

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

İZOPROPİL VE TERT-BÜTİL GRUPLARI İÇEREN
AROMATİK İMİN POLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mehmet GÖKPINAR

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 05/07/2011

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

MEHMET GÖKPINAR tarafından **PROF. DR. İSMET KAYA** yönetiminde hazırlanan “**İZOPROPİL VE TERT-BÜTİL GRUPLARI İÇEREN AROMATİK İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

Danışman

Doç. Dr. İsmet UYSAL

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Yusuf DİLGİN

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 05/07/2011

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 GÖKPINAR

TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarımın seçimi, planlanmasında ve yürütülmesinde her türlü desteğini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam, tez danıŐmanım Prof. Dr. İsmet KAYA'ya sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarım boyunca her türlü destek ve yardımlarını gördüğüm hocalarım ArŐ. Gör. Mehmet YILDIRIM'a, Uzm. Dilek ŐENOL BAHÇECİ'ye, doktora öğrencisi Aysel AYDIN'a teŐekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarım süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen, yardımlarını ve manevi desteklerini gördüğüm çalışma arkadaşlarım yüksek lisans öğrencileri Tahsin YILMAZ'a ve Őener KESKİN'e ve tüm eğitim-öğretim hayatım boyunca bana her konuda destek veren çok sevdiğim aileme sonsuz teşekkür ederim.

Mehmet GÖKPINAR

SİMGELER ve KISALTMALAR

Simge	Açıklama
AP	4-amino fenol
İB	4-izopropil benzaldehit
TB	4-tert-bütül benzalhehit
İBAP	4-(4-izopropilbenzilidenamino)fenol
TBAP	4-(4-tert-butilbenzilidenamino)fenol
PİBAP	Poli-4-(4-izopropilbenzilidenamino)fenol
PTBAP	Poli-4-(4-tert-butilbenzilidenamino)fenol
DMF	Dimetil formamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
THF	Tetrahidrofuran
CHCl ₃	Kloroform
HCl	Hidroklorik Asit
KOH	Potasyum Hidroksit
NaOCl	Sodyum Hipoklorit
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
E _g	Optik Band Boşluğu
E' _g	Elektrokimyasal Band Boşluğu
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	Diferansiyel Termal Gravimetri
SEC	Size Exclusion Chromatography (Büyükölçek Ayırma Kromatografisi)
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
HUMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
PDI	Polidisperslik İndeksi

\overline{M}_n	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
\overline{M}_w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
ATR	Attenuated Total Reflectance (Azalan Tam Yansıma)
S	Siemens
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
°C	Santigrat Derece
g	Gram
mL	Mililitre
cm	Santimetre
%	Yüzde

ÖZET

İZOPROPİL VE TERT-BÜTİL GRUPLARI İÇEREN AROMATİK İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KAREKTERİZASYONU

Mehmet GÖKPINAR

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

05/07/2011, 52

4-izopropil benzaldehit(İB) ve 4-tert-butil benzaldehit(TB)'in 4-amino fenol(AP) ile kondenzasyon reaksiyonuyla iki farklı Schiff bazı sentezlendi. Sentezlenen Schiff bazlarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları sulu alkali ortamda 40-90°C sıcaklık aralığında incelendi. Reaksiyonda yükseltgen olarak NaOCl ve hava kullanıldı. Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapıları FT-IR, UV-vis, NMR ve döngüsel voltametri(CV) ölçümleri ile aydınlatıldı. Sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu SEC ve iletkenlik ölçümleriyle tayin edildi. Sentezlenen tüm bileşiklerin termal özellikleri TGA-DTA ve DSC analizleri ile belirlendi. Elde edilen bileşiklerin fotoluminesans (PL) özellikleri DMF'deki çözeltilerinde ölçüldü. Floresans ölçümleri çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltilerde maksimum PL şiddetini elde etmek için optimum konsantrasyonlarda uygulandı.

Anahtar Sözcükler: Oksidatif polikondenzasyon, Schiff bazı, Poliimin, Optimum reaksiyon şartları.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AROMATIC IMIN POLYMERS CONTAINING ISOPROPYL AND TERT-BUTYL GROUPS

Mehmet GÖKPINAR

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Sciences and Engineering

Chair for Chemistry, Thesis of Master of Science

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

05/07/2011, 52

Two different Schiff bases were synthesized by polycondensation reaction of 4-amino phenol with 4-isopropyl benzaldehyde and 4-tert-butyl benzaldehyde. Oxidative polycondensation reaction conditions of the synthesized Schiff bases in aqueous alkaline medium between 40-90°C temperature were investigated. NaOCl and air oxygen were used as oxidants in reactions. The structures of synthesized monomers and polymers were elucidated by FT-IR, UV-vis, NMR and cyclic voltammetry (CV) techniques. The characterization of synthesized polymers were determined by conductivity and SEC techniques. Thermal properties of all synthesized compounds were determined by TGA-DTA and DSC analysis. Photoluminesans (PL) properties of the synthesized materials were measured in solution DMF. Fluorescence measurements were carried out in various concentrated solutions to determine the optimum concentrations to obtain the maximal PL intensities.

Keywords: Oxidative polycondensation, Schiff base, Polyimine, Optimum reaction conditions.

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET	vii
ABSTRACT	viii
BÖLÜM 1 – GİRİŞ	1
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	2
2.1. Schiff Bazları ve Schiff Bazları ile ilgili yapılan çalışmalar.....	2
2.2. Poliiminler ve Poliiminler ile ilgili Yapılan Çalışmalar.....	5
2.3. Oligofenoller ve Oligofenoller ile ilgili Yapılan Çalışmalar.....	8
2.4. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları ile ilgili Yapılan Çalışmalar.....	12
BÖLÜM 3- MATERYAL ve YÖNTEM.....	20
3.1. Materyal.....	20
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	20
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	20
3.2. Yöntem.....	21
3.2.1. 4-(4-izopropilbenzilidenamino)fenol (İBAP)'ün sentezi.....	21
3.2.2. 4-(4-tert-butilbenzilidenamino)fenol (TBAP)'ün sentezi.....	21
3.2.3. Poli-4-(4-izopropilbenzilidenamino)fenol (PİBAP)'ün sentezi.....	21
3.2.4. Poli-4-(4-ter-butilbenzilidenamino)fenol (PTBAP)'ün sentezi.....	22
3.2.5. Elektriksel Özellikler.....	22
3.2.6. Elektrokimyasal Özellikler.....	22
3.2.7. Optik Özellikler.....	23
3.2.8. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri.....	23
BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	24
4.1. İBAP'ın Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi.....	24
4.1.1. İBAP'ın NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	24

4.1.2. İBAP'ın Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	25
4.2. TBAP'ın Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi.....	25
4.2.1. TBAP'ın NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	25
4.2.2. TBAP'ın Oksijeni ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	26
4.3. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri.....	27
4.3.1. İBAP ve PİBAP'ın FT-IR Spektrumu.....	27
4.3.2. TBAP ve PTBAP'ın FT-IR Spektrumu.....	28
4.3.3. İBAP ve PİBAP'ın ¹ H-NMR Spektrumları.....	29
4.3.4. TBAP ve PTBAP'ın ¹ H-NMR Spektrumları.....	31
4.3.5. İBAP ve PİBAP'ın ¹³ C-NMR Spektrumları.....	33
4.3.6. TBAP ve PTBAP'ın ¹³ C-NMR Spektrumları.....	35
4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Termal Analizleri.....	37
4.4.1. Sentezlenen Bileşiklerin TG Analizleri.....	37
4.4.2. Sentezlenen Bileşiklerin DTA Analizleri.....	38
4.4.3. Sentezlenen Bileşiklerin DTG Analizleri.....	39
4.4.4. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri.....	40
4.5. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri.....	40
4.6. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi.....	41
4.7. Sentezlenen Polimerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi.....	43
4.8. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	45
4.9. Sentezlenen Polimerlerin SEC Analizi.....	46
BÖLÜM 5 – SONUÇ VE ÖNERİLER.....	48
KAYNAKLAR.....	49
Çizelgeler.....	I
Şekiller.....	II
Özgeçmiş.....	IV

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir (Saçak, 2008, s.2).

İlk kez 1864'te Alman kimyacı H. Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ligandlara "Schiff Bazları" denir (Tüzün, 1996).

Poliiminler, poli(azometinler) ya da Schiff bazı polimerleri olarak bilinirler ve konjuge polimerlerin bir örneğidirler (Adams, 1923). Schiff bazı polimerler, özellikle fotonik ve optoelektronik uygulamalar ile geleceği parlak maddeler olarak, iplik oluşum, sıvı kristal, nonlinear optik, çevresel direnç, mekaniksel güç ve mükemmel termal kararlılığından dolayı en iyi bilinen konjuge polimerler arasındadır (Niu ve ark., 2004).

Oligofenoller, poliarilenlerin oksit türevleri olup makromoleküllerin konjuge bağ sistemine sahip moleküllerdir. Oligofenoller ve onların türevleri elektron yapılarının özelliğinden dolayı çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Paramagnetizma, yarı iletkenlik, elektrokimyasal hücre ve yüksek enerjiye karşı dayanıklılık gibi birçok yararlı özelliklere sahiptirler (Mart, 2004).

Poliiminler ve türevlerinin yukarıda anlatılan özellikleri göz önüne alarak yapılan bu çalışmanın amacını,

- I. 4-izopropil benzaldehit ve 4-tert-butil benzaldehit'in 4-amino fenolle kondenzasyonu ile Schiff bazlarının sentezi.
- II. Schiff bazı türevli poliiminler olan poli-4-(4-izopropilbenzilidenamino) fenol ve poli-4-(4-tert-butilbenzilidenamino)fenol'ün sentezi ve optimum reaksiyon şartlarının belirlenmesi.
- III. Sentezlenen polimerlerin termal, elektrokimyasal, spektrokimyasal, optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi şeklinde özetleyebiliriz.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazları ve Schiff Bazları ile ilgili Yapılan Çalışmalar

Azometin (-CH=N-) grubu içeren bileşikler Schiff bazları olarak bilinir. Schiff bazları ilk defa 1864'de Hüge Schiff tarafından sentezlenmiş ve ligand olarak ilk defa 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Ölmez ve Yılmaz, 1998).

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970).

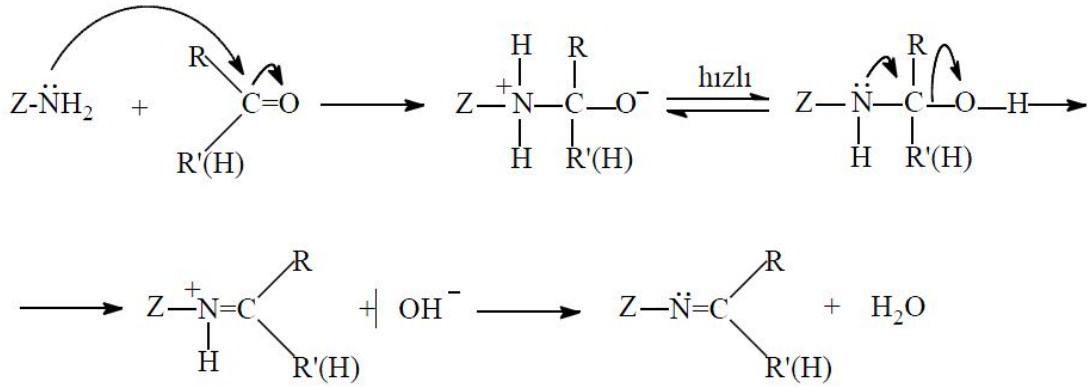
Schiff bazları iletken polimerler ve optik maddeleri elde etmede kullanılabilir. Böylece, bu tür bileşikler ile yeni optik ve iletken maddeler sentezlenebilir (Aly ve ark., 2004).

Ayrıca Schiff bazlarının ve biyolojik olarak aktif komplekslerinin dioksijen taşıyıcı, katalizör, biyolojik makromoleküllerde model sistemler, kanser önleyici radyofarmasötik etkilerinde ve koordinasyon kimyasında şelat ligandlar olarak kullanıldığı bilinmektedir (Ünaleroğlu ve ark., 2001).

Schiff bazı bileşiklerinin, biyolojik aktivitelerinden başka fotokromik, termokromik, optik sensör, moleküler hafıza saklama özellikleri, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlarda radyasyon yoğunluğunun ölçülmesi ve kontrolü gibi çeşitli alanlarda uygulamaları önemli karakteristik özellikleridir (Elmalı ve ark., 2001).

Karbonil bileşikleri (aldehit ve ketonlar) primer amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı meydana gelir. Bu bağı imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağı azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağı imin veya ketimin adı verilir (Kaya ve ark., 2004).

İmino grup içeren bileşikler optik iletişim ve optik aletler, elektronik, opto-elektronik ve fotonikler alanındaki çeşitli uygulamalarından dolayı araştırılan önemli bir çalışma alanıdır ve gelecekte kimyasal gelişmeler için uygun maddeler olduğu görülmektedir (Iwan ve ark., 2007).

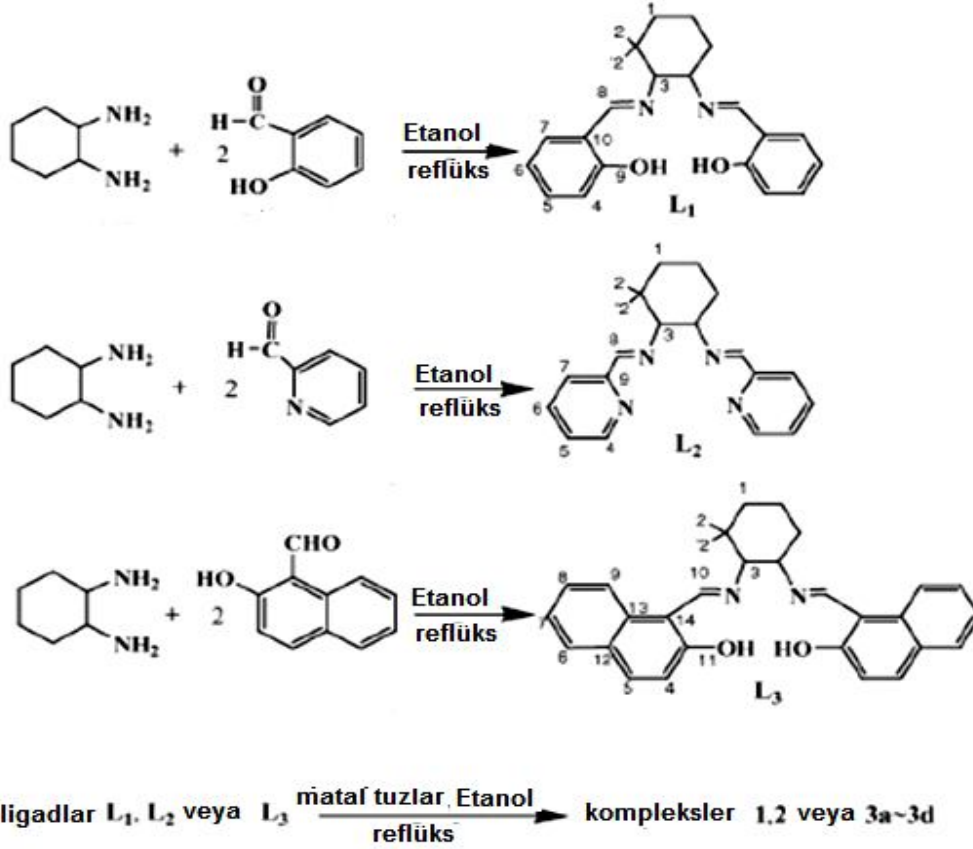


Şekil 1. Schiff bazlarının oluşum mekanizması.

Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları aldol reaksiyonlarına çok benzer. İmin oluşumu, küçük molekül veya suyun ayrılması ile iki veya daha fazla organik bileşikleri birleştiren kondenzasyon reaksiyonlarına örnektir. Schiff bazlarının oluşum mekanizması Şekil 1’de gösterilmiştir (Wade, 1999).

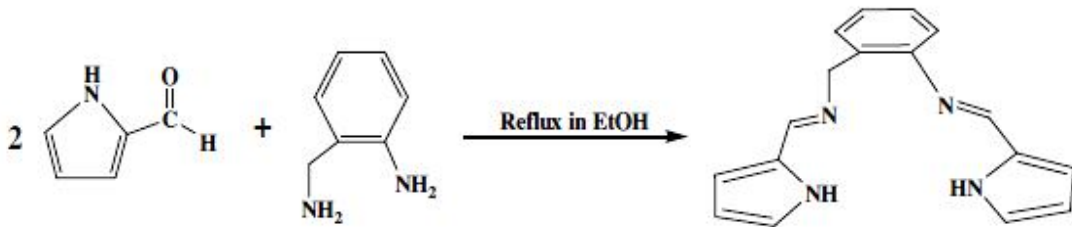
İminlerin sentezi için kullanılan bazı metotlar birkaç avantaja sahiptir. Sulu çözeltide en iyi şartlar altında dengenin yönü genellikle amin ve karbonil yönüne kayabilmektedir. Bu nedenle, iminler bazı uygun susuz çözücülerde yada sıvı aldehit ve aminlerin direkt reaksiyonu ile hazırlanmaktadır. Bu yöntemle sulu çözeltide gerçekleşen reaksiyonlarda oluşan suyu uzaklaştırmak için aletlere yada herhangi bir kurutucu maddenin kullanımına gerek kalmamaktadır (Pesek ve Frost, 1974).

Lu ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, Bir takım Schiff bazı kompleksleri, manganez (1,2,3a), kobalt (3b), bakır (3c) ve demir (3d) tuzlarının metalasyonu ile devam edilen işlemde 1,2-diaaminosilohexanın salisilaldehit, 2-piridinkarboksaldehit ve 2 hidroksi-1- naftaldehit ile yoğunlaştırılarak sentezlemiştir (Şekil 2). Schiff Bazı ligandları ve kompleksleri IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-vis spektra ve DSC ölçümü ile karakterize edilmiştir. *N,N'*-bis(2-hidroksi-1-nafaldehit)silohexandiamin (L_3) ligandından doğan Schiff bazı Mn kompleksi, kolay şartlar altında stirenin katalitik epoksidasyonu için çok aktiftir. Bu ılımlı şartlar içinde en yüksek stiren oksit verimi % 91,2 olarak bulunmuştur. Bu, özellikle basit tuz katalizörleri olan $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ’dan elde edilenlerden daha yüksektir. Ancak *N,N'*-bis(salisiliden)silohexandiamin (L_1) ve *N,N'*-bis(2-piridin karboksaliden)silohexandiamin (L_2) ligandlarından türetilen diğer bir ikili salen-Mn kompleksleri 1 ve 2 benzer deneysel şartlar altında bağıl olarak zayıf aktiviteyi göstermiştir (Lu ve ark.,2006).



Şekil 2. 1,2-diaaminosilohexan'ın salisilaldehit, 2-piridinkarboksaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile sentezi.

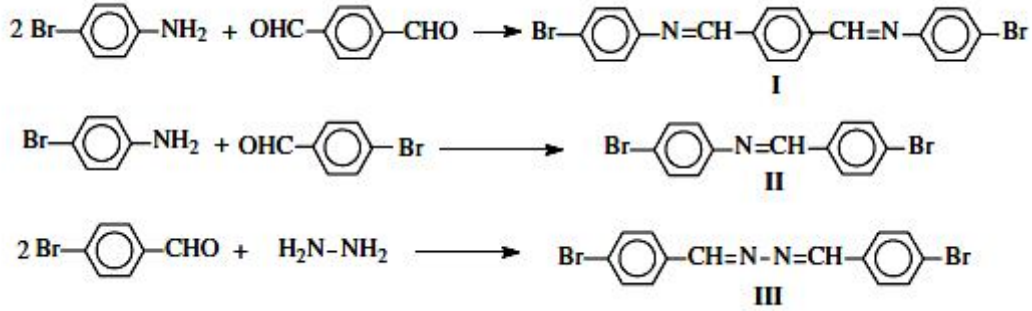
Amirnasr M. ve arkadaşları yakın zamanda yaptıkları çalışmada 2-pirol karboksialdehit ve 2-aminobenzilamin'in kondenzasyonu ile oluşmuş yeni asimetrik bir tetradentat Schiff bazı ligandı N,N'-bis(pirol-2-ilmetilen)-2-aminobenzilamin ile kobalt(III)'ün oluşturduğu kompleksin bir serisini sentezlenmişler (Şekil 3) ve elemental analiz, IR, UV-Vis ve ¹H NMR spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir (Amirnasr M. ve ark., 2011).



Şekil 3. N,N'-bis(pirol-2-ilmetilen)-2-aminobenzilamin'in sentezi.

Ivanoiu ve ark. tarafından yapılan çalışmada brom atomlu ve Schiff bazı yapılı bazı yeni monomerler *p*-bromoanilin ve *p*-bromobenzaldehit ile dialdehitlerin ya da diamminlerin

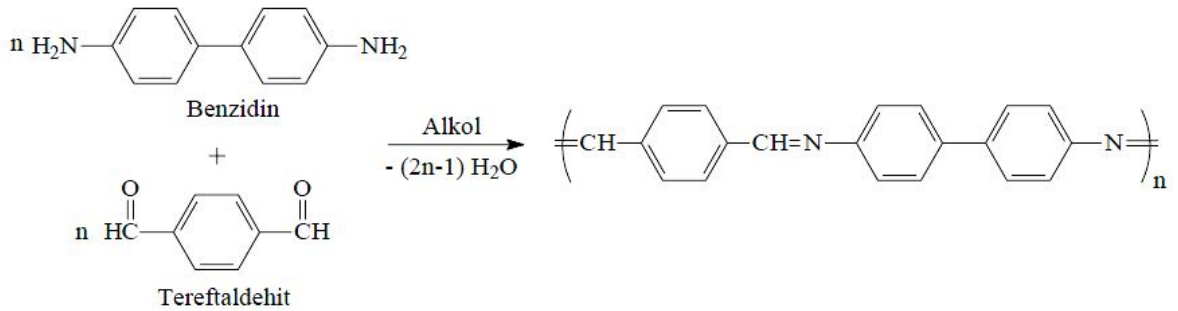
kondenzasyon katılma reaksiyonu ile elde edilmiştir (Şekil 4). İlgili polimerler Ni ya da Pd katalizli polikondenzasyon reaksiyonları ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları $^1\text{H-NMR}$, IR ve UV-vis gibi spektroskopik metodlar ile ve TGA,DSC gibi termal analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir (Ivanou ve ark., 2006).



Şekil 4. *p*-bromoanilin ve *p*-bromobenzaldehit ile dialdehitlerin ya da diaminlerin sentezi.

2.2. Poliiminler ve Poliiminler ile ilgili Yapılan Çalışmalar

Poliiminler konjuge polimerlerin bir örneğidirler ve Schiff bazı polimerleri ya da poliazometinler olarak bilinirler. 1923 yılında Adams ve arkadaşları tarafından poliiminlerden ilk polimer tereftaldehit ile benzidin ve dianisidin polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 5) (Adams ve ark., 1923).



Şekil 5. Benzidin ve tereftaldehitin polikondenzasyon reaksiyonu ile poliminin sentezi.

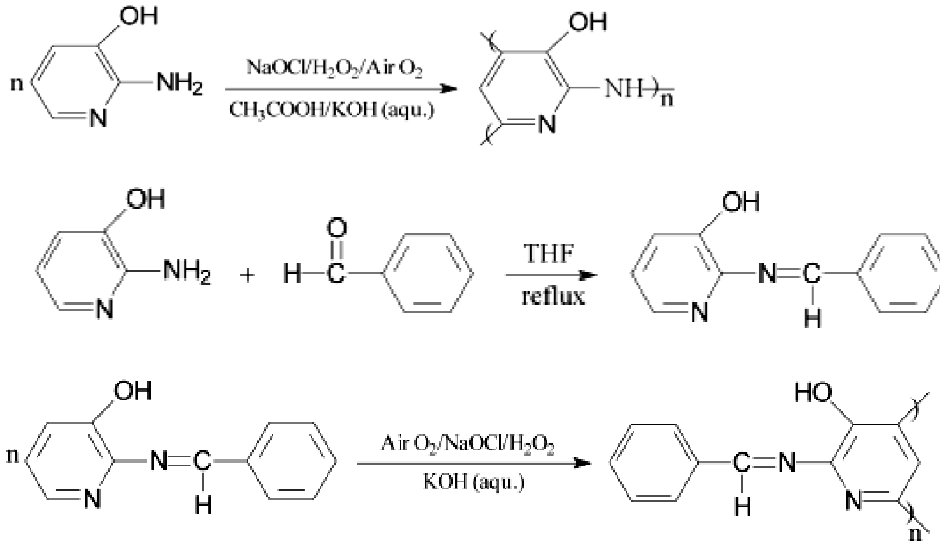
Azometin ve imin bağları oldukça ilginç bağlardır. Maddenin geometrik izomeri ve spektral özelliklerini çok fazla etkilerler. Genellikle, imin-tipi bileşikler mekaniksel hareketi ışık enerjisine dönüştüren tek yönlü moleküler fotomotor özellik göstermektedir (Lehn, 2006).

Poliiminler önemli derecede ısıl kararlılığa sahiptir. Yapılan çalışmalar tereftaldehit ile alifatik diaminlerden elde edilen konjuge olmayan poliiminlerin azot atmosferinde yaklaşık 300 °C'ye kadar, hava atmosferinde ise 250 °C'ye kadar kararlı

olduklarını göstermiştir. Aromatik poliiiminlerin ise daha yüksek ısıl kararlılıkla azot atmosferinde 500-550 °C, hava atmosferinde ise 430-480 °C'ye kadar kararlı oldukları gözlenmiştir (D'Alelio ve ark., 1967).

Aromatik poliazometinler yüksek termal kararlılık, mükemmel mekaniksel dayanım, şelat oluşturabilme özelliği, yarı iletkenlik, iyi optoelektronik özelliklere ve termotropik sıvı kristal özelliğine sahip olmalarından dolayı polimerlerin ilgi çekici bir sınıfında yer almaktadır (Grigoras M., 2000).

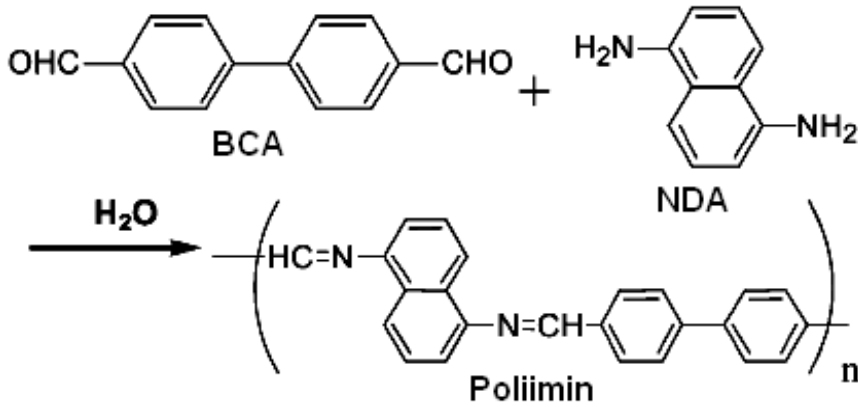
Kaya ve Koça yaptıkları çalışmada, 2-amino-3-hidroksipiridin (AHP) ve 2-[benzildinimino]piridin-3-ol (BIP)'un, hava, NaOCl ve H₂O₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartlarını incelenmişlerdir. BIP, 2-amino-3-hidroksipiridin ile benzaldehitin kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. OAHP ve OBIP 40- 90 °C arasında bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 6). BIP'in % 95'nin OBIP'ye; AHP'nin % 86'sının OAHP'ye dönüştüğü rapor edilmiştir. OAHP için en iyi verim hava oksidantı, BIP için ise NaOCl oksidantında saptanmıştır. OAHP ve OBIP, FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ve elemental analizleri ile karakterize edilmiştir. TG ve DTA analiz sonuçlarına göre OAHP ve OBIP'nin termooksidatif bozunmaya karşı dirençli olmadıkları yorumu yapılmıştır (Kaya ve Koça, 2004).



Şekil 6. 2-amino-3-hidroksipiridin ve 2- [benzildinimino]piridin-3-ol'ün oksidatif polikondenzasyonu.

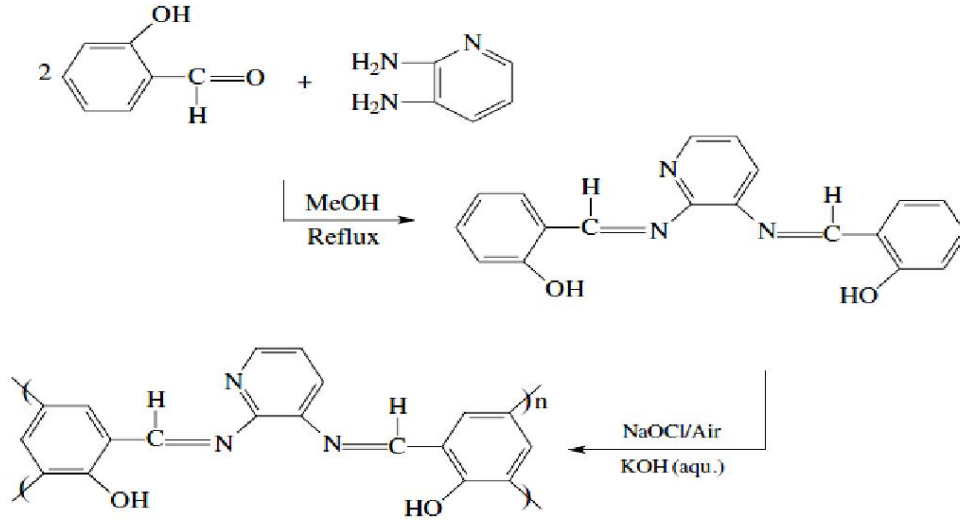
Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada büyük π -konjuge yapıları yeni poliiiminler substrat üzerine direkt olarak buhar fazında kaplama polimerizasyonu ile

sentezlenmiştir (Şekil 7). Polimerizasyon reaksiyonu hava ortamında 75 °C'nin üzerinde filmin sertleştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir (Wang ve ark., 2003).



Şekil 7. 4,4'-bifenil karbaldehit (BCA) ve 1,5-naftalen diamin (NDA) kullanılarak poliimin sentezi.

Kaya ve arkadaşları tarafından 2,3-bis[(2-hidroksifenil)metilen]diaminopridin'in (HPMDAP) yeni azometin oligomeri oksitleyici olarak kullanılarak hava ve NaOCl oksidatif polikondenzasyon ile sentezlenmiştir (Şekil 8). Yöntemin ana parametreleri ve oksidatif polikondenzasyonun optimum şartları belirlenmiştir. Optimum reaksiyon şartlarında ürün verimi %69 olarak belirlenmiştir. 2,3-bis[(2-hidroksifenil)metilen]diaminopridin'in oligomerik kompleksleri Cd(II), Co(II), Cu (II), Ni(II), Fe(II), Pb(II), Cr(II) ve Zn(II)'lerle hazırlanmıştır. Monomer, oligomer ve bazı oligomerlerin metal komplekslerinin yapıları FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve elementel analiz yöntemleriyle doğrulanmıştır. Polimerizasyonun HPMDAP'ın -OH grubuna göre orto ve para konumlarının C-C bağlanması üzerinden ilerlediğini ¹H-NMR ve ¹³C-NMR verileri göstermiştir. TG analizlerine göre HPMDAP ve OHPMDAP'ın 1000 °C'deki karbonlu kalıntıları sırasıyla %34,94 ve %29,36 olarak bulunmuştur. Cd, Co, Ni, Fe, Pb, Cr ve Zn'nin oligomer-metal komplekslerinin termal analizleri N₂ atmosferi altında 15-1000 °C arasında incelenmiştir. OHPMDAP ve metal komplekslerinin elektriksel iletkenlikleri ölçülmüştür (Kaya ve ark., 2009).



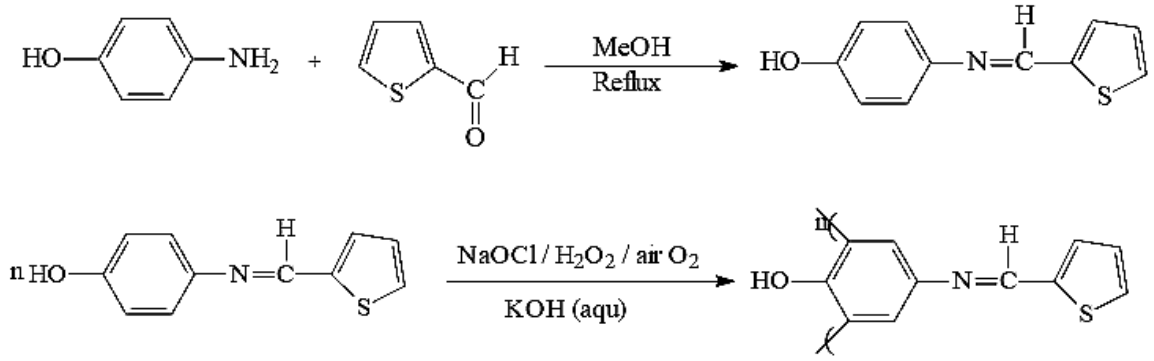
Şekil 8. 2,3-bis[(2-hidroksifenil)metilen]diaminopridin'in sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.

2.3. Oligofenoller ve Oligofenoller ile ilgili Yapılan Çalışmalar

Oligofenoller ve türevleri paramagnetizma, elektrokimyasal hücre, antimikrobiyal aktivite, yüksek enerjiye karşı dayanıklılık gibi birçok yararlı özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı oligofenoller yüksek sıcaklığa dayanıklı kompozitlerin, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerin, yapıştırıcıların, fotoresist ve antistatik materyallerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Ayrıca konjuge bağlı oligofenoller yarı iletkenlik özellik gösterdiklerinden elektronik, opto-elektronik, fotonik gibi maddelerin hazırlanmasında kullanılabilirler (Kaya ve Yıldırım, 2007).

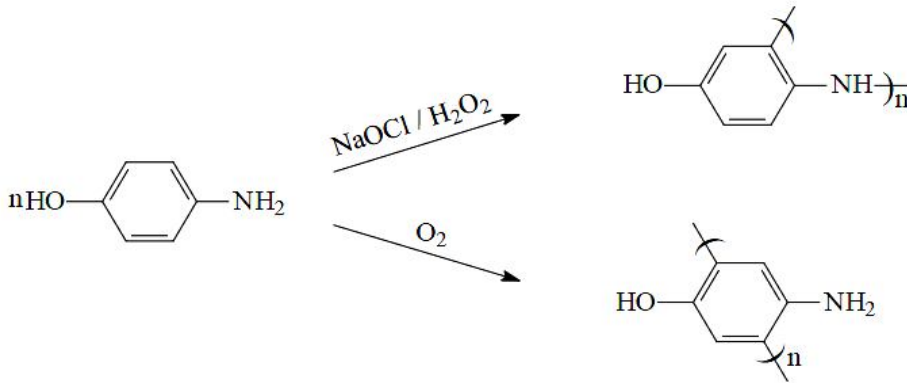
Oligofenoller poliarilenlerin oksijen türevi olup, makro molekülleri konjuge bağ sistemine sahip moleküllerdir. Poliarilenlerde olduğu gibi, π -bağ elektronlarının zincir boyunca kayması sonucu rezonans enerjileri azalmaya başlamaktadır (Berlin, 1972).

Kaya ve Aydın tarafından 2008 yılında yapılan bir çalışmada, 4-[(tiyen-2-il-metilen) amino] fenol (4-TMAP)'ün hava, H_2O_2 ve NaOCl ile bazik sulu ortamda 40-90°C arasında polimerizasyon koşulları araştırılmıştır (Şekil 9). Monomer ve oligomerin yapıları FT-IR, UV-Vis, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz ile belirlenmiştir. Karakterizasyonu ise TGA-DTA, SEC analizi ve çözünürlük testi ile yapılmıştır. Optimum reaksiyon şartlarında, oligo-4-[(tiyen-2-il-metilen)amino]fenol'ün veriminin oksidant olarak sırasıyla hava, H_2O_2 , NaOCl kullanıldığında %36, %40 ve %47 olduğu bulunmuştur. Termogravimetrik analize (TGA) göre 4-TMAP ve O-4-TMAP'ün 1000°C'deki kütle kayıpları sırasıyla %58,11 ve %51,38 olarak bulunmuştur (Kaya ve Aydın, 2008).



Şekil 9. 4-[(tiyen-2-il-metilen)amino]fenol'ün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.

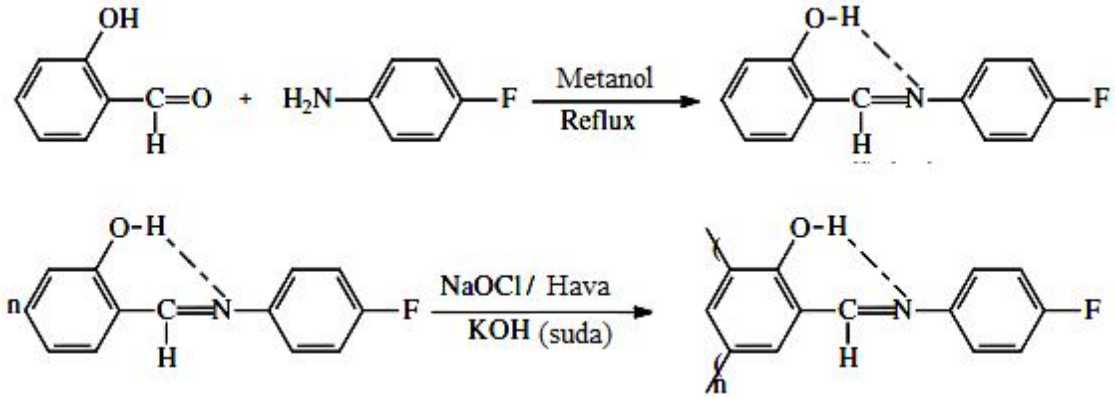
Ragimov ve ark. yaptığı diğer bir çalışmada ise, 2, 3 ve 4- aminofenollerin sulu bazik ortamda NaOCl, H₂O₂ ve hava varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir (Şekil 10). Oksitlendiricilerin değiştirilmesi ile farklı yapıya sahip oligoaminofenoller sentezlenmiştir. NaOCl ve H₂O₂ varlığında aminofenollerin oligomer yapılarında birbiri ile benzen halkası ve –NH bağları üzerinden C-C ve C-N-C birleşme şekliyle polimerleştiği saptanmıştır. Hava oksidantı varlığında ise yalnızca benzen halkaları üzerinden polimerleştiği yapılan spektroskopik ölçümler sonucu belirlenmiştir (Ragimov ve ark., 1997).



Şekil 10. 4-aminofenol'ün oksidatif polikondenzasyonu.

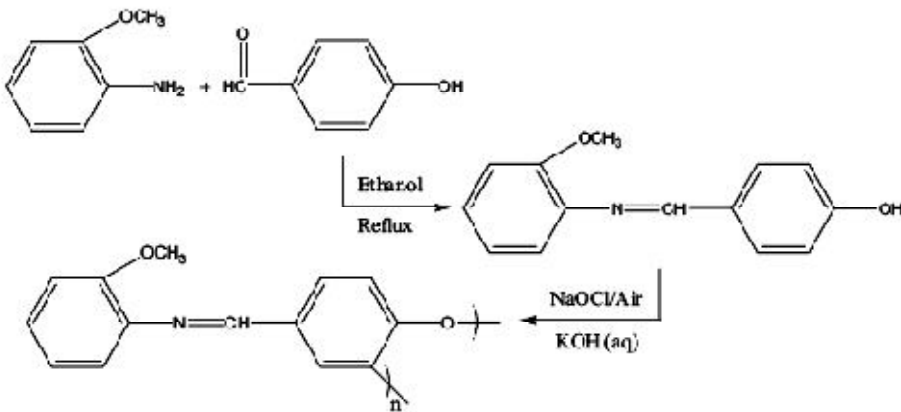
Kaya ve Gül yaptığı çalışmada 2-[4-(florofenil)iminometilen]fenol'ün (FPIMP), NaOCl ve hava ile bazik ortamda 60-90 °C arasında gerçekleşen Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun koşulları incelenmiş ve oligo-2-[4(florofenil) imino metilen]fenol sentezlenmiştir (Şekil 11). Ürün ¹H-NMR, FT-IR, UV-Vis, büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ve elemental analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. OFPIMP 'ün uygun reaksiyon şartlarında hava ile %62, NaOCl ile % 97,7 verimde sentezlendiği belirtilmiştir. TG ve TG-DTA analizleri ile OFPIMP ve oligomer metal

komplekslerinin monomerden, termooksidatif bozunmaya karşı daha dirençli oldukları saptanmıştır (Kaya ve Gül., 2004).



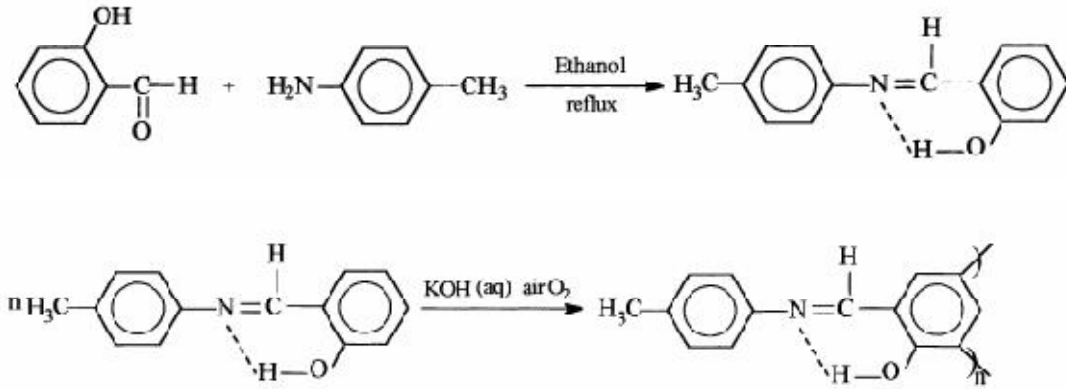
Şekil 11. 2-[(4-florofenil)iminometil]fenol'ün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.

Kaya ve Koça tarafında yapılan çalışmada, 4-[(2- metoksifenilimino)metil]fenol (2-MPIMP) hava, H₂O₂ ve NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu 50 ve 90°C arasında sulu alkali ortamda çalışılmıştır (Şekil 12). Sentezlenen monomer ve oligomerin yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, UV-vis ve elemental analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Karakterizasyonu TGA-DTA, SEC analizi ve çözünürlük testiyle yapılmıştır. Oligo-4-[(2- metoksifenilimino)metil]fenol (O-2- MPIMP)'ün molekül ağırlığı dağılım parametreleri SEC ölçümünden belirlenmiştir. (O-2- MPIMP)'ün sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla hava oksidantında 1400, 2350 g mol⁻¹ ve 1,679 olarak, NaOCl oksidantında ise 1650, 2350 g mol⁻¹ ve 1,424 olarak bulunmuştur. Termogravimetrik analize (TGA) göre 2-MPIMP ve O-2-MPIMP'ün 1000°C'deki kalıntıları sırasıyla %57,09 ve %59,11 olarak bulunmuştur (Kaya ve Koça 2009).



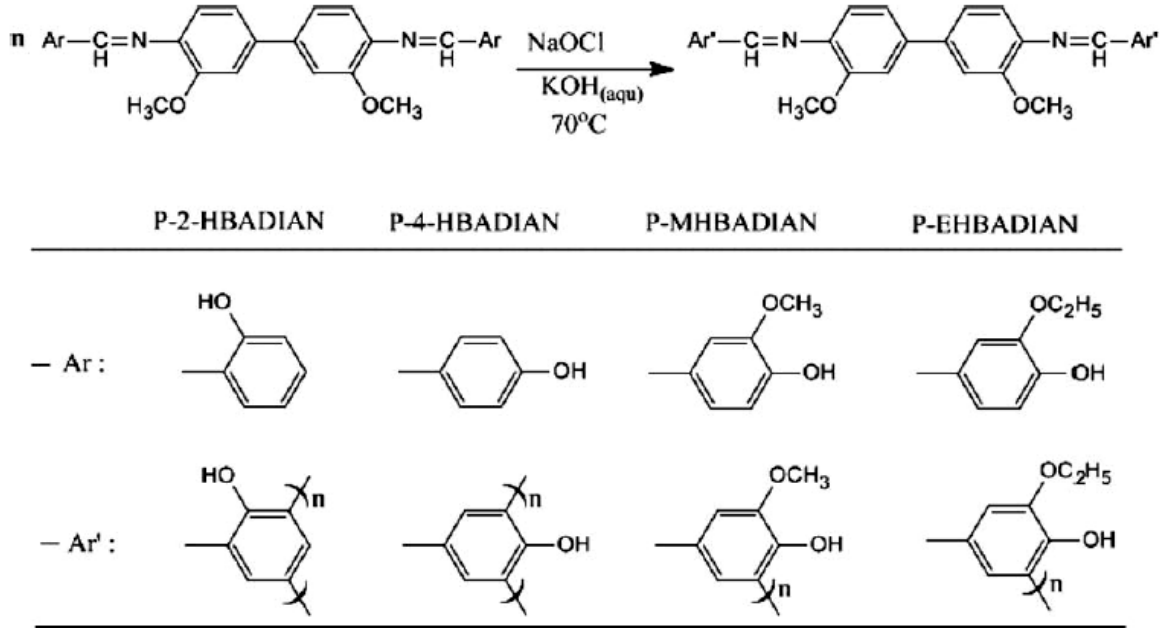
Şekil 12. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenolün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.

Demir ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, 2-p-tolilazometinfenolün bazik ortamda hava ve NaOCl oksidantları ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları incelemiştir (Şekil 13). Sentezlenen oligo-2-p-tolilazometinfenolün, Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Pb(II) iyonları ile oligomer – metal kompleksleri sentezlenmiş, yapı ve özellikleri üzerinde çalışılmıştır. Ayrıca sentezlenen oligomer ve oligomer-metal komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri test edilmiştir. DTA ve TG analizleri ile OTAP ve onun oligomer-metal komplekslerinin termooksidatif bozunmaya karşı dirençli oldukları belirtilmiştir (Demir ve ark., 2002),



Şekil 13. 2-p-tolilazometinfenol ve oligo-2-p-tolilazometinfenol'ün sentezi.

Kaya ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada azometin bağı içeren çözünür polifenol türleri sentezlenmiştir. Salisilaldehit, 4-hidroksibenzaldehit, vanilin ve 3-etoksi-4- hidroksibenzaldehit ile o-dianisidinin kondenzasyonu ile dört fenolik Schiff bazı sentezlenmiştir. Sentezlenen bu Schiff bazları da oksidatif polikondenzasyon ile polifenol türevlerine dönüştürülmüştür (Şekil 14). Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri ile doğrulanmıştır. Sentezlenen bileşikler TG, DTA, DSC ve çözünürlük testleri ile de karakterize edilmiştir. Döngüsel voltametri (CV) ölçümleri alınmış ve HUMO, LUMO enerji seviyeleri ve elektrokimyasal bant boşlukları hesaplanmıştır (Kaya ve ark., 2009).



Şekil 14. Salisilaldehit, 4-hidroksibenzaldehit, vanilin ve 3-etoksi-4- hidroksibenzaldehit ile o-dianisidinden elde edilen polifenollerin sentezi ve yapıları.

2.4. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları ile ilgili Yapılan Çalışmalar

Oksidatif polikondenzasyon metodu, yapısında -OH grubu ve aktif fonksiyonel gruplar (-NH₂, -CHO, -COOH) içeren bileşiklerin NaOCl, H₂O₂, hava gibi oksidantlarla sulu bazik ortamda gerçekleştirilen basit bir reaksiyondur. Oksidatif polikondenzasyon metodunun başlıca avantajı, ucuz, kolay olması ve basit yapıda oksidantların kullanılmasıdır (Mart, 2004).

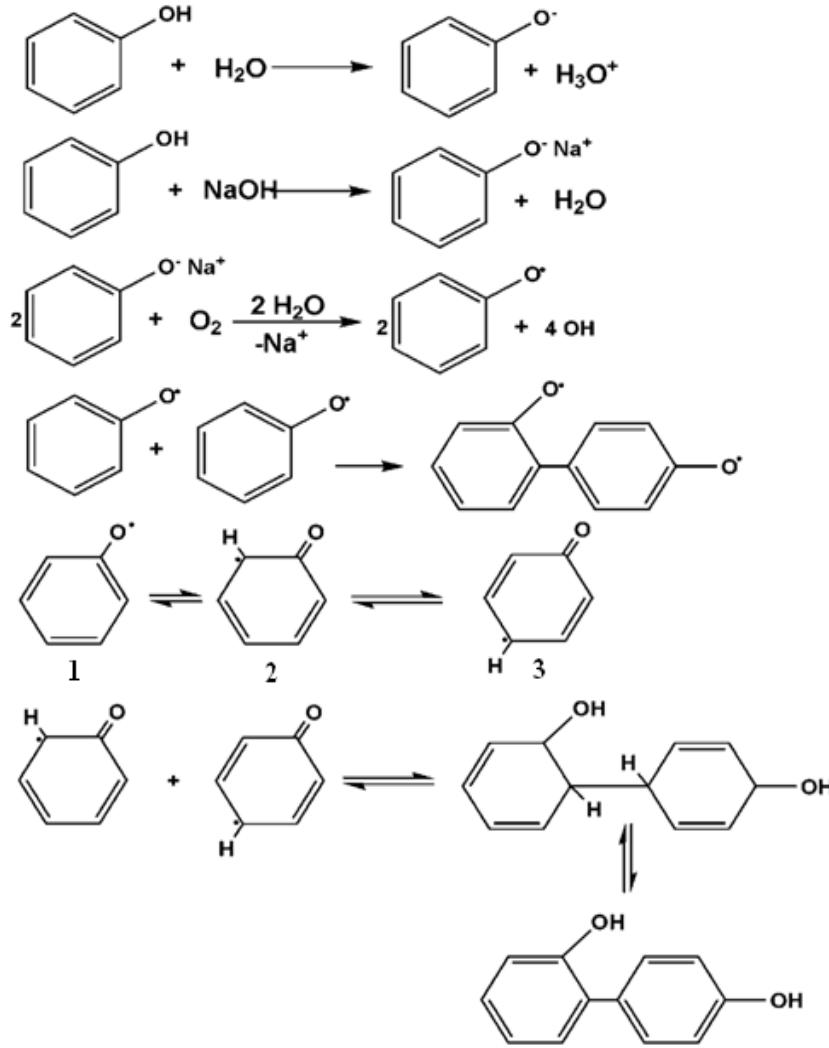
Fenollerin aktifliklerinin yüksek olmasından dolayı, diğer aromatik bileşiklerden farklı olarak, katalizörsüz oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuna girerler. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan oksitlendiriciler, organik peroksitler, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve havadır. Organik peroksit kullanılarak sentezlenen oligofenoller, düşük verimli ve karmaşık bir yapıya sahiptir. NaOCl, oligofenollerin sentezinde kullanılan önemli bir yükseltgendir. NaOCl ortamında sentezlenen polimerler yüksek verimlidir ve saflıkları yüksektir. Bu reaksiyonlar 70 – 90 °C’de gerçekleşir. Ancak NaOCl ortamında yan ürün olarak NaCl meydana gelir.

Sodyum hipoklorit, oligofenollerin sentezinde çok yararlı bir oksitlendiricidir. Çünkü onun varlığında yüksek verimle ve saf oligofenoller oluşur. Bu reaksiyonlar 70-90 °C de gerçekleşir. Ancak, NaOCl reaksiyonunda atık olarak NaCl oluşur.

Hidrojen peroksit varlığında en temiz ve en saf yapıli oligomerler oluşur. Reaksiyonda hiçbir atık meydana gelmez. Bu reaksiyonun en büyük avantajlarından biri de % 0.5 Fe(II) varlığında reaksiyonun 35-40 °C de yürüyebilmesidir.

Kullanılan oksitlendiricilerden en önemlisi havadır. Hava, ucuz ve tehlikesizdir. Havanın varlığında meydana gelen reaksiyonlarda atık meydana gelmez (Mart, 2002).

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması Şekil 15’de verilmiştir.



Şekil 15. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması.

Mekanizmanın birinci aşamasında fenoller suda çözünürken çözücü moleküllerinin etkisiyle iyonlaşırlar. Fenollerin iyonlaşması bazik ortamda daha kuvvetli oluşur ve fenolat anyonu oluşur. Fenolat iyonları oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşür. Fenoksi radikalleri üç mezomer şeklinde bulunurlar. Bu mezomerlerden 2 ve 3 daha kararlı olduklarından sonraki aşamada birbirleriyle katılarak dimer (difenol) oluştururlar. Difenoller oksitlenerek fenolik fenoksi radikallere dönüşürler. Bu dimerik radikaller

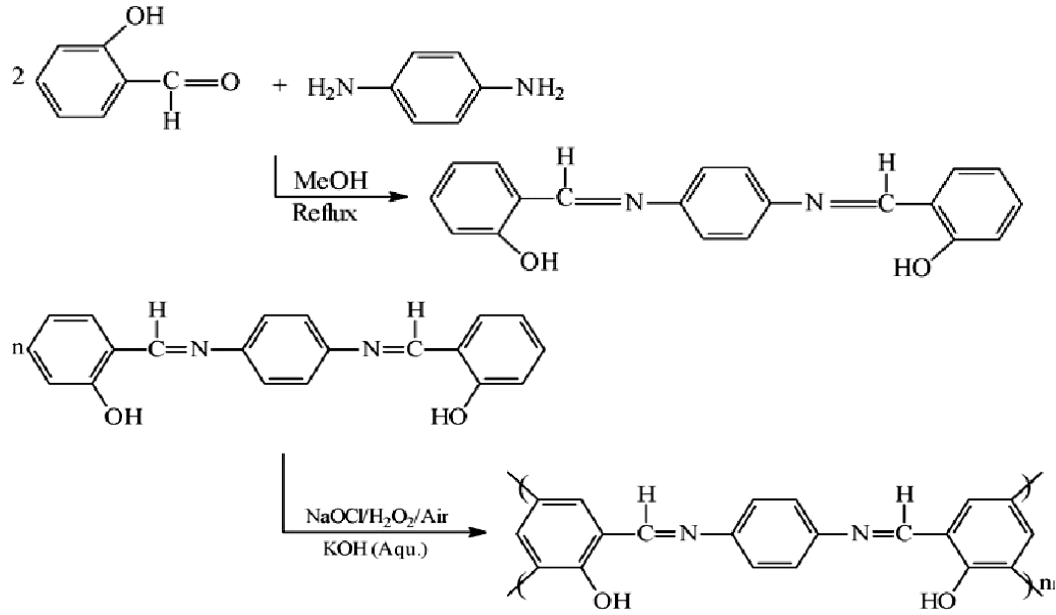
sonraki aşamada birbirleriyle ve fenoksi radikallerine katılarak trimeri tetramere, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun sonunda ise oligofenollerini oluşturur (Avcı, 2010).

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarının, bazı özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna, bazı özelliklerine göre de kondenzasyon polimerizasyonuna benzer ve farklı yönleri vardır. Bu özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Bu reaksiyonlar başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleştirilir.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında, oksitlendiricilerin varlığı önemlidir.
- Bu reaksiyon basamaklı polimerizasyon olup, polimerlerle birlikte H₂O ve HCl gibi küçük moleküllü maddeler oluşturur.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında, elektron veren süstitüentler, reaksiyonun verimini ve monomerlerin aktifliğini artırır.
- Bu reaksiyonlar tersinmezdir ve oluşan polimer zinciri, diğer polimerler ve küçük moleküllü bileşiklerle etkileşmezler.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu süresince ortamda her zaman monomer bulunur (Karakaplan M., 2008)

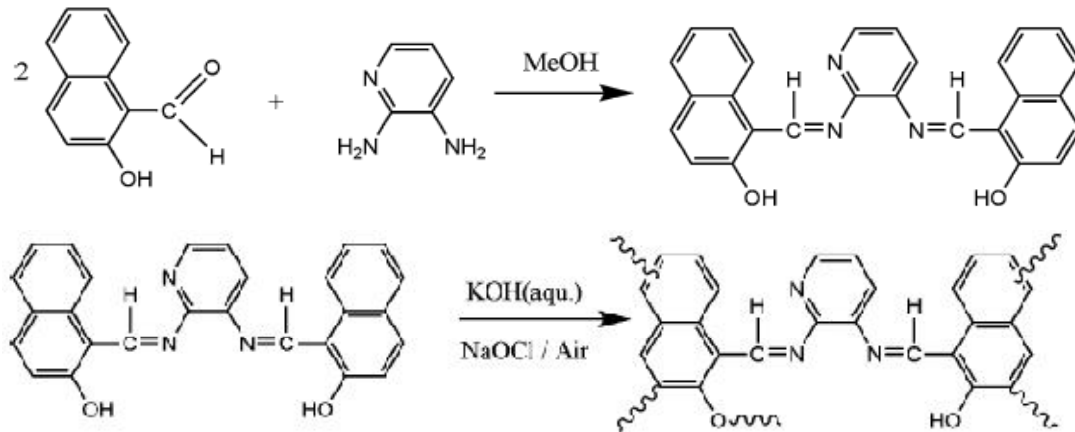
Fenollerin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında çözücü olarak dioksan ve hekzan gibi apolar çözücüler, polar çözücü olarak da THF ve su kullanılır. En çok kullanılan çözücü ise sudur. Aromatik hidrokarbonların oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında ise temel olarak, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar ve bu bileşiklerin halojen türevleri kullanılır (Çetiner, 2005, s.22).

Kaya ve arkadaşları tarafından 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in oksidant olarak hava, H₂O₂ ve NaOCl kullanılarak sulu bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon ile yeni konjuge oligo(azometin) türevleri sentezlenmiştir (Şekil 16). 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin ve oligo-1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in (OHPMPDA) yapıları FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve elementel analiz yöntemleriyle doğrulanmıştır. Karakterizasyon TGA-DTA, GPC, manyetik moment ve çözünürlük testleriyle yapılmıştır. ¹H-NMR ve ¹³C-NMR verileri 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in hidroksi grubunun *orto* ve *para* pozisyonlarından C-C bağlanmasıyla polimerizasyonun ilerlediğini göstermiştir. OHPMPDA'nın metal kompleksleri Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mn, Cr, Pb ve Hg'nin tuzları kullanılarak sentezlenmiştir. Oligomer-metal komplekslerinin termal kararlılıkları TGA analiziyle belirlenmiştir. TG analizlerine göre oligomer-metal kompleksleri sıcaklık ve termal bozunmaya karşı oldukça kararlıdır (Kaya ve ark., 2009).



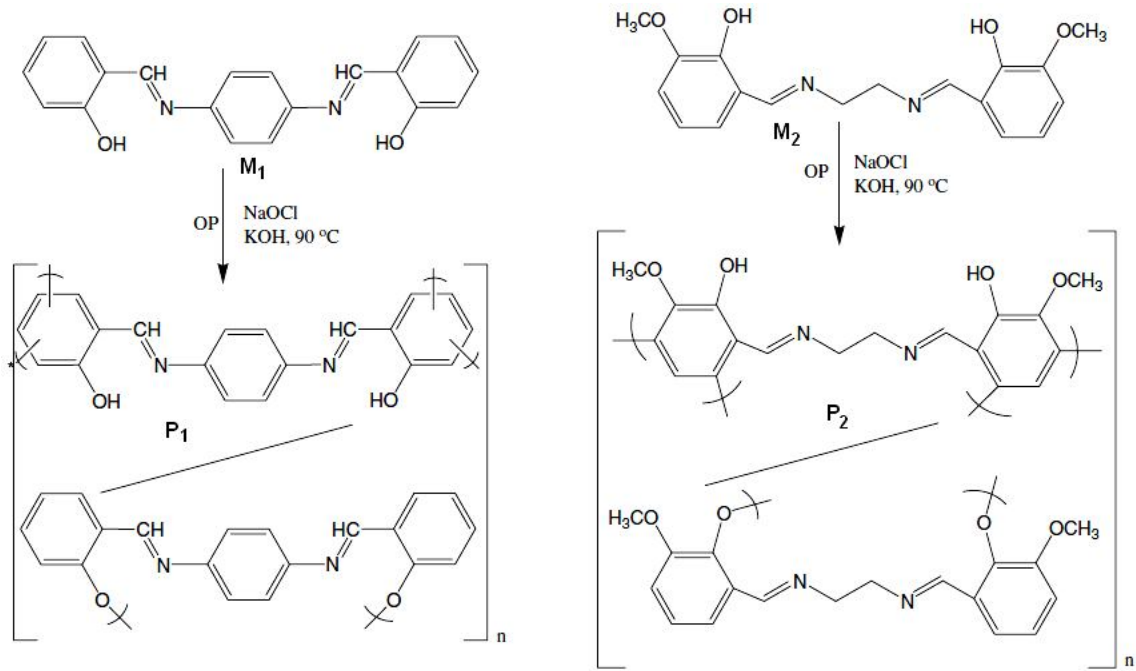
Şekil 16. 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.

Bilici ve arkadaşları yeni fenol-schiff bazı temelli oligomer ve onun metal komplekslerini sentezlemiş ve bazı özelliklerini incelemiştir. İlk olarak 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 2,3-diaminopridin'in kondenzasyon reaksiyonuyla 2,3-bis[2-hidroksi-naftil)metilen]diaminopridin (HNMDAP) sentezlenmiştir. Daha sonra HNMDAP bazik ortamda oksidant olarak H₂O₂, NaOCl ve hava kullanılarak onun ilgili oligomeri (OHNMDAP) sentezlenmiştir (Şekil 17). Son olarak OHNMDAP iki değerlikli birkaç metal şelatlarına dönüştürülmüştür. Elde edilen bileşikler UV, IR, TG ve CV ölçümleriyle karakterize edilmiştir. HNMDAP ve OHNMDAP'ın antibakteriyel etkisini incelemek için birkaç seçilmiş bakteriyle test tüpü içerisinde test edilmiştir (Bilici ve ark., 2010).



Şekil 17. 2,3-bis[2-hidroksi-naftil)metilen]diaminopridin'in sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.

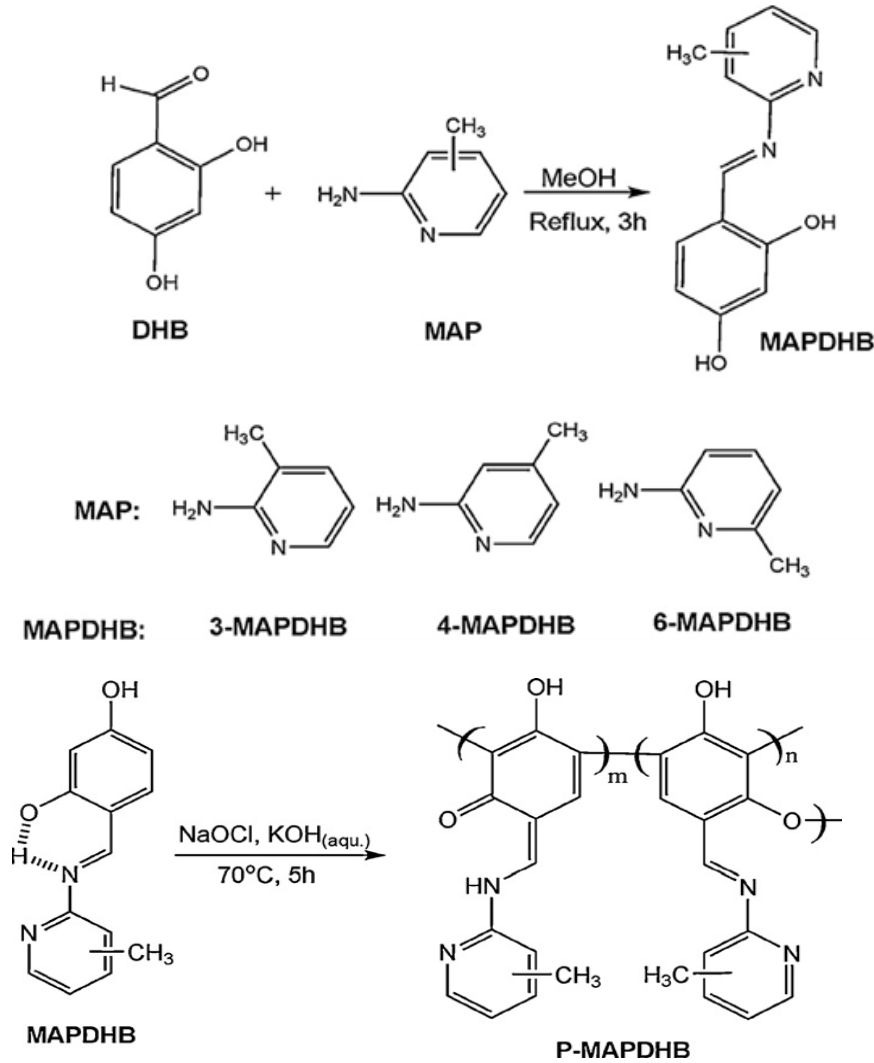
Tunçel ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Schiff bazı monomerleri *p*-fenilendiamin ve aromatik aldehytler arasında kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Çift azometin grubuna sahip Schiff bazı polimerleri 90°C’de oksidant olarak NaOCl ile bazik sulu ortamda monomerlerin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır (Şekil 18). Schiff bazlı polimerlerin metal kompleksleri polimerler ve metal tuzlarının reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Monomerler ve Schiff bazlı polimerler elemental analiz, SEC, termogravimetrik analizler, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR spektroskopik ölçümler ile karakterize edilmiştir (Tunçel ve ark., 2008).



Şekil 18. Poli-N,N'-*p*-fenilenbis(salisilidenimin)(P₁) ve poli-N,N'-*p*-etilen (salisilidenimin) (P₂)'in sentezi ve olası yapıları.

Kaya ve arkadaşları metil grubu pozisyonlarının birbirinden farklı olduğu pridin temelli bir seri Schiff bazı (3-MAPDHB, 4-MAPDHB ve 6-MAPDHB) sentezlemiştir. Elde edilen Schiff bazları oksidant olarak NaOCl kullanılarak oksidatif polimerizasyonla polifenol türevlerine (P-3-MAPDHB, P-4-MAPDHB ve P-6-MAPDHB) dönüştürülmüştür (Şekil 19). Sentezlenen bileşiklerin yapıları çözünürlük testi, FT-IR, UV-vis, NMR, TG-DTA, DSC ve GPC teknikleriyle karakterize edilmiştir. HOMO-LUMO enerji seviyeleri, elektrokimyasal (E_g) ve optik (E_g) bant boşlukları sırasıyla döngüsel voltametri (CV) ve UV-vis ölçümleriyle hesaplanmıştır. Elde edilen polifenol yapılarının elektriksel iletkenlikleri ölçülmüştür. Sentezlenen materyallerin fotoluminesans (PL) özellikleri farklı çözücüler kullanılarak çözelti formlarında belirlenmiştir. Floresans ölçümleri çeşitli

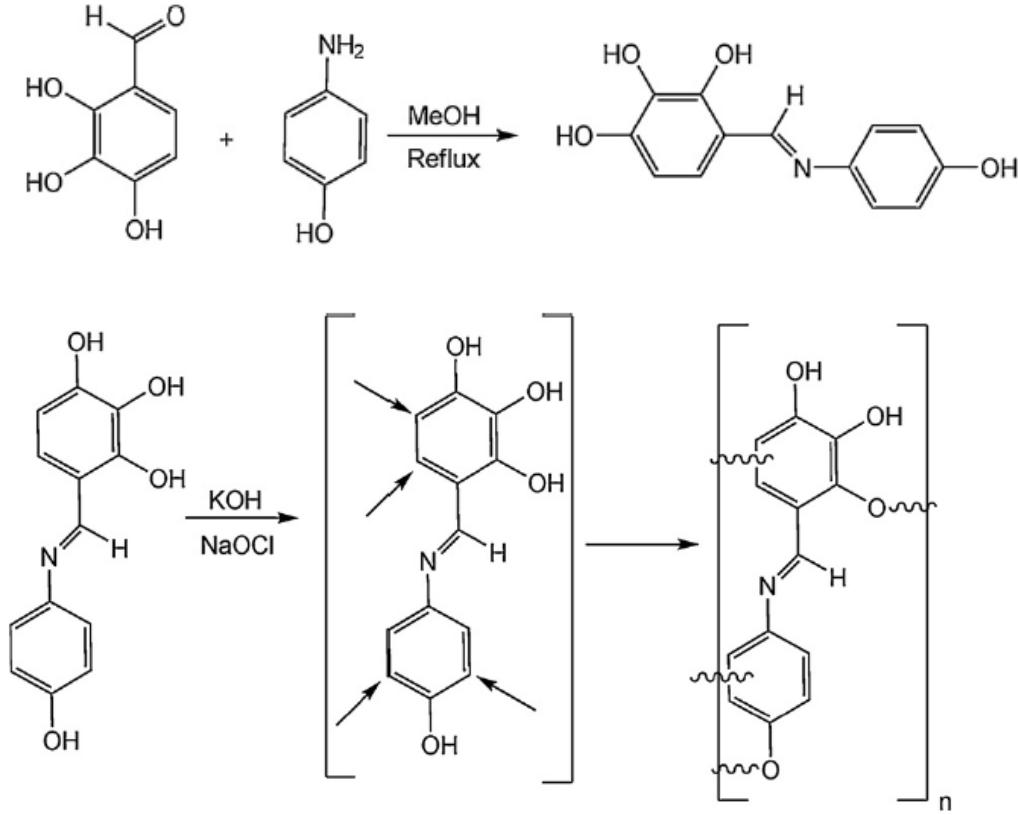
konsantrasyonlardaki çözeltilerde maksimum PL şiddetini elde etmek için optimum konsantrasyonlarda uygulanmıştır (Kaya ve ark., 2010).



Şekil 19. Piridin temelli Schiff bazlarının sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.

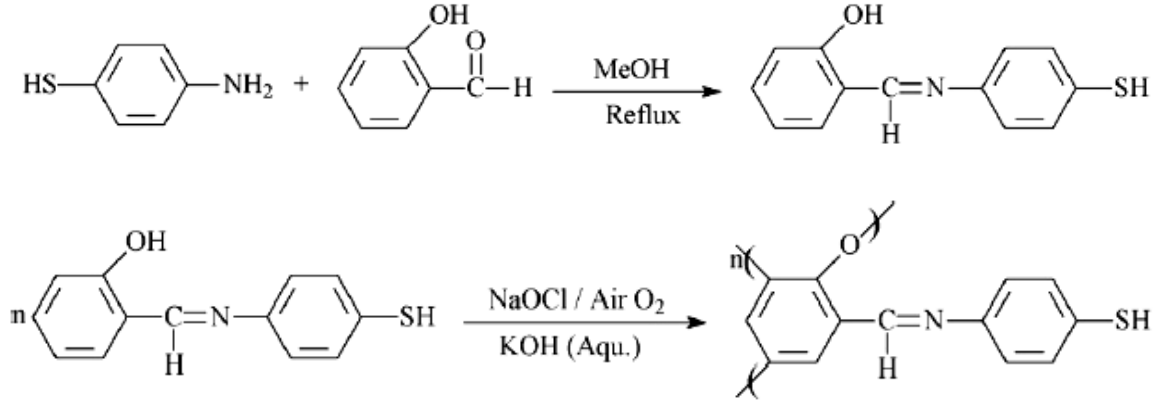
Doğan ve arkadaşları yakın zamanda yaptıkları çalışmada Schiff bazı pendant grup içeren yeni polifenol poly(4-[(4-hydroxyphenyl)imino]methyl}benzene-1,2,3-triol) [PHPIMB] sentezlemiş (Şekil 20) ve termal karakterizasyonu yapmışlardır. Elde edilen monomer ve polimerler UV-vis, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, GPC, TG/DTG-DTA, CV (cyclic voltametri) ve katı hal iletkenlik ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Spektral analiz sonuçları gösterdi ki PHPIMB Schiff bazı pendant yan grup içeren polifenol ana zincirini oluşturmuştur. Polimerin termal özellikleri azot atmosferi altında TGA ile incelendi. Beş yöntem farklı ısıtma hızlarında PHPIMB'in termal bozunması çalışmasında kullanıldı ve bütün kinetik yöntemler kullanılarak elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırıldı. PHPIMB'in termal bozunması üç aşamadan oluşmuş basit bir süreç olarak

bulundu. Bu incelenen metodlar Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Tang, Kissinger-Akahira Sunose (KAS), Friedman ve Kissinger metodlarıdır (Doğan ve ark., 2011).



Şekil 20. 4-[(4-hydroxyphenyl)imino]methyl]benzene-1,2,3-triol'ün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.

Kaya ve Baycan tarafından yapılan çalışmada, 2-[(4-merkaptofenil)iminometil]fenol'ün oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları hava, NaOCl ve H₂O₂ gibi oksidantlar kullanılarak 30 ve 90°C arasında sulu bazik ortamda çalışılmıştır. Polimer-metal kompleks bileşikleri Cr³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ ve Zr⁴⁺ iyonlarıyla poli-2-[(4-merkaptofenil)iminometil]fenol'ün reaksiyonlarından sentezlenmiştir (Şekil 21). Bu monomer ve polimerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve elemental analizi yapılarak tanımlanmıştır. Poli-2-[(4-merkaptofenil)iminometil]fenol ve bu polimer-metal komplekslerinin termal analizi TGA–DTA' la yapılırken sayıca ortalama molekül ağırlığı (*M_n*), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (*M_w*), polidispersitlik indeksi (PDI) değerleri SEC ile belirlenmiştir. TG–DTA analizlerine göre, poli-2-[(4-merkaptofenil)iminometil]fenol-Cu sentezlenen diğer polimer ve polimer-metal komplekslerinden daha yüksek kararlılığa sahip olduğu bulunmuştur (Kaya ve Baycan, 2007).



Şekil 21. 2-[(4-mercaptofenil)iminometil]fenol'ün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.

Yapılan çalışmalarda Schiff bazı polimerlerinin özellikleri üzerine çeşitli sübstitüent etkileri araştırılmıştır. Elektriksel iletkenlik, termal karalılık, çözünürlük, optik ve elektrokimyasal bant boşluklarını etkileyen söz konusu çalışmaların farklı etkileri tartışılmıştır. Ancak hala poliiminlerin bu özelliklerini etkileyen ortak parametreleri belirlemek için değişik sübstitüe gruplu bileşiklerin daha fazla sayıda çalışılmasına ihtiyaç vardır. Dolayısıyla yapılan bu çalışmada izopropil ve tert-bütül grubu içeren iki farklı Schiff bazı ve bunların oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla poliiminleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin ise yapıları aydınlatılarak; termal, elektrokimyasal, optik ve elektriksel iletkenlik özellikleri araştırıldı.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

4-izopropil benzaldehit Alfa Aesar firmasından temin edildi. 4-tert-butil benzaldehit Fluka firmasından temin edildi. 4-amino fenol, potasyum hidroksit, hidroklorik asit, %10'luk sodyum hipoklorit, etil alkol, etil asetat, CHCl₃, DMSO, DMF, THF, toluen, asetonitril ve aseton ise Merck firmasında temin edildi.

3.1.2. Kullanılan Aletler

İnfrared (FT-IR) Spektrofotometresi: Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum one (ATR örnekleme aksesuarlı) ile alındı.

UV-vis Spektrofotometresi: Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis ölçümleri Specord 210 Plus cihazı kullanılarak alındı.

Büyükölçek Ayırma Kromatografisi(SEC): Sentezlenen bileşiklerin SEC analizi Shimadzu VP-10A cihazı ile gerçekleştirildi.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA): Sentezlenen bileşiklerin termal analizleri Diamond sistem Perkin Elmer cihazı kullanılarak yapıldı.

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC): Sentezlenen polimerlerin DSC analizleri için Pyris Sapphire sistem Perkin Elmer cihazı kullanıldı.

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi: Sentezlenen bileşiklerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Bruker AC FT-NMR ¹H-NMR (400 MHz, DMSO, SiMe₄ iç standart) ve ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO, SiMe₄ iç standart) kullanılarak alındı.

Sentezlenen bileşiklerin iletkenlik ölçümleri Keithley 2400 Electrometer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

Sentezlenen bileşiklerin döngüsel voltammogramlarının alınması için CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

Floresans Spektrofotometresi: Sentezlenen aromatik Schiff bazı ve polimerinin floresans ölçümleri Shimadzu Spectrofluorophotometer RF-5301 PC cihazı kullanıldı.

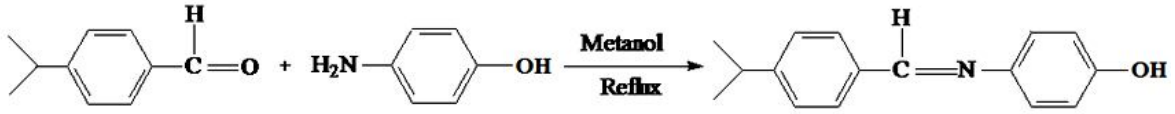
Bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan cam malzemeler Memmert marka Etüv içerisinde kurutuldu. Sentezlenen bileşiklerin ve kimyasal maddelerin kurutulmasında ise Selecta marka Etüv kullanıldı. Deneyler esnasındaki karıştırma ve ısıtma işlemleri için

HEİDOLPH marka manyetik karıştırıcı ısıtıcı kullanıldı. Tartım işlemleri için “AND GF600” markalı elektronik terazi kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. 4-(4-izopropilbenzilidenamino)fenol (İBAP)’ün sentezi

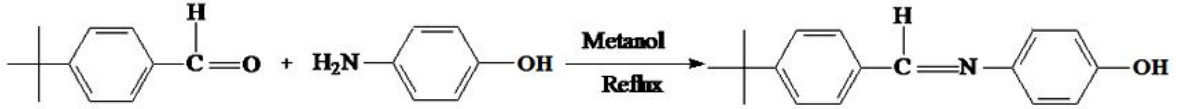
100 ml’lik bir balonda, 50 ml metanol çözeltisinde 4 saat süre ile 60°C’de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 4-izopropil benzaldehit (1,48 g, 0,01 mol) ile 4-amino fenol (1,09 g, 0,01 mol)’in kondenzasyon reaksiyonu sonucu İBAP’ın sentezi gerçekleştirildi (Verim %86) (Şekil 22).



Şekil 22. 4-(4-izopropilbenzilidenamino)fenol (İBAP)’ün sentezi.

3.2.2. 4-(4-tert-butilbenzilidenamino)fenol (TBAP)’ün sentezi

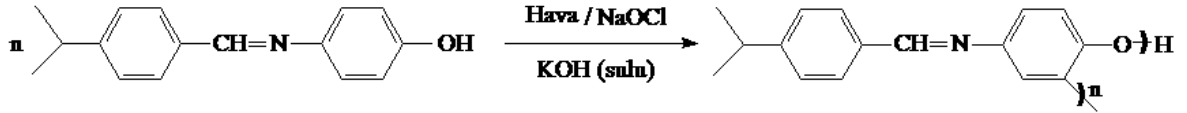
100 ml’lik bir balonda, 50 ml metanol çözeltisinde 4 saat süre ile 60°C’de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 4-tert-bütül benzaldehit (1,62 g, 0,01 mol) ile 4-amino fenol (1,09 g, 0,01 mol)’in kondenzasyon reaksiyonu sonucu TBAP’ın sentezi gerçekleştirildi (Verim %84) (Şekil 23).



Şekil 23. 4-(4-tert-butilbenzilidenamino)fenol (TBAP)’ün sentezi.

3.2.3. Poli-4-(4-izopropilbenzilidenamino)fenol (PİBAP)’ün sentezi

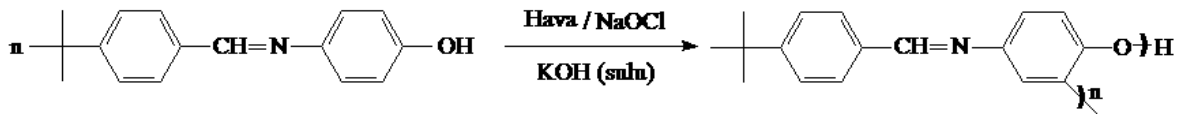
PİBAP, İBAP’ın NaOCl (%10’luk) ve hava ile sulu ortamda oksidatif polimerizasyonu ile sentezlendi. İBAP (0,239g, 0,001 mol), 50 ml su ve monomeri çözecek kadar KOH (0,002 mol) ile çözüldü ve 100 ml’lik üç boyunlu bir balona alındı. Karışım manyetik karıştırıcı ısıtıcıda gerekli sıcaklığa ulaşıncaya kadar NaOCl bulunduran bir damlatma hunisi eşliğinde oksitleyici reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra karışımlar oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve daha sonra çözelti ortamını nötrleştirip ürünü çöktürecek miktarda HCl (0,002 mol) ile asitlendirildi. Çöken ürünler süzülerek ayrıldı ve sıcak suyla yıkanarak mineral tuzlardan arındırıldı. Oluşan ürünler etüvde 110 °C de kurutuldu (Şekil 24).



Şekil 24. Poli-4-(4-izopropilbenzilidenamino)fenol (PIBAP)'ün sulu bazik ortamda NaOCl ve hava ile sentezi.

3.2.4. Poli-4-(4-ter-butylbenzilidenamino)fenol (PTBAP)'ün sentezi

PTBAP, TBAP'ın NaOCl (%10'luk) ve hava ile sulu ortamda oksidatif polimerizasyonu ile sentezlendi. TBAP (0,253, 0,001 mol), 50 ml su ve monomeri çözecek kadar KOH (0,002 mol) ile çözüldü ve 100 ml'lik üç boyunlu bir balona alındı. Karışım magnetik karıştırıcı ısıtıcıda gerekli sıcaklığa ulaşınca içinde NaOCl bulunduran bir damlatma hunisi eşliğinde oksitleyici reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra karışımlar oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve daha sonra çözelti ortamını nötrleştirip ürünü çöktürecek miktarda HCl (0,002 mol) ile asitlendirildi. Çöken ürünler süzülerek ayrıldı ve sıcak suyla yıkanarak mineral tuzlardan arındırıldı. Oluşan ürünler etüvde 110 °C de kurutuldu (Şekil 25).



Şekil 25. Poli-4-(4-ter-butylbenzilidenamino)fenol (PTBAP)'ün sulu bazik ortamda NaOCl ve hava ile sentezi.

3.2.5. Elektriksel Özellikler

Monomer ve polimerlerinin elektriksel iletkenlikleri ve iyot buharına maruz bırakılarak doplama sonucu kazandıkları iletkenlikler “Keithley 2400 Elektrometre” cihazıyla ölçüldü. Ölçümü yapılacak olan polimer peletleri 1687,2 kg./cm²'lik basınç altında hazırlandı. Peletlerin iyot ile doplanması atmosferik basınçta, oda sıcaklığında desikatörde gerçekleşti.

3.2.6. Elektrokimyasal Özellikler

Elde edilen bileşiklerin döngüsel voltammogramları “CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer” cihazı kullanılarak 20 mV/s'lik tarama hızıyla alındı. Bütün ölçümler argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında elde edildi. Çalışma elektrodu olarak 2 mm çapında camimsi karbon elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot

olarak Ag^+/Ag kullanıldı. Monomer ve polimerlerin döngüsel voltammetrik ölçümleri için 0,1 M Tetrabutylamonyumhekzaflorofosfat ($TBAPF_6$) içeren asetonitril çözeltisi kullanıldı. Polimerik maddeler monomerlerden farklı olarak 1 ml DMSO da çözüldü. Elektrokimyasal HOMO ve LUMO enerji boşlukları (E_g') literatürdeki gibi yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı (1.1).

$$E_{HOMO} = - (4,39 + E_{ox}) \quad (1.1)$$

$$E_{LUMO} = - (4,39 + E_{red})$$

$$E_g' = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

3.2.7. Optik Özellikler

Maddelerin UV-vis spektrumları bir “Specord 210 Plus” cihazı kullanılarak elde edildi. İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP’ın absorpsiyon spektrumları 25°C’de DMSO kullanılarak kaydedildi. Sentezlenen bileşiklerin optik bant boşlukları ise UV-vis spektrumlarındaki absorpsiyon sırtlarından hesaplandı.

3.2.8. Çözünme Testi

İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP renkli toz halinde maddelerdir. Sentezlenen maddelerin çözünme testleri 25°C’de, deney tüplerinde 1 mg örnek ve 1 ml çözücü kullanılarak yapılmış olup yapılan çözünme denemelerinin sonuçları Çizelge 1’de verildi.

Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin çözünme testi (1mg/1ml).

+, Çözünür; -, Çözünmez; ±, kısmen çözünür

	THF	Aseton	Asetonitril	Etanol	Kloroform	Etil asetat	DMSO	DMF	Toluen
İBAP	+	+	±	+	-	+	+	+	-
TBAP	+	+	±	+	-	+	+	+	-
PİBAP	±	±	-	±	-	±	+	+	-
PTBAP	±	±	-	±	-	±	+	+	-

Çizelgede görüldüğü gibi monomerler (İBAP ve TBAP); THF, aseton, etanol, etil asetat, DMSO ve DMF de çözünürken, asetonitrilde ise kısmen çözüldü. Kloroform ve toluende çözünmediler. Polimerler (PİBAP ve PTBAP) ise sadece DMSO ve DMF de tam olarak çözüldü. THF, aseton, etanol ve etil asetat kısmen çözünürken asetonitril, kloroform ve toluende ise çözünmediler.

BÖLÜM 4**ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA****4.1. İBAP'ın Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi**

Bu çalışmada 4-amino fenol'ün 4-izopropil benzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonundan elde edilen Schiff bazının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve oluşan ürünün özellikleri incelendi.

Yapılan çalışmada İBAP'ın sulu alkali ortamda NaOCl ve hava oksidantları kullanılarak sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi parametreler değiştirilmek suretiyle oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları gerçekleştirildi ve buna bağlı olarak ürün veriminin değişimi incelendi.

4.1.1. İBAP'ın NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

NaOCl'nin oksidant olarak kullanıldığı deneylerde sıcaklık, zaman ve NaOCl derişimi değiştirilerek oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelendi. Zamanın sabit olduğu, sıcaklığın verim üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde en yüksek verim 90°C'de %46 olarak bulundu. Sıcaklığın 90°C de sabit tutulduğu deneylerde reaksiyon süresinin verime etkisi incelendi. En yüksek verim 3 saatte %50 olarak bulundu. Sıcaklığın 90°C de sabit tutulduğu deneyde ise NaOCl derişiminin verime etkisi incelendiğinde derişim arttıkça verimin düştüğü görüldü. PİBAP için farklı reaksiyon şartları Çizelge 2'de verildi.

Çizelge 2. İBAP'ın NaOCl ile Oksidatif polikondenzasyon şartları

Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	[İBAP]₀ (mol / L)	[KOH]₀ (mol / L)	[NaOCl]₀ (mol / L)	PİBAP Verimi(%)
1	40	1	0,02	0,04	0,02	25
2	50	1	0,02	0,04	0,02	27
3	60	1	0,02	0,04	0,02	30
4	70	1	0,02	0,04	0,02	35
5	80	1	0,02	0,04	0,02	42
6	90	1	0,02	0,04	0,02	46
7	90	3	0,02	0,04	0,02	50
8	90	5	0,02	0,04	0,02	37
9	90	3	0,02	0,04	0,04	41

4.1.2. İBAP'ın Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Hava'nın oksidant olarak kullanıldığı deneylerde sıcaklık ve zaman değiştirilerek oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelendi. Zamanın sabit olduğu, sıcaklığın verim üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde en yüksek verim 50°C'de %31 olarak bulundu. Sıcaklığın 50°C de sabit tutulduğu deneylerde reaksiyon süresinin verime etkisi incelendi. En yüksek verim 3 saatte %38 olarak bulundu. PİBAP için farklı reaksiyon şartları Çizelge 3'de verildi.

Çizelge 3. İBAP'ın Hava ile Oksidatif polikondenzasyon şartları

Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	[İBAP] ₀ (mol / L)	[KOH] ₀ (mol / L)	Hava (l / h)	PİBAP Verimi(%)
1	40	1	0,02	0,04	8,5	27
2	50	1	0,02	0,04	8,5	31
3	60	1	0,02	0,04	8,5	27
4	70	1	0,02	0,04	8,5	25
5	80	1	0,02	0,04	8,5	24
6	90	1	0,02	0,04	8,5	20
7	50	3	0,02	0,04	8,5	38
8	50	5	0,02	0,04	8,5	31

4.2. TBAP'ın Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi

Bu çalışmada 4-amino fenol'ün 4-tert-bütül benzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonundan elde edilen Schiff bazının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve oluşan ürünün özellikleri incelendi.

Yapılan çalışmada TBAP'ın sulu alkali ortamda NaOCl ve hava oksidantları kullanılarak sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi parametreler değiştirilmek suretiyle oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları gerçekleştirildi ve buna bağlı olarak ürün veriminin değişimi incelendi.

4.2.1. TBAP'ın NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

NaOCl'nin oksidant olarak kullanıldığı deneylerde sıcaklık, zaman ve NaOCl derişimi değiştirilerek oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelendi. Zamanın sabit olduğu, sıcaklığın verim üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde en yüksek verim 90°C'de %45 olarak bulundu. Sıcaklığın 90°C de sabit tutulduğu deneylerde reaksiyon süresinin verime etkisi incelendi. En yüksek verim 3 saatte %50 olarak bulundu. Sıcaklığın

90°C de sabit tutulduğu deneyde ise NaOCl derişiminin verime etkisi incelendiğinde ürünün veriminin düştüğü görüldü. PTBAP için farklı reaksiyon şartları Çizelge 4’de verildi.

Çizelge 4. TBAP’ın NaOCl ile Oksidatif polikondenzasyon şartları

Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	[TBAP] ₀ (mol / L)	[KOH] ₀ (mol / L)	[NaOCl] ₀ (mol / L)	PTBAP Verimi(%)
1	40	1	0,02	0,04	0,02	22
2	50	1	0,02	0,04	0,02	24
3	60	1	0,02	0,04	0,02	28
4	70	1	0,02	0,04	0,02	30
5	80	1	0,02	0,04	0,02	36
6	90	1	0,02	0,04	0,02	45
7	90	3	0,02	0,04	0,02	50
8	90	5	0,02	0,04	0,02	32
9	90	3	0,02	0,04	0,04	39

4.2.2. TBAP’ın Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Hava’nın oksidant olarak kullanıldığı deneylerde sıcaklık ve zaman değiştirilerek oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelendi. Zamanın sabit olduğu, sıcaklığın verim üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde en yüksek verim 50°C’de %40 olarak bulundu. Sıcaklığın 50°C de sabit tutulduğu deneylerde reaksiyon süresinin verime etkisi incelendi. En yüksek verim 3 saatte %43 olarak bulundu. PTBAP için farklı reaksiyon şartları Çizelge 5’de verildi.

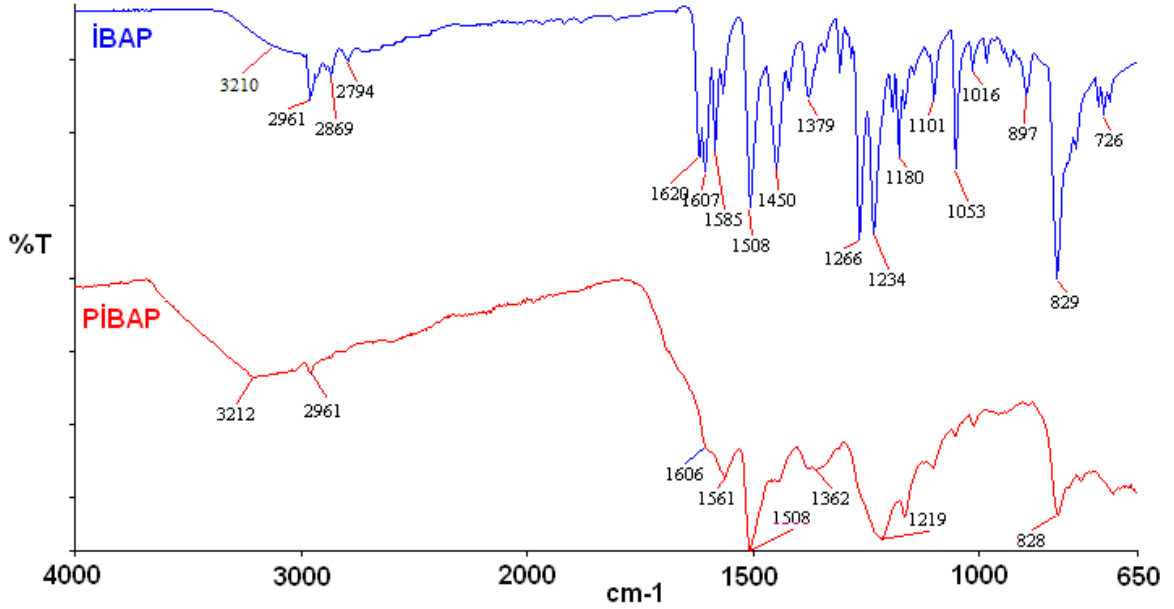
Çizelge 5. TBAP’ın Hava ile Oksidatif polikondenzasyon şartları

Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	[TBAP] ₀ (mol / L)	[KOH] ₀ (mol / L)	Hava (l / h)	PTBAP Verimi(%)
1	40	1	0,02	0,04	8,5	32
2	50	1	0,02	0,04	8,5	40
3	60	1	0,02	0,04	8,5	36
4	70	1	0,02	0,04	8,5	34
5	80	1	0,02	0,04	8,5	28
6	90	1	0,02	0,04	8,5	24
7	50	3	0,02	0,04	8,5	43
8	50	5	0,02	0,04	8,5	37

4.3. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

4.3.1. İBAP ve PİBAP'ın FT-IR Spektrumu

İBAP ve PİBAP'ın ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 26'da verildi.



Şekil 26. İBAP ve PİBAP'ın FT-IR spektrumu.

İBAP'ın IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3210 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2961-2869 cm⁻¹ arasında geniş pik gözlemlendi. İmin grubuna (-C=N) ait gerilme titreşim frekansı 1620 cm⁻¹'de, aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1607, 1585 ve 1508 cm⁻¹'de karakteristik pik gözlemlendi.

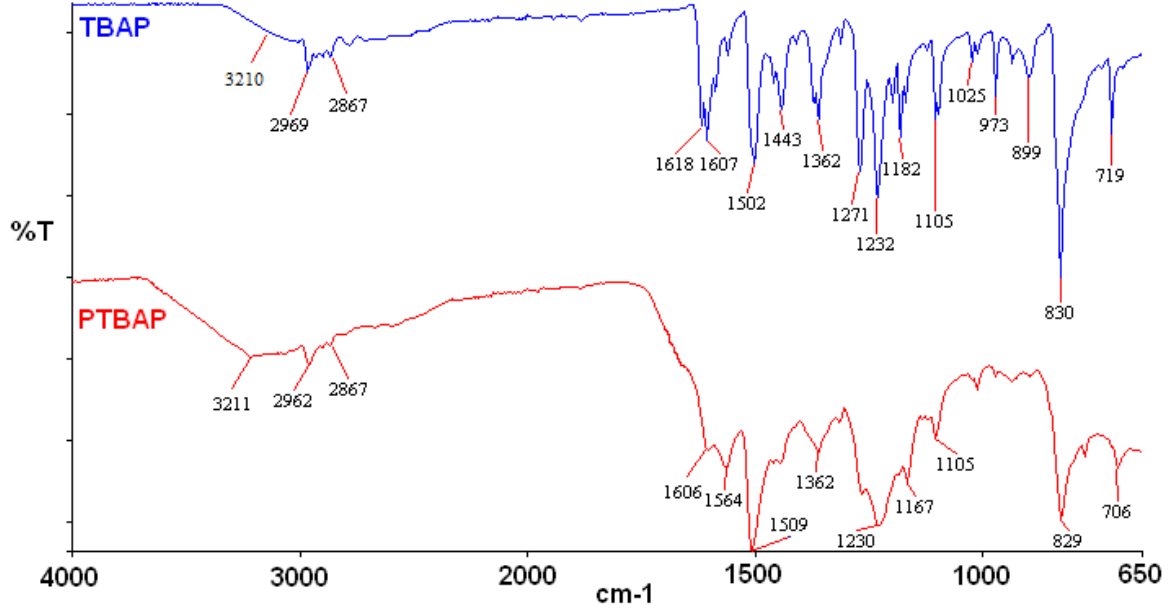
PİBAP'ın IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3212 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2961 cm⁻¹ de geniş pik gözlemlendi. İmin grubuna (-C=N) ait gerilme titreşim frekansı 1607 cm⁻¹'de, aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1561 ve 1508 cm⁻¹'de geniş karakteristik pik gözlemlendi.

İBAP'ın IR spektrumunda 3210 cm⁻¹'de hidroksi grubuna (-O-H) ait gerilme titreşim frekansı ve 1620 cm⁻¹'de imin grubuna (-C=N) ait gerilme titreşim frekansı görülmesi, 1698 cm⁻¹'de karbonil grubuna (-C=O) ait gerilme titreşim frekansı görülmemesi Schiff bazının olduğunu gösterdi.

PİBAP'ın IR spektrumunda gözlenen piklerinle İBAP'a göre daha geniş ve daha yaygın olması, İBAP'ın polimerleştiğini, PİBAP'ın oluştuğunu gösterdi.

4.3.2. TBAP ve PTBAP'ın FT-IR Spektrumu

TBAP ve PTBAP'ın ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 27'de verildi.



Şekil 27. TBAP ve PTBAP'ın FT-IR spektrumu.

TBAP'ın IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3210 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2969-2867 cm^{-1} arasında geniş pik gözlemlendi. İmin grubuna (-C=N) ait gerilme titreşim frekansı 1618 cm^{-1} 'de, aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1607, 1575 ve 1502 cm^{-1} 'de karakteristik pik gözlemlendi.

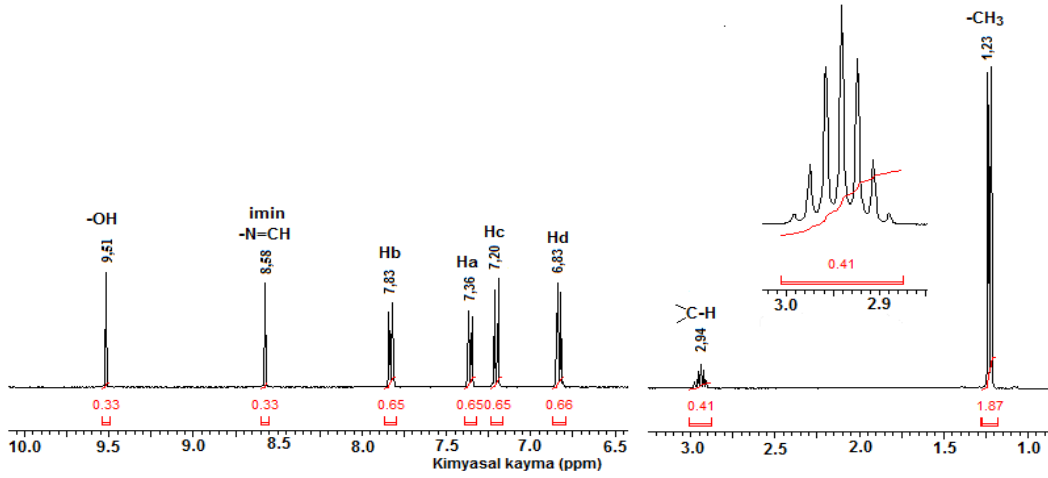
PTBAP'ın IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3211 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2962 ve 2867 cm^{-1} de geniş pik gözlemlendi. İmin grubuna (-C=N) ait gerilme titreşim frekansı 1606 cm^{-1} 'de, aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1606, 1564 ve 1509 cm^{-1} 'de geniş karakteristik pik gözlemlendi.

TBAP'ın IR spektrumunda 3210 cm^{-1} 'de hidroksi grubuna (-O-H) ait gerilme titreşim frekansı ve 1618 cm^{-1} 'de imin grubuna (-C=N) ait gerilme titreşim frekansı görülmesi, 1697 cm^{-1} 'de karbonil grubuna (-C=O) ait gerilme titreşim frekansı görülmemesi Schiff bazının olduğunu gösterdi.

PTBAP'ın IR spektrumunda gözlenen piklerinle TBAP'a göre daha geniş ve daha yayvan olması, TBAP'ın polimerleştiğini, PTBAP'ın oluştuğunu gösterdi.

4.3.3. İBAP ve PİBAP'ın ¹H-NMR Spektrumları

İBAP ve PİBAP'ın ¹H-NMR spektrumu sırasıyla Şekil 28 ve Şekil 29'de verildi.

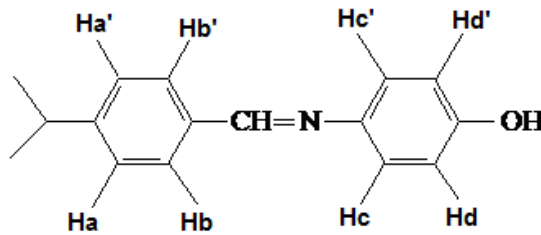


Şekil 28. İBAP'ın ¹H-NMR Spektrumu.

İBAP'ın ¹H-NMR Spektrumunda yapıdaki –OH grubuna ait bant 9,51 ppm de (Tekli, 1H), –CH=N– grubuna ait bant 8,58 ppm de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,83 ppm (İkili, 2H), 7,36 ppm (İkili, 2H), 7,20 ppm (İkili, 2H) ve 6,83 ppm (İkili, 2H) olarak gözlemlendi. Alifatik protonlar ise 2,94 ppm (Çoklu, 1H) ve 1,23 ppm (İkili, 6H) olarak gözlemlendi. İBAP'ın ¹H-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 6'da verildi.

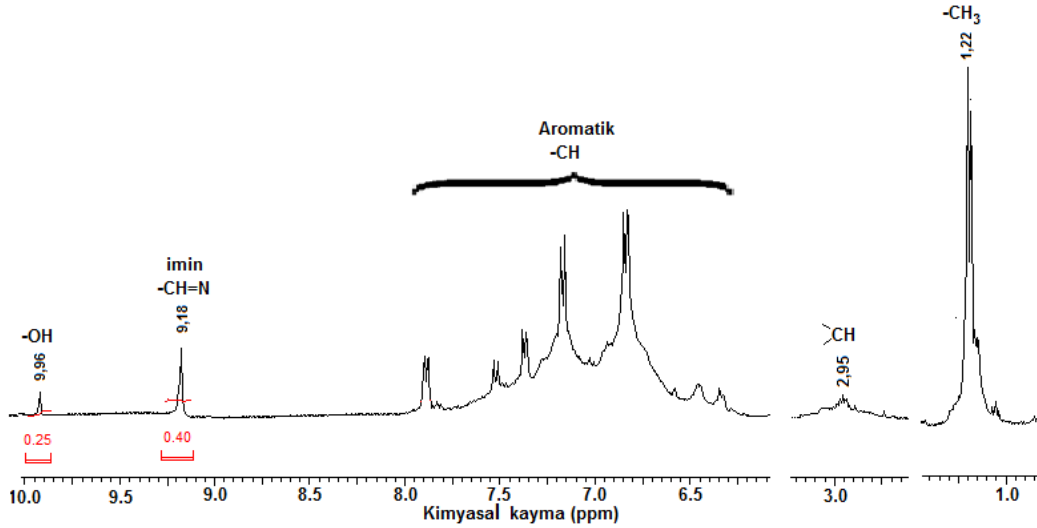
İBAP'ın ¹H-NMR spektrumunda aldehit grubuna ait pikinin görülmemesi ve imin pikinin olması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterdi.

Çizelge 6. İBAP'ın ¹H-NMR analiz sonuçları



Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)

-OH	CH=N	Ha,Ha'	Hb,Hb'	Hc,Hc'	Hd,Hd'	-CH	--CH ₃
9,51	8,58	7,36	7,83	7,20	6,83	2,94	1,23
1H	1H	2H	2H	2H	2H	1H	6H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	İkili	İkili	Çoklu	İkili

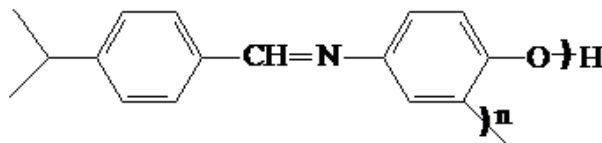


Şekil 29. PIBAP'ın ¹H-NMR Spektrumu.

PIBAP'ın ¹H-NMR Spektrumunda yapıdaki –OH grubuna ait bant 9,96 ppm de (Tekli, 1H), –CH=N– grubuna ait bant 9,18 ppm de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,90 – 6,25 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik protonlar ise 2,95 ppm (Çoklu, 1H) ve 1,22 ppm (İkili, 6H) olarak gözlemlendi. PIBAP'ın ¹H-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 7'de verildi.

PIBAP'ın ¹H-NMR spektrumundaki aromatik bölgeye ait pikler İBAP'a göre daha genişlemiştir. Piklerdeki bu değişim oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polimerleşmenin olduğunu göstermektedir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları incelendiğinde imin protonunun integrasyon alanının –OH pikine ait integrasyon alanından daha fazla olduğu görüldü. Bu sonuca göre polimerleşmenin azda olsa eterik bağ (C-O-C) üzerinden oluştuğu görüldü.

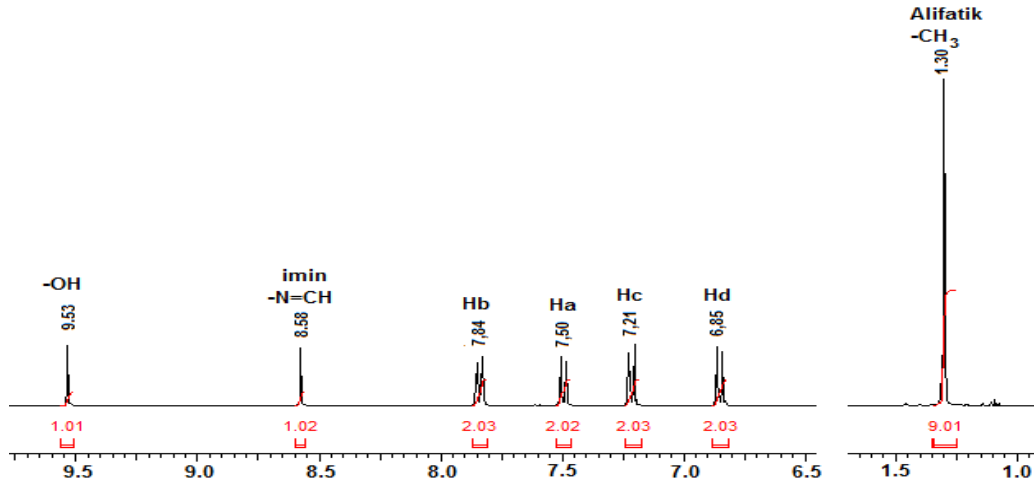
Çizelge 7. PIBAP'ın ¹H-NMR analiz sonuçları



Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)				
Ar-OH	-CH=N-	Ar-H	-CH	--CH ₃
9,96	9,18	7,90 – 6,25	2,95	1,22
1H	1H	-	1H	6H
Tekli	Tekli	Çoklu	Çoklu	ikili

4.3.4. TBAP ve PTBAP’ın ¹H-NMR Spektrumları

TBAP ve PTBAP’ın ¹H-NMR spektrumu sırasıyla Şekil 30 ve Şekil 31’de verildi.

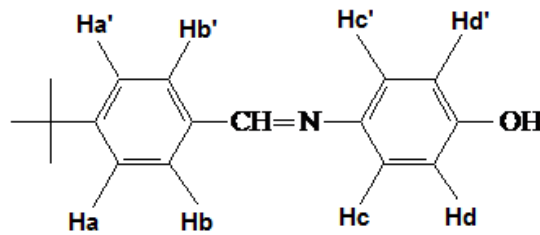


Şekil 30. TBAP’ın ¹H-NMR Spektrumu.

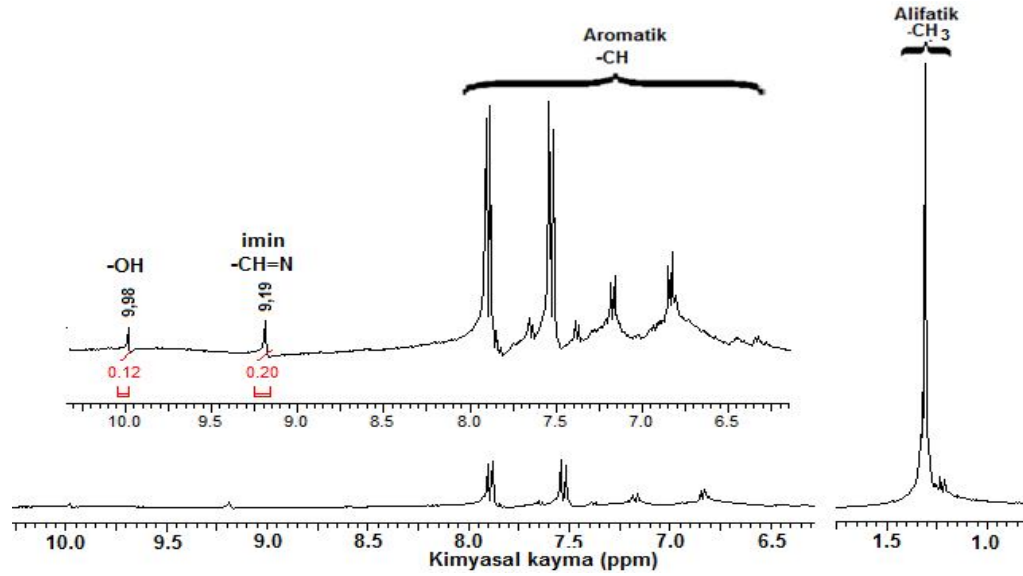
TBAP’ın ¹H-NMR Spektrumunda yapıdaki –OH grubuna ait bant 9,53 ppm de (Tekli, 1H), –CH=N– grubuna ait bant 8,58 ppm de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,84 ppm (İkili, 2H), 7,50 ppm (İkili, 2H), 7,21 ppm (İkili, 2H) ve 6,85 ppm (İkili, 2H) olarak gözlemlendi. Alifatik protonlar ise 1.30 ppm (Tekli, 9H) olarak gözlemlendi. TBAP’ın ¹H-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 8’de verildi.

TBAP’ın ¹H-NMR spektrumunda aldehit grubuna ait pikinin görülmemesi ve imin pikinin olması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterdi.

Çizelge 8. TBAP’ın ¹H-NMR analiz sonuçları



Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)						
-OH	CH=N	Ha,Ha'	Hb,Hb'	Hc,Hc'	Hd,Hd'	Alifatik –C-H
9,53	8,58	7,50	7,84	7,21	6,85	1,30
1H	1H	2H	2H	2H	2H	9H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	İkili	İkili	Tekli

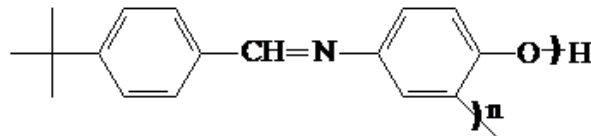


Şekil 31. PTBAP'ın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

PTBAP'ın $^1\text{H-NMR}$ Spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$ grubuna ait bant 9,98 ppm de (Tekli, 1H), $-\text{CH}=\text{N}-$ grubuna ait bant 9,19 ppm de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,90 – 6,30 ppm arasında gözlemlendi. Alifatik protonlar ise 1,30 ppm de gözlemlendi. PTBAP'ın $^1\text{H-NMR}$ analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 9'da verildi.

PTBAP'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki aromatik bölgeye ait pikler TBAP'a göre daha genişlemiştir. Piklerdeki bu değişim oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polimerleşmenin olduğunu göstermektedir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları incelendiğinde imin protonunun integrasyon alanının $-\text{OH}$ pikine ait integrasyon alanından daha fazla olduğu görüldü. Bu sonuca göre polimerleşmenin azda olsa eterik bağ (C-O-C) üzerinden oluştuğu görüldü.

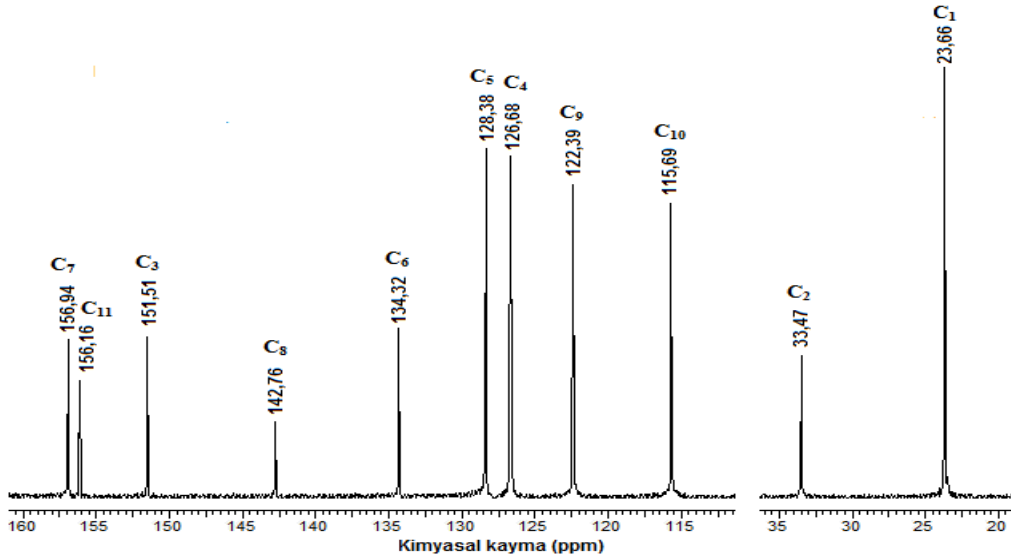
Çizelge 9. PTBAP'ın $^1\text{H-NMR}$ analiz sonuçları



Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm			
Ar-OH	-CH=N-	Ar-H	Alifatik -CH ₃
9,98	9,19	7,90 – 6,30	1,30
1H	1H	-	9H
Tekli	Tekli	Çoklu	Çoklu

4.3.5. İBAP ve PİBAP'ın ¹³C-NMR Spektrumları

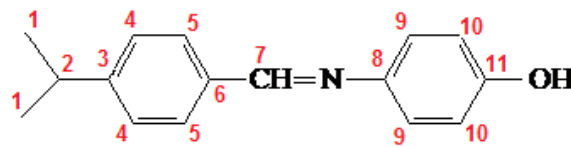
İBAP ve PİBAP'ın ¹³C-NMR spektrumu sırasıyla Şekil 32 ve Şekil 33'de verildi.



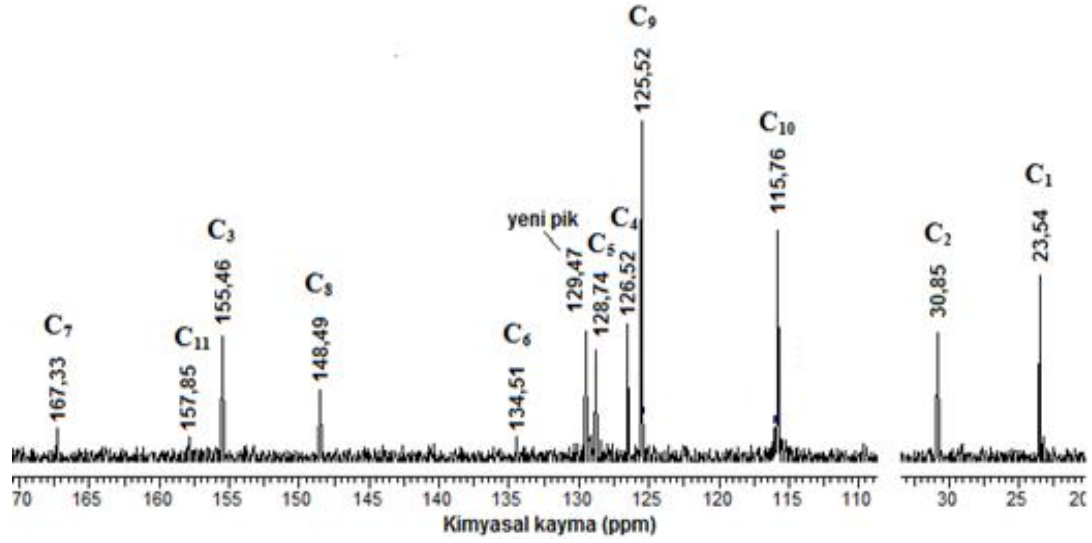
Şekil 32. İBAP'ın ¹³C-NMR Spektrumu.

İBAP'ın ¹³C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) karbonuna grubuna ait bant 156,94 ppm, alifatik (-CH₃) karbona ait bant 23,66 ve 33,47 ppm de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 115-157 ppm arasında gözlemlendi. Elde edilen veriler Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. İBAP'ın ¹³C-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 10'da verildi.

Çizelge 10. İBAP'ın ¹³C-NMR analiz sonuçları



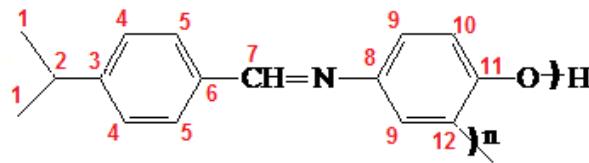
Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)			
C ₁	23,66	C ₇	156,94
C ₂	33,47	C ₈ -ipso	142,76
C ₃ -ipso	151,51	C ₉	122,39
C ₄	126,68	C ₁₀	115,69
C ₅	128,38	C ₁₁ -ipso	156,16
C ₆ -ipso	134,32		



Şekil 33. PIBAP'ın ^{13}C -NMR Spektrumu.

PIBAP'ın ^{13}C -NMR spektrumunda yapıdaki imin ($\text{CH}=\text{N}$) karbonuna grubuna ait bant 167,33 ppm, alifatik ($-\text{CH}_3$) karbona ait bant 23,54 ve 30,58 ppm de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 115-158 ppm arasında gözlemlendi. Elde edilen veriler polimer bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. Ayrıca 129,47 de gözlenen yeni pik polimerleşmenin C-C üzerinden olduğunu gösterdi. PIBAP'ın ^{13}C -NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 11'de verildi.

Çizelge 11. PIBAP'ın ^{13}C -NMR analiz sonuçları

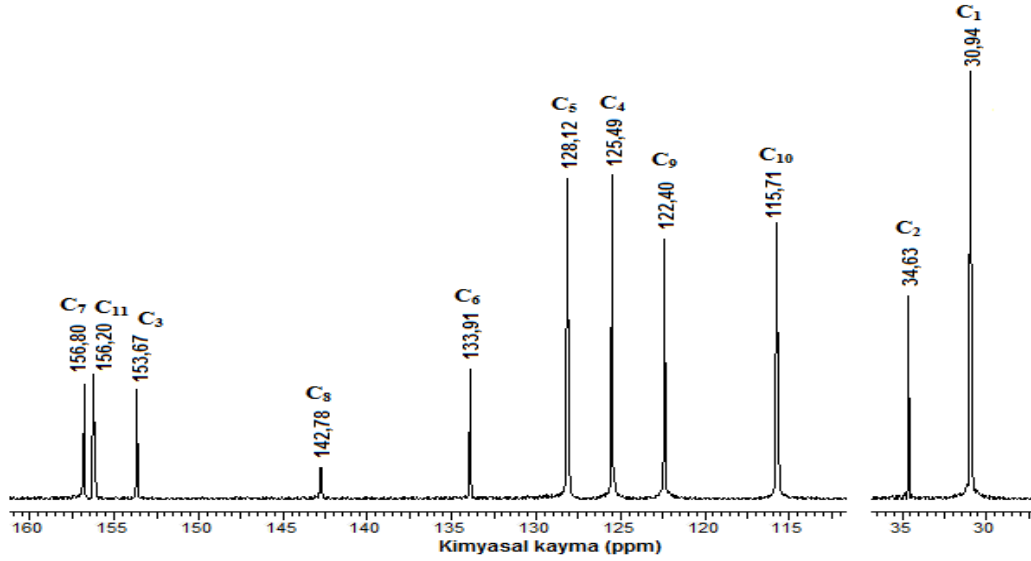


Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)

C ₁	23,54	C ₇	167,33
C ₂	30,85	C ₈ -ipso	148,49
C ₃ -ipso	155,46	C ₉	125,52
C ₄	126,52	C ₁₀	115,76
C ₅	128,74	C ₁₁ -ipso	157,85
C ₆ -ipso	134,51	C ₁₂ -ipso	129,47

4.3.6. TBAP ve PTBAP'ın ¹³C-NMR Spektrumları

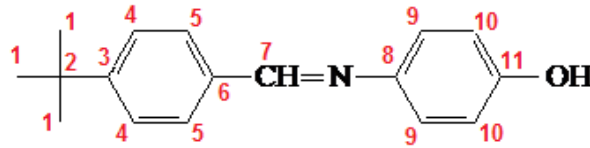
TBAP ve PTBAP'ın ¹³C-NMR spektrumları Şekil 34 ve Şekil 35'de verildi.



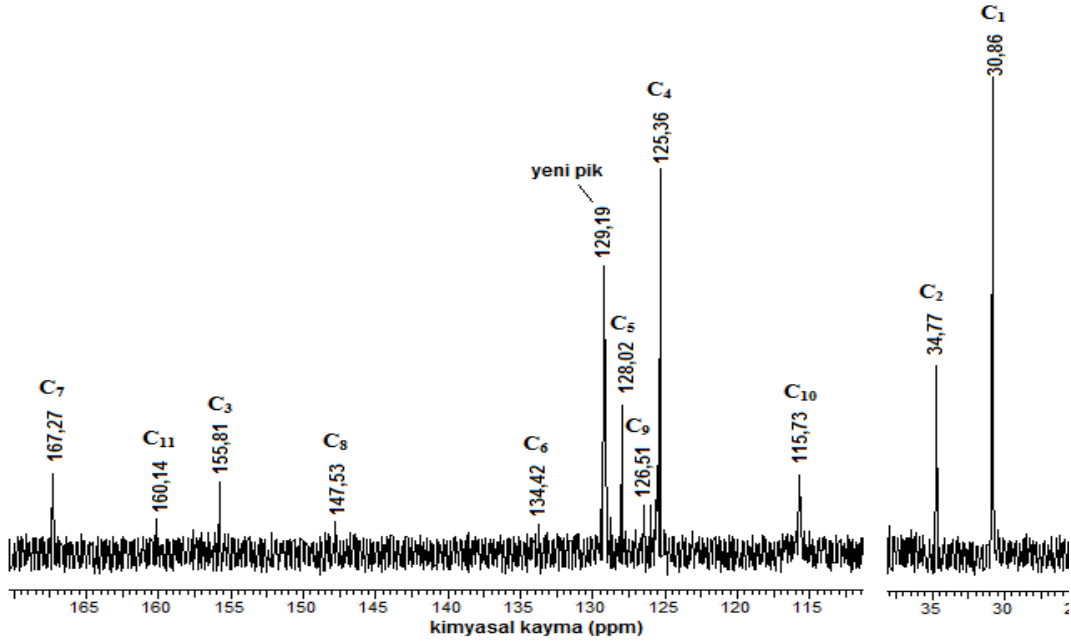
Şekil 34. TBAP'ın ¹³C-NMR Spektrumu.

TBAP'ın ¹³C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) karbonuna grubuna ait bant 156,80 ppm, alifatik (-CH₃) karbona ait bant 30,94 ve 34,63 ppm de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 115-157 ppm arasında gözlemlendi. Elde edilen veriler Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. TBAP'ın ¹³C-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 12'de verildi.

Çizelge 12. TBAP'ın ¹³C-NMR analiz sonuçları



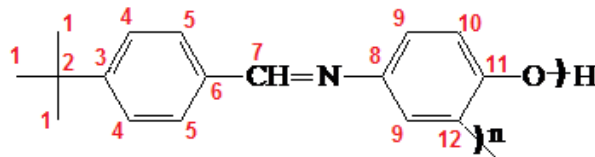
Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)			
C ₁	30,94	C ₇	156,80
C ₂	34,63	C ₈ -ipso	142,78
C ₃ -ipso	153,67	C ₉	122,40
C ₄	125,49	C ₁₀	115,71
C ₅	128,12	C ₁₁ -ipso	156,20
C ₆ -ipso	133,91		



Şekil 35. PTBAP'ın ^{13}C -NMR Spektrumu.

PTBAP'ın ^{13}C -NMR spektrumunda yapıdaki imin ($\text{CH}=\text{N}$) karbonuna grubuna ait bant 167,27 ppm, alifatik ($-\text{CH}_3$) karbona ait bant 30,86 ve 34,77 ppm de gözlemlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 115-161 ppm arasında gözlemlendi. Elde edilen veriler polimer bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. Ayrıca 129,19 da gözlenen yeni pik polimerleşmenin C-C üzerinden olduğunu gösterdi. PTBAP'ın ^{13}C -NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 13'de verildi.

Çizelge 13. PTBAP'ın ^{13}C -NMR analiz sonuçları



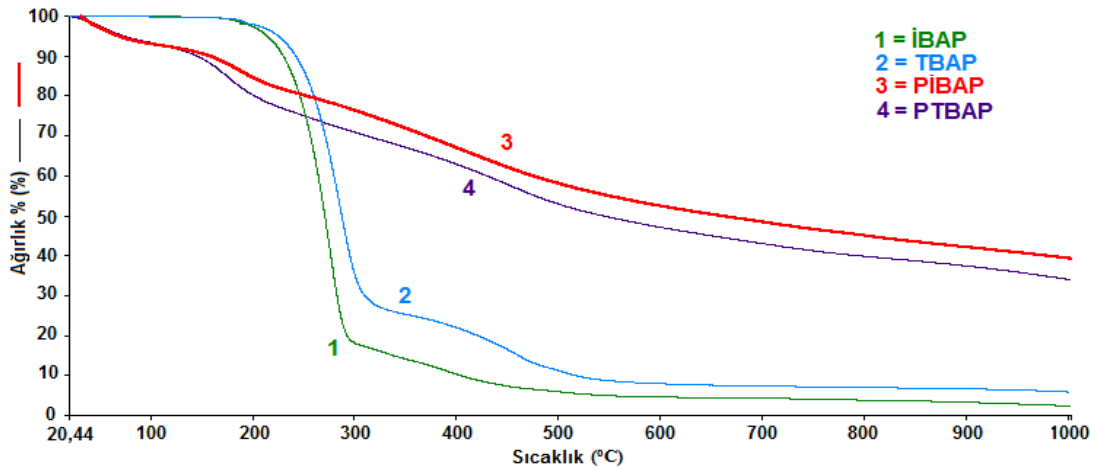
Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)			
C_1	30,86	C_7	167,27
C_2	34,77	C_8 -ipso	147,53
C_3 -ipso	155,81	C_9	126,51
C_4	126,36	C_{10}	115,73
C_5	128,02	C_{11} -ipso	160,14
C_6 -ipso	134,42	C_{12} -ipso	129,19

4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Termal Analizleri

4.4.1. Sentezlenen Bileşiklerin TG Analizleri

Sentezlenen monomer ve polimerlerin TG eğrileri ve analiz sonuçları sırasıyla Şekil 36'de ve Çizelge 14'de verildi.

İBAP'ın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 241, 246 ve 272°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 97,3 olarak bulundu. Bu da maddenin % 2,7 'sinin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. TBAP'ın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 252, 256 ve 287°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 94,3 olarak bulundu. Bu da maddenin % 5,7'sinin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. PİBAP'ın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 154, 250 ve 661°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 60,6 olarak bulundu. Bu da maddenin % 39,4'ünün kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-112°C arasındaki % 7,4'lik kütle kaybı ortamdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. PTBAP'ın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 148, 201 ve 541°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 66 olarak bulundu. Bu da maddenin % 34'ünün kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-112°C arasındaki % 6,6'lik kütle kaybı ortamdan suyun uzaklaştığını göstermektedir.



Şekil 36. İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP'ın TG eğrileri.

Polimerlerin termal kararlılıklarının monomerlere göre daha yüksek olduğu bulundu. Bunun nedeni polimer moleküllerinin molekül ağırlığının artmasına bağlı olarak zincirler arası etkileşimin ve konjugasyonun artmasıdır. 1000 °C'ye ısıtma sonunda en yüksek kütle kaybı İBAP bileşiğinde, en az kütle kaybı ise PİBAP bileşiğinde gözleendi.

Çizelge 14. İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP'ın TG analiz sonuçları.

a; İlk bozunma sıcaklığı, b; %20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık,
c; %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık, d; 1000°C deki toplam kütle kaybı

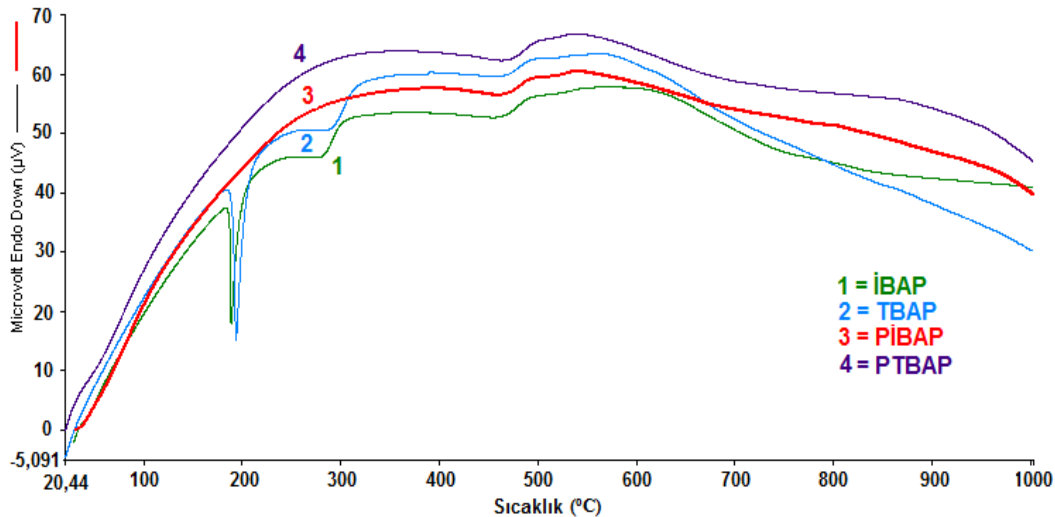
Bileşik	^a T _{onset} (°C)	^b T ₂₀ (°C)	^c T ₅₀ (°C)	^d W ₁₀₀₀ (%)
İBAP	241	246	272	97,3
TBAP	252	256	287	94,3
PİBAP	154	250	661	60,6
PTBAP	148	201	541	66

Sentezlenen bileşiklerin bozunmaya başladığı sıcaklıklar kıyaslandığında polimerlerin bozunmaya başladığı sıcaklık monomere göre çok düşük bulundu. Bu da polimerlerin yapısında zayıf eterik bağların (C-O-C) bulunduğunu gösterdi.

4.4.2. Sentezlenen Bileşiklerin DTA Analizleri

Sentezlenen monomer ve polimerlerin DTA eğrileri ve analiz sonuçları sırasıyla Şekil 37'de ve Çizelge 15'de verildi.

İBAP'ın DTA eğrisinde 190, 281 ve 456°C' de üç endotermik pik gözleendi. TBAP'ın DTA eğrisinde 195, 289, 463°C' de üç endotermik pik gözleendi. PİBAP'ın DTA eğrisinde 465°C' de bir endotermik pik gözleendi. PTBAP'ın DTA eğrisinde 467°C' de bir endotermik pik gözleendi.



Şekil 37. İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP'ın DTA eğrileri.

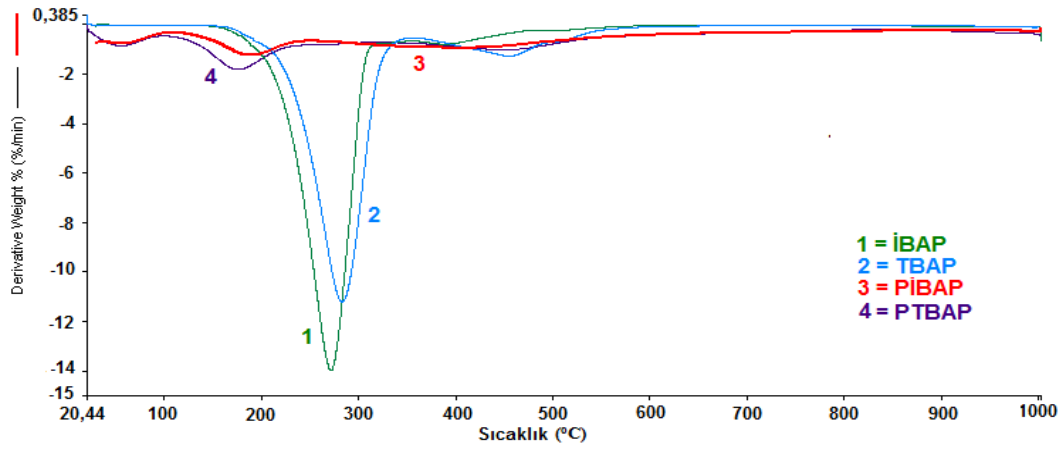
Çizelge 15. İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP'ın DTA analiz sonuçları

Bileşikler	Endotermik pik(°C)
İBAP	190, 281, 456
TBAP	195, 289, 463
PİBAP	465
PTBAP	467

4.4.3. Sentezlenen Bileşiklerin DTG Analizleri

Sentezlenen monomer ve polimerlerin DTG eğrileri ve analiz sonuçları sırasıyla Şekil 38'de ve Çizelge 16'de verildi.

İBAP'ın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları ($T_{max.}$) 270 ve 390°C bulundu. TBAP'ın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları ($T_{max.}$) 283 ve 453°C bulundu. PİBAP'ın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı ($T_{max.}$) 190 ve 406°C bulundu. PTBAP'ın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı ($T_{max.}$) 176 ve 453°C bulundu.

**Şekil 38.** İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP'ın DTG eğrileri.**Çizelge 16.** İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP'ın DTG analiz sonuçları.

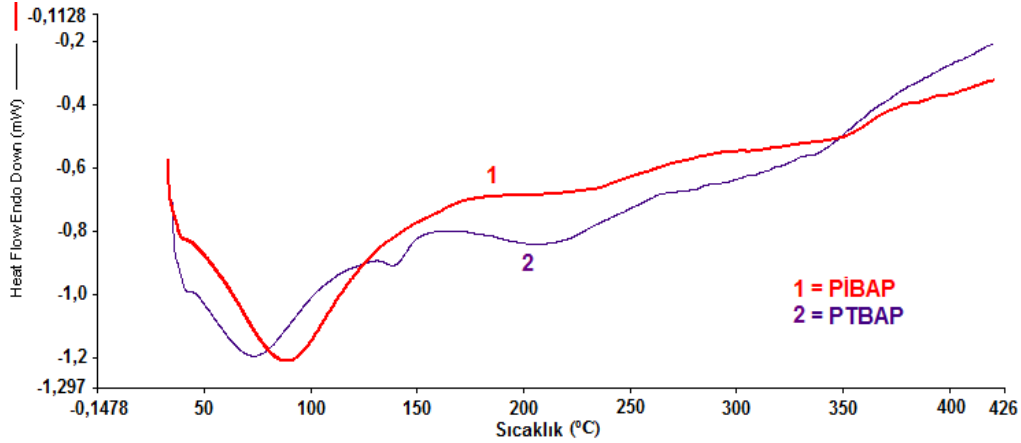
T_{max} ; Maksimum kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık

Bileşikler	T_{max} (°C)
İBAP	270, 390
TBAP	283, 453
PİBAP	190, 406
PTBAP	176, 453

4.4.4. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri

Sentezlenen monomer ve polimerlerin DSC eğrileri ve analiz sonuçları sırasıyla Şekil 39’da ve Çizelge 17’de verildi.

PİBAP’ın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 142°C , ΔC_p değeri $0,066 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}$ olarak bulundu. PTBAP’ın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 136°C , ΔC_p değeri $0,047 \text{ J/g}^{\circ}\text{C}$ olarak bulundu.



Şekil 39. İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP’ın DSC eğrileri.

Çizelge 17. İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP’ın DSC analiz sonuçları.

a; Camsı geçiş sıcaklığı, b; Camsı geçiş sırasındaki belirli ısı değişimi

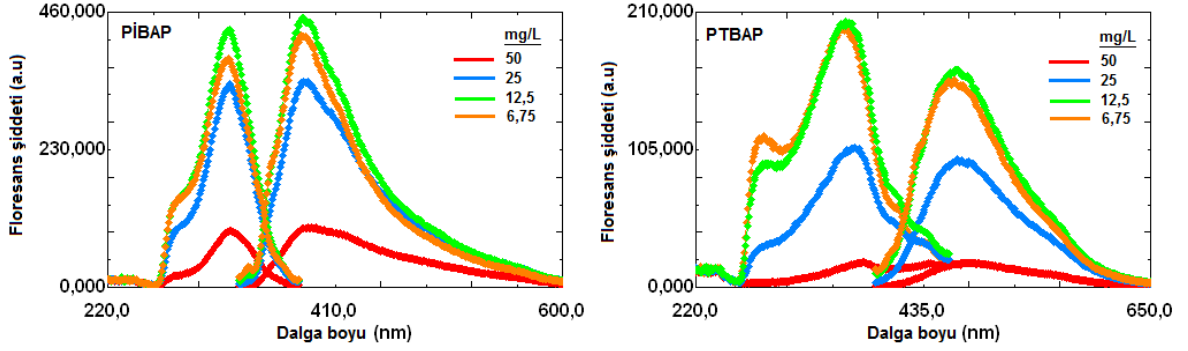
Bileşikler	^a T_g ($^{\circ}\text{C}$)	^b ΔC_p ($\text{J/g}^{\circ}\text{C}$)
PİBAP	142	0,066
PTBAP	136	0,047

4.5. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri

Sentezlenen bileşiklerin floresans ölçümleri DMF çözücüsünde alındı. DMF çözücüsünde her bir bileşiğin yayınım dalga boyları ve bu yayınım dalga boylarından yararlanarak da uyarım dalga boyunun spektrumu analizinden uyarmanın en yüksek olduğu dalga boyları belirlendi. Daha sonra uyarım dalga boylarından yararlanılarak yayınım dalga boyu spektrumu gözlemlendi ve yayınımın en yüksek olduğu dalga boyları bulundu. Yayınım ve uyarım floresans şiddetleri (I_{Em} ve I_{Ex}) belirlendi. Daha sonra uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu ve yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu değerleri farkı alınarak Stoke’s kayma değerleri ($\Delta\lambda_{ST}$) hesaplandı.

Sentezlenen polimerlerin DMF çözücüsündeki farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin yayınım, uyarım ve floresans şiddeti değerleri, Shimadzu

Spektroflorofotometre RF-5301 PC cihazı kullanılarak ölçüldü. PİBAP ve PTBAP'ın floresans spektrumu ve PTBAP'ın floresans spektrumu Şekil 40'da verildi. Maksimum floresans şiddetinin gözlemlendiği konsantrasyonda ölçülen uyarım ve yayınım değerleri Çizelge 18'de verildi.



Şekil 40. PİBAP ve PTBAP'ın floresans spektrumları.

Çizelge 18. PİBAP ve PTBAP'ın floresans spektrumu analiz sonuçları.

- a; Uyarım dalga boyu, b; Yayınım dalga boyu,
c; Yayınım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu,
d; Uyarım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu,
e; Uyarım şiddeti, f; Yayınım şiddeti, g; Stoke's kayması.

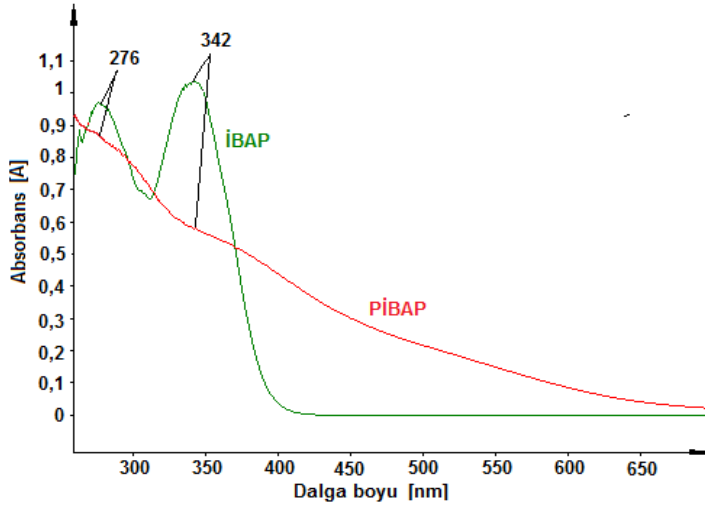
Bileşikler	Kons. (mg/L)	^a λ_{Ex} (nm)	^b λ_{Em} (nm)	^c $\lambda_{max}(Ex)$ (nm)	^d $\lambda_{max}(Em)$ (nm)	^e I_{Ex}	^f I_{Em}	^g $\Delta\lambda_{ST}$
PİBAP	12,5	320	383	321	383	430	450	70
PTBAP	12,5	380	467	363	467	201	165	90

Floresans şiddetinin yüksek oluşu, molekülün UV ya da görünür alandaki ışımayı soğurmasının yüksek olduğunu gösterir. Yapılan ölçümlerde İBAP ve TBAP'ın floresans özellik göstermediği görüldü. Ayrıca PİBAP'ın floresans şiddetinin PTBAP dan daha yüksek olduğu görüldü.

4.6. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

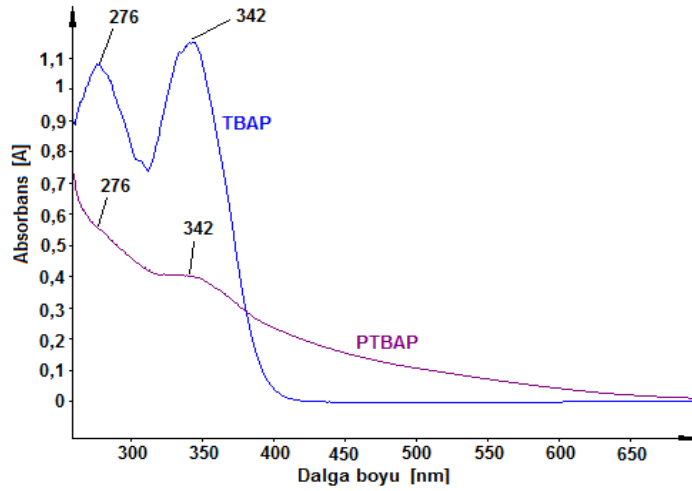
UV-vis spektrofotometrik analizi Schiff bazı monomerleri ve polimerleri için DMSO kullanılarak 25°C'de gerçekleştirildi. UV spektrumlarından sentezlenen bileşikler için λ_{max} değerleri hesaplandı.

Sentezlenen İBAP'a ait λ_{max} değerleri 276 ve 342 nm, PİBAP'a ait λ_{max} değerleri 298 ve 366 nm olarak bulundu. İBAP ve PİBAP'a ait absorpsiyon spektrumları Şekil 41.'de verildi.



Şekil 41. İBAP ve PİBAP'ın absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen TBAP'a ait λ_{\max} değerleri 276 ve 342 nm, PTBAP'a ait λ_{\max} değerleri 276 ve 342 nm olarak bulundu. TBAP ve PTBAP'a ait absorpsiyon spektrumları Şekil 42.'de verildi.



Şekil 42. TBAP ve PTBAP'ın absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen bileşiklere ait UV-vis. spektrumlarında 260-300 nm civarlarında gözlenen absorpsiyon pikleri benzendeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 300-500 nm aralığında görülen pikler ise imin gruplarındaki $n \rightarrow \pi^*$ ve $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil eden absorpsiyon değerleridir.

UV-vis. spektrumları kıyaslandığında polimerlerin monomerlere göre absorpsiyon bandlarının görünür bölgede genişlemesi polimerleşmenin olduğunu ve molekül içinde konjugasyonun olduğunu gösterdi. Sentezlenen bileşiklerin λ_{\max} , λ_{onset} ve optik band boşluğu (E_g) değerleri Çizelge 19'da gösterildi.

Çizelge 19. İBAP, PİBAP, TBAP ve PTBAP’ın λ_{\max} , λ_{onset} ve optik band boşluğu (E_g) değerleri. a; Maksimum absorbansın gözlemlendiği dalga boyu, b; Optik band boşluğu, c; Absorpsiyon sırt bölgesinden belirlenen dalga boyu

Madde	^aλ_{\max} (nm)	^bE_g (eV)	^cλ_{onset} (nm)
İBAP	276, 342	3,12	398
PİBAP	276, 342	2,14	578
TBAP	276, 342	3,13	396
PTBAP	276, 342	2,17	572

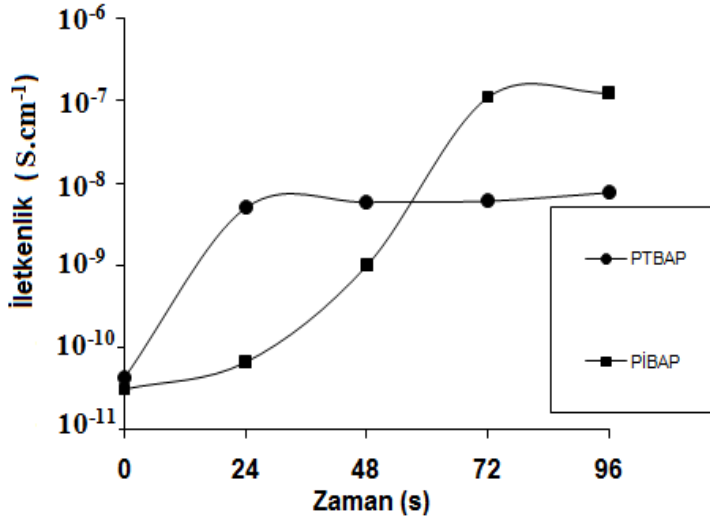
Çizelge 19’a göre sentezlenen bileşiklerin optik band boşluğu değerleri (E_g) kıyaslandığında polimerlerin (PİBAP ve PTBAP) optik band boşluğunun monomerlerden (İBAP ve TBAP) küçük olduğu görüldü. Bunun nedeni ise polimerlerin konjugasyonun daha fazla olmasından dolayı band aralığının azalmasıdır. Eğer E_g değeri yeteri kadar düşük ise iletkenlik bandında elektron bulunabilir ve polimer elektriği iletebilir. Pratikte $E_g \leq 3\text{eV}$ olan polimerler yarıiletken, $E_g > 3\text{eV}$ olan polimerler de yalıtkan olarak sayılır (Turton, 2005). Buna göre, İBAP ve TBAP yalıtkan, PİBAP ve PTBAP yarı iletken özellikte bileşiklerdir.

4.7. Sentezlenen Polimerlerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi

PİBAP ve PTBAP’ın iyot ile doplanmasına bağlı olarak zamanla iletkenliğindeki değişim “Keithley 2400” model elektrometreyle ölçüldü. İletkenlik değerleri Çizelge 20’de verildi. Şekil 43’de ise grafik şeklinde verildi. PİBAP ve PTBAP’ın iyot ile kordinasyonu Şekil 44 ve Şekil 45’de gösterildi.

Çizelge 20. PİBAP ve PTBAP’ın elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi

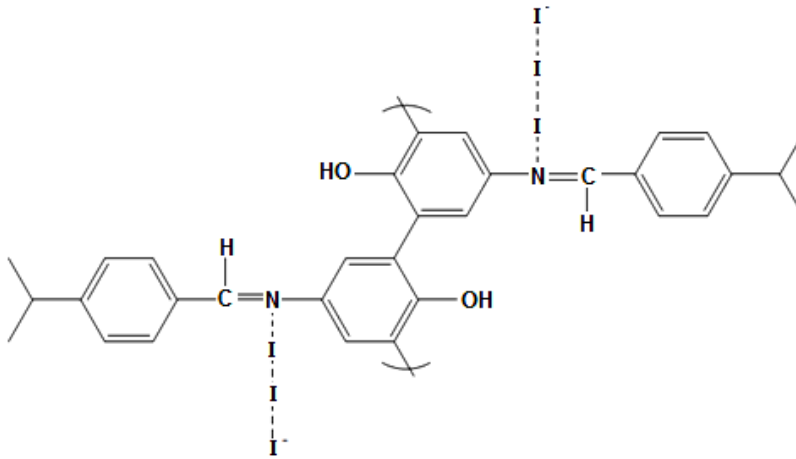
İletkenlik ($\text{S cm}^{-1} \times 10^{-11}$)		
Zaman (s)	PİBAP	PTBAP
0	3,1	4,3
24	6,6	500
48	10	588
72	11200	606
96	12500	709



Şekil 43. PİBAP ve PTBAP'ın elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.

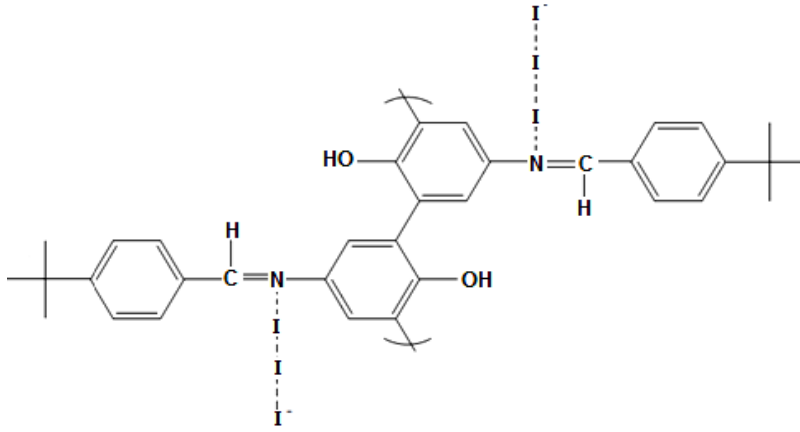
Sentezlenen bileşiklerden polimerik yapıda bulunan PİBAP ve PTBAP'ın elektriksel iletkenlikleri ölçüldü.

Şekil 43'de verilen grafiğe göre, başlangıçta doplama yapılmaksızın PİBAP'ın sahip olduğu iletkenlik 10^{-10} - 10^{-11} S/cm iken 25°C 'de iyot buharıyla doplanması sonucunda iletkenliğin 10^{-7} S/cm değerine kadar yükseldiği gözlemlendi. Sürenin artmasına bağlı olarak iletkenliğin arttığı, 10^{-7} S/cm değerine ulaştıktan sonra sabit kaldığı grafikten görüldü.



Şekil 44. PİBAP'ın iyot ile doplama işlemi.

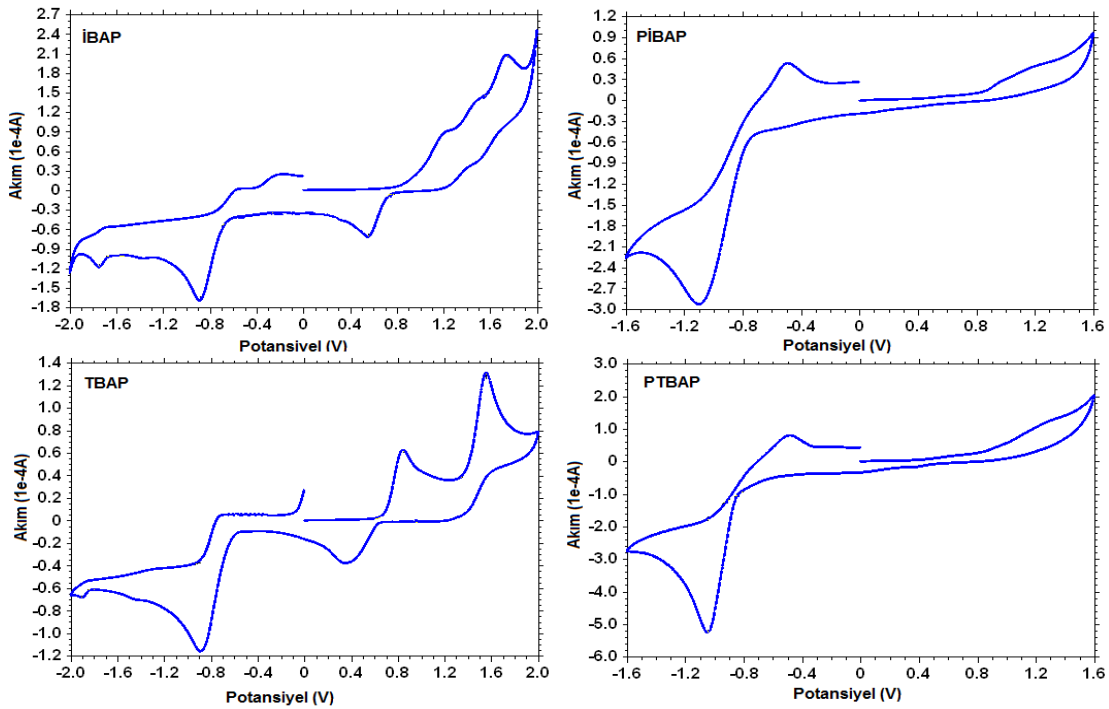
PTBAP'ın elektriksel iletkenliği ise doplanma yapılmadan önce 10^{-10} - 10^{-11} S/cm iken 25°C 'de iyot buharıyla doplanması sonucunda iletkenliğin 10^{-8} - 10^{-9} S/cm değerine kadar yükseldiği gözlemlendi. 10^2 kat kadarlık artıştan sonra ise pek fazla bir artış olmadan PTBAP'ın iletkenliği sabit bir değere ulaştı.



Şekil 45. PTBAP'ın iyot ile doplama işlemi.

4.8. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen maddelerin voltametrik ölçümleri çözücü olarak DMSO kullanılarak “CH instrument 660 C Electrochemical Analyzer” cihazında 20 mV/s'lik tarama hızıyla alındı. Elektrot olarak camimsi karbonun kullanıldığı ölçümlerde sentezlenen maddelerin HOMO (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali), LUMO (en düşük enerjili boş molekül orbitali) ve E_g (band boşluğu /LUMO–HOMO) değerleri döngüsel voltammogramlarındaki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden literatürde belirtilen şekilde hesaplandı (Li ve diğ., 1999; Cervini ve diğ., 1997). Sentezlenen bileşiklere ait döngüsel voltammogram Şekil 46'da ve elektrokimyasal analiz sonuçları Çizelge 21'de verildi.



Şekil 46. İBAP, PİBAP, TBAP ve PTBAP'ın döngüsel voltammogramları.

Çizelge 21. İBAP, PİBAP, TBAP ve PTBAP’ın elektrokimyasal analiz sonuçları. a; En düşük enerjili boş molekül orbitali, b; En yüksek enerjili dolu molekül orbitali, c; Elektrokimyasal band boşluğu

Madde	^a LUMO(eV)	^b HOMO(eV)	^c E _g (eV)
İBAP	-2,64	-6,13	3,49
PİBAP	-3,29	-5,63	2,34
TBAP	-2,49	-5,94	3,45
PTBAP	-3,34	-5,71	2,37

Bulunan değerlere göre polimerlerin band boşluğunun monomerine kıyasla daha düşük olduğu görüldü. Polimerlerin düşük E_g değerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişi kolaylaştırdığı ve böylece polimerlerin monomerlerine kıyasla daha iletken hale geldiği anlaşıldı. Bu durum elde edilen iletkenlik ölçüm sonuçları ile uyum gösterdi. Polimerlerin ve monomerlerin UV-vis spektral analizinden hesaplanan optik band boşluğu değerleri (E_g) ve voltametrik ölçümünden bulunan E_g (band boşluğu) değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görüldü.

4.9. Sentezlenen Polimerlerin SEC Analizi

PİBAP’ın SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında elde edilen polimerin üç fraksiyondan oluştuğu görüldü. Elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon polimerin %65’ini (Mn: 16400 g mol⁻¹, Mw: 18200 g mol⁻¹, PDI: 1.11) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %14 (Mn: 11100 g mol⁻¹, Mw: 11500 g mol⁻¹, PDI: 1.13) ve %5 (Mn: 5100 g mol⁻¹, Mw: 6200 g mol⁻¹, PDI: 1.24) oranında bulundu.

PTBAP’ın SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında elde edilen polimerin üç fraksiyondan oluştuğu görüldü. Elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon polimerin %70’ini (Mn: 14600 g mol⁻¹, Mw: 16800 g mol⁻¹, PDI: 1.15) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %10 (Mn: 9300 g mol⁻¹, Mw: 11400 g mol⁻¹, PDI: 1.22) ve %20 (Mn: 3700 g mol⁻¹, Mw: 4900 g mol⁻¹, PDI: 1.32) oranında bulundu.

Polimer fraksiyonlarına ait sayıca ortalama molekül ağırlıkları (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları (Mw) ve polidisperslik indeksi değerleri (PDI) ile toplam değerler Çizelge 22’de verildi.

Çizelge 22. PİBAP ve PTBAP'ın SEC analiz sonuçları

Bileşik	Molekül ağırlığı dağılım parametreleri														
	Toplam			Fraksiyon I				Fraksiyon II				Fraksiyon III			
	M _n	M _w	PDI	M _n	M _w	PDI	%	M _n	M _w	PDI	%	M _n	M _w	PDI	%
PİBAP	13400	16410	1.24	16400	18200	1.11	65	11100	11500	1.13	14	5100	6200	1.24	21
PTBAP	11890	15510	1.30	14600	16800	1.15	70	9300	11400	1.22	10	3700	4900	1.32	20

Elde edilen verilere göre PİBAP'ın ortalama molekül ağırlığı PTBAP'dan daha yüksektir. Yani PİBAP'da polimerleşen birim sayısı daha fazladır. Bu verilerin ise polimerlerin elektriksel iletkenlikleriyle uyumlu olduğu görüldü.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, iki farklı alifatik uçlu benzaldehit ile 4-amino fenol'ün kondenzasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazları sentezlendi. Daha sonra bu imin bileşiklerinin sulu bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla poliiminleri sentezlendi ve optimum reaksiyon şartları belirlendi.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR yöntemleri ile aydınlatıldı. Sentezlenen bileşiklerin termal, elektrokimyasal, optik ve elektriksel özellikleri ile molekül ağırlığı ve dağılımları belirlendi.

Yapılan UV-vis analiz sonuçlarına göre, görünür bölgede bandın genişlemesi, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR ölçümlerinde yeni oluşan gruplara ait piklerin görülmesi polimerleşmenin olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen bileşiklerin termal analiz sonuçlarına göre polimerlerin ilk bozunma sıcaklıkları monomerlere göre azalmıştır. Bunun nedeni polimerleşmenin hem C-O-C hemde C-C birleşmesi sonucu oluştuğunu göstermektedir. Yani PİBAP ve PTBAP sırasıyla 154°C ve 148°C ye kadar bozunmadan kalabilmektedirler.

Sentezlenen bileşiklerin çözünme testi sonuçlarına göre çözünürlüklerinin yüksek olması yapılarındaki alkil gruplarının fazla olmasıyla açıklanabilir.

Oligofenoller ve türevleri paramagnetizma, elektrokimyasal hücre, antimikrobiyal aktivite, yüksek enerjiye karşı dayanıklılık gibi birçok yararlı özelliklere sahiptirler. Ayrıca konjuge bağlı oligofenoller yarı iletkenlik özellik gösterdiklerinden elektronik, opto-elektronik, fotonik gibi uygulamalarda da kullanılabilirler. Bu çalışmada sentezlenen her iki aromatik imin polimerleri fenol türevli olmasından ve yarı iletkenlik özellik göstermesinden dolayı bu alanda kullanılabilir.

Sentezlenen bileşiklerin floresans ölçümleri yapılarak fotoluminesans özellikleri incelendi. İBAP ve TBAP'ın fotoluminesans özellik göstermediği belirlendi. PİBAP'nin ise oldukça yüksek floresans özelliğe sahip olduğu görüldü. Dolayısı ile bu polimer ışık yayan diyotların yapımı için önerilebilir.

Sentezlenen polimerlerin SEC analizlerine göre PTBAP'ın ortalama molekül ağırlığının PİBAP'dan düşük olması, PTBAP'ın yapısında tert-bütül grupları içermesi sonucu sterik engele maruz kalmasıyla açıklanabilir.

KAYNAKLAR

- Adams R., Bullock J.E. ve Wilson W.C., 1923. Contribution to the Structure of Benzidine. *Journal of American Chemical Society*. 45 (2): 521-527.
- Aly A.A. ve El-Shaieb K.M., 2004. Reaction of 1,8-diaminonaphthalene with Some Selected π -Acceptors; Prospective Optically Active Non-linear Cyanovinylated Naphthalenes as well as Synthesis of Novel Perimidin and Pleiadene Derivatives. *Tetrahedron*. 60 (17): 3797–3802.
- Amirnasr M., Meghdadi S., Mereiter K., Molaee H., Amiri A., 2011. Synthesis, structure and electrochemistry of Co(III) complexes with an unsymmetrical Schiff base ligand derived from 2-aminobenzylamine and pyrrole-2-carboxaldehyde. *Polyhedron* 30: 1651–1656.
- Avcı A., 2010. İmin Grubu İçeren Poliüretanların Sentezi ve Karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 24-27.
- Bilici A., Kaya İ. ve Saçak M., 2010. Oxidative polymerization of N₂O₂ type Schiff base monomer and its metal complexes: Synthesis and thermal, optical and electrochemical properties, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 20: 124-133.
- Çetiner A., 2005. 8-Hidroksikinaldinin Yükseltgen Polimerizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 55 s.
- D'Alelio G.F., Crivello J.V., Schoeing R.K. ve Huemmer T.F., 1967. Polymeric Schiff Bases. I. The Synthesis and Evaluation of Polymeric Schiff Bases Prepared by Schiff Base Exchange Reactions. *Journal of Macromolecular Science Part-A*, 1 (7): 1161-1249.
- Demir H.Ö., Kaya İ., ve Vilayetoğlu A.R., 2002. The synthesis and characterisation of planar oligophenol with Schiff base substitute. *Synthetic Metals*, 126: 183–191.
- Doğan F., Dilek D., Bilici A. ve Kaya İ., 2011. Oxidative synthesis of a novel polyphenol having pendant Schiff base group: Synthesis, characterization, non-isothermal decomposition kinetics. *Thermochimica Acta*, 518: 72-81.

- Elmalı A., Elerman Y. ve Svoboda I., 2001. 5-Chloro-N-(2-hydroxy-5-methylphenyl) salicylaldimine. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*. 57 (4): 485-486.
- Grigoras M. ve Catanescu C.O., 2004. Imine Oligomers and Polymers. *J. Macromol. Sci. Part C-Polymer Reviews*, 44 (2): 131-173.
- Ivanou M. ve Cianga I., 2006. Synthesis of poly(Schiff-base)s by Organometallic Processes. *European Polymer Journal*, 42: 1922–1933.
- Iwan A., Kaczmarczyk B., Janeczek H., Sek D. ve Ostrowski S., 2007. Similarities and Differences between Azomethines and Ketimines: Synthesis, Material Characterization and Structure of Novel Imines Compounds. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 66 (4-5): 1030-1041.
- Karakaplan M., 2008. Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının ve Metal Komplekslerinin Sentezi ve Karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 31-32.
- Kaya İ. ve Aydın A., 2008. Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gaps of monomer and oligo-4-[(thien-2-ylmethylene)amino]phenol. *e-Polymers*, 71: 1618-7229.
- Kaya İ. ve Baycan F., 2007. Synthesis, characterization, conductivity, band gap and thermal analysis of poly-2-[(4-mercaptophenyl) imino methyl] phenol and some of its polymer–metal complexes. *Synthetic Metals*, 157: 659-669.
- Kaya İ., Bilici A. ve Saçak M., 2009. New Conjugated Azomethine Oligomers Obtained From bis-(hydroxyphenyl)methylenediamine via Oxidative Polycondensation and Their Complexes with Metals. *Synthetic Metals*, 159: 1414-1421.
- Kaya İ., Bilici A. ve Saçak M., 2009. Study on Synthesis, Characterization, Termal Stability and Conductivity Properties of a New Conjugated Oligoazomethine and Some of Its Metal Complexes. *J. Inorg. Organomet Polym.*, 19: 443-453.
- Kaya İ. ve Gül M., 2004. Synthesis, characterization and thermal degradation of oligo-2-[(4-fluorophenyl)iminomethylene] phenol and some of its oligomer-metal complexes. *European Polymer Journal* 40: 2025–2032.

- Kaya İ. ve 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. ve Koça S., 2009. Synthesis, Characterization, Thermal Properties and Conductivity of Oligo-4-[(2-methoxyphenylimino)methyl]phenol. *Iranian Polymer Journal*, 18: 25-35.
- Kaya İ. ve 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. ve 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.
- Lehn J.M., 2006. Conjecture: Imines as unidirectional photodriven molecular motors motinal and constitutional dynamic devices. *Chem. Eur. J.*, 12: 5910-5915.
- Lu X.H., Xia Q.H., Zhan H.J., Yuan H.X., Ye C.P., Su K.X. ve Xu G., 2006. Synthesis, Characterization and Catalytic Property of Tetradentate Schiff-Base Complexes for The Epoxidation of Styrene. *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical* 250: 62-69.
- Mart H., 2002. Oksidatif polikondenzasyon metodu ile yeni tip oligomerin sentezi ve karakterizasyonu (Doktora Tezi). Nigde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nigde, 34-35.
- Mart H., Yörük Y.H., Saçak M. ve Muradoğlum V., 2004. The Synthesis, Characterization and Thermal Stability of Oligo-4-hydroxybenzaldehyde. *Polymer Degradation and Stability*, 83 (3): 395-398.
- Niu H.J., Huang Y.D., Bai X.D. ve Li X., 2004. Novel Poly-Schiff Bases Containing 4,4'-diamino-triphenylamine as Hole Transport Material for Organic Electronic Device. *Materials Letters*. 58 (24): 2979-2983.

- Ölmez H. ve Yılmaz V.T., 1998. *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*. Furkan Kitapevi, İstanbul, 285-370.
- Patai S., 1970. Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. *Wiley*, New York. 238-247.
- Pesek J.J. ve Frost J.H., 1974. Synthesis of imines from aromatic aldehydes and aliphatic amines in aqueous solution. *Synth. Commun.*, 4 (6): 367-372.
- Ragimov A.V., Mamedov B.A. ve Gasanova S.Y., 1997. New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols. *Polymer*, 43 (4): 343-346.
- Saçak M., 2008. *Polimer Kimyası* (4.Baskı). Gazi Kitabevi, Ankara, 2 s.
- Tunçel M., Özbülbül A. ve Serin S. 2008. Synthesis and Characterization of Thermally Stable Schiff-base Polymers and Their Copper(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes. *Reactive and Functional Polymers*, 68: 292–306.
- Tüzün C., 1996. *Organik Kimya* (9. Baskı). Palme yayınevi, Ankara, 545-547.
- Ünaleroglu C., Temelli B. ve Hökelek T., 2001. Conformational and Structural Analysis of N-N'-bis(4-methoxybenzylidene)ethylenediamine. *Journal of Molecular Structure*, 570 (1-3): 91-95.
- Wade L.G., 1999. *Organic Chemistry* (4th ed). Prentice Hall, 818-819.
- Wang X., Ogino K., Tanaka K. ve Usui H., 2003. Novel Polyimine as Electroluminescent Material Prepared by Vapor Deposition Polymerization. *Thin Solid Films*, 438–439: 75–79.

ÇİZELGELER

Çizelge 1	Sentezlenen bileşiklerin çözünme testi.....	23
Çizelge 2	İBAP'ın NaOCl ile Oksidatif polikondenzasyon şartları.....	24
Çizelge 3	İBAP'ın Hava ile Oksidatif polikondenzasyon şartları.....	25
Çizelge 4	TBAP'ın NaOCl ile Oksidatif polikondenzasyon şartları.....	26
Çizelge 5	TBAP'ın Hava ile Oksidatif polikondenzasyon şartları.....	26
Çizelge 6	İBAP'ın ¹ H-NMR analiz sonuçları	29
Çizelge 7	PİBAP'ın ¹ H-NMR analiz sonuçları	30
Çizelge 8	TBAP'ın ¹ H-NMR analiz sonuçları	31
Çizelge 9	PTBAP'ın ¹ H-NMR analiz sonuçları	32
Çizelge 10	İBAP'ın ¹³ C-NMR analiz sonuçları	33
Çizelge 11	PİBAP'ın ¹³ C-NMR analiz sonuçları	34
Çizelge 12	TBAP'ın ¹³ C-NMR analiz sonuçları	35
Çizelge 13	PTBAP'ın ¹³ C-NMR analiz sonuçları	36
Çizelge 14	İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP'ın TG analiz sonuçları.....	38
Çizelge 15	İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP'ın DTA analiz sonuçları	39
Çizelge 16	İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP'ın DTG analiz sonuçları	39
Çizelge 17	İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP'ın DSC analiz sonuçları	40
Çizelge 18	PİBAP ve PTBAP'ın floresans spektrumu analiz sonuçları.....	41
Çizelge 19	İBAP, PİBAP, TBAP ve PTBAP'ın λ_{max} , λ_{onset} ve optik bant boğluğu (E_g) değerleri.....	43
Çizelge 20	PİBAP ve PTBAP'ın elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.....	43
Çizelge 21	İBAP, PİBAP, TBAP ve PTBAP'ın elektrokimyasal analiz sonuçları.....	46
Çizelge 22	PİBAP ve PTBAP'ın SEC analizi sonuçları	47

ŞEKİLLER

Şekil 1	Schiff bazlarının oluşum mekanizması.....	3
Şekil 2	1,2-diaaminosiloheksan'ın salisilaldehit, 2-piridinkarboksaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit ile sentezi.....	4
Şekil 3	N,N'-bis(pirrol-2-ilmetlen)-2-aminobenzilamin'in sentezi.....	4
Şekil 4	<i>p</i> -bromoanilin ve <i>p</i> -bromobenzaldehit ile dialdehitlerin ya da diaminlerin sentezi.....	5
Şekil 5	Benzidin ve tereftaldehitin polikondenzasyon reaksiyonu ile poliminin sentezi.....	5
Şekil 6	2-amino-3-hidroksipiridin ve 2- [benzildinimino]piridin-3-ol'ün oksidatif polikondenzasyonu.....	6
Şekil 7	4,4'-bifenil karbaldehit (BCA) ve 1,5-naftalen diamin (NDA) kullanılarak poliimin sentezi.....	7
Şekil 8	2,3-bis[(2-hidroksifenil)metilen]diaminopridin'in sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu	8
Şekil 9	4-[(tiyen-2-il-metilen)amino] fenol'ün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu	9
Şekil 10	4-amino fenol'ün oksidatif polikondenzasyonu.....	9
Şekil 11	2-[(4-florofenil)imino metilen] fenol'ün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.....	10
Şekil 12	4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenolün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.....	10
Şekil 13	2- <i>p</i> -tolilazometin fenol ve oligo-2- <i>p</i> -tolilazometin fenol'ün sentezi.....	11
Şekil 14	Salisilaldehit, 4-hidroksibenzaldehit, vanilin ve 3-etoksi-4- hidroksi benzaldehit ile <i>o</i> -dianisidinden elde edilen polifenollerin sentezi ve yapıları.....	12
Şekil 15	Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması.....	13
Şekil 16	1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.....	15
Şekil 17	2,3-bis[2-hidroksi-naftil)metilen]diaminopridin sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.....	15
Şekil 18	Poli-N,N'- <i>p</i> -fenilenbis(salisilidenimin)(P ₁) ve poli-N,N'- <i>p</i> -etilen (salisilidenimin)(P ₂)'in sentezi ve olası yapıları.....	16

Şekil 19	Piridin temelli Schiff bazlarının sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.....	17
Şekil 20	4-[(4-hydroxyphenyl)imino]methyl}benzene-1,2,3-triol'ün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.....	18
Şekil 21	2-[(4-merkaptofenil)iminometil]fenol'ün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.....	19
Şekil 22	4-(4-izopropilbenzilidenamino)fenol (İBAP)'ün sentezi.....	21
Şekil 23	4-(4-tert-butilbenzilidenamino)fenol (TBAP)'ün sentezi.....	21
Şekil 24	Poli-4-(4-izopropilbenzilidenamino)fenol (PİBAP)'ün sulu bazik ortamda NaOCl ve hava ile sentezi.....	22
Şekil 25	Poli-4-(4-tert-butilbenzilidenamino)fenol (PTBAP)'ün sulu bazik ortamda NaOCl ve hava ile sentezi.....	22
Şekil 26	İBAP ve PİBAP'ın FT-IR spektrumu.....	27
Şekil 27	TBAP ve PTBAP'ın FT-IR spektrumu.....	28
Şekil 28	İBAP'ın ¹ H-NMR Spektrumu.....	29
Şekil 29	PİBAP'ın ¹ H-NMR Spektrumu.....	30
Şekil 30	TBAP'ın ¹ H-NMR Spektrumu.....	31
Şekil 31	PTBAP'ın ¹ H-NMR Spektrumu.....	32
Şekil 32	İBAP'ın ¹³ C-NMR Spektrumu.....	33
Şekil 33	PİBAP'ın ¹³ C-NMR Spektrumu.....	34
Şekil 34	TBAP'ın ¹³ C-NMR Spektrumu.....	35
Şekil 35	PTBAP'ın ¹³ C-NMR Spektrumu.....	36
Şekil 36	İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP'ın TG eğrileri.....	37
Şekil 37	İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP'ın DTA eğrileri.....	38
Şekil 38	İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP'ın DTG eğrileri.....	39
Şekil 39	İBAP, TBAP, PİBAP ve PTBAP'ın DSC eğrileri.....	40
Şekil 40	PİBAP ve PTBAP'ın floresans spektrumları.....	41
Şekil 41	İBAP ve PİBAP'ın absorpsiyon spektrumları.....	42
Şekil 42	TBAP ve PTBAP'ın absorpsiyon spektrumları.....	42
Şekil 43	PİBAP ve PTBAP'ın elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.....	44
Şekil 44	PİBAP'ın iyot ile doplama işlemi.....	44
Şekil 45	PTBAP'ın iyot ile doplama işlemi.....	45
Şekil 46	İBAP, PİBAP, TBAP ve PTBAP'ın döngüsel voltammogramları.....	45

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Mehmet GÖKPINAR

Doğum Yeri: İstanbul

Doğum Tarihi: 05.09.1988

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Bildiği Yabancı Dil: İngilizce

İLETİŞİM

gokpinarmehmet@windowslive.com