

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
DOKTORA TEZİ

İMİN VE AMİN GRUPLARI İÇEREN AROMATİK BİLEŞİKLERİN
KATALİTİK/OKSİDATİF POLİMERİZASYONLA
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Dilek BAHÇECİ

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **08.02.2012**

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

DİLEK BAHÇECİ tarafından **PROF. DR. İSMET KAYA** yönetiminde hazırlanan “**İMİN VE AMİN GRUPLARI İÇEREN AROMATİK BİLEŞİKLERİN KATALİTİK/OKSİDATİF POLİMERİZASYONLA SENTEZ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

Danışman

Doç. Dr. Osman DAYAN

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Yusuf DİLGİN

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Ruhan BENLİKAYA

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Fatih DOĞAN

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 08/ 02/ 2012

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

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.

Dilek BAHÇECİ

TEŞEKKÜR

Çalışma hayatıma baőladıđım günden beri yanımda olan, benim gibi pek çok öğrenciye yüksek lisans ve doktora yapması için gerekli zemini hazırlayan, maddi ve manevi her türlü desteği sağlayan, bilimselliği ile bana yol gösteren, öğrencisi olmakla kendimi Őanslı saydığım insanlardan biri olarak, tez danıőmanım Prof. Dr. İsmet KAYA'ya teşekkür ederim.

Değerli katkılarıyla çalıőmalarıma destek olan tez izleme komitesi üyeleri Doç. Dr. Yusuf DİLGİN ve Yrd. Doç. Dr. Fatih DOĞAN'a, ayrıca Yrd. Doç. Dr. Ruhan BENLİKAYA ve Doç. Dr. Osman DAYAN'a teşekkür ederim.

Çalıőmalarım sırasında her türlü desteğini benden esirgemeyen çalışma arkadaőım Arş. Gör. Mehmet YILDIRIM'a en içten teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca her noktada bana büyük moral olan, iyiki varsınız diyebileceğim doktora öğrencilerinden Aysel AYDIN ve Kevser TEMİZKAN ile Uzman Dr. Bayram KIZILKAYA ve Arş. Gör. Musa KAMACI'ya teőekkürlerimi sunarım.

Son olarak hayatımı paylaőtıđım eőime, her zaman yanımda olan aileme, özellikle erkek kardeőim Ümit ŞENOL'a teşekkür ederek, tez yazım aőamasında beni sürekli rahatsız eden oğlum'u da unutmuyarak iyiki varsın diyorum.

Dilek BAHÇECİ

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
3,5-DABA	3,5-diaminobenzoik asit
4,4'-DABA	4,4'-diaminobenzanilit
SA	Salisil aldehit
VA	Vanilin
HNA	2-hidroksi-1-naftaldehit
HBA	4-hidroksibenzaldehit
P-NA-2,3-DAP-Fe	Poli-Naftaldehit-2,3-diaminopiridin-Fe kompleksi
3,5-DABAVA	3,5-bis(3-etoksi-4-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit
P-3,5-DABAVA	Poli{3,5-bis(3-etoksi-4-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit}
3,5-DABAHNA	3,5-bis{(2-hidroksinaftalen-1-il)metilenamino}benzoik asit
P-3,5-DABAHNA	Poli{3,5-bis((2-hidroksinaftalen-1-il)metilenamino)benzoik asit}
3,5-DABASA	3,5-bis(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit
P-3,5-DABASA	Poli{3,5-bis(2-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit}
3,5-DABAHBA	3,5-bis(4-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit
P-3,5-DABAHBA	Poli{3,5-bis(4-hidroksibenzilidenamino)benzoik asit}
4,4'-DABASA	4,4'-bis(2-hidroksibenzilidenamino)fenil)benzanilit
P-4,4'-DABASA	Poli{4,4'-bis(2-hidroksibenzilidenamino)fenil)benzanilit}
4,4'-DABAVA	4,4'-bis(4-hidroksi-3-metoksibenzilidenamino)fenil)benzanilit
P-4,4'-DABAVA	Poli{4,4'-bis(4-hidroksi-3-metoksibenzilidenamino)fenil)benzanilit}
4,4'-DABAHBA	4,4'-bis(4-hidroksibenzilidenamino)fenil)benzanilit
P-4,4'-DABAHBA	Poli{4,4'-bis(4-hidroksibenzilidenamino)fenil)benzanilit}
2,5-DABSA	2,5-diaminobenzen sülfonik asit

P-2,5-DABSA	Poli(2,5-diaminobenzen sülfonik asit)
P- <i>o</i> -Tolidin	Poli(<i>o</i> -Tolidin)
2,2'-DTDA	2,2'-ditiyodianilin
P-2,2'-DTDA	Poli(2,2'-ditiyodianilin)
4,4'-DA-2,2'-BFDSA	4,4'-diamino-2,2'-bifenildisülfonik asit
P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA	Poli(4,4'-diamino-2,2'-bifenildisülfonik asit)
3,4-DABA	3,4-diaminobenzoik asit
P-3,4-DABA	Poli(3,4-diaminobenzoik asit)
P-3,5-DABA	Poli(3,5-diaminobenzoik asit)
P-4,4'-DABA	Poli(4,4'-diaminobenzoik asit)
THF	Tetrahidrofüran
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
MeOH	Metanol
MeCN	Asetonitril
FT-IR	Fourier Transform İnfrared 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
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopu)
UV-vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel voltametri)
GCE	Glassy carbon electrode (Camsı karbon elektrot)

HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali)
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali)
PL	Fotoluminesans
FWHM	Full width of half maximum (yarı dalga pik genişliği)
λ_{Em}	Işıma pik dalga boyu
λ_{Ex}	Uyarım pik dalga boyu
λ_{max}	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
I_{Ex}	Uyarım pik şiddeti
I_{Em}	Işıma 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 kütle kaybı sıcaklığı
T_{On}	İlk bozunma sıcaklığı
T_{20}	%20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_{50}	%50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
ΔC_p	Özısı değişimi
PDI	Polidisperslik İndeksi
M_w	Ağırlıkça Ortalama Mol Kütlesi
M_n	Sayıcı Ortalama Mol Kütlesi
SEC	Size Exclusion Chromatography (Büyükölçü Ayrırma Kromatografisi)

HPLC	High Pressure Liquid Chromatography (Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi)
RID	Refractive Index Detector (Kırılma indisi dedektörü)
TG	Termogravimetrik Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DMA	Dinamiksel Mekanik Analiz

ÖZET

İMİN VE AMİN GRUPLARI İÇEREN AROMATİK BİLEŞİKLERİN KATALİTİK/OKSİDATİF POLİMERİZASYONLA SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Dilek BAHÇECİ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

08/ 02/ 2012, 176

Doktora tezi kapsamında yapılan çalışmalar üç aşamada gerçekleştirildi. İlk aşamada, 3,5-diaminobenzoik asit ve 4,4'-diaminobenzanilit'in sırasıyla 4-hidroksi benzaldehit, salisil aldehit, 2-hidroksi-1-naftaldehit ve vanilin ile Schiff bazları sentezlendi. Elde edilen Schiff bazlarının polimerleri, bazik sulu ortamda yükseltgeyici olarak NaOCl oksidantı varlığında oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlendi. İkinci aşamada 3,5-diaminobenzoik asit ve 4,4'-diaminobenzanilit'in ayrı ayrı vanilin ve 4-hidroksi benzaldehit ile sentezlenen Schiff bazlarının polimerleri, katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlendi. Son aşamada 2,5-diaminobenzen sülfonik asit, *o*-tolidin, 2,2'-ditiyodianilin, 4,4'-diamino-2,2'-bifenil sülfonik asit, 3,4-diaminobenzoik asit, 3,5-diaminobenzoik asit, 4,4'-diaminobenzanilit gibi aromatik halkada farklı fonksiyonel grupları içeren aminler, ilk aşamada söz edilen yöntem ile polimerleştirildi. Sentezlenen bu bileşiklerin, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, ortalama mol kütlesi ve yüzey morfolojisi ile yapısal karakterizasyonu, UV-vis ve floresans ölçümleri ile optiksel, CV ile elektrokimyasal davranışları ve TG, DTA, DSC ölçümleri ile termal özellikleri incelendi. Bunların yanısıra sentezlenen Schiff bazı ve polimerlerin farklı organik çözücüler içerisindeki çözünme durumları incelendi.

Anahtar Kelimeler: Poliimin, Schiff bazı, oksidatif polikondenzasyon, katalitik oksidatif polikondenzasyon

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AROMATIC COMPOUNDS CONTAINING IMINE AND AMINE GROUPS VIA CATALYTIC/OXIDATIVE POLYMERISATION

Dilek BAHÇEÇİ

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chair for Chemistry Thesis of Ph. D.

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

08/ 02/ 2012, 176

The studies done within the context of dissertation were carried out in three stages. In the first stage, Schiff base compounds were synthesized with the condensation reactions of 3,5-diaminobenzoic acid and 4,4'-diaminobenzanilit with 4-hydroxybenzaldehyde, salicylaldehyde, 2-hydroxy-1-naftaldehyde, and vanillin. The polymers of the obtained Schiff bases were synthesized in aqueous alkaline medium by oxidative polycondensation method using NaOCl as the oxidant. In the second stage, polyphenol derivatives of some Schiff bases, which were obtained from the reactions of 3,5-diaminobenzoic acid and 4,4'-diaminobenzanilit with vanillin and 4-hydroxy benzaldehyde, were synthesized using the catalytic oxidative polycondensation method. In the last stage the amines such as 2,5-diaminobenzene sulfonic acid, *o*-tolidine, 2,2'-dithiodianiline, 4,4'-diamino-2,2'-biphenyl sulfonic acid, 3,4-diaminobenzoic acid, 3,5-diaminobenzoic acid, 4,4'-diaminobenzanilide which include different functional groups in the aromatic ring were polymerized using the above mentioned method in the first stage. Structural characterizations of the synthesized compounds were carried out by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, average molecular weight, surface morphology, optical properties by UV-vis and fluorescence measurements, electrochemical behaviours with CV, and thermal characterizations by TG, DTA, and DSC measurements. Additionally, the solubilities of the synthesized Schiff bases and the polymers in different organic solvents were investigated.

Keywords: Polyimine, Schiff base, oxidative polycondensation, catalytic oxidative polycondensation

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAV SONUÇ FORMU.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
BÖLÜM 1-GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	4
2.1.Poliiminler.....	4
2.1.1. Poliiminlerin Polikondenzasyon Reaksiyonları	6
2.1.2. İmin Monomerlerinin Kimyasal ve Elektrokimyasal Polimerizasyonu.	9
2.1.3. Poliiminlerin Yapısı.....	10
2.2. Oksidatif Polikondenzasyon Yöntemi ile Sentezlenen Oligofenoller.....	11
2.3. Katalitik Oksidatif Polimerizasyon.....	16
BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM.....	21
3.1. Materyal.....	21
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	21
3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Tekniği.....	21
3.2. Yöntem.....	24
3.2.1. Schiff Bazı Monomerlerinin Sentezi.....	24
3.2.2. Sentezlenen Schiff Bazlarının Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	27
3.2.2.1. Bazık Sulu Ortamda Gerçekleştirilen Polimerizasyon Reaksiyonları.....	27
3.2.2.2. Organik Ortamda Katalitik Oksidatif Polimerizasyon Reaksiyonları.....	33
3.2.3. Diaminlerin Oksidatif Polikondenzasyon Yöntemi İle Polimerleştirilmesi.....	35

BÖLÜM 4- ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	40
4.1. 3,5-DABA ve 4,4'-DABA'nın VA, HNA, SA ve HBA ile Reaksiyonundan Elde Edilen Schiff Bazlarının, Oksidatif Polikondenzasyon Metoduyla Sentezlenen Polimerlerine Ait Analizler.....	40
4.1.1. Yapısal Karakterizasyon.....	40
4.1.1.1. FT-IR Analizleri.....	40
4.1.1.1.1. 3,5-DABAVA ile P-3,5-DABAVA'nın FT-IR Analizi.....	40
4.1.1.1.2. 3,5-DABAHNA ile P-3,5-DABAHNA'nın FT-IR Analizi.....	41
4.1.1.1.3. 3,5-DABASA ile P-3,5-DABASA'nın FT-IR Analizi.....	42
4.1.1.1.4. 3,5-DABAHBA ile P-3,5-DABAHBA'nın FT-IR Analizi.....	43
4.1.1.1.5. 4,4'-DABASA ile P-4,4'-DABASA'nın FT-IR Analizi.....	44
4.1.1.1.6. 4,4'-DABAVA ile P-4,4'-DABAVA'nın FT-IR Analizi.....	45
4.1.1.1.7. 4,4'-DABAHBA ile P-4,4'-DABAHBA'nın FT-IR Analizi.....	46
4.1.1.2. NMR Analizi.....	47
4.1.1.2.1. 3,5-DABAVA ile P-3,5-DABAVA'nın ¹H-NMR Analizi.....	47
4.1.1.2.2. 3,5-DABAHNA ile P-3,5-DABAHNA'nın ¹H-NMR Analizi.....	50
4.1.1.2.3. 3,5-DABASA ile P-3,5-DABASA'nın ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Analizi.....	52
4.1.1.2.4. 3,5-DABAHBA ile P-3,5-DABAHBA'nın ¹H-NMR Analizi.....	55
4.1.1.2.5. 4,4'-DABAVA ile P-4,4'-DABAVA'ya ait ¹H-NMR Analizi.....	58
4.1.1.2.6. 4,4'-DABASA ile P-4,4'-DABASA'ya ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Analizi.....	60
4.1.1.2.7. 4,4'-DABAHBA ile P-4,4'-DABAHBA'ya ait ¹H-NMR Analizi...	63
4.1.1.3. Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri.....	65
4.1.1.4. P-3,5-DABAVA ve P-4,4'-DABAHBA'nın Yüzey Morfolojisi (SEM Görüntüleri).....	68
4.1.2. Sentezlenen Schiff Bazı ve Polimerlerinin Çözünme Durumu.....	69
4.1.3. Optiksel Özellikler.....	71
4.1.3.1. UV-vis Analizleri.....	71
4.1.3.2. Floresans Analizleri.....	73
4.1.4. Elektrokimyasal Özellikler.....	76
4.1.5. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri.....	79
4.1.6. Isısal Analiz.....	81

4.1.6.1. Sentezlenen Schiff Bazları ve Polimerlerinin TG-DTA Analizleri.....	81
4.1.6.1.1. 3,5-DABAHNA ile P-3,5-DABAHNA'nın TG-DTA Analizi.....	81
4.1.6.1.2. 3,5-DABAHBA ile P-3,5-DABAHBA'nın TG-DTA Analizi.....	82
4.1.6.1.3. 3,5-DABASA ile P-3,5-DABASA'nın TG-DTA Analizi.....	82
4.1.6.1.4. 3,5-DABAVA ile P-3,5-DABAVA'nın TG-DTA Analizi.....	82
4.1.6.1.5. 4,4'-DABAHBA ile P-4,4'-DABAHBA'nın TG-DTA Analizi.....	85
4.1.6.1.6. 4,4'-DABASA ile P-4,4'-DABASA'nın TG-DTA Analizi.....	85
4.1.6.1.7. 4,4'-DABAVA ile P-4,4'-DABAVA'nın TG-DTA Analizi.....	85
4.1.6.2. Sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin DSC Analizleri.....	87
4.2. 3,5DABA ile 4,4'DABA'nın VA ve HBA Reaksiyonundan Elde Edilen Schiff Bazlarının, Katalitik Oksidatif Polikondenzasyon Metoduyla Sentezlenen Polimerlerine Ait Analizler.....	90
4.2.1. Yapısal Karakterizasyon.....	90
4.2.1.1. FT-IR Analizleri.....	90
4.2.1.1.1. 3,5-DABAVA ile P-3,5-DABAVA'nın FT-IR Analizi.....	90
4.2.1.1.2. 3,5-DABAHBA ile P-3,5-DABAHBA'nın FT-IR Analizi.....	92
4.2.1.1.3. 4,4'-DABAVA ile P-4,4'-DABAVA'nın FT-IR Analizi.....	94
4.2.1.1.4. 4,4'-DABAHBA ile P-4,4'-DABAHBA'nın FT-IR Analizi.....	96
4.2.1.2. NMR Analizi.....	99
4.2.1.2.1. 3,5-DABAVA ile P-3,5-DABAVA'nın ¹ H-NMR Analizi.....	99
4.2.1.2.2. 3,5-DABAHBA ile P-3,5-DABAHBA'nın ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Analizi.....	101
4.2.1.2.3. 4,4'-DABAVA ile P-4,4'-DABAVA'nın ¹ H-NMR Analizi.....	104
4.2.1.2.4. 4,4'-DABAHBA ile P-4,4'-DABAHBA'nın ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Analizi.....	107
4.2.1.3. Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri.....	110

4.2.1.4. P-3,5-DABAVA ve P-4,4'-DABAVA'nın Yüzey Morfolojisi (SEM Görüntüleri).....	112
4.2.2. Sentezlenen Schiff Bazı ve Polimerlerinin Çözünme Durumu.....	113
4.2.3. Optiksel Özellikler.....	114
4.2.3.1. UV-vis Analizleri.....	114
4.2.3.2. Floresans Analizleri.....	115
4.2.4. Elektrokimyasal Özellikler.....	117
4.2.5. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri.....	119
4.2.6. Isısal Analiz.....	121
4.2.6.1. Schiff bazı monomerleri ve polimerlerinin TG-DTA Analizi.....	121
4.2.6.1.1. 3,5-DABAVA ile P-3,5-DABAVA'nın TG-DTA Analizi.....	121
4.2.6.1.2. 3,5-DABAHBA ile P-3,5-DABAHBA'nın TG-DTA Analizi.....	122
4.2.6.1.3. 4,4'-DABAVA ile P-4,4'-DABAVA'nın TG-DTA Analizi.....	122
4.2.6.1.4. 4,4'-DABAHBA ile P-4,4'-DABAHBA'nın TG-DTA Analizi.....	122
4.2.6.2. Sentezlenen Schiff bazı Polimerlerin DSC Analizi.....	127
4.3. Diaminler ve Oksidatif Polikondenzasyon Metoduyla Sentezlenen Polimerlerine Ait Analizler.....	129
4.3.1. Yapısal Karakterizasyon.....	129
4.3.1.1. FT-IR Analizleri.....	129
4.3.1.1.1. 2,5-DABSA ile P-2,5-DABSA'nın FT-IR Analizi.....	129
4.3.1.1.2. 4,4'-DA-2,2'-BFDSA ile P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA'nın FT-IR Analizi.....	130
4.3.1.1.3. 3,4-DABA ile P-3,4-DABA'nın FT-IR Analizi.....	131
4.3.1.1.4. 3,5-DABA ile P-3,5-DABA'nın FT-IR Analizi.....	132
4.3.1.1.5. <i>o</i> -Tolidin ile P- <i>o</i> -Tolidin'in FT-IR Analizi.....	133
4.3.1.1.6. 2,2'-DTDA ile P-2,2'-DTDA'nın FT-IR Analizi.....	134

4.3.1.1.7. 4,4'-DABA ile P-4,4'-DABA'nın FT-IR Analizi.....	135
4.3.1.2. NMR Analizleri.....	136
4.3.1.2.1. P-2,5-DABSA'nın ¹ H-NMR Analizi.....	136
4.3.1.2.2. P- <i>o</i> -Tolidin'in ¹ H-NMR Analizi.....	137
4.3.1.2.3. P- 2,2'-DTDA'nın ¹ H-NMR Analizi.....	138
4.3.1.2.4. P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA'nın ¹ H-NMR Analizi.....	139
4.3.1.2.5. P-3,4-DABA'nın ¹ H-NMR Analizi.....	140
4.3.1.2.6. P-3,5-DABA'nın ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Analizi.....	141
4.3.1.2.7. P-4,4'-DABA'nın ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR Analizi.....	143
4.3.1.3. Diamin Polimerlerinin Ortalama Mol Kütleleri.....	145
4.3.1.4. P-3,5-DABA ile P-4,4'-DABA'nın Yüzey Morfolojisi (SEM Görüntüleri).....	147
4.3.2. Diaminler ve Polimerlerinin Çözünme Durumu.....	148
4.3.3. Optiksel Özellikler.....	149
4.3.3.1. UV-vis Analizler.....	149
4.3.3.2. Floresans Analizleri.....	151
4.3.4. Elektrokimyasal Özellikler.....	154
4.3.5. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri.....	156
4.3.6. Isısal Analiz.....	158
4.3.6.1. Diaminler ve polimerlerinin TG-DTA Analizi.....	158
4.3.6.1.1. 2,5-DABSA ile P-2,5-DABSA'nın TG-DTA Analizi.....	159
4.3.6.1.2. <i>o</i> -tolidin ile P- <i>o</i> -tolidin'nin'nin TG-DTA Analizi.....	159
4.3.6.1.3. 2,2'-DTDA ile P-2,2'-DTDA'nın TG-DTA Analizi.....	159
4.3.6.1.4. 4,4'-DA-2,2'-BFDSA ile P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA'nın TG-DTA Analizi.....	159
4.3.6.1.5. 3,4-DABA ile P-3,4-DABA'nın TG-DTA Analizi.....	160
4.3.6.1.6. 3,5-DABA ile P-3,5-DABA'nın TG-DTA Analizi.....	160
4.3.6.1.7. 4,4'-DABA ve P-4,4'-DABA'nın TG-DTA Analizi.....	160
4.3.6.2. Diamin Polimerlerinin DSC Analizi.....	163
BÖLÜM 5- SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	166
KAYNAKLAR.....	168
Çizelgeler.....	I
Şekiller.....	III
Özgeçmiş.....	IX

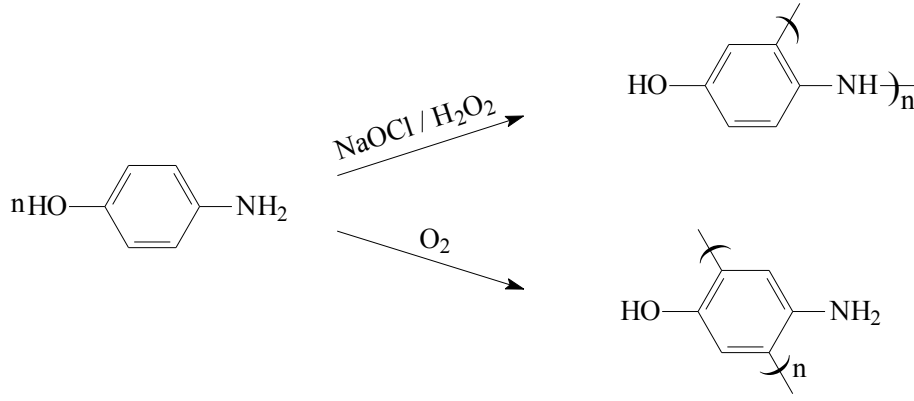
BÖLÜM 1 GİRİŞ

Birbiri ile aromatik halkalarla birleşmiş zincirlerden oluşan poli ve oligofenoller kimyasal reaktiflik, kararlı makro radikallere dönüşme, sıcaklığa dayanıklılık, yarı iletkenlik, paramagnetizma ve tekstil sanayinde boyar madde kullanımı gibi özelliklerinden dolayı polimer kompozitlerin ve yapışkanların hazırlanmasında önemlidirler. Bu nedenle oligofenollerin yeni çeşitlerinin özellikle yapısında NH- ile birlikte diğer fonksiyonlu gruplar içeren üyelerinin sentezi ve araştırılması güncel bir konudur (Grigoras ve ark., 2004).

1960'lı yıllardan beri yürütülen düzenli araştırmalar, konjuge bağlı oligo ve polifenoller ile onların çeşitli türevlerinin hazırlanmasına ve geniş alanlarda kullanılmasına öncü olmuştur. Polifenollerin, yapı birimlerinin birbirleri ile aromatik konjuge bağlarla bağlanmasından ve π elektronlarının zincir boyu kayması sonucu iç enerjileri düşmesinden dolayı büyük kararlılık kazandığı belirtilmiştir. Bu nedenle konjuge bağlı polifenollerden hazırlanan malzemeler, ısıya, radyasyon ve gama ışınlarına karşı dayanıklı olurlar. Bununla birlikte bu tür polifenoller polimerizasyon reaksiyonlarını önleme (inhibitör) ve termostabilizatör özelliklere de sahiptirler.

Yapısında imin grubu içeren (-HC=N-) oligofenoller türevleri birçok akademik ve teknik problemlerin çözülmesinde; etkin katalizörler, yarı iletkenler, sıcaklığa dayanıklı bileşikler, yeni polimer metal komplekslerinin eldesinde, analitik amaçlı olarak ve çevre kirliliğinin önlenmesinde kullanılabilir.

Ragimov ve çalışma grubunun yaptığı bir çalışmada, 2, 3 ve 4-aminofenollerin sulu bazik ortamda NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir (Ragimov ve ark. 1997). Oksitlendiricilerin değiştirilmesi ile farklı yapıya sahip oligoaminofenoller sentezlenmiştir. NaOCl ve H₂O₂ varlığında aminofenollerin oligomer yapılarında birbiri ile benzen halkası ve -NH bağları üzerinden C-C ve C-N-C birleşme şekliyle polimerleştiği saptanmıştır. Hava oksijeni varlığında ise yalnızca benzen halkaları üzerinden polimerleştiği yapılan spektroskopik ölçümler (FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) sonucunda belirlenmiştir (Şekil 1).



Şekil 1. Aminofenolün polimerleşme reaksiyonu.

Son yıllarda oligofenoller ve oligofenollerin Schiff bazı türevli üyelerinin sentezi ve karakterizasyonu Kaya ve arkadaşları tarafından incelenmektedir. Kaya ve arkadaşları yaptığı çalışmalarda, fenol veya naftol grubu içeren monomerleri hava oksijeni, H_2O_2 ve NaOCl gibi yükseltgeyiciler kullanarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla polimerleştirmiş, reaksiyon koşullarının polimerizasyon üzerine etkisi, elde edilen polimerlerin ortalama molekül kütleleri, termal kararlılıkları, elektriksel iletkenlikleri, optik ve elektrokimyasal özellikleri gibi birçok parametreyi içine alan kapsamlı çalışmalar gerçekleştirmişlerdir (Kaya ve ark., 2009).

Oksidatif polikondenzasyon metoduyla imin ($-HC=N-$) grubu içeren oligofenollerin sentezinde, öncelikle ilgili reaktiflerden fenol veya naftol grubu içeren Schiff bazları kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenir, ardından elde edilen ürün sulu bazik (veya bazen asidik) ortamda NaOCl, H_2O_2 ve hava oksijeni gibi oksidantların etkisiyle oligofenol türüne çevrilir. Bu polimerizasyon reaksiyonunun mekanizmasında ilk basamak radikalik başlatıcıların etkisiyle fenoksi anyonu ($Ar-O^-$) fenoksi radikaline ($Ar-O\cdot$) dönüşür. Oluşan fenoksi radikalleri halka içinde *orto* ve *para* pozisyonlara dağılır. Bu konumların boş olması durumunda 3 farklı tür radikal oluşumu gerçekleşir. Oluşan radikallerin birleşiminde fenoksi radikaliyle fenil radikali birleşmişse C-O-C bağlanması, iki fenil radikali birleşmişse C-C bağlanması meydana gelir. Ancak iki fenoksi radikalinin birleşmesi C-O-O-C teorik olarak mümkün gözükse de oluşacak peroksit bağının kararsız yapısı nedeniyle pratikte mümkün değildir.

Poliiminler ve türevlerinin yukarıda anlatılan özellikleri göz önüne alarak yapılan bu çalışmanın amacı şu şekilde özetlenebilir:

Aromatik halkada asit ve anilit grupları içeren diammin bileşikleri ile aromatik aldehytlerin Schiff bazları sentezlendi, sulu ortamda yükseltgeyici etkisiyle polimerlerine dönüştürüldü. Daha sonra sentezlenen bu Schiff bazları kullanılarak ortama katalizör (P-

NA-2,3-DAP-Fe) ve yükseltgeyici ilave edilerek polimerleri sentezlendi. Aromatik halkaya bağlı farklı fonksiyonel grupları içeren aminler, bazik sulu ortamda yükseltgeyici kullanarak polimerleştirildi. Sentezlenen tüm polimerlerin, termal, optiksel, floresans, elektrokimyasal özellikleri incelendi ve elde edilen ürünlerin özellikleri polimerizasyon yöntemleri ve fonksiyonel gruplarındaki farklılıklar açısından karşılaştırıldı.

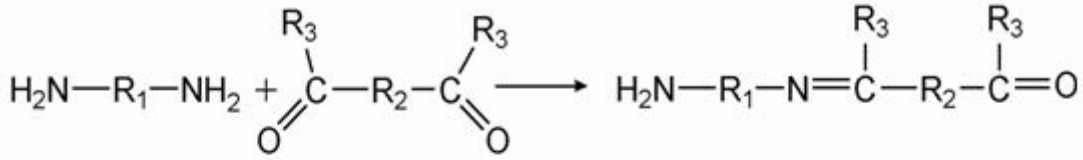
BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1.Poliiminler

Son birkaç yıldır yüksek derecede konjuge zincirler içeren polimerler; elektronik, optoelektronik ve fotonik alanlarda geniş uygulamaları nedeniyle çok dikkat çekmektedir. Poliasetilen, polifenilen, polifenilen vinilenler, polipirol, politiyofen ya da polianilin gibi konjuge sistemler birçok çalışmanın konusunu oluştururken, poliiminler üzerine yapılan çalışmalar daha azdır.

Poliiminler polimerik Schiff bazları olarak bilinirler. Polimerler herhangi bir diammin, dialdehit ya da diketon ile arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenirler. Elde edilen ürün aşağıdaki yapılardan biridir (Şekil 2) (Grigoras ve ark.,1997).

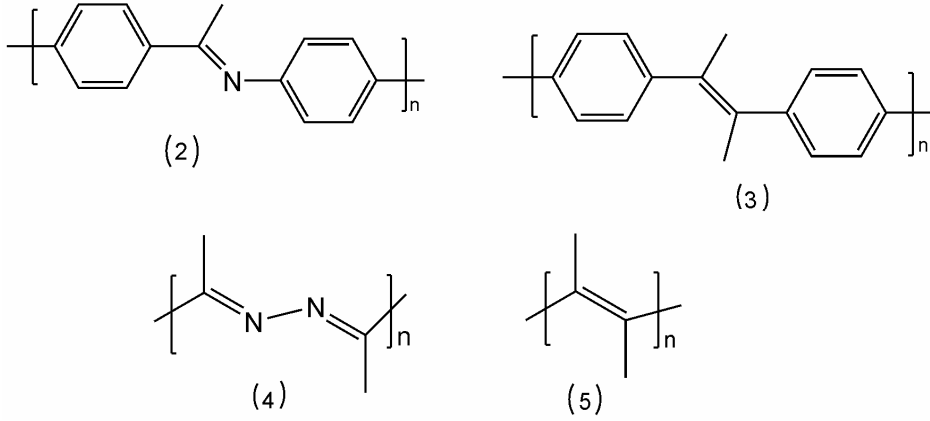


R ₁	R ₂	R ₃	Polimer
Aril veya Alkil	Aril veya Alkil	H	1a
$n = 1$	Aril veya Alkil	H	1b
Aril veya Alkil	Aril veya Alkil	Aril veya Alkil	1c
$n = 1$	Aril veya Alkil	Aril veya Alkil	1d

Şekil 2. Diamin ve dialdehit arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu.

Diamin ve dialdehit bileşiklerinin reaksiyonları sonucunda oluşan polimerler poliazometin (1a) ya da poliazinler (1b) adını alırken, diamin ya da hidrazinle diketon bileşiklerinin reaksiyonu sonucunda oluşanlar poliketamin (1c) ya da poliketazin (1d) adını alır.

İlk azometin örneği Adam ve arkadaşları tarafından 1923'te tereftaldehit ve benzidin ya da *o*-anisidin arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlendi (Adams ve ark., 1923).



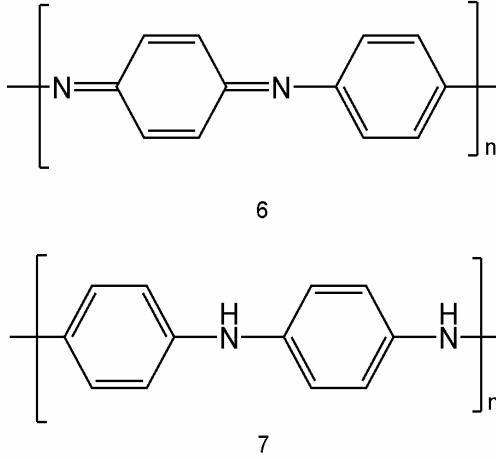
Şekil 3. Aromatik poliazometinler (2), poli(*p*-fenilenvinilen) (3), poliazinler (4), poliasetilenin azot içeren analogu (5).

Steinkopf ve Eger tarafından hidrazin ile erimiş halde tereftaldehit ya da izofitaldehitin reaksiyonu neticesinde çözünmeyen ve erimeyen bir ürün elde etti (Steinkopf ve ark., 1938). Marvel ve arkadaşları ise, hidrazin ve *o*-fenilen diamin içeren aromatik dialdehitlerin çözelti polikondenzasyonu ile poliiminleri sentezlemiş ancak reaksiyon ortamında çözünmemeleri nedeniyle düşük mol kütleli ürünler elde etmişlerdir (Marvel ve ark., 1950,1957,1958,1959). Hava taşıtı uygulamaları için termal olarak kararlı polimerler olan poliiminlerin sentezi D'Alelio ve arkadaşlarının çalışmalarıyla başlayan sistematik araştırmanın konusu olmuştur (D'Alelio ve ark., 1967,1968). Son birkaç yıldır bu polimerlere karşı olan ilgi tekrarlanmıştır. Çünkü gliksal ve hidrazinden sentezlenen poliazinler [PAZ, Şekil 3 (4)] çok iyi iletken polimer olarak bilinen poliasetilenin [Şekil.3 (5)] azot içeren analogu iken, (Skotheim ve ark.,1998) aromatik poliazometinler [Şekil.3 (2)] poli (*p*-fenilenvinilen) [Şekil 3 (3)] ile izoelektroniktir ve elektrolüminesans özelliği araştırılan ilk polimerdir (Burroughes ve ark., 1990). Ayrıca kararsız olan poliasetilene benzemeyen PAZ havada oksitlenmez ve termal olarak kararlıdır.

p-Fenilendiaminle polibenzokinonun polikondenzasyonu ile elde edilen polikinonimin [Şekil 4 (6)] emeraldin bazına benzer yapısal birimler içerir. Emeraldin bazlı polianilin [Şekil 4 (7)] bir formudur. Hatta pernigranilin ile benzer yapıdadır. Polianilin tamamen oksitlenmiş (yükseltgenmiş) formudur (Hsieh ve ark., 1996).

Poliiminler, dikkate değer termal kararlılığa, yüksek dayanıklılığa ve yüksek modülüs'e (elastik) sahip yüksek performansta lif ve film oluşturan polimerler (Millaud ve ark., 1979; Yang, 1989) olmalarının yanı sıra aynı zamanda şelat oluşturabilme, doğrusal olmayan optik özellikler (Yang ve ark., 1991) ve yarı iletken özellikleriyle

(Saegusa ve ark., 1990; Patel ve ark., 1982) elektronik malzemeler olmaları nedeniyle çok fazla dikkat çekmektedirler. Aynı zamanda bu polimerlerin bir kaçı ısıtmayla ya da çözeltide mezo-fazlar oluşturabilirler (Barbera ve ark., 1992; Millaud ve ark., 1979-1978) fakat yüksek erime sıcaklıkları ve düşük çözünürlükleri onların karakterizasyonunu ve işlenmesini zorlaştırır.



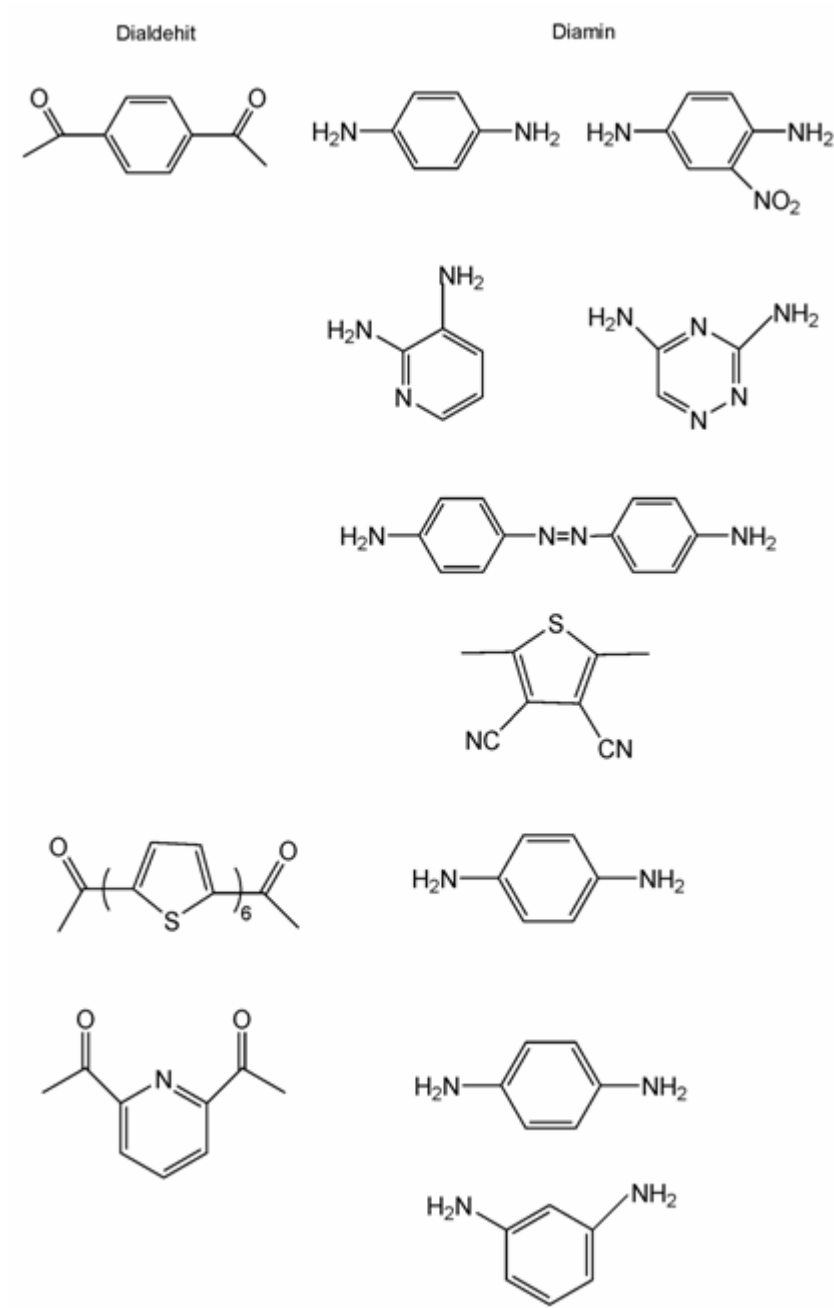
Şekil 4. Polikinoninin emeraldin (6), polianilin emeraldin formu (7)

2.1.1. Poliiminlerin Polikondenzasyon Reaksiyonları

Poliiminler (PI) türevleri genellikle (diamin ya da dikarbonil bileşikleri) basit katı hal ya da çözelti kondenzasyonu ile sentezlenmektedirler. PI'lerin sentezinde kullanılan temel diamin ve dikarbonil bileşiklerinin yapısı Şekil 5'de gösterilmiştir.

Polikondenzasyon reaksiyonu, eriyik ortamda ya da uygun bir çözücü ve katalizörün kullanıldığı çözeltide yapılabilir. Monomerlerin eriyik ortamdaki kondenzasyonunu kontrol etmek zordur ve istenmeyen ürünlere yol açan yan reaksiyonlar verirler. PI'lerin Lewis asiti varlığında metanol, etanol ya da suyun kullanıldığı çözelti polikondenzasyonu ile sentezi sonucunda, kurulan denge nedeniyle düşük verim elde edilir. Bu nedenle azeotropik destilasyonla polikondenzasyonda oluşan suyun uzaklaştırılmasını sağlayacak benzen ve toluen gibi başka çözücüler kullanılmıştır. Suyun azeotropik destilasyonu kondenzasyon reaksiyonunu hızlandırır, verimi artırır fakat polikondenzasyon derecesini önemli derecede arttırmaz. Çünkü reaksiyon ortamında poliiminler düşük çözünürlüğü nedeniyle, polikondenzasyon reaksiyonu sırasında çözeltinin dışında çökerler. Bu polimerlerin daha iyi çözüldüğü THF, DMAc, DMF, NMP, DMSO ya da HMPA gibi polar aprotik çözücüler ya da *m*-krezol ya da *p*-klorofenil gibi protik çözücüler kullanıldığında daha iyi sonuçlar elde edilmektedir. Daha

yüksek mol kütlesine sahip polimerler elde etmek için polikondenzasyon sistemine kalsiyum klorür ya da lityum klorür eklenebilir. Bu tuzlar polikondenzasyon sisteminde büyüyen makromoleküler zincirin çözünürlüğünü iyileştirmek ve daha yüksek polikondenzasyon derecesi elde edilene kadar onu çözeltide tutmak için kullanılır. Ayrıca, CaCl_2 aynı zamanda reaksiyonda açığa çıkan suyun absorplanması için nem çekici madde olarak kullanılır. Böylece oluşan denge polimerin oluşumunu destekler. CaCl_2 yerine P_2O_5 de kullanılabilir Polikondenzasyon polimerleri genellikle az miktarda asit (HCl , H_2SO_4 , CH_3COOH , CF_3COOH , p-toluensülfonik asit) ya da ZnCl_2 gibi tuz kullanılabilir. Fakat tuz dopant olarak davranabilen kalıntılar bırakabilir. Şimdiye kadar ki çalışmalarda belirtilen viskozite ve mol kütlesi verileri, çözelti polikondenzasyonu ile hazırlanan çoğu aromatik PI'lerin sayıca ortalama mol kütlesinin 500-2000 g/mol aralığında olduğunu göstermektedir. PI'lerin sentezi için oldukça iyi sonuçlar 200°C 'de *m*-krezol ortamında elde edilebilir. Çünkü bu polimerler kondenzasyon boyunca çözeltide kalırlar. Bu durumda 5000-25000 aralığı içinde mol kütlesi elde edilebilir (Krassing ve ark., 1956).



Şekil 5. Dialdehit ve diamin bileşiklerinden sentezlenen poliiminler.

Diaminlerin dikarbonil türevleriyle polikondenzasyonda başlangıçtaki adım, karbonil bağına amin grubunun nükleofilik saldırması, ardından tetrahedral ara ürünün dehidratasyonudur. Bu nedenle, reaksiyon hızı diaminin nükleofilliği ve karbonil bileşiğinin elektrofilliğine bağlıdır. Genel bir kural olarak, diamin türevlerinin reaktivitesi bazlıklarına göre: hidrazin > alifatik diamin > aromatik diamin şeklinde azalırken, bis-karbonil bileşiklerinde ise dialdehit > diketon > kinon şeklinde değişmektedir. Kinonların polikondenzasyonu için daha özel koşullar gerekirken,

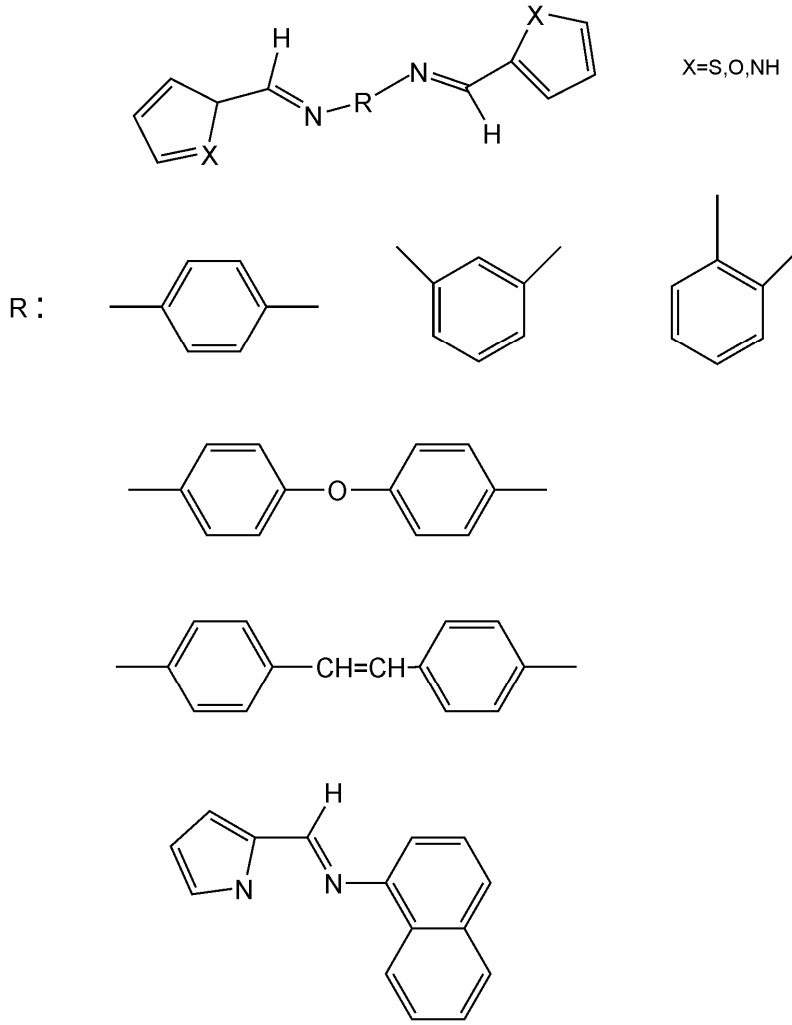
aromatik dialdehitlerle alifatik aminlerin kondenzasyonu oldukça ekzotermik reaksiyondur ve çözeltide hızlı bir şekilde ilerler (Krassig ve ark., 1956; Suematsu ve ark.,1983).

Kimyasal buhar depozisyon (biriktirme) polimerizasyon tekniği, tereftaldehit ve *p*-fenilendiamin veya hidrazinden yola çıkarak poliazometinleri ve poliketominleri elde etmek için kullanılmıştır. Yeni uygulamalar için ince filmler elde edilebildiği için bu metot oldukça ilginçtir (Weaver ve ark., 1996; McElvain ve ark.,1998).

2.1.2. İmin Monomerlerinin Kimyasal ve Elektrokimyasal Polimerizasyonu

Ana zincirinde azometin ya da azin bağlantısıyla aralıklı olarak dizilen, pirol, tiyofen, furan, naftalin gibi aromatik halkalar içeren monomerlerin kimyasal ya da elektrokimyasal oksidasyonu PI'lerin sentezi için diğer bir metottur Bu metot Scholl reaksiyonuna dayanır ve katyonik radikallere aromatik halkanın tek elektron transferi ile yükseltgenmesini, ardından iki protonun eliminasyonu ile radikal uçlara onların bağlanmasını içerir. Bu yükseltgenme kimyasal ya da elektrokimyasal prosedürlerle fark edilebilir. Elektrokimyasal metotla oluşturulan aktif türlerin avantajı, başlama hızının ve aktif merkezlerin konsantrasyonunun kontrol edilmesini sağlamasıdır. Bu polimerizasyon tekniği basit ve hızlıdır. Galvanostatik, potansiyostatik ve döngüsel voltametri şartları altında uygulanabilir. Bu polimerler, film olarak istenilen kalınlıkta elektrot yüzeyindeki monomer çözeltisinden, çökeleklerden ya da reaksiyon ortamındaki çözünebilen ürünlerden elde edilebilir (Dubitsky ve ark., 1993; Destri ve ark., 1995; Tanaka ve ark., 1985).

Azometin bağlantıları içeren monomerlerin kimyasal polimerizasyonu, birkaç anorganik oksidant [(NH₄)₂S₂O₈, FeCl₃.xH₂O(x<6), Cu(ClO₄)₂, susuz FeCl₃] kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İlk iki oksidant düşük yükseltgenme potansiyeline (Ag/Ag⁺ elektroduna karşı yaklaşık 0.8 ev) sahip olduğu için sadece pirol monomerlerini polimerize edebilir. Tiyofen türevleri için daha güçlü oksidantlara (1.6 ev) ihtiyaç vardır (Dubitsky ve ark., 1993; Destri ve ark., 1995). Bu monomerler aromatik ya da alifatik (di)aminle, aromatik ya da heteroaromatik (di)aldehitin katalizlenmiş kondenzasyonla sentezlenmişlerdir. Katyonik radikal polimerizasyonunda kullanılmakta olan azometin monomerlerinin bazı örnekleri Şekil 6'da gösterilmiştir. Bir ya da iki uça naftalin grubu içeren monomerlerin polimerleri DMF ya da DMSO'da çözünürler. Bu davranış polimer zincirinde hacimli ve non-coplanar 1,1'-binaftil gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır (Grigoras ve ark., 1997).



Şekil 6. Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan imin monomerlerinin yapısı.

2.1.3. Poliiminlerin Yapısı

X-ray analizi, (Burgi ve ark., 1969) UV, (Haselbach ve ark.,1968) H-NMR, (Van Putten ve ark., 1971) fotoelektron spektroskopisi, (Akaba ve ark., 1980) IR ve Raman spektroskopisi (Jacques ve ark., 1977) gibi birçok yapısal çalışma, katı ya da çözelti fazında azometin bileşiklerinin düzlemsel olmayan konformasyonunu kanıtlamıştır. Örneğin, benzilidenanilin X-ray analizi, anilin halkasının C-N=C-C düzleminin dışında 55°'ye kadar döndüğünü ve benziliden halkasının ters tarafta 10°'ye kadar döndüğünü göstermiştir. Düzlemsel konformasyon π - π konjugasyonu ile desteklenmesine rağmen, sterik itme ve komşu aromatik halka ile azotun tek elektron çiftinin n- π konjugasyonu, azometin bağ düzlemi ve amin aromatik halkasının düzlemi arasındaki düşey düzeni

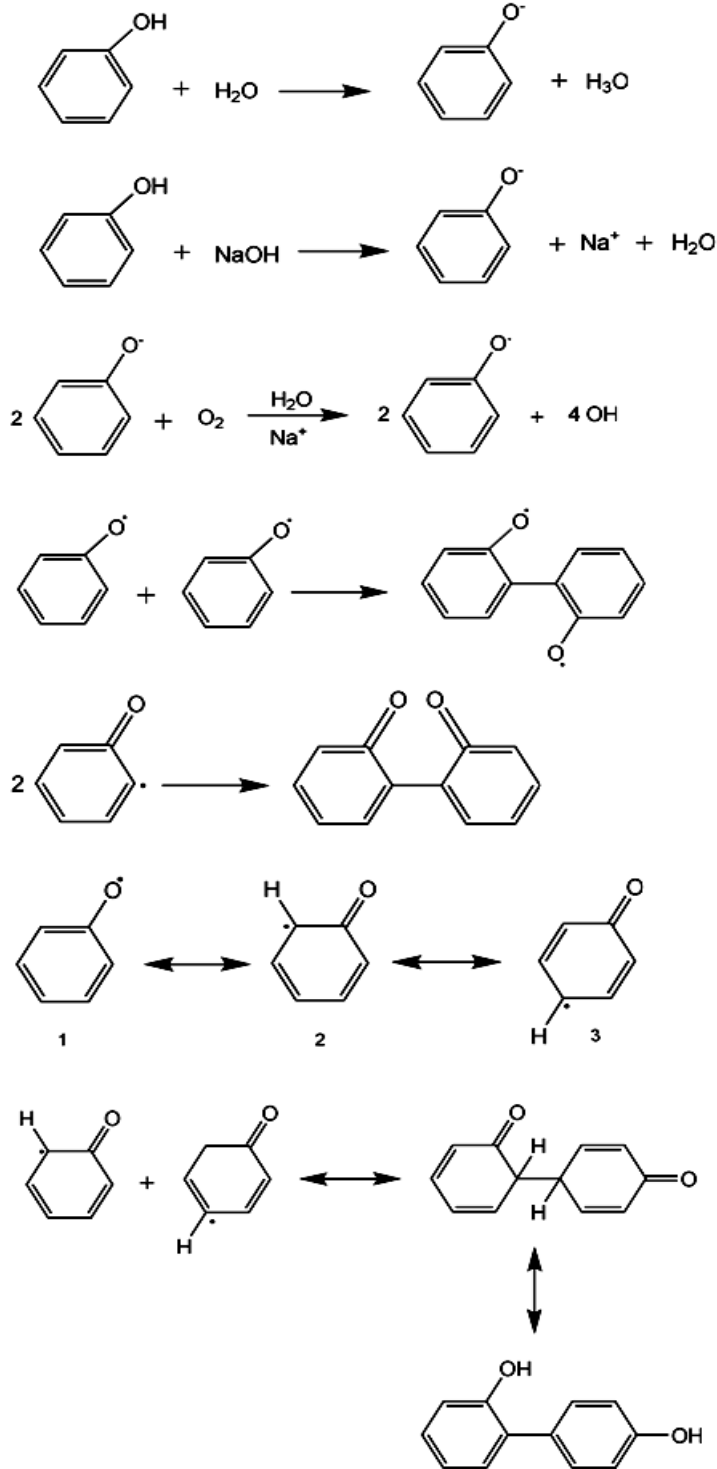
destekler. Bu veriler göz önüne alınırsa, azometin polimer zincirlerinin düzlemsel olmayan konformasyonu kabul edilebilir, bu durum da doplanan poliazometinlerin düşük elektrik iletkenliğini açıklayabilir. Tereftaldehit ve *p*-fenilendiaminden elde edilen poliazometinler (PAM) üzerine yapılan X-ışınları kırınımı çalışmaları dikkate değer yüksek derecede kristalinite ve kristal gölgelerinde büyük boyutlar göstermiştir (Luzny ve ark., 1999; Brueckner ve ark.,1995).

Teorik olarak azometin bağlantıları iki geometrik formada olabilirler: *syn* (*gauche*) ve *anti* formunda bulunurlar. Bunlar poliasetilen serilerindeki *cis* ve *trans* izomerlerini karşılamaktadırlar. Bazı polimerlerin ¹H-NMR spektrumunda imin protonları için gözlenen pik, iki farklı izomerin varlığını göstermektedir (Gopal ve ark., 1986). PAM'lerin sterik yapısı ile ilgili ilk çalışmalar, Destri tarafından ¹H- ve ²D DQF-COSY NMR spektroskopisinin kullanılmasıyla başlamıştır (Destri ve ark., 1998; Thomas ve ark., 1998). İmin gruplarının protonları, azometinin *syn*(*cis*) ve *anti*(*trans*) izomerleri için ayrı singlet'lere neden olurlar ve aynı zamanda diamin kalıntısının en yakın fenilen protonlarını etkilerler. Bu fenilen protonları, fenilen halkasının yakınındaki iki imin bağlantısının *anti/anti*, *syn/anti* ya da *anti/syn* ve *syn/syn* konfigürasyonlarına bile duyarlıdır. Ayrıca bu polimerlerin fotoluminesans spektrumu, *anti/syn* oranına bağlıdır (Destri ve ark., 1998). Ortamın pH'sı, sıcaklığı gibi polimerizasyonun deneysel şartları ve molekülün tüm hacmi *syn/anti* oranını etkilemektedir. Fakat bu görüşü açıklamak için daha fazla çalışmaya gerek vardır.

2.2. Oksidatif Polikondenzasyon Yöntemi ile Sentezlenen Oligofenoller

Fenoller ve aromatik aminler aktif fonksiyonlu grup içerdiklerinden, aromatik hidrokinonlardan daha kolay bir şekilde oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuna göre polimerleşirler. Şekil 7'de görüldüğü gibi fenoldeki -OH bağı aromatik -CH bağından daha az enerjili ve daha çok polardır. Bu sebepten, -OH grubu, oksitlenme reaksiyonlarında daha kolay homolitik parçalanmaya uğrarlar., Fenoller polar çözücülerde, örneğin suda çözünürken, çözücü moleküllerin etkisiyle iyonlaşırlar. Fenollerin iyonlaşması, bazik ortamda daha kuvvetli oluşur ve fenolat iyonu oluşur. Fenolat iyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşür. Fenoksi radikaller, birbirleri ile katılarak difenoksi radikalleri oluştururlar. Fenoksi radikaller, Smith ve Oterson' un hesaplamalarına göre üç mezomer şeklinde olur. Bu mezomerlerden iki ve üç daha kararlı olduğundan onlar birbiriyle katılarak dimer (difenol) bileşimini oluştururlar. Difenoller oksitlenerek, fenolikfenoksi radikallere dönüşürler. Bu

dimerik radikal, sonraki basamaklarda birbirleriyle ve fenoksi radikalleriyle katılarak tri ve tetramere çevrilirler. Son olarak oksidatif polikondenzasyon prosesinin sonucu olarak oligofenoller oluşur.



Şekil 7. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla oligofenolün sentez mekanizması.

Fenoller, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında aşağıdaki sıraya göre aktiflik gösterirler:

Fenol < p-kresol < oksikinolin < α -naftol < β -naftol < katekol < rezorsinol < hidrokinon

Fenolün yapısındaki halkaların ve hidroksil gruplarının sayısı arttıkça aktifliği artar. Örneğin monofenollerin oksitlenmesi için ısıtmak (80-90 °C) gereklidir. Difenoller oda sıcaklığında ve büyük bir hızla ısının ayrılmasıyla oksitlenme reaksiyonu verirler. Fenoller yüksek aktiflikten dolayı, aromatik bileşiklerden farklı olarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunu katalizörsüz verirler.

Organik polikondenzasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan oksitlendiriciler; organik peroksitler, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve hava oksijenidir. Organik peroksitler varlığında oluşan oligofenoller, düşük verimli ve karmaşık yapıya sahiptirler.

Sodyum hipoklorit, oligofenollerin sentezinde çok iyi bir oksitlendiricidir. Çünkü NaOCl varlığında yüksek verimle saf oligofenoller oluşur. Bu reaksiyonlar 70- 90 °C'de gerçekleşir. Ancak sodyum hipokloritin reaksiyonunda yan ürün NaCl oluşur. Hidrojen peroksit varlığında en temiz ve saf yapıli oligomerler oluşur. Reaksiyonda hiçbir atık madde meydana gelmez. Bu reaksiyonun en büyük avantajlarından birisi de % 5 Fe(II) tuzu varlığında reaksiyonun 35-40 °C'de yürüyebilmesidir. Kullanılan oksitlendiricilerden en önemlisi hava oksijenidir Hava oksijeninin ucuzluğu ve tehlikesiz olması en önemli avantajıdır.

Oligofenoller genellikle DMSO, DMF, dioksan ve THF gibi polar çözücülerde çözünürler. Fenollerin oksidatif polikondenzasyonunda çözücü olarak; apolar çözücüler ve dioksan, THF ve su kullanılır. En çok kullanılan çözücü sudur. Aromatik hidrokarbonların oksidatif polikondenzasyonunda ise temel olarak, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar ve onların halojen türevleri kullanılır. Bu reaksiyonlar aşağıdaki özelliklerine göre, katılma polimerizasyonuna ve kondenzasyon polimerizasyonuna benzer ve farklı yönlerde sahiptir.

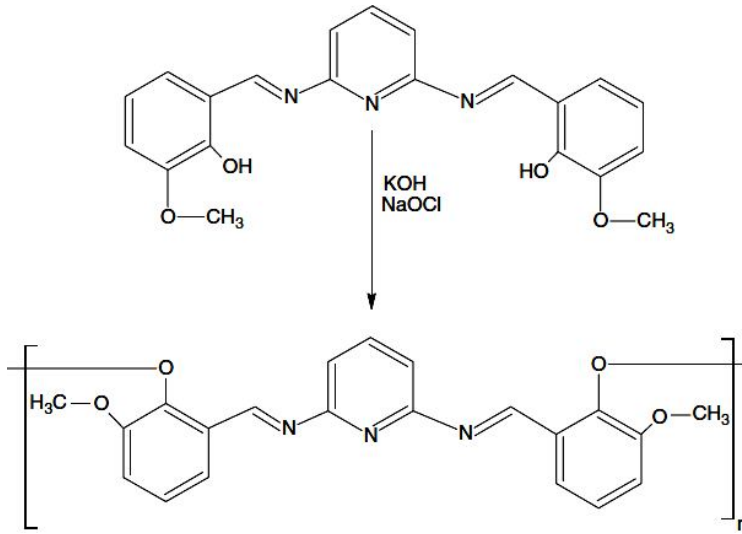
- Başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleştirilir.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında, oksitlendiricilerin varlığı önemlidir.
- Bu reaksiyon basamaklı polimerizasyon olup, polimerlerle birlikte H₂O, HCl gibi küçük moleküllü maddeler de oluşmaktadır.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında, elektron veren süstitüentler, reaksiyonun verimini ve monomerlerin aktifliğini artırır.
- Bu reaksiyonlar tersinmezdir ve oluşan polimer zinciri, diğer polimerler ve küçük moleküllü bileşiklerle etkileşmezler.

- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu süresince ortamda her zaman monomer bulunur.

Görüldüğü gibi oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları, bazı özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna, diğer bazı özelliklerine göre ise polikondenzasyon reaksiyonlarına benzerler. Bu sebepten bu prosese literatürde gerek oksidatif polikondenzasyon gerekse de oksidatif polimerizasyon denir.

Bununla beraber, günümüzde sentezlenmiş polifenollerin çeşitleri çok fazladır. Yapısında OH grubunun yanı sıra -HC=N-, -CHO, -COOH vb. gibi diğer reaktif gruplar içeren polifenoller bilinmektedir. Bu nedenle diğer reaktif gruplar, örneğin; Schiff bazı içeren fenollerin oksidatif polikondenzasyon reaksiyon özellikleri ve ürünlerinin incelenmesi güncel bir konu teşkil eder.

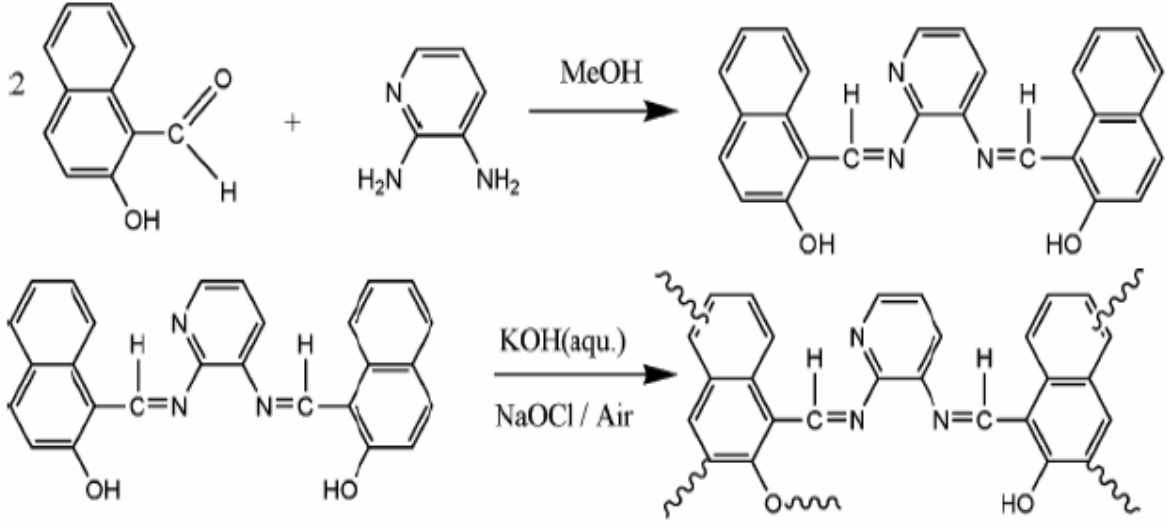
Kaya ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada *N,N'*-bis(2-hidroksi-3-metoksifenilmetiliden)-2,6-piridindiamin'den Schiff bazı polimerleri oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 8). Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopisi ve termal analiz, SEC, iletkenlik ölçümleri yapılarak gerçekleştirilmiştir (Kaya ve ark., 2009).



Şekil 8. Oligo[*N,N'*-bis(2-hidroksi-3-metoksifenilmetiliden)-2,6-piridindiamin]'in sentezi.

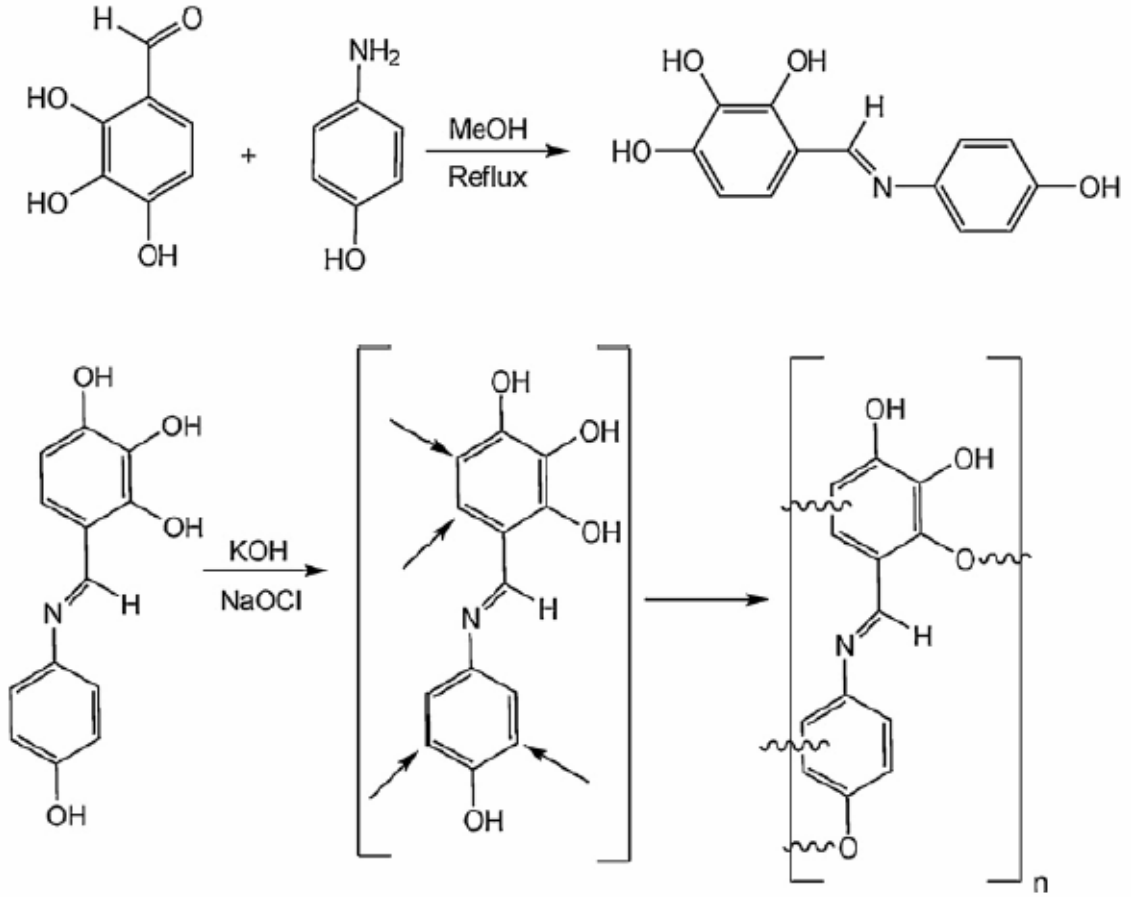
Kaya ve arkadaşları tarafından fenol-Schiff bazı temelli oligomer ve onun metal kompleksleri sentezlenmiş ve bazı özelliklerini incelemişlerdir. İlk olarak 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 2,3-diaminopridin'in kondenzasyon reaksiyonuyla 2,3-bis[2-hidroksinaftil]metilen]diaminopridin (HNMDAP) sentezlenerek, daha sonra HNMDAP bazik ortamda oksidant olarak H₂O₂, NaOCl ve hava oksijeni kullanılarak oligomeri (OHNMDAP)

sentezlenmiştir (Şekil 9). Son olarak OHNMDAP iki değerlikli birkaç metal şelatlarına dönüştürmüşlerdir. Elde edilen bileşikler UV, IR, TG ve CV ölçümleriyle karakterize edilmiştir. HNMDAP ve OHNMDAP birkaç seçilmiş bakteriyle antimikrobiyal özelliklerine bakılmıştır (Kaya ve ark., 2009).



Şekil 9. 2,3-bis[2-hidroksinaftil]metilen]diaminopridin sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.

Doğan ve arkadaşları yakın zamanda yaptıkları çalışmada Schiff bazı pendant grup içeren poli(4-{{(4-hidroksi-il-)imino}metil} benzen-1,2,3-triol)'u [PHPIMB] sentezlemişler (Şekil 10). Elde edilen monomer ve polimerlerin UV-vis, FT-IR, ¹H -NMR, ¹³C- NMR, GPC, TG/DTG-DTA, CV ve katı hal iletkenlik ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Spektrel analiz sonuçları PHPIMB'nin Schiff bazında pendant yan grup içeren polifenol ana zincirini oluşturduğunu göstermiştir. PHPIMB'in termal bozunması azot atmosferi altında TG ile beş farklı ısıtma hızlarında incelemiştir. PHPIMB'in termal bozunma basamakları Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Tang, Kissinger-Akahira Sunose (KAS), Friedman ve Kissinger metodları ile üç farklı kinetik hesaplama yöntemi ile hesaplanarak, elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır (Doğan ve ark., 2011).



Şekil 10. poli(4-[[4-(4-hidroksi-il)-imino]metil}benzen-1,2,3-triol)'ün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.

2.3. Katalitik Oksidatif Polimerizasyon

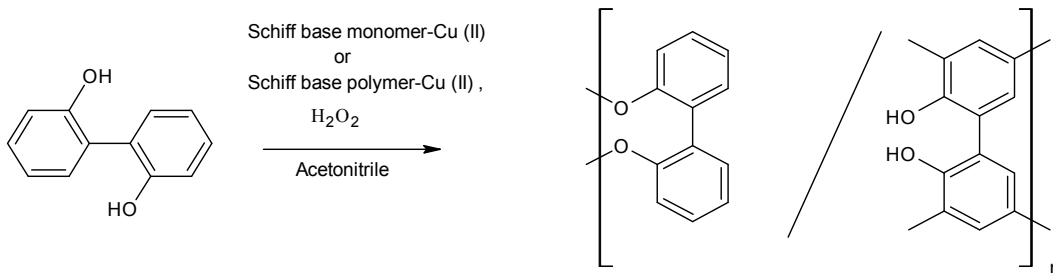
Fenol türevlerinin oksidatif polimerizasyonu, ilginç bir araştırma konusu oluşturmaktadır (Xu ve ark., 2001; Ikeda ve ark., 2000). Fenollerin katalitik oksidatif polimerizasyonu, fenol polimerlerini sentezlemek için çevresel olarak tehlikesiz bir metot olarak bilinir (Tonami ve ark., 2000). Bu polimerleri sentezlemek için demir, bakır, kobalt gibi geçiş metali tuzlarının yanında enzimler, Fe(II) ve Cu(II)'nin Schiff baz kompleksleri gibi birçok katalitik sistem kullanılmıştır (Kobayashi ve ark., 2001; Kohara ve ark., 2000). Habaue ve arkadaşları Cu(II) ve katalizörler kullanarak 2,3-dihidroksinaftalenin polimerizasyonunu incelemişlerdir (Habaue ve ark., 2005). Ueda ve arkadaşları yüksek mol kütleli poli(2,6-dihidroksi-1,5-naftilen)'in bölgesel kontrollü sentezini incelemişlerdir (Sasada ve ark., 2003). 1,5-dihidroksinaftalenin enzim katalizli oksidatif polimerizasyonu Yamamoto ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Yamaguchi ve ark., 2004). Son zamanlarda, polimer-metal komplekslerinin katalitik özellikleri ile ilgili bir çok çalışma yapılmıştır (Ciardelli ve ark., 1996). Katalitik özelliklerinin kontrolü bu polimerlerin

sağladığı yeni avantajlardan biridir. Ayrıca polimer-metal kompleksleri düşük mol kütleli benzerinden farklı karakteristik katalitik davranış sunarlar (Mart H., 2006). Bu yüzden, polimer-metal komplekslerinin sentezi, özellikle heterojen katalitik aktivitelerini incelemek açısından önemli bir konudur.

Schiff baz-polimer metal kompleks bileşikleri, aşağıdaki nedenlerden dolayı çeşitli katalitik proseslerde etkili katalizörler olabilirler.

- i) Schiff baz polimer-metal kompleksi sahip oldukları polimer ağ yapısı nedeniyle Schiff baz monomer metal komplekslerinden daha yüksek termal kararlılığa sahiptir. Bu onların yüksek sıcaklıkta bile kullanılmasına izin verir.
- ii) Schiff baz polimer-metal kompleksleri polinükleer (Tuncel ve ark. 2008) sistemlerdir ve daha çok aktif merkez içerirler.
- iii) Bir çok organik çözücüde çözünmezler. Elde edilen metal komplekslerinin çözünmeme özellikleri heterojen katalitik uygulamalar için faydalı olabilir.
- iv) Farklı mol kütlede Schiff baz polimer metal kompleksleri sentezlenebilir ve katalitik etki üzerine mol kütesinin etkisini incelemek ilginç olabilir.

Bilici ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, DHBP'nin katalitik oksidatif polimerizasyonu için katalizörler olarak hem Schiff baz monomer Cu(II) kompleksi hem de Schiff baz polimer Cu(II) kompleksinin kullanılmış oksidant olarak ise hidrojen peroksidin kullanılmasıyla gerçekleştirilmiştir. (Şekil 11) DHBP, katalizör ve oksidantın miktarı yanında zaman ve sıcaklık gibi çeşitli reaksiyon parametreleri değiştirildiğinde polimerin mol kütesinin dağılımının nasıl değiştiğini incelenmişlerdir. Bu reaksiyon koşullarında daha yüksek katalitik dönüşüm ve daha yüksek mol kütleli polimerlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Polimerin (PDHBP) yapısı UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi teknikleriyle doğrulanmıştır. PDHBP'nin termal ve elektrokimyasal özellikleri de incelenmiştir. DSC ölçümleri ile PDHBP'nin yarı kristal olduğu ortaya koyulmuştur.



Şekil 11. Oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen, DHBP.

2-naftol türevlerinin katalitik oksidatif birleşme reaksiyonu iyi bilinmektedir ve asimetric sentezlerde katalizde ve çözünürlükte yaygın olarak kullanılan 1,1'-bi-2-naftol türevleri için en kullanışlı ve etkili sentetik yollardan biridir. Bakır(I) [Nakajima ve ark., 1999; Gao ve ark., 2003], oksovanadyum(IV) (Hon ve ark., 2001; Somei ve ark., 2001), ve rutenyum(II) (Irie ve ark., 2000) gibi kiral metal katalizörleri kullanarak bunların enantioselektif sentezlerine ait birçok rapor mevcuttur. Son zamanlarda CuCl-2,2'-isopropilidenbis-4-fenil-2-okzoline (Habaue ve ark., 2003; Habaue ve ark., 2005) gibi yeni katalizör sistemlerin olduğu 2,3-dihidroksinaftalinin (DHN)'nin polimeri oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenmiştir. Poli-DHN, 4,4'-pozisyonlarında sürekli bir bağlılık gösteren binaftol birimlerindenden oluşmuş bir ana zincire sahiptir ve optiksel aktif ve fonksiyonel poliaromatikler olarak ilginçtirler (Habaue, 2002; Habaue, 2006). Mesela, ikinci olarak bahsedilen katalizör ile yapılan polimerizasyon 140 civarında ($[\alpha]_D$) mutlak spesifik rotasyon değeri ile poli-DHN vermiş ve enantioselektivitenin de % 80 e.e olduğu hesaplanmıştır (Habaue ve ark., 2005). Buna karşılık yukarıda bahsedilen oksidatif birleşme reaksiyonunda kullanılan konvansiyonel bakırın ise zayıf yada hiç polimer üretmediği görülmüştür. Bu sebeple oksidatif birleşme reaksiyonları için yeni bir katalizörün gelişimi önemlidir. Bu yüzden dihidroksinaftalin türevlerinin yeni bir sistem ile, kobalt(II)-salen kompleksleri ile oksidatif birleşme polimerizasyonu incelenmiştir [Tokunaga ve ark., 1997]. Örneğin, 2,3-dihidroksinaftalinin (*R,R*)-(-)-*N,N'*-bis(3,5-di-*tert*-butilsalisilidin)-1,2-sikloheksandiaminokobalt(II) ile diklorometan-metanol karışımı çözeltisi içinde oda sıcaklığında 0.5 saat süreyle oksijen atmosferinde ve daha sonra hidroksil gruplarının asitilasyonunda R-konfigürasyonu açısından zengin olan belirli rotasyon değerli ($[\alpha]_D = +165$) metanolde çözünmeyen polimer sentezlenmiştir. Polimerizasyon esnasında enantioselektivitesini hesaplamak için asetile edilen ürün polimerizasyon karışımından ayrılmış ve % 58 e.e olarak belirlenmiştir (Habaue S., ve ark. 2007).

2-naftolün oksidatif birleşmesi önceleri oldukça kompleks birkaç homojen ve heterojen Lewis asid türü katalizörlerin (Hwang ve ark., 1999; Toda ve ark., 1989) yanı sıra stokiometrik oranlarda oksidant kullanarak da gerçekleştirilmiştir. Hazır olarak kullanılacak ve uygun katkı maddeleri/ yardımcı katalizörlerin birleşimiyle polimerizasyon, dimerizasyon ve C-H aktivasyonunda metal β -diketonatları etken katalizörler olarak bilinirler (Keim ve ark., 1982; Tembe ve ark., 1998). Ama yine de bunların aerobik oksidasyon reaksiyonlarında kullanımı oldukça yetersiz kalmıştır. Bu yüzden polimer destekli Cu-asetilasetonatın ve bir aldehidin naftol oksidasyonunda

kullanıldığı kısa bir rapor oluşturulmuştur (Mastrorilli ve ark., 2001). Yan ürünlerinin oluşumuyla birlikte düşük bir seçicilik gözlenmiştir. Pratik uygulamalarda bu stratejinin potansiyelini araştırmak amacıyla birçok *bis ve tris* metal β – diketonatları farklı işlem şartlarında kullanılarak, katalitik dimerizasyon reaksiyonunu incelenmiştir. Buna göre yapılan çalışmada, moleküler oksijen geçişinin varlığında metal β –diketonatları, 2-naftol ‘ün *orto-orto* birleşmesinde iyi bir seçicilik gösterir. Sıcaklığın, basıncın ve Co- katalizörü olarak aldehitin etkisi araştırılmıştır. Mn(II), Mn(III) ve VO(IV)’ nin asetilasetonatlarının prokiral BINOL’ün oluşumunu sağlayan en etken katalizör olduğu tespit edilmiştir (Prashant ve ark., 2004).

Aromatik halkalar arasındaki C-C bağlarının oluşumu polifenilenler (Said ve ark., 2000), polipiroller (Duchet ve ark., 1998), ve politiyofenler (Pilston ve ark., 2002) gibi birçok aromatik polimerlerin sentezinde önemli bir adımdır. Bu polimerler iki şekilde sentezlenebilir: Elektrokimyasal veya kimyasal metod kullanarak oksidatif birleşme polimerizasyonu ya da arildialdehitlerin geçiş-metal-katalizli birleşme polimerizasyonu yoluyla elde edilmiştir. İlk yöntem aromatik halkaların direk dehidrojenasyon birleşmesinden dolayı daha kullanışlıdır.

Oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen bölgesel kontrollü poli(2,5-dibutoksi-1,4-fenilin) ve poli(dinaftalin eter)’in oksovanadyum katalizli oksidatif polimerizasyonu incelenmiştir (Okada ve ark., 1996). Bölgesel kontrollü 2-naftol birimlerinden oluşan polimerin sadece birkaç aromatik polimer sentezinde bis(2-naphthol)’ün Cu(II)-amin katalizli oksidatif polimerizasyonunda C-C bağlanması ile gerçekleştiği, fenolik hidroksil grupları üzerinden polimerleşmediğini göstermiştir (Amou ve ark., 1999). Fenolik hidroksil grupları genellikle poli(fenil eter) elde etmek için 2,6 dimetilfenolün polimerizasyonu gibi oksidatif birleşme polimerizasyonu sırasında C-O-C bağlarının oluşumuyla ilgilidirler (Hay ve ark., 1962). Fenolik hidroksil grupları içeren polimerler kimyasal modifikasyon ile birçok fonksiyonel grubu olan polimerlere dönüştürülebilirler. Bu yüzden çok kullanışlı materyaller olmaktadır.

2,6-dihidroksinaftalin (2,6-DHN)’in çözelti ve elektrolitik polimerizasyonları birçok araştırmacı tarafından araştırılmış, elde edilen polimerin zayıf çözünürlüğü yüzünden sadece oligomer olarak sentezlenmiştir (Marin ve ark., 1994). Oldukça yakın zamanda katı haldeki demir (III) klorür heksahidrat ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) kullanılarak gerçekleştirilen 2,6-DHN ve benzilamin kompleksinin oksidatif birleşme polimerizasyonu ile 13000 sayıca ortalama mol kütleli (Mn) bölgesel kontrollü poli(2,6-dihidroksi-1,5-naftalin) (PDHN) için basit bir sentez metodu incelenmiştir. Bununla birlikte bu yöntem 2,6-DHN-benzilamin kompleksi

oluşturmak için aşırı miktarda FeCl_3 gerektirmektedir. Buna dayalı olarak yapılan çalışmada, 2,6-dihydroxynaphthalene (2,6-DHN)'in oksidatif birleşme polimerizasyonu ile yüksek mol kütleli bölgesel kontrollü poli (2,6-dihidroksi-1,5-naftalen) (PDHN)' in uygun bir sentezi geliştirilmiştir. Polimerizasyon 25°C sıcaklıkta katalitik olarak di- μ -hidroksi-bis[(N,N,N',N'-tetrametiletildiamin)'in bakır(II)] klorür ($\text{CuCl}(\text{OH})\text{TMEDA}$) kullanılarak 2-metoksietanol içinde gerçekleştirilmiştir. En uygun şartları belirlemek için katalizör miktarlarının etkileri ve çözücüler incelenmiştir. 5 mol % katalizör monomerin 2-metoksietanol içinde bulunmasında polimerizasyon kolay gerçekleşmiş ve ortalama 52,000 (M_n) mol kütleinde PDHN elde edilmiştir. PDHN'in çözünürlüğünü artırmak için poli(2,6-dibütoksi-1,5-naftalin) (PDBN)'e dönüştürülmüştür. PDHN'nin yapısı ^1H ve ^{13}C NMR spektroskopisi ile aydınlatılmıştır. PDHN film haline getirilerek ortalama kırılma indisleri (n_{AV}) ölçülmüş ve kırılma indislerinden tahmin edilen dielektrik sabitleri (ϵ) sırasıyla hesaplanmıştır (Sasada ve ark., 2002).

BÖLÜM 3 MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

3,5-diaminobenzoik asit, 4,4'-diaminobenzanilit ile salisil aldehit, 2-hidroksi-1-naftaldehit, vanilin, 4-hidroksi benzaldehit Merck firmasından temin edildi. Schiff bazı monomerlerinin sentezinde kullanıldı. 2,5-diaminobenzen sülfonik asit, *o*-Tolidin, 2,2'-ditiyodianilin, 4,4'-diamino-2,2'-bifenil sülfonik asit, 3,4-diaminobenzoik asit gibi fonksiyonel grup içeren aminler de Merck firmasından temin edildi. Aminlerin ve Schiff bazlarının oksidatif polimerizasyon yönteminde çözünmesini sağlamak için kullanılan potasyum hidroksit ile yükseltgeyici olarak kullanılan % 30'luk sodyum hipoklorit çözeltisi, Paksoy Firması'ndan temin edildi. Ayrıca yüksek saflıkta sikloheksan, etil asetat, aseton, benzen, toluen, CHCl₃, MeCN (asetonitril), CH₃Cl₂ (diklormetan), THF, DMSO, DMF ve MeOH Merck firmasından temin edilip çözünürlük testleri için kullanıldı. Döngüsel voltametri ölçümleri için, Tetrabutylamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) Merck firmasından, GPC ölçümleri için, kromatografik saflıktaki N,N-dimetilformamit (DMF) ise Fluka'dan temin edildi.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Tekniği

Sentez işlemleri için VELP, IKA, ve HEIDOLPH markalı manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar, tartım işlemleri için ise “AND GF600” markalı elektronik terazi kullanıldı. Kimyasal maddelerin kurutma işlemleri için de, “Memmert” markalı etüv ve “J.P. Selecta” markalı vakum etüvü kullanıldı.

Yapısal karakterizasyon için sentezlenen tüm maddelerin FT-IR (Fourier Transform İnfrared Spektrometre) spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum one, ATR örnekleme aksesuarlı cihazı ile elde edilen bileşiklerin az miktarının kristal üzerine koyulması ile ölçüldü. 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.

Çift ışın yollu UV-vis Spektrofotometre (Perkin Elmer Lambda 25) cihazı ile quartz küvetler kullanılarak ölçümler gerçekleştirildi. UV ölçümlerinde çözücü olarak

monomerler için MeOH, polimerler için ise DMSO kullanıldı. Analizler 1 mg örnek ve 3 mL çözücünün küvete konması suretiyle gerçekleştirildi. Elde edilen absorpsiyon spektrumlarından maksimum absorbansın gözlemlendiği dalga boyları (λ_{\max}) optik band boşluklarının hesaplanmasında kullanıldı. Maddelerin optik band boşlukları absorpsiyon sırt bölgesinden literatürde verildiği şekilde belirlendi. Bunun için öncelikle monomerlerle polimerlerin çakışık spektrumları normalize edildi. Normalize edilmiş bu spektrumların absorpsiyon sırtından elde edilen dalga boyuna (λ_{onset}) göre optik band boşluğu; E_g (eV) = $1242 / \lambda_{\text{onset}}$ formülü kullanılarak hesaplandı (Colladet ve ark., 2004).

Sentezlenen bileşiklerin mol kütesinin belirlenmesi için, Shimadzu markalı yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazı, dedektör olarak refraktif indeks dedektörü (RID) ve hareketli faz olarak DMF/metanol (4/1 hacim oranında) kullanıldı. 0,4 mL/dak'lık akış hızıyla, kolon sıcaklığı fırın sistemi içinde 30°C sıcaklıkta sabit tutularak mol kütlelerine göre piklerin ayrımı gerçekleştirildi. Ayrılan piklerin mol kütlelerinin hesabı GPC'de oluşturulan software programına göre mol kütleleri 162 ile 500000 arasındaki polistiren standartları ile oluşturulan kalibrasyon eğrisine göre bağlı olarak hesaplama yaparak sayıca ortalama mol kütesi (M_n), ağırlıkça ortalama mol kütesi (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri belirlendi.

Floresans ölçümleri, sentezlenen Schiff bazı monomerleri ve polimerlerinin DMF, THF ve DMSO içinde 1×10^{-3} g L⁻¹ derişimli çözeltileri hazırlanarak gerçekleştirildi. Uyarım ve ışımaya slit aralığı 5 nm olarak ayarlandı. Ölçümler Shimadzu RF-5301PC spektrofloreometre cihazı ile gerçekleştirildi.

Elektrokimyasal özellikleri belirlemek için, sentezlenen bileşiklerin döngüsel voltamogramlarının alınması için, CHI 660C Electrochemical Analyzer (CH Instruments, Texas, USA) markalı voltametri cihazı kullanıldı. Ölçümler; 200 mV/s'lik tarama hızıyla argon atmosferi altında, oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Döngüsel voltametri (CV) ölçümleri, çalışma elektrodu (karbon), karşıt elektrot (platin tel) ve referans elektrot gümüş telden oluşan üçlü elektrot sistemi ile gerçekleştirildi. Destek elektrolit çözeltisi olarak monomerler için 0,1 M tetrabutylamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆)'ın asetonitrildeki (MeCN) çözeltisi, polimerler için ise, 0,1 M'lık TBAPF₆'nın DMSO/asetonitril (1/4, v/v) deki çözelti karışımı kullanıldı. Döngüsel voltamogramları alınan maddelerin spektrumlarından indirgenme ve yükseltgenme pik değerleri belirlenerek aşağıdaki eşitlikler ile HOMO-LUMO enerji seviyeleri hesaplandı. Aradaki farkdan elektrokimyasal band boşluğu ($E'g$) değerleri belirlendi (Cervini ve ark., 1997).

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

$$E_{\text{LUMO}} = - (4.39 + E_{\text{red}}) \quad (3.2)$$

$$E'g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (3.3)$$

İletkenlik ölçümleri Keithley 2400 Elektrometre cihazıyla dört nokta prob tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen toz halindeki polimerler 1687,2 kg/cm²'lik basınç altında 10 dakika bekletilerek pelet haline getirildi. Hazırlanan polimer peletlerinin başlangıç iletkenliği ve desikatör içinde iyot buharına maruz bırakılarak 1, 3, 5, 24, 48, 72 ve 96 saatlik doplama süreleri için ölçümler tekrar edildi.

Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) ölçümleri sentezlenen Schiff bazları ve polimerleri için, “Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis” cihazı kullanılarak 20-1000°C arasında, dakikada 10°C’lik ısıtma hızı artışıyla, N₂ atmosferinde gerçekleştirildi.

DSC ölçümleri alüminyum kapsüller içerisinde Perkin Elmer Pyris Sapphire DSC cihazı kullanılarak 30-400 °C arasında, dakikada 10 °C’lik artışla, N₂ atmosferinde gerçekleştirildi.

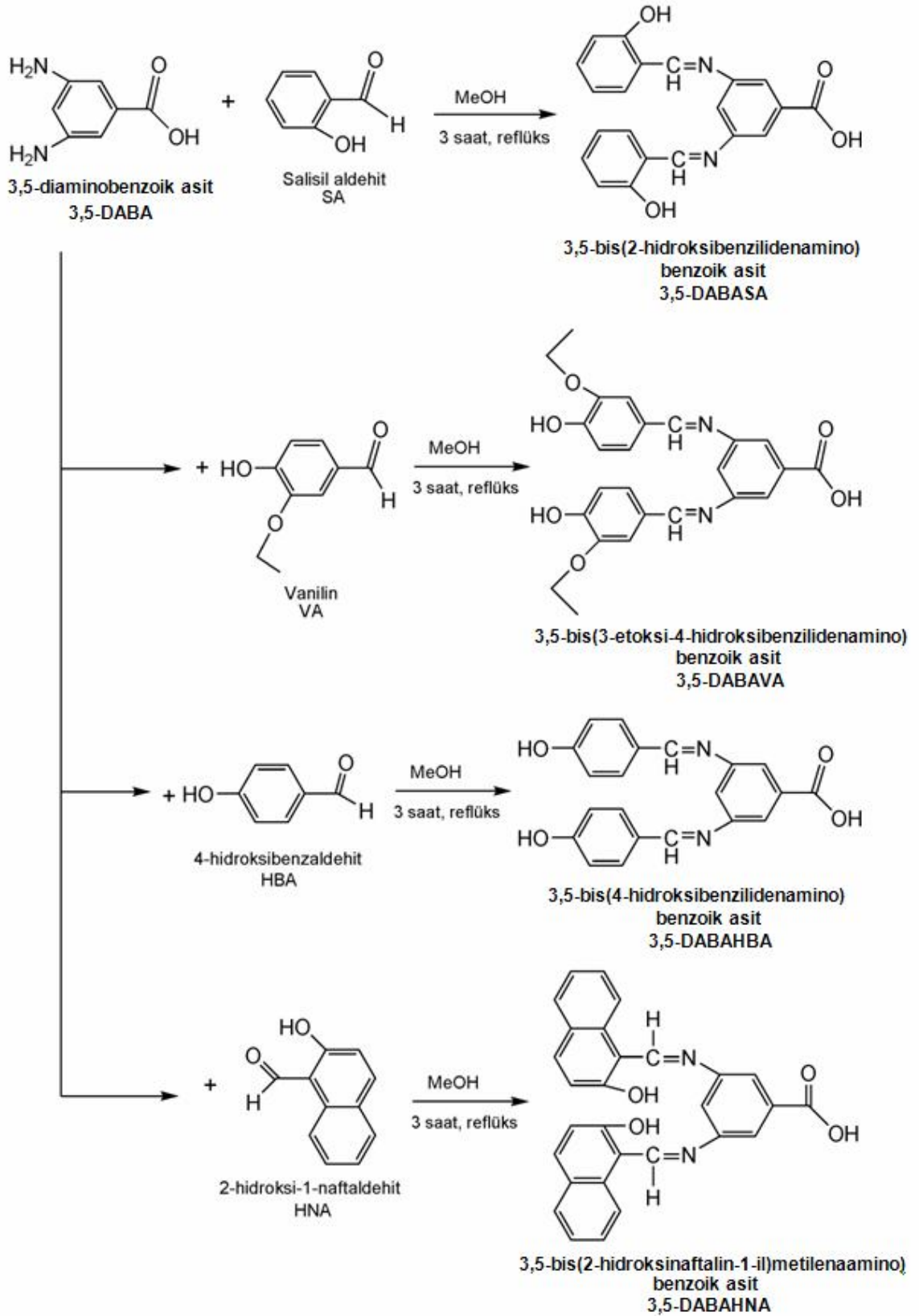
Sentezlenen polimerlerin yüzey görüntüleri (morfolojisi) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile toz örnekler kullanılarak, Fatih Üniversitesi Biyoteknoloji AR-GE Merkezi’nde analiz edildi.

Diğer tüm analiz ve ölçümler Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Polimer Analiz Laboratuvarı’nda gerçekleştirildi.

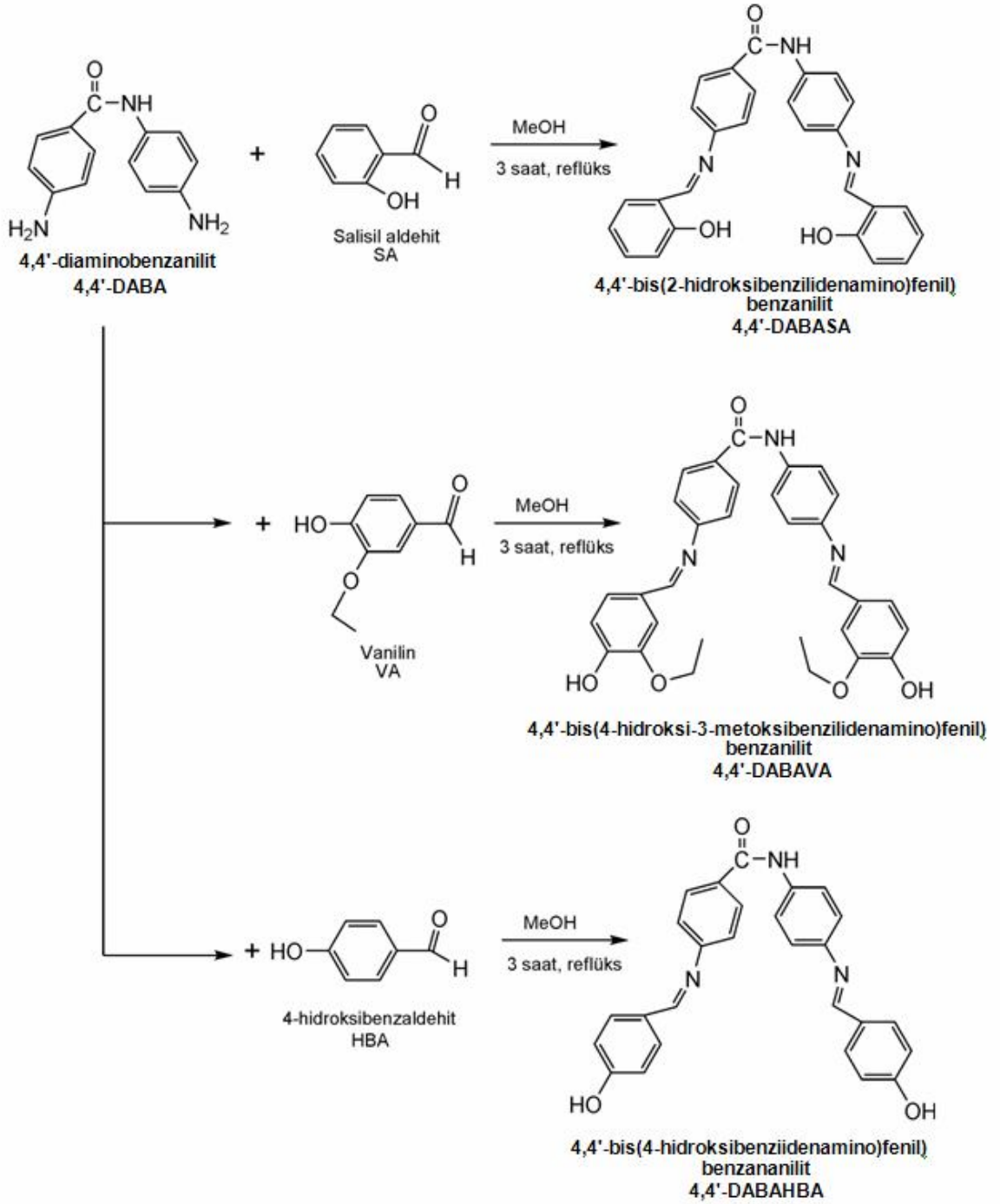
3.2. Yöntem

3.2.1. Schiff Bazı Monomerlerinin Sentezi

Schiff bazı monomerleri, aromatik amin ve aromatik aldehit türü bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlendiler. Reaksiyonlar 250 mL'lik reaksiyon balonlarında, 60 mL metanol ortamında 3 saat boyunca geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ortam sürekli karıştırılarak reflüks edilmek suretiyle gerçekleştirildi. Reaksiyonlarda aromatik amin bileşikleri olarak 3,5-diaminobenzoik asit (0,01 mol veya 1,52 g) ve 4,4'-diaminobenzanilit (0,01 mol veya 2,27 g) aldehit bileşikleri olarak salisilaldehit (0,02 mol veya 2,09 mL), 4-hidroksibenzaldehit (0,02 mol veya 2,44 g.), vanilin (0,02 mol veya 3,04 g) ve 2-hidroksi-1-naftaldehit (0,02 mol veya 3,44 g) kullanıldı. Bunlardan sadece 4,4'-diaminobenzanilit'in 2-hidroksi-1-naftaldehit ile oluşan Schiff bazı sulu bazik ortamda çözünmediği için polimerleşme gerçekleşmedi. Reaksiyon sonucu oluşan turuncu renkli Schiff bazları petri kaplarına boşaltıldı. Açıkta bırakılarak çözücülerinin uçması sağlandı. Çöken ürünler asetonitril ile kristallendirildi. Reaksiyon verimleri Çizelge 1'de verildi. Schiff bazı sentezlerine ait reaksiyon şemaları ve elde edilen ürünlerin isim ve kısaltmaları Şekil 12-13'de gösterildi.



Şekil 12. 3,5-DABA ile sentezlenen Schiff bazları.



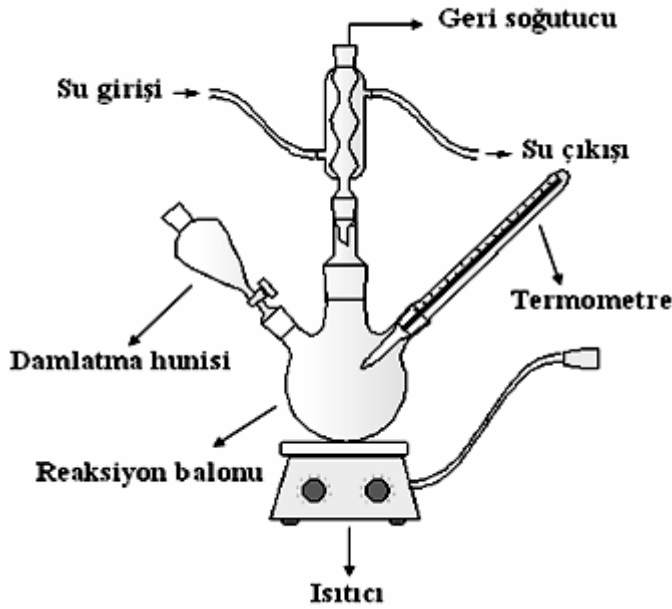
Şekil 13. 4,4'-DABA ile sentezlenen Schiff bazları.

3.2.2.Sentezlenen Schiff Bazlarının Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları

Sentezlenen Schiff bazı monomerlerinin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları 2 farklı yöntemle gerçekleştirildi.

3.2.2.1. Bazık Sulu Ortamda Gerçekleştirilen Polimerizasyon Reaksiyonları

Elde edilen monomerler sulu bazık ortamda NaOCl oksidantı kullanılarak polifenol türevlerine çevrildiler. Reaksiyonlar için her bir Schiff bazından 0,5 g tartılıp 250 mL'lik 3 boyunlu reaksiyon balonuna alınarak üzerine 40 mL saf su ilave edildi. Geri soğutucu, termometre ve oksidant (NaOCl) ilavesi için damlatma hunisi takılan reaksiyon balonu manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirildi (Şekil 14).



Şekil 14. Polimerleşmenin gerçekleştirildiği reaksiyon düzeneği.

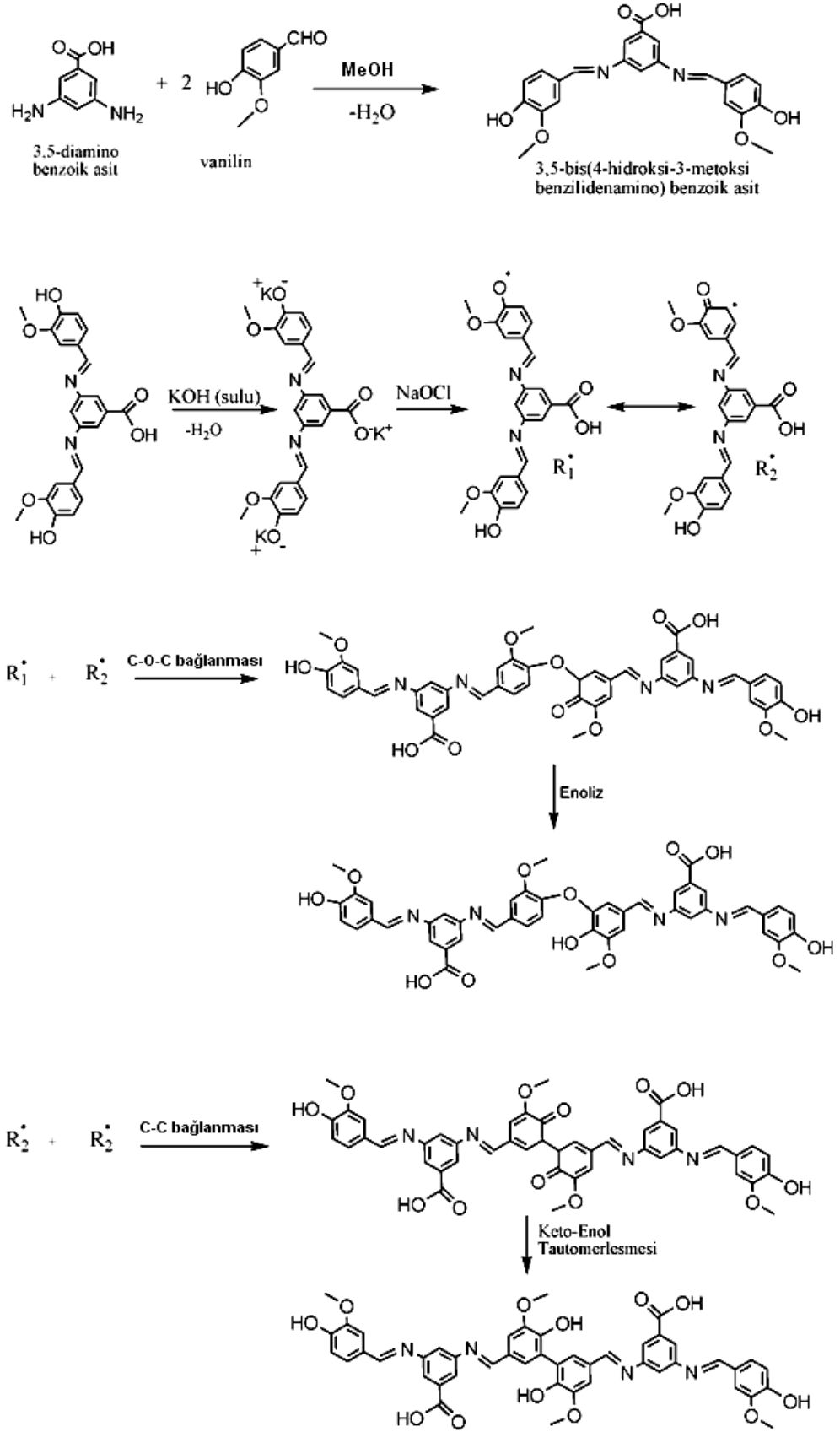
Reaksiyon ortamına yaklaşık 0,5 g KOH ilavesi ile Schiff bazının çözünmesi sağlandı. Reaksiyon sıcaklıkları sırası ile Çizelge 1'de görüldüğü gibi; 70, 80, 90 °C'ye çıkarılarak 20 dakika içinde belli aralıklarla yükseltgeyici olarak 1 mL % 30'luk NaOCl çözeltisi ortama ilave edildi. Yükseltgeyici ilavesiyle reaksiyon karışımları koyu kahve veya siyah renklere dönüştü. Reaksiyonlar 6 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyon sonrası çözeltiler 100 mL'lik beherlere alındı ve kullanılan baza eşdeğer miktarda 0,1 M'lık HCl çözeltisinden ilave edilerek ortam nötrleştirildi. Elde edilen polifenoller 1-2 saat bekletildikten sonra süzülerek suyu uzaklaştırıldı. Oluşan inorganik tuzların uzaklaştırılması için ise sıcak suyla (2 x 50 mL) yıkandı. Elde edilen koyu renkli polimerik ürünler vakum etüvünde 80 °C'de 1 gün

bekletilerek kurutuldu. Sentezlenen polimerlerin sıcaklık ve süreye bağlı olarak verim hesapları yapılarak optimum sıcaklığı bulundu. Verim hesabı yaparken elde edilen tüm Schiff bazlarının konsantrasyonunu 0,01 mol/L olarak alındı. Schiff bazlarında çözünürlük sıkıntısı olduğu için kullanılan KOH'in miktarında değişiklik yapılamadı. Ancak bazın aşırısı ile çözünürlük sağlandığı için KOH'in miktarı 1,5 mol/L olarak alındı. Tüm Schiff bazları için yükseltgeyici olarak kullanılan NaOCl miktarı da reaksiyon ortamına 1,5 mol/L olarak ilave edildi. Buna göre en yüksek verimin P-3,5-DABAHNA'da 70 °C'de 6 saatte % 69 olduğu, sıcaklık 80 °C ye çıkarıldığında verimin % 60'a düştüğü ve 90 °C ye çıkarıldığında ise % 49'a düştüğü Çizelge 1'de görüldü. Optimum reaksiyon süresini belirlemek için ise reaksiyon verimi en düşük olan P-3,5-DABAVA ile en yüksek verime sahip P-3,5-DABAHNA'nın 6 saatten 12 saate çıkararak verimdeki değişime bakıldığında verimin % 35'e düştüğü, süreyi artırmamanın polimerlerin verimi için iyi olmadığı görüldü. Sonuç olarak sentezlenen bu bileşikler için belirlenen optimum sıcaklığın 70 °C ve süre olarak 6 saatin uygun olduğu görüldü.

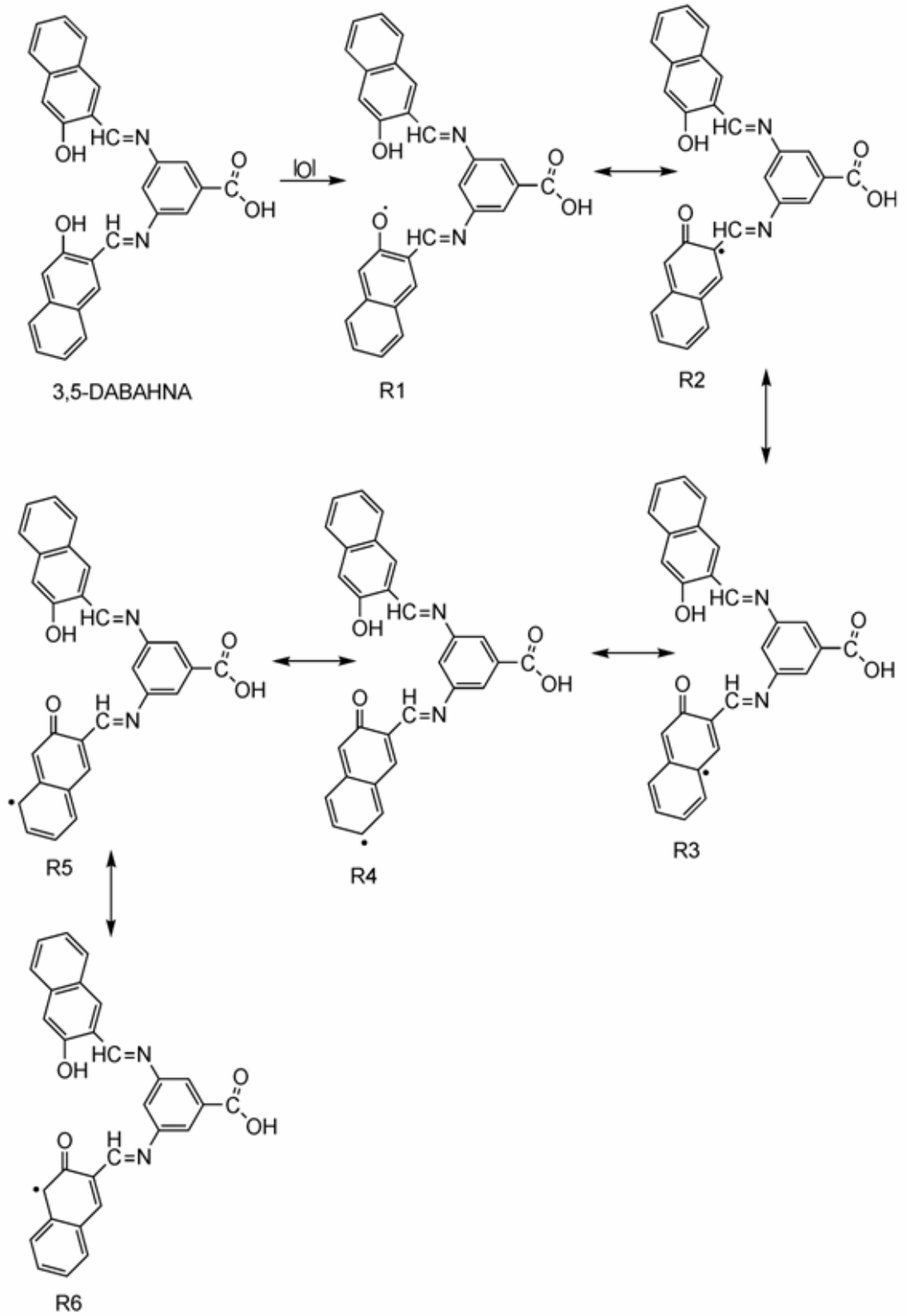
Çizelge 1. Schiff bazlarının NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin reaksiyon şartları ve verimi

Kullanılan Monomerler	Sıcaklık (°C)	Zaman (Saat)	Polimerlerin Verimi (%)
3,5-DABASA	70	6	63
3,5-DABAHNA	70	6	69
3,5-DABAHBA	70	6	46
3,5-DABAVA	70	6	43
4,4-DABASA	70	6	65
4,4'-DABAHBA	70	6	50
4,4'-DABAVA	70	6	53
3,5-DABASA	80	6	55
3,5-DABAHNA	80	6	60
3,5-DABAHBA	80	6	36
3,5-DABAVA	80	6	35
4,4'-DABASA	80	6	58
4,4'-DABAHBA	80	6	43
4,4'-DABAVA	80	6	46
3,5-DABASA	90	6	45
3,5-DABAHNA	90	6	49
3,5-DABAHBA	90	6	31
3,5-DABAVA	90	6	30
4,4'-DABASA	90	6	44
4,4'-DABAHBA	90	6	37
4,4'-DABAVA	90	6	40
3,5-DABAVA	70	12	25
3,5-DABAHNA	70	12	35

P-3,5-DABAVA için bazik sulu ortamda gerçekleşen oksidatif polikondenzasyon reaksiyon mekanizması ve radikallerin rezonans yapıları Şekil 15’de gösterildi. Bileşiğin yapısında iki hidroksi grubu bulunduğundan oluşan radikalın halka içerisine dağılımı sadece tek taraflı gösterildi. Radikaller oksijen atomu ve fenoksi halkasına göre *orto* ve *para* köşelerinde oluştuğundan oksidatif polikondenzasyon süresince bağlanmalar bu konumlarda gerçekleşmektedir. Sentezlenen Schiff bazlarından elde edilebilecek radikalik türlerine bir örnek olarak, 3,5-DABAHNA’nın gösterimi Şekil 16’da verildi.



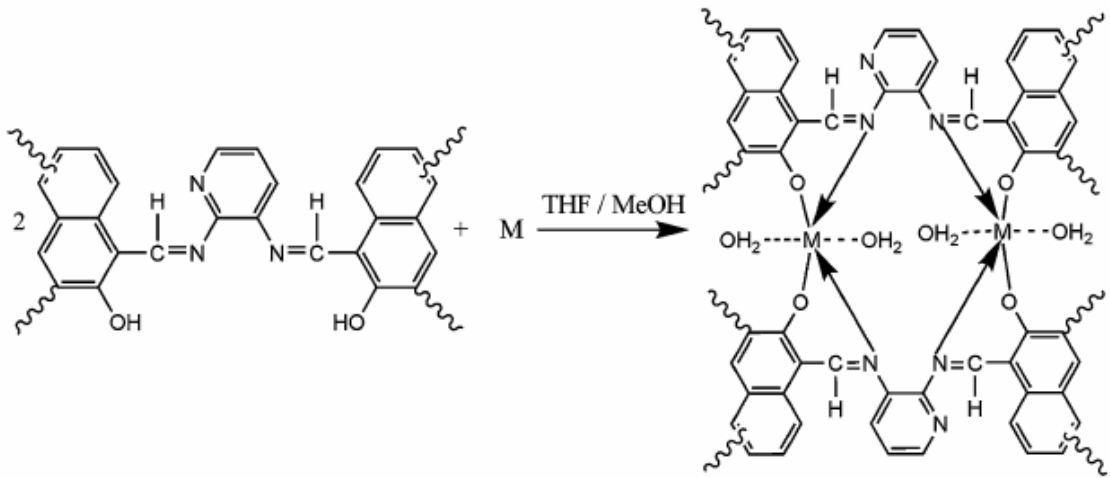
Şekil 15. P-3,5-DABAVA'nın oksidatif polikondenzasyon reaksiyon mekanizması.



Şekil 16. 3,5-DABA-HNA'den elde edilen olası radikalik türler.

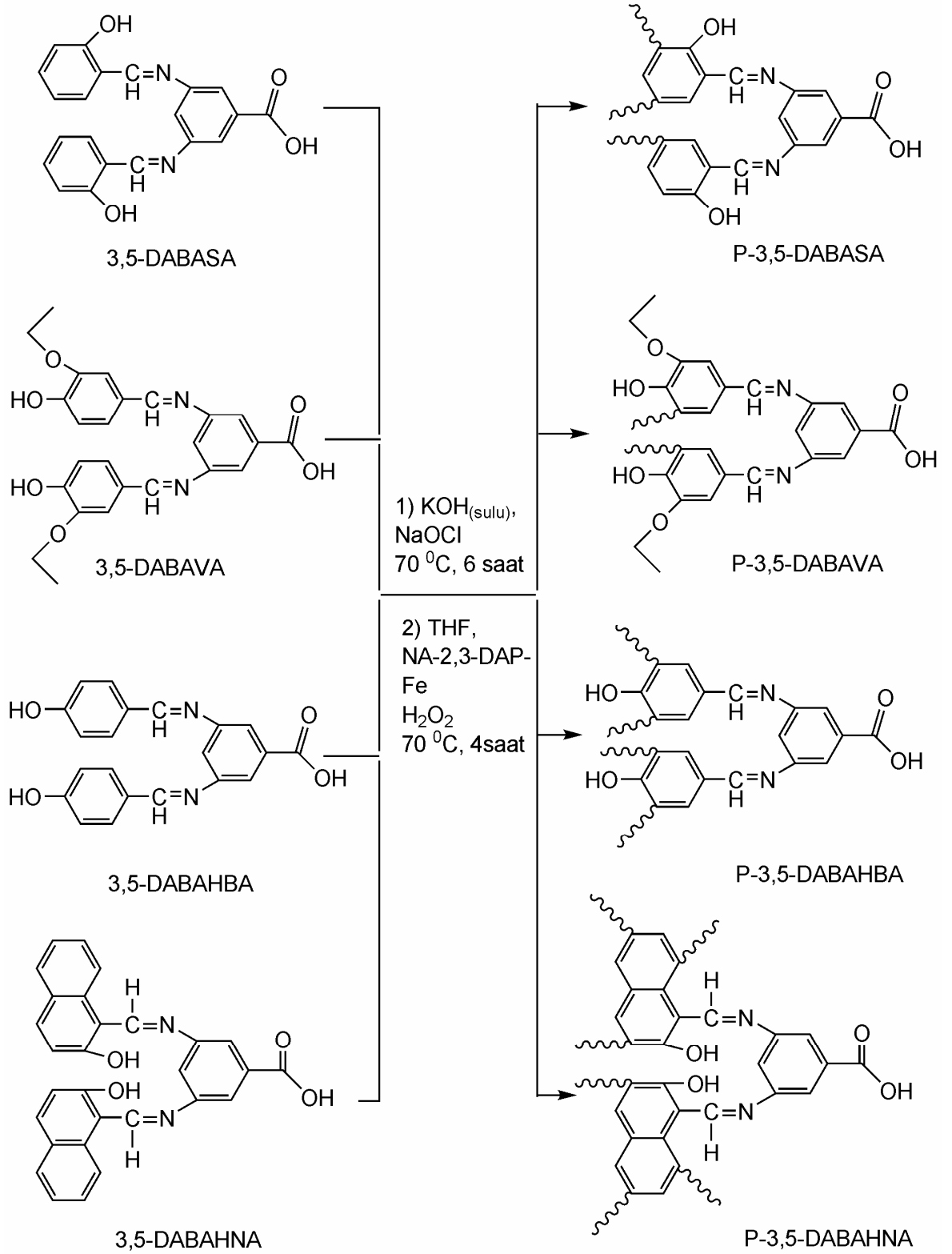
3.2.2.2. Organik Ortamda Katalitik Oksidatif Polimerizasyon Reaksiyonları

Seçilen iki amin (3,5-DABA, 4,4'-DABA) ve dört aldehitten (SA, HBA, VA, HNA) elde edilen yedi tür Schiff bazının hepsi kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polimerleşirken, katalitik oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sadece aldehitlerden HBA ve VA'den türetilen Schiff bazlarının polimerleri senezlenebildi. 3,5-DABAHBA, 3,5-DABAVA, 4,4'-DABAHBA, 4,4'-DABAVA katalitik oksidatif polimerizasyonu için katalizör olarak P-NA-2,3-DAP-Fe kompleksi, yükseltgeyici olarak H₂O₂ ve çözücü olarak THF kullanıldı (Şekil 17).

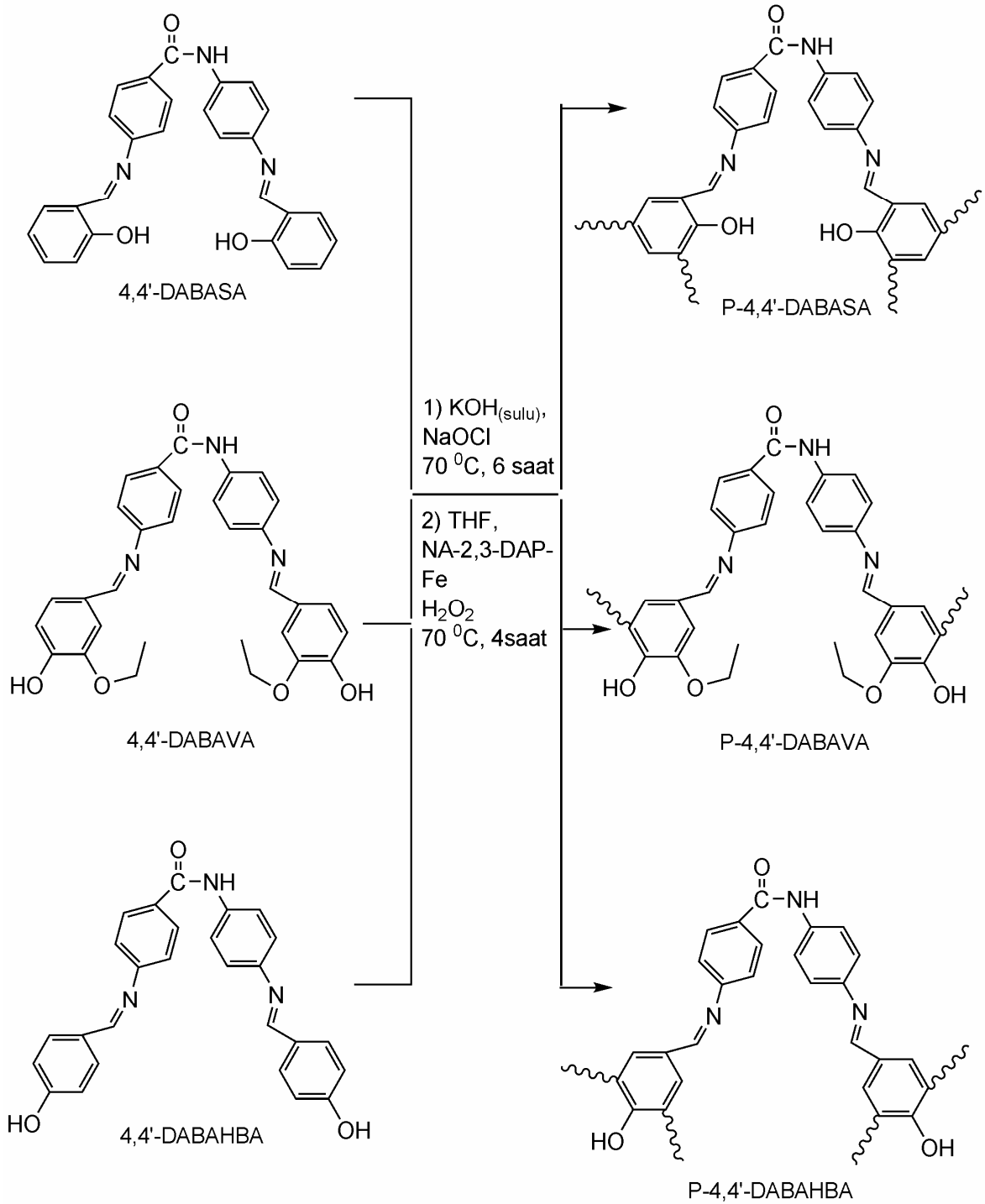


Şekil 17. P-NA-2,3-DAP-Fe kompleksi.

Reaksiyonlar için 0,5 g tartılmış her bir Schiff bazı 250 mL'lik 3 boyunlu reaksiyon balonuna alınarak üzerine 40 mL THF ilave edildi. Geri soğutucu, termometre ve yükseltgeyici ilavesi için damlatma hunisi takılan reaksiyon balonu manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirildi. Reaksiyon sıcaklığı 70 °C sabit sıcaklıkta, belli aralıklarla 0,06 mL % 35'lik hidrojen peroksit ilavesi ile sarı renkli Schiff bazlarının kahverengine dönüştüğü gözlemlendi. Reaksiyon süresi 4 saat boyunca manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyon sonrası oluşan polimer çözeltileri 100 mL'lik beherlere alınarak laboratuvar ortamında iki gün bekletilerek çözücüsünün uzaklaşması sağlandı. Elde edilen polimerler, çözücüsünün iyice uzaklaşması için bir gün boyunca vakum etüvünde bekletildi. Daha sonra polimer hekzanda yıkandıktan sonra DMSO'da çözüldü üzerine ilave edilen hekzan ile çöken polimerler vakumda kurutuldu. Elde edilen Schiff bazlarının hem bazik sulu ortamda, hem de katalitik ortamda oksidatif polimerizasyon sonucu oluşan polimerlerin sentez şeması Şekil 18-19'da gösterildi.



Şekil 18. 3,5-DABA ile sentezlenen Schiff bazlarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şeması.

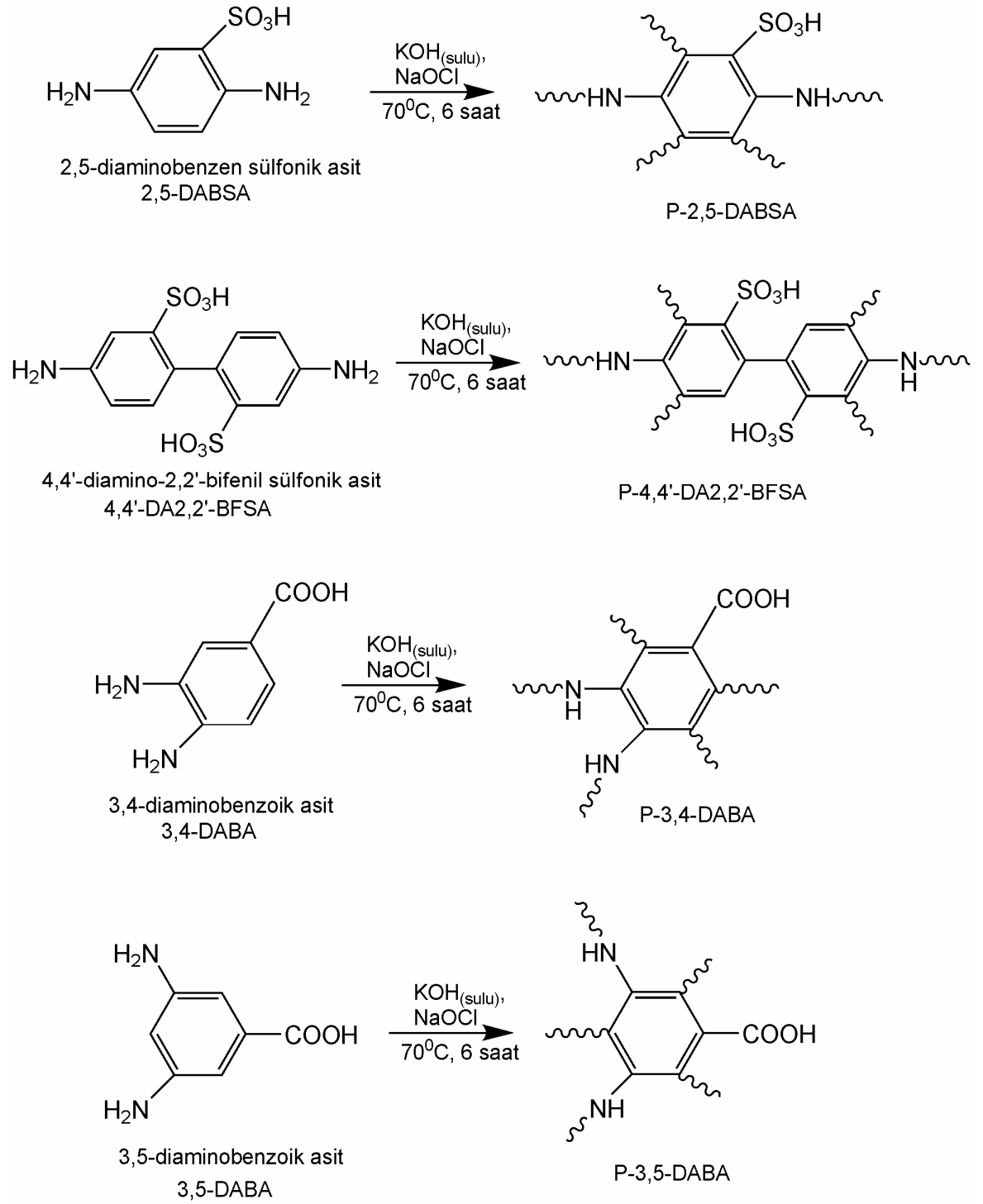


Şekil 19. 4,4'-DABA sentezlenen Schiff bazlarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şeması.

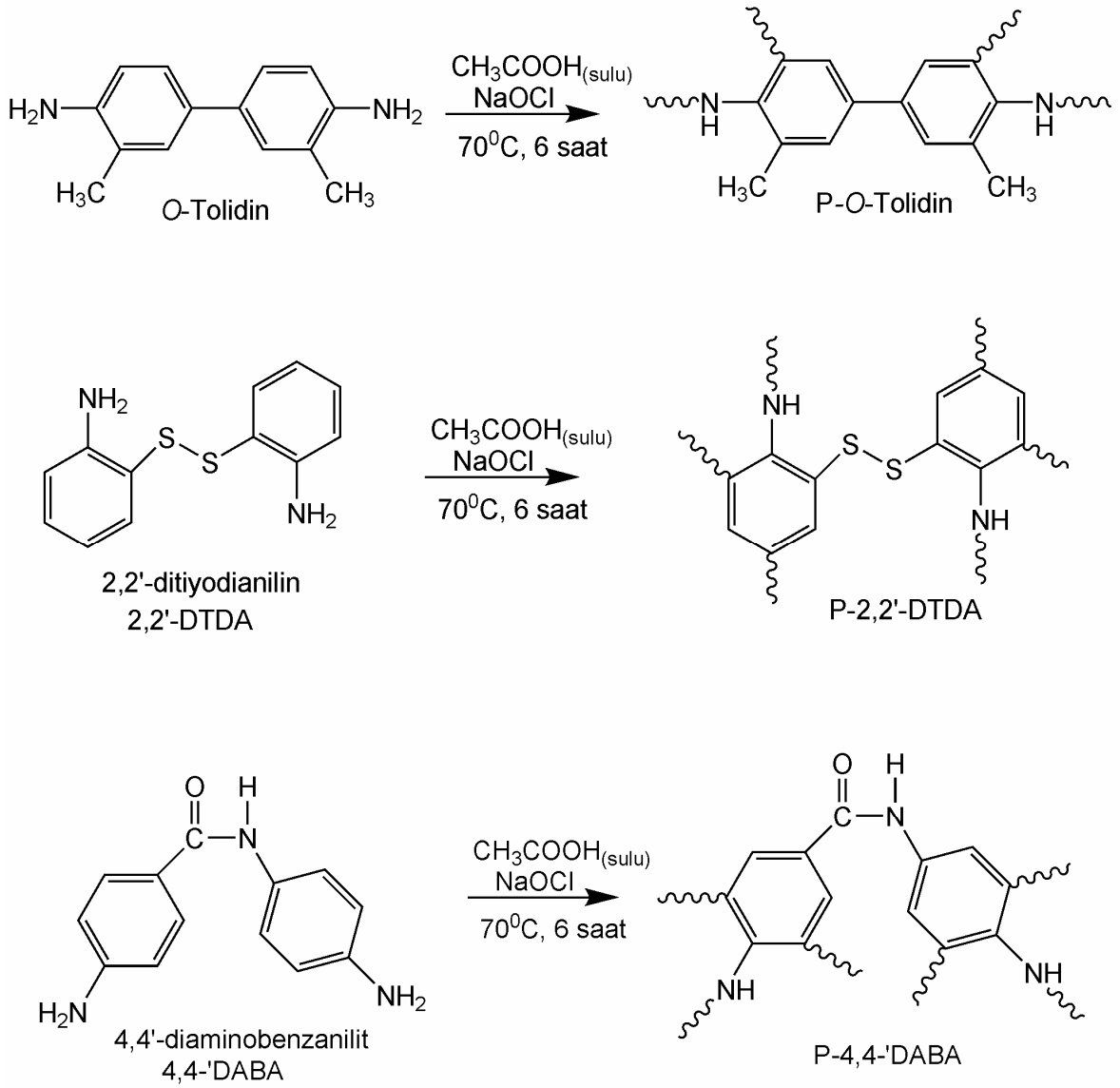
3.2.3. Diaminlerin Oksidatif Polikondenzasyon Yöntemi ile Polimerleştirilmesi

Yapılan çalışmada 2,5-diaminobenzen sülfonik asit, *o*-tolidin, 2,2'-ditiyodianilin, 4,4'-diamino-2,2'-bifenil sülfonik asit, 4,4'-diaminostilben-2,2'-disülfonik asit, 3,4-diaminobenzoik asit, 3,5-diaminobenzoik asit, 4,4'-diaminobenzanilit gibi farklı

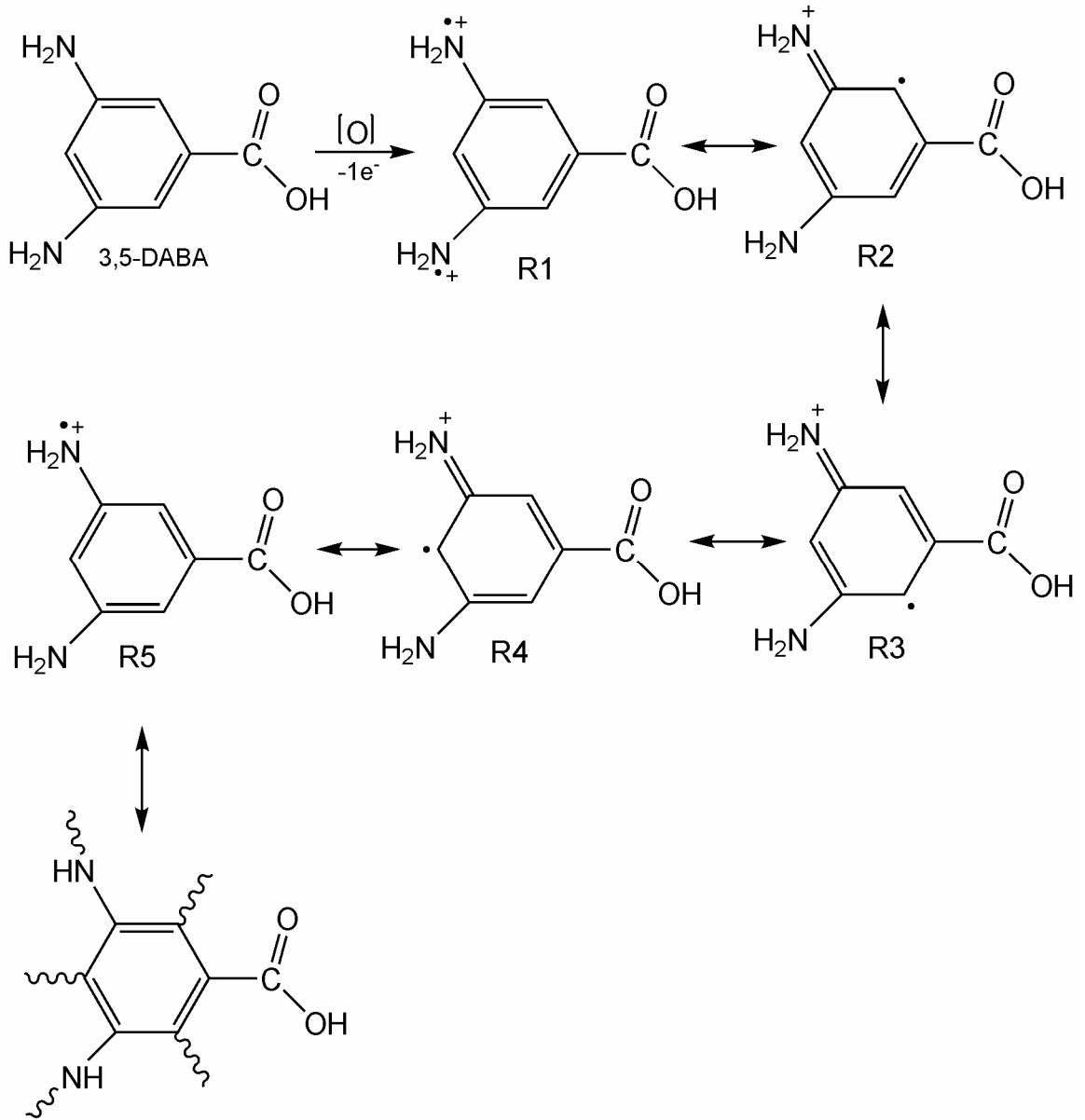
fonksiyonel grupları içeren diaminlerden 0,01 mol/L alındı. Daha sonra bunlardan yapısında karboksilik asit ve sülfonik asit bulunduran, 2,5-DABSA, 4,4'-DA-2,2'-BFDSA, 3,4-DABA, 3,5-DABA 1,5 M'lık KOH ilavesi ile çözülürken, *o*-Tolidin, 2,2'-DTDA, 4,4'-DABA ise % 40'lık asetik asitte çözüldü. Reaksiyon sıcaklığı 70 °C sabit sıcaklıkta iken, belli aralıklarla 0,5 mL % 30'luk NaOCl ilavesiyle reaksiyon karışımları sarı renkten kahverengine dönüştü. Reaksiyonlar 6 saat boyunca manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyon sonrası çözeltiler 100 mL'lik beherlere alınıp 1,5 M KOH kullanılan polimerler 1,5 M'lık HCl çözeltisi ile çöktürülürken, % 40'lık asetik asit çözeltisi kullanılan polimerler % 40'lık KOH çözeltisinde çöktürüldü. Elde edilen polimerler ılık su ile yıkanarak ortamda oluşan tuzlar uzaklaştırıldı. 80 °C'de vakum etüvünde kurutuldu. Şekil 20'de diaminlerin sulu bazik ortamdaki oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şeması Şekil 21'de diaminlerin sulu asetik asit ortamdaki oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şeması gösterildi. Amin bileşiklerinin radikalik türlerine bir örnek olarak 3,5-DABA'nın gösterimi Şekil 22'de verildi.



Şekil 20. Diamin bileşiklerinin sulu bazik ortamdaki oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şeması.



Şekil 21. Diamin bileşiklerinin sulu asetik asit ortamındaki oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şeması.

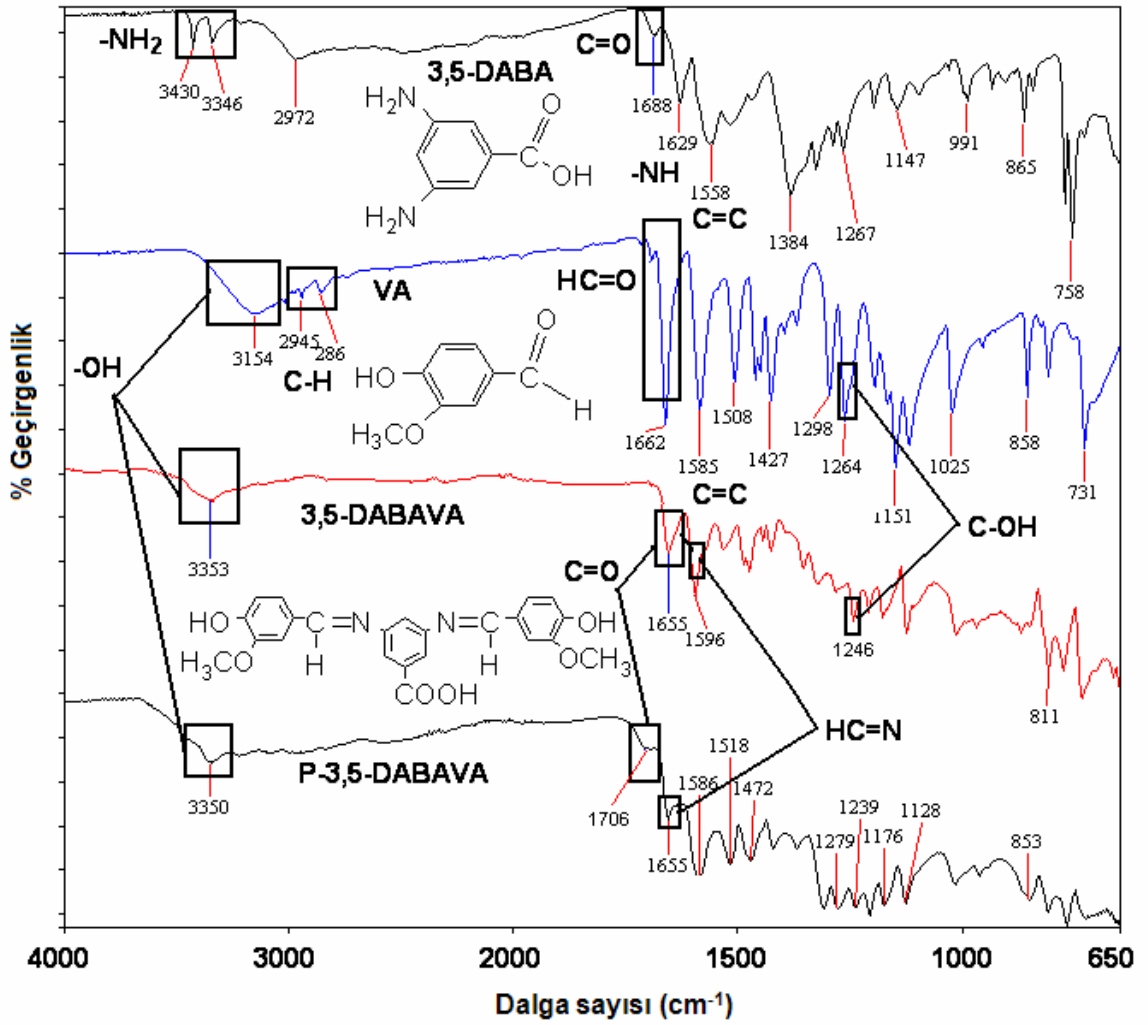


Şekil 22. 3,5-DABA'nın rezonans yapıları.

BÖLÜM 4**ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA****4.1. 3,5-DABA ve 4,4'-DABA'nın VA, HNA, SA ve HBA ile Reaksiyonundan Elde Edilen Schiff Bazlarının, Oksidatif Polikondenzasyon Metoduyla Sentezlenen Polimerlerine Ait Analizler****4.1.1. Yapısal Karakterizasyon****4.1.1.1. FT-IR Analizi****4.1.1.1.1. 3,5-DABAVA ile P-3,5-DABAVA'nın FT-IR Analizi**

Çıkış reaktiflerinden elde edilen Schiff bazı ve onun polimerine ait çakışık infrared spektrumları kıyaslamalı olarak sırasıyla Şekil 23-29 aralığında gösterilmektedir.

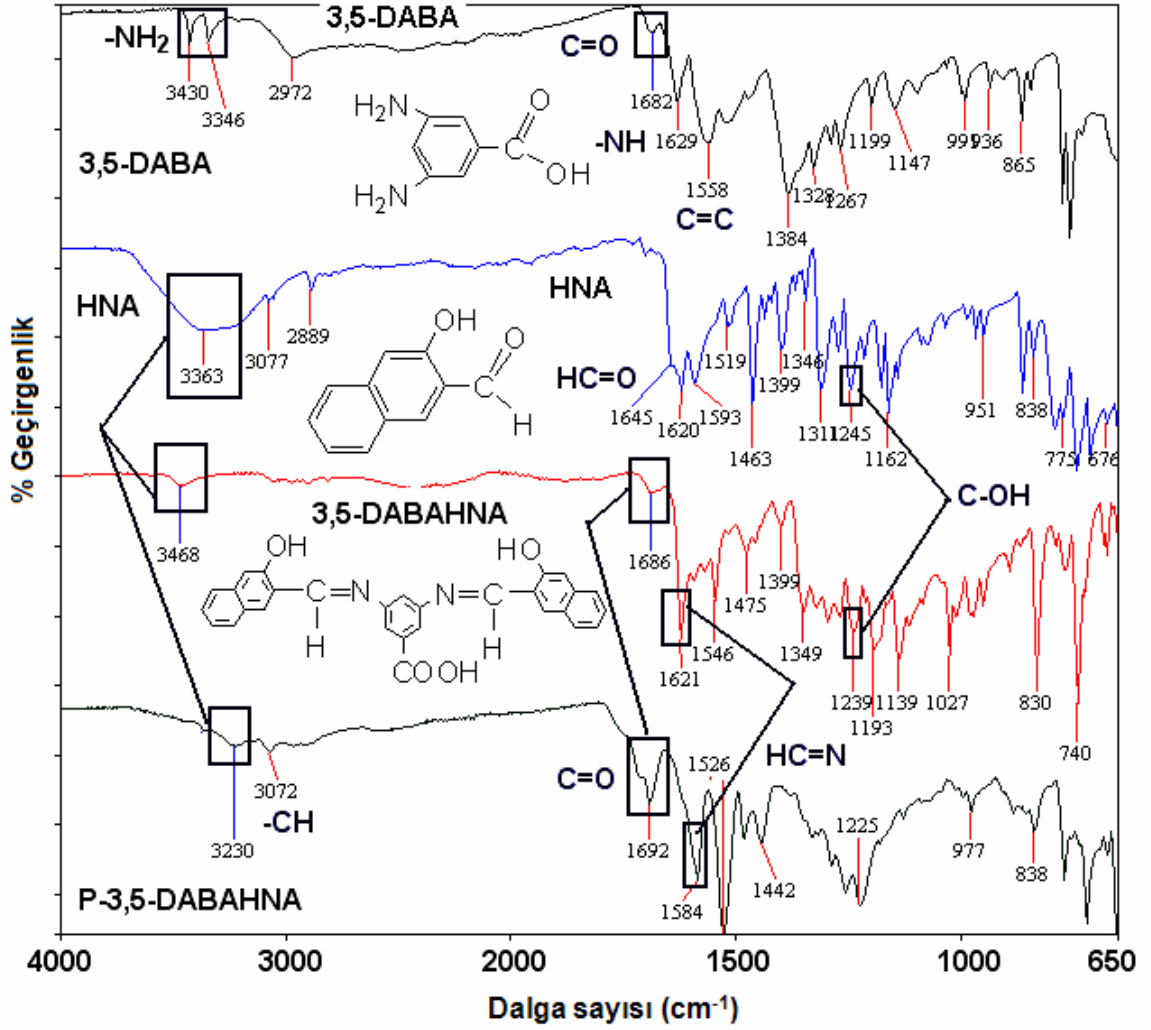
Şekil 23'deki FT-IR spektrumuna bakıldığında, 3,5-DABAVA'nın kondenzasyon reaksiyonuyla sentezi sırasında amin grubuna ait $3430-3346\text{ cm}^{-1}$ de görülen $-\text{NH}_2$ gerilmesine ait karakteristik pik ile 1662 cm^{-1} deki aldehit grubuna ait $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşim pikinin kaybolduğu ve 1596 cm^{-1} da oluşan imin bağına ($\text{HC}=\text{N}$) ait yeni gerilme pikinin ortaya çıktığı gözlemlendi. Ayrıca sırasıyla vanilin ve 3,5-DABAVA'nın yapısında yer alan fenolik gruba ait $-\text{C}-\text{OH}$ eğilme titreşim pikleri 1264 ve 1246 cm^{-1} de görüldü. Polikonjuge yapı nedeniyle polimerde geniş ve yayvan pikler gözlenirken, imin bağına ait $\text{HC}=\text{N}$ gerilme titreşimi, 1655 cm^{-1} de gözlemlendi. Schiff bazı ve polimerinde karboksilik asit'e ait $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşim frekansları sırasıyla 1682 ve 1702 cm^{-1} de gözlemlendi.



Şekil 23. 3,5-DABA, VA, 3,5-DABAVA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.

4.1.1.1.2. 3,5-DABAHNA ile P-3,5-DABAHNA'nın FT-IR Analizi

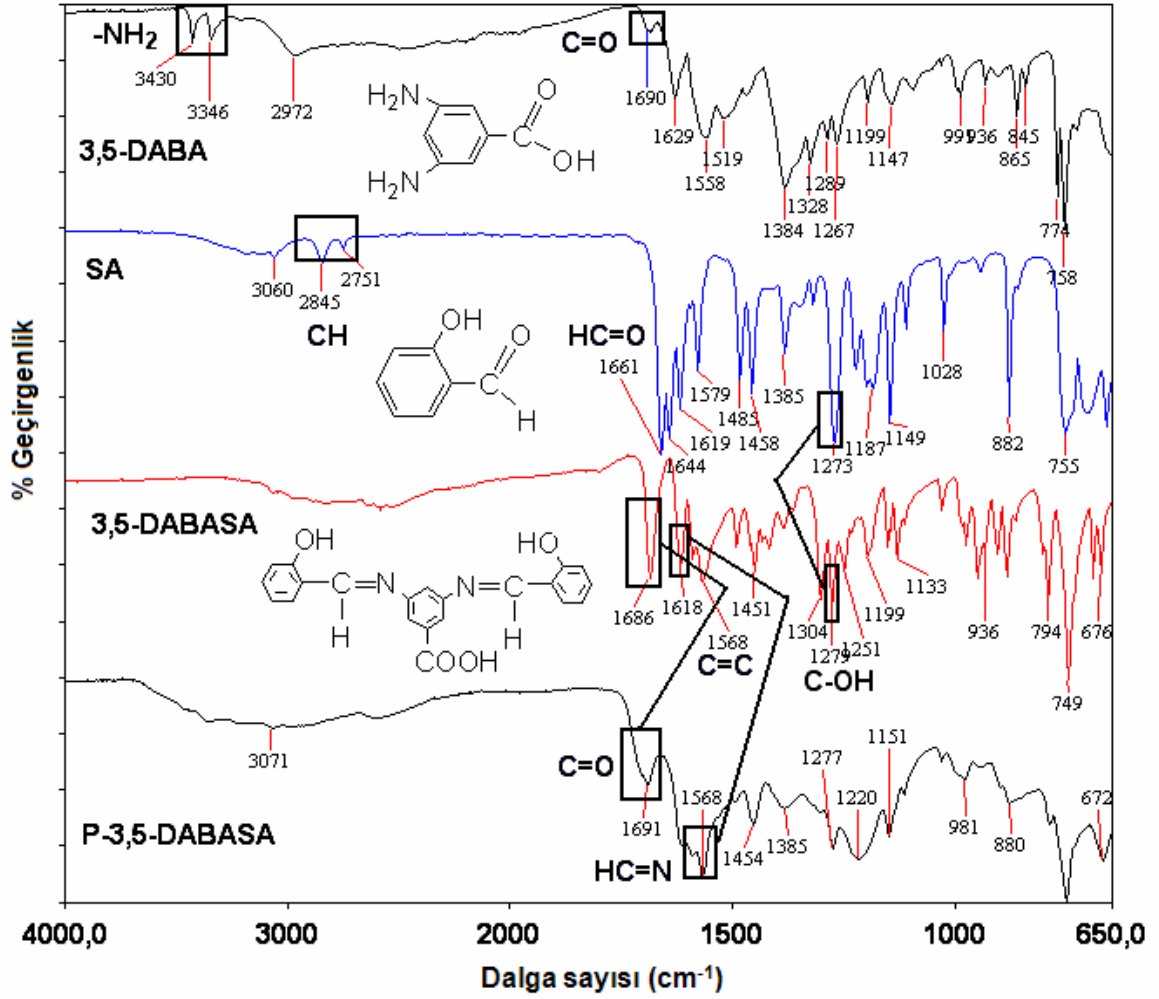
Şekil 24'deki FT-IR spektrumuna bakıldığında, 3,5-DABAHNA'nın kondenzasyon reaksiyonuyla sentezi sırasında amin grubuna ait $3430-3346\text{ cm}^{-1}$ de görülen $-\text{NH}_2$ gerilmesine ait karakteristik pik ile 1645 cm^{-1} deki aldehit grubuna ait $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşim pikinin kaybolduğu ve 1621 cm^{-1} de oluşan imin bağına ($\text{HC}=\text{N}$) ait yeni gerilme pikinin ortaya çıktığı gözlemlendi. Ayrıca sırasıyla 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 3,5-DABAHNA'nın yapısında yer alan naftol grubuna ait $\text{C}-\text{O}$ eğilme titreşim pikleri 1245 ve 1239 cm^{-1} de görüldü. Polikonjuge yapı nedeniyle polimerde geniş ve yayvan pikler gözlenirken, imin bağına ait $\text{HC}=\text{N}$ gerilme titreşim piki 1584 cm^{-1} de gözlemlendi. Schiff bazı ve polimeri için karboksilik asit'e ait $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşim frekansları sırasıyla 1686 ve 1692 cm^{-1} de gözlemlendi.



Şekil 24. 3,5-DABA, HNA, 3,5-DABAHNA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.

4.1.1.1.3. 3,5-DABASA ile P-3,5-DABASA'nın FT-IR Analizi

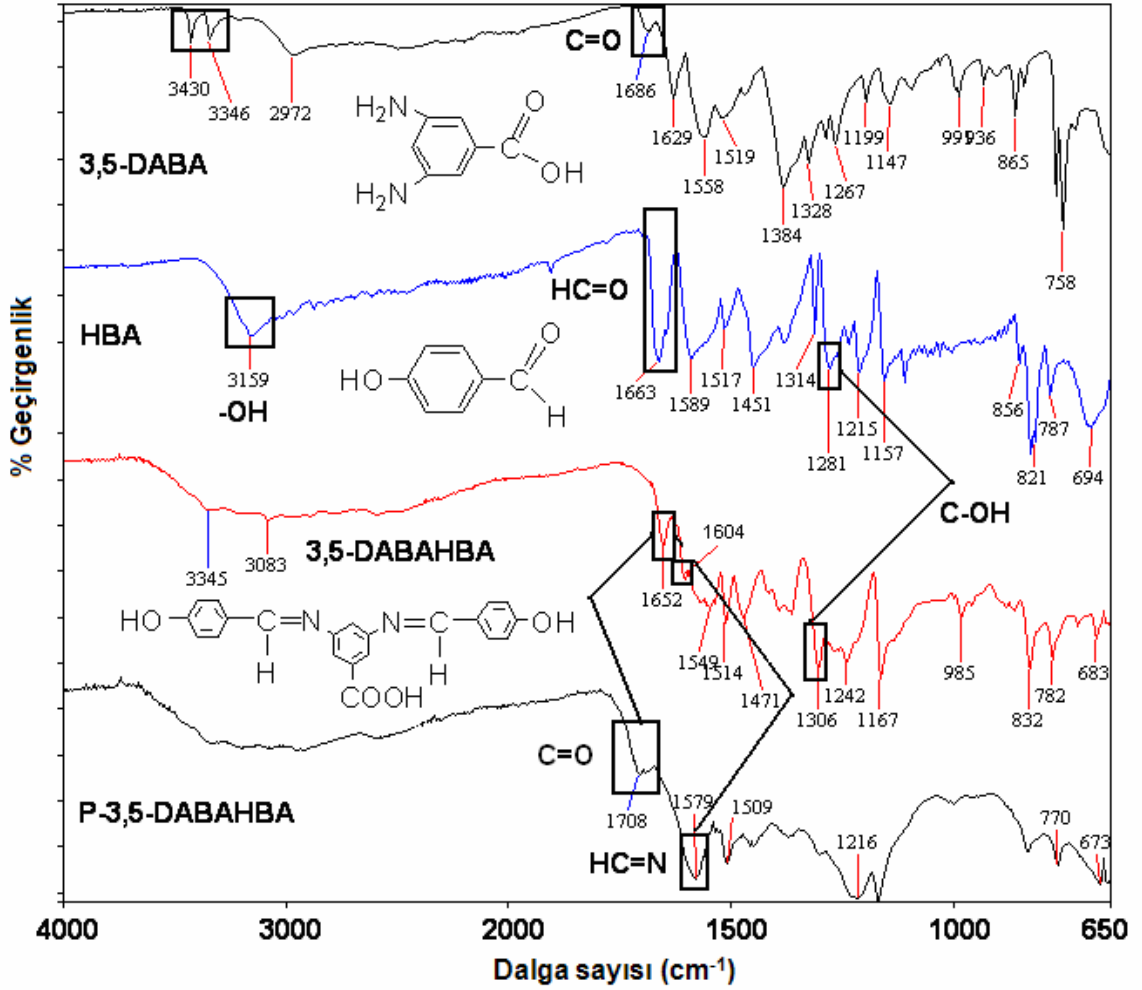
Şekil 25'deki FT-IR spektrumuna bakıldığında, 3,5-DABASA'nın kondenzasyon reaksiyonuyla sentezi sırasında amine ait $3430-3346\text{ cm}^{-1}$ de görülen $-\text{NH}_2$ gerilmesine ait karakteristik pik ile 1661 cm^{-1} deki aldehit grubuna ait C=O gerilme titreşim pikinin kaybolduğu ve 1618 cm^{-1} de oluşan imin bağına ($\text{HC}=\text{N}$) ait yeni gerilme pikinin ortaya çıktığı gözlemlendi. Ayrıca sırasıyla salisil aldehit ve 3,5-DABASA'nın yapısında yer alan fenolik gruba ait C-O eğilme pikleri 1273 ve 1279 cm^{-1} de gözlemlendi. Polikonjuge yapı nedeniyle polimerde geniş ve yayvan pikler gözlenirken, imin bağına ait HC=N gerilme titreşim piki 1568 cm^{-1} de gözlemlendi. Schiff bazı ve polimeri için karboksilik asit'e ait C=O gerilme titreşim frekansları sırasıyla 1686 ve 1691 cm^{-1} de gözlemlendi.



Şekil 25. 3,5-DABA, SA, 3,5-DABASA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.

4.1.1.1.4. 3,5-DABAHBA ile P-3,5-DABAHBA'nın FT-IR Analizi

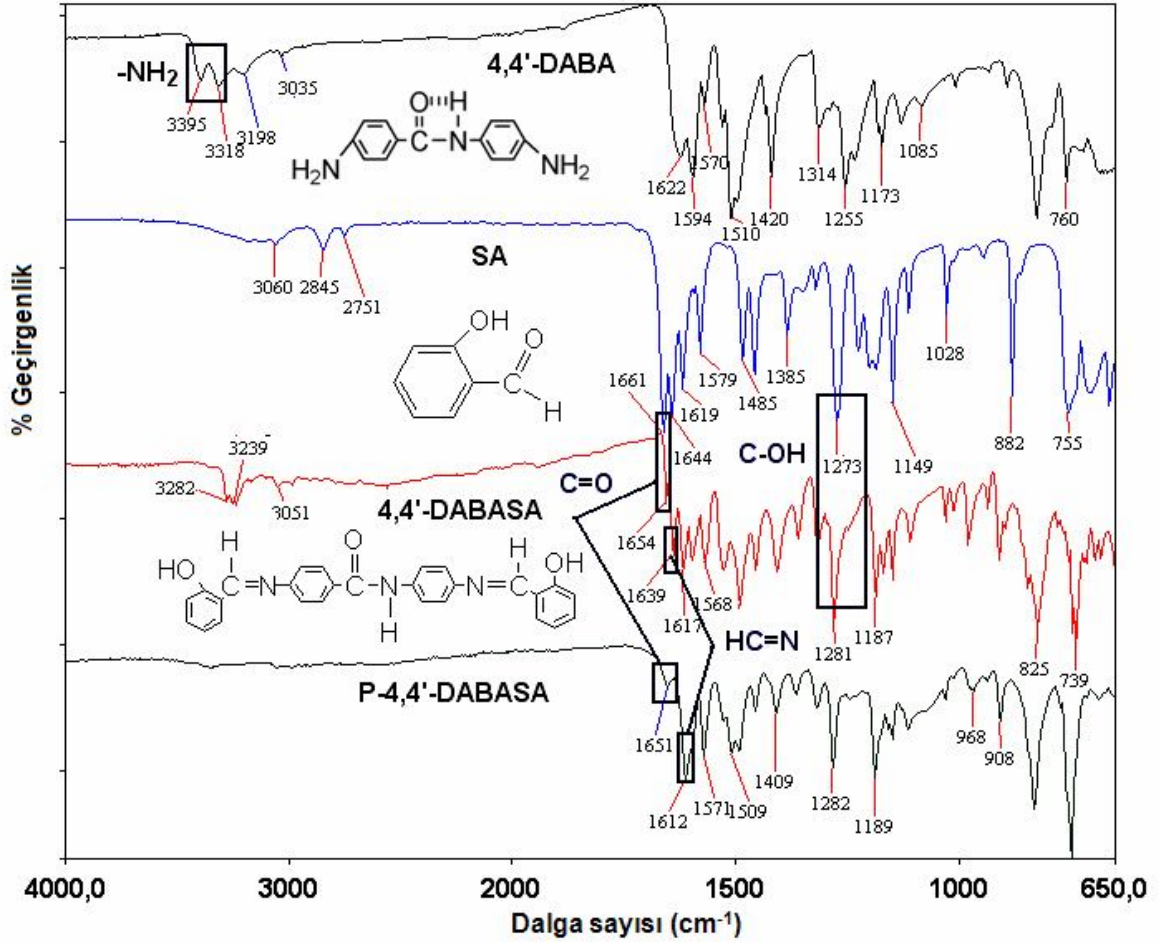
Şekil 26'daki FT-IR spektrumuna bakıldığında, 3,5-DABAHBA'nın kondenzasyon reaksiyonuyla sentezi sırasında amine ait $3430\text{-}3346\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen -NH_2 gerilmesine ait karakteristik pik ile 1663 cm^{-1} 'deki aldehit grubuna ait C=O gerilme titreşim pikinin kaybolduğu ve 1604 cm^{-1} 'de oluşan imin bağına (HC=N) ait yeni gerilme pikinin ortaya çıktığı gözlemlendi. Ayrıca sırasıyla 4-hidroksibenzaldehit ve 3,5-DABAHBA'nın yapısında yer alan fenolik gruba ait C-O eğilme titreşim pikleri 1281 ve 1306 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Polikonjuge yapı nedeniyle polimerde geniş ve yayvan pikler gözlenirken, imin bağına ait HC=N gerilme titreşim piki 1579 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Schiff bazı ve polimeri için karboksilik asit'e ait C=O gerilme titreşim frekansları sırasıyla 1706 ve 1708 cm^{-1} 'de gözlemlendi.



Şekil 26. 3,5-DABA, HBA, 3,5-DABAHBA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.

4.1.1.1.5. 4,4'-DABASA ile P-4,4'-DABASA'nın FT-IR Analizi

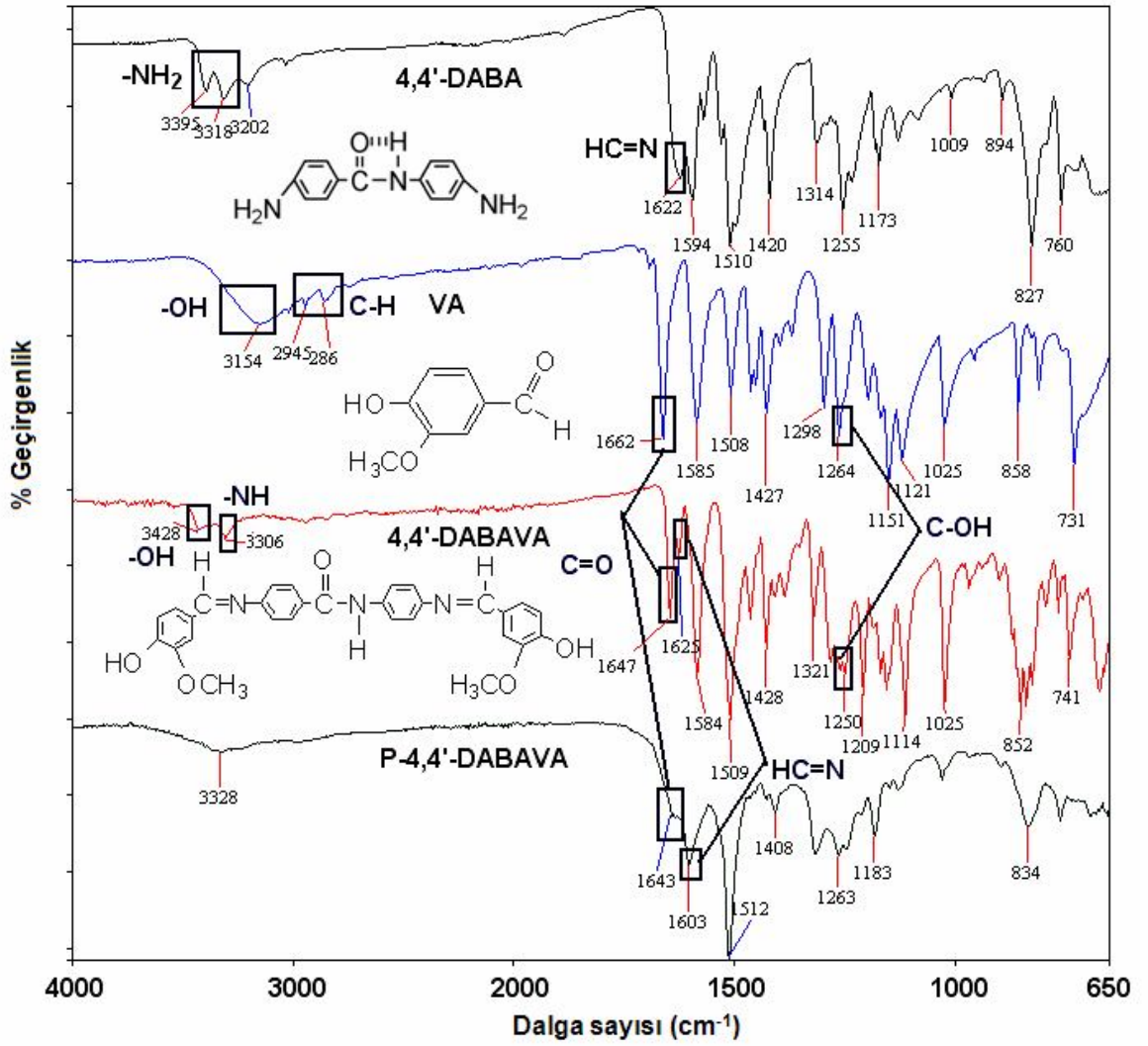
Şekil 27'deki FT-IR spektrumuna bakıldığında, 4,4'-DABASA'nın kondenzasyon reaksiyonuyla sentezi sırasında amine ait $3395-3318\text{ cm}^{-1}$ de görülen $-\text{NH}_2$ gerilmesine ait karakteristik pik ile 1661 cm^{-1} deki aldehit grubuna ait C=O gerilme titreşim pikinin kaybolduğu ve 1639 cm^{-1} de oluşan imin bağına (HC=N) ait yeni gerilme pikinin ortaya çıktığı gözlemlendi. 4,4'-DABA'nın tautomerik yapısından dolayı spektrumunda imin formunun daha kararlı olduğunu amit yapısına ait, karbonil pikinin görülmemesinden, onun yerine 1622 cm^{-1} de imin yapısına ait pikin gözlenmesinden anlaşıldı. Ayrıca sırasıyla vanilin ve 4,4'-DABASA'nın yapısında yer alan fenolik gruba ait C-O eğilme titreşim pikleri 1273 ve 1281 cm^{-1} de gözlemlendi. Polikonjuge yapı nedeniyle polimerde geniş ve yayvan pikler gözlenirken, imin bağına ait HC=N gerilme titreşim piki 1612 cm^{-1} de gözlemlendi. Schiff bazı ve polimeri için amit yapısına ait karbonil C=O gerilme titreşimi sırasıyla 1654 ve 1651 cm^{-1} de gözlemlendi.



Şekil 27. 4,4'-DABA, SA, 4,4'-DABASA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.

4.1.1.1.6. 4,4'-DABAVA ile P-4,4'-DABAVA'nın FT-IR Analizi

Şekil 28'deki FT-IR spektrumuna bakıldığında, 4,4'-DABAVA'nın kondenzasyon reaksiyonuyla sentezi sırasında amine ait $3395-3318\text{ cm}^{-1}$ de görülen $-\text{NH}_2$ gerilmesine ait karakteristik pik ile 1662 cm^{-1} deki aldehit grubuna ait $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşim pikinin kaybolduğu ve 1625 cm^{-1} de oluşan imin bağına ($\text{HC}=\text{N}$) ait yeni gerilme pikinin ortaya çıktığı gözlemlendi. Ayrıca sırasıyla vanilin ve 4,4'-DABAVA'nın yapısında yer alan fenolik gruba ait $\text{C}-\text{O}$ eğilme titreşim pikleri 1264 ve 1250 cm^{-1} de gözlemlendi. Polikonjuge yapı nedeniyle polimerde geniş ve yayvan pikler gözlenirken imin bağına ait $\text{HC}=\text{N}$ gerilme titreşimi 1603 cm^{-1} de gözlemlendi. Schiff bazı ve polimeri için amit yapısına ait, karbonil $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşimleri sırasıyla 1647 ve 1643 cm^{-1} de gözlemlendi.

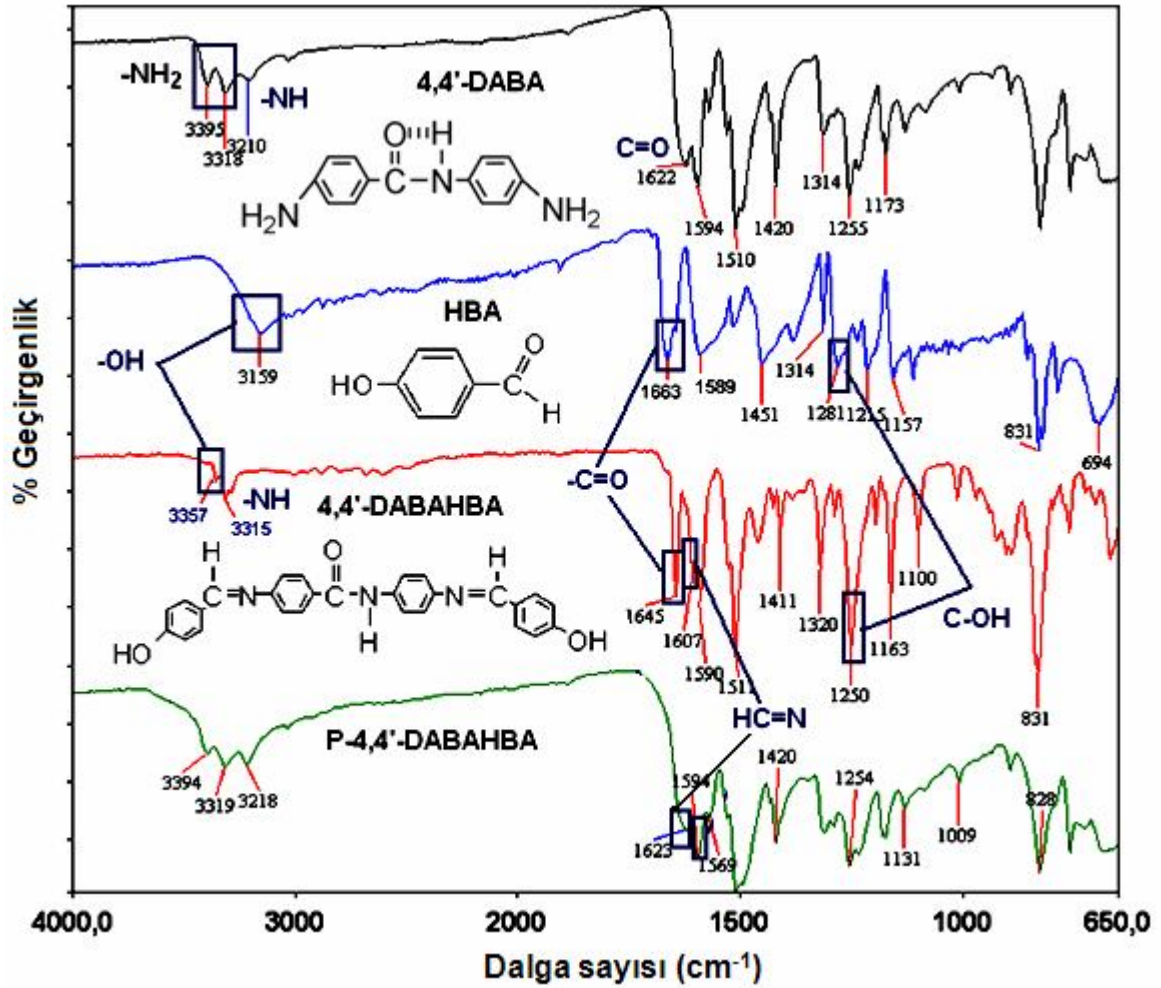


Şekil 28. 4,4'-DABA, VA, 4,4'-DABAVA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.

4.1.1.1.7. 4,4'-DABAHBA ile P-4,4'-DABAHBA'nın FT-IR Analizi

Şekil 29'daki FT-IR spektrumuna bakıldığında, 4,4'-DABAHBA'nın kondenzasyon reaksiyonuyla sentezi sırasında amine ait $3395-3318\text{ cm}^{-1}$ de görülen $-\text{NH}_2$ gerilmesine ait pik ile 1663 cm^{-1} deki aldehit grubuna ait $\text{C}=\text{O}$ gerilme titreşim pikinin kaybolduğu ve 1607 cm^{-1} de oluşan imin bağına ($\text{HC}=\text{N}$) ait yeni gerilme pikinin ortaya çıktığı gözlemlendi. Ayrıca sırasıyla 4-hidroksibenzaldehit ve 4,4'-DABAHBA'nın yapısında yer alan fenolik gruba ait $\text{C}-\text{O}$ eğilme titreşim pikleri 1281 ve 1250 cm^{-1} de gözlemlendi. Polimerine bakıldığında, imin bağına ait $\text{HC}=\text{N}$ gerilme piki 1594 cm^{-1} de gözlemlendi. Genel olarak sulu bazik ortamda sentezlenen tüm yapılar için FT-IR spektrumunda gözlenen polimere ait imin dalga boyunun monomere göre daha düşük enerjili bölgeye kaydırması yapıda çok

fazla konjugasyonun olmadığını bir göstergesidir. Schiff bazı ve polimeri için için amit yapısına ait, karbonil C=O gerilme titreşim pikleri sırasıyla 1645 ve 1623 cm^{-1} 'de gözlemlendi.



Şekil 29. 4,4'-DABA, HBA, 4,4'-DABAHBA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.

4.1.1.2. NMR Analizi

4.1.1.2.1. 3,5-DABAVA ile P-3,5-DABAVA'nın ¹H-NMR Analizi

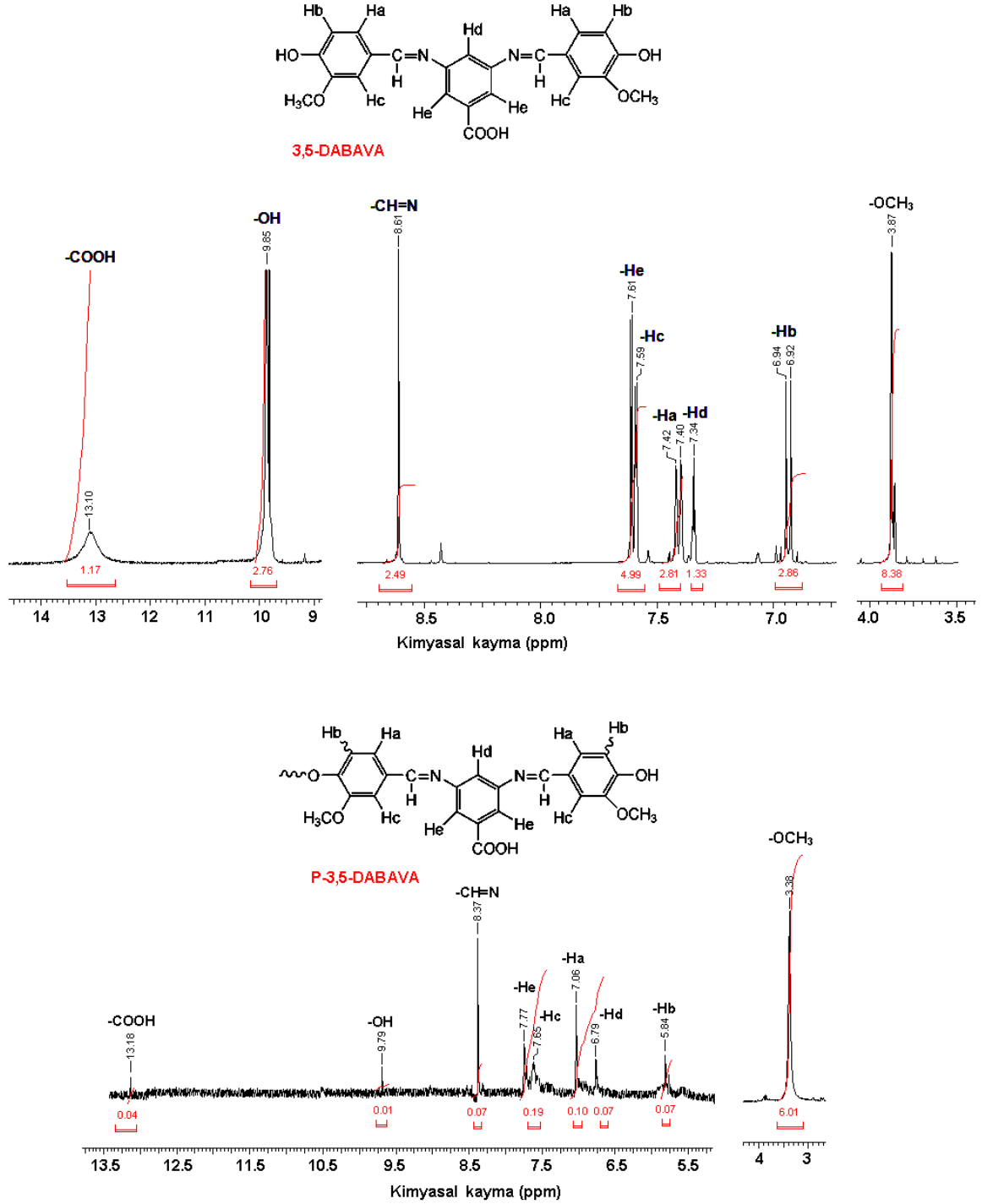
3,5-DABAVA ve P-3,5-DABAVA'ya ait, ¹H-NMR spektrumları Şekil 30'da verilmektedir. Pik değerleri ve integrasyonları spektrumların üzerinde gösterilmiştir. Monomere ait spektrum incelendiğinde, gözlenen sinyaller ve integrasyon değerleri yapıyı tam olarak desteklemektedir. Polimerleşmeye katılmayan karboksilik asit grubuna ait bir proton için görülen integrasyon değerinin yapıdaki iki tane hidroksi ve imin protonları için hemen hemen yarısı olması, ayrıca yapıya ait aromatik protonların integrasyon değerlerine bakıldığında, bir protona karşılık gelen -H_d protonu ve iki tane olan -H_a, -H_b -H_c, -H_e protonları için integrasyon değerinin iki katı olması yapıyı doğrulamaktadır. Metoksi

grubuna ait integrasyon değeri altı protona karşılık 3,87 ppm'de tekli pik olarak görüldü. –COOH, -OH ve –CH=N grubuna ait pik şiddetleri sırasıyla, 1H içeren asit protonu için 13,10 ppm'de tekli pik olarak, iki protona karşılık gelen iki hidroksi grubu için 9,85 ppm'de tekli pik ve iki protona karşılık gelen iki imin grubu için 8,61 ppm'de gözlemlendi. Monomerin aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 13,10 (s, 1H, -COOH), 9,85 (s, 2H, -OH), 8,61 (s, 2H, –CH=N), 7,61 (s, 2H, Ar-He), 7,59 (s, 2H, Ar-Hc), 7,41 (d, 2H, Ar-Ha), 7,34 (s, 1H, Ar-Hd), 6,93 (d, 2H, Ar-Hb), 3,87 (s, 6H, -OCH₃)

Polimere ait spektrum incelendiğinde, -OH integrasyonunda, -CH=N ait proton integrasyonuna göre düşme gözlenmektedir. Bunun nedeni fenol halkasına bağlı olan –OH üzerinde meydana gelen fenoksi radikalının polimerizasyona katılarak oksifenilen birimlerinden (C-O-C) oluşan polimer yapısını oluşturduğunu gösterir. Ancak –OH grubunun tamamen kaybolmaması yapıda serbest halde de kaldığını göstermektedir. Ayrıca polimerleşmenin gerçekleştiği, –Hb protonunun pik şiddetindeki düşme polimerizasyonun fenilen birimlerinden (C-C) –Hb protonunun eliminasyonu ile gerçekleştiğini, -Ha protonuna ait pik sinyalinin dubletten singlet forma değişmiş olmasından polimerleşmenin bu noktadan da ilerlediğini göstermektedir. Sonuç olarak fenilen ve oksifenilen birimlerinden oluşmak üzere polimerizasyon gerçekleşmiştir. Polimerin aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 13,18 (s, 1H, -COOH), 9,79 (s, 2H, -OH), 8,37 (s, 2H, –CH=N), 7,77 (s, 2H, Ar-He), 7,65 (s, 2H, Ar-Hc), 7,06 (s, 2H, Ar-Ha), 6,79 (s, 1H, Ar-Hd), 5,84 (d, 2H, Ar-Hb), 3,87 (s, 6H, -OCH₃)



Şekil 30. 3,5-DABAVA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

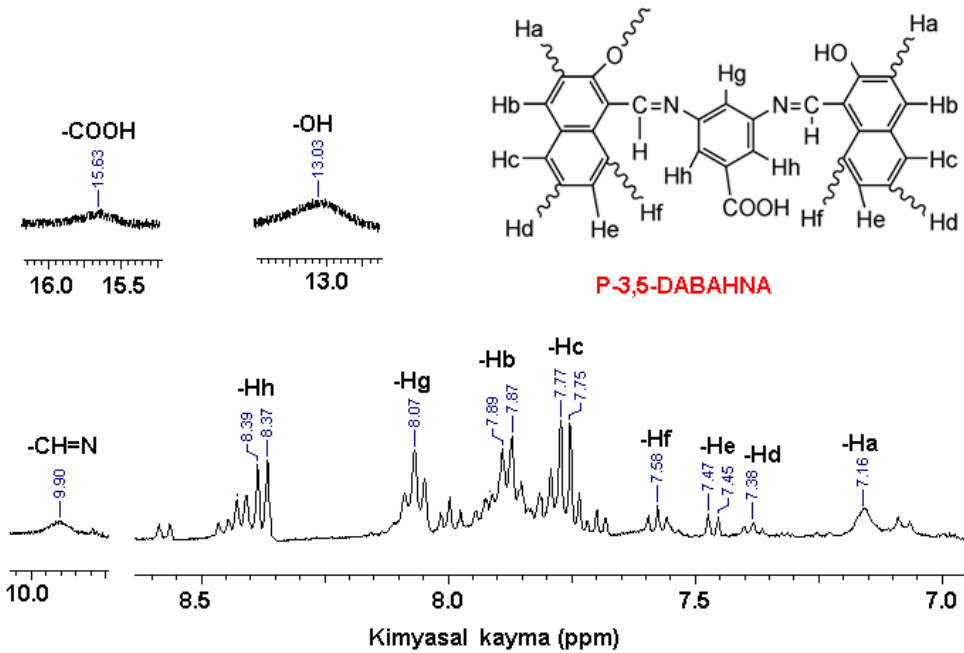
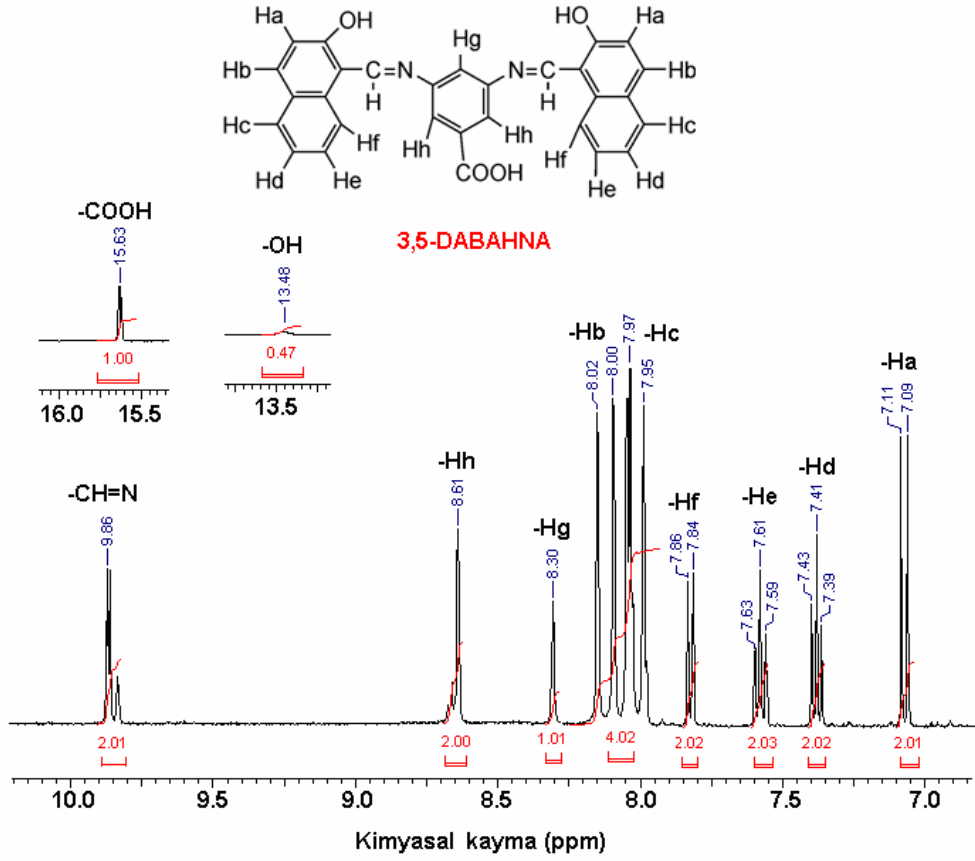
4.1.1.2.2. 3,5-DABAHNA ile P-3,5-DABAHNA'nın ¹H-NMR Analizi

3,5-DABAHNA ve P-3,5-DABAHNA'ye ait, ¹H-NMR spektrumları Şekil 31'de verilmektedir. Pik değerleri ve integrasyonları spektrumların üzerinde gösterilmiştir. Monomere ait spektrum incelendiğinde, gözlenen sinyaller ve integrasyon değerleri yapıyı tam olarak desteklemektedir. Polimerleşmeye katılmayan karboksilik asit grubuna ait bir proton için görülen integrasyon değerinin yapıdaki iki tane hidroksi ve imin protonları için yarısı olması, ayrıca yapıya ait aromatik protonların integrasyon değerlerine bakıldığında, bir protona karşılık gelen *-Hg* protonu ve iki tane olan *-Ha*, *-Hb* *-Hc*, *Hd*, *-He*, *-Hf*, *-Hh* protonları için integrasyon değerinin iki katı olması yapıyı doğrulamaktadır. *-COOH*, *-OH* ve *-CH=N* grubuna ait pik şiddetleri sırasıyla, 1H içeren asit protonu için 15,63 ppm'de tekli pik olarak, iki protona karşılık gelen iki hidroksi grubu için 13,48 ppm'de tekli ve zayıf pik gelme nedeni enol-keto tautomerinden kaynaklanır, iki protona karşılık gelen iki imin grubu için 9,86 ppm'de gözlemlendi. Monomerin aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 15,63 (s, 1H, *-COOH*), 13,48 (s, 2H, *-OH*), 9,86 (s, 2H, *-CH=N*), 8,61 (s, 2H, Ar-*Hh*), 8,30 (s, 1H, Ar-*Hg*), 8,01(d, 2H, Ar-*Hb*), 7,96 (d, 2H, Ar-*Hc*), 7,85 (d, 2H, Ar-*Hf*), 7,61 (t, 2H, Ar-*He*), 7,41 (t, 2H, Ar-*Hd*), 7,10 (d, 2H, Ar-*Ha*)

Polimere ait spektrum incelendiğinde, geniş bir alana yayılmış olan aromatik protonlara bakıldığında polimerizasyonun gerçekleştiği anlaşılmaktadır. *-OH* integrasyonunda, *-CH=N* ait proton integrasyonuna göre düşme gözlenmektedir. Bunun nedeni fenol halkasına bağlı olan *-OH* üzerinde meydana gelen fenoksi radikalının polimerizasyona katılarak oksifenilen birimlerinden (C-O-C) oluşan polimer yapısını oluşturduğunu gösterir. Ancak *-OH* grubunun tamamen kaybolmaması yapıda serbest halde de kaldığını göstermektedir. Ayrıca polimerleşmenin gerçekleştiği, *-Ha*, *-Hd*, *-Hf* protonlarının pik şiddetindeki düşme polimerizasyonun fenilen birimlerinden (C-C) *-Ha*, *-Hd*, *-Hf* protonlarının eliminasyonu ile gerçekleştiğini göstermektedir. Sonuç olarak fenilen ve oksifenilen birimlerinden oluşmak üzere polimerizasyon gerçekleşmiştir. Ayrıca spektrumda farklı kimyasal çevreli protonlara ve terminal pozisyonlardaki protonlara işaret eden çoklu piklerde görülmektedir. Polimerin aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 15,63 (s, 1H, *-COOH*), 13,03 (s, 2H, *-OH*), 9,90 (s, 2H, *-CH=N*), 8,38 (d, 2H, Ar-*Hh*), 8,07 (t, 1H, Ar-*Hg*), 7,88 (d, 2H, Ar-*Hb*), 7,76 (d, 2H, Ar-*Hc*), 7,58 (t, 2H, Ar-*Hf*), 7,46 (d, 2H, Ar-*He*), 7,38 (t, 2H, Ar-*Hd*), 7,16 (s, 2H, Ar-*Ha*)



Şekil 31. 3,5-DABAHNA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen polimerine ait ^1H -NMR spektrumu.

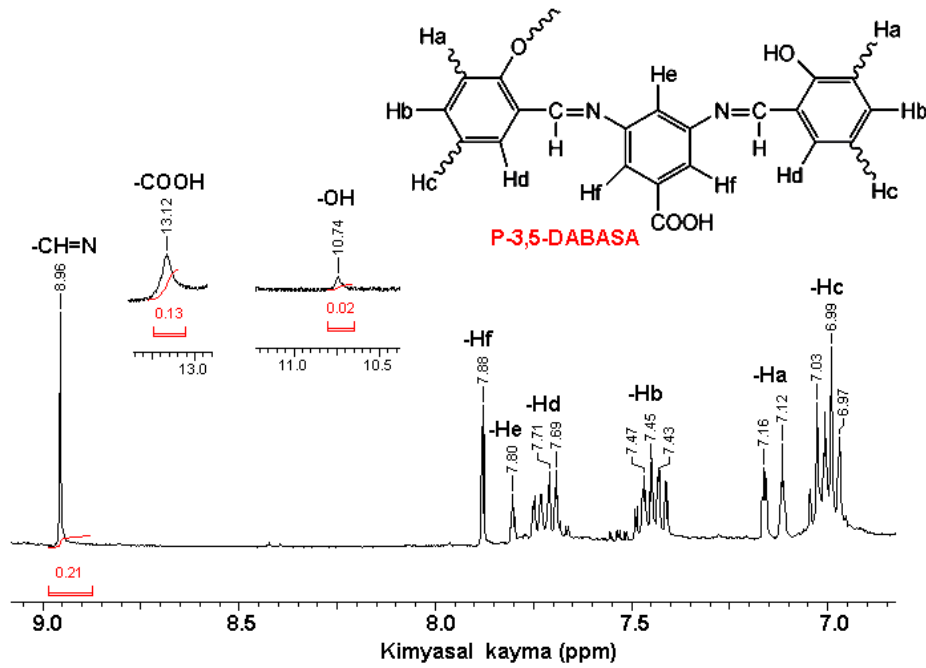
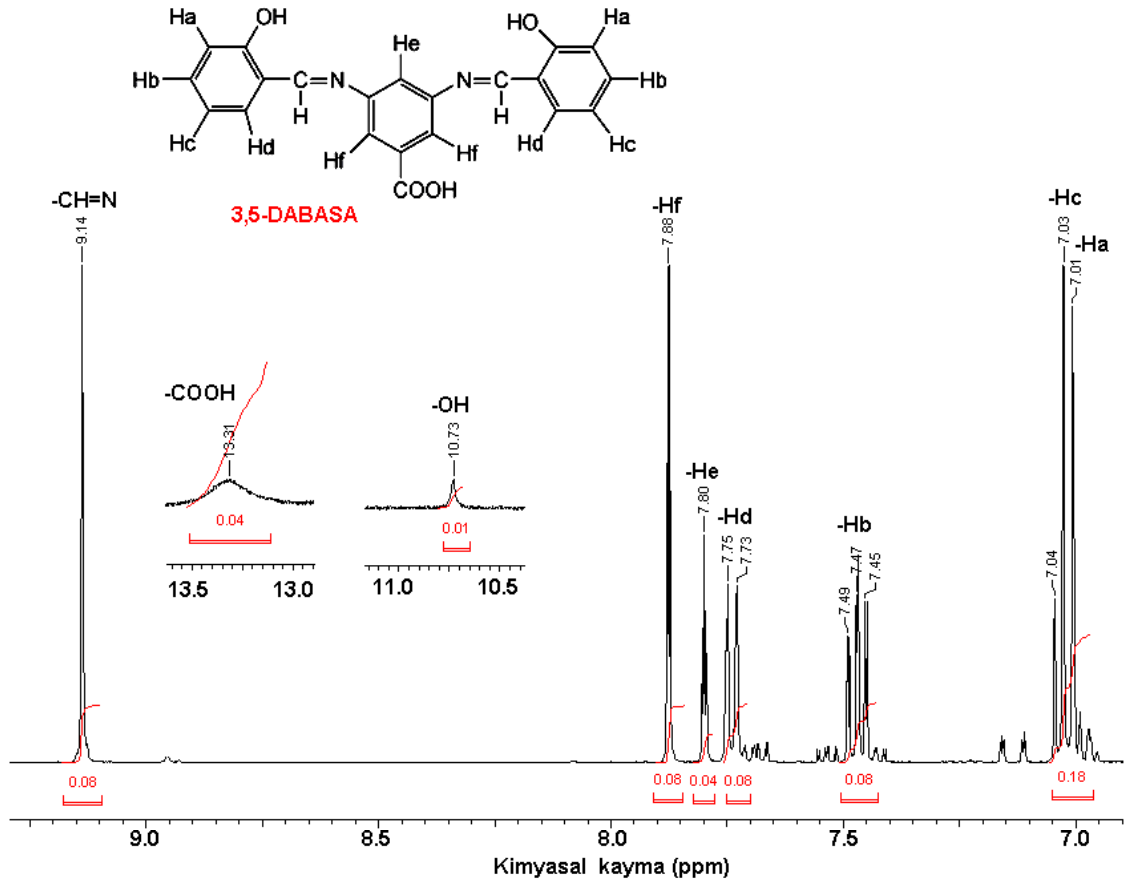
4.1.1.2.3. 3,5-DABASA ile P-3,5-DABASA'nın ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Analizi

3,5-DABASA ve P-3,5-DABASA'ya ait, ¹H-NMR spektrumları Şekil 32'de verilmektedir. Pik değerleri ve integrasyonları spektrumların üzerinde gösterilmiştir. Monomere ait spektrum incelendiğinde, gözlenen sinyaller ve integrasyon değerleri yapıyı tam olarak desteklemektedir. Polimerleşmeye katılmayan karboksilik asit grubuna ait bir proton için görülen integrasyon değerinin yapıdaki iki tane hidroksi ve imin protonları için yarısı olması, ayrıca yapıya ait aromatik protonların integrasyon değerlerine bakıldığında, bir protona karşılık gelen *-He* protonu ve iki tane olan *-Ha*, *-Hb*, *-Hc*, *Hd*, *-Hf* protonları için integrasyon değerinin iki katı olması yapıyı doğrulamaktadır. -COOH, -OH ve -CH=N grubuna ait pik şiddetleri sırasıyla, 1H içeren asit protonu için 13,31 ppm'de tekli pik olarak, iki protona karşılık gelen iki hidroksi grubu için 10,73 ppm'de tekli pik ve iki protona karşılık gelen iki imin grubu için 9,14 ppm'de gözlendi. Monomerin aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi .

¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 13,31 (s, 1H, -COOH), 10,73 (1s, 2H, -OH), 9,14 (s, 2H, -CH=N), 7,88 (s, 2H, Ar-*Hf*), 7,80 (s, 1H, Ar-*He*), 7,74 (d, 2H, Ar-*Hd*), 7,47 (t, 2H, Ar-*Hb*), 7,03 (m, 2H, *Hc*), 7,01 (m, 2H, *Ha*)

Polimere ait spektrum incelendiğinde, geniş bir alana yayılmış olan aromatik protonlara bakıldığında polimerzasyonun gerçekleştiği anlaşılmaktadır. -OH integrasyonunda, -CH=N ait proton integrasyonuna göre düşme gözlenmektedir. Bunun nedeni fenol halkasına bağlı olan -OH üzerinde meydana gelen fenoksi radikalinin polimerizasyona katılarak oksifenilen birimlerinden (C-O-C) oluşan polimer yapısını oluşturduğunu gösterir. Ancak -OH grubunun tamamen kaybolmaması yapıda serbest halde de kaldığını göstermektedir. Ayrıca polimerleşmenin gerçekleştiği, *-Ha* *-Hc* protonunun pik şiddetindeki düşme polimerizasyonun fenilen birimlerinden (C-C) *-Ha*, *-Hb* protonunun eliminasyonu ile gerçekleştiğini göstermektedir. Polimerin aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

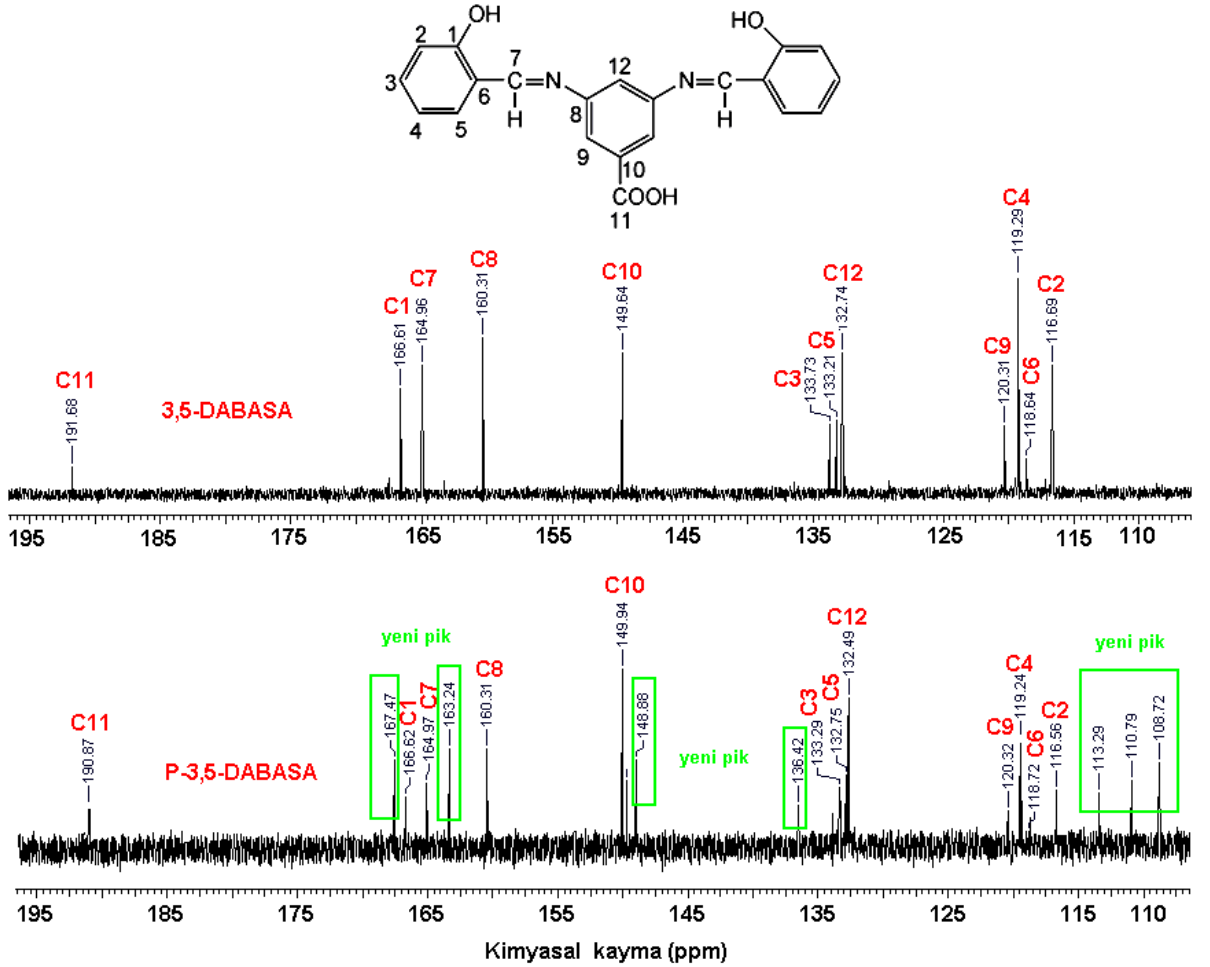
¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 13,12 (s, 1H, -COOH), 10,74 (1s, 2H, -OH), 8,96 (s, 2H, CH=N), 7,88 (s, 2H, Ar-*Hf*), 7,80 (s, 1H, Ar-*He*), 7,71 (m, 2H, Ar-*Hd*), 7,45 (m, 2H, Ar-*Hb*), 7,03 (m, 2H, *Hc*), 6,99 (m, 2H, *Ha*)



Şekil 32. 3,5-DABASA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

3,5-DABASA ve P-3,5-DABASA'nın ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 33'de verilmektedir. Bileşiğin yapısına ait on iki farklı karbon her iki spektrumda gözlenmektedir. Spektrumda gözlenen pikler yukarıda yorumu yapılan ^1H -NMR ile destekli olarak C1 ile belirtilen karbona ait $-\text{OH}$ üzerinde meydana gelen fenoksi radikalının polimerizasyona katılarak oksifenilen birimlerinden (C-O-C) oluşan polimer yapısını oluşturduğu azalan pik şiddetinden ve yeni oluşan piklerden anlaşılmaktadır. Ayrıca C4 ve C2 karbonu üzerinden polimerleştiğini, monomerinde sırasıyla, 119,29, 116,69 ppm'de, polimerinde de yaklaşık aynı yerde gelen düşük pik şideti polimerizasyonda monomer birimlerinin birbirine bağlandıkları noktalardaki karbonlar üzerindeki proton eliminasyonu nedeniyle ipso karbonuna dönüşmekte buda spektrumda yüksek oranda pik azalması olarak görülmektedir. Polimerleşmenin bu karbonlar üzerinden gerçekleşerek, C-C bağlanmasından kaynaklanan farklı kimyasal çevreli karbonlara ait yeni pikler gözlemlendi.

^{13}C -NMR (DMSO): ppm, 191,68 (C11-H), 166,61 (C1-ipso), 164,96 (C7-H), 160,31 (C8-ipso), 149,64 (C10-H), 133,73 (C3-H), 133,21 (C5-H), 132,74 (C12-H), 120,31 (C9-H), 119,29 (C4-H), 118,64 (C6-ipso), 116,69 (C2-H).



Şekil 33. 3,5-DABASA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹³C-NMR spektrumu.

4.1.1.2.4. 3,5-DABAHBA ile P-3,5-DABAHBA'nın ¹H-NMR Analizi

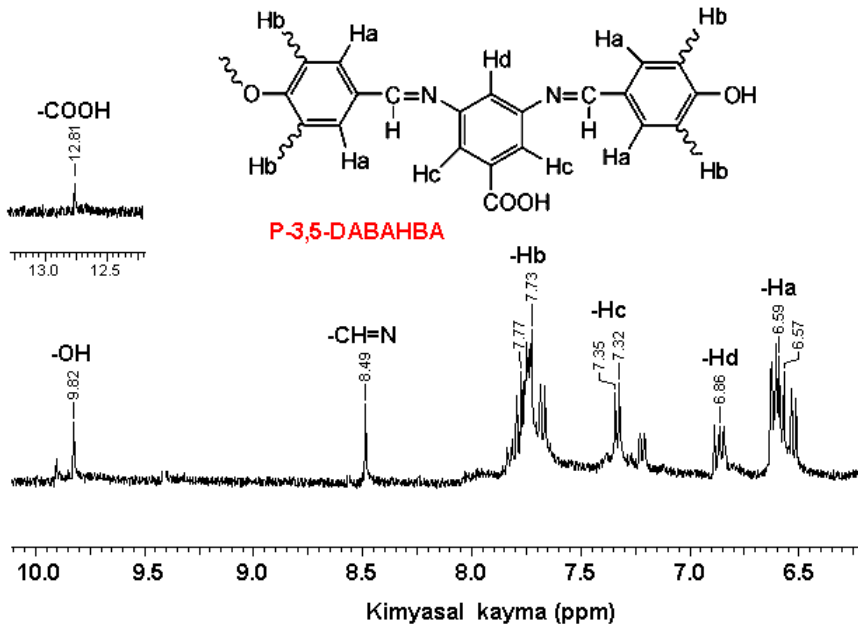
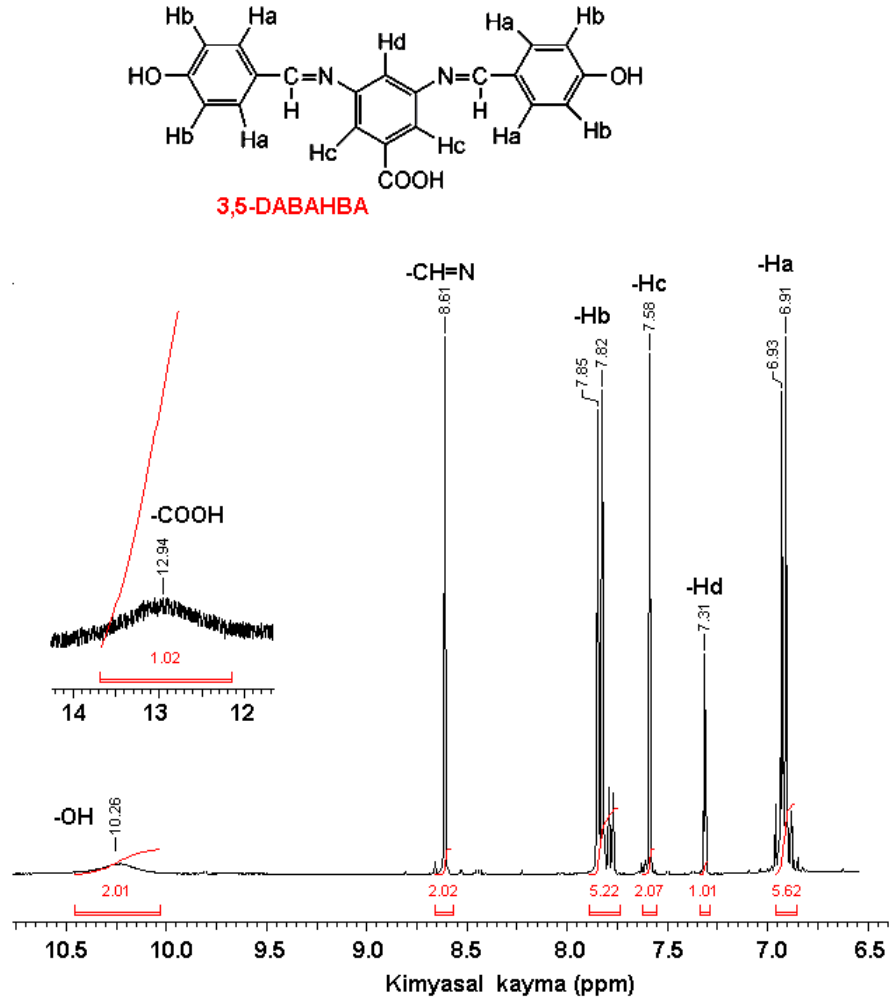
3,5-DABAHBA ve P-3,5-DABAHBA'ya ait ¹H-NMR spektrumları Şekil 34'de verilmektedir. Pik değerleri ve integrasyonları spektrumların üzerinde gösterilmiştir. Monomere ait spektrum incelendiğinde, gözlenen sinyaller ve integrasyon değerleri yapıyı tam olarak desteklemektedir. Polimerleşmeye katılmayan karboksilik asit grubuna ait bir proton için görülen integrasyon değerinin yapıdaki iki tane hidroksi ve imin protonları için yarısı olması, ayrıca yapıya ait aromatik protonların integrasyon değerlerine bakıldığında, bir protona karşılık gelen *-Hd* protonu ve iki tane olan *-Hc* protonları ile dört tane olan *-Ha*, *-Hb* ile protonları için integrasyon değerinin iki katı ve dört katına yakın olması yapıyı doğrulamaktadır. *-COOH*, *-OH* ve *-CH=N* grubuna ait pik şiddetleri sırasıyla, 1H içeren asit protonu için 12,94 ppm'de tekli pik olarak, iki protona karşılık gelen iki hidroksi grubu için 10,26 ppm'de tekli pik ve iki protona karşılık gelen iki imin grubu için 8,61

ppm'de gözlemlendi. Monomerin aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ ppm, 12,94 (s, 1H, -COOH), 10,26 (1s, 2H, -OH), 8,61 (s, 2H, -CH=N), 8,61 (m, 4H, Ar-*Hb*), 7,58 (d, 2H, Ar-*Hc*), 7,31 (s, 1H, Ar-*Hd*), 6,92 (d, 4H, Ar-*Ha*)

Polimere ait spektrum incelendiğinde, geniş bir alana yayılmış olan aromatik protonlara bakıldığında polimerizasyonun gerçekleştiği anlaşılmaktadır. -OH integrasyonu ve -CH=N ait proton integrasyonunun aynı seviyede olması -OH üzerinden polimerleşmenin olmadığını gösterir. Polimerleşmenin gerçekleştiği, -*Hb* protonunun pik şiddetindeki düşme polimerizasyonun fenilen birimlerinden (C-C) -*Hb* protonunun eliminasyonu ile gerçekleştiğini göstermektedir. Polimerin aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ ppm, 12,81 (s, 1H, -COOH), 9,82 (1s, 2H, -OH), 8,49 (s, 2H, CH=N), 7,73 (m, 4H, Ar-*Hb*), 7,34 (d, 2H, Ar-*Hc*), 7,34 (t, 1H, Ar-*Hd*), 6,86 (m, 4H, Ar-*Ha*)



Şekil 34. 3,5-DABAHA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

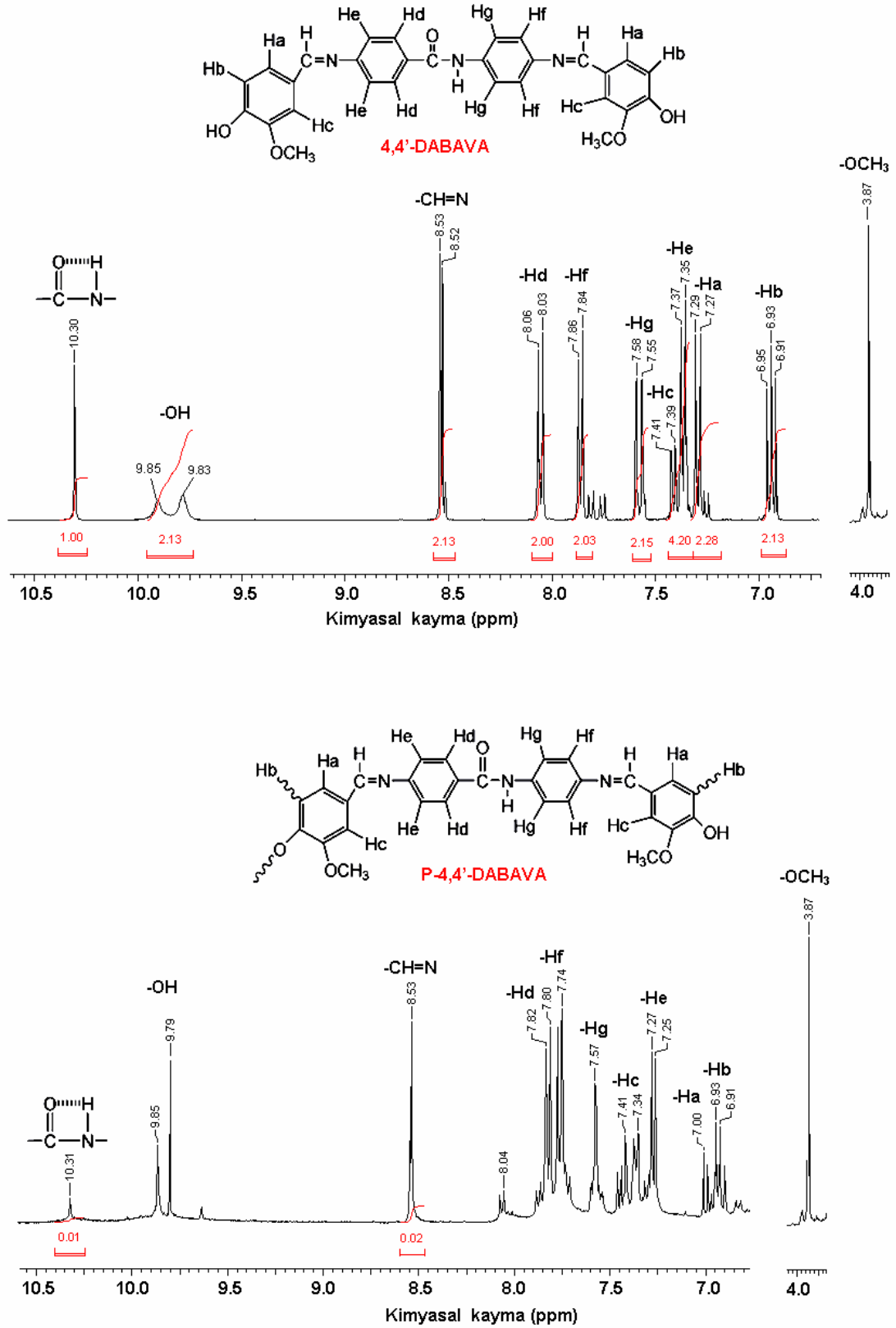
4.1.1.2.5. 4,4'-DABAVA ile P-4,4'-DABAVA'ya ait ¹H-NMR Analizi

4,4'-DABAVA ve P-4,4'-DABAVA'ya ait ¹H-NMR spektrumları Şekil 35'de verilmektedir. Pik değerleri ve integrasyonları spektrumların üzerinde gösterilmiştir. Monomere ait spektrum incelendiğinde, gözlenen sinyaller ve integrasyon değerleri yapıyı tam olarak desteklemektedir. Polimerleşmeye katılmayan amit grubuna ait –NH için bir protona karşılık gelen integrasyon değerinin, yapının smetrik olmamasından dolayı gözlenen iki tane hidroksi ve imin protonları için yarısının olduğu görülmektedir. Ayrıca yapıya ait aromatik protonların integrasyon değerlerine bakıldığında, iki protona karşılık gelen –Ha, –Hb, –Hc, Hd, –He, –Hf, –Hg protonları için integrasyon değerinin iki katı olması yapıyı doğrulamaktadır. –NH, –OH ve –CH=N grubuna ait pik şiddetleri sırasıyla, 1H içeren amit protonu için 10,30 ppm'de tautomeri olarak tekli pik, iki protona karşılık gelen iki hidroksi grubu için 9,83 ppm ve 9,85 ppm'de iki pik ve iki protona karşılık gelen iki imin grubu için 8,52 ppm ve 8,53 ppm'de gözlendi. Monomerin aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 10,30 (s, 1H, –NH), 9,84 (d, 2H, –OH), 8,51 (d, 2H, –CH=N), 8,05 (d, 2H, Ar-Hd), 7,85 (d, 2H, Ar-Hf), 7,57 (d, 2H, Ar-Hg), 7,40 (d, 2H, Ar-Hc), 7,36 (d, 2H, Ar-He), 7,28 (d, 2H, Ar-Ha), 6,93 (t, 2H, Ar-Hb), 3,87 (s, 6H, –OCH₃)

Polimere ait spektrum incelendiğinde, geniş bir alana yayılmış olan aromatik protonlara bakıldığında polimerizasyonun gerçekleştiği anlaşılmaktadır. –OH integrasyonunda, –CH=N ait proton integrasyonuna göre düşme gözlenmektedir. Bunun nedeni fenol halkasına ait –OH üzerinde meydana gelen fenoksi radikalinin polimerizasyona katılarak oksifenilen birimlerinden (C-O-C) oluşan polimer yapısını oluşturduğunu gösterir. Ancak –OH grubunun tamamen kaybolmaması yapıda serbest halde de kaldığını göstermektedir. Ayrıca fenoksi radikalinin halkaya dağılması ile *orto* ve *para* köşelerinde meydana gelen radikal için, polimerleşmenin gerçekleşebileceği –Hb protonunun pik şiddetindeki düşme polimerizasyonun fenilen birimlerinden (C-C) –Hb protonunun eliminasyonu ile gerçekleştiğini göstermektedir. Polimerin aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 10,30 (s, 1H, –NH), 9,85 (s, 1H, –OH), 9,83 (s, 1H, –OH), 8,53 (s, 2H, –CH=N), 7,81 (d, 2H, Ar-Hd), 7,75 (d, 2H, Ar-Hf), 7,57 (s, 2H, Ar-Hg), 7,35 (d, 2H, Ar-Hc), 7,26 (d, 2H, Ar-He), 7,00 (d, 2H, Ar-Ha), 6,92 (d, 2H, Ar-Hb), 3,87 (s, 6H, –OCH₃)



Şekil 35. 4,4'-DABAVA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

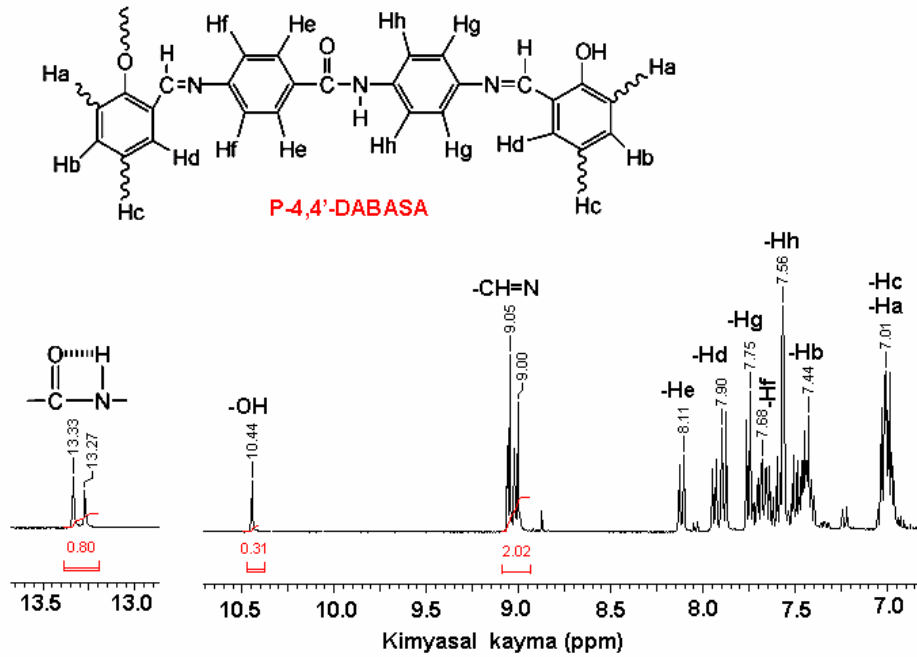
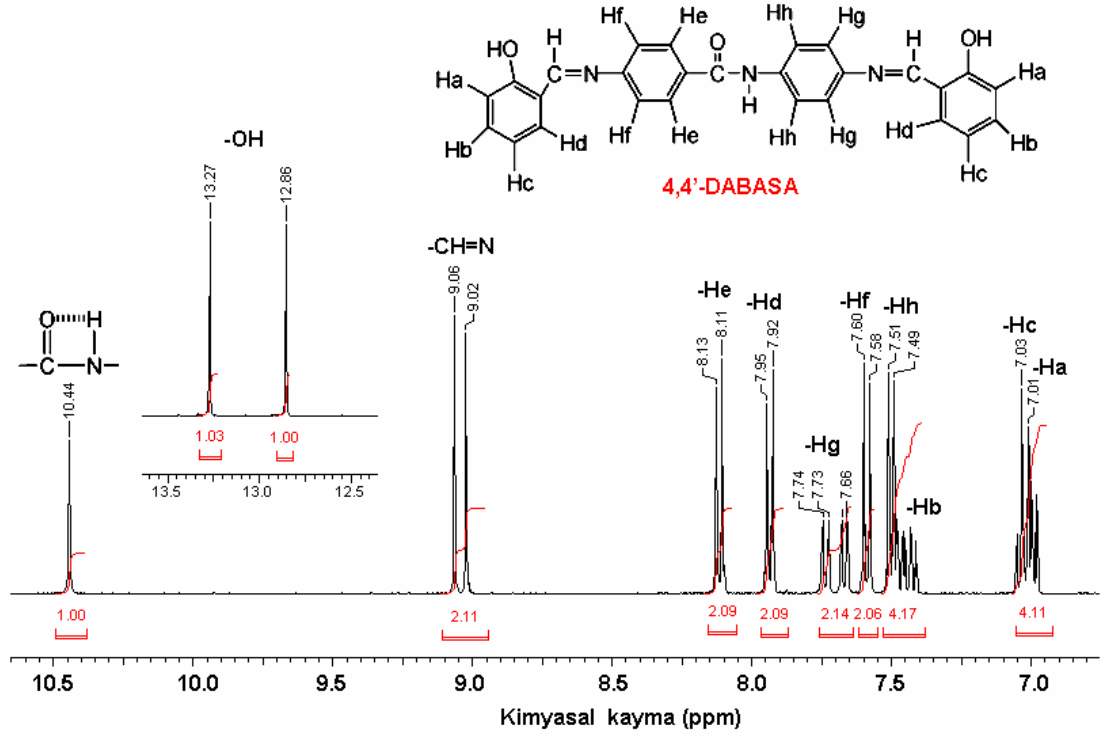
4.1.1.2.6. 4,4'-DABASA ile P-4,4'-DABASA'ya ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Analizi

4,4'-DABASA ve P-4,4'-DABASA'ya ait ¹H-NMR spektrumları Şekil 36'da verilmektedir. Pik değerleri ve integrasyonları spektrumların üzerinde gösterilmiştir. Monomere ait spektrum incelendiğinde, gözlenen sinyaller ve integrasyon değerleri yapıyı tam olarak desteklemektedir. Polimerleşmeye katılmayan amit grubuna ait –NH için bir protona karşılık gelen integrasyon değerinin, yapının smetrik olmamasından dolayı gözlenen iki tane hidroksi ve imin protonları için yarısının olduğu görülmektedir. Ayrıca yapıya ait aromatik protonların integrasyon değerlerine bakıldığında, iki protona karşılık, integrasyon değerlerinin de iki katı olması yapıyı doğrulamaktadır. –NH, –OH ve –CH=N grubuna ait pik şiddetleri sırasıyla, 1H içeren amit protonu için 10,44 ppm'de tautomeri olarak tekli pik, iki protona karşılık gelen iki hidroksi grubu için 13,27 ppm ve 12,86 ppm'de iki pik ve iki protona karşılık gelen iki imin grubu için 9,06 ppm ve 9,02 ppm'de gözlemlendi. Monomerin aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 10,44 (s, 1H, –NH), 13,27 (s, 1H, –OH), 12,86 (s, 2H, –OH), 9,04(s, 1H, –CH=N), 8,12 (d, 2H, Ar- *He*), 7,93 (d, 2H, Ar-*Hd*), 7,70 (m, 2H, Ar-*Hg*), 7,59 (d, 2H, Ar- *Hc*), 7,50 (d, 2H, Ar-*Hh*), 7,47 (m, 2H, Ar-*Hb*), 7,03 (m, 2H, *Hf*), 7,01(m, 2H, Ar- *Ha*)

Polimere ait spektrum incelendiğinde, geniş bir alana yayılmış olan aromatik protonlara bakıldığında polimerizasyonun gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Yapıya ait iki tane –OH ve –CH=N grubuna ait proton integrasyonu için, polimerleşmeye katılmayan –CH=N yapısına göre –OH grubunun proton integrasyonunda düşme gözlenmektedir. Bunun nedeni fenol halkasına ait –OH üzerinde meydana gelen fenoksi radikalinin, oksifenilen birimleri (C-O-C) üzerinden polimerizasyona katılarak oluştuğunu gösterir. Ancak –OH grubunun tamamen kaybolmaması yapıda serbest halde kaldığını göstermektedir. Ayrıca fenoksi radikalinin halkaya dağılması ile orto ve para köşelerinde meydana gelen radikal için, polimerleşmenin gerçekleşebileceği –*Ha* ve –*Hc* protonlarına ait pik şiddetindeki düşme polimerizasyonun fenilen birimlerinden (C-C) –*Hb* ve –*Hc* protonunun eliminasyonu ile gerçekleştiğini göstermektedir. Polimerin aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

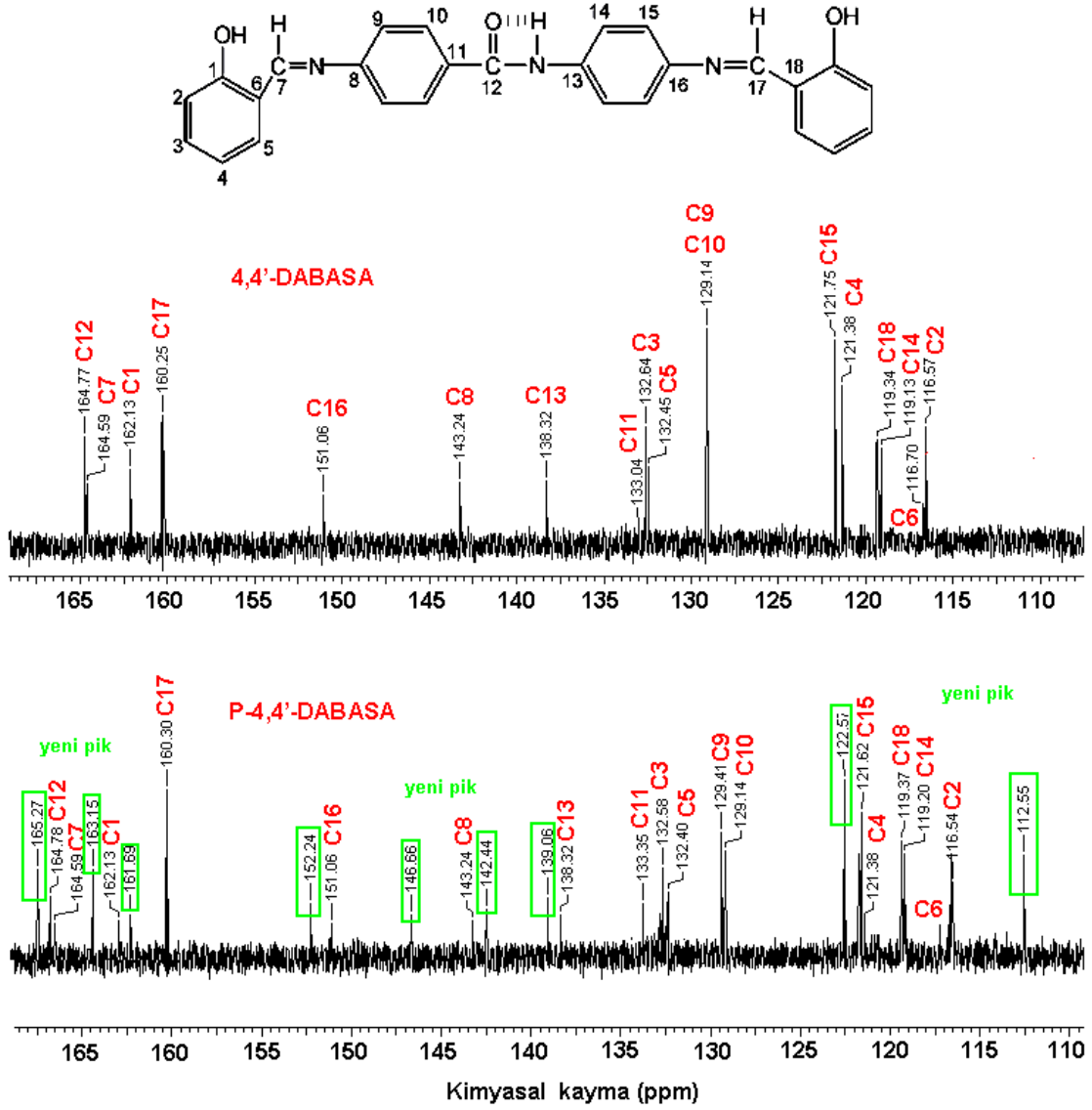
¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 13,33 ve 13,27 (s, 1H, –NH), 10,44 (s, 1H, –OH), 9,03 (s, 1H, –CH=N), 8,11 (d, 2H, Ar- *He*), 7,90 (m, 2H, Ar-*Hd*), 7,75 (s, 2H, Ar-*Hg*), 7,68 (m, 2H, Ar-*Hc*), 7,56 (s, 2H, Ar-*Hh*), 7,44 (m, 2H, Ar-*Hb*), 7,01 (m, 2H, *Hf*), 6,98 (m, 2H, Ar- *Ha*)



Şekil 36. 4,4'-DABASA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4,4'-DABASA ve P-4,4'-DABASA'nın ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 37'de verilmektedir. Bileşiğin yapısına ait on sekiz farklı karbon her iki spektrumda gözlenmektedir. Spektrumda gözlenen pikler yukarıda yorumu yapılan ^1H -NMR ile destekli olarak C1 ile belirtilen karbona ait $-\text{OH}$ üzerinde meydana gelen fenoksi radikalının polimerizasyona katılarak oksifenilen birimlerinden (C-O-C) oluşan polimer yapısını oluşturduğu azalan pik şiddetinden ve yeni oluşan piklerden anlaşılmaktadır. Ayrıca oluşan fenoksi radikalının halkaya dağılması ile *orto* ve *para* köşelerinde meydana gelen radikal için, C4 karbonu üzerinden polimerleştiğini, monomerinde 121,38 ppm'de, polimerinde de yaklaşık aynı yerde gelen, düşük pik şiddetinden anlaşılmaktadır. Bunun yanı sıra C-C bağlanmasından kaynaklanan farklı kimyasal çevreli karbonlara ait yeni pikler görülmektedir.

^{13}C -NMR (DMSO): ppm, 164,77 (C12-H), 164,59 (C7-H), 162,13 (C1-ipso), 160,25 (C17-H), 151,06 (C16-ipso), 143,24 (C8-ipso), 138,32 (C13-ipso), 133,04 (C11-ipso), 132,64 (C3-H), 132,45 (C5-H), 129,14 (C9-10-H), 121,75 (C15-H), 121,38 (C4-H), 119,34 (C18-ipso), 119,13 (C14-H), 116,70 (C6-ipso), 116,57 (C2-H).



Şekil 37. 4,4'-DABASA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu.

4.1.1.2.7. 4,4'-DABAHBA ile P-4,4'-DABAHBA'ya ait ^1H -NMR Analizi

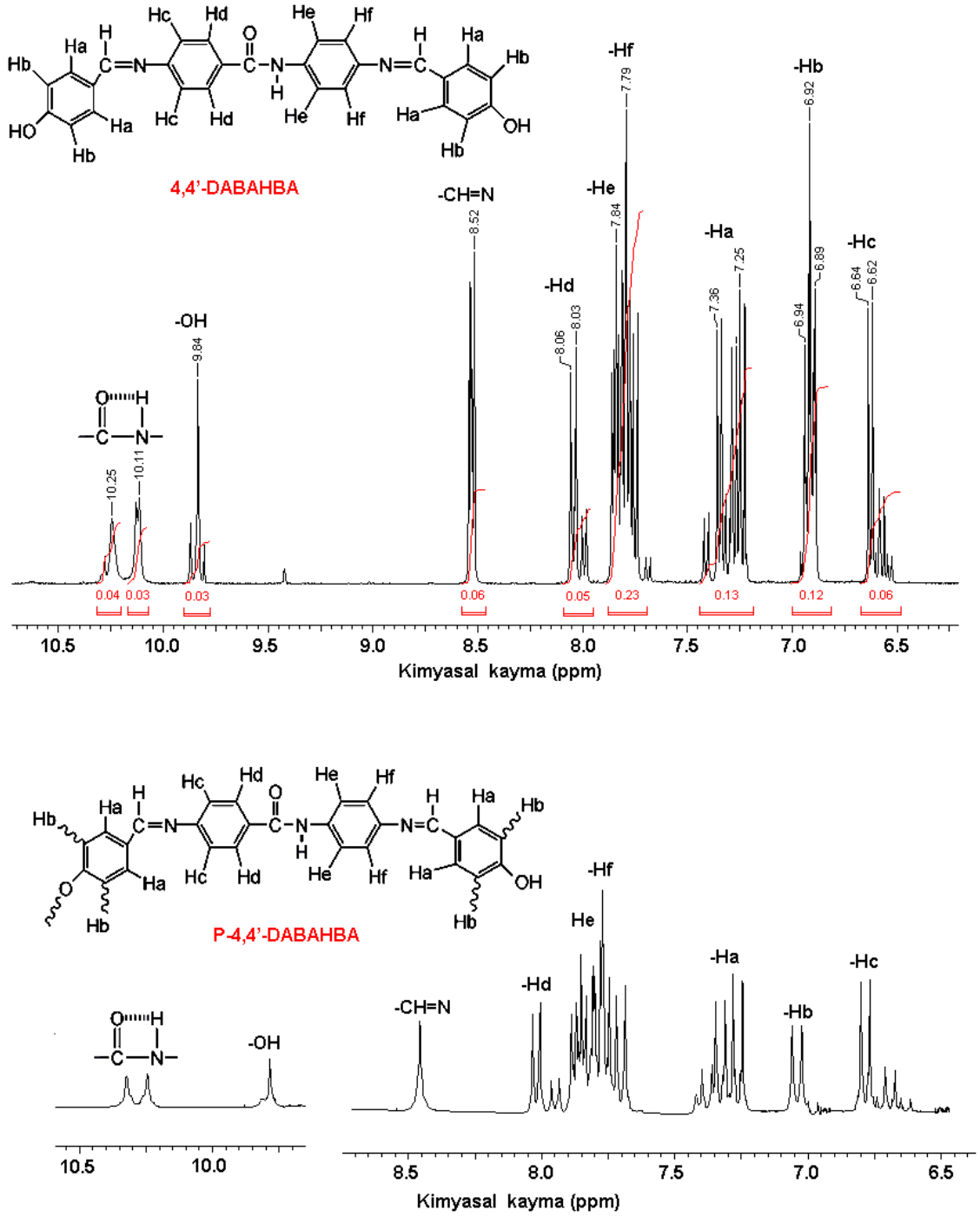
4,4'-DABAHBA ve P-4,4'-DABAHBA'ya ait ^1H -NMR spektrumları Şekil 38'de verilmektedir. Pik değerleri ve integrasyonları spektrumların üzerinde gösterilmiştir. Monomere ait spektrum incelendiğinde, gözlenen sinyaller ve integrasyon değerleri yapıyı tam olarak desteklemektedir. Polimerleşmeye katılmayan amit grubuna ait $-\text{NH}$ için bir protona karşılık gelen integrasyon değerinin, yapının simetrik olmamasından dolayı gözlenen iki tane hidroksi ve imin protonları için yarısının olduğu görülmektedir. Ayrıca yapıya ait aromatik protonların integrasyon değerlerine bakıldığında, iki protona karşılık gelen $-\text{H}_e$, $-\text{H}_f$, $-\text{H}_c$, $-\text{H}_d$ protonları için integrasyon değerinin iki katı ve dört protona karşılık gelen $-\text{H}_a$, $-\text{H}_b$ protonları için integrasyon değerinin dört katı olması yapıyı

doğrulamaktadır. –NH, –OH ve –CH=N grubuna ait pik şiddetleri sırasıyla, 1H içeren amit protonu için 10,25 ppm ve 10,11 ppm’de tautomerinden kaynaklanan iki pik olarak, iki protona karşılık gelen iki hidroksi grubu için 9,84 ppm ve 9,85 ppm’de iki pik ve iki protona karşılık gelen iki imin grubu için 8,52 ppm ve 8,53 ppm’de iki pik olarak gözlemlendi. Hb ve Hc’nin triplet gelmesinin nedeni uzak grup etkileşiminden kaynaklanır. Monomerin aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 10,25 ve 10,11 (s, 1H, –NH ve –OH), 9,84 (d, 2H, –OH), 8,53 (s, 2H, –CH=N), 8,05 (d, 2H, Ar-Hd), 7,85 (d, 2H, Ar-Hf), 7,57 (d, 2H, Ar-Hg), 7,40 (d, 2H, Ar- Hc), 7,36 (d, 2H, Ar- He), 7,28 (d, 2H, Ar- Ha), 6,93 (t, 2H, Ar-Hb), 3,87 (s, 6H, –OCH₃)

Polimere ait spektrum incelendiğinde, geniş bir alana yayılmış olan aromatik protonlara bakıldığında polimerizasyonun gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Yapıya ait iki tane –OH ve –CH=N grubuna ait proton integrasyonu için, polimerleşmeye katılmayan –CH=N yapısına göre –OH grubunun proton integrasyonunda düşme gözlenmektedir. Bunun nedeni, fenol halkasına ait –OH üzerinde meydana gelen fenoksi radikalinin, oksifenilen birimleri (C-O-C) üzerinden polimerizasyona katılarak oluştuğunu gösterir. Ancak –OH grubunun tamamen kaybolmaması yapıda serbest halde kaldığını göstermektedir. Ayrıca fenoksi radikalinin halkaya dağılması ile *orto* ve *para* köşelerinde meydana gelen radikal için, polimerleşmenin gerçekleşebileceği, –Hb protonunun pik şiddetindeki düşme polimerizasyonun fenilen birimlerinden (C-C) –Hb protonunun eliminasyonu ile gerçekleştiğini göstermektedir. Polimerin aromatik protonlarına ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 10,31 (s, 1H, –NH), 9,85 (s, 2H, –OH), 8,53 (s, 2H, –CH=N), 7,81 (d, 2H, Ar-Hdd'), 7,75 (d, 2H, Ar-Hff'), 7,57 (s, 2H, Ar-Hgg'), 7,35 (d, 2H, Ar- Hcc'), 7,26 (d, 2H, Ar- Hee'), 7,00 (d, 2H, Ar- Haa'), 6,92 (d, 2H, Ar-Hbb') ,3,87 (s, 6H, –OCH₃)



Şekil 38. 4,4'-DABAHA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4.1.1.3. Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla elde edilen Schiff bazı polimerlerinin, ortalama mol kütlelerinin belirlenmesiyle elde edilen, SEC analiz sonuçları Çizelge 2'de verilmektedir. Çizelgedeki veriler incelendiğinde bazık sulu ortamda sentezlenen P-3,5-

DABASA, P-3,5-DABAHNA, P-4,4'-DABAVA için iki farklı fraksiyon gözlenirken P-3,5-DABAHBA, P-3,5-DABAVA ve P-4,4'-DABAHBA için üç fraksiyonun gözlendiği görülmektedir. P-4,4'-DABASA'nın ise tek fraksiyonlu toplamda en yüksek mol kütleli polimer olduğu görülmektedir. Genel olarak, diaminlerle aldehitlerin reaksiyona girmesi sonucu oluşan Schiff bazlarının polimerleşme esnasında yapısında bulunan iki adet –OH grubunun olması ve polimerizasyonun –OH grubunun fenoksi radikaline dönüşmesi ile başladığı düşünülürse difonksiyonel fenol grup içeren monomerlerin tek –OH grubu içeren türevlerine göre, bağlanmaya uygun birleşme noktasının fazlalığı ile uzun süreli polimerizasyona uğraması beklenebilir. Bu da yüksek mol kütleli polimerlerin oluşmasını sağlar (Kaya ve diğ., 2010).

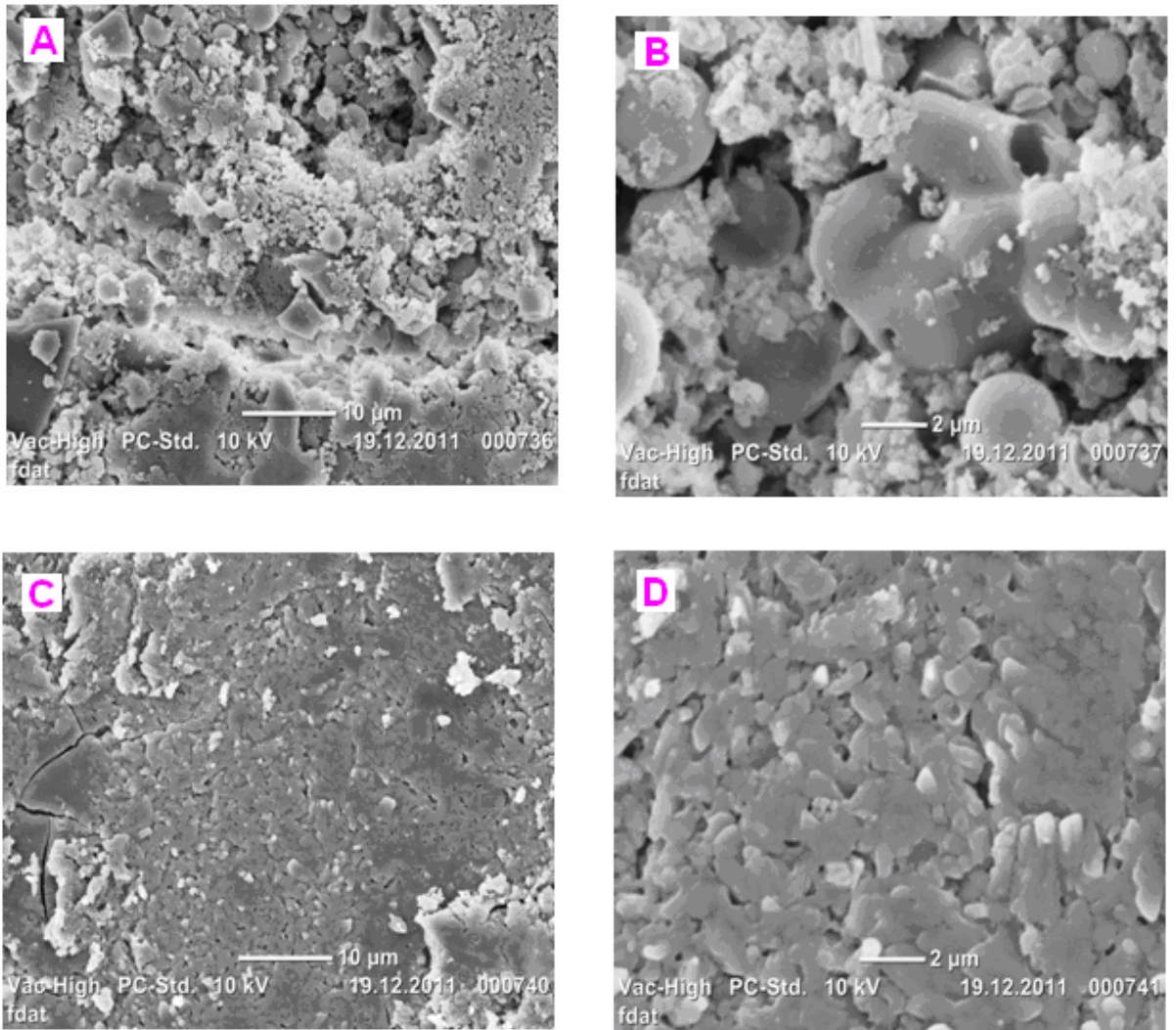
Çizelge 2. Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin, SEC sonuçları

Polimerler	Total			1. Fraksiyon				2. Fraksiyon				3. Fraksiyon			
	Mw	Mn	PDI	Mw	Mn	PDI	%	Mw	Mn	PDI	%	Mw	Mn	PDI	%
P-3,5-DABASA	7566	5568	1,36	9650	6920	1,39	54	5120	3980	1,29	46	–	–	–	–
P-3,5-DABAHNA	6784	4211	1,61	8260	5120	1,61	55	4980	3100	1,60	45	–	–	–	–
P-3,5-DABAHBA	10255	8798	1,17	12400	10310	1,20	65	8780	7140	1,23	25	3540	3110	1,13	10
P-3,5-DABAVA	8064	7168	1,13	16560	14280	1,16	30	5280	4960	1,06	40	3280	3000	1,09	30
P-4,4'-DABASA	19320	16200	1.19	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
P-4,4'-DABAHBA	18034	13934	1,29	22600	17100	1,32	60	13420	11160	1,20	30	4480	3260	1,37	10
P-4,4'-DABAVA	20971	15423	1,36	23800	16500	1,44	70	14370	12910	1,11	30	–	–	–	–

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

4.1.1.4. P-3,5-DABAVA ve P-4,4'-DABAHBA'nın Yüzey Morfolojisi (SEM Görüntüleri)

Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin, SEM görüntüleri Şekil 39'da verilmektedir. A ve B görüntüleri incelendiğinde P-3,5-DABAVA'nın süngerimsi yapı ve küresel şeklindeki baloncuk ve oyuklar nedeniyle, heterojen bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. C ve D'ye ait 10 μ ve 2 μ 'luk P-4,4'-DABAHBA'nın SEM görüntülerinde ise süngerimsi yapıyı oluşturan parçacıkların birbirine yapıştığı ve bu yapışan parçacıklar arasında mikrogözenekli boşluk ve çatlakların olduğu P-3,5-DABAVA'a kıyasla daha homojen bir yapı görülmektedir.



Şekil 39. Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinden, P-3,5-DABAVA (A ve B) ve P-4,4'-DABAHBA (C ve D)'nin SEM görüntüleri.

4.1.2. Sentezlenen Schiff Bazı ve Polimerlerinin Çözünme Durumu

Sentezlenen Schiff bazları ve bazik sulu ortamda oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen polimerlerinin, çözünme durumları Çizelge 3’de verilmektedir. Sarı-turuncu renkli Schiff bazı monomerleri ile koyu kahve-siyah renkli polimerlerinin, çözünme testleri, oda sıcaklığında, deney tüplerine 1 mg örnek ve 1 mL çözücü koyularak gerçekleştirildi. Genel olarak polimerler DMF ve DMSO’da iyi çözünürken THF ve metanolde ise kısmen çözündüğü görüldü.

Çizelge 3. Schiff bazları ve oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen polimerlerinin çözünme testi (1 mg/1mL)

	Sikloheksan	EtOAc	Aseton	Benzen	Toluen	CHCl ₃	MeCN	CH ₂ Cl ₂	THF	DMF	DMSO	MeOH
3,5-DABASA	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
P-3,5-DABASA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
3,5-DABAHNA	⊥	⊥	⊥	⊥	⊥	⊥	⊥	⊥	+	+	+	+
P-3,5-DABAHNA	-	-	⊥	-	-	-	-	-	+	+	+	⊥
3,5-DABAHBA	-	⊥	+	-	-	-	⊥	-	+	+	+	+
P-3,5-DABAHBA	-	-	-	-	-	-	-	-	⊥	+	+	⊥
3,5-DABAVA	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+	+	+
P-3,5-DABAVA	-	-	⊥	-	-	-	-	-	⊥	+	+	⊥
4,4'-DABASA	⊥	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
P-4,4'-DABASA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	⊥	+	⊥
4,4'-DABAHBA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
P-4,4'-DABAHBA	-	-	-	-	-	-	-	-	-	⊥	⊥	⊥
4,4'-DABAVA	-	-	+	-	-	-	⊥	⊥	+	+	+	+
P-4,4'-DABAVA	-	⊥	⊥	-	-	⊥	⊥	-	+	+	+	⊥

THF: Tetrahydrofuran, DMF: Dimetilformamit, DMSO: Dimetilsülfoksit, EtOAc: Etil asetat, CHCl₃: Kloroform, MeCN: Asetonitril, CH₂Cl₂: Diklormetan, MeOH: Metanol +: Çözünür, -: Çözünmez, ⊥: kısmen çözünür

4.1.3. Optiksel Özellikler

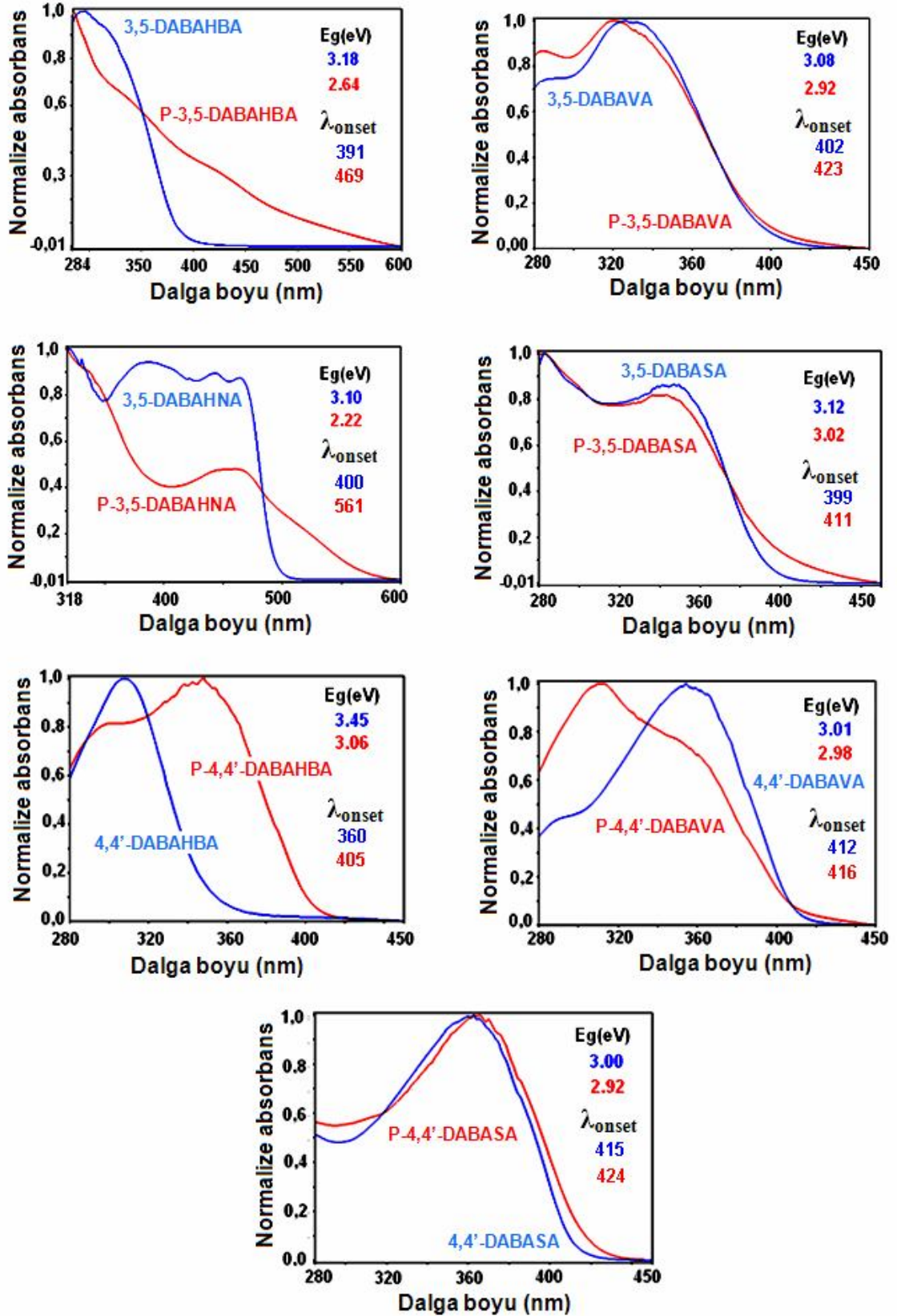
4.1.3.1. UV-vis Analizleri

Şekil 40’da sentezlenen Schiff bazı polimerleri ile monomerlerinin karşılaştırılmış normalize absorpsiyon spektrumları verilmektedir. Normalizasyon işlemi λ_{onset} değerinin hesaplanmasında maksimum dalga boyu ve absorpsiyon sırtının daha iyi görülmesi için yapıldı. Normalizasyon işleminde maksimum absorbans 1,0 olarak ayarlandı. Buna göre λ_{onset} ve optik band boşluğu (Eg) değerleri spektrumların üzerinde verilmiştir.

Spektrumlar incelendiğinde monomere göre, sulu bazik ortamda sentezlenen polimerlerin düşük band boşluğuna sahip oldukları başka bir ifadeyle kırmızı bölgeye doğru kayma gösterdikleri görülmektedir. Band boşluğundaki düşme, artan konjugasyonun göstergesidir. Ancak polimerlerde absorpsiyon sırt bölgesinde düşük şiddetli absorpsiyon gözlenmesi, bu elektronik geçişin düşük oranda olduğunu gösterir.

Genel olarak sentezlenen tüm polimerlerde yüksek bir konjugasyon gözlenmedi. Bunun nedeni C-C bağlanması ile birbirine bağlanan fenil halkaları yüksek konjugasyon gösterirken, C-O-C bağlanması ile oluşan eter bağındaki oksijen atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri, delokalize elektronların halkalar arası serbest dolaşımını kısmen de olsa engellemesiyle konjugasyonda düşme gözlenir.

Spektrumlar içinde 3,5-DABAHNA ve polimerine bakıldığında en düşük band boşluğunun bu madde için olduğu görüldü. Bunun nedeni sentezlenen maddelerdeki fenil halkasının yerine yapıdaki naftalen halkasından dolayı delokalize π elektronlarının fenil halkasındakilere oranla fazla olmasından dolayı konjugasyonun artışıdır.

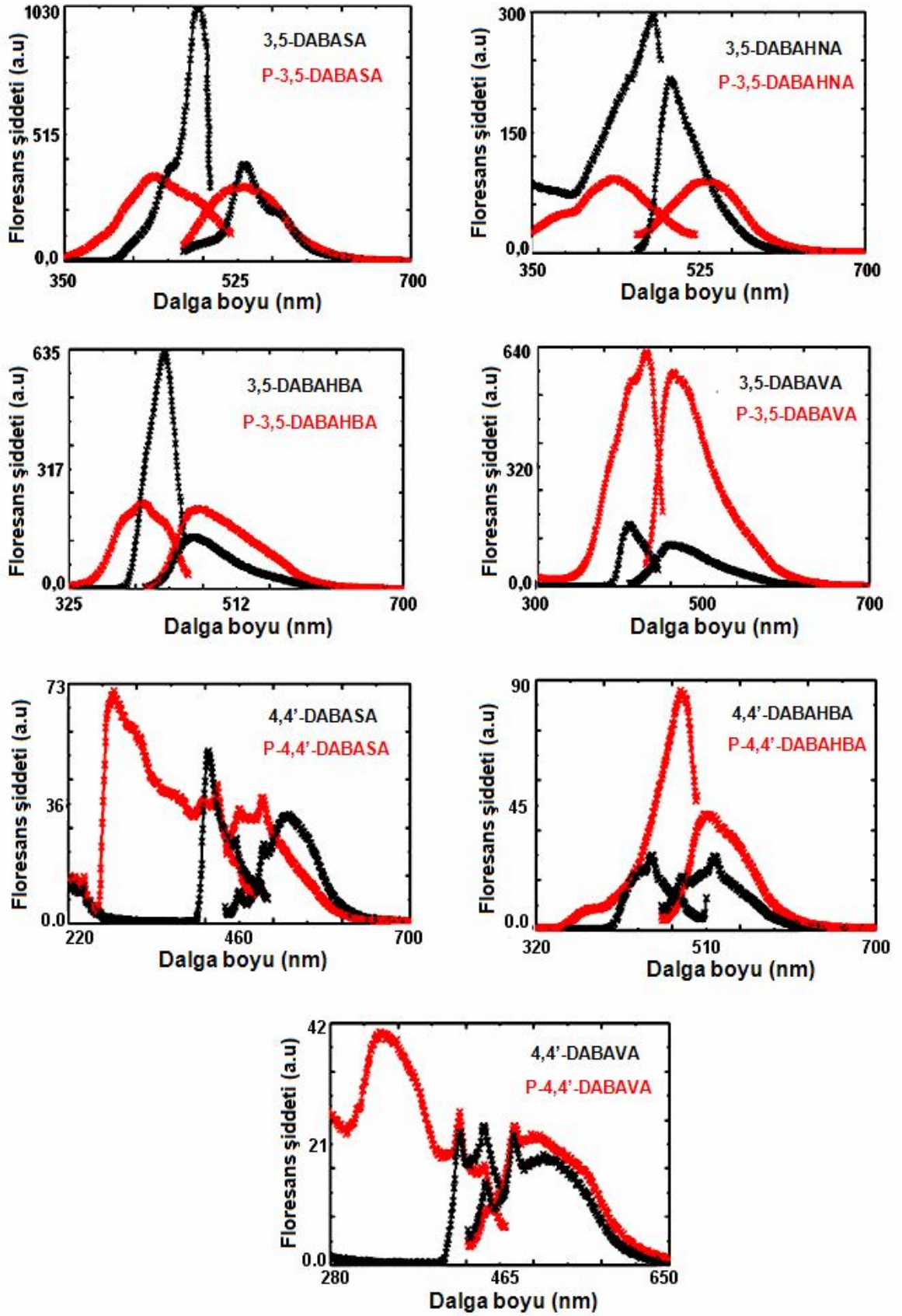


Şekil 40. Schiff bazları ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin UV-vis spektrumları.

4.1.3.2. Floresans Analizleri

Schiff bazı monomerleri ve sulu ortamdaki polimerlerinin, DMF çözeltilisindeki floresans spektrumları Şekil 41’de verilmektedir. Yapılan tüm analizlerde ışımaya ve uyarım silit aralığı 5 nm olarak ayarlandı. Spektrumlarda siyah ile gösterilen pikler Schiff bazı monomerlerine, kırmızı ile gösterilen pikler ise onun polimerine ait olup, spektrumun solunda uyarım pikleri, sağında ise ışımaya pikleri çakışık olarak verilmektedir. Spektrumlar değerlendirilirken, x eksenini için ışımaya piklerinin maksimum dalga boyları ile ışığın rengi ve y eksenini için ise ışımaya pik şiddeti ile ışığın şiddeti belirlenerek maddenin floresans özelliği gösterip göstermediği belirlenir.

Sentezlenen Schiff bazıları ve polimerlerine ait floresans spektrumlarından hesaplanan değerler, verilen uyarım dalga boylarıyla (λ_{EX}) uyarılan monomer ve polimerlere ait gözlenen görünür bölgedeki ışımaya piklerinin maksimum dalga boyları [$\lambda_{max (Em)}$] Çizelge 4’de verilmektedir. Ayrıca belirlenen ışımaya pikleri maksimum dalga boyuyla uyarılarak, uyarım piklerinin maksimum dalga boyları [$\lambda_{max (Ex)}$] belirlendi. Daha sonra ışımaya ve uyarım piklerinin şiddetleri belirlendi. Işımaya pikine ait yarı yükseklikteki maksimum pik genişliğine (FWHM) ait dalga boyuyla maddenin ne renk ışımaya yaptığı hakkında fikir verir. Bu aralık ne kadar dar ise o kadar kesin bir renk ifade eder.



Şekil 41. Schiff bazları ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin DMF çözeltisindeki, floresans spektrumları. (Slit aralığı: 5 nm, polimer kons.: 100 mg L⁻¹)

Çizelge 4’de, 3,5-DABASA, P-3,5-DABASA, 3,5-DABAHBA, P-3,5-DABAHBA, 3,5-DABAVA, P-3,5-DABAVA, 4,4'-DABASA ve P-4,4'-DABASA’nın DMF’deki çözeltisinde alınan floresans spektrumlarında, 430 nm’lik uyarım dalga boyu (mor ışık) ile uyarıldığında hem monomer hemde polimeri için sırasıyla 531-528 nm’de yeşil ışımaya, 464-469 nm’de mavi ışımaya, 462-464 nm’de mavi ışımaya ve 527-493 nm’de yeşilden maviye kayan floresans renkleri gözlemlendi. 3,5-DABAHNA ile P-3,5-DABAHNA, 4,4'-DABAVA ile P-4,4'-DABAVA’nın 420 nm’lik uyarım dalga boyu (mor ışık) ile uyarıldığında hem monomeri hemde polimeri için sırasıyla 495-534 nm’de maviden yeşile kayan ışımaya ve 480 nm’de mavi ışımaya yaptığı gözlemlendi. 450 nm’lik uyarım dalga boyu (mor ışık) ile uyarıldığında, 4,4'-DABAHBA ve P-4,4'-DABAHBA için 520-512 nm’de yeşil renkli ışık yaydığı görüldü.

Çizelge 4’deki, maksimum ışımaya ait dalga boyları incelendiği zaman, 3,5-DABAHNA’nın monomerinde 495 nm olan maksimum ışımaya dalga boyunun, polimeri olan P-3,5-DABAHNA’da 534 nm’ye kayması, UV-vis analizine ait absorpsiyon pikinde olduğu gibi her iki yöntem ile en fazla konjugasyonun bu polimerde olduğunu doğrulamaktadır. Bunun yanı sıra yaydığı ışığın şiddeti çok zayıf olup, floresans özellik göstermemektedir. Genel olarak Çizelge 4’e bakıldığında, monomer ve polimerler için maksimum ışımaya dalga boylarına ait piklerde kayma gözlenmediği, hatta bazı polimerlerin dalga boylarının monomerden düşük olduğu görülmektedir, bu da konjugasyonun bozulduğunun göstergesidir. UV-vis analizine ait absorpsiyon piklerinde de konjugasyon gözlenmemesi bunu doğrulamaktadır. Yapılan ölçümlere göre, floresans şiddetlerinin düşük olması floresans özelliğe sahip olmadıklarını göstermektedir. Maddeler arasında genelleme yapacak olursak 3,5-DABA ile sentezlenen monomer ve polimerlerin floresans özelliğinin 4,4'-DABA ile sentezlenen monomer ve polimerlerden daha iyi olduğu söylenebilir.

Çizelge 4. Schiff bazları ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin DMF'deki çözeltilerinin uyarım, ışımaya ve floresans şiddeti değerleri

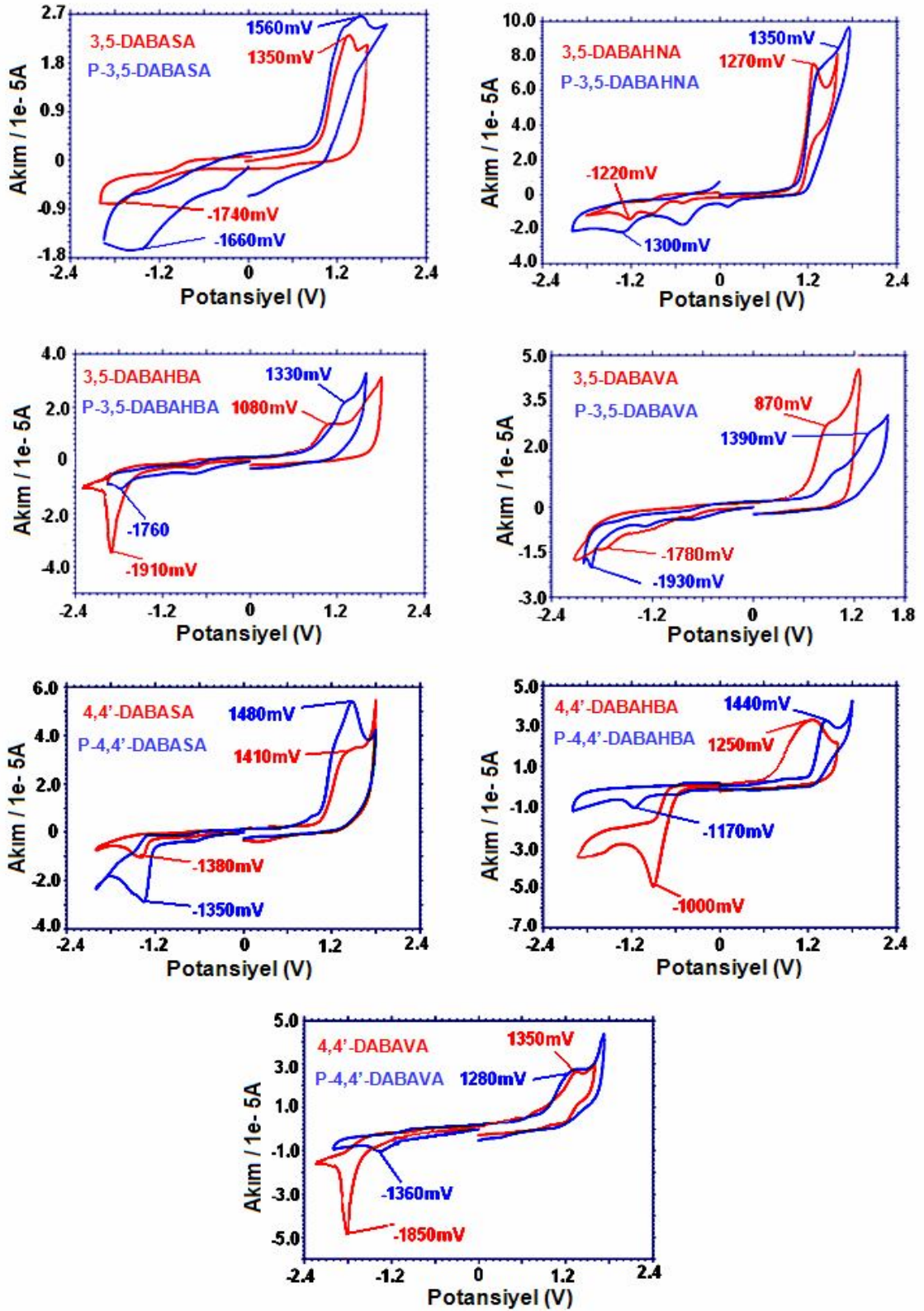
Bileşikler	λ_{Ex}	λ_{Em}	$\lambda_{max (Ex)}$	$\lambda_{max (Em)}$	I_{Ex}	I_{Em}	FWHM
3,5-DABASA	430	531	483	531	1017	391	63
P-3,5-DABASA	430	528	442	528	341	298	82
3,5-DABAHNA	420	495	477	495	295	217	70
P-3,5-DABAHNA	420	534	435	534	93	89	88
3,5-DABAHBA	430	464	432	464	621	136	75
P-3,5-DABAHBA	430	469	406	469	229	216	110
3,5-DABAVA	430	462	409	462	114	166	84
P-3,5-DABAVA	430	464	430	464	627	572	78
4,4'-DABASA	430	527	416	527	53	32	90
P-4,4'-DABASA	430	493	428	493	42	38	96
4,4'-DABAHBA	450	520	449	520	27	27	85
P-4,4'-DABAHBA	450	512	483	512	85	41	80
4,4'-DABAVA	420	480	446	480	28	22	94
P-4,4'-DABAVA	420	480	446	480	28	22	96

λ_{Ex} : uyarım dalga boyu (nm), λ_{Em} : ışımaya dalga boyu (nm), $\lambda_{max (Ex)}$: maksimum uyarım dalga boyu (nm), $\lambda_{max (Em)}$: maksimum ışımaya dalga boyu (nm), I_{Ex} : uyarım şiddeti, I_{Em} : ışımaya şiddeti, FWHM: yarı yükseklikteki maksimum pik genişliği.

4.1.4. Elektrokimyasal Özellikler

Döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılarak, sentezlenen Schiff bazı monomerleri ve polimerlerinin elektrokimyasal özellikleri incelenmiş, potansiyel-akım voltamogramlarına ait yükseltgenme-indirgenme pik potansiyelleri Şekil 42'de çakışık olarak verilmektedir. Spektrumda hem monomer hemde polimeri için pozitif bölgede fenolik -OH grubuna ait yükseltgenme piki gözlenirken, negatif bölgede ise imin (-HC=N) azotunun protonlanarak indirgenmesine ait pik gözlenmektedir. Tüm monomer ve polimerlerin CV'leri camısı karbon elektrot (GCE) kullanılarak alınmıştır. Çözücü olarak TBAPF₆'nın, asetonitrildeki çözeltisi kullanıldı. Ancak polimerler bu çözücüde çözülmediği için MeCN-DMSO karışımı kullanıldı. Polimerler önce çok az miktarda DMSO ile çözüldü sonra MeCN ilave edildi. DMSO'nun az kullanma nedeni, monomer ve polimerlere ait yükseltgenme piki ile DMSO'nun kendi pikinin yakın olması ve keskin gelmesi nedeniyle maddemize ait yükseltgenme pikini görmemize engel olmasıdır. Ayrıca

polimerleşmenin C-O-C bağlanması ağırlıklı ise, serbest kalan fenolik –OH gruplarının sayısı az olacağı için –OH’a ait yükseltgenme piki sinyali daha zayıf gözlenir.



Şekil 42. Schiff bazları ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen 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 band boşlukları (E'_g) ve UV-vis spektrumundan hesaplanan optik band boşlukları (E_g) Çizelge 5'de gösterilmektedir. Bu çizelgede verilen $E_{HOMO} = - (4,39 + E_{ox})$ değeri hesaplanırken yükseltgenme pik potansiyeline ait değeri, $E_{LUMO} = - (4,39 + E_{red})$ değeri hesaplanırken indirgenme pik potansiyeline ait değer kullanıldı. Sonuç olarak $E'_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ farkından bulundu. UV-vis spektrumlarının absorpsiyon sırtından elde edilen dalga boyuna (λ_{onset}) göre optik band boşluğu $E_g (eV) = 1242 / \lambda_{onset}$ formülü kullanılarak hesaplandı. Hesaplanan elektrokimyasal band boşluğu ile optik band boşluğu değerlerinin birbirine yakın olduğu görüldü.

Ayrıca elde edilen sonuçlar sentezlenen polimerlerin polikonjuge yapıları nedeniyle monomer türlerine göre daha düşük band boşluğu değerlerine sahip oldukları görülmektedir.

Çizelge 5. Schiff bazları ve oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen polimerlerinin optiksel ve elektrokimyasal analiz sonuçları

Maddeler	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E'_g	E_g
3,5-DABASA	-5,74	-2,65	3,09	3,12
P-3,5-DABASA	-5,95	-2,73	3,22	3,02
3,5-DABAHNA	-5,66	-3,17	2,49	3,10
P-3,5-DABAHNA	-5,74	-3,09	2,65	2,22
3,5-DABAHBA	-5,47	-2,48	2,99	3,18
P-3,5-DABAHBA	-5,72	-2,63	3,09	2,64
3,5-DABAVA	-5,26	-2,61	2,65	3,08
P-3,5-DABAVA	-5,78	-2,46	3,32	2,92
4,4'-DABASA	-5,80	-3,01	2,79	3,00
P-4,4'-DABASA	-5,87	-3,04	2,83	2,92
4,4'-DABAHBA	-5,64	-2,82	2,25	3,45
P-4,4'-DABAHBA	-5,83	-3,22	2,61	3,06
4,4'-DABAVA	-5,74	-2,54	3,20	3,00
P-4,4'-DABAVA	-5,67	-3,03	2,64	2,98

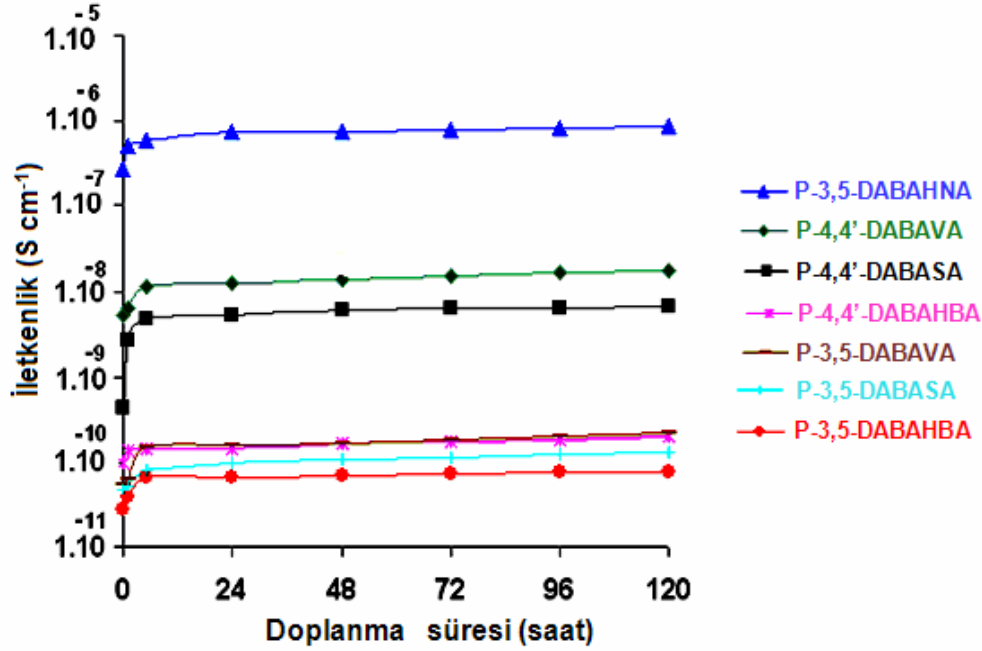
E_{HOMO} : Yüksek enerji seviyesi, E_{LUMO} : Düşük enerji seviyesi

E'_g : Elektrokimyasal band boşluğu (eV), E_g : Optik band boşluğu (eV).

4.1.5. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin iletkenlik ölçümleri, bu polimerlerden hazırlanan peletler kullanılarak, dört nokta prob tekniği ile ölçüldü. Saf haldeki iletkenlikleri ölçülen polimerler daha sonra bir desikatörde iyot buharına maruz bırakılarak, zamanla doplama ile iletkenliklerindeki değişim belli aralıklarla takip edildi. Doplama öncesi polimerlerin iletkenlik ölçümlerinin çok düşük olduğu, ancak 120 saat doplama sonrasında da iletkenliklerinde fazla bir değişiklik olmadığı Şekil 43'de zamana karşı çizilen iletkenlik grafiğinde görülmektedir. Doplama işlemiyle polimer yapısında bulunan elektron salıcı imin azotları ile elektron çekici iyodun koordinasyona geçerek polimer zincirinde, imin azotu üzerinde radikalik katyon ($\cdot\text{+NH-}$) yapısının oluşumu sağlanmaktadır. Oluşan bu radikalik katyon (polaron) yapısıyla meydana gelen elektron boşluğu zincir boyunca elektron akışını kolaylaştırmakta, bu da elektriksel iletkenlikte artışa sebep olmaktadır. İmin azotu üzerindeki elektron yoğunluğu doplama reaksiyonunun

verimini artıran bir etkidir. Yüksek elektron yoğunluğu polimerin iyotla daha fazla koordinasyona geçmesini sağlar, bu da sonuç olarak daha yüksek düzeyde iletkenlik artışıyla karşımıza çıkar. Ancak yapıda konjugasyonu bozan bir durum söz konusu ise o zaman iletkenlik düşer.



Şekil 43. Oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik grafikleri.

Oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen polimerin zamana bağlı olarak ölçülen iletkenlik değerleri 10^{-11} S cm⁻¹ olarak Çizelge 6'da verilmektedir. Bu çizelgede sentezlenen polimerlerin ölçülen iletkenlik değerlerinin çok düşük olduğu görülmektedir. Bunlardan sadece P-3,5-DABAHNA'nın iletkenlik değerinin diğerlerinden daha yüksek olduğu görülmektedir. Daha önce UV-vis analizinde bahsedildiği gibi, 3,5-DABAHNA'nın yapısındaki naftalen halkasına ait konjugasyon fazlalığından dolayı iletkenliğinin iyi olması beklenen bir durumdur.

Çizelge 6. Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değerleri

İletkenlik ($\times 10^{-11}$ S cm^{-1})								
Maddeler	Zaman (saat)							
	0	1	5	24	48	72	96	120
P-4,4'-DABA VA	521	629	1149	1250	1370	1471	1667	1724
P-4,4'-DABA SA	44	270	488	524	606	625	645	658
P-4,4'-DABA HBA	5,6	6,4	15	16	17	18	20	22
P-3,5-DABA SA	4,9	5,2	8,0	9,7	10,7	11,4	12,5	13,2
P-3,5-DABA HNA	27000	51282	60606	75757	76923	80645	82644	85470
P-3,5-DABA HBA	2,7	3,8	6,6	6,8	7,1	7,3	7,8	8,0
P-3,5-DABA VA	10	14	14	15	16	17	19	20

4.1.6. Isısal Analiz

4.1.6.1. Sentezlenen Schiff Bazları ve Polimerlerinin TG-DTA Analizleri

3,5-DABA ve 4,4'-DABA ile sentezlenen Schiff bazları ve polimerlerinin, TG-DTG-DTA termogramları Şekil 44-45'de yan yana verilmekte olup, analiz sonuçları Çizelge 7'de gösterilmektedir. Monomer ve polimerlerinin T_{20} ve T_{50} sıcaklıkları, TG eğrilerinden; T_{on} sıcaklıkları ve bozunma basamak sayıları, TG'nin türevi olan DTG eğrilerinden yararlanılarak belirlenmiştir. DTG eğrilerindeki pik değerleri, maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{max}) değerlerini ifade etmektedir. DTA eğrilerine göre, ekzotermik ve endotermik pikler belirlenmektedir.

4.1.6.1.1. 3,5-DABA HNA ile P-3,5-DABA HNA'nın TG-DTA Analizi

Çizelge 7 incelendiğinde, 3,5-DABA HNA ile P-3,5-DABA HNA'nın T_{on} sıcaklıklarının sırasıyla 311 ve 243 °C olduğu, monomer için T_{20} ve T_{50} sıcaklıklarının 340, 620 °C iken, polimeri için 418, 841 °C olduğu görülmektedir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 43, polimerde % 33 olarak hesaplandı. Şekil 44'deki DTG eğrilerine göre, monomer termal olarak birincisi keskin ikincisi küçük bir pik olarak gözlenen iki basamakta bozunurken ($T_{mak1} = 331$ °C, $T_{mak2} = 514$ °C), polimeri ise birden çok omuz içeren genel olarak iki basamakta bozunmaktadır. DTA eğrisinde monomer için 310 °C'de

endotermik bir pik gözlemlendi. Polimerin DTG eğrisinde gözlenen 32-198 °C arasında % 6'lık kütle kaybı, polimer yapısındaki adsorbe ve absorbe su olabilir. Bu bulgular bize, ilk bozunma sıcaklığı dışında, polimerin termal bozunma sıcaklıklarının monomerine göre daha yüksek olduğunu, polimerin yapısında gözlenen % 6'lık kütle kaybının T_{10} sıcaklığını düşürdüğü ve polimerin bozunma mekanizmasında değişiklikler meydana getirdiğini göstermektedir.

4.1.6.1.2. 3,5-DABAHBA ile P-3,5-DABAHBA'nın TG-DTA Analizi

Çizelge 7 incelendiğinde, 3,5-DABAHBA ile P-3,5-DABAHBA'nın T_{on} sıcaklıklarının sırasıyla 341 ve 225 °C olduğu, T_{20} sıcaklığının monomer için 433 °C iken, % 50 kütle kaybına kadar maddenin tamamı bozunduğu için T_{50} sıcaklığı gözlenmedi. Polimeri için 279 ve 663 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 52, polimerde % 30 olarak hesaplandı. Şekil 44'deki DTG eğrilerine göre, monomer ve polimer termal olarak tek basamakta bozunmakta ve maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri sırayla $T_{mak} = 407$ °C ve $T_{mak} = 337$ °C'dir. DTA eğrisinde monomer için 212 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. Monomerin DTG eğrisinde gözlenen 42-240 °C arasında % 6'lık kütle kaybı ve polimerde ise 23-131 °C arasında % 2'lik kütle kaybı, adsorbe ve absorbe su olabilir.

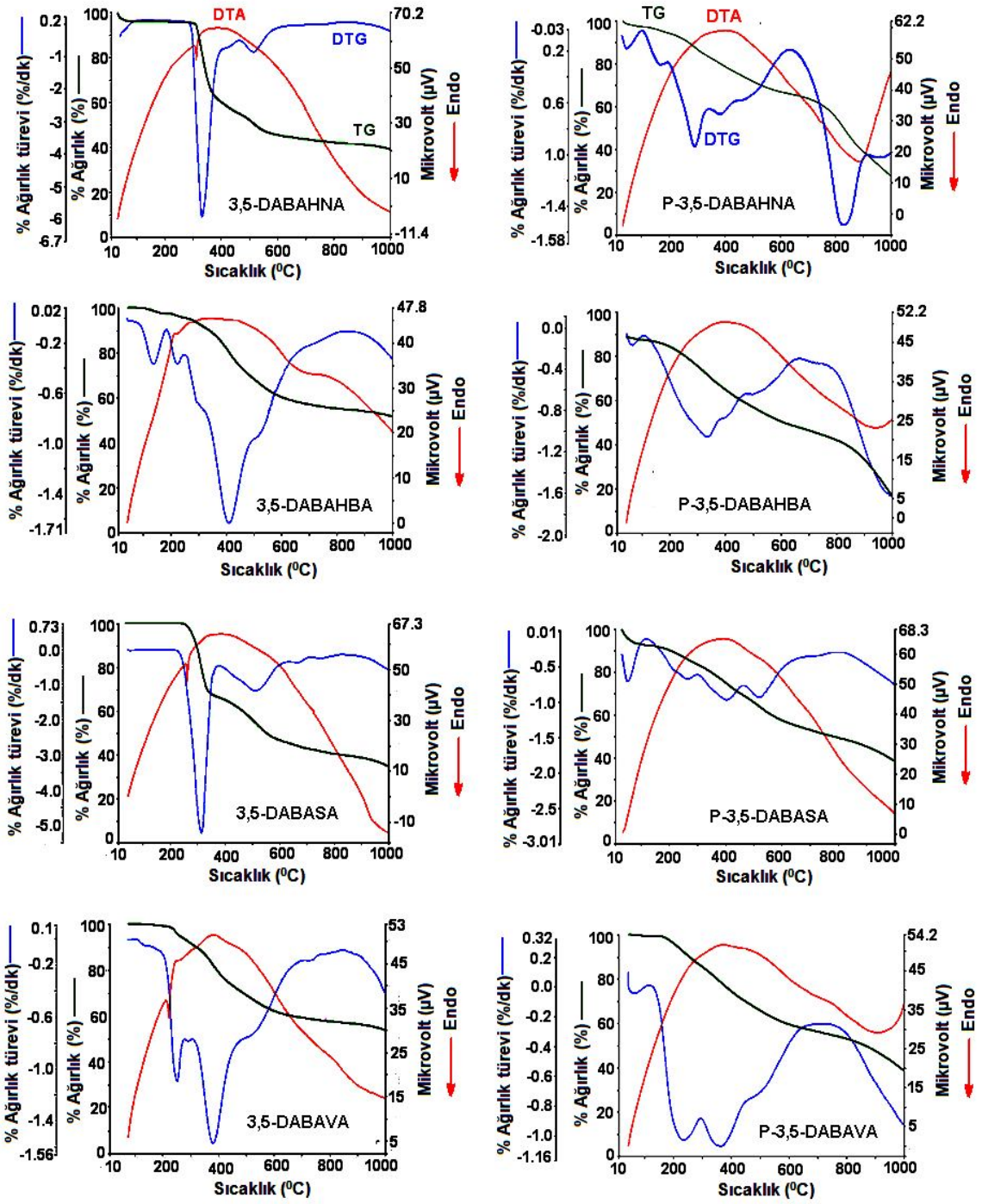
4.1.6.1.3. 3,5-DABASA ile P-3,5-DABASA'nın TG-DTA Analizi

Çizelge 7 incelendiğinde, 3,5-DABASA ile P-3,5-DABASA'nın T_{on} sıcaklıklarının sırasıyla 279 ve 187 °C olduğu görülmektedir. Monomer için T_{20} ve T_{50} sıcaklıklarının 313, 556 °C iken, polimeri için 425, 945 °C'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 34, polimerde % 46 olarak hesaplandı. Şekil 44'deki DTG eğrilerine göre, monomer termal olarak iki basamakta bozunmakta ve bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri sırasıyla $T_{mak1} = 311$ °C ve $T_{mak2} = 556$ °C'dir. Polimeri ise omuz şeklinde üç basamakta bozunmaktadır. DTA eğrisinde monomer için 261 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. Polimerin DTG eğrisinde gözlenen 31-118 °C arasında % 7'lik kütle kaybı, polimer yapısındaki adsorbe ve absorbe su olabilir.

4.1.6.1.4. 3,5-DABAVA ile P-3,5-DABAVA'nın TG-DTA Analizi

Çizelge 7 incelendiğinde, 3,5-DABAVA ile P-3,5-DABAVA'nın T_{on} sıcaklıklarının sırasıyla 222 ve 180 °C'dir. T_{20} sıcaklığının monomer için 397 °C iken % 50 kütle kaybına kadar maddenin tamamı bozunduğu için T_{50} sıcaklığı gözlenmedi. Polimeri için ise T_{20} ve T_{50} sıcaklıkları sırasıyla 359 ve 870 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki kalıntı

miktarı monomerde % 54, polimerde % 39 olarak hesaplandı. Şekil 44'deki DTG eğrilerine göre, monomer ve polimer termal olarak iki basamakta bozunmakta ve maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri sırasıyla $T_{\text{mak1}} = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $T_{\text{mak2}} = 380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ iken, polimeri $T_{\text{mak1}} = 230 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $T_{\text{mak2}} = 360 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'dir. DTA eğrisinde monomer için $222 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de endotermik bir pik gözlemlendi. Polimerin DTG eğrisinde gözlenen $32\text{-}151 \text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında % 2'lik kütle kaybı nem suyu, çözücü ya da monomer kalıntısından kaynaklanabilir



Şekil 44. 3,5-DABA ile sentezlenen Schiff bazları ve polimerlerinin TG, DTG ve DTA termogramları.

4.1.6.1.5. 4,4'-DABAHBA ile P-4,4'-DABAHBA'nın TG-DTA Analizi

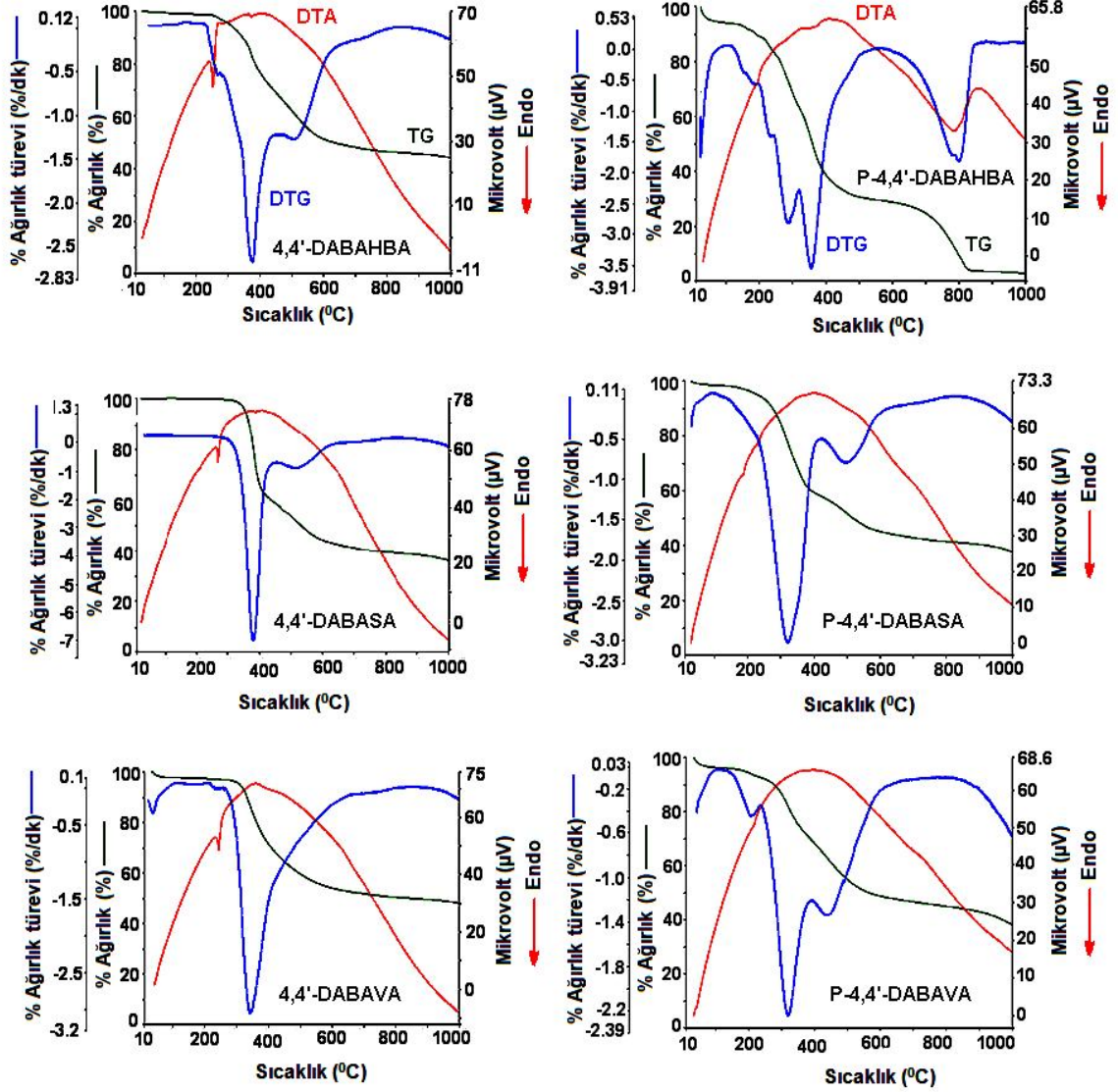
Çizelge 7 incelendiğinde, 4,4'-DABAHBA ile P-4,4'-DABAHBA'nın T_{on} sıcaklıklarının sırasıyla 319 ve 222 °C olduğu görülmektedir. Monomer için T_{20} ve T_{50} sıcaklıklarının 387 ve 637 °C iken, polimeri için 282 ve 373 °C'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 45, polimerde % 9 olarak hesaplandı. Şekil 45'deki DTG eğrilerine göre, monomer termal olarak birincisi keskin ikincisi küçük bir pik olarak gözlenen iki basamakta bozunmakta ve bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri sırasıyla $T_{mak1} = 337$ °C ve $T_{mak2} = 516$ °C'dir. Polimeri ise üç basamakta bozunmakta olup $T_{mak1} = 284$ °C, $T_{mak2} = 354$ °C ve $T_{mak3} = 790$ °C'dir. DTA eğrisinde monomer için 253 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. Polimerin DTG eğrisinde 24-98 °C arasında % 6'luk kütle kaybı, polimer yapısındaki adsorbe ve absorbe su olabileceği gibi monomer kalıntısından da kaynaklanabilir (Solmaz ve Kadaş, 2009).

4.1.6.1.6. 4,4'-DABASA ile P-4,4'-DABASA'nın TG-DTA Analizi

Çizelge 7 incelendiğinde, 4,4'-DABASA ile P-4,4'-DABASA'nın T_{on} sıcaklıklarının sırasıyla 358 ve 262 °C olduğu görülmektedir. Monomer için T_{20} ve T_{50} sıcaklıklarının 381, 528 °C iken, polimeri için 316, 533 °C'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 36, polimerde % 39 olarak hesaplandı. Şekil 45'deki DTG eğrilerine göre, monomer ve polimer termal olarak birincisi keskin ikincisi küçük bir pik olarak gözlenen iki basamakta bozunmakta ve maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri monomer için $T_{mak1} = 378$ °C ve $T_{mak2} = 523$ °C'dir. Polimeri için $T_{mak1} = 322$ °C ve $T_{mak2} = 501$ °C'dir. DTA eğrisinde monomer için 267 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi.

4.1.6.1.7. 4,4'-DABAVA ile P-4,4'-DABAVA'nın TG-DTA Analizi

Çizelge 7 incelendiğinde, 4,4'-DABAVA ile P-4,4'-DABAVA'nın T_{on} sıcaklıklarının sırasıyla 311 ve 286 °C olduğu görülmektedir. Monomer için T_{20} ve T_{50} sıcaklıklarının 361 ve 885 °C iken, polimeri için 352 ve 774 °C'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 50, polimerde % 42 olarak hesaplandı. Şekil 45'deki DTG eğrilerine göre, monomer termal olarak tek basamakta bozunmakta ve maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değeri $T_{mak} = 341$ °C'dir. Polimeri ise iki basamakta bozunmakta olup $T_{mak1} = 321$ °C ve $T_{mak2} = 440$ °C'dir. DTA eğrisinde monomer için 244 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. Monomerin ve polimerin sırasıyla DTG eğrisinde gözlenen 31-108 °C arasında % 2'lik kütle kaybı ve polimerde ise 33-215 °C arasında % 4'lük kütle kaybı yapıdaki adsorbe ve absorbe su olabilir.



Şekil 45. 4,4'-DABA ile sentezlenen Schiff bazları ve polimerlerinin TG, DTG ve DTA termogramları.

Sentezlenen Schiff bazları ve polimerlerine ait, ısıl analiz ölçümleri Çizelge 7’de verildi. Buna göre, monomerlere ve polimerlerine ait termogramlardan ölçülen ilk bozunma sıcaklıklarına aynı türden monomer ve polimer arasında bakıldığında aşağıdaki gibi bir sıralama görüldü. 3,5-DABASA’nın kendisi ve polimerinin ilk bozunma sıcaklığı, 4,4'-DABASA’nın kendisi ve polimerinden düşük olduğundan daha kararsızdır.

3,5-DABASA < 4,4'-DABASA,

P-3,5-DABASA < P-4,4'-DABASA

3,5-DABAHBA’nın kendisi ve polimerinin T_{on} değeri, 4,4'-DABAHBA’nın kendisi ve polimerinden daha yüksek olduğundan daha kararludur.

3,5-DABAHBA > 4,4'-DABAHBA

P-3,5-DABAHBA > P-4,4'-DABAHBA

3,5-DABAVA'nın kendisi ve polimerinin T_{on} değeri, 4,4'-DABAVA'nın kendisi ve polimerinden daha düşük olduğundan daha kararsızdır.

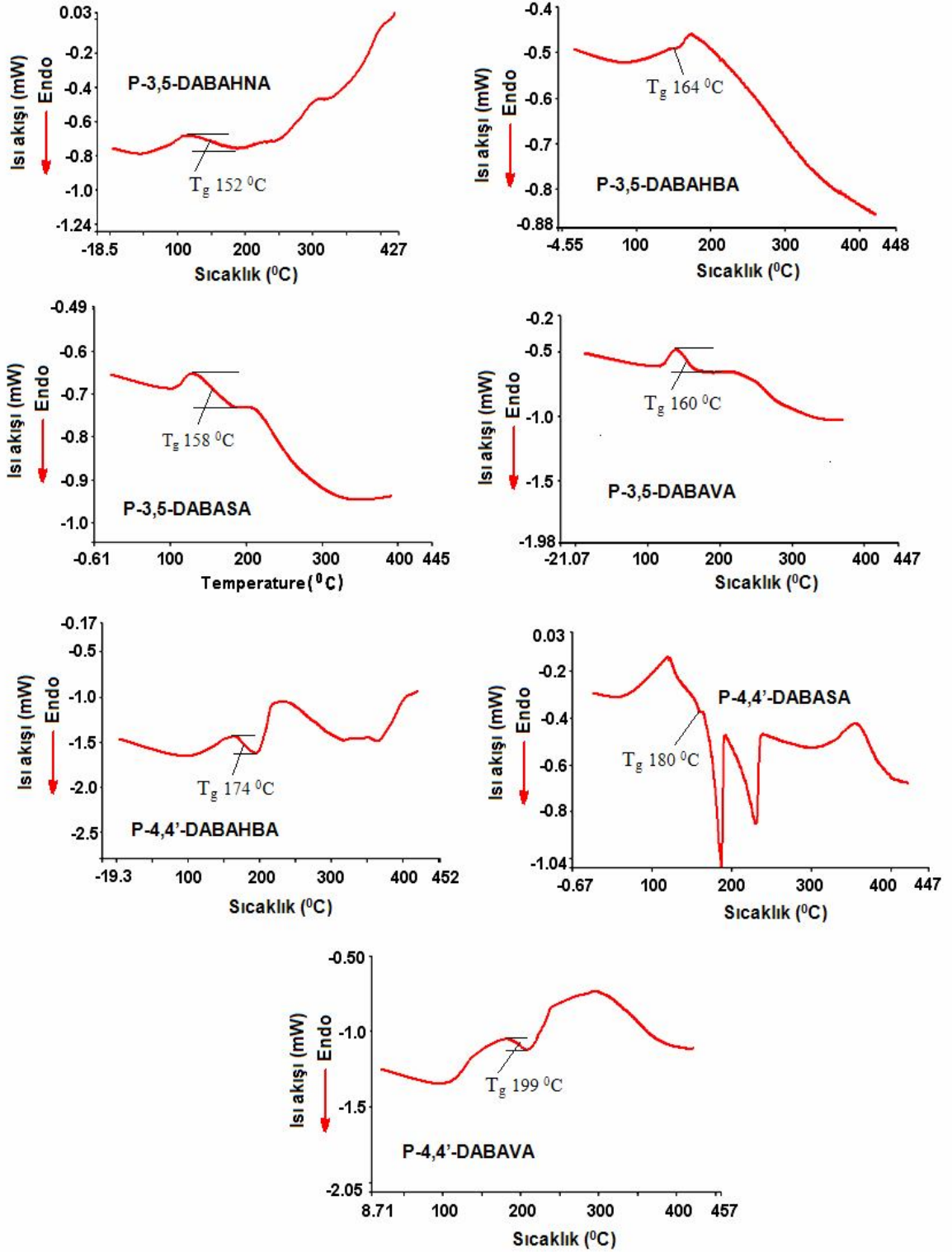
3,5-DABAVA < 4,4'-DABAVA

P-3,5-DABAVA < P-4,4'-DABAVA

4.1.6.2. Sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin DSC Analizleri

Şekil 49-50'de verilen monomer ve polimer için DTG eğrilerine göre hesaplanan en düşük 30 en yüksek 200 °C aralığında gözlenen % kütle kayıpları için 200 °C'ye kadar ikinci bir ısıtma yapıldığı zaman bu pikin %'sinin azaldığı görüldü. Buna göre, ısıtılan bu maddenin tekrar IR'si alınarak ilk alınan IR ile karşılaştırılarak yapıda bir bozunma olup olmadığına bakıldı. Ancak ilk ölçümü alınan IR spektrumu ile aynı olduğu için madde bu sıcaklıkta bozunmamıştır. Bu yüzden monomer ya da polimerin yapısında adsorbe ve absorbe su olabilir diye ifade edilmektedir. Ayrıca yapıdan ayrılabilceği düşünülen küçük gruplar için monomerin bir birimine karşı hesaplama yapılarak % değerleri karşılaştırıldığında bu oranların tutmadığı görüldü.

Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) ve bu geçiş esnasındaki özısı değişiminin (ΔC_p) belirlenmesi için 30-400 °C aralığında alınan DSC termogramları Şekil 46'da ve bu termogramlardan belirlenen değerler Çizelge 7'de verilmektedir. Bu çizelgeye göre, oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerin ilk bozunma sıcaklıkları (T_{on}) ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) polimerin türüne göre karşılaştırıldığı zaman, hesaplanan camsı geçiş sıcaklıkları beklenildiği gibi ilk bozunma sıcaklığının altında çıkmıştır. Şekil 46'deki DSC eğrilerinden polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının sırasıyla P-4,4'-DABAVA > P-4,4'-DABASA > P-4,4'-DABAHBA > P-3,5-DABAHBA > P-3,5-DABAVA > P-3,5-DABASA > P-3,5-DABAHNA olduğu görülmektedir. Buna göre 4,4'-DABA'nın yapısında amit grubunun olması zincir esnekliğini azaltıcı etkisinden dolayı polimerin camsı geçiş sıcaklığını artırır (Saçak M., polimer kimyası s; 81).



Şekil 46. Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin DSC termogramları.

Çizelge 7. Schiff bazları ve oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen polimerlerinin ısısal analiz sonuçları

Maddeler	T _{on} (°C)	T _{mak} (°C)	T ₂₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	Kalıntı (%)	DTA Exo/Endo	DSC T _g (°C) /ΔC _p (J/g °C)
3,5-DABASA	279	311, 556	313	556	34	— / 261	
P-3,5-DABASA	187	261, 402, 521	429	945	46	— / —	158 / 0,172
3,5-DABAHNA	311	331, 514	340	620	43	— / 310	
P-3,5-DABAHNA	243	291, 385, 828	418	841	33	— / —	152 / 0,135
3,5-DABAHBA	341	407	433	—	52	— / 212	
P-3,5-DABAHBA	225	337	279	663	30	— / —	164 / 0,061
3,5-DABAVA	222	250, 380	397	—	54	— / 222	
P-3,5-DABAVA	180	230, 360	359	870	39	— / —	160 / 0,114
4,4'-DABASA	358	378, 523	381	528	36	— / 267	
P-4,4'-DABASA	262	322, 501	316	533	39	— / —	180 / 0,737
4,4'-DABAHBA	319	337,516	387	637	45	— / 253	
P-4,4'-DABAHBA	222	284, 354, 790	282	373	9	— / —	174 / 0,226
4,4'-DABAVA	311	341	361	885	50	— / 244	
P-4,4'-DABAVA	286	321, 440	352	774	42	— / —	199 / 0,147

T_{on} : İlk bozunma sıcaklığı, T_{mak} : Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık, T₂₀ : % 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık, T₅₀ : % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık, DTA: Diferansiyel Termal Analiz, DSC :Diferansiyel Taramalı Kalorimetri, T_g : yumuşama sıcaklığı, ΔC_p : Özısı değişimi

4.2. 3,5DABA ile 4,4'DABA'in VA ve HBA Reaksiyonundan Elde Edilen Schiff Bazlarının, Katalitik Oksidatif Polikondenzasyon Metoduyla Sentezlenen Polimerlerine Ait Analizler

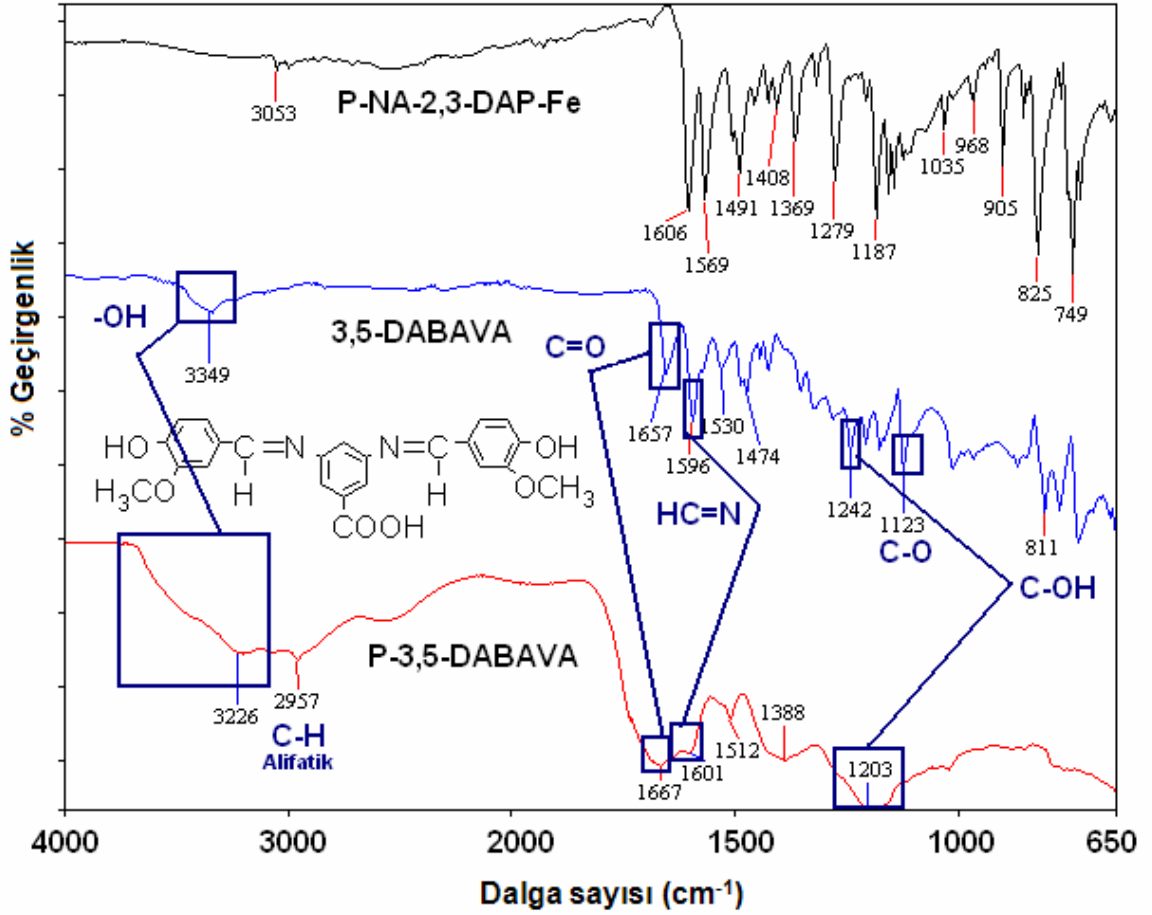
4.2.1. Yapısal Karakterizasyon

4.2.1.1. FT-IR Analizleri

4.2.1.1.1. 3,5-DABAVA ile P-3,5-DABAVA'nın FT-IR Analizi

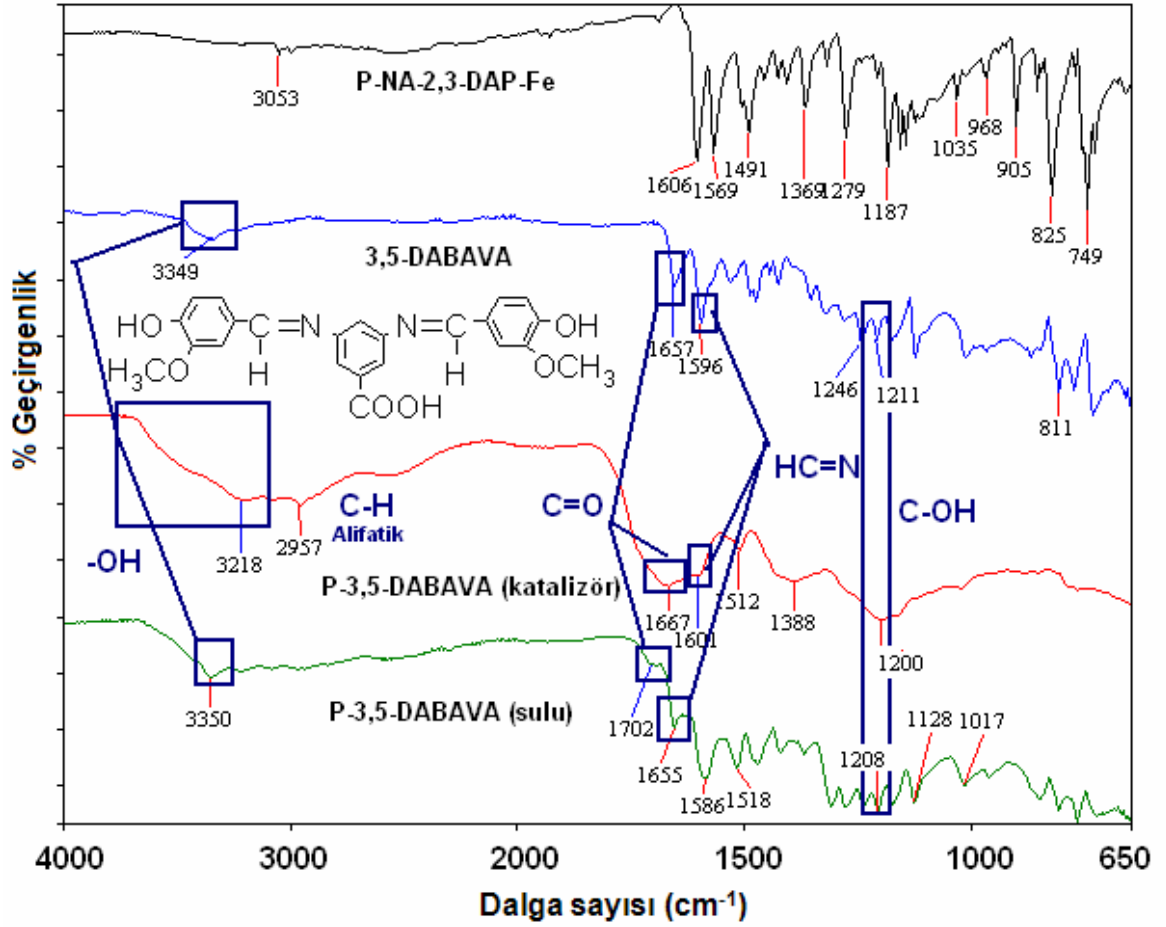
Katalitik oksidatif polimerizasyonda daha önce sentezlenen Schiff bazları kullanıldığı için araştırma ve bulgular kısmında 4.1.1.1.1.'de FT-IR spektrumlarında çıkış reaktifleri ve Schiff bazlarına ait pikler verilerek yapı aydınlatıldığı için bu kısımda tekrar çıkış reaktifleri spektrumunda verilmedi. Kullanılan katalizör, Schiff bazları ve polimerlerine ait çakışık infrared spektrumları kıyaslamalı olarak Şekil 47-54 aralığında gösterildi.

3,5-DABAVA ve P-3,5-DABAVA'nın FT-IR spektrumları Şekil 47'de verildi. Buna göre 3,5-DABAVA için, 3349 cm^{-1} 'de görülen O-H gerilme pikleri polimerinde biraz daha yayvanlaşarak 3226 cm^{-1} 'e kaymıştır. Hem Schiff bazında hemde polimerinde aromatik amin yapısında bulunan karboksilik asit gurubuna ait C=O gerilme titreşimlerinin sırasıyla 1657 ve 1667 cm^{-1} 'de geldiği görüldü. Ayrıca Schiff bazının oluşumuna ait HC=N gerilme titreşimi 1596 cm^{-1} 'de görülürken, polimerinde 1601 cm^{-1} 'e yani enerjisi yüksek alana doğru kayması polikonjugasyonun göstergesidir. Spektruma bakıldığında 3,5-DABAVA'da 1242 cm^{-1} 'de ve P-3,5-DABAVA'da 1203 cm^{-1} 'de C-O eğilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.



Şekil 47. 3,5-DABAVA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumu.

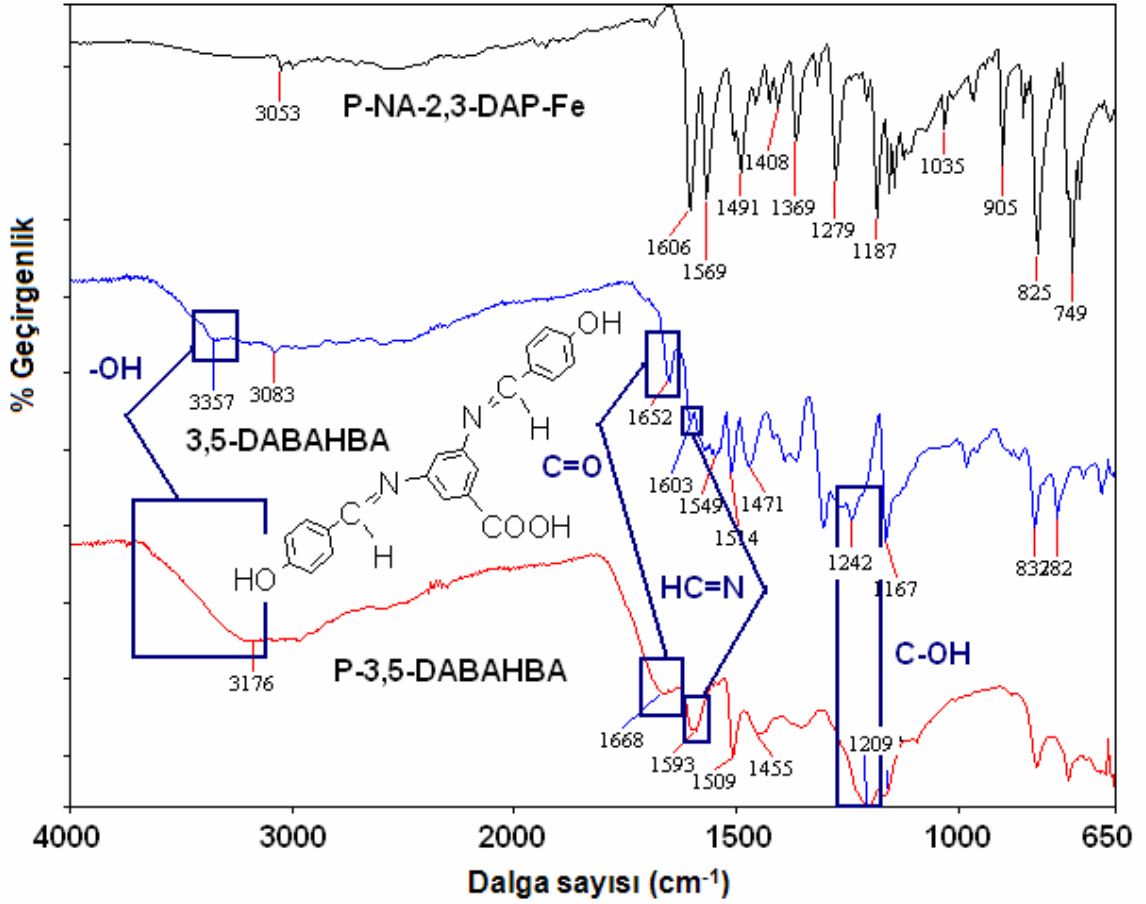
Şekil 48’de 3,5-DABAVA’nın katalitik oksidatif polimerizasyon ve sulu bazik ortamda sentezlenen polimerlerinin FT-IR spektrumları çakışık olarak verildi. 3349 cm^{-1} ’deki O-H gerilme titreşimi sulu ortamda 3350 cm^{-1} ’de belirgin olarak gözükmemektedir. Katalizör ilavesi ile organik çözücü ortamında sentezlenen P-3,5-DABAVA’nın O-H gerilme titreşiminin sulu bazik ortamda sentezlenene göre 3218 cm^{-1} ’e doğru daha yayvan gelmesi ve ayrıca fenolik gruba ait C-O eğilme titreşiminin de geniş gelmesi birbirini doğrulamaktadır. Bu bulgular da organik çözücü ve katalizör ortamında gerçekleşen polimerizasyonda, C-O-C yanı sıra C-C bağlanmasının daha fazla olduğunu gösterir.



Şekil 48. 3,5-DABAHA'nın katalitik ortam ve sulu bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin FT-IR spektrumu.

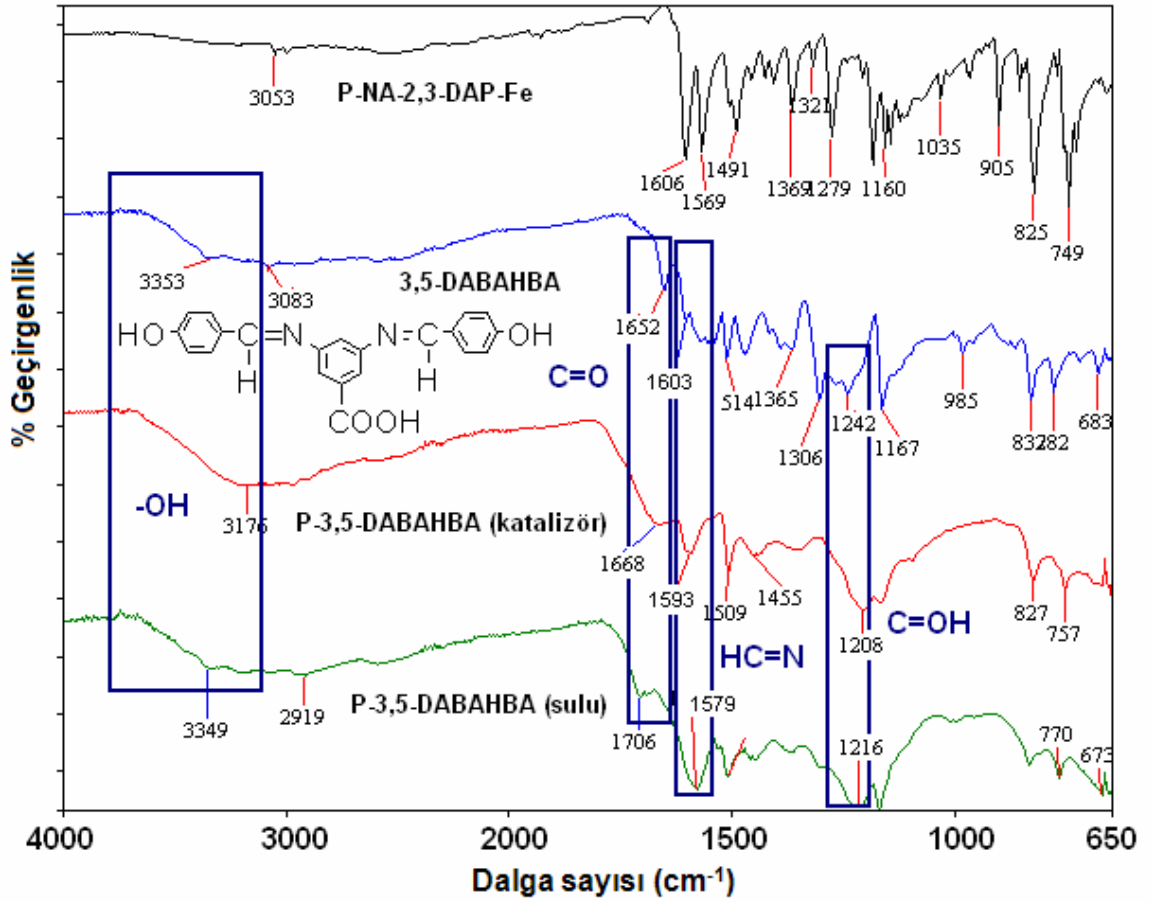
4.2.1.1.2. 3,5-DABAHA ile P-3,5-DABAHA'nın FT-IR Analizi

3,5-DABAHA ve P-3,5-DABAHA'nın FT-IR spektrumları Şekil 49'da verildi. Buna göre 3,5-DABAHA için, 3357 cm^{-1} 'de görülen O-H gerilme pikleri polimerinde biraz daha yayvanlaşarak 3176 cm^{-1} 'e kaymıştır. Hem Schiff bazında hem de polimerinde aromatik amin yapısında bulunan karboksilik asit grubuna ait C=O gerilme titreşimlerinin sırasıyla 1652 ve 1668 cm^{-1} 'de geldiği görüldü. Ayrıca Schiff bazının oluşumuna ait HC=N gerilme titreşimi 1603 cm^{-1} 'de görülürken, polimerinde 1593 cm^{-1} 'e yani enerjisi düşük alana doğru kayma gösterdiği görüldü. Spektruma bakıldığında 3,5-DABAHA'da 1242 cm^{-1} 'de ve P-3,5-DABAHA'da 1209 cm^{-1} 'de C-O eğilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.



Şekil 49. 3,5-DABAHBA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumu.

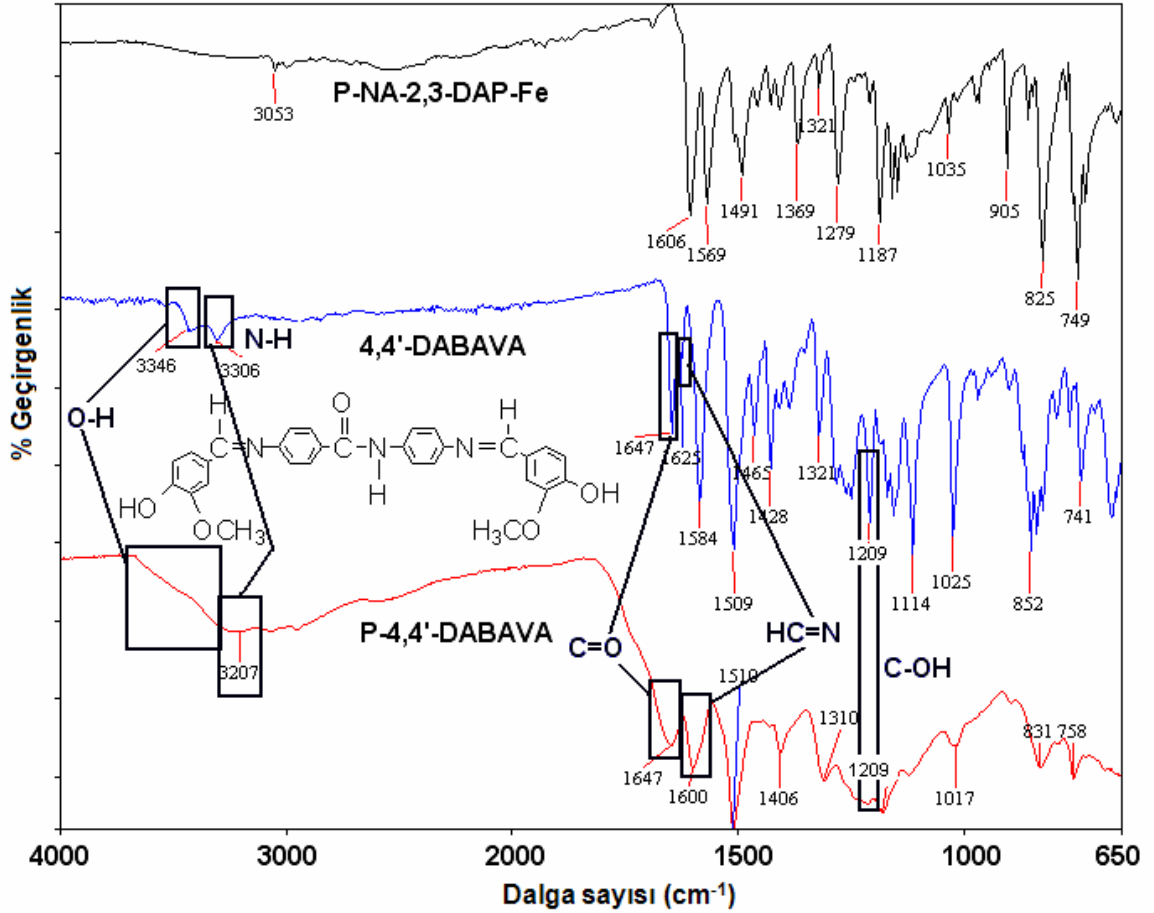
Şekil 50’de 3,5-DABAHBA’nın katalitik oksidatif polimerizasyon ve sulu bazik ortamda sentezlenen polimerlerinin FT-IR spektrumları çakışık olarak verildi. Spektruma göre katalizör ilavesi ile organik çözücü ortamında sentezlenen P-3,5-DABAHBA ile sulu ortamda sentezleneni arasında O-H gerilme titreşimi bakımında pek bir farklılık gözlenmemektedir. Buna göre imine ait gerilme titreşimi monomerde 1603 cm^{-1} ’de görülürken, katalitik ve sulu ortamda sentezlenen polimerler için sırasıyla 1573 ve 1593 cm^{-1} ’de görülmektedir. Ayrıca keskin olmayan C-OH eğilme titreşimlerinin polimerleşmede C-C bağlanmalarına göre C-O-C bağlanmalarının daha fazla olduğu görülmektedir.



Şekil 50. 3,5-DABAHBA'nın katalitik ortam ve sulu bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin FT-IR spektrumu.

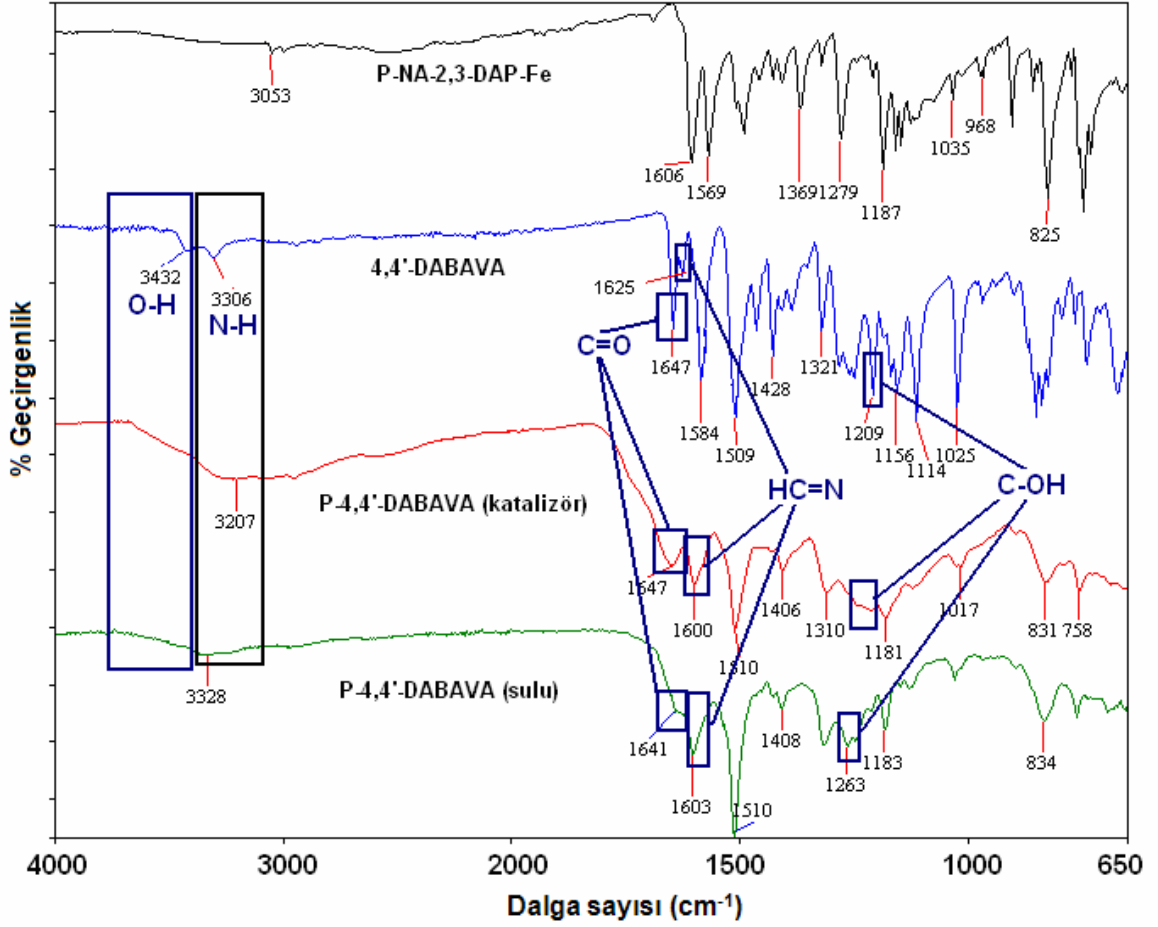
4.2.1.1.3. 4,4'-DABAVA ile P-4,4'-DABAVA'nın FT-IR Analizi

4,4'-DABAVA ve P-4,4'-DABAVA'nın FT-IR spektrumları Şekil 51'de verildi. Buna göre 4,4'-DABAVA için, 3346 cm^{-1} 'de net bir pik olarak görülen O-H gerilme piki polimerinde yayvanlaşarak gözlenmektedir. Hem Schiff bazında hemde polimerinde aromatik amin yapısında bulunan amit grubuna ait C=O gerilme titreşimleri her ikisi içinde 1647 cm^{-1} 'de gözlenirken, monomerinde 3306 cm^{-1} 'de polimerinde 3207 cm^{-1} 'de N-H gerilmesi görüldü. Ayrıca Schiff bazının oluşumuna ait HC=N gerilme titreşimi 1625 cm^{-1} 'de görülürken, polimerinde 1600 cm^{-1} 'e yani enerjisi düşük alana doğru kayma gösterdiği görüldü. Spektruma bakıldığında, hem monomeri hemde polimeri için 1209 cm^{-1} 'de C-O eğilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi. Bunun yanı sıra amit yapısına ait N-H gerilme titreşimi, monomerinde 3306 cm^{-1} 'de, polimerinde ise daha düşük dalga boyuna doğru kayarak 3207 cm^{-1} 'de gözlemlendi.



Şekil 51. 4,4'-DABAVA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumu.

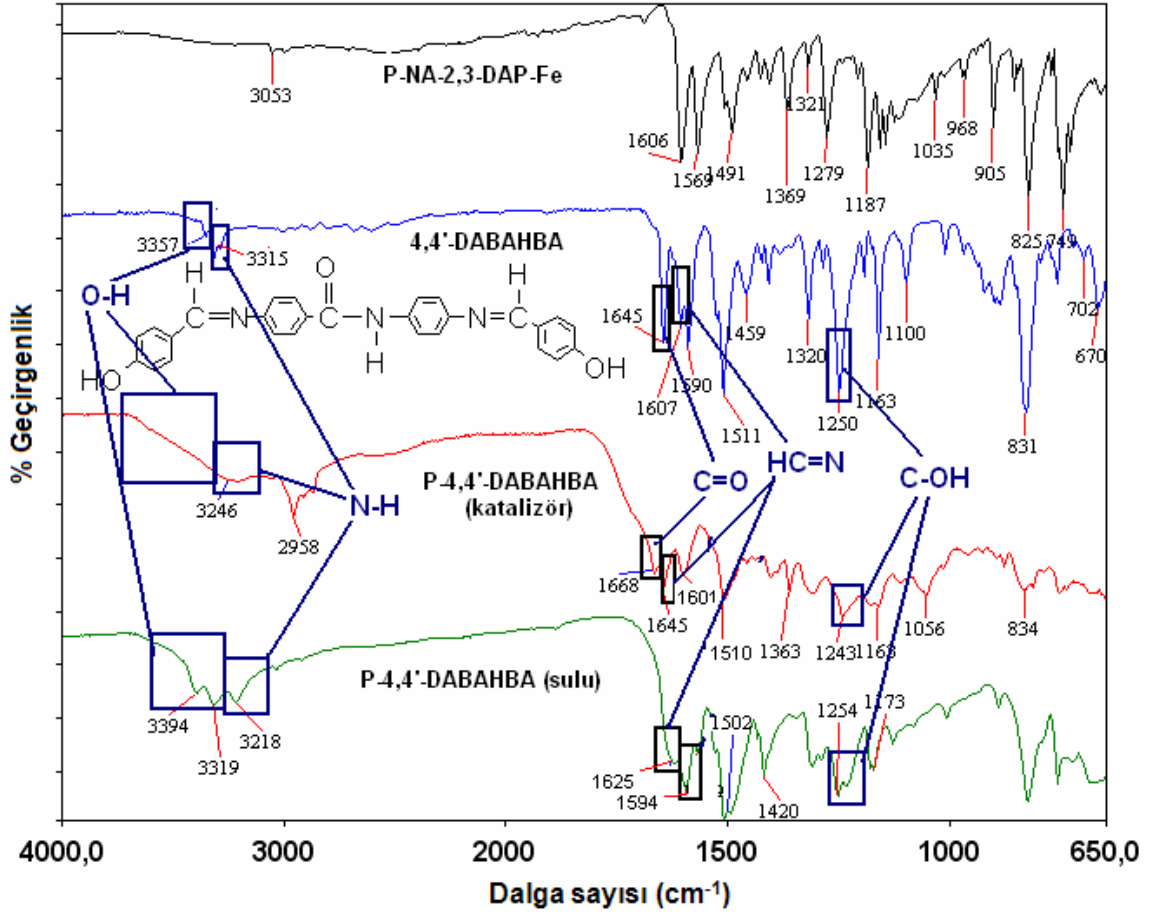
4,4'-DABAVA'nın hem katalizörlü hemde sulu ortamdaki polimerlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 52'de kıyaslamalı olarak verildi. Buna göre monomerinde 3432 cm^{-1} 'de gözlenen O-H gerilme pikleri, polimerinde net bir pik olarak gözlenmedi. 4,4'-DABAVA'daki amin grubuna ait karbonil ve N-H grubu içeren amit yapısından dolayı beklenen N-H gerilme titreşimleri monomerde 3306 cm^{-1} 'de görülür iken, katalizör ortamındaki polimerinde 3207 cm^{-1} 'de ve sulu ortam için 3328 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Ayrıca yapıya ait karbonil piki Schiff bazı ve katalizör polimeri için 1647 cm^{-1} 'de gözlenirken, sulu ortam için 1641 cm^{-1} 'de görüldü. Schiff bazında 1209 cm^{-1} 'de keskin gelen fenolik C-O eğilmesine ait pik şiddetinin hem katalizörlü hemde sulu ortamda oldukça düşük olduğu görülmektedir. Buda polimerleşme reaksiyonlarında C-C bağlanmasının yanı sıra C-O-C bağlanmasının da olabileceğini göstermektedir. Spektrumda imine ait gerilme pikleri monomerinde 1625 cm^{-1} 'de görülürken katalizörlü polimerinde 1600 cm^{-1} 'de sulu bazik ortamdaki polimerinde 1603 cm^{-1} 'de gözlemlendi.



Şekil 52. 4,4'-DABAHA'nın katalitik ortam ve sulu bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin FT-IR spektrumu.

4.2.1.1.4. 4,4'-DABAHA ile P-4,4'-DABAHA'nın FT-IR Analizi

4,4'-DABAHA ve P-4,4'-DABAHA'nın FT-IR spektrumları Şekil 53'de verildi. Buna göre 4,4'-DABAHA için, 3365 cm^{-1} 'de net bir pik olarak görülen O-H gerilme piki polimerinde yayvanlaşarak gözlenmektedir. Hem Schiff bazında hemde polimerinde aromatik amin yapısında bulunan amit grubuna ait C=O gerilme titreşimlerinin sırasıyla 1645 ve 1666 cm^{-1} 'de geldiği görüldü. Ayrıca yapıya ait N-H gerilme titreşimi monomerde 3315 cm^{-1} iken, polimerinde 3230 cm^{-1} 'e kaydığı gözlemlendi. Schiff bazının oluşumuna ait HC=N gerilme titreşim 1607 cm^{-1} 'de, polimerinde ise 1645 cm^{-1} 'e yani enerjisi yüksek alana doğru kayma gözlenmesi, polikonjugasyonun göstergesidir. Spektruma bakıldığında monomerinde 1250 cm^{-1} 'de, polimerinde 1240 cm^{-1} 'de C-O eğilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.



Şekil 54. 4,4'-DABAHBA'nın katalitik ortam ve sulu bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin FT-IR spektrumu.

4.2.1.2. NMR Analizi

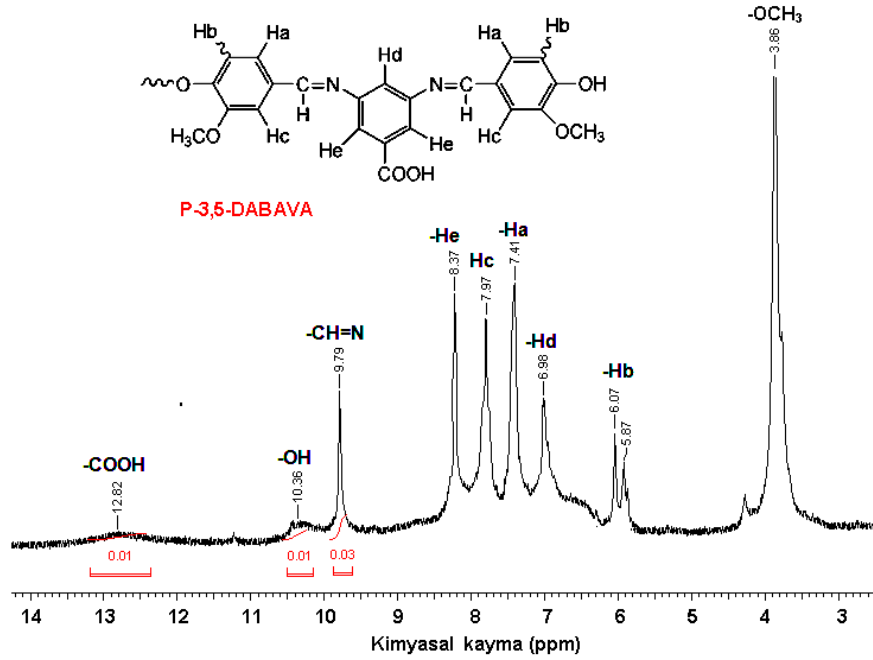
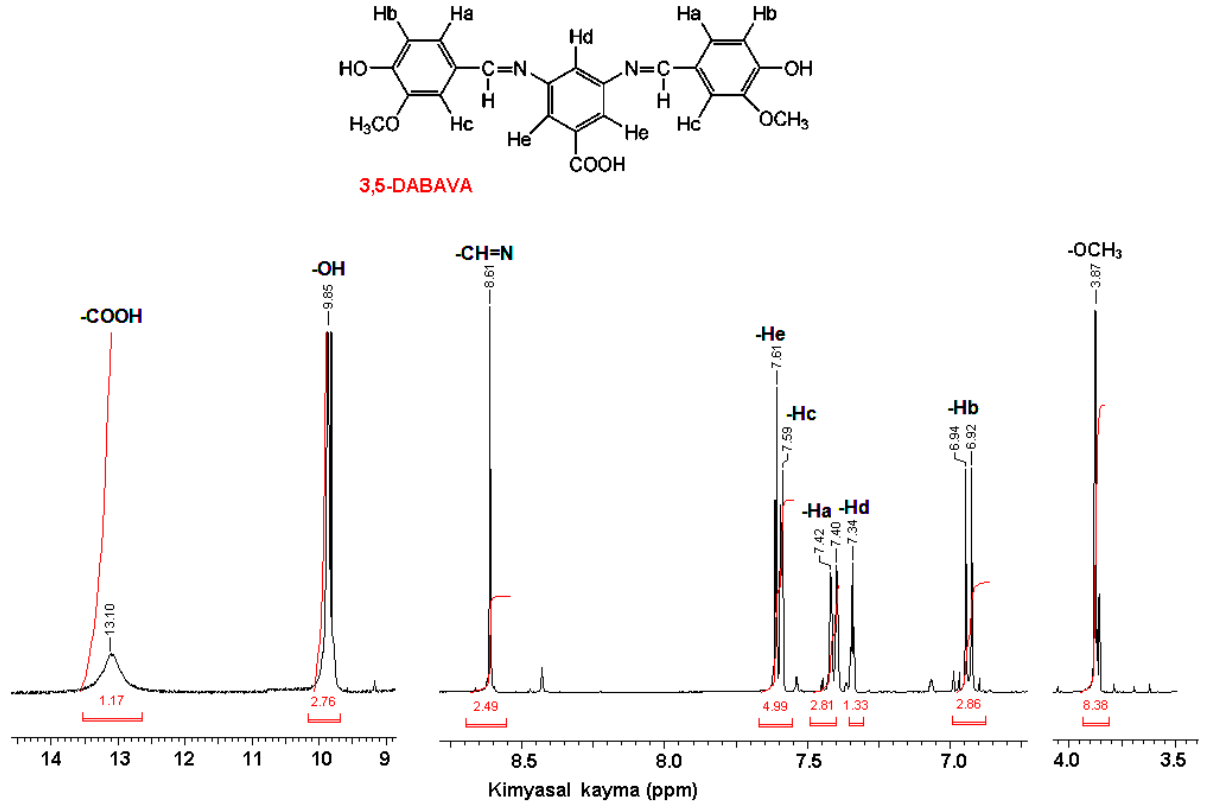
4.2.1.2.1. 3,5-DABAVA ile P-3,5-DABAVA'nın ¹H-NMR Analizi

3,5-DABAVA ile katalitik ortamda oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-3,5-DABAVA'nın ¹H-NMR spektrumları Şekil 55'de verilmektedir. Monomere ait spektrumda gözlenen sinyaller yapıyı tam olarak desteklemektedir. Monomere ait integrasyon değerlerinin yanı sıra her ikisinin pik değerleri de spektrumda gösterildi. Yapıda bulunan iki adet hidroksi ve imine ait proton integrasyonları monomerde birbirine eşit iken, polimerinde –OH'a ait pik şiddetinde, –CH=N göre azalma gözlenmesi fenoksi radikalinin de polimerizasyona katılarak, polimerin yapısında oksifenilen birimlerinin de (C-O-C) yer aldığını gösterir. Monomere ait spektrumda –COOH, -OH, -CH=N proton sinyalleri sırasıyla, 13,10 ppm, 9,85 ppm ve 8,61 ppm'de görülmektedir. Yapıda bulunan beş farklı aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 13,10 (s, 1H, -COOH), 9,85 (s, 2H, -OH), 8,61 (s, 2H, -CH=N), 7,61 (s, 2H, Ar-He), 7,59 (s, 2H, Ar-Hc), 7,41 (d, 2H, Ar-Ha), 7,34 (s, 1H, Ar-Hd), 6,93 (d, 2H, Ar-Hb), 3,87 (s, 6H, -OCH₃)

Polimere ait spektruma bakıldığında, aromatik bölgedeki protonlara ait sinyallerin monomere göre daha geniş bir alana yayıldığı gözlenmektedir. İki proton içeren –He, -Hc, -Ha protonlarının pik şiddetleri aynı iken yine iki protona sahip olan –Hb protonunun pik şiddetinin azalması ve –Ha sinyalinde singlet duruma geçmesi polimerizasyonun –Hb protonunun eliminasyonu ile fenilen birimleri oluşturarak da meydana geldiğini gösterebilir. Yapıdaki kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 12,82 (s, 1H, -COOH), 10,36 (s, 2H, -OH), 9,79 (s, 2H, -CH=N), 8,37 (s, 2H, Ar-He), 7,97 (s, 2H, Ar-Hc), 7,41 (s, 2H, Ar-Ha), 6,98 (s, 1H, Ar-Hd), 5,97 (d, 2H, Ar-Hb), 3,87 (s, 6H, -OCH₃)



Şekil 55. 3,5-DABAVA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

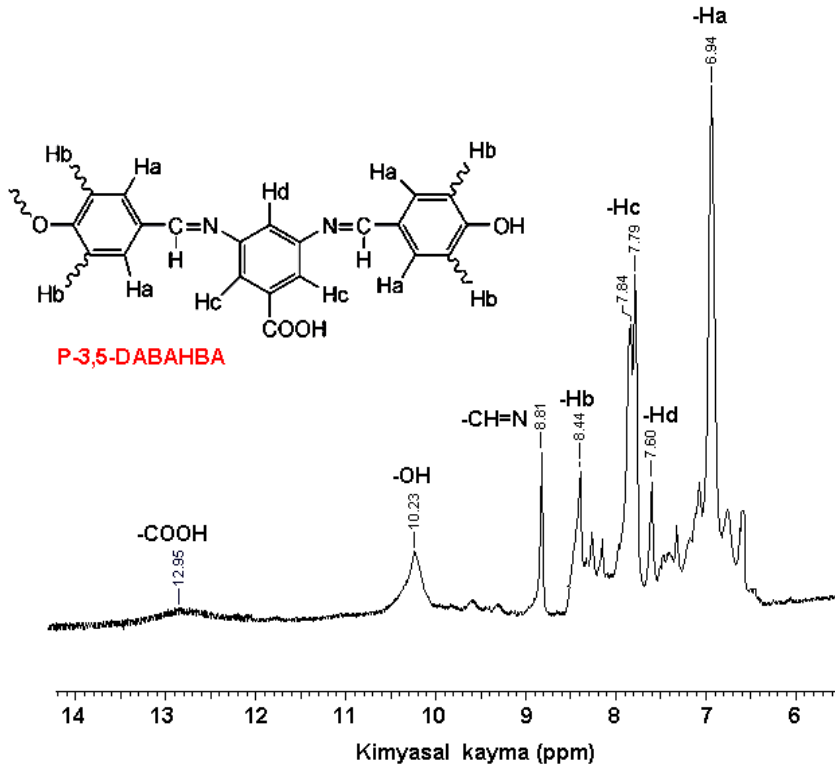
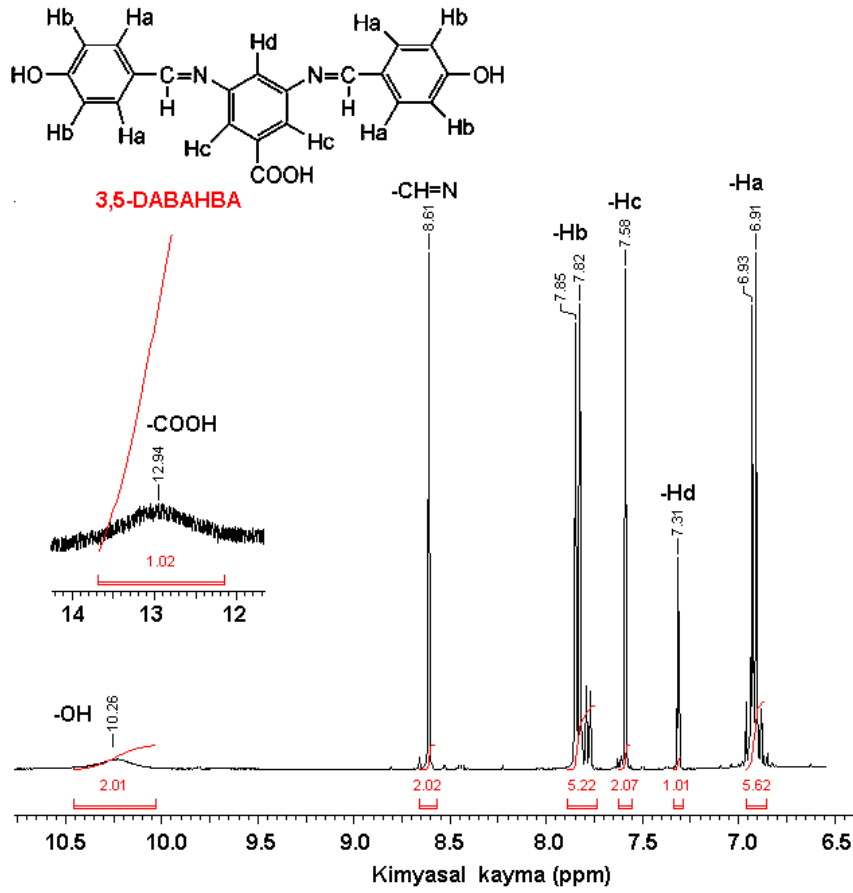
4.2.1.2.2. 3,5-DABAHBA ile P-3,5-DABAHBA'nın ¹H-NMR ve ¹³C-NMR Analizi

3,5-DABAHBA ile katalitik ortamda oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-3,5-DABAHBA'nın ¹H-NMR spektrumları Şekil 56'da verilmektedir. Monomere ait spektrumda gözlenen sinyaller yapıyı tam olarak desteklemektedir. Monomere ait integrasyon değerlerinin yanı sıra her ikisinin pik değerleri de spektrumda gösterildi. Yapıda bulunan iki adet hidroksi ve imine ait proton integrasyonları monomerde birbirine eşit iken, polimerinde –OH'a ait pik şiddetinde, –CH=N göre azalma gözlenmesi fenoksi radikalinin de polimerizasyona katılarak, polimerin yapısında oksifenilen birimlerinin de (C-O-C) yer aldığını gösterir. Monomere ait spektrumda –COOH, -OH, -CH=N proton sinyalleri sırasıyla, 12,94 ppm, 10,26 ppm ve 8,61 ppm'de görülmektedir. Yapıda bulunan dört farklı aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 12,94 (s, 1H, -COOH), 10,26 (s, 2H, -OH), 8,61 (s, 2H, –CH=N), 7,83 (d, 2H, Ar-Hb), 7,58 (s, 2H, Ar-Hc), 7,31 (s, 1H, Ar- Hd), 6,92 (d, 2H, Ar-Ha)

Polimere ait spektruma bakıldığında, aromatik bölgedeki protonlara ait sinyallerin monomere göre daha geniş bir alana yayıldığı gözlenmektedir. Dört proton içeren –Ha ve -Hb protonlarının pik şiddetleri aynı iken, bir protona karşılık –Hd protonunun pik şiddetinin yarısı kadar olduğu spektrumda görülmektedir. Hb protonunun pik şiddetinin azalması ve –Ha sinyalinde singlet duruma geçmesi, polimerizasyonun –Hb protonunun eliminasyonu ile fenilen birimleri oluşturarak da meydana geldiğini gösterebilir. Yapıdaki kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

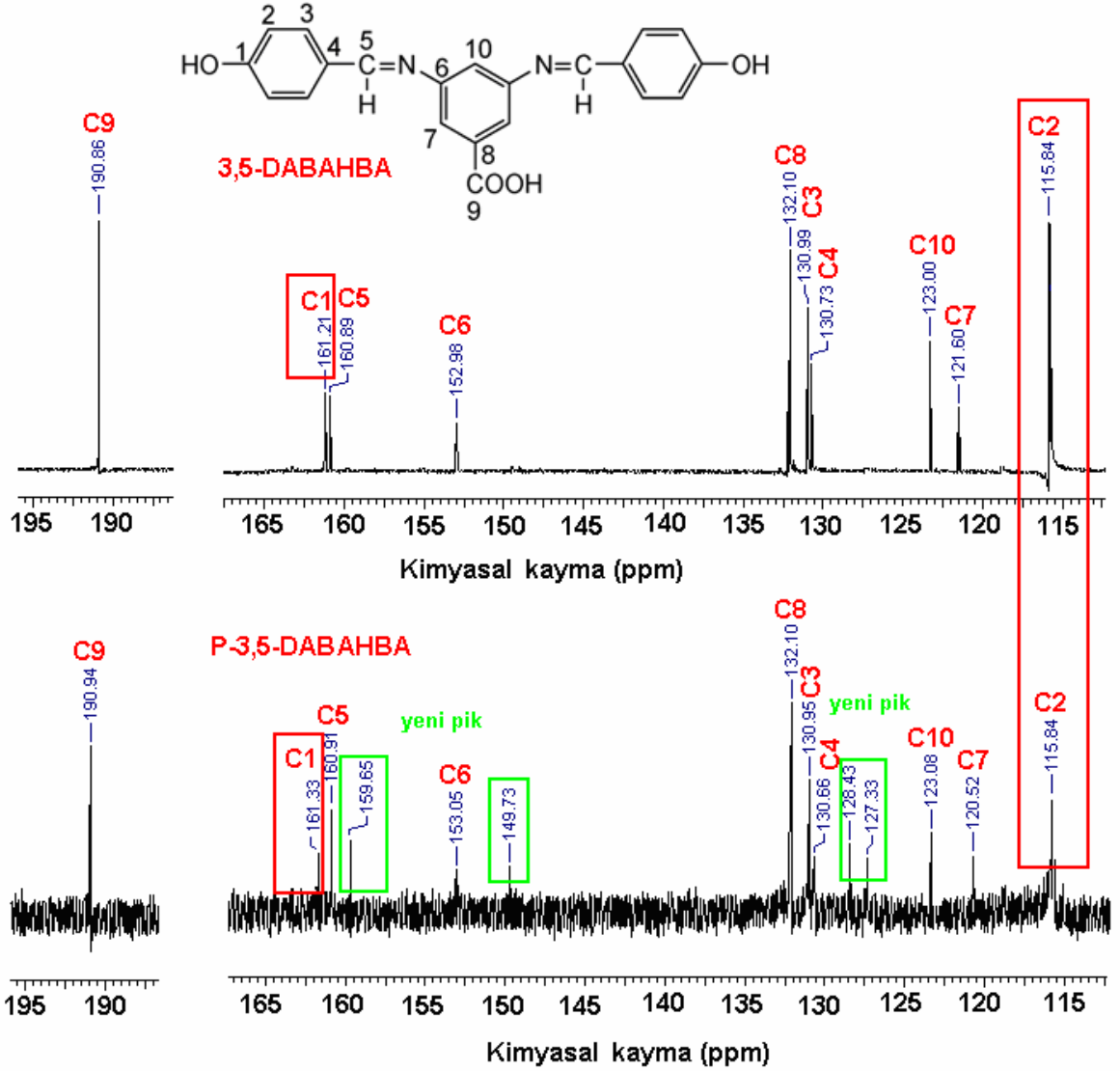
¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 12,95 (s, 1H, -COOH), 10,23 (s, 2H, -OH), 8,81 (s, 2H, –CH=N), 8,44 (s, 2H, Ar-Hb), 7,81 (d, 2H, Ar-Hc), 7,60 (s, 1H, Ar- Hd), 6,94 (d, 2H, Ar-Ha)



Şekil 56. 3,5-DABAHBA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹H-NMR spektrumu.

3,5-DABAHBA ve P-3,5-DABAHBA'nın ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 57'de verilmektedir. Bileşiğin yapısına ait on farklı karbon her iki spektrumda gözlenmektedir. Spektrumda gözlenen pikler yukarıda yorumu yapılan ^1H -NMR ile de destekli olarak C1 ile belirtilen karbona ait O-H üzerinde meydana gelen fenoksi radikalinin, polimerizasyona katılarak oksifenilen birimleri üzerinden (C-O-C) polimer yapısını oluşturduğu, azalan pik şiddetinden ve yeni oluşan piklerden anlaşılmaktadır. Ayrıca fenoksi radikalinin rezonans ile halkaya dağılması sonucu *orto* ve *para* köşelerinde oluşan radikallere bağlı olarak, C2 karbonu üzerinden C-C bağlanması ile polimerleşebildiğini, monomerinde 115,84 ppm'de, polimerinde de yaklaşık aynı yerde gelen daha düşük pik şiddetinden anlaşılmaktadır. Monomer birimlerinin birbirine bağlandıkları noktalardaki karbonlara ait, proton eliminasyonu nedeniyle pik şiddeti düşer ve bağlanma sonucu farklı kimyasal çevreli karbonlara ait yeni pikler gözlenir. Polimerleşmenin C1 ve C2 karbonları üzerinden gerçekleştiği görüldü ve bu karbonlara ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

^{13}C -NMR (DMSO): ppm, 190,06 (C9-H), 161,21 (C1-*ipso*), 160,89 (C5-H), 152,98 (C6-*ipso*), 132,10 (C8-*ipso*), 130,99 (C3-H), 130,73 (C4-*ipso*), 123,00 (C10-H), 121,60 (C7-H), 115,84 (C2-H)



Şekil 57. 3,5-DABAHBA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu.

4.2.1.2.3. 4,4'-DABAVA ile P-4,4'-DABAVA'nın ^1H -NMR Analizi

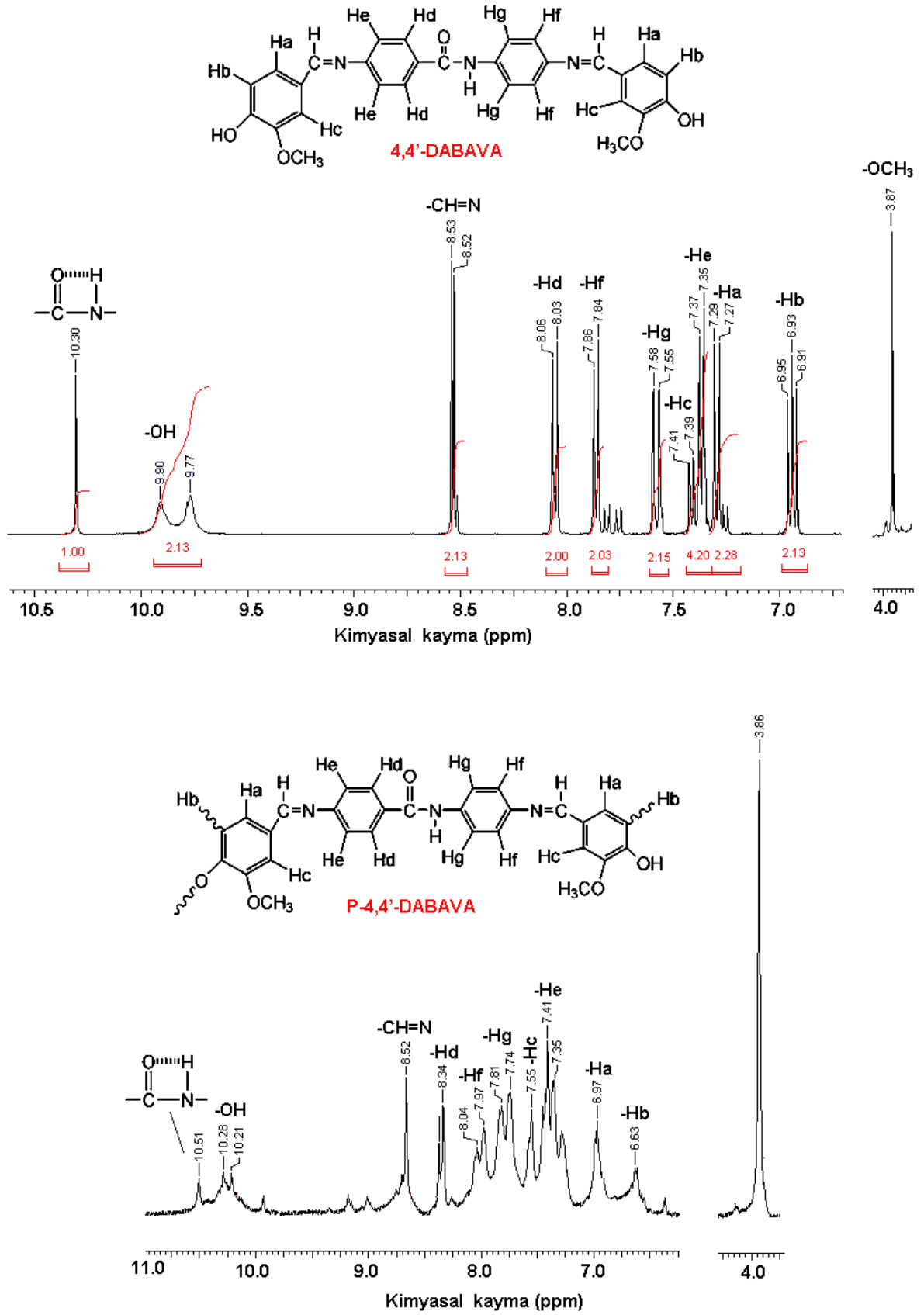
4,4'-DABAVA ile katalitik ortamda oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-4,4'-DABAVA'nın ^1H -NMR spektrumları Şekil 58'de verilmektedir. Monomere ait spektrumda gözlenen sinyaller yapıyı tam olarak desteklemektedir. Monomere ait integrasyon değerlerinin yanı sıra her ikisinin pik değerleri de spektrumda gösterildi. Yapıda bulunan iki adet hidroksi ve imine ait proton integrasyonları monomerde birbirine eşit iken, polimerinde O-H'a ait pik şiddetinde, $-\text{CH}=\text{N}$ göre azalma gözlenmesi fenoksi radikalının de polimerizasyona katılarak, polimerin yapısında oksifenilen birimlerinin de (C-O-C) yer aldığını gösterir. Monomere ait $-\text{NH}$, $-\text{OH}$, $-\text{CH}=\text{N}$ proton

sinyalleri sırasıyla, 10,30 ppm, 9,84 ppm ve 8,52 ppm'de görülmektedir. Yapıda bulunan yedi farklı aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ ppm, 10,30 (s, 1H, -NH), 9,77 ve 9,90 (d, 2H, -OH), 8,52 ve 8,53 (d, 2H, -CH=N), 8,04 (d, 2H, Ar-*Hd*), 7,65 (d, 2H, Ar-*Hf*), 7,56 (d, 2H, Ar-*Hg*), 7,40 (d, 2H, Ar-*Hc*), 7,36 (d, 2H, Ar-*He*), 7,28 (d, 2H, Ar-*Ha*), 6,93 (t, 2H, Ar-*Hb*), 3,87 (s, 6H, -OCH₃)

Polimere ait spektruma bakıldığında, aromatik bölgedeki protonlara ait sinyallerin monomere göre daha geniş bir alana yayıldığı gözlenmektedir. İki proton içeren tüm aromatik protonlar için monomerinde hemen hemen eşit gibi görülürken, polimerinde -*Hb* protonunun pik şiddetinin azalması ve -*Ha* sinyalininde singlet duruma geçmesi polimerizasyonun -*Hb* protonunun eliminasyonu ile fenilen birimleri oluşturarak da meydana geldiğini gösterebilir. Bununla ilgili polimere ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ ppm, 10,51 (s, 1H, -NH), 10,21 ve 10,23 (d, 2H, -OH), 8,52 ve 8,53 (s, 2H, -CH=N), 8,34 (d, 2H, Ar-*Hd*), 8,00 (d, 2H, Ar-*Hf*), 7,76 (d, 2H, Ar-*Hg*), 7,55 (s, 2H, Ar-*Hc*), 7,38 (d, 2H, Ar-*He*), 6,97 (s, 2H, Ar-*Ha*), 6,93 (s, 2H, Ar-*Hb*), 3,87 (s, 6H, -OCH₃)



Şekil 58. 4,4'-DABAVA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen polimerinin ¹H-NMR spektrumu.

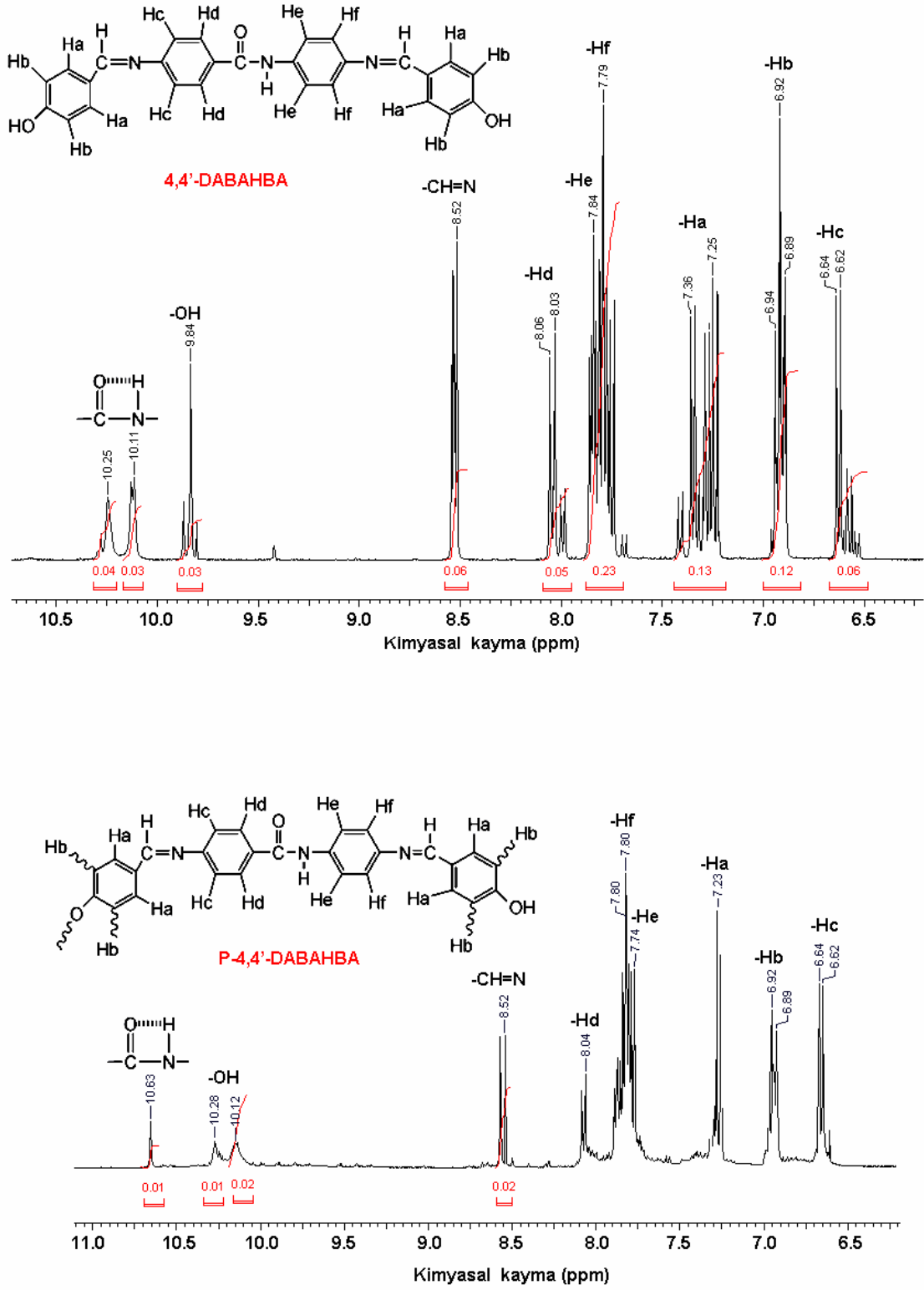
4.2.1.2.4. 4,4'-DABAHBA ile P-4,4'-DABAHBA'nın $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Analizi

4,4'-DABAHBA ile katalitik ortamda oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-4,4'-DABAHBA'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 59'da verilmektedir. Monomere ait spektrumda gözlenen sinyaller yapıyı tam olarak desteklemektedir. Monomere ait integrasyon değerlerinin yanı sıra her ikisinin pik değerleri de spektrumda gösterildi. Yapıda bulunan iki adet hidroksi ve imine ait proton integrasyonları monomerde birbirine yakın iken, polimerinde $-\text{OH}$ 'a ait pik şiddetinde $-\text{CH}=\text{N}$ göre azalma gözlenmesi, fenoksi radikalının de polimerizasyona katılarak, polimerin yapısında oksifenilen birimlerinin de (C-O-C) yer aldığını gösterir. Monomere ait spektrumda $-\text{OH}$ protonlarının sinyalleri 10,25-10,11 ppm'de, yapı tam simetrik olmadığından birbirine yakın iki pik olarak gözlemlendi. Amit grubuna ait $-\text{OH}$ ve $-\text{CH}=\text{N}$ proton sinyalleri sırasıyla 9,84 ppm ve 8,52 ppm'de görülmektedir. Yapıda bulunan altı farklı aromatik protonlara ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ ppm, 10,25-10,11(s, 1H, amit yapısına ait $-\text{NH}$ ve $-\text{OH}$), 9,84 (s, 2H, $-\text{OH}$), 8,52 (d, 2H, $-\text{CH}=\text{N}$), 8,04 (m, 2H, Ar-*Hd*), 7,84 (m, 2H, Ar-*He*), 7,79 (m, 2H, Ar-*Hf*), 7,36 (m, 4H, Ar-*Ha*), 6,92 (t, 4H, Ar-*Hb*), 6,63 (m, 2H, Ar-*Hc*)

Polimere ait spektruma bakıldığında, dört proton içeren $-\text{Ha}$ ve $-\text{Hb}$ protonlarına ait pik şiddetlerine bakıldığında, $-\text{Ha}$ 'ya göre $-\text{Hb}$ 'nin pik şiddetinin azalması ve $-\text{Ha}$ sinyalinin dublet durumuna geçmesi $-\text{Hb}$ protonunun eliminasyonu ile fenilen birimleri oluşturarak da polimerleşmenin meydana geldiğini gösterebilir. Bununla ilgili polimere ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ ppm, 10,63(s, 1H, amit yapısına ait $-\text{NH}$ ve $-\text{OH}$), 10,12 ve 10,28 (d, 2H, $-\text{OH}$), 8,52 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{N}$), 8,04 (d, 2H, Ar-*Hd*), 7,80 (m, 2H, Ar-*Hf*), 7,74 (m, 2H, Ar-*He*), 7,23 (d, 4H, Ar-*Ha*), 6,91 (d, 4H, Ar-*Hb*), 6,63 (d, 2H, Ar-*Hc*)

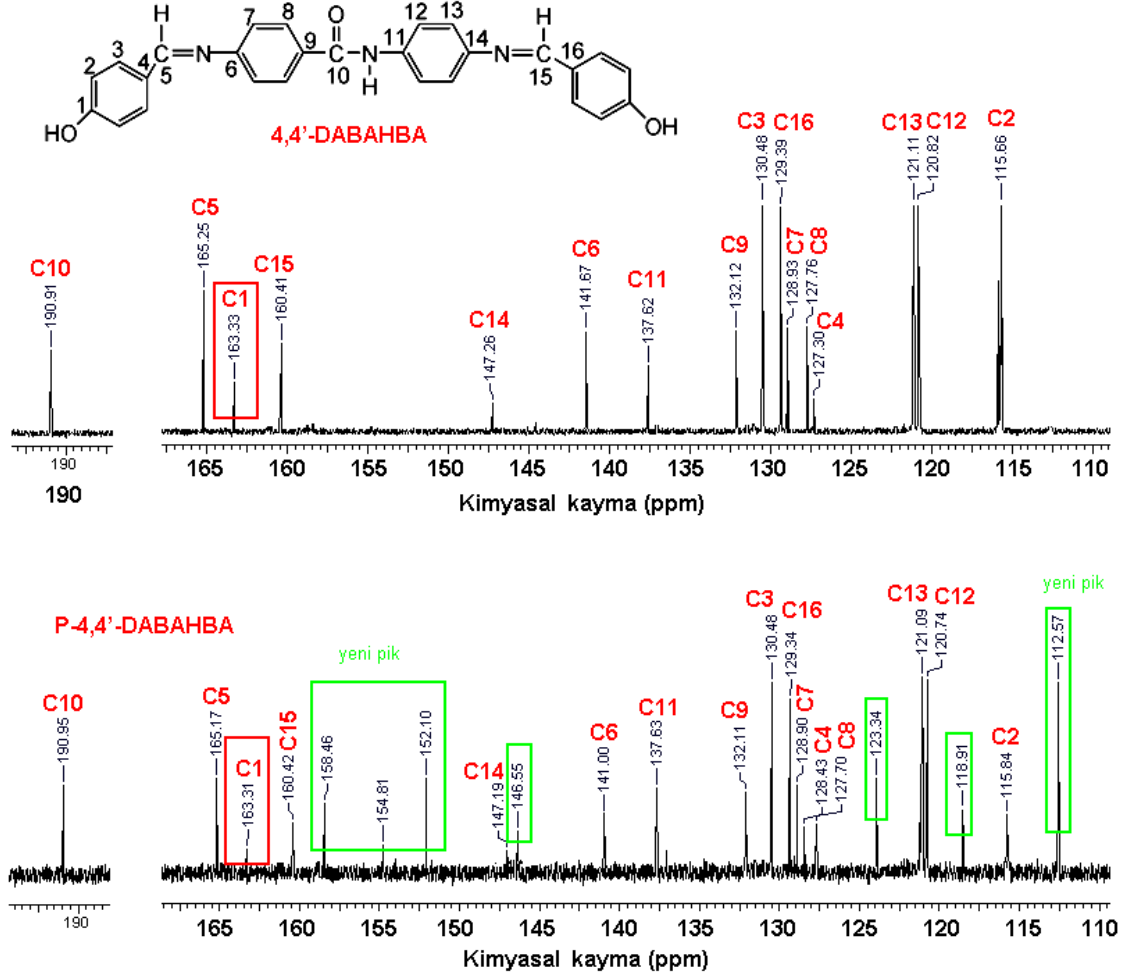


Şekil 59. 4,4'-DABAHA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4,4'-DABAHBA ve P-4,4'-DABAHBA'nın ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 60'da verilmektedir. Bileşiğin yapısına ait on altı farklı karbon her iki spektrumda gözlenmektedir. Spektrumda gözlenen pikler yukarıda yorumu yapılan ^1H -NMR ile de destekli olarak C1 ile belirtilen karbona ait $-\text{OH}$ üzerinde meydana gelen fenoksi radikalinin, polimerizasyona katılarak oksifenilen birimleri üzerinden (C-O-C) polimer yapısını oluşturduğu, azalan pik şiddetinden ve yeni oluşan piklerden anlaşılmaktadır.

Ayrıca fenoksi radikalinin rezonans ile halkaya dağılması sonucu orto ve para köşelerinde oluşan radikallere bağlı olarak, C2 karbonu üzerinden C-C bağlanması ile polimerleşebildiğini, monomerinde 115,66 ppm'de, polimerinde de yaklaşık aynı yerde gelen daha düşük pik şiddetinden anlaşılmaktadır. Monomer birimlerinin birbirine bağlandıkları noktalardaki karbonlara ait, proton eliminasyonu nedeniyle pik şiddeti azalır ve bağlanma sonucu farklı kimyasal çevreli karbonlara ait yeni pikler gözlenir. Polimerleşmenin C1 ve C2 karbonları üzerinden gerçekleştiği görüldü ve bu karbonlara ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

^{13}C -NMR (DMSO): ppm, 190,91 (C10-H), 165,25 (C5-H), 163,33 (C1-*ipso*), 160,41 (C15-H), 147,26 (C14-*ipso*), 141,67 (C6-*ipso*), 137,62 (C11-*ipso*), 132,12 (C9-*ipso*), 130,48 (C3-H), 129,39 (C16-*ipso*), 128,93 (C7-H), 127,76 (C8-H), 127,30 (C4-*ipso*), 121,11 (C13-H), 120,82 (C12-H), 115,66 (C2-H)



Şekil 60. 4,4'-DABAHBA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu.

4.2.1.3. Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri

Katalitik oksidatif polikondenzasyon metoduyla elde edilen Schiff bazı polimerlerinin, ortalama mol kütlelerinin belirlenmesiyle elde edilen, SEC analiz sonuçları Çizelge 8'de verilmektedir. P-3,5-DABAVA, P-3,5-DABAHBA, P-4,4'-DABAVA, P-4,4'-DABAHBA'nın çizelgedeki verilerine bakıldığı zaman, hepsi için iki fraksiyon gözlemlendiği ve mol kütlelerinin birbirine yakın değerler olduğu görülmektedir. Bazık sulu ortamda oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerine göre katalizör ilavesi ile organik ortamda oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin ortalama mol kütlelerinin daha iyi olduğu görüldü.

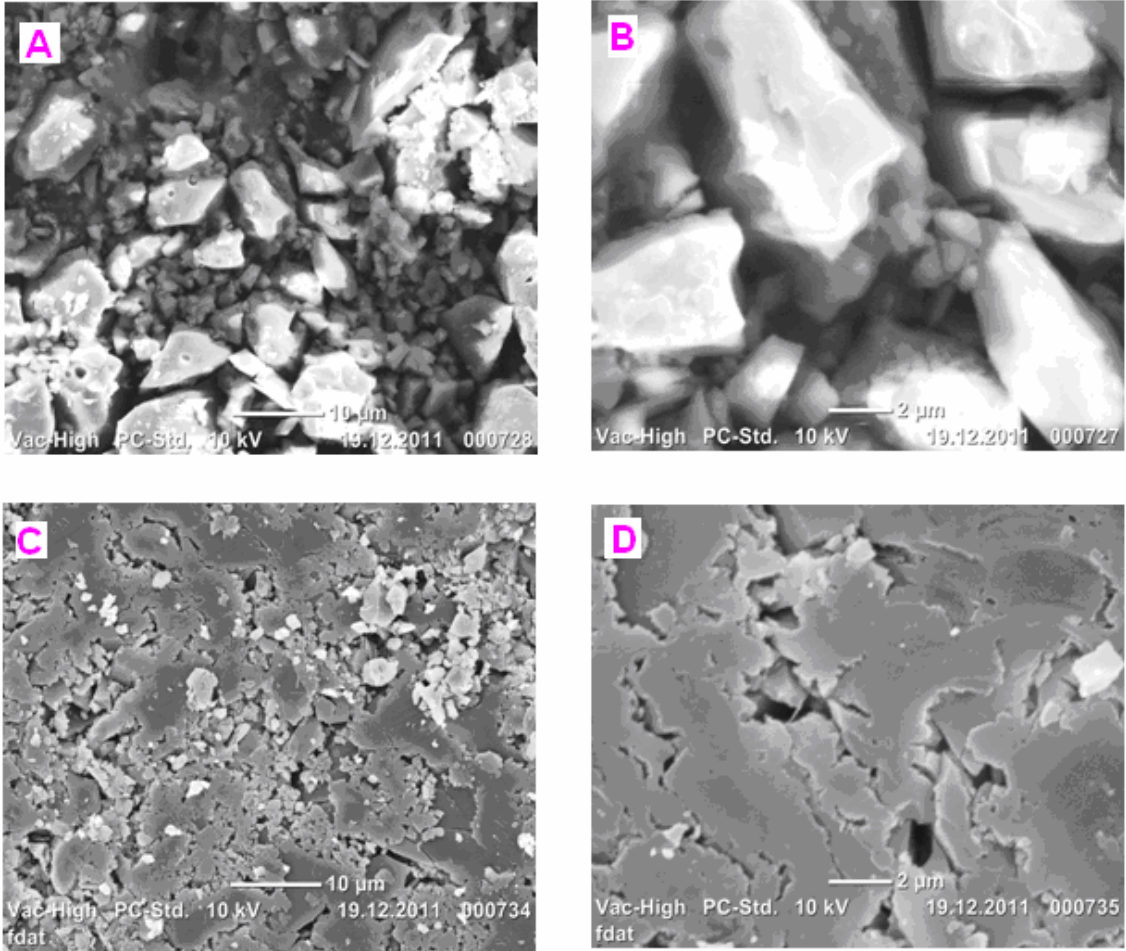
Çizelge 8. Katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin SEC sonuçları

Polimerler	Total			I Fraksiyon				II Fraksiyon			
	M _w	M _n	PDI	M _w	M _n	PDI	%	M _w	M _n	PDI	%
P-3,5-DABAVA	9220	7960	1,16	14500	13900	1,04	45	4900	3100	1,58	55
P-3,5-DABAHBA	11128	8756	1,27	19900	15500	1,28	40	5280	4260	1,23	60
P-4,4'-DABAVA	13828	10066	1,37	29400	23000	1,27	32	6500	3980	1,63	68
P-4,4'-DABAHBA	20765	14057	1,48	36000	25800	1,40	45	8300	4450	1,87	55

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

4.2.1.4. P-3,5-DABAVA ve P-4,4'-DABAVA'nın Yüzey Morfolojisi (SEM Görüntüleri)

Katalitik oksidatif polikondenzasyonla sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin, yüzey morfolojilerine ait SEM görüntüleri Şekil 61'de verilmektedir. A ve B görüntüleri, P-3,5-DABAVA'nın tane boyutu birbirinden farklı olan, belli bir şekle sahip olmayan partiküllerden oluştuğunu gösterirken; C ve D görüntüleri, P-4,4'-DABAHBA'nın partiküllerin birleşmesiyle oluşan daha düz yüzeyler ve tek düze olmayan yarık ve boşluklar içerdiğini göstermektedir.



Şekil 61. Katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinden, P-3,5-DABAVA (A ve B) ve P-4,4'-DABAHBA (C ve D)'nin SEM görüntüleri.

4.2.2. Sentezlenen Schiff Bazı ve Polimerlerinin Çözünme Durumu

Sentezlenen Schiff bazları ve katalizör ilavesi ile organik çözücü ortamında oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen polimerlerinin, çözünme durumları Çizelge 9’ da verilmektedir. Sarı-turuncu renkli Schiff bazı monomerleri ile koyu kahve-siyah renkli polimerlerinin çözünme testleri, oda sıcaklığında, deney tüplerine 1 mg örnek ve 1 mL çözücü koyularak gerçekleştirildi. Genel olarak polimerlerin, THF, DMSO ve DMF’de daha iyi çözüldüğü görüldü.

Çizelge 9. Schiff bazları ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen polimerlerinin çözünme testi (1mg/1mL)

Maddeler	Asetonitril	Aseton	Diklormetan	Toluen	Nitrobenzen	Kloroform	n-Hekzan	THF	DMSO	DMF
3,5-DABAVA	-	+	-	-	-	-	-	+	+	+
P-3,5-DABAVA	-	+	-	-	-	-	-	+	+	+
3,5-DABAHBA	+	+	-	-	-	-	-	+	+	+
P-3,5-DABAHBA	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
4,4'-DABAVA	+	+	-	-	-	+	-	+	+	+
P-4,4'-DABAVA	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
4,4'-DABAHBA	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
P-4,4'-DABAHBA	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+

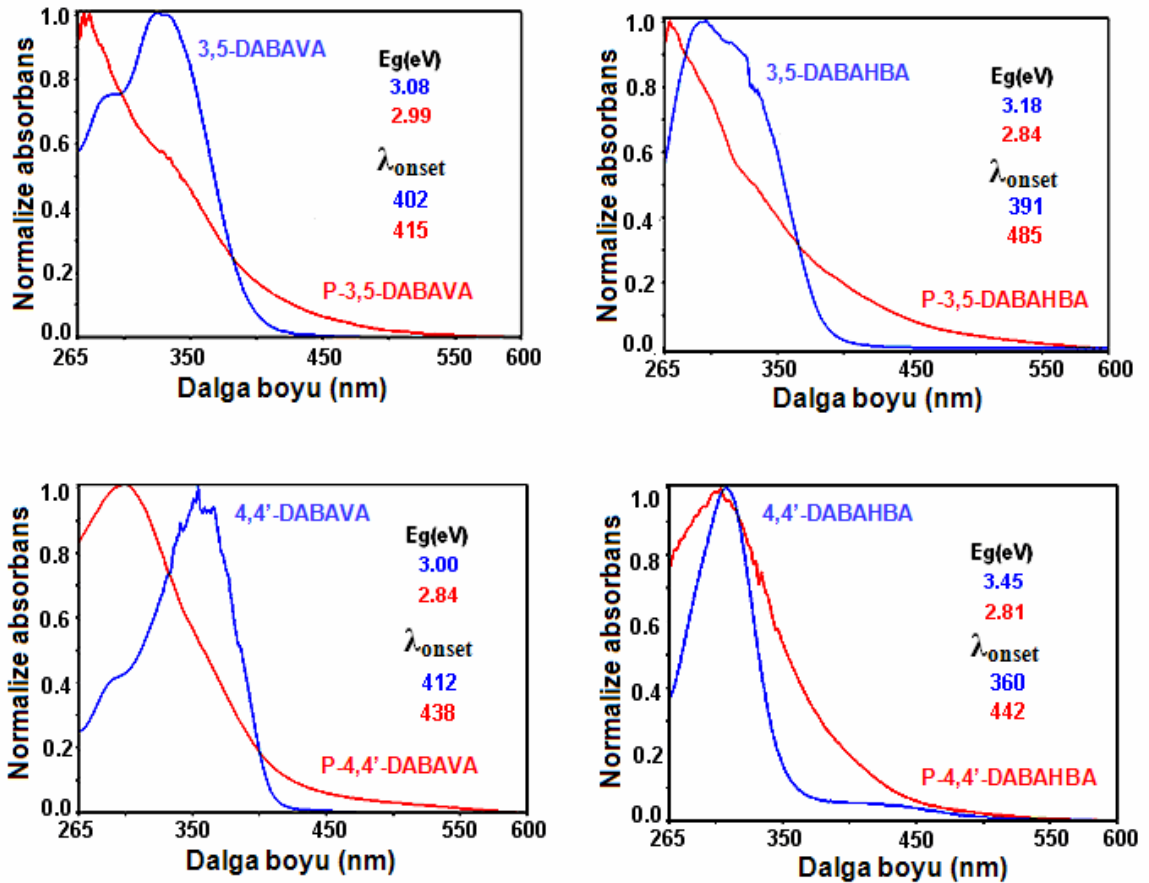
THF: Tetrahidrofur, DMSO: Dimetilsülfoksit, DMF: Dimetilformamit +; Çözünür, - ; Çözünmez, +; kısmen çözünür

4.2.3. Optiksel Özellikler

4.2.3.1. UV-vis Analizleri

Şekil 62’de Schiff bazı monomerleri ile katalitik ortamda sentezlenen polimerlerin çakıştırılmış normalize absorpsiyon spektrumları verilmektedir. Normalizasyon işlemi λ_{onset} değerinin hesaplanmasında maksimum dalga boyu ve absorpsiyon sırtının daha iyi görülmesi için yapıldı. Normalizasyon işleminde maksimum absorbans 1,0 olarak ayarlandı. Buna göre λ_{onset} ve optik band boşluğu (E_g) değerleri spektrumların üzerinde verildi.

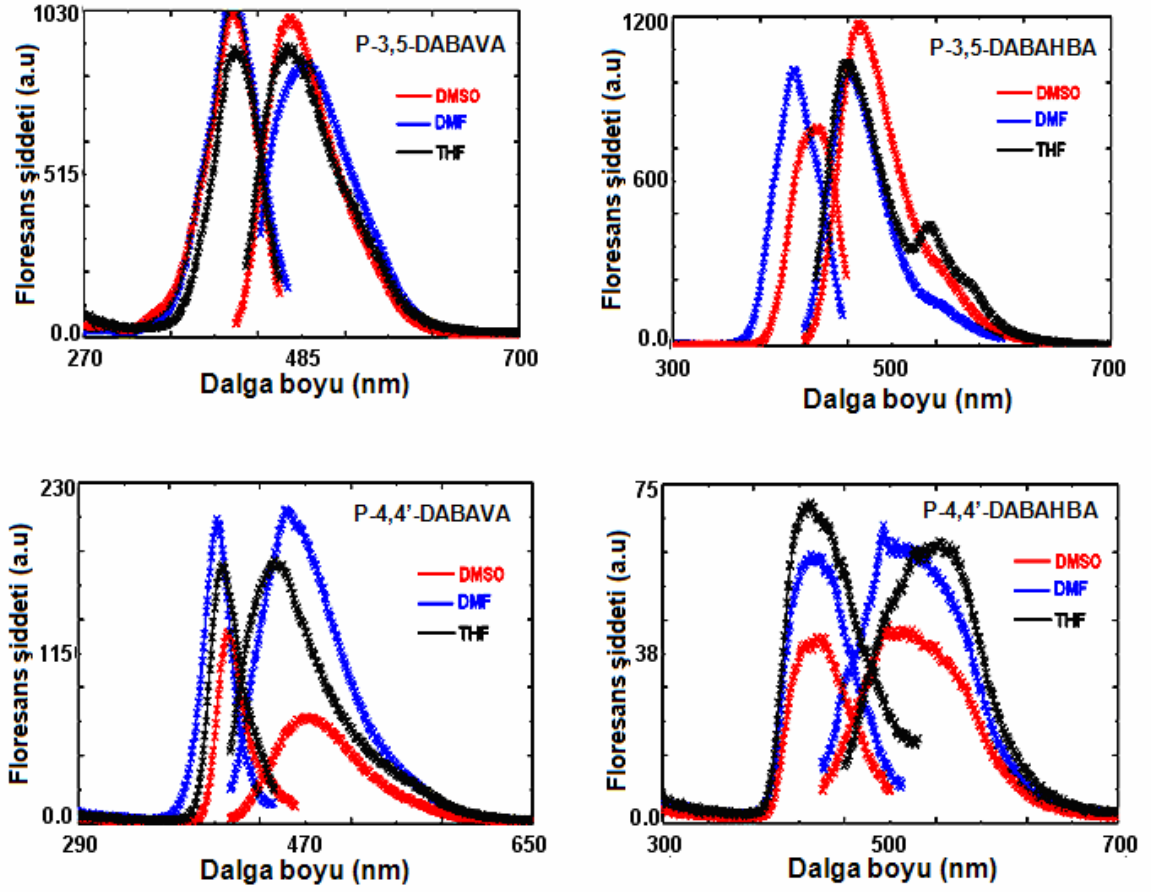
Spektrumlar incelendiğinde monomerlerine göre, sulu bazik ortamda sentezlenen polimerlerin daha düşük band boşluğuna sahip oldukları görülmektedir. Band boşluğundaki düşme artan konjugasyonun göstergesidir. Ancak polimerlerde absorpsiyon sırt bölgesinde düşük şiddetli absorpsiyon gözlenmesi, bu elektronik geçişin düşük oranda olduğunu gösterir.



Şekil 62. Schiff bazları ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin UV-vis spektrumları.

4.2.3.2. Floresans Analizleri

Katalitik ortamdaki Schiff bazı polimerlerinin, DMF, DMSO ve THF'deki çözeltilerinin floresans spektrumları Şekil 63'de verilmektedir. Yapılan tüm analizlerde ışımaya ve uyarım silit aralığı 5 nm olarak ayarlandı. Katalitik oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerine ait spektrumların uyarım ve ışımaya piklerine ait dalga boyları ve pik şiddetleri için okunan değerler Çizelge 10'da verildi. Işıma pikine ait yarı yükseklikteki maksimum pik genişliğine (FWHM) ait dalga boyu ile maddenin ne renk ışımaya yaptığı hakkında bilgi verir. Bu aralık ne kadar dar ise o kadar kesin bir rengi ifade eder. Çizelge 10'da P-3,5-DABAVA'nın sırasıyla DMF, DMSO ve THF'deki çözeltilerinin floresans spektrumlarında, 434, 410, 420 nm'lik uyarım dalga boyu (mor ışık) ile uyarıldığında, 488, 477, 471 nm'de mavi renkli ışımaya yapan tek bir pik gözlenmesi farklı çözeltilerdeki floresans özelliklerinin benzer olduğunu göstermektedir. Ayrıca P-3,5-DABAHBA'nın sırasıyla DMF ve DMSO çözeltilerinden alınan floresans spektrumunda, 412, 410, 420 nm'lik uyarım dalga boyu (mor ışık) ile uyarıldığında, 461 ve 470 nm'de mavi renkli ışımaya yapan tek bir pik gözlenmesi floresans özelliklerinin bu iki çözücü için benzer olduğunu göstermektedir. Ancak THF'deki çözeltisinin, 420 nm'lik uyarım dalga boyu (mor ışık) ile uyarıldığında, 458 nm'de mavi renkli ışımaya yapan iki pik gözlenmektedir. 430, 430, 450 nm'lik uyarım dalga boyu (mor ışık) ile uyarıldığında, P-4,4'-DABAVA'nın sırasıyla DMF, DMSO ve THF'deki çözeltilerinin floresans spektrumlarında sırasıyla, 522, 512, 539 nm'de yeşil renkli ışımaya yapan tek bir pik gözlenmesi farklı çözücüler için floresans özelliklerinin benzer olduğunu göstermektedir. 400 nm'lik uyarım dalga boyu (mor ışık) ile uyarıldığında, P-4,4'-DABAHBA'nın DMF, DMSO ve THF'deki çözeltilerinin floresans spektrumunda sırasıyla, 455, 470, 445 nm'de mavi renkli ışımaya yapan tek bir pik gözlenmektedir. Çizelge 10'da ayrıca yayılan ışığın şiddetinin maddeye ve çözücüye göre değiştiği gözlenmektedir. Buna göre, P-3,5-DABAVA ve P-3,5-DABAHBA'nın DMSO çözücü ortamında şiddetleri daha iyi iken, P-4,4'-DABAVA ve P-4,4'-DABAHBA'nın şiddetlerinin iyi olmadığı görüldü.



Şekil 63. Katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerin DMSO, DMF ve THF'deki çözeltilerinin floresans spektrumları. (Slit aralığı: 5 nm, polimer kons.: 100 mg L⁻¹)

Çizelge 10. Katalitik oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin DMF, DMSO ve THF’deki çözeltilerinin uyarım, ışımaya ve floresans şiddeti değerleri

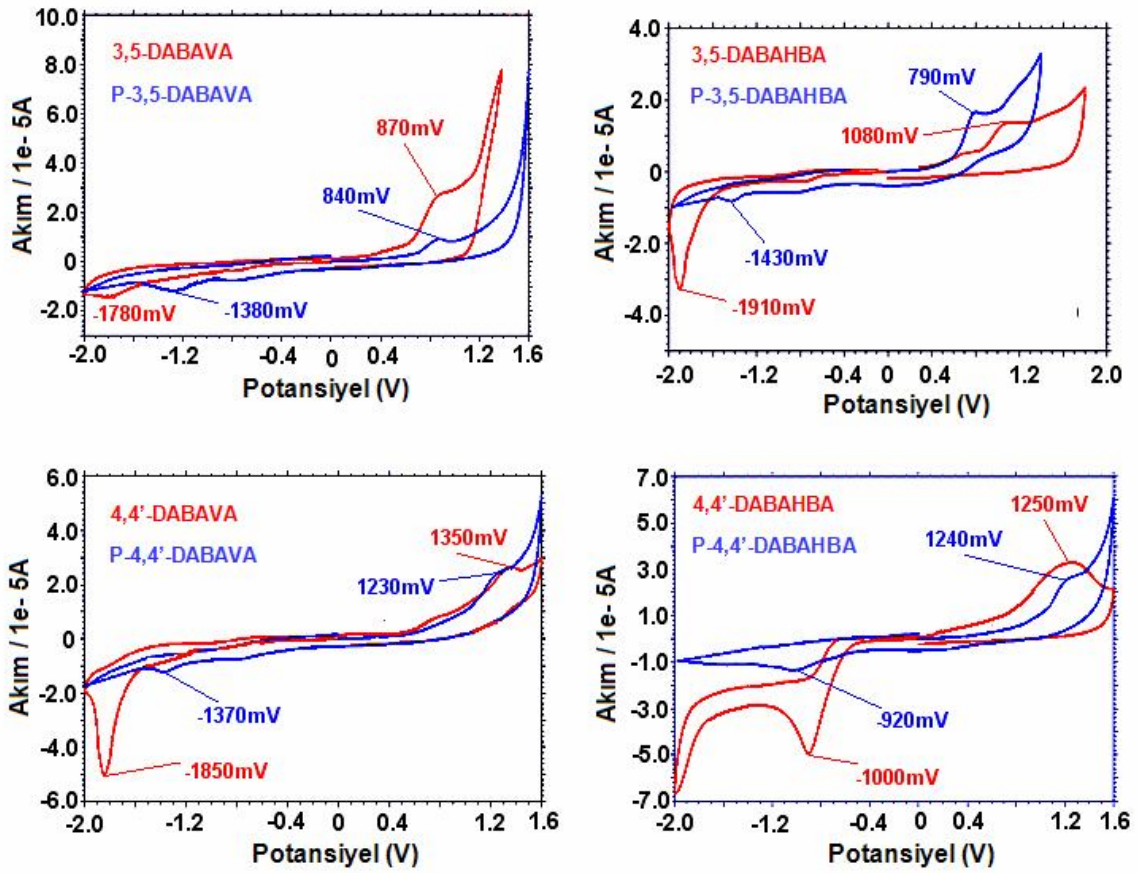
Bileşikler	λ_{Ex}	λ_{Em}	$\lambda_{max}(Ex)$	$\lambda_{max}(Em)$	I_{Ex}	I_{Em}	FWHM
P-3,5-DABAVA ^a	434	481	416	488	1019	864	96
P-3,5-DABAVA ^b	410	473	417	473	1015	1005	79
P-3,5-DABAVA ^c	420	473	418	471	892	894	99
P-3,5-DABAHBA ^a	412	461	410	461	960	960	50
P-3,5-DABAHBA ^b	410	468	430	470	780	1150	62
P-3,5-DABAHBA ^c	420	461	410	458	960	960	60
P-4,4'-DABAVA ^a	430	520	433	522	201	213	118
P-4,4'-DABAVA ^b	430	510	431	512	128	72	109
P-4,4'-DABAVA ^c	450	534	427	539	174	178	111
P-4,4'-DABAHBA ^a	400	454	400	455	55	58	71
P-4,4'-DABAHBA ^b	400	472	408	470	40	43	80
P-4,4'-DABAHBA ^c	400	455	403	445	71	61	71

λ_{Ex} : uyarım dalga boyu (nm), λ_{Em} : ışımaya dalga boyu (nm), $\lambda_{max}(Ex)$: maksimum uyarım dalga boyu (nm), $\lambda_{max}(Em)$: maksimum ışımaya dalga boyu (nm), I_{Ex} : uyarım ışık şiddeti, I_{Em} : ışımaya şiddeti, FWHM: yarı yükseklikteki maksimum pik genişliği a: DMF, b: DMSO, c: THF

4.2.4. Elektrokimyasal Özellikler

Sentezlenen Schiff bazı monomerleri ve katalitik oksidatif polimerlerinin döngüsel voltamogramlarına ait yükseltgenme-indirgenme pik potansiyelleri Şekil 64’de çakışık olarak verilmektedir. 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. Tüm monomer ve polimerlerin CV’leri camısı karbon elektrot (GCE) kullanılarak alınmıştır. Çözücü olarak TBAPF₆’nın asetonitrildeki çözeltisi kullanıldı. Ancak polimerler bu çözücüde çözülmediği için MeCN-DMSO karışımı kullanıldı. Şekil 64’e bakıldığında, 3,5-DABAVA ve P-3,5-DABAVA’ya ait voltamogramda sırasıyla, yükseltgenme pik potansiyeli değerinin, 870 mV’dan 840 mV’a düşmesi, indirgenme pik potansiyeli değerinin, -1780 mV’dan -1380 mV’a düşmesi; 3,5-DABAHBA ve P-3,5-DABAHBA için yükseltgenme pik potansiyeli değerinin, 1080 mV’dan 790 mV’a düşmesi, indirgenme

pik potansiyeli değerinin, -1910 mV'dan -1430 mV'a düşmesi; 4,4'-DABAVA ve P-4,4'-DABAVA için yükseltgenme pik potansiyeli değerinin, 1350 mV'dan 1230 mV'a düşmesi, indirgenme pik potansiyeli değerinin, -1850 mV'dan -1370 mV'a düşmesi; 4,4'-DABAHBA ve P-4,4'-DABAHBA için yükseltgenme pik potansiyeli değerinin, 1250 mV'dan 1240 mV'a düşmesi, indirgenme pik potansiyeli değerinin, -1000 mV'dan -920 mV'a düşmesi elektrokimyasal band boşluğunun düştüğünü ve polikonjuge yapının oluştuğunu gösterir.



Şekil 64. Schiff bazları ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen 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, elektrokimyasal band boşlukları (E_g) ve UV-vis spektrumundan hesaplanan optik band boşlukları (E_g) Çizelge 11'de gösterilmektedir. Hesaplanan elektrokimyasal band boşluğu ile optik band boşluğu değerlerinin birbirine yakın olduğu görüldü. Ayrıca elde edilen sonuçlar, sentezlenen polimerlerin polikonjuge

yapıları nedeniyle monomer türlerine göre daha düşük band boşluğu değerlerine sahip olduklarını göstermektedir.

Çizelge 11. Schiff bazları ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin optiksel ve elektrokimyasal analiz sonuçları

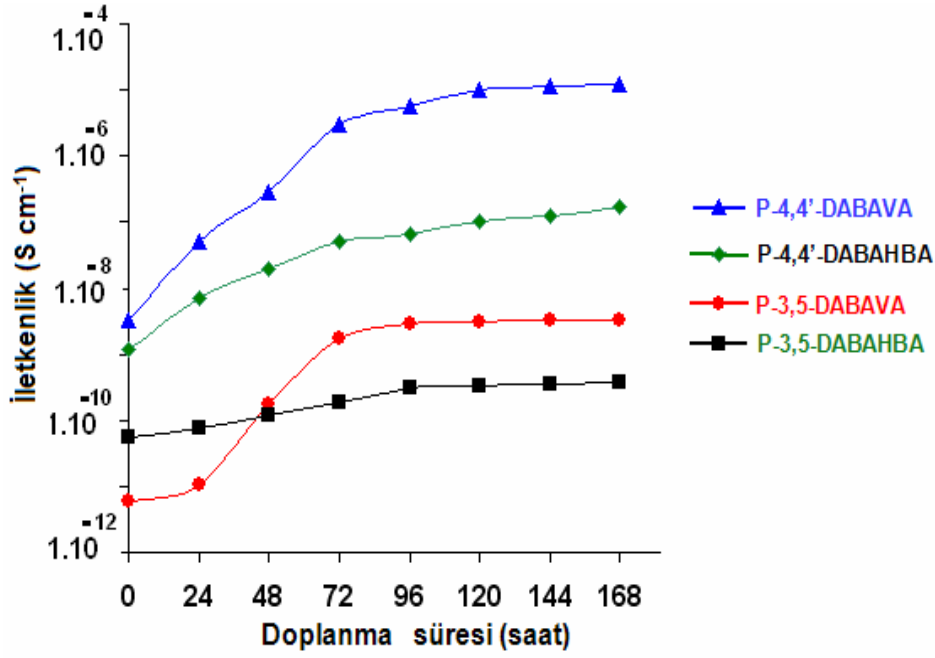
Maddeler	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E'g$	Eg
3,5-DABAVA	-5,26	-2,61	2,65	3,08
P-3,5-DABAVA	-5,23	-3,01	2,22	2,99
3,5-DABAHBA	-5,47	-2,48	2,99	3,18
P-3,5-DABAHBA	-5,18	-2,69	2,22	2,84
4,4'-DABAVA	-5,74	-2,54	3,20	3,00
P-4,4'-DABAVA	-5,62	-3,02	2,60	2,84
4,4'-DABAHBA	-5,64	-3,39	2,25	3,45
P-4,4'-DABAHBA	-5,63	-3,47	2,16	2,81

E_{HOMO} : yüksek enerji seviyesi, E_{LUMO} : Düşük enerji seviyesi

$E'g$: Elektrokimyasal band boşluğu (eV), Eg : Optik band boşluğu (eV)

4.2.5. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Schiff bazlarının katalitik oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polimerleştirilmesi sonucu elde edilen polimerler, pelet haline getirilerek iletkenlikleri ölçüldü. Polimerlerin saf haldeki iletkenlik ölçümlerinin çok düşük olduğu görüldü. Daha sonra bir desikatörde iyot buharına maruz bırakılan polimerlerin, doplama ile iletkenliklerindeki değişim belli zaman aralıklarında tekrar ölçüldü. 120 saat doplama sonrasında bile polimerlerin iletkenliklerinde fazla bir değişiklik olmadığı, Şekil 65'de zamana karşı çizilen iletkenlik grafiğinde görüldü. Ancak grafiğe bakıldığı zaman 4,4'-DABA ile sentezlenen polimerlerin iletkenlik değerlerinin, 3,5-DABA ile sentezlenen polimerlerin iletkenlik değerlerinden daha iyi olduğu görüldü.



Şekil 65. Katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik grafikleri.

Katalitik oksidatif polikondenzasyon sonucu elde edilen polimerlerin saf haldeki ve iyotla doplama işlemi sonucu ölçülen iletkenlik değerleri 10^{-11} S cm⁻¹ olarak Çizelge 12'de verilmektedir. Çizelgeye bakıldığında P-4,4'-DABAVA ile P-4,4'-DABAHBA'nın iletkenliklerinin P-3,5-DABAVA ile P-3,5-DABAHBA'ya göre önemli ölçüde arttığı görülmektedir. En iyi iletkenlik artışının P-4,4'-DABAVA'da olduğu görülmektedir. Bunun nedeni, 4,4'-DABA'nın tautomerik yapısından dolayı, imin formunun daha kararlı olduğunu amit yapısına ait, karbonil pikinin yerine imin yapısının gözlenmesi ile konjugasyonun sağlanmasından dolayı iletkenlik artışı gözlenebileceği gibi, vaniline ait aldehitin yapısındaki metoksi grubunun halkaya elektron salarak halkanın elektron yoğunluğunu artırması olabilir. Halkanın artan elektron yoğunluğu rezonans yapı sayesinde imin azotuna taşınarak azot üzerindeki elektron yoğunluğunun artışına neden olur. İmin azotunun artan elektron yoğunluğu iyotla daha fazla koordinasyona geçilmesini sağlar ki, buda iletkenlik artışına neden olur. Ayrıca P-3,5-DABAVA ile P-3,5-DABAHBA'nın kendi içindeki iletkenlik değerlerine bakıldığı zaman P-3,5-DABAVA'nın daha iyi olması yukarıda bahsedildiği gibi vanilin'e ait metoksi grubundan kaynaklanır.

Çizelge 12. Katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değerleri

Zaman(h)	İletkenlik ($\times 10^{-11}$ S cm^{-1})			
	P-4,4'-DABAVA	P-4,4'-DABAHBA	P-3,5-DABAVA	P-3,5-DABAHBA
0	333	1219	6	54
24	50000	6896	10	76
48	277008	19762	178	116
72	3021150	555556	1773	184
96	5000000	769231	2873	303
120	5555560	702410	3125	322

4.2.6. Isısal Analiz

4.2.6.1. Sentezlenen Schiff Bazları ve Polimerlerinin TG- DTA Analizi

3,5-DABA ve 4,4'-DABA'nın vanilin ve 4-Hidroksibenzaldehit ile olan Schiff bazlarının, katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin TG-DTG-DTA termogramları Şekil 66'da yan yana verilmekte olup, analiz sonuçları Çizelge 13'de gösterilmektedir. Monomer ve polimerlerinin T_{20} ve T_{50} sıcaklıkları, TG eğrilerinden; T_{on} sıcaklıkları ve bozunma basamak sayıları, TG'nin türevi olan DTG eğrilerinden yararlanılarak belirlenmiştir. DTG eğrilerindeki pik değerleri, maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{max}) değerlerini ifade etmektedir. DTA eğrilerine göre ise, ekzotermik ve endotermik olan pikler belirlenmektedir.

4.2.6.1.1. 3,5-DABAVA ile P-3,5-DABAVA'nın TG-DTA Analizi

Çizelge 13 incelendiğinde, 3,5-DABAVA ile P-3,5-DABAVA'nın T_{on} sıcaklıklarının sırasıyla 222 ve 233 °C'dir. T_{20} sıcaklığının monomer için 397 °C iken, % 50 kütle kaybına kadar muhtemelen maddenin tamamı bozunduğu için monomerin T_{50} sıcaklığının bulunmadığı görülmektedir. Polimeri için ise, T_{20} ve T_{50} sıcaklığı 274 ve 784 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 54, polimerde % 39 olarak hesaplandı. Şekil 66'daki DTG eğrilerine göre, monomer termal olarak iki basamakta bozunmakta ve maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri sırasıyla, $T_{mak1} = 250$ °C ve $T_{mak2} = 380$ °C, polimerin üç basamakta bozunmakta bozunduğu $T_{mak1} = 147$ °C, $T_{mak2} = 262$ °C ve $T_{mak3} = 385$ °C'dir. DTA eğrisinde monomer için 222 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. Polimerin DTG eğrisinde gözlenen 57-190 °C arasındaki %

12'lik kütle kaybı, polimerin içerisinde kalan nem ve organik çözücünün uzaklaşmasını gösterir.

4.2.6.1.2. 3,5-DABAHBA ile P-3,5-DABAHBA'nın TG-DTA Analizi

Çizelge 13 incelendiğinde, 3,5-DABAHBA ile P-3,5-DABAHBA'nın T_{on} sıcaklığı 341 ve 321 °C'dir. T_{20} sıcaklığının monomer için 433 °C iken, % 50 kütle kaybına kadar muhtemelen maddenin tamamı bozunduğu için monomerin T_{50} sıcaklığının bulunmadığı görülmektedir. Polimer için ise T_{20} ve T_{50} sıcaklığı 326 ve 881 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 52, polimerde % 43 olarak hesaplandı. Şekil 66'daki DTG eğrilerine göre, monomer termal olarak tek basamakta bozunmakta ve maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değeri $T_{mak} = 407$ °C'dir. Polimerin iki basamakta bozunduğu $T_{mak1} = 154$ °C ve $T_{mak2} = 403$ °C'dir. DTA eğrisinde monomer için 212 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. Polimerin DTG eğrisinde gözlenen 66-237 °C arasındaki % 16'lik kütle kaybı, polimer yapısında kalan adsorbe su, çözücü ya da monomer kalıntısından kaynaklanabilir.

4.2.6.1.3. 4,4'-DABAVA ile P-4,4'-DABAVA'nın TG-DTA Analizi

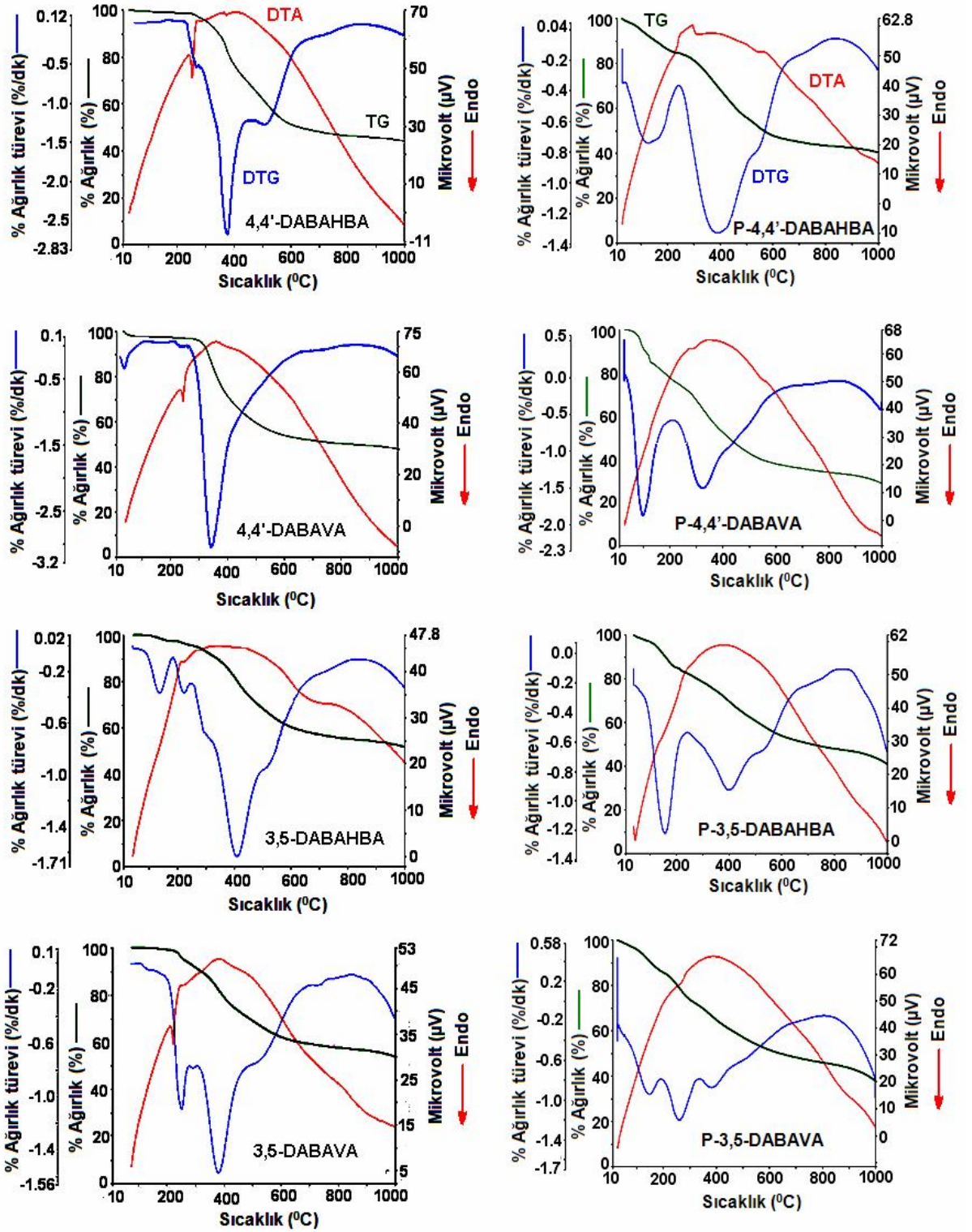
Çizelge 13 incelendiğinde, 4,4'-DABAVA ile P-4,4'-DABAVA'nın T_{on} sıcaklıklarının sırasıyla 311 ve 277 °C olduğu görülmektedir. Monomer için T_{20} ve T_{50} sıcaklıkları 361 ve 885 °C iken, polimeri için 267 ve 521 °C'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 50, polimerde % 38 olarak hesaplandı. Şekil 66'daki DTG eğrilerine göre, monomer termal olarak tek basamakta bozunmakta ve maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değeri $T_{mak} = 341$ °C'dir. Polimerin iki basamakta bozunduğu $T_{mak1} = 98$ °C ve $T_{mak2} = 324$ °C'dir. DTA eğrisinde monomer için 244 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. Polimerin DTG eğrisinde gözlenen 40-155 °C arasındaki % 17'lik kütle kaybı polimer yapısındaki nem ve organik çözücünün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

4.2.6.1.4. 4,4'-DABAHBA ile P-4,4'-DABAHBA'nın TG-DTA Analizi

Çizelge 13 incelendiğinde, 4,4'-DABAHBA ile P-4,4'-DABAHBA'nın T_{on} sıcaklıklarının sırasıyla 319 ve 295 °C olduğu görülmektedir. Monomer için T_{20} ve T_{50} sıcaklıklarının 387 ve 637 °C iken, polimeri için 353 ve 733 °C'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 45, polimerde % 45 olarak hesaplandı. Şekil 66'daki DTG eğrilerine göre, monomer termal olarak birincisi keskin ikincisi küçük bir pik olarak gözlenen iki basamakta bozunmakta ve bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değeri T_{mak1}

= 337 °C ve $T_{\text{mak2}} = 516$ °C'dir. Polimerin iki basamakta bozunduğu $T_{\text{mak1}} = 123$ °C ve $T_{\text{mak2}} = 392$ °C'dir. DTA eğrisinde monomer için 253 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. Polimerin DTG eğrisinde gözlenen 30-240 °C arasındaki % 10'luk kütle kaybı polimer için adsorbe su, çözücü ya da monomer kalıntısı olabilir.

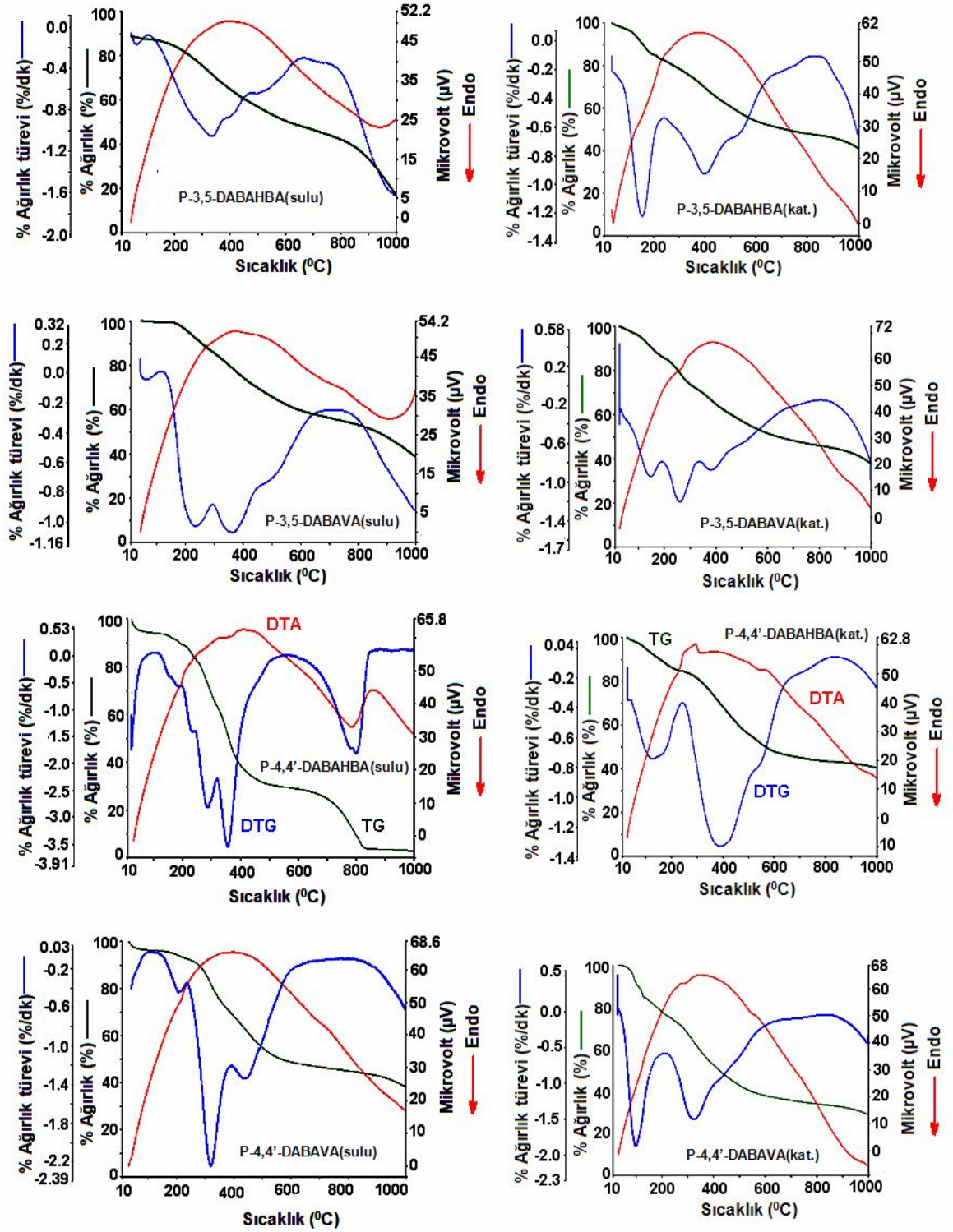
Katalitik ortamda sentezlenen bu polimerlere ait en düşük 30 ile en yüksek 240'a kadar olan aralıklarda gözlenen % 10 ile % 17 arasında değişen kütle kayıplarından dolayı, madde ikinci kez 200 °C kadar ısıtıldıktan sonra tekrar termal analizleri yapıldığında bu kayıp % 3 olarak bulundu. Daha sonra ısıtılan bu polimerin FT- IR spektrumu alınarak daha önce alınan FT- IR spektrumu ile karşılaştırıldığında iki spektrumun aynı olduğu görüldü. Buna göre, ilk bozunma sıcaklığının bu arada olmadığına karar verildi. Verilen aralıklardaki kütle kaybının nem, organik çözücü ya da monomer kalıntısı olabileceği düşünüldü.



Şekil 66. Katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerin TG, DTG ve DTA termogramları.

Sentezlenen Schiff bazları ve katalitik oksidatif polimerlerine ait, ısıl analiz ölçümleri Çizelge 13’de verildi. Çizelgeye göre, monomerlerin hesaplanan T_{on} sıcaklıklarının 3,5-DABAHBA > 4,4'-DABAHBA > 4,4'-DABAVA > 3,5-DABAVA şeklinde sıralandığı görülür. Bu sıralamaya göre en kararsız Schiff bazı 3,5-DABAVA’dır. Polimerlerinin T_{on} sıcaklıklarına göre P-3,5-DABAHBA > P-4,4'-DABAHBA > P-4,4'-DABAVA > P-3,5-DABAHBA şeklinde sıralandığı ve Schiff bazlarıyla aynı sıralamayı verdiği görüldü. En kararlı polimerin P-3,5-DABAHBA olduğu görüldü. Ayrıca çizelgeye göre 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 kararlılığı o kadar iyidir.

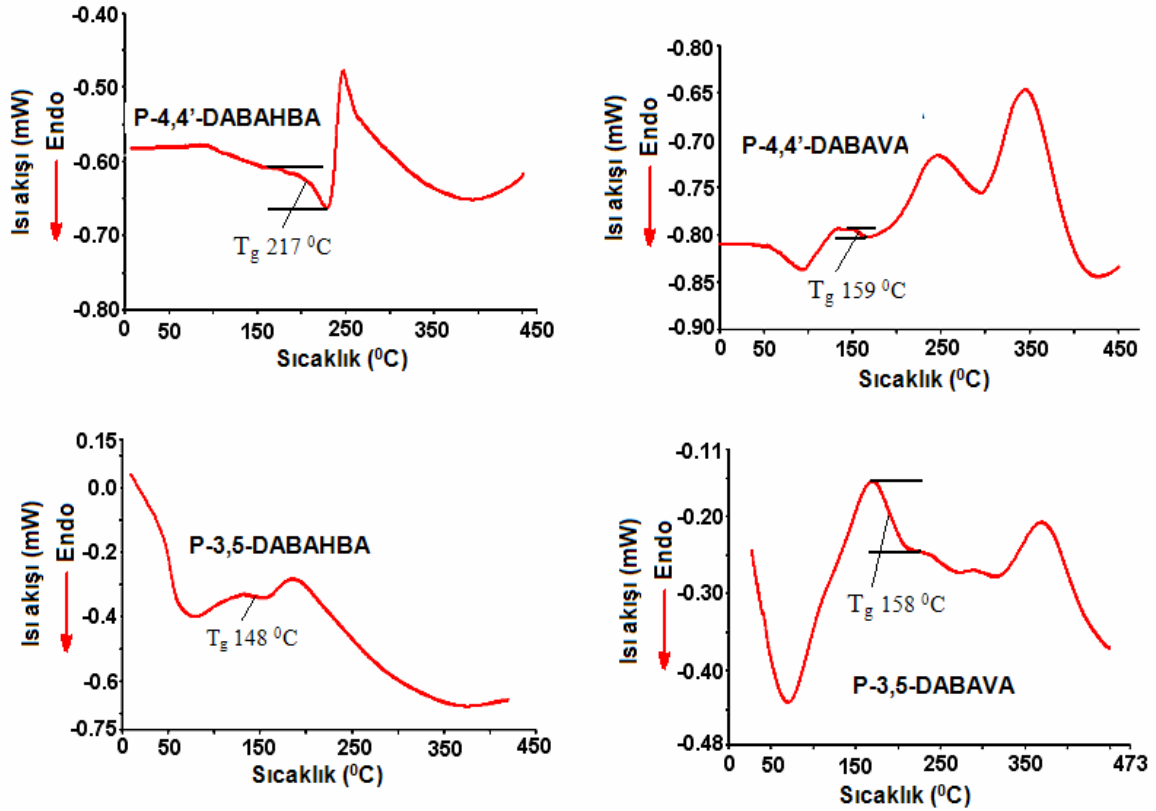
Şekil 67’de sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin sulu bazik ortamda ve katalitik ortamdaki TG-DTG-DTA termogramları yan yana verilmektedir. Buna göre, sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,5-DABAHBA, P-3,5-DABAVA, P-4,4'-DABAHBA, P-4,4'-DABAVA’nın ilk bozunma sıcaklıkları sırasıyla, 225, 180, 222, 286 °C iken, katalitik ortamda sentezlenen P-3,5-DABAHBA, P-3,5-DABAVA, P-4,4'-DABAHBA, P-4,4'-DABAVA’nın ilk bozunma sıcaklıklarının sırasıyla, 321, 233, 295, 277 °C olduğu görüldü. Bu sonuçlara göre, katalitik ortamda sentezlenen polimerlerin ilk bozunma sıcaklıklarının yüksek olması daha kararlı olduklarını gösterdi.



Şekil 67. Sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin sulu ortamda ve katalitik ortamdaki TG-DTG ve DTA termogramları.

4.2.6.2. Sentezlenen Schiff Bazı Polimerlerinin DSC Analizi

Sentezlenen polimerlerin camısı geçiş sıcaklıklarının (T_g) ve bu geçiş esnasındaki özısı değişiminin (ΔC_p) belirlenmesi için 30-400 °C aralığında alınan DSC termogramları Şekil 68’de verilmekte olup, termogramlardan ölçülen değerleri Çizelge 13’de gösterildi. Çizelge 13’de katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerin ilk bozunma sıcaklıkları (T_{on}) ve camısı geçiş sıcaklıkları (T_g) polimerin türüne göre karşılaştırıldığı zaman, hesaplanan camısı geçiş sıcaklıkları beklenildiği gibi, ilk bozunma sıcaklığının altında çıkmıştır. Şekil 68’deki DSC eğrilerinden, polimerlerinin camısı geçiş sıcaklıklarının P-4,4'-DABAHBA > P-4,4'-DABAVA > P-3,5-DABAVA > P-3,5-DABAHBA şeklinde sıralandığı görülmektedir.



Şekil 68. Katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerin DSC termogramları.

Çizelge 13. Schiff bazları ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin ısısal analiz sonuçları

Maddeler	T _{on} (°C)	T _{mak} (°C)	T ₂₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	Kalıntı (%)	DTA Exo/Endo	DSC T _g (°C) / ΔC _p (J/g °C)
3,5-DABAVA	222	250, 380	397	—	54	/ 222	—
P-3,5-DABAVA	233	262, 385	274	784	39	—	158 / 0,013
3,5-DABAHBA	341	407	433	—	52	— / 212	—
P-3,5-DABAHBA	321	403, 804	326	881	43	—	148 / 0,007
4,4'-DABAVA	311	341	361	885	50	/ 244	—
P-4,4'-DABAVA	277	186, 324	267	521	38	—	159 / 0,018
4,4'-DABAHBA	319	337, 516	387	637	45	— / 253	—
P-4,4'-DABAHBA	295	123, 392	353	733	45	287 / —	217 / 0,069

T_{on}: İlk bozunma sıcaklığı, T_{mak}: Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık, T₂₀: % 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık, T₅₀: % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık, DTA: Diferansiyel Termal Analiz, DSC: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri, T_g: yumuşama sıcaklığı, ΔC_p: özısı değişimi

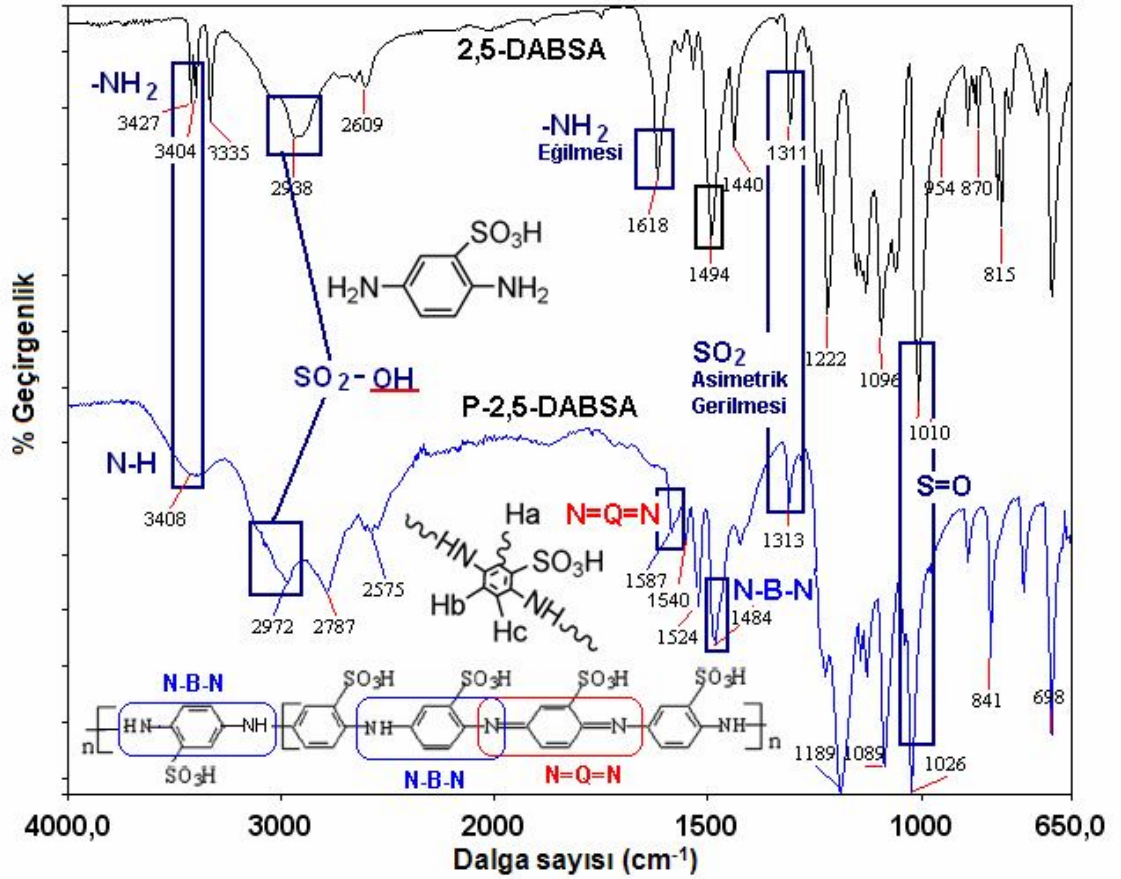
4.3. Diaminler ve Oksidatif Polikondenzasyon Metoduyla Sentezlenen Polimerlerine Ait Analizler

4.3.1. Yapısal Karakterizasyon

4.3.1.1. FT-IR Analizleri

4.3.1.1.1. 2,5-DABSA ile P-2,5-DABSA'nın FT-IR Analizi

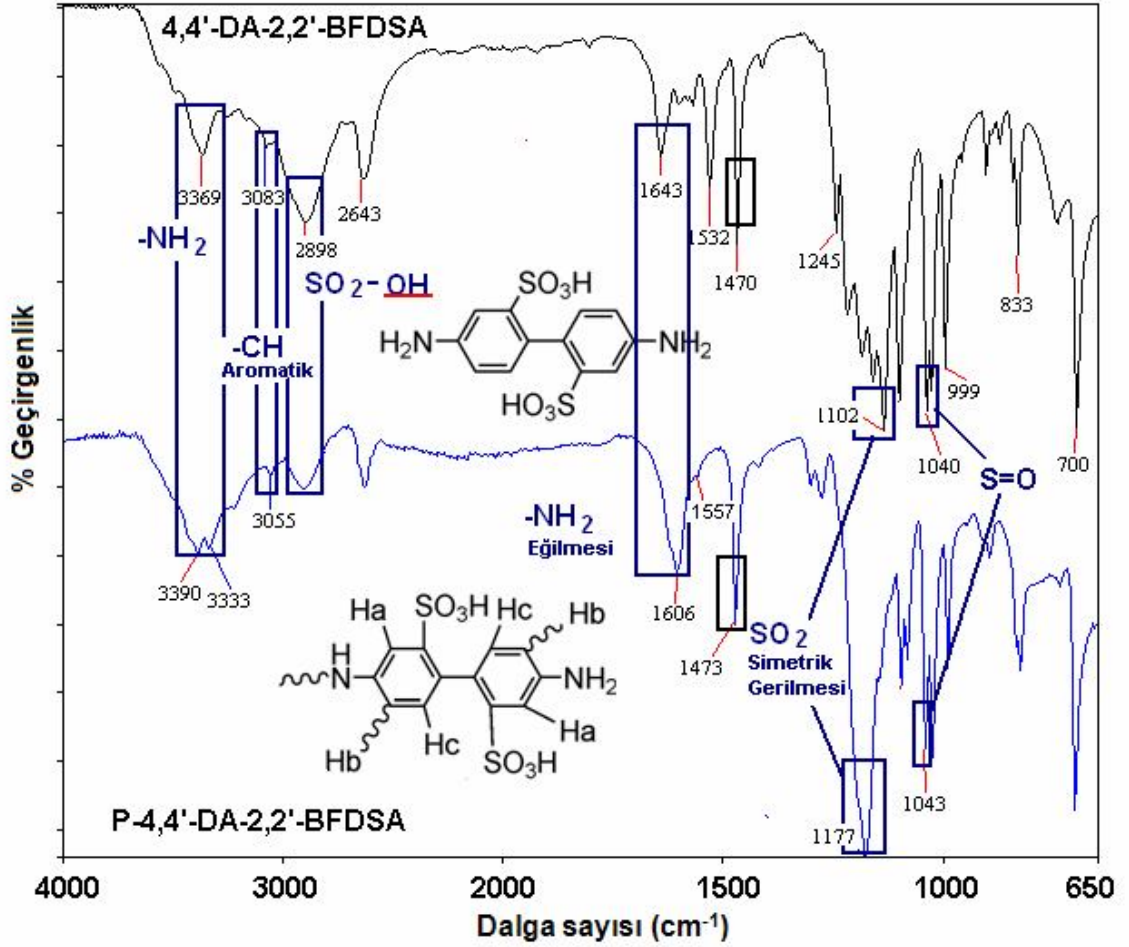
Sulu bazik ortamda sentezlenen 2,5-diaminobenzen sülfonik asit ve polimerine ait FT-IR spektrumu kıyaslamalı olarak Şekil 69'da polimerleşmeye gidebileceği olası yapısı ile birlikte verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde çıkış diamin bileşiğinde 3427-3404 cm^{-1} aralığında gözlenen $-\text{NH}_2$ grubuna ait çatalı piklerin polimerinde 3408 cm^{-1} 'de $-\text{NH}$ 'a dönüşmesi polimerleşmenin C-N-C bağlanmasıyla oluştuğunu gösterir. Monomerinde 2938 cm^{-1} 'de, polimerinde 2972 cm^{-1} 'de gözlenen pikler, sülfonik asit grubundaki $-\text{OH}$ gerilme titreşimine ait piklerdir. Monomerde 1618 cm^{-1} 'de $-\text{NH}_2$ eğilmesine ait pik görülürken, polimerinde 1540 cm^{-1} 'de görüldü. Ayrıca monomer ve polimerinde sırasıyla 1311 ve 1313 cm^{-1} 'de SO_2 asimetric gerilmesi gözlemlendi. Polimeri için 1587 cm^{-1} 'de $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ quinonik zincire ait gerilme titreşimleri ile 1484 cm^{-1} 'de N-B-N benzenik zincire ait iki pik görüldü (Yiting ve ark., 2007).



Şekil 69. 2,5-DABSA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.

4.3.1.1.2. 4,4'-DA-2,2'-BFDSA ile P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA'nın FT-IR Analizi

Sulu bazik ortamda sentezlenen 4,4'-diamino-2,2'-bifenil sülfonik asit ve polimerine ait FT-IR spektrumu kıyaslamalı olarak Şekil 70'de polimerleşmeye gidebileceği olası yapısı ile birlikte verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, çıkış diamin bileşiğinde 3369 cm^{-1} 'de NH_2 grubuna ait gerilme titreşim frekansının polimerinde $3390\text{--}3333\text{ cm}^{-1}$ 'de çift pik şeklinde gözlenmesi serbest NH_2 gruplarının olduğunu gösterir. Polimerinde 1606 cm^{-1} 'de NH_2 eğilmesine ait pik görülmesi bunu doğrulamaktadır. Monomerinde ve polimerinde sırasıyla 3083 ve 3055 cm^{-1} 'de aromatik --CH gerilmesi gözlemlendi.

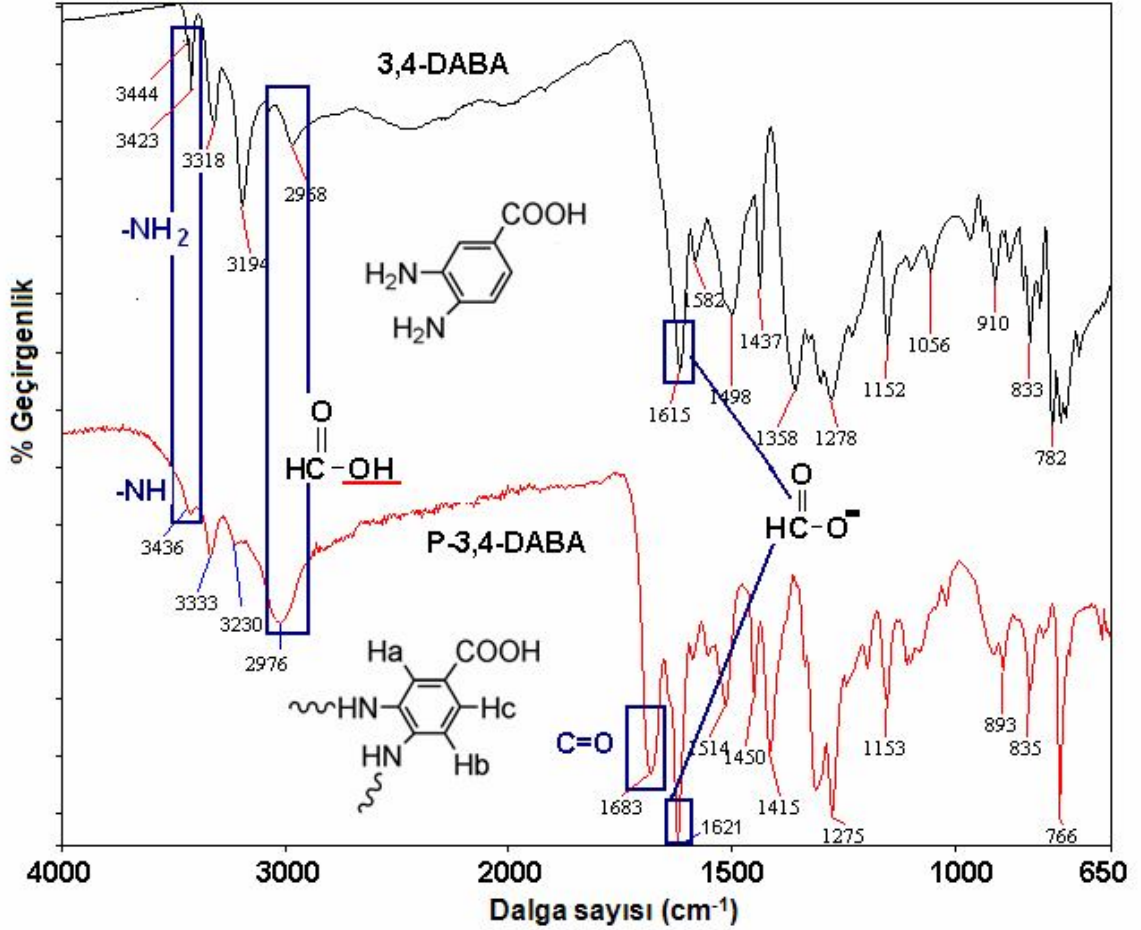


Şekil 70. 4,4'-DA-2,2'-BFDSA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.

4.3.1.1.3. 3,4-DABA ile P-3,4-DABA'nın FT-IR Analizi

Sulu bazik ortamda sentezlenen 3,4-DABA ve polimerine ait FT-IR spektrumu kıyaslamalı olarak Şekil 71'de polimerleşmeye gidebileceği olası yapısı ile birlikte verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde çıkış diamin bileşiğinde $3444-3423\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen $-\text{NH}_2$ grubuna ait çatallı piklerin polimerinde 3436 cm^{-1} 'de $-\text{NH}$ 'a dönüşmesi, polimerleşmenin C-N-C bağlanmasıyla oluştuğunu gösterir. Monomerinde ve polimerinde sırasıyla $2968, 2976\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler karboksilik asite ait $-\text{OH}$ gerilme titreşimlerine ait piklerdir. P-3,4-DABA'ya ait spektrumda karboksilik asit için $\text{C}=\text{O}$ 'e ait pik 683 cm^{-1} 'de gözlenirken, monomerinde karbonile ait pikin gözlenmemesinin nedeni, diamin bileşiğinin yapısında hem asit grubu hemde amin grubu olmasından dolayı amino asit özelliği göstermesinden kaynaklıdır (Orlov ve ark., 1967). Bazik ortamda gerçekleştiğinde, karboksilik asit grubunun hidrojenini vererek karboksilat anyonuna (COO^-) indirgenmesi, asit'e göre para konumundaki amin grubunun ise proton alarak

NH_3^+ 'e yükseltgenmesi sonucu monomerde karbonil piki yerine 1615 cm^{-1} 'de karboksilat anyonu gözlenir. Polimeri için elde edilen çözeltiye tekrar asit ilave edilerek ortam nötrleştirildiği için karboksilat anyonu amin grubundan proton alarak yükseltgenir ve karboksilik asite dönüştüğünden spektrumda bu pik gözlenir.

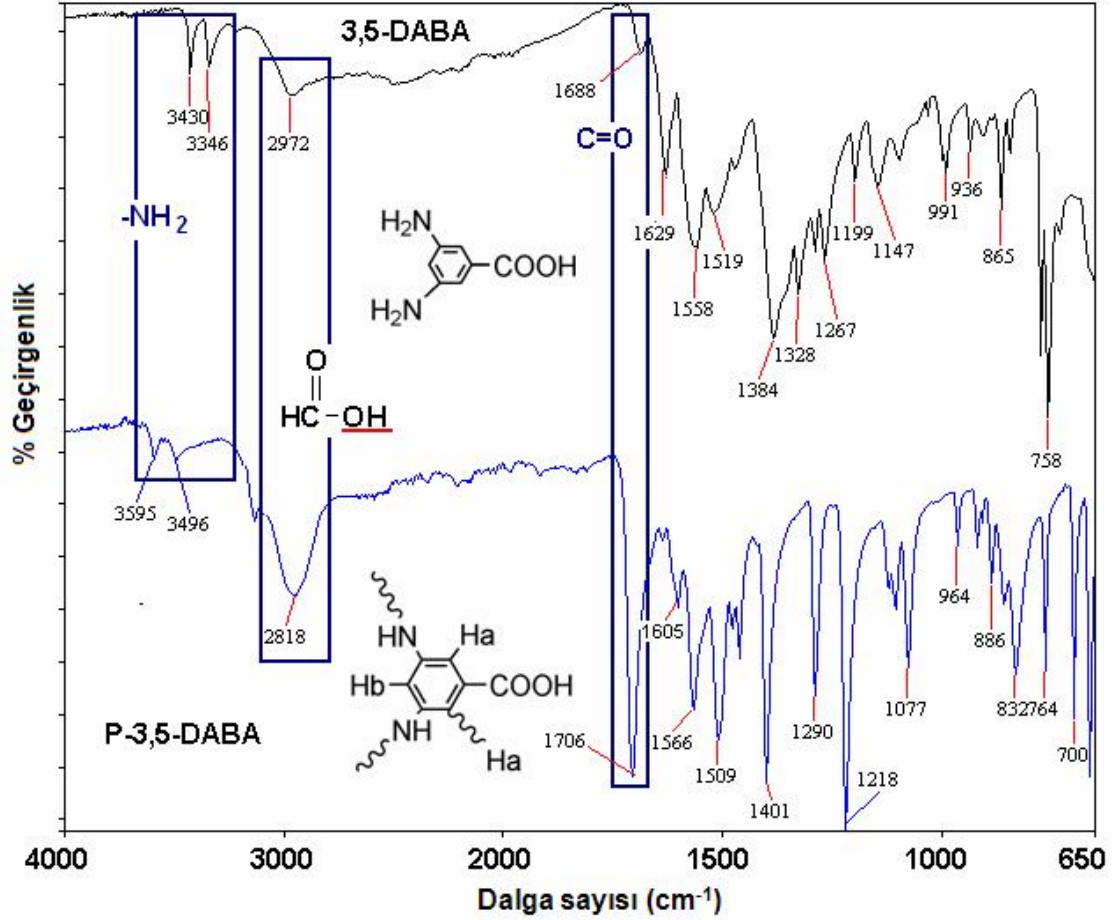


Şekil 71. 3,4-DABA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.

4.3.1.1.4. 3,5-DABA ile P-3,5-DABA'nın FT-IR Analizi

Sulu bazik ortamda sentezlenen 3,5-DABA ve polimerine ait FT-IR spektrumu kıyaslamalı olarak Şekil 72'de polimerleşmeye gidebileceği olası yapısı ile birlikte verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde çıkış diamin bileşiğinde $3430\text{-}3346 \text{ cm}^{-1}$ 'de NH_2 grubuna ait gerilme titreşim frekansının polimerinde $3595\text{-}3496 \text{ cm}^{-1}$ 'de çift pik şeklinde gözlenmesi serbest NH_2 gruplarının olduğunu gösterir. Monomerinde 1629 cm^{-1} 'de polimerinde 1605 cm^{-1} 'de gözlenen $-\text{NH}_2$ eğilme pikleri bunu doğrulamaktadır. Polimerde 1566 cm^{-1} 'de $-\text{NH}$ eğilmesinde olması, polimerleşmenin C-N-C bağlanması şeklinde olduğu gösterir. Ayrıca karboksilik asit grubuna ait $-\text{OH}$ gerilmesi, monomeri için 2972

cm^{-1} 'de gözlenirken polimeri için 2818 cm^{-1} 'de gözlendi. Diamin bileşiğindeki amin gruplarının asite göre meta konumda olmasından dolayı monomer ve polimer için sırasıyla asit karbonili 1688 ve 1706 cm^{-1} 'de gözlenmektedir.

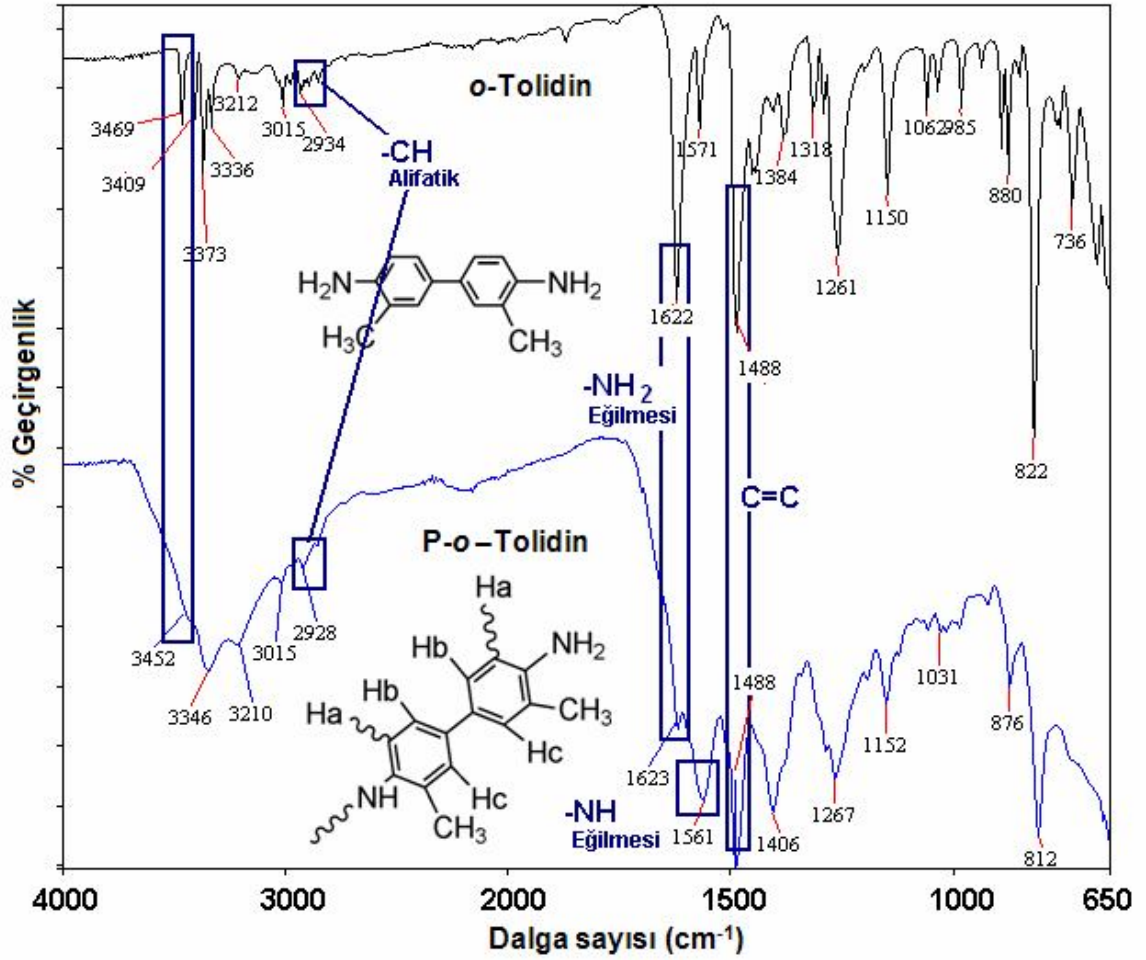


Şekil 72. 3,5-DABA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.

4.3.1.1.5. *o*-Tolidin ile P- *o*-Tolidin'in FT-IR Analizi

Sulu asidik ortamda sentezlenen *o*-tolidin ve polimerine ait FT-IR spektrumu kıyaslamalı olarak Şekil 73'de polimerleşmeye gidebileceği olası yapısı ile birlikte verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde çıkış diamin bileşiğinde $3469\text{-}3409 \text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenen -NH_2 grubuna ait çatallı piklerin polimerinde 3452 cm^{-1} 'de -NH 'a dönüşmesi, polimerleşmenin C-N-C bağlanmasıyla oluştuğunu gösterir. Ayrıca monomer ve polimeri için sırasıyla $2934, 2928 \text{ cm}^{-1}$ de alifatik C-H gerilme titreşimleri ve 3015 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme titreşimleri ve 1488 cm^{-1} 'de C=C gerilmesi gözlemlendi. Monomer için 1622 cm^{-1} 'de, polimer için 1623 cm^{-1} 'de NH_2 eğilme titreşim frekansı gözlenirken,

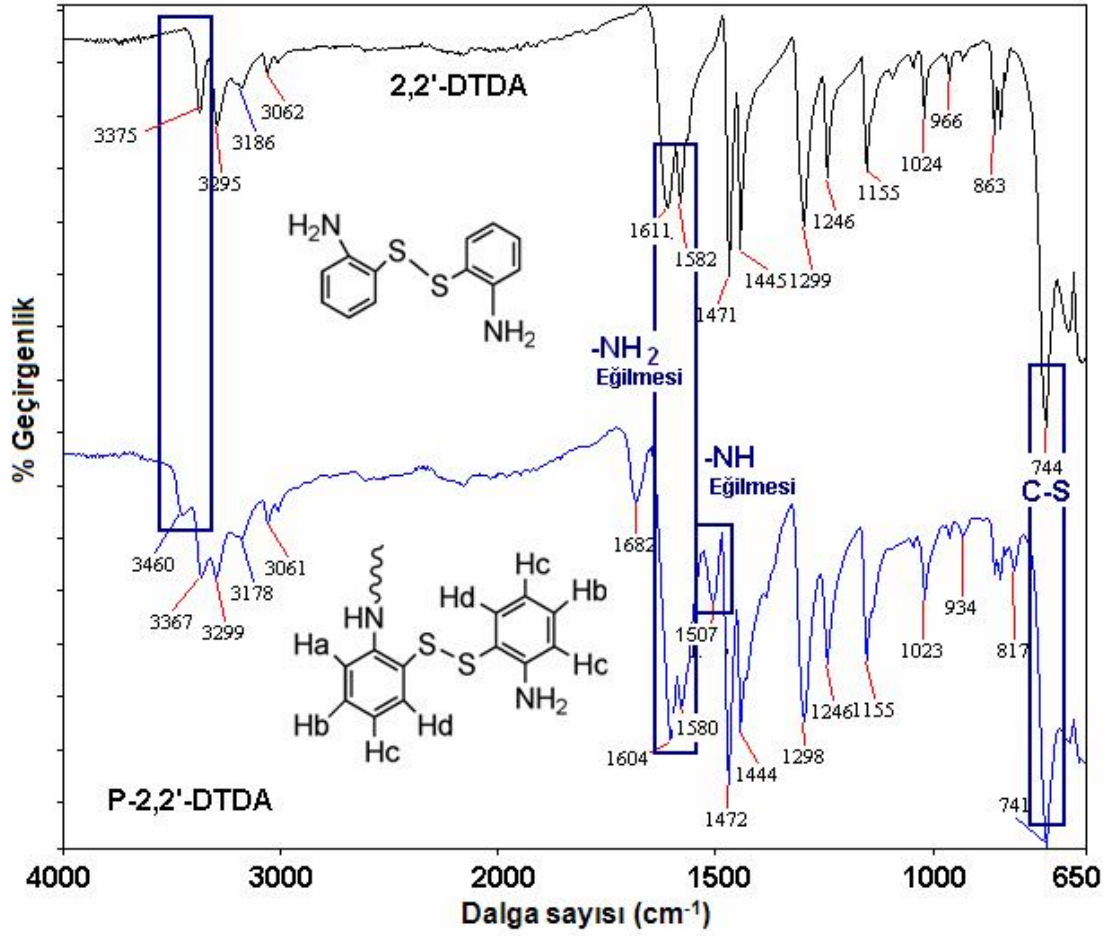
ayrıca polimer spektrumunda 1561 cm^{-1} 'de $-\text{NH}$ eğilmesinin de gözlenmesi polimerleşmenin tek taraflı olduğunu düşündürmektedir.



Şekil 73. *o*-Tolidin ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.

4.3.1.1.6. 2,2'-DTDA ile P-2,2'-DTDA'nin FT-IR Analizi

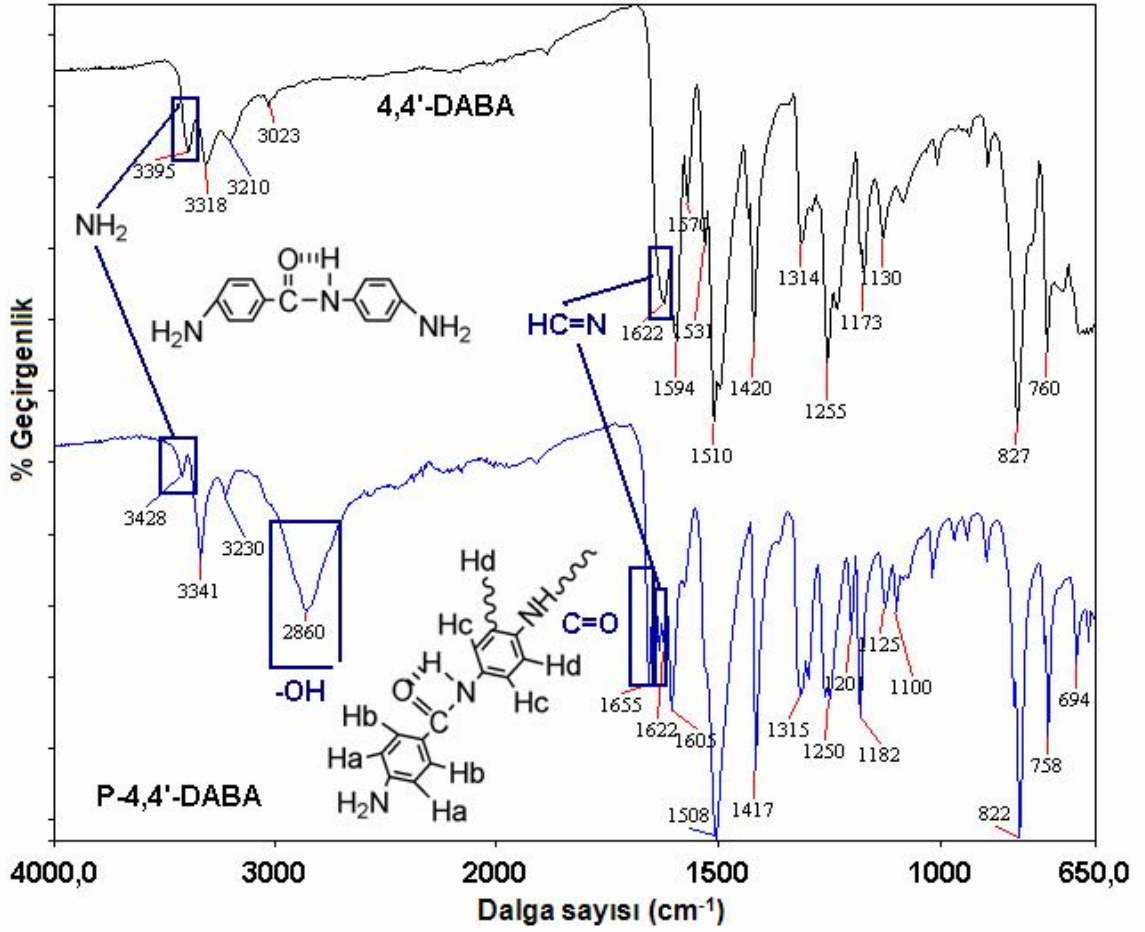
Sulu asidik ortamda sentezlenen 2,2'-DTDA ve polimerine ait FT-IR spektrumu kıyaslamalı olarak Şekil 74'de polimerleşmeye gidebileceği olası yapısı ile birlikte verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde çıkış diamin bileşiğinde 3375 cm^{-1} 'de gözlenen $-\text{NH}_2$ grubuna ait pikin polimerinde 3460 cm^{-1} 'de $-\text{NH}$ 'a dönüşmesi, polimerleşmenin C-N-C bağlanmasıyla oluştuğunu gösterir. Ayrıca $3367\text{--}3299\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen pikler serbest NH_2 'ye ait piklerdir. Ayrıca monomerinde 1611 cm^{-1} 'de, polimerinde 1604 cm^{-1} 'de $-\text{NH}_2$ eğilme pikleri gözlenirken, polimeri için 1507 cm^{-1} 'de $-\text{NH}$ eğilme pikinin gözlenmesi C-N-C bağlanmasını doğrular.



Şekil 74. 2,2'-DTDA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.

4.3.1.1.7. 4,4'-DABA ile P-4,4'-DABA'nın FT-IR Analizi

Sulu asidik ortamda sentezlenen 4,4'-DABA ve polimerine ait FT-IR spektrumu kıyaslamalı olarak Şekil 75'de polimerleşmeye gidebileceği olası yapısı ile birlikte verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde çıkış diamin bileşiğinde 3395 cm^{-1} 'de gözlenen $-\text{NH}_2$ grubuna ait pikin polimerinde 3428 cm^{-1} 'de pik şiddeti azalarak gözlenmesi, polimerleşmenin C-N-C bağlanmasıyla oluştuğunu gösterir. Amit yapısına ait gözlenen tautomerinden dolayı monomerde imin formu daha kararlı olduğundan 1622 cm^{-1} 'de imin piki gözlenirken, polimerinde ise her iki formuna ait pikler gözlenmektedir. Buna göre tautomeri için, 2860 cm^{-1} 'de $-\text{OH}$ piki ve 1622 cm^{-1} 'de $\text{HC}=\text{N}$ imine ait pik görüldü. 1655 cm^{-1} 'de amite ait $\text{C}=\text{O}$ piki gözlemlendi.

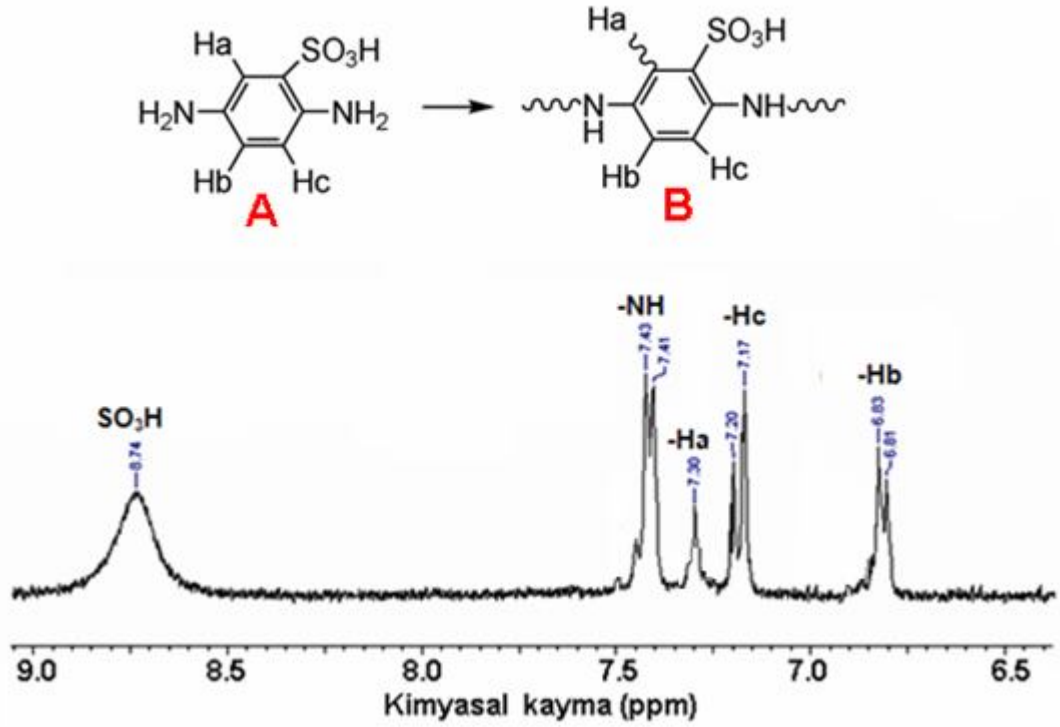


Şekil 75. 4,4'-DABA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.

4.3.1.2. NMR Analizi

4.3.1.2.1. P-2,5-DABA'nın ¹H-NMR Analizi

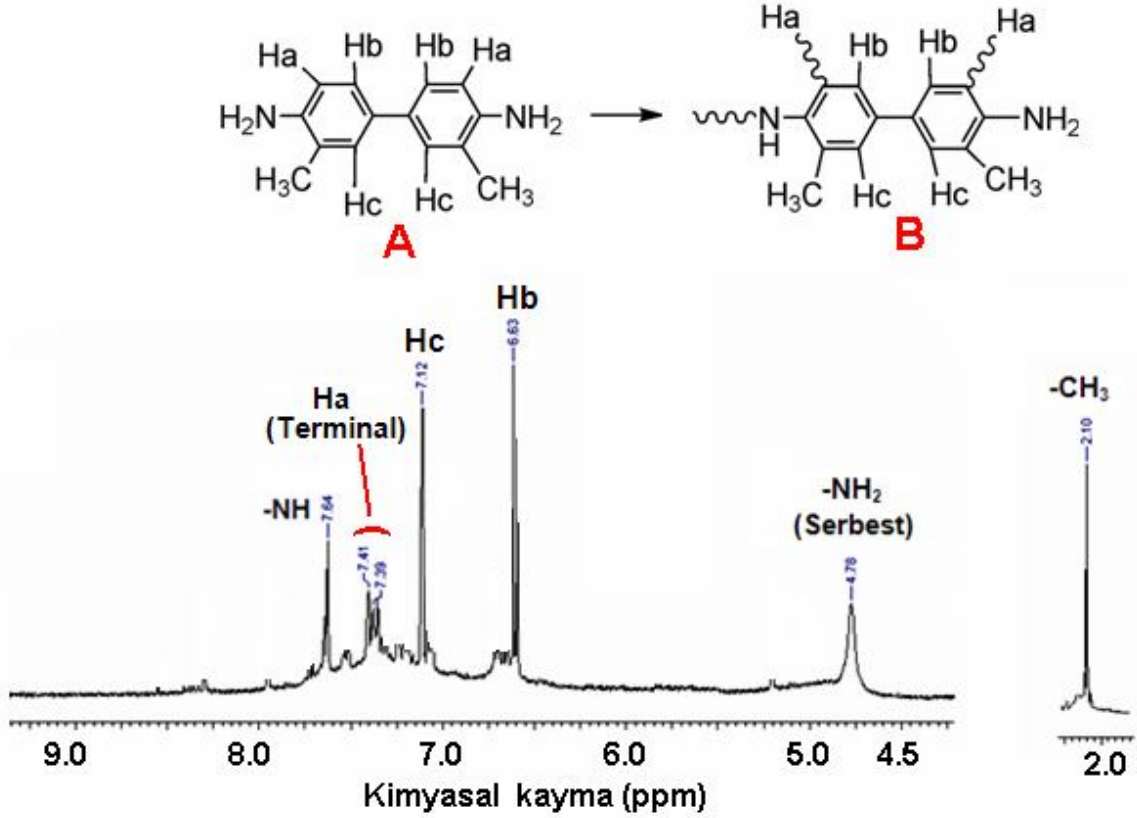
Şekil 76'daki P-2,5-DABSA'ya ait spektrum incelendiğinde, A ile gösterilen monomer yapısına ait iki tane serbest $-NH_2$ grubuna ait, azot üzerinde oluşan radikalın halkaya dağılmasıyla $-Ha$, $-Hb$, $-Hc$ protonlarının bulunduğu karbonlar üzerinden polimerleşerek C-C bağlanması yapabileceği gibi, $-NH_2$ üzerinden de polimerleşmeye katılarak C-N-C bağlanmasıyla, polimer birimleri arasında $-NH$ köprüleri oluşturur. B ile gösterilen polimerine bakıldığında, serbest $-NH_2$ piklerinin zincirler arası polimerleşmeye katılmasıyla, polimer birimleri arasındaki $-NH$ bağının 7,42 ppm'de geldiği görüldü. Monomer birimlerinin birbirine bağlanmasıyla kaybolan $-Ha$ proton sinyalleri terminal pozisyon birimleri için düşük şiddetli olarak 7,30 ppm'de gözlenmektedir. Polimerleşmeye katılmayan $-Hb$ ve $-Hc$ proton sinyalleri ise sırasıyla 6,62 ppm'de, ikili pik, 7,19 ppm'de ikili pik olarak görüldü. Ayrıca sülfonik asite (SO_3H) ait proton sinyalleri 8,74 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 76. Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-2,5-DABSA'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4.3.1.2.2. P- *o*-Tolidin'in $^1\text{H-NMR}$ Analizi

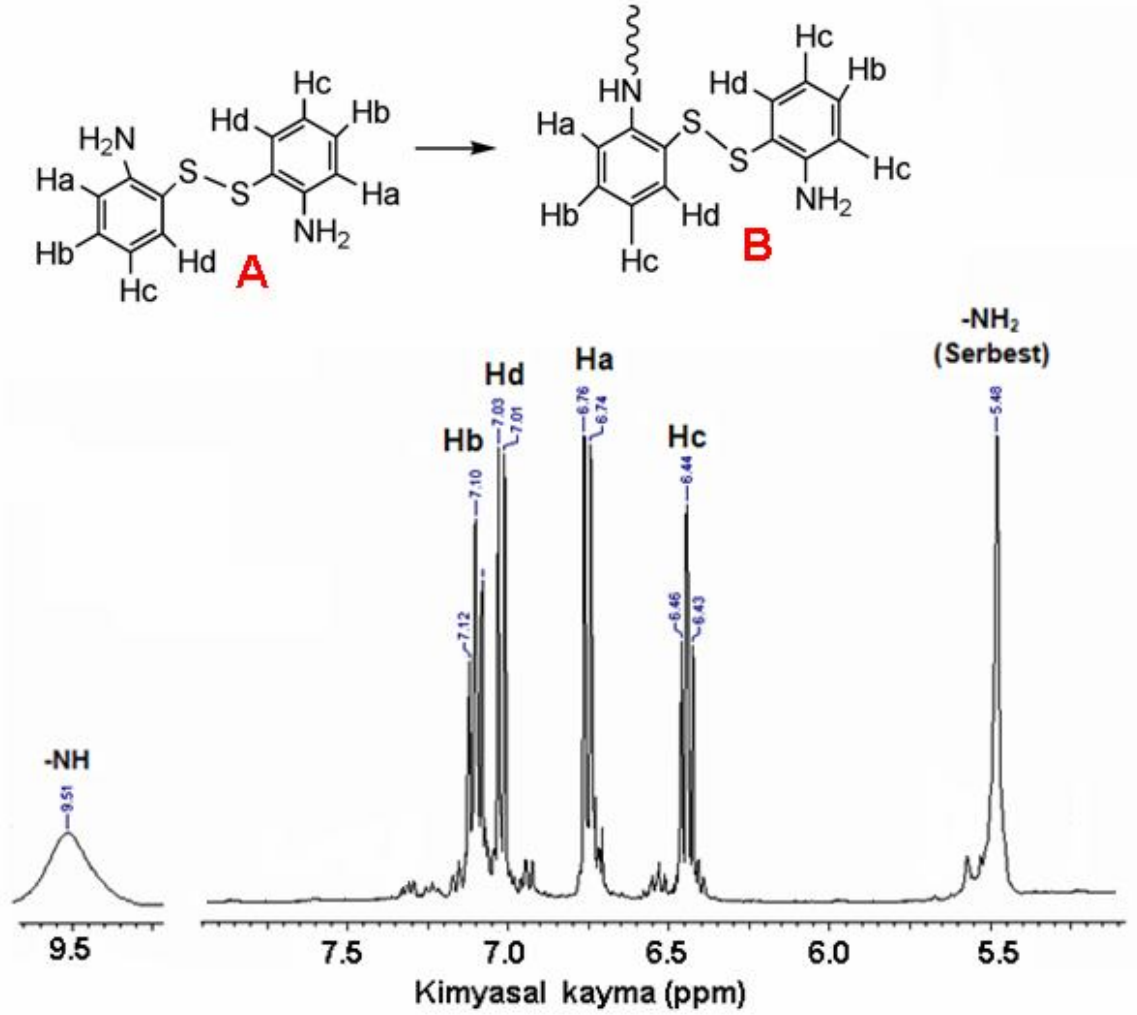
Şekil 77'deki P-*o*-tolidin'e ait spektrum incelendiğinde, A ile gösterilen monomer yapısına ait iki tane serbest $-\text{NH}_2$ grubuna ait, azot üzerinde oluşan radikalın halkaya dağılmasıyla $-Ha$ protonlarının bulunduğu karbon üzerinden polimerleşerek C-C bağlanması yapabileceği gibi, $-\text{NH}_2$ üzerinden de polimerleşmeye katılarak C-N-C bağlanmasıyla, polimer birimleri arasında $-\text{NH}$ köprüleri oluşturur. B ile gösterilen polimerine bakıldığında, 4,78 ppm'de gelen serbest $-\text{NH}_2$ pikinin zincirler arası polimerleşmeye katılmasıyla, polimer birimleri arasındaki $-\text{NH}$ bağının proton sinyallerinin 7,64 ppm'de geldiği görüldü. Monomer birimlerinin birbirine bağlanmasıyla kaybolan $-Ha$ proton sinyalleri terminal pozisyon birimleri için düşük şiddetli olarak 7,40 ppm'de gözlenmektedir. Polimerleşmeye katılmayan $-Hb$ ve $-Hc$ proton sinyalleri ise sırasıyla 6,63 ppm'de, tekli pik, 7,12 ppm'de tekli pik olarak görüldü. 2,10 ppm'de ise metil gruplarına ait tekli pik gözlemlendi.



Şekil 77. Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-*o*-Tolidin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4.3.1.2.3. P- 2,2'-DTDA'nın $^1\text{H-NMR}$ Analizi

Şekil 78'deki P-2,2'-DTDA'a ait spektrum incelendiğinde, A ile gösterilen monomer yapısına ait iki tane serbest $-\text{NH}_2$ grubuna ait, azot üzerinde oluşan radikalın halkaya dağılmasıyla $-\text{Ha}$ ve $-\text{Hc}$ protonlarının bulunduğu karbonlar üzerinden polimerleşerek C-C bağlanması yapabileceği gibi, $-\text{NH}_2$ üzerinden de polimerleşmeye katılarak C-N-C bağlanmasıyla, polimer birimleri arasında $-\text{NH}$ köprüleri oluşturur. B ile gösterilen polimerine bakıldığında, 5,43 ppm'de gelen serbest $-\text{NH}_2$ piklerinin zincirler arası polimerleşmeye katılmasıyla, polimer birimleri arasındaki $-\text{NH}$ bağının proton sinyallerinin 9,51 ppm'de geldiği görüldü. Polimerleşmeye katılmayan $-\text{Ha}$, $-\text{Hb}$, $-\text{Hc}$, $-\text{Hd}$ proton sinyalleri ise sırasıyla, 6,75 ppm'de ikili pik, 7,10 ppm'de üçlü pik, 6,44 ppm'de üçlü pik, 7,02 ppm'de ikili pik olarak görüldü

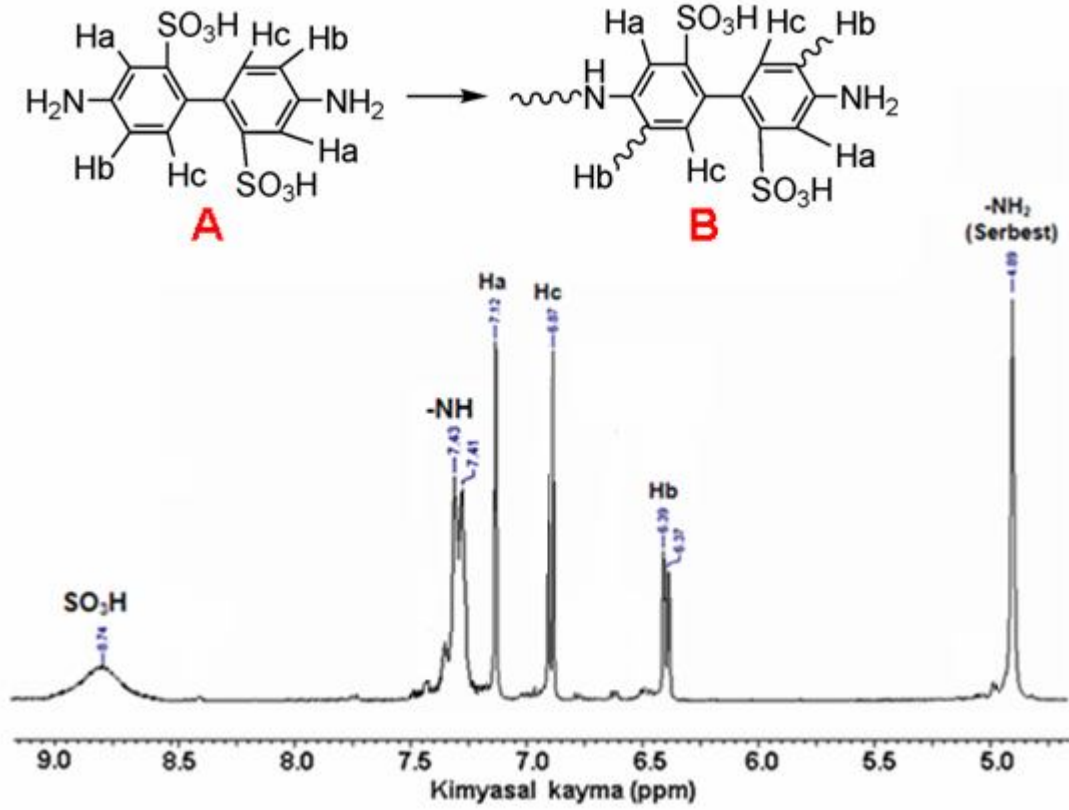


Şekil 78. Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-2,2'-DTDA'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

4.3.1.2.4. P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA'nın $^1\text{H-NMR}$ Analizi

Şekil 79'daki P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA'ya ait spektrum incelendiğinde, A ile gösterilen monomer yapısına ait iki tane serbest $-\text{NH}_2$ grubuna ait, azot üzerinde oluşan radikalin halkaya dağılmasıyla, $-\text{Ha}$ ve $-\text{Hb}$ protonlarının bulunduğu karbonlar üzerinden polimerleşerek C-C bağlanması yapabileceği gibi, $-\text{NH}_2$ üzerinden de polimerleşmeye katılarak, C-N-C bağlanmasıyla, polimer birimleri arasında $-\text{NH}$ köprüleri oluşturur. B ile gösterilen polimerine bakıldığında, 4,89 ppm'de gelen serbest $-\text{NH}_2$ piklerinin zincirler arası polimerleşmeye katılmasıyla, polimer birimleri arasındaki $-\text{NH}$ bağının 7,42 ppm'de geldiği görüldü. Ayrıca iki protona karşılık gelen $-\text{Ha}$, $-\text{Hb}$ ve $-\text{Hc}$ protonlarına ait pik şiddetlerine bakıldığı zaman $-\text{Hb}$ 'nin pik şiddetinin düşük olması $-\text{Hb}$ üzerinden polimere gittiğini gösterir. Polimerleşmeye katılmayan $-\text{Ha}$ ve $-\text{Hc}$ proton sinyalleri ise

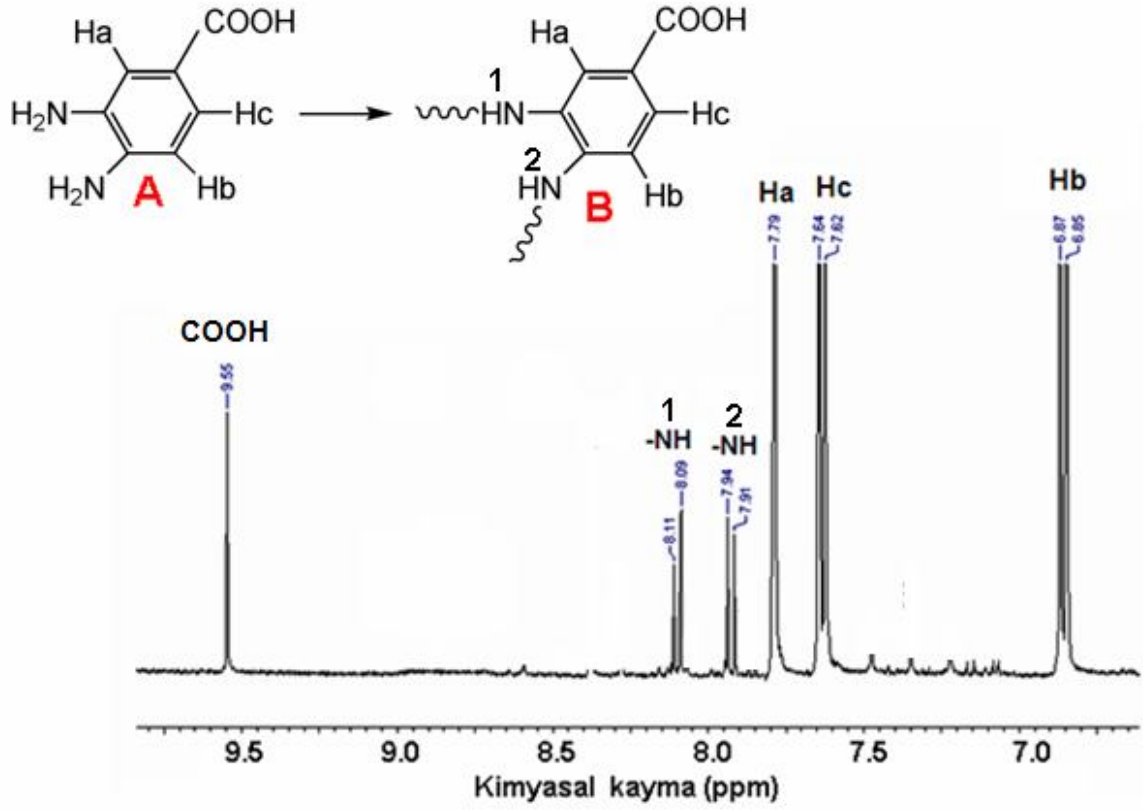
sırasıyla 7,12 ppm'de, tekli pik, 6,87 ppm'de tekli pik olarak görüldü. Ayrıca sülfonik asite (SO₃H) ait proton sinyalleri 8,74 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 79. Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA'nın ¹H-NMR spektrumu.

4.3.1.2.5. P-3,4-DABA'nın ¹H-NMR

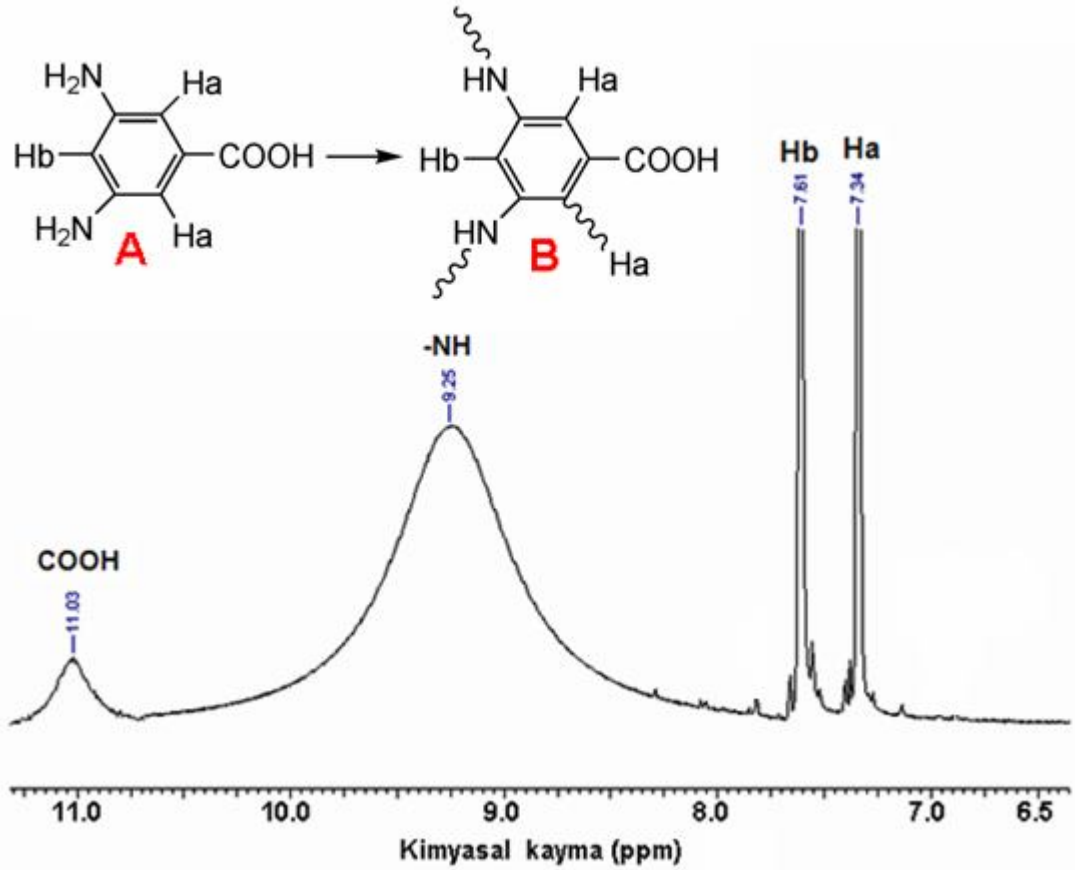
Şekil 80'deki P-3,4-DABA'ya ait spektrum incelendiğinde, A ile gösterilen monomer yapısına ait iki tane serbest -NH₂ grubuna ait, azot üzerinde oluşan radikalın halkaya dağılmasıyla -Ha, -Hb ve -Hc protonlarının bulunduğu karbonlar üzerinden C-C bağlanması yapabileceği gibi, -NH₂ üzerinden de polimerleşmeye katılarak C-N-C bağlanmasıyla, polimer birimleri arasında -NH köprüleri oluşturur. B ile gösterilen polimerine bakıldığında, serbest -NH₂ piklerinin zincirler arası polimerleşmeye katılmasıyla, polimer birimleri arasındaki -NH bağının, -NH-1 için proton sinyallerinin 8,10 ppm'de, -NH-2 için 7,92 ppm'de geldiği görüldü. -Ha, -Hb ve -Hc, proton sinyallerinin sırasıyla, 7,79 ppm'de tekli pik, 6,66 ppm'de ikili pik, 7,63 ppm'de ikili pik olarak görüldü. Polimerleşmeye katılmayan karboksilik asit'e (-COOH) ait proton sinyali ise 9,55 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 80. Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-3,4-DABA'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

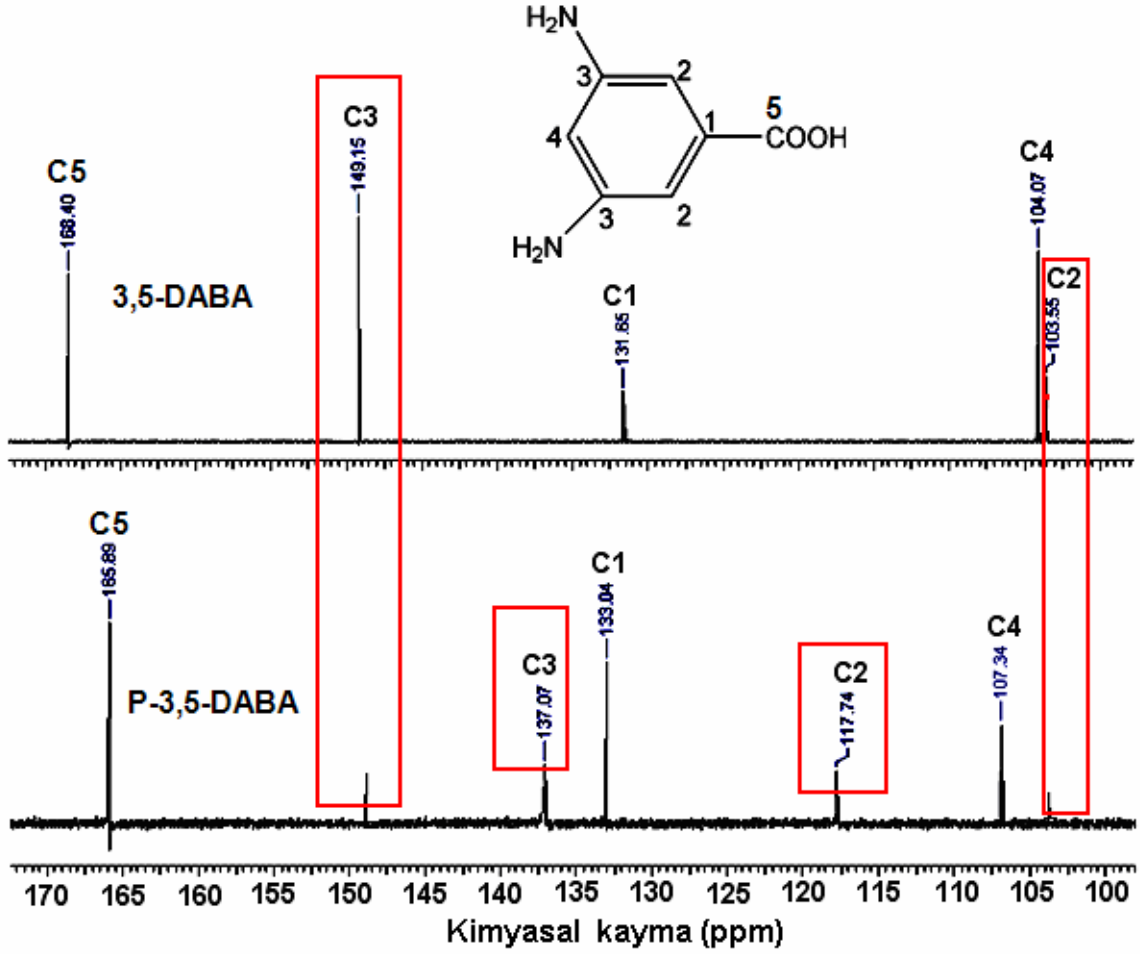
4.3.1.2.6. P-3,5-DABA'nın $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Analizi

Şekil 81'deki P-3,5-DABA'ya ait spektrum incelendiğinde, A ile gösterilen monomer yapısına ait iki tane serbest $-\text{NH}_2$ grubuna ait, azot üzerinde oluşan radikalın halkaya dağılmasıyla $-Ha$ ve $-Hb$ protonlarının bulunduğu karbonlar üzerinden polimerleşerek C-C bağlanması yapabileceği gibi, $-\text{NH}_2$ üzerinden de polimerleşmeye katılarak C-N-C bağlanmasıyla, polimer birimleri arasında $-\text{NH}$ köprüleri oluşturur. B ile gösterilen polimerine bakıldığında, serbest $-\text{NH}_2$ piklerinin zincirler arası polimerleşmeye katılmasıyla, polimer birimleri arasındaki $-\text{NH}$ bağının 9,25 ppm'de oldukça yayvan geldiği görüldü. İki protona karşılık gelen $-Ha$ protonlarının, tek protona karşılık gelen $-Hb$ protonlarının pik şiddetinin iki katı olması gerekirken eşit olması, 7,34 ppm'de $-Ha$ üzerinden polimerleştiğini gösterir. Polimerleşmeye katılmayan $-Hb$ proton sinyali 7,61 ppm'de tek pik olarak görüldü. Ayrıca 11,03 ppm'de karboksilik asite ait yayvan bir pik gözlemlendi.



Şekil 81. Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-3,5-DABA'nın ¹H-NMR spektrumu.

3,5-DABA ve P-3,5-DABA'nın ¹³C-NMR spektrumları Şekil 82'de verilmektedir. Bileşiğin yapısına ait beş farklı karbon her iki spektrumda gözlenmektedir. Polimerleşmeye katılmayan C5, C1 ve C4 karbonlarına ait sinyalleri sırasıyla, monomer için 168,40, 131,85 ve 104,07 ppm olarak gözlerken, polimerinde ise 165,89, 133,04 ve 107,34 ppm'de 2 ya da 3 ppm'lik kayma görüldü. Spektrumda gözlenen pikler yukarıda yorumu yapılan ¹H-NMR ile destekli olarak C3 ile belirtilen karbona ait amin grupları ve C2 karbonu üzerinden polimerleştiği düşünülmektedir. Ayrıca monomerinde 149,15 ppm olan amine ait karbon sinyalinin pik şiddetinin, polimerinde aynı yerde çok düşük gelmesinden C-N-C bağlanmasından kaynaklı 137,07 ppm'deki yeni pikden anlaşılmaktadır. Ayrıca monomerinde 103,55 ppm'de gözlenen C2 karbonu için de, polimerinde aynı yerde gelen pik şiddetinin azalması ve C-C bağlanmasından kaynaklı 117,74 ppm'de yeni pik görüldü.

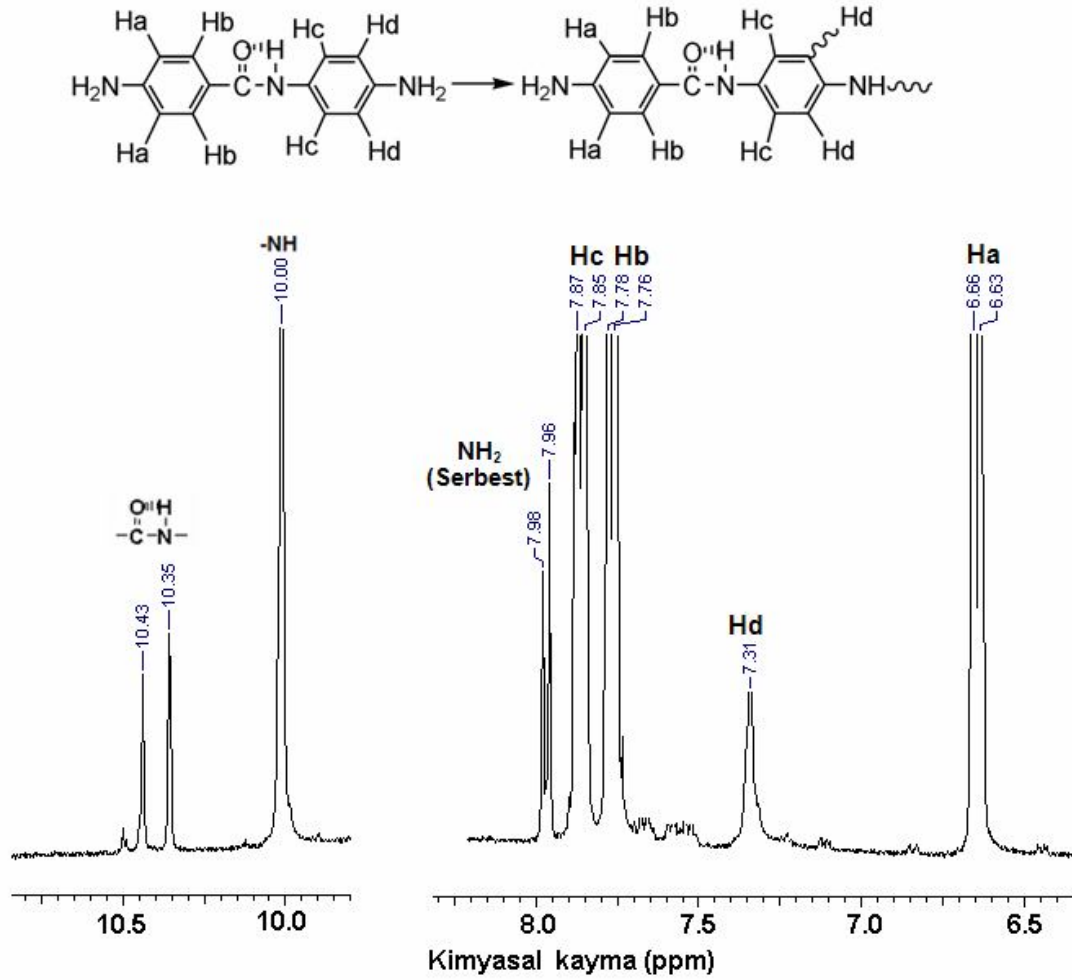


Şekil 82. 3,5-DABA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ^{13}C -NMR spektrumları.

4.3.1.2.7. P-4,4'-DABA'nın ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR Analizi

Şekil 83'deki P-4,4'-DABA'ya ait spektrum incelendiğinde, A ile gösterilen monomer yapısına ait iki tane serbest $-\text{NH}_2$ grubuna ait, azot üzerinde oluşan radikalın halkaya dağılmasıyla $-\text{Ha}$ ve $-\text{Hd}$ protonlarının bulunduğu karbonlar üzerinden polimerleşerek C-C bağlanması yapabileceği gibi, $-\text{NH}_2$ üzerinden de polimerleşmeye katılarak C-N-C bağlanmasıyla, polimer birimleri arasında $-\text{NH}$ köprüleri oluşturur. B ile gösterilen polimerine bakıldığında, serbest $-\text{NH}_2$ piklerinin zincirler arası polimerleşmeye katılmasıyla, polimer birimleri arasındaki $-\text{NH}$ bağının, $-\text{NH}-1$ için proton sinyali 10,0 ppm'de, $-\text{NH}-2$ için 7,97 ppm'de geldiği görüldü. Yapının orta kısmındaki amit grubuna baktığımızda, aromatik halkanın bir tarafında karbonil grubu, diğer tarafında $-\text{NH}$ grubu olduğu düşünüldüğünde, karbonil grubunun elektron çekici özelliğinden dolayı $-\text{NH}-1$ 'in daha düşük alanda geldiği görüldü. Polimerleşmeye katılmadığı görülen ve iki protona karşılık gelen $-\text{Ha}$, $-\text{Hb}$, $-\text{Hc}$ ve $-\text{Hd}$ protonlarının pik şiddetlerini aynı olduğu ve sırasıyla,

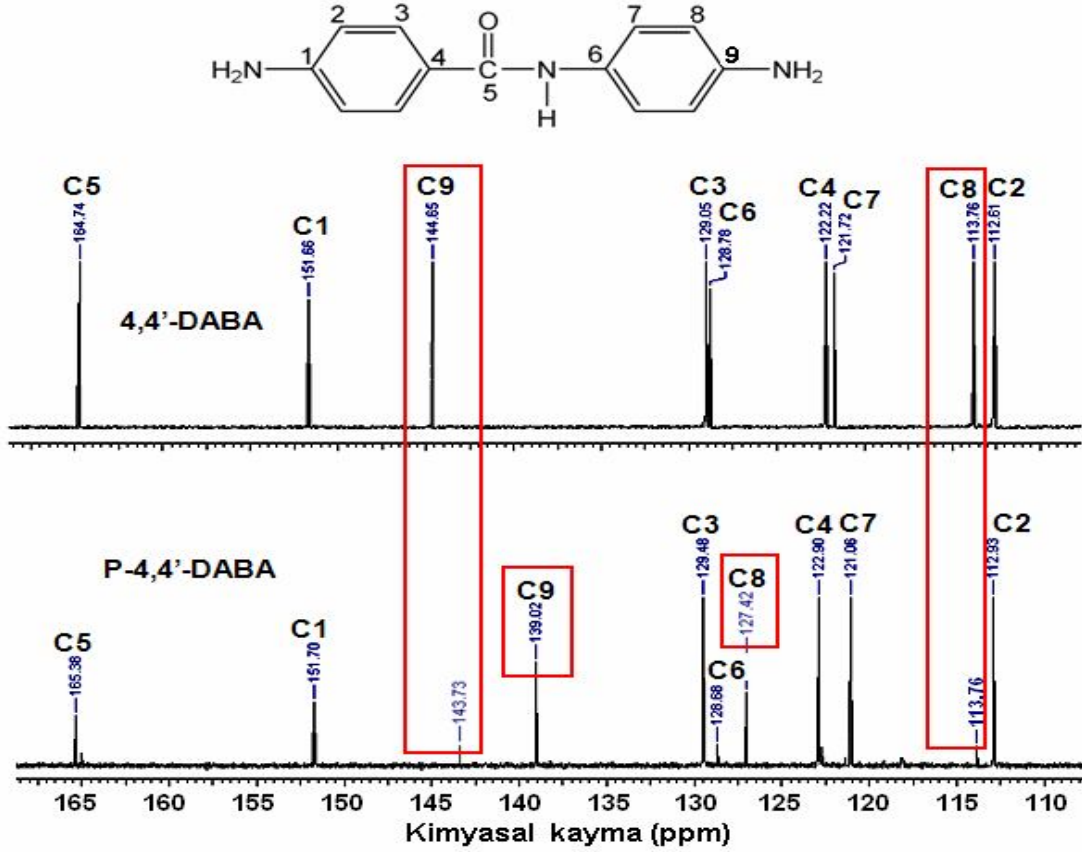
6,63 ppm'de, 7,76 ppm'de, 7,85 ppm'de, 7,33 ppm'de ikili pik şeklinde görüldü. 10,43 ve 10,35 ppm'deki proton sinyalleri ise 4,4'-DABA'ya ait amit grubu için çift bağ ile hidrojenin yer değiştirmesine bağlı olarak yapıda hem –OH hemde –NH gözlenmesine dayalı olarak gözlenmektedir.



Şekil 83. Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-4,4'-DABA'nın ¹H-NMR spektrumu.

4,4'-DABA ve P-4,4'-DABA'nın ¹³C-NMR spektrumları Şekil 84'de verilmektedir. Bileşiğin yapısına ait dokuz farklı karbon her iki spektrumda gözlenmektedir. Polimerleşmeye katılmayan C5, C1, C3, C6, C4, C7 ve C2 karbonlarına ait sinyalleri monomer için sırasıyla, 164,74, 151,66, 129,05, 128,76, 122,22, 121,72 ve 112,61 ppm olarak gözlerken, polimerinde 165,38, 151,70, 143,73 (düşük sinyal), 129,48, 128,68, 122,90, 121,06, 113,76 (düşük sinyal) ve 112,83 ppm'de görüldü. Spektrumda gözlenen pikler yukarıda yorumu yapılan ¹H-NMR ile destekli olarak C9 ile belirtilen karbona ait

amin grupları ve C8 karbonu üzerinden polimerleştiği düşünülmektedir. Ayrıca monomerinde 144,65 ppm olan amine ait karbon sinyalinin pik şiddetinin, polimerinde aynı yerde çok düşük gelmesinden C-N-C bağlanmasından kaynaklı 139,02 ppm'deki yeni bir pikden anlaşılmaktadır. Ayrıca monomerinde 113,76 ppm'de gözlenen C8 karbonu için de polimerinde aynı yerde gelen pik şiddetinin azalması C-C bağlanmasından kaynaklı 127,42 ppm'de yeni pik görüldü.



Şekil 84. 4,4'-DABA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-4,4'-DABA'nın ^{13}C -NMR spektrumları.

4.3.1.3. Diamin Polimerlerinin Ortalama Mol Kütleleri

Diaminlerin, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla elde edilen polimerlerinin ortalama mol kütlelerine ait SEC analiz sonuçları Çizelge 14'te verildi. P-2,5-DABSA, P-*o*-Tolidin, P-2,2'-DTDA ve P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA için iki fraksiyon gözlenirken, P-3,4-DABA, P-3,5-DABA ve P-4,4'-DABA için tek fraksiyon gözleendiği ve mol kütlelerinin Schiff bazı ve katalitik oksidatif Schiff bazı polimerlerine göre daha yüksek olduğu görüldü.

Çizelge 14. Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen diammin polimerlerinin SEC sonuçları

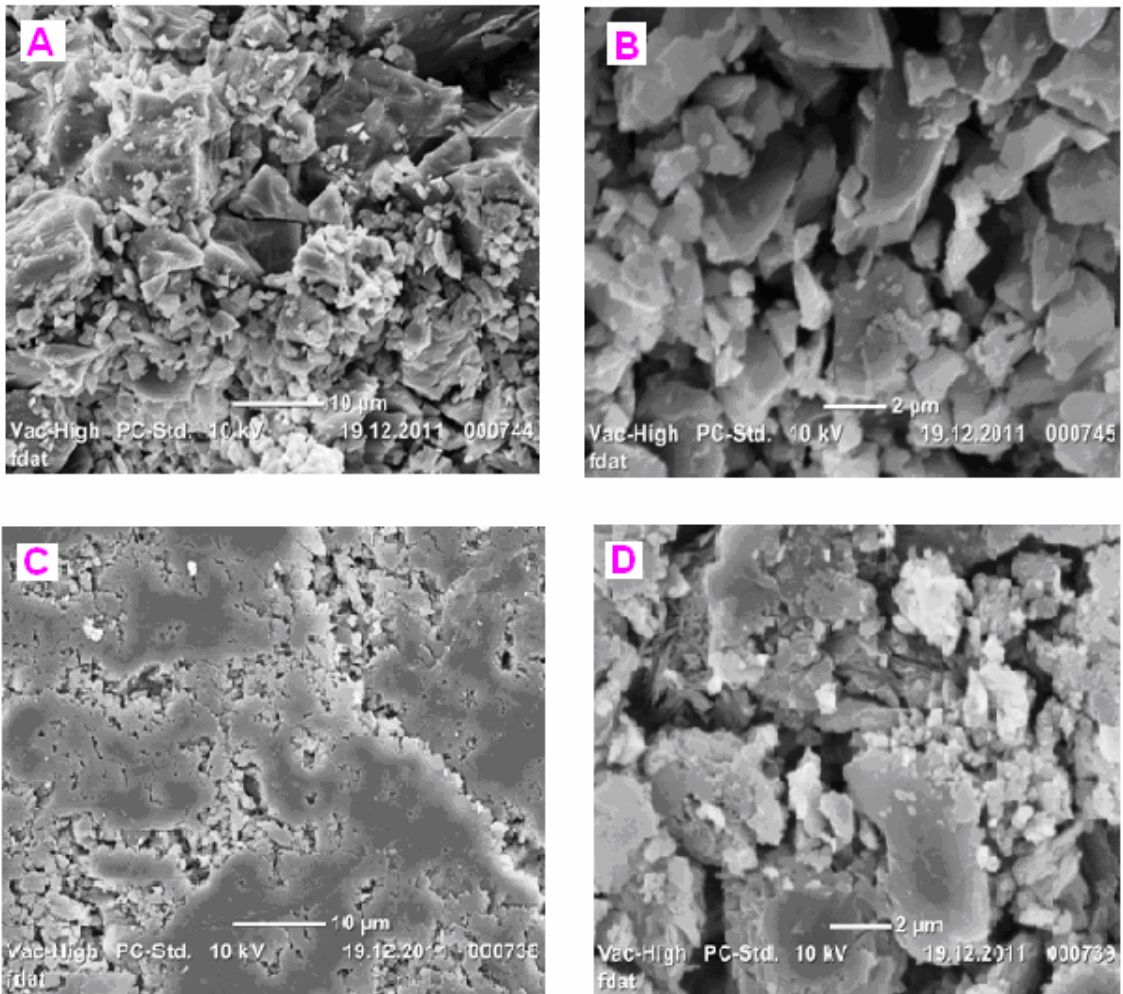
Polimerler	Total			I Fraksiyon				II Fraksiyon			
	M _w	M _n	PDI	M _w	M _n	PDI	%	M _w	M _n	PDI	%
P-2,5-DABSA	29915	25665	1,17	40200	35890	1,12	45	21500	17300	1,24	55
P- <i>o</i> -Tolidin	26675	23053	1,16	34000	29780	1,14	35	19700	16840	1,17	75
P-2,2'-DTDA	23332	15918	1,46	26500	17890	1,48	82	8900	6940	1,28	18
P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA	31560	26600	1,19	43500	38900	1,12	40	23600	18400	1,28	60
P-3,4-DABA	20065	16057	1,25	–	–	–	–	–	–	–	–
P-3,5-DABA	22100	18430	1,20	–	–	–	–	–	–	–	–
P-4,4'-DABA	28430	19380	1,47	–	–	–	–	–	–	–	–

M_n: Sayıca ortalama mol kütlesi, M_w: Ağırlıkça ortalama mol kütleri, PDI: Polidisperslik indeksi

4.3.1.4. P-3,5-DABA ile P-4,4'-DABA'nın Yüzey Morfolojisi (SEM Görüntüleri)

Farklı substitue grupları içeren diamminlerin, oksidatif polikondenzasyonla sentezlenen polimerlerinin, yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri Şekil 85'de verilmektedir.

A ve B görüntüleri, P-3,5-DABA'nın tane boyutu birbirinden farklı olan keskin yüzeylere sahip partiküllerden oluştuğunu göstermektedir. C ve D görüntülerinde ise P-4,4'-DABA'nın kısmen süngerimsi morfolojiye, kısmense süngerimsi yapıyı oluşturan parçacıkların birbirine yapışarak oluşturduğu düz yüzeylere sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 85. Oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen diammin polimerlerinden, P-3,5-DABA (A ve B) ve P-4,4'-DABA (C ve D)'nin SEM görüntüleri.

4.3.2. Diaminler ve Polimerlerinin Çözünme Durumu

Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen polimerlerinin, çözünme durumları Çizelge 15’de verilmektedir.

Gri ve krem renkli diaminler ve koyu kahve, siyah renkli polimerlerinin çözünme testleri, oda sıcaklığında, deney tüplerine 1 mg örnek ve 1 mL çözücü koyularak gerçekleştirildi. Genel olarak polimerler, DMF ve DMSO’da iyi çözünürken, THF’de kısmen çözüldüğü görüldü.

Çizelge 15. Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin çözünme testi (1mg/1mL)

Maddeler	Asetonitril	Aseton	Diklormetan	Toluen	Nitrobenzen	Kloroform	n-Hekzan	THF	DMSO	DMF
2,5-DABSA	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+
P-2,5-DABSA	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+
<i>o</i> -Tolidin	–	–	⊥	⊥	+	+	–	+	+	+
P- <i>o</i> -Tolidin	⊥	⊥	+	+	+	+	–	+	+	+
2,2'-DTDA	+	+	+	+	+	+	–	+	+	+
P-2,2'-DTDA	⊥	+	+	+	+	+	–	+	+	+
4,4'-DA-2,2'-BFDSA	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+
P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+
3,4-DABA	⊥	+	+	–	–	–	–	⊥	+	+
P-3,4-DABA	–	–	–	–	–	–	–	⊥	+	+
3,5-DABA	–	⊥	⊥	–	–	–	–	⊥	+	+
P-3,5-DABA	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+
4,4'-DABA	⊥	⊥	–	–	⊥	–	–	+	+	+
P-4,4'-DABA	–	–	–	–	–	–	–	–	+	+

THF: Tetrahidrofur, DMSO: Dimetilsülfoksit, DMF: Dimetilformamit

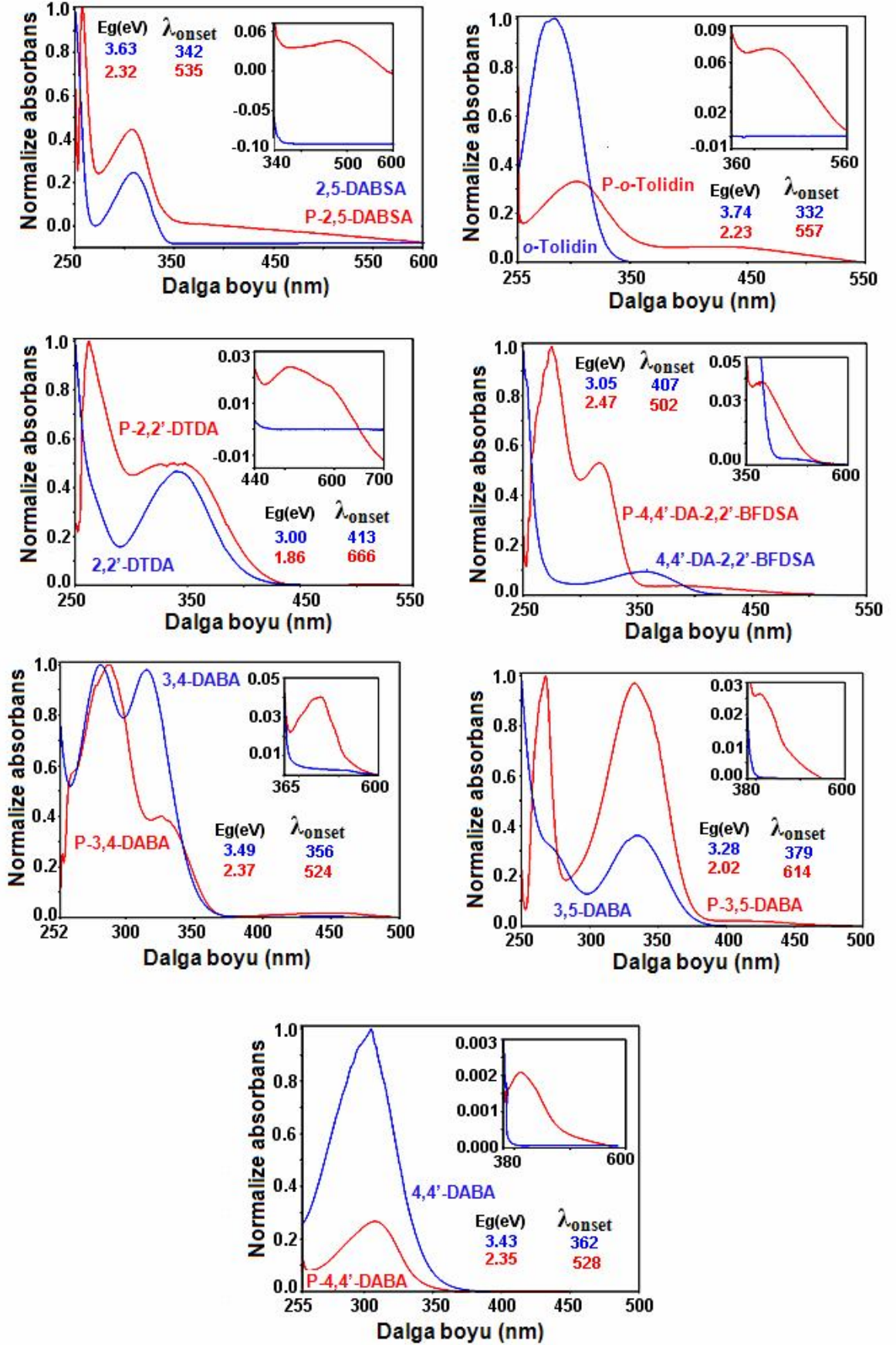
+: Çözünür, –: Çözünmez, ⊥: kısmen çözünür

4.3.3. Optiksel Özellikler

4.3.3.1. UV-vis Analizleri

Şekil 86’da daiminler ve polimerlerinin çakıştırılmış normalize absorpsiyon spektrumları verilmektedir. Poliaminlerdeki $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişlerine ait pikler, 360-600 nm arasında bu bölge açıldığında rahatlıkla görülmektedir. Normalizasyon işlemi λ_{onset} değerinin hesaplanmasında maksimum dalga boyu ve absorpsiyon sırtının daha iyi görülmesi için yapıldı. Normalizasyon işleminde maksimum absorbans 1,0 olarak ayarlandı. Buna göre λ_{onset} ve optik band boşluğu (E_g) değerleri spektrumların üzerinde gösterilmektedir.

Spektrumlar incelendiğinde diaminlere göre, sulu asidik veya sulu bazik ortamda sentezlenen polimerlerinin daha düşük band boşluğuna sahip oldukları görülür. Band boşluğundaki düşme artan konjugasyonun göstergesidir. Ancak polimerlerde absorpsiyon sırt bölgesinde düşük şiddetli absorpsiyon gözlenmesi bu elektronik geçişin düşük oranda olduğunu gösterir.

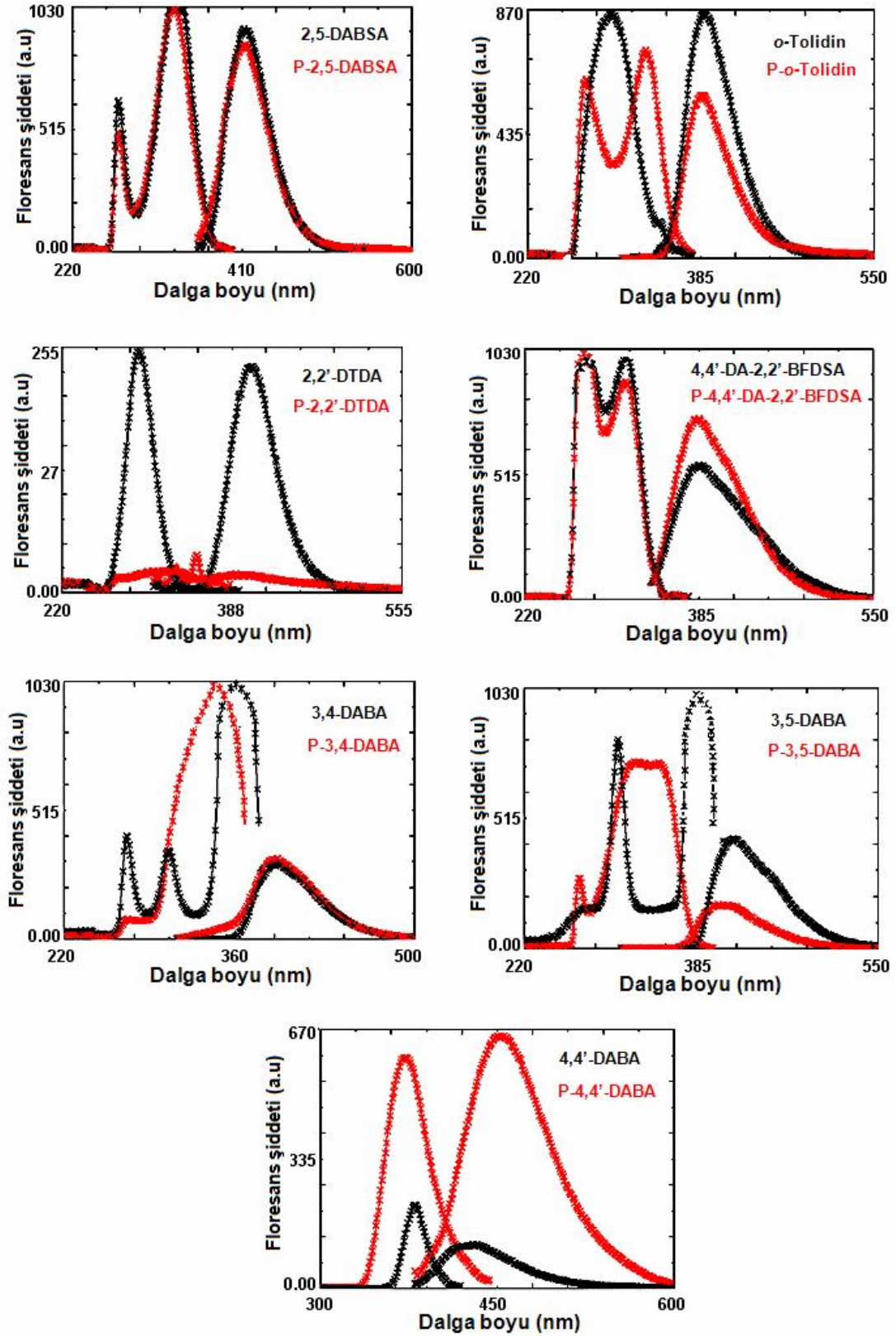


Şekil 86. Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin UV-vis spektrumu.

4.3.3.2. Floresans Analizleri

Diaminler ve sulu ortamdaki polimerlerinin, DMF'deki çözeltilerinin floresans spektrumlarında siyah ile gösterilen pikler diaminlere, kırmızı ile gösterilen pikler ise onun polimerine ait olup, spektrumun solunda uyarım pikleri, sağında ise ışımaya pikleri çakışık olarak Şekil 87'de verilmektedir. Yapılan tüm analizlerde ışımaya ve uyarım silit aralığı 5 nm olarak ayarlandı.

Diamin ve polimerlerine ait floresans spektrumlarından hesaplanan değerler Çizelge 16'da verilmektedir. Çizelgeye göre, diamin ve polimerine ait, görünür bölgedeki ışımaya piklerinin maksimum dalga boylarındaki [$\lambda_{\max (Em)}$] kaymalara bakarak ışığın rengini, ışımaya piklerine ait şiddet [I_{Em}] değerlerine bakarak maddenin ışımaya şiddeti belirlenir. Çizelgeye göre, diaminlerin ve polimerlerinin DMF'deki çözeltilerinin floresans spektrumlarında, 300-350 nm'lik uyarım dalga boyu (mor ışık) ile uyarıldığında, 357-453 nm aralığında mavi renkli ışımaya yapan tek bir pik şeklinde gelmesi floresans özelliklerinin benzer olduğunu gösterir. Işıma şiddetine bakıldığı zaman 2,5-DABSA ve *o*-tolidin ile bunların polimerlerinin daha iyi olduğu çizelge 16'da görülmektedir.



Şekil 87. Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin ,DMF’deki çözeltilerinin floresans spektrumları (Slit aralığı: 5 nm, polimer kons.: 100 mg L⁻¹).

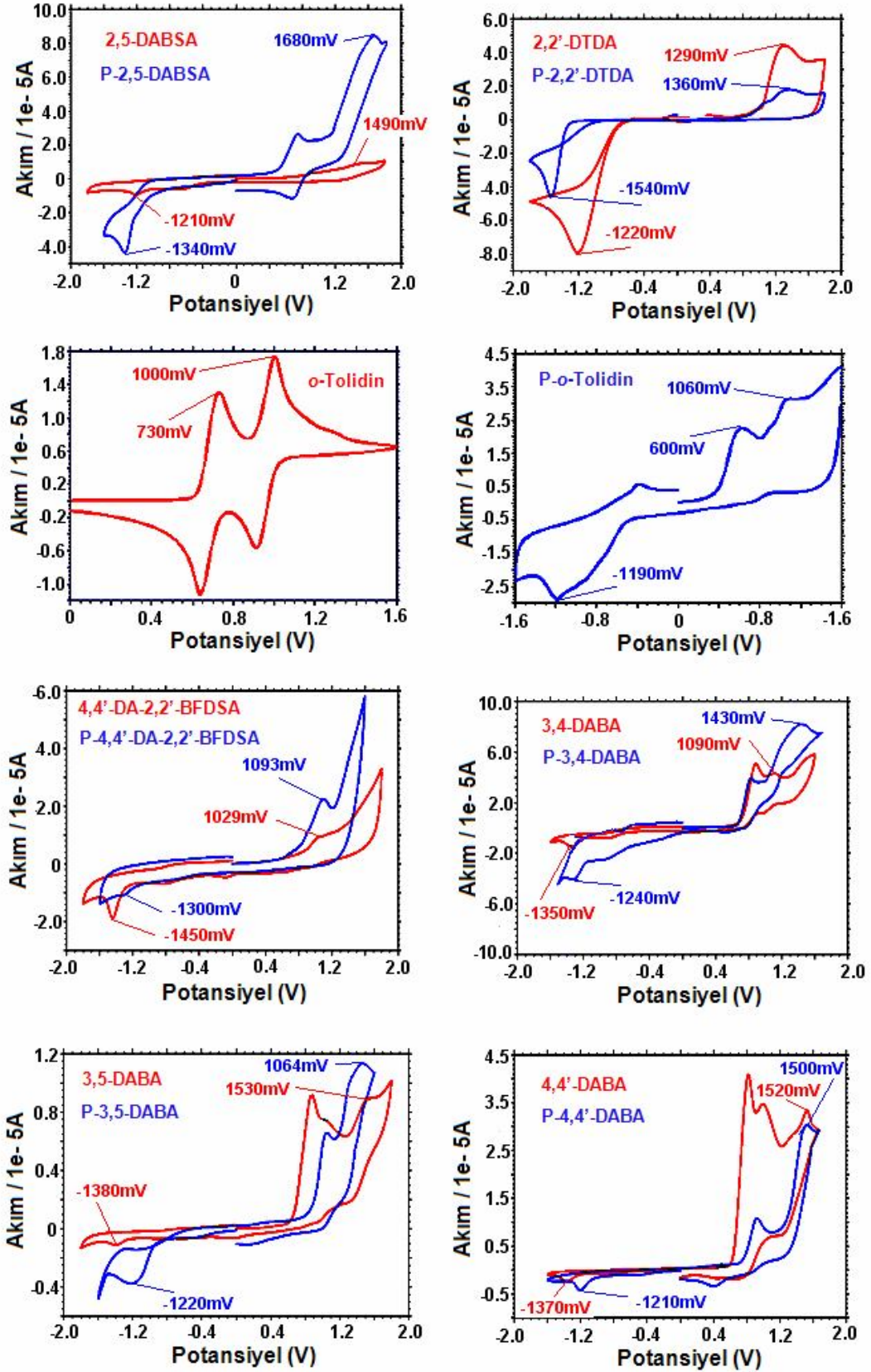
Çizelge 16. Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin DMF'deki çözeltilerinin uyarım, ışıma ve floresans şiddeti değerleri

Maddeler	λ_{Ex}	λ_{Em}	$\lambda_{max (Ex)}$	$\lambda_{max (Em)}$	I_{Ex}	I_{Em}	FWHM
2,5-DABSA	350	413	335	413	1020	943	60
P-2,5-DABSA	350	413	333	413	1020	870	60
<i>o</i> -Tolidin	300	387	299	387	857	852	66
P- <i>o</i> -Tolidin	300	387	332	387	730	570	49
2,2'-DTDA	300	405	296	405	249	236	51
P-2,2'-DTDA	300	405	265-331	357-479	17	20	-
4,4'-DA-2,2'-BFDSA	310	390	307	390	147	137	85
P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA	310	385	326	385	225	190	85
3,4-DABA	300	388	360	388	1020	309	54
P-3,4-DABA	300	388	332	388	1020	309	54
3,5-DABA	310	416	387	416	828	434	46
P-3,5-DABA	310	406	334	406	724	171	66
4,4'-DABA	310	427	380	427	215	109	88
P-4,4'-DABA	310	453	372	453	596	653	90

λ_{Ex} : uyarım dalga boyu (nm), λ_{Em} : ışıma dalga boyu (nm), $\lambda_{max (Ex)}$: maksimum uyarım dalga boyu (nm), $\lambda_{max (Em)}$: maksimum ışıma dalga boyu (nm), I_{Ex} : uyarım ışık şiddeti, I_{Em} : ışıma şiddeti, FWHM: yarı dalga pik potansiyeli.

4.3.4. Elektrokimyasal Özellikler

Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon metoduyla sentezlenen polimerlerinin, döngüsel voltamogramlarına ait yükseltgenme-indirgenme pik potansiyelleri Şekil 88’de çakışık olarak verilmektedir. Diaminlerin ve polimerlerinin CV’leri, camsı karbon elektrot (GCE) kullanılarak alındı. Çözücü olarak, TBAPF₆’nın asetonitrildeki çözeltisi kullanıldı. Ancak polimerler bu çözücüde çözünmediği için MeCN-DMSO karışımı kullanıldı. Spektrumda gözlenen yükseltgenme pikleri, serbest haldeki –NH₂ grubunun polaron yapı (.+NH-) oluşturmak üzere yükseltgenmesine ait olup, literatürle uyumludur (Seo ve diğ., 1966). Şekil 88’e bakıldığında, 2,5-DABSA ve P-2,5-DABSA’ya ait voltamogramda sırasıyla, yükseltgenme pik potansiyeli değerinin, 1490 mV’dan 1680 mV’a, indirgenme pik potansiyeli değerinin, -1210 mV’dan -1340 mV’a; 2,2’-DTDA ve P-2,2’-DTDA için yükseltgenme pik potansiyeli değerinin, 1290 mV’dan 1360 mV’a, indirgenme pik potansiyeli değerinin -1220 mV’dan -1540 mV’a; 4,4’-DA-2,2’-BFDSA ve P-4,4’-DA-2,2’-BFDSA için yükseltgenme pik potansiyeli değerinin, 1029 mV’dan 1093 mV’a, indirgenme pik potansiyeli değerinin, -1450 mV’dan -1300 mV’a; 3,4-DABA ve P-3,4-DABA için, yükseltgenme pik potansiyeli değerinin, 1090 mV’dan 1430 mV’a, indirgenme pik potansiyeli değerinin, -1350 mV’dan -1240 mV’a; 3,5-DABA ve P-3,5-DABA için, yükseltgenme pik potansiyeli değerinin, 1530 mV’dan 1064 mV’a, indirgenme pik potansiyeli değerinin, -1380 mV’dan -1220 mV’a; 4,4’-DABA ve P-4,4’-DABA için, yükseltgenme pik potansiyeli değerinin, 1520 mV’dan 1500 mV’a, indirgenme pik potansiyeli değerinin, -1370 mV’dan -1210 mV’a değişmesi verilmektedir. Bu değerler daha önce verilen eşitlik (3.1), (3.2), (3.3)’e göre hesaplanarak elektrokimyasal band boşluğu (E’g) bulunmuştur ve UV-vis spektrumundan hesaplanan optik band boşluğu (Eg) değerleri ile Çizelge 17’de verilmektedir.



Şekil 88. Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin CV grafikleri. Tarama hızı: 200 mV s^{-1} , destek elektrolit: TBAPF₆

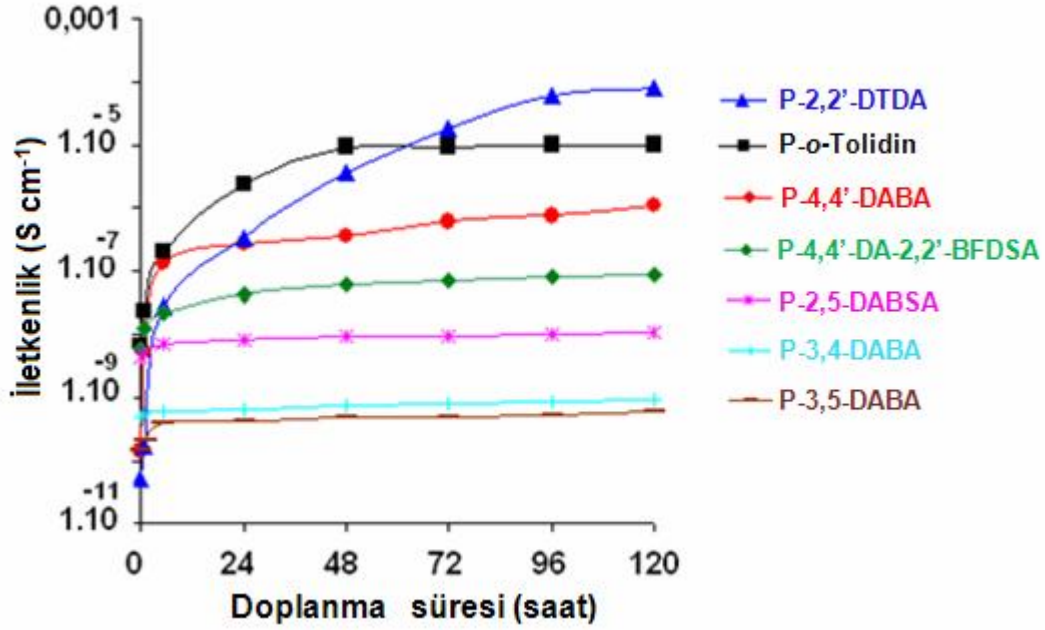
Çizelge 17. Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin optiksel ve elektrokimyasal analiz sonuçları

Maddeler	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$E'g$	Eg
2,5-DABSA	-5,86	-3,18	2,68	3,63
P-2,5-DABSA	-6,07	-3,05	3,02	2,32
<i>o</i> -Toldin	-	-	-	3,74
P- <i>o</i> -Tolidin	-	-	-	2,23
2,2'-DTDA	-5,68	-3,17	2,51	3,00
P-2,2'-DTDA	-5,75	-2,85	2,93	1,86
4,4'-DA-2,2'-BFDSA	-5,42	-2,94	2,48	3,05
P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA	-5,48	-3,09	2,39	2,47
3,4-DABA	-5,48	-3,04	2,44	3,49
P-3,4-DABA	-5,82	-3,15	2,67	2,37
3,5-DABA	-5,92	-3,01	2,91	3,28
P-3,5-DABA	-6,03	-3,17	2,86	2,02
4,4'-DABA	-5,91	-3,02	2,89	3,43
P-4,4'-DABA	-5,89	-3,18	2,71	2,35

HOMO: yüksek enerji seviyesi, LUMO: düşük enerji seviyesi,
 $E'g$: Elektrokimyasal band boşluğu (eV), Eg : Optik band boşluğu (eV),

4.3.5. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen diamin polimerlerinin, pelet haline getirildikten sonra, ölçülen iletkenlik değerlerinin zamana karşı çizilen grafiği Şekil 89'da verildi. Saf halde ölçümü yapılan polimerler daha sonra bir desikatörde iyot buharına maruz bırakılarak doplama ile iletkenliklerindeki değişimi belli zaman aralıklarında tekrar ölçüldü. Şekil 89'a bakıldığında, 120 saat doplama sonrasında P-2,2'-DTDA, P-*o*-Tolidin ve P-4,4'-DABA'nın diğer polimerlere göre daha çok iletkenlik artışına sahip olduğu görüldü.



Şekil 89. Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen diamin polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik grafikleri.

Çizelge 18'de belli zaman aralıklarında ölçümü yapılan polimerlerin iletkenlik değerleri 10^{-11} S cm^{-1} düzeyinde verilmektedir. P-2,2'-DTDA ve P-4,4'-DABA'nın iletkenlik değerinin diğerlerine göre iyi olmasının nedeni, P-2,2'-DTDA'nin yapısında bulunan kükürt grupları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftinin konjugasyona katılması ve konjuge yapı boyunca iletkenlik artışının olmasıdır. 4,4'-DABA'nın ise tautomerik yapısından dolayı, imin formunun daha kararlı olduğunu amit yapısına ait, karbonil pikinin yerine imin yapısının gözlenmesi ile konjugasyonun sağlanmasından dolayı iletkenliğin arttığı düşünülebilir. Yine konjuge yapıya sahip P-o-Tolidinin iletkenliğinin iyi olması, yapısındaki metil gruplarının halkaya elektron salarak elektron yoğunluğunu artırmasıyla, rezonans yapı aracılığıyla amin azotuna taşınan elektronlar, azot üzerindeki elektron yoğunluğunun artışına neden olur. Amin azotu üzerindeki elektron yoğunluğu doplama reaksiyonunun verimini artıran bir etkidir. Doplama işleminde polimer yapısında elektron salıcı amin azotları ile elektron çekici iyodun koordinasyona geçerek polimer zincirinde (amin azotu üzerinde) radikalik kation (polaron) yapısının oluşumunu sağlamaktadır. Oluşan bu polaron yapısıyla meydana gelen elektron boşluğu zincir boyunca elektron akışını kolaylaştırmakta, bu da elektriksel iletkenlikte artışa sebep olmaktadır. Yüksek elektron yoğunluğu polimerin iyotla daha fazla koordinasyona geçmesini sağlar, bu da sonuç olarak daha yüksek düzeyde iletkenlik artışına sebep olur. Oysa yapısında sülfonik

asit ve karboksilik asit grupları bulunduran P-2,5-DABSA, P-4,4'-DA-2,2'-DABSA, 3,4-DABA ve 3,5-DABA'nın iletkenliği düşüktür. Çünkü bu gruplar halkadan elektron çektikleri için halkanın elektron yoğunluğunu azaltır ve elektron yoğunluğu azalan halka amin azotunun elektron yoğunluğunu azaltarak iyotla koordinasyona geçişi polaron yapı oluşumunu azalttığı için iletkenlik azalır.

Çizelge 18. Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen diamin polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değerleri

Zaman (h)	İletkenlik ($\times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$)						
	P-2,5 DAB SA	P- <i>o</i> - Tolidin	P-2,2'- 'DTDA	P-4,4'-DA-2,2' -BFDSA	P-3,4- DABA	P-3,5- DABA	P-4,4'- DABA
0	412	671	5	581	49	14	15
1	500	2381	17	1272	56	21	536
5	714	20704	2653	2222	61	39	13123
24	833	233100	33333	4167	67	44	27778
48	909	934579	359712	5882	72	48	37313
72	952	952381	1754390	7143	82	50	58824
96	1000	980392	5882350	8333	85	53	76923
120	1111	988142	8333330	8771	90	59	104275

4.3.6. Isısal Analiz

4.3.6.1. Diaminler ve polimerlerinin TG-DTA Analizi

Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen polimerlerinin, TG-DTG-DTA termogramları Şekil 90'da yan yana verilmekte olup, analiz sonuçları Çizelge 19'de gösterilmektedir. Monomer ve polimerlerinin T_{20} ve T_{50} sıcaklıkları, TG eğrilerinden; T_{on} sıcaklıkları ve bozunma basamak sayıları, TG'nin türevi olan DTG eğrilerinden yararlanılarak belirlenmiştir. DTG eğrilerindeki pik değerleri maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{max}) değerlerini ifade etmektedir. DTA eğrilerine göre ise, ekzotermik ve endotermik olan pikler belirlenmiştir.

4.3.6.1.1. 2,5-DABSA ile P-2,5-DABSA'nın TG-DTA Analizi

Çizelge 19 incelendiğinde, 2,5-DABSA ile P-2,5-DABSA'nın T_{on} sıcaklıklarının sırasıyla 301 ve 275 °C olduğu görülmektedir. Monomerin T_{20} ve T_{50} sıcaklıkları 321 ve 507 °C iken, polimerin 321 ve 841 °C'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 20, polimerde % 7 olarak hesaplandı. Şekil 90'daki DTG eğrisine göre, monomer termal olarak keskin bir pik olarak gözlenen tek basamakta bozunmakta ve maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değeri $T_{mak1} = 317$ °C olmaktadır. Polimeri ise, birincisi küçük ikinci keskin ve üçüncüsü birbirine çok yakın bir pik olarak üç basamakta bozunduğu $T_{mak1} = 189$ °C, $T_{mak2} = 288$ °C ve $T_{mak3} = 853$ °C'dir. DTA eğrisinde monomer 316 °C'de, polimeri için 288 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi.

4.3.6.1.2. o-tolidin ile P-o-tolidin'nin TG-DTA Analizi

Çizelge 19 incelendiğinde, o-tolidin ile P-o-tolidin'in T_{on} sıcaklıklarının sırasıyla 232 ve 244 °C olduğu görülmektedir. Monomerin T_{20} ve T_{50} sıcaklıkları 229 ve 253 °C iken, polimerin 334 ve 870 °C'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı polimerde % 43 iken, monomerinde 273 °C'de maddenin tamamı bozunmaktadır. Şekil 90'daki DTG eğrisine göre, monomer termal olarak tek basamakta bozunmakta ve maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değeri $T_{mak} = 258$ °C'dir. Polimeri üç basamakta bozunduğu $T_{mak1} = 278$ °C, $T_{mak2} = 449$ °C ve $T_{mak3} = 879$ °C'dir. DTA eğrisinde monomer 129 °C'de, polimeri için 224 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi.

4.3.6.1.3. 2,2'-DTDA ile P-2,2'-DTDA'nın TG-DTA Analizi

Çizelge 19 incelendiğinde, 2,2'-DTDA ile P-2,2'-DTDA'nın T_{on} sıcaklıklarının sırasıyla 247 ve 235 °C olduğu görülmektedir. Monomerin T_{20} ve T_{50} sıcaklıkları 256 ve 279 °C iken, polimeri için 247 ve 281 °C'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 6, polimerde % 12 olarak hesaplandı. Şekil 90'daki DTG eğrisine göre, hem monomeri hemde polimeri termal olarak tek basamakta bozunmakta ve maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değerleri sırasıyla $T_{mak} = 281$ ve $T_{mak} = 266$ °C'dir. DTA eğrisinde monomer 92 °C'de, polimeri için 289 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi.

4.3.6.1.4. 4,4'-DA-2,2'-BFDSA ile P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA'nın TG-DTA Analizi

Çizelge 19 incelendiğinde, 4,4'-DA-2,2'-BFDSA ile P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA'nın T_{on} sıcaklıklarının sırasıyla 394 ve 477 °C olduğu görülmektedir. T_{20} sıcaklığının monomer için 409 °C iken, % 50 kütle kaybına kadar muhtemelen maddenin tamamı bozunduğu için monomerin T_{50} sıcaklığının bulunmadığı görülmektedir. Polimeri için ise, T_{20} ve T_{50}

sıcaklığı 508 ve 853 °C olarak belirlendi. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 34, polimerde % 32 olarak hesaplandı. Şekil 90'daki DTG eğrilerine göre, monomer termal olarak tek basamakta bozunmakta ve maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değeri $T_{mak} = 407$ °C'dir. Polimerin iki basamakta bozunduğu $T_{mak1} = 491$ °C ve $T_{mak2} = 895$ °C'dir. DTA eğrisinde monomer için 86 ve 414 °C'de, polimer için 89 ve 496 °C'de endotermik iki pik gözlemlendi. Hem monomeri hemde polimeri için DTG eğrisinde gözlenen 34-143 °C arasında % 10'luk kütle kaybının nedeni yapıda kalan nem olabilir.

4.3.6.1.5. 3,4-DABA ile P-3,4-DABA'nın TG-DTA Analizi

Çizelge 19 incelendiğinde, 3,4-DABA ile P-3,4-DABA'nın T_{on} sıcaklıkları sırasıyla 217 ve 207 °C olduğu görülmektedir. Monomer için T_{20} ve T_{50} sıcaklıkları 221, 228 °C iken, polimeri için 773 ve 888 °C'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 4, polimerde % 2 olarak hesaplandı. Şekil 90'daki DTG eğrisine göre, monomer termal olarak tek basamakta bozunmakta ve maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değeri $T_{mak} = 225$ °C'dir. Polimerin iki basamakta bozunduğu $T_{mak1} = 222$ °C ve $T_{mak2} = 951$ °C'dir. DTA eğrisinde monomer için 216 °C'de, polimer için 754 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi.

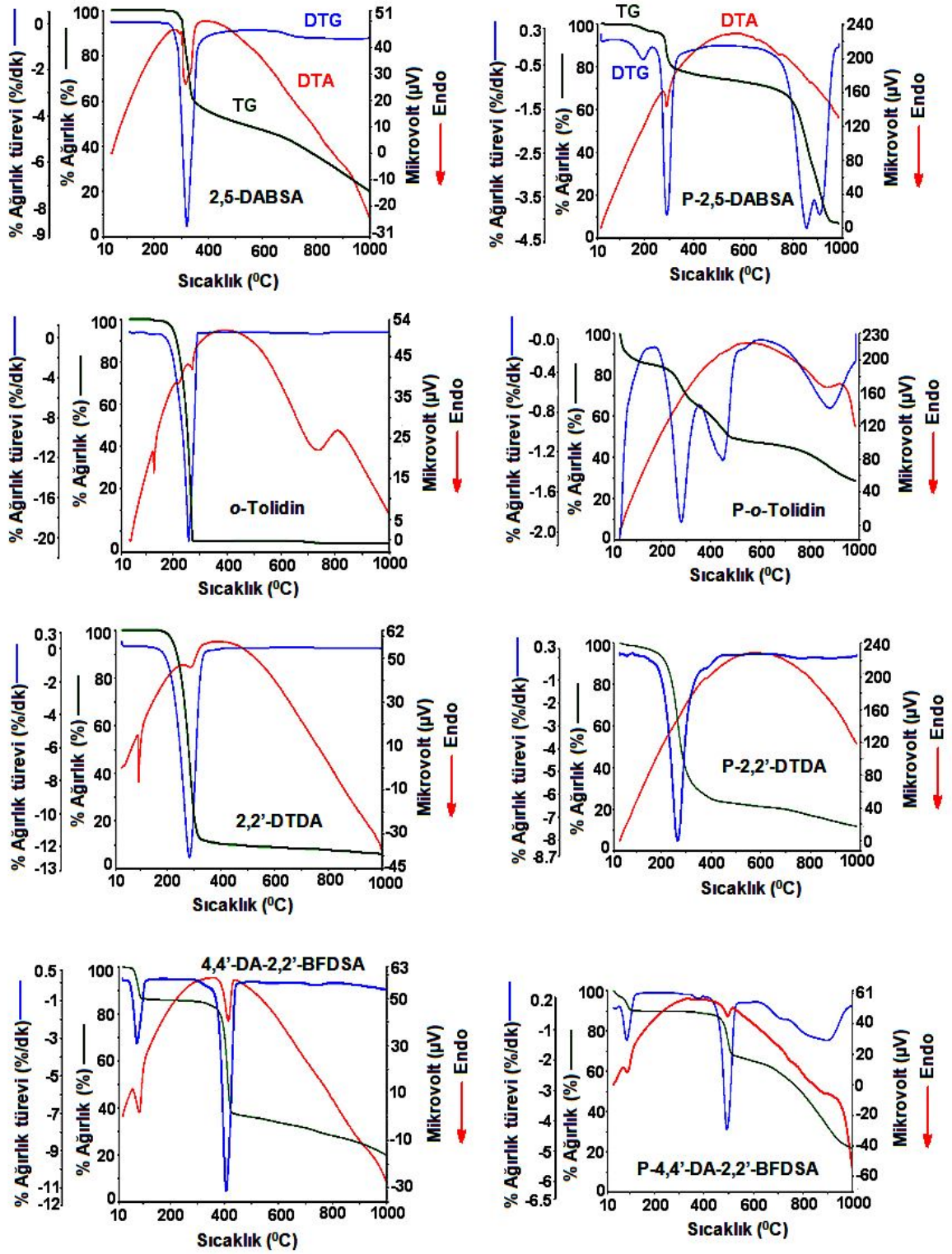
4.3.6.1.6. 3,5-DABA ile P-3,5-DABA'nın TG-DTA Analizi

Çizelge 19 incelendiğinde, 3,5-DABA ile P-3,5-DABA'nın T_{on} sıcaklıklarının sırasıyla 229 ve 239 °C olduğu görülmektedir. Monomer için T_{20} ve T_{50} sıcaklıklarının 343 ve 957 °C iken, polimeri için 264 ve 887 °C'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 48, polimerde % 17 olarak hesaplandı. Şekil 90'daki DTG eğrilerine göre, monomer termal olarak iki basamakta bozunmakta ve maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değeri $T_{mak1} = 250$ °C ve $T_{mak2} = 479$ °C'dir. Polimerin üç basamakta bozunduğu $T_{mak1} = 177$ °C, $T_{mak2} = 253$ °C ve $T_{mak3} = 938$ °C'dir. DTA eğrisinde monomer için 238 °C'de, polimer için 261 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi.

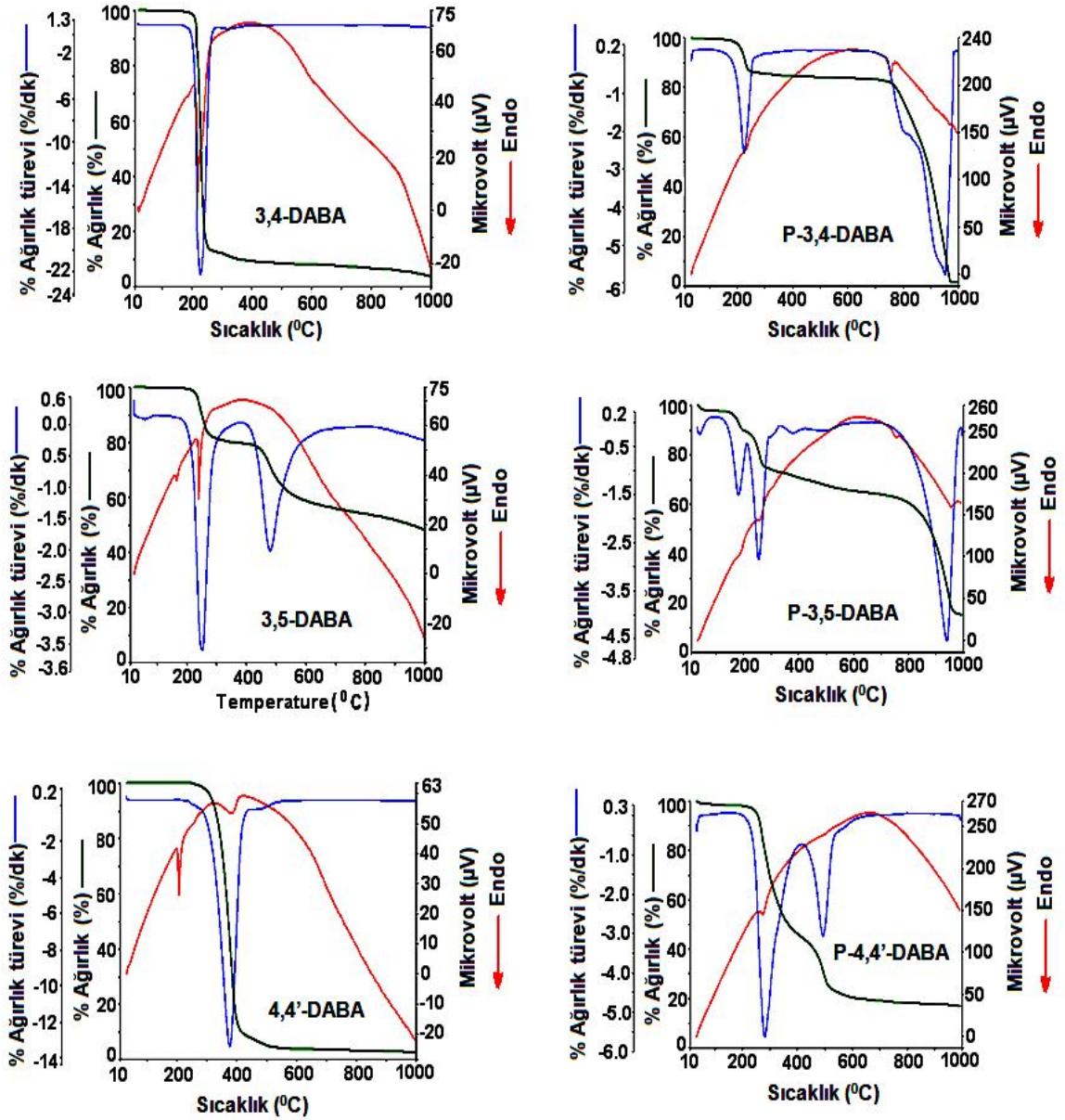
4.3.6.1.7. 4,4'-DABA ve P-4,4'-DABA'nın TG-DTA Analizi

Çizelge 19 incelendiğinde, 4,4'-DABA ve P-4,4'-DABA'nın T_{on} sıcaklıklarının sırasıyla 340 ve 251 °C olduğu görülmektedir. Monomer için T_{20} ve T_{50} sıcaklıklarının 348, 369 °C iken, polimeri için 281 ve 375 °C'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 2, polimerde % 18 olarak hesaplandı. Şekil 90'daki DTG eğrilerine göre, monomer termal olarak tek basamakta bozunmakta ve maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değeri $T_{mak} = 376$ °C'dir. Polimerin iki basamakta bozunduğu $T_{mak1} = 280$ °C ve $T_{mak2} =$

493 °C'dir. DTA eğrisinde monomer için 204 ve 384 °C'de iki, polimerinde ise 275 °C'de bir tane endotermik pik gözlemlendi.



Şekil 90.

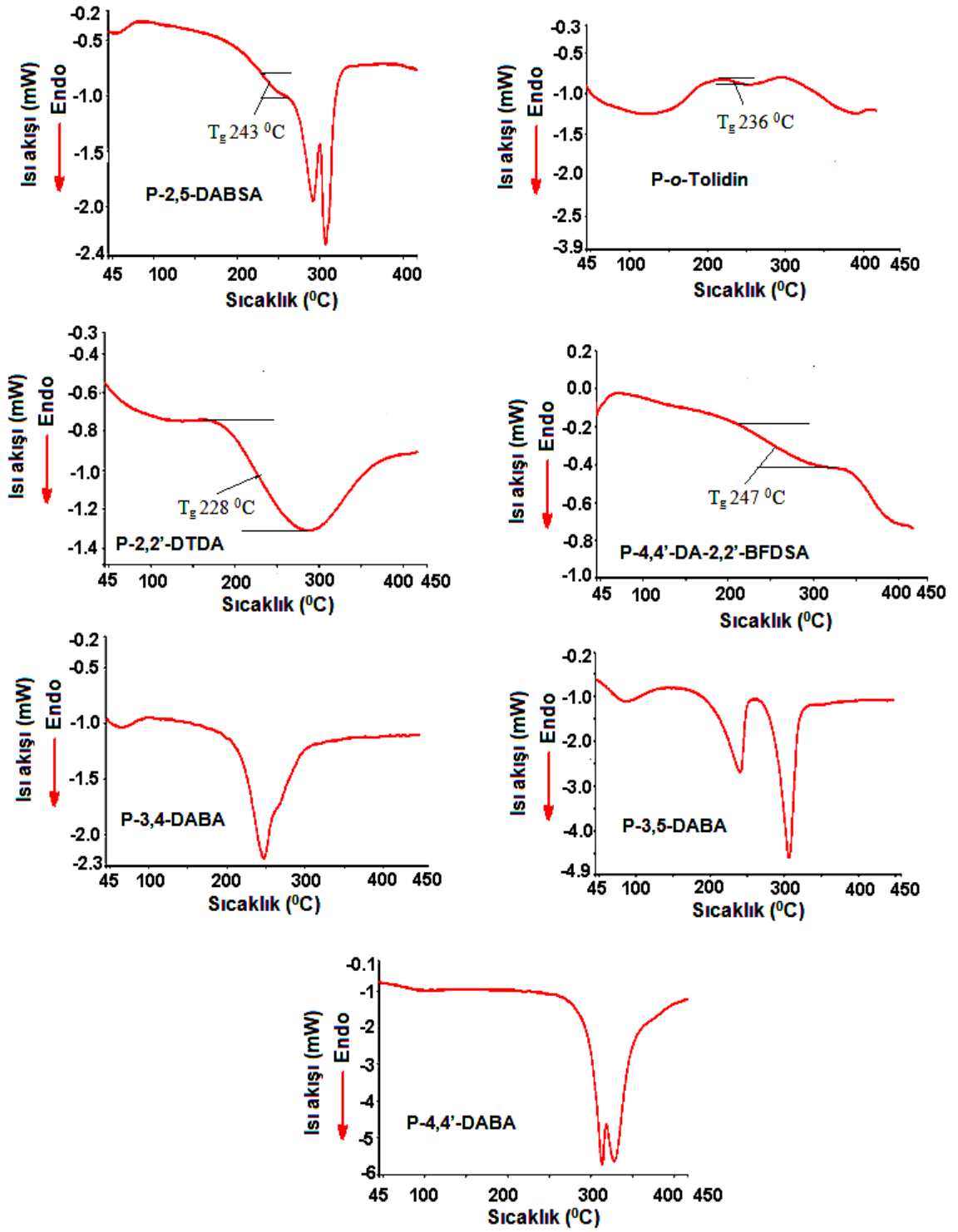


Şekil 90. Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin TG, DTG ve DTA termogramları.

Diamin polimerlerine ait, ısıl analiz ve DSC ölçümleri Çizelge 19'de verildi. Çizelgeye göre, diaminlerin hesaplanan T_{on} sıcaklıklarının 4,4'-DA-2,2'-BFDSA > 4,4'-DABA > 2,5-DABSA > 2,2'-DTDA > *o*-Tolidin > 3,5-DABA > 3,4-DABA şeklinde sıralandığı görülür. Bu sıralamaya göre en kararsız diamin 3,4-DABA'dır. Polimerlerin T_{on} sıcaklıklarına göre 4,4'-DA-2,2'-BFDSA > 2,5-DABSA > 4,4'-DABA > *o*-Tolidin > 2,2'-DTDA > 3,5-DABA > 3,4-DABA şeklinde sıralandığı görülmektedir. Buna göre en kararlı diamin ve polimerin 4,4'-DA-2,2'-BFDSA olduğu görüldü.

4.3.6.2. Diamin Polimerlerinin DSC Analizi

Sentezlenen diamin polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) ve bu geçiş esnasındaki özısı değişiminin (ΔC_p) belirlenmesi için 30-400 °C aralığında alınan DSC termogramları Şekil 91’de verilmekte olup, termogramlardan ölçülen değerleri Çizelge 19’da gösterildi. Çizelgede; diaminlerin, oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin ilk bozunma sıcaklıkları (T_{on}) ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) polimerin türüne göre karşılaştırıldığı zaman hesaplanan camsı geçiş sıcaklıkları beklenildiği gibi ilk bozunma sıcaklığının altında çıkmıştır. Şekil 91’deki DSC eğrilerinden polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA > 2,5-DABSA > P-*o*-tolidin > P-2,2'-DTDA şeklinde sıralandığı görülmektedir. P-3,4-DABA, P-3,5-DABA ve P-4,4'-DABA için belirgin bir yumuşama sıcaklığı gözlenmedi. P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA’nın camsı geçiş sıcaklığının P-2,5-DABSA’a göre yüksek olmasının nedeni; P-2,5-DABSA’nın yapısında bir tane, P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA’nın yapısında iki tane sülfonik asit grubunun olmasından dolayı sülfon gruplarının zincir esnekliğini azaltıcı etkisidir. Çizelgeye bakıldığında, ilk bozunma sıcaklığının diğer polimerlere göre yüksek olduğuda görülmektedir. Sülfon gruplarının yanı sıra yapıdaki amit grupları da aynı etkiyi gösterdiğinden dolayı P-4,4'-DABA’nın yapısındaki amit grubunun olması zincir esnekliğini azaltıcı etkisinden dolayı polimerin camsı geçiş sıcaklığını artırır. Ayrıca yumuşama sıcaklığının yüksek oluşu mol kütesinin yüksek oluşunu ifade eder (Saçak M., Polimer Kimyası s 81).



Şekil 91. Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen diamin polimerlerinin DSC termogramları.

Çizelge 19. Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen polimerlerinin ısısal analiz sonuçları

Maddeler	T _{on} (°C)	T _{mak} (°C)	T ₂₀ (°C)	T ₅₀ (°C)	Kalıntı (%)	DTA Exo/Endo	DSC T _g (°C)/ΔC _p (J/g °C)
2,5-DABSA	301	317	321	507	20	— / 316	
P-2,5-DABSA	275	189, 288, 853	321	841	7	— / 288	243 / 0,086
<i>o</i> -Toldin	232	258	229	253	—	— / 129, 224	
P- <i>o</i> - Tolidin	244	278, 449, 879	334	870	43	— / —	236 / 0,043
2,2'-DTDA	247	281	256	279	6	— / 92, 289	
P-2,2'-DTDA	235	266	247	281	12	— / —	228 / 0,391
4,4'-DA-2,2'-BFDSA	394	407	409	—	34	— / 86, 414	
P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA	477	491, 895	508	853	32	— / 89, 496	247 / 0,197
3,4-DABA	217	225	221	228	4	— / 216	
P-3,4-DABA	207	222, 951	773	888	2	— / 754	—
3,5-DABA	229	250, 479	343	957	48	— / 238	
P-3,5-DABA	239	177, 253, 938	264	887	17	— / 261	—
4,4'-DABA	340	376	348	369	2	— / 204, 384	
P-4,4'-DABA	251	280, 493	281	375	18	— / 275	—

T_{on}: İlk bozunma sıcaklığı, T_{mak}: Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık, T₂₀: % 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık, T₅₀: % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık, DTA: Diferansiyel Termal Analiz, DSC: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri, T_g: yumuşama sıcaklığı, ΔC_p: özısı değişimi

BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, oksidatif polikondenzasyon yöntemi kullanılarak, aldehit ve daiminden elde edilen Schiff bazlarının, sulu bazik ortamda sentezi, yine bu Schiff bazları ile organik çözücüde, katalitik olarak sentezi ve farklı substitue grupları içeren bir seri diammin bileşiklerinin sentezi gerçekleştirildi.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapısal karakterizasyonu FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ölçümleri ile belirlendi. Ortalama mol kütleleri hesaplanarak yüzey morfolojilerine bakıldı. UV-vis ve floresans ölçümleri ile optiksel, CV ile elektrokimyasal özellikleri incelendi. Ayrıca elektriksel iletkenlik özellikleriyle konjugasyonuna, termal analiz ölçümleriyle ısısız özelliklerine bakıldı.

Tüm monomer ve polimerlerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR pikleri çakışık olarak karşılaştırılarak, piklerdeki yayvanlaşma ve kaymalara bağlı olarak polimerleşmenin C-O-C ya da C-C bağlanması üzerinden gerçekleştiği belirlendi. UV-vis spektrofotometresi ile ölçülen monomer ve polimer spektrumlarının, 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 olduğu görüldü. Sulu bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen naftalin grubu içeren Schiff bazı polimerinin artan konjugasyon sonucu en düşük band boşluğuna sahip olduğu UV-vis spektrofotometresinden alınan spektrumdan hesaplanarak görüldü. Floresans şiddeti bakımından hem sulu bazik ortamda hemde katalitik ortamda 3,5-DABA ile sentezlenen polimerlerin daha iyi olduğu görüldü. Sentezlenen maddelerin SEM görüntülerinde, sulu bazik ortamda sentezlenen polimerler için mikrogözenekli süngerimsi morfolojik özellik gözlenirken, katalitik ortamda sentezlenen polimerlerin farklı boyutlardaki yarıklara sahip olduğu görüldü. Bazik sulu ortamda sentezlenen polimerlerin mol kütlesi en fazla 20000 g mol⁻¹ civarında iken, katalizörlü ortamda bu değer 23000 g mol⁻¹ olarak hesaplandı. Katalizörlü ortamda sentezlenen polimerlerin mol kütlelerinin biraz daha fazla olduğu görüldü. Buna göre sulu bazik ortamda sentezlenen polimerlerin Tg sıcaklıkları ve ilk bozunma sıcaklıklarının katalizörlü ortamda sentezlenen polimerlere göre daha düşük olduğu belirlendi.

Ayrıca sulu bazik ve asidik ortamında oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen amin polimerlerinin mol kütlelerinin Schiff bazı polimerlerine göre daha yüksek olduğu ve P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA'nın 31000 g mol⁻¹ ile en yüksek değere sahip olduğu

görüldü. Aynı polimerin Tg sıcaklığı diğer polimerlere göre en yüksek değerdedir. İletkenlik özelliklerine bakıldığında P-2,5-DABSA ile P-*o*-tolidin'in iyi olduğu, floresans özelliği için P-2,2'-DTDA'nin daha iyi olduğu belirlendi.

Sonuç olarak, termal kararlılığı ve mol kütlesi iyi olan P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA ve P-3,5-DABAHBA ısı dayanımlı malzemelerin üretiminde kullanma potansiyeline sahiptir. Floresans şiddeti iyi olan P-2,5-DABSA ve P-*o*-tolidin, P-3,5-DABAVA(kat.) ve P-3,5-DABAHBA(kat.) maddeler ışık yayan diyotların yapımı için önerilebileceği gibi farklı geçiş metal iyonlarıyla kompleks oluşturularak iyon sensörü olarak kullanılabilir. İletkenlik özelliği iyi olan P-2,2'-DTDA, P-*o*-tolidin, P-4,4'-DABAHBA(kat.) ve P-4,4'-DABAVA(kat.) polimerlerin elektronik ve opto-elektronik gibi uygulamalarda kullanılabileceği önerilebilir.

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.
- Aldissi M., 1993. Intrinsically Conducting Polymers. An Emerging Technology. Kluwer, Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands.
- Akaba R. K., Tkumar K., Kobayashi T., Utsonomiya C., 1980. Electronic Structures and Conformations of N-Benzylideneanilines. II. Photoelectron Spectral Study. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 53(7): 2002-2006.
- Amou S., Takeuchi K., Asai M., Niizeki K., Okada T., Seino M., Haba O., Ueda M., 1999. Synthesis of Regiocontrolled Polymer Having 2-Naphthol Unit by CuCl-Amine Catalyzed Oxidative Coupling Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 37 (19): 3702-3709.
- Baek D. J., Lee Y. K., 1988. A Study About Synthesis and Electrical Conductivity of Poly-Azomethine with Functional Group. *Poliimo*, 12 (2): 764-771.
- 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.
- Brueckner S., Destri S., Porzio W., 1995. The Structure of Azomethine Block Copolymers from X-Ray Powder Diffraction Data. *Macromolecular Rapid Communications*, 16(4): 297-303.
- Burgi H. B., Dunitz J. D., 1969. Molecular Conformation of Benzylideneanilines: Relation to Electronicstructure and Spectra. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 9: 472-473.
- Burroughes J. H., Bradley D. D. C., Brown A. R., Marks R. N., Mackay K., Friend R. H., Burns P. L., Holmes A. B., 1990. Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature*, 347(6293): 539-541.
- Cervini R., Li X. C., Spencer G. W. C., Holmes A. B., Moratti S. C., Friend R. H., 1997. Electrochemical and Optical Studies of PPV Derivatives and Poly(Aromatic Oxadiazoles). *Synthetic Metals*, 84: 359-360.
- Ciardelli F., Tsuchida E., Wöhrle D., 1996. Macromolecule-Metal Complexes. *Springer Verlag*: Berlin, Heidelberg, p. 52.

- Colladet K., Nicolas M., Goris L., Lutsen L., Vanderzande D., 2004. Low-Band Gap Polymers for Photovoltaic Applications. *Thin Solid Films*, 451: 7-11.
- D'Alelio G. F., Crivello J. V., Schoenig 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: Pure and Applied Chemistry*, A1 (7): 1161-1249.
- D'Alelio G. F., Crivello J. V., Schoenig R. K., Huemmer T. F. 1967. Polymeric Schiff Bases. VI. The Direct Synthesis of Poly Schiff Bases. *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, A1(7): 1321-1330.
- D'Alelio G. F., Crivello J. V., Dehner T. R., Schoenig R. K., 1967. Polymeric Schiff Bases. VII. Some Parameters in the Evaluation of the Thermal Stability of Poly(P-Xylylidene-P-Phenylenediamine). *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, A1(7): 1331-1364.
- D'Alelio G. F., Strazik W. F., Feigl D. M., Schoenig R. K. 1968. Polymeric Schiff Bases. XVII. Azomethine Copolymers. *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, A2 (8): 1457-1492.
- Demoustier-Champagne S., Duchet J., Legras R., 1999. Chemical and Electrochemical Synthesis of Polypyrrole Nanotubules. *Synthetic Metals*, 101 (1-3): 20-21.
- Destri S., Khotina I. A., Porzio W., 1998. 3-Hexyl Tetrasubstituted Sesquithienylene-Phylene Polyazomethines with High Molecular Weight. Mechanistic Considerations. *Macromolecules*, 31(4): 1079-1086.
- Destri S., Khotina I.A., Porzio W., Botta C., 1998. Preparation and Characterization of Soluble Regularly Alternating Polyazomethines from Oligothiénylenes. *Optical Materials (Amsterdam)*, 9(1-4): 411-415.
- Destri S., Mascherpa M., Porzio W., 1995. Synthesis and Characterization of New Thiophene-Phenylene-Based Polyazometines. *Synthetic Metals*, 69 (1-3): 287-288.
- Destri S., Porzio W., Dubitsky Yu. A., 1995. Design Preparation and Properties of Regularly Alternating Conjugated Low Molecular Weight Copolymers Based on Thienylene-Azomethine Moieties. *Synthetic Metals*, 75 (1): 25-36.
- Doğan F., Dilek D., Bilici A. ve Kaya İ., 2011. Oxidative Synthesis of a Novel Polyphenol Having Pendant Schiff Base Group: Synthesis, Characterization, Non-Isenthal Decomposition Kinetics. *Thermochimica Acta*, 518 (1-2): 72-81.
- Dubitsky Yu. A., Catellani M., Bolognesi A., Destri S., Porzio W., 1993. Synthesis and Characterization of New Thiophene-Containing Poly(Azomethines) *Synthetic*

Metals, 55(2-3): 1266-1271.

- El-Shekeil A. G., Hamid S. A. M. K., Ali D. A., 1997. Synthesis and Characterization of some Polyazomethine Conducting Polymers and Oligomers. *Polymer Bulletin*, 39 (1): 1-7.
- El-Shekeil A. G., Khalid M. A., Al-Yusuf F. A., 2001. A Comparative Study of some Undoped Aromatic Polyazomethines. *Macromolecular Chemistry and physics Macromolecular Chemistry and Physics*, 202 (15): 2971-2979.
- Gao J., Reibenspies J. H, Martell A. E., 2003. Structurally Defined Catalysts for Enantioselective Oxidative Coupling Reactions. *Angewandte Chemie International Edition*, 42 (48): 6008-6012.
- Gopal J., Srinivasan M., 1986. Preparation and Properties of Polyazo Schiff Bases. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 24: 2789-2796.
- Grigoras M., Stoica G., Cianga I., Simionescu C.I. 1997. Synthesis and Characterization of some Pyrrole-Based Aldimine Monomers. *Revue Roumaine de Chimie*, 42(10): 993-998.
- Habaue S, Ishikawa K, Aikawa A, Murakami S, Hatano B., 2006. Oxidative Coupling Polymerization of Octahydroxyquaternaphthyl Derivatives Producing Stereocontrolled Polybinaphthol. *Polymer Bulletin*, 57 (3): 305-312.
- Habaue S., Murakami S., Higashimura H., 2005. New Asymmetric Vanadium Catalyst for Highly Selective Oxidative Coupling Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43 (23): 5872-5878.
- Habaue S., Muraoka R., Aikawa A., Murakami S., Higashimura H., 2005. Oxidative Coupling Polymerization of 2,3-Dihydroxynaphthalene with Dinuclear-Type Copper(II) Catalyst. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 43(8): 1635-1640.
- Habaue S., Seko T., Okamoto Y., 2003. Copper(I)-Catalyzed Asymmetric Oxidative Coupling Polymerization of 2,3-Dihydroxynaphthalene using Bisoxazoline Ligands. *Macromolecules*, 36 (8): 2604-2608.
- Habaue S., Seko T., Okamoto Y., 2002. Asymmetric Oxidative Coupling Polymerization of Optically Active Tetrahydroxybinaphthalene Derivative. *Macromolecules*, 35 (7): 2437-2439.
- Haselbach E., Helbronner E., 1968. Electron Structure and Physicochemical Properties of Azo Compounds. XIV. Conformation of Benzalanilines. *Helvetica Chimica Acta*, 51: 16-34.

- Hayase R., Kihara N., Oyasato N., Matake S., Oba M., 1994. Positive Polyamic Photosensitive Polyimides Using Acid Esters with Phenol Moieties. *Journal of Applied Polymer Science*, 51(11): 1971-1978.
- Hay A. S., 1962. Reflections on "Polymerization by Oxidative Coupling. II. Oxidation of 2,6-Disubstituted Phenols. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 58 (166): 581-591.
- Hsieh B. R., Salamone J. C., 1996. *Polymeric Materials Encyclopedia*. Ed, CRC Press, Inc., 9: 6537.
- Hon S. W., Li C. H., Kuo J. H., Barhate N. B., Liu Y. H., Wang Y., Chen C. T., 2001. Catalytic Asymmetric Coupling of 2-Naphthols By Chiral Tridentate Oxovanadium(IV) Complexes. *Organic Letters*, 3 (6): 869-872.
- Hwang D. R., Chen C. P., Uang B. J., 1999. Aerobic Catalytic Oxidative Coupling of 2-Naphthols and Phenols by VO(Acac)₂. *Chemistry Communications*, 13: 1207-1208.
- Ikeda R., Maruichi N., Tonami H., Tanaka H., Uyama H., Kobayashi S., 2000. Peroxidase-Catalyzed Polymerization of Fluorine-Containing Phenols. *Journal of Macromolecular Science Part A-Pure and Applied Chemistry A*, 37: 983-995.
- Irie R., Masutani K., Katsuki T., 2000. Asymmetric Aerobic Oxidative Coupling of 2-Naphthol Derivatives Catalyzed by Photo-Activated Chiral (NO)Ru(II)-Salen Complex. *Synlett*, 10: 1433-1436.
- Jacques P., Faure J., 1977. Theoretical Approach of the Conformations of Benzylidene Aniline using the PCILO Method. *Thermochimica Acta*, 46(4): 307-311.
- Kaya İ., Bilici A. ve Saçak M., 2009. Study on Synthesis, Characterization, Thermal Stability and Conductivity Properties of a New Conjugated Oligoazomethine and some of its metal Complexes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 19: 443-453.
- Kaya İ., Yıldırım M., Avcı A., 2010. Synthesis and Characterization of Fluorescent Polyphenol Species Derived from Methyl Substituted Aminopyridine Based Schiff Bases: The Effect of Substituent Position on Optical, Electrical, Electrochemical, and Fluorescence Properties. *Synthetic Metals*, 160: 911-920.
- 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 and Functional Polymers*, 70: 815-826.

- Kaya İ., Yıldırım M. and Kamacı M., 2009. Synthesis and Characterization of New Polyphenols Derived from O-Dianisidine: The Effect of Substituent on Solubility, Thermal Stability, and Electrical Conductivity, Optical and Electrochemical Properties. *European Polymer Journal*. 45: 1586–1598.
- Keim W., Behr A., Röper M., 1982. Alkene and Alkyne Oligomerization, Cooligomerization and Telomerization Reactions. *Comprehensive Organometallic Chemistry*, 8: 371-462.
- Khalid M. A., El-Shekeil A. G., Al-Yusuf F. A., 2001. A Study of Thienylene-Phenylene Polyazomethine and its Copper Complex. *European Polymer Journal*., 37: 1423-1431.
- Kobayashi S., Uyama H., Kimura S., 2001. Enzymatic Polymerization. *Chemical Reviews*, 101: 3793-3818.
- Kohara I., Fujiyama H., Iwai K., Nishiyama S., Tsuruya S. 2000. Catalytic Activity of Cu ion-Exchanged Na·MCM-41 in the Liquid-Phase Oxidation of 2,6-Di-*Tert*-Butylphenol. *Journal of Molecular Catalysis A-Chemical*, 153: 93-101.
- Kossmehl G., Wallis J., 1982. Polymeric Azomethines with Azobenzene Units. *Macromolecules Chemistry*, 183(2): 347-358.
- Krassig H., Greber G., 1956. The Reaction of Aromatic Ether Dialdehydes with Aliphatic Diamines. *Macromolecules Chemistry*, 17(131-153): 158-180.
- Lee Y. K., Oh C. H., Baek D. J., 1988. Synthesis and Electrical Conductivity of Polyazomethines II. *Poliimo*. 12(4): 4135-4139.
- Li W., Wan M., 1996. Electrical and Magnetic Properties of Conjugated Schiff Base Polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 62(6): 941-950.
- Luzny W., Stochmal-Pomarzanska E., Pron A., 1999. Structural Properties of Selected Poly(Azomethines). *Polymer*, 40: 6611-6614.
- Marin H. G., Horak V., 1994. Anodic Oxidation of 2,6-Dihydroxynaphthalene and Structural Characterization of the Oligomers. *Journal of Organic Chemistry*, 59 (15): 4267-4271.
- Mart H., 2006. Oxidative Polycondensation Reaction. *Designed Monomers and Polymers*, 9 (6): 551-588.
- 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.
- Marvel C. S., Hill H. W., 1950. Polyazines. *Journal of the American Chemical Society*, 72:

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.
- Mastrorilli P., Muscio F., Suranna G. P., Nobile C. F., M. Latronico C. F., 2001. Aerobic Oxidation of Substituted Phenols Catalysed by Metal Acetylacetonates in the Presence of 3-Methylbutana. *Journal of Molecular Catalysis A-chemical*, 165 (1-2): 81-87
- Mcelvain J., Tatsuura S., Wudl F., Heeger, 1998. Linear and Nonlinear Optical Spectra of Polyazomethines Fabricated by Chemical Vapor Deposition. *Synthetic Metals*, 95(2): 101-105.
- Millaud B., Strazielle C., 1979. Dilute Properties of The Thermotropic Polymers: Aromatic Polyazomethines. *Polymer*, 20(5): 563-570.
- Millaud B., Thierry A., Skoulios A., 1978. Role of Molecular Mass in the Formation of Thermotropic Nematic Phases. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 41(10): 263-268.
- Millaud B., Thierry A., Strazielle C., Skoulios A., 1979. Thermotropic Mesophases of Poly(Azomethines) with Flexible Chains. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 49 (10): 299-306.
- Nakajima M., Miyoshi I., Kanayama K., Hashimoto S., Noji M., Koga K., 1999. Enantioselective Synthesis of Binaphthol Derivatives by Oxidative Coupling of Naphtol Derivatives Catalyzed by Chiral Diamine-Copper Complexes. *Journal of Organic Chemistry*, 64 (7): 2264-2271.
- Nalwa H. S., 1997. Handbook Of Conductive Molecules and Polymers, John Wiley And Sons, New York.
- Okada T., Ogata T., Ueda M., 1996. Synthesis and Characterization of Regiocontrolled Poly(2,5-Di-N-Butoxy-1,4-Phenylene) by Oxovanadium-Catalyzed Oxidative Coupling Polymerization. *Macromolecules*, 29 (24): 7645-7650.
- Okada T., Ueda M., 1996. Synthesis of Polyethers by Oxovanadium-Catalyzed Oxidative Coupling Polymerization of Di(1-Naphthoxy) Compounds. *Reactive and Functional Polymers*, 30 (1-3): 157-163.

- Orlov I. G., Markin V. S., Moiseev Yu. V. And Khurgin U. I., 1967. Infrared Spectra of Amino Acids and Peptides. *Chemistry of Naturel Compaund*, 3 (2): 197-201.
- Patel M. S., Patel S. R., 1982. Poly-Schiff Bases. I. Preparation of Poly-Schiff Bases from 4-4'-Diacetyl Diphenyl Ether (DDE) With Various Diamines. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 20:1985-1992.
- Pilston R. L., Mccullough R. D., 2002. Syntheis and Characterization of Polythiophene Random Copolymers that Include M-Linked Monomer Units. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society*. 223: D79-D79.
- Pu L., 1998. 1,1'-Binaphthyl Dimers, Oligomers, and Polymers: Molecular Recognition, Asymmetric Catalysis, and New Materials. *Chemical Reviews*, 98 (7): 2405-2494.
- Rosini C., Franzini L., Raffaelli A., Salvadori P., 1992. Synthesis and Applications of Binaphthyl C₂-Symmetry as Chiral Auxiliaries in Enantioselective Reactions. *Synthesis-Stuttgart*, 6: 503-517.
- Saçak M., 2006. Polimer Kimyası (3). Gazi Kitabevi, Ankara.p.81.
- Saegusa Y., Sekiba K., Nakamura S., 1990. Synthesis and Characterization of Novel 1,3,4-Oxadiazole or 1,3,4-Thiadiazole-Containing wholly Conjugated Polyazomethines. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 28: 3647-3659.
- Said A. H., Dridi C., Roudesli S., Mhalla F. M., 2000. Electrochemical Synthesis of a Polyphenylene Deriving from P-Methoxytoluene. *European Polymer Journal*, 36 (5): 909-914.
- Salaneck W. R., Clark D. T., Samuelsen E.J., 1990. Science and Applications of Conducting Polymers. IOP Publishing Ltd, England.
- Sasada Y., Shibasaki Y., Suzuki M., Ueda M., 2003. Convenient Synthesis of Poly(2,6-Dihydroxy-1,5-Naphthylene) by Cu(II)-Amine Catalyzed Oxidative Coupling Polymerization. *Polymer*, 44(2): 355-360.
- Seo E. T., Nelson R. F., Fritsh J. M., Marcoux L. S., Leedy D. W., Adams R. N., 1966. Anodic Oxidation Pathways of Aromatic Amines. Electrochemical and Electron Paramagnetic Resonance Studies. *Journal of the American Chemical Society*, 88: 3498-3503.
- Skotheim T. A., Elsenbaumer R. L., Reynolds J. R., 1998. Handbook of Conducting Polymers, 2nd Ed, Marcel Dekker, Inc., New York.

- Solmaz R., Kardas G., 2009. Electrochemical Synthesis and Characterization of Poly-2-Aminothiazole. *Proress in Organic Coatings*, 64: 81–88.
- Somei H., Asano Y., Yoshida T., Takizawa S., Yamataka H., Sasai H., 2004. Dual Activation in a Homolytic Coupling Reaction Promoted by an Enantioselective Dinuclear Vanadium(IV). *Catalyst. Tetrahedron Letters*, 45 (9): 1841-1844.
- Steinkopf W., Eger N., 1938. Thiophene Series. XLII. Reactions of 3,4-Dibromothiophene-2,5-Dialdehyde. *Liebigs Annalen der Chemie*, 533: 270-278.
- Suematsu K., Nakamura K., Takeda J., 1983. Polyiminei A C=N Double Bond-Containing Polymer: Synthesis and Properties. *Polymer Journal* (Tokyo, Japan), 15 (1): 71-79.
- Tanaka S., Sato M., Kariyama K., 1985. Electrochemical Polymerization of Dithienyl-Ethylene, Butadiene and Hexatriene. *Macromolecules*, 186: 1685-1694.
- Tembe G. L., Ganeshpure P. A., Satish S., 1998. Manganese (II) B-Diketonate Catalyzed Oxidation of Cyclohexane by Tert-Butyl Hydroperoxide. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 63 (2): 385-389.
- Thomas O., Destri S., Bota C., Porzio W., Consoni R., 1998. Synthesis and Characterization of 3-Hexyl Multisubstituted Thienylene-Phenylene Polyazomethines. *Macromolecules*, 31(4):1070-1078.
- Toda F., Tanaka K., Iwata S., 1989. Oxidative Coupling Reactions of Phenols with Iron(III) Chloride in the Solid State. *Journal of Organic Chemistry*, 54 (13): 3007-3009.
- Tokunaga M., Larrow J. F., Kakiuchi F., Jacobsen N. E., 1997. Asymmetric Catalysis with Water: Efficient Kinetic Resolution of Terminal Epoxides by Means of Catalytic Hydrolysis. *Science*, 277 (5328): 936-938.
- Tonami H., Uyama H., Kobayashi S., 2000. Chemoselective Oxidative Polymerization of *M*-Ethynylphenol by Peroxidase Catalyst to a New Reactive Polyphenol. *Biomacromolecules*, 1(2): 149-151.
- Tuncel M., Özbülbul A., Serin S., 2008. Synthesis and Characterization of Thermally Stable Schiff Base Polymers and Their Copper(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes. *Reactive and Functional Polymers*, 68: 292-306.
- Van Putten A., Pawlik J. W., 1971. The Geometry of N-Benzalaniline. *Tetrahedron Letters*, 27: 3007-3011.
- Weaver M. S., Bradley D. D. C., 1996. Organic Electroluminescence Devices Fabricated Chemical Vapor Deposited Polyazomethine Films. *Synthetic Metals*, 83 (1): 61-

- Xu M. H., Lin Z. M., Pu L., 2001. Construction of an *ortho*-Phenol Polymer. *Tetrahedron Letters*, 42 (36): 6235-6238.
- Yamaguchi I., Yamamoto T., 2004. Enzymatic Polymerization to Give Poly(Dihydroxynaphthalene)S and their Photoluminescent Aluminum Complexes. *Reactive and Functional Polymers*, 61 (1): 43-52.
- Yang C. J., Jenechke S. A., 1991. Conjugated Aromatic Poly(Azomethines) 1. Characterization of Structure, Electronic Spectra, and Processing of Thin Films From Soluble Complexes. *Chemistry of Materials*, 3 (5): 878-887.
- Yang H. H., 1989. Aromatic High-Strength Fibers. Wiley-Interscience: New York, 641-672.
- Yiting Xu., Lizong Dai., Jiangfeng Chen., Jean-Yves Gal., Huihuang Wu., 2007. Synthesis and Characterization of Aniline and Aniline-*o*-Sulfonic Acid Copolymers. *European Polymer Journal*, 43: 2072–2079.

ÇİZELGELER

		Sayfa
Çizelge 1	Schiff bazlarının, NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin reaksiyon şartları ve verimi.....	29
Çizelge 2	Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin SEC sonuçları.....	67
Çizelge 3	Schiff bazları ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin çözünme testi.....	70
Çizelge 4	Schiff bazları ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin DMF'deki çözeltilerinin uyarım, ışımaya ve floresans şiddeti değerleri.....	76
Çizelge 5	Schiff bazları ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin optiksel ve elektrokimyasal analiz sonuçları.....	79
Çizelge 6	Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değerleri.....	81
Çizelge 7	Schiff bazları ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin ısısal analiz sonuçları.....	89
Çizelge 8	Katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin SEC sonuçları.....	111
Çizelge 9	Schiff bazları ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen polimerlerinin çözünme testi.....	113
Çizelge 10	Katalitik oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin DMF, DMSO ve THF'deki çözeltilerinin uyarım, ışımaya ve floresans şiddeti değerleri.....	117
Çizelge 11	Schiff bazları ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin optiksel ve elektrokimyasal analiz sonuçları.....	119
Çizelge 12	Katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değerleri.....	121
Çizelge 13	Schiff bazları ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle	

	sentezlenen polimerlerinin ısısal analiz sonuçları.....	128
Çizelge 14	Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen diamin polimerlerinin SEC sonuçları.....	146
Çizelge 15	Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin çözünme testi.....	148
Çizelge 16	Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin DMF'deki çözeltilerinin uyarım, ışım ve floresans şiddeti değerleri.....	153
Çizelge17	Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin optiksel ve elektrokimyasal analiz sonuçları.....	156
Çizelge 18	Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen diamin polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değerleri.....	158
Çizelge 19	Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin ısısal analiz sonuçları.....	165

ŞEKİLLER

		Sayfa No
Şekil 1	Aminofenolün polimerleşme reaksiyonu.....	2
Şekil 2.	Diamin ve dialdehit arasındaki polikondenzasyon reaksiyonu.....	4
Şekil.3	aromatik poliazometinler (2), poly (p-fenilenvinilen) (3), poliazinler (4), poliasetilenin azot içeren analogu (5).....	5
Şekil 4	Polikinonimin emeraldin (6), polianilin emeraldin formu (7).....	6
Şekil 5	Dialdehit ve daimin bileşiklerinden sentezlenen poliiminler.....	8
Şekil 6	Kimyasal ve elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan imin monomerlerinin yapısı.....	10
Şekil 7	Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla oligofenolün sentez mekanizması.....	12
Şekil 8	Oligo[<i>N,N'</i> -bis(2-hidroksi-3-metoksifenilmetiliden)-2,6- piridindiamin]'in sentezi.....	14
Şekil 9	2,3-bis[2-hidroksinaftil)metilen]diaminopridin sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.....	15
Şekil 10	Poli(4-[(4-hydroxyphenyl)imino]methyl)benzene-1,2,3-triol)'ün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.....	16
Şekil 11	Oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen, DHBP.....	17
Şekil 12	3,5-DABA ile sentezlenen Schiff bazları.....	25
Şekil 13	4,4'-DABA ile sentezlenen Schiff bazları.....	26
Şekil 14	Polimerleşmenin gerçekleştirildiği reaksiyon düzeneği.....	27
Şekil 15	P-3,5-DABAVA'nın oksidatif polikondenzasyon reaksiyon mekanizması.....	31
Şekil 16	3,5-DABAHNA'den elde edilen olası radikalik türler.....	32
Şekil 17	P-NA-2,3-DAP-Fe kompleksi.....	33
Şekil 18	3,5-DABA ile sentezlenen Schiff bazlarının oksisatif polikondenzasyon reaksiyon şeması.....	34
Şekil 19	4,4'-DABA sentezlenen Schiff bazlarının oksisatif polikondenzasyon reaksiyon şeması.....	35
Şekil 20	Diamin bileşiklerinin sulu bazik ortamdaki oksisatif polikondenzasyon reaksiyon şeması.....	37

Şekil 21	Diamin bileşiklerinin sulu asetik asit ortamındaki oksisatif polikondenzasyon reaksiyon şeması.....	38
Şekil 22	3,5-DABA'nın rezonans yapıları.....	39
Şekil 23	3,5-DABA, VA, 3,5-DABAVA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.....	41
Şekil 24	3,5-DABA, HNA, 3,5-DABAHNA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.....	42
Şekil 25	3,5-DABA, SA, 3,5-DABASA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.....	43
Şekil 26	3,5-DABA, HBA, 3,5-DABAHBA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.....	44
Şekil 27	4,4'-DABA, SA, 4,4'-DABASA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin, FT-IR spektrumları.....	45
Şekil 28	4,4'-DABA, VA, 4,4'-DABAVA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.....	46
Şekil 29	4,4'-DABA, HBA, 4,4'-DABAHBA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.....	47
Şekil 30	3,5-DABAVA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	49
Şekil 31	3,5-DABAHNA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	51
Şekil 32	3,5-DABASA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	53
Şekil 33	3,5-DABASA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	55
Şekil 34	3,5-DABAHBA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 35	4,4'-DABAVA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 36	4,4'-DABASA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 37	4,4'-DABASA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	63

Şekil 38	4,4'-DABAHBA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	65
Şekil 39	Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinden P-3,5-DABAVA (A ve B) ve P-4,4'-DABAHBA (C ve D)'nın SEM görüntüleri.....	68
Şekil 40	Schiff bazları ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin UV-vis spektrumları.....	72
Şekil 41	Schiff bazları ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin DMF çözeltilisindeki, floresans spektrumları.....	74
Şekil 42	Schiff bazları ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin CV grafikleri.....	77
Şekil 43	Schiff bazları ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik grafikleri.....	80
Şekil 44	3,5-DABA ile sentezlenen Schiff bazları ve polimerlerinin TG, DTG ve DTA termogramları.....	84
Şekil 45	4,4'-DABA ile sentezlenen Schiff bazları ve polimerlerinin TG , DTG ve DTA termogramları.....	86
Şekil 46	Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerin DSC termogramları.....	88
Şekil 47	3,5-DABAVA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumu.....	91
Şekil 48	3,5-DABAVA'nın katalitik ortam ve sulu bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin FT-IR spektrumu.....	92
Şekil 49	3,5-DABAHBA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumu.....	93
Şekil 50	3,5-DABAHBA'nın, katalitik ortam ve sulu bazik ortamda, oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin FT-IR spektrumu.....	94
Şekil 51	4,4'-DABAVA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumu.....	95
Şekil 52	4,4'-DABAVA'nın, katalitik ortam ve sulu bazik ortamda, oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin FT-IR	

	spektrumu.....	96
Şekil 53	4,4'-DABAHBA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumu.....	97
Şekil 54	4,4'-DABAHBA'nın katalitik ortam ve sulu bazik ortamda, oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin FT-IR spektrumu.....	98
Şekil 55	3,5-DABAVA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	100
Şekil 56	3,5-DABAHBA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	102
Şekil 57	3,5-DABAHBA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	104
Şekil 58	4,4'-DABAVA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	106
Şekil 59	4,4'-DABAHBA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	108
Şekil 60	4,4'-DABAHBA ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹³ C-NMR spektrumu.....	110
Şekil 61	Katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinden, P-3,5-DABAVA (A ve B) ve P-4,4'-DABAHBA (C ve D)'nin SEM görüntüleri.....	112
Şekil 62	Schiff bazları ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin UV-vis spektrumları.....	114
Şekil 63	Katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerin DMSO, DMF ve THF'deki çözeltilerinin floresans spektrumları.....	116
Şekil 64	Schiff bazları ve katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin CV grafikleri.....	118
Şekil 65	Katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik grafikleri.....	120
Şekil 66	Katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerin TG, DTG ve DTA termogramları.....	124
Şekil 67	Sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin sulu ortamda ve katalitik	

	ortamdaki TG-DTG-DTA termogramları.....	126
Şekil 68	Katalitik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerin DSC termogramları.....	127
Şekil 69	2,5-DABSA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.....	130
Şekil 70	4,4'-DA-2,2'-BFDSA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.....	131
Şekil 71	3,4-DABA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.....	132
Şekil 72	3,5-DABA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.....	133
Şekil 73	<i>o</i> -Tolidin ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.....	134
Şekil 74	2,2'-DTDA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.....	135
Şekil 75	4,4'-DABA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin FT-IR spektrumları.....	136
Şekil 76	Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-2,5-DABSA'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	137
Şekil 77	Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P- <i>o</i> -Tolidin'in ¹ H-NMR spektrumu.....	138
Şekil 78	Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-2,2'-DTDA'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	139
Şekil 79	Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-4,4'-DA-2,2'-BFDSA'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	140
Şekil 80	Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-3,4-DABA'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	141
Şekil 81	Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-3,5-DABA'nın, ¹ H-NMR spektrumu.....	142
Şekil 82	3,5-DABA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerinin ¹³ C-NMR spektrumları.....	143
Şekil 83	Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-4,4'-DABA'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	144

Şekil 84	4,4'-DABA ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen P-4,4'-DABA'nın ¹³ C-NMR spektrumları.....	145
Şekil 85	Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen diamin polimerlerinden, P-3,5-DABA (A ve B) ve P-4,4'-DABA (C ve D)'nin SEM görüntüleri.....	147
Şekil 86	Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin UV-vis spektrumları.....	150
Şekil 87	Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin DMF'deki çözeltilerinin floresans spektrumları.....	152
Şekil 88	Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin CV grafikleri.....	155
Şekil 89	Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen diamin polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik grafikleri.....	157
Şekil 90	Diaminler ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin TG, DTG ve DTA termogramları.....	162
Şekil 91	Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen diamin polimerlerinin DSC termogramları.....	164

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Dilek Şenol BAHÇECİ
Doğum Yeri : İSTANBUL
Doğum Tarihi : 17.03.1973

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi :Fırat Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü /1994-1998
Yüksek Lisans Öğrenimi :Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / 1998-2001
Bildiği Yabancı Diller :İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) SCI kapsamındaki Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler:

- 1- İ. Kaya, Z. İlter and **D. Şenol**, Thermodynamic interactions and characterisation of poly [(glycidyl methacrylate-co- methyl, ethyl, butyl) methacrylate] by inverse gas chromatography, *Polymer*, 43 (24) 6455-6463 (2002).
- 2- İ. Kaya and **D. Şenol**, The synthesis and characterization of oligo-2-hydroxy-1-naphthaldehyde and some of its Schiff-base oligomers, *J.Applied Polymer Science*, 90 (2) 442-450, (2003).
- 3- İ. Kaya and **D. Şenol**, Study of changes in polymer-probe interactions with stabilization temperature of a column contained poly acrylonitrile by using inverse gas chromatography, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 43 (1) 273-283 (2004).
- 4- İ.Kaya, **D.Şenol** and S.Koyuncu, The synthesis, characterization and thermal properties of oligo-2-hydroxyphenylbenzaldimine, *Polymer-Plastic and Engineering*, 43 (4), 1021-1031 (2004).
- 5- A. Erçağ, İ. Kaya, **D. Şenol** and S. Koyuncu, Synthesis and characterization of oligo-salicylidene-3-amino-1, 2, 4-triazole and oligo-2-hydroxy naphthalidene-3-amino-1, 2, 4-triazole, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44 (2) 265-274 (2005).

- 6- İ. Kaya and **D. Şenol**, Investigation of thermodynamic properties of PIBMA-PVC and P (-4-t-BS)-PVC blends systems by inverse gas chromatography, *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44 (5) 981-992 (2005).
- 7- İ. Kaya, S. Koyuncu and **D. Şenol**, Conductivity and band gap of oligo-2-[(4-fluorophenyl) imino methylene] phenol and its some oligomer-metal complexes, *European Polymer Journal*, 42 (11) 3140-3144 (2006).
- 8- İ. Kaya, S. Çulhaoğlu and **D. Şenol**, Synthesis and characterization of oligo-4-[(pyridine-3-yl-imino) methyl]phenol, *Chemical Papers*, 61 (3) 199-205 (2007).
- 9- İ. Kaya, S. Çulhaoğlu and **D. Şenol**, Synthesis, characterization and antimicrobial properties of 4-[(4-hydroxybenzilydene) amino] phenol and its polymer, *Chinese Journal of Polymer Science*, 25 (5) 461-472 (2007).
- 10- İ. Kaya , M. Yıldırım, A. Aydın and **D. Şenol**, 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* 70 815–826 (2010).
- 11- Ali Bilici, İsmet Kaya and **Dilek Şenol**, phenol side-groups-containing fluorene polymer synthesized by catalytic oxidative polymerization, *Polymers advanced technologies* 22 (12), 1953-1958 (2011).

Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler:

- 1- B. M. Yapıcı, İ. Kaya and **D. Şenol**, Determination of the anti-microbial properties of oligo-2-hydroxy-1-naphthaldehyde, *Drug Metabolism and Drug Interactions*, 21 (2) 131-138 (2005).

b) Uluslararası bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında (Proceedings) basılan bildiriler :

- 1- İ. Kaya ve **D. Şenol**, Oligo-N-3-pridinil salisilaldiminin sentezi, karakterizasyonu ve optimum reaksiyon şartlarının belirlenmesi, Page S30 S71, *1nd International Aegean Physical Chemistry Days*, İzmir, Turkey, 5-7 June 2002.
- 2- İ. Kaya and **D. Şenol**, Study of some thermodynamic properties of PVC-PIBMA and PVC-P(4-t-BS) blend system, *1nd International Aegean Physical Chemistry Days*, Page P1 S89, İzmir, Turkey, 5-7 June 2002.

3- İ. Kaya, **D. Şenol** and S. Koyuncu, The synthesis and characterization of oligo-N-2-aminophenylbenzaldimine, Page P051, Chemical Physical V, YTU, İstanbul Turkey, 31 October-1 November 2002.

4- İ. Kaya, S. Koyuncu and **D. Şenol**, The synthesis and characterization of oligo-N-4-aminophenylbenzaldimine, Page P052, Chemical Physical V, YTU, İstanbul Turkey, 31 October-1 November 2002.

5- İ. Kaya, S. Çulhaoğlu and **D. Şenol**, Synthesis and characterization of oligo-4-[(pyridine-3-yl-imino) methyl]phenol, Page 34 P010, 2nd *International Aegean Physical Chemistry Days*, 7-10 October 2004, Ayvalık, Balıkesir, Turkey.

6- İ. Kaya, M. Yıldırım and **D. Şenol**, Synthesis and characterization of oligo-2-[(4-nitrophenyl) imino methyl] phenol, Page 108 P084, 2nd *International Aegean Physical Chemistry Days*, 7-10 October 2004, Ayvalık, Balıkesir, Turkey.

Ulusal bilimsel toplantılarda sunulan ve bildiri kitabında basılan bildiriler:

1- İ. Kaya ve **D. Şenol**, Oligo-2-hidroksi-1-naftaldehitin sentezi ve özellikleri, Sayfa PK S23, *XV. Ulusal Kimya Kongresi*, İstanbul, 4-7 Eylül 2001.

2- İ. Kaya ve **D. Şenol**, İnvers gaz kromatografisi ile PVC-PIBMA ve PVC-P(4-t-BE) blend sistemlerinin bazı termodinamik özelliklerinin incelenmesi, Sayfa P1 S89, *I. Ege Fizikokimya Günleri*, İzmir, 5-7 Haziran 2002.

3- İ. Kaya, A. Demirci ve **D. Şenol**, oligo-N-salisiliden fenilhidrazonun sentezi, karakterizasyonu ve optimum reaksiyon şartlarının belirlenmesi, Sayfa PEK-P78-897, *XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, Konya, 10-13 Eylül 2002.

4- İ. Kaya ve **D. Şenol**, oligo-2-hidroksi-1-naftaldehitin Schiff bazı oligomerlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Sayfa PEK-S11-787, *XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, Konya, 10-13 Eylül 2002.

5- İ. Kaya, S. Çulhaoğlu ve **D. Şenol**, oligo-N, N'-bis-salisiliden semitiyokarbonun sentezi, karakterizasyonu ve optimum reaksiyon şartlarının belirlenmesi, Sayfa PEK-P98-917, *XVI. Ulusal Kimya Kongresi*, Konya, 10-13 Eylül 2002.

6- İ. Kaya, A. Erçağ, **D. Şenol** ve S. Koyuncu, oligosalisilaldehitin etil anilin, butil anilin ve o-toluidin ile Schiff bazı oligomerlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Sayfa PK-P32-762, *XVII. Ulusal Kimya Kongresi*, İstanbul, 08-11 Eylül 2003.

- 7- A. Erçağ, İ. Kaya, S. Koyuncu ve **D. Şenol**, oligo- salisiliden-3-amino-1, 2, 4-triazol ve oligo-2-hidroksinaftiliden-3-amino-1, 2, 4-triazolun sentezi ve karakterizasyonu, Sayfa PK-P25-755, *XVII. Ulusal Kimya Kongresi*, İstanbul, 08-11 Eylül 2003.
- 8- İ. Kaya, **D. Şenol**, S.Koyuncu ve E.Özdemir, oligo-3-hidroksifenilbenzaldiminin sentezi karakterizasyonu ve optimum reaksiyon şartlarının belirlenmesi, Sayfa PK-S2-689, *XVII. Ulusal Kimya Kongresi*, İstanbul, 08-11 Eylül 2003.
- 9- A. Erçağ, İ. Kaya, S. Çulhaoğlu ve **D. Şenol**, oligo- salisiliden amino benzene metanol ve oligo-5-brom-salisiliden amino benzene metanolün sentezi ve karakterizasyonu, Sayfa PK-P21-751, *XVII. Ulusal Kimya Kongresi*, İstanbul, 08-11 Eylül 2003.
- 10- İ. Kaya, S. Çulhaoğlu ve **D. Şenol**, oligo-4-[(4-hidroksibenziliden)amino]fenol sentezi ve karakterizasyonu, Sayfa FKP3, *XIX. Ulusal Kimya Kongresi*, Kuşadası, 30 Eylül 4 Ekim 2005.
- 11- İ. Kaya, M. Yıldırım, A. Aydın ve **D. Şenol**, Ana Zincirinde Fluoren Molekülü İçeren Yeni Tür Schiff Bazı Süstitüentli Oligofenollerin Sentezi ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi, 23. Ulusal Kimya Kongresi, PP-024, Sivas, 2009.

c) Projelerde Yaptığı Görevler:

1. *Schiff Bazı Süstitüentli Oligofenollerin Sentezi ve Karakterizasyonu*, TÜBİTAK Projesi, TBAG-2009 (101T020), **Yardımcı araştırmacı**, 2003.
2. *Bazı fenoksi ve anilin grupları ihtiva eden fosfozenleri içeren yeni epoksi reçinelerin sentezi ve teknolojiye uygulanması*, DPT-2002K120370, **Yardımcı araştırmacı**, 2002.
3. *Oligo-4-[(4-hidroksibenziliden)amino]fenol ve oligo-2-[(4-hidroksibenziliden)amino]fenol'ün sentezi, karakterizasyonu, termal, anti-mikrobiale ve yarı iletkenlik özelliklerinin incelenmesi*, TÜBİTAK Projesi, TBAG-2451 (104T062), **Yardımcı araştırmacı**, 2004.
4. *Oligo-4-(pridin-2-il-imino) metil]fenol ve oligo-4-(pridin-4-il-imino) metil]fenol'ün sentezi, karakterizasyonu ve bazı özellikleri*, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, 2004/13, **Yardımcı araştırmacı**, 2004.
5. *Oligo-4-[(pridin-2-il-imino)metil]fenol, oligo-4-[(pridin-3-il-imino)metil]fenol ve oligo-4-[(pridin-4-il-imino)metil]fenol'ün sentezi, karakterizasyonu ve bazı özellikleri*, DPT-2002K120170-7, **Yardımcı araştırmacı**, 2005.
6. *Aromatik halkalı azometin polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu*, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri, 2007/20, **Yardımcı Araştırmacı**, 2008.

7- Ana zincirinde Fluoren molekülü içeren yeni tür Schiff bazı sübstitüentli oligofenollerin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi, TBAG-107T414, **Yardımcı Araştırmacı**, 2009.

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl :

Arş.Gör: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, 1999-2005

Uzman: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, 2005-

İLETİŞİM

E-posta Adresi: dilek_dilek1734@hotmail.com.