

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

**POLİ (AMİNOTİYAZOL)LER VE**  
**AZOMETİN TÜREVLERİNİN**  
**SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Mehmet YILDIRIM**

**Kimya Anabilim Dalı**

Tezin Sunulduğu Tarih: **08/02/2012**

**Tez Danışmanı:**

**Prof. Dr. İsmet KAYA**

**ÇANAKKALE**

## DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

**MEHMET YILDIRIM** tarafından **PROF. DR. İSMET KAYA** yönetiminde hazırlanan “**POLİ (AMİNOTİYAZOL)LER VE AZOMETİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

\_\_\_\_\_  
Danışman

Doç. Dr. Yusuf DİLGİN

\_\_\_\_\_  
Jüri Üyesi

Doç. Dr. Osman DAYAN

\_\_\_\_\_  
Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Fatih DOĞAN

\_\_\_\_\_  
Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Ruhan BENLİKAYA

\_\_\_\_\_  
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.**

**Mehmet YILDIRIM**

## TEŞEKKÜR

Doktora çalıŐmalarım sűresince “BİDEB-2211 Yurt İçi Doktora Burs Programı” kapsamında burs aldığım Tűrkiye Bilim ve Teknoloji AraŐtırma Kurumu (TŪBİTAK)’a saėladıėı destek nedeniyle teŐekkűr ederim.

Rahat bir çalıŐma ortamı ve zengin bir laboratuvar imkanı sunarak çalıŐmalarımda en bűyűk katkı ve desteėi gűrdűėim, tecrűbe ve birikimlerinden sűrekli istifade ettiėim danıŐman hocam Prof. Dr. İsmet KAYA’ya teŐekkűr ederim.

Fikir ve yűnlendirmeleriyle çalıŐmalarıma derinlik kazandıran Tez İzleme Jűrisi űyeleri Doç.Dr. Yusuf DİLGİN ve Yrd.Doç.Dr. Fatih DOĐAN’a, sentezlediėim maddelerin GPC analizlerini gerçekleŐtirerek çalıŐmalarımda bana yardımcı olan Uzm. Dilek BAHÇECİ’ye teŐekkűr ederim.

ÇalıŐmalarım esnasında manevi desteklerini her zaman hissettiėim deėerli aile űyelerime teŐekkűr ederim.

Mehmet YILDIRIM

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
2-HBA	2-hidroksibenzaldehit
4-HBA	4-hidroksibenzaldehit
3,4-HBA	3,4-dihidroksibenzaldehit
2-HNA	2-hidroksi-1-naftaldehit
BT	2-aminobenzotiyazol
EBT	2-amino-6-etoksibenzotiyazol
2AT	2-aminotiyazol
P-2AT	Poli(2-aminotiyazol)
P-BT	Poli(2-aminobenzotiyazol)
P-EBT	Poli(2-amino-6-etoksibenzotiyazol)
2-HBAPT	2-[(benzotiyazol-2-ilimino)metil]fenol
4-HBAPT	4-[(benzotiyazol-2-ilimino)metil]fenol
3,4-HBAPT	4-[(benzotiyazol-2-ilimino)metil]benzen-1,2-diol
2-HNAPT	1-[(benzotiyazol-2-ilimino)metil]naftalen-2-ol
2-HBAEPT	2-[(6-etoksibenzotiyazol-2-ilimino)metil]fenol
4-HBAEPT	4-[(6-etoksibenzotiyazol-2-ilimino)metil]fenol
3,4-HBAEPT	4-[(6-etoksibenzotiyazol-2-ilimino)metil]benzen-1,2-diol
2-HNAEPT	1-[(6-etoksibenzotiyazol-2-ilimino)metil]naftalen-2-ol
P-2-HBAPT	Poli{2-[(benzotiyazol-2-ilimino)metil]fenol}
P-4-HBAPT	Poli{4-[(benzotiyazol-2-ilimino)metil]fenol}
P-3,4-HBAPT	Poli{2-[(benzotiyazol-2-ilimino)metil]benzen-1,2-diol}
P-2-HNAPT	Poli{1-[(benzotiyazol-2-ilimino)metil]naftalen-2-ol}
P-2-HBAEPT	Poli{2-[(6-etoksibenzotiyazol-2-ilimino)metil]fenol}
P-4-HBAEPT	Poli{4-[(6-etoksibenzotiyazol-2-ilimino)metil]fenol}
P-3,4-HBAEPT	Poli{2-[(6-etoksibenzotiyazol-2-ilimino)metil]benzen-1,2-diol}

P-2-HNAEBT	Poli{ 1-[(6-etoksibenzotiyazol-2-ilimino)metil]naftalen-2-ol }
2-HPMTT	N,N',N''-tris[(2-hidroksifenil)metilen]-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin
3-HPMTT	N,N',N''-tris[(3-hidroksifenil)metilen]-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin
4-HPMTT	N,N',N''-tris[(4-hidroksifenil)metilen]-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin
P-2-HPMTT	Poli-N,N',N''-tris[(2-hidroksifenil)metilen]-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin
P-3-HPMTT	Poli-N,N',N''-tris[(3-hidroksifenil)metilen]-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin
O-4-HPMTT	Oligo-N,N',N''-tris[(4-hidroksifenil)metilen]-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin
P-2-HBA	Poli-4,4'-oksibis[N-(2-hidroksibenziliden)anilin]
P-4-HBA	Poli-4,4'-oksibis[N-(4-hidroksibenziliden)anilin]
P-MHBA	Poli-4,4'-oksibis[N-(4-hidroksi-3-metoksibenziliden)anilin]
P-3,4-HBA	Poli-4,4'-oksibis[N-(3,4-dihidroksibenziliden)anilin]
EAPINP	2-[4-(dietilaminofenil)imino]-5-nitro-fenol
PEAPINP	Poli-2-[4-(dietilaminofenil)imino]-5-nitro-fenol
THF	Tetrahidrofur
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
MeOH	Metanol
MeCN	Asetonitril
TBAPF <sub>6</sub>	Tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat
BF <sub>3</sub> .OEt <sub>2</sub>	Bortri fluorüretileterat
ATR	Attenuated Total Reflectance
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
TG-DTA	Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	Diferansiyel Termogravimetri

DMA	Dinamik Mekaniksel Analiz
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopu)
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography (Yüksek Basıncılı Sıvı Kromatografisi)
SEC	Size Exclusion Chromatography (Büyükükçe Ayırma Kromatografisi)
RID	Refractive Index Detector (Kırılma indisi dedektörü)
$\lambda_{Em}$	Emisyon pik dalga boyu
$\lambda_{Ex}$	Eksitasyon pik dalga boyu
$\lambda_{max}$	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
$\lambda_{onset}$	Absorpsiyon onset (başlama) dalga boyu
$\Delta\lambda_{ST}$	Stoke Kayması
$I_{Em}$	Emisyon pik şiddeti
$E_g$	Optik Bant Boşluğu
$E'_g$	Elektrokimyasal Bant Boşluğu
$E_{ox}$	Yükseltgenme pik potansiyeli
$E_{Red}$	İndirgenme pik potansiyeli
$T_g$	Camsı geçiş sıcaklığı
$T_{max}$	Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık
$T_{on}$	Bozunmaya başlama sıcaklığı
$T_{20}$	%20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
$T_{50}$	%50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
$\Delta C_p$	Özısı değişimi
HOMO	(Highest Occupied Molecular Orbital) En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
LUMO	(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
FWHM	Full width of half maximum (yarı dalga pik genişliği)

OLED	Organic Light Emitting diods (Organik yapılı ışık saçan diyotlar)
PLED	Polymeric Light Emitting diods (Polimerik yapılı ışık saçan diyotlar)
PL	Fotoluminesans
GCE	Glassy carbon electrode (Camsı karbon elektrot)
İTO	İndiyum kalay oksit
PDI	Polidisperslik İndeksi
$M_w$	Ağırlıkça Ortalama Mol Kütlesi
$M_n$	Sayıca Ortalama Mol Kütlesi



## ÖZET

### POLİ (AMİNOTİYAZOL)LER VE AZOMETİN TÜREVLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mehmet YILDIRIM

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

08/02/2012, 180

Bu çalışmada üç farklı aminotiyazol monomerinden oksidatif polikondenzasyon ve elektropolimerizasyon metodları kullanılarak polikonjuge yapıları poli(aminotiyazol)ler sentezlendi. Ayrıca iki farklı aminobenzotiyazol türevi ile dört farklı aromatik hidroksialdehit türevlerinin kondenzasyon reaksiyonlarıyla benzotiyazol yan grubu içeren sekiz çeşit Schiff bazı sentezlendi. Elde edilen Schiff bazı monomerleri aktif fenol ve naftol halkaları üzerinden oksidatif polikondenzasyon tekniğiyle polimerlerine dönüştürüldü. Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapıları FT-IR, NMR, SEC ve SEM analizleriyle, optiksel özellikleri UV-vis ve floresans spektroskopisi yöntemleriyle, katı hal iletkenlik ölçümleri dört nokta prob tekniğiyle, elektrokimyasal özellikleri CV analiziyle, çözünürlükleri çeşitli çözücüler içerisindeki çözünme testiyle, ısısal ve mekaniksel davranışları ise erime noktası tayini, TG-DTA, DSC ve DMA ölçümleriyle belirlendi. Sentezlenen polimerlerin yapısal değişimlerine ve sentez yöntemine bağlı olarak optiksel, elektrokimyasal, ısısal ve fiziksel özelliklerindeki farklılıkların yanı sıra bazı Schiff bazı ve polimerlerinin iyon seçici optik sensör olarak kullanılabilirliği araştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Poli(tiyazol), poli(azometin), elektropolimerizasyon, oksidatif polikondenzasyon, iyon sensörü.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY (AMINOTHIOZOLE)S AND THEIR AZOMETHINE DERIVATIVES

Mehmet YILDIRIM

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Chemistry Thesis of Ph. D.

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

08/02/2012, 180

In this study, poly(aminothiazole)s with polyconjugated structures were synthesized by oxidative polycondensation and electropolymerisation methods by using three different aminothiazole monomers. Also, eight kinds of Schiff bases including benzothiazole moieties were synthesized by the condensation reactions of two different benzothiazole derivatives with four different aromatic hydroxy aldehydes. The obtained Schiff bases were converted to their polymers on the active phenol and naphthol rings by oxidative polycondensation technique. The structures of the monomers and polymers were determined by FT-IR, NMR, SEC and SEM analyses, optical properties by UV-vis and fluorescence spectroscopy methods, solid state conductivity measurements by four points prob technique, electrochemical properties by CV analyses, solubilities by solubility tests in various solvents, thermal and mechanical behaviours by melting point determination, TG-DTA, DSC and DMA measurements. Differences on the optical, electrochemical, thermal and physical properties of the synthesized polymers related to structural and synthesis method variations were investigated. Also, some of the Schiff bases and their polymers were investigated whether to use as ion selective optical sensors.

**Keywords:** Poly(thiazole), poly(azomethine), electropolymerisation, oxidative polycondensation, ion sensor.

# İÇERİK

	<b>Sayfa</b>
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	ix
ABSTRACT.....	x
<b>BÖLÜM 1 – GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Poliazometinler, Oligofenoller ve Schiff Bazı Türevli Oligofenoller</b>	<b>4</b>
<b>2.2. Oksidatif Polikondenzasyon Metoduyla Schiff Bazı Oligofenol</b>	
<b>Türlerinin Sentezi.....</b>	<b>6</b>
<b>2.3. Graft Kopolimerizasyon Metoduyla Schiff Bazı Oligofenol</b>	
<b>Türlerinin Sentezi.....</b>	<b>11</b>
<b>2.4. Schiff Bazı Polimerlerinin Elektropolimerizasyon Yöntemiyle</b>	
<b>Sentezi.....</b>	<b>13</b>
<b>2.5. Schiff Bazı Sübstitüentli Oligofenollerin Optik ve Elektrokimyasal</b>	
<b>Özellikleri.....</b>	<b>17</b>
<b>2.6. Schiff Bazı Sübstitüentli Oligofenollerin İletkenlik Özellikleri</b>	<b>19</b>
<b>2.7. Tiyazol Türü Monomerlerin Polimerizasyonu.....</b>	<b>20</b>
<b>2.8. Polimerik Tabanlı Sensör Çalışmaları.....</b>	<b>26</b>
<b>BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>38</b>
<b>3.1. Materyal.....</b>	<b>38</b>
<b>3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....</b>	<b>38</b>
<b>3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Tekniği.....</b>	<b>38</b>
<b>3.2. Yöntem.....</b>	<b>41</b>
<b>3.2.1. Schiff Bazı Monomerlerinin Sentezi.....</b>	<b>41</b>
<b>3.2.2. Sentezlenen Schiff Bazlarının Oksidatif Polikondenzasyon</b>	
<b>Reaksiyonları.....</b>	<b>43</b>
<b>3.2.2.1. Bazık Sulu Ortamda Gerçekleştirilen Polimerizasyon</b>	
<b>Reaksiyonları.....</b>	<b>43</b>
<b>3.2.2.2. Organik Çözücülerde Gerçekleştirilen Polimerizasyon</b>	
<b>Reaksiyonları.....</b>	<b>47</b>

3.2.3. Aminotiyazol Polimerlerinin Oksidatif Polikondenzasyon Tekniğiyle Sentezi.....	49
3.2.4. Aminotiyazol Polimerlerinin Elektropolimerizasyon Yöntemiyle Sentezi.....	51
3.2.5. Spektroelektrokimyasal Karakterizasyon.....	53
<b>BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>54</b>
4.1. Fiziksel Özellikler ve Çözünümü.....	54
4.2. Oksidatif Polikondenzasyon Metoduyla Sentezlenen Aminotiyazol Polimerlerine Ait Analizler.....	56
4.2.1. Yapısal Karakterizasyon.....	56
4.2.1.1. FT-IR Spektrumları.....	56
4.2.1.2. NMR Spektrumları.....	57
4.2.1.3. Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri.....	59
4.2.1.4. Polimerlerin Yüzey Morfolojileri (SEM Görüntüleri).....	60
4.2.2. Optiksel Özellikler.....	62
4.2.2.1. UV-vis Spektrumları.....	62
4.2.2.2. Floresans Spektrumları.....	63
4.2.3. Elektrokimyasal Özellikler.....	63
4.2.4. Elektriksel İletkenlik.....	64
4.2.5. Isısal Analiz.....	66
4.3. Elektropolimerizasyon Metoduyla Sentezlenen Aminotiyazol Polimerlerine Ait Analizler.....	70
4.3.1. Yapısal Karakterizasyon.....	70
4.3.1.1. FT-IR Analizleri.....	70
4.3.1.2. NMR Analizi.....	72
4.3.1.3. Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri.....	74
4.3.1.4. Polimerlerin Yüzey Morfolojileri (SEM Görüntüleri).....	75
4.3.2. Döngüsel Voltametri (CV).....	76
4.3.3. Spektroelektrokimyasal Karakterizasyon.....	78
4.3.4. Optiksel Özellikler.....	81
4.3.4.1. UV-vis Spektrumları.....	81
4.3.4.2. Floresans Spektrumları.....	83
4.3.5. Elektriksel İletkenlik.....	84
4.3.6. Isısal Analiz.....	85

<b>4.4. Schiff Bazı Monomer ve Polimerleri.....</b>	<b>86</b>
<b>4.4.1. Yapısal Karakterizasyon.....</b>	<b>86</b>
4.4.1.1. Schiff Bazı Monomerlerinin FT-IR Spektrumları.....	86
4.4.1.2. Schiff Bazı Polimerlerinin FT-IR Spektrumları.....	90
4.4.1.3. NMR Spektrumları.....	96
4.4.1.4. Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri.....	108
4.4.1.5. Polimerlerin Yüzey Morfolojisi (SEM Görüntüleri).....	111
<b>4.4.2. Optiksel Özellikler.....</b>	<b>118</b>
4.4.2.1. UV-vis Spektrumları.....	118
4.4.2.2. Floresans Ölçümleri.....	128
<b>4.4.3. Elektrokimyasal Özellikler.....</b>	<b>138</b>
<b>4.4.4. İletkenlik Ölçümleri.....</b>	<b>145</b>
<b>4.4.5. Isısal Analiz.....</b>	<b>146</b>
4.4.5.1. Schiff Bazı Monomerlerinin ErimeNoktası Tayini.....	146
4.4.5.2. Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)....	146
4.4.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	161
<b>4.5. İyon Sensör Çalışmaları.....</b>	<b>165</b>
<b>BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>172</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>174</b>
<b>Ek-1: A comparative study of aminothiazole-based polymers synthesized by chemical oxidative polymerization (Makale).....</b>	<b>I</b>
<b>Çizelgeler.....</b>	<b>IX</b>
<b>Şekiller.....</b>	<b>X</b>
<b>Özgeçmiş.....</b>	<b>XXI</b>

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Polimerler, kararlı ısısal ve mekaniksel özelliklerinin yanı sıra esnek ve kolay şekillendirilebilen yapıları, kimyasal olarak inert olmaları, korozyona uğramamaları, alev karşısında dayanıklı olmaları gibi üstün özellikleri sayesinde pek çok alanda tercih edilen materyallerdir. Protein, selüloz ve nişasta gibi doğal polimerler çeşitli endüstriyel alanlarda ihtiyacı karşılarsa da çok defa yeni tür sentetik polimerlerin hazırlanması önemli bir ihtiyaç olarak karşımıza çıkmaktadır.

Sentetik polimerlerin tasarım ve hazırlanması kullanılacağı yer göz önüne alınarak gerçekleştirilir. Bir uygulamada kullanışlı olan bir polimerik malzeme başka bir yerde ihtiyacı karşılamayabilir. Dolayısıyla, günümüz itibarıyla artık hayatımızın her alanına giren polimerlerin ihtiyaç duyulan özellikleri karşılayacak şekilde sentezlenmesi ve kullanıma hazır hale getirilmesi önemli bir konudur. Sentetik polimerler çok defa sentez sonrası çeşitli katkı maddeleriyle günlük kullanıma hazır hale getirilirler.

Günlük hayatta kullandığımız cam malzemeler “inorganik polimerler” sınıfından poli(silikat) yapıdadırlar ve çeşitli türevleri ve karışımlarıyla her alana uygun cam malzeme üretilmektedir. Pencere çerçevesi olarak kullandığımız poli(vinilklorür) (PVC), dış dolgusu olarak kullandığımız poli(metilmetakrilat) türü polimerler, ticari olarak satılan suların muhafazasında kullanılan poli(etilen tereftalat) (PET), ayrıca çok çeşitli kullanımlarıyla diğer plastik malzemeler polimerlerle ne denli içli dışlı yaşadığımızı göstermektedir. Organik polimerlerden poli(üretan)lar otomobil sektöründe kaplama materyalleri olarak, poli(ester)ler tekstil sektöründe yeni tür liflerin üretiminde, poli(fenol)ler ise ısıya dayanıklı, yarı iletken ve antimikrobiyal özelliklere sahip çeşitli materyallerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar (Kaya ve ark., 2011). Ayrıca polimerlerin denetimli ilaç salım sistemleri, çeşitli protezler ve tıbbi kullanım için tasarlanan pek çok türü de biyolojik önemini göstermektedir (Singh, 2000). Bununla beraber, uzay araştırmalarında kullanılan uzay gemileri gibi araçların dış kaplamasında ısıya ve yanmaya karşı çok dayanıklı malzemelerin kullanılması gereklidir ki, atmosferden geçerken oluşan yüksek ısıdan etkilenmesin. Bu da yine ısısal dayanımı yüksek polimerik malzemelerin üretilmesiyle mümkün olmuştur (İspir ve Serin, 2006). Tüm bunlar polimerik malzemelerin hayatın hemen her sahasında kullanıldığını gösteren sadece birkaç örnektir.

Son yıllarda polimer bilimcilerin özellikle ilgisini çeken polimer sınıfı “polikonjuge yapılı” polimerlerdir. Bu polimerler sahip oldukları yarı-iletken özelliklerle çeşitli kullanım alanı sunmaktadırlar. Bu türün en temel örneğini poli(asetilen) oluştursa da farklı kullanım alanına sahip daha pek çok çeşidi sentezlenmiştir. Özellikle aromatik yapılı monomerlerden sentezlenen konjuge bağ yapısına sahip polimerler yarı iletken özellik göstermektedirler. Yarı iletken karakterli konjuge polimerlerin kullanım alanlarından biri polimerik tabanlı sensörlerdir (Bai ve Shi, 2007). Bu sensörlerin çalışma prensibi tayin edilecek analitle etkileşime giren polimerin iletkenlik, optiksel veya elektrokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimlerin belirlenmesine dayanmaktadır. Yarı iletken polimerler bu sayede gaz sensörü, iyon seçici sensör, pH sensörü veya biyosensör olarak kullanılabilir (Kaya ve ark., 2012). Sensör olarak kullanılması hedeflenen polimerin analitle etkileşime girecek yapıda hazırlanması gerekmektedir. Örneğin, elektron çekici (elektro-akseptör) gaz moleküllerinin tayininde elektron salıcı (elektro-donör) gruplar taşıyan polimerlerin, tersine elektro-donör gazlar için de elektro-akseptör gruplar taşıyan polimerlerin kullanılması gerekir. Öte yandan iyon sensörü olarak kullanılması planlanan polimerlerin sentezinde ligand özelliği gösteren ve tayin edilecek iyonla kararlı kompleks yapısı oluşturacak monomerlerin seçilmesi gerekir (Kaya ve ark., 2011).

Konjuge bağ yapısına sahip aromatik yapılı poli(azometin)ler (veya poliiminler) de yarı iletken özellik göstererek çeşitli uygulama alanlarında kullanılabilirler. Azometin grubunun elektro-donör özelliği elektro-akseptör iyot gibi gazlarla etkileşime girerek polaron yapısının oluşumuna ve böylece polimerin iletkenliğinin artmasına olanak sağlamaktadır. Ayrıca çok defa *orto*-hidroksi aromatik aldehitlerden türetilen azometin yapılı Schiff bazı polimerleri geçiş metalleriyle kararlı şelat polimerleri oluşturabilmekte ve bu özelliklerinden faydalanarak iyon sensörü olarak kullanılabilirler. Konjuge yapılı poli(azometin)ler floresans özellik de göstermekte ve polimerik ışık saçan diyotların (PLED) yapımında kullanılabilirler (Kaya ve ark., 2010). Floresans yaptıkları rengin de yine polimer yapısındaki absorpsiyon yapan grupların çeşitliliğine göre değiştiği bilinmektedir. Polimer zincirine bağlı elektron çekici ve salıcı gruplar floresans dalga boyu ve şiddetinde farklılaşmalara sebep olmaktadır. Konjuge bağ yapısına sahip poli(azometin)lerin LCD ekran teknolojisinin temeli olan elektrokromik materyallerin üretilmesinde ve güneş pillerinde de kullanılabildiği bilinmektedir (Kaya ve ark., 2011). Bunun gibi pek çok avantajlı özellikleri nedeniyle poli(azometin)ler araştırmacıların dikkatini üzerine çekmekte ve yeni tür pek çok çeşidi sentezlenmektedir.

Bu çalışmada; bir taraftan fonksiyonel fenol veya naftol grupları içeren, diğer taraftan heterohalkalı tiyazol veya benzotiyazol grupları taşıyan Schiff bazı monomerleri sentezlenmiş, fenol halkasının aktifliğinden yararlanarak da polimerleri hazırlanmıştır. Tiyazol ve benzotiyazol halkasının floresans, iletkenlik ve metal iyonlarıyla kompleksleşebilme özelliklerine yeni katkılarda bulunması hedeflenmiştir. 2-Hidroksi-1-naftaldehit, 3,4-dihidroksibenzaldehit ve salisilaldehitin kullanıldığı tiyazol Schiff bazları ve polimerleri sentezlenerek bunların iyon seçici sensör yapımında kullanılabilmesi düşünülmüştür. Ayrıca aminotiyazol ve aminobenzotiyazol türevlerinin oksidatif polimerizasyonu ile de konjuge yapılı, floresans özellikli çeşitli polimerlerin sentezlenmesi ve bunların ışık saçan diyotların yapımında kullanılabilirliği araştırılmıştır. Öte yandan sentez yöntemi değiştirilerek, kimyasal oksidatif polimerizasyon ve elektropolimerizasyonla sentezlenen benzer yapılı aminotiyazol polimerlerinin morfolojik, ısıl, optiksel ve elektrokimyasal özelliklerindeki değişimlerin araştırılması hedeflenmiştir.

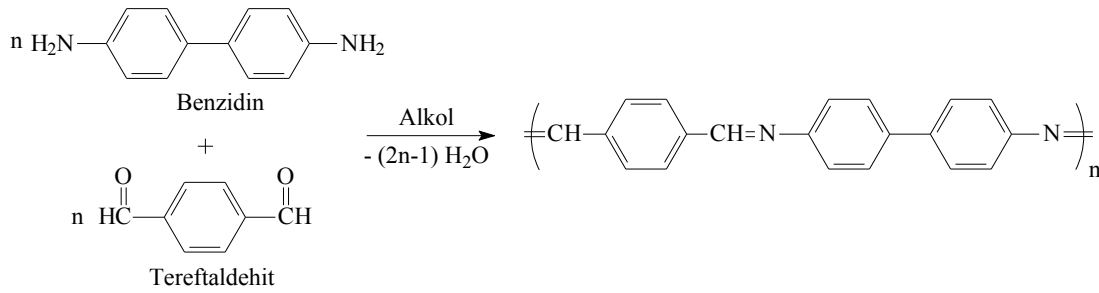


## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2.1. Poliazometinler, Oligofenoller ve Schiff Bazı Türevli Oligofenoller

Schiff bazı polimerleri veya poli(azometin)ler olarak da bilinen poli(imin)ler özellikle son yıllarda kullanışlı özellikleri ve geniş kullanım alanlarıyla dikkat çekmektedir. İlk poliazometinler tereftaldehit ile benzidin ve dianisidinin reaksiyonundan (Şekil 1) elde edilmiştir (Adams ve ark., 1923).



Şekil 1. İlk poli(azometin)lerin sentez şeması.

Poli(imin)ler önemli derecede ısıl kararlılığa sahiptir. Yapılan çalışmalar tereftaldehit ile alifatik diaminlerden elde edilen konjuge olmayan poli(imin)lerin azot atmosferinde yaklaşık 300°C'ye kadar, hava atmosferinde ise 250°C'ye kadar kararlı olduklarını göstermiştir. Konjuge poli(imin)lerin ise azot atmosferinde 500-550°C, hava atmosferinde ise 430-480°C'ye kadar kararlı oldukları gözlenmiştir (D'Alelio ve ark., 1967).

Roncali (1997) tarafından yapılan bir derleme çalışmasında  $\pi$ -konjuge bağ sistemindeki bileşiklerin elektrokimyasal ve optik band boşlukları için bazı prensipler sunulmuştur. Bu çalışmada politiyofen ve polifenilen türevleri gibi pek çok polimerik maddenin band boşluklarının yapılarıyla kıyaslamalı olarak değerlendirilmesi yapılmıştır.

2003 yılında yapılan bir çalışmada Kim ve arkadaşları tarafından yapısında floren ve karbazol grupları içeren ve çözünürlüğü süstitüe gruplarla artırılmış yeni tür poliazometinler sentezlenmiştir. Elde edilen polimerlerin yapılarına bağlı olarak kristal-amorf yapıları incelenmiş, ayrıca monomer bileşiklerine kıyasla UV-vis spektrumlarında kayma gözlenerek uygun doplayıcı ajanlarla ışık saçma ve iletkenlik özelliklerinin artırılabilceği ve bu şekilde optoelektronik cihaz yapımında kullanılabileceği öngörülmüştür.

Iwan ve Sek (2008) poli(azometin)lerin uzay çalışmalarından ışık saçan diyotlara kadar pek çok kullanım alanını içine alan kapsamlı bir derleme çalışması yapmıştır. Bu

çalışmada poliazometinler ve poliketanelerin ısıya dayanıklı ve antikorozyon materyal olarak kullanılmasının yanında, metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilen ajanlar olarak kullanılabilirdiği, doğrusal olmayan optik çalışmalarda, organik ışık saçıcı diyotların (OLED) yapımında, biyolojik olarak aktif materyallerin hazırlanmasında ve doplama yöntemiyle artırılabilen yarı-iletken karakterleriyle elektronik çalışmalarda istifade edilebileceği belirtilmektedir. Ayrıca poli(azometin)lerin fotoluminesans ve elektrolüminesans özellikleri de aynı çalışmada incelenmiştir.

Oligofenoller özellikle 1970’li yıllardan itibaren üzerinde çalışılan ve çeşitli kullanım alanları bulunan maddelerdir. Bu alanda yapılan çalışmalarla oligofenollerin çeşitli türevleri sentezlenmiş ve paramanyetizma, yarı-iletkenlik, ısıya ve alev dayanıklılık gibi çeşitli özelliklere sahip maddeler sentezlenmiştir.

Klein ve Hauser (1967) tarafından yapılan bir çalışmada  $AlCl_3$  varlığında kinonların vinil monomerleriyle kopolimerizasyonu üzerine çalışmış ve oligo(hidrokinon)lar sentezlemiştir. Klein’in yaptığı çalışmada *p*-benzokinon’un stiren ile kopolimerizasyonu sonucu %85-93 verimle, mol kütlesi  $550-620 \text{ g mol}^{-1}$  olan oligofenol türevi sentezlenmiştir.

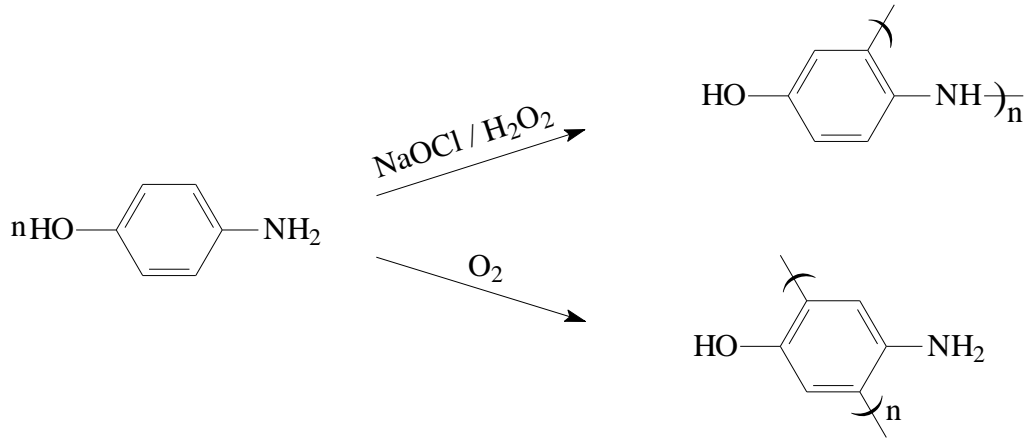
Ragimov ve arkadaşlarının 1983 yılında, kinon monomerleri üzerine yaptıkları çalışmada, kinonların özel elektron yapılarından dolayı diğer organik bileşiklerden farklı olarak, normal şartlarda çok düşük enerji ile tersinir yükseltgenme reaksiyonuna uğradıkları ve aromatik yapıya dönüştükleri belirlenmiştir.

NaOCl oksitleyicisi kullanılarak rezorsinol ile anilinin  $35-45 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de oksidatif polikondenzasyona uğratılması sonucu anilin ile rezorsinol kalıntılarında ibaret kooligomer ve oligorezorsinol olduğu belirtilmiştir (Ragimov ve ark., 1994). Ortamda oksitleyici miktarının ve reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesi, reaksiyon ürünlerinin ve kooligomerlerin veriminin artmasına neden olmuştur. Yapılan GPC ölçümleri sonucu, elde edilen kooligomerlerin sayıca ve ağırlıkça ortalama mol kütleleri  $M_n$ :  $620-5540 \text{ g/mol}$  ve  $M_w$ :  $1040-6680 \text{ g/mol}$  olarak bulunmuştur.

Nagiev ve ark. (1995) tarafından yapılan bir çalışmada, *p*-benzokinon ile vinil piridin’in ısısal ve katalitik kopolimerizasyonu kütle ve çözelti polimerizasyon sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada kopolimerle beraber hidrokinon ve kinon homopolimerlerinin de olduğu ve bunların miktarlarının reaksiyon şartlarına göre değiştiği gösterilmiştir. Yine aynı çalışmada kopolimerin bazı özellikleri ve oksijen ile yükseltgenişinin kinetik parametreleri çalışılmıştır. Kopolimerde tekrar eden birimlerden

hidrokinonun anyon formunun yükseltgendiği gösterilmiş ve sabit oksijen basıncında 298-313 K'de  $k = 1,3 \cdot 10^{-3} - 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $E = 21,0 \text{ kJ/mol}$  olarak bulunmuştur.

Ragimov ve çalışma grubunun yaptığı diğer bir çalışmada ise (1997), 2, 3 ve 4-aminofenollerin sulu bazik ortamda NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir (Şekil 2). Oksitlendiricilerin değiştirilmesi ile farklı yapıya sahip oligo(aminofenol)ler sentezlenmiştir. NaOCl ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında aminofenollerin oligomer yapılarında birbiri ile benzen halkası ve -NH bağları üzerinden C-C ve C-N-C bağlanma şekliyle polimerleştiği saptanmıştır. Hava oksijeni varlığında ise yalnızca benzen halkaları üzerinden polimerleştiği yapılan spektroskopik ölçümler sonucu belirlenmiştir.



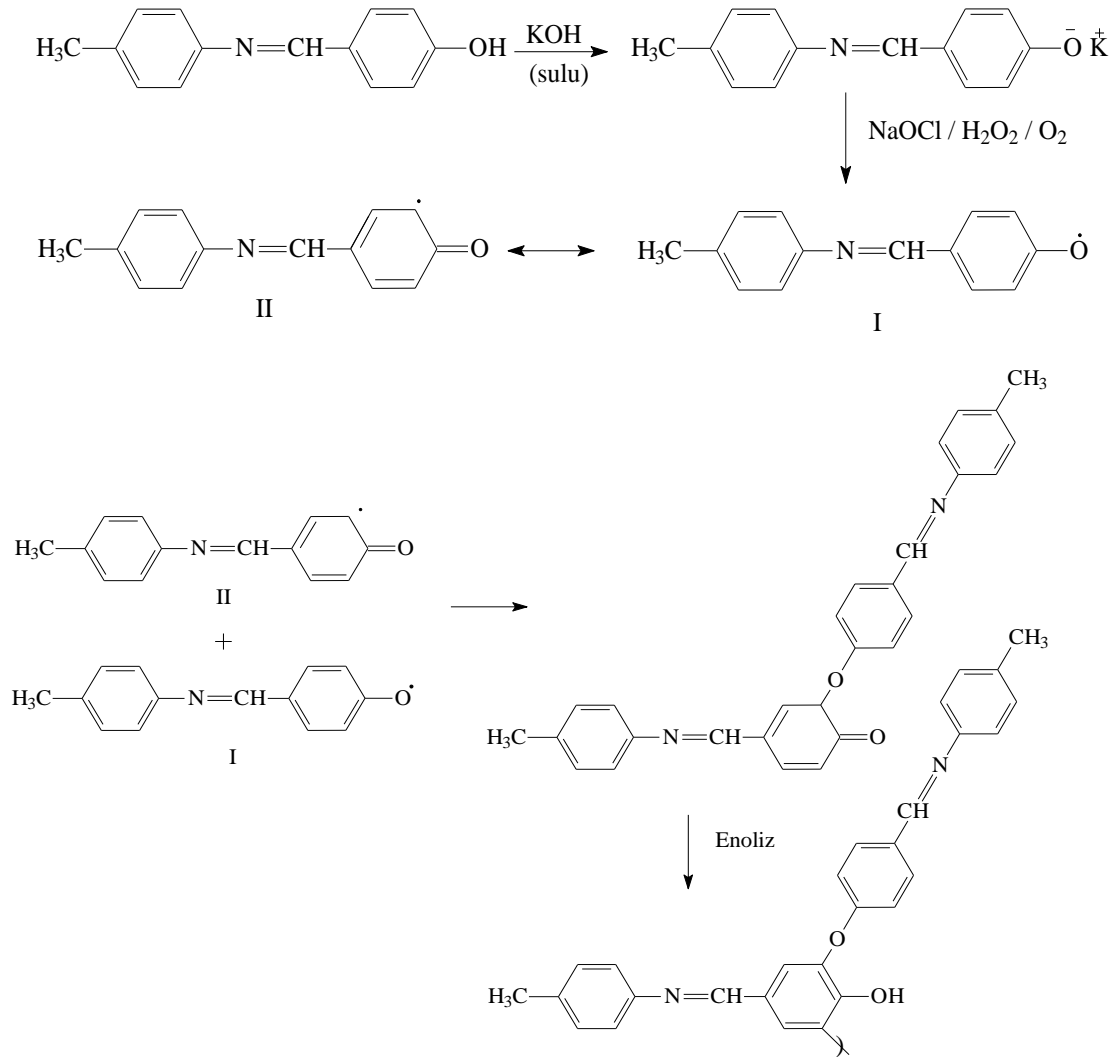
Şekil 2. 4-Aminofenol'ün oksidatif polimerizasyonu.

## 2.2. Oksidatif Polikondenzasyon Metoduyla Schiff Bazı Oligofenol Türlerinin Sentezi

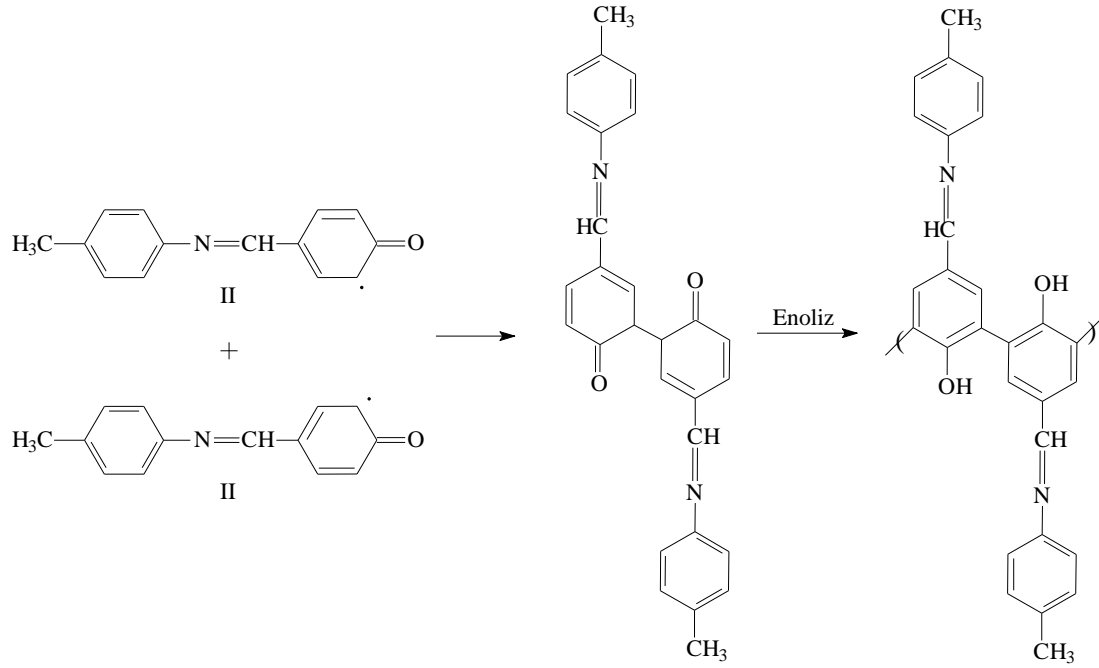
Son yıllarda oligofenoller ve oligofenollerin Schiff bazı türevli üyelerinin sentezi ve karakterizasyonu Kaya ve çalışma grubu tarafından incelenmektedir. Kaya ve grubu yaptığı çalışmalarda, fenol veya naftol grubu içeren monomerleri hava oksijeni, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NaOCl gibi oksidantlar kullanarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla polimerleştirmiş ve reaksiyon koşullarının polimerizasyon üzerine etkisi, elde edilen polimerlerin ortalama mol kütleleri, ısıl kararlılıkları, elektriksel iletkenlikleri, optik ve elektrokimyasal özellikleri gibi bir çok parametreyi içine alan kapsamlı çalışmalar yapmışlardır.

Oksidatif polikondenzasyon metoduyla Schiff bazı süstitüentli 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve hava oksijeni gibi oksidantların etkisiyle oligofenol türüne çevrilir (Kaya ve ark., 2002; Kaya ve ark. 2006; Kaya ve Gül, 2004). Bu polimerizasyon reaksiyonunun mekanizmasında ilk basamak radikalik başlatıcıların etkisiyle fenoksit anyonunun (Ar-O<sup>-</sup>) fenoksi radikaline (Ar-O<sup>•</sup>) dönüşümüdür. Oluşan fenoksi radikalleri halka içinde orto ve para pozisyonlara dağılarak bu konumların boş olması durumunda üç 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 bağlanması teorik olarak mümkün gözükse de oluşacak peroksi bağının kararsız yapısı nedeniyle pratikte mümkün değildir. Schiff bazı türevli oligofenollerin bahsedilen mekanizmalar üzerinden polimerleşmesi 2007 yılında Kaya ve Yıldırım tarafından yapılan bir çalışmada Şekil 3'teki gibi gösterilmiştir.

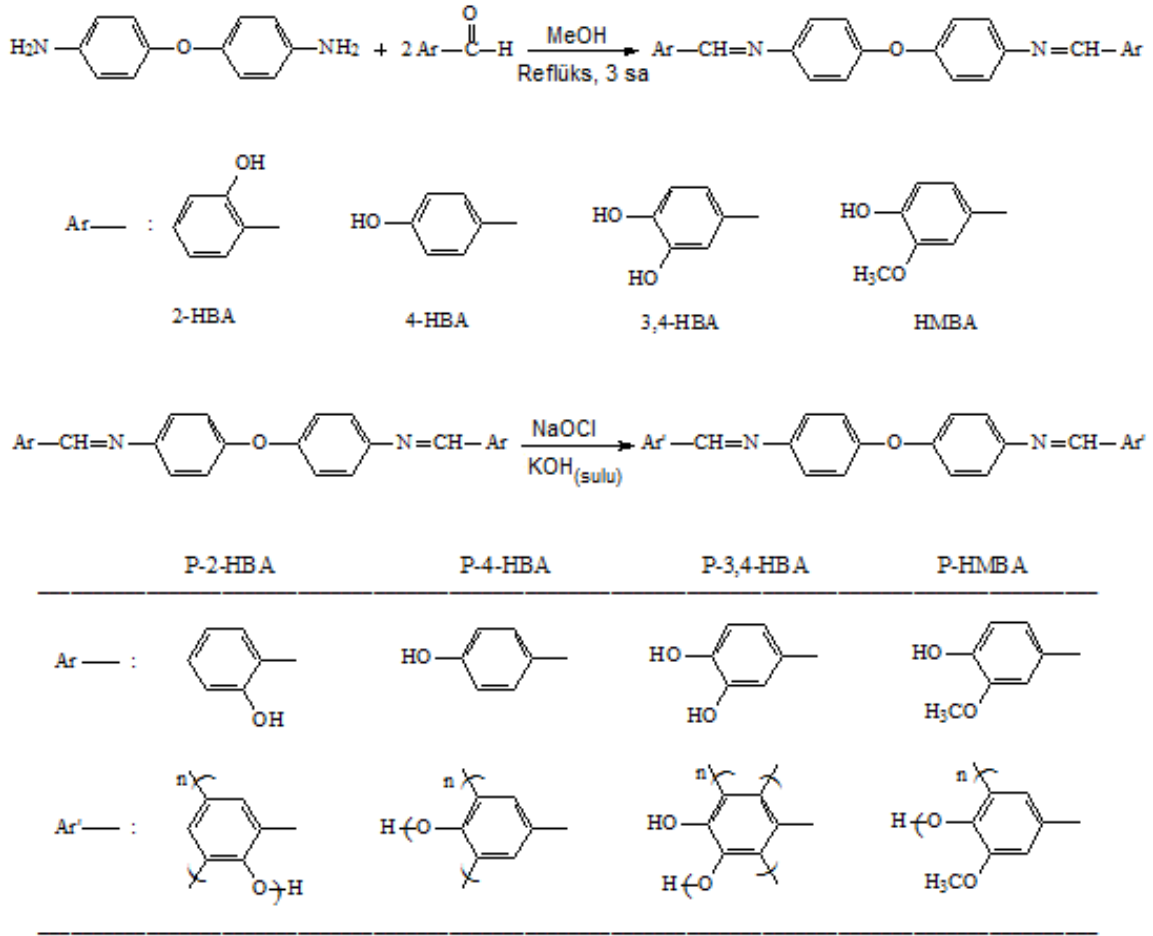


Şekil 3.



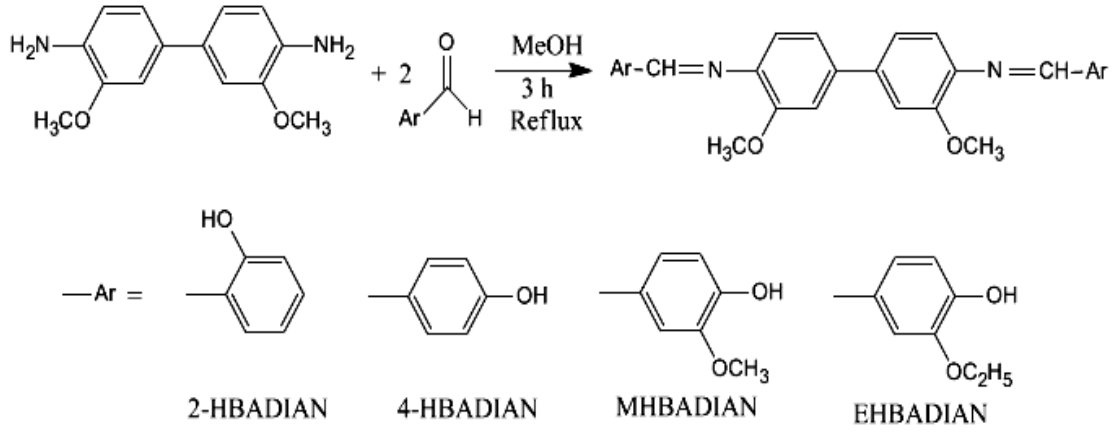
**Şekil 3.** Schiff bazı türevli fenolik bileşiklerden elde edilen radikal türleri ve polşmerizasyon esnasında gözlenen olası bağlanma çeşitleri.

Kaya ve Yıldırım tarafından (2008) yapılan farklı bir çalışmada, aromatik yapılu bir diammin bileşiği olan bis(4-aminofenil)eter'in salisilaldehit, 4-hidroksibenzaldehit, 3,4-dihidroksibenzaldehit ve 3-metoksi-4-hidroksibenzaldehit ile Schiff bazları sentezlenmiş, ardından sentezlenen bu Schiff bazlarının sulu bazik ortamda NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Şekil 4). Elde edilen polimerlerin C-C ve C-O-C bağlanma oranları arasındaki ilişki,  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarındaki integrasyon alanları kullanılarak tespit edilmiştir. Schiff bazlarına ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında  $\text{CH=N/OH}$  integrasyon alan oranı 1/1 iken, fenol grubunun C-O-C bağlanmasıyla bozulması sonucu oluşan polimerde bu oran değişmektedir. C-O-C bağlanma miktarı ne kadar fazlaysa, fenole ait  $\text{-OH}$  proton integrasyonu imin ( $\text{CH=N}$ ) integrasyonuna oranla o kadar düşecektir. Bu bilgiler ışığında, integrasyon alanları kullanılarak yapılan hesaplamalarda salisilaldehit ve 4-hidroksibenzaldehit ile elde edilen Schiff bazlarının oligofenol türlerinde (P-2-HBA ve P-4-HBA) daha çok C-O-C bağlanması baskın iken, vanilin ve 3,4-dihidroksibenzaldehit ile sentezlenen Schiff bazlarının oligofenol türlerinde (P-MHBA ve P-3,4-HBA) C-C bağlanmasının daha baskın olduğu görülmüştür. Ayrıca elde edilen bu sonucun ısısal kararlılığı da etkilediği, C-O-C bağlanması sonucu oluşan eterik bağların çokluğu nedeniyle P-2-HBA ve P-4-HBA'nın ısısal bozunmaya karşı daha kararsız olduğu belirlenmiştir.

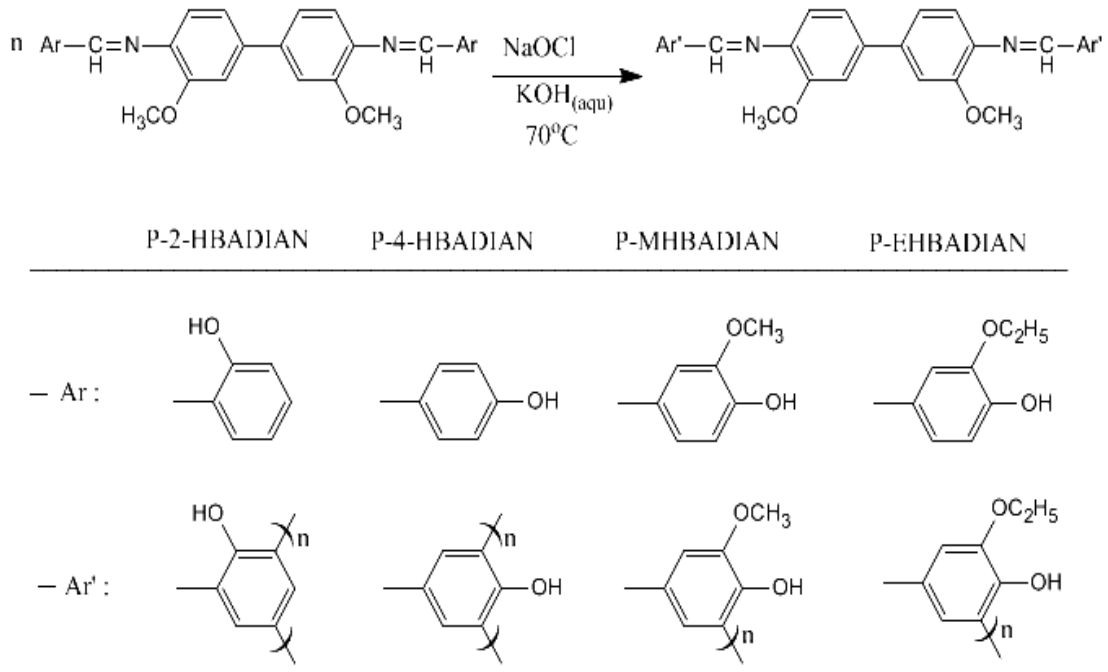


**Şekil 4.** Bis-(4-aminofenil)eter ile hidroksibenzaldehit türevlerinden elde edilen Schiff bazı monomer ve polimerlerinin sentez şeması.

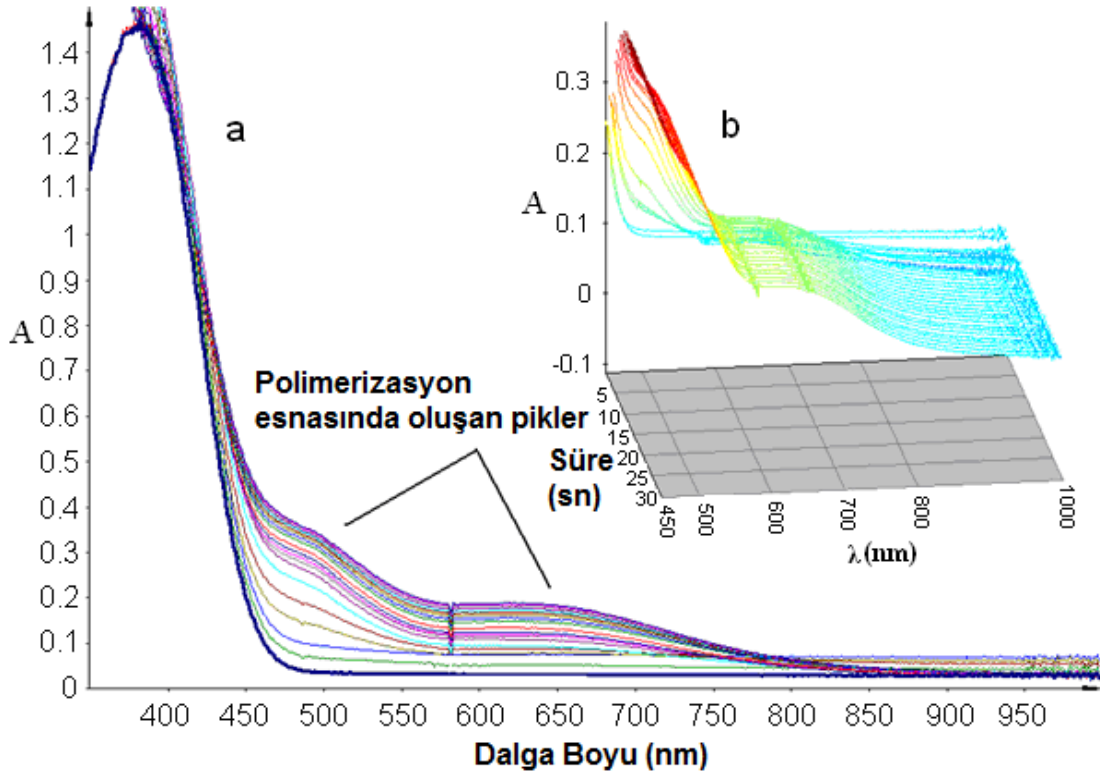
Kaya ve ark. tarafından (2009) yapılan bir başka çalışmada o-dianisidinin salisilaldehit, 4-hidroksibenzaldehit, 3-metoksi-4-hidroksibenzaldehit ve 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit ile kondenzasyonu sonucu yeni tür Schiff bazları sentezlenmiştir (Şekil 5). Sentezlenen Schiff bazları sulu bazik ortamda oligofenol türlerine çevrilmiş (Şekil 6) ve elde edilen ürünlerin bağlanma seçiciliği yine  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarındaki pik integrasyonları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Buna göre P-2-HBADIAN, P-4-HBADIAN, P-MHBADIAN ve P-EHBADIAN için sırasıyla 70/30, 73/27, 82/18 ve 58/42 oranlarında C-C/C-O-C bağlanması olduğu belirlenmiştir. Ayrıca MHBADIAN'ın ılıman oda koşullarında bile oksidant etkisiyle polimerleşebildiği görülmüş ve tek ışın yollu bir spektrofotometre kullanılarak oda sıcaklığında polimerizasyon esnasındaki absorpsiyon pik değişimleri kaydedilmiştir (Şekil 7). Polimerleşme sonucu 10-15 sn. gibi kısa bir zamanda polimere ait kırmızı bölgede yeni bir pikin belirdiği tespit edilmiştir.



**Şekil 5.** *o*-dianisidin ile hidrosibenzaldehit türevlerinden elde edilen Schiff bazı monomerlerinin sentez şeması.



**Şekil 6.** *o*-dianisidin ile hidrosibenzaldehit türevlerinden elde edilen Schiff bazı polimerlerinin sentez şeması.



**Şekil 7.** MHBADIAN'ın oda sıcaklığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuna uğramasıyla absorpsiyon spektrumunda meydana gelen değişim.

Çeşitli çalışmalarda elde edilen Schiff bazı monomerlerinin oksidatif polikondenzasyon reaksiyon verimine ayrıca sıcaklık, reaksiyon süresi, asit-baz, monomer ve oksidant derişimi gibi çeşitli faktörlerin etkisi incelenmiş ve bu tür faktörlerin değişimiyle reaksiyon veriminin kayda değer ölçüde değiştiği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda sentezlenen ürünlerin yapıları FT-IR, UV-vis, NMR ve elementel analiz teknikleriyle aydınlatılmaya çalışılmış, polimerlerin ortalama mol kütleleri ise SEC (ağırlıkça ayırma kromatografisi) metoduyla belirlenmiştir (Kaya ve Koça, 2004; Kaya ve Yıldırım, 2007).

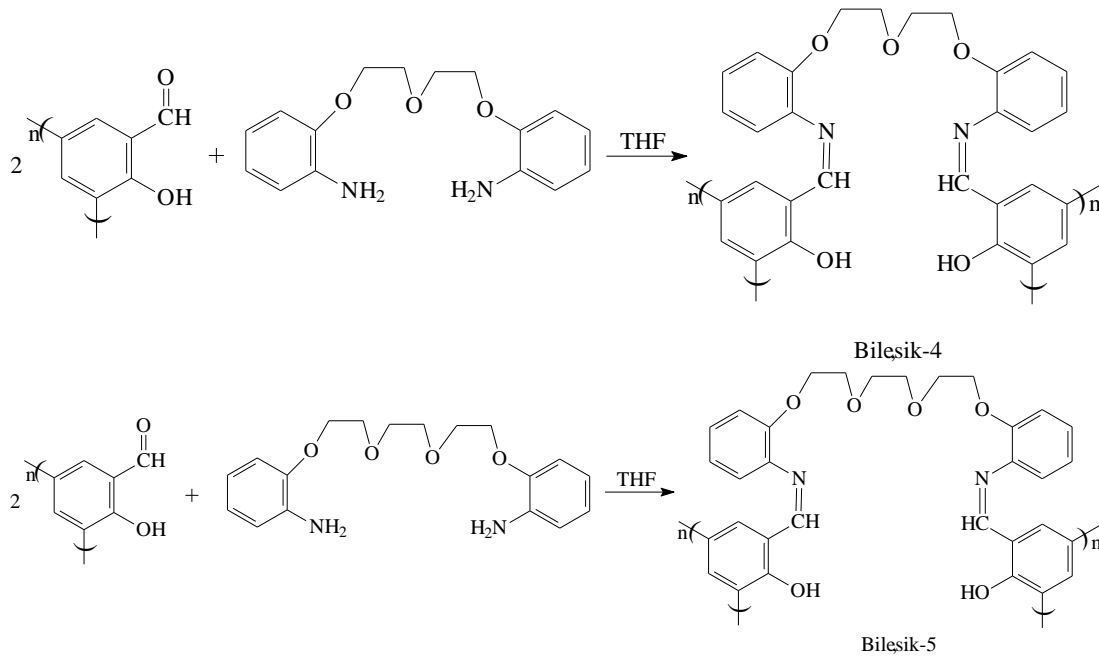
### 2.3. Graft Kopolimerizasyon Metoduyla Schiff Bazı Oligofenol Türlerinin Sentezi

Schiff bazı süstitüentli oligofenollerin sentezinde graft kopolimerizasyon (aşı kopolimerizasyonu) tekniği de kullanılmıştır. Bu metotta öncelikle aromatik hidroksi aldehytlerden (salisilaldehyt, 3-hidroksibenzaldehyt, 4-hidroksibenzaldehyt, 3,4-dihidroksibenzaldehyt, 2-hidroksi-1-naftaldehyt v.b.) sulu bazik veya asidik ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile oligo(hidroksialdehyt) türevleri sentezlenmekte, ikinci basamakta sentezlenen bu oligoaldehytler organik çözücü içerisinde amin grubu



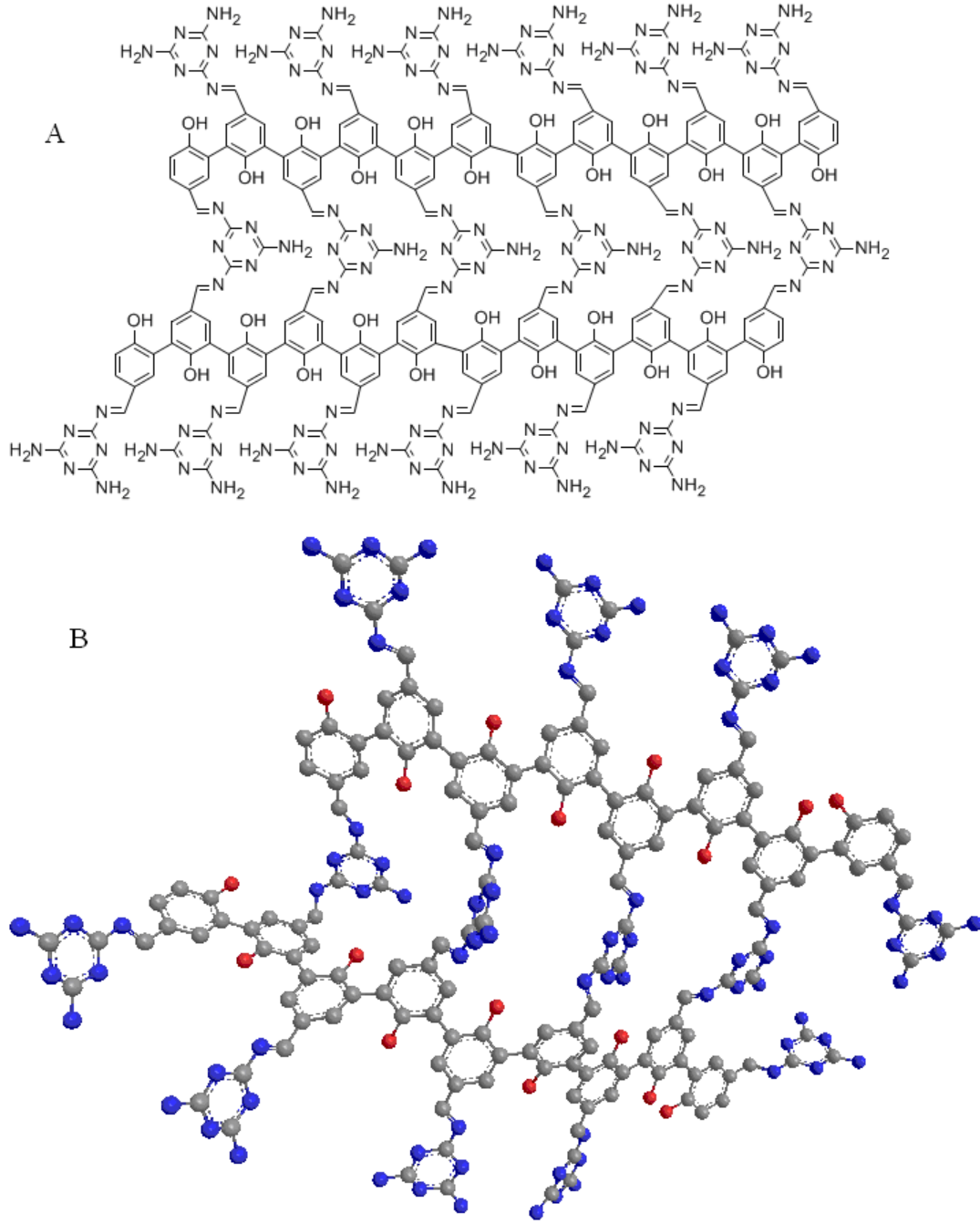
içeren bileşiklerle aşılantılmaktadırlar. Aşılama esnasında oligo(hidroksialdehit)'in açık aldehit grupları ile amin bileşiği kondenzasyona girmekte ve imin bağı içeren oligofenol türü elde edilmektedir.

Kaya ve ark. tarafından (2002) yapılan bir çalışmada, oligosalisilaldehit'in oligo[1,5-di(N-2-oksifenil-salisiliden)-3-oksapentan] ve oligo[1,8-di(N-4-oksifenil-salisiliden)-3,6-oksaoktan] ile kondenzasyon reaksiyonlarından Schiff bazı türevli yeni oligo(eter)ler (sırasıyla "bileşik-4" ve "bileşik-5") sentezlenmiş (Şekil 8), sentezlenen ürünlerin yapısal, kimyasal ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. Maddelerin SEC analizlerine göre sayıca ve ağırlıkça ortalama mol kütleleri OSA için  $M_n=1690$  ve  $M_w=5150$ , bileşik-4 için  $M_n=5560$  ve  $M_w=7500$ , bileşik-5 için  $M_n=6100$  ve  $M_w=7800$  g mol<sup>-1</sup> olarak bulunmuştur.



**Şekil 8.** Oligo(salisilaldehit) ile farklı diaminlerin graft kopolimerizasyon sentez şeması.

Yapılan bir başka çalışmada, ilk olarak oligo(salisilaldehit), oligo(3-hidroksibenzaldehit) ve oligo(4-hidroksibenzaldehit) türleri oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenmiş, sonra elde edilen bu ürünlere DMF içerisinde bir triamin bileşiği olan melamin katılarak 5 saatlik kondenzasyon reaksiyonuyla melamin bağlı oligofenoller (Şekil 9) sentezlenmiştir. Elde edilen melamin graft kopolimerleri DMF çözeltilisinin toluen içerisinde dökülmesiyle çöktürülmüştür (Kaya ve Yıldırım, 2009).



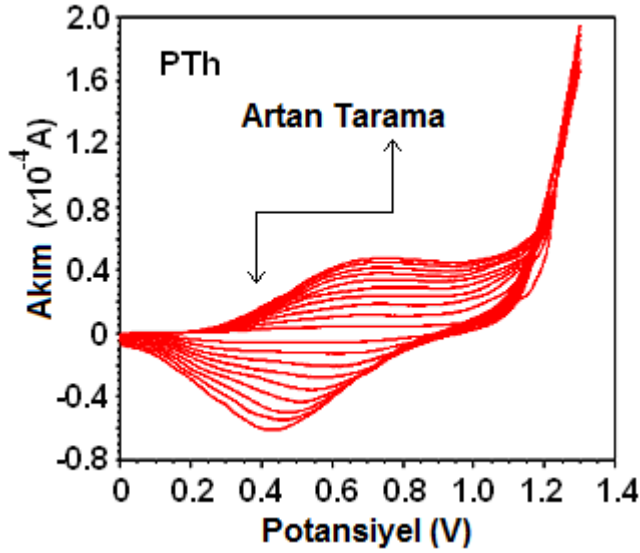
Şekil 9. Bir melamin kopolifenol türüne (P-4-HPMTT) ait (A) 2 boyutlu, (B) 3 boyutlu molekül yapıları.

#### 2.4. Schiff Bazı Polimerlerinin Elektropolimerizasyon Yöntemiyle Sentezi

Polimer sentezinde sıkça rastlanan metotlardan biri de, elektroaktif grup içeren monomerlerin elektrokimyasal yükseltgenme yöntemiyle polimerleştirilmesi, yani elektropolimerizasyon metodudur. Elektropolimerizasyon yönteminin temelinde, elektroaktif gruptan anodik tarama esnasında (pozitif voltajlarda) elektrokimyasal olarak bir elektronun uzaklaştırılması ile katyonik radikal (polaron) oluşumu ve oluşan

radikallerin zincirleme reaksiyonlarla birbirine bağlanması sonucu polimer oluşumu bulunmaktadır. Elektropolimerizasyon yöntemiyle, anilin (Malinauskas ve Holze, 1998, 1999; Venancio ve ark., 2001), pirol (Rodriguez ve ark., 2007; Lynam ve ark., 2007; Jamadade ve ark., 2009), tiyofen (Aeiyaç ve ark., 1991; Berridge ve ark., 2007; Etienne ve ark., 2008), etilen dioksitiyofen (EDOT) (Wagner ve ark., 2005; Gustafsson ve ark., 2008; Melato ve ark., 2009) ve karbazol (Carlier ve ark., 1998; Natera ve ark., 2007; Zhuang ve Chen, 2009) gibi elektroaktif monomerlerin polimerizasyonu sıklıkla kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon işleminde döngüsel voltametri (CV), bulk elektroliz, diferansiyel puls ve kare dalga voltametrileri gibi çeşitli voltametrik teknikler kullanılmaktadır. Çalışma elektrotu olarak, camı karbon ve platin elektrotlar kullanılabilir gibi çeşitli modifiye elektrotlar da kullanılabilir. Polimerin film üzerinden karakterizasyonunun gerçekleştirilebilmesi için ise cam üzerine iletken tabaka kaplı (indiyum kalay oksit-İTO gibi) saydam elektrotlar kullanılabilir. Elektropolimerizasyon yöntemiyle film şeklinde polimerin elde edilmesi, özellikle elektrokromik polimerlerin (politiyofen, polipirol, PEDOT gibi) spektro-elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesinde önemlidir. Ayrıca İTO yüzeyine kaplanmış bir polimerin yarı-iletken karakterizasyonu da film yüzeyinden gerçekleştirilebilir.

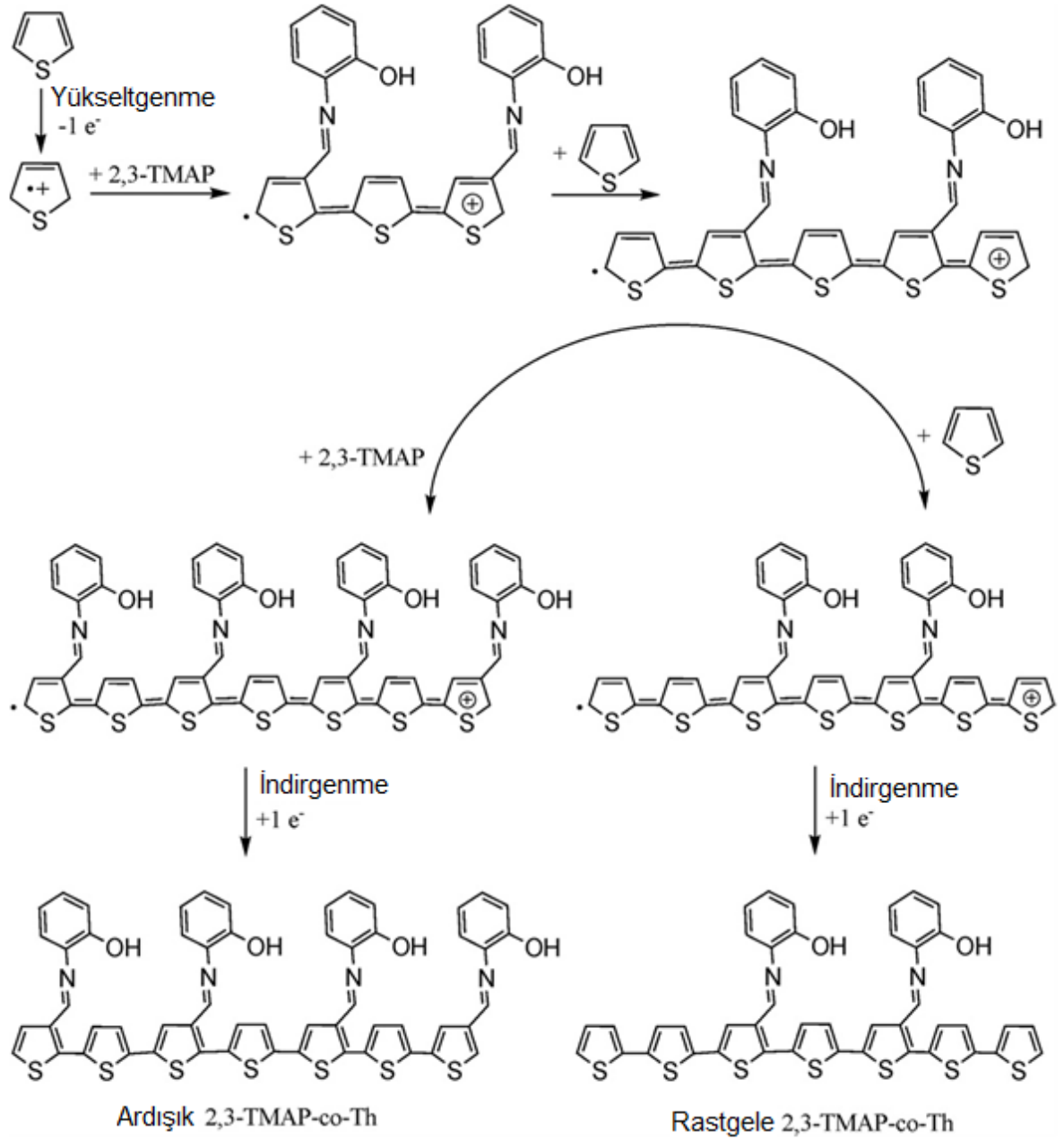
Elektropolimerizasyon yöntemiyle Pt elektrot yüzeyinde tiyofenin polimerizasyonu esnasında döngüsel voltamogramdaki değişim Şekil 10'da görülmektedir. Burada Ag tel referans elektrot ve Pt tel karşıt elektrot olarak kullanılmaktadır. Reaksiyon bir elektroliz hücresinde asetonitril içerisinde 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> ve 1 M tiyofen çözülerek gerçekleştirilmiştir. Şekil 10'da artan tarama sayısına bağlı olarak 740 mV değerinde giderek şiddeti artan bir pik görülmektedir. Tiyofenin polaron yapısına ait olan bu pik, polimerizasyonun gerçekleştiğini gösterir ve düşük voltaja kayan yükseltgenme piki elektrokimyasal band boşluğunu düşürerek polikonjuge yapı oluşumuna işaret etmektedir.



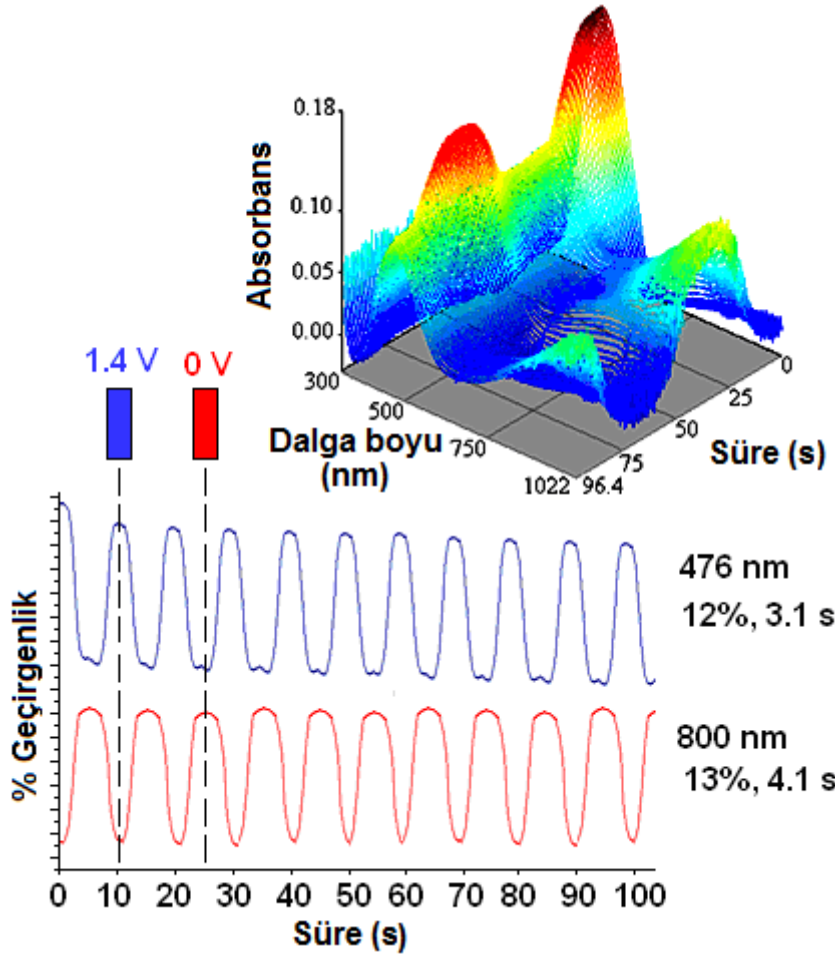
**Şekil 10.** Politiyofenin elektropolimerizasyon yöntemiyle sentezine ilişkin döngüsel voltamogram.

Sentezlenen elektrokromik polimerlerin spektroeletrokimyasal çalışmaları yapılarak, voltaja bağlı renk dönüşümleri spektrofotometrik olarak da belirlenebilmektedir. Bu yolla elde edilen elektrokromik materyaller, sentezlenen bileşiğin homopolimeri olabileceği gibi ortama katılan tiyofen, pirol, EDOT gibi maddelerle kopolimeri şeklinde de olabilmektedir.

Schiff bazı türevli monomer türlerinin elektropolimerizasyonuna dair çalışmalar da literatürde bulunmaktadır. Kaya ve ark. (2011) tarafından yapılan bir çalışmada, iminofenol bağlı tiyofen monomeri sentezlenerek elde edilen bu Schiff bazının tiyofen ile kopolimerizasyonu elektropolimerizasyon yöntemiyle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen elektrokromik özellikli polimerik filmin düşük potansiyellerde kırmızı, yüksek potansiyellerde ise mavi renkli olduğu gözlenmiştir. Kopolimerizasyon mekanizması ile elektrokimyasal tarama esnasında gözlenen optiksel değişimler sırayla Şekil 11 ve 12'de gösterilmektedir.



**Şekil 11.** İminofenol bağlı tiyofen Schiff bazının (2,3-TMAP) tiyofen ile elektrokimyasal kopolimerizasyon mekanizması.



Şekil 12. P-2,3-TMAP'ın değişen voltajlara bağlı optiksel özellik değişimi (spektroelektrokimyasal davranış).

### 2.5. Schiff Bazı Sübstitüentli Oligofenollerin Optik ve Elektrokimyasal Özellikleri

Kaya ve Bilici tarafından (2006) yapılan bir çalışmada 4-[(2-hidroksibenziliden)amino]benzoik asit'in hava oksijeni,  $H_2O_2$  ve  $NaOCl$  ile bazik sulu ortamda 40-90°C arasında polimerizasyon koşulları araştırılmış, monomer ve oligomerin yapı karakterizasyonu için FT-IR, UV-Vis,  $^1H$ -NMR,  $^{13}C$ -NMR, elementel analiz ve SEC metotları kullanılmıştır (Şekil 13). TG analizine göre 1000°C'deki kütle kaybı oligomerde %73,10, monomerde ise %96,86 olarak belirlenmiş, böylece oligomerin ısıl bozunmaya karşı daha dirençli olduğu görülmüştür. Çalışmada ayrıca monomer ve oligomerin UV-Vis spektrumlarından optik band boşlukları hesaplanmış ve sırasıyla 3,23 ve 3,09 eV olarak bulunmuştur. Döngüsel voltametri (CV) analizleriyle de gerçekleştirilen maddelerin elektrokimyasal HOMO, LUMO ve elektrokimyasal band boşluğu değerleri monomer için -6,28, -2,39 ve 3,89 eV, oligomer için -6,36, -2,64 ve 3,72 eV olarak bulunmuştur. Optik band boşluğu hesabında absorpsiyon sırt bölgesinden belirlenen  $\lambda_{onset}$  değeri kullanılarak;

$E_g=1242/\lambda_{\text{onset}}$  formülüyle hesaplama yapılabilir (Colladet ve ark., 2004). Bunun için normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları kullanılmaktadır.

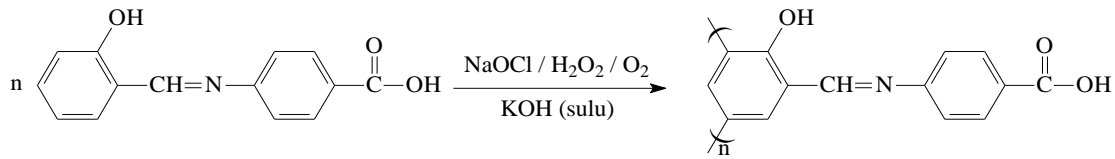
Elektrokimyasal HOMO-LUMO enerji seviyelerinin belirlenmesinde, elde edilen maddelerin döngüsel voltamogramları alınmakta ve bu voltamogram üzerindeki indirgenme ve yükseltgenme pik değerleri kullanılarak hesap yapılmaktadır. Döngüsel voltametri ölçümlerinde referans elektrot, karşıt elektrot ve çalışma elektrotundan oluşan üçlü elektrot sistemleri kullanılmaktadır. Hesaplamalar için;

$$E_{\text{HOMO}} = -(4.39 + E_{\text{ox}}) \quad (2.1)$$

$$E_{\text{LUMO}} = -(4.39 + E_{\text{red}}) \quad (2.2)$$

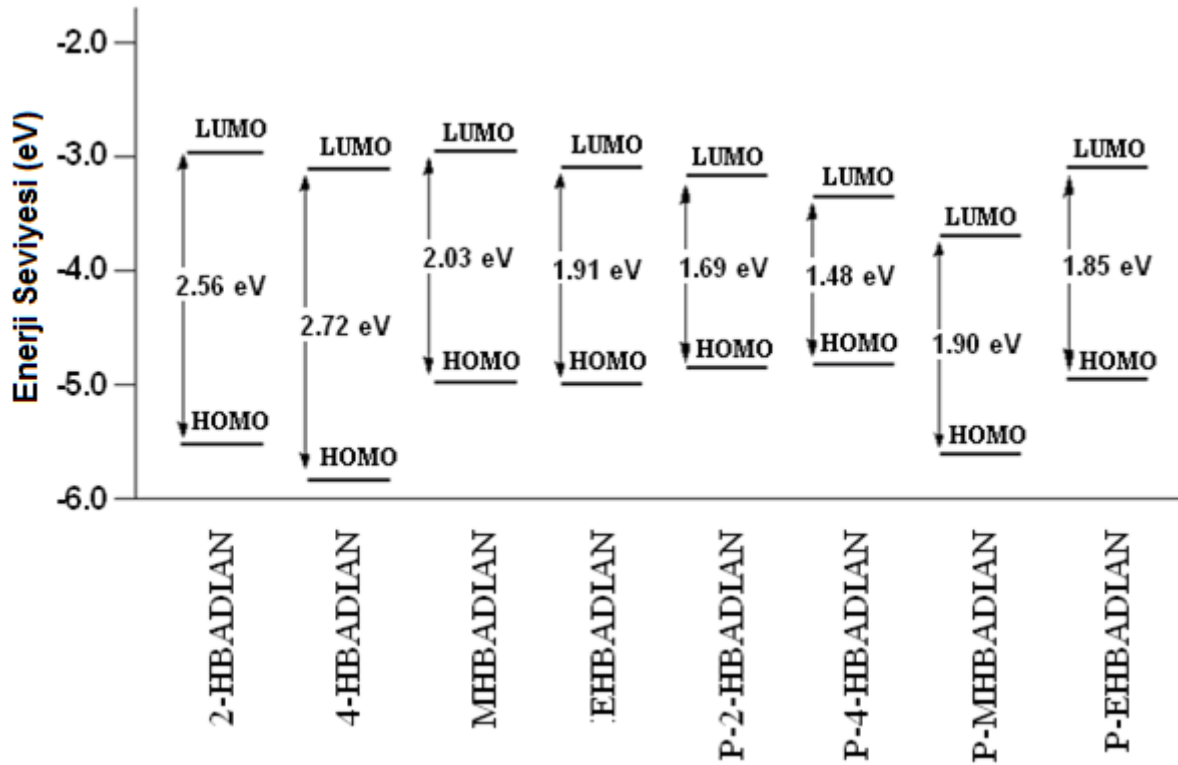
$$E'_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (2.3)$$

formülleri kullanılmaktadır (Cervini ve ark., 1997). Burada  $E_{\text{ox}}$  ve  $E_{\text{red}}$  sırasıyla yükseltgenme ve indirgenme pik (veya onset) potansiyellerini göstermektedir.  $E'_g$  ise elektrokimyasal band boşluğunu ifade etmektedir.



**Şekil 13.** 4-[(2-hidroksibenziliden)amino]benzoik asit'in oksidatif polikondenzasyonu.

Kaya ve ark. (2009) sentezledikleri Schiff bazı süstitüentli oligofenollerin absorpsiyon spektrumlarını kullanarak optik band boşluklarını, döngüsel voltametri metoduyla da HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve elektrokimyasal band boşluklarını belirlemişlerdir. Elde edilen sonuçlar sentezlenen polimerlerin polikonjuge yapıları nedeniyle monomer türlerine göre daha düşük band boşluğu değerlerine sahip olduklarını göstermektedir. *o*-dianisidinden türetilen Schiff bazı oligomerlerine ait elektrokimyasal HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve band boşlukları da araştırılmış ve sentezlenen dört Schiff bazı ve oligomerlerine ait enerji diyagramı Şekil 14'teki gibi verilmiştir.



**Şekil 14.** *o*-dianisidin'den türetilen Schiff bazları ve polifenol türlerine ait HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve elektrokimyasal band boşlukları.

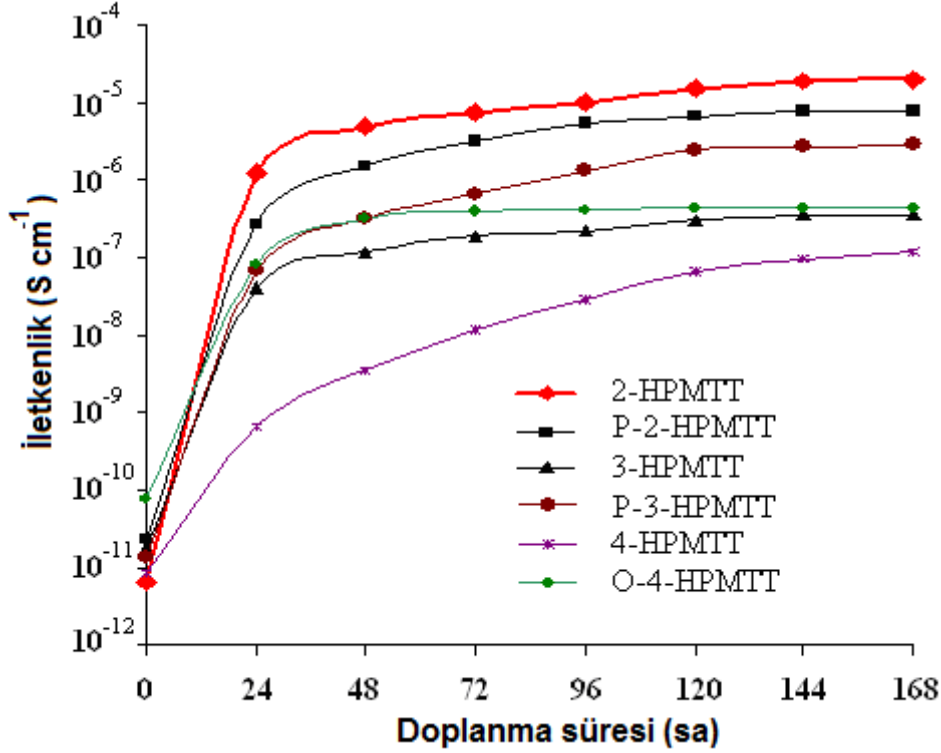
Buna göre elde edilen polimerlere ait elektrokimyasal band boşluğu sıralaması P-4-HB.ADIAN < P-2-HB.ADIAN < P-EHB.ADIAN < P-MHB.ADIAN şeklinde olmaktadır. Aynı çalışmada sentezlenen polimerlerin optik band boşlukları da hesaplanmış ve aynı sıralama elde edilmiştir.

## 2.6. Schiff Bazı Sübstitüentli Oligofenollerin İletkenlik Özellikleri

Poli(azometin)lerin iletkenlik özellikleri ve doplama işlemiyle bu özelliklerinin artışı Diaz tarafından araştırılmış (1999) ve polikonjuge bağ yapısına sahip yarı-iletken özellikli azometin polimerlerinin iyotla doplanarak iletkenliklerinin artırılabilceği öngörülmüştür. Önerilen mekanizmaya göre  $I_3^-$  anyonu elektron çekici grup olarak azometin azotu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftini çekebilme ve böylece azot üzerinde oluşan elektron boşluğu (polaron) konjuge yapı boyunca elektron iletimini kolaylaştırmaktadır. Kaya ve çalışma arkadaşları da sentezledikleri polikonjuge bağ yapısına sahip azometin oligofenollerinin iletkenlik ölçümlerini katı halden dört nokta prob tekniği kullanarak gerçekleştirmiş (2009) ve bu polimerleri iyot buharına maruz bırakarak doplama süresine bağlı iletkenlik değişimlerini ölçmüşlerdir. Elde edilen sonuçlar Schiff bazı sübstitüentli oligofenollerin iyotla doplanarak iletkenliklerinin önemli ölçüde arttığını göstermiştir.



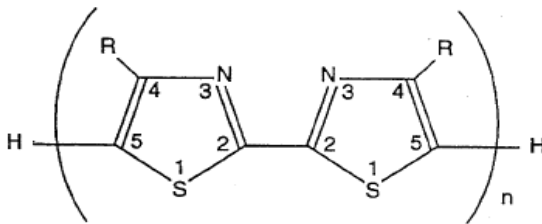
Şekil 15'te melaminden türetilen bazı Schiff bazı süstitüentli oligofenollerin ve monomerlerinin iletkenliklerinin iyotla doplanma zamanına bağı olarak değışimleri gösterilmektedir.



Şekil 15. Melaminden türetilen Schiff bazları ve aşı kopolimerlerine ait iyotla doplanma süresine bağı iletkenlik ölçümleri.

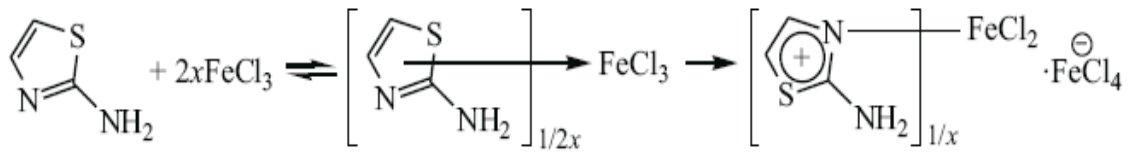
## 2.7. Tiyazol Türü Monomerlerin Polimerizasyonu

Curtis ve ark. tarafından (1996) yapılan çalışmada, çeşitli politiyazol türevleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Patent olarak yayınlanan bu çalışmada araştırmacılar, tiyazol monomerlerinin 2 ve 5 numaralı karbon atomlarının radikalik birleşmeyle bağı yapması sonucu polimerizasyonun gerçekleştiğini belirlemişlerdir (Şekil 16).



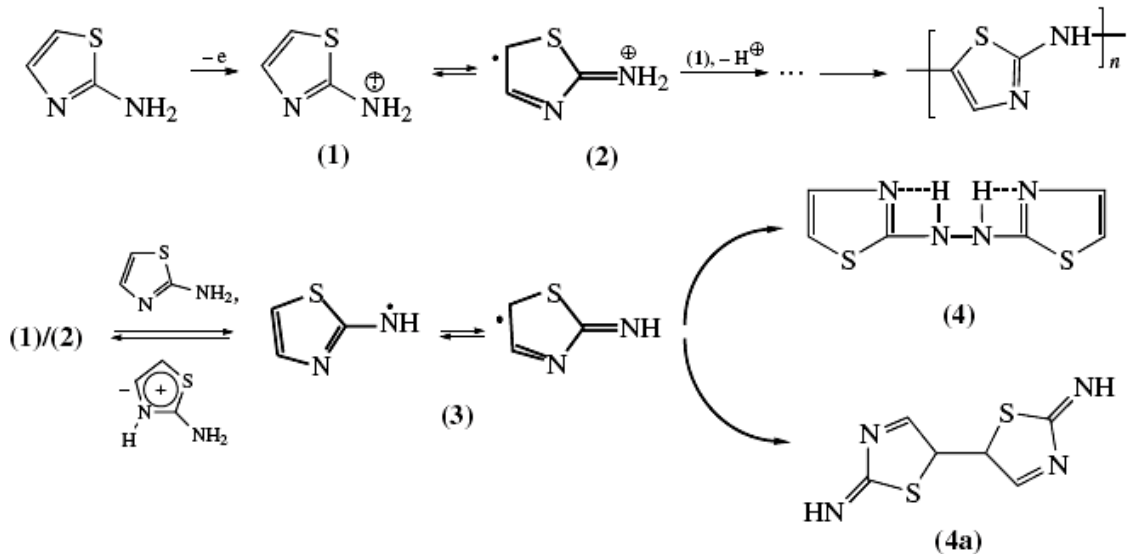
Şekil 16. Politiyazol yapısı.

Dubrovskii ve Aksiment'eva (2007)  $\text{FeCl}_3$  katalizörlüğünde 2-aminotiyazolü (2AT) polimerleştirmiş ve elde edilen poli(2-aminotiyazol) (P-2AT) ile 2-aminotiyazol monomeri ve  $\text{FeCl}_3$ 'ün elektrokimyasal davranışlarını değerlendirerek elde edilen polimerin  $\text{FeCl}_3$  ile bir tür kompleks oluşturduğunu belirlemiştir (Şekil 17). Ayrıca elde edilen P-2AT'nın doplama derecesine bağlı olarak (% 0,2-1,4 arası değişen  $\text{FeCl}_3$  içeriği)  $10^{-4}$ - $10^{-7}$  S  $\text{cm}^{-1}$  seviyesinde iletkenlik değerlerine sahip olduğu bulunmuştur. Bu değerler P-2AT'nın tipik bir yarı iletken olduğunu göstermektedir.



Şekil 17.  $\text{FeCl}_3$  varlığında 2AT'nin oksidatif polimerizasyonu.

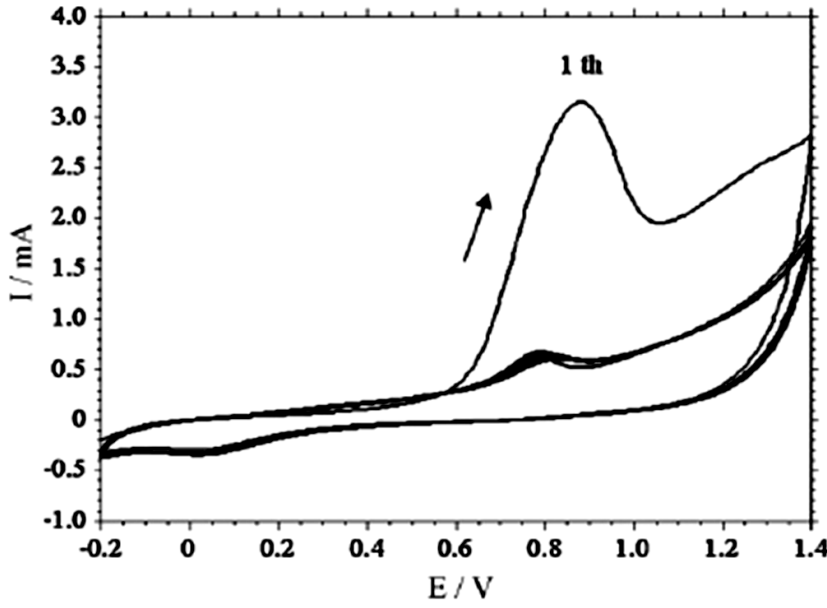
Dubrovskii ve Aksiment'eva tarafından yapılan bir başka çalışmada (2008), 2AT'nin elektrooksidatif polimerizasyonu döngüsel voltametri metodu kullanılarak hem sulu hem de organik ortamda gerçekleştirilmiş, organik çözücü olarak DMF ve asetonitril kullanılırken elektrolit olarak ortama  $\text{LiClO}_4$  ilave edilmiştir. Sulu ortam çalışmalarında ise  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektrolit olarak kullanılmıştır. Araştırmacılar elektrot yüzeyinde gerçekleşen reaksiyon için Şekil 18'deki mekanizmayı önermişlerdir.



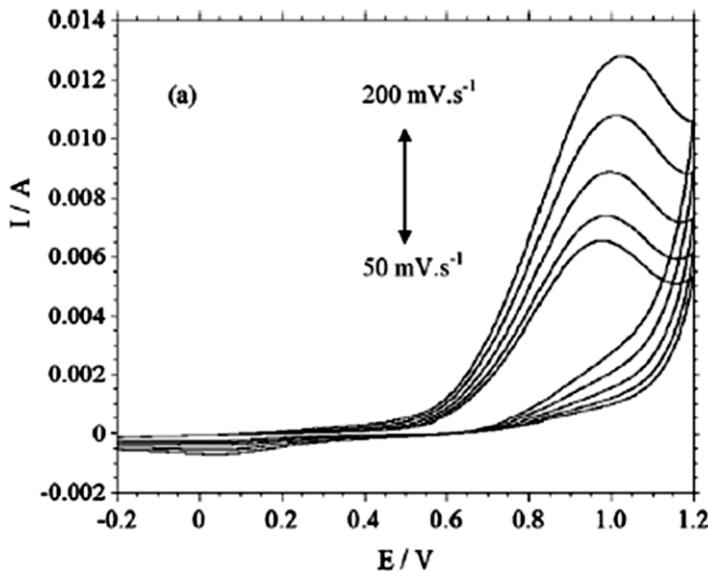
Şekil 18. Dubrovskii ve ark. tarafından önerilen 2AT'nin elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması.

Solmaz ve Kardaş tarafından yapılan bir çalışmada (2009), yine 2AT'nin Pt elektrot yüzeyinde elektropolimerizasyonu sonucu açık kahve renkli polimerik film elde edilmiş elde edilen filmin yüzey morfolojisi SEM ve AFM teknikleriyle aydınlatılmıştır. Elde

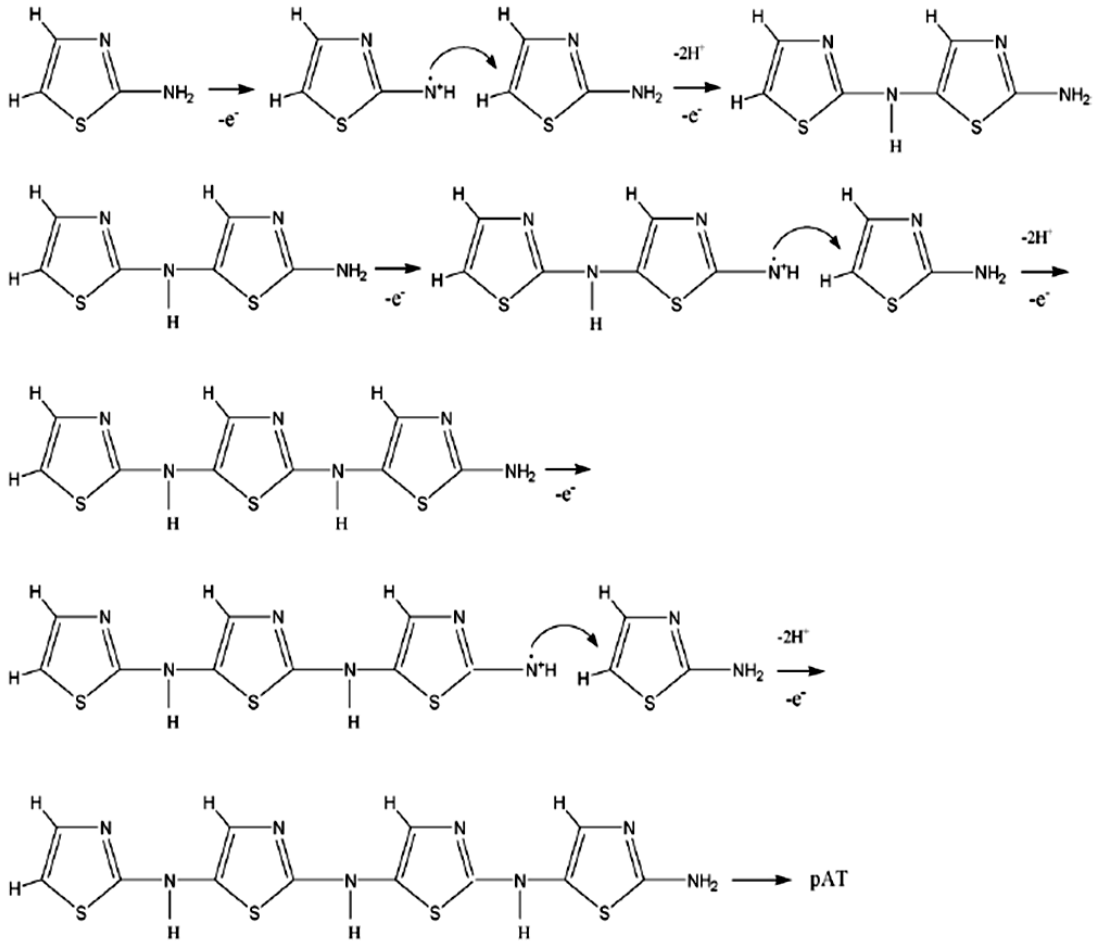
edilen P-2AT kaplı Pt elektrotun elektrokimyasal davranışı monomersiz amonyum okzalat çözeltisi içerisinde gerçekleştirilmiştir. 2AT'nin elektropolimerizasyonu esnasındaki CV değişimi Şekil 19'de, P-2AT kaplı Pt elektrotun farklı tarama hızlarındaki CV'leri ise Şekil 20'deki gibi verilmiştir. Ayrıca elde edilen P-2AT'nin ısısal karakterizasyonu da TG-DTA ve DSC teknikleriyle gerçekleştirilmiştir. Çalışmada önerilen elektrot reaksiyonuna ait mekanizma ile P-2AT'nin SEM-AFM görüntüleri ise sırasıyla Şekil 21 ve Şekil 22'de verilmektedir.



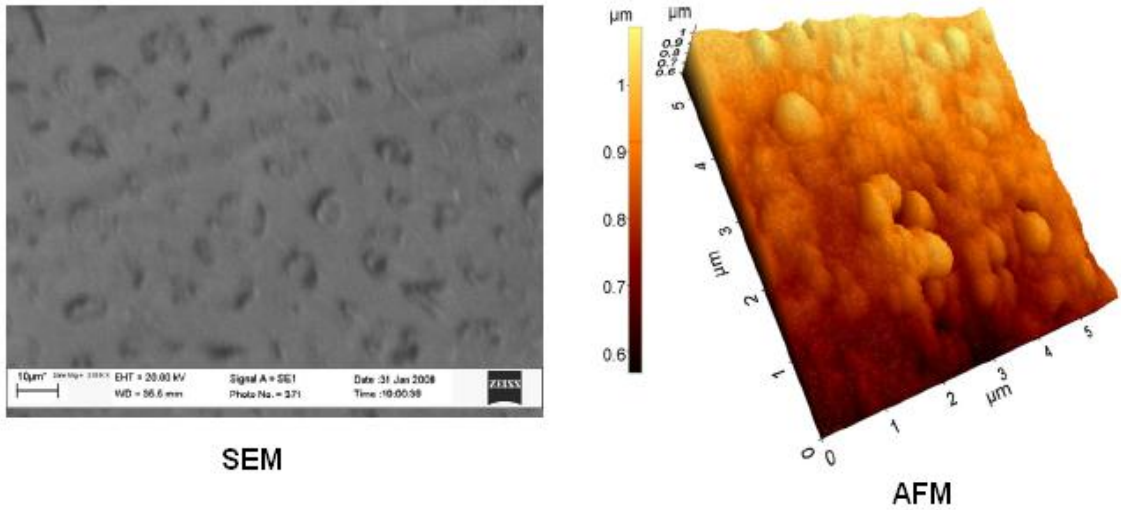
Şekil 19. 2AT'nin sulu amonyum okzalat çözeltisinde elektropolimerizasyonu esnasındaki CV değişimi.



Şekil 20. P-2AT kaplı Pt elektrotun monomersiz amonyum okzalat çözeltisinde farklı tarama hızlarındaki CV'leri.

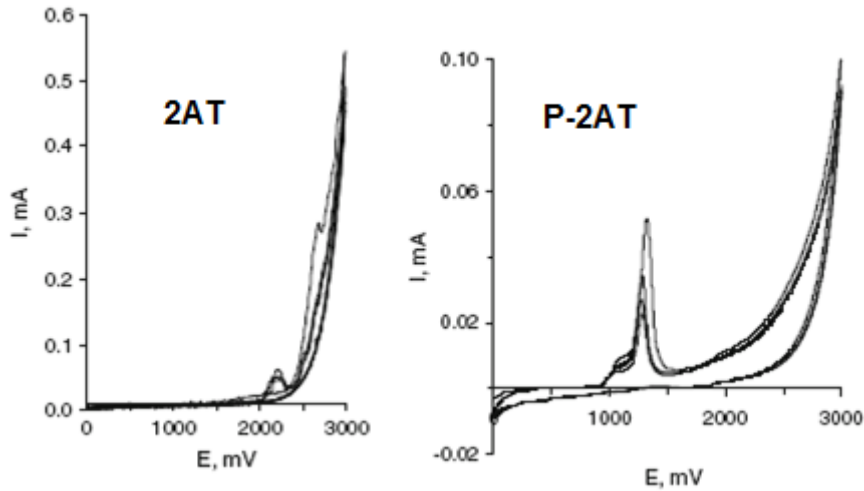


**Şekil 21.** Solmaz ve ark. tarafından 2AT'nin elektropolimerizasyonuna dair önerilen mekanizma.



**Şekil 22.** Solmaz ve ark. tarafından elektropolimerizasyon yöntemiyle sentezlenen P-2AT'nin SEM ve AFM görüntüleri

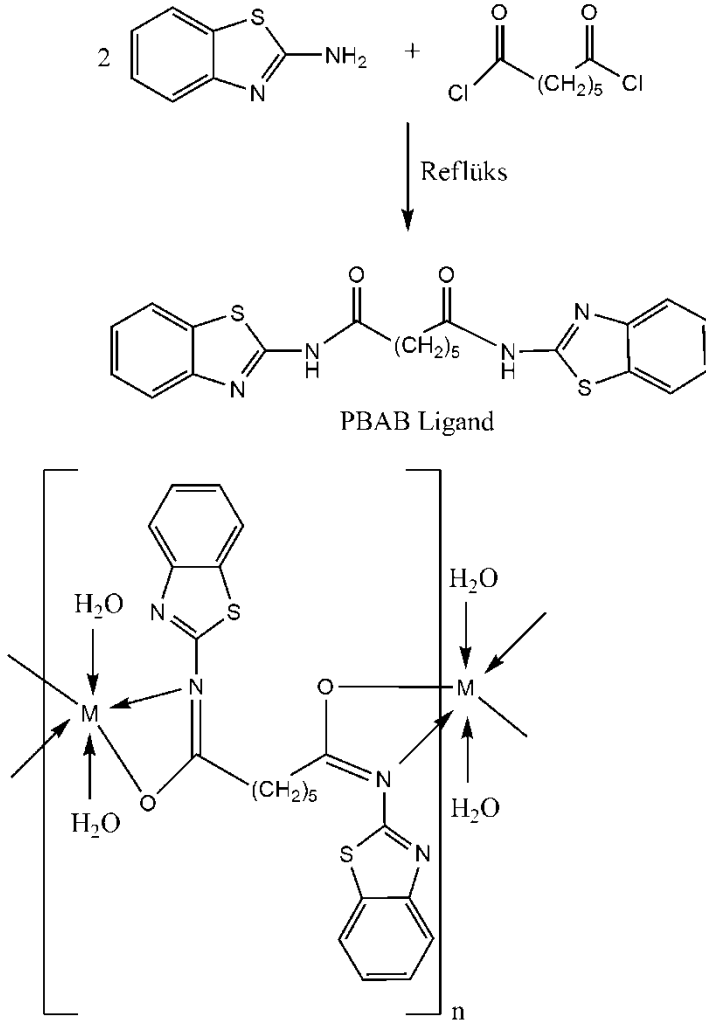
Çiftçi ve ark. tarafından (2010) yapılan bir çalışmada ise 2AT'nin sabit potansiyel elektrolizi tekniği kullanılarak asetonitril içerisinde elektropolimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimer Pt elektrot yüzeyine kaplanmış ve destek elektrolit olarak tetrabutylamonyum tetrafloroborat (TBAFB) kullanılmıştır. Elektropolimerizasyon sonucunda çözünür polimer film elde edilmiştir. 2AT ve sentezlenen P-2AT'nin elektrokimyasal davranışları CV tekniğiyle belirlenmiş ve çok sayıda CV taramasına ait voltamogramları Şekil 23'deki gibi verilmiştir.



**Şekil 23.** Çiftçi ve ark. tarafından elektropolimerizasyon yöntemiyle sentezlenen P-2AT ve monomeri 2AT'ye ait çok taramalı döngüsel voltamogramlar.

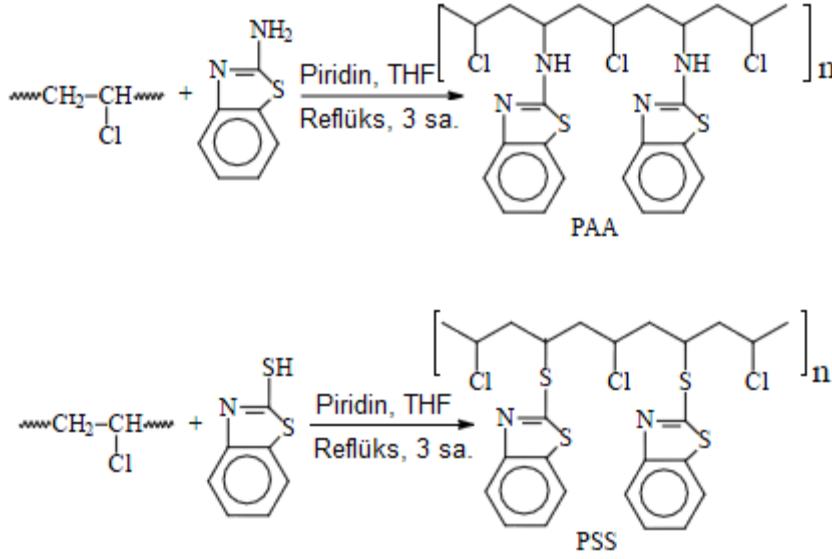
2-aminotiyazolün polimerleştirilmesinde buraya kadar verilen örneklerden görüleceği gibi gerek elektropolimerizasyon yöntemiyle, gerekse kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle elde edilen poli-2-aminotiyazol türevleri iki tür radikalın bağ yapmasıyla zincirleme bir reaksiyon şeklinde elde edilmektedir. Bu radikalik türler -NH ve 5 numaralı karbona ait radikaller olup tiyazol halkalarının C-N-C bağlarıyla birbirine bağlandığı poli-2-aminotiyazol yapısını oluştururlar.

Ayrıca yapısında 2-aminobenzotiyazol içeren çeşitli polimerler de sentezlenmiştir. 2-aminobenzotiyazol ile pimelik asit klorürün (heptandioil klorür) reaksiyonundan yeni tür bir ligand sentezlenmiş ve bu dört dişli ligand kullanılarak çeşitli metal türleriyle koordinasyon polimerleri elde edilmiştir. Şekil 24'te bu ligand ve polimerlerin sentezi gösterilmektedir (Gaikwad ve Juneja, 2010)



**Şekil 24.** 2-Aminobenzotiyazolden elde edilen 4 dişli ligand ve ondan sentezlenen koordinasyon polimeri.

Diğer bir çalışmada, 2-aminobenzotiyazol ve 2-merkaptobenzotiyazol monomerlerinin polivinil klorür (PVC) üzerine graft kopolimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve PVC üzerinde yapılan bu modifikasyonların polimerin fotokararlılığı üzerine etkisi incelenmiştir (Şekil 25). Benzotiyazol ile modifiye edilen PVC polimerlerinin daha kararlı oldukları tespit edilmiştir (Yousif ve ark., 2010).



**Şekil 25.** PVC üzerine benzotiyazol türevlerinin aşılınması ile modifiye PVC polimerlerinin elde edilmesi.

### 2.8. Polimerik Tabanlı Sensör Çalışmaları

Polimerlerin sensör uygulamalarındaki kullanımları ve bu alana getirdikleri yenilikler araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir. Polimerlerin gaz sensörü olarak kullanımının yanında pH sensörü, iyon seçici sensör, biyosensör, rutubet sensörü ve pek çok kimyasal maddeye karşı sensör olarak kullanılabilceği bulunmuştur (Adhikari ve Majumdar, 2004).

Sensörler, tayin edilecek maddeye veya niteliğe göre farklı özelliklere sahip olmakla beraber temelde tüm sensörlerde aranan ortak özellikleri şu şekilde sıralayabiliriz:

- Seçicilik
- Duyarlılık
- Kısa cevap süresi
- Kararlılık ve tersinirlik
- Ortam şartlarında çalışma
- Üretim kolaylığı

Bir sensörün pek çok analit içerisinde bir veya birkaç analite karşı etkinlik göstermesine seçicilik, tayin edebileceği minimum analit derişimine duyarlılık denir. Bir sensörün kullanışlı olması için kısa sürede cevap vermesi, uzun süreli kullanım için kararlı ve bozulmayan bir yapıya sahip olması, analitle etkileşme sonucu meydana gelen özellik değişiminin geri dönüşümlü olabilmesi, oda sıcaklığında ve normal koşullarda çalışabilmesi, maliyetinin ucuz ve üretiminin kolay olması beklenir. Bunlar bir sensörün

ideal olması için gereken özelliklerdir. Ancak pratikte yapılan çalışmalar bu şartların hepsinin bir arada ideal ölçülerle bulunmasının çok kolay olmadığını göstermektedir. Seçiciliğin artırıldığı yerde duyarlılık, kararlılığın arttığı yerde tersinirlik v.b. özellikler azalabilmekte ve bu problem de esasen sensör çalışmalarının özünü oluşturmaktadır. Çalışmalarını bu alana odaklamış araştırmacılar ideal özelliklere sahip sensörler elde edebilmek için uzun yıllardır pek çok çalışma yapmaktadırlar (Bai ve Shi, 2007).

İletken polimerlerin ilk olarak sentezlendikleri 1970'li yıllardan beri pek çok teknolojik alanda kullanılabilmesi belirlenmiştir. Polipirol (PPy), polianilin (PAni), politiyofen (PTh) ve türevleri gibi konjuge bağ yapılı iletken polimerler, 1980'lerin başından beri gaz sensörlerinde aktif tabaka olarak kullanılmaktadırlar (Nylabder ve ark., 1983). Genellikle metal oksitlere dayalı ve yüksek sıcaklıklarda aktif olan çoğu sensöre kıyasla iletken polimerlerden yapılan sensörler pek çok gelişmiş özelliklere sahiptir. Bu sensörler, yüksek duyarlılığa ve çabuk cevap verme özelliğine sahiptirler. Özellikle oda sıcaklığında bu özellikler daha belirgindir. İletken polimerlerin kimyasal veya elektrokimyasal proseslerle sentezi kolaydır ve moleküler zincir yapıları kopolimerizasyon veya yapısal türetmelerle uygun bir şekilde değiştirilebilir. Dahası, iletken polimerler sensörlerin kolayca üretilmesine imkan sağlayan gayet iyi mekaniksel özelliklere sahiptir. Sonuç olarak iletken polimer tabanlı sensörlerin üretimi ciddi manada dikkat çekmiş ve bu konuyla ilgili çeşitli çalışmalar yayınlanmıştır (Dubbe, 2003; Timmer ve ark., 2005).

İletken polimerlerin pek çok çeşidi gaz ve iyon sensörü olarak kullanılmaktadırlar. Bu konuda literatürde yer alan çalışmalar kullanılan polimerlerle analit arasında meydana gelen çeşitli etkileşimlere dayanmaktadır (Bai ve Shi, 2007). Kimyasal sensörler analitlerin konsantrasyonlarını akım, absorban, kütle veya akustik (dalgalı) değişkenler gibi diğer belirlenebilen fiziksel sinyallere dönüştürürler. Analit buharına maruz bırakıldıktan sonra sensörün aktif algılayıcı materyali analitle etkileşir. Bu da algılayıcı materyalin fiziksel özelliklerinde değişmelere neden olur. Analitlerle algılayıcı materyaller arası etkileşimler farklı analit ve aktif materyale bağlı olarak çok çeşitlidir. Gaz sensörü olarak kullanılan polimerlerin algılama prensipleri genel olarak 2 farklı şekilde açıklanmaktadır: 1-Analitle polimer arasında meydana gelen kimyasal reaksiyon. 2- Analitle polimer arasında meydana gelen zayıf etkileşimler.

İletken polimerlerin fiziksel özellikleri güçlü bir şekilde onların doplanma seviyelerine dayanır. İletken polimerlerin doplanma seviyeleri oda sıcaklığında pek çok analitle kimyasal reaksiyonlar sonucu kolaylıkla değişebilir. Bu durum analitlerin belirlenmesinde kolay bir teknik sağlar.



İletken polimerlerin çoğu redoks reaksiyonlarıyla doplanır ve tekrar eski haline döner. Bu yüzden doplanma seviyeleri polimerden analite veya analitten polimere elektron transferiyle değiştirilebilir. Elektron transferi, algılayıcı materyalin direnci ve iş fonksiyonunda değişmelere neden olur. Bir iletken polimerin iş fonksiyonu “dolu enerji orbitalinden boş enerji orbitaline bir elektronun çıkması için gereken minimum enerji” olarak tanımlanır. Bu işlem PPy, PTh ve bazı hallerde PANi filmlerinin NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S ve diğer redoks aktif gazlara maruz bırakılmasıyla meydana gelir (Nguyen ve Potje-Kamloth, 1999; Van ve Potje-Kamloth, 2001; Xie ve ark., 2002; Mello ve ark., 2002; Bhat ve ark., 2003; An ve ark., 2004; Li ve ark., 2004; Elizalde-Torres ve ark., 2004; Ram ve ark., 2005).

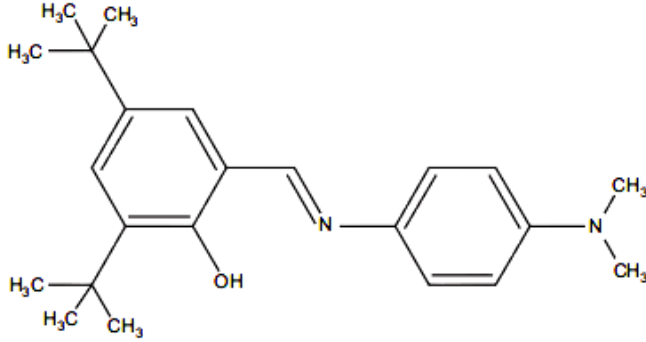
Benzen, toluen ve diğer uçucu organik bileşikler gibi çoğu önemli organik analitler oda sıcaklığında ve normal şartlarda reaktif değildirler. Bu yüzden onları iletken polimerlerle reaksiyonları sonucu tayin etmek çok zordur. Ancak bu analitler polimerlerle zayıf fiziksel etkileşim gösterebilirler. Bu etkileşimler polimer matrikslerinin büzülme veya şişmesi gibi durumlar olabilir. Bu etkileşimler iletken polimerlerin oksidasyon seviyelerini değiştirmez. Fakat algılayıcı maddenin özelliklerini etkiler ve bu gazları “tayin edilebilir” kılarlar.

Polimerik tabanlı iyon sensörlerinde de aktif tabaka tayin edilecek iyon türüyle etkileşime geçecek olan ligandır. İyon sensörleri özellikle sulu çözeltilerdeki ağır metallerin kantitatif tayininde kullanılması düşünülen ucuz ve kolay hazırlanabilir maddeler olmalıdır. Bir iyon sensörünün tanımlanmasında en önemli parametreler sensörün seçiciliği, tayin limiti ve geri dönüşümlü (tekrar kullanılabilir) olup olmamasıdır. İdeal bir iyon sensörünün ölçüm yapılacak sinyal için tek bir iyon türüne karşı seçici olması ve tayin limitinin de düşük olması istenir.

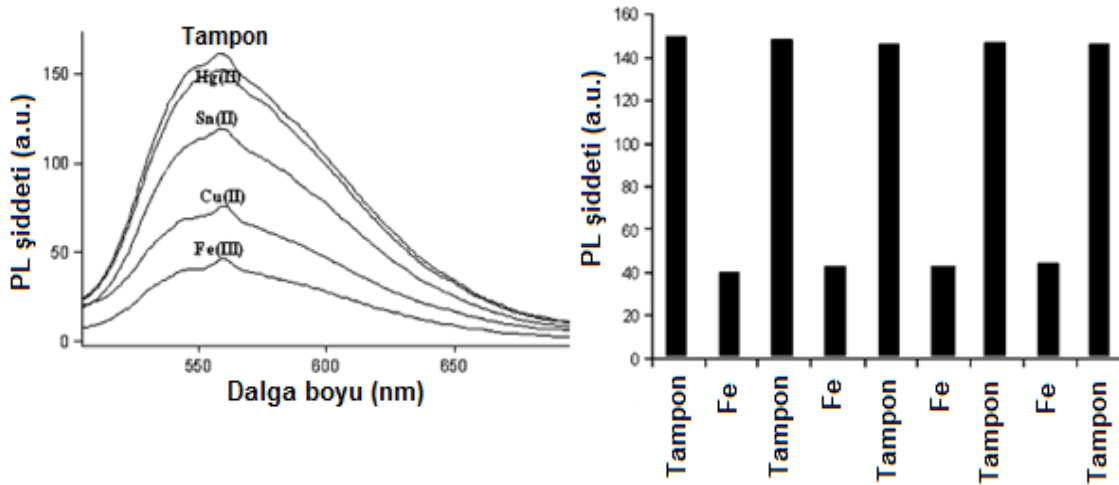
İyon sensörlerinde çokça kullanılan metot optiksel ölçüm tekniğidir. Bu maksatla UV-vis ve floresans ölçüm teknikleri genellikle tercih edilmektedir. Sensör özelliği gösteren ve geçiş metalleriyle kompleksleşebilecek uygun ligand kısımları bulunan maddelerin floresans sinyallerinde genellikle kompleks oluşumu sonucu değişmeler meydana gelir. Bu değişim floresans pik şiddetinde artma veya azalma şeklinde olabileceği gibi yeni bir pikin meydana çıkması şeklinde de olabilmektedir. Floresansa dayalı iyon sensörlerinde diğer önemli bir parametrede Stoke kayması değeridir. Stoke kayması uygulanan uyarım dalga boyuyla elde edilen ışımaya sinyali arasındaki dalga boyu farkıdır.

Öter ve ark. tarafından (2006) yapılan bir çalışmada 3,5-di-t-bütül-2-hidoksibenzaldehitte 4-dimetilaminoanilinden oluşan bir Schiff bazının (Şekil 26) PVC

matriksi içerisinde Fe(III) türüne karşı seçici sensör özelliği gösterdiği belirtilmiştir. Sensörün geri dönüşümlü ve tayin limitinin  $10^{-9}$  M olduğu ifade edilmiştir. Test edilen diğer metal türlerinin girişim etkisinin zayıf olduğu ifade edilmektedir. Sensörün farklı iyon türleri varlığında verdiği sinyaller ve geri dönüşümlü olarak tekrar kullanılabilirliği Şekil 27'de gösterilmektedir. Çalışmada ayrıca pH ve tuz katkısının sensörün verdiği cevaba etkisi de araştırılmıştır.

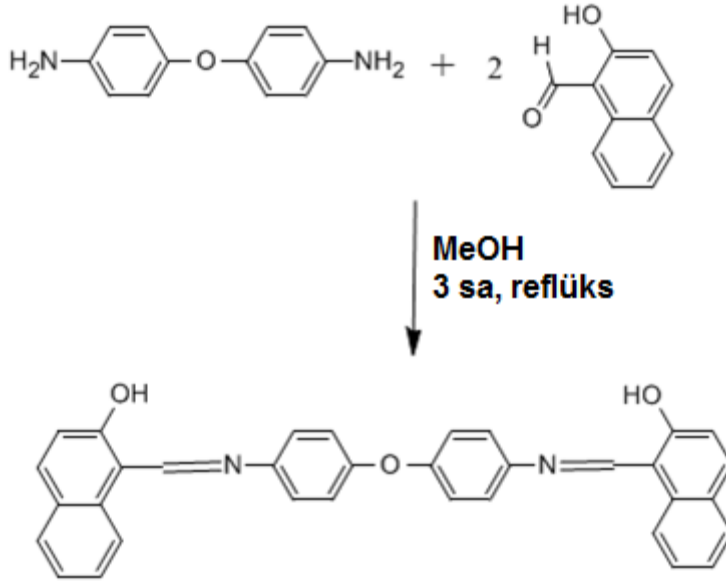


Şekil 26. Fe(III) sensörü olarak tasarlanan bir Schiff bazı.



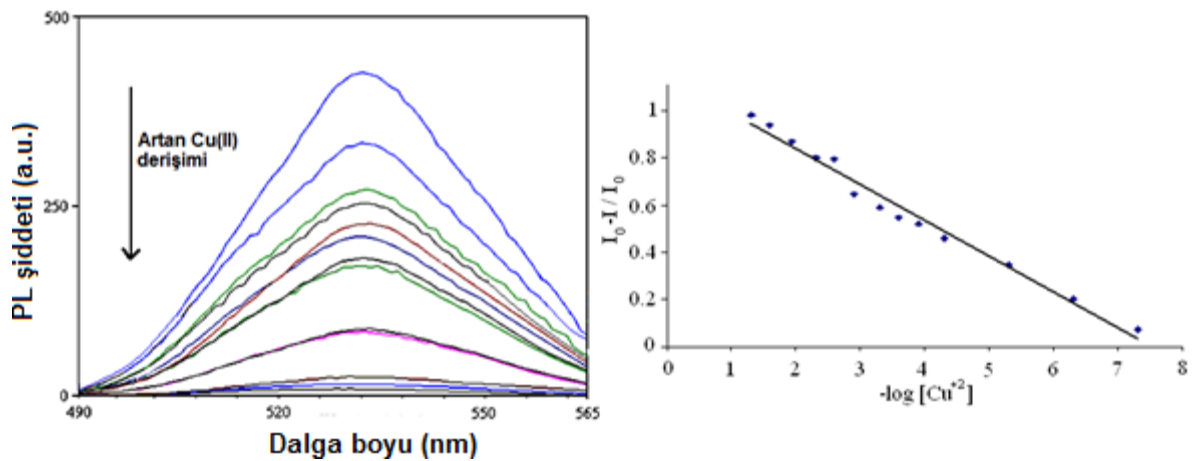
Şekil 27. Sensörün farklı iyonlara karşı etkisi ve Fe(III) türüne karşı geri dönüşümlü kullanılabilirliği.

Yıldırım ve Kaya tarafından yapılan bir çalışmada (2010) 2-hidroksi-1-naftaldehitin aromatik bir diammin bileşiğiyle reaksiyonundan çok dişli ligand özelliği gösteren bir Schiff bazı sentezlenmiş (Şekil 28) ve elde edilen bu maddenin sulu örneklerde Cu(II) türü için sensör olarak kullanılabilceği belirtilmiştir.

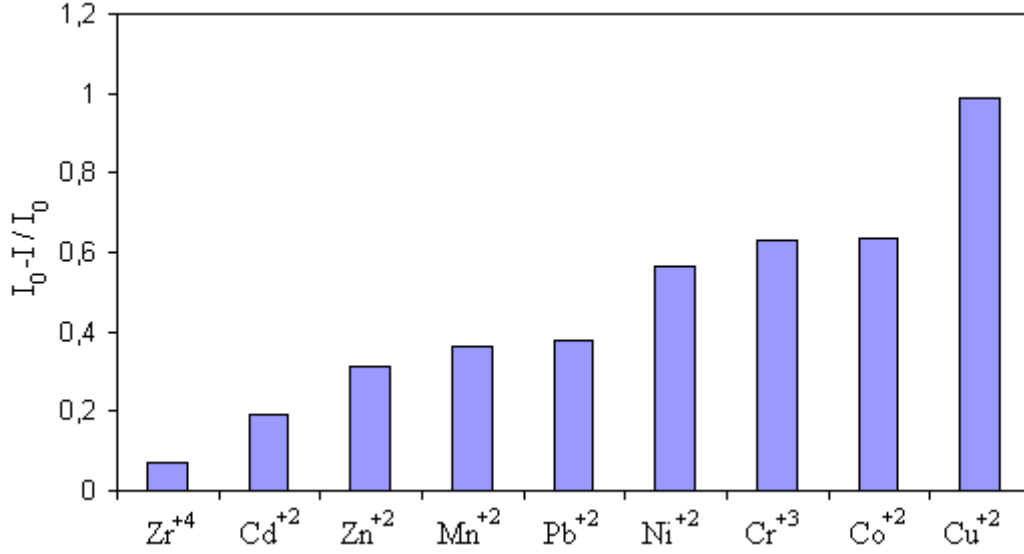


**Şekil 28.** Cu(II) sensörü olarak sentezlenen bir Schiff bazı.

Sentezlenen Schiff bazının metanol içerisindeki çözeltisi 531 nm’de ışımaya piki vermektedir. Farklı metal türlerinin ortama katılması gözlenen PL pikinin şiddetinde değişik oranlarda sönümlenmeye neden olmuştur. Farklı derişimlerde Cu(II) türüne maruz bırakılan çözeltinin floresansındaki değişim ve elde edilen pik şiddeti değerlerinden oluşturulan doğrusal kalibrasyon grafiği Şekil 29’da verilmektedir. Doğrusal değişimin elde edilmesi bu maddenin sensör olarak kullanılabilmesi için önemlidir. Çalışmada sensörün tayin limiti  $5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup> civarında bulunmuştur. Ayrıca diğer metal türlerinin ölçüm sinyalinde yaptıkları girişimler Şekil 30’da gösterilmiştir.

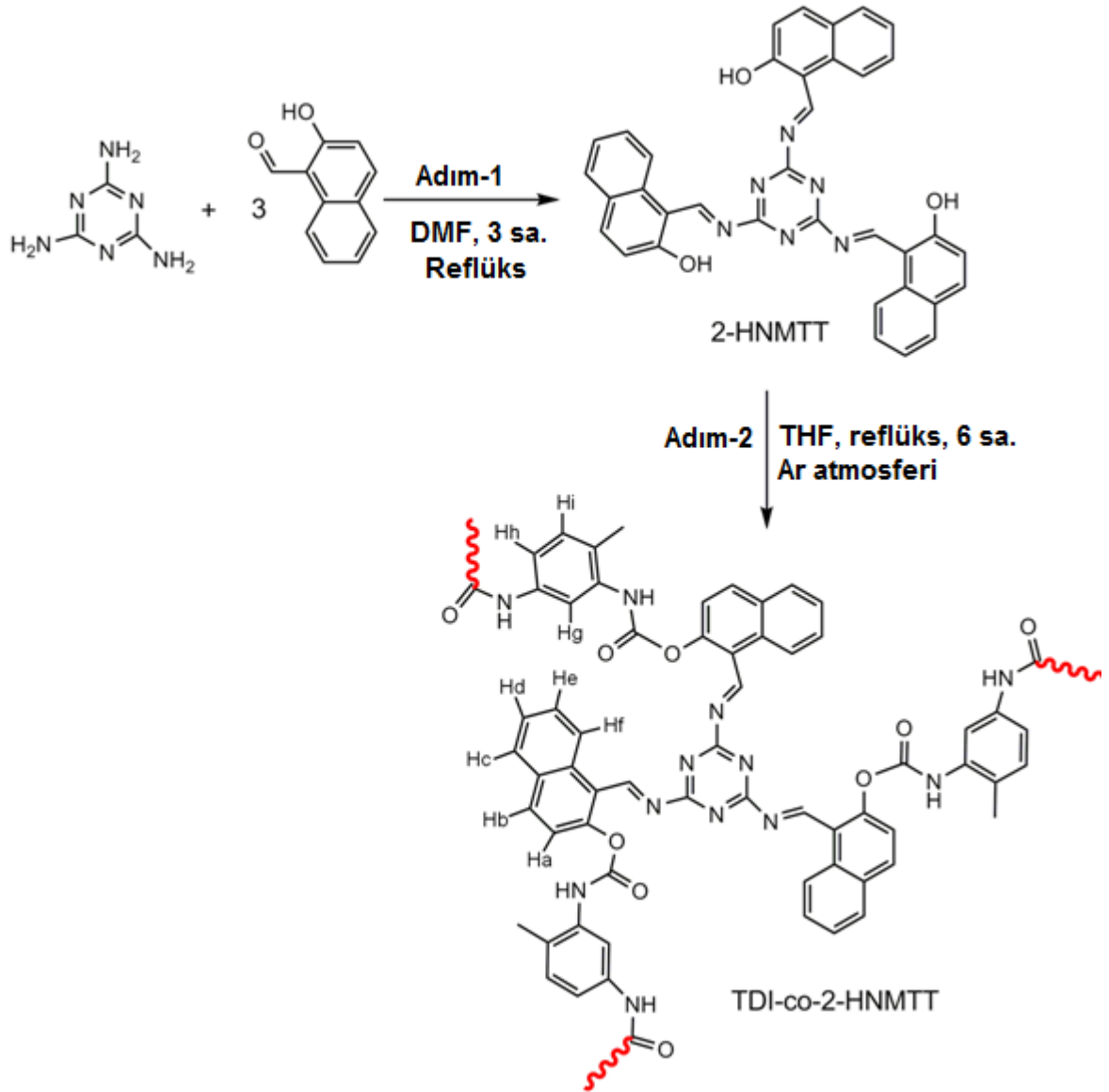


**Şekil 29.** Floresans spektrumunda artan Cu(II) derişimine bağlı gözlenen değişim ve bu derişimlerden Cu(II) türünün derişimine karşı oluşturulan doğrusal değişim grafiği.

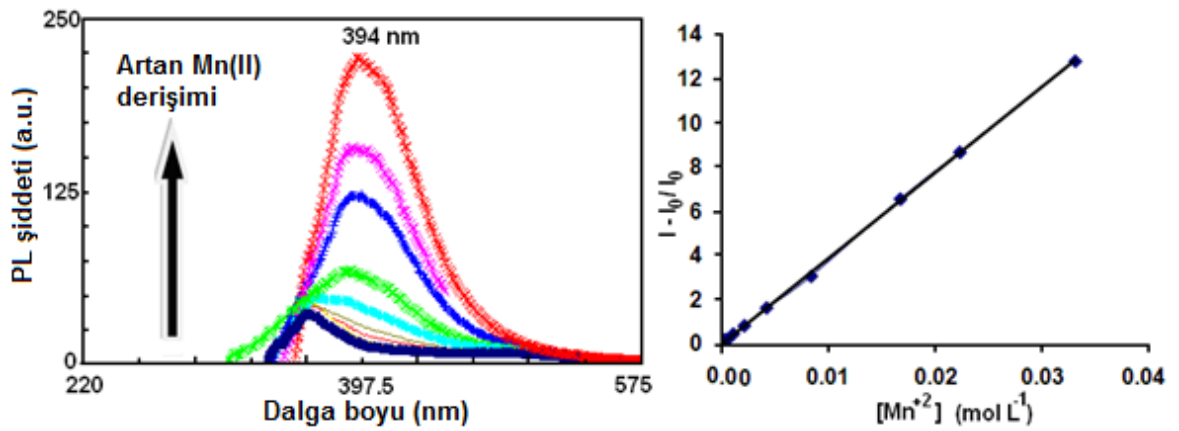


**Şekil 30.** Eşdeğer derişimli farklı metal türlerinin floresans sinyalinde meydana getirdikleri değişim.

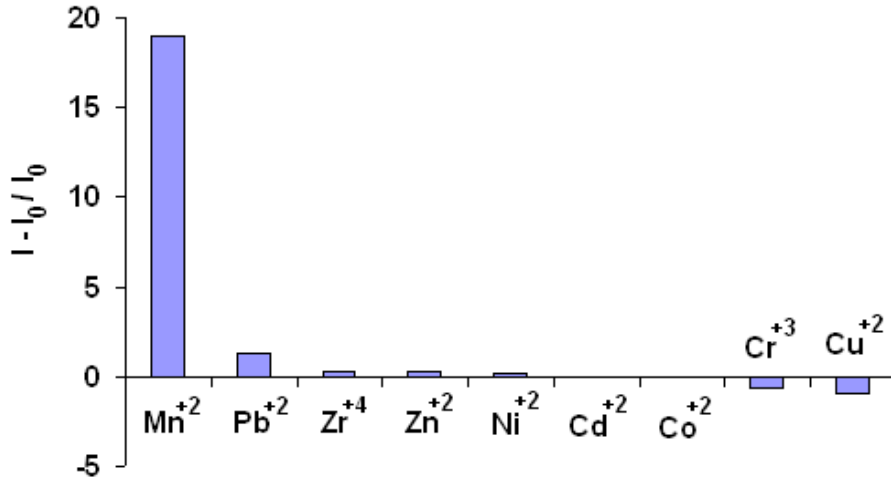
Diğer bir çalışmada yapısında çokça heteroatom içeren bir triazin türü (melamin) ile naftaldehitten elde edilen bir Schiff bazının toluendiizosiyanat ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen bir poli(azometin-üretan)ın (Şekil 31), çeşitli iyonların varlığında floresans spektrumunda meydana gelen değişimler incelenmiştir (Kaya ve ark., 2011). Çalışmada polimerin DMF çözeltilisinin sulu çözelti içerisinde Mn(II) iyonuna maruz bırakıldığında, kompleksleşme sonucu 394 nm’de yeni bir ışımaya pikinin meydana geldiği ve oluşan ışımaya pikinin şiddetiyle Mn(II) iyonu konsantrasyonu arasında doğrusal bir değişimin mevcut olduğu gösterilmiştir (Şekil 32). Ayrıca ölçüm yapılan dalga boyunda test edilen diğer iyon türlerinin belirgin bir sinyal vermemesi bu polimerin Mn(II) türü için yüksek seçicilikli bir iyon sensörü olarak kullanılabilceğini göstermiştir. Mn(II) ve diğer metal türlerinin 394 nm’de verdiği sinyaller Şekil 33’te gösterilmektedir.



Şekil 31. Yapısında melamin ve naftalen birimleri içeren poli(azometin-üretan)ın sentezi.

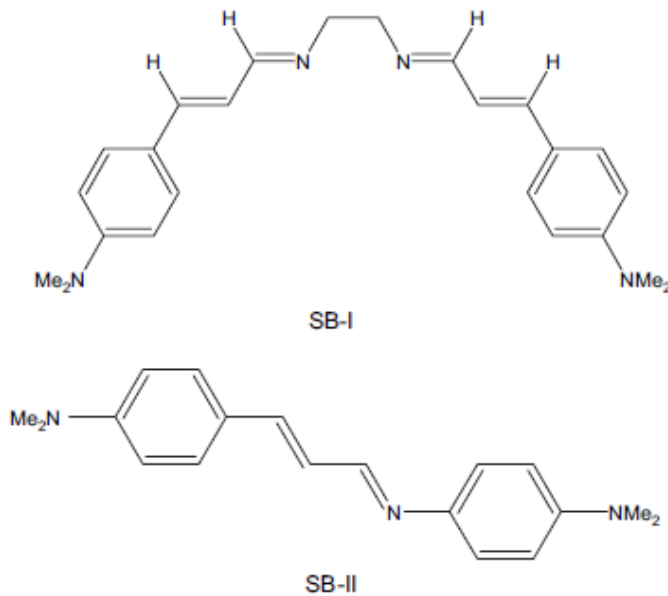


Şekil 32. Mn(II) varlığında sensörün PL spektrumunda gözlenen değişim.

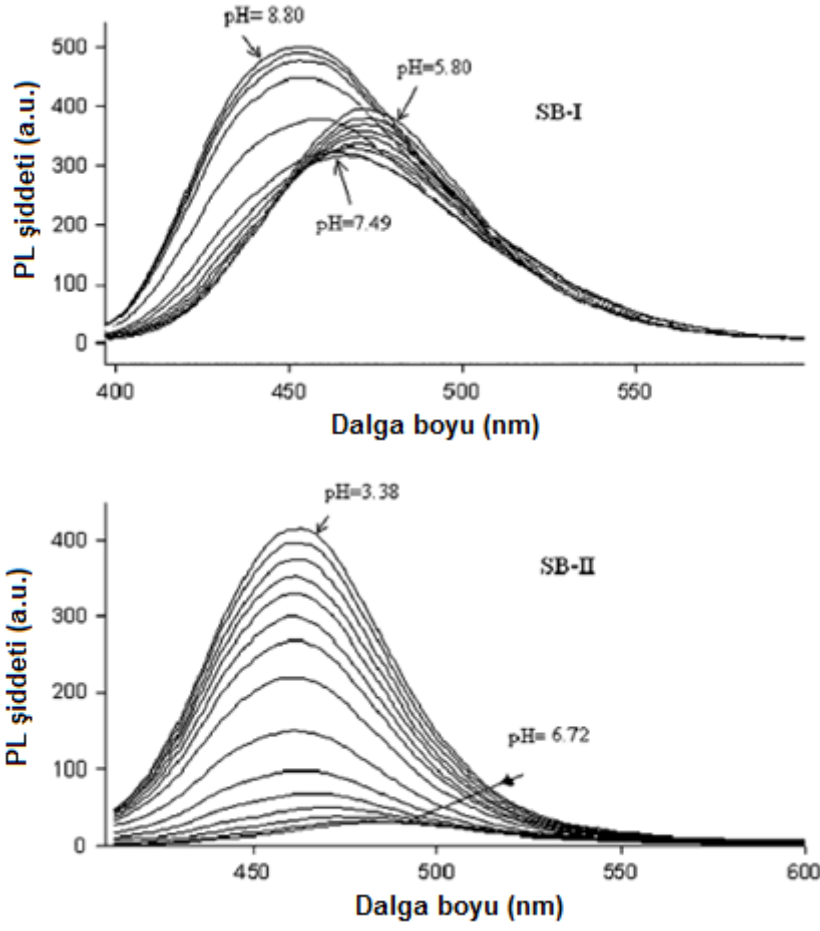


Şekil 33. Ölçüm yapılan dalga boyunda diğer metal türlerinin girişim etkisi.

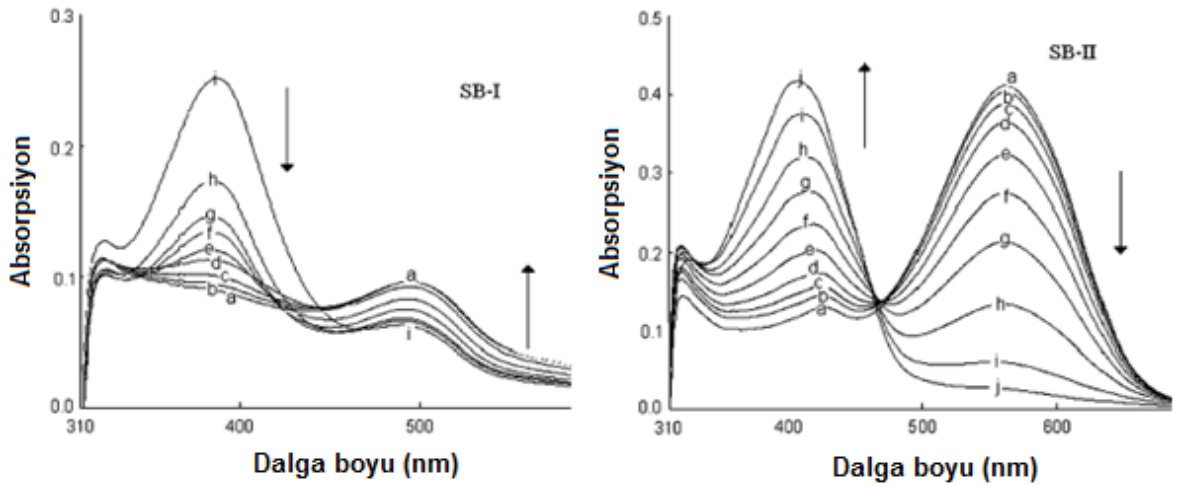
Yapısında azometin grubu içeren monomer ve polimerlerin pH sensörü olarak kullanılabilirdiği çalışmalar da bulunmaktadır. Derinkuyu ve ark. tarafından (2006) yapılan bir çalışmada sentezlenen iki tür Schiff bazının (Şekil 34) ortam pH'ına bağlı olarak optiksel değişimleri incelenmiştir. Sentezlenen maddelerin farklı pH değerlerinde ışımaları spektrumlarında meydana gelen değişim Şekil 35'te gösterilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde iki türden birinde artan pH'a bağlı olarak ışımaları pik dalga boyu düşerken, diğerinde arttığı gözlemlenmiştir. Ayrıca pH'a bağlı absorpsiyon spektrumlarında meydana gelen değişimler de Şekil 36'da verilmektedir.



Şekil 34. pH sensörü olarak tasarlanan iki tür Schiff bazı.



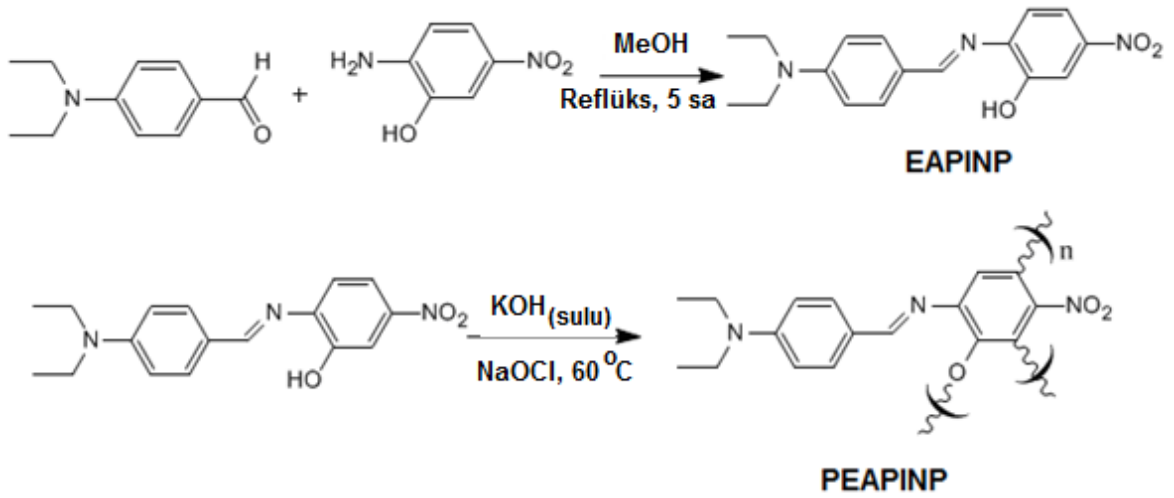
Şekil 35. Sentezlenen Schiff bazlarının farklı pH'larda ışımaya spektrumlarında gözlenen değişim.



Şekil 36. Sentezlenen Schiff bazlarının farklı pH'larda absorpsiyon spektrumlarında gözlenen değişim.

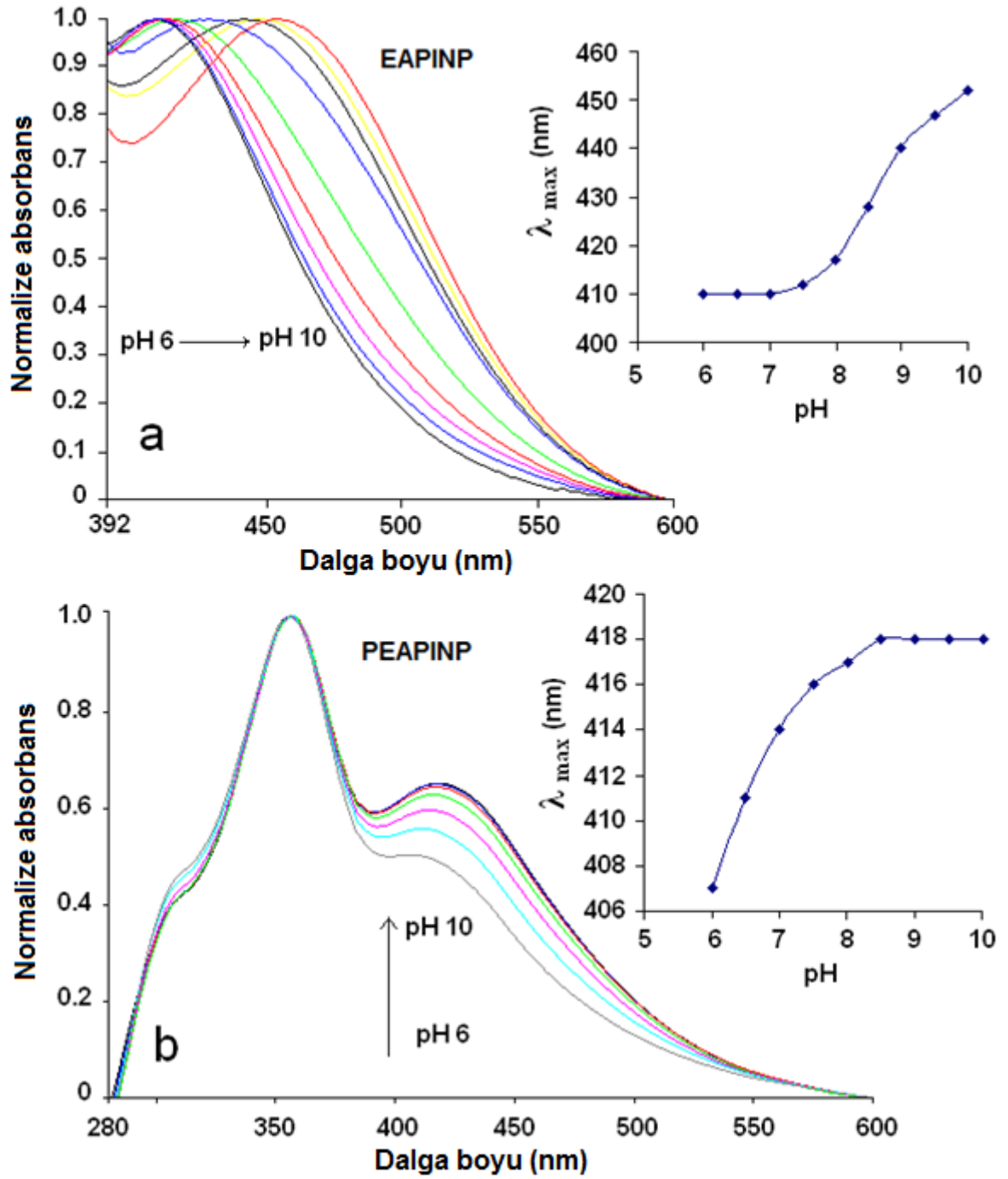
Diğer bir çalışmada sentezlenen yeni tür bir Schiff bazı ile onun polimerinin (Şekil 37) farklı pH'larda absorpsiyon spektrumlarındaki değişim çalışılmıştır (Kaya ve ark.,

2012). Çalışmada Schiff bazı monomeri ile polimerinin absorpsiyon spektrumlarında farklı pH aralığında doğrusal bir değişimin (dalga boyunda kayma) meydana geldiği görülmüştür. Polimerin daha düşük pH'larda, monomerin ise daha yüksek pH'larda spektrumunda farklılaşma gözlenmiş ve bu durum yapısal farklılıklarla aydınlatılmıştır. Polimerde C-O-C bağlanmaları nedeniyle asidik -OH grubu sayısı azalmakta ve bu da polimerin daha düşük pH'larda çalışan bir sensör olmasına sebep olmaktadır. Absorpsiyon spektrumlarındaki farklılaşma ile her iki pH sensörünün farklı pH'larda gösterdikleri bağlı sinyaller sırayla Şekil 38 ve 39'da gösterilmiştir.

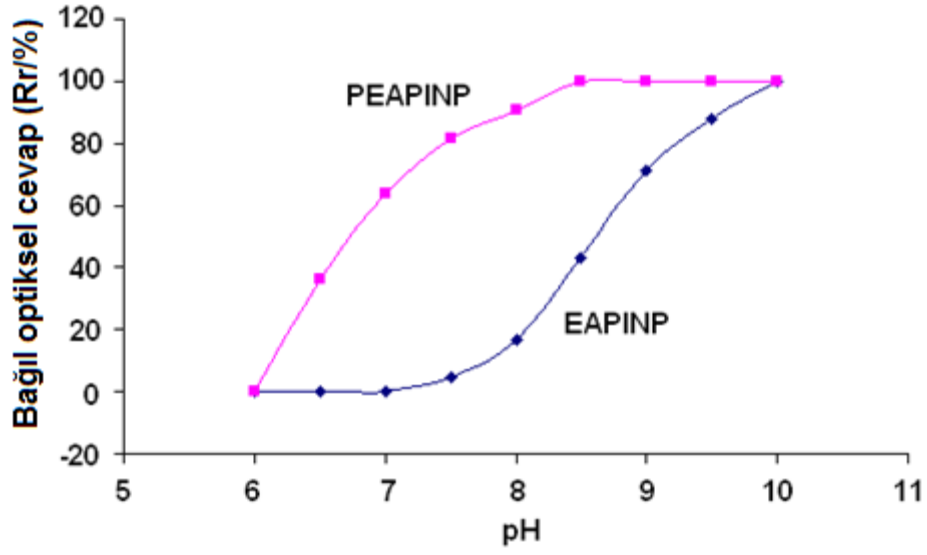


Şekil 37. pH sensörü olarak tasarlanan Schiff bazı ve polimerinin sentez şeması.





Şekil 38. Schiff bazı monomer ve polimerinin farklı pH'larda absorpsiyon spektrumlarında gözlenen değişim.



Şekil 39. Schiff bazı monomer ve polimerinin farklı pH'larda gösterdiği bağıl sinyal (optiksel cevap).

**BÖLÜM 3****MATERYAL ve YÖNTEM****3.1. Materyal****3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler**

Salisilaldehit, 4-hidroksibenzaldehit, 3,4-dihidroksibenzaldehit, 2-hidroksi-1-naftaldehit, 2-aminobenzotiyazol, 2-amino-6-etoksibenzotiyazol ve 2-aminotiyazol Merck firmasından temin edilip Schiff bazı monomerlerinin sentezinde ve poli(2-aminotiyazol) türevlerinin elde edilmesinde kullanıldı. GPC ölçümlerinde kullanılan kromatografik saflıkta N, N-dimetilformamit (DMF) Fluka'dan, diğer tüm çözücüler ise yüksek saflıkta Merck Firması'ndan temin edildi ve alındığı gibi kullanıldı. % 30'luk sodyum hipoklorit çözeltisi Paksoy Firması'ndan alınarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında yükseltgen olarak kullanıldı. Tetrabutylamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF<sub>6</sub>) Fluka'dan temin edilerek döngüsel voltametri ölçümlerinde ve elektropolimerizasyon işlemlerinde destek elektrolit olarak kullanıldı. Diğer tüm ek kimyasallar yine Merck Firması'ndan satın alınarak kullanıldılar.

**3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Tekniği**

Sentez işlemleri için deney düzenekleri ve cam malzemeler, hassas tartımlar için AND GF600 markalı elektronik terazi, karıştırma ve ısıtma işlemleri için VELP, IKA ve HEIDOLPH markalı manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar, süzme işlemlerinde kullanılan mikro gözenekli süzgeç kağıtları ile kurutma işlemlerinde kullanılan "Mermert" markalı etüv ve "J.P. Selecta" markalı vakum etüvü Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Araştırma Laboratuvarı'nda kullanıldı.

Sentezlenen maddelerin yapısal karakterizasyonları için Fourier Transform İnfrared (FT-IR) Spektrometresi (Perkin Elmer FT-IR Spectrum one, ATR örnekleme aksesuarlı), çift ışın yollu UV-vis Spektrofotometresi (Perkin Elmer Lambda 25) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrofotometresi (Bruker AC FT-NMR spectrometer, 400 MHz) kullanıldı.

Schiff bazı monomerlerinin erime noktasını belirlemek için "Electrothermal 9100" erime noktası tayin cihazı kullanıldı. Sentezlenen maddelerin ısısal analizleri Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA, Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis system) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC, Perkin Elmer Pyris Sapphire DSC) teknikleriyle gerçekleştirildi. Ayrıca bazı polimerlerin ısıyla mekaniksel

özelliklerindeki değişim dinamik mekaniksel analiz (DMA, Perkin Elmer Pyris Diamond DMA 115V) yöntemiyle incelendi.

Sentezlenen tüm maddelerin elektrokimyasal davranışlarının belirlenmesinde ve ayrıca 2-aminobenzotiyazol ve 2-amino-6-etoksibenzotiyazol'un elektropolimerizasyon yöntemi kullanılarak polimerlerinin elde edilmesinde CHI 660C Electrochemical Analyzer (CH Instruments, Texas, USA) cihazı kullanıldı. Spektroelektrokimyasal çalışmalar için ayrıca tek ışın yollu Analytikjena Specord S600 marka diyot dizi dedektörlü spektrofotometre kullanıldı. Floresans ölçümleri Shimadzu RF-5301PC spektroflorofotometre cihazıyla gerçekleştirildi.

Polimerlerin ortalama mol kütlesi tayini Shimadzu VP-10A cihazıyla büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) kullanılarak gerçekleştirildi. İletkenlik ölçümleri için Keithley 2400 Elektrometre cihazı kullanıldı. Polimerlerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri Philips XL-305 FEG SEM cihazıyla elde edildi.

NMR ölçümleri Fatih Üniversitesi NMR Analiz Laboratuvarı'nda, SEM analizleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde gerçekleştirildi. Diğer tüm analiz ve ölçümler Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Polimer Analiz Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi.

Sentezlenen maddelerin FT-IR spektrumları bir miktar numunenin ATR örnekleme aksesuarı üzerine alınması suretiyle ölçüldü. Elde edilen spektrumlardan sentezlenen ürünlerin fonksiyonel gruplarına ait pikler belirlenerek çıkış maddeleriyle kıyaslamalı olarak yapısal karakterizasyon gerçekleştirildi. UV-vis analizleri çift ışın yollu spektrofotometre ve quartz küvetler kullanılarak gerçekleştirildi. UV ölçümlerinde çözücü olarak, monomerler ve organik çözücü ortamında sentezlenen polimerler için metanol, sulu bazik ortamda sentezlenen polifenoller ile aminotiyazol polimerleri için DMSO kullanıldı. Analizler 1 mg örnek ve 3 cm<sup>3</sup> çözücünün küvete konması suretiyle gerçekleştirildi. Elde edilen absorpsiyon spektrumları maksimum absorbansın gözlemlendiği dalga boylarının ( $\lambda_{max}$ ) ve optik band boşluklarının belirlenmesinde kullanıldı. Maddelerin optik band boşlukları absorpsiyon sırt bölgesinden literatürde verildiği şekilde belirlendi. Bunun için öncelikle monomerlerle polimerlerin çakışık spektrumlarının normalizasyonu gerçekleştirildi. Normalize edilen bu spektrumların absorpsiyon sırtından elde edilen dalga boyuna ( $\lambda_{onset}$ ) göre optik band boşluğu;  $E_g$  (eV)=1242/  $\lambda_{onset}$  formülü kullanılarak hesaplandı (Colladet ve ark., 2004). <sup>1</sup>H ve <sup>13</sup>C-NMR analizleri 25°C sıcaklıkta çözücü olarak DMSO-d<sub>6</sub> kullanılarak gerçekleştirildi. İç standart olarak Si(Me)<sub>4</sub> (TMS) kullanıldı.

SEC analizleri 25°C'de yürütücü faz olarak DMF/metanol (4/1 hacim oranında) karışımı kullanılarak 0,4 cm<sup>3</sup>/dk.'lık akış hızıyla gerçekleştirildi. Dedektör olarak kırılma

indisi dedektörü (RID) kullanıldı. Cihaz polistiren standartları karışımıyla kalibre edildi (Polymer Laboratories; mol kütleleri 162 ve 60.450 g mol<sup>-1</sup> arasında standartlar). Polimer örneklerinin sayıca ortalama mol kütleleri (M<sub>n</sub>), ağırlıkça ortalama mol kütleleri (M<sub>w</sub>) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri SEC bilgisayar programıyla belirlendi.

Sentezlenen Schiff bazlarının erime noktası tayini için bir ucu ateşte kapatılan kapilerler kullanıldı. Schiff bazlarından bir miktar bu kapilerlere yerleştirilerek erime noktası tayin cihazına yerleştirildi ve ölçümler 10 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızıyla gerçekleştirildi. Maddelerin TG-DTA ölçümleri 20-1000 °C arasında, dakikada 10 °C'lik artışla, N<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirildi. DSC analizleri alüminyum kapsüller içerisinde 30-400 °C arasında, dakikada 10 °C'lik artışla, N<sub>2</sub> atmosferinde gerçekleştirildi.

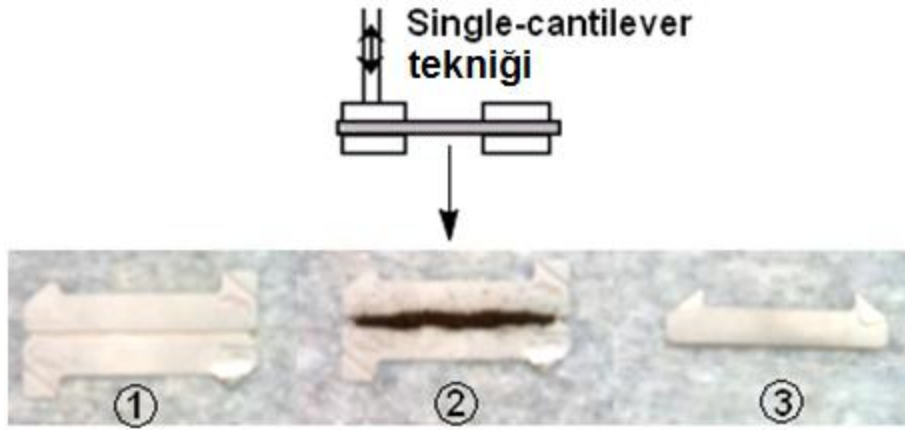
Sentezlenen maddelerin döngüsel voltametri (CV) ölçümleri 200 mV s<sup>-1</sup>'lik hızla alındı. Ölçümler argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında elde edildi. Çalışma elektrotu olarak 2 mm çapında platin ve camı karbon elektrotlar, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak gümüş tel kullanıldı. Monomerlerin döngüsel voltametrik ölçümleri için 0,1 M Tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF<sub>6</sub>) içeren asetonitril (MeCN) çözeltisi, polimerler için ise 0,1 M'lık TBAPF<sub>6</sub> içeren DMSO/asetonitril (1/4, v/v) çözelti karışımı kullanıldı. Elektrokimyasal HOMO ve LUMO enerji boşlukları (E<sub>g</sub>) yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden daha önce verilen 2.1, 2.2 ve 2.3 eşitlikleri kullanılarak gerçekleştirildi.

Sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin elektriksel iletkenlikleri polimer peletleri hazırlanarak ölçüldü. Polimer peletleri toz halindeki polimerlerin 1687,2 kg./cm<sup>2</sup>'lik basınç altında 10 dakika bekletilmesiyle hazırlandı. Aminobenzotiyazol polimerlerinin (P-BT ve P-EBT) iletkenlik ölçümleri ise polimer filmleri hazırlanarak film yüzeyinden ölçüldü. Polimer filmleri KSV Dip Coater cihazı kullanılarak hazırlandı. Polimerik filmler polimerlerin THF'de derişik çözeltisi (50 g L<sup>-1</sup>) hazırlanarak İTO kaplı cam substratın 250 defa çözelti içine daldırılıp çıkarılmasıyla elde edildi. Her daldırma sonrası polimerik film 30 saniye dışarıda kurutuldu. Ölçümler Keithley 2400 Elektrometre cihazıyla dört nokta prob tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Polimer peletleri ve filmler bir desikatör içinde iyot buharına maruz bırakılarak doplama sonucu zamana bağlı iletkenlik değişimleri de takip edildi. Ölçümler 0, 1, 3, 5, 24, 48, 72 ve 96 saatlik doplama süreleri için tekrar edildi.

Floresans ölçümleri sentezlenen Schiff bazı monomerleri, polimerleri ve aminotiyazol polimerlerinin DMF ve kloroform içinde 1x10<sup>-3</sup> g L<sup>-1</sup> derişimli çözeltileri hazırlanarak gerçekleştirildi. Uyarım ve ışınma slit aralığı 5 nm olarak ayarlandı. Ölçümler Shimadzu RF-5301PC spektroflorete cihazında gerçekleştirildi.

Sentezlenen polimerlerin yüzey morfolojileri SEM görüntüleri kullanılarak analiz edildi. Elektron mikroskop görüntüleri Philips XL-305 FEG SEM cihazı kullanılarak elde edildi. Analiz toz örnekler kullanılarak gerçekleştirildi.

2-amino-6-etoksibenzotiyazol'den sulu asidik ortamda sentezlenen P-EBT polimerinin DMA ölçümü Perkin Elmer Pyris Diamond DMA 115V cihazıyla gerçekleştirildi. Analiz 20-300 °C sıcaklık aralığında 1 Hz'lik frekans kullanılarak "single-cantilever" tekniğiyle gerçekleştirildi. Analiz edilecek polimerden 0,5 g. örnek titanyumdan yapılmış ölçüm hücresinin (Triton Technology Ltd., United Kingdom) merkezine dağıtılarak yerleştirildi. Sonra ölçüm hücresi her iki kenarından kapatılarak içindeki toz örnek sıkıştırıldı. Böylece hazırlanan örnek cihaza yerleştirilerek ölçüm gerçekleştirildi. Ölçüm tekniği ve örnek hazırlama yöntemi Şekil 40'ta özetlenmektedir.



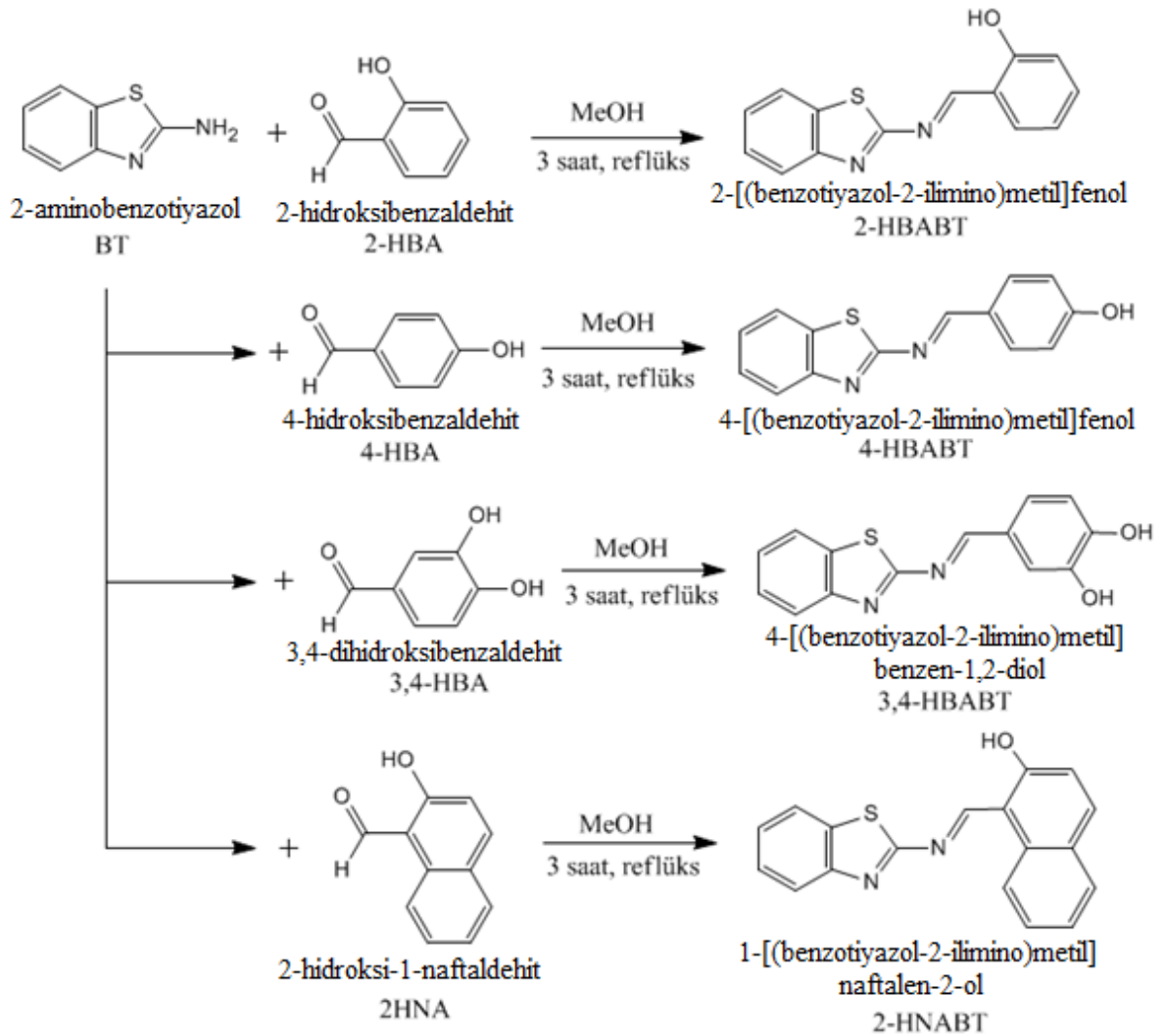
Şekil 40. DMA ölçümünde kullanılan teknik ve örnek hazırlama.

### 3.2. Yöntem

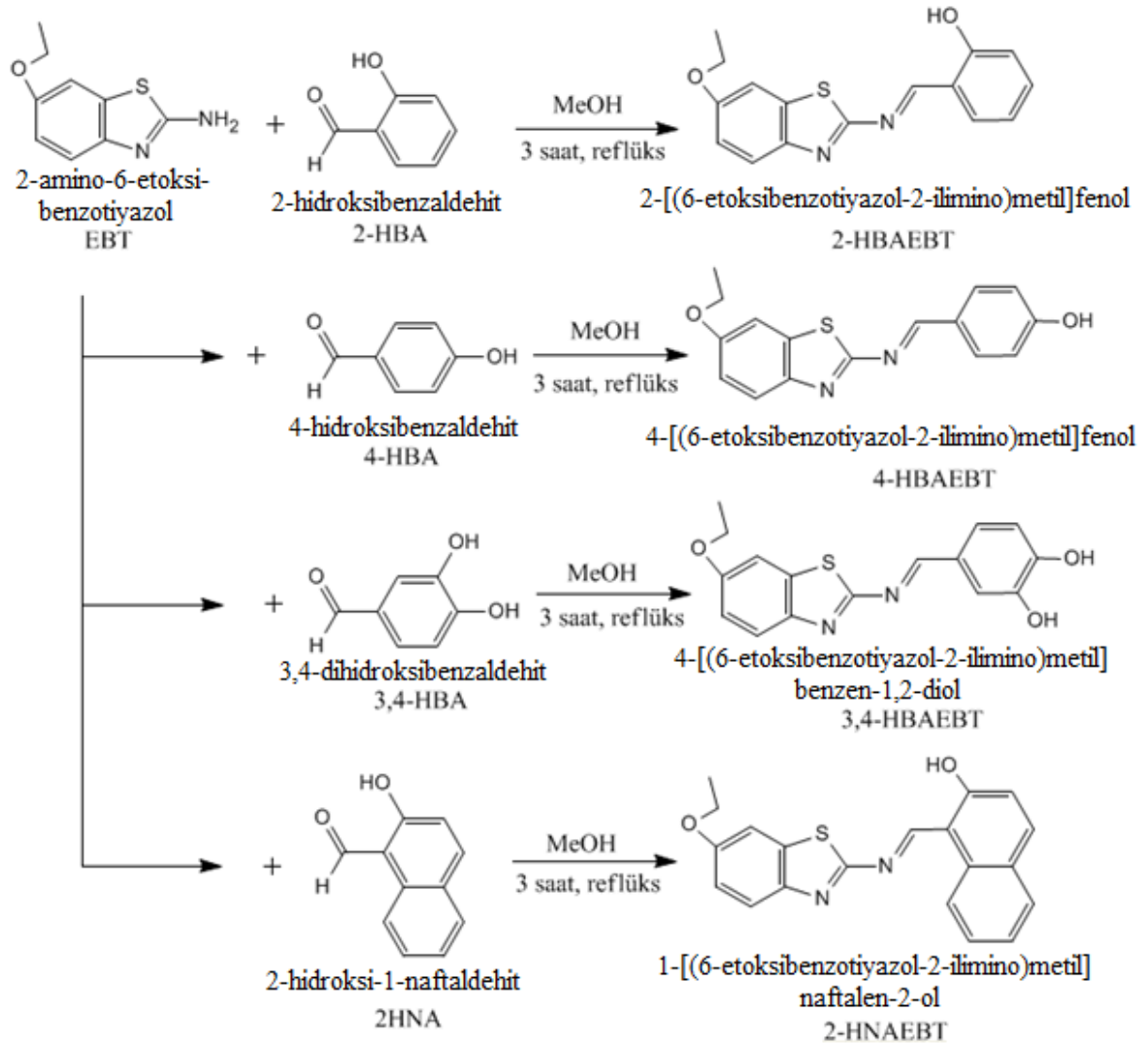
#### 3.2.1. Schiff Bazı Monomerlerinin Sentezi

Schiff bazı monomerleri aromatik amin ve aromatik aldehit türü bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlendiler. Reaksiyon süresi, çözücü ve reaktif miktarları literatürdeki Schiff bazı sentezlerine benzer şekilde seçildi (Kaya ve ark., 2009). Reaksiyonlar 250 cm<sup>3</sup>'lük reaksiyon balonlarında, 60 cm<sup>3</sup> metanol çözeltisi içerisinde 3 saat boyunca geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ortam sürekli karıştırılarak reflüks edilmek suretiyle gerçekleştirildi. Reaksiyonlarda aromatik amin bileşikleri olarak 2-aminobenzotiyazol (3,00 g., 2x10<sup>-2</sup> mol) ve 2-amino-6-etoksibenzotiyazol (3,88 g., 2x10<sup>-2</sup> mol), aldehit bileşikleri olarak salisilaldehit (2,44 g., 2x10<sup>-2</sup> mol), 4-hidroksibenzaldehit (2,44 g., 2x10<sup>-2</sup> mol), 3,4-dihidroksibenzaldehit (2,76 g., 2x10<sup>-2</sup> mol) ve 2-hidroksi-1-naftaldehit (3,44 g., 2x10<sup>-2</sup> mol) kullanıldı. Reaksiyon esnasında 2-HNABT ve 2-

HNAEBT ortamda turuncu renkli ürünler olarak çökerken çözelti halindeki diğer Schiff bazları petri kaplarına alınarak çözücüleri uçuruldu. Çöken ürünler metanol/asetonitril çözücü karışımıyla yıkanırken diğer Schiff bazları asetonitril ve etil asetatla kristallendirildi. Reaksiyon verimleri 2-HBAPT, 4-HBAPT, 3,4-HBAPT ve 2-HNAPT için sırasıyla %74, 81, 87 ve 60, 2-HBAEBT, 4-HBAEBT, 3,4-HBAEBT ve 2-HNAEBT için ise %82, 85, 90 ve 71 olarak hesaplandı. Schiff bazı sentezlerine ait reaksiyon şemaları ve elde edilen ürünlerin isim ve kısaltmaları Şekil 41 ve 42’de gösterilmektedir. Burada 2-aminobenzotiyazol’dan elde edilen Schiff bazları 1. grup Schiff bazları olarak, 2-amino-6-etoksibenzotiyazol’dan elde edilenler ise 2. grup Schiff bazları olarak adlandırılacaktır.



Şekil 41. 1. Grup Schiff bazlarının sentezi.



Şekil 42. 2. Grup Schiff bazlarının sentezi.

### 3.2.2. Sentezlenen Schiff Bazlarının Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları

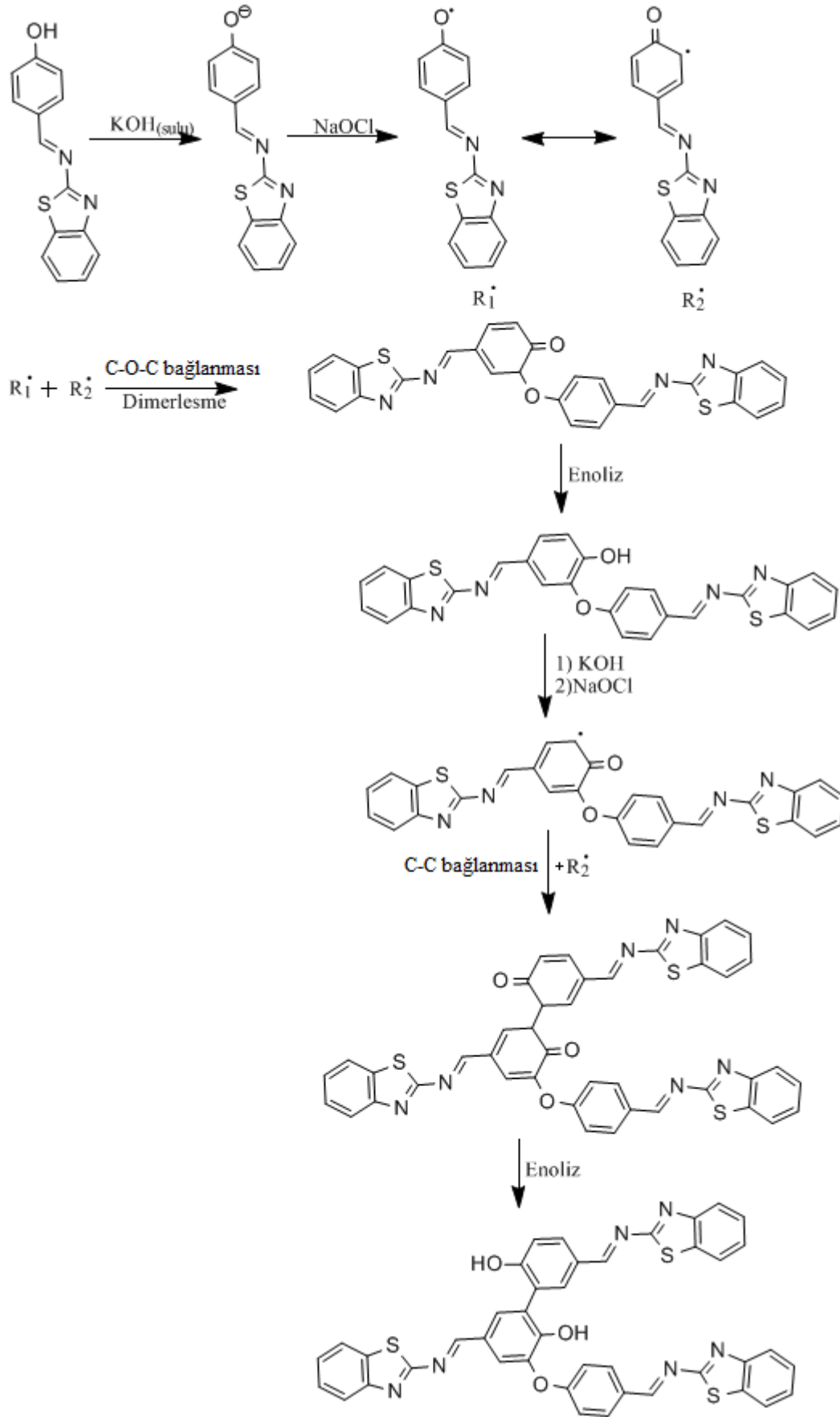
Sentezlenen Schiff bazı monomerlerinin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları iki farklı yöntemle gerçekleştirildi.

#### 3.2.2.1. Bazık Sulu Ortamda Gerçekleştirilen Polimerizasyon Reaksiyonları

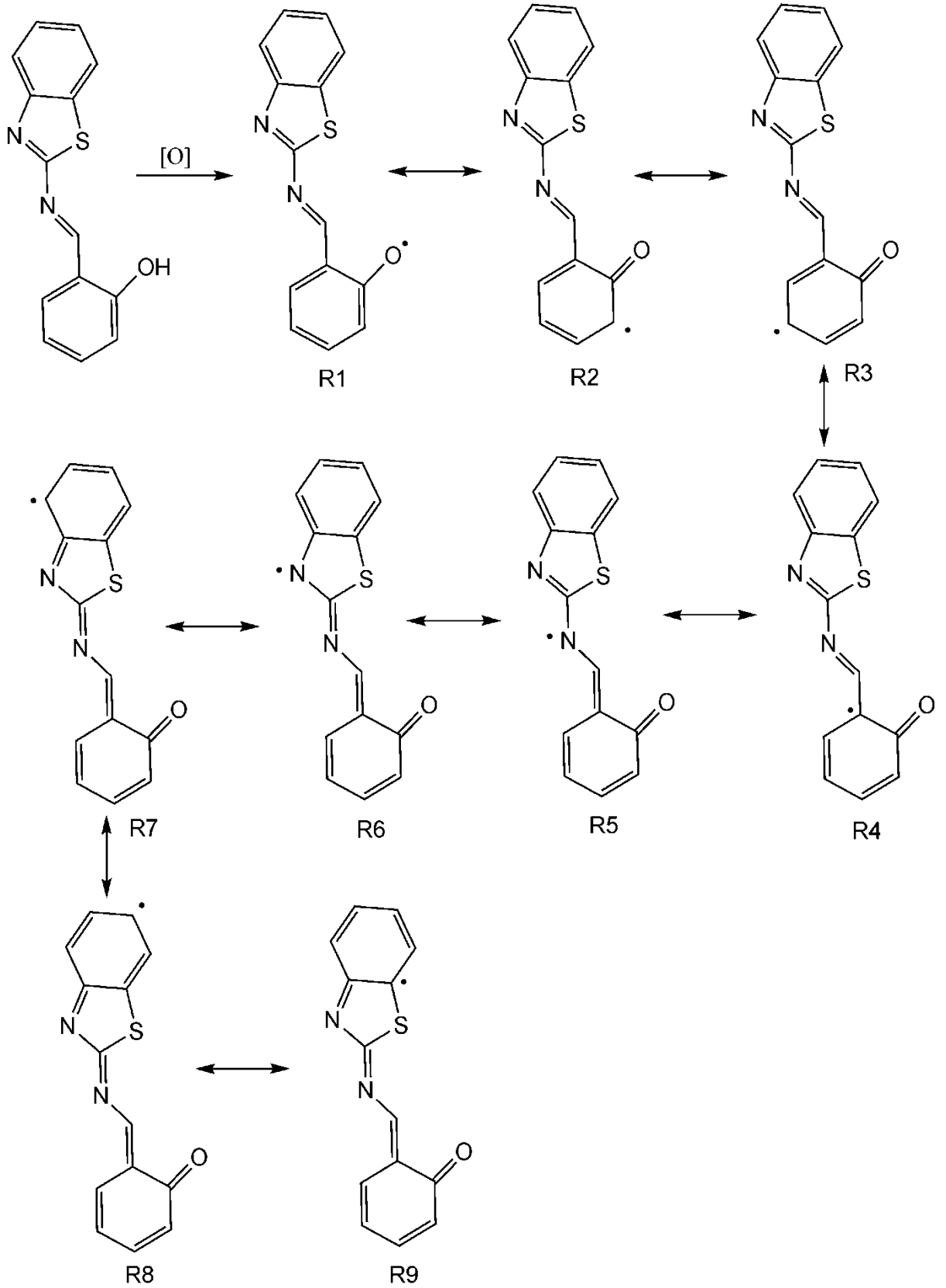
Elde edilen monomerler sulu bazık ortamda NaOCl yükseltgeni kullanılarak polifenol türevlerine çevrildiler. Bunun için her bir Schiff bazından 0,3 g. örnek alınarak 250 cm<sup>3</sup> üç ağızlı reaksiyon balonlarına yerleştirildi. Üzerlerine 40 cm<sup>3</sup> saf su ilave edildi. Reaksiyon balonuna geri soğutucu, termometre ve içinde yükseltgenin (NaOCl) yer aldığı damlatma hunisi bağlanarak manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar üzerine yerleştirildi. Reaksiyon ortamına 0,1 M'lık KOH çözeltisinden Schiff bazının çözünmesini sağlayacak kadar ilave edildi. Reaksiyon sıcaklıkları 70 °C'ye yükseltilerek sabit sıcaklıkta yarım saat boyunca 1 cm<sup>3</sup> NaOCl çözeltisi (% 30'luk) ortama ilave edildi. Yükseltgen ilavesiyle reaksiyon



karışımları koyu kahve-siyah renklere dönüştü. Reaksiyonlar 3 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyon sonrası çözeltiler 100 cm<sup>3</sup>'lük beherlere alındı ve kullanılan baza eşdeğer miktarda 0,1 M'lık HCl çözeltisinden ilave edilerek ortam nötrleştirildi. Elde edilen polifenoller 24 saat bekletildikten sonra süzüldü. Oluşan inorganik tuzların uzaklaştırılması için sıcak suyla (2x50 cm<sup>3</sup>) yıkandı. Elde edilen koyu renkli polimerik ürünler vakum etüvünde 80 °C'de 24 saat kurutuldu. Polifenollerin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentez şartları daha önce çeşitli çalışmalarda araştırılmıştır (Kaya ve Yıldırım, 2007). Elde edilen sonuçlar 70-80 °C aralığının bu reaksiyonlar için genellikle ideal koşullar olduğunu göstermektedir. Sıcaklığın 90 °C'ye çıkarılması elde edilen polimerin ortalama mol kütlelerini artırır da genellikle verim düşmektedir (Akgül ve Yıldırım, 2010). Bazı sulu ortamda gerçekleşen oksidatif polikondenzasyon reaksiyon mekanizması sadece fenol halkası üzerinden meydana gelen birleşmeleri göstermek üzere bir örnek olarak P-4-HBAPT'nin oluşumu şeklinde Şekil 43'te gösterilmektedir. Ancak, daha sonra üzerinde durulacağı gibi çeşitli spektral bulgular fenol halkası üzerinde meydana gelen radikal konjuge yapı boyunca benzotiyazol halkasına da dağıldığını ve polimerleşmenin bu radikal türleri de içine alacak şekilde çok çeşitli bağlanmalarla gerçekleşebildiğini göstermektedir. Sentezlenen Schiff bazlarından elde edilebilecek radikal türleri göstermek üzere 2-HBAPT'nin oksidatif polikondenzasyon esnasında oluşan olası radikal türleri de Şekil 44'te verilmektedir.



Şekil 43. 4-HBAPT'nin oksidatif polikondenzasyon reaksiyon mekanizması.

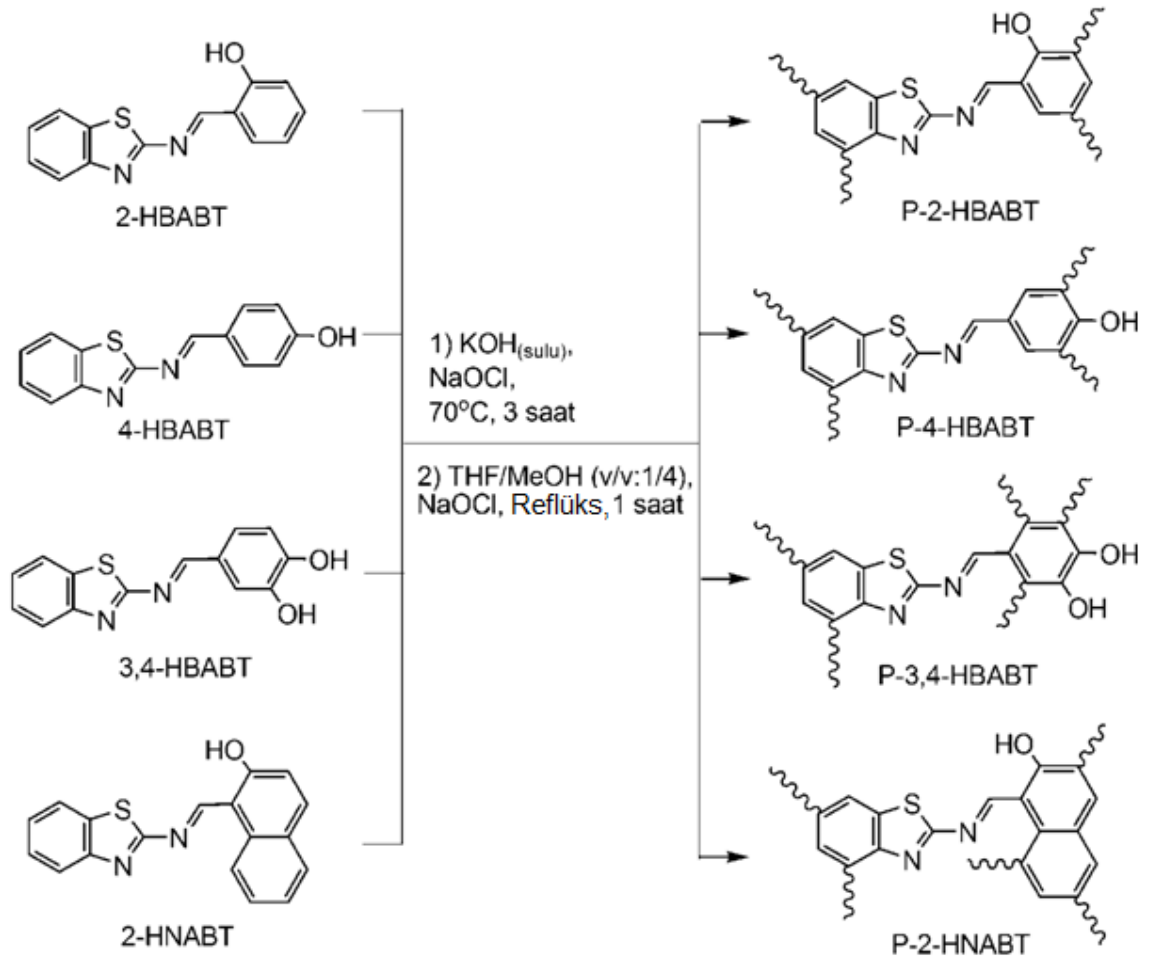


Şekil 44. 2-HBAPT'den elde edilen olası radikalik türler.

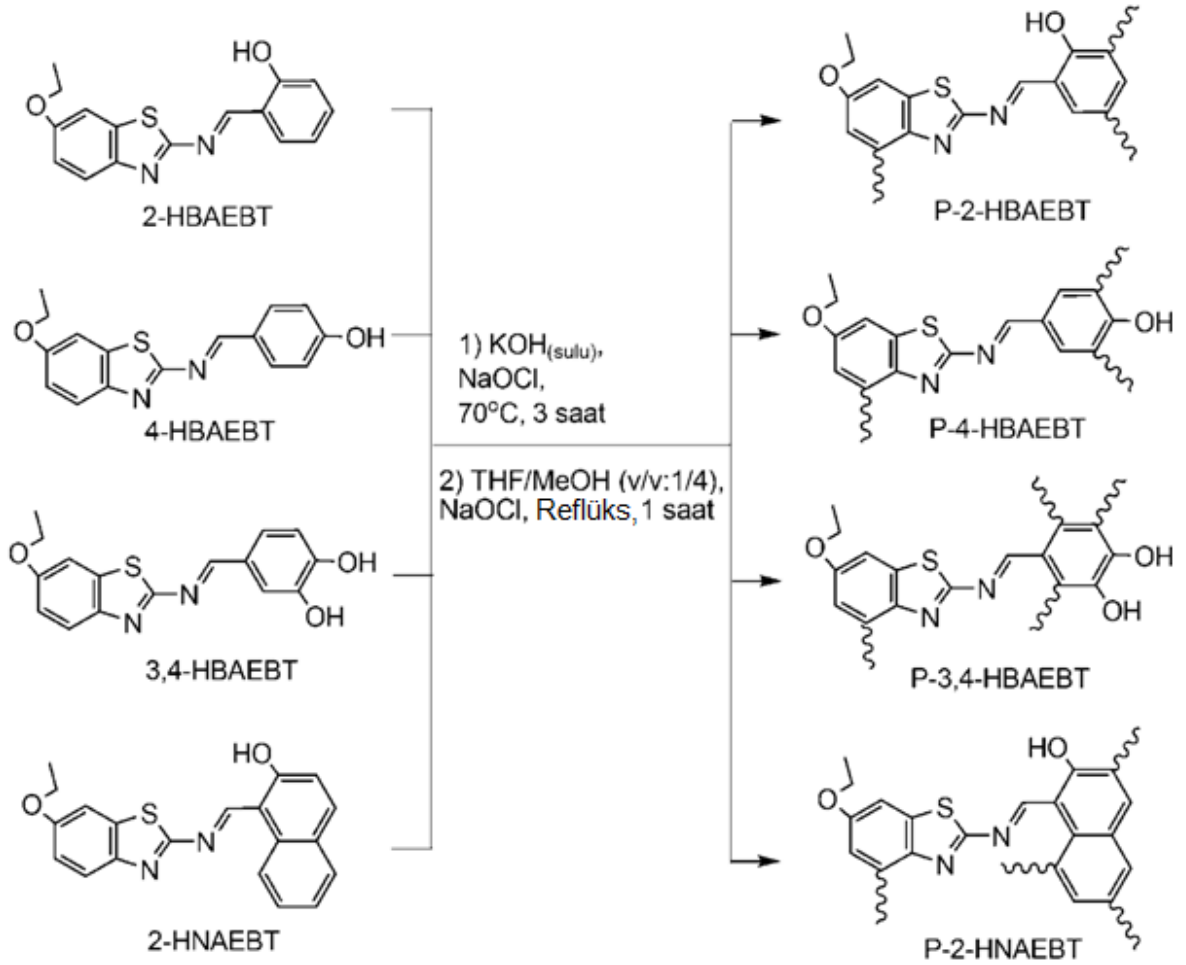
### 3.2.2.2. Organik Çözücülerde Gerçekleştirilen Polimerizasyon Reaksiyonları

Monomerlerin çözünmesi için çeşitli oranlarda THF/MeOH çözücü karışımları denendi. Polimerizasyon için ideal karışım oranının 1/4 (THF/MeOH, v/v) olduğu tespit edildi. Schiff bazı türevli oligofenollerin organik çözücü ortamında sentezi daha önce Yıldırım ve ark. (2012) tarafından benzer şekilde gerçekleştirilmişti. Sentezlenen Schiff bazlarından 0,3'er gram tartılarak 100 cm<sup>3</sup>'lük iki ağızlı reaksiyon balonlarına alındı. 40 cm<sup>3</sup> metanol ve 10 cm<sup>3</sup> THF'den oluşan çözücü karışımları reaksiyon balonlarına ilave edildi. Balonların içine karıştırma işlemi için magnet atıldı ve geri soğutucu düzenek altında manyetik karıştırıcıyla ısıtıcıyla kaynama noktasına kadar ısıtıldı. Reaksiyon balonlarına 1'er cm<sup>3</sup> % 30'luk NaOCl çözeltisi ilave edilerek 1 saat boyunca reflüks edildi. Yükseltgen ilavesiyle reaksiyon karışımları bordo-siyah renklere dönüştü. Reaksiyon sonrası çözücü karışımları döner buharlaştırıcıda az bir çözücü kalacak şekilde uçuruldu. Kalan çözeltiler laboratuvar ortamında iki gün bekletilerek çözücünün tamamen uzaklaşması sağlandı. Elde edilen polimerik ürünler saf suyla iki kez yıkandı (2x50 cm<sup>3</sup>) ve vakum etüvünde 80 °C'de 24 saat boyunca kurutuldu.

1. ve 2. Grup Schiff bazlarının her iki yolla (3.2.2.1 ve 3.2.2.2) elde edilen polifenol türevlerinin olası yapıları ve sentez şemaları kısaltılmış isimleriyle beraber sırasıyla Şekil 45 ve Şekil 46'da gösterilmektedir.



Şekil 45. 1. Grup Schiff bazlarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şeması.

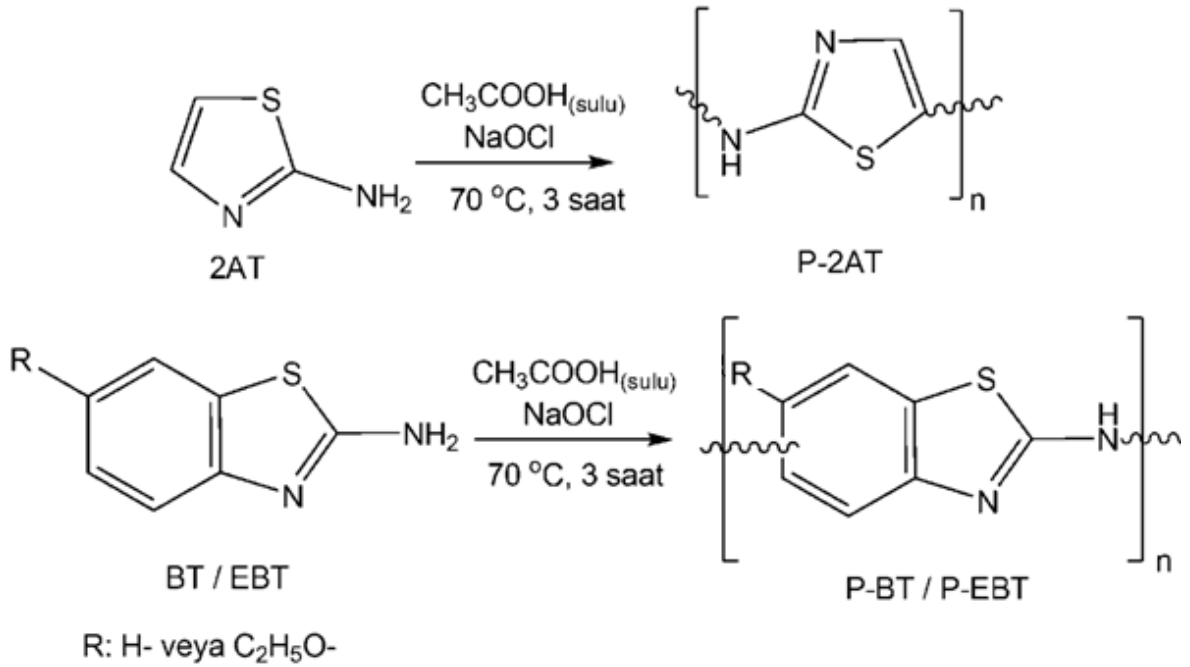


Şekil 46. 2. Grup Schiff bazlarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şeması.

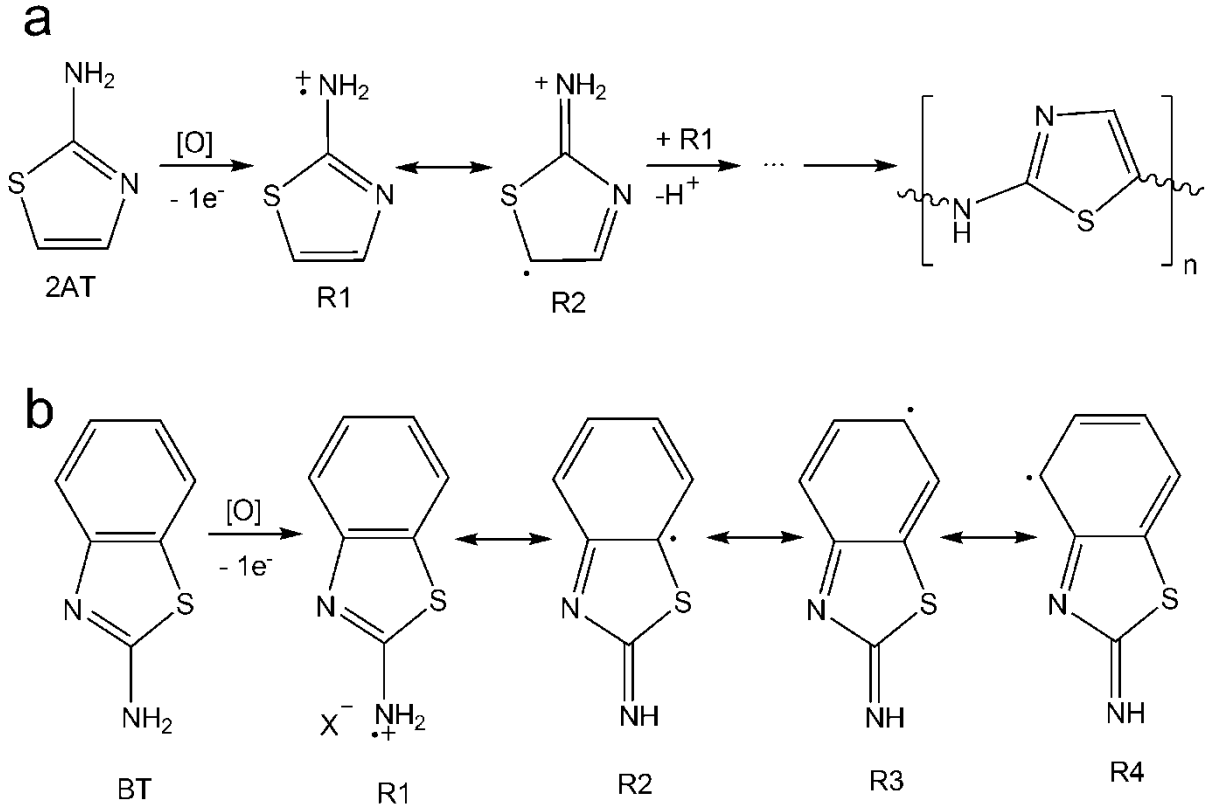
### 3.2.3. Aminotiyazol Polimerlerinin Oksidatif Polikondenzasyon Tekniğiyle Sentezi

2-aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol ve 2-amino-6-etoksibenzotiyazol'ün oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları sulu asidik ortamda gerçekleştirildi. İşlem; aminotiyazol türevlerinin sulu asetik asit çözeltisi içinde çözülüp ısıtılarak, yükseltgen olarak NaOCl kullanılması suretiyle uygulandı (Akgül ve Yıldırım, 2010). Her bir monomerden 0,3 g'lık örnekler alınarak 250 cm<sup>3</sup> üç ağızlı reaksiyon balonlarına yerleştirildi. Üzerlerine 40 cm<sup>3</sup> saf su ilave edildi. Reaksiyon balonuna geri soğutucu, termometre ve içinde yükseltgenin (NaOCl) yer aldığı bir damlatma hunisi bağlanarak manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar üzerine yerleştirildi. Reaksiyon ortamına 0,1 M'lık asetik asit çözeltisinden 3 cm<sup>3</sup> ilave edildi. Reaksiyon sıcaklıkları 70 °C'ye yükseltilerek sabit sıcaklıkta yarım saat boyunca 1 cm<sup>3</sup> NaOCl çözeltisi (% 30'luk) ortama ilave edildi. Yükseltgen ilavesiyle reaksiyon karışımları koyu kahve-siyah renklere dönüştü. Reaksiyonlar 3 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyon sonrası çözeltiler 100 cm<sup>3</sup>'lük

beherlere alındı ve 0,1 M'lık KOH çözeltisinden damla damla ilave edilerek turnusol kağıdıyla kontrol edilmek suretiyle ortam nötrleştirildi. Elde edilen polimerler 24 saat bekletildikten sonra süzülde, oluşan inorganik tuzların uzaklaştırılması için sıcak suyla ( $2 \times 50 \text{ cm}^3$ ) yıkandı. Elde edilen koyu renkli polimerik ürünler vakum etüvünde  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 24 saat kurutuldu. 2-aminotiyazolün  $\text{FeCl}_3$  katalizörlüğündeki oksidatif polimerizasyonu ve elektropolimerizasyonu daha önce çeşitli araştırmacılar tarafından çalışılarak polimerizasyon mekanizması aydınlatılmıştı (Dubrovskii ve Aksiment'eva, 2007; Solmaz ve Kardaş, 2009). Şekil 47'de aminotiyazol monomerlerinin polimerizasyonu gösterilmektedir. Poli-2-aminotiyazol'un reaksiyon mekanizması ile BT'den elde edilen olası radikalik türler ise Şekil 48'de gösterilmektedir.



Şekil 47. Aminotiyazol polimerlerinin sentezi.



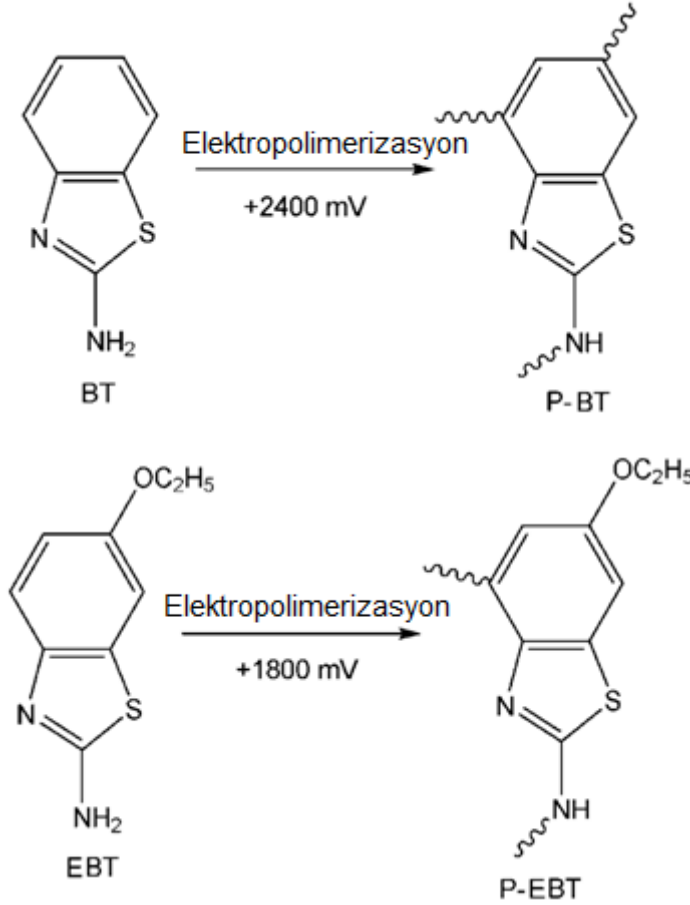
**Şekil 48.** (a) P-2AT'nin radikallerinden oluşum mekanizması, (b) BT'den elde edilen radikalik türler.

### 3.2.4. Aminotiyazol Polimerlerinin Elektropolimerizasyon Yöntemiyle Sentezi

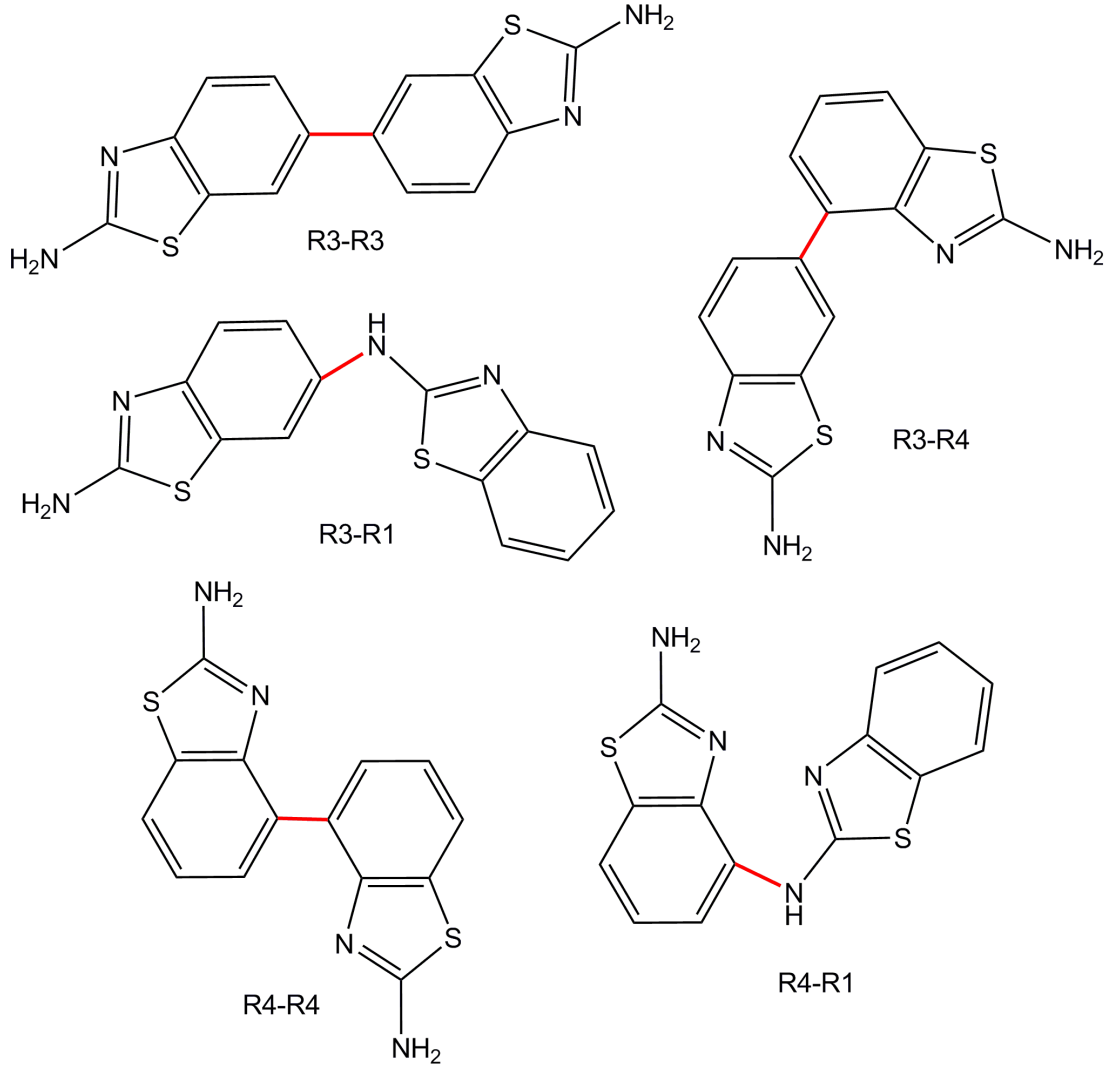
2-aminobenzotiyazol ve 2-amino-6-etoksibenzotiyazol monomerlerinin elektrokimyasal davranışları döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılarak incelendi. Bu monomerlerin elektropolimerizasyonları "bulk elektroliz" metoduyla gerçekleştirildi. CV ölçümleri  $200 \text{ mV s}^{-1}$ 'lik potansiyel tarama hızıyla gerçekleştirildi. CV tekniği indirgenme-yükseltgenme pik potansiyellerinin belirlenmesi ve polimerizasyon esnasında pik akım ve potansiyellerindeki değişimin belirlenmesinde kullanıldı. BT'nin elektropolimerizasyonunda katalizör olarak  $0,1 \text{ M BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  kullanıldı. EBT'nin elektropolimerizasyonu ise katalizörsüz ortamda gerçekleştirildi.  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  katalizörü Lewis asit yapısında olduğundan güçlü asidik etkisi sentezlenen P-EBT polimerinin ortamda çözünmesine neden olmakta ve polimer film halinde elde edilememektedir. Elektropolimerizasyon işlemi bir CV hücresinde  $3 \text{ g L}^{-1}$  monomer ve  $0,1 \text{ M TBAPF}_6$  içeren  $10 \text{ cm}^3$  MeCN çözeltisinde gerçekleştirildi. İletken indiyum kalay oksit (İTO) kaplı cam tabaka çalışma elektrotu olarak, gümüş tel referans elektrot ve platin tel karşıt elektrot olarak kullanıldı. CV ölçümlerinde ise çalışma elektrotu olarak camsı karbon elektrot (GCE) kullanıldı. BT ve EBT'nin CV ölçümleri sırayla  $(-1200)$ - $(+2400)$  mV ile  $0$ - $(+1800)$



mV potansiyel aralığında tekrarlanan elektrokimyasal taramalar şeklinde gerçekleştirildi. Aynı monomerlerin bulk elektroliz metoduyla polimerleştirilmesi sırayla 2400 ve 1800 mV'luk potansiyel uygulanarak gerçekleştirildi. Polimerizasyon işlemi yaklaşık 2 saat devam ettirildi. İTO yüzeyinde toplanan polimer filmleri safsızlıklardan arındırmak için MeCN ile yıkandı. Şekil 49'da elektropolimerizasyon yöntemiyle sentez özetlenmekte ve BT'den elde edilen radikalik türlerin olası bağlanma türleri Şekil 50'de verilmektedir.



Şekil 49. Elektropolimerizasyon yöntemiyle P-BT ve P-EBT polimerlerinin sentezi.



Şekil 50. BT'nin elektropolimerizasyonu esnasında olası bağlanma türleri.

### 3.2.5. Spektroelektrokimyasal Karakterizasyon

Spektrofotometre ile elektrokimyasal analizin birleşiminden oluşan spektroelektrokimya BT ve EBT monomerlerinin elektropolimerizasyon işlemi esnasında eşzamanlı spektrofotometrik ölçümler alınarak absorpsiyon bandındaki değişimlerin takip edilmesi amacıyla kullanıldı. İşlem için tek ışın yollu spektrofotometre cihazında zaman kontrollü spektrum modu kullanıldı ve elektropolimerizasyon yine İTO kaplı cam çalışma elektrotu, platin tel karşıt elektrot ve gümüş tel referans elektrot kullanılarak UV küveti içerisinde gerçekleştirildi. Küvet içerisine elektropolimerizasyon için gerekli maddeler 3.2.4'te anlatıldığı şekil ve derişimlerde aktarıldı. Analiz, elektropolimerizasyon ile zaman kontrollü spektrum modunun eşzamanlı çalıştırılmasıyla başlatıldı ve eşzamanlı olarak sona erdirildi.

## BÖLÜM 4

### ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

#### 4.1. Fiziksel Özellikler ve Çözünme

Çıkış amin bileşikleri olan 2-aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol ve 2-amino-6-etoksibenzotiyazol beyaz toz halinde kimyasal reaktiflerdir. Schiff bazı sentezinde kullanılan salisilaldehit renksiz sıvı, 4-hidroksibenzaldehit beyaz toz şeklinde katı ve 3,4-dihidroksibenzaldehit ile 2-hidroksi-1-naftaldehit sarı toz şeklinde kimyasal reaktiflerdir. Kullanılan amin bileşiklerinden oksidatif polikondenzasyon metoduyla elde edilen aminotiyazol polimerleri siyah renkli toz halinde, elektropolimerizasyon ile sentezlenen polimerler de elektrot yüzeyinde siyah renkli film şeklinde elde edildi.

Sentezlenen Schiff bazlarından BT ile salisilaldehit'in kondenzasyonu ile elde edilen 2-HBAPT ile 2-hidroksi-1-naftaldehitin kullanıldığı 2-HNAPT ve 2-HNAEPT turuncu renkli olup; 2-HBAPT küçük kristalin yapılı, 2-HNAPT ince toz halinde ve 2-HNAEPT ince iğne gibi kristallerden oluşan pamuk gibi yumuşak ve düşük yoğunlukludur. EPT ile salisilaldehitin kondenzasyonu ile oluşan 2-HBAEPT ile 4-hidroksibenzaldehitin kullanıldığı Schiff bazları, 4-HBAPT ve 4-HBAEPT, sarı renkli çok küçük kristallerden oluşmaktadır. 3,4-dihidroksibenzaldehitin sentezlenen Schiff bazları ise açık kahve renkli toz örnekler olarak elde edildi. Schiff bazlarından organik ve sulu ortamda sentezlenen polimerler ise koyu kahve-siyah renkli ürünler olarak elde edildi.

Bilindiği gibi pek çok analiz yönteminde maddeler bir çözücü içerisinde çözülerek analiz edilmektedir. Bu bakımdan çözünme bir madde için önemli bir parametredir. Ayrıca sentezlenen ürünün işlenebilirliği ve belli bir kalıba getirilebilmesi de yine çözünme parametreleriyle yakından ilgilidir. Çözünme testi sonuçlarına göre sentezlenen Schiff bazlarından 2-hidroksi-1-naftaldehit ile sentezlenen ürünler (2-HNAPT ve 2-HNAEPT) diğerlerine göre daha az çözünmektedir. Bu maddeler DMF ve DMSO gibi güçlü polar organik çözücülerde tamamen çözünse de THF ve kloroformda kısmen çözünmekte, MeCN, MeOH, toluen, n-hekzan ve 1,4-dioksan'da ise neredeyse hiç çözünmemektedir. Sentezlenen diğer Schiff bazları ise apolar organik çözücüler olan toluen, n-hekzan ve 1,4-dioksanda çözünmemekle beraber polar organik çözücüler MeCN, MeOH, THF, CHCl<sub>3</sub>, DMF ve DMSO'da yüksek oranda çözünmektedirler. Bu Schiff bazlarından sulu bazik ortamda sentezlenen polimerik ürünler de DMF ve DMSO'da tamamen çözünmekte, kloroformda kısmen çözünmekte, ancak THF de dahil olmak üzere diğer çözücülerde (toluen, n-hekzan, 1,4-dioksan, MeCN ve MeOH) neredeyse hiç çözünmemektedirler. Organik çözücü içerisinde sentezlenen polimerik türler ise nispeten daha yüksek

çözünürlüğe sahiptirler. Bu polimerler DMF ve DMSO'da tamamen çözünmenin yanında THF, metanol ve kloroformda kısmen çözünmekte, MeCN, aseton ve apolar organik çözücülerde ise çözünmemektedirler.

Bilindiği gibi polimerlerin çözünürlüğünü etkileyen çeşitli faktörler vardır: Zincir dallanmaları, ortalama mol kütlesi, yüzey morfolojisi ve çözünürlüğü artırıcı süstitüe gruplar bunlar arasında sayılabilir. Bu etkenler dikkate alındığında, organik çözücü içerisinde sentezlenen polimerlerin daha düşük mol kütleli olması veya daha az dallanmaya sahip (düz zincirli yapıda) olmaları beklenebilir.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenen aminotiyazol polimerlerinden P-2AT denen tüm çözücülerde diğerlerine nispeten daha az çözünmektedir. P-BT ve P-EBT DMF ve DMSO gibi güçlü çözücülerin yanında THF ve  $\text{CHCl}_3$ 'de de tamamen çözünmekte, P-2AT ise THF ve  $\text{CHCl}_3$ 'de hiç çözünmemektedir. Sentezlenen polimerler etanol, toluen ve MeCN'de ise kısmen çözünmektedirler. Ayrıca elektropolimerizasyonla elde edilen polimerlerden de P-EBT daha yüksek çözünürlüğe sahiptir. Hatta asetonitril içerisinde bulk elektroliz yöntemiyle sentezlenen P-EBT uzunca bir süre yüksek çözünürlüğü sayesinde desorpsiyon ile film yüzeyinden sıyrılarak çözüme katılmakta, ancak polimerizasyon süresinin artırılmasıyla yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edildiğinde film şeklinde elektrot yüzeyinde toplanmakta ve çözünürlüğü düşmektedir. Elektropolimerizasyon yöntemiyle sentezlenen P-BT polimeri sadece yüksek polariteli çözücüler olan DMSO ve DMF'de çözünürken P-EBT  $\text{CHCl}_3$ , MeOH, THF ve aseton gibi polaritesi nispeten daha düşük çözücülerde de çözünmektedir. P-BT ve P-EBT'nin yapıları incelendiğinde aralarındaki bu çözünme farkı 2 faktörle açıklanabilir:

- 1- Çözünürlük artırıcı etoksi süstitüentinin P-EBT'nin çözünürlüğüne yaptığı katkı,
- 2- BT monomerinde polimerizasyona katkı sağlayabilecek 3 farklı pozisyon olmasına rağmen EBT monomerinde sadece 2 noktadan polimerleşmenin mümkün oluşu (Bkz. Şekil 48). Bu durum P-BT polimerinin dallanmış yapıda olabileceğini, P-EBT'nin ise ancak düz zincir (lineer) yapılabileceğini gösterir. Dallanmanın çözünürlüğü düşürdüğü bilindiğinden bu yapısal farklılığın çözünürlük farkını doğurması beklenebilir.

Sonuç olarak sentezlenen maddeler farklı çözücülerde değişik çözünme özellikleri gösterse de, hepsinin çözüldüğü yüksek polariteli iki farklı organik çözücü (DMSO ve DMF) bulunmaktadır. Bu durum maddelere uygulanan analizlerde dikkate alınmış,

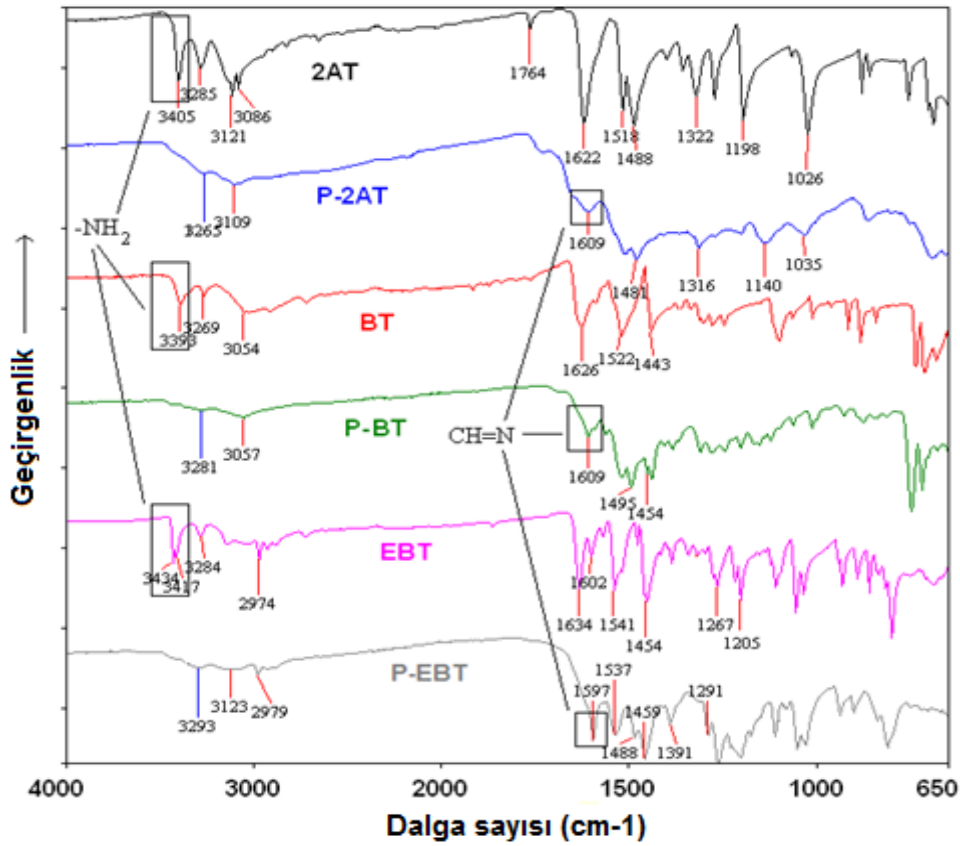
örneğin; NMR analizleri DMSO-d<sub>6</sub> içerisinde, polimerlerin GPC analizleri DMF içerisinde ve yine polimerlerin UV analizleri DMSO içerisinde gerçekleştirilmiştir.

## 4.2. Oksidatif Polikondenzasyon Metoduyla Sentezlenen Aminotiyazol Polimerlerine Ait Analizler

### 4.2.1. Yapısal Karakterizasyon

#### 4.2.1.1. FT-IR Spektrumları

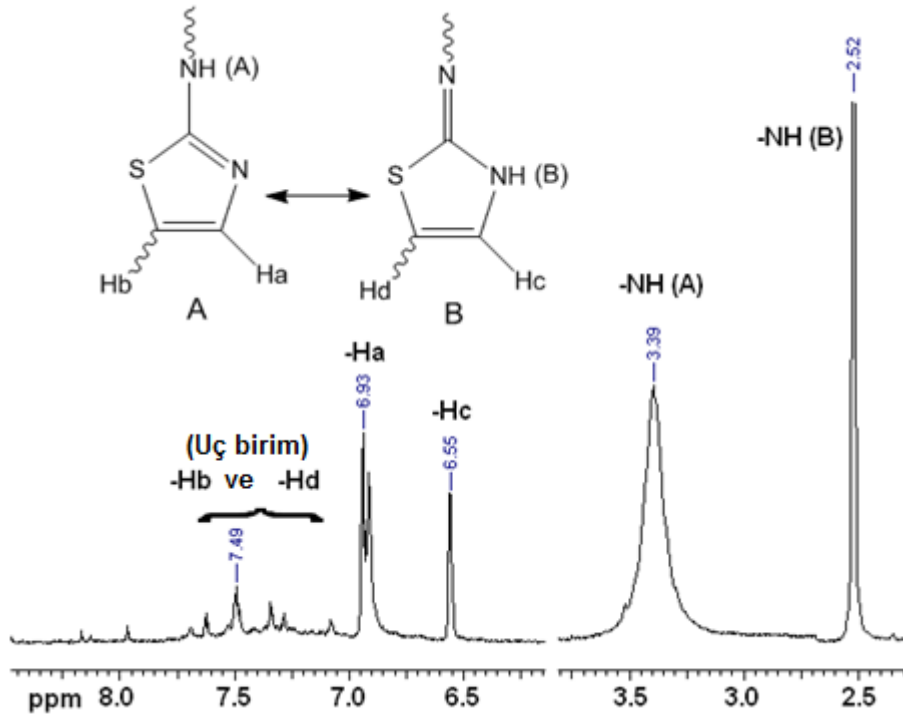
Sulu asidik ortamda sentezlenen aminotiyazol polimerleri ve çıkış maddelerinin FT-IR spektrumları kıyaslamalı olarak Şekil 51’de verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde polimerlerdeki piklerin monomere kıyasla genişlediği gözlenmektedir. Aminotiyazol monomerlerinde 3393-3434 cm<sup>-1</sup> aralığında gözlenen -NH<sub>2</sub> grubuna ait piklerin kaybolması daha önce verilen mekanizmada olduğu gibi amin grubunun kaybolduğunu doğrulamaktadır. Ayrıca polimer yapılarında 1597 ve 1609 cm<sup>-1</sup> değerlerinde yeni bir pik meydana gelmektedir. Bu pik muhtemelen sentezlenen polimerlerin yapısındaki sərbest -NH<sub>2</sub> gruplarının tautomeri ile imin grubuna dönüşmesinden (amin-imin tautomeri) meydana gelen azometin bağının -C=N- gerilme titreşimine aittir.



Şekil 51. Aminotiyazol monomerleri ve oksidatif polikondenzasyon ile sentezlenen polimerlerine ait FT-IR spektrumları.

#### 4.2.1.2. NMR Spektrumları

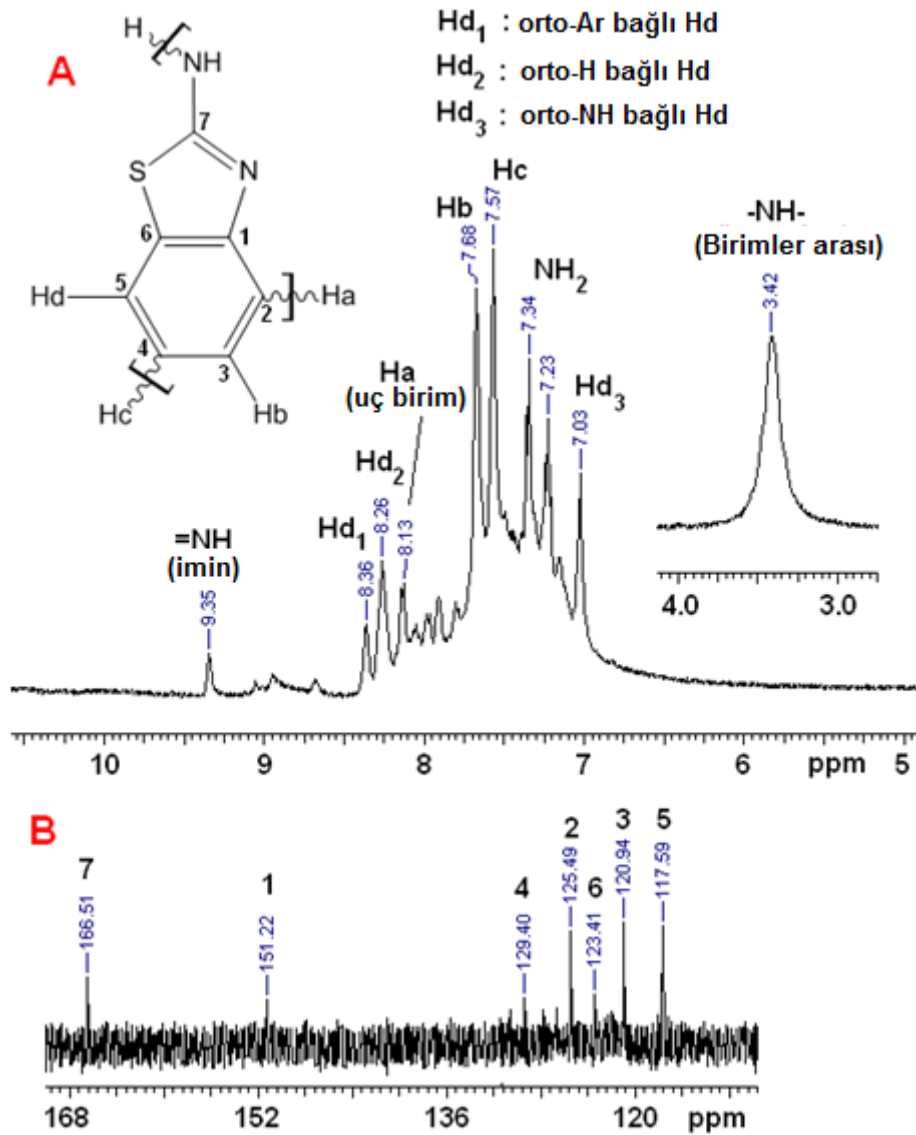
Şekil 52'deki P-2AT'ye ait spektrum incelendiğinde gözlenen proton integrasyonlarına göre iki olası tautomerik yapının polimer yapısında bulunduğu anlaşılmaktadır (Şekil 52, A ve B yapıları). 2AT'nin elektropolimerizasyon mekanizmasına göre polimerizasyon esnasında bağlanabilecek 2 farklı pozisyon bulunmaktadır (Dubrovski ve ark., 2008). Buna göre sentezlenen P-2AT'nin yapısı düz zincirli olmalıdır. Beklenen yapıya göre monomer birimlerinde bağlanma yapmadan serbest kalan bir adet aromatik proton ve birimler arası oluşan  $-NH$  proton sinyalleri gözlenmelidir. Ancak bu sinyaller iki farklı tautomerik yapı için iki farklı bölgede gözlenmektedir. Monomer birimlerinin birbirine bağlanmasıyla kaybolan  $-H_b$  ve  $-H_d$  proton sinyalleri terminal pozisyon birimleri için düşük şiddetli olarak 7,50 ppm civarında gözlenmektedir.



Şekil 52. P-2AT'nin  $^1H$ -NMR spektrumu.

P-BT'nin  $^1H$  ve  $^{13}C$ -NMR spektrumları Şekil 53'te verilmektedir. Daha önce verilen P-BT'ye ait olası radikal türlerinden R2'nin bağlanma noktasındaki yüksek sterik engel nedeniyle polimerizasyona katılması beklenmez. Bu nedenle diğer 3 tür radikalın polimer oluşumuna katılması beklenir. R1 radikali başka bir radikale bağlandığında (C-N-C bağlanması) birimler arası  $-NH$  bağı oluşur. Bu  $-NH$  protonuna ait sinyal 3,42 ppm'de görülmektedir. R3 ve R4 radikallerinin yapısında bulunan imin ( $CH=N$ ) sinyali 9,35

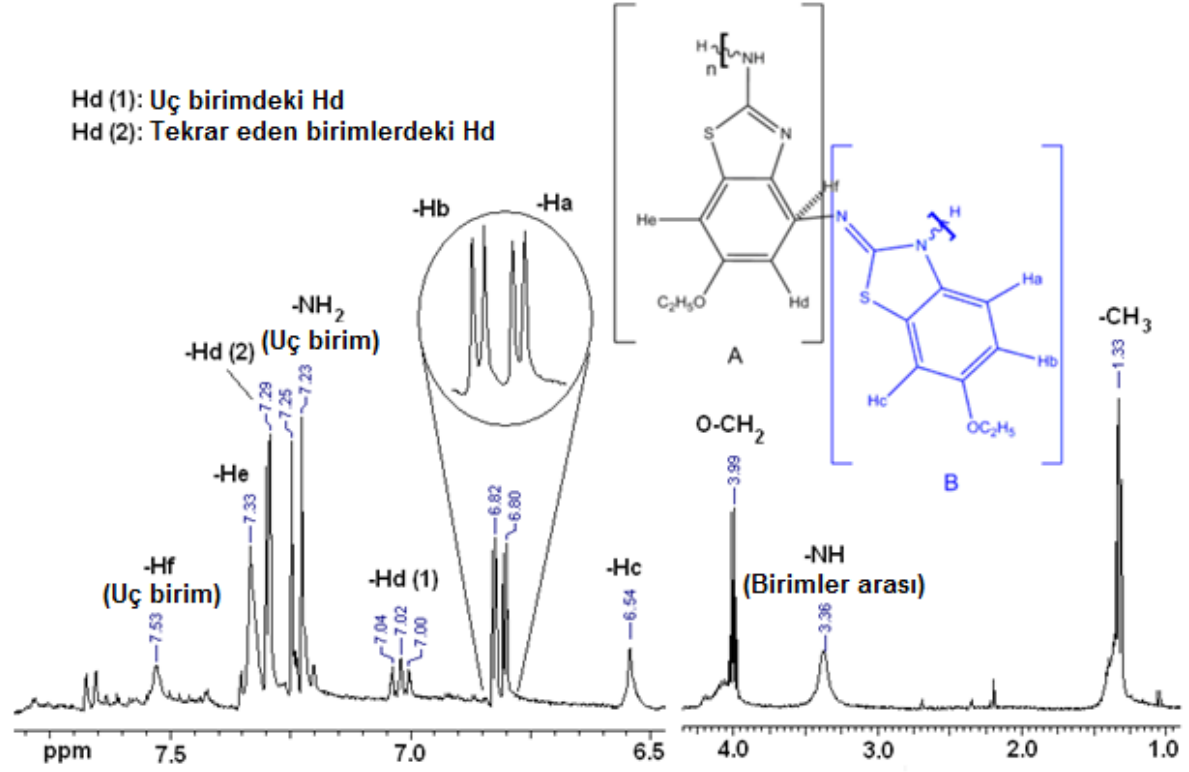
ppm'de, serbest haldeki  $-NH_2$  protonları ise 7,23-7,34 ppm'de gözlenmektedir. Terminal pozisyonlara ait  $-H_a$  ve  $-H_c$  protonları sırayla 8,13 ve 7,57 ppm'de görülmektedir. Bununla beraber  $-H_d$  protonu için 3 farklı kimyasal çevre olasıdır: orto-aril sübtitüe, orto-NH sübtitüe ve orto pozisyonu serbest olan birimler. Tekrarlanan birimlerdeki olası tüm bu yapılar için  $-H_d$  protonları (8,36), (8,26) ve 7,03 ppm'de gözlenmektedir.  $^{13}C$ -NMR spektrumunda gözlenen 7 farklı pik ayrıca polimerin yapısını doğrulamaktadır. Bu piklerden bağlanma noktalarına ait sinyaller (C4 ve C7) diğer piklere nispeten ipso karbon oluşumu nedeniyle daha düşük şiddetlidirler.



Şekil 53. P-BT'nin  $^1H$ -NMR (A) ve  $^{13}C$ -NMR (B) spektrumları.

P-BT'nin  $^1H$ -NMR spektrumunda yapılan gözlemler benzer şekilde P-EBT'nin spektrumunda da yapılabilir (Şekil 54). Spektruma göre monomer birimleri arası oluşan –

$\text{NH}$  bağ protonu, serbest  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OCH}_2-$  ve  $-\text{CH}_3$  proton rezonansları sırayla (3,36), (7,23), (3,99) ve 1,33 ppm'de gözlenmektedir. Polimer yapısında olası 2 farklı tekrar eden birim ayrıca Şekil 54'te gösterilmektedir. Terminal pozisyon ve tekrar eden birimlerdeki  $-\text{Hd}$  protonuna ait 2 farklı pik 7,02 ve 7,29 ppm'de gözlenmektedir. Diğer bazı aromatik proton sinyalleri ayrıca spektrum üzerinde gösterilmektedir.



Şekil 54. P-EBT'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

#### 4.2.1.3. Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla elde edilen aminotiyazol polimerlerinin ortalama mol kütlelerinin belirlenmesinde elde edilen SEC analiz sonuçları Çizelge 1'de verilmektedir. Tablodaki veriler incelendiğinde P-BT ve P-EBT için 2 farklı fraksiyon gözlemlendiği, P-2AT için ise 3 fraksiyonun gözlemlendiği görülmektedir. Fraksiyonlara ait detaylı analiz tabloda yer almaktadır. P-BT'nin toplamda en yüksek mol kütleli polimer olduğu görülmektedir. Bunun sebebi daha önce bahsedildiği gibi BT monomerinin bağlanmaya uygun fazla sayıda birleşme noktası bulunması ve bu nedenle zincir büyüme reaksiyonunun daha uzun süreli gerçekleşmesi, sonlanma reaksiyonunun olası bu radikal türlerin çokluğu nedeniyle engellenmesidir.



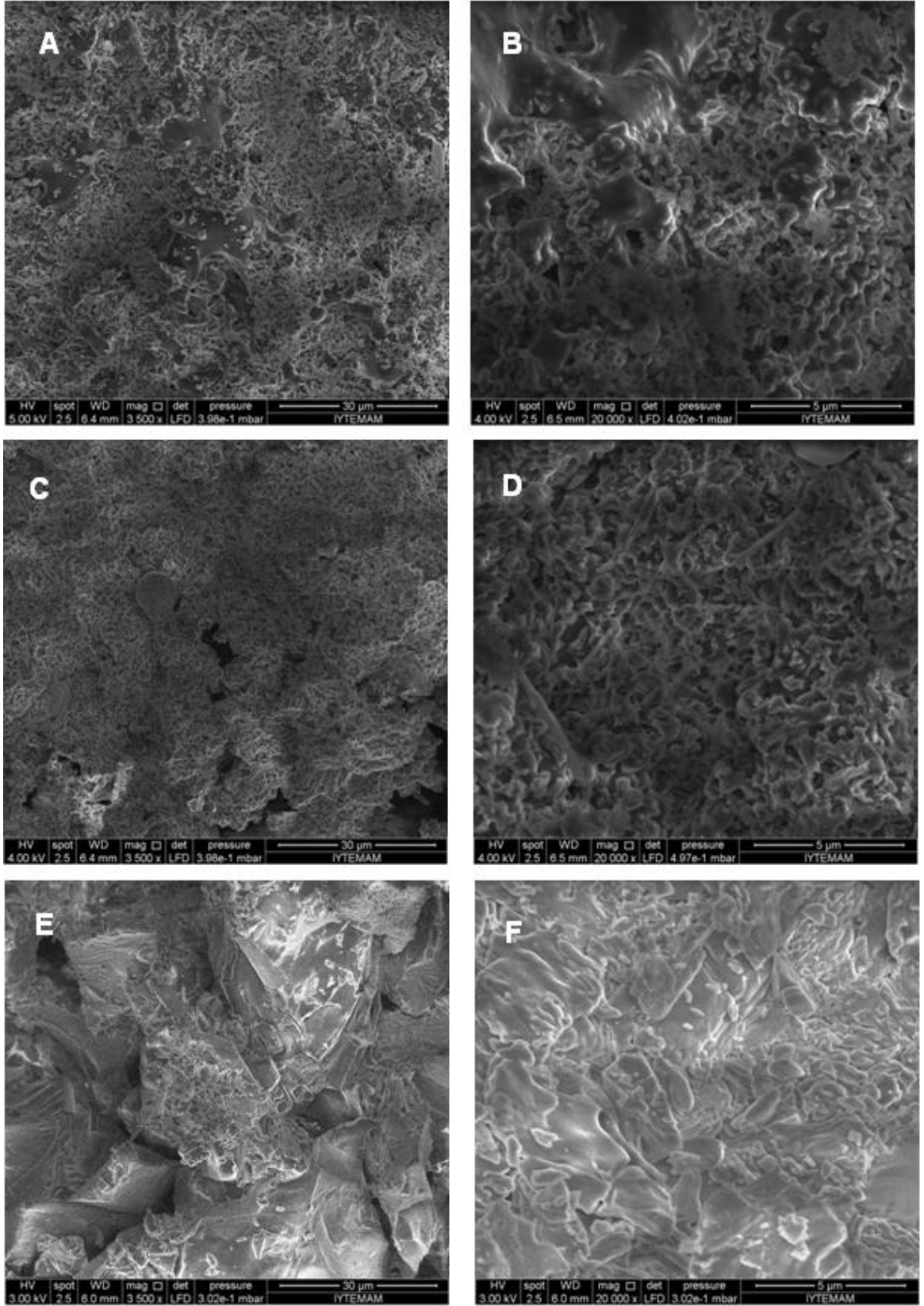
**Çizelge 1.** Oksidatif Polikondenzasyonla Elde Edilen Polimerlerin SEC Sonuçları

Polimer	Total			1. Fraksiyon				2. Fraksiyon				3. Fraksiyon			
	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%
P-2AT	10790	13120	1,86	80600	97000	1,20	10	4700	5850	1,25	55	420	580	1,38	35
P-BT	26490	37400	1,41	61700	87350	1,42	42	990	1240	1,25	58	-	-	-	-
P-EBT	14830	21060	1,42	41150	58460	1,42	35	650	920	1,43	65	-	-	-	-

M<sub>n</sub>: Sayıca ortalama mol kütlesi, M<sub>w</sub>: Ağırlıkça ortalama mol kütlesi, PDI: Polidisperslik indeksi

#### 4.2.1.4. Polimerlerin Yüzey Morfolojisi (SEM Görüntüleri)

Oksidatif polikondenzasyonla sentezlenen aminotiyazol polimerlerinin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile aydınlatıldı. Toz halindeki örnekler kullanılarak alınan SEM görüntüleri Şekil 55'te verilmektedir. SEM fotoğraflarına göre polimerler değişik boyutlarda yoğun partiküllerden oluşmaktadır. P-EBT daha keskin yüzeylere sahip partiküllerden oluşmaktadır. Ayrıca C ve D fotoğrafları incelendiğinde mikrogözeneklere sahip süngerimsi bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Oluşan bu mikrogözenekli yapı daha önce de bahsedildiği gibi P-BT'nin dallanmış zincir yapısının bir sonucu olduğu düşünülebilir.

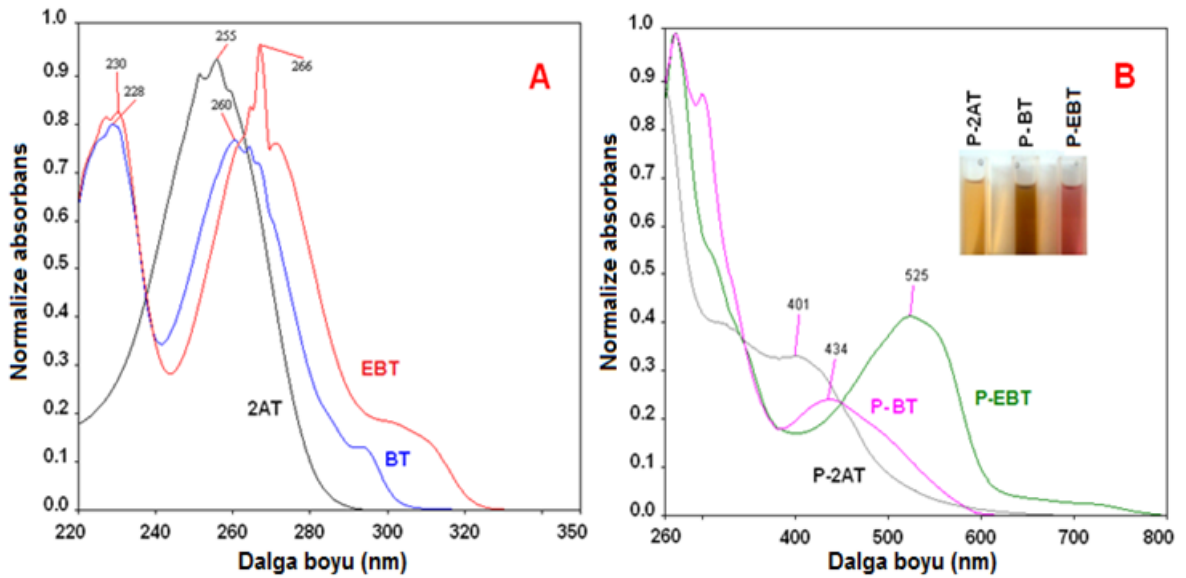


Şekil 55. P-2AT (A ve B), P-BT (C ve D) ve P-EBT (E ve F)'nin SEM görüntüleri.

## 4.2.2. Optiksel Özellikler

### 4.2.2.1. UV-vis Spektrumları

Aminotiyazol monomerlerine ve oksidatif polikondenzasyon yoluyla sentezlenen polimerlerine ait UV-vis spektrumları sırayla Şekil 56 “A” ve “B”de verilmektedir. Monomerlere ait spektrumlar incelendiğinde her üç madde için de 255-266 nm aralığında tiyazol halkasına ait pikler görülmektedir. BT ve EBT’de 228-230 nm’de fenil halkasındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerine ait pik gözlenirken, fenil halkasının bulunmadığı 2AT’de bu pik bulunmamaktadır. Ayrıca absorpsiyon sırt bölgeleri incelendiğinde, konjuge bağ yapısına sahip aminobenzotiyazol türlerinin (BT ve EBT) 2AT’den daha sağda pik verdiği görülmektedir. Monomerlerin optik band boşlukları daha önce verilen formülle ( $E_g=1242/\lambda_{\text{onset}}$ ) hesaplandı ve 2AT, BT ve EBT için sırasıyla (4,39), (4,10) ve 3,86 eV olarak bulundu.

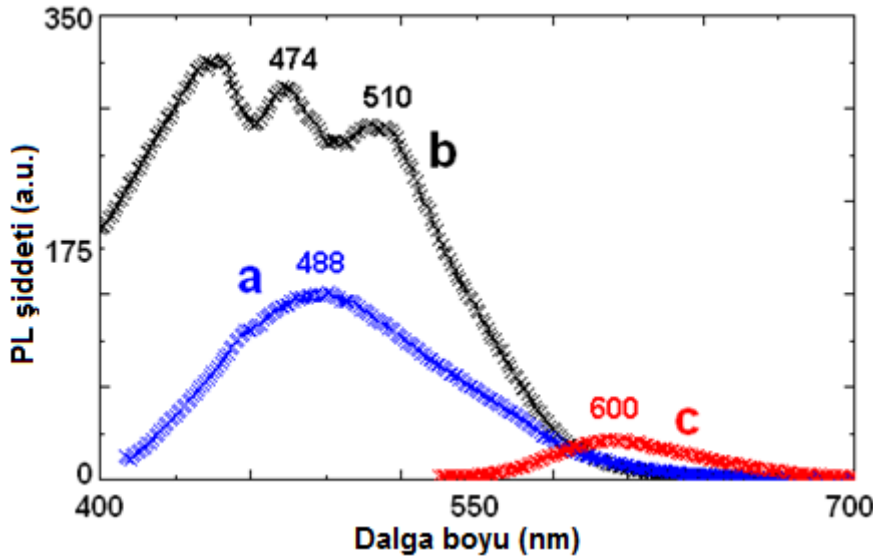


Şekil 56. Aminobenzotiyazol monomerleri (A) ve polimerlerine (B) ait UV-vis spektrumları.

Polimerlere ait spektrumlar incelendiğinde  $\lambda_{\text{max}}$  değerlerinde ve absorpsiyon sırtlarında monomerlerine kıyasla kırmızı bölgeye kayma gözlenir. Bu durum da polimerizasyon esnasında yapıdaki konjugasyonun artışının bir kanıtıdır.  $\lambda_{\text{max}}$  değerlerinde 2AT için 255 nm’den 401 nm’ye, BT için 260 nm’den 434 nm’ye, EBT için de 266 nm’den 525 nm’ye kayma gözlenmektedir. Polimerlere ait hesaplanan optik band boşlukları ise P-2AT, P-BT ve P-EBT için sırasıyla (2,42), (2,11) ve 1,99 eV olarak bulundu.

#### 4.2.2.2. Floresans Spektrumları

Polimerlerin DMF çözeltilerine ait fotoluminesans (PL) spektrumları Şekil 57’de verilmektedir. Spektrumlar P-2AT, P-BT ve P-EBT’nin sırayla 400, 390 ve 530 nm uyarım dalga boyuyla uyarılması sonucu elde edildi. Spektrumlardan görüldüğü gibi polimerler görünür bölgede geniş ışıma pikleri vermektedirler. Özellikle P-BT 400-600 nm arasında uzanan geniş bir ışıma bandına sahiptir. P-2AT, P-BT ve P-EBT’nin ışıma maksimum dalga boyları sırayla 488, 510 ve 600 nm olarak tespit edildi. Diğer bir deyişle ışıma maksimum dalga boyu sıralaması absorpsiyon pik sıralamasıyla aynı olup şu şekilde değişir: P-EBT>P-BT>P-2AT. Bununla beraber piklerin integrasyon alanları kıyaslandığında P-EBT en düşük, P-BT ise en yüksek floresans kuantum verimine sahip olduğu görülmektedir. Sonuç olarak P-2AT ve P-BT’nin mavimsi ışık yaydığı, P-EBT’nin ise düşük şiddetli kırmızı ışık yaydığı görülmektedir. Bilindiği gibi elektron çekici gruplar floresans şiddetini azaltırken elektron salıcı gruplar (-NH<sub>2</sub> ve OH gibi) şiddeti arttırmaktadır. P-BT’nin P-EBT’den daha yüksek floresans şiddetine sahip olması muhtemelen yapısında serbest halde bulunan NH<sub>2</sub> gruplarından kaynaklanmaktadır.

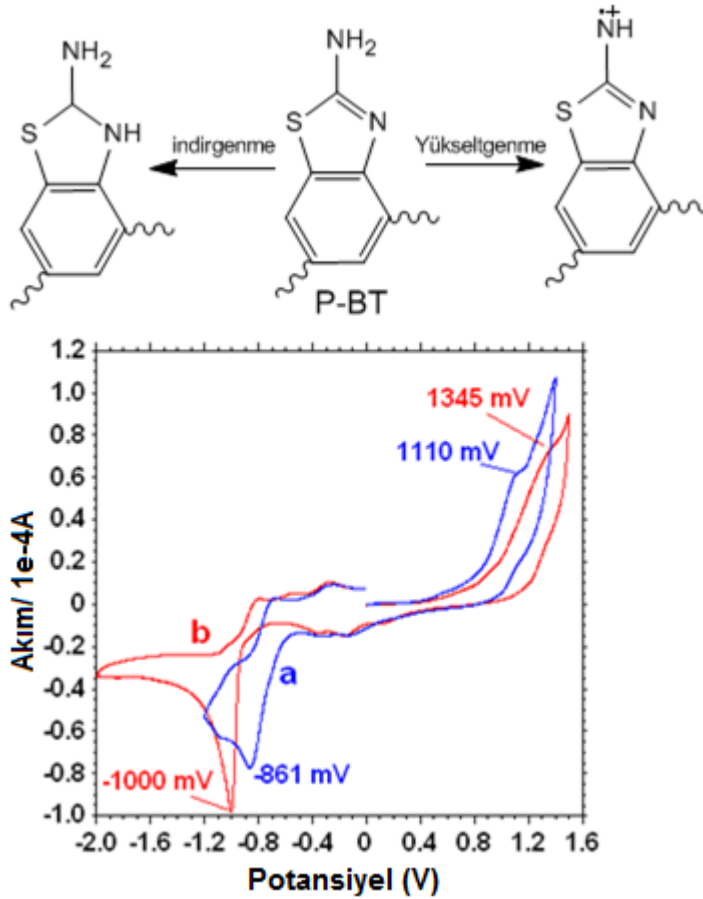


Şekil 57. P-2AT (a), P-BT (b) ve P-EBT (c)’nin DMF’deki PL spektrumları. (Slit aralığı: 5 nm, polimer kons.: 100 mg L<sup>-1</sup>, λ<sub>em</sub>: P-2AT, P-BT ve P-EBT için sırayla 400, 390 ve 530 nm).

#### 4.2.3. Elektrokimyasal Özellikler

Oksidatif polikondenzasyon metoduyla sentezlenen P-BT ve P-EBT’nin döngüsel voltamogramları (CV’ler) Şekil 58’de verilmektedir. Elde edilen voltamogramlara göre P-BT ve P-EBT’nin indirgenme-yükseltgenme pik potansiyelleri sırayla -1000 ile 1345 mV

ve -865 ile 1110 mV olarak belirlendi. Gözlenen yükseltgenme pikleri serbest haldeki  $-NH_2$  grubunun polaron yapı ( $+NH^-$ ) oluşturmak üzere yükseltgenmesine ait olup literatürle uyumludur (Seo ve ark., 1966; Kaya ve ark., 2010). -1000 ve -861 mV'daki pikler ise muhtemelen 5 üyeli tiyazol halkasındaki imin azotunun protonlanarak indirgenmesine aittir. HOMO-LUMO enerji seviyeleri ile elektrokimyasal band boşlukları 2.1, 2.2 ve 2.3 numaralı eşitliklere göre sırayla (-5,74), (-3,39) ve 2,35 eV ile (-5,50), (-3,53) ve 1,97 eV olarak hesaplanmıştır. Hesaplanan elektrokimyasal band boşluklarının optiksel olarak hesaplanan band boşluklarıyla uyumlu olduğu görülmektedir. 0 - (-400) mV arası gözlenen düşük şiddetli indirgenme pikleri muhtemelen çözeltide çözünür halde kalan moleküler oksijenin indirgenmesine aittir.

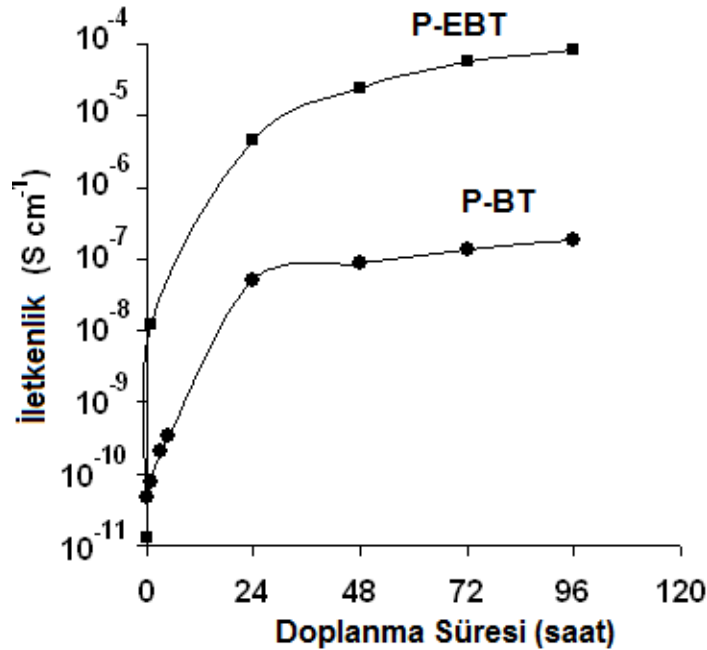


Şekil 58. P-EBT (a) ve P-BT'nin (b) CV'leri. Tarama hızı:  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , destek elektrolit: TBAPF<sub>6</sub>.

#### 4.2.4. Elektriksel İletkenlik

Sentezlenen aminotiyazol polimerlerinden P-BT ve P-EBT'nin iletkenlikleri film yüzeyinden ölçüldü. Polimerlerin iletkenlikleri ölçüldükten sonra bir desikatörde iyot buharına maruz bırakılarak doplama ile iletkenliklerdeki değişim belli aralıklarla takip

edildi. Doplama öncesi iletkenlik ölçümleri aminotiyazol polimerlerinin saf haldeki iletkenliklerinin gayet düşük olduğunu ( $10^{-11}$  S  $\text{cm}^{-1}$  dolaylarında), ancak 96 saat doplama sonrası P-BT'nin iletkenliğinin yaklaşık  $10^4$  katlık artışla  $1,8 \times 10^{-7}$  S  $\text{cm}^{-1}$  ve P-EBT'nin iletkenliğinin de yaklaşık  $10^7$  kat artışla  $8,3 \times 10^{-5}$  S  $\text{cm}^{-1}$  düzeyine çıktığını göstermektedir. Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen aminotiyazol polimerlerinin saf halde düşük iletkenlik değerlerine sahip olmasına rağmen, uzun süreli doplama sonrası yarı-iletken karakterli polimerlere dönüştükleri anlaşılmaktadır. Doplama işleminde polimer yapısında elektron salıcı imin azotları ile elektron çekici iyodun koordinasyona geçerek polimer zincirinde (imin azotu üzerinde) radikalik katyon (polaron) yapısının oluşumu sağlanmaktadır. Oluşan bu polaron yapısıyla meydana gelen elektron boşluğu zincir boyunca elektron akışını kolaylaştırmakta, bu da elektriksel iletkenlikte artışa sebep olmaktadır. Bu iki polimerden P-EBT'nin doplama işlemiyle daha çok iletkenlik artışına sahip olması yapısındaki etoksi grubunun etkisiyle olduğu anlaşılmaktadır. Bilindiği gibi aromatik halkaya bağlı etoksi süstitüenti halkaya elektron salarak elektron yoğunluğunu artırır. Halkanın artan elektron yoğunluğu rezonans yapı sayesinde imin azotuna da taşınarak azot üzerindeki elektron yoğunluğunda da artışa neden olur. 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. P-BT ve P-EBT'ye ait iletkenliklerin zamanla değişimi Şekil 59'da görülmektedir.



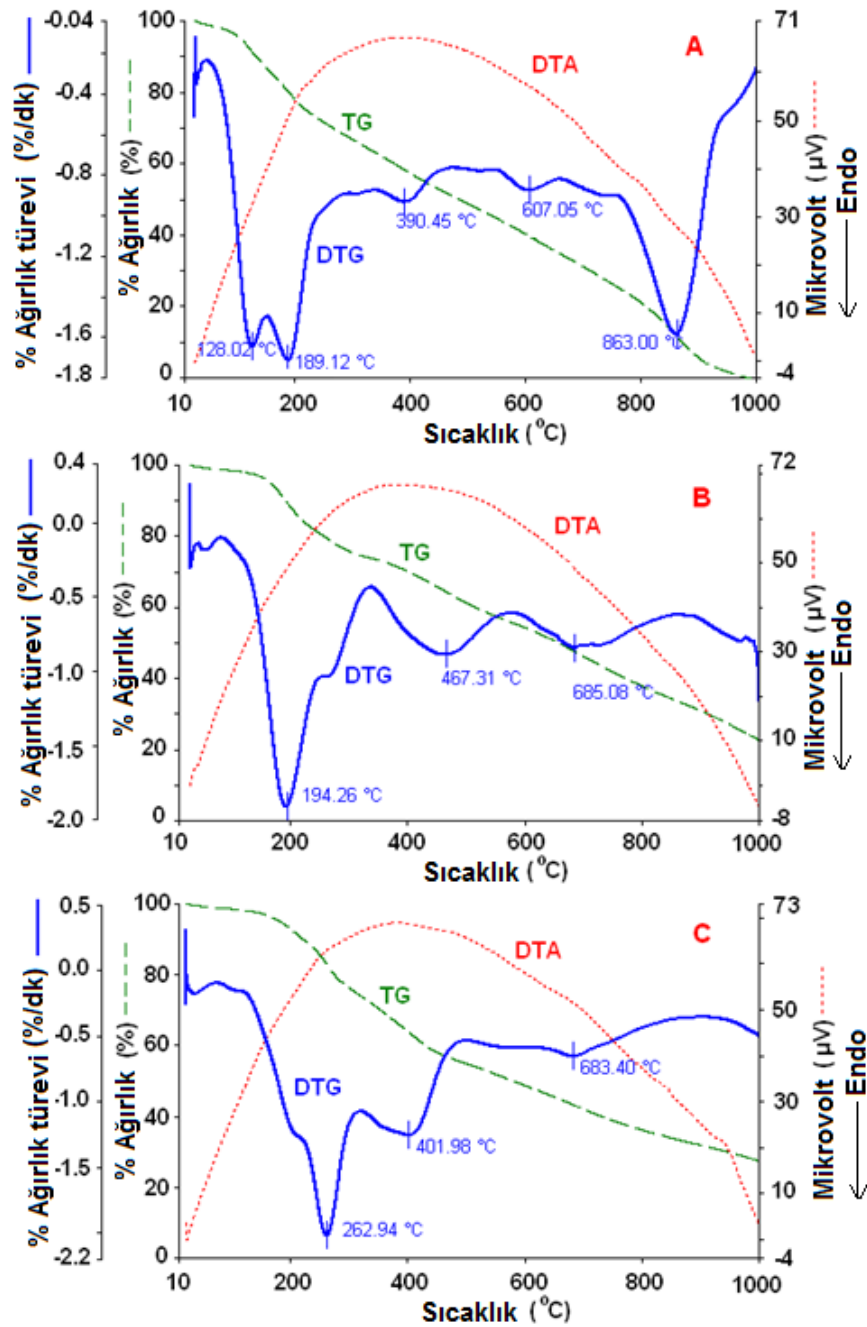
Şekil 59. P-BT ve P-EBT'nin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik grafikleri.

#### 4.2.5. Isısal Analiz

Aminotiyazol polimerlerine (P-2AT, P-BT ve P-EBT) ait TG-DTG-DTA eğrileri Şekil 60'ta yer almakta ve analiz sonuçları Çizelge 2'de gösterilmektedir. Termogramlarda maddelerin bozunma basamak sayıları DTG eğrilerindeki pik sayılarından anlaşılmaktadır. Buna göre P-2AT 5 basamakta bozunmaya uğrarken, diğer polimerler üç temel basamakta bozunmaktadır. Bunlardan ilk bozunma basamağı polimerin depolimerizasyona uğrayarak alt birimlere ayrılmasını, diğer basamaklar ise oluşan bu küçük alt birimlerin ısısal olarak parçalandığı adımları ifade etmektedir. Ehlers ve ark. (1973) bazı poli(tiyazol) türevlerinin bozunma mekanizmasını IR ve elementel analiz sonuçlarına dayanarak açıklamışlardır. Ehlers ve grubunun sundukları mekanizmaya benzer şekilde bu çalışmada sentezlenen P-2AT'nin olası ısısal bozunma basamakları Şekil 61'de verilmektedir. Bu mekanizmaya göre sentezlenen poli(tiyazol)ler en son NH<sub>3</sub>, HCN ve CS<sub>2</sub> gibi küçük uçucu moleküllere ve karbon kalıntısına dönüşmektedirler. Ayrıca mavi renkli DTG eğrilerinin pik değerleri maksimum kütle kayıplarının gözleendiği T<sub>max</sub> değerlerini ifade etmektedir. Analiz sonuçları incelendiğinde, bu üç polimerin ilk bozunma sıcaklıkları (T<sub>on</sub>) arasında şöyle bir ilişki görülmektedir: P-EBT>P-BT>P-2AT. Bu sonuçlara göre P-2AT içlerindeki en kararsız polimerdir. 99 °C'de ısısal olarak bozunmaya başlamakta, üstelik 978°C'de kütesinin tamamını kaybetmektedir. P-BT ve P-EBT ise sırasıyla 150 ve 204 °C'de bozunmaya başlamakta ve 1000 °C'de % 24 ve % 29 kalıntı miktarına sahip olmaktadırlar. P-BT ve P-EBT'de gözlenen kalıntı muhtemelen fenilen halkasından kalan karbon kalıntısıdır ve P-2AT'de 1000 °C'de karbon kalıntısının bulunmaması fenilen grubunun yokluğundan kaynaklanmaktadır. T<sub>on</sub> sıcaklıklarına göre yapısında fenilen grubu içeren aminotiyazol polimerlerinin kararlı aromatik yapıları nedeniyle ısısal bozunmaya karşı daha dayanıklı olduklarını göstermektedir. 20-100 °C arasında gözlenen %1-4'lük kütle kaybı polimer yapısına adsorblanmış su veya monomer kalıntısı olarak düşünülmektedir (Solmaz ve Kardeş, 2009; Kaya ve ark., 2006).

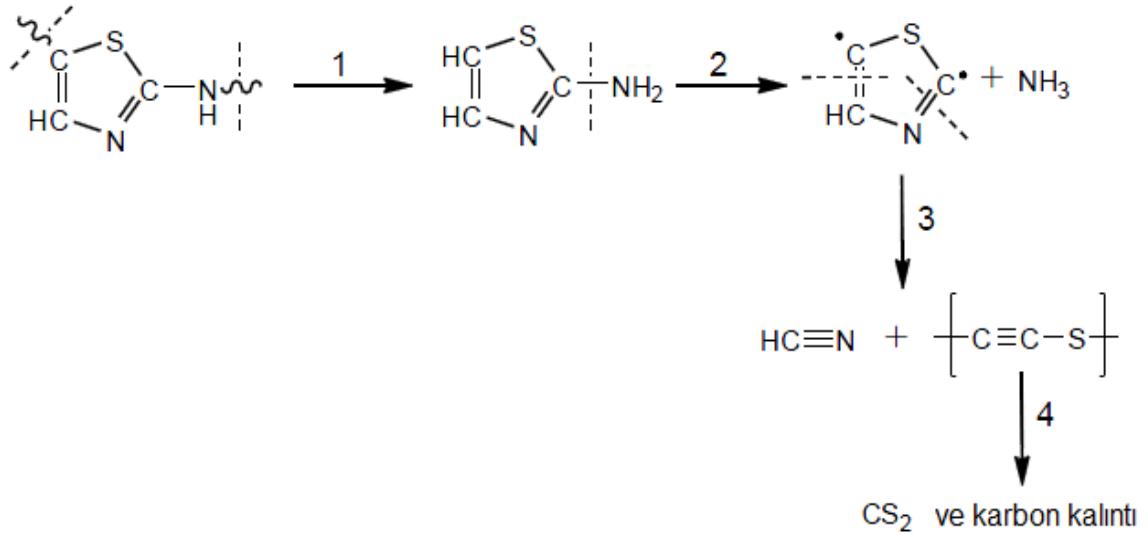
DTA eğrilerinde belirgin bir pik gözlenemedi. Ancak ısıtma esnasında meydana gelen endotermik-ekzotermik pikler DSC analiziyle belirgin bir şekilde elde edilerek Çizelge 2'de verilmektedir. DSC analizlerine göre P-2AT, P-BT ve P-EBT'nin camsı geçiş sıcaklıkları (T<sub>g</sub>) sırayla 62, 106 ve 115 °C olarak belirlendi. P-2AT ve P-BT'ye ait DSC eğrileri TG-DTG eğrileriyle çakışık olarak Şekil 62'de verilmektedir. DSC eğrilerinin TG-DTG eğrileriyle çakışık verilme sebebi polimere ait yumuşama ve ilk bozunma basamaklarının beraber değerlendirilebilmesini sağlamaktır. DSC ile elde edilen bu değerlerin doğruluğunun belirlenmesi için P-EBT'ye DMA analizi uygulandı. DMA

analizi mekaniksel ölçümlere dayalı olduğundan ısıtma esnasında polimerde meydana gelen yumuşama çok net bir şekilde tayin edilmekte ve bu nedenle daha hassas bir ölçüm alınabilmektedir. Ancak yüksek miktarda madde sarfiyatı ve uygulamanın DSC'ye nispeten zor oluşu gibi nedenlerle yalnızca bir tek polimere uygulanmış ve bu sayede DSC ile elde edilen verilerin doğruluğu test edilmek istenmiştir. P-EBT'ye ait DMA ve DSC eğrileri Şekil 63'de verilmektedir. DMA analizine göre P-EBT'nin  $T_g$  değeri 123 °C olarak belirlendi. Bu değer DSC ile elde edilen 115 °C'lik değere oldukça yakın olup alınan sonuçların doğruluğunu göstermektedir.

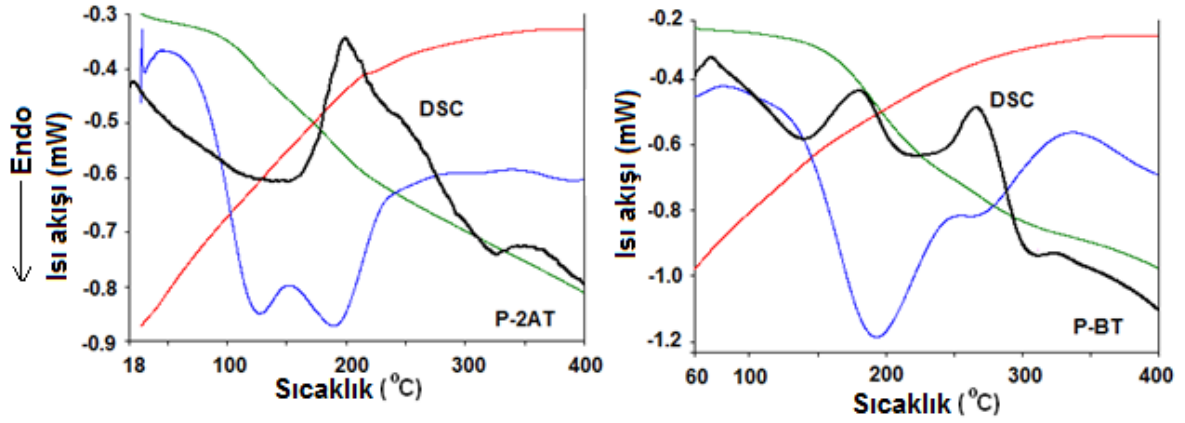


Şekil 60. P-2AT (A), P-BT (B) ve P-EBT (C)'nin TG-DTG ve DTA eğrileri.

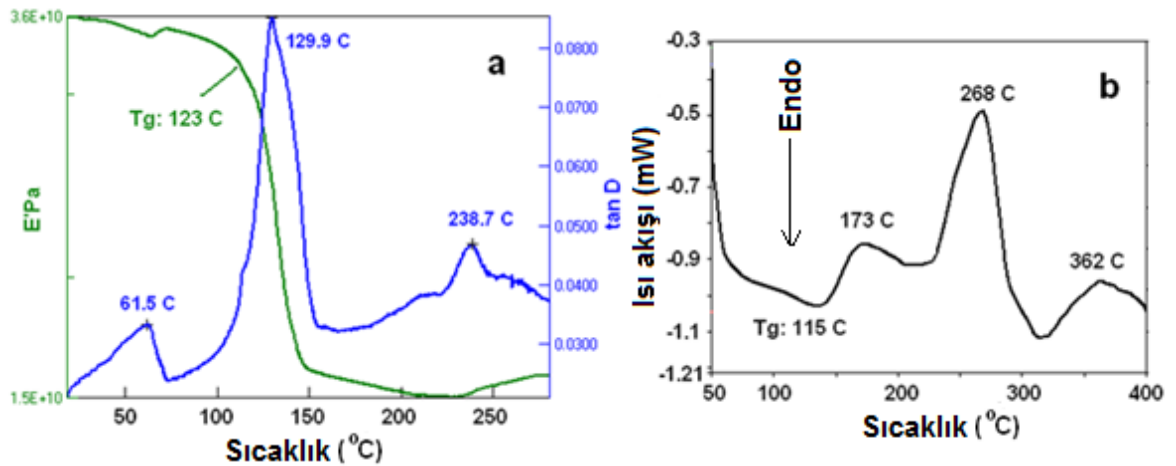




Şekil 61. P-2AT'nin olası ısısal bozunma basamakları.



Şekil 62. P-2AT ve P-BT'nin TG-DTG eğrileriyle karşılaştırılmış DSC termogramları.



Şekil 63. P-EBT'nin DMA (a) ve DSC (b) eğrileri.

**Çizelge 2.** P-2AT, P-BT ve P-EBT'nin ısısal analiz sonuçları

Polimer	TG-DTG											DSC					
	1. Adım			2. Adım		3. Adım		4. Adım		5. Adım		<sup>d</sup> T <sub>20</sub> (°C)	<sup>e</sup> T <sub>50</sub> (°C)	1000°C'deki kalıntı (%)	endo	ekzo	<sup>f</sup> T <sub>g</sub> (°C)
	<sup>a</sup> T <sub>on</sub> (°C)	<sup>b</sup> T <sub>max</sub> (°C)	%	T <sub>max</sub> (°C)	%	T <sub>max</sub> (°C)	%	T <sub>max</sub> (°C)	%	T <sub>max</sub> (°C)	%						
P-2AT	99	128	12	189	24	390	18	607	11	863	35	196	497	0	325	199	62
P-BT	150	194	18	262	7	467	18	685	33	-	-	267	675	24	-	181, 266	106
P-EBT	204	263	25	402	19	683	27	-	-	-	-	282	596	29	-	173, 268, 362	115

<sup>a</sup> Bozunmanın başladığı sıcaklık, <sup>b</sup> Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık, <sup>c</sup> Yüzde kütle kaybı, <sup>d</sup> %20 kütle kaybı sıcaklığı, <sup>e</sup> %50 kütle kaybı sıcaklığı, <sup>f</sup> Camsı geçiş sıcaklığı.

DSC analiziyle elde edilen endotermik ve ekzotermik pik değerleri de Çizelge 2’de görülmektedir. Bu değerler polimerlerin ısı alarak - ısı salarak bozunmaya uğradığı basamakları veya camsı geçiş sıcaklığının üzerinde gözlenen kristalizasyon basamaklarını temsil etmektedir. P-2AT’de 199 °C’de gözlenen ekzotermik pik 2. bozunma basamağına, 325 °C’de gözlenen endotermik pik ise 3. bozunma basamağına aittir. P-BT’de 181 ve 266 °C’de gözlenen ekzotermik pikler sırasıyla 1. ve 2. bozunma basamaklarına aittir. P-EBT’de ise önce 173 °C’de ekzotermik kristalizasyon piki gözlenmekte, sonra 268 ve 362 °C’de sırasıyla 1. ve 2. bozunma basamaklarına ait ekzotermik pikler görülmektedir. İlk bozunma basamakları depolimerizasyon adımına ait olduğundan sentezlenen polimerlerin ısısal depolimerizasyonunun ekzotermik olarak gerçekleştiği söylenebilir. DSC analizleri 400 °C’ye kadar gerçekleştirildiğinden daha yüksek sıcaklıklarda meydana gelen ısısal bozunma basamaklarının endotermik-ekzotermik oluşu ise belirlenemedi.

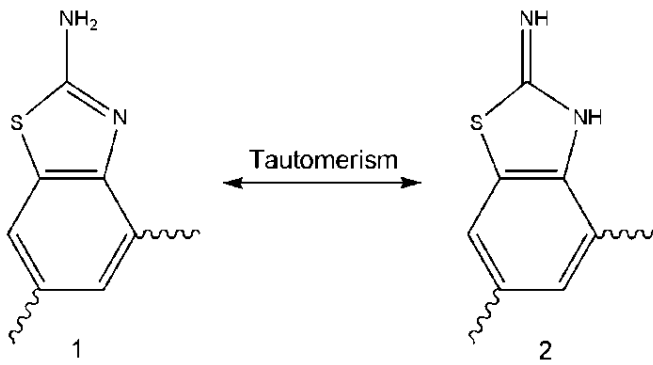
### **4.3. Elektropolimerizasyon Metoduyla Sentezlenen Aminotiyazol Polimerlerine Ait Analizler**

#### **4.3.1. Yapısal Karakterizasyon**

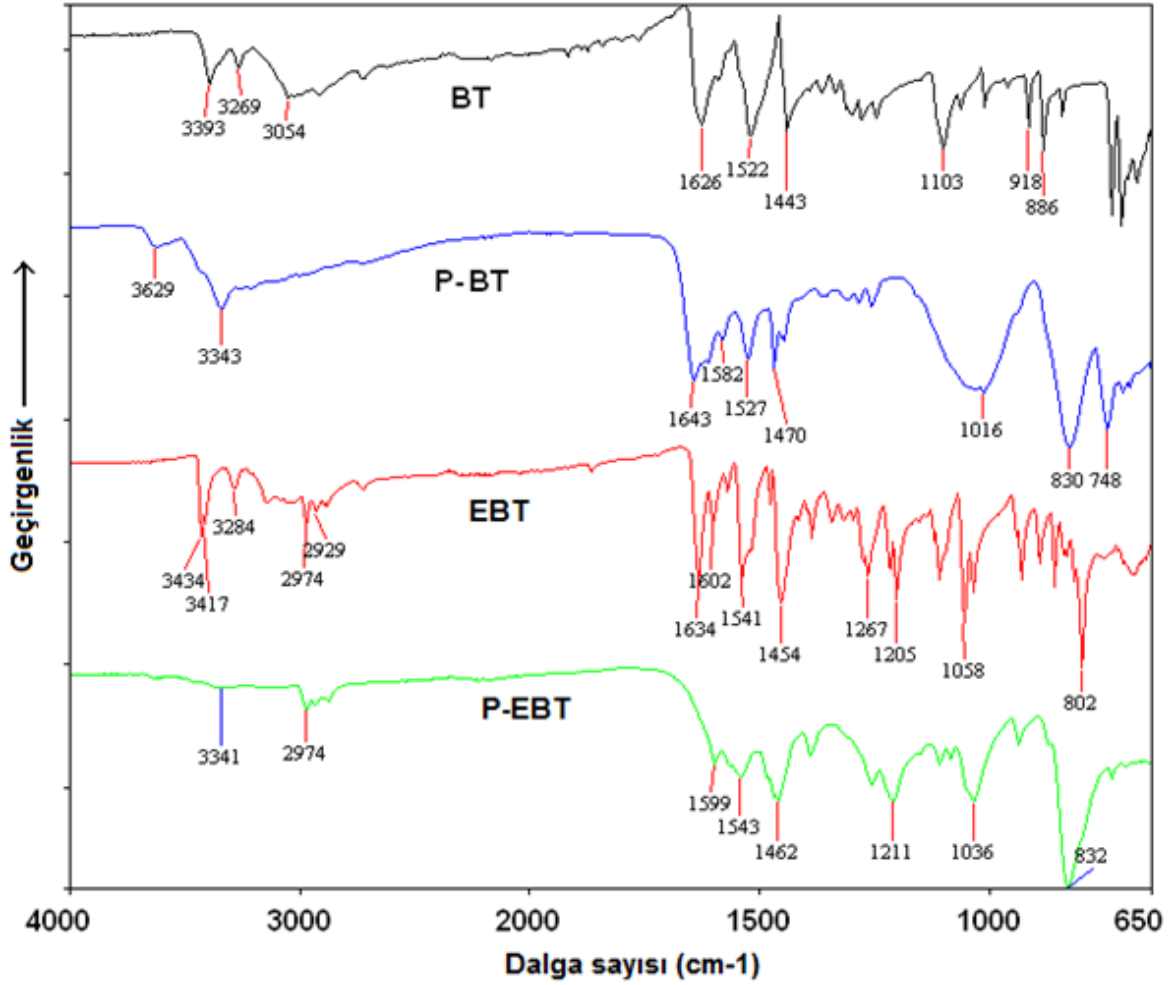
##### **4.3.1.1. FT-IR Analizleri**

EBT’nin yapısında polimerizasyona katılabilecek sadece 2 farklı pozisyonun bulunması (Bkz. Şekil 48 ve 49) elde edilen P-EBT polimerinin yapısında serbest -NH<sub>2</sub> gruplarının olmadığını gösterir. Ancak P-BT polimerinin yapısında serbest NH<sub>2</sub> grupları bulunabilir ve bu sayede farklı tautomerik yapılar görülmesi mümkündür (Şekil 64). Bulk elektroliz metodu kullanılarak elde edilen polimerlerin FT-IR spektrumları polimerler film yüzeyinden sıyrılarak alındı. Elde edilen spektrumlar Şekil 65’te verilmektedir. Monomerlere ait spektrumlarda bahsedilen tautomerik yapılara ait -NH<sub>2</sub>/NH gerilme pikleri 3393-3269 ve 3434-3284 cm<sup>-1</sup> değerlerinde görülmektedir. Bununla beraber P-BT’nin spektrumunda 3629 cm<sup>-1</sup>’de yeni bir N-H gerilme piki görülmektedir ki, bu muhtemelen monomer birimlerinin C-N-C bağlanmasıyla oluşan bağdaki N-H gerilmesine aittir. 3343 cm<sup>-1</sup>’de görülen diğer pik serbest amin gruplarına aittir ve geniş yapısıyla tautomerik yapıların varlığına işaret eder. BT, P-BT, EBT ve P-EBT’ye ait spektrumlarda C=N (imin) gerilme titreşimleri sırasıyla 1626, 1643, 1634 ve 1599 cm<sup>-1</sup>’de görülmektedir. Bu değerlere bakıldığında, polimerizasyon sonrası BT’nin imin gerilme titreşimi artan polikonjugasyon nedeniyle yüksek enerjili alana kayarken EBT ve polimerinde tersi bir durum gözlenmektedir. P-BT’nin yapısında fenilen halkaları birbirine bağlanarak konjugasyonda artışa neden olsa da, EBT monomerinin yalnızca iki noktadan

polimerleşebilmesi polimer zinciri boyunca C-N-C bağlanmalarının meydana gelmesine neden olur ve monomer birimleri arasında oluşan NH köprüsü konjugasyonu düşürür. P-EBT'nin spektrumunda monomerinde  $3434\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen  $-\text{NH}_2$  piki kaybolmakta ve  $3341\text{ cm}^{-1}$ 'de N-H gerilmesi gözlenmektedir.  $-\text{NH}_2$  pikinin tamamen kaybolması EBT'nin polimerizasyonunda zincir boyunca C-N-C bağlanması olduğu ve serbest amin grubunun kalmadığını göstermektedir. Sentezlenen polimerlerin yapılarını destekleyen diğer bazı pikler spektrumlarda görülmektedir: Örneğin, aromatik C=C gerilme titreşimleri  $1500\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenirken P-EBT'ye ait spektrumda etoksi grubuna ait alifatik C-H gerilmeleri  $2974\text{-}2929\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir.



Şekil 64. P-BT'nin olası tautomerik yapıları.



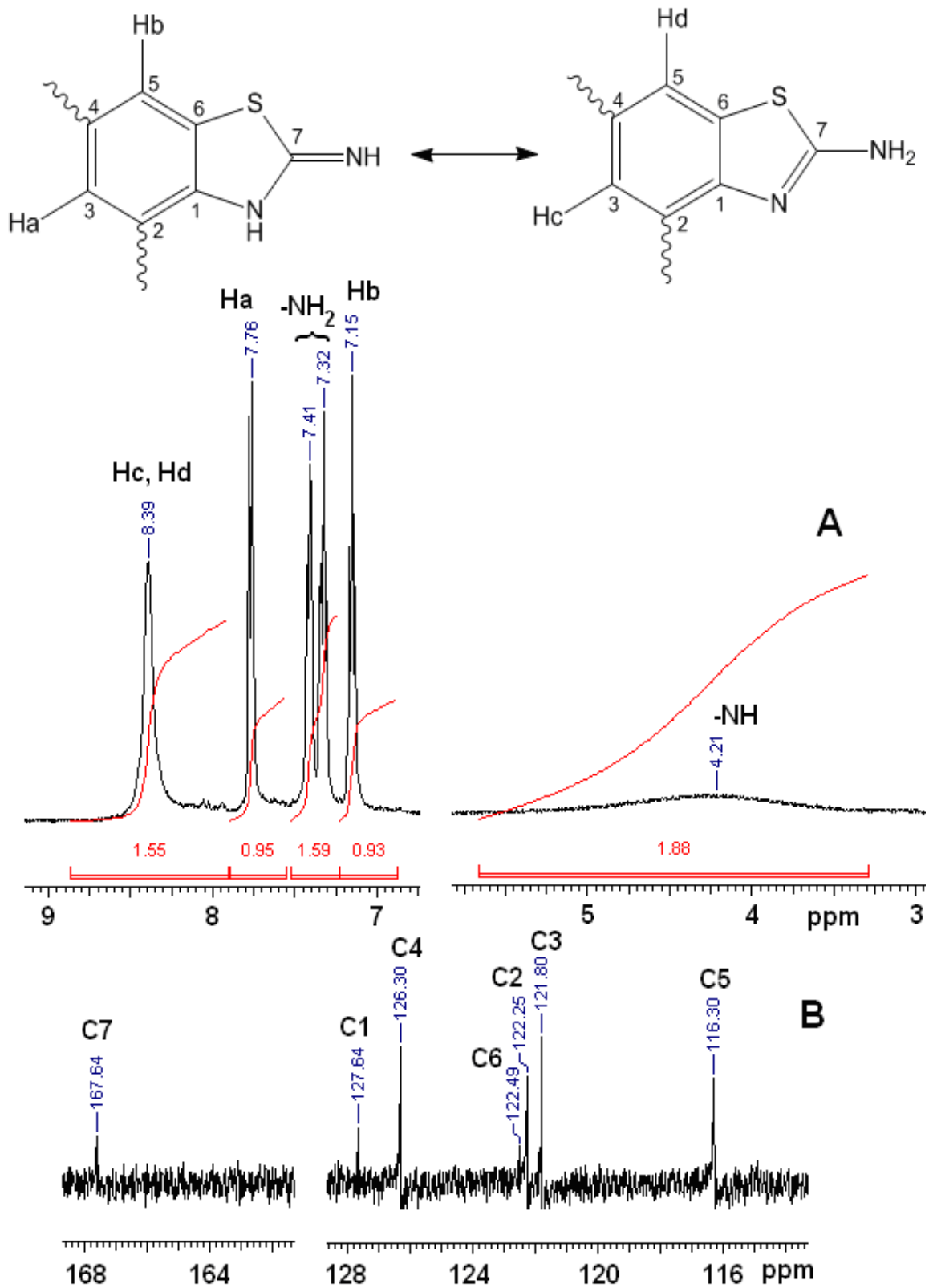
Şekil 65. Aminotriazol monomerleri ve elektropolimerizasyon ile sentezlenen polimerlerine ait FT-IR spektrumları.

#### 4.3.1.2. NMR Analizi

Elektropolimerizasyon metoduyla sentezlenen P-BT'nin  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları Şekil 66'da verilmektedir. Gözlenen proton rezonans pikleri elektropolimerizasyonla elde edilen P-BT'nin de yapısında daha önce bahsedilen olası tautomerik yapıların her ikisini bulundurduğunu göstermektedir. Serbest amin protonlarına ait sinyal ( $-\text{NH}_2$ ) 7,32 ve 7,41 ppm'de, diğer tautomerik yapıya ait  $-\text{NH}$  protonu ise 4,21 ppm'de geniş bir pik olarak gözlenmektedir. İki ayrı tautomerik yapının serbest aromatik protonları da spektrumda birbirinden farklılaşmaktadır. Pik integrasyonları da ayrıca spektrumda verilmektedir.

P-BT'ye ait  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde, beklendiği gibi 7 farklı pik görülmektedir. Monomerlerin bağlanma noktalarına ait karbon sinyallerinin (C2 ve C4) diğer aromatik karbon sinyallerinden (C3 ve C5) daha yüksek kimyasal kayma değerine

sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca  $-NH_2$  grubunun bağlı olduğu C7 karbonu da diğerlerinden oldukça yüksek bir değere (167,64 ppm) sahiptir.



Şekil 66. P-BT'nin <sup>1</sup>H-NMR (A) ve <sup>13</sup>C-NMR (B) spektrumları.

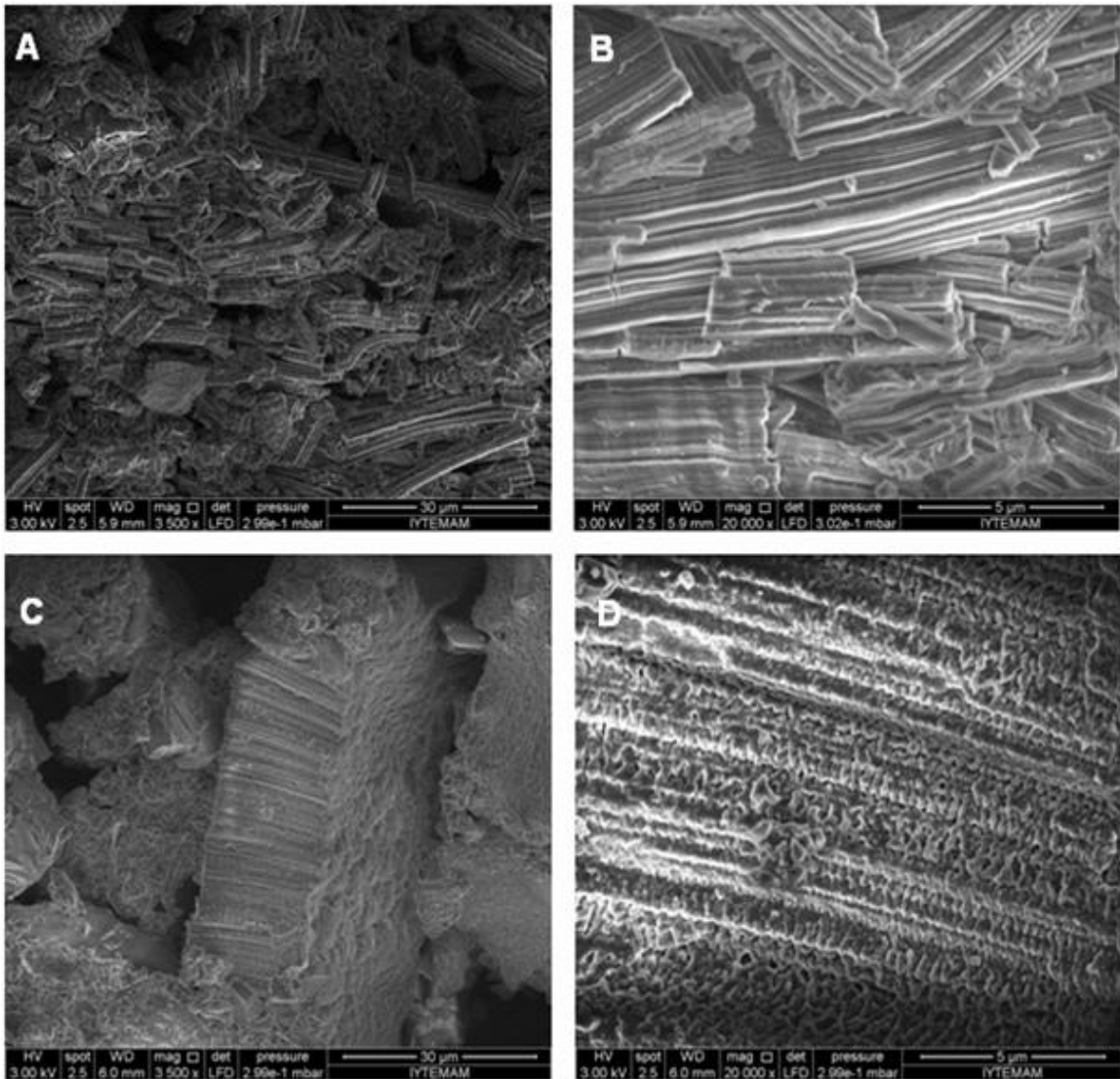
#### 4.3.1.3. Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri

Elektropolimerizasyon yöntemiyle (bulk elektroliz metodu kullanılarak) sentezlenen aminobenzotiyazol polimerlerinin SEC kromatogramlarına göre P-BT bir, P-EBT ise iki ana fraksiyondan oluşmaktadır. P-BT'ye ait tekli fraksiyonun  $M_n$ ,  $M_w$  ve PDI değerleri sırayla 11.500, 14.200 g mol<sup>-1</sup> ve 1,235 olarak hesaplandı. Öte yandan P-EBT'nin 1. ve 2. fraksiyonlarına ait  $M_n$ ,  $M_w$  ve PDI değerleri ile yüzdelik değerleri (%); 440.000, 446.000 g mol<sup>-1</sup>, 1,013 ve % 66; 28.000, 36.000 g mol<sup>-1</sup>, 1,286 ve % 34 olarak hesaplandı. Görüldüğü gibi P-EBT'nin ortalama mol kütlesi P-BT'ye kıyasla oldukça yüksektir. Bunun nedeni muhtemelen sentezlenen P-EBT'nin yüksek çözünürlüğüdür. Daha önce de bahsedildiği gibi, EBT'nin elektropolimerizasyonu esnasında sentezlenen oligomer birimleri elektrot yüzeyinden desorpsiyon ile tekrar elektrolit çözeltiye geçmekte ve ancak uzun süreli bir reaksiyon sonucunda polimerik film elektrot yüzeyinde adsorplanmaktadır. Bunun anlamı şudur: Elektrot yüzeyinde toplanan polimerik film yüksek mol kütleli zincirlerden oluşmakta, çözültide ise daha küçük mol kütleli ve yüksek çözünürlüklü birimler kalmaktadır. Fakat P-BT'nin asetonitrildeki çözünürlüğü oldukça düşük olup kısa sürede elektrot yüzeyinde düşük mol kütleli zincirler toplanmakta ve daha yüksek mol kütleli birimlerin oluşumuna engel olmaktadır.

Elde edilen değerler oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen benzer yapılı aminotiyazol polimerleri ile karşılaştırıldığında, P-BT'nin sulu asidik ortamda kimyasal oksidatif polimerizasyonla sentezlenen türevinin daha yüksek mol kütleli olduğu, P-EBT için ise tam tersi bir sonuç elde edildiği görülür. Sulu asidik ortamda sentezlenen P-BT'nin P-EBT'den daha yüksek mol kütleli oluşu daha fazla aktif radikal merkeze sahip olmasından kaynaklanır. Öte yandan, elektropolimerizasyonla sentezlenen P-BT'nin oksidatif polimerizasyonla sentezlenen türevinin yaklaşık yarısı kadar mol kütleline sahip olması, asetonitril içerisinde polimerin düşük çözünürlükle elektrot yüzeyine film şeklinde kaplanmasına ve zincir uzamasının kısa sürede durmasına bağlanabilir. Elektropolimerizasyonla sentezlenen P-EBT'nin ise oksidatif polimerizasyon yoluyla sentezlenen türevine göre yaklaşık 40 kat daha yüksek mol kütleline sahip olduğu görülmektedir. Bu durum şöyle açıklanabilir: Sulu asidik ortamda sentezlenen aminotiyazol polimerleri bir süre sonra ortamda çökerek reaksiyon sonlanmaktadır. Çöken P-EBT polimeri ancak 15.000 g mol<sup>-1</sup> civarı bir ortalama mol kütleline sahip olabilmektedir. Ancak BF<sub>3</sub>.OEt<sub>2</sub> katalizörü de içeren MeCN içerisinde elektropolimerizasyonla sentezlenen P-EBT'nin yüksek çözünürlüğü nedeniyle uzun süre polimerizasyon devam etmekte ve yüksek mol kütleli zincirler elde edilmektedir.

#### 4.3.1.4. Polimerlerin Yüzey Morfolojisi (SEM Görüntüleri)

Elektropolimerizasyon metoduyla sentezlenen P-BT ve P-EBT'nin SEM görüntüleri Şekil 67'de verilmektedir. Bu mikroskop görüntülerine göre P-BT birbirine yapışık uzun-ince lif benzeri farklı büyüklükteki parçalardan oluşmaktadır (Şekil 67-A ve B). Bu lif formu düz zincirli polimer yapısına işaret eder ve dallanmış yapının bulunmadığını gösterir. Poliester liflerine ait benzer SEM görüntüleri daha önce Wang tarafından (2010) yayınlanmıştır. Şekil 67-C fotoğrafına göre P-EBT de çok yoğun ve birbirine yapışık lif türü parçacıklardan oluşmaktadır. Bu partiküllerin uzunlukları hemen hemen aynı olup 20 µm dolaylarında oldukları görülmektedir.

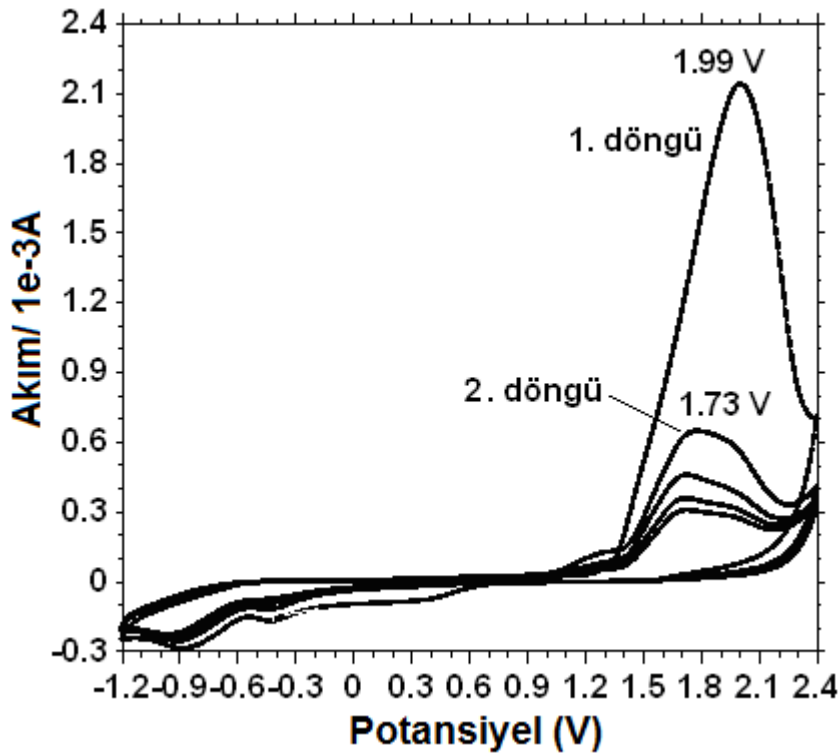


Şekil 67. P-BT (A ve B) ve P-EBT (C ve D)'nin SEM görüntüleri.



### 4.3.2. Döngüsel Voltametri (CV)

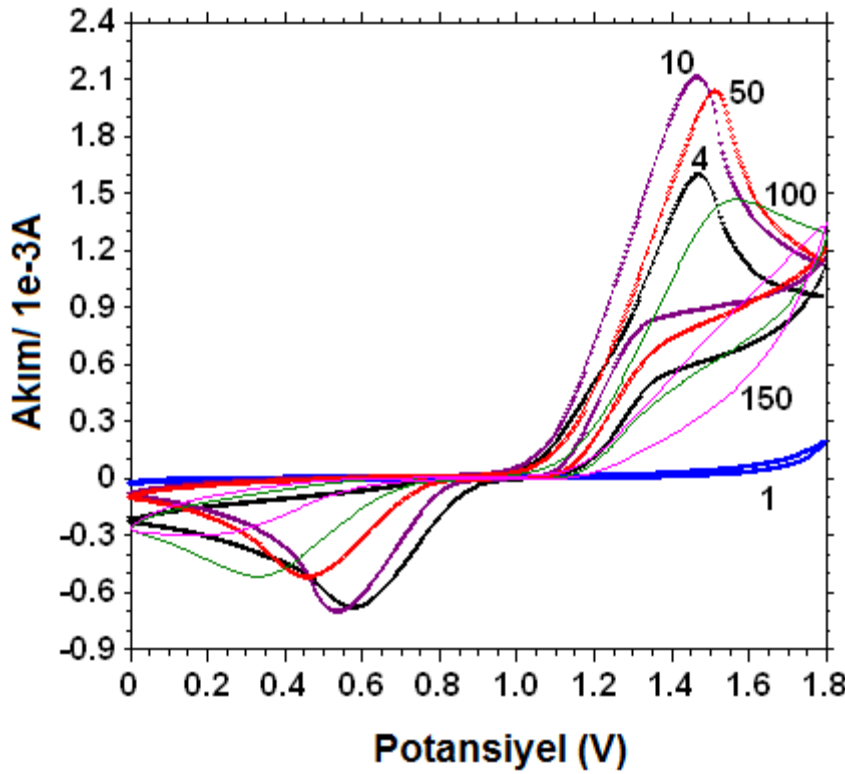
BT'nin GCE yüzeyinde (-1,2) – (+2,4) V arasında tekrarlanan döngüsel voltamogramları Şekil 68'de görülmektedir. Voltamogramdan görüleceği gibi, ilk döngüde 1,99 V'da bir yükseltgenme piki görülürken, bu değer artan döngülerde 1,73 V'a kaymaktadır. Yani tekrarlanan elektrokimyasal tarama esnasında maddenin yükseltgenme potansiyeli düşmektedir ki, bu da elektropolimerizasyonun gerçekleştiğinin, polikonjuge yapının oluştuğunun ve elektrokimyasal band boşluğunun düştüğünün bir göstergesidir. Tekrarlanan proses esnasında pik akımının düşmesi ise elektrot yüzeyine toplanan polimerin elektrotun ölçüm duyarlılığını düşürmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 68. BT'nin GCE üzerinde elektropolimerizasyonuna ilişkin döngüsel voltamogramı. Tarama hızı:  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , destek elektrolit: TBAPF<sub>6</sub>.

EBT'nin GCE yüzeyinde 0 - (+1,8) V arası elektropolimerizasyon işlemi de 150 döngü olacak şekilde gerçekleştirildi. Farklı döngülere ait CV'ler Şekil 69'da görülmektedir. Buna göre artan elektrokimyasal tarama esnasında polimerizasyonun bir göstergesi olarak yarı tersinir pikler elde edilmektedir. Monomere ait ilk döngüde görülmediği halde 4. döngüde 1,38 V'da yeni bir yükseltgenme piki ve 0,57 V'da indirgenme piki belirgin bir şekilde görülmektedir. 10. döngüye kadar pik akımında artış görülmekte, 50, 100 ve 150. döngülerde ise giderek pik akımının düştüğü gözlenmektedir.

Bu akım düşmesi muhtemelen elektrot yüzeyine kaplanan polimerin elektrotun ölçüm duyarlılığını düşürmesinden kaynaklanmaktadır.



**Şekil 69.** EBT'nin GCE üzerinde elektropolimerizasyonu esnasında 1, 4, 10, 50, 100 ve 150. döngülere ait döngüsel voltamogramlar. Tarama hızı:  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , destek elektrolit:  $\text{TBAPF}_6$ .

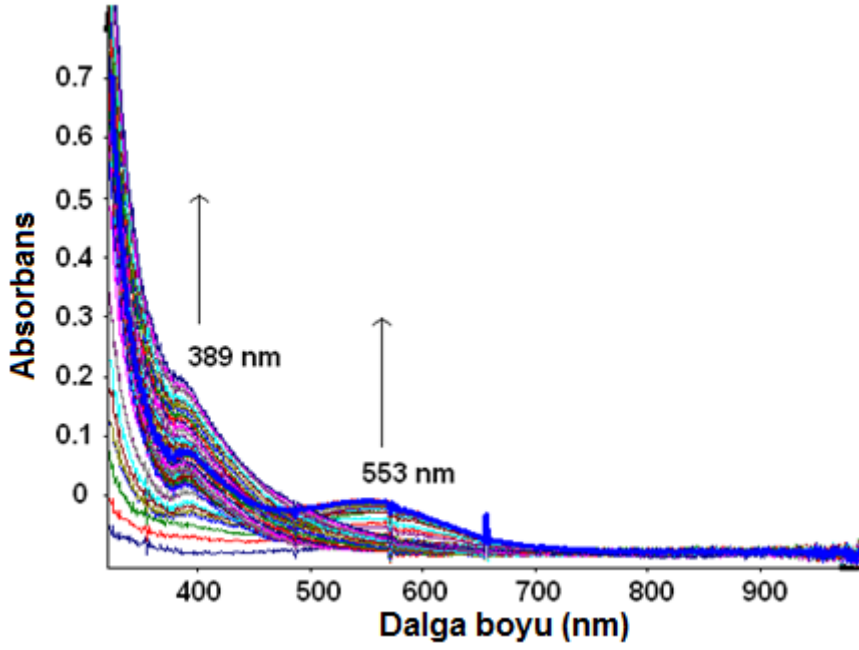
BT'nin elektrokimyasal yükseltgenmesi sonucu oluşan olası radikal formlar daha önce Şekil 47-b'de gösterilmişti. Burada olası 4 radikal formdan R2 hariç diğerlerinin reaksiyona katılması beklenir. Tiyazol halkası içindeki azot radikalinin sterik engel nedeniyle bağlanmaya katılması çok zor olduğundan, R2'nin polimerizasyona katılması beklenmez. 2-aminotiyazolün elektropolimerizasyonu ile ilgili daha önce yapılan çalışmalarda da bu radikalın reaksiyona katılmadığı görülmüştür (Dubrovskii ve Aksiment'eva, 2008; Çiftçi ve ark., 2011).

EBT'nin elektropolimerizasyonunda ise 6 numaralı pozisyonda etoksi grubu bağlı olduğundan sadece R1 ve R4 radikalleri polimerizasyona katılabilir. Dolayısıyla molekülde bağlanma yapabilecek iki ucun olması lineer yapılı polimer oluşma ihtimalini doğurmaktadır. Halbuki BT'nin üç farklı noktadan polimerleşebilmesi dallanmış yapılı zincirlerin oluşmasını olası kılar. Sentezlenen P-EBT'nin reaksiyon ortamında (asetonitrilde) çözünmesine rağmen, P-BT'nin ancak polaritesi yüksek çözücülerde

çözünmesinin bir nedeni de bu yapısal farklılık olabilir. Bilindiği gibi polimer zincirlerinde dallanma oranı arttıkça çözünürlük düşmektedir.

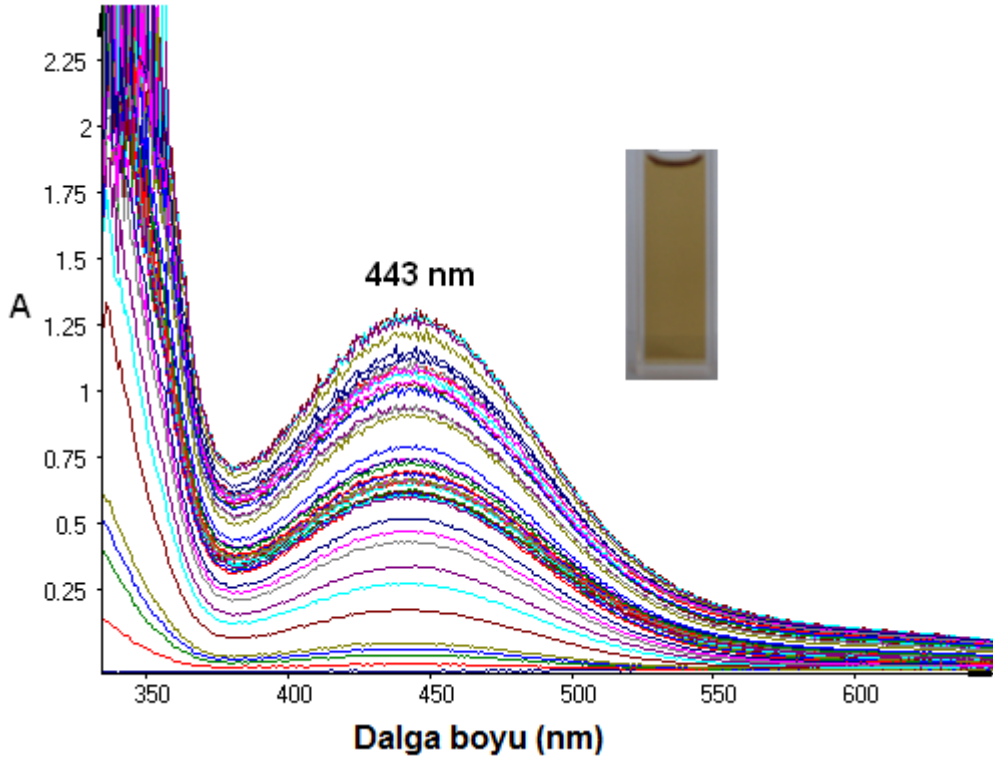
### 4.3.3. Spektroelektrokimyasal Karakterizasyon

Spektroelektrokimyasal çalışmada tek ışın yollu spektrofotometre ile voltametri cihazının eşzamanlı kullanıldığı ikili sistem kullanılmıştır. BT'nin UV kuvetinde İTO yüzeyinde elektropolimerizasyonu (-0,5) – (+3,0) V arasında gerçekleştirildi. Eşzamanlı olarak absorpsiyon spektrumları elde edildi. Çalışma her iki döngüde bir spektrum alınacak şekilde gerçekleştirildi. GCE elektroda göre daha farklı potansiyel aralığı kullanılma sebebi farklı elektrotlarda yükseltgenme potansiyellerinin değişik olmasından kaynaklanmaktadır. BT GCE üzerinde (-1,2) – (+2,4) V aralığında polimerleşebilirken İTO yüzeyinde polimerizasyon için +3,0 V'a kadar çıkılması gerektiği yapılan denemelerle görülmüştür. Elektropolimerizasyon esnasında değişen absorpsiyon spektrumu Şekil 70'te görülmektedir. Şekilden görüleceği gibi ilerleyen elektrokimyasal proses esnasında 389 ve 553 nm'de iki yeni pik meydana gelmektedir. 389 nm'deki pik şiddeti artan döngü sayısı ile sürekli artmaktadır. Ancak 553 nm'deki pik şiddeti ilk 30 döngü esnasında artmakta, daha sonra ise giderek azalmakta ve kaybolmaktadır. 553 nm'de görülen pikin sentezlenen polimer yapısındaki serbest NH<sub>2</sub> gruplarının yeniden yükseltgenerek oluşturdukları (+NH) polaron yapısından kaynaklandığı düşünülmektedir. 30 döngüden sonra bu pik azalarak kaybolması zincirin uzamasıyla zamanla serbest NH<sub>2</sub> gruplarının azalması ve tükenmesi şeklinde yorumlanabilir. Oluşan bu yeni bandlar polikonjuge yapıları P-BT'nin elde edildiğini doğrulamakta ve elektropolimerizasyonun başarıyla gerçekleştiğini göstermektedir.

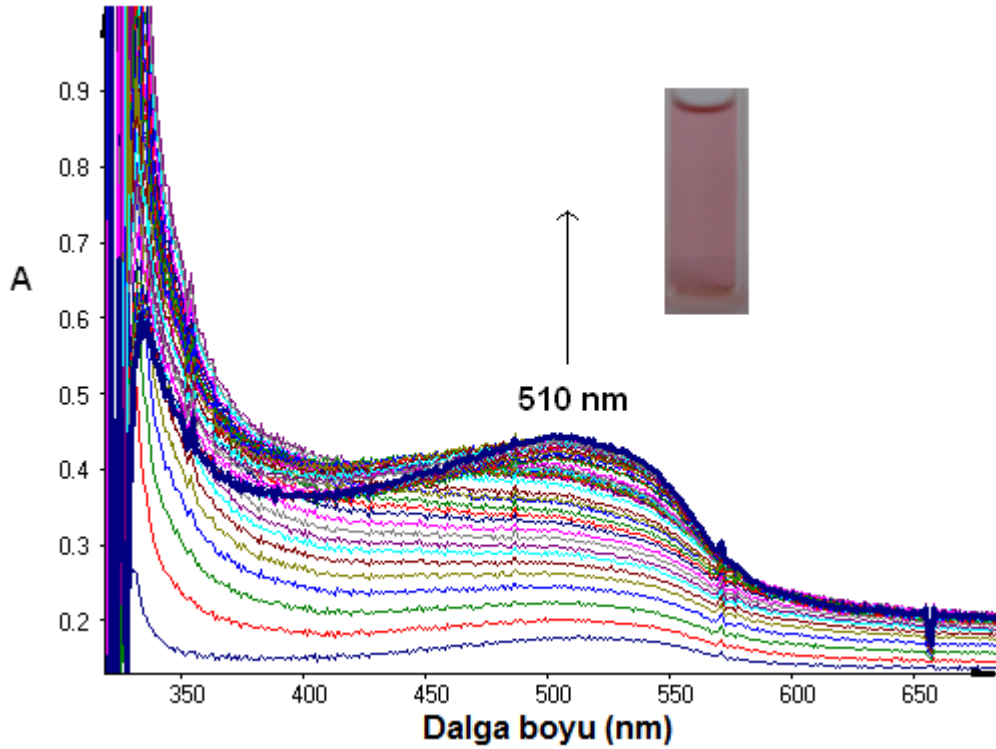


Şekil 70. BT'nin elektropolimerizasyonu esnasında değişen absorpsiyon spektrumları.

EBT'nin spektroeletrokimyasal çalışması da BT'ye benzer şekilde gerçekleştirildi. Ancak burada döngüsel voltametri tekniğiyle elektrot yüzeyine film kaplanması olmadığından çözeltideki renk değişimine bağlı UV değişimi gözlemlendi. Şekil 71 ve 72'de sırasıyla asit katalizli ve katalizörsüz iki durum için EBT'nin elektropolimerizasyonu esnasındaki UV değişimi görülmektedir. Şekil 71'de görüleceği gibi asit katalizörlüğünde elektropolimerizasyon esnasında 443 nm'de belirgin bir absorpsiyon artışıyla yeni bir band oluşmakta ve bu band polimerizasyon işleminin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir. Katalizörsüz elektropolimerizasyon işleminde ise 510 nm'de yeni bir band meydana gelmektedir.



Şekil 71. EBT'nin  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  katalizörlüğünde elektropolimerizasyonu esnasında değişen absorpsiyon spektrumları.



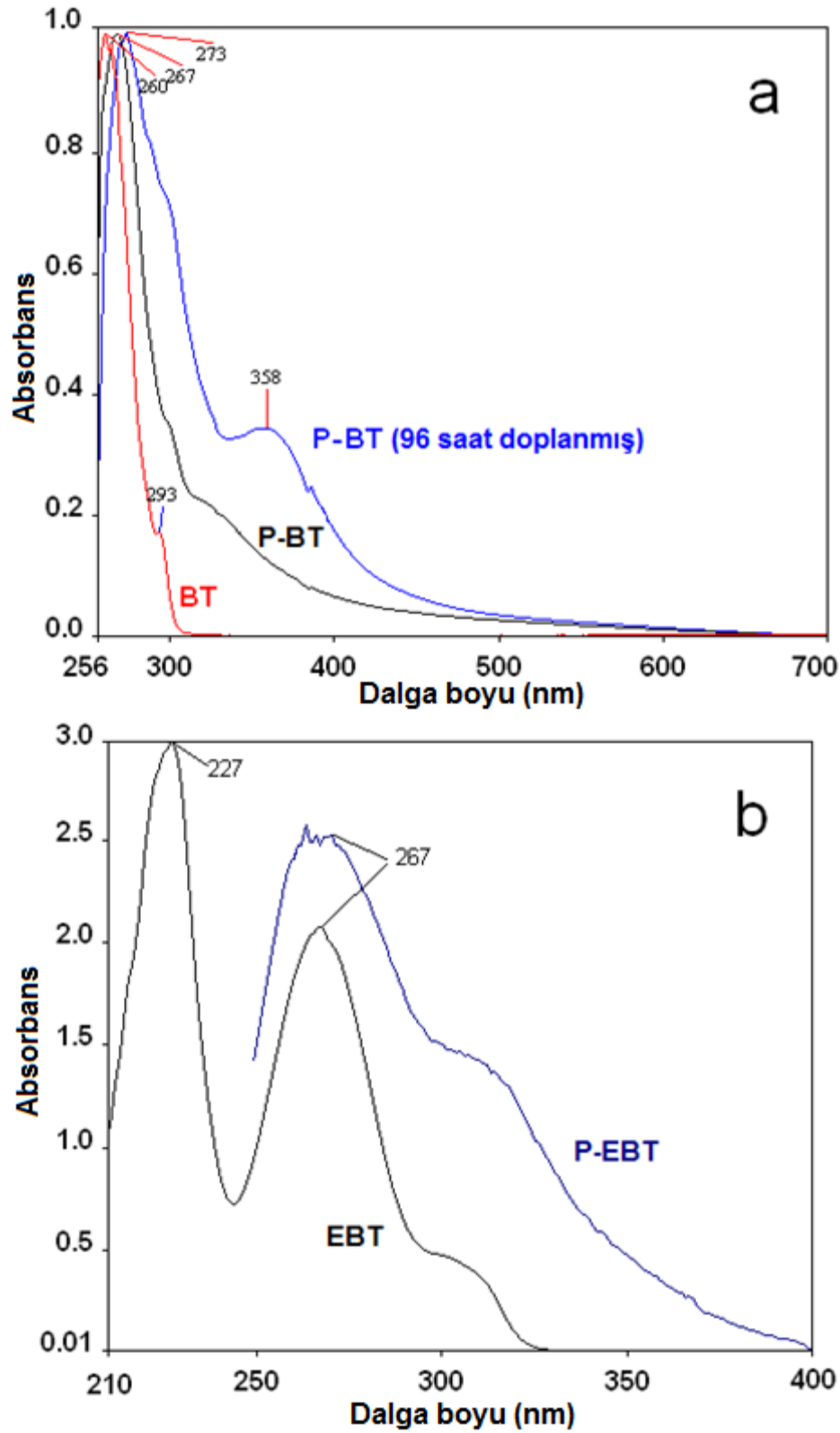
Şekil 72. EBT'nin katalizörsüz ortamda elektropolimerizasyonu esnasında değişen absorpsiyon spektrumları.

#### 4.3.4. Optiksel Özellikler

##### 4.3.4.1. UV-vis Spektrumları

Elektropolimerizasyonla sentezlenen aminobenzotiyazol polimerlerinin ve monomerlerin absorpsiyon spektrumları, film yüzeyinden sıyrılan polimerlerin DMSO içerisinde çözülmesiyle elde edildi ve Şekil 73'te verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, polimerlerde monomere kıyasla kırmızı bölgeye doğru bir kayma gözlenmektedir. Bu artan konjugasyon nedeniyle beklenen bir durumdur. Ayrıca Şekil 73-a'da P-BT'nin 96 saat boyunca iyot buharına maruz bırakılarak doplanması sonucu alınan spektrum da görülmektedir. Bu polimerin doplama sonucu artan iletkenliğine paralel olarak absorpsiyon spektrumundaki değişim de ileriki bölümde (4.3.5) irdelenecektir. BT ve EBT monomerleriyle P-BT ve P-EBT polimerlerine ait optik band boşlukları da absorpsiyon sırtlarından sırayla (4,08), (3,86), (2,99) ve 3,43 eV olarak hesaplanmıştır.

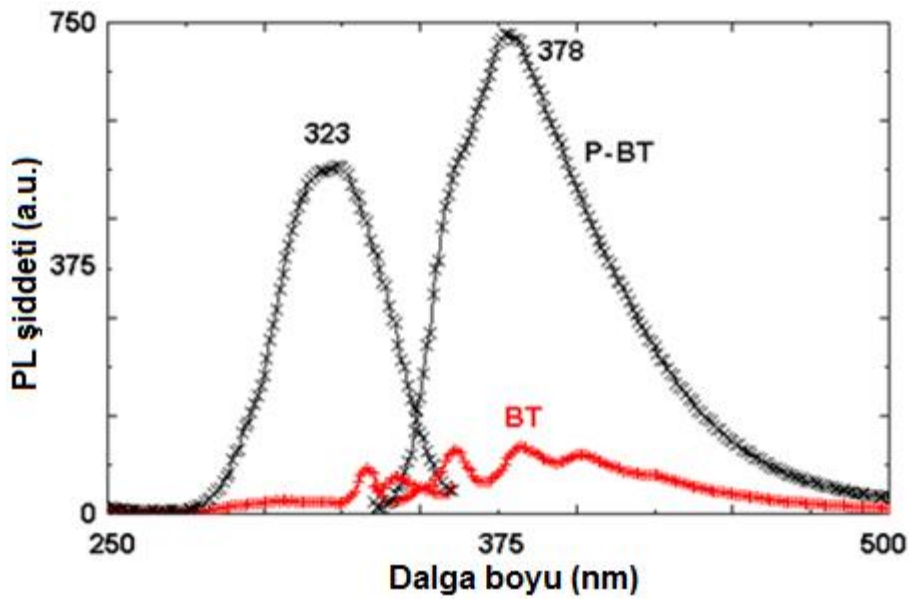
Oksidatif polimerizasyonla sentezlenen aminotiyazol polimerleriyle kıyaslandığında elektropolimerizasyonla sentezlenen polimerlerin daha düşük band boşluğuna sahip olduğu görülmektedir. Kimyasal oksidatif polimerizasyonla sentezlenen P-BT'nin optik band boşluğu 2,11 eV iken elektropolimerizasyonla sentezlenen P-BT polimerinde bu değer 2,99 eV olmaktadır. Yine oksidatif polimerizasyonla 1,99 eV optik band boşluğuna sahip P-EBT sentezlenirken elektropolimerizasyonla 3,43 eV'luk band boşluğuna sahip P-EBT sentezlenmektedir.



Şekil 73. BT ve polimeri (P-BT) ile (a) EBT ve P-EBT'nin (b) absorpsiyon spektrumları.

#### 4.3.4.2. Floresans Spektrumları

Elektropolimerizasyonla sentezlenen polimerlerin floresans ölçümleri de elektrot yüzeyinden sıyrılan polimerlerin DMF içerisinde  $100 \text{ mg L}^{-1}$  derişimli hazırlanan çözeltileri kullanılarak gerçekleştirildi. Yapılan ölçümlere göre EBT monomeri ve polimerinin floresans özellik göstermediği tespit edildi. Öte yandan BT monomerinin floresansı da yok denecek kadar düşük şiddetli olmasına karşın, P-BT polimerinin yüksek şiddette mavi renk ışına yaptığı gözlemlendi. BT ve P-BT'nin DMF içindeki floresans spektrumları Şekil 74'te verilmektedir. P-BT'nin uyarım ve ışına pik dalga boyları sırayla 323 ve 378 nm olarak belirlendi.



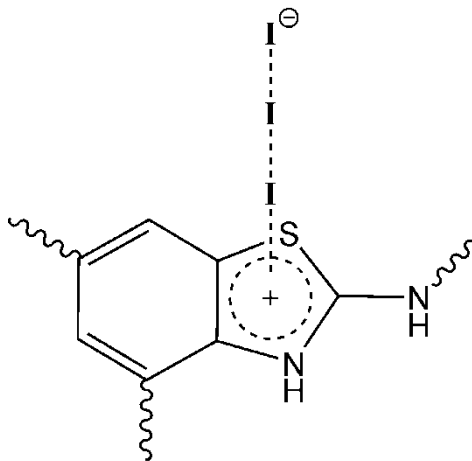
Şekil 74. BT ve P-BT'nin floresans spektrumları (Slit aralığı: 5 nm, kons.:  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{ex}}$ : 323 nm,  $\lambda_{\text{em}}$ : 378 nm).

Elektropolimerizasyonla sentezlenen P-BT'nin ışına dalga boyu oksidatif yolla sentezlenen P-BT'nin ışına dalga boyundan daha düşüktür. Oksidatif polimerizasyonla sentezlenen P-BT, 510 nm'de ışına yaparken elektropolimerizasyonla sentezlenen P-BT 378 nm'de ışına yapmaktadır. Yani elektropolimerizasyonla sentezlenen P-BT'nin hem absorpsiyon hem de ışına bandında oksidatif polimerizasyonla sentezlenen türevine göre 100 nm'nin üzerinde mavi bölgeye kayma gözlenmektedir. Bu da oksidatif polimerizasyonla sentezlenen türün daha yüksek konjugasyona sahip olduğunu göstermektedir. EBT'den sentezlenen polimerlerden ise belirgin bir ışına elde edilememektedir.



#### 4.3.5. Elektriksel İletkenlik

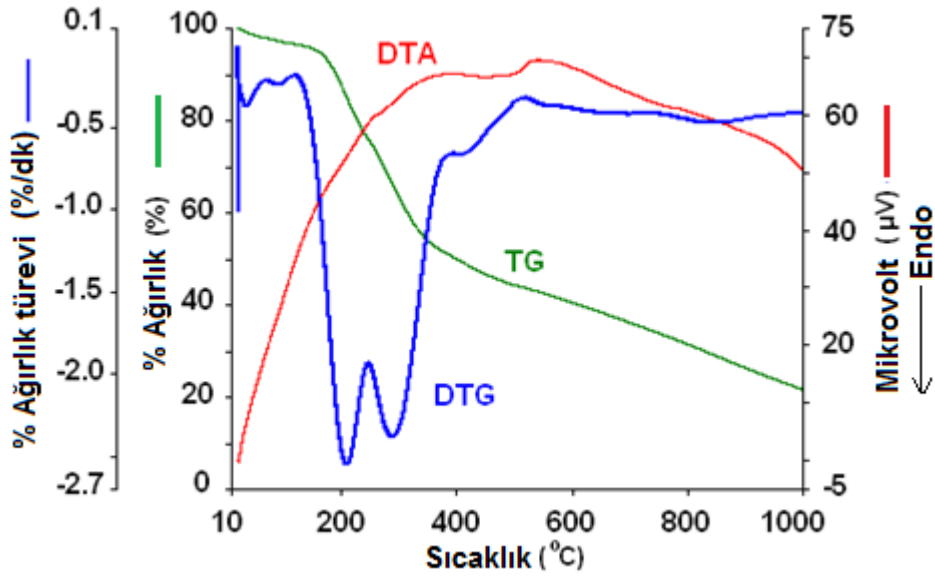
Elektropolimerizasyon yöntemiyle İTO yüzeyinde sentezlenen aminobenzotiyazol polimer filmlerinin iletkenlik ölçümleri dört nokta prob tekniğiyle gerçekleştirildi. P-BT ve P-EBT'nin doplama öncesi iletkenlik değerleri sırayla  $8,33 \times 10^{-8}$  ve  $7,24 \times 10^{-9}$  S cm<sup>-1</sup> olarak ölçülmüştür. Polimerik filmler daha sonra 96 saat boyunca bir desikatör içerisinde iyot buharına maruz bırakılarak doplandı ve P-BT'nin doplama sonrası iletkenlik değerinin yaklaşık 60 kat artarak  $4,98 \times 10^{-6}$  S cm<sup>-1</sup> seviyesine yükseldiği görüldü. P-EBT'nin iletkenliğinde ise belirgin bir değişim gözlenmedi. P-BT'nin artan iletkenliği elektron çekici iyot buharının etkisiyle monomer birimleri arası NH gruplarının yükseltgenerek polaron yapısı meydana gelmesinin ve oluşan elektron boşluğunun zincir içi elektron dolaşımını hızlandırmasının bir sonucudur. Doplama esnasında tiyazolün azotuyla iyot molekülü arasında meydana gelen olası kompleks yapı Şekil 75'te gösterilmektedir. Ayrıca doplama işleminin absorpsiyon spektrumunda meydana getirdiği değişimi gözlemek için doplama öncesi ve sonrası P-BT filminden bir örnek alınarak DMSO içerisinde çözüldü ve UV-vis spektrumları çekildi. Şekil 73-a'da elde edilen spektrumlar BT monomer spektrumuyla kıyaslamalı olarak verilmektedir. Spektrumlardan görüleceği gibi doplama sonrası 358 nm'de polaron yapısı oluşmasından kaynaklı yeni bir pik yükselmesi olmaktadır. Ayrıca optik band boşluğu düşmekte ve bu da HOMO-LUMO arası elektronik geçişleri kolaylaştırdığından iletkenlik artmaktadır. Ayrıca tiyazol halkasının  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerine ait 260 nm'deki pik polimerde 267 nm'ye kayarken doplama sonrası da 273 nm'ye kaymaktadır.



Şekil 75. P-BT'nin iyot ile doplanması sonucu oluşması beklenen kompleks yapı.

#### 4.3.6. Isısal Analiz

Elektropolimerizasyon yöntemiyle sentezlenen P-BT'nin ısısal bozunma özellikleri TG-DTA tekniğiyle belirlendi. Elde edilen TG-DTG-DTA eğrileri Şekil 76'da gösterilmektedir. 20-120 °C aralığında görülen % 4'lük kütle kaybı nem, adsorbe çözücü veya monomer olabilir. DTG eğrisine göre P-BT iki ana basamakta bozunmaktadır. İlk bozunma basamağı polimerin depolimerizasyona uğrayarak alt birimlere ayrılmasını, ikinci basamak ise oluşan bu küçük alt birimlerin ısısal olarak parçalanmasını göstermektedir. Bu iki bozunma basamağına ait  $T_{on}$  değerleri sırayla 179 ve 259 °C olarak belirlendi.  $T_{max}$  değerleri ise DTG eğrisinden 207 ve 289 °C olarak okunmuştur. 1. ve 2. basamaklar için kütle kayıpları sırayla % 21,5 ve 53,5 olup 1000 °C'deki kalıntı miktarı % 21 olarak hesaplanmıştır. DTA eğrisi 448 °C'de bir endotermik pik göstermektedir. Özetle; elektropolimerizasyonla sentezlenen P-BT 174 °C'de bozunmaya başlamakta ve 1000 °C'ye kadar kütlelerinin % 79'unu kaybederek 2 adımda ısısal olarak bozunmaktadır. Benzer ısısal özellikler daha önce elektrokimyasal yolla sentezlenen poli(2-aminotiyazol) örneklerinde de kaydedilmiştir (Solmaz ve Kardaş, 2009).



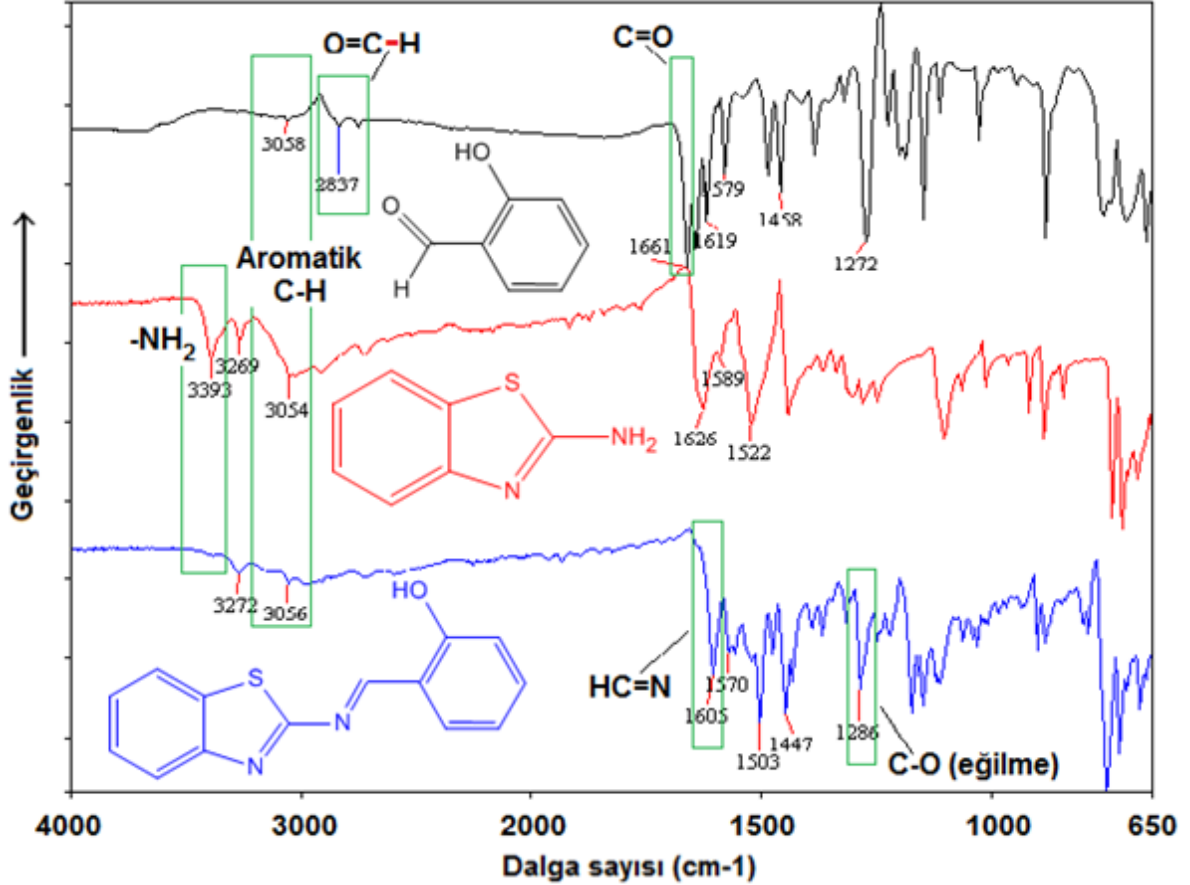
Şekil 76. P-BT'nin TG-DTG-DTA eğrileri.

#### 4.4. Schiff Bazı Monomer ve Polimerleri

##### 4.4.1. Yapısal Karakterizasyon

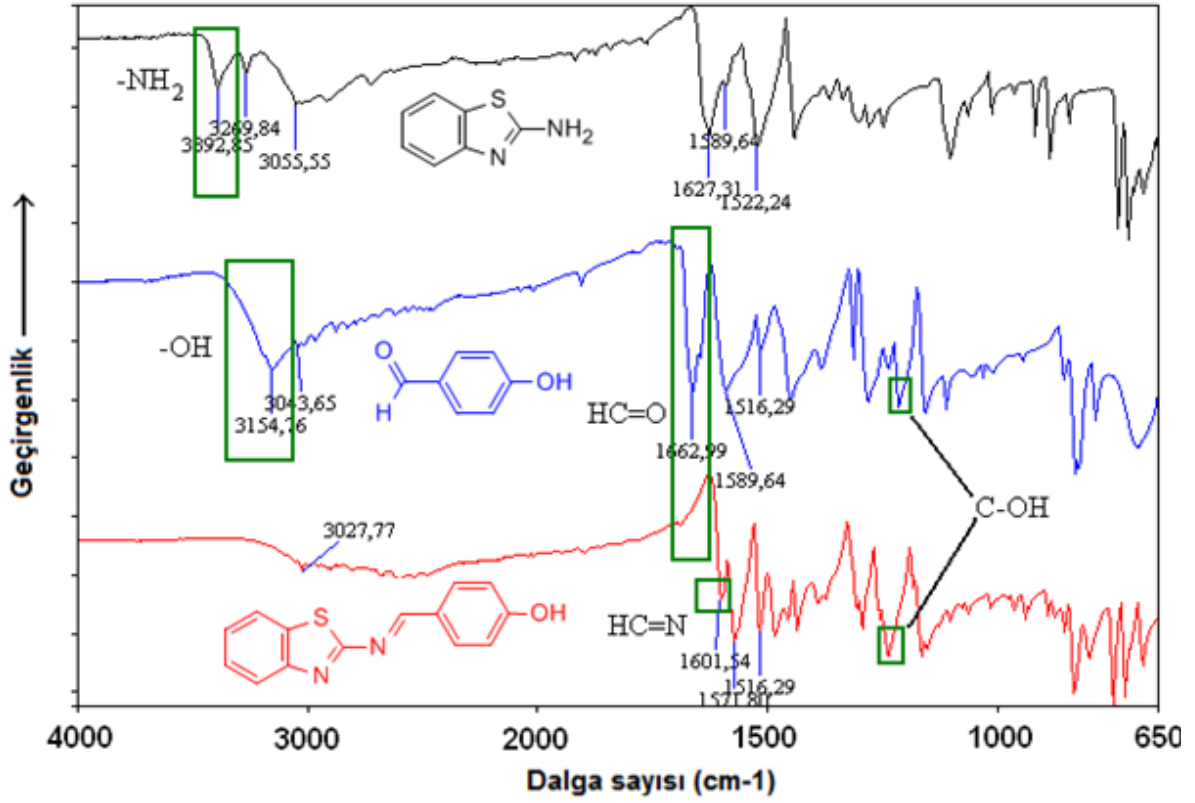
##### 4.4.1.1. Schiff Bazı Monomerlerinin FT-IR Spektrumları

Sentezlenen 1. Grup Schiff bazları ve çıkış reaktiflerinin çakışık FT-IR spektrumları kıyaslamalı olarak sırasıyla Şekil 77-80 aralığında gösterilmektedir.



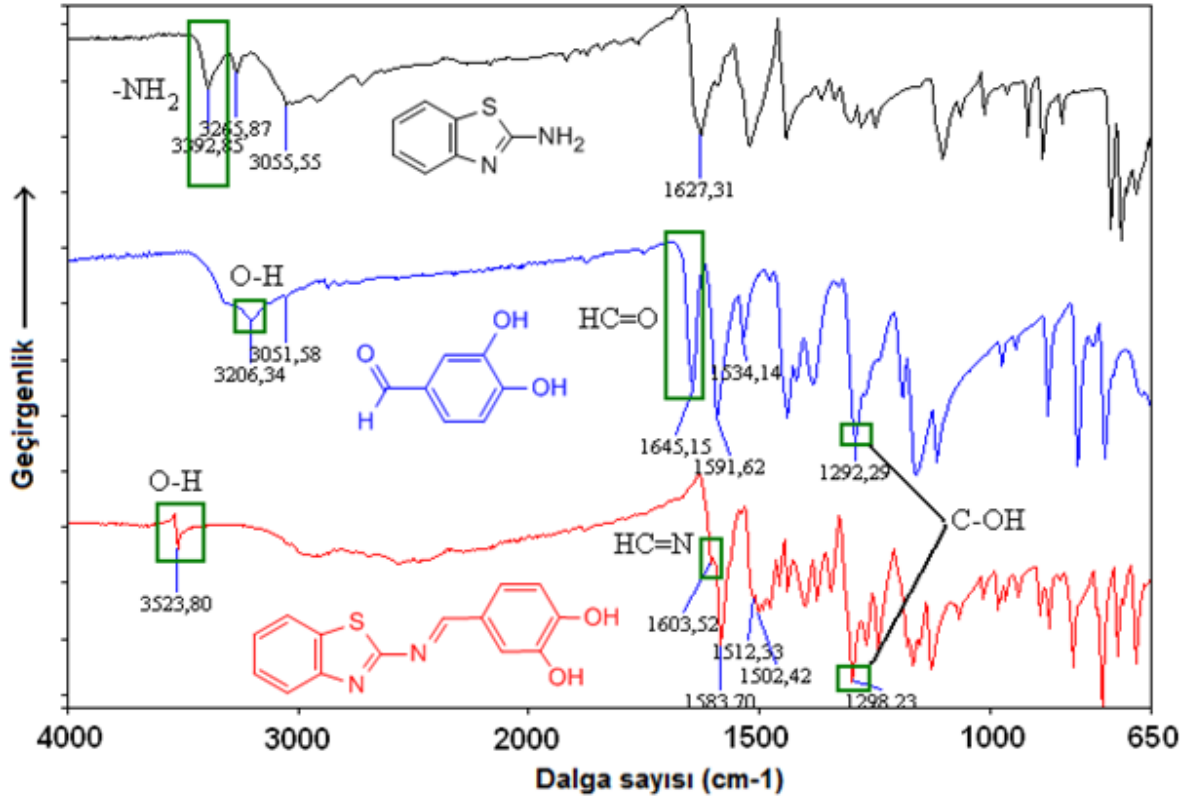
Şekil 77. 2-HBA, BT ve 2-HBAPT'nin FT-IR spektrumları.

Şekil 77'ye bakıldığında 2-HBAPT'nin sentezinde çıkış amin bileşiği olan 2-aminobenzotiyazol'de  $3392\text{ cm}^{-1}$ 'de  $-\text{NH}_2$  gerilmesine ait karakteristik pik yer alırken, 2-HBAPT'nin FT-IR spektrumunda kondenzasyon sonucu bu pik kaybolmuştur. Ayrıca Schiff bazındaki imin grubuna ait  $1605\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni bir pik oluşmuştur. Bunun yanında 2-HBAPT'nin yapısında yer alan fenolik gruba ait C-O eğilme titreşimi  $1286\text{ cm}^{-1}$ 'de belirlemektedir. Aldehite ait karakteristik C=O ve C-H gerilme titreşimleri sırasıyla  $1661$  ve  $2837\text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken aromatik C-H gerilme titreşimleri de  $3054\text{-}3058\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlenmektedir.



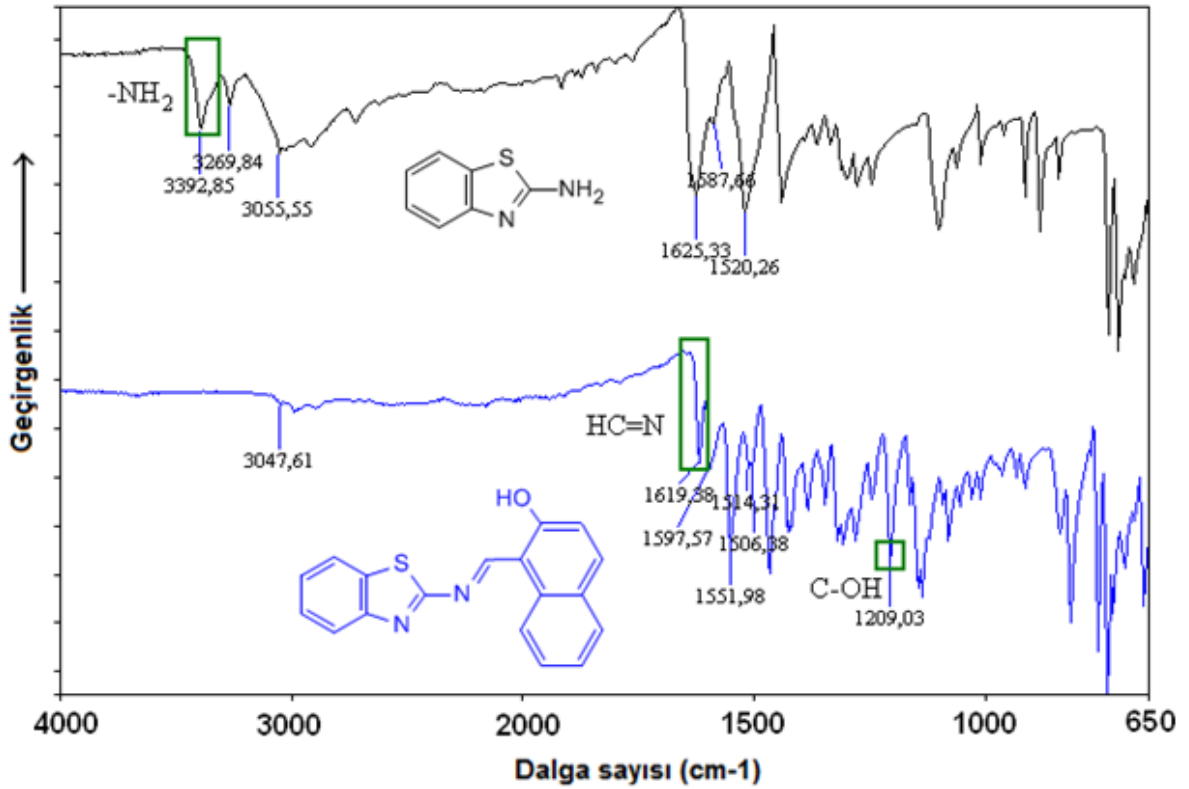
Şekil 78. BT, 4-HBA ve 4-HBAPT'nin FT-IR spektrumları.

4-HBAPT ve çıkış reaktiflerine ait FT-IR spektrumları Şekil 78'de görülmektedir. Buna göre 4-HBAPT'nin kondenzasyon reaksiyonuyla sentezi sırasında  $\text{-NH}_2$  gerilmesine ait pik ve 4-HBA'da  $1662\text{ cm}^{-1}$ 'de bulunan aldehit grubuna ait  $\text{C=O}$  gerilmesi kaybolmakta ve oluşan imin bağına ait  $1601\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{HC=N}$  gerilme piki belirlemektedir. Ayrıca oluşan Schiff bazında ve 4-HBA'da  $1238\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C-O}$  eğilme titreşimine ait pik görülmektedir.



Şekil 79. BT, 3,4-HBA ve 3,4-HBAPT'nin FT-IR spektrumları.

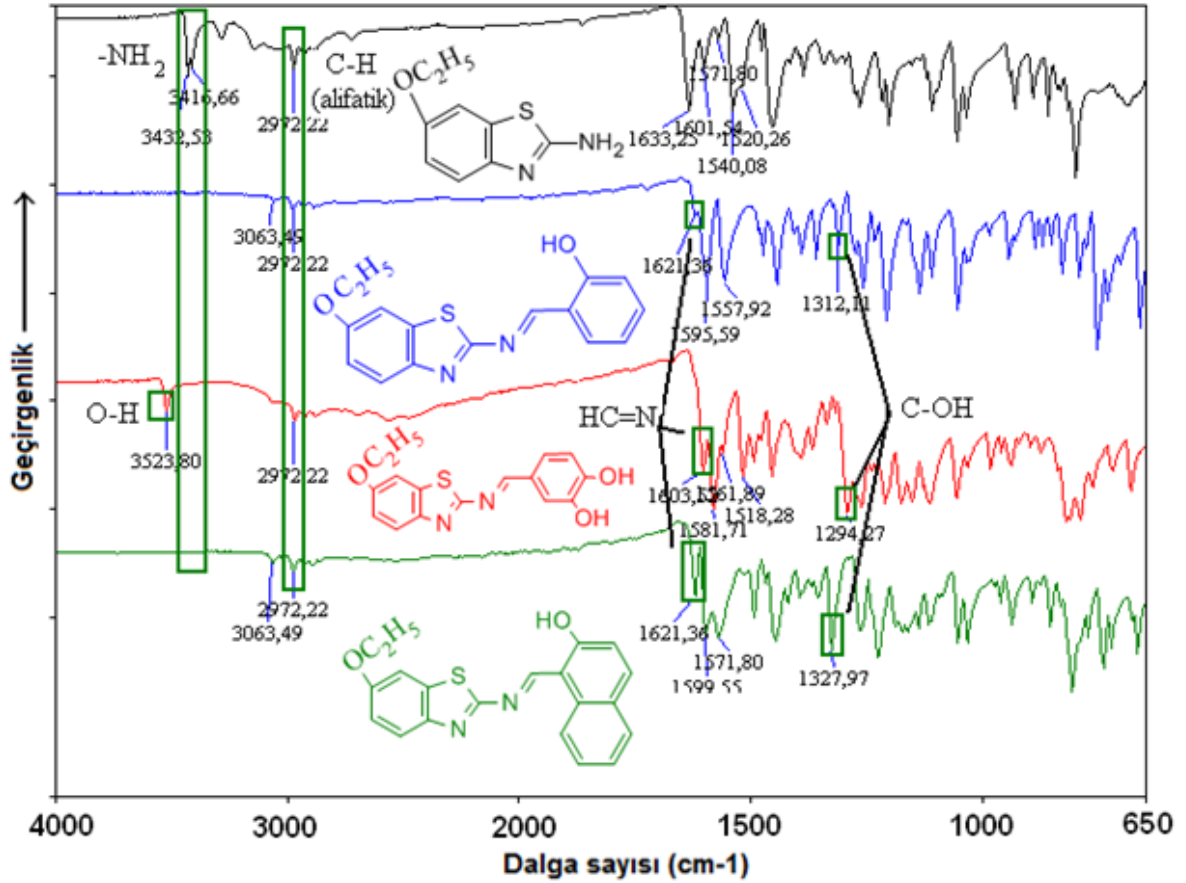
Şekil 79'da 3,4-HBAPT ve çıkış reaktiflerine ait FT-IR spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlara bakıldığında, 3,4-HBAPT'nin oluşumu esnasında amine ait  $3392\text{ cm}^{-1}$ 'deki spesifik pik ile aldehitin  $1645\text{ cm}^{-1}$ 'deki HC=O gerilme piki kaybolurken  $1603\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan imin bağına ait HC=N gerilme titreşim piki ortaya çıkmaktadır. Ayrıca 3,4-HBA'da  $1292\text{ cm}^{-1}$ 'de ve 3,4-HBAPT'de  $1298\text{ cm}^{-1}$ 'de C-O eğilmesine ait pik gözlenmektedir.



Şekil 80. BT ve 2-HNABT'nin FT-IR spektrumları.

Şekil 80'de ise 2-aminobenzotiyazol ile beraber 2-HNABT'nin FT-IR spektrumları görülmektedir. Bu spektrumlara bakıldığında amin grubuna ait pik kaybolurken  $1619\text{ cm}^{-1}$ 'de oluşan imin bağına ait HC=N gerilme piki gözlenmektedir.  $3055$  ve  $3047\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik C-H gerilme titreşimleri ve  $1209\text{ cm}^{-1}$ 'de naftol grubuna ait C-O eğilme titreşimi görülmektedir.

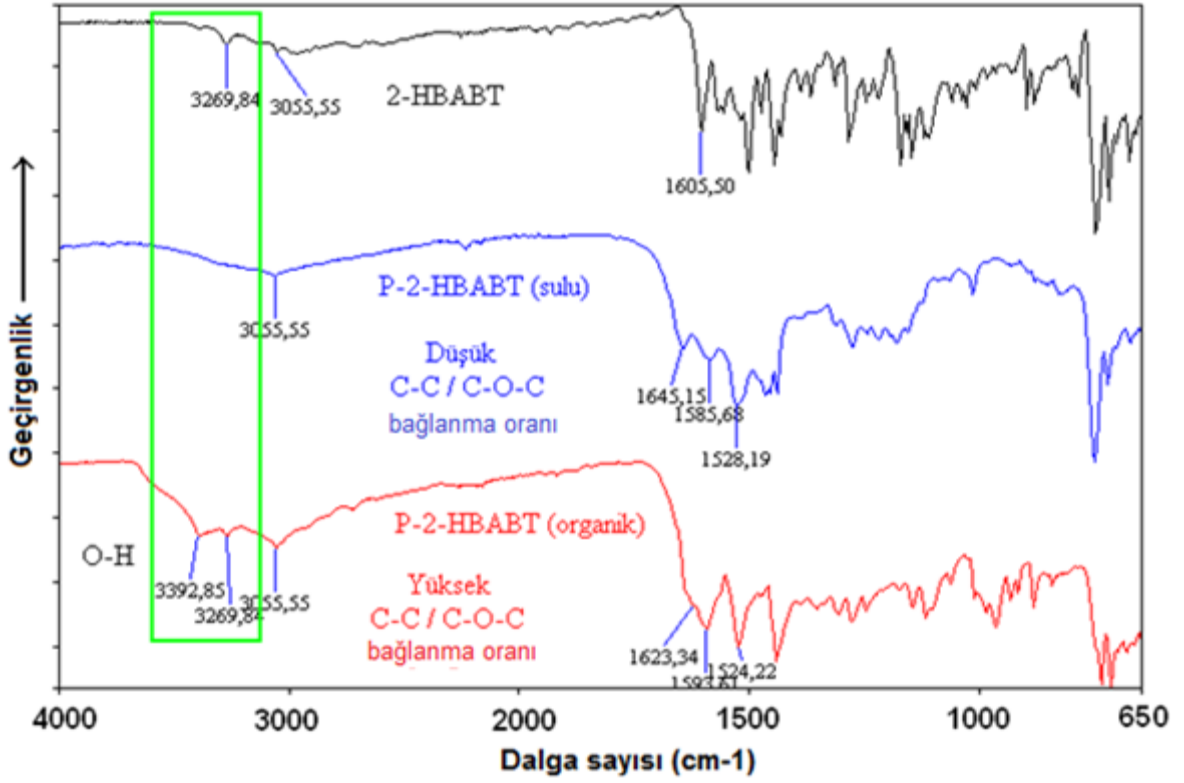
1. Grup Schiff bazlarının yapıları, elde edilen bu spektrumlar ile doğrulanmaktadır.  
 2. Grup Schiff bazlarına ait FT-IR spektrumları ise çıkış amin bileşiği olan 2-amino-6-etoksi-benzotiyazol ile çakışık olarak Şekil 81'de verilmektedir. Bu spektrumlara bakıldığında, EBT'nin FT-IR spektrumunda  $3432$  ve  $3416\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen amin grubuna ait N-H gerilme titreşiminin oluşan Schiff bazlarında kaybolduğu hemen göze çarpmaktadır. Bununla beraber 2-HBAEBT, 3,4-HBAEBT ve 2-HNAEBT'nin imin bağlarına ait HC=N gerilme titreşimleri sırasıyla  $1621$ ,  $1603$  ve  $1621\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Yine oluşan Schiff bazlarındaki fenolik gruba ait C-O eğilme titreşim frekansları sırasıyla  $1312$ ,  $1294$  ve  $1327\text{ cm}^{-1}$  olarak belirlendi. 3,4-HBAEBT'nin FT-IR spektrumunda  $3523\text{ cm}^{-1}$ 'de O-H gerilme piki gözlenirken sentezlenen tüm Schiff bazlarında EBT'ye benzer olarak  $2972\text{ cm}^{-1}$ 'de etoksi ( $\text{OC}_2\text{H}_5$ ) grubuna ait alifatik C-H gerilme piki gözlenmektedir.



Şekil 81. EBT ve Schiff bazlarına ait FT-IR spektrumları.

#### 4.4.1.2. Schiff Bazı Polimerlerinin FT-IR Spektrumları

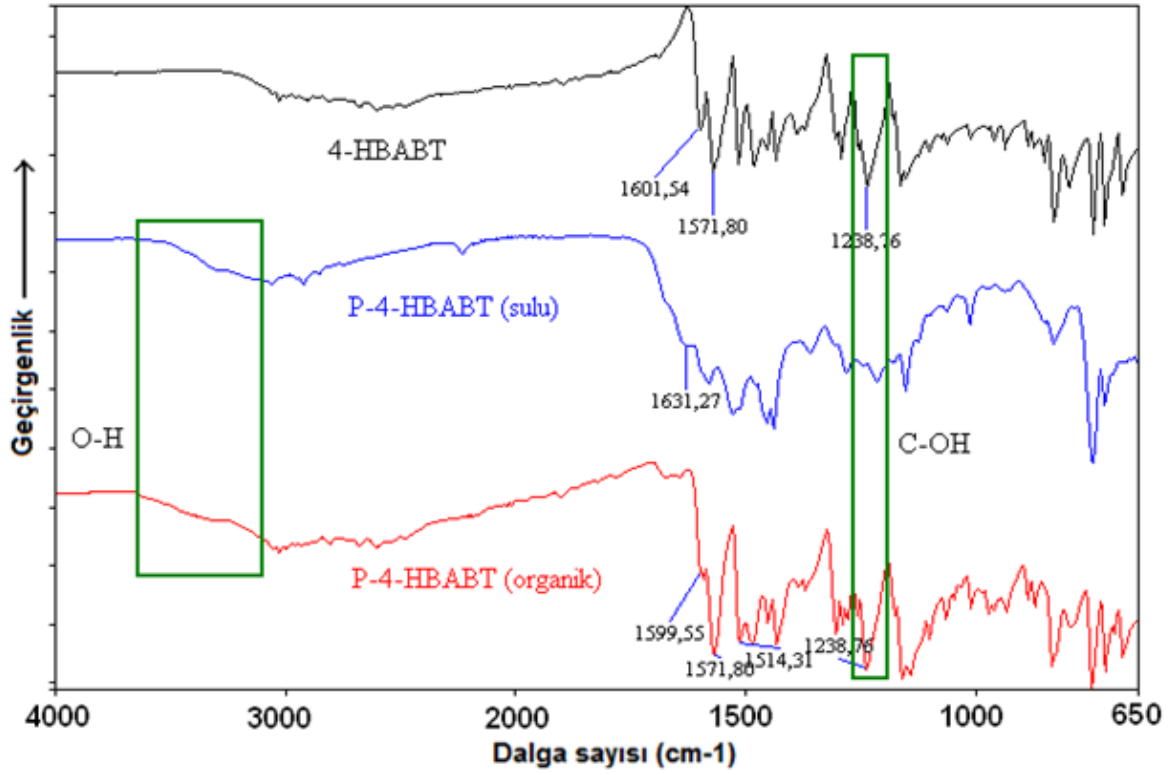
Şekil 82-85 arasında 1. Grup Schiff bazlarının sulu bazik ortam ve organik çözücüler içerisinde oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenen polifenol türevlerine ait FT-IR spektrumları monomerleriyle çakışık olarak verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, her iki metotla sentezlenen polifenollerden organik çözücü içerisinde sentezlenen türün FT-IR spektrumu daha belirgin ve şiddetli O-H gerilme titreşimlerine sahip olduğu görülür. Buna göre organik çözücü içinde gerçekleşen polimerizasyonda C-C bağlanma oranının daha fazla olduğu düşünülebilir. Şekil 83'teki C-OH eğilme titreşim frekans şiddetleri karşılaştırıldığında, sulu ortamda sentezlenen polifenoldeki şiddetin daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuç da yukarıda yapılan yorumu destekler mahiyettedir. Sulu bazik ortamda daha fazla meydana gelen C-O-C bağlanması OH grubuna ait gerilme pikini azaltırken, C-OH eğilme titreşimini de düşürmesi beklenir.



**Şekil 82.** 2-HBABT ile sulu ve organik ortamda sentezlenen polifenol türevlerine ait FT-IR spektrumları.

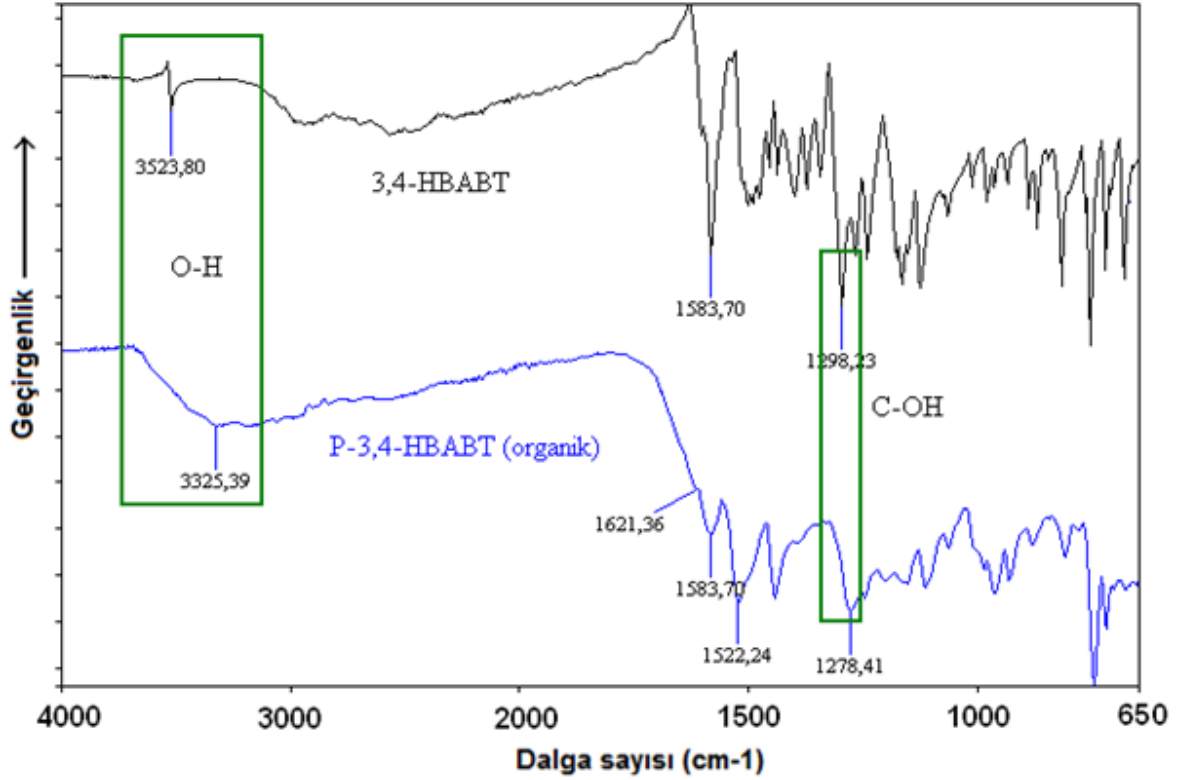
Şekil 82’de 2-HBABT ve polimerlerine ait spektrumlar görülmektedir. Organik çözücünde sentezlenen polimerde 3392 ve 3269  $\text{cm}^{-1}$ ’de O-H gerilme pikleri görülürken, sulu bazik ortamda sentezlenen polimerde net bir O-H gerilmesi görülmemektedir. Bununla beraber 2-HBABT’de imin piki 1605  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülürken sulu ve organik ortamda sentezlenen polifenol türlerinde sırasıyla 1645 ve 1623  $\text{cm}^{-1}$ ’de görülmüştür. Polimerin yapısındaki polikonjugasyon imine ait HC=N gerilme titreşimini daha yüksek enerjili bölgeye kaydırmıştır.





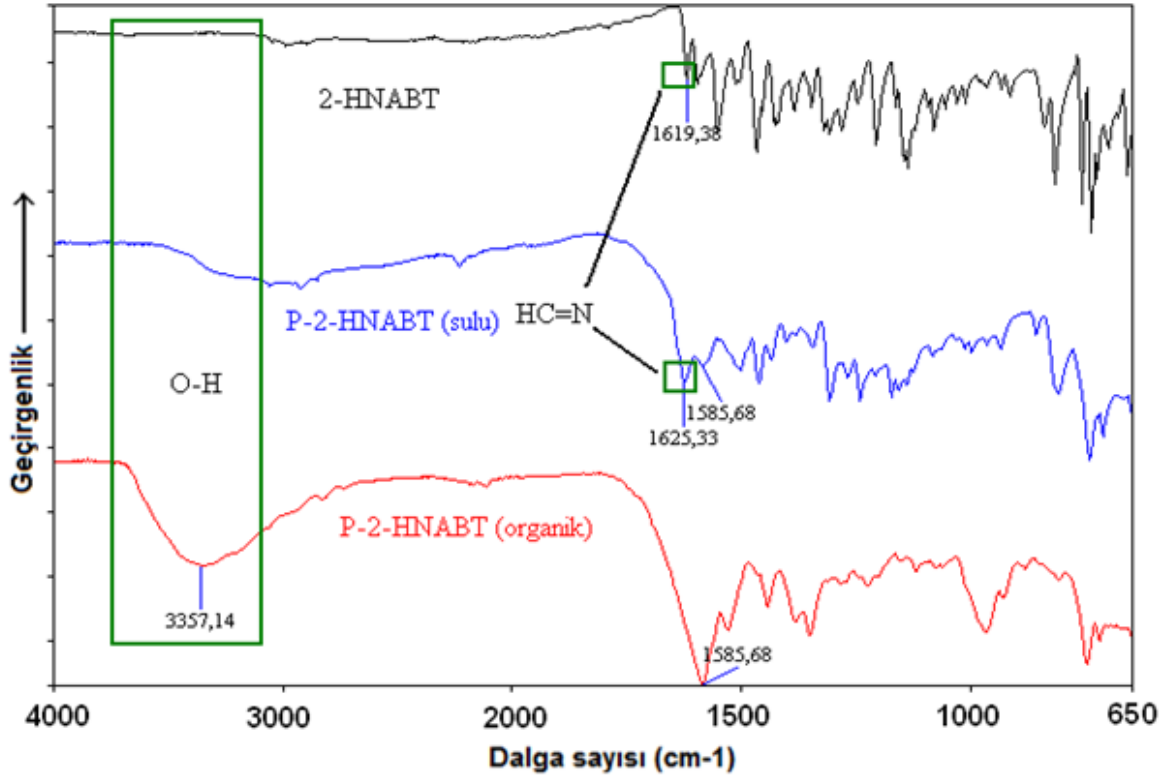
Şekil 83. 4-HBABT ile sulu ve organik ortamda sentezlenen polifenol türevlerine ait FT-IR spektrumları.

Şekil 83'te 4-HBABT ve polimerlerine ait spektrumlar yer almaktadır. Buna göre imine ait gerilme titreşimi monomerde  $1601\text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken, sulu ve organik ortamda sentezlenen polifenol türlerinde sırasıyla  $1631$  ve  $1599\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Ayrıca C-OH eğilme titreşiminin düşük C-O-C bağlanma oranı nedeniyle organik çözücüde sentezlenen polimerde daha keskin olduğu gözlenmektedir.



Şekil 84. 3,4-HBABT ile organik ortamda sentezlenen polifenol türevine ait FT-IR spektrumları.

Şekil 84'te verilen organik çözücü içerisinde sentezlenen P-3,4-HBABT ve monomerine ait spektrumlar incelendiğinde, polimerizasyon sonrası polikonjuge yapı nedeniyle meydana gelen daha geniş ve yayvan pikler ve genişlemiş O-H gerilme piki göze çarpar. Ayrıca P-3,4-HBABT'nin imin bağına ait HC=N gerilmesi  $1621\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Bunun yanında polimerizasyon sonrası C-OH eğilme titreşim piki  $1298\text{ cm}^{-1}$ 'den  $1278\text{ cm}^{-1}$ 'e kaymaktadır.

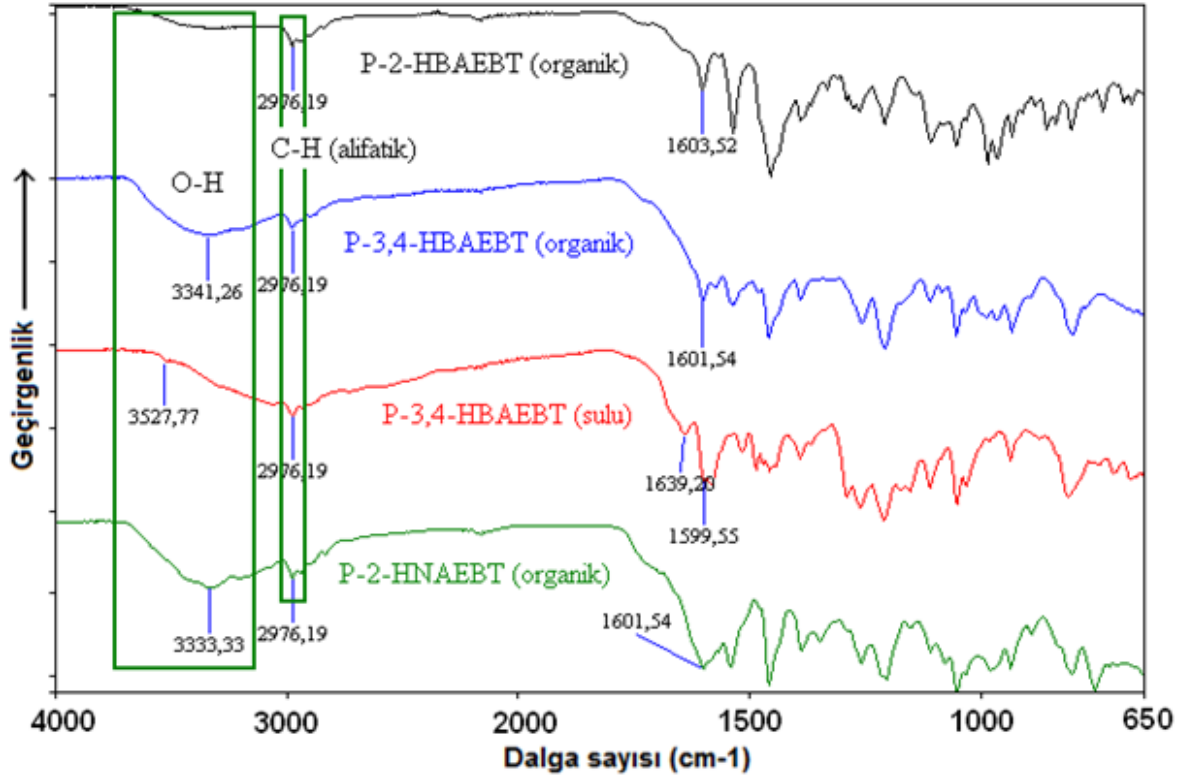


**Şekil 85.** 2-HNABT ile sulu ve organik ortamda sentezlenen polifenol türevlerine ait FT-IR spektrumları.

Şekil 85'te de 2-HNABT ve polimerlerine ait spektrumlar görülmektedir. Spektrumlar incelendiğinde monomerde  $1619\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen imin pikinin sulu ortamda sentezlenen polifenol türünde  $1625\text{ cm}^{-1}$ 'e kaydığı, organik ortamda sentezlenen türde ise net bir HC=N gerilmesinin görülemediği göze çarpar. Bununla beraber polimerlere ait O-H gerilme titreşimleri karşılaştırıldığında, yine organik ortamda sentezlenen polifenol türünde daha şiddetli pik gözlenmektedir. Bu da yukarıdaki örneklerde ifade edildiği gibi organik çözücüler içerisinde polimerizasyonun ağırlıklı olarak C-C bağlanması ile gittiğini desteklemektedir.

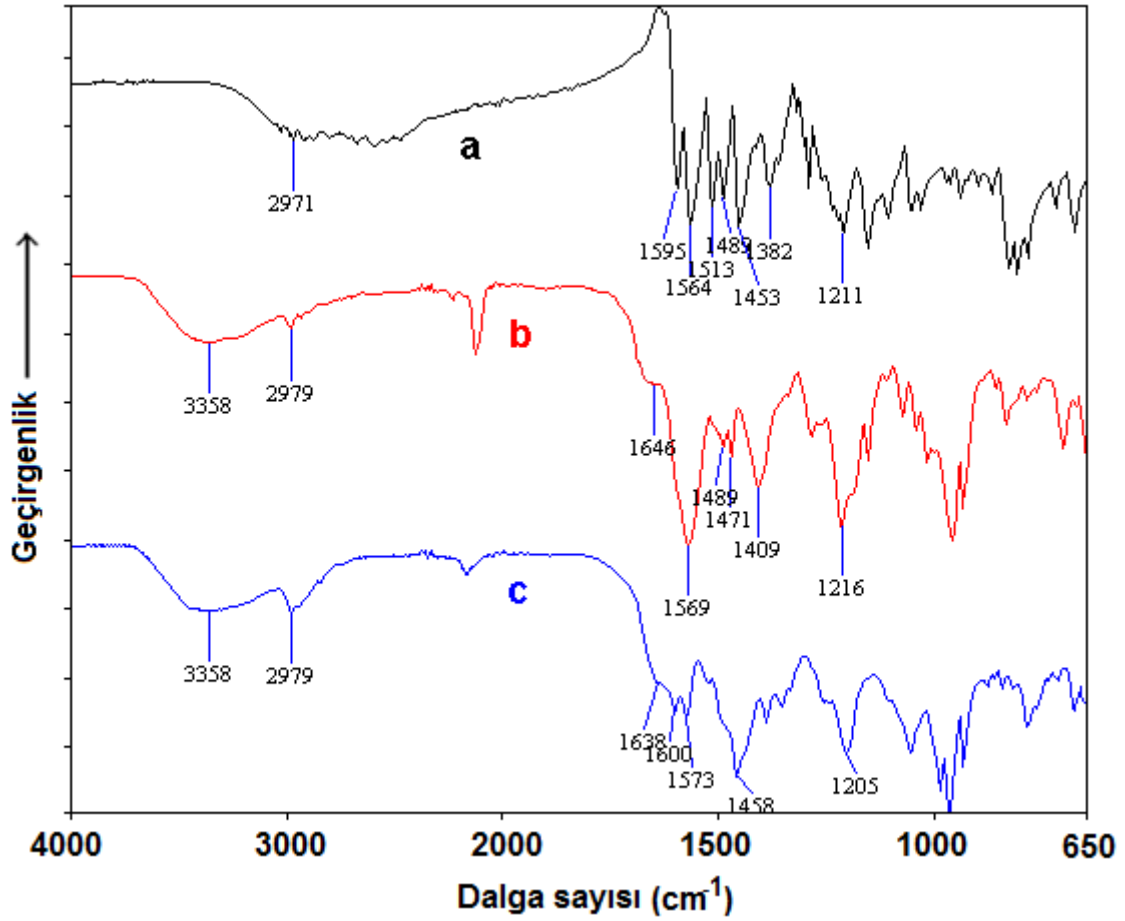
2. Grup Schiff bazlarından sulu bazik ortam ve organik çözücüler içerisinde sentezlenen polifenol türlerine ait FT-IR spektrumları da Şekil 86'da verilmektedir. Her iki yöntemle sentezlenen P-3,4-HBAEBT'nin spektrumları incelendiğinde yine organik ortamda sentezlenen türde daha geniş O-H gerilmesi görülür. Spektrumlarda polikonjuge yapılar nedeniyle monomerlerine kıyasla daha geniş ve yayvan pikler görülmektedir. Tüm spektrumlarda etoksi grubuna ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ ) ait alifatik C-H gerilmeleri  $2976\text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir. Ayrıca organik ortamda sentezlenen P-2-HABEBT, P-3,4-HBAEBT ve P-2-HNAEBT için imin bağına ait HC=N gerilme titreşimleri sırasıyla 1603, 1601 ve 1601

$\text{cm}^{-1}$ 'de görülürken sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAEBT'de  $1639 \text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmektedir.



**Şekil 86.** 2. Grup Schiff bazı polimerlerinden P-2-HBAEBT, P-3,4-HBAEBT ve P-2-HNAEBT'nin organik çözücü polimerleriyle P-3,4-HBAEBT'nin sulu bazik ortamda sentezlenen polifenol türünün FT-IR spektrumları.

Ayrıca 4-HBAEBT Schiff bazı ile polimerlerine ait FT-IR spektrumları da Şekil 87'de verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, Schiff bazında  $1595 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen imin bağı gerilme titreşimi polimerlerde  $1646$  ve  $1638 \text{ cm}^{-1}$ 'e kaymaktadır. Bununla beraber polimerizasyon sonrası piklerin genişlemesi de oluşan polikonjuge yapının bir göstergesidir. Polimerlere ait spektrumlarda  $3358 \text{ cm}^{-1}$ 'de geniş O-H bandları görülmektedir. C-OH gerilmesi de  $1205-1216 \text{ cm}^{-1}$  aralığında beliren keskin pikler şeklinde görülmektedir. Yine etoksi grubuna ait alifatik C-H gerilmeleri  $2971$  ve  $2979 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülmektedir.

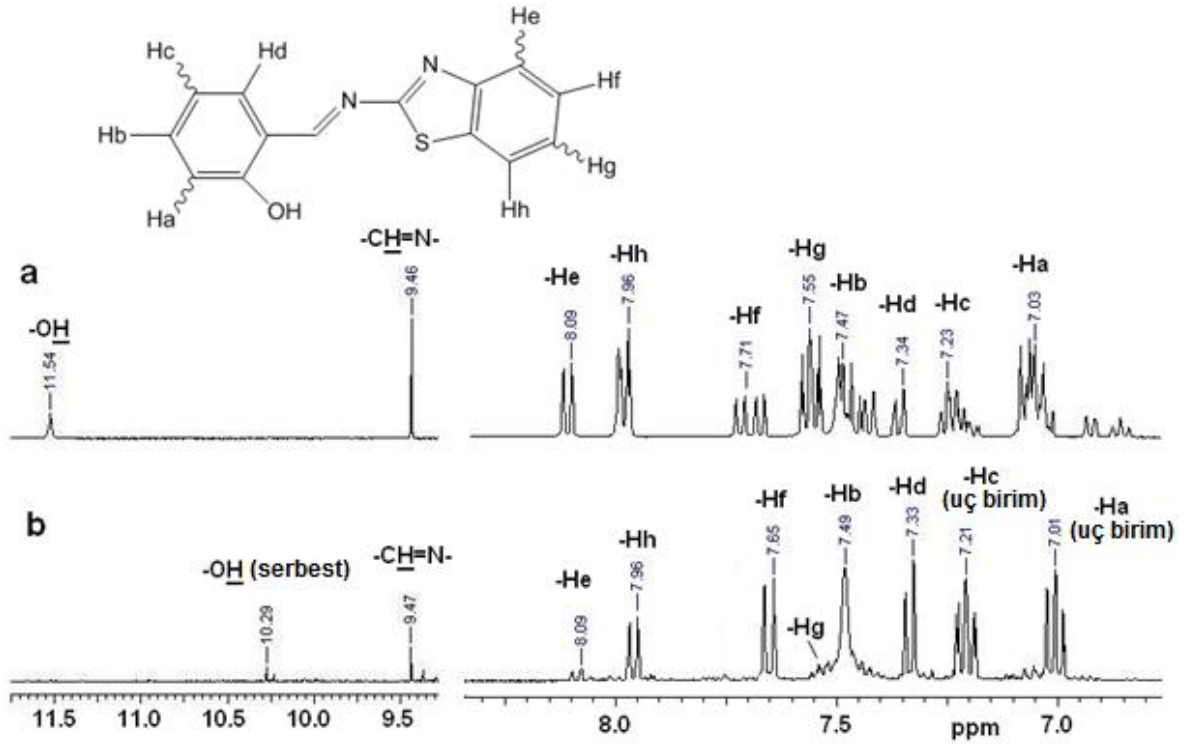


Şekil 87. 4-HBAEBT (a), sulu bazık ortamda sentezlenen P-4-HBAEBT (b) ve organik ortamda sentezlenen P-4-HBAEBT (c)'nin FT-IR spektrumları.

#### 4.4.1.3. NMR Spektrumları

2-HBAPT ile organik ortamda sentezlenen P-2-HBAPT'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları Şekil 88'de verilmektedir. Şekil 88a'daki 2-HBAPT'ye ait NMR spektrumu incelendiğinde,  $-\text{OH}$  ve  $-\text{CH}=\text{N}$  (imin) protonlarına ait pikler sırayla 11,54 ve 9,46 ppm'de görülmektedir. Schiff bazına ait aromatik protonlar 8,10-7,00 ppm aralığında yayılmış olup piklerin detaylı analizi spektrum üzerinde gösterilmektedir. P-2-HBAPT'ye ait Şekil 88b'deki spektrum incelendiğinde monomerde gözlenen piklerde farklılaşmalar göze çarpar. İlk göze çarpan 11,54 ppm'deki  $-\text{OH}$  pikinin kaybolması ve çok düşük şiddetli 10,29 ppm'de serbest  $-\text{OH}$  piki gözlenmesidir.  $-\text{OH}$  şiddetindeki bu keskin düşüş polimerizasyonda yüksek oranlı C-O-C oranına işaret eder. Benzotiyazol grubuna ait aromatik piklerde görülen değişiklikler polimerizasyon esnasında fenol halkasında oluşan radikal türün rezonans yapı sayesinde benzotiyazol halkasına da taşınıp bu halka üzerinden de polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Aminotiyazol halkası üzerindeki  $-H_e$  ve  $-H_g$  protonlarına ait piklerin şiddetleri polimerizasyon sonucu ciddi oranda düşmüştür.

Ayrıca monomere ait spektrumda çoklu pik olarak görülen  $-H_f$  protonu orto pozisyonları polimerizasyon sonrası kapandığından 7,65 ppm'de dublet pik olarak görülmektedir. Monomer yapısında fenol halkasındaki 7,47 ppm'de gözlenen  $-H_b$ 'ye ait çoklu pik de polimerizasyon sonrası orto pozisyonları kapandığı için polimere ait spektrumda 7,49 ppm'de tekli pik olarak görülmektedir. Fenol halkasındaki  $-H_a$  ve  $-H_c$  protonlarına ait piklerin polimerizasyon sonrası şiddetlerinin fazla düşmemesi fenol halkasındaki polimerleşmenin daha çok  $-OH$  üzerinden gerçekleştiğini desteklemektedir. 2-HBAPT yapısında polimerizasyona katılabilecek olası rezonans yapılar daha önce Şekil 43'te verilmişti. NMR spektrumundan elde edilen sonuçlar bu radikalik türlerden R1, R7 ve R8'in ağırlıklı olarak polimer yapısında bulunduğunu göstermektedir.

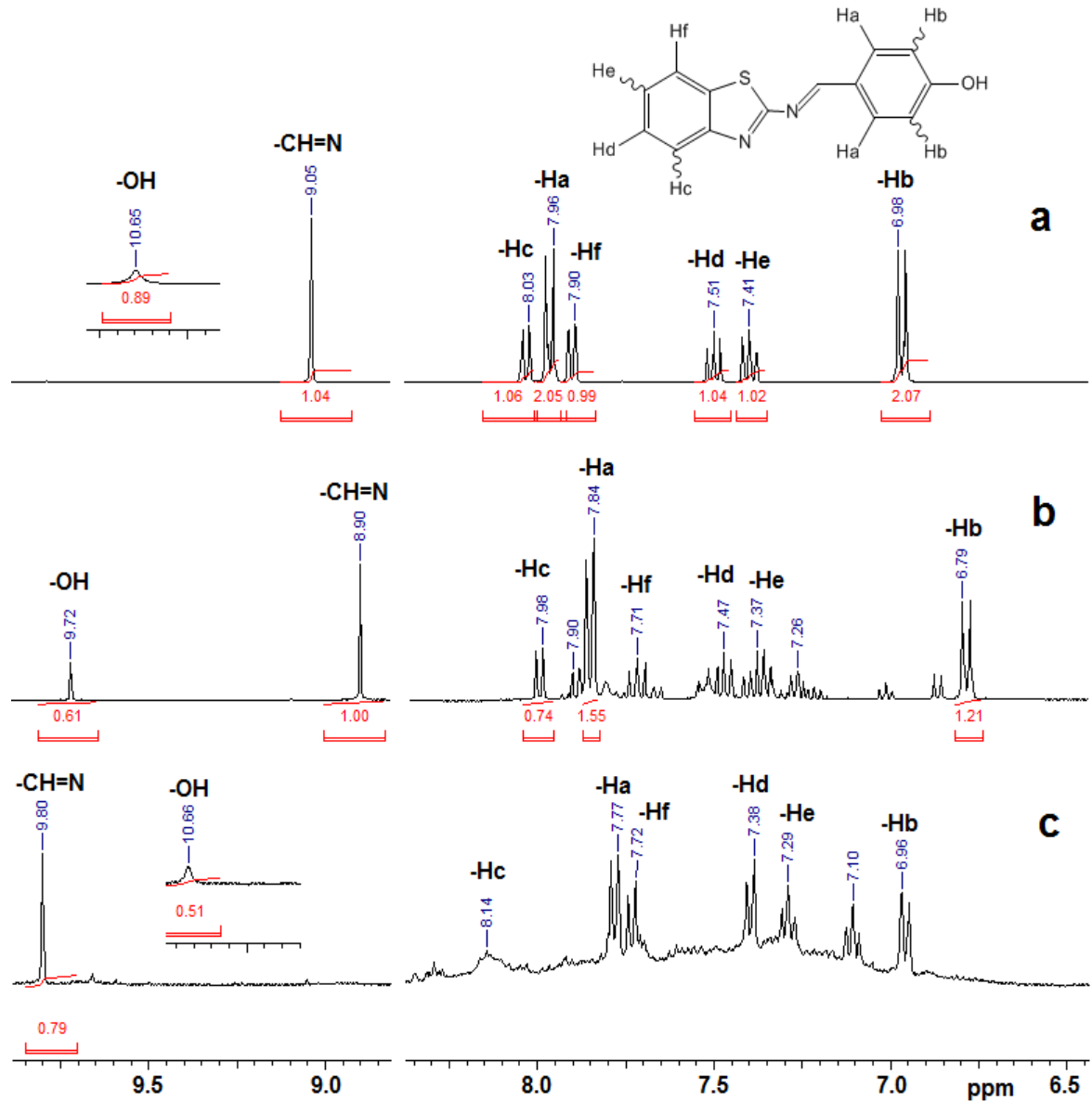


Şekil 88. 2-HBAPT (a) ve P-2-HBAPT'nin (b)  $^1H$ -NMR spektrumu.

4-HBAPT ile organik ve sulu bazik ortamda sentezlenen P-4-HBAPT'ye ait  $^1H$ -NMR spektrumları Şekil 89'da verilmektedir. Monomere ait spektrumda gözlenen sinyaller yapıyı tam olarak desteklemektedir. Pik değerleri ve integrasyonları spektrumların üzerinde gösterilmektedir. Şekil 89b'de organik çözücü içerisinde sentezlenen polimere ait spektrum incelendiğinde  $-OH$  integrasyonunda  $-CH=N$  proton integrasyonuna göre düşme gözlenmektedir. Bu durum fenoksi radikalinin de polimerizasyona katıldığını ve fenilen birimlerinin yanında oksifenilen birimlerinin de polimer yapısında yer aldığını gösterir. Monomere ait spektrumda integrasyonları eşit olan

$-H_a$  ve  $-H_b$  protonlarından  $-H_b$ 'nin integrasyonu polimerizasyon sonrası azalma göstermektedir. Ayrıca benzotiyazol halkası üzerindeki  $-H_c$  protonunun şiddetinde de düşme gözlenmektedir. Bu şiddet azalmaları polimerizasyonun bu noktalardan da ilerlediğini göstermektedir. Polimere ait spektrumda dikkat çeken diğer bir husus hemen hemen tüm piklerin bir miktar düşük alana kaymasıdır. Polimerizasyon esnasında oluşan oksifenilen birimlerinin konjugasyonu düşürücü etki göstermesi bunun bir sebebi olabilir. Ayrıca spektrumda farklı kimyasal çevreli protonlara ve terminal pozisyonlardaki protonlara işaret eden çoklu pikler de görülmektedir (örneğin 7,26 ppm'de).

Sulu bazik ortamda sentezlenen P-4-HBAPT polimerinin spektrumunda  $-OH$  protonu monomerle hemen hemen aynı yerde (10,66 ppm) gelirken, imin protonunda yüksek alana doğru kayma olmuştur (9,05 ppm'den 9,80 ppm'e). Ayrıca polimerizasyon sonrası  $-H_c$  protonu da 8,03 ppm'den 8,14 ppm'e kaymıştır. Diğer aromatik protonlarda ise düşük alana doğru kaymalar gözlenmektedir. Şekil 89c'ye bakıldığında aromatik bölgede geniş yayvan sinyaller görülmektedir. Bu bölgedeki sinyal genişlemesi aromatik halkalardan polimerleşme sonucu oluşan çeşitli kimyasal çevrelerden kaynaklanmaktadır.



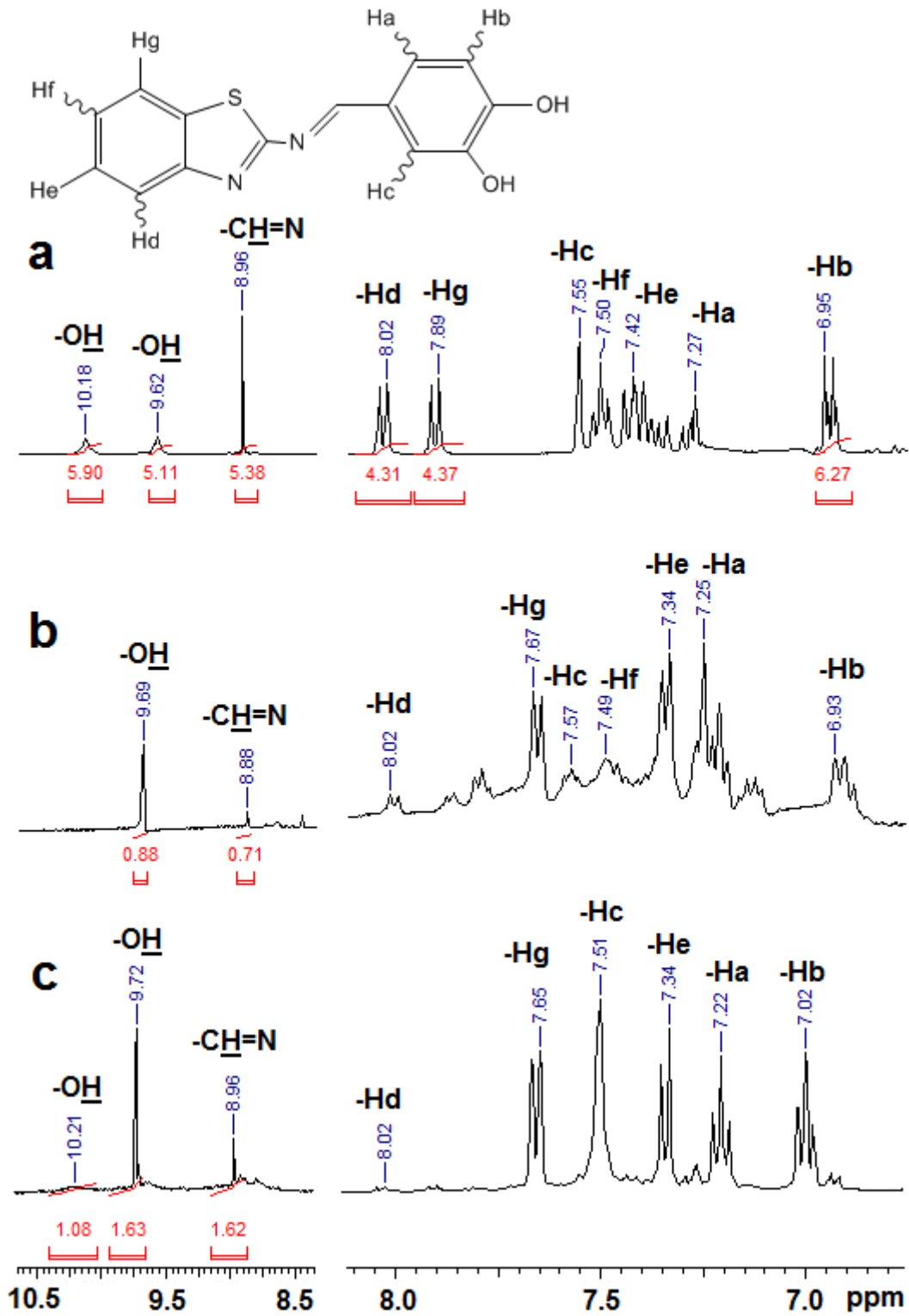
**Şekil 89.** 4-HBAPT (a) ile organik ortamda (b) ve sulu bazik ortamda sentezlenen P-4-HBAPT'nin (c)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları.

3,4-HBAPT ile organik ve sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAPT'ye ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları Şekil 90'da verilmektedir. Monomerin spektrumunda (10,18), (9,62) ve 8,96 ppm'de iki adet hidroksi ve imine ait eşdeğer şiddette birer pik bulunmaktadır. Organik çözücü içerisinde sentezlenen polimerin yapısında hidroksilerden birinin polimerizasyon esnasında kaybolduğu, yani oksifenilen birimlerinin polimerizasyona katıldığı anlaşılmaktadır. 9,69 ppm'de gözlenen  $-\text{OH}$ 'ın ise polimerizasyona hemen hemen hiç katılmadığı anlaşılmaktadır. Öte yandan sulu bazik ortamda sentezlenen polimerde de 10,21 ppm'deki  $-\text{OH}$  şiddetinin azaldığı ancak tamamen kaybolmadığı, yani yapıda serbest halde de kaldığı görülmektedir. Ayrıca her iki metotla da elde edilen polimerde  $-\text{H}_d$  ve  $-\text{H}_f$

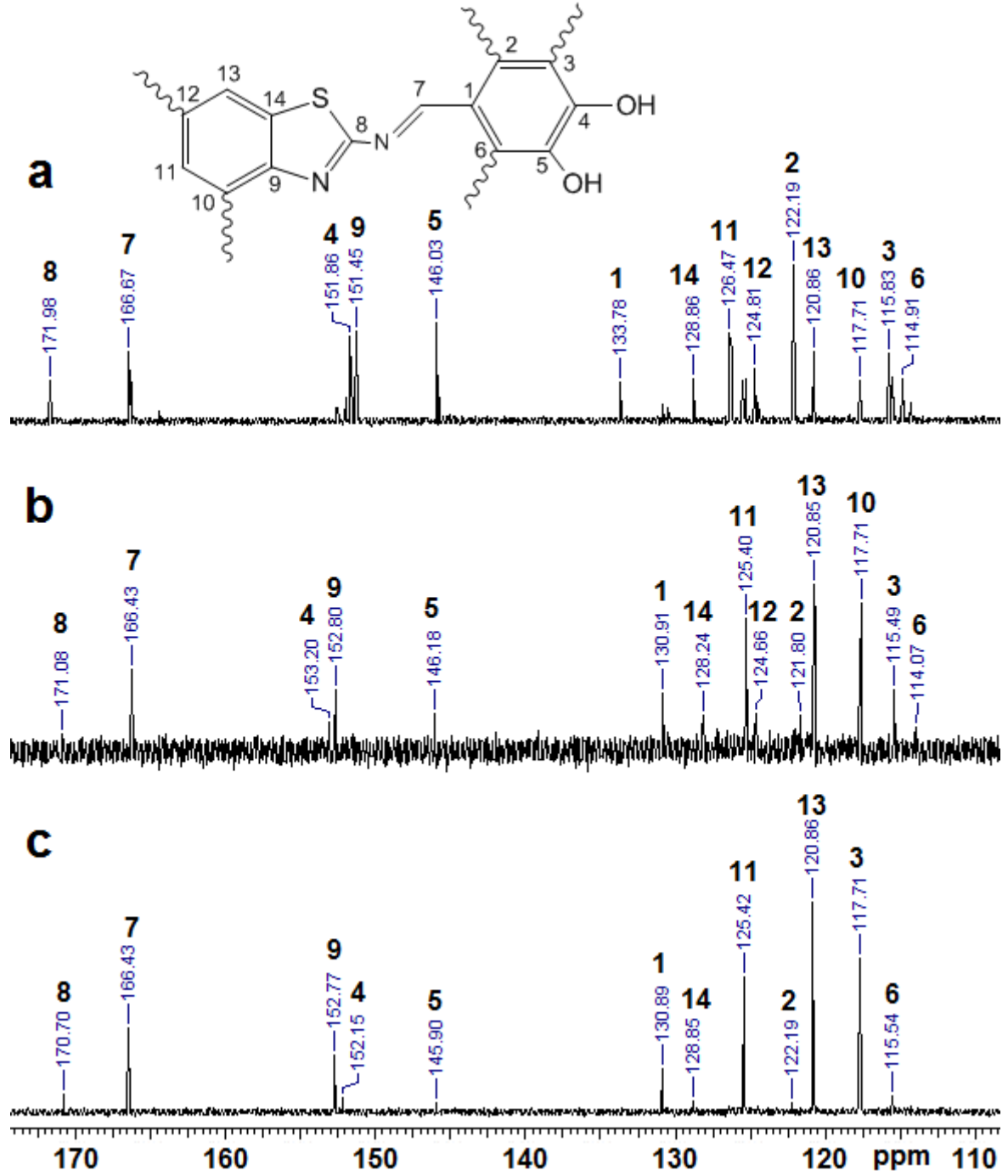


protonlarının polimerizasyonda büyük ölçüde eliminasyona uğradıkları,  $-H_c$  protonunun şiddetinin de organik ortamdaki polimerizasyonda azalırken sulu bazik ortamda pek değişmediği gözlenmektedir. Ayrıca  $-H_a$  ve  $-H_b$  protonlarının şiddetlerinin yüksek oluşu bu konumlardaki radikallerden polimerleşmenin düşük olduğunu göstermektedir. Elde edilen spektral sonuçlara dayanarak 3,4-HBAPT'nin sulu bazik ortamdaki polimerizasyonunun ağırlıklı olarak benzotiyazol halkası üzerinden gittiğini, organik çözücü içerisinde ise benzotiyazol halkasının yanı sıra dihidroksifenilen halkasının da fenilen ve oksifenilen birimleri oluşturmak üzere polimerizasyona katıldığını söyleyebiliriz.

Şekil 91'de ayrıca 3,4-HBAPT ile organik ve sulu bazik ortamda sentezlenen polimerlerine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları verilmektedir. Bu spektrumlarda gözlenen pikler de yukarıda yapılan yorumu desteklemektedir. Örneğin organik çözücü içerisinde sentezlenen polimere ait spektrumda benzotiyazol halkasındaki iki polimerizasyon noktasından biri olan 10 numaralı karbonun şiddetinde bir azalma gözlenmedi. 12 numaralı karbonun şiddetinde ise az miktarda azalma olmuştur. Bununla beraber 2 numaralı karbonun şiddetinde ciddi oranda azalma vardır. Bu da polimerizasyonun ağırlıklı olarak fenol halkası üzerinden ve özellikle oksifenilen birimlerinin yanında C2 pozisyonundan yürüdüğünü göstermektedir. Öte yandan Şekil 91c'deki sulu bazik ortamda sentezlenen polimerin spektrumunda benzotiyazol halkasındaki polimerizasyon noktaları olan 10 ve 12 numaralı karbonlara ait sinyallerin tamamen kaybolduğu gözlenmektedir. Bu da polimerizasyonun ağırlıklı olarak benzotiyazol üzerinden yürüdüğünü göstermektedir. Bunun yanında fenol halkasındaki 2 numaralı karbon sinyali azalırken 3 numaralı karbondaki bir değişiklik gözlenmemektedir. Burada şu noktayı hatırlamakta fayda var: Bilindiği gibi ipso karbonlarda pik şiddeti diğer karbon sinyallerine göre çok daha düşüktür. Yukarıda pik şiddetinin azalmasına bağlı olarak polimerleşmenin gerçekleştiği olası noktalar buna göre yorumlanmıştır. Çünkü polimerizasyonda monomer birimlerinin birbirine bağlandıkları noktalardaki karbonlar üzerlerindeki proton eliminasyonu nedeniyle ipso karbona dönüşmekte ve bu da spektrumda yüksek oranda pik azalması olarak karşımıza çıkmaktadır.



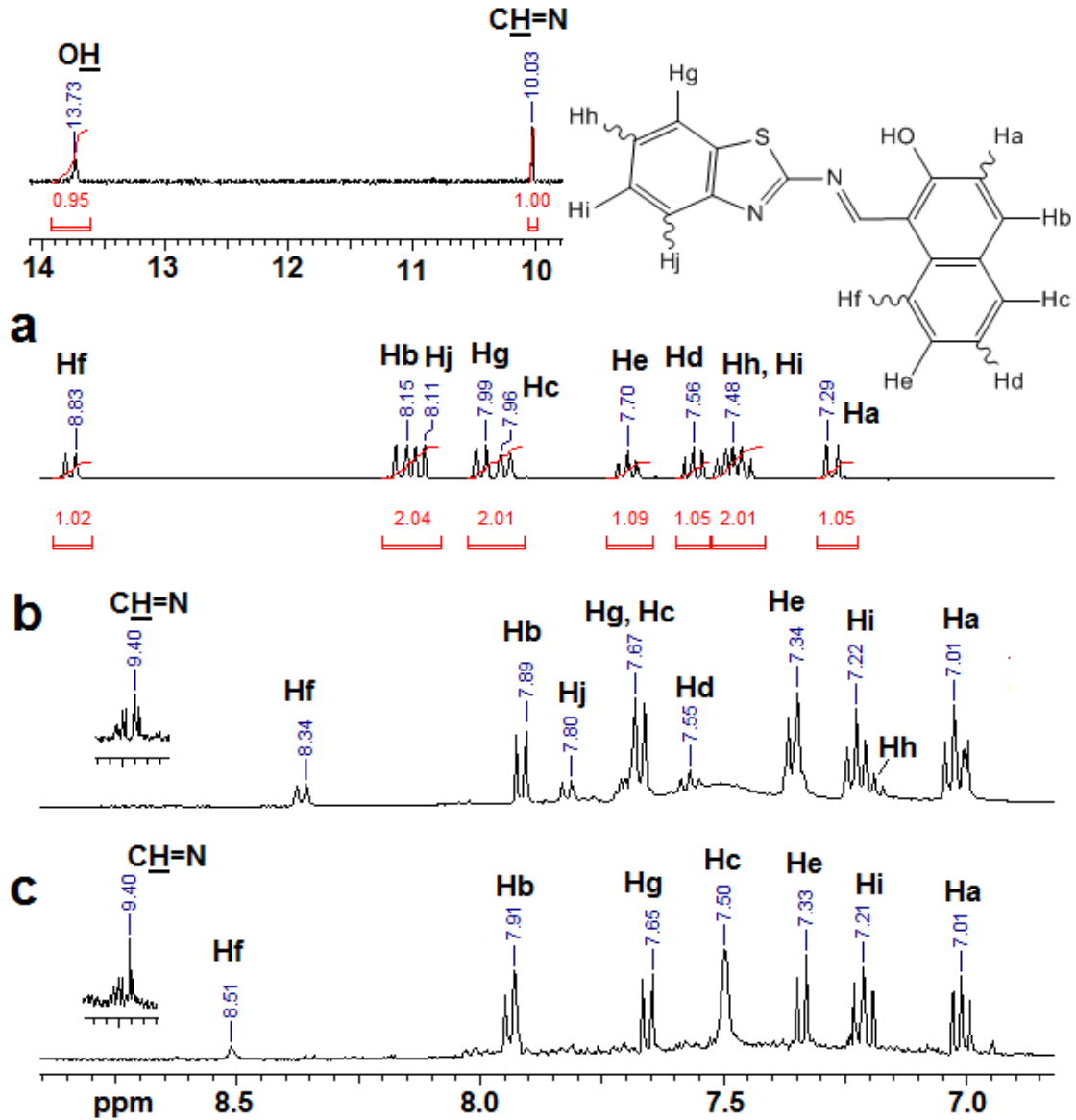
Şekil 90. 3,4-HBAPT (a) ile organik ortamda (b) ve sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAPT'nin (c)  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları.



Şekil 91. 3,4-HBAPT (a) ile organik ortamda (b) ve sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAPT'nin (c)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları.

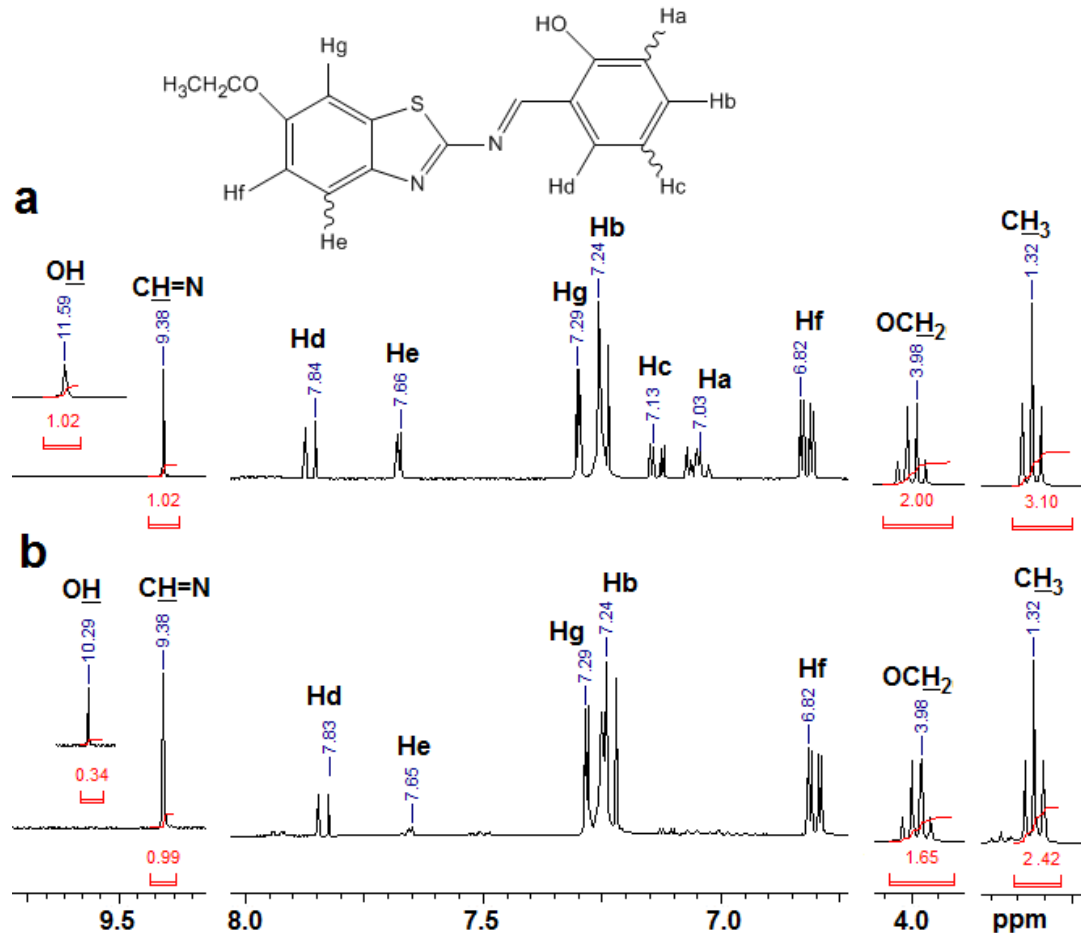
Şekil 92'de 2-hidroksi-1-naftaldehitle 2-aminobenzotiyazolden sentezlenen 2-HNABT monomeriyle sulu bazik ortamda ve organik çözücü içerisinde sentezlenen polimerlerinin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları görülmektedir. Monomere ait spektrumda  $-\text{OH}$  ve  $\text{CH}=\text{N}$  proton sinyalleri 13,73 ve 10,03 ppm'de net olarak görülmektedir. Ayrıca 7,29-8,83 ppm'lik geniş bir alana yayılan aromatik protonların detaylı analizi de spektrum üzerinde gösterilmektedir. Gözlenen sinyaller ve integrasyon alanları yapıyı tam olarak

doğrulmaktadır. Polimerlere ait spektrumlarında belirgin bir  $\text{-OH}$  sinyali gözlenmedi. Bu da polimerizasyon esnasında C-O-C bağlanmasının yüksek oranda gerçekleştiğini veya yükseltgenin etkisiyle fenolik  $\text{OH}$  grubunun keto grubuna yükseltgendiğini göstermektedir. Şekil 92-b'deki sulu bazik ortamda sentezlenen polimere ait spektrumda polimerleşmenin olduğu noktalara ait  $H_f$ ,  $H_j$ ,  $H_d$  ve  $H_h$  protonlarının sinyallerinin eliminasyon nedeniyle ciddi oranda azaldığı görülmektedir. Yine organik çözücüde sentezlenen polimere ait spektrumda (Şekil 92-c)  $H_f$  sinyalinin şiddeti azalırken  $H_j$ ,  $H_d$  ve  $H_h$  protonları neredeyse tamamen kaybolmuştur. Ancak her iki yöntemle sentezlenen polimerde de  $H_a$  protonlarının kaybolmadığı, yani polimerizasyonun buradan ilerlemediği görülmektedir. Polimerleşme sonucunda imin protonunun da 10,03 ppm'den 9,40 ppm'e kaydığı gözlenmektedir.



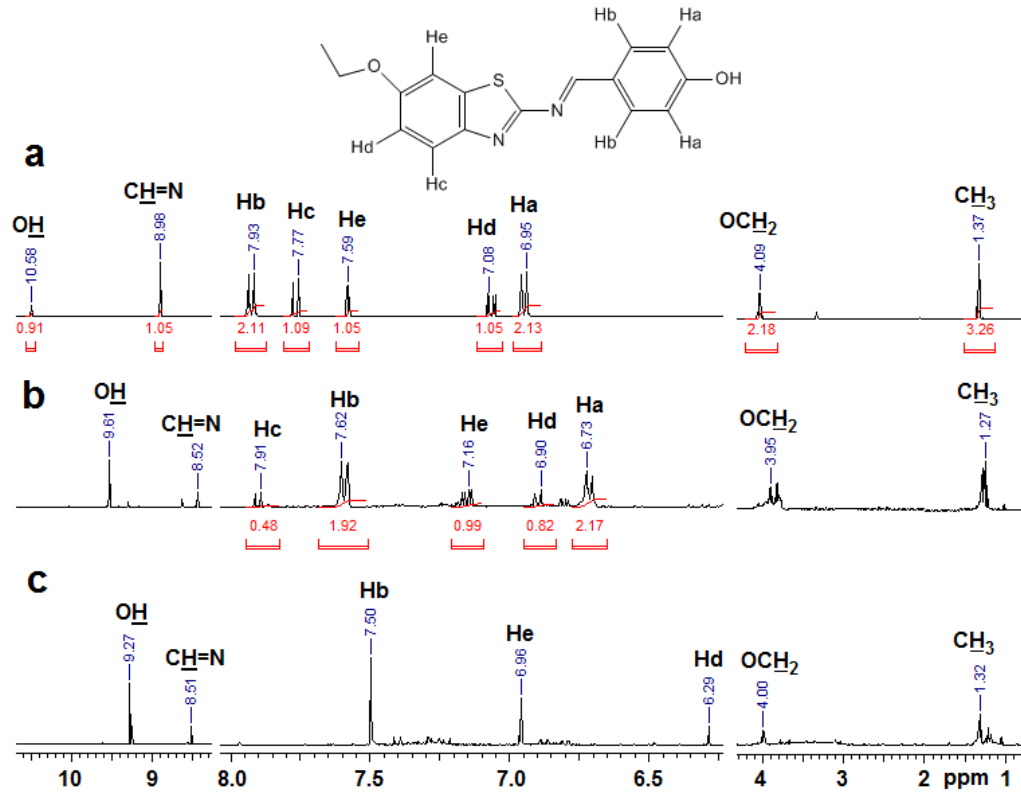
Şekil 92. 2-HNABT (a) ile sulu bazik ortamda (b) ve organik ortamda sentezlenen P-2-HNABT'nin (c)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları.

2-HBAEBT ile organik çözücüde sentezlenen P-2-HBAEBT'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları Şekil 93'te verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde monomerin yapısındaki  $-\text{OH}$  ve  $-\text{CH}=\text{N}$  (imin) protonlarına ait sinyaller sırayla 11,59 ve 9,38 ppm'de gözlenmektedir. Schiff bazına ait aromatik protonlar 6,82-7,84 ppm aralığında yayılmış olup piklerin detaylı analizi spektrum üzerinde gösterilmektedir. P-2-HBAEBT'ye ait Şekil 93-b'deki spektrum incelendiğinde, polimerizasyonun gerçekleştiği  $H_a$ ,  $H_c$  ve  $H_e$  protonlarının hemen hemen kaybolduğu görülmektedir. Polimere ait spektrumda  $-\text{OH}$  ve  $-\text{CH}=\text{N}$  sinyalleri 10,29 ve 9,38 ppm'de görülürken etoksi grubuna ait  $\text{OCH}_2$  ve  $\text{CH}_3$  sinyalleri de monomer ve polimer için 3,98 ve 1,32 ppm sırayla çoklu ve üçlü pikler şeklinde (multiplet ve triplet) görülmektedir. Ayrıca polimere ait spektrumda  $\text{OH}$  ve  $\text{CH}=\text{N}$  protonlarının integrasyonlarına bakıldığında  $\text{OH}$ 'ın şiddetinde yaklaşık % 65'lik bir azalma olduğu görülmektedir. Bu da monomer birimleri arasında C-C bağlanmalarının yanı sıra C-O-C bağlanmalarının da gerçekleştiğini göstermektedir. Bu sonuçlar 2-HBAEBT ve polimerinin de başarılı bir şekilde elde edildiğini göstermektedir.



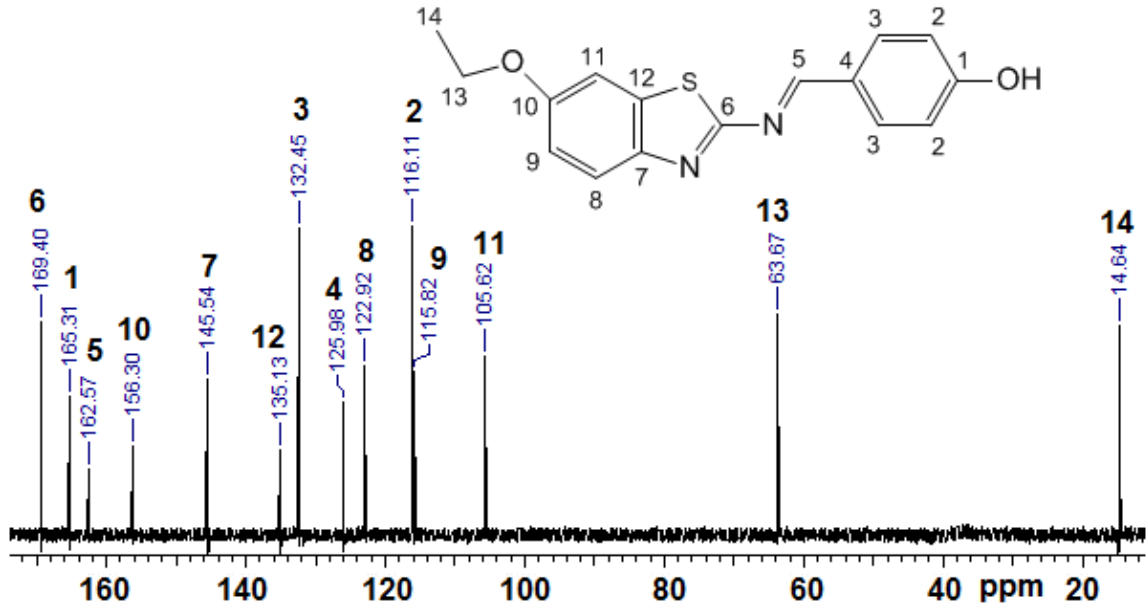
Şekil 93. 2-HBAEBT (a) ile organik çözücü içerisinde (b) sentezlenen P-2-HBAEBT'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları.

4-HBAEBT ile polimerlerine ait spektrumlar da Şekil 94’te verilmektedir. Monomere ait spektrumda OH ve CH=N protonları 10,58 ve 8,98 ppm’de gözlenirken sulu bazik ortamda sentezlenen polimerde 9,61 ve 8,52 ppm, organik çözücü içerisinde sentezlenen polimerde ise 9,27 ve 8,51 ppm’de gözlenmektedir. Monomere ait spektrumda piklerin integrasyonları detaylı olarak gösterilmektedir. 7 adet aromatik protondan eşdeğer olan Hb protonları 7,93 ppm’de, Ha protonları ise 6,95 ppm’de ikili pikler (dublet) olarak görülmektedir. Diğer aromatik protonlar ile etoksi grubundaki OCH<sub>2</sub> ve CH<sub>3</sub> sinyalleri de ayrıca spektrumda gösterilmektedir. Sulu bazik ortamda sentezlenen polimerde (Şekil 94b) aromatik piklerin integrasyonları spektrum üzerinde verilmektedir. Burada H<sub>c</sub> sinyalinde ciddi bir azalma görülürken, diğer bir olası bağlanma noktası olan H<sub>a</sub> sinyalinde belirgin bir şiddet değişimi gözlenmedi. Bu da sulu bazik ortamda daha çok benzotiyazol üzerinden polimerleşmenin olduğunu göstermektedir. Organik çözücü içerisinde sentezlenen P-4-HBAEBT’ye ait spektrumda ise H<sub>c</sub> ve H<sub>a</sub> sinyalleri tamamen kaybolmuştur ki bu da polimerin yapısında hem fenol hem de benzotiyazol halkasından bağlanmaların olduğunu göstermektedir. Ayrıca 7,50 ppm’deki H<sub>b</sub> ile 6,29 ppm’deki H<sub>d</sub> sinyalinin dubletten singlet forma dönmüş olması da, H<sub>a</sub> ve H<sub>c</sub> protonlarının polimerizasyon esnasında eliminasyona uğradığını göstermektedirler.



Şekil 94. 4-HBAEBT (a) ile sulu bazik ortamda (b) ve organik ortamda sentezlenen P-4-HBAEBT’nin (c) <sup>1</sup>H-NMR spektrumları.

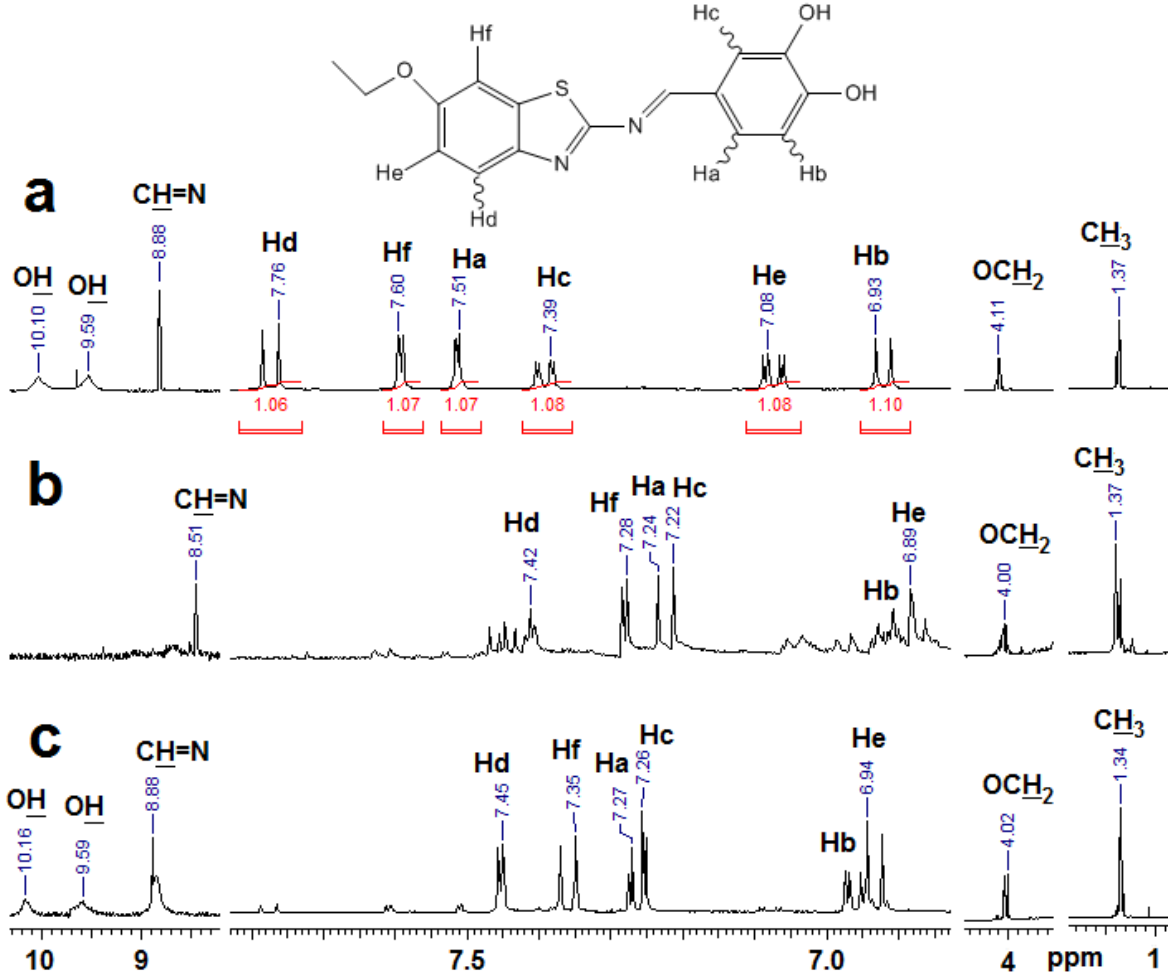
4-HBAEBT'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu da ayrıca Şekil 95'te verilmektedir. Spektrumda detaylı bir şekilde piklerin analizi yapılmıştır. Beklendiği gibi 4-HBAEBT'nin spektrumunda 14 farklı karbon sinyali gözlenmektedir. Fenol halkası üzerindeki 2'şer adet C2 ve C3 karbonlarına ait sinyaller 132,45 ve 116,11 ppm'de gözlenmektedir. Diğer aromatik karbonlar ve etoksi süstitüentine ait alifatik karbonlar spektrum üzerinde verilmiştir.



Şekil 95. 4-HBAEBT'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

3,4-HBAEBT ile organik ve sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAEBT'ye ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları Şekil 96'da verilmektedir. Monomerin spektrumunda (10,10), (9,59) ve 8,88 ppm'de 2 adet hidroksi ve imine ait pikler gözlenmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, organik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAEBT polimerinin yapısında serbest halde  $-\text{OH}$  bulunmadığı, ancak sulu bazik ortamdaki polimerde 10,16 ve 9,59 ppm'de iki  $\text{OH}$  grubuna ait piklerin bulunduğu gözlenmektedir. Ayrıca her iki metotla elde edilen polimerde de  $-H_b$  sinyal şiddetinin azaldığı ve  $-H_a$  sinyalinde singlet yapının meydana geldiği görülmektedir. Ayrıca sulu bazik ortamdaki polimerde  $-H_a$  sinyal şiddetinde de azalma gözlenmektedir. Diğer olası polimerizasyon noktaları olan  $-H_c$  ve  $-H_d$  sinyallerinde ise belirgin bir azalma gözlenmemektedir. Bu sonuçlara göre organik çözücüde sentezlenen polimerde ağırlıklı olarak oksifenilen ünitelerinin bulunduğu ve C-O-C bağlanmasının gerçekleştiği, C-C bağlanmasının ise  $-H_b$  protonunun bulunduğu noktada meydana geldiği anlaşılmaktadır. Sulu bazik ortamda sentezlenen polimerin yapısında ise C-C bağlanmalarının ağırlıklı olduğu ve bu bağlanmaların da daha çok  $-H_a$

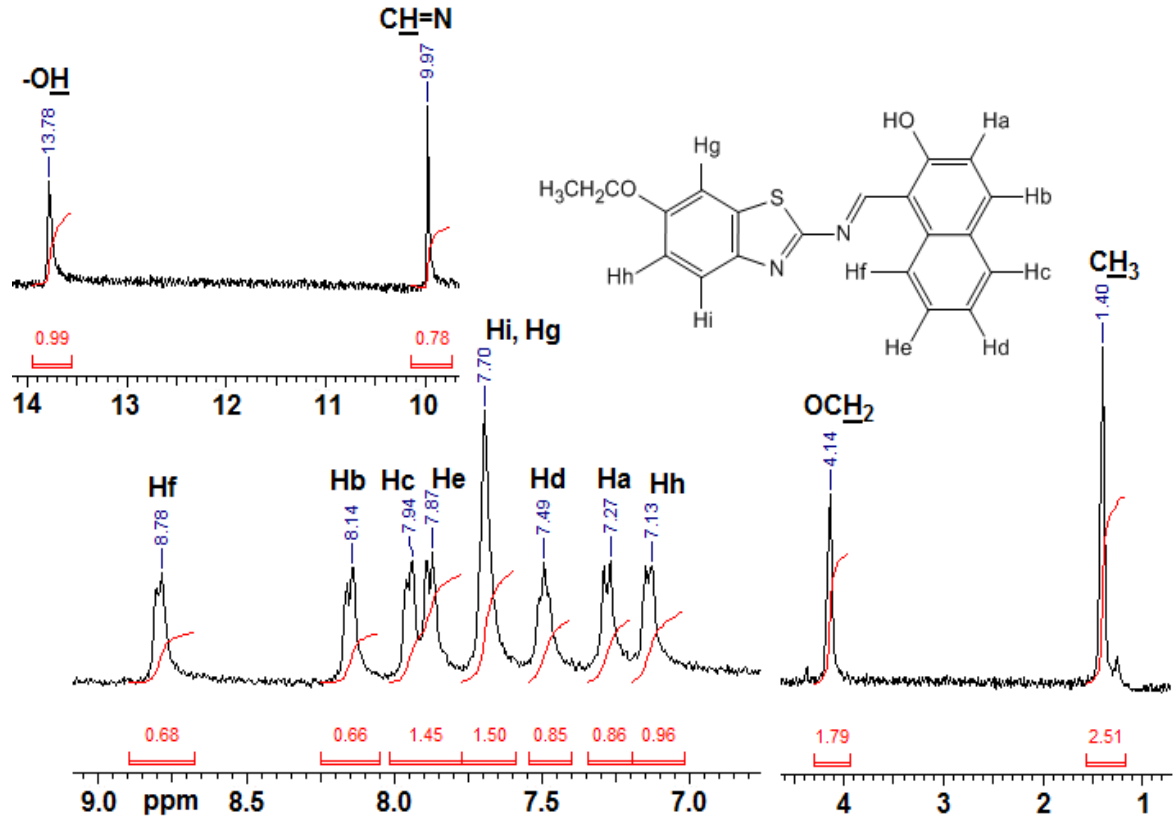
ve  $-H_b$  protonlarının eliminasyonlarıyla gerçekleştiği söylenebilir. Ayrıca her iki metotla elde edilen polimerin yapısında benzotiyazol halkasının polimerizasyona fazla katılmadığı anlaşılmaktadır.



Şekil 96. 3,4-HBAEBT (a) ile organik ortamda (b) ve sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAEBT'nin (c)  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları.

2-HNAEBT'nin  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu da Şekil 97'de verilmektedir. Spektrum üzerinde gösterilen pikler ve pik integrasyonları maddenin yapısını tam olarak doğrulamaktadır. Bu Schiff bazının polimerlerine ait NMR spektrumları da alınmış, ancak düşük çözünürlük nedeniyle belirgin pikler elde edilemediği görülmüştür.





Şekil 97. 2-HNAEBT'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

#### 4.4.1.4. Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri

Sentezlenen tüm Schiff bazı polimerlerinin SEC analizi sonuçları Çizelge 3'te özetlenmektedir. Çizelge incelendiğinde polimerlerin 2 veya 3 ana fraksiyondan oluştuğu görülür. 3,4-HBAPT ve 3,4-HBAEBT monomerlerinin organik çözücü içerisinde ve sulu bazik ortamda sentezlenen polimerlerinin ortalama mol kütleleri (total değerlere göre) arasında yaklaşık 5-10 kat kadar bir fark gözlenmektedir. Organik çözücü içerisinde yaklaşık olarak  $5000\text{-}10000\text{ g mol}^{-1}$  değerlerine sahip polimerleri elde edilirken sulu bazik ortamda  $50000\text{-}60000\text{ g mol}^{-1}$  civarlarında ortalama mol kütlesi kaydedilmiştir. P-3,4-HBAPT ve P-3,4-HBAEBT polimerleri için sentez yöntemine bağlı olarak gözlenen bu farklılık diğer polimer türlerinde belirgin bir şekilde gözlenmemektedir. Diğer bir deyişle diğer polimerlerin her iki yöntemle sentezlenen türleri benzer ortalama mol kütlesine sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca en yüksek ortalama mol kütleli polimerlerin yine sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAPT ve P-3,4-HBAEBT polimerleri olduğu görülmektedir. 3,4-HBAPT ve 3,4-HBAEBT monomerlerinin yapılarında 2 adet  $\text{-OH}$  grubu bulunmaktadır. Diğer tüm monomerlerde ise sadece bir adet  $\text{-OH}$  grubu vardır. Polimerizasyon  $\text{-OH}$  grubunun fenoksi radikaline dönüşmesiyle başladığı düşünülürse difonksiyonel fenol grubu içeren monomerlerin (3,4-HBAPT ve P-3,4-HBAEBT) daha

fazla aktif radikal merkeze sahip olduğu ve bu nedenle daha uzun süreli polimerizasyona uğrayacağı beklenebilir. Bu da yüksek mol kütleli polimerlerin oluşmasını sağlar. Daha önce sentezlenen difonksiyonel fenolik monomerlerin ve Schiff bazı türevlerinin de benzer değerlere sahip olduğu ve tek  $-OH$  grubu içeren türevlerine göre genellikle daha yüksek ortalama mol kütesine sahip oldukları görülmüştür (Kaya ve Yıldırım, 2008; Kaya ve ark., 2010a; Kaya ve ark. 2010b).

**Çizelge 3.** Schiff bazı polimerlerinin SEC sonuçları

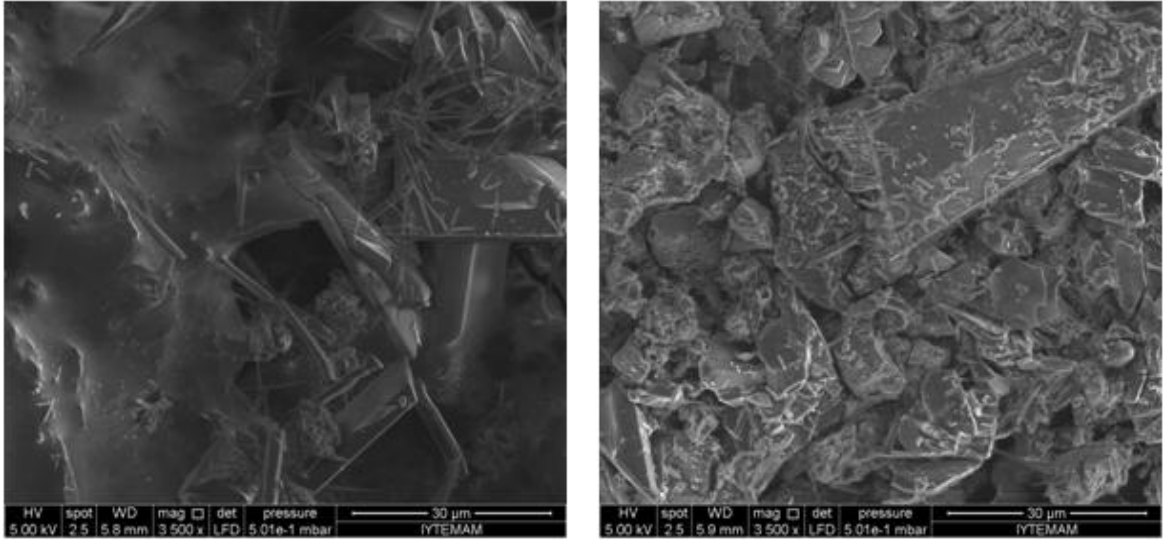
Polimer	Total			1. Fraksiyon				2. Fraksiyon				3. Fraksiyon			
	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%
P-2-HBABT <sup>a</sup>	3970	5170	1,30	4850	6330	1,30	80	430	520	1,20	20	-	-	-	-
P-2-HBABT <sup>b</sup>	5330	6990	1,31	10400	13500	1,30	48	630	980	1,56	52	-	-	-	-
P-4-HBABT <sup>a</sup>	13500	16560	1,23	44700	55600	1,24	20	5700	6800	1,20	80	-	-	-	-
P-4-HBABT <sup>b</sup>	11540	13420	1,16	12800	13500	1,06	52	10600	13900	1,30	46	400	410	1,02	2
P-3,4-HBABT <sup>a</sup>	5420	5860	1,08	23500	25500	1,08	20	900	950	1,06	80	-	-	-	-
P-3,4-HBABT <sup>b</sup>	16480	51940	3,15	18800	59600	3,17	67	11770	36400	3,09	33	-	-	-	-
P-2-HNABT <sup>a</sup>	19270	20300	1,05	24900	26200	1,05	56	12100	12800	1,06	44	-	-	-	-
P-2-HNABT <sup>b</sup>	24600	34320	1,40	25800	36000	1,40	95	1850	2500	1,35	5	-	-	-	-
P-2-HBAEBT <sup>a</sup>	4800	9500	1,98	4000	11200	2,81	60	6000	6950	1,16	40	-	-	-	-
P-4-HBAEBT <sup>a</sup>	3210	4770	1,49	6800	8900	1,32	37	1100	2350	2,15	63	-	-	-	-
P-4-HBAEBT <sup>b</sup>	4650	5000	1,07	5250	5300	1,00	66	3500	4400	1,11	34	-	-	-	-
P-3,4-HBAEBT <sup>a</sup>	7800	10150	1,30	3000	10600	3,51	26	9500	10000	1,06	74	-	-	-	-
P-3,4-HBAEBT <sup>b</sup>	48440	67950	1,40	54600	76000	1,39	65	37000	53000	1,44	35	-	-	-	-
P-2-HNAEBT <sup>a</sup>	8380	9150	1,09	11050	11900	1,08	63	4400	5150	1,18	31	930	940	1,01	6
P-2-HNAEBT <sup>b</sup>	3400	7800	2,29	3650	8900	2,45	80	2400	3350	1,38	20	-	-	-	-

M<sub>n</sub>: Sayıca ortalama mol kütlesi (g mol<sup>-1</sup>), M<sub>w</sub>: Ağırlıkça ortalama mol kütlesi (g mol<sup>-1</sup>),

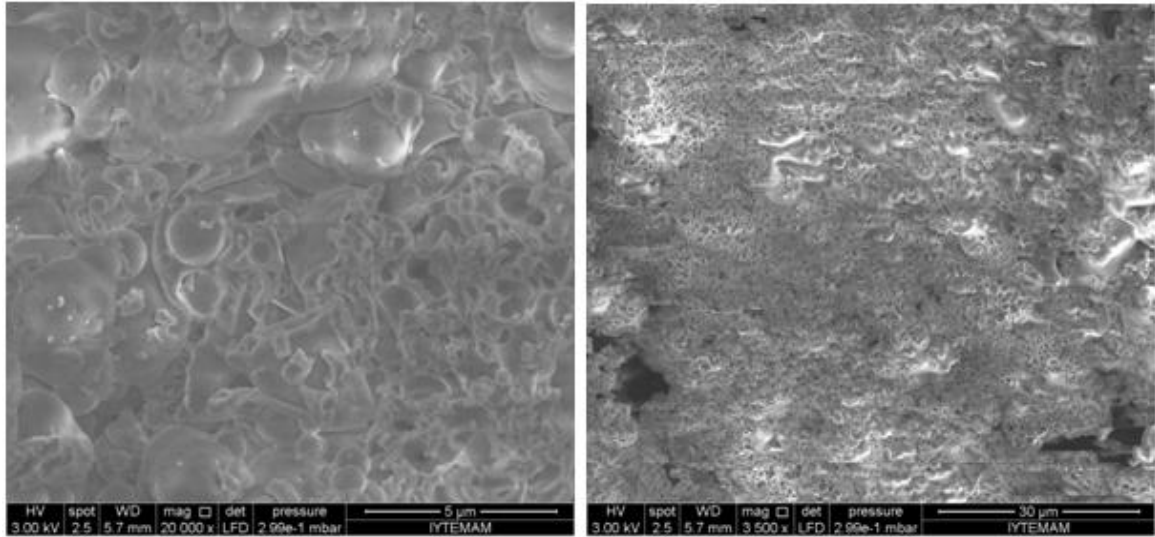
PDI: Polidisperslik indeksi, Deney ortamı: <sup>a</sup> Organik çözücü (MeOH/THF) <sup>b</sup> Sulu bazik ortam

#### 4.4.1.5. Polimerlerin Yüzey Morfolojisi (SEM Görüntüleri)

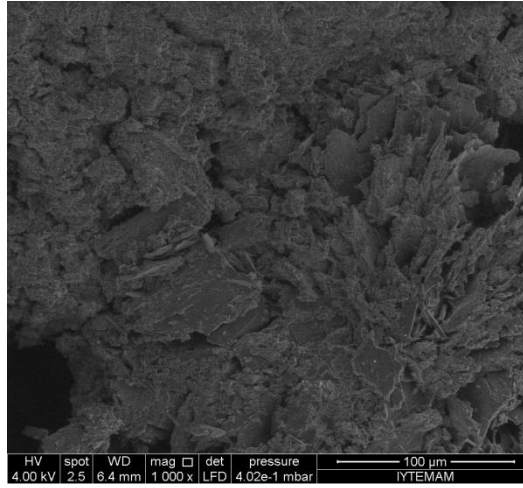
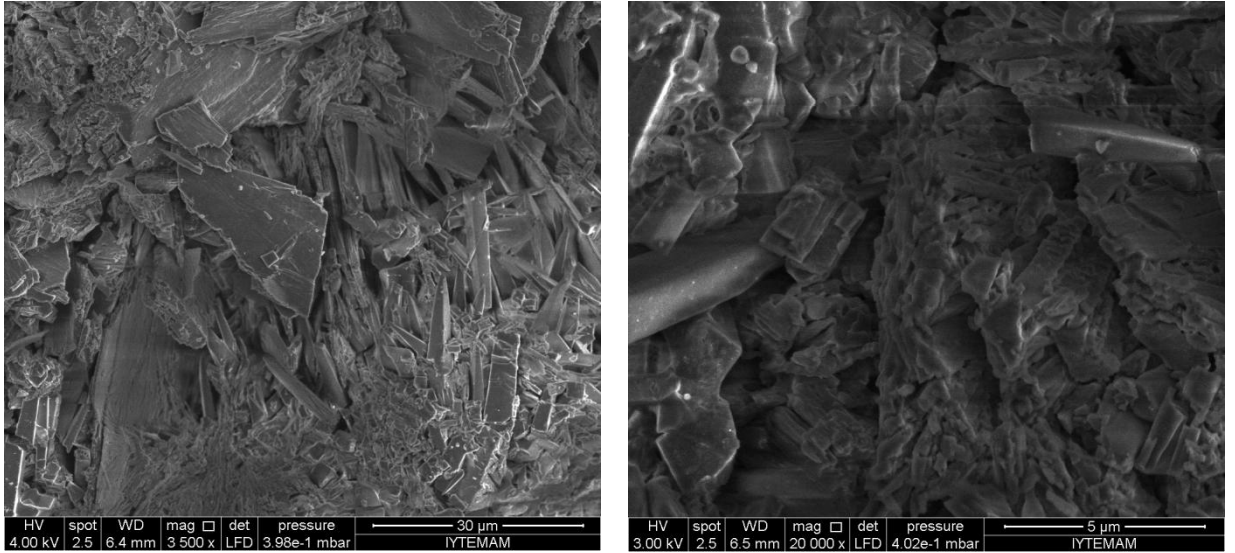
Sentezlenen Schiff bazı polimerlerine ait SEM görüntüleri Şekil 98-111'de verilmektedir. Fotoğraflar incelendiğinde, genellikle organik çözücü içerisinde sentezlenen polimerlerin daha keskin yüzeylere sahip partiküllerden oluştuğu, sulu bazik ortamda sentezlenen polimerlerin ise daha heterojen bir morfolojiye sahip olduğu görülmektedir. Bu da sentez yöntemi ve kullanılan çözücünün yüzey morfolojisi üzerinde önemli bir rol oynadığını göstermektedir.



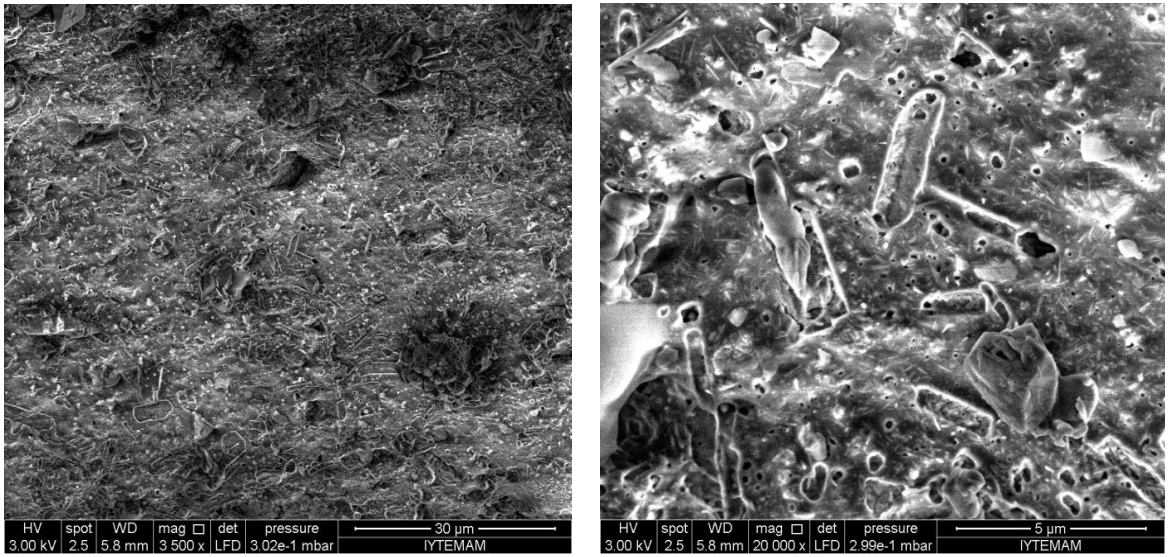
Şekil 98. Organik çözücüde sentezlenen P-2-HBAPT'nin SEM görüntüleri.



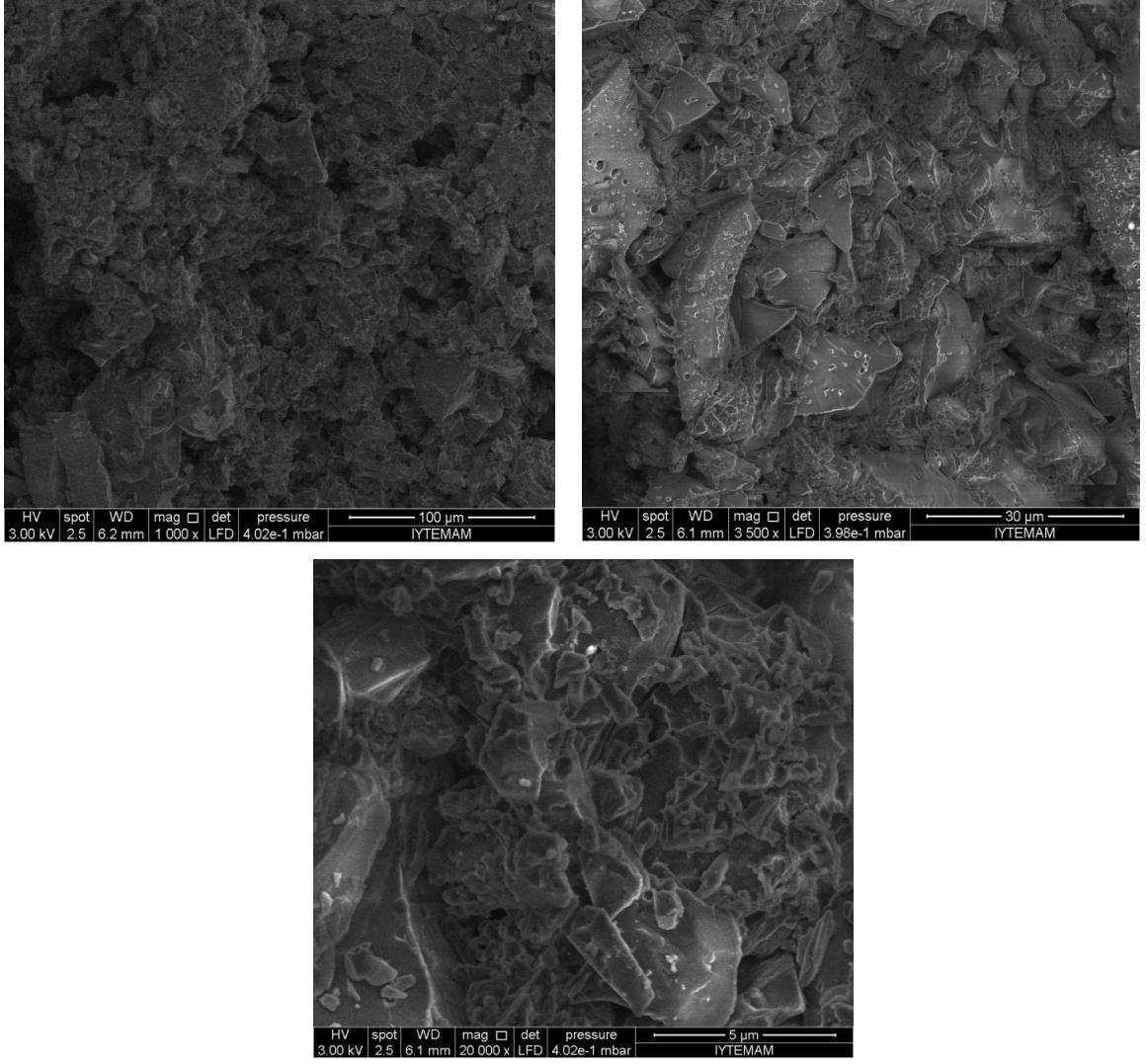
Şekil 99. Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HBAPT'nin SEM görüntüleri.



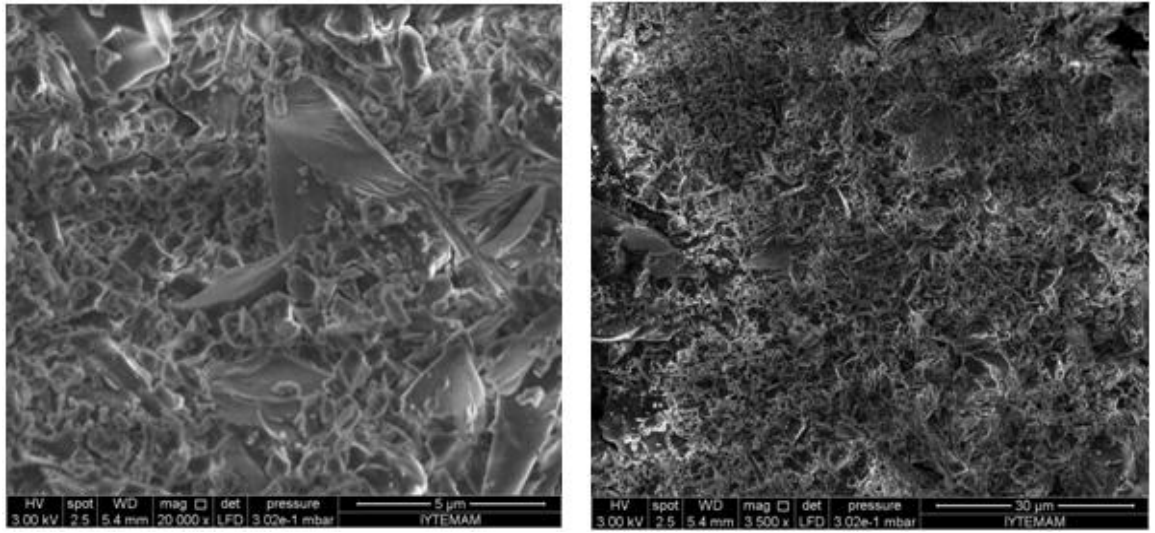
Şekil 100. Organik çözücüde sentezlenen P-4-HBAPT'nin SEM görüntüleri.



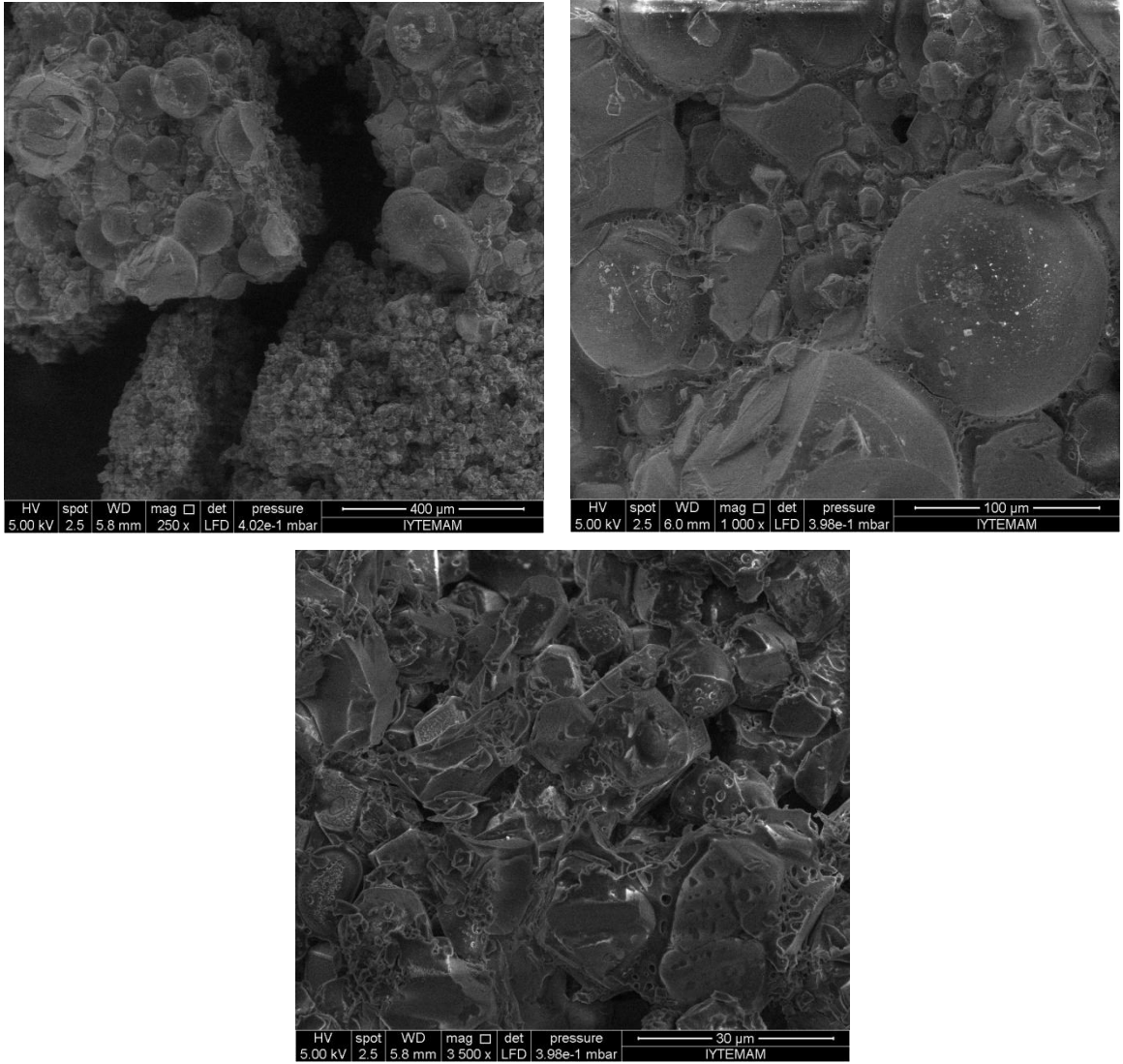
Şekil 101. Sulu bazik ortamda sentezlenen P-4-HBAPT'nin SEM görüntüleri.



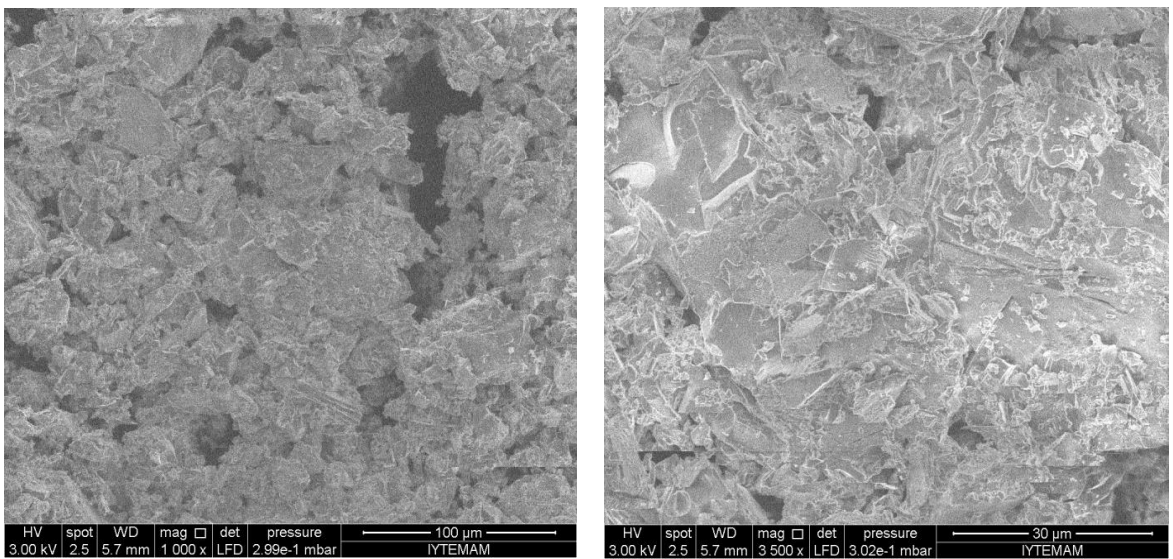
Şekil 102. Organik çözücüde sentezlenen P-3,4-HBAPT'nin SEM görüntüleri.



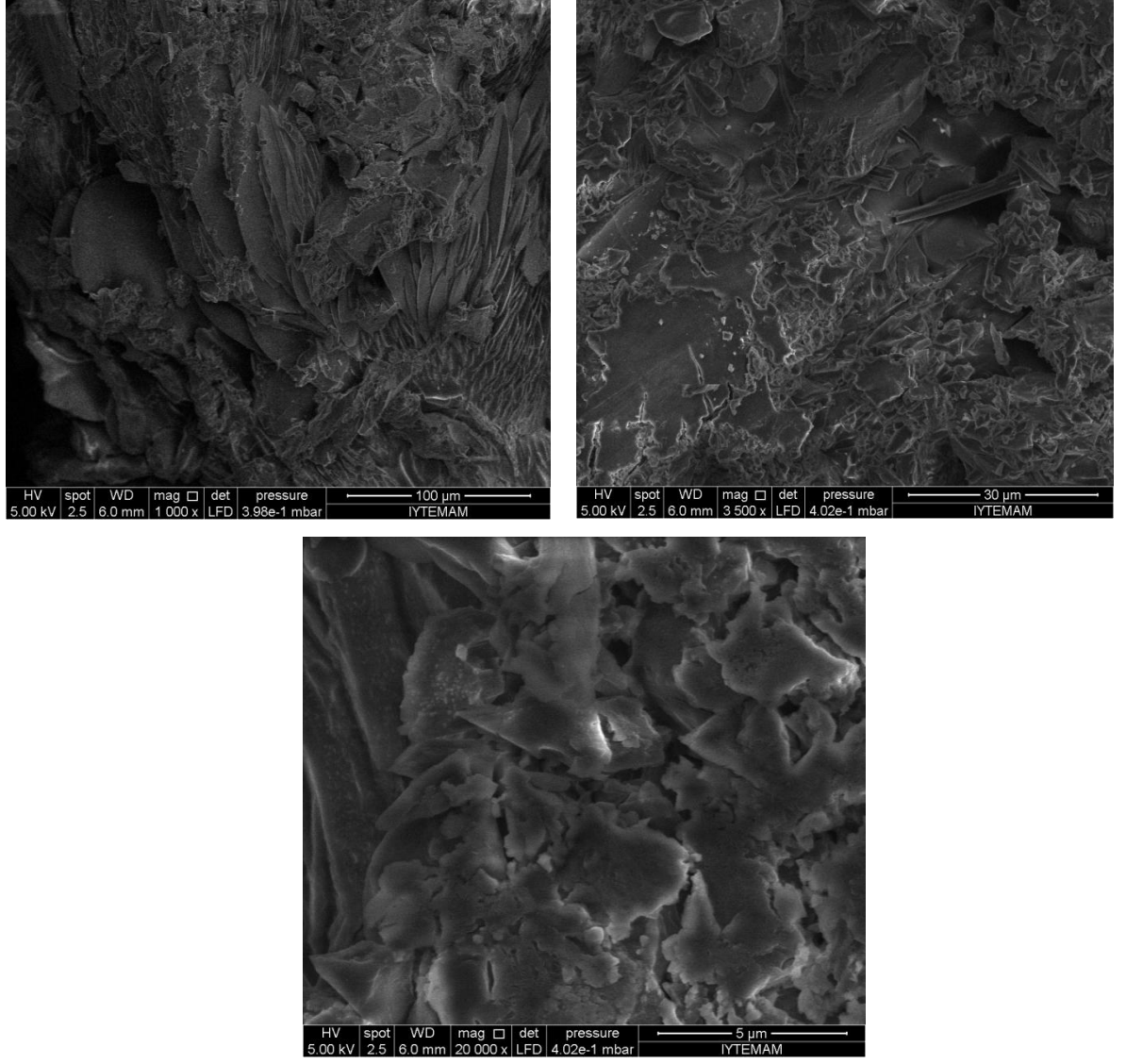
Şekil 103. Sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAPT'nin SEM görüntüleri.



Şekil 104. Organik çözücüde sentezlenen P-2-HNABT'nin SEM görüntüleri.

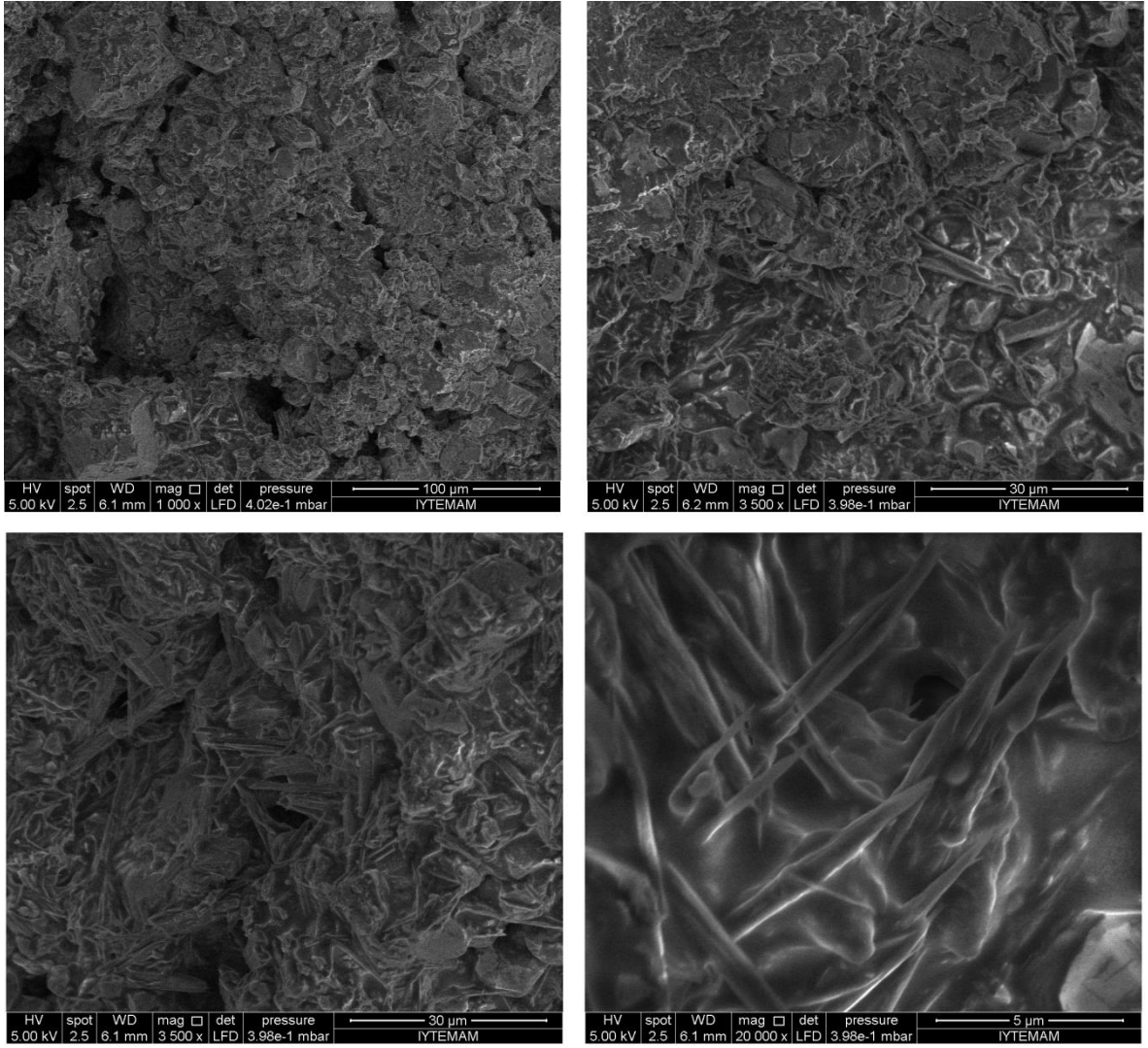


Şekil 105. Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HNABT'nin SEM görüntüleri.

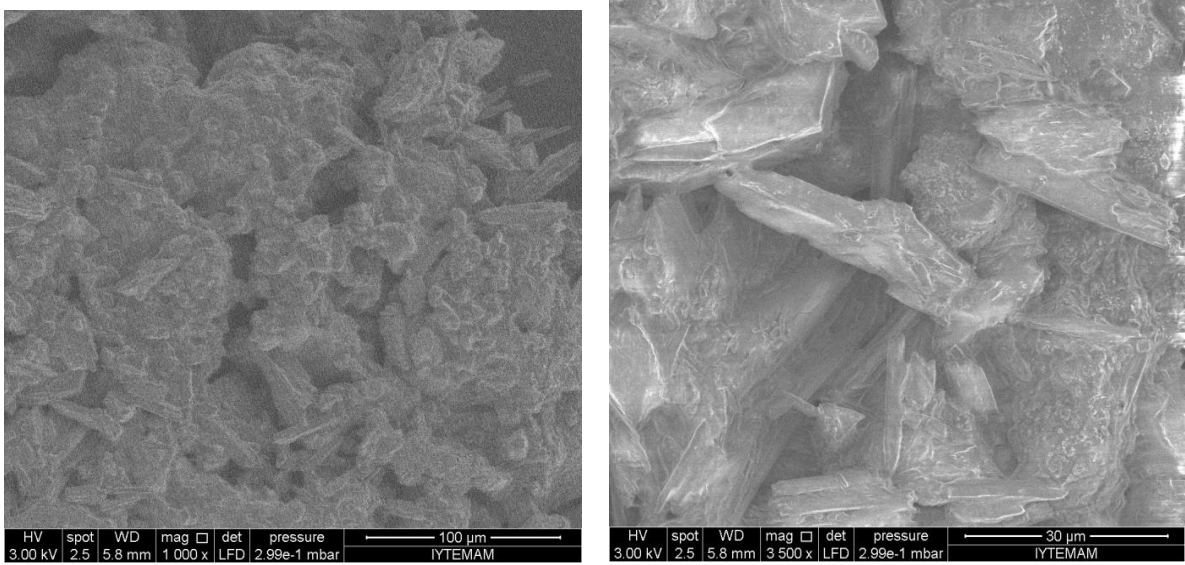


Şekil 106. Organik çözücünde sentezlenen P-2-HBAEBT'nin SEM görüntüleri.

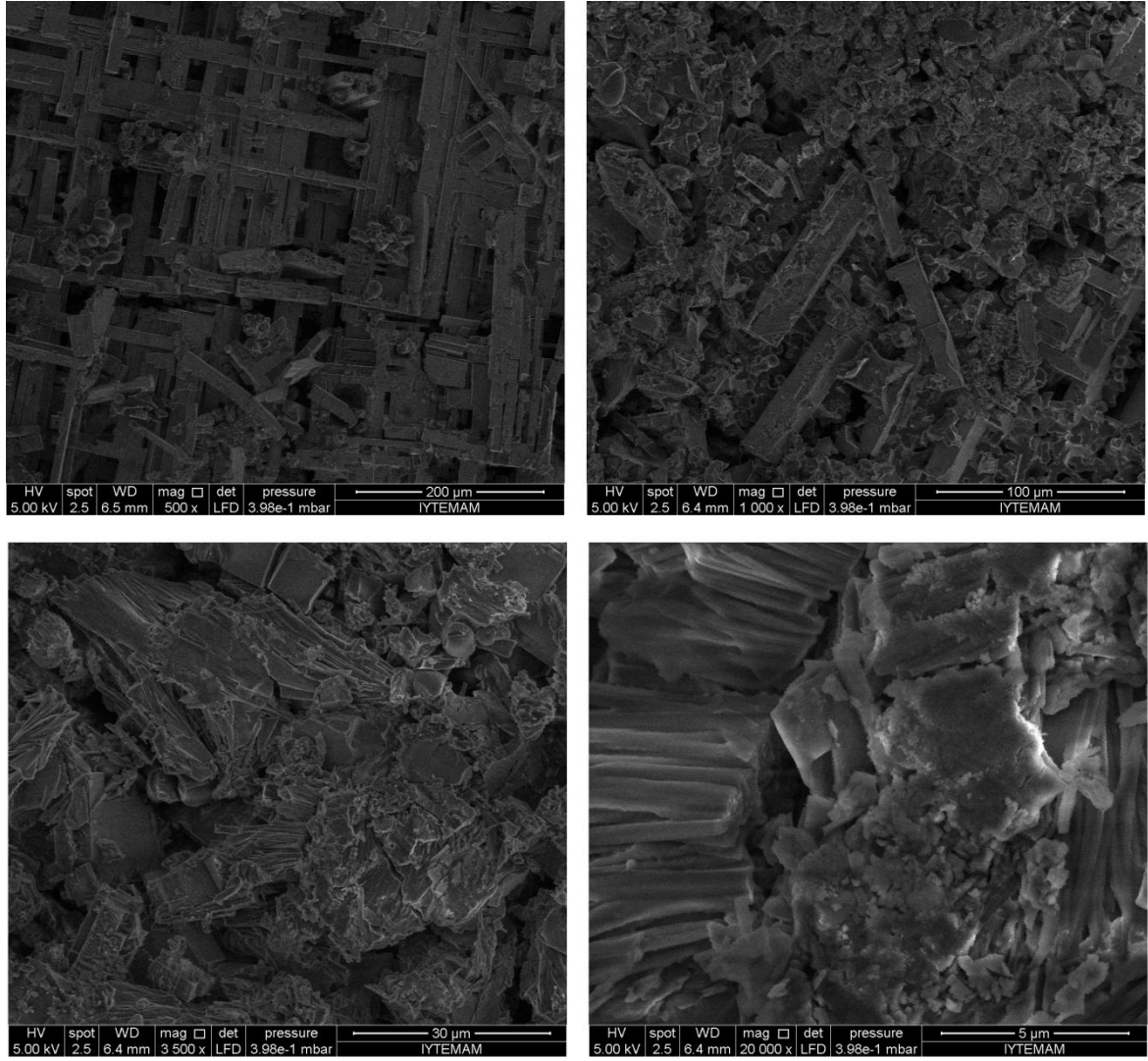




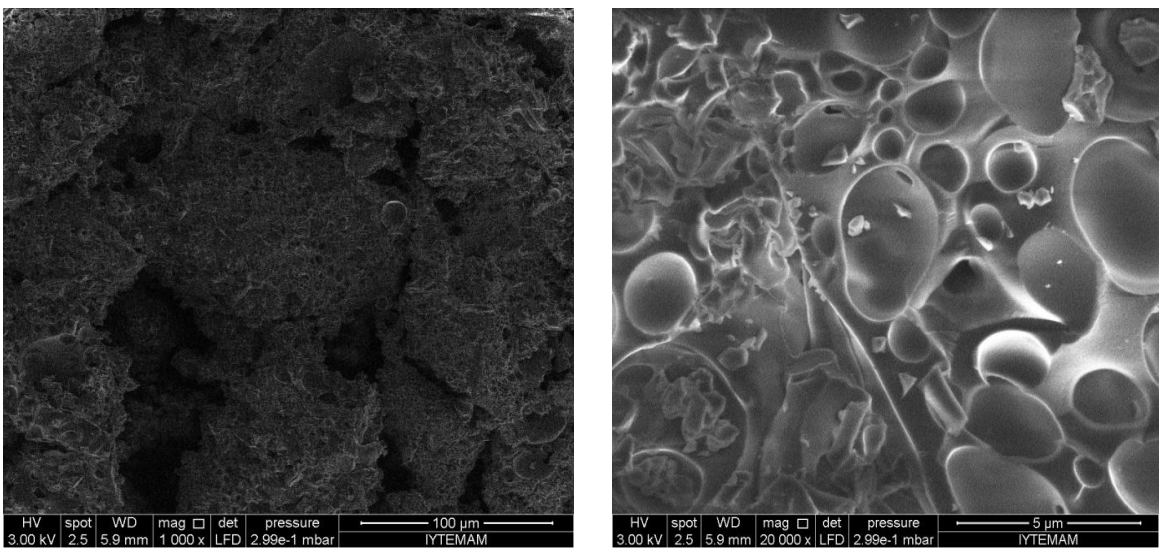
Şekil 107. Organik çözücüde sentezlenen P-4-HBAEBT'nin SEM görüntüleri.



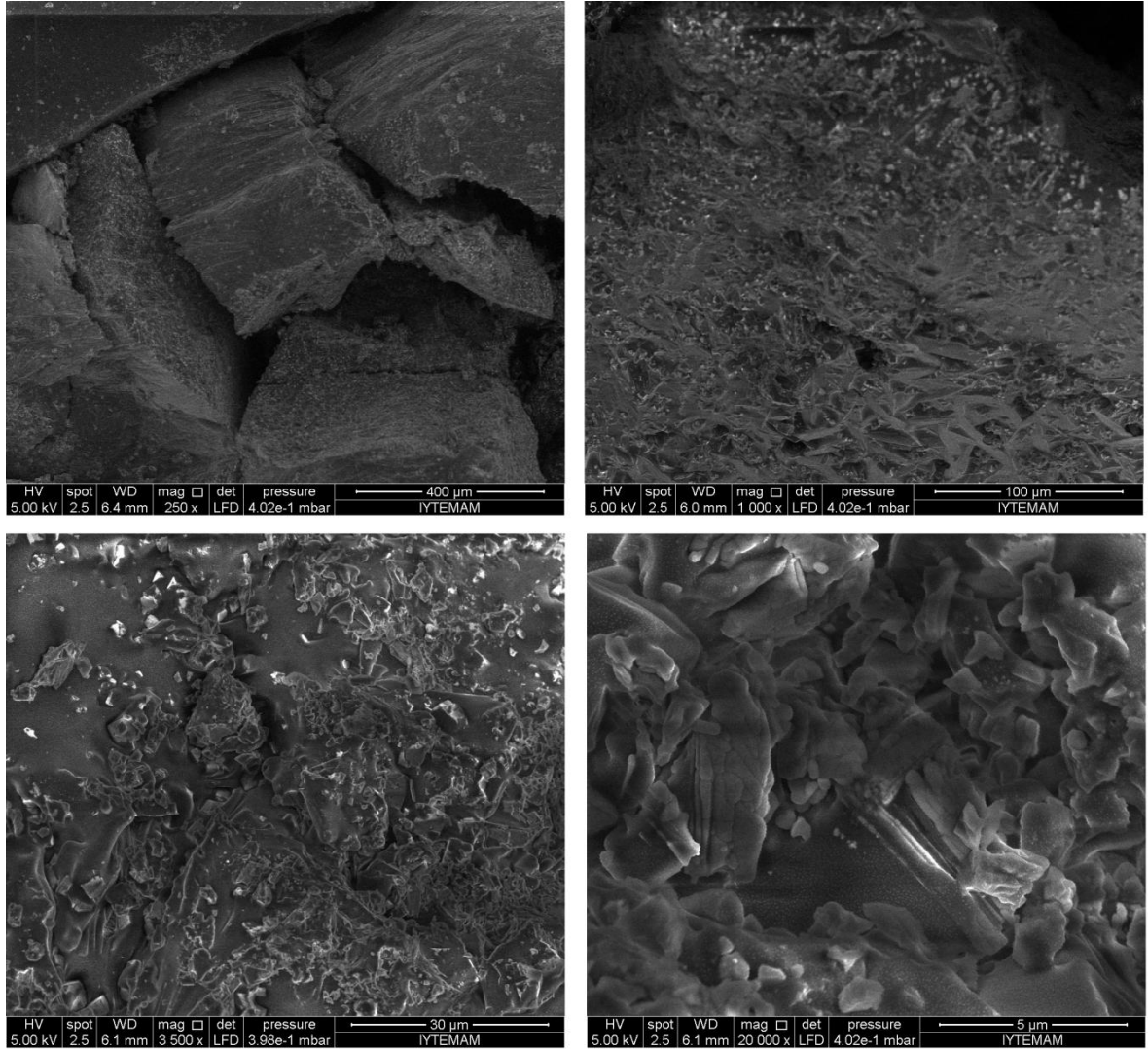
Şekil 108. Sulu bazik ortamda sentezlenen P-4-HBAEBT'nin SEM görüntüleri.



Şekil 109. Organik çözücüde sentezlenen P-3,4-HBAEBT'nin SEM görüntüleri.



Şekil 110. Sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAEBT'nin SEM görüntüleri.



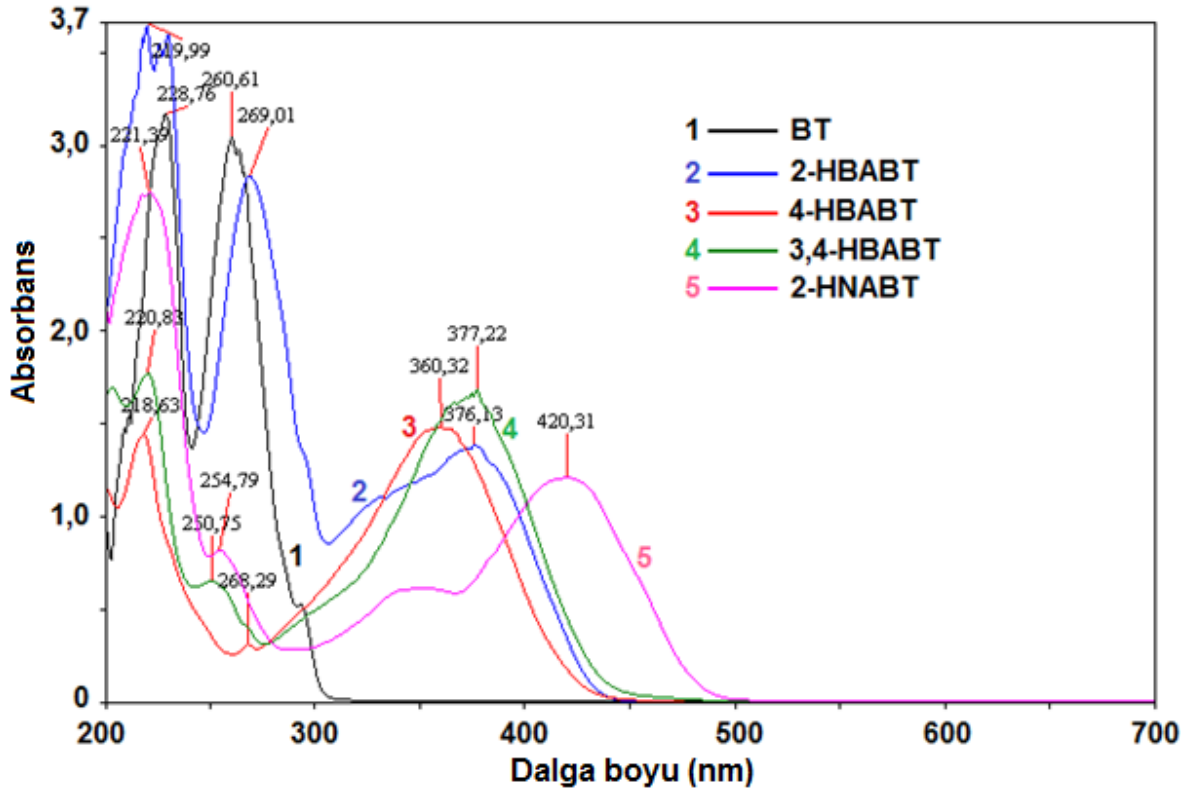
Şekil 111. Organik çözücünde sentezlenen P-2-HNAEBT'nin SEM görüntüleri.

#### 4.4.2. Optiksel Özellikler

##### 4.4.2.1. UV-vis Spektrumları

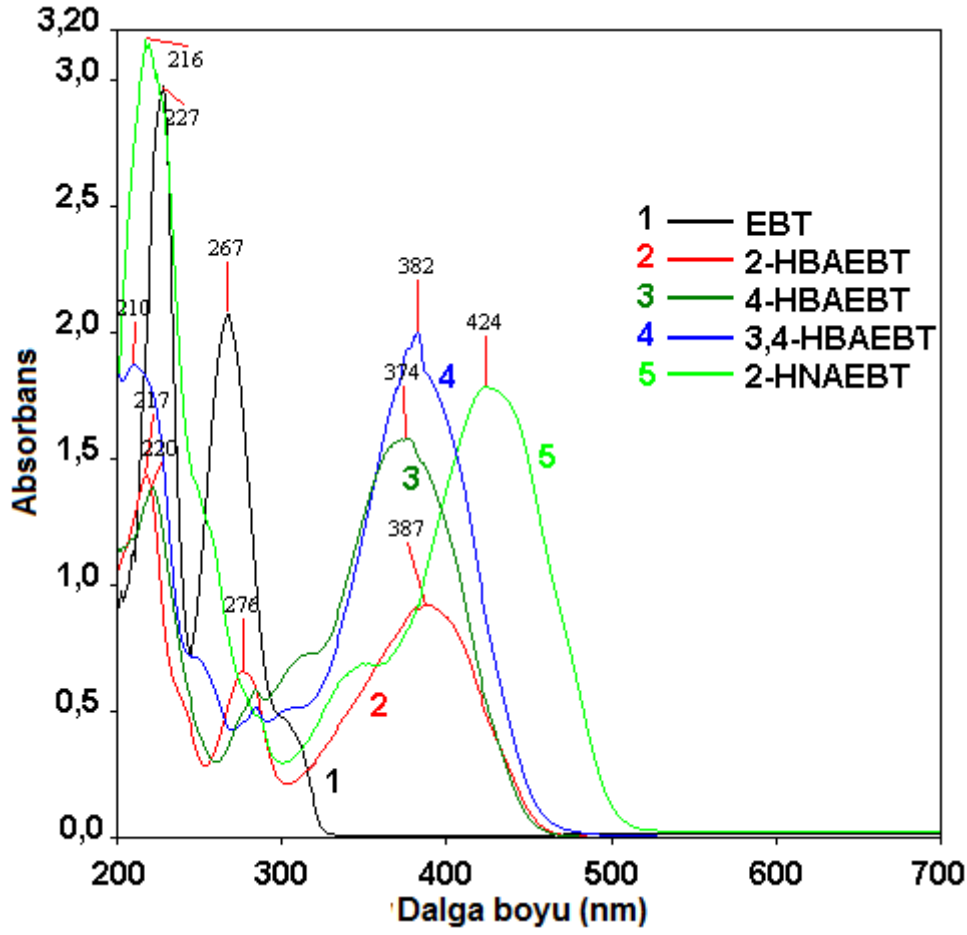
1. Grup Schiff bazlarına ait absorpsiyon spektrumları ile 2-aminobenzotiyazol'un UV-vis spektrumu Şekil 112'de gösterilmektedir. Şekilden görüleceği gibi tüm spektrumlarda 200-250 nm dalga boyu aralığında aromatik halkanın  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerine ait pikler görülmektedir. Schiff bazlarında imin bağının  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerine ait 360-420 nm arası pikler gözlenirken 2-aminobenzotiyazol'de bu pik görülmemektedir. Absorpsiyon spektrumlarında kırmızı bölgeye kayma aynı zamanda yüksek konjugasyon göstergesidir. Buna göre sentezlenen 1. Grup Schiff bazlarından 420 nm  $\lambda_{max}$  değerine sahip 2-HNABT en sağda absorpsiyon pikine sahiptir. Bu durum naftalen halkasındaki delokalize  $\pi$  elektronlarının fenil halkasındakilere oranla fazlalığına dayalı olan konjugasyon artışının bir göstergesidir. Öte yandan sadece farklı konumlarda -OH

süstitüenti bulunan fenol türevleri olan diğer Schiff bazlarının  $\lambda_{max}$  ve absorpsiyon sırt bölgeleri arasında ciddi farklar gözlenmemektedir.



Şekil 112. BT ve 1. grup Schiff bazlarına ait absorpsiyon spektrumları.

Yine 2. Grup Schiff bazları ile çıkış amin bileşiği olan 2-amino-6-etoksibenzotiyazol'e ait UV-vis spektrumları Şekil 113'te görülmektedir. Bu spektrumlar incelendiğinde, 1. Grup Schiff bazlarına benzer olarak yine aromatik halkaya ait 200-250 nm dalga boyu aralığında  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerine ait pikler gözlenirken, 380-425 nm dalga boyu aralığında imin grubuna ait  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişleri gözlenmektedir. 2. Grup Schiff bazları 1. Grup benzerleriyle kıyaslandığında, absorpsiyon sırt bölgesinin biraz daha kırmızı bölgeye yakın olduğu görülür. Bu durum etoksi grubunun halka içi delokalizasyonu az dahi olsa artırıp konjugasyonun artışına katkı sağladığını göstermektedir. Etoksi grubu kısmen elektron salıcı özellik gösterdiğinden böyle bir sonuç beklenen bir gelişmedir. Ayrıca yine 1. Grup Schiff bazlarında görüldüğü gibi, yapısında naftol grubu içeren 2-HNAEBT, fenolik yapıları diğer Schiff bazlarına kıyasla daha düşük enerjili bölgede (kırmızı bölge) pik vermektedir.

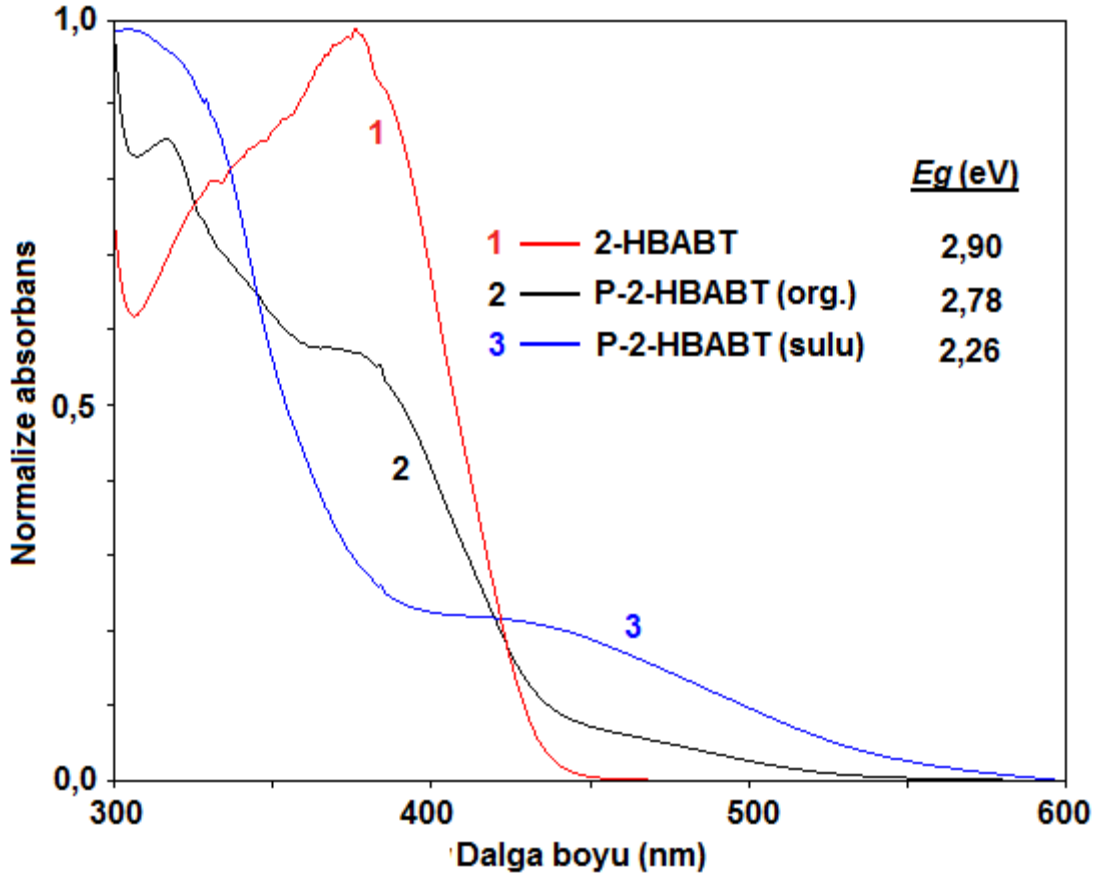


Şekil 113. EBT ve 2. grup Schiff bazlarına ait absorpsiyon spektrumları.

Şekil 114-121 arasında sentezlenen Schiff bazı polifenollerinin monomerleriyle karşılaştırılmış normalize absorpsiyon spektrumları verilmektedir. Normalizasyon işlemi maksimum dalga boyu ve absorpsiyon sırtının daha net görülmesi ve böylece optik band boşluğu sentezinde kullanılan  $\lambda_{\text{onset}}$  değerinin daha doğru olarak belirlenmesi amacıyla gerçekleştirildi. Normalizasyon işleminde maksimum absorbans 1,0 olarak ayarlandı.

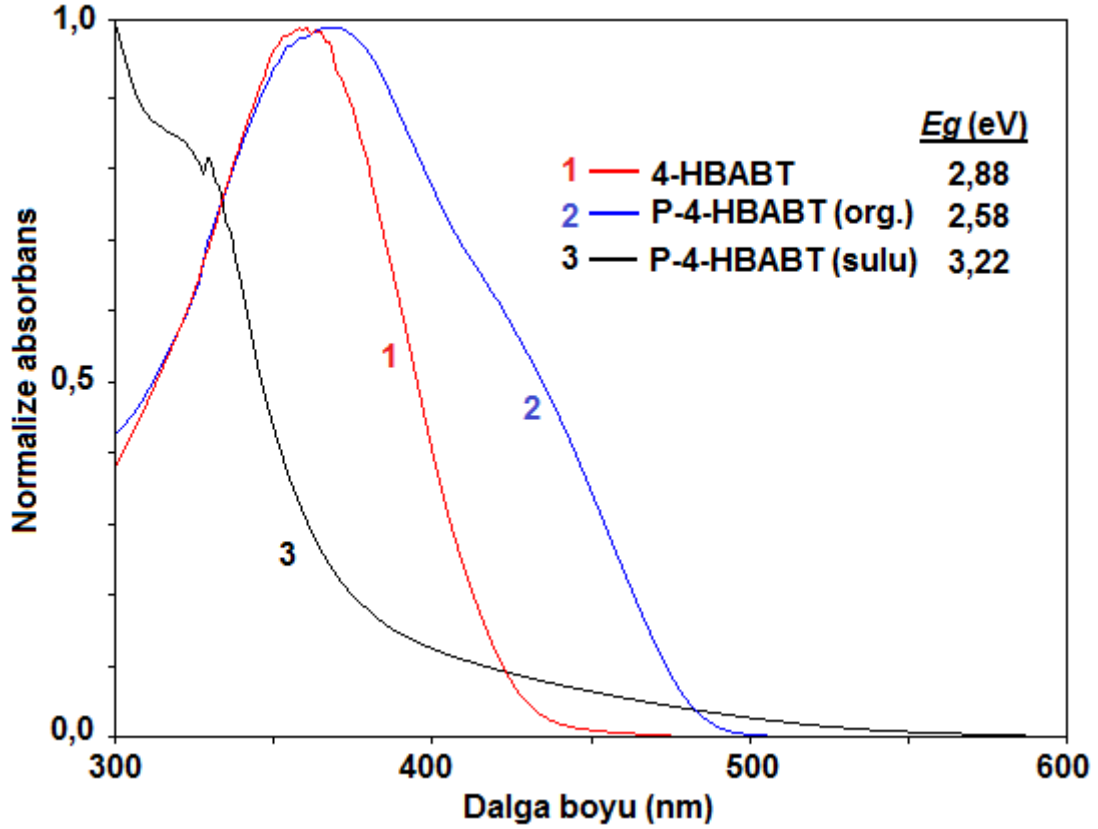
Ayrıca hesaplanan optik band boşluğu ( $E_g$ ) değerleri de spektrumların sağ üst köşesinde gösterilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde, P-2-HBAPT hariç genellikle organik çözücüde sentezlenen polifenol türlerinin sulu bazik ortamda sentezlenen türlerine kıyasla daha düşük band boşluğu değerine sahip oldukları görülür. Düşük band boşluğu aynı zamanda yüksek konjugasyon göstergesi olduğuna göre organik çözücülerde sentezlenen polifenollerin, özellikle naftol türevi içeren 2-HNABT ve 2-HNAEBT'nin, sulu bazik ortamda sentezlenen türlerine kıyasla daha yüksek konjugasyona sahip olduğu söylenebilir. Bu sonuç aynı zamanda FT-IR spektrumlarının yorumunda üzerinde durulan C-C/C-O-C bağlanma oranı hakkındaki bulguları desteklemektedir. Bilindiği gibi C-C bağlanmasıyla birbirine bağlanan fenil halkaları yüksek konjugasyona neden olurken C-O-

C bağlanmasıyla oluşan eter bağının etkisiyle konjugasyon düşebilmektedir. Çünkü eter bağında oksijen atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri delokalize elektronların halkalar arası serbest dolaşımını kısmen engellemekte, bu da konjugasyonu zayıflatmaktadır.



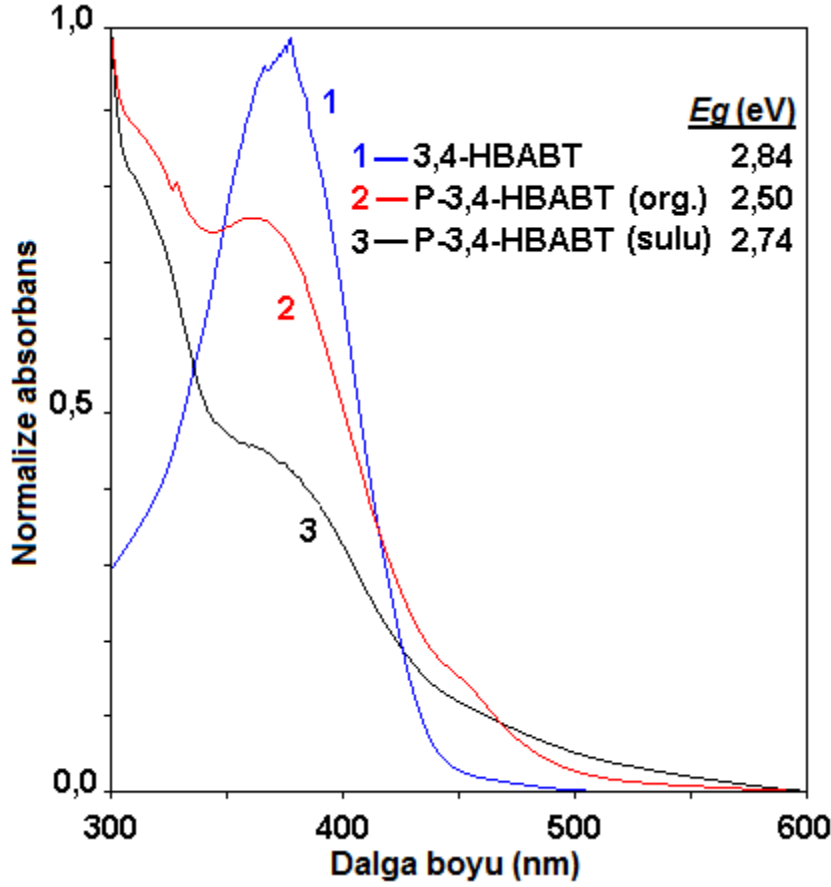
Şekil 114. 2-HBABT ve polimerlerine ait normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları ve optik band boşlukları.

Şekil 114'te 2-HBABT ve polimerlerine ait normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları ve hesaplanan band boşluğu değerleri görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi her iki metotla elde edilen polimer de daha monomere nispeten daha düşük band boşluğuna sahiptir. Ancak diğer polimer örneklerinin aksine olarak burada sulu ortamda sentezlenen polifenol türünün band boşluğu daha düşük, konjugasyonu daha yüksektir.



Şekil 115. 4-HBABT ve polimerlerine ait normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları ve optik band boşlukları.

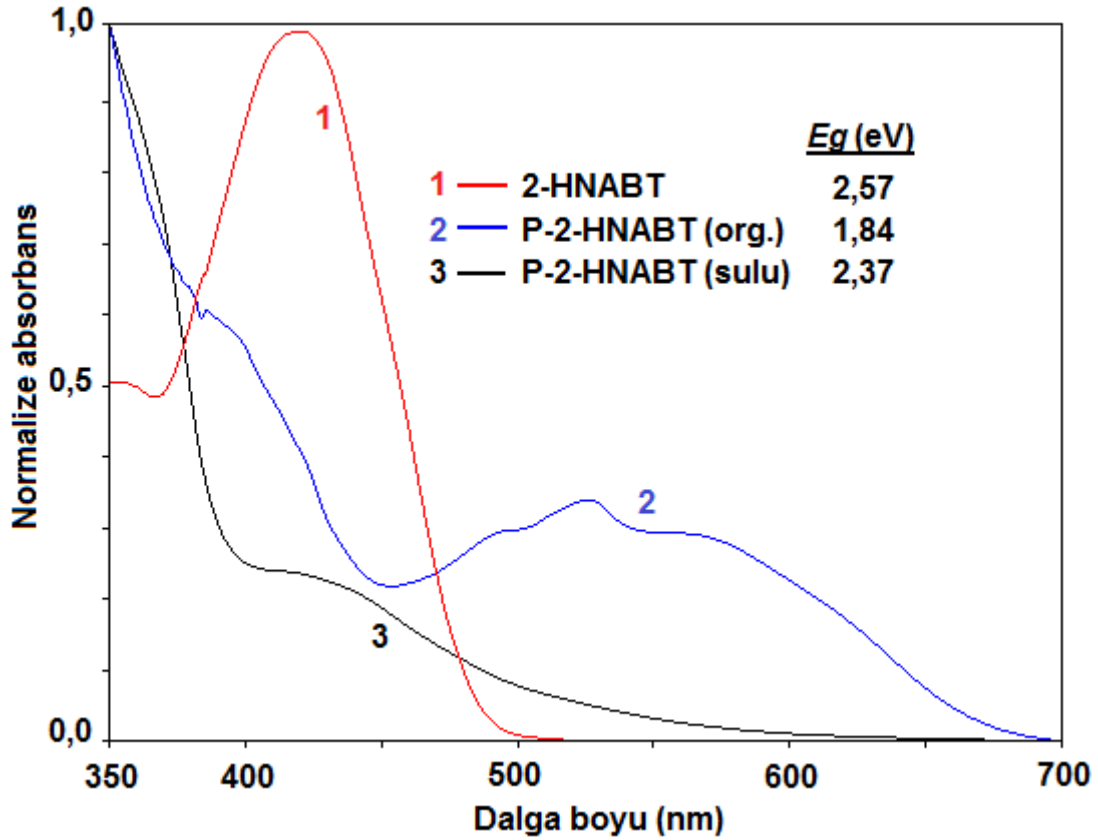
Şekil 115'te 4-HBABT ve polimerlerine ait spektrumlar ve band boşlukları verilmektedir. Sonuçlar incelendiğinde organik çözücü içinde sentezlenen polimerde band boşluğunun düştüğü, ancak sulu bazik ortamda elde edilen polifenol türünde arttığı gözlenmektedir. Sulu ortamda sentezlenen P-4-HBABT'de imine ait  $n \rightarrow \pi^*$  geçişinin büyük ölçüde düştüğü görülür.



Şekil 116. 3,4-HBABT ve polimerlerine ait normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları ve optik band boşlukları.

Şekil 116'da verilen 3,4-HBABT ve organik ortam polimerine ait spektrumlar ve band boşlukları incelendiğinde yine konjugasyona dayalı kırmızı bölgeye doğru kayma gözlenir. Ayrıca elde edilen polimerin aynı şartlarda sentezlenen P-2-HBABT ve P-4-HBABT'ye göre nispeten daha düşük band boşluğuna sahip olduğu görülmektedir.

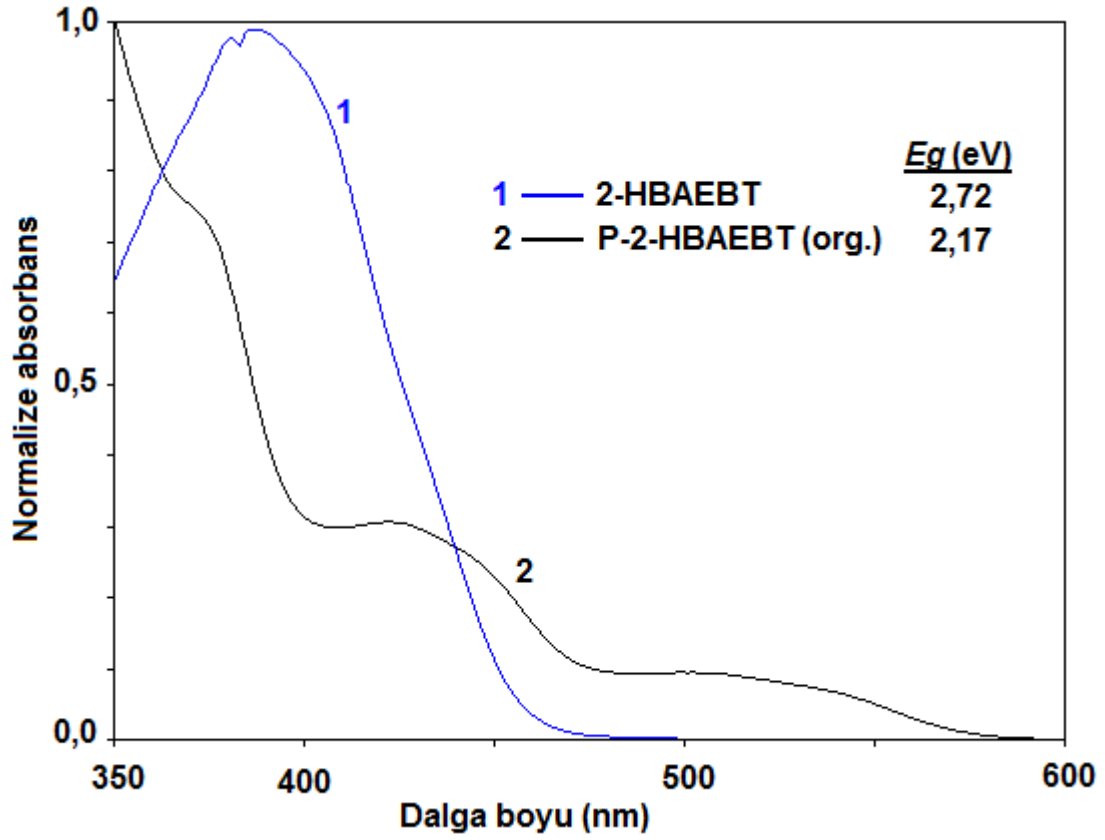




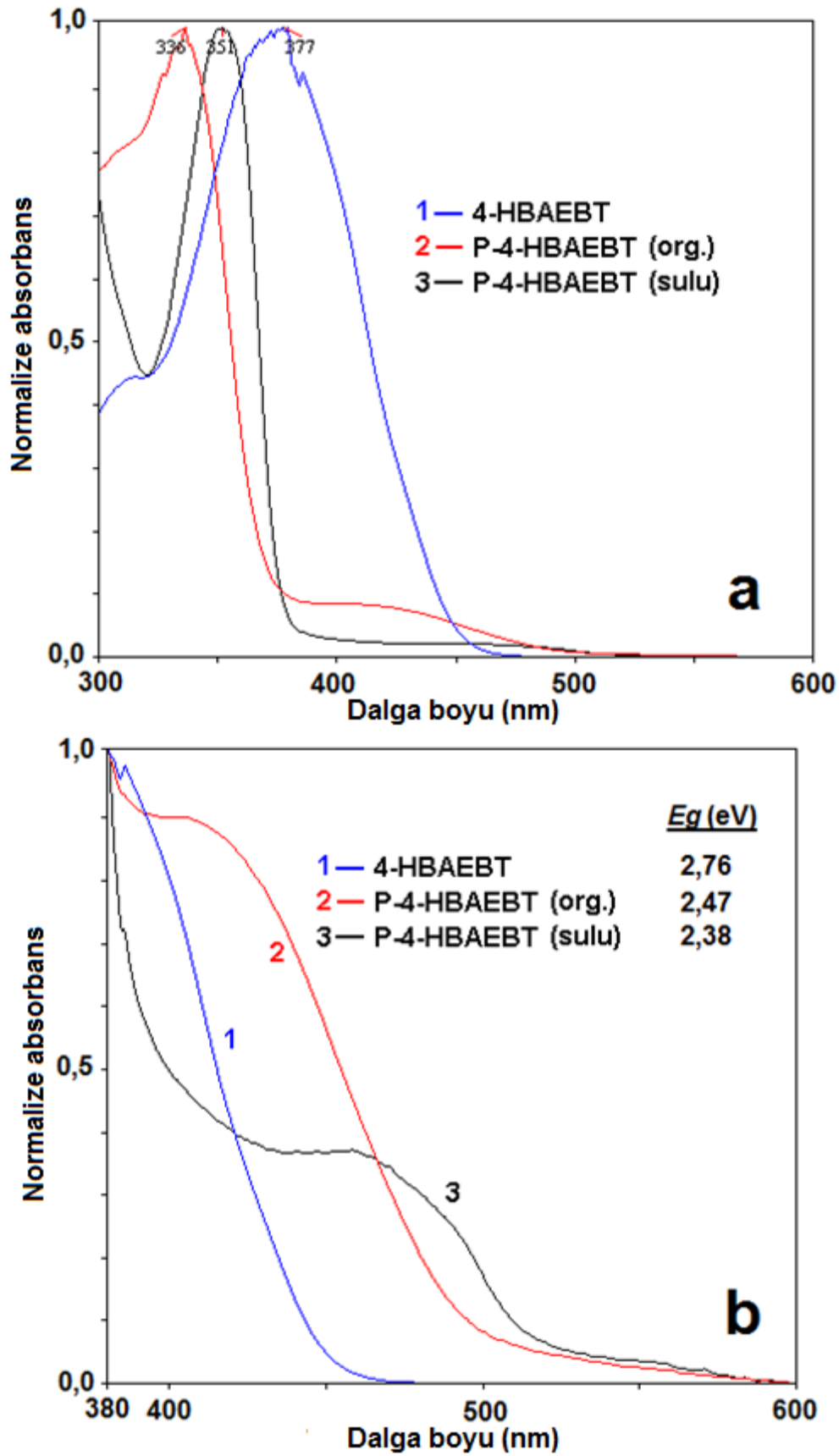
Şekil 117. 2-HNABT ve polimerlerine ait normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları ve optik band boşlukları.

2-HNABT ve polimerlerine ait Şekil 117'deki spektrumlar incelendiğinde organik ortamda sentezlenen polifenol türünde kırmızı bölgeye doğru yüksek oranda kayma gözlenir. Sulu ortamda sentezlenen P-2-HNABT türünde de monomere nispeten bir kayma görülse de organik ortamda sentezlenen tür kadar konjugasyona sahip olmadığı açıkça görülür.

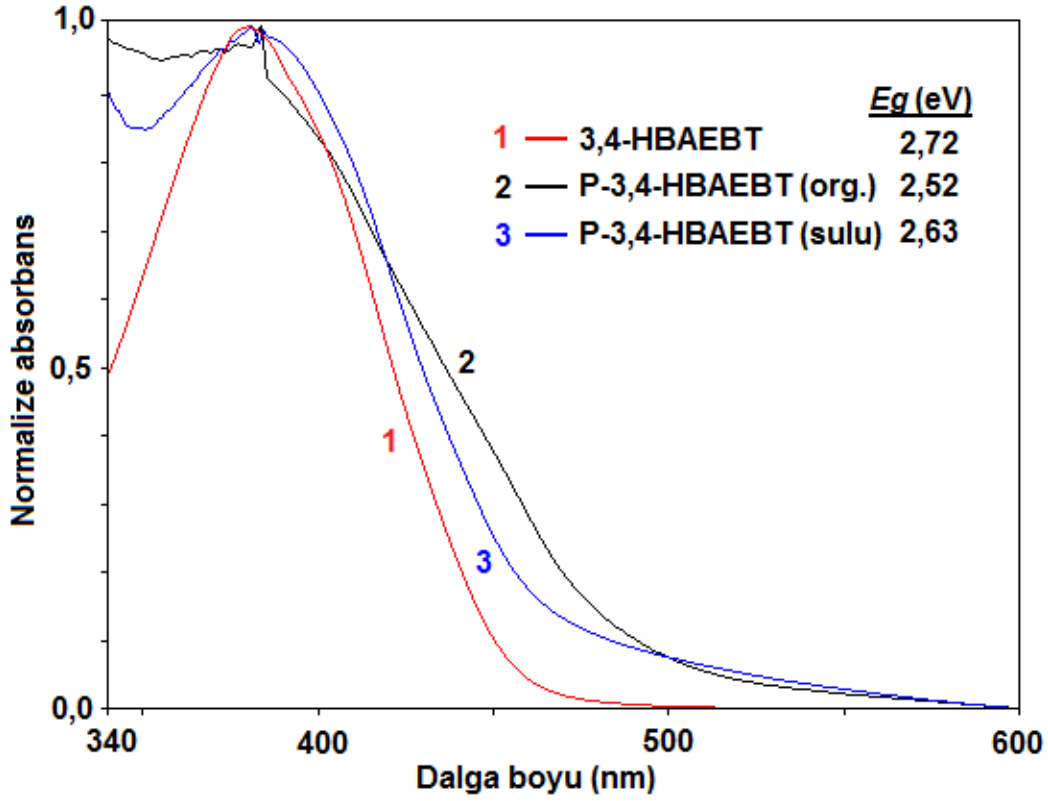
Şekil 118-121 arasında yer alan 2. Grup Schiff bazı polimerleri spektrumlarında da 1. gruptakilere benzer sonuçlar elde edildi. Polifenollerin polikonjuge yapıları nedeniyle düşük band boşluğuna sahip oldukları görülmektedir. Ancak, 1. Grup Schiff bazı polimerleri benzerleriyle karşılaştırıldıklarında P-3,4-HBAEBT ve P-2-HNAEBT'nin daha yüksek band boşluğu değerlerine sahip olduğu, P-2-HBAEBT'nin ise P-2-HBAPT'den daha düşük band boşluğuna sahip olduğu görülmektedir. 2. Grup Schiff bazlarının hepsinde 1. Gruptakilere nispeten daha yüksek konjugasyon olduğu düşünüldüğünde P-3,4-HBAEBT ve P-2-HNAEBT için elde edilen sonuç daha düşük ortalama mol kütlesi veya daha düşük C-C bağlanma oranıyla izah edilebilir.



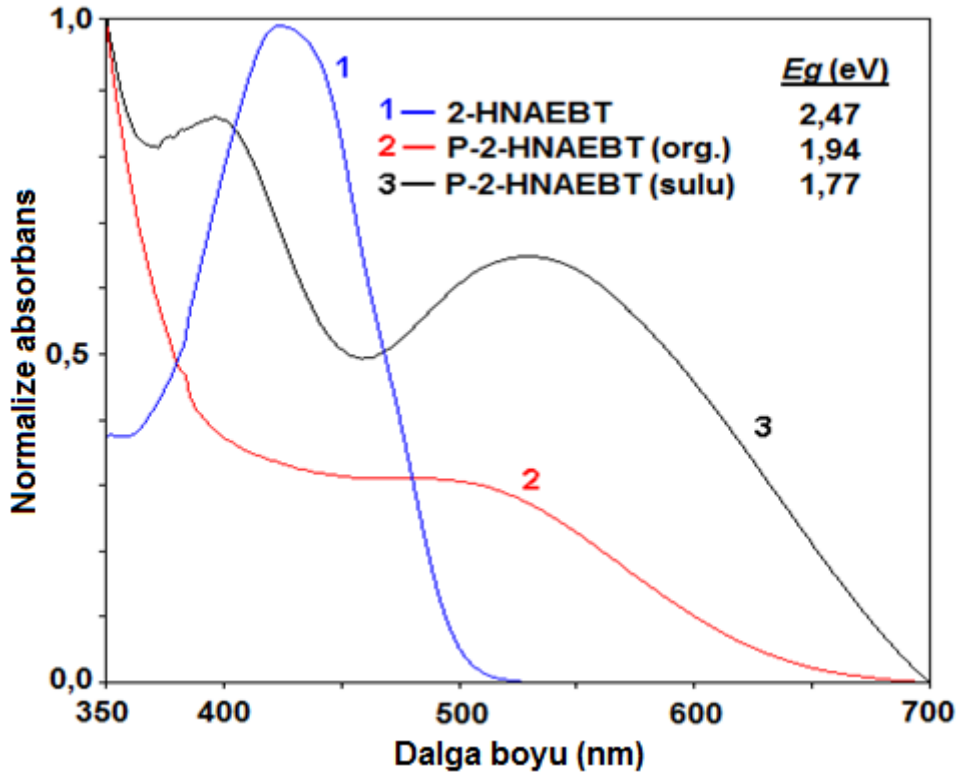
Şekil 118. 2-HBAEBT ve polimerine ait normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları ve optik band boşlukları.



Şekil 119. 4-HBAEBT ve polimerlerine ait absorpsiyon spektrumları ve optik band boşlukları.



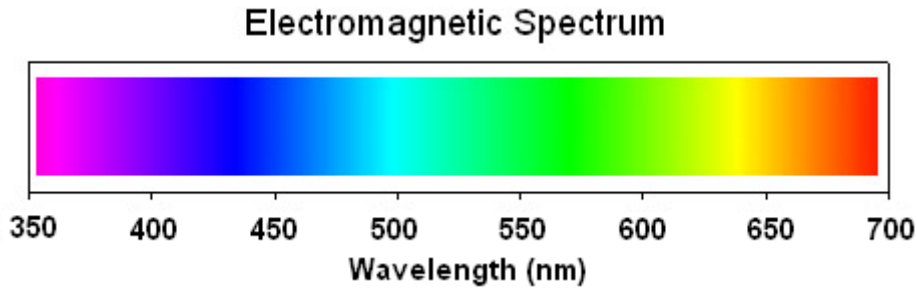
Şekil 120. 3,4-HBAEBT ve polimerlerine ait normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları ve optik band boşlukları.



Şekil 121. 2-HNAEBT ve polimerlerine ait normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları ve optik band boşlukları.

#### 4.4.2.2. Floresans Ölçümleri

Konjuge yapılı maddeler değişik şiddetlerde floresans özellik göstererek farklı dalga boylarında ışık yayarlar. Bir maddenin yaydığı ışığın dalga boyu elektromanyetik spektrumun görünür bölgesine düşmesi durumunda maddenin gözle görünür renkli ışımaya yaptığı görülür. Elektromanyetik spektrumda ışığın dalga boyuna bağlı renk değişimleri aşağıda gösterilmektedir. Ancak genellikle maddeler dar dalga boyu aralığında keskin ışımaya pikleri vermeyip geniş pikler vermektedirler. Elde edilen ışımaya pikinin genişliğini ifade etmek için yarı pik genişliği (FWHM) değeri kullanılmakta ve bu değeri küçültmek için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Fotoluminesans spektrumundaki FWHM değeri kullanılan çözücüye bağlı olarak değişmektedir. Floresans spektrumunda elde edilen pikin dalga boyuna bağlı olarak maddenin ne renk ışımaya yaptığı söylenebilmektedir. Görünür bölgenin tamamında ışımaya yapan maddeler görünür renklerin karışımı olan beyaz renkli ışığı yansıtırlar. Floresans özellik gösteren maddeler özellikle ışık saçan diyotların (LED) yapımında kullanılırlar. LED’lerde kullanılan maddenin organik veya polimerik olması durumunda OLED ve PLED şeklinde isimlendirilirler.

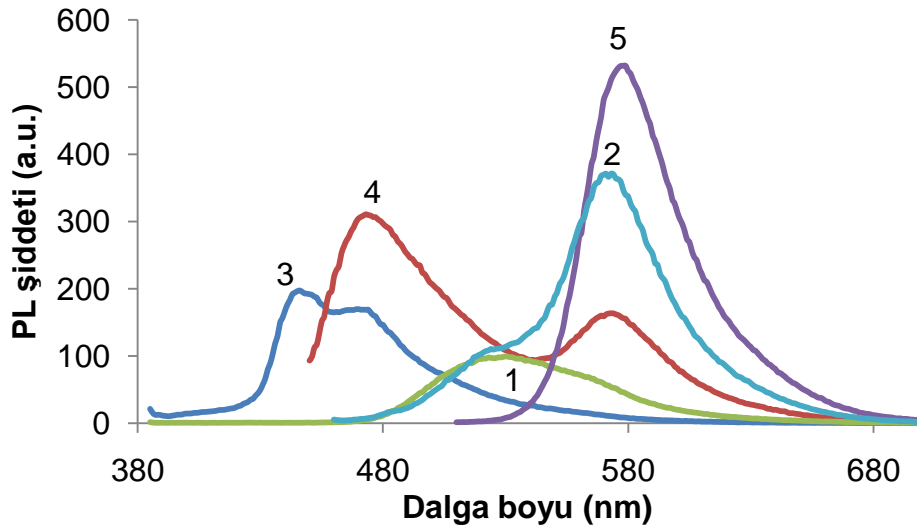


**Şekil 122.** Elektromanyetik spektrum.

Sentezlenen Schiff Bazı ve polimerlerinin floresans ölçümleri DMF ve kloroform içerisinde gerçekleştirildi. Yapılan tüm analizlerde ışımaya ve uyarım slit aralığı 5 nm olarak ayarlandı. Yapılan floresans analizlerine göre sentezlenen Schiff bazı ve polimerlerinden çeşitli dalga boylarında mavi, yeşil, sarı ve beyaz renk ışık yayan maddeler elde edildiği gözlemlendi.

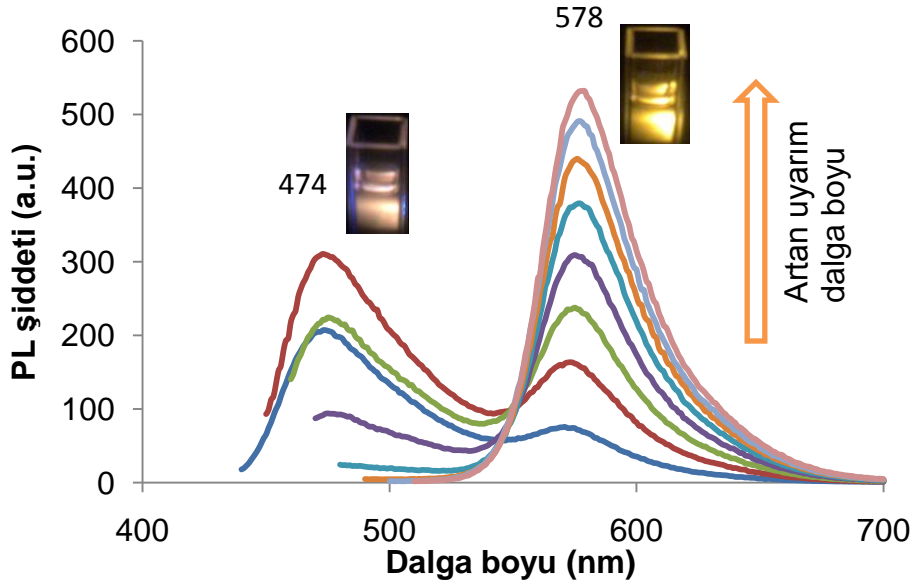
2-HBAPT ve organik çözücüde sentezlenmiş P-2-HBAPT'nin DMF ve kloroformda çözülerek alınan floresans spektrumları Şekil 123'te verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde kloroform içinde 2-HBAPT 530 nm'de pik verirken P-2-HBAPT 448 nm'de pik göstermektedir. DMF içinde yapılan analizlerden elde edilen spektrumlara göre 2-HBAPT 572 nm'de pik vermektedir. Polimerin DMF içindeki spektrumu ise uygulanan uyarım dalga boyuna göre değişiklik göstermektedir: 440 nm'lik uyarım dalga boyu

uygulandığında 475 ve 574 nm’de iki pik olacak şekilde yayvan ve hemen hemen tüm görünür bölgede ışımaya yapan bir spektrum gözlenirken, 500 nm’lik uyarım dalga boyu uygulandığında 578 nm’de tekli bir pik gözlenmekte ve bu pik sarı renkli ışımaya işaret etmektedir. 440 nm’lik uyarım ile elde edilen ve yaklaşık tüm görünür bölgeyi kapsayan ışımaya beyaz renkli ışımaya işaret etmektedir. Buna göre organik çözücü içerisinde sentezlenen P-2-HBAPT’nin DMF çözeltisi farklı dalga boylarıyla uyarılarak beyaz ve sarı renkli ışımaya elde edilebilmektedir. Bu özellik, elde edilen bu polimeri benzerlerinden ayıracak önemli bir özellik olarak göze çarpmaktadır.



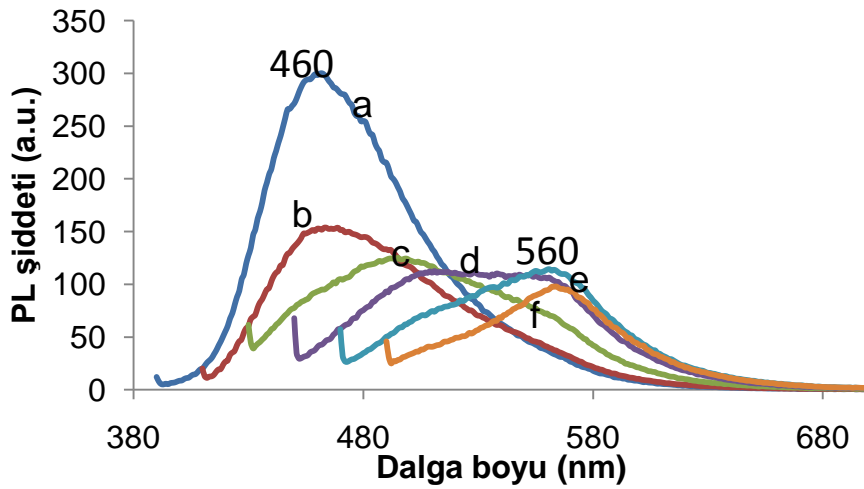
**Şekil 123.** 2-HBAPT’nin  $\text{CHCl}_3$  (1) ve DMF (2) içerisindeki PL spektrumları ile organik ortamda sentezlenmiş P-2-HBAPT’nin  $\text{CHCl}_3$  (3) ve DMF (4 ve 5, sırayla 440 ve 500 nm uyarım dalga boyu ile) içerisindeki PL spektrumları.

P-2-HBAPT’nin DMF içerisindeki çözeltisinin değişik dalga boylarıyla uyarılmasına bağlı değişen floresans spektrumları ve 440 nm ile 500 nm uyarım dalga boyu ile uyarılma sonucu yaydığı ışıklar Şekil 124’te görülmektedir. Şekilden görüldüğü gibi uyarım dalga boyu 420 nm’den 440 nm’ye doğru yükselirken her iki pik şiddetinde de artış olduğu, yani beyaz ışık için daha yüksek kuantum verimi elde edildiği görülmektedir. Ancak uyarım dalga boyu 440 nm’den yukarı çekildikçe 474 nm’lik pik şiddetinde giderek azalma meydana gelirken, 578 nm’de şiddet artışı gözlenmeye devam etmektedir. Dolayısıyla uyarım dalga boyu 450 nm ve yukarısında alındığında sarı renkli ışık yayıldığı görülmektedir. Sonuç olarak P-2-HBAPT’nin DMF çözeltisinde hem beyaz hem de sarı renkli ışımaya elde edilebilmektedir. Schiff bazı monomerinden ise sadece sarı renk elde edilmektedir.



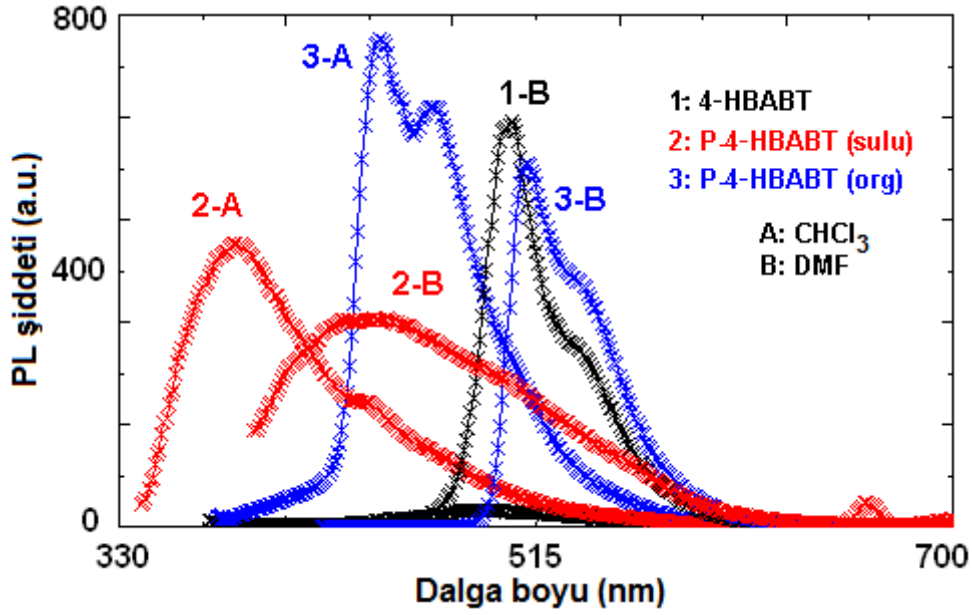
**Şekil 124.** P-2-HBAPT'nin DMF içerisinde farklı uyarım dalga boylarına bağlı PL spektrumları:  $\lambda_{EX}$ : 420, 425, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490 ve 500 nm.

P-2-HBAPT'nin metanol içerisindeki çözeltisinin de farklı uyarım dalga boylarıyla benzer şekilde ışımaya spektrumunda kayma meydana gelmektedir. Şekil 125'te metanol içerisinde değişik uyarım dalga boylarına bağlı ışımaya spektrumları görülmektedir. Uyarım dalga boyu 380 nm olarak ayarlandığında 460 nm'de ışımaya piki elde edilirken, uyarım dalga boyu 480 nm olduğunda ışımaya piki 560 nm'ye kaymaktadır. Yani uygulanan dalga boyuna bağlı olarak maviden yeşile kayan floresans renkleri görülmektedir.



**Şekil 125.** P-2-HBAPT'nin metanol içerisinde farklı uyarım dalga boylarına bağlı PL spektrumları:  $\lambda_{EX}$ : (a) 380, (b) 400, (c) 420, (d) 440, (e) 460 ve (f) 480 nm.

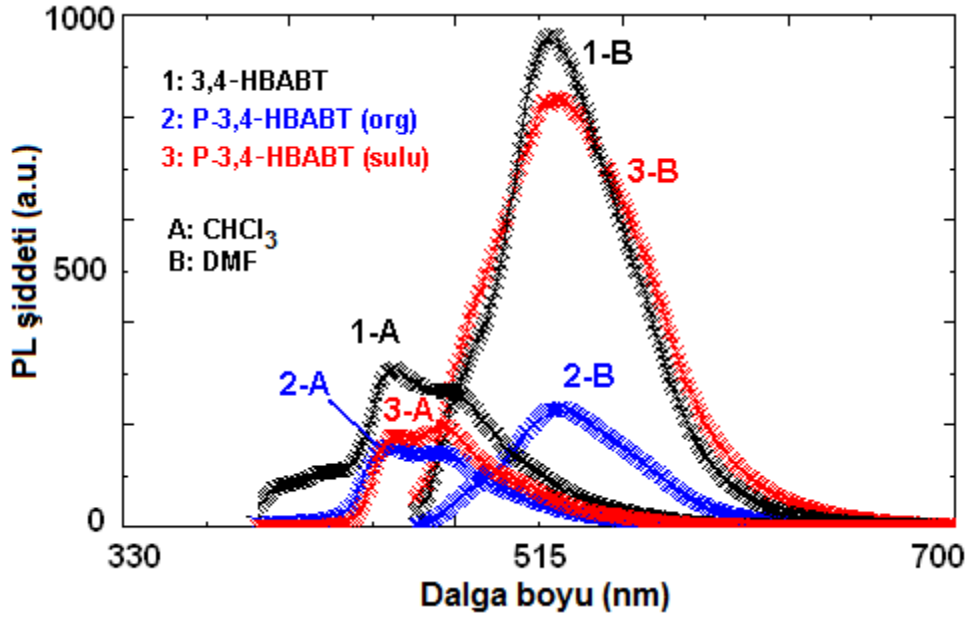
4-HBAPT ile organik ve sulu ortamlarda sentezlenen polimerlerine (P-4-HBAPT) ait ışımaya spektrumları Şekil 126'da verilmektedir. Sulu asidik ortamda sentezlenen P-4-HBAPT ile organik çözücünde sentezlenen P-4-HBAPT'nin  $\text{CHCl}_3$  içindeki floresans pik değerleri sırayla 383 ve 445 nm olarak belirlenmektedir. 4-HBAPT'nin  $\text{CHCl}_3$  içindeki çözeltisi belirgin bir floresans özellik göstermemektedir. DMF içerisinde ise 4-HBAPT ile sulu ortamda sentezlenen P-4-HBAPT (2) ve organik çözücünde sentezlenen P-4-HBAPT (3)'e ait ışımaya pikleri sırayla 509, 445 ve 512 nm'de görülmektedir.



**Şekil 126.** 4-HBAPT, organik ortamda sentezlenmiş P-4-HBAPT ve sulu ortamda sentezlenmiş P-4-HBAPT'nin  $\text{CHCl}_3$  ve DMF içerisindeki PL spektrumları.

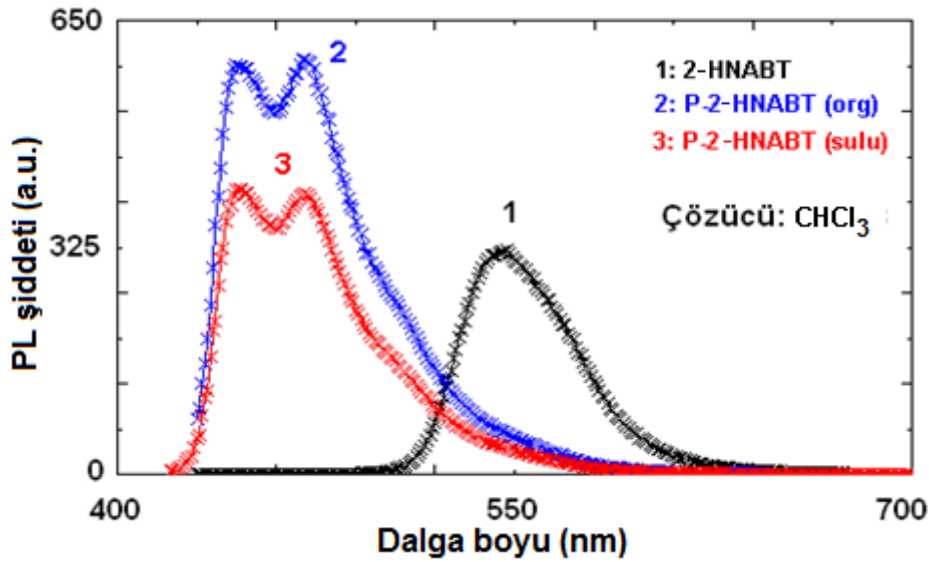
3,4-HBAPT ile organik ve sulu ortamlarda sentezlenen polimerlerine (P-3,4-HBAPT) ait ışımaya spektrumları Şekil 127'de verilmektedir. 3,4-HBAPT, organik çözücünde sentezlenen P-3,4-HBAPT (2) ve sulu ortamda sentezlenen P-3,4-HBAPT'nin (3)  $\text{CHCl}_3$  içindeki ışımaya maksimumları sırayla 452, 448 ve 473 nm iken DMF içindeki PL maksimum değerleri 520, 525 ve 523 nm olarak belirlenmektedir. Elde edilen sonuçlar 3,4-HBAPT Schiff bazı ve polimerlerine ait floresans özellikleri arasında belirgin bir farkın olmadığını, kloroform içinde mavi, DMF içinde ise turkuaz renkli ışık yaydıklarını göstermektedir.





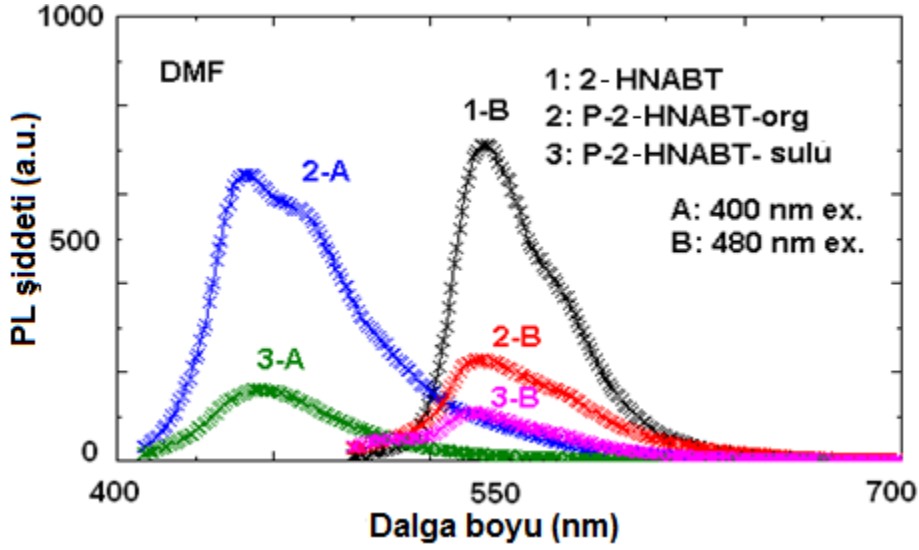
Şekil 127. 3,4-HBABT, organik ortamda sentezlenmiş P-3,4-HBABT ve sulu ortamda sentezlenmiş P-3,4-HBABT'nin  $\text{CHCl}_3$  ve DMF içerisindeki PL spektrumları.

2-HNABT ile organik ve sulu ortamlarda sentezlenen polimerlerinin (P-2-HNABT) kloroform çözeltilerine ait floresans spektrumları Şekil 128'de verilmektedir. Spektrumlardan elde edilen ışımaya maksimum değeri 2-HNABT monomeri için 544 nm iken polimerleri için 470 nm olarak ölçüldü. Elde edilen sonuçlar 2-HNABT Schiff bazının  $\text{CHCl}_3$  çözeltisinin yeşil renkli, polimerinin ise mavi renkli ışımaya yaptığını göstermektedir.



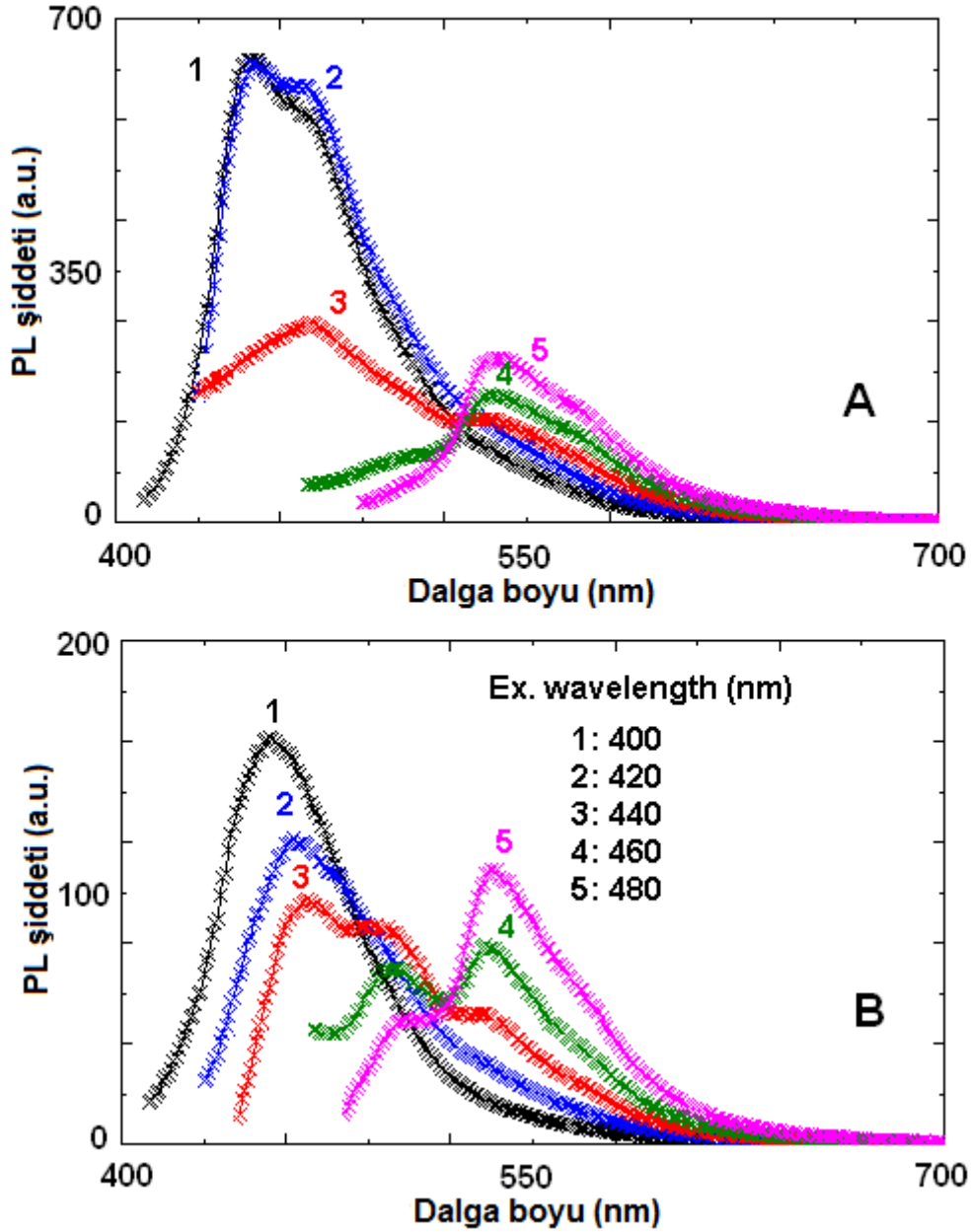
Şekil 128. 2-HNABT ile organik ve sulu ortamda sentezlenmiş P-2-HNABT'nin  $\text{CHCl}_3$  içerisindeki PL spektrumları.

2-HNABT ile polimerlerinin (P-2-HNABT) DMF çözeltilerine ait floresans spektrumları ise Şekil 129'da verilmektedir. Spektrumlardan görüldüğü gibi polimerlerin farklı dalga boylarında uyarılmasına bağlı elde edilen ışımaya spektrumları farklılık göstermektedir. 400 nm uyarım dalga boyuyla alınan spektrumlarda organik ve sulu ortamda sentezlenen P-2-HNABT sırayla 450 ve 455 nm'de pik veririrken 480 nm'lik uyarım dalga boyuyla uyarıldığında 540 nm'de pik vermektelerdir. Floresans rengi de maviden yeşile kaymaktadır.



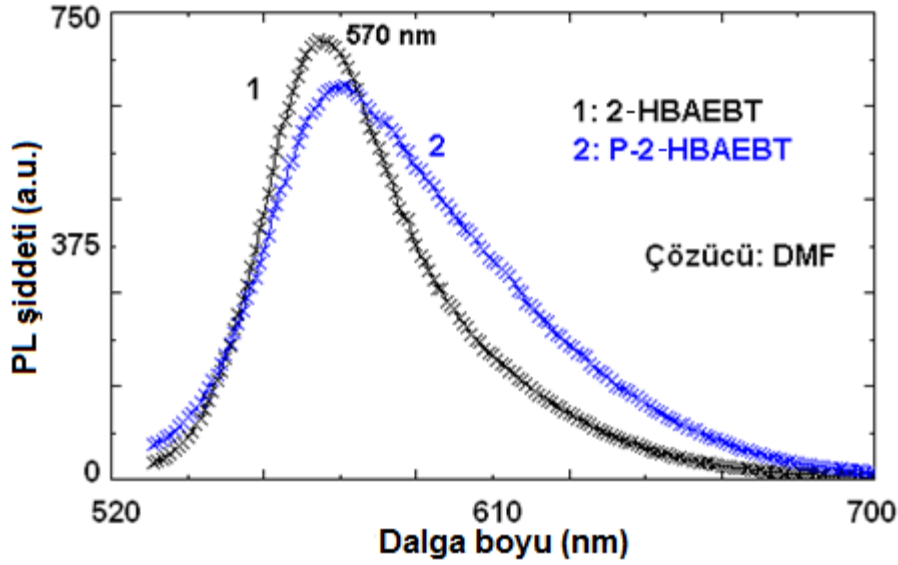
**Şekil 129.** 2-HNABT ile organik ve sulu ortamda sentezlenmiş P-2-HNABT'nin DMF içerisindeki PL spektrumları.

Organik ortamda sentezlenmiş P-2-HNABT ile sulu ortamda sentezlenmiş P-2-HNABT'nin DMF içinde farklı uyarım dalga boylarıyla alınmış PL spektrumları sırayla Şekil 130-A ve B'de verilmektedir. Spektrumlardan görüldüğü gibi uyarım dalga boyu 400 nm'den 480 nm'ye doğru artırıldıkça 450-460 nm'deki pik şiddeti azalır ve 535-540 nm'de yeni bir pik oluşmaktadır. Işıma pikindeki bu kayma floresans renginin de maviden sarıya doğru değişmesine neden olmaktadır.



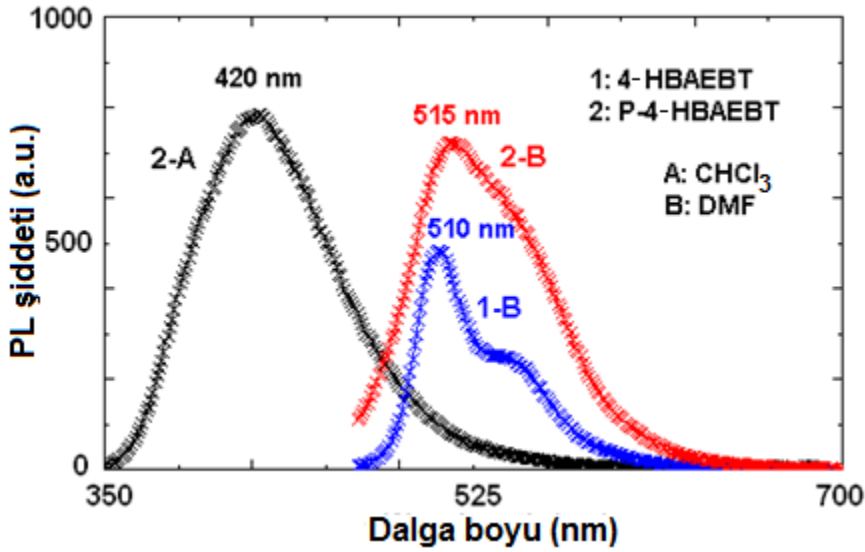
Şekil 130. Organik ortamda sentezlenmiş P-2-HNABT (A) ile sulu ortamda sentezlenmiş P-2-HNABT'nin (B) DMF içerisinde farklı uyarım dalga boylarına bağlı PL spektrumları.

2-HBAEBT ile organik çözücü içerisinde sentezlenen polimerine ait (P-2-HBAEBT) Şekil 131'deki floresans spektrumları incelendiğinde monomer ve polimerin floresans özelliklerinin benzer olduğu ve sarı renkli ışımaya yaptıkları görülmektedir. Işıma pik değeri 570 nm olarak belirlenmiştir.



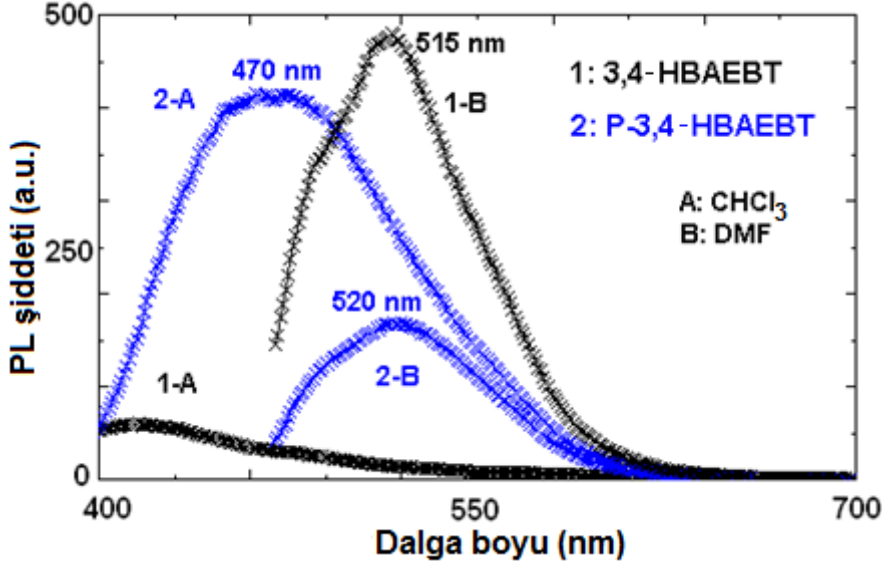
Şekil 131. 2-HBAEBT ile organik ortamda sentezlenmiş P-2-HBAEBT'nin DMF içerisindeki PL spektrumları ( $\lambda_{Ex}$ : 520 nm).

4-HBAEBT ile organik ortamda sentezlenen polimerinin (P-4-HBAEBT) floresans spektrumları  $CHCl_3$  ve DMF içerisinde alındı. 4-HBAEBT Schiff bazı  $CHCl_3$  içerisinde belirgin bir floresansa sahip değilken polimerin  $CHCl_3$  içerisindeki PL maksimumu 420 nm olarak belirlendi. DMF içerisinde monomer ve polimere ait pik değerleri ise sırayla 510 nm ve 515 nm olarak belirlenmiştir (Şekil 132). Elde edilen sonuçlara göre monomer ve polimerin DMF çözeltisi yeşil renkli ışığa yaparken, polimerin kloroform çözeltisi mavi renkli ışığa yapmaktadır.



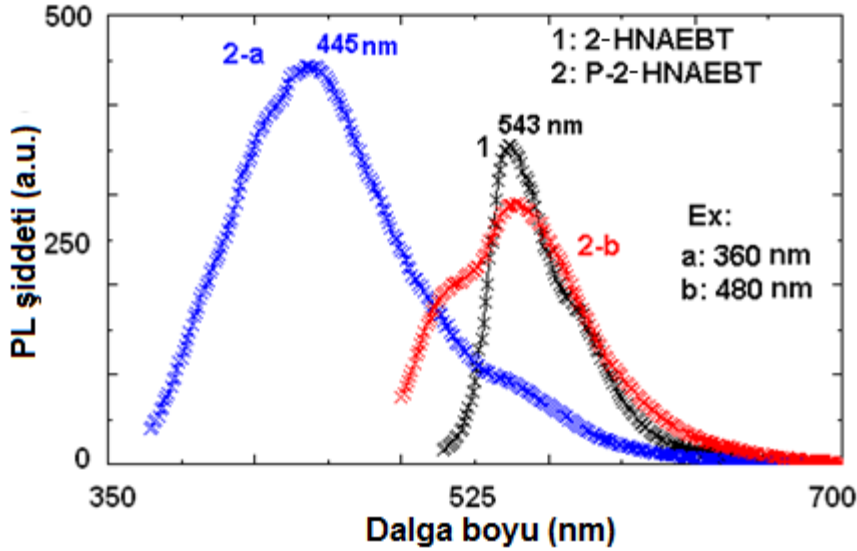
Şekil 132. 4-HBAEBT ile organik ortamda sentezlenmiş P-4-HBAEBT'nin  $CHCl_3$  ve DMF içerisindeki PL spektrumları ( $\lambda_{Ex}$ : 336 nm  $CHCl_3$  çözeltileri için, 460 nm DMF çözeltileri için).

3,4-HBAEBT ile organik ortamda sentezlenen polimerine (P-3,4-HBAEBT) ait ışımaya spektrumları Şekil 133'de verilmektedir. 3,4-HBAEBT monomerinin  $\text{CHCl}_3$  içerisindeki floresansı çok zayıf iken polimer  $\text{CHCl}_3$  içerisinde 470 nm pik değerine sahip turkuaz renkli ışımaya vermektedir. Hem polimer hem de polimer DMF içerisinde sırayla 515 ve 520 nm pik değerleriyle yeşil ışımaya yapmaktadır.



**Şekil 133.** 3,4-HBAEBT ve organik ortamda sentezlenmiş P-3,4-HBAEBT'nin  $\text{CHCl}_3$  ve DMF içerisindeki PL spektrumları ( $\lambda_{\text{Ex}}$ : 382 nm  $\text{CHCl}_3$  çözeltileri için, 460 nm DMF çözeltileri için).

2-HNAEBT ile organik ortamda sentezlenmiş P-2-HNAEBT'nin DMF içerisindeki PL spektrumları da Şekil 134'te verilmektedir. Polimerin 360 ve 480 nm dalga boylu ışıklarla uyarılması sonucu sırayla 445 ve 543 nm'de ışımaya elde edilmektedir. Bu da yine sentezlenen bu polimerin çok renkli ışımaya özelliğine sahip olduğunu ve uyarılma dalga boyuna bağlı olarak farklı renklerde ışımaya yaptığını göstermektedir.



Şekil 134. 2-HNAEBT ile organik ortamda sentezlenmiş P-2-HNAEBT'nin DMF içerisindeki PL spektrumları.

Çizelge 4. Schiff bazı monomer ve polimerlerinin optiksel ölçüm sonuçları

Polimer	UV-vis		Floresans Ölçümleri							
			DMF içerisinde				CHCl <sub>3</sub> içerisinde			
	<sup>c</sup> E <sub>g</sub> (eV)	<sup>λ</sup> <sub>onset</sub>	<sup>d</sup> λ <sub>Ex</sub>	<sup>e</sup> λ <sub>Em</sub>	<sup>f</sup> I <sub>Em</sub>	<sup>g</sup> Δλ <sub>ST</sub>	λ <sub>Ex</sub>	λ <sub>Em</sub>	I <sub>Em</sub>	Δλ <sub>ST</sub>
2-HBAPT	2,90	428	450	572	368	122	376	530	99	154
P-2-HBAPT <sup>a</sup>	2,78	446	440	472,572	312,164	132	375	471	171	96
P-2-HBAPT <sup>b</sup>	2,26	549	-	-	-	-	420	472	73	52
4-HBAPT	2,88	431	440	504	630	64	360	490	27	130
P-4-HBAPT <sup>a</sup>	2,58	481	410	512	567	102	364	471	655	107
P-4-HBAPT <sup>b</sup>	3,22	385	380	440	326	60	329	383	442	54
3,4-HBAPT	2,84	437	450	521	960	71	377	474	267	97
P-3,4-HBAPT <sup>a</sup>	2,50	496	450	524	230	74	384	470	145	86
P-3,4-HBAPT <sup>b</sup>	2,74	453	450	523	836	73	380	471	198	91
2-HNAPT	2,57	483	480	540	711	60	420	546	319	126
P-2-HNAPT <sup>a</sup>	1,84	675	400	450	643	50	420	470	594	50
P-2-HNAPT <sup>b</sup>	2,37	524	400	453	162	53	410	470	403	60
2-HBAEBT	2,72	456	520	570	704	50	387	550	29	163
P-2-HBAEBT <sup>a</sup>	2,17	572	520	575	632	55	420	485	58	65
4-HBAEBT	2,76	450	460	508	482	48	-	-	-	-
P-4-HBAEBT <sup>a</sup>	2,47	502	460	514	722	54	336	422	783	86
P-4-HBAEBT <sup>b</sup>	2,38	521	-	-	-	-	352	423	40	71
3,4-HBAEBT	2,72	456	460	516	480	56	382	418	59	36
P-3,4-HBAEBT <sup>a</sup>	2,52	492	460	520	168	60	384	474	415	90
P-3,4-HBAEBT <sup>b</sup>	2,63	472	440	518	749	78	-	-	-	-
2-HNAEBT	2,47	502	500	541	355	41	424	555	145	131
P-2-HNAEBT <sup>a</sup>	1,94	640	360	445	444	85	470	530	200	60
P-2-HNAEBT <sup>b</sup>	1,77	701	-	-	-	-	-	-	-	-

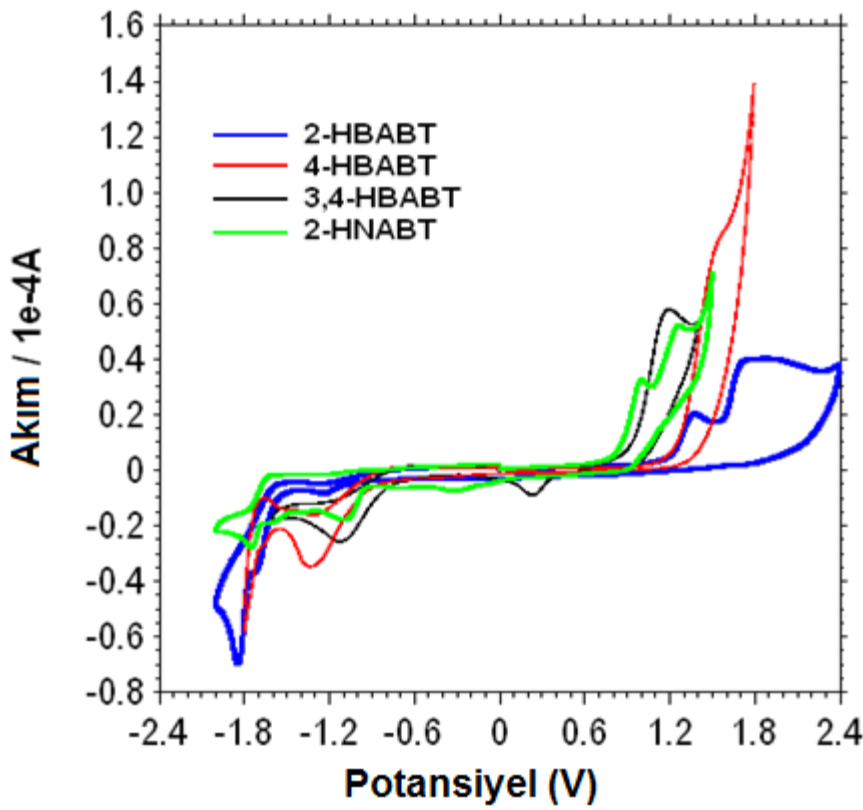
<sup>a</sup> Organik ortamda sentezlenen polimer, <sup>b</sup> sulu bazik ortamda sentezlenen polimer

<sup>c</sup> Optik band boşluğu, <sup>d</sup> Uyarım dalga boyu (nm), <sup>e</sup> ışıma dalga boyu (nm)

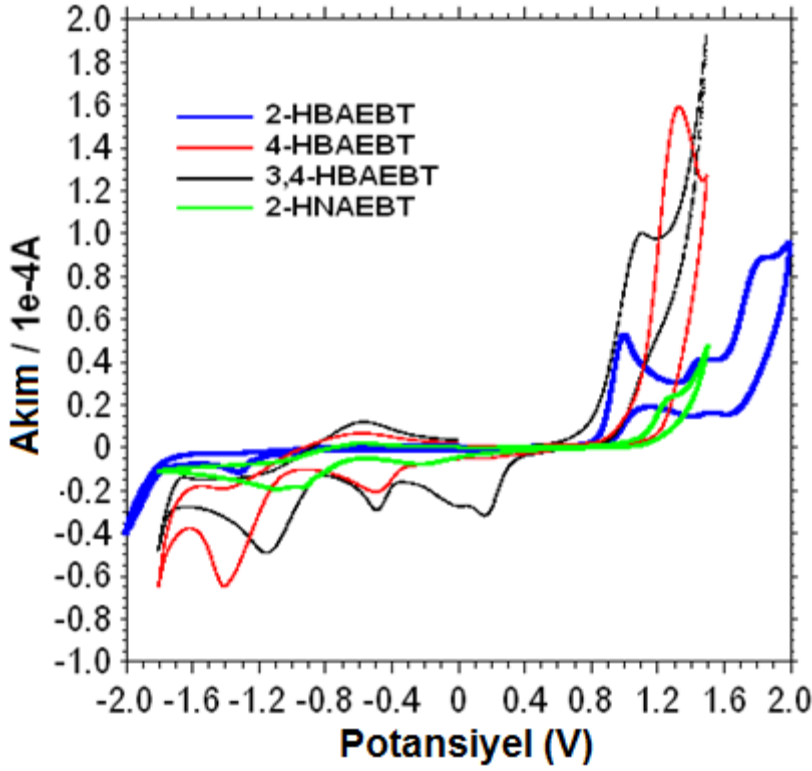
<sup>f</sup> Işıma şiddeti (a.u.), <sup>g</sup> Stoke kayması (nm)

#### 4.4.3. Elektrokimyasal Özellikler

Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal analizleri döngüsel voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Schiff bazı monomerlerine ait voltamogramlar 2 seri halinde Şekil 135 ve 136'da verilmektedir. Voltamogramlardan elde edilen yükseltgenme-indirgenme pik potansiyelleri ile HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve elektrokimyasal band boşlukları Çizelge 5'te gösterilmektedir. Çizelge 5'ten elde edilen verilere göre sentezlenen Schiff bazı monomerlerinin HOMO-LUMO enerji seviyeleri ile elektrokimyasal band boşluklarını gösteren enerji diyagramı da Şekil 137'de gösterilmektedir.



Şekil 135. 1. seri Schiff bazlarına ait döngüsel voltamogramlar. Tarama hızı:  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , destek elektrolit: TBAPF<sub>6</sub>.



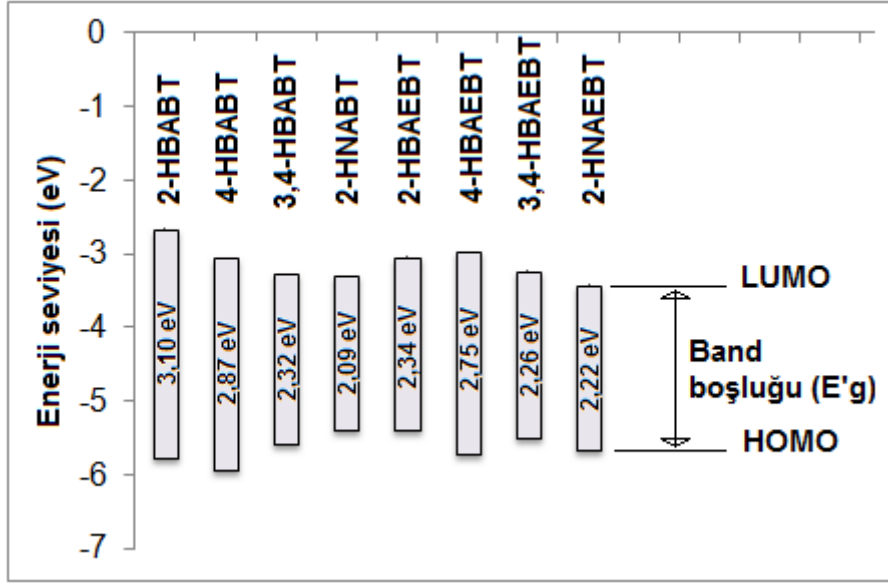
**Şekil 136.** 2. seri Schiff bazlarına ait döngüsel voltamogramlar. Tarama hızı:  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , destek elektrolit: TBAPF<sub>6</sub>.

**Çizelge 5.** Sentezlenen Schiff bazlarının CV analiz sonuçları<sup>a</sup>

	$E_{\text{ox}}(1)$	$E_{\text{ox}}(2)$	$E_{\text{red}}(1)$	$E_{\text{red}}(2)$	HOMO	LUMO	$E'_g$
2-HBAPT	1,87	1,38	-1,72	-1,85	-5,77	-2,67	3,10
4-HBAPT	1,54	-	-1,33	-	-5,93	-3,06	2,87
3,4-HBAPT	1,20	-	-1,12	-	-5,59	-3,27	2,32
2-HNAPT	1,26	1,00	-1,09	-1,75	-5,39	-3,30	2,09
2-HBAEBT	1,84	1,00	-1,34	-	-5,39	-3,05	2,34
4-HBAEBT	1,33	-	-1,42	-	-5,72	-2,97	2,75
3,4-HBAEBT	1,11	-	-1,15	-	-5,50	-3,24	2,26
2-HNAEBT	1,26	-	-0,96	-	-5,65	-3,43	2,22

<sup>a</sup> Tüm sonuçlar eV birimiyle verilmektedir.



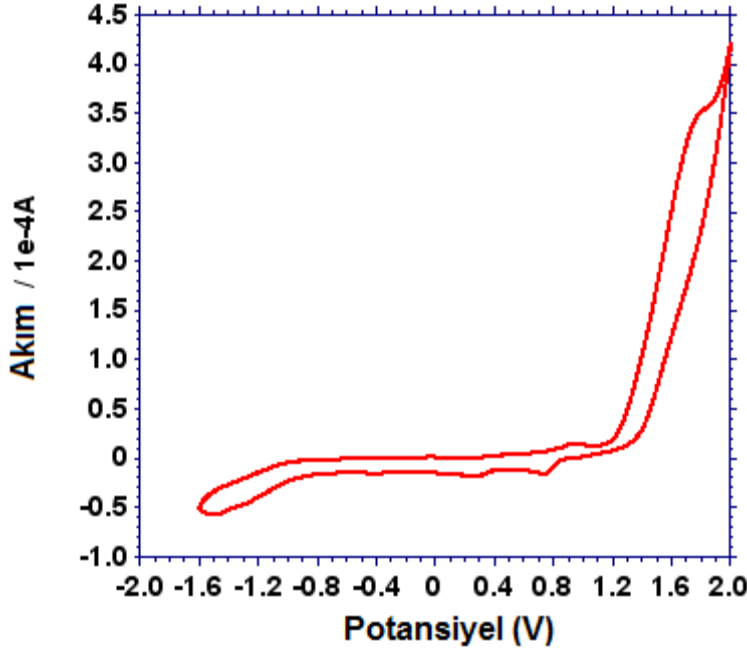


Şekil 137. Schiff bazı monomerlerinin enerji diyagramı.

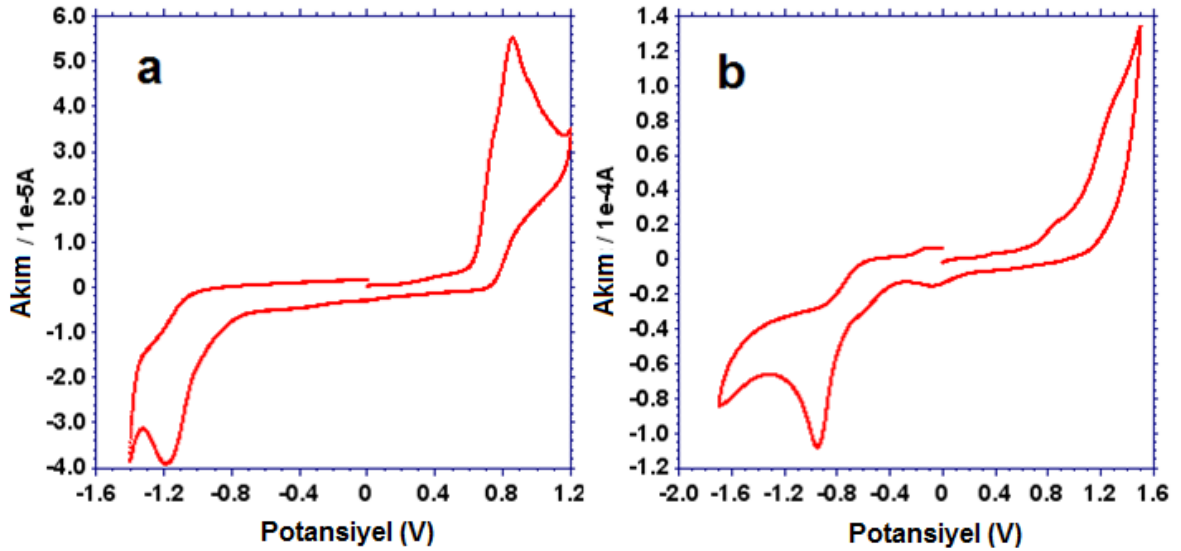
Çizelge 5 ve Şekil 137’de gösterilen sonuçlara göre EBT’den elde edilen Schiff bazlarının yükseltgenme pik potansiyelleri ( $E_{ox}$ ) ve elektrokimyasal band boşlukları BT’den elde edilen türevleriyle karşılaştırıldığında genellikle daha düşüktür. Yükseltgenme reaksiyonları fenolik –OH grubunun fenoksi radikaline ( $PhO^{\cdot}$ ) dönüşümü şeklinde gerçekleşmektedir. Etoksi grubunun halkaya elektron salıcı etkisi indüktif etki ile fenol halkasına da kısmen taşınır ve bunun sonucu olarak EBT’den türetilen Schiff bazlarının fenol halkasında elektron yoğunluğu nispeten daha fazladır. Bu da EBT’den sentezlenen Schiff bazlarının yükseltgenme enerjisini düşürmektedir.

Organik ve sulu ortamda sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin döngüsel voltamogramları da Şekil 138-145’te verilmektedir. 3,4-HBAEPT ile 2-HNAEPT polimerlerinin voltamogramları platin çalışma elektrotu ile alınırken diğer tüm polimerlerin CV’leri camsi karbon elektrot (GCE) kullanılarak alınmıştır. Çalışma elektrotunda değişiklik yapılma sebebi en ideal piklerin elde edilebilmesidir. Ancak bazı polimerlerde her iki çalışma elektrotuyla da net bir yükseltgenme-indirgenme piki gözlenemedi. Bunun bir sebebi sentezlenen polimerlerin düşük çözünürlüğüdür. Çözücü olarak ölçümlerde MeCN-DMSO karışımı kullanıldı. Polimerlerin MeCN içerisinde çözünmemesi yeterli derişime sahip bir polimer çözeltisi elde edilmesine engel olabilmektedir. Çözücü olarak sadece DMSO’nun kullanılması ise maddelerin yükseltgenme pikinin genellikle belirlenememesi nedeniyle tercih edilmedi. Polimerlerde belirgin bir yükseltgenme pikinin elde edilmesinin diğer bir olası nedeni ise C-O-C bağlanması sonucu fenolik grupların elektroaktif yapısının kaybolmasıdır. Sentezlenen

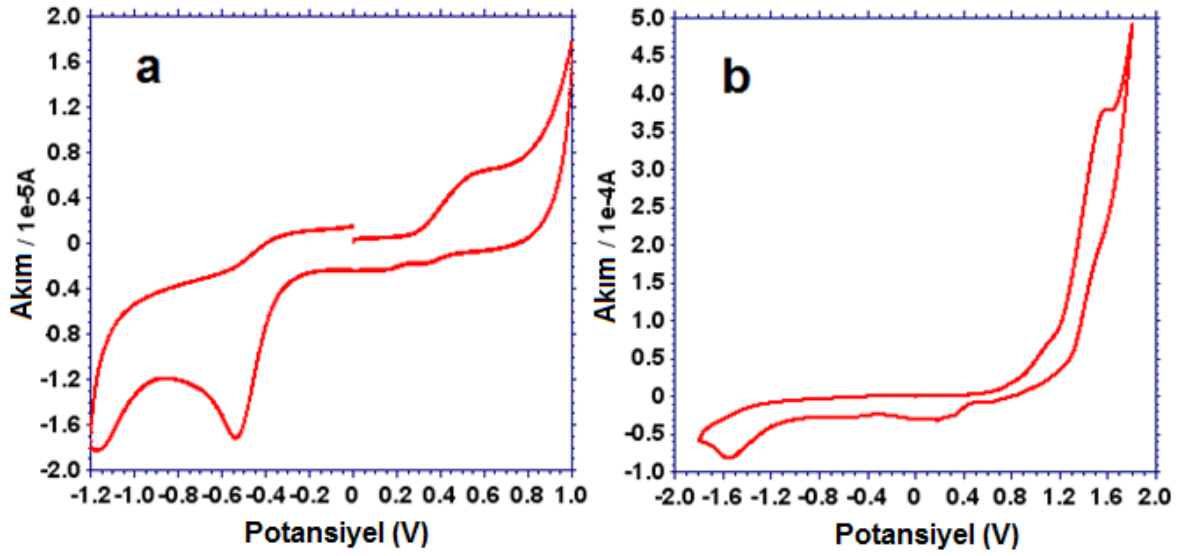
Schiff bazı monomerleri içerdikleri fenolik yan gruplar nedeniyle yükseltgenerek kinon yapısına dönmektedir. Ancak polimerleşme esnasında C-O-C bağlanması ağırlıklı olduğunda serbest fenol gruplarının sayısı azalacağından belirgin bir yükseltgenme piki elde edilememektedir.



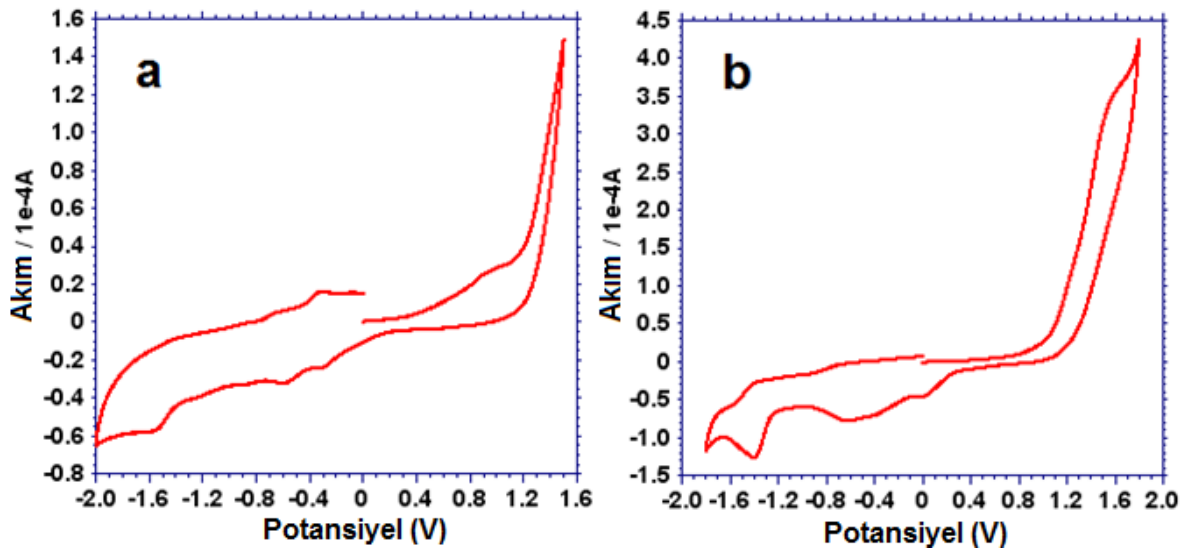
Şekil 138. Organik ortamda sentezlenen P-2-HBAPT'nin GCE üzerinde alınan döngüsel voltamogramı.



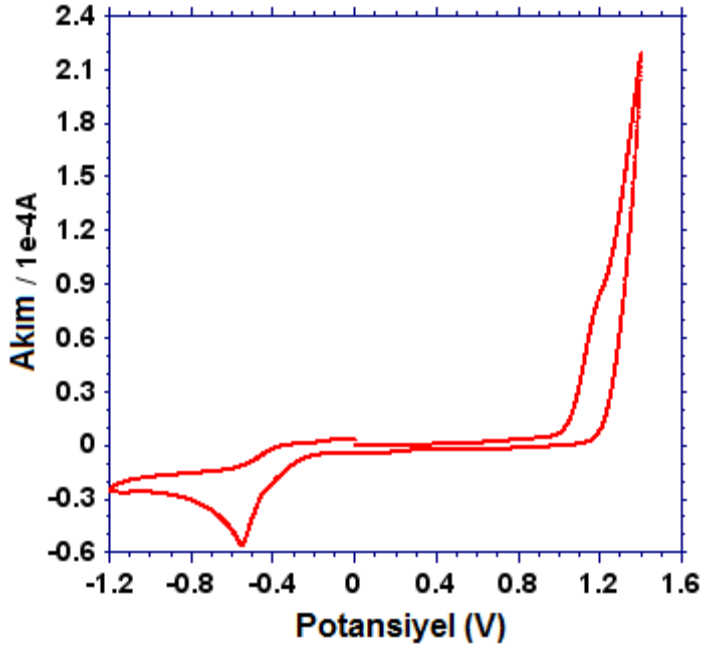
Şekil 139. Organik (a) ve sulu ortamda (b) sentezlenen P-4-HBAPT'nin GCE üzerinde alınan döngüsel voltamogramları.



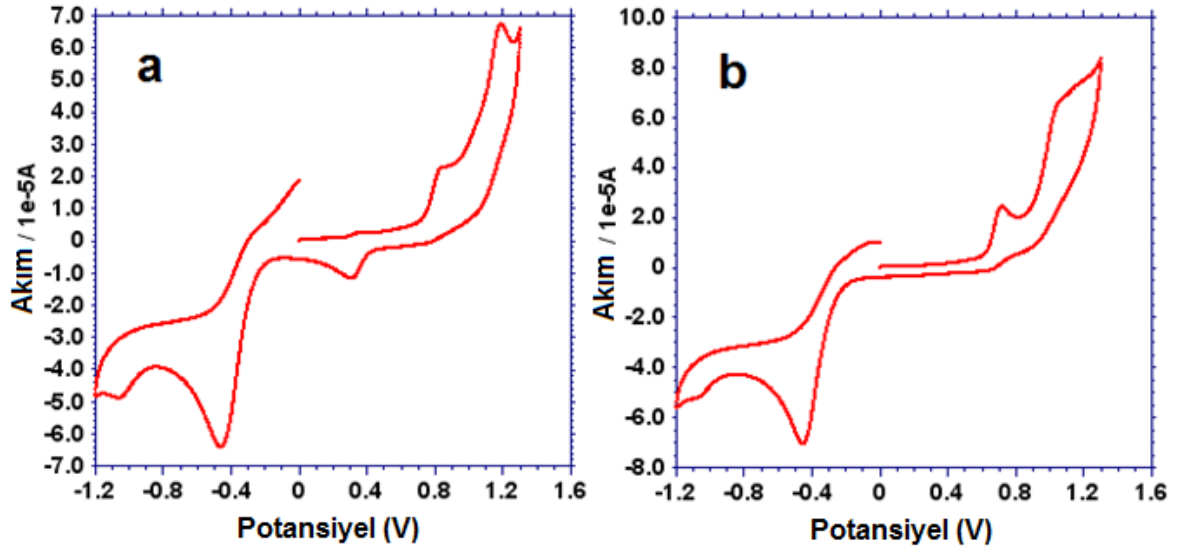
Şekil 140. Organik (a) ve sulu ortamda (b) sentezlenen P-3,4-HBAPT'nin GCE üzerinde alınan döngüsel voltamogramları.



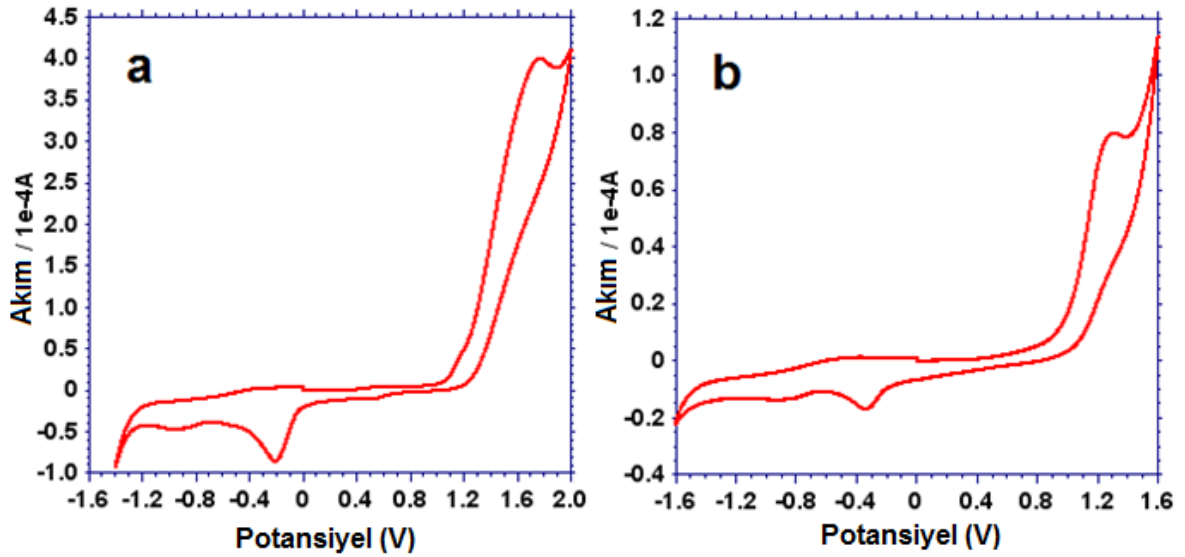
Şekil 141. Organik (a) ve sulu ortamda (b) sentezlenen P-2-HNABT'nin GCE üzerinde alınan döngüsel voltamogramları.



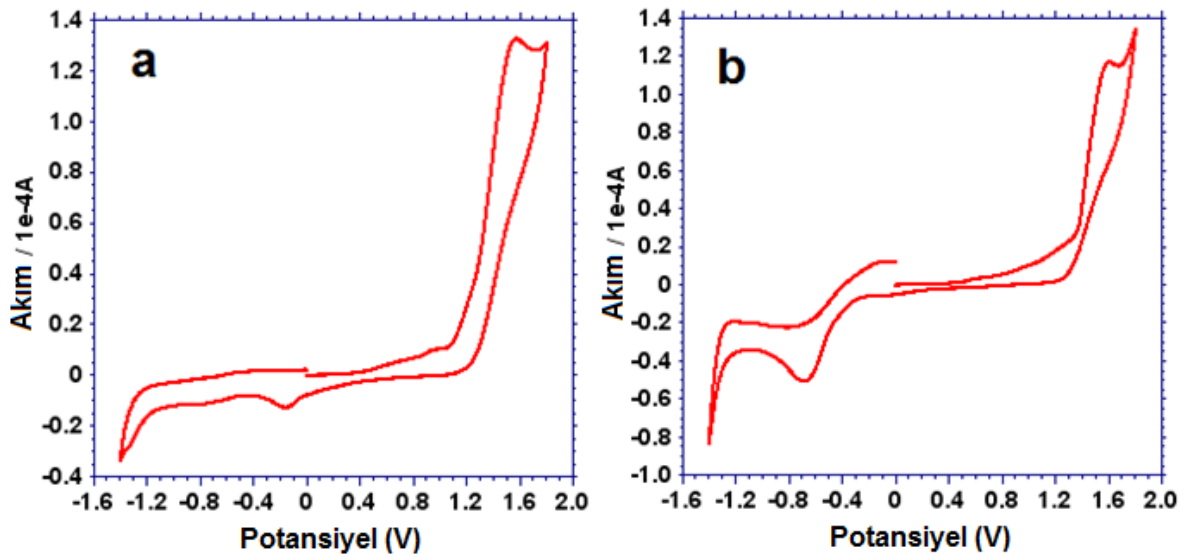
Şekil 142. Organik ortamda sentezlenen P-2-HBAEBT'nin GCE üzerinde alınan döngüsel voltamogramı.



Şekil 143. Organik (a) ve sulu ortamda (b) sentezlenen P-4-HBAEBT'nin GCE üzerinde alınan döngüsel voltamogramları.



Şekil 144. Organik (a) ve sulu ortamda (b) sentezlenen P-3,4-HBAEBT'nin Pt elektrot üzerinde alınan döngüsel voltamogramları.



Şekil 145. Organik (a) ve sulu ortamda (b) sentezlenen P-2-HNAEBT'nin Pt elektrot üzerinde alınan döngüsel voltamogramları.

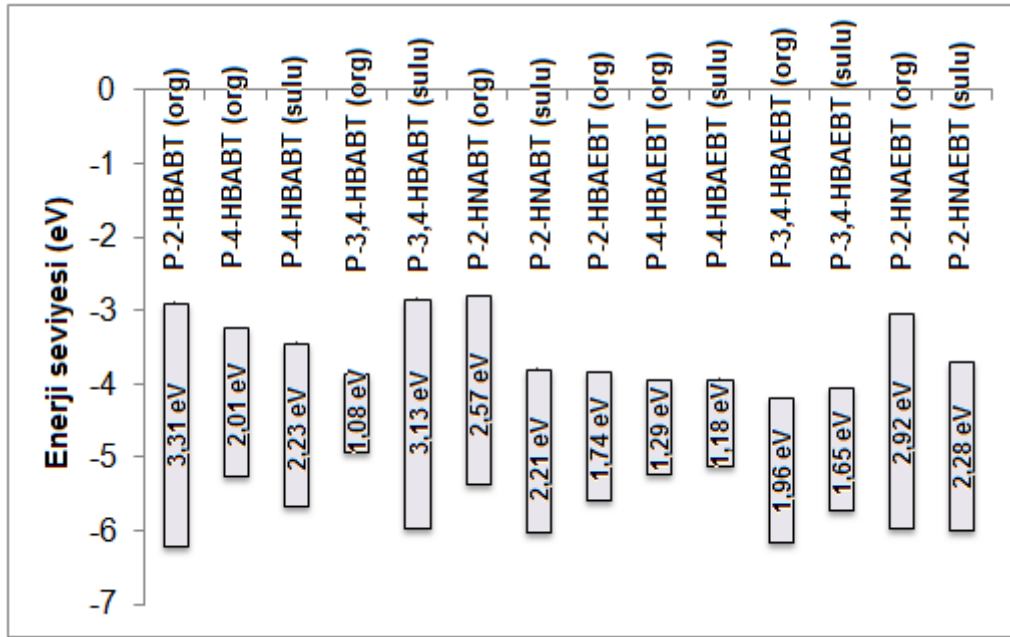
Polimerlerin CV'lerinden elde edilen analiz sonuçları Çizelge 6'da özetlenmektedir. Çizelgeden elde edilen verilere göre sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin HOMO-LUMO enerji seviyeleri ile elektrokimyasal band boşluklarını gösteren enerji diyagramı da monomere benzer şekilde oluşturularak Şekil 146'da gösterilmektedir.

Şekil 146'dan görüleceği gibi polimerlerin hesaplanan elektrokimyasal band boşlukları monomerlerinden oldukça düşüktür. Band boşluğunun düşük oluşu HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasında elektronik geçişleri kolaylaştırmakta ve elektriksel iletkenliğin artmasına neden olmaktadır.

**Çizelge 6.** Sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin CV analiz sonuçları

	$E_{ox}(1)$	$E_{ox}(2)$	$E_{red}(1)$	$E_{red}(2)$	HOMO	LUMO	$E'_g$
<sup>a</sup> P-2-HBAPT	1,81	-	-1,50	-	-6,20	-2,89	3,31
<sup>a</sup> P-4-HBAPT	0,85	-	-1,16	-	-5,24	-3,23	2,01
<sup>b</sup> P-4-HBAPT	1,28	-	-0,95	-	-5,67	-3,44	2,23
<sup>a</sup> P-3,4-HBAPT	0,54	-	-0,54	-1,16	-4,93	-3,85	1,08
<sup>b</sup> P-3,4-HBAPT	1,58	-	-1,55	-	-5,97	-2,84	3,13
<sup>a</sup> P-2-HNAPT	0,98	-	-1,59	-	-5,37	-2,80	2,57
<sup>b</sup> P-2-HNAPT	1,61	-	-0,60	-1,40	-6,00	-3,79	2,21
<sup>a</sup> P-2-HBAEBT	1,19	-	-0,55	-	-5,58	-3,84	1,74
<sup>a</sup> P-4-HBAEBT	0,84	1,19	-0,45	-1,06	-5,23	-3,94	1,29
<sup>b</sup> P-4-HBAEBT	0,72	1,06	-0,46	-	-5,11	-3,93	1,18
<sup>a</sup> P-3,4-HBAEBT	1,76	-	-0,20	-	-6,15	-4,19	1,96
<sup>b</sup> P-3,4-HBAEBT	1,31	-	-0,34	-	-5,70	-4,05	1,65
<sup>a</sup> P-2-HNAEBT	1,57	-	-1,35	-	-5,96	-3,04	2,92
<sup>b</sup> P-2-HNAEBT	1,59	-	-0,69	-	-5,98	-3,70	2,28

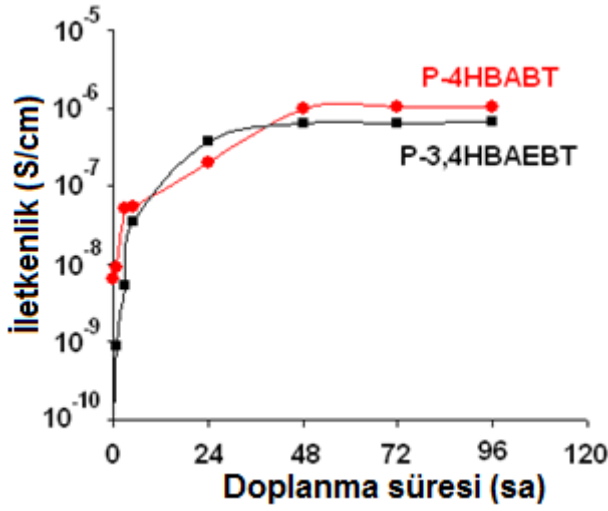
<sup>a</sup> Organik ortamda sentezlenen polimer, <sup>b</sup> Sulu bazik ortamda sentezlenen polimer

**Şekil 146.** Schiff bazı polimerlerinin enerji diyagramı.

#### 4.4.4. İletkenlik Ölçümleri

Sentezlenen Schiff bazı polimerlerinden örnek olarak seçilen organik ortamda sentezlenmiş P-2-HBAPT, P-4-HBAPT, P-2-HNAPT, P-3,4-HBAEBT ve sulu ortamda sentezlenen P-3,4-HBAEBT'nin iletkenlikleri hazırlanan polimer peletleri kullanılarak ölçüldü. Schiff bazı polimerlerinin doplama öncesi iletkenlik değerleri organik ortamda sentezlenen P-2-HBAPT, P-4-HBAPT, P-2-HNAPT ve P-3,4-HBAEBT için sırayla  $1,01 \times 10^{-6}$ ,  $6,54 \times 10^{-9}$ ,  $1,95 \times 10^{-6}$  ve  $5,88 \times 10^{-11}$  S  $\text{cm}^{-1}$ , sulu ortamda sentezlenen P-3,4-

HBAEBT için ise  $7,14 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$  olarak ölçülmüştür. Gözlenen bu iletkenlik değerlerine göre salisilaldehit ve 2-hidroksinaftaldehitte sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin daha yüksek iletkenlik değerine sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca aminotiyazol polimerlerinin iletkenlik değerlerine kıyasla Schiff bazı polimerlerinin yaklaşık  $10^5$  kat daha yüksek iletkenlikleri olduğu görülmektedir. Ancak doplama işlemiyle organik çözücüde sentezlenen P-4-HBAPT ve P-3,4-HBAPT'nin iletkenlikleri yaklaşık  $10^3$  ve  $10^4$  kat artarak sırayla  $1,02 \times 10^{-6}$  ve  $6,54 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$  değerlerine yükselirken P-2-HBAPT, P-2-HNAPT ve sulu ortamda sentezlenen P-3,4-HBAPT'nin iletkenliklerinde kayda değer bir artış gözlenmedi. Organik çözücüde sentezlenen P-4-HBAPT ve P-3,4-HBAPT'nin doplanma zamanına bağlı iletkenlik değişimi Şekil 147'de görülmektedir.



Şekil 147. P-2-HBAPT ve P-3,4-HBAEBT'nin doplanma süresine bağlı iletkenlik değişimleri.

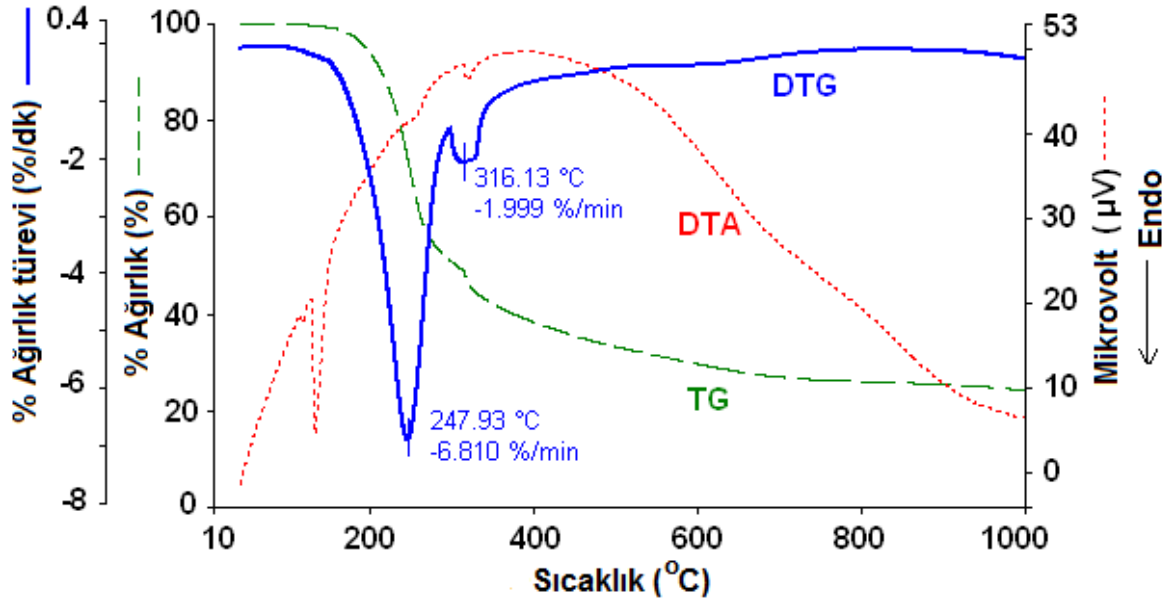
#### 4.4.5. Isısal Analiz

##### 4.4.5.1. Schiff Bazı Monomerlerinin ErimeNoktası Tayini

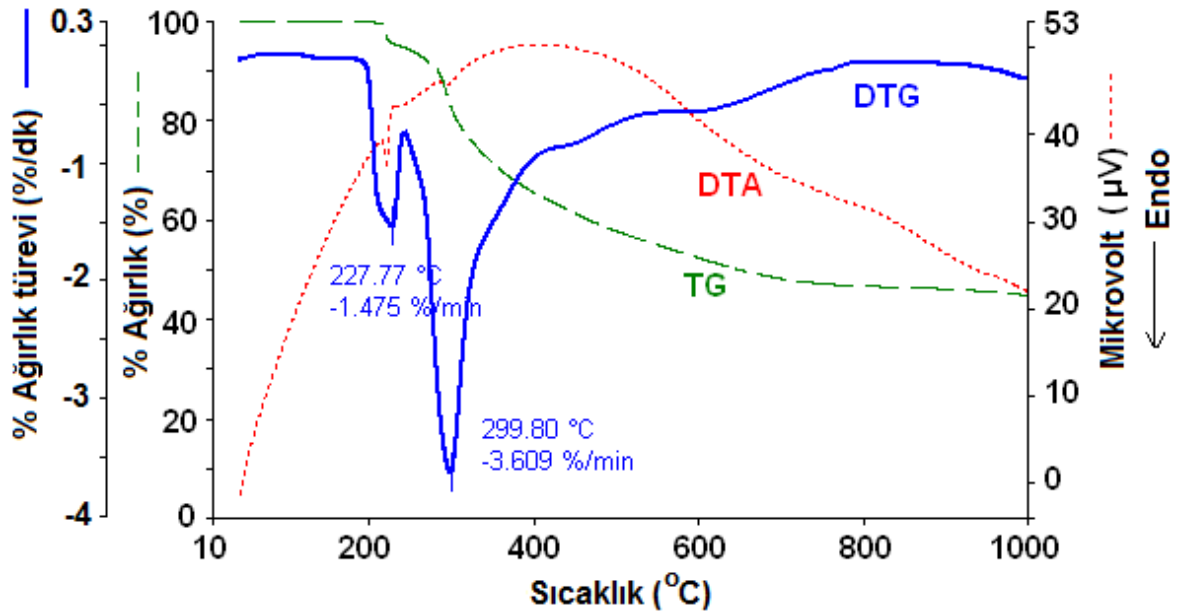
Schiff bazı monomerlerinin erime noktası tayin cihazıyla elde edilen erime noktaları 2-HBAPT, 4-HBAPT, 2-HNAPT, 2-HBAEBT, 4-HBAEBT ve 2-HNAEBT için sırasıyla 138, 222, 218, 137, 220 ve 205 °C olarak bulundu. Diğer Schiff bazlarından 3,4-HBAPT ve 3,4-HBAEBT'nin erimelediği, ancak 210 °C'nin üzerinde bozdukları gözlemlendi.

##### 4.4.5.2. Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA)

Schiff bazı monomerlerinin TG-DTG-DTA termogramları sırasıyla Şekil 148-155 arasında verilmektedir. Termogramlarda maddelerin bozunma basamak sayıları DTG eğrilerindeki pik sayılarından anlaşılmaktadır. Ayrıca mavi renkli DTG eğrilerinin pik değerleri maksimum kütle kayıplarının gözlemlendiği  $T_{\max}$  değerlerini ifade etmektedir.

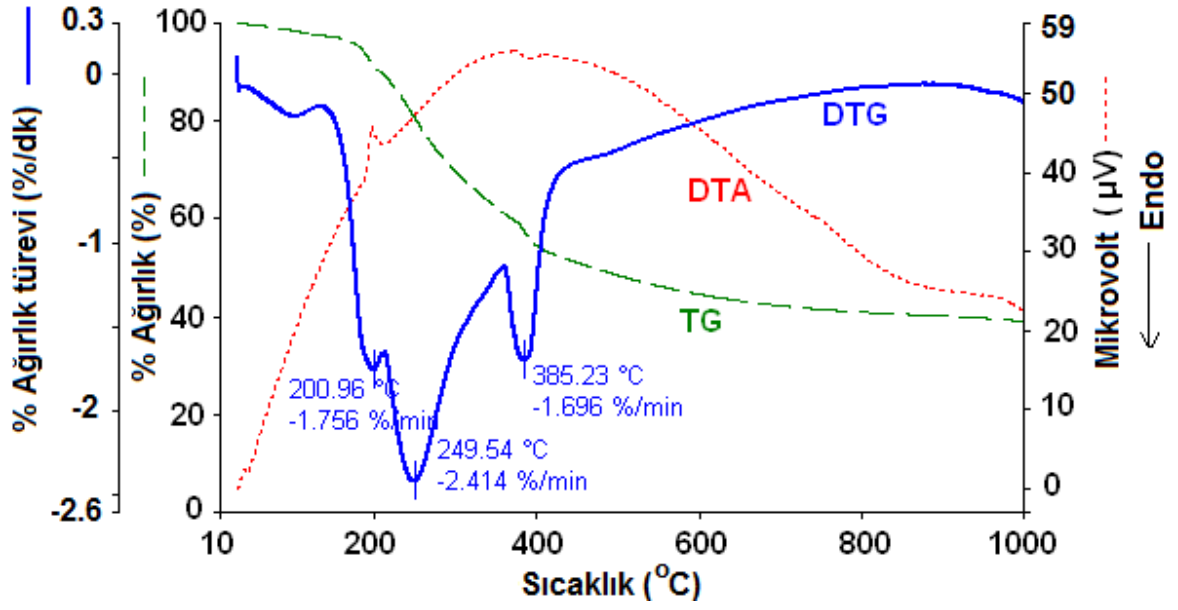


Şekil 148. 2-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.

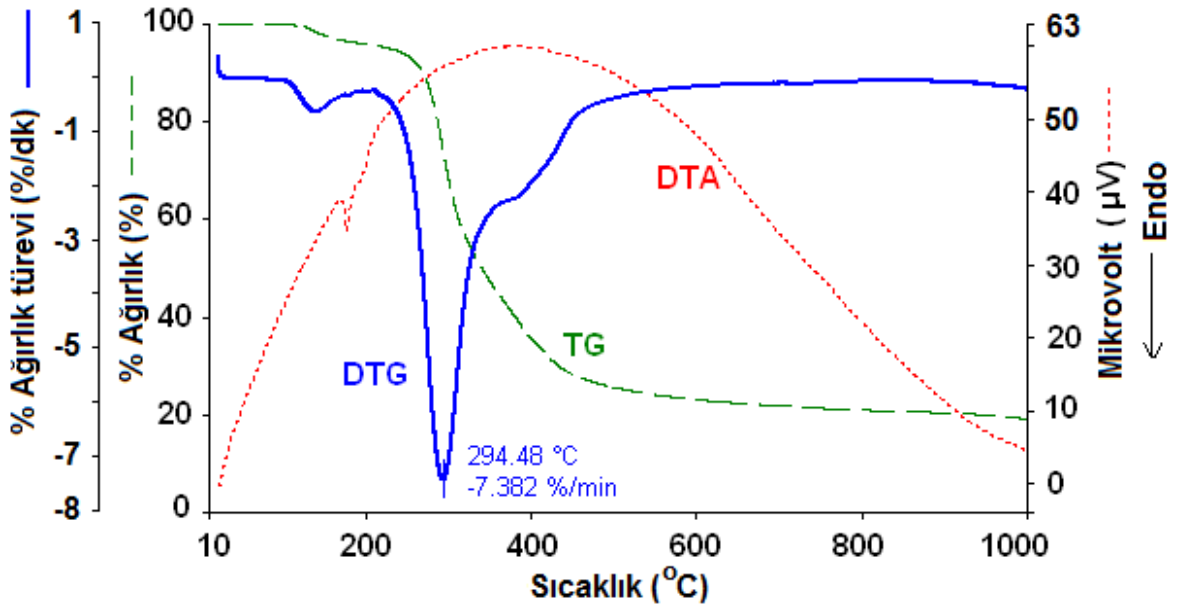


Şekil 149. 4-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.

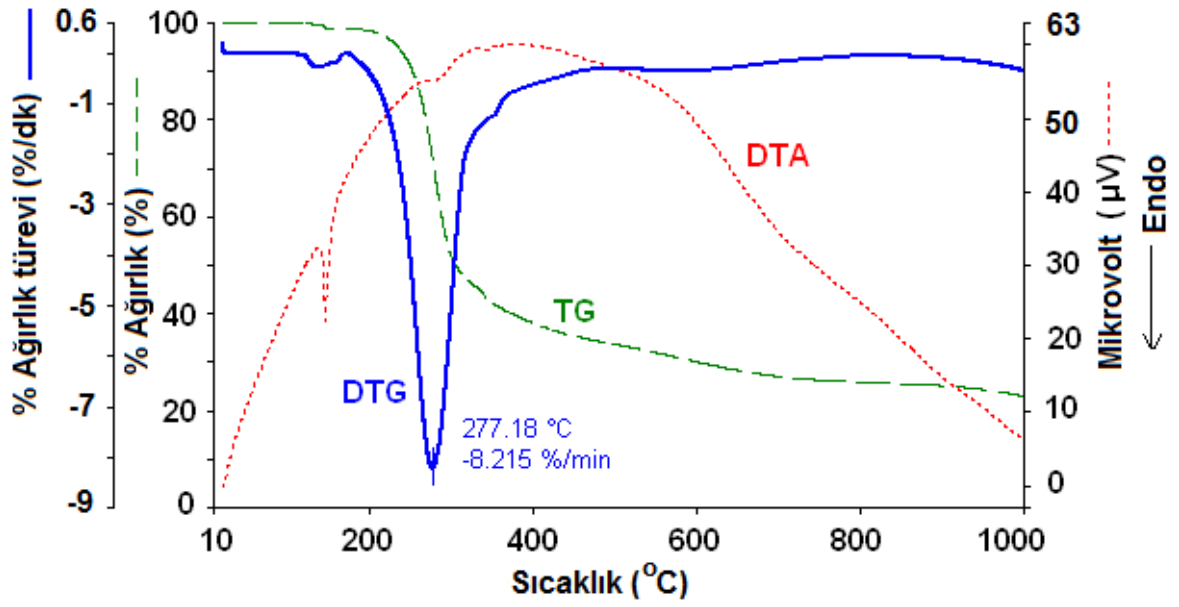




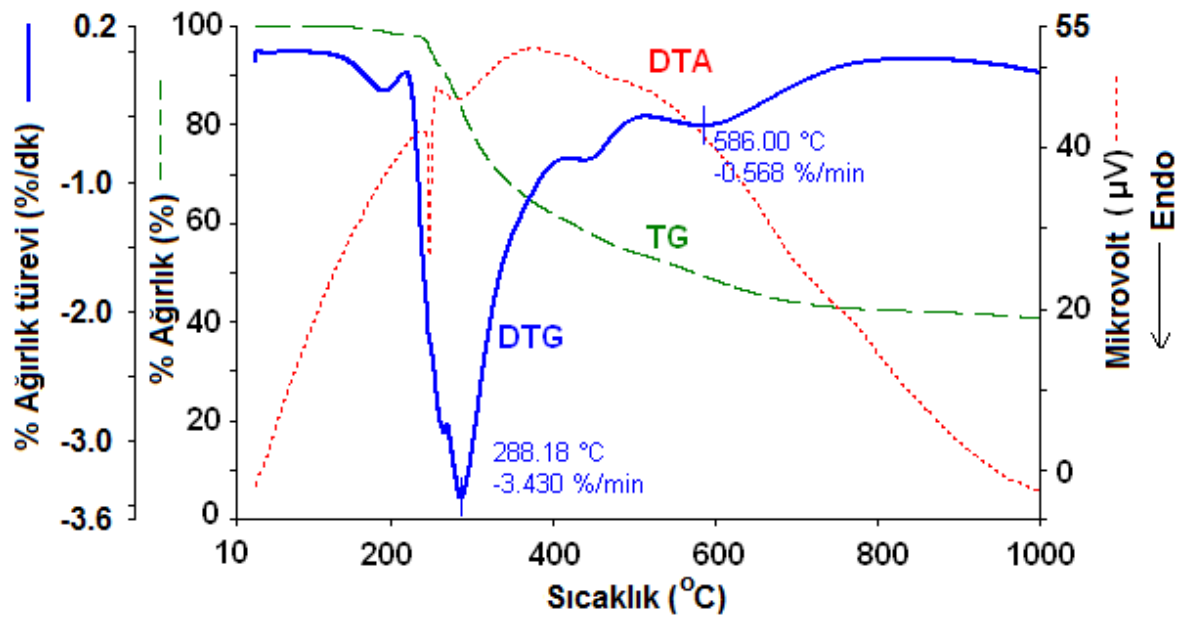
Şekil 150. 3,4-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.



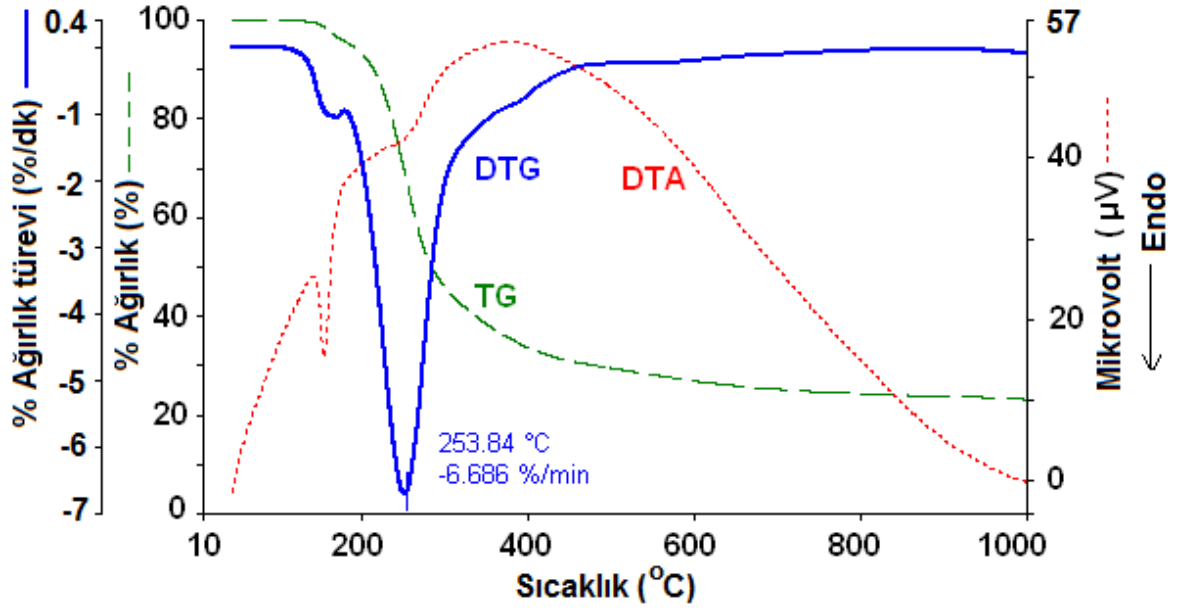
Şekil 151. 2-HNABT'nin TG-DTA termogramları.



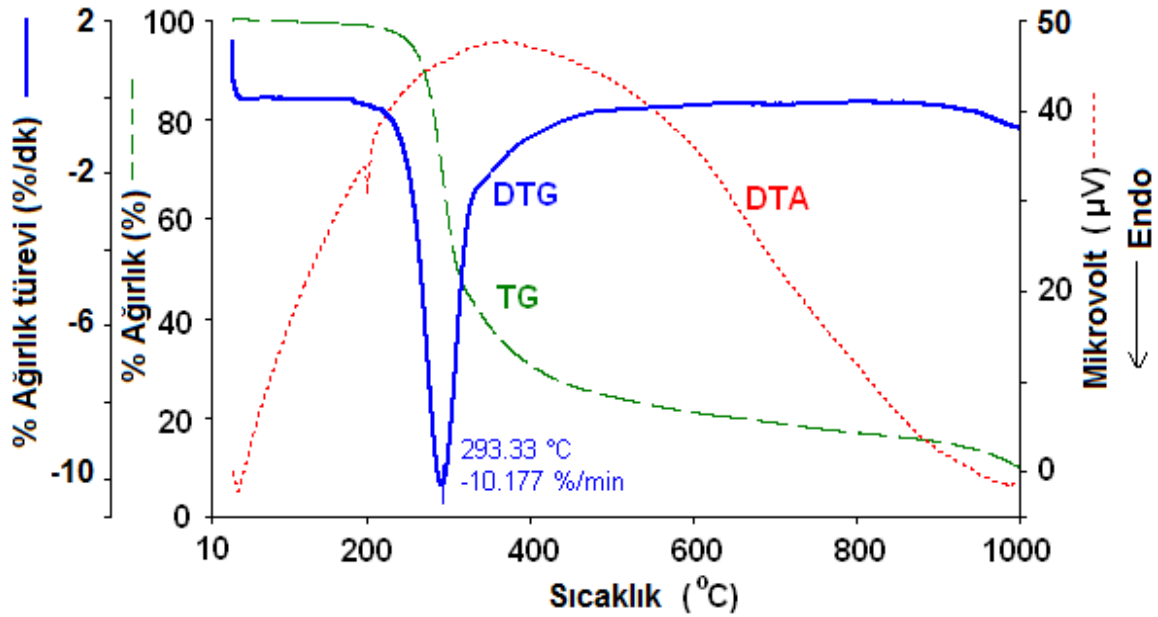
Şekil 152. 2-HBAEBT'nin TG-DTA termogramları.



Şekil 153. 4-HBAEBT'nin TG-DTA termogramları.



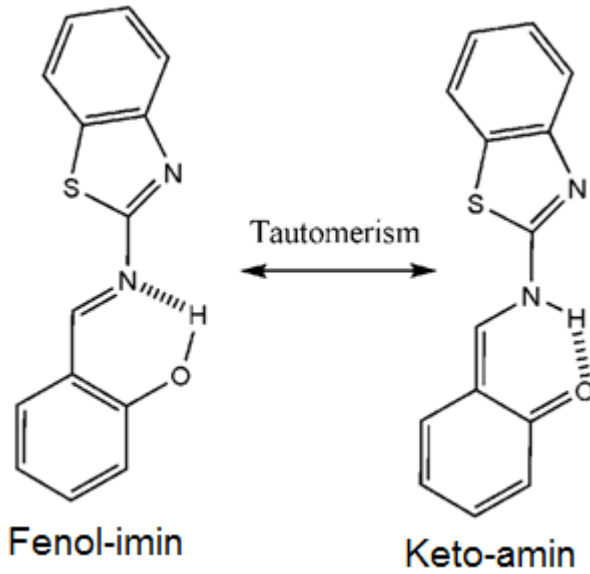
Şekil 154. 3,4-HBAEBT'nin TG-DTA termogramları.



Şekil 155. 2-HNAEBT'nin TG-DTA termogramları.

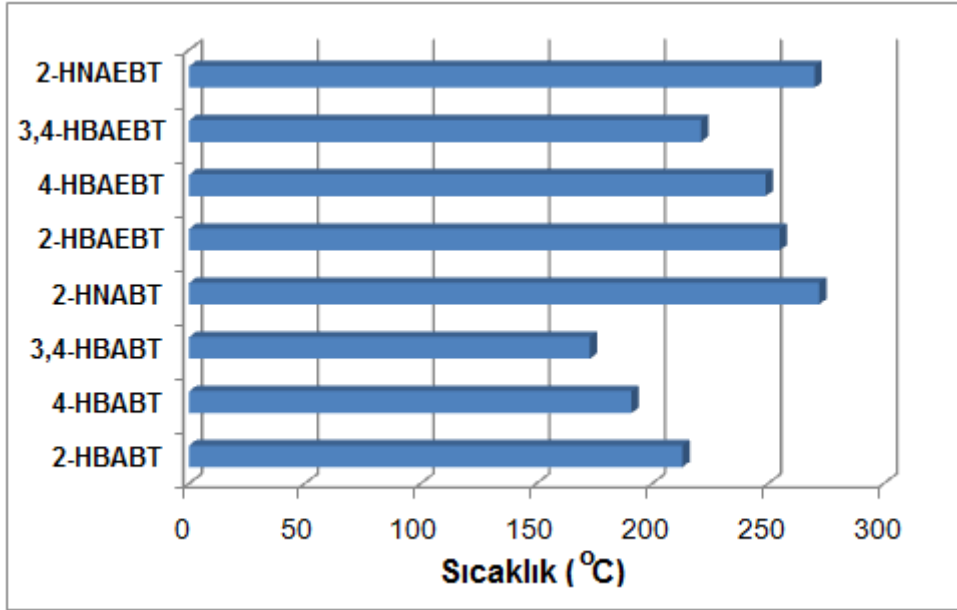
Monomerlere ait termogramlar incelendiğinde 2-hidroksi-1-naftaldehitten türetilen Schiff bazlarının (2-HNABT ve 2-HNAEBT) diğer Schiff bazı türevlerine kıyasla daha yüksek sıcaklıkta bozunmaya başladığı görülmektedir. Dolayısıyla bu türlerin ısıl dayanımı diğer türlerine göre daha yüksektir. Ayrıca salisilaldehitten türetilen Schiff bazları (2-HBABT ve 2-HBAEBT) ilk bozunma sıcaklığı olarak 2. sırada, 4-hidroksibenzaldehitten türetilenler (4-HBABT ve 4-HBAEBT) 3.sırada yer alırken, ısıl olarak en kararsız türlerin 3,4-dihidroksibenzaldehitten türetilen Schiff bazları olduğu (3,4-HBABT ve 3,4-HBAEBT) görülmektedir. Bu maddelerin yapıları incelendiğinde ısıl

analizle irtibatlı olarak şöyle bir durum göze çarpar: Bilindiği gibi salisilaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehitten türetilen Schiff bazlarında imin karbonuna orto pozisyonda –OH bağlı olduğundan fenol-imin $\leftrightarrow$ keto-amin tautomerisi gözlenebilmektedir. Bu gözlemlerle ilgili literatürde çalışmalar mevcuttur (Kaya ve ark., 2010). Bu tautomeri nedeniyle bu türlerin ısısal olarak daha kararlı olabileceği, ancak fenol grubu sabit olan diğer türlerde daha düşük sıcaklıkta bozunma gözlemlendiği, en fazla fenolik hidroksi içeren 3,4-dihidroksibenzaldehitten türetilen yapıların ise en düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladığı anlaşılmaktadır. Naftaldehit temelli Schiff bazlarının salisilaldehit kaynaklı olanlardan daha yüksek kararlılıkta oluşu ise ısısal dayanımının yüksek olduğu bilinen aromatik halka sayısındaki fazlalık nedeniyledir. Bahsi geçen tautomerik yapılar için bir örnek olarak 2-HBAPT'nin tautomerik formları Şekil 156'da görülmektedir.



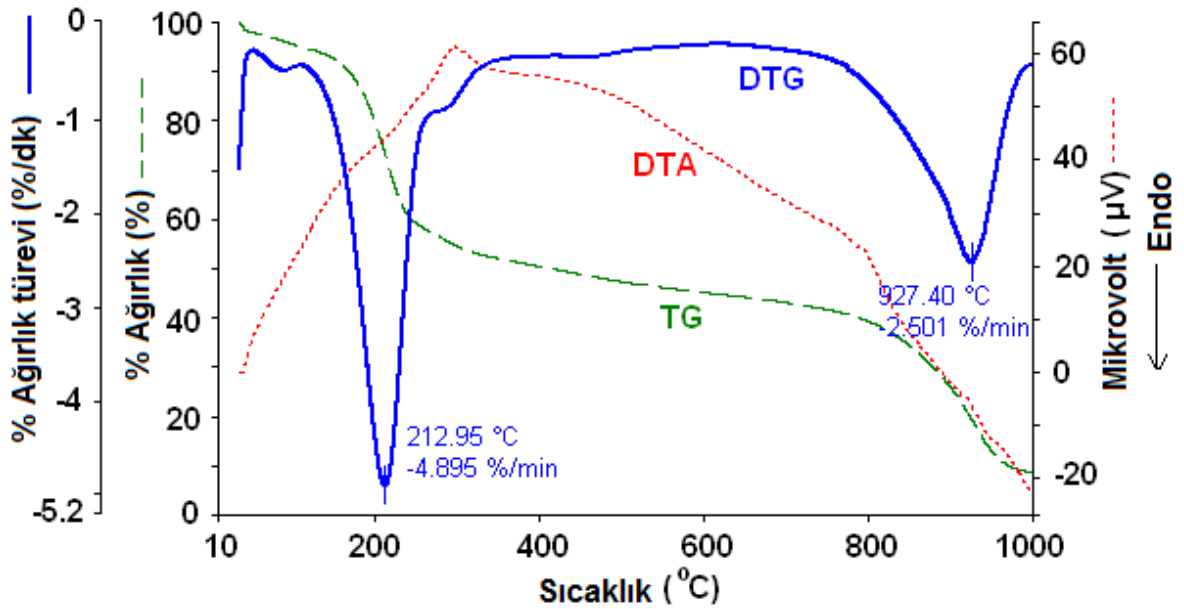
**Şekil 156.** 2-HBAPT'nin tautometrik formları.

Yukarıdaki termogramlarda DTG eğrileri incelendiğinde düşük sıcaklıklarda (50-150 °C) az bir kütle kaybının gözlemlendiği (% 1-6 kadar) pikler göze çarpmaktadır. Bu kütle kaybı muhtemelen sentez sonrası yapıda absorbe olarak kalan çözücülerden kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Termogramlardan Schiff bazlarının bir, iki veya üç basamakta bozunduğu anlaşılmaktadır. Bu termogramlardan elde edilen veriler Çizelge 7'de detaylı olarak verilmektedir. Şekil 157'de Schiff bazı monomerlerinin ilk bozunma sıcaklıklarının nasıl değiştiği ayrıca şematik olarak verilmektedir.

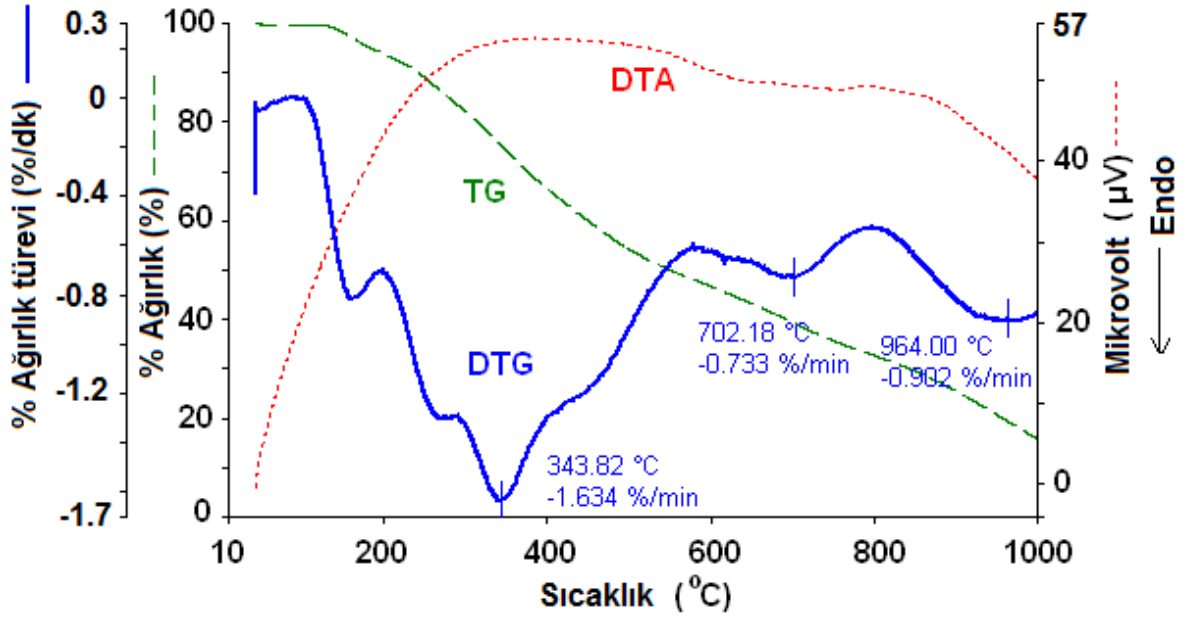


Şekil 157. Schiff bazı monomerlerinin ilk bozunma sıcaklıklarının ( $T_{on}$ ) maddenin türüne göre değişimi.

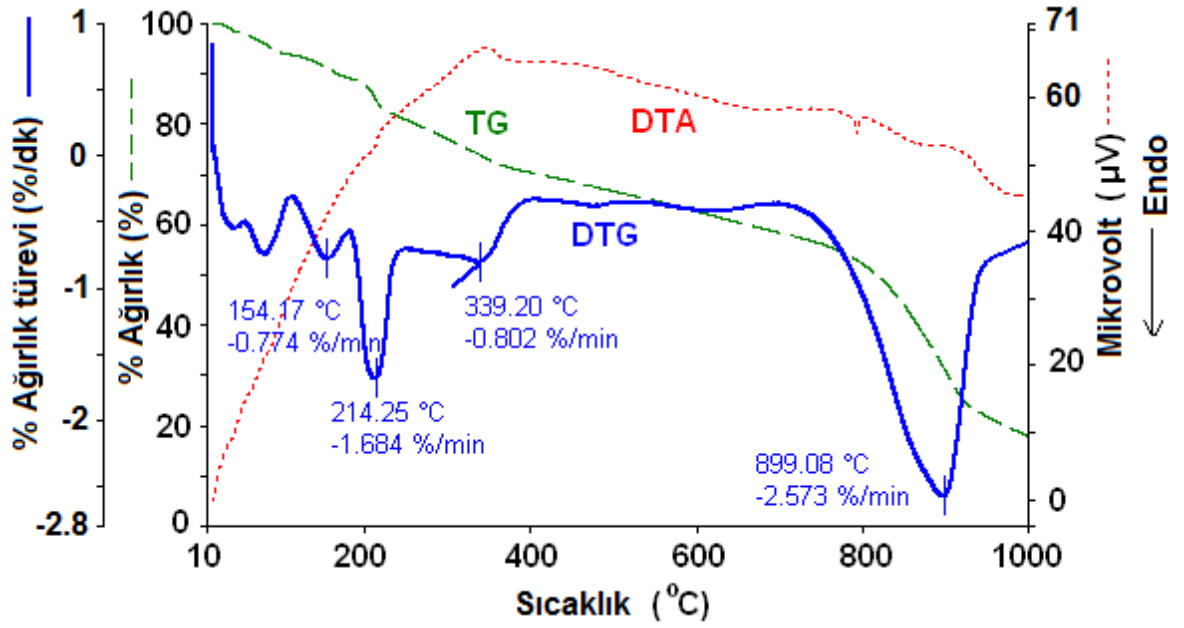
Sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin TG-DTG-DTA termogramları da Şekil 158-172 arasında verilmektedir.



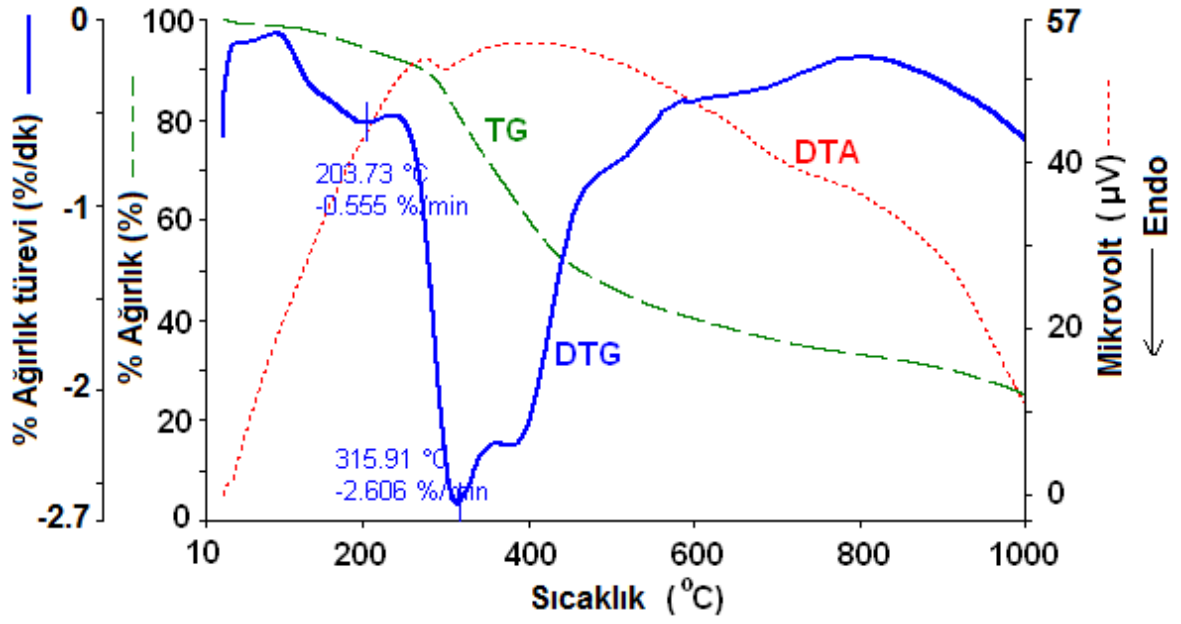
Şekil 158. Organik ortamda sentezlenen P-2-HBABT'nin TG-DTA termogramları.



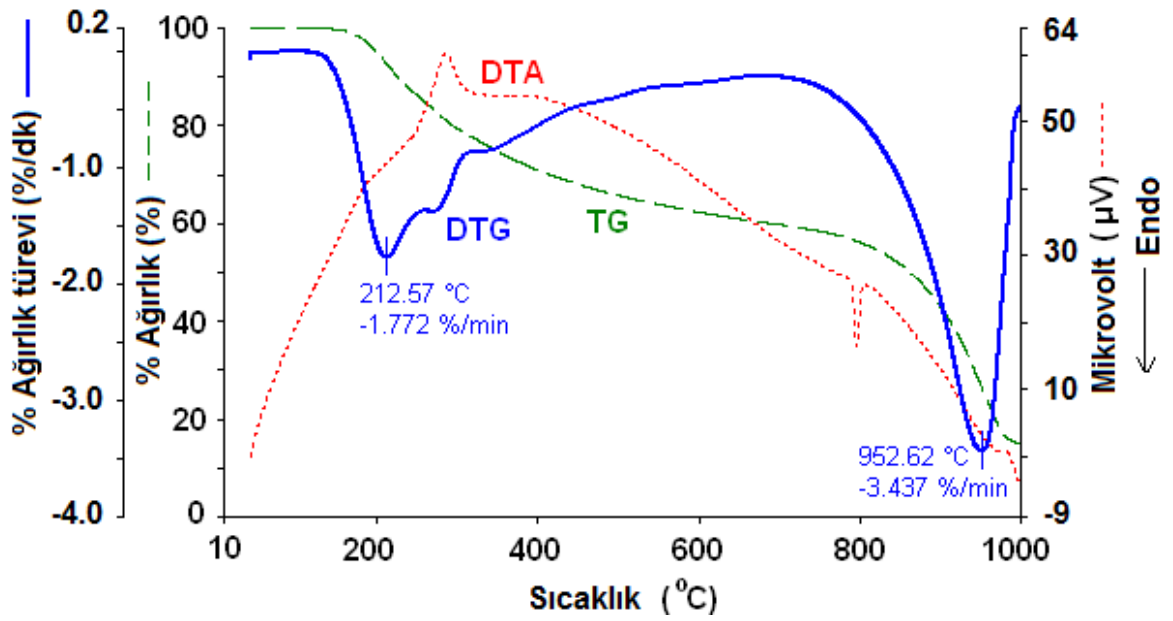
Şekil 159. Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.



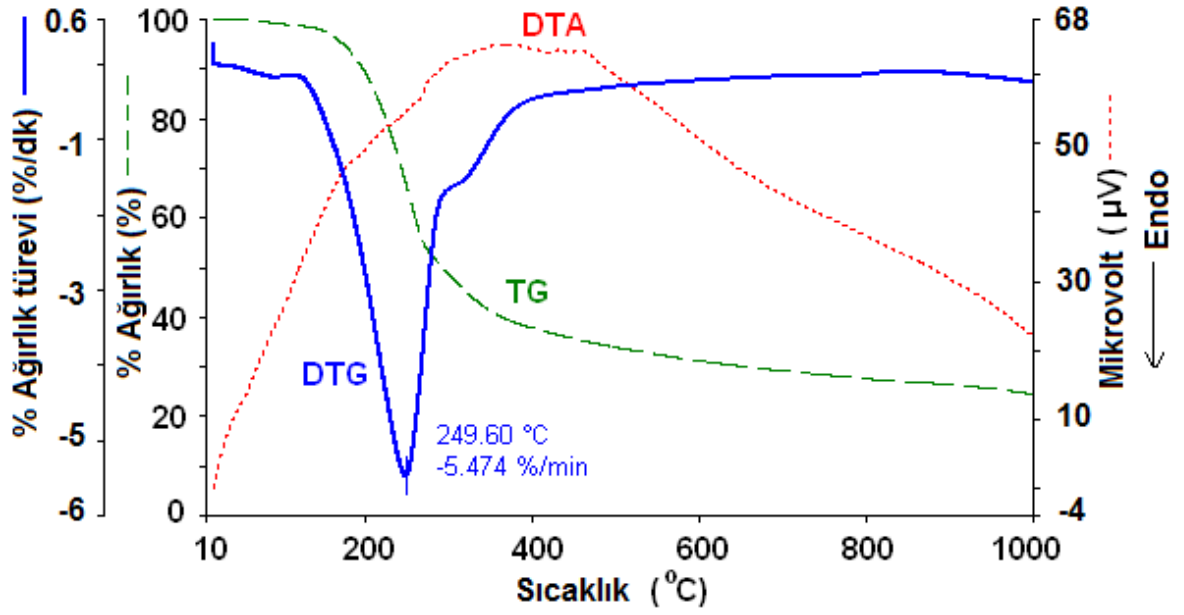
Şekil 160. Organik ortamda sentezlenen P-4-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.



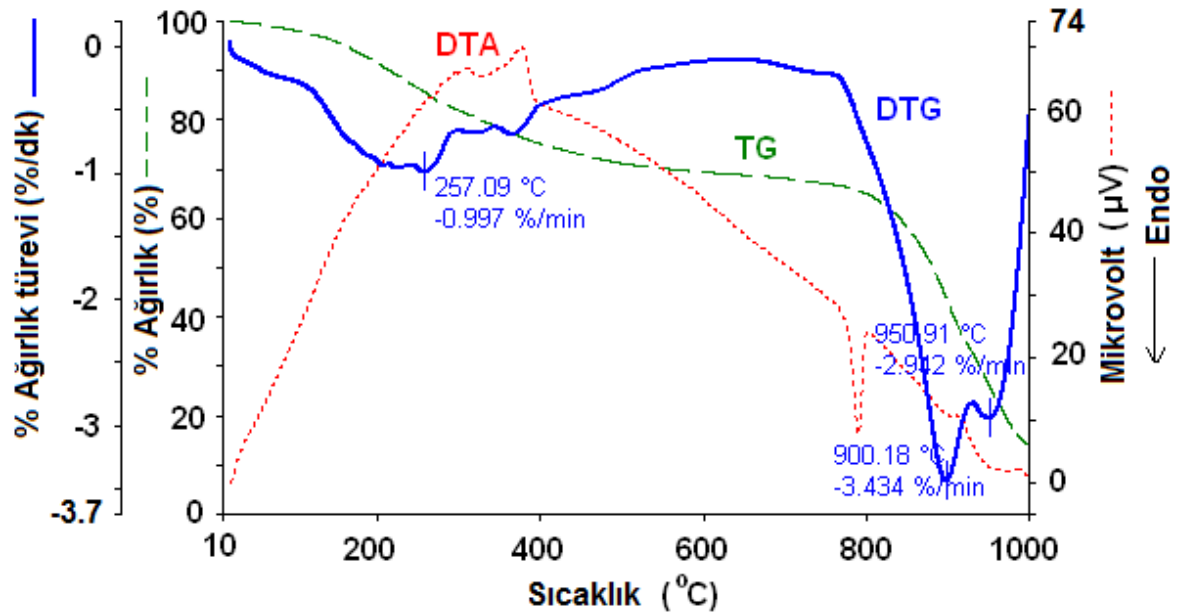
Şekil 161. Sulu bazik ortamda sentezlenen P-4-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.



Şekil 162. Organik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.

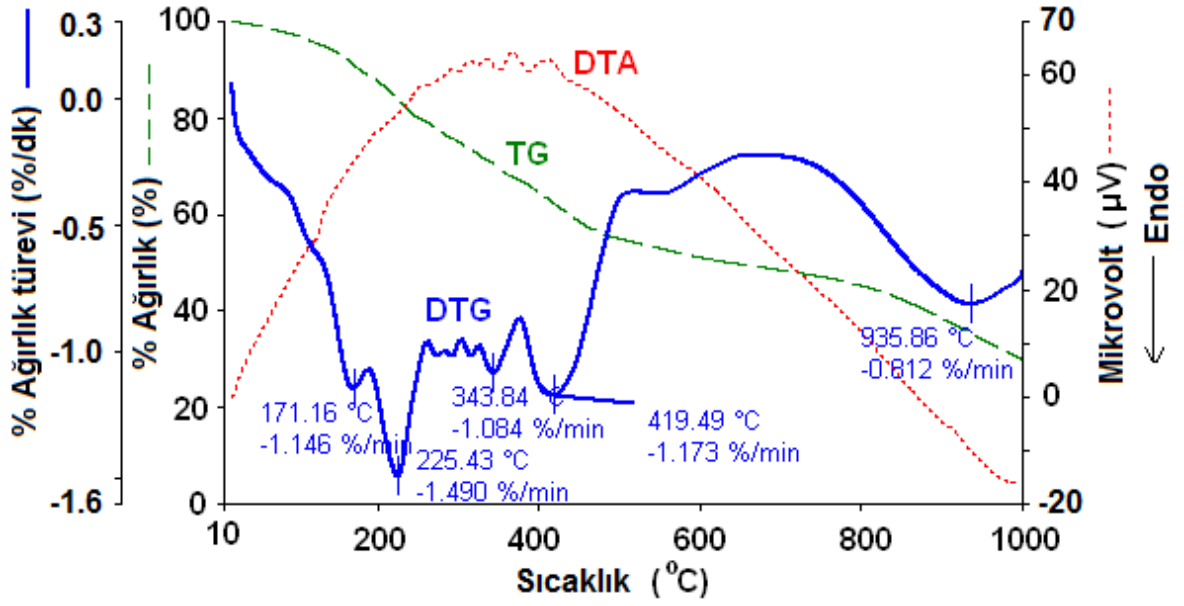


Şekil 163. Sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.

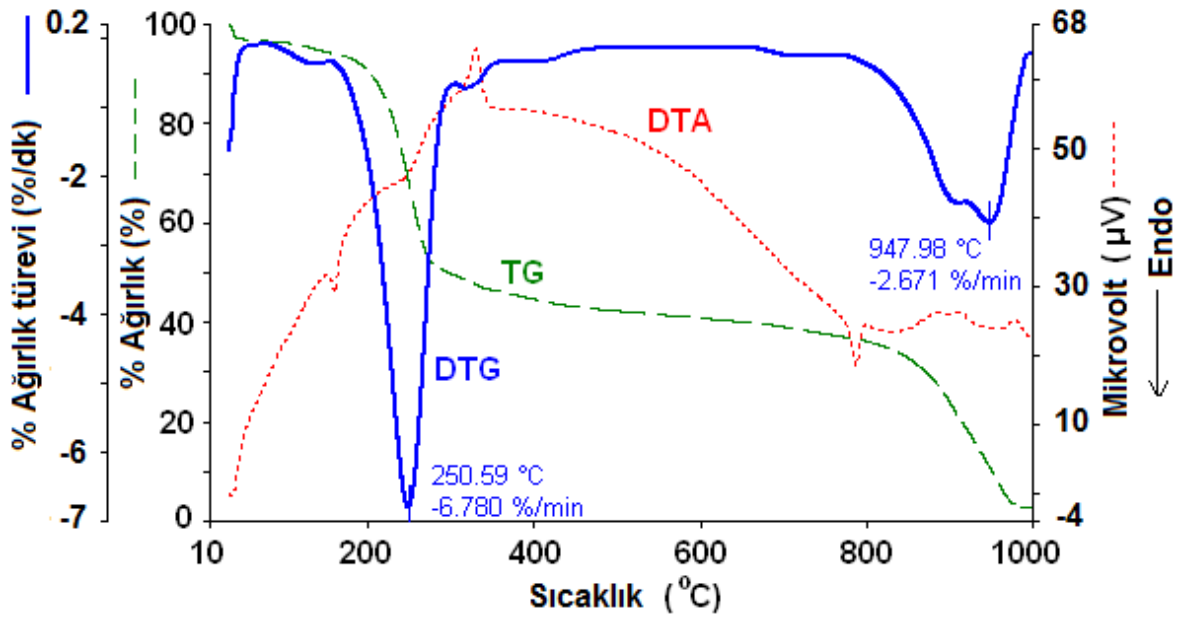


Şekil 164. Organik ortamda sentezlenen P-2-HNABT'nin TG-DTA termogramları.

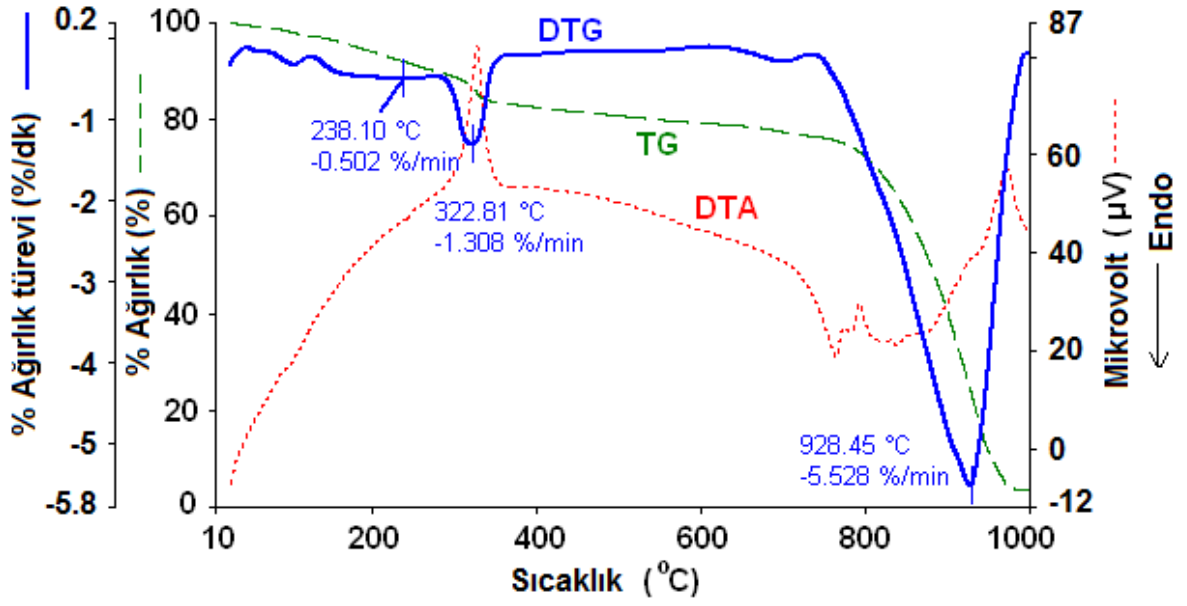




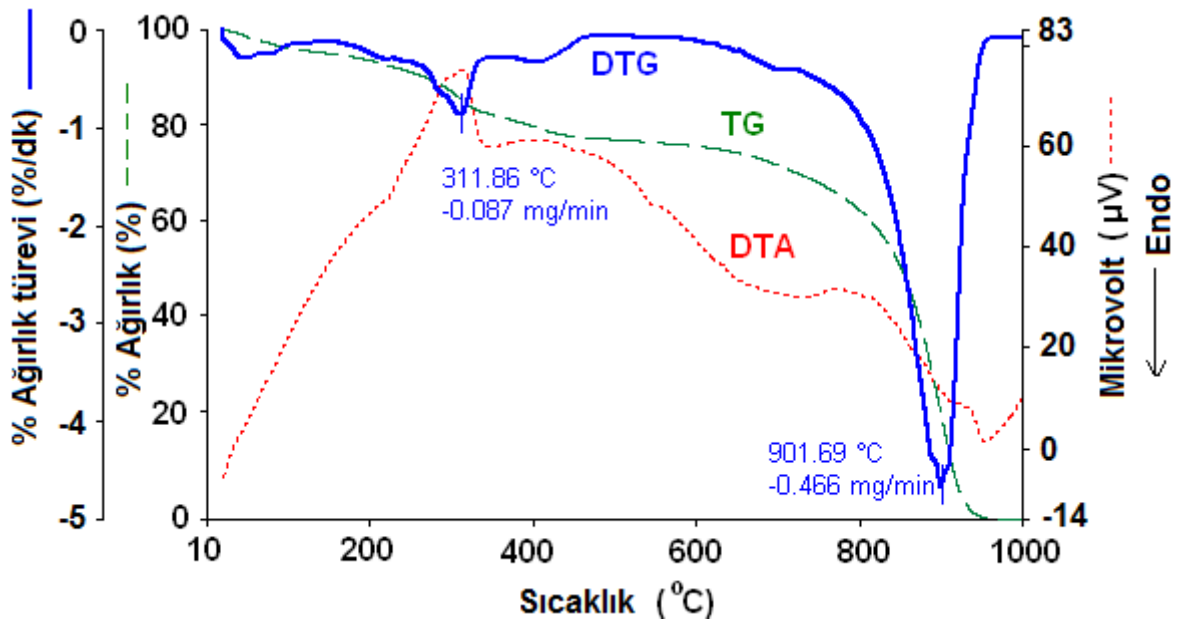
Şekil 165. Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HNABT'nin TG-DTA termogramları.



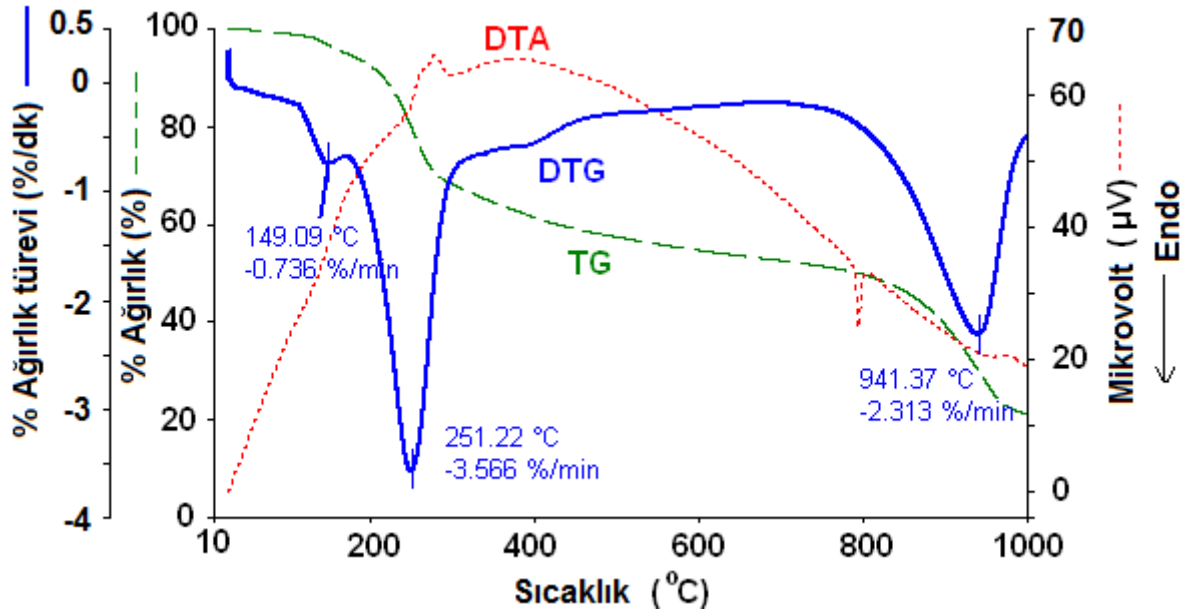
Şekil 166. Organik ortamda sentezlenen P-2-HBAEBT'nin TG-DTA termogramları.



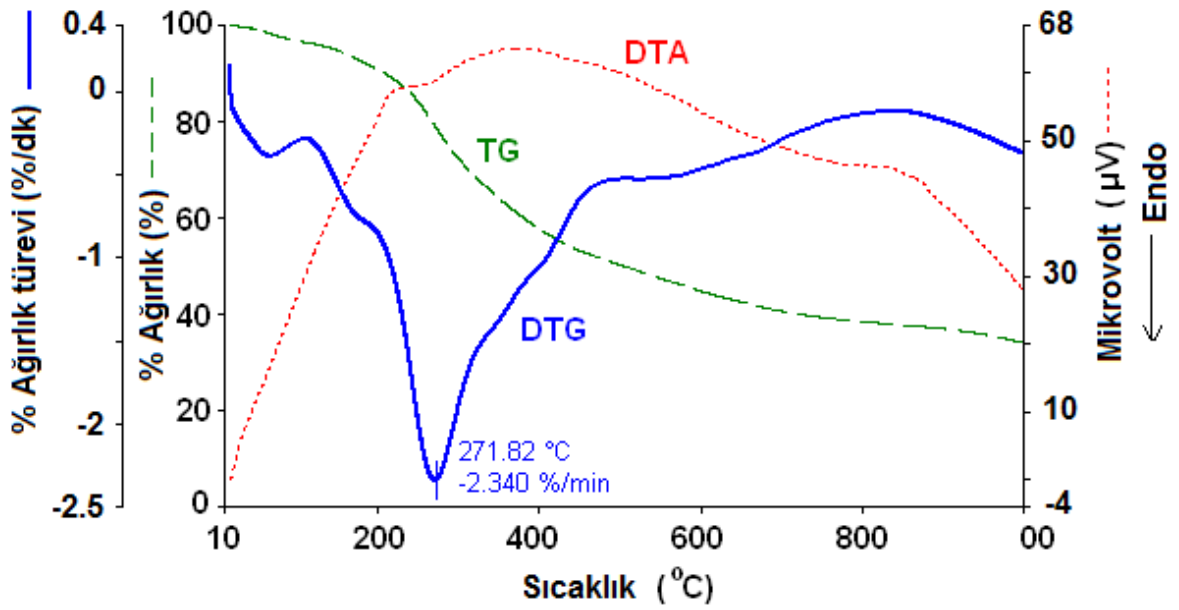
Şekil 167. Organik ortamda sentezlenen P-4-HBAEBT'nin TG-DTA termogramları.



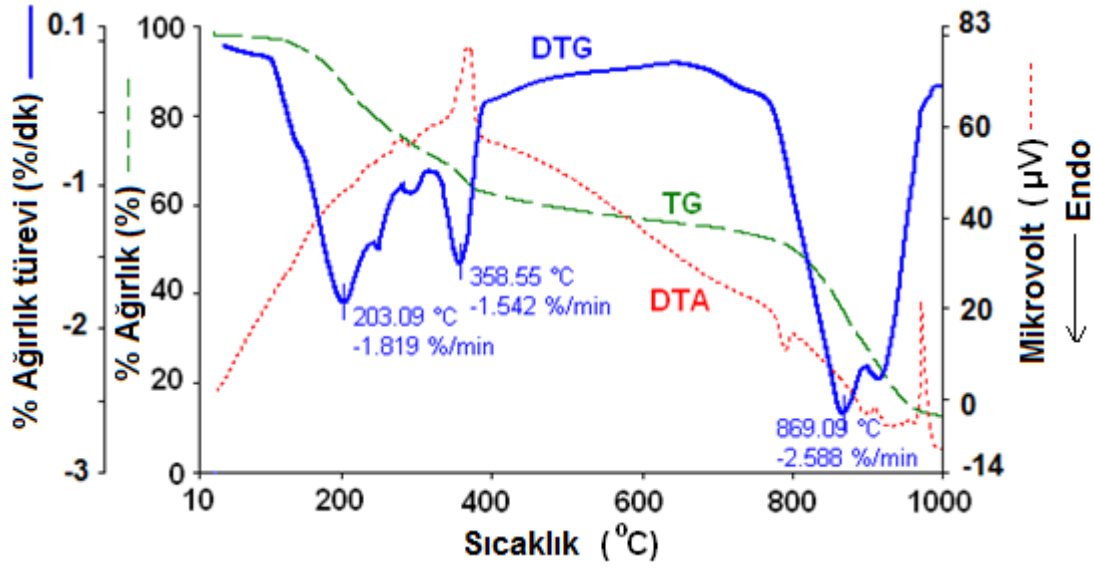
Şekil 168. Sulu bazik ortamda sentezlenen P-4-HBAEBT'nin TG-DTA termogramları.



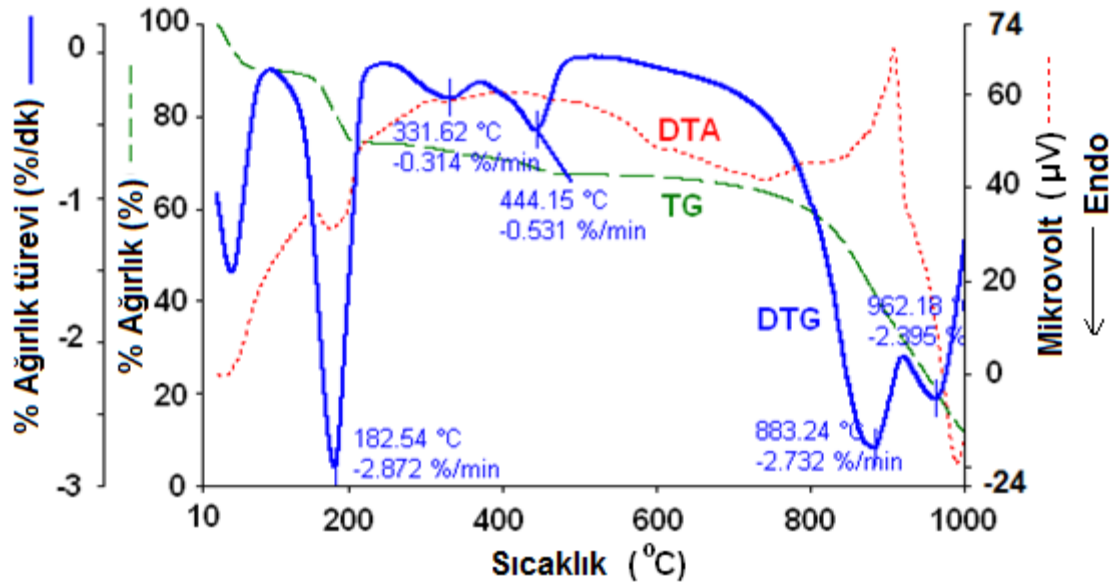
Şekil 169. Organik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAEBT'nin TG-DTA termogramları.



Şekil 170. Sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAEBT'nin TG-DTA termogramları.



Şekil 171. Organik ortamda sentezlenen P-2-HNAEBT'nin TG-DTA termogramları.



Şekil 172. Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HNAEBT'nin TG-DTA termogramları.

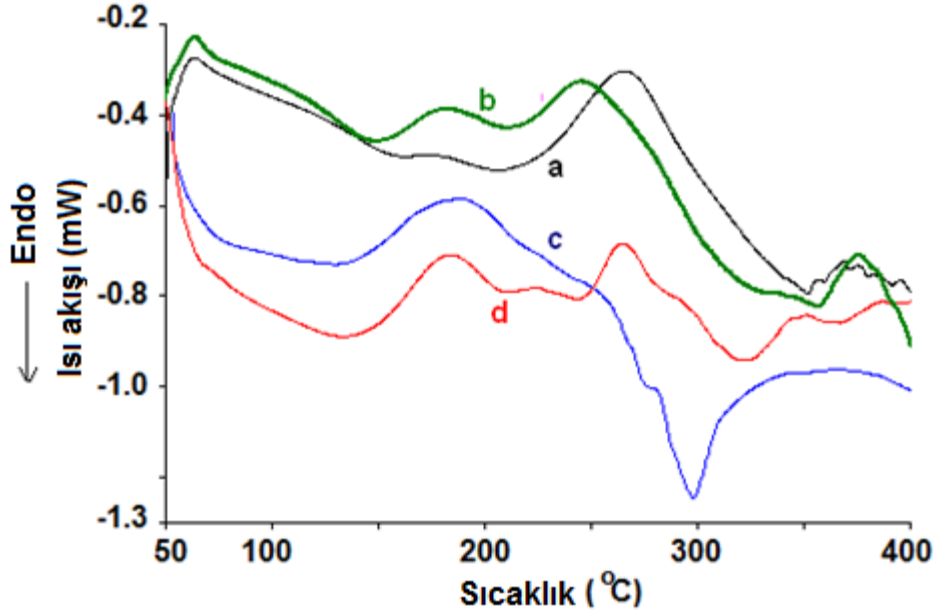
Schiff bazı polimerlerine ait Şekil 158-172 arasındaki termogramlar incelendiğinde, organik çözücü içerisinde sentezlenen polimerlerin 800 °C'deki kalıntı miktarının genellikle sulu bazik ortamda sentezlenen türlerinden fazla olduğu, bu sıcaklığın üzerinde DTG eğrisinde 900 °C'nin üzerinde pik olarak gözlenen ani bir kütle düşüşü görülmektedir. Bu pik sulu ortamda sentezlenen polimerlerin bazılarında hiç yer almazken, bazılarında da % kütle değişiminin az olduğu bir bozunma basamağına işaret etmektedir. Bu polimerlerin bozunma basamaklarına ait detaylı veriler ve diğer bazı analiz sonuçları da Çizelge 7'de verilmektedir.

Çizelge 7. Sentezlenen Schiff bazı monomer ve polimerlerinin TG-DTA analiz sonuçları

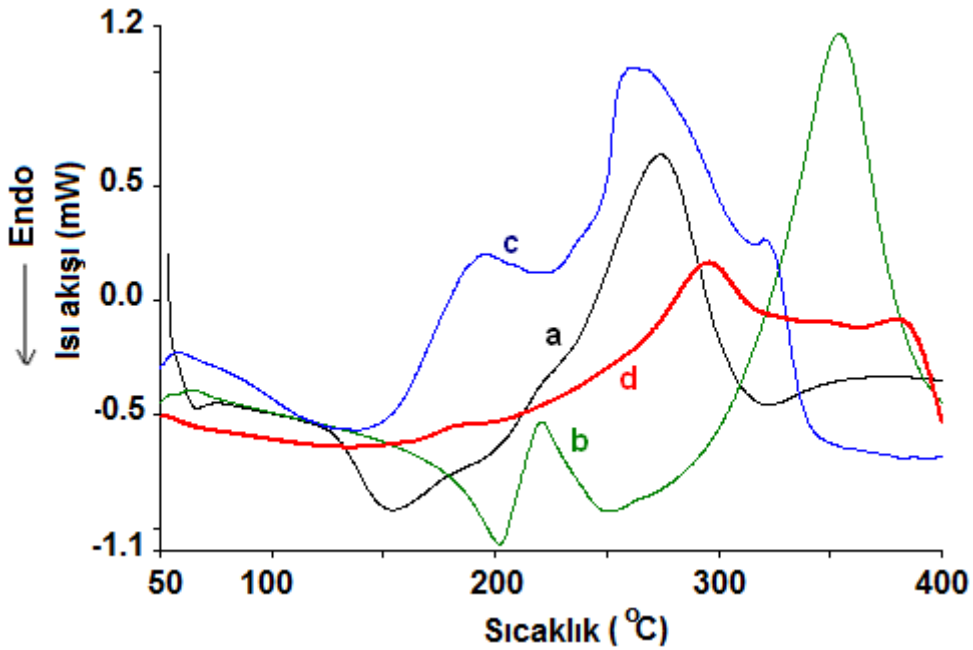
Madde	1. Adım			2. Adım		3. Adım		4. Adım		5. Adım					DTA	
	T <sub>on</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	%	T <sub>max</sub> (°C)	%	T <sub>max</sub> (°C)	%	T <sub>max</sub> (°C)	%	T <sub>max</sub> (°C)	%	T <sub>20</sub>	T <sub>50</sub>	Kalıntı (%)	endo	ekzo
2-HBAPT	213	248	49	316	27	-	-	-	-	-	-	236	307	24	118, 132, 318	-
4-HBAPT	191	228	5	300	50	-	-	-	-	-	-	307	657	45	221, 293	-
3,4-HBAPT	173	201	9	250	28	385	22	-	-	-	-	258	510	41	385	197
2-HNAPT	272	294	76	-	-	-	-	-	-	-	-	292	353	24	176	-
2-HBAEPT	255	277	76	-	-	-	-	-	-	-	-	269	305	24	144	-
4-HBAEPT	249	288	44	586	13	-	-	-	-	-	-	301	610	43	248	-
3,4-HBAEPT	221	254	73	-	-	-	-	-	-	-	-	241	298	27	153	-
2-HNAEPT	270	293	90	-	-	-	-	-	-	-	-	284	310	10	199	-
P-2-HBAPT(org)	180	213	50	927	36	-	-	-	-	-	-	208	594	14	-	300
P-2-HBAPT(sulu)	284	344	46	702	15	964	17	-	-	-	-	348	637	22	-	-
P-4-HBAPT(org)	132	154	5	214	8	339	22	899	41	-	-	339	851	24	791	348
P-4-HBAPT(sulu)	146	204	6	316	67	-	-	-	-	-	-	322	473	27	300	-
P-3,4-HBAPT(org)	177	213	40	953	45	-	-	-	-	-	-	298	863	15	793	284
P-3,4-HBAPT(sulu)	204	250	75	-	-	-	-	-	-	-	-	227	300	25	-	-
P-2-HNAPT(org)	163	257	31	900	35	951	17	-	-	-	-	353	888	17	789	377
P-2-HNAPT(sulu)	156	171	7	225	16	344	5	419	18	936	19	297	794	35	348, 385	-
P-2-HBAEPT(org)	219	251	56	948	35	-	-	-	-	-	-	240	406	9	160, 787	329
P-4-HBAEPT(org)	150	238	8	323	14	928	73	-	-	-	-	703	883	5	762	327, 793, 972
P-4-HBAEPT(sulu)	285	302	25	902	75	-	-	-	-	-	-	621	857	0	-	312
P-3,4-HBAEPT(org)	130	149	4	251	42	941	31	-	-	-	-	250	819	23	794	278
P-3,4-HBAEPT(sulu)	216	272	62	-	-	-	-	-	-	-	-	280	579	38	-	-
P-2-HNAEPT(org)	155	203	27	359	14	869	43	-	-	-	-	253	818	16	291, 790	365, 971
P-2-HNAEPT(sulu)	158	183	16	332	3	444	4	883	37	962	19	407	856	21	175, 989	907

#### 4.4.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

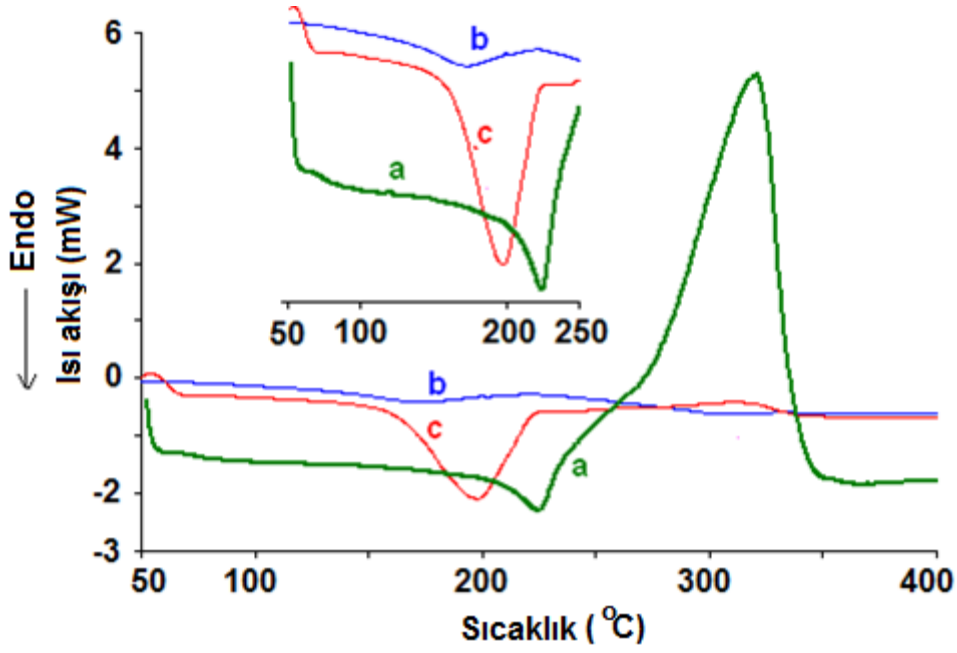
Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının ( $T_g$ ) ve bu geçiş esnasındaki spesifik ısı kapasitesi değişiminin ( $\Delta C_p$ ) belirlenmesi için 30-400 °C aralığında DSC termogramları alındı. Elde edilen termogramlar Şekil 173-176 arasında, termogramlarından elde edilen sonuçlar ise Çizelge 8’de verilmektedir.



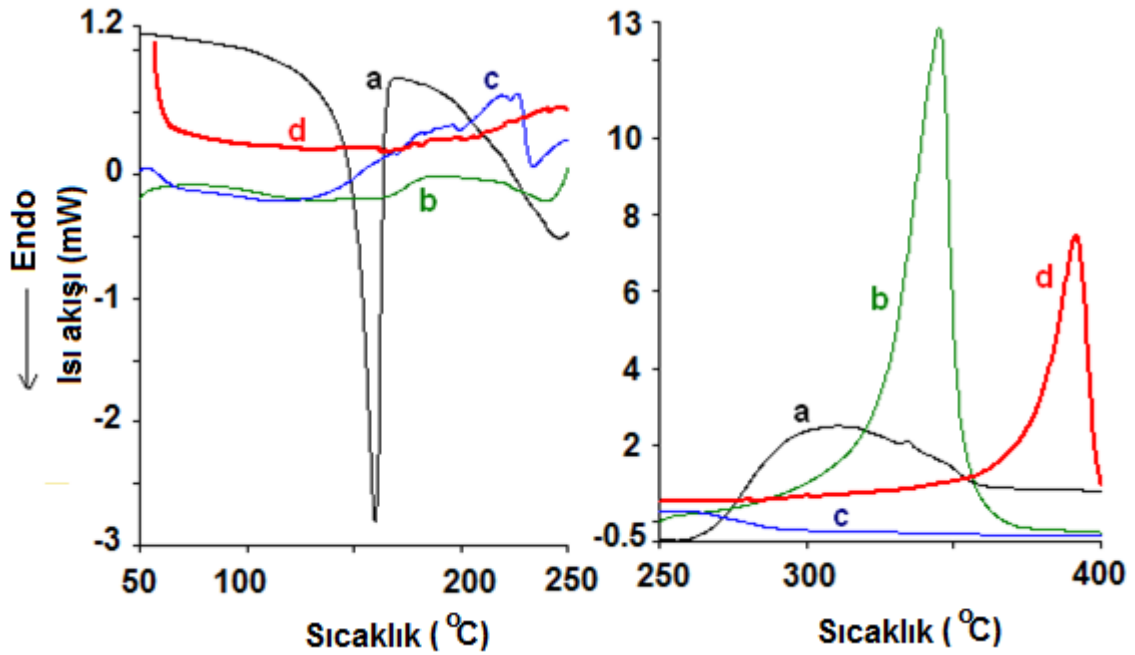
Şekil 173. Sulu bazık ortamda sentezlenen P-2-HBAPT (a), P-4-HBAPT (b), P-3,4-HBAPT (c) ve P-2-HNABT (d)'nin DSC termogramları.



Şekil 174. Organik çözücü içerisinde sentezlenen P-2-HBAPT (a), P-4-HBAPT (b), P-3,4-HBAPT (c) ve P-2-HNABT (d)'nin DSC termogramları.



Şekil 175. Sulu bazik ortamda sentezlenen P-4-HBAEBT (a), P-3,4-HBAEBT (b) ve P-2-HNAEBT (c)'nin DSC termogramları.



Şekil 176. Organik çözücü içerisinde sentezlenen P-2-HBAEBT (a), P-4-HBAEBT (b), P-3,4-HBAEBT (c) ve P-2-HNAEBT (d)'nin DSC termogramları.

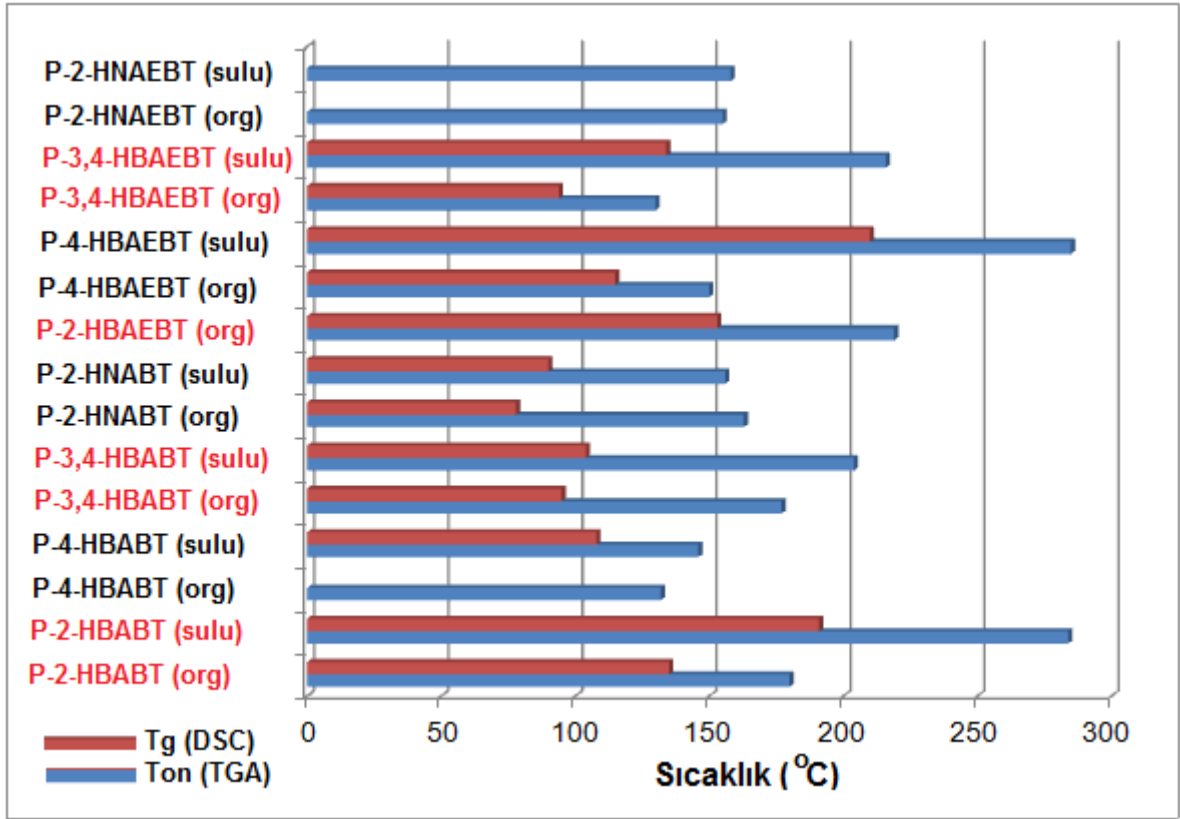
**Çizelge 8.** Schiff bazı polimerlerinin DSC analiz sonuçları

	T <sub>g</sub> (°C)	ΔCp (j/g K)	endo (°C)	ekzo (°C)
P-2-HBAPT(org)	135	0,284	-	275
P-2-HBAPT(sulu)	191	0,080	-	265
P-4-HBAPT(org)	-	-	205, 250	355
P-4-HBAPT(sulu)	108	0,333	356	245, 182
P-3,4-HBAPT(org)	95	0,262	-	196, 262, 320
P-3,4-HBAPT(sulu)	104	0,022	277, 297	-
P-2-HNAPT(org)	78	0,107	363	296
P-2-HNAPT(sulu)	90	0,137	323, 364	264
P-2-HBAEBT(org)	153	1,515	246	-
P-4-HBAEBT(org)	115	0,072	-	345
P-4-HBAEBT(sulu)	210	0,366	-	320
P-3,4-HBAEBT(org)	94	0,074	-	220, 255
P-3,4-HBAEBT(sulu)	134	0,476	311	-
P-2-HNAEBT(org)	-	-	-	389
P-2-HNAEBT(sulu)	-	-	197	-

Şekil 177’de Schiff bazı polimerlerinin ilk bozunma sıcaklıklarının (T<sub>on</sub>) ve camsı geçiş sıcaklıklarının (T<sub>g</sub>) polimerin türüne ve sentez ortamına göre nasıl değiştiği görülmektedir. Grafikten görüleceği gibi ilk bozunma sıcaklıkları baz alındığında sulu ortamda sentezlenmiş P-2-HBAPT ile P-4-HBAEBT’nin diğerlerine kıyasla daha yüksek ısısal kararlılığa sahip olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca bu iki polimerin camsı geçiş sıcaklıkları da diğer polimerlere kıyasla daha yüksektir. Hesaplanan camsı geçiş sıcaklıkları beklendiği gibi ilk bozunma sıcaklığının altında çıkmıştır. Yani polimerler kırmızı sütunlarla ifade edilen sıcaklıklarda yumuşamakta, mavi sütunlarla gösterilen sıcaklıklarda da bozunmaya başlamaktadır.

Polimerlerin T<sub>g</sub> değerleri kıyaslandığında dikkat çeken diğer bir husus sulu bazik ortamda elde edilen ürünlerin organik çözücü içerisinde sentezlenen türlerine göre daha yüksek yumuşama sıcaklığına sahip olduklarıdır. Sonuç olarak sulu bazik ortamda ısısal olarak daha dayanıklı polimerlerin elde edildiği anlaşılmaktadır.

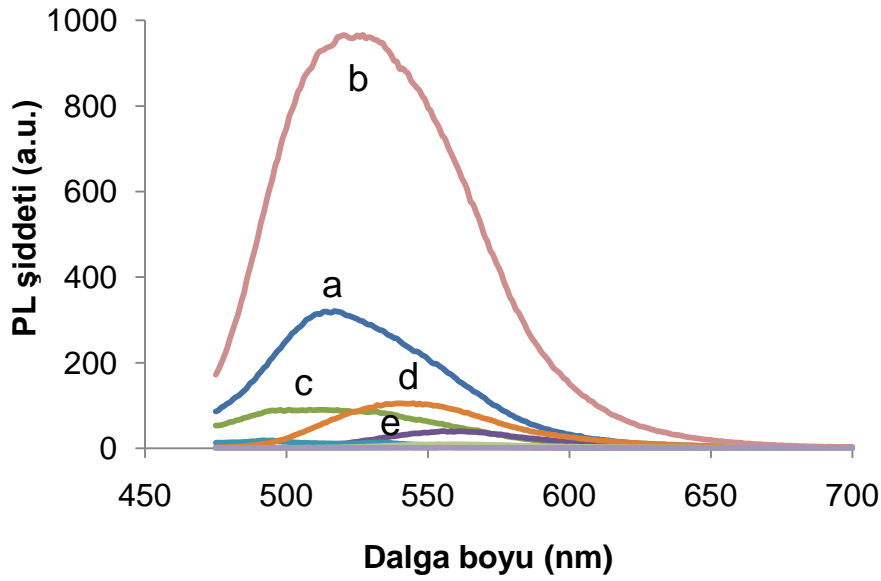




Şekil 177. Schiff bazı polimerlerinin TGA analizinden elde edilen ilk bozunma sıcaklıklarının ( $T_{on}$ ) ve DSC'den elde edilen camı geçiş sıcaklıklarının ( $T_g$ ) maddenin türüne göre değişimi.

#### 4.5. İyon Sensör Çalışmaları

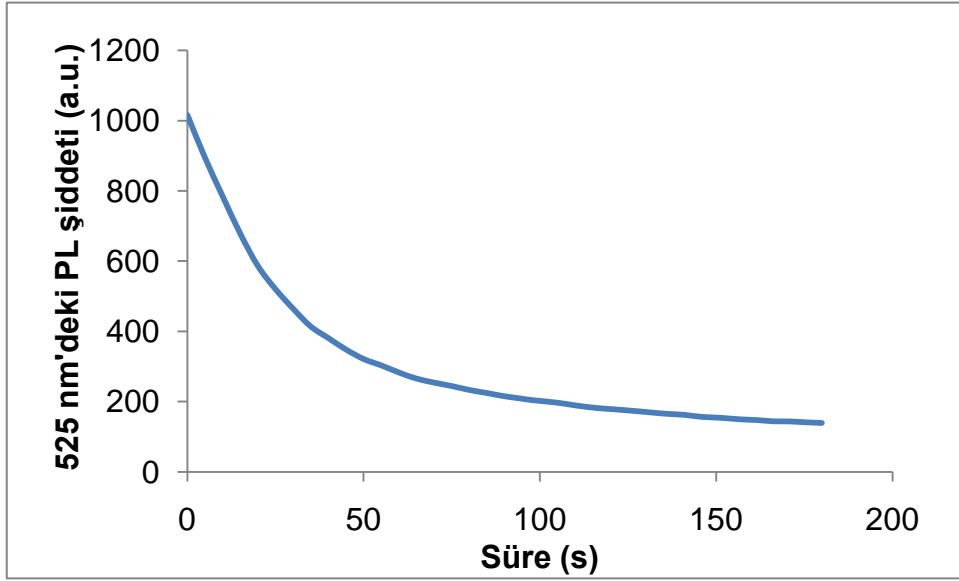
Sentezlenen Schiff bazları ve polimerlerinin çeşitli geçiş metal iyonlarına karşı sensör olarak kullanılabilirliği araştırıldı. Bunun için metal iyonlarıyla kompleks oluşturabilecek yapılara sahip maddeler seçildi. Sensör çalışmaları DMF/deiyonize su çözücü karışımında gerçekleştirilerek iyon türlerinin etkisiyle monomer veya polimerlerin floresans sinyallerindeki değişimler kaydedildi. Seçilen farklı türdeki maddelerin farklı türde iyonlara karşı sensör olarak kullanılabilmesi aşağıdaki örneklerde görülmektedir.



**Şekil 178.** 3,4-HBAEBT'nin DMF içerisindeki  $80 \text{ mg L}^{-1}$  derişimli çözeltisinin PL spektrumu (a) ile  $3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  derişimli Zr(IV) (b), Ni(II) (c), Cd(II) (d) ve Pb(II) (e) iyonlarının varlığında gözlenen spektrumlar.

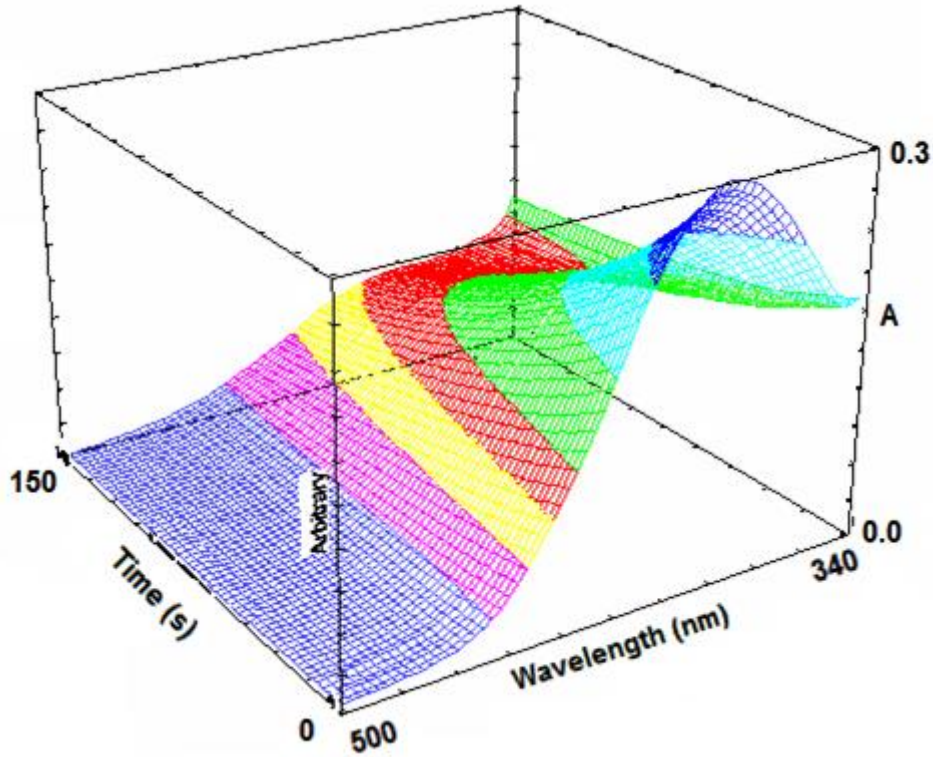
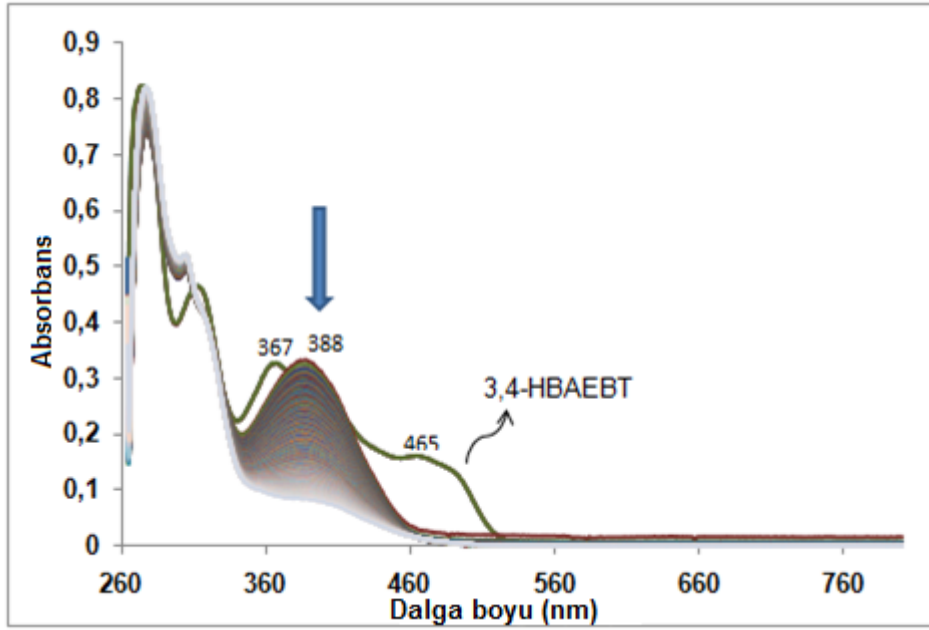
3,4-HBAEBT Schiff bazının  $80 \text{ mg L}^{-1}$  derişimli DMF çözeltilerinin  $3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  derişimli farklı geçiş metal iyonlarının varlığında değişen PL spektrumları Şekil 178'de verilmektedir. Spektrumlardan görüleceği gibi  $\text{Zr}^{4+}$  iyonu hariç diğer tüm katyonların floresans spektrumunda sönümlenmeye neden olduğu,  $\text{Zr}^{4+}$  iyonunun ise  $525 \text{ nm}$ 'de belirgin bir pik şiddeti artışına neden olduğu görülmektedir. Elde edilen bu sonuç ilk etapta 3,4-HBAEBT'nin  $\text{Zr}^{4+}$  türüne karşı yüksek seçicilikli kimyasal sensör olarak kullanılabilmesini düşündürmektedir. Ancak ideal bir sensörde seçiciliğin yanında aranan başlıca özelliklerden biri de ölçüm kararlılığıdır. Yapılan ölçümler 3,4-HBAEBT'nin  $\text{Zr}^{4+}$  varlığında oluşan PL pik şiddetinin kısa sürede hızlı bir şekilde düştüğünü göstermektedir. Bu ise optik sensörler için istenmeyen bir özelliktir. Sensör kararlılığının zamanla nasıl değiştiği Şekil 179'daki zamanla pik şiddeti değişiminden görülebilir. Sonuç olarak

saniyeler içerisinde meydana gelen bu değişim bu maddenin uygun bir  $Zr^{4+}$  sensörü olarak kullanılmasına engel olur.



**Şekil 179.** Zr(IV) iyonu varlığında 3,4-HBAEBT'nin PL pik şiddetinde (525 nm) zamanla gözlenen değişim.

3,4-HBAEBT'nin  $Zr^{4+}$  varlığında gösterdiği bu davranışı anlamak için UV-vis spektrumunda meydana gelen değişimler de araştırılmış ve Şekil 180'de verilmiştir. Spektrumlardan görüleceği gibi 3,4-HBABT 367 ve 465 nm'de iki absorpsiyon piki gösterirken  $Zr^{4+}$  ile oluşan kompleksin 388 nm merkezli bir absorpsiyon pikine sahip olduğu ve kompleks oluşumunu takiben oluşan bu pikin zamanla şiddetinin keskin bir şekilde düştüğü anlaşılmaktadır. Oluşan kompleks çözeltisinin gün ışığı altında rengi sarı iken zamanla renksizleştiği gözlemlendi.

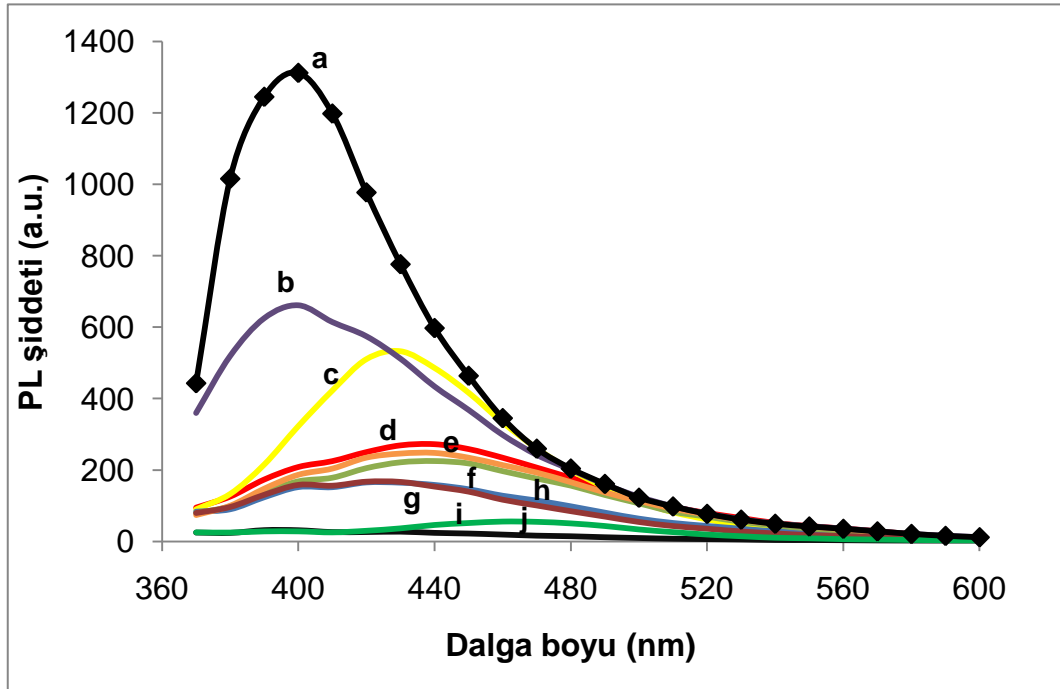


**Şekil 180.** 3,4-HBAEBT ile Zr(IV) iyonu varlığında oluşan kompleksin spektrumları ve komplekse ait pikte (388 nm) zamanla gözlenen değişim (Spektrumlar birer saniye aralıkla alındı).

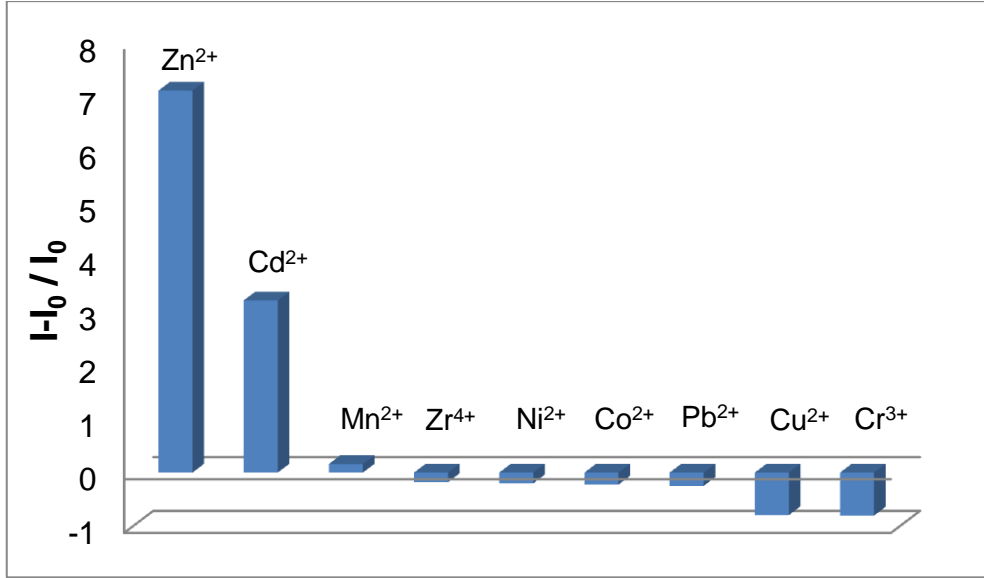
Diğer taraftan sentezlenen Schiff bazı polimerlerinden sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HNABT'nin de sensör olarak kullanılabilirliği araştırılmıştır. Bu polimerin seçilmesindeki en önemli nedenlerden biri naftalen türünün sensör çalışmaları için uygun bir yapıya sahip olması ve  $-OH$  ile imin ( $CH=N$ ) azotunun kararlı bir kompleks

oluşumu için uygun bir konumda bulunmalarıdır. Çünkü P-2-HNABT'nin kimyasal yapısı nedeniyle oluşan kompleks altı üyeli bir halka oluşturmaktadır.

P-2-HNABT'nin farklı metal türleri varlığında değişen PL spektrumları Şekil 181'de gösterilmektedir. Elde edilen spektrumlara göre  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ve  $Mn^{2+}$  ile oluşan kompleks yapıları PL pik şiddetinde belirgin bir artışa sebep olurken diğer katyon türlerinin floresansta sönümlenmeye neden olduğu anlaşılmaktadır. Öte yandan en belirgin şiddet artışı gözlenen  $Zn^{2+}$  türünden elde edilen pik değeri 400 nm olup bu dalga boyunda  $Mn^{2+}$  türünün girişim etkisi de diğer türler gibi yok denecek kadar azdır. Dolayısıyla 400 nm'de yapılacak bağıl ışımaya şiddet değişimi ölçümlerinde P-2-HNABT'nin  $Zn^{2+}$  türüne karşı yüksek seçicilikli bir optik sensör olarak kullanılabilmesi görülmektedir. Yapılan ölçüme girişim yapacak tek türün de  $Cd^{2+}$  olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 182'de bu polimerik sensörün seçiciliğinin nasıl değiştiği görülmektedir. Bağıl ışımaya şiddeti olarak ifade edilen  $I-I_0/I_0$  eşitliğinde; I, ölçümü yapılan türün,  $I_0$  ise tüm iyonlardan bağımsız P-2-HNABT'nin 400 nm'de gözlenen PL şiddetini göstermektedir. Tüm ölçümler 350 nm'lik uyarım uygulanarak gerçekleştirildi.



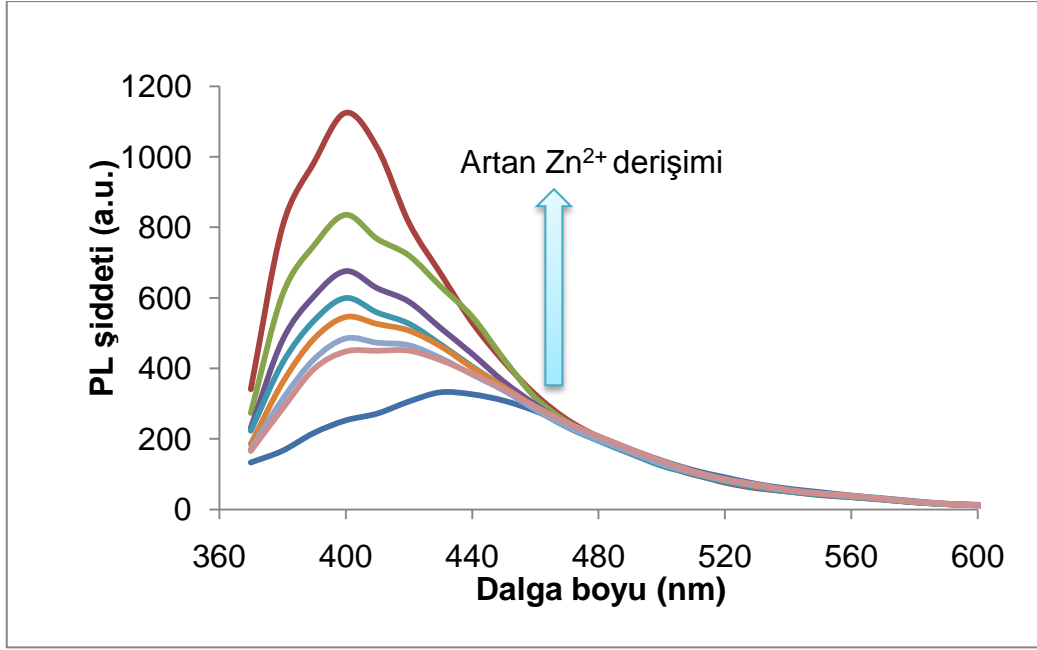
**Şekil 181.**  $6,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  derişimli farklı geçiş metal iyonları içeren  $40 \text{ mg L}^{-1}$  derişimli P-2-HNABT çözeltilerinin PL spektrumları. İyon türleri: (a)  $Zn^{2+}$ , (b)  $Cd^{2+}$ , (c)  $Mn^{2+}$ , (d) -, (e)  $Zr^{4+}$ , (f)  $Ni^{2+}$ , (g)  $Co^{2+}$ , (h)  $Pb^{2+}$ , (i)  $Cu^{2+}$  ve (j)  $Cr^{3+}$ . Slit:  $\lambda_{EX}$  5 nm,  $\lambda_{EM}$  10 nm;  $\lambda_{EX}$  350 nm.



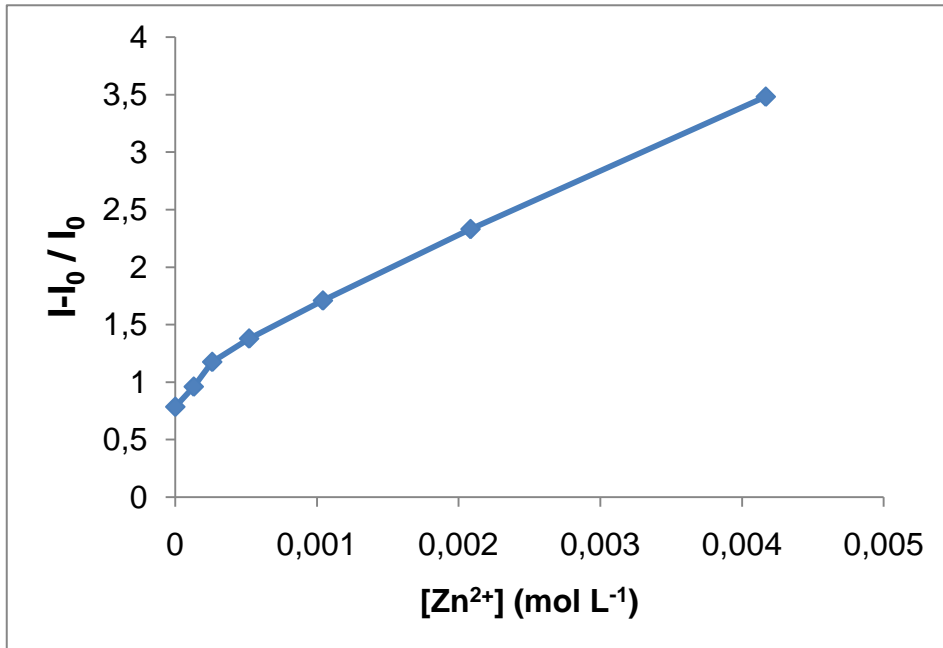
**Şekil 182.** Eşdeğer derişimli ( $6,67 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ) geçiş metal iyonları içeren P-2-HNABT çözeltilerinin bağıl ışım şiddeti değişimleri.

P-2-HNABT'nin farklı Zn<sup>2+</sup> derişimlerine karşı gözlenen PL spektrumları ile bu spektrumlardan elde edilen 400 nm'deki bağıl şiddet değişimleri sırayla Şekil 183 ve 184'te verilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre Zn<sup>2+</sup> derişimine bağıl olarak sensörün 400 nm'de verdiği doğrusal yanıt grafiği (belli bir derişimin üstünde) Şekil 185'te verilmektedir. Elde edilen doğrusal değişimin R<sup>2</sup> değeri 0,9984'tür. Ancak sensörün verdiği doğrusal yanıt nispeten yüksek derişimleri kapsamaktadır. Bu ise çok düşük derişimli Zn<sup>2+</sup> türünün doğru tayin edilmesini zorlaştıracacağından eser miktarda Zn<sup>2+</sup> türü içeren örneklerde bu sensörün kullanımı zor olacaktır. Sonuç olarak P-2-HNABT'nin 40 mg L<sup>-1</sup> derişimli DMF/su karışımı içerisindeki (1:2, v:v) çözeltisi kullanılarak sulu örnek içerisindeki belli bir derişimin üzerindeki Zn<sup>2+</sup> türünün derişimi eşitlik 4.5.1'de gösterilen formül uygulanarak hesaplanabilir:

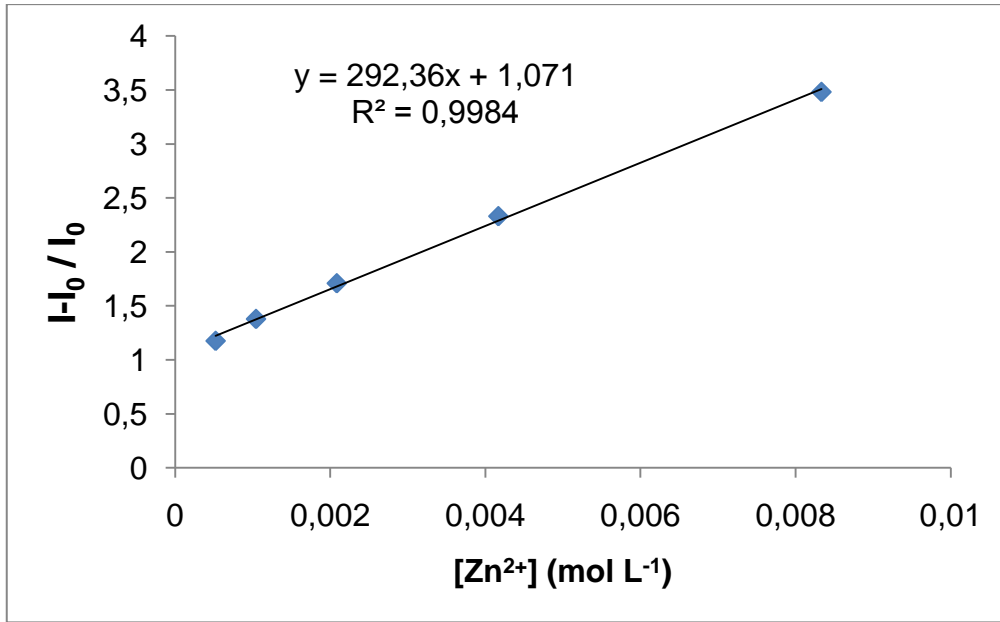
$$\diamond \quad I-I_0/I_0 = 292,36 [\text{Zn}^{2+}] + 1,071 \quad (4.5.1)$$



**Şekil 183.** Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HNABT'nin  $40 \text{ mg L}^{-1}$  derişimli DMF çözeltisinin değişik derişimlerde Zn (II) iyonu varlığındaki ışım spektrumları; yukarıdan aşağıya:  $8,33 \times 10^{-3}$ ,  $4,17 \times 10^{-3}$ ,  $2,08 \times 10^{-3}$ ,  $1,04 \times 10^{-3}$ ,  $5,21 \times 10^{-4}$ ,  $2,60 \times 10^{-4}$ ,  $1,30 \times 10^{-4}$  ve  $0 \text{ mol L}^{-1}$ . Slit:  $\lambda_{\text{Ex}} 5 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Em}} 10 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{Ex}} 350 \text{ nm}$ .



**Şekil 184.** Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HNABT'nin  $40 \text{ mg L}^{-1}$  derişimli DMF çözeltisinin Zn (II) derişimine bağlı olarak  $400 \text{ nm}$ 'de gözlenen bağlı ışım şiddetindeki değişim.



**Şekil 185.** Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HNABT'nin Zn (II) derişimine bağılı olarak 400 nm'de gözlenen bağılı ışımaya şiddetindeki doğrusal değişim.



## BÖLÜM 5

### SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Bu çalışmanın bir bölümünde oksidatif polikondenzasyon ve elektropolimerizasyon metodları kullanılarak, 2-aminotiyazol, 2-aminobenzotiyazol ve 2-amino-6-etoksibenzotiyazol monomerlerinden çeşitli poli(aminotiyazol) türevleri sentezlendi. Sentezlenen bu poli(aminotiyazol)lerin yapısal karakterizasyonları çeşitli spektral yöntemlerle gerçekleştirildi. Elektropolimerizasyonla elde edilen poli(aminotiyazol)lerin SEM görüntüleri lif yapılı polimerlerin sentezlendiğini göstermektedir. Oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile elde edilen polimerler ise mikrogözenekli süngerimsi morfolojik özellikler göstermiştir. Elektropolimerizasyonla sentezlenen P-EBT'nin organik çözücülerde çözünme özelliği oksidatif polimerizasyonla sentezlenen P-EBT'den ve yine elektropolimerizasyonla sentezlenen P-BT'den çok daha yüksektir. Oksidatif polimerizasyonla sentezlenen aminotiyazol polimerlerinin absorpsiyon spektrumları elektrokimyasal yolla sentezlenen türevleriyle karşılaştırıldığında daha yüksek dalga boyunda (düşük enerjili) pik verdikleri ve daha düşük band boşluğuna sahip oldukları görülmektedir. Sentezlenen poli(aminotiyazol)lerden floresans şiddeti en yüksek olan P-BT'dir. P-EBT'nin ve monomerlerin floresans şiddeti çok düşüktür. Oksidatif polimerizasyonla sentezlenen P-BT'nin PL pik değeri de, absorpsiyon spektrumunda olduğu gibi, elektropolimerizasyonla sentezlenen türevine göre daha yüksek dalga boyunda görülmektedir (sırayla 510 ve 378 nm). Monomerlerine kıyasla elde edilen düşük optik ve elektrokimyasal band boşluğu değerleri polimerlerin polikonjuge yapısını göstermiştir. Ayrıca elektropolimerizasyonla elde edilen polimerlerin ortalama mol kütleleri ve ısısal kararlılıkları oksidatif yolla elde edilen türevlerine kıyasla daha yüksektir. Polimerlerin iletkenlikleri  $10^{-8}$ - $10^{-12}$  S  $cm^{-1}$  düzeyinde olup iyotla doplama sonucu yarı-iletkenlik seviyesine getirilebilmektedir.

Çalışmanın diğer bir bölümünde aminotiyazollerin 4 farklı aromatik aldehit ile kondenzasyonu sonucu aktif tiyazol ve fenol grupları içeren Schiff bazı türevleri elde edildi. Daha sonra bu Schiff bazlarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile polifenol türevleri hazırlandı. Schiff bazı polimerlerinin hazırlanmasında organik çözücülü ortam ve sulu bazik ortam olmak üzere iki farklı reaksiyon koşulu kullanıldı ve bu farklılığın deneysel sonuçlar üzerindeki etkisi incelendi. 2-Hidroksi-1-naftaldehit'ten sentezlenen Schiff bazlarının (2-HNABT ve 2-HNAEBT) çözünme özelliği diğer Schiff bazlarına nispeten daha düşüktür. Ancak bu türlerin absorpsiyon bandları yüksek konjugasyon nedeniyle kırmızı bölgeye daha yakındır. Organik çözücülü ortamda sentezlenen Schiff

bazı polimerlerinin çözünme özellikleri sulu bazik ortamda sentezlenen türevlerinden daha yüksek, ortalama mol kütleleri de genellikle daha düşüktür. Bu durum, polimerlerde çözünürlükle ortalama mol kütlesi arasındaki ters orantının bir sonucudur. Ayrıca, 3,4-HBABT ve 3,4-HBAEBT polimerizasyon esnasında pek çok aktif radikal merkez içerdiklerinden bu türlerden sulu bazik ortamda elde edilen polimerlerin ortalama mol kütleleri de diğerlerinden oldukça yüksektir. Optiksel ölçümler Schiff bazı polimerlerinde görünür bölgede kırmızıya doğru kayma göstermiştir ki, bu da yine artan konjugasyonun bir sonucudur. Naftalen grubu içeren Schiff bazı polimerlerinin en düşük band boşluğuna sahip olduğu görülmektedir. Floresans ölçümleri çok çeşitli dalga boylarında ışımaya yapan polimerlerin sentezlendiğini göstermektedir. 2-HBABT monomerinden organik ortamda sentezlenen polimerin farklı dalga boylarında uyarılma sonucu değiştirilebilen beyaz-sarı renkli emisyon yapabildiği görüldü. Schiff bazı polimerlerinin iletkenliklerinin  $10^{-6}$ - $10^{-11}$  S  $\text{cm}^{-1}$  düzeyinde olduğu görüldü. 2-Hidroksi-1-naftaldehit'ten türetilen Schiff bazlarının (2-HNABT ve 2-HNAEBT) ısısal dayanımı en yüksek, salisilaldehitten türetilen Schiff bazları (2-HBABT ve 2-HBAEBT) ısısal kararlılık olarak 2. sırada, 4-hidroksibenzaldehitten türetilen 4-HBABT ve 4-HBAEBT 3. sırada, dihidroksi grubu içeren 3,4-HBABT ve 3,4-HBAEBT ise son sırada yer almaktadır. Isısal analiz sonuçları sulu ortamda sentezlenen polimerlerin camsı geçiş ve ilk bozunma sıcaklıklarının organik çözücüde sentezlenen türevlerine kıyasla daha yüksek olduğunu göstermektedir. Polimerlerin bozunmaya başlama sıcaklıkları 150-300 °C arasında değişmektedir.

Öte yandan sentezlenen bazı Schiff bazı ve polimerlerine iyon sensör denemeleri de yapılmıştır. Bunun için Schiff bazlarından 3,4-HBAEBT, polimerlerden ise sulu bazik ortamda hazırlanan P-2-HNABT kullanılmıştır. Sensör denemeleri hazırlanan monomer veya polimer çözeltisinin farklı türde iyonlar içeren sulu çözeltilere maruz bırakılarak floresans spektrumlarındaki değişimlerin kaydedilmesi şeklinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan denemelerde P-2-HNABT polimerinin  $\text{Zn}^{2+}$  iyonlarına karşı yüksek seçicilikli sensör özelliği gösterdiği belirlendi. Ayrıca  $\text{Zn}^{2+}$  derişimine bağlı olarak floresans şiddetinde doğrusal bir değişim elde edildi.

Elde edilen sonuçlara göre; tez kapsamında sentezlenen tiyazol polimerlerinin sahip oldukları farklı optiksel, elektriksel ve ısısal özelliklere bağlı olarak yeni tür polimerik ışık saçan diyotların (PLED) tasarlanmasında, çeşitli elektronik ve opto-elektronik uygulamalarda kullanılabileceği düşünülmektedir. Ayrıca yukarıda da temas edildiği gibi yeni tür iyon sensörlerinin yapımında da kullanılabilecekleri öngörülmektedir.

## KAYNAKLAR

- Adams R., Bullock J. E., Wilson W. C., 1923. Contribution to the Structure of Benzidine. *Journal of the American Chemical Society*, 45 (2): 521-527.
- Adhikari B., Majumdar S., 2004. Polymers in Sensor Applications. *Progress in Polymer Science*, 29: 699-766.
- Aeiyaç S., Kone A., Dieng M., Aaron J. J., Lacaze P. C., 1991. Electrosynthesis of Polythiophene and Poly(3-methylthiophene) Films by Oxidation of Thiophene and 3-methylthiophene on an Iron Surface. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 12: 822-824.
- Akgül C., Yıldırım M., 2010. Molecular Weight Dependent Antistaphylococcal Activities of Oligomers/Polymers Synthesized from 3-Aminopyridine. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 75 (9): 1203-1208.
- An K. H., Jeong S. Y., Hwang H. R., Lee Y. H., 2004. Enhanced Sensitivity of a Gas Sensor Incorporating Single-walled Carbon Nanotube-polypyrrole Nanocomposites. *Advanced Materials*, 16: 1005-1009.
- Bai H., Shi G., 2007. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Sensors-Basel*, 7: 267-307.
- Berridge R., Wright S. P., Skabara P. J., Dyer A., Steckler T., Argun A. A., Reynolds J. R., Ross W. H., Clegg W., 2007. Electrochromic Properties of a Fast Switching, Dual Colour Polythiophene Bearing non-planar Dithiinoquinoxaline Units. *Journal of Materials Chemistry*, 17: 225-231.
- Bhat N. V., Gadre A. P., Bambole V. A., 2003. Investigation of Electropolymerized Polypyrrole Composite Film: Characterization and Application to Gas Sensors. *Journal of Applied Polymer Science*, 88: 22-29.
- Carlier V., Skompska M., Buess-Herman C., 1998. Electrochemical Quartz Crystal Microbalance and Spectroelectrochemical Studies of the Influence of Cations on the Formation and Electroactivity of poly(N-Vinylcarbazole) Films in Acetonitrile Solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 456: 139-152.
- 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.
- Colladet K., Nicolas M., Goris L., Lutsen L., Vanderzande D., 2004. Low-band Gap Polymers for Photovoltaic Applications. *Thin Solid Films*, 451: 7-11.

- Curtis M. D., Nanos J. I., McClain M. D., 1996. Thiazole Polymers and Method of Producing Same. *United States Patents*, Pat. No: 5,536,808.
- Çiftçi H., Testereci H. N., Öktem Z., 2011. Electrochemical Polymerization of 2-aminothiazole. *Polymer Bulletin*, 66: 747-760.
- D'Alelio G. F., Crivello J. V., Schoeing R. K., Huemmer T. F., 1967. Polymeric Schiff Bases. I. The Synthesis and Evaluation of Polymeric Schiff Bases Prepared by Schiff Base Exchange Reactions. *Journal of Macromolecular Science Part A-Pure and Applied Chemistry*, A1: 1161-1249.
- Derinkuyu S., Ertekin K., Oter O., Denizalti S., Cetinkaya E., 2008. Emission Based Fiber Optic pH Sensing with Schiff bases Bearing Dimethylamino Groups. *Dyes and Pigments*, 76: 133-141.
- Diaz F. R., Moreno J., Tagle L. H., East G. A., Radic D., 1999. Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Polyimines Derived from Selenophene. *Synthetic Metals*, 100: 187-193.
- Dubbe A., 2003. Fundamentals of Solid State Ionic Micro Gas Sensors. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 88: 138-148.
- Dubrovskii R. A., Aksiment'eva E. I., 2007. Features of the Oxidative Polymerization of Aminothiazole in the Presence of Iron(III) Chloride. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 43: No2.
- Dubrovskii R. A., Aksiment'eva E. I., 2008. Anodic Synthesis and Properties of Polyaminothiazole. *Russian Journal of Electrochemistry*, 44: 234-237.
- Etienne S., Matt M., Oster T., Samadi M., Beley M., 2008. Preparation and Characterisation of a Quinone-Functionalised Polythiophene Film on a Modified Electrode. Application to the Potentiometric Determination of Glutathione and Cysteine Concentrations. *Tetrahedron*, 64: 9619-9624.
- Elizalde-Torres J., Hu H. L., Garcia-Valenzuela A., 2004. NO<sub>2</sub>-induced Optical Absorbance Changes in Semiconductor Polyaniline Thin Films. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 98: 218-226.
- Ehlers G. F. L., Fisch K. R., Powell W. R., 1973. Studies of the Breakdown Mechanism of the Polymers. VIII. The Thermal Decomposition of a Poly Tetraazolate, Triazole, Oxathiahydrazide, Thiadiazole, and Thiazole. Technical Report AFML-TR-72-262.

- Gaikwad G. S. P., Juneja H. D., 2010. Synthesis, Thermal Degradation, and Kinetic Parameters Studies of Some Coordination Polymers. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 100 (2): 645-650.
- Gustafsson H., Kvarnstrom C., Ivaska A., 2008. Comparative Study of n-doping and p-doping of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Electrosynthesised on Aluminium. *Thin Solid Films*, 517: 474-478.
- Iwan A., Sek D., 2008. Processible Polyazomethines and Polyketanils: From Aerospace to Light-emitting Diodes and Other Advanced Applications. *Progress in Polymer Science*, 33: 289-345.
- İspir E., Serin S., 2006. Polisiloksanlar ve Kullanım Alanları. *KSÜ. Fen ve Mühendislik Dergisi*, 9 (2): 46-51.
- Jamadade S. A., Jadhav S. V., Puri V., 2009. High Frequency Study of Electropolymerised Conducting Polypyrrole Thin Film. *Applied Surface Science*, 255: 4201-4204.
- Kaya İ., Aydın A., Yıldırım M., 2012. Syntheses and Spectrophotometric P<sup>H</sup> Sensing Applications of poly-2-[4-(diethylaminophenyl)imino]-5-nitro-phenol and its Schiff Base Monomer for Two Different P<sup>H</sup> Ranges. *Journal of Fluorescence*, 22 (1): 495-504.
- Kaya İ., Bilici A., 2006. Synthesis, Characterization, Thermal Stability, Conductivity and Band Gap of oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]benzoic acid. *Synthetic Metals*, 156: 736-744.
- Kaya İ., Bilici A., Saçak M., 2006. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Properties of oligo-4-[(pyridine-3-yl-methylene) amino] phenol. *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 3327-3333.
- Kaya İ., Demir H. O., Vilayetoğlu A. R., 2002. The Synthesis and Characterisation of Planar Oligophenol with Schiff base Substitute. *Synthetic Metals*, 126: 183-191.
- Kaya İ., Gül M., 2004. Synthesis, Characterization and Thermal Degradation of oligo-2-[(4-fluorophenyl) imino methylene] phenol and Some of its oligomer-metal complexes. *European Polymer Journal*, 40: 2025-2032.
- Kaya İ., Koça S., 2004. Synthesis, Characterization and Optimum Reaction Conditions of oligo-2-amino-3-hydroxypyridine and its Schiff base oligomer. *Polymer*, 45: 1743-1753.
- Kaya İ., Vilayetoğlu A. R., Topak H., 2002. Synthesis of oligo-ortho-azomethinephenol and its oligomer-metal complexes: Characterization and Application as Anti-microbial Agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 85: 2004-2013.

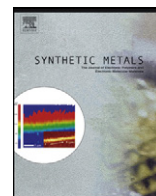
- Kaya İ., Yıldırım M., 2007. Synthesis, Characterization, Thermal Stability, Conductivity, and Band Gap of a new Aromatic Polyether Containing an Azomethine as a Side. *Journal of Applied Polymer Science*, 106: 2282-2289.
- Kaya İ., Yıldırım M., 2007. Synthesis, Characterization, Thermal Stability and Electrochemical Properties of poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol. *European Polymer Journal*, 43: 127–138.
- Kaya İ., Yıldırım M., 2008. Synthesis and Characterization of novel Polyphenol Species Derived from bis(4-aminophenyl) ether: Substituent Effects on Thermal Behavior, Electrical Conductivity, Solubility, and Optical Band Gap. *Journal of Applied Polymer Science*, 110: 539–549.
- Kaya İ., Yıldırım M., 2009. Synthesis and Characterization of Graft Copolymers of Melamine: Thermal Stability, Electrical Conductivity, and Optical Properties. *Synthetic Metals*, 159: 1572-1582.
- Kaya İ., 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., 2011. A new Approach to the Schiff base-substituted Oligophenols: The Electrochromic Application of 2-[3-thienylmethylene] aminophenol Based co-polythiophenes. *Organic Electronics*, 12: 210–218.
- Kaya İ., Yıldırım M., Aydın A., Şenol D., 2010. Synthesis and Sharacterization 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.
- Kaya İ., Yıldırım M., 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.
- Kaya İ., Yıldırım M., Kamacı M., 2011. A new Kind of Optical Mn(II) Sensor with High Selectivity: Melamine Based poly(azomethine-urethane), *Synthetic Metals*, 161: 2036-2040.
- Kaya İ., Yıldız M., Koyuncu S., 2002. The Synthesis and Characterization of new oligo(polyether)s with Schiff base Type. *Synthetic Metals*, 128: 267-272.

- Kim H. C., Kim J. S., Kim K. S., Park H. K., Baek S., Ree M., 2004. Synthesis and Characterization of new, Soluble Polyazomethines Bearing Fluorene and Carbazole Units in the Backbone and Solubility-improving Moieties in the Side Group. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42: 825-834.
- Klein K. P., Hauser C. R., 1967. ortho Metalations of Ring-substituted Benzyl dimethylamines by Butyllithium and Condensations with Benzophenone. Nucleophilic Mechanism Cyclizations to Phthalans. *Journal of Organic Chemistry*, 32: 1479-1483.
- Li G. F., Josowicz M., Janata J., Semancik S., 2004. Effect of Thermal Excitation on Intermolecular Charge Transfer Efficiency in Conducting Polyaniline. *Applied Physics Letters*, 85: 1187-1189.
- Lynam C., Wallace G. G., Officer D. L., 2007. Electrodeposition and Characterisation of Polypyrroles Containing Sulfonated Carbon Nanotubes. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 7: 3487-3494.
- Malinauskas A., Holze R., 1998. Deposition and Characterisation of self-doped Sulphoalkylated Polyanilines. *Electrochimica Acta*, 43: 521-531.
- Malinauskas A., Holze R. A., 1999. UV-visible Spectroelectrochemical Study of the Electropolymerisation of N-benzylaniline. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 3: 429-436.
- Melato A., Mendonca M. H., Abrantes L., 2009. Effect of the Electropolymerisation Conditions on the Electrochemical, Morphological and Structural Properties of PEDOT<sub>h</sub> Films. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13: 417-426.
- Mello S. V., Dynarowicz-Latka P., Dhanabalan A., Bianchi R. F., Onmori R., Janssen R. A. J., Oliveira O. N., 2002. Langmuir and Langmuir-Blodgett Films from the N-hexyl-pyrrole-thiophene (AB) semi-amphiphilic Copolymer. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, 198: 45-51.
- Nagiev A. Y., Mirmekhtieva M. K., Mamedov B. A., Kuzaev A. I., 1995. Synthesis and Properties of Cooligomers of Benzoquinone with Vinylpyridine. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A & Seriya B*, 37 (5): 769-774.
- Natera J., Otero L., Sereno L., Fungo F., Wang N. S., Tsai Y. M., Hwu T. Y., Wong K. T., 2007. A novel Electrochromic Polymer Synthesized through Electropolymerization of a new Donor-Acceptor Bipolar System. *Macromolecules*, 40: 4456-4463.

- Nguyen V. C., Potje-Kamloth K., 1999. Electrical and Chemical Sensing Properties of Doped Polypyrrole/gold Schottky Barrier Diodes. *Thin Solid Films*, 338: 142-148.
- Nylabder C., Armgrath M., Lundstrom I., 1983. An Ammonia Detector Based on a Conducting Polymer. *Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors*, Fukuoka, Japan, 203-207.
- Oter O., Ertekin K., Kılınçarslan R., Ulusoy M., Cetinkaya B., 2007. Photocharacterization of a novel Fluorescent Schiff Base and Investigation of its Utility as an Optical Fe<sup>3+</sup> Sensor in PVC Matrix. *Dyes and Pigments*, 74: 730-735.
- Ragimov A. V., Babaeva S. B., Mamedov B. A., 1994. Oxidative Copolycondensation of Aniline with Resorcinol in the Presence of Sodium-Hypochlorite. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya B*, 36 (1): 148-151.
- Ragimov A. V., Mamedov B. A., Gasanova S. G., 1997. New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols. *Polymer International*, 43 (4): 343-346.
- Ragimov A. V., Seiidov M. N. A., Nagiev A. Y., Liogonky B. I., 1983. Study of the Epichlorohydrin Addition to co-Polymer of para-Benzquinone and Styrene in the Presence of Amine Catalysts. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A*, 25 (1): 139-143.
- Ram M. K., Yavuz O., Aldissi M., 2005. NO<sub>2</sub> Gas Sensing Based on Ordered Ultrathin Films of Conducting Polymer and its Nanocomposite. *Synthetic Metals*, 151: 77-84.
- Rodriguez F. J., de la Rosa L. A. G., Alatorre A., Ibanez J., Godinez L., Gutierrez S., Herrasti P., 2007. Analysis of the Effect of Polypyrrole Synthesis Conditions on its Capacity to Reduce Hexavalent Chromium. *Proress in Organic Coatings*, 60: 297-302.
- Roncali J., 1997. Synthetic Principles for Band gap Control in Linear  $\pi$ -Conjugated Systems. *Chemical Reviews*, 97 (1): 173-205.
- 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.
- Singh A., 2000. The Use of Controlled Release Technology in Drug Delivery. *MIT Undergraduate Research Journal*, 2: 56-58.



- Solmaz R., Kardas G., 2009. Electrochemical Synthesis and Characterization of poly-2-aminothiazole. *Proress in Organic Coatings*, 64: 81–88.
- Timmer B., Olthuis W., van den Berg A., 2005. Ammonia Sensors and Their Applications- A Review. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 107: 666-677.
- Van C. N., Potje-Kamloth K., 2001. Electrical and NO<sub>x</sub> Gas Sensing Properties of Metallophthalocyanine-doped Polypyrrole/silicon Heterojunctions. *Thin Solid Films*, 392: 113-121.
- Venancio E. C., Costa C. A. R., Machado S. A. S., Motheo A. J., 2001. AFM Study of the Initial Stages of Polyaniline Growth on ITO Electrode. *Electrochemistry Communications*, 3: 229-233.
- Wagner K., Pringle J. M., Hall S. B., Forsyth M., MacFarlane D. R., Officer D. L., 2005. Investigation of the Electropolymerisation of EDOT in Ionic Liquids. *Synthetic Metals*, 153: 257-260.
- Wang C., Wang C., 2010. Surface Pretreatment of Polyester Fabric for Ink Jet Printing with Radio Frequency O<sub>2</sub> Plasma. *Fibers and Polymers*, 11: 223-228.
- Xie D., Jiang Y. D., Pan W., Li D., Wu Z. M., Li Y. R., 2002. Fabrication and Characterization of Polyaniline-based Gas Sensor by Ultra-thin Film Technology. *Sensors and Actuators B-Chemical*, 81: 158-164.
- Yıldırım M., Aydın A., Kaya İ., 2012. Syntheses and pH Sensing Applications of Imine-Coupled Phenol and Polyphenol Species Derived from 2-Amino-4-Nitrophenol. *Journal of Fluorescence*, doi: 10.1007/s10895-011-1034-9, baskıda (in press).
- Yıldırım M., Kaya İ., 2010. Synthesis of a Novel Fluorescent Schiff Base as a Possible Cu(II) Ion Selective Sensor. *Journal of Fluorescence*, 20: 771–777.
- Yousif E., Hameed A., Rasheed R., Mansoor H., Farina Y., Graisa A., Salih N., Salimon J., 2010. Synthesis and Photostability Study of Some Modified Poly(vinyl chloride) Containing Pendant Benzothiazole and Benzimidazole Ring. *International Journal of Chemistry*, 2 (1).
- Zhuang D. X., Chen P. Y., 2009. Electrochemical Formation of Polycarbazole Films in Air- and Water-Stable Room-Temperature Ionic Liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 626: 197-200.



# A comparative study of aminothiazole-based polymers synthesized by chemical oxidative polymerization

Mehmet Yıldırım, İsmet Kaya\*

Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Sciences and Arts, Department of Chemistry, 17020 Çanakkale, Turkey

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 13 October 2011

Received in revised form

21 December 2011

Accepted 6 January 2012

### Keywords:

Thiazole polymers  
Conjugated polymers  
Fluorescence  
Thermal analysis

## ABSTRACT

Poly(2-aminothiazole) derivatives were synthesized by chemical oxidative polymerization method using 2-aminothiazole (2AT), 2-aminobenzothiazole (2ABT) and 6-ethoxy-2-aminobenzothiazole (EtO-2ABT) as the monomers. Structural characterizations were carried out by Fourier Transform Infrared (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR), size exclusion chromatography (SEC), and scanning electron microscopy (SEM) techniques. The synthesized polymers were investigated by the means of solubility tests, UV-vis, spectrofluorometry, cyclic voltammetry (CV), thermogravimetry–differential thermal analysis (TG–DTA), differential scanning calorimetry (DSC), and dynamical mechanical analysis (DMA) techniques. Solid state electrical conductivities were also measured on the polymer films. Phenyl attached aminothiazole polymers had higher solubilities than the unsubstituted poly(2-aminothiazole). The polymers had lower band gaps than the corresponding monomers indicating their polyconjugated structures. P-2AT and P-2ABT emitted bluish light under UV irradiation while P-EtO-2ABT emitted red color with lower intensity. Phenyl attachment and ethoxy substitution of the monomer caused production of polymer with higher thermal stability. Additionally, a discussion of electrical conductivities and morphological variations was reported.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Conjugated polymers have continuous interest due to their several superiorities. More kinds of conjugated polymers with semi-conducting properties have been prepared by chemical oxidative polymerization [1–3] and electropolymerization methods [4–6]. These two methods have preferences as well as disadvantages: Chemical oxidative polymerization is useful to obtain large amounts of polymers. However, electropolymerization method enables uniform coating on electrode surface whose thickness could be easily adjusted by reaction conditions. In addition, electropolymerization method is easy to be applied as well as more capable in controlling of resulting polymer properties [7]. Some kinds of semi-conducting polymers could be flexible and easy to be processed [8]. A lot of polymers with polyconjugated structures have been developed to use in new generation polymeric light emitting diodes (PLEDs), so far [9–11].

Polyconjugated aminothiazole-based polymers having several useful properties like anti-corrosive [12], antimicrobial [13], and antitumor activities [14] have been also synthesized. Several kinds of chemically and electrochemically polymerized thiazole derivatives were reported with semi-conducting properties in the specific

conductivity range of  $10^{-4}$ – $10^{-8}$  S cm<sup>-1</sup> [15–17]. Conductivities of thiazole polymers could be increased by doping reaction [15–18]. Heavy metal sensing applications of aminothiazole based materials were also reported against Hg(II) [19,20] and some other ions [21,22]. Thiazole-based copolymers have also been synthesized and investigated in photovoltaic applications [23,24]. However, according to our best knowledge there is no reported study on homopolymerization of 2-aminobenzothiazole derivatives.

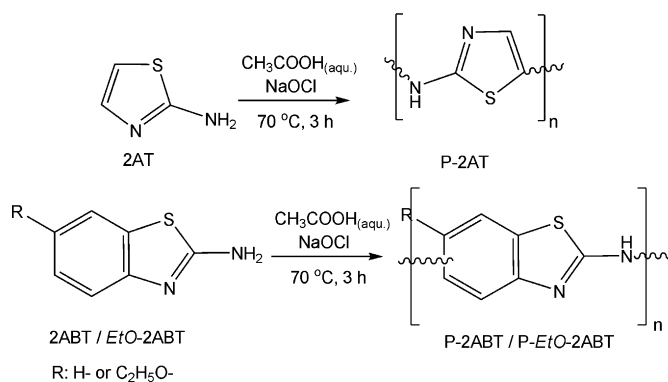
In the present study we synthesized 2-aminothiazole and 2-aminobenzothiazole polymers via chemical oxidative polymerization method and determined their optical, electrochemical, morphological and thermal characteristics. The starting monomers were chosen as phenyl-attached, ethoxy substituted phenyl-attached and phenyl-unattached aminothiazole kinds to compare the substitution effects. A number of differences in physical properties of the resulting polymers were reported including solubility, photoluminescence color variety, thermal stability, optical-electrochemical band gap and electrical conductivity. These differences were clarified and discussed related to their chemical and morphological structures.

## 2. Experimental

### 2.1. Chemicals

2-Aminothiazole (2AT), 2-aminobenzothiazole (2ABT), 6-ethoxy-2-aminobenzothiazole (EtO-2ABT), dimethylsulfoxide

\* Corresponding author. Tel.: +90 286 218 00 18; fax: +90 286 218 05 33.  
E-mail address: [kayaismet@hotmail.com](mailto:kayaismet@hotmail.com) (İ. Kaya).



**Scheme 1.** Synthesis of polymers.

(DMSO), *N,N*-dimethylformamide (DMF), acetonitrile (MeCN), tetrahydrofuran (THF), methanol, ethanol, and chloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) were supplied from Merck Chemical Co. (Germany) and they were used as received. Acetic acid and tetrabutylammoniumhexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>) were supplied from Fluka. 30% aqueous solution of sodium hypo chloride (NaOCl) was supplied by Paksoy Chemical Co. (Turkey).

## 2.2. Syntheses of the polymers

Oxidative polycondensation (OP) reactions of 2AT, 2ABT and EtO-2ABT were carried out in aqueous acidic medium as suggested for other aromatic amine compounds [25,26]. An aqueous solution of NaOCl was chosen as a usual oxidant for OP reactions of phenolic compounds. NaOCl has high oxidation potential as well as its cheapness and, thus, is favored in OP reactions. Synthetic routes are summarized in Scheme 1. Synthesis procedure was as follows:  $2 \times 10^{-3}$  mol monomers (0.200, 0.300, and 0.388 g for 2AT, 2ABT, and EtO-2ABT, respectively) were separately dissolved in 20 cm<sup>3</sup> aqueous solutions containing 0.01 mol L<sup>-1</sup> concentrated  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . The solutions were placed into 250 cm<sup>3</sup> three-necked round-bottom flasks which were fitted with condenser, thermometer and magnetic stirrer. Reaction mixtures were heated up to 70 °C and 1 cm<sup>3</sup> of NaOCl solution (30% concentrated) was added into the reaction medium drop by drop for 30 min. Reactions were maintained for 3 h and the solution colors converted to black. Reaction mixtures were transferred into 100 cm<sup>3</sup> beakers and neutralized by 0.01 M KOH solution. The precipitated polymers were filtered, washed by MeCN ( $2 \times 30 \text{ cm}^3$ ) and hot water ( $2 \times 30 \text{ cm}^3$ ) to separate unreacted monomer and mineral salts, respectively. Obtained black-colored solids were filtered and dried in a vacuum desiccator (yields: 77, 82, and 68%, for P-2AT, P-2ABT, and P-EtO-2ABT, respectively).

## 2.3. Characterization techniques

The solubility tests were done in different solvents by using 1 mg sample and 1 cm<sup>3</sup> solvent at 25 °C. The infrared spectra were obtained by Perkin Elmer FT-IR Spectrum one using universal ATR sampling accessory ( $4000\text{--}550 \text{ cm}^{-1}$ ). <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra (Bruker AC FT-NMR spectrometer operating at 400 and 100.6 MHz, respectively) were recorded in deuterated DMSO-*d*<sub>6</sub> at 25 °C. Tetramethylsilane was used as internal standard. Thermal data were obtained by using a Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis system. TG-DTA measurements were made between 20 and 1000 °C (in N<sub>2</sub>, rate 10 °C/min). DSC analyses were carried out by using Perkin Elmer Pyris Sapphire DSC between 25 and 420 °C (in N<sub>2</sub>, rate 20 °C/min). The number average molecular weight (*M<sub>n</sub>*), weight average molecular weight (*M<sub>w</sub>*) and polydispersity index

(PDI) were determined by size exclusion chromatography (SEC) techniques of Shimadzu Co. For SEC investigations a SGX (100 Å and 7 nm diameter loading material) 3.3 mm i.d.  $\times$  300 mm column was used; eluent: DMF (0.4 cm<sup>3</sup>/min), polystyrene standards. A refractive index detector (RID) was used to analyze the products at 25 °C. Dynamical mechanical analysis (DMA) of P-2ABT was carried out by Perkin Elmer Pyris Diamond DMA 115V. Measurement was carried out in the range of 20–300 °C with 1 Hz frequency using single-cantilever technique. Sample was prepared as follows: 0.5 g of the polymer was placed into the titanium clamp (supplied from Triton Technology Ltd., United Kingdom) and extended followed by closing of the clamp from both sides by clamping. Scanning electron microscopy (SEM) photographs of the polymers were recorded using a Philips XL-305 FEG SEM instrument. Before the measurements polymer samples were dried in a vacuum oven at 70 °C for 24 h to remove the residual moisture. Gold-palladium coated thin films of the polymer samples were used for SEM measurements.

## 2.4. Optical and electrochemical properties

Ultraviolet–visible (UV–vis) spectra were recorded by Perkin Elmer Lambda 25 at 25 °C. The measurements were carried out in methanol and DMSO for the monomers and polymers, respectively. The optical band gaps (*E<sub>g</sub>*) were calculated from the absorption edges as in the literature [27].

A Shimadzu RF-5301PC spectrofluorophotometer was used in fluorescence measurements. Photoluminescence (PL) spectra were obtained in DMF solutions. Solution concentrations and slit width of the spectrofluorophotometer were adjusted to 0.1 g L<sup>-1</sup> and 5 nm for all measurements.

CV measurements were carried out with a CHI 660C Electrochemical Analyzer (CH Instruments, TX, USA) at a potential scan rate of 20 mV s<sup>-1</sup>. All the experiments were performed in a dry box filled with argon at room temperature. The system consisted of a CV cell containing glassy carbon (GCE) as the working electrode, platinum wire as the counter electrode, and Ag wire as the reference electrode. The electrochemical potential of Ag was calibrated with respect to the ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) couple. The half-wave potential (*E*<sup>1/2</sup>) of (Fc/Fc<sup>+</sup>) measured in MeCN solution of 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> was 0.39 V with respect to Ag wire. The voltammetric measurements were carried out in MeCN/DMSO mixtures (v/v, 3/2). The HOMO–LUMO energy levels and electrochemical band gaps (*E<sub>g</sub>*<sup>'</sup>) were calculated from the oxidation and reduction peak values [27].

## 2.5. Electrical conductivities

Electrical conductivities were measured on the polymer films. Polymer films were prepared on indium-tin-oxide (ITO) glass plates by dip-coating technique using a KSV Dip Coater instrument. The process has been carried out by successive dipping and withdrawal of ITO glass plates in homogenous solutions of P-2ABT and P-EtO-2ABT in THF (50 g L<sup>-1</sup> concentrated) for 250 times. After each dipping the films were kept for 1 min for drying [28].

Conductivities of the synthesized polymers were measured on a Keithley 2400 Electrometer, using four points probe technique. Instrument was calibrated with ITO glass plate. Iodine doping was carried out by exposure of the polymer films to iodine vapor at atmospheric pressure in a desiccator at 25 °C [28].

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structures of the synthesized compounds

The obtained polymers have black colored powder forms while the starting compounds are white colored. Solubility test results are

**Table 1**  
Solubility test results.

Polymer	EtOH	THF	CHCl <sub>3</sub>	Toluene	MeCN	DMF	DMSO	Water
P-2AT	±	±	–	–	±	+	+	–
P-2ABT	±	+	+	±	±	+	+	–
P-EtO-2ABT	±	+	+	±	±	+	+	–

+, soluble; ±, partly soluble; –, insoluble.

summarized in Table 1. The synthesized polymers are completely soluble in common organic solvents with high polarity like DMSO and DMF. P-2ABT and P-EtO-2ABT are also soluble in THF and CHCl<sub>3</sub> while P-2AT is insoluble. The solubilities of P-2ABT and P-EtO-2ABT in all tested solvents are better than that of P-2AT. Higher solubility of P-EtO-2ABT could be attributed to ethoxy substituents which are expected to increase the solubility. However, as discussed later, P-2ABT may have branched-chain structure as well as absence of solubility increasing side chains. These structural properties could make the polymer less soluble than P-2AT. In this case, higher solubility of P-2ABT is probably due to the morphological structure: P-2ABT has sponge-like polymer structure which facilitates the solvation.

FT-IR spectra of all starting compounds and the synthesized polymers are shown in Fig. 1. The peaks broaden at the spectra of the polymers as a result of polyconjugated structures. At the first glance into the spectra it is seen that N–H stretch vibrations of –NH<sub>2</sub> groups (observed at ~3400 cm<sup>-1</sup> in the monomers' spectra) disappear at the spectra of the polymers. However, secondary amine (R<sub>2</sub>N–H) peaks are observed at 3265, 3284, and 3292 cm<sup>-1</sup> due to the formation of C–N–C coupling bonds between the monomer units. HC=N stretch vibrations in thiazole rings shift to lower energy fields (from 1622–1634 to 1597–1609 cm<sup>-1</sup>) after the polymerizations. Aliphatic C–H vibrations of ethoxy substituents are also observed at 2974–2979 cm<sup>-1</sup> at the spectra of EtO-2ABT and P-EtO-2ABT.

<sup>1</sup>H NMR spectrum of P-2AT is shown in Fig. 2. The observed proton resonance signals suggest the presence of two possible tautomeric forms of 2AT in the polymer structure (see A and B structures in Fig. 2). There are two possible polymerization sides of 2AT as suggested in the electropolymerization of 2AT [29]. The oxidative polymerization of 2AT starts by forming of 2AT polaron structure

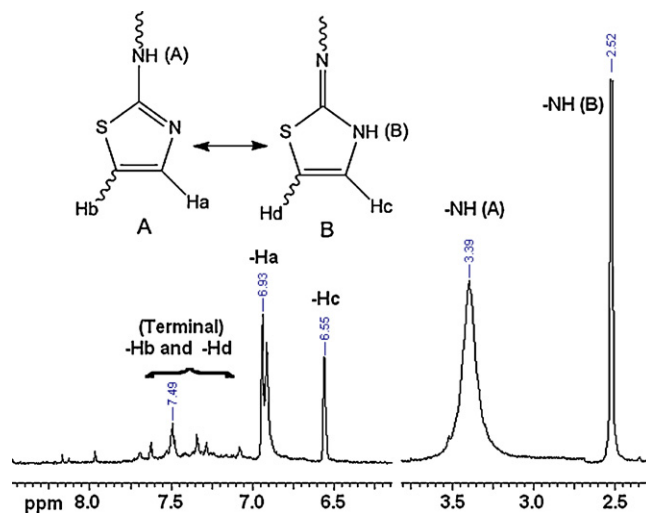


Fig. 2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of P-2AT.

followed by coupling of the formed two different resonance forms (Scheme 2A). As a result a linear polymer chain formation is expected. According to the obtained structure one aromatic proton and one –NH proton signals should be observed. However, these signals are present in two different regions because of the tautomeric forms. In addition, the other proton signals belong to the coupling points (–Hb and –Hd) of terminal positions are observed at about 7.50 ppm with very low intensities.

Fig. 3 shows <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR spectra of P-2ABT. Scheme 2B indicates four possible radical kinds of 2ABT monomer. Among them, R2 is not expected to contribute to the polymerization due to steric hindrance of coupling side. In that case, three radical kinds are possible to contribute to the polymer formation. When R1 is coupled with another radical form (C–N–C coupling) an intermolecular –NH bond is formed. This is visible at 3.42 ppm at the <sup>1</sup>H NMR spectrum. Also, imine proton signal belonging to the R3 or R4 radical is observed at 9.35 ppm. Unreacted (free) –NH<sub>2</sub> signals are placed at 7.23 and 7.34 ppm. Terminal –Ha and –Hc proton resonances are observed at 8.13 and 7.57 ppm, respectively. In addition, three possibilities for chemical environment of –Hd proton are present: *ortho*-aryl substituted, *ortho*-unsubstituted, and *ortho*–NH substituted. –Hd resonances indicated all of possible kinds in repeated units are observed at 8.36, 8.26, and 7.03 ppm. <sup>13</sup>C NMR signals also confirm the polymer structure by seven particular peaks. The peaks belong to the polymerization points (C4 and C7)

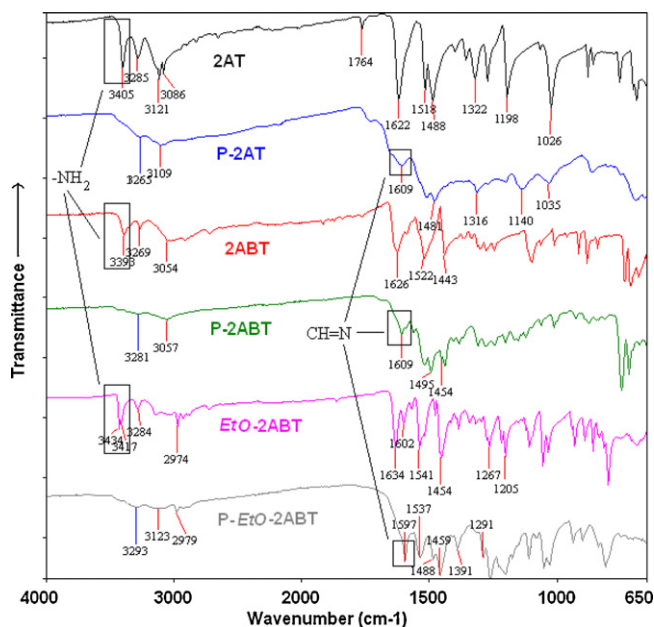
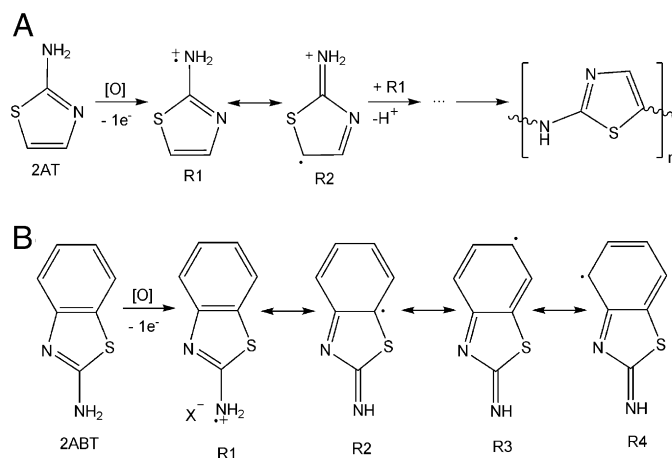


Fig. 1. FT-IR spectra of the starting compounds and the synthesized polymers.



Scheme 2. Resonance states of 2AT (A) and 2ABT (B) radicals.

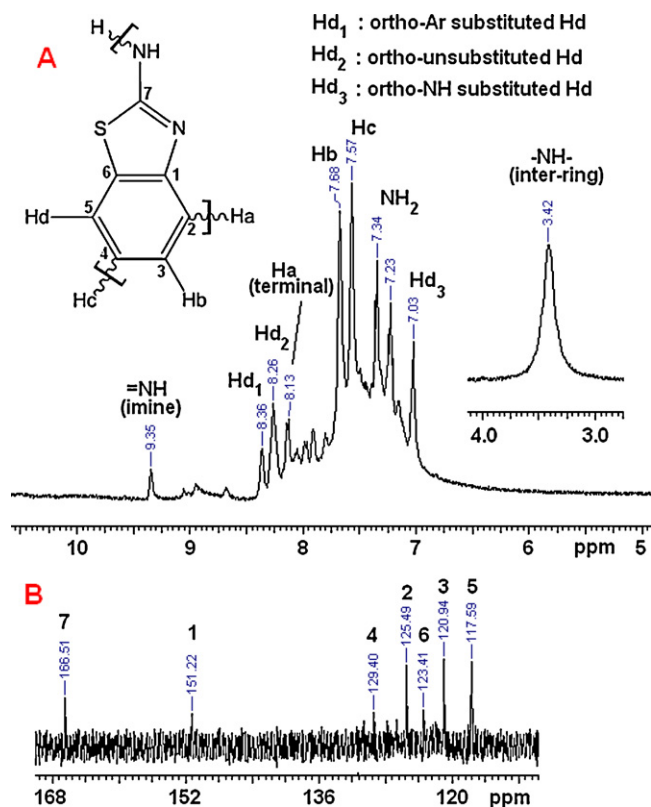


Fig. 3.  $^1\text{H}$  NMR (A) and  $^{13}\text{C}$  NMR (B) spectra of P-2ABT.

have relatively lower intensities than the others due to ipso carbon formation. Similar observations are also recorded for P-EtO-2ABT (Fig. 4). Intermolecular  $-\text{NH}$ , free  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OCH}_2$  and  $\text{CH}_3$  proton resonance signals are observed at 3.36, 7.23, 3.99 and 1.33 ppm, respectively. Two different repeated units are shown in Fig. 4. Two different peaks for  $-\text{Hd}$  proton are obtained which are attributed to  $-\text{Hd}$  in terminal unit (centred at 7.02 ppm) and  $-\text{Hd}$  in repeated units (7.29 ppm). Some other peaks belong to aromatic protons are also assigned in the spectrum.

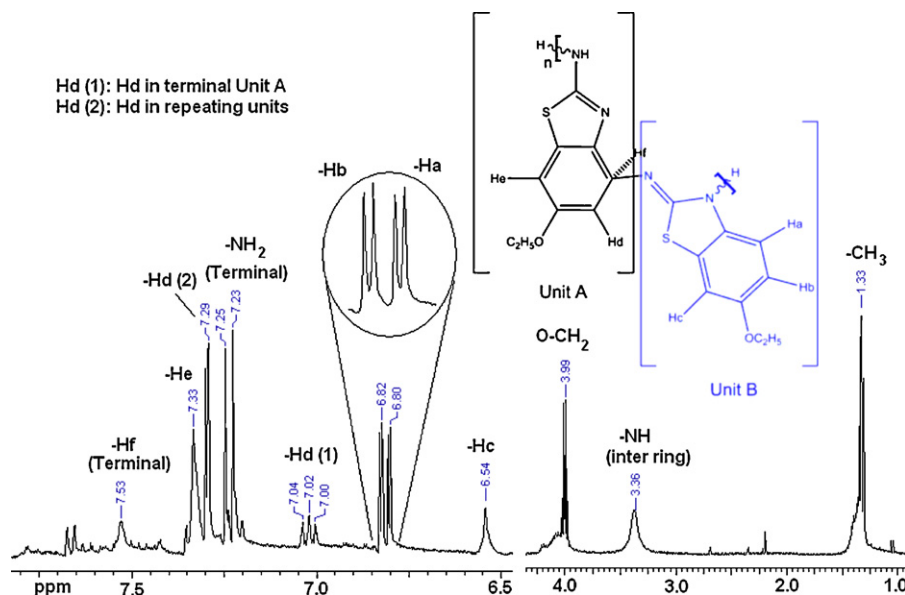


Fig. 4.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of P-EtO-2ABT.

SEC results are summarized in Table 2. According to the obtained results P-2ABT and P-EtO-2ABT have two separate fractions while P-2AT has three main fractions. P-2ABT has the maximum average molecular weight as totally. This could be attributed to higher number of possible radical kinds available for polymerization which supplies a lot of coupling possibilities and prevents the termination of the polymerization for a long time.

### 3.2. Optical and electrochemical behaviors

UV-vis spectra of the starting compounds and the synthesized polymers are given in Fig. 5A and B, respectively. The peaks at 255–266 nm at the spectra of the monomers possibly belong to the thiazole ring.  $\pi \rightarrow \pi^*$  electronic transitions belong to the phenylene rings of 2ABT and EtO-2ABT are seen at 228–230 nm while this peak is absent at the spectrum of 2AT due to the absence of phenylene ring. Also, the absorption edges of 2ABT and EtO-2ABT state at higher wavelengths than that of 2AT indicating their higher conjugations. The spectra of the polymers are considerably red shifted as compared with the monomers' spectra. This is evidence of increased conjugation length during the polymerization. The absorption peaks ( $\lambda_{\text{max}}$ ) of P-2AT, P-2ABT, and P-EtO-2ABT are observed at 401, 434, and 525 nm, respectively. Optical band gaps of the polymers are calculated as 2.42, 2.11, and 1.99 eV in the same order, while their monomers have the band gaps of 4.39, 4.10 and 3.86 eV. The obtained results show that the conjugation length highly increases during the oxidative polymerization of the aminothiazole monomers used.

PL spectra of the polymer solutions in DMF are shown in Fig. 6. As seen in the spectra the synthesized polymers have widespread emission peaks in visible light area. Especially, P-2ABT emits light in a wide range from 400 to 600 nm. Emission maxima of P-2AT, P-2ABT and P-EtO-2ABT are recorded as 488, 510 and 600 nm, respectively. In the other words PL peak order ( $\lambda_{\text{Em}}$ ) follows that of the absorption spectra: P-EtO-2ABT > P-2ABT > P-2AT. However, according to the obtained spectra P-EtO-2ABT has the lowest fluorescence intensity whereas P-2ABT has the highest intensity. Resultantly, P-2AT and P-2ABT emit bluish light while P-EtO-2ABT emits red light with relatively lower intensity.

Cyclic voltammograms of P-2ABT and P-EtO-2ABT are given in Fig. 7. According to the obtained voltammograms oxidation and

**Table 2**  
SEC results of the polymers.

Compound	Total			1. Fraction				2. Fraction				3. Fraction			
	Mn	Mw	PDI	Mn	Mw	PDI	%	Mn	Mw	PDI	%	Mn	Mw	PDI	%
P-2AT	10,790	13,120	1.86	80,600	97,000	1.20	10	4700	5850	1.25	55	420	580	1.38	35
P-2ABT	26,490	37,400	1.41	61,700	87,350	1.42	42	990	1240	1.25	58	–	–	–	–
P-EtO-2ABT	14,830	21,060	1.42	41,150	58,460	1.42	35	650	920	1.43	65	–	–	–	–

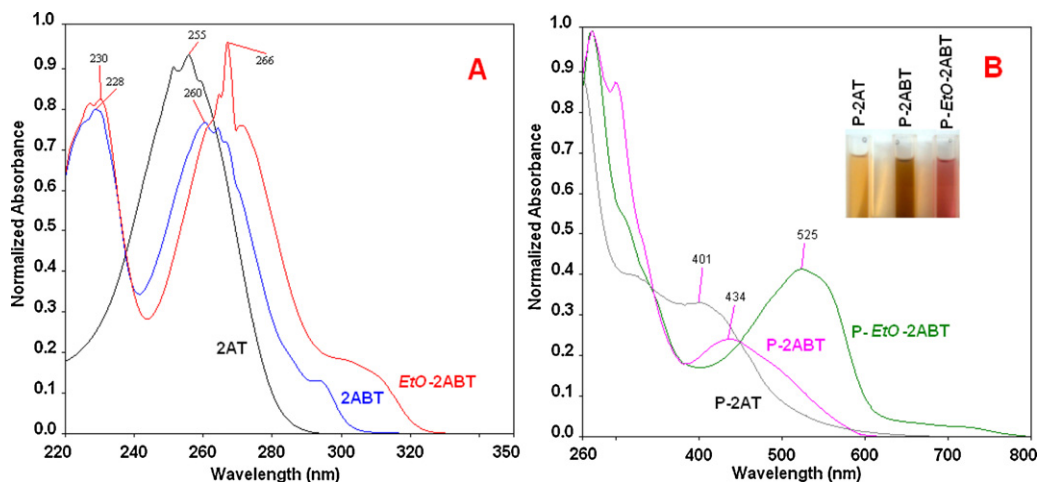


Fig. 5. UV-vis spectra of the starting compounds in methanol (A) and the synthesized polymers in DMSO solutions (B).

reduction peak potentials are recorded as 1345 and 1110 mV, and –1000 and –861 mV for P-2ABT and P-EtO-2ABT, respectively. The observed oxidation peaks could be attributed to oxidation of free –NH<sub>2</sub> groups to form polaron structure (\*+NH<sup>+</sup>), as in accordance with the literature [28,30]. The peaks at –1000 and –861 mV could be attributed to reduction of benzothiazole ring via protonation of imine nitrogen (C=N<sup>–</sup>) in five-membered thiazole group. HOMO–LUMO energy levels and the electrochemical band gaps of P-2ABT and P-EtO-2ABT are calculated as –5.74, –3.39 and 2.35 eV, and –5.50, –3.53 and 1.97 eV. The obtained electrochemical band gaps agree with the optical band gaps given above.

### 3.3. Electrical conductivities

Solid state electrical conductivities of P-2ABT and P-EtO-2ABT were measured before and after iodine doping. Measurements are carried out at the doping times of 0, 1, 3, 5, 24, 48, 72 and 96 h. The obtained conductivities are plotted as shown in Fig. 8. According to the obtained results the synthesized aminobenzothiazole polymers

have low virgin conductivities ( $\sim 10^{-11}$  S cm<sup>-1</sup>). However, the saturated conductivities obtained after 96 h-iodine doping are quite higher. The conductivity of P-2ABT increases about  $10^4$  times of its initial and reaches to  $1.8 \times 10^{-7}$  S cm<sup>-1</sup>. On the other hand, the conductivity of P-EtO-2ABT excitingly increases in a short time and after 96 h-doping reaches to  $8.3 \times 10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup> by nearly  $10^7$  times increasing. Successfully doping of the polymers indicates a complexation reaction between the doping agent and the polymers [27,28]. Possible complexation takes place between benzothiazole ring and iodine molecule. Ethoxy substituent in P-EtO-2ABT increases the electron density of the benzothiazole ring and resultantly better complexation and higher increasing in conductivity are obtained. As a result, the synthesized polymers could be made semi-conducting via doping reaction.

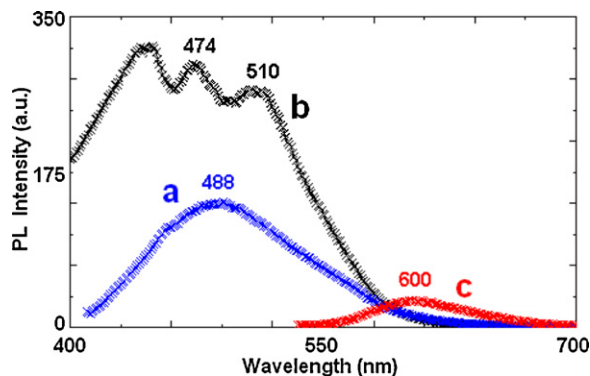


Fig. 6. Emission spectra of P-2AT (a), P-2ABT (b), and P-EtO-2ABT (c) solutions in DMF. (Slit width, 5 nm; conc., 100 mg L<sup>-1</sup>;  $\lambda_{ex}$ , 400, 390, and 530 nm for P-2AT, P-2ABT, and P-EtO-2ABT, respectively.)

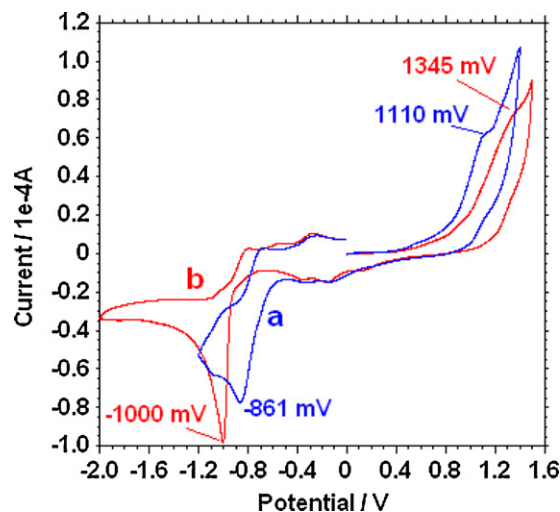


Fig. 7. Cyclic voltammograms of P-EtO-2ABT (a) and P-2ABT (b). Voltammograms are obtained on GCE working electrode in MeCN/DMSO (v/v, 3/2) containing 0.1 M TBAPF<sub>6</sub> as supporting electrolyte.

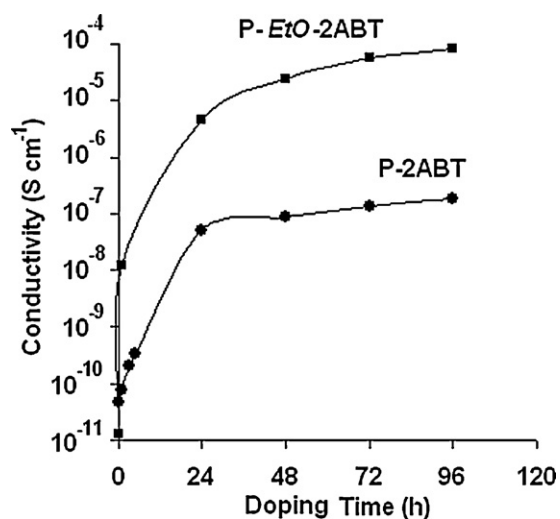


Fig. 8. Electrical conductivities of P-2ABT and P-EtO-2ABT.

### 3.4. Thermal characterization

TG–DTG–DTA curves are shown in Fig. 9. According to the obtained results P-2AT thermally degrades in five particular steps

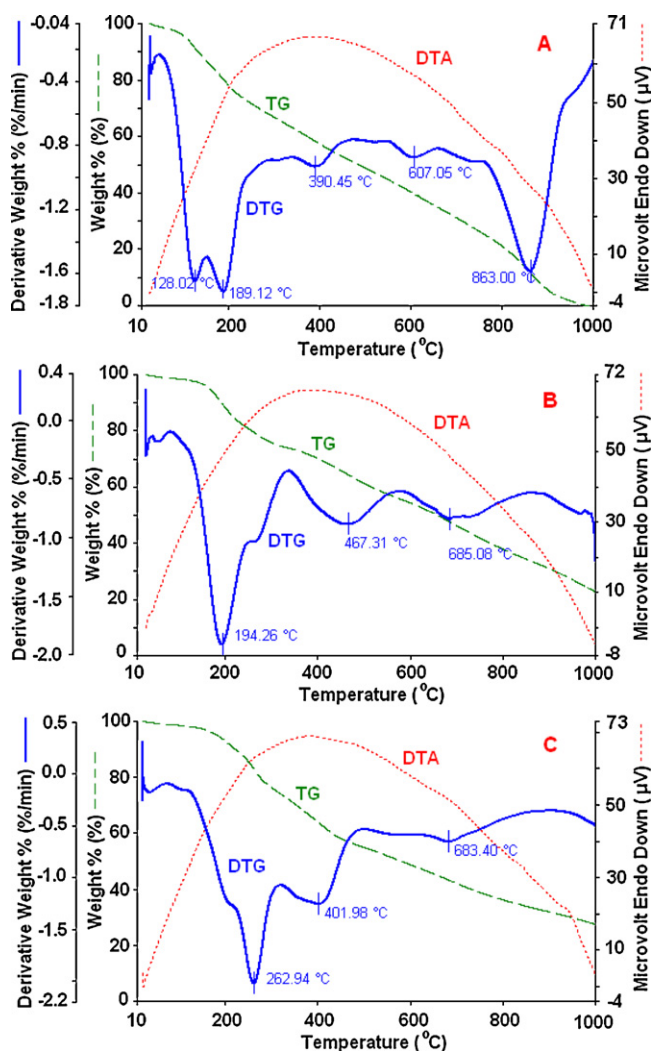


Fig. 9. TG–DTG–DTA curves of P-2AT (A), P-2ABT (B), and P-EtO-2ABT (C).

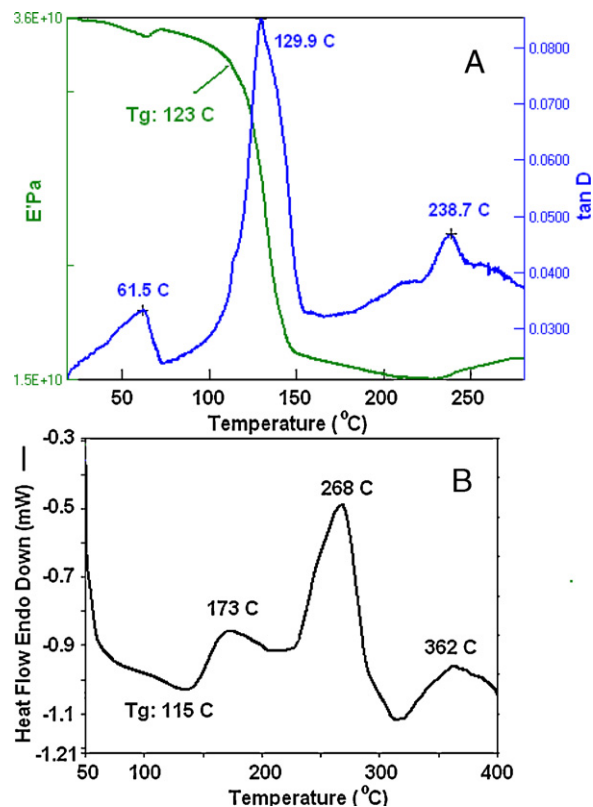
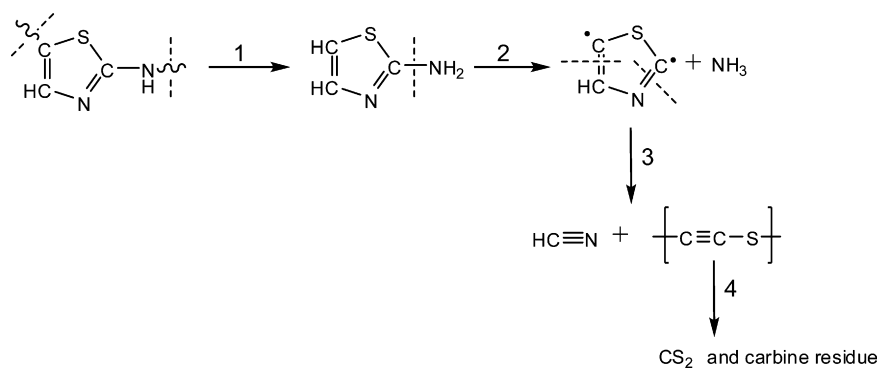
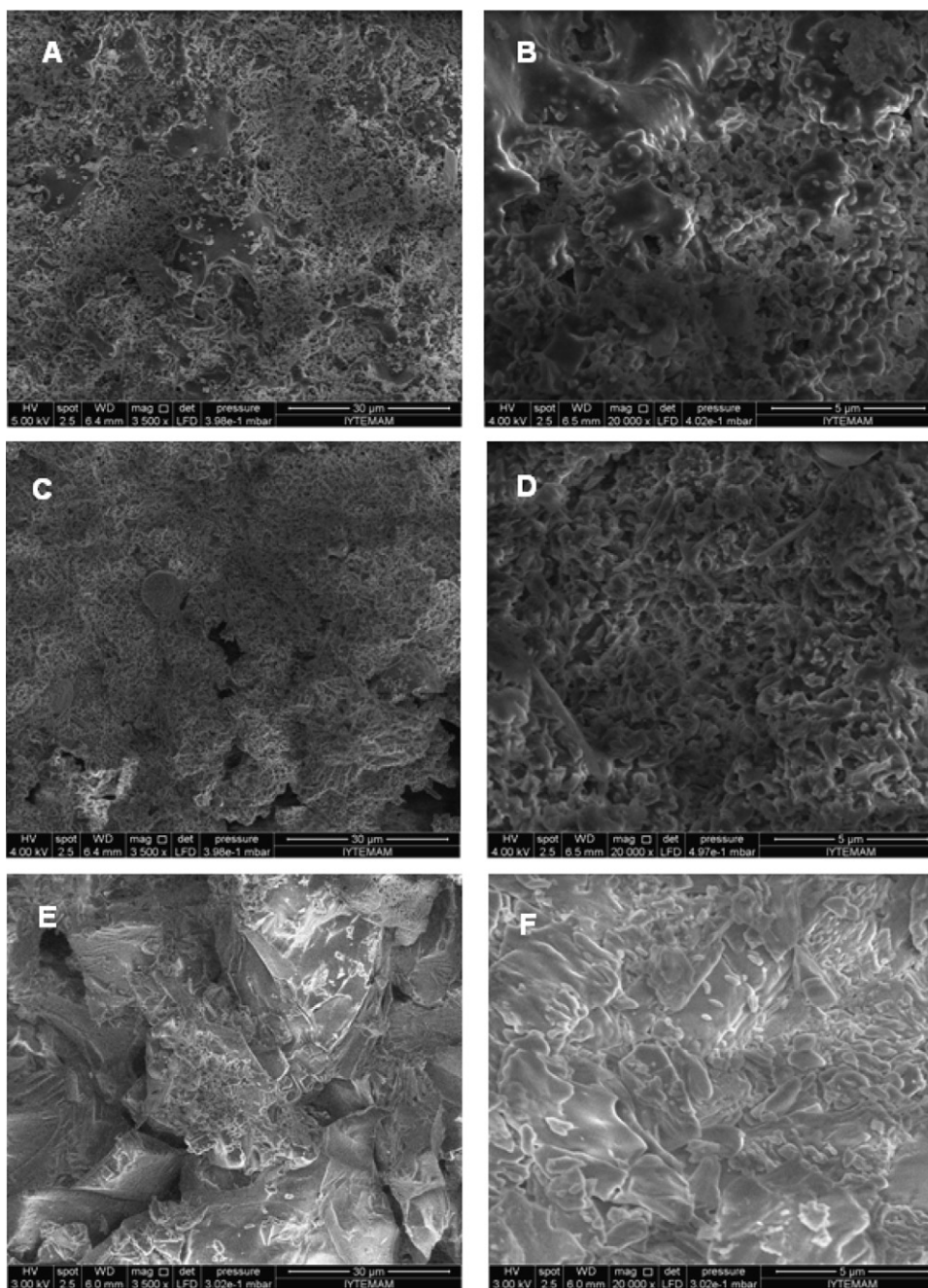


Fig. 10. A typical DMA plot (A) and DSC curve (B) of P-EtO-2ABT.

while the others degrade in mainly three steps. P-2AT, P-2ABT, and P-EtO-2ABT start to decompose at 99, 150, and 204 °C, respectively. As compared of the first degradation temperatures thermal stabilities change as the following order: P-EtO-2ABT > P-2ABT > P-2AT. Phenylene-attached thiazole-based polymers have higher stabilities against thermal degradation than P-2AT due to their stable aromatic structures. Similar order is also observed at carbon residue results at 1000 °C (0, 24, and 29% char. residue, respectively). 1–4% weight losses between 20 and 100 °C are attributed to losses of moisture, adsorbed solvent or monomer [7,31]. The first steps probably indicate the degradation of the polymer chains from the polymerization bonds to form small subunits and the others are due to the degradation of those small units. Ehlers et al. have studied the breakdown mechanism of some poly(thiazole) derivatives [32]. They clarified the thermodegradation steps by FT-IR spectra or elemental analyses of the degraded products. Similar to their suggestions possible thermal degradation steps of P-2AT are summarized in Scheme 3. According to this suggestion the polymers have finally converted to various subunits including NH<sub>3</sub>, HCN, CS<sub>2</sub> and carbene residue. There is no detectable peak in DTA curves. However, endothermic and exothermic peaks are obtained by DSC analyses. P-2AT has an endothermic peak at 325 and an exothermic peak at 199 °C. The other exothermic peaks are observed at 181 and 266 °C for P-2ABT, and 173, 268, and 362 °C for P-EtO-2ABT. According to the DSC curves glass transition temperatures (*T<sub>g</sub>*) are calculated as 62, 106, and 115 °C for P-2AT, P-2ABT, and P-EtO-2ABT, respectively. On the other hand DMA analysis of P-EtO-2ABT is carried out to verify the glass transition obtained by DSC analysis. DMA and DSC plots of P-EtO-2ABT are shown in Fig. 10. *T<sub>g</sub>* of the polymer is obtained using the DMA plots by intersection of two tangents drawn on loss modulus curve (*E''*) and found as 123 °C. This is quite close that of determined by DSC analysis and confirms the obtained results. Also, according to the tangent Delta curve three particular phase transitions are observed at 61.5, 129.9



**Scheme 3.** Possible degradation steps of P-2AT.



**Fig. 11.** SEM photographs of P-2AT (A and B), P-2ABT (C and D), and P-EtO-2ABT (E and F).



and 238.7 °C. However, the polymer degrades above 204 °C and, so that, the last phase transition (238.7 °C) is attributed to degraded products.

### 3.5. Morphological characterization

Morphological properties of the synthesized polymers are obtained by scanning electron microscopy (SEM) technique. SEM photographs of powder forms of the polymers are given in Fig. 11. According to the SEM images the synthesized polymers consist of unhomogenous-condensed particles. P-EtO-2ABT has more acutely particle structure and the others have much rather granular shapes. As seen in Fig. 11C P-2ABT has sponge-like structure with considerable micropores. This microporous structure is probably due to the branched chain structure of the polymer, as previously explained.

## 4. Conclusions

Poly(aminothiazole)s were successfully synthesized by chemical oxidative polymerization method. The structures of the polymers were clarified by FT-IR, NMR, and SEC techniques. Phenyl attached aminothiazole polymers were soluble in many of the common organic solvents while P-2AT was only soluble in strong polar solvents like DMSO and DMF. The polymers had red shifted absorption spectra in comparison to the monomers indicating the polyconjugated structures. Optical and electrochemical band gap calculations were consistent with each other and indicated the following order: P-2AT < P-2ABT < P-EtO-2ABT. According to the PL spectra P-2AT and P-2ABT emitted bluish light while P-EtO-2ABT emitted red light with relatively lower intensity. Virgin conductivities of P-2ABT and P-EtO-2ABT were too low ( $\sim 10^{-11}$  S cm<sup>-1</sup>). But their conductivities considerably increased after iodine doping and reached to approximately  $10^{-7}$ – $10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup>. Thermal stability order was found same as the band gap order: P-2AT < P-2ABT < P-EtO-2ABT. Phenylene linkages were probably responsible for the higher stabilities of P-2ABT and P-EtO-2ABT. The same order was also obtained for glass transition temperatures. Glass transitions were obtained by DSC technique and the accuracy was controlled by DMA technique for P-EtO-2ABT. SEM images showed sponge-like microporous structure of P-2ABT. P-EtO-2ABT had more acutely

particle structure and the others had much rather spherical particles. Resultantly, with their stable structures and high solubilities as well as good PL characteristics the synthesized phenyl-attached aminothiazole polymers could be used in production of new polymeric light emitting diodes (PLEDs).

## References

- [1] C. Basavaraja, N.R. Kim, E.A. Jo, D.S. Huh, J. Polym. Res. 17 (2010) 861.
- [2] S. Bhadra, N.K. Singha, D. Khastgir, Curr. Appl. Phys. 9 (2009) 396.
- [3] B. Zhao, H. Hu, R.C. Haddon, Adv. Funct. Mater. 14 (2004) 71.
- [4] A. Adhikari, S. Radhakrishnan, R. Patil, I. Rahul, Synth. Met. 159 (2009) 1682.
- [5] A. Malinauskas, R.A. Holze, J. Solid State Electrochem. 3 (1999) 429.
- [6] C. Lynam, G.G. Wallace, D.L. Officer, J. Nanosci. Nanotechnol. 7 (2007) 3487.
- [7] R. Solmaz, G. Kardaş, Prog. Org. Coat. 64 (2009) 81.
- [8] M.R. Lilledal, A.J. Medford, M.V. Madsen, K. Norrman, F.C. Krebs, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010) 2018.
- [9] K. Kim, B.H. Sohn, J.I. Jin, J. Nanosci. Nanotechnol. 5 (2005) 1898.
- [10] C.H. Duan, L. Wang, K. Zhang, X. Guan, F. Huang, Adv. Mater. 23 (2011) 1665.
- [11] X.Y. Deng, Int. J. Mol. Sci. 12 (2011) 1575.
- [12] J. Cruz, E. Garcia-Ochoa, M. Castro, J. Electrochem. Soc. 150 (2003) B26.
- [13] A. Çukurovalı, İ. Yılmaz, M. Ahmedzade, S. Kirbağ, Heteroat. Chem. 12 (2001) 665.
- [14] X. Zhou, L. Shao, Z. Jin, J.-B. Liu, H. Dai, J.-X. Fang, Heteroat. Chem. 18 (2007) 55.
- [15] T. Maruyama, H. Sugauma, T. Yamamoto, Synth. Met. 74 (1995) 183.
- [16] M. Catellani, S. Destri, W. Porzio, B. Themans, J.L. Bredas, Synth. Met. 26 (1988) 259.
- [17] S.M. Sayyah, S.M. Kamal, S.S. Abd El-Rehim, Int. J. Polym. Mater. 55 (2006) 79.
- [18] A. Bolognesi, M. Catellani, S. Destri, W. Porzio, Synth. Met. 18 (1987) 129.
- [19] N.L.D. Filho, D.R. do Carmo, A.H. Rosa, Electrochim. Acta 52 (2006) 965.
- [20] H. Çiftçi, Z. Öktem, Fresenius Environ. Bull. 20 (2011) 924.
- [21] I.L. Alcantara, P.S. Roldan, A.L. Margionte, G.R. Castro, C.C.F. Padilha, A.O. Florentino, P.M. Padilha, J. Braz. Chem. Soc. 15 (2004) 366.
- [22] H. Zhao, Z.J. Wu, Y. Xue, Q.A. Cao, Y.J. He, X.J. Li, Z.B. Yuan, J. Nanosci. Nanotechnol. 11 (2011) 3381.
- [23] T.W. Lee, N.S. Kang, J.W. Yu, M.H. Hoang, K.H. Kim, J.I. Jin, D.H. Choi, J. Polym. Sci. Polym. Chem. 48 (2010) 5921.
- [24] M.A. Yang, B. Peng, B. Liu, Y.P. Zou, K.C. Zhou, Y.H. He, C.Y. Pan, Y.F. Li, J. Phys. Chem. C 114 (2010) 17989.
- [25] İ. Kaya, R. Gulel, Int. J. Polym. Anal. Charact. 10 (2005) 109.
- [26] C. Akgül, M. Yıldırım, J. Serb. Chem. Soc. 75 (2010) 1203.
- [27] İ. Kaya, M. Yıldırım, A. Avcı, Synth. Met. 160 (2010) 911.
- [28] İ. Kaya, M. Yıldırım, A. Aydın, D. Şenol, React. Funct. Polym. 70 (2010) 815.
- [29] R.A. Dubrovskii, E.I. Aksiment'eva, Russ. J. Electrochem. 44 (2008) 234.
- [30] E.T. Seo, R.F. Nelson, J.M. Fritsh, L.S. Marcoux, D.W. Leedy, R.N. Adams, J. Am. Chem. Soc. 88 (1966) 3498.
- [31] İ. Kaya, A. Bilici, M. Saçak, J. Appl. Polym. Sci. 102 (2006) 3327.
- [32] G.F.L. Ehlers, K.R., Fisch, W.R. Powell, Technical Report AFML-TR-72-262 (1973).

## ÇİZELGELER

		<b>Sayfa No</b>
Çizelge 1	Oksidatif Polikondenzasyonla Elde Edilen Polimerlerin SEC Sonuçları.....	60
Çizelge 2	P-2AT, P-BT ve P-EBT'nin ısısal analiz sonuçları.....	69
Çizelge 3	Schiff bazı polimerlerinin SEC sonuçları.....	110
Çizelge 4	Schiff bazı monomer ve polimerlerinin optiksel ölçüm sonuçları...	137
Çizelge 5	Sentezlenen Schiff bazlarının CV analiz sonuçları.....	139
Çizelge 6	Sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin CV analiz sonuçları.....	145
Çizelge 7	Sentezlenen Schiff bazı monomer ve polimerlerinin TG-DTA analiz sonuçları.....	160
Çizelge 8	Schiff bazı polimerlerinin DSC analiz sonuçları.....	163

## ŞEKİLLER

		Sayfa No
Şekil 1	İlk poli(azometin)lerin sentez şeması.....	4
Şekil 2	4-Aminofenol'ün oksidatif polimerizasyonu.....	6
Şekil 3	Schiff bazı türevli fenolik bileşiklerden elde edilen radikal türleri ve polşmerizasyon esnasında gözlenen olası bağlanma çeşitleri.....	7
Şekil 4	Bis-(4-aminofenil)eter ile hidroksibenzaldehit türevlerinden elde edilen Schiff bazı monomer ve polimerlerinin sentez şeması.....	9
Şekil 5	<i>o</i> -dianisidin ile hidroksibenzaldehit türevlerinden elde edilen Schiff bazı monomerlerinin sentez şeması.....	10
Şekil 6	<i>o</i> -dianisidin ile hidroksibenzaldehit türevlerinden elde edilen Schiff bazı polimerlerinin sentez şeması.....	10
Şekil 7	MHBADIAN'ın oda sıcaklığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuna uğramasıyla absorpsiyon spektrumunda meydana gelen değişim.....	11
Şekil 8	Oligo(salisilaldehit) ile farklı diaminlerin graft kopolimerizasyon sentez şeması.....	12
Şekil 9	Bir melamin kopolifenol türüne (P-4-HPMTT) ait (A) 2 boyutlu, (B) 3 boyutlu molekül yapıları.....	13
Şekil 10	Politiyofenin elektropolimerizasyon yöntemiyle sentezine ilişkin döngüsel voltamogram.....	15
Şekil 11	İminofenol bağlı tiyofen Schiff bazının (2,3-TMAP) tiyofen ile elektrokimyasal kopolimerizasyon mekanizması.....	16
Şekil 12	P-2,3-TMAP'ın değişen voltajlara bağlı optiksel özellik değişimi (spektroelektrokimyasal davranış).....	17
Şekil 13	4-[(2-hidroksibenziliden)amino]benzoikasit'in oksidatif polikondenzasyonu.....	18
Şekil 14	<i>o</i> -dianisidin'den türetilen Schiff bazları ve polifenol türlerine ait HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve elektrokimyasal band boşlukları.....	19
Şekil 15	Melaminden türetilen Schiff bazları ve aşırı kopolimerlerine ait iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik ölçümleri.....	20
Şekil 16	Politiazol yapısı.....	20

Şekil 17	FeCl <sub>3</sub> varlığında 2AT'nin oksidatif polimerizasyonu.....	21
Şekil 18	Dubrovskii ve ark. tarafından önerilen 2AT'nin elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması.....	21
Şekil 19	2AT'nin sulu amonyum okzalat çözeltisinde elektropolimerizasyonu esnasındaki CV değişimi.....	22
Şekil 20	P-2AT kaplı Pt elektrotun monomersiz amonyum okzalat çözeltisinde farklı tarama hızlarındaki CV'leri.....	22
Şekil 21	Solmaz ve ark. tarafından 2AT'nin elektropolimerizasyonuna dair önerilen mekanizma.....	23
Şekil 22	Solmaz ve ark. tarafından elektropolimerizasyon yöntemiyle sentezlenen P-2AT'nin SEM ve AFM görüntüleri.....	23
Şekil 23	Çiftçi ve ark. tarafından elektropolimerizasyon yöntemiyle sentezlenen P-2AT ve monomeri 2AT'ye ait çok taramalı döngüsel voltamogramlar.....	24
Şekil 24	2-Aminobenzotiyazolden elde edilen 4 dişli ligand ve ondan sentezlenen koordinasyon polimeri.....	25
Şekil 25	PVC üzerine benzotiyazol türevlerinin aşılması ile modifiye PVC polimerlerinin elde edilmesi.....	26
Şekil 26	Fe(III) sensörü olarak tasarlanan bir Schiff bazı.....	29
Şekil 27	Sensörün farklı iyonlara karşı etkisi ve Fe(III) türüne karşı geri dönüşümlü kullanılabilirliği.....	29
Şekil 28	Cu(II) sensörü olarak sentezlenen bir Schiff bazı.....	30
Şekil 29	Floresans spektrumunda artan Cu(II) derişimine bağlı gözlenen değişim ve bu değişimlerden Cu(II) türünün derişimine karşı oluşturulan doğrusal değişim grafiği.....	30
Şekil 30	Eşdeğer derişimli farklı metal türlerinin floresans sinyalinde meydana getirdikleri değişim.....	31
Şekil 31	Yapısında melamin ve naftalen birimleri içeren poli(azometin-üretan)ın sentezi.....	32
Şekil 32	Mn(II) varlığında sensörün PL spektrumunda gözlenen değişim.....	32
Şekil 33	Ölçüm yapılan dalga boyunda diğer metal türlerinin girişim etkisi...	33

Şekil 34	pH sensörü olarak tasarlanan iki tür Schiff bazı.	33
Şekil 35	Sentezlenen Schiff bazlarının farklı pH'larda ışımaya spektrumlarında gözlenen değişim.....	34
Şekil 36	Sentezlenen Schiff bazlarının farklı pH'larda absorpsiyon spektrumlarında gözlenen değişim.....	34
Şekil 37	pH sensörü olarak tasarlanan Schiff bazı ve polimerinin sentez şeması.....	35
Şekil 38	Schiff bazı monomer ve polimerinin farklı pH'larda absorpsiyon spektrumlarında gözlenen değişim.....	36
Şekil 39	Schiff bazı monomer ve polimerinin farklı pH'larda gösterdiği bağlı sinyal (optiksel cevap).....	37
Şekil 40	DMA ölçümünde kullanılan teknik ve örnek hazırlama.....	41
Şekil 41	1. Grup Schiff bazlarının sentezi.....	42
Şekil 42	2. Grup Schiff bazlarının sentezi.....	43
Şekil 43	4-HBABT'nin oksidatif polikondenzasyon reaksiyon mekanizması.	45
Şekil 44	2-HBABT'den elde edilen olası radikalik türler.....	46
Şekil 45	1. Grup Schiff bazlarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şeması.....	48
Şekil 46	2. Grup Schiff bazlarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şeması.....	49
Şekil 47	Aminotiyazol polimerlerinin sentezi.....	50
Şekil 48	(a) P-2AT'nin radikallerinden oluşum mekanizması, (b) BT'den elde edilen radikalik türler.....	51
Şekil 49	Elektropolimerizasyon yöntemiyle P-BT ve P-EBT polimerlerinin sentezi.....	52
Şekil 50	BT'nin elektropolimerizasyonu esnasında olası bağlanma türleri...	53
Şekil 51	Aminotiyazol monomerleri ve oksidatif polikondenzasyon ile sentezlenmiş polimerlerine ait FT-IR spektrumları.....	56
Şekil 52	P-2AT'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 53	P-BT'nin <sup>1</sup> H-NMR (A) ve <sup>13</sup> C-NMR (B) spektrumları.....	58
Şekil 54	P-EBT'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 55	P-2AT (A ve B), P-BT (C ve D) ve P-EBT (E ve F)'nin SEM görüntüleri.....	61

Şekil 56	Aminobenzotiyazol monomerleri (A) ve polimerlerine (B) ait UV-vis spektrumları.....	62
Şekil 57	P-2AT (a), P-BT (b) ve P-EBT (c)'nin DMF çözeltilerinin PL spektrumları. (Slit aralığı: 5 nm, polimer kons.: 100 mg L <sup>-1</sup> , λ <sub>ex</sub> : P-2AT, P-BT ve P-EBT için sırayla 400, 390 ve 530 nm).....	63
Şekil 58	P-EBT (a) ve P-BT'nin (b) CV'leri. Tarama hızı: 200 mV s <sup>-1</sup> , destek elektrolit: TBAPF <sub>6</sub> .....	64
Şekil 59	P-BT ve P-EBT'nin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik grafikleri.....	65
Şekil 60	P-2AT (A), P-BT (B) ve P-EBT (C)'nin TG-DTG ve DTA eğrileri	67
Şekil 61	P-2AT'nin olası ısısız bozunma basamakları.....	68
Şekil 62	P-2AT ve P-BT'nin TG-DTG eğrileriyle karşılaştırılmış DSC termogramları.....	68
Şekil 63	P-EBT'nin DMA (A) ve DSC (B) eğrileri.....	68
Şekil 64	P-BT'nin olası tautomerik yapıları.....	71
Şekil 65	Aminotiyazol monomerleri ve elektropolimerizasyon ile sentezlenen polimerlerine ait FT-IR spektrumları.....	72
Şekil 66	P-BT'nin <sup>1</sup> H-NMR (A) ve <sup>13</sup> C-NMR (B) spektrumları.....	73
Şekil 67	P-BT (A ve B) ve P-EBT (C ve D)'nin SEM görüntüleri.....	75
Şekil 68	BT'nin GCE üzerinde elektropolimerizasyonuna ilişkin döngüsel voltamogramı. Tarama hızı: 200 mV s <sup>-1</sup> , destek elektrolit: TBAPF <sub>6</sub> .	76
Şekil 69	EBT'nin GCE üzerinde elektropolimerizasyonu esnasında 1, 4, 10, 50, 100 ve 150. döngülere ait döngüsel voltamogramlar. Tarama hızı: 200 mV s <sup>-1</sup> , destek elektrolit: TBAPF <sub>6</sub> .....	77
Şekil 70	BT'nin elektropolimerizasyonu esnasında değişen absorpsiyon spektrumları.....	79
Şekil 71	EBT'nin BF <sub>3</sub> .OEt <sub>2</sub> katalizörlüğünde elektropolimerizasyonu esnasında değişen absorpsiyon spektrumları.....	80
Şekil 72	EBT'nin katalizörsüz ortamda elektropolimerizasyonu esnasında değişen absorpsiyon spektrumları.....	80
Şekil 73	BT ve polimeri (P-BT) ile (a) EBT ve P-EBT'nin (b) absorpsiyon spektrumları.....	82

Şekil 74	BT and P-BT'nin floresans spektrumları (Slit aralığı: 5 nm, kons.: 100 mg L <sup>-1</sup> , $\lambda_{ex}$ : 323 nm, $\lambda_{em}$ : 378 nm).....	83
Şekil 75	P-BT'nin iyot ile doplanması sonucu oluşması beklenen kompleks yapı.....	84
Şekil 76	P-BT'nin TG-DTG-DTA eğrileri.....	85
Şekil 77	2-HBA, BT ve 2-HBAPT'nin FT-IR spektrumları.....	86
Şekil 78	BT, 4-HBA ve 4-HBAPT'nin FT-IR spektrumları.....	87
Şekil 79	BT, 3,4-HBA ve 3,4-HBAPT'nin FT-IR spektrumları.....	88
Şekil 80	BT ve 2-HNAPT'nin FT-IR spektrumları.....	89
Şekil 81	EBT ve Schiff bazlarına ait FT-IR spektrumları.....	90
Şekil 82	2-HBAPT ile sulu ve organik ortamda sentezlenen polifenol türevlerine ait FT-IR spektrumları.....	91
Şekil 83	4-HBAPT ile sulu ve organik ortamda sentezlenen polifenol türevlerine ait FT-IR spektrumları.....	92
Şekil 84	3,4-HBAPT ile organik ortamda sentezlenen polifenol türevine ait FT-IR spektrumları.....	93
Şekil 85	2-HNAPT ile sulu ve organik ortamda sentezlenen polifenol türevlerine ait FT-IR spektrumları.....	94
Şekil 86	2. Grup Schiff bazı polimerlerinden P-2-HBAEBT, P-3,4-HBAEBT ve P-2-HNAEBT'nin organik çözücü polimerleriyle P-3,4-HBAEBT'nin sulu bazik ortamda sentezlenen polifenol türünün FT-IR spektrumları.....	95
Şekil 87	4-HBAEBT (a), sulu bazik ortamda sentezlenen P-4-HBAEBT (b) ve organik ortamda sentezlenen P-4-HBAEBT (c)'nin FT-IR spektrumları.....	96
Şekil 88	2-HBAPT (a) ve P-2-HBAPT'nin (b) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	97
Şekil 89	4-HBAPT (a) ile organik ortamda (b) ve sulu bazik ortamda sentezlenen P-4-HBAPT'nin (c) <sup>1</sup> H-NMR spektrumları.....	99
Şekil 90	3,4-HBAPT (a) ile organik ortamda (b) ve sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAPT'nin (c) <sup>1</sup> H-NMR spektrumları.....	101
Şekil 91	3,4-HBAPT (a) ile organik ortamda (b) ve sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAPT'nin (c) <sup>13</sup> C-NMR spektrumları.....	102

Şekil 92	2-HNABT (a) ile sulu bazik ortamda (b) ve organik ortamda sentezlenen P-2-HNABT'nin (c) <sup>1</sup> H-NMR spektrumları.....	103
Şekil 93	2-HBAEBT (a) ile organik çözücü içerisinde (b) sentezlenen P-2-HBAEBT'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumları.....	104
Şekil 94	4-HBAEBT (a) ile sulu bazik ortamda (b) ve organik ortamda sentezlenen P-4-HBAEBT'nin (c) <sup>1</sup> H-NMR spektrumları.....	105
Şekil 95	4-HBAEBT'nin <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	106
Şekil 96	3,4-HBAEBT (a) ile organik ortamda (b) ve sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAEBT'nin (c) <sup>1</sup> H-NMR spektrumları.....	107
Şekil 97	2-HNAEBT'nin <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	108
Şekil 98	Organik çözücüde sentezlenen P-2-HBAPT'nin SEM görüntüleri...	111
Şekil 99	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HBAPT'nin SEM görüntüleri..	111
Şekil 100	Organik çözücüde sentezlenen P-4-HBAPT'nin SEM görüntüleri...	112
Şekil 101	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-4-HBAPT'nin SEM görüntüleri..	112
Şekil 102	Organik çözücüde sentezlenen P-3,4-HBAPT'nin SEM görüntüleri.	113
Şekil 103	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAPT'nin SEM görüntüleri.....	113
Şekil 104	Organik çözücüde sentezlenen P-2-HNABT'nin SEM görüntüleri...	114
Şekil 105	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HNABT'nin SEM görüntüleri.	114
Şekil 106	Organik çözücüde sentezlenen P-2-HBAEBT'nin SEM görüntüleri.	115
Şekil 107	Organik çözücüde sentezlenen P-4-HBAEBT'nin SEM görüntüleri.	116
Şekil 108	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-4-HBAEBT'nin SEM görüntüleri	116
Şekil 109	Organik çözücüde sentezlenen P-3,4-HBAEBT'nin SEM görüntüleri.....	117
Şekil 110	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAEBT'nin SEM görüntüleri.....	117
Şekil 111	Organik çözücüde sentezlenen P-2-HNAEBT'nin SEM görüntüleri.	118
Şekil 112	BT ve 1. grup Schiff bazlarına ait absorpsiyon spektrumları.....	119
Şekil 113	EBT ve 2. grup Schiff bazlarına ait absorpsiyon spektrumları.....	120
Şekil 114	2-HBAPT ve polimerlerine ait normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları ve optik band boşlukları.....	121
Şekil 115	4-HBAPT ve polimerlerine ait normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları ve optik band boşlukları.....	122



Şekil 116	3,4-HBAPT ve polimerlerine ait normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları ve optik band boşlukları.....	123
Şekil 117	2-HNAPT ve polimerlerine ait normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları ve optik band boşlukları.....	124
Şekil 118	2-HBAEPT ve polimerine ait normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları ve optik band boşlukları.....	125
Şekil 119	4-HBAEPT ve polimerlerine ait absorpsiyon spektrumları ve optik band boşlukları.....	126
Şekil 120	3,4-HBAEPT ve polimerlerine ait normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları ve optik band boşlukları.....	127
Şekil 121	2-HNAEPT ve polimerlerine ait normalize edilmiş absorpsiyon spektrumları ve optik band boşlukları.....	127
Şekil 122	Elektromanyetik spektrum.....	128
Şekil 123	2-HBAPT'nin CHCl <sub>3</sub> (1) ve DMF (2) içerisindeki PL spektrumları ile organik ortamda sentezlenmiş P-2-HBAPT'nin CHCl <sub>3</sub> (3) ve DMF (4 ve 5, sırayla 440 ve 500 nm uyarım dalga boyu ile) içerisindeki PL spektrumları.....	129
Şekil 124	P-2-HBAPT'nin DMF içerisinde farklı uyarım dalga boylarına bağlı PL spektrumları: $\lambda_{EX}$ : 420, 425, 430, 440, 450, 460, 470, 480, 490 ve 500 nm.....	130
Şekil 125	P-2-HBAPT'nin metanol içerisinde farklı uyarım dalga boylarına bağlı PL spektrumları: $\lambda_{EX}$ : (a) 380, (b) 400, (c) 420, (d) 440, (e) 460 ve (f) 480 nm.....	130
Şekil 126	4-HBAPT, organik ortamda sentezlenmiş P-4-HBAPT ve sulu ortamda sentezlenmiş P-4-HBAPT'nin CHCl <sub>3</sub> ve DMF içerisindeki PL spektrumları.....	131
Şekil 127	3,4-HBAPT, organik ortamda sentezlenmiş P-3,4-HBAPT ve sulu ortamda sentezlenmiş P-3,4-HBAPT'nin CHCl <sub>3</sub> ve DMF içerisindeki PL spektrumları.....	132
Şekil 128	2-HNAPT ile organik ve sulu ortamda sentezlenmiş P-2-HNAPT'nin CHCl <sub>3</sub> içerisindeki PL spektrumları.....	132
Şekil 129	2-HNAPT ile organik ve sulu ortamda sentezlenmiş P-2-HNAPT'nin DMF içerisindeki PL spektrumları.....	133

Şekil 130	Organik ortamda sentezlenmiş P-2-HNABT (A) ile sulu ortamda sentezlenmiş P-2-HNABT'nin (B) DMF içerisinde farklı uyarım dalga boylarına bağlı PL spektrumları.....	134
Şekil 131	2-HBAEBT ile organik ortamda sentezlenmiş P-2-HBAEBT'nin DMF içerisindeki PL spektrumları ( $\lambda_{EX}$ : 520 nm).....	135
Şekil 132	4-HBAEBT ile organik ortamda sentezlenmiş P-4-HBAEBT'nin $CHCl_3$ ve DMF içerisindeki PL spektrumları ( $\lambda_{EX}$ : 336 nm $CHCl_3$ çözeltileri için, 460 nm DMF çözeltileri için).....	135
Şekil 133	3,4-HBAEBT ve organik ortamda sentezlenmiş P-3,4-HBAEBT'nin $CHCl_3$ ve DMF içerisindeki PL spektrumları ( $\lambda_{EX}$ : 382 nm $CHCl_3$ çözeltileri için, 460 nm DMF çözeltileri için).....	136
Şekil 134	2-HNAEBT ile organik ortamda sentezlenmiş P-2-HNAEBT'nin DMF içerisindeki PL spektrumları.....	137
Şekil 135	1. seri Schiff bazlarına ait döngüsel voltamogramlar. Tarama hızı: $200 \text{ mV s}^{-1}$ , destek elektrolit: $TBAPF_6$ .....	138
Şekil 136	2. seri Schiff bazlarına ait döngüsel voltamogramlar. Tarama hızı: $200 \text{ mV s}^{-1}$ , destek elektrolit: $TBAPF_6$ .....	139
Şekil 137	Schiff bazı monomerlerinin enerji diyagramı.....	140
Şekil 138	Organik ortamda sentezlenen P-2-HBABT'nin GCE üzerinde alınan döngüsel voltamogramı.....	141
Şekil 139	Organik (a) ve sulu ortamda (b) sentezlenen P-4-HBABT'nin GCE üzerinde alınan döngüsel voltamogramları .....	141
Şekil 140	Organik (a) ve sulu ortamda (b) sentezlenen P-3,4-HBABT'nin GCE üzerinde alınan döngüsel voltamogramları .....	142
Şekil 141	Organik (a) ve sulu ortamda (b) sentezlenen P-2-HNABT'nin GCE üzerinde alınan döngüsel voltamogramları .....	142
Şekil 142	Organik ortamda sentezlenen P-2-HBAEBT'nin GCE üzerinde alınan döngüsel voltamogramları .....	143
Şekil 143	Organik (a) ve sulu ortamda (b) sentezlenen P-4-HBAEBT'nin GCE üzerinde alınan döngüsel voltamogramları .....	143
Şekil 144	Organik (a) ve sulu ortamda (b) sentezlenen P-3,4-HBAEBT'nin Pt elektrot üzerinde alınan döngüsel voltamogramları .....	144

Şekil 145	Organik (a) ve sulu ortamda (b) sentezlenen P-2-HNAEBT'nin Pt elektrot üzerinde alınan döngüsel voltamogramları .....	144
Şekil 146	Schiff bazı polimerlerinin enerji diyagramı.....	145
Şekil 147	P-2-HBAPT ve P-3,4-HBAEBT'nin doplanma süresine bağlı iletkenlik değişimleri.....	146
Şekil 148	2-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.....	147
Şekil 149	4-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.....	147
Şekil 150	3,4-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.....	148
Şekil 151	2-HNAPT'nin TG-DTA termogramları.....	148
Şekil 152	2-HBAEBT'nin TG-DTA termogramları.....	149
Şekil 153	4-HBAEBT'nin TG-DTA termogramları.....	149
Şekil 154	3,4-HBAEBT'nin TG-DTA termogramları.....	150
Şekil 155	2-HNAEBT'nin TG-DTA termogramları.....	150
Şekil 156	2-HBAPT'nin tautometrik formları.....	151
Şekil 157	Schiff bazı monomerlerinin ilk bozunma sıcaklıklarının ( $T_{on}$ ) maddenin türüne göre değişimi.....	152
Şekil 158	Organik ortamda sentezlenen P-2-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.....	152
Şekil 159	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.....	153
Şekil 160	Organik ortamda sentezlenen P-4-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.....	153
Şekil 161	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-4-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.....	154
Şekil 162	Organik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.....	154
Şekil 163	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAPT'nin TG-DTA termogramları.....	155
Şekil 164	Organik ortamda sentezlenen P-2-HNAPT'nin TG-DTA termogramları.....	155
Şekil 165	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HNAPT'nin TG-DTA termogramları.....	156

Şekil 166	Organik ortamda sentezlenen P-2-HBAEBT'nin TG-DTA termogramları.....	156
Şekil 167	Organik ortamda sentezlenen P-4-HBAEBT'nin TG-DTA termogramları.....	157
Şekil 168	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-4-HBAEBT'nin TG-DTA termogramları.....	157
Şekil 169	Organik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAEBT'nin TG-DTA termogramları.....	158
Şekil 170	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-3,4-HBAEBT'nin TG-DTA termogramları.....	158
Şekil 171	Organik ortamda sentezlenen P-2-HNAEBT'nin TG-DTA termogramları.....	159
Şekil 172	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HNAEBT'nin TG-DTA termogramları.....	159
Şekil 173	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HBAPT (a), P-4-HBAPT (b), P-3,4-HBAPT (c) ve P-2-HNAPT (d)'nin DSC termogramları.....	161
Şekil 174	Organik çözücü içerisinde sentezlenen P-2-HBAPT (a), P-4-HBAPT (b), P-3,4-HBAPT (c) ve P-2-HNAPT (d)'nin DSC termogramları.....	161
Şekil 175	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-4-HBAEBT (a), P-3,4-HBAEBT (b) ve P-2-HNAEBT (c)'nin DSC termogramları.....	162
Şekil 176	Organik çözücü içerisinde sentezlenen P-2-HBAEBT (a), P-4-HBAEBT (b), P-3,4-HBAEBT (c) ve P-2-HNAEBT (d)'nin DSC termogramları.....	162
Şekil 177	Schiff bazı polimerlerinin TGA analizinden elde edilen ilk bozunma sıcaklıklarının ( $T_{on}$ ) ve DSC'den elde edilen camsı geçiş sıcaklıklarının ( $T_g$ ) maddenin türüne göre değişimi.....	164
Şekil 178	3,4-HBAEBT'nin DMF içerisindeki $80 \text{ mg L}^{-1}$ derişimli çözeltisinin PL spektrumu (a) ile $3,33 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ derişimli Zr(IV) (b), Ni(II) (c), Cd(II) (d) ve Pb(II) (e) iyonlarının varlığında gözlenen spektrumlar.....	165
Şekil 179	Zr(IV) iyonu varlığında 3,4-HBAEBT'nin PL pik şiddetinde (525 nm) zamanla gözlenen değişim.....	166

Şekil 180	3,4-HBAEBT ile Zr(IV) iyonu varlığında oluşan kompleksin spektrumları ve komplekse ait pikte (388 nm) zamanla gözlenen değişim (Spektrumlar birer saniye aralıkla alındı).....	167
Şekil 181	$6,67 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> derişimli farklı geçiş metal iyonları içeren 40 mg L <sup>-1</sup> derişimli P-2-HNABT çözeltilerinin PL spektrumları. İyon türleri: (a) Zn <sup>2+</sup> , (b) Cd <sup>2+</sup> , (c) Mn <sup>2+</sup> , (d) -, (e) Zr <sup>4+</sup> , (f) Ni <sup>2+</sup> , (g) Co <sup>2+</sup> , (h) Pb <sup>2+</sup> , (i) Cu <sup>2+</sup> ve (j) Cr <sup>3+</sup> . Slit: $\lambda_{Ex}$ 5 nm, $\lambda_{Em}$ 10 nm; $\lambda_{Ex}$ 350 nm.	168
Şekil 182	Eşdeğer derişimli ( $6,67 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup> ) geçiş metal iyonları içeren P-2-HNABT çözeltilerinin bağıl ışımaya şiddeti değişimleri.....	169
Şekil 183	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HNABT'nin 40 mg L <sup>-1</sup> derişimli DMF çözeltilisinin değişik derişimlerde Zn (II) iyonu varlığındaki ışımaya spektrumları; yukarıdan aşağıya: $8,33 \times 10^{-3}$ , $4,17 \times 10^{-3}$ , $2,08 \times 10^{-3}$ , $1,04 \times 10^{-3}$ , $5,21 \times 10^{-4}$ , $2,60 \times 10^{-4}$ , $1,30 \times 10^{-4}$ ve 0 mol L <sup>-1</sup> . Slit: $\lambda_{Ex}$ 5 nm, $\lambda_{Em}$ 10 nm; $\lambda_{Ex}$ 350 nm.....	170
Şekil 184	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HNABT'nin 40 mg L <sup>-1</sup> derişimli DMF çözeltilisinin Zn (II) derişimine bağıl olarak 400 nm'de gözlenen bağıl ışımaya şiddetindeki değişim.....	170
Şekil 185	Sulu bazik ortamda sentezlenen P-2-HNABT'nin Zn (II) derişimine bağıl olarak 400 nm'de gözlenen bağıl ışımaya şiddetindeki doğrusal değişim.....	171

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mehmet YILDIRIM  
Doğum Tarihi ve Yeri : 22.09.1982  
Yabancı Dili : İngilizce  
Telefon : 0 506 701 40 89  
e-mail : [kimyagerim2006@hotmail.com](mailto:kimyagerim2006@hotmail.com)

### EĞİTİM

Lisans Eğitimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi  
Fen-Edebiyat Fakültesi KİMYA Bölümü / 2000-2004  
Yüksek Lisans : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / 2004-2007  
Doktora : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / 2007-2012

### BİLİMSEL FAALİYETLER

Makaleler	
<b>SCI (Science Citation Index), SSCI (Social Science Citation Index), AHCI (Arts and Humanities Citation Index) tarafından taranan dergilerde yayımlanan teknik not, editöre mektup, tartışma, vaka takdimi ve özet türünden yayınlar <u>dışındaki</u> makaleler</b>	
1	M. Yıldırım and İ. Kaya, A comparative study of aminothiazole-based polymers synthesized by chemical oxidative polymerization, SYNTHETIC METALS, 162 (5-6) 436-443 (2012).
2	M. Yıldırım , A. Aydın and İ. Kaya, Syntheses and pH Sensing Applications of Imine-Coupled Phenol and Polyphenol Species Derived from 2-Amino-4-Nitrophenol, JOURNAL OF FLUORESCENCE, DOI 10.1007/s10895-011-1034-9, baskıda (in press).
3	İ. Kaya, A. Aydın, and M. Yıldırım, Synthesis and Spectrophotometric PH Sensing Applications of Poly-2-[4-(diethylaminophenyl)imino]-5-nitro-phenol and its Schiff Base Monomer for Two Different PH Ranges, JOURNAL OF FLUORESCENCE, 22 (1) 495-504 (2012).
4	A. Bilici, İ. Kaya and M. Yıldırım, Peroxidase-Catalyzed Synthesis of Polyphenols Bearing Aldehyde Units, DESIGNED MONOMERS & POLYMERS, 14, 353-366 (2011).
5	İ. Kaya, M. Yıldırım and A. Aydın, A new approach to the Schiff base-substituted oligophenols: The electrochromic application of 2-[3-thienylmethylene]aminophenol based co-polythiophenes, ORGANIC ELECTRONICS, 12 (1) 210-218 (2011).

6	M. Yıldırım and İ. Kaya, Synthesis and characterization of a novel kind soluble, conjugated, and fluorescent chelate polymer containing fluorene ring in the backbone: Optical, electrical, and electrochemical properties, SYNTHETIC METALS, 161 (1-2) 13-22 (2011).
7	İ. Kaya, M. Yıldırım, A. Avcı and M. Kamacı, Synthesis and Thermal Characterization of Novel Poly(azomethine-urethane)s Derived from Azomethine Containing Phenol and Polyphenol Species, MACROMOLECULAR RESEARCH, 19 (3) 286-293 (2011).
8	İ. Kaya, M. Yıldırım, M. Kamacı and A. Avcı, New Poly(azomethine-urethane)s including melamine derivatives in the main chain: Synthesis and thermal characterization, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 120 (5) 3027-3035 (2011).
9	A. Bilici, İ. Kaya and M. Yıldırım, A Comparative Study of 9,9-bis(4-aminophenyl)fluorene Polymers Prepared by Catalytic and Non-Catalytic Oxidative Polymerisation Methods, EUROPEAN POLYMER JOURNAL, 47 (5) 1005-1017 (2011).
10	A. Bilici, F. Doğan, M. Yıldırım and İ. Kaya, Facile and Regioselective Synthesis of Poly(5-hydroxyquinoline), REACTIVE & FUNCTIONAL POLYMERS, 71 (7) 675-683 (2011).
11	İ. Kaya, M. Yıldırım and M. Kamacı, A new kind of optical Mn(II) sensor with high selectivity: Melamine based poly(azomethine-urethane), SYNTHETIC METALS, 161 (17-18) 2036-2040 (2011).
12	A. Bilici, İ. Kaya, M. Yıldırım and F. Dogan, Enzymatic polymerization of hydroxy-functionalized carbazole monomer, JOURNAL OF MOLECULAR CATALYSIS B-ENZYMATIC, 64 (1-2) 89-95 (2010).
13	İ. Kaya, M. yıldırım, and A. Avcı, 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 (9-10) 911-920 (2010).
14	M. Yıldırım and İ. Kaya, Synthesis of a Novel Fluorescent Schiff Base as a Possible Cu(II) Ion Selective Sensor, JOURNAL OF FLUORESCENCE, 20 (3) 771-777 (2010).
15	İ. Kaya, M. Yıldırım, A. Aydın, 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 (10) 815-826 (2010).
16	A. Bilici, İ. Kaya, M. Yıldırım, Biosynthesis and Characterization of Organosoluble Conjugated Poly(2-aminofluorene) with the Pyrazine Bridged, BIOMACROMOLECULES, 11 (10) 2593-2601 (2010).
17	C. Akgul and M. Yıldırım, Molecular weight dependent antistaphylococcal activities of oligomers/polymers synthesized from 3-aminopyridine, JOURNAL OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY, 75 (9) 1203-1208 (2010).

18	İ. Kaya and M. Yıldırım, Synthesis and characterization of graft copolymers of melamine: Thermal stability, electrical conductivity, and optical properties, SYNTHETIC METALS, 159, 1572-1582 (2009).
19	İ. Kaya, M. Yıldırım, and M. Kamacı, 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 (2009).
20	M. Yıldırım and İ. Kaya, Soluble semi conductive chelate polymers containing Cr(III) in the backbone: Synthesis, characterisation, optical, electrochemical, and electrical properties, POLYMER, 50, 5653-5660 (2009).
21	İ. Kaya and M. Yıldırım, Synthesis and Characterization of Novel Polyphenol Species Derived from Bis(4-aminophenyl)Ether: Substituent Effects on Thermal Behavior, Electrical Conductivity, Solubility, and Optical Band Gap, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 110 (1), 539-549 (2008).
22	İ. Kaya and M. Yıldırım, Synthesis and Changes of Conductivities and Thermal Stabilities of 4,40-Oxybis [N-(3,4-Dihydroxybenzilidene) Aniline] Chelate Polymers, JOURNAL OF INORGANIC AND ORGANOMETALLIC POLYMERS, 18 (3) 325-333 (2008).
23	İ. Kaya and M. Yıldırım, Synthesis, characterization, thermal stability and electrochemical properties of poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol, EUROPEAN POLYMER JOURNAL, 43 (1) 127-138 (2007).
24	İ. Kaya and M. Yıldırım, Synthesis, Characterization, Thermal Stability, Conductivity, and Band Gap of a New Aromatic Polyether Containing an Azomethine as a Side, JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, 106 (4) 2282-2289 (2007).

<b>Bildiriler</b>	
<b>Uluslararası kongre, sempozyum, panel gibi bilimsel toplantılarda sunulacak, programda yer alan <u>özet metin</u> olarak yayınlanan bildiri ya da poster veya gösteri</b>	
1	İ. Kaya, D. Şenol and M. Yıldırım, Synthesis and Characterisation of Oligo-2-[(4-Nitrophenyl) iminomethyl] phenol, 2. Uluslararası Ege Fizikokimya Günleri, P.084 (2004).
<b>Ulusal kongre, sempozyum, panel gibi bilimsel toplantılarda sunulacak, programda yer alan <u>özet metin</u> olarak yayımlanan bildiri ya da poster veya gösteri</b>	
1	İ. Kaya, M. Yıldırım ve A. Avcı, Metil süstitüe aminopiridin temelli Schiff bazlarından türetilen floresans özellikli polifenol türlerinin sentez ve karakterizasyonu, 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, PS 22, Kocaeli Üniversitesi (2010).
2	İ. Kaya, M. Yıldırım, M. Kamacı ve A. Avcı, Fenol ve polifenol temelli poli(azometin-üretan)lar: Sentez ve termal karakterizasyon, 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, PS 23, Kocaeli Üniversitesi (2010).
3	A. Bilici, İ. Kaya, M. Yıldırım ve F. Doğan, Poli(2-hidroksi karbazol)'ün enzimatik sentezi ve karakterizasyonu, 3. Ulusal Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresi ve Sergisi, PS 28, Kocaeli Üniversitesi (2010).



4	İ. Kaya, A. Aydın, M. Yıldırım, 2-[4-(Diethylaminophenyl)Imino]-5-Nitrofenol Ve Polifenol Türünün Sentezi Ve İki Farklı Ph Aralığı İçin Spektrofotometrik Ph Sensör Uygulamaları, PP121, 24. Ulusal kimya Kongresi, Zonguldak Karaelmas Üniversitesi (2010).
5	İ. Kaya ve M. Yıldırım, Ana Zincirinde Cr (III) iyonu içeren Çözünür, Yarı-İletken Şelat Polimerler: Sentez, Karakterizasyon, Optik, Elektrokimyasal ve Elektriksel Özellikler, 23. Ulusal Kimya Kongresi, PP-025, Sivas (2009).
6	İ. Kaya, M. Yıldırım ve M. Kamacı, o-Dianisidin'den Türetilen Yeni Polifenollerin Sentez ve Karakterizasyonu: Çözünürlük, Termal Kararlılık, Elektriksel İletkenlik, Optik ve Elektrokimyasal Özellikler Üzerine Süstitüentin Etkisi, 23. Ulusal Kimya Kongresi, PP-026, Sivas (2009).
7	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).
8	İ. Kaya ve M. Yıldırım, Melaminden Türetilen Graft Kopolimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu: Termal Kararlılık, Elektriksel İletkenlik ve Optik Özellikler, 22. Ulusal Kimya Kongresi, FKP114, Magusa-KIBRIS (2008).
9	İ. Kaya ve M. Yıldırım, Bazı Azometin Eterlerin Oligofenol Türevlerinin Farklı Süstitüe Gruplarla Değişen Özelliklerinin İncelenmesi: Sentez ve Karakterizasyon, XXI. Ulusal Kimya Kongresi, FZK-177P (2007).
10	İ. Kaya ve M. Yıldırım, Oligo-4-[(p-Tolilimino)metil]Fenol'ün Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve İletkenlik Özellikleri, XX. Ulusal Kimya Kongresi, FKP-80 (2006).

<b>Araştırma Projeleri ve Raporlar</b>			
<b>Ulusal kuruluşlarca desteklenen projede görev alma</b>			
1	<b>Proje Adı</b>	: 3-aminopiridin ve farklı molekül ağırlıklı oligomerlerin antibakteriyel aktivitelerinin karşılaştırmalı olarak incelenmesi	2008 < 2010
	<b>Destekleyen Kuruluş</b>	: ÇOMÜ-BAP (2008/75)	
2	<b>Proje Adı</b>	: Ana zincirinde Fluoren molekülü içeren yeni tür Schiff bazı süstitüentli oligofenollerin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi	2007 < 2009
	<b>Proje Final Raporu Künyesi</b>	: Ana zincirinde Fluoren molekülü içeren yeni tür Schiff bazı süstitüentli oligofenollerin sentezi ve bazı özelliklerinin incelenmesi, TBAG-107T414	
	<b>Destekleyen Kuruluş</b>	: TÜBİTAK	

## **İŞ DENEYİMİ**

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Araştırma Görevlisi, 2005-2012 (devam ediyor).