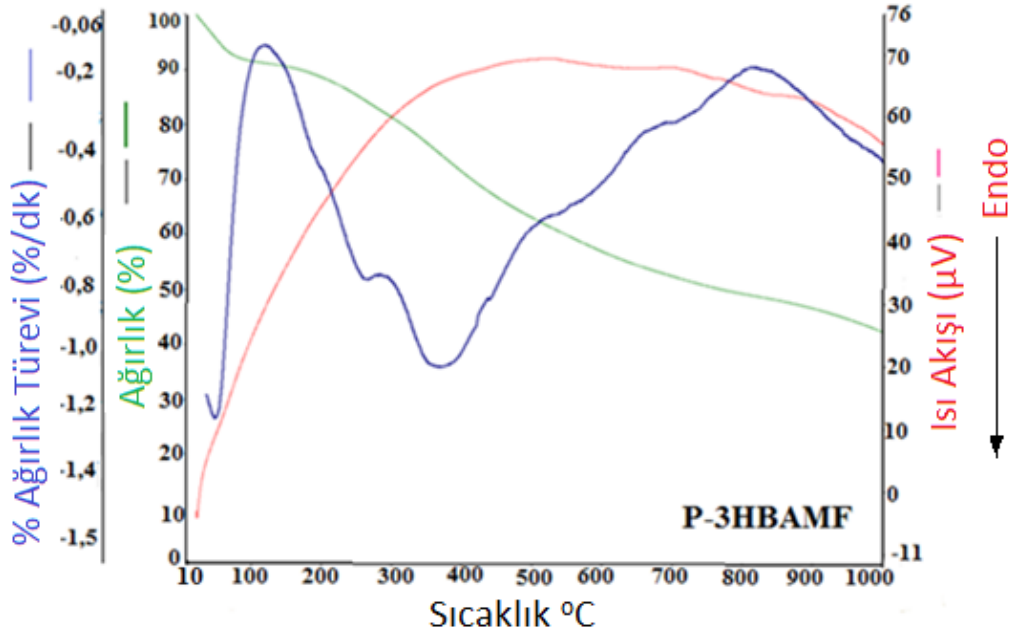
Şekil 4.14. P-BA3MF bileşiğinin termal analiz eğrileri

3-HBAMF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 205°C, 298°C ve 560°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %58,4 olduğu bulundu. Maddenin %41,6'sının kalıntı olarak kaldığı gözleendi. Sentezlenen bu bileşiğin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 218°C ve 316°C bulundu. DTA eğrisinde ise 190°C'de endotermik pik gözleendi. Bu değer maddenin bozunma sıcaklığına karşılık gelmektedir.

P-3HBAMF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 197°C, 301°C ve 635°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %56.6 olduğu bulundu. Maddenin %43.4'ünün kalıntı olarak kaldığı gözleendi. Sentezlenen bu bileşiğin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 229°C ve 302°C bulundu.



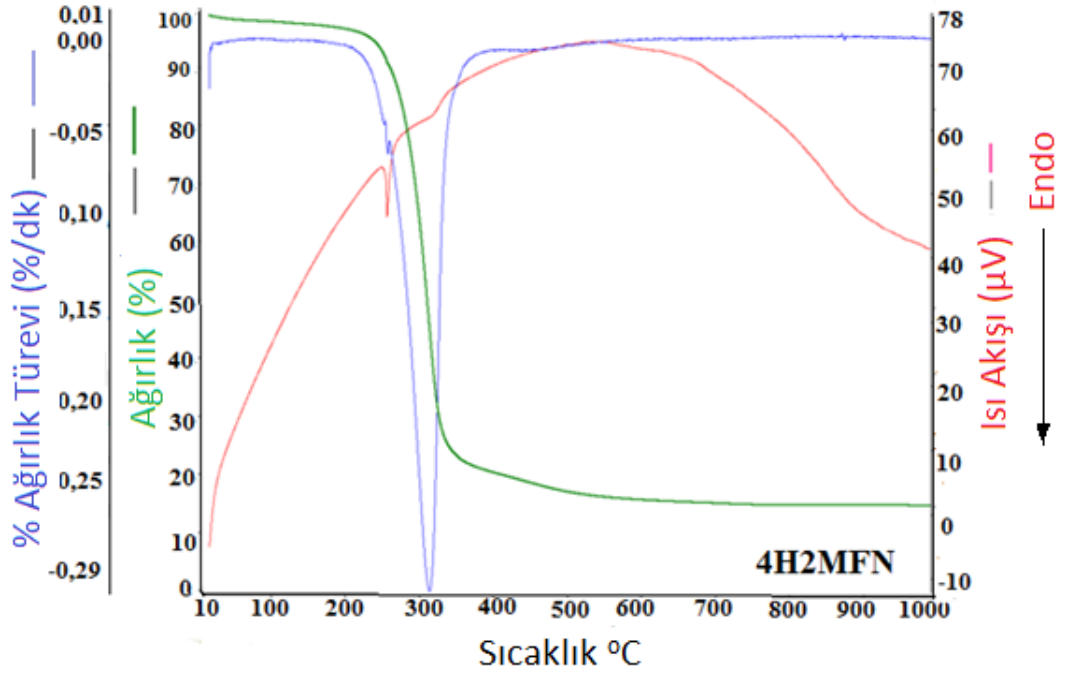
Şekil 4.15 3HBAMF bileşiğinin termal analiz eğrileri



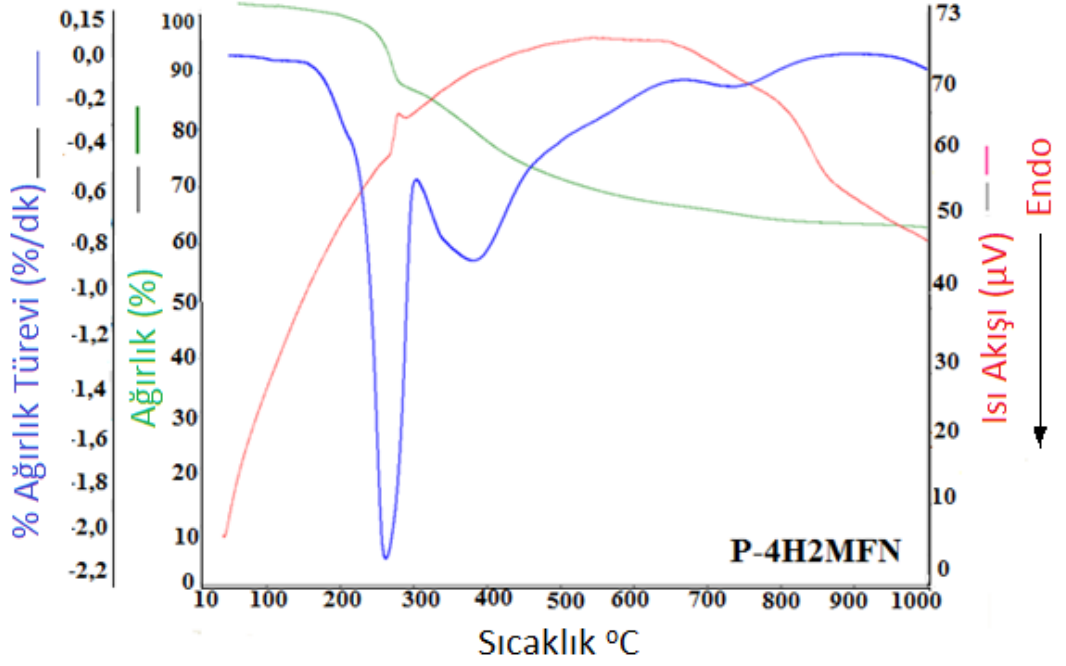
Şekil 4.16. P-3HBAMF bileşiğinin termal analiz eğrileri

4H2MFN'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 257°C, 278°C ve 314°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %84.7 olduğu bulundu. Maddenin %15.3'ünün kalıntı olarak kaldığı gözleendi. Sentezlenen bu bileşiğin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 318°C bulundu. DTA eğrisinde ise 262°C'de endotermik pik gözleendi. Bu değer maddenin bozunma sıcaklığına karşılık gelmektedir.

P-4H2MFN'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı ve %20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 241°C ve 381°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %37.5 olduğu bulundu. Maddenin %62.5'inin kalıntı olarak kaldığı gözleendi. Sentezlenen bu bileşiğin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 262°C ve 385°C bulundu.



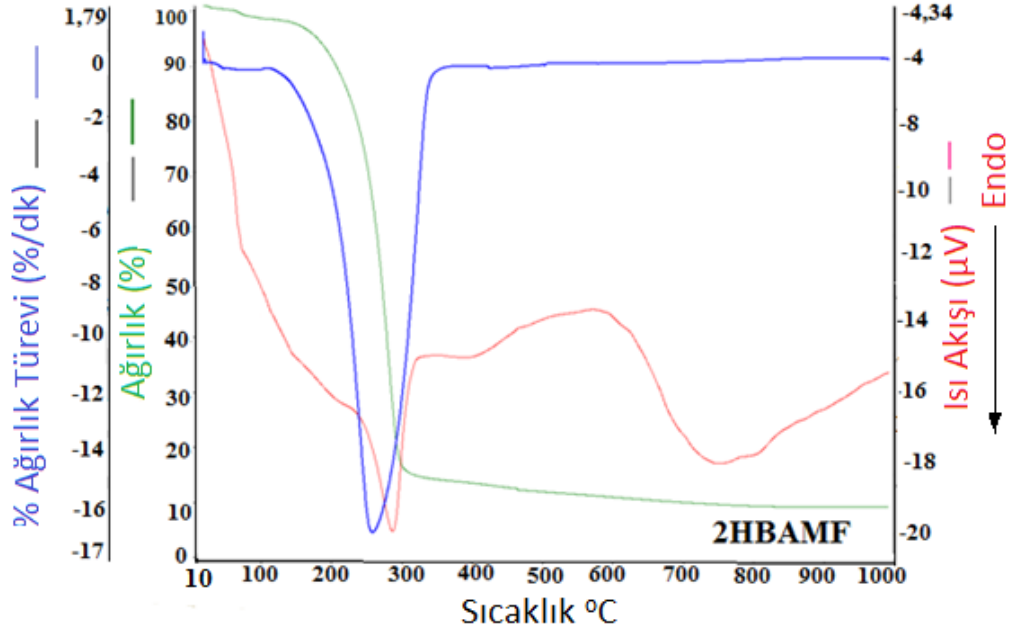
Şekil 4.17. 4H2MFN bileşiğinin termal analiz eğrileri



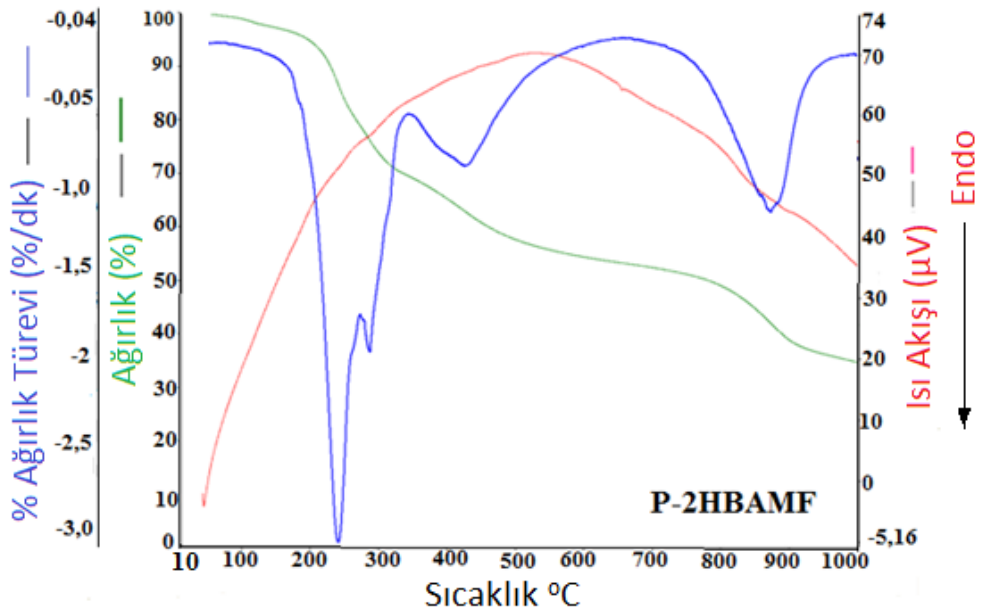
Şekil 4.18. P-4H2MFN bileşiğinin termal analiz eğrileri

2-HBAMF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 221°C, 236°C ve 275°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %90.8 olduğu bulundu. Maddenin %9.2'sinin kalıntı olarak kaldığı gözleendi. Sentezlenen bu bileşiğin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 260°C olarak bulundu. DTA eğrisinde ise 290°C'de bir endotermik pik gözleendi. Bu değer maddenin bozunma sıcaklığına karşılık gelmektedir.

P-2-HBAMF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 207°C, 263°C ve 788°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %65.1 olduğu bulundu. Maddenin %34.9'unun kalıntı olarak kaldığı gözleendi. P-2-HBAMF'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 238°C olarak bulundu.



Şekil 4.19. 2HBAMF bileşiğinin termal analiz eğrileri



Şekil 4.20. P-2HBAMF bileşiğinin termal analiz eğrileri

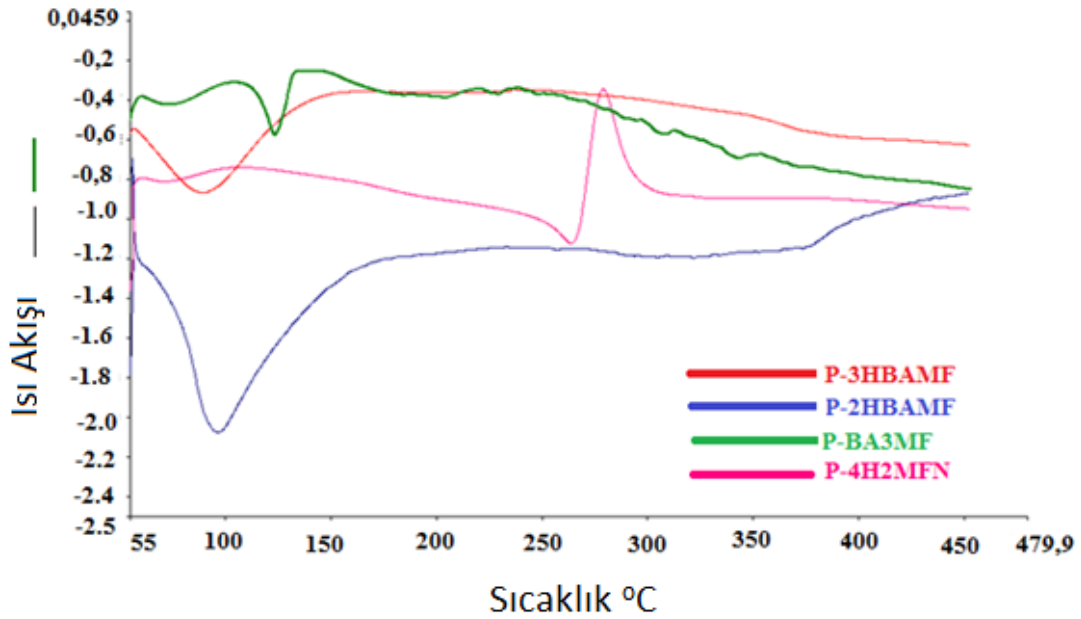
Sentezlenen Schiff bazlarının T_{on} sıcaklıkları karşılaştırıldığında sıralamanın $4H2MFN > 2HBAMF > 3HBAMF > BA3MF$ şeklinde olduğu görüldü. Bu sıralamaya göre en kararsız Schiff bazı $BA3MF$ 'dir. Polimerler T_{on} sıcaklıklarına göre karşılaştırıldıklarında ise sıralamanın $P-4H2MFN > P-BA3MF > P-2HBAMF > P-3HBAMF$ şeklinde olduğu görüldü. En kararlı polimerin $P-4H2MFN$ olduğu görüldü.

Ayrıca Schiff bazlarının T_{on} sıcaklık değerlerinin polimerlerden daha yüksek olduğu görüldü. Ancak polimerlerin kararlılığı için ayrıca bozunma basamaklarına ait sıcaklık değerlerine ve kalıntı miktarına da bakılmalıdır. Monomer ya da polimerin kalıntı miktarı ne kadar fazlaysa termal kararlılığı o kadar iyidir.

4.2.2. Sentezlenen bileşiklerin DSC analizleri

Sentezlenen polimerler bileşiklerinin camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) ve bu geçiş esnasındaki özısı değişiminin (ΔCP) belirlenmesi için 30-400°C aralığında alınan DSC termogramları Şekil 4.21’de, DSC verileri ise Çizelge 4.1’de verildi.

Polimerlerin ilk bozunma sıcaklıkları (T_{on}) ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) karşılaştırıldığı zaman, hesaplanan camsı geçiş sıcaklıkları beklenildiği gibi, ilk bozunma sıcaklığının altında çıkmıştır. Şekil 4.21’deki DSC eğrilerinden, polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının P-2HBAMF>P-3HBAMF>BA3MF > P-4H2MFN şeklinde sıralanmaktadır.



Şekil 4.21 Sentezlenen polimerin DSC eğrileri

Çizelge 4.1. Polimerlere ait DSC verilerinin karşılaştırılması

Bileşikler	T_g (°C)	ΔC_p (J/g K)
P-BA3MF	64	0.106
P-3HBAMF	70	0.621
P-4H2MFN	60	0.103
P-2HBAMF	82	1.665

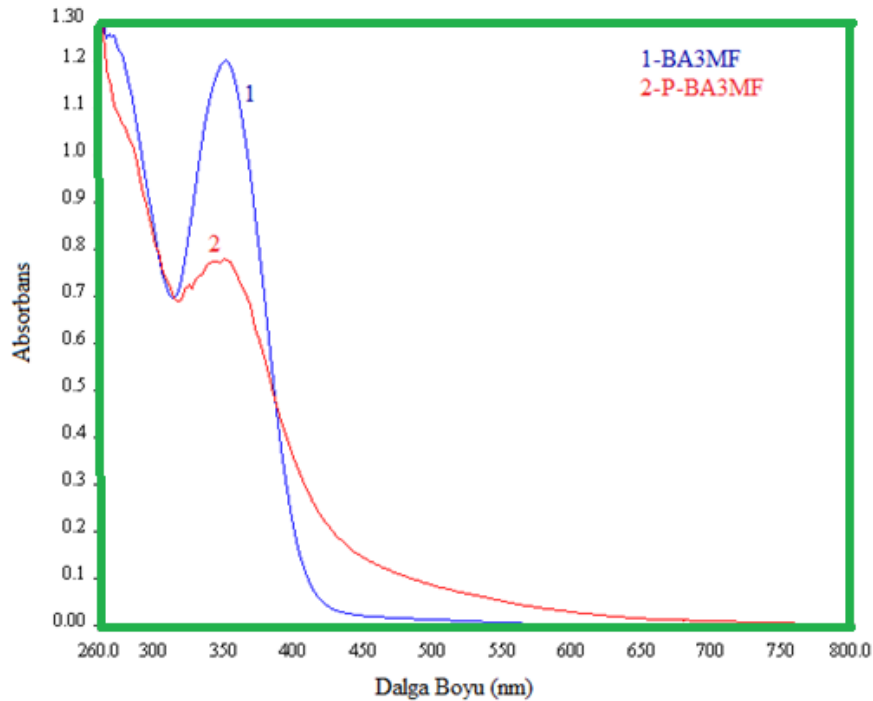
T_g : yumuşama sıcaklığı, ΔC_p : özısı değişimi

4.3. Sentezlenen bileşiklerin optik özelliklerinin incelenmesi

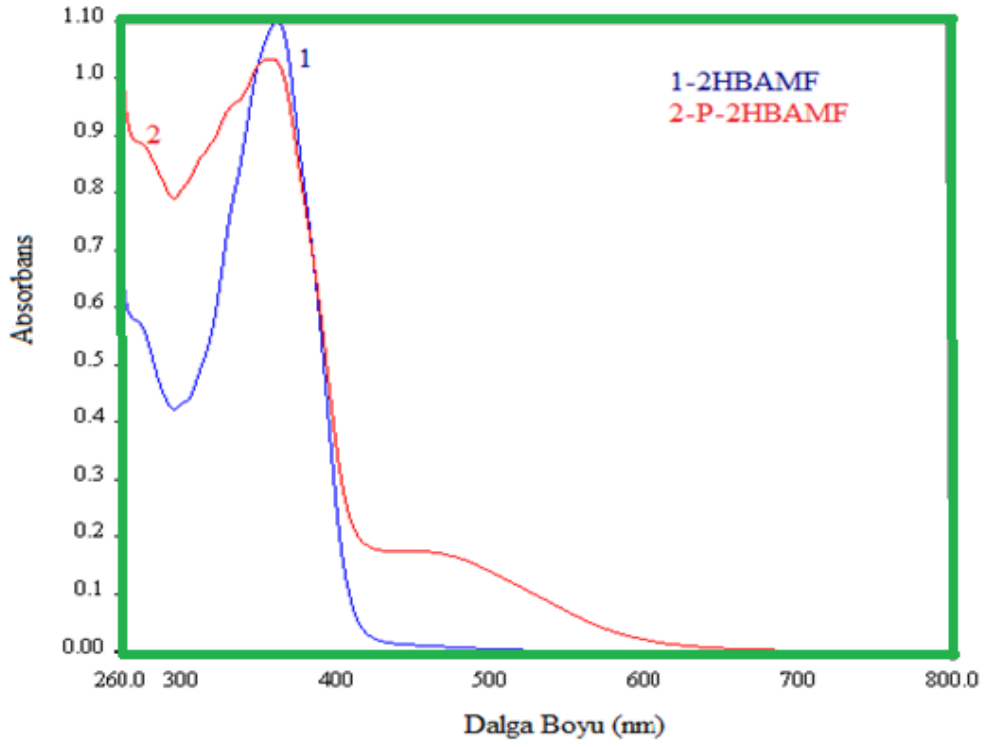
4.3.1. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis ölçümleri

UV-Vis spektral analizi Schiff bazı ve poliazometin bileşikleri için DMSO kullanılarak 25°C’de gerçekleştirildi. UV-Vis spektrumlarından sentezlenen bileşikler için λ_{max} , λ_{onset} ve optik band boşluğu (E_g) değerleri hesaplandı. Maksimum dalga boyu ve absorpsiyon sırtının daha net görülmesi ve λ_{onset} değerinin daha doğru olarak belirlenmesi için maksimum absorbans 1,0 olarak ayarlanarak normalizasyon işlemi gerçekleştirildi.

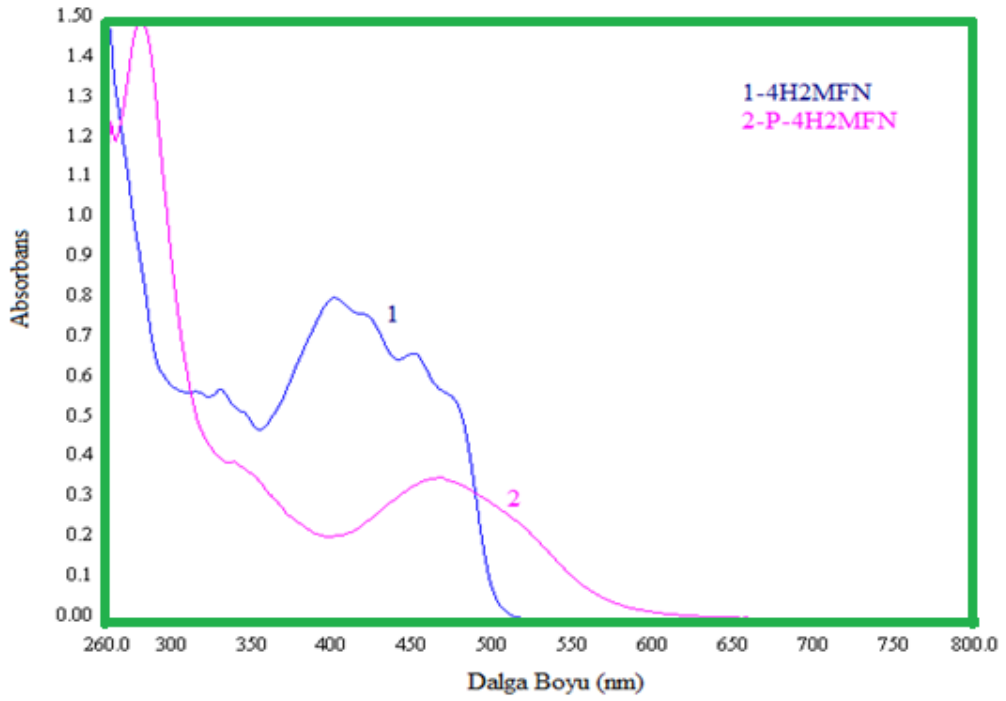
Sentezlenen Schiff bazı polimerleri ile monomerlerinin karşılaştırılmış normalize absorpsiyon spektrumları Şeki 4.22-4.25 arasında verildi. Sentezlenen bileşiklere ait λ_{max} , λ_{onset} ve E_g değerleri Çizelge 4.2’de gösterildi



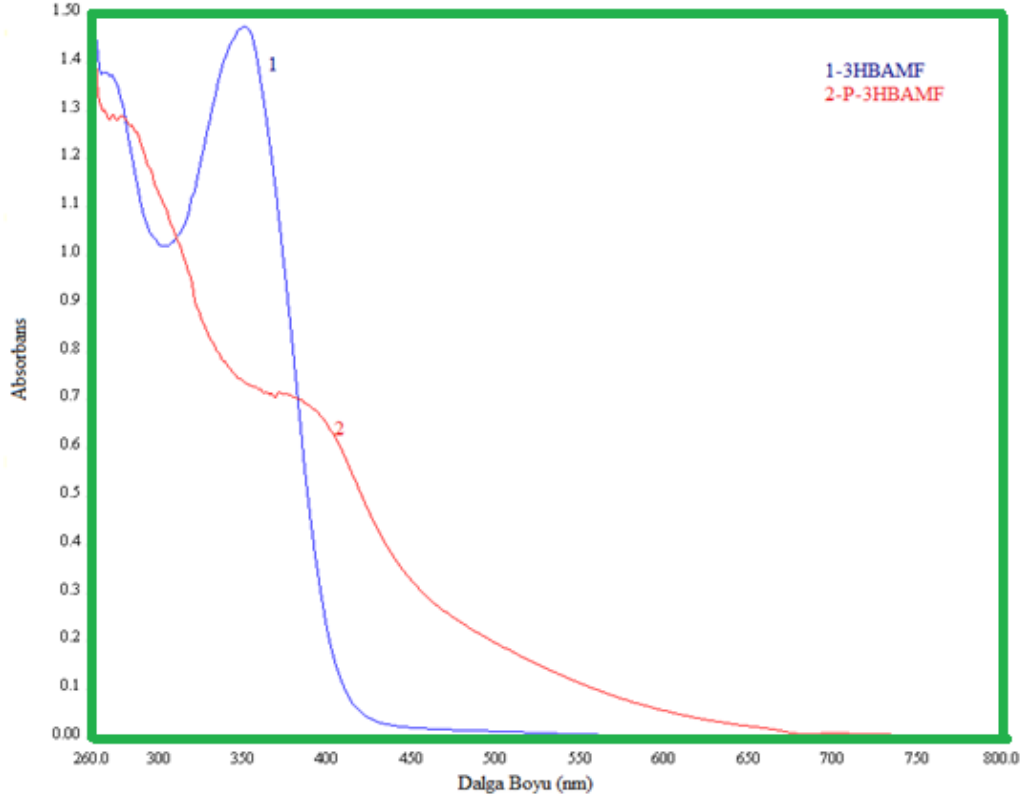
Şekil 4.22. BA3MF ve P-BA3MF bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.23. 2HBAMF ve P- 2HBAMF bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.24. 4H2MFN ve P-4H2MFN bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.25. 3HBAMF ve P-3HBAMF bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları

Çizelge 4.2. Schiff bazı bileşikleri ve polimerlerine ait λ_{\max} , λ_{onset} ve E_g değerler

Bileşikler	λ_{\max} (nm)	λ_{onset} (nm)	E_g (eV) ($1242/\lambda_{\text{onset}}$)
BA3MF	352	416	2.98
P-BA3MF	349	439	2.82
3HBAMF	351	425	2.92
P-3HBAMF	273	508	2.40
4H2MFN	400	492	2.52
P-4H2MFN	280,468	572	2.17
2HBAMF	361	422	2.94
P-2HBAMF	358	425	2.92

Schiff bazı ve polimerlerine ait UV-Vis. spektrumları karşılaştırıldığında, polimer bileşiklerinde absorpsiyon bantlarının Schiff bazlarına kıyasla daha genişlediği ve daha

büyük dalga boylarına kaydığı görüldü. Absorpsiyon spektrumlarında kırmızı bölgeye kayma aynı zamanda yüksek konjugasyonun bir göstergesidir. Bu şekilde geniş absorpsiyon bandlarının gözlenmesi yapılarda polimerleşmenin olduğunu ve molekül içinde konjugasyonun meydana geldiğini doğruladı.

Sentezlenen bileşiklere ait UV-Vis. spektrumlarında 273-280 nm arasında gözlenen absorpsiyon pikleri benzendeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 351-468 nm aralığında görülen absorpsiyon pikleri ise imin grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil etmektedir.

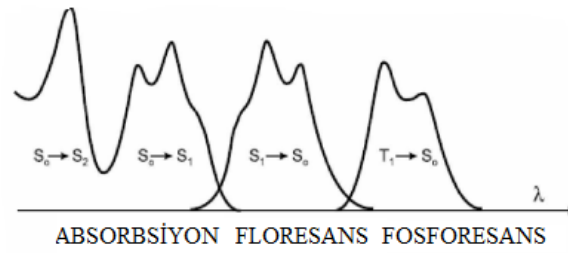
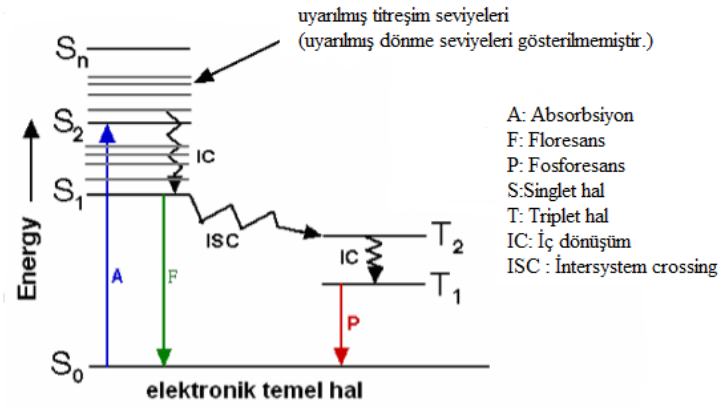
Schiff bazı bileşikleri ve polimerlerine ait spektrumlar verilerine bakıldığında içinde 4H2MFN ve P-4H2MFN'nin en düşük band boşluklarına sahip oldukları görülür. Bunun nedeni sentezlenen bu bileşiklerdeki fenil halkasının yerine yapıdaki naftalen halkasından dolayı delokalize π elektronlarının fenil halkasındakilere oranla fazla olmasından dolayı konjugasyonda meydana gelen artıştır.

Eğer E_g değeri yeteri kadar düşük ise iletkenlik bandında elektron bulunabilir ve polimer elektriği iletebilir. Pratikte $E_g \leq 3\text{eV}$ olan polimerler yarı iletken, $E_g > 3\text{eV}$ olan polimerler de yalıtkan olarak sayılır (Turton, 2005). Bu bilgiye göre BA3MF, P-BA3MF, 3HBAMF, P-3HBAMF, 4H2MFN, P-4H2MFN, 2HBAMF ve P-2HBAMF yarı iletken özellikteki moleküllerdir.

4.3.2. Sentezlenen bileşiklerin floresans ölçümleri

Fotonların bir molekül tarafından soğurulması olarak tanımlanan ışık soğurulması sonucu, molekül temel enerji durumundan uyarılmış duruma geçer. Uyarılmış bir atom veya molekül kararsızdır ve enerjisinin fazlasını atarak temel hale dönmek ister. Uyarılmış bir molekülün eski durumuna dönmesiyle salınan ışık floresans olarak adlandırılır.

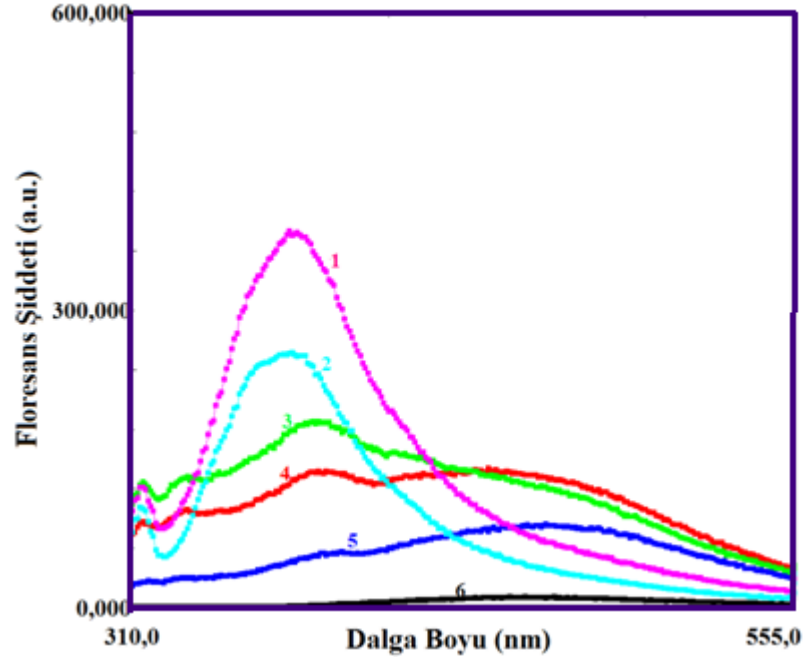
Maddenin absorbladığı ışık enerjisiyle üst seviyeye geçen elektron temel haline geçerken enerjisinin bir kısmını titreşim hareketi ya da ısı enerjisi olarak açığa çıkarır. Buna bağlı olarak absorbladığı ışığın enerjisinden daha düşük enerjide yani daha büyük dalga boyunda ışımaya yapar. Dolayısıyla dalga boyunda meydana gelen değişimin büyüklüğü ısı enerjisi ya da titreşim hareketleri nedeniyle kaybolan enerjiyi ifade eder.



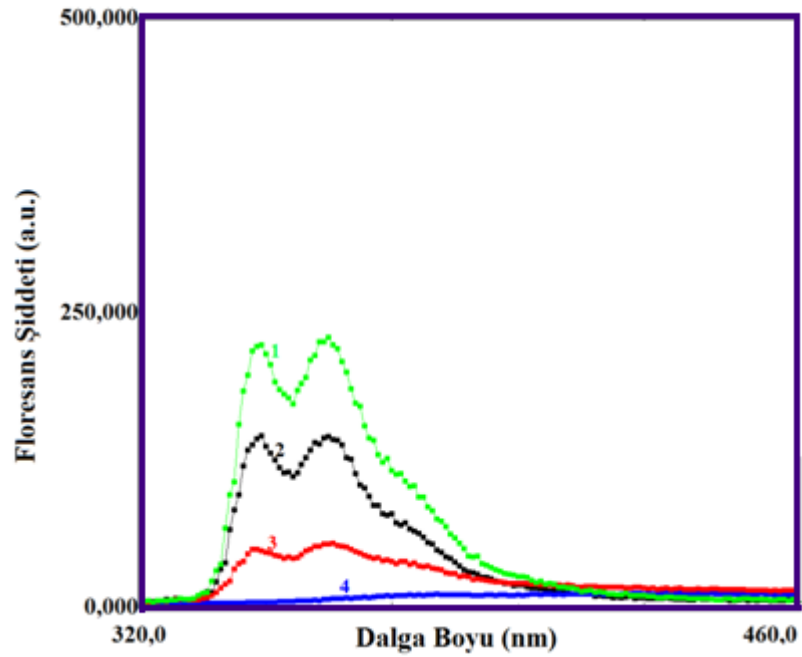
Şekil 4.26. Enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçiş diyagramı

Sentezlenen polimerlerin DMF çözücüsündeki floresans ölçümleri, Shimadzu Spektroflorofotometre RF-5301 PC cihazı kullanılarak analiz edildi.

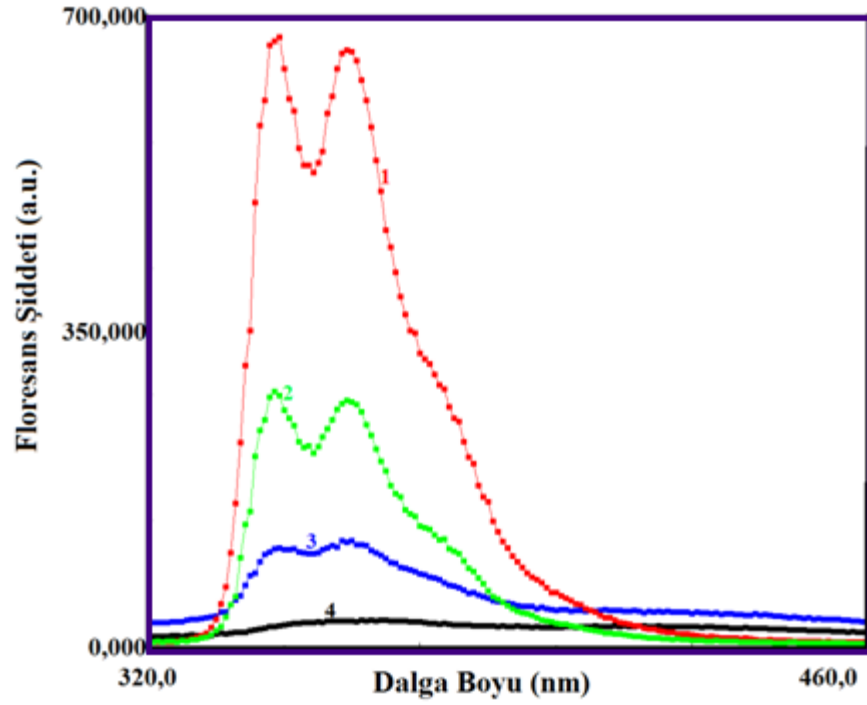
P-BA3MF ve P-2HBAMF bileşiklerinin ışığa ve uyarım slit aralığı 5 nm, P-3HBAMF ve P-4H2MFN bileşiklerinin ışığa ve uyarım slit aralığı 3 nm olarak ayarlandı. Elde edilen polimerlerinin floresans spektrumları Şekil 4.27 - 4.30 arasında, spektrum verileri ise Çizelge 4.3'de verildi.



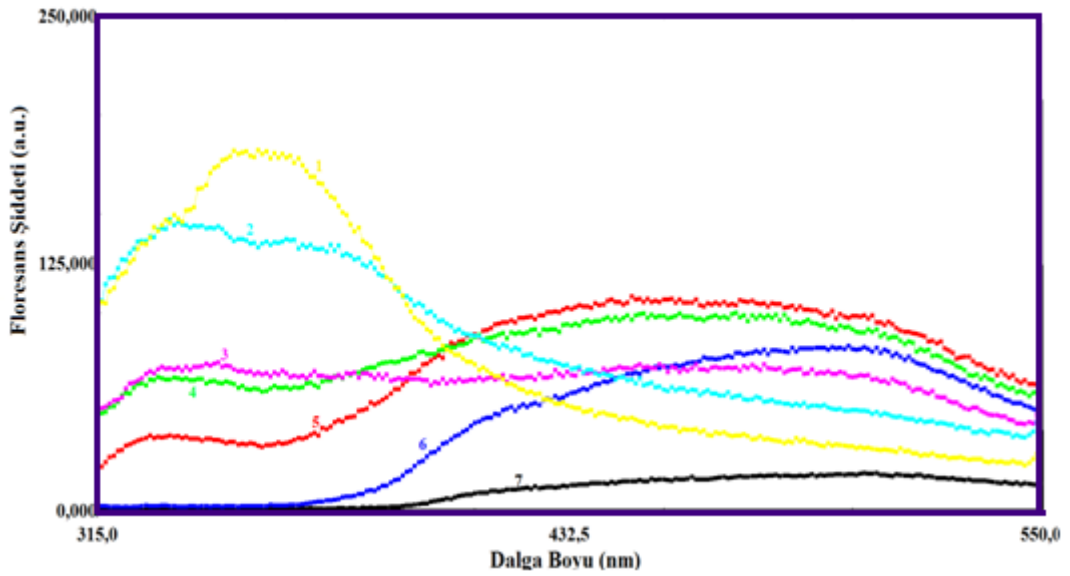
Şekil 4.27. P-BA3MF bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları (1=1.56 mg/100 mL, 2=3.25 mg/100 mL, 3=6.25 mg/100 mL, 4=12.5 mg/100 mL, 5=25 mg/100 mL, 6=50 mg/100 mL)



Şekil 4.28. P-3HBAMF bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları (1=6.25 mg/100 mL, 2=12.5 mg/100 mL, 3=25 mg/100 mL, 4=50 mg/100 mL)



Şekil 4.29. P-4H2MFN bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları (1=0.78 mg/100 mL, 2=1.56 mg/100 mL, 3=3.25 mg/100 mL, 4=6.25 mg/100 mL)



Şekil 4.30. P-2HBAMF bileşiğinin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları (1=0.78 mg/100 mL, 2=1.56 mg/100 mL, 3=3.25 mg/100 mL, 4=6.25 mg/100 mL, 5=12.5 mg/100 mL, 6=25 mg/100 mL, 7=50 mg/100mL)

Çizelge 4.3. Sentezlenen polimerlere ait floresans ölçüm verileri

Bileşikler	Kons. (mg/L)	^a $\lambda_{(Ex)}$ nm	^b $\lambda_{(Em)}$ nm	^c $\lambda_{max(Ex)}$ nm	^d I_{Em} nm
P-BA3MF	1.56	286	300	358	382
P-3HBAMF	6.25	299	315	361	230
P-4H2MFN	0.78	286	300	370	664
P-2HBAMF	0.78	299	315	356	182

^aUyarım dalga boyu, ^bYayınım dalga boyu,

^cYayınım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu

^dYayınım şiddeti

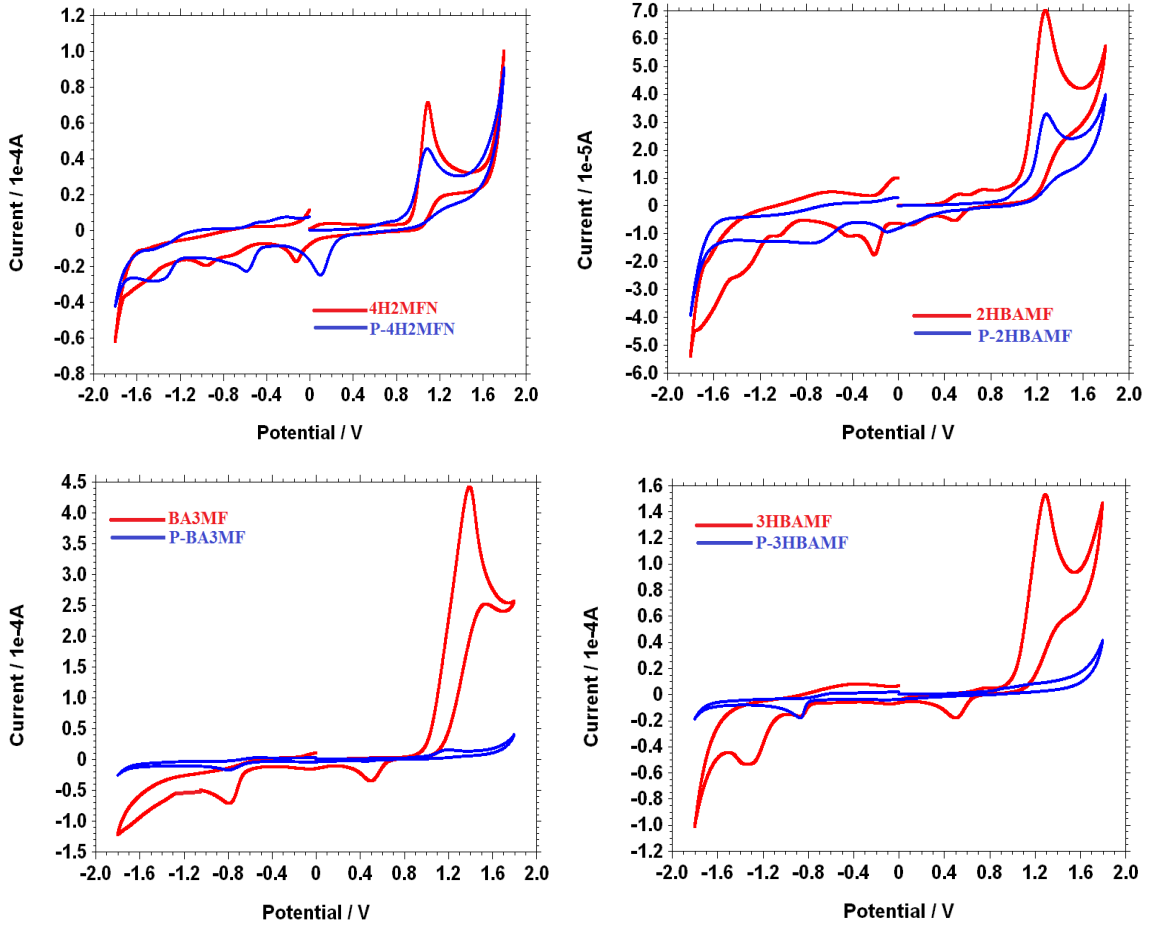
Maddenin yaydığı floresans ışını şiddeti, seyreltik numunenin derişimiyle orantılıdır ve ışın yayan molekülün derişimine karşı floresans gücünün grafiği seyreltik çözeltilerde doğrusaldır. Bu nedenle düşük konsantasyonlarda floresans şiddetinin daha yüksek olduğu gözlemlendi.

Sentezlenen bileşiklerin analiz verilerine bakıldığında UV-Vis analizine ait absorpsiyon pikinde olduğu gibi her iki yöntem ile en fazla konjugasyonun P-4H2MFN bileşinde olduğu görüldü. Bu nedenle artan konjugasyona bağlı olarak en yüksek floresans şiddeti P-4H2MFN bileşinde görülmektedir. Floresans şiddetinin yüksek oluşu, molekülün UV ya da görünür alandaki ışınmayı soğurmasının yüksek olduğunu gösterir. P-BA3MF ve P-2HBAMF bileşiklerinde 400-500 nm dalga boyları arasında yeni pik oluşumları gözlemlendi. Yeni pik oluşumları konsantrasyona bağlı keto-enol formlarından birinin baskın olup, renk değişimi olduğunu gösterir.

4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

Sentezlenen Schiff bazları ve polimerlerinin voltammetrik ölçümleri çözücü olarak 0.1 M'lık asetonitril içersinde tetrabutyl amonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆) kullanıldığı "CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer" cihazında analiz edildi. Elektrot olarak Glassier karbon (GC) elektrot kullanıldı. Döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılarak, sentezlenen Schiff bazı monomerleri ve polimerlerinin elektrokimyasal özellikleri incelenip, potansiyel-akım voltamogramlarına ait yükseltgenme-indirgenme pik potansiyelleri Şekil 4.31'de çakışık olarak verildi.

Spektrumda hem monomer hem de polimeri için pozitif bölgede fenolik –OH grubuna ait yükseltgenme piki gözlenirken, negatif bölgede ise imin (-HC=N) azotunun protonlanarak indirgenmesine ait pik gözlenmektedir.



Şekil 4.31. Schiff bazları ve polimerlerinin CV grafikleri (Tarama hızı: 200 mV s⁻¹, destek elektrolit:TBAPF₆)

Voltamogramlardan elde edilen yükseltgenme-indirgenme pik potansiyelleri ile hesaplanan $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ enerji seviyeleri ve elektrokimyasal bant boşlukları (E'_g) Çizelge 4.4'de gösterilmektedir. Bu çizelgede verilen $E_{HOMO} = - (4.39 + E_{ox})$ değeri hesaplanırken yükseltgenme pik potansiyeline ait değer, $E_{LUMO} = - (4.39 + E_{red})$ değeri hesaplanırken indirgenme pik potansiyeline ait değer kullanıldı. $E'_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ farkından bulundu.

Elde edilen değerlere göre polimerlerin bant boşluğunun monomerlerine kıyasla daha düşük olduğu gözlemlendi. Sentezlenen polimerlerin düşük E'_g değerlerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişi kolaylaştırdığı ve böylece polimerlerin

monomerlerine kıyasla daha iletken hale geldiği anlaşıldı. Bu durum elde edilen iletkenlik ölçüm sonuçları ile uyum gösterdi. UV-Vis spektral analizinden hesaplanan optik band boşluğu değerleri (E_g) ve voltammetrik ölçümünden bulunan E'_g (band boşluğu) değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görüldü.

Çizelge 4.4. Sentezlenen bileşiklere ait elektrokimyasal analiz sonuçları

Bileşikler	HOMO(eV)	LUMO(eV)	E'_g (eV)
BA3MF	-5.81	-3.27	2.54
P-BA3MF	-5.61	-3.37	2.24
3HBAMF	-5.73	-3.03	2.67
P-3HBAMF	-5.53	-3.28	2.25
4H2MFN	-5.52	-3.31	2.20
P-4H2MFN	-5.39	-3.35	2.10
2HBAMF	-5.68	-2.99	2.69
P-2HBAMF	-5.65	-3.24	2.41

E_{HOMO} : Yüksek enerji seviyesi, E_{LUMO} : Düşük enerji seviyesi
 E'_g : Elektrokimyasal bant boşluğu (eV)

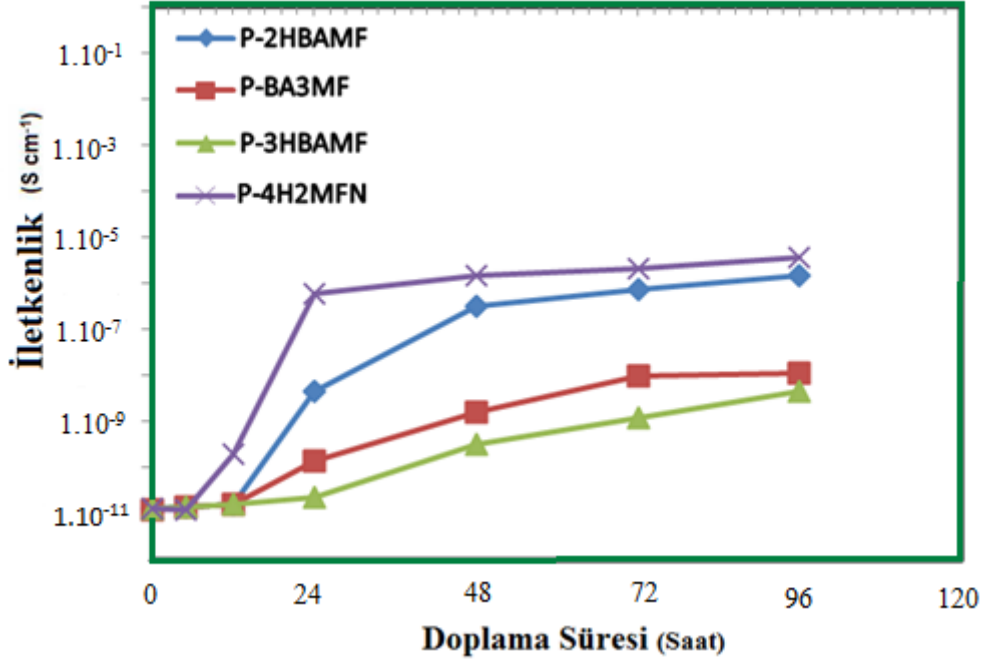
4.5. Sentezlenen Polimerlerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi

Oksidatif polikondenzasyon metodu ile sentezlenen polimerlerin iyot ile doplanmalarına bağlı olarak zamanla iletkenliklerindeki değişim bir “Keithley 2400” model elektrometreyle ölçüldü. Ölçülen iletkenlik değerlerinin zamana karşı çizilen grafiği Şekil 4.32’de, iletkenlik verileri ise Çizelge 4.5’de verildi.

Pelet haline getirilip iletkenlikleri ölçülen bileşikler daha sonra bir desikatörde iyot buharına maruz bırakılarak doplama ile iletkenliklerindeki değişim belli zaman aralıklarında tekrar ölçüldü. Doplama öncesi iletkenlik ölçümleri ile polimerlerinin saf haldeki iletkenliklerinin gayet düşük olduğu (10^{-13} S cm^{-1} dolaylarında), ancak 96 saat doplama sonrası bileşiklerin iletkenliklerinin yaklaşık 10^{-2} ila 10^{-5} kat arttığı ve sabit bir değer almaya başladığı gözlemlendi.

Doplama işlemiyle beraber polimer yapısında bulunan elektron salıcı imin azotları ile elektron çekici iyodun koordinasyonu gerçekleşir ve imin azotu üzerinde radikalik katyon yapısının oluşumu sağlanır. Oluşan bu radikalik katyon yapısıyla meydana gelen elektron

boşluğu zincir boyunca elektron akışını kolaylaştırmakta ve elektriksel iletkenliği arttırmaktadır.



Şekil 4.32. Sentezlenen polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik grafikleri

Sentezlenen polimerlerin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik grafiklerine bakıldığında iletkenlikteki artışın en fazla P-4H2MFN en az ise P-3HBAMF bileşiğinde olduğu görüldü.

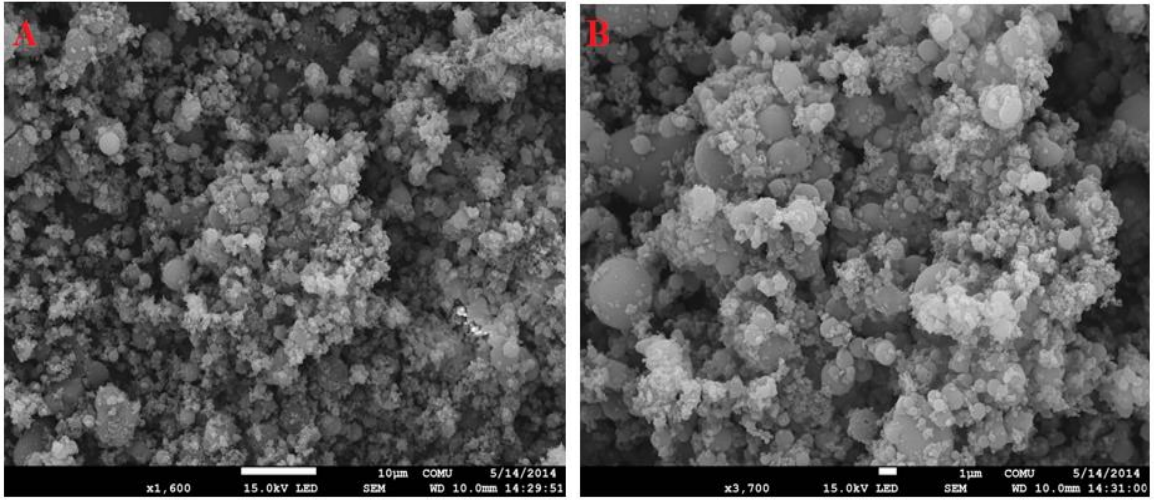
Çizelge 4.5. Sentezlenen polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik verileri

Doplama Süresi (saat)	İletkenlik (S cm ⁻¹)			
	P-2HBAMF	P-4H2MFN	P-3HBAMF	P-BA3MF
0	1,3.10 ⁻¹¹	1,3.10 ⁻¹¹	1,3.10 ⁻¹¹	1,3.10 ⁻¹¹
5	1,4.10 ⁻¹¹	1,2.10 ⁻¹¹	1,5.10 ⁻¹¹	1,4.10 ⁻¹¹
12	1,6.10 ⁻¹¹	1,9.10 ⁻¹⁰	1,6.10 ⁻¹¹	1,6.10 ⁻¹¹
24	4,7.10 ⁻⁹	5,9.10 ⁻⁷	2,3.10 ⁻¹¹	1,4.10 ⁻¹⁰
48	3,1.10 ⁻⁷	1,4.10 ⁻⁶	3,3.10 ⁻¹⁰	1,7.10 ⁻⁹
72	7,4.10 ⁻⁷	2,1.10 ⁻⁶	1,3.10 ⁻⁹	9,8.10 ⁻⁹
96	1,5.10 ⁻⁶	3,5.10 ⁻⁶	4,5.10 ⁻⁹	1,1.10 ⁻⁸

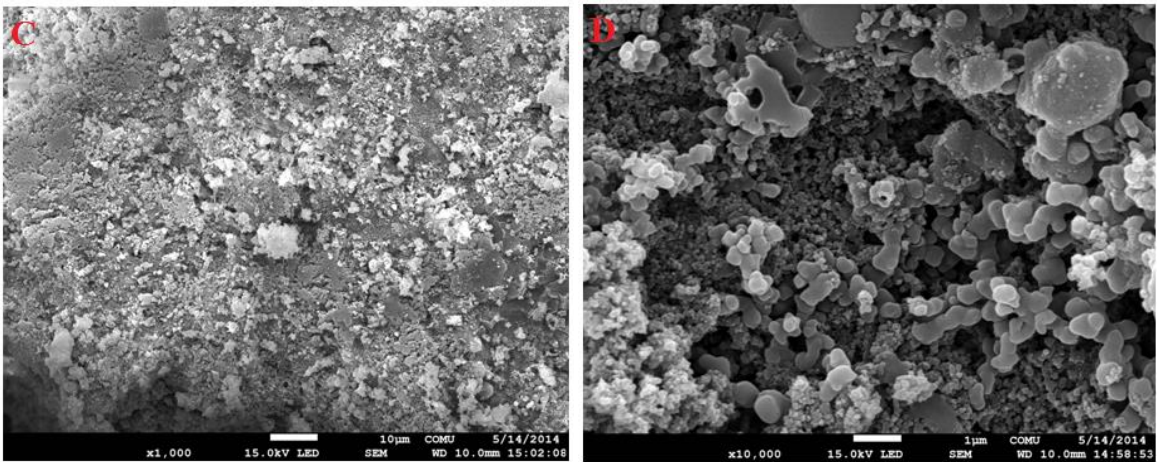
4.6. Sentezlenen Bileşiklerin Yüzey Morfolojisi (SEM) Görüntüleri

Sentezlenen polimerlerin yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri Şekil 4.33-4.36 arasında verildi.

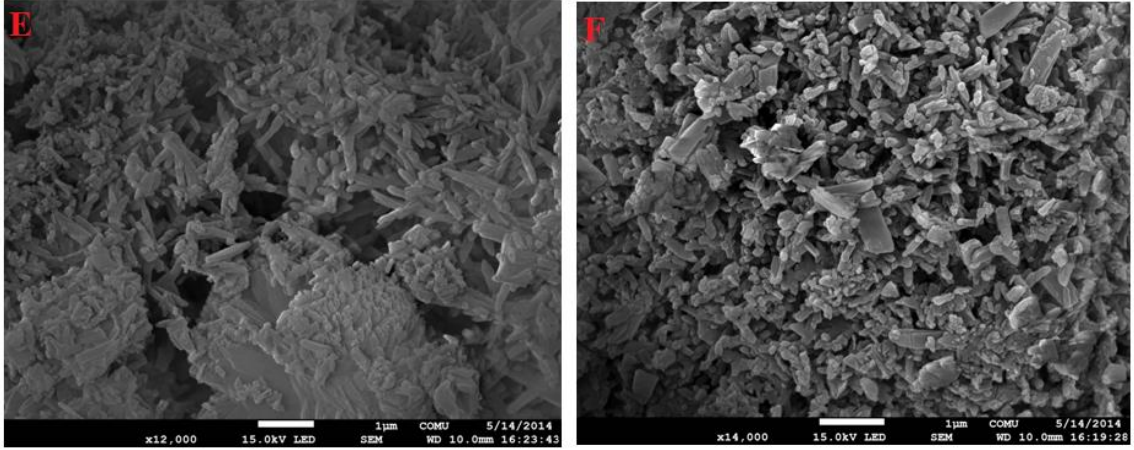
SEM görüntüleri incelendiğinde polimerlerin değişik boyutlarda partiküllerden oluştuğu ve farklı yüzey morfolojilerine sahip oldukları görüldü. Bileşiklere ait A-B, C-D ve G-H ile belirtilen görüntülerde bileşiklerin heterojen yapıda oldukları, çeşitli boyutlarda küresel yapılardan oluştuğu ve genel olarak süngerimsi bir morfoloji sergiledikleri görüldü. P-4H2MFN bileşiğine ait E-F görüntüleri incelendiğinde bileşiğin ufak çubuk şeklinde yapılardan oluştuğu ve diğer bileşiklere kıyasla sık istiflenmiş olduğu görüldü. Bu morfoloji bileşiğin yüksek termal kararlılığı ile uyumludur.



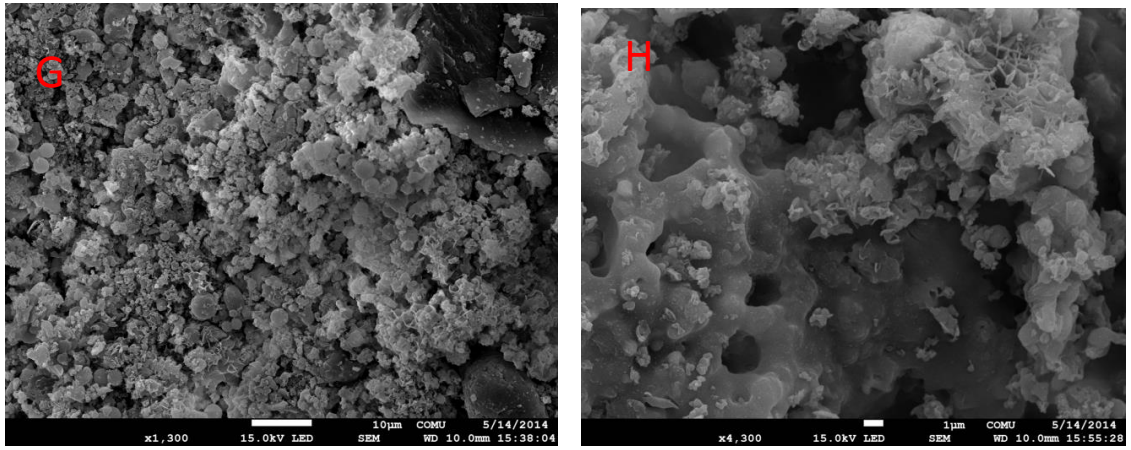
Şekil 4.33. P-BA3MF bileşiğinin SEM görüntüleri



Şekil 4.34. P-3HBAMF bileşiğinin SEM görüntüleri



Şekil 4.35. P-4H2MFN bileşiğinin SEM görüntüleri



Şekil 4.36. P-2HBAMF bileşiğinin SEM görüntüleri

4.7. Sentezlenen Bileşiklerin Çözünürlük Testleri

BA3MF ve 3HBAMF bileşikleri açık kahverenkli, P-BA3MF ve P-3HBAMF bileşikleri koyu kahverenkli yapılardır. 4H2MFN bileşiği koyu turuncu renkli P-4H2MFN bileşiği ise bordo renkli yapılardır. 2HBAMF bileşiği hardal sarısı renginde P-2HBAMF bileşiği ise koyu kahverengindedir. Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri 25°C’de, deney tüplerinde 1 mg örnek ve 1 mL çözücü kullanılarak yapıldı ve yapılan çözünürlük sonuçları Çizelge 4.6’da verildi.

Sentezlenen polar yapıdaki bileşiklerin kuvvetli polar çözücüler olan DMF, DMSO, THF, etanol, metanol, etilasetat ve asetonda tamamen çözüldükleri görüldü. Zayıf polar özellik gösteren kloroformda ve apolar yapıda olan hekzan ile toluende çözünmedikleri görüldü.

Çizelge 4.6. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testleri

Bileşikler	ÇÖZÜCÜLER									
	DMF	DMSO	Kloroform	THF	Etanol	Etilasetat	Metanol	Hekzan	Aseton	Toluen
BA3MF	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-
P-BA3MF	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-
4H2MFN	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-
P-4H2MFN	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-
3HBAMF	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-
P-3HBAMF	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-
2HBAMF	+	+	±	+	+	+	+	-	+	-
P-2HBAMF	+	+	-	+	+	+	+	±	+	-

+: Çözünür, -: Çözünmez, ±: Kısmen çözünür

4.8. Sentezlenen Bileşiklerin SEC Analizi

Oksidatif polikondenzasyon metoduyla elde edilen Schiff bazı polimerlerinin, ortalama mol kütlelerinin belirlenmesiyle elde edilen, SEC analiz sonuçları Çizelge 4.7’de verildi. Elde edilen polimerlerin PDI değerlerinin düşük olması dar molekül kütle dağılımına sahip olduklarını gösterir. Yapılarındaki tekrarlanan birimler hesaplandığında P-BA3MF bileşiğinin 56 mer’den, P-3HBAMF bileşiğinin 32 mer’den, P-4H2MFN bileşiğinin 48 mer’den ve P-2HBAMF bileşiğinin 22 mer’den oluştuğu görüldü. Bileşiklerin yüksek molekül ağırlıklarına sahip olmaları polimerleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir.

Çizelge 4.7. Sentezlenen bileşiklerin SEC analizi verileri

POLİMERLER	TOTAL			I. FRAKSİYON				II. FRAKSİYON			
	Mw	Mn	PDI	Mw	Mn	PDI	%	Mw	Mn	PDI	%
P-BA3MF	11870	10105	0.61	43200	38900	1.11	30	15400	12200	1.26	70
P-3HBAMF	7415	5625	0.71	43900	37600	1.17	15	9700	6600	1.47	85
P-4H2MFN	13252	10155	0.63	39100	27900	1.40	45	16200	14100	1.15	55
P-2HBAMF	5190	4355	0.58	21500	16350	1.32	20	7600	6800	1.12	80

Mn: Sayıca ortalama mol kütlesi (g mol^{-1}), Mw: Ağırlıkça ortalama mol kütlesi (g mol^{-1}), PDI: Polidisperslik indeks

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında 4-amino-3-metilfenol'ün benzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, 3-hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda dört farklı aromatik yapıda Schiff bazı sentezlendi. Sentezlenen aromatik yapıdaki monomerler bazik ortamda NaOCl oksidantı ile oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle polimerlere dönüştürüldü.

IR analizleri ile bileşiklerdeki fonksiyonel gruplar gözlemlenirken $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumlarındaki pikler, yayvanlaşma ve kaymalara bağlı olarak yorumlanarak polimerleşmenin C-O-C veya C-C bağlanması üzerinden gerçekleştiği belirlendi.

UV-Vis spektrofotometresi ile bileşiklerin absorpsiyon sırtından bulunan λ_{onset} değeri kullanılarak optik bant boşluğu (E_g) değerleri hesaplandı. Bu değerlerin döngüsel voltamogramdan gözlenen yükseltgenme ve indirgenme pik değerleri kullanılarak hesaplanan elektrokimyasal bant boşluğu (E'_g) değerleri ile uyumlu olduğu görüldü. UV-Vis. spektrumları kıyaslandığında, polimer bileşiklerinin absorpsiyon bantlarının Schiff bazlarının UV-Vis. spektrumlarındaki absorpsiyon bantlarına göre daha geniş ve genellikle daha büyük dalga boylarında gözlenmesi polimerleşmenin gerçekleştiğini ve molekül içinde konjugasyonun olduğunu gösterdi. Yapılarındaki naftalen halkasından dolayı meydana gelen konjugasyon nedeniyle 4H2MFN ve P-4H2MFN'nin en düşük band boşluklarına sahip oldukları görüldü. Bunun yanı sıra hesaplanan E_g değerlerinden bileşiklerin yarı iletken karakterde oldukları belirlendi. Yapılan floresans analizleri ile artan konjugasyona bağlı olarak P-4H2MFN'nin floresans şiddetinin sentezlenen diğer polimerlerden daha iyi olduğu görüldü.

Sentezlenen polimerlerin SEM görüntüleri incelendiğinde bileşiklerin çeşitli boyutlarda küresel yapılardan oluştuğu ve genel olarak süngerimsi bir morfoloji sergiledikleri görüldü. P-4H2MFN bileşiğine ait görüntüleri incelendiğinde ise bileşiğin ufak çubuk şeklinde yapılardan oluştuğu ve diğer bileşiklere kıyasla sık istiflenmiş olduğu görüldü. Bu morfoloji bileşiğin yüksek termal kararlılığı ile uyumludur.

SEC analizleri sonucunda bileşiklerin mol kütlelerinin $1300-5200 \text{ g mol}^{-1}$ arasında olduğu görüldü. Elde edilen polimerlerin PDI değerlerinin düşük olması dar molekül kütle dağılımına sahip olduklarını gösterdi.

Sentezlenen polimerlerin katı haldeki iletkenlik ölçümleri dört nokta prob tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Doplama öncesi alınan iletkenlik ölçümlerinde polimerlerinin iletkenliklerinin 10^{-13} S cm⁻¹ dolaylarında olduğu görüldü. Bileşiklerin iyot buharında doplanması sonrasında iletkenliklerinin yaklaşık 10^{-2} ile 10^{-5} kat arttığı ve sabit bir değer almaya başladığı gözlemlendi. Bununla birlikte sentezlenen tüm bileşiklerin yarı iletken karakterde oldukları gözlemlendi.

Schiff bazlarının ve polimerlerinin termal kararlılıkları TG, DTG, DTA ve DSC analizleri ile aydınlatıldı. Polimerlerin termal bozunmaya karşı dirençlerinin Schiff bazlarına göre daha yüksek olduğu gözlemlendi. Sentezlenen maddeler iyi termal özelliklerinden dolayı sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

Elde edilen analiz verilerine bakıldığında oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerin oldukları farklı optiksel, elektriksel ve ısısız özelliklere bağlı olarak yeni tür iyon sensörlerinin ve polimerik ışık saçan diyotların (PLED) tasarlanmasında, çeşitli elektronik ve opto-elektronik uygulamalarda kullanılabilceği düşünölmektedir.

KAYNAKLAR

- Adams R., Bullock R. E., Wilson W. C., 1923. Contribution to the Structure of Benzidine. *Journal of the American Chemical Society*, 45: 521-527.
- Akovalı G., 1984. Temel ve Uygulamalı Polimer. *A.Ü.F.F. Basımevi*, Ankara.
- Bai H, Shi G., 2007. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Sensors*, 7(3):267-307.
- Basan S., 2001. Polimer Kimyası. *Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları*, Sivas. 367 s.
- Baysal B., 1981. Polimer Kimyası, *ODTU Yayınları*, Ankara. 366 s.
- Beşergil B., 2003. Polimer Kimyası. *Gazi Kitabevi*, Ankara. 470 s.
- Catanescu O., Grigoras M., Colotin G., Dobreanu A., Hurduc N., Simionescu CI., 2001. Synthesis and Characterization of Some Aliphatic-aromatic Poly(Schiff base)s. *Europen Polymer Journal*, 37,2213.
- Cerrada P., Oriol L., Pinol M., Serrano JL., Alonso PJ., Puertolas JA., Iribarren I., Munoz Guerra S.,1999. Influence of Hydroxy Functionalization and Metal Cross-linking on Fiber Properties of Liquid-crystalline Polyazomethines. *Macromolecules*, 32, 3365.
- Chen A., Taguchi T., Aoyama S., Sugiura M., Haruna M., Wang M., Ichitomo M., 2003. Antioxidant Activity of a Schiff Base of Pyridoxal and Aminoguanidine. *Free Radical Biology & Medicine*, 35, 11, 1392.
- Cozzi PG., 2004. Metal-salen Schiff Base Complexes in Catalysis: *Practical Aspects*. *Chem. Soc. Rev.*, 33, 41.
- D'Alelio G.F., Crivello J.V., Schoeing R.K., Huemmer T.F., 1967. Polymeric Schiff Bases. I. The Synthesis and Evaluation of Polymeric Schiff Bases Prepared by Schiff Base Exchange Reactions. *Journal of Macromolecular Science Part-A*, 1(7), 11611249.
- Dutta P.K, Jain P., Sen P., Trivedi R., Sen P.K., Dutta J., 2003. Synthesis and Characterization of Novel Polyazomethine Eter for NLO Application *.Eur. Polymer J.*,139,1007.

- Fessenden J., and Fessenden R., 1990. *The Basis of Organic Chemistry, Hardcover Edition*, California.
- Grigoras M., Catanesc, C.O., 2004. Imine Oligomers and Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C-Polymer Reviews, Vol. C44, No. 2*, pp. 131–173.
- Gürhan P., 1986. Doktora Tezi. *Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, 62 s, Ankara.
- Hay A.S., Blanchard H.S., Endres G. F. and Eustance J. W., 1959. Polymerization by Oxidative Coupling. *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (23), 6335–6336.
- Karampurwala A.M., Patel R.P., Shah J.R., 1981. Synthesis and Physicochemical Studies of Chelate Polymers Obtained from the Schiff Base of 5-5'-Methylenebis-salicylaldehyde with Aniline. *Journal of Macromolecular Science, Chem.*, A15(3), p.439-446.
- Kaya İ., Vilayetoğlu A.R., Mart H., 2001. The Synthesis and Properties of Oligosalicylaldehyde and its Schiff Base Oligomers. *Polymer*, 42 (11) 4859-65.
- Kaya İ., Yıldırım M., Aydın A., Şenol D., 2010. Synthesis and Characterization of Fluorescent Graft Fluorene-co-polyphenol Derivatives: The Effect of Substituent on Solubility, Thermal Stability, Conductivity, Optical and Electrochemical Properties. *Reactive & Functional Polymers*, 70(10), 815-826.
- Kaya İ. ve Avcı A., 2012. Synthesis, characterization, and thermal stability of novel poly(azomethine-urethane)s and polyphenol derivatives derived from 2,4-dihydroxy benzaldehyde and toluene-2,4-diisocyanate. *Materials Chemistry and Physics* 133: 269– 277.
- Kaya İ., Avcı A., Kolcu F. and Çulhaoğlu S., 2014. Synthesis, Characterization, Optical, and Electrochemical Properties of Thermal Stable Novel Poly(azomethine-ether)s. *Designed Monomers and Polymers*, 17(5), 481-490.
- Kaya İ., Yıldırım M., Avcı A., Kamacı M., 2011. Synthesis and Thermal Characterization of Novel Poly(azomethineurethane)s Derived from Azomethine Containing Phenol and Polyphenol Species. *Macromolecular Research*, 19 (3), 286-293.

- Kaya İ., Erçağ A., Avcı A., Çulhaoğlu S., 2014. Synthesis, Characterization and Conductivity Properties of Novel Oligomer Schiff Bases Derived from 4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1,2,4-triazole and Their Reactions with VO(IV), CU(II)ions. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 24 (4), 665-675.
- Kenney C.N., 1960. Co-ordination Polymers. *A review, Chem. Ind.*, 880-4.108.
- Khuhawar M.Y., Mughal M.A., Channar A.H., 2004. Synthesis and Characterization of Some New Schiff Base Polymers. *European Polymer Journal*, 40, 805-809.
- Kocaokutgen H., 2012. Polimer Kimyası ve Endüstrisine Giriş.
- Marvel C. S., Hill H. W., 1950. Polyazines. *Journal of the American Chemical Society*, 72:173 4819-4820.
- Marvel C.S., Tarkoy N., 1957. Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 79: 6000-6002.
- Marvel C. S., Tarkoy N., 1958. Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives II. *Journal of the American Chemical Society*, 80: 832-835.
- Marvel C.S., Bosiguore P.V., 1959. Heat Stability Studies on Chelates From Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives. *Journal of the American Chemical Society*, 81:2668-2670.
- Morgan P.W., Pletcher T.C., Kwolek S.L., 1983. *Polym. Prepr.* 24, 470.
- Morgan P.W., Kwolek S.L., Pletcher T.C., 1987. Aromatic Azomethine Polymers and Fibers. *Macromolecules*, 20, 729.
- Niu H.-J., Huang Y.-D., Bai X.-D., Li X., 2004. Novel Poly-Schiff Bases Containing 4,4'-diamino-triphenylamine as hole Transport Material for Organic Electronic Device. *Materials Letters, in press.*
- Ogiri S., Ikeda M., Kanazawa A., Shiono T., Ikeda T., 1999. Polymerization of Liquidcrystalline Monomers Having a Schiff-base Structure. *Polymer*, 40,2145.

- Panneerselvam P., Nair RR., Vijayalakshmi G., Subramanian EH., Sridhar SK., 2005. Synthesis of Schiff Bases of 4-(4-aminophenyl)-morpholineas Potential Antimicrobial Agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 40 , 225.
- Patel M.N., Patil S.H., 1981. *Journal of Macromolecular Science, Chem.*, A16(8), pp.1429-1440.
- Pfeiffer P. Breith E. Lübbe E., Tsumaki T., 1933. Tricyclische Orthokondensierte Nebenvolenzringe. *Annalen der Chemie*, 503, 84-127.
- Ribera D., Mantecòn A., Serra A., 2002. Synthesis and Crosslinking of a Series of Dimeric Liquid-Crystalline Diglycidylester Compounds Containing Imine Groups. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 40*, 4344–4356.
- Saçak M., 2004. Polimer Teknolojisi, *Gazi Kitabevi*, Ankara.
- Saçak M., 2006. Polimer Kimyası (3). *Gazi Kitabevi*, Ankara. 525 s
- Schiff H. 1869. Über die Aldehyd und Amin Reaktionen. *Liebings Ann. Chem*, 150-197.
- Solomons Graham TW. Organic Chemistry. *John Wiley & Sons*, 728
- Yıldırım M., Kaya İ.,2012. A comparative Study of Amonothiazole-based Polymers Synthesized by Chemical Oxidative Polymerization. *Synthetic Metals*, 162 (5-6), 436-443.
- Yıldız M., Kılıç Z. and Hökelek T. 1998. Intramolecular Hydrogen Bonding and Tautomerizm in Schiff Bases. Part I. Structure of 1,8-di[N-2-oxyphenylsalylidene]-3,6-dioxaoctane. *Journal of Molecular Structure.*, 441; 1-10.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Zekiye Fulya YETGİN

Doğum Yeri : Fındıklı/RİZE

Doğum Tarihi : 24.10.1984

EĞİTİM DURUMU

Ön Lisans : Anadolu Üniversitesi
Açıköğretim Fakültesi Fotoğrafçılık ve Kameramanlık
Bölümü /2013-

Lisans : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü / 2003-2007

Tezsiz Yüksek Lisans : Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Programı /2007-2008

Yüksek Lisans : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı /2012-2014

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi /2011-

İLETİŞİM

E-posta Adresi : zekiyefulya@gmail.com

