



T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ



TIYAZOL BİRİMLERİ İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ

VE KARAKTERİZASYONU

Elif SOLAK

Kimya Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

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

TİYAZOL BİRİMLERİ İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU
Elif SOLAK

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 25/08/2017

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

Elif SOLAK tarafından Prof. Dr. İsmet KAYA yönetiminde hazırlanan ve 25/08/2017 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Tiyazol Birimleri İçeren İmin Polimerlerinin Sentezinin Ve Karakterizasyonu**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. İsmet KAYA

.....

Başkan

Doç. Dr. Yasemin TURHAN

.....

Üye

Yrd. Doç. Dr. Dilek ŞENOL BAHÇECİ

.....

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyonu Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası:FYL-2017-1139.

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.

Elif SOLAK

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleŐtirilmesinde, çalıŐmam boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Prof. Dr. İsmet KAYA'ya sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Tez çalıŐmalarım süresince bilgi ve deneyimleriyle beni yalnız bırakmayan müdürüm Yıldız YILDIRIM başta olmak üzere sn. Yrd. Doç. Dr. Dilek BAHÇECİ, Dr. Kevser TEMİZKAN ve arkadaşım Nilay TEZEL'e teŐekkürlerimi sunarım.

Çalışma süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen, hayatımın her evresinde yanımda olan değerli aileme ve hayatımı paylaŐtıęım yüreğiyle ve yardımlarıyla desteğini sürekli hissettiğim sevgili eŐime en içten teŐekkürlerimi sunarım.

Elif SOLAK
anakkale, Aęustos 2017

SİMGELER VE KISALTMALAR

VA	Vanilin
İVA	İzovanilin
AT	2-aminotiyazol
ATM	2-amino-4-metiltiyazol
VAT	2-metoksi-4-((tiyazol-2-ilimino)metil)fenol
VATM	2-metoksi-4-((metiltiyazol-2-ilimino)metil)fenol
İVAT	2-metoksi-5-((tiyazol-2-ilimino)metil)fenol
İVATM	2-metoksi-5-((4-metiltiyazol-2-ilimino)metil)fenol
%	Yüzde oranı
MeOH	Metanol
MeCN	Asetonitril
DMSO	Dimetilsülfoksit
THF	Tetrahidofuran
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
SEM	Scaning Electron Microscopy(Taramalı Elektron Mikroskobu)
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
TG-DTA	Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
¹ H-NMR	Proton 1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
HOMO	(Highest Occupied Molecular Orbital) En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
LUMO	(Unoccupied Molecular Orbital) En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
Λ_{Em}	Emisyon pik dalga boyu
Λ_{Ex}	Eksitasyon pik dalga boyu
Λ_{max}	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
Λ_{onset}	Absorpsiyon onset (başlama) dalga boyu

OLED	OrganicLight Emitting Diodes (Organik yapılı ışık saçan diyotlar)
PLED	Polymeric Light Emitting diodes (Polimerik yapılı ışık saçan diyotlar)
$\Delta\lambda_{ST}$	Stoke Kayması
M_w	Ağırlıkça Ortalama Mol Kütlesi
M_n	Sayıca Ortalama Mol Kütlesi
I_{Em}	Emisyon pik şiddeti
E_g	Optik Bant Boşluğu
E'_g	Elektrokimyasal Bant Boşluğu
E_{ox}	Yükseltgenme pik potansiyeli
E_{red}	İndirgenme pik potansiyeli
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
T_{max}	Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık
T_{on}	Bozunmaya başlama sıcaklığı
T_{20}	%20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_{50}	%50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
GCE	Glassy carbon electrode (Camsı karbon elektrot)

ÖZET

TİYAZOL BİRİMLERİNİ İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Elif SOLAK

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Prof. Dr. İsmet KAYA

25/08/2017,53

Bu çalışmada, 2-aminotiyazol ve 4-metil-2aminotiyazol ile 4-hidroksi-3-metoksi benzaldehit ve 3-hidroksi-4-etoksi benzaldehitin kondenzasyon reaksiyonu ile Schiff bazları sentezlendi. Elde edilen Schiff bazları bazik sulu ortamda yükseltgeyici olarak NaOCl oksidantı varlığında oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle polimerlerine dönüştürüldü. Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapıları FT-IR, UV-Vis ve NMR analizleriyle aydınlatıldı. Polimerlerin katı hal iletkenlik değerleri dört nokta prob tekniği kullanılarak ölçüldü. Sentezlenmiş tüm bileşiklerin termal özellikleri TG-DTA ve DSC ölçümleri ile belirlendi. Polimerlerin sayıca ortalama mol kütlesi (M_n), ağırlıkça ortalama mol kütlesi (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlendi. Elde edilmiş bileşiklerin optik, elektrokimyasal ve floresans özellikleri sırasıyla UV-Vis, döngüsel voltametri (CV) ve Floresans (PL) teknikleri kullanılarak incelendi.

Anahtar Sözcükler: Schiff Bazı, Oksidatif Polikondenzasyon, Poliazometin, İmin Polimerler.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IMINE POLYMERS CONTAINING THIAZOLE UNIT

Elif SOLAK

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Department of Chemistry, Thesis of Master

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

25/08/2017,53

Abstract In this study, the Schiff bases were synthesized by condensation reactions of 2-aminothiazole and 4-methyl-2-aminothiazole with 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde and 3-hydroxy-4-methoxybenzaldehyde. Synthesized Schiff bases were converted to polymers via oxidative polycondensation by NaOCl as oxidant in aqueous alkaline medium. The structures of synthesized monomers and polymers were confirmed by FT-IR, UV-Vis and NMR analyses. The solid state conductivity values of polymers were measurements by four point probe technique. Thermal properties of all synthesized compounds were determined by TGA-DTG-DTA and DSC analysis. The number average molecular weight (Mn), mass average molecular weight (Mw) and polydispersity index (PDI) values of the synthesized polymers were determined by the gel transition chromatography (GPC). Optical, electrochemical and fluorescence properties of obtained compounds were investigated by using UV-Vis, cycle voltammeter (CV) and fluorescence (PL) techniques, respectively.

Keywords: Schiff Base, Oxidative Polycondensation, Polyazomethine, Imine Polymers.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU. (.....)k	
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI (.....)k	
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
2.2.Tiyazoller	7
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE METOT	10
3.1. Materyal	10
3.1.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	10
3.1.2.Kullanılan Cihazlar.....	10
3.2. Yöntem.....	11
3.2.1. Schiff Bazı Monomerlerinin Sentezi	11
3.2.2.Sentezlenen Schiff Bazlarının Oksidatif Polimerizasyonu.....	12
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	10
4.1 Yapısal Karakterizasyon	13
4.1.1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Analizleri	13
4.1.2 Sentezlenen Bileşiklerin NMR Spektrumları	13
4.1.2.1 VAT Monomer ve P-VAT Polimerinin ¹ H-NMR Spektrumu	14
4.1.2.2 İVAT Monomer ve P-İVAT Polimerinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	16
4.1.2.3 VATM Monomer ve P-VATM Polimerinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	17
4.1.2.4 İVATM Monomer ve P-İVATM Polimerinin ¹ H-NMR Spektrumu.....	18
4.1.2.5 VAT Monomer ve P-VAT Polimerinin ¹³ C-NMR Spektrumu	19
4.1.2.6 İVAT Monomer ve P-İVAT Polimerinin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	20

4.1.2.7 VATM Monomer ve P-VATM Polimerinin ¹³ C-NMR Spektrumu	21
4.1.2.8 İVATM ve P-İVATM 'ın ¹³ C-NMR Spektrumu.....	22
4.1.3 Sentezlenen Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri	23
4.1.4 Sentezlenen Polimerlerin Yüzey Morfolojisi	24
4.2. Optiksel Özellikler	27
4.2.1. Sentezlenen Bileşiklerin UV Analizleri.....	27
4.2.1.1. İVATM Monomeri ve P-İVATM Polimerinin UV-Vis Spektrumları	27
4.2.1.2. İVAT Monomeri ve P-İVAT Polimerinin UV-Vis Spektrumları	28
4.2.1.3. VATM Monomeri ve P-VATM Polimerinin UV-Vis Spektrumu	29
4.2.1.4. VAT Monomeri ve P-VAT Polimerinin UV-Vis Spektrumu	29
4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Spektrumları	30
4.2.2.1. Monomerlerin Farklı Konsantrasyonlardaki Floresans Özellikleri.....	30
4.2.2.2. Polimerlerin Farklı Konsantrasyonlardaki Floresans Spektrumları	33
4.2.2.3. Polimerlerin Multikromik Özellikleri	35
4.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri.....	38
4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin İletkenlik Grafikleri	40
4.2.5. Sentezlenen Bileşiklerin TG-DTA ve DSC Analizleri.....	43
4.2.5.1 İVATM Monomerinin TG-DTA Analizi	43
4.2.5.2. İVAT Monomerinin TG-DTA Analizi.....	43
4.2.5.3. VATM Monomerinin TG-DTA Analizi.....	44
4.2.5.4. VAT Monomerinin TG-DTA Analizi	45
4.2.5.5. P-İVATM Polimerinin TG-DTA ve DSC Analizleri.....	45
4.2.5.6. P-İVAT Polimerinin TG-DTA ve DSC Analizleri.....	46
4.2.5.7. P-VATM Polimerinin TG-DTA ve DSC Analizleri	47
4.2.5.8. P-VAT Polimerinin TG-DTA ve DSC Analizleri.....	48
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Çözünürlükleri.....	49
BÖLÜM 5	
SONUÇ VE ÖNERİLER.....	50
KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ	51

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Schiff bazı sentezi genel reaksiyonu	3
Şekil 2.2. Poliazometin sentezi	3
Şekil 2.3. Poliparafenilenin sentezi.....	4
Şekil 2.4. Aminofenol'ün oksidatif polimerizasyonu	4
Şekil 2.5. Oligo-1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in sentezi.....	5
Şekil 2.6. 4-HBAB'nin oksidatif polimerizasyonu.....	6
Şekil 2.7. Tiyazol ve izotiyazol bileşiklerinin kimyasal yapısı	7
Şekil 2.8. Politiyazolun yapısı	8
Şekil 2.9. FeCl ₃ varlığında 2AT'nin oksidatif polimerizasyonu.....	8
Şekil 2.10. P-2AT'nin radikallerinden oluşum mekanizması.....	9
Şekil 2.11. Poly(2-aminotiyazol)ün tautomer yapıları	9
Şekil 3.1. Schiff bazları ve polimerlerin oluşum reaksiyonları	11
Şekil 4.1. Monomerlerin ve polimerlerin FT-IR spektrumları	13
Şekil 4.2. VAT(a) ve P-VAT(b) bileşiklerine ait ¹ H-NMR spektrumları.....	15
Şekil 4.3. İVAT(a) ve P-İVAT(b) bileşiklerine ait ¹ H-NMR spektrumları	28
Şekil 4.4. VATM(a) ve P-VATM(b) bileşiklerine ait ¹ H-NMR spektrumları.....	29
Şekil 4.5. İVATM(a) ve P-İVATM(b) bileşiklerine ait ¹ H-NMR	30
Şekil 4.6. VAT(a) ve P-VAT(b) bileşiklerine ait ¹³ C-NMR spektrumları.....	20
Şekil 4.7. İVAT(a) ve P-İVAT(b) bileşiklerine ait ¹³ C-NMR spektrumları.....	21
Şekil 4.8. VATM(a) ve P-VATM(b) bileşiklerine ait ¹³ C-NMR spektrumları	22
Şekil 4.9. İVATM(a) ve P-İVATM(b) bileşiklerine ait ¹³ C-NMR spektrumları.....	23
Şekil 4.10. P-İVATM bileşiğinin SEM Görünümü	24
Şekil 4.11. P-İVAT bileşiğinin SEM Görünümü.....	25
Şekil 4.12. P-VATM bileşiğinin SEM Görünümü	48
Şekil 4.13. P-VAT bileşiğinin SEM Görünümü	27
Şekil 4.14. İVATM monomeri ve P-İVATM polimerine ait UV-Vis spektrumları.....	28
Şekil 4.15. İVAT monomeri ve P-İVAT polimerine ait UV-Vis spektrumları	28
Şekil 4.16. VATM monomeri ve P-VATM monomerine ait UV-Vis spektrumları.....	28
Şekil 4.17. VAT monomeri ve P-VAT polimerine ait UV-Vis spektrumları.....	30
Şekil 4.18. İVATM'inin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları	30
Şekil 4.19. İVAT'inin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları.....	31
Şekil 4.20. VATM'inin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları	31
Şekil 4.21. VAT'inin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları.....	32
Şekil 4.22. P-İVATM'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları.....	33
Şekil 4.23. P-İVAT'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları	33
Şekil 4.24. P-VATM'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları.....	34
Şekil 4.25. P-VAT'ın farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları	34
Şekil 4.26. P-İVATM'nin farklı konsantrasyonlardaki PL spektrumları ve 350, 420 ve 460 nm'de uyarıldığında çözeltilerde görülen renk değişimleri.	36
Şekil 4.27. P-İVAT'ın farklı konsantrasyonlardaki PL spektrumları ve 350, 420 ve 460 nm'de uyarıldığında çözeltilerde görülen renk değişimleri.	36
Şekil 4.28. P-VAT'ın farklı konsantrasyonlardaki PL spektrumları ve 350, 420 ve 460 nm'de uyarıldığında çözeltilerde görülen renk değişimleri.	37
Şekil 4.29. P-VATM'nin farklı konsantrasyonlardaki PL spektrumları ve 350, 420 ve 460 nm'de uyarıldığında çözeltilerde görülen renk değişimleri.	37
Şekil 4.30. İVATM ve P-İVATM bileşiklerinin CV grafikleri	38
Şekil 4.31. İVAT ve P-İVAT bileşiklerinin CV grafikleri	38

Şekil 4.32. VATM ve P-VATM bileşiklerinin CV grafikleri.....	39
Şekil 4.33. İVAT ve P-İVAT bileşiklerinin CV grafikleri	39
Şekil 4.34. P-VAT polimerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değişimi	41
Şekil 4.35. P-VATM polimerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değişimi	41
Şekil 4.36. P-İVAT polimerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değişimi.....	42
Şekil 4.37. P-İVATM polimerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değişimi	42
Şekil 4.38. İVATM bileşiğine ait termal analiz eğrileri	43
Şekil 4.39. İVAT bileşiğine ait termal analiz eğrileri.....	44
Şekil 4.40. VATM bileşiğine ait termal analiz eğrileri.....	44
Şekil 4.41. VAT bileşiğine ait termal analiz eğrileri	45
Şekil 4.42. P-İVATM bileşiğine ait termal analiz eğrileri.....	46
Şekil 4.43. P-İVAT bileşiğine ait termal analiz eğrileri	47
Şekil 4.44. P-VATM bileşiğine ait termal analiz eğrileri	48
Şekil 4.45. P-VAT bileşiğine ait termal analiz eğrileri.....	48



ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. Monomer ve polimerlerin FT-IR titreşim bandları.....	14
Çizelge 4.2. Polimerlerin GPC analiz değerleri.....	24
Çizelge 4.3. Monomerlerin derişimlerine bağı $\lambda_{\max}(E_m)$ ve I_{Em} değerleri	32
Çizelge 4.4. Polimerlerin derişimlerine bağı $\lambda_{\max}(E_m)$ ve I_{Em} değerleri.....	32
Çizelge 4.5. Sentezlenmiş monomer ve polimerlerin optik ve elektrokimyasal değerleri .	40
Çizelge 4.6. Monomer ve polimerlerin TG-DTA ve DSC analiz sonuçları	49
Çizelge 4.7. Monomer ve polimerlerin çözünürlük testi sonuçları.....	49



BÖLÜM 1

GİRİŞ

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, makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür. Polimer kimyasında karşılaşılan en önemli sorun, küçük mol kütleli maddelere yönelik kimyasal ve fiziksel temel kuram veya tekniklerin, iri ve karmaşık yapıdaki polimer molekülleri üzerine uygulanmasındaki güçlüktür.

Polimerler, kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından çoğu noktada küçük molekülü maddelerden ayrılırlar. Bu nedenle, polimerlerde gözlenen farklı davranışlar, küçük molekülü kimyasallar için zaman içerisinde geliştirilmiş ve kullanıla gelmiş tanımlamalar ya da kavramlarla her zaman açıklanamaz.

Polimerler doğada yaygın olarak bulunabilen maddelerdir. Protein, yün, ipek, selüloz pamuk keten bunlara örnek olarak verilebilir. Son zamanlarda, konjuge yapıli sistemler, esnek ve uzun alifatik zincirler içeren Schiff bazı polimerleri üzerine yapılan araştırmaların sayısı hız kazanmıştır. Bu tip polimerler, elektronik, sıvı kristal, termal dayanım, yüksek mekanik güç, metal iyonları ile bağ yapabilme özelliklerinden dolayı özel malzemelerin sentezlenmesine yardımcı olmaktadır (Grigoras 2004, Jenekhe 1991, Jenekhe 1994, Jenekhe 1995, Marvel 1950, Kwolek 1987, Wojtkonski 1987, Tarköy 1958, Bonsignore 1959, Rudzinski 1988, Serrano 1992).). Oligofenoller, poliarilenlerin oksit türevleri olup, makromoleküllerin konjuge bağ sistemine sahip moleküllerdir. Oligofenoller poliarilenler gibi; paramagnetik, elektrik yarı iletkenlik, yüksek enerji etkilerine kararlılık gibi özel niteliklere sahiptirler. Yapılarında çeşitli reaksiyonlara sokulabilen fonksiyonel gruplar içermelerinden dolayı oligofenoller fenol-formaldehit ve epoksi reçinelerle, izosiyonatlarla, heksametilen tetraaminle kolaylıkla sertleşerek yüksek sıcaklığa dayanıklı, kimyasal ve mekaniksel özelliklere sahip ađ yapıli polimer materyallere dönüşebilirler.

Polimerler, değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından; Basamaklı polimerizasyon ve Katılma polimerizasyonu olmak üzere iki gruba ayrılmaktadır. Polimerler yapılarına göre; Organik

polimerler ve İnorganik polimerler; Polimerler zincir şekillerine göre; Düz (lineer) zincirli polimerler, Dallanmış polimerler ve Ağ yapılı polimerler olmak üzere üç gruba ayrılmaktadır. Polimerler kaynağına göre; Doğal polimerler ve Sentetik polimerler olarak ikiye ayrılmaktadır. Polimerler ısıya karşı gösterdikleri davranışlarına göre ise; Termoplastik polimerler ve Termosetting polimerler olarak ikiye ayrılmaktadır (Saçak, 2004).

Polimerler, poli(azometinler) ya da Schiff bazı polimerleri olarak bilinirler ve konjuge polimerlerin bir örneğidirler (Adams, 1923). Yapısında imin grubu içeren (-HC=N-) oligofenoller birçok akademik ve teknik problemlerin çözülmesinde; etkin katalizörler, yarı iletkenler, antistatik dopantlar, yeni metal-polimer komplekslerinin eldesi, karışım ve sudaki ağır metal iyonlarının temizlenmesi, sıcaklığa dayanıklı bileşikler, analitik amaçlı ve çevresel faktör amaçlı kullanılabilir (Saçak, 2004).

Bu çalışmanın amacını şu şekilde özetleyebiliriz;

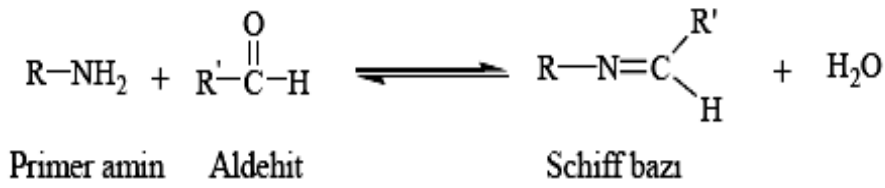
- I. Aldehit monomerleriyle tiyazol grubu içeren 2-amino tiyazol ve 4-metil-2-amino tiyazol bileşiklerinden Schiff bazları sentezlendi ve yapıları belirlendi.
- II. Sulu ortamda yükseltgeyici etkisiyle polimerleri sentezlendi. Sentezlenen tüm Schiff bazı ve polimerlerin, termal, floresans, elektrokimyasal özellikleri incelendi.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

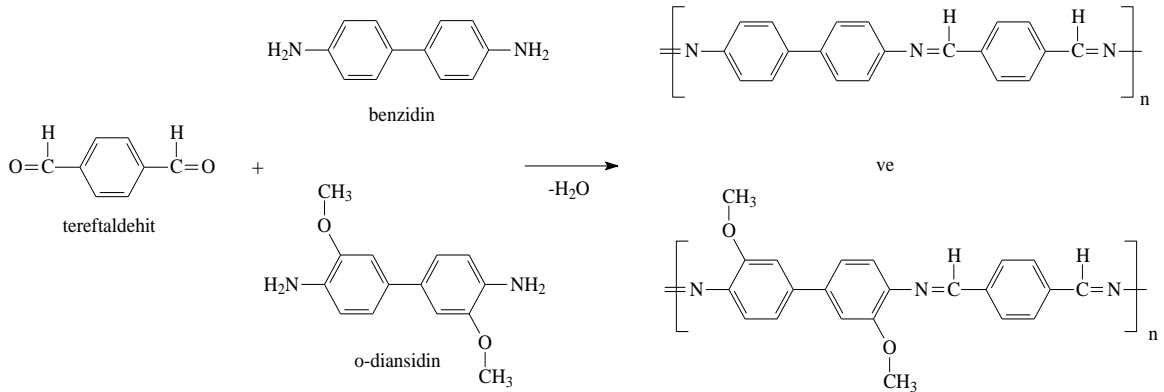
2.1. Schiff Bazları

H.Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve Azometin grubu içeren Ligandlara Schiff bazları denmektedir. Schiff bazı sentezi reaksiyon mekanizması Şekil 1'de gösterildi (Tüzün, 1996).



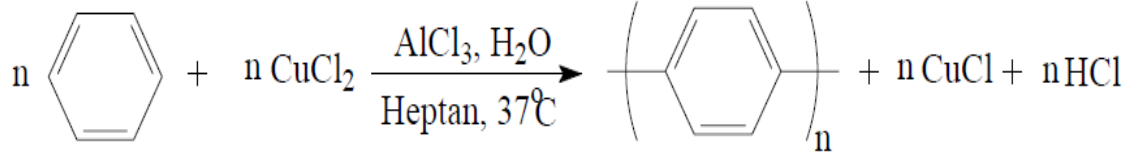
Şekil 2.1. Schiff bazı sentezi genel reaksiyonu

İlk polimer sentezi ise 1923 yılında Adams ve arkadaşları tarafından tereftaldehit ile benzidin ve E-diasidinin reaksiyonu ile (Şekil 2.2) elde edilmiştir (Adams ve diğerleri, 1923).



Şekil 2.2. Poliazometin sentezi

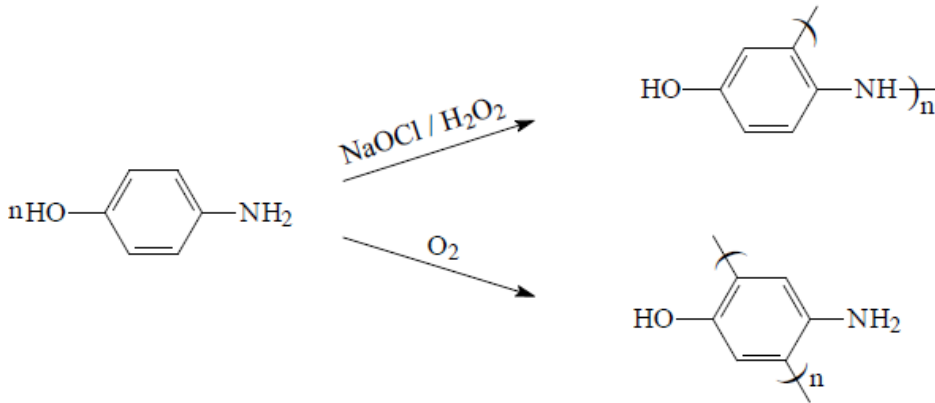
1962 yılında katılma reaksiyonu yatkınlığı olmayan benzen, kuvvetli anorganik oksitleyiciler, $\text{CuCl}_2, \text{FeCl}_3$ varlığında katalizör olarak AlCl_3 ün etkisiyle poliparafenilene dönüştürülmüştür. Poliparafenilen sentezi Şekil 2.3'te verildi.



Şekil 2.3. Poliparafenilenin sentezi

Poliparafenilenin tuğla renkli, toz formulu bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiş olup bu polimerin sıcaklığa, plazmaya ve radyasyona karşı dayanıklı olduğu belirlenmiştir. Poliparafenilen yarıiletken özellik göstermesine rağmen çoğu çözücüde çözünmediği için kullanışlı değildir.

Ragimov ve çalışma grubunun yaptığı diğer bir çalışmada ise 2,3 ve 4 aminofenollerin sulu bazik ortamda NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiş ve oksitleyicilerin değiştirilmesi ile farklı yapıya sahip oligo (aminofenol)ler (Şekil 4) sentezlenmiştir. NaOCl ve H₂O₂ varlığında ise aminofenollerin oligomer yapılarında birbiri ile benzen halkası ve NH bağları üzerinden C-C ve C-N-C bağlanma şekliyle polimerleştiği saptanmıştır. Hava oksijeni varlığında ise yalnızca benzen halkaları üzerinden polimerleştiği yapılan spektroskopik ölçümler sonucu belirlenmiştir (Yılmaz, 2012).

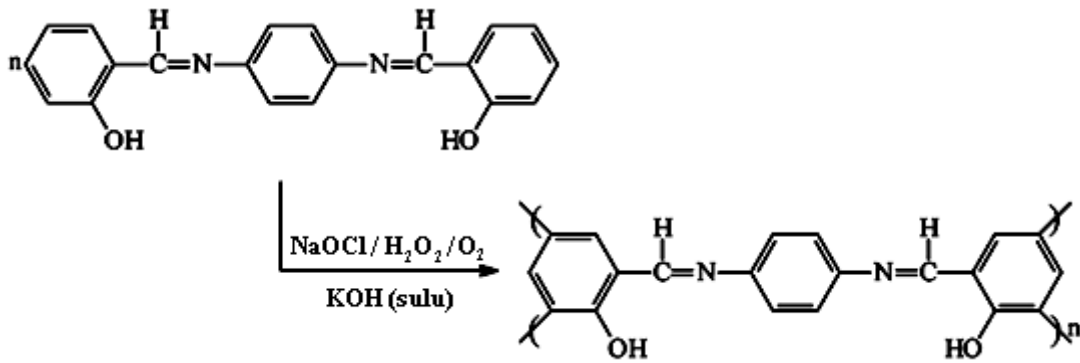


Şekil 2.4. Aminofenol'ün oksidatif polimerizasyonu

Poliiminler ısısal kararlılığa sahip yapılardır. Yapılan çalışmalarda tereftaldehit ile alifatik di iminlerden elde edilen konjuge olmayan poliiminler azot atmosferinde yaklaşık 300⁰C ye kadar, hava atmosferinde ise 250⁰C kadar kararlı olduklarını göstermiştir. Aromatik poliiminlerin ise azot atmosferinde daha yüksek ısısal kararlılıkta 500-550⁰C

hava atmosferinde ise 430-4800C ye kadar kararlı olabildikleri tespit edilmiştir (D'Alelio ve ark.1967) Schiff bazları, yarı iletkenlik özellikleri ile termal olarak kararlılık gösteren maddelerdir. (Iwan ve ark.,2007)

Kaya ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilen diamin (HPMPDA)'in oksidatif polimerizasyonu ile bazik ortamda, hava oksijeni, H₂O₂ ve NaOCl kullanılarak (Şekil 5) sentezlenmiştir. 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilen diamin (HPMPDA) ve oligo-1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilen diamin (OHPMPDA) yapılarının analizleri sonucunda aromatik imin ve metal komplekslerin konjuge bileşiklerin ilginç bir sınıfı olduğu, elektronik yapı ve diğer özelliklerinin farklı oksidasyon reaktifleri kullanılarak geniş bir aralıkta ayarlanabileceği anlaşılmıştır (Kaya ve ark., 2009).

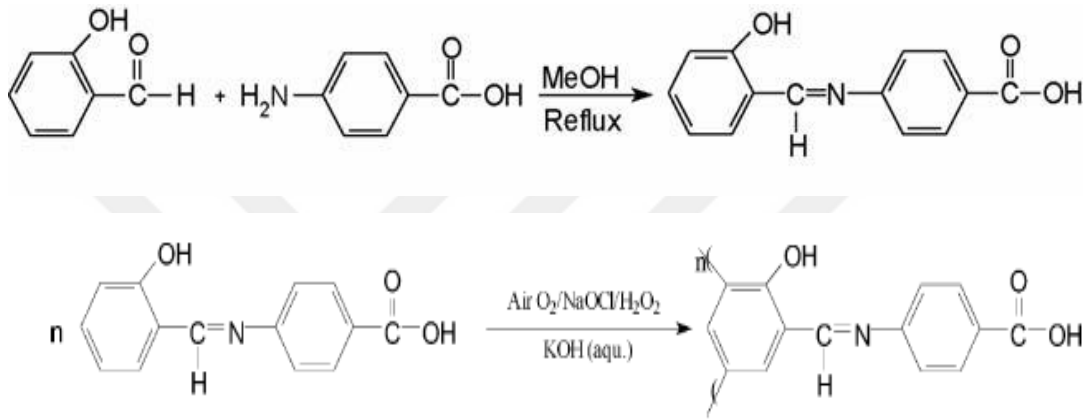


Şekil 2.5. Oligo-1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in sentezi

Kaya ve arkadaşları tarafından farklı maddelerle çeşitli Schiff bazı sentezleri çalışılmış, karakterizasyonları incelenmiştir. Bununla birlikte Kaya ve arkadaşları bunların oksidatif polimerizasyonları ile de ilgilenmiş, çeşitli çalışmalar yapmıştır. Yapılan çalışmalarda hava oksijeni, NaOCl, H₂O₂ gibi oksidantlar kullanılmış ve oksidantların da oksidatif polimerizasyon üzerine etkileri incelenmiştir. Polimerizasyon sonunda oluşan ürünlerin termal kararlılıkları, optiksel ve elektrokimyasal özellikleri gibi birçok özellik de incelenmiştir.

İletken ve yarı iletken polimerler olarak poliazometin polimerlere ilgi 1960'lı yıllarda başlamıştır. (-CH=N) ve (-OH) grubu içeren poliazometinler çok çeşitli alanlarda kullanılmıştır. Bunların yararlı özelliklerinden bazıları paramanyetiklik, elektrokimyasal hücreler ve yüksek enerjiye direnç gösteren materyaller gibi farklı alanlarda kullanılabilir. Bu özelliklerinden dolayı; yüksek ısıya dayanımlı olması, grafit malzeme olması, epoksi oligomer olması, antistatik malzemeler için kompozit malzemelerle beraber hazırlanırlar.

Poli ve azometin bileşiklerini oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile oksidant olarak hava, H_2O_2 ve $NaOCl$ kullanılarak çeşitli sıcaklıklarda sulu ortamda sentezlemişlerdir (Kaya ve Bilici, 2006). Kaya ve Bilici yaptığı bir çalışmada, farklı parametrelerle örnek olarak sıcaklık, reaksiyon zamanı ve ilk konsatrasyonu kullanarak 4-HBAB, oligo4-((2-hidroksibenziliden) amino) benzoik asit (O-4-HBAB) için $NaOCl$ ve H_2O_2 kullanarak sentezlemişler ve karakterizasyonunu ise FT-IR, UV-Vis, H-C NMR, TG-DTA ve SEC teknolojisi ile aydınlatmışlardır. 4-HBAB'nin sentez mekanizması Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2.6 4-HBAB'nin oksidatif polimerizasyonu

Ana zincirinde azometin ya da azin bağlantısıyla aralıklı olarak dizilen pirol, tiyofen, furan, naftalin gibi aromatik halkaları bulunan monomerlerin kimyasal ya da elektrokimyasal oksidasyonu poliiminlerin sentezi için başka bir metottür. Kimyasal oksidatif polimerizasyon yüksek miktar elde etmek için uygundur ama elektrokimyasal polimerizasyon tekniği kolayca uygulanabilirliği ve elektrot yüzey kaplaması reaksiyon şartlarında değiştirebilir olması, bunun yanı sıra sonuçların kontrolünde daha duyarlı olması gibi avantajları vardır (Kaya ve Yıldırım, 2012).

Oksidatif Polimerizasyon Reaksiyonunun Temel Özellikleri:

- Oksidatif polimerizasyon tepkimeleri başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleşmektedir.
- Oksidatif polimerizasyon tepkimelerinde yükseltgen kullanılma zorunluluğu vardır.
- Bu reaksiyon basamaklı polimerizasyon olup polimerizasyon reaksiyonu ilerlerken yapıdan H_2O ve HCl gibi küçük moleküllü maddeler ayrılmaktadır.

- Oksidatif polimerizasyon tepkimelerinde elektron verici sübstitüentler monomerin aktifliğini ve polimerin verimini yükseltir.
- Bu reaksiyonlar tersinmezdir ve oluşan polimer zinciri, diğer polimerler ve küçük moleküllü bileşiklerle etkileşmezler.

Oksidatif polimerizasyon reaksiyonlarında; organik peroksitler, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve hava oksijeni yükseltgen olarak kullanılır.

2.2.Tiyazoller

1990'lerden bu yana tiyazol tabanlı parçalar organik elektroniklerde kullanılan yarıiletken organikler içinde geniş bir şekilde yer almaktadır. Zengin nitrojen alt grubu ve sülfür varlığından dolayı aminotiyazoller ve türevlerinin ağır metal iyonlarını adsorbe ettiği kanıtlanmıştır. Örnek olarak aminotiyazol modifiyeli silikajeller verilmiştir.

Kükürt ve azot taşıyan beşli bir halka sisteminin en önemli temsilcisi tiyazollerdir. Doğal bir halkadır. Doğada bulunan birçok bileşikte tiyazol halkası bulunmaktadır. Vitamin B1(tiyamin)'in etkin halkasını oluşturmaktadır. Bu halkayı içeren birçok sentetik ilaç da yapılmıştır. Antibiyotiklerde dâhil olmak üzere birçok biyomolekülün biyolojik öneme sahip olmaları yapılarında tiyazol ve türevlerini bulundurmalarından kaynaklanmaktadır. Bir sülfonamid olan sülfatiyazol ile antibiyotik olan penisilinin yapısında da tiyazol halkası bulunmaktadır. Tiyazol halkaları kimyanın pek çok alanında başlangıç maddesi olarak kullanılmaktadır. Kaynama noktası 117⁰C olan pridin kokusunda bir sıvıdır. Erime noktası 250⁰C olup toz halindedir. Renksiz, kristal yapılıdır ve suda çözünür. Tiyazol ve izotiyazol yapısı Şekil 2.7'de gösterilmiştir.



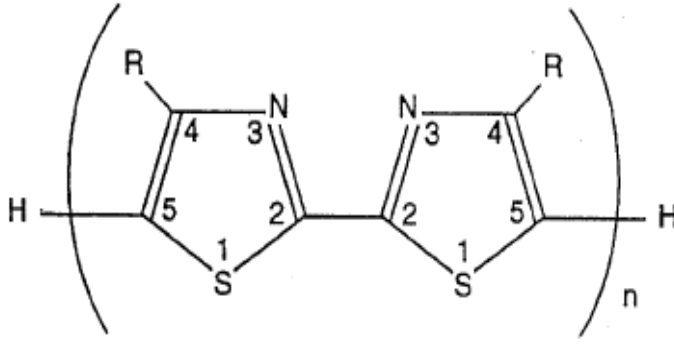
Tiyazol



izotiyazol

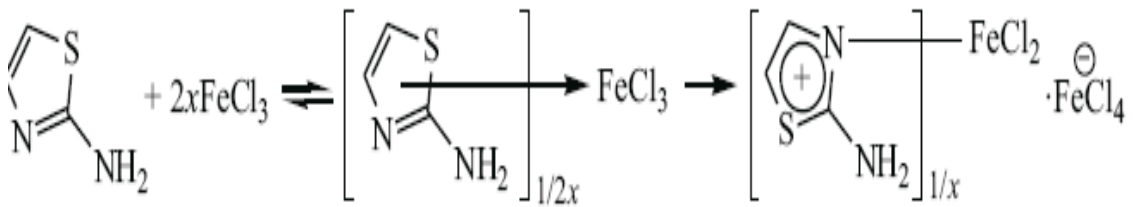
Şekil 2.7. Tiyazol ve izotiyazol bileşiklerinin kimyasal yapısı

Tiyazol monomerleri ile Curtis ve ark. tarafından 1996 yılında yapılan çalışmada, çeşitli politiyazol türevleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Tiyazol monomerlerinin 2 ve 5 numaralı karbon atomlarının radikalik birleşmeyle bağ yapması sonucu polimerizasyonun gerçekleştiğini (Şekil 2.8) belirlemişlerdir.

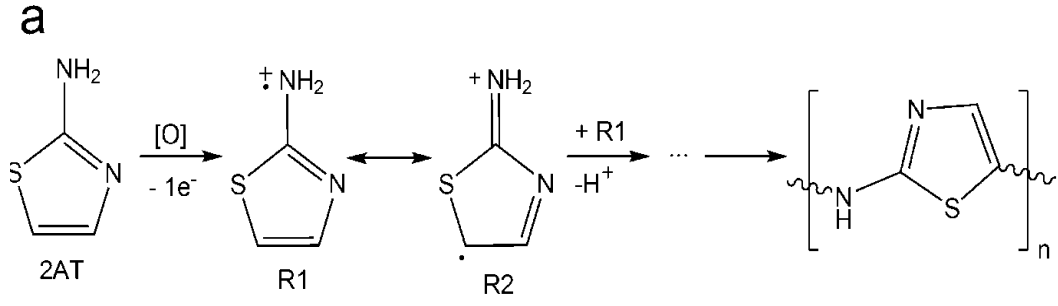


Şekil 2.8. Politiyazolun yapısı

Dubrovskii ve Aksiment'eva 2007 yılında yaptıkları çalışmalar sonucunda FeCl_3 katalizörü ile 2-aminotiyazolü (2AT) polimerleştirmiş ve elde edilen poli (2-aminotiyazol) ile 2-aminotiyazol monomeri ve FeCl_3 'ün elektrokimyasal davranışlarını inceleyerek polimerin FeCl_3 ile kompleks oluşturduğunu (Şekil 2.9 ve 2.10) kanıtlamışlar. P-2AT nin tipik bir yarı iletken olduğunu da kanıtlamıştır.

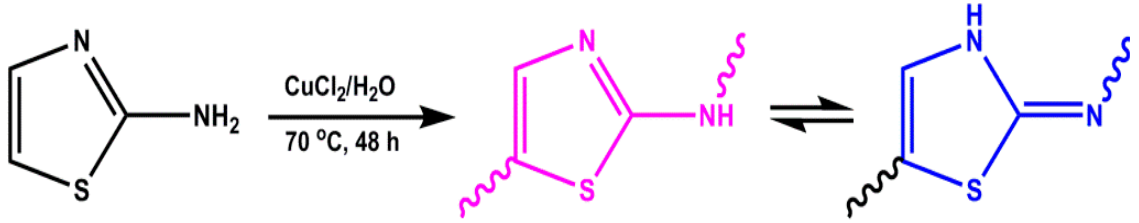


Şekil 2.9. FeCl_3 varlığında 2AT'nin oksidatif polimerizasyonu



Şekil 2.10. P-2AT'nin radikallerinden oluşum mekanizması

2016 yılında 2AT'ün düşük miktardaki $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ile kimyasal oksidatif polimerizasyonu (Şekil 2.11) çalışılmış. Ayrıca Hg (2) sulu çözeltisi de PAT'ün adsorpsiyon özellikleri üzerine odaklanmıştır.



Şekil 2.11. Poly(2-aminotiyazol)ün tautomer yapıları

BÖLÜM 3

MATERYAL VE METOT

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Kullanılan kimyasal maddelerden 2-aminotiyazol, 2-amino-4-metil tiyazol ve 4-hidroksi-3-metoksi benzaldehit, 3-hidroksi-4-metoksi benzaldehit merck firmasından temin edilip, Schiff bazı monomerleri sentezinde kullanıldı. Schiff bazlarını çözmek için kullanılan potasyum hidroksit ve yükseltgeyici olarak kullanılan %30'luk sodyum hipoklorit Merck firmasından temin edildi. DMSO, DMF, Toluene, sikloheksan, THF, CHCl_3 , Aseton, EtOH, MeOH çözünürlük testi için kullanılan kimyasallar Merck firmasından temin edildi.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Kimyasal madde tartımları için "Santorious" marka elektronik terazi kullanıldı. VELP ve IKA markalı ısıtıcılı karıştırıcılar sentez için kullanıldı. Kurutma işlemi için ise "Mammert" Markalı etüv kullanıldı. FT-IR (Fourier Transform İnfrared Spektrometre) spektrumları Perkin Elmer FT-IR spektrum cihazı ile yapısal karakterizasyon tayinleri yapıldı. Nükleer magnetik rezonans spektrofotometresi ile sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR ölçümleri Agilent marka 600MHz NMR cihazı kullanılarak yapıldı.

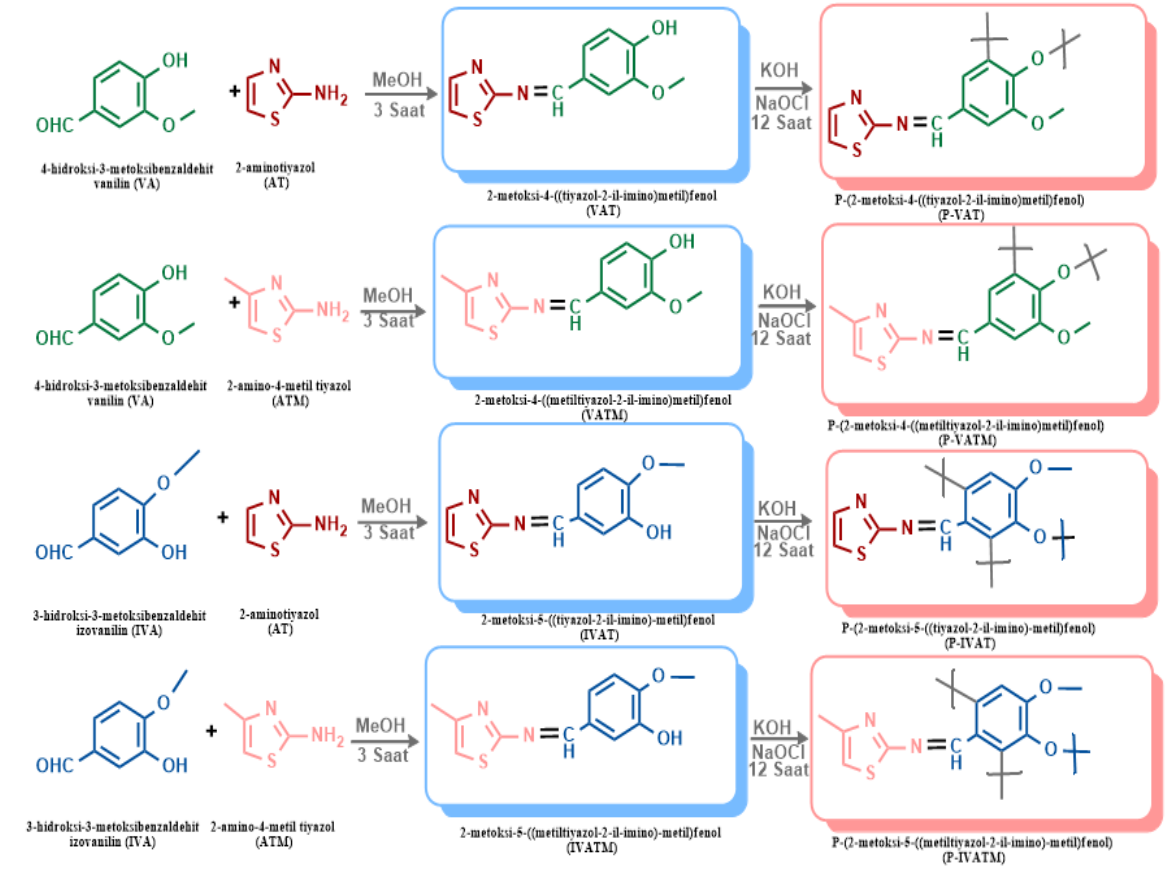
Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) ölçümleri sentezlenen "Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis" cihazı kullanılarak dakikada 10°C ısıtma hızıyla N_2 atmosferinde 20-1000 $^{\circ}\text{C}$ arasında gerçekleştirildi. DSC ölçümleri alüminyum kapsüller içerisinde Perkin Elmer Sapphire DSC cihazı kullanılarak 30-400 C arasında dakikada 10°C artışla, N_2 atmosferinde yapıldı. UV-Vis spektrofotometre (Analytik Jena 210 Plus) cihazı ile çift ışın yollu spektrofotometre ile quartz küvetler kullanılarak ölçümler yapıldı. Çözücü olarak ise monomerler için methanol kullanılırken polimerler için DMSO kullanıldı.

Floresans ölçümleri RF-5301 PC spektrometre cihazı ile gerçekleştirildi. Çözücü olarak DMF kullanıldı. Uyarım ve ışınma slit aralığı 5 nm'ye ayarlanarak analizler yapıldı. İletkenlik ölçümleri Keithley 2400 Elektrometre cihazıyla dört nokta prob tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen toz halindeki polimerler $1687,2 \text{ kg/cm}^2$ lik basınç altında 10 dakika bekletilerek pelet haline getirildi. Sentezlenen polimerlerin yüzey görüntüleri Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile toz örnekler kullanılarak yapılmıştı.

3.2. Yöntem

3.2.1. Schiff Bazı Monomerlerinin Sentezi

Reaksiyonlar 250 ml'lik reaksiyon balonlarında, 50 ml etanol çözeltisi ilavesi ile ortamında 3 saat boyunca oda sıcaklığında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak gerçekleştirildi. Schiff bazlarının sentezinde aldehit olarak vanilin (0,01 mol) ve izovanilin (0,01 mol), 2-aminotiyazol (0,01 mol) ve 2-amino-4-metil tiyazol (0,01 mol) kullanılarak gerçekleştirildi. Bunlardan 2-aminotiyazol'un vanilin ile oluşan Schiff bazı için asetonitril çözücüsü kullanıldı. Reaksiyon sonucu oluşan Schiff bazları petri kaplarına alınarak çözücülerini uçuruldu. Safılaştırmak için kristallendirme işlemi gerçekleştirildi. Schiff bazlarına ait reaksiyon ve ürünlerin isimleri Şekil 3.1.'de gösterildi.



Şekil 3.1. Schiff bazları ve polimerlerin oluşum reaksiyonları

3.2.2.Sentezlenen Schiff Bazlarının Oksidatif Polimerizasyonu

Elde edilen schiff bazları sulu bazik ortamda NaOCl yükseltgeni ile polifenol türevlerine çevrildi. 250 ml'lik üç boyunlu balonlara geri soğutucu takıldı. Termometre ve NaOCl oksidantı ilavesi için damlatma hunisi kullanıldı. Her bir schiff bazından 0,5 gr tartıldı ve 0,1 M'luk KOH çözeltisi ile çözüldü. 40 ml saf su ilave edildi. Sıcaklık 80⁰ C'ye ayarlanarak 30 dakika boyunca belli aralıklarla %30'luk NaOCl çözeltisi ilave edildi. Yükseltgeyici ilavesiyle çözeltiler koyu kahve ve siyah renge dönüştü. Reaksiyonlar 13 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak devam edildi. 13 saat sonunda çözeltiler kullanılan baza eşdeğer miktardaki 0,1 M'luk HCl çözeltisi ilavesi ile ortam nötrleştirildi. 48 saat bekletildikten sonra süzülerek katı elde edildi. İnorganik tuzların uzaklaşması için sıcak su ile yıkandı. Elde edilen polimerik ürünler vakum etüvünde 80⁰C'de bekletilerek kurutuldu. Schiff bazlarından oluşan oksidatif polimerizasyon reaksiyon mekanizması şekil 3.1'de verilmiştir.

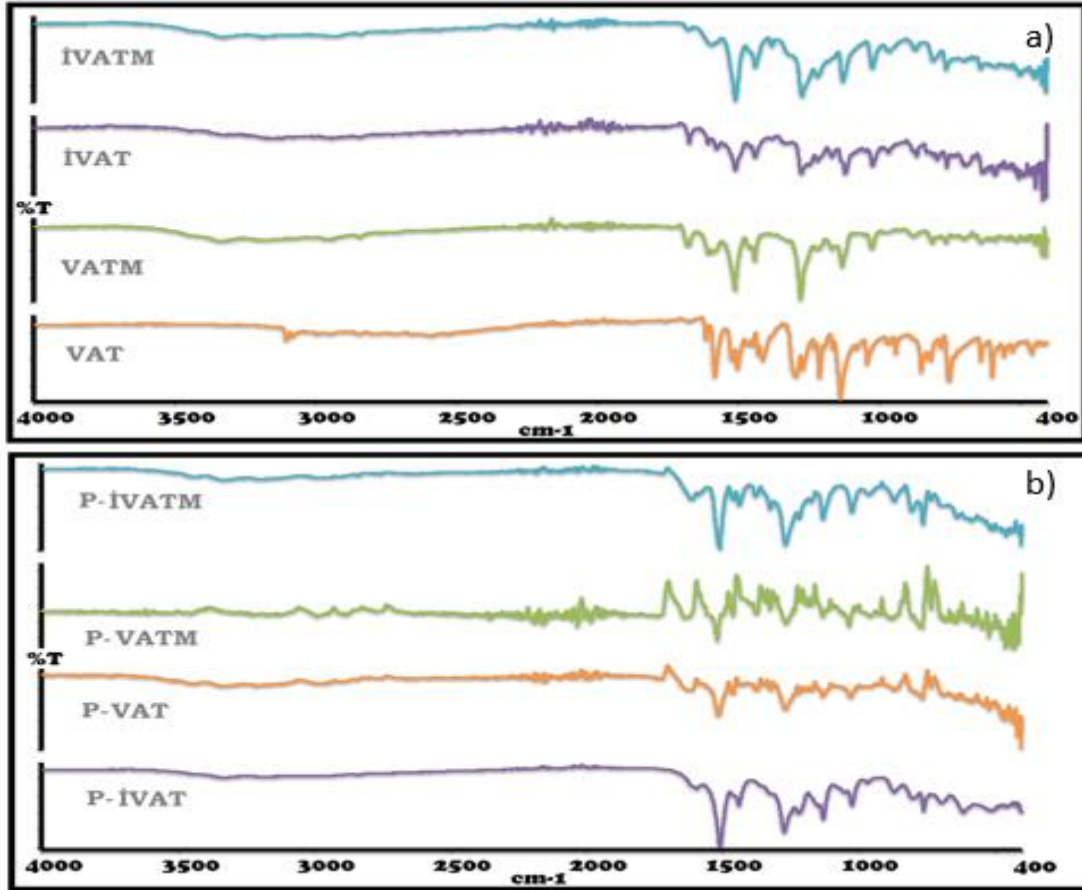
BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1 Yapısal Karakterizasyon

4.1.1 Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Analizleri

İVATM, monomerinin FT-IR spektrumunda –OH grubuna ait pik 3346 cm^{-1} 'de CH=N piki ise 1603 cm^{-1} 'de gözlemlendi. İVAT monomerinin FT-IR spektrumunda –OH grubuna ait pik 3340 cm^{-1} 'de gözlemlenirken, CH=N grubuna ait pik ise 1606 cm^{-1} 'de gözlemlendi. VATM monomerinin FT-IR spektrumunda –OH piki 3350 cm^{-1} 'de gözlemlenirken CH=N piki ise 1606 cm^{-1} 'de gözlemlendi. VAT monomerine ait FT-IR spektrumunda ise -OH piki 3106 cm^{-1} 'de gözlemlenirken CH=N piki ise 1614 cm^{-1} 'de gözlemlendi. VAT, İVAT, VATM ve İVATM monomerleri ve P-VAT, P-İVAT, P-VATM, P-İVATM polimerlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.1 de verilmiştir.



Şekil 4.1. Monomerlerin (a) ve polimerlerin (b) FT-IR spektrumları

İVATM, monomerinin FT-IR spektrumunda –OH grubuna ait pik 3346 cm⁻¹'de CH=N piki ise 1603 cm⁻¹'de gözlenmiştir. İVAT monomerinin FT-IR spektrumunda –OH grubuna ait pik 3340 cm⁻¹'de gözlenirken, CH=N grubuna ait pik ise 1606 cm⁻¹'de gözlendi. VATM monomerinin FT-IR spektrumunda –OH piki 3350 cm⁻¹'de gözlenirken CH=N piki ise 1606 cm⁻¹'de gözlendi. VAT monomerine ait FT-IR spektrumunda ise -OH piki 3106 cm⁻¹'de gözlenirken CH=N piki ise 1614 cm⁻¹'de gözlenmiştir.

P-VAT, P-İVAT, P-VATM, P-İVATM polimerlerine ait FT-IR spektrumları şekil 4.1'de verilmiştir. P-İVATM polimerinin FT-IR spektrumunda CH=N grubuna ait pik 1612 cm⁻¹'de, P-VATM polimerinin FT-IR spektrumunda ise CH=N grubuna ait pik 1519 cm⁻¹, P VAT polimerinin FT-IR spektrumunda ise CH=N grubuna ait pik 1621 cm⁻¹'de P-İVAT polimerine ait CH=N grubuna ait pik ise 1597 cm⁻¹'de gözlenmiştir. Spektrumlar incelendiğinde polimerlerin titreşim bantlarının monomere nazaran daha yayvan olduğu gözlemlendi. Literatürde 3430-3346 cm⁻¹ deki –NH₂ gerilmesine ait pikin kaybolup 1590-1600 cm⁻¹ de oluşan imin bağına (HC=N) ait piklerin gözlemlenmesi yapılarını oluşturduğunu gösterdi. (Bahçeci, 2012). Monomer ve polimerlerin fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.1 de verildi.

Çizelge 4.1 Monomer ve polimerlerin FT-IR titreşim bandları

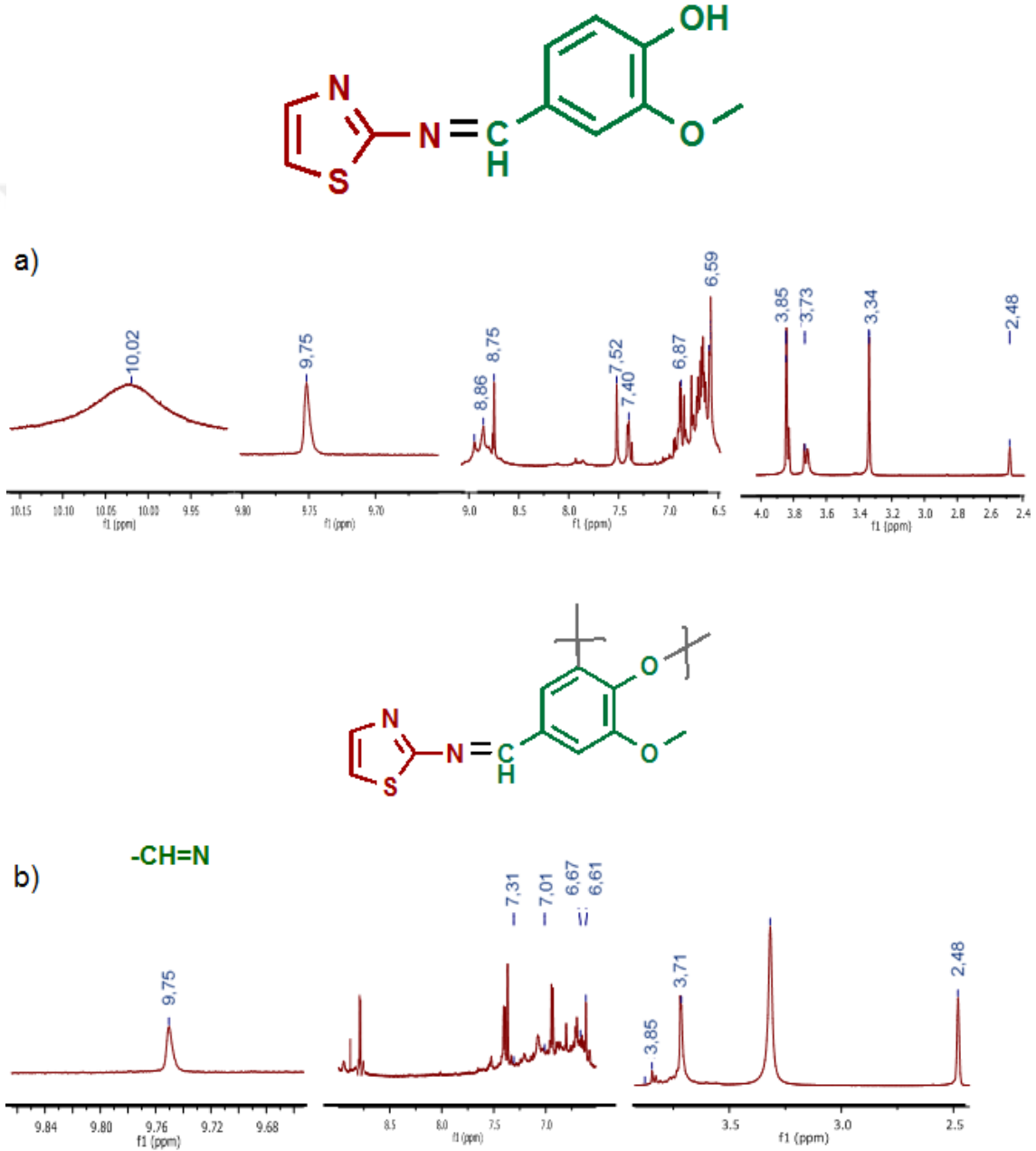
MADDELER	-OH	CH=N	C-S	C=C
VAT	3106	1614	747	1582
İVAT	3340	1606	758	1576
VATM	3350	1606	761	1511
İVATM	3346	1603	758	1512
P-VAT	3245	1621	767	1615
P-İVAT	3350	1597	761	1508
P-VATM	3360	1519	766	1460
P-İVATM	3342	1612	764	1508

4.1.2 Sentezlenen Bileşiklerin NMR Spektrumları

4.1.2.1 VAT Monomer ve P-VAT Polimerinin ¹H-NMR Spektrumu

VAT ve P-VAT'a ait ¹H-NMR spektrumları Şekil 4.2'te verildi. VAT'a spektrum incelendiğinde –OH ve –CH=N gruplarına ait protonların pikleri 10,02 ve 9,75 ppm'de

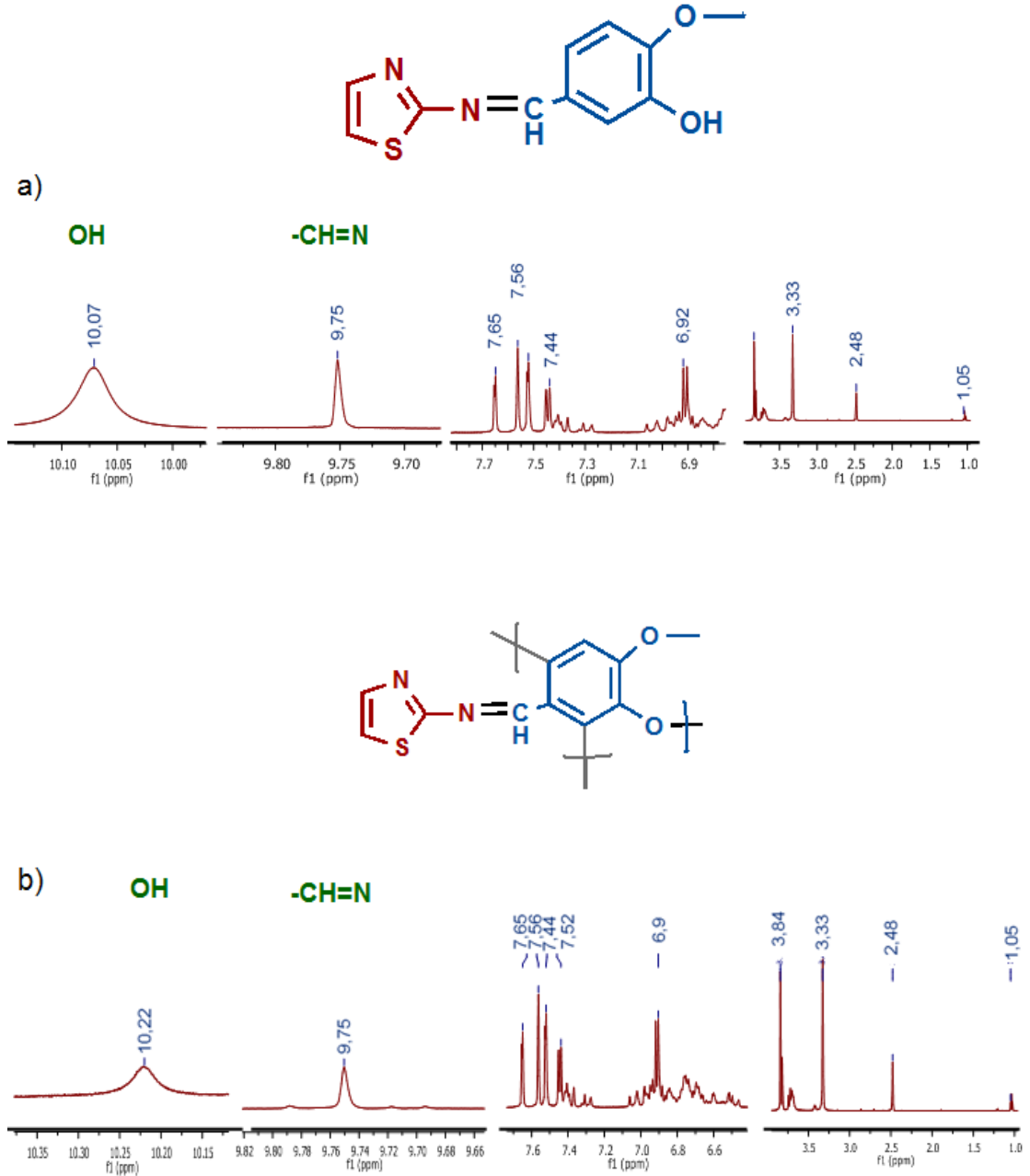
gözlemlendi. Aromatik protonların sinyalleri 9,0 ile 6,5 ppm aralığında gözlenirken alifatik protonlar ise 2,0 ile 4,0 ppm arasında gözlemlendi. P-VAT a ait $^1\text{H-NMR}$ spektruma bakıldığında VAT spektrumundaki 10,02 ppm de gözlenen $-\text{OH}$ pikinin kaybolduğu gözlemlenmiştir. Bu da polimerizasyonun $-\text{OH}$ üzerinden gerçekleştiğini yani C-O-C bağlanma oranının yüksek olduğunu göstermektedir. Literatürde $-\text{OH}$ ve $-\text{CH=N}$ gruplarına ait protonların piklerinin 10,0 ve 9,0 ppm civarında geldiği gözlemlenmiştir. (Yıldırım, 2012).



Şekil 4.2. VAT(a) ve P-VAT(b) bileşiklerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

4.1.2.2 İVAT Monomer ve P-İVAT Polimerinin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

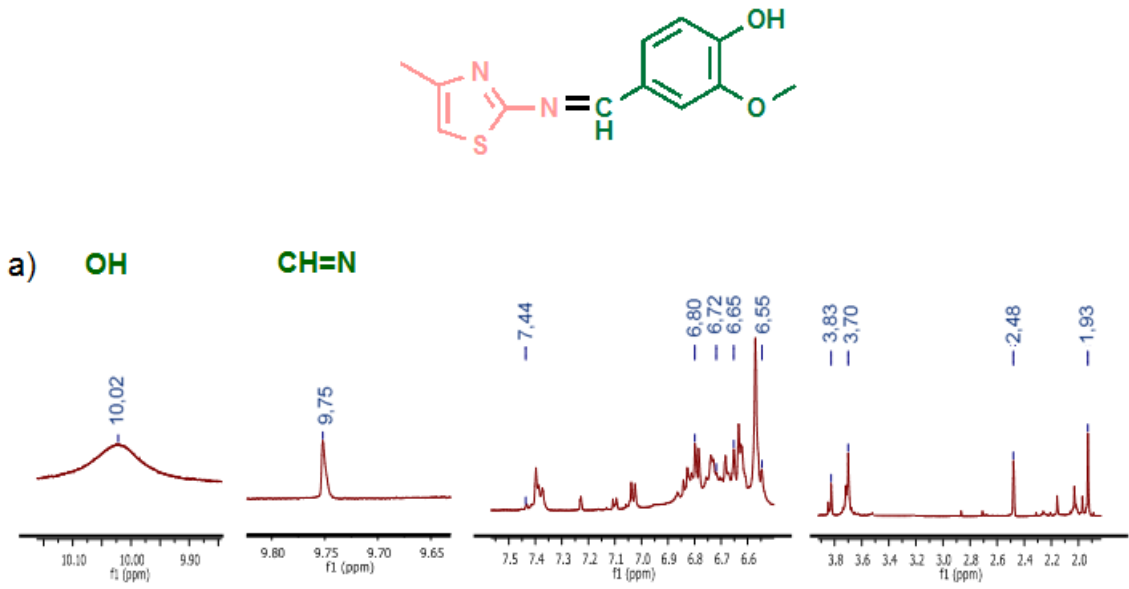
İVAT ve P-İVAT bileşiklerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 4.3'te verildi. İVAT bileşiğine ait spektrum incelendiğinde $-\text{OH}$ ve $-\text{CH}=\text{N}$ proton pikleri 10,07 ve 9,75 ppm'de gözlemlendi. Monomer ve polimerlerin aromatik protonlarının sinyalleri 8,0 ile 6,5 ppm aralığında gözlenirken alifatik protonlar ise 1,0 ile 4,0 ppm arasında gözlemlendi. P-İVAT bileşiğine ait spektruma bakıldığında İVAT monomerinin spektrumunda 10,02 ppm'de gözlenirken $-\text{OH}$ piki polimerde 10,22 ppm gözlemlendi.



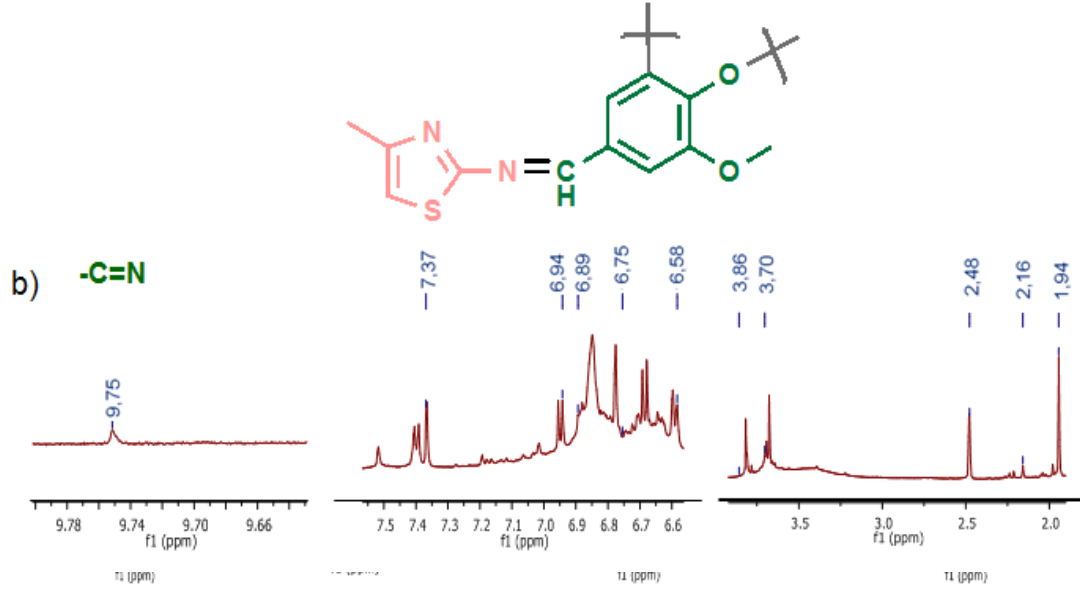
Şekil 4.3. İVAT(a) ve P-İVAT(b)'a ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları

4.1.2.3 VATM Monomer ve P-VATM Polimerinin ¹H-NMR Spektrumu

VATM ve P-VATM a ait ¹H-NMR spektrumları şekil 4.4’da verilmiştir. VATM’a ait spektrum incelendiğinde –OH ve –CH=N proton pikleri 10,02 ve 9,75 ppm’de görülmektedir. Aromatik hidrokarbonlar 9 ile 6,5 aralığında olup alifatik hidrokarbonlar ise 2 ile 4 arasında yer almaktadır. P-VATM’a ait spektruma bakıldığında VATM spektrumundaki 10,02 de yer alan –OH pikinin kaybolduğu gözlenmiştir. Bu da polimerizasyonun –OH üzerinden gerçekleştiğini yani C-O-C bağlanma oranının yüksek olduğunu göstermektedir.



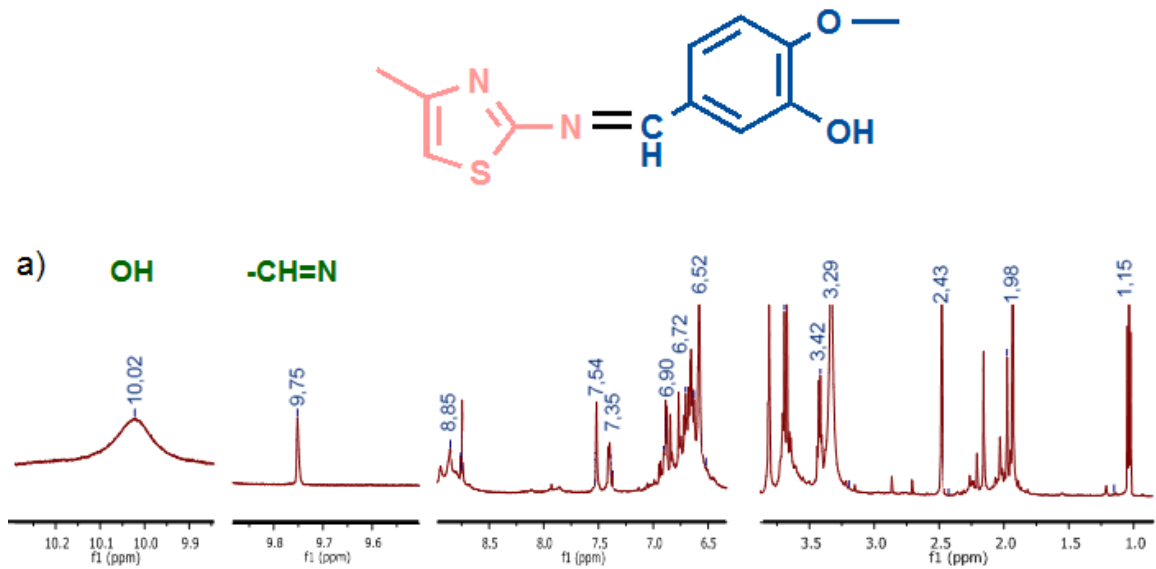
Şekil 4.4. VATM(a) ve P-VATM(b) bileşiklerine ait ¹H-NMR Spektrumları



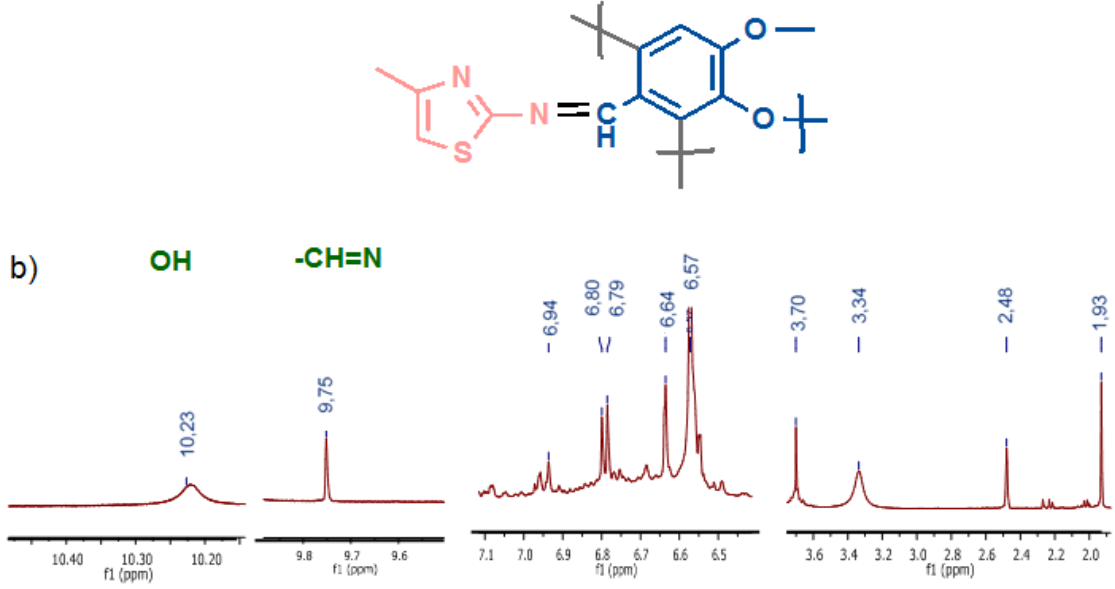
Şekil 4.4.devamı. VATM(a) ve P-VATM(b) bileşiklerine ait ¹H-NMR Spektrumları

4.1.2.4 İVATM Monomer ve P-İVATM Polimerinin ¹H-NMR Spektrumu

İVATM ve P-İVATM bileşiklerine ait ¹H-NMR spektrumları Şekil 4.5'te verildi. İVATM bileşiğine ait spektrum incelendiğinde -OH ve -CH=N gruplarının proton pikleri 10,02 ve 9,75 ppm'de gözlemlendi. Monomer ve polimerlerin protonlarının sinyalleri 9,0 ile 6,5 ppm aralığında gözlenirken alifatik protonlar ise 1,0 ile 4,0 ppm arasında gözlemlendi. P-İVATM bileşiğine ait spektruma bakıldığında İVATM spektrumunda 10,02 ppm'de gözlenirken -OH piki polimerde 10,23 ppm de gözlemlendi.



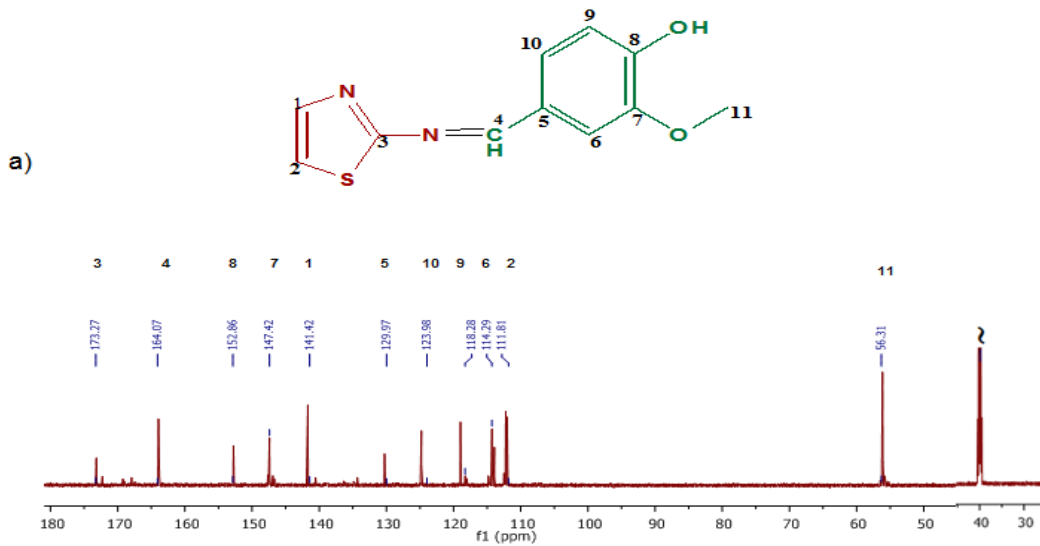
Şekil 4.5. İVATM(a) ve P-İVATM(b) bileşiklerine ait ¹H-NMR spektrumları



Şekil 4.5. devamı İVATM(a) ve P-İVATM(b) bileşiklerine ait ^1H -NMR spektrumları

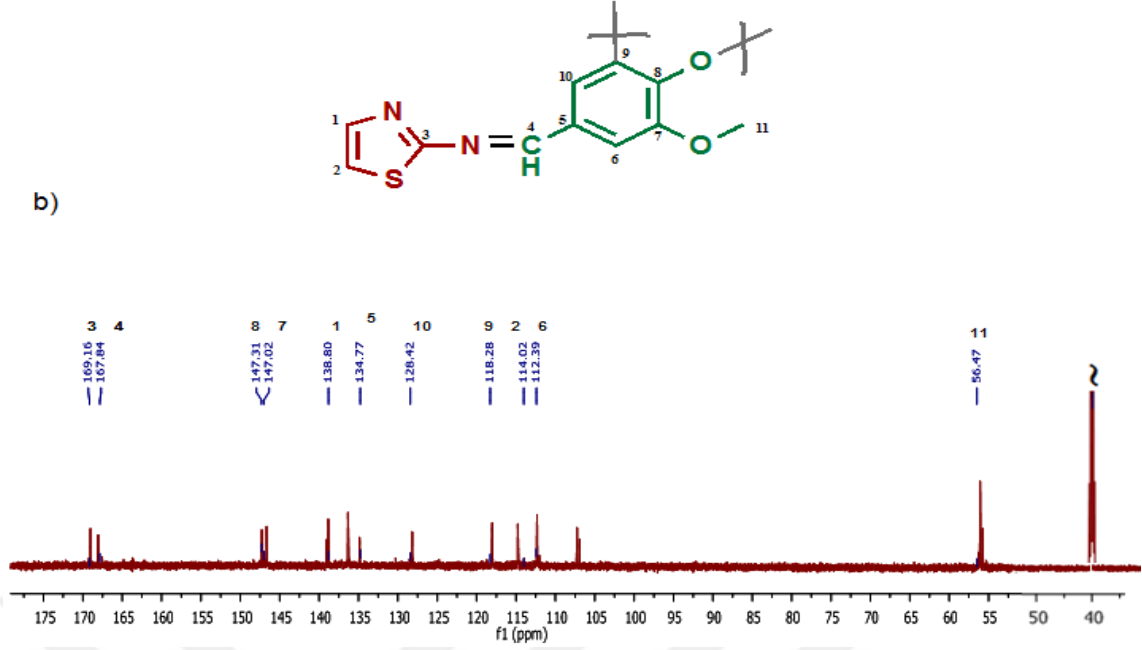
4.1.2.5 VAT Monomer ve P-VAT Polimerinin ^{13}C -NMR Spektrumu

VAT ve P-VAT bileşiklerine ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 4.6'da verildi. İmin ($-\text{N}=\text{CH}$) grubunun karbon atomu 164,07 ppm'de gözlenirken, P-VAT spektrumunda bu pik 167,84 ppm'de gözlemlendi. VAT bileşiğinin spektrumunda $-\text{OH}$ grubunun bağlı olduğu ipso karbon atomu 152,86 ppm'de gözlenirken P-VAT spektrumunda ise 147,31 ppm'de gözlemlendi. Her iki bileşiğin spektrumunda da aromatik karbon atomları 111-173 ppm bölgesinde gözlenirken alifatik karbon atomları 56,31 ve 56,47 ppm civarında gözlemlendi.



Şekil 4.6. VAT(a) ve P-VAT(b) bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumları

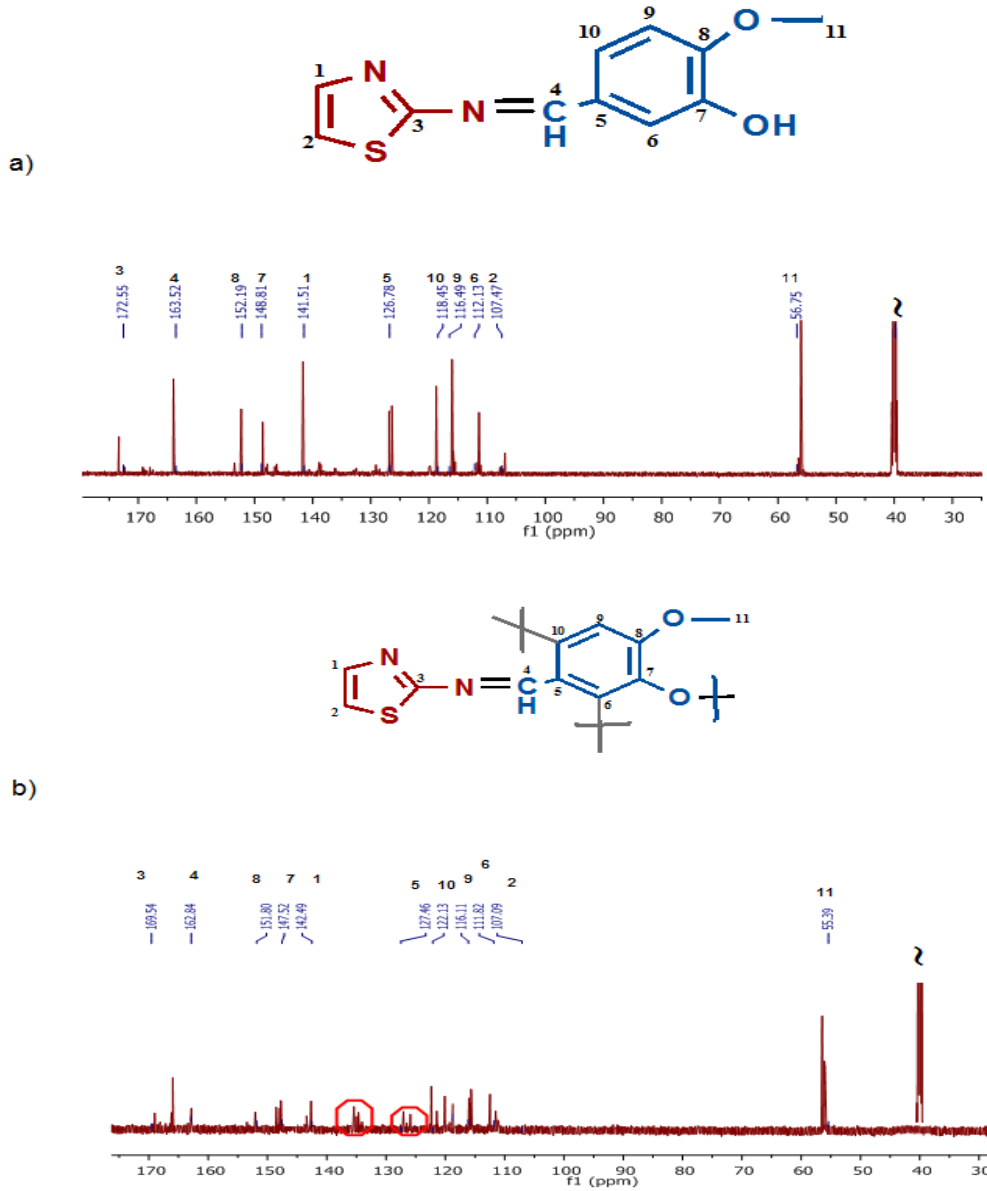
b)



Şekil 4.6.devamı VAT(a) ve P-VAT(b) bileşiğine ait ¹³C-NMR spektrumları

4.1.2.6 İVAT Monomer ve P-İVAT Polimerinin ¹³C-NMR Spektrumu

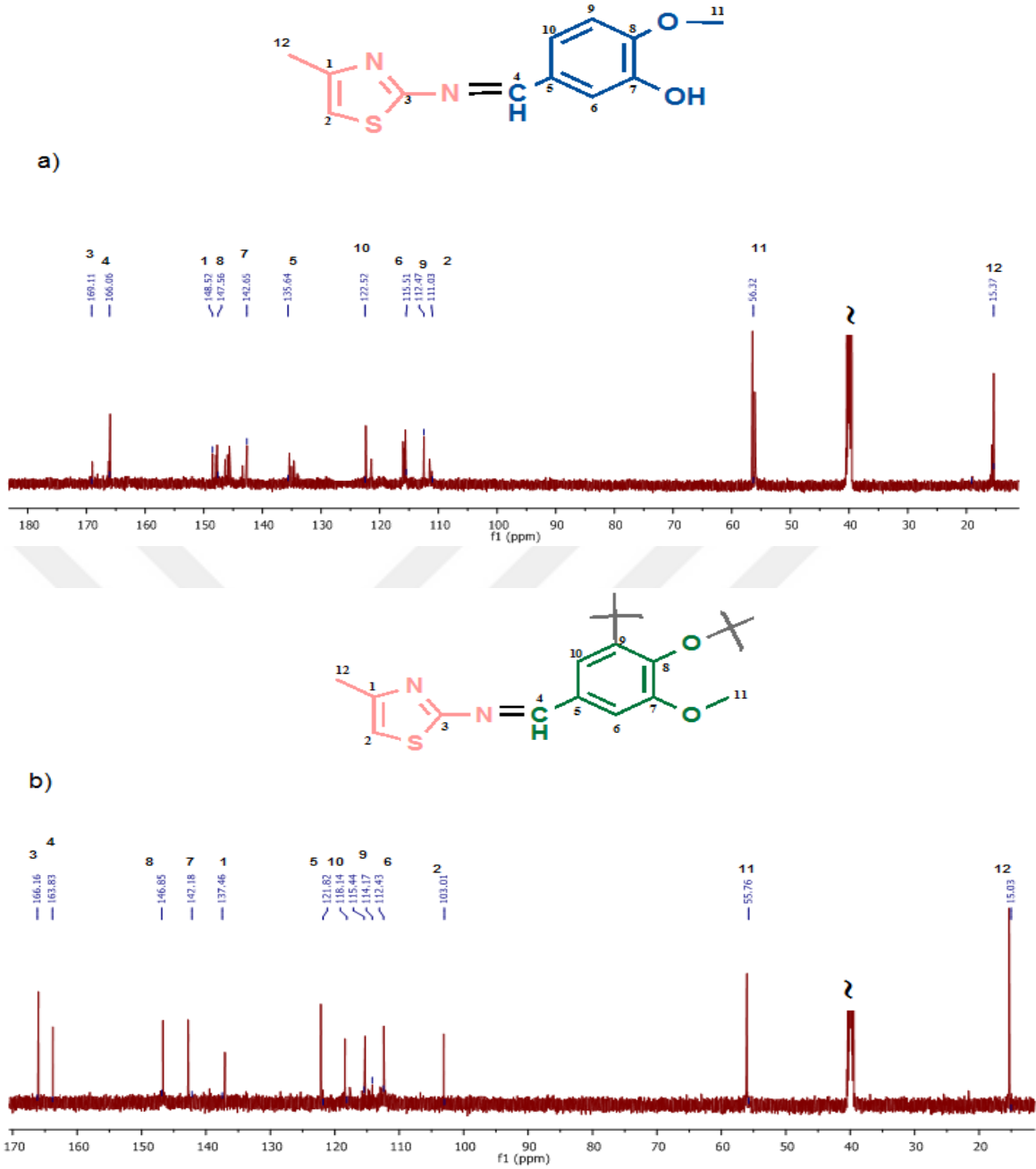
İVAT ve P-İVAT bileşiklerine ait ¹³C-NMR spektrumu Şekil 4.7’de verildi. İmin (–N=CH) grubunun karbon atomunun sinyali 163,52 ppm’de gözlenirken, P-İVAT spektrumunda bu pik 162,84 ppm’de gözlemlendi. İVAT monomerinin ¹³C-NMR spektrumunda –OH grubunun bağlı olduğu karbon atomunun sinyali 148,81 ppm’de gözlenirken P-İVAT bileşiğinin spektrumunda ise bu pik 147,52 ppm’de gözlemlendi. Her iki spektrumda da aromatik karbon atomlarının sinyalleri 105-172 ppm bölgesinde gözlenirken alifatik karbon atomları 56,75 ve 55,39 ppm civarında gözlemlendi. P-VAT bileşiğinin spektrumundaki 136 ve 128 ppm’de gözlenen yeni pikler polimerizasyonun C-O-C ve C-C birleşmesi ile polimerleştiğini kanıtlamaktadır.



Şekil 4.7. İVAT(a) ve P-İVAT(b) bileşiklerine ait ^{13}C -NMR spektrumları

4.1.2.7 VATM Monomer ve P-VATM Polimerinin ^{13}C -NMR Spektrumu

VATM ve P-VATM bileşiklerine ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 4.8’de verildi. İmin ($-\text{N}=\text{CH}$) grubunun karbon atomu 168,22 ppm’de gözlenirken, P-VAT bileşiğinin spektrumunda bu pik 166,16 ppm’de gözlemlendi. VAT spektrumunda $-\text{OH}$ grubunun bağlı olduğu karbon atomunun sinyali 147,90 ppm’de gözlenirken P-VAT spektrumunda ise bu pik 146,85 ppm’de gözlemlendi. Her iki spektrumda da aromatik karbon atomları 100-160 ppm bölgesinde gözlenirken alifatik karbon atomları monomer ve polimerde sırasıyla 56,44, 15,34, ppm ve 55,76 ve 15,03 ppm de gözlemlendi.

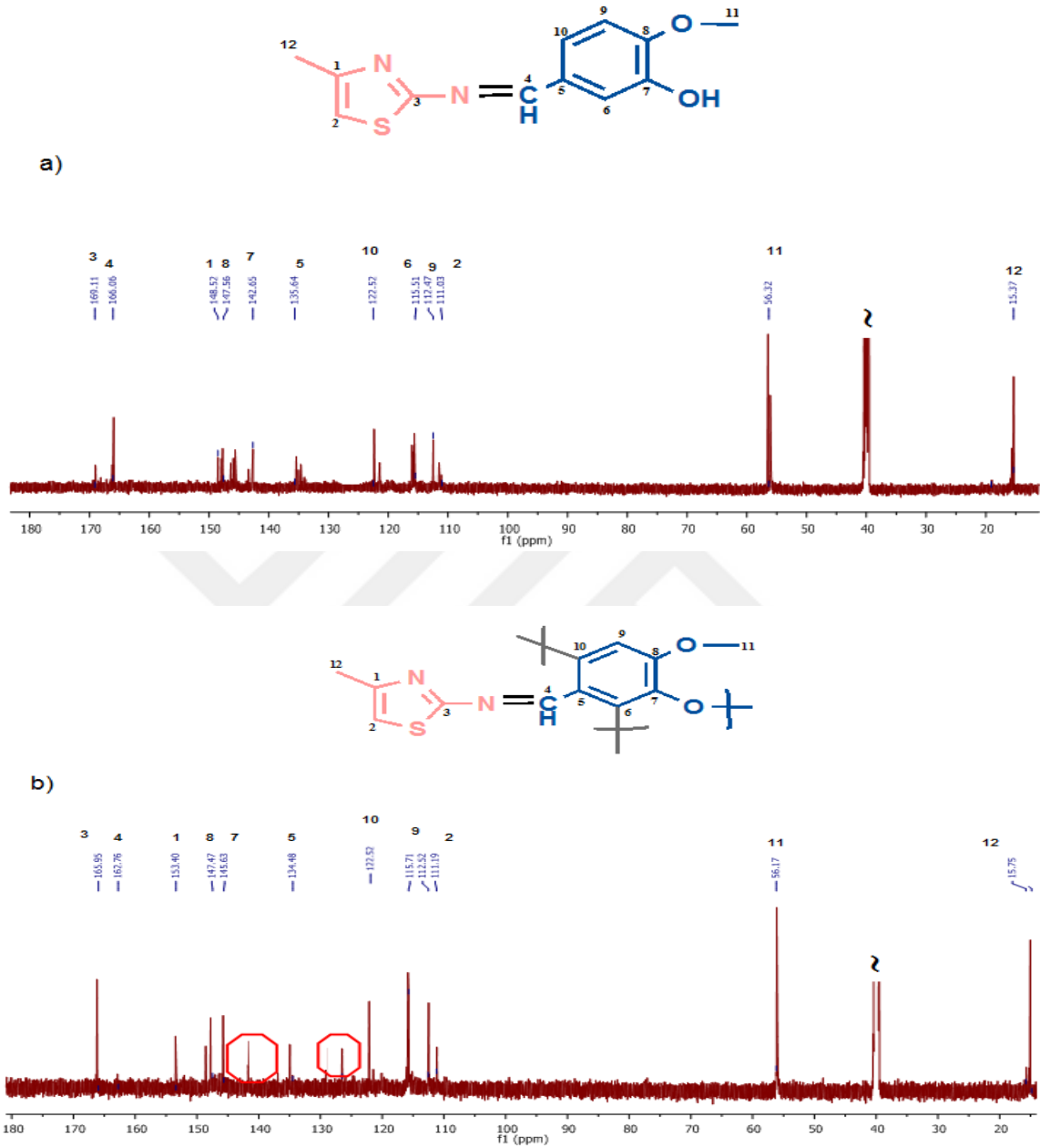


Şekil 4.8. VATM(a) ve P-VATM(b) bileşiklerine ait ^{13}C -NMR spektrumları

4.1.2.8 İVATM ve P-İVATM 'ın ^{13}C -NMR Spektrumu

İVATM ve P-İVATM bileşiğine ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 4,9'da verildi. İmin ($-\text{N}=\text{CH}$) grubunun karbon atomu 166,06 ppm'de gözlenirken P-İVAT spektrumunda bu pik 162,76 ppm'de gözlemlendi. İVAT monomerinin spektrumunda $-\text{OH}$ grubunun bağlı olduğu karbon atomunun sinyali 142,65 ppm'de gözlenirken P-İVAT spektrumunda ise bu pik 145,63 ppm'de gözlemlendi. Her iki spektrumda da aromatik karbon atomları protonlar 110-160 bölgesinde gözlenirken metil ve metoksi karbon atomları monomer ve polimer için sırasıyla 15,37, 15,75; 56,32 ve 56,17 ppm'de gözlemlendi. P-İVAT spektrumundaki 144

ve 128 ppm'de görülen yeni pikler polimerizasyonun C-OC ve C-C birleşmesi ile gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.9. İVATM (a) ve P-İVATM (b) bileşiklerine ait ^{13}C -NMR spektrumları

4.1.3 Sentezlenen Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri

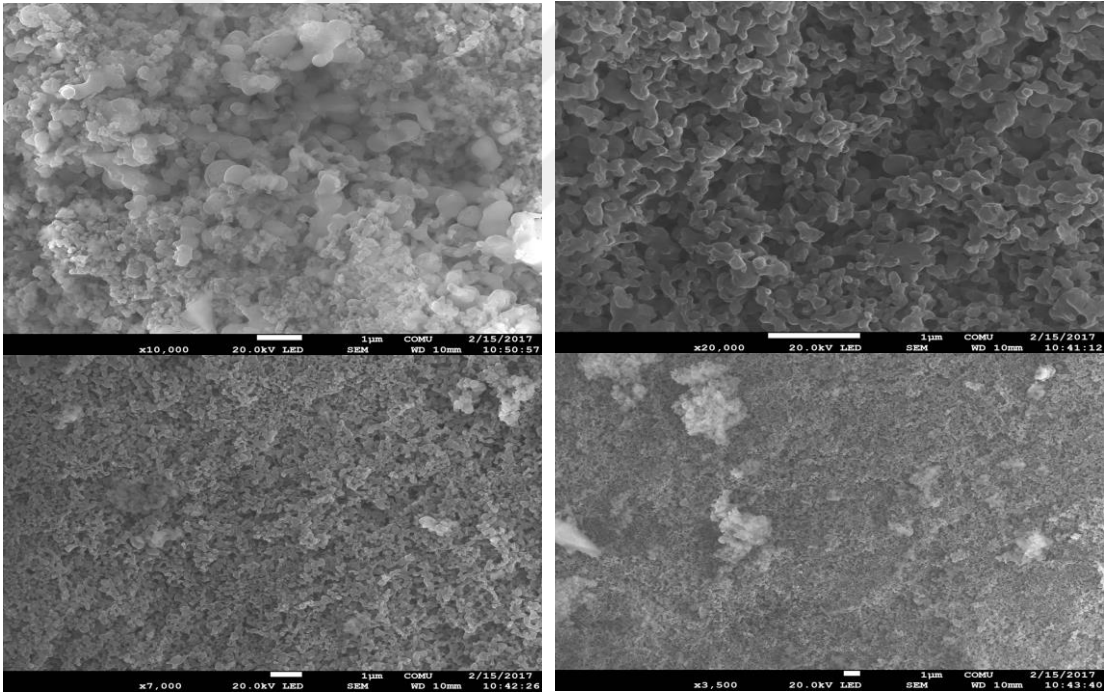
Oksidatif polikondenzasyon ile elde edilen Schiff bazı polimerlerinin, ortalama mol kütlelerinin belirlenmesi için elde edilen, GPC analiz sonuçları Çizelge 7'de verildi. P-VAT, P-VATM, P-İVAT, P-İVATM'nin sayıca ortalama mol kütleleri sırasıyla 7100, 8000, 7250 ve 8000 Da olarak bulundu.

Çizelge 4.2. Polimerlerin GPC analiz değerleri

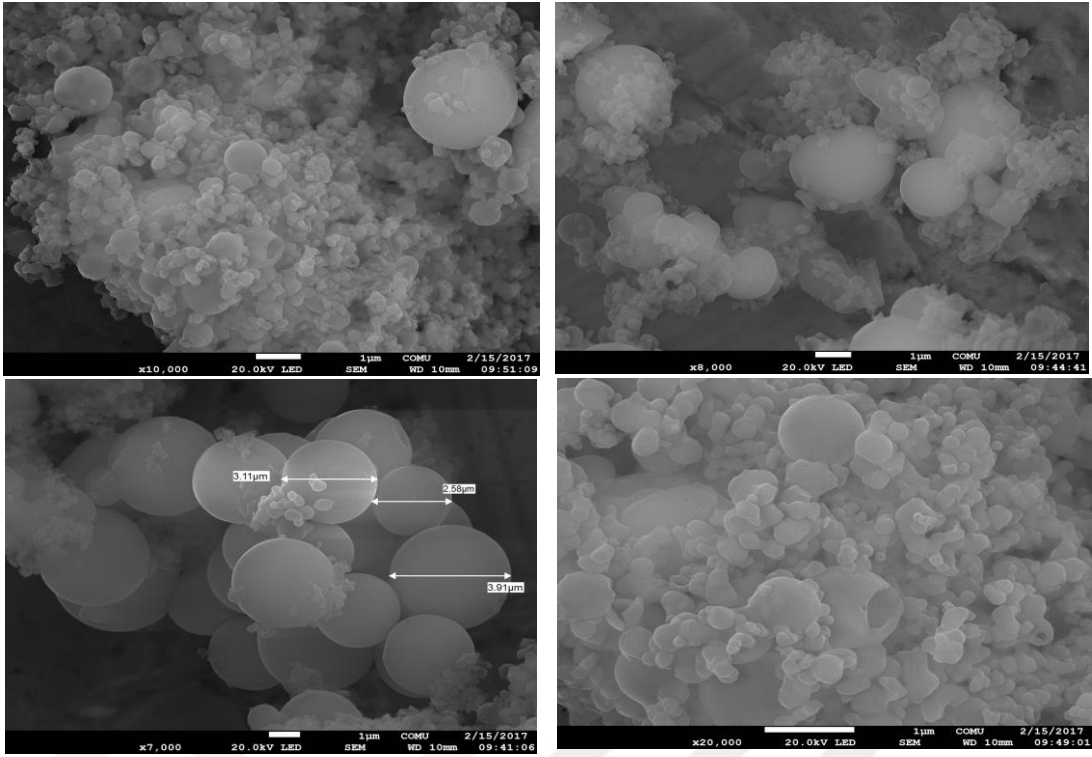
Bileşikler	Mn (Dalton)	Mw(Dalton)	PDI
P-VATM	8000	10000	1,24
P-VAT	7100	8800	1,23
P-İVAT	7250	8100	1,11
P-İVATM	8000	9000	1,12

4.1.4 Sentezlenen Polimerlerin Yüzey Morfolojisi

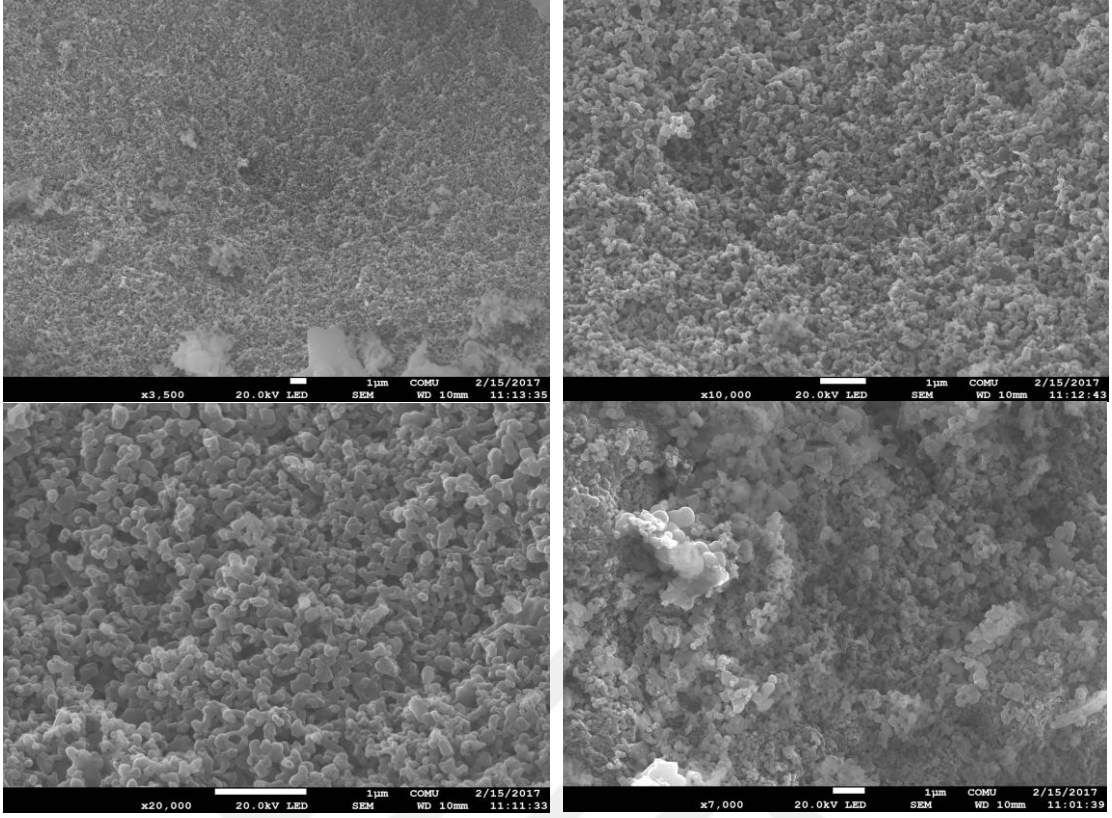
P-İVATM, P-VATM, P-VAT, P-İVAT polimerlerinin SEM görüntüleri Şekil 4.10, 4.11, 4.12, 4.13’de verildi. Polimerlerin hepsinin genel görünümü süngerimsi yapıda idi. Ancak P-İVAT küresel yapıda iken P-VAT, P-İVATM ve P-İVAT polimerlerinin ise zincir şeklinde yapılarına sahip oldukları gözlemlendi.



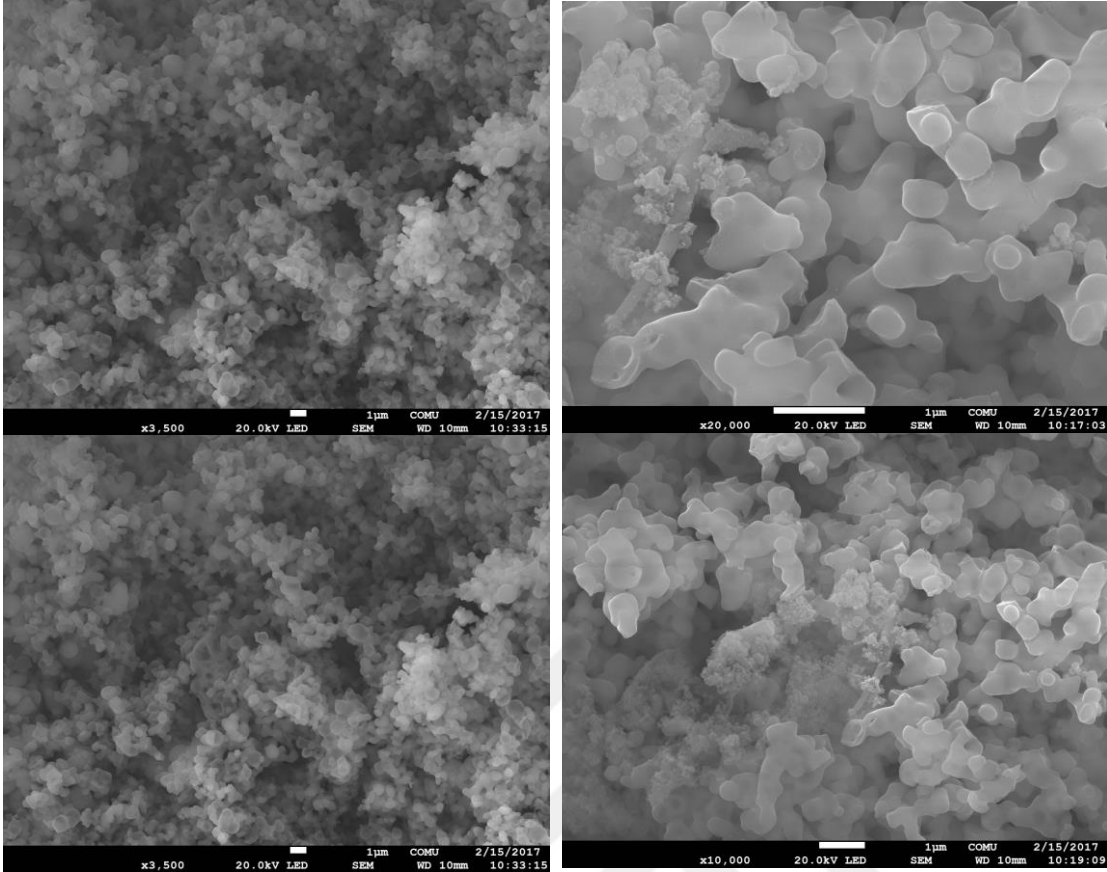
Şekil 4.10. P-İVATM bileşiğinin SEM görünümü



Şekil 4.11. P-İVAT bileşiğinin SEM görünümü



Şekil 4.12. P-VATM bileşiminin SEM şekil görünümü



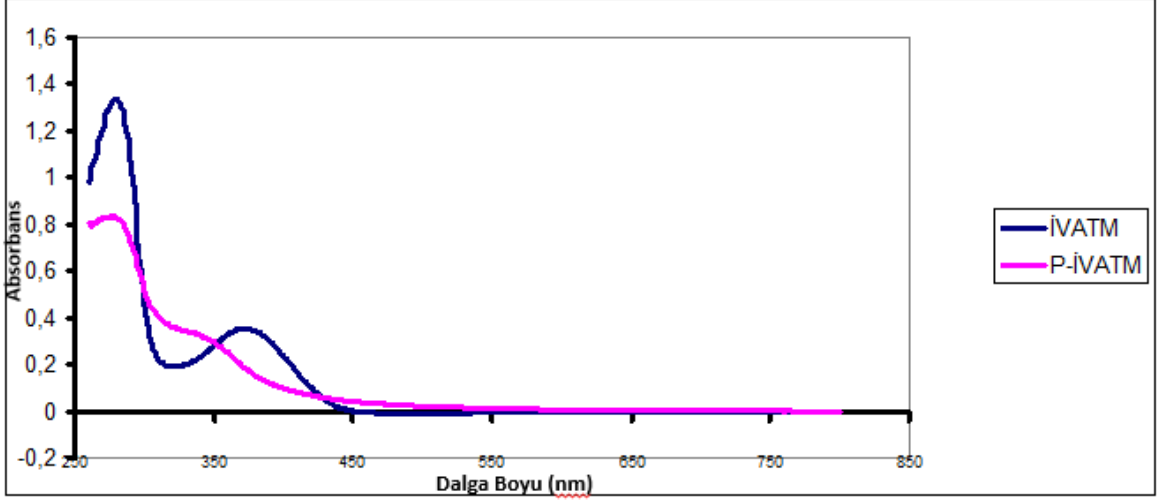
Şekil 4.13. P-VAT bileşiğinin SEM görünümü

4.2. Optiksel Özellikler

4.2.1. Sentezlenen Bileşiklerin UV Analizleri

4.2.1.1. İVATM Monomeri ve P-İVATM Polimerinin UV-Vis Spektrumları

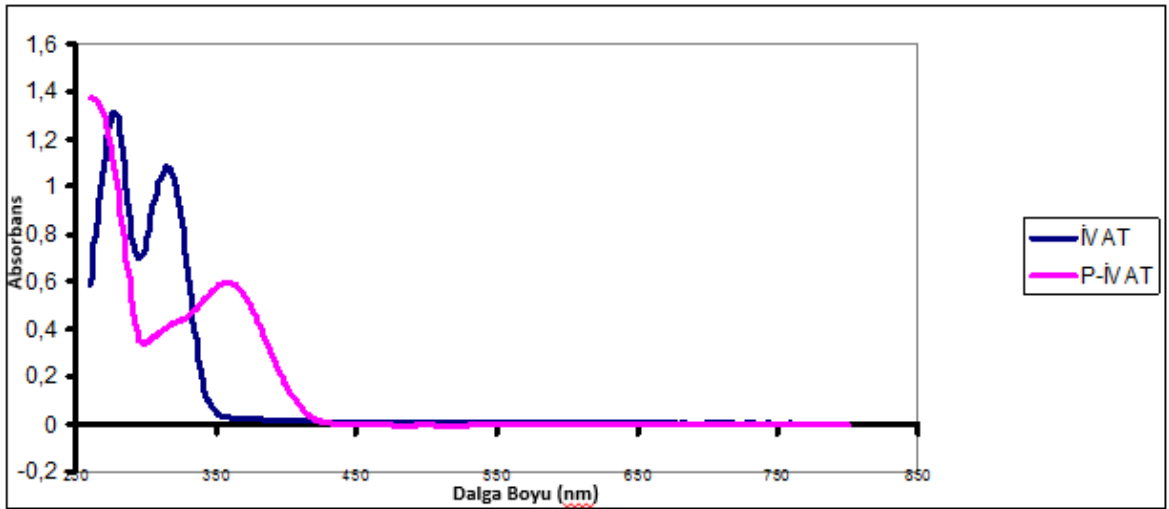
İVATM monomerine ve oksidatif polimerizasyon ile sentezlenen polimerine ait UV-Vis spektrumları Şekil 4.14'de verildi. Ölçümler alınırken İVATM monomeri metanol, İVATM polimeri için ise DMSO daki çözeltileri kullanıldı. Optik bant boşluğu $E_g = 1242/\lambda_{onset}$ ifadesine göre hesaplandı. Monomer için $\lambda_{onset} = 445\text{nm}$ ve optik bant boşluğu $E_g = 2,79\text{ eV}$ olarak bulundu. Polimer için ise $\lambda_{onset} = 545\text{ nm}$ ve optik bant boşluğu $E_g = 2,27\text{ eV}$ olarak bulundu. Polimerin monomere göre absorpsiyon sırtında kırmızı bölgeye kayma olduğu gözlemlendi. Bu da polimerik yapıdaki konjugasyonun artışının bir göstergesidir.



Şekil 4.14. İVATM monomeri ve P-İVATM polimerine ait UV-Vis spektrumları

4.2.1.2. İVAT Monomeri ve P-İVAT Polimerinin UV-Vis Spektrumları

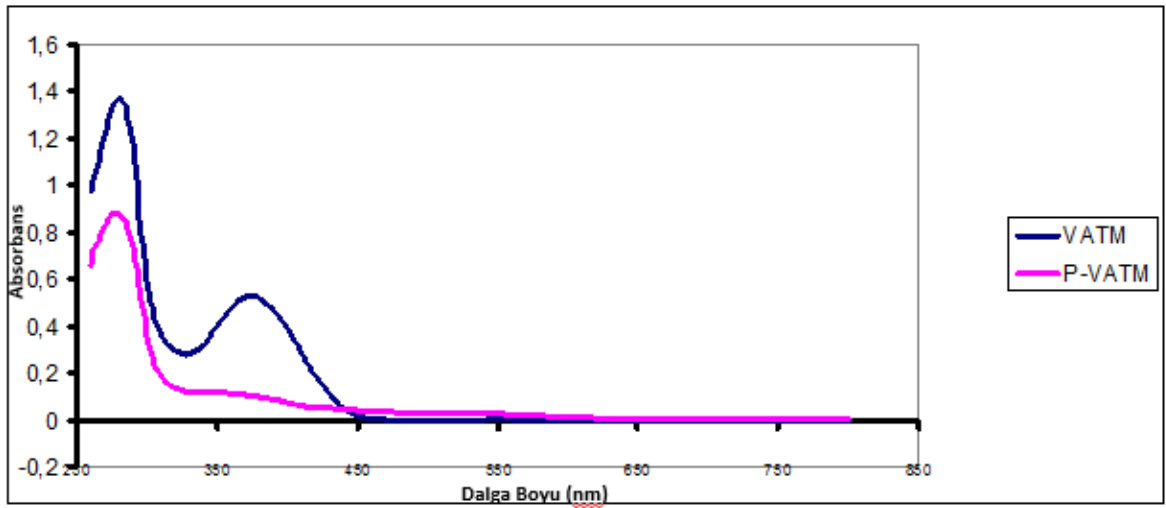
İVAT monomerine ve oksidatif polimerizasyon ile sentezlenen polimerine ait UV-Vis spektrumları şekil 4.15'te verildi. Ölçümler alınırken İVAT monomeri metanol, P-İVAT polimeri için ise DMSO daki çözeltileri kullanıldı. Optik bant boşluğu $E_g = 1242/\lambda_{onset}$ ifadesi ile hesaplandı. Monomer için $\lambda_{onset} = 395$ nm ve optik bant boşluğu $E_g = 3,14$ eV olarak bulundu. Polimer için ise $\lambda_{onset} = 440$ nm ve optik bant boşluğu $E_g = 2,82$ eV olarak bulundu. Polimerin monomere göre absorpsiyon sırtında kırmızı bölgeye kayma olduğu gözlemlendi. Bu da polimerik yapıdaki konjugasyon artışının bir göstergesi olarak ifade edilmektedir.



Şekil 4.15. İVAT monomeri ve P-İVAT polimerine ait UV-Vis spektrumları

4.2.1.3. VATM Monomeri ve P-VATM polimerinin UV-Vis Spektrumu

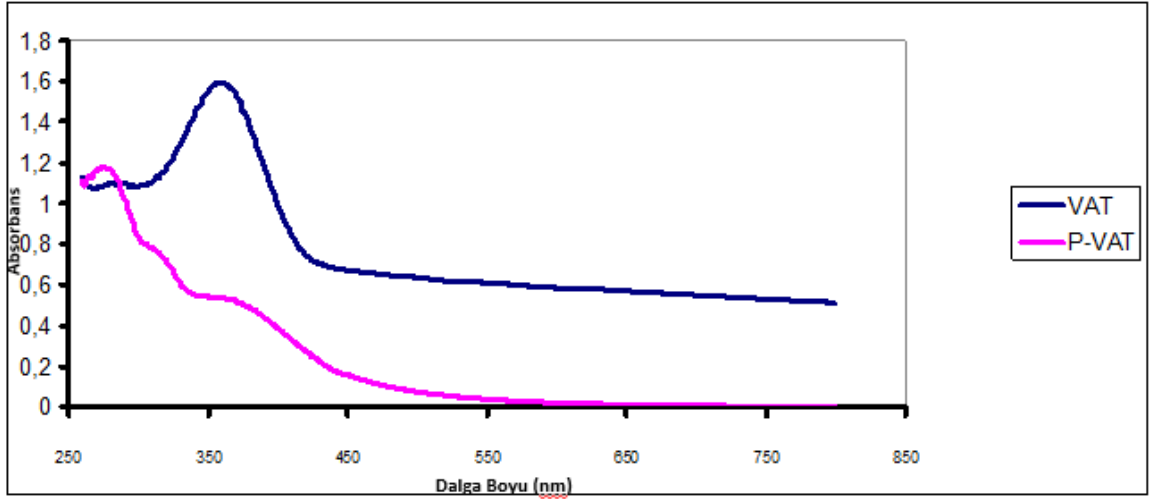
VATM monomerine ve oksidatif polimerizasyon ile sentezlenen polimerine ait UV-Vis spektrumları Şekil 4.16’te verildi. Ölçümler alınırken VATM monomeri methanol, P-VATM polimeri için ise DMSO daki çözeltileri kullanıldı. Optik bant boşluğu $E_g=1242/\lambda_{onset}$ ifadesi ile hesaplandı. Monomer için $\lambda_{onset} = 450$ nm ve optik bant boşluğu $E_g = 2,76$ eV olarak bulundu. Polimer için ise $\lambda_{onset} = 625$ nm ve optik bant boşluğu $E_g = 1,98$ eV olarak bulundu. Polimerin monomere göre absorpsiyon sırtında kırmızı bölgeye kayma olduğu gözlemlendi. Bu da polimerlerin yapısında konjugasyon artışının bir göstergesi olarak ifade edilmektedir.



Şekil 4.16. VATM monomeri ve P-VATM monomerine ait UV-Vis spektrumları

4.2.1.4. VAT Monomeri ve P-VAT polimerinin UV-Vis Spektrumu

VAT monomerine ve oksidatif polimerizasyon ile sentezlenen polimerine ait UV-Vis spektrumları Şekil 4.17’de verildi. Ölçümler alınırken VAT monomeri methanol, P-VAT polimeri için ise DMSO daki çözeltileri ile kullanıldı. Optik bant boşluğu $E_g=1242/\lambda_{onset}$ ifadesine göre hesaplandı. Monomer için $\lambda_{onset} = 458$ nm ve optik bant boşluğu $E_g = 2,71$ eV olarak bulundu. Polimer için ise $\lambda_{onset} = 560$ nm ve optik bant boşluğu $E_g = 2,21$ eV olarak bulundu. Polimerin monomere göre absorpsiyon sırtında kırmızı bölgeye kayma olduğu gözlemlendi. Bu da polimerlerin yapısındaki konjugasyonun artışının bir göstergesi olarak ifade edilmektedir.

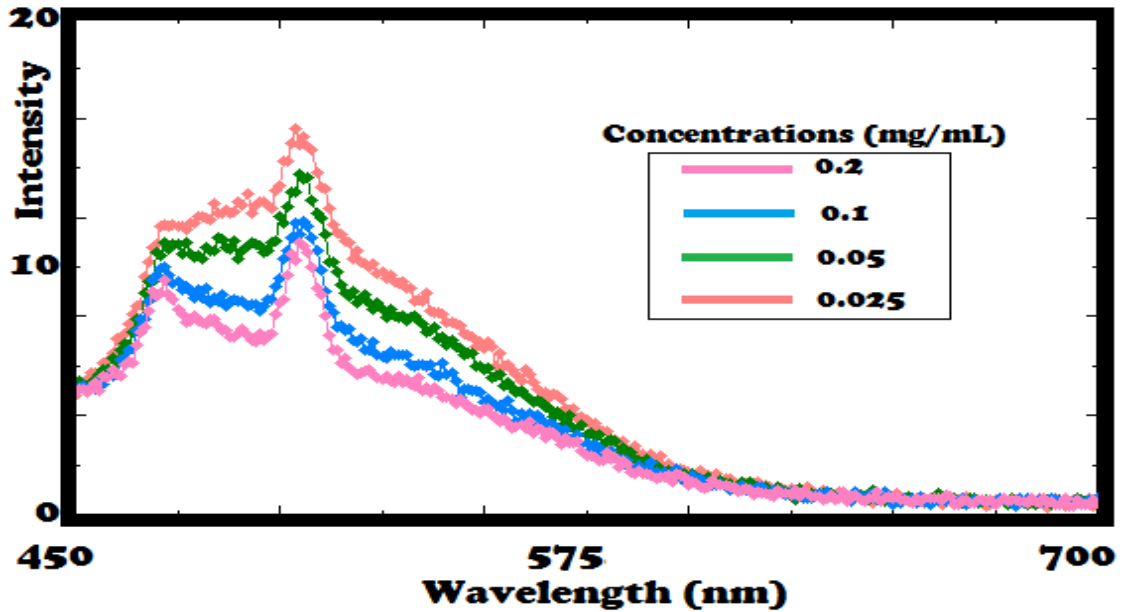


Şekil 4.17. VAT monomeri ve P-VAT polimerine ait UV-Vis spektrumları

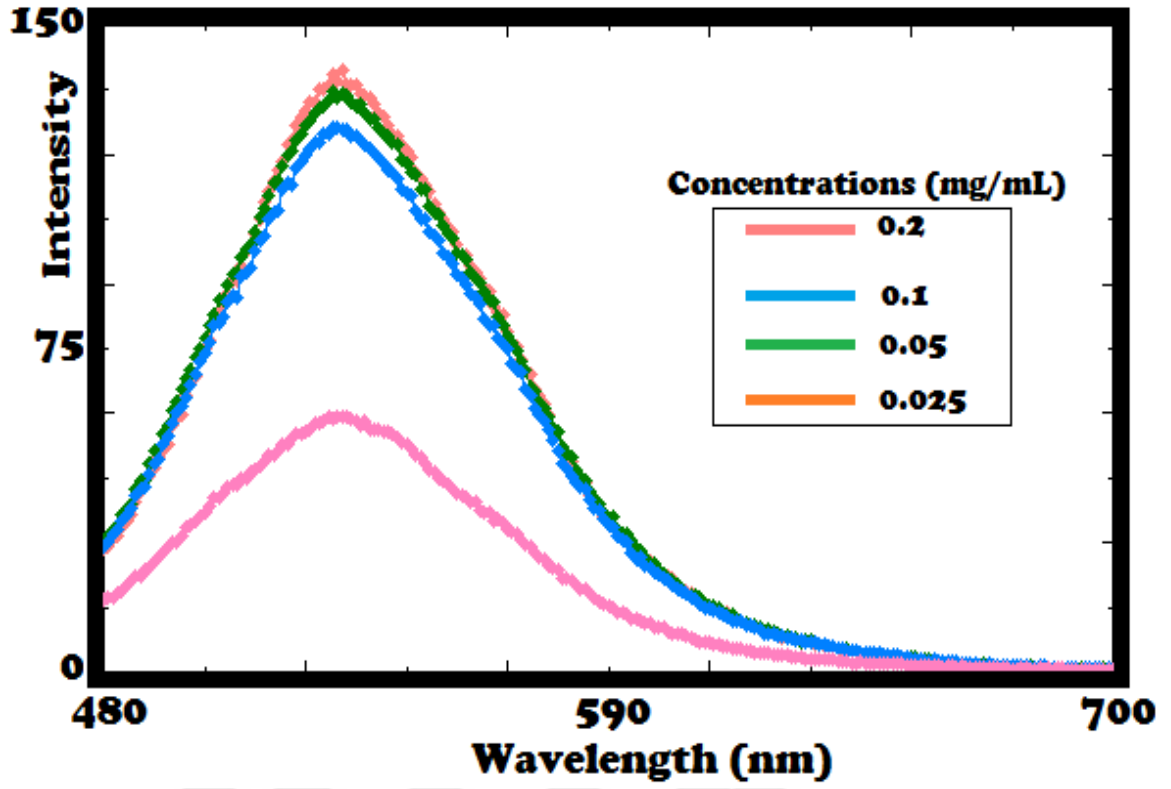
4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Spektrumları

4.2.2.1. Monomerlerin Farklı Konsantrasyonlardaki Floresans Özellikleri

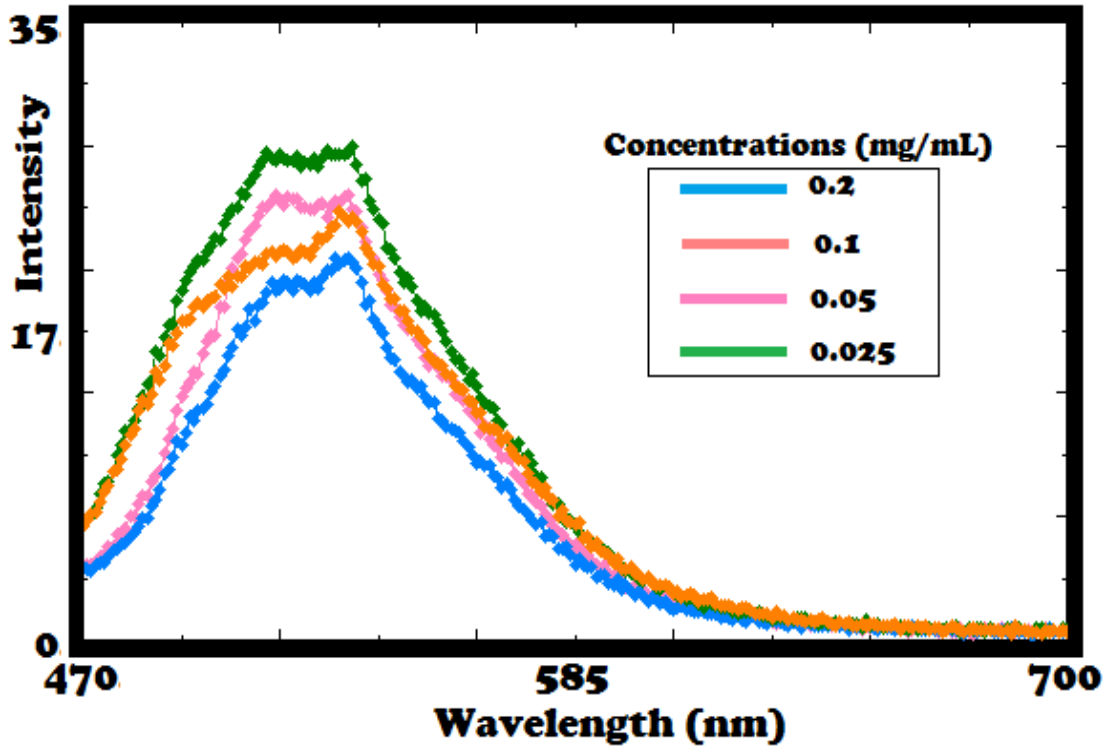
Schiff bazlarının fotolimünesans (PL) spektrumları Şekil 4.18, 4.19, 4.20 ve 4.21’de gösterildi ve bu PL spektrumlarından elde edilen sonuçlar Çizelge 3’te verildi. Schiff bazlarının PL ölçümleri DMF çözücüsünde farklı derişimlerde çözeltileri hazırlanarak gerçekleştirildi. Yapılan tüm analizlerde silit aralığı 3 nm olarak ayarlandı.



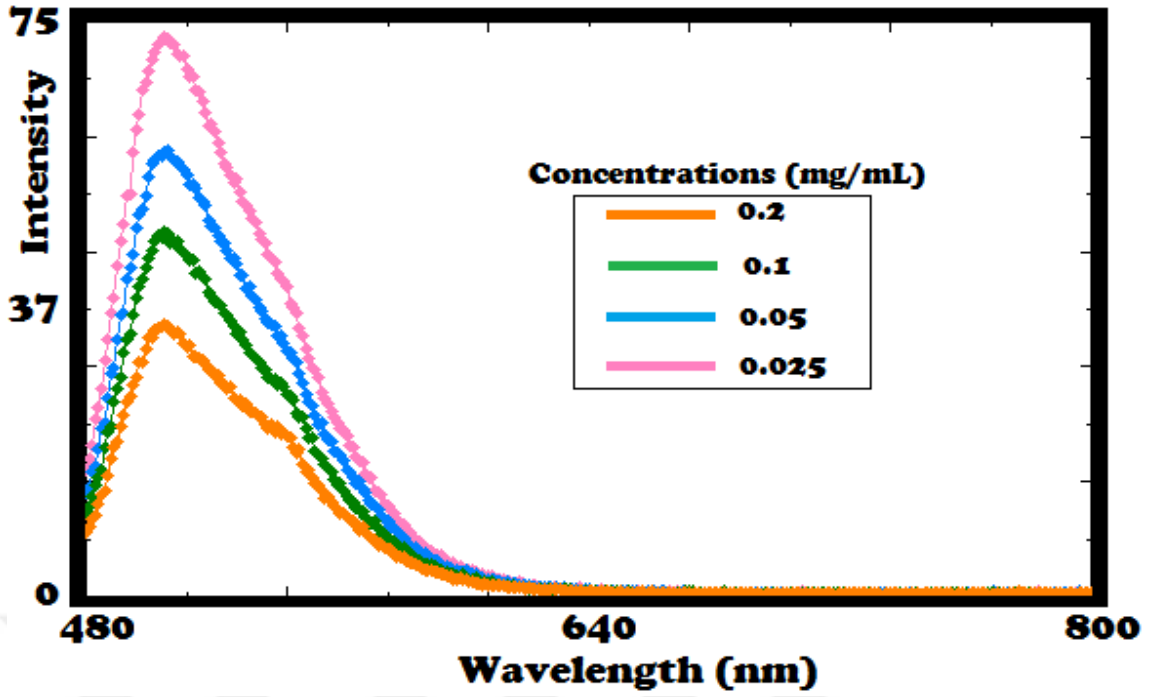
Şekil 4.18. İVATM’inin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları



Şekil 4.19. İVAT'inin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları



Şekil 4.20. VATM'inin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları



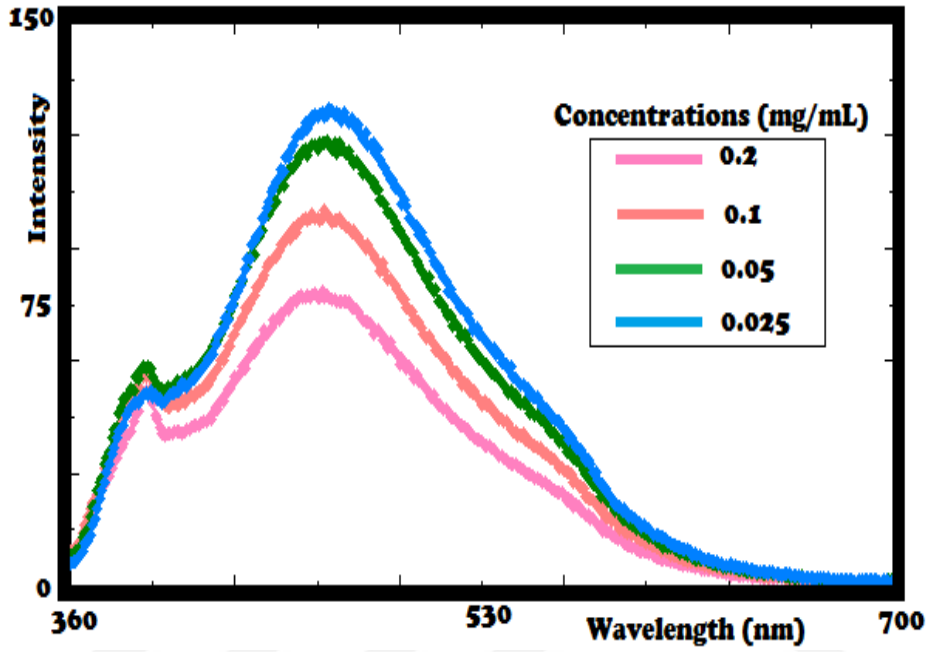
Şekil 4.21. VAT'inin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları

Çizelge 4.3. Monomerlerin derişimlerine bağı λ_{max} (Em) IEm değerleri

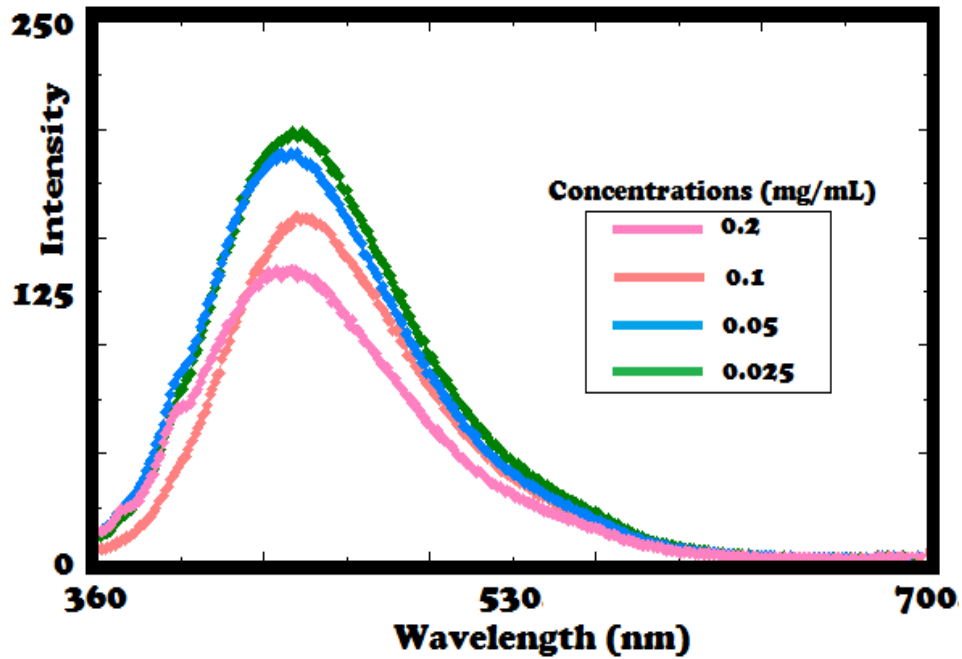
Maddeler	Kons	λ_{max} (Em)	IEm
İVATM	0,2	504	15
İVATM	0,1	504	13
İVATM	0,05	504	12
İVATM	0,025	504	10
İVAT	0,2	528	143
İVAT	0,1	528	140
İVAT	0,05	528	135
İVAT	0,025	528	58
VATM	0,2	532	28
VATM	0,1	532	25
VATM	0,05	532	24
VATM	0,025	532	22
VAT	0,2	505	73
VAT	0,1	505	58
VAT	0,05	505	47
VAT	0,025	505	36

4.2.2.2. Polimerlerin Farklı Konsantrasyonlardaki Floresans Spektrumları

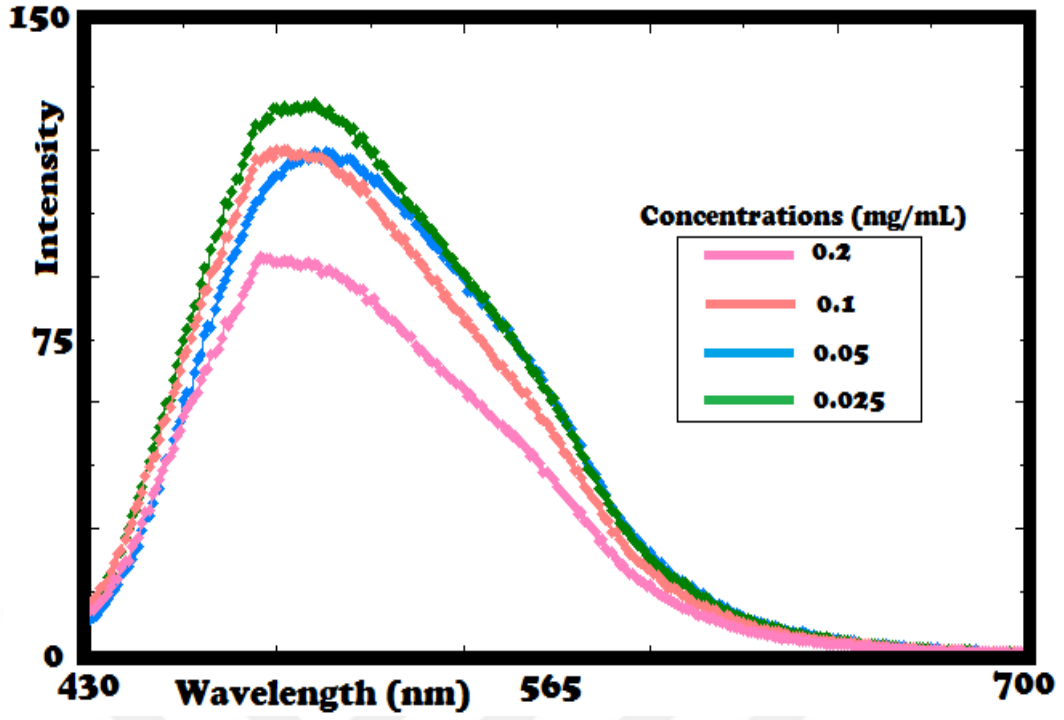
Polimerlerin fotolimünesans (PL) spektrumları Şekil 4.18, 4.19, 4.20 ve 4.21’de gösterildi ve bu PL spektrumlarından elde edilen sonuçlar çizelge 4’te verildi. Polimerlerin PL ölçümleri farklı derişimlerde DMF çözücüsü kullanılarak gerçekleştirildi. Yapılan tüm analizlerde silit aralığı 3 nm olarak ayarlandı.



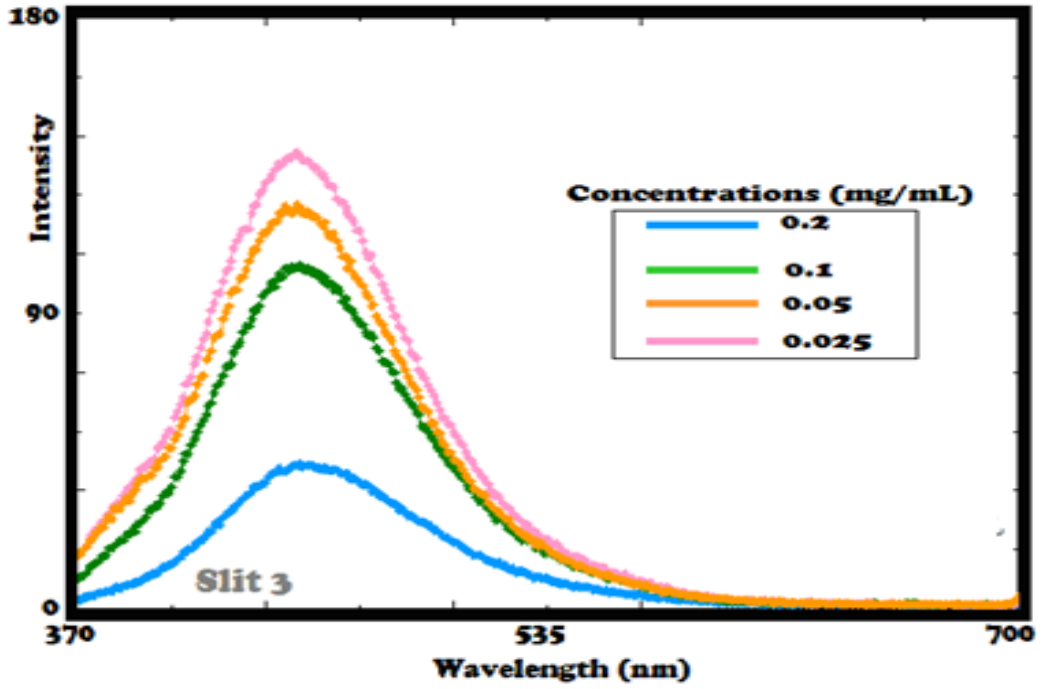
Şekil 4.22. P-İVATM’nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları



Şekil 4.23. P-İVAT’nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları



Şekil 4.24. P-VATM'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları



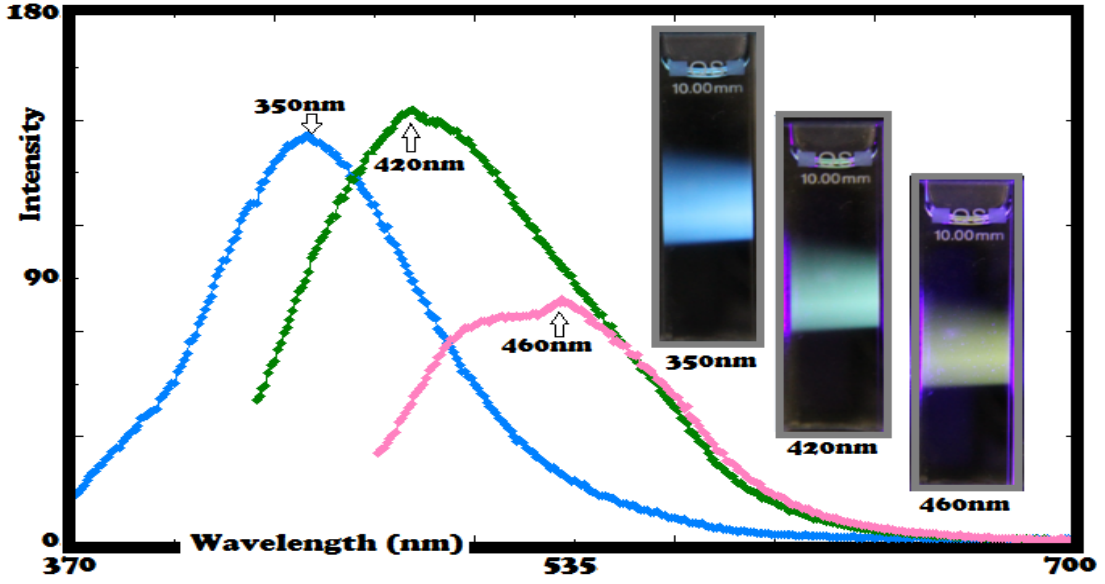
Şekil 4.25. P-VAT'ın farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları

Çizelge 4.4. Polimerlerin derişimlerine bağlı λ_{max} (Em) IEm değerleri

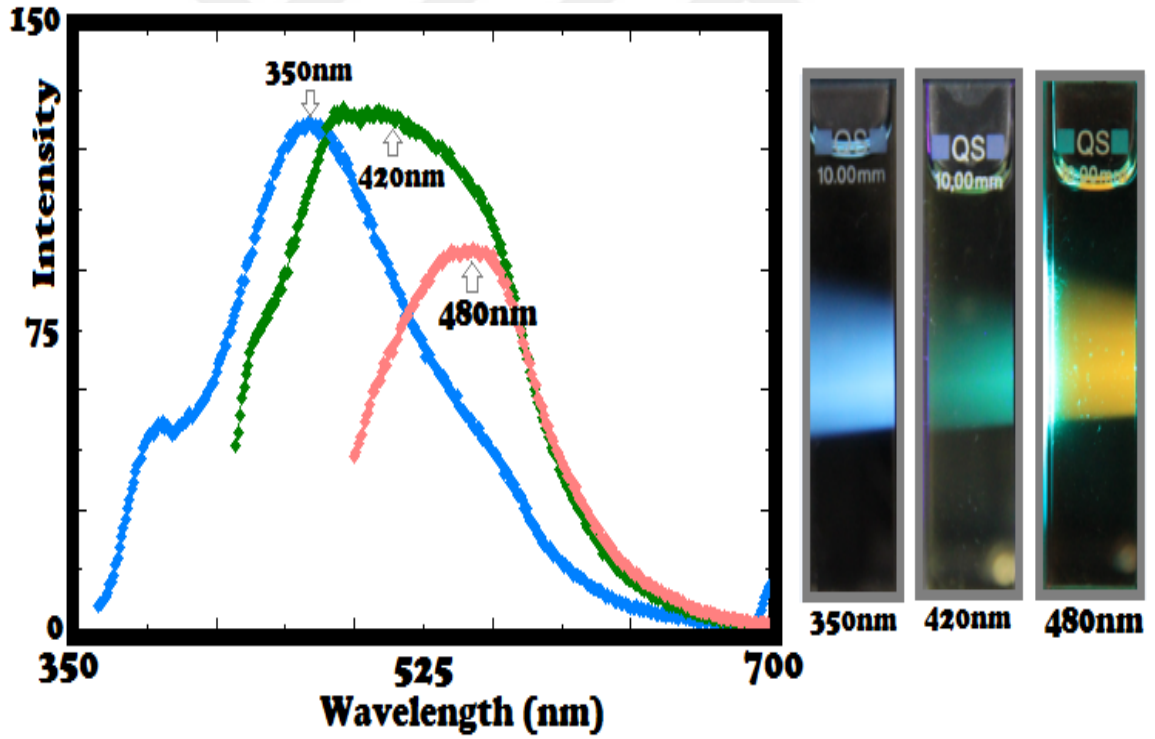
Maddeler	Kons	λ_{max} (Em)	IEm
P-İVATM	0,2	420	148
P-İVATM	0,1	420	136
P-İVATM	0,05	420	130
P-İVATM	0,025	420	128
P-İVAT	0,2	468	126
P-İVAT	0,1	468	118
P-İVAT	0,05	468	100
P-İVAT	0,025	468	77
P-VATM	0,2	441	198
P-VATM	0,1	441	189
P-VATM	0,05	441	159
P-VATM	0,025	441	134
P-VAT	0,2	491	130
P-VAT	0,1	491	121
P-VAT	0,05	491	119
P-VAT	0,025	491	94

4.2.2.3. Polimerlerin Multikromik Özellikleri

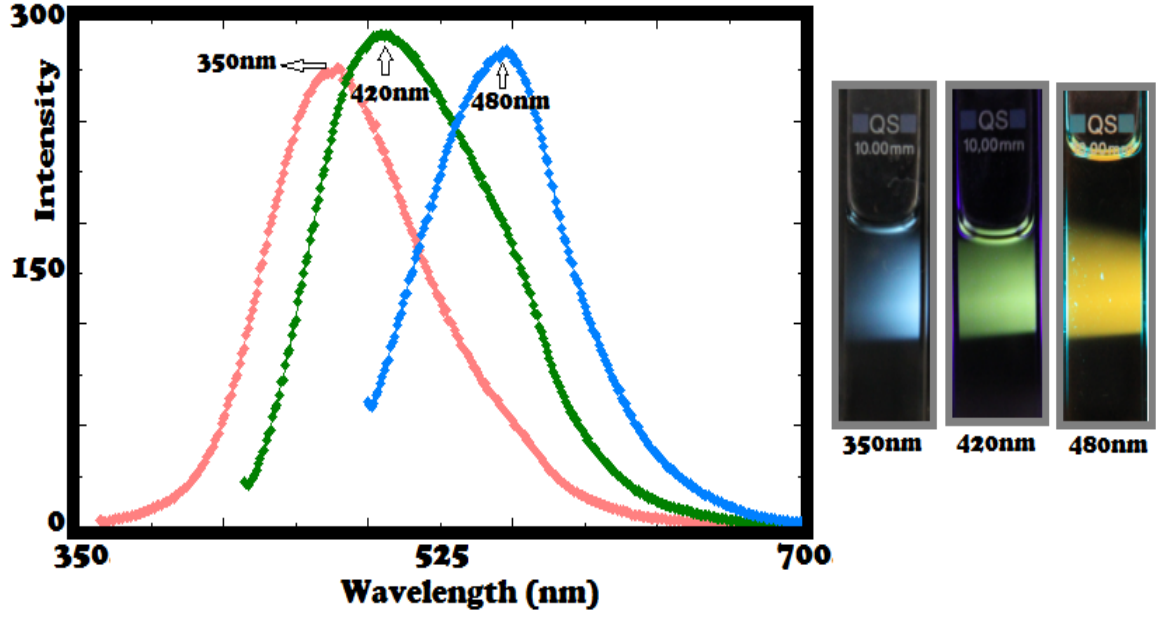
Polimerlerin DMF çözeltisindeki multikromik özellikleri Şekil 4.22, 4.23, 4.24 ve 4.25 de gösterildi. Yapılan tüm analizlerde silit aralığı 3 nm olarak kullanılmıştır. P-İVATM polimeri 350 nm de uyarıldığında mavi, 420 nm de uyarıldığında yeşil ve 460 nm de uyarıldığında ise sarı ışık yaydığı gözlemlendi. P-İVAT polimeri 350 nm de uyarıldığında mavi, 420 nm de uyarıldığında yeşil ve 480 nm de uyarıldığında ise sarı ışık yaydığı gözlemlendi. P-VAT polimeri ise 350 nm de uyarıldığında mavi, 420 nm de uyarıldığında yeşil ve 460 nm de uyarıldığında ise sarı ışık yaydığı gözlemlendi. P-VATM polimeri 350 nm de uyarıldığında mavi, 420 nm de uyarıldığında yeşil ve 460 nm de uyarıldığında sarı ise ışık yaydığı gözlemlendi. Literatürde karbazol birimi içeren poliazometin bileşiminin 300 nm civarında mavi ışık yaydığı gözlemlenmiştir (Yıldırım, 2012).



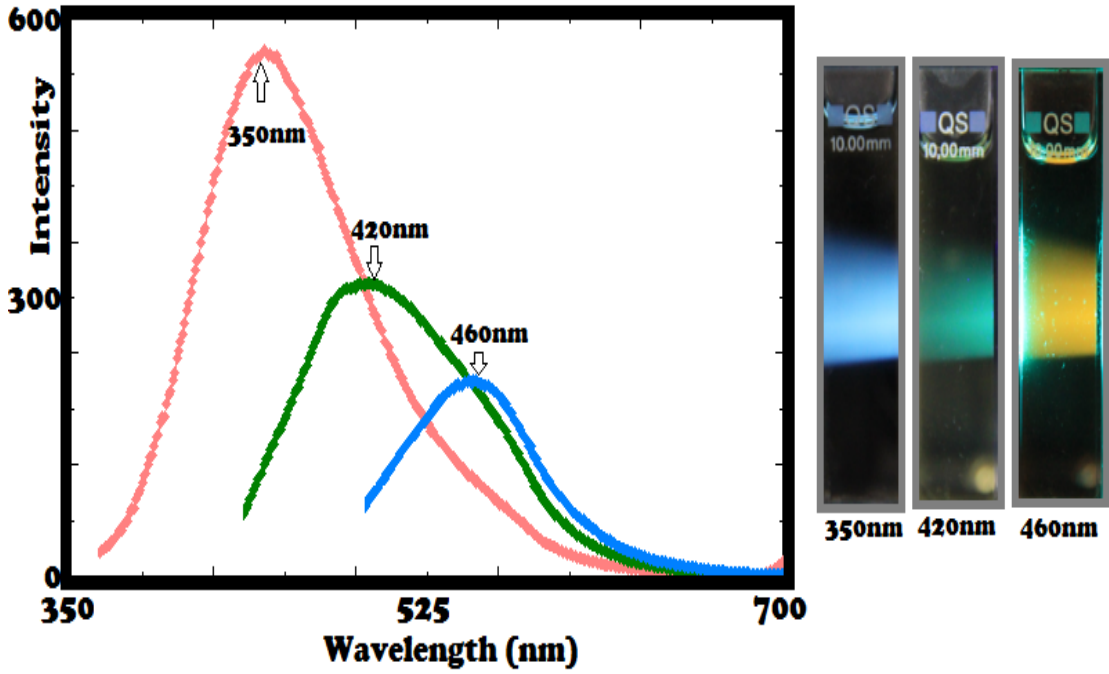
Şekil 4.26. P-İVATM'nin farklı konsantrasyonlardaki PL spektrumları ve 350, 420 ve 460 nm'de uyarıldığında çözeltide görülen renk değişimleri



Şekil 4.27. P-İVAT'ın farklı konsantrasyonlardaki PL spektrumları ve 350, 420 ve 460 nm'de uyarıldığında çözeltide görülen renk değişimleri



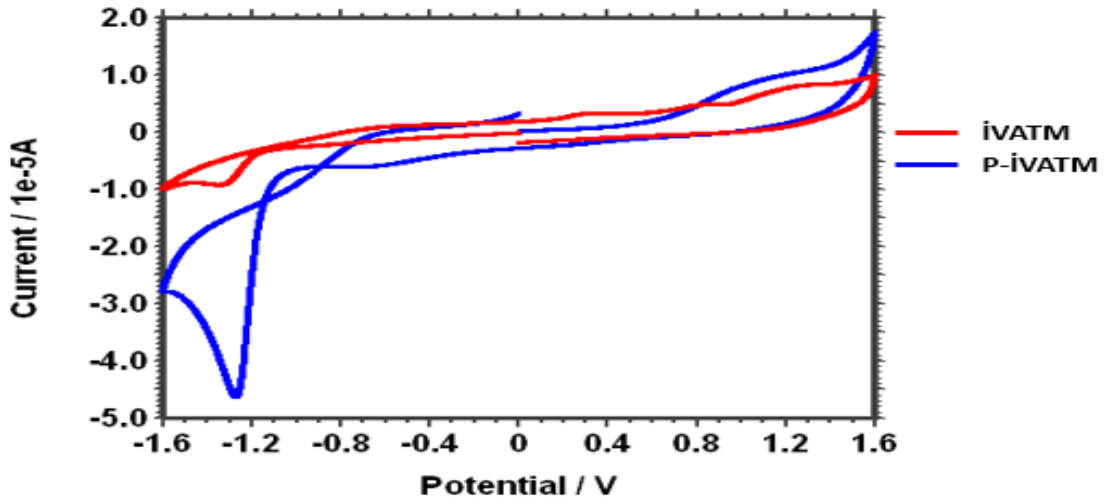
Şekil 4.28. P-VAT'ın farklı konsantrasyonlardaki PL spektrumları ve 350, 420 ve 460 nm'de uyarıldığında çözeltide görülen renk değişimleri



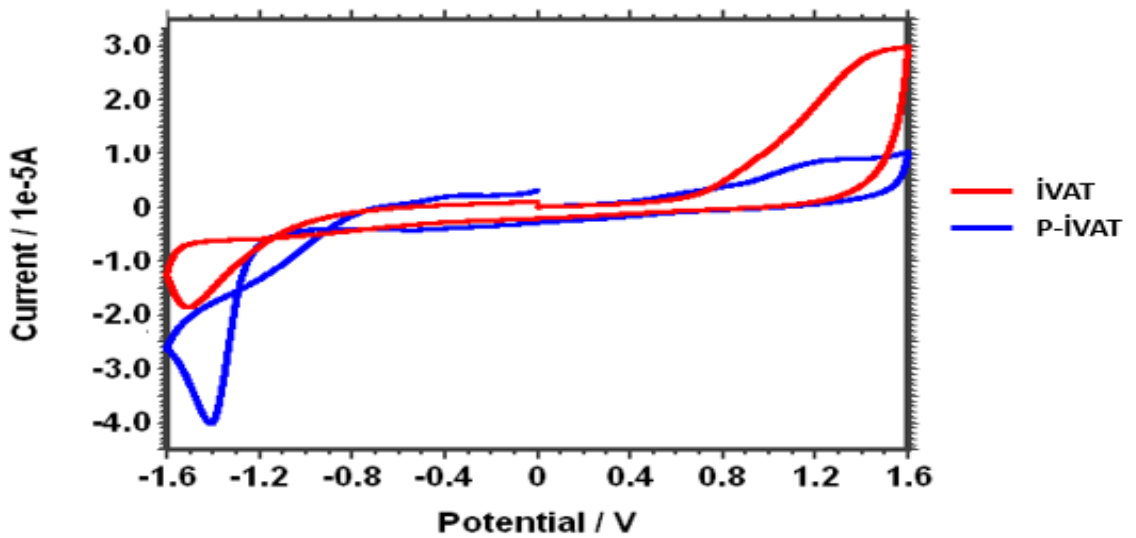
Şekil 4.29. P-VATM'nin farklı konsantrasyonlardaki PL spektrumları ve 350, 420 ve 460 nm'de uyarıldığında çözeltide görülen renk değişimleri

4.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri

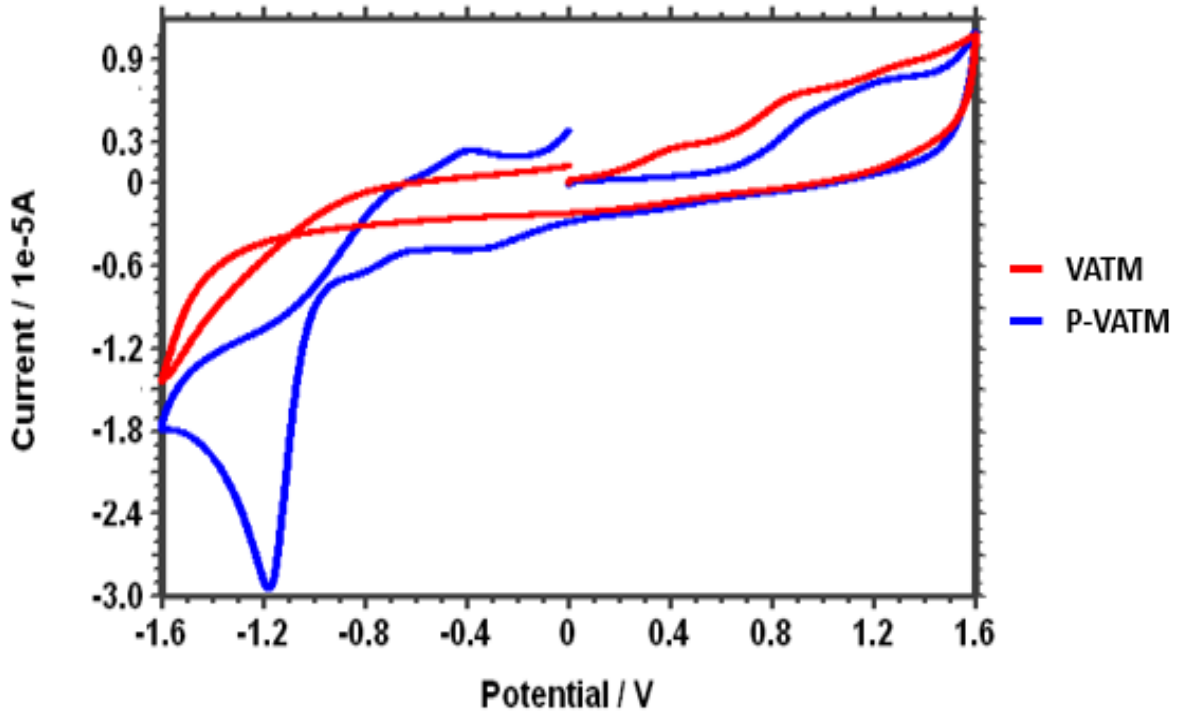
Döngüsel voltometri (CV) yöntemi kullanılarak sentezlenen monomer ve polimerlerin elektrokimyasal özellikleri incelendi. Tüm ölçümlerde TBAPF₆'nın asetonitril ile hazırlanmış 0,1 M'lik çözeltisi kullanıldı. Platin elektrot kullanılarak alınan ölçümler monomer ve polimerleri çakışık olarak Şekil 4.30, 4.31, 4.32 ve 4.33'de verildi. Analizler sonunda elde edilen E_{HOMO}, E_{LUMO} enerji seviyeleri ile elektrokimyasal bant boşluğu (E'_g) ve UV-Vis spektrumlarından hesaplanan optik bant boşluğu (E_g) ile λ_{max} değerleri Çizelge 4.10'da verildi.



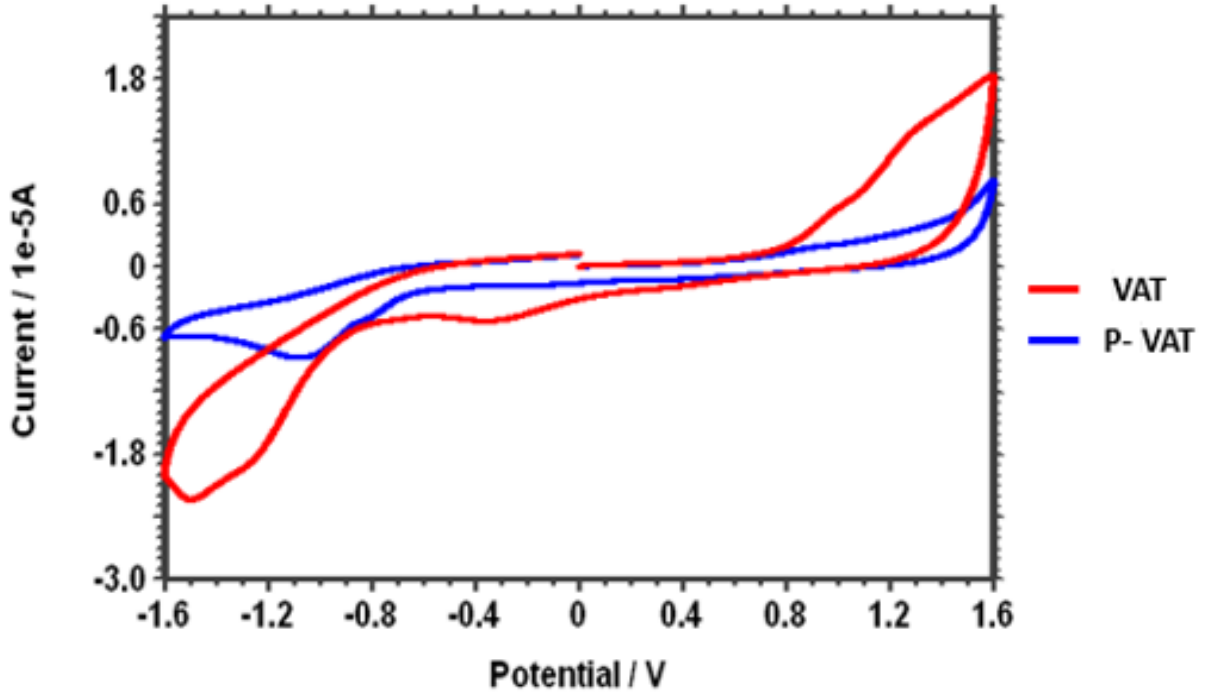
Şekil 4.30. İVATM ve P-İVATM bileşiklerinin CV grafikleri



Şekil 4.31. İVAT ve P-İVAT bileşiklerinin CV grafikleri



Şekil 4.32. VATM ve P-VATM bileşiklerinin CV grafikleri



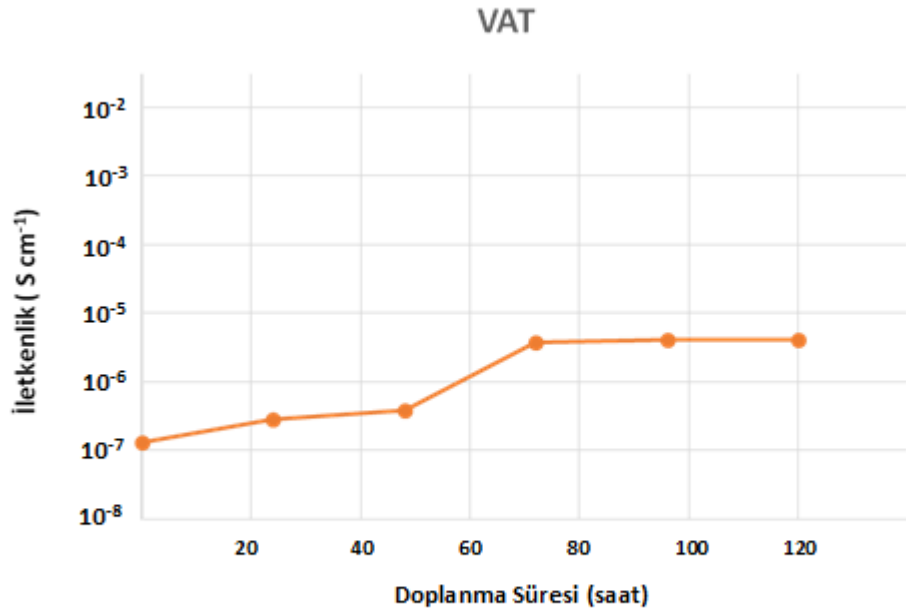
Şekil 4.33. VAT ve P-VAT bileşiklerinin CV grafikleri

Çizelge 4.5. Sentezlenmiş monomer ve polimerlerin optik ve elektrokimyasal değerleri

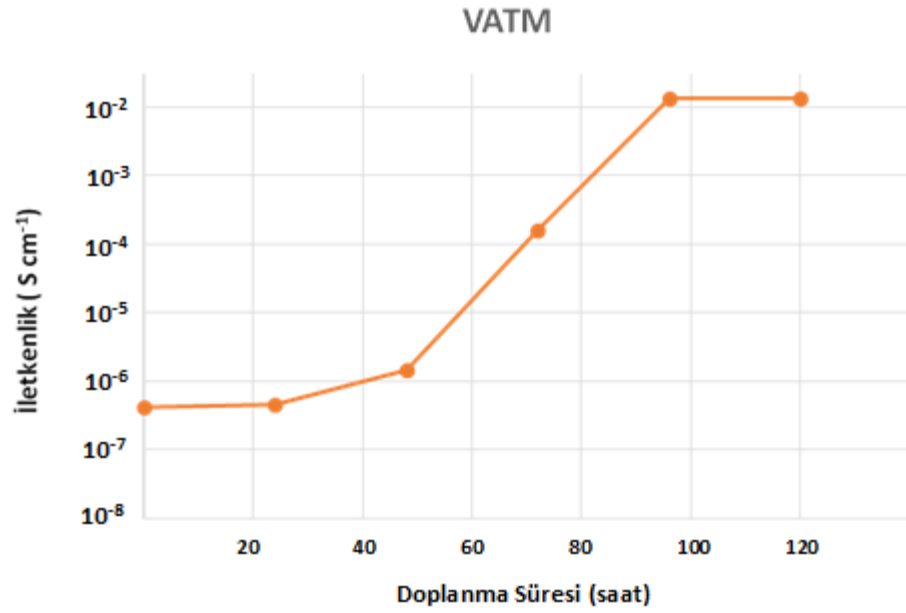
Maddeler	E_g (eV)	λ_{onset} (nm)	LUMO(eV)	HOMO(eV)	E_g^* (eV)
İVATM	2,79	445	-3,07	-5,63	2,56
P-İVAT	2,27	545	-3,11	-5,45	2,25
İVAT	3,14	395	-2,9	-5,68	2,78
P-İVAT	2,82	450	-2,9	-5,58	2,59
VATM	2,76	450	-3,08	-5,79	2,71
P-VATM	2,25	625	-3,21	-5,55	2,10
VAT	2,71	458	-2,91	-5,74	2,68
P-VAT	2,21	560	-3,32	-5,58	2,20

4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin İletkenlik Grafikleri

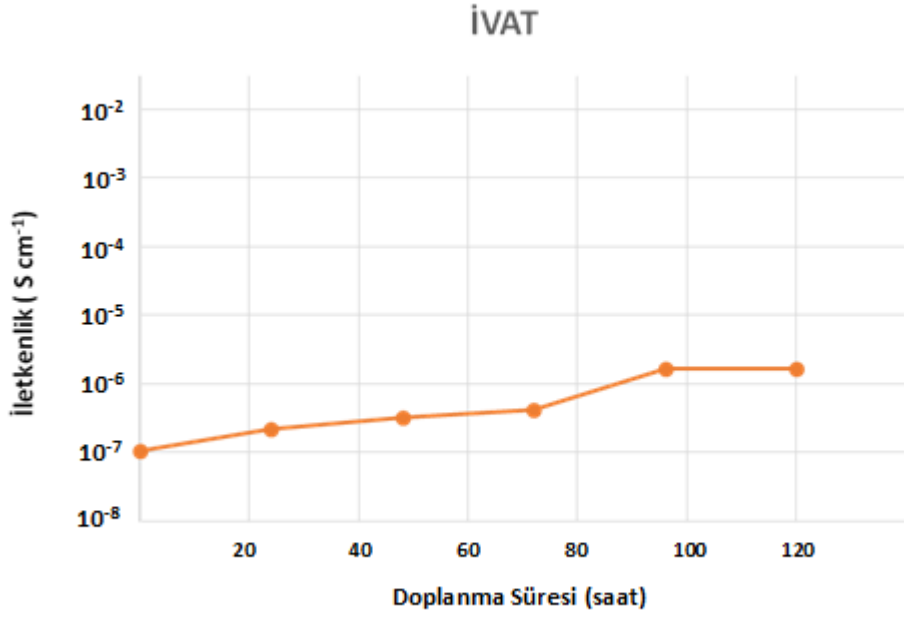
Oksidatif polimerizasyon ile sentezlenen polimerlerin iletkenlik grafikleri Şekil 4.34, 4.35, 4.36, 4.37 ve 4.38’te verildi. Polimerlerin iyot buharında bekletilmeden önceki ve sonraki değerleri belli zaman aralıklarında ölçüldü. P-VAT polimeri ilk haline nazaran 32 kat, P-VAT polimeri ilk haline nazaran ise 3×10^3 kat, P-İVAT polimeri ilk haline nazaran 16 kat, P-İVATM polimeri ise ilk haline nazaran 232 kat artış gösterdiler. Buna göre, P-VATM polimerinin diğerlerine göre daha fazla iletkenlik artışı gösterdiği bulundu. Literatürde aminotiyazol polimerlerinin iyotla doplanmadan önce düşük iletkenliğe sahip olduğu ancak uzun süreli doplanma ile yarı iletken karakterli polimerlere dönüştükleri tespit edilmiştir (Yıldırım, 2012).



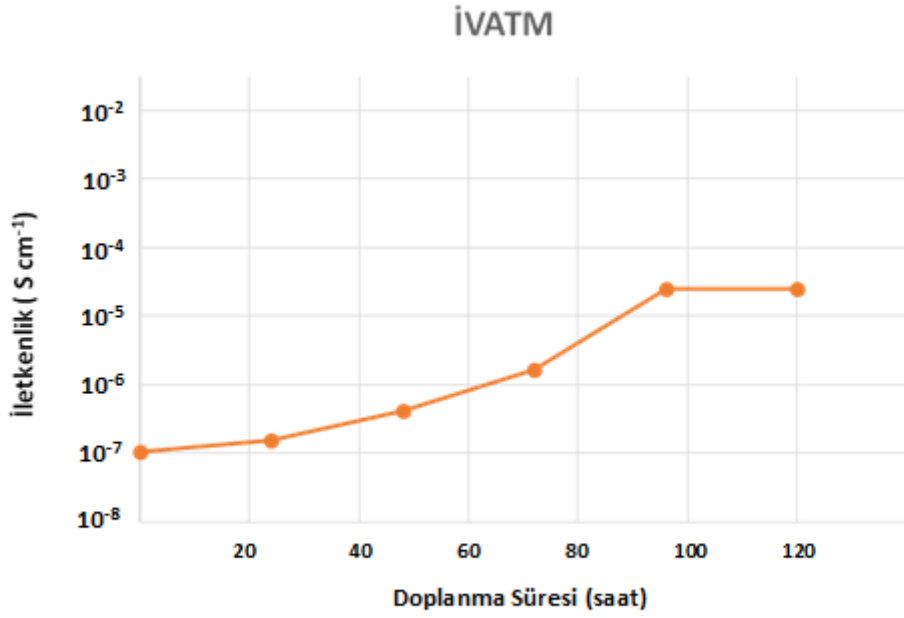
Şekil 4.34. P-VAT Polimerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değişimi



Şekil 4.35. P-VATM Polimerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değişimi



Şekil 4.36. P-İVAT Polimerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değişimi

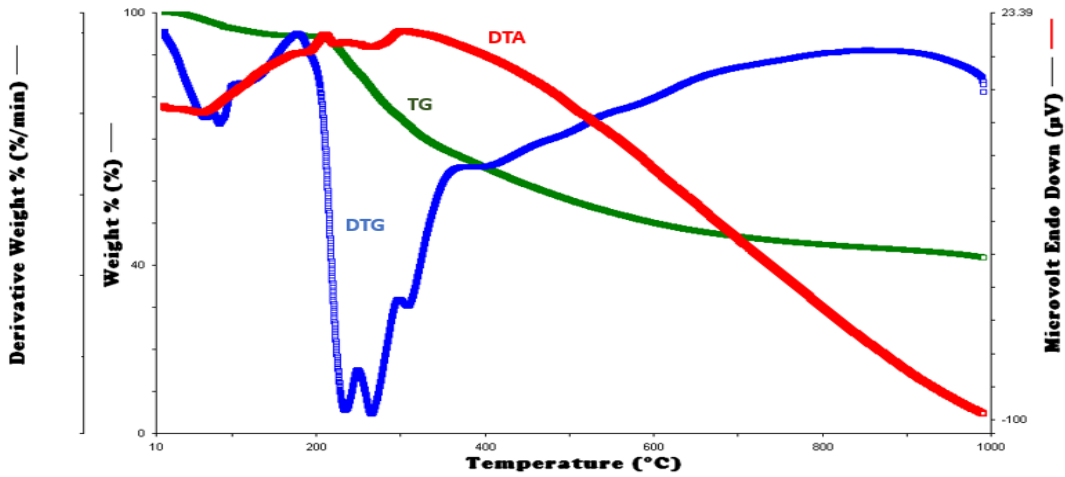


Şekil 4.37. P-İVATM Polimerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değişimi

4.2.5. Sentezlenen Bileşiklerin TG-DTA ve DSC Analizleri

4.2.5.1 İVATM Monomerinin TG-DTA Analizi

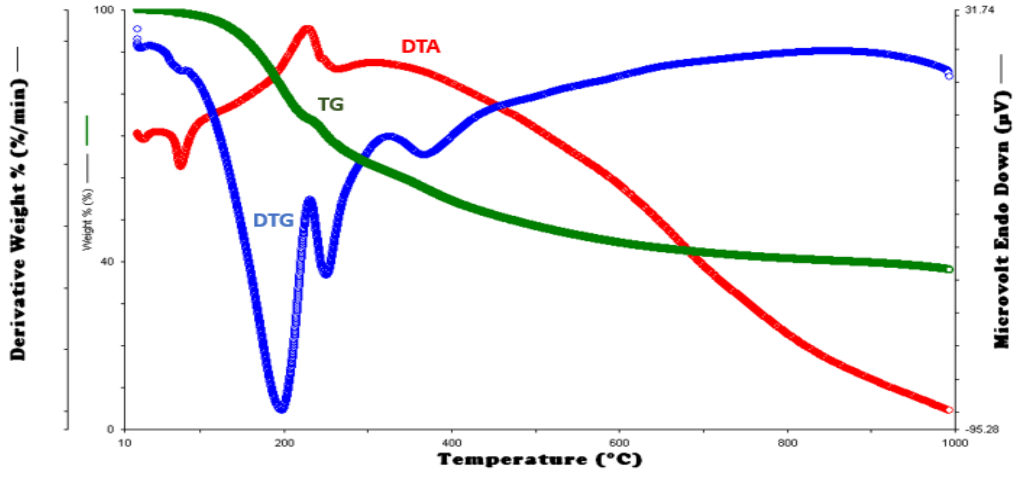
İVATM monomerinin TG-DTA analizi şekil 4.38’de verildi. İVATM’nin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık 216 °C, T_{max} değerleri ise 233 ve 265 °C’de gözlemlendi. %20 ve %50’lik kütle kayıpları sırasıyla 300 ve 786°C’de olduğu belirlendi. 1000 °C’deki kalıntı miktarı %46,88 olarak bulundu. 140°C’ye kadar gözlenen %5,1’lik kayıp ne ve organik çözücünden kaynaklanmaktadır. İVATM monomerinin DTA eğrisinde ekzotermik pik 211°C’de gözlemlendi. DTG eğrisine göre bozunmanın iki basamakta gerçekleştiği gözlemlendi.



Şekil 4.38. İVATM bileşiğine ait termal analiz eğrileri

4.2.5.2. İVAT Monomerinin TG-DTA Analizi

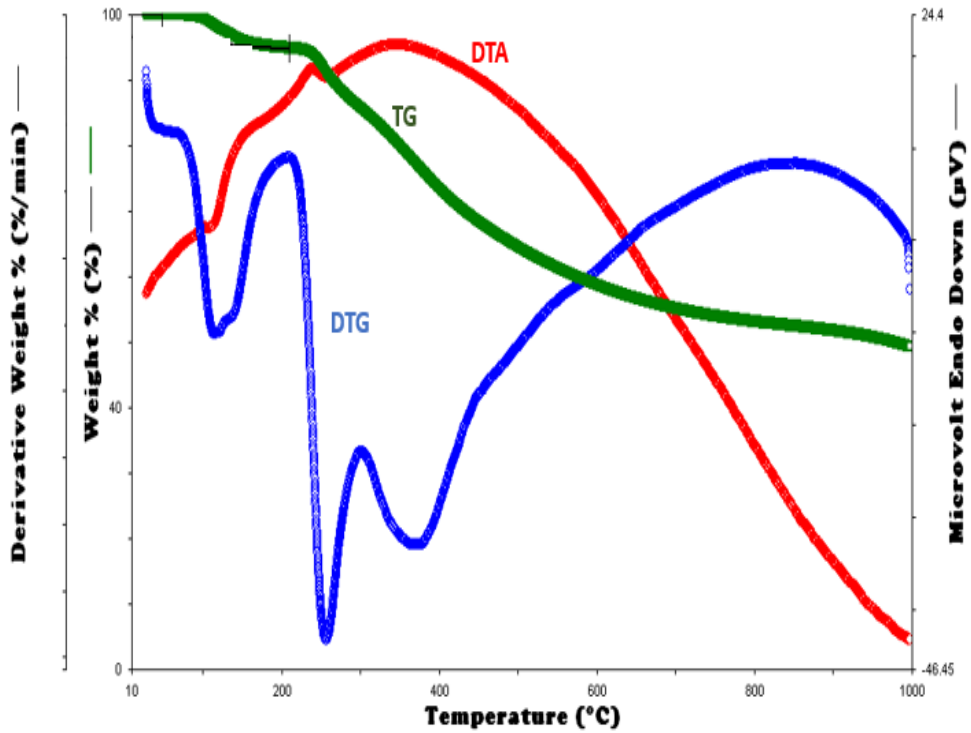
İVAT monomerinin TG-DTA analizi Şekil 4.39’te verilmiştir. İVAT’nın ilk bozunmaya başladığı sıcaklık 147 °C, T_{max} değerleri ise 197,250 ve 369 °C’de gözlemlendi. %20 ve %50’lik kütle kayıpları 205 ve 470 °C’de gerçekleştiği belirlendi. Bileşiğin 1000 °C’deki kalıntı miktarı %38,11 olarak bulundu. İVAT’nın DTA eğrisinde ekzotermik pik 229°C’de gözlemlendi. DTG eğrisine göre bileşiğin bozulmasının bozunmanın iki basamakta gerçekleştiği gözlemlendi.



Şekil 4.39. İVAT bileşiğine ait termal analiz eğrileri

4.2.5.3. VATM Monomerinin TG-DTA Analizi

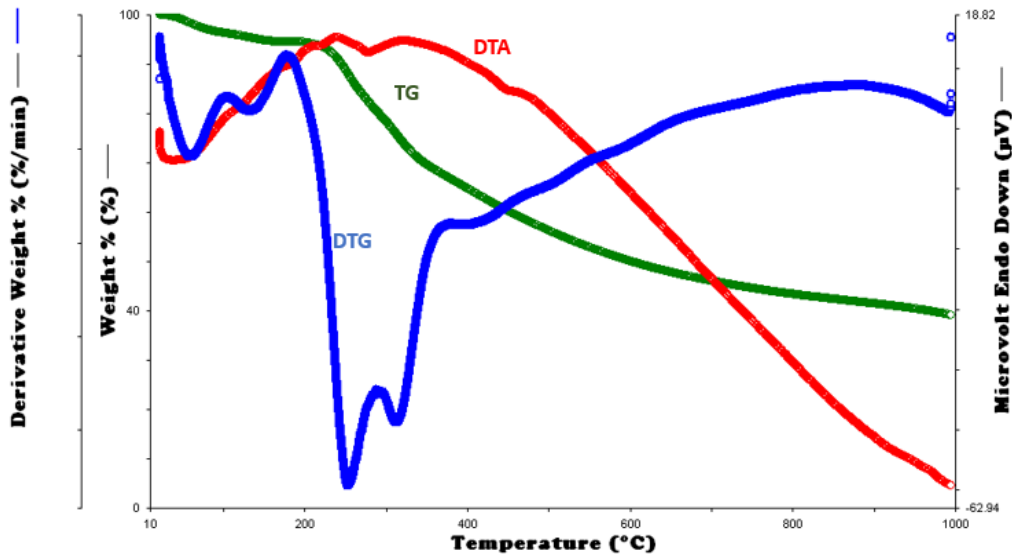
VATM monomerinin TG-DTA analizi şekil 4.40'da verilmiştir. VATM'nın ilk bozunmaya başladığı sıcaklık 222 °C, T_{max} değerlerine ise 252 ve 311 °C'de gözlemlendi. Bileşiğin %20 ve %50'lik kütle kayıpları sırasıyla 318 ve 764 °C'de olduğu belirlendi. Bu monomerin 1000 °C'deki kalıntı miktarı %44,26 olarak bulundu 150°C ye kadar gözlenen % 5,14lik kayıp ne veya organik çözücü kaybına karşılık gelmektedir. DTG eğrine göre bozunmanın iki basamakta gerçekleştiği gözlemlendi.



Şekil 4.40. VATM bileşiğine ait termal analiz eğrileri

4.2.5.4. VAT Monomerinin TG-DTA Analizi

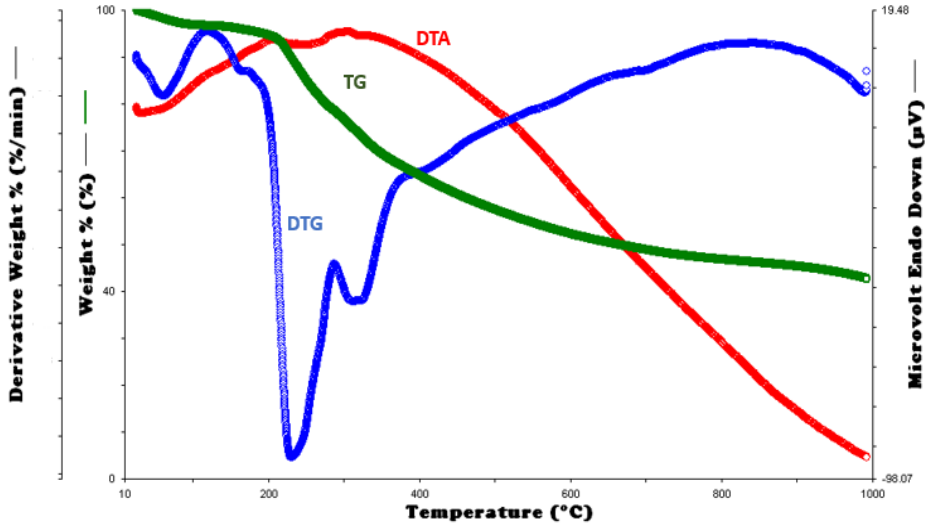
VAT monomerinin TG-DTA analizi Şekil 4.41’de verildi. VAT’ın ilk bozunmaya başladığı sıcaklık 237 °C, T_{max} değerleri ise 255 ve 372 °C’de gözlemlendi. Bileşiğin %20’lik kütle kaybı 380 °C’de olduğu belirlendi. Bu monomerin 1000 °C’deki kalıntı miktarı %53,17’olarak bulundu. 150°C ye kadar gözlenen % 3,9’luk kayıp nem veya organik çözücünün ortamdan uzaklaştırılmasından kaynaklanmaktadır. VAT’nın DTA eğrisinde ekzotermik pik 239°C’de gözlemlendi. DTG eğrisine göre bozunmanın iki basamakta gerçekleştiği gözlemlendi.



Şekil 4.41. VAT bileşiğine ait termal analiz eğrileri

4.2.5.5. P-İVATM Polimerinin TG-DTA ve DSC Analizleri

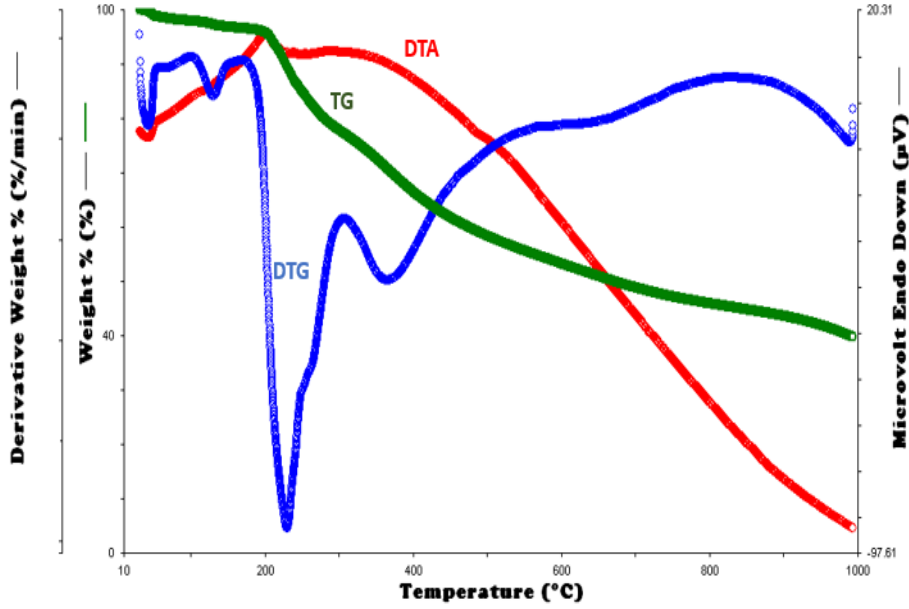
P-İVATM polimerinin TG-DTA analizi Şekil 4.42’de verildi. P-İVATM’nın ilk bozunmaya başladığı sıcaklık 207 °C, T_{max} değerleri ise 230 ve 317 °C de gözlemlendi. Bu bileşiğin %20 ve %50’ lik kütle kayıpları sırasıyla 304 ve 862°C’de olduğu belirlendi. Bu monomerin 1000 °C’deki kalıntı miktarı %46,15 olarak belirlendi. 130oC ye kadar gözlenen % 3,46’lık kayıp nem ve organik çözücünün ortamdan uzaklaştırılmasından kaynaklanmıştır. DTG eğrisine göre, bozunmanın iki basamakta olduğu gözlemlendi. Şekil 4.11 daki DSC eğrisine göre bileşiğin ΔC_p değeri 0,111 J/g°C, T_g değeri ise 140 °C olarak bulundu.



Şekil 4.42. P-İVATM bileşiğine ait termal analiz eğrileri

4.2.5.6. P-İVAT Polimerinin TG-DTA ve DSC Analizleri

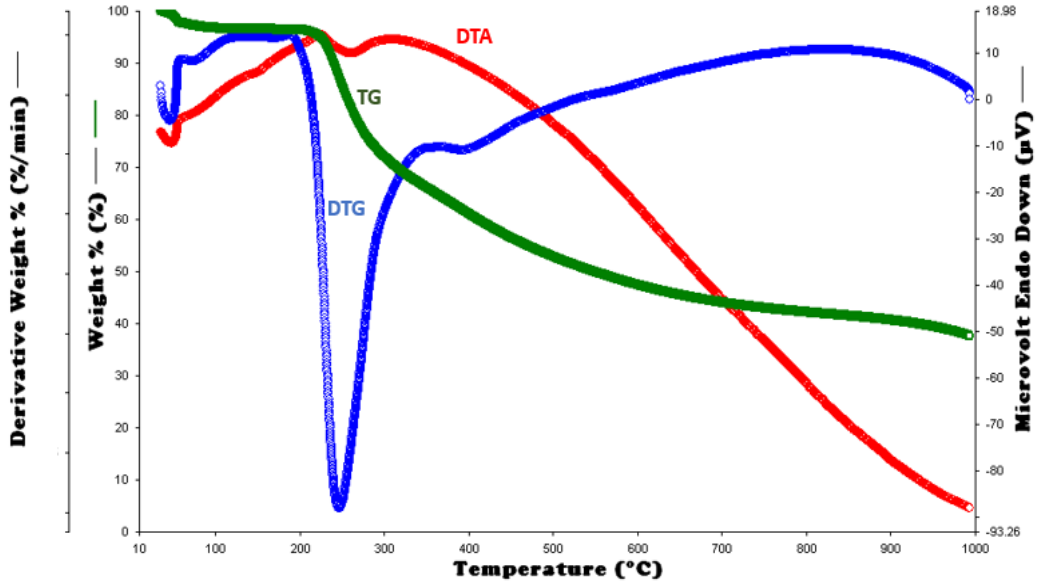
P-İVAT polimerinin TG-DTA analizi Şekil 4.43'te verilmiştir. P-İVAT'nın ilk bozunmaya başladığı sıcaklık 202 °C, T_{max} değerleri ise 229 ve 364 °C'de gözlemlendi. Bu bileşiği %20 ve %50' lik kütle kayıpları sırasıyla 312 ve 770 °C de olduğu belirlendi. Bu polimerin 1000 °C deki kalıntı miktarı %42,78 olarak bulundu. 140°C ye kadar gözlenen % 3,04 lük kayıp ortamda bulunan nemden kaynaklanmaktadır. P-İVAT nın DTA eğrisinde ekzotermik pik 201 °C'de gözlemlendi. DTG eğrisine göre bozunmanın iki basamakta olduğu gözlemlendi. P-İVAT polimerinin DSC eğrisine göre ΔC_p değeri 0,7705 J/g°C Tg değeri ise 174 °C olarak bulundu.



Şekil 4.43. P-IVAT bileşiğine ait termal analiz eğrileri

4.2.5.7. P-VATM Polimerinin TG-DTA ve DSC Analizleri

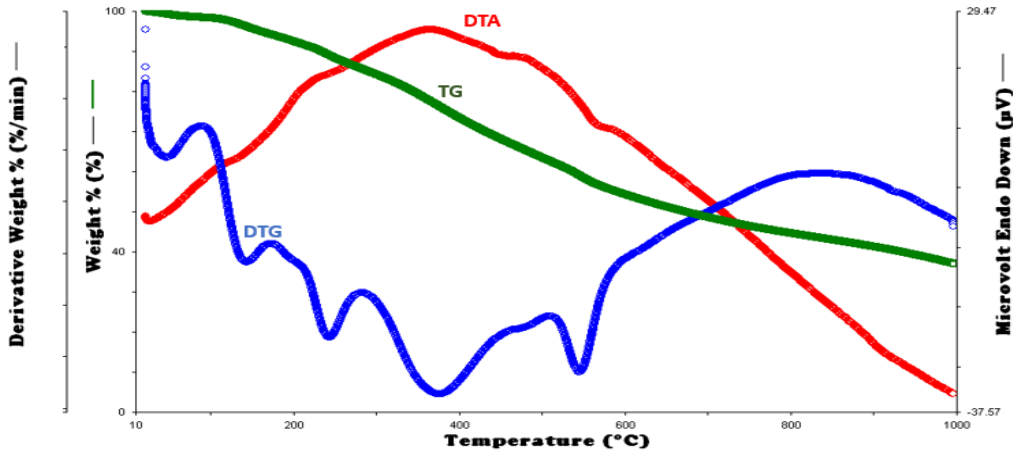
P-VATM polimerinin TG-DTA analizi Şekil 4,44'te verildi. P-VATM bileşiğinin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık 224 °C, T_{max} değerleri ise 244 ve 392 °C'de gözlemlendi. Bu bileşiğin %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 275 ve 610 °C'de gözlemlendiği belirlendi. Polimerin 1000 °C'deki kalıntı miktarı %40,98 olarak bulundu. DTG eğrisine göre bozunmanın iki basamakta olduğu gözlemlendi. 100°C ye kadar gözlenen % 3,32 lik kayıp ortamda bulunan nemin uzaklaşmasında kaynaklanmaktadır. P-VATM polimerinin DSC eğrisine göre ΔC_p değeri 0,079 J/g°C Tg değeri ise 142 °C olarak bulundu.



Şekil 4.44. P-VATM bileşiğine ait termal analiz eğrileri

4.2.5.8. P-VAT Polimerinin TG-DTA ve DSC Analizleri

P-VAT polimerinin TG-DTA analizi Şekil 4.45’de verildi. P-VAT bileşiğinin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık 237 °C, T_{max} değerleri ise 240,373 ve 544 °C’de olarak gözlemlendi. Bu bileşiğin %20 ve %50’lik kütle kayıpları sırasıyla 364 ve 710 °C’de olduğu belirlendi. Bu polimerin 1000 °C’deki kalıntı miktarı %38,94 olarak gözlemlendi. 110°C ye kadar gözlenen % 2’lik kayıp ortamda nemden kaynaklanmaktadır. DTG eğrisine göre bozunmanın üç basamakta olduğu gözlemlendi. VAT polimerinin DSC eğrisine göre ΔC_p değeri 0,182 J/g°C, Tg değeri ise 120 °C olarak bulundu.



Şekil 4.45. P-VAT bileşiğine ait termal analiz eğrileri

Çizelge 4.6. Monomer ve polimerlerin TG-DTA ve DSC analiz sonuçları

Bileşikler	Ton	Tmax(oC)	%20 bozunma sıcaklığı	%50 bozunma sıcaklığı	1000 °C'deki kalıntı miktarı	DTA		DSC	
						Ekzo	Endo	Tg (oC)	ΔCp J/g oC
İVATM	216	233,265	300	786	46,88	211	-	-	-
P- İVATM	207	230,317	304	862	46,15	-	-	140	0,111
İVAT	147	197, 250, 369	205	470	38,11	229	78	-	-
P-İVAT	202	229, 364	312	770	42,78	201	113	174	0,770
VATM	222	252, 311	318	764	44,26	-	-	-	-
P-VATM	254	244, 392	275	610	40,98	-	259	142	0,079
VAT	237	255,372	380	-	53,17	239	-	-	-
P-VAT	237	240,373, 544	364	710	38,94	-	-	120	0,182

4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Çözünürlükleri

Sentezlenen monomer ve polimerlerin çözünme deney sonuçları Çizelge 6'da verildi. Deneyler oda sıcaklığında deney tüplerine 1 mg örnek ve 1 mL çözücü ilavesiyle gerçekleştirildi. Maddeler CHCl₃ haricindeki çözücülerde çözünürken CHCl₃'de tam olarak çözünmedi. Sikloheksan ve toluende ise kısmen çözündü veya da hiç çözünmediler.

Çizelge 4.7. Monomer ve polimerlerin çözünürlük testi sonuçları

Maddeler	MeOH	EtOH	Aseton	CHCl ₃	THF	DMF	DMSO	Sikloheksan	Toluen
İVATM	+	+	+	+	+	+	+	±	±
P-İVATM	+	+	+	±	+	+	+	±	±
İVAT	+	+	+	+	+	+	+	-	-
P-İVAT	+	+	+	±	+	+	+	-	-
VATM	+	+	+	+	+	+	+	±	±
P-VATM	+	+	+	-	+	+	+	±	±
VAT	+	+	+	+	+	+	+	-	-
P-VAT	+	+	+	-	+	+	+	-	-

BÖLÜM 5

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, iki farklı aldehit ile tiyazol birimi içeren imin gruplarından 4 farklı Schiff bazı bileşikleri sentezlendi. Elde Schiff bazları oksidant olarak NaOCl oksidantı varlığında oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polimerlerine dönüştürüldü.

Sentezlenen Schiff bazları ve polimerlerin yapıları UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR yöntemleriyle incelendi. Ayrıca bu bileşiklerin elektrokimyasal, termal, optik ve elektriksel özellikleri incelendi. ¹H-NMR ve FT-IR sonuçları değerlendirildiğinde (CHO) pikinin kaybolması ve CH=N bağının oluşması Schiff bazı bileşiklerinin ve polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Yine FT-IR ölçümlerine göre polimerlerin spektrumlarının monomerlerine nazaran daha yayvanlaşması da polimerlerin oluştuğunu göstermektedir.

Floresans ölçümleri incelendiğinde polimerlerin floresans özelliklerinin monomerlere göre daha yüksek olduğu gözlemlendi. Polimerlerde 350,420 ve 480 nm'de uyarılmalarına bağlı olarak mavi, yeşil ve sarı renk gözlemlendi. Bu özelliklerinden dolayı multikromik malzeme olarak kullanılabilirler düşünülmektedir.

İletkenlik ölçümlerinde ise P-VAT polimerinin doplanma sonrasında yarı iletken özellik gösterdiği görülmektedir. Elektrokimyasal analiz sonuçlarında ise band boşluğunun (E_g) Schiff bazlarında polimerlere göre daha yüksek olduğu gözlemlendi.

Yine UV-Vis spektrumlarında polimerlerin monomerlere göre absorpsiyon sırtlarında kırmızı bölgeye doğru kayma gözlemlendi.

KAYNAKLAR

- Adams R., Bullock J.E. ve Wilson W.C. 1923. Contribution to the Structure of Benzidine. *Journal of American Chemical Society*. 45 (2), 521-527.
- Bilici A., Kaya İ., Doğan F., 2009. Monomer/Polymer Schiff Base Copper (II) Complexes for Catalytic Oxidative Polymerization of 2,2'-Dihydroxybiphenyl. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 47 (12): 2977-2984.
- D'Alelio G.F., Crivello J.V., Schoeing R.K. ve Huemmer T.F., 1967. Polymeric Schiff Bases. I. The Synthesis and Evaluation of Polymeric Schiff Bases Prepared by Schiff Base Exchange Reactions. *J. Macromol. Sci. Chem.*, A1: 1161-1249.
- Demir H.Ö., Kaya İ., Saçak M., 2008. The oxidative polycondensation of 2-[(4-pyridylmethylene)] iminophenol by molecular O₂ in alkaline medium: Synthesis and characterization. *Polymer Bulletin*, 60, 37-48.
- Doğan F., Dilek D., Bilici A. ve Kaya İ., 2011. Oxidative Synthesis of a Novel Polyphenol Having Pendant Schiff Base Group: Synthesis, Characterization, Non-İsothermal Decomposition Kinetics. *Thermochimica Acta*. 518 (1-2): 72-81
- Dubrovskii R. A., Aksiment'eva E. I., 2007. Features of the Oxidative Polymerization of Aminothiazole in the Presence of Iron (III) Chloride. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 43: No: 2.
- Frija M.T.L., Pombeiro J.L.A., Kopylovich N.M., 2016. Coordination Chemistry of Thiazoles, İsothiazoles and Thiadiazoles. *Coordination Chemistry Reviews* 308, 32-55
- Iwan A., Kaczmarczyk B., Janeczek H., Sek D. ve Ostrowski S., 2007. Similarities and differences between azomethines and ketimines: Synthesis, materials characterization and structure of novel imines compounds. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 66: 1030-1041
- Kamacı M., 2010. Alifatik Diizosiyanat Bileşiginden Türetilen Poli(Azometin-Üretan) ların Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi. Türkiye.
- Kaya I., ve Baycan F., 2007. Synthesis, characterization, conductivity, band gap and

- thermal analysis of poly-2-[(4-mercaptophenyl) imino methyl] phenol and some of its polymer–metal complexes. *Synthetic Metals*, 157 (16-17): 659-669.
- Kaya I., Bilici A. ve Saçak M., 2009. New conjugated azomethine oligomers obtained from bis-(hydroxyphenyl) methylenediamine via oxidative polycondensation and their complexes with metals. *Synthetic Metals*, 159: 1414-1421.
- Kaya İ. ve Baycan F., 2007b. Synthesis, characterization conductivity, band gap and thermal analysis of poly-2-[(4-mercaptophenyl)iminomethyl] phenol and some of its polymer-metal complexes. *Synthetic Metals*, 157, (16-17) 659-669.
- Kaya İ. ve Bilici A., 2006. Synthesis, Characterization, Thermal Stability, Conductivity and Band Gap of Oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino] benzoic acid. *Synthetic Metals* 156, 736 -744.
- Kaya İ. ve Yıldırım M., 2009. Synthesis and Characterization of Graft Copolymers of Melamine: Thermal Stability, Electrical Conductivity, and Optical Properties. *Synthetic Metals* 159, 1572–1582.
- Kaya İ., Demir H.Ö., Vilayetoğlu A.R., 2002. The synthesis and characterisation of planar oligophenol with Schiff base substitute. *Synthetic Metals*, 126 (2-3), 183-191.
- Kaya İ., Yıldız M. ve Koyuncu S., 2002. The Synthesis and Characterization of New Oligo (polyether)s with Schiff Base Type. *Synthetic Metals*. 128, 267–272
- Ragimov A.V., Mamedov B.A., Yuseynova S.A., 1983. Oxidation Regularities of Oligooxyarylenesın Alkaline Medium. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A*. 25 (4), 776-780.
- Ragimov A.V., Mamedov B.A. ve Gasanova S.Y., 1997. New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophends. *Polymer*. 43 (4), 343-346.
- Şenol D., 2012. İmin ve Amin Grupları İçeren Aromatik Bileşiklerin Katalitik/Oksidatif Polimerizasyonla Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Çanakkale.
- Solmaz R.; Kardaş G., 2009. Electrochemical synthesis and characterization of poly-2-aminothiazole. *Prog. Org. Coat*, 64, 81–88.
- Tüzün C., 1996. *Organik Kimya* (9. baskı). Palme Yayınevi, Ankara, 545-547

- Yıldırım M.; Kaya I., 2012. A comparative study of aminothiazole-based polymers synthesized chemical oxidative polymerization. Synth. Met. 162, 436–443
- Yıldırım M., 2012. Poli (Aminotiyazol) ve Azometin Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Türkiye.
- Zou H., Wang L., Wang X., Lv Pengfei., Liao Y., 2016. Chemical Oxidative Polymerization of 2-Aminothiazole in Aqueous Solution: Synthesis, Characterization and Kinetics Study. Polymers. 8,407.



ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Elif SOLAK

Doğum Yeri: Gelibolu

Doğum Tarihi: 08.08.1989

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Trakya Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen

Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Ulusal Kongreler:

6.Fiziksel Kimya Kongresi

Bildiri Başlığı: Tiyazol Birimi içeren İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: Kaleseramik Çanakkale Kalebodur Seramik A.Ş. ,2013-

İLETİŞİM

E-posta Adresi: elifkucuk@kale.com.tr