

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

BAZI AROMATİK AMİN BİLEŞİKLERİ İLE
2,4-DİHİDROKSİ-BENZALDEHİTİN
İMİN POLİMERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Şener KESKİN

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 05/07/2011

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

ŞENER KESKİN tarafından **PROF. DR. İSMET KAYA** yönetiminde hazırlanan “**BAZI AROMATİK AMİN BİLEŞİKLERİ İLE 2,4-DİHİDROKSİ-BENZALDEHİTİN İMİN POLİMERİNİN 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. Osman DAYAN

Yrd. Doç. Dr. Gürsoy MERİÇ

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 05/07/2011

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans tezi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu Başkanlığı tarafından 2010/183 no'lu proje olarak desteklenmiştir.

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.

Şener KESKİN

TEŐEKKÜR

Tez çalıőmamın seçiminde, yaptığım deneylerde bilgi ve deneyimlerini benden esirgemeyen muhterem hocam, danıőmanım Prof. Dr. İsmet KAYA'ya sayđı ve Őükranlarımı sunarım.

Çalıőmalarım sürecinde bana vermiő oldukları her türlü destek ve yardımlarından dolayı Arő. Gör. Mehmet YILDIRIM'a ve Uzm. Dilek ŐENOL BAHÇECİ'ye teőekkürlerimi sunarım.

Deneylerim esnasında bana yardımcı olan Doktora öğrencisi Aysel AYDIN'a, Yüksek Lisans öğrencileri Tahsin YILMAZ ve Mehmet GÖKPINAR'a teőekkür ederim.

Bütün eğitim-öğretim hayatımda bana vermiő oldukları maddi ve manevi desteklerinden dolayı aileme sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>SİMGE</u>	<u>ACIKLAMA</u>
DHB	2,4-dihidroksibenzaldehit
BDA	Benzen-1,4-diamin
NDA	Naftalen-1,5-diamin
DCBDA	2,6-diklorobenzen-1,4-diamin
PNMDP	4-4' {1,4-fenilenbis[nitrilometilidin]} dibenzen-1,3-diol
NNMDP	4-4' -{naftalen-1,5-dibis[nitrilometilidin]} dibenzen-1,3-diol
DCPNMDP	4,4' -{(2,6-dikloro-1,4-fenilen)bis [nitrilometiliden]} dibenzen-1,3-diol
PPNMDP	Poli-4-4' {1,4-fenilenbis[nitrilometilidin]} dibenzen-1,3-diol
PNNMDP	Poli-4-4' -{naftalen-1,5-dibis[nitrilometilidin]} dibenzen-1,3-diol
PDCPNMDP	Poli-4,4' -{(2,6-dikloro-1,4-fenilen)bis[nitrilometiliden]} dibenzen-1,3-diol
TMS	Tetrametilsilan
ATR	Azalan Tam Yansıma
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 Termogravimetri

SEC	Büyükölükçe Ayırma Kromatografisi
CV	Döngüsel Voltametri
ppm	Milyonda Bir Kısım
S	Simens
E_g	Optik Bant Bosluğu
E'_g	Elektrokimyasal Bant Bosluğu
HOMO	En Yüksek Dolu Molekül Orbitali
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Orbitali
PDI	Polidisperslik İndeksi
M_w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
M_n	Sayica Ortalama Molekül Ağırlığı
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat Derece
g	Gram
mL	Mililitre
cm	Santimetre
%	Yüzde

ÖZET

BAZI AROMATİK AMİN BİLEŞİKLERİ İLE 2,4-DİHİDROKSİ-BENZALDEHİTİN İMİN POLİMERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

ŞENER KESKİN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

05/07/2011, 74

2,4-Dihidroksi-Benzaldehitin çeşitli aromatik diaminler (1,4-diamino-benzen, naftalin-1,5-diamin ve 2,6-dikloro-benzen-1,4-diamin) ile kondenzasyon reaksiyonlarından Schiff bazları sentezlendi. Bu schiff bazlarından, oksidatif polikondenzasyon yoluyla Schiff bazı polimerleri sentezlendi. Oksidant olarak; sodyum hipoklorit (NaOCl) ve hava kullanıldı. Polimerleşme tepkimesinin 40-90 °C arasındaki optimum reaksiyon şartları belirlendi. Sentezlenen bütün Schiff bazları ve polimerlerinin çözünürlük testleri; aseton, THF, kloroform, asetonitril, etanol, etil asetat, DMF ve DMSO'da gerçekleştirildi. Oluşturulan Schiff bazları ve polimerlerinin yapıları, FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve CV spektrumlarıyla aydınlatıldı. Ayrıca Schiff bazları ve polimerlerinin termal özellikleri, TGA, DTG, DTA ve DSC teknikleri ile belirlendi. Elde edilen bileşiklerin fotoluminesans (PL) özellikleri DMF'deki çözeltilerinden belirlendi. Floresans ölçümleri değişik konsantrasyonlardaki çözeltilerde maksimum PL şiddetini elde etmek için optimum konsantrasyonlarda uygulandı. Elde edilen polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı, kütlece ortalama molekül ağırlığı ve polidisperslik indeksi, büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ölçümlerinden belirlendi.

Anahtar sözcükler: Schiff bazları, Poliiminler, Oksidatif Polikondenzasyon, Optimum Reaksiyon Şartları

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IMINE POLYMERS OF 2,4-DIHYDROXY-BENZALDEHYDE WITH SOME OF THE AMINE COMPOUNDS

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Sciences and Engineering

Department of Chemistry, Thesis of Master Science

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

05/07/2011, 74

A series of Schiff bases were synthesized by condensation reaction of 1,4-diaminobenzene, naphthalene-1,5-diamine and 2,6-dichlorobenzene-1,4-diamine compounds with 2,4-dihydroxy-benzaldehyde. Schiff based polymers were synthesized from Schiff bases by oxidative polycondensation. Sodium hypochlorite (NaOCl) and air used as oxidant, Polymerization reactions were determined between 40-90 °C. All of the synthesized Schiff bases and polymers were performed solubility tests in acetone, THF, chloroform, acetonitrile, ethanol, ethylacetate, DMF and DMSO. All compounds were characterized by FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR and ¹³C-NMR spectra. In addition, thermal properties of Schiff bases and polymers were determined by TGA, DTG, DTA and DSC techniques. Photoluminescence (PL) properties of the synthesized compounds were determined in solution forms in DMF. Fluorescence measurements were carried out in various concentrated solutions to determine the optimum concentrations to obtain the maximal PL intensities. The number-average molecular weight (M_n), weight average molecular weight (M_w) and polydispersity index (PDI) values of the synthesized compounds were determined by the size exclusion chromatography (SEC).

Keywords: Schiff bases, poly(imine), oxidative polycondensation, Optimum reaction condition

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

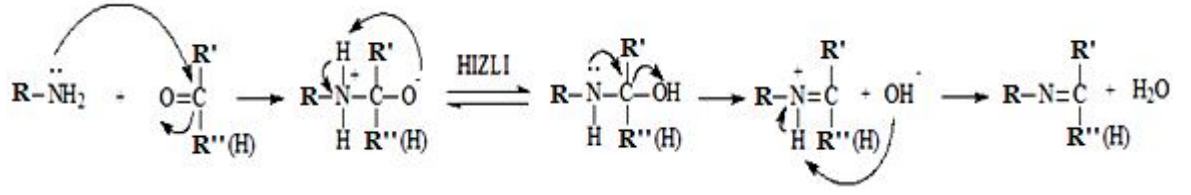
Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği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

Konjuge yapılı polimerler, elektronik, optoelektronik, elektrokimyasal ve lineer olmayan optik özelliklerinden dolayı son yirmi yıl içerisinde yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Bu konjuge yapılı polimerler içerisinde C=N bağının olmasıyla poliazometinler bir başka adıyla poli(Schiff bazları) oluşur (Iwan ve Sek, 2008). Poliazometinleri ilk olarak Adams ve çalışma arkadaşları sentezlemiştir. Yaptıkları çalışmada, tereftalaldehit, benzidin ve dianisididen poliimin sentezlemiştir (Wang ve ark., 1996). Bu tip polimerler termal kararlılıkları, mükemmel mekanik özellikleri ve optoelektronik özelliklerinden dolayı ilgi çekmiştir (Liou ve ark. 2007). Ayrıca metal iyonlarını bağlayabilme özellikleri de vardır. Ancak, organik çözücülerde az çözünmesinden dolayı değişik alanlarda uygulanması sınırlıdır. Bu yüzden polimer iskeletinde çözünürlüğü arttıracak yapılar (alkoksi, alkil grupları vs.) içeren, çözünebilen poli azometinler sentezlemiş ve bunların elektriksel iletkenliği, mekaniksel özellikleri gibi bazı özellikler incelenmiştir. (Niu ve ark., 2004)

Yapılan bu çalışmada; 2,4-dihidroksi benzaldehit ile benzen-1,4-diamin, naftalen-1,5-diamin ve 2,6-diklorobenzen-1,4-diaminin kondenzasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazları sentezlendi ve bu bileşiklerden oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu poliiminlerin sentezi gerçekleştirildi.

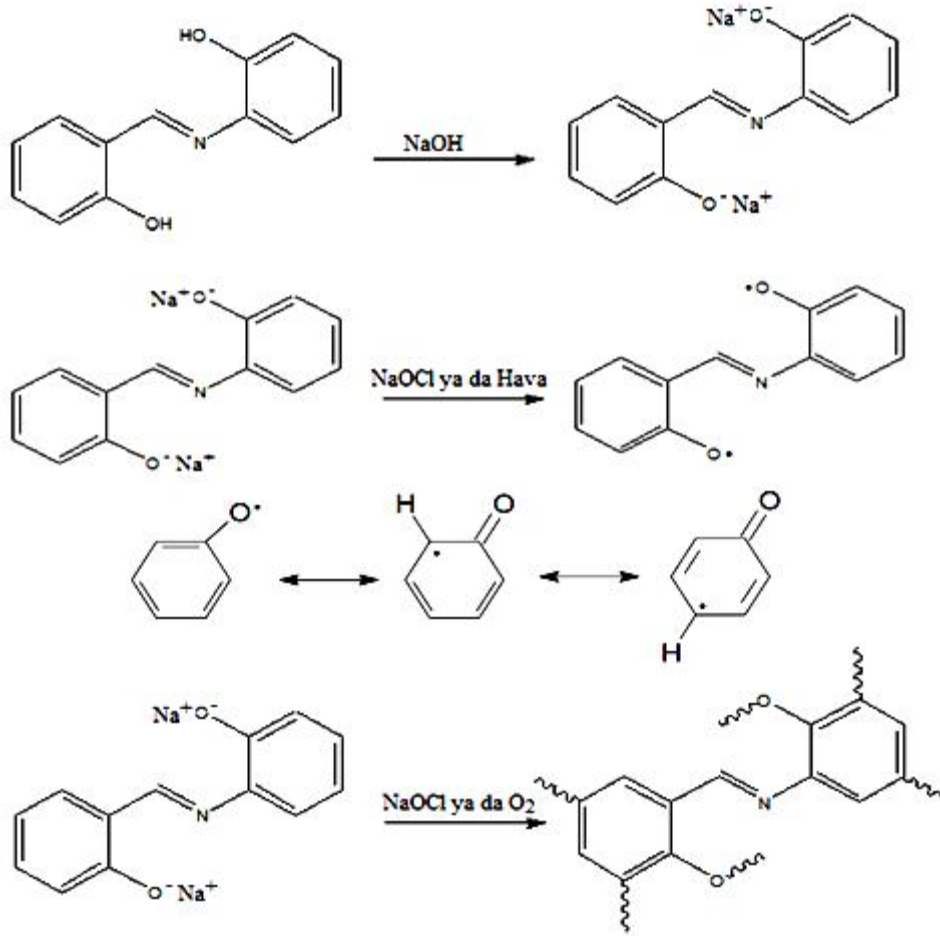
Sentezlenen monomer ve polimerlerin spektroskopik, termal ve yapı analizleri yapıldı.

Genel olarak Schiff bazı reaksiyon mekanizması şekil 1’de verildi.



Şekil 1. Schiff bazı reaksiyon mekanizması.

Genel olarak poliimin oluşum mekanizması şekil 2’de verildi.



Şekil 2. Poliiminlerin oluşum mekanizması.

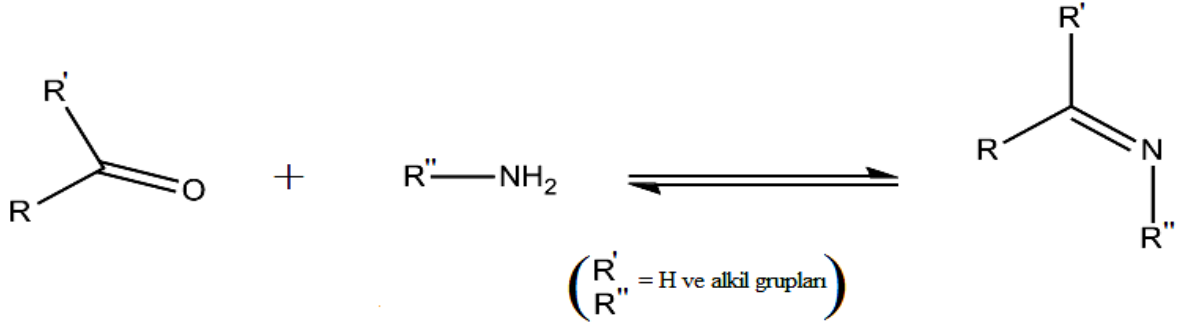
Meydana gelen fenolat anyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitleyicinin etkisiyle fenoksi radikallerine dönüşürler. Radikal oluşumundan sonra molekülün üç farklı mezomeri oluşur. Bu üç farklı radikallerin C-C veya C-O birleşmesi sonucu poliminler oluşur.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazları

Hugo Schiff tarafından adlandırılan Schiff bazları, bir aldehit veya ketonun primer amin reaksiyonu sonucu oluşur (şekil 3).



Şekil 3. Schiff bazı oluşumu.

İminlerin ilk hazırlanması, Schiff tarafından 19. Yüzyılda (1864) oldu. Daha sonra imin sentezi için değişik metotlar ileri sürülmüştür. Schiff tarafından ileri sürülen klasik sentez, azeotropik destilasyon altında bir amin ile karbonil bileşiğinin kondenzasyonunu içerir. Örneğin moleküler elekler, oluşan suyu uzaklaştırmak için kullanılır. 1990'larda su eliminasyonu için bir metot geliştirilmiştir. Burada tetrametil ortosilikat ya da trimetil ortoformat gibi susuz çözücüler kullanılmıştır. 2004'te Chakraborti, bu metotların etkinliği güçlü nükleofilik bir amin ve yüksek elektrofilik bir karbonilin kullanılmasına bağlı olduğunu açıkladı (Cleiton M. da Silva ve ark., 2011).

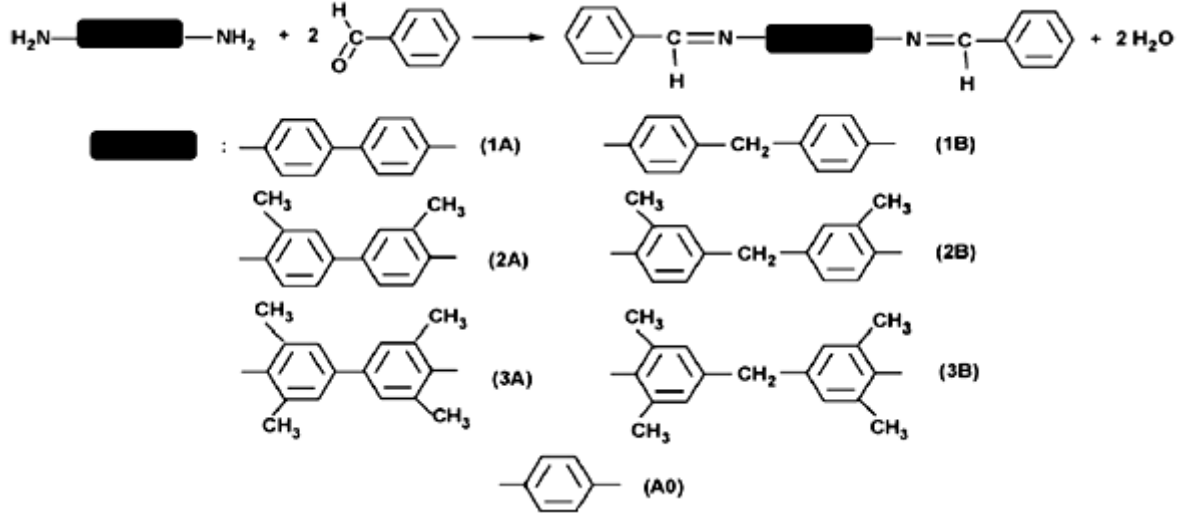
Schiff bazları boya maddesi, katalizör ve polimer stabilizörleri olarak kullanılır. Ayrıca Schiff bazları, biyolojik aktiviteler, antifungal, antibakteriyal, antimateriyal, antiproliferatif gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Cleiton M. da Silva ve ark. 2011).

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 uygulanmaları önemli karakteristik özellikleridir (kamacı, 2009).

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

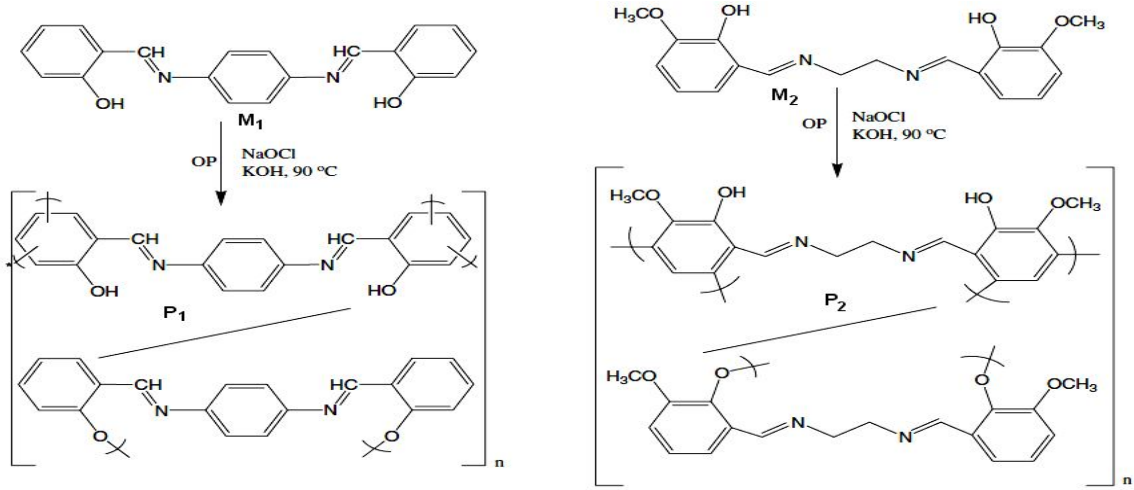
2.2. Schiff Bazlarıyla Yapılan çalışmalar

Jarzabek ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada farklı merkezi gruplara ve değişik yan grupları ile yer değiştiren konjuge aromatik iminlerin (Schiff bazı modelli bileşikler) iki serisi sentezlenmiştir (Şekil 4) ve elemental analiz, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR, UV-Vis spektroskopisi ölçümleri ile karakterize edilmiştir (Jarzabek ve ark., 2009).



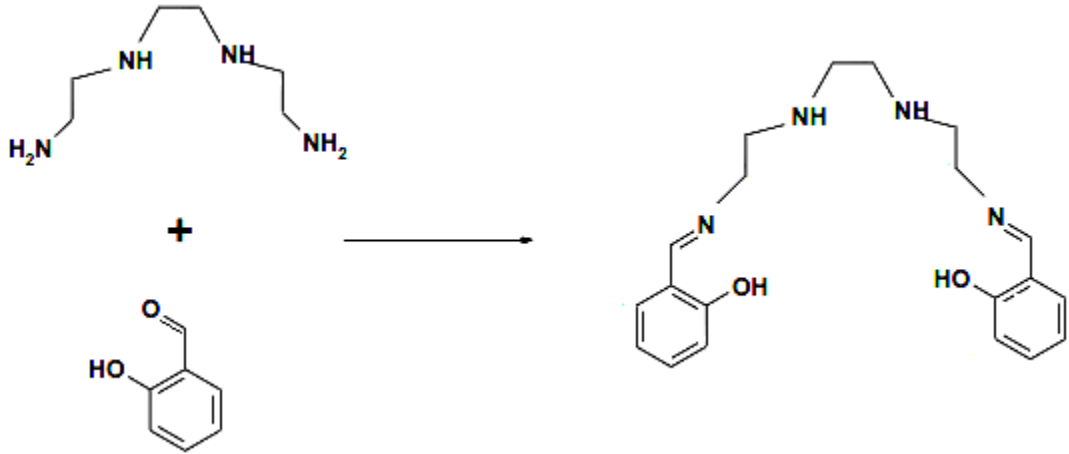
Şekil 4. Benzaldehit ile bazı amin bileşiklerinin reaksiyonu.

Tunçel ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Schiff bazı monomerleri *p*-fenilendiamin ve aromatik aldehitler arasında kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 5). Çift azometin grubuna sahip Schiff bazı polimerleri 90°C 'de oksidant olarak NaOCl ile bazik sulu ortamda monomerlerin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Schiff bazlı polimerlerin metal kompleksleri polimerler ve metal tuzlarının reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Monomerler ve Schiff bazlı polimerler elemental analiz, SEC, termogravimetrik analizler, UV-Vis, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve FT-IR spektroskopik ölçümler ile karakterize edilmiştir (Tunçel ve ark., 2008).



Şekil 5. N,N'-p-fenilenbis(salisilidenimin) (M₁) ve N,N'-p-etilen(salisilidenimin) (M₂)'in yapıları ile poli-N,N'-p-fenilenbis(salisilidenimin) (P₁) ve poli-N,N'-p-etilen(salisilidenimin) (P₂)'in sentezi ve olası yapıları.

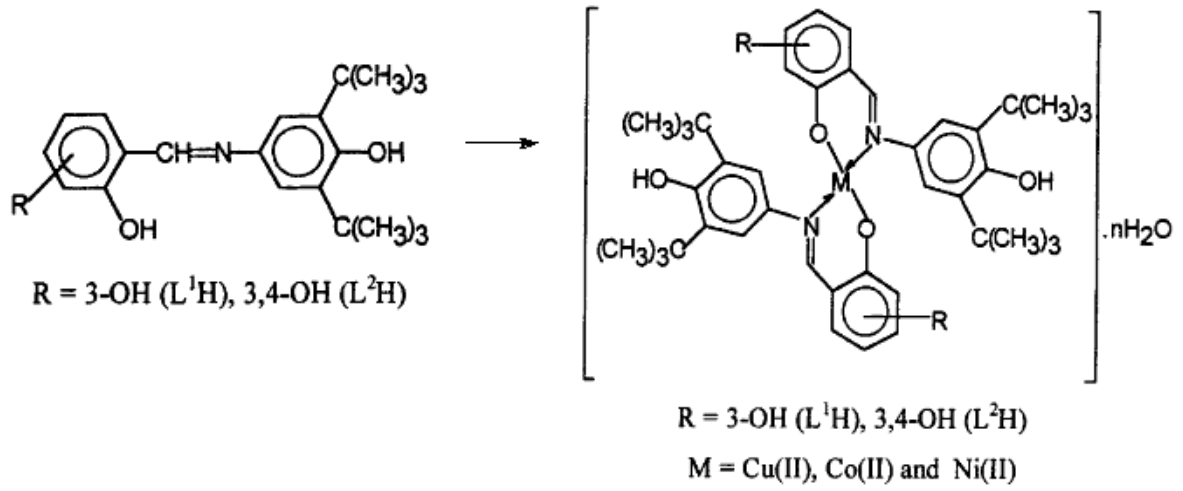
Henry ve arkadaşları, N,N'-bis[(2-salisilidenamino)etil]etan-1,2-diamin ile yeni bir Er kompleksi, solvotermal sentezle gerçekleştirmişlerdir (Şekil 6) Bunun kristal yapısını [Er(H₂L)(NO₃)] olarak göstermişlerdir. Burada Er atomu N₄O₂ ve NO₃⁻ ile çevrilidir. Bu birimler sonsuz zincirleri kurmak için H₂O ile hidrojen bağları ile birbirine bağlı olduğunu belirtmişlerdir (Henry ve ark., 2008).



Şekil 6. Salisilaldehit ile trietilentetraminin Schiff bazı reaksiyonu.

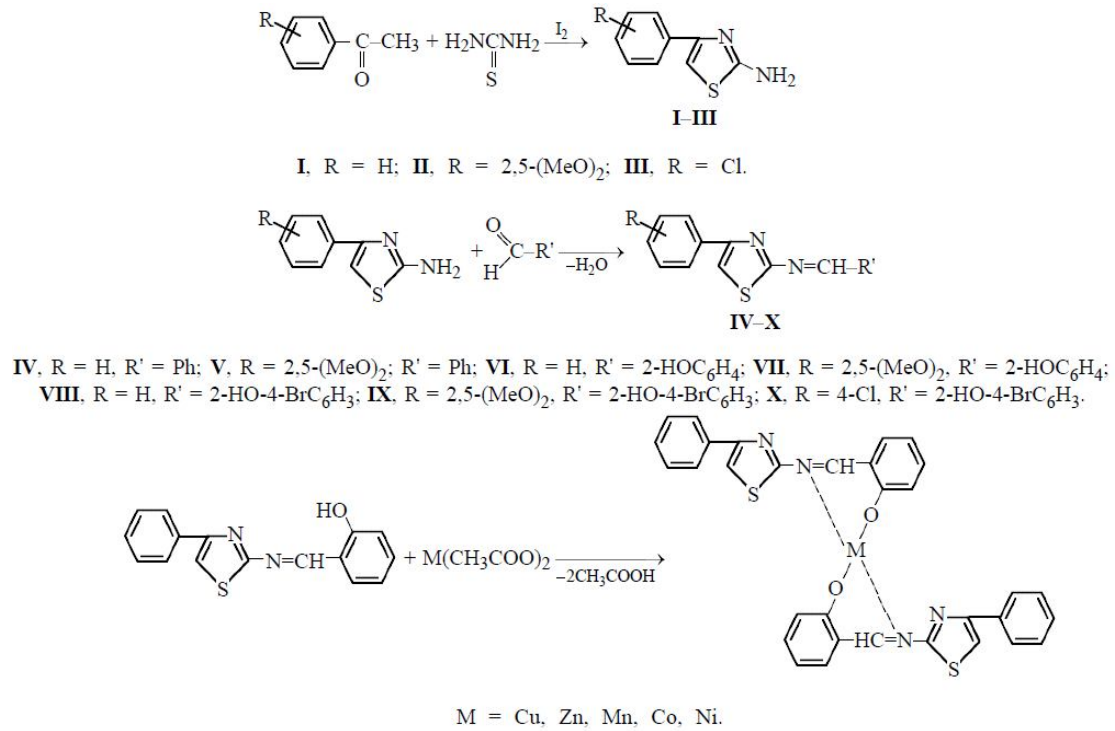
Tümer ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, N-(3-hidroksisalisiden)-3,5-di(ter-bütül)-4-hidroksianilin (L¹H) ve N-(3,4-salisiden)-3,5-di(ter-bütül)-4-hidroksianilin (L²H) Cu(I), Co(II) ve Ni (II) komplekslerini hazırlamış (Şekil 7) ve elemental analiz, manyetik

moment, IR, elektron absorpsiyon spektral veri ve molar iletkenlikle karakterize etmişlerdir (Tümer ve ark., 1997).



Şekil 7. N-(3-hidroksisalisiden)-3,5-di(ter-bütül)-4-hidroksianilin ve N-(3,4-salisiden)-3,5-di(ter-bütül)-4-hidroksianilin Cu(I), Co(II) ve Ni (II) komplekslerinin oluşumu.

Sadigova ve arkadaşları, aromatik aldehitlerle 2-amino-4-ariltiazolün reaksiyonu ile Schiff bazı sentezlemiş (Şekil 8) ve nikel, çinko, kobalt, manganez ve kobalt tuzları ile kompleksler hazırlamışlardır (Sadigova ve ark., 2003).



Şekil 8. Bazı aromatik aldehitler ile 2-amino-4-ariltiazolün reaksiyonu vasıtasıyla Schiff bazı sentezi.

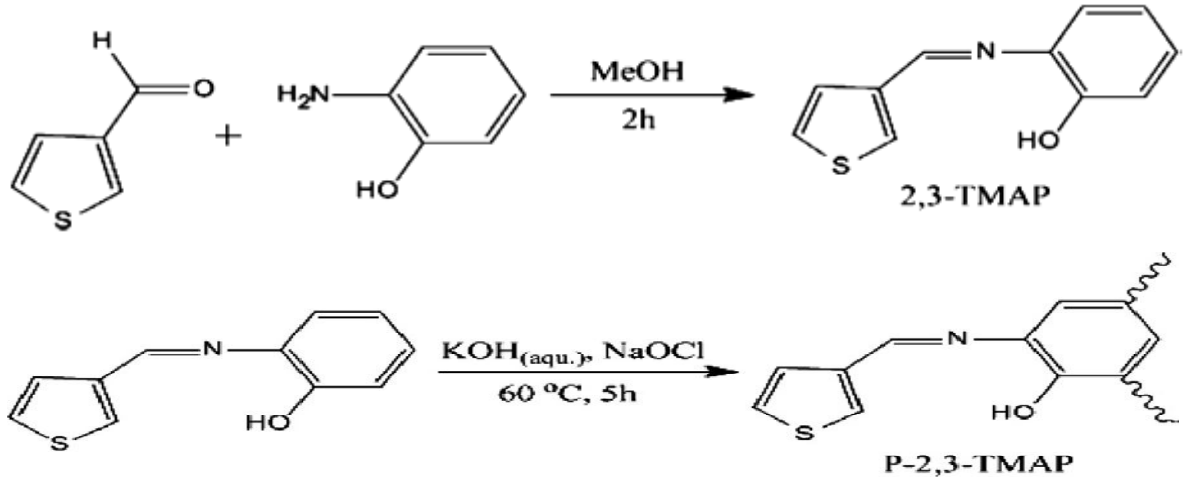
2.3. Poliiminler

Bu polimerler sadece yüksek performanslı fiber, film haline getirilebilirlik, termal kararlılık ve yüksek dayanıklılıklarından değil aynı zamanda elektronik materyallerle birlikte ümit verici yarı iletkenliklerinden dolayı da cezbedici olmuştur. Bu polimerler genellikle dialdehitler ile diaminlerin katı veya çözelti polikondenzasyon reaksiyonlarıyla sentezlenirler. Poliminler yüksek aromatiklik ve ana zincirde konjuge yapıda heterosiklik sisteme sahiptirler (Kamal ve ark., 2000).

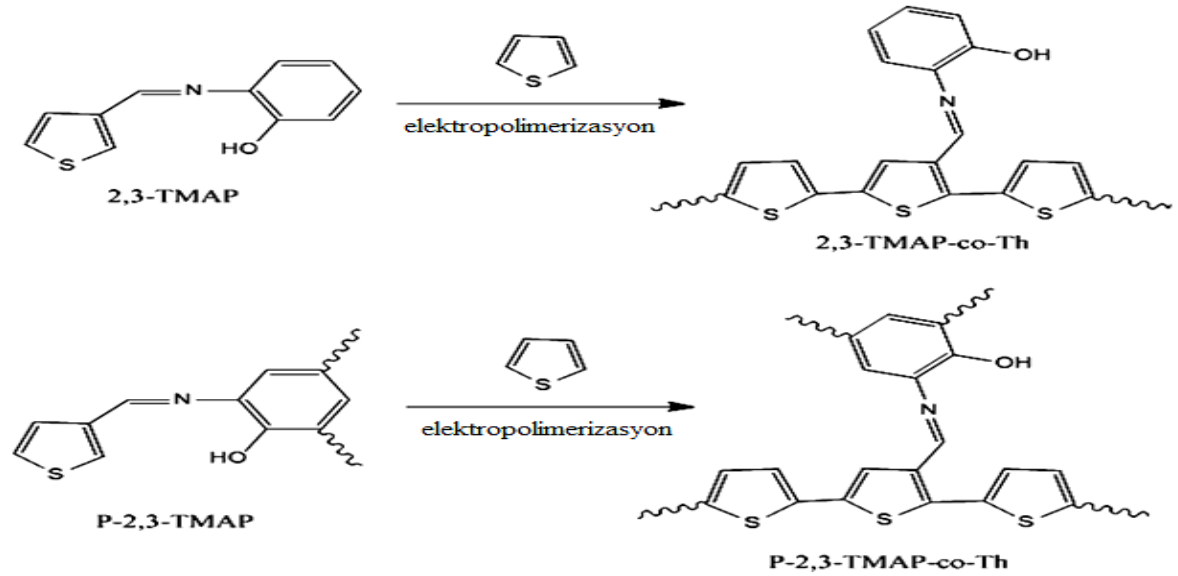
Poli(azometinler), PAMs bir başka adıyla poli(schiffbazı)'nın aromatik yapısı, mükemmel mekaniksel dayanımı, yüksek termal kararlılığı ve optoelektronik özelliklerinden dolayı yüksek performanslı polimerler olarak kabul edilir. Son yıllarda PAMs, ışık yayan materyaller, pH sensörleri ve metal bağlayıcı polimer gibi organik elektronik uygulamalar için araştırılmıştır (Yen ve Liou, 2010).

2.4. Poliiminler ile ilgili yapılan çalışmalar

Kaya ve arkadaşlarının yaptığı bir çalışmada iki yeni kopolimer, 2-(3-tiyenilenmetilen)aminofenol (2,3-TMAP) ve poli-2-(3-tiyenilenmetilen)aminofenol (P-2,3-TMAP)'ün tiyofen ile elektrokimyasal polimerizasyonu ile sentezlenip ve elde edilen tiyofen kopolimerleri elektrokromik malzemeler olarak incelenmiştir (Şekil 9 ve Şekil 10). Bileşiğin elektro kopolimerizasyon reaksiyonu, asetonitril (AN)/bor triflorür etil eterat (BF₃EtE) çözücü karışımı içinde yapılmıştır. Destek elektrolit olarak LiClO₄ kullanmıştır. Daha sonra elektrokopolimerizasyon reaksiyonu, indinyum kalay oksit (ITO) cam plakalar üzerinde biriktirilerek elde edilmiş elektrokromik filmler, 2,3-TMAP-co-Th ve P-2,3-TMAP-co-Th, spektrokimyasal olarak incelenmiştir. Fenol/oligofenol süstitüeli Schiff bazından türetilmiş yeni elektrokromik materyaller düşük potansiyelde kırmızı, yüksek potansiyelde ise mavi renklidir. Absorbans azalması, tekrarlanan potansiyel taraması süresince 2,3-TMAP-co-Th için gözlemlenirken, spektrokimyasal izleme P-2,3-TMAP-co-Th için absorpsiyon iyileşmesi göstermiştir. Maviden kırmızıya çalışılan cihaz için uygun potansiyel aralığı, 0 ve +1,4V arasında bulunmuştur. P-2,3-TMAP-co-Th, uygulanan potansiyelde %12-13 geçirgenlik değişimi gözlemlenmiştir. Tepki süreleri 476 ve 800 nm için 3,1 ve 4,1 s'dir. Sonuç olarak P-2,3-TMAP-co-Th elektrokromik cihazlar için iyi bir aday olabileceği söylenmiştir. (Kaya ve ark., 2011).

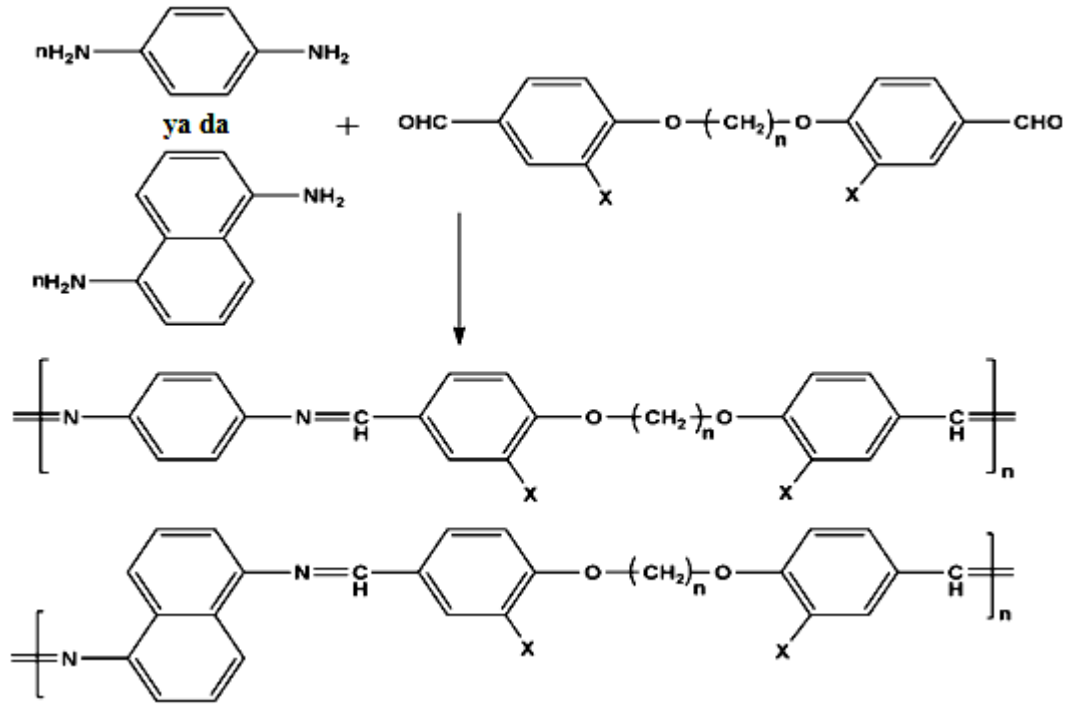


Şekil 9. 2-(3-tiyenilmetilen)aminofenol ve poli-2-(3-tiyenilmetilen)aminofenol'ün sentezi.



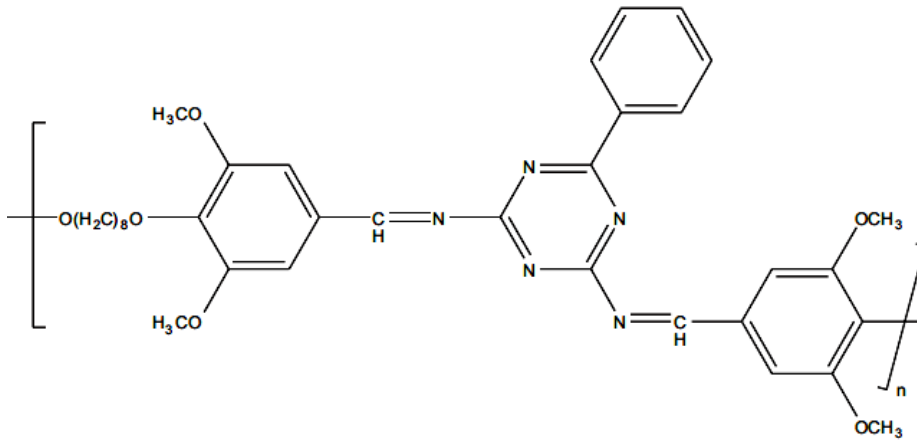
Şekil 10. 2-(3-tiyenilmetilen)aminofenol ve poli-2-(3-tiyenilmetilen)aminofenol'ün tiyofen varlığında elektropolimerizasyonu.

Bazı aldehit ve aminlerin polikondenzasyon reaksiyonuyla 1,5-naftil veya 1,4-fenil birimleriyle azometin birimleri içeren polimerler sentezlenmiştir (Şekil 11). Hem monomerler hemde polimerler IR ve $^1\text{H-NMR}$ teknikleriyle karakterize edilmiştir. Termal davranışlarını incelemek için sentezlenen bütün polimerlerin termogravimetrik analizleri yapılmıştır (Catanescu ve ark., 2001).



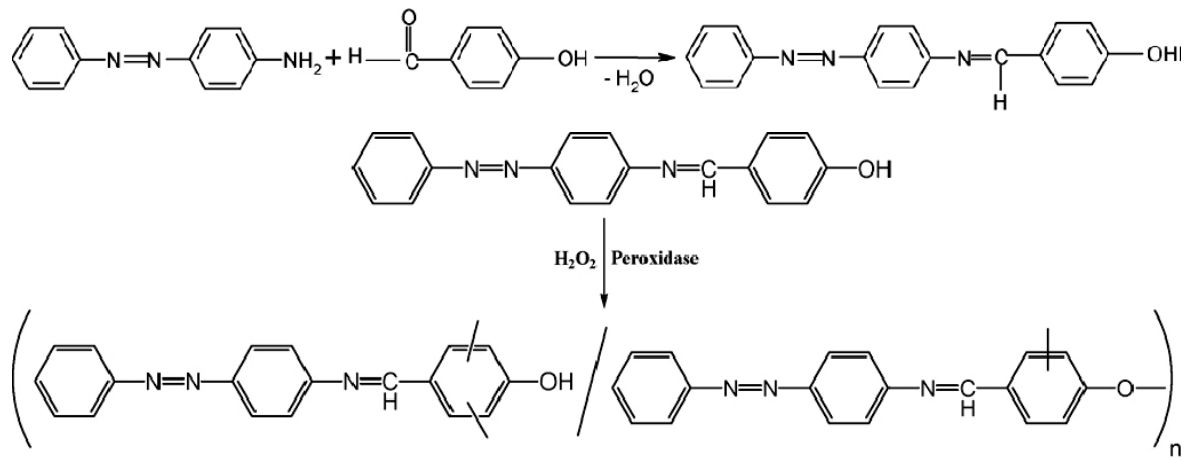
Şekil 11. 1,4-diaminobenzen ya da 1,5-naftalendiamin ile bir dialdehitin Schiff bazı polimeri sentezi.

Machado ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada konjuge ve konjuge olmayan çözünür oligoazometinler; 1,8-bis(4-formil-2,6-dimetoksifenoksi)oktan ve 2,4-diamin-6-fenil-1,3,5-triazinin reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 12). Sentezlenen moleküller: FT-IR, NMR, termal analizler ve floresans teknikleri ile karakterize etmişlerdir (Machado ve ark., 2009).



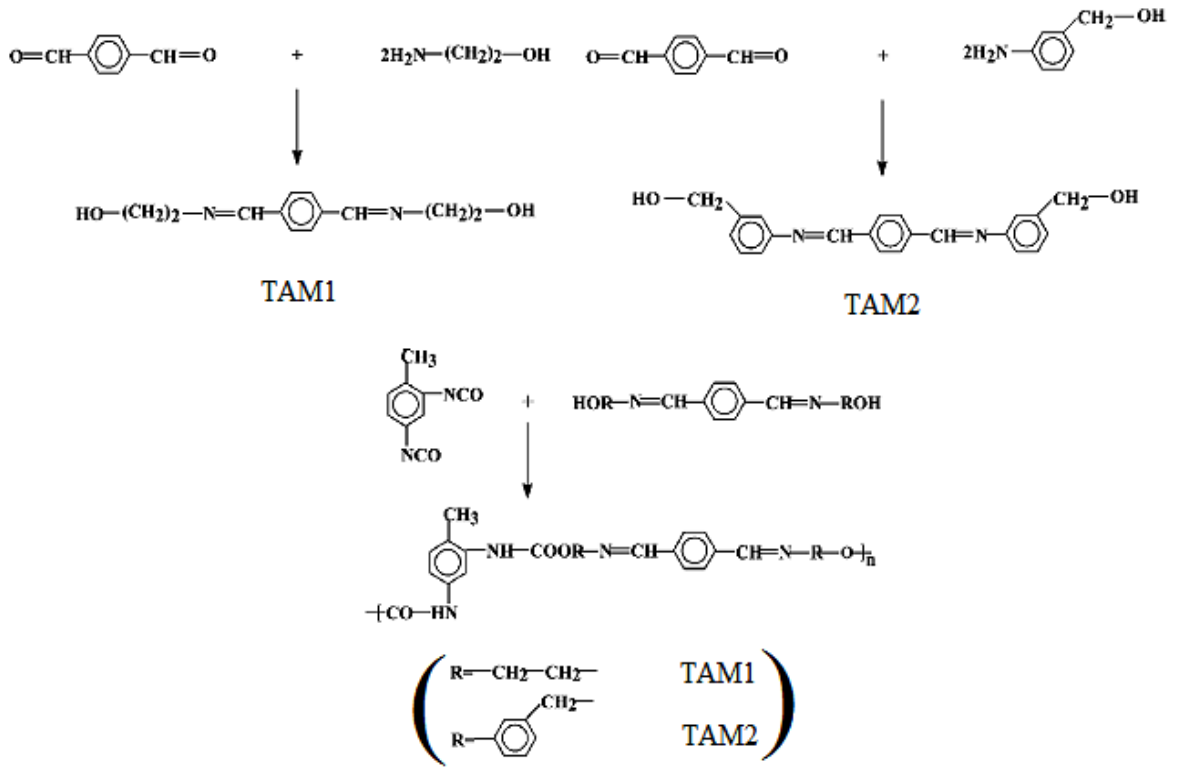
Şekil 12. 1,8-bis(4-formil-2,6-dimetoksifenoksi)oktan ve 2,4-diamin-6-fenil-1,3,5-triazinin reaksiyonu ile oligo azometin sentezi.

Turaç ve arkadaşları, 4-[(4-fenilazo-fenilimino)-metil]-fenol (4-PPMP) monomeri, kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlemişlerdir (Şekil 13). Monomerin karakterizasyonunu UV-vis, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 'si ile gerçekleştirmişlerdir. Oksitleyici ve katalizör olarak hidrojen peroksit varlığında horseradish peroksidaz (HRP) kullanılarak, bu Schiff bazının enzimatik oksidatif polimerizasyonu, fosfat tamponu kullanarak ve farklı çözücülerde (aseton, metanol, etanol, N,N-DMF ve 1,4-dioksan) oda sıcaklığında gerçekleştirmişlerdir. Erime sıcaklığı $290\text{ }^\circ\text{C}$ ve siyah renkli polimerde pH 6'da çözücü olarak sulu 1,4-dioksan kullanılarak iyi bir verim elde etmişlerdir. Oluşan polimerin karakterizasyonu UV-vis, FT-IR, $^1\text{HNMR}$, elemental analiz ve SEC ile yapmıştır (Turaç ve ark., 2010).



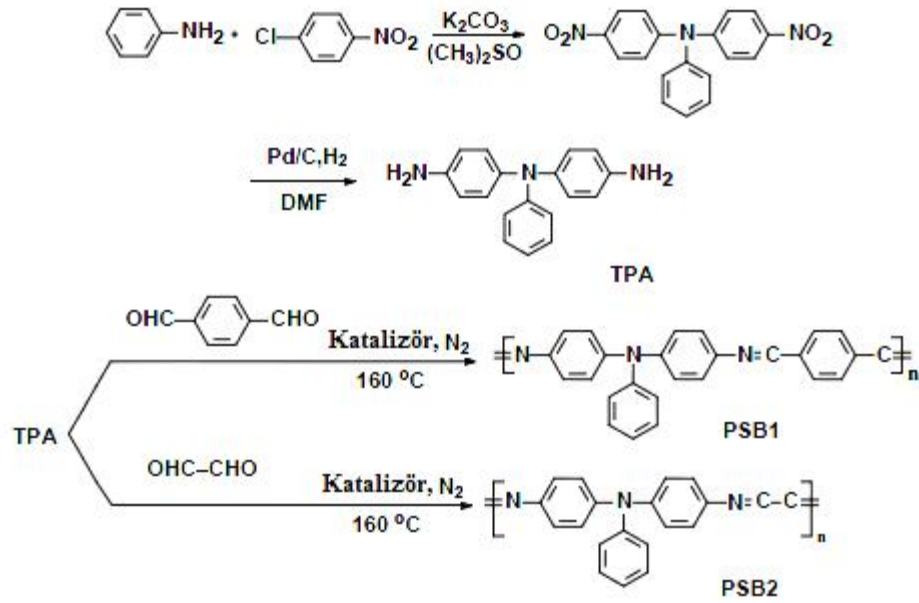
Şekil 13. 4-[(4-fenilazo-fenilimino)-metil]-fenol'ün sentezi ve oksidatif polimerizasyon reaksiyonu.

Buruiana ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, iki yeni bisazometin diol, tereftalaldehit ve aromatik veya alifatik aminoalkolden sentezlemiştir (Şekil 14). Bisazometin diolün yapısı, $^1\text{H-NMR}$, IR, UV spektroskopileri ve elemental analizi vasıtasıyla karakterize etmiştir. Bisazometin alifatik diol, diferansiyel taramalı kalorimetre ve polarize mikroskopu tarafından tanımlanan smektik bir faz gösterdiğini belirtmiştir. Kondenzasyon reaksiyonunda bu diol yapılarını kullanarak iki tane poliazometin-üretanları sentezlemiştir. Bu polimerler viskozimetre, elemental analiz, $^1\text{H-NMR}$, IR, UV spektroskopileri ve TGA ile karakterize edilmiştir (Buruiana ve ark., 2002).



Şekil 14. Tereftaldehit ve aromatik veya alifatik aminoalkolden bisazometin sentezi ve polimerizasyon reaksiyonu.

Niu ve arkadaşları, konjuge yapılı poliazometin bileşikleri, 4,4'-bisamin-trifenilamin ve dialdehit arasındaki reaksiyonla gerçekleştirmişlerdir (Şekil 15). Polimerler IR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin termal kararlılıkları TG ve DTA ile yapılmıştır. İyonlaşma enerjisi ve sınır lineer orbital seviyesi, kuantum kimyası hesaplama metodu ile hesaplanmıştır (Niu ve ark., 2004).



Şekil 15. 4,4'-bisamin-trifenilamin ve dialdehit reaksiyonla poliazometin oluşumu.

2.5. Oligofenoller

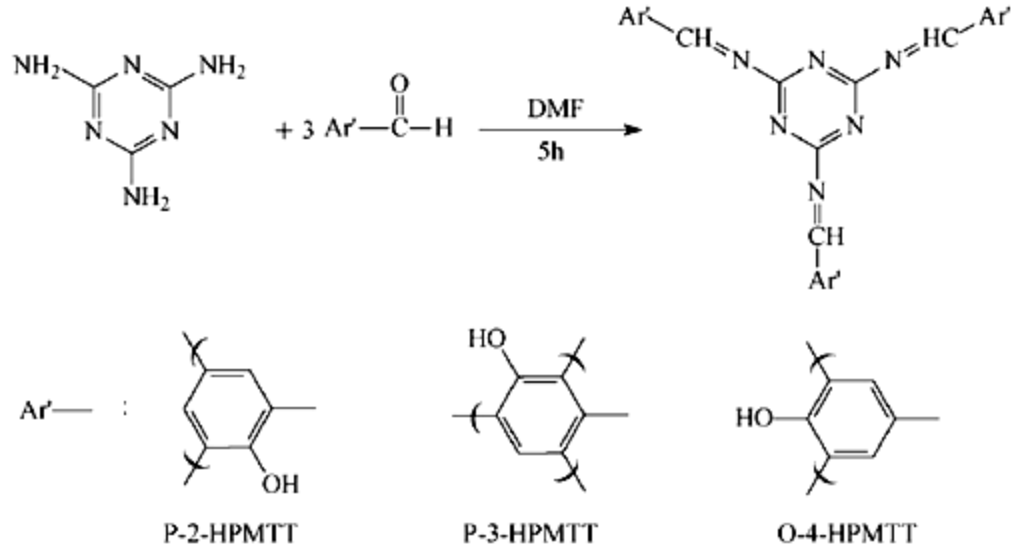
Konjuge bağ ve aktif hidroksi grubu içeren oligofenoller ve bunların türevleri birçok alanda kullanılmaktadır. Bu moleküller, paramanyetizm, yarıiletkenlik elektrokimyasal hücre ve yüksek enerji etkilerine dayanma gibi özellikleri vardır. Bu özelliklerinden dolayı oligofenoller; yüksek sıcaklığa dayanıklı inhibitör ve termostabilizatörlerin hazırlanmasında, grafit materyaller, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerin sentezinde, yapıştırıcı ve antistatik materyal olarak kullanılmıştır (Kaya ve ark., 2002).

Birçok fonksiyonel gruba sahip oligofenoller, endüstriyel atık sularında zehirli ağır metallerin temizlenmesi için kullanılabilir. Bu yüzden oligofenol-metal kompleksi sentezi analitik ve çevre kimyası için çok önemlidir (Kaya ve ark., 2004).

2.6. Oligofenollerle İlgili Yapılan Çalışmalar

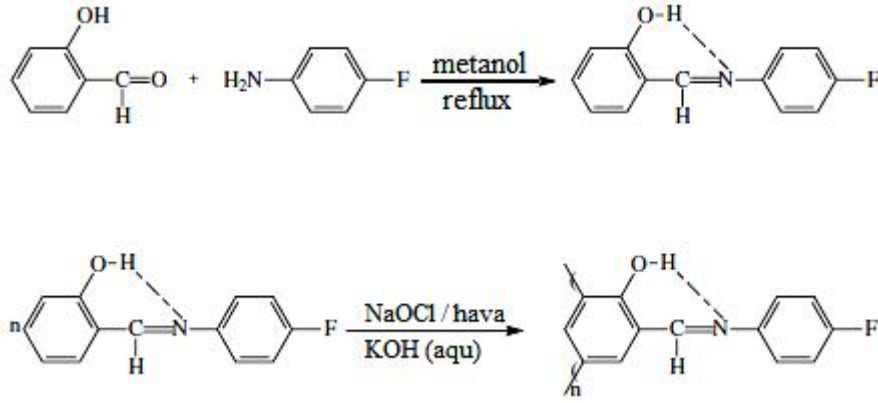
Kaya ve Yıldırım tarafından yapılan çalışmada salisilaldehit, 3-hidroksibenzaldehit ve 4-hidroksibenzaldehit ile melaminin yeni üç Schiff bazı kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 16). Daha sonra elde edilen bu Schiff bazlarının oligo/poli türevleri melaminin, oligosalisilaldehit, oligo-3-hidroksibenzaldehit ve oligo-4-hidroksibenzaldehitin üzerine aşı kopolimerizasyonu ile elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-vis, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleri ile doğrulanmıştır.

Karakterizasyon TG, DTA, DSC, SEC ve çözünürlük testleri ile yapılmıştır (Kaya ve Yıldırım, 2009).



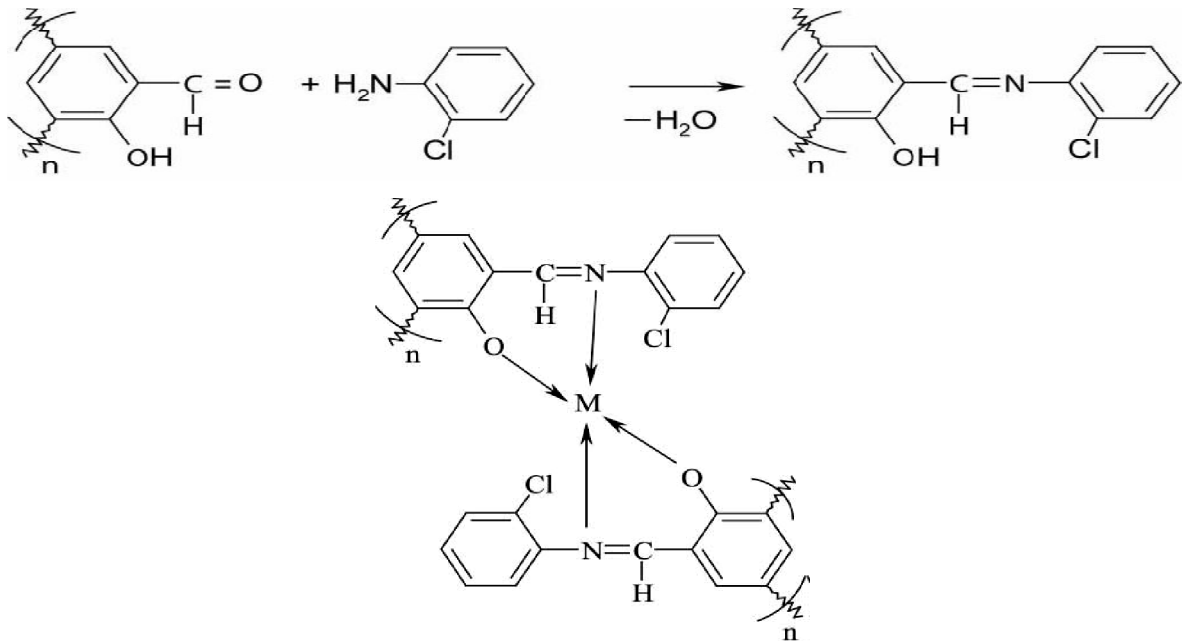
Şekil 16. 3-hidroksibenzaldehit ve 4-hidroksibenzaldehit ile melaminin Schiff bazı kondenzasyon reaksiyonu ve melaminin, oligosalisilaldehit, oligo-3-hidroksibenzaldehit ve oligo-4- hidroksibenzaldehitin sentezi.

Kaya ve arkadaşlarının yapmış olduğu bu çalışmada, hava ve NaOCl ile 2-4[(4-florofenil)imino metilen]fenol (FPIMP)'nin sulu alkali ortamda 60 ila 90 °C arasında oksidadif polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 17). Sentezlenen oligo-2-[(4-florofenil)imino metilen]fenol'ü ¹H-NMR, FT-IR, UV-vis, büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ve elemental analiz teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Gerçekleştirilen polimerleşme reaksiyonu sonucu oluşan oligofenolün verimi, oksidant olarak hava kullanıldığında % 62, NaOCl'de ise %97,7 olarak bulunmuştur. SEC analizine göre, NaOCl oksidant olarak kullanıldığında sayıca molekül ağırlığı (M_n) 1370 g mol⁻¹, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) 1979 g mol⁻¹ ve polidisperslik indeksi (PDI) 1,45; hava kullanıldığında ise sırasıyla 2105 g mol⁻¹, 2557 g mol⁻¹ 1,22 olarak bulunmuştur. TG ve TG-DTA analizlerinde, OFPIMP'nin ve oligomerin metal kompleksi, termo-oksidatif bozunmaya karşı monomerden daha kararlı olduğu görülmüştür. Oligofenolün 900 °C'de kütle kaybı %97 iken bunun metal komplekslerinin (OFPIMP-Co, OFPIMP-Ni, OFPIMP-Cu) 1000 °C'de kütle kaybı sırasıyla %88,66, %94,36 ve %83,21 olarak bulunmuştur (Kaya ve ark., 2002).



Şekil 17. 2-4[(4-florofenil)imino metilen]fenol sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.

Mart'ın yaptığı çalışmada Schiff bazı oligomeri (oligo-orto-kloroazometinfenol), orto-kloroanilin ile oligosalisilaldehitin (OSA) kondenzasyonu vasıtasıyla sentezlemiştir (Şekil 18). Oligo-orto-kloroazometinfenol (OKAP)'ün metal kompleksleri, Cu(II), Zn(II) ve Co(II) ile gerçekleştirmiştir. Oligomerin ve bunun metal kompleksleri elemental, UV-vis, $^1\text{H-NMR}$, FT-IR ve manyetik duyarlılık analizi ile karakterize etmiştir. OKAP'ın sayıca ve kütlece ortalama molekül ağırlıklarını sırayla 1494 ve 5418 g mol^{-1} olarak bulmuştur. OKAP'ın antimikrobiyal aktivitesi *S. cerevisiae*, *B. subtilis*, *E. coli*, *K. pneumoniae*, *M. Luteus* ve *S. aureus*'a karşı test etmiştir. Oligomer ve kompleksinin termal kararlılıkları TG analizi ile karşılaştırmıştır ve metal komplekslerinin daha kararlı bir yapıda olduğunu gözlenmiştir (Mart 2005).

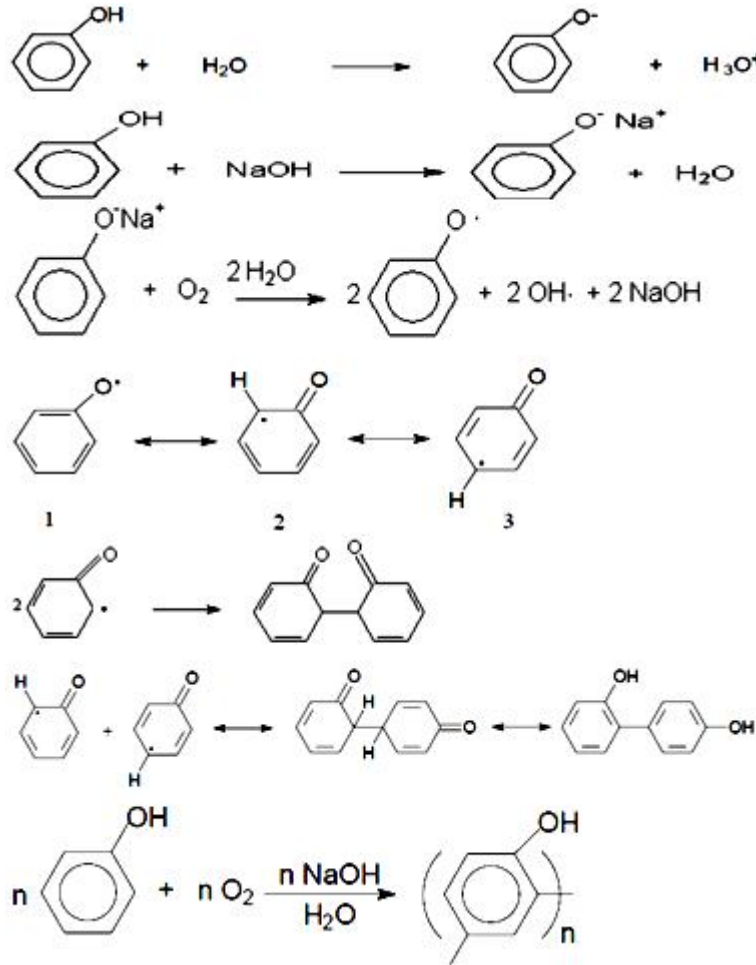


Şekil 18. Oligo-orto-kloroazometinfenol'ün sentezi ve bazı metaller ile oluşturduğu kompleksler.

2.7. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu

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

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması Şekil 19’de verilmiştir.



Şekil 19. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması.

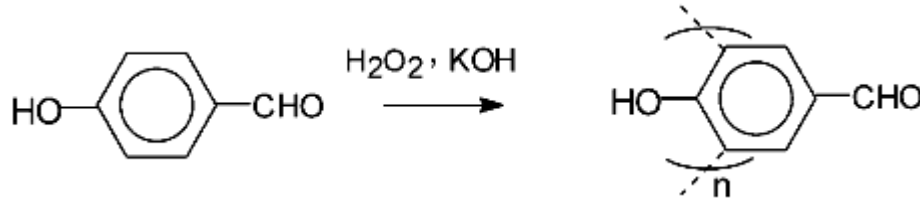
Fenoller polar çözücülerde, örneğin suda, çözünürken, çözücü moleküllerin etkisiyle iyonlaşırlar. Fenollerin iyonlaşması, bazik ortamda daha kuvvetli oluşur ve fenolat iyonu meydana gelir. Meydana gelen fenolat anyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşürler.

Fenoksi radikalleri üç mezomer şeklinde bulunurlar. Bu mezomerlerden 2 ve 3 daha kararlı olduklarından sonraki aşamada birbirleriyle katılarak dimer (difenol) oluştururlar. Üçüncü aşamada difenoller oksitlenerek, fenolifenoksi radikallerine dönüşürler. Bu

dimerik radikal, sonraki basamaklarda birbirleriyle ve ortamdaki fenoksi radikallerine katılmaklarak tri ve/veya tetramere dönüşürler. Son olarak oksidatif polikondenzasyon sonucu oligofenoller meydana gelir.

2.8. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonlarıyla İlgili Çalışmalar

Mart ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, oligo-4-hidroksibenzaldehit (OHBA), 85 °C’de sulu alkali ortamda 4-hidroksibenzaldehit (HBA)’i hidrojen peroksit ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlemiştir (Şekil 20). Oluşan ürün ¹H-NMR, FT-IR, UV-vis ve elemental analiz ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Oluşan oligomerin sayıca ve ağırlıkça molekül ağırlıklarını ve polidisperslik indeksi (PDI) bulmuştur. Bunlar sırasıyla 5171 g mol⁻¹, 8625g mol⁻¹ ve 1,668’dir. Oligomerin termal kararlılığı termogravimetrik analizle (TG) hava atmosferinde hesaplanmıştır. TG analizinde, oligomerin 171, 845 ve 900 °C’deki kütle kaybına bakılmıştır. Bunlar sırasıyla %5, 50 ve 89 olarak bulunmuştur (Mart ve ark., 2004).

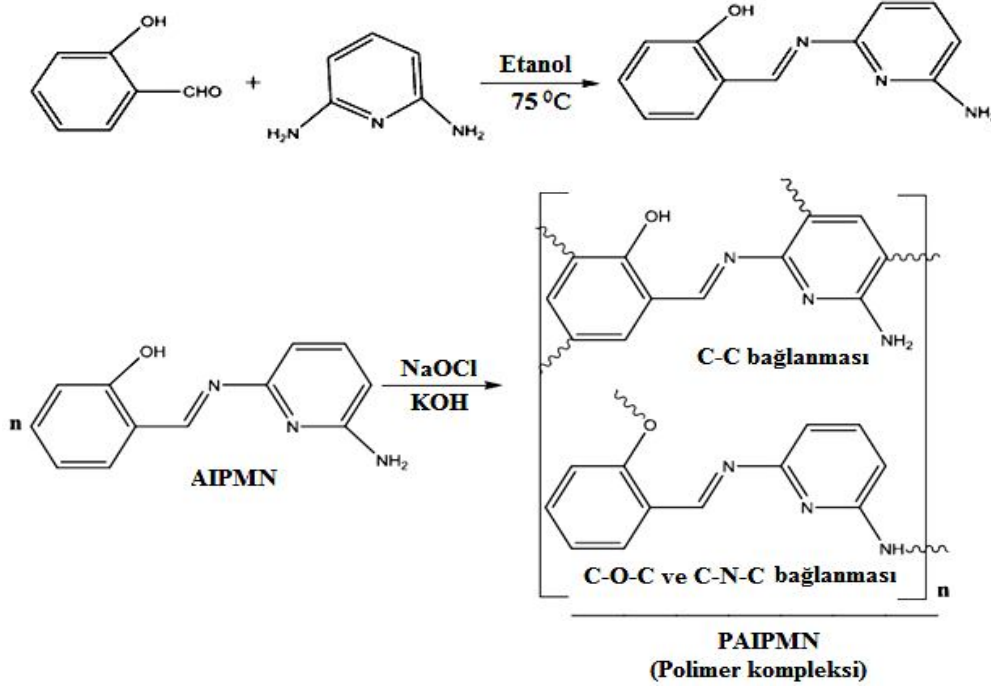


Şekil 20. 4-hidroksibenzaldehitin oksidatif polikondenzasyonu.

Doğan ve arkadaşları yaptığı çalışmada azometin içeren fenol polimerleri, poli-2-[[[(6-aminopiridin-2-il)imino]metil]-fenol (PAPIMP), oksidatif polimerizasyon ve kondenzasyon reaksiyonu vasıtasıyla sentezlemiştir (Şekil 21). Sulu çözülden izole edilmiş polimer, UV-vis, FT-IR, NMR ve TG, SEC analizleri ile karakterize edilmiştir. PAPIMP’nin SEC kromatogramlarına göre sayıca molekül ağırlığı (M_n), kütlece molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla 33550, 78900 g mol⁻¹ ve 2,352 olarak belirlendi. Ayrıca, APIMP ve PAPIMP’nin optik bant boşluğu (E_g) siklik voltametri ile hesaplandı. Her bileşenin elektriksel iletkenlikleri dört nokta prob tekniği ile ölçüldü.

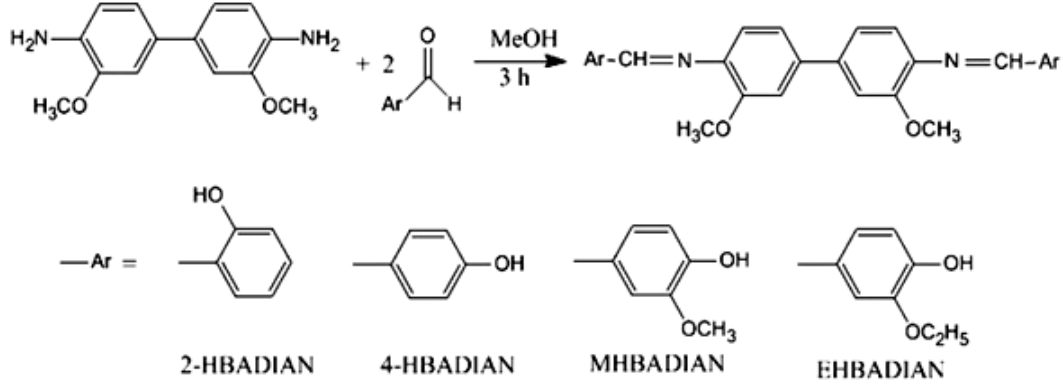
TG analizine göre, PAPIMP’nin 300 °C ‘ye kadar karalı olduğu belirlendi. PAPIMP’nin termal bozunma kinetiği, dört farklı ısıtma oranlarında (5, 10, 15 ve 20 °C dk⁻¹) azot atmosferi altında termogravimetrik analiz vasıtasıyla incelendi. PAPIMP’nin termal bozunma için aktivasyon enerjileri, Tang, Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissenger-

Akihira-Sunnose (KAS) ve Coast-Redfern metotları (CR) vasıtasıyla sırasıyla 96.97, 105.33, 97.28 ve 88.60 kJ mol⁻¹ olarak belirlendi; mekanizma fonksiyonu ve ön katsayı faktörü, mastır plot metodu vasıtasıyla belirlendi (Doğan ve ark., 2011).

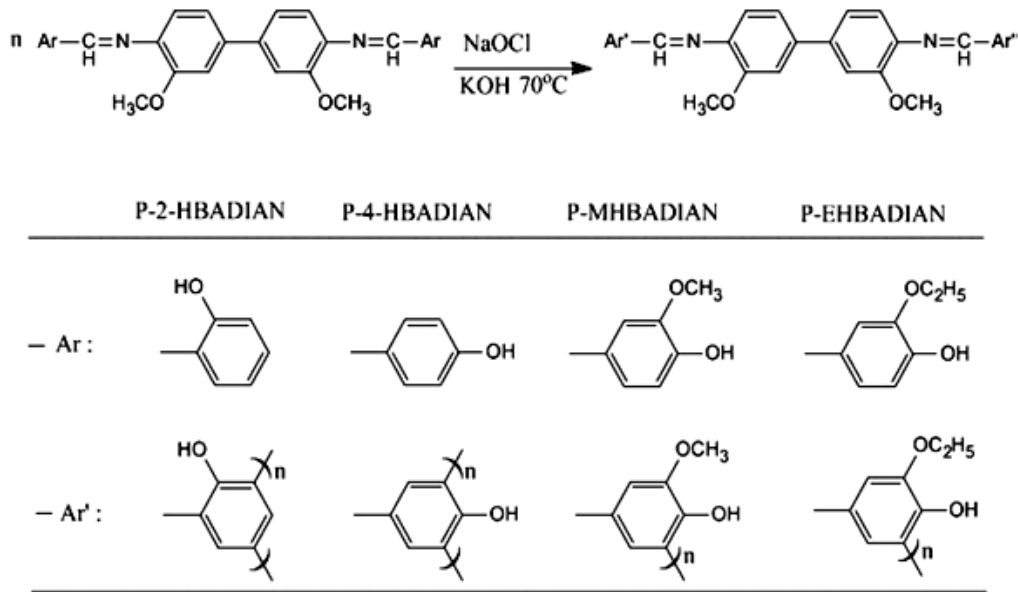


Şekil 21. Poli-2-[[6-aminopiridin-2-il]imino]metil}-fenol sentezi.

Kaya ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada, azometin grubu içeren çözünebilir polifenol türevi bir molekül sentezlemeyi amaçlamışlardır (Şekil 22 ve Şekil 23). Bu nedenle, Schiff bazını sentezlemek için dimetoksi grubu içeren o-dianisidin molekülünü kullanmıştır. Dört farklı Schiff bazını, salisilaldehit (2-HBADIAN), 4-hidroksibenazaldehit (4-HBADIAN), vanilin (MHBADIAN) ve 3-etoksi-4-hidroksibenazaldehit (EHBADIAN) ile o-dianisidini oksidatif polikondenzasyon (OP) reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Bu monomerleri oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu vasıtasıyla polifenol türevi moleküller elde etmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapıları, FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri ile aydınlatmıştır. OP süreci, UV-vis spektrofotometrenin zaman kontrollü spektrum modu ile takip etmiştir. Sentezlenen polifenollerin molekül ağırlıkları dağılımları büyüklükçe ayırma kromatografisi ile belirlemiştir. Döngüsel voltametri ölçümleri gerçekleştirmiş ve HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve elektrokimyasal bant boşluklarını hesaplamıştır. Sentezlenen polimerin doplanmış ve doplanmamış elektriksel iletkenlikleri dört nokta prop tekniği kullanılarak ölçmüştür (Kaya ve ark., 2009).



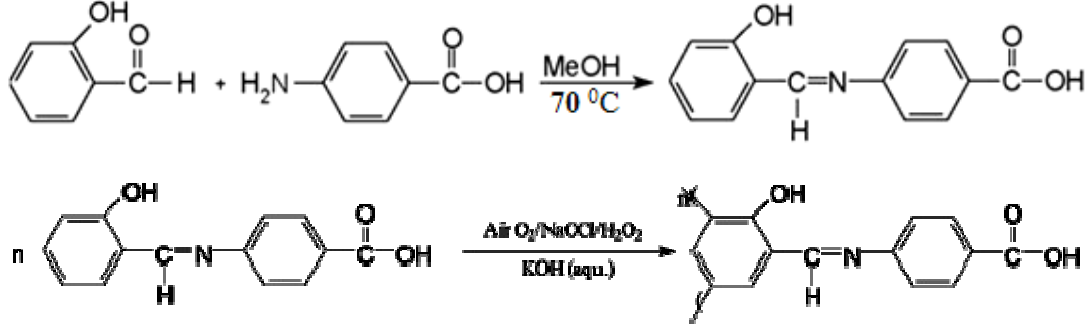
Şekil 22. o-dianisidin ile bazı aldehitlerin Schiff bazı sentezi.



Şekil 23. Sentezlenen Schiff bazının oksidatif polikondenzasyonu.

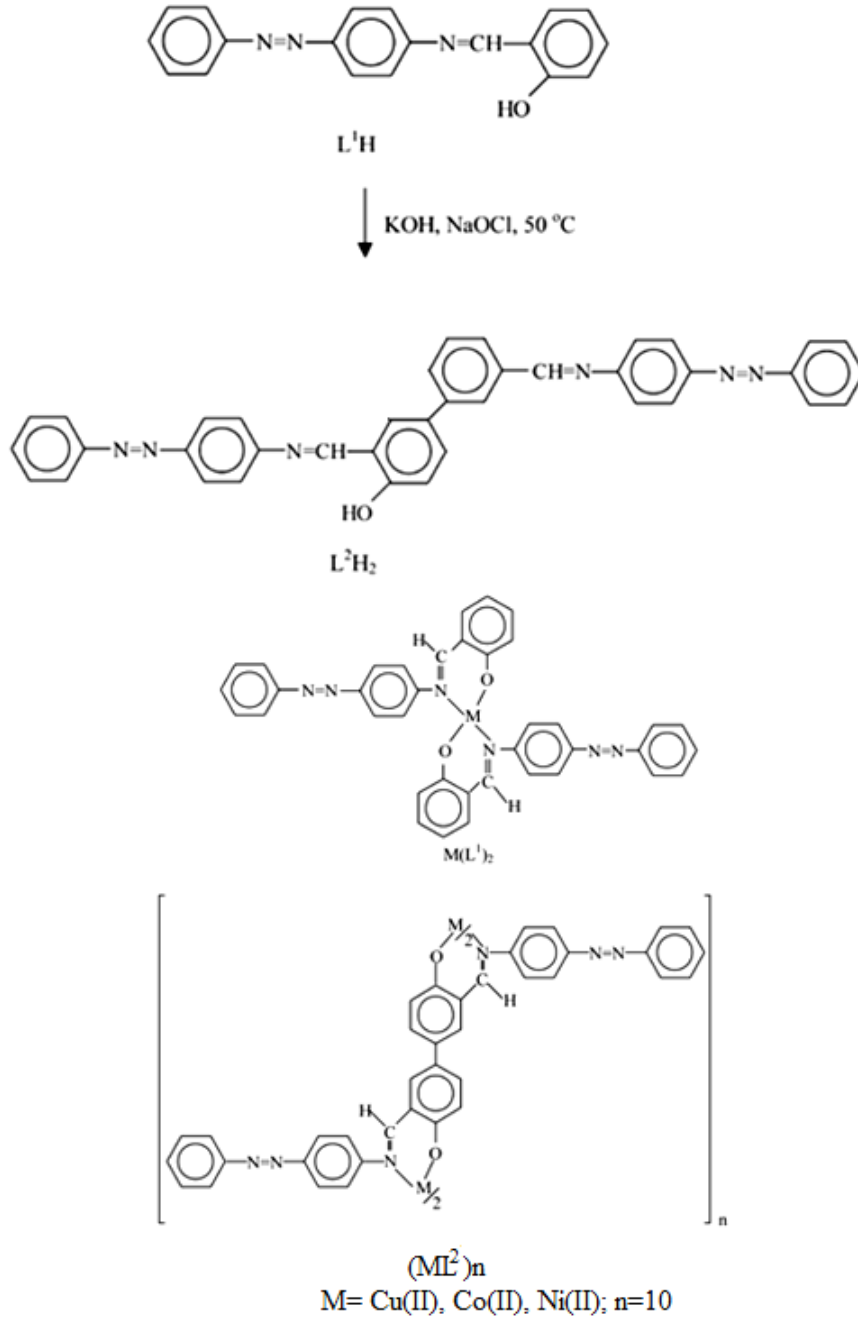
Kaya ve Bilici'nin yapmış oldukları bu çalışmada, oksidant olarak hava, H_2O_2 ve NaOCl kullanarak 4-[(2-hidroksibenziliden)amino]benzoik asidin oksidatif polikondenzasyonunu, 40 ve 90 °C aralığında sulu alkali ortamda gerçekleştirmişlerdir (Şekil 24). Sentezlenen monomer ve oligomerin yapısını FT-IR, UV-Vis, NMR ve elemental analizi ile doğrulamıştır. Karakterizasyonunu TG-DTA, SEC ve çözünürlük testi ile yapmıştır. Oligofenolün (O-4-HBAB)'nin verimi, oksidant olarak hava kullanıldığında %68, H_2O_2 'da %70 ve NaOCl 'da ise %53 olarak bulmuştur. SEC analizine göre oksidant olarak H_2O_2 kullandığında sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) 932, ağırlıkça molekül ağırlığı (M_w) 1469 g mol^{-1} ve polidisperslik indeksi (PDI) 1,576; oksidant olarak, NaOCl kullandığında sırasıyla 2320, 3015 g mol^{-1} ve 1,3; Hava kullandığında ise 1895, 2560 g mol^{-1} ve 1,354 bulmuştur. TG analizine göre 4-HBAB ve O-4-HBAB'nin kütle kaybı

sırasıyla 1000 °C'de, %96,86 ve %73,10 olarak bulmuştur. Ayrıca oligomerin elektriksel iletkenliği, HOMO-LUMO değerlerini, bant boşluğunu hesaplamıştır (Kaya ve Bilici 2006).



Şekil 24. 4-[(2-hidroksibenziliden)amino]benzoik asidin sentezi ve oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu.

Peker ve çalışma arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada, iki Schiff bazını, salisilaldehit ile *p*-aminoazobenzenin reaksiyonunu (L^1H) ve oksidatif polikondenzasyon ürünü $L^1H(L^2H_2)$ sentezlemiştir (Şekil 25). L^1H ve L^2H_2 'nin Co(2), Cu(2) ve Ni(2) komplekslerini hazırlamıştır. Ligantlar ve kompleksler elemental analiz, IR, NMR, kütle elektronik absorpsiyon spektrumu ve manyetik duyarlılık ölçümleri ile karakterize etmiştir. Bütün komplekslerin termal özelliklerini TG ve DTA ile çalışmıştır (Peker ve ark., 2004).



Şekil 25. Salisilaldehit ile *p*-aminoazobenzenin reaksiyonunu, oluşan Schiff bazının oksidatif polikondenzasyonu ve bu polimerin metaller ile oluşturdukları kompleksler.

Yapılan bu çalışmaları referans olarak bu tez çalışmasında konjuge yapılı Schiff bazları ve Schiff bazlarından da oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla poli Schiff bazları sentezlendi.

Sentezlenen monomer ve polimerlerin spektroskopik, termal ve yapı analizleri yapıldı.

BÖLÜM 3

MATERYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2,4-Dihidroksi benzaldehit, 1,4-diamino-benzen, 2,6-dikloro-1,4-fenilendiamin Fluka firmasından, naftalin-1,5-diamin, potasyum hidroksit, hidroklorik asit, %10'luk sodyum hipoklorit, etil alkol, etil asetat, CHCl_3 , DMSO, DMF, THF, 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 ile alındı.

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

Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC): Sentezlenen bileşiklerin DSC analizleri Pyris Sapphire sistem Perkin Elmer cihazı kullanılarak yapıldı.

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi: Sentezlenen bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Bruker AC FT-NMR $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO, $\text{Si}(\text{Me})_4$ iç standart) ve $^{13}\text{C-NMR}$ (100,6 MHz, DMSO, $\text{Si}(\text{Me})_4$ iç standart) kullanılarak alındı.

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.

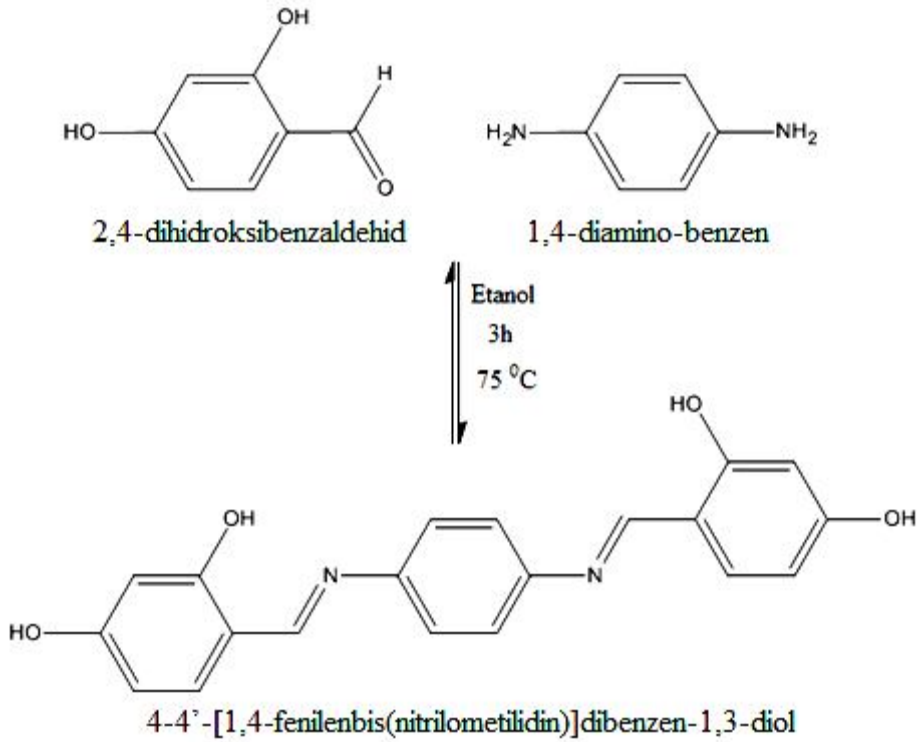
Deneyler esnasındaki karıştırma ve ısıtma işlemleri için Heidolph marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanıldı.

Tartım işlemleri için "AND GF600" markalı elektronik terazi kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. 4-4'-[1,4-fenilenbis(nitrilometilidin)]dibenzen-1,3-diol (PNMDP)'ün Sentezi

100 ml'lik bir balonda 50 ml etil alkol içerisinde 3 saat süre ile 75 °C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda, 2,4-dihidroksibenzaldehid (DHB) (0,276g) ile 1,4-diamino-benzen (BDA) (0,108g)'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu 4-4'-[1,4-fenilenbis(nitrilometilidin)]dibenzen-1,3-diol'ün sentezi gerçekleştirildi (Şekil 26).

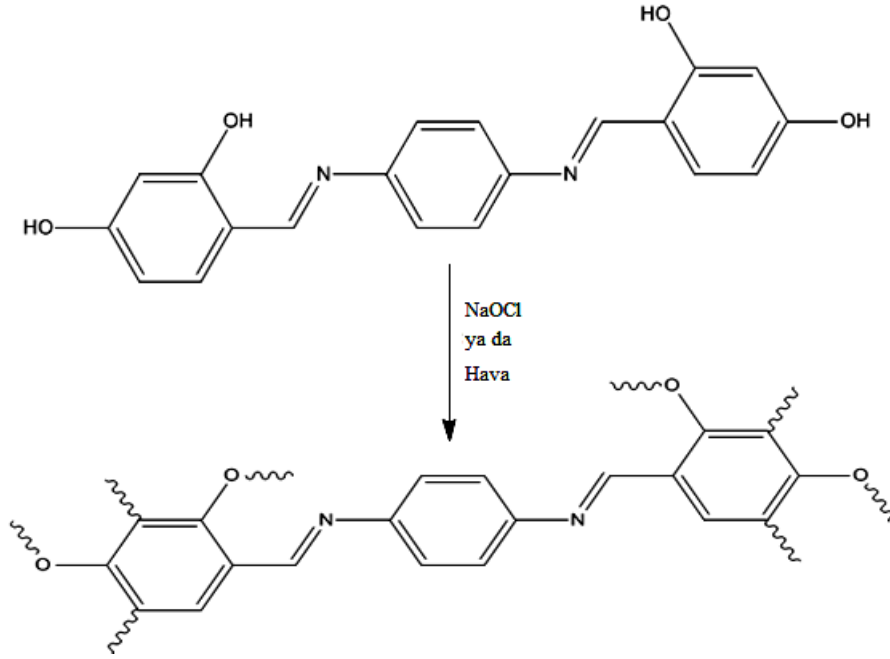


Şekil 26. 4,4'-[1,4-fenilenbis(nitrilometilidin)]dibenzen-1,3-diol'ün sentezi.

3.2.2. 4-4'-[1,4-fenilenbis(nitrilometilidin)]dibenzen-1,3-diol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu (PPNMDP)

PNMDP'nin polimeri, NaOCl (%10'lük, 0,176 ml) ve hava ile sulu ortamda oksidatif polikondenzasyonu vasıtasıyla sentezlendi. PNMDP (0,087g), toplam hacim 50 ml olacak şekilde saf su ve monomeri çözecek kadar KOH (0,01 mol) ilave edildi. Sonrasında 50 ml'lik üç boyunlu bir balona alındı. Bu çözelti manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda gerekli sıcaklığa ulaştıktan sonra oksidant olarak kullandığımız NaOCl çözeltisi damla damla ilave edildi. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve daha sonra çözeltiyi nötralleştirerek polimeri çöktürmek için HCl (0,01 mol)

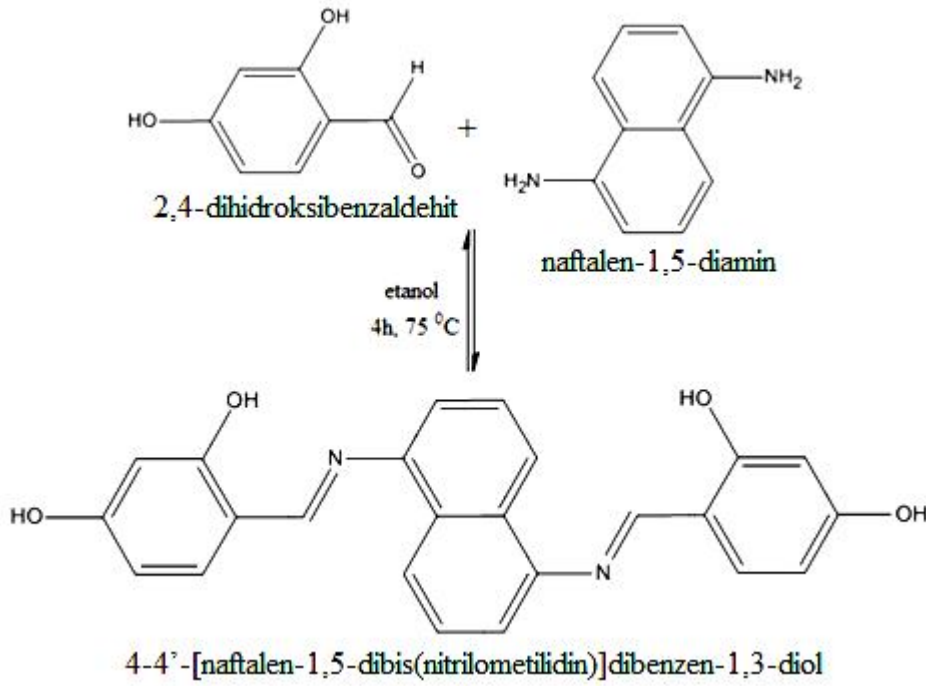
çözeltisi kullanıldı. Çöken ürünler süzülerek ayrıldı. Çöken polimer, mineral tuzlardan arındırılmak için sıcak suyla yıkandı. Oluşan polimer vakumlu etüvde 70 °C de kurutuldu. Bu işlemler oksidant olarak hava kullanıldığında da gerçekleştirildi. (Şekil 27)



Şekil 27. 4,4'-[1,4-fenilenbis(nitrilometilidin)]dibenzen-1,3-diol'ün sulu ortamda NaOCl ve hava ile sentezi.

3.2.3. 4-4'-[naftalen-1,5-dibis(nitrilometilidin)]dibenzen-1,3-diol (NNMDP)'ün Sentezi

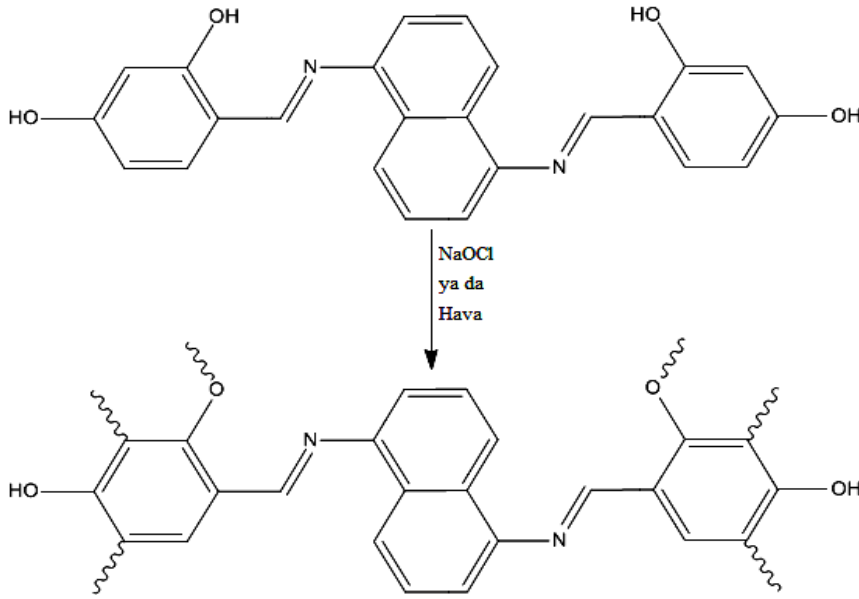
100 ml'lik bir balonda, 50 ml etanol içerisinde 4 saat süreyle 75 °C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı bir ısıtıcı kullanılarak 2,4-dihidroksibenzaldehit (0,276 g) ile naftalen-1,5-diamin (NDA) (0,158g)'in kondenzasyon reaksiyonuyla 4-4'-[naftalen-1,5-dibis(nitrilometilidin)]dibenzen-1,3-diol sentezlendi (Şekil 28).



Şekil 28. 4,4'-[naftalen-1,5-dibis(nitrilometilidin)]dibenzen-1,3-diol'ün sentezi (NNMDP).

3.2.4. 4,4'-[naftalen-1,5-dibis(nitrilometilidin)]dibenzen-1,3-diol'ün Oksidadif Polikondenzasyon Reaksiyonu (PNNMDP)

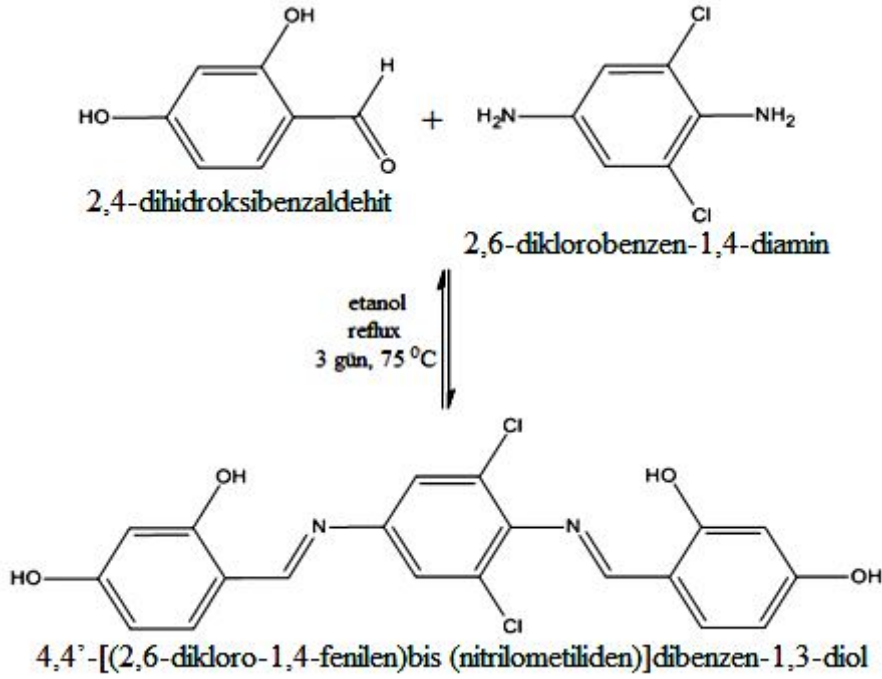
NNMDP'nin polimeri, NaOCl (%10'luk 0,176 ml) ve hava ile sulu ortamda oksidadif polikondenzasyon reaksiyonu vasıtasıyla sentezlendi. NNMDP (0,995 g), üç boyunlu bir balona NNMDP, toplam hacim 50 ml olacak şekilde su ve monomeri çözecek kadar potasyum hidroksit çözeltisi (0,01 mol) ilave edildi. Manyetik karıştırıcı bir ısıtıcıda çözelti gerekli sıcaklığa ulaştığında çözelti ortamına oksidant olarak NaOCl damla damla ilave edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım, oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve sonra ortamı nötralleştirmek için HCl (0,01 mol) çözeltisi ilave edildi. Çöken ürünler süzülerek ayrıldı ve çökelekte bulunan mineral tuzları uzaklaştırmak için polimer sıcak suyla yıkandı. Oluşan polimer vakumlu etüvde 70 °C de kurutuldu. Aynı işlemler oksidant olarak hava kullanıldığında da gerçekleştirildi. (şekil 29)



Şekil 29. Poli-4,4'-[naftalen-1,5-dibis(nitrilometiliden)]dibenzen-1,3-diol'ün bazik sulu ortamda NOCl çözeltisi ve hava ile sentezi.

3.2.5. 4,4'-[(2,6-dikloro-1,4-fenilen)bis (nitrilometiliden)]dibenzen-1,3-diol'ün Sentezi (DCPNMDP)

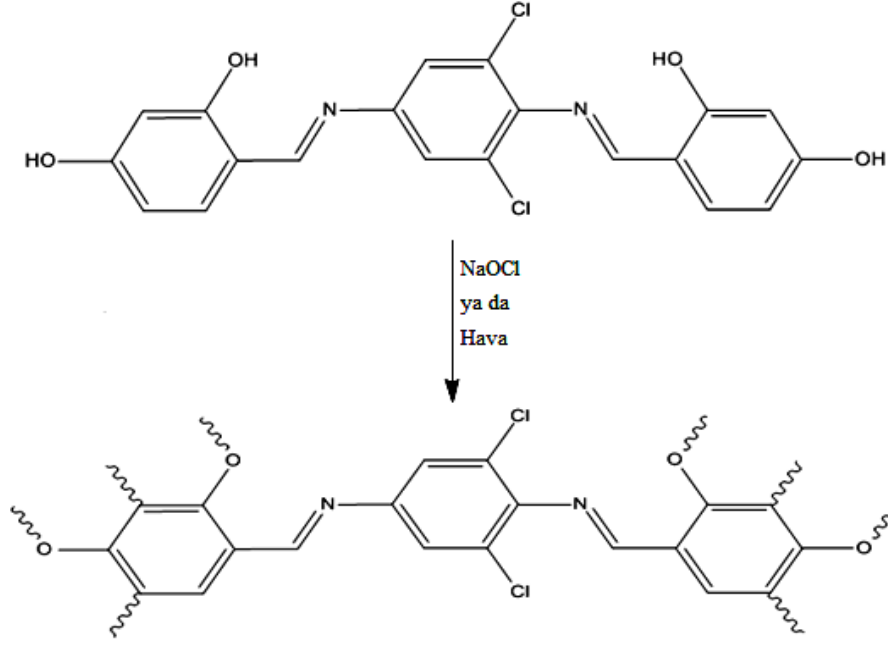
100 ml'lik bir balonda, 50 ml etanol içerisinde 3 gün süreyle 75 °C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcıda, 2,4-dihidroksibenzaldehyt (0,276 g) ile 2,6-diklorobenzen-1,4-diamin (DCBDA) (0,177 g)'in kondenzaasyon reaksiyonu sonucu 4,4'-[(2,6-dikloro-1,4-fenilen)bis (nitrilometiliden)]dibenzen-1,3-diol sentezlendi. (şekil 30).



Şekil 30 4,4'-[(2,6-dikloro-1,4-fenilen)bis(nitrilometiliden)]dibenzen-1,3-diol'ün sentezi.

3.2.6. 4,4'-[(2,6-dikloro-1,4-fenilen)bis (nitrilometiliden)] dibenzen-1,3-diol'ün Oksidadif Polikondenzasyon Reaksiyonu (PCPNMMDP)

DCPNMMDP'nin polimeri, NaOCl (%10'luk 0,176 ml) ve hava kullanarak oksidadif polikondenzasyon reaksiyonuyla sentezlendi (Şekil 31). DCPNMMDP (0,058g), toplam hacim 50 ml olana kadar saf su ve monomeri çözecek kadar KOH (0,01 mol), 50 ml'lik bir balona konuldu. Karışım manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcıda gerekli sıcaklığa gelinceye kadar ısıtıldı ve üzerine NaOCl ilave edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu. Daha sonra ortamı nötralleştirmek için HCl (0,01 mol) kullanıldı. Oluşan çökelek süzülerek alındı ve polimerle birlikte gelebilecek mineral tuzları uzaklaştırmak için çökelek sıcak suyla yıkandı. Polimer vakumlu etüvde 70 °C'de kurutuldu. Aynı işlemler oksidant olarak hava kullanıldığında da gerçekleştirildi.



Şekil 31. Poli-4,4'-[(2,6-dikloro-1,4-fenilen)bis(nitrilometiliden)]dibenzen-1,3-diol'ün sentezi.

3.2.7. Çözünme Testi

PNMDP turuncu renkli, PPNMDP siyah renkli, NNMDP açık kahve renkli, PNNMDP siyah renkli, DCPNMDP sarı renkli, PDCPNMDP siyah renkli toz halinde bileşiklerdir. Sentezlenen maddelerin çözünme testleri 25 °C'de, deney tüplerinde 1 mg örnek ve 1 ml çözücü kullanılarak elde edildi ve bu veriler çizelge 1'de verildi.

Çizelgeye bakıldığında tüm bileşikler DMF ve DMSO içerisinde iyi çözüldü. PNMDP, PPNMDP, NNMDP ve PNNMDP; aseton, THF, asetonitril, etanol ve etil asetat kısmen çözünürken, kloroformda ise hiç çözünmemiştir. DCPNMDP; THF ve etil asetat içerisinde iyi çözünürken, aseton, kloroform, asetonitril ve etanolde kısmen çözünmüştür. PDCPNMDP; THF içerisinde iyi çözünürken, aseton, asetonitril, etanol ve etil asetat içerisinde kısmen çözüldü. Kloroform da ise hiç çözünmedi.

Çizelge 1. Sentezlenen Bileşiklerin çözünme testleri (1mg/1ml)

† ; çözünür — ; çözünmez ⊥; kısmen çözünür

	PNMDP	PPNMDP	NNMDP	PNNMDP	DCPNMDP	PDCPNMDP
Aseton	⊥	⊥	⊥	⊥	⊥	⊥
THF	⊥	⊥	⊥	⊥	†	†
Kloroform	—	—	—	—	⊥	—
Asetonitril	⊥	⊥	⊥	⊥	⊥	⊥
Etanol	⊥	⊥	⊥	⊥	⊥	⊥
Etil asetat	⊥	⊥	⊥	⊥	†	⊥
DMF	†	†	†	†	†	†
DMSO	†	†	†	†	†	†

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Monomerlerin Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları İçin Optimum Şartlarının İncelenmesi

4.1.1. NaOCl Oksidantı İçin PNMDP'nin Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi

PNMDP'yi polimerleştirmek için kullanılan NaOCl miktarı, sıcaklık ve reaksiyon süresindeki değişimlere bağlı olarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Bu bulgulara dayanarak; polimerleşmede en yüksek verimin hangi sıcaklık ve sürede olduğunu ve NaOCl miktarının verime etkisi incelendi (Çizelge 2).

Çizelge 2. PNMDP'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon sonucunda oluşan ürünün verimine reaksiyon şartlarındaki değişimin etkisi

Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	PNMDP (10^{-3} mol / L)	KOH (10^{-1} mol / L)	NaOCl (10^{-3} mol / L)	PPNMDP Verimi (%)
1	40	1	5	2	5	32
2	50	1	5	2	5	58
3	60	1	5	2	5	51
4	70	1	5	2	5	40
5	80	1	5	2	5	30
6	90	1	5	2	5	22
7	50	3	5	2	5	40
8	50	1	5	2	10	33

Çizelge 2'de görüldüğü üzere monomer, potasyum hidroksit ve NaOCl derişimi sabit tutularak sıcaklığın polimerleşmeye etkisi incelendi ve en yüksek verim 50 °C de % 58 olarak bulundu. Daha sonra bu sıcaklıkta reaksiyon süresinin ve oksidant derişimindeki değişimin ayrı ayrı verime olan etkisi incelendi.

Monomer, potasyum hidroksit, NaOCl derişimi ve sıcaklık sabit tutulduğunda reaksiyon süresinin verime etkisi incelendi ve en yüksek verim 1 saatte %58 olarak bulundu. Oksidant derişiminde meydana gelecek değişikliğin verime etkisine bakıldığında; en yüksek verim oksidantın 0,005 M derişimi kullanıldığında gerçekleşti Belirlenen bu

optimum reaksiyon şartlarının üzerindeki sıcaklık, reaksiyon süresi ve derişimlerde polimerizasyonun yanı sıra depolimerizasyon da gerçekleştiğinden verim azaldı.

4.1.2. PNMDP'nin Hava Oksidantı İçin Optimum Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi

PNMDP'nin sıcaklık ve reaksiyon süresindeki değışimlere bağı olarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Bu verilere dayanarak; polimerleşmede en yüksek verimin hangi sıcaklık ve sürede olduğu incelendi (Çizelge 3).

Çizelge 3. PNMDP'nin hava ile oksidatif polikondenzasyon sonucunda oluşan ürünün verimine reaksiyon şartlarındaki değışimin etkisi

Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	PNMDP (10⁻³ mol / L)	KOH (10⁻¹ mol / L)	PPNMDP Verimi (%)
1	50	1	5	2	45
2	60	1	5	2	50
3	70	1	5	2	75
4	80	1	5	2	66
5	90	1	5	2	60
6	70	3	5	2	40

Çizelge 3'de görüldüğü gibi monomer ve potasyum hidroksit derişimi sabit tutulup sıcaklığın polimerleşmeye etkisi incelendi ve en yüksek verimin 70 °C de % 75 olarak bulundu. Daha sonra bu sıcaklıkta reaksiyon süresinin verime etkisi incelendi.

Monomer, potasyum hidroksit derişimi ve sıcaklık sabit tutulduğunda zamana göre verim, en yüksek 1 saatte %75 oranında gerçekleşti. Belirlenen bu optimum reaksiyon şartlarının üzerindeki sıcaklıklar ve reaksiyon sürelerinde polimerizasyonun yanı sıra depolimerizasyon da gerçekleştiğinden verim azaldı.

4.1.3. NaOCl Oksidantı İçin NNMDP'nin Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi

NNMDP'yi polimerleştirmek için kullanılan NaOCl miktarı, sıcaklık ve reaksiyon süresindeki değışimler sonucunda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Bu bulgulara dayanarak; polimerleşmede en yüksek verimin hangi sıcaklık ve sürede olduğunu ve NaOCl miktarının verime etkisi incelendi ve çizelge 4 'de verildi.

Çizelge 4. NNMDP'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon sonucunda oluşan ürünün verimine reaksiyon şartlarındaki değişimin etkisi

Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	NNMDP (10⁻³ mol / L)	KOH (10⁻¹ mol / L)	NaOCl (10⁻³ mol / L)	PNNMDP Verimi (%)
1	40	1	5	2	5	37
2	50	1	5	2	5	47
3	60	1	5	2	5	58
4	70	1	5	2	5	65
5	80	1	5	2	5	74
6	90	1	5	2	5	50
7	80	3	5	2	4	30
8	80	1	5	2	10	43

Çizelge 4'de görüldüğü gibi monomer, potasyum hidroksit ve NaOCl derişimi sabit tutulup sıcaklığın polimerleşmeye etkisi incelendiğinde en yüksek verimin 80 °C de % 74 olduğu belirlendi. Daha sonra bu sıcaklıkta zaman ve oksidant derişiminin ayrı ayrı verime etkisi incelendi.

Monomer, potasyum hidroksit ve NaOCl derişimi ve sıcaklık sabit tutulup, zamandaki derişimin verime etkisine bakıldığında; en yüksek verim, 1 saatte %74 olarak bulundu. Oksidant derişiminin verime olan etkisi incelendiğinde; en yüksek verim oksidantın 0,005 M derişimde kullanıldığında bulundu. Belirlenen bu optimum reaksiyon şartlarının üzerindeki sıcaklık, reaksiyon süresi ve derişimlerde polimerizasyonun yanı sıra depolimerizasyon da gerçekleştiğinden verim azaldı.

4.1.4. NNMDP'nin Hava Oksidantı İçin Optimum Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi

Yapılan bu deneyde, NNMDP'nin sıcaklık ve reaksiyon süresindeki derişimler sonucunda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Bu bulgulara dayanarak; polimerleşmede en yüksek verimin hangi sıcaklık ve sürede olduğu incelendi (Çizelge 5).

Çizelge 5. NNMDP'nin hava ile oksidatif polikondenzasyon sonucunda oluşan ürünün verimine reaksiyon şartlarındaki değişimin etkisi

Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	NNMDP (10⁻³ mol / L)	KOH (10⁻¹ mol / L)	PNNMDP Verimi (%)
1	50	1	5	2	32
2	60	1	5	2	47
3	70	1	5	2	53
4	80	1	5	2	75
5	90	1	5	2	59
6	80	3	5	2	68

Çizelge 5'de görüldüğü gibi monomer ve potasyum hidroksit derişimi sabit tutulup sıcaklığın polimerleşmeye etkisi incelendi ve en yüksek verimin 80 °C de % 75 olduğu belirlendi. Daha sonra bu sıcaklıkta reaksiyon süresinin verime etkisi incelendi.

Monomer, potasyum hidroksit derişimi ve sıcaklık sabit tutulduğunda zamana göre verim, en yüksek 1 saatte %75 oranında bulundu. Belirlenen bu optimum reaksiyon şartlarının üzerindeki sıcaklıklar ve reaksiyon sürelerinde polimerizasyonun yanı sıra depolimerizasyon da gerçekleştiğinden verim azaldı.

4.1.5. NaOCl Oksidantı İçin DCPNMDP'nin Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi

DCPNMDP'yi polimerleştirmek için kullanılan NaOCl miktarı, sıcaklık ve reaksiyon süresindeki değişimler sonucunda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Bu bulgulara dayanarak; polimerleşmede en yüksek verimin hangi sıcaklık ve sürede olduğunu ve NaOCl miktarının verime etkisi incelendi (Çizelge 6).

Çizelge 6. DCPNMDP'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon sonucunda oluşan ürünün verimine reaksiyon şartlarındaki değişimin etkisi

Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	DCPNMDP (10⁻³ mol/L)	KOH (10⁻¹ mol/L)	NaOCl (10⁻³ mol/L)	PDCPNMDP Verimi (%)
1	40	1	2,5	2	2,5	74
2	50	1	2,5	2	2,5	80
3	60	1	2,5	2	2,5	62
4	70	1	2,5	2	2,5	48
5	80	1	2,5	2	2,5	41
6	90	1	2,5	2	2,5	37
7	50	3	2,5	2	2,5	57
8	50	1	2,5	2	5	68

Çizelge 6'da belirtildiği gibi monomer, potasyum hidroksit ve NaOCl derişimi sabit tutulup sıcaklığın polimerleşmeye etkisi incelendi ve en yüksek verimin 50 °C de % 80 olduğu belirlendi. Daha sonra bu sıcaklıkta zaman ve oksidant derişiminin ayrı ayrı verime etkisi incelendi.

Monomer, potasyum hidroksit ve NaOCl derişimi ve sıcaklık sabit tutulup zamanın verime etkisi incelendiğinde; en yüksek verim 1 saatte %80 olarak bulundu. Oksidant derişimindeki derişimin verime etkisine bakıldığında; en yüksek verim oksidantın 0,0025 M derişim kullanıldığında gerçekleşti. Belirlenen bu optimum reaksiyon şartlarının üzerindeki sıcaklık, reaksiyon süresi ve derişimlerde polimerizasyonun yanı sıra depolimerizasyon da gerçekleştiğinden verim azaldı.

4.1.6. DCPNMDP'nin Hava Oksidantı İçin Optimum Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi

Yapılan bu çalışmada, DCPNMDP'nin sıcaklık ve reaksiyon süresindeki derişimler sonucunda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Bu bulgulara dayanarak; polimerleşmede en yüksek verimin hangi sıcaklık ve sürede olduğu incelendi ve çizelge 7'de verildi.

Çizelge 7. DCPNMDP'nin hava ile oksidatif polikondenzasyon sonucunda oluşan ürünün verimine reaksiyon şartlarındaki değişimin etkisi

Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	DCPNMDP (10⁻³ mol / L)	KOH (10⁻¹ mol / L)	PDCPNMDP Verimi (%)
1	40	1	2,5	2	61
2	50	1	2,5	2	82
3	60	1	2,5	2	70
4	70	1	2,5	2	55
5	80	1	2,5	2	43
6	90	1	2,5	2	39
7	50	3	2,5	2	62

Çizelge 7'de görüldüğü gibi monomer ve potasyum hidroksit derişimi sabit tutulup sıcaklığın polimerleşmeye etkisi incelendi ve en yüksek verimin 50 °C de % 82 olarak bulundu. Daha sonra bu sıcaklıkta reaksiyon süresinin verime etkisi incelendi.

Monomer, potasyum hidroksit derişimi ve sıcaklık sabit tutulduğunda zamana göre verim, en yüksek 1 saatte %82 olarak bulundu. Belirlenen bu optimum reaksiyon şartlarının üzerindeki sıcaklıklar ve reaksiyon sürelerinde polimerizasyonun yanı sıra depolimerizasyon da gerçekleştiğinden verim azaldı.

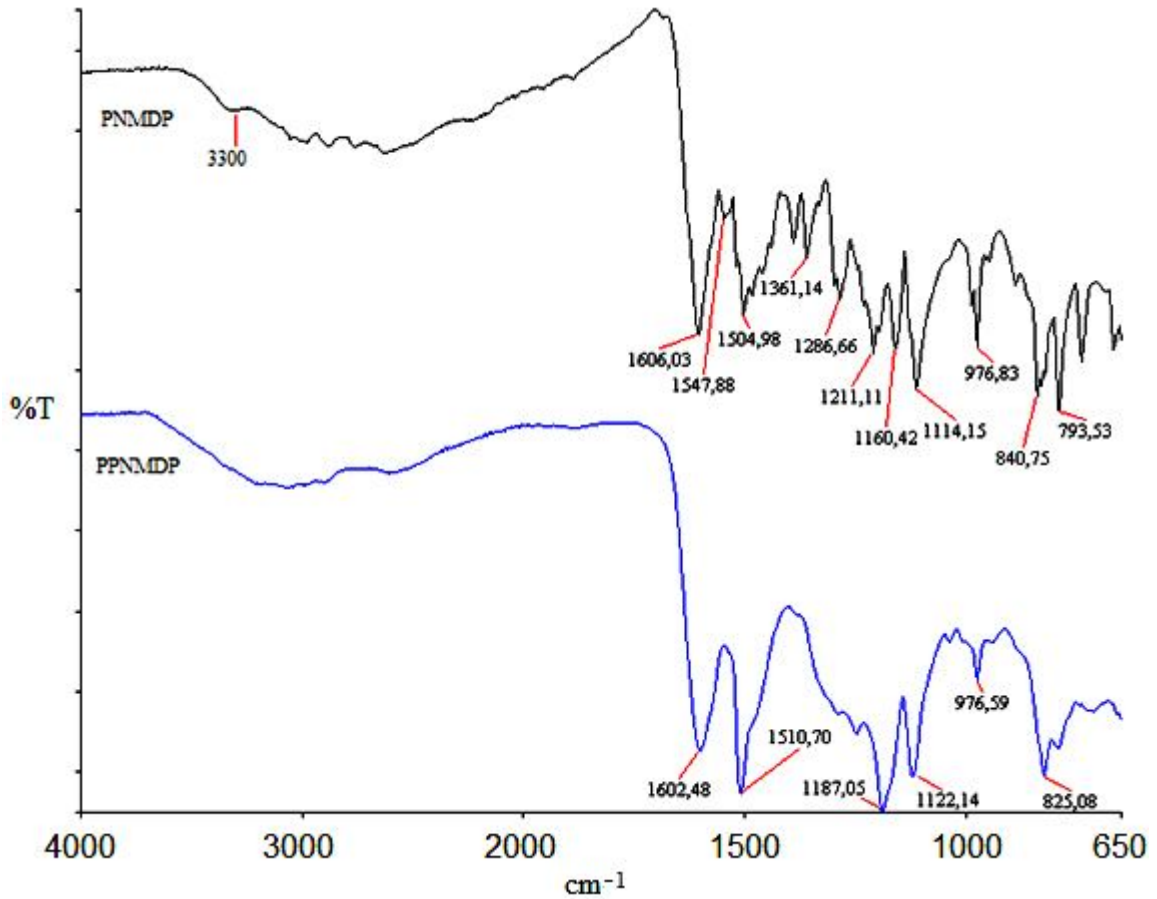
4.2. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

4.2.1. PNMDP ve PPNMDP'nin FT-IR spektrumu

PNMDP bileşğinde, amin ve aldehit gruplarına ait piklerin gözlenmemesi ve 1606 cm⁻¹ de C=N bağı gerilme titreşiminin gözlenmesi Schiff bazının olduğunu kanıtladı.

PNMDP'nin oksidatif polikondenzasyonu sonucu oluşan PPNMDP'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 32'de verildi.

Şekilde 32'de görüldüğü gibi monomerin oksidatif polikondenzasyonu sonucu elde edilen polimerin (PPNMDP) FT-IR spektrumunda piklerde görülen yayvanlaşma, polimerin oluştuğunu kanıtladı.



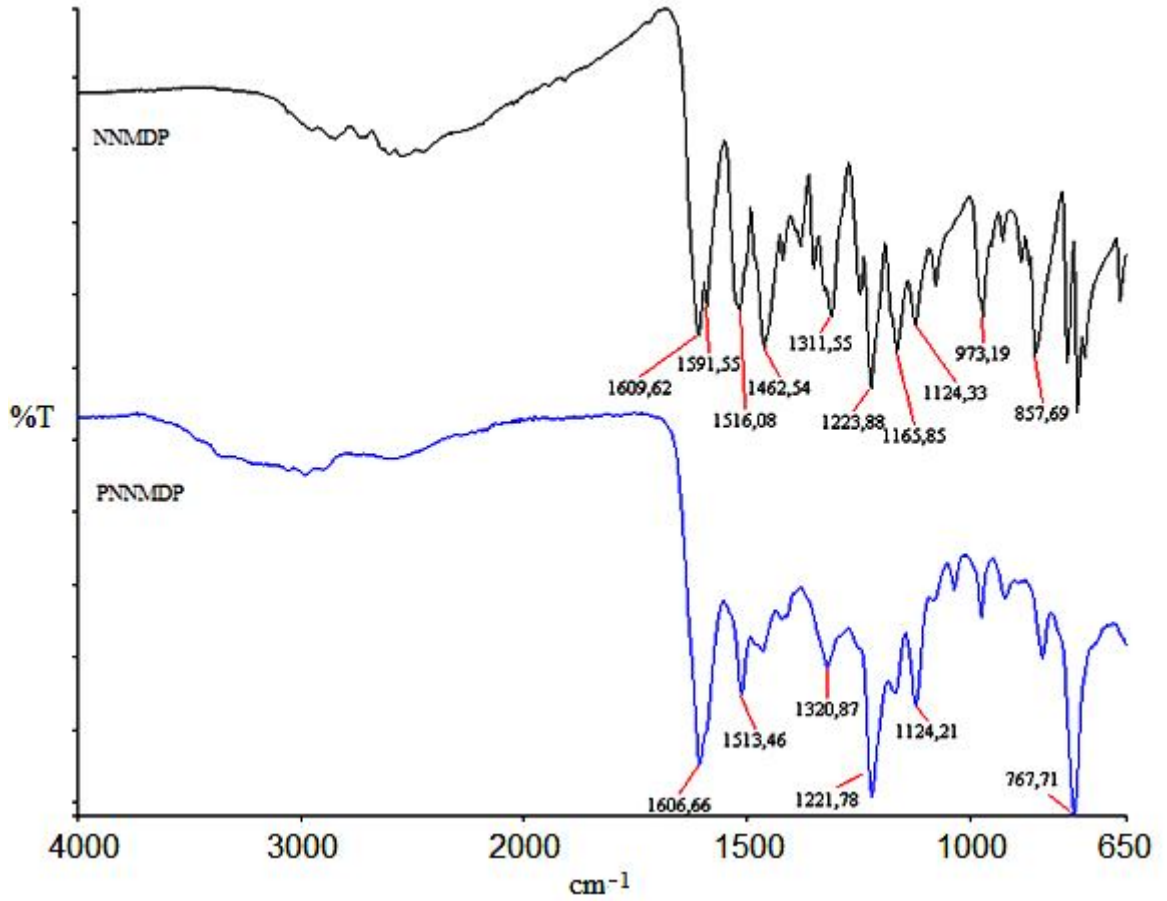
Şekil 32. PNMDP ve PPNMDP'nin FT-IR spektrumu.

4.2.2. NNMDP ve PNNMDP'nin FT-IR spektrumu

NNMDP bileşiğinde, amin ve aldehit gruplarına ait piklerin kaybolması ve 1609 cm^{-1} 'de C=N bağı gerilme titreşiminin gözlenmesi Schiff bazının olduğunu kanıtladı.

NNMDP'nin oksidadif polikondenzasyonu sonucu oluşan PNNMDP'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 33'de verildi.

Şekilde 33'de görüldüğü üzere monomerin oksidadif polikondenzasyonu sonucu oluşan molekülün FT-IR spektrumunda piklerde görülen yayvanlaşma, polimerin olduğunu kanıtladı.



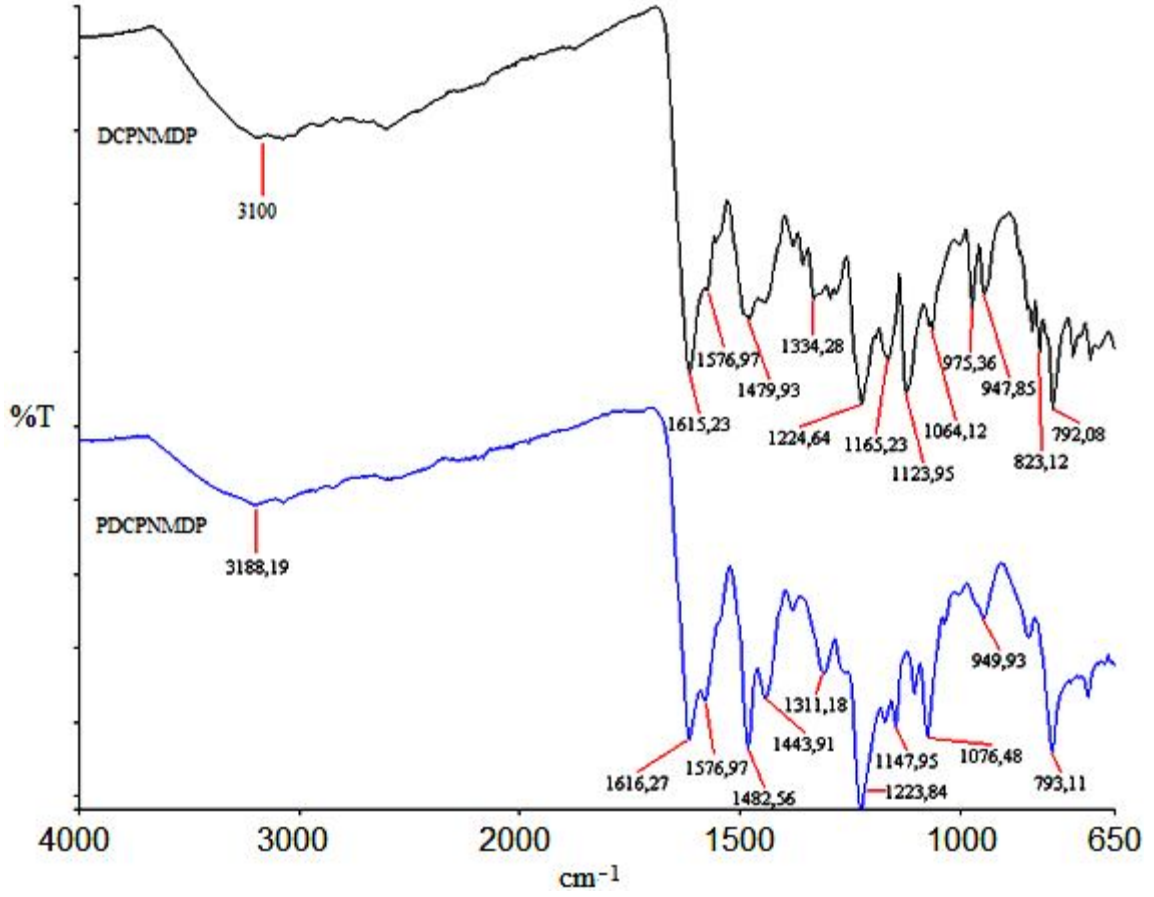
Şekil 33. NNMDP ve PNNMDP'nin FT-IR spektrumu.

4.2.3. DCPNMDP ve PDCPNMDP'nin FT-IR spektrumu

Aminin ve aldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan bileşiğin schiff bazı olduğu, amin grubunun ve aldehit grubunun titreşim frekansının gözlenmemesi, imin bağı (C=N) titreşim frekansının 1615 cm^{-1} 'de ortaya çıkışıyla kanıtlandı.

PDCPNMDP'nin oksidadif polikondenzasyonu sonucu oluşan PDCPNMDP'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 34'de verildi.

Şekilde görüldüğü üzere monomerin oksidadif polikondenzasyonu sonucu oluşan molekülün FT-IR spektrumunda piklerde görülen yayvanlaşma, polimerin olduğunu kanıtladı.

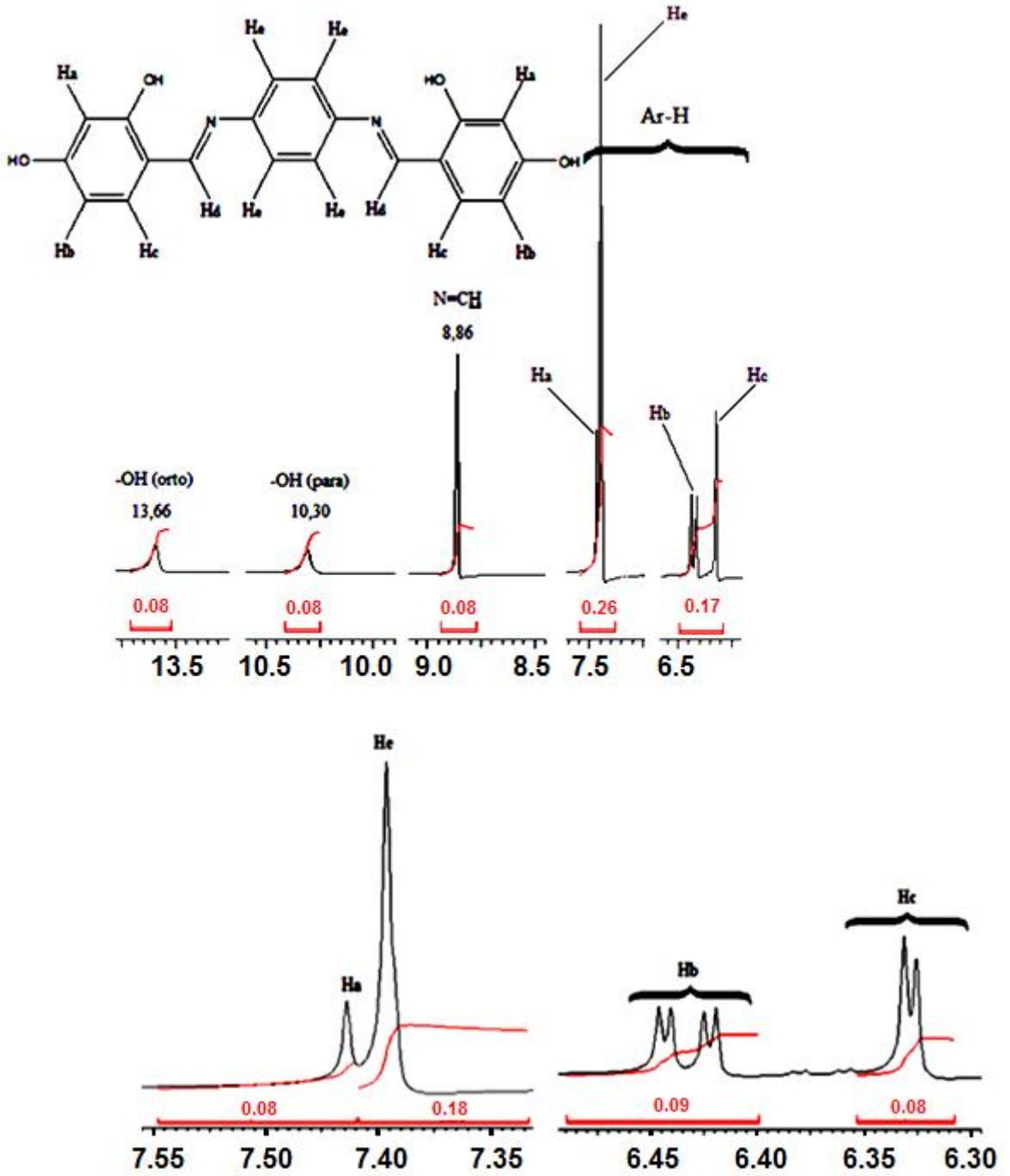


Şekil 34. DCPNMDP ve PDCPNMDP'nin FT-IR spektrumu.

4.2.4. PNMDP'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

Polimerlerin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25°C 'de çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı.

PNMDP'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu Şekil 35'de verildi.



Şekil 35. PNMDP ve yapıdaki benzen halkalarının $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

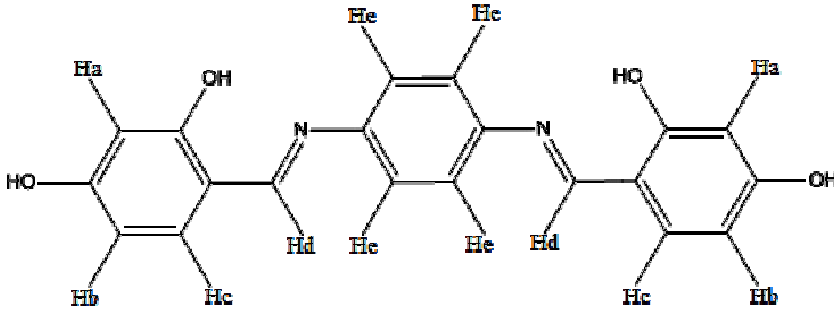
Şekilde görüldüğü üzere orto ve para konumundaki hidroksi protonları sırasıyla 13,66 ve 10,30 ppm'de, imin grubundaki proton ($N=C-H$) 8.86 ppm'de, aromatik karbona bağlı protonlar ise 6,30 ila 7,52 ppm arasında gözlemlendi.

PNMDP'nin 1H -NMR spektrumundaki imin yapısını doğrulayan pikler ve çıkış maddesi olarak kullanılan 2,4-dihidroksi benzaldehit'e ait karbonildeki hidrojen pikinin ($OC-H$) (~10ppm) gözlenmemesi ve Schiff bazının oluşumu sırasında kullanılan naftalen-1,4-diamin'deki amine bağlı protonlara ait piklerin de gözlenmemesi (~5ppm) bileşiğin oluştuğunu kanıtladı.

Fenil grubundaki protonlar incelendiğinde; Ha protonu, komşu karbonuna bağlı hidroksi grubunun imin bağıyla oluşturdukları keto-enol tautomeri nedeniyle aşağı alana kayarak 7,46 ppm' de (2H, singlet) (Kaya ve ark., 2010); Hb, komşu karbonunda bulunan hidroksi grubundan etkilenerek dubletin dubleti şeklinde yarılarak yaklaşık 6,43 ppm civarında (2H, dubletin dubleti); Hc protonu, dublet şeklinde yarılarak yaklaşık 6,32 ppm'de gözlemlendi.

PNMDP'nin 1H -NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 8'de verildi.

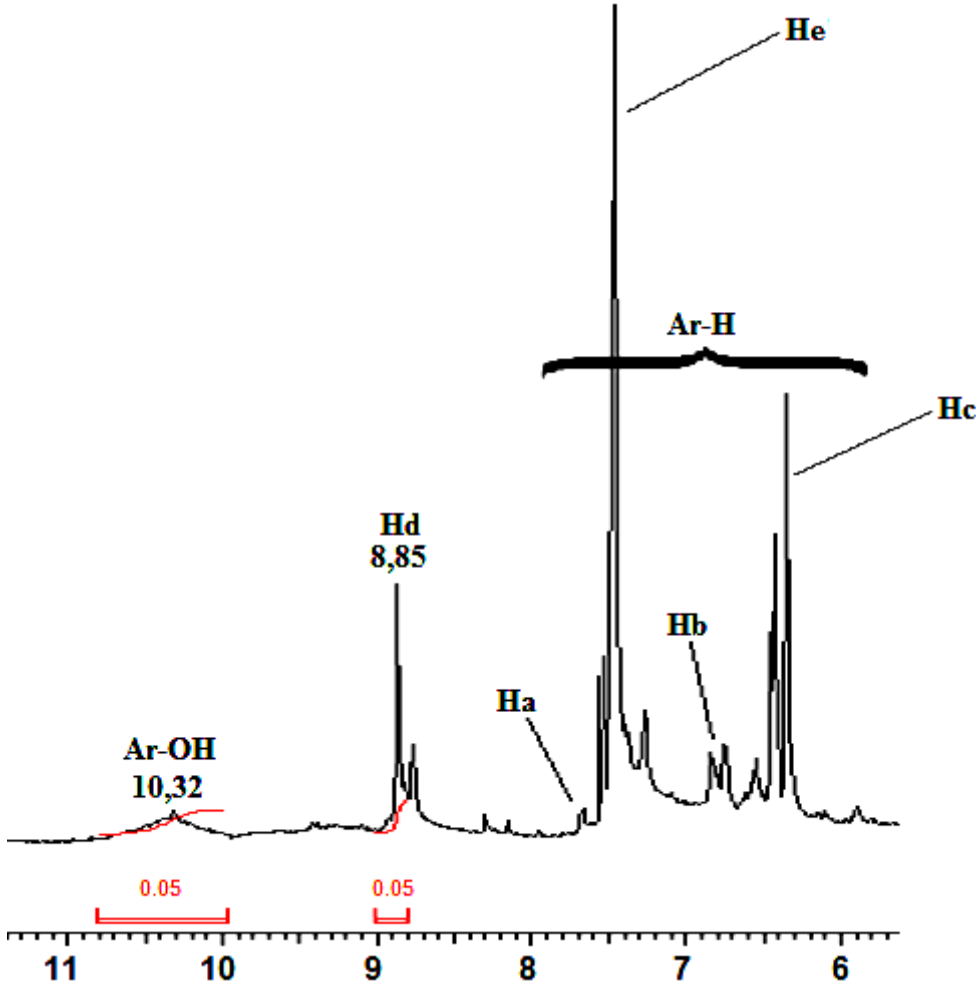
Çizelge 8. PNMDP'nin 1H -NMR analiz sonuçları



Fonksiyonel gruplara bağlı protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm						
Ar-OH (orto)	Ar-OH (para)	$CH=N-$	Ar-Ha	Ar-Hb	Ar-Hc	Ar-He
13,66	10,30	8,86	7,46	6,43	6,32	7,45
2H	2H	2H	2H	2H	2H	4H
Tekli	Tekli	Tekli	Tekli	İkilinin ikilisi	İkili	Tekli

4.2.5. PPNMDP'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

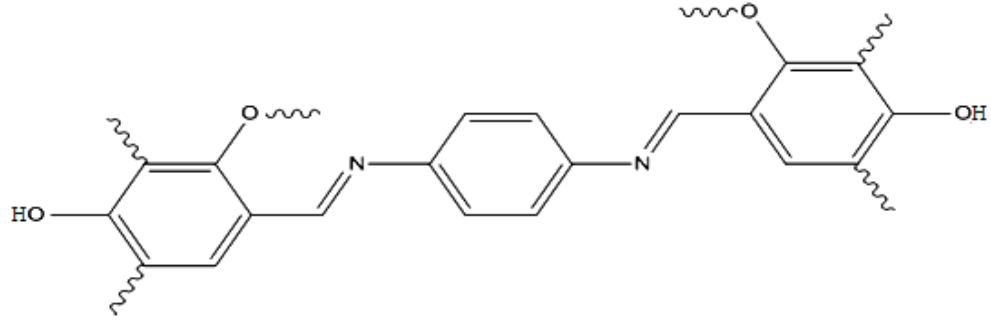
PPNMDP'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu Şekil 36'da verildi.



Şekil 36. PPNMDP'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

Monomerinde gözlemlenen 13,66 ppm'deki aromatik halkaya bağlı hidroksi protonunun piki polimerleşme reaksiyonu sonucu kayboldu. Polimerleşmenin aromatik halka üzerinden yürüyüp yürümediğine bakıldığında; Ha ve Hb'nin pikleri çok zayıfladığından polimerizasyonun orto (hidroksi gruplarına göre) konumundan da gittiği anlaşıldı ($^1\text{H-NMR}$ 'sinde görülen Ha ve Hb'nin polimerleşme sonrasında geriye kalan terminal konumundaki pikleridir). Sonuç olarak oksidadif polikondenzasyon reaksiyonunun orto konumunda bulunan hidroksi protonu ve bu gruba göre orto pozisyonundaki karbonlardan yürüdüğü belirlendi.

PPNMDP'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri ayrıntılı olarak Çizelge 9'da verildi.

Çizelge 9. PPNMDP'nin ¹H-NMR analiz sonuçlarıFonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm

Ar-OH	-CH=N-	Ar-H
10,32	8,84	6,21-7,78
Tekli	Tekli	Çoklu

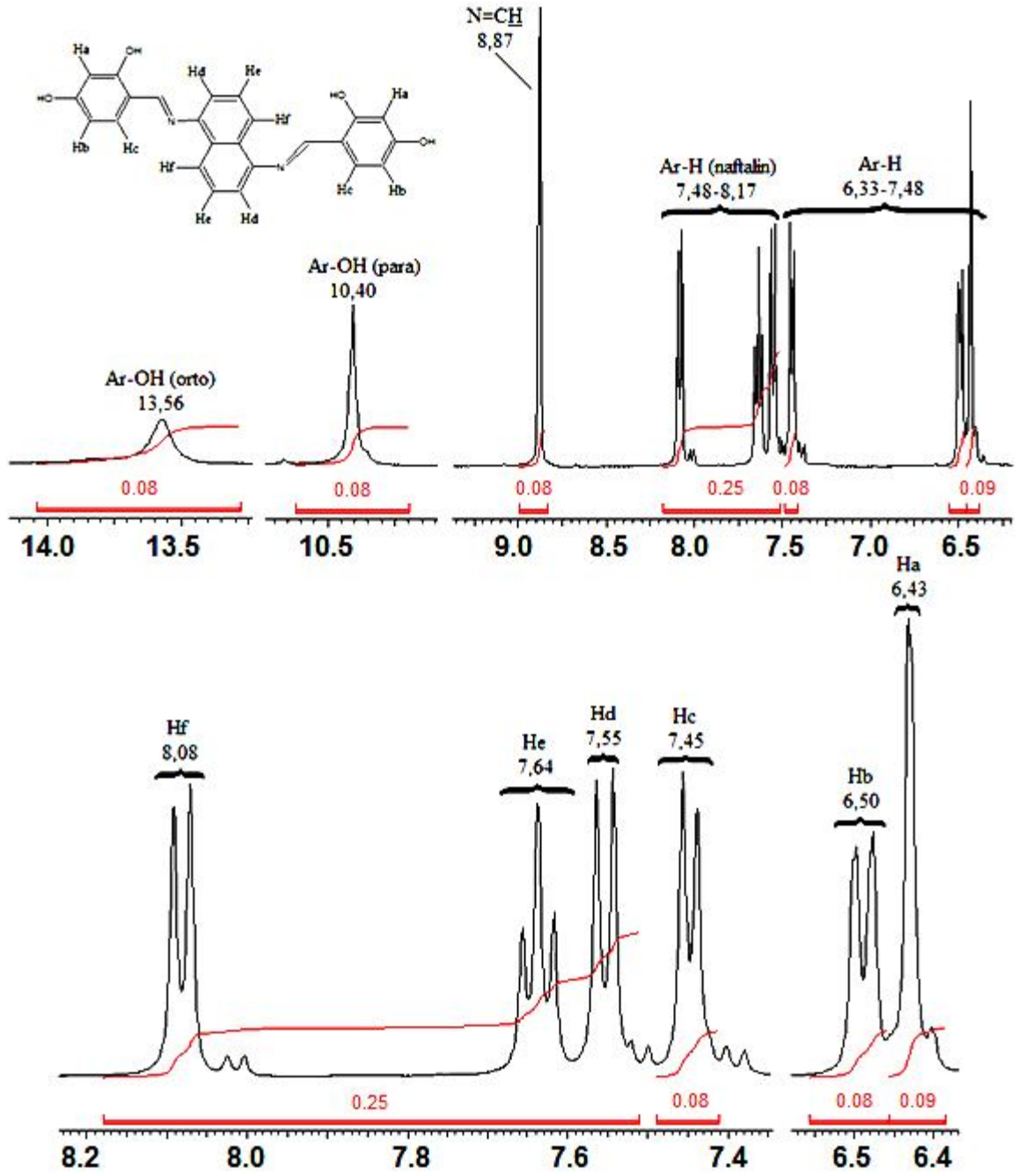
4.2.6. NNMDP'nin ¹H-NMR Spektrumu

NNMDP'nin ¹H-NMR Spektrumu Şekil 37'de verildi.

Şekil 36'da görüldüğü üzere orto ve para konumundaki oksijene bağlı protonlar sırasıyla 13,56 ve 10,40 ppm'de, imin grubundaki hidrojene ait bant ($\text{N}=\text{C}-\text{H}$) 8.87 ppm'de, aromatik karbona bağlı hidrojenler ise naftalin grubu için, 7,48 ila 8,17 ppm arasında, fenil halkası için 6,33 ila 7,48 ppm'de gözlemlendi.

NNMDP'nin ¹H-NMR spektrumundaki imin yapısını doğrulayan pikler ve çıkış maddesi olarak kullanılan 2,4-dihidroksibenzaldehit'e ait karbonildeki hidrojen pikinin ($\text{OC}-\text{H}$) (~10ppm) kaybolması ve Schiff bazının oluşumu sırasında kullanılan benzen-1,4-diamin'deki amine bağlı hidrojenlere ait piklerinin kaybolması (~5-6 ppm) bileşiğin oluştuğunu kanıtladı.

Ha protonları komşu karbona bağlı hidroksi gruplarının elektron salıcı etkisiyle oluşan halkadaki elektron yoğunluğundan yukarı alana kayarak 6,43 ppm'de, Hb protonu ise bir tane hidroksi grubundan etkilendiğinden Ha protonuna göre biraz daha aşağı alanda 6,5 ppm'de gözlemlendi. Hc, hidroksi gruplarından etkilenmediğinden 7,45 ppm'de; naftalin grubuna ait protonların pikleri de, Hd 7,55, He 7,64, Hf 8,08 ppm'de gözlemlendi.



Şekil 37. NNMDP ve yapıdaki aromatik protonların $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

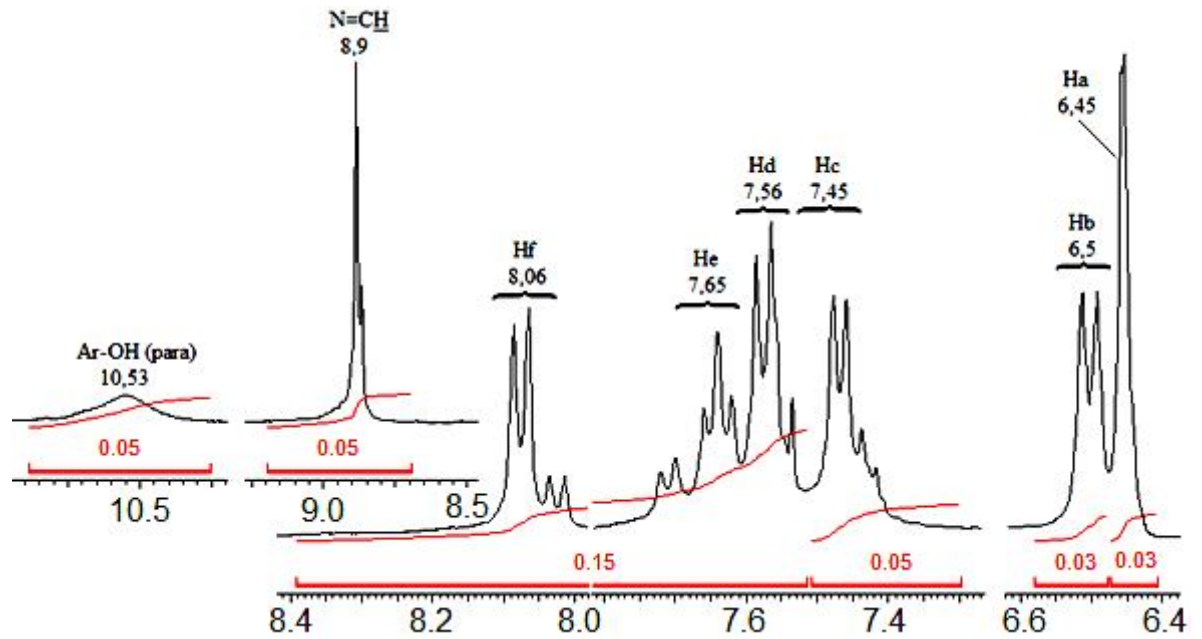
NNMDP'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri ayrıntılı olarak Çizelge 10'da verildi.

Çizelge 10. NNMDP'nin $^1\text{H-NMR}$ analiz sonuçları

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm								
Ar-OH (orto)	Ar-OH (para)	N=CH	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf
13,56	10,40	8,87	6,43	6,50	7,45	7,55	7,64	8,08
2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
Tekli	Tekli	Tekli	Tekli	İkili	İkili	İkili	Üçlü	Üçlü

4.2.7. PNNMDP'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

PNNMDP'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu Şekil 38'de verildi.



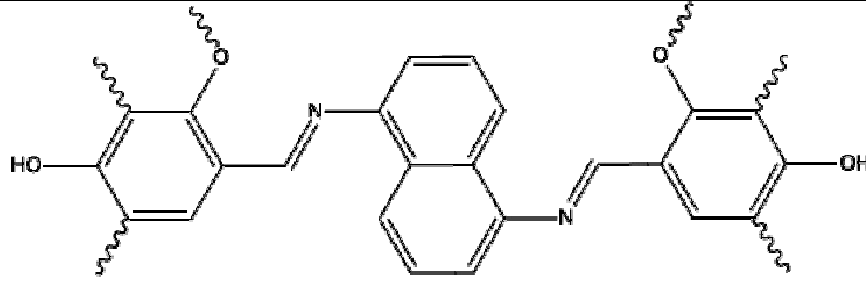
Şekil 38. PNNMDP'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

NNMDP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda gözlenen 13,56 ppm'deki aromatik halkaya bağlı hidroksi grubuna ait protonun piki polimerleşme reaksiyonu sonucu kayboldu. Polimerleşmenin aromatik halka üzerinden yürüyüp yürümediğinin anlaşılması için polimerleşme sonucu kalan protonların integrasyonları belirlendi. Ha ve Hb'nin piklerinin integrasyonuna bakıldığında, integrasyonun azaldığı, dolayısıyla polimerizasyonun orto konumundan da gittiği anlaşıldı.

Sonuç olarak oksidadif polikondenzasyon reaksiyonu, orto konumunda bulunan hidroksi grubu ve bu gruba göre orto pozisyonundaki karbondan yürüdüğü belirlendi.

PNNMDP'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri ayrıntılı olarak Çizelge 11.'de verildi.

Çizelge 11. PNNMDP'nin $^1\text{H-NMR}$ Verileri analiz sonuçları

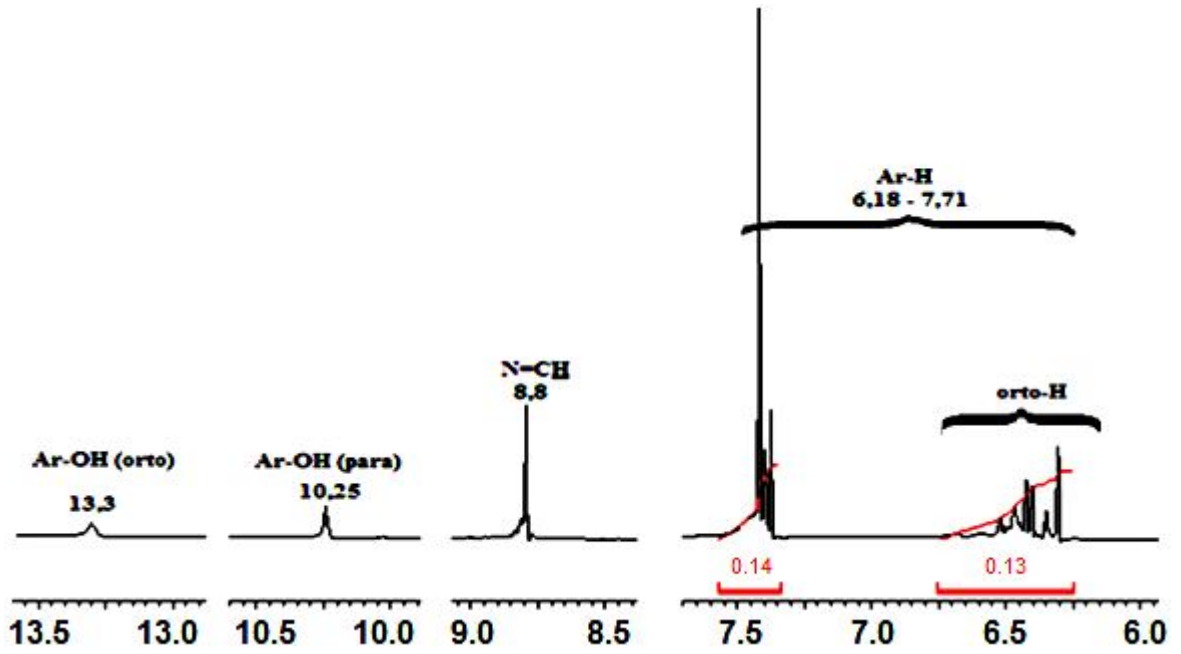


Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm

Ar-OH	-CH=N-	Ar-H
10,53	8,90	6,25-8,19
Tekli	Tekli	Çoklu

4.2.8. DCPMNDP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

DCPMNDP'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu Şekil 39'da verildi.

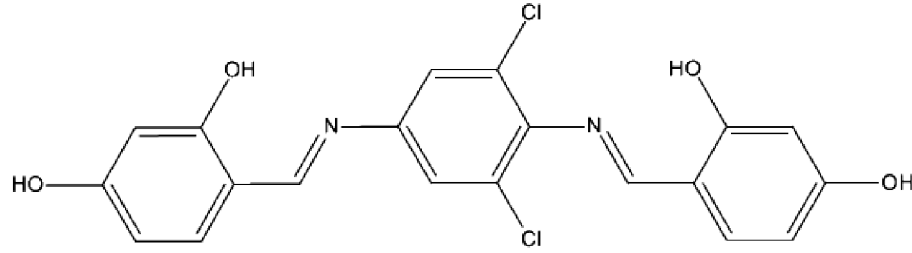


Şekil 39. DCPMNDP'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu.

Şekilde görüldüğü üzere orto ve para konumundaki oksijene bağlı protonlar sırasıyla 13,3 ve 10,25 ppm'de, imin grubundaki protona ait pik ($\text{N}=\text{C}-\text{H}$) 8.8 ppm'de, aromatik karbona bağlı protonlar ise 6,18-7,71 ppm aralığında gözlemlendi.

DCPMNDP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumundaki imin yapısını doğrulayan pikler ve çıkış maddesi olarak kullanılan 2,4-dihidroksi benzaldehit'e ait karbonildeki protonun pikinin ($\text{OC}-\text{H}$) ($\sim 10\text{ppm}$) olmaması ve Schiff bazının oluşumu sırasında kullanılan 2,6-diklorobenzen-1,4-diamin'deki amine bağlı protonlara ait piklerin gözlenmemesi ($\sim 5-6\text{ppm}$) reaksiyonun oluştuğunu kanıtladı.

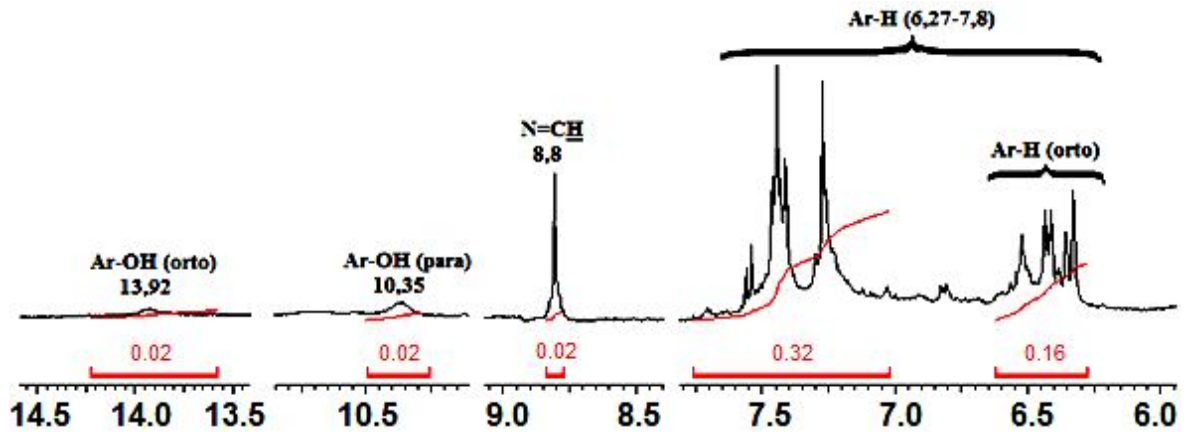
DCPMNDP'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri Çizelge 12'de verildi.

Çizelge 12. DCPMNDP'nin ¹H-NMR analiz sonuçlarıFonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm

Ar-OH (para)	Ar-OH (orto)	-CH=N-	Ar-H
13,30	10,25	8,90	6,18-7,71
Tekli	Tekli	Tekli	Çoklu

4.2.9. PDCPNMDP'nin ¹H-NMR spektrumu

PDCPNMDP'nin ¹H-NMR spektrumu Şekil 40'da verildi.

Şekil 40. PDCPNMDP'nin ¹H-NMR spektrumu.

Monomerde gözlenen 13,30 ppm'deki aromatik halkaya bağlı hidroksi grubuna ait protonun piki polimerleşme reaksiyonu sonucu 13,92 ppm'e kaydı. Hidroksi gruplarının aralarındaki integrasyon oranları eşit olduğundan, polimerleşme reaksiyonunun hidroksi grubundan gitmediği anlaşıldı.

Polimerleşmenin aromatik halka üzerinden yürüyüp yürümediğinin anlaşılması için polimerleşme sonucu kalan hidrojenlerin integrasyonlarına bakılarak belirlendi. Monomerde bulunan aromatik halkadaki orto (hidroksi gruplarına göre) konumundaki protonlar ile yine aromatik grubuna ait 6,18-7,71 ppm arasındaki protonların, polimerleşme

olduktan sonraki integrasyon oranlarına bakıldı ve orto pozisyonda bulunan protonların integrasyonunun azaldığı belirlendi. Böylece polimerizasyonun orto pozisyonundan ilerlediği anlaşıldı.

PDCPNMDP'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri Çizelge 13'de verildi.

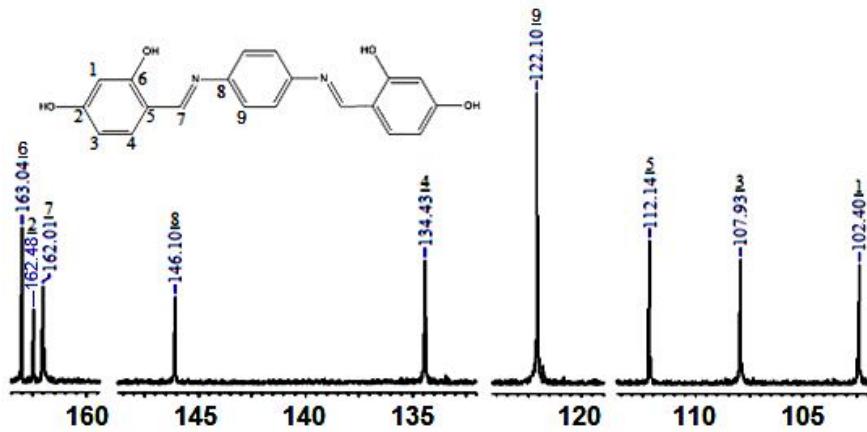
Çizelge 13. PDCPNMDP'nin $^1\text{H-NMR}$ analiz sonuçları

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm			
Ar-OH (para)	Ar-OH (orto)	-CH=N-	Ar-H
13,93	10,35	8,90	6,27-7,8
2H	2H	2H	-
Tekli	Tekli	Tekli	Çoklu

4.2.10. PNMDP ve PPNMDP'nin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

SiMe_4 (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla bileşiklerin $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları alındı. Çözücü olarak dötero DMSO- d_6 kullanıldı.

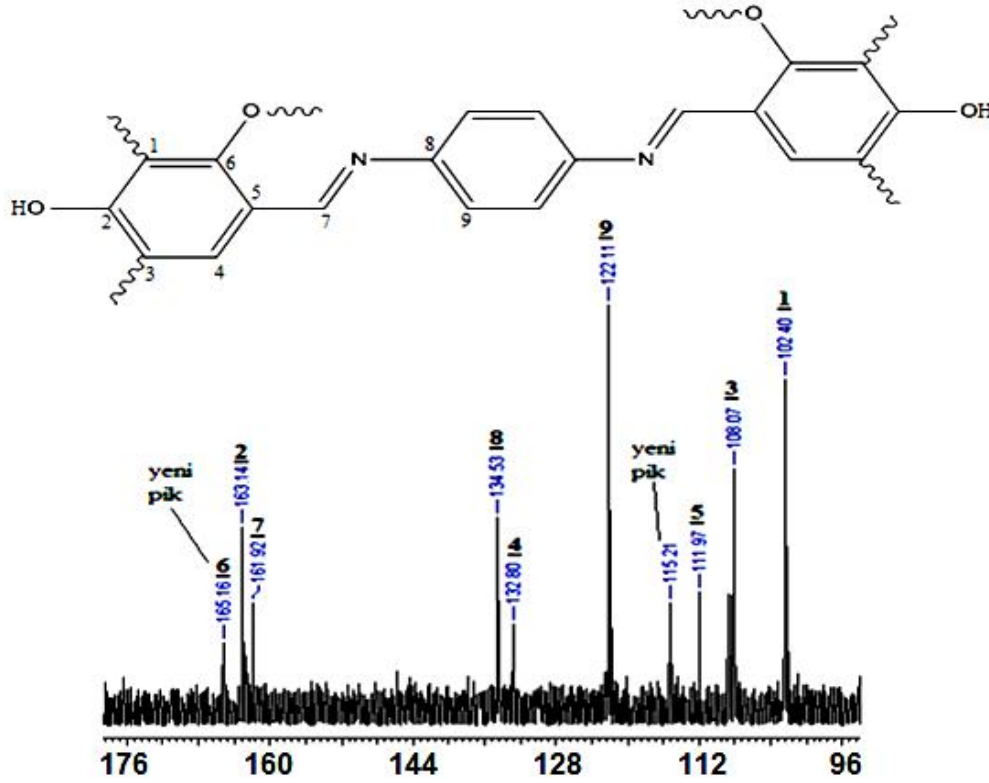
PNMDP ve PPNMDP'nin $^{13}\text{C-NMR}$ analizi gerçekleştirildi ve spektrumlar Şekil 41 ve Şekil 42'da verildi.



Şekil 41. PNMDP'nin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu.

PNMDP'nin ^{13}C -NMR spektrumunda yapıdaki imin ($-\text{HC}=\text{N}$) grubundaki karbona ait pik 162,01 ppm'de, aromatik karbona ait pikler ise 102,4-163,04 ppm arasında gözlemlendi.

Schiff bazının oluşumunun gerçekleştiği, aldehit olarak kullandığımız 2,4-dihidroksi benzaldehite ait aldehit karbon ($\text{HC}=\text{O}$) pikinin olmaması (~ 194 ppm) ile belirlendi.

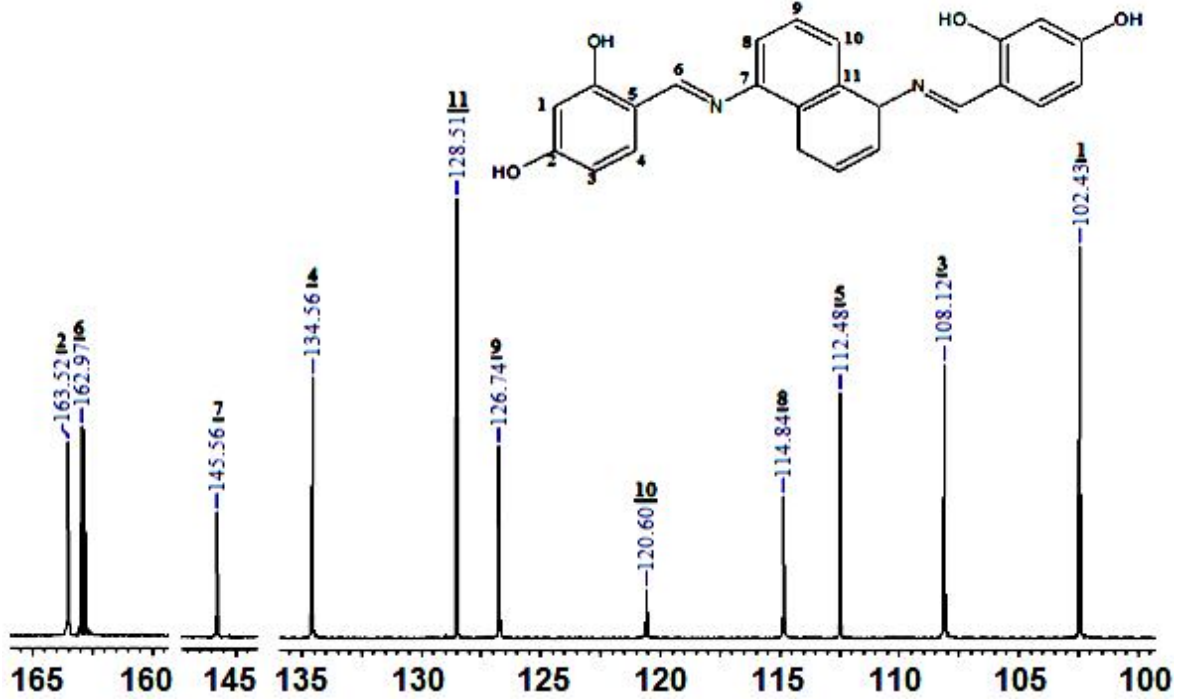


Şekil 42. PPNMDP'nin ^{13}C -NMR Spektrumu.

Şekilde görüldüğü üzere 165,16 ve 115,21 ppm'de polimerleşme olduktan sonra yeni pikler gözlemlendi. 165,16 ppm'deki pik orto konumunda bulunan hidroksi grubunun polimerleşme sonrası oluşan C-O-C bağındaki karbonlara ait olduğu, 115,21 ppm'de gözlenen pikin ise orto (hidroksi gruplarına göre) konumundaki karbondan polimerleşme olduğu ve bu nedenle pikin kaydedildiği anlaşıldı.

4.2.11. NNMDP ve PNNMDP'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

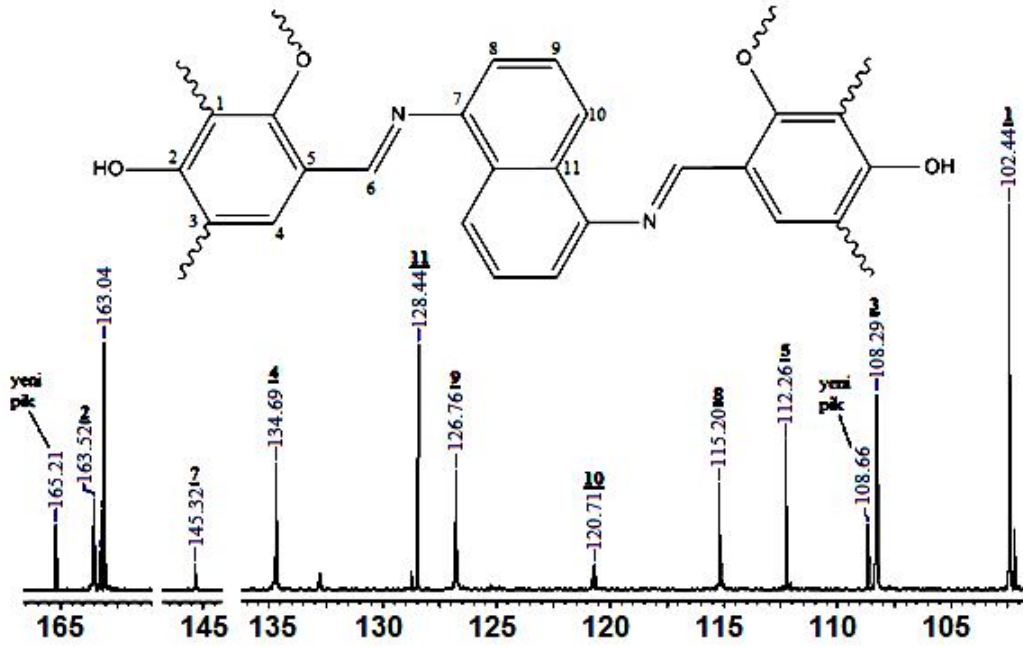
NNMDP ve PNNMDP'nin ^{13}C -NMR analizi gerçekleştirildi ve spektrumlar Şekil 43 ve Şekil 44'de verildi.



Şekil 43. NNMDP'nin ^{13}C -NMR Spektrumu.

PNNMDP'nin ^{13}C -NMR spektrumunda yapıdaki imin ($-\text{HC}=\text{N}$) grubundaki karbona ait pik 162,97 ppm'de, aromatik karbona ait pikler ise 102,43-163,52 ppm arasında gözlemlendi.

Schiff bazının oluşumunun gerçekleştiği, aldehit olarak kullandığımız 2,4-dihidroksi benzaldehite ait aldehit karbon ($\text{HC}=\text{O}$) pikinin olmaması (~ 194 ppm) ile belirlendi.



Şekil 44. PNNMDP'nin ^{13}C -NMR Spektrumu.

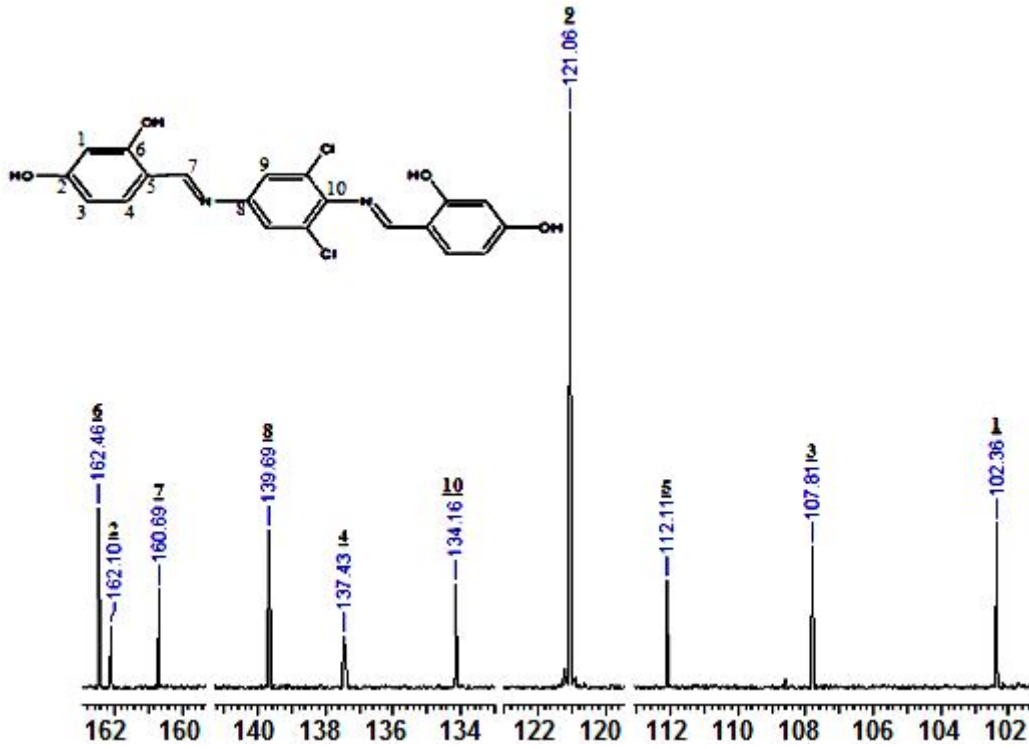
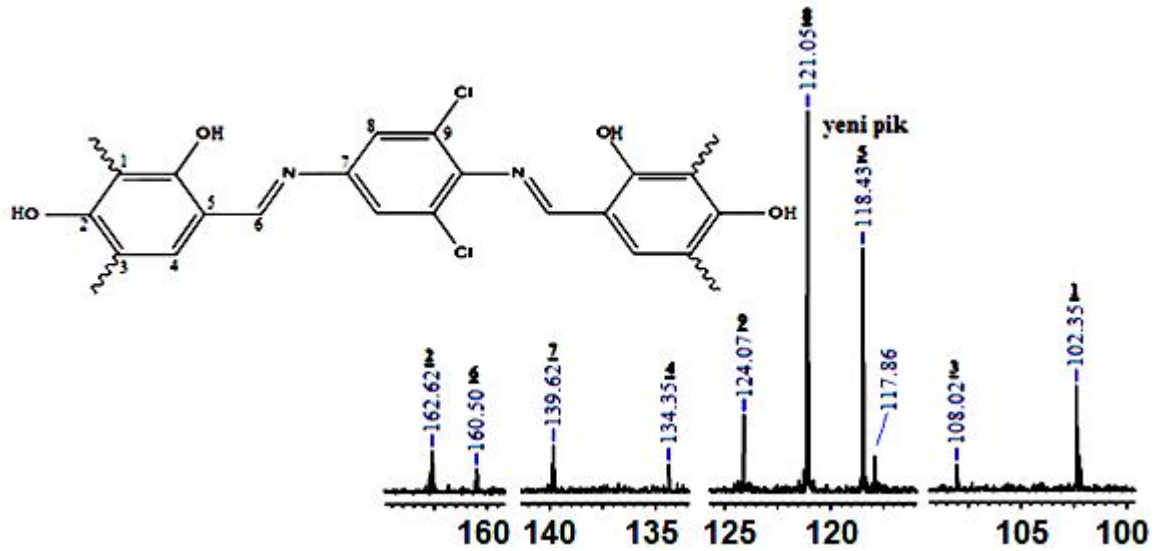
Şekilde görüldüğü üzere 165,21 ve 108,66 ppm'de polimerleşme olduktan sonra yeni pikler gözlemlendi. 165,21 ppm'deki pik orto konumunda bulunan hidroksi grubunun polimerleşme sonrası oluşan C-O-C bağındaki karbonlara ait olduğu anlaşıldı. 108,66 ppm'de gözlenen pik ise orto (hidroksi gruplarına göre) konumundaki karbondan polimerleşmenin gerçekleştiği belirlendi. Yani polimerleşmenin hem orto pozisyonundaki hidroksi grubundan hem de hidroksi grubuna göre orto konumundaki karbondan gerçekleştiği tespit edildi.

4.2.12. DCPNMDP ve PDCPNMDP'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

DCPNMDP ve PDCPNMDP'nin ^{13}C -NMR analizi gerçekleştirildi ve spektrumlar Şekil 46 ve Şekil 45'de verildi.

DCPNMDP'nin ^{13}C -NMR spektrumunda yapıdaki imin (-HC=N) grubundaki karbona ait pik 162,01 ppm'de, aromatik karbona ait pikler ise 102,40-163,04 ppm arasında gözlemlendi.

Schiff bazının oluşumunun gerçekleştiği, aldehit olarak kullandığımız 2,4-dihidroksi benzaldehite ait aldehit karbon (HC=O) pikinin olmaması (~194 ppm) ile belirlendi.

Şekil 45. DCPNMDP ¹³C-NMR Spektrumu.Şekil 46. PDCPNMDP ¹³C-NMR Spektrumu.

Şekilde görüldüğü üzere polimerleşme olduktan sonra 118,43 ppm'de yeni bir pik gözlemlendi. 118,43 ppm'de gözlenen pikin orto (hidroksi gruplarına göre) konumundaki karbonlara ait olduğu belirlendi. Yani polimerleşmenin hidroksi grubuna göre orto konumundan gerçekleştiği tespit edildi.

4.3. Termal Analizler

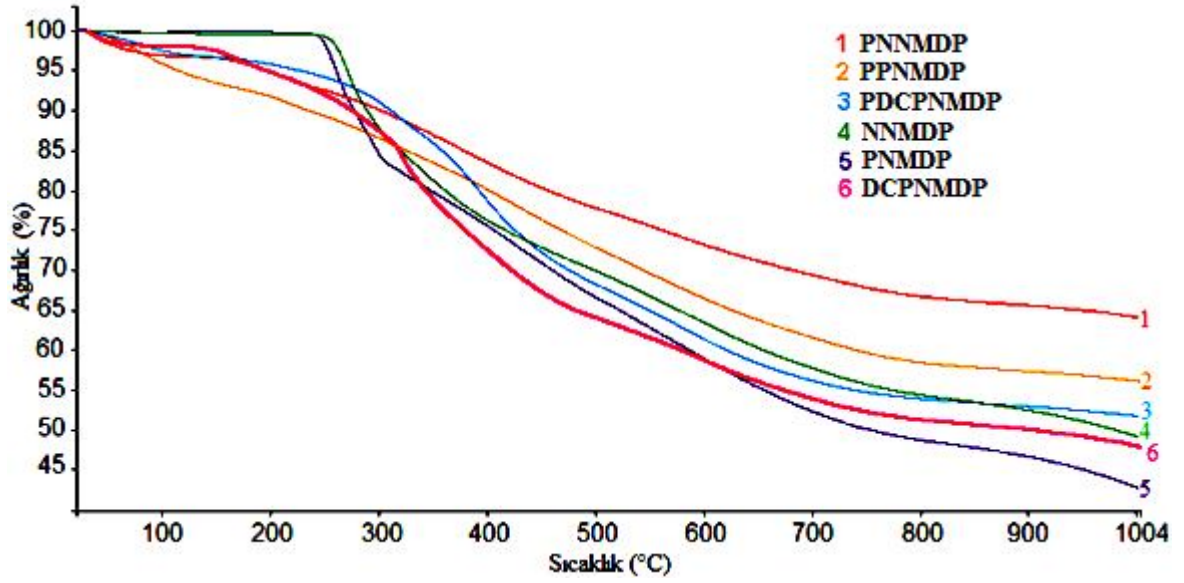
4.3.1. Sentezlenen Bileşiklerin TGA Eğrileri

Sentezlenen Schiff bazları ve onların polimerleri TGA eğrileri Şekil 47’de ve Çizelge 14’de verildi.

PNMDP’nin TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla; 243, 345 ve 753 °C olarak belirlendi. 1000°C’de toplam kütle kaybı % 56,902 olarak bulundu. Bu da maddenin %43,098’inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Bu monomerin oksidadif polikondenzasyon yoluyla sentezlenen polimerinin (PNMDP) ilk bozunma, %20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla; 200 ve 400 °C olarak bulundu. 1000 °C’de toplam kütle kaybı % 43,771 olduğu bulundu. 1000 °C’ye kadar % 50 kütle kaybı gözlenmediğinden bu değer belirlenemedi. Bu molekülde 30-150 °C arasındaki % 7’lik kütle kaybı, ortamdaki absorbe ve hidrate suyun uzaklaştığını göstermektedir.

NNMDP’nin TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla; 253, 364 ve 975 °C olarak bulundu. 1000°C’deki toplam kütle kaybı %50,51 olarak bulundu. Bu monomerin oksidadif polikondenzasyon yoluyla sentezlenen polimerinin (PNNMDP) ilk bozunma, %20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla; 170 ve 453 °C olarak bulundu. 1000 °C’deki kütle kaybı % 35,69 olarak bulundu. 1000 °C’ye kadar % 50 kütle kaybı gözlenmediğinden bu değer belirlenemedi. Ayrıca bu molekülde 30-100 °C arasındaki % 3’lik kütle kaybı, ortamdaki absorbe ve hidrate suyun uzaklaştığını göstermektedir.

DCPNMDP TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla; 289 °C, 344 °C, 888 °C olarak bulundu. 1000 °C’de toplam kütle kaybı % 52,189 olarak bulundu. Ayrıca bu molekülde 30-100 °C arasındaki % 2’lük kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. Bu monomerin oksidadif polikondenzasyon yoluyla sentezlenen polimerinin (PDCPNMDP) ilk bozunma, %20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla; 302 °C, 391 °C olarak belirlendi. 1000 °C’de toplam kütle kaybı % 48,485 olarak bulundu. 1000 °C’ye kadar % 50 kütle kaybı gözlenmediğinden bu değer belirlenemedi. Ayrıca bu molekülde 30-90 °C arasındaki % 5’lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir.



Şekil 47. Schiff bazları ve bunların oksidadif polikondenzasyonu sonucu oluşturulan polimerlerine ait TGA eğrileri.

Çizelge 14. Schiff bazları ve bunların oksidadif polikondenzasyon sonucu oluşturulan polimerlerine ait TGA analiz sonuçları

^a Bozunmanın başladığı sıcaklık, ^b %20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık

^c %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık, ^d 1000°C'deki toplam kütle kaybı

Bileşikler	^a T _{onset} (°C)	^b T ₂₀ (°C)	^c T ₅₀ (°C)	^d W ₁₀₀₀ (%)
PNMDP	243	345	753	56,902
NNMDP	253	364	975	50,51
DCPNMDP	289	344	888	52,189
PPNMDP	200	400	—	43,771
PNNMDP	170	453	—	35,69
PDCPNMDP	302	391	—	48,485

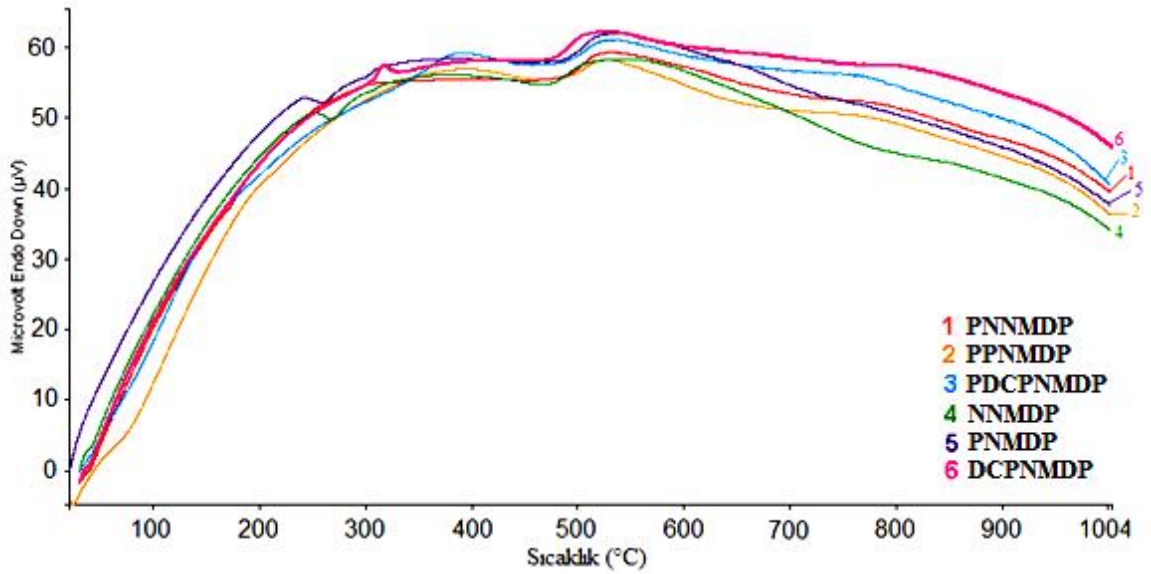
4.3.2. Sentezlenen Bileşiklerin DTA Eğrileri

Sentezlenen Schiff bazları ve bunların polimerlerin DTA eğrileri Şekil 48 ve Çizelge 15'de verildi.

PNMDP'nin DTA eğrisine göre 262 ve 482 °C'de iki endotermik pik, onun polimerinde ise 470 ve 665 °C'de iki endotermik pik gözlemlendi. NNMDP'nin ise 267 ve 471 °C'de iki endotermik pik, onun polimerinde de 472 °C'de bir endotermik pik gözlemlendi. DCPNMDP'nin DTA eğrisine göre 317 °C'de ekzotermik pik, 473 °C'de endotermik pik, onun polimerinde ise 463 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi.

Çizelge 15. Schiff bazları ve bunların oksidatif polikondenzasyon sonucu oluşturulan polimerlerin ait DTA analiz sonuçları

Bileşikler	Endotermik pik (°C)	Ekzotermik pik(°C)
PNMDP	262 ve 482	—
NNMDP	267 ve 471	—
DCPNMDP	473	317
PPNMDP	470 ve 665	—
PNNMDP	472	—
PDCPNMDP	468	—

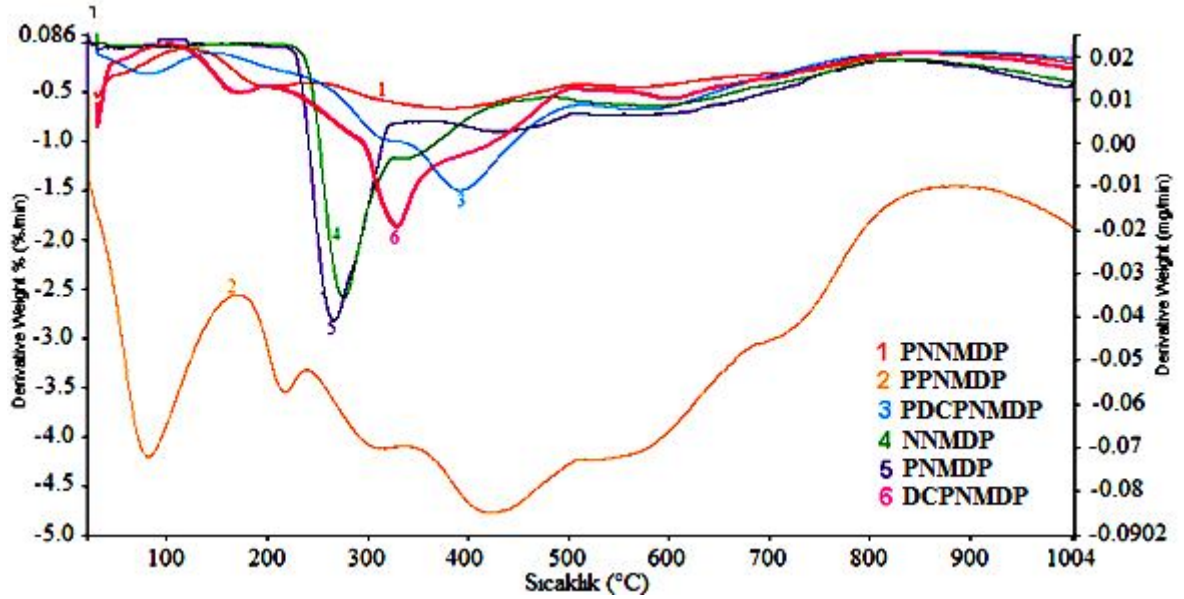


Şekil 48. Schiff bazları ve bunların oksidatif polikondenzasyon sonucu oluşturulan polimerlerine ait DTA eğrileri.

4.3.3. Sentezlenen Bileşiklerin DTG Analizleri

Sentezlenen Schiff bazları ve onların polimerlerinin DTG eğrileri Şekil 49 ve Çizelge16'de verildi.

PNMDP'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 266 °C, bu molekülün polimerinin maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 215, 308, 419 °C'de bulundu. NNMDP'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 275 °C, bu Schiff bazının polimerinin maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 170, 378, 567 °C olarak bulundu. DCPNMDP'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı ise (T_{max}) 328 °C, bu molekülün polimerinin maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 391, 574 °C'de bulundu.



Şekil 49. Schiff bazları ve bunların oksidadif polikondenzasyon sonucu oluşturulan polimerlerine ait DTG eğrileri.

Çizelge 16. Schiff bazları ve bunların oksidadif polikondenzasyon sonucu oluşturulan polimerlerine ait DTG analiz sonuçları

^a Maksimum kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık

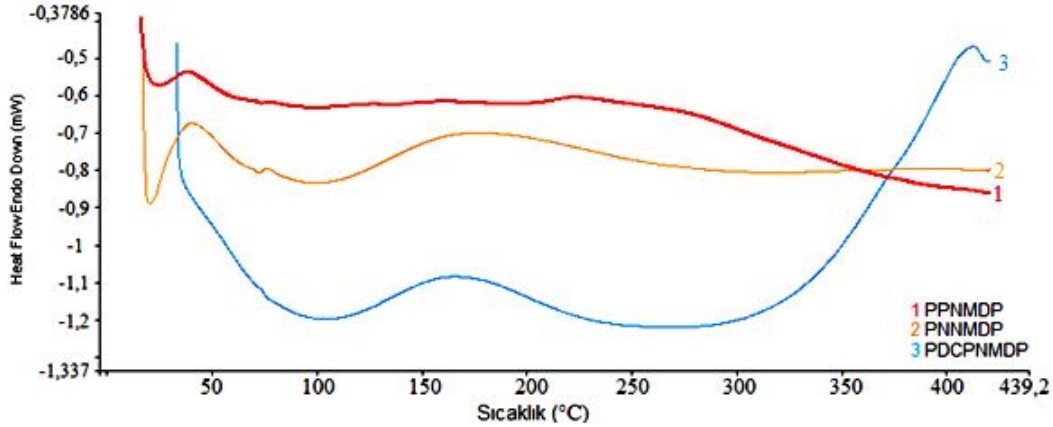
Bileşikler	^a T_{max} (°C)
PNMDP	266
NNMDP	275
DCPNMDP	328
PPNMDP	215, 308 ve 419
PNNMDP	205, 378 ve 567
PDCPNMDP	391 ve 574

Sentezlenen moleküllerin termal kararlılıklarına bakıldığında, PNMDP ve NNMDP'ye göre onlardan elde edilen polimerlerin daha az kararlı olduğu görüldü. Polimerleşme esnasında C-C bağının yanı sıra eterik bağların da oluşmasından dolayı ilk bozunma sıcaklıklarının düşük olduğu söylenebilir (Saçak ve ark., 2010). PDCPNMDP'nin monomerine göre daha yüksek termal kararlılığa sahip olması, oluşan polimerde eterik bağın olmaması, polimerizasyonun sadece C-C bağı üzerinden gerçekleşmesinden kaynaklanır.

4.3.4. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri

Schiff bazlarından elde edilen polimerlerin DSC eğrileri Şekil 50 ve Çizelge 17'de verildi.

PPNMDP'nin DSC eğrisine göre onun camısı geçiş sıcaklığı tam olarak belirlenemedi. Bu yüzden bu polimerin dinamik mekaniksel analizi yapıldı. PNNMDP'nin camısı geçiş sıcaklığı (T_g) 163 °C, ΔC_p değeri 0,207 J/gK olarak bulundu. PDCPNMDP'nin camısı geçiş sıcaklığı ise (T_g) 203 °C, ΔC_p değeri 0,237 J/gK olarak bulundu.



Şekil 50. Schiff bazlarından elde edilen polimerlerin DSC eğrileri.

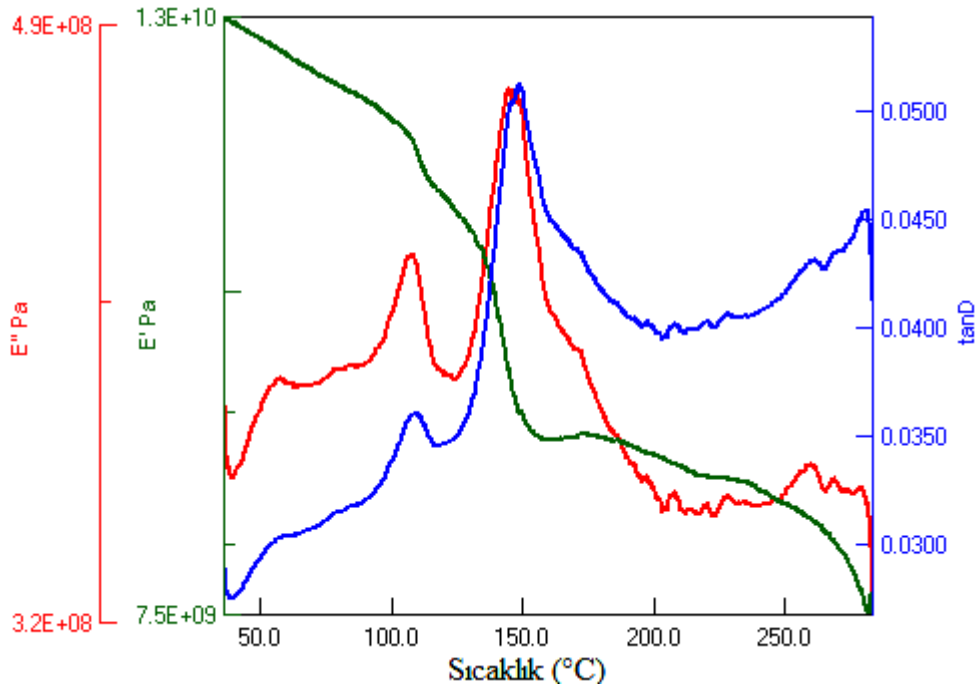
Çizelge 17. Schiff bazlarından elde edilen polimerlerin DSC analiz sonuçları

^a Camısı geçiş sıcaklığı, ^b Camısı geçiş sırasındaki spesifik ısı değişimi

Bileşikler	^a T _g (°C)	^a ΔC _p (J/g ⁰ C)
PPNMDP	-	-
PNNMDP	163	0,207
PDCPNMDP	203	0,237

4.3.5. PPNMDP'nin DMA Eğrisi

PPNMDP'nin DMA eğrisi şekil 51'de verildi.



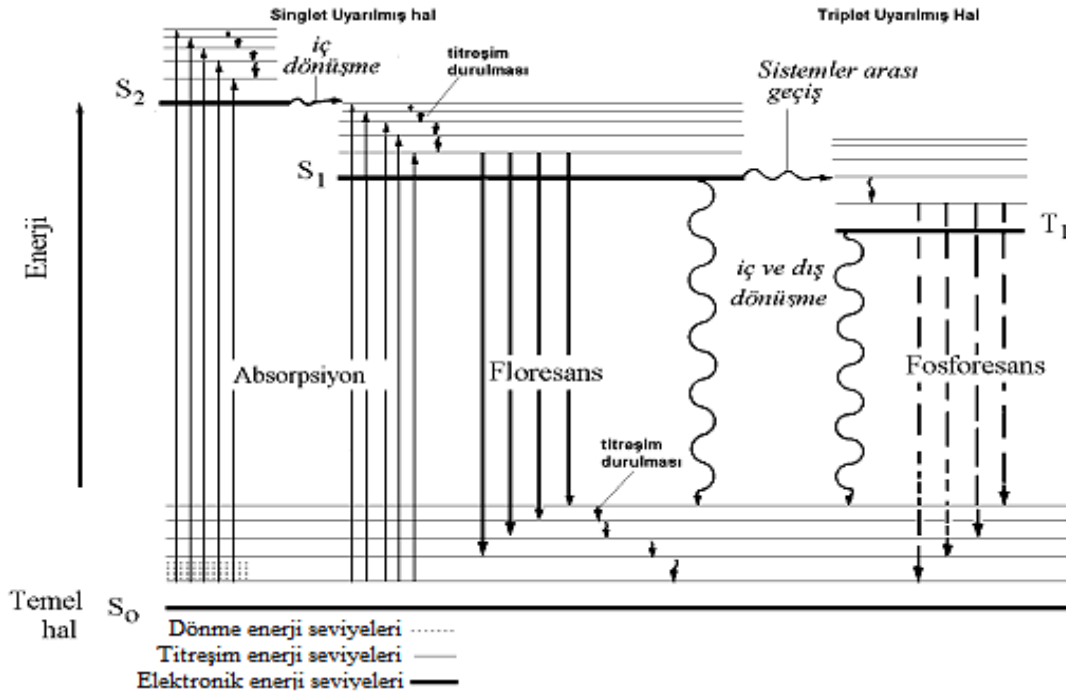
Şekil 51. PPNMDP'nin DMA eğrisi.

DMA taramalarında malzemede depolanan deformasyon enerjisinin ölçüsü depolama modülü (E')'dür ve malzemenin elastik karakteri hakkında bilgi verir. Malzemenin ısı biçiminde kaybettiği deformasyon enerjisinin ölçüsü kayıp modülü (E'')'dür. Kayıp modülün depolama modülüne oranlanmasıyla $\tan\delta$ tanımlı yeni bir ifade elde edilir. $\tan\delta$ pikinin maksimum değerinin göstermiş olduğu sıcaklık değeri malzemenin T_g değerini verir (Lu ve ark., 2003).

$\tan\delta$ eğrisinden yararlanarak PPNMDP'nin camısı geçiş sıcaklığı (T_g) 148 °C olarak bulundu.

4.4. Elde Edilen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri

Birçok kimyasal sistem elektromanyetik dalgalarla uyarıldığında sistem uyarıcı ışınlarla ya aynı dalga boyunda ya da daha uzun dalga boylarında ışınlar yayımlar. Yayımlanan ışınlar ışınlama kesildikten sonra da sürüyorsa oluşan yayıma fosforesans, ışınlama kesilir kesilmez bitiyorsa floresans adını alır. Bir başka deyişle singlet-singlet geçişleri, geçiş ömrü kısa olduğu için floresansı, singlet-triplet geçişleri ise fosforesansı oluşturur (Şekil 50).



Şekil 52. Enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçiş diyagramı

Bir molekülün floresans gösterebilmesi için UV veya görünür alandaki ışımayı soğurması gerekir. Soğurumun yüksek oluşuna göre yayılan floresansın şiddeti de o kadar yüksek olur.

Moleküllerin floresans yayma özelliklerinden geliştirilen moleküler floresans spektroskopisi yöntemi ile eser miktarlardaki birçok organik ve anorganik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılabilmektedir.

Floresansın uygulama alanlarını biyokimya, farmakoloji, fotofizik, fotokimya, analitik kimya, petrol araştırmaları ve çevresel araştırmalar oluşturmaktadır. Ayrıca floresanstan günümüzde ham petrol karakterizasyonunda, polimerlerin yapılarının tayininde, protein yapısı ve protein antikor etkileşimlerinin incelenmesi gibi konularda faydalanılmaktadır. Çözücünün polarlığı floresans şiddetinde çok önemlidir. Çünkü

floresansa etki eden geçişlerin enerjileri çözücü polaritesiyle değişmektedir (Kamacı, 2009, s.86). Bu amaçla, Shimadzu Spektroflorofotometre RF-5301 PC cihazı kullanılarak sentezlenen PNMDP, NNMDP, DCPNMDP ve onların polimerleri; PPNMDP, PNNMDP, PDCPNMDP polimerlerinin DMF çözücüsündeki yayılım, uyarım ve floresans şiddet değerleri belirlendi ve çizelge 18 ve 19’da verildi.

Çizelge 18. PNMDP, NNMDP, PPNMDP, PNNMDP’nin DMF çözücüsündeki yayılım, uyarım ve floresans şiddeti değerleri

^aUyarım dalga boyu, ^bYayılım dalga boyu, ^cUyarım şiddeti, ^fYayılım şiddeti, ^gStoke’s kayması, ^eYayılım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu, ^dUyarım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan yayılımın en yüksek olduğu dalga boyu

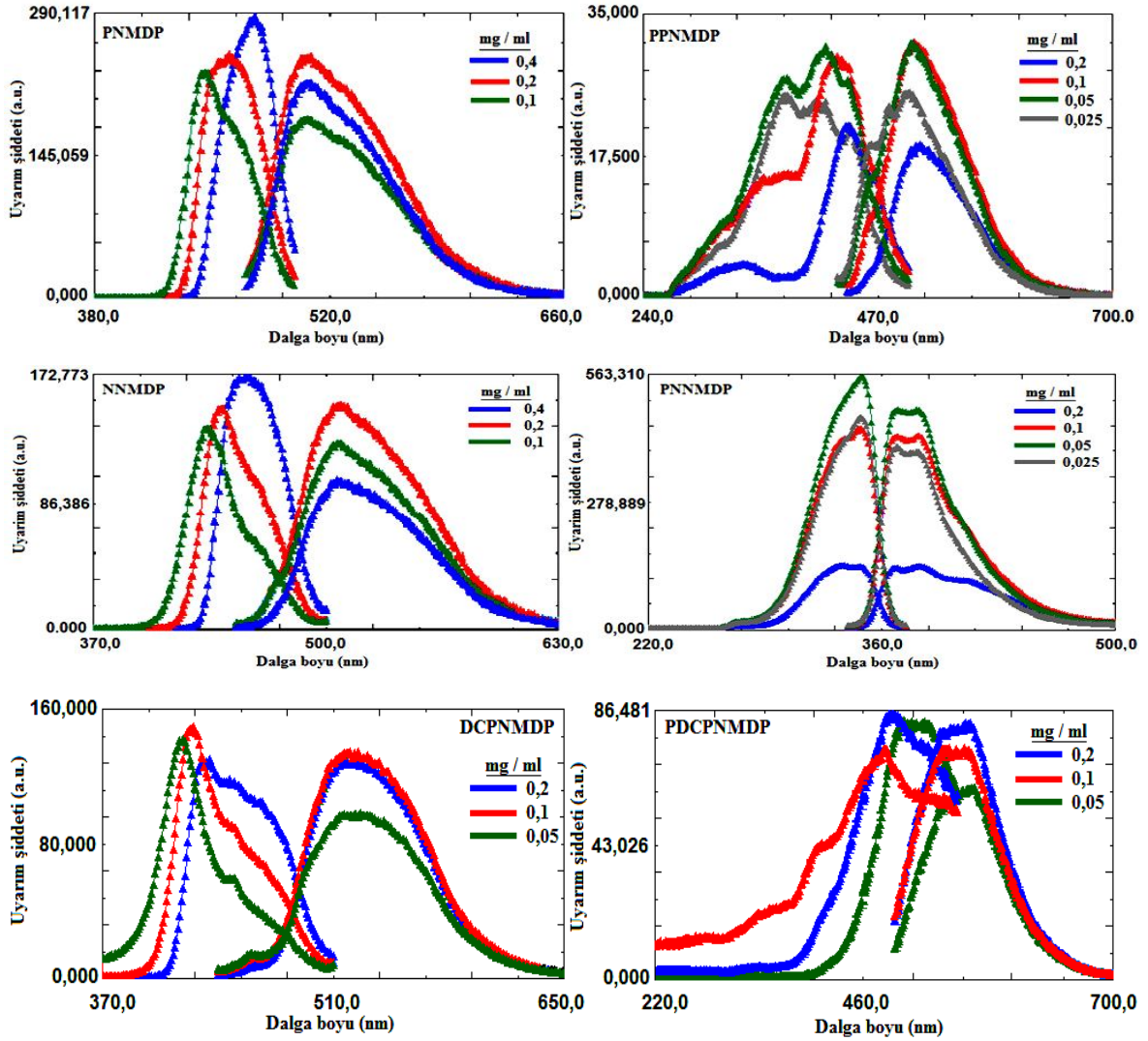
Bileşikler	Kons. (mg/ml)	^a λ_{Ex} (nm)	^b λ_{Em} (nm)	^c $\lambda_{max}(Ex)$ (nm)	^d $\lambda_{max}(Em)$ (nm)	^e I_{Ex} (nm)	^f I_{Em} (nm)	^g $\Delta\lambda_{ST}$
PNMDP	0,4	460	510	476	510	287	220	34
	0,2	460	510	460	510	248	246	50
	0,1	460	510	444	507	231	185	63
PPNMDP	0,2	440	510	440	510	22	21	70
	0,1	440	508	439	508	31	35	69
	0,05	440	508	438	508	33	34	70
	0,025	440	501	417	501	27	25	84
Bileşikler	Kons. (mg/ml)	^a λ_{Ex} (nm)	^b λ_{Em} (nm)	^c $\lambda_{max}(Ex)$ (nm)	^d $\lambda_{max}(Em)$ (nm)	^e I_{Ex} (nm)	^f I_{Em} (nm)	^g $\Delta\lambda_{ST}$
NNMDP	0,4	440	506	456	506	171	101	50
	0,2	440	506	441	506	250	253	65
	0,1	440	506	433	506	136	126	73
PNNMDP	0,2	350	380	350	380	136	138	30
	0,1	350	380	350	380	471	391	30
	0,05	350	380	350	380	445	426	30
	0,025	350	380	350	380	563	486	30

Çizelge 19. DCPNMDP, PDCPNMDP'nin DMF çözücüsündeki yayılım, uyarım ve floresans şiddeti değerleri

Bileşikler	Kons. (mg/ml)	^a λ_{Ex} (nm)	^b λ_{Em} (nm)	^c $\lambda_{max(Ex)}$ (nm)	^d $\lambda_{max(Em)}$ (nm)	^e I_{Ex} (nm)	^f I_{Em} (nm)	^g $\Delta\lambda_{ST}$
DCPNMDP	0,2	430	520	435	524	130	128	89
	0,1	430	520	424	524	143	134	100
	0,05	430	520	419	524	142	98	105
PDCPNMDP	0,2	480	560	507	564	83	61	57
	0,1	408	560	486	560	86	82	74
	0,05	408	560	479	557	73	74	78

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

Floresans şiddetinin yüksek oluşu, molekülün UV ya da görünür alandaki ışımayı soğurmasının yüksek olduğunu gösterir. Çözücünün polaritesine bağlı olarak Schiff bazları ve onların polimerlerinin floresans şiddetlerinde değişimler gözlemlendi. Sentezlenen moleküllerin floresans spektrumları şekil 53'de verildi.



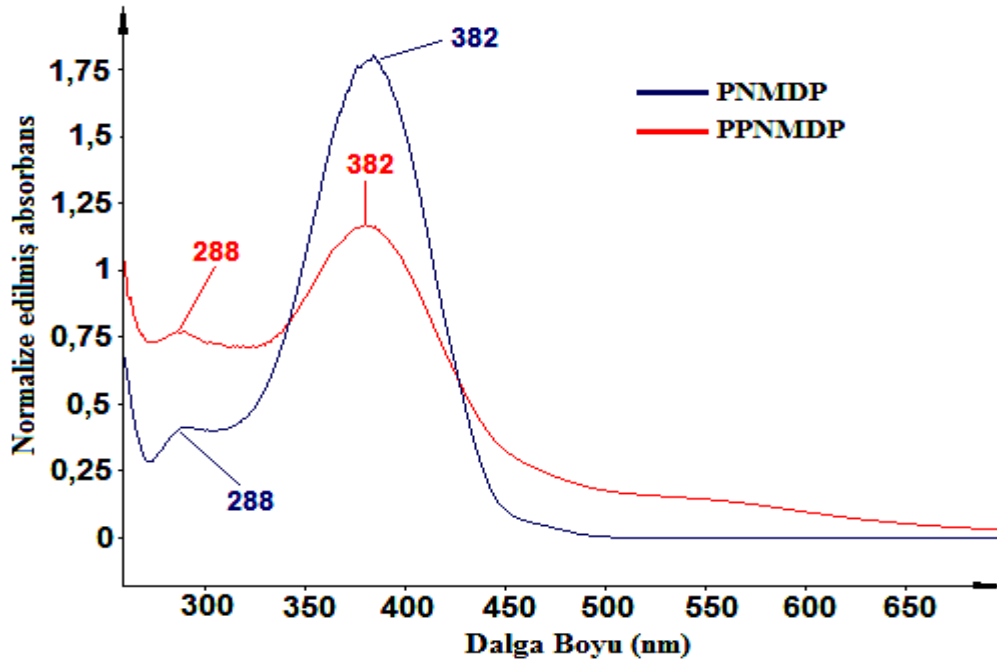
Şekil 53. Sentezlenen moleküllerin floresans spektrumları.

Tüm bileşikler içerisinde sadece PNNMDP polimerinin floresans şiddetinin yüksek olduğu belirlendi. DCPNMDP'nin floresans şiddeti, polimeri (PDCPNMDP)'ne göre daha yüksek olması, klor grupları içermesinden kaynaklıdır. Bu tür gruplar genel olarak yapının floresans özelliğini azaltırlar (Şener, 2006, s-19).

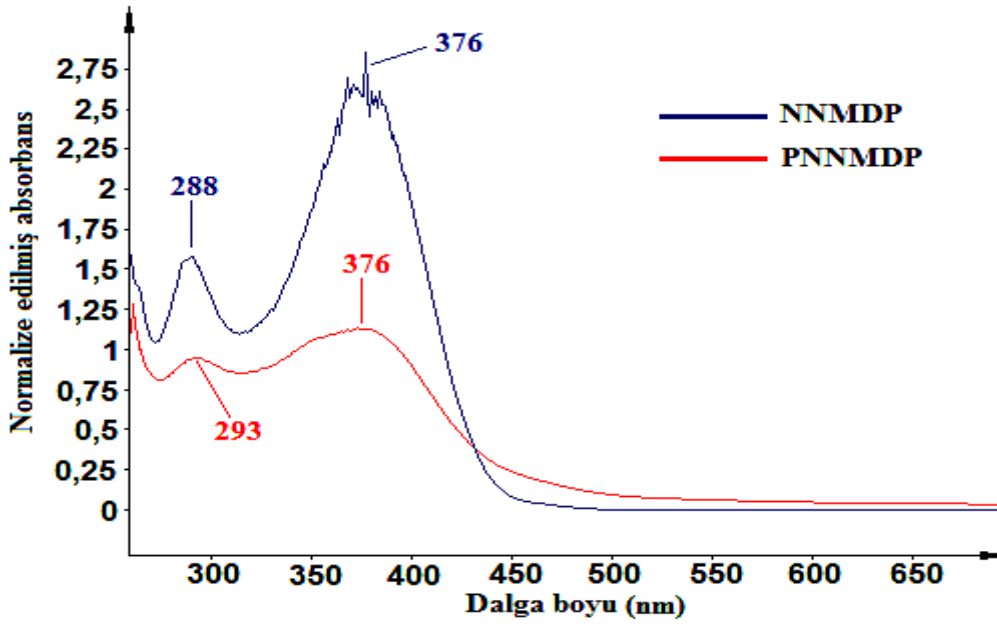
4.5. Sentezlenen maddelerin Optik özelliklerinin İncelenmesi

UV-vis spektral analizi PNMDP, NNMDP, DCPNMDP ve bu moleküllerin bileşikleri için DMSO kullanılarak 25 °C'de gerçekleştirildi. UV spektrumları alınan bileşiklerin λ_{max} değerleri hesaplandı.

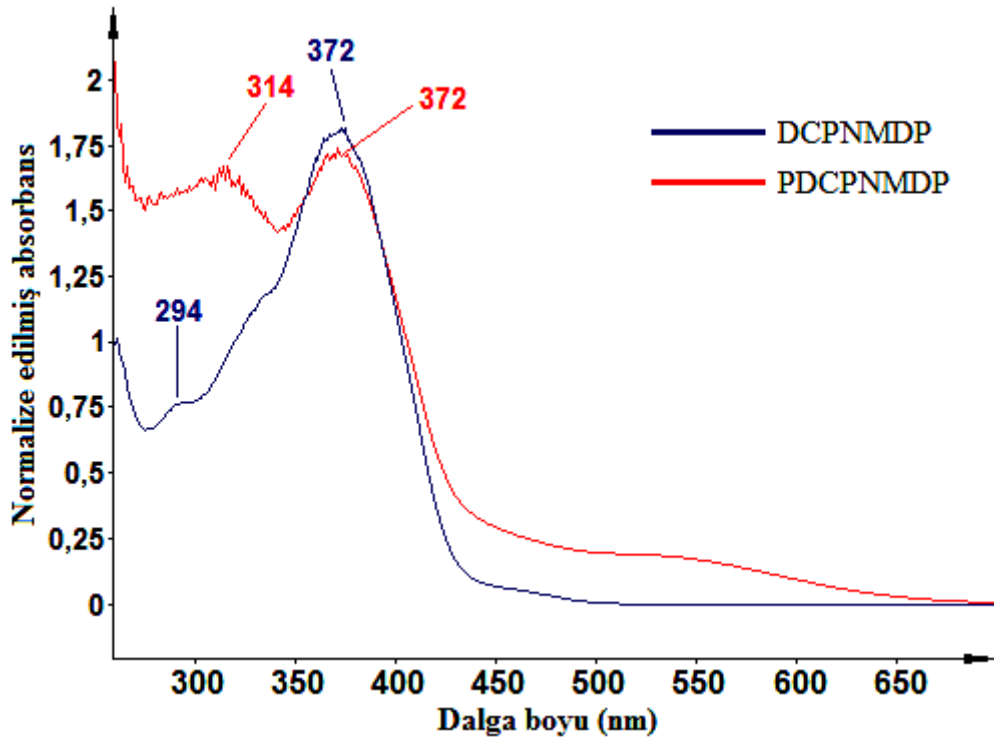
Sentezlenen PNMDP ve PPNMP'ye ait absorpsiyon spektrumu şekil 54'de, NNMDP ve PNNMDP'ye ait absorpsiyon spektrumu şekil 55'de, DCPNMDP ve PDCPNMDP'ye ait absorpsiyon spektrumu ise şekil 56'de verildi.



Şekil 54. PNMDP ve PPNMDP'ye ait absorpsiyon spektrumları.



Şekil 55. NNMDP ve PPNMDP'ye ait absorpsiyon spektrumu.



Şekil 56. DCPNMDP ve PDCPNMDP'ye ait absorpsiyon spektrumu.

Sentezlenen bileşiklere ait UV-vis spektrumlarında 280-300 nm civarında gözlenen absorpsiyon pikleri benzene ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 300-500 nm civarında gözlenen absorpsiyon pikleri imin, hidroksi ve benzende bulunan orto pozisyonundaki $-C-O-C$ grubuna ait $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini gösteren absorpsiyon pikleridir.

Schiff bazlarından elde edilen polimerlerin absorpsiyon bantlarının genişlemesi, polimerleşmenin olduğunu ve molekül içinde konjugasyonun arttığını göstermektedir.

Moleküllerin dalga boyu değerleri çizelge 20'de verildi.

Çizelge 20. Sentezlenen moleküllerin λ_{max} , λ_{onset} ve E_g değerleri

Bileşikler	λ_{max} (nm)	λ_{onset} (nm)	E_g (eV)
PNMDP	288 ve 382	466	2,66
PPNMDP	288 ve 382	500	2,48
NNMDP	288 ve 376	457	2,72
PNNMDP	293 ve 376	480	2,59
DCPNMDP	294 ve 372	452	2,75
PDCPNMDP	314 ve 372	474	2,62

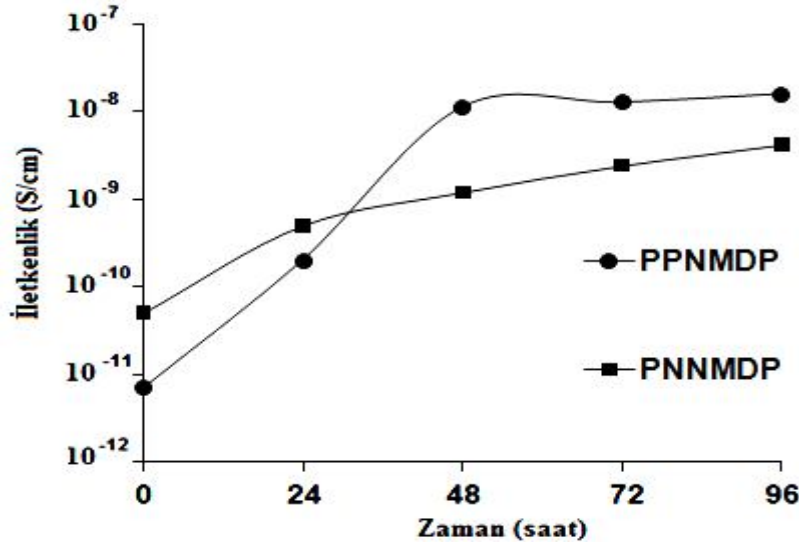
Çizelgede Schiff bazlarından elde edilen polimerlerin optik bant boşluğu (E_g) değerleri çizelge 20’de görüldüğü gibi azalmaktadır. Bu değerler de polimerin konjuge yapısının monomerlerden daha fazla olduğunu göstermektedir.

4.6. Sentezlenen Polimerlerinin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi

PPNMDP, PNNMDP ve PDCPNMDP’nin iyot ile doplanmasına bağlı olarak zamanla iletkenliğindeki değişim, “Keithley 2400” model elektrometreyle ölçüldü. İletkenlik değerleri Çizelge 21 ve Şekil 57’de ise grafik şeklinde verildi.

Çizelge 21. PPNMDP, PNNMDP ve PDCPNMDP’nin iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi

Zaman (saat)	İletkenlik ($S.cm^{-1} \times 10^{-12}$)	
	PPNMDP	PNNMDP
0	6,9	50
24	200	500
48	11000	12000
72	12500	24000
96	15600	41000

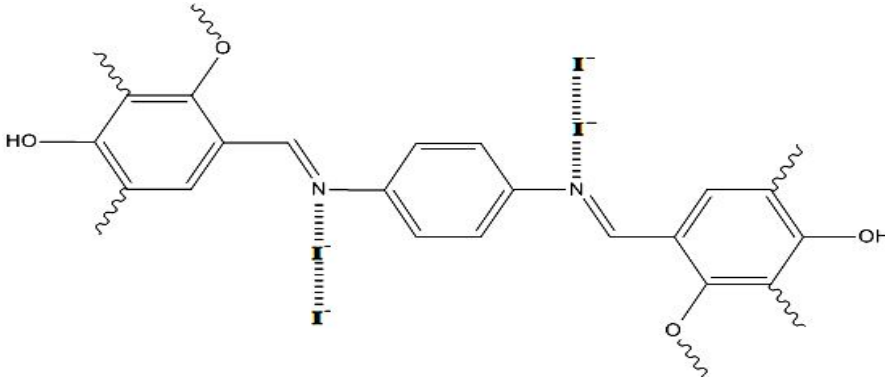


Şekil 57. PPNMDP ve PNNMDP iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.

Şekil 57’de verilen grafiğe göre PPNMDP’nin doplama yapılmadan önceki elektriksel iletkenliği, $6,9 \times 10^{-12} \text{ S.cm}^{-1}$ iken iyot doplaması sonucu iletkenlik 48 saatlik bir dilimde arttıktan sonra sabit hale geldi ve 96 saatin sonucunda iletkenlik $1,56 \times 10^{-8} \text{ Scm}^{-1}$ olarak belirlendi.

PNNMDP, doplama yapılmadan önceki elektriksel iletkenliği, $5 \times 10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$ iken iyot doplaması sonucu iletkenlik, ilk 24 saatte arttıktan sonra daha yavaş artan bir iletkenlik halini aldı ve 96 saatin sonucunda iletkenlik $4,1 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ olarak belirlendi.

PDCPNMDP için iletkenlik ölçüm değerleri çok değişken olduğu için tam olarak bir veri elde edilemedi. Bunun nedeni; yapıda bulunan klor atomlarının elektronegatif özelliği ve iminin bağlı olduğu karbona göre orto pozisyonda bulunması, imin grubu üzerindeki elektron yoğunluğunu etkileyerek tam bir doplanma işlemini engelledi (Kaya ve ark., 2010). Bu nedenle PDCPNMDP molekülünün iletkenlik değerinde bir veri elde edilemedi.



Şekil 58. Sentezlenen PPNMDP polimerinin iletkenlik mekanizması.

4.7. Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

Schiff bazları ve bunlardan elde edilen polimerlerin voltammetrik ölçümleri, “CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer” cihazında alındı. Çözücü olarak; Schiff bazları için, 0,1 M’lık asetonitril içerisinde tetrabutil amonyum hekzaflorofosfat (TBAPF₆), polimerler için ise, Schiff bazları için hazırlanan çözücüye 1 ml DMSO ilavesi yapılarak kullanıldı. Çalışma elektrotu olarak karbon, referans elektrotu olarak gümüş ve yardımcı elektrot olarak da platin tel kullanıldı. Sentezlenen moleküllerin HOMO (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali), LUMO (en düşük enerjili boş molekül orbitali) ve E’g (LUMO-HOMO arasındaki bant boşluğu) değerleri döngüsel voltammogramlarındaki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden literatürde belirtilen şekilde hesaplandı (Li ve ark., 1999).

Alınan döngüsel voltammogramlara göre imin grubuna ait indirgenme piki ve OH grubuna ait yükseltgenme piki gözlemlendi.

Sentezlenen moleküllerin döngüsel voltammogramları, şekil 59'de ve yükseltgenme-indirgenme, HOMO, LUMO ve E'g değerleri çizelge 22'da verildi.

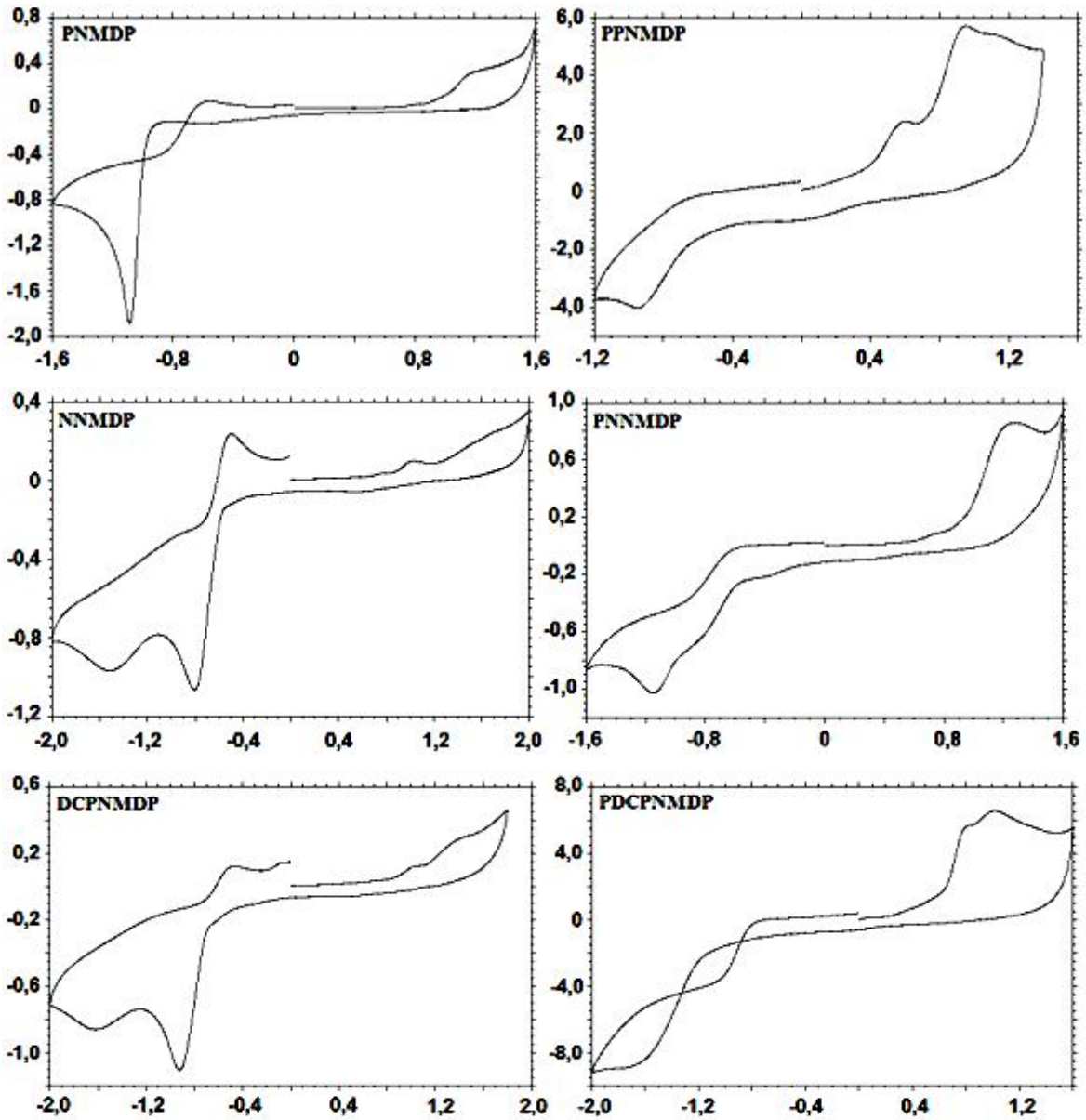
Çizelge 22. Sentezlenen maddelerin indirgenme-yükseltgenme HOMO-LUMO değerleri

^a En yüksek enerjili dolu molekül orbitali, ^b En düşük enerjili boş molekül orbitali

^c Elektrokimyasal band boşluğu

Madde	İndirgenme (V)	Yükseltgenme (V)	^a LUMO (eV)	^b HOMO (eV)	^c E'g
PNMDP	1,12	1,2	-3,27	-5,59	2,32
NNMDP	1,5	1,58	-2,89	-5,97	3,08
DCPNMDP	1,63	1,41	-2,76	-5,8	3,04
PPNMDP	0,98	0,95	-3,41	-5,34	1,93
PNNMDP	1,15	1,28	-3,24	-5,67	2,43
PDCPNMDP	1,6	1	-2,79	-5,39	2,6

Bulunan değerlere göre polimerlerin bant boşluğunun monomerlerine kıyasla daha düşük olduğu görüldü. Polimerlerin düşük E'g değerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişi kolaylaştırdığı ve böylece polimerlerin monomerlerine göre daha iletken hale geldiği anlaşıldı. Bu durum elde edilen iletkenlik ölçüm sonuçları ile uyum gösterdi. PNMDP, NNMDP, DCPNMDP, PPNMDP, NNMDP ve PDCPNMDP'nin UV-vis spektral analizinden hesaplanan optik bant boşluğu değerleri (E_g) ve voltammetrik ölçümünden bulunan E'g (band boşluğu) değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu gözlemlendi.



Şekil 59. Sentezlenen moleküllerin döngüsel voltammogramları.

4.8. Sentezlenen Polimerlerin SEC Analizleri

Elde edilen polimerlerin SEC analizleri RID detektör kullanılarak gerçekleştirildi ve analiz verileri Çizelge 23’de verildi. Elde edilen polimerlerin üç fraksiyondan oluştuğu görüldü. Bu polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_w), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) bulundu.

Sentezlenen PPNMDP’nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) sırasıyla, 15100, 16000 ve 1,14 olarak bulundu. PNNMDP’nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) sırasıyla, 13700, 15600 ve 1,21

olarak bulundu. PDCPNMDP'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı(Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi (PDI) sırasıyla, 13000, 14100 ve 1,24 olarak bulundu.

Çizelge 23. Sentezlenen polimerlerin SEC analiz sonuçları

^a Sayıca ortalama molekül ağırlığı, ^b Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı,

^c Polidisperslik indeksi değeri

Molekül ağırlığı dağılım parametresi												
	Fraksiyon I				Fraksiyon II				Fraksiyon III			
	^a Mw	^b Mn	^c PDI	%	Mw	Mn	PDI	%	Mw	Mn	PDI	%
PPNMDP	21000	20000	1,05	53	18000	17200	1,04	14	7200	6300	1,14	33
PNNMDP	20000	17600	1,13	61	15400	14400	1,06	16	4200	3100	1,35	23
PDCPNMDP	17300	16100	1,07	70	13200	12100	1,09	12	3600	3300	1,09	18
Toplam												
	^a Mw				^b Mn				^c PDI			
PPNMDP	16000				15100				1,06			
PNNMDP	15600				13700				1,21			
PDCPNMDP	14100				13000				1,10			

BÖLÜM 5**SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Yapılan bu tez çalışmasında, ilk olarak 2,4-dihidroksibenzaldehit ile üç farklı amin ile Schiff bazlar sentezlendi. Elde edilen Schiff bazları ile sulu bazik ortamda NaOCl ve hava oksidantları ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonundan poliiminler sentezlendi.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve CV teknikleri ile karakterize edildi; Ayrıca polimerlerin molekül ağırlıkları büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ile belirlendi. Buna ek olarak sentezlenen moleküller için çözünürlük özellikleri, termal özellikleri ve optik özellikleri belirlendi.

Polimerlerin FT-IR spektrumundaki piklerinin monomerin piklerine göre genişlemesi; ¹H-NMR spektrumunda monomerin yapısındaki orto konumundaki hidroksi protonu pikinin ve bu gruba göre orto pozisyonundaki aromatik protonların integrasyonunun azalması; UV-vis spektrometresinde alınan piklerde, monomerlere göre polimerlerinin absorpsiyon bantlarında gözlemlenen genişleme ile kanıtlandı.

Yapılan termal çalışmalarda PPNMDP ve PNNMDP polimerlerinin monomerlerine göre termal dayanımları daha düşük çıkmıştır. Bu da polimerleşme esnasında oluşan zayıf bağlardan kaynaklandığı söylenebilir; Ancak sentezlenen bu polimerler, termal dayanımı yaklaşık 180 °C'ye kadar olan ürünler oluşturmak için kullanılabilir.

Sentezlenen Schiff bazları ve bunların polimerlerinin fotoluminesans özellikleri DMF çözücüsünde konsantrasyon değişimine göre incelendi. Sadece PNNMDP polimerinin floresans şiddetinin yüksek olduğu belirlendi. Dolayısıyla, bu molekül fotoluminesans özelliğinin uygulandığı biyokimya, fotokimya, fotofizik gibi alanlarda kullanılabilir. DCPNMDP'nin floresans şiddeti, polimeri (PDCPNMDP)'ne göre daha yüksek olması, klor grupları içermesinden kaynaklıdır. Bu tür gruplar genel olarak yapının floresans özelliğini azaltırlar. Dolayısıyla halojen grup ya da gruplar, poliiminlerin yukarıda bahsedilen kullanım alanlarında uygulanmasını güçleştirir.

Sentezlenen polimerlerin elektrokimyasal ve optik band boşluğu değerleri monomerlerine kıyasla daha düşük çıkmıştır. Bu da polimerlerin polikonjuge yapısından kaynaklanmaktadır.

Sentezlenen PPNMMDP ve PNNMMDP'nin elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucu iletkenlik değerlerinde kayda değer bir artış görülmüştür. Dolayısıyla bu polimerler elektronik ve opto-elektronik gibi uygulamalarda kullanılabileceği önerilebilir; ancak PDCPNMMDP bileşiğinin orto pozisyonunda bulunan elektronegatif özellik gösteren klor grubundan dolayı tam olarak bir iletkenlik ölçümü elde edilemedi.

Sentezlenen polimerlerin SEC analizleri sonucuna göre; en yüksek molekül ağırlığına sahip polimerin PPNMMDP; en düşük molekül ağırlığına sahip polimerin de PDCPNMMDP'nin olduğu görüldü. UV ve CV'de bulunan E_g ve E_g değerleri ve iletkenlik ölçümünde bulunan değerler, elde edilen bu verileri doğrular niteliktedir.

KAYNAKLAR

- Aly A. A. ve El-Shaieb Kamal M., 2004. Reaction of 1,8-diaminonaphthalene with some selected p-acceptors; prospective optically active non-linear cyanovinylated naphthalenes as well as synthesis of novel perimidin and pleiadene derivatives. *Tetrahedron* 60: 3797–3802.
- Aly K. I. ve Khalaf A. A., 2000. New Polymer Syntheses. IX. Synthesis and Properties of New Conducting Polyazomethine Polymers Containing Main Chain Cycloalkanone and Pyridine Moieties. *Journal of Applied Polymer Science* 77: 1218–1229.
- Buruiana E. C., Olaru M. ve Simionescu B. C., 2002. Synthesis and properties of some new polyazomethine-urethanes. *European Polymer Journal* 38; 1079–1086.
- Catanescu O., Grigoras M., Colotin G., Dobreanu A., Hurduc N. ve Simionescu C. I.. 2001. Synthesis and Characterization of Some Aliphatic-Aromatic Poly(Schiff Base)s. *European Polymer Journal* 37: 2213-2216.
- Da Silva C. M., Da Silva D. L., Modolo L. V., Alves R. B., De Resende M. A., Martins C. V. B. ve De Fatima A., 2011. Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities. *Journal of Advanced Research* 2: 1-8.
- Doğan F., Kaya İ. ve Bilici A., 2011. Azomethine-based phenol polymer: Synthesis, characterization and thermal study. *Synthetic Metals* 161: 79–86.
- Henry N., Lagrenée M. ve Abraham F., 2008. Solvothermal synthesis, a new preparative route to mononuclear lanthanid complexes with in situ built N_4O_2 hexadendate Schiff base Synthesis and crystal structure of N,N0-bis[(2-salicylideneamino)ethyl]ethane-1,2-diamine nitrato[O,O]Erbium(III) hydrate. *Inorganic Chemistry Communications* 11: 1071–1074.
- Iwan A. ve Sek D., 2008. Processible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications. *Progress in Polymer Science* 33: 289–345.
- Jarzabek B., Kaczmarczyk B. ve Sek D., 2009. Characteristic and spectroscopic properties of the Schiff-base model compounds. *Spectrochimica Acta*. 74: 949-954.

- Kamacı M., 2010. Alifatik Diizosiyonat Bileşiginden Türetilen Poli(Azometin-Üretan)ların Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Karaman.
- Kaya İ. ve Bilici A., 2006. Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gap of oligo-4-[(2 hydroxybenzylidene)amino]benzoic acid. *Synthetic Metals* 156: 736–744.
- Kaya İ. ve Gül M., 2004. Synthesis, characterization and thermal degradation of oligo-2-[(4-fluorophenyl) imino methylene] phenol and some of its oligomer-metal complexes. *European Polymer Journal* 40: 2025–2032.
- Kaya İ., Ökkeş H., Demir ve Vilayetoğlu A. R., 2002. The synthesis and characterisation of planar oligophenol with Schiff base substitute. *Synthetic Metals* 126: 183–191.
- Kaya İ. ve Yıldırım M., 2009. Synthesis and characterization of graft copolymers of melamine: Thermal stability, electrical conductivity, and optical properties. *Synthetic Metals* 159: 1572–1582.
- Kaya İ., Yıldırım M. ve Ali A., 2010. Synthesis and characterization of fluorescent polyphenol species derived from methyl substituted aminopyridine based Schiff bases: The effect of substituent position on optical, electrical, electrochemical, and fluorescence properties. *Synthetic Metals* 160: 911–920.
- Kaya İ., Yıldırım M. ve Aydın A., 2011. A new approach to the Schiff base substituted oligophenols: The electrochromic application of 2-[3 thienylmethylene]-aminophenol based co-polythiophenes. *Organic Electronics* 12: 210–218.
- Kaya İ., Yıldırım M. ve Kamacı M., 2009. Synthesis and characterization of new polyphenols derived from o-dianisidine: The effect of substituent on solubility, thermal stability, and electrical conductivity, optical and electrochemical properties. *European Polymer Journal* 45: 1586–1598.
- Li Y., Cao Y., Gao J., Wang D., Yu G. ve Heeger A. J., 1999. Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells. *Synthetic Metals*, 99: 243-248.

- Liou G. S., Lin H. Y., Hsieh Y. L. ve Yang Y. L., 2007. Synthesis and Characterization of Wholly Aromatic Poly(azomethine)s Containing Donor–Acceptor Triphenylamine Moieties. *Wiley InterScience* 45: 4921-4932.
- Lu, H., Obeng, Y. ve Richardson, K. A., 2003, Applicability of dynamic mechanical analysis for CMP polyurethane pad studies, *Materials Characterization*, 49: 177-186
- Machado A. M., Da Motta N. J. D., Atvars T. D. Z. ve Akcelrud L., 2009. Synthesis and photophysical study of a conjugated–non-conjugated oligoazomethine. *Journal of Luminescence* 129: 720–728.
- Mart H., 2005. Oligo-Ortho-Chloroazomethinephenol and its Metal Complexes: Synthesis, Characterization, Antimicrobial and Thermal Properties. *Journal of Macromolecular Science* 42: 1197–1206.
- Mart H., Yürük H., Saçak M., Muradoğlu V. ve Vilayetoğlu A.R., 2004. The synthesis, characterization and thermal stability of oligo-4-hydroxybenzaldehyde. *Polymer Degradation and Stability* 83: 395–398.
- Niu H. J., Huang Y. D., Bai X. D. ve Li X., 2004. Novel poly-Schiff bases containing 4,4V-diamino-triphenylamine as hole transport material for organic electronic device. *Materials Letters* 58: 2979– 2983.
- Peker E. ve Serin S., 2005. Synthesis and Characterization of Some Cobalt(II), Copper(II), and Nickel(II) Complexes with New Schiff Bases from the Reaction of *p*-Aminoazobenzene with Salicylaldehyde. *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry* 34: 859 - 872
- Saçak M., 2008. *Polimer Kimyası* (4. Baskı). Sayfa Numarası 2 ve 131, Gazi Kitabevi, Ankara
- Sadigova S. E., Magerramov A. M., Allakhverdiev M. A., Alieva R. A., Chyragov F. M., ve Vekilova T. M., 2003. Synthesis and Complexing Properties of 4-Arylthiazolyl-substituted Schiff Bases. *Russian Journal of General Chemistry* 73: 1932-1935.
- Şener L.T., 2006. Floresans spektroskopisi Yöntemlerinin Biyolojik Etkileşimleri ve Enzimatik Etkilerin İncelenmesi Kullanımı, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü Biyofizik Anabilim Dalı, İstanbul.

- Tunçel M., Özbülbul 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 & Functional Polymers* 68: 292–306.
- Turac E. ve Sahmetlioglu E., 2010. Oxidative polymerization of 4-[(4-phenylazo-phenylimino)-methyl]-phenol catalyzed by horseradish peroxidase. *Synthetic Metals* 160: 169–172.
- Tümer M., Köksal H. ve Serin S., 1997. Synthesis and Characterization of Mononuclear Copper (II), Cobalt (II) and Nickel (II) Chelates with New Bidentate Aromatic Schiff Bases. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry* 27: 775-786.
- Wang C., Shieh S., LeGoff E. ve Kanatzidis M. G., 1996. Synthesis and Characterization of A New Conjugated Aromatic Poly(azomethine) Derivative Based on the 3',4'-Dibutyl- α -Terthiophene Building Block. *Macromolecules* 29: 3147-3156.
- Yen H. J. ve Liou G. S., 2010. Novel blue and red electrochromic poly(azomethine ether)s based on electroactive triphenylamine moieties. *Organic Electronics* 11: 299–310.

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.	Schiff bazı reaksiyon mekanizması	2
Şekil 2.	Poliiminlerin oluşum mekanizması	2
Şekil 3.	Schiff bazı oluşumu	3
Şekil 4.	Benzaldehit ile bazı amin bileşiklerinin reaksiyonu	4
Şekil 5.	N,N'-p-fenilenbis(salisilidenimin) (M ₁) ve N,N'-p-etilen (salisilidenimin) (M ₂)'in yapıları ile poli-N,N'-p-fenilenbis (salisilidenimin) (P ₁) ve poli-N,N'-p-etilen(salisilidenimin) (P ₂)'in sentezi ve olası yapıları	5
Şekil 6.	Salisilaldehit ile trietilentetraminin Schiff bazı reaksiyonu	5
Şekil 7.	N-(3-hidroksisalisiden)-3,5-di(ter-bütil)-4-hidroksianilin ve N-(3,4-salisiden)-3,5-di(ter-bütil)-4-hidroksianilinin Cu(I), Co(II) ve Ni (II) komplekslerinin oluşumu	6
Şekil 8.	Bazı aromatik aldehitler ile 2-amino-4-ariltiazolün reaksiyonu vasıtasıyla Schiff bazı sentezi	6
Şekil 9.	2-(3-tiyenilmetilen)aminofenol ve poli-2-(3-tiyenilmetilen)aminofenol'ün sentezi	8
Şekil 10.	2-(3-tiyenilmetilen)aminofenol ve poli-2-(3-tiyenilmetilen)aminofenol'ün tiyofen varlığında elektropolimerizasyonu	8
Şekil 11	1,4-diaminobenzen ya da 1,5-naftalendiamin ile bir dialdehitin Schiff bazı polimeri sentezi	9
Şekil 12.	1,8-bis(4-formil-2,6-dimetoksifenoksi)oktan ve 2,4-diamin-6-fenil-1,3,5-triazinin reaksiyonu ile oligo azometin sentezi	9
Şekil 13.	4-[(4-fenilazo-fenilimino)-metil]-fenol'ün sentezi ve oksidatif polimerizasyon reaksiyonu	10

Şekil 14.	Tereftalaldehit ve aromatik veya alifatik aminoalkolden bisazometin sentezi ve polimerizasyon reaksiyonu	11
Şekil 15.	4,4'-bisamin-trifenilamin ve dialdehit reaksiyonla poliazometin oluşumu	12
Şekil 16.	3-hidroksibenzaldehit ve 4-hidroksibenzaldehit ile melaminin Schiff bazı kondenzasyon reaksiyonu ve melaminin, oligosalisilaldehit, oligo-3-hidroksibenzaldehit ve oligo-4- hidroksibenzaldehitin sentezi	13
Şekil 17.	2-4[(4-florofenil)imino metilen]fenol sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu	14
Şekil 18.	Oligo-orto-kloroazometinfenol'ün sentezi ve bazı metaller ile oluşturduğu kompleksler	14
Şekil 19.	Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması	15
Şekil 20.	4-hidroksibenzaldehitin oksidatif polikondenzasyonu	16
Şekil 21.	Poli-2- {[(6-aminopiridin-2-il)imino]metil} -fenol sentezi	17
Şekil 22.	o-dianisidin ile bazı aldehitlerin Schiff bazı sentezi	18
Şekil 23.	Sentezlenen Schiff bazının oksidatif polikondenzasyonu	18
Şekil 24.	4-[(2-hidroksibenziliden)amino]benzoik asidin sentezi ve oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu	19
Şekil 25.	Salisilaldehit ile <i>p</i> -aminoazobenzenin reaksiyonunu, oluşan Schiff bazının oksidatif polikondenzasyonu ve bu polimerin metaller ile oluşturdukları kompleksler	20
Şekil 26.	4,4'-[1,4-fenilenbis(nitrilometilidin)] Dibenzen-1,3-diol'ün sentezi	22

Şekil 27.	4,4'-[1,4-fenilenbis(nitrilometilidin)] Dibenzen-1,3-diol'ün sulu bazik ortamda NaOCl ve hava oksijeni ile sentezi	23
Şekil 28.	4,4'-[naftalen-1,5-dibis-(nitrilometilidin)] dibenzen-1,3-diol'ün sentezi	24
Şekil 29.	4,4'-[naftalen-1,5-dibis-(nitrilometilidin)] dibenzen-1,3-diol'ün sulu bazik ortamda NaOCl ve hava oksijeni ile sentezi	25
Şekil 30.	4,4'-[(2,6-dikloro-1,4-fenilen)dibis(nitrilometiliden)] Dibenzen-1,3-diol'ün sentezi	26
Şekil 31.	4,4'-[(2,6-dikloro-1,4-fenilen)dibis(nitrilometiliden)]Dibenzen-1,3-diol'ün sulu bazik ortamda NaOCl ve hava oksijeni ile sentezi	27
Şekil 32.	PNMDP ve PPNMDP'nin FT-IR spektrumu	35
Şekil 33.	NNMDP ve PNNMDP'nin FT-IR spektrumu	36
Şekil 34.	DCPNMDP ve PDCPNMDP'nin FT-IR spektrumu	37
Şekil 35.	PNMDP ve yapıdaki benzen halkalarının ¹ H-NMR Spektrumu	38
Şekil 36.	PPNMDP'nin ¹ H-NMR Spektrumu	40
Şekil 37.	NNMDP ve yapıdaki aromatik protonların ¹ H-NMR Spektrumu	42
Şekil 38.	PNNMDP'nin ¹ H-NMR Spektrumu	43
Şekil 39.	DCPNMDP'nin ¹ H-NMR Spektrumu	45
Şekil 40.	PDCNMDP'nin ¹ H-NMR Spektrumu	46
Şekil 41.	PNMDP'nin ¹³ C-NMR spektrumu	47
Şekil 42.	PPNMDP'nin ¹³ C-NMR spektrumu	48
Şekil 43.	NNMDP'nin ¹³ C-NMR spektrumu	49
Şekil 44.	PNNMDP'nin ¹³ C-NMR spektrumu	50

Şekil 45.	DCPNMDP'nin ¹³ C-NMR spektrumu	51
Şekil 46.	PDCPNMDP'nin ¹³ C-NMR spektrumu	51
Şekil 47.	Schiff bazları ve bunların oksidatif polikondenzasyonu sonucu oluşturulan polimerleri TGA eğrileri	53
Şekil 48.	Schiff bazları ve bunların oksidatif polikondenzasyonu sonucu oluşturulan polimerleri DTA eğrileri	54
Şekil 49.	Schiff bazları ve bunların oksidatif polikondenzasyonu sonucu oluşturulan polimerleri DTG eğrileri	55
Şekil 50.	Schiff bazlarından elde edilen polimerlerin DSC eğrileri	56
Şekil 51.	PPNMDP'nin DMA eğrisi	57
Şekil 52.	Enerji seviyeleri arasındaki geçiş diyagramı	58
Şekil 53.	Sentezlenen moleküllerin floresans spektrumları	61
Şekil 54.	PNMDP ve PPNMDP'ye ait absorpsiyon spektrumları	62
Şekil 55.	NNMDP ve PNNMDP'ye ait absorpsiyon spektrumları	62
Şekil 56.	DCPNMDP ve PDCPNMDP'ye ait absorpsiyon spektrumları	63
Şekil 57.	PPNMDP, PNNMDP'nin iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi	65
Şekil 58.	Sentezlenen PPNMDP polimerinin iletkenlik mekanizması	66
Şekil 59.	Sentezlenen moleküllerin siklik voltammogramları	67

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1.	Sentezlenen bileşiklerin çözünme testleri	28
Çizelge 2.	PNMDP'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon sonucunda oluşan ürünün verimine reaksiyon şartlarındaki değişimin etkisi	29
Çizelge 3.	PNMDP'nin hava ile oksidatif polikondenzasyon sonucunda oluşan ürünün verimine reaksiyon şartlarındaki değişimin etkisi	30
Çizelge 4.	NNMDP'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon sonucunda oluşan ürünün verimine reaksiyon şartlarındaki değişimin etkisi	31
Çizelge 5.	NNMDP'nin hava ile oksidatif polikondenzasyon sonucunda oluşan ürünün verimine reaksiyon şartlarındaki değişimin etkisi	32
Çizelge 6.	DCPNMDP'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon sonucunda oluşan ürünün verimine reaksiyon şartlarındaki değişimin etkisi	33
Çizelge 7.	DCPNMDP'nin hava ile oksidatif polikondenzasyon sonucunda oluşan ürünün verimine reaksiyon şartlarındaki değişimin etkisi	34
Çizelge 8.	PNMDP'nin ¹ H-NMR analiz sonuçları	39
Çizelge 9.	PPNMDP'nin ¹ H-NMR analiz sonuçları	41
Çizelge 10.	NNMDP'nin ¹ H-NMR analiz sonuçları.....	43
Çizelge 11.	PNNMDP'nin ¹ H-NMR analiz sonuçları.....	44
Çizelge 12.	DCPNMDP'nin ¹ H-NMR analiz sonuçları	46
Çizelge 13.	PDCPNMDP'nin ¹ H-NMR analiz sonuçları.....	47
Çizelge 14.	Schiff bazları ve bunların oksidatif polikondenzasyonu sonucu oluşturulan polimerleri TGA analiz sonuçları.....	53

Çizelge 15.	Schiff bazları ve bunların oksidatif polikondenzasyonu sonucu oluşturulan polimerleri DTA analiz sonuçları.....	54
Çizelge 16.	Schiff bazları ve bunların oksidatif polikondenzasyonu sonucu oluşturulan polimerleri DTG analiz sonuçları.....	55
Çizelge 17.	Schiff bazları ve bunların oksidatif polikondenzasyonu sonucu oluşturulan polimerleri DSC analiz sonuçları.....	57
Çizelge 18.	PNMDP, PPNMDP, NNMDP ve PNNMDP'nin DMF çözücüsündeki yayılım, uyarım ve floresans şiddeti değerleri	59
Çizelge 19.	DCPNMDP, PDCPNMDP'nin DMF çözücüsündeki yayılım, uyarım ve floresans şiddeti değerleri	60
Çizelge 20.	Sentezlenen moleküllerin λ_{\max} , λ_{onset} ve E_g değerleri	63
Çizelge 21.	PPNMDP, PNNMDP ve PDCPNMDP'nin iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi	64
Çizelge 22.	Sentezlenen maddeleri indirgenme-yükseltgenme HOMO-LUMO Değerleri	66
Çizelge 23.	Sentezlenen polimerlerin SEC analiz analiz sonuçları.....	68

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER:

Adı Soyadı: Şener KESKİN

Doğum Yeri: BAYBURT

Doğum Tarihi: 24.10.1986

EĞİTİM DURUMU:

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Bildiği Yabancı Dil: İngilizce

İLETİŞİM:

E-mail: sener_keskin69@hotmail.com