

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

**AROMATİK BİRİM İÇEREN**  
**AZOMETİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE**  
**KARAKTERİZASYONU**

**Tahsin YILMAZ**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Tezin Sunulduğu Tarih: 05/07/2011**

**Tez Danışmanı:**

**Prof. Dr. İsmet KAYA**

**ÇANAKKALE**

## YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

**TAHSİN YILMAZ** tarafından **PROF. DR. İSMET KAYA** yönetiminde hazırlanan “**AROMATİK BİRİM İÇEREN AZOMETİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

---

Danışman

Doç. Dr. Ajda KAHVECİ

---

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Sema EKİCİ

---

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 05/07/2011

---

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

**Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.**

**Tahsin YILMAZ**

## TEŞEKKÜR

Tez çalıŐmalarımın araŐtırılması, tespit edilmesi ve yürütülmesi süresince engin bilimsel tecrübeleri ve önerileriyle beni destekleyip yönlendiren, çalıŐmam boyunca her türlü yardımlarını benden esirgemeyen saygıdeğer hocam, tez danışmanım Prof. Dr. İsmet KAYA'ya sonsuz Őükranlarımı sunarım.

ÇalıŐmalarım sırasında bilgi ve deneyimleriyle çalıŐmama katkıda bulunan, fikir ve görüşlerinden faydalandığım ArŐ. Gör. Mehmet YILDIRIM'a, Uzm. Dilek ŐENOL BAHÇECİ'ye, doktora öğrencisi Aysel AYDIN'a teŐekkürlerimi sunarım.

Ayrıca bu çalışmada her türlü desteklerini gördüğüm yüksek lisans arkadaşlarım Őener KESKİN'e, Mehmet GÖKPINAR'a ve Kevser TEMİZKAN'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü desteklerini benden bir an olsun esirgemeyen çok sevdiğim aileme sonsuz teşekkür ederim.

Tahsin YILMAZ

## SİMGELER VE KISALTMALAR

<b><u>Simge</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
2-HBA	2-hidroksibenzaldehit
4-HBA	4- hidroksibenzaldehit
MBA	4,4'-metilen dianilin
ODA	4,4'-oksi dianilin
DIB	1,4-diiyodo benzen
2-MBDF	2,2'-[metilenbis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol
2-OBDF	2,2'-[oksibis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol
4-MBDF	4,4'-[metilenbis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol
4-OBDF	4,4'-[oksibis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol
P-2-MBDF	2,2'-[metilenbis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol-ko-(1,4-diiyodobenzen)
P-2-OBDF	2,2'-[oksibis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol-ko-(1,4-diiyodobenzen)
P-4-MBDF	4,4'-[metilenbis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol-ko-(1,4-diiyodobenzen)
P-4-OBDF	4,4'-[oksibis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol-ko-(1,4-diiyodobenzen)
°C	Santigrat Derece
g	Gram
mL	Mililitre
cm	Santimetre
%	Yüzde
ppm	Milyonda bir kısım

<b><u>Simge</u></b>	<b><u>Acıklama</u></b>
S	Siemens
T <sub>g</sub>	Camsı Geçiş Sıcaklığı
THF	Tetrahidrofur
CHCl <sub>3</sub>	Kloroform
DMF	Dimetilformid
DMSO	Dimetilsülfosit
DMSO- d <sub>6</sub>	Dötero Dimetilsülfoksit
TMS	Tetrametilsilan
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Potasyum karbonat
ATR	(Attenuated Total Reflectance ) Azalan Tam Yansıma
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi
<sup>1</sup> H-NMR	Proton 1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>13</sup> C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
DMA	Dinamik Mekanik Analiz
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
SEC	Size Exclusion Chromatography (Büyükölçü Ayırma Kromatografisi)
E <sub>g</sub>	Optik Bant Boşluğu
E' <sub>g</sub>	Elektrokimyasal Bant Boşluğu

<b><u>Simge</u></b>	<b><u>Acıklama</u></b>
HOMO	(Highest Occupied Molecular Orbital) En Yüksek Dolmuş Molekül Orbitali
LUMO	(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) En Düşük Enerjili Dolmamış Molekül Orbitali
PDI	Polidisperslik İndeksi
Mw	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
Mn	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı

## ÖZET

### AROMATİK BİRİM İÇEREN AZOMETİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Tahsin YILMAZ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman : Prof. Dr. İsmet KAYA

05/07/2011, 67

Bu çalışmada, 2-hidroksi benzaldehit'in ve 4-hidroksi benzaldehit'in ayrı ayrı 4,4'-metilen dianilin ve 4,4'-oksi dianilin ile kondenzasyon reaksiyonuyla schiff bazları sentezlenmiştir. Elde edilen bu Schiff bazlarının diiyodo benzen ile polikondenzasyon reaksiyonundan poliazometinler sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları UV-vis, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR teknikleri ile karakterize edildi. Sentezlenen tüm bileşiklerin termal özellikleri de TGA, DTG, DTA ve DSC analizleri ile belirlendi. Elde edilen bileşiklerin fotoluminesans (PL) özellikleri ise DMF çözeltilisinde floresans spektroskopisi ile incelendi. Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri ile incelendi. Sentezlenen poliazometinlerin elektriksel iletkenlikleri ölçüldü ve tipik yarı iletken özellik gösterdikleri tespit edildi. Elde edilen bileşiklerin sayıca ortalama molekül ağırlığı, kütlece ortalama molekül ağırlığı ve polidisperslik indeksi büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ile belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Aromatik poliazometinler, İmin polimerleri, Polikondenzasyon reaksiyonu, Termal analiz.



## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AZOMETHINE POLYMERS CONTAINING AROMATIC UNIT

Tahsin YILMAZ

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chair for Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

05/07/2011, 67

In this study, schiff bases were synthesized by condensation reaction with 2 and 4-hydroxy benzaldehyde separately 4,4'-methylene dianiline and 4,4'-oxy dianiline. Polycondensation reaction of these Schiff bases obtained with diiodo benzene polyazomethines were synthesized. The structures of the synthesized compounds were characterized by UV-vis, FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR techniques. Thermal properties of all the synthesized compounds is also determined by TGA, DTG, DTA and DSC analysis. Obtained compounds, photoluminescence (PL) properties were investigated by fluorescence spectroscopy in the DMF solution. The electrochemical properties of the synthesized compounds were investigated by cyclic voltammetry. The electrical conductivity of the synthesized polyazomethines were measured and showed a typical feature of semiconductor. The number average molecular weight, mass average molecular weight and polydispersity index of obtained compounds were identified by Size Exclusion Chromatography (SEC).

**Keywords:** Aromatic polyazomethines, Imine polymers, Polycondensation reaction, Thermal analysis.

# İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER DİZİNİ.....	v
ÖZET.....	viii
ABSTRACT.....	ix
<b>BÖLÜM 1 – GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>3</b>
2.1. Schiff Bazları.....	3
2.1.1. Schiff Bazları ile ilgili yapılan çalışmalar.....	4
2.2. Poliazometinler.....	8
2.2.1. Poliazometinler ile ilgili yapılan çalışmalar.....	9
2.3. Poli(azometin eter)ler.....	15
2.3.1. Poli(azometin eter)ler ile ilgili yapılan çalışmalar.....	16
<b>BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>21</b>
3.1. Materyal.....	21
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	21
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	21
3.2. Yöntem.....	22
3.2.1. 2,2'-[metilenbis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol'ün (2-MBDF) sentezi.....	22
3.2.2. 2,2'-[oksibis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol'ün (2-OBDF) sentezi.....	22
3.2.3. 4,4'-[metilenbis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol'ün (4-MBDF) sentezi.....	23
3.2.4. 4,4'-[oksibis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol'ün (4-OBDF) sentezi.....	23
3.2.5. Poli{2,2'-[metilenbis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol-ko-(1,4-diiyodobenzen)}'in (P-2-MBDF) sentezi.....	24
3.2.6. Poli{2,2'-[oksibis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol-ko-(1,4-diiyodobenzen)}'in (P-2-OBDF) sentezi.....	25

3.2.7. Poli{4,4'-[metilenbis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol-ko-(1,4-diiyodobenzen)}'in (P-4-MBDF) sentezi.....	25
3.2.8. Poli{4,4'-[oksibis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol-ko-(1,4-diiyodobenzen)}'in (P-4-OBDF) sentezi.....	26
3.2.9. Sentezlenen Bileşiklerin Çözünme Testleri.....	27
<b>BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....</b>	<b>29</b>
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Analizleri.....	29
4.1.1. 2-MBDF ve P-2-MBDF'nin FT-IR Spektrumu .....	29
4.1.2. 2-OBDF ve P-2-OBDF'nin FT-IR Spektrumu.....	30
4.1.3. 4-MBDF ve P-4-MBDF'nin FT-IR Spektrumu.....	31
4.1.4. 4-OBDF ve P-4-OBDF'nin FT-IR Spektrumu .....	33
4.1.5. 2-MBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	34
4.1.6. 2-OBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	35
4.1.7. 4-MBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	36
4.1.8. 4-OBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	37
4.1.9. P-2-MBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	38
4.1.10. P-2-OBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	39
4.1.11. P-4-MBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	41
4.1.12. P-4-OBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	42
4.2. Termal Analizler.....	43
4.2.1. Sentezlenen Bileşiklerin TG Analizleri.....	43
4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin DTA Eğrileri.....	46
4.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin DTG Analizleri.....	47
4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri.....	48
4.2.5. P-4-MBDF'nin DMA Eğrisi .....	49
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri.....	50
4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi.....	52
4.5. Sentezlenen Polimerlerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi.....	56
4.6. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi.....	57
4.7. Sentezlenen Bileşiklerin SEC Analizi.....	60
<b>BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....</b>	<b>62</b>

<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>64</b>
<b>Çizelgeler.....</b>	<b>I</b>
<b>Şekiller.....</b>	<b>II</b>
<b>Özgeçmiş.....</b>	<b>IV</b>

**BÖLÜM 1****GİRİŞ**

Polimerler en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Çok sayıda tekrarlanan “mer” veya “monomer” adı verilen basit birimlerden oluşur. Polimerler, günlük yaşantımızın her alanında yaygın olarak kullandığımız plastik, kauçuk, sentetik lif, boyalar, yapıştırıcılar gibi malzemelerin üretiminde kullanılan girdilerdir (Saçak, 2002). 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. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerleri oldukça önemlidir (Saçak, 2006).

Poliiazometinler (PAMs), faydalı özellikleri ile şimdiye kadar araştırmacıların çok dikkatini çekmiştir (Kaya ve ark., 2010). Poliiazometinler yüksek termal kararlılık, yüksek mekaniksel dayanım, metal şelat oluşturma yeteneği, yarı iletkenlik, kristalin ve doğrusal olmayan optik özelliklerden dolayı polimerlerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Genellikle poliiazometinler bazı durumlarda özel katalizör kullanımı ve yüksek sıcaklık gibi özel reaksiyon şartları sağlamanın gerekli olduğu bir takım dezavantajlara sahip olan polikondenzasyon reaksiyonları tarafından sentezlenir (Kaya ve ark., 2009).

Poliiminler, poli(azometinler) ya da Schiff bazı polimerleri olarak bilinirler ve konjuge polimerlerin bir örneğidirler (Adams ve ark., 1923). Bu polimerler sadece yüksek performanslı fiberler, termal kararlı, yüksek dayanımlı ve film şekline getirilebilir olmasından değil aynı zamanda umut verici yarı iletkenliklerinden dolayı da ilgi çekmiştir (Aly ve Khalaf, 1999). Poliiazometinler çoğunlukla şelat ajanları veya yarı iletken malzemeler olarak kullanılmaktadır (Vlad ve ark., 2008). Son yıllarda, ışık yayan maddeler, pH sensörleri ve metal bağlayan polimerler gibi poliiazometinler de organik elektronikte uygulamalar için araştırılmıştır (Yen ve Liou, 2010).

Poliiazometin polimerler 1960’ın başlarında umut verici iletken veya yarı iletken yeni malzemeler olarak dikkat çekmiştir (Kaya ve Bilici, 2006). Konjuge poliiazometinler (poliiminler) uzatılmış  $\pi$  sistemi ile aromatik polimerlere ait ve dönüşümlü olarak ana zincirde benzen halkasına ve imin grubuna sahiptir. Uzun yıllardan beri bu polimer ailesi iyi termal kararlılık ve ilginç opto-elektronik özelliklerinden dolayı merak uyandırmıştır.

Poliazometinlerin diğer özellikleri ve iletkenlikleri uygun protonlama ve yükleme yoluyla değiştirilebilir (Jarzabek ve ark., 2011).

Günlük yaşantımızda polimerik malzemelerin yeri ve kullanımını her geçen gün artmaktadır. Elektronik cihazların parçalarından su tesisatlarına, otomobil ve uçak parçalarından uzay araçlarına, giyeceklerimizden insan sağlığına kadar çok geniş bir alanda çok hafif veya ağır, çok yumuşak veya sert olmak üzere pek çok malzemenin yapımında polimerik maddeler kullanılmaktadır.

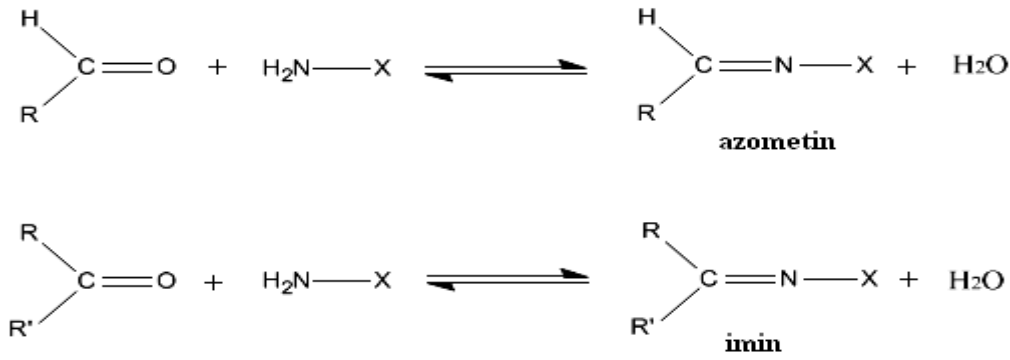
Yapılan bu çalışmada ilk önce 2-hidroksi benzaldehit'in 4,4'-metilen dianilin ve 4,4'-oksi dianilin ve yine aynı şekilde 4-hidroksi benzaldehit'in 4,4'-metilen dianilin ve 4,4'-oksi dianilin ile kondenzasyon reaksiyonuyla Schiff bazları sentezlendi. Elde edilen bu Schiff bazlarından diiyodo benzen ile polikondenzasyon reaksiyonuyla poliazometinler sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin spektroskopik analizler ile yapıları karakterize edildi. Ayrıca optik, fotoluminesans, elektriksel, elektrokimyasal özellikleri ve termal dayanımları incelendi.

## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2.1. Schiff Bazları

İlk kez 1864'te Alman kimyacı H. Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ligandlara "Schiff Bazları" adı verilmiştir (Tüzün, 1996). Schiff bazlarının oluşumu Şekil 1'de gösterilmiştir.



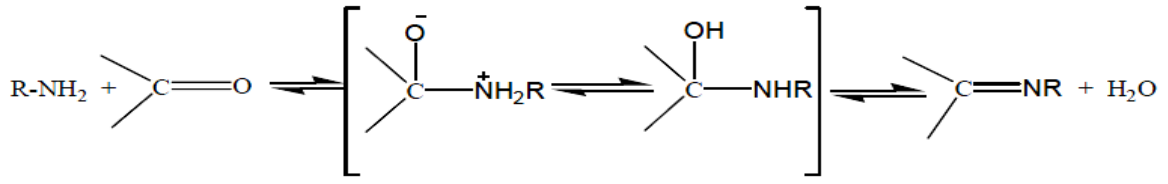
Şekil 1. Schiff bazlarının oluşumu.

Karbonil bileşikleri primer amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı meydana gelir. Bu bağa imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil grubu bir aldehite ait ise oluşan bağ azometin veya aldimin, ketona ait ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir (Kaya ve Gül, 2004). Schiff bazlarının oluşum mekanizması Şekil 2'de gösterilmiştir.

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand bağlayıcı olarak sıkça kullanılmıştır. Schiff bazları donörleri (N, O, S, vb.) doğal biyolojik sistemler ile benzer yapılıdır ve imin grubu varlığından dolayı biyolojik sistemlerde raseminasyon reaksiyonlarının dönüşüm mekanizmasına açıklık getirmek için kullanılmıştır (Patil ve ark., 2011).

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

Schiff bazları çeşitli antibakteriyel, antifungal, herbisit ve klinik aktivitelerden sorumlu azometin bağından dolayı çeşitli biyolojik eylemleri göstermek için belirtilmiştir (Etaiw ve ark., 2011).



**Şekil 2.** Schiff bazlarının oluşum mekanizması.

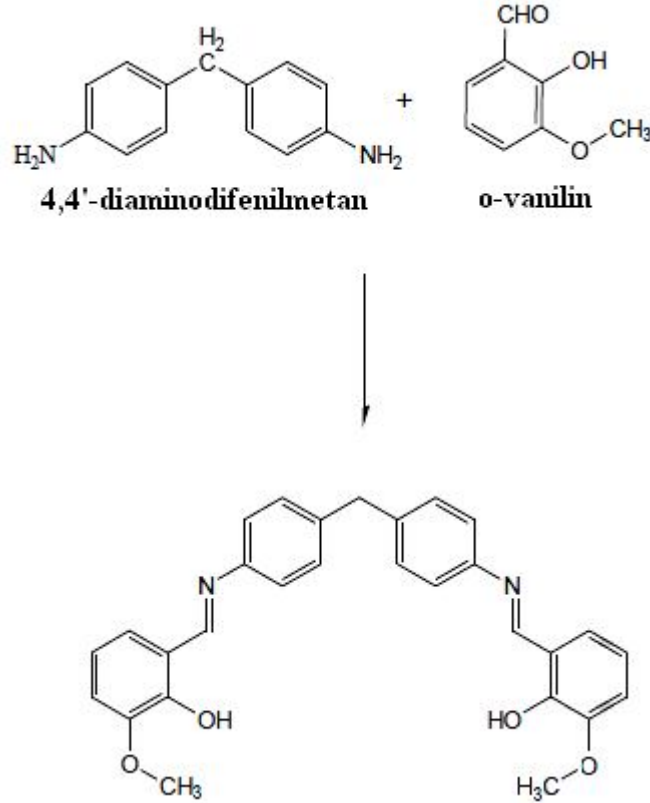
### 2.1.1. Schiff Bazları ile ilgili yapılan çalışmalar

Liu ve arkadaşları tarafından 4,4'-diaminodifenilmetan ve o-vanilin kullanılarak bir Schiff bazı bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 3). Sentezlenen bileşik elementel analiz,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR, IR, elektronik absorpsiyon spektrumu ve tek kristal X-ray kırınımı analizi ile karakterize edilmiştir. Bileşik 450-650 nm aralığında hiçbir floresans yoğunluğu göstermemiş, ancak bileşiğin floresans spektrumu pH 6'dan 14'e çinko katyonu ile bağlayıcı üzerinde 372 nm'de sinyalin yoğunluğunda artış gözlenmiştir. Böyle önemli bir değişiklik diğer metal iyonları için de gözlenmiştir. Floresans şiddeti  $1 \times 10^{-7}$  mol/L'den  $1,2 \times 10^{-5}$  mol/L aralığında Zn (II) katyonunun konsantrasyonu ile doğrusaldır. Schiff bazı bileşiği Zn (II) katyonunun tayininde yeni floresan problemlerin gelişimi için umut verici bir sistemdir.

#### Araştırmanın özeti

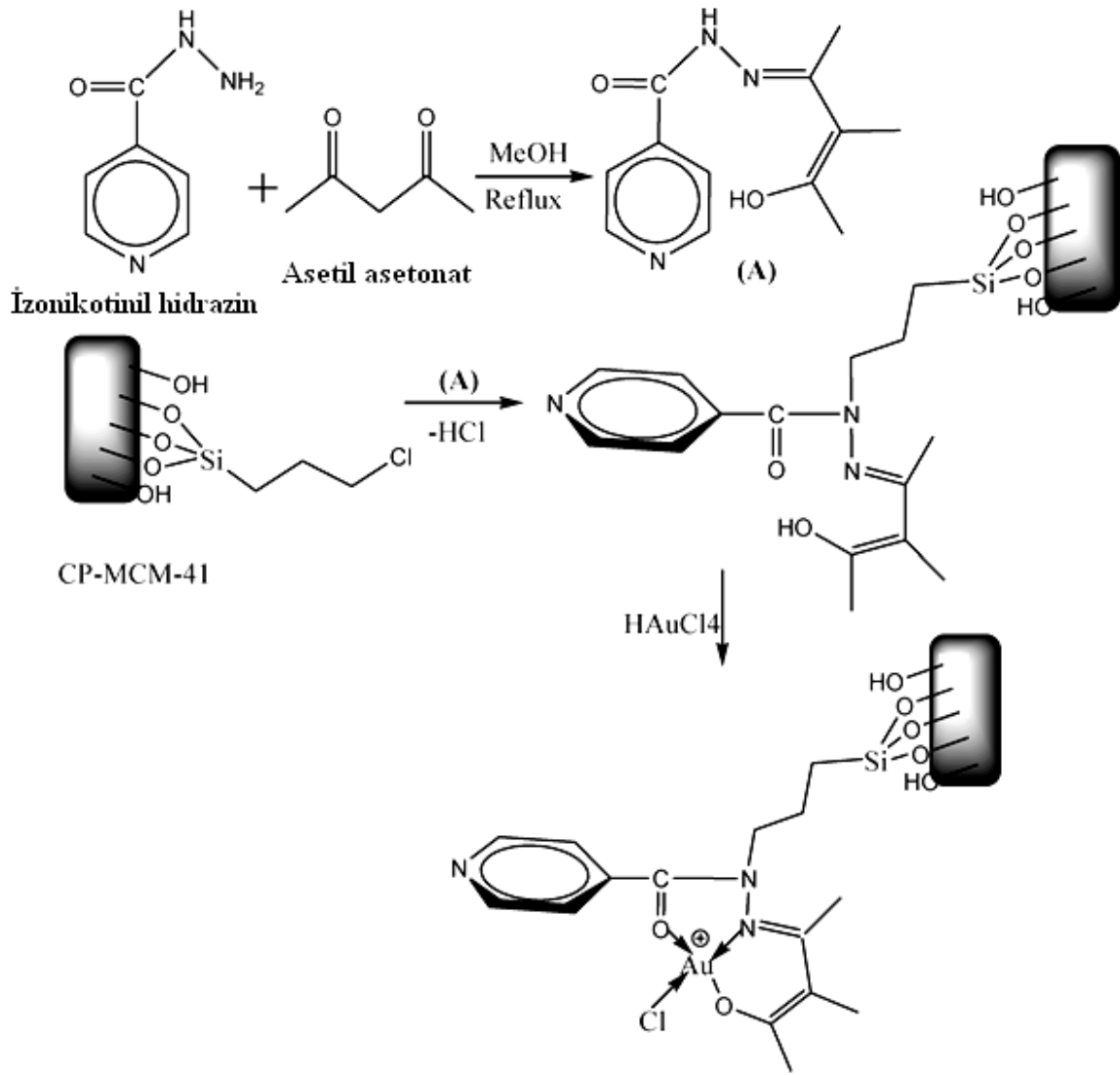
1. Yeni bir Schiff bazı sentezlendi ve karakterize edilmiştir.
2. Schiff bazı ligandının moleküler yapısı ve kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı tarafından belirlenmiştir.
3. Bu Schiff bazı bileşiği Zn (II) katyonunun tayininde yeni floresan problemlerin gelişimi için umut verici bir sistemdir (Liu ve ark., 2011).





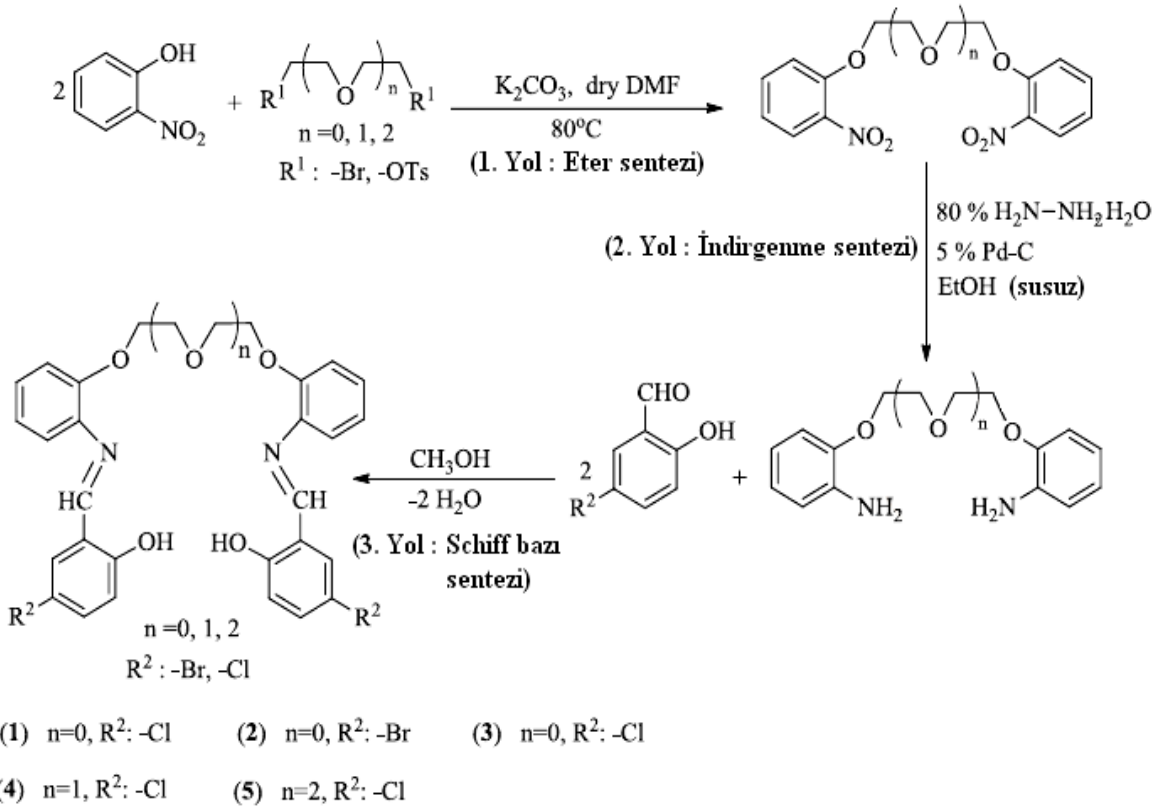
**Şekil 3.** 4,4'-diaminodifenilmetan ve o-vanilin ile sentezlenen Schiff bazı bileşiği.

Parida ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada Schiff bazının Au(III) ile kompleksini tespit etmek için destek olarak klor fonksiyonel gruplu gözenekli silika kullanmış ve aril boronik asitin homo bağlanması için heterojen katalizör olarak bu kompozit malzemeyi kullanmışlardır (Şekil 4). Katalizör başlangıçta çözücü olarak  $K_2CO_3$  varlığında bromobenzen ile fenil boronik asitin bağlanması kullanılarak ve ksilen ile test edilmiştir. Reaksiyon  $K_2CO_3$  ve aril halojenürün yokluğunda da test edilmiştir. Sonuçlar sistemin bazı olan katalizörün fenil boronik asitin aktivasyonu için gerekli olmadığını gösterir ve onun rolü sadece borik asiti nötralize etmektir. Optimize edilmiş katalizör ayrıca aril boronik asitin bir dizi bağlanmasıyla faaliyet göstermiştir ve dört katalizör çalıştıktan sonra onların aktivitesi neredeyse hiç düşüş göstermemiştir (Parida ve ark., 2011).



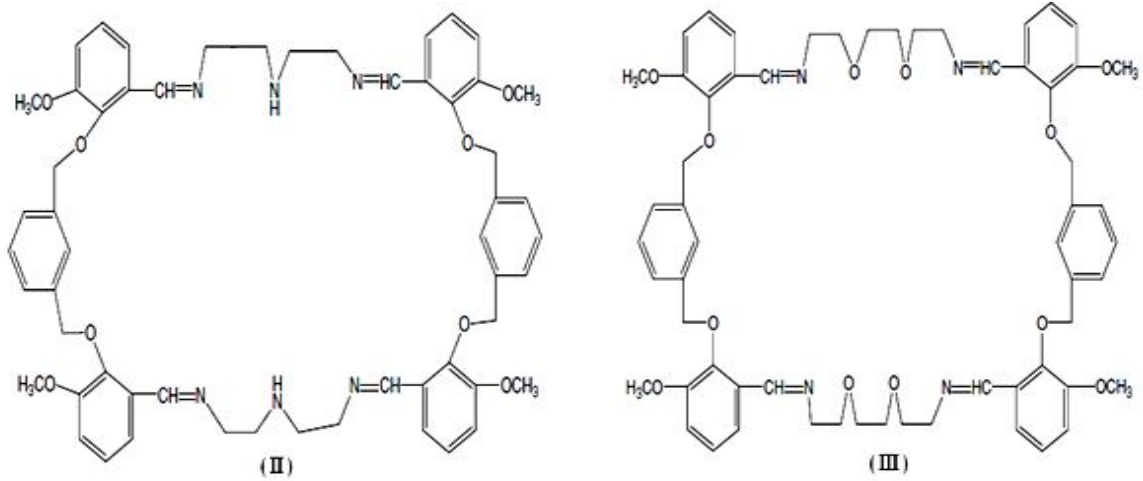
**Şekil 4.** Gözenek kanalları içinde Schiff bazı ile Au (III) kompleksinin oluşumu.

Türkoğlu ve arkadaşları bu çalışmada 5-kloro ve 5-bromo salisilaldehit ile bis(o-aminofenol)eter'in kondenzasyonu ile yeni Schiff bazı türevleri sentezlemişlerdir (Şekil 5). 5-bis(o-nitrofenol)eter bileşiği 1,3-dibromopropan ve 1,4-dibromobütan ile o-nitrofenol biraz ditosilat kullanılarak sentezlenmiştir. Bu bileşikler bis(o-aminofenol)eter'e indirgenmiştir. Bu ürünler elementel analiz, FTIR, <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR, HETCOR ve HMBC spektroskopik teknikler ile karakterize edilmiştir. Schiff bazı bileşiklerinin bütün tautomerleri DMSO, CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH ve C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> çözücülerinde hem asidik hem de bazik ortamda UV-vis spektrofotometri metodu kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin oluşum ısıları ( $\Delta H_f$ ), entalpileri ( $\Delta H$ ), entropileri ( $\Delta S$ ), Gibbs serbest enerjileri ( $\Delta G_f$  and  $\Delta G$ ), kararlı izomerleri, konformasyonları ve tautomerleri MOPAC2009 (PM6) programı kullanılarak hesaplanmıştır (Türkoğlu ve ark., 2011).



**Şekil 5.** 5-kloro ve 5-bromo salisilaldehit ile bis(o-aminofenol)eter'den sentezlenen Schiff bazı bileşikleri.

Kedy ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada azot-oksijen donör atomu içeren iki yeni makrosiklik Schiff bazı (II) ve (III) dietilen triamin veya 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) ve ara bileşik 1,7-bis(6-metoksi-2-formilfenil)-1,7-dioksa heptan (I) arasındaki reaksiyon ile tasarlanmış ve sentezlenmiştir (Şekil 6). Bu makrosiklik Schiff bazlarının tespiti (LC-MS), (IR), ( $^1\text{H-NMR}$ ) spektroskopisi ve mikro analiz (C, H, N) tarafından belirlenmiştir.  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cu}^{+2}$  ve  $\text{Ni}^{+2}$  metalin organik faza sulu fazdan sıvı-sıvı ekstraksiyonu yeni ligandlar kullanılarak yapılmıştır. Metal ekstraksiyonu üzerinde organik çözücü olarak kloroform ve diklorometanın etkisi atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 'de araştırılmıştır. Ligand (III) için çekilmiş  $\text{Ag}^+$  kompleksin bileşimi (1:2) (L:M) ve  $\text{Cu}^{+2}$  kompleksin bileşimi (1:1) (L:M)'dir (Kedy ve ark., 2011).



Şekil 6. Makrosiklik Schiff bazı (II) ve (III)'ün yapısı.

## 2.2. Poliazometinler

Poliiminler veya poli(Schiff baz)ları olarak bilinen poliazometinler, ilk kez 1923 yılında Adams ve arkadaşları tarafından tereftaldehit, benzidin ve dianisidinden hazırlanmıştır. Kendi yapısı içinde imin (-N=CH-) bağları içeren poliazometinler, özellikle malzeme bilimine ilgi çekici olan bu polimer türü elektronik, optoelektronik, doğrusal olmayan optik ve sıvı kristalin gibi etkileyici fiziksel özellikler göstermektedir. Poliazometinler ayrıca yüksek termal kararlılık, yüksek mekaniksel dayanım ve metal şelatları oluşturma yeteneğine sahiptirler (Kaya ve Yıldırım, 2008). Poliazometinlerin bazıları yaygın organik çözücülerde düşük çözünürlük ve yüksek erime sıcaklığı gibi dezavantajlara (veya uygulama alanının türüne bağlı olarak avantajlara) sahiptirler. Bu poliazometinler ince filmler olarak işlenebilirler (Khalid ve ark., 2001).

Bu polimerler sadece yüksek performanslı fiber, film haline getirilebilirlik, termal kararlılık ve yüksek dayanıklılıklarından değil aynı zamanda ümit verici elektronik materyallerle birlikte yarı iletkenliklerinden dolayı da cezbedici olmuştur. Bu polimerler genellikle dialdehitler ile diamminlerin katı veya çözelti polikondenzasyon reaksiyonlarıyla sentezlenirler. Poliiminler yüksek aromatiklik ve ana zincirde konjuge yapıda heterosiklik sisteme sahiptirler (Aly ve Khalaf, 1999).

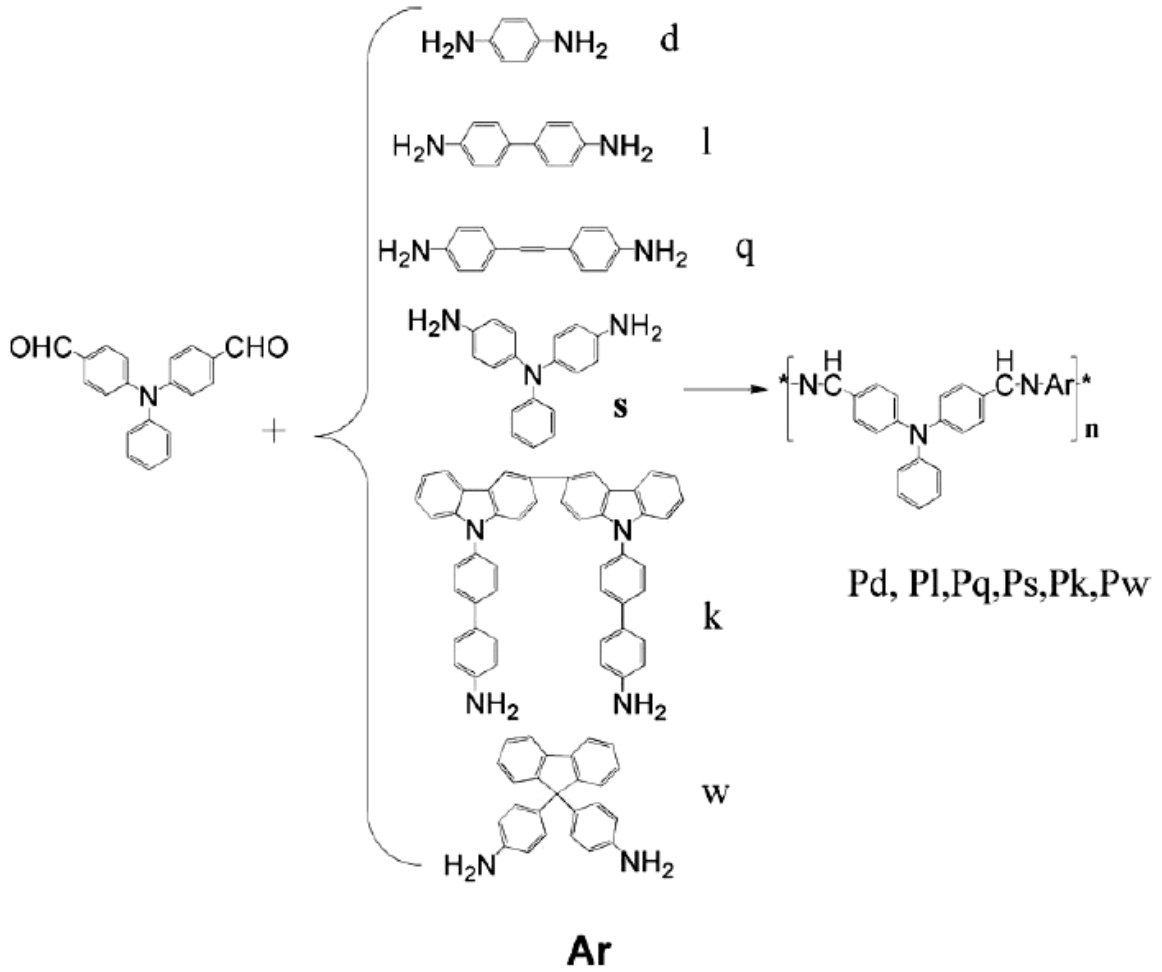
Son zamanlarda hidroksil grubu (-OH) içeren imin oligomerleri veya polimerleri paramagnetizm, yarı iletkenlik, elektrokimyasal piller ve yüksek enerjiye karşı direnç gibi özellikleri kullanışlıdır (Kaya ve Baycan, 2007). Bu özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklığa karşı yüksek dirençli kompozitler, termostabilizatörler ve grafit malzemeler,

epoksi oligomer ve blok kopolimerler, fotoresistler, antistatik ve alev dayanıklı olan malzemeler hazırlamak için kullanılmıştır (Kaya ve Koça, 2004).

Poliazometinler yapısal olarak çoğunlukla konjuge bağ yapısına sahip makro moleküllerdir. Ancak yapıdaki küçük modifikasyonlar yardımı ile yarı alifatik yarı aromatik şekle de sokulabilmektedirler. Konjugasyon sebebiyle bu makromoleküllerin yapılarında bulunan  $\pi$ -elektronlarının zincir boyunca kayması sonucunda rezonans enerjileri düşer. Dolayısıyla bu durum onlara paramagnetiklik, elektriksel, yarı iletkenlik, yüksek enerji etkilerine karşı kararlılık gibi özellikler kazandırır (Çulhaoğlu, 2010).

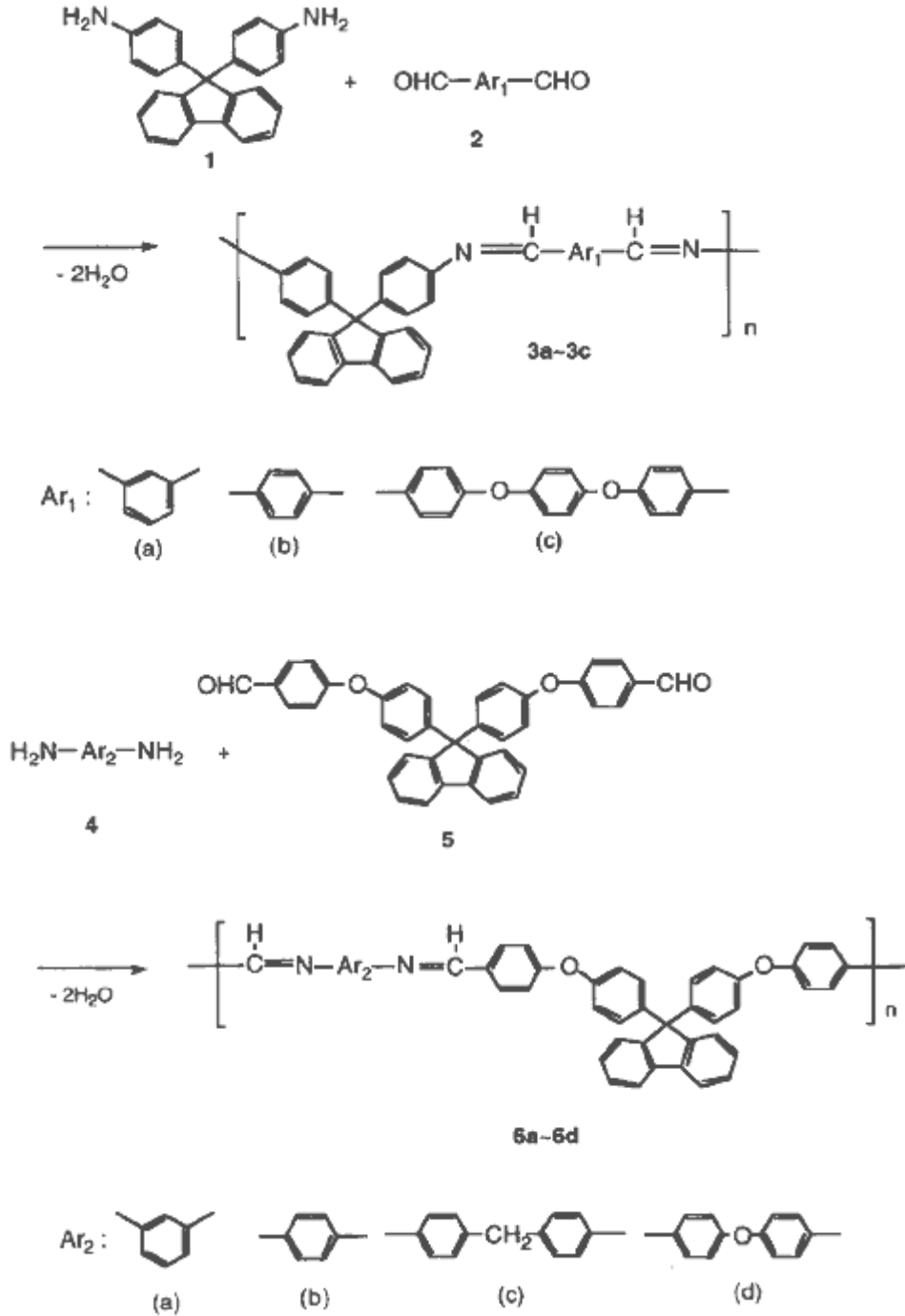
### **2.2.1. Poliazometinler ile ilgili yapılan çalışmalar**

Niu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ana zincirde trifenilamin içeren yeni multifonksiyonel poliazometinler aromatik diaminler ile 4,4'-diformiltrifenilamin'in polikondenzasyonu yoluyla sentezlenmiştir (Şekil 7). Bileşikler elementel analiz,  $^1\text{H-NMR}$ , TG, DSC ve XRD teknikleri tarafından karakterize edilmiştir. Yaklaşık 450 °C'de bozunma sıcaklıkları ile polimerler amorf ve ısıya dayanıklıdır. Poliazometinlerin PL ve UV-vis spektraları diamin yapılarına bağlıdır. Poliazometinler sırasıyla, asit veya UV ışınlarına elektrooksidasyon ile katkı sağladığından dolayı yaklaşık 590 nm'de kırmızımsı turuncu ve saf halde ise yaklaşık 470 nm'de mavi-yeşil ışık yayarlar. Doplunan poliazometinler  $\text{NH}_3$  buharı altında saf halde geri alınabilir. Sonuçlar gösterdi ki, poliazometinler moleküler anahtar, sensörler ya da boya yayıcı olarak kullanılabilir. Morfolojileri çözücünün buharlaşması sırasında kendi gruplarının kıvrımları ve makromoleküllerin doğal yapılarından dolayı farklı görünümünün olduğu AFM tarafından incelenmiştir (Niu ve ark., 2009).



Şekil 7. Ana zincirde trifenilamin yapısı içeren poliazometinler.

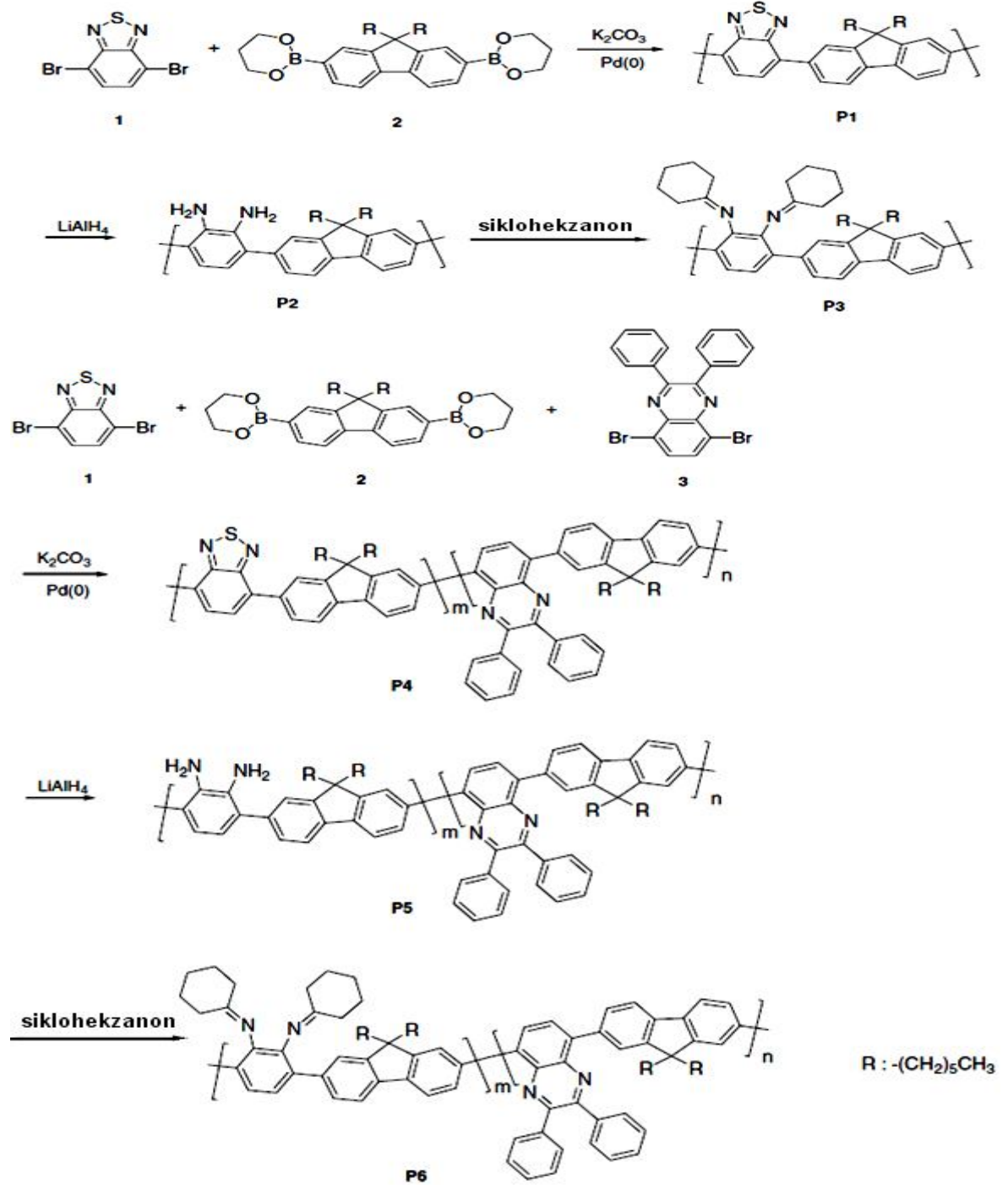
Park ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada difenilfluoren temelli yeni aromatik poliazometinleri aromatik diaminler ile aromatik dialdehitlerin polikondenzasyonu yoluyla sentezlemişlerdir (Şekil 8). Poliazometinlerin en yüksek viskozitesi düşük basınç altında oda sıcaklığında m-kresol'de polikondenzasyon çözeltisi için elde edilmiştir. Aromatik poliazometinlerin viskoziteleri 0,26-0,36 dL/g aralığındadır. Bütün poliazometinler amorf tur ve çoğu çeşitli organik çözücülerde özellikle THF'de yüksek çözünürlük gösterir. Yüksek T<sub>g</sub> ve mükemmel termal kararlılığa sahip belirtilen aromatik poliazometinlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T<sub>g</sub>) 249-335 °C ve %10 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar hava atmosferinde 490-535 °C aralığındadır (Park ve ark., 1997).



Şekil 8. Difenilfluoren yapıları aromatik poliazometinlerin sentezi.

Kim ve arkadaşları tarafından bu çalışmada fluoren ve kinoksalin ile bağlı azometin birimleri içeren yeni konjuge polimerleri sikloheksanon ile polimer reaksiyonu ve hidrojenasyonu takiben paladyum katalizörü varlığında Suzuki-kenetlenme reaksiyonu yoluyla sentezlemişlerdir (Şekil 9). Polimer kloroform çözeltisinde kırmızı renkte kırmızı absorpsiyon ve şiddetli kırmızı emisyon göstermiştir. Polimerler katı halde hava içinde tutulduğu zaman hızlı bir şekilde başlangıç renklerine geri dönmekte ve asidik gaza maruz

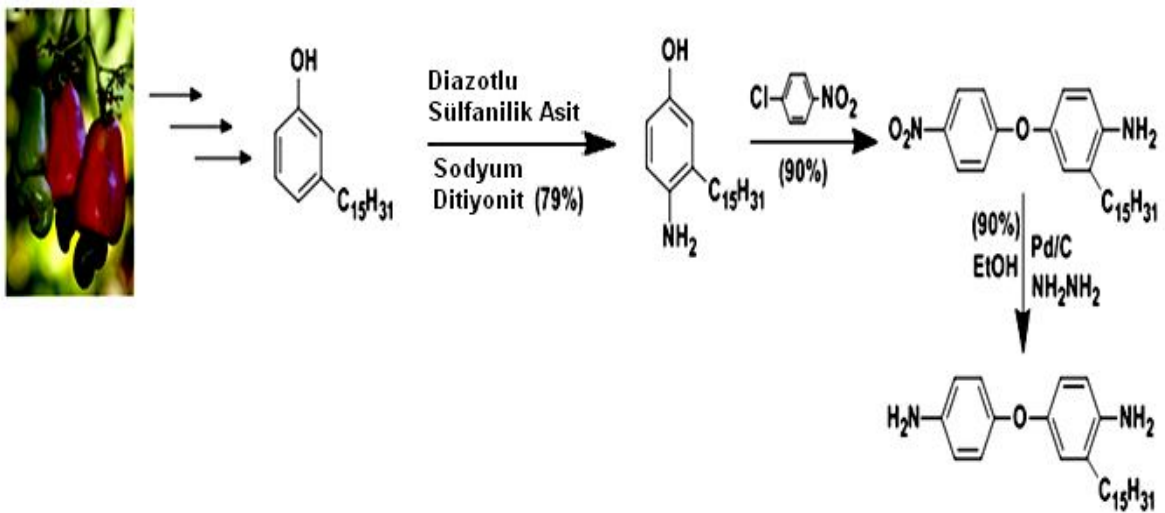
kaldığında ani bir renk değişimi göstermektedir. pH kontrol edilerek geri dönüşümlü optik anahtarlama sırasıyla bir asit ve bir baz olarak trifluoroasetik asit ve trietilamin varlığında gerçekleştirilmiştir. Farklı renkler özellikle iyodür ve asetat iyonları moleküler omurganın konformasyonel değişikliklerinde olduğu gibi temelde trifluoroasetik asit (TFA) poliazometinler ile proton ayırma yeteneği farkından dolayı çeşitli anyonlara maruz kaldığı zaman saptanmıştır (Kim ve ark., 2008).



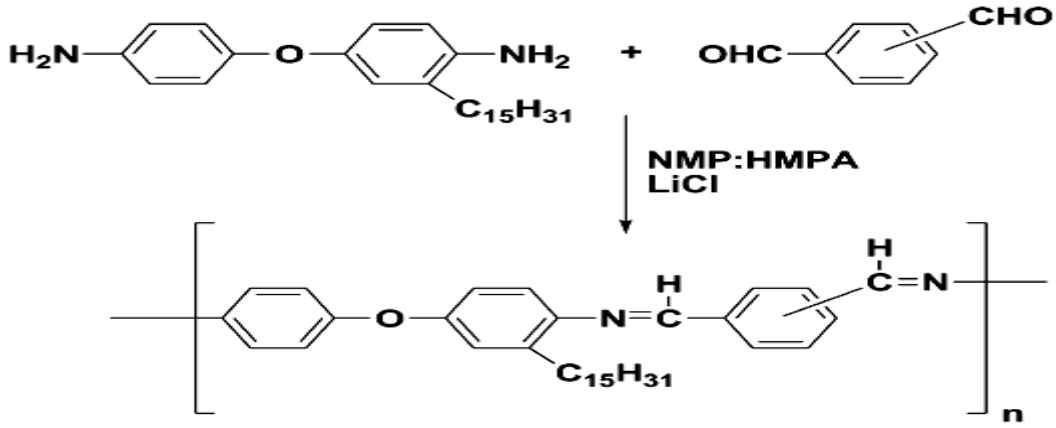
Şekil 9. Fluoren ve kinoksalin ile bağlı azometin birimleri içeren yeni konjuge polimerler.



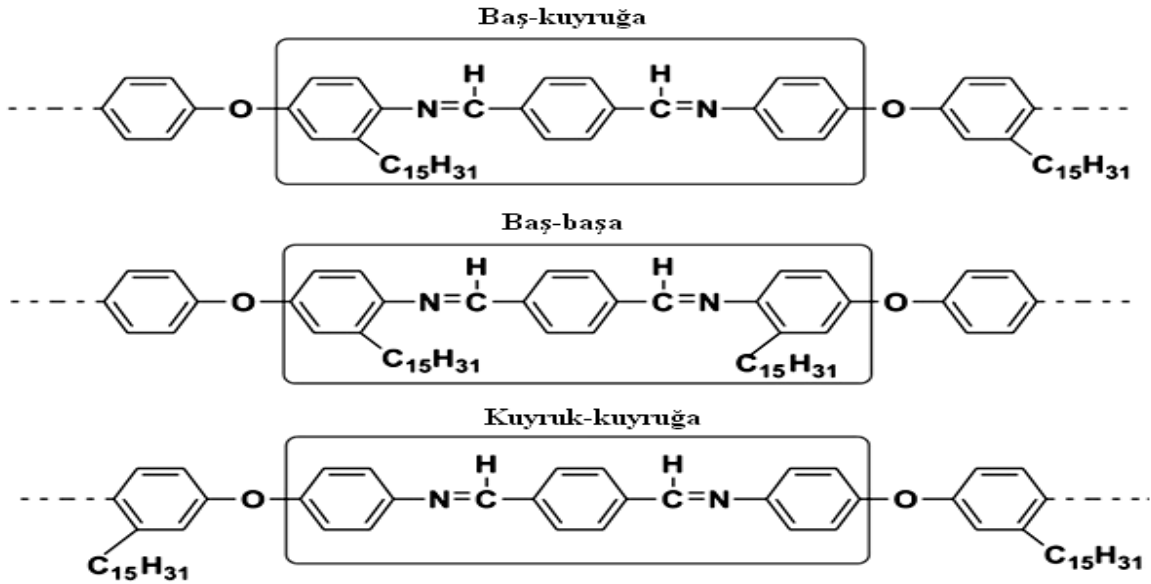
More ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada uç pentadesil zincir içeren 4-(4'-aminofenoksi)-2-pentadesilbenzenamin (APPB), yani aromatik diamin monomeri yenilenebilir bir kaynak malzeme olan kaju fıstığı kabuğunun sıvısından başlayıp sentezlenmiştir (Şekil 10). Sentezlenen bileşik FTIR,  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi tarafından karakterize edilmiştir. Esnek eter bağları ve uç pentadesil zincirler içeren yeni eterik poliazometinlerin serileri ticari olarak hazır tereftaldehit (TPA), izoftaldehit (IPA) ve ikisinin farklı karışımı yani aromatik dialdehitler ile 4-(4'-aminofenoksi)-2-pentadesilbenzenamin'in polikondenzasyonundan sentezlenmiştir (Şekil 11). Poliazometinlerin bağıl viskoziteleri ve sayıca ortalama molekül ağırlıkları sırasıyla 0.50-0.70 dL / g ve 10,490-40-800 (GPC, polistiren standart) aralığında olup bu da oldukça yüksek molekül ağırlıklı polimerin oluştuğunu göstermektedir. Uç pentadesil zincirler içeren yeni eterik poliazometinler m-kresol, kloroform, diklorometan, tetrahidrofuran, piridin gibi yaygın organik çözücülerde çözülebilir ve kloroformda çözeltiden şeffaf ve esnek filmler içine dökülebilir bulunmuştur. Sentezlenen poliazometin bileşikleri farklı dizilişlerde bulunabilmektedir (Şekil 12). Poliazometinler aslında doğada amorf haldedir ve uç pentadesil zincirlerinin bir araya gelmesinden kaynaklanan gevşek katmanlı yapı oluşumu gözlenmiştir. Poliazometinler 21-48 °C aralığında camsı geçiş sıcaklıkları göstermiştir. Camsı geçiş sıcaklıklarında gözlenen düşme pentadesil zincirlerinin iç plastikleştirici etkisinden olabileceği öne sürülmüştür. Poliazometinlerin %10 kütle kaybının olduğu sıcaklık azot atmosferde TGA'dan iyi termal kararlılık gösteren 434-441 °C aralığında belirlenmiştir (More ve ark., 2010).



Şekil 10. 4-(4'-aminofenoksi)-2-pentadesilbenzenamin (APPB)'in sentezi.



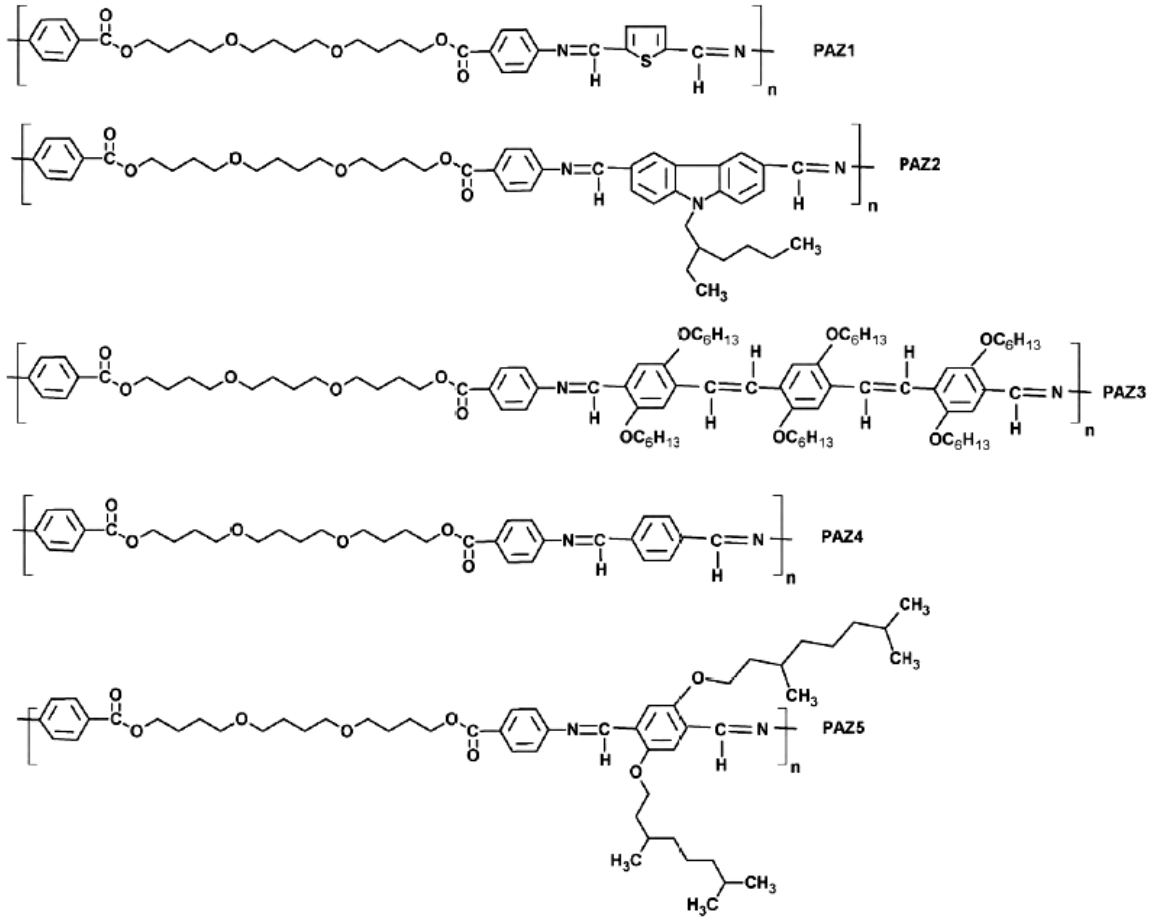
Şekil 11. Aromatik dialdehitler ve APPB'den poliazometinlerin sentezi.



Şekil 12. APPB ve TPA'dan türetilen poliazometin zincirlerinin olası dizilişleri.

Iwan ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada alifatik-aromatik poliazometinlere dayalı yarı iletken malzemelerin yeni bir serisinin opto(elektronik) ve sıvı kristal özellikleri araştırılmıştır (Şekil 13). Polimerlerin yapıları FTIR,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopisi ve elementel analiz aracılığıyla karakterize edilmiştir. Polimerlerin ince filmlerinin UV-vis özellikleri kuartz yüzey üzerinde araştırılmıştır. En düşük optik enerji boşluğu ( $E_g$ ) 2,28 eV bulundu. Polimerlerin termoluminesans özelliklerini tespit etmek için 25-200 °C aralığında 2 Gy Co-60 gama ışınlarının bir test dozu ile aydınlatılmıştır. Mezomorfik davranış diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ve polarize optik mikroskop (POM) çalışmaları yoluyla incelenmiştir. Poli(1,4-bütandiol)bis(4-aminobenzoat) ve 9-(2-etilheksil)karbazol-3,6-dikarboksaldehitten elde edilen PAZ2 polimeri hariç, tüm

polimerler omurga geometrisi içinde sıvı-kristalin özellikler göstermiştir. Ayrıca, ITO/PEDOT/PAZ:TiO<sub>2</sub>/Al yapısı ile çoklu hetero bağlantının (BHJ) ve çift katmanlı cihazların elektriksel karakterizasyonları araştırılmıştır. Buna ek olarak, TO/PAZ/Al ve ITO/TiO<sub>2</sub>/PAZ/Al gibi TiO<sub>2</sub> katman cihazlar olmadan karanlıkta ve (1000W/m<sup>2</sup> aydınlatma altında) ışık ile aydınlanma sırasında araştırılmış ve hazırlanmıştır. Sol-jel tekniği TiO<sub>2</sub> tabakaları ve tozları hazırlamak için uygulanmıştır. Ayrıca, elektriksel özelliklerin ölçümü için farklı sıcaklıklarda özdirenç spektroskopisi kullanıldı. Ek olarak, bileşikler mod ve faz görüntüleme gibi çeşitli AFM teknikleri kullanılarak test edilmiştir (Iwan ve ark., 2010).



Şekil 13. Alifatik-aromatik yapıli poliazometinler.

### 2.3. Poli(azometin eter)ler

İlk poliazometin eter Guillon ve Skoulios tarafından benzidin ve 4,4'-diformil- $\alpha,\omega$ -difenoksi-dekan' dan hazırlanmıştır. Ayrıca, poliazometin eterler elde etmek için tereftaldehit ile 4,4'-diamino-  $\alpha,\omega$ -difenoksialkanlar reaksiyona sokulmuştur (Aly ve ark., 2003).

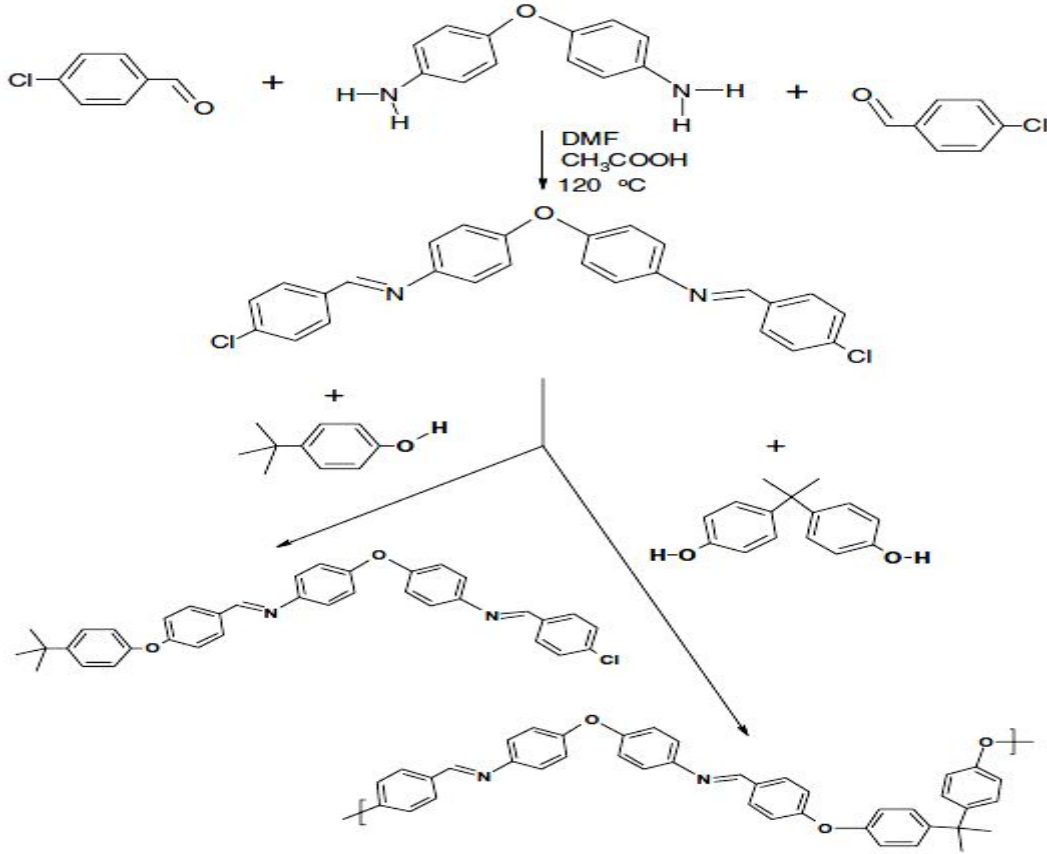
Banerjee ve arkadaşları yaptıkları çalışmada oksijen ara köprüleri barındıran poliazometinler sentezlemiş, elde edilen polimerlerin işlenebilirliğinin güç olduğunu fakat yüksek termal dayanımlarının olduğunu açıklamıştır (Banerjee ve ark., 1995).

Marin ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, polimer ana zincirine bisfenol A'nın bağlanmasıyla oluşan eter bağlarının camsı geçiş sıcaklıklarının azaltılması için uygun bir yol olduğu ileri sürülmüştür (Marin ve ark., 2006).

Termotropik sıvı kristal polimerler içeren poliazometin eterler bilgi depolama, lineer olmayan optik, iyi termal kararlılığı ve kimyasal direnci ile filmler ve kaplamalar gibi potansiyel uygulamalarından dolayı son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir (Kannan ve ark., 2004).

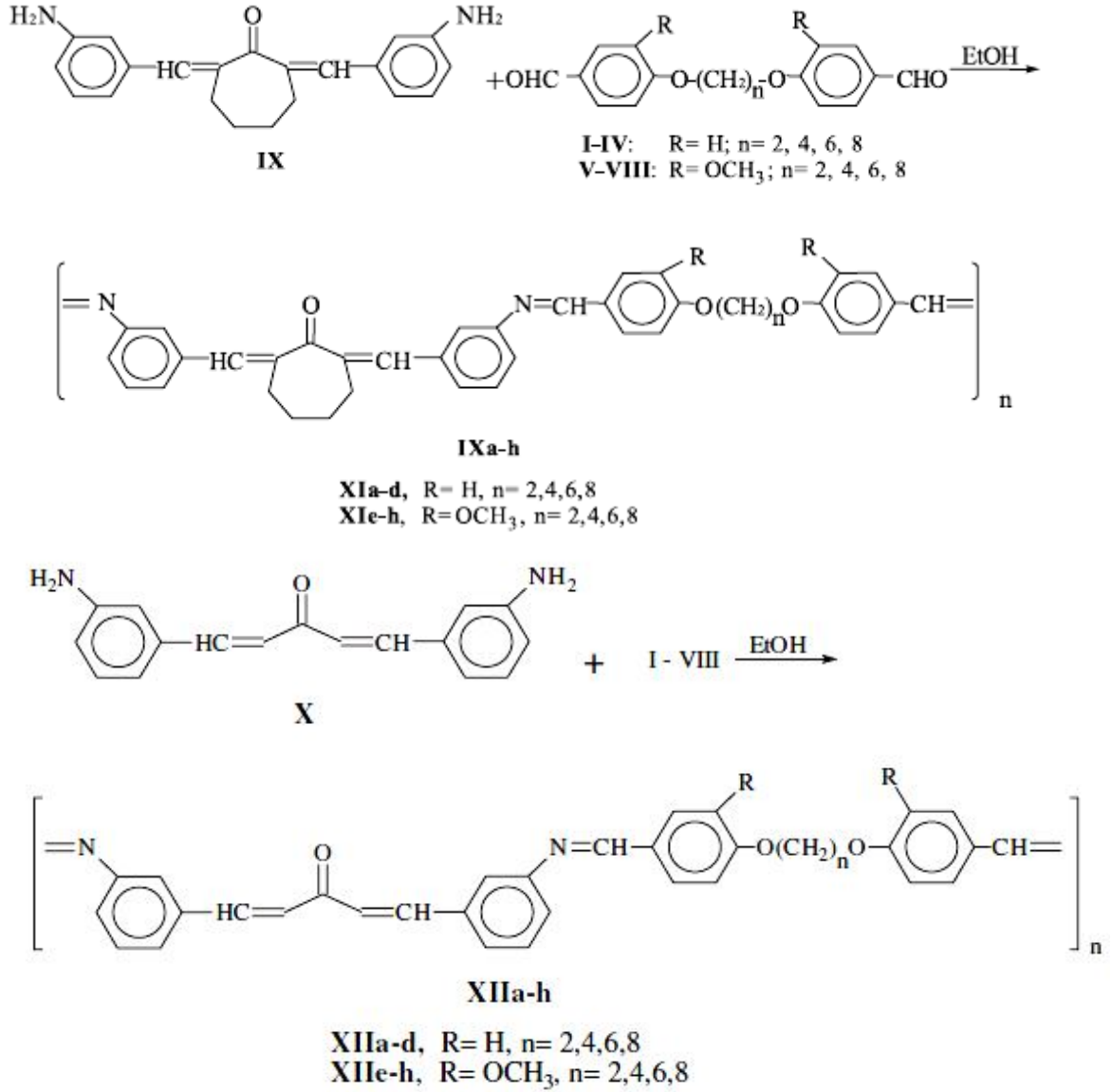
### **2.3.1. Poli(azometin eter)ler ile ilgili yapılan çalışmalar**

Marin ve arkadaşları yeni bir poliazometin eteri termotropik bir azometin monomer olan 4,4'-oksi-bis(4-klorobenzilidenimino fenilen) ile bisfenol A'nın reaksiyonundan sentezlemişlerdir (Şekil 14). Termal özellikler üzerinde molekül ağırlığının etkisini anlamak için dört fraksiyon ilk polimerden izole edilmiştir. Elementel analiz ve spektroskopik metodlar (IR, UV, <sup>1</sup>H NMR) tarafından araştırılmış ve termal davranışları diferansiyel taramalı kalorimetri, optik mikroskop ve termogravimetrik analiz ile incelenmiştir. Artan molekül ağırlığı ile termal geçiş sıcaklıklarındaki artış ve mezofaz düzeni ile dikkat çekmiştir (Marin ve ark., 2006).



**Şekil 14.** 4,4'-oksi-bis(4-klorobenzilidenimino fenilen) ile bisfenol A'nın reaksiyonundan poliazometin eterin sentezi.

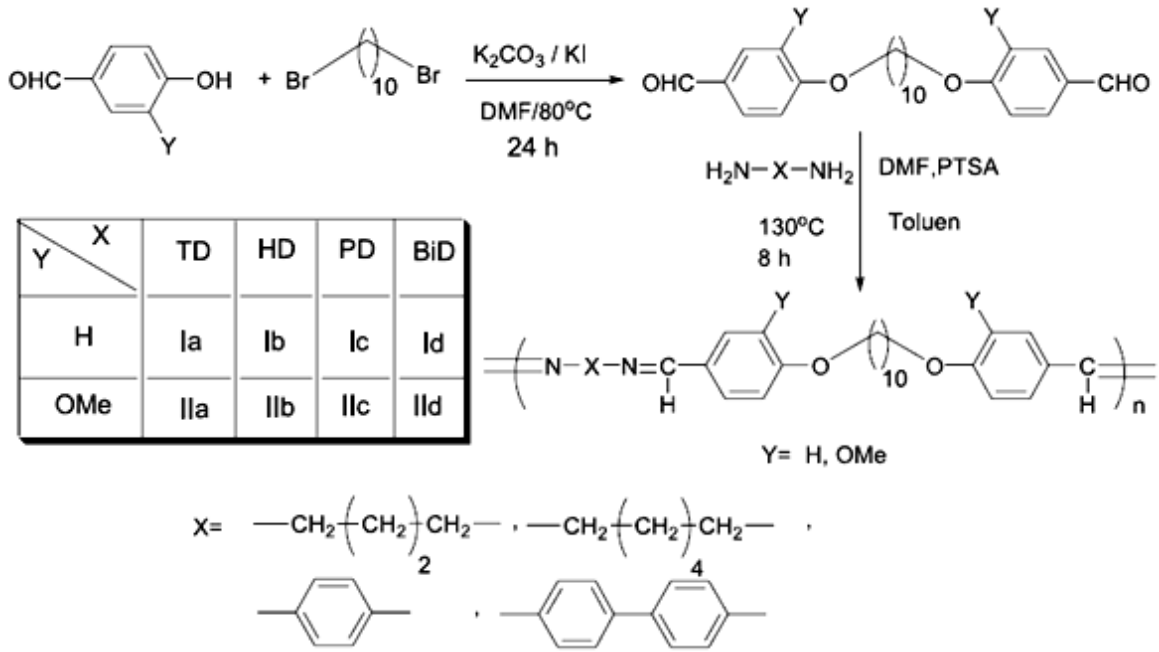
Aly ve arkadaşları yaptıkları çalışmada dibenziliden türevlerine dayalı termotropik sıvı kristalin poli(azometin-eter)lerin yeni homolog serilerini çeşitli diformil- $\alpha,\omega$ -difenoksialkan (I-VIII) ile 2,7-bis-(m-aminobenziliden)sikloheptanon (IX) ve bis-(m-aminobenziliden)aseton'un (X) polikondenzasyon reaksiyonundan sentezlemişlerdir (Şekil 15). Polimerlerin viskoziteleri 0,23-0,69 dl/g aralığındadır. Bütün poliazometin eterler yaygın organik çözücülerde çözünmez ancak derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve metansülfonik asitte tamamen çözünür. Mezomorfik özellikleri difenoksialkanın alan uzunluğunun bir fonksiyonu olarak incelenmiştir. Diferansiyel taramalı kalorimetri ve optik polarize mikroskobu analizleri ile poliazometin eterlerin geniş sıcaklık aralıkları üzerinde nematik mezofazlardan olduğunu göstermektedir (Aly ve ark., 2003).



**Şekil 15.** Dibenziliden türevlerine dayalı poliazometin eterlerin sentezi.

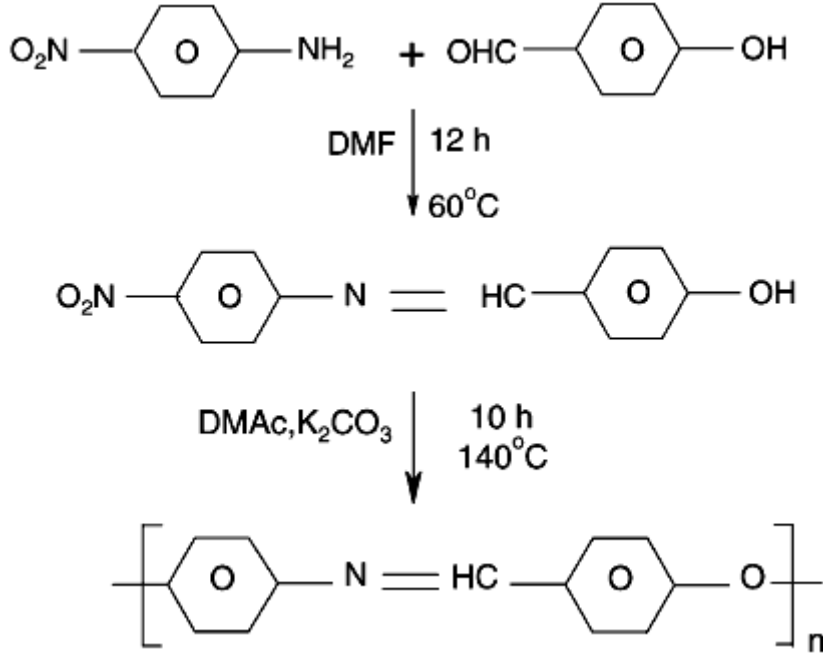
Kannan ve arkadaşları iki monomer serisini 4,4'-diformal- $\alpha,\omega$ -difenoxydekan ve 4,4'-diformal-3,3-metoksi- $\alpha,\omega$ -difenoxydekan'dan sırasıyla 1,10-dibromodekan ile p-hidroksibenzaldehit ve 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehitten (vanilin) sentezlemişlerdir (Şekil 16). Poliazometin eterler 4,4'-diformal- $\alpha,\omega$ -difenoxydekan, 4,4'-diformal-3,3-metoksi- $\alpha,\omega$ -difenoxydekan ile çeşitli diaminler kullanılarak hazırlanmıştır. Monomerler ve polimerler FT-IR, <sup>1</sup>H NMR ve <sup>13</sup>C NMR ile karakterize edilmiştir. Termogravimetrik analiz polimerlerin 320-500 °C'ye kadar kararlı olduğunu ve iyi bir verim ile bozduğunu ortaya koymaktadır. Polimerlerin termotropik sıvı kristalin özellikleri diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile incelenmiş ve yapıları optik polarize mikroskop (OPM) sıcak alan

altında gözlenmiştir. Tetrametilen diamin temelli polimerler hariç tüm polimerler termotropik sıvı kristalin özellikler göstermektedir (Kannan ve ark., 2004).



**Şekil 16.** Termotropik-sıvı kristalin poliazometin eterlerin sentezi.

Dutta ve arkadaşları yaptıkları çalışmada fenilen halkaları arasında azometin ve eter bağlı gruplar içeren polimer hazırlamıştır. 4-nitroanilin ve 4-hidroksibenzaldehitten p, p' pozisyonunda hidroksil grup ve nitro içeren tek bir monomerin polikondenzasyon reaksiyonudur (Şekil 17). Polimer elementel analiz, IR, UV ve NMR spektroskopileri, viskozimetri ve termal çalışmalar ile karakterize edilmiştir. Polimerin termotropik sıvı kristalin davranışı optik polarize mikroskop tarafından araştırılmıştır. Polimerin kristalin davranışı XRD çalışması ile doğrulanmıştır. Polimer doğrusal olmayan optik uygulama için iyi ikinci harmonik üretimi göstermiştir (Dutta ve ark., 2002).



**Şekil 17.** 4-nitroanilin ve 4-hidroksibenzaldehit ile sentezlenen monomerden polikondenzasyon reaksiyonuyla poliazometin eter sentezi.

Yukarıda bahsettiğimiz önceki çalışmalarla yapılan bu tez çalışmasında benzer olarak Schiff bazları ve bunların polikondenzasyon reaksiyonundan sentezlenen poliazometinler üzerinde çalışıldı ve spektroskopik analizler ile yapıları aydınlatıldı. Referans olarak alınan yukarıdaki çalışmalardan farklı olarakta sentezlenen poliazometinlerin optik, fotoluminesans, elektriksel, elektrokimyasal özellikleri ve termal dayanımları incelendi.



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

4-hidroksi benzaldehit Fluka firmasından temin edildi. Diaminodifenilmetan ve bis(4-aminofenil)eter Alfa Aesar firmasından temin edildi. Diiyodobenzen Sigma Aldrich firmasından temin edildi. 2-hidroksi benzaldehit (salisilaldehit), potasyum karbonat ( $K_2CO_3$ ), etanol, aseton, etil asetat, asetonitril, n-hekzan, kloroform ( $CHCl_3$ ), tetrahidrofuran (THF), toluen, dimetilsülfoksit (DMSO) ve dimetilformamid (DMF) Merck firmasından temin edildi. Deney düzenekleri ve cam malzemeler, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Araştırma Laboratuvarı'ndan temin edildi.

**3.1.2. Kullanılan Aletler**

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

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

**Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Dinamik Mekanik Analiz (DMA):** 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  $^1H$ -NMR spektrumları Bruker AC FT-NMR  $^1H$ -NMR (400 MHz, DMSO,  $SiMe_4$  iç standart) kullanılarak alındı.

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

**Voltametri:** Sentezlenen bileşiklerin döngüsel voltamogramlarının alınması için CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer cihazı kullanıldı.

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

**Kondüktometre:** Sentezlenen bileşiklerin iletkenlik ölçümleri Keithley 2400 Electrometer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

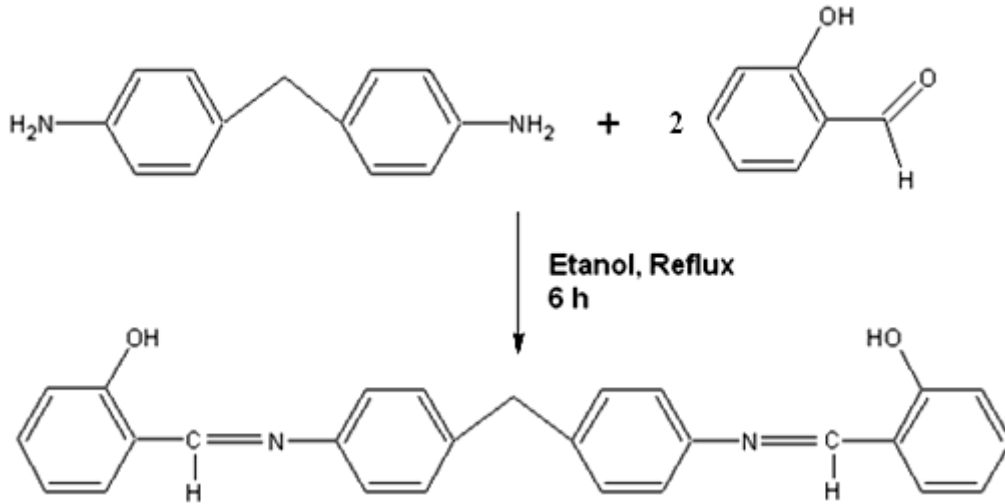
Bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan cam malzemeler Memmert marka Etüv içerisinde kurutuldu. Sentezlenen bileşiklerin ve kimyasal maddelerin kurutulmasında ise Selecta marka Etüv kullanıldı.

Tartım işlemleri için “AND GF600” markalı elektronik terazi kullanıldı. Deneyler esnasındaki karıştırma ve ısıtma işlemleri için HEIDOLPH marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanıldı.

### 3.2. Yöntem

#### 3.2.1. 2,2’-[metilenbis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol’ün (2-MBDF) sentezi

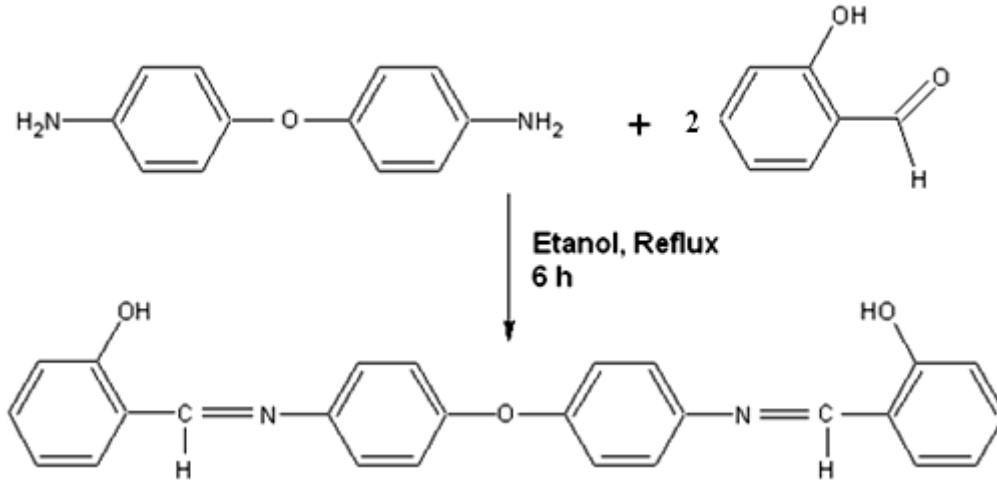
100 ml’lik bir balonda, 50 ml etanol çözeltisinde 6 saat süre ile 70°C’de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sürekli karıştırılarak 2-hidroksi benzaldehit (2,44 g, 0,02 mol) ile 4,4’-metilen dianilin (1,98 g, 0,01 mol)’in kondenzasyon reaksiyonu sonucu 2-MBDF’nin sentezi gerçekleştirildi (Şekil 18) (Verim % 93).



Şekil 18. 2-MBDF’nin sentezi.

#### 3.2.2. 2,2’-[oksibis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol’ün (2-OBDF) sentezi

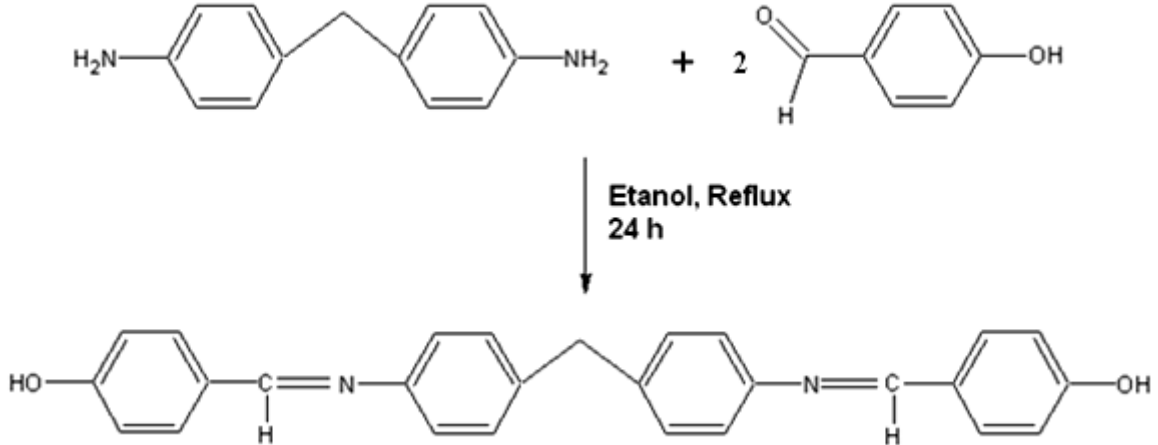
100 ml’lik bir balonda, 50 ml etanol çözeltisinde 6 saat süre ile 70°C’de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sürekli karıştırılarak 2-hidroksi benzaldehit (2,44 g, 0,02 mol) ile 4,4’-oksi dianilin (2 g, 0,01 mol)’in kondenzasyon reaksiyonu sonucu 2-OBDF’nin sentezi gerçekleştirildi (Şekil 19) (Verim % 92).



Şekil 19. 2-OBDF'nin sentezi.

### 3.2.3. 4,4'-[metilenbis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol'ün (4-MBDF) sentezi

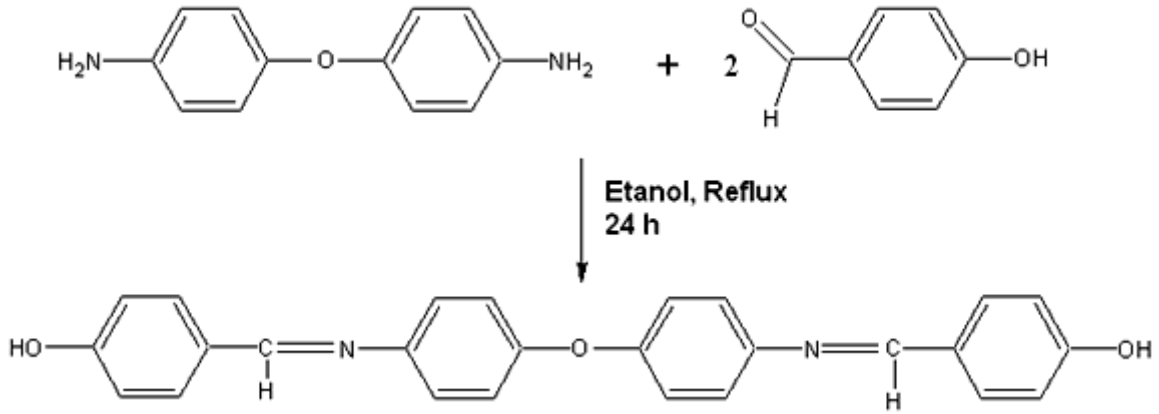
100 ml'lik bir balonda, 50 ml etanol çözeltisinde 24 saat süre ile 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ısıtıcıda sürekli karıştırılarak 4-hidroksi benzaldehit (2,44 g, 0,02 mol) ile 4,4'-metilen dianilin (1,98 g, 0,01 mol)'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu 4-MBDF'nin sentezi gerçekleştirildi (Şekil 20) (Verim % 89).



Şekil 20. 4-MBDF'nin sentezi.

### 3.2.4. 4,4'-[oksibis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol'ün (4-OBDF) sentezi

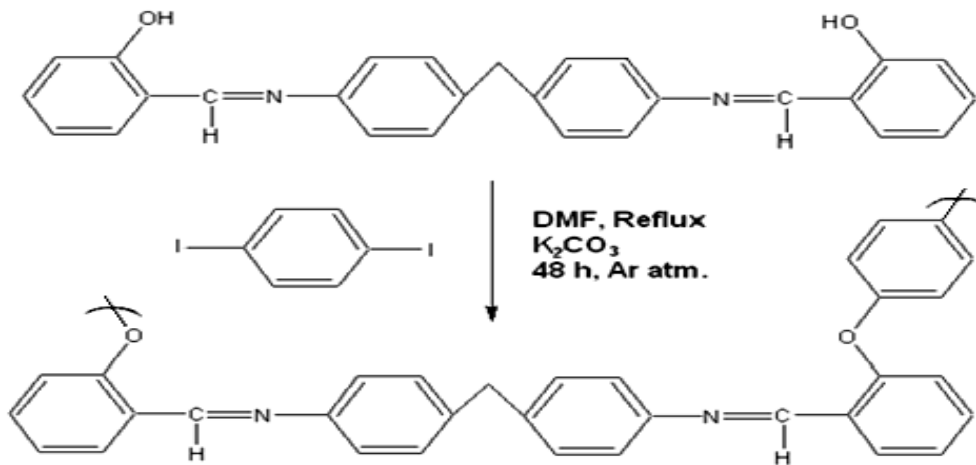
100 ml'lik bir balonda, 50 ml etanol çözeltisinde 24 saat süre ile 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ısıtıcıda sürekli karıştırılarak 4-hidroksi benzaldehit (2,44 g, 0,02 mol) ile 4,4'-oksi dianilin (2 g, 0,01 mol)'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu 4-OBDF'in sentezi gerçekleştirildi (Şekil 21) (Verim % 91).



Şekil 21. 4-OBDF'nin sentezi.

### 3.2.5. Poli{2,2'-[metilenbis(4,1-fenilennitrilometiliden)]difenol-ko-(1,4-diiyodo benzen)}'in (P-2-MBDF) sentezi

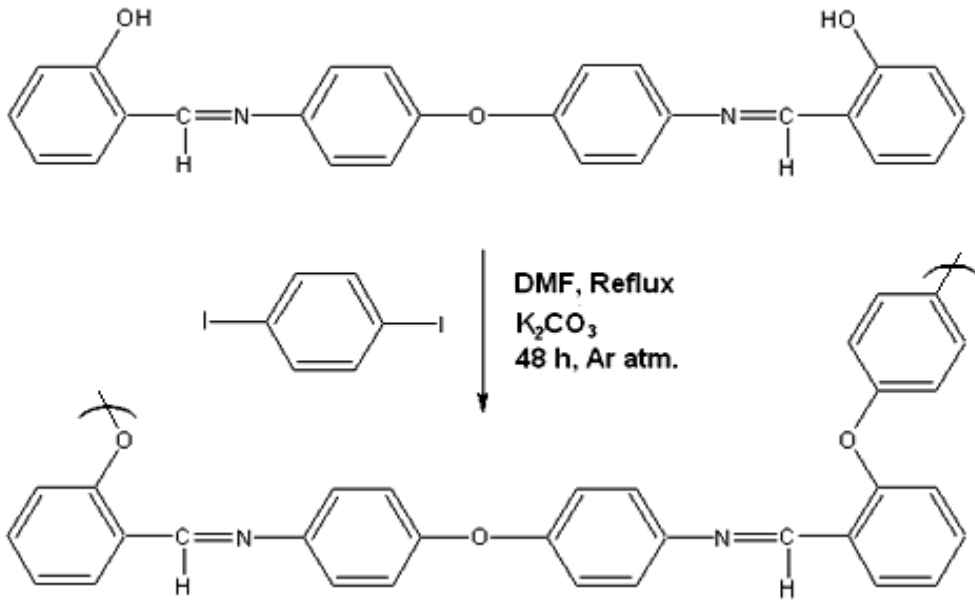
Sentezlenen 2-MBDF'den 4,06 g (10 mmol) tartılıp iki boyunlu 250 ml'lik reaksiyon balonuna alındı. Balonun içerisine 50 ml DMF eklendi. Balona geri soğutucu ve argon gazı bağlandı. Schiff bazı bileşiği tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcı ısıtıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımının üzerine 1,73 g (12,5 mmol)  $K_2CO_3$  eklendi. Daha sonra reaksiyon balonuna 3,3 g (10 mmol) diiyodo benzen'in 20 ml DMF içindeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 48 saat boyunca manyetik karıştırıcı ısıtıcıda sürekli karıştırılarak kaynatıldı. Polikondenzasyon reaksiyonu sonucu P-2-MBDF'nin sentezi gerçekleştirildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım 100 ml buzlu saf su ile çöktürüldü. Oda sıcaklığındaki 100 ml'lik saf su ile 2 kez daha yıkandı ve reaksiyon karışımındaki  $K_2CO_3$  uzaklaştırıldı. Çökelek süzüldü, vakum etüvünde  $60^\circ C$ 'de 24 saat kurutulup tartıldı (Şekil 22) (Verim % 71).



Şekil 22. P-2-MBDF'nin sentezi.

### 3.2.6. Poli{2,2'-[oksibis(4,1-fenilennitrilometiliden)]difenol-ko-(1,4-diiyodo benzen)}'in (P-2-OBDF) sentezi

Sentezlenen 2-OBDF'den 4,08 g (10 mmol) tartılıp iki boyunlu 250 ml'lik reaksiyon balonuna alındı. Balonun içerisine 50 ml DMF eklendi. Balona geri soğutucu ve argon gazı bağlandı. Schiff bazı bileşiği tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcı ile ısıtıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımının üzerine 1,73 g (12,5 mmol)  $K_2CO_3$  eklendi. Daha sonra reaksiyon balonuna 3,3 g (10 mmol) diiyodo benzen'in 20 ml DMF içindeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 48 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile ısıtıcıda sürekli karıştırılarak kaynatıldı. Polikondenzasyon reaksiyonu sonucu P-2-OBDF'nin sentezi gerçekleştirildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım 100 ml buzlu saf su ile çöktürüldü. Oda sıcaklığındaki 100 ml'lik saf su ile 2 kez daha yıkandı ve reaksiyon karışımındaki  $K_2CO_3$  uzaklaştırıldı. Çökelek süzülde, vakum etüvünde 60°C'de 24 saat kurutulup tartıldı (Şekil 23) (Verim % 70).

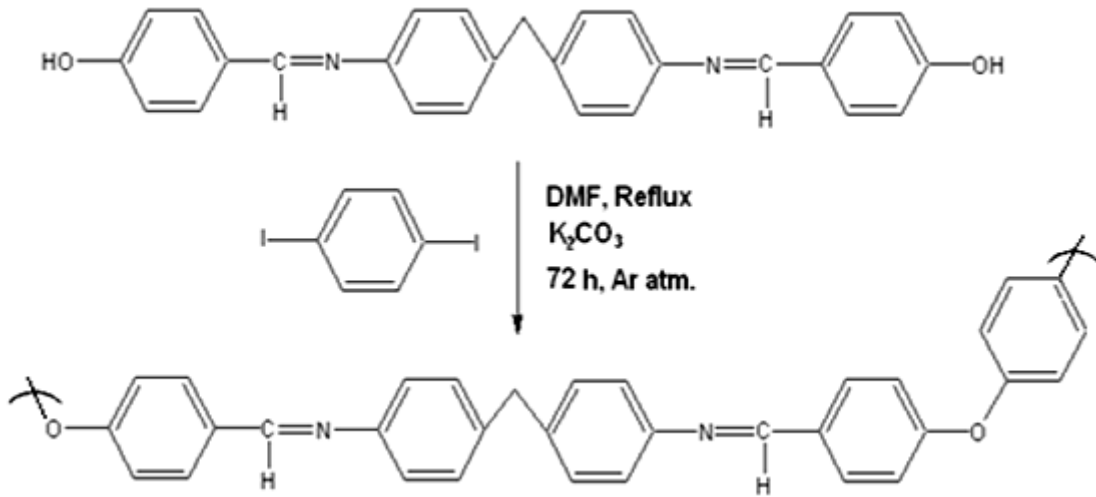


Şekil 23. P-2-OBDF'nin sentezi.

### 3.2.7. Poli{4,4'-[metilenbis(4,1-fenilennitrilometiliden)]difenol-ko-(1,4-diiyodo benzen)}'in (P-4-MBDF) sentezi

Sentezlenen 4-MBDF'den 4,06 g (10 mmol) tartılıp iki boyunlu 250 ml'lik reaksiyon balonuna alındı. Balonun içerisine 50 ml DMF eklendi. Balona geri soğutucu ve argon gazı bağlandı. Schiff bazı bileşiği tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcı ile ısıtıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımının üzerine 1,73 g (12,5 mmol)  $K_2CO_3$  eklendi. Daha sonra

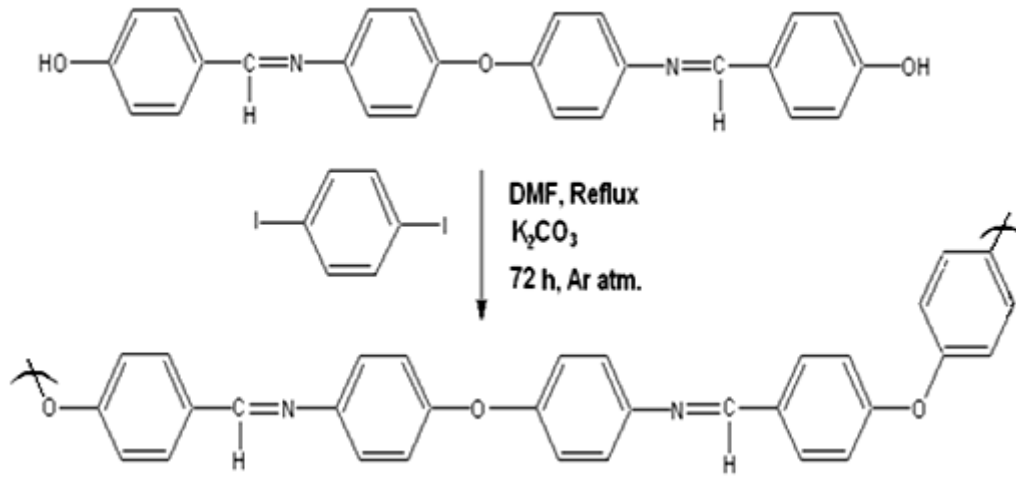
reaksiyon balonuna 3,3 g (10 mmol) diiyodo benzen'in 20 ml DMF içindeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 72 saat boyunca manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sürekli karıştırılarak kaynatıldı. Polikondenzasyon reaksiyonu sonucu P-4-MBDF'nin sentezi gerçekleştirildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım 100 ml buzlu saf su ile çöktürüldü. Oda sıcaklığındaki 100 ml'lik saf su ile 2 kez daha yıkandı ve reaksiyon karışımındaki  $K_2CO_3$  uzaklaştırıldı. Çökelek süzüldü, vakum etüvünde  $60^\circ C$ 'de 24 saat kurutulup tartıldı (Şekil 24) (Verim % 66).



Şekil 24. P-4-MBDF'nin sentezi.

### 3.2.8. Poli{4,4'-[oksibis(4,1-fenilennitrilometililiden)]difenol-ko-(1,4-diiyodo benzen)}'in (P-4-OBDF) sentezi

Sentezlenen 4-OBDF'den 4,08 g (10 mmol) tartılıp iki boyunlu 250 ml'lik reaksiyon balonuna alındı. Balonun içerisine 50 ml DMF eklendi. Balona geri soğutucu ve argon gazı bağlandı. Schiff bazı bileşiği tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımının üzerine 1,73 g (12,5 mmol)  $K_2CO_3$  eklendi. Daha sonra reaksiyon balonuna 3,3 g (10 mmol) diiyodo benzen'in 20 ml DMF içindeki çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon karışımı 72 saat boyunca manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sürekli karıştırılarak kaynatıldı. Polikondenzasyon reaksiyonu sonucu P-4-OBDF'nin sentezi gerçekleştirildi. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım 100 ml buzlu saf su ile çöktürüldü. Oda sıcaklığındaki 100 ml'lik saf su ile 2 kez daha yıkandı ve reaksiyon karışımındaki  $K_2CO_3$  uzaklaştırıldı. Çökelek süzüldü, vakum etüvünde  $60^\circ C$ 'de 24 saat kurutulup tartıldı (Şekil 25) (Verim % 65).



Şekil 25. P-4-OBDF'nin sentezi.

### 3.2.9. Sentezlenen Bileşiklerin Çözünme Testleri

2-MBDF sarı renkli ve kristal şeklinde, 2-OBDF açık sarı renkli ve kristal şeklinde, 4-MBDF açık sarı renkli ve toz halinde, 4-OBDF koyu sarı renkli ve toz halinde, P-2-MBDF siyah renkli ve toz halinde, P-2-OBDF siyah renkli ve toz halinde, P-4-MBDF koyu kahve renkli ve toz halinde, P-4-OBDF ise koyu kahve renkli ve toz halinde elde edildiler. Sentezlenen bileşiklerin çözünme testleri 25°C'de, deney tüplerinde 1 mg örnek ve 1 ml çözücü kullanılarak yapılmış olup yapılan çözünme denemelerinin sonuçları Çizelge 1'de verildi.

Bileşiklerin çözünme testleri incelediğimizde, DMF ve DMSO'de P-4-MBDF ve P-4-OBDF'nin kısmen çözünme, geri kalan tüm maddelerin ise yüksek çözünme gösterdiği gözlenmiştir. Tüm monomerler THF'de iyi çözünme, tüm polimerler ise kısmen çözünme göstermişlerdir. Ayrıca 2-MBDF ve 2-OBDF kloroformda, 4-MBDF ve 4-OBDF'de asetonda yüksek çözünme göstermiştir.

**Çizelge 1.** Sentezlenen bileşiklerin çözünme testleri (1mg/1ml).+, Çözünür; -, Çözünmez;  $\pm$ , Kısmen çözünür

Bileşikler	THF	Aseton	Asetonitril	Etanol	Toluen	Kloroform	Etil asetat	n-Hekzan	DMSO	DMF
<b>2-MBDF</b>	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+
<b>2-OBDF</b>	+	-	-	-	-	+	-	-	+	+
<b>4-MBDF</b>	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+
<b>4-OBDF</b>	+	+	-	-	-	-	-	-	+	+
<b>P-2-MBDF</b>	$\pm$	-	-	-	-	-	-	-	+	+
<b>P-2-OBDF</b>	$\pm$	-	-	-	-	-	-	-	+	+
<b>P-4-MBDF</b>	$\pm$	-	-	-	-	-	-	-	$\pm$	$\pm$
<b>P-4-OBDF</b>	$\pm$	-	-	-	-	-	-	-	$\pm$	$\pm$

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

Bileşiklerin TG-DTA ölçümleri "Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis" cihazı kullanılarak  $20-1000^\circ\text{C}$  arasında, dakikada  $10^\circ\text{C}$ 'lik artışla,  $\text{N}_2$  atmosferinde gerçekleştirildi. İnfrared spektrumları ise "Perkin Elmer FT-IR Spectrum One" cihazında, ATR örnekleme aksesuarı kullanılarak kaydedildi ( $4000-550\text{ cm}^{-1}$ ).

Polimerlerin iletkenlik ölçümleri için paletler hazırlandı. İyot buharı altında desikatör içerisine konuldu ve 24 saatlik periyotlarla iyotla doplama işlemi gerçekleştirilen polimerlerin iletkenlik ölçümleri "Keithley 2400 Electrometer" cihazı kullanılarak kaydedildi.

Poliiazometinlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değeri SEC software programıyla belirlendi.



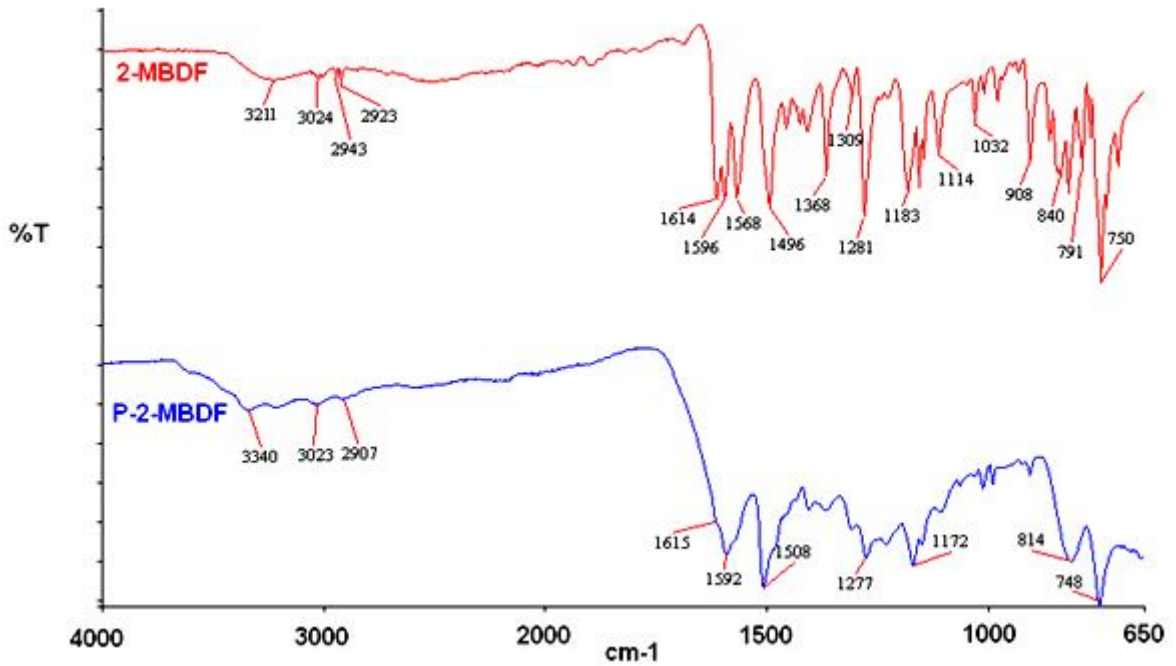
## BÖLÜM 4

## ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

## 4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Analizleri

## 4.1.1. 2-MBDF ve P-2-MBDF'nin FT-IR Spektrumu

2-MBDF ve P-2-MBDF'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 26'de ve FT-IR analiz sonuçları Çizelge 2'de verildi.



Şekil 26. 2-MBDF ve P-2-MBDF'nin FT-IR spektrumu.

2-MBDF'nin IR spektrumunda imin (-HC=N-) piki 1614  $\text{cm}^{-1}$ 'de, hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşimi 3211  $\text{cm}^{-1}$ 'de, alifatik -CH- gerilme titreşimleri 2943 ve 2923  $\text{cm}^{-1}$ 'de, benzen halkasında yer alan -C=C- bağlarına ait titreşim bantları 1596, 1568 ve 1496  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH- gerilme titreşimi 3024  $\text{cm}^{-1}$ 'de karakteristik pik gözlemlendi.

2-MBDF'nin IR spektrumunda, çıkış maddelerinde gözlenen MBA'nın amin grubuna (-NH<sub>2</sub>) ait 3334 ve 3413  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pikler ve 2-HBA'nın aldehit karbonil grubuna (-C=O) ait 1661  $\text{cm}^{-1}$ 'deki pik kaybolmuş, imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi gözlenmiştir. Bu imin bağının ortaya çıkması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

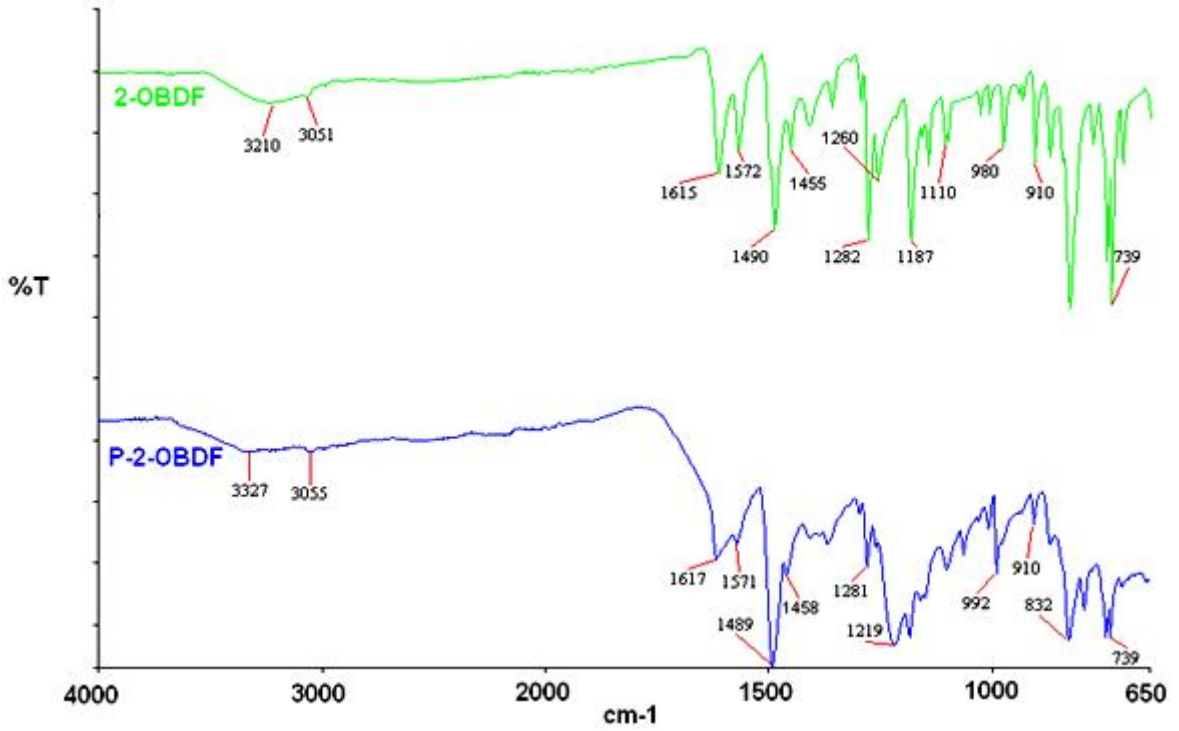
P-2-MBDF'nin IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşimi 3340  $\text{cm}^{-1}$ 'de, imin grubuna (-HC=N-) ait gerilme titreşimi 1615  $\text{cm}^{-1}$ 'de, alifatik -CH- gerilme

titreşimi  $2907\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik  $-C=C-$  bağlarına ait titreşim bantları  $1592$  ve  $1508\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik  $-CH-$  gerilme titreşimi  $3023\text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik pik gözlemlendi.

Elde edilen P-2-MBDF'nin IR spektrumundaki imin ( $-HC=N-$ ) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikininin, 2-MBDF'deki imin ( $-HC=N-$ ) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikine göre daha geniş ve yayvan gözlenmesi poliazometin bileşiğinin olduğunu gösterir. Ayrıca hidroksi grubuna ( $-OH$ ) ait gerilme titreşimi polimerizasyonun sonlanması sonucunda polimerin terminal pozisyonlarında  $-OH$  fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir.

#### 4.1.2. 2-OBDF ve P-2-OBDF'nin FT-IR Spektrumu

2-OBDF ve P-2-OBDF'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 27'de ve FT-IR analiz sonuçları Çizelge 2'de verildi.



Şekil 27. 2-OBDF ve P-2-OBDF'nin FT-IR spektrumu.

2-OBDF'nin IR spektrumunda imin grubu ( $-HC=N-$ ) gerilme titreşimi  $1615\text{ cm}^{-1}$ 'de, hidroksi grubuna ( $-OH$ ) ait gerilme titreşimi  $3210\text{ cm}^{-1}$ 'de, eter grubunda karakteristik olan  $-C-O-C-$  piki  $1260\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik  $-C=C-$  bağlarına ait titreşim bantları  $1572$ ,  $1490$  ve  $1455\text{ cm}^{-1}$ 'de ve aromatik  $-CH-$  gerilme titreşimi  $3051\text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik pik gözlemlendi.

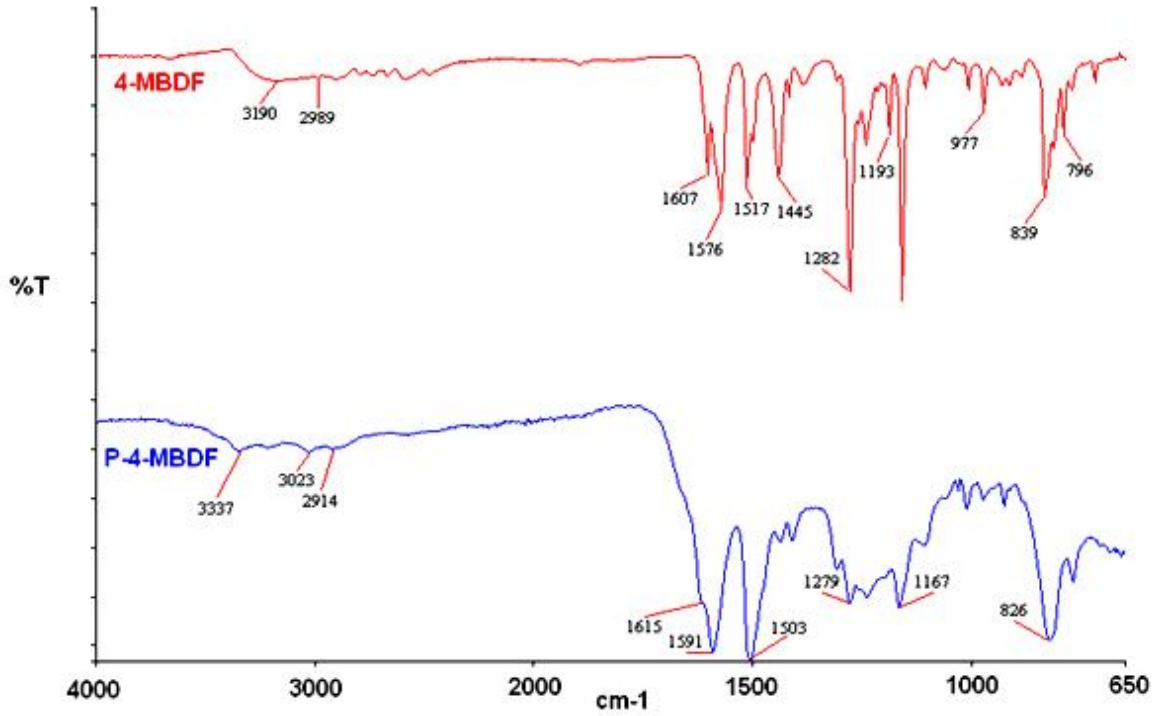
ODA ve 2-HBA'nın kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan 2-OBDF molekülünün oluşumunu, çıkış maddelerinde gözlenen ODA'nın spektrumundaki amin grubuna (-NH<sub>2</sub>) ait 3384 ve 3443 cm<sup>-1</sup>'deki piklerin ve 2-HBA'nın spektrumundaki aldehit grubundaki karbonile (-C=O) ait 1661 cm<sup>-1</sup>'deki pikin kaybolması ve 2-OBDF'nin IR spektrumunda imin (-HC=N-) grubuna ait 1615 cm<sup>-1</sup>'de yeni karakteristik gerilme titreşiminin ortaya çıkması kanıtladı.

P-2-OBDF'nin IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşimi 3327 cm<sup>-1</sup>'de, imin grubuna (-HC=N-) ait gerilme titreşimi 1617 cm<sup>-1</sup>'de, eter grubunda karakteristik olan -C-O-C- piki 1219 cm<sup>-1</sup>'de, aromatik -C=C- bağlarına ait titreşim bantları 1571, 1489 ve 1458 cm<sup>-1</sup>'de ve aromatik -CH- gerilme titreşimi 3055 cm<sup>-1</sup>'de karakteristik pik gözlemlendi.

P-2-OBDF'nin IR spektrumundaki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim piki ve eter grubuna ait karakteristik olan (-C-O-C-) piki, 2-OBDF'deki (-HC=N-) imin pikine ve eter (-C-O-C-) pikine göre daha geniş ve yayvan gözlenmiştir. Bu sonuçlar poli(azometin eter) bileşiğinin oluştuğunu gösterir. Ayrıca hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşimi polimerizasyonun sonlanması sırasında polimerin terminal pozisyonlarında -OH fonksiyonel gruplarının kaldığını göstermektedir.

#### **4.1.3. 4-MBDF ve P-4-MBDF'nin FT-IR Spektrumu**

4-MBDF ve P-4-MBDF'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 28'de ve FT-IR analiz sonuçları Çizelge 2'de verildi.



Şekil 28. 4-MBDF ve P-4-MBDF'nin FT-IR spektrumu.

4-MBDF'nin IR spektrumunda imin (-HC=N-) piki  $1607\text{ cm}^{-1}$ 'de, hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşimi  $3190\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik -CH- gerilme titreşimleri  $2989\text{ cm}^{-1}$ 'de, benzen halkasında yer alan -C=C- bağlarına ait titreşim bantları  $1576$  ve  $1517\text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik pik gözlemlendi.

4-MBDF'nin IR spektrumunda, çıkış maddelerinde gözlenen MBA'nın amin grubuna (-NH<sub>2</sub>) ait  $3334$  ve  $3413\text{ cm}^{-1}$ 'deki piklerin ve 4-HBA'nın aldehit karbonil grubuna (-C=O) ait  $1663\text{ cm}^{-1}$ 'deki pikin bulunmaması, imin (-HC=N-) grubuna ait  $1607\text{ cm}^{-1}$ 'de yeni karakteristik gerilme titreşiminin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

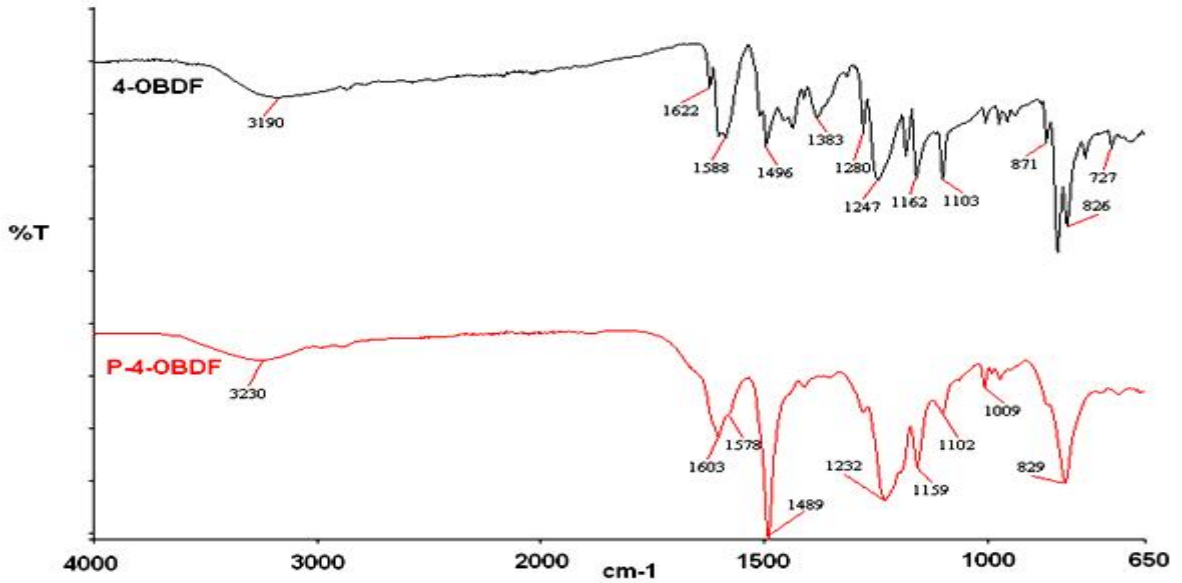
P-4-MBDF'nin IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşimi  $3337\text{ cm}^{-1}$ 'de, imin grubuna (-HC=N-) ait gerilme titreşimi  $1615\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik -CH- gerilme titreşimi  $2914\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik -C=C- bağlarına ait titreşim bantları  $1591$  ve  $1503\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik -CH- gerilme titreşimi  $3023\text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik pik gözlemlendi.

P-4-MBDF'nin IR spektrumundaki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin, 4-MBDF'deki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikine göre daha geniş ve yayvan gözlenmesi poliazometin bileşiğinin olduğunu gösterir. Ayrıca hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşimi polimerizasyonun sonlanması

sonucunda polimerin terminal pozisyonlarında –OH fonksiyonel gruplarının olduğunu gösterir.

#### 4.1.4. 4-OBDF ve P-4-OBDF'nin FT-IR Spektrumu

4-OBDF ve P-4-OBDF'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 29'de ve FT-IR analiz sonuçları Çizelge 2'de verildi.



Şekil 29. 4-OBDF ve P-4-OBDF'nin FT-IR spektrumu.

4-OBDF'nin IR spektrumunda imin grubu (-HC=N-) gerilme titreşimi 1622 cm<sup>-1</sup>'de, hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşimi 3190 cm<sup>-1</sup>'de, eter grubunda karakteristik olan -C-O-C- piki 1247 cm<sup>-1</sup>'de, aromatik -C=C- bağlarına ait titreşim bantları 1588 ve 1496 cm<sup>-1</sup>'de karakteristik pik gözlemlendi.

4-OBDF'nin IR spektrumunda, çıkış maddelerinde gözlenen ODA'nın spektrumundaki amin grubuna (-NH<sub>2</sub>) ait 3384 ve 3443 cm<sup>-1</sup>'deki piklerin ve 4-HBA'nın spektrumundaki aldehit karbonil grubuna (-C=O) ait 1663 cm<sup>-1</sup>'deki pikin kaybolması, imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşiminin ortaya çıkması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

P-4-OBDF'nin IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşimi 3230 cm<sup>-1</sup>'de, imin grubuna (-HC=N-) ait gerilme titreşimi 1603 cm<sup>-1</sup>'de, eter grubunda karakteristik olan -C-O-C- piki 1232 cm<sup>-1</sup>'de, aromatik -C=C- bağlarına ait titreşim bantları 1578 ve 1489 cm<sup>-1</sup>'de karakteristik pikler gözlemlendi.

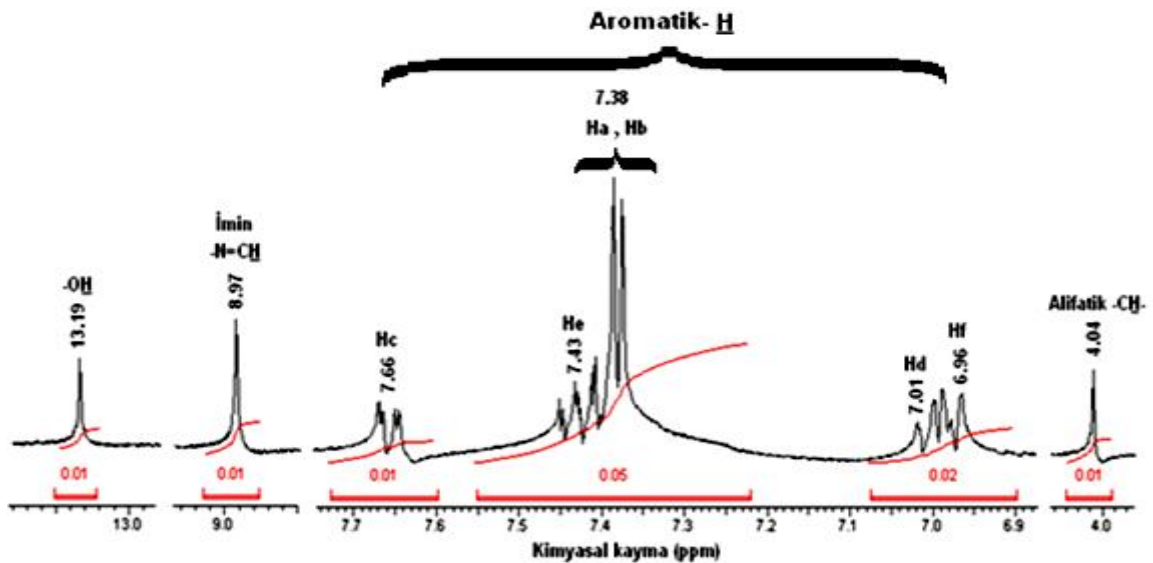
P-4-OBDF'nin IR spektrumundaki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin ve eter grubuna ait karakteristik olan -C-O-C- pikinin, 4-OBDF'deki imin (-HC=N-) pikine ve eter (-C-O-C-) pikine göre daha geniş ve yayvan gözlenmesi poli(azometin eter) bileşiğinin olduğunu gösterir. Ayrıca hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşimi polimerizasyonun sonlanması sonucunda polimerin son grubunda -OH fonksiyonel gruplarının bulunduğunu gösterir.

**Çizelge 2.** Sentezlenen bileşiklerin FT-IR analiz sonuçları

Bileşikler	-N=CH-	-OH	-C-O-C-	Ar-CH	Al-CH	-HC=CH-
2-MBDF	1614	3211	-	3024	2943-2923	1596
P-2-MBDF	1615	3340	-	3023	2907	1592
2-OBDF	1615	3210	1260	3051	-	1572
P-2-OBDF	1617	3327	1219	3055	-	1571
4-MBDF	1607	3190	-	-	2989	1576
P-4-MBDF	1615	3337	-	3023	2914	1591
4-OBDF	1622	3190	1247	-	-	1588
P-4-OBDF	1603	3230	1232	-	-	1578

#### 4.1.5. 2-MBDF'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

<sup>1</sup>H-NMR spektrumları Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25°C'de çözücü olarak DMSO-d<sub>6</sub> kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. 2-MBDF'nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu Şekil 30'da verildi.



**Şekil 30.** 2-MBDF'nin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu.

2-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 13,19 ppm'de (Tekli, 2H), imin grubundaki (-N=CH) protona ait bant 8,97 ppm'de (Tekli, 2H), aromatik protonlar ise 7,66 ppm (İkili, 2H), 7,43 ppm (Üçlü, 2H), 7,38 ppm (İkili, 4H), 7,01 ppm (Üçlü, 2H) ve 6,96 ppm (İkili, 2H) olarak gözlemlendi. Alifatik proton ise 4,04 ppm'de (Tekli, 2H) gözlemlendi. 2-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 3'de verildi.

2-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki imin yapısını doğrulayan pikler ve çıkış maddesi olan 2-hidroksi benzaldehit'e ait aldehit grubundaki hidrojen pikinin ( $\text{O}=\text{C}-\underline{\text{H}}$ ) ( $\sim 10\text{ppm}$ ) ve 4,4'-metilen dianilin'e ait amin grubuna bağlı hidrojen piklerinin ( $\sim 5\text{ppm}$ ) kaybolması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

**Çizelge 3.** 2-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  analiz sonuçları

Fonksiyonel gruplara bağlı protonların kimyasal kayma değerleri, $\delta$ ppm							
-OH	-N=CH-	Ha,Hb	Hc	Hd	He	Hf	Al-CH-
13,19	8,97	7,38	7,66	7,01	7,43	6,96	4,04
2H	2H	4H	2H	2H	2H	2H	2H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	Üçlü	Üçlü	İkili	Tekli

#### 4.1.6. 2-OBDF'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

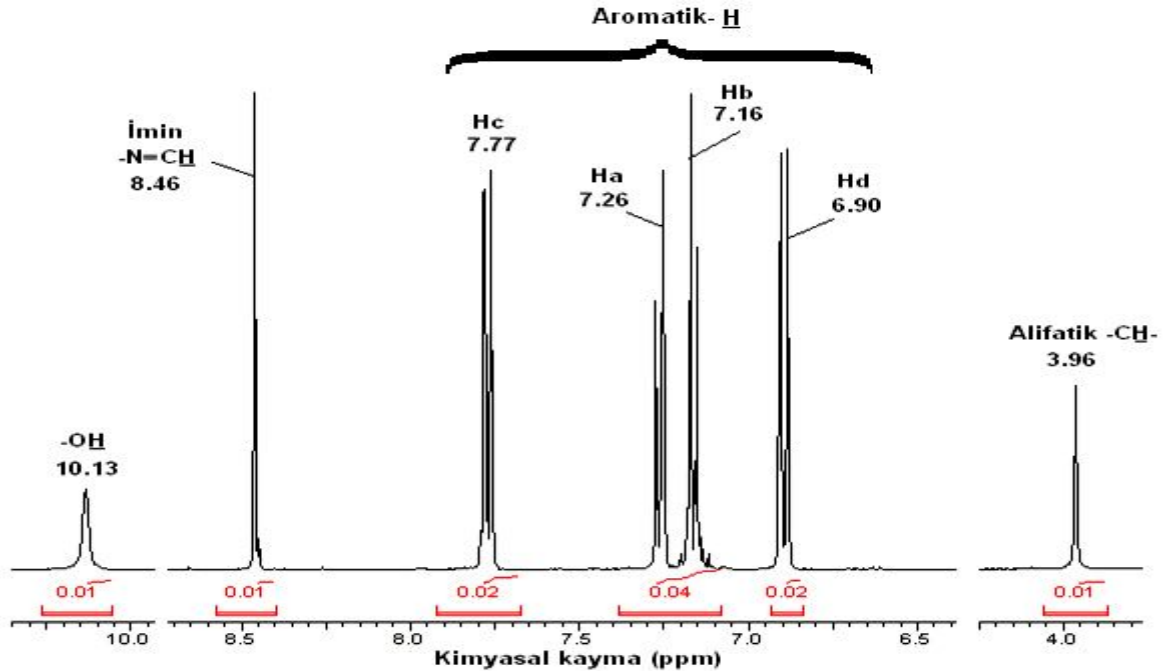
Schiff bazı bileşiği literatürdeki gibi sentezlendi. Sentezlenen 2-OBDF için  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundan kimyasal kayma değerleri belirlendi. Bulunan kimyasal kayma değerleri Çizelge 4'de verildi (Kaya ve Yıldırım, 2008).

Çizelge 4. 2-OBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  analiz sonuçları

Fonksiyonel gruplara bağlı protonların kimyasal kayma değerleri, $\delta$ ppm						
-OH	-N=CH-	Ha	-Hb,-Hd	Hc	-He,-He'	-Hf,-Hf'
13,05	8,97	7,65	6,97	7,42	7,51	7,15
2H	2H	2H	4H	2H	4H	4H
Tekli	Tekli	İkili	Çoklu	Üçlü	İkili	İkili

#### 4.1.7. 4-MBDF'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

4-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 31'de verildi.



Şekil 31. 4-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu.

4-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 10,13 ppm'de (Tekli, 2H), imin grubundaki (-N=CH) protona ait bant 8,46 ppm'de (Tekli,



2H), aromatik protonlar ise 7,77 ppm (İkili, 4H), 7,26 ppm (İkili, 4H), 7,16 ppm (İkili, 4H) ve 6,90 ppm (İkili, 4H) olarak gözlemlendi. Alifatik proton ise 3,96 ppm'de (Tekli, 2H) gözlemlendi. 4-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 5'de verildi.

4-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki imin yapısını doğrulayan pikler ve çıkış maddesi olan 4-hidroksi benzaldehit'e ait aldehit grubundaki hidrojen pikinin ( $\text{O}=\text{C}-\text{H}$ ) ( $\sim 10\text{ppm}$ ) ve 4,4'-metilen dianilin'e ait amin grubuna bağlı hidrojen piklerinin ( $\sim 5\text{ppm}$ ) kaybolması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu kanıtlamaktadır.

**Çizelge 5.** 4-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  analiz sonuçları

Fonksiyonel gruplara bağlı protonların kimyasal kayma değerleri, $\delta$ ppm						
-OH	-N=CH-	Ha,Ha'	Hb,Hb'	Hc,Hc'	Hd,Hd'	Al-CH-
10,13	8,46	7,26	7,16	7,77	6,90	3,96
2H	2H	4H	4H	4H	4H	2H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	İkili	İkili	Tekli

#### 4.1.8. 4-OBDF'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

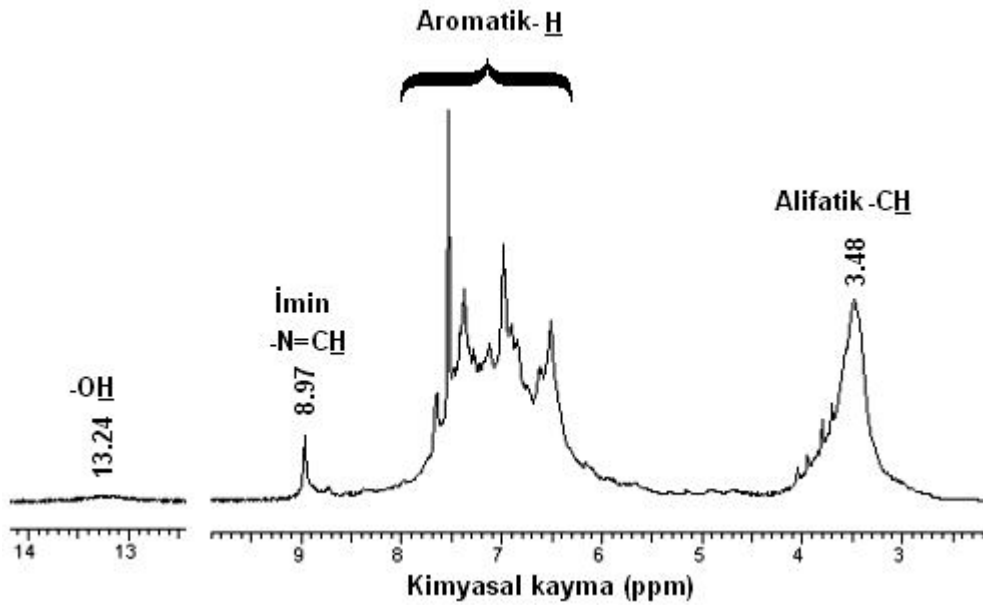
Schiff bazı bileşiği literatürdeki gibi sentezlendi. Sentezlenen 4-OBDF için  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundan kimyasal kayma değerleri belirlendi. Bulunan kimyasal kayma değerleri Çizelge 6'da verildi (Kaya ve Yıldırım, 2008).

Çizelge 6. 4-OBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  analiz sonuçları

Fonksiyonel gruplara bağlı protonların kimyasal kayma değerleri, $\delta$ ppm					
-OH	-N=CH-	-Ha,-Ha'	-Hb,-Hb'	-Hc,-Hc'	-Hd,-Hd'
10,15	8,48	6,90	7,78	7,27	7,04
2H	2H	4H	4H	4H	4H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	İkili	İkili

#### 4.1.9. P-2-MBDF'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

P-2-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 32'de verildi.



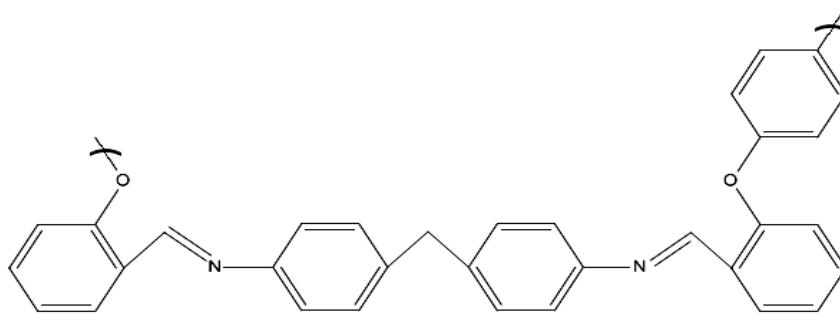
Şekil 32. P-2-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu.

P-2-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 13,24 ppm'de (Tekli, 2H), imin grubundaki (-N=CH) protona ait bant 8,97 ppm'de (Tekli, 2H), aromatik protonlar ise 6,51 ppm ile 7,97 ppm arasında ve alifatik proton ise 3,48

ppm’de (Tekli, 2H) olarak gözlemlendi. P-2-MBDF’nin  $^1\text{H-NMR}$  analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 7’de verildi.

P-2-MBDF’nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna bakıldığında 2-MBDF’nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna göre aromatik bölgeye ait piklerin genişlemesi, hidroksi (-OH) grubuna ait pikin küçülmesi ve yayvanlaşması polimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini ve poliazometin bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca P-2-MBDF’nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda gözlenen küçükte olsa hidroksi (-OH) grubuna ait bant polimerleşme sonucu yapıda kalan terminal pozisyonlardaki -OH gruplarının varlığını gösterir.

**Çizelge 7.** P-2-MBDF’nin  $^1\text{H-NMR}$  analiz sonuçları

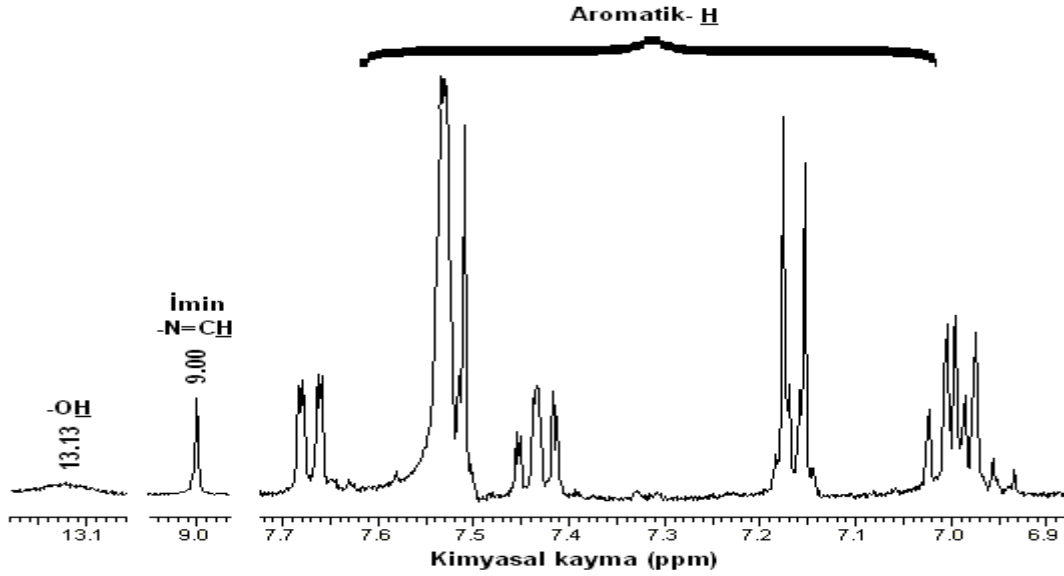


**Fonksiyonel gruplara bağlı protonların kimyasal kayma değerleri,  $\delta$  ppm**

-OH	-N=CH-	Ar-H	Al-CH-
13,24	8,97	6,51-7,97	3,48
2H	2H	-	2H
Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli

#### 4.1.10. P-2-OBDF’nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

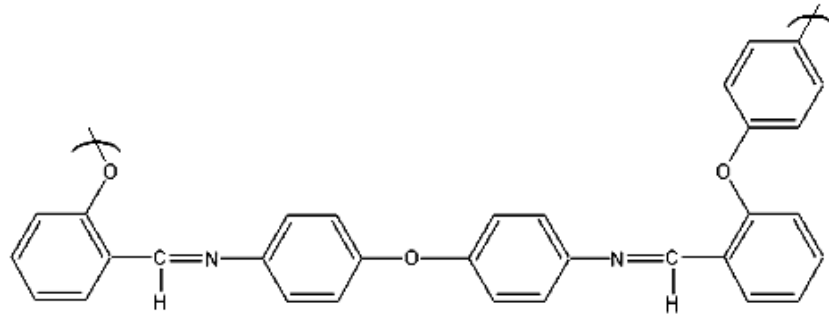
P-2-OBDF’nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 33’de verildi.



Şekil 33. P-2-OBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu.

P-2-OBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 13,13 ppm'de (Tekli, 2H), imin grubundaki (-N=CH) protona ait bant 9,00 ppm'de (Tekli, 2H), aromatik protonlar ise 7,00-7,67 ppm arasında olarak gözlemlendi. P-2-OBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 8'de verildi.

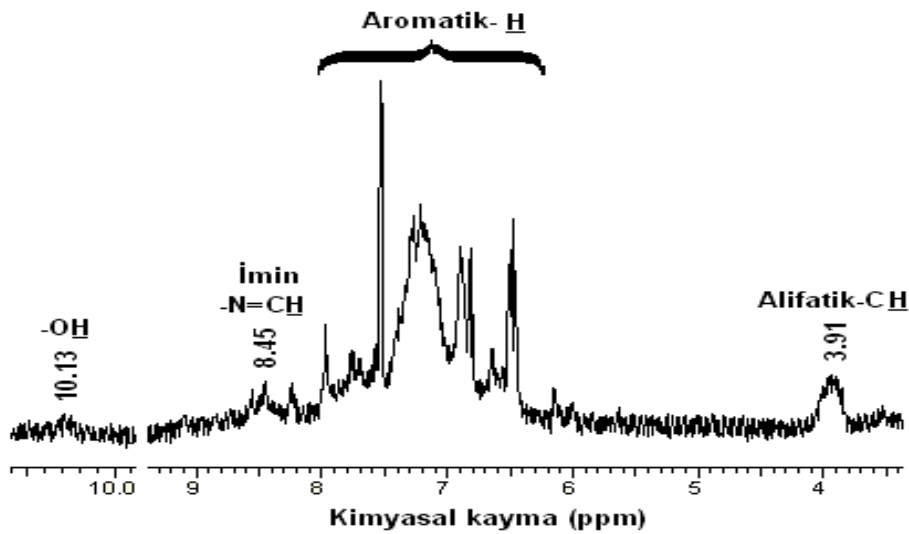
P-2-OBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna bakıldığında 2-OBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna göre hidroksi (-OH) grubuna ait pikin küçülmesi ve genişlemesi polimerleşmenin gerçekleştiğini ve poliazometin bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca P-2-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda gözlenen küçükte olsa hidroksi (-OH) grubuna ait bant polimerleşme sonucu yapıda kalan terminal pozisyonlardaki -OH gruplarının varlığını gösterir.

Çizelge 8. P-2-OBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  analiz sonuçlarıFonksiyonel gruplara bağlı protonların kimyasal kayma değerleri,  $\delta$  ppm

-OH	-N=CH-	Ar-H
13,13	9,00	7,00-7,67
2H	2H	-
Tekli	Tekli	Çoklu

4.1.11. P-4-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

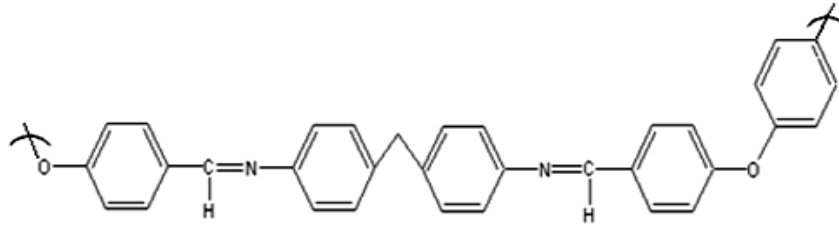
P-4-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 34'de verildi.

Şekil 34. P-4-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu.

P-4-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 10,13 ppm'de (Tekli, 2H), imin grubundaki (-N=CH) protona ait bant 8,45 ppm'de (Tekli, 2H), aromatik protonlar ise 6,46-7,97 ppm'de gözlemlendi. Alifatik proton ise 3,91 ppm'de (Tekli, 2H) gözlemlendi. P-4-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 9'da verildi.

P-4-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna bakıldığında 4-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna göre aromatik bölgeye ait piklerin genişlemesi, hidroksi (-OH) grubuna ait pikin küçülmesi ve yayvanlaşması polimerleşmenin gerçekleştiğini ve poliazometin bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca P-4-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda gözlenen hidroksi (-OH) grubuna ait bant da polimerleşme sonucu polimerin son gruplarında -OH fonksiyonel gruplarının bulunduğunu gösterir.

**Çizelge 9.** P-4-MBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  analiz sonuçları

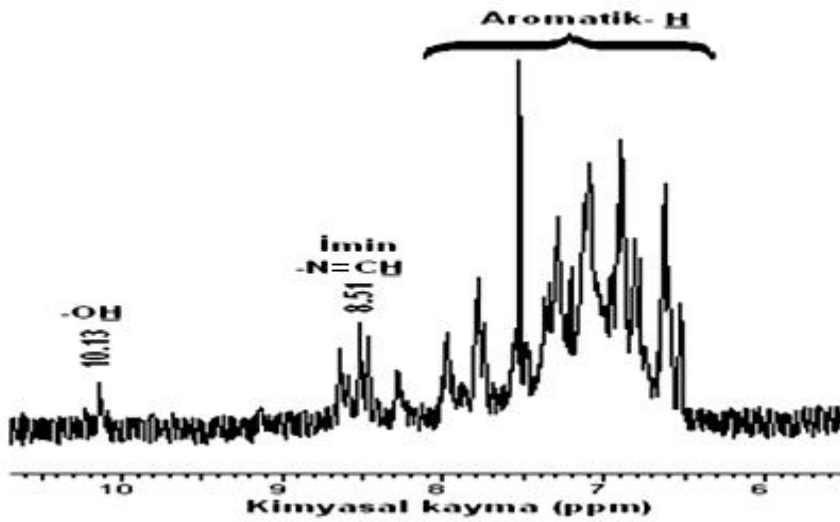


**Fonksiyonel gruplara bağlı protonların kimyasal kayma değerleri,  $\delta$  ppm**

-OH	-N=CH-	Ar-H	Al-CH-
10,13	8,45	6,46-7,97	3,91
2H	2H	-	2H
Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli

#### 4.1.12. P-4-OBDF'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

P-4-OBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu Şekil 35'de verildi.

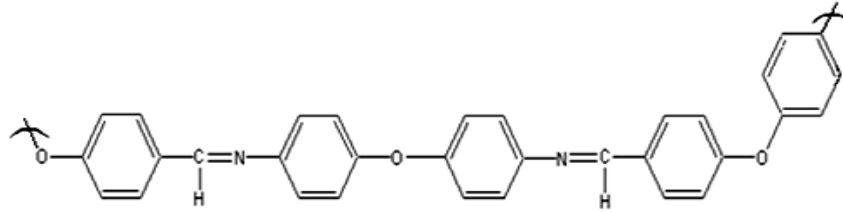


**Şekil 35.** P-4-OBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu.

P-4-OBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 10,13 ppm'de (Tekli, 2H), imin grubundaki (-N=CH) protona ait bant 8,51 ppm'de (Tekli, 2H), aromatik protonlar ise 6,54-7,97 ppm'de gözlemlendi. P-4-OBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 10'da verildi.

P-4-OBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna bakıldığında 4-OBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna göre aromatik bölgeye ait piklerin genişlemesi, hidroksi (-OH) grubuna ait pikin küçülmesi ve yine genişlemesi polimerleşmenin gerçekleştiğini ve poliazometin bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca P-4-OBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda gözlenen hidroksi (-OH) grubuna ait bant da polimerleşme sonucu yapının terminal pozisyonlarında -OH fonksiyonel gruplarının kaldığını göstermektedir.

**Çizelge 10.** P-4-OBDF'nin  $^1\text{H-NMR}$  analiz sonuçları



**Fonksiyonel gruplara bağlı protonların kimyasal kayma değerleri,  $\delta$  ppm**

-OH	-N=CH-	Ar-H
10,13	8,51	6,54-7,97
2H	2H	-
Tekli	Tekli	Çoklu

## 4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Termal Analizleri

### 4.2.1. Sentezlenen Bileşiklerin TG Analizleri

Sentezlenen Schiff bazlarının ve poliazometinlerin TG eğrileri Şekil 36'da, TG analiz sonuçları ise Çizelge 11'de verildi.

2-MBDF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 338°C, 353°C ve 372°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 87 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 13'ünün kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

2-OBDF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 346°C, 359°C ve 371°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 97 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 3'ünün kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

4-MBDF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 261°C, 422°C ve 525°C olarak belirlendi. Maddenin 645°C civarlarında tamamen bittiği gözleendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 100 olduğu bulundu. Bu da maddenin ortamda kalıntı olarak kalmadığını gösterdi. Ayrıca 20-158°C arasındaki % 4'lük kütle kaybı yapıdan suyun ve organik çözücünün uzaklaştığını göstermektedir.

4-OBDF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 116°C, 158°C ve 376°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 74 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 26'sının kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

P-2-MBDF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 210°C, 365°C ve 892°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 55,22 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 44,78'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-117°C arasındaki % 5'lük kütle kaybı yapıdan suyun ve organik çözücünün uzaklaştığını göstermektedir.

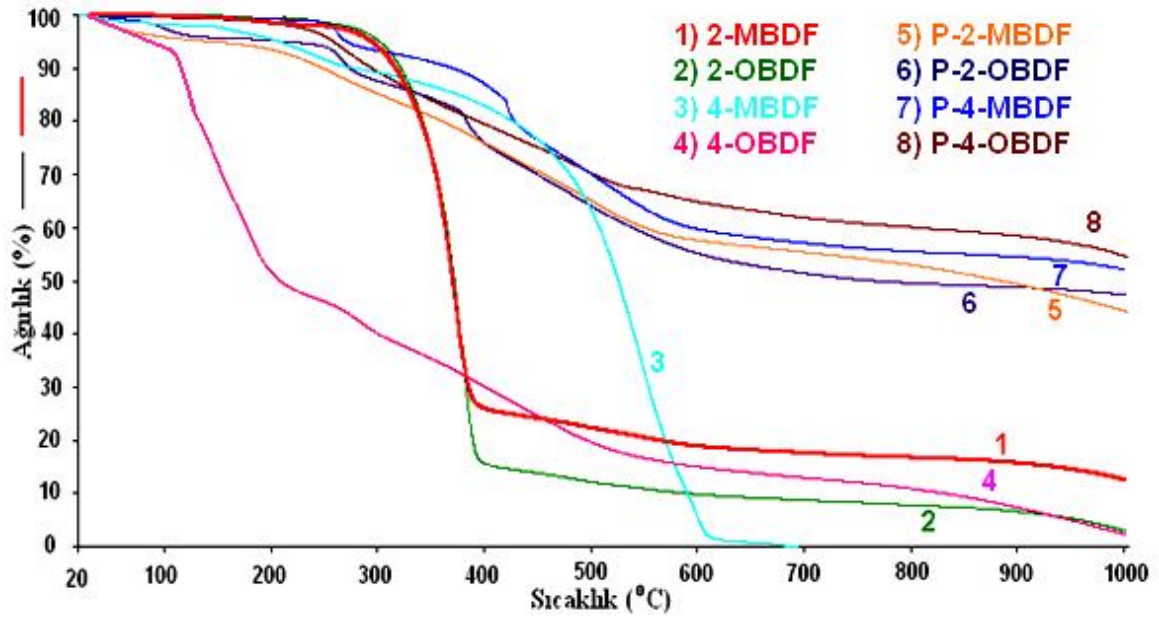
P-2-OBDF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 250°C, 385°C ve 790°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 52,19 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 47,81'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-136°C arasındaki % 4'lük kütle kaybı yapıdan suyun ve organik çözücünün uzaklaştığını göstermektedir.

P-4-MBDF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı ve %20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 249°C ve 430°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 47,14 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 52,86'sinin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Analiz sonunda P-4-MBDF'nin ortamda % 50'sinden fazlası kaldığı için %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık belirlenemedi.

P-4-OBDF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı ve %20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 233°C ve 397°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 44,78 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 55,22'sinin kalıntı olarak kaldığını



gösterdi. Analiz sonunda P-4-OBDF'nin ortamda yarısından fazlası kaldığı için %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık belirlenemedi.



Şekil 36. Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait TG eğrileri.

Çizelge 11. Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait TG analiz sonuçlarının karşılaştırılması.

<sup>a</sup> Bozunmanın başladığı sıcaklık, <sup>b</sup> %20 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık

<sup>c</sup> %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık, <sup>d</sup> 1000°C'deki toplam kütle kaybı

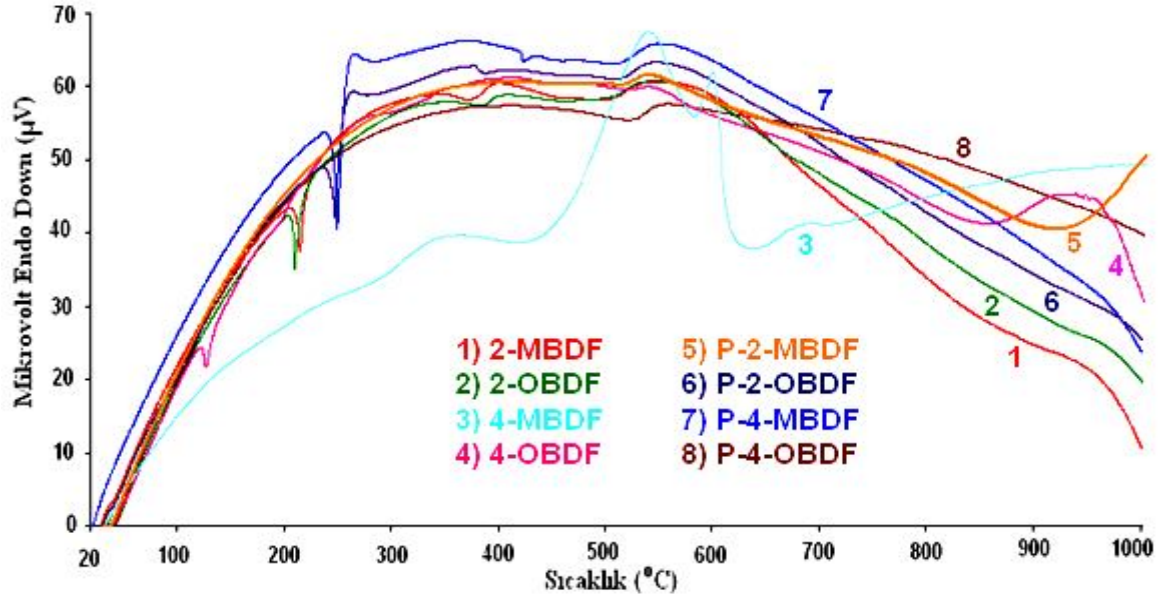
Bileşikler	<sup>a</sup> T <sub>onset</sub> (°C)	<sup>b</sup> T <sub>20</sub> (°C)	<sup>c</sup> T <sub>50</sub> (°C)	<sup>d</sup> W <sub>1000</sub> (%)
2-MBDF	338	353	372	87
2-OBDF	346	359	371	97
4-MBDF	261	422	525	100
4-OBDF	116	158	376	74
P-2-MBDF	210	365	892	55,22
P-2-OBDF	250	385	790	52,19
P-4-MBDF	249	430	-	47,14
P-4-OBDF	233	397	-	44,78

Sentezlenen bileşiklerin termal kararlılıklarına bakıldığında, poliazometinlerin Schiff bazlarına göre genellikle daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladığı gözlemlendi. Bunun nedeni polikondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan poliazometinlerin yapısında eterik bağ gibi zayıf kimyasal bağların bulunmasından kaynaklanabilir. Poliazometinlerin 1000 °C'deki termal bozunmaları sonucunda kalıntı miktarlarının yüksek olduğu tespit edildi. Poliazometinlerin yüksek miktarda artık bırakmasının sebebi muhtemelen bu maddelerin bozunma esnasında oluşmuş radikallerin bir kısmının polimerleşmeye uğrayarak, sıcaklığa karşı daha dayanıklı bir polimer zincirlerinin oluşturulmasından kaynaklanmış olabilir (Çulhaoğlu, 2010). 1000 °C'ye ısıtma sonunda en yüksek kütle kaybı 4-MBDF bileşiğinde, en az kütle kaybı ise P-4-OBDF bileşiğinde gözlemlendi.

#### **4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin DTA Eğrileri**

Sentezlenen Schiff bazlarının ve poliazometinlerin DTA eğrileri Şekil 37'de, DTA analiz sonuçları ise Çizelge 12'de verildi.

2-MBDF'nin DTA eğrisinde 374°C ve 502°C'de iki endotermik pik gözlemlendi. 2-OBDF'nin DTA eğrisinde 373°C ve 491°C'de iki endotermik pik gözlemlendi. 4-MBDF'nin DTA eğrisinde 545°C ve 602°C'de iki ekzotermik, 710°C'de bir endotermik pik gözlemlendi. 4-OBDF'nin DTA eğrisinde 518°C ve 862°C'de iki endotermik pik gözlemlendi. P-2-MBDF'nin DTA eğrisinde 545°C'de bir ekzotermik pik, 917°C'de bir endotermik pik gözlemlendi. P-2-OBDF'nin DTA eğrisinde 387°C ve 516°C'de iki endotermik pik gözlemlendi. P-4-MBDF'nin DTA eğrisinde 286°C ve 511°C'de endotermik pik gözlemlendi. P-4-OBDF'nin DTA eğrisinde 527°C'de bir endotermik pik gözlemlendi.



Şekil 37. Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait DTA eğrileri.

Çizelge 12. Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait DTA analiz sonuçlarının karşılaştırılması

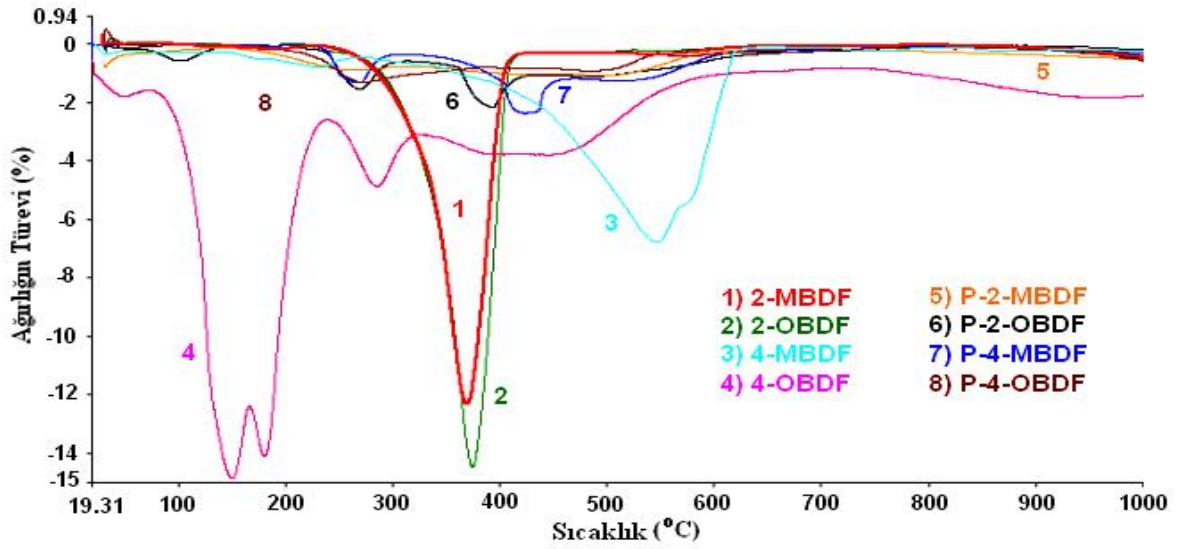
Bileşikler	Endo pik (°C)	Ekzo pik(°C)	Bileşikler	Endo pik (°C)	Ekzo pik(°C)
2-MBDF	374,502	-	P-2-MBDF	917	545
2-OBDF	373,491	-	P-2-OBDF	387,516	-
4-MBDF	710	545,602	P-4-MBDF	286,511	-
4-OBDF	518,862	-	P-4-OBDF	527	-

#### 4.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin DTG Analizleri

Sentezlenen Schiff bazlarının ve poliazometinlerin DTG eğrileri Şekil 38’de, DTG analiz sonuçları ise Çizelge 13’de verildi.

2-MBDF’nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (Tmax.) 369°C bulundu. 2-OBDF’nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (Tmax.) 374°C bulundu. 4-MBDF’nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 236°C ve 541°C olarak bulundu. 4-OBDF’nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 158°C, 299°C ve 434°C bulundu. P-2-MBDF’nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 260°C, 412°C ve 497°C bulundu. P-2-OBDF’nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 269°C, 391°C ve 491°C bulundu. P-4-MBDF’nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.)

266°C, 425°C ve 523°C’de bulundu. P-4-OBDF’nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T<sub>max</sub>) 271°C ve 489°C olarak bulundu.



Şekil 38. Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait DTG eğrileri.

Çizelge 13. Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait DTG analiz sonuçlarının karşılaştırılması.

<sup>a</sup> Maksimum kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık

Bileşikler	<sup>a</sup> T <sub>max</sub> (°C)	Bileşikler	<sup>a</sup> T <sub>max</sub> (°C)
2-MBDF	369	P-2-MBDF	260,412,497
2-OBDF	374	P-2-OBDF	269,391,491
4-MBDF	236,541	P-4-MBDF	266,425,523
4-OBDF	158,299,434	P-4-OBDF	271,489

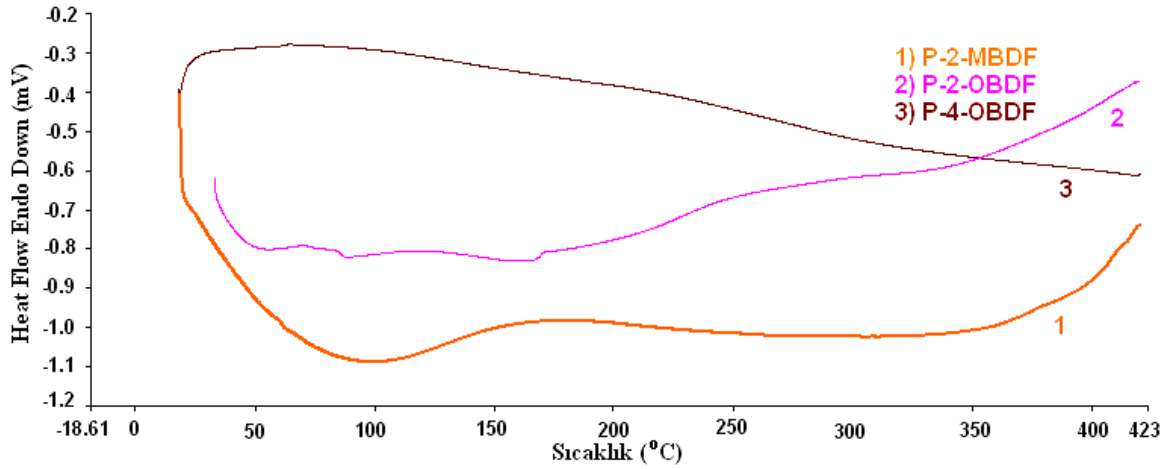
Sentezlenen polimerlerin bozunma mekanizmalarının genellikle üç basamakta olduğu, Schiff bazlarının ise bozunma mekanizmalarının genellikle bir ve iki basamakta gerçekleştiği gözlemlendi.

#### 4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri

Sentezlenen Schiff bazlarının ve poliazometinlerin DSC eğrileri Şekil 39’da, DSC analiz sonuçları ise Çizelge 14’de verildi.

P-2-MBDF’nin DSC eğrisine göre camısı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>) 197 °C, ΔC<sub>p</sub> değeri 0,046 J/g.K olarak bulundu. P-2-OBDF’nin DSC eğrisine göre camısı geçiş sıcaklığı (T<sub>g</sub>)

86 °C,  $\Delta C_p$  değeri 0,032 J/g.K olarak bulundu. P-4-OBDF'nin DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 186 °C,  $\Delta C_p$  değeri 0,110 J/g.K olarak bulundu.



Şekil 39. Poliazometin bileşiklerine ait DSC eğrileri.

Çizelge 14. Poliazometin bileşiklerine ait DSC analiz sonuçlarının karşılaştırılması.

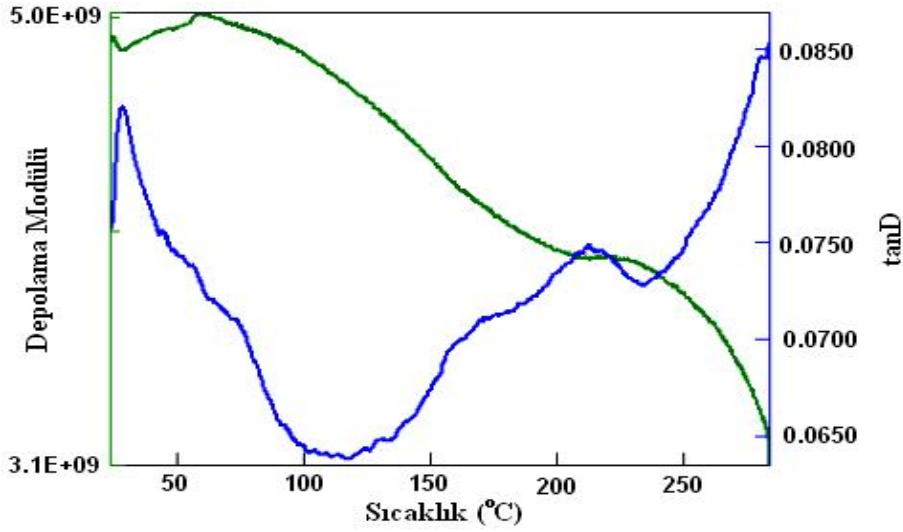
<sup>a</sup> Camsı geçiş sıcaklığı, <sup>b</sup> Camsı geçiş sırasındaki spesifik ısı değişimi

Bileşikler	<sup>a</sup> Tg (°C)	<sup>b</sup> $\Delta C_p$ (J/g.K)
P-2-MBDF	197	0,046
P-2-OBDF	86	0,032
P-4-OBDF	186	0,110

#### 4.2.5. P-4-MBDF'nin DMA Eğrisi

Sentezlenen P-4-MBDF'nin DMA eğrisi Şekil 40'da verildi.

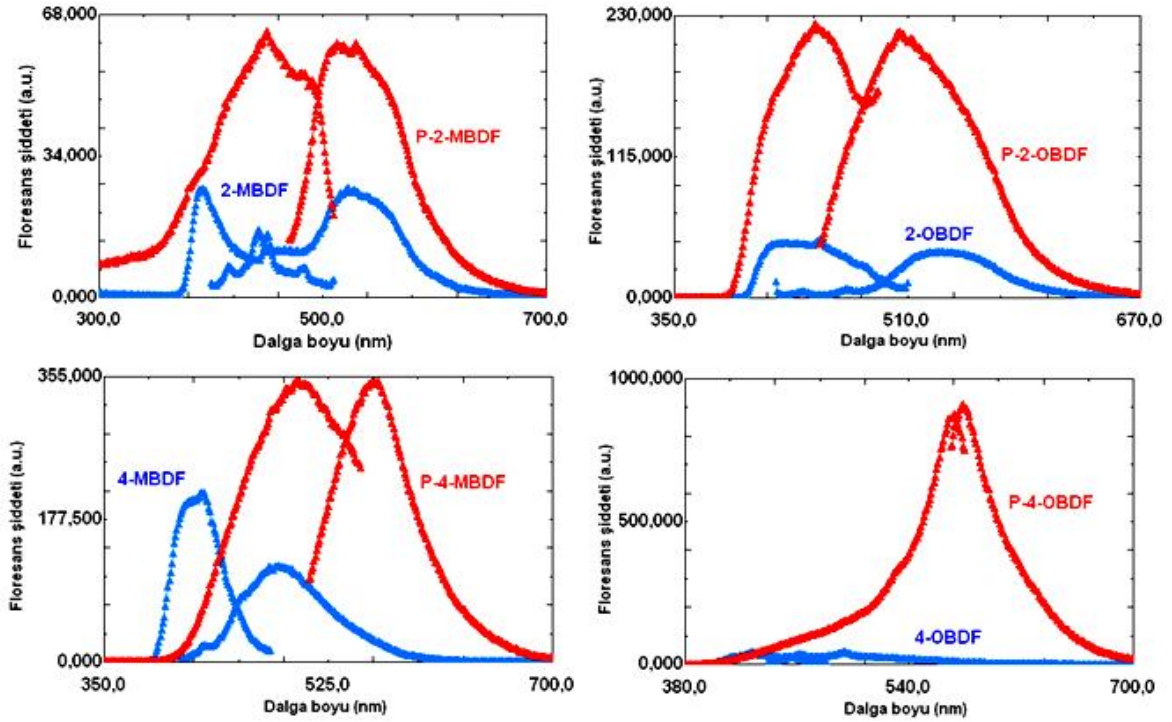
P-4-MBDF'nin DMA eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 211 °C olarak bulundu.



Şekil 40. P-4-MBDF'nin DMA eğrisi.

### 4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri

Sentezlenen monomerlerin ve polimerlerin DMF çözücüsündeki yayılım, uyarım ve floresans şiddeti değerleri, Shimadzu Spektroflorofotometre RF-5301 PC cihazı kullanılarak ölçüldü. Schiff bazlarının ve elde edilen polimerlerinin floresans spektrumları Şekil 41'de verildi. Sentezlenen bileşiklerin DMF çözeltisindeki floresans şiddeti, uyarım ve yayılım değerleri Çizelge 15'de verildi.



Şekil 41. Sentezlenen bileşiklerin DMF'deki floresans spektrumları.

Sentezlenen bileşiklerin floresans ölçümleri DMF çözücüsünde alındı. DMF çözücüsünde her bir bileşiğin uyarım ve yayılım dalga boyları belirlendi. Bu yayılım dalga boylarından yararlanarak da uyarım dalga boyunun spektrumu analizinden uyarmanın en yüksek olduğu dalga boyları belirlendi. 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.

Maddenin absorbladığı ışık enerjisiyle üst seviyeye geçen elektron temel haline geçerken enerjinin bir kısmını titreşim hareketi ya da ısı enerjisi olarak açığa çıkarır. Buna bağlı olarak absorbladığı ışığın enerjisinden daha düşük enerjide yani daha büyük dalga boyunda ışımaya yapar. Dolayısıyla dalga boyunda meydana gelen değişimin büyüklüğü ısı enerjisi ya da titreşim hareketleri nedeniyle kaybolan enerjiyi ifade eder.

Schiff bazı bileşikleri arasında en şiddetli floresansı 4-MBDF, en düşük floresansı ise 2-MBDF göstermiştir. Dolayısıyla doğrusal bir yapıya sahip olan 4-MBDF'nin dallanmış bir yapıda bulunan 2-MBDF'ye göre daha şiddetli floresans gösterdiği gözlemlendi. Schiff bazı bileşikleri arasında Stoke's kayma değeri en yüksek madde 2-OBDF'dir. Stoke's kayma değerinin artması bileşiğin sensör yapımında daha hassas bir kullanıma sahip olduğunu gösterir. Buna göre 2-OBDF'nin sentezlenen diğer Schiff bazlarına nazaran sensör kullanımında daha duyarlı olduğu söylenebilir.

Poliazometin bileşiklerinde en şiddetli floresans özelliği P-4-OBDF, en düşük floresansı P-2-MBDF göstermiştir. Böylece ana zincirinde eterik grup bulunduran ve doğrusal bir yapıya sahip olan P-4-OBDF'nin, ana zincirinde metilen grubu bulunduran ve dallanmış bir yapıya sahip olan P-2-MBDF'ye göre daha şiddetli floresans gösterdiği saptandı. Poliazometin bileşikleri arasında Stoke's kayma değeri en yüksek olan madde de P-2-MBDF'dir. Dolayısıyla P-2-MBDF'nin sentezlenen diğer polimerlere göre sensör kullanımında daha duyarlı olduğu söylenebilir.

Floresans şiddetinin yüksek oluşu, molekülün UV ya da görünür alandaki ışımayı soğurmasının yüksek olduğunu gösterir.

**Çizelge 15.** Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait floresans analiz sonuçları.

<sup>a</sup>Uyarım dalga boyu, <sup>b</sup> Yayınım dalga boyu

<sup>c</sup>Uyarım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu

<sup>d</sup>Yayınım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu

<sup>e</sup>Uyarım şiddeti, <sup>f</sup> Yayınım şiddeti, <sup>g</sup> Stoke's kayması

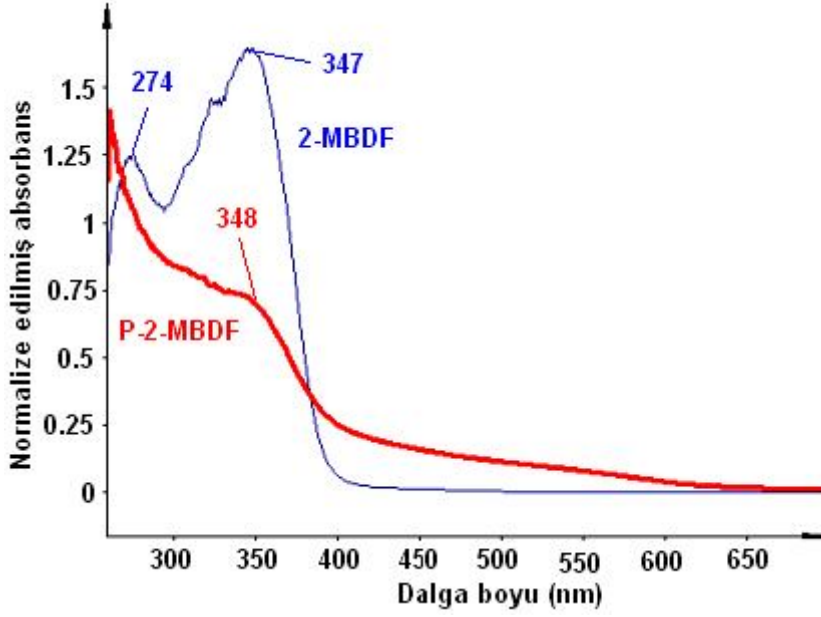
Bileşikler	<sup>a</sup> $\lambda_{Ex}$ (nm)	<sup>b</sup> $\lambda_{Em}$ (nm)	<sup>c</sup> $\lambda_{max (Ex)}$ (nm)	<sup>d</sup> $\lambda_{max (Em)}$ (nm)	<sup>e</sup> $I_{Ex}$	<sup>f</sup> $I_{Em}$	<sup>g</sup> $\Delta\lambda_{ST}$
2-MBDF	390	520	392	521	26	25	29
2-OBDF	410	530	450	533	46	38	83
4-MBDF	400	485	427	486	210	120	59
4-OBDF	430	490	428	492	46	45	64
P-2-MBDF	460	530	450	530	63	61	80
P-2-OBDF	440	505	447	505	221	217	58
P-4-MBDF	500	560	502	562	349	349	60
P-4-OBDF	560	580	573	580	870	907	7

#### 4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

UV-vis spektral analizi Schiff bazı ve poliazometin bileşikleri için DMSO kullanılarak 25°C'de gerçekleştirildi. UV spektrumlarından sentezlenen bileşikler için  $\lambda_{max}$ ,  $\lambda_{onset}$ ,  $E_g$  değerleri hesaplandı ve Çizelge 16'da verildi.

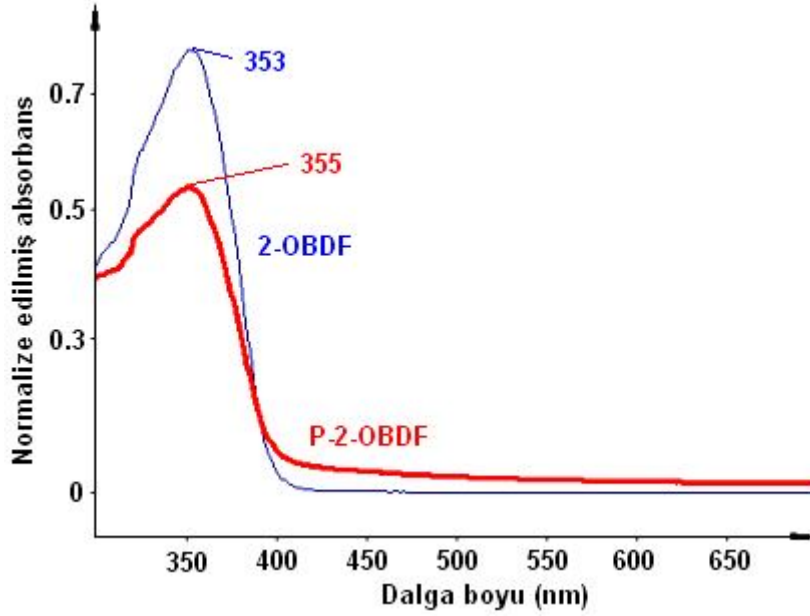
Sentezlenen 2-MBDF'e ait  $\lambda_{max}$  değerleri 274 ve 347 nm, P-2-MBDF'e ait  $\lambda_{max}$  değerleri 348 nm olarak bulundu. 2-MBDF ve P-2-MBDF'e ait absorpsiyon spektrumları Şekil 42'de verildi.





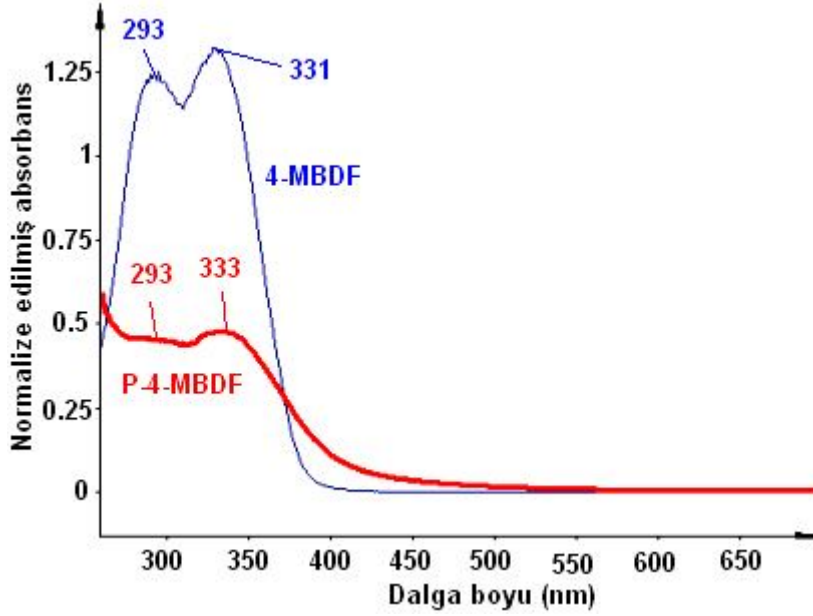
Şekil 42. 2-MBDF ve P-2-MBDF'e ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen 2-OBDF'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 353 nm, P-2-OBDF'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 355 nm olarak bulundu. 2-OBDF ve P-2-OBDF'e ait absorpsiyon spektrumları Şekil 43'de verildi.



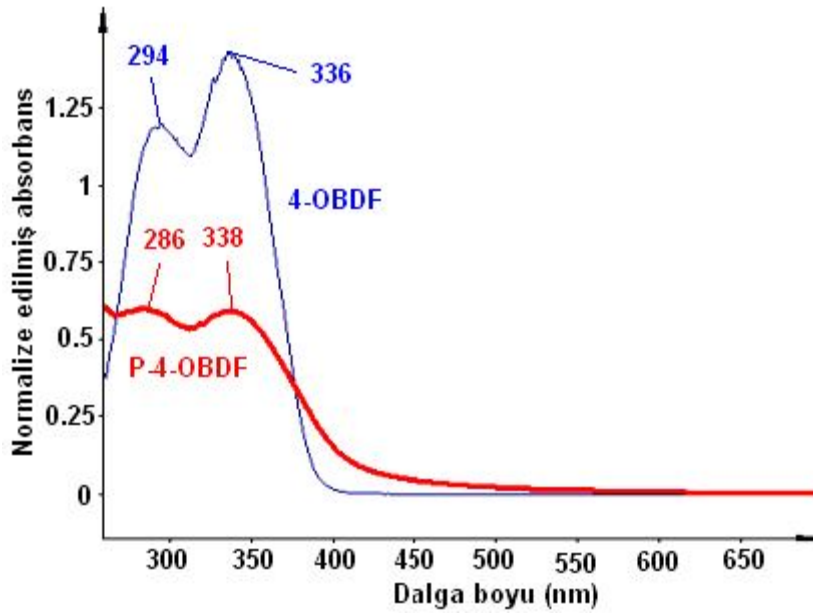
Şekil 43. 2-OBDF ve P-2-OBDF'e ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen 4-MBDF'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 293 ve 331 nm, P-4-MBDF'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri ise 293 ve 333 nm olarak bulundu. 4-MBDF ve P-4-MBDF'e ait absorpsiyon spektrumları Şekil 44'de verildi.



Şekil 44. 4-MBDF ve P-4-MBDF'e ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen 4-OBDF'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri 294 ve 336 nm ve P-4-OBDF'e ait  $\lambda_{\max}$  değerleri ise 286 ve 338 nm olarak bulundu. 4-OBDF ve P-4-OBDF'e ait absorpsiyon spektrumları Şekil 45'de verildi.



Şekil 45. 4-OBDF ve P-4-OBDF'e ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen bileşiklere ait UV-Vis. spektrumlarında 260-300 nm civarlarında gözlenen absorpsiyon pikleri benzendeki  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerini, 300-500 nm aralığında görülen absorpsiyon pikleri ise imin gruplarındaki, hidroksi gruplarındaki ve benzende bulunan orto ve para pozisyonlarındaki eterik gruba ait  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerini temsil eden absorpsiyon değerleridir.

UV-vis. spektrumları kıyaslandığında, poliazometin bileşiklerinin absorpsiyon bantlarının Schiff bazlarının UV-vis. spektrumlarındaki absorpsiyon bantlarına göre daha geniş ve yayvan gözlenmesi polimerleşmenin gerçekleştiğini ve molekül içinde konjugasyonun olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 16.** Schiff bazı bileşikleri ve polimerlerine ait  $\lambda_{\max}$ ,  $\lambda_{\text{onset}}$  ve  $E_g$  değerleri.

<sup>a</sup> Maksimum absorbansın gözleendiği dalga boyu, <sup>b</sup> Absorpsiyon sırt bölgesinden belirlenen dalga boyu, <sup>c</sup> Optik band boşluğu

Bileşikler	<sup>a</sup> $\lambda_{\max}$ (nm)	<sup>b</sup> $\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	<sup>c</sup> $E_g$ (eV)
2-MBDF	274,347	405	3,07
2-OBDF	353	404	3,07
4-MBDF	293,331	394	3,15
4-OBDF	294,336	395	3,14
P-2-MBDF	348	438	2,83
P-2-OBDF	355	418	2,97
P-4-MBDF	293,333	421	2,95
P-4-OBDF	286,338	448	2,77

Çizelge 16'ya göre sentezlenen bileşiklerin optik band boşluğu değerlerine ( $E_g$ ) bakıldığında polimerlerin optik band boşluğunun monomerlerden daha küçük olduğu gözlemlendi. Bunun nedeni ise polimerlerin konjugasyonunun monomerlerin konjugasyonundan daha fazla olmasından dolayı band aralığının azalmasıdır.

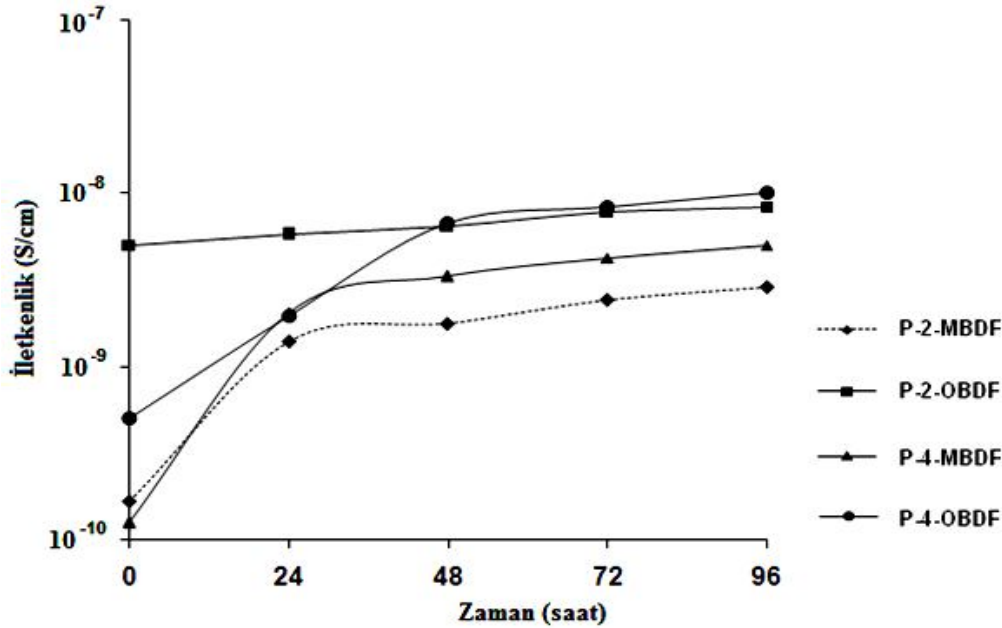
Eğer  $E_g$  değeri yeteri kadar düşük ise iletkenlik bandında elektron bulunabilir ve polimer elektriği iletebilir. Pratikte  $E_g \leq 3\text{eV}$  olan polimerler yarı iletken,  $E_g > 3\text{eV}$  olan polimerler de yalıtkan olarak sayılır (Turton, 2005). Bu bilgiye göre P-2-MBDF, P-2-OBDF, P-4-MBDF ve P-4-OBDF yarı iletken, 2-MBDF, 2-OBDF, 4-MBDF ve 4-OBDF yalıtkan özellikteki moleküllerdir.

#### 4.5. Sentezlenen Polimerlerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi

P-2-MBDF, P-2-OBDF, P-4-MBDF ve P-4-OBDF'nin iyot ile doplanmasına bağlı olarak zamanla iletkenliğindeki değişim, "Keithley 2400" model elektrometreyle ölçüldü. Poliazometinlerin iletkenlik değerleri Çizelge 17'de ve zaman-iletkenlik değişimleri ise Şekil 46'da verildi. İyotla yükleme başladıktan sonra ve polimerlerin iyotla temas süresi arttıkça iletkenlik değerlerinin  $10^{-9}$ - $10^{-8}$  S/cm seviyesine kadar arttığı gözlemlendi. Yaklaşık 72 saat iyot ile yükleme yapıldıktan sonra iletkenlik değerleri sabit kaldı. Dopant olarak kullanılan iyot miktarına bağlı olarak iletkenliğin artması, polimerler ile iyot molekülleri arasında yük-transfer olayının süreklilik kazanması ile açıklanabilir.

**Çizelge 17.** P-2-MBDF, P-2-OBDF, P-4-MBDF ve P-4-OBDF'nin elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi

İletkenlik ( $S \cdot cm^{-1} \cdot 10^{-11}$ )				
Zaman (saat)	P-2-MBDF	P-2-OBDF	P-4-MBDF	P-4-OBDF
0	17	500	13	50
24	140	571	205	197
48	177	645	331	667
72	240	770	422	833
96	286	833	500	1000

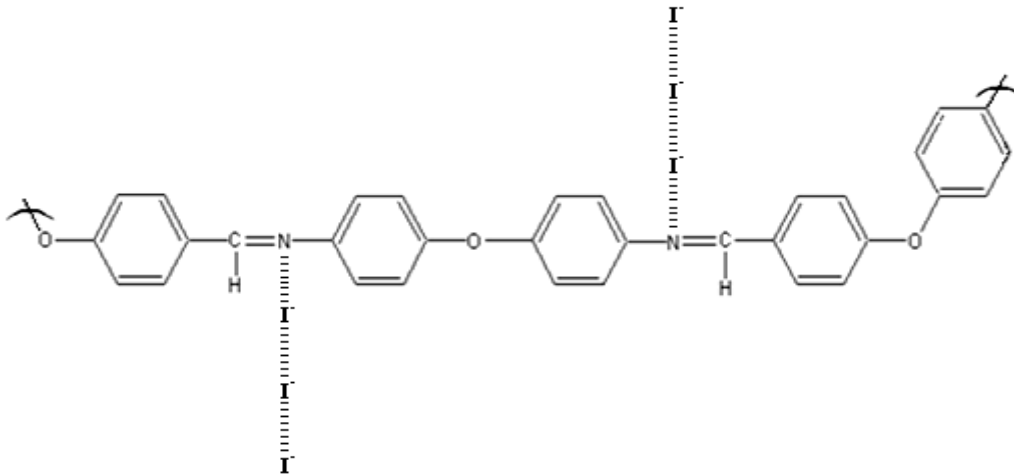


**Şekil 46.** Polimerlerin iletkenliğinin iyot ile yükleme süresine bağlı olarak değişim grafiği.

Şekil 46’da verilen grafiğe göre P-2-MBDF’nin, doplama yapılmadan önceki elektriksel iletkenliği,  $17 \cdot 10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$  iken iyot doplaması sonucu iletkenlik 72 saatlik bir dilimde arttıktan sonra sabit hale geldi ve 96 saatin sonucunda iletkenlik  $2,86 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$  olarak bulundu.

P-2-OBDF’nin, doplama yapılmadan önceki elektriksel iletkenliği,  $5 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$  iken iyot doplaması sonucu iletkenlik, pek değişmediği ve 96 saatin sonucunda iletkenlik  $8,33 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$  olarak belirlendi. P-4-MBDF’nin, doplama yapılmadan önceki elektriksel iletkenliği,  $13 \cdot 10^{-11} \text{ S.cm}^{-1}$  iken iyot doplaması sonucu iletkenlik 72 saatlik bir dilimde arttıktan sonra sabit hale geldi ve 96 saatin sonucunda iletkenlik  $5 \cdot 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$  olarak belirlendi. P-4-OBDF’nin, doplama yapılmadan önceki elektriksel iletkenliği,  $5 \cdot 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$  iken iyot doplaması sonucu iletkenlik 48 saatlik bir dilimde arttıktan sonra sabit hale geldi ve 96 saatin sonucunda iletkenlik  $1 \cdot 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$  olarak tespit edildi.

Sentezlenen polimerlerden iyotla doplama sonucunda en yüksek elektriksel iletkenlik P-4-OBDF’de, en düşük elektriksel iletkenlik P-2-MBDF bileşiğinde gözlemlendi. P-2-OBDF bileşiğinde ise iyotla doplama sonucunda iletkenliğin pek değişmediği belirlendi. Bunun nedeni, P-2-OBDF’nin dallanmış bir yapıya sahip olması ve buna bağlı olarak sterik engel oluşturmasından kaynaklanmış olabilir. Doğrusal bir yapıya sahip olan ve ana zincirinde eter grubu bulunduran P-4-OBDF polimerinin sentezlenen diğer polimerlerden daha yüksek bir elektriksel iletkenlik gösterdiği belirlendi.



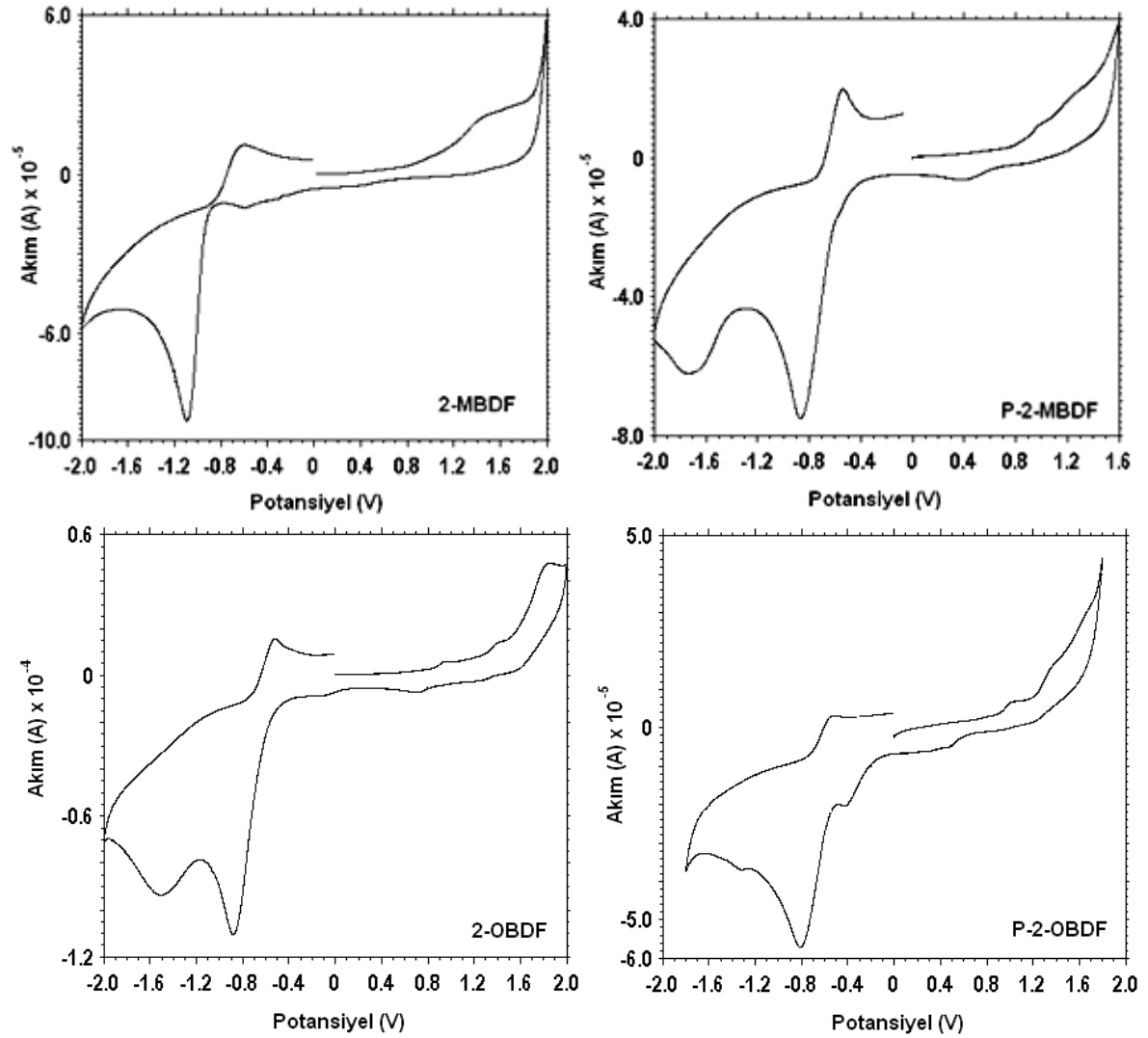
**Şekil 47.** Sentezlenen P-4-OBDF’nin iletkenlik mekanizması.

#### **4.6. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi**

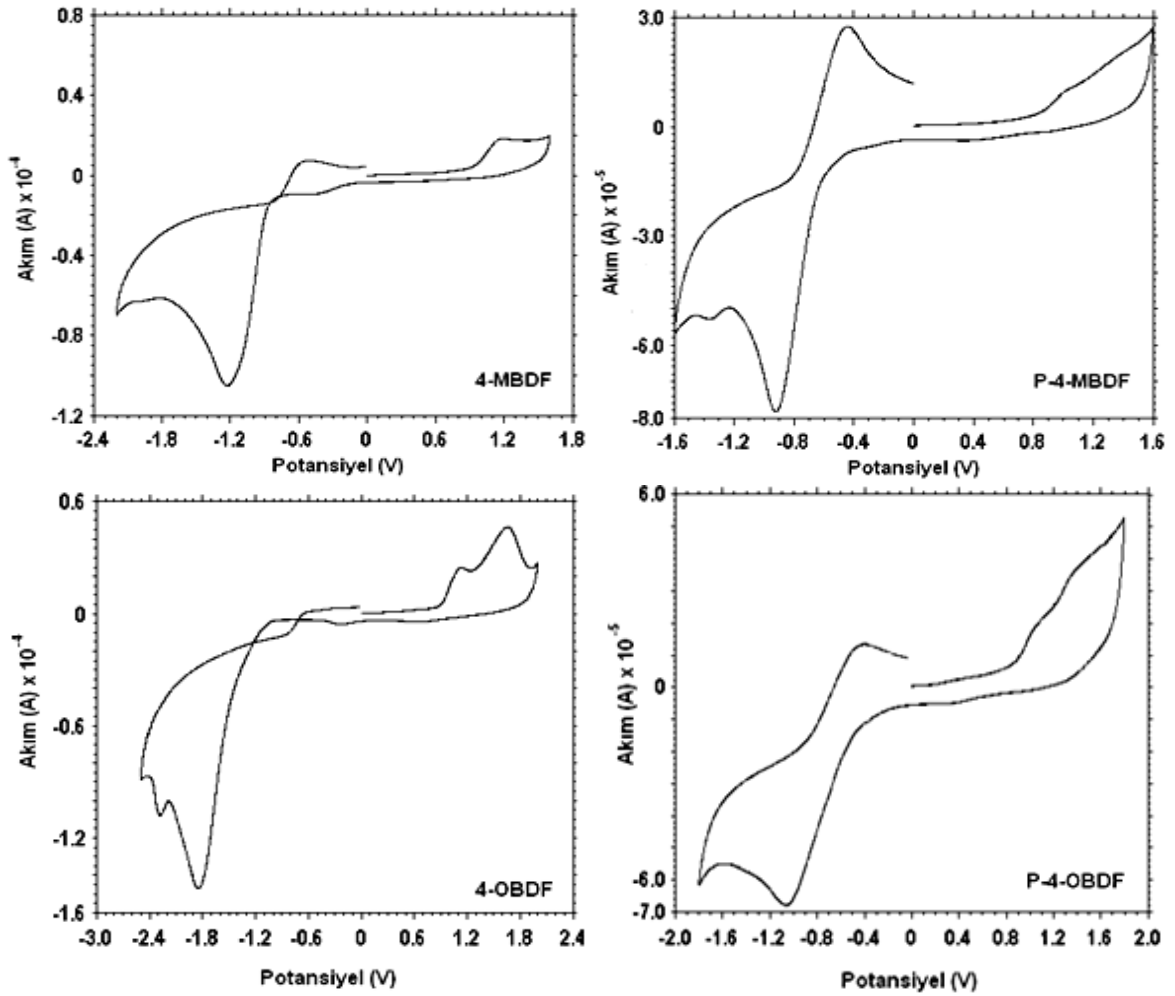
Sentezlenen Schiff bazlarının ve polimerlerinin voltammetrik ölçümleri “CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer” markalı voltametri cihazı kullanılarak 20

mV/s'lik tarama hızıyla oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Döngüsel voltametri ölçümlerinde çalışma elektrodu (karbon), karşıt elektrot (platin tel) ve referans elektrot (Ag+/AgCl) dan oluşan üçlü elektrot sistemi kullanıldı. Destek çözeltisi olarak 0,1 M tetrabutil amonyum hekzaflorofosfat (TBAPF<sub>6</sub>)'ın asetonitrildeki çözeltisi kullanıldı. Polimerler için ise çözelti içerisine 1 ml DMSO ilavesi yapıldı.

Sentezlenen bileşiklerin 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; Cervini ve ark., 1997). Bileşiklere ait döngüsel voltammogramlar Şekil 48 ve 49'da ve bileşiklerin elektrokimyasal analiz sonuçları Çizelge 18'de verildi.



Şekil 48. 2-MBDF, P-2-MBDF, 2-OBDF ve P-2-OBDF'ye ait döngüsel voltammogramlar.



Şekil 49. 4-MBDF, P-4-MBDF, 4-OBDF ve P-4-OBDF'ye ait döngüsel voltammogramlar.

Çizelge 18. Sentezlenen bileşiklere ait elektrokimyasal analiz sonuçları.

<sup>a</sup> En yüksek enerjili dolu molekül orbitali, <sup>b</sup> En düşük enerjili boş molekül orbitali

<sup>c</sup> Elektrokimyasal band boşluğu

Bileşikler	<sup>a</sup> HOMO(eV)	<sup>b</sup> LUMO(eV)	<sup>c</sup> E <sub>g</sub> (eV)
2-MBDF	-5,81	-3,29	2,52
P-2-MBDF	-5,37	-2,69	2,68
2-OBDF	-5,8	-2,89	2,91
P-2-OBDF	-5,41	-3,09	2,32
4-MBDF	-5,58	-3,16	2,42
P-4-MBDF	-5,39	-3,05	2,34
4-OBDF	-5,53	-2,54	2,99
P-4-OBDF	-5,41	-3,34	2,07

Alınan döngüsel voltammogramlara göre imin (-N=CH) grubuna ait indirgenme piki ve hidroksi (-OH) grubuna ait yükseltgenme piki gözlemlendi. Bulunan değerlere göre polimerlerin bant boşluğunun monomerlerine kıyasla daha düşük olduğu gözlemlendi. Sentezlenen polimerlerin düşük E'g değerlerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişi kolaylaştırdığı ve böylece polimerlerin monomerlerine kıyasla daha iletken hale geldiği anlaşıldı. Bu durum elde edilen iletkenlik ölçüm sonuçları ile uyum gösterdi. Sentezlenen Schiff bazlarının ve polimerlerinin UV-vis spektral analizinden hesaplanan optik band boşluğu değerleri (Eg) ve voltammetrik ölçümünden bulunan E'g (band boşluğu) değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görüldü.

#### **4.7. Sentezlenen Polimerlerin SEC Analizi**

RI detektör kullanılarak gerçekleştirilen SEC analiz sonuçları Çizelge 19'da verildi. Elde edilen polimerlerin iki fraksiyondan oluştuğu görüldü. P-2-MBDF'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $8130 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $8740 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,075 olarak bulundu. P-2-OBDF'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $9760 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $10640 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,090 olarak bulundu. P-4-MBDF'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $14570 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $15740 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,080 olarak bulundu. P-4-OBDF'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla  $15600 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $16680 \text{ g mol}^{-1}$  ve 1,069 olarak bulundu.



**Çizelge 19.** Sentezlenen polimerlere ait SEC analiz sonuçları.

<sup>a</sup> Sayıca ortalama molekül ağırlığı, <sup>b</sup> Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı

<sup>c</sup> Polidisperslik indeksi değeri

Bileşikler	Molekül ağırlığı dağılım parametreleri										
	Toplam			Fraksiyon I				Fraksiyon II			
	<sup>a</sup> M <sub>n</sub>	<sup>b</sup> M <sub>w</sub>	<sup>c</sup> PDI	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%
P-2-MBDF	8130	8740	1.075	10500	11300	1.076	68	3100	3300	1.065	32
P-2-OBDF	9760	10640	1.090	15200	16400	1.079	55	3100	3600	1.161	45
P-4-MBDF	14570	15740	1.080	20100	21300	1.060	65	4300	5400	1.256	35
P-4-OBDF	15600	16680	1.069	18300	19400	1.060	82	3300	4300	1.303	18

Elektriksel iletkenliği ve termal dayanımı yüksek olan P-4-OBDF polimerinin sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı diğer polimerlere göre büyük bulundu. Bu da polimerin molekül ağırlığı arttıkça konjugasyonun arttığını göstermektedir.

## **BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Bu tez çalışmasında, aromatik yapıda dört farklı Schiff bazı salisilaldehit ve 4-hidroksibenzaldehit ile 4,4'-metilen dianilin ve 4,4'-oksi dianilin'in kondenzasyon reaksiyonu sonucunda sentezlendi. Elde edilen aromatik yapıdaki Schiff bazlarından yani monomerlerden diiyodo benzen ile polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda poliazometinler sentezlendi.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları UV-vis, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopi teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Ayrıca elde edilen bileşiklerin çözünme, termal, spektrokimyasal, optik, fotoluminesans, iletkenlik ve elektrokimyasal özellikleri incelendi. Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlığı SEC ölçümlerinden hesaplandı.

Elde edilen FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR sonuçları, poliazometinlerin oluştuğunun göstergesidir ve polimer zinciri uçlarında son grup olarak hidroksi (-OH) gruplarının varlığını göstermektedir.

UV-vis. ölçümlerine göre, poliazometinlerin konjugasyonunun artmasına bağlı olarak UV-vis. spektrumlarındaki absorpsiyon bantlarının Schiff bazlarının absorpsiyon bantlarına göre daha geniş gözlenmesi polimerleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir.

Schiff bazlarının ve poliazometinlerin termal dayanımlarının yüksek olduğu belirlendi. Elde edilen poliazometinlerin termal bozunmaya karşı direçlerinin çıkış maddelerine göre genellikle daha düşük olduğu gözlemlendi. Poliazometinlerin 1000 °C'deki termal bozunmaları sonucunda kalıntı miktarlarının yüksek olduğu tespit edildi. Sentezlenen polimerler, termal dayanımı 250 °C'ye kadar olan sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılabilir potansiyeline sahiptir.

Sentezlenen poliazometinlerin, çoğu organik çözücü içerisinde çözünmediği gözlemlendi.

Sentezlenen bileşiklerin floresans ölçümleri yapılarak fotoluminesans özellikleri incelendi. Elde edilen poliazometinlerin floresans şiddetlerinin genel olarak yüksek olduğu görüldü. P-4-OBDF'nin ise oldukça yüksek floresans özelliğe sahip olduğu belirlendi. Dolayısıyla, bu molekül, floresans özelliğinin uygulandığı biyokimya, fotokimya, fotofizik gibi alanlarda kullanılabilir. Yüksek floresans özelliklerinden dolayı sentezlenen poliazometinler iyon sensörü olarak kullanılabilir. Ancak çözünürlüklerinin az olması buna bir dezavantajdır.

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

Sentezlenen polimerlerin elektriksel iletkenlik ölçümleri sonucu yarı iletkenlik özellik gösterdikleri ve iyot gibi uygun bir doplayıcı maddeyle doplandıklarında genellikle iletkenliklerinin arttığı görülmüştür. Buna bağlı olarak elektronik ve opto-elektronik gibi uygulamalarda kullanılabilirdiği önerilebilir.

Sentezlenen polimerlerin SEC analizleri sonucuna göre doğrusal bir yapıya sahip olan ve ana zincirinde eterik grup bulunduran P-4-OBDF'nin ortalama molekül ağırlığı sentezlenen diğer polimerlere kıyasla daha büyük bulundu. P-4-OBDF'nin iletkenlik ölçümlerinin yüksek çıkmasının da bu sonuçla uyum sağladığı görüldü.

Bundan sonraki çalışmalar için yapılabilecek öneriler, polimerlerin çözünürlüğünü arttırmak amacıyla üç-dört karbona kadar alifatik sübstitüe gruplar bağlanabilir. Ana zincirinde farklı hetero atom (kükürt, fosfor, bor gibi) bulunan bileşiklerin değişik özellikleri incelenebilir.

## KAYNAKLAR

- Adams R., Bullock R.E. ve Wilson W. C., 1923. Contribution to the structure of benzidine. *J. Am. Chem. Soc.*, 45: 521-527.
- Aly A.A. ve El-Shaieb K.M., 2004. Reaction of 1,8-diaminonaphthalene with Some Selected  $\pi$ -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., 1999. New Polymer Syntheses.IX. Synthesis and Properties of New Conducting Polymers Containing Main Chain Cycloalkanone and Pyridine Moieties. *Journal of Applied Polymer Science*, 77: 1218-1229.
- Aly K.I., Khalaf A.A. ve Alkskas I.A., 2003. Liquid crystalline polymers VII. Thermotropic liquid crystalline poly(azomethine-ether)s containing dibenzylidene derivatives in the main chain. *European Polymer Journal*, 39: 1035–1044.
- Banerjee S., Gutch P.K. ve Saxena C.J., 1995. Polyether azomethines. I. Synthesis and characterization. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 33: 1719-1725.
- Cervini R., Li X.C., Spencer G.W.C., Holmes A.B., Moratti S.C. ve Friend R.H., 1997. Electrochemical and optical studies of PPV derivatives and poly(aromaticoxadiazoles). *Synthetic Metals*, 84: 359-360.
- Çulhaoğlu S., 2010. Fonksiyonel Poliazometinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Çanakkale. 86 s.
- Dutta P.K., Jain P., Sen P., Trivedi R., Sen P.K. ve Dutta J., 2003. Synthesis and characterization of a novel polyazomethine ether for NLO application. *European Polymer Journal*, 39: 1007–1011
- Etaiw S.E.H., Abd El-Aziz D.M., Abd El-Zaherb E.H. ve Ali E.A., 2011. Synthesis, spectral, antimicrobial and antitumor assessment of Schiff base derived from 2-aminobenzothiazole and its transition metal complexes. *Spectrochimica Acta Part A*, DOI: 10.1016/j.saa.2011.04.064.

- Iwan A., Palewicz M., Sikora A., Chmielowiec J., Hreniak A., Pasciak G. ve Bilski P., 2010. Aliphatic–aromatic poly(azomethine)s with ester groups as thermotropic materials for opto(electronic) applications. *Synthetic Metals*, 160: 1856–1867.
- Jarzabek B., Weszka J., Hajduk B., Jurusik J., Domanski M. ve Cisowski J., 2011. A study of optical properties and annealing effect on the absorption edge of pristine- and iodine-doped polyazomethine thin films. *Synthetic Metals*, 161: 969-975.
- Kannan P., Raja S. ve Sakthivel P., 2004. Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline poly(azomethine ether)s. *Polymer*, 45: 7895–7902.
- Kaya İ. ve Baycan F., 2007. Synthesis, characterization, conductivity, band gap and thermal analysis of poly-2-[(4-mercaptophenyl) imino methyl] phenol and some of its polymer–metal complexes. *Synthetic Metals*, 157: 659–669.
- Kaya İ. 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. ve Koça S., 2004. Synthesis, characterization and optimum reaction conditions of oligo-2-amino-3-hydroxypyridine and its Schiff base oligomer. *Polymer*, 45: 1743–1753.
- Kaya İ. ve Yıldırım M., 2008. Synthesis and Characterization of Novel Polyphenol Species Derived from Bis(4-aminophenyl)Ether: Substituent Effects on Thermal Behavior, Electrical Conductivity, Solubility, and Optical Band Gap. *Journal of Applied Polymer Science*, 110: 539–549.
- Kaya İ., Bilici A. ve Saçak M., 2009. New conjugated azomethine oligomers obtained from bis-(hydroxyphenyl)methylenediamine via oxidative polycondensation and their complexes with metals. *Synthetic Metals*, 159: 1414–1421.
- Kaya İ., Koyuncu S. ve Çulhaoğlu S., 2008. Synthesis and characterization of novel polyazomethines containing perylene units. *Polymer*, 49: 703-714.

- Kaya İ., Yıldırım M. ve Avcı A., 2010. Synthesis and characterization of fluorescent polyphenol species derived from methyl substituted aminopyridine based Schiff bases: The effect of substituent position on optical, electrical, electrochemical, and fluorescence properties. *Synthetic Metals*, 160: 911–920.
- Kedy S., Almhna N. ve Kandil F., 2011. Synthesis and Characterization of New Macrocyclic Schiff Bases by Reaction of: 1,7 - bis (6- Methoxy-2-Formylphenyl) -1, 7- Dioxahseptane and their using in Solvent Extraction of Metals. *Arabian Journal of Chemistry*, DOI: 10.1016/j.arabjc.2011.01.013.
- Khalid M.A., El-Shekeil A.G. ve Al-Yusufy F.A., 2001. A study of a thienylene – phenylene polyazomethine and its copper complex. *European Polymer Journal*, 37: 1423-1431.
- Kim H.J., Lee J.H., Lee M. ve Lee T.S., 2008. Optical switching and anion-induced chromogenic application in conjugated polyazomethine derivatives. *Reactive & Functional Polymers*, 68: 1696–1703.
- 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.
- Liu S.B., Bi C., Fan Y., Zhao Y., Zhang P., Luo Q. ve Zhang D., 2011. Synthesis, characterization and crystal structure of a new fluorescent probe based on Schiff Base for the detection of Zinc (II). *Chemistry Communications.*, DOI: 10.1016/j.inoche.2011.05.015.
- Marin L., Cozan V., Bruma M. ve Grigoras V.C., 2006. Synthesis and thermal behaviour of new poly(azomethine-ether). *European Polymer Journal*, 42: 1173–1182.
- More A.S., Sane P.S., Patil A.S. ve Wadgaonkar P.P., 2010. Synthesis and characterization of aromatic polyazomethines bearing pendant pentadecyl chains. *Polymer Degradation and Stability*, 95: 1727-1735.
- Niu H., Luo P., Zhang M., Zhang L., Hao L., Luo J., Bai X. ve Wang W., 2009. Multifunctional, photochromic, acidichromic, electrochromic molecular switch: Novel aromatic poly(azomehine)s containing triphenylamine Group. *European Polymer Journal*, 45: 3058–3071.

- Parida K.M., Singha S., Sahoo P.C. ve Sahu S., 2011. A fascinating Suzuki homo-coupling reaction over anchored gold Schiff base complexes on mesoporous host. *Journal of Molecular Catalysis A.*, DOI: 10.1016/j.molcata.2011.04.002.
- Park K.H., Tani T., Kakimoto M. ve Imai Y., 1998. Synthesis and characterization of new diphenylfluorene-based aromatic polyazomethines. *Macromol. Chem. Phys.*, 199: 1029-1033.
- Patil S.A., Unki S.N., Kulkarni A.D., Naik V.H. ve Badami P.S., 2011. Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes with Coumarin-8-yl Schiff-bases: Spectroscopic, In-vitro Antimicrobial, DNA cleavage and Fluorescence studies. *Spectrochimica Acta Part A.* DOI: 10.1016/j.saa.2011.04.032.
- Saçak M., 2002, *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi, Ankara. 2 s.
- Saçak M., 2006. *Polimer Kimyası (3. Baskı)*. Gazi Kitabevi, Ankara. 525 s.
- Turton R., 2005. *Katıların Fiziği (Çeviri)*. Aktif Yayınevi, İstanbul (98-154).
- Türkoğlu G., Berber H., Dal H. ve Öğretir C., 2011. Synthesis, characterization, tautomerism and theoretical study of some new Schiff base derivatives. *Spectrochimica Acta Part A.*, DOI: 10.1016/j.saa.2011.04.089.
- Tüzün C., 1996. *Organik Kimya*. Palme Yayınevi, Ankara, 545-547.
- Vlad A., Cazacu M., Munteanu G., Airinei A. ve Budrugaec P., 2008. Polyazomethines derived from polynuclear dihydroxyquinones and siloxane diamines. *European Polymer Journal*, 44: 2668–2677.
- 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.

## ÇİZELGELER

	<b>Sayfa No</b>
Çizelge 1	Sentezlenen bileşiklerin çözünme testleri.....28
Çizelge 2	Sentezlenen bileşiklerin FT-IR analiz sonuçları.....34
Çizelge 3	2-MBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR analiz sonuçları.....35
Çizelge 4	2-OBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR analiz sonuçları.....36
Çizelge 5	4-MBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR analiz sonuçları.....37
Çizelge 6	4-OBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR analiz sonuçları.....38
Çizelge 7	P-2-MBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR analiz sonuçları.....39
Çizelge 8	P-2-OBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR analiz sonuçları.....41
Çizelge 9	P-4-MBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR analiz sonuçları.....42
Çizelge 10	P-4-OBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR analiz sonuçları.....43
Çizelge 11	Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait TG analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....45
Çizelge 12	Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait DTA analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....47
Çizelge 13	Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait DTG analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....48
Çizelge 14	Poliazometin bileşiklerine ait DSC analiz sonuçlarının karşılaştırılması.....49
Çizelge 15	Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait floresans analiz sonuçları.....52
Çizelge 16	Schiff bazı bileşikleri ve polimerlerine ait $\lambda_{max}$ , $\lambda_{onset}$ ve $E_g$ değerleri.....55
Çizelge 17	P-2-MBDF, P-2-OBDF, P-4-MBDF ve P-4-OBDF'nin elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.....56
Çizelge 18	Sentezlenen bileşiklere ait elektrokimyasal analiz sonuçları.....59
Çizelge 19	Sentezlenen polimerlere ait SEC analiz sonuçları.....61



## ŞEKİLLER

	Sayfa No
Şekil 1	Schiff bazlarının oluşumu.....3
Şekil 2	Schiff bazlarının oluşum mekanizması.....4
Şekil 3	4,4'-diaminodifenilmetan ve o-vanilin ile sentezlenen schiff bazı bileşiği.....5
Şekil 4	Schiff bazı ile Au (III) kompleksinin oluşumu.....6
Şekil 5	5-kloro ve 5-bromo salisilaldehit ile bis(o-aminofenol)eter'den sentezlenen schiff bazı bileşikleri.....7
Şekil 6	Makrosiklik Schiff bazı (II) ve (III)'ün yapısı.....8
Şekil 7	Ana zincirde trifenilamin yapısı içeren poliazometinler.....10
Şekil 8	Difenilfluoren yapıları aromatik poliazometinlerin sentezi.....11
Şekil 9	Fluoren ve kinoksalin ile bağlı azometin birimleri içeren konjuge polimerler.....12
Şekil 10	4-(4'-aminofenoksi)-2-pentadesilbenzenamin (APBB)'in sentezi.....13
Şekil 11	Aromatik dialdehitler ve APPB'den poliazometinlerin sentezi.....14
Şekil 12	APPB ve TPA'dan türetilen poliazometin zincirlerinin olası dizilişleri.....14
Şekil 13	Alifatik-aromatik yapıları poliazometinler.....15
Şekil 14	4,4'-oksi-bis(4-klorobenzilidenimino fenilen) ile bisfenol A'nın reaksiyonundan poliazometin eterin sentezi.....17
Şekil 15	Dibenziliden türevlerine dayalı poliazometin eterlerin sentezi.....18
Şekil 16	Termotropik-sıvı kristalin poliazometin eterlerin sentezi.....19
Şekil 17	4-nitroanilin ve 4-hidroksibenzaldehit ile sentezlenen monomerin polikondenzasyon reaksiyonuyla poliazometin eter sentezi.....20
Şekil 18	2-MBDF'nin sentezi.....22
Şekil 19	2-OBDF'nin sentezi.....23
Şekil 20	4-MBDF'in sentezi.....23
Şekil 21	4-OBDF'in sentezi.....24
Şekil 22	P-2-MBDF'in sentezi.....24
Şekil 23	P-2-OBDF'nin sentezi.....25
Şekil 24	P-4-MBDF'nin sentezi.....26
Şekil 25	P-4-OBDF'nin sentezi.....27

Şekil 26	2-MBDF ve P-2-MBDF'nin FT-IR spektrumu.....	29
Şekil 27	2-OBDF ve P-2-OBDF'nin FT-IR spektrumu.....	30
Şekil 28	4-MBDF ve P-4-MBDF'nin FT-IR spektrumu.....	32
Şekil 29	4-OBDF ve P-4-OBDF'nin FT-IR spektrumu.....	33
Şekil 30	2-MBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	34
Şekil 31	4-MBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	36
Şekil 32	P-2-MBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	38
Şekil 33	P-2-OBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	40
Şekil 34	P-4-MBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	41
Şekil 35	P-4-OBDF'nin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	42
Şekil 36	Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait TG eğrileri.....	45
Şekil 37	Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait DTA eğrileri.....	47
Şekil 38	Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait DTG eğrileri.....	48
Şekil 39	Poliazometin bileşiklerine ait DSC eğrileri.....	49
Şekil 40	P-4-MBDF'nin DMA eğrisi.....	50
Şekil 41	Sentezlenen bileşiklerin DMF' deki floresans spektrumları.....	50
Şekil 42	2-MBDF ve P-2MBDF'e ait absorpsiyon spektrumları.....	53
Şekil 43	2-OBDF ve P-2OBDF'e ait absorpsiyon spektrumları.....	53
Şekil 44	4-MBDF ve P-4-MBDF'e ait absorpsiyon spektrumları.....	54
Şekil 45	4-OBDF ve P-4-OBDF'e ait absorpsiyon spektrumları.....	54
Şekil 46	Polimerlerin iletkenliğinin iyot ile yükleme süresine bağlı olarak değişim grafiği.....	56
Şekil 47	Sentezlenen P-4-OBDF'nin iletkenlik mekanizması.....	57
Şekil 48	2-MBDF, P-2-MBDF, 2-OBDF ve P-2-OBDF'ye ait döngüsel voltammogramlar.....	58
Şekil 49	4-MBDF, P-4-MBDF, 4-OBDF ve P-4-OBDF'ye ait döngüsel voltammogramlar.....	59

## ÖZGEÇMİŞ

### KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Tahsin YILMAZ

Doğum Yeri : Ödemiş / İZMİR

Doğum Tarihi : 05.12.1987

### EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

### İLETİŞİM

E-mail : gsylmz@hotmail.com