

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

PİRİDİN BİRİMLERİ
İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU

Sevil DABAN
Kimya Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: **09.02.2010**

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Sevil DABAN tarafından **Prof. Dr. İsmet KAYA** yönetiminde hazırlanan “**Piridin Birimleri İçeren İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

Yönetici

Yard. Doç. Dr. Önder AYYILDIZ

Yard. Doç. Dr. Osman DAYAN

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi:09/02/2010

Prof. Dr. Ahmet ERDEM

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi BAP tarafından 2009/114 no'lu projeden desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

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

Sevil DABAN

TEŞEKKÜR

Bu tez çalıőmasını bana öneren, çalıőmalarımın her aőamasında, değerli bilgileri ve deneyimleri ile beni yönlendiren ve her konuda bana destek olan değerli hocam, Prof. Dr. İsmet KAYA'ya saygılarımı ve teőekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalıőmalarım süresince desteğini esirgemeyen, tecrübe ve bilgilerinden yararlandığım Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Çalıőmalarım boyunca her türlü destek ve yardımlarını gördüğüm Uzm. Dilek ŞENOL BAHECECİ'ye ve Arő. Gör. Mehmet YILDIRIM'a teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım süresince her anlamda desteklerini gördüğüm arkadaşlarım Seçil UYSAL ve Őerife AKARÇAY'a; yirmi yıllık eğitim-öğretim hayatım boyunca bana her konuda destek olan ilk öğretmenim-annem Mediha DABAN, ilkokul öğretmenim-babam Ömer DABAN'a, destek ve bilgilerini hiçbir zaman esirgemeyen ağabeyim Süleyman DABAN'a ve çok sevdiğim diğer aile üyelerine en içten teőekkürlerimi sunarım.

Sevil DABAN

SİMGELER ve KISALTMALAR LİSTESİ

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
3MPIMF	2-[(3-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol
4MPIMF	2-[(4-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol
6MPIMF	2-[(6-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol
5BrPIMF	2-[(5-brompiridin-2-il-imino)metil]fenol
5ClPIMF	2-[(5-klorpiridin-2-il-imino)metil]fenol
OVAN	Oligo-orto-vanilin
O5BrPIMMF	Oligo-[2-(5-brompiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol]
P5ClPIMMF	Poli-[2-(5-klorpiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol]
MeOH	Metanol
H ₂ SO ₄	Sülfirik Asit
DMF	Dimetilformamid
THF	Tetrahidrofuran
DMSO	Dimetilsülfoksit
KOH	Potasyum Hidroksit
NaOCl	Sodyum Hipoklorit
TMS	Tetrametilsilan
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
SEC	Size Exclusion Chromatography (Büyükükçe Ayırma Kromotografisi)
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	Diferansiyel Termal Gravimetri
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
HOMO	(Highest Occupied Molecular Orbital) En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
LUMO	(Lowest Occupied Molecular Orbital) En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
E'g	Elektrokimyasal Bant Boşluğu
PDI	Heterojenlik İndisi
\bar{M}_n	Sayica Ortalama Molekül Ağırlığı
\bar{M}_w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
\bar{M}_v	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı
\bar{M}_z	Z-Ortalama Molekül Ağırlığı

ÖZET

PİRİDİN BİRİMLERİ İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Sevil DABAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

09.02.2010, 91

o-Vanilinin bazik ortamda yükseltgen olarak NaOCl kullanılarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile oligo-orto-vanilin (OVAN) sentezlendi. OVAN ile 2-amino-5-brompiridin ve 2-amino-5-klorpiridin aşılama tepkimesi sonucu oligo-[2-(5-brompiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol] ve poli-[2-(5-klorpiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol]'ün sentezi gerçekleştirildi. Salisilaldehit ile aminlerin kondenzasyon reaksiyonundan piridin birimleri içeren Schiff bazları sentezlendi. Daha sonra, 2-[(5-brompiridin-2-il-imino)metil]fenol ve 2-[(5-klorpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün Cu^{2+} ve Co^{2+} metal tuzları ile Schiff bazı-metal kompleksleri sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapı ve özellikleri çeşitli spektral ve elektrokimyasal yöntemler ile karakterize edildi. Sentezlenen tüm bileşiklerin termal özellikleri TGA-DTA-DSC analizleri ile belirlendi. Elde edilen oligomerlerin ve polimerin molekül ağırlığı SEC ölçümlerinden hesaplandı.

Anahtar Sözcükler: Oksidatif polikondenzasyon; Aşı kopolimerizasyonu; Oligo-[2-(5-brompiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol]; Poli-[2-(5-klorpiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol]; Termal analiz.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IMINE POLYMERS CONTAINING PYRIDINE UNITS

Sevil DABAN

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

09.02.2010, 91

Oligo-(ortho-vanillin) (OVAN) was synthesized via the oxidative polycondensation of ortho-vanillin in an aqueous alkaline medium. Then, oligo/polyphenol compounds were obtained by grafting 2-amino-5-bromopyridine and 2-amino-5-chloropyridine onto OVAN those have generate names of oligo-[2-(5-bromopyridine-2-yl-imino)methyl-6-methoxyphenol] and poly-[2-(5-chloropyridine-2-yl-imino)methyl-6-methoxyphenol], respectively. The Schiff bases which containing pyridine units were synthesized from condensation reaction of amines with salicylaldehyde. Then, 2-[(5-bromopyridine-2-yl-imino)methyl]phenol and 2-[(5-chloropyridine-2-yl-imino)methyl] phenol's Schiff base-metal complexes were synthesized with Cu^{2+} and Co^{2+} metal salts. The products were characterized by spectral and electrochemical techniques. Thermal properties of the compounds were determined by TGA-DTA-DSC analyses. The molecular weights of the oligomers and the polymer were calculated by SEC analyses.

Keywords: Oxidative polycondensation; Graft copolymerization; Oligo-[2-(5-bromopyridine-2-yl-imino)methyl-6-methoxyphenol]; Poly-[2-(5-chloropyridine-2-yl-imino)methyl-6-methoxyphenol]; Thermal analyses.

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1 – GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	2
2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	2
2.2. Polimerlerde Mol Kütlesi ve Türleri.....	2
2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	5
2.3.1. Molekül Ağırlığına Göre.....	6
2.3.2. Doğada Bulunuşlarına Göre.....	6
2.3.3. Kaynağına Göre.....	6
2.3.4. Polimerleşme Tepkimesine Göre.....	7
2.3.5. Ana Zincirin Kimyasal Yapısına Göre.....	7
2.3.6. Zincirin Fiziksel Yapısına Göre.....	8
2.3.7. İstiflenme Şekline Göre.....	8
2.3.8. Tekrarlanan Birimlerin Kimyasal Bileşimine Göre.....	9
2.3.9. Isıya Karşı Davranışına Göre.....	10
2.3.10. Teknolojik Özellikleri Göre.....	10
2.4. Polimerleşme Tepkimeleri.....	10
2.4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	10
2.4.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu.....	12

2.4.2.1. Serbest Radikalik Katılma Polimerizasyonu.....	13
2.4.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu.....	15
2.4.2.2.1. Katyonik Polimerizasyon.....	16
2.4.2.2.2. Anyonik Polimerizasyon.....	16
2.5. Polimerlerin Isıl Özellikleri ve Isıl Analizler.....	17
2.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	18
2.5.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	18
2.5.3. Diferansiyel Taramalı Analiz (DTA).....	19
3. Aşı Kopolimerleri ve Aşı Kopolimerleri ile ilgili yapılan çalışmalar.....	19
3.1. Aşı Kopolimerlerinin Sentezi.....	22
4. Schiff Bazları ve Schiff Bazları ile ilgili yapılan çalışmalar.....	26
5. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	29
BÖLÜM 3-MATERYAL VE YÖNTEM.....	34
3.1. Materyal.....	34
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	34
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	34
3.2. Yöntem.....	35
3.2.1. 2-[(3-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün (3MPIMF) sentezi.....	35
3.2.2. 2-[(4-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün (4MPIMF) sentezi.....	35
3.2.3. 2-[(6-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün (6MPIMF) sentezi.....	36
3.2.4. 2-[(5-brompiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün (5BrPIMF) sentezi.....	36
3.2.5. 5BrPIMF'ün Metal Komplekslerinin Sentezi.....	37
3.2.6. 2-[(5-klorpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün (5ClPIMF) sentezi.....	37
3.2.7. 5ClPIMF'ün Metal Komplekslerinin Sentezi.....	37
3.2.8. Aşılama yöntemi ile O5BrPIMMF sentez polimerizasyonu.....	38
3.2.9. Aşılama yöntemi ile P5ClPIMMF sentezi.....	38
3.2.10. Elektriksel Özellikler.....	39
3.2.11. Elektrokimyasal Özellikler.....	39
3.2.12. Optik Özellikler.....	40

3.2.13. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri.....	40
BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	42
4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri.....	42
4.1.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları.....	42
4.1.1.1. 3MPIMF, 4MPIMF, 6MPIMF, 5BrPIMF, 5CIPIMF'ün FT-IR Spektrumu.....	42
4.1.1.2. Sentezlenen Metal Komplekslerinin FT-IR Spektrumları	43
4.1.1.3. <i>o</i> -Vanilin, OVAN, O5BrPIMMF, P5CIPIMMF'ün FT-IR Spektrumları.....	45
4.1.2. Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H-NMR Spektrumları.....	47
4.1.2.1. 3MPIMF, 4MPIMF, 6MPIMF, 5BrPIMF, 5CIPIMF'ün ¹ H-NMR Spektrumları.....	47
4.1.2.2. OVAN, O5BrPIMMF, P5CIPIMMF'ün ¹ H-NMR Spektrumları...54	
4.1.3. Sentezlenen Maddelerin ¹³ C-NMR Spektrumları.....	58
4.1.3.1. Oligo orto vanilin'in (OVAN) ¹³ C-NMR Spektrumu	58
4.1.3.2. Oligo-[2-(5-brompiridin-2-ilimino)metil-6-metoksifenol]'ün (O5BrPIMMF) ¹³ C-NMR Spektrumu	60
4.1.3.3. Poli-[2-(5-klorpiridin-2-ilimino)metil-6-metoksifenol]'ün (P5CIPIMMF) ¹³ C-NMR Spektrumu	61
4.1.4. Sentezlenen Bileşiklerin TGA, DTA ve DSC Analizleri.....	63
4.1.5. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri.....	70
4.1.6. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi	76
4.1.7. Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi....	79
4.1.8. Sentezlenen Oligomer ve Aşı Kopolimerlerinin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi.....	83
4.1.9. Sentezlenen Polimer ve Oligomerlerin SEC Analizi.....	85
4.3. OVAN ile 2-amino-5-brompiridin Aşı Kopolimerizasyon Reaksiyonunun Mekanizması.....	81
BÖLÜM 5 - SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	88

KAYNAKLAR	89
Çizelgeler	I
Şekiller	III
Özgeçmiş	VII

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir (Saçak, 2006, s. 1).

Yüzlerce ve binlerce atom ve atom grupları içeren polimer molekülleri küçük molekülü bileşiklerin moleküllerinden daha büyük boyutlara sahiptirler. Bu nedenle bazı kaynaklarda polimer moleküllerine makromoleküller de denir (Basan, 2001, s. 5).

Oligofenoller ve türevleri elektron yapılarının özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılırlar. Paramagnetizm, yarı iletkenlik, elektrokimyasal hücrelerde kullanım ve yüksek enerji etkilerine dayanıklılık gibi özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı oligofenoller, yüksek sıcaklığa dayanıklı inhibitör ve termostabilizatörlerin hazırlanmasında, grafit materyaller, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerinin sentezinde, yapıştırıcı olarak ve antistatik materyal olarak kullanılmıştır (Mamedov ve ark., 1997).

Poliiminler, poli(azometinler) ya da Schiff bazı polimerleri olarak bilinirler ve konjuge polimerlerin bir örneğidirler (Adams, 1923).

Heteroatom (piridin, Cl, Br ve CH₃) içeren beş farklı amin kullanılarak yapılan bu çalışmanın amacını aşağıdaki şekilde özetleyebiliriz.

I. Schiff bazları olan 2-[(3-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol, 2-[(4-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol, 2-[(6-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol, 2-[(5-brompiridin-2-il-imino)metil]fenol ve 2-[(5-klorpiridin-2-il-imino)metil]fenol ve 2-[(5-brompiridin-2-il-imino)metil]fenol ile 2-[(5-klorpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün metal komplekslerinin sentezi,

II. Oligo orto vanilin ve aşırı kopolimerleri olan Oligo-[2-(5-brompiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol] ve Poli-[2-(5-klorpiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol]'ün sentezi.

III. Sentezlenen maddelerin termal, spektrokimyasal, elektrokimyasal, optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi.

BÖLÜM 2 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Uygun fonksiyonel grupları sayesinde kimyasal bağlar ile birbirlerine bağlanarak polimerleri oluşturan küçük basit moleküllere monomer denir (Basan, 2001, s. 5). Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır (Saçak, 2005, s. 2). Monomer birimlerinden başlayarak dev polimer moleküllerinin oluşmasına yol açan tepkimelerin tümüne ise polimerleşme tepkimesi ya da sadece polimerleşme denir. Büyük boyutlu, uzun polimer zincirleri çok sayıda aynı atom veya atom gruplarından oluşan tekrarlanan birimlerden meydana gelir. Makromoleküllerin içinde bulunan böyle tekrarlanan gruplara değişik kaynaklarda elementel birimler, tekrarlanan birimler veya monomerik birimler gibi isimler verilir (Basan, 2001, s. 5).

Polimerler, çevremizdeki canlı ve cansız doğada çok yaygın olarak bulunan maddelerdir. Bu maddelerin tarihi yerkünün oluşumu, kullanımı ise insan toplumunun tarihi kadar eskidir. Yıllarca, yün, pamuk, deri ve ağaçlar insanların yaşamlarında temel gereksinimlerini karşılayan doğal araçlar olmuşlar ve halen de olmaktadır. Bunun yanı sıra insan, hayvan ve bitki organizmalarının yaşamında da önemli roller oynamaktadırlar. Bitkilerde bulunan nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, lignin, protein, pektin vb. maddeler birer doğal polimerdir.

Polimerler kâinata da çok yaygındırlar. Yer kabuğunun büyük bir kısmı polimer şeklinde bulunan silisyum-IV-oksit ve alüminyum oksitten ibarettir. Kuvars ve dağ kristali olarak bilinen Ametist, silisyum-IV-oksitten meydana gelmiş doğal inorganik polimerdir. Elmas ve grafit de saf karbondan oluşmuş olan diğer inorganik polimerlere birer örnektir (Basan, 2001, s. 1).

2.2. Polimerlerde Mol Kütlesi ve Türleri

Bir polimerin molekül ağırlığı, polimerin elde edilmesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem taşır. Polimerik maddelerin ilginç ve yararlı mekanik özellikleri, bu tür maddelerin yüksek molekül ağırlıklı olmalarına dayanır. Molekül ağırlığı 5000-10000'in altında ise mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Bu büyüklüklerin üstünde, polimerlerin mekanik dayanıklılığı, molekül ağırlığı ile hızla artar. Çok yüksek molekül ağırlıklarında ise mekanik davranışlarda fazla bir değişme görülmez. Polimerin belirli bir amaçla uygulanmasında, optimum yararlı koşulların sağlandığı bir molekül ağırlığı bölgesi

bulunabilir. Bu nedenle, pratik uygulamalarda polimerizasyon sırasında molekül ağırlığının denetlenmesi gereklidir.

Polimerik maddelerde makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından heterojen ya da polidisperstir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle, polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Bir polimeri tüm anlamı ile karakterize edebilmek için, ortalama molekül ağırlığı ile molekül ağırlığı dağılımını belirtmek gerekir (Baysal, 1981, s. 9).

a) Molekül Ağırlığı Sayı Ortalaması (\bar{M}_n) :

Molekül ağırlığı sayı ortalaması polimer örneğinde bulunan moleküllerin ağırlıklarının basit aritmetik ortalamasıdır, örnekte molekül ağırlığı M_i olan (i) merlerden N_i tane varsa;

$$\bar{M}_n = \frac{\text{Toplam Ağırlık}}{\text{Toplam Molekül Sayısı}} = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum W_i}{\sum N_i} \quad (2.1)$$

Burada $W_i = M_i N_i$, molekül ağırlığı M_i olan zincirlerin toplam ağırlığıdır. Toplam (i=1)'den (∞)'a kadar bütün moleküller katılır.

Molekül ağırlığı (M_i) olan moleküllerin sayı kesri (n_i) ve ağırlık kesri (w_i) aşağıdaki eşitliklerle tanımlanır.

$$n_i = \frac{N_i}{\sum N_i} \quad , \quad w_i = \frac{W_i}{\sum W_i} \quad (2.2)$$

Burada sayıca veya ağırlıkça bileşimi bilinen bir örnek için \bar{M}_n ; aşağıdaki eşitliklerle hesaplanır:

$$\bar{M}_n = \sum n_i M_i = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{M_i}} \quad (2.3)$$

Sayıca ortalama molekül ağırlığı, polimer örneğinin seyreltik çözeltilerde kolligatif özelliklerinin ölçülmesinden bulunur. Örneğin, donma noktası alçalması, buhar basıncının

azalması veya kaynama noktasının yükselmesi, ozmotik basınç ölçülmesi gibi. Kolligatif özellikler, yalnızca belli miktarda çözücü içinde çözünen maddenin mol sayısına bağlı, fakat büyüklüğüne veya cinsine bağlı olmadıklarından sayıca- ortalama molekül ağırlığını verirler. Son grup analizleri de örnekteki moleküllerin sayılarının bulunması için doğru bir metottur ve sayıca-ortalama molekül ağırlığını bulmaya yarar.

b) Molekül Ağırlığı Ağırlık Ortalaması (\bar{M}_w) :

Molekül ağırlığı ağırlık ortalaması aşağıdaki eşitlikle tanımlanır:

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i M_i}{\sum W_i} = \sum w_i M_i = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2.4)$$

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını bulmak için kullanılan deneysel yöntemlerde, her bir molekülün ölçülen büyüklüğe katkısı, onun ağırlığı ile orantılı olmalıdır. Örneğin, polimer çözeltilerinden saçılan ışığın şiddeti, bu saçılmaya neden olan moleküllerin kütlesine bağlıdır. Bu nedenle ışık saçılması deneylerinden ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı bulunur. Ultrasantrifüjde sedimentasyon (çökme) dengesi deneylerinden de ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı hesaplanabilir.

c) Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (\bar{M}_v) :

Polimerlerde viskozite ölçümlerinden elde edilen ortalama molekül ağırlığına "viskozite ortalama molekül ağırlığı" denir. Viskozite ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki gibi tanımlanır.

$$\bar{M}_v = (\sum w_i M_i^a)^{1/a} = \left(\frac{\sum N_i M_i^{1+a}}{\sum N_i M_i} \right)^{1/a} \quad (2.5)$$

Burada (a), intrinsik viskozite-molekül ağırlığı bağıntısını veren Mark-Houwink eşitliğindeki (2.6) sabittir.

$$(\eta) = K' M^a \quad (2.6)$$

(η) intrinsik viskozite, M molekül ağırlığı, (K') ve (a) polimer çözücü ve sıcaklığa bağlı sabitleri gösterir.

Dallanmış rastgele yumak konformasyonunda polimerler için 'a' genellikle 0,5-0,8 arasında değerler aldığından viskozite ortalama molekül ağırlığı, \bar{M}_n ve \bar{M}_w arasında yer alır (Akovalı, 1984, s. 223).

d) z-ortalama mol kütlesi (\bar{M}_z) :

z-ortalama molekül ağırlığı, fazlaca kullanılmayan bir molekül ağırlığı türüdür. Ultrasantrifüj yöntemi ile belirlenir ve aşağıdaki matematiksel ifade ile tanımlanabilir:

$$\bar{M}_z = \frac{(\sum N_x \cdot M_x^3)}{(\sum N_x \cdot M_x^2)} \quad (2.7)$$

Bir polimer örneği dörde bölünerek uygun yöntemlerle M_n , M_w , M_v , M_z türü mol kütleleri ölçülürse, birbirinden farklı sayısal sonuçlarla karşılaşılır. Mol kütlesi dağılımının geniş ya da dar oluşu M_w/M_n oranı ile değerlendirilir. Heterojenlik indisi (HI) olarak bilinen bu oran, polimer zincirlerinin büyüklükleri birbirlerine yaklaştıkça küçülür ve tek dağılımlı polimer örneklerinde 1 değerini alır. Bu koşulda $M_n=M_w=M_v=M_z$ eşitliği sağlanır (Saçak, 2006, s. 179).

2.3. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerde sınıflandırma, farklı şekillerde yapılabilir. Bunlar, aşağıdaki gibi ifade edilebilir.

2.3.1.Molekül ağırlığına göre

Polimerler molekül kütlelerinin büyüklüğüne göre oligomerler, makromoleküller ve jeller olarak üç gruba ayrılabilir (Basan, 2001, s. 10).

Dimer, trimer, tetramer gibi küçük mol kütleli polimerizasyon ürünlerine oligomer adı verilir. Genel bir kural olmamakla birlikte yinelenen birim sayısı 10'dan büyük olan sistemler polimer olarak düşünülür. Düşük mol kütleli polimerler ve oligomerler, belli bir mekaniksel dayanımın arandığı alanlarda kullanılamazlar (Saçak, 2006, s. 24).

Küçük molekül kütleli monomer moleküllerinin kovalent bağlarla zincir halinde birbirlerine bağlanması ile oluşan 10^2 'den büyük polimerleşme derecesine sahip olan moleküllere makromoleküller denir.

Polimer zincirlerinin çapraz bağlarla birbirlerine bağlanarak büyük bir kütle haline gelmesi durumunda molekül kütlesi sonsuz olarak alınır ve bunlar polimerik jel olarak adlandırılır. Jel haline gelen polimerlerin ısısal, mekanik ve optik vb. özellikleri düz veya dallanmış polimerlere göre çok değişiktir (Basan, 2001, s. 11).

2.3.2. Doğada bulunuşlarına göre

Doğal polimerler, yarı sentetik veya yapay polimerler ve sentetik polimerler olmak üzere üç grupta toplanabilir.

Doğada bulunan ve yaşamın temel maddelerinden olan selüloz, proteinler ve nişasta gibi örneklere ek olarak; zambak, lignin ve doğal kauçuk da doğal polimerlere örnek olarak verilebilir (Akovalı, 1984, s. 3). Uygulama alanlarının artması nedeniyle son yıllarda biyolojik aktifliğe sahip olan doğal polimerlere biyopolimerler de denilmektedir.

Yarı sentetik veya yapay polimerler, kimyasal tepkimeler yardımı ile doğal polimerlerden elde edilen polimerlerdir. Selülozun nitrolanması ile elde edilen nitroselüloz, asetillenmesi ile elde edilen asetil selüloz, doğal kauçuğun vulkanizasyonu ile elde edilen vulkanize kauçuk ve selüloz asetat yapay polimerlerdir.

Sentetik polimerler, monomer denen küçük molekülü bileşiklerden çeşitli polimerleşme tepkimeleri ile tamamen insanlar tarafından elde edilen polimerlerdir. Polietilen, polistiren, bütadien-stiren kauçuğu, poli(vinil klorür) vb. polimerler sentetik polimerlerdir.

2.3.3. Kaynağına göre

Doğal, sentetik veya yarı sentetik olsun oluşum şekline bakılmaksızın tüm polimerler kaynağına göre inorganik ve organik polimerler olarak ikiye ayrılabilir. Organik monomerlerden sentezlenen polimerlere organik polimerler denir. Organik polimerlerde kendi arasında doğal, yarı sentetik ve sentetik organik polimerler olarak sınıflandırılabilir. Polimerler arasında en çok üretilen ve kullanım alanı en geniş olan polimer grubu organik polimerlerdir. Polietilen, poli(vinil klorür) ve poli(akrilik asit) bu gruba örnek olarak verilebilir.

İnorganik monomerlerden elde edilen inorganik polimerlerde yine doğal ve sentetik inorganik polimerler olarak sınıflandırılabilir. Genel anlamda inorganik polimerler ana

zincirinde karbon içermeyen, moleküler iskeleti karbona dayalı olmayan polimerlerdir. İnorganik polimerler organik polimerlere göre genellikle ısıya daha dayanıklıdır ve onlardan daha serttirler. Yapay inorganik polimerler arasında polisülfür ve polisiloksanlar ilk akla gelenlerdir (Basan, 2001, s. 15).

2.3.4. Polimerleşme tepkimesine göre

Polimerleri, basamaklı (kondenzasyon) ve zincir (katılma) polimerleri olarak iki genel grupta toplamayı ilk kez, 1920'lerde Carothers önermiştir (Akovalı, 1984, s. 8).

Basamaklı polimerleşme mekanizmasının yürümesi için tepkimeye giren monomer veya monomerlerde en az iki farklı fonksiyonel grup bulunmalıdır. Basamaklı polimerleşmede gereken bu fonksiyonel gruplar –OH ve –COOH, NH₂ olabilir. Diamin, diasit ve dialkollerde olduğu gibi bir molekülde aynı iki fonksiyonel grup bulunabileceği gibi, hidroksilamin veya aminoasitlerde olduğu gibi iki farklı fonksiyonel grup bir molekülde de bulunabilir. Bu iki farklı fonksiyonel grup birbirleri ile tepkimeye girer ve aradan bir molekül çıkararak basamaklı polimerleşme tepkimesi yürür.

Zincir polimerleri, zincir polimerleşme tepkimesi ile elde edilirler. Zincir mekanizmasında tepkimeye giren monomerin kolaylıkla iyon veya radikal oluşturabilmesi veya molekülün yeniden düzenlenebilmesi gerekir. Bunun içinde monomerin en az bir çift bağ içermesi gerekir. Bu çift bağ herhangi bir dış etki ile kırılarak monomer serbest radikal veya iyona dönüşür birbirleri ile tepkimeye girerek katılma polimerlerini verirler (Basan, 2001, s. 17).

2.3.5. Ana zincirin kimyasal yapısına göre

Ana zincirin kimyasal yapısına göre polimerler doymuş ve doymamış zincirli polimerler olmak üzere iki gruba ayrılır.

Ana zinciri aynı element atomlarından oluşan polimerlere homozincirli polimerler denir. Doğal kauçuk, polietilen, polistiren, poli(vinil klorür), poli(metilmetakrilat) ve elmas homozincirli polimerlerdir.

Ana zincirleri en az iki farklı elementten oluşan polimerlere heterozincirli polimer denir. Proteinler, nükleik asitler, poliamidler, poliesterler heterozincirli polimerlerdir.

Bazı polimerlerin ana zincirlerinde rastgele, birer atlayarak veya aralıksız birbirini takip eden ikili ve üçlü doymamış bağlar bulunabilir. Ana zincirdeki çift bağlar birbirini izlerse bu konjuge yapı, aralıksız birbirini izlerse allen yapıdadır. Ana zincirine rastgele,

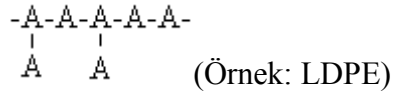
konjuge veya allen şeklinde dizilmiş çift bağ bulunan polimerlerin tümüne genel olarak polienler denir

2.3.6. Zincirin fiziksel yapısına göre

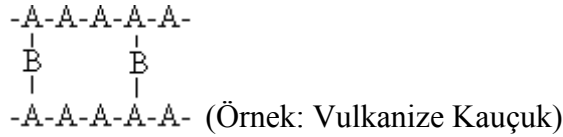
Zincirin fiziksel yapısına göre polimerler, düz zincirli, dallanmış zincirli ve çapraz bağlı polimerler olmak üzere üç grupta toplanır.

Genel olarak düz zincirli bir polimerin ana iskeleti birbirlerine tek bağlar ile bağlanmış aynı cins atomlardan meydana gelir. Örneğin, organik yapay polimerler göz önüne alınırsa polimer molekülünün iskeleti –C-C-C-C-C-C- şeklinde bir karbon zincirinden meydana gelir.

Dallanmış zincirli bir polimerde ana iskeleti oluşturan esas atom aynı anda kendi cinsinden üç atom ile kovalent bağ yapmaktadır.



Çapraz bağlı polimerler, polimerleşme sırasında meydana gelen dalların her iki ucu farklı iki zincire bağlanabilir. Bu durumda bir dal iki farklı ana zinciri birbirine bağladığı için oluşan polimere çapraz bağlı polimerler denir.



2.3.7. İstiflenme şekline göre

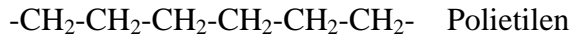
İstiflenme şekline göre polimerler amorf veya kristal olarak iki grupta değerlendirilebilir.

Diğer organik ve inorganik küçük molekülü maddeler gibi polimerleri kesin olarak amorf ve kristal polimerler diye iki gruba ayırmak mümkün değildir. Polimerlerin en önemli özelliği büyük molekülü olmasıdır. Ancak belli miktardaki bir polimer örneğindeki moleküllerin büyüklükleri, birbirinden farklıdır yani polimerler polidisperstir. Bu durum, sadece polimerlerde görülen kristal ve amorf kısımların bir arada bulunması gibi önemli bir özelliğin kaynağıdır. Bu nedenle bir polimere kristal veya amorf demekten daha çok bir polimer örneğine kristalin faz çok büyükse kristal, amorf faz çok büyükse amorf denilebilir. Çünkü aynı polimerin değişik ortamlarda elde edilen katısında amorf veya kristal miktarları farklı olabilir.

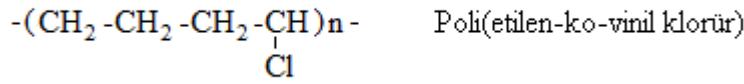
2.3.8. Tekrarlanan birimlerin kimyasal bileşimine göre

Bu sınıflandırmada esas nokta birbirini takip eden tekrarlanan birimlerin birbiri ile aynı kimyasal yapıya sahip olup olmamasıdır.

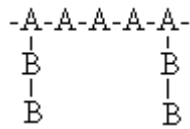
Birbirini takip eden tekrarlanan birimlerinin kimyasal yapısı aynı olan polimerlere homopolimer denir. Buna göre polietilen (PE), poli(vinil klorür) PVC, poli(vinil asetat) PVAc, birer homopolimerdir.



Birbirini takip eden tekrarlanan birimlerinin kimyasal yapısı farklı olan polimerlere de kopolimer denir. Poli(etilen-ko-vinil asetat), poli(vinil klorür-ko-vinil asetat) birer kopolimer örnekleridir.

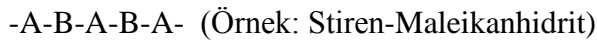


Kopolimerlerdeki tekrarlanan birimlerin ana zincirdeki dizilişi kopolimerden kopolimere değişir. Bu dizilişe göre de kopolimerler rastgele kopolimerler, ardışık kopolimerler ve blok kopolimerler olarak üç grupta incelenir. Kopolimerdeki iki farklı tekrarlanan birimin birisi ana zinciri diğeri yan dalı oluşturursa bu kopolimere aşı kopolimeri denir.



Ana zincirde bulunan A ve B birimlerinin yan yana dizilişi, -A-A-B-A-B- (Örnek: Stiren-Metilmetakrilat)

gösteriminde olduğu gibi rastgele olan kopolimerlere rastgele kopolimerler denir. A ve B birimleri,



gösteriminde olduğu gibi, ana zincirde periyodik olarak belli bir düzene göre sıralanan kopolimerlere ardışık kopolimer denir. (A_n) homopolimeri ile (B_n) homopolimerinin bir araya gelmesi ile meydana gelen kopolimerlere de blok kopolimer denir (Basan, 2001, s. 23).



2.3.9. Isıya karşı davranışına göre

Isıya karşı davranışına göre polimerler termoplastik ve termoset polimerler olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Termoplastik, ısı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerler için kullanılan genel bir kavramdır. Polietilen, polistiren, poli(vinil klorür), polipropilen termoplastik davranışlı ticari polimerlerden bazılarıdır. Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olabilir ve zincirler arası çapraz bağ gözlenmez.

Termosetler, zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan ve ısı ile eritemeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler, çözücülerde çözünmezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Fenol-formaldehit, üre-formaldehit, melamin-formaldehit polimerleri termosetlere örneklerdir (Saçak, 2006, s. 35).

2.3.10. Teknolojik özelliklerine göre

Bu sınıflandırma polimerlere dayalı olarak gelişen endüstriler esas alınarak yapılır. Bunlar da, lastik, plastik, elyaf, kaplayıcı ve yapıştırıcı endüstrileri olmak üzere beş gruba ayrılır (Basan, 2001, s. 26).

2.4. Polimerleşme Tepkimeleri

Monomer birimlerinden başlayarak dev polimer moleküllerinin oluşmasına yol açan tepkimelerin tümüne polimerleşme tepkimesi ya da sadece polimerleşme denir (Basan, 2001, s. 5).

Polimerlerin sentezinde, farklı kimyasal tepkimelerden yararlanılır. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından;

- 1- Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon
- 2- Katılma Polimerizasyonu

adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanır (Saçak, 2006, s. 12).

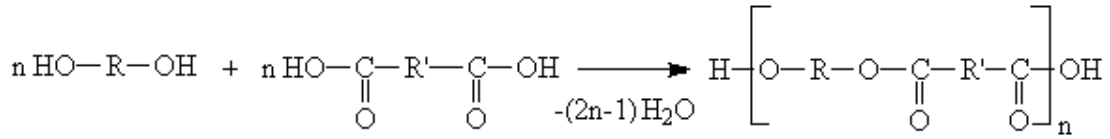
2.4.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Basamaklı polimerizasyon reaksiyonu, genel olarak büyüklükleri farklı iki molekül arasında meydana gelen reaksiyonları kapsar. Kondenzasyon polimerizasyonunda küçük moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak polimer moleküllerini meydana getirirler. Ancak bu sırada başka bazı küçük moleküller de oluşur. Örneğin, dikarboksilli asitler ile diaminlerden poliamidlerin oluşmasında yan ürün olarak su çıkar. Reaksiyona giren maddelerin yapısına göre sudan başka amonyak, karbon dioksit, sodyum bromür,

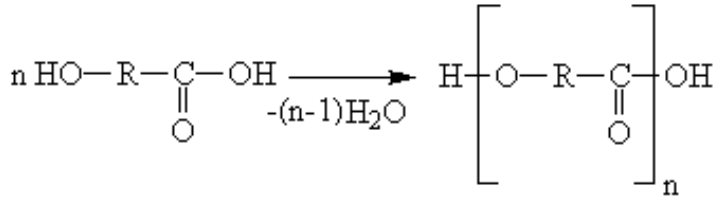
klorlu hidrojen, azot, metanol, vb. küçük moleküller de meydana gelebilir (Baysal, 1981, s. 39).

Kondenzasyon tepkimeleri ile polimer elde edilebilmesi için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek kimyasal maddeler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalardan ard arda ilerlemesiyle polimer zincirleri oluşur. Aşağıda, polimer eldesine uygun kondenzasyon tepkimelerine örnekler verilmiştir.

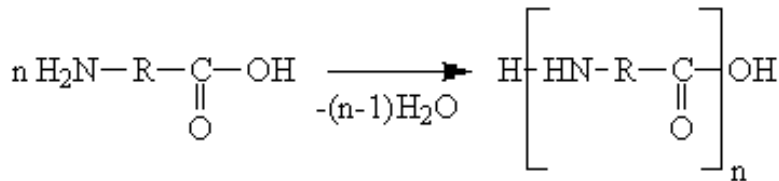
- i) Poliesterler, diol ve dikarboksilik asit arasındaki kondenzasyon tepkimelerinden sentezlenebilirler.



- ii) $-\text{OH}$ ve $-\text{COOH}$ gruplarını birlikte taşıyan bifonksiyonel moleküller,

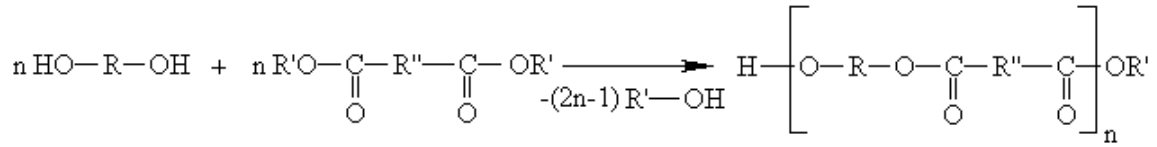


tepkimesinde olduğu gibi poliester verecek şekilde veya $-\text{NH}_2$ ve $-\text{COOH}$ gruplarını birlikte taşıyan bifonksiyonel moleküller,

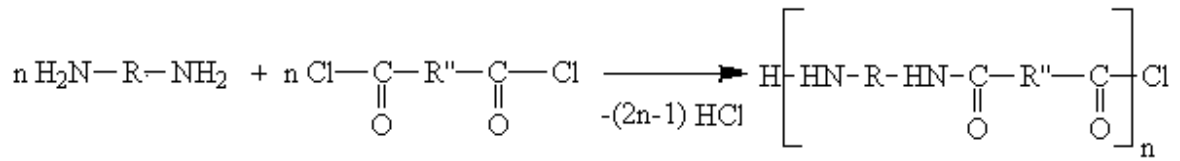


tepkimesiyle poliamit oluşturmak üzere kondenzasyon tepkimesine girebilirler.

- iii) Dikarboksilik asit esterleri ve dioller arasındaki tepkimeler de kondenzasyon üzerinden ilerler. Tepkimede ayrılan küçük molekül alkoldür.

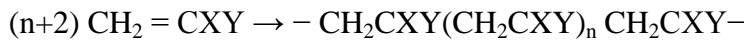


- iv) Kondenzasyon tepkimelerine bir başka örnek, diaminler ile dikarboksilik asitklorürler arasında HCl ayrılması sonucu ilerleyen poliamit sentezidir (Saçak, 2006, s. 184).



2.4.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekülü oluştururlar. Bu büyük molekülde monomer birimleri tek bağlarla bağlanırlar:



Bir polimeri oluşturmak üzere birleşen birimler, birbirlerinin tıpatıp aynı moleküller olabilecekleri gibi, iki veya daha çok çeşitli moleküller de olabilirler. Bu polimerizasyon türü ile polimerleşen monomerler başlıca vinil ve dien monomerleri olup, etilen ve bütadienin türevleri olarak incelenebilirler (Baysal, 1981, s. 69).

Zincir polimerleşmesi, basamaklı polimerleşmeden farklıdır. Öncelikle;

- 1- Zincir polimerleşmesinde daha tepkime başında yüksek molekül ağırlıklı polimer oluşur.
- 2- Tepkime ortamında her an, yüksek molekül ağırlığında polimer, polimerik aktif merkezler ve derişimi giderek azalan monomer vardır.
- 3- Basamaklı polimerleşmede olduğu gibi, polimerleşme süresince molekül ağırlığı artmaz. İlk anlarda oluşan polimerin molekül ağırlığı ile daha yüksek yüzde dönüşümlerde oluşan polimerin molekül ağırlığı arasında pek fark yoktur.
- 4- Basamaklı polimerleşmede büyümekte olan zincir birbiri ile tepkimeye girdiği halde zincir polimerleşmesinde polimerik aktif merkezler birbirleri ile tepkimeye girerek daha büyük aktif merkezler oluşturmazlar. Burada aktif zincirleri büyüten tek tepkime, polimerik aktif merkezler ile monomer arasında olur.

5- Zincir polimerleşmesinde basamaklı polimerleşmeden farklı olarak, polimerik aktif merkezlerin birbirleri ile tepkimeye girmeleri, polimerleşmeyi durdurur. Bu olaya polimerleşmenin sonlanması denir (Akovalı, 1984, s. 90).

Zincir polimerleşmesinin başlaması için ön koşul, tepkime ortamında aktif taneciklerin bulunmasıdır. Bu aktif tanecikler serbest radikaller veya iyonlar olabilirler. Aktif taneciğin cinsine göre zincir polimerleşmesi, radikalik ve iyonik zincir polimerleşmesi olmak üzere iki gruba ayrılır (Ekberov, 1995, s. 2).

2.4.2.1. Serbest Radikalik Katılma Polimerizasyonu

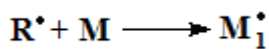
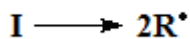
Serbest radikal zincir polimerleşmesinde aktif merkezler, tek elektronlara sahip olan serbest radikallerdir. Polimerleşmenin radikalik karakteri, polimerleşme tepkimesinin kolayca serbest radikal oluşturan maddelerin katılımı ile hızlanması ve radikalleri söndüren radikal tutucuların (akseptörlerin) katılımı ile de yavaşlaması ile kanıtlanır. Serbest radikal zincir radikal polimerleşmesinde, serbest radikallerin tepkimenin başından sonuna kadar varlığını sürdürdüğü deneysel olarak kanıtlanmıştır. Bu da, başlama basamağında oluşan serbest radikallerin monomer moleküllerine bağlanarak yeni serbest radikaller meydana getirdiklerini göstermektedir. Klasik radikal tepkimelerinden farklı olarak radikal zincir polimerleşmesinde, her bir monomer molekülünün tepkimeye katılması ile radikal bir monomer birimi kadar uzar (Basan, 2001, s.63).

Katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgiler 1920'lerde Staudinger tarafından verilmiş olup 1937'de Flory radikalik polimerizasyonun küçük moleküllü maddelerin verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde; başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediğini öne sürmüştür (Saçak, 2006, s. 247-248).

I. Başlama tepkimesi:

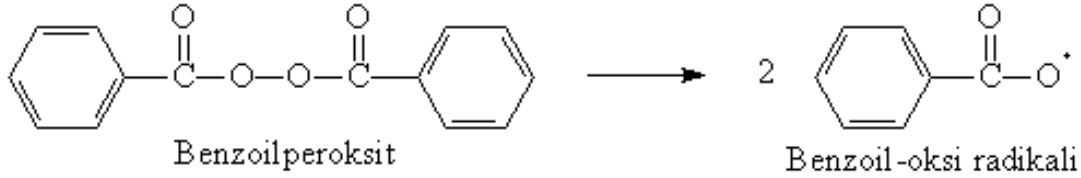
Başlama basamağında ilk olarak, başlatıcı denen çeşitli maddelerin bozunması veya herhangi bir yolla monomerdeki π bağının homolitik kırılması ile aktif merkezleri oluşturan serbest radikaller elde edilir (Basan, 2001, s.64).

[I] bir radikalik başlatıcıyı göstermek üzere başlama tepkimesi şeklinde iki basamaklı bir tepkimedir.

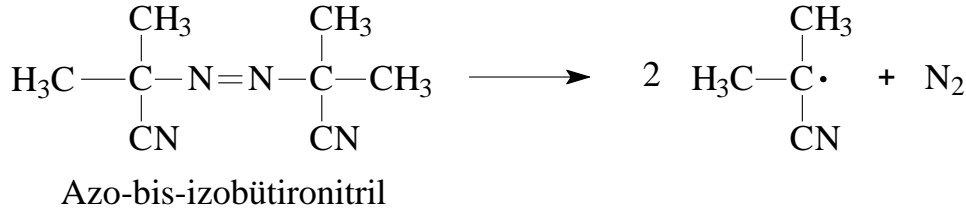


En çok kullanılan başlatıcılar, organik peroksitler ile azo bileşikleridir. Bunlardan azo-bis-izobutironitril en çok kullanılanıdır. Peroksitlerden de benzoil peroksit oldukça

fazla kullanılmaktadır. Bu maddeler kendiliğinden serbest radikallere parçalanırlar. Yaklaşık 50°C ile 140°C arasında bu parçalanma olayı belli bir hızla cereyan eder. Benzoil peroksit 60°C'da, benzen içinde iki radikale ayrılır (Akovalı, 1984, s. 91).



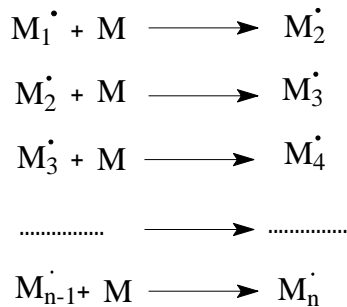
Bir diğer örnek azo-bis-izobütironitril olsun. Bu organik bileşikten:



Oluşan radikal de monomer ile tepkimeye girer. Serbest radikal polimerizasyonunda yaygın olarak kullanılan diğer başlatıcılar N-Nitrosoakrilanilit, p- Brombenzen diazo hidroksit, trifenilmetil azobenzen, tetrafenil süksino nitrildir (Akovalı, 1984, s. 92).

II. Büyüme tepkimesi:

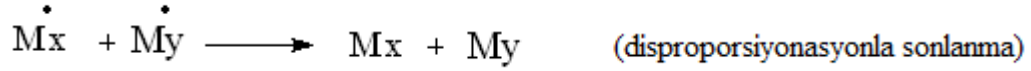
Polimerleşmede büyüme basamağı başlama basamağında oluşan ilk polimerik M_1^\cdot radikalinin monomer katarak zincirin uzamasıdır (Akovalı, 1984, s. 96).



III. Sonlanma tepkimesi:

Sonlanma adımı, aktif polimer zincirlerinin ortamda bulunan herhangi bir molekülle etkileşerek aktifliklerini yitirdikleri ve ölü polimer zincirlerine dönüştükleri adımdır (Saçak, 2006, s. 262).

Radikallerin sonlanması yani iki tek elektronun ortaklanması ya kombinasyonla ya da disproporsiyonasyonla olur. Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse bu tip sonlanma olayına disproporsiyonasyonla sonlanma denir. Bu tür sonlanma ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşımasına karşı, disproporsiyonasyonla sonlanmada, her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Genel olarak bir polimerleşme olayında her iki sonlanma da beraberce cereyan eder. Fakat bunlardan hangisinin daha baskın olduğu, her iki tepkimenin etkinleşme enerjileri farkı ve sıcaklık ile belirlenir (Akova, 1984, s. 97).

2.4.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu

Zincir polimerleşmesinin bir çeşidi olması nedeniyle, iyonik polimerleşme tepkimelerinde aktif merkezler birer iyonudur. Bir monomer molekülünde bulunan π bağının homolitik olarak kırılmasıyla bir serbest radikal; heterolitik olarak kırılması ile bir iyon meydana gelir. C = C arasında bulunan π bağının kırılmasından sonra, π bağındaki iki elektron iki karbon tarafından eşit paylaşılırsa homolitik kırılma olur. İki elektronda bir karbona veya ortamda bulunan başka bir maddeye giderse heterolitik kırılma olur.

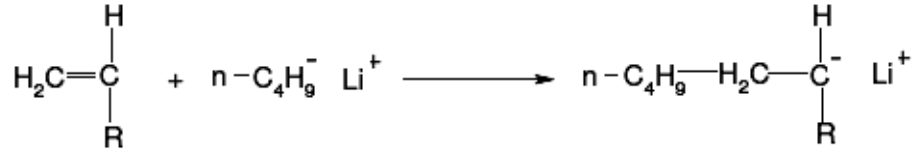
Oluşan aktif merkezlerin yükünün pozitif veya negatif olmasına bağlı olarak iki tür iyonik polimerleşme tepkimesi vardır. Bunlardan birisi pozitif aktif merkez yani bir katyon tarafından yürütülen katyonik zincir polimerleşmesi, diğeri de negatif aktif merkez yani bir anyon tarafından yürütülen anyonik zincir polimerleşmesidir (Basan, 2001, s. 92).

Katyonik ve anyonik polimerizasyonda oluşan katyonik ve anyonik polimer zincirleri Şekil 2.4.2.2.1'de verilmiştir.

bileşiklerin, aminlerin, alkoksitlerin, alkilerin, arillerin ve siyanürlerin kullanılması halinde mümkün olabilir.

Anyonik zincir mekanizmasına göre polimerleşecek monomerler π bağlarında elektron yoğunluğu az olan monomerlerdir. Bu tür monomerlere, akrilik asit ve onun türevleri, nitroetilen, bütadien, metil metakrilat, stiren ve izopren örnek olarak verilebilir (Basan, 2001, 101).

Anyonik polimerizasyonu başlatmada yaygın kullanılan kimyasallardan birisi n-bütil lityumdur. Polimerizasyonun başlama adımında n-bütil lityumun bütül kısmı monomer molekülüne katılarak ilk anyonik aktif merkezi oluşturması Şekil 2.4.2.2.2'de gösterilmiştir (Saçak, 2005, s. 38).



Şekil 2.4.2.2.2. Anyonik polimerizasyon.

2.5. Polimerlerin Isıl Özellikleri ve Isıl Analizler

Polimerlerin uzun zincirli moleküllere sahip olmasından ileri gelen kendine has özelliklerinden biri de, hem kristal hem de amorf yapıyı birlikte bulundurmasıdır. Bundan dolayı küçük moleküllü maddelerden farklı olarak katı haldeki polimerler ısıtıldıkları zaman, belli bir sıcaklıkta birden bire sıvı hale geçmezler. Bunun yerine, önce belli bir sıcaklık aralığında yumuşarlar sonra ya viskoz akış haline ya da eriyik haline geçerler. Diğer bir deyişle, hem yumuşama yani camsı geçiş sıcaklığına, T_g , hem de kristal polimerler erime sıcaklığına, T_m , amorf polimerler akma sıcaklığına, T_a , sahiptirler.

Polimerler eriyik haline geçtikten sonra daha da yüksek sıcaklıklara kadar ısıtılırsa, kimyasal olarak değişime uğrarlar. Bu kimyasal değişim yan grupların kopması, zincir kesilmesi veya çapraz bağlanma şeklinde olur (Basan, 2001, s. 217).

Termal analiz genel anlamda maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup teknik olarak tanımlanabilir. Bu yöntemler polimerler, ilaçlar, inorganik maddeler ve seramikler, yağlar, killer ve mineraller, metaller ve alaşımlar gibi çeşitli

endüstri ürünlerinin kalite kontrol ve araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Fajnor ve diğ., 1996).

Termal analiz yöntemleri, kütle kaybı ölçümüne dayalı termal analiz yöntemi TG (termogravimetri) ve sıcaklık farkı ölçümüne dayalı yöntemler DTA (diferansiyel termal analiz) ve DSC (diferansiyel taramalı kalorimetri) olmak üzere iki ana başlık altında toplayabiliriz.

2.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

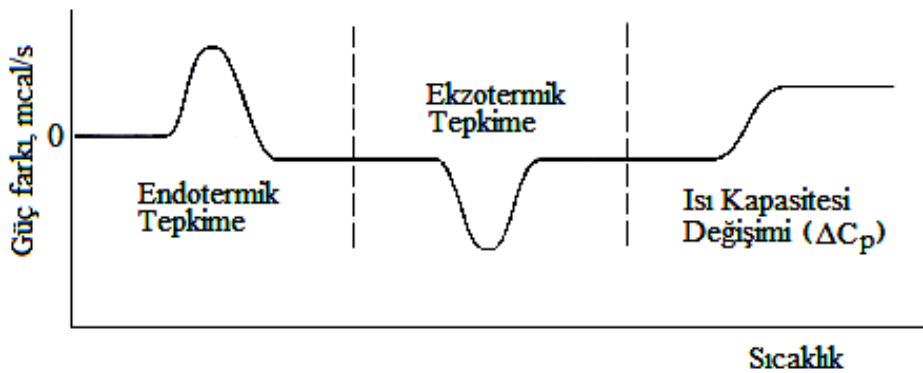
Termogravimetrik analiz (TGA) yönteminde programlı olarak arttırılan sıcaklık sonucunda analiz edilen maddenin kütleinde meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın ve zamanın bir fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denir (Blaine ve diğ., 1998).

Tipik uygulamaları, ısıl kararlılık ve bozunma sıcaklığının saptanması, kondenzasyon polimerlerindeki safsızlıkların tayini, kopolimerlerdeki dizi dağılımları ve bileşimin belirlenmesi, dolgulu polimerlerin bileşimlerinin saptanmasıdır (Beşergil, 2003, s. 28).

2.5.2. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri termal yöntemler içinde günümüzde en fazla kullanılanıdır. DSC, enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntemdir (Skoog ve Leary, 1991).

DSC ile camsı geçiş sıcaklığı T_g gibi geçiş sıcaklıkları veya kristallik derecesi belirlenebildiği gibi, çapraz bağ reaksiyonlarının ekzotermik reaksiyon ısısı gibi ısıl etkiler de belirlenebilir.

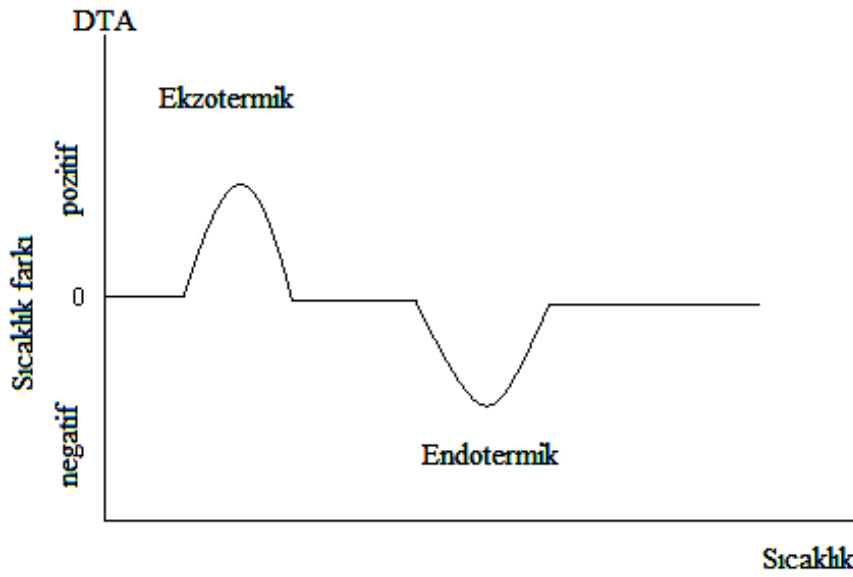


Şekil 2.5.2.1. DSC termogramında gözlenebilen üç olaya ait eğriler.

2.5.3. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analiz (DTA), yönteminde numune ve inert olan referansa aynı sıcaklık programı uygulanır. Çok küçük ısı etkilerinin değişimi kaydedilebilir.

Örnek ve referans madde aynı anda ısıtılıp soğutulduktan sonra sıcaklık farkı eğrisi ve zaman eğrisi çizilir. Değişim anında sıcaklık farkı ısıtma veya soğutmaya bağlı olmadan keskin bir biçimde yükseliş gösterir. İkisi arasındaki fark sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. TGA'deki gibi sadece kütle kaybına bağlı bir yöntem olmadığı için kullanım alanı daha geniştir (Bhadeshia ve diğ., 2002).



Şekil 2.5.3.1. DTA termogramında endotermik ve ekzotermik pikler.

3. Aşı Kopolimerleri ve Aşı Kopolimerleri ile ilgili yapılan çalışmalar

Aşı kopolimerlerde bir polimerin ana zincirine farklı bir polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden bağlanmıştır. İki ayrı tür polimer zincirinin, zincir sonlarından birleşmesi blok kopolimer yapısına yol açar (Saçak, 2006, 419).

Aşı kopolimerler, bir polimerin üzerine başka bir tür monomerin polimerleşmesi ile elde edilir. Polimerizasyon sonunda ortamda aşı kopolimeri ile birlikte aşılana monomerin homopolimeri de bulunur. Bu karışımdan homopolimer bir çözücü yardımıyla alınarak aşı kopolimer ayrılabilir. Aşı kopolimerin çöktürülerek ayrılması da kullanılan başka bir yöntemdir (Ristchel, 1989).

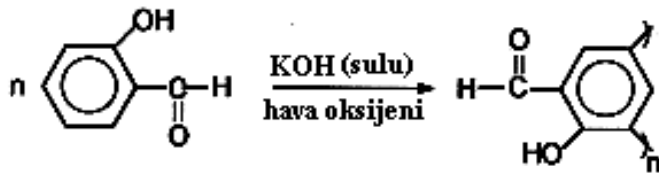
İlk kez Houtz ve Adkins bir polimer molekülünün, polimerleşmenin olduğu bir ortamda kendi molekül büyüklüğünü arttırabildiğini göstermişlerdir (Houtz ve diğ., 1933).

Stiren monomer ve polimerinin birlikte bulunduğu polimerizasyon çalışmalarında, viskozite ölçümleri sonucu ilk polistiren üzerine yeni stiren birimlerinin katıldığı sonucuna varmışlardır.

Polimerizasyon kinetiği üzerine önemli çalışmaları olan Flory, teorik olarak polimer molekülü ile büyüyen polimerler arasında meydana gelebilecek zincir transfer tepkimeleri sonucu dallanmış vinil polimerlerinin oluşabileceğini belirtmiştir (Flory, 1937).

Carlin ve Shakespeare ise daha sonraki yıllarda yaptıkları çalışmalarda, kesin olarak büyüyen bir polimer zinciri, hem aynı monomerden oluşan bir polimer zinciriyle hem de farklı monomerden oluşan bir polimer zinciri ile de zincir transferine girebileceğini göstermişlerdir (Carlin ve Shakespeare, 1946).

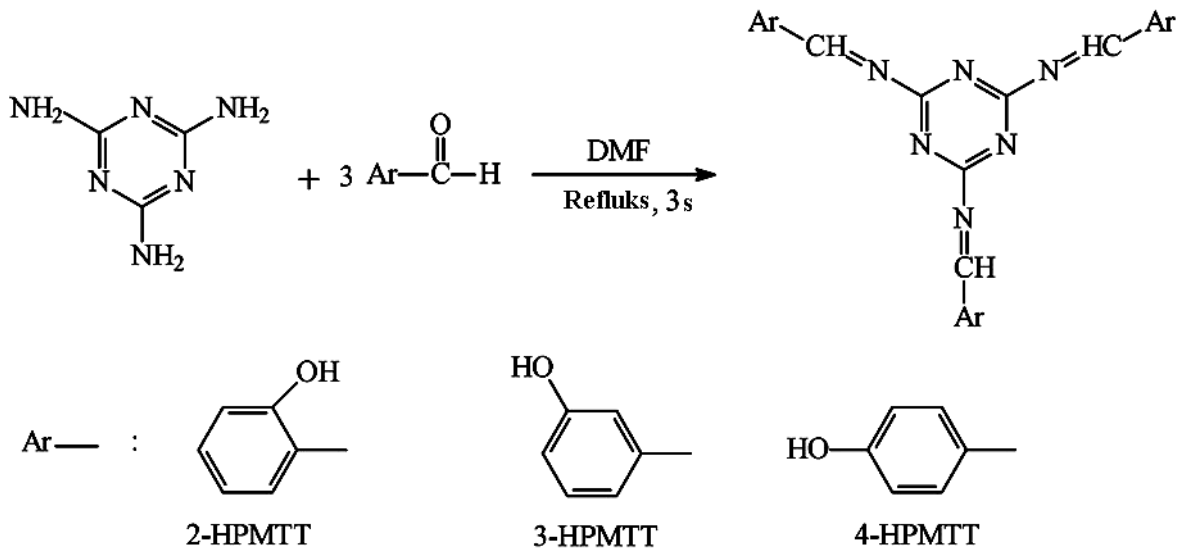
Kaya ve diğ. tarafından 2001 yılında yapılan çalışmada salisilaldehitin (SA) hava oksijeni ve sodyum hipoklorit (NaOCl) ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon ürünleri ve reaksiyon şartları çalışılmıştır. Bu reaksiyonda NaOCl'in O₂'den daha aktif olduğu gözlenmiş ve reaksiyon şartları belirlenmiştir. SA ile NaOCl'nin bazik ortamda 85-100°C'deki oksidatif reaksiyonu ile oligosalisilaldehit (OSA) sentezi yapılmış. Ürünün karakterizasyonu ¹H NMR, FT-IR, UV-Vis ve elementel analiz ile yapılmıştır. NaOCl ve O₂ ile sentezlenen OSA'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı, kütlece ortalama molekül ağırlığı ve polidisperslik indeksi değerleri sırasıyla 3700, 5990 g mol⁻¹, 1,62 ve 1690, 5150 g mol⁻¹, 3,05'dir. Optimum reaksiyon şartlarında verimler % 65,5 (O₂) ve % 71,4 (NaOCl) olarak bulunmuştur. SA'nin %80'i OSA'e dönüşmüştür. TG analiz sonuçlarına göre termal bozunmalara karşı dayanıklıdır. OSA'nin 217, 587 ve 1000°C'deki kütle kayıpları sırasıyla %5, 50 ve 89'dur. Ayrıca OSA'nin anilin, p-toluidin ve p-nitroanilin ile kondenzasyonu sonucu yeni oligomerik Schiff bazları sentezlenmiş olup yapı ve özellikleri incelenmiştir.



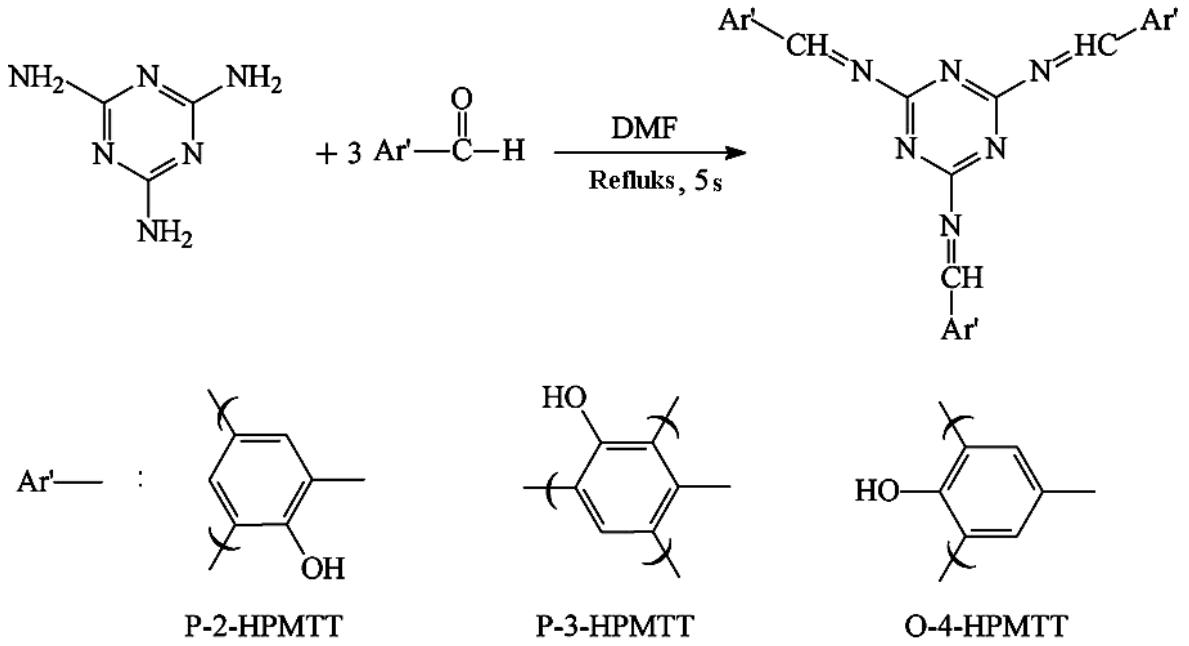
Şekil 3.1. SA'nin bazik ortamda hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu.

Kaya ve Yıldırım (2009) tarafından yapılan bir çalışmada melaminin salisilaldehit, 3-hidroksibenzaldehit ve 4-hidroksibenzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan üç yeni Schiff bazı sentezlenmiş, bu Schiff bazları sırasıyla N,N',N'',-tris[(2-

hidroksifenil)metilen]-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin (2-HPMTT), N,N',N'',-tris[(3-hidroksifenil)metilen]-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin (3-HPMTT), N,N',N'',-tris[(4-hidroksifenil)metilen]1,3,5-triazin-2,4,6-triamin (4-HPMTT)'dir. Daha sonra melaminin oligosalisilaldehit (OSA), oligo-3-hidroksibenzaldehit ve oligo-4-hidroksibenzaldehit ile aşılama reaksiyonu sonucu oligo/polifenol türevleri olan bileşikler sentezlenmiş olup bu bileşikler sırasıyla poli-N,N',N'',-tris[(2-hidroksifenil)metilen]-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin (P-2-HPMTT), poli-N,N',N'',-tris[(3-hidroksifenil)metilen]-1,3,5-triazin-2,4,6-triamin (P-3-HPMTT) ve oligo-N,N',N'',-tris[(4-hidroksifenil)metilen]1,3,5-triazin-2,4,6-triamin (P-4-HPMTT)'dir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-Vis, ¹H NMR ve ¹³C NMR ile doğrulanmıştır. TG-DTA, DSC, SEC ve çözünürlük testi ile karakterizasyon yapılmıştır. Sentezlenen maddelerin elektriksel iletkenlik ölçüm sonuçları oligo/polifenollerin elektriksel iletkenliklerinin Schiff bazlarından daha yüksek olduğunu göstermiştir. Maddeler iyot ile doplandığında iletkenliklerinde önemli derecede artış olduğu gözlenmiş ve iletkenlik artış oranları sırasıyla 2-HPMTT > P-2-HPMTT > P-3-HPMTT > 3-HPMTT > 4-HPMTT > P-4-HPMTT'dir. Ayrıca optik band boşluğu (E_g) değerleri absorpsiyon spektrumları kullanılarak 2-HPMTT, P-2-HPMTT, 3-HPMTT, P-3-HPMTT, 4-HPMTT, P-4-HPMTT için sırasıyla 2,78, 2,17, 3,58, 3,30, 4,03 ve 2,82 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 3.2. Melamin Schiff bazı bileşiklerinin sentezi.

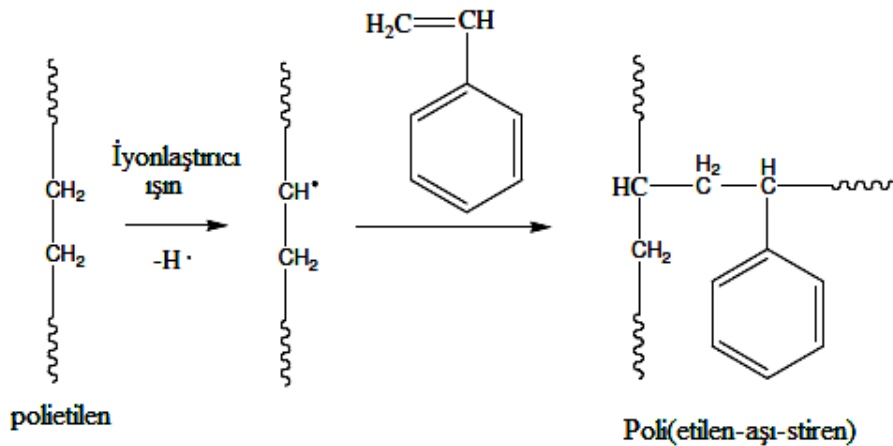


Şekil 3.3. Melamin aşı kopolimerlerinin ve oligomerinin sentezi.

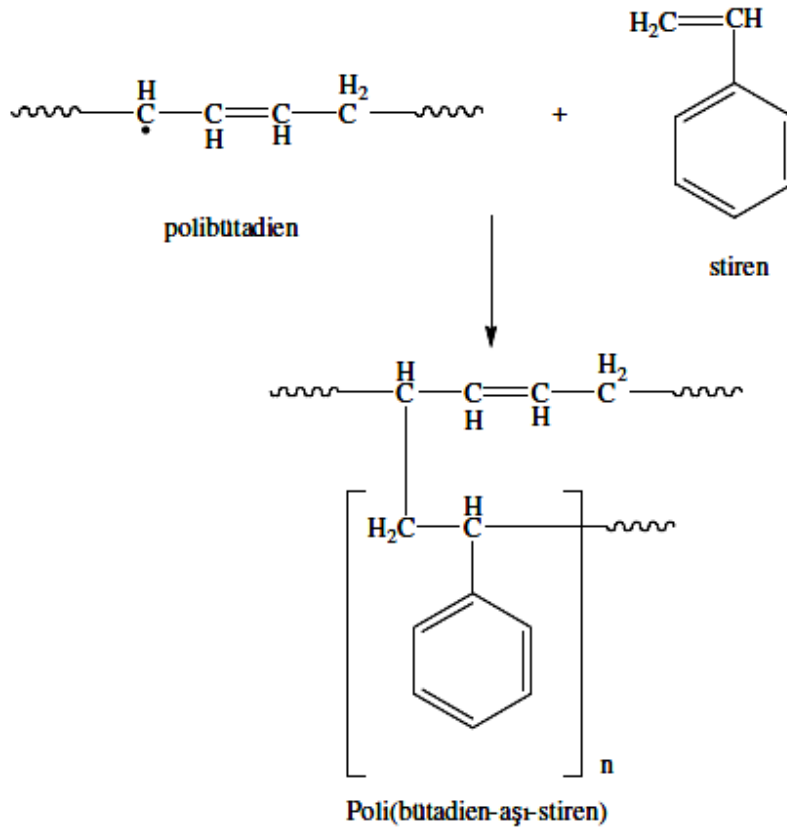
3.1. Aşı Kopolimerlerinin Sentezi

Aşı kopolimerler çok değişik yöntemlerle sentezlenebilir. Bu yöntemlerden bazıları aşağıda verilmiştir.

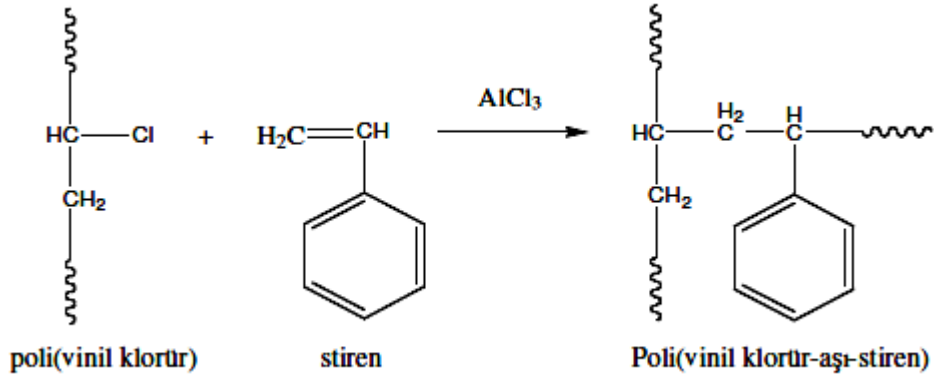
- a) Çapraz bağ vermeye yatkın polimerlerin bir monomer yanında iyonlaştırıcı ışınlarla etkileştirilmesi aşı kopolimer verebilir. Polimerizasyon ortamında çoğu kez aşılana monomerin homopolimeri de oluşur. Poli(etilen-aşı-stiren) kopolimerinin sentezi, bu yaklaşıma bir örnektir. Işın etkisiyle polietilen zincirlerinden hidrojenler homolitik olarak kopar ve polietilen zincirleri üzerinde kalan radikallere ortamda bulunan stiren molekülleri yan dal halinde ard arda katılır.



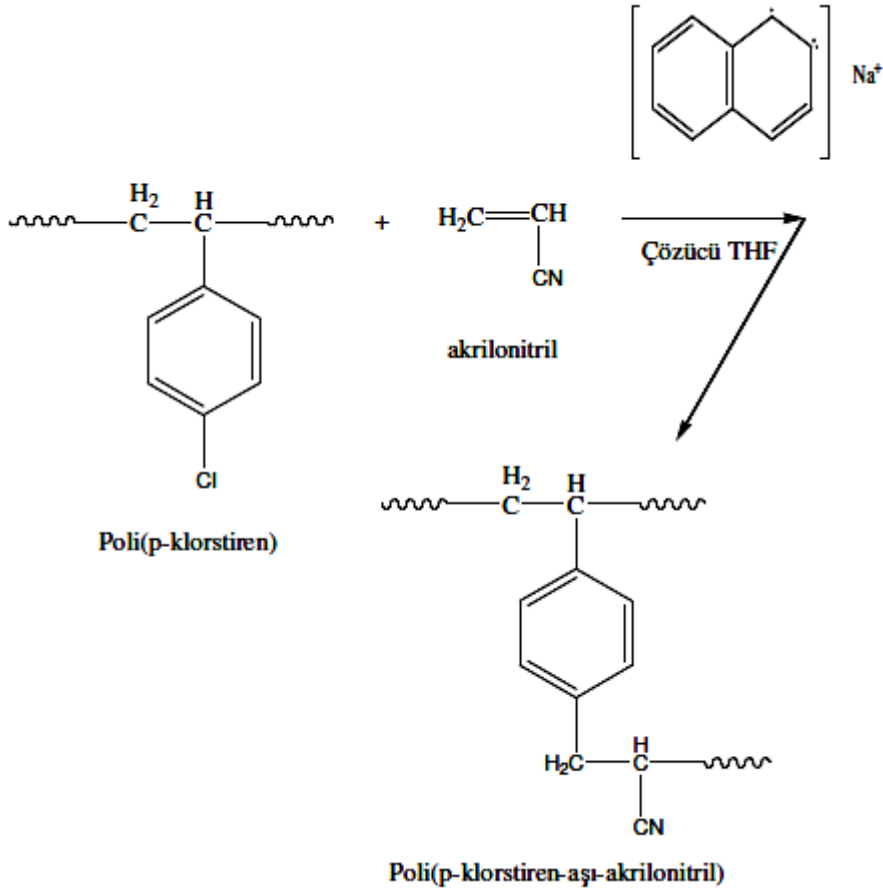
- b) Herhangi bir monomerin radikalik katılma polimerizasyonu ortamda bulunan başka bir tür polimer varlığında yapılırsa, polimere zincir transferi sonucu diğer polimer zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşabilir. Örneğin, polibütadien yanında stiren polimerleşirken, aktif polistiren zincirleri polibütadien zincirlerinden hidrojen kopararak aşılama için uygun merkezler oluştururlar. Daha sonra bu aktif merkezlere stirenin katılması ile poli(bütadien-aşı-stiren) elde edilir.



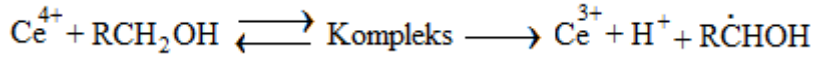
- c) Katyonik polimerizasyon yöntemi de aşılı kopolimer sentezinde kullanılabilir. Stiren, AlCl₃ yardımıyla poli(vinil klorür) üzerine aşağıda gösterildiği katyonik mekanizma üzerinden aşılanır.



- d) Akrlonitrilin, poli(p-klorstiren) üzerine anyonik polimerizasyon yöntemiyle aşılınması poli(p-klorstiren-aşı-akrlonitril) kopolimerini verir. Anyonik başlatıcı sodyum naftalin, çözücü tetrahidrofurandır (Saçak, 2006, s. 419).



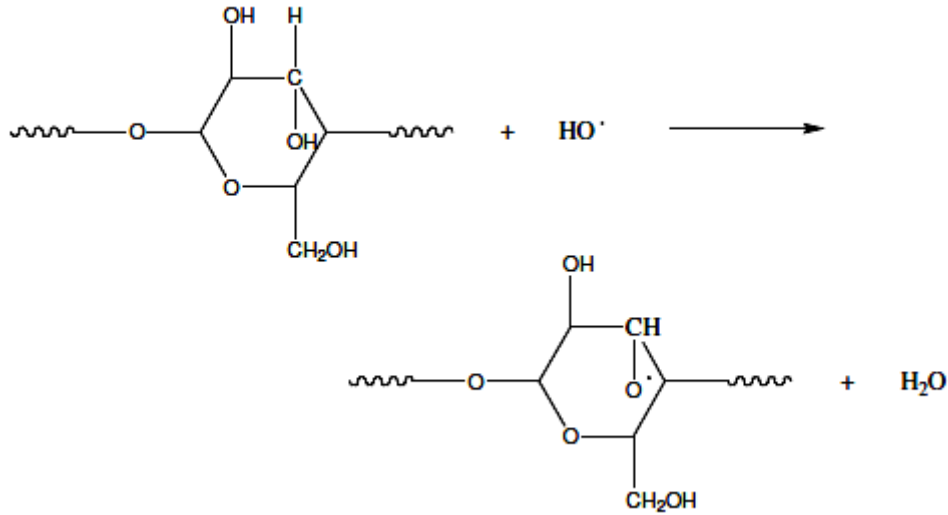
- e) Alkollerin, tiollerin, aldehytlerin, aminlerin vb. seryumun çift tuzları ile yükseltgenme-indirgenme reaksiyonlarında aşağıdaki şema ile verilen



serbest radikaller oluşmaktadır. Bu şekilde, polivinilalkol ve akrilamit karışımının sudaki çözeltisinin seryum(IV)nitrat-amonyum ile etkileşiminden yararlanan Mino yükseltgenme-indirgenme reaksiyonunu uygulayarak % 93 verimle aşı kopolimer sentezlemiştir.

- f) Polistirendiazonil tuzlarının akrilamit ve metakrilat (veya akrilonitril) varlığında parçalanması sonucu aşı polimerizasyonunu başlatan radikaller oluşmaktadır.
- g) Başka bir yöntem de polimer peroksitler ile reaksiyonun başlatılmasıdır. Örnek olarak tersiyer karbon atomunda hidrojenperoksit oluşumu ile birlikte meydana gelen kristal yapıda polipropilen lifinin oksidasyonu gösterilebilir. Bu bileşenin 70-89⁰C sıcaklıkta metilmetakrilatla etkileşimi sonucu yüzeyinde 0,01-0,1 mm kalınlıkta polimetilmetakrilat aşılır ve oluşan lif boyama özelliği kazanır.
- h) Uzun ömürlü makroradikaller ile başlatma, metilmetakrilatın divinil benzenler çok düşük orandaki karışımında, emülsiyon polimerizasyonunda çapraz bağlar içeren, içerisinde uzun süre yaşayabilen radikaller konsantre olmuş mikrojeller oluşmaktadır. Bunların stiren ve akrilonitril ile etkileşimi sonucu aşı kopolimerler meydana gelebilir (Tsuruta, 2001, s. 110).
- i) Pamuk, nişasta, jelatin, selüloz gibi doğal polimerler üzerinde da yoğun aşılama çalışmaları yapılmıştır. Araştırma sonuçları selüloz üzerindeki aşılama merkezlerinin zincir transferiyle değil, daha çok başlatıcıdan oluşan serbest radikallerin doğrudan selülozdan hidrojen koparmasıyla oluştuğunu göstermiştir.

H₂O₂-Fe⁺² redoks başlatıcı sisteminden oluşan OH^{*} radikalleri aşağıdaki tepkimeyle selülozun hidroksil gruplarıyla etkileşir ve selüloz zincirleri üzerinde aktif merkezler oluşturur. Ortamda ayrıca bir vinil monomeri bulunduğunda bu aktif merkezler üzerinden aşılama gerçekleşir (Saçak, 2006, s. 422).



4. Schiff Bazları ve Schiff Bazları ile ilgili yapılan çalışmalar

İmin ($>C=N-$) grubu içeren bileşikler Schiff bazları olarak bilinir. Schiff bazları ilk kez 1860'da Alman kimyacı H. Schiff tarafından sentezlenmiş olup, ligand olarak ise 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Schiff, 1869; Pfeiffer ve diğ., 1931).

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

Aromatik aminlerin Schiff bazı kompleksleri özellikler kemoterapi alanında, bazı kimyasal reaksiyonlarda çeşitli substratlara oksijen taşıyıcı olarak kullanılmaktadır (Tarafer ve Miah, 1986; Gama, 2002). Ayrıca bunların kompleksleri tarım alanında, polimer teknolojisinde polimerler için anti-statik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özelliklerinden dolayı boya endüstrisinde de kullanılmaktadırlar (Allan ve McCloy, 1992; Wei ve diğ., 2004).

Kaya ve Yıldırım (2008) tarafından yapılan bu çalışmada 4,4'-oksibis[N(2-hidroksibenziliden)anilin] (2-HBA), 4,4'-oksibis[N(4-hidroksibenziliden)anilin] (4-HBA), 4,4'-oksibis[N(3,4-dihidroksibenziliden)anilin] (3,4-HBA) ve 4,4'-oksibis[N(4-hidroksi-3-metoksibenziliden)anilin] (HMBA) diye isimlendirilen dört farklı Schiff bazı sentezlenmiştir. Bu Schiff bazları ile oksidant olarak NaOCl kullanılarak oksidatif

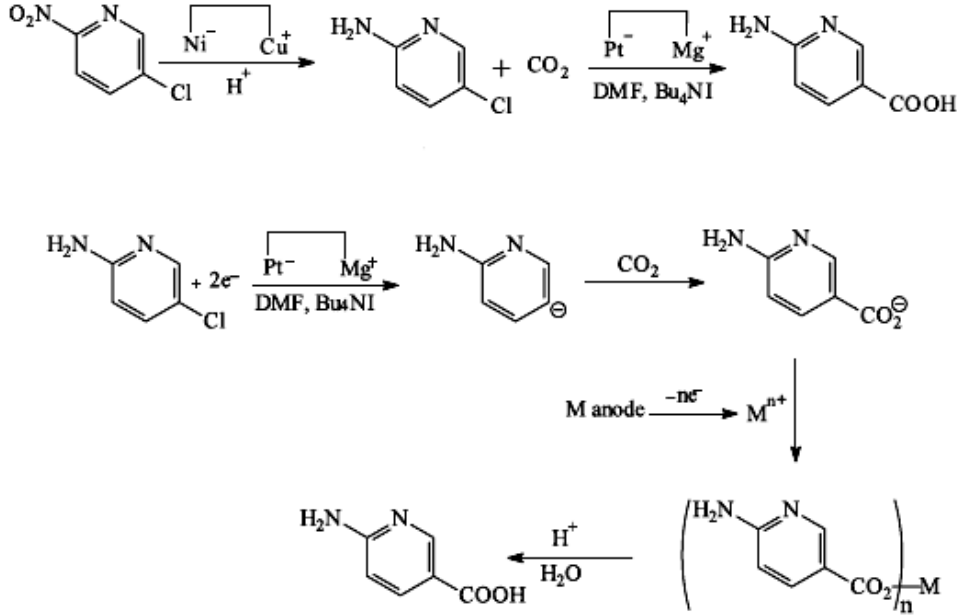
polikondenzasyon reaksiyonu ile poli-4,4'-oksibis[N(2-hidroksibenziliden)anilin] (P-2-HBA), poli-4,4'-oksibis[N(4-hidroksibenziliden)anilin] (P-4-HBA), poli-4,4'-oksibis[N(3,4-dihidroksibenziliden)anilin] (P-3,4-HBA) ve poli-4,4'-oksibis[N(4-hidroksi-3-metoksibenziliden)anilin] (PHMBA) sentezlenmiştir. Ayrıca 2-HBA ve P-2-HBA'dan dört farklı metal kompleksi sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-Vis, ¹H NMR ve ¹³C NMR ile aydınlatılmıştır. ¹H NMR spektrumuna göre 2-HBA ve 4-HBA'nın polimerizasyonu büyük ölçüde C-O-C birleşmesi üzerinden gerçekleşirken, 3,4-HBA ve HMBA'nın polimerizasyonu ise çoğunlukla C-C birleşmesi ile gerçekleşmiştir. Karakterizasyon TG-DTA, SEC ve çözünürlük testi ile yapılmıştır. Ayrıca polimerler ve metal komplekslerinin iletkenlik ölçümleri yapılmış olup buna göre polimerlerin yarı iletken olduğu ve iyot iyonları ile doplandığında iletkenliklerinde artış olduğu gözlenmiştir (PHMBA hariç). UV-Vis ölçümlerine dayanılarak hesaplanan optik band boşluğu (E_g) değerleri 2-HBA, P-2-HBA, 4-HBA, P-4-HBA, 3,4-HBA, P-3,4-HBA, HMBA, PHMBA, 2-HBA-Cu, 2-HBA-Co, P-2-HBA-Cu, P-2-HBA-CO için sırasıyla 3,15, 2,06, 3,23, 3,02, 2,61, 2,47, 2,64, 2,42, 2,83, 2,77 ve 2,78'dir.

Noss ve diğ. tarafından 2003 yılında yapılan çalışmada lantan komplekslerinin [{O(SiMe₂-Ap)₂]₂LaLi(thf)₄] (1) (Ap-H = 2-amino-4-metilpiridin, thf = tetrahidrofuran) [(cod)RhCl]₂ (cod = siklookta-1,5-dien) ve [(C₂H₄)₂RhCl]₂ ile reaksiyonu sonucu üç lantan-rodyum bimetalik bileşiği oluşturulmuştur : [{O(SiMe₂-Ap)₂]₂LaRh(cod)] (2), [{O(SiMe₂-Ap)₂]₂LaRh(C₂H₄)] (3) ve [{O(SiMe₂-Ap)₂]₂(thf)LaRh(C₂H₄)] (4). 2,3 ve 4 için gözlemlenen metal-metal uzaklıkları sırasıyla 3,3052(9), 3,058(8) ve 3,1598(7) Å olarak bulunmuştur. La-Rh bileşiklerinin yapıları ve ¹⁰³Rh NMR kimyasal kayma değerleri metal-metal etkileşimleri göz önüne alınarak incelenmiştir.

Sundaraganesan ve diğ. (2008) tarafından yakın zamanda yapılan çalışmada 2-amino-6-metilpiridin ve 2-amino-5-metilpiridin katı fazda FT-Raman (3500-50 cm⁻¹) ve FT-IR (4000-400 cm⁻¹) ölçümleri yapılmıştır. Ayrıca 2-amino-5-metilpiridin ve 2-amino-6-metilpiridin gaz fazı FT-IR ölçümleri de yapılmıştır ve yoğunluk fonksiyonel teorisi kullanılarak armonik ve armonik olmayan frekans hesaplamaları yapılmıştır. Her iki bileşiğin gözlenen spektrumunda tam bir titreşim devri önerilmiştir. Molekülün XRD verileri ile geometrik parametreler karşılaştırılmıştır. Moleküllerin teorik IR spektrumları oluşturulmuştur.

Raju ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmada 6-aminonikotinik asidin 5-klor-2-nitropiridin elektrokimyasal hidrojenasyonu ile ve 2-amino-5-klorpiridin sülfürik asit

ve karbondioksitin DMF'deki çözeltisi varlığında 10 mA/cm²'lik bir akım yoğunluğunda katot yüzeyinde elektrokimyasal karboksilasyonu ile sentezi rapor edilmiştir.



Şekil 4.1. 6-aminonikotinik asidin elektroorganik sentezi.

Coffey ve diğ. (2000) tarafından yapılan çalışmada CuX₂.nH₂O ile HX [X=Cl, Br] ve 2-amino-3-metilpiridin'in sulu çözeltisinin reaksiyonu sonucu (3-MAP)₂(CuX₄) [3-MAP= 2-amino-3-metilpiridinyum] elde edilmiştir. Bileşikler XRD ile karakterize edilmiştir. Her iki bileşiğin de asimetrik birimlerinde bağımsız iki molekül bulunduğu görülmüştür.

Yuan ve diğ. tarafından 2007 yılında yapılan çalışmada 2-amino-3-metilpiridin'in buhar basıncı kaynama noktası metoduyla (328,70-499,88) K aralığında ölçülmüştür. Buhar basıncı verilerini açıklamak için Antonie denklemi kullanılmış ve denklemdeki parametreler en küçük kareler yöntemi kullanılarak belirlenmiştir. Deneysel ve hesaplanan değerler arasında % 0,30 sapma gözlenmiştir. Denklem temelinde, 2-amino-3-metilpiridin'in kaynama noktasındaki buharlaşma entalpisi ln p – 1/T grafiğinin eğiminden elde edilmiştir. Standart buharlaşma entalpisi ΔH_{vap} (298,15 K) Othmer metoduyla hesaplanmıştır. Standart madde olarak 3-metilpiridin kullanıldığında ΔH_{vap} (298,15 K) değeri 62,58 kJ mol⁻¹ olarak bulunmuştur. Bu değere paralel bir ΔH_{vap} (298,15 K) değeri standart madde olarak benzen kullanılarak elde edilmiştir. Ayrıca Δ_{vap}H (298,15 K)

değerini doğrulamak için Watson bağıntısı kullanılmış ve buradan bu değer kabul edilebilir olduğu görülmüştür.

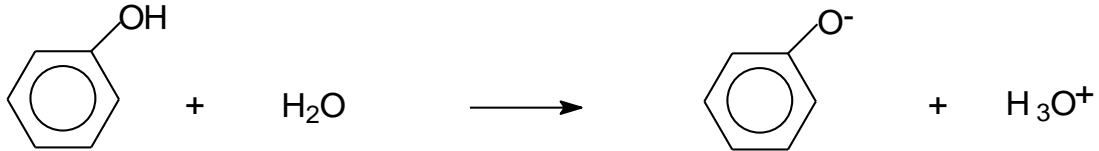
Sundaraganesan ve diğ. (2003) tarafından yapılan çalışmada 2-amino-5-bromopiridin'in FT-IR ve lazer Raman spektrumları kaydedilmiştir. Gözlenen frekanslar C₈ grup simetrisi gözönüne alınarak yapılan koordinat hesaplamalarına dayanan titreşimlerin çeşitli modlarını verir. Normal modlar ile ilgili potansiyel enerji dağılımı ayrıca rapor edilmiş ve temel titreşimler ile hesaplanan frekanslar karşılaştırıldığında bağdaştığı görülmüştür.

5. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları

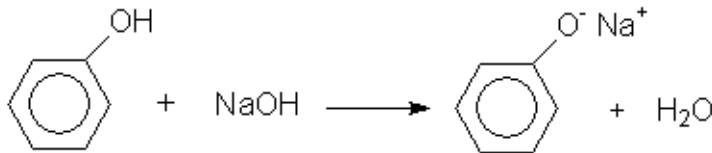
Aktif fonksiyonlu grup içerdiklerinden dolayı, fenoller ve aromatik aminler, aromatik bileşiklerden daha kolay oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuna girebilirler. Fenoldeki -OH bağı aromatik -CH bağından daha az enerjili ve daha çok polardır. Bu sebepten, -OH grubu, oksitlenme reaksiyonlarında daha kolay homolitik parçalanmaya uğrar.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun mekanizması için aşağıdaki yol önerilebilir:

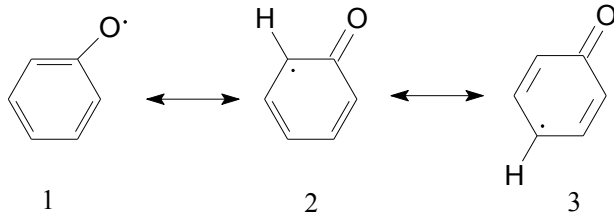
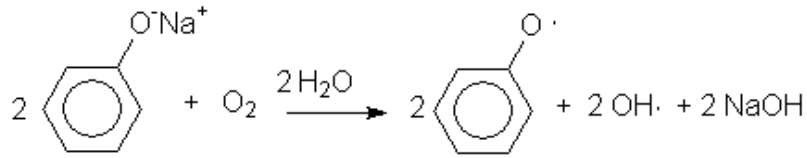
Fenoller polar çözücülerde, örneğin suda, çözünürken, çözücü moleküllerin etkisiyle iyonlaşırlar.



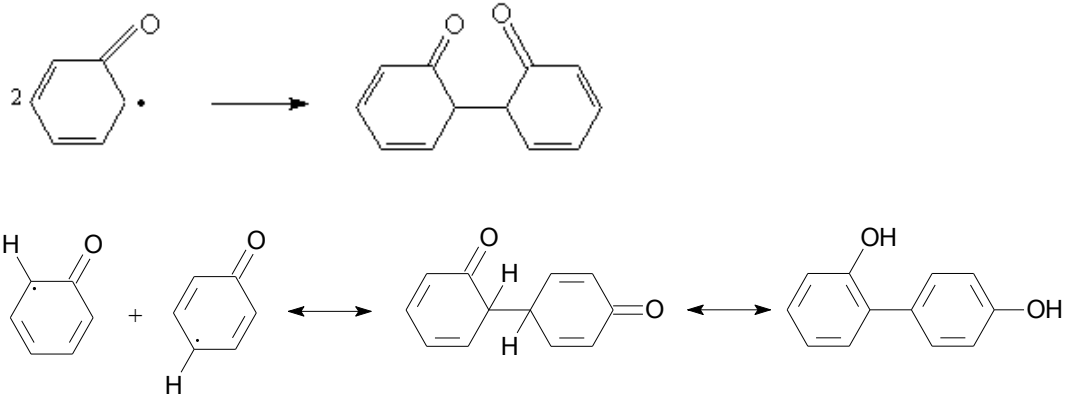
Fenollerin iyonlaşması, bazik ortamda daha kuvvetli oluşur ve fenolat iyonu meydana gelir.



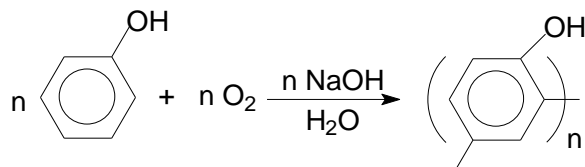
Meydana gelen fenolat anyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşürler.



Fenoksi radikalleri üç mezomer şeklinde bulunurlar. Bu mezomerlerden 2 ve 3 daha kararlı olduklarından sonraki aşamada birbirleriyle katılarak dimer (bifenol) oluştururlar.

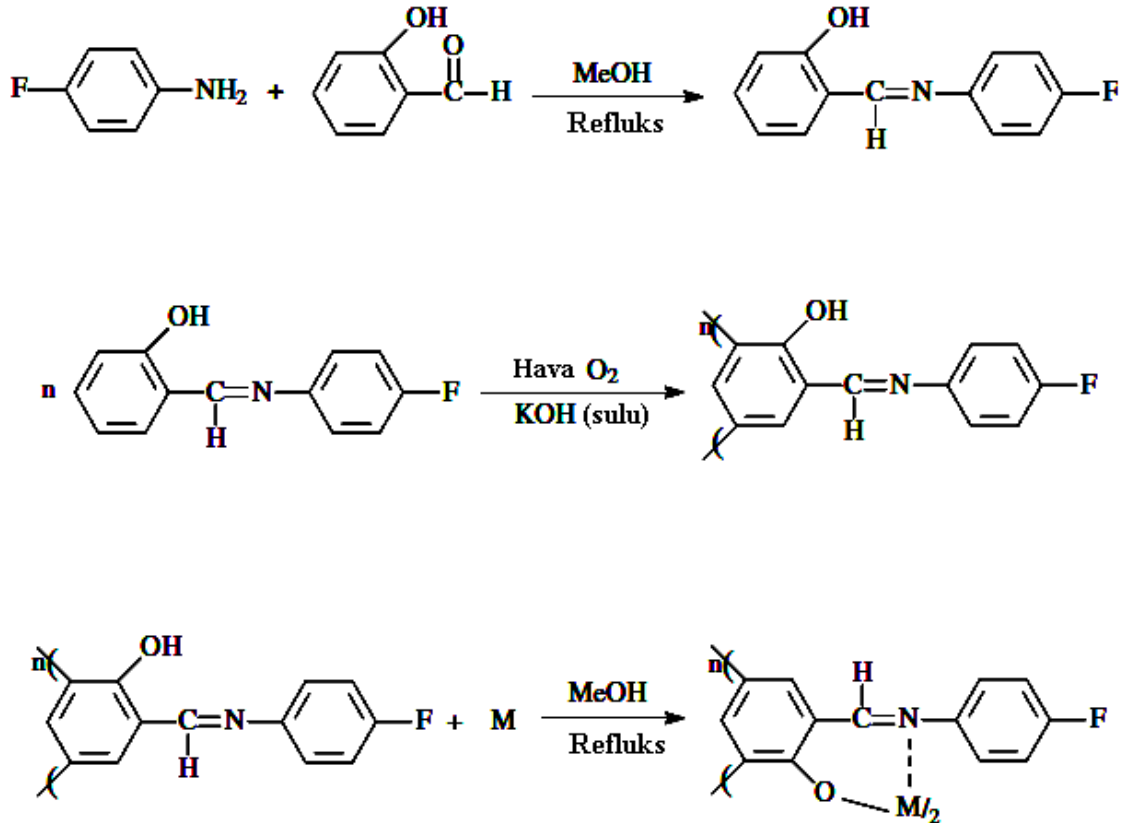


Üçüncü aşamada bifenoller oksitlenerek, fenolilfenoksi radikallerine dönüşürler. Bu dimerik radikal, sonraki basamaklarda birbirleriyle ve ortamdaki fenoksi radikallerine katılmak suretiyle tri ve/veya tetramere dönüşürler. Son olarak oksidatif polikondenzasyon sonucu oligofenoller meydana gelir.



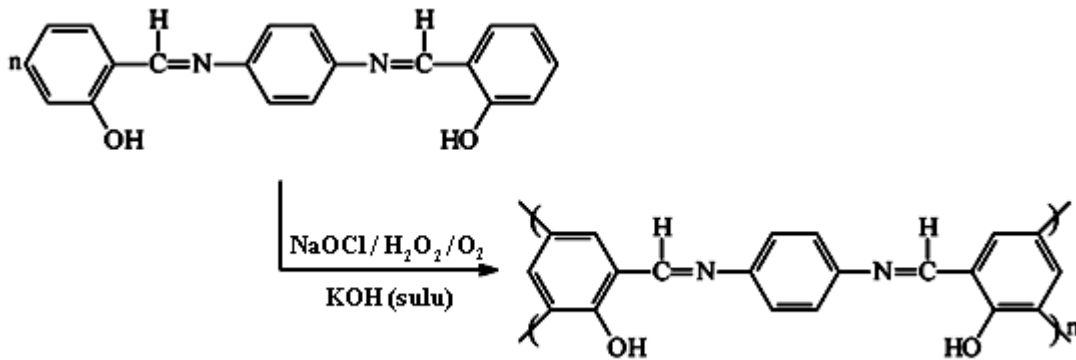
Kaya ve diğ. tarafından 2006 yılında yapılan çalışmada 2-[(4-florfenil)iminometilen]fenol (FPIMP) Schiff bazının oligomeri bazık ortamda oksitadif

polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Oligomer-metal kompleks bileşikleri oligo-2-[(4-florfenil)iminometilen]fenol (OFPIMP) ile Co^{2+} , Ni^{2+} ve Cu^{2+} iyonlarının reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlerde oksidant olarak hava oksijeni kullanılmıştır. Sentezlenen Schiff bazları en sık kullanılan organik çözücülerin çoğunda çözünürken, metal kompleksleri sadece dimetilsülfoksitte çözüldüğü görülmüştür. Monomer, oligomer ve metal komplekslerinin elektrokimyasal HOMO ve LUMO band boşlukları (E_g) indirgenme ve yükseltgenme onset değerlerinden hesaplanmıştır. Döngüsel voltamogram (CV) ve UV-Vis ölçümleri sonucu monomer ve oligomerin elektrokimyasal band boşluğu (E_g^e) ve optik band boşluğu (E_g) değerleri sırasıyla 3,26, 3,10; 3,15 ve 2,96 eV olarak bulunmuştur. Doplanmış ve doplanmamış Schiff bazı oligomeri ve metal komplekslerinin iletkenlikleri atmosfer basıncında ve oda sıcaklığında bir elektrometre ile ölçülmüş ve dört nokta prob tekniği ile hesaplanmıştır. Doplama için iyot kullanıldığında oligomer ve metal kompleksinin iletkenliğinde artış olduğu gözlenmiştir.



Şekil 5.1. 2-[(4—florfenil)iminometilen]fenol (FPIMP), oligomeri ve metal komplekslerinin sentezi.

Yapılan bir çalışmada yeni bir aromatik oligo imin türevi, 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin (HPMPDA)'in bazik ortamda oksidant olarak hava oksijeni, H₂O₂ ve NaOCl kullanılarak oksidatif polikondenzasyonuyla sentezlenmiştir. 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin ve oligo-1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin (OHPMPDA)'in yapıları FT-IR, UV-Vis, ¹H NMR, ¹³C NMR ve elementel analiz ile doğrulanmıştır. Karakterizasyon TGA-DTA, SEC, manyetik moment ve çözünürlük testi ile yapılmıştır. ¹H NMR ve ¹³C NMR verileri polimerizasyonun 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in –OH grubuna göre orto ve para pozisyonlardan C-C birleşmesi ile gerçekleştiğini göstermiştir. OHPMPDA'nın metal kompleks bileşikleri Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mn, Cr, Pb ve Hg metal tuzları kullanılarak sentezlenmiştir. Elementel analiz oligomer-metal oranının 1:1 olduğunu göstermiştir. Oligomer–metal komplekslerinin termal kararlılıkları termogravimetrik analizle belirlenmiştir (TGA). TG analizine göre oligomer-metal komplekslerinin sıcaklık ve termal bozunmaya karşı oldukça dayanıklı olduğu gözlenmiştir. Ayrıca OHPMPDA ve oligomer-metal komplekslerinin iletkenlikleri dört nokta prob tekniği ile ölçülmüştür. Yapılan bu çalışmanın sonuçları aromatik imin ve metal komplekslerin konjuge bileşiklerin ilginç bir sınıfı olduğu, elektronik yapı ve diğer özelliklerinin farklı oksidasyon reaktifleri kullanılarak geniş bir aralıkta ayarlanabileceğini göstermiştir (Kaya ve diğ., 2009).



Şekil 5.2. Oligo-1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in sentezi.

Barik ve diğ. tarafından 2003 yılında yapılan çalışmada pulse radyoliz (titreşimli ışımsal bozunma) tekniği, yükseltgen ve indirgen radikallerin 2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (*o*-vanilin) ile farklı pH değerlerinde reaksiyonlarının araştırılmasında kullanılmıştır. Hidroksil radikalleri genellikle katılma tepkimesi tarafında oluşan

radikallerle tepkimeye girer ($\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$) ve yükseltgenme bazik bölgede olan ikincil aşamadır. Azit radikalleri ile reaksiyon sonucu üretilen fenoksi radikalleri ($\lambda_{\max} = 340 \text{ nm}$), çözünen radikal katyonun hızlı deprotonasyonunda oluşmuştur. PMZ^+/PMZ (Prometazin hidroklorid) ve $\text{ABTS}^+/\text{ABTS}^{2-}$ [2,2'-Azinobis (3-etilbenzotiazolin-6-sülfonat)] referans çifti kullanılarak, *o*-vanilinin bir elektron indirgenme potansiyelinin saptanmasında farklı metotlardan yararlanılmış ve pH 6'da ortalama değerin NHE ile $1,076 \pm 0,004 \text{ V}$ volt olduğu belirlenmiştir. *o*-vanilinin fenoksi radikalleri ABTS^{2-} ile nicel olarak oksitlenebilir. *o*-Vanilin ile tepkimeye giren e_{aq}^- (indirgen radikal) $2 \times 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'in sabit oran değeriyle gözlenmiştir. Elektron transfer mekanizmasıyla *o*-vanilin ile tepkimeye giren CO_2 ve aseton ketil radikalleri de gözlenmiş, geçici absorpsiyon bantlarının oluşumu ile maksimum dalga boylarının pH 4,5'de 350 nm ve pH 9,7'de 390 nm olduğu gösterilmiştir. Bir elektron indirgenmiş türlerin pK_a değeri 8,1 olarak hesaplanmıştır.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2-amino-3-metilpiridin, 2-amino-4-metilpiridin, 2-amino-6-metilpiridin, 2-amino-5-brompiridin ve 2-amino-5-klorpiridin Merck firmasından temin edilip Schiff bazlarının, Schiff bazı- metal komplekslerinin ve aşı kopolimerlerinin sentezinde kullanıldı.

Salisilaldehit, metanol Merck firmasından temin edilip 3MPIMF, 4MPIMF, 6MPIMF, 5BrPIMF ve 5CIPIMF sentezinde kullanıldı.

Kobalt(II) asetat tetrahidrat, Bakır(II) asetat monohidrat Fluka firmasından temin edilip Schiff bazı-metal komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

o-Vanilin, Aldrich firmasından temin edilip O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF sentezinde kullanıldı.

Sodyum hipoklorit (%30'luk sulu çözeltisi), Merck firmasından temin edilip oligo-orto-vanilin (OVAN) sentezinde kullanıldı.

Potasyum hidroksit, Merck firmasından temin edilip polimerizasyon işlemlerinde sulu çözelti halinde kullanıldı.

Hidroklorik asit, Merck firmasından temin edilip sentezlenen maddelerin nötralleştirilmesinde kullanıldı.

Asetonitril, DMSO, aseton, etanol, kloroform, THF, etilasetat, n-hegzan, toluen, DMF, Merck firmasından temin edilip sentezlenen maddelerin çözünürlük testlerinde kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Aletler

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

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

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

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

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

UV-Vis Spektrofotometresi: Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis ölçümleri Perkin Elmer Lambda 25 cihazı kullanılarak alındı.

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

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

Tartım işlemleri için “And GF600” markalı elektronik terazi kullanıldı.

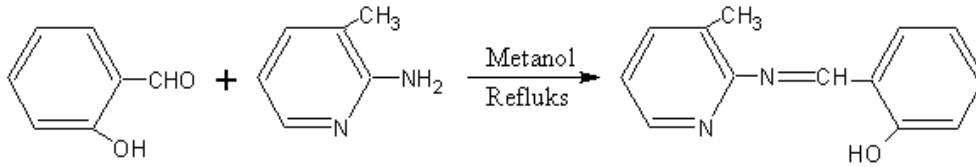
Bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan cam malzemeler Memmert marka Etüv içerisinde kurutuldu. Sentezlenen bileşiklerin ve kimyasal maddelerin kurutulmasında ise Selecta marka Etüv kullanıldı.

Deneyler esnasında ki karıştırma ve ısıtma işlemleri için Heidolp marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. 2-[(3-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün (3MPIMF) sentezi

100 mL'lik bir balonda, 50 mL metanol çözeltisinde 2 saat süre ile 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak salisilaldehit (1,04 mL, 0,01 mol) ile 2-amino-3-metilpiridin (1,08 g, 0,01 mol)'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu 2-[(3-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.2.1).

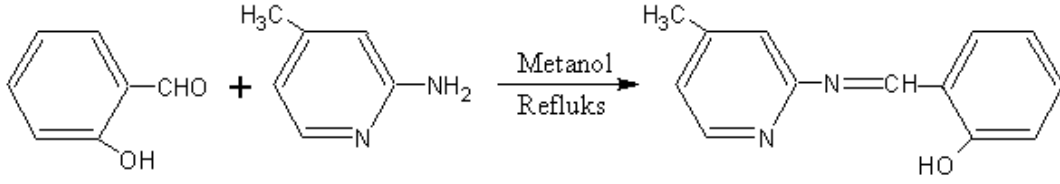


Şekil 3.2.1. 2-[(3-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün sentezi.

3.2.2. 2-[(4-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün (4MPIMF) sentezi

100 mL'lik bir balonda, 50 mL metanol çözeltisinde 2 saat süre ile 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak salisilaldehit (1,04 mL, 0,01

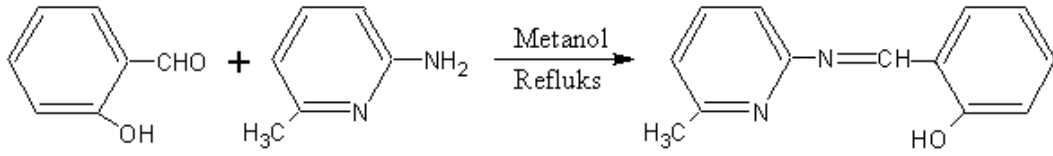
mol) ile 2-amino-4-metilpiridin (1,08 g, 0,01 mol)'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu 2-[(4-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.2.2).



Şekil 3.2.2. 2-[(4-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün sentezi.

3.2.3. 2-[(6-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün (6MPIMF) sentezi

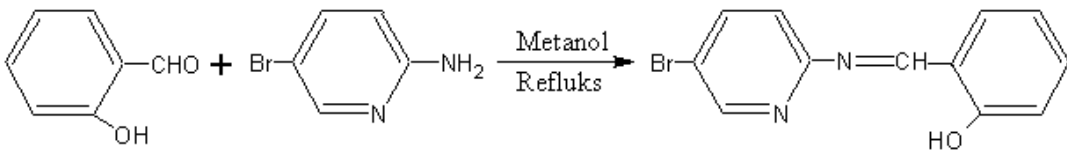
100 mL'lik bir balonda, 50 mL metanol çözeltisinde 2 saat süre ile 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak salisilaldehit (1,04 mL, 0,01 mol) ile 2-amino-6-metilpiridin (1,08 g, 0,01 mol)'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu 2-[(6-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.2.3).



Şekil 3.2.3. 2-[(6-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün sentezi.

3.2.4. 2-[(5-brompiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün (5BrPIMF) sentezi

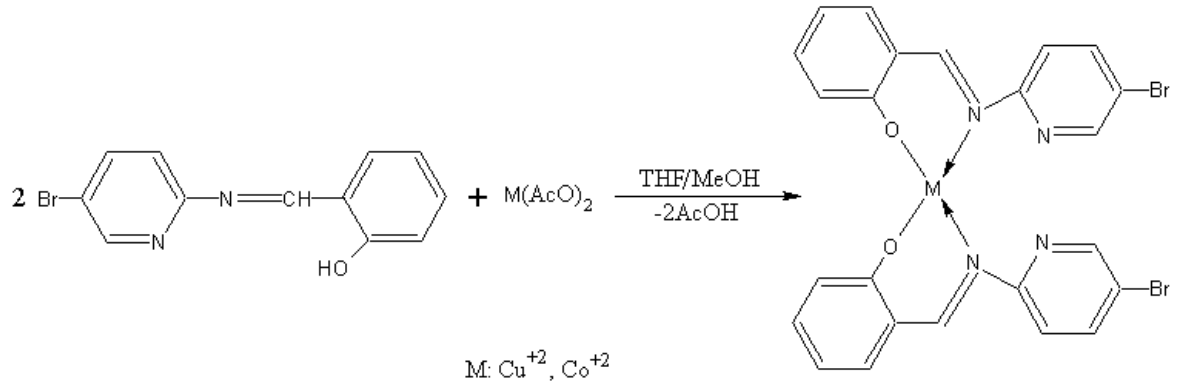
100 mL'lik bir balonda, 50 mL metanol çözeltisinde 2 saat süre ile 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak salisilaldehit (1,04 mL, 0,01 mol) ile 2-amino-5-brompiridin (1,73 g, 0,01 mol)'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu 2-[(5-brompiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.2.4).



Şekil 3.2.4. 2-[(5-brompiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün sentezi.

3.2.5. 5BrPIMF'ün Metal Komplekslerinin Sentezi

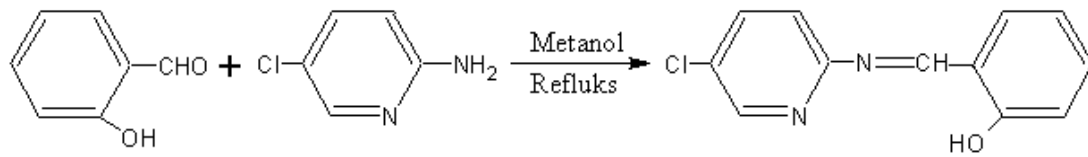
$\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın (2 mmol) metanoldeki (MeOH) (10 mL) çözeltileri THF (20 mL) içinde monomer karışımına ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırıldı. Çöken kompleks süzüldü, soğuk MeOH/THF (1:1) ile yıkandı ve vakumda kurutuldu. Schiff bazı-metal komplekslerinin sentez şeması Şekil 3.2.5'de verildi.



Şekil 3.2.5. 2-[(5-brompiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün metal komplekslerinin sentezi.

3.2.6. 2-[(5-klorpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün (5CIPIMF) sentezi

100 mL'lik bir balonda, 50 mL metanol çözeltisinde 2 saat süre ile 70°C 'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda sürekli karıştırılarak salisilaldehit (1,04 mL, 0,01 mol) ile 2-amino-5-klorpiridin (1,29 g, 0,01 mol)'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu 2-[(5-klorpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.2.6).

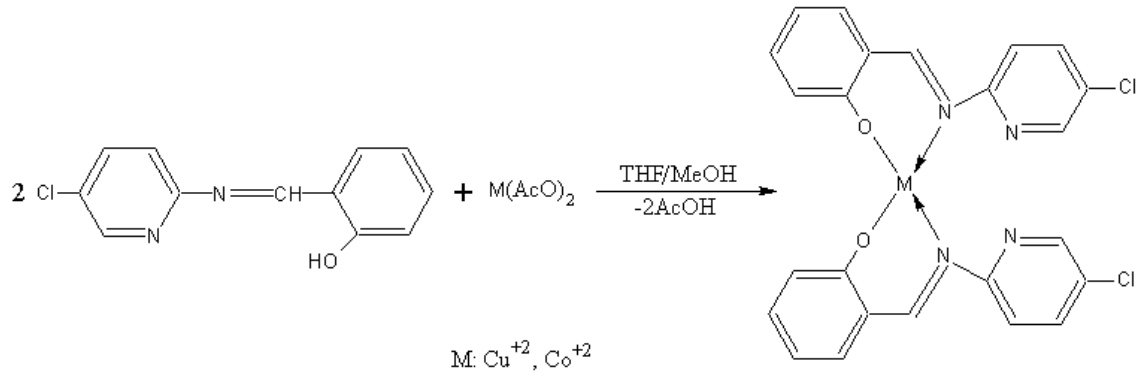


Şekil 3.2.6. 2-[(5-klorpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün sentezi.

3.2.7. 5CIPIMF'ün Metal Komplekslerinin Sentezi

$\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ veya $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 'ın (2 mmol) metanoldeki (MeOH) (10 mL) çözeltileri THF (20 mL) içinde monomer karışımına ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştırıldı. Çöken kompleks süzüldü, soğuk MeOH/THF (1:1) ile yıkandı

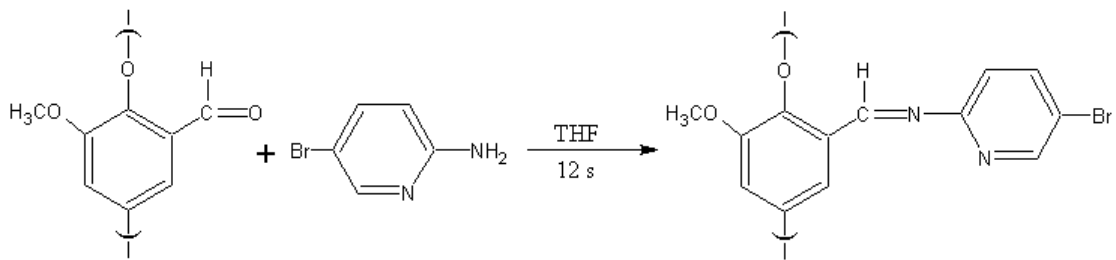
ve vakumda kurutuldu. Schiff bazı-metal komplekslerinin sentez şeması Şekil 3.2.7’de verildi.



Şekil 3.2.7. 2-[(5-klorpiridin-2-il-imino)metil]fenol’ün metal komplekslerinin sentezi.

3.2.8. Aşılama yöntemi ile O5BrPIMMF sentez polimerizasyonu

2-[(5-brompiridin-2-il-imino)metil]fenol’ün polimerizasyonu aşılama yöntemi ile iki aşamada gerçekleştirildi. Birinci aşamada *o*-vanilinin oligomeri literatürde belirtilen şekilde sentezlendi (Kaya ve diğ., 2001). İkinci aşamada, OVAN (0,01 mol/birim, 1,5 g) THF’de çözüldü ve 2-amino-5-brompiridin (0,01 mol, 1,73 g) bu karışıma eklenerek aşılama yöntemi ile polimerizasyon işlemi gerçekleştirildi (Şekil 3.2.8). Reaksiyona girmeyen OVAN karışımından süzme işlemi ile ayrıldı. Geriye kalan süzüntüden çözücü uzaklaştırılarak ürünün çökmesi sağlandı.

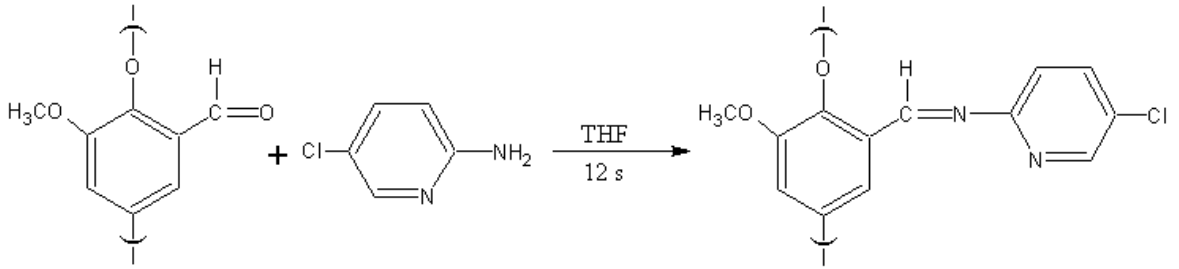


Şekil 3.2.8. Oligo-[2-(5-brompiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol]’ün aşılama yöntemi ile sentezi.

3.2.9. Aşılama yöntemi ile P5CIPIMMF sentezi

2-[(5-brompiridin-2-il-imino)metil]fenol’ün polimerizasyonu aşılama yöntemi ile iki aşamada gerçekleştirildi. Birinci aşamada OVAN literatürde belirtilen şekilde sentezlendi

(Kaya ve diğ., 2001). İkinci aşamada, OVAN (0,01 mol/birim, 1,5 g) THF’de çözüldü ve 2-amino-5-klorpiridin (0,01 mol, 1,29 g) bu karışıma eklenerek aşılama yöntemi ile polimerizasyon işlemi gerçekleştirildi (Şekil 3.2.9). Reaksiyona girmeyen OVAN karışımından süzme işlemi ile ayrıldı. Geriye kalan süzüntüden çözücü uzaklaştırılarak ürünün çökmesi sağlandı.



Şekil 3.2.9. Poli-[2-(5-klorpiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol]’ün aşılama yöntemi ile sentezi.

3.2.10. Elektriksel Özellikler

Sentezlenen oligomerlerin elektriksel iletkenlikleri ve iyot buharı ile doplama sonucunda kazandıkları iletkenlikler “Keithley 2400 Elektrometre” cihazıyla ölçüldü. Ölçümü yapılacak olan oligomer peletleri 1687,2 kg/cm²’lik basınç altında hazırlandı. Peletlerin iyot buharı ile doplama işlemi oda sıcaklığında ve atmosferik basınçta desikatörde gerçekleştirildi.

3.2.11. Elektrokimyasal Özellikler

Sentezlenen bileşiklerin döngüsel voltamogramları “CH Instruments 660 C Electrochemical Analyzer” cihazı kullanılarak 20 mV/s’lik tarama hızıyla alındı. Ölçümler Argon atmosferinde ve oda sıcaklığında elde edildi. Çalışma elektrodu olarak 2 mm çapında platin elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag⁺/Ag kullanıldı. Schiff bazları ve polimerlerin döngüsel voltametrik ölçümleri için 0,1 M Tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) içeren asetonitril (CH₃CN) çözeltisi kullanıldı. Elektrokimyasal HOMO, LUMO enerji seviyeleri ve elektrokimyasal band boşluğu değerleri (E’_g) yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden aşağıdaki formüller kullanılarak hesaplandı.

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

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

$$E_{\text{g}}' = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$$

3.2.12. Optik Özellikler

Maddelerin UV-Vis spektrumları bir “Perkin Elmer Lambda 25” cihazı kullanılarak elde edildi. Sentezlenen bileşiklerin optik bant boşlukları UV-Vis spektrumlarındaki onset değerlerinden hesaplandı. 3MPIMF, 4MPIMF, 6MPIMF, 5BrPIMF, 5CIPIMF, OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF’ün absorpsiyon spektrumları 25°C’de etanol kullanılarak, 5BrPIMF, 5CIPIMF’ün metal komplekslerinin absorpsiyon spektrumları ise DMSO kullanılarak elde edildi.

3.2.13. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri

3MPIMF, 4MPIMF, 6MPIMF, 5BrPIMF, 5CIPIMF sarı, OVAN koyu kahve, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF kahve renkli toz halinde maddelerdir. Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri 25°C’de, deney tüplerinde 1 mg örnek ve 1 mL çözücü kullanılarak yapıldı ve yapılan çözünürlük sonuçları Çizelge 3.2.13.1’de verildi.

Çizelge 3.2.13.1. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testi (1mg/1mL)

Bileşikler								
Çözücüler	3MPIMF	4MPIMF	6MPIMF	5BrPIMF	5CIPIMF	OVAN	P5BrPIMMF	P5CIPIMMF
Etanol	+	+	+	+	+	±	±	±
Aseton	+	+	+	+	+	±	±	±
Asetonitril	+	+	+	+	+	±	+	+
Kloroform	+	+	+	+	+	±	+	±
Etil asetat	+	+	+	+	+	±	±	±
Toluen	+	+	+	+	+	-	±	±
n-Hegzan	+	±	+	±	±	-	-	-
THF	+	+	+	+	+	±	+	+
DMF	+	+	+	+	+	+	+	+
DMSO	+	+	+	+	+	+	+	+

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

Maddelerin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25°C 'de çözücü olarak DMSO- d_6 kullanılarak alındı. İç standart olarak Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı.

Maddelerin TG-DTA ölçümleri "Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis" cihazı kullanılarak $20-1000^\circ\text{C}$ arasında, dakikada 10°C 'lik artışla, N_2 atmosferinde gerçekleştirildi.

Maddelerin infrared spektrumları "Perkin Elmer FT-IR Spectrum One" cihazında, ATR örnekleme aksesuarı kullanılarak kaydedildi ($4000-550\text{ cm}^{-1}$).

OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'ün sayıca molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi değeri SEC software programıyla belirlendi.

BÖLÜM 4

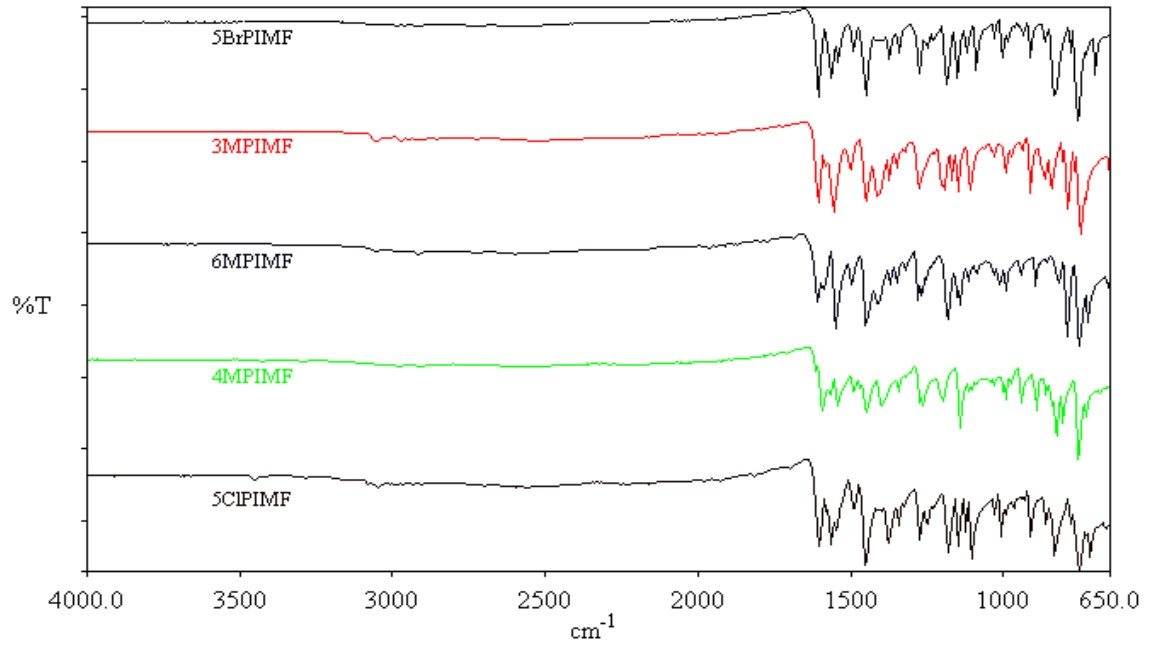
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

4.1.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları

4.1.1.1. 3MPIMF, 4MPIMF, 6MPIMF, 5BrPIMF, 5ClPIMF'ün FT-IR Spektrumu

3MPIMF, 4MPIMF, 6MPIMF, 5BrPIMF ve 5ClPIMF'ün ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.1.1.1'de verildi. 3MPIMF, 4MPIMF, 6MPIMF, 5BrPIMF, 5ClPIMF'ün fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.1.1.1'de verildi.



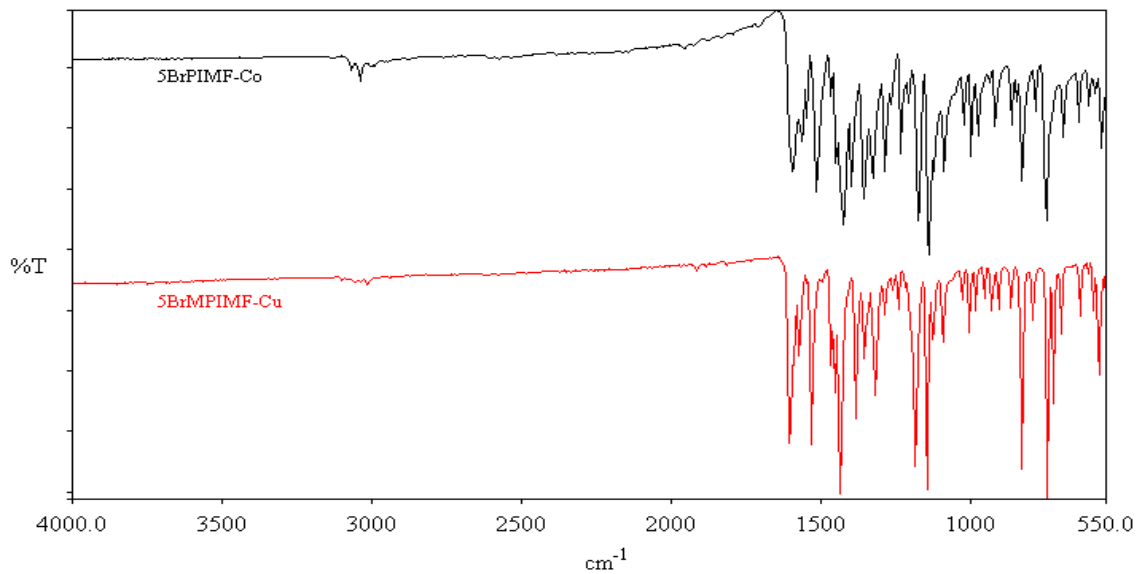
Şekil 4.1.1.1. 3MPIMF, 4MPIMF, 6MPIMF, 5BrPIMF, 5ClPIMF'ün FT-IR spektrumu.

Çizelge 4.1.1.1. 3MPIMF, 4MPIMF, 6MPIMF, 5BrPIMF, 5ClPIMF'e ait FT-IR verileri

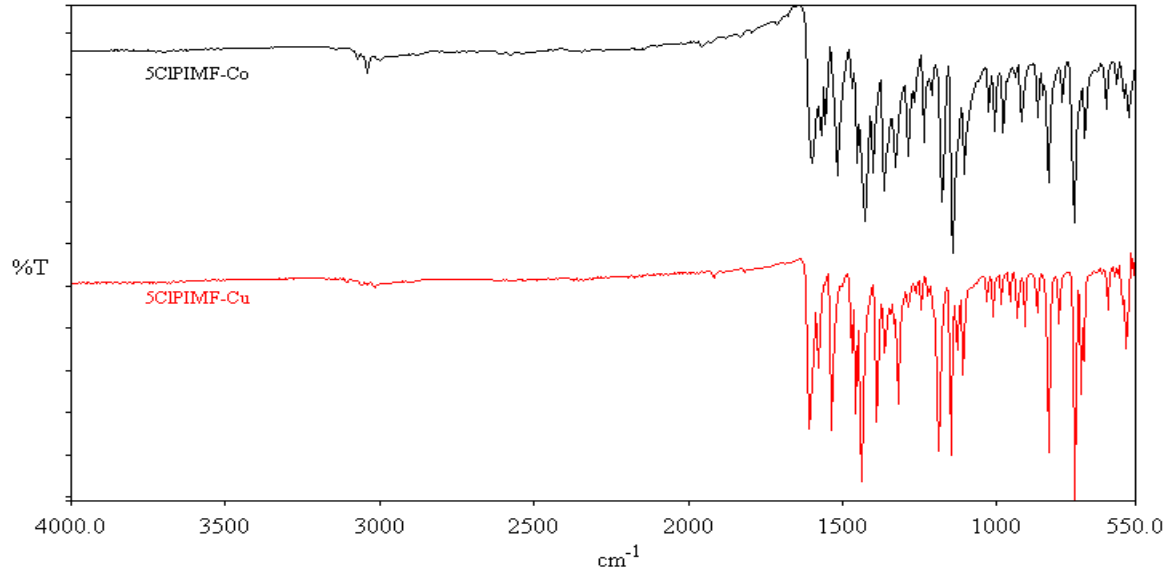
Bileşikler	Fonksiyonel gruplar (cm ⁻¹)						
	-OH	C-H (aromatik)	C-H (alifatik)	-C=N	C=C (aromatik)	Ar-O	C-X
3MPIMF	3205	3060	2976	1606	1557, 1502, 1452	1278	-
4MPIMF	3286	3058	2977	1615	1543, 1491, 1450	1274	-
6MPIMF	3215	3053	2918	1609	1552, 1498, 1452	1282	-
5BrPIMF	3215	3048	-	1608	1567, 1492, 1450	1276	832 (X=Br)
5ClPIMF	3286	3050	-	1605	1566, 1494, 1453	1276	756 (X=Cl)

4.1.1.2. Sentezlenen Metal Komplekslerinin FT-IR Spektrumları

5BrPIMF ve 5ClPIMF'ün metal komplekslerinin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.1.1.2.1'de verildi. Bu maddelerin fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.1.1.2'de verildi.



Şekil 4.1.1.2.1. 5BrPIMF-metal komplekslerinin FT-IR spektrumu.



Şekil 4.1.1.2.2. 5CIPIMF-metal komplekslerinin FT-IR spektrumu.

Çizelge 4.1.1.2. 5BrPIMF-Co, 5BrPIMF-Cu, 5CIPIMF-Co ve 5CIPIMF-Cu'a ait FT-IR verileri

Bileşikler	Fonksiyonel gruplar (cm ⁻¹)			
	-C=N	C=C (aromatik)	M-N	M-O
5BrPIMF-Co	1597	1566, 1519, 1454	588	609
5BrPIMF-Cu	1608	1577, 1536, 1456	595	576
5CIPIMF-Co	1601	1569, 1519, 1455	590	574
5CIPIMF-Cu	1609	1580, 1538, 1458	592	582

5BrPIMMF-Co'nun IR spektrumunda aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri ise 1566, 1519 ve 1454 cm⁻¹'de gözlemlendi. İmin bağına ait karakteristik pik 1597 cm⁻¹'de gözlemlendi. Metal-azot (M-N) bağına ait pik 588 cm⁻¹'de, metal-oksijen (M-O) bağının piki ise 609 cm⁻¹'de gözlemlendi.

5BrPIMMF-Cu'nun IR spektrumunda aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri ise 1577, 1536 ve 1456 cm⁻¹'de gözlemlendi. İmin bağına ait karakteristik pik 1608 cm⁻¹'de gözlemlendi. Metal-azot (M-N) bağına ait pik 595 cm⁻¹'de, metal-oksijen (M-O) bağının piki ise 576 cm⁻¹'de gözlemlendi.

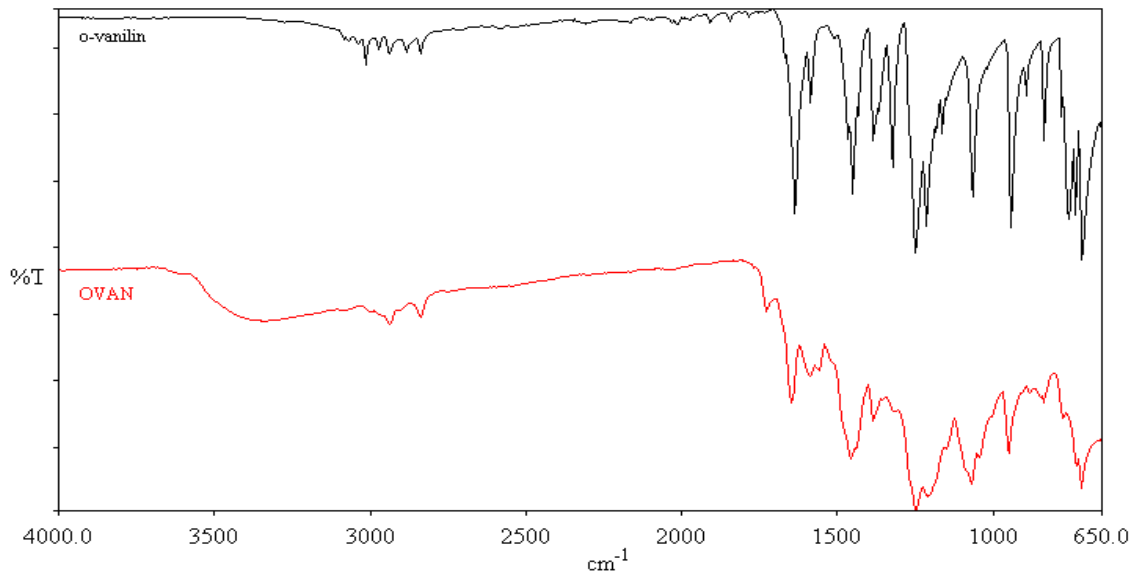
5CIPIMMF-Co'nun IR spektrumunda aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri ise 1569, 1519 ve 1455 cm⁻¹'de gözlemlendi. İmin bağına ait karakteristik pik 1601 cm⁻¹'de

gözlemlendi. Metal-azot (M-N) bağına ait pik 590 cm^{-1} 'de, metal-oksijen (M-O) bağının piki ise 574 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

5CIPIMMF-Cu'nun IR spektrumunda aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri ise 1580 , 1538 ve 1458 cm^{-1} 'de gözlemlendi. İmin bağına ait karakteristik pik 1609 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Metal-azot (M-N) bağına ait pik 592 cm^{-1} 'de, metal-oksijen (M-O) bağının piki ise 582 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

4.1.1.3. *o*-Vanilin, OVAN, O5BrPIMMF, P5CIPIMMF'ün FT-IR Spektrumları

o-Vanilin, OVAN; O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'ün ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.1.1.3.1 ve Şekil 4.1.1.3.2'de verildi. Bu maddelerin fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.1.1.3.1 ve Çizelge 4.1.1.3.2'de verildi.



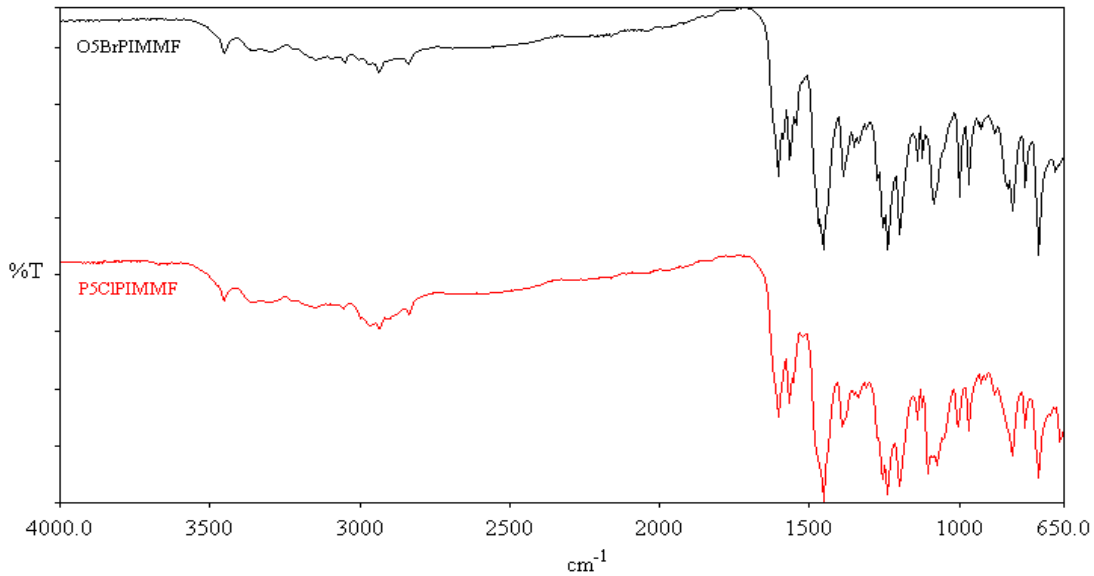
Şekil 4.1.1.3.1. *o*-Vanilin ve OVAN'ın FT-IR spektrumu.

Çizelge 4.1.1.3.1. *o*-Vanilin ve OVAN'e ait FT-IR verileri

Bileşikler	Fonksiyonel gruplar (cm-1)					
	-OH	C-H (aromatik)	C-H (alifatik)	-CH=O	C=C (aromatik)	Ar-O
<i>o</i> -vanilin	3250	3073	3016	1637	1588, 1469, 1453	1250
OVAN	3345	3073	2938	1648	1590, 1560, 1458	1251

o-Vanilin'in IR spektrumunda –OH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3250 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1588, 1469 ve 1453 cm^{-1} 'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1250 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3073 cm^{-1} 'de ve aldehit grubunun (–CH=O-) gerilme titreşimi ise 1637 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

OVAN'ın IR spektrumu ile monomerinin IR spektrumu karşılaştırıldığında oligomerin polikonjuge yapısından dolayı frekans değerlerinde kaymalar olduğu görüldü. Buna göre OVAN'e ait spektrumda –OH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3345 cm^{-1} 'de halka içi C=C bağına ait gerilme titreşimi 1590, 1560 ve 1458 cm^{-1} 'de, fenol halkasının Ar-O gerilme titreşimi 1251 cm^{-1} 'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3073 cm^{-1} 'de, aldehit grubuna ait –CH=O- gerilme titreşimi ise 1648 cm^{-1} 'de gözlemlendi.



Şekil 4.1.1.3.2. O5BrPIMMF, P5ClPIMMF'ün FT-IR spektrumu.

Çizelge 4.1.1.3.2. O5BrPIMMF ve P5ClPIMMF'e ait FT-IR verileri

Bileşikler	Fonksiyonel gruplar (cm^{-1})						
	-OH	C-H (aromatik)	C-H (alifatik)	-CH=N	C=C (aromatik)	Ar-O	C-X
O5BrPIMMF	3453	3053	2938	1605	1567, 1505, 1456	1239	823 (X=Br)
P5ClPIMMF	3454	3053	2937	1605	1568, 1555, 1453	1241	782 (X=Cl)

O5BrPIMMF'ün IR spektrumu ile OVAN'in IR spektrumu karşılaştırıldığında, –OH grubuna ait gerilme titreşim frekansının 3245 cm⁻¹'den 3453 cm⁻¹'e kaydığı gözlemlendi. O5BrPIMMF'ün IR spektrumunda aromatik C-H gerilme titreşimi 3053 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2938 cm⁻¹'de, -CH=N grubuna ait titreşim ise 1605 cm⁻¹'de gözlemlendi. Ar-O gerilme titreşimi 1239 cm⁻¹'de, aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1567, 1505 ve 1456 cm⁻¹'de gözlemlendi.

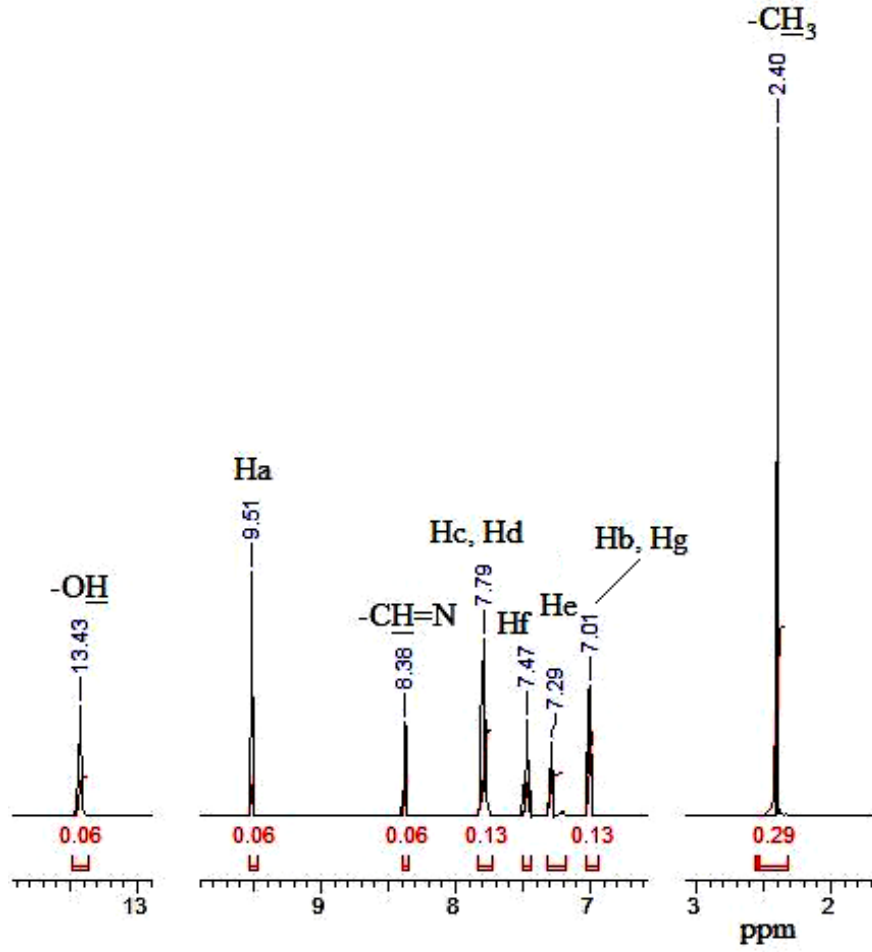
P5CIPIMMF'ün IR spektrumu ile OVAN'in IR spektrumu karşılaştırıldığında, –OH grubuna ait gerilme titreşim frekansının 3245 cm⁻¹'den 3454 cm⁻¹'e kaydığı gözlemlendi. O5BrPIMMF'ün IR spektrumunda aromatik C-H gerilme titreşimi 3053 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2937 cm⁻¹'de, –CH=N grubuna ait titreşim ise 1605 cm⁻¹'de gözlemlendi. Ar-O gerilme titreşimi 1241 cm⁻¹'de, aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1568, 1555 ve 1453 cm⁻¹'de gözlemlendi.

4.1.2. Sentezlenen Bileşiklerin ¹H-NMR Spektrumları

4.1.2.1. 3MPIMF, 4MPIMF, 6MPIMF, 5BrPIMF, 5CIPIMF'ün ¹H-NMR

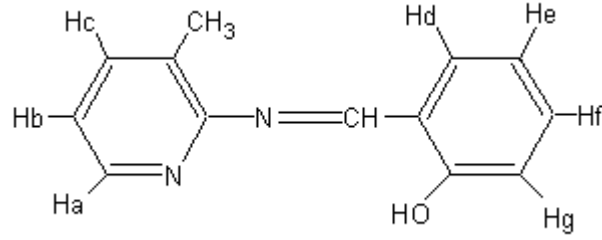
Spektrumları

3MPIMF, 4MPIMF, 6MPIMF, 5BrPIMF, 5CIPIMF'ün ¹H-NMR spektrumları Bruker AC FT-NMR cihazıyla çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılarak 25°C'de alındı. İç standart olarak Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddelere ait ¹H-NMR spektrumları Şekil 4.1.2.1.1, Şekil 4.1.2.1.2, Şekil 4.1.2.1.3, Şekil 4.1.2.1.4 ve Şekil 4.1.2.1.5'de verildi.

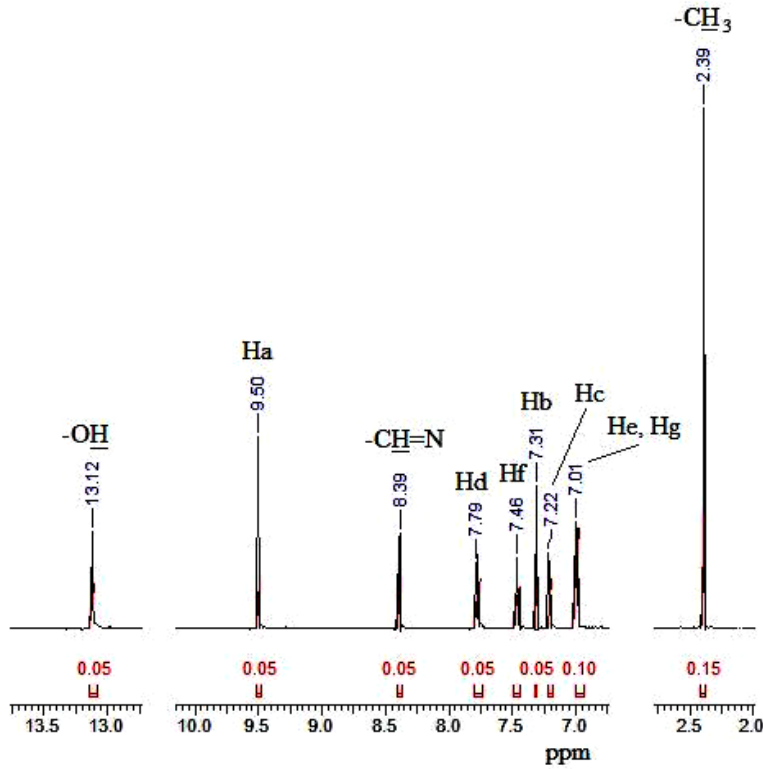


Şekil 4.1.2.1.1. 3MPIMF'ün ^1H -NMR spektrumu.

3MPIMF'ün ^1H -NMR spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$ grubuna ait bant 13,43 ppm'de (Tekli, 1H), $-\text{CH}=\text{N}$ grubuna ait bant 8,38 ppm'de (Tekli, 1H), metil grubuna ait bant 2,40 ppm'de (Tekli, 3H), aromatik protonlar ise 7,01 ppm (Çoklu, 2H), 7,29 ppm (Çoklu, 1H), 7,47 ppm (Çoklu, 1H), 7,79 ppm (Çoklu, 2H), 9,51 ppm (İkili, 1H) olarak gözlendi. 2-[(3-metilpiridin-2-ilimino)metil]fenol'ün ^1H -NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.1.1'de verildi.

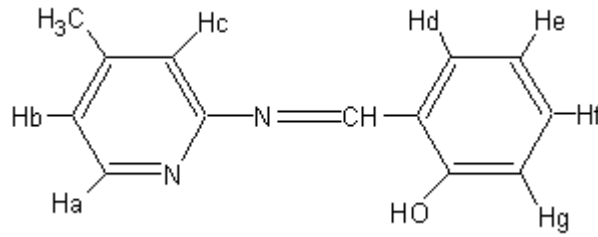
Çizelge 4.1.2.1.1. 3MPIMF'ün $^1\text{H-NMR}$ verileriFonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm

$-\text{OH}$	$-\text{CH}=\text{N}$	Ha	Hb, Hg	Hc, Hd	He	Hf	$-\text{CH}_3$
13,43	8,38	9,51	7,01	7,79	7,29	7,47	2,40
1H	1H	1H	2H	2H	1H	1H	3H
Tekli	Tekli	İkili	Çoklu	Çoklu	Çoklu	Çoklu	Tekli

Şekil 4.1.2.1.2. 4MPIMF'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

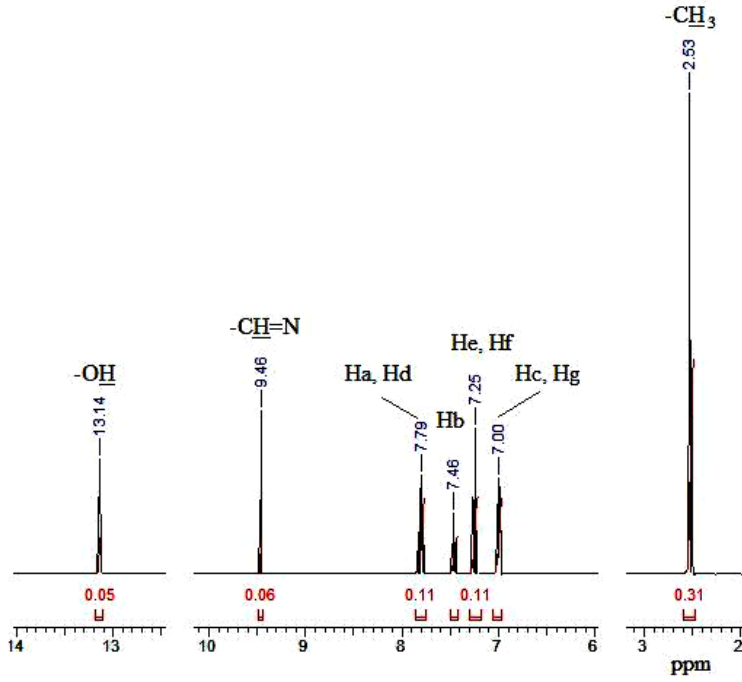
4MPIMF'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$ grubuna ait bant 13,12 ppm'de (Tekli, 1H), $-\text{CH}=\text{N}$ grubuna ait bant 8,39 ppm'de (Tekli, 1H), metil grubuna ait bant 2,39 ppm (Tekli, 3H), aromatik protonlar ise 7,01 ppm (Çoklu, 2H), 7,22 ppm (Tekli, 1H), 7,31 ppm (İkili, 1H), 7,46 ppm (Çoklu, 1H), 7,79 ppm (İkili, 1H), 9,50 ppm (İkili, 1H) olarak gözlemlendi. 2-[(4-metilpiridin-2-ilimino)metil]fenol'ün $^1\text{H-NMR}$ verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.1.2'de verildi.

Çizelge 4.1.2.1.2. 4MPIMF'ün $^1\text{H-NMR}$ verileri



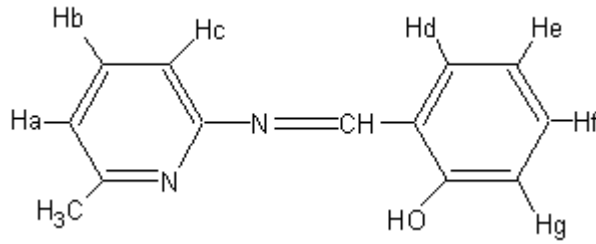
Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm

$-\text{OH}$	$-\text{CH}=\text{N}$	Ha	Hb	Hc	Hd	He, Hg	Hf	$-\text{CH}_3$
13,12	8,39	9,50	7,31	7,22	7,79	7,01	7,46	2,39
1H	1H	1H	1H	1H	1H	2H	1H	3H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	Tekli	İkili	Çoklu	Çoklu	Tekli

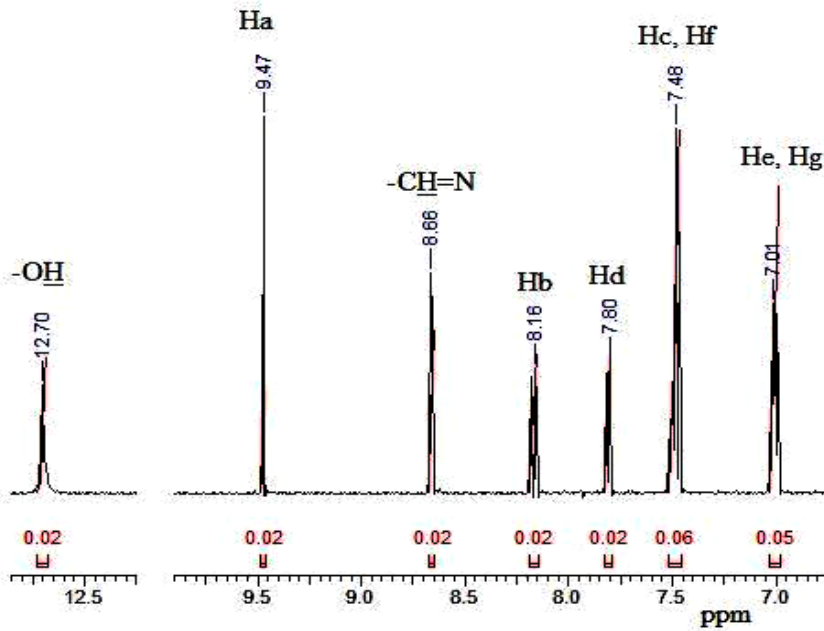


Şekil 4.1.2.1.3. 6MPIMF'ün ^1H -NMR spektrumu.

6MPIMF'ün ^1H -NMR spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$ grubuna ait bant 13,14 ppm'de (Tekli, 1H), $-\text{CH}=\text{N}$ grubuna ait bant 9,46 ppm'de (Tekli, 1H), metil grubuna ait bant 2,53 ppm (Tekli, 3H), aromatik protonlar ise 7,00 ppm (İkili, 2H), 7,25 ppm (Çoklu, 2H), 7,46 ppm (İkili, 1H), 7,79 ppm (Çoklu, 2H), olarak gözlemlendi. 2-[(6-metilpiridin-2-ilimino)metil]fenol'ün ^1H -NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.1.3'de verildi.

Çizelge 4.1.2.1.3. 6MPIMF'ün $^1\text{H-NMR}$ verileriFonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm

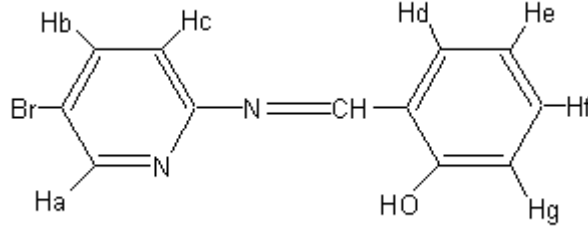
$-\text{OH}$	$-\text{CH}=\text{N}$	Ha, Hd	Hb	Hc, Hg	He, Hf	$-\text{CH}_3$
13,14	9,46	7,79	7,46	7,00	7,25	2,53
1H	1H	2H	1H	2H	2H	3H
Tekli	Tekli	Çoklu	İkili	Çoklu	Çoklu	Tekli

Şekil 4.1.2.1.4. 5BrPIMF'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

5BrPIMF'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$ grubuna ait bant 12,70 ppm'de (Tekli, 1H), $-\text{CH}=\text{N}$ grubuna ait bant 8,66 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,01 ppm (Çoklu, 2H), 7,48 ppm (Çoklu, 2H), 7,80 ppm (İkili, 1H), 8,16 ppm (İkili, 1H), 9,47

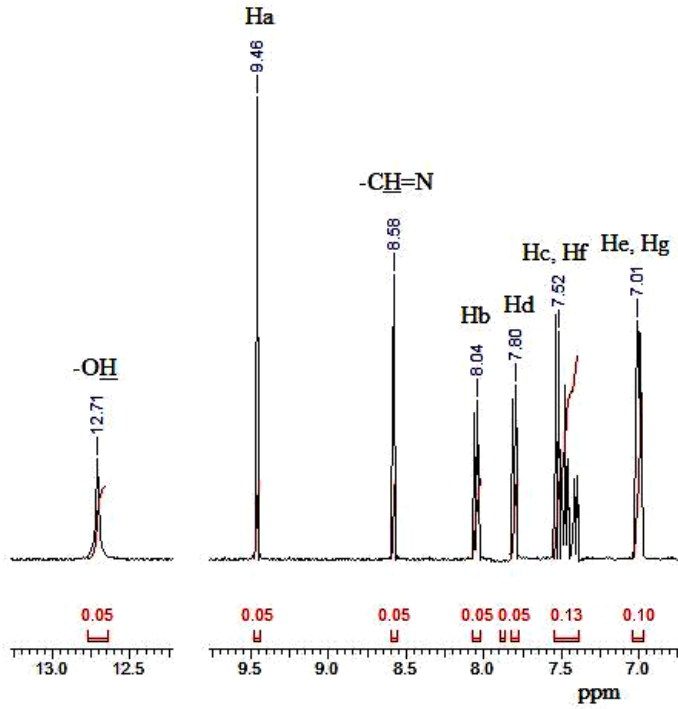
ppm (Tekli, 1H) olarak gözlemlendi. 2-[(5-brompiridin-2-ilimino)metil]fenol'ün $^1\text{H-NMR}$ verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.1.4'de verildi.

Çizelge 4.1.2.1.4. 5BrPIMF'ün $^1\text{H-NMR}$ verileri



Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm

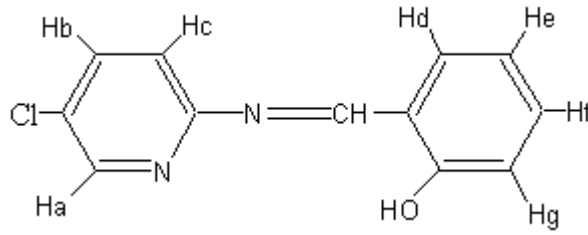
$-\text{OH}$	$-\text{CH}=\text{N}$	Ha	Hb	Hc, Hf	Hd	He, Hg
12,70	8,66	9,47	8,16	7,48	7,80	7,01
1H	1H	1H	1H	2H	1H	2H
Tekli	Tekli	Tekli	İkili	Çoklu	İkili	Çoklu



Şekil 4.1.2.1.5. 5BrPIMF'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

5CIPIMF'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$ grubuna ait bant 12,71 ppm'de (Tekli, 1H), $-\text{CH}=\text{N}$ grubuna ait bant 8,58 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,01 ppm (Çoklu, 2H), 7,52 ppm (Çoklu, 2H), 7,80 ppm (İkili, 1H), 8,04 ppm (İkili, 1H), 9,46 ppm (Tekli, 1H) olarak gözlemlendi. 2-[(5-klorpiridin-2-ilimino)metil]fenol'ün $^1\text{H-NMR}$ verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.1.5'de verildi.

Çizelge 4.1.2.1.5. 5CIPIMF'ün $^1\text{H-NMR}$ verileri

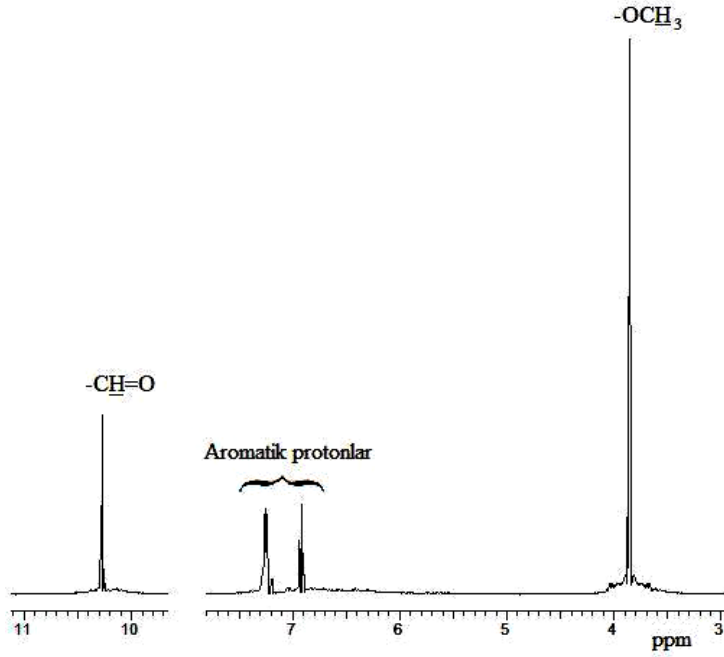


Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm

$-\text{OH}$	$-\text{CH}=\text{N}$	Ha	Hb	Hc, Hf	Hd	He, Hg
12,71	8,58	9,46	8,04	7,52	7,80	7,01
1H	1H	1H	1H	2H	1H	2H
Tekli	Tekli	Tekli	İkili	Çoklu	İkili	Çoklu

4.1.2.2. OVAN, O5BrPIMMF, P5CIPIMMF'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

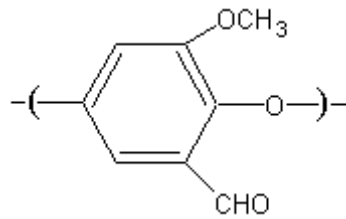
OVAN, O5BrPIMMF, P5CIPIMMF'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Bruker AC FT-NMR cihazıyla çözücü olarak DMSO- d_6 kullanılarak 25°C'de alındı. İç standart olarak Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddelere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 4.1.2.2.1, Şekil 4.1.2.2.2 ve Şekil 4.1.2.2.3'de verildi.



Şekil 4.1.2.2.1. OVAN'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

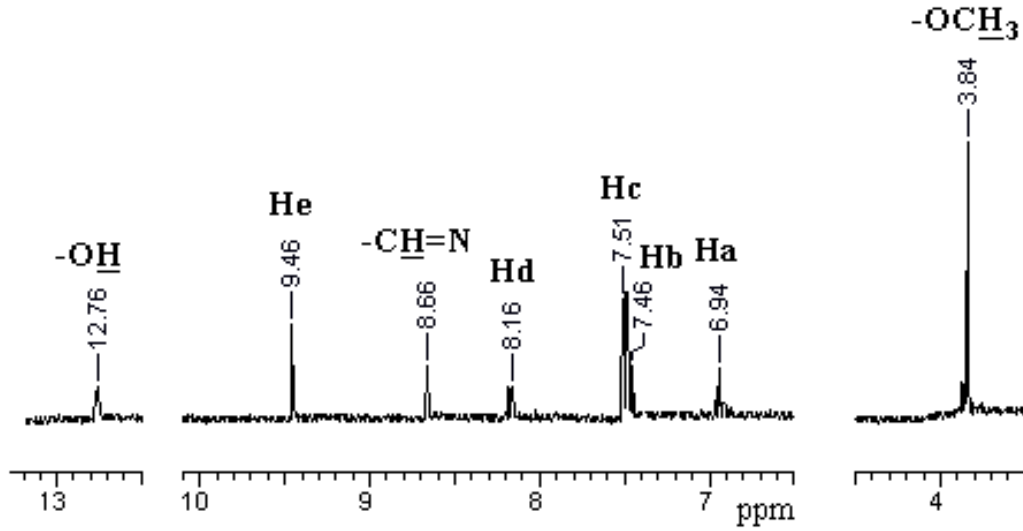
OVAN'ın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{CH}=\text{O}$ grubuna ait bant 10,27 ppm'de (Tekli, 1H), metoksi grubuna ait bant 3,85 ppm'de (Tekli, 3H), aromatik protonlara ait bantlar ise 6,92-7,28 ppm aralığında gözlemlendi. OVAN'ın $^1\text{H-NMR}$ verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.2.1'da verildi.

Çizelge 4.1.2.2.1. OVAN'ın $^1\text{H-NMR}$ verileri



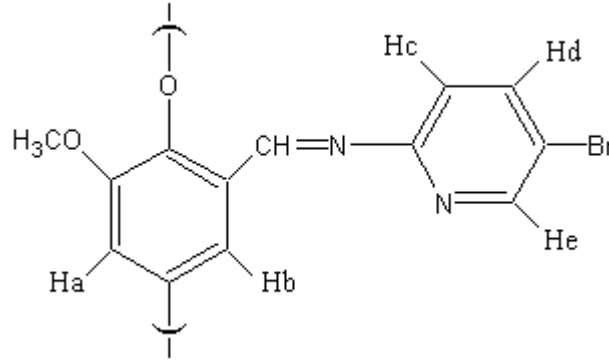
Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm

$-\text{CH}=\text{O}$	$-\text{OCH}_3$	Aromatik protonlar
10,27	3,85	6,92-7,28
1H	3H	-
Tekli	Tekli	-

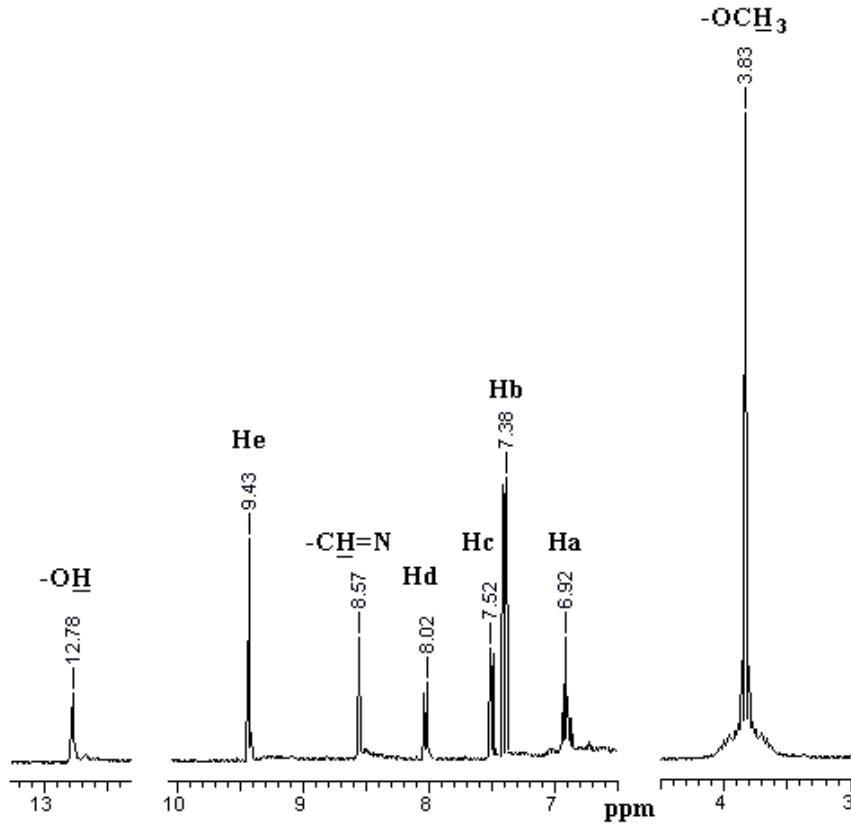


Şekil 4.1.2.2.2. O5BrPIMMF'ün ¹H-NMR spektrumu.

O5BrPIMMF'ün ¹H-NMR spektrumunda yapıdaki -OH grubuna ait bant 12,78 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N grubuna ait bant 8,66 ppm'de (Tekli, 1H), metoksi grubuna ait bant 3,84 ppm'de (Tekli, 3H), Ha protonuna ait bant 6,94 ppm'de (Tekli, 1H), Hb protonuna ait bant 7,46 ppm'de (Tekli, 1H), Hc protonuna ait bant 7,51 ppm'de (İkili, 1H), Hd protonuna ait bant 8,16 ppm'de (İkili, 1H) ve He protonun ait bant 9,46 ppm'de (Tekli, 1H) olarak gözlemlendi. O5BrPIMMF'ün ¹H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.2.2'de verildi.

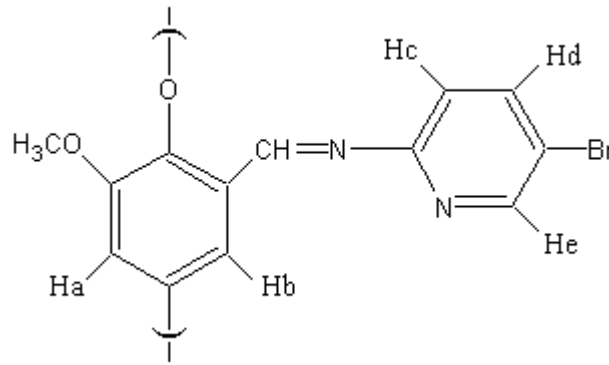
Çizelge 4.1.2.2.2. O5BrPIMMF'ün ^1H -NMR verileriFonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm

<u>-OH</u>	<u>-CH=N</u>	<u>Ha</u>	<u>Hb</u>	<u>Hc</u>	<u>Hd</u>	<u>He</u>	<u>-OCH₃</u>
12,76	8,66	6,94	7,46	7,51	8,16	9,46	3,84
1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	3H
Tekli	Tekli	Tekli	Tekli	İkili	İkili	Tekli	Tekli

Şekil 4.1.2.2.3. P5CIPIMMF'ün ^1H -NMR spektrumu.

P5CIPIMMF'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$ grubuna ait bant 12,78 ppm'de (Tekli, 1H), $-\text{CH}=\text{N}$ grubuna ait bant 8,57 ppm'de (Tekli, 1H), metoksi grubuna ait bant 3,83 ppm'de (Tekli, 3H), Ha protonuna ait bant 6,92 ppm'de (Tekli, 1H), Hb protonuna ait bant 7,38 ppm'de (Tekli, 1H), Hc protonuna ait bant 7,52 ppm'de (İkili, 1H), Hd protonuna ait bant 8,02 ppm'de (İkili, 1H) ve He protonun ait bant 9,43 ppm'de (Tekli, 1H) olarak gözlemlendi. O5BrPIMMF'ün $^1\text{H-NMR}$ verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.2.3'de verildi.

Çizelge 4.1.2.2.3. P5CIPIMMF'ün $^1\text{H-NMR}$ verileri



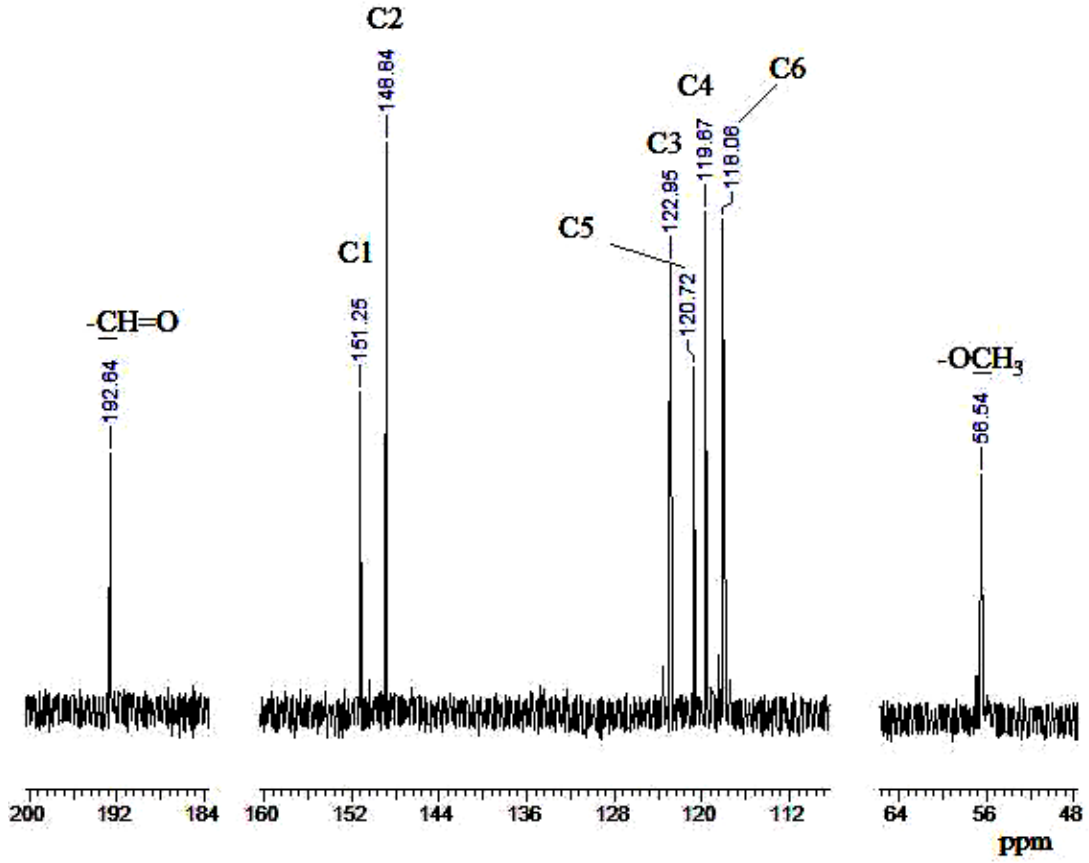
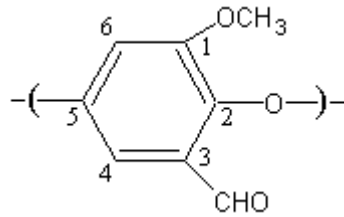
Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm

$-\text{OH}$	$-\text{CH}=\text{N}$	Ha	Hb	Hc	Hd	He	$-\text{OCH}_3$
12,78	8,57	6,92	7,38	7,52	8,02	9,43	3,83
1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	3H
Tekli	Tekli	Tekli	Tekli	İkili	İkili	Tekli	Tekli

4.1.3. Sentezlenen Maddelerin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumları

4.1.3.1. Oligo orto vanilin'in (OVAN) $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

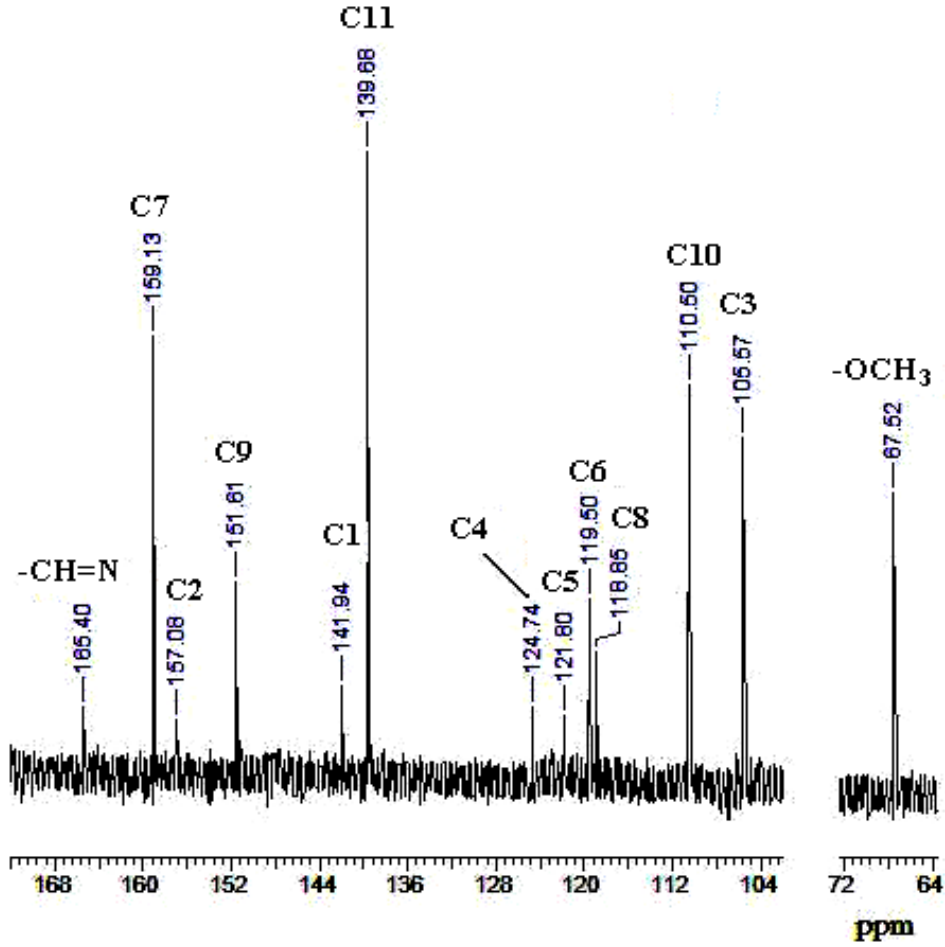
SiMe_4 (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla OVAN'ın $^{13}\text{C-NMR}$ analizi gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO- d_6 kullanıldı ve spektrum Şekil 4.1.3.1'de verildi.

Şekil 4.1.3.1. OVAN'ın ^{13}C -NMR spektrumu.Çizelge 4.1.3.1. OVAN'ın ^{13}C -NMR verileriKarbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ , ppm

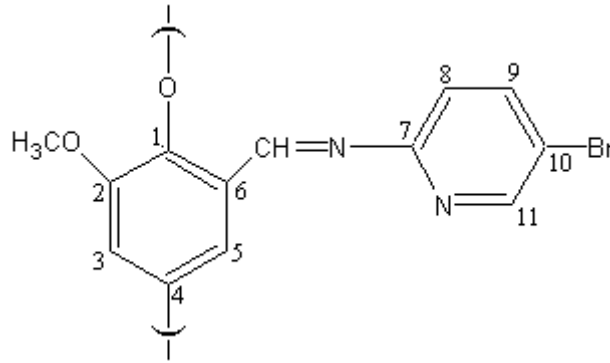
$-\text{CHO}$	192,64	C_4	119,67
C_1 -ipso	151,25	C_5 -ipso	120,72
C_2 -ipso	148,84	C_6	118,06
C_3 -ipso	122,95	$-\text{OCH}_3$	56,54

4.1.3.2. Oligo-[2-(5-brompiridin-2-ilimino)metil-6-metoksifenol]'ün (O5BrPIMMF) ^{13}C -NMR Spektrumu

SiMe_4 (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla O5BrPIMMF'ün ^{13}C -NMR analizi gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO- d_6 kullanıldı ve spektrum Şekil 4.1.3.2'de verildi.



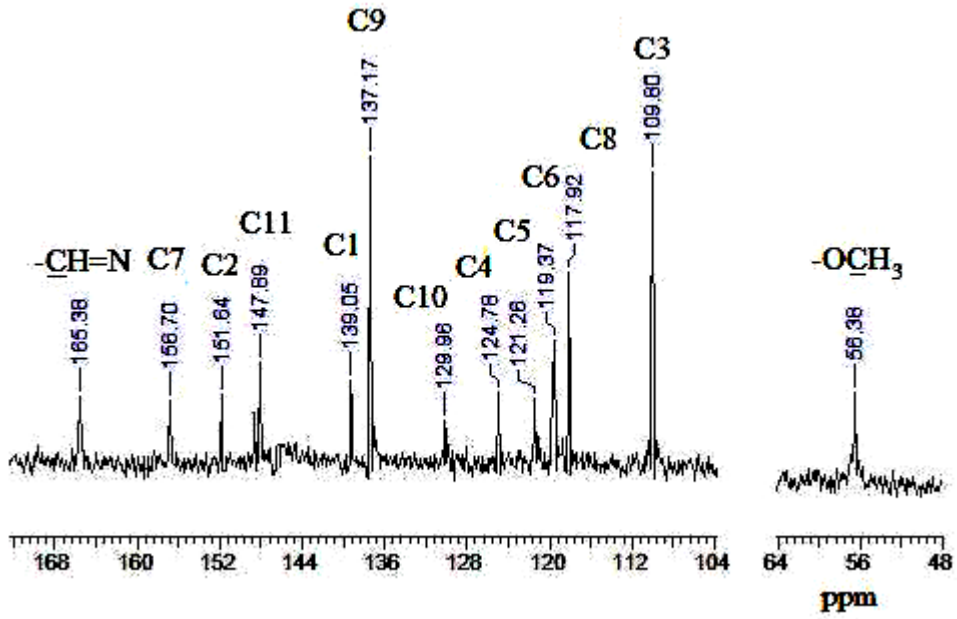
Şekil 4.1.3.2. O5BrPIMMF'ün ^{13}C -NMR spektrumu.

Çizelge 4.1.3.2. O5BrPIMMF'ün ¹³C-NMR verileriKarbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ , ppm

- <u>C</u> H=N	165,40	C ₇ -ipso	159,13
C ₁ -ipso	141,94	C ₈	118,85
C ₂ -ipso	157,08	C ₉	151,61
C ₃	105,57	C ₁₀ -ipso	110,50
C ₄ -ipso	124,74	C ₁₁	139,68
C ₅	121,80	-O <u>C</u> H ₃	67,52
C ₆ -ipso	119,50		

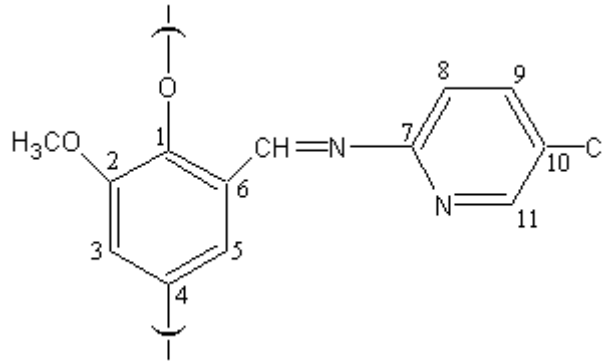
4.1.3.3. Poli-[2-(5-klorpiridin-2-ilimino)metil-6-metoksifenol]'ün (P5CIPIMMF) ¹³C-NMR Spektrumu

SiMe₄ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla P5CIPIMMF'ün ¹³C-NMR analizi gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d₆ kullanıldı ve spektrum Şekil 4.1.3.3'de verildi.



Şekil 4.1.3.3. P5CIPIMMF'ün ^{13}C -NMR spektrumu.

Çizelge 4.1.3.3. P5CIPIMMF'ün ^{13}C -NMR verileri



Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ , ppm

-CH=N	165,38	C ₇ -ipso	156,70
C ₁ -ipso	139,05	C ₈	117,92
C ₂ -ipso	151,64	C ₉	137,17
C ₃	109,80	C ₁₀ -ipso	129,96
C ₄ -ipso	124,78	C ₁₁	147,89
C ₅	121,26	-OCH ₃	56,38
C ₆ -ipso	119,37		

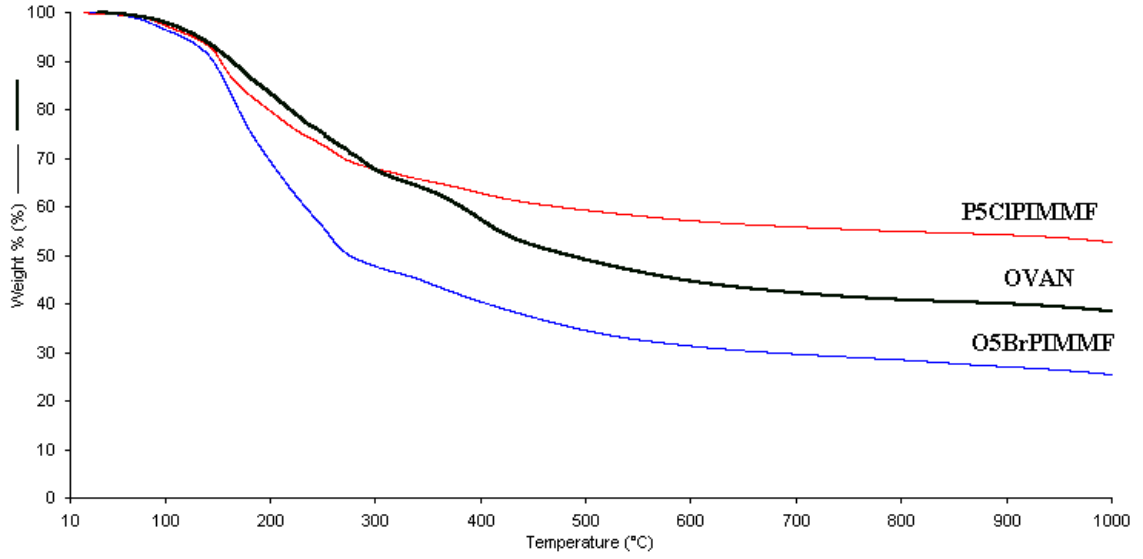
4.1.4. Sentezlenen Bileşiklerin TGA, DTA ve DSC Analizleri

Sentezlenen polimerin, oligomerlerin, Schiff bazlarının ve Schiff bazı-metal komplekslerinin TGA-DTG-DTA eğrileri, ayrıca oligomerler ve polimerin DSC eğrileri Şekil 4.1.4.1, Şekil 4.1.4.2, Şekil 4.1.4.3, Şekil 4.1.4.4, Şekil 4.1.4.5, Şekil 4.1.4.6 ve Şekil 4.1.4.7’de, sentezlenen bileşiklere ait termal veriler ise Çizelge 4.1.4.1 ve Çizelge 4.1.4.2’de verildi.

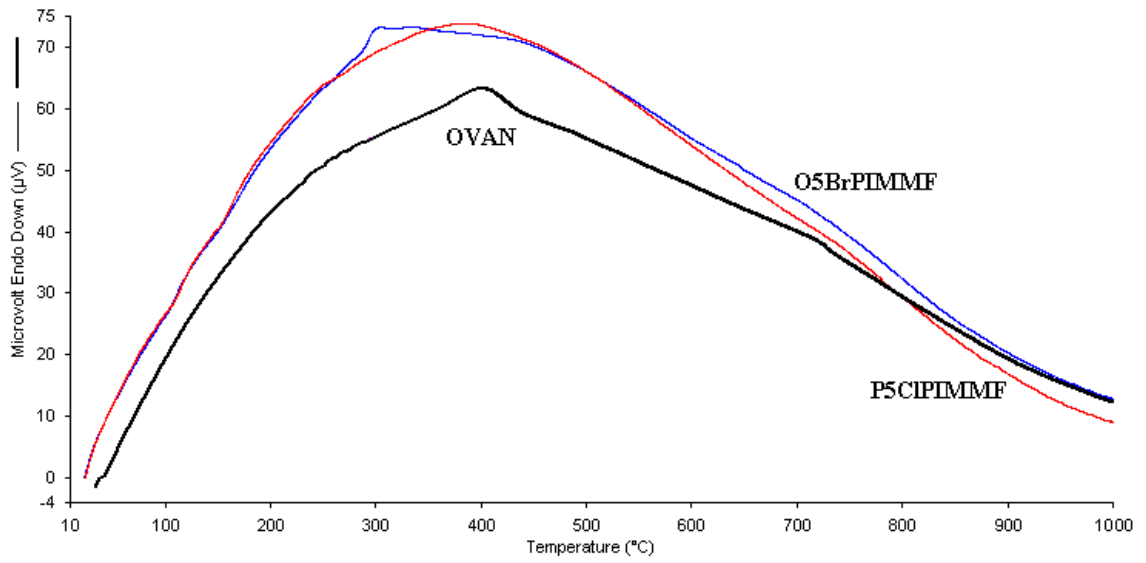
OVAN’ın Şekil 4.1.4.1’de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı sıcaklık 120 °C; %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 222 °C ve 487 °C olarak belirlendi. 1000° C’de toplam kütle kaybının %61,66 olduğu yani maddenin %38,34’ünün kalıntı olarak kaldığı görüldü. Şekil 4.1.4.3’deki DTG eğrisine göre bozunmanın iki adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık ($T_{max.}$) değerlerinin 185 ve 396 °C olduğu gözlemlendi. Şekil 4.1.4.2’deki DTA eğrisine göre ise egzotermik pikin 400 °C’de olduğu gözlemlendi. Şekil 4.1.4.4’deki DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığının 162 °C olduğu ve ΔC_p değerinin 0,077 J/g. °C olduğu gözlemlendi.

O5BrPIMMF’ün Şekil 4.1.4.1’de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı sıcaklık 125 °C; %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 165 °C ve 272 °C olarak belirlendi. 1000 °C’de toplam kütle kaybının %74,63 olduğu yani maddenin %25,37’sinin kalıntı olarak kaldığı görüldü. Şekil 4.1.4.3’deki DTG eğrisine göre bozunmanın iki adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık ($T_{max.}$) değerlerinin 165 ve 358 °C olduğu gözlemlendi. Şekil 4.1.4.2’deki DTA eğrisine göre ise egzotermik pikin 301 °C’de olduğu gözlemlendi. Şekil 4.1.4.4’deki DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığının 155 °C olduğu ve ΔC_p değerinin 0,281 J/g. °C olduğu gözlemlendi.

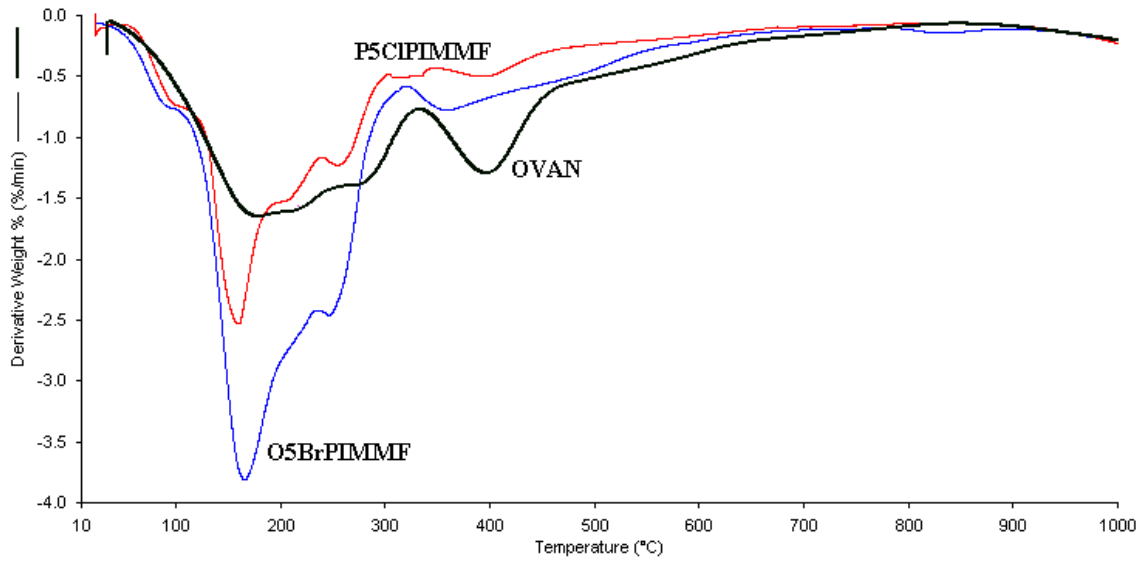
P5CIPIMMF’ün Şekil 4.1.4.1’de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı sıcaklık 126 °C; %20 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık 194 °C olarak belirlendi. 1000 °C’de toplam kütle kaybının %47,33 olduğu yani maddenin %52,67’sinin kalıntı olarak kaldığı görüldü. Şekil 4.1.4.3’deki DTG eğrisine göre bozunmanın iki adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık ($T_{max.}$) değerlerinin 158 ve 390 °C olduğu gözlemlendi. Şekil 4.1.4.2’deki DTA eğrisine göre ise egzotermik pikin 373 °C’de olduğu gözlemlendi. Şekil 4.1.4.4’deki DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığının 155 °C olduğu ve ΔC_p değerinin 0,369 J/g. °C olduğu gözlemlendi.



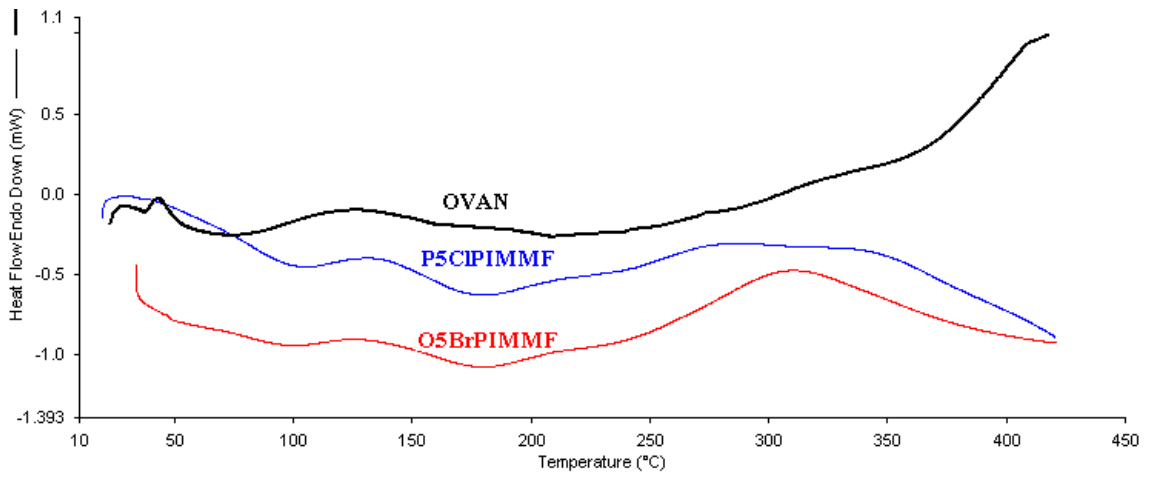
Şekil 4.1.4.1. OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'ün TGA eğrileri.



Şekil 4.1.4.2. OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'ün DTA eğrileri.



Şekil 4.1.4.3. OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'ün DTG eğrileri.



Şekil 4.1.4.4. OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'ün DSC eğrileri.

Çizelge 4.1.4.1. OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'e ait termal verilerin karşılaştırılması

Bileşik	Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)	%20 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık (°C)	%50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık (°C)	1000°C'deki toplam kütle kaybı (%)	Maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık (°C)	Camsı geçiş sıcaklığı (°C)	ΔC_p (J/g °C)
OVAN	120	222	487	61,66	185, 396	162	0,077
O5BrPIMMF	125	165	272	74,63	165, 358	155	0,281
P5CIPIMMF	126	194	-	47,33	158, 390	155	0,369

OVAN'ın aşırı kopolimerlerinin OVAN'e kıyasla termal bozunmaya karşı daha dayanıklı olduğu Çizelge 4.1.4.1'de verilen termal verilere göre belirlendi. OVAN'ın aşırı kopolimerlerine kıyasla camsı geçiş sıcaklığının daha yüksek olduğu ve aşırı kopolimerlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının aynı olduğu görüldü.

5BrPIMF'ün Şekil 4.1.4.5'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı sıcaklık 195 °C; %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 200 °C ve 229 °C olarak belirlendi. 1000 °C'de toplam kütle kaybının %100 olduğu yani kalıntı kalmadığı görüldü. Şekil 4.1.4.7'deki DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 233 °C olduğu gözlemlendi. Şekil 4.1.4.6'deki DTA eğrisine göre ise endotermik pikin 128 °C'de olduğu gözlemlendi.

5BrPIMF-Co'ın Şekil 4.1.4.5'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı sıcaklık 309 °C; %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 408 °C ve 720 °C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %74,20 olduğu yani maddenin %25,80'inin kalıntı olarak kaldığı görüldü. Şekil 4.1.4.7'deki DTG eğrisine göre bozunmanın iki adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değerlerinin 322 ve 627 °C olduğu gözlemlendi. Şekil 4.1.4.6'deki DTA eğrisine göre ise egzotermik pikin 334 °C'de olduğu gözlemlendi.

5BrPIMF-Cu'ın Şekil 4.1.4.5'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı sıcaklık 271 °C; %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 279 °C ve 534 °C olarak belirlendi. 1000 °C'de toplam kütle kaybının %84,15 olduğu yani maddenin %15,85'inin kalıntı olarak kaldığı görüldü. Şekil 4.1.4.7'deki DTG eğrisine göre bozunmanın iki adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değerlerinin

280 ve 605 °C olduğu gözlemlendi. Şekil 4.1.4.6'deki DTA eğrisine göre ise egzotermik pikin 282 °C'de olduğu gözlemlendi.

5CIPIMF'ün Şekil 4.1.4.5'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı sıcaklık 105 °C; %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 130 °C ve 187 °C olarak belirlendi. 1000 °C'de toplam kütle kaybının %100 olduğu 800°C'de kütle kaybının son bulunduğu görüldü. Şekil 4.1.4.7'deki DTG eğrisine göre bozunmanın iki adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık ($T_{max.}$) değerlerinin 137 ve 215 °C olduğu gözlemlendi. Şekil 4.1.4.6'deki DTA eğrisine göre ise endotermik piklerin 102 ve 231 °C'de olduğu gözlemlendi.

5CIPIMF-Co'nun Şekil 4.1.4.5'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı sıcaklık 305 °C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 339 °C ve 706 °C olarak belirlendi. 1000 °C'de toplam kütle kaybının %82,61 olduğu yani maddenin %17,39'unun kalıntı olarak kaldığı görüldü. Şekil 4.1.4.7'deki DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları ($T_{max.}$) 320, 632 ve 750 °C bulundu. Şekil 4.1.4.6'deki DTA eğrisine göre ise egzotermik pikin 337 °C'de olduğu gözlemlendi.

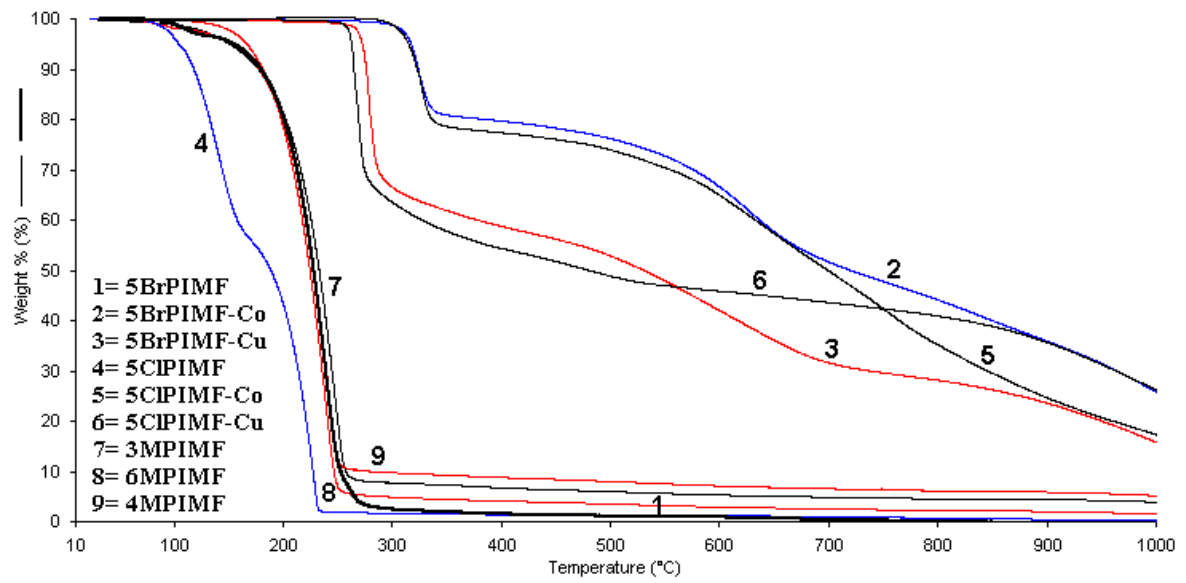
5CIPIMF-Cu'nun Şekil 4.1.4.5'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı sıcaklık 259 °C; %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 268 °C ve 484 °C olarak belirlendi. 1000 °C'de toplam kütle kaybının %73,70 olduğu yani maddenin %26,30'unun kalıntı olarak kaldığı görüldü. Şekil 4.1.4.7'deki DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı ($T_{max.}$) 272 °C bulundu. Şekil 4.1.4.6'deki DTA eğrisine göre ise egzotermik pikin 270 °C'de olduğu gözlemlendi.

3MPIMF Şekil 4.1.4.5'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı sıcaklık 194 °C; %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 203 °C ve 233 °C olarak belirlendi. 1000 °C'de toplam kütle kaybının %96,08 olduğu yani maddenin %3,92'sinin kalıntı olarak kaldığı görüldü. Şekil 4.1.4.7'deki DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı ($T_{max.}$) 239 °C bulundu. Şekil 4.1.4.6'deki DTA eğrisine göre ise endotermik piklerin 80 ve 249 °C'de olduğu gözlemlendi.

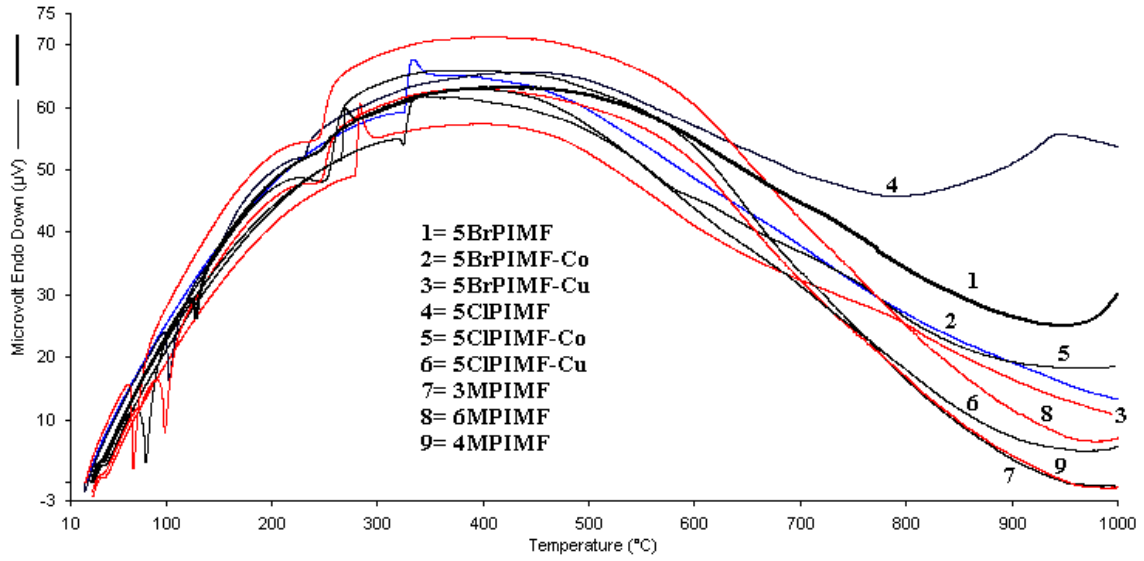
6MPIMF Şekil 4.1.4.5'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı sıcaklık 188 °C; %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 197° C ve 223 °C olarak belirlendi. 1000 °C'de toplam kütle kaybının %98,56 olduğu yani maddenin %1,44'ünün kalıntı olarak kaldığı görüldü. Şekil 4.1.4.7'deki DTG eğrisine göre

maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 229 °C bulundu. Şekil 4.1.4.6'daki DTA eğrisine göre ise endotermik piklerin 68 ve 243 °C'de olduğu gözlemlendi.

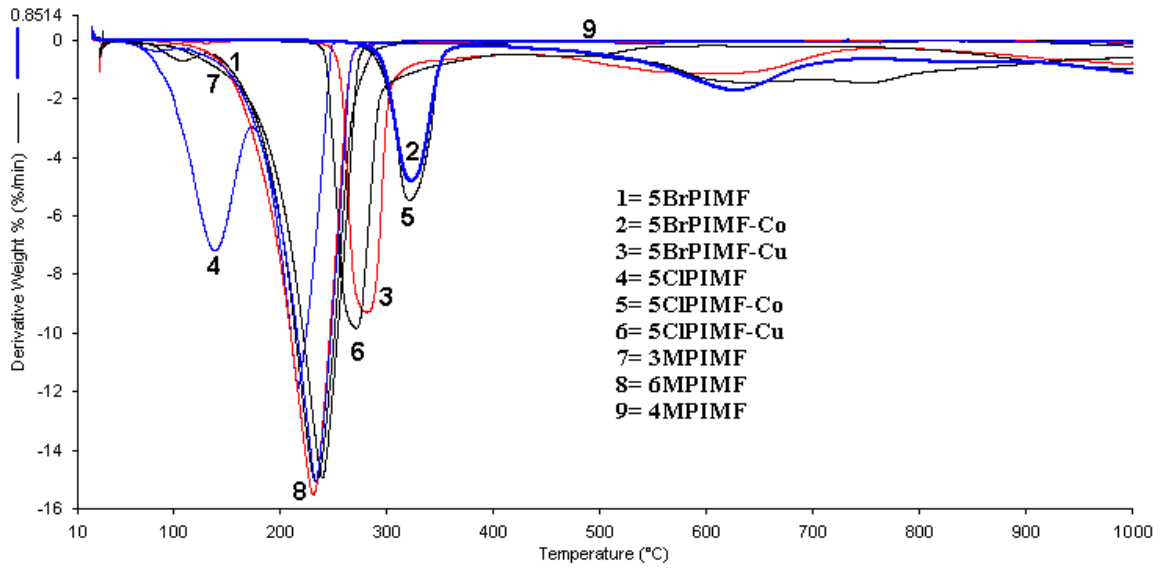
4MPIMF Şekil 4.1.4.5'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı sıcaklık 193 °C; %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 198 °C ve 230 °C olarak belirlendi. 1000 °C'de toplam kütle kaybının %94,85 olduğu yani maddenin %5,15'inin kalıntı olarak kaldığı görüldü. Şekil 4.1.4.7'deki DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 231 °C bulundu. Şekil 4.1.4.6'daki DTA eğrisine göre ise endotermik piklerin 97 ve 245 °C'de olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.1.4.5. 5BrPIMF, 5CIPIMF, 3MPIMF, 6MPIMF, 4MPIMF ve 5BrPIMF, 5CIPIMF-metal komplekslerinin TGA eğrileri.



Şekil 4.1.4.6. 5BrPIMF, 5CIPIMF, 3MPIMF, 6MPIMF, 4MPIMF ve 5BrPIMF, 5CIPIMF-metal komplekslerinin DTA eğrileri.



Şekil 4.1.4.7. 5BrPIMF, 5CIPIMF, 3MPIMF, 6MPIMF, 4MPIMF ve 5BrPIMF, 5CIPIMF-metal komplekslerinin DTG eğrileri.

Çizelge 4.1.4.2. Sentezlenen Schiff bazları ve Schiff bazı metal komplekslerine ait termal verilerin karşılaştırılması

Madde	Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)	%20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık (°C)	%50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık (°C)	1000°C'deki toplam kütle kaybı (%)	Maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık (°C)
5BrPIMF	195	200	229	100	233
5BrPIMF-Co	309	408	720	74,20	322, 627
5BrPIMF-Cu	271	279	534	84,15	280, 605
5CIPIMF	105	130	187	100	137, 231
5CIPIMF-Co	305	339	706	82,61	320, 632, 750
5CIPIMF-Cu	259	268	484	73,70	272
3MPIMF	194	203	233	96,08	239
6MPIMF	188	197	223	98,56	229
4MPIMF	193	198	230	94,85	231

Schiff bazı-metal komplekslerinin 1000 °C'de ki kalıntı miktarlarının yapıda bulunan metal atomlarından dolayı daha fazla olduğu gözleendi.

Metal kompleksleri arasında 5CIPIMF'ün Co kompleksinin termal bozunmaya başladığı sıcaklığın yüksek olduğu ve 5CIPIMF'ün Cu kompleksinin ise 1000 °C'deki toplam kütle kaybının en düşük olduğu yani bileşiğin büyük bir kısmının yüksek sıcaklığa rağmen kalıntı olarak kaldığı gözleendi.

4.1.5. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri

Fotonların bir molekül tarafından soğurulması olarak tanımlanan ışık soğurulması sonucu, molekül temel enerji durumundan uyarılmış duruma geçer. Uyarılmış bir atom veya molekül kararsızdır. Fazla enerjisini atarak temel hale dönmek ister. Işınım ile uyarma sonucu molekülün enerjisini ortama ışıma olarak yayması olayı fotoluminesans ya da luminesans olarak adlandırılır.

Molekül uyarılmış durumda iken titreşimsel enerjisinin fazlası moleküller arası çarpışmalarla dağıtılır. Daha sonra molekül temel enerji seviyesine ya doğrudan doğruya

bir ışın yayarak floresans oluşturur veya bir triplet seviyeye geçtikten sonra bir ışın yayarak döner. Bu seviyeden yayılan ışına ise fosforesans denir.

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

Floresansın uygulama alanlarını fotofizik, fotokimya, analitik kimya, petrol araştırmaları, çevresel araştırmalar, farmakoloji, biyokimya, ilaç ve adli tıp uygulamaları oluşturmaktadır.

Bir molekülün floresans gösterebilmesi için UV veya görünür alandaki ışımayı soğurması gerekmektedir. Bu soğurum ne kadar yüksek olursa yayılan floresansın şiddeti o kadar kuvvetli olur.

Sentezlenen monomer, polimer ve oligomerlerin metanoldeki farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin yayılım, uyarım ve floresans şiddeti değerleri, Shimadzu Spektroflorofotometre RF-5301 PC cihazı kullanılarak ölçüldü.

Maksimum floresans şiddetinin gözleendiği konsantrasyonda ölçülen uyarım ve yayılım değerleri Çizelge 4.1.5.1’de verildi.

Çizelge 4.1.5.1. Sentezlenen maddelerin floresans spektrum dataları

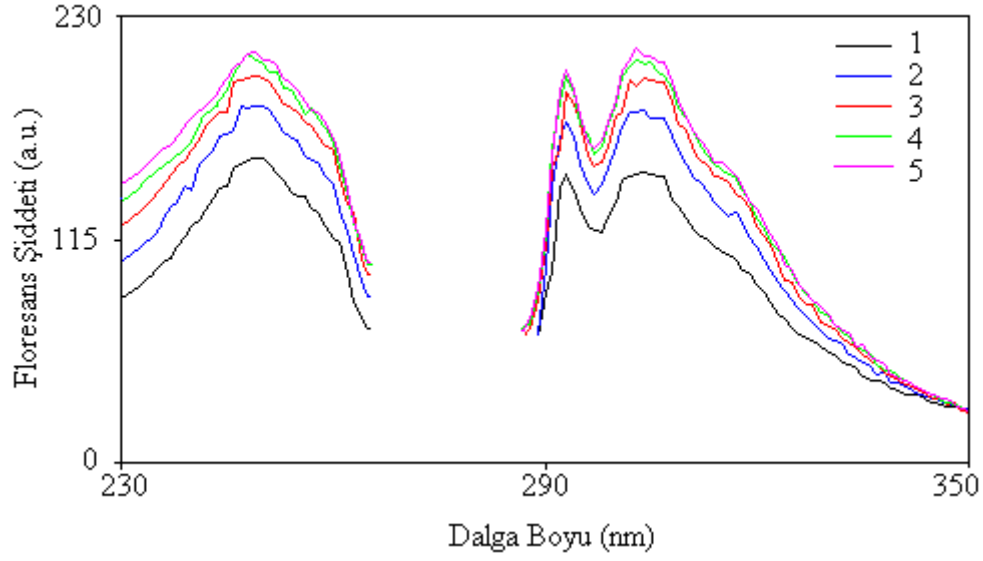
Bileşik	Kons. (mg/100 mL)	^a λ_{Ex}	^b λ_{Em}	^c $\lambda_{max (Ex)}$	^d $\lambda_{max (Em)}$	^e I_{Ex}	^f I_{Em}	^g $\Delta\lambda_{ST}$
3MPIMF	0,39	250	293	249	293	212	203	44
4MPIMF	0,39	250	293	249	293	210	201	44
6MPIMF	0,39	250	293	248	293	217	201	45
5BrPIMF	0,78	257	294	247	293	192	174	46
5CIPIMF	6,25	253	395	246	375	272	247	129
<i>o</i> -vanilin	6,25	287	294	281	304	624	539	23
OVAN	12,5	285	305	278	307	845	603	29
O5BrPIMMF	25	292	373	293	356	187	219	63
P5CIPIMMF	12,5	296	373	307	368	239	216	61

^aUyarım dalga boyu, ^b Yayılım dalga boyu

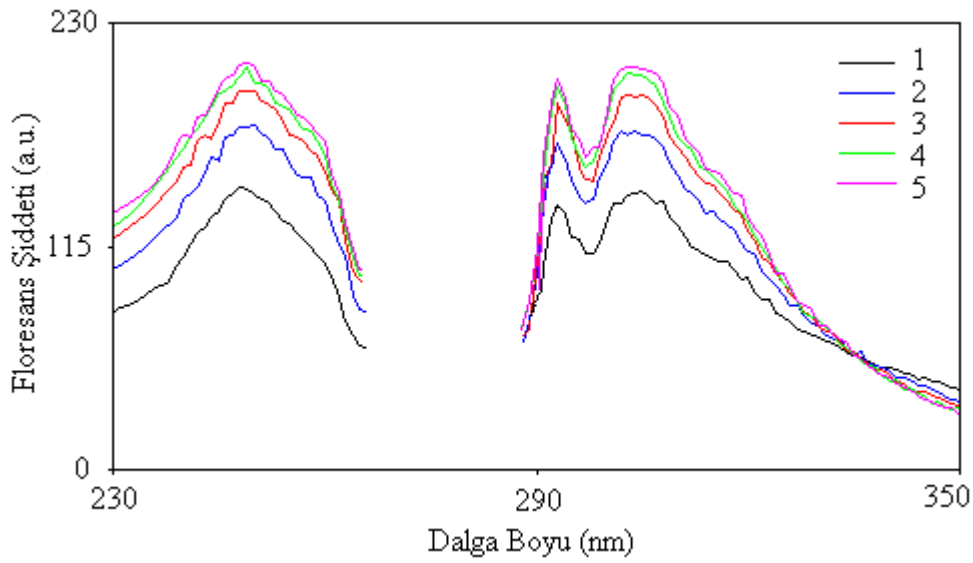
^cYayılım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu

^dUyarım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan yayılımın en yüksek olduğu dalga boyu

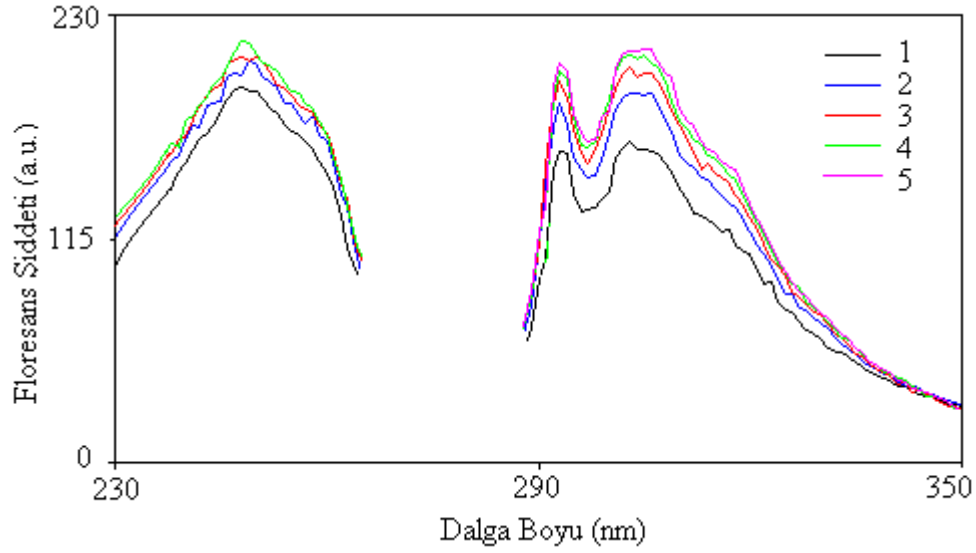
^e uyarım şiddeti, ^f yayılım şiddeti, ^g Stoke’s kayması



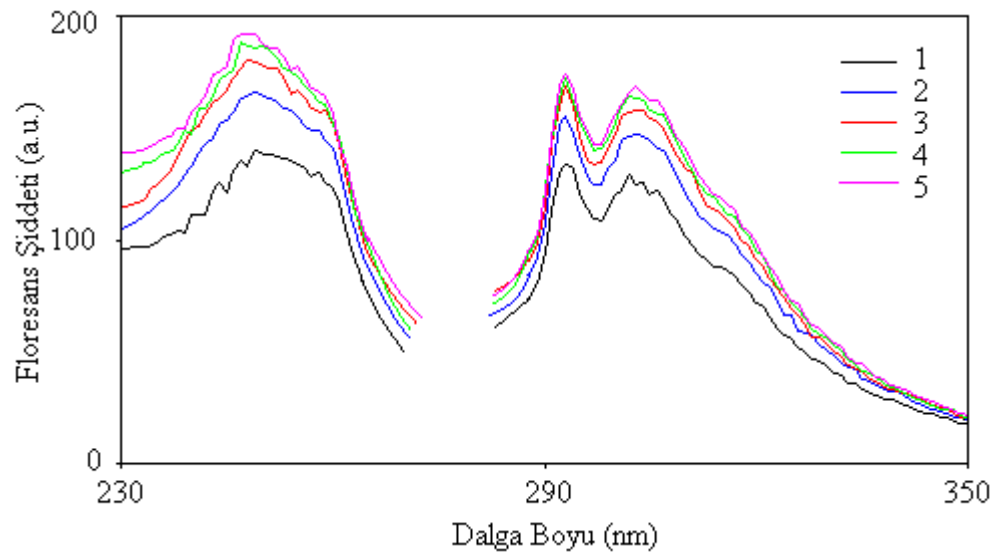
Şekil 4.1.5.1. 3MPIMF'ün farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları (1=6,25 mg/100 mL, 2=3,25 mg/100 mL, 3=1,56 mg/100 mL, 4=0,78 mg/100 mL, 5=0,39 mg/100 mL).



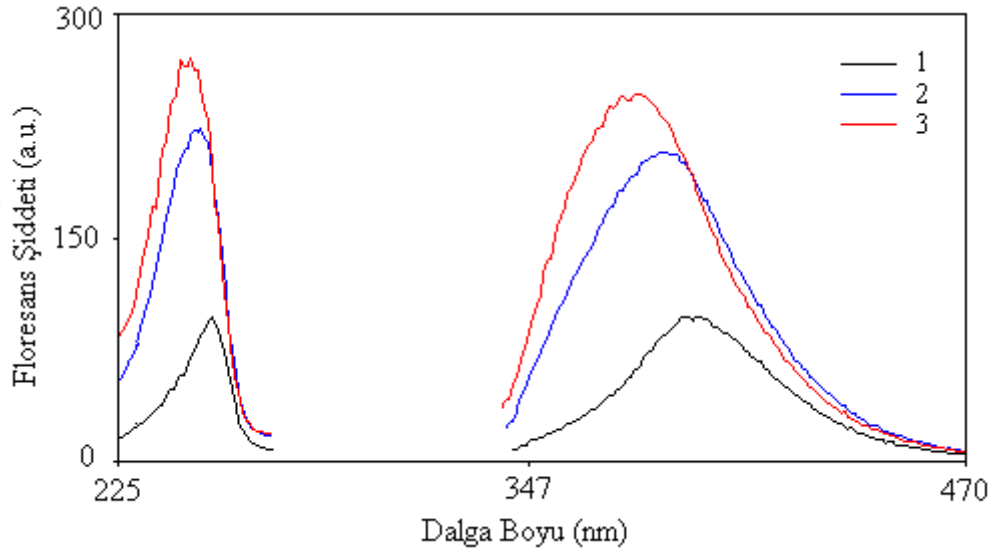
Şekil 4.1.5.2. 4MPIMF'ün farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları (1=6,25 mg/100 mL, 2=3,25 mg/100 mL, 3=1,56 mg/100 mL, 4=0,78 mg/100 mL, 5=0,39 mg/100 mL).



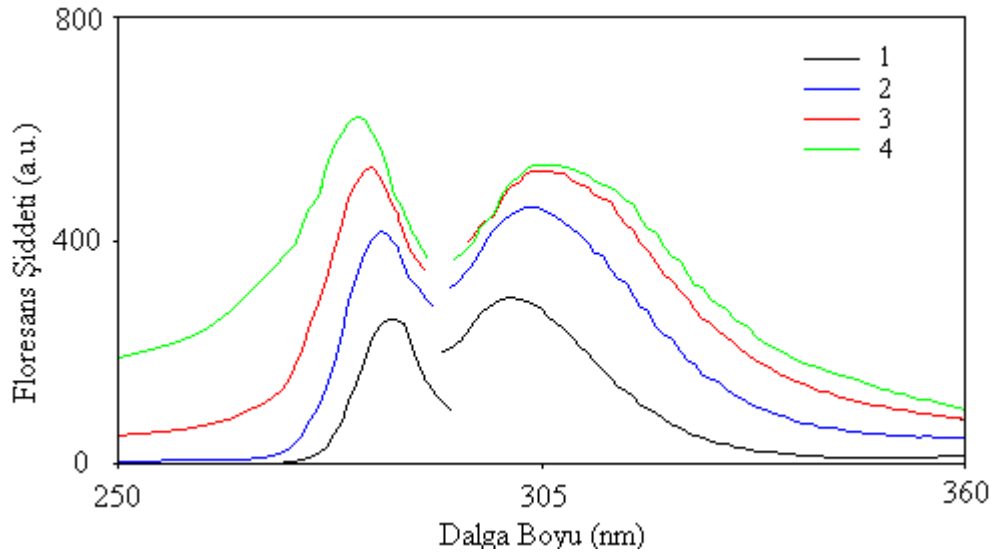
Şekil 4.1.5.3. 6MPIMF'ün farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları (1=6,25 mg/100 mL, 2=3,25 mg/100 mL, 3=1,56 mg/100 mL, 4=0,78 mg/100 mL, 5=0,39 mg/100 mL).



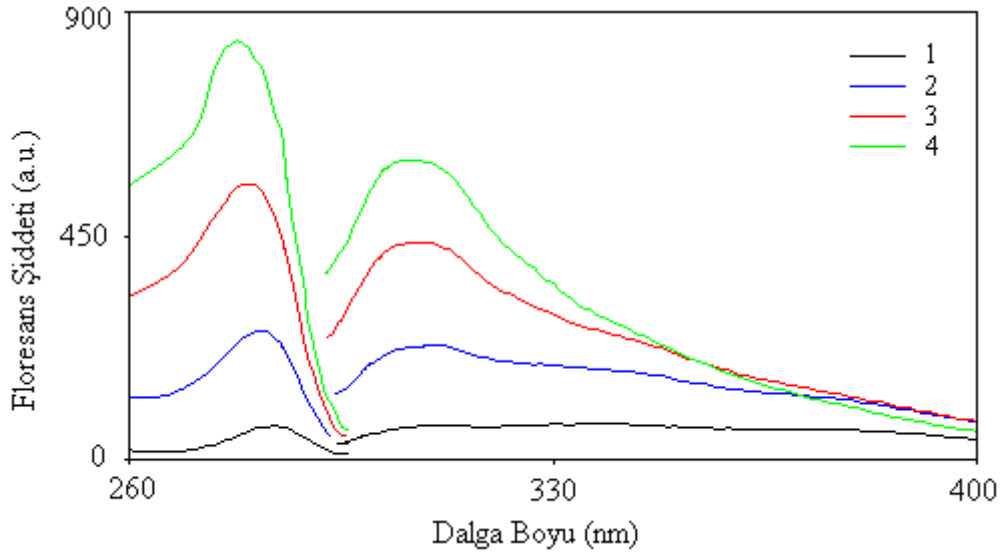
Şekil 4.1.5.4. 5BrPIMF'ün farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları (1=12,5 mg/100 mL, 2=6,25 mg/100 mL, 3=3,125 mg/100 mL, 4=1,56 mg/100 mL, 5=0,78 mg/100 mL).



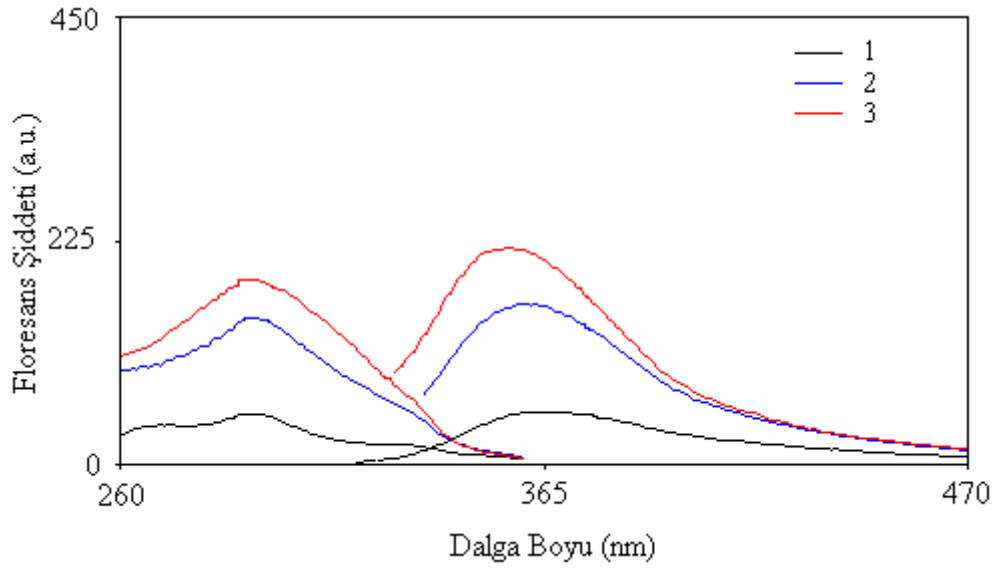
Şekil 4.1.5.5. 5CIPIMF'ün farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları (1=25 mg/100 mL, 2=12,5 mg/100 mL, 3=6,25 mg/100 mL).



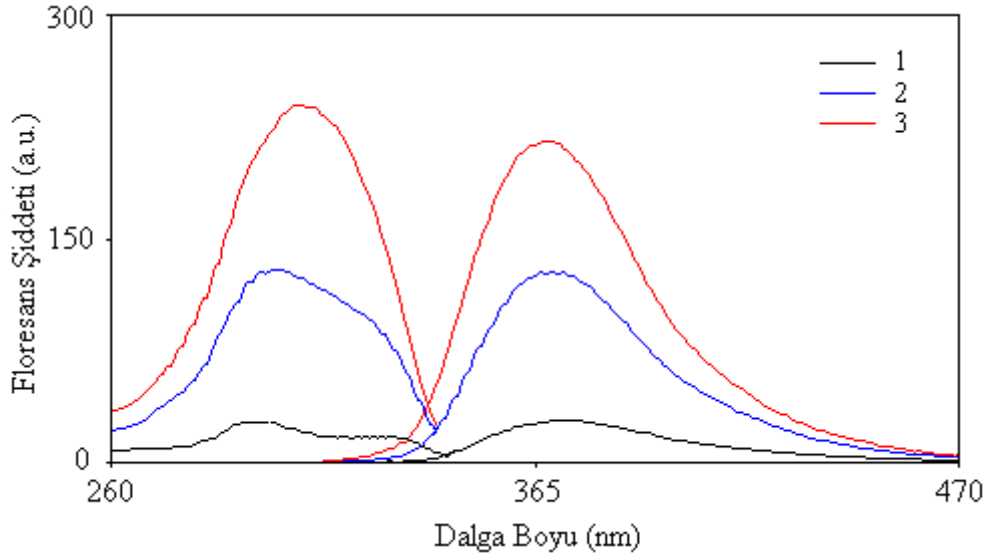
Şekil 4.1.5.6. *o*-Vanilin'in farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları (1=50 mg/100 mL, 2=25 mg/100 mL, 3=12,5 mg/100 mL, 4=6,25 mg/100 mL).



Şekil 4.1.5.7. OVAN'ın farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları (1=100 mg/100 mL, 2=50 mg/100 mL, 3=25 mg/100 mL, 4=12,5 mg/100 mL).



Şekil 4.1.5.8. O5BrPIMMF'ün farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları (1=100 mg/100 mL, 2=50 mg/100 mL, 3=25 mg/100 mL).



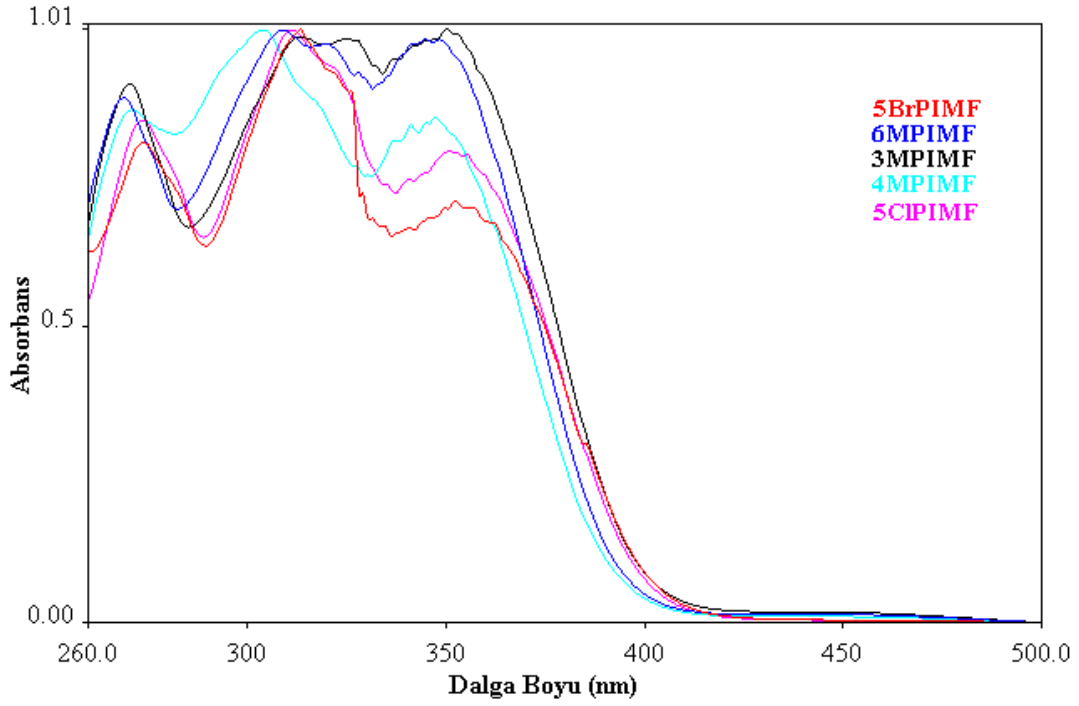
Şekil 4.1.5.9. P5CIPIMMF'ün farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları (1=50 mg/100 mL, 2=25 mg/100 mL, 3=12,5 mg/100 mL) (Slit 3).

Floresans ışının şiddeti, maddenin derişimi ile ancak düşük derişimlerde doğru orantılıdır. Yüksek derişimde gelen ışının tümü çözeltinin ilk tabakaları tarafından soğurulur ve çözeltinin uzak kısımlarına ulaşamaz. Yayılan floresans ışının çözeltideki bileşenler tarafından soğurulması nedeniyle şiddetinin azalması olayına söndürme (quenching) denir. Maddenin kendi kendini söndürmesi olayına çevreye bağlı sönmeye (self quenching) denir. Derişim artması ile bu durum ortaya çıkar.

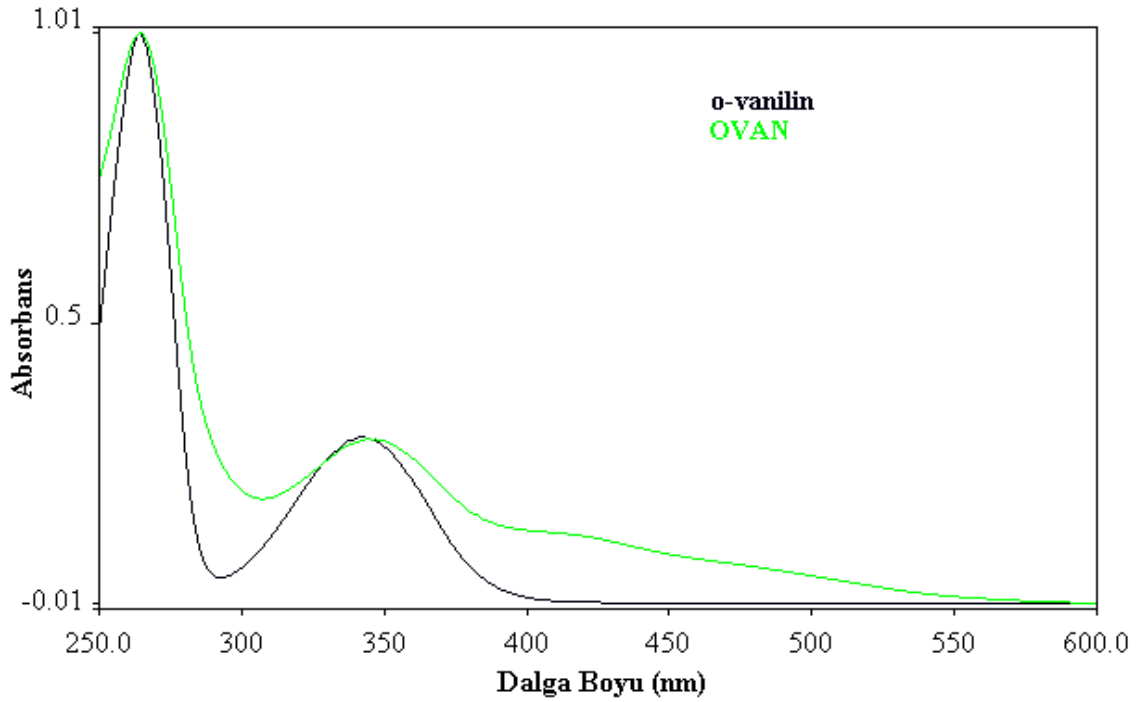
4.1.6. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

UV-Vis spektral analizi sentezlenen Schiff bazları, polimer ve oligomerler için etanol kullanılarak 25°C'de gerçekleştirildi. UV spektrumlarından sentezlenen bileşikler için λ_{max} değerleri ile optik band boşlukları (E_g) literatürdeki gibi hesaplandı (Colladet ve diğ., 2004). Hesaplanan λ_{max} , λ_{onset} ve optik band boşluğu değerleri Çizelge 4.1.6.1'de verildi.

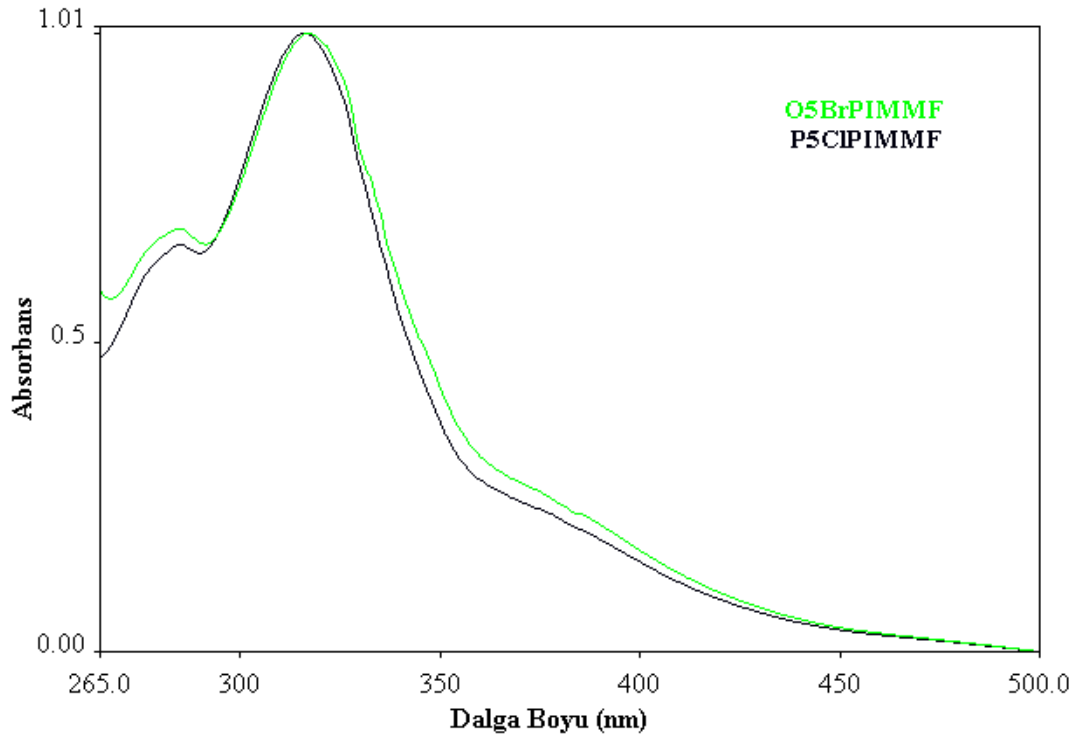
Sentezlenen Schiff bazlarına ait absorpsiyon spektrumu Şekil 4.1.6.1'de, *o*-vanilin ve oligomeri (OVAN)'ne ait absorpsiyon spektrumu Şekil 4.1.6.2'de, O5BrPIMMF ve P5CIPIMF'e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 4.1.6.3'de verildi.



Şekil 4.1.6.1. 5BrPIMF, 6MPIMF, 3MPIMF, 4MPIMF ve 5ClPIMF'e ait absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.1.6.2. *o*-Vanilin ve OVAN'e ait absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.1.6.3. O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'e ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen bileşiklere ait UV-Vis. spektrumlarında 242-277 nm civarlarında gözlenen absorpsiyon pikleri benzendeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 314-389 nm aralığında görülen pikler ise imin grubundaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil eden absorpsiyon değerleridir.

o-Vanilin monomeri ve oligomerine ait UV-Vis. spektrumları kıyaslandığında oligomerde 400-450 nm aralığında geniş absorpsiyon bandının gözlenmesi yapıda polimerleşmenin olduğunu ve molekül içinde konjugasyonun meydana geldiğini gösterdi.

Çizelge 4.1.6.1. Sentezlenen Schiff bazları, oligomerler ve polimere ait λ_{\max} , λ_{onset} ve optik band boşluğu değerleri

Bileşik	λ_{\max} (nm)	E_g (eV)	λ_{onset} (nm)
5BrPIMF	273, 313, 352	3,11	400
6MPIMF	269, 309, 320, 347	3,17	392
3MPIMF	268, 313, 328, 350	3,14	396
4MPIMF	271, 303, 346	3,18	390
5CIPIMF	274, 311, 351	3,12	398
<i>o</i> -vanilin	264, 342	3,19	389
OVAN	265, 346	2,30	539
O5BrPIMMF	285, 315	2,82	440,9
P5CIPIMMF	285, 317	2,83	438,7

Çizelge 4.1.6.1'e göre sentezlenen bileşiklerin optik band boşluğu değerleri (E_g) kıyaslandığında OVAN'ın optik band boşluğunun konjugasyondan dolayı *o*-vanilinin band boşluğuna göre daha küçük olduğu görüldü.

Eğer E_g değeri yeteri kadar düşük ise iletkenlik bandında elektron bulunabilir ve polimer elektriği iletebilir. Pratikte $E_g \leq 3\text{eV}$ olan polimerler yarıiletken, $E_g > 3\text{eV}$ olan polimerlerin de yalıtkan olduğu ifade edilir (Turton, 2005). Buna göre, OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF yarı iletken özellikte bileşikler olarak bulundu.

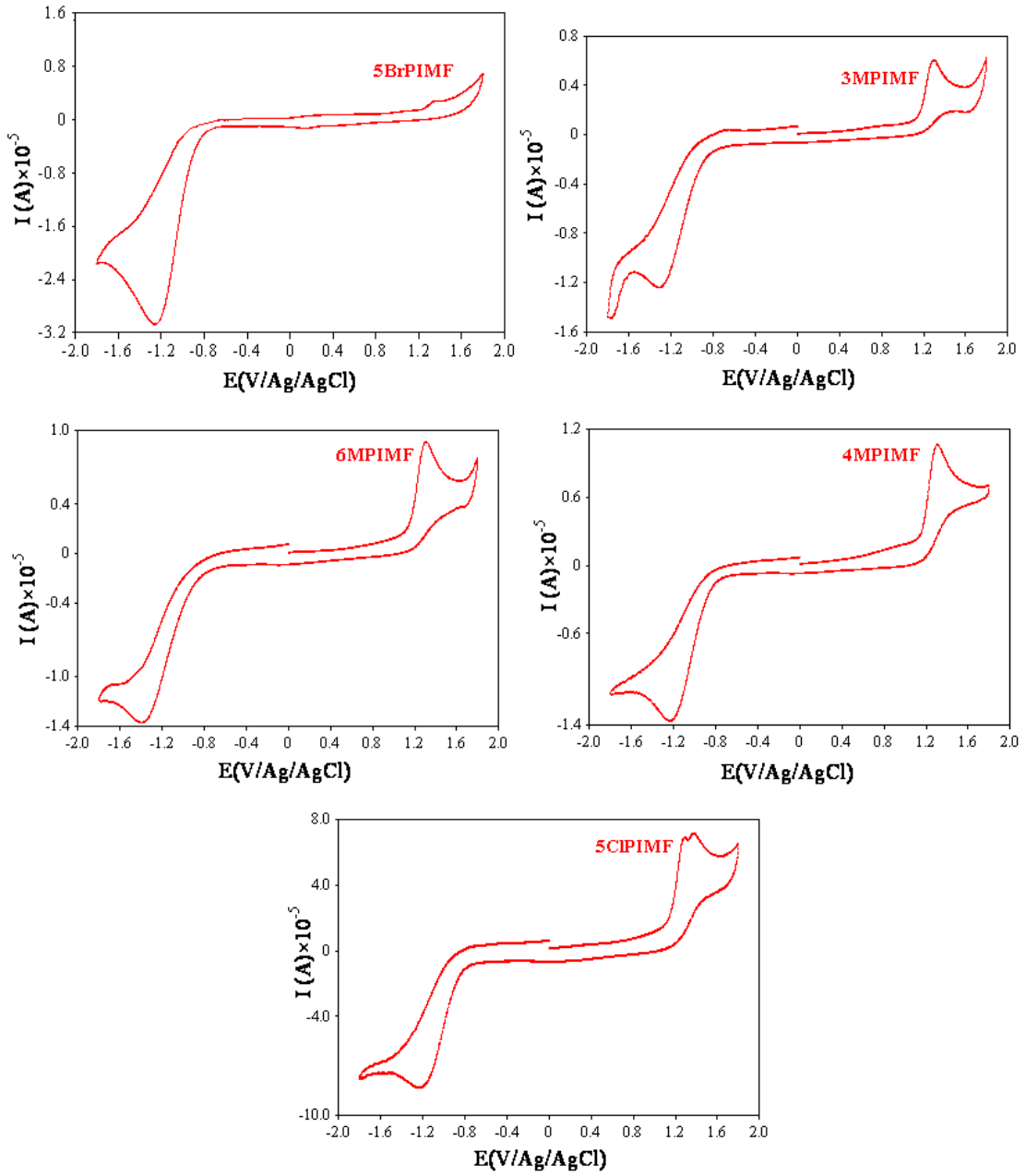
4.1.7. Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Schiff bazları, oligomerler ve polimer voltametrik ölçümleri çözücü olarak asetonitrilin kullanıldığı "CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer" cihazında alındı. Bu maddelerin HOMO (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali), LUMO (en düşük enerjili boş molekül orbitali) ve E'_g (band boşluğu / LUMO-HOMO) değerleri döngüsel voltamogramlarındaki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden literatürde

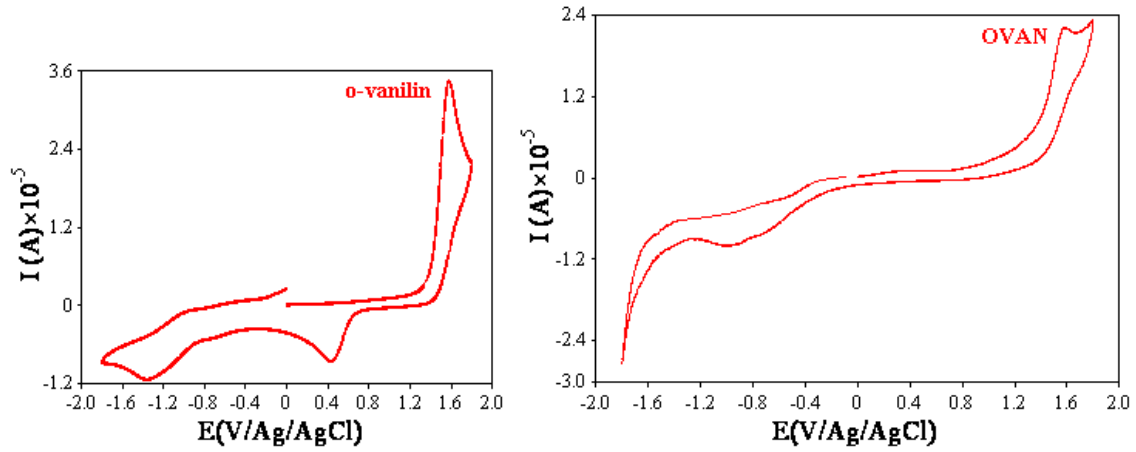
belirtilen şekilde hesaplandı (Li ve diğ., 1999; Cervini ve diğ., 1997). Sentezlenen maddelere ait döngüsel voltamogramlar Şekil 4.1.7.1, Şekil 4.1.7.2 ve Şekil 4.1.7.3’de, maddelerin elektrokimyasal analiz sonuçları ise Çizelge 4.1.71’de verildi.

Çizelge 4.1.7.1. Sentezlenen maddelere ait elektrokimyasal analiz sonuçları

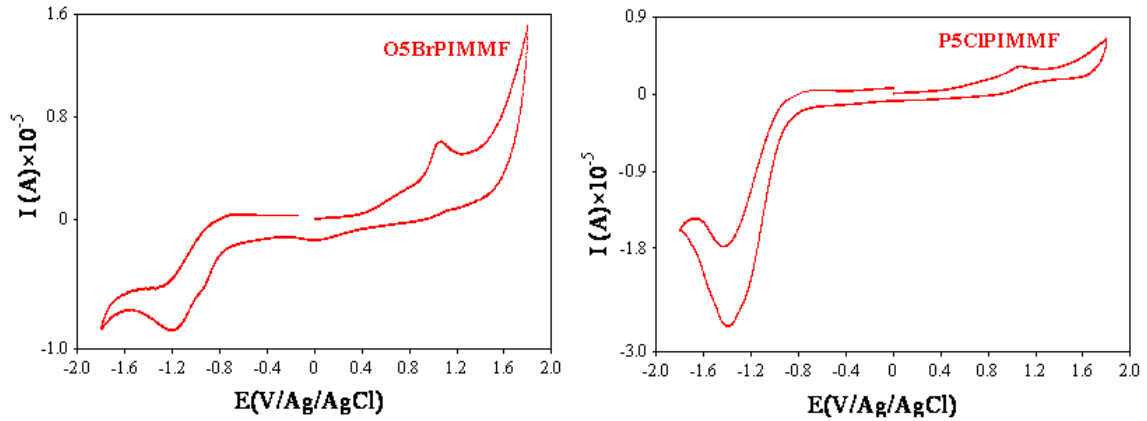
Bileşik	LUMO (eV)	HOMO (eV)	E_g (eV)
5BrPIMF	-3,17	-5,67	2,50
3MPIMF	-3,10	-5,56	2,46
6MPIMF	-3,01	-5,53	2,42
4MPIMF	-3,19	-5,53	2,34
5ClPIMF	-3,21	-5,52	2,31
<i>o</i> -vanilin	-3,34	-5,97	2,63
OVAN	-3,46	-5,59	2,13
O5BrPIMMF	-3,25	-5,35	2,1
P5ClPIMMF	-3,39	-5,34	1,95



Şekil 4.1.7.1. 5BrPIMF, 3MPIMF, 6MPIMF, 4MPIMF ve 5ClPIMF'e ait döngüsel voltamogramlar.



Şekil 4.1.7.2. *o*-Vanilin ve OVAN'e ait döngüsel voltamogramlar.



Şekil 4.1.7.3. O5BrPIMMF ve P5ClPIMMF'e ait döngüsel voltamogramlar.

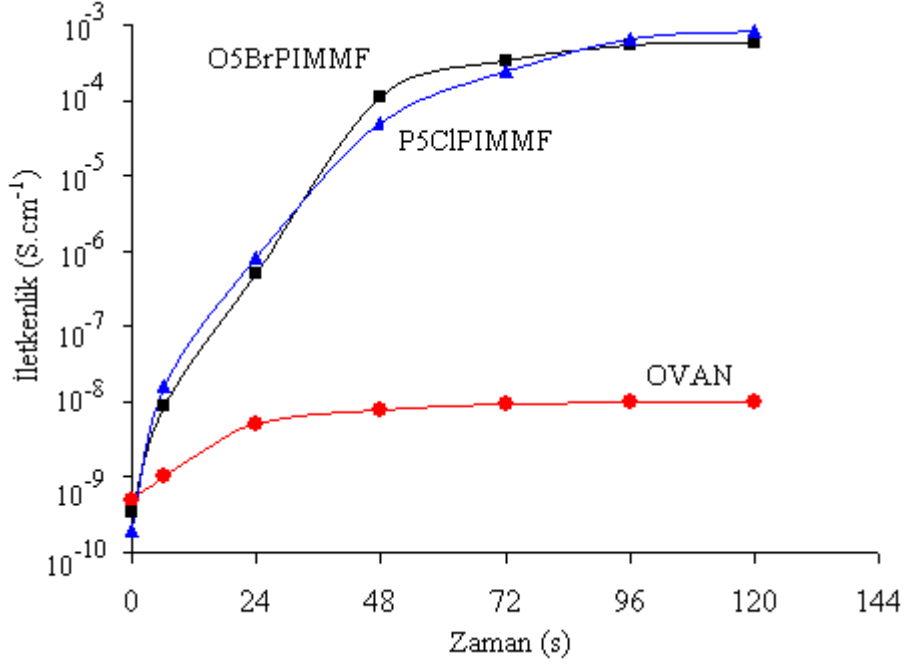
Alınan döngüsel voltamogramlara göre imin grubuna ait indirgenme piki ve OH grubuna ait yükseltgenme piki gözlemlendi. *o*-Vanilin ve OVAN'ın HOMO, LUMO ve E'_g (band boşluğu) değerleri sırasıyla -5,97, -3,34, 2,63 ve -5,59, -3,46, 2,13 olarak hesaplandı. Bulunan değerlere göre oligomerin band boşluğunun monomerine kıyasla daha düşük olduğu görüldü. Oligomerin düşük E'_g değerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişi kolaylaştırdığı ve böylece oligomerin monomerine kıyasla daha iletken hale geldiği anlaşıldı. OVAN ve monomeri için elde edilen bu sonuçlar iletkenlik ölçümleri ile kıyaslandığında bir uyum olduğu gözlemlendi.

4.1.8. Sentezlenen Oligomer ve Aşı Kopolimerlerinin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi

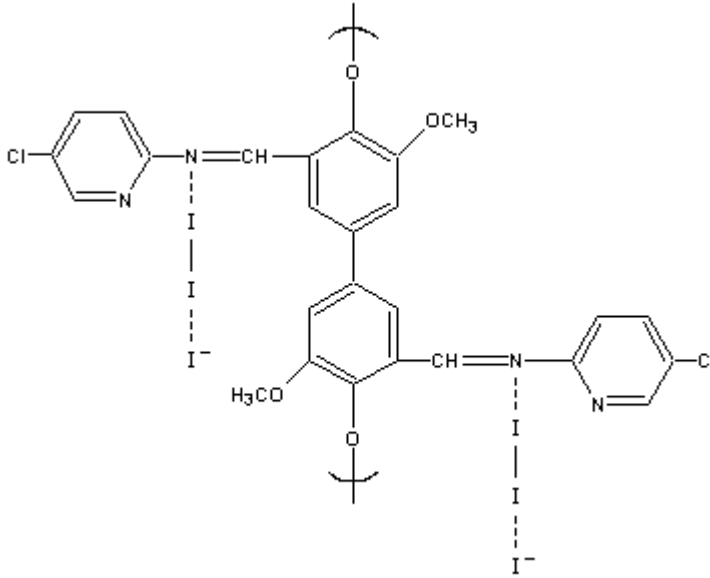
OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'ün iyot ile doplanmasına bağlı olarak zamanla iletkenliğindeki değişim "Keithley 2400" model elektrometreyle ölçüldü ve iletkenlik değerleri Çizelge 4.1.8.1'de ve değişim grafiği de Şekil 4.1.8.2'de şeklinde verildi.

Çizelge 4.1.8.1. OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi

Zaman (s)	İletkenlik ($\text{Scm}^{-1} \times 10^{-9}$)		
	OVAN	O5BrPIMMF	P5CIPIMMF
0	0,5	0,33	0,2
6	1,05	8,62	16,7
24	5	500	833
48	7,87	111111	50000
72	9,52	333333	250000
96	9,80	537634	645161
120	9,83	564972	833333



Şekil 4.1.8.1. OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.1.8.2. P5CIPIMMF'ün iyot ile koordinasyonu.

Şekil 4.1.8.1'de verilen grafiğe göre, doplama yapılmadan OVAN'in sahip olduğu iletkenlik $10^{-10} \text{ Scm}^{-1}$ iken, 25°C 'de iyot buharıyla doplanması sonucunda iletkenliğinin 10^{-9} Scm^{-1} değerine kadar arttığı gözlemlendi. 10^{-9} Scm^{-1} değerine ulaştıktan sonra pek fazla bir artış olmadığı gözlemlendi.

O5BrPIMMF'ün elektriksel iletkenliğinin ise, doplama yapılmadan önce 10^{-9} Scm⁻¹ değerinde olduğu, 48 saat süre boyunca 25°C'de iyot buharıyla doplandığında ise 10^{-4} Scm⁻¹ değerlerine ulaştığı görüldü. Bu yaklaşık 10^5 kat kadarlık artıştan sonra ise pek fazla bir artış olmadan O5BrPIMMF'ün iletkenliği sabit bir değere ulaştı.

P5CIPIMMF'ün elektriksel iletkenliğinin ise, doplama yapılmadan önce 10^{-9} Scm⁻¹ değerinde olduğu, 48 saat süre boyunca 25°C'de iyot buharıyla doplandığında ise 10^{-5} - 10^{-4} Scm⁻¹ değerlerine ulaştığı görüldü. Bu yaklaşık 10^5 kat kadarlık artıştan sonra ise pek fazla bir artış olmadan P5CIPIMMF'ün iletkenliği sabit bir değere ulaştı.

4.1.9. Sentezlenen Polimer ve Oligomerlerin SEC Analizi

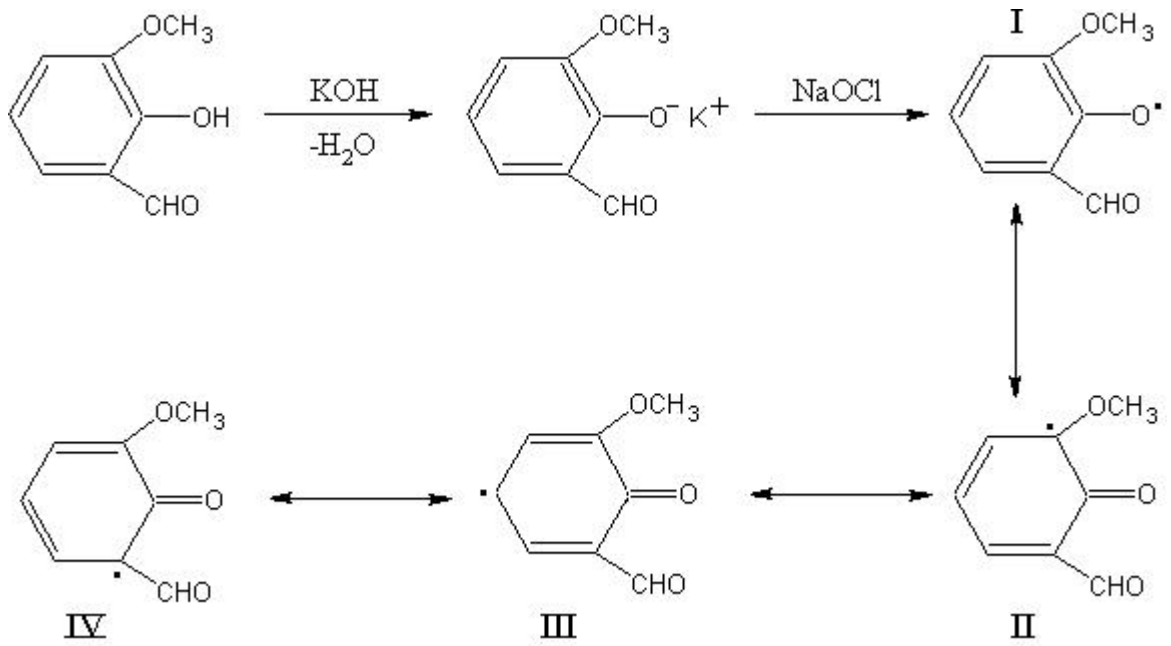
OVAN'ın SEC analizi sonucuna göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında NaOCl ile elde edilen oligomerin iki fraksiyondan oluştuğu görüldü. Elde edilen oligomerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon oligomerin %62'sini (M_n : 4050 g mol⁻¹, M_w : 7450 g mol⁻¹, PDI: 1,84) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyon ise oligomerin %38'ini (M_n : 1200 g mol⁻¹, M_w : 1300 g mol⁻¹, PDI: 1,083) oluşturmaktadır.

O5BrPIMMF'ün SEC analizi sonucuna göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında elde edilen aşı kopolimerin iki fraksiyondan oluştuğu görüldü. Elde edilen oligomerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon oligomerin %33'ünü (M_n : 3450 g mol⁻¹, M_w : 3800g mol⁻¹, PDI: 1,10) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyon ise oligomerin %67'sini (M_n : 2700 g mol⁻¹, M_w : 2900 g mol⁻¹, PDI: 1,074) oluşturmaktadır.

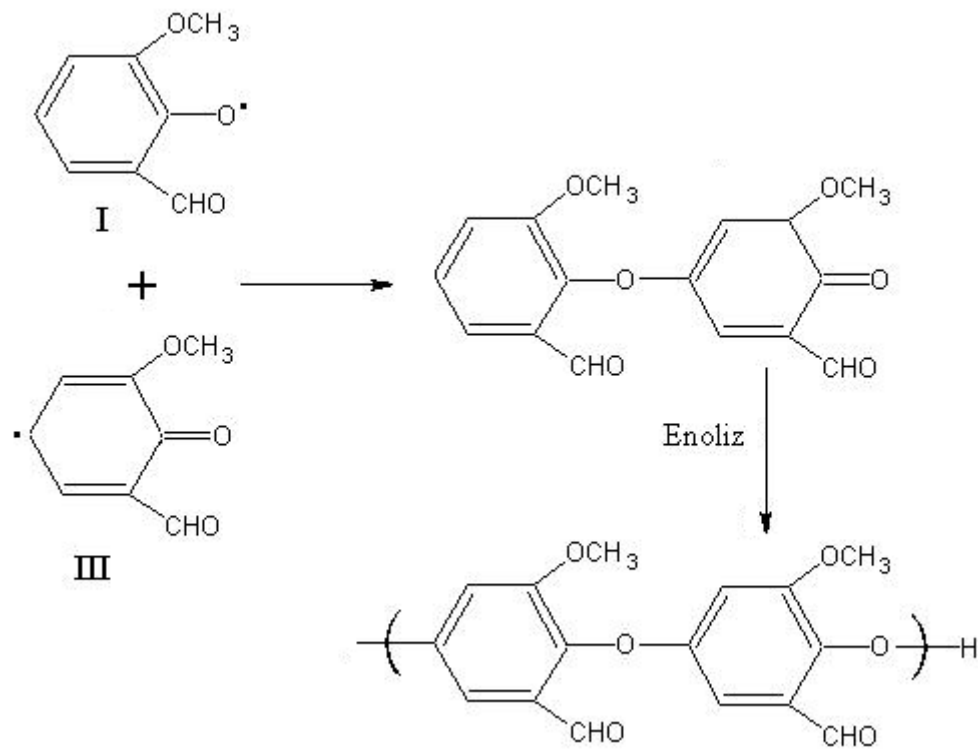
P5CIPIMMF'ün SEC analizi sonucuna göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında elde edilen aşı kopolimerin iki fraksiyondan oluştuğu görüldü. Elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon polimerin %55'ini (M_n : 10200 g mol⁻¹, M_w : 20150 g mol⁻¹, PDI: 1,97) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyon ise polimerin %45'ini (M_n : 5100 g mol⁻¹, M_w : 5400 g mol⁻¹, PDI: 1,059) oluşturmaktadır.

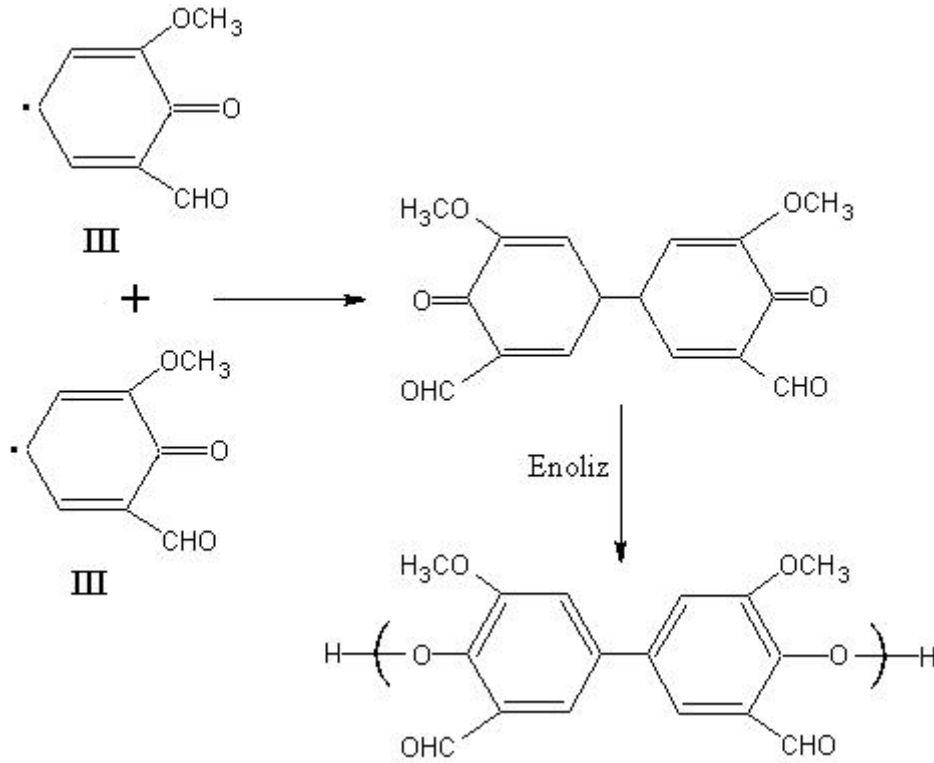
4.2. OVAN ile 2-amino-5-brompiridinin Aşı Kopolimerizasyon Reaksiyonunun Mekanizması

İlk aşamada *o*-vanilin bazik ortamda fenolat anyonuna, ardından da radikal başlatıcılarla monomerik radikallerine dönüştürülür.

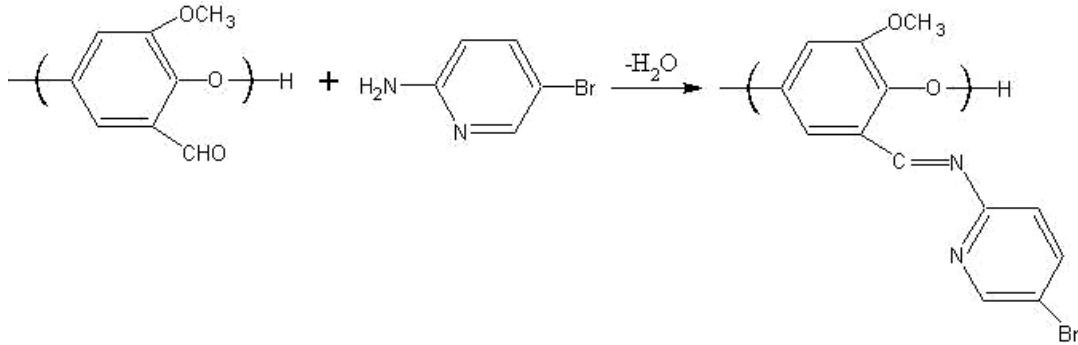


Oluşan bu radikallerden dimer, trimer, tetramer..., polimer oluşumu için iki farklı birleşme mekanizması mümkündür.





Oluşan bu oligomer ile 2-amino-5-brompiridin ile aşı kopolimerizasyon reaksiyonu ile oligo-[2-(5-brompiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol] elde edildi.



Verilen mekanizmaların ilkinde I-III numaralar ile gösterilen monomerik radikaller (orto-oksijen) C-O-C birleşmesine uğrar. Diğer mekanizmada III numaralı monomerik radikaller para kısımlarından bağlanarak C-C birleşmesine uğrar. Sentezlenen yapıların karakterizasyonu için yapılan spektroskopik analizlerden elde edilen bulgular da polimerizasyon işleminin C-C birleşmesi ile yürüdüğünü gösterdi.

BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, piridin birimi içeren beş farklı amin ile salisilaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazı bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen Schiff bazlarından 5BrPIMF ve 5CIPIMF'ün iki farklı metal tuzu ile Schiff bazı-metal kompleksleri sentezlendi. Ayrıca *o*-vanilin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen OVAN ile 2-amino-5-brompiridin ve 2-amino-5-klorpiridin aşı kopolimerizasyonu sonucu O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF sentezlendi.

Aşı kopolimerler, bir polimerin üzerine başka bir tür monomerin polimerleşmesi ile elde edilir.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR, SEC yöntemleri ile aydınlatıldı. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin termal, elektrokimyasal, spektrokimyasal, optik ve elektriksel özellikleri belirlendi.

Sentezlenen Schiff bazı bileşikleri, oligomerler ve polimerin floresans şiddetleri ölçüldü ve bu değerlerin yüksek olduğu görüldü.

Termal analize göre, oligomerler ve polimerin termal dayanımlarının Schiff bazlarından daha yüksek olduğu; Schiff bazları ile bu Schiff bazlarının metal kompleksleri kıyaslandığında ise Schiff bazı-metal komplekslerinin 1000 °C'de ki kalıntı miktarlarının yapıda bulunan metal atomlarından dolayı daha fazla olduğu gözlemlendi. Schiff bazı-metal kompleksleri arasında termal dayanımı en yüksek olanın Co kompleksi olduğu bulundu.

Optik özelliklere göre, *o*-vanilin ve OVAN'ın UV-Vis. Spektrumları karşılaştırıldığında; OVAN'de 400-450 nm aralığında geniş absorpsiyon bandının gözlenmesi yapıda polimerleşmenin olduğunu ve molekül içinde konjugasyonun meydana geldiğini gösterdi.

İletkenlik ölçümüne göre, sentezlenen aşı kopolimerlerinin yarı iletken özellikte oldukları belirlendi. Bu sonuca bağlı olarak sentezlenen bileşiklerin elektronik ve opto-elektronik gibi alanlarda kullanılabileceği önerilebilir.

Sonuç olarak yapılan bu tez çalışmasında, Schiff bazı bileşikleri, Schiff bazı-metal kompleksleri, oligomerler ve polimerin sentezi ve karakterizasyonu çeşitli spektral ve optik yöntemler kullanılarak gerçekleştirildi.

KAYNAKLAR

- Adams R., Bullock J.E. ve Wilson W.C., 1923. *Contribution to the Structure of Benzidine*. *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (2): 521-527.
- Akovalı G., 1984. Temel ve Uygulamalı Polimer. *A.Ü.F.F. Basımevi*, Ankara. 439 s.
- Allan, J. R. ve McCloy, B., 1992. *Thermochimica Acta*, 211: 85-91.
- Basan S., 2001. Polimer Kimyası. *Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları*, Sivas. 367 s.
- Baysal B., 1981, Polimer Kimyası, *ODTU Yayınları*, Ankara. 366 s.
- Barik A., Priyadarsini K.I. ve Mohan H., 2004. Redox reactions of 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde (o-vanillin) in aqueous solution. *Radiation Physics and Chemistry*, 70: 687–696.
- Beşergil B., 2003. Polimer Kimyası. *Gazi Kitabevi*. Ankara. 470 s.
- Bhadeshia, H. K. D. H., (2002). Thermal Analysis Techniques, Retrieved December 3, 2009, from <http://www.msm.cam.ac.uk/phasetrans/2002/Thermal1.pdf>.
- Blaine R.L. ve Hahn, B.K., 1998. Obtaining kinetic parameters by modulated temperature thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis*, 54: 695-704.
- Carlin B. ve Shakespeare N.E., 1946. The polymerization of p-chlorostyrene in the presence of polymethylacrylate. *J. Am. Chem. Soc.*, 68 (5): 876–878.
- 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.
- Coffey T.J., Landee C.P., Robinson W.T., Turnbull M.M., Winn M. ve Woodward F.M., 2000. *Inorganica Chimica Acta*, 303: 54–60.
- Colladet K., Nicolas M., Goris L., Lutsen L. ve Vanderzande D., 2004. Low-band gap polymers for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 451-452: 7-11.
- Ekberov H.O., ve Basan S., 1995. Polimer Kimyası Laboratuvarı. *Cumhuriyet Üni. Yayınları*. 194 s.
- Fajnor V. S. ve Jesenák K., 1996. Differential thermal analysis of montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 46 (2): 489-493.
- Flory P.J., 1937, The mechanism of vinyl polymerization, *J. Am. Chem. Soc.*, 59: 241-253.
- Gama A., Flores-Lopez L.Z., Aguirre G., Parra-Hake M., Somanathan R. ve Walsh P.J. 2002, Steric effects in the design of chiral Schiff base–titanium complexes: new catalysts for asymmetric trimethylsilylcyanation of aldehydes. *Tetrahedron: Asymmetry*, 13 (2): 149-154.

- Houtz R. C., Adkins, H., 1933. Catalysis of polymerization by ozonides (II). *J. Amer. Chem. Soc.*, 55: 241-253.
- Kaya I., Vilayetoğlu A.R., Mart H., 2001. The synthesis and properties of oligosalicylaldehyde and its Schiff base oligomers. *Polymer*, 42: 4859-4865.
- Kaya I., Koyuncu S., Şenol D., 2006. Conductivity and band gap of oligo-2-[(4-fluorophenyl)imino methylene] phenol and some of its oligomer-metal complexes. *European Polymer Journal*, 42: 3140-3144.
- Kaya I. ve Yildirim 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 I. ve Yildirim M., 2009. Synthesis and characterization of graft copolymers of melamine: Thermal stability, electrical conductivity, and optical properties. *Synthetic Metals*, 159: 1572-1582.
- Kaya I., 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.
- 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.
- Mamedov B.A., Vidadi Y.A., Alieva D.N. ve Ragimov A.V., 1997. Paramagnetism and electrical conductivity centre relation in semiconductor oligoresorcinol. *Polymer International*, 43 (2): 126-128.
- Noss H., Baumann W., Kempe R., Irrgang T. ve Schulz A., 2003. Concerning the question of f- and d-electron interactions in heterodinuclear compounds: synthesis, structure and ¹⁰³Rh NMR investigations of La-Rh-bimetallics. *Inorganica Chimica Acta*, 345: 130-136.
- Patai S., 1970. Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. Wiley, New York. 238-47.
- Pfeiffer P., Buchholz O. Ve Bauer O., 1931. Innere Komplexsalze von Oxyaldiminen und Oxyketiminen. *J.Prakt. Chem.*, 129: 163-177.
- Raju R.R., Mohan S.K. ve Reddy S.J., 2003. Electroorganic synthesis of 6-aminonicotinic acid from 2-amino-5-chloropyridine. *Tetrahedron Letters*, 44: 4133-4135.
- Ritschel W.A., 1989. Biopharmaceutic and pharmacokinetic in the design of controlled release peroral drug delivery systems. *Drug. Dev. Ind. Pharm.*, 15: 1073-1103.

- Saçak M., 2005. Polimer Teknolojisi. *Gazi Kitabevi*, Ankara. 431 s.
- Saçak M., 2006. Polimer Kimyası (3). *Gazi Kitabevi*, Ankara. 525 s.
- Schiff H., 1869. Untersuchungen über salicinderivate. *Annalen der Chemie*, 150 (2): 193-200.
- Skoog D.A. ve Leary J.J., 1991. Principles of Instrumental Analysis. *Saunders College Pub.*, (4th ed.). 568-577.
- Sundaraganesan N., Saleem H. Ve Mohan S., 2003. Vibrational spectra, assignments and normal coordinate analysis of 2-amino-5-bromopyridine. *Spectrochimica Acta (Part A)*, 59: 1113-1118.
- Sundaraganesan N., Meganathan C. Ve Kurt M., 2008. Molecular structure and vibrational spectra of 2-amino-6-methyl pyridine by density functional methods. *Journal of Molecular Structure*, 891: 284-291.
- Tarafder M.T.H. ve Miah M.A.L., 1986. Novel peroxo complexes zirconium containing organic ligands. *Inorg. Chem.*, 25 (13): 2265-2268.
- Tsuruta T., 2001 Polimer Kimyası (Çeviri). *Seç Yayın/Dağıtım*. Ankara. 210 s.
- Turton R., 2005. Katıların Fiziği (Çeviri). *Aktif Yayınevi*, İstanbul (98- 154).
- Wei Y., Ning G., Hai-Qian Z., Jian-Guo W., Yi-Hong W. ve Wesche K.D., 2004. Microarray preparation based on oxidation of agarose-gel and subsequent enzyme immunoassay. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 98 (1): 83-91.
- Yuan X.J., Xue W.L., Zeng Z.X. ve Pu T., 2007. Vapor pressure and enthalpy of vaporization of 2-amino-3-methylpyridine. *J. Chem. Eng. Data*, 52: 2431-2435.

Çizelgeler Listesi

	Sayfa
Çizelge 3.2.13.1	Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testi.....40
Çizelge 4.1.1.1	3MPIMF, 4MPIMF, 6MPIMF, 5BrPIMF, 5CIPIMF' ait FT-IR verileri.....43
Çizelge 4.1.1.2	5BrPIMF-Co, 5BrPIMF-Cu, 5CIPIMF-Co ve 5CIPIMF-Cu'a ait FT-IR verileri.....44
Çizelge 4.1.1.3.1	<i>o</i> -Vanilin ve OVAN'e ait FT-IR verileri.....45
Çizelge 4.1.1.3.2	O5BrPIMMF veP5CIPIMMF'e ait FT-IR verileri.....46
Çizelge 4.1.2.1.1	3MPIMF'ün ¹ H-NMR verileri.....49
Çizelge 4.1.2.1.2	4MPIMF'ün ¹ H-NMR verileri.....50
Çizelge 4.1.2.1.3	6MPIMF'ün ¹ H-NMR verileri.....52
Çizelge 4.1.2.1.4	5BrPIMF'ün ¹ H-NMR verileri.....53
Çizelge 4.1.2.1.5	5CIPIMF'ün ¹ H-NMR verileri.....54
Çizelge 4.1.2.2.1	OVAN'in ¹ H-NMR verileri.....55
Çizelge 4.1.2.2.2	O5BrPIMMF'ün ¹ H-NMR verileri.....57
Çizelge 4.1.2.2.3	P5CIPIMMF'ün ¹ H-NMR verileri.....58
Çizelge 4.1.3.1	OVAN'in ¹³ C-NMR verileri.....59
Çizelge 4.1.3.2	O5BrPIMMF'ün ¹³ C-NMR verileri.....61
Çizelge 4.1.3.3	P5CIPIMMF'ün ¹³ C-NMR verileri.....62
Çizelge 4.1.4.1	OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'e ait termal verilerin karşılaştırılması.....66
Çizelge 4.1.4.2	Sentezlenen Schiff bazları ve Schiff bazı metal komplekslerine ait termal verilerin karşılaştırılması.....70
Çizelge 4.1.5.1	Sentezlenen maddelerin floresans spektrum dataları.....71

Çizelge 4.1.6.1	Sentezlenen Schiff bazları, oligomerler ve polimere ait λ_{\max} , λ_{onset} ve optik band boşluğu değerleri.....	79
Çizelge 4.1.7.1	Sentezlenen maddelere ait elektrokimyasal analiz sonuçları.....	80
Çizelge 4.1.8.1	OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.....	83

Şekiller Listesi

	Sayfa
Şekil 2.4.2.2.1	Katyonik ve anyonik polimer zincirleri.....16
Şekil 2.4.2.2.2	Anyonik polimerizasyon.....17
Şekil 2.5.2.1	DSC termogramında gözlenebilen üç olaya ait değerler.....18
Şekil 2.5.3.1	DTA termogramında endotermik ve ekzotermik pikler.....19
Şekil 3.1	SA'in bazik ortamda hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu.....20
Şekil 3.2	Melamin Schiff bazı bileşiklerinin sentezi.....21
Şekil 3.3	Melamin aşırı kopolimerlerinin ve oligomerinin sentezi.....22
Şekil 4.1	6-aminonikotinik asidin elektroorganik sentezi.....28
Şekil 5.1	2-[(4-florfenil)iminometilen]fenol (FPIMP), oligomeri ve metal komplekslerinin sentezi.....31
Şekil 5.2	Oligo-1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in sentezi.....32
Şekil 3.2.1	2-[(3-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün sentezi.....35
Şekil 3.2.2	2-[(4-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün sentezi.....36
Şekil 3.2.3	2-[(6-metilpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün sentezi.....36
Şekil 3.2.4	2-[(5-brompiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün sentezi.....36
Şekil 3.2.5	2-[(5-brompiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün metal komplekslerinin sentezi.....37
Şekil 3.2.6	2-[(5-klorpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün sentezi.....37
Şekil 3.2.7	2-[(5-klorpiridin-2-il-imino)metil]fenol'ün metal komplekslerinin sentezi.....38

Şekil 3.2.8	Oligo-[2-(5-brompiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol]'ün aşılama yöntemi ile sentezi.....	38
Şekil 3.2.9	Poli-[2-(5-klorpiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol]'ün aşılama yöntemi ile sentezi.....	39
Şekil 4.1.1.1	3MPIMF, 4MPIMF, 6MPIMF, 5BrPIMF, 5CIPIMF'ün FT-IR spektrumu.....	42
Şekil 4.1.1.2.1	5BrPIMF-metal komplekslerinin FT-IR spektrumu.....	43
Şekil 4.1.1.2.2	5CIPIMF-metal komplekslerinin FT-IR spektrumu.....	44
Şekil 4.1.1.3.1	<i>o</i> -Vanilin ve OVAN'ın FT-IR spektrumu.....	45
Şekil 4.1.1.3.2	O5BrPIMMF, P5CIPIMMF'ün FT-IR spektrumu.....	46
Şekil 4.1.2.1.1	3MPIMF'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.1.2.1.2	4MPIMF'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	49
Şekil 4.1.2.1.3	6MPIMF'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	51
Şekil 4.1.2.1.4	5BrPIMF'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	52
Şekil 4.1.2.1.5	5CIPIMF'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	53
Şekil 4.1.2.2.1	OVAN'ın ¹ H-NMR spektrumu.....	55
Şekil 4.1.2.2.2	O5BrPIMMF'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.1.2.2.3	P5CIPIMMF'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 4.1.3.1	OVAN'ın ¹³ C-NMR spektrumu.....	59
Şekil 4.1.3.2	O5BrPIMMF'ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	60
Şekil 4.1.3.3	P5CIPIMMF'ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	62
Şekil 4.1.4.1	OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'ün TGA eğrileri.....	64

Şekil 4.1.4.2	OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'ün DTA eğrileri.....	64
Şekil 4.1.4.3	OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'ün DTG eğrileri.....	65
Şekil 4.1.4.4	OVAN, O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'ün DSC eğrileri.....	65
Şekil 4.1.4.5	5BrPIMF, 5CIPIMF, 3MPIMF, 6MPIMF, 4MPIMF ve 5BrPIMF, 5CIPIMF-metal komplekslerinin TGA eğrileri.....	68
Şekil 4.1.4.6	5BrPIMF, 5CIPIMF, 3MPIMF, 6MPIMF, 4MPIMF ve 5BrPIMF, 5CIPIMF-metal komplekslerinin DTA eğrileri.....	69
Şekil 4.1.4.7	5BrPIMF, 5CIPIMF, 3MPIMF, 6MPIMF, 4MPIMF ve 5BrPIMF, 5CIPIMF-metal komplekslerinin DTG eğrileri.....	69
Şekil 4.1.5.1	3MPIMF'ün farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları.....	72
Şekil 4.1.5.2	4MPIMF'ün farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları.....	72
Şekil 4.1.5.3	6MPIMF'ün farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları.....	73
Şekil 4.1.5.4	5BrPIMF'ün farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları.....	73
Şekil 4.1.5.5	5CIPIMF'ün farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları.....	74
Şekil 4.1.5.6	<i>o</i> -Vanilin'in farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları.....	74
Şekil 4.1.5.7	OVAN'in farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları.....	75
Şekil 4.1.5.8	O5BrPIMMF'ün farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumlar....	75
Şekil 4.1.5.9	P5CIPIMMF'ün farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları...	76
Şekil 4.1.6.1	5BrPIMF, 6MPIMF, 3MPIMF, 4MPIMF ve 5CIPIMF'e ait absorpsiyon spektrumları.....	77
Şekil 4.1.6.2	<i>o</i> -Vanilin ve OVAN'e ait absorpsiyon spektrumları.....	77
Şekil 4.1.6.3	O5BrPIMMF ve P5CIPIMMF'e ait absorpsiyon spektrumları.....	78

Şekil 4.1.7.1	5BrPIMF, 3MPIMF, 6MPIMF, 4MPIMF ve 5ClPIMF'e ait döngüsel voltamogramlar.....	81
Şekil 4.1.7.2	<i>o</i> -Vanilin ve OVAN'e ait döngüsel voltamogramlar.....	82
Şekil 4.1.7.3	O5BrPIMMF ve P5ClPIMMF'e ait döngüsel voltamogramlar.....	82
Şekil 4.1.8.1	OVAN, O5BrPIMMF ve P5ClPIMMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.....	84
Şekil 4.1.8.2	P5ClPIMMF'ün iyot ile koordinasyonu.....	84

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Sevil DABAN

Doğum Yeri : Yenice

Doğum Tarihi : 14.04.1985

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Marmara Üniversitesi

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İŞ DENEYİMİ

İsko Plastik ve Kalıp San. Ve Tic. A.Ş.- Sunstream Damla Sulama Sistemleri, 2008- 2009

İLETİŞİM

E-posta Adresi : sevildaban@gmail.com