

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

FONKSİYONEL POLİAZOMETİNLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Süleyman ÇULHAOĞLU

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 12 / 03 / 2010

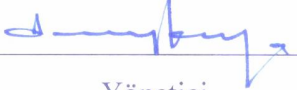
Tez Danışmanı:


Prof. Dr. İsmet KAYA


ÇANAKKALE


DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

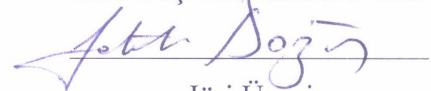
Süleyman ÇULHAOĞLU tarafından **Prof. Dr. İsmet KAYA** yönetiminde hazırlanan “**Fonksiyonel Poliazometinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

Yönetici

Prof. Dr. Mahir ALKAN

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Yakup BARAN

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Cengiz CANER

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Fatih DOĞAN

Jüri Üyesi

Sıra No: 30

Tez Savunma Tarihi: 12 / 03 / 2010

Prof. Dr. Ahmet ERDEM


Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

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

Süleyman ÇULHAOĞLU

TEŐEKKÖR

Bu çalıőmanın araőtırılması, planlanması ve yűrűtűlmesinde, çalıőmalarım sűresince benden bilgi, űneri ve yardımlarını esirgemeyerek beőeri iliőkilerde engin fikirleriyle yetiőme ve geliőmeme katkı saėlayan danıőman hocam sayın Prof. Dr. İsmet KAYA'ya saygı ve őűkranlarımı sunarım.

Ayrıca çalıőmalarım sırasında maddi ve manevi desteėini esirgemeyen deėerli arkadaşlarım Murat GÖL ve Dr. Ali BİLİCİ'ye, tez çalıőmalarım sűresince desteėini esirgemeyen eőim Gűlőah ULHAOėLU'na, aileme, ablam ve aėabeyime sonsuz teőekkűr ederim.

Sűleyman ULHAOėLU

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Å	Angstrom
°C	Santigrat Derece
g	Gram
mL	Mililitre
cm	Santimetre
%	Yüzde
Ar-	Aromatik
Al-	Alifatik
DMF	Dimetil formamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMac	Dimetilasetamit
NMP	N-metil prolidon
HMPA	Hekza metilen fosforamit
DMSO-d ₆	Dötero Dimetilsülfoksit
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
MA	Molekül Ağırlığı
M_n	Sayica Ortalama Molekül Ağırlığı
M_w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
MKD	Mol Kütle Dağılımı
ppm	Milyonda bir kısım
S	Siemens
T_g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
T_m	Erime sıcaklığı
THF	Tetrahidrofur
¹ H-NMR	Proton 1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
5-AFPOFA	(4- {[5-(4-amino fenoksi)pentil]oksi} fenil)amin
4-AFEEEEFA	[4-(2- {2-[2-(4-amino fenoksi)etoksi]etoksi} etoksi)fenil]amin
4-AFDOFA	(4- {[10-(4-amino fenoksi)desil]oksi} fenil)amin
4-AFDDOFA	(4- {[12-(4-amino fenoksi)dodesil]oksi} fenil)amin

4-AFMBOFA	[4-({4-[(4-amino fenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin
4-AFOOFA	(4-{{8-(4-amino fenoksi)oktil}oksi} fenil)amin
2,4,6-FBMODA	4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin
DĪAL-1	4,4'-[1,4-fenilenbis(metilenoksi)]dibenzaldehit
DĪAL-2	4,4'-[1,4-fenilenbis(metilenoksi)]bis(3-metoksibenzaldehit)
DĪAL-3	4,4'-[1,4-fenilenbis(metilenoksi)]bis(3-etoksibenzaldehit)

ÖZET

FONKSİYONEL POLIAZOMETİNLERİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

Süleyman ÇULHAOĞLU

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

12 / 03 / 2010, 92

Bu çalışmada fonksiyonel poliazometin grubu içinde yer alan 21 adet poliazometin eter sentezlenmiştir. Sentezlenen poliazometinlerin yapı analizleri, termal özellikleri ve elektriksel iletkenlikleri araştırıldı. Bu nedenle yapılarında çift aktif grup taşıyan aldehit ve amin bileşikler DMF çözücü ortamında brom eliminasyonu ile sentezlendi. Poliazometin eterlerin verimleri %80-95 aralığında bulundu. Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapıları, FT-IR, ¹H-NMR, DTA-TG, DSC ve elektriksel iletkenlik yöntemleri ile aydınlatıldı. ¹H-NMR verilerine göre polimerizasyon sonucunda -HC=N- (azometin bağı) oluşurken monomerlerde bulunan -NH₂ (amin) ve -CHO (karbonil) grupları da son grup olarak ürünlerin yapılarında gözlemlendi. Termogravimetrik analiz (TG) değerleri incelendiğinde sentezlenen poliazometin eterlerin sıcaklığa karşı dayanıklı oldukları belirlendi. Sentezlenen poliazometin eterlerin elektriksel iletkenlikleri ölçülmüş ve tipik yarı iletken özellik gösterdikleri tespit edildi. Çözünürlük test sonuçlarına göre, sentezlenen monomerlerin tümü DMF, DMSO, DMac, etil alkol, etil asetat, metil alkol, klorofom, aseton gibi polar çözücülerde çözüldü. Fakat n-heksan ve n-heptan gibi apolar çözücülerde çözünmedi. Sentezlenen poliazometin eterlerin DMSO ve DMac çözücülerinde ısı etkisiyle çözüldüğü, etil alkol, etil asetat, metil alkol, klorofom, aseton gibi çözücülerde ise hiç çözünmediği bulundu. DSC verileri incelendiğinde poliazometin eterler için yumuşama sıcaklığı ve ΔCp değerlerinin sırasıyla 136-253 °C ve 0,098-0,980 J/g°C aralığında olduğu belirlendi.

Anahtar sözcükler: Poliazometin, Schiff Bazı polimerleri, poliiminler, termal analiz.

ABSTRACT

SYNTHESIS and CHARACTERIZATION of FUNCTIONAL POLYAZOMETHINES

Süleyman ÇULHAOĞLU

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Chair for Chemistry Thesis of Ph. D.

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

12 / 03 / 2010, 92

In this study, 21 polyazomethine ethers which are classified in functional polyazomethine groups were studied. The chemical structure, thermal and electrical analyses of synthesized polyazomethine ethers were investigated. So, new aldehyde and amine compounds which have double active groups were synthesized by bromide elimination in DMF solution. The yield of polyazomethine ethers were found between %80-95. The structure of synthesized monomers and polymers were characterized by FT-IR, ¹H-NMR, DTA-TG, DSC and electrical conductivity methods. According to ¹H-NMR results, -HC=N- (azomethine) linkages have formed during polymerisation process, but -NH₂ (amine) and -CHO (carbonyl) units of monomers were seen as end groups. When thermogravymetric (TG) analysis data were examined, synthesized polyazomethine ethers have showed thermo resistant properties. The conductivity of synthesized polyazomethines were also studied and showed typically semi conductive property. According to solubility test results, all of monomers synthesized were soluble in polar solvents as DMF, DMSO, DMac, ethyl alcohol, ethyl acetate, methyl alcohol, chloroform, acetone. But they were not soluble in apolar solvents such as n-hexane and n-heptane. It was investigated that synthesized polyazomethine ethers are soluble in DMSO and DMac by heating, are not soluble in ethyl alcohol, ethyl acetate methyl alcohol, chloroform, acetone. When DSC data examined T_g and ΔC_p values of polyazomethine ethers were found between 136-253 °C and 0.098-0.980 J/g°C respectively.

Keywords: Polyazomethine, poly(Schiff Base), polyimines, thermal analysis.

İÇERİK

TEZ SINAV SONUÇ BELGESİ-----	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI-----	iii
TEŞEKKÜR-----	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR -----	v
ÖZET-----	vii
ABSTRACT-----	viii
1. GİRİŞ-----	1
1.1. Monomerler Hakkında Genel Bilgiler-----	1
1.2. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler-----	2
1.3. Polimerlerin Sentezi-----	3
1.3.1. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu-----	3
1.3.2. Basamaklı Polimerizasyon-----	4
1.4. Polimerlerde Mol Kütlesi Türleri-----	5
1.4.1. Jel Geçirgenlik Kromatografisi-----	7
1.4.2. Polimerlerin Termal Özellikleri-----	8
1.4.3. Termal Analiz Yöntemleri-----	9
1.5. Schiff Bazları-----	10
1.6. Poliazometinlerin Özellikleri-----	10
1.7. Sıvı Kristalin Poliazometinler-----	12
1.8. Polimerlerin Yapı Aydınlatılmasında Kullanılan Bazı Teknikler-----	12
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR-----	14
2.1. Poliazometin Eterler-----	20
2.2. Poliazometin Eter Sülfidler-----	21
2.3. Poliazometin Üretanlar-----	21
2.4. Poliazometin Esterler ve Poliazometin Amitler-----	22
2.5. Poliazometin Dendrimerler-----	22
2.6. Poliazometinlerin Kullanım Alanları-----	25
3. MATERYAL VE YÖNTEM-----	26
3.1. Materyal-----	26
3.1.1. Deneyleerde Kullanılan Kimyasal Maddeler-----	26
3.1.2. Kullanılan Cihazlar-----	26
3.2. Yöntem-----	26

3.2.1. (4-{{5-(4-aminofenoksi)pentil}oksi}fenil)amin'in Sentezi-----	26
3.2.2. [4-(2-{{2-[2-(4-aminofenoksi)etoksi}etoksi}etoksi}fenil)amin'in Sentezi-	27
3.2.3. (4-{{10-(4-aminofenoksi)desil}oksi}fenil)amin'in Sentezi-----	28
3.2.4. (4-{{12-(4-aminofenoksi)dodesil}oksi}fenil)amin'in Sentezi-----	29
3.2.5. [4-({4-[(4-aminofenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin'in Sentezi-----	30
3.2.6. (4-{{8-(4-aminofenoksi)oktil}oksi}fenil)amin'in Sentezi-----	31
3.2.7. 4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin'in Sentezi-----	32
3.2.8. Dialdehitlerin Sentezi-----	32
3.2.9. Poliazometin Eterlerin Sentezi-----	33
3.2.10. Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi-----	35
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA-----	36
4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri-----	36
4.1.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Analizleri-----	36
4.1.1.1. Sentezlenen Diamin Monomerlerinin FT-IR Analizleri -----	36
4.1.1.1.1. (4-{{5-(4-aminofenoksi)pentil}oksi}fenil)amin'in FT-IR Analizi-----	36
4.1.1.1.2. [4-(2-{{2-[2-(4-aminofenoksi)etoksi}etoksi}etoksi}fenil)amin'in FT-IR Analizi -----	37
4.1.1.1.3. (4-{{10-(4-aminofenoksi)desil}oksi}fenil)amin'in FT-IR Analizi-----	37
4.1.1.1.4. (4-{{12-(4-aminofenoksi)dodesil}oksi}fenil)amin'in FT-IR Analizi-----	38
4.1.1.1.5. [4-({4-[(4-aminofenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin'in FT-IR Analizi-----	39
4.1.1.1.6. (4-{{8-(4-aminofenoksi)oktil}oksi}fenil)amin'in FT-IR Analizi-	40
4.1.1.1.7. 4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin'in FT-IR Analizi -----	41
4.1.1.2. Sentezlenen dialdehit monomerlerinin FT-IR Analizleri-----	42
4.1.1.3. Sentezlenen Poliazometin Eterlerin FT-IR Analizleri-----	43
4.1.1.3.1. PAME-3 için FT-IR Analizi-----	43
4.1.1.3.2. PAME-4 için FT-IR Analizi-----	44
4.1.1.3.3. PAME-12 için FT-IR Analizi-----	45
4.1.1.3.4. PAME-14 için FT-IR Analizi-----	46

4.1.1.3.5. PAME-15 için FT-IR Analizi	46
4.1.1.3.6. PAME-16 için FT-IR Analizi	47
4.1.2. Sentezlenen Maddelerin ¹ H-NMR Analizleri	48
4.1.2.1. Sentezlenen Diamin Monomerlerinin ¹ H-NMR Analizleri	48
4.1.2.2. Sentezlenen Dialdehit Monomerlerinin ¹ H-NMR Analizleri	57
4.1.2.3. Sentezlenen Poliazmoetin Eterlerin ¹ H-NMR Analizleri	59
4.1.2.3.1. PAME-1 için ¹ H-NMR Analizi	59
4.1.2.3.2. PAME-2 için ¹ H-NMR Analizi	60
4.1.2.3.3. PAME-11 için ¹ H-NMR Analizi	61
4.1.2.3.4. PAME-13 için ¹ H-NMR Analizi	61
4.1.2.3.5. PAME-19 için ¹ H-NMR Analizi	62
4.1.2.3.6. PAME-21 için ¹ H-NMR Analizi	63
4.2. Sentezlenen Poliazometin Eterlerin TGA, DTG, DTA ve DSC Analizleri	64
4.2.1. DİAL-1 Serisi Poliazometin Eterlerin TGA, DTG, DTA ve DSC Analizleri	64
4.2.2. DİAL-2 Serisi Poliazometin Eterlerin TGA, DTG, DTA ve DSC Analizleri	70
4.2.3. DİAL-3 Serisi Poliazometin Eterlerin TGA, DTG, DTA ve DSC Analizleri	77
4.3. Sentezlenen Maddelerin Fiziksel Özellikleri	83
4.4. Sentezlenen Poliazometinlerin İletkenlikleri	83
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	85
KAYNAKLAR	87
Ekler	I
Çizelgeler	XXI
Şekiller	XXII
Özgeçmiş	XXV

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Son zamanlarda, konjuge yapıli sistemler, esnek ve uzun alifatik zincirler içeren Schiff bazı polimerleri üzerine yapılan araştırmaların sayısı hız kazanmıştır. Bu tip polimerler, elektronik, sıvı kristal, termal dayanım, yüksek mekanik güç, metal iyonları ile baē yapabilme özelliklerinden dolayı özel malzemelerin sentezlenmesine yardımcı olmaktadır (Grigoras 2004, Jenekhe 1991, Jenekhe 1994, Jenekhe 1995, Marvel 1950, Kwolek 1987, Wojtkonski 1987, Tarköy 1958, Bonsignore 1959, Rudzinski 1988, Serrano 1992).

Poliiazometinler, poli(Schiff bazı) ya da poliiminler olarak bilinirler. Bu polimerler için klasik sentez mekanizması öncelikle polikondenzasyon reaksiyonları temeline dayanır. Dialdehit ya da diketonlar diaminler ile kondenzasyon reaksiyonuna girerek Schiff bazı polimerlerini oluştururlar. Meydana gelen polimerlerin organik çözücülerdeki çözünlükleri zayıf olmasına rağmen termal özellikleri oldukça iyidir ve birçok sahada kullanılmaktadırlar. Bu moleküllerin yapılarındaki konjugasyon ve çok sayıdaki aromatik heterosiklik halka nedeniyle termal dayanımı iletkenli yüksektir. řu anda bu tarz polimerler ve onların türevleri ferromanyetik materyallerde, kondüktörlerde, yeni kompozit ve fotoelektronik maddelerde, manyetik rezonans görüntülemeye potansiyel parlaklık ayarlayıcı olarak kullanılmaktadır.

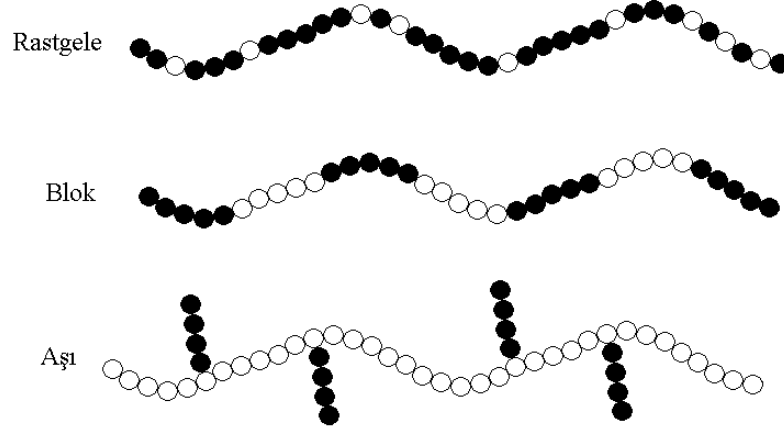
Polimerik maddeler günümüzde insan hayatında çok önemli bir yere sahiptir. Otomobil parçalarından uzay araçlarına, oyuncaklardan su borularına, çok yumuşak veya sert, çok hafif veya ağır pek çok malzemenin yapımında kullanılmaktadır.

Bu çalışmada farklı molekül yapı ve özelliklere sahip yedi adet diamin monomeri ile üç adet dialdehit monomer çıkış bileşiklerinin sentezlenmesi, sentezlenen bu çıkış bileşiklerinin kondensasyon reaksiyonlarından elde edilen bir seri poliiazometin eterin kimyasal analizler ile yapılarının karakterize edilmesi, sentezlenen maddelerin elektriksel iletkenlikleri ve termal dayanımlarının incelenmesi amaçlanmıştır.

1.1. Monomerler Hakkında Genel Bilgiler

Monomer birbirine kovalent bağlar ile bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir. Aynı ya da farklı cins monomerlerle kimyasal bağlar yaparak polimerler meydana gelir. En basit ve genel şekli ile bir polimerdeki polimer zincirleri, monomere çok benzeyen atomlardan oluşan tek bir karakteristik grubun zincir boyunca tekrarlanmasıyla meydana gelir; böyle bir polimere, homopolimer, iki ya da

daha fazla monomerden meydana gelen polimere ise kopolimer adı verilir. Kopolimer zincirleri değişik şekillerde bulunabilir.



Şekil 1.1. Kopolimer çeşitleri

1.2. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimerler tekrarlanan monomer birimlerinin birbirlerine kovalent bağlarla bağlı yüksek molekül ağırlıklı moleküller olarak tanımlanırlar. Monomer birimlerinden başlayarak polimer moleküllerinin elde edilmesini sağlayan reaksiyonlar ise polimerizasyon reaksiyonu olarak adlandırılır. 20. yüzyıl başlarında sentetik polimerik maddeler ilk kez çeşitli amaçlar için kullanılmak üzere endüstriyel boyutta elde edilmeye başlanmıştır. Ancak, sentetik yüksek mol ağırlıklı polimerlerin oluşmasını düzenleyen temel bilimsel ilkeler 1925-1935 yıllarında literatüre katılmıştır. Polimerler hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan aktif olmayan ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özellikleri ile polimerler, yalnız kimya alanında değil, birçok alanda ilgi çeken materyaller olmuştur. Tıp, tekstil, makine gibi birçok sahada geniş kullanım alanlarına sahiptir. Polimer kimyasında karşılaşılan en önemli sorun, küçük mol kütleli maddelere yönelik kimyasal ve fiziksel temel kuram veya tekniklerin, iri ve karmaşık yapıdaki polimer molekülleri üzerine uygulanmasındaki güçlüktür.

Polimerler, çoğu noktada kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından küçük molekülü maddelerden ayrılırlar. Bu nedenle, polimerlerde gözlenen farklı davranışlar, küçük molekülü kimyasallar için zaman içerisinde geliştirilmiş tanımlamalar ya da kavramlarla açıklanamaz. Ayrıca, yeni bir bilim dalı olarak sayılabilecek polimer kimyası alanında yeni kavram ve açıklamalara ihtiyaç duyulmaktadır. Monomer, polimer, mol kütlesi dağılımı v.b. tanımlamalar bunlara örnek olarak verilebilir (Saçak 2004).

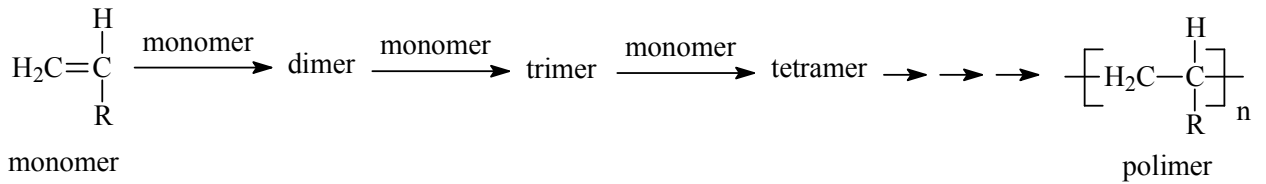
1.3. Polimerlerin Sentezi

Polimer sentezi, işleyiş mekanizmaları açısından bakıldığında;

1. Katılma (zincir) polimerizasyonu,
2. Basamaklı polimerizasyon şeklinde başlıca iki gruba ayrılır.

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif merkezlere arka arkaya katılarak zinciri büyütürler. Büyüme tepkimeleri her zaman aktif zincirlerle monomer molekülleri arasındadır. Polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimerler oluşur, tepkime süresince de ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve monomer bulunur.

Basamaklı polimerizasyon, fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer diğer bir monomerle reaksiyona girerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle reaksiyona girerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbirleriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş, uzun bir zaman aralığında artar (Şekil 1.2.).



Şekil 1.2. Polimer oluşumu

1.3.1. Katılma (zincir) Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda monomerler, doğrudan birbirine katılarak makro molekül zincirini oluştururlar. Polimerleri oluşturmak üzere birleşen birimler, birbirlerinin tıpatıp aynısı olabileceği gibi, iki veya daha çok çeşitli moleküllerde olabilirler. Bu polimerizasyon türünde, genellikle doymamış bağlara sahip etilen, stiren, vinil klorür v.b. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur.

Zincir polimerizasyonu, serbest radikaller, iyonlar (anyon veya katyon) veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin 0,1 saniye gibi çok kısa sürede yüksek mol kütlesine (10^5 - 10^7 gibi) ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek mol kütleli polimer ve çok sayıda

monomer vardır. Zamanın ilerlemesiyle monomer-polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin mol kütlesi değişmez.

1.3.2. Basamaklı Polimerizasyon

Basamaklı polimerler kondenzasyon, Diels-Alder katılması, Friedel-Crafts katılması tepkimeleri gibi organik tepkimelerle sentezlenebilir. Sözü edilen tepkimelerin içerisinde kondenzasyon, basamaklı polimer elde edilmesinde en uygun olanıdır. Kondenzasyon tepkimeleri -OH, -NH₂, -COOH, -CHO türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Tepkimeye katılan moleküller, aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşirler, ayrılan küçük molekül çoğu kez su olmaktadır. Kondenzasyon yöntemiyle polimer elde edilebilmesi için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek kimyasal maddeler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalardan ardarda ilerlemesiyle (polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur. Polikondenzasyon yöntemiyle polimerik maddelerin sentezinde çok değişik kimyasal reaksiyonlardan yararlanır. Bunlar; esterleşme, amitleşme, üretan oluşması ve aromatik süstitüsyon gibi reaksiyonlardır.

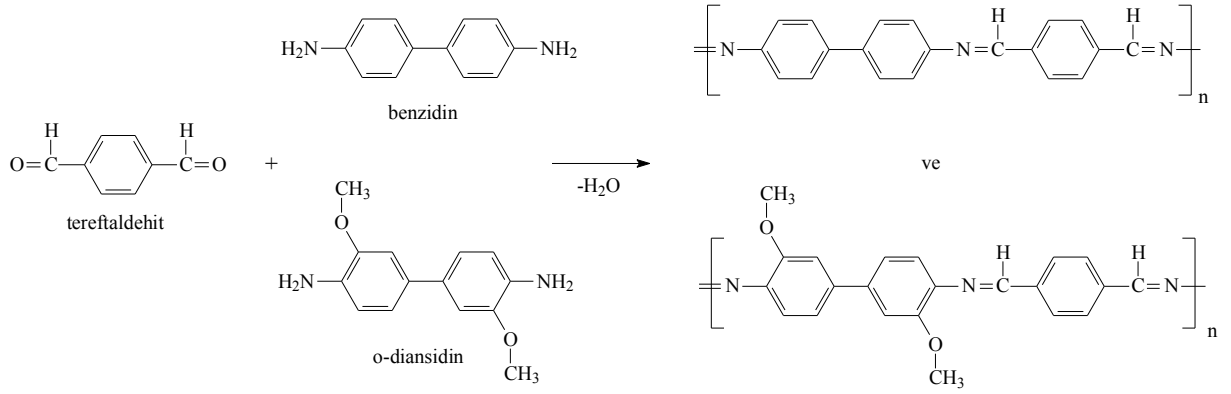
Polikondenzasyon reaksiyonları

Polikondenzasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarının mekanizmaları arasında önemli farklılıklar vardır. Bunlar;

1. Polikondenzasyon reaksiyonlarında ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona sokulabilir.
2. Polikondenzasyon reaksiyonlarının başında monomerler tükenir ve ortamda oluşan polimerlerin polimerleşme derecesi 10 olursa ortamda %1'den az monomer kalır.
3. Polikondenzasyon reaksiyonlarında mol kütlesi sürekli olarak artar.
4. Bu reaksiyonlarda yüksek mol kütleli polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.
5. Polikondenzasyon reaksiyonlarının herhangi bir anında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur.

Poliazometin reaksiyonları, temel özellikleri ve polimerleri

Bu gruptan ilk polimer sentezi 1923 yılında Adams ve Bullock tarafından aktif uçları bulunan tereftalaldehit ile benzidin ve o-dianisidinin reaksiyonu sonucunda iki farklı yapıda poliazometin elde etmeyi başarmışlardır (Şekil 1.3.).



Şekil 1.3. İlk poliazometin sentezi

1. Poliazometinler, genellikle bileşenlerinin eritilerek, uygun çözücüde çözülerek, kimyasal ya da elektrokimyasal polimerizasyon reaksiyonları sonucunda elde edilir. Eritilerek yapılan polikondenzasyonun kontrolü zordur ve istenmeyen yan ürünler meydana gelir.

2. Bu tür sistemlerde reaksiyon esnasında oluşan su, DEAN-STARK tuzağı ile uzaklaştırılır. Bu sayede hem kondenzasyon hızı hem de verimi arttırılır.

3. Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için DMac, DMF, NMP, DMSO ve HMPA gibi polar ve yüksek kaynama noktasına sahip çözücüler kullanılır.

4. Polikondenzasyon sistemi içine $CaCl_2$ ya da $MgSO_4$ gibi tuzlar eklenir ki bu tuzlar polikondenzasyon esnasında ayrılan suyun absorbe edilebilmesini sağlar. Bu sayede kimyasal denge polimerin oluşum yönüne kaydırılır.

5. Poliazometinlerin çözünürlüğünü arttırmak için; halkalı temel zincirler arasına (-O-, $-CH_2-$, -S-, $-SO_2-$) esnek bağlar, polimer zincirine beş üyeli aromatik veya alifatik sübstitüentli gruplar ya da kıvrılma, dolanma kabiliyeti olan yapısal birimlerin zincire eklenmesi gerekmektedir.

1.4. Polimerlerde Mol Kütlesi Türleri

Bir polimerin mol kütlesi, onun elde edilmesinde ve endüstriye uygulanmasında büyük önem arz eder. Polimer malzemelerinin belirli mekanik özellikleri, mol kütlelerine bağlı olarak değişir. Mol kütlesi 5.000-10.000 g/mol'ün altında ise mekanik kuvvet belirtisi yok denecek kadar azdır. Bu büyüklüklerin üzerinde, polimerin mekanik dayanıklılığı, mol kütlesi ile hızla artar. Çok yüksek mol kütlelerinde ise mekanik davranışlarda fazla bir değişme gözlenmez. Polimer zincirinin uzunluğu, basamaklı

polimerizasyonlarda olsun, zincir reaksiyonu polimerizasyonlarında olsun tamamen rastgele olaylarla belirlenir. Her iki şekilde de elde edilen polimerik ürün çok çeşitli zincir uzunluklarındaki moleküllerden meydana gelebilir. Bir polimerin mol kütlesi sözünden küçük molekülü bileşiklerinkinden bütünü değişik bir nicelik anlaşılmalıdır. Polimerik maddelerde makro molekül zincirleri mol kütlesi bakımından heterojen ya da polidisperstir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli mol kütlelerine sahip moleküllerin bir karışımı şeklindedir. Bu nedenle, polimerlerde ortalama mol kütlesi söz konusudur. Bir polimeri tam anlamıyla karakterize edebilmek için önce, ortalama mol kütlesi ile mol kütlesi dağılımını belirtmek gerekir. Polimerlerde genellikle ortalama mol kütlelerinden söz edilir. Bir polimer örneğinin ortalama mol kütlelerini belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir.

Sayıca-ortalama mol kütlesi (M_n)

Sayıca-ortalama mol kütlesi her uzunluktaki polimer zincirlerin sayılarının mol kütleleri ile çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve yapıdaki tüm farklı moleküllerin sayılarının toplamına bölünmesi ile elde edilir.

$$M_n = (\sum N_i \cdot M_i / \sum N_i) = (\text{Toplam kütle} / \text{Toplam sayı})$$

Burada N_i ve M_i : sırasıyla “i” ile gösterilen belli boydaki moleküllerin sayısı ve mol külesidir. M_n değerinin bulunması için, donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebuliyoskopi), ozmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemler kullanılır.

Kütlece-ortalama mol kütlesi (M_w)

Kütlece-ortalama mol kütlesi (M_w) her fraksiyonun mol kütlesi ile kütle kesrinin çarpılıp elde edilen değerlerin toplanması ve toplam kütleyle bölünmesi ile bulunur.

$$M_w = (\sum W_i \cdot M_i / \sum W_i) = (\sum N_i \cdot M_i^2 / \sum N_i \cdot M_i)$$

Burada W_i , “i” ile gösterilen fraksiyonun kütle kesridir. M_w değeri, ışık saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı kütleyle yansıtan yöntemlerle bulunur.

Viskozite-ortalama mol kütlesi (M_v)

Viskozite-ortalama mol kütlesi, polimerin uygun bir çözücüdeki viskozite sayısı ile mol kütlesi arasındaki ilişkiyi gösterir. Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada eşitliğinden yararlanılarak bu ortalama değer bulunur.

z-Ortalama mol kütlesi (M_z)

Çok yaygın olarak kullanılmayan z-Ortalama mol kütlesi değeri aşağıdaki matematiksel bağıntıyla tanımlanabilir. Ultra santrifüjleme yöntemi kullanılmaktadır.

$$M_z = (\sum N_i \cdot M_i^3) / (\sum N_i \cdot M_i^2)$$

Mol kütlesi dağılımı

Mol kütlesi dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, mol kütlesi dağılımını ifade etmek için heterojenlik indisi (HI) olarak tanımlanan M_w/M_n oranı kullanılır. ($HI = M_w/M_n$). HI , monodispers bir polimer için 1 olup, dar mol kütlesi dağılımına sahip polimerlerde 2-5, geniş dağılımlarda ise 5-100 arasında değişir. Polimerik maddeyi karakterize etmek için, çok kez ortalama mol kütlesi ve heterojenlik indisi yeterli değildir. Mol kütlesi dağılımını kesin olarak bilmek gerekebilir.

Bilindiği gibi çeşitli ortalama mol kütleleri $M_n < M_v < M_w < M_z$ şeklinde sıralanmaktadır. Burada sayıca ortalamanın küçük mol kütleli fraksiyonlardan çok fazla etkilendiği, dolayısıyla düşük mol kütle tarafına kaydığına dikkat edilmelidir. Mol kütlesi dağılımının bulunması için birçok yöntemler kullanılmaktadır. Polimerlerin ortalama mol kütleleri ve dağılımın bulunması için kolligatif özelliklerinin ölçülmesine dayanan uç grup analizi, ışık saçılması, viskozite, ultra santrifüj ve jel geçirgenlik kromatografisi gibi çeşitli yöntemler kullanılır.

1.4.1. Jel Geçirgenlik Kromatografisi

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), temelde polimerleri molekül büyüklüklerine göre kısımlara ayırma amacıyla kullanılan bir yöntemdir. İlk kez biyokimya alanında kullanılmış ve biyolojik makro moleküller küçük moleküllerden bu yöntemle ayrılmıştır. Jel geçirgenlik kromatografisinin sentetik polimerlere uygulanması 1970'li yıllarda başlamıştır.

Jel geçirgenlik kromatografisi, en basit anlamda, bir ayırma kolonundan oluşur ve uygulamada polimer çözeltileri bu kolondan geçirilir. Ayırma kolonu, belli büyüklüğün altındaki moleküllerin içlerine girmesine izin veren küçük gözeneklere sahip (örneğin 1000

Å çapında gözenekli) küresel taneciklerle doldurulmuştur. Polimer çözeltisi kolona verildiğinde, küre gözeneklerine girebilecek küçüklükteki polimer molekülleri (1000 Å'dan küçük boyutlu), gözeneklerin içerisinden dolaşarak ilerleyeceğinden daha uzun yol alarak kolonun altına ulaşır. Küre gözeneklerine giremeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri (1000 Å'dan büyük boyutlular) ise küreler etrafından geçerler ve daha kısa bir yol izleyerek kolon dibine ulaşırlar. Bu nedenle, kolon altından önce iri polimer molekülleri ayrılır. Uygulamada; polimer çözeltileri gözenek dağılımı farklı kürelerle doldurulmuş birden fazla kolondan ardışık geçirilerek fraksiyonlama aralığı genişletilir. Geniş mol kütlesi dağılımına sahip bir polimer örneğinin tam fraksiyonu için; $1 \cdot 10^6$, $1 \cdot 10^5$, $1 \cdot 10^3$ ve 500 Å gözenek çaplı taneciklerin bulunduğu dört kolon serisi yeterlidir.

Ayırma kolonları genelde 1 cm çapında, uzunluğu dolgu maddesi türüne bağlı olarak 3-30 cm arasında değişen çelikten yapılmış tüplerdir. Kolonu doldurmada daha çok çapı 10-100 mm dolayında cam ya da çapraz bağlı polistiren küreler kullanılır.

Ölçümler, kolondan ayrılan çözeltinin bir dedektörle izlenmesi şeklinde yapılır. Bu amaçla genelde iki tip dedektör kullanılır. Diferansiyel refraktometre yaygın kullanılan bir dedektör sistemidir ve çözücü ile çözeltinin kırılma indisi farkını ölçer. Kırılma indisi farklarının zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle doğrudan polimerin mol kütle dağılım eğrisi elde edilir.

Dedektör olarak UV-spektrofotometresi de kullanılmaktadır. Bu durumda spektrofotometre uygun bir dalga boyuna ayarlanır (örneğin, fenil grubu içeren polimerlerde aromatik absorpsiyon bölgesine). Ölçümlerden elde edilen absorbans değerleri zamana karşı grafiğe alınarak mol kütle dağılım eğrisi çizilir.

Jel geçirgenlik kromatografisinde kullanılan ayırma kolonları, önceden belli bir polimer-çözücü sistemine karşı kalibre edilir. Kalibrasyonun yapılabilmesi için bir polimerin mol kütlesi açısından tek dağılımlı örneklerinin (fraksiyonlarının) hazırlanması (veya sağlanması) ve her bir fraksiyon çözeltisinin kolondan akıtılarak alıkonma hacimlerinin (V_a) (veya alıkonma zamanının, (t_a) belirlenmesi gerekir. Alıkonma hacimleri mol külesine karşı grafiğe alınarak, bir kalibrasyon eğrisi çizilir.

1.4.2. Polimerlerin Termal Özellikleri

Katı haldeki polimerik yapılarda moleküller arası düzenin iki türüne yaygın olarak rastlanmaktadır. Bunlar amorf ve yarı kristalimsi yapılardır.

Doğrusal polimerik yapılar, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyik olup, zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde ve bir konformasyondan

diğerine rastgele dönme ve bükülme hareketleri yaparlar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman birbirinden büsbütün ayrı iki mekanizma ile katılaşabilir. Bunlardan biri kristalleşme, diğeri ise camsılaşmadır. Bazı polimerlerde kristalleşme önemli olduğu halde, bazılarında camsılaşma öne geçer. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu, başlıca T_e (Kristal erime noktası) ve T_g (Camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir. Polimerlerin %2,5 serbest hacme ulaştıkları sıcaklık onların T_g değerlerini verir. Camsı geçiş sıcaklığındaki geçiş, bir faz geçişi değildir.

Polimerlerde camsı geçiş sıcaklığı değerine etki eden parametrelerin başında mol kütlesi gelir. Camsı geçiş sıcaklığı mol kütlesi ile önce artar, daha sonra mol kütlesi 12.000'den büyük değerlerde sabit hale gelir.

Camsı geçiş sıcaklığı polimerin yapısına da bağlıdır. Moleküler esnekliği düşüren tüm yapısal özellikler, polimerin T_g değerinin artmasına neden olur. Polarite ve diğer ikincil kuvvetlerin artmasıyla da T_g değeri artar.

Bir polimerin T_g 'sinin düşürülmesi için yapıya T_g 'si düşük monomerler veya plastikleştiriciler de eklenebilir. Diğer taraftan, T_g sıcaklığının üstünde ve altında kristallenmiş bir polimerin fiziksel özellikleri de farklıdır. T_g 'nin altında, polikristalin kütle, camsı amorf bir ortamda dağılmış küçük kristallerden oluşur. T_g ve T_m sıcaklıkları arasında ise kristaller yumuşak amorf bir ortamda bulunur. Amorf kütesinin kesri büyükse bu sistem yumuşak amorf bir matriks içine daldırılmış kristaller görünümündedir. Böyle bir madde kırılman olmaktan çok sağlam ve dayanıklıdır.

Bir polimerik yapının morfolojisine bağlı olarak termal geçişlerden her ikisini ya da bunlardan sadece birisini göstermesi mümkündür. Tümü ile amorf polimerler sadece T_g , tümüyle kristaller ise sadece T_m geçişi gösterirler. Polimerlerin çoğu T_m sıcaklığında bir miktar kristallendiği için, genellikle her iki geçiş sıcaklığı da gözlenmektedir. Yapı birimleri basit ve düzgün polimerlerde, T_m değeri düşük ise T_g değerinin de genellikle düşük olduğu; T_m yükseldikçe T_g 'nin de yükseldiği görülür.

1.4.3. Termal Analiz Yöntemleri

Sıcaklık değiştirilerek maddelerin özelliklerindeki değişimlerin belirlenmesi işlemine genel olarak termal analiz denir. Sıcaklığa bağlı olarak madde içinde fiziksel ve kimyasal dönüşümler olabilir. Bu dönüşümler ya ısı alan (endotermik) ya da ısı veren (ekzotermik) nitelik taşımaktadır. Örneğin sabit basınç altındaki saf maddelerin sabit sıcaklıktaki erime

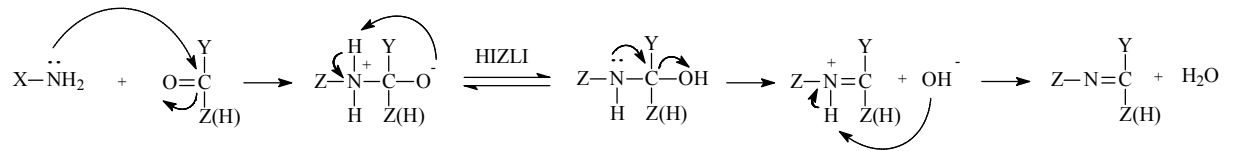
ve buharlaşmaları birer endotermik hal değişimi olduğu halde gaz halden sıvı hale ya da sıvı halden katı hale geçmeleri birer ekzotermik hal değişimidir.

Bir madde ile ortam arasındaki ısı alışverişisi sırasında kütle değişiminin izobarik ya da izotermal olarak izlenmesine genel olarak termogravimetri adı verilir ve kısaca TG şeklinde simgelenir. İzobarik yoldan belirlenen kütle değişiminin sıcaklığa bağlılığını veren TG eğrisinin sıcaklığa göre türevi alınarak yapılan incelemeye diferansiyel termogravimetri adı verilir ve kısaca DTG şeklinde simgelenir. Sıcaklıkla gaz vererek parçalanmış katılar DTG ile incelenir. İzotermik termogravimetri ile katıların gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi belirlenebilmektedir.

1.5. Schiff Bazları

Aldehit ve ketonlar, primer aminlerle reaksiyona girerek *N*-süstitüe iminleri oluştururlar. *N*-süstitüe iminler kararsızdır. Fakat aromatik aldehit veya ketonlardan oluşan *N*-süstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu olduğunda, bu bileşikler rezonans nedeniyle karardır. Aromatik veya alifatik aldehit ve ketonlardan oluşan bu *N*-süstitüe iminlere azometin veya Schiff bazları denir. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da karardır.

Azometin bileşikler ilk kez 1864 yılında Schiff tarafından elde edilmiş ve o tarihten itibaren de Schiff bazları olarak anılmıştır. Schiff bazlarının oluşum mekanizması Şekil 1.5.1.'de verilmiştir.



Şekil 1.5.1. Schiff bazlarının oluşum mekanizması

1.6. Poliazometinlerin Özellikleri

Poliazometinler; yapılarında çok sayıda azometin bağı bulunmasından dolayı güçlü protik asitlerden olan sülfürik asit, hidrojen florür, formik asit, kloro sülfonik asitlerde kolaylıkla çözünürler. Asitler içinde çözüldükten sonra azometin bağı hidroliz olur. Bu hidrolizin sonucunda ise polimer zincirlerinde yer alan azometin bağı rastgele yerlerden parçalanır (Morgan 1987, Jenekhe 1995, El-Shekeil 2001). Parçalanma sülfürik asit içine dağılan poliazometinin hızlı bir şekilde renk değiştirmesi ve vizkozitesindeki değişimler ile rahatlıkla görülebilir.

Tüm poliazometinler, olağanüstü termal dayanıklılığa sahiptirler. Tereftalaldehit ile alifatik diaminlerden sentezlenen konjuge olmayan poliazometinlerin renkleri beyazdır, termal dayanıklılığı ise azot ortamında 300°C, hava ortamında ise 250°C civarındadır (Crivello 1967, Kurosaki 1968, Grigoras 2001). Tamamıyla konjuge olan poliazometinlerin renkleri ise sarıdan siyaha kadar değişirken termal dayanımları da ciddi bir şekilde artar ve yaklaşık olarak 480-550°C'ye kadar uzanır. Poliazometinler ayrıca radyasyona karşı dayanıklı olup radyasyonun şiddetiyle de termal dayanımı değişim göstermez.

Poliazometinlerin elektriksel özellikleri de mevcuttur. Bu özellikler hem teorik olarak hem de farklı yöntemler ile çalışılmıştır (Kakuta 1993, Tatsuura 1993, Tanaka 1993, Hamada 1993).

Aromatik poliazometinler sert çubuk tipinde moleküllerdir (Yang 1989). Termotropik mezofaz özellikleri nedeniyle molekül içinde hızlı bir yönelme söz konusu olur ve bu durum yüksek güce sahip fiberlerin oluşumuna katkı sağlar. Bu fiberler termoplastik polimerlerin güçlendirilmesinde sıklıkla kullanılmaktadır (Hattori 1996, Hattori 1997).

Azometin bağının orto pozisyonunda hidroksi grubu bulunduran yarı esnek poliazometinler metal iyonları ile reaksiyona girerek polimer ve fiber yapının hem mekanik özelliklerini hem de elektriksel özelliklerini önemli ölçüde değiştirirken fiberlerin de güçlü kalmasına yardımcı olmaktadır (Oriol 1996, Alonso 1999, Serrano 1997, Pinol 1997).

Khuhawar (2004) yaptığı çalışmada, 5,5'-metilen-bis(2-hidroksiasetofenon) veya 6,6'-metilen-bis(2-hidroksinaftaldehit) ile semikarbazit, tiyosemikarbazit, 1,2-propilendiamin, 1,3-propilendiamin veya üre gibi maddelerin polikondensasyonu ile çeşitli poliazometinler sentezlemiştir. Polimerlerin viskozite ölçüm sonuçları 0,32-0,63 dL/g aralığında bulunmuştur.

Konjuge ve iki yeni fonksiyonel poliazometinlerden trifenilamin birimlerini içeren türünü de Niu (2004) yaptığı çalışmasında sentezlemiştir. Bu polimerin elde edilmesi için 4,4'-bisamintrifenilamin ve dialdehitlerin polikondensasyonundan yararlanmıştır. Elde ettiği poliazometinlerin özelliklerini incelemiş ve lazer yazıcılarda kullanılabilme potansiyelinden bahsetmiştir.

Diğer bir çalışmada ise Kaliyappan (2004), yeni bir polimerik Schiff bazı ve Schiff bazlarının metal komplekslerini sentezlemiş ve karakterizasyonu ile ilgilenmişlerdir. Ayrıca metal merkezi çevresinde geometri tipi ve spektral, manyetik ve iletkenlik

özelliklerini tartışmışlardır. Yeni poliazometin, 2,4-dihidroksibenzaldehit ve anilin ile akriloil klorürden çıkılarak sentezlenmiştir. Reaksiyon 70 °C sıcaklıkta ve metil etil keton ortamında sentezlenmiştir.

Mélares (1996) ise 2,5-furandikarboksaldehit ile hidrazin ve 1,4-fenilendiamin ile *o-o'*-(bis-2-aminopropil)polifenilen oksit gibi maddelerle çeşitli furanik poliazinler ve poliazometinler hazırlamıştır. Sentezlediği maddelerin termal ve fotokimyasal özelliklerini incelemiştir. Bu kararlı konjuge polimerlerin yazım teknolojisi ve elektrolüminesans için kullanışlı olabileceğini belirtmiştir.

Gutch (2001)'da, yeni bir dialdehit monomer, 4,4'-(heksafloroizopropilidin)*bis*(*p*-fenoksi)benzaldehit ile çeşitli diaminlerin reaksiyonu ile yeni poliazometin sentezlemiştir. Bu poliazometinlerin iyi termal özellik gösterdiği ve camsı geçiş sıcaklığının 215 °C'den yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu polimerler organik çözücülerin birçoğu ile çözülmektedir. Ayrıca bu polimerlerin DMF ile hazırlanan ince filmlerinin 38 MPa'dan yüksek gerilimlere dayandığı belirtilmiştir.

Poliazometinlerin tiyofen esaslı türevleri de elde edilmiştir. Simionescu (1999) yaptığı çalışmada, tiyofen esaslı konjuge Schiff bazı ya da fenilen vinil köprülü beş monomer sentezlemiştir. Monomerlerin elektrokimyasal oksidatif polimerizasyonunu incelemiştir. Sentezlenen bileşiklerin termal kararlılıklarını da araştırmıştır.

1.7. Sıvı Kristalin Poliazometinler

Belirli sıcaklıklarda mezofaz etki gösteren malzemelerin önemli ve çok sayıda teknik uygulamalarından dolayı sıklıkla çalışılmaktadır. Sıvı kristalin poliazometinler yukarıda yazılan özelliğinden dolayı iki gruba ayrılmıştır.

a. Mezojenik yan grup içeren polimerler: Sübstitüent olarak azometin mezojenleri içeren monomerlerin polimerleşmesi ile elde edilir (Larange 1968, Perplies 1977, Liebert 1974, Blumstein 1976, Kosaka 1995, Ogiri 1999).

b. Ana zinciri sıvı kristalin olan polimerler: Polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilirler.

1.8. Polimerlerin Yapı Aydınlatılmasında Kullanılan Bazı Teknikler

Polimerler UV, IR, nükleer manyetik rezonans (NMR), jel geçirgenlik kromatografisi, kristal yapılı ise X-ışınları kırınımı, morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve termal özelliklerinin belirlenmesi içinde DSC, TG ve DTA yöntemleri ile karakterize edilebilmektedir (Young 1981).

UV spektroskopisinin polimer yapı analizlerinde tek başına kullanımı yeterli değildir. Ancak, kesin ve karışık olmayan konjugasyon uzunluğunu bu teknikle belirlemek mümkündür. Polimerlerdeki benzen halkası π - π^* geçişlerinin ve polimerlerin parçalanmasının incelenmesinde UV önemli bir analiz yöntemidir (Knowles 1984).

Yapı aydınlatılması sırasında polimerlerin taşıdığı fonksiyonel grupların absorpsiyon bandları IR spektroskopisinde, korelasyon tabloları ve referanslarla karşılaştırılarak tespit edilir (Maddams 1982).

NMR spektroskopisi polimerik yapının aydınlatılmasında kullanılan en yararlı tekniklerden biridir. NMR, polimer moleküllerinin zincir yapısı, morfolojisi ve katı hal geçişlerini anlamada yardımcı olur. Polimer moleküllerinin yapılarının aydınlatılmasında NMR, çok az şüphe bırakabilecek bir yöntemdir (Campbell 1989).

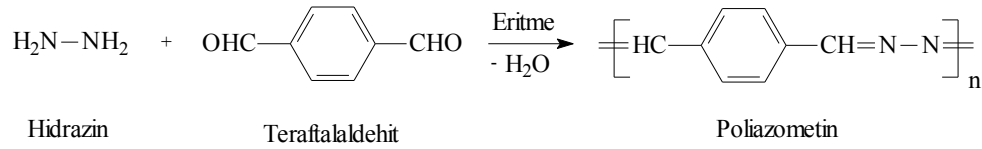
Termal analizler; polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde, modifiye materyallerin analizinde, kopolimer ve blend polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde, erime noktası ve kristallik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılır (McCrum 1967, Read 1978).

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Schiff Bazı polimerleri ya da poliimin olarak bilinen poliazometinler, Adams ve Bullock (1923) tarafından ilk kez sentezlenmiş ve bununla birlikte tamamen yeni bir polimer sınıfı ortaya çıkmıştır. Elde edilen polimerlerin çoğu organik çözücülerde çözünmemesi, yapılarının sert olması nedeniyle 350 °C altında da erimemesine neden olmuştur.

Bir sonraki çalışmada Eger ve Steinkopf (1938), hidrazin ile teraftalaldehiti eriterek yaptıkları kondenzasyonda elde ettikleri polimerin rigid yapısı ve organik çözücülerde çözünmemesinden dolayı polimerin işlenebilirliği için farklı grupların zincir üzerine eklenmesi gerektiğini rapor etmişlerdir (Şekil 2.1.).

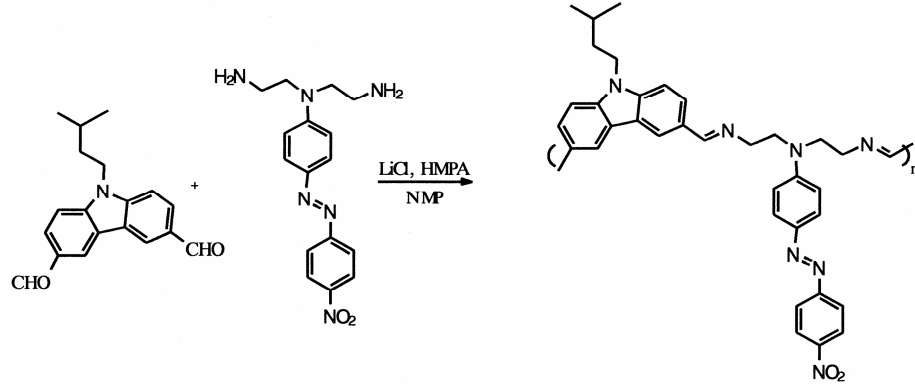


Şekil 2.1. Eger ve Steinkopf'un sentezledikleri poliazometin

Bu tarz polimerlerin sentezlenmesi ve teknolojik alanlara uygulanamaması maalesef 1967'ye kadar sürecektir. Fakat D'Alelio'nun (1967, 1968), yapmış olduğu polimerlerin yüksek termal dayanımlarından dolayı havacılık alanında uygulamaya başlanmasıyla araştırmacılar bu konu üzerinde artık sistematik olarak çalışmakta ve o tarihten günümüze kadar birçok poliazometin için kullanılabilir uygun teknolojik alanlar ortaya çıkarmayı başarmışlardır.

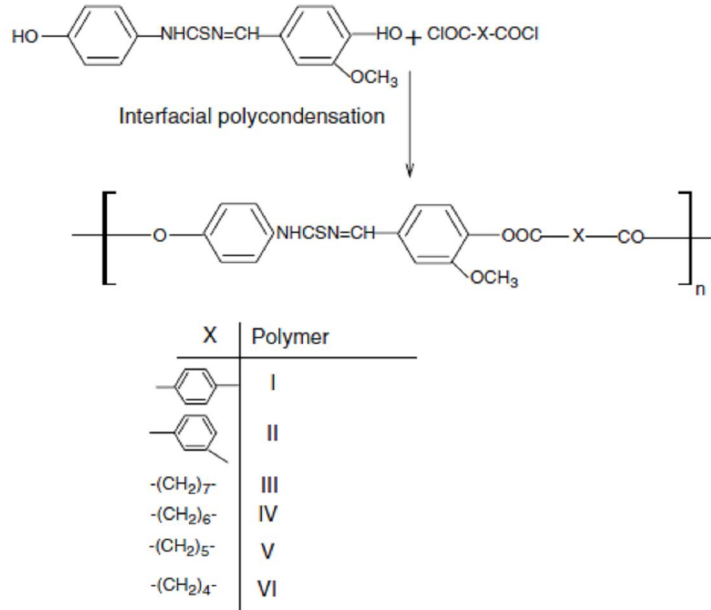
1980 yıllarına gelindiğinde bu polimerlerin sadece yüksek performanslı polimerlerler olmadığı aynı zamanda gözle görülebilir termal dayanımları, mekanik dirençleri, yarı iletken malzeme olarak kullanılabilmesi de ortaya çıkarılmıştır. Yapılarında çok sayıda bulunan hetero atomlardan dolayı metal iyonları ile bağ yapabilmeleri, bazı reaksiyonlarda katalizör olarak kullanılması ve tıp alanında özellikle kanser araştırmalarında gen transfer ajanı olarak da kullanılabilmesi literatürde açıklanmaktadır (Grigoras 2004).

Suh (2004), yapmış olduğu çalışmada hem karbazol halkası hem de azo boyar grubu içeren bazı Schiff Bazı polimerlerinin yapılarına bağlı olarak çözücünürlük testleri uygulamıştır (Şekil 2.2.). Araştırmasında çözücünürlük için önemli açıklamalar yapmış ve çözücünürlük sorunlarını giderebilmek için yapı üzerinde çok sayıda metilen zincirlerinin olması gerektiğini ileri sürmüştür. Bunun yanı sıra yapının elektriksel iletkenlik parametrelerini incelemiş ve yapı üzerinde ne kadar fazla konjuge grup var ise iletkenlik değerlerinin o derece fazla olacağını öne sürmüştür.



Şekil 2.2. Karbazol ve azo boyar grup taşıyan poliazometin

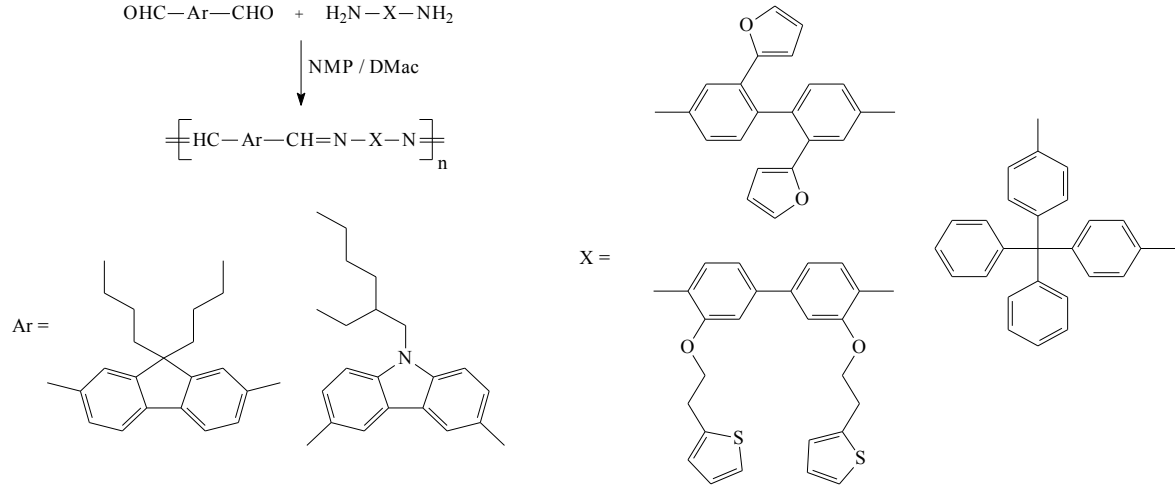
Ravikumar (2007), yaptığı çalışmada yeni çözünebilir poliazometin esterlerin yüzeyler arası metot ile sentezlendiğini, elde edilen polimerlerin ise tıbbi uygulamalarda biyo parçalanabilir fiber ya da iplik olarak kullanılabilceği öne sürülmüştür. Ayrıca sentezlenen bileşiklerin termal özellikleri incelendiğinde %10'luk kısmının bozunması için gereken sıcaklığın 194°C olduğu belirtilmiş ve iletkenlik değerlerinin ise $0,91 \cdot 10^{-1} - 3,2 \cdot 10^{-3}$ S cm^{-1} aralığında olduğu hesaplanmıştır. (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. Çözünebilir poliazometin ester

Bir diğer çalışmada ana zincir üzerinde karbazol ve fuloren üniteleri bulunduran poliazometinlerin sentezlenmesi ve çözünürlüklerinin artırılması hedeflenmiştir (Ree 2004). Polimerlerin yapılarına bağlı olarak bazılarının camsı geçiş sıcaklıklarının 107-167 °C değerlerinin ise 285-341 °C olarak ölçüldüğü açıklanmıştır. Poliazometin yapısına eklenen yan gruplar termal dayanımı olumsuz yönde etkilemeyecek şekilde çözünürlüğünü

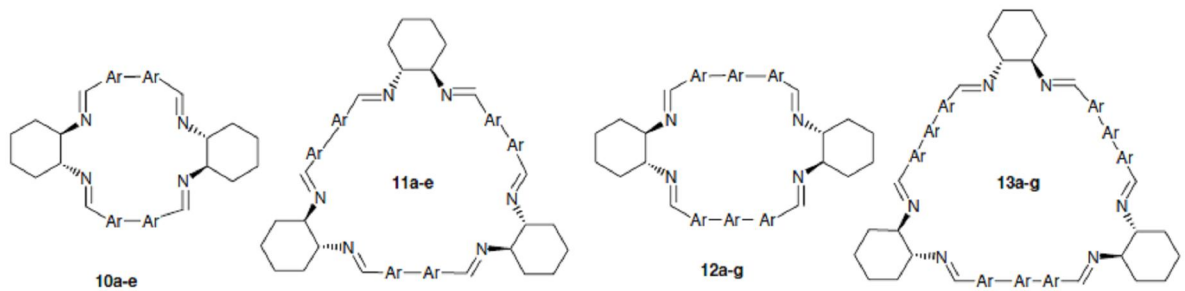
arttırmıştır. Sentezlenen polimerlerin UV spektrumları incelendiğinde absorbands değerleri 400 nm'nin üzerinde bulunmuştur. Aynı zamanda poliazometinlerin işlenebilirliğinin fazla olması sebebiyle de yüksek ısı işlemlerde rahatlıkla kullanılabilceği belirtilmiştir. Bu sonuçlar ışığında elde edilen polimerlerin uygun bir reaktif yardımı ile maksimum iletken değere de çıkarılabileceği öne sürülmüştür (Şekil 2.4.).



Şekil 2.4. Karbazol ve fuloren içeren çözünebilir poliazometinler

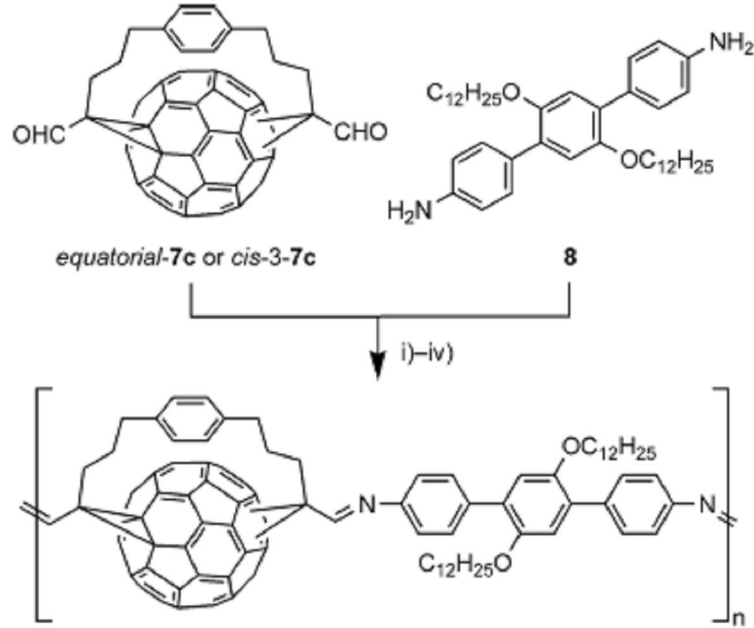
Ayman (2006), hidroksi benzaldehit türevleri ile fenilen diaminlerin kondenzasyonu sonucunda bir dizi Schiff bazı elde etmiş daha sonra ise bu Schiff bazlarının epiklorhidrin ile reaksiyonlarından epoksi reçinelerini elde etmiş ve reçinelerin termal dirençleri ile korozyon dirençlerini değerlendirmiştir. Yapılan bu çalışmada yüksek termal dayanıma sahip poli (Schiff bazı) epoksi reçinelerinin kaplama endüstrisinde kullanılabilceği öne sürülmüştür.

Kuhnert (2005), çalışmasında [2+2] ve [3+3] siklo katılmaları ile elde edilen makrosiklik poliazometinleri sentezlemeyi başarmıştır. Elde edilen makrosiklik yapıların bünyesinde bulunan hetero atomlardan dolayı metal iyonları ile kompleks oluşturabileceğini ve organik sentezlerde kiral merkezlerin aydınlatılması konusunda yardımcı olabileceğini belirtmiştir (Şekil 2.5.)



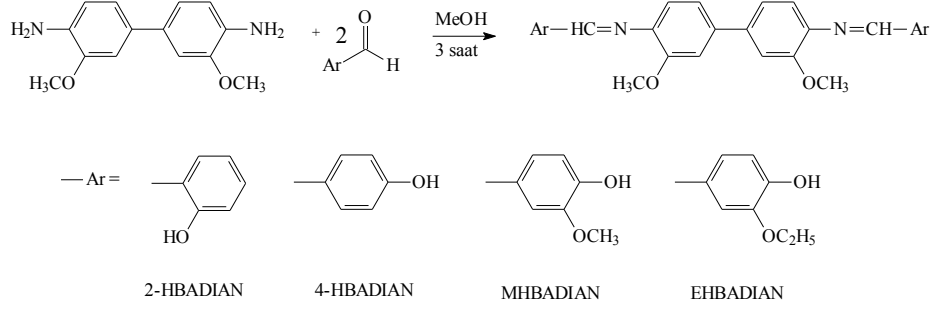
Şekil 2.5. Azometin bağı içeren makrosiklik yapılar

Japon bilim adamlarından Hiroshi (2006), çalışmasında C_{60} fulleren grubu içeren poliazometinler sentezlemişler ve sentezlenen bileşiklerin özel organik sentez işlemlerinde bölge seçici özelliğinin olduğunu öne sürmüştür (Şekil 2.6.).

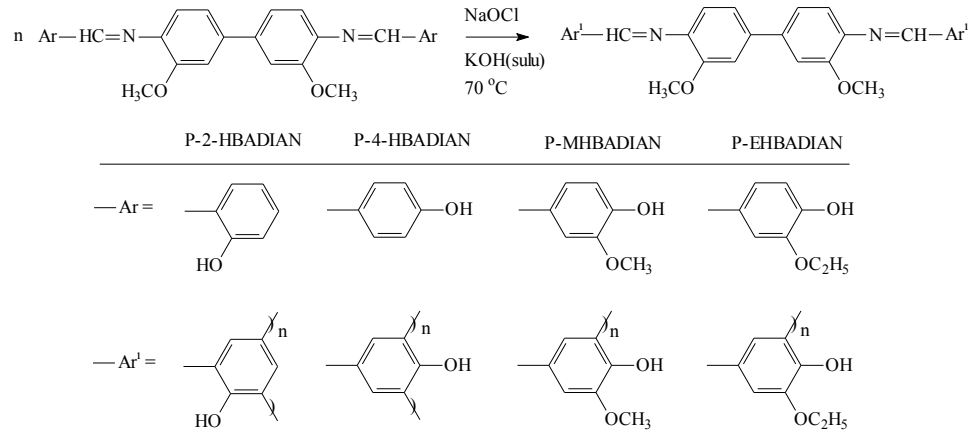


Şekil 2.6. C_{60} fulleren içeren poliazometin eter

Kaya ve ark. (2009), yaptığı bir diğer çalışmada o-dianisidin'den türetilen azometin bağı içeren polifenollerin sentezini, karakterizasyonunu ve polimer zincirleri üzerinde bulunan yan grupların polimerin çözünürlüğüne, termal dayanımına, elektriksel ve optik özelliklerine etkilerini incelemişlerdir. Yapılan çalışmada, orto grubunda yer alan hidroksi yan grubunun polimerin termal dayanıma etkisinin en fazla ve bunun nedeninin de yapıdaki keto-imin tautomerliği olduğunu öne sürmüşlerdir (Şekil 2.7.).

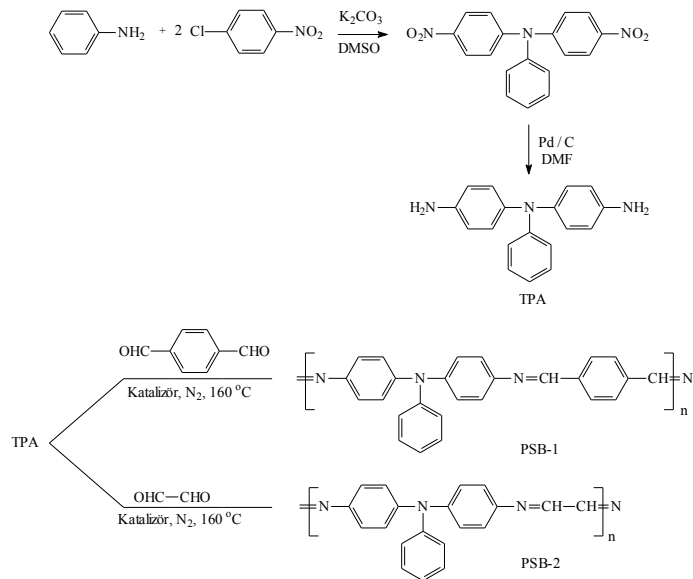


Şema 1: Monomerlerin Sentezi



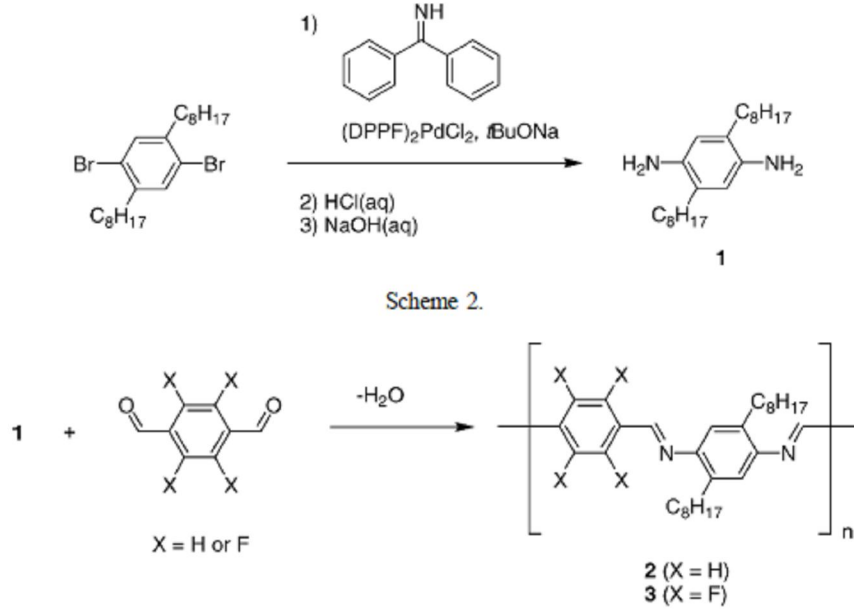
Şekil 2.7. Azometin bağı içeren polifenoller

Zhang (2004), çalışmasında 4,4'-bisamintrifenilamin içeren konjuge poliazometin bileşiklerinin kristalizasyon ve termal kararlılık çalışmaları ile birlikte iletkenlik mekanizmaları üzerinde yeni fikirler ortaya atmıştır. Elde edilen polimerin organik iletken malzeme olarak kullanılabileceğini öne sürmüştür (Şekil 2.8.).



Şekil 2.8. Konjuge poliazometinler

Jorgensen (2004), poliazometin tipindeki yarı iletken polimer zincirlerinin yan gruplarına eklenen flor atomunun iletkenliği ne şekilde değiştireceğini incelemiştir. Araştırmalar sonucunda flor atomu içeren poliazometinin flor içermeyen poliazometine göre daha düşük elektriksel özellik gösterdiğini öne sürmüştür (Şekil 2.9.).



Şekil 2.9. Flor atomu içeren poliazometin eterler

Genel olarak poliazometin olarak adlandırılan poli Schiff bazları ya da poliiminler fonksiyonel türleri bakımından gruplara ayrılmıştır. Bu fonksiyonel türler:

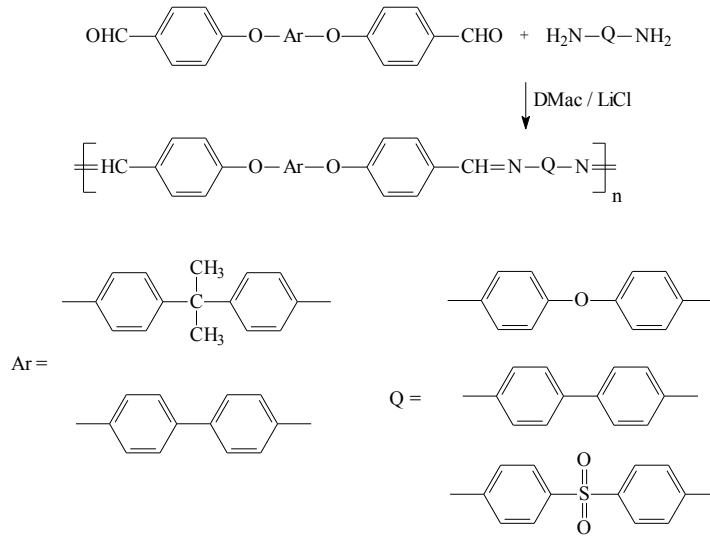
- 1- Poliazometin eterler,
- 2- Poliazometin eter sülfidler,
- 3- Poliazometin üretanlar,
- 4- Poliazometin esterler,
- 5- Poliazometin amitler,
- 6- Poliazometin dendrimerlerdir.

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

2.1. Poliazometin Eterler

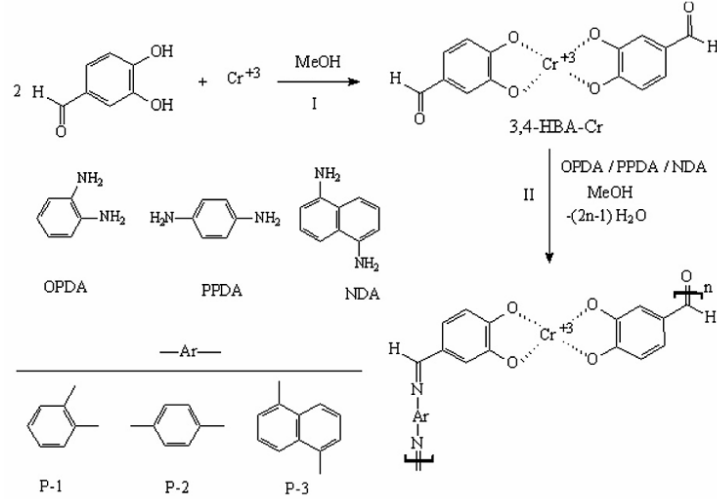
Bu tip polimerler yapısında eter bağı içeren dialdehit ya da diammin bileşiğinin birbiri ile reaksiyonundan kolaylıkla elde edilebilir. Banerjee (1995), yaptığı çalışmada oksijen ara köprüleri barındıran poliazometinler sentezlemiş, elde edilen polimerlerin işlenebilirliğinin güç olduğunu fakat yüksek termal dayanımlarının olduğunu açıklamıştır (Şekil 2.1.1.).

Bir sonraki çalışmasında (1999), bu problemi yenebilmek için monomer yapısında küçük değişiklikler yardımıyla yeni türde poliazometin eterler sentezlemiştir. Poliazometin eter zinciri üzerinde izopropilidin birimleri olan polimerlerin çözünürlüklerinin DMF, DMSO ve DMac gibi polar çözücüler içerisinde daha iyi çözündüğünü ortaya koymuştur. Sülfürik asit içerisinde çözüldükten sonra poliazometin eterlerin viskozite değerlerinin 0.26-0.45 dl/g olarak hesaplanmıştır. Aldehit monomerinin aralarına uzun metilen zincirlerinin eklenmesi ile beraber sıvı kristalin polimerler elde edilmektedir (Deschenaux 1986, Grigoras 2001, Li 1991, Shaffer 1988).



Şekil 2.1.1. Poliazometin eterlerin sentezi

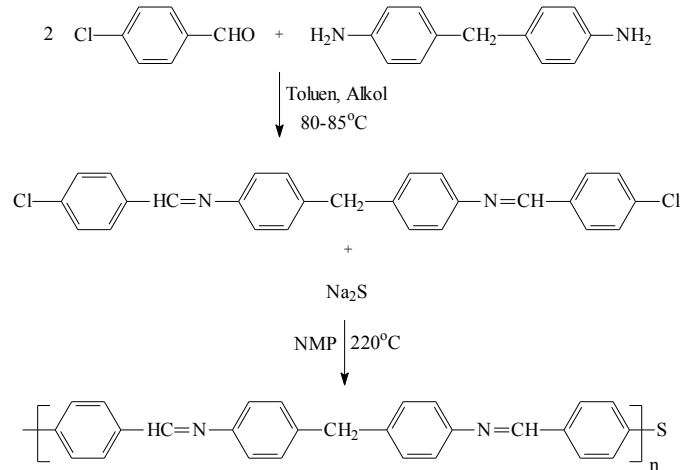
Kaya ve ark. (2009), yapmış oldukları çalışmada yapısında krom içeren çözünebilir yarı-iletken şelat polimerlerin sentezini, yapısal analizini ve elektriksel özelliklerini incelemiştir. Sentezlenen bileşiklerin konjuge yapılarından dolayı gaz sensörlerinin yapımında kullanılabileceğini öne sürmüştür. Elde edilen poliazometin eterlerin krom iyonu ile reaksiyonundan termal dayanımı yüksek olan bir polimer elde etmeyi başarmıştır (Şekil 2.1.2.).



Şekil 2.1.2. Krom iyonu içeren şelat poliazometin eter

2.2. Poliazometin Eter Sülfidler

Uç gruplarında halojen atomları bulunan diamin bileşiklerinin dialdehit bileşikleriyle reaksiyonundan ya da uç gruplarında halojen atomları bulunan dialdehit bileşiklerinin diamin bileşikleriyle reaksiyonundan elde edilen azometin monomerlerinin (sodyum sülfür) Na_2S ile reaksiyonundan elde edilir. Misra (1997), yapmış olduğu çalışmasında 4-klorbenzaldehit ile 4, 4'-diaminodifenilmetan'ın kondenzasyonu ile elde edilen Schiff bazı monomerinin sodyum sülfür ile nükleofilik yer değiştirmesiyle poliazometin eter sülfid elde etmiştir (Şekil 2.2.1.).

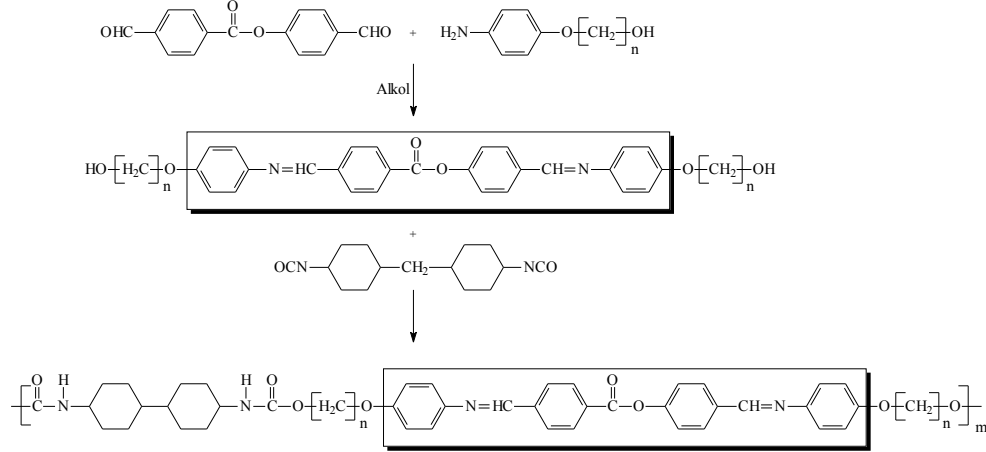


Şekil 2.2.1. Poliazometin eter sülfidin sentezi

2.3. Poliazometin Üretanlar

Bu tip polimerler, yapısında çift izosiyonat grubu bulunan birimlerle, yapısında çift hidroksi grubu taşıyan birimlerin reaksiyonundan elde edilir. Doğrusal yapılarının yanı sıra

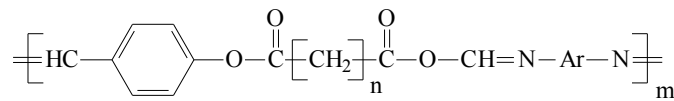
polar çözücülerde kolaylıkla çözünebilmektedir. Elde edilen ürünlerin çoğunluğu sıvı kristalin özellik taşır. Srinivasan (2001), çalışmasında azometin bağı içeren termotropik sıvı kristalin polimerler sentezlemiştir. Poliazometin üretanların elde edilmesinde diol gruplarının diizosiyanatlar ile reaksiyonunun temel alındığını belirtmektedir (Şekil 2.3.1.).



Şekil 2.3.1. Poliazometin üretan sentezi

2.4. Poliazometin Esterler ve Poliazometin Amitler

Molekül içi hidrojen bağlarının ve moleküller arasındaki etkileşimlerinin fazla olması nedeniyle mezofaz özellik göstermeyen ester ve amit bileşikleri sıvı kristalin elde etmede nadiren sentezlenirler. Mezojenik grup üzerindeki amit veya ester bağlarının pozisyonu ya da sayısındaki değişiklik veya polimetilen ara gruplarının uzunluğundaki değişiklikler yardımıyla polimerin yumuşama sıcaklıkları daha düşük bir değere getirilebilir. Çoğu durumlarda bu değer 280-380 °C aralığındadır. Al-Dujaili (1990), sıvı kristalin özellik gösteren poliazometin esterlerin yapılarını aydınlatmış, optik özelliklerine bağlı olarak yapısının nematik sıvı kristal olduğunu ileri sürmüştür (Şekil 2.4.1.).



Şekil 2.4.1. Poliazometin ester sentezi

2.5. Poliazometin Dendrimerler

Dendrimer polimerler sağladıkları yeni özellikler ile araştırmacılar için oldukça ilgi çekici bir konu olmaktadır. Bu polimerlerin özelliklerini daha iyi anlayabilmek için öncelikle doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimerik yapıları anlamak gerekir. Doğrusal polimerler, monomerlerin birbirleri ardına dizilmesiyle düz ve uzun zincirler oluştururlar. Bu tip düz zincirlere yan kolların bağlanması ile dallanmış yapılar elde edilir. Bu düz ve

dallanmış zincirler, aralarında oluşan bağlar (çapraz bağlar) ile birbirlerine tutunabilirler ve üç boyutlu bir yapı elde edilir. Çapraz bağ sayısı arttıkça polimerin sertliği de artar. Elimizde tuttuğumuz sert plastikler çok sayıda çapraz bağ içeren yüksek molekül ağırlıklı polimerlerdir. Çapraz bağ sayısını ayarlayarak polimerin istenilen sertlikte olması sağlanabilir.

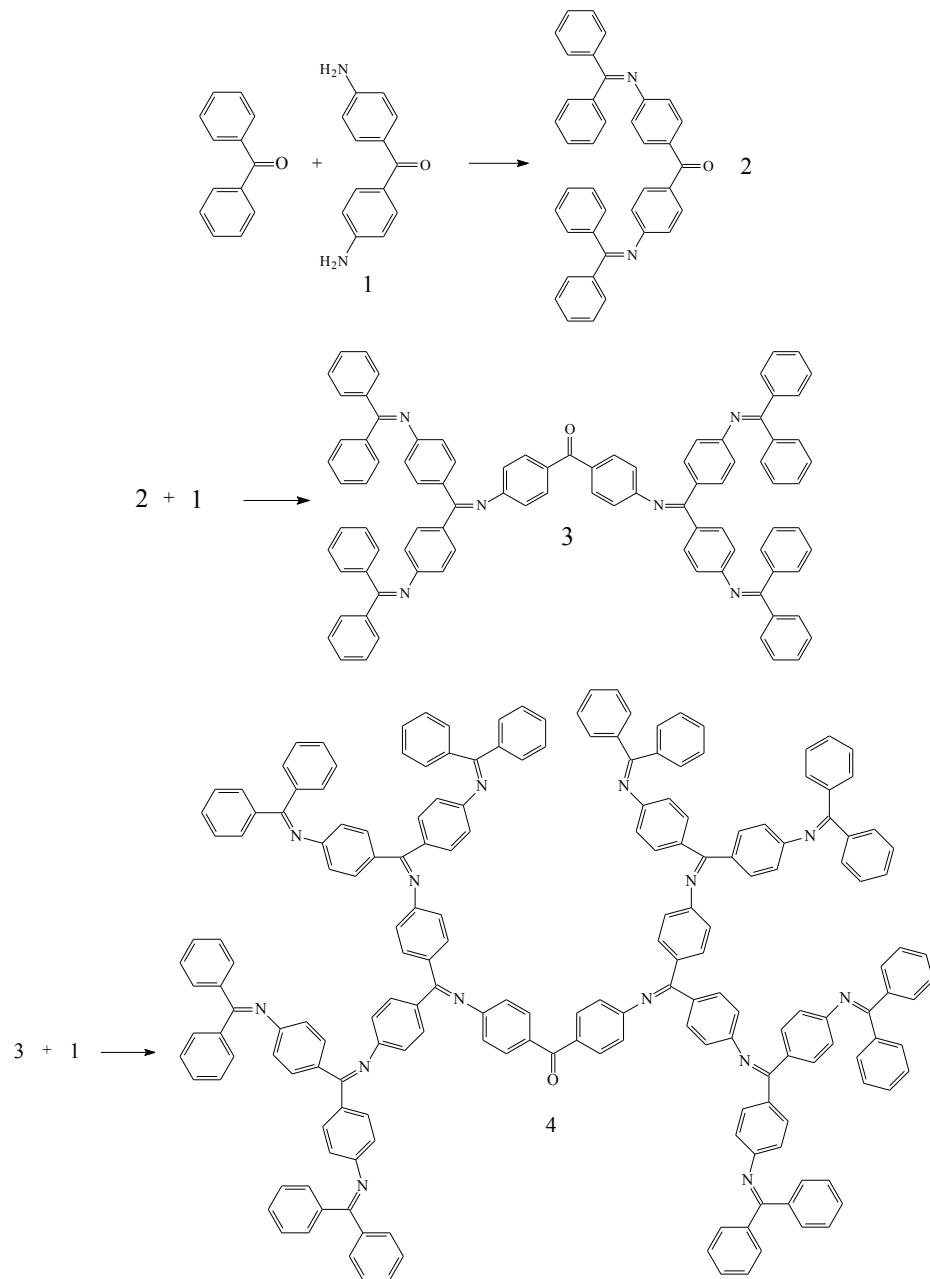
Dendrimer polimerler yukarıda sözü edilen doğrusal veya dallanmış yapılardan oldukça farklıdır. Dendrimer polimerlerin merkezinde bir çekirdek bulunmaktadır. Doğrusal polimer zincirleri bu çekirdeğe bağlanıp üç boyutlu bir yapı oluştururlar. Polimer zincirleri, aynı veya farklı uzunlukta olabileceği gibi, tümüyle farklı monomerlerden oluşabilir. Ancak, polimerlerin özellikle tıp ve eczacılık alanlarında giderek artan bir kullanıma sahip olması, bu uygulamalara yönelik dendrimer polimerlerin sentezini gündeme getirmiş ve son beş yıl içinde bu konudaki araştırma ve yayınlanan makale sayısı hız kazanmıştır.

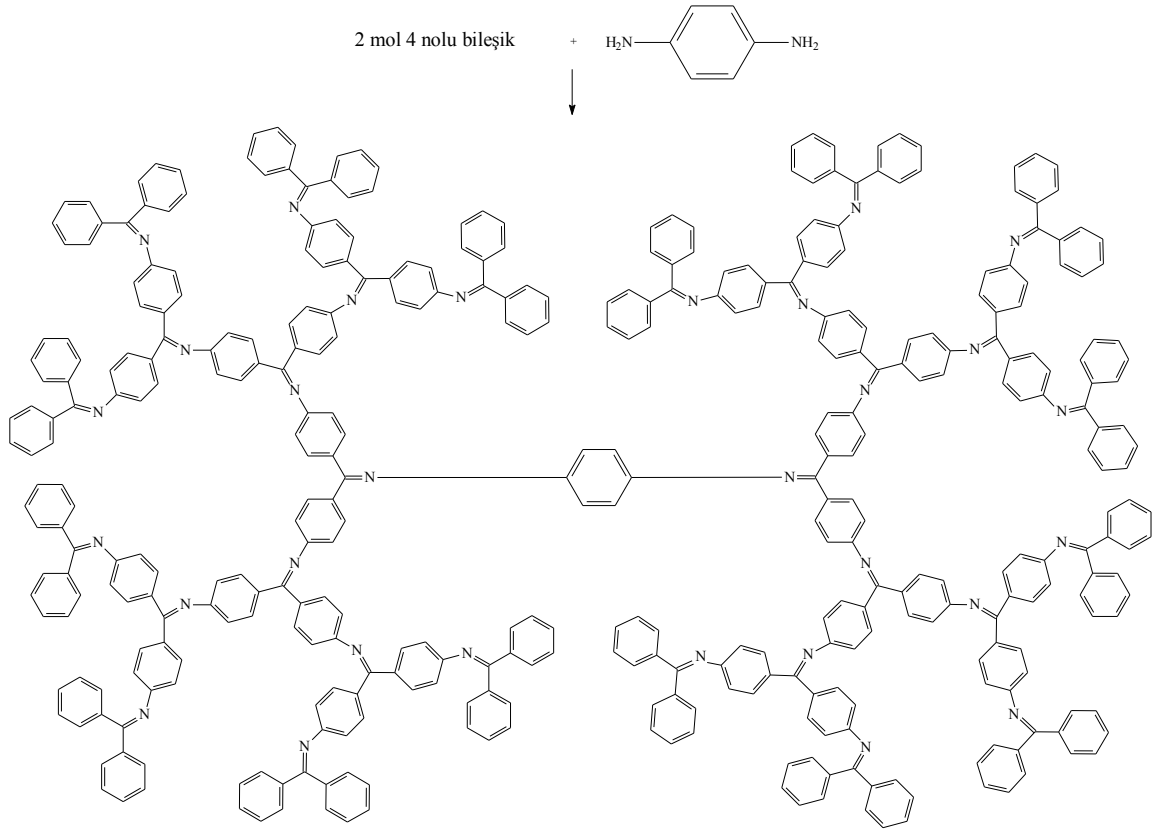
Dendrimerler tekrarlanarak büyüyen dallanan moleküllerdir. Adı Yunanca'daki dendron (ağaç) kelimesinden gelir. İlk dendrimer sentezi 1978 yılında Fritz Vögtle tarafından gerçekleştirilmiştir.

Diğer polimerlerden farklı olan yapıları, dendrimer polimerlere çok değişik özellik kazandırmaktadır. Dendrimer polimerler, küçük bir hacimde yüksek miktarda fonksiyonel grup yoğunluğuna sahiptirler. Fonksiyonel grup sayısındaki artış polimerin farklı moleküller ile reaksiyona girme isteğini arttırmaktadır. Doğrusal polimerler ile bu kadar çok fonksiyonel grup elde etmek için çok sayıda kısa zincir kullanmak gerekir ki, bu durum polimerin mekanik özelliklerini olumsuz yönde etkiler. Dendrimer polimerler, çapraz bağlandıklarında bile hala pek çok sayıda fonksiyonel grup serbest halde kalır. Bu serbest gruplar, yapının farklı moleküller ile reaksiyona girme özelliklerini korur.

Dendrimer polimerlerin sahip oldukları yüksek işlevsellik özellikle akıllı hidrojel uygulamalarında önem taşımaktadır. Kontrollü ilaç salınımında kullanılan akıllı hidrojellerin işlevselliği uyarılara hassas cevap verebilmesi bakımından önemlidir. Dendrimer polimerlerin uç grupları değiştirilerek farklı işlevsel özelliklere sahip polimerler de elde edilebilir.

Yamamoto (2000), $TiCl_4$ varlığında tamamıyla konjuge olan dendrimer polimer sentezlemiştir ve çözünürlüğünün lineer azometin polimerlerinkinden çok daha fazla olduğunu açıklamıştır. Sentezlenen poliazometin dendrimerin metal iyonları ile kolaylıkla koordinasyona girebileceğinden dolayı yeni bir ligand olarak kullanılabileceğini savunmuştur (Şekil 2.5.1.).





Şekil 2.5.1. Poliazometin dendrimer sentezi

2.6. Poliazometinlerin Kullanım Alanları

1- Yapılarındaki imin gruplarından dolayı metal iyonları ile koordinasyona girme eğilimi yüksektir. Metal iyonları ile kompleks oluşturarak malzemenin manyetik, elektronik, fiziksel ve termal özelliklerinde büyük değişiklikler oluşur. Yukarıdaki özelliklerinden dolayı uzay araçlarında, malzeme bilminde, bilgisayar teknolojisinde kullanılmaktadır.

2- Poliazometinlerin epoksi reçinelerle vermiş oldukları kopolimerler kaplama endüstrisinde sıklıkla kullanılmaktadır.

3- Poliazometin dendrimerler yüksek anti mikrobiyal etkiye sahiptirler.

4- Sıvı kristaller; ekran ve monitör yapımlarında, pil testlerinde, boyalarda, şampuan ve vücut losyonlarında, iletken materyallerin yapımında kullanılmaktadır. Bu özelliklerinden dolayı Pierre-Gilles de Gennes 1991 yılı fizik alanında Nobel ödülüne hak kazanmıştır.

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

4-nitrofenol, 4-hidroksibenzaldehit, vanilin, 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit, 1-4-ksilen dibromür, 1,5-dibrom pentan, 1,8-dibrom oktan, 1,10-dibrom oktan, 1,12-dibrom dodekan, 3,5-bis(bromometil)toluen, 1,2-bis(2-kloretoksi)etan, paladyum/karbon (Pd-C), hidrazin hidrat, etanol, metanol, DMF, DMSO, aseton, kloroform, THF, n-heksan, n-heptan, toluen, karbon tetra klorür, sülfürik asit, hidroklorik asit, nitrik asit Alfa Aeser firmasından temin edildiği şekliyle kullanıldı. Deney düzenekleri ve cam malzemeler, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Araştırma Laboratuvarından temin edildi.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

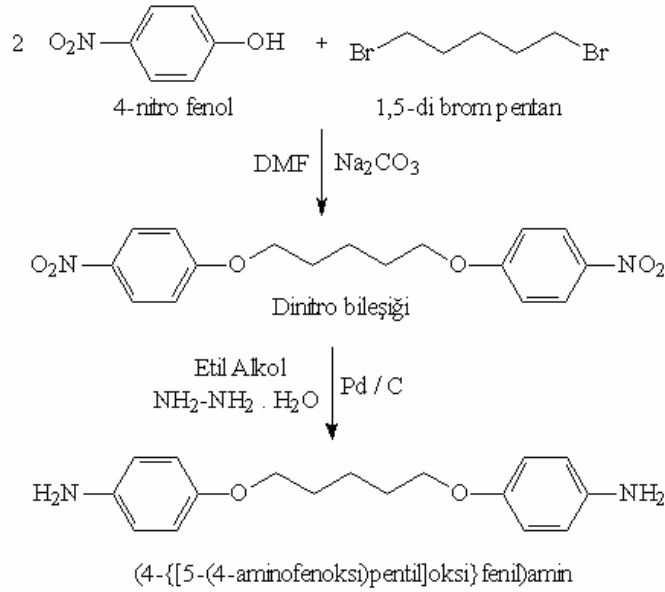
Infrared (FT-IR) Spektrometresi, Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), Perkin Elmer, Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), Shimadzu, İletkenlik Ölçüm Cihazı, Keithley 2400 Elektrometre, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Araştırma Laboratuvarı, ÇANAKKALE.

Nükleer Magnetik Rezonans (NMR) Spektrometresi, Bruker DPX FT-NMR, 400MHz, TÜBİTAK Araştırma Merkezi, ANKARA.

3.2. Yöntem**3.2.1. (4-{{5-(4-aminofenoksi)pentil}oksi}fenil)amin'in Sentezi**

4,17 g (30 mmol) 4-nitrofenol 20 mL DMF içinde çözülerek iki boyunlu bir reaksiyon balonuna alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. Reaksiyon karışımı 4-nitrofenol çözünene kadar karıştırıldı. Çözelti üzerine 4,77 g (45 mmol) Na₂CO₃ eklendi. İçerisine 3,45 g (15 mmol) 1,5-dibromun pentan'ın 10 mL DMF içindeki çözeltisi eklendi. Reaksiyon karışımı 6 saat boyunca kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım 5-10 °C sıcaklıktaki 100 mL buzlu saf su içerisine dökülerek çöktürüldü. Sarı çökelek, oda sıcaklığındaki 100 mL'lik su ile 2 kez daha yıkandı. Bir sonraki yıkama işlemi soğuk metil alkol yapılarak reaksiyona girmeyen 4-nitrofenol ve 1,5-dibrom pentan uzaklaştırıldı. Çökelek süzülerek ayrıldı, vakum etüvünde 40 °C'de 3 saat kurutuldu ve tartıldı. Elde

edilen dinitro bileşiğinden 3,46 g (10 mmol) üç boyunlu reaksiyon balonuna alındı. Balon içerisine 100 mL etanol eklendi ve dinitro bileşiği çözünene kadar kaynatıldı. Reaksiyon karışımın içerisine 0,03 g %10'luk aktif Pd/C eklendi ve birkaç dakika kadar karışması sağlandı. Reaksiyon karışımının üzerine damlatma hunisi ile 25 mL hidrazin monohidrat eklendi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 24 saat boyunca kaynatıldı. Reaksiyon karışımı sıcak halde süzülde ve oda sıcaklığında kurutuldu (Şekil 3.2.1.1.). Verim % 65.

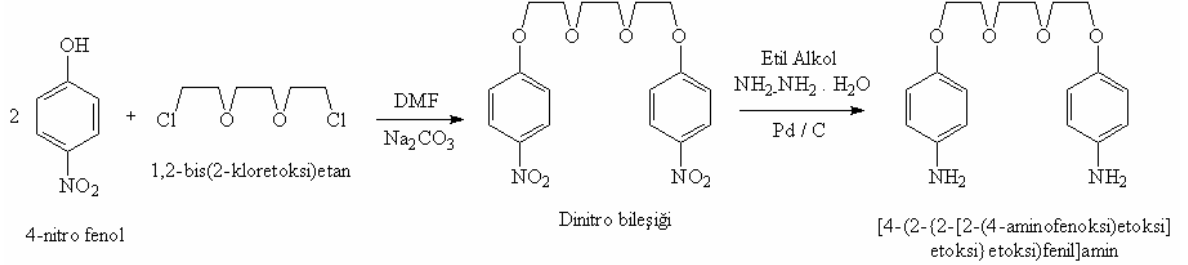


Şekil 3.2.1.1. (4-{{[5-(4-aminofenoksi)pentil]oksi}}fenil)amin'in sentezi

3.2.2. [4-(2-{{[2-(4-aminofenoksi)etoksi]etoksi}etoksi}fenil)amin'in Sentezi

4,17 g (30 mmol) 4-nitrofenol 20 mL DMF içinde çözülerek iki boyunlu bir reaksiyon balonuna alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. Reaksiyon karışımı 4-nitrofenol çözünene kadar karıştırıldı. Çözelti üzerine 3,18 g (30 mmol) Na₂CO₃ eklendi. İçerisine 2,80 g (15 mmol) 1,2-bis(2-kloretoksi)etan'ın 10 mL DMF içindeki çözeltisi eklendi. Reaksiyon karışımı 6 saat boyunca kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım 5-10 °C sıcaklıktaki 100 mL buzlu saf su içerisine dökülerek çöktürüldü. Sarı çökelek, oda sıcaklığındaki 100 mL'lik su ile 2 kez daha yıkandı. Bir sonraki yıkama işlemi soğuk metil alkol yapılarak reaksiyona girmeyen 4-nitrofenol ve 1,2-bis(2-kloretoksi) etan uzaklaştırıldı. Çökelek süzülerek ayrıldı, vakum etüvünde 40 °C'de 3 saat kurutuldu ve tartıldı. Elde edilen dinitro bileşiğinden 5,62 g (15 mmol) üç boyunlu reaksiyon balonuna alındı. Balon içerisine 100 mL etanol eklendi ve dinitro bileşiği çözünene kadar kaynatıldı. Reaksiyon karışımın içerisine 0,03 g %10'luk aktif Pd/C eklendi ve birkaç dakika kadar

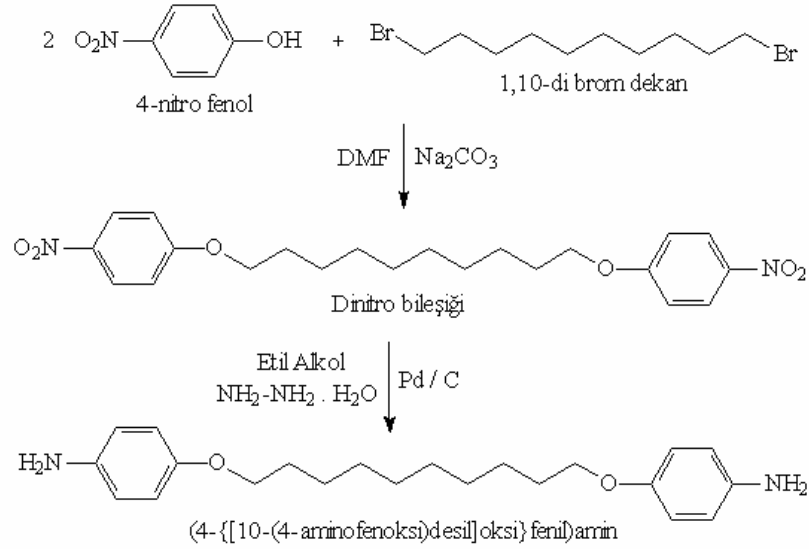
karışması sağlandı. Reaksiyon karışımının üzerine damlatma hunisi ile 25 mL hidrazin monohidrat eklendi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 24 saat boyunca kaynatıldı. Reaksiyon karışımı sıcak halde süzülde ve oda sıcaklığında kurutuldu. (Şekil 3.2.2.1.) Verim % 57.



Şekil 3.2.2.1. [4-(2-{2-[2-(4-aminofenoksi)etoksi]etoksi}etoksi)fenil]amin'in sentezi

3.2.3. (4-{[10-(4-aminofenoksi)desil]oksi}fenil)amin'in Sentezi

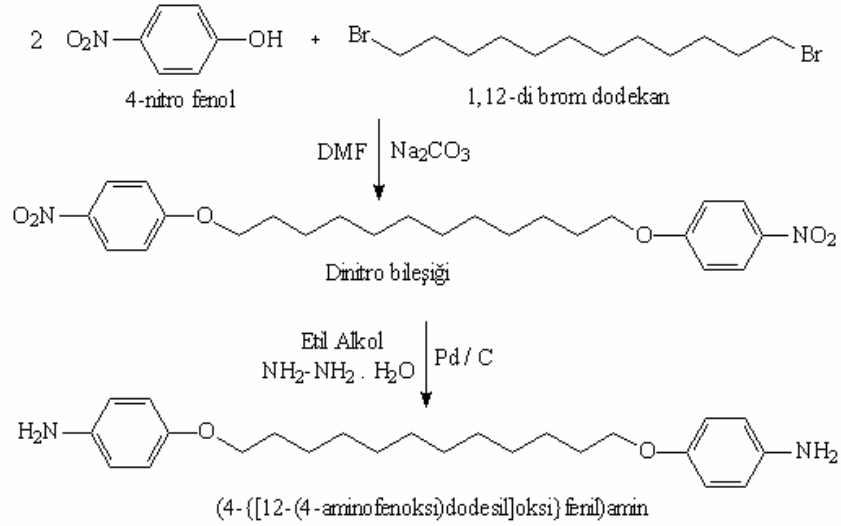
2,78 g (20 mmol) 4-nitrofenol 20 mL DMF içinde çözülerek iki boyunlu bir reaksiyon balonuna alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. Reaksiyon karışımı 4-nitrofenol çözünene kadar karıştırıldı. Çözelti üzerine 3,18 g (30 mmol) Na₂CO₃ eklendi. İçerisine 3,00 g (10 mmol) 1,10-dibrom dekan'ın 10 mL DMF içindeki çözeltisi eklendi. Reaksiyon karışımı 6 saat boyunca kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım 5-10 °C sıcaklıktaki 100 mL buzlu saf su içerisine dökülerek çöktürüldü. Sarı çökelek, oda sıcaklığındaki 100 mL'lik su ile 2 kez daha yıkandı. Bir sonraki yıkama işlemi soğuk metil alkol yapılarak reaksiyona girmeyen 4-nitrofenol ve 1,10-dibrom dekan uzaklaştırıldı. Çökelek süzülerek ayrıldı, vakum etüvünde 40 °C'de 3 saat kurutuldu ve tartıldı. Elde edilen dinitro bileşiğinden 3,70 g (8,8 mmol) üç boyunlu reaksiyon balonuna alındı. Balon içerisine 100 mL etanol eklendi ve dinitro bileşiği çözünene kadar kaynatıldı. Reaksiyon karışımının içerisine 0,03 g %10'luk aktif Pd/C eklendi ve birkaç dakika kadar karışması sağlandı. Reaksiyon karışımının üzerine damlatma hunisi ile 30 mL hidrazin monohidrat eklendi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 24 saat boyunca kaynatıldı. Reaksiyon karışımı sıcak halde süzülde ve oda sıcaklığında kurutuldu (Şekil 3.2.3.1.). Verim % 59.



Şekil 3.2.3.1. (4-{{10-(4-aminofenoksi)desil}oksi}fenil)amin'in sentezi

3.2.4. (4-{{12-(4-aminofenoksi)dodesil}oksi}fenil)amin'in sentezi

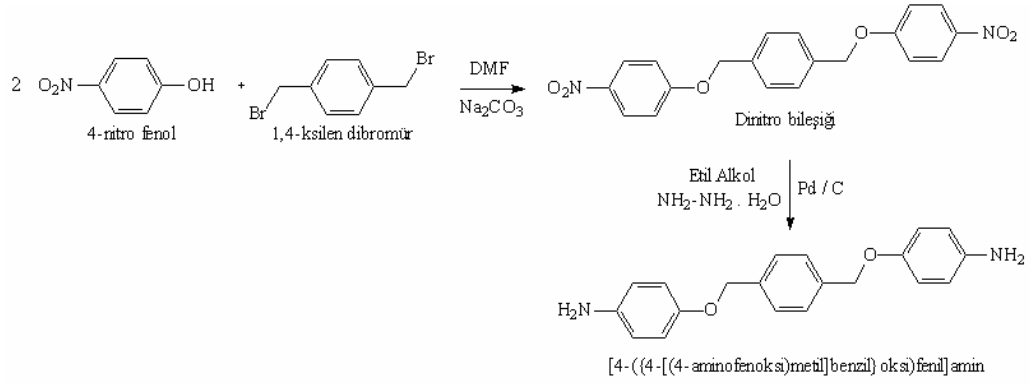
2,78 g (20 mmol) 4-nitrofenol 20 mL DMF içinde çözülerek iki boyunlu bir reaksiyon balonuna alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. Reaksiyon karışımı 4-nitrofenol çözünene kadar karıştırıldı. Çözelti üzerine 3,18 g (30 mmol) Na_2CO_3 eklendi. İçerisine 3,28 g (10 mmol) 1,12-dibrom dodekan'ın 10 mL DMF içindeki çözeltisi eklendi. Reaksiyon karışımı 6 saat boyunca kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım 5-10 °C sıcaklıktaki 100 mL buzlu saf su içerisine dökülerek çöktürüldü. Sarı çökelek, oda sıcaklığındaki 100 mL'lik su ile 2 kez daha yıkandı. Bir sonraki yıkama işlemi soğuk metil alkol yapılarak reaksiyona girmeyen 4-nitrofenol ve 1,12-dibrom dodekan uzaklaştırıldı. Çökelek süzülerek ayrıldı, vakum etüvünde 40 °C'de 3 saat kurutuldu ve tartıldı. Elde edilen dinitro bileşiğinden 4,10 g (9 mmol) üç boyunlu reaksiyon balonuna alındı. Balon içerisine 100 mL etanol eklendi ve dinitro bileşiği çözünene kadar kaynatıldı. Reaksiyon karışımının içerisine 0,03 g %10'luk aktif Pd/C eklendi ve birkaç dakika kadar karışması sağlandı. Reaksiyon karışımının üzerine damlatma hunisi ile 30 mL hidrazin monohidrat eklendi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 24 saat boyunca kaynatıldı. Reaksiyon karışımı sıcak halde süzüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu (Şekil 3.2.4.1.). Verim % 54.



Şekil 3.2.4.1. (4-([12-(4-aminofenoksi)dodesil]oksi)fenil)amin'in sentezi

3.2.5. [4-({4-[(4-aminofenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin'in Sentezi

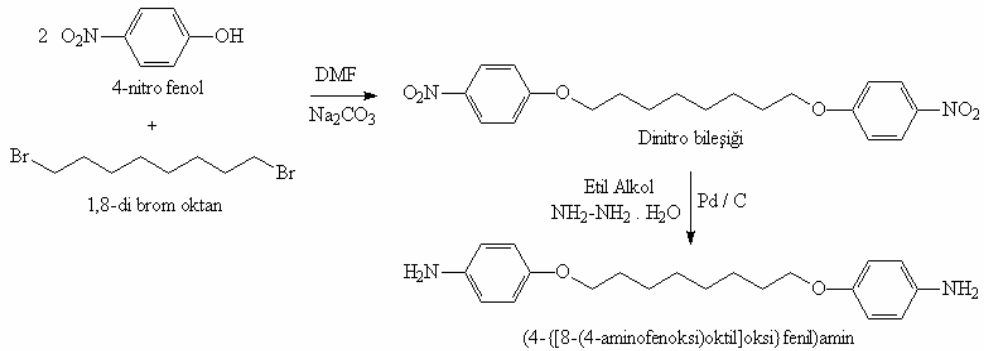
2,78 g (20 mmol) 4-nitrofenol 20 mL DMF içinde çözülerek iki boyunlu bir reaksiyon balonuna alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. Reaksiyon karışımı 4-nitrofenol çözünene kadar karıştırıldı. Çözelti üzerine 2,65 g (25 mmol) Na_2CO_3 eklendi. İçerisine 2,64 g (10 mmol) 1,4-ksilen dibromür'ün 10 mL DMF içindeki çözeltisi eklendi. Reaksiyon karışımı 6 saat boyunca kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım 5-10 °C sıcaklıktaki 100 mL buzlu saf su içerisine dökülerek çöktürüldü. Sarı çökelek, oda sıcaklığındaki 100 mL'lik su ile 2 kez daha yıkandı. Bir sonraki yıkama işlemi soğuk metil alkol yapılarak reaksiyona girmeyen 4-nitrofenol ve 1,4-ksilen dibromür uzaklaştırıldı. Çökelek süzülerek ayrıldı, vakum etüvünde 40 °C'de 3 saat kurutuldu ve tartıldı. Elde edilen dinitro bileşiğinden 3,00 g (7,8 mmol) üç boyunlu reaksiyon balonuna alındı. Balon içerisine 100 mL etanol eklendi ve dinitro bileşiği çözünene kadar kaynatıldı. Reaksiyon karışımının içerisine 0,03 g %10'luk aktif Pd/C eklendi ve birkaç dakika kadar karışması sağlandı. Reaksiyon karışımının üzerine damlatma hunisi ile 30 mL hidrazin monohidrat eklendi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 24 saat boyunca kaynatıldı. Reaksiyon karışımı sıcak halde süzüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu (Şekil 3.2.5.1.). Verim % 62.



Şekil 3.2.5.1. [4-((4-aminofenoksi)metil)benzil]oksi)fenil]amin'in sentezi

3.2.6. (4-{{8-(4-aminofenoksi)oktil}oksi}fenil)amin'in Sentezi

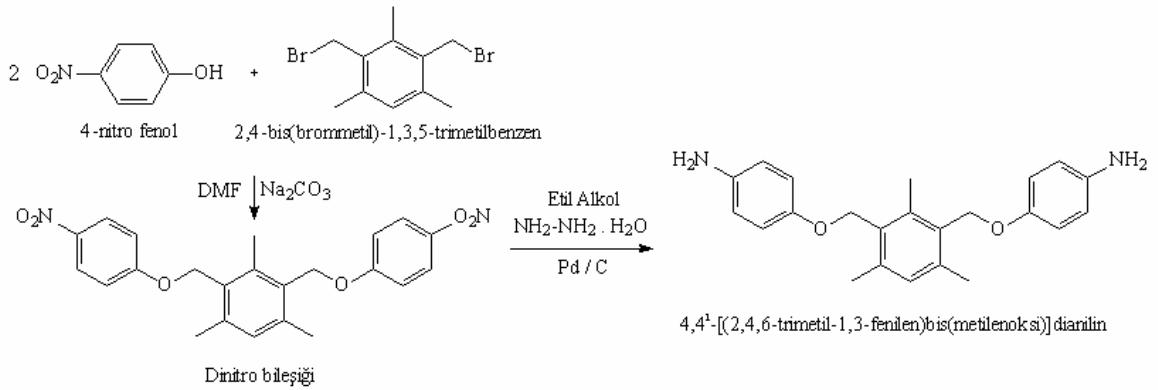
2,78 g (20 mmol) 4-nitrofenol 25 mL DMF içinde çözülerek iki boyunlu bir reaksiyon balonuna alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. Reaksiyon karışımı 4-nitrofenol çözüne kadar karıştırıldı. Çözelti üzerine 2,65 g (25 mmol) Na_2CO_3 eklendi. İçerisine 2,72 g (10 mmol) 1,8-dibrom oktan'ın 10 mL DMF içindeki çözeltisi eklendi. Reaksiyon karışımı 6 saat boyunca kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım 5-10 °C sıcaklıktaki 100 mL buzlu saf su içerisine dökülerek çöktürüldü. Sarı çökelek, oda sıcaklığındaki 100 mL'lik su ile 2 kez daha yıkandı. Bir sonraki yıkama işlemi soğuk metil alkol yapılarak reaksiyona girmeyen 4-nitrofenol ve 1,8-dibrom oktan uzaklaştırıldı. Çökelek süzülerek ayrıldı, vakum etüvünde 40 °C'de 3 saat kurutuldu ve tartıldı. Elde edilen dinitro bileşiğinden 3,58 g (9,2 mmol) üç boyunlu reaksiyon balonuna alındı. Balon içerisine 100 mL etanol eklendi ve dinitro bileşiği çözüne kadar kaynatıldı. Reaksiyon karışımının içerisine 0,03 g %10'luk aktif Pd/C eklendi ve birkaç dakika kadar karışması sağlandı. Reaksiyon karışımının üzerine damlatma hunisi ile 30 mL hidrazin monohidrat eklendi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 24 saat boyunca kaynatıldı. Reaksiyon karışımı sıcak halde süzüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu (Şekil 3.2.6.1.). Verim % 53.



Şekil 3.2.6.1. (4-{{8-(4-aminofenoksi)oktil}oksi}fenil)amin'in sentezi

3.2.7. 4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin'in Sentezi

1,39 g (10 mmol) 4-nitrofenol 15 mL DMF içinde çözülerek iki boyunlu bir reaksiyon balonuna alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. Reaksiyon karışımı 4-nitrofenol çözünene kadar karıştırıldı. Çözelti üzerine 1,325 g (12,5 mmol) Na₂CO₃ eklendi. İçerisine 1,085 g (5 mmol) 2,4-bis(brommetil)-1,3,5-trimetilbenzen'in 10 mL DMF içindeki çözeltisi eklendi. Reaksiyon karışımı 6 saat boyunca kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışım 5-10 °C sıcaklıktaki 100 mL buzlu saf su içerisine dökülerek çöktürüldü. Sarı çökelek, oda sıcaklığındaki 100 mL'lik su ile 2 kez daha yıkandı. Bir sonraki yıkama işlemi soğuk metil alkol yapılarak reaksiyona girmeyen 4-nitrofenol ve 2,4-bis(brommetil)-1,3,5-trimetilbenzen uzaklaştırıldı. Çökelek süzülerek ayrıldı, vakum etüvünde 40 °C'de 3 saat kurutuldu ve tartıldı. Elde edilen dinitro bileşiğinden 2,00 g (4,8 mmol) üç boyunlu reaksiyon balonuna alındı. Balon içerisine 50 mL etanol eklendi ve dinitro bileşiği çözünene kadar kaynatıldı. Reaksiyon karışımının içerisine 0,02 g %10'luk aktif Pd/C eklendi ve birkaç dakika kadar karışması sağlandı. Reaksiyon karışımının üzerine damlatma hunisi ile 20 mL hidrazin monohidrat eklendi. Ekleme işlemi tamamlandıktan sonra reaksiyon karışımı 24 saat boyunca kaynatıldı. Reaksiyon karışımı sıcak halde süzüldü ve oda sıcaklığında kurutuldu (Şekil 3.2.7.1.). Verim % 46.

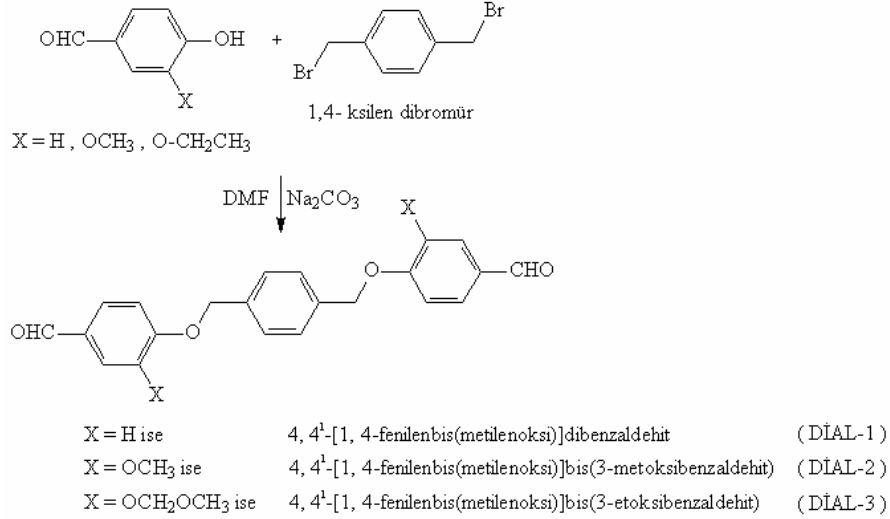


Şekil 3.2.7.1. 4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin'in sentezi

3.2.8. Dialdehitlerin Sentezi

Farklı reaksiyon balonlarına 3,66 g (30 mmol) 4-hidroksibenzaldehit, 4,56 g (30 mmol) 3-metoksi-4-hidroksibenzaldehit (vanilin), 4,98 g (30 mmol) 3-etoksi-4-hidroksi benzaldehit alındı. Balonlara geri soğutucu bağlandı. Balonların içerisine 25 mL DMF eklendi ve çözünmesi için manyetik karıştırıcı üzerinde ısıtıldı. Reaksiyon karışımlarının üzerlerine 3,97 g (37,5 mmol) Na₂CO₃ eklendi. Daha sonra reaksiyon balonlarına 3,96 g (15 mmol) 1,4-ksilen dibromür'ün 15 mL DMF içindeki çözeltileri katıldı. Reaksiyon

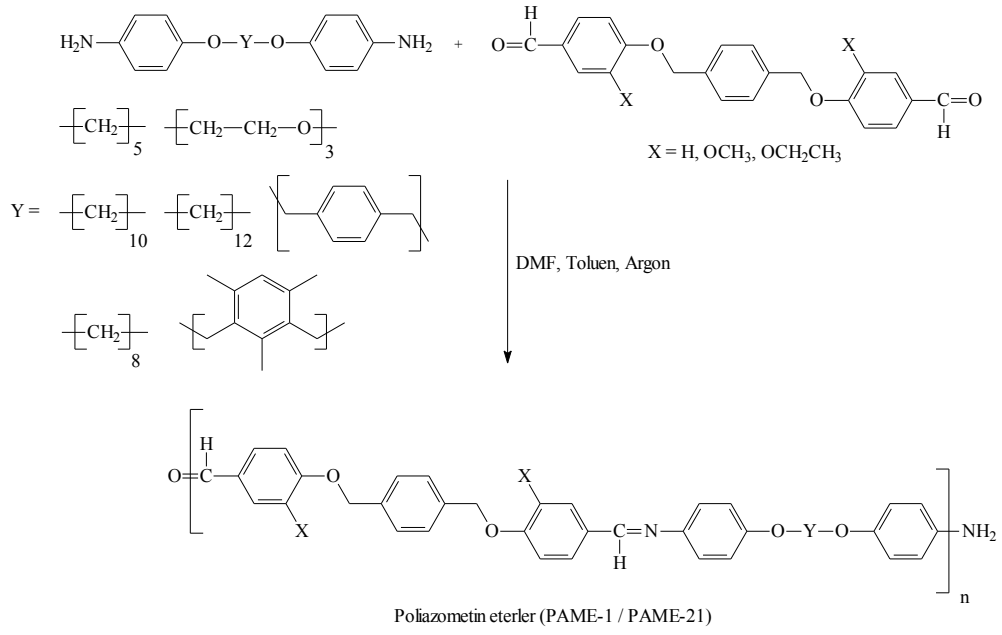
karışımları 4 saat boyunca kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışımlar 5-10°C sıcaklıktaki 100 mL buzlu saf su ile çöktürüldü. Beyaz çökelekler, oda sıcaklığındaki 100 mL'lik su ile 2 kez daha yıkandı ve reaksiyon karışımlarındaki Na₂CO₃ uzaklaştırıldı. Çökelekler süzüldü, vakum etüvünde 30°C'de 6 saat kurutulup tartıldı (Şekil 3.2.8.1.). Verim %55-65.



Şekil 3.2.8.1. Dialdehitlerin sentezi

3.2.9. Poliazometin Eterlerin Sentezi

Sentezlenen diamin monomerlerinden 20 mmol tartılıp ayrı ayrı üç boyunlu reaksiyon balonlarına alındı. Üzerlerine 25 mL DMF eklendi. Balonlara argon gazı ve Dean-Stark tuzağı bağlandı. Diamin monomerleri tamamen çözünene kadar manyetik karıştırıcı ile karıştırıldı. Reaksiyon karışımlarına birkaç damla toluen ile beraber 20 mmol dialdehit monomerleri eklendi ve 24 saat boyunca 60 °C'de kaynatıldı. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra elde edilen ürünler soğuk metil alkol ile çöktürüldü. Reaksiyona girmeyen diamin ve dialdehit monomerleri metil alkol ile yıkanarak uzaklaştırıldı. Çökelekler süzüldü, vakum etüvünde 40 °C'de 24 saat kurutuldu ve tartımları alındı (Şekil 3.2.9.1.).



Şekil 3.2.9.1. Poliazometin eterlerin sentezi

Çizelge 3.2.9.1. Sentezlenen poliazometin eterlerin kısaltılmış adları

		+				
			X =			
		Y =	-H	-OCH ₃	-OCH ₂ CH ₃	
				PAME-1	PAME-8	PAME-15
				PAME-2	PAME-9	PAME-16
				PAME-3	PAME-10	PAME-17
				PAME-4	PAME-11	PAME-18
				PAME-5	PAME-12	PAME-19
				PAME-6	PAME-13	PAME-20
				PAME-7	PAME-14	PAME-21

3.2.10. Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen poliazometinlerin elektriksel özelliklerini incelemek için 24.000 psi basınç altında disk şekline getirildi. Diskler üzerine iyot yüklemesi yapıldı. İyotla yükleme işlemi, bir desikatörde oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında disklerin iyot buharlarına maruz bırakılması şeklinde gerçekleştirildi.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

4.1.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Analizleri

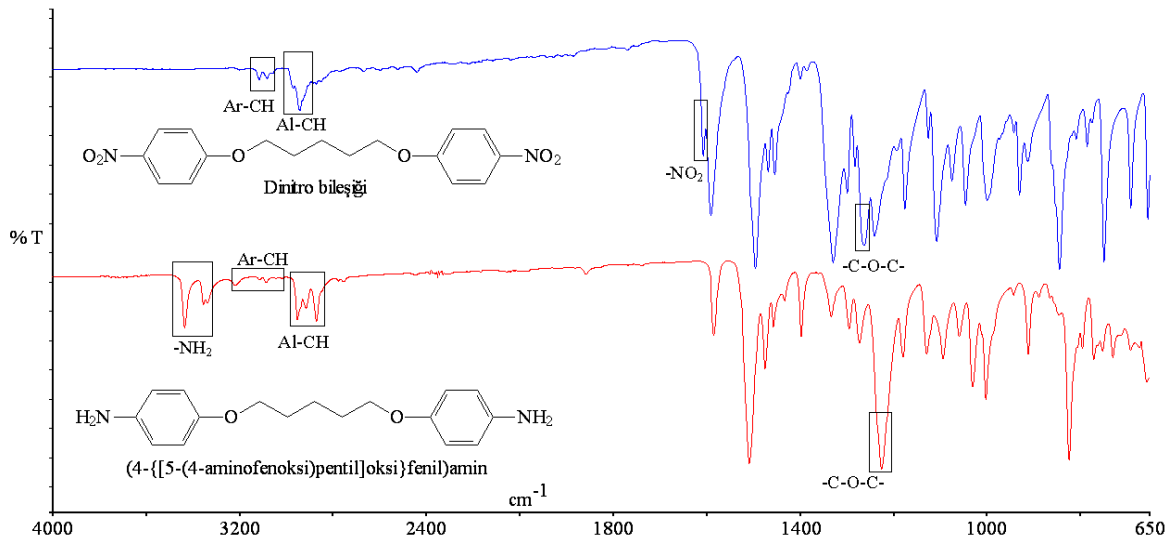
4.1.1.1. Sentezlenen Diamin Monomerlerinin FT-IR Analizleri

4.1.1.1.1. (4-{{5-(4-aminofenoksi)pentil}oksi}fenil)amin'in FT-IR Analizi

(4-{{5-(4-aminofenoksi)pentil}oksi}fenil)amin'in FT-IR spektrumu incelendiği zaman yapıdaki karakteristik fonksiyonel gruplara ait pikler gözlemlendi. Dinitro çıkış bileşiği ile karşılaştırıldığında kaybolan piklerin yerlerine geçen yeni pikler gözlemlendi.

Dinitro bileşiğinde 1606 cm^{-1} 'de nitro grubu için karakteristik gerilim titreşimi ve 1589 cm^{-1} 'de ise benzen halkasında yer alan C=C bağlarının şiddetli titreşim bantları gözlemlendi. Aromatik CH gerilme titreşimleri 3113 cm^{-1} 'de gözlenirken -C-O-C- esneme titreşimi ise 1261 cm^{-1} 'de keskin bir pik şekilde görüldü.

Diamin bileşiği sentezlendikten sonra FT-IR spektrumu incelendiğinde 1606 cm^{-1} 'de nitro grubu için karakteristik gerilim titreşiminin kaybolduğu ve karakteristik amin grubuna ait $3432\text{-}3352\text{ cm}^{-1}$ 'de çatal şekline gerilme titreşimleri, $2949\text{-}2848\text{ cm}^{-1}$ 'de alifatik CH gerilme titreşimleri, 1224 cm^{-1} 'de -C-O-C- eğilme titreşimi gözlemlendi. Şekil 4.1.1.1.1.1.'de diamin ve dinitro bileşiklerine ait FT-IR spektrumları, Çizelge 4.1.1.1.1.1.'de ise FT-IR verileri verildi.

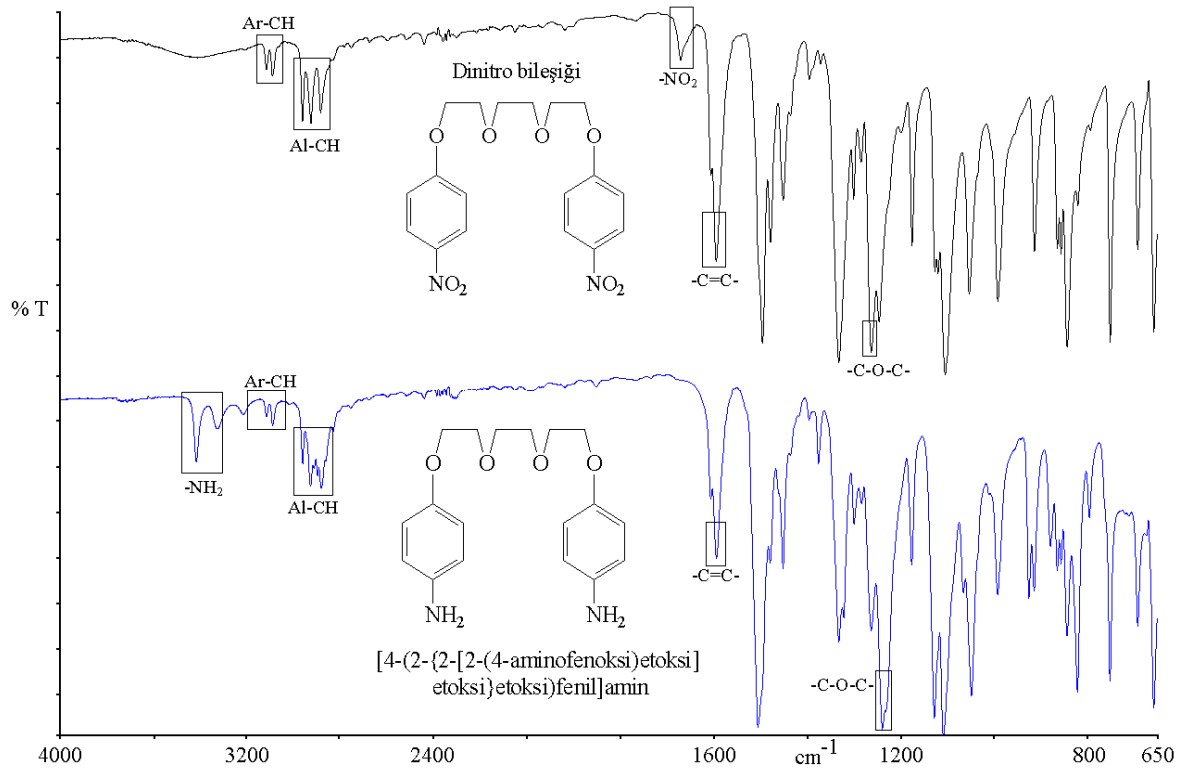


Şekil 4.1.1.1.1.1. (4-{{5-(4-aminofenoksi)pentil}oksi}fenil)amin'in FT-IR spektrumu

4.1.1.1.2. [4-(2-{2-[2-(4-aminofenoksi)etoksi]etoksi}etoksi)fenil]amin'in FT-IR

Analizi

Sentezlenen [4-(2-{2-[2-(4-aminofenoksi)etoksi]etoksi}etoksi)fenil]amin'in FT-IR spektrumu (Şekil 4.1.1.1.2.1.) incelendiğinde beklenen karakteristik pikler keskin bir şekilde görüldü. Amin grubuna ait 3419 ve 3324 cm^{-1} 'de çatal şeklinde gerilme titreşimleri, -C-O-C- grubuna ait eğilme titreşimleri ise 1238 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Diamin bileşiğine ait FT-IR spektrumu dinitro çıkış bileşiği ile karşılaştırıldığında yapıdaki nitro gruplarına ait olan titreşimleri kayboldu. Aromatik -C=C- bantları 1593 ve 1504 cm^{-1} 'de, aromatik -CH- esneme titreşimleri ise 3087 cm^{-1} 'de gözlemlendi. [4-(2-{2-[2-(4-aminofenoksi)etoksi]etoksi}etoksi)fenil]amin'in FT-IR spektrumu ve dataları sırasıyla Şekil 4.1.1.1.2.1. ve Çizelge 4.1.1.1.1.1.'de verildi.

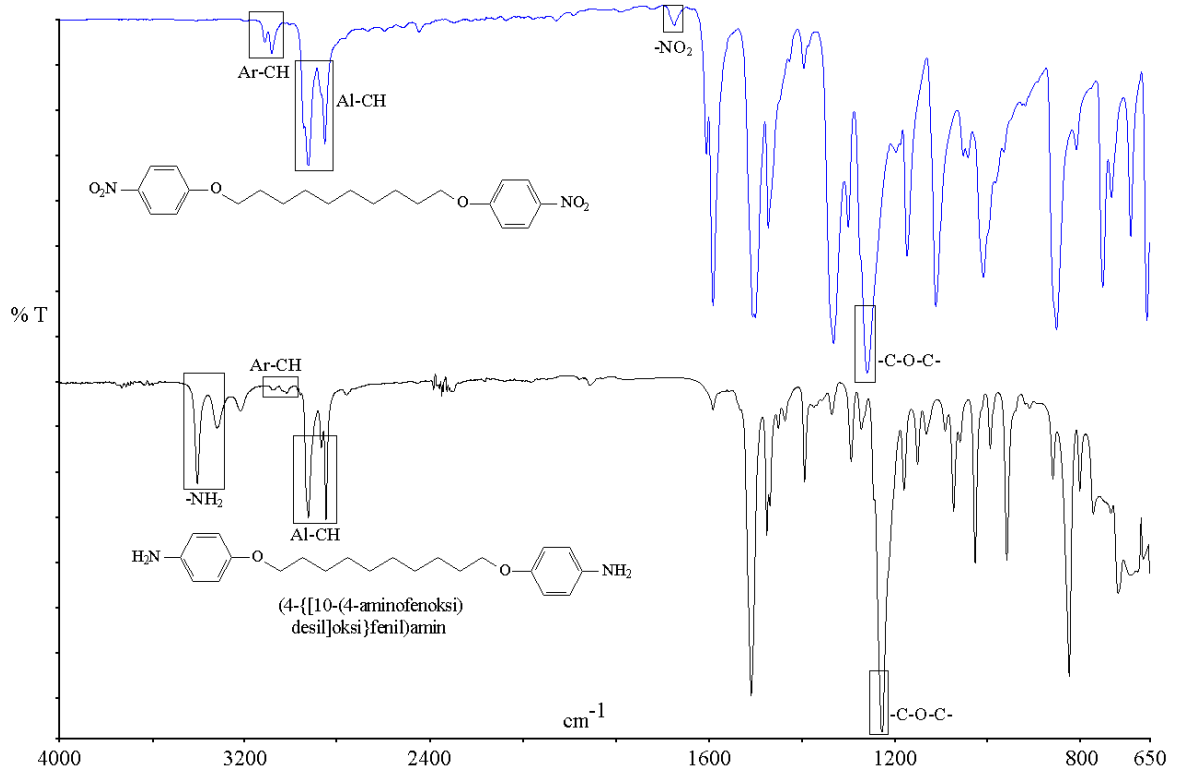


Şekil 4.1.1.1.2.1. [4-(2-{2-[2-(4-aminofenoksi)etoksi]etoksi}etoksi)fenil]amin'in FT-IR spektrumu

4.1.1.1.3. (4-{[10-(4-aminofenoksi)desil]oksi}fenil)amin'in FT-IR Analizi

İkinci uzun metilen köprülü diaminlerden biri olan (4-{[10-(4-aminofenoksi)desil]oksi}fenil)amin'in FT-IR spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.1.1.1.3.1.) çıkış bileşiğinin 1648 cm^{-1} 'deki nitro grubuna ait olan titreşimlerin tamamen kaybolduğu gözlemlendi. -C-O-C- eter eğilme titreşimi bağ enerjisinin yüksek olması nedeniyle 1225 cm^{-1} 'de çok şiddetli bir biçimde gözlemlendi. Metilen gruplarından kaynaklanan uzun alifatik gruplarının titreşim

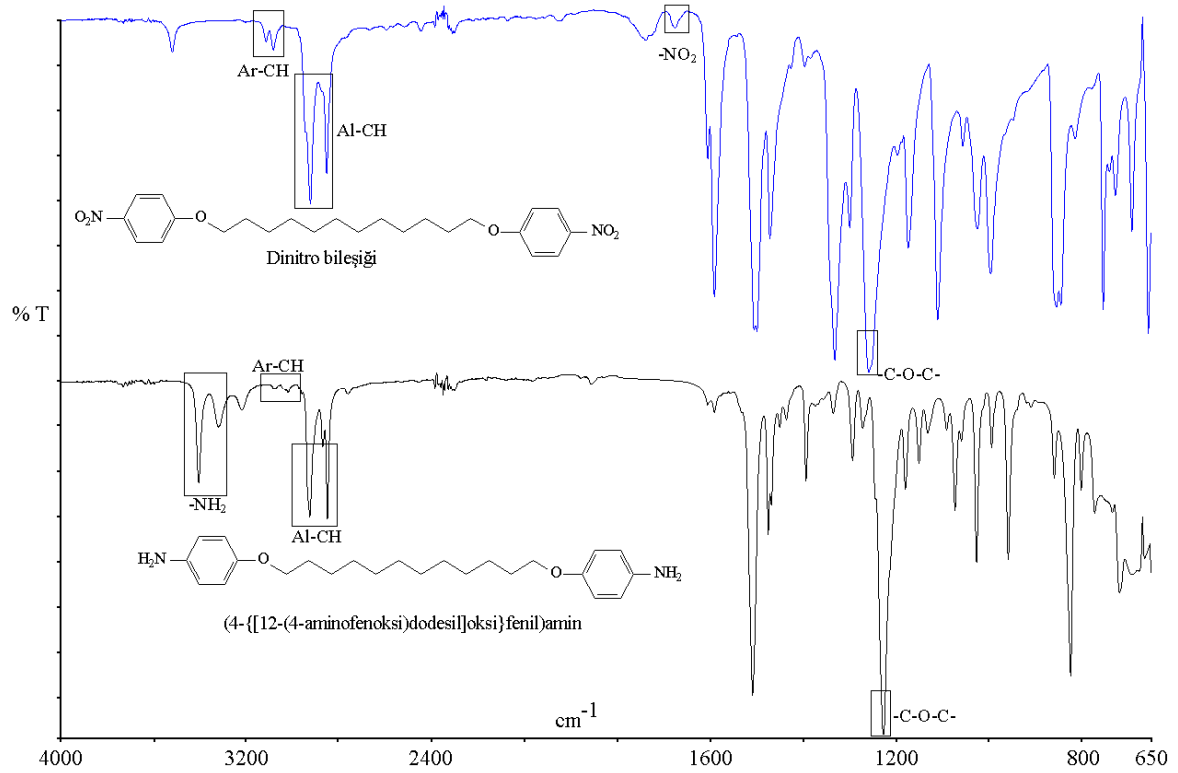
değerleri ise $2923-2847\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlemlendi. (4-{{[10-(4-aminofenoksi)desil]oksi}fenil)amin'in FT-IR verileri Çizelge 4.1.1.1.1.1.'de verildi.



Şekil 4.1.1.1.3.1. (4-{{[10-(4-aminofenoksi)desil]oksi}fenil)amin'in FT-IR spektrumu

4.1.1.1.4. (4-{{[12-(4-aminofenoksi)dodesil]oksi}fenil)amin'in FT-IR Analizi

En uzun metilen köprülü diammin olan (4-{{[12-(4-aminofenoksi)dodesil]oksi}fenil)amin'in FT-IR spektrumunda yukarıda anlatılan benzer durumlar görüldü. Karakteristik amin grubuna ait titreşim bandı çatal şeklinde $3398-3315\text{ cm}^{-1}$ 'de, metilen gruplarından kaynaklanan uzun alifatik -CH- gruplarının titreşim değerleri $2919-2848\text{ cm}^{-1}$ aralığında, -C-O-C- eter bağına ait eğilme titreşimi 1231 cm^{-1} 'de ve aromatik -C=C- titreşimleri ise 1590 cm^{-1} 'de gözlemlendi ve FT-IR spektrumları Şekil 4.1.1.1.4.1'de FT-IR verileri ise Çizelge 4.1.1.1.1.1.'de verildi.



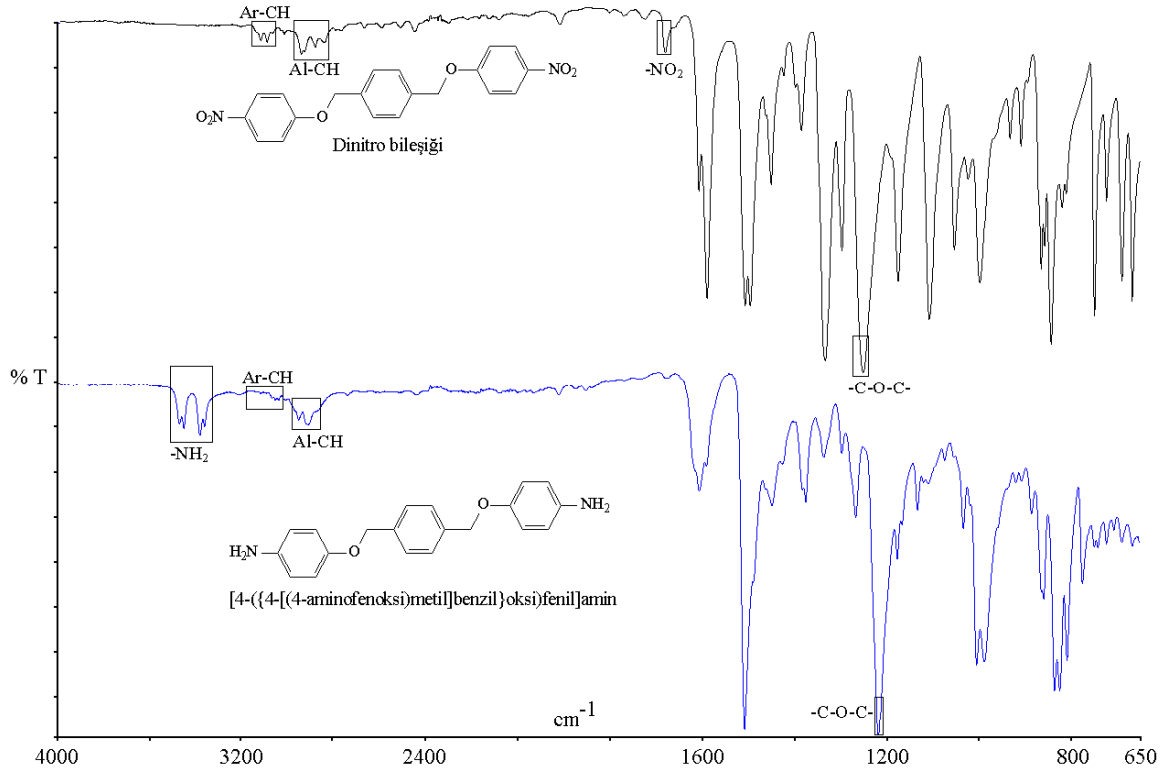
Şekil 4.1.1.1.4.1. (4-[[12-(4-aminofenoksi)dodesil]oksi]fenil)amin'in FT-IR spektrumu

4.1.1.1.5. [4-({4-[(4-aminofenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin'in FT-IR Analizi

Sentezlenen aromatik halka içeren diamin monomerlerinden olan [4-({4-[(4-aminofenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin'in FT-IR spektrumu incelendiğinde yapıdaki karakteristik fonksiyonel gruplar şiddetli bir biçimde Şekil 4.1.1.1.5.1.'de görülmektedir.

Dinitro bileşiğinde 1669 cm^{-1} 'de nitro grubu için karakteristik gerilim titreşimi gözlenirken 1604 cm^{-1} 'de benzen halkasında yer alan -C=C- gruplarına ait titreşimler gözlemlendi. Aromatik -CH- esneme titreşimleri 3110 cm^{-1} 'de gözlenirken -C-O-C- titreşimi ise 1249 cm^{-1} 'de keskin bir şekilde gözlemlendi.

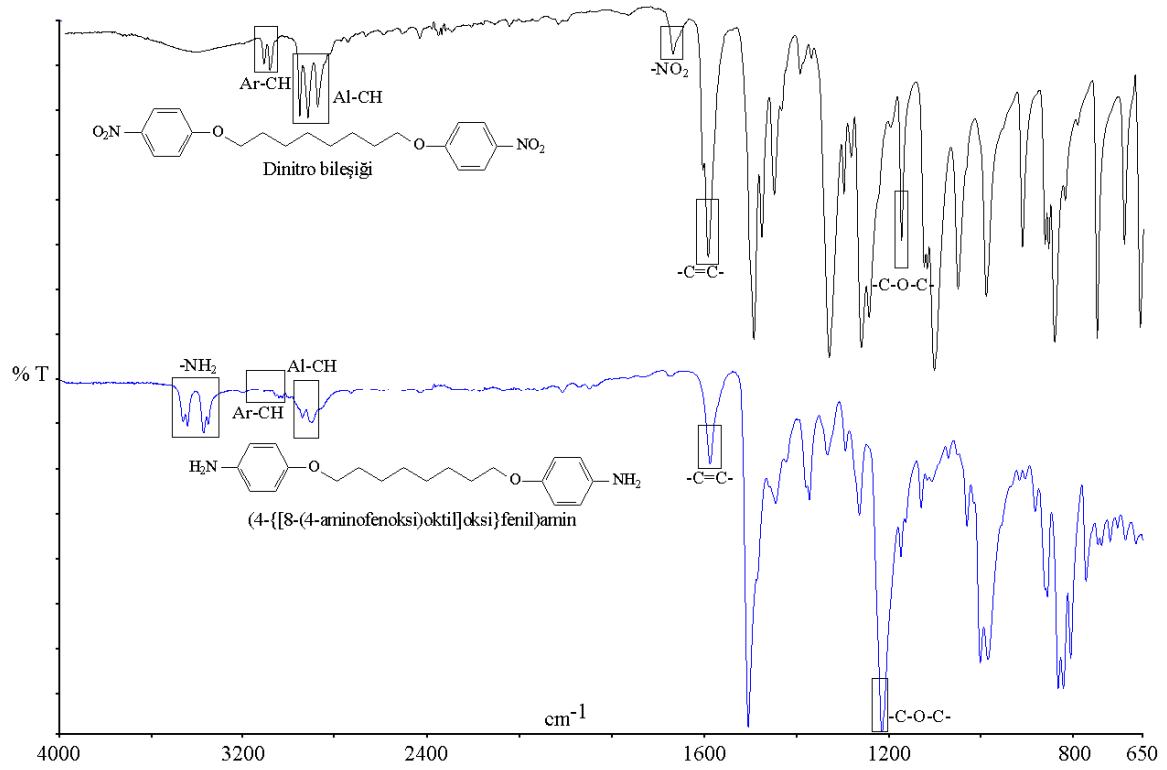
Diamin bileşiği sentezlendikten sonra FT-IR spektrumu incelendiğinde 1669 cm^{-1} 'de nitro grubu için karakteristik gerilim titreşiminin kaybolduğu ve karakteristik amin grubuna ait titreşimin $3412\text{-}3376\text{ cm}^{-1}$ aralığında çatal şekline olduğu, $2915\text{-}2864\text{ cm}^{-1}$ aralığında alifatik -CH- esneme titreşimleri, 1231 cm^{-1} 'de ise -C-O-C- titreşimi gözlemlendi. [4-({4-[(4-aminofenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin'in FT-IR verileri Çizelge 4.1.1.1.1.1.'de verildi.



Şekil 4.1.1.1.5.1. [4-({4-[(4-aminofenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin'in FT-IR spektrumu

4.1.1.1.6. (4-{{8-(4-aminofenoksi)oktil}oksi}fenil)amin'in FT-IR Analizi

En uzun üçüncü metilen köprülü diamin olan (4-{{8-(4-aminofenoksi)oktil}oksi}fenil)amin'in FT-IR spektrumunda karakteristik amin grubuna ait çatal şeklinde pik 3398-3317 cm^{-1} 'de, metilen gruplarından kaynaklanan uzun alifatik -CH- gruplarının titreşimleri 2933-2851 cm^{-1} aralığında, -C-O-C- eter grubuna ait pik 1225 cm^{-1} 'de ve aromatik -C=C- titreşimleri ise 1589 cm^{-1} 'de gözlemlendi ve FT-IR spektrumları Şekil 4.1.1.1.6.1.'de, FT-IR verileri ise Çizelge 4.1.1.1.1.1.'de verildi.

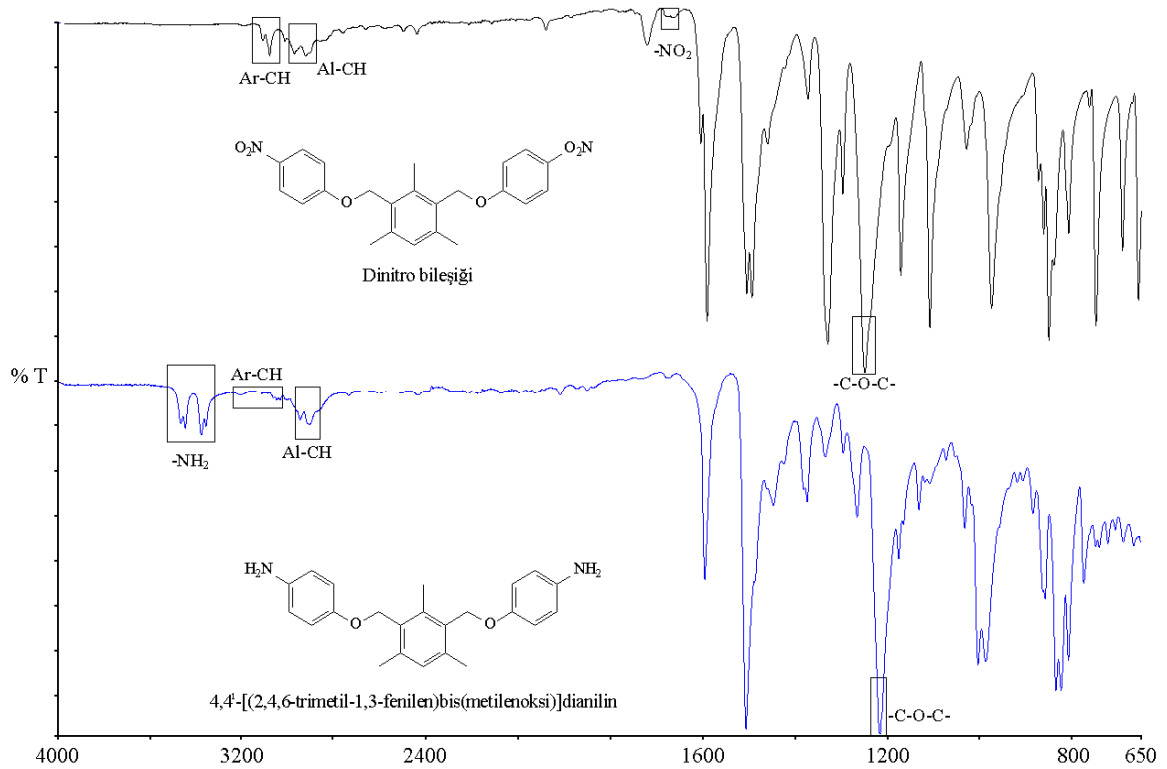


Şekil 4.1.1.1.6.1. (4-[[8-(4-aminofenoksi)oktil]oksi}fenil)amin'in FT-IR spektrumu

4.1.1.1.7. 4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin'in FT-IR

Analizi

Sentezlenen aromatik halka içeren bir diğer diamin monomeri olan 4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin'in FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.1.1.1.7.1.) karakteristik amin grubuna ait titreşim piki 3445-3375 cm^{-1} 'de, benzen halkasında yer alan -C=C- bağlarına ait titreşim bantları 1605 cm^{-1} 'de, aromatik -CH-gerilme titreşimleri 3146 cm^{-1} 'de ve -C-O-C- eter bağına ait titreşimi ise 1217 cm^{-1} 'de keskin bir pik şekilde gözlemlendi. 4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin'in FT-IR verileri Çizelge 4.1.1.1.1.1.'de verildi.



Şekil 4.1.1.1.7.1. 4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin FT-IR spektrumu

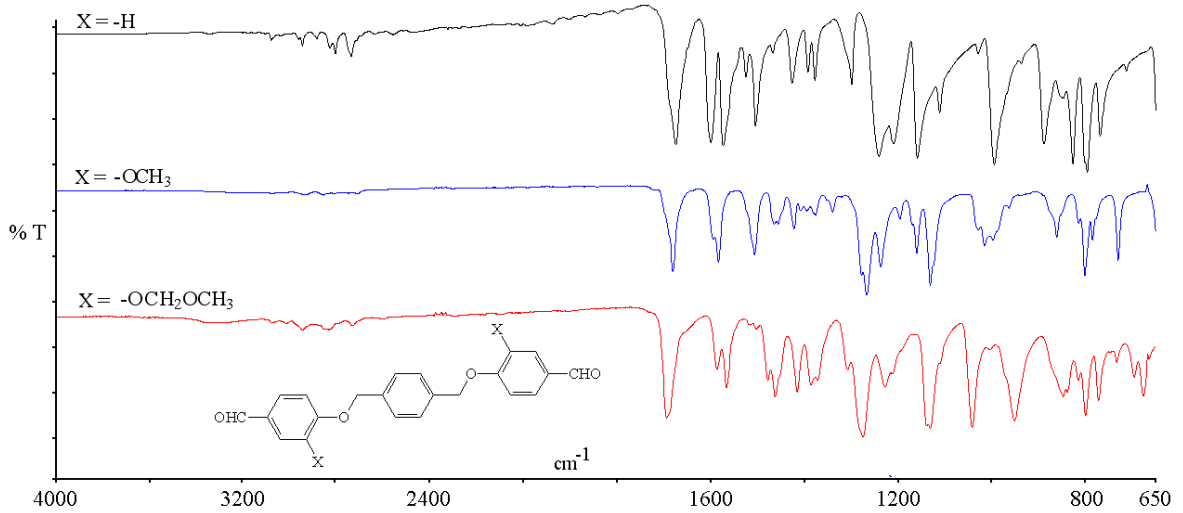
Çizelge 4.1.1.1.1. 1. Sentezlenen diamin monomerlerinin FT-IR verileri.

Bileşik	-NH ₂	-C-O-C-	Ar-CH	Al-CH	-HC=CH-
5-AFPOFA	3432-3352	1224	3103	2949-2848	1602
4-AFEEEEFA	3419-3324	1238	3087	2968-2834	1593
4-AFDFOFA	3398-3301	1225	3066	2923-2847	1604
4-AFDDOFA	3398-3315	1231	3073	2919-2848	1590
4-AFMBOFA	3412-3376	1249	3110	2915-2864	1599
4-AFOOFA	3398-3317	1225	3022	2933-2851	1589
2,4,6-FBMODA	3445-3375	1217	3146	2966-2833	1605

4.1.1.2. Sentezlenen Dialdehit Monomerlerinin FT-IR Analizleri

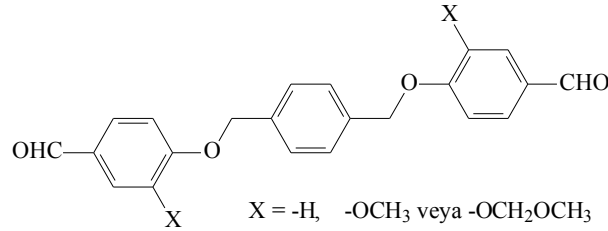
Sentezlenen dialdehitlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde karakteristik aldehit pikleri 1700-1650 cm⁻¹'de çok keskin bir biçimde gözlemlendi. Aynı zamanda -C-O-C- eter gruplarına ait olan titreşimleri 1225-1270 cm⁻¹'de, aromatik -CH- titreşimleri 3090-3010 cm⁻¹ aralığında, alifatik -CH- titreşimleri ise 2970-2840 cm⁻¹'de gözlemlendi. Monomerlerin çıkış bileşikleri olan hidroksi benzaldehit ve türevleri ile karşılaştırılması durumunda çıkış

bileşikleri üzerinde bulunan ve FT-IR spektrumlarında $3400-3350\text{ cm}^{-1}$ 'de yayvan bir pik olarak görülen hidroksi gruplarına ait piklerin kaybolması monomerlerin oluştuğunu göstermektedir. Dialdehit monomerlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.1.1.2.1.'de, spektrum verileri Çizelge 4.1.1.2.1.'de verildi.



Şekil 4.1.1.2.1. Sentezlenen dialdehit monomerlerinin FT-IR spektrumları

Çizelge 4.1.1.2.1. Sentezlenen dialdehit monomerlerinin FT-IR verileri.



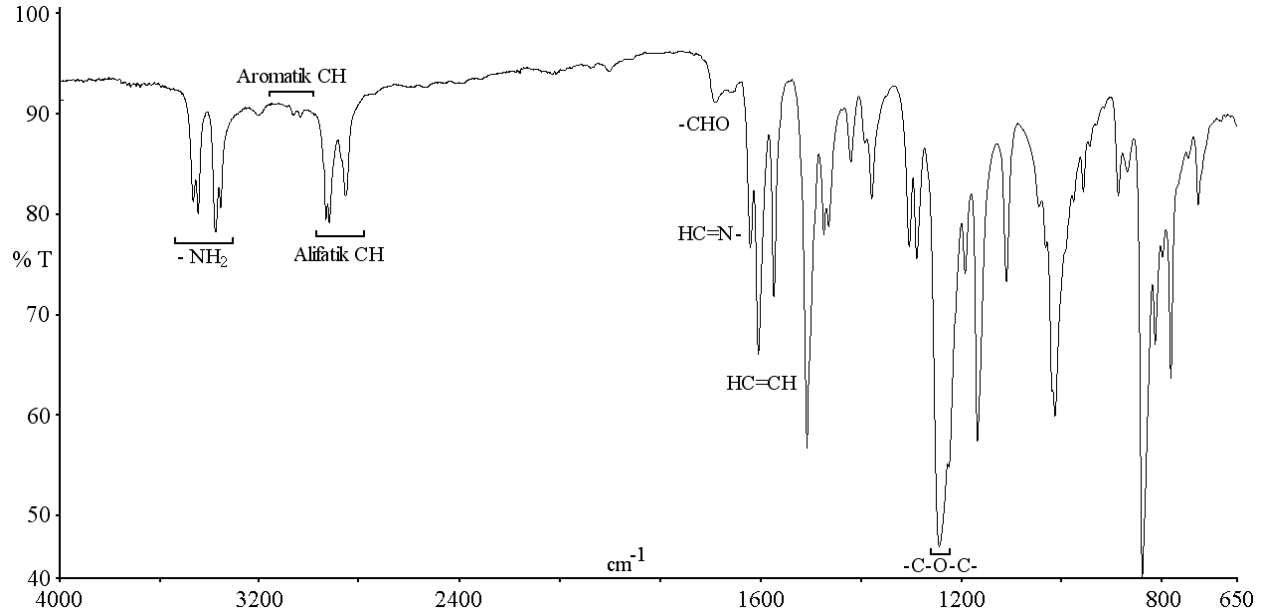
Grup	X = -H	X = -OCH ₃	X = -OCH ₂ CH ₃
-CHO	1674	1681	1694
-C-O-C-	1241	1268	1228
Ar-CH	3077	3076	3075
Al-CH	2945-2805	2936-2855	2944-2832
-HC=CH-	1600	1594	1586

4.1.1.3. Sentezlenen Poliazometin Eterlerin FT-IR Analizleri

4.1.1.3.1. PAME-3 için FT-IR Analizi

PAME-3'ün FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.1.1.3.1.1.) -NH₂ son grubuna ait yapıdaki karakteristik titreşim piki $3445-3375\text{ cm}^{-1}$ 'de, -CHO son grubuna ait karakteristik titreşim piki 1690 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bunun yanı sıra poliazometinler için

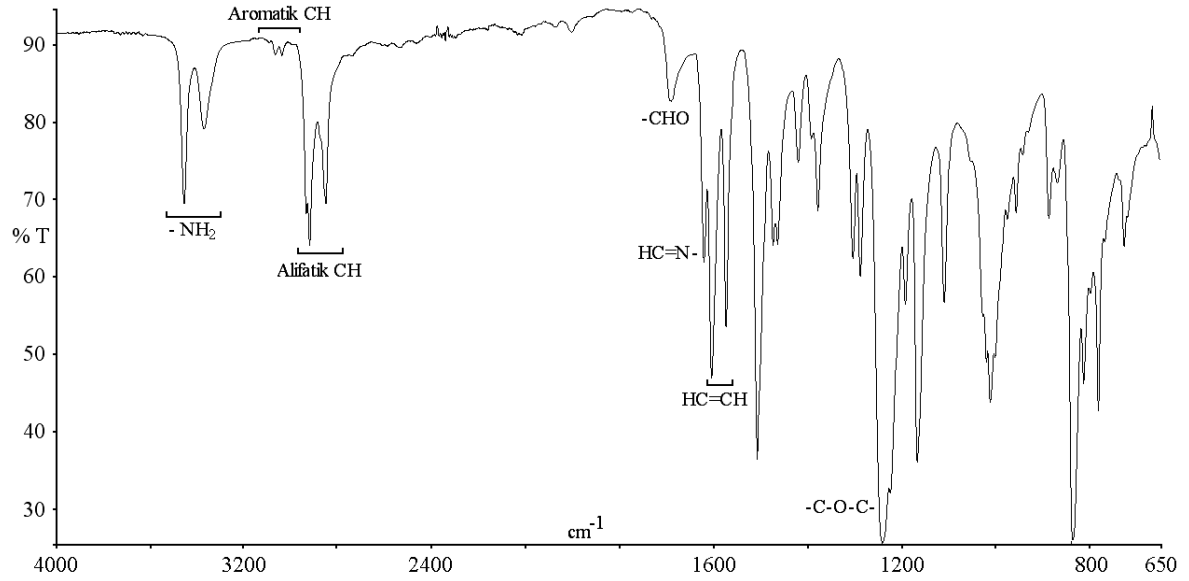
karakteristik olan azometin (-HC=N-) piki 1621 cm^{-1} 'de, eter grubuna ait karakteristik -C-O-C- piki şiddetli ve 1244 cm^{-1} 'de, aromatik -CH- ve alifatik -CH- titreşimleri sırasıyla 3035 cm^{-1} 'de ve 2921-2867 cm^{-1} 'de görüldü. -C=C- titreşimleri ise 1605-1574 cm^{-1} 'de gözlemlendi. PAME-3'e ait FT-IR spektrumu ve verileri sırasıyla Şekil 4.1.1.3.1.1.'de ve Çizelge 4.1.1.3.1.1.'de verildi.



Şekil 4.1.1.3.1.1. PAME-3 için FT-IR spektrumu

4.1.1.3.2. PAME-4 için FT-IR Analizi

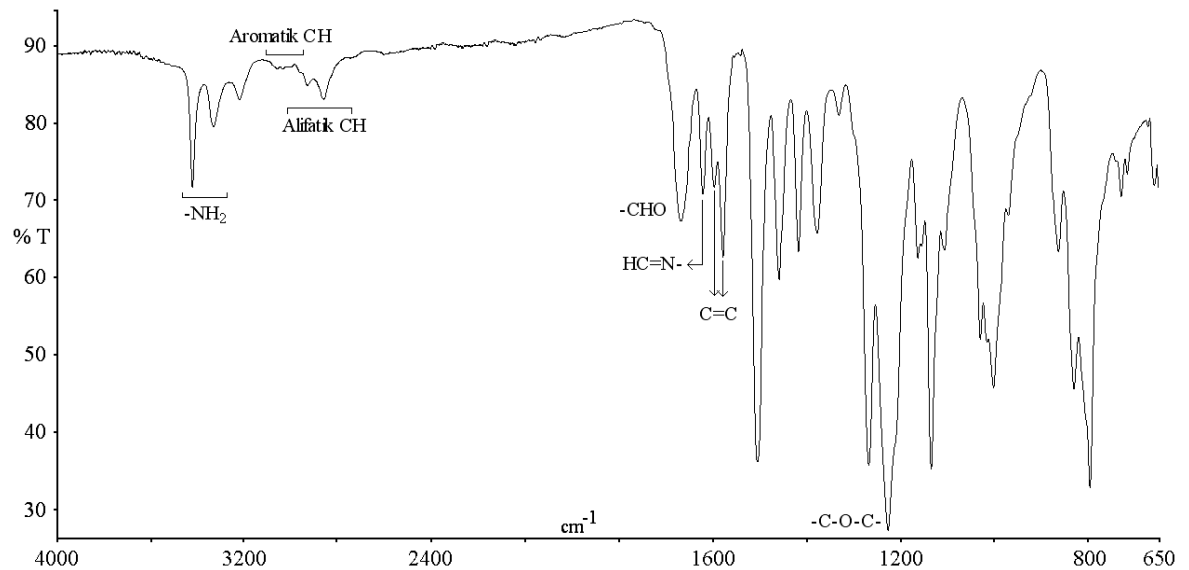
PAME-4'ün FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.1.1.3.2.1) -NH₂ son grubuna ait karakteristik titreşim piki 3398-3315 cm^{-1} 'de, -CHO son grubuna ait karakteristik titreşim piki 1691 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bunun yanı sıra poliazometinler için karakteristik olan azometin (-HC=N-) piki 1622 cm^{-1} 'de bulundu. Bu piklerle birlikte eterler için karakteristik -C-O-C- piki şiddetli ve 1242 cm^{-1} 'de, aromatik -CH- ve alifatik -CH- titreşimleri sırasıyla 3063 cm^{-1} 'de ve 2918-2851 cm^{-1} 'de görüldü. -C=C- titreşimleri ise 1604-1572 cm^{-1} 'de gözlemlendi. PAME-4'e ait FT-IR verileri Çizelge 4.1.1.3.1.1.'de verildi.



Şekil 4.1.1.3.2.1. PAME-4 için FT-IR spektrumu

4.1.1.3.3. PAME-12 için FT-IR Analizi

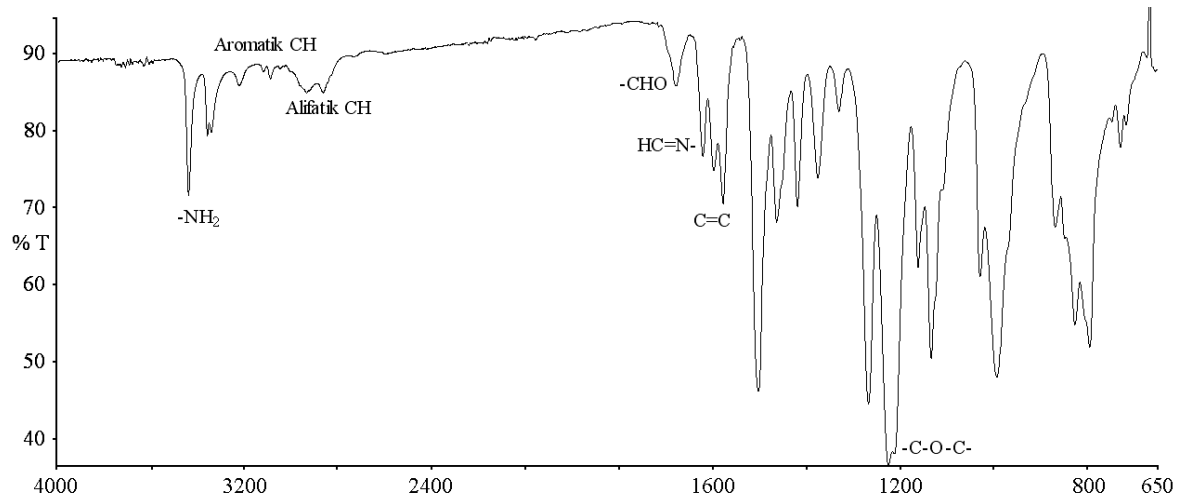
PAME-12'nin FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.1.1.3.3.1.) -NH_2 son grubuna ait karakteristik titreşim piki $3413\text{-}3323\text{ cm}^{-1}$ 'de, -CHO son grubuna ait karakteristik titreşim piki 1668 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bunun yanı sıra poliazometinler için karakteristik olan azometin (-HC=N-) piki 1623 cm^{-1} 'de bulundu. Bu piklerle birlikte eterler için karakteristik -C-O-C- piki şiddetli ve 1227 cm^{-1} 'de, aromatik -CH- ve alifatik -CH- titreşimleri sırasıyla 3055 cm^{-1} 'de ve $2940\text{-}2861\text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. -C=C- titreşimleri ise $1598\text{-}1579\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. PAME-12'e ait FT-IR verileri Çizelge 4.1.1.3.1.1.'de verildi.



Şekil 4.1.1.3.3.1. PAME-12 için FT-IR spektrumu

4.1.1.3.4. PAME-14 için FT-IR Analizi

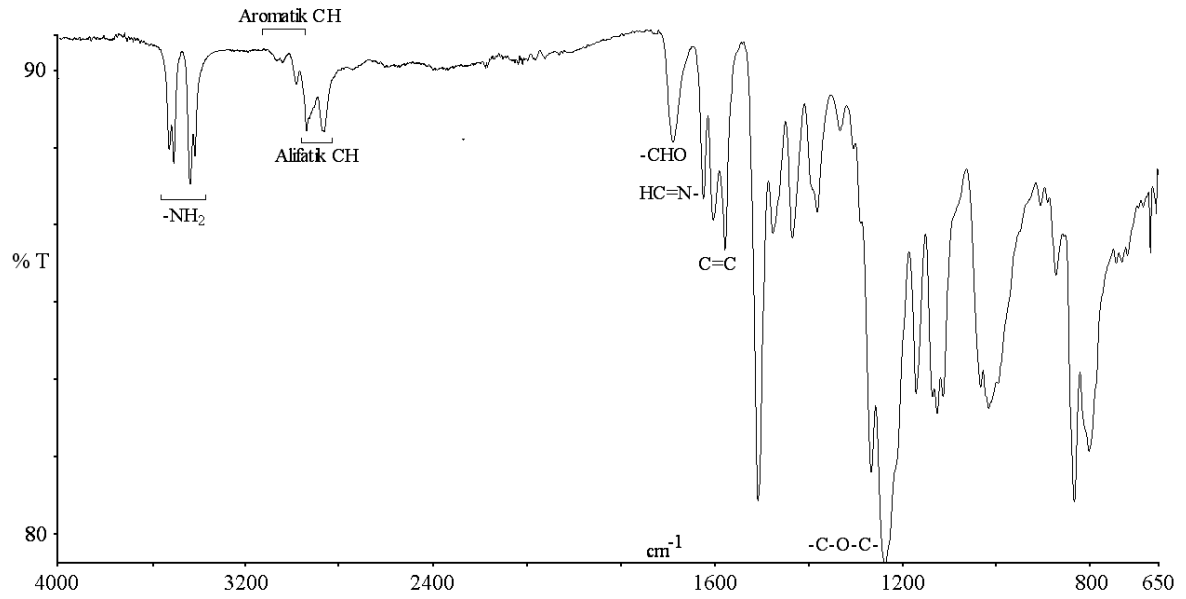
PAME-14'nin FT-IR spektrumunda (Şekil 4.1.1.3.4.1.) -NH_2 uç grubuna ait karakteristik pik $3432\text{-}3352\text{ cm}^{-1}$ 'de, -CHO son grubuna ait karakteristik pik 1678 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bununla beraber poliazometinler için karakteristik azometin (-HC=N-) piki 1622 cm^{-1} 'de bulundu. Ayrıca eterler için karakteristik -C-O-C- piki şiddetli ve 1225 cm^{-1} 'de, aromatik -CH- ve alifatik -CH- titreşimleri sırasıyla 3048 cm^{-1} 'de ve $2936\text{-}2866\text{ cm}^{-1}$ 'de, -C=C- titreşimleri ise $1598\text{-}1578\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. PAME-14'e ait FT-IR verileri Çizelge 4.1.1.3.1.1.'de verildi.



Şekil 4.1.1.3.4.1. PAME-14 için FT-IR spektrumu

4.1.1.3.5. PAME-15 için FT-IR Analizi

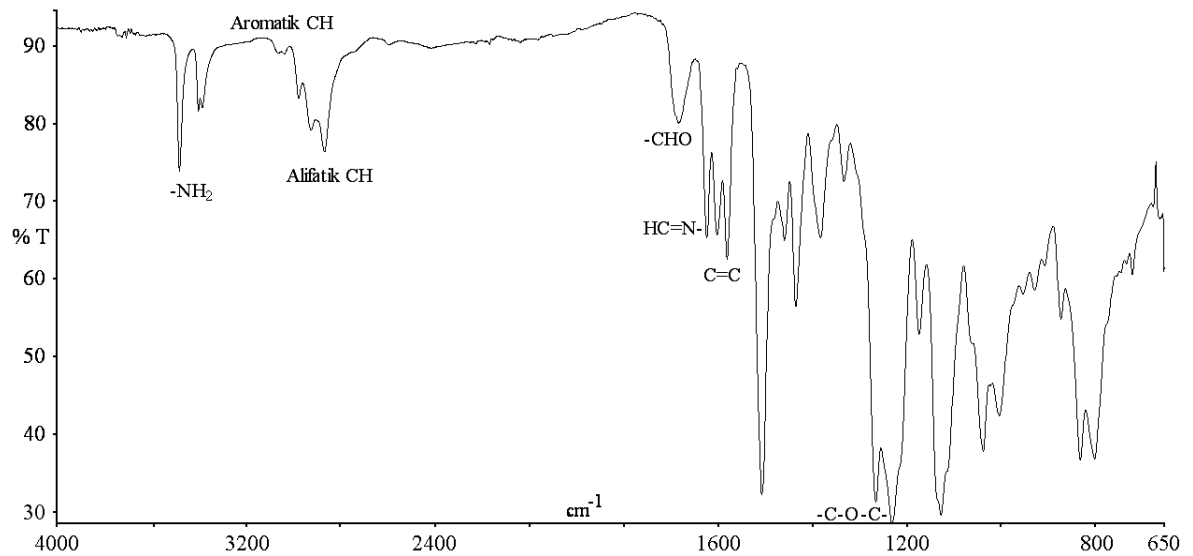
PAME-15'in FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.1.1.3.5.1.) -NH_2 son grubuna ait karakteristik titreşim piki $3442\text{-}3371\text{ cm}^{-1}$ 'de, -CHO son grubuna ait karakteristik titreşim piki 1685 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bunun yanı sıra poliazometinler için karakteristik olan azometin (-HC=N-) piki 1621 cm^{-1} 'de bulundu. Bu piklerle birlikte eterler için karakteristik -C-O-C- piki şiddetli ve 1233 cm^{-1} 'de, aromatik -CH- ve alifatik -CH- titreşimleri sırasıyla 3071 cm^{-1} 'de ve $2932\text{-}2859\text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. -C=C- titreşimleri ise $1596\text{-}1571\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. PAME-15'e ait FT-IR verileri çizelge 4.1.1.3.1.1.'de verildi.



Şekil 4.1.1.3.5.1. PAME-15 için FT-IR spektrumu

4.1.1.3.6. PAME-16 için FT-IR Analizi

PAME-16'nın FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.1.1.3.6.1.) -NH_2 son grubuna ait karakteristik titreşim piki $3441\text{-}3388\text{ cm}^{-1}$ 'de, -CHO son grubuna ait karakteristik titreşim piki 1681 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Bunun yanı sıra poliazometinler için karakteristik olan azometin (-HC=N-) piki 1621 cm^{-1} 'de bulundu. Bu piklerle birlikte eterler için karakteristik -C-O-C- piki şiddetli ve 1228 cm^{-1} 'de, aromatik -CH- ve alifatik -CH- titreşimleri sırasıyla 3039 cm^{-1} 'de ve $2928\text{-}2869\text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. -C=C- titreşimleri ise $1600\text{-}1577\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. PAME-16'ya ait FT-IR verileri Çizelge 4.1.1.3.1.1.'de verildi.



Şekil 4.1.1.3.6.1. PAME-16 için FT-IR spektrumu

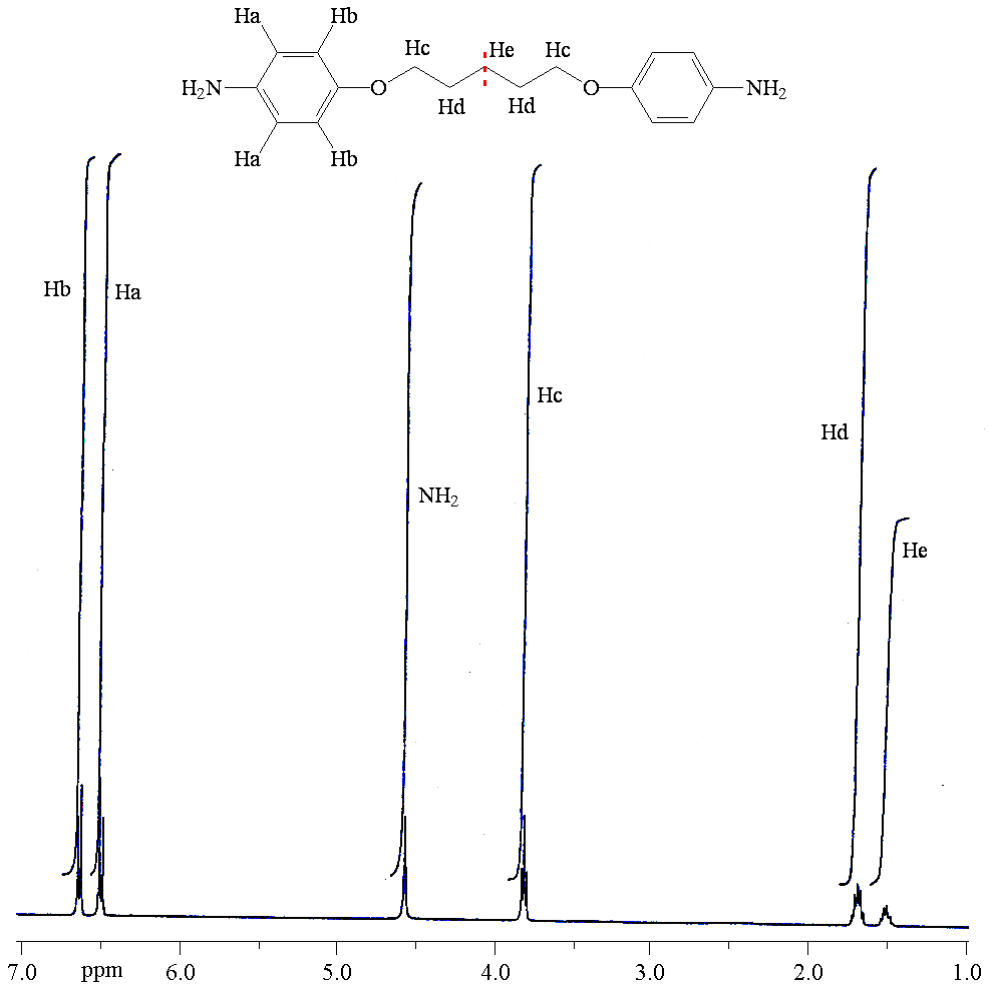
Çizelge 4.1.1.3.1.1. PAME-3, PAME-4, PAME-12, PAME-14, PAME-15, PAME-16, için FT-IR verileri.

Bileşik	HC=N-	CHO	NH ₂	-C-O-C-	C=C	Al-CH	Ar-CH
PAME-3	1621	1690	3445-3375	1244	1605-1574	2921-2867	3035
PAME-4	1622	1691	3398-3315	1242	1604-1572	2918-2851	3063
PAME-12	1623	1668	3413-3323	1227	1598-1579	2940-2861	3055
PAME-14	1622	1678	3432-3352	1225	1598-1578	2936-2866	3048
PAME-15	1621	1685	3442-3371	1233	1596-1571	2932-2859	3071
PAME-16	1621	1681	3441-3388	1228	1600-1577	2928-2869	3039

4.1.2. Sentezlenen Maddelerin ¹H-NMR Analizleri

4.1.2.1. Sentezlenen Diamin Monomerlerinin ¹H-NMR Analizleri

(4-{{5-(4-aminofenoksi)pentil}oksi} fenil)amin'in ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.1.2.1.1.) karakteristik pikler integrasyon alanlarına bakılarak görülebilmektedir. (4-{{5-(4-aminofenoksi)pentil}oksi} fenil)amin'in ¹H-NMR analizi FT-IR spektrumunu desteklemektedir. DMSO-d₆ da kaydedilen spektrum değerleri Şekil 4.1.2.1.1.'de verildi. Spektrum incelendiği takdirde 6,63 ppm'de (4H, ikili), 6,51 ppm'de (4H, ikili), 4,57 ppm'de (4H, tekli), 3,83 ppm'de (4H, üçlü), 1,38-1,75 ppm aralığında ise (6H, çoklu) protonlar gözlemlendi. (4-{{5-(4-aminofenoksi)pentil}oksi} fenil)amin'in ¹H-NMR spektrum verileri Çizelge 4.1.2.1.1.'de verildi.

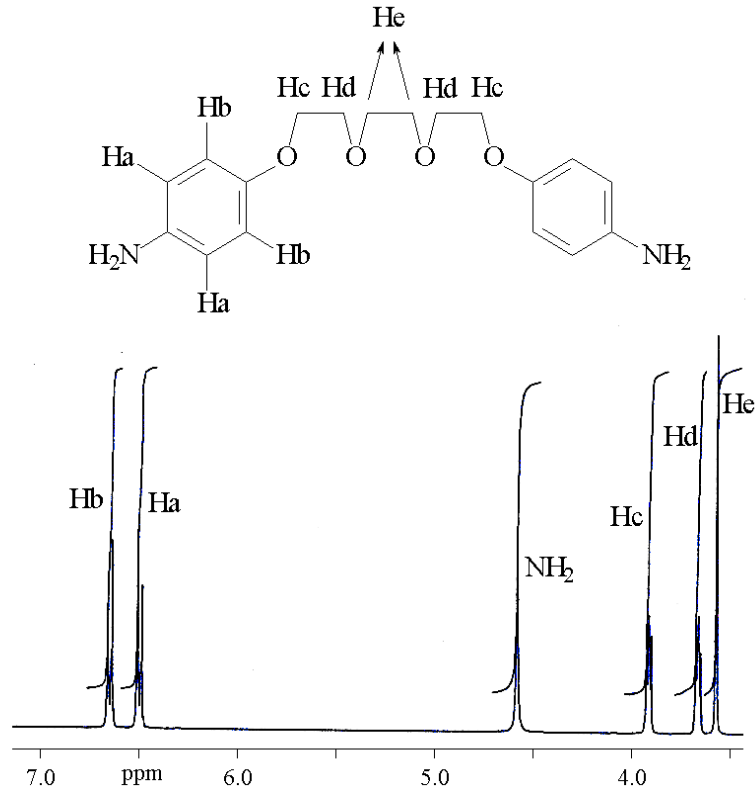


Şekil 4.1.2.1.1. (4-{{5-(4-aminofenoksi)pentil}}oksi) fenil)amin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Çizelge 4.1.2.1.1. (4-{{5-(4-aminofenoksi)pentil}}oksi) fenil)amin'in $^1\text{H-NMR}$ verileri

Protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm	-NH ₂	Ha	Hb	Hc	Hd	He
	4,57	6,63	6,51	3,83	1,68	1,51
	4H	4H	4H	4H	4H	2H
	Tekli	İkili	İkili	Üçlü	Çoklu	Çoklu

Sentezlenen etilenoksi köprülü molekülün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.1.2.1.2.) spektrumdan beklenen karakteristik $\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O}$ grubuna ait alifatik protonlar, $-\text{NH}_2$ ve aromatik protonlar gözlemlendi. DMSO- d_6 da kaydedilen spektrum değerleri FT-IR spektrumunu destekleyen nitelikte olup Şekil 4.1.2.1.2.'de verildi. Spektrum incelendiği zaman 6,52 ppm'de (4H, ikili), 6,66 ppm'de (4H, ikili), 4,59 ppm'de (4H, tekli), 3,93 ppm'de (4H, ikili), 3,58 ppm'de (4H, ikili) ve 3,36 ppm'de (4H, tekli) protonlar gözlemlendi. [4-(2-{2-[2-(4-amino fenoksi)etoksi]etoksi}etoksi)fenil]amin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri ise Çizelge 4.1.2.1.2.'de verildi.

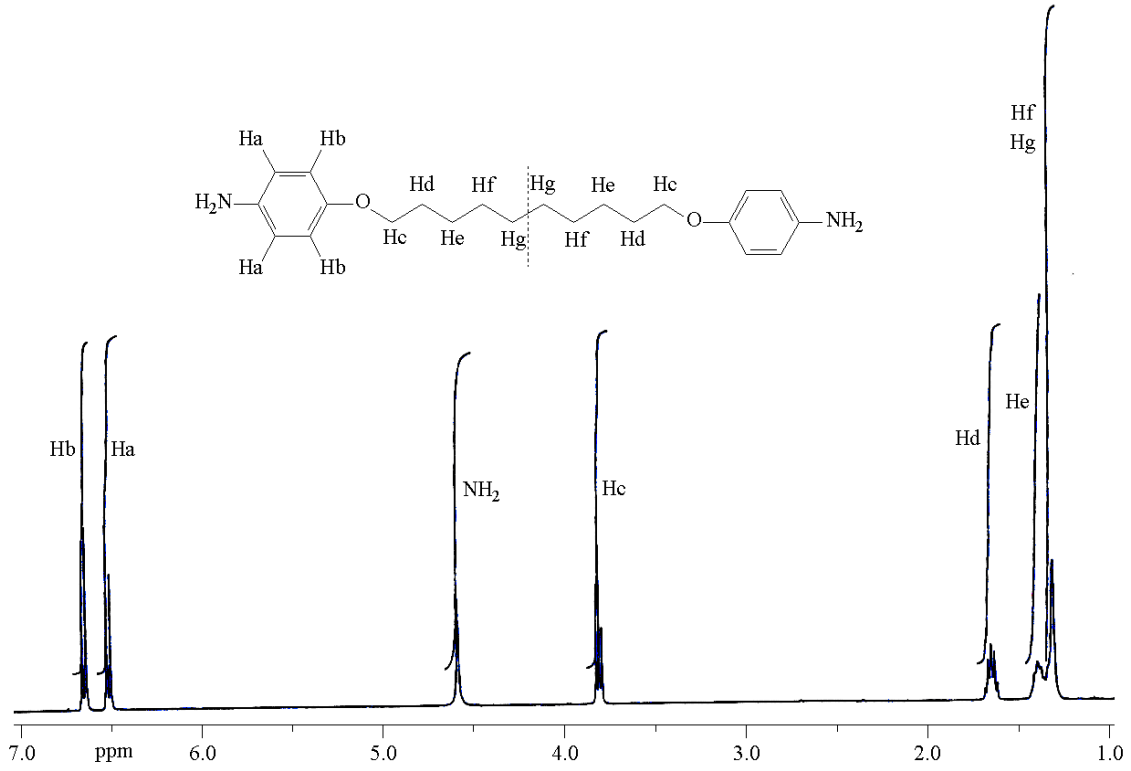


Şekil 4.1.2.1.2. [4-(2-{2-[2-(4-amino fenoksi)etoksi]etoksi}etoksi)fenil]amin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Çizelge 4.1.2.1.2. [4-(2-{2-[2-(4-aminofenoksi)etoksi]etoksi}etoksi)fenil]amin'in $^1\text{H-NMR}$ verileri

Protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm	-NH ₂	Ha	Hb	Hc	Hd	He
	4,59	6,52	6,66	3,93	3,58	3,36
	4H	4H	4H	4H	4H	4H
	Tekli	İkili	İkili	İkili	İkili	Tekli

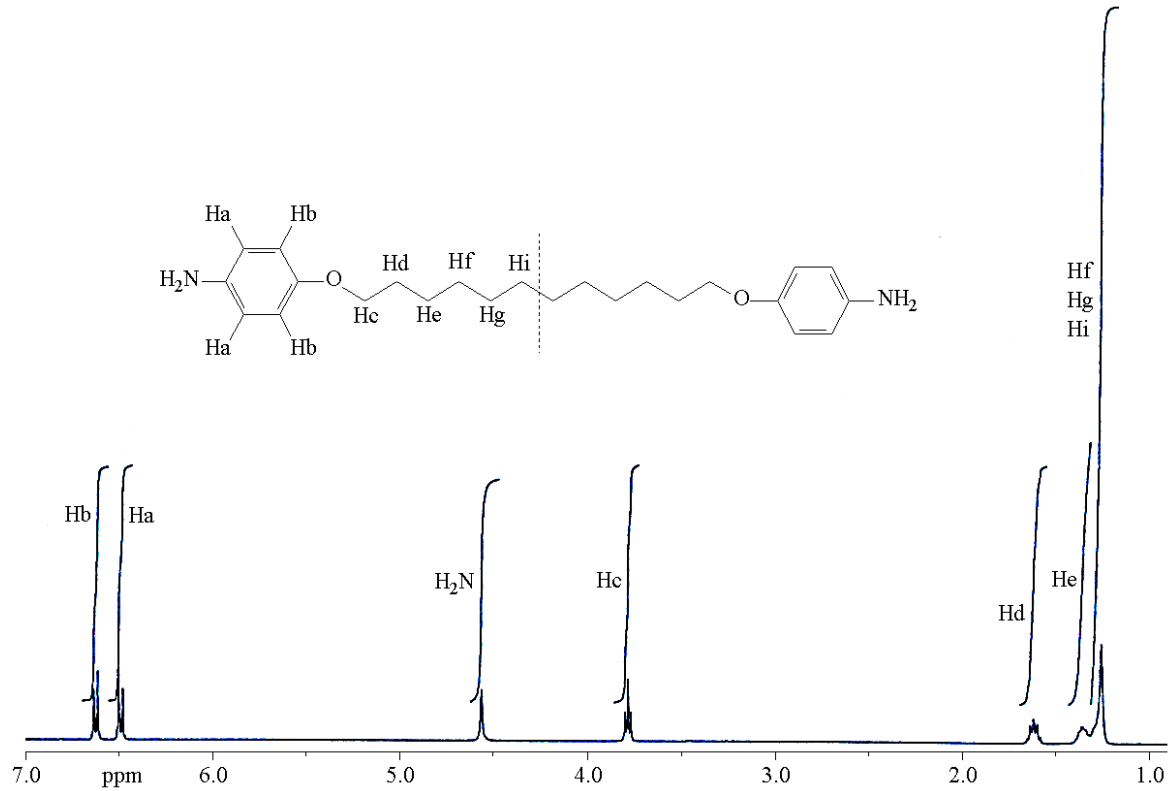
(4-{{10-(4-aminofenoksi)desil}oksi}fenil)amin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiği zaman (Şekil 4.1.2.1.3.) spektrumdan beklenen karakteristik -NH₂, aromatik protonlar ve uzun alifatik zincir üzerindeki -CH₂- gruplarına ait protonlar gözlemlendi ve Şekil 4.1.2.1.3.'de verildi. Spektrum incelendiği zaman 6,42 ppm'de (4H, ikili), 6,68 ppm'de (4H, ikili), 4,56 ppm'de (4H, tekli), 3,80 ppm'de (4H, üçlü), 1,80-1,20 ppm aralığında (16H, çoklu) protonlar gözlemlendi. (4-{{10-(4-aminofenoksi)desil}oksi}fenil)amin'e ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrum verileri ise Çizelge 4.1.2.1.3.'de verildi.

Şekil 4.1.2.1.3. (4-{{[10-(4-aminofenoksi)desil]oksi}} fenil)amin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumuÇizelge 4.1.2.1.3. (4-{{[10-(4-aminofenoksi)desil]oksi}} fenil)amin'in $^1\text{H-NMR}$ verileri

Yapı birimi		Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf	Hg
Protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm	-NH ₂	6,42	6,68	3,80	1,67	1,41	1,36	1,34
		4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
		Tekli	İkili	Üçlü	Çoklu	Çoklu	Çoklu	Çoklu

(4-{{[12-(4-aminofenoksi)dodesil]oksi}} fenil)amin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiği zaman (Şekil 4.1.2.1.4.), karakteristik grupların protonlarına ait kimyasal kayma değerleri belirlendi. Amin grubu, aromatik protonlar ve uzun alifatik zincir üzerindeki -CH₂- grupları için gözlenen değerler Şekil 4.1.2.1.4.'de verildi. Spektrum incelendiğinde 6,50 ppm'de (4H, ikili), 6,69 ppm'de (4H, ikili), 4,56 ppm'de (4H, tekli), 3,79 ppm'de (4H, üçlü), 1,80-1,20 ppm aralığında (20H, çoklu) protonlar gözlemlendi. (4-{{[12-(4-

aminofenoksi)dodesil]oksi} fenil)amin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri ise Çizelge 4.1.2.1.4.'de verildi.



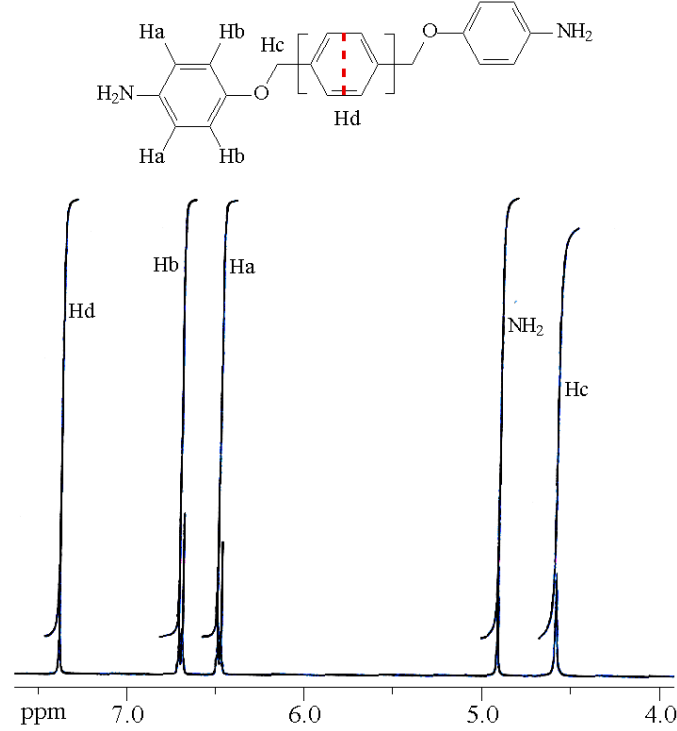
Şekil 4.1.2.1.4. (4-([12-(4-aminofenoksi)dodesil]oksi} fenil)amin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Çizelge 4.1.2.1.4. (4-([12-(4-aminofenoksi)dodesil]oksi} fenil)amin'in $^1\text{H-NMR}$ verileri

Yapı birimi							
Protonların	-NH ₂	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf / Hg / Hi
kimyasal kayma	4,56	6,50	6,69	3,79	1,63	1,33	1,25-1,30
değerleri,	4H	4H	4H	4H	4H	4H	12H
δ ppm	Tekli	İkili	İkili	Üçlü	Çoklu	Çoklu	Çoklu

[4-({4-[(4-aminofenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda karakteristik pikler integrasyon alanlarına göre hesaplandı. [4-({4-[(4-aminofenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin'in $^1\text{H-NMR}$ analizi FT-IR spektrumunu desteklemektedir. DMSO-d₆ da kaydedilen spektrum değerleri Şekil 4.1.2.1.5.'de verildi. Spektrum

incelendiğinde 7,39 ppm’de (4H, tekli), 6,72 ppm’de (4H, ikili), 6,51 ppm’de (4H, ikili), 4,94 ppm’de (4H, tekli), 4,61 ppm’de (4H, tekli) protonlar gözlemlendi. [4-({4-[(4-aminofenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin’in $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri ise Çizelge 4.1.2.1.5.’de verildi.

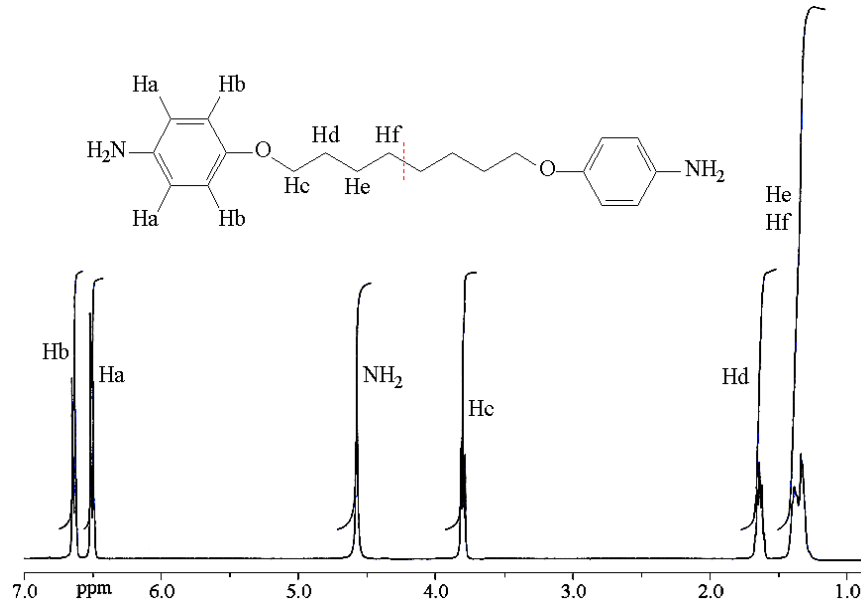


Şekil 4.1.2.1.5. [4-({4-[(4-aminofenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin’in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Çizelge 4.1.2.1.5. [4-({4-[(4-aminofenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin’in $^1\text{H-NMR}$ verileri

Protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm	-NH ₂	Ha	Hb	Hc	Hd
Yapı birimi					
kimyasal kayma	4,61	6,72	6,51	4,94	7,39
değerleri,	4H	4H	4H	4H	4H
δ ppm	Tekli	İkili	İkili	Tekli	Tekli

(4-{{[8-(4-amino fenoksi)oktil]oksi}} fenil)amin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakılınca karakteristik pikler FT-IR spektrumunu destekleyen niteliktedir. DMSO- d_6 da kaydedilen spektrum değerleri ise Şekil 4.1.2.1.6.'da verildi. Spektrum incelendiğinde 6,51 ppm'de (4H, ikili), 6,63 ppm'de (4H, ikili), 4,57 ppm'de (4H, tekli), 3,83 ppm'de (4H, üçlü), 1,70-1,30 ppm aralığında (12H, çoklu) protonlar gözlemlendi. (4-{{[8-(4-amino fenoksi)oktil]oksi}} fenil)amin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrum verileri ise Çizelge 4.1.2.1.6'da verildi.



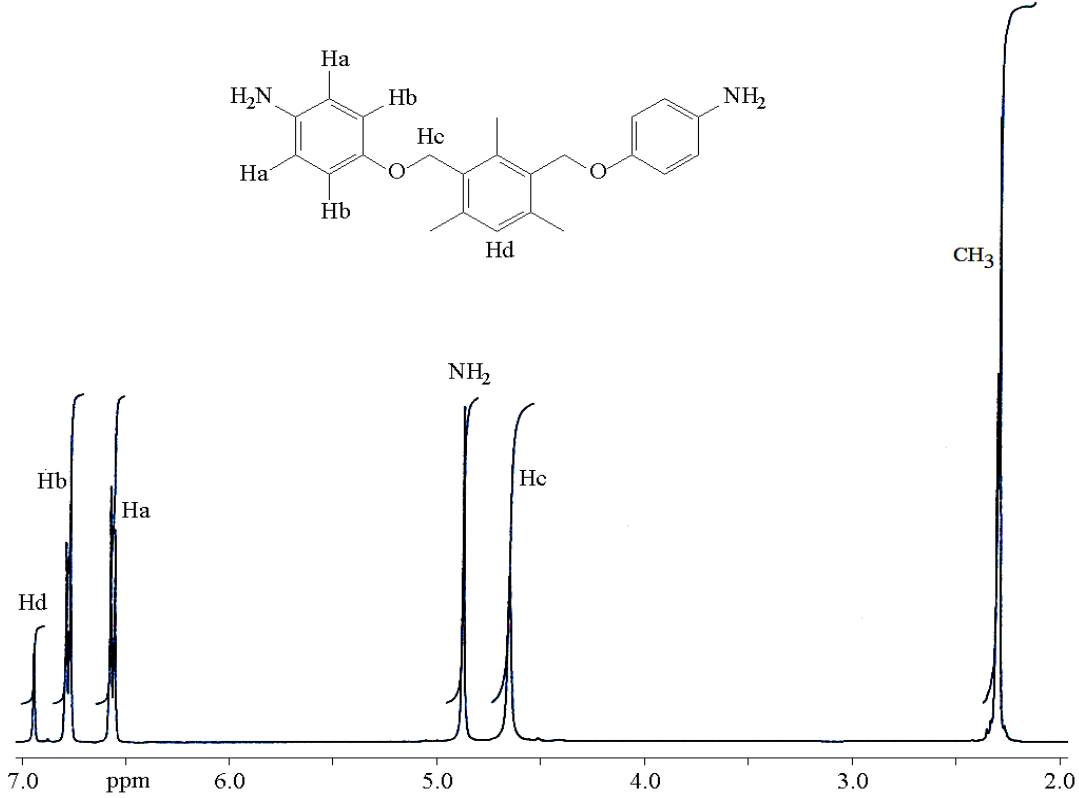
Şekil 4.1.2.1.6. (4-{{[8-(4-amino fenoksi)oktil]oksi}} fenil)amin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Çizelge 4.1.2.1.6. (4-{{[8-(4-amino fenoksi)oktil]oksi}} fenil)amin'in $^1\text{H-NMR}$ verileri

Yapı birimi							
Protonların	-NH ₂	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf
kimyasal kayma	4,57	6,61	6,63	3,83	1,66	1,30	1,25
değerleri,	4H	4H	4H	4H	4H	4H	4H
δ ppm	Tekli	İkili	İkili	Üçlü	Çoklu	Çoklu	Çoklu

4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda karakteristik pikler integrasyon alanlarına göre hesaplandı. 4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin'in $^1\text{H-NMR}$ analizi FT-IR spektrumunu destekleyen niteliktedir ve DMSO- d_6 da kaydedilen spektrum değerleri Şekil 4.1.2.1.7.'de verildi.

Spektrum incelendiğinde 6,95 ppm’de (1H, tekli), 6,78 ppm’de (4H, ikili), 6,60 ppm’de (4H, ikili), 4,96 ppm’de (4H, tekli), 4,64 ppm’de (4H, tekli), 2,32 ppm’de (3H, tekli) protonlar gözlemlendi. 4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin’in ¹H-NMR spektrum verileri ise Çizelge 4.1.2.1.7.’de verildi.



Şekil 4.1.2.1.7. 4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin’in ¹H-NMR spektrumu

Çizelge 4.1.2.1.7. 4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin’in ¹H-NMR verileri.

Yapı birimi						
Protonların	-NH ₂	Ha	Hb	Hc	Hd	CH ₃
kimyasal kayma	4,96	6,78	6,60	4,64	6,95	2,32
değerleri,	4H	4H	4H	4H	1H	3H
δ ppm	Tekli	İkili	İkili	Tekli	Tekli	Tekli

4.1.2.2. Sentezlenen Dialdehit Monomerlerinin ¹H-NMR Analizleri

DİAL-1, DİAL-2 ve DİAL-3 monomerlerinin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde karakteristik karbonil pikleri, eter grubuna ait pikler ile birlikte aromatik halka üzerindeki protonlar net bir şekilde görülmektedir. DİAL-1, DİAL-2 ve DİAL-3 için DMSO-d₆'da kaydedilen spektrum ¹H-NMR verileri Çizelge 4.1.2.2.1., 4.1.2.2.2. ve 4.1.2.2.3'de verildi.

DİAL-1'e ait spektrum incelendiğinde, 9,91 ppm'de (2H, tekli), 7,87 ppm'de (4H, ikili), 7,10 ppm'de (4H, ikili), 5,19 ppm'de (4H, tekli) ve 7,49 ppm'de (4H, tekli) protonlar gözlemlendi.

DİAL-2'e ait spektrum incelendiğinde, 9,84 ppm'de (2H, tekli), 7,53 ppm'de (2H, ikili), 7,28 ppm'de (2H, ikili), 7,42 ppm'de (2H, tekli), 7,51 ppm'de (2H, tekli), 5,23 ppm'de (4H, tekli) ve 3,85 ppm'de (6H, tekli) protonlar gözlemlendi.

DİAL-3'e ait spektrum incelendiğinde, 9,83 ppm'de (2H, tekli), 7,51 ppm'de (2H, ikili), 7,26 ppm'de (2H, ikili), 7,50 ppm'de (2H, tekli), 7,41 ppm'de (4H, tekli), 5,25 ppm'de (4H, tekli), 4,12 ppm'de (4H, dördü) ve 1,34 ppm'de (6H, üçlü) protonlar gözlemlendi.

Çizelge 4.1.2.2.1. DİAL-1'in ¹H-NMR verileri.

Protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm	-CHO	Ha	Hb	Hc	Hd									
Yapı birimi														
9,91	2H	Tekli	7,87	4H	İkili	7,10	4H	İkili	5,19	4H	Tekli	7,49	4H	Tekli

Çizelge 4.1.2.2.2. DİAL-2'in ¹H-NMR verileri.

Yapı birimi

Protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm	-CHO	Ha	Hb	Hc	Hd	He	-OCH ₃
	9,84	7,53	7,28	7,42	7,51	5,23	3,85
	2H	2H	2H	2H	4H	4H	6H
	Tekli	İkili	İkili	Tekli	Tekli	Tekli	Tekli

Çizelge 4.1.2.2.3. DİAL-3'ün ¹H-NMR verileri.

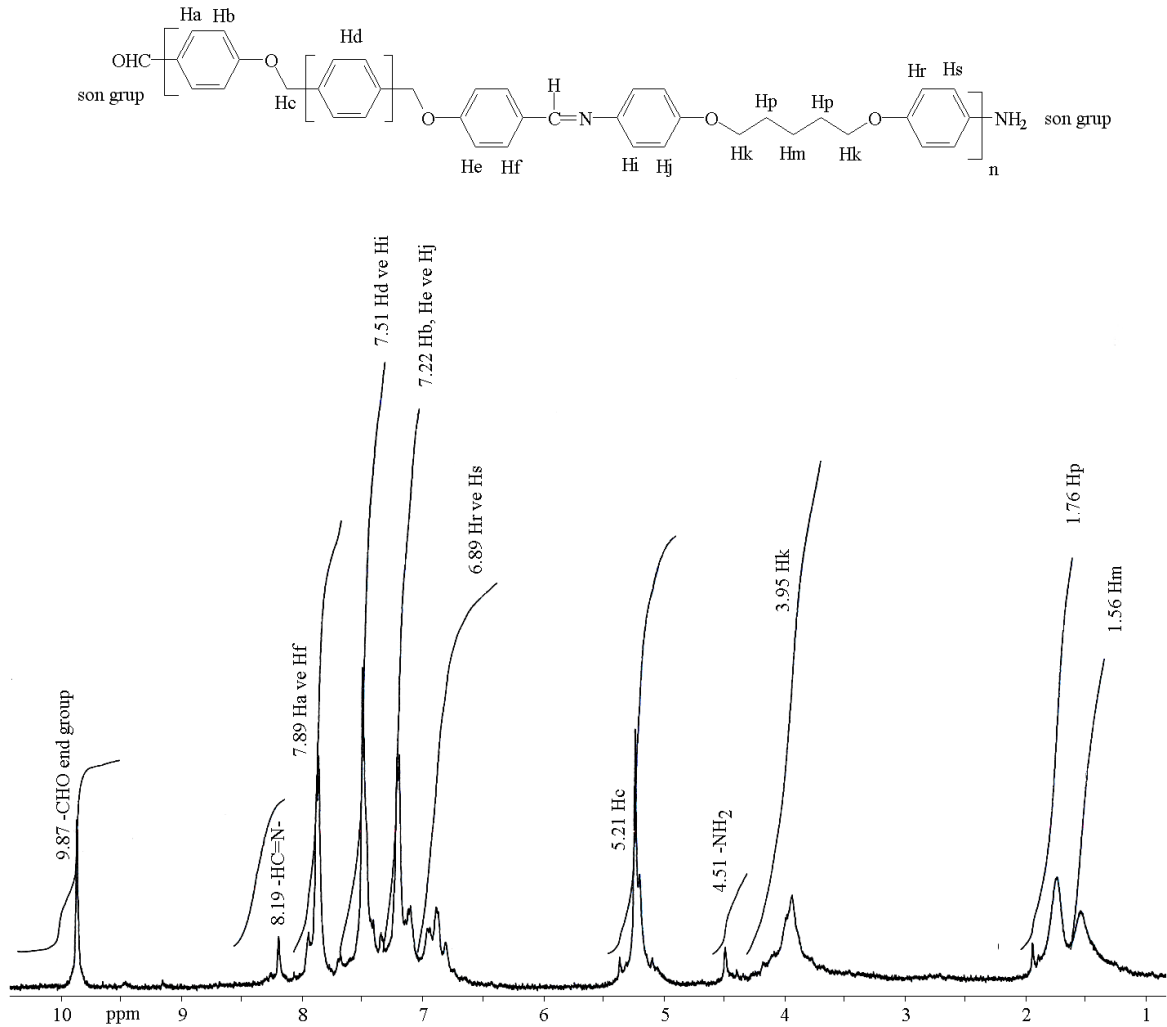
Yapı birimi

Protonların kimyasal kayma değerleri, δ ppm	-CHO	Ha	Hb	Hc	Hd	He	-OCH ₂ CH ₃	-OCH ₂ CH ₃
	9,83	7,51	7,26	7,50	7,41	5,25	4,12	1,34
	2H	2H	2H	2H	4H	4H	4H	6H
	Tekli	İkili	İkili	Tekli	Tekli	Tekli	Dörtlü	Üçlü

4.1.2.3. Sentezlenen Poliazmoetin Eterlerin ¹H-NMR Analizleri

4.1.2.3.1. PAME-1 için ¹H-NMR Analizi

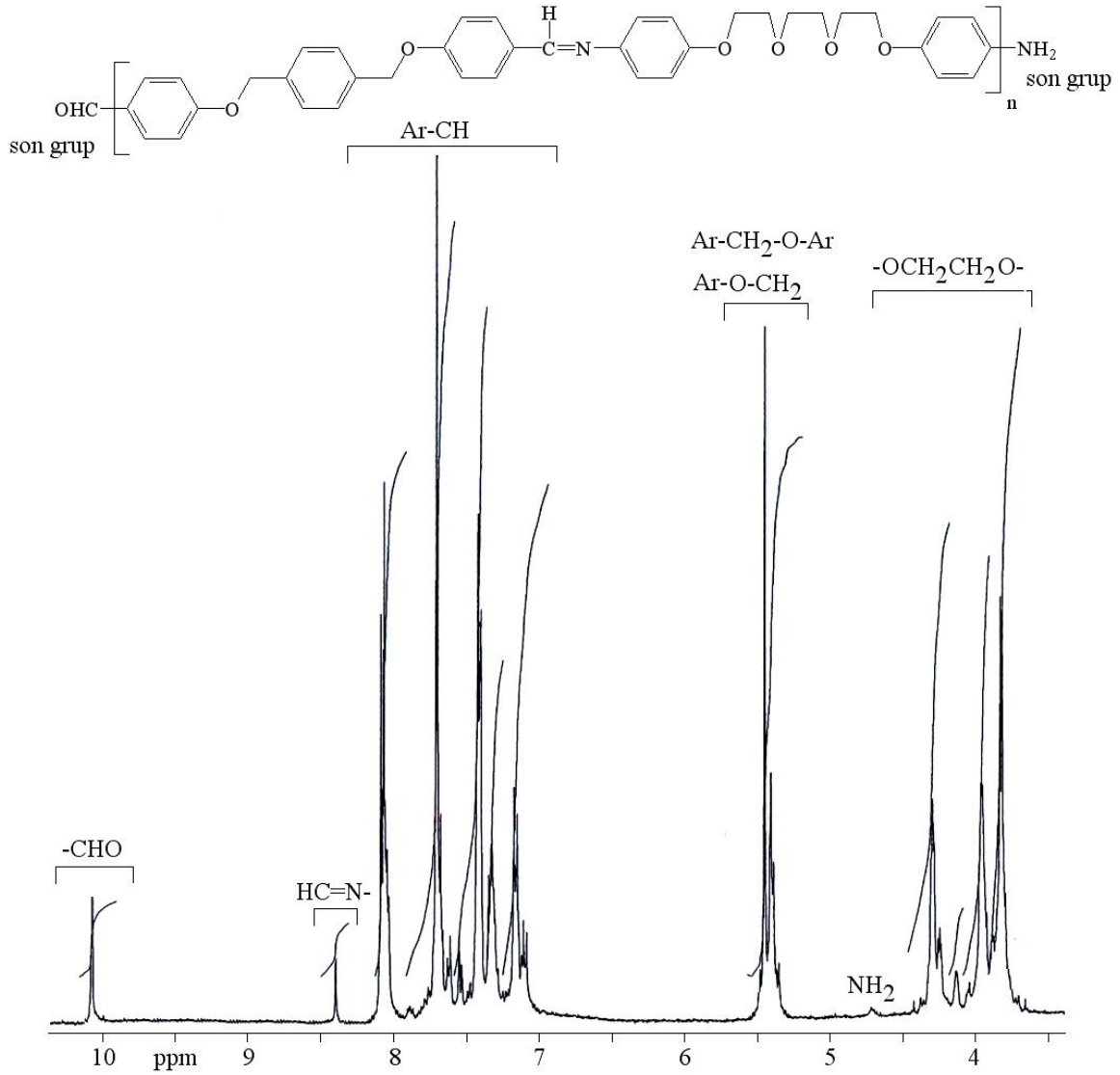
PAME-1'in ¹H-NMR spektrumu incelendiği zaman, spektrumdan beklenen karakteristik -CHO, -HC=N-, -NH₂, aromatik ve alifatik protonlar gözlemlendi. Buna göre, 9,87 ppm'de -CHO (tekli, 1H), 8,19 ppm'de -HC=N- (tekli, 1H), 7,89 ppm'de (ikili, 4H, Ha ve Hf), 7,51 ppm'de (ikili, 6H, Hi, Hd), 7,22 ppm'de (ikili, 6H, Hb, He, Hj), 6,89 ppm'de (ikili, 4H, Hr, Hs), 5,21 ppm'de (tekli, 4H, Hc), 4,51 ppm'de (tekli, 2H, NH₂), 3,95 ppm'de (üçlü, 4H, Hk), 1,76 ppm'de (çoklu, 4H, Hp) ve 1,56 ppm'de (çoklu, 2H, Hm) gözlemlendi. Yapıda görülen aldehit ve amin gruplarının varlığı polimerin uç kısmında bu fonksiyonel kısımların kaldığını göstermektedir. PAME-1 için ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1.2.3.1.1.'de verildi.



Şekil 4.1.2.3.1.1. PAME-1 için ¹H-NMR spektrumu

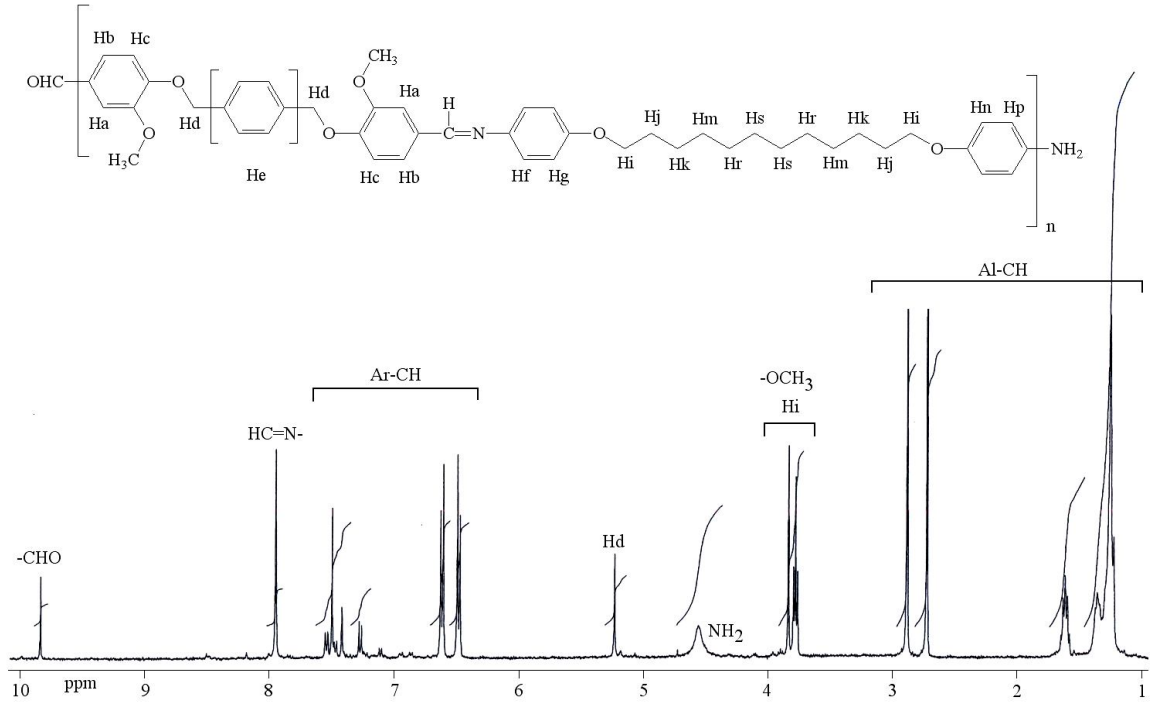
4.1.2.3.2. PAME-2 için $^1\text{H-NMR}$ Analizi

PAME-2'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda da beklenen karakteristik $-\text{CHO}$, $-\text{HC=N-}$, $-\text{NH}_2$, aromatik ve alifatik protonlar gözlemlendi. Buna göre; 10,07 ppm'de $-\text{CHO}$, 8,31 ppm'de $-\text{HC=N-}$, 8,20-7,00 ppm arasında aromatik protonlar, 5,50-5,30 arasında aromatik halkaya bağlı metilen grubu ve etoksi köprüsünün dış tarafındaki metilen protonları yer almaktadır. Etoksi köprüsünün iç tarafında kalan metilen protonları ise 4,50-3,50 ppm aralığında çoklu olarak, 4,60 ppm civarında da $-\text{NH}_2$ protonları gözlemlendi. PAME-2 için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.1.2.3.2.1.'de verildi.

Şekil 4.1.2.3.2.1. PAME-2 için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

4.1.2.3.3. PAME-11 için $^1\text{H-NMR}$ Analizi

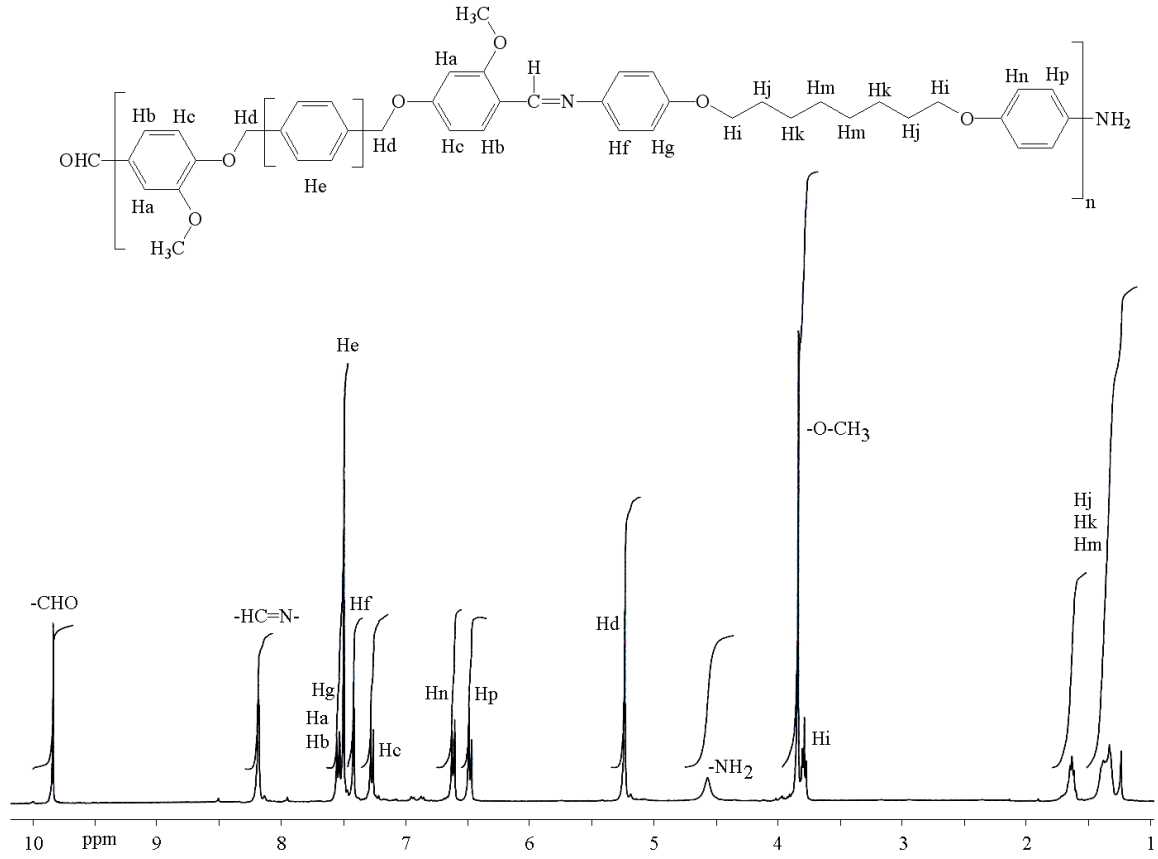
PAME-11'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde beklenen karakteristik -CHO uç kısmı 9,84 ppm'de, poliazometin için -HC=N- bağına ait proton 7,95 ppm'de, -NH₂ uç grup 4,57 ppm'de, aromatik protonlar 6,50-7,50 ppm aralığında, alifatik protonlar ise sırasıyla 5,24 ppm, 2,60-2,90ppm ve 1,00-1,80 ppm'de görüldü. PAME-11 için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.1.2.3.3.1.'de verildi.



Şekil 4.1.2.3.3.1. PAME-11 için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

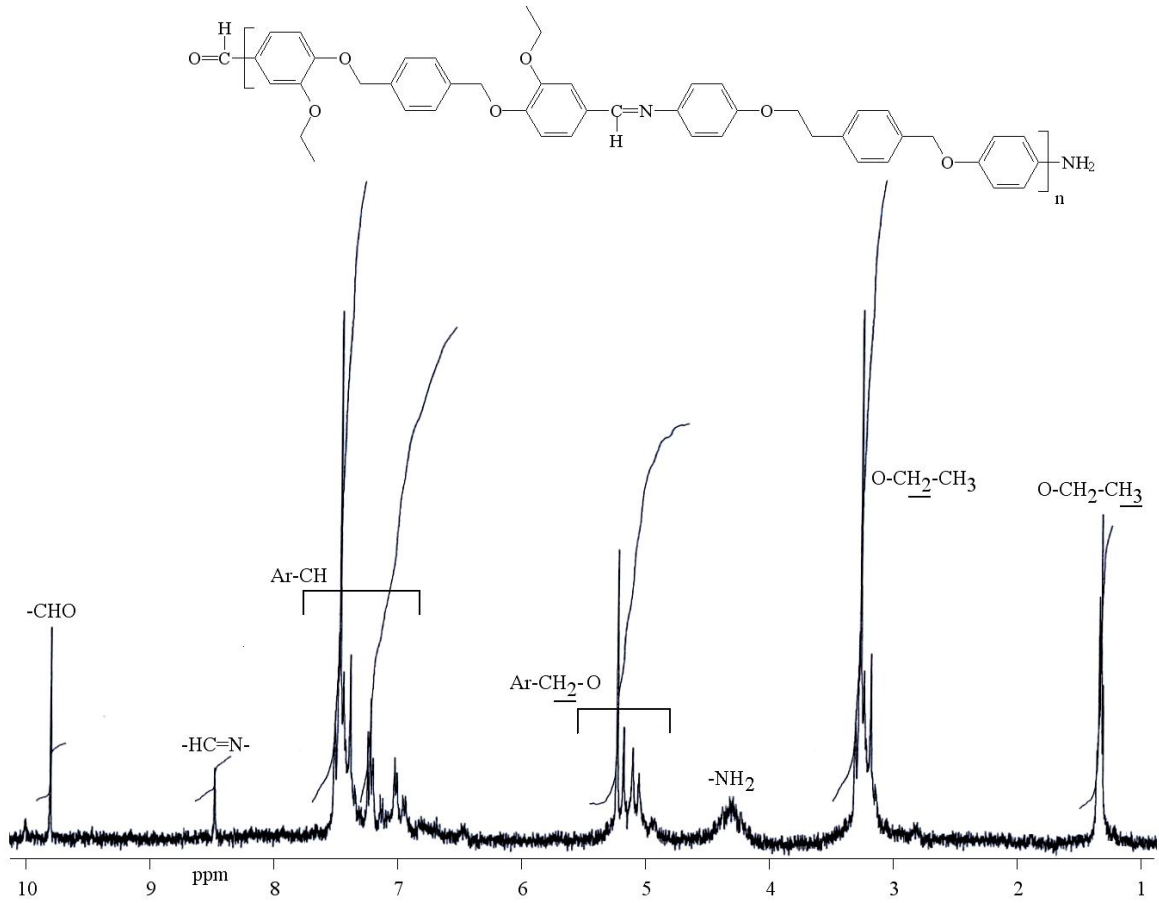
4.1.2.3.4. PAME-13 için $^1\text{H-NMR}$ Analizi

PAME-13'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde beklenen karakterisitik -CHO son grup 9,85 ppm'de, poliazometin için -HC=N- bağına ait proton 8,23 ppm'de, -NH₂ uç grup 4,62 ppm'de, aromatik protonlar 6,35-7,70 ppm aralığında, alifatik protonlar ise sırasıyla 5,24, 3,84 ve 1,10-1,70 ppm aralığında görülmektedir. PAME-13 için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.1.2.3.4.1.'de verildi.

Şekil 4.1.2.3.4.1. PAME-13 için ¹H-NMR spektrumu

4.1.2.3.5. PAME-19 için ¹H-NMR Analizi

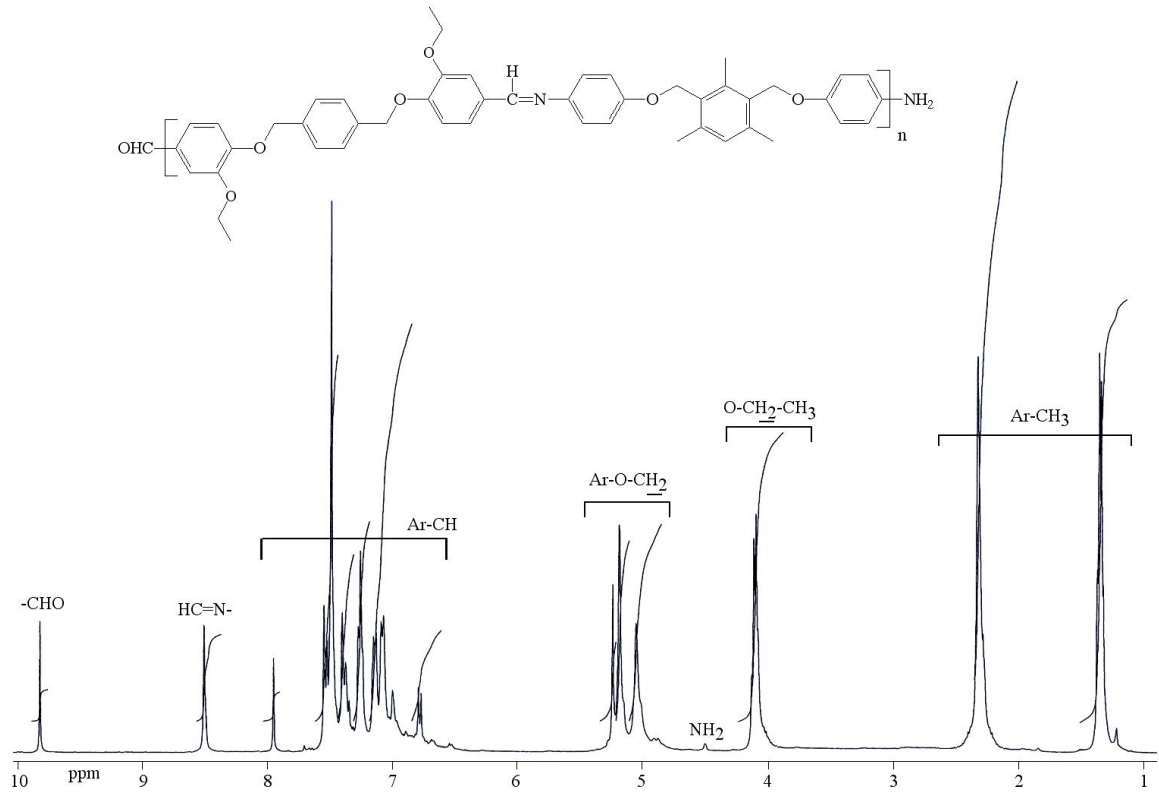
PAME-19'un ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde beklenen karakteristik -CHO son grup 9,94 ppm'de, poliazometin için -HC=N- bağına ait proton 8,48 ppm'de, -NH₂ uç grup 4,33 ppm'de, aromatik protonlar 6,80-7,50 ppm aralığında, alifatik protonlar ise sırasıyla 5,24, 3,28 ve 1,38 ppm aralığında görüldü. PAME-19 için ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1.2.3.5.1.'de verildi.



Şekil 4.1.2.3.5.1. PAME-19 için ¹H-NMR spektrumu

4.1.2.3.6. PAME-21 için ¹H-NMR Analizi

PAME-21'un ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde beklenen karakterisitik -CHO son grup 9,83 ppm'de, poliazometin için -HC=N- bağına ait proton 8,47 ppm'de, -NH₂ uç grup 4,52 ppm'de, aromatik protonlar 6,60-7,70 ppm aralığında, alifatik protonlar ise sırasıyla 4,90-5,40 ppm aralığında, 4,10 ppm ve 1,20-3,00 ppm aralığında görüldü. PAME-21 için ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1.2.3.6.1.'de verildi.

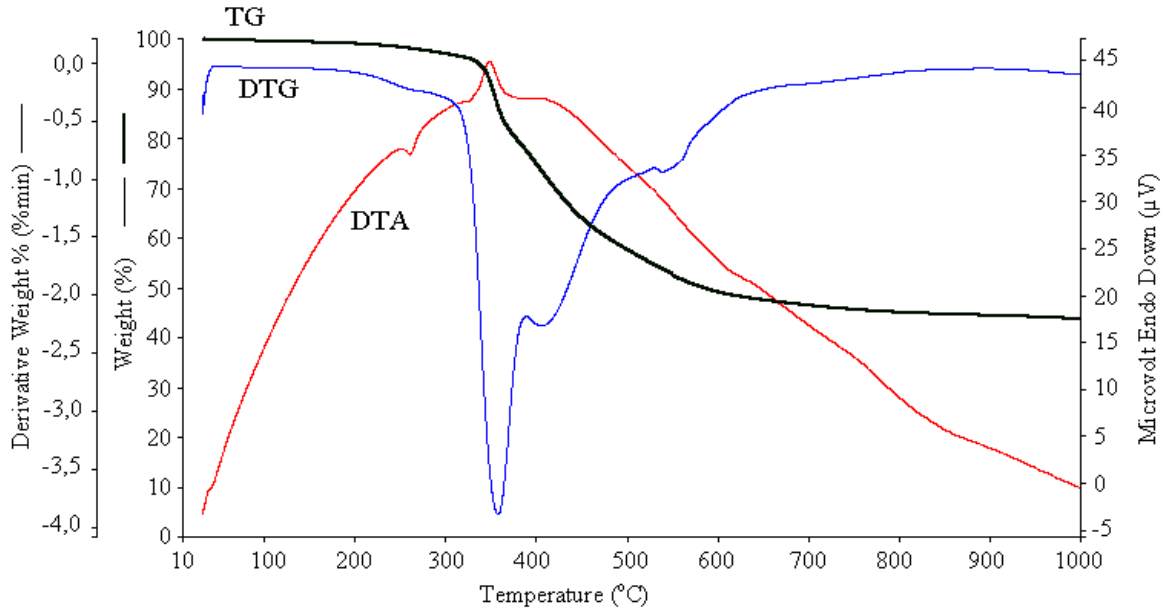


Şekil 4.1.2.3.6.1. PAME-21 için $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

4.2. Sentezlenen Poliazometin Eterlerin TGA, DTG, DTA ve DSC Analizleri

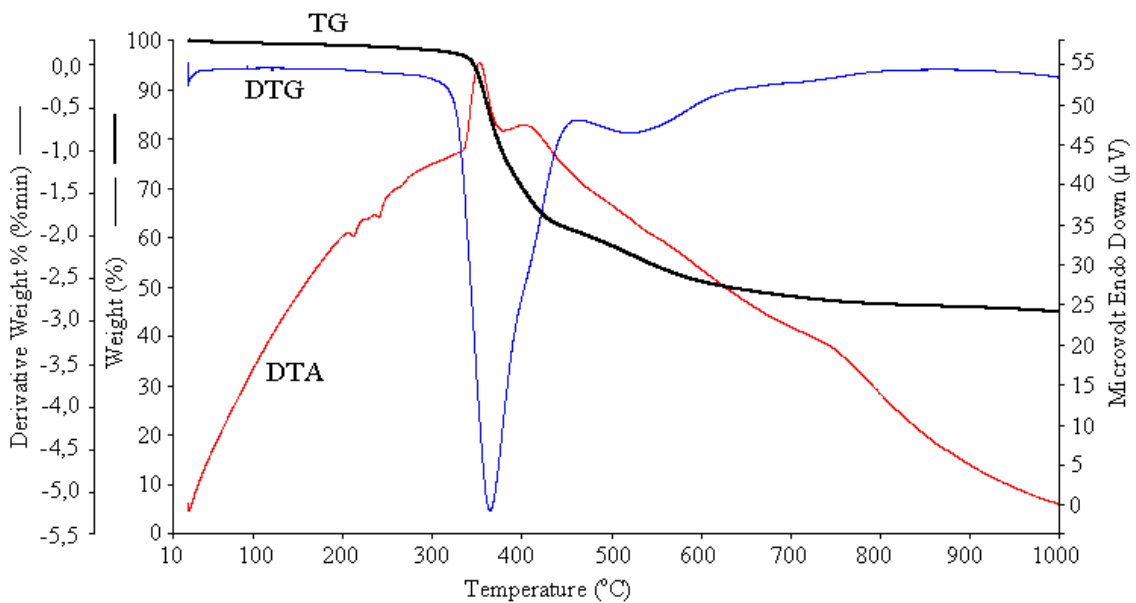
4.2.1. DİAL-1 Serisi Poliazometin Eterlerin TGA, DTG, DTA ve DSC Analizleri

Sentezlenen tüm poliazometinlerin DTA-TGA analizleri azot atmosferi altında 1000 °C'ye kadar dakikada 10°C artışla kaydedildi. Sentezlenen PAME-1'in TG eğrisi incelendiğinde, 334 °C'de bozunmaya başladığı, %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 376 °C ve 580 °C olduğu, 1000°C'deki kalıntı miktarının %43,71 olduğu tespit edildi. Bunun yanında DTG eğrisine göre bozunma mekanizmasının üç basamakta gerçekleştiği saptandı. İlk aşamada yapının yaklaşık %30'luk kütlelerinin parçalandığı anlaşıldı. Ayrıca DTG eğrisinde ilk basamaktaki bozunmanın diğer basamaklardan daha hızlı olduğu gözlemlendi. PAME-1'in bozunması sırasında 260 °C'de endotermik bir pik 348 °C'de ekzotermik pikin varlığı saptandı. PAME-1'in termal eğrileri ve dataları sırasıyla Şekil 4.2.1.1.'de ve Çizelge 4.2.1.1.'de verildi.



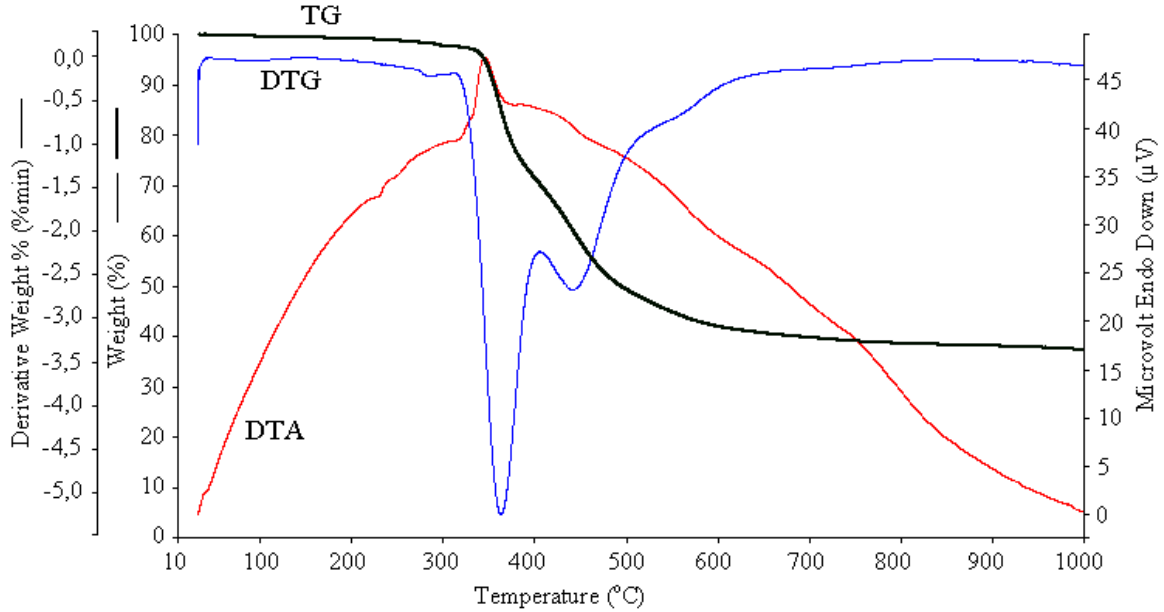
Şekil 4.2.1.1. PAME-1'e ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-2'in TG eğrisi incelendiği zaman 342 °C'de bozunmaya başladığı, %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 374 °C ve 624 °C olduğu, 1000°C'deki kalıntı miktarının %44,83 olduğu tespit edildi. DTG eğrisi incelendiğinde bozunma mekanizmasının üç basamakta gerçekleştiği saptandı. Ayrıca DTG eğrisinde ilk basamaktaki bozunmanın ikinci basamaktan hızlı olarak gerçekleştiği gözlemlendi. PAME-2'in bozunması esnasında 211°C ve 240 °C'de endotermik iki pik, 352 °C'de ekzotermik bir pik görüldü. PAME-2'nin termal eğrileri ve dataları sırasıyla Şekil 4.2.1.2.'de ve Çizelge 4.2.1.1.'de verildi.



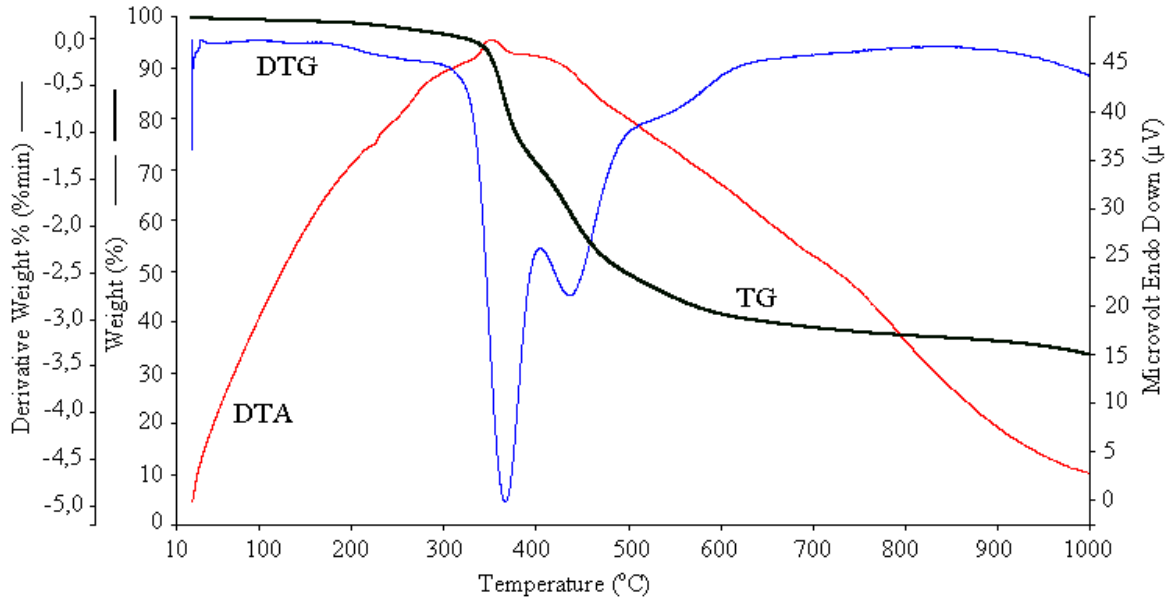
Şekil 4.2.1.2. PAME-2'e ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-3'ün TG eğrisi incelendiğinde, %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 369 °C ve 496 °C'de meydana geldiği, 1000°C'deki kalıntı miktarının %37,33 olduğu tespit edildi. Maksimum kütle kaybının 360-440 °C aralığında ve %40 civarında kütle kaybının olduğu görüldü. DTG eğrisi incelendiğinde bozunma mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiği bulundu. PAME-3'ün bozunması esnasında 230 °C'de endotermik bir pik, 345 °C'de ekzotermik bir pik görüldü. PAME-3'ün termal eğrileri ve dataları sırasıyla Şekil 4.2.1.3.'de ve Çizelge 4.2.1.1.'de verildi.



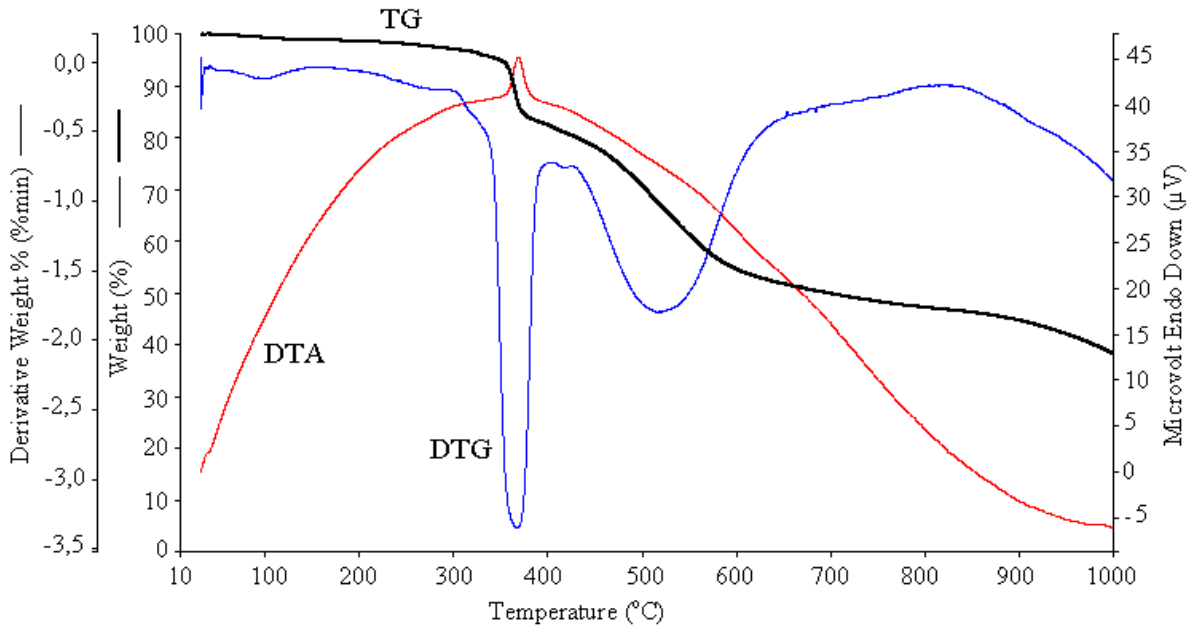
Şekil 4.2.1.3. PAME-3'e ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-4'ün TG eğrisi incelendiği zaman bozunmaya başladığı sıcaklığın 339 °C olduğu, %20 ve %50'lik kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerlerinin sırasıyla 374 °C ve 497 °C olduğu, 1000°C'deki kalıntı miktarının %33,43 olduğu tespit edildi. Maksimum kütle kaybının 365-435 °C aralığında olduğu görüldü. DTG eğrisi incelendiğinde, bozunma mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiği gözlemlendi. PAME-4 için DTA eğrisi incelendiğinde, 221 °C'de endotermik bir pik ve 352 °C'de ekzotermik bir pik görüldü. PAME-4'ün termal eğrileri ve dataları sırasıyla Şekil 4.2.1.4.'de ve Çizelge 4.2.1.1.'de verildi.



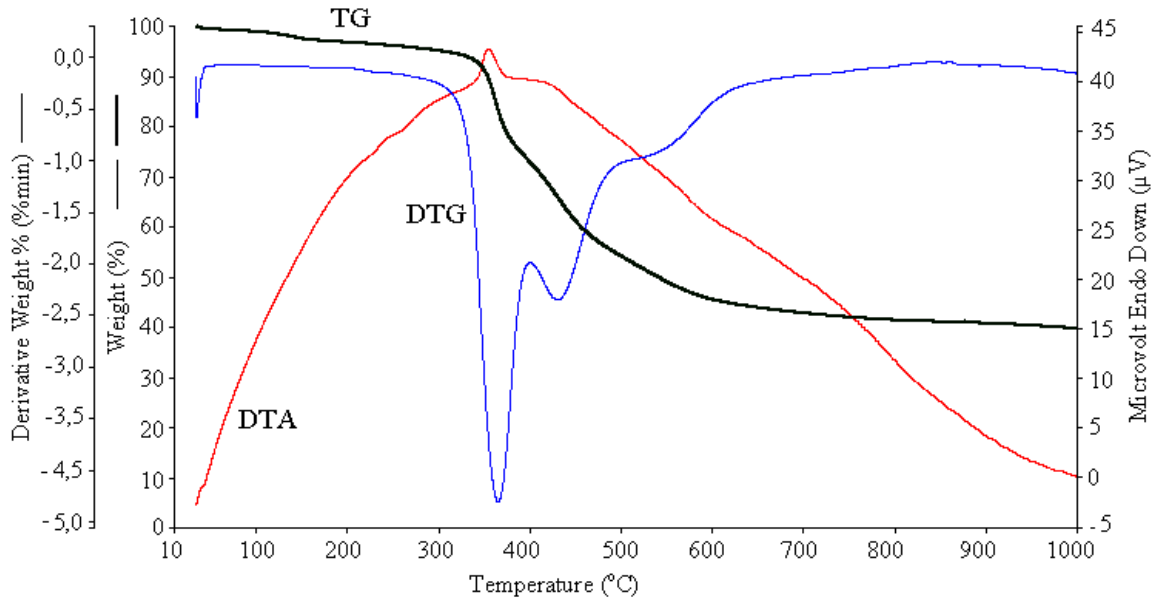
Şekil 4.2.1.4. PAME-4'e ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-5'in TG eğrisinden %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 433 °C ve 702 °C'de olduğu, 1000°C'deki kalıntı miktarının %38,59 olduğu tespit edildi. Maksimum kütle kaybının 365-418 °C aralığında olduğu görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiği bulundu. PAME-5 için DTA eğrisi incelendiğinde, 367 °C'de ekzotermik bir pik görüldü. DTG eğrisi üzerinde 100 °C civarında gözlenen yayvan pikin adsorbe olmuş sudan kaynaklanmaktadır. PAME-5'in termal eğrileri ve dataları sırasıyla Şekil 4.2.1.5.'de ve Çizelge 4.2.1.1.'de verildi.



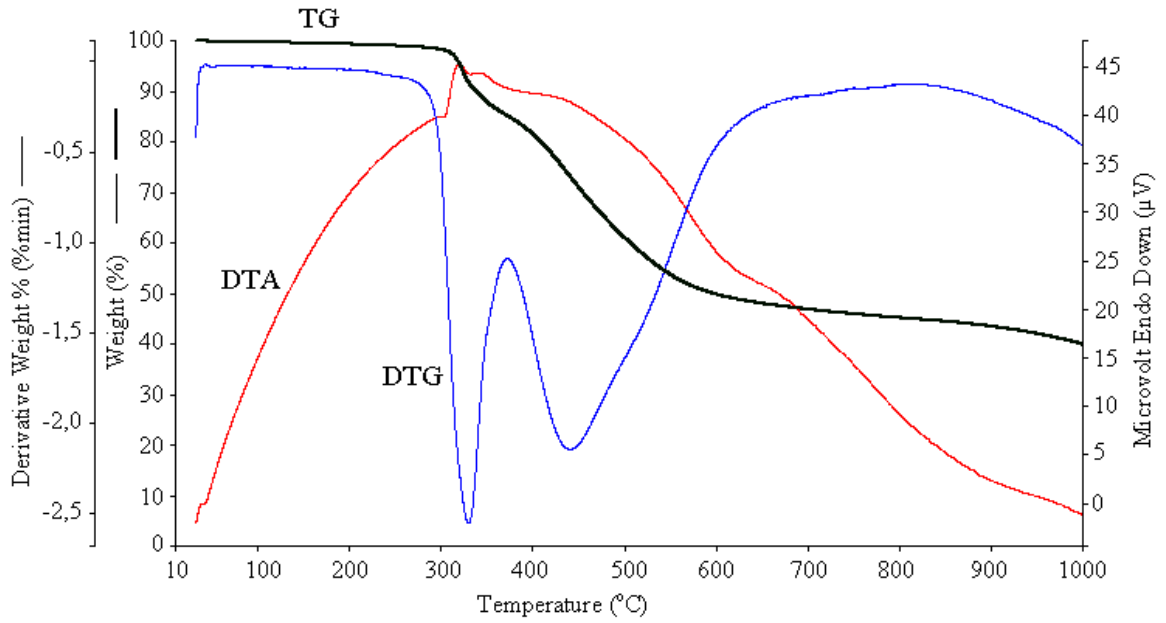
Şekil 4.2.1.5. PAME-5'e ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-6'nın TG eğrisinden %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 373 °C ve 542 °C'de olduğu, 1000°C'deki kalıntı miktarının %39,71 olduğu tespit edildi. Maksimum kütle kaybının 363-428 °C aralığında olduğu görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının üç basamakta gerçekleştiği bulundu. İlk basamaktaki bozunmanın ikinci ve üçüncü basamaklardan çok daha hızlı olarak gerçekleştiği gözlemlendi. PAME-6 için DTA eğrisi incelendiğinde, 355 °C'de ekzotermik bir pik ve 256 °C'de ise endotermik bir pik görüldü. PAME-6'nın termal eğrileri ve dataları sırasıyla Şekil 4.2.1.6.'da ve Çizelge 4.2.1.1.'de verildi.



Şekil 4.2.1.6. PAME-6'e ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-7'nin TG eğrisinden %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 406 °C ve 601 °C'de olduğu ve 1000°C'deki kalıntı miktarının %39,93 olduğu tespit edildi. Maksimum kütle kaybının 328-438 °C aralığında olduğu görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiği bulundu. PAME-7 için DTA eğrisi incelendiğinde, 318 °C'de ekzotermik bir pik ve 302 °C'de endotermik bir pik görüldü. PAME-7'nin termal eğrileri ve dataları sırasıyla Şekil 4.2.1.7.'de ve Çizelge 4.2.1.1.'de verildi.



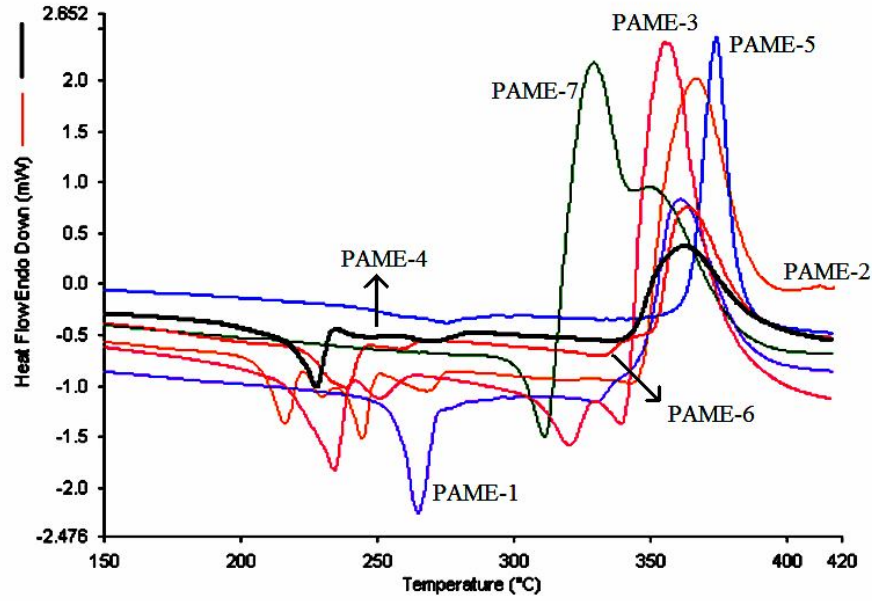
Şekil 4.2.1.7. PAME-7'e ait termal analiz eğrileri

Çizelge 4.2.1.1. DİAL-1 serisi poliazometin eterlerin TGA ve DTA verileri.

Bileşik	TGA					DTA	
	Bozunmaya başlama sıcaklığı (°C)	Maksimum bozunma sıcaklığı (°C)	%20 Bozunma Sıcaklığı (°C)	%50 Bozunma Sıcaklığı (°C)	1000°C'deki Kalıntı Miktarı (%)	Ekzo.	Endo.
PAME-1	334	355, 406, 541	376	580	43.71	348	260
PAME-2	342	362, 523	374	624	44.83	352	211, 240
PAME-3	340	360, 440	369	496	37.33	345	230
PAME-4	339	365, 435	374	497	33.43	352	221
PAME-5	349	365, 418	433	702	38.59	367	---
PAME-6	340	363, 428	373	542	39.71	355	256
PAME-7	314	328, 438	406	601	39.93	318	302

DİAL-1 serisine ait DSC eğrileri ve sonuçları sırasıyla Şekil 4.2.1.8. ve Çizelge 4.2.1.2'de verildi. DSC sonuçları DTA analizleri ile karşılaştırıldığında DSC analizinin dakikadaki ısıtma hızınının 20°C olması nedeniyle endotermik ve ekzotermik piklerin analizlere göre 5-10°C arasında bir fark meydana geldiği gözlemlendi. Analiz sonuçlarına bakıldığında DİAL-1 serisinden elde edilen poliazometin eterlerin ΔC_p (sabit basınç altındaki ısı kapasitesi) değerleri 0,098-0,980 J/g°C arasında bulundu. Elde edilen poliazometin eterlerin yumuşama sıcaklıkları (Tg) ise 211-260°C arasında gözlemlendi. Bu

değerler ile birlikte poliazometin eterlere ait ekzotermik ve endotermik piklerin meydana geldiği sıcaklıklar DTA analiz sonucunu desteklemektedir.



Şekil 4.2.1.8. DİAL-1 serisi poliazometin eterlerin DSC eğrileri

Çizelge 4.2.1.2. DİAL-1 serisi poliazometin eterlerin DSC verileri.

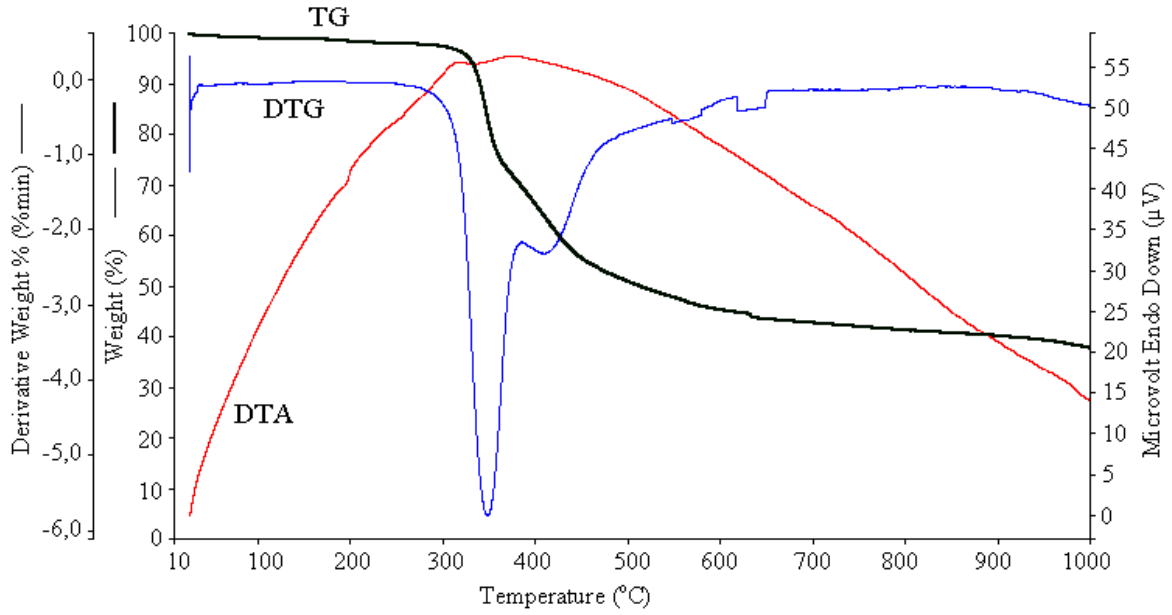
Bileşik	ΔC_p (J/g °C)	T _g (°C)	Ekzotermik (°C)	Endotermik (°C)
PAME-1	0,980	260	361	330
PAME-2	0,386	211	366	229, 244,268
PAME-3	0,567	224	355	250, 320, 339
PAME-4	0,915	220	362	246, 270
PAME-5	0,257	253	373	275
PAME-6	0,459	229	364	259, 330
PAME-7	0,098	236	329	311

4.2.2. DİAL-2 Serisi Poliazometin Eterlerin TGA, DTG, DTA ve DSC Analizleri

Sentezlenen diğer poliazometin eter serisi olan ve ana zincir üzerinde metoksi grubu bulunduran polimerlerin TG ve DTG eğrileri incelendiğinde bozunmaların birkaç basamakta olduğu görüldü. Yüksek ısı işleme maruz bırakılan polimer zincirlerinde ilk parçalanmış grubun zayıf azometin bağı olduğu belirlendi. Metilenoksi köprülerinin metilen zincirlerine göre termal dayanıma karşı daha dirençli olduğu saptandı.

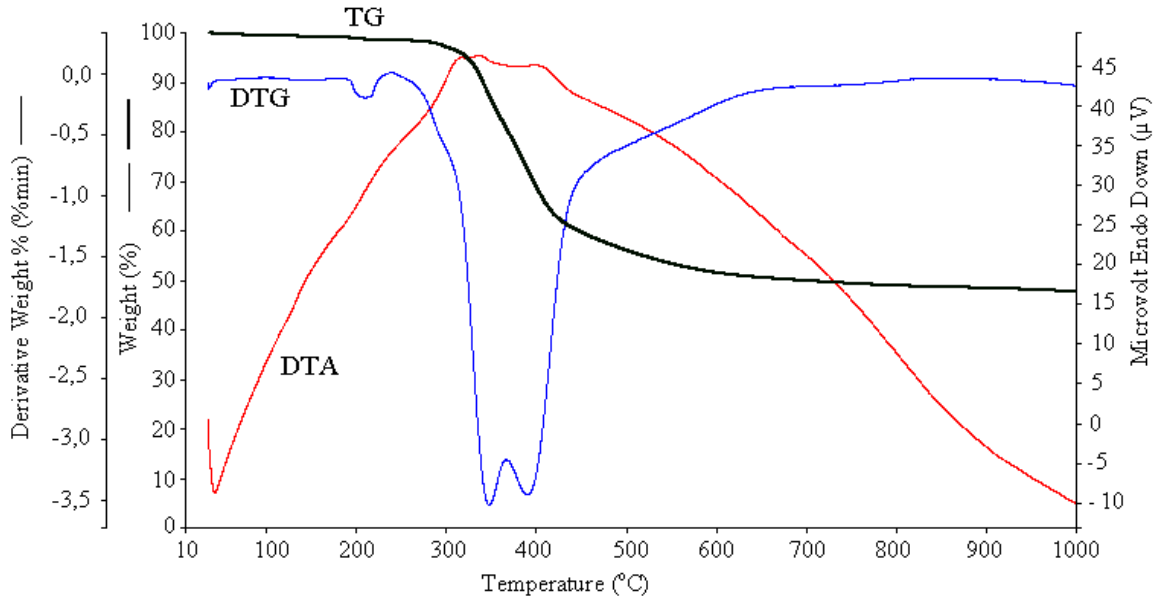
Sentezlenen PAME-8'in TG eğrisi incelendiğinde, %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 353 °C ve 520 °C'de olduğu ve 1000 °C'deki kalıntı miktarının

%37,69 olduğu tespit edildi. Maksimum kütle kaybının 348-408 °C aralığında olduğu ve bu sıcaklık aralığında kütlelerinin yaklaşık %30'luk kısmının parçalandığı görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiği bulundu. PAME-8 için DTA eğrisi incelendiğinde 318 °C'de ekzotermik bir pik ve 195 °C'de endotermik bir pik görüldü. PAME-7'nin termal eğrileri ve dataları sırasıyla Şekil 4.2.2.1.'de ve Çizelge 4.2.2.1.'de verildi.



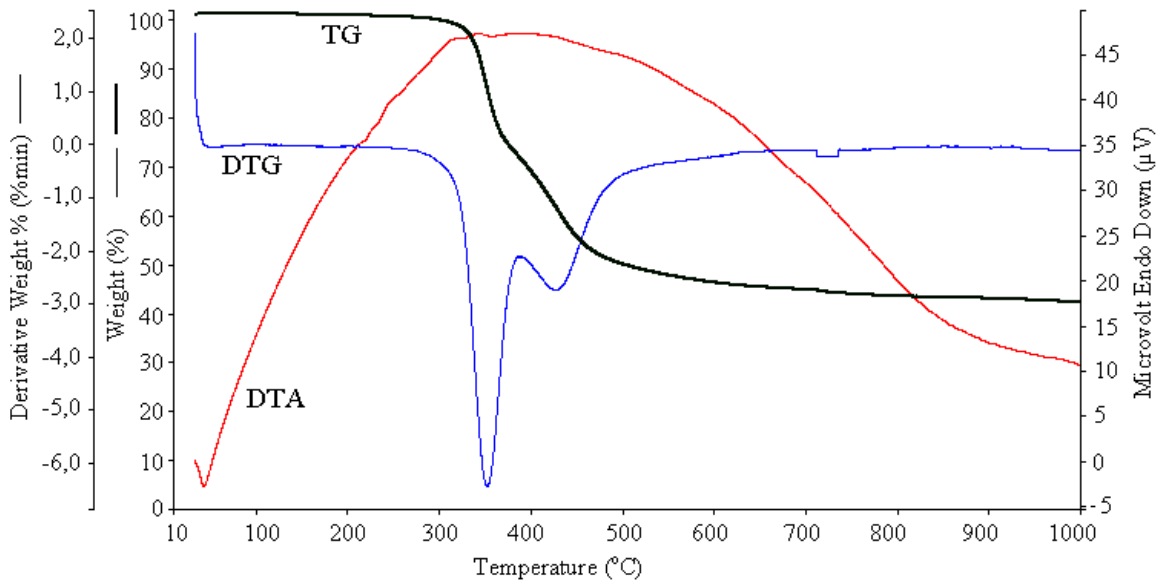
Şekil 4.2.2.1. PAME-8'e ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-9'un TG eğrisi incelendiğinde, %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 370 °C ve 726 °C'de olduğu ve 1000 °C'deki kalıntı miktarının %47,62 olduğu tespit edildi. Maksimum kütle kaybının 345-389 °C aralığında olduğu görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiği bulundu. PAME-9 için DTA eğrisi incelendiğinde, 337 °C'de ekzotermik bir pik görüldü. PAME-9'un termal eğrileri ve dataları sırasıyla Şekil 4.2.2.2.'de ve Çizelge 4.2.2.1.'de verildi.



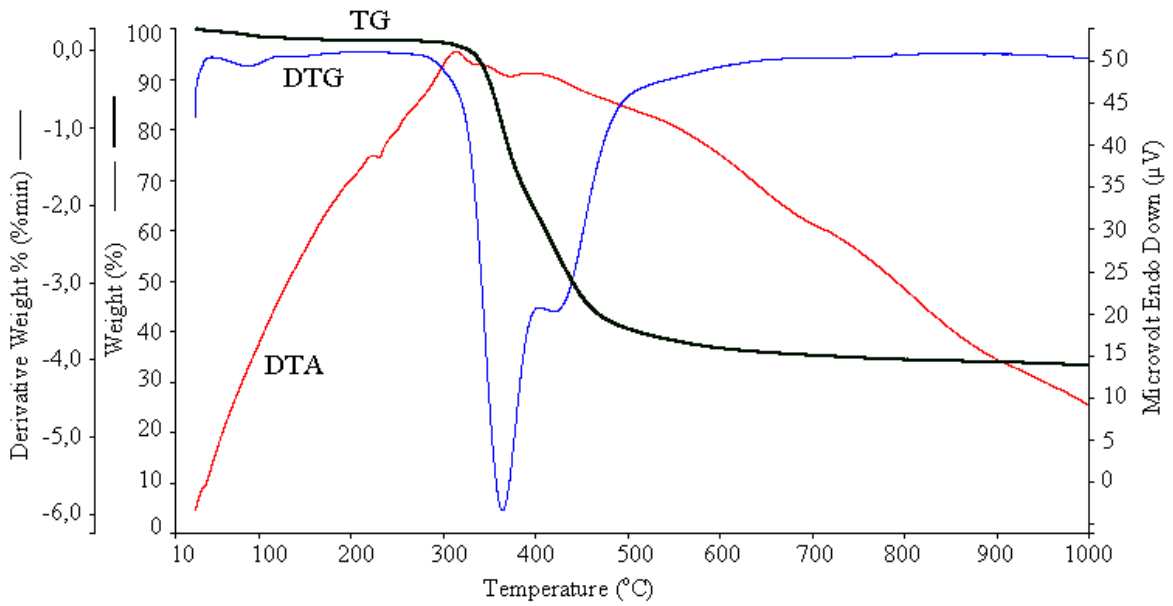
Şekil 4.2.2.2. PAME-9'a ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-10'un TG eğrisi incelendiğinde, %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 358 °C ve 511 °C olduğu, 1000 °C'deki kalıntı miktarının %41,23 olduğu tespit edildi. Maksimum kütle kaybının 350-425 °C aralığında olduğu görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiği bulundu. İlk bozunma basamağının ikinci bozunma basamağından hızlı bir şekilde gerçekleştiği görüldü. PAME-10 için DTA eğrisi incelendiğinde, 342 °C'de ekzotermik bir pik görüldü. PAME-10'un termal eğrileri ve dataları sırasıyla Şekil 4.2.2.3.'de ve Çizelge 4.2.2.1.'de verildi.



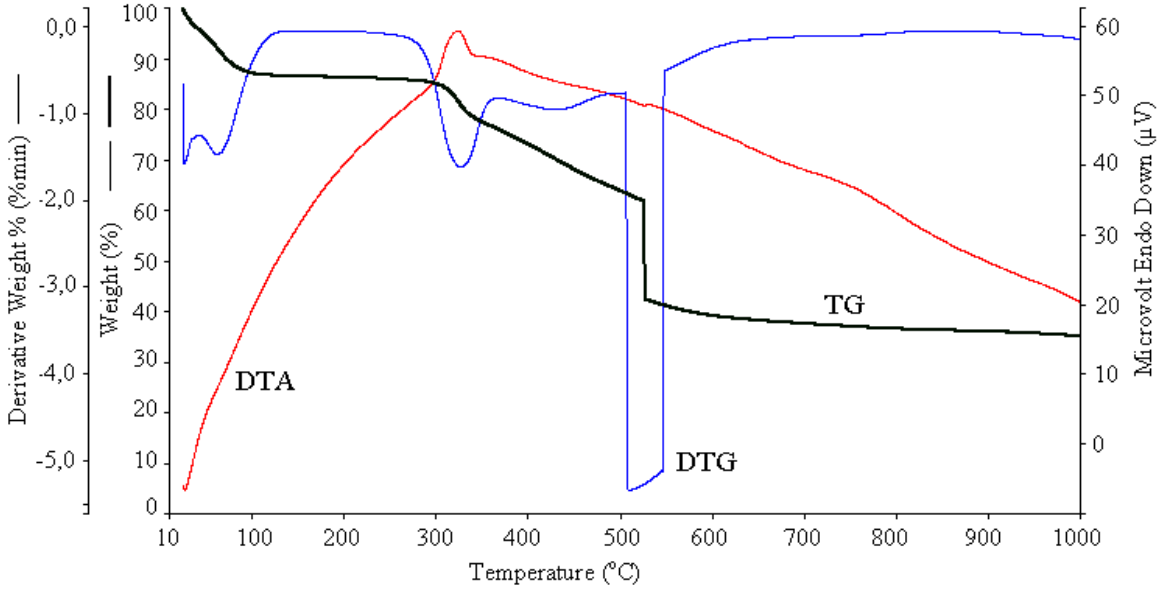
Şekil 4.2.2.3. PAME-10'a ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-11'in TG eğrisi incelendiğinde, %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 365 °C ve 432 °C'de olduğu ve 1000 °C'deki kalıntı miktarının %33,17 olduğu tespit edildi. Maksimum kütle kaybının 363-420 °C aralığında olduğu görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiği bulundu. İlk bozunma basamağının ikinci bozunma basamağından hızlı bir şekilde gerçekleştiği görüldü. PAME-11 için DTA eğrisi incelendiğinde, 313 °C'de ekzotermik bir pik ve 230 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. PAME-11'in termal eğrileri ve dataları sırasıyla Şekil 4.2.2.4.'de ve Çizelge 4.2.2.1.'de verildi.



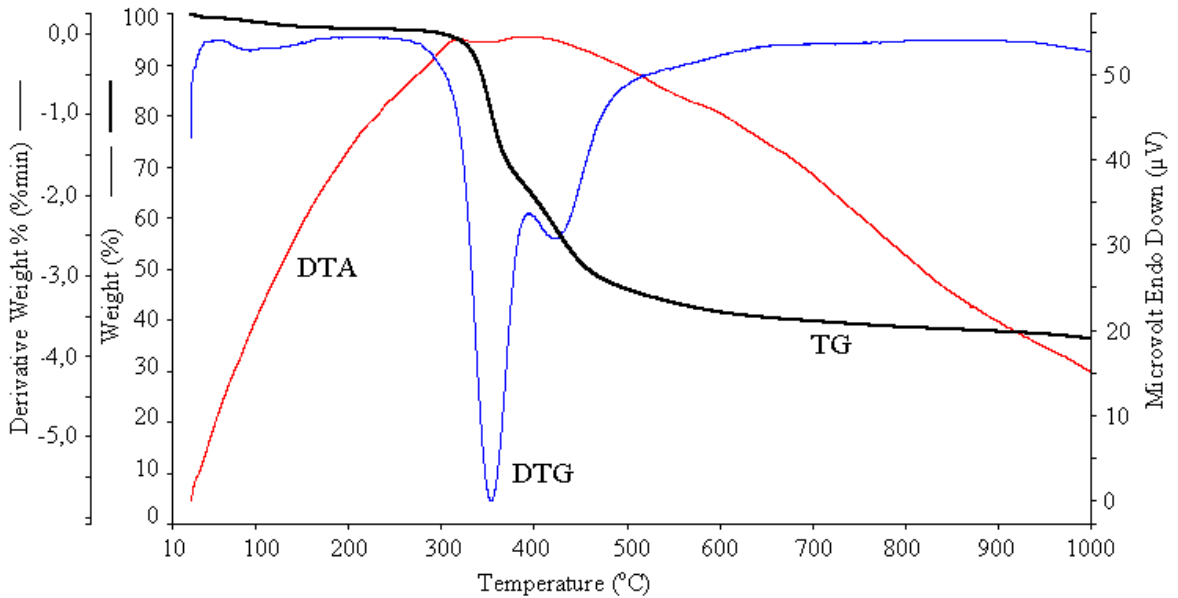
Şekil 4.2.2.4. PAME-11'e ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-12'in TG eğrisi incelendiğinde, %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 467 °C ve 755 °C'de olduğu, 1000 °C'deki kalıntı miktarının %48,17 olduğu tespit edildi. Maksimum kütle kaybının 325-526 °C aralığında olduğu görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiği bulundu. İlk bozunma basamağının ikinci bozunma basamağından hızlı bir şekilde gerçekleştiği görüldü. PAME-12 için DTA eğrisi incelendiğinde, 323 °C'de ekzotermik bir pik gözlemlendi. PAME-12'nin termal eğrileri ve verileri sırasıyla Şekil 4.2.2.5.'de ve Çizelge 4.2.2.1.'de verildi.



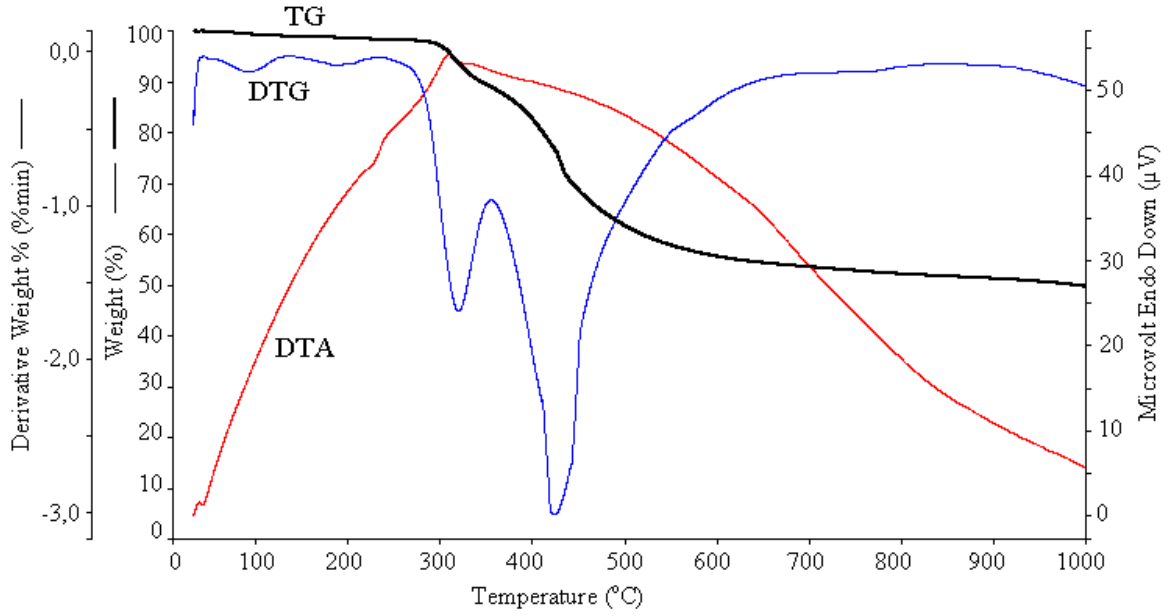
Şekil 4.2.2.5. PAME-12'e ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-13'ün TG eğrisi incelendiğinde, %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 355 °C ve 465 °C'de olduğu, 1000 °C'deki kalıntı miktarının %36,35 olduğu tespit edildi. Maksimum kütle kaybının 352-421 °C aralığında olduğu görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiği bulundu. İlk bozunma basamağının ikinci bozunma basamağından hızlı bir şekilde gerçekleştiği görüldü. PAME-13 için DTA eğrisi incelendiğinde, 318 °C'de ekzotermik bir pik gözlemlendi. PAME-13'ün termal eğrileri ve verileri sırasıyla Şekil 4.2.2.6.'de ve Çizelge 4.2.2.1.'de verildi.



Şekil 4.2.2.6. PAME-13'e ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-14'ün TG eğrisi incelendiğinde %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 411 °C ve 990 °C'de olduğu, 1000 °C'deki kalıntı miktarının %49,73 olduğu tespit edildi. Maksimum kütle kaybının 318-423 °C aralığında olduğu görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiği bulundu. İlk bozunma basamağının ikinci bozunma basamağından daha yavaş gerçekleştiği görüldü. PAME-14 için DTA eğrisi incelendiğinde 310 °C'de ekzotermik bir pik, 225 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. PAME-14'ün termal eğrileri ve verileri sırasıyla Şekil 4.2.2.7.'de ve Çizelge 4.2.2.1.'de verildi.

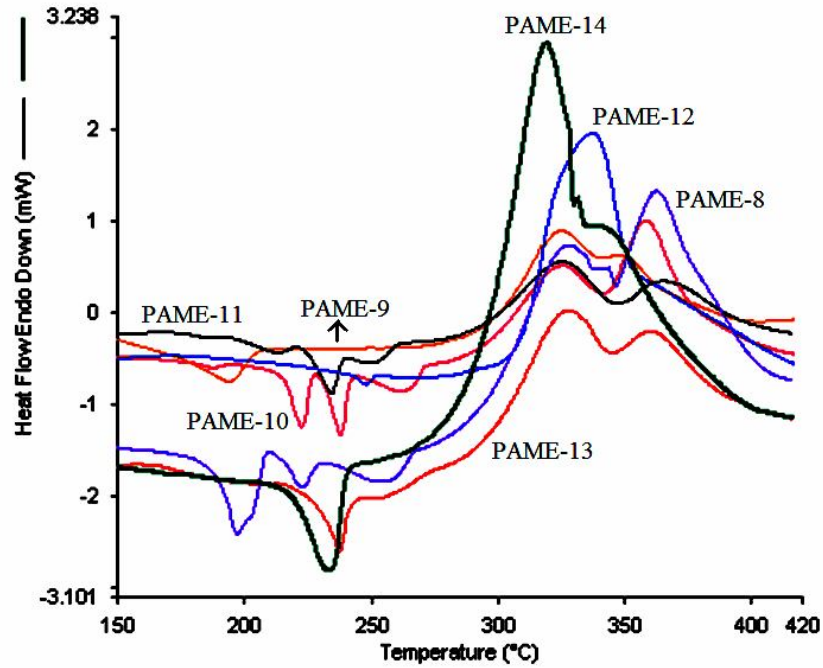


Şekil 4.2.2.7. PAME-14'e ait termal analiz eğrileri

Çizelge 4.2.2.1. DIAL-2 serisi poliazometin eterlerin TGA ve DTA verileri.

Bileşik	TGA					DTA	
	Bozunmaya başlama sıcaklığı (°C)	Maksimum bozunma sıcaklığı (°C)	%20 Bozunma Sıcaklığı (°C)	%50 Bozunma Sıcaklığı (°C)	1000°C'deki Kalıntı Miktarı (%)	Ekzo.	Endo.
PAME-8	328	348, 408	353	520	37.69	318	195
PAME-9	320	345, 389	370	726	47.62	337	---
PAME-10	332	350, 425	358	511	41.23	342	---
PAME-11	336	363, 420	365	432	33.17	313	230
PAME-12	294	325, 526	467	755	48.17	323	---
PAME-13	329	352, 421	355	465	36.35	318	---
PAME-14	297	318, 423	411	990	49.73	310	225

DİAL-2 serisine ait DSC eğrileri ve sonuçları sırasıyla Şekil 4.2.2.8. ve Çizelge 4.2.2.2’de verildi. Analiz sonuçlarına bakıldığında DİAL-2 serisinden elde edilen poliazometin eterlerin ΔC_p değerleri 0,105-0,620 J/g°C arasında değişmektedir. Elde edilen poliazometin eterlerin yumuşama sıcaklıkları ise 181-245 °C arasında bulundu. DSC eğrilerine göre poliazometin eterlere ait ekzotermik ve endotermik piklerin meydana geldiği sıcaklıklar DTA analiz sonuçlarını desteklemektedir.



Şekil 4.2.2.8. DİAL-2 serisi poliazometin eterlerin DSC eğrileri

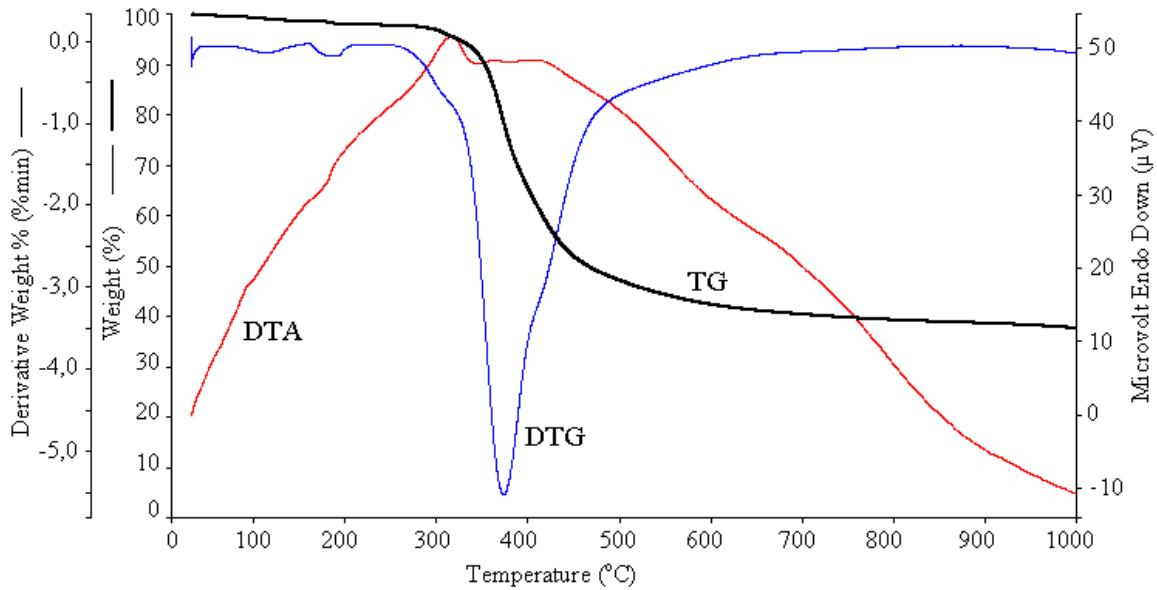
Çizelge 4.2.2.2. DİAL-2 serisi poliazometin eterlerin DSC verileri.

Bileşik	ΔC_p (J/g°C)	T _g (°C)	Ekzotermik (°C)	Endotermik (°C)
PAME-8	0,620	192	267, 328, 362	222
PAME-9	0,258	181	324, 350	232
PAME-10	0,619	219	325, 358	238
PAME-11	0,146	205	325, 367	235
PAME-12	0,105	245	337	242
PAME-13	0,537	231	328, 360	237
PAME-14	0,502	225	319, 331	233

4.2.3. DIAL-3 Serisi Poliazometin Eterlerin TGA, DTG, DTA ve DSC Analizleri

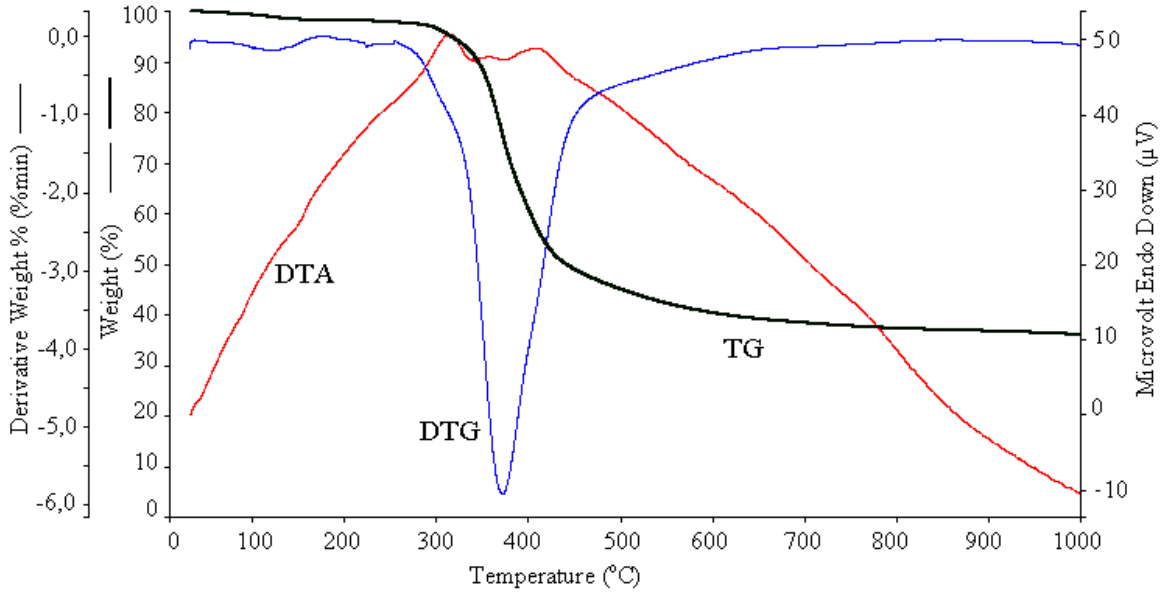
Sentezlenen DIAL-3 serisi poliazometin bileşikleride yan grup üzerinde etoksi grubu bulunan poliazometin eterlerdir. Bu poliazometin grubunun termal verileri incelendiğinde, yapılarında bulunan aromatik halkaların sayısının çok olmasından dolayı termal dayanımlarının alifatik gruplar içerenlere göre daha fazla olduğu gözlemlendi. 1000°C'deki kalıntı miktarları %28-%51 aralığında bulundu.

Sentezlenen PAME-15'in TG eğrisi incelendiğinde, %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 376 °C ve 470 °C'de olduğu, 1000 °C'deki kalıntı miktarının %37,59 olduğu tespit edildi. Maksimum bozunma sıcaklığının 372 °C olduğu görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının tek basamakta gerçekleştiği bulundu. PAME-15'in bozunması esnasında 316 °C'de ekzotermik bir pik ve 175 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. PAME-15'in termal eğrileri ve verileri sırasıyla Şekil 4.2.3.1.'de ve Çizelge 4.2.3.1.'de verildi.



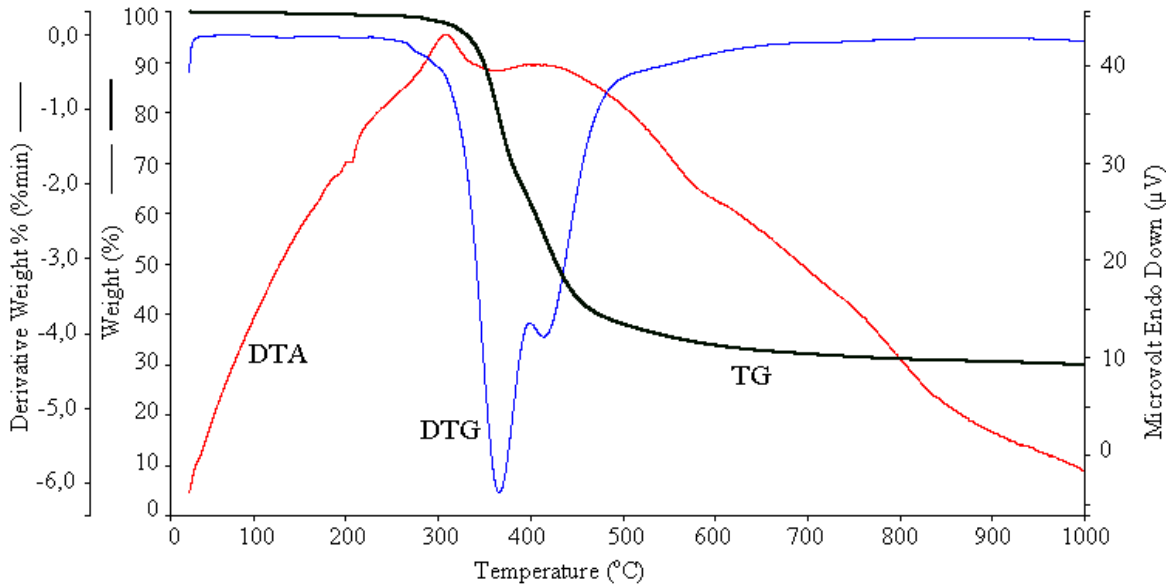
Şekil 4.2.3.1. PAME-15'e ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-16'nın TG eğrisi incelendiğinde, %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 362 °C ve 443 °C'de olduğu, 1000 °C'deki kalıntı miktarının %36,00 olduğu tespit edildi. Maksimum bozunma sıcaklığının 338 °C olduğu görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının tek basamakta gerçekleştiği ve PAME-16'nın bozunması esnasında 313 °C ve 409 °C'de ekzotermik iki pik, 226 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. PAME-16'nın termal eğrileri ve verileri sırasıyla Şekil 4.2.3.2.'de ve Çizelge 4.2.3.1.'de verildi.



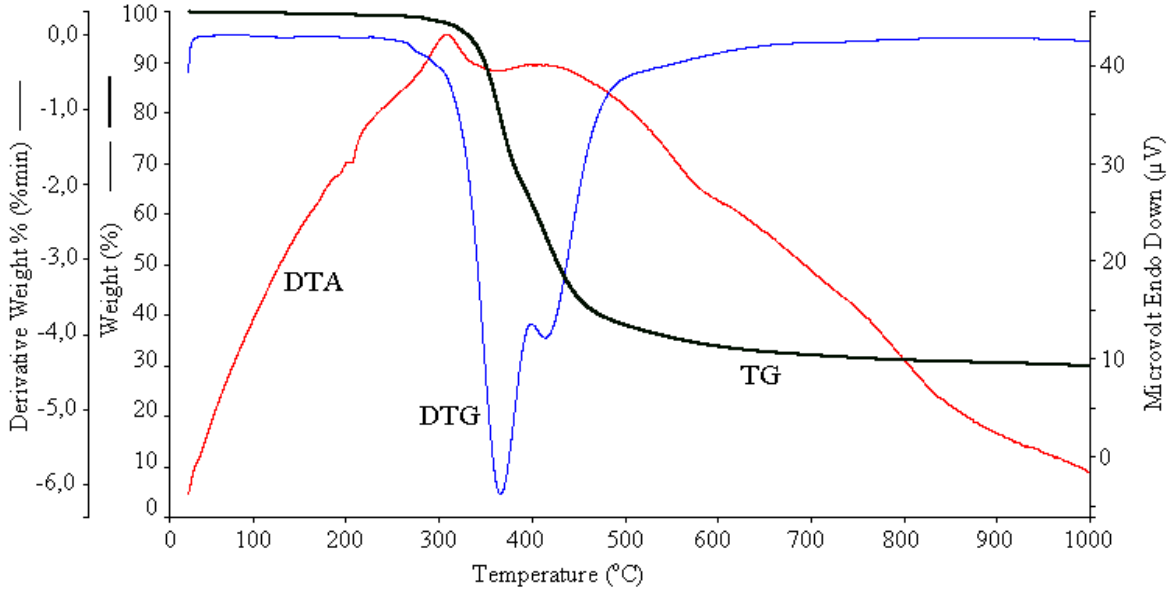
Şekil 4.2.3.2. PAME-16'ya ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-17'nin TG eğrisi incelendiğinde, %20 ve %50'lik kütle kayıplarının sırasıyla 358 °C ve 431 °C'de olduğu, 1000 °C'deki kalıntı miktarının %29,86 olduğu tespit edildi. Bozunmaya başladığı sıcaklığının 337 °C olduğu görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiği ve PAME-17'nin bozunması esnasında 308 °C'de ekzotermik bir pik ve 206 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. PAME-17'nin termal eğrileri ve verileri sırasıyla Şekil 4.2.3.3.'de ve Çizelge 4.2.3.1.'de verildi.



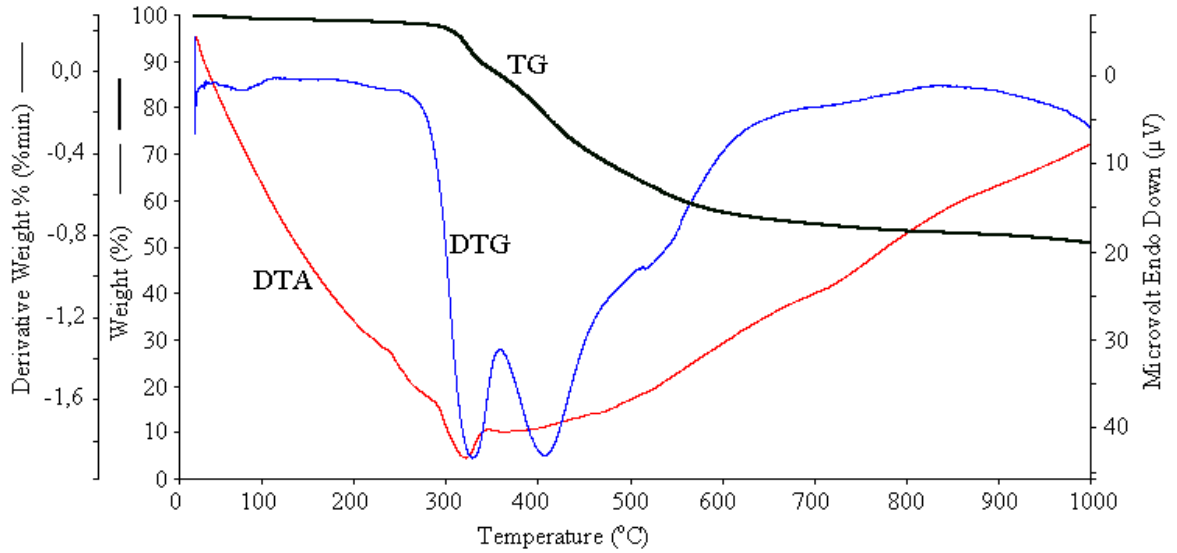
Şekil 4.2.3.3. PAME-17'ye ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-18'in TG eğrisi incelendiğinde, %20 ve %50'lik kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklık değerlerinin sırasıyla 367 °C ve 442 °C olduğu, 1000 °C'deki kalıntı miktarının %37,66 olduğu tespit edildi. Bozunmaya başladığı sıcaklığının 342 °C olduğu görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiği ve PAME-18'in bozunması esnasında 310 °C'de ekzotermik bir pik ve 193 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. PAME-18'in termal eğrileri ve verileri sırasıyla Şekil 4.2.3.4.'de ve Çizelge 4.2.3.1.'de verildi.



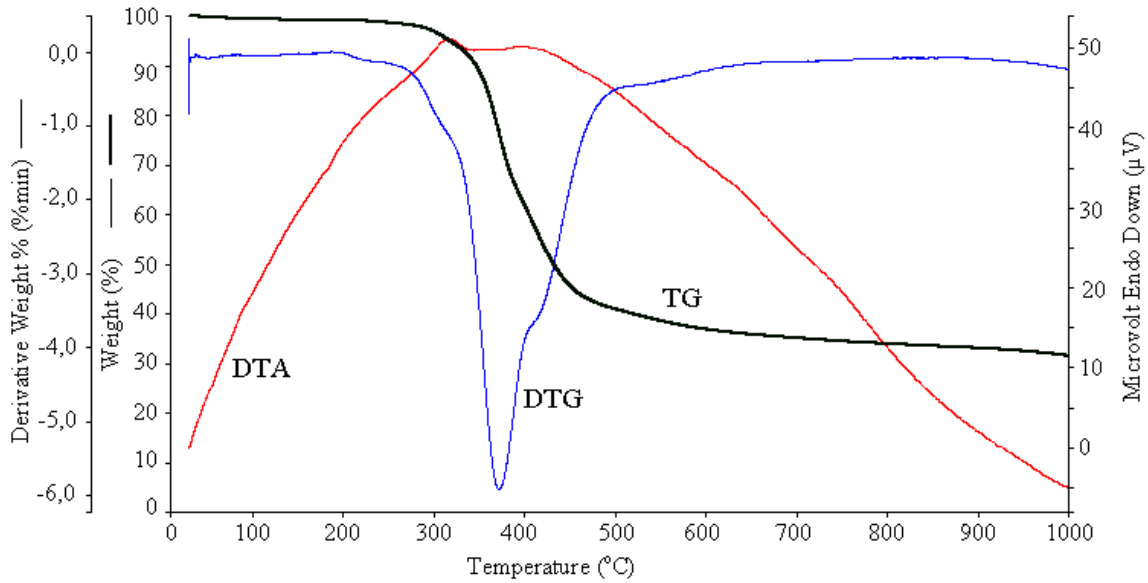
Şekil 4.2.3.4. PAME-18'e ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-19'un TG eğrisi incelendiğinde, %20'lik kütle kaybının 403 °C olduğu, 1000 °C'deki kalıntı miktarının %50,83 olduğu tespit edildi. Bozunmaya başladığı sıcaklığının 303 °C'de olduğu görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının iki basamakta gerçekleştiği ve PAME-19'un bozunması esnasında 318 °C'de ekzotermik bir pik ve 235 °C'de endotermik bir pik gözlemlendi. PAME-19'un termal eğrileri ve verileri sırasıyla Şekil 4.2.3.5.'de ve Çizelge 4.2.3.1.'de verildi.



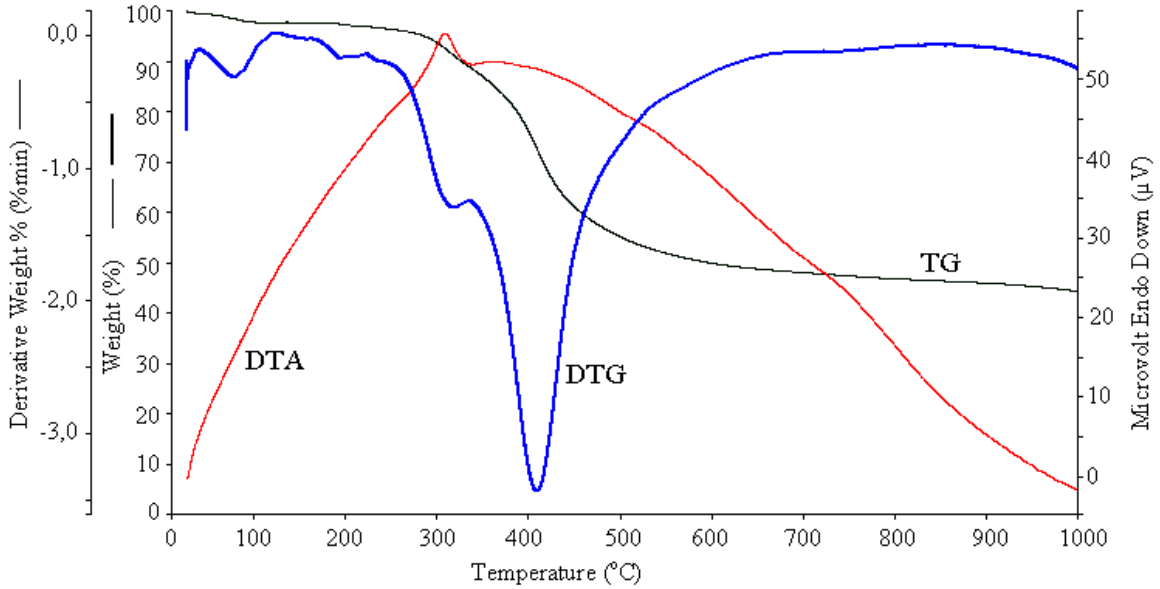
Şekil 4.2.3.5. PAME-19'a ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-20'nin TG eğrisi incelendiğinde, %20'lik kütle kaybının 373 °C'de %50'lik kütle kaybının ise 430°C'de olduğu, 1000 °C'deki kalıntı miktarının %31,45 olduğu tespit edildi. Bozunmaya başladığı sıcaklığının 336 °C olduğu görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının tek basamakta gerçekleştiği ve PAME-20'nin bozunması esnasında 316 °C'de ekzotermik bir pik gözlemlendi. PAME-20'nin termal eğrileri ve verileri sırasıyla Şekil 4.2.3.6.'de ve Çizelge 4.2.3.1.'de verildi.



Şekil 4.2.3.6. PAME-20'ye ait termal analiz eğrileri

Sentezlenen PAME-21'nin TG eğrisi incelendiğinde, %20'lik kütle kaybının 387 °C'de, %50'lik kütle kaybının ise 608°C'de olduğu ve 1000 °C'deki kalıntı miktarının %44,26 olduğu tespit edildi. Bozunmaya başladığı sıcaklığının 275 °C olduğu görüldü. DTG eğrisinden bozunma mekanizmasının tek basamakta gerçekleştiği ve PAME-21'in bozunması esnasında 308 °C'de ekzotermik pik gözlemlendi. PAME-21'in termal eğrileri ve verileri sırasıyla Şekil 4.2.3.7.'de ve Çizelge 4.2.3.1.'de verildi.

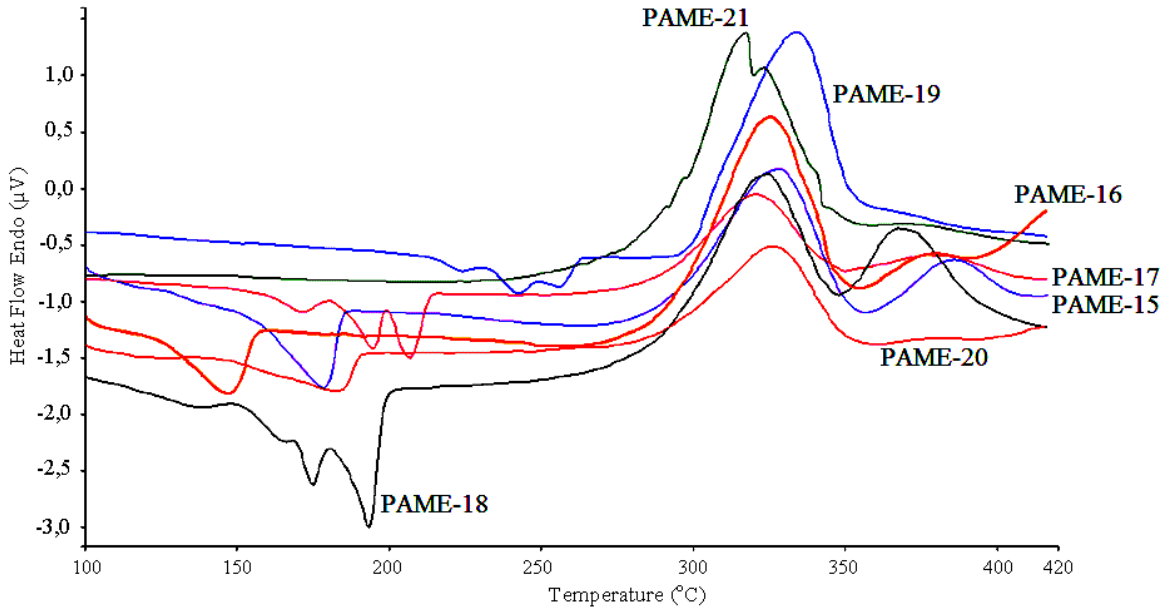


Şekil 4.2.3.7. PAME-21'e ait termal analiz eğrileri

Çizelge 4.2.3.1. DİAL-3 serisi poliazometin eterlerin TGA ve DTA verileri.

Bileşik	TGA					DTA	
	Bozunmaya başlama sıcaklığı (°C)	Maksimum bozunma sıcaklığı (°C)	%20 Bozunma Sıcaklığı (°C)	%50 Bozunma Sıcaklığı (°C)	1000°C'deki Kalıntı Miktarı (%)	Ekzo.	Endo.
PAME-15	341	372	376	470	37.59	316	175
PAME-16	338	371	362	443	36.00	313, 409	226
PAME-17	337	364, 414	358	431	29.86	308	206
PAME-18	342	374, 416	367	442	37.66	310	193
PAME-19	303	326, 106	403	---	50.83	318	235
PAME-20	336	371	373	430	31.45	316	---
PAME-21	275	316, 409	387	608	44.26	308	---

DİAL-3 serisine ait DSC eğrileri ve sonuçları sırasıyla Şekil 4.2.3.8. ve Çizelge 4.2.3.2’de verildi. Analiz sonuçlarına bakıldığında DİAL-3 serisinden elde edilen poliazometin eterlerin ΔC_p değerleri 0,144-0,552 J/g $^{\circ}$ C arasında bulundu. Elde edilen poliazometin eterlerin yumuşama sıcaklıkları ise 136-218 $^{\circ}$ C arasında gözlemlendi. Bu değerler ile birlikte poliazometin eterlere ait ekzotermik ve endotermik piklerin meydana geldiği sıcaklıklar DTA analiz sonucunu desteklemektedir.



Şekil 4.2.3.8. DİAL-3 serisi poliazometin eterlerin DSC eğrileri

Çizelge 4.2.3.2. DİAL-3 serisi poliazometin eterlerin DSC verileri.

Bileşik	ΔC_p (J/g $^{\circ}$ C)	Tg ($^{\circ}$ C)	Ekzotermik ($^{\circ}$ C)	Endotermik ($^{\circ}$ C)
PAME-15	0,552	164	329	166
PAME-16	0,235	136	326, 378	143
PAME-17	0,250	163	321	195, 207
PAME-18	0,196	159	325, 368	175, 193
PAME-19	0,144	218	335	242, 256
PAME-20	0,299	161	326	187
PAME-21	0,236	169	317, 325	279

4.3. Sentezlenen Maddelerin Fiziksel Özellikleri

Sentezlenen diamin ve dialdehit monomerleri, beyaz renkli ve iğne şeklinde kristal yapılardır. Monomerlerin DMF çözücüsü içerisinde kondenzasyon sonucunda elde edilen poliazometin eterlerin renkleri ise açık sarıdan koyu bordoya kadar değişmektedir. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testleri deney tüpleri içerisinde 0,05mg alınıp üzerlerine 10ml çözücü eklenmesiyle yapıldı. Çözünürlük test sonuçları Çizelge 4.3.1.'de verildi.

Elde edilen diamin ve dialdehit monomerlerinin tamamı; DMF, DMSO, DMac, derişik H₂SO₄, HNO₃, derişik HCl, KOH, etil alkol, metil alkol, aseton, etil asetat, kloroform gibi çözücülerde oda sıcaklığında çözünmektedir. Ancak n-hegzan, n-heptan, toluen, CCl₄, metilen klorür çözücülerinde çözünmemektedir.

Poliiazometin eterler için çözünürlük testi uygulandığında yapılarında fenil halkalarının bulunmasından dolayı metil alkol, etil alkol, aseton, kloroform, n-hekzan, n-heptan, toluen, metilen klorür, CCl₄, etil asetat gibi çözücüler içinde hiç çözünmediler. Ancak DMSO, DMac, H₂SO₄, HNO₃, HCl gibi kuvvetli polar çözücülerde uzun süre beklenmesi halinde çözündüler.

Çizelge 4.3.1. Sentezlenen Maddelerin Çözünürlük Test Sonuçları

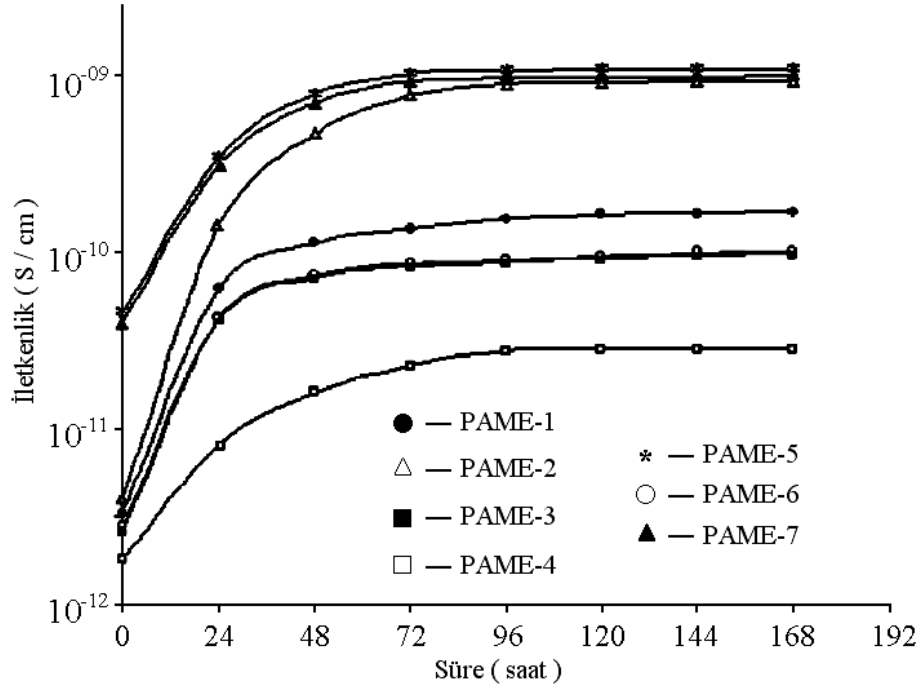
Madde Adı	DMF	DMSO	DMac	Etil alkol	Etil asetat	Metil alkol	Kloroform	n-hekzan	Aseton	n-heptan	KOH	H ₂ SO ₄
Diaminler	*	*	*	*	*	*	*	-	*	-	*	*
Dialdehitler	*	*	*	*	*	*	*	-	*	-	*	*
PAME-1 / PAME-7	-	Δ+	Δ+	-	-	-	-	-	-	-	Δ+	Δ+
PAME-8 / PAME-14	-	Δ+	Δ+	-	-	-	-	-	-	-	Δ+	Δ+
PAME-15 / PAME-21	-	Δ+	Δ+	-	-	-	-	-	-	-	Δ+	Δ+

* : Çözünmekte, Δ+ : Sıcaklık etkisi ile uzun sürede çözünmekte, - : Çözünmemekte

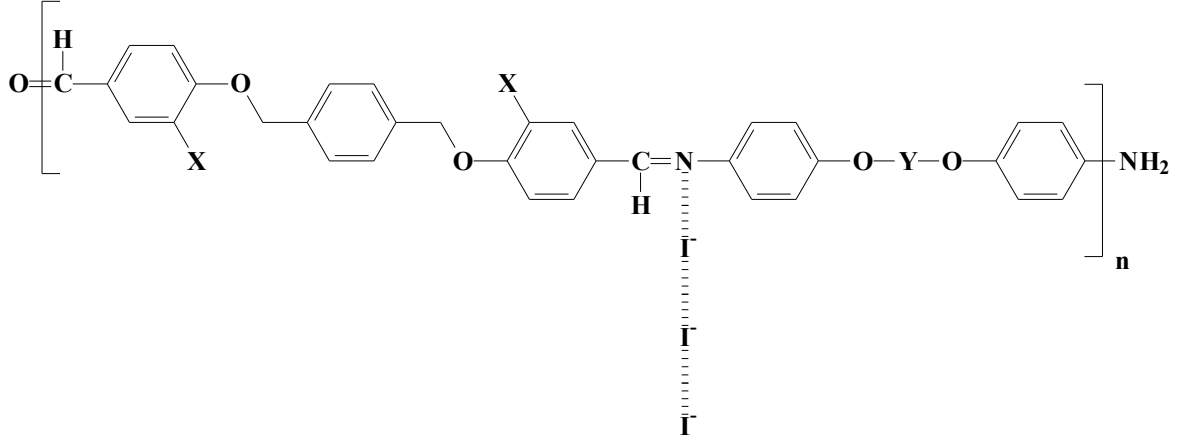
4.4. Sentezlenen Poliazometinlerin İletkenlikleri

Poliiazometin eterlerin zaman-iletkenlik değişimi Şekil 4.4.1.'de verildi. İyotla yükleme başladıktan sonra ve polimerlerin iyotla temas süresi arttıkça iletkenlik değerlerinin 10⁻⁹-10⁻⁸ S/cm seviyesine kadar arttığı gözlemlendi. Yaklaşık 48 saat iyot ile yükleme yapıldıktan sonra iletkenlik sabit kaldı. Yükleme ajanı olarak kullanılan iyot miktarına bağlı olarak iletkenliğin artması, polimerler ile iyot molekülleri arasında yük-

transfer olayının süreklilik kazanması ile açıklanabilir. Poliazometin eterlerin I₂ ile yükleme mekanizması Şekil 4.4.2.'de verildi.



Şekil 4.4.1. Polimerlerin iletkenliğinin iyot ile yükleme süresine bağlı değişimi grafiği



Şekil 4.4.2. Sentezlenen poliazometin eterlerin iletkenlik mekanizması

BÖLÜM 5**SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Hem yüksek molekül ağırlıklı poliazometinler elde etmek hem de bu poliazometinlerin işlenebilirliğini incelemek için yapılan çalışmada ana zincir üzerinde kıvrılma ve dolanma kabiliyeti olan metilen, metilenoksi grupları ile dolanma kabiliyeti olmayan ancak kararlılığı yüksek olan aromatik halka içeren monomerler kullanıldı. Polimerizasyon esnasında oluşan suyun absorbe edilmesi için değişik tuzlar ile birlikte kuvvetli organik çözücü sistemi kullanılarak polimerizasyon hızı arttırıldı.

Yeni sentezlenen poliazometin eterler DMF çözücüsü içinde çözünmediğinden dolayı jel geçirgenlik kromatografisi ölçümleri elde edilemedi. Bu nedenle sentezlenen poliazometin eterlerin mol kütlelerinin yüksek olduğu düşünülmektedir.

Elde edilen FT-IR ve ¹H-NMR sonuçları, poliazometin eterlerin oluştuğunun göstergesidir ve polimer zinciri uçlarında son grup olarak karbonil ve amin grupları yer almaktadır.

Sentezlenen bir dizi poliazometin eter türevlerinin yapıları, FT-IR, ¹H-NMR ve DTA-TG verilerinden yararlanılarak aydınlatıldı. Termal kararlılıkları ise DSC, DTA, TGA ve DTG ölçümleri yardımıyla bulundu. Sentezlenen diamin ve dialdehit monomerlerinin termal dirençleri düşük iken bu monomerlerin kondenzasyon reaksiyonları sonucu elde edilen poliazometin eterlerin termal bozunmaya karşı direçli oldukları bulundu. Poliazometin eterlerin 1000 °C'deki termal bozunmaları sonucunda kalıntı miktarlarının yüksek olduğu tespit edildi. Termal analiz sonuçlarına göre metoksi, etoksi gibi elektron salıcı gruplar ile yapısında aromatik halka bulunan poliazometin eterlerin termal dayanımlarının yüksek olduğu anlaşıldı. Elektron salıcı grupların azometin bağı üzerinde elektron yoğunluğunu arttırmasıyla yapının parçalanması için gereken sıcaklık miktarının doğru orantılı olarak arttığı saptandı. DİAL-1, DİAL-2 ve DİAL-3 serisine ait poliazometin eterlerin termal özellikleri incelendiğinde yapının tamamıyla aromatik olmaması ve ana zincir üzerinde metilen gruplarının var olması nedeni ile 300-350°C aralığında bozunmaya başladığı gözlemlendi. Poliazometin eterlerin yüksek miktarda artık bırakmasının sebebi muhtemelen bu maddelerin bozunma esnasında oluşmuş radikallerin bir kısmının polimerleşmeye uğrayarak, sıcaklığa karşı daha dayanıklı bir polimer zincirlerinin oluşturmasından kaynaklanmış olabilir. Literatürdeki çalışmalar ile kıyaslandığında alifatik poliazometinler için verilen termal bozunma sıcaklığı 250-300°C'den yaklaşık 50°C arttırılarak 300-350°C seviyesine yükseltildi.

DSC analizleri dikkate alındığında ΔC_p (ısı kapasitesi) değeri en düşük olan polimerin PAME-7 olduğu bulundu. ΔC_p (ısı kapasitesi) değerlerinin küçük olması elde edilen poliazometin eterlerin yumuşaması için verilmesi gereken enerji miktarının da o derecede düşük olacağı şeklinde ifade edilebilir.

Sentezlenen poliazometin eterlerin kuvvetli asidik ve bazik ortam içerisinde imin bağının kolaylıkla parçalandığı ve çoğu organik çözücü içerisinde çözünmediği gözlemlendi. Sentezlenen poliazometin eterlerin çözünürlüklerini olumlu yönde değiştirebilmek ve uygulama alanları oluşturabilmek için ana zincir üzerinde değil yan grup üzerinde kıvrılma dolanma özelliklerine sahip uzun alifatik grupların ya da halkalı temel zincirler arasına (-O-, -CH₂-, -S-, -SO₂-) esnek bağların olması gerektiği belirlendi.

Sentezlenen poliazometin eterlerin elektriksel özellikleri incelendiğinde iyot ile yükleme yapılmadan önceki iletkenlik seviyesi 10^{-12} - 10^{-11} seviyelerinde iken iyot ile uzun süre yükleme işlemi yapıldıktan sonra iletkenlik değerinin yaklaşık 1000 kat arttığı ve 10^{-9} - 10^{-8} seviyelerine yükseldiği gözlemlendi. 48 saat sonrasındaki iyot ile muamele edilen poliazometin eterlerin iletkenliklerinde çok fazla değişiklik olmadığı gözlemlendi.

Elde edilen poliazometin eterlerin çözünürlük ve iletkenlik parametreleri artırılmak koşulu ile yarı iletken malzemelerin üretilmesinde, pil yapımlarında ve boya endüstrisinde kullanılabileceği önerilebilir. Poliazometin eterlerin orto pozisyonunda yer alabilecek -CN, -OH, -NO₂ gibi gruplar ile kompleks oluşturabilecek metal iyonlarının reaksiyonları sonucunda hem malzemenin mekanik hem de elektriksel özellikleri büyük bir ölçüde artırılabilir.

Sentezlenen poliazometinlerin hem termal kararlılıkları hem de kimyasal açıdan dirençli olması nedeniyle sıcaklığın önem arz ettiği sanayi alanlarında kullanılabilir.

KAYNAKLAR

- Adams R., Bullock R. E. ve Wilson W. C., 1923. Contribution to the structure of benzidine. *J. Am. Chem. Soc.*, 45: 521-527.
- Al-Dujaili A. H., Shalash R. J. A. ve Yasagh T. S., 1990. Preparation and characterization of liquid crystalline poly(Schiff Base) polymer. *Eur. Polym. J.*, 26: 947-950.
- Ayman M. A., Shaker N. O., Abdou M. I. ve Abdelfatah M., 2006. Synthesis and characterization of high thermally stable poly(Schiff) epoxy coatings. *Progress in Organic Coatings*, 56: 91-99.
- Banerjee S., Gutch P. K. ve Saxena C. J., 1995. Polyether azomethines. I. Synthesis and characterization. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 33 (10): 1719-1725.
- Banerjee S., Gutch P. K. ve Saxena C. J., 1999. Poly-Schiff bases-IV. Synthesis and characterization of poly(etherazomethine)s. *Des. Monomers Polym.*, 2 (2): 135-142.
- Barbera J., Oriol L. ve Serrano J. L., 1992. Hydroxy-functionalized liquid-crystalline polyazomethines. I. Synthesis, characterization and structure-mesogenic behavior relationship. *Liq. Cryst.*, 12: 37-47.
- Bouligand Y., Cladis P., Liebert L. ve Strzelecki L., 1974. Study of sections of polymerized liquid crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 25: 233-252.
- Campbell D. ve White J. R., 1989. *Polymer Characterization-Physical Techniques*. Chapman and Hall Publ. London.
- Cerrada P., Oriol L., Pinol M., Serrano J. L., Iribarren I. ve Munoz Guerra S., 1996. Mechanical properties and characterization of the crystalline structure in annealed thermotropic poly(azomethines). *Macromolecules*, 29 (7): 2515-2523.
- Cerrada P., Oriol L., Pinol M. ve Serrano J. L., 1997. Copper-containing semiflexible hydroxypolyazomethines: metallomesogenic units inducing enhanced mechanical properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 119 (32): 7581-7582.
- Cerrada P., Oriol L., Pinol M., Serrano J. L., Alonso P. J., Puertolas J. A., Iribarren I. ve Munoz Guerra S., 1999. Influence of hydroxy functionalization and metal cross-linking on fiber properties of liquid-crystalline polyazomethines. *Macromolecules*, 32 (11): 3565-3573.
- Clough S. B., Blumstein A. ve Hsu E. C., 1976. Structure and thermal expansion of some polymers with mesomorphic ordering. *Macromolecules*, 9 (1): 123-127.

- D'Alelio G. F., Crivello J. V., Schoenig R.K. ve Huemmer T. F., 1967. Polymeric Schiff bases. I. The synthesis and evaluation of polymeric Schiff bases prepared by Schiff base exchange reactions. *J. Macromol. Sci. Chem.*, A1: 1161-1249.
- D'Alelio G. F., Kurosaki T. ve Ostdick T., 1968. Polymeric Schiff bases. IX. Syntheses of polymeric Schiff bases from acetals and amine compounds. *J. Macromol. Sci. Chem. A.*, 2: 285-333.
- Deschenaux R., Neuenschwander P. ve Pino P., 1986. Structural isomerism in polycondensates. IV. Synthesis and characterization of liquid crystalline poly(azomethines) and low molecular weight model compounds. *Helv. Chim. Acta.*, 69 (6): 1349-1355.
- Fu-Chuan T., Chao-Ching C., Cheng-Liang L., Wen-Chang C. ve Jenekhe S. A. 2005. New thiophene-linked conjugated poly(azomethine)s: Theoretical electronic structure, synthesis and properties. *Macromolecules*, 38: 1958-1966.
- Grigoras M. ve Antonoaia., 2005. Synthesis and characterization of some carbazole-based imine polymers. *Eur. Polym. J.* 41: 1079-1089.
- Grigoras M., Catanescu O. ve Colotin G., 2001. Poly(Schiff)bases containing 1,10-bisnaphthyl moieties: synthesis and characterization. *Macromol. Chem. Phys.*, 202 (11): 2262-2266.
- Grigoras M. ve Catanescu C. O., 2004. Imine oligomers and polymers. *J. Macromol. Sci. Part C-Polym. Rev.*, C44 (2): 1-37.
- Gutch P. K., Banerjee S., Gupta D. C. ve Jaiswal D. K., 2001. Poly-Schiff Bases. V. Synthesis and characterization of novel soluble fluorine-containing polyether azomethines. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 39: 383-388.
- Hattori K., Kagawa K., Iguchi M. ve Matsumoto K., 1996. Molecular composite material composed of polyazomethine and thermoplastic polymer. *Eur. Pat. Appl.*, EP 750016, Chem. Abstr. 126: 144987.
- Hattori T. ve Kagawa K., 1997. Molecular composite material composed of liquid crystal polymer and thermoplastic polymer and method for producing the blend. *U.S. Patent*, 5565530, Chem. Abstr. 126: 212872.
- Higuchi M., Shiki S. ve Yamamoto K., 2000. Novel phenylazomethine dendrimers: synthesis and structural properties. *Org. Lett.*, 2 (20): 3079-3082.
- Higuchi M., Shiki S., Ariga K. ve Yamamoto K., 2001. First synthesis of phenylazomethine dendrimer ligands and structural studies. *J. Am. Chem. Soc.*, 123 (19): 4414-4420.

- Hiroshi I., Yasuhiro I. ve Kazuhiko S., 2006. Regio- and diastereo-controlled synthesis of bis(formylmethano)[60]fullerenes and their application to the formation of [60]fullerene pearl-necklace polyimines. *Tetrahedron Lett.* 47: 3095-3098.
- Hyun-Chul K., Jong-Seong K., Kie-Soo K., Hong-Ki P., Sungsik B. ve Ree M., 2004. Synthesis and characterization of new, soluble polyazomethines bearing fluorene and carbazole units in the backbone and solubility-improving moieties in the side group. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 42,: 825-834.
- Jorgensen M. ve Krebs F. C., 2004. The effect of fluorination in semiconducting polymers of the polyphenyleneimine type. *Synthetic Met.*, 142: 181-185.
- Kaliyappan T., Rajagopan S. ve Kannan P., 2004. New polymeric Schiff base and its metal complexes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 91: 494-500.
- Kaya İ., Koyuncu S. ve Çulhaoğlu S., 2008. Synthesis and characterization of novel polyazomethines containing perylene units. *Polymer*, 49: 703-714.
- Kaya İ. ve Çulhaoğlu S., 2009. Synthesis, structures and properties of novel oligo(azomethine ether)s containing or not chlorine atoms in the main chain. *Polimery*, 54 (4): 266-274.
- Kaya İ. ve Yıldırım M., 2009. Soluble semi-conductive chelate polymers containing Cr(III) in the backbone: Synthesis, characterization, optical, electrochemical, and electrical properties. *Polymer*, 50: 5653-5660.
- Kaya İ., Yıldırım M. ve Kamacı M., 2009. Synthesis and characterization of new polyphenols derived from o-dianisidine: The effect of substituent on solubility, thermal stability, and electrical conductivity, optical and electrochemical properties. *Eur. Polym. J.*, 45: 1586-1598.
- Khuhawar M. Y., Mughal M. A. ve Channar A. H., 2004. Synthesis and characterization of some new Schiff base polymers. *Eur. Polym. J.*, 40: 805-809.
- Knowles A. ve Burgess C., 1984. *Practical Absorbtion Spectrometry*. Chapman and Hall Publ. New York.
- Kosaka Y. ve Uryu T., 1995. Synthesis and thermal properties of side-chain liquid-crystalline copolymers containing an electron-donating (carbazolylmethylene) aniline and an electron- accepting (4'-nitrobenzylidene)aniline. Effects of alkylene spacers on the smectic phase. *Macromolecules*, 28 (4): 870-875.
- Kuhnert N., Patel C. ve Jami F., 2005. Synthesis of chiral nonracemic polyimine macrocycles from cyclocondensation reactions of biaryl and terphenyl aromatic

- dicarboxaldehydes and 1R,2R-diaminocyclohexane. *Tetrahedron Lett.* 46: 7575-7579.
- Lee K. S., Wong J. C. ve Jung J. C., 1989. Synthesis and characterization of processable conducting polyazomethines. *Makromol. Chem.* 190 (7): 1547-1552.
- Li C. H. ve Chang T. C., 1991. Studies on thermotropic liquid-crystalline polymers. Part II. Synthesis and properties of poly(azomethine ether). *Eur. Polym. J.*, 27 (1): 35-39.
- Maddams W. F., 1982. *Infrared and Raman Spectroscopy in Analysis of Polymer Systems.* Applied Science, London.
- Marvel C. S. ve Hill W. S., 1950. Polyazines. *J. Am. Chem. Soc.*, 72: 4819-4820.
- Marvel C. S. ve Tarköy N., 1958. Heat stability studies on chelates from Schiff bases of salicylaldehyde derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 80: 832-835.
- Marvel C. S. ve Bonsignore P. V., 1959. Heat stability studies on chelates from Schiff bases and polyazines of salicylaldehyde derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 81: 2668-2669.
- Matsumoto T., Yamada F. ve Kurosaki T. 1997. Fully conjugated and soluble polyazomethines. *Macromolecules*, 30: 3547-3552.
- McCrum N. G., Read B. E. ve Williams G., 1967. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids.* Wiley, London and New York.
- Matsuzaki Y., Fukui K., Tanaka K. ve Yamabe T., 1993. Second hyperpolarizabilities of nitrogen-containing polyenes. *J. Mol. Struct.*, 297 (1-3): 221-226.
- Méaleres C. ve Gandini A., 1996. Polymeric Schiff Bases bearing furan moieties II. Polyazines and Polyazomethines. *Polym. Int.*, 40: 33-39.
- Mikroyannidis J. A. ve Spiliopoulos I. K. 1996. Soluble, rigid-rod polyamide, polyimides and polyazomethine with phenyl pendant groups derived from 4, 4''-Diamino-3, 5, 3'',5''-tetraphenyl-p-terphenyl. *Macromolecules*, 29: 5313-5319.
- Morgan P. W., Kwolek S. L. ve Pletcher T. C., 1987. Aromatic azomethine polymers and fibers. *Macromolecules*, 20: 729-739.
- Nalwa H. S., Hamada T., Kakuta A. ve Mukoh A., 1993. Studies of third order nonlinear optical properties of polyazine and its oligomers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32, 2A: L193-L196.
- Nalwa H. S., Hamada T., Kukuta A. ve Mukoh A., 1993. Third-order nonlinear optical properties of polyazine derivatives. *Synth. Met.*, 7 (1): 3901-3906.

- Niu H., Huang Y., Bai X., Li X. ve Zhang G., 2004. Study on crystallization, thermal stability and hole transport properties of conjugated polyazomethine materials containing 4,4'-bisamine-triphenylamine. *Mater. Chem. Phys.*, 86: 33-37.
- Ogiri S., Ikeda M., Kanazawa A., Shiono T. ve Ikeda T., 1999. Polymerization of liquid crystalline monomers having a Schiff-base structure. *Polymer*, 40: 2145-2150.
- Padmavathy T., Sudhakar S. ve Srinivasan K. S. V., 2001. Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline main-chain polyurethanes from high-aspect ratio mesogenic diols. *Macromol. Chem. Phys.*, 202 (12): 2538-2546.
- Paleos C. M., Larange T. M. ve Labes M. M., 1968. Liquid crystal monomers: N-(p-alkoxy benzylidene)-p-aminostyrenes. *Chem. Commun.*, (18): 1115-1116.
- Park S. B., Kim H., Zin W. C. ve Jung J. C., 1993. Synthesis and properties of polyazomethines having flexible (n-alkyloxy)methyl side chains. *Macromolecules*, 26 (7): 1627-1632.
- Perplies E., Ringsdorf H. ve Wendorff J. H., 1977. Polymerization of organized systems. *Midland Macromolecular Monographs*, 3: 149-164.
- Puertolas J. A., Carod E., Diaz-Calleja R., Cerrada P., Oriol L., Pinol M. ve Serrano J. L., 1997. Influence of the metal crosslinking on the dielectric, mechanical, and thermal properties of a liquid crystalline polyazomethine. *Macromolecules*, 30 (4): 773-779.
- Ravikumar B. ve Vasanthi J., 2007. Synthesis and characterization of new poly(azomethine ester)s having phenylthiourea units. *Eur. Polym. J.*, 43: 4325-4331.
- Read B. E. ve Dean G. D., 1978. *The Determination of Dynamic Properties of Polymer and Composites*. A Hilger, Bristol.
- Reinhardt B. A. ve Unroe M. R., 1990. The preparation of aromatic Schiff base polymers with oxydecyl pendants for increased solubility. *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 31 (1): 620-621.
- Rudzinski W. E., Guthrie S. R. ve Cassidy P. E., 1988. Poly(Schiff base) polymer based on substituted biphenyl. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 26: 1677-1680.
- Shaffer T. D. ve Shaffer M. L., 1988. Structural characterization of mesomorphic polyazomethine ethers. *Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 29 (2): 352-353.
- Simionescu C. I., Cianga I., Ivanoiu M., Duca A., Cocarla I. ve Grigoras M., 1993. Synthesis and electrochemical polymerization of some monomers with Schiff

- base or vinylene structures and thiophene moieties. *Eur. Polym. J.*, 35 (4): 587-599.
- Steinkopf W. ve Eger N., 1938. Thiophene series. XLII. Reactions of 3,4-dibromothiophene-2,5-dialdehyde” *Liebigs Ann. Chem.*, 533: 270-278.
- Suh S. C. ve Shim S. C., 2000. Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity *Synthetic Met.*, 114: 91-95.
- Tatsuura S., Sotoyama W., Motoyoshi K., Matsuura A., Hayano T. ve Yoshimura T., 1993. Polyazomethine conjugated polymer film with second-order nonlinear optical properties fabricated bu electric-field-assisted chemical vapor deposition. *Appl. Phys. Lett.* 62, (18): 2182-2184.
- Wojtkonski P. W., 1987. Aromatic-aliphatic azomethine ether polymers and fibers. *Macromolecules*, 20: 740-748.
- Yang C. J. ve Jenekhe S. A., 1991. Conjugated aromatic poly(azomethines). I. Characterization of structure, electronic spectra and processing of thin films from soluble complexes. *Chem. Mater.*, 3: 878-887.
- Yang C. J., Jenekhe S. A., Vanherzeele H. ve Meth J. S., 1991. Cubic nonlinear optics of polymer thin films. Effects of structure and dispersion on the nonlinear optical properties of aromatic Schiff base polymers. *Chem. Mater.*, 3: 985-987.
- Yang C. J. ve Jenekhe S. A., 1994. Effects of structure on refractive index of conjugated polyimines. *Chem. Mater.*, 3: 196-203.
- Yang C. J. ve Jenekhe S. A., 1995. Conjugated aromatic polyimines. II. Synthesis, structure and properties of new aromatic polyazomethines. *Macromolecules*, 28: 1180-1196.
- Young R. J., 1981. *Introduction to Polymers*. Chapman and Hall Publ. New York.
- Zhang G., Niu H., Huang Y., Bai X. ve Li X., 2004. Study on crystallization, thermal stability and hole transport properties of conjugated polyazomethine materials containing 4,4'-bisamine-triphenylamine. *Mat. Chem. Phys.* 86: 33-37.



Synthesis and characterization of novel polyazomethines containing perylene units

İsmet Kaya*, Sermet Koyuncu, Süleyman Çulhaoğlu

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

Received 10 August 2007; received in revised form 27 November 2007; accepted 8 December 2007

Available online 7 January 2008

Abstract

Polyazomethines including perylene units in the main chain were synthesized via polycondensation of diaminoperylene with aromatic dialdehydes. UV/vis, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and elemental analysis techniques were carried out for the characterization of the synthesized diaminoperylene, dialdehydes and polyazomethines including perylene units (PAM-PERs). The number-average molecular weight (M_n), weight-average molecular weight (M_w) and polydispersity index (PDI) values of PAM-PERs were determined by size exclusion chromatography (SEC). Thermal properties of PAM-PERs were determined by using TGA/DTA and DSC systems. The highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) energy levels, and electrochemical (E_g^e) and optical (E_g^o) band gap values were calculated by using the results of cyclic voltammetry and UV/vis, respectively. Conductivity measurements of PAM-PERs were carried out with electrometer by using four-point probe technique. The conductivity was observed to be increased by doping agent iodine.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Polyazomethines; Perylene; Conducting polymer

1. Introduction

Polyazomethines (PAMs), known as polyimines or Schiff bases, were prepared for the first time by Adams and co-workers from terephthalaldehyde, benzidine and dianisidine in 1923 [1]. Polyazomethines, which contain —HC=N bonds in their structure, may exhibit attractive physical properties such as electronic, optoelectronic, nonlinear optical or liquid crystalline that make this kind of polymers interesting particularly in materials science [2–6]. Polyazomethines have also high thermal stability [7], high mechanical strength [8,9] and ability to form metal chelates [10–12]. Many of these polymers form mesophases on heating [13]. This type of material has drawbacks such as low solubility in common organic solvents and high melting temperature, which make its processing difficult. However, several approaches have been undertaken to improve

the processability of conjugated polyazomethines by introducing various substituted benzene rings in the main chain [14,15], by using monomers containing certain heterocyclic units such as thiophene [16], oxadiazole, thiadiazole [17–19], pyridine [20], diphenylfluorene [21] and others. Copolymers with phenyl-substituted quinoxaline rings proved to be very beneficial [22,23]. Dendritic phenyl-azomethines supply a good solution, because of their frameworks around various functional cores [24,25].

Perylene bisimides are important representative class of n-type semiconductors that form some of the most environmentally and thermally stable materials that can be used as nonlinear optical devices, electrochromic or smart windows, photo-resists, optical modulators and valves, imaging materials, nanoelectronic and optical devices, and transistors [26–31]. Furthermore, perylene bisimides have been used as electron acceptors in many fundamental studies of photo-induced electron-transfer including models for photosynthesis, solar energy conversion, molecular electronics, electrochromic devices, and photorefractive materials because of high electron affinity and excellent transport properties [32–35]. These molecules have been widely used in

* Corresponding author. Tel: +90 286 2180018/1858; fax: +90 286 2180533.

E-mail address: kayaimet@hotmail.com (İ. Kaya).

electron-transfer studies because they undergo reversible one-electron reduction at modest potentials to form stable radical anions [36].

Synthesis of soluble and thermally stable azomethine polymers is very important. Despite the fact soluble polyimides [37,38], polyesters [39] and polyurethanes [40] containing perylene units were synthesized previously. This report highlights only the first synthesis of polyazomethines containing perylene units in the literature. Due to selected dialdehydes, synthesized azomethine polymers are highly soluble in polar protic solvents and thermally stable.

We now report on the synthesis of some aliphatic/aromatic poly(Schiff base)s obtained from the polycondensation reaction of diaminoperylene with some different aromatic dialdehydes and reveal the group effects of the *ortho*- and *para*-phenyl ring position in the middle of DAs and the existence of methoxy groups in the main chain. The characterizations of all compounds were made by UV/vis, FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, SEC, TGA/DTA and elemental analysis techniques. Electrochemical and optical band gaps of PAM-PERs were calculated from the results of cyclic voltammetry and UV/vis measurements. Conductivity measurements were carried out by four-point probe technique.

2. Experimental

2.1. Materials

3,4,9,10-Perylenetetracarboxylicdianhydride (PDA), 2,5-dimethyl-*p*-phenylenediamine, *p*-hydroxy benzaldehyde, vanillin, *o*-xylenedibromide, *p*-xylenedibromide, tetrabutylammonium-hexafluorophosphate (TBAPF₆) and imidazole were obtained from Fluka. Dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO), *N*-methylpyrrolidone (NMP), methanol (MeOH), chloroform (CHCl₃), acetonitrile (CH₃CN), pyridine, sulfuric acid (H₂SO₄), hydrochloric acid (HCl), potassium hydroxide (KOH) and anhydrous potassium carbonate (K₂CO₃) were supplied from Merck chemical Co. (Germany).

2.2. Syntheses of dialdehyde molecules (DA-1–DA-4)

Dialdehyde molecules is synthesized according to the literature data [41]. Hydroxy benzaldehydes (6 mmol) dissolved in 30 ml of DMF were added into 250 ml three-necked flask equipped with a condenser and magnetic stir bar. Anhydrous sodium carbonate (7.5 mmol) was added to flask. *o*-Xylenedibromide or *p*-xylenedibromide (3 mmol) was dissolved in 30 ml DMF and added into the reaction mixture under argon atmosphere. The mixture was heated for 4 h at 150 °C with continuous stirring. After cooling, the product was poured into 250 ml cold water (approximately 5–10 °C). The precipitate was washed in 250 ml of hot water for three times for separating from mineral salts. Dialdehyde molecules were filtered, dried and finally, recrystallized from methanol and dried in vacuum desiccator for 24 h at 60 °C. Dialdehyde molecules were obtained according to the reactions presented in Scheme 1

(DA-1: 62.66%, 155–156 °C; DA-2: 56.78%, 161–163 °C; DA-3: 59.37%, 166–167 °C; DA-4: 48.63%, 142–143 °C).

2.2.1. DA-1

UV/vis (λ_{max}) (MeOH): 206, 232, 273 and 307 nm. FT-IR (cm⁻¹): 3067 (C–H aromatic) 2937 (C–H aliphatic), 2854, 1681 (C=O aldehyde), 1583, 1506, 1464 (C=C phenyl), 1267 (CH₂–O ether). ^1H NMR (DMSO-*d*₆): δ ppm, 9.85 (s, 2H, –CHO), 7.42 (s, 2H, Ar–H_{aa'}), 7.55 (d, 2H, Ar–H_{bb'}), 7.28 (d, 2H, Ar–H_{cc'}), 7.51 (s, 4H, H_c), 5.24 (s, 4H, –OCH₂–), 3.84 (s, 6H, –OCH₃). ^{13}C NMR (DMSO-*d*₆): δ ppm, 191.86 (C1), 130.29 (C2), 126.38 (C3), 113.07 (C4), 153.57 (C5), 149.86 (C6), 110.15 (C7), 56.02 (C8), 70.19 (C9), 136.69 (C10), 128.61 (C11). Calcd. for C₂₄H₂₂O₆: C, 70.92; H, 5.46; O, 23.62. Found: C, 70.42; H, 5.17; O, 24.11.

2.2.2. DA-2

UV/vis (λ_{max}) (MeOH): 205, 229, 274 and 308 nm. FT-IR (cm⁻¹): 3074 (C–H aromatic), 2919, 2811 (C–H aliphatic), 1675 (C=O aldehyde), 1582, 1512, 1466 (C=C phenyl), 1265 (CH₂–O ether). ^1H NMR (DMSO-*d*₆): δ ppm, 9.83 (s, 2H, –CHO), 7.55 (s, 2H, Ar–H_{aa'}), 7.52 (d, 2H, Ar–H_{bb'}), 7.38 (d, 2H, Ar–H_{cc'}), 7.42 (d, 2H, H_{dd'}), 7.38 (d, 2H, H_{ee'}), 5.40 (s, 4H, –OCH₂–), 3.82 (s, 6H, –OCH₃). ^{13}C NMR (DMSO-*d*₆): δ ppm, 191.82 (C1), 129.09 (C2), 126.24 (C3), 110.07 (C4), 153.38 (C5), 149.91 (C6), 113.16 (C7), 56.02 (C8), 68.53 (C9), 135.12 (C10), 130.39 (C11), 128.81 (C12). Calcd. for C₂₄H₂₂O₆: C, 70.92; H, 5.46; O, 23.62. Found: C, 70.33; H, 5.08; O, 24.24.

2.2.3. DA-3

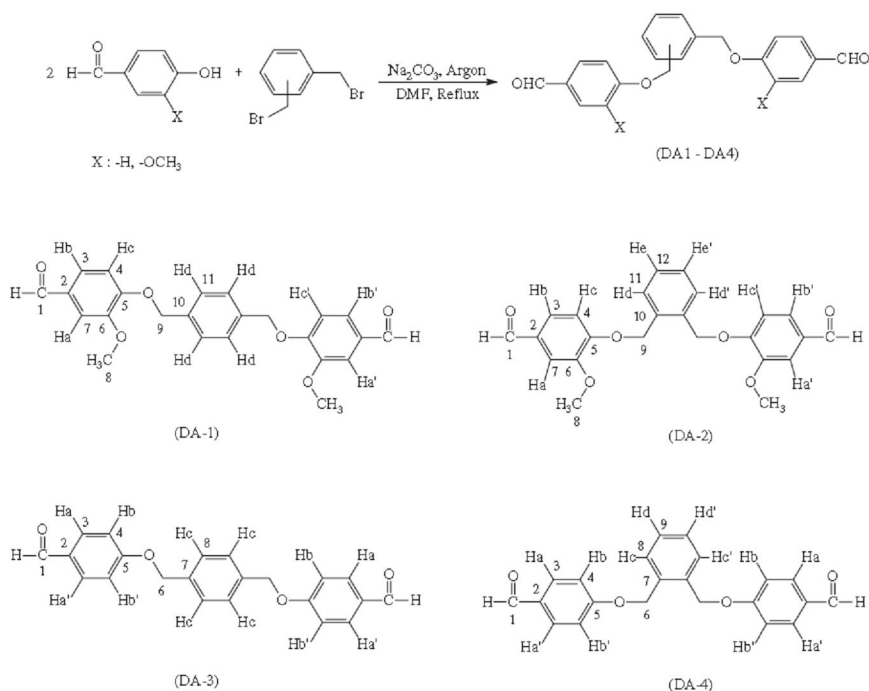
UV/vis (λ_{max}) (MeOH): 204, 219 and 282 nm. FT-IR (cm⁻¹): 3077 (C–H aromatic), 2955, 2883 (C–H aliphatic), 1674 (C=O aldehyde), 1600, 1573, 1525 (C=C phenyl), 1241 (CH₂–O ether). ^1H NMR (DMSO-*d*₆): δ ppm, 9.88 (s, 2H, –CHO), 7.87 (d, 4H, Ar–H_{aa'}), 7.10 (d, 4H, Ar–H_{bb'}), 7.49 (s, 4H, Ar–H_c), 5.18 (s, 4H, –OCH₂–). ^{13}C NMR (DMSO-*d*₆): δ ppm, 190.69 (C1), 129.86 (C2), 131.86 (C3), 115.29 (C4), 163.47 (C5), 70.70 (C6), 135.83 (C7), 127.70 (C8). Calcd. for C₂₄H₁₈O₄: C, 76.29; H, 5.24; O, 18.48. Found: C, 76.03; H, 5.21; O, 17.99.

2.2.4. DA-4

UV/vis (λ_{max}) (MeOH): 206, 217 and 282 nm. FT-IR (cm⁻¹): 3074 (C–H aromatic), 2915, 2828 (C–H aliphatic), 1678 (C=O aldehyde), 1597, 1578, 1511 (C=C phenyl), 1266 (CH₂–O ether). ^1H NMR (DMSO-*d*₆): δ ppm, 9.89 (s, 2H, –CHO), 7.84 (d, 4H, Ar–H_{aa'}), 7.09 (d, 4H, Ar–H_{bb'}), 7.54 (d, 2H, Ar–H_{cc'}), 7.44 (t, 2H, Ar–H_{dd'}), 5.28 (s, 4H, –OCH₂–). ^{13}C NMR (DMSO-*d*₆): δ ppm, 190.71 (C1), 129.00 (C2), 133.14 (C3), 115.00 (C4), 163.57 (C5), 68.43 (C6), 134.29 (C7), 130.43 (C8), 129.43 (C9). Calcd. for C₂₂H₁₈O₄: C, 76.29; H, 5.24; O, 18.48. Found: C, 76.21; H, 5.18; O, 18.32.

2.3. Synthesis of *N,N*-(2,5-dimethyl-4-aminophenyl)-perylene-3,4,9,10-dicarboximide (DAPDI)

PDA (3.93 g, 10 mmol), 2,5-dimethyl-*p*-phenylenediamine (6.8 g, 50 mmol) and imidazole (5 g, 77.5 mmol) were added



Scheme 1.

to 100 ml dry pyridine and refluxed under argon atmosphere. After 6 h, this mixture was cooled to room temperature and poured into the mixture of 25 ml water, 30 ml CHCl₃ and 10 drops of HCl. The aqueous fraction was separated and then re-extracted three times with CHCl₃. Organic fractions were combined and washed with dilute NaHCO₃. The solvent is stripped of by a rotary evaporator and the residue separated by chromatography on silica gel (DAPDI: v/v, 1/10 MeOH/CHCl₃ as eluent, 0.98 g, yield 62%).

UV/vis (λ_{\max}) (CHCl₃): 233, 260, 459, 490 and 527 nm; FT-IR (cm⁻¹): 3437, 3366 (–NH₂ amine), 3088 (C–H phenyl), 2965, 2921 (C–H aliphatic), 1698, 1656 (C=O imide), 1591, 1575, 1514 (C=C phenyl). ¹H NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 8.68 (d, 4H, Ar–H_{aa'}, H_{bb'}), 8.61 (d, 4H, Ar–H_{cc'}, H_{dd'}), 7.19 (s, 2H, Ar–H_{ee'}), 6.92 (s, 2H, Ar–H_{ff'}), 3.99 (4H, –NH₂), 2.81 (s, 6H, C–H aliphatic), 2.52 (s, 6H, C–H aliphatic). Calcd. for C₄₀H₂₈N₄O₄: C, 76.42; H, 4.49; N, 8.91; O, 10.18. Found: C, 76.30; H, 4.38; N, 8.88; O, 10.03.

2.4. Syntheses of polyazomethines containing perylene units

Into a 250 ml three-necked round bottom-flask equipped with a reflux condenser, a gas inlet–outlet, a Dean–Stark trap and a magnetic stirrer is added DAPDI (0.628 g, 1 mmol) and 20 ml dry DMF under argon atmosphere and heated to 100 °C. After 10 min, dialdehyde molecules (DA-1: 0.346 g, 1 mmol; DA-2: 0.346 g, 1 mmol; DA-3: 0.406 g, 1 mmol; or DA-4:

0.406 g, 1 mmol) in 10 ml dry DMF was added drop wise. The solution was refluxed for 10 h and then cooled to room temperature. After cooling to room temperature the polymer was precipitated into 150 ml methanol/water (v/v, 1:1) mixture, washed with methanol and dried at 60 °C for 10 h in a vacuum oven. Yields of compounds: PAM-PER-1: 0.632 g, 64.6%; PAM-PER-2: 0.686 g, 70.1%; PAM-PER-3: 0.702 g, 67.8%; PAM-PER-4: 0.612 g, 59.1%.

2.4.1. PAM-PER-1

UV/vis (λ_{\max}) (CHCl₃): 261, 276, 310, 459, 490 and 527 nm. FT-IR (cm⁻¹): 3080, 3063 (C–H aromatic), 2921, 2860, 2845 (C–H aliphatic), 1701, 1658 (C=O imide), 1630 (C=N imine), 1594, 1575, 1463 (C=C phenyl), 1245 (CH₂–O ether). ¹H NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 9.77 (s, 1H, –CHO; end group), 8.41 (s, 2H, CH=N), 8.67–8.59 (m, 8H, Ar–H; perylene), 7.39–6.62 (m, 14H, Ar–H; phenyl), 5.16 (s, 4H, O–CH₂), 3.87 (s, 6H, O–CH₃), 3.72 (s, 2H, –NH₂; end group), 2.01 (s, 3H, Ar–CH₃), 1.18 (s, 3H, Ar–CH₃). ¹³C NMR (CHCl₃-d): δ ppm, 190.82, 163.55, 153.51, 150.16, 136.14, 131.78, 130.46, 129.95, 127.73, 127.62, 126.45, 123.26, 123.87, 117.07, 112.48, 109.54, 70.58, 56.07, 17.32. Calcd. for (C₆₄H₄₅N₅O₈)_n: C, 75.87; H, 4.57; N, 6.91; O, 12.63. Found: C, 75.16; H, 4.57; N, 6.91; O, 12.63.

2.4.2. PAM-PER-2

UV/vis (λ_{\max}) (CHCl₃): 260, 275, 309, 459, 490 and 527 nm. FT-IR (cm⁻¹): 3078, 3054 (C–H phenyl), 2936, 2874, 2845

(C–H aliphatic), 1701, 1658 (C=O imide), 1634 (C=N imine), 1598, 1575, 1463 (C=C phenyl), 1267 (CH₂–O ether). ¹H NMR (CHCl₃-*d*): δ ppm, 9.84 (s, 1H, –CHO; end group), 8.56 (s, 2H, CH=N), 8.67–8.59 (m, 8H, Ar–H; perylene), 7.62–6.73 (m, 14H, Ar–H; phenyl), 5.34 (s, 4H, O–CH₂), 3.91 (s, 6H, O–CH₃), 3.72 (s, 2H, –NH₂; end group), 2.08 (s, 3H, Ar–CH₃), 1.24 (s, 3H, Ar–CH₃). ¹³C NMR (CHCl₃-*d*): δ ppm, 190.74, 163.50, 153.33, 150.12, 134.24, 131.86, 131.22, 130.52, 128.89, 128.72, 126.33, 123.67, 123.25, 121.06, 117.07, 112.45, 109.41, 69.31, 55.93, 17.01. Calcd. for (C₆₄H₄₅N₅O₈)_{*n*}: C, 75.87; H, 4.57; N, 6.91; O, 12.63. Found: C, 75.33; H, 4.44; N, 6.82; O, 12.47.

2.4.3. PAM-PER-3

UV/vis (λ_{max}) (CHCl₃): 240, 277, 466, 490 and 526 nm. FT-IR (cm⁻¹): 3067, 3044 (C–H phenyl), 2921, 2855 (C–H aliphatic), 1701, 1658 C=O imide), 1621 (C=N imine), 1594, 1571, 1463 (C=C phenyl), 1244 (CH₂–O ether). ¹H NMR (CHCl₃-*d*): δ ppm, 9.77 (s, 1H, –CHO; end group), 8.45 (s, 2H, CH=N), 8.67–8.59 (m, 8H, Ar–H; perylene), 7.82–6.64 (m, 16H, Ar–H; phenyl), 5.08 (s, 4H, O–CH₂), 3.64 (s, 2H, –NH₂; end group), 2.14 (s, 3H, Ar–CH₃), 1.19 (s, 3H, Ar–CH₃). ¹³C NMR (CHCl₃-*d*): δ ppm, 190.65, 164.23, 145.56, 139.24, 134.17, 133.52, 132.64, 128.94, 126.27, 122.81, 121.82, 119.21, 118.09, 115.72, 70.39, 17.77. Calcd. for (C₆₂H₄₂N₅O₈)_{*n*}: C, 75.60; H, 4.29; N, 7.11; O, 12.98. Found: C, 75.33; H, 4.44; N, 7.01; O, 12.67.

2.4.4. PAM-PER-4

UV/vis (λ_{max}) (CHCl₃): 240, 274, 461, 489 and 526 nm. FT-IR (cm⁻¹): 3068, 3034 (C–H aromatic), 2921, 2860, 2845 (C–H aliphatic), 1701, 1658 (C=O imide), 1630 (C=N imine), 1594, 1575, 1463 (C=C phenyl), 1245 (CH₂–O ether). ¹H NMR (CHCl₃-*d*): δ ppm, 9.77 (s, 1H, –CHO; end group), 8.41 (s, 2H, CH=N), 8.67–8.59 (m, 8H, Ar–H; perylene), 7.99–6.43 (m, 16H, Ar–H; phenyl), 5.24 (s, 4H, O–CH₂), 3.72 (s, 2H, –NH₂; end group), 1.99 (s, 3H, Ar–CH₃), 1.04 (s, 3H, Ar–CH₃). ¹³C NMR (CHCl₃-*d*): δ ppm, 190.52, 163.78, 144.89, 139.16, 133.97, 133.26, 131.93, 128.83, 128.69, 126.18, 122.74, 121.59, 119.17, 117.88, 115.66, 70.28, 17.53. Calcd. for (C₆₂H₄₂N₅O₈)_{*n*}: C, 75.60; H, 4.29; N, 7.11; O, 12.98. Found: C, 75.40; H, 4.39; N, 6.97; O, 12.55.

2.5. Electrochemical properties

Electrochemical properties of the initial compounds and polyazomethines were determined by CH Instruments 660C cyclic voltammeter. The electrochemical cell consist of an Ag wire pseudo-reference electrode (RE), Pt wire as counter electrode (CE) and glassy carbon working electrode (WE) immersed in 0.1 M TBAPF₆ as supporting electrolyte. The experiments were carried under argon atmosphere. The potentials were calibrated to the ferrocene redox couple E°(Fc/Fc⁺) = +0.41 V vs. Ag/Ag⁺. All reported potentials were given vs. Ag/Ag⁺ [35]. The HOMO and LUMO energy levels and electrochemical band gaps (E_g^e) of synthesized compounds were calculated from their oxidation and reduction onset values.

2.6. Electrical properties

Conductivity was measured on a Keithley 2400 Electrometer. The pellets were pressed on hydraulic press developing up to 1687.2 kg/cm². Iodine doping was carried out by exposure of the pellets to iodine vapor at atmospheric pressure and room temperature in a desiccator [42].

2.7. Optical properties

UV/vis spectra of the compounds were measured by using Perkin–Elmer Lambda 25 spectrophotometer. The absorption spectra of the initial compounds and PAM-PERs were recorded in methanol and chloroform, respectively. The optical band gaps (E_g) of DAs, DAPDI and PAM-PERs were calculated from their absorption edges [35].

2.8. Solubility and measurements

Solubility test results of synthesized compounds are shown in Table 1. The infrared spectra were measured by Perkin–Elmer Spectrum One FT-IR system. The FT-IR spectra were recorded using universal ATR attachment sampling (powder form directly usable) accessory within the wavelengths of 4000–650 cm⁻¹. Synthesized compounds were characterized by elemental analysis (LECO-CHNS-932) and ¹H NMR (Bruker Avance DPX-400) recorded at 25 °C by using CHCl₃-*d* as solvent and TMS as internal standard. Thermal

Table 1
Solubility of synthesized compounds (0.05 g in 10 ml)

Compounds	NMP	DMSO	DMF	Ethyl Acetate	CHCl ₃	Acetone	CH ₃ OH	CH ₃ CN	Toluene	Hexane
DA-1	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	-/+	-/-
DA-2	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	-/+	-/-
DA-3	+/+	+/+	+/+	+/+	-/+	-/+	-/+	+/+	-/+	-/-
DA-4	+/+	+/+	+/+	+/+	-/+	-/+	-/+	+/+	-/+	-/-
DAPDI	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	-/+	-/+	+/+	-/+	-/-
PAM-PER-1	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	-/+	+/+	-/+	-/-
PAM-PER-2	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	-/+	+/+	-/+	-/-
PAM-PER-3	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	-/+	-/+	+/+	-/+	-/-
PAM-PER-4	+/+	+/+	+/+	+/+	+/+	-/+	-/+	+/+	-/+	-/-

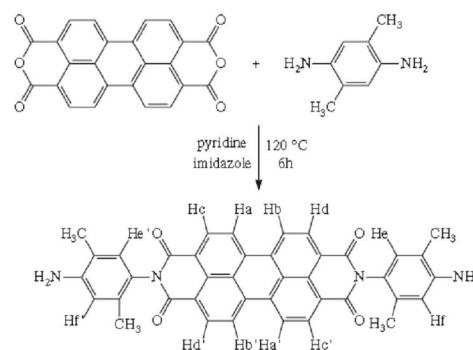
+/+: soluble at room temperature; -/+ : soluble at heating; -/-: insoluble.

data were obtained by using Perkin–Elmer Diamond Thermal Analysis instrument. The DTA–TGA measurements were performed between 20 and 1000 °C (in N₂, rate 10 °C/min). The glass transition temperatures (T_g) of polymers were obtained by using Perkin–Elmer Sapphire DSC instrument. The DSC measurements were performed between 20 and 250 °C (in N₂, rate 20 °C/min). The number-average molecular weight (M_n), weight-average molecular weight (M_w) and polydispersity index (PDI) values of polymer were determined by size exclusion chromatography, SEC (Shimadzu Co., Japan). For SEC investigations a SGX 3.3 mm inside diameter × 300 mm columns were used with DMF (0.4 ml/min) as the eluent applied at polystyrene standards. A refractive index detector was used to analyze the product at 25 °C.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis and characterization

Dialdehyde molecules (DAs) is synthesized according to the previously published procedure [37] from hydroxybenzaldehyde derivatives and xylenedibromide compounds as shown in Scheme 1. All of the DAs are white color as expected. The solubility of DA-1 and DA-2 is higher than the other DAs because of the –OCH₃ groups. While DA-1 and DA-2 compounds are soluble in common organic solvents such as methanol, ethanol, chloroform, ethyl acetate, acetone, DMF, DMSO and NMP, the others (DA-3 and DA-4) are partly soluble in ethanol, chloroform and acetone and in polar protic solvents such as ethyl acetate, DMF, DMSO and NMP. However, all of DAs are not soluble in apolar solvents, such as toluene, hexane, and heptane. Diaminoperylene compound (DAPDI) was prepared from the condensation reaction of excess amount of 2,5-dimethyl *p*-phenylenediamine with 3,4,9,10-perylenetetracarboxylicdianhydride (PDA). Excess of 2,5-dimethyl-*p*-phenylenediamine and formed polyimide at the end of this reaction were removed by column chromatography and the yield was found to be 62%. While PDA is not soluble in common organic solvents at the room temperature, synthesized DAPDI is soluble in chloroform, ethyl acetate, DMF, NMP and DMSO but partly soluble in methanol, ethanol and acetone. Dimethyl groups on phenyl rings and occurred imide bonds increase the solubility. PAM-PERs were synthesized from the polycondensation reaction of DAs with DAPDI. Also Dean–Stark trap is used to remove the water during the reaction. DAPDI could easily oxidize because of the diamine groups. To protect the polymerization of DAPDI on itself, all reactions were carried out in dry DMF under argon atmosphere. The products (PAM-PERs) are washed with methanol/water (v/v, 1:1) to remove the initial compounds and the yields of DA-1, DA-2, DA-3 and DA-4 were found to be 64.6, 70.1, 67.8, 59.1%, respectively. While these polymers (PAM-PERs) were taken place, the light red solution became dark red. All these reactions and solubility of corresponding products are shown in Schemes 1–3 and Table 1, respectively.



Scheme 2.

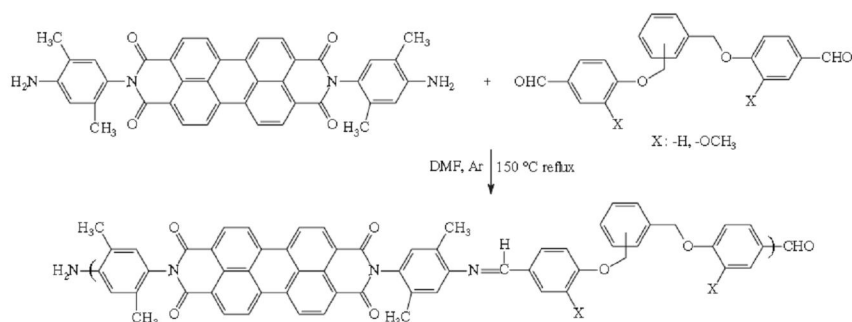
After completion of the synthetic works, all compounds were characterized by FT-IR, ¹H NMR and elemental analysis techniques. There are significant changes in the spectral properties of the initial compounds and the products. While some of the signals were disappeared, some new ones were appeared. In FT-IR spectrum of DAs, aliphatic C–H vibration exerted by –OCH₂ and –OCH₃ groups were observed in 2955–2811 cm⁻¹. Furthermore, characteristic aldehyde –C=O vibration for a carbonyl group were observed between 1681 and 1674 cm⁻¹. In the FT-IR spectra of the diaminoperylene compound (DAPDI) its characteristic imide –C=O vibrations were observed at 1698 and 1656 cm⁻¹. Also characteristic –NH₂ vibrations were clearly observed at 3437 and 3366 cm⁻¹ in this spectrum. Finally, the FT-IR spectra of PAM-PERs, synthesized from the condensation reaction of DAPDI with DAs, showed the imine bond (–CH=N–) vibrations between 1634 and 1621 cm⁻¹.

Molecular structures of DAs, DAPDI and PAM-PERs were identified from their ¹H NMR spectra recorded in deuterated organic solvents such as DMSO-*d*₆ and CHCl₃-*d*. ¹H NMR spectra of PAM-PER-1, DA-1 and DAPDI were shown in Figs. 1–3, respectively, and these results indicate that all reactions were completed successfully.

SEC analyses of PAM-PERs were performed at 30 °C using DMF/MeOH (v/v, 4/1) as eluent at a flow rate of 0.4 ml/min. The M_n , M_w and PDI values of compounds were calculated according to a polystyrene standard calibration curve and are summarized in Table 2. According to the SEC analysis results, while PAM-PER-2 shows two fraction peaks, the others show three fraction peaks in their chromatograms. These polymers showed narrow molecular weight and distribution. Thus, PDI values of PAM-PERs were found to be 1.235, 1.375, 1.241 and 1.154, respectively.

3.2. Optical and electrochemical properties

The UV/vis spectra were recorded in CHCl₃ and methanol. The condensation of DAPDI with DAs did not change the perylene carbonyl specific absorption bands at 459, 490, 527 nm [36]. Thus optical band gap values of the PAM-PERs and DAPDI are found to be the same. PAM-PERs have shown



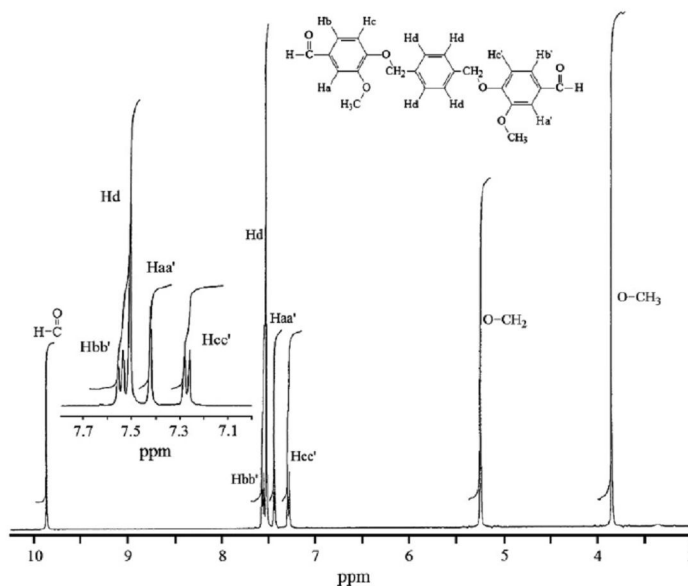
Scheme 3.

fluorescence maxima at 582 nm when they were excited at 535 nm. Optical band gap values (E_g) were calculated from the onset of UV/vis absorption band (Fig. 4), and they were found to be 2.29 eV for whole PAM-PERs (see Table 3).

The electronic properties of the PAM-PERs and the initial compounds were investigated by cyclic voltammetry and Fig. 5 shows the CV voltammograms of them. The cyclic voltammetry measurements were carried out in CH₃CN solution at room temperature and 0.1 M TBAPF₆ was used as supporting electrolyte. CV voltammograms of DAs and PAM-PERs were similar to each other. In the cathodic scan region, DAs show single reduction potentials at around -1.89 eV, because of aldehyde groups. Therefore, PAM-PERs and DAPDI show two reversible reduction peaks between -0.46 and -0.72 eV, which reflect the first and second one-electron stepwise reduction process of perylene bisimide (Scheme 4a). Furthermore, PAM-PERs show two irreversible reduction

peaks. The first one at around -1.90 eV attributed to the reduction of end group aldehyde carbonyls ($-\text{HC}=\text{O}$), and the second one at around -1.80 eV belongs to reduction of repeating imine groups ($-\text{HC}=\text{N}-$) in the polymer chain. The reaction mechanism can be proposed as shown in Scheme 4b.

DAs show only one oxidation peak. This peak was observed at around +1.7 eV for DA-1 and DA-2; at around +2.05 eV for DA-3 and DA-4 according to *ortho*- and *para*-position of the phenyl ring in the middle of dialdehydes. On the other hand, DAPDI showed two irreversible oxidation peaks. At the first stage, the amine group was oxidized at 1.46 V and then this charge delocalized over the phenyl ring (Scheme 5b). The second one at +1.77 eV is from perylene core. Finally, PAM-PERs showed only one oxidation peak at around +1.80 eV, which is from perylene core. In the CV voltammograms of DAPDI, the peak at +1.46 eV was observed at lower potential value because of the amine group's electron-donating ability

Fig. 1. ¹H NMR spectra of DA-1.

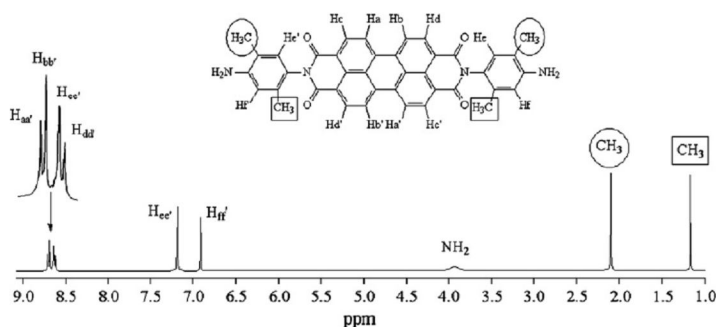


Fig. 2. ¹H NMR spectra of DAPDI.

to the phenyl rings. During the polymerization, amine groups (–NH₂) on the perylene units converted to imine (–HC=N–) groups. Because of the withdrawing affect of imine, the peak at +1.46 eV shifted to over +2.2 eV (Scheme 5a–c).

Conductivity measurements of the PAM-PERs were carried out with an electrometer using a four-point probe technique. First of all, conductivity of all the polyazomethines was found to be between 10^{–10} and 10^{–9} S/cm and then an increase was observed after iodine doping. Fig. 6 shows the electrical conductivity results of PAM-PERs under iodine doping in varying periods at 25 °C. Although these molecules are similar to each other, PAM-PER-3 and PAM-PER-4 show higher conductivity than the others. These differences are assumed to be caused by the methoxy groups on the bridging phenyl group. The presence of steric hindrance between methoxy on phenylene group and the carbonyl oxygen of imide forces the 2,5-dimethylphenyl ring to rotate about the N–C bond. As a result of this twisting, there is less available orbital interaction through the nonbonding electron pair orbital of the nitrogen atom.

Thus the whole conjugation over the polymer backbone is not fully continuous at all. This uncontinuous conjugation reduces the electrical conductivity. Also, these methoxy groups increase the distance of polymer chains. Since nitrogen is an electronegative element and is capable of coordinating with the iodine molecule, Diaz et al. suggested a conductivity mechanism of imine (–CH=N–) polymers when doped with iodine [38]. The conductivity mechanism over the polymer backbone can be proposed as shown below (Scheme 6). Both T_g and undoped conductivity values of PAM-PER-1 and PAM-PER-2 were higher than other polymers (see Figs. 6 and 8). But after doped with I₂, conductivities of PAM-PER-1 and PAM-PER-2 were lower than other polymers.

3.3. Thermal analyses

Weight loss data from TGA, DTA and DTG curves of DAPDI and for PAM-PERs are shown in Fig. 7a–c, respectively. These results suggested that 20 and 50% weight loss

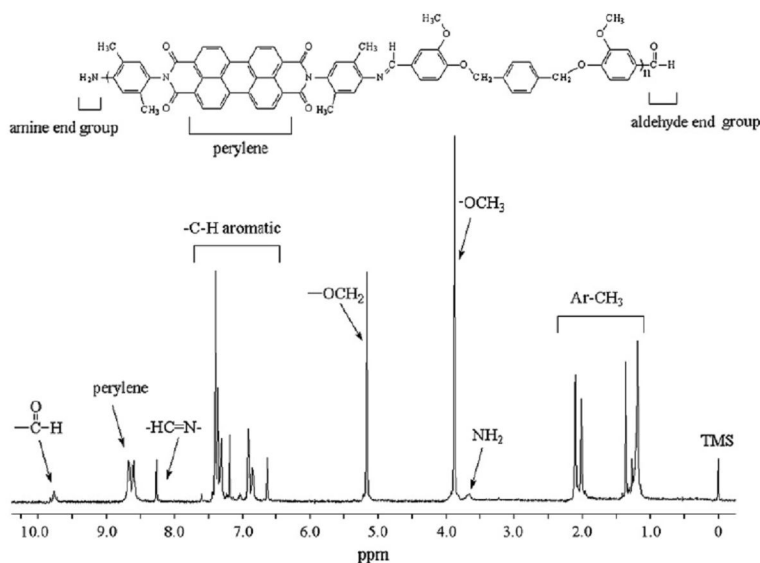


Fig. 3. ¹H NMR of spectra PAM-PER-1.

Table 2

The number-average molecular weight (M_n), weight-average molecular weight (M_w), polydispersity index (PDI) and % values of products (PAM-PERs)

Compounds	Total			Fraction I				Fraction II				Fraction III			
	M_n	M_w	PDI	M_n	M_w	PDI	%	M_n	M_w	PDI	%	M_n	M_w	PDI	%
PAM-PER-1	1700	2100	1.235	1680	1880	1.119	67	6700	8900	1.328	32	16,500	17,400	1.055	1
PAM-PER-2	1600	2200	1.375	1250	1800	1.440	62	6450	8700	1.349	38	—	—	—	—
PAM-PER-3	2900	3600	1.241	1660	1840	1.108	83	8900	10,100	1.135	14	198,000	243,000	1.227	3
PAM-PER-4	1300	1500	1.154	1680	1980	1.179	89	13,000	15,300	1.177	9	64,900	66,500	1.025	2

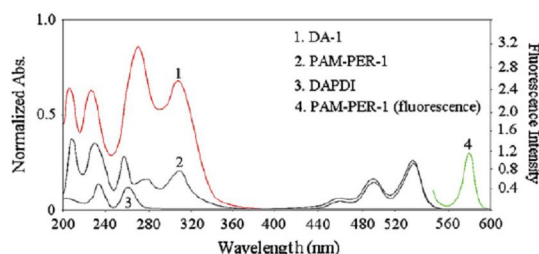
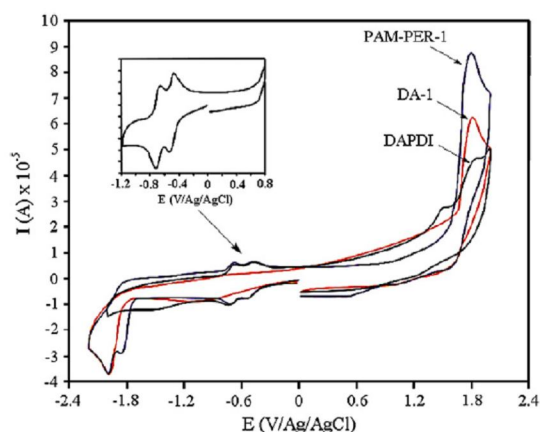


Fig. 4. UV/vis absorption spectra of DA-1, DAPDI and PAM-PER-1 and fluorescence spectra of PAM-PER-1 in chloroform solution.

had occurred in the temperature range of 387–616 °C, 380–566 °C, 400–644 °C and 292–592 °C, for PAM-PER-1, PAM-PER-2, PAM-PER-3 and PAM-PER-4, respectively. PAM-PERs have the onset temperature range from 116 to 231 °C. The TG curves show the major weight loss between 292 and 644 °C, and the residual weight remaining of PAM-PERs at 1000 °C was between 56.21 and 67.28%. This variation in weight loss was due to the differences in the structure of symmetrical and unsymmetrical groups (*para*- or *ortho*-position of benzene ring in the middle of DAs) of PAM-PERs. TGA data indicated that the PAM-PER-1 and

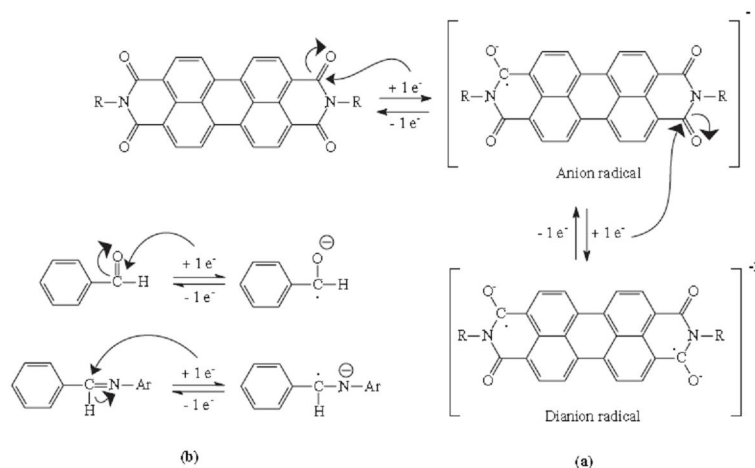
Fig. 5. Cyclic voltammograms of DA-1, DAPDI and PAM-PER-1 in TBAPF₆-acetonitrile, scan rate 100 mV s⁻¹.

PAM-PER-3 exhibited higher thermal stability when compared with the others (PAM-PER-2 and PAM-PER-4). According to DTA data of PAM-PERs only PAM-PER-1 showed one exothermic peak. PAM-PER-2, PAM-PER-3 and PAM-PER-4

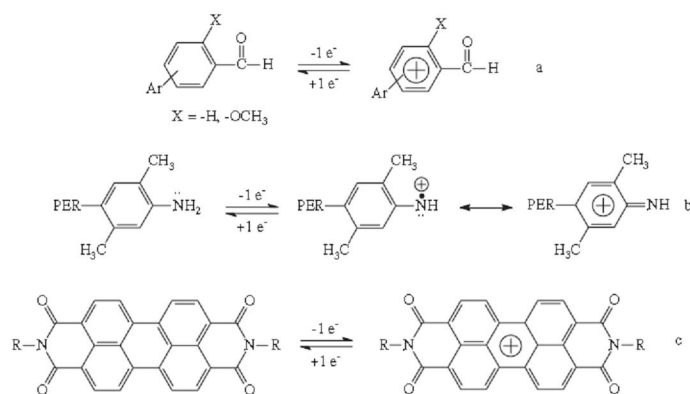
Table 3

HOMO–LUMO energy levels, electrochemical (E_g^e) and optical band gap (E_g) values of initial compounds (DA-1, DA-2, DA-3, DA-4, DAPDI) and products (PAM-PER-1, PAM-PER-2, PAM-PER-3, PAM-PER-4)

Compounds	Reduced groups and peak potentials (V)		Oxidized groups and peak potentials (V)			HOMO (eV)	LUMO (eV)	E_g^e (eV)	E_g (eV)
	Aldehyde (–CHO)	–HC=N– (imine)	Perylene (C=O)	Perylene (ring)	Phenyl (ring)				
DA-1	–1.87	–	–	–	+1.72	+5.99	–2.59	3.40	3.63
DA-2	–1.86	–	–	–	+1.74	+5.98	–2.59	3.39	3.63
DA-3	–1.93	–	–	–	+2.08	+6.28	–2.55	3.73	4.01
DA-4	–1.89	–	–	–	+2.09	+6.27	–2.55	3.72	4.01
DAPDI	–	–	–0.46 and –0.52 –0.72 and –0.66	+1.77	+1.46	+5.72	–3.98	1.74	2.29
PAM-PER-1	–1.87	–1.82	–0.46 and –0.52 –0.72 and –0.66	+1.76	>+2.2	+5.97	–3.98	1.99	2.29
PAM-PER-2	–1.86	–1.80	–0.46 and –0.52 –0.72 and –0.66	+1.80	>+2.2	+6.03	–3.98	2.05	2.29
PAM-PER-3	–1.93	–1.81	–0.46 and –0.52 –0.72 and –0.66	+1.79	>+2.2	+5.99	–3.98	2.01	2.29
PAM-PER-4	–1.89	–1.79	–0.46 and –0.52 –0.72 and –0.66	+1.81	>+2.2	+6.01	–3.98	2.04	2.29



Scheme 4.



Scheme 5.

displayed neither exothermic nor endothermic peaks. It can be clearly seen that the phenyl ring position has bigger contribution to the thermal decomposition than the existence of the methoxy group in the main chain of PAM-PERs. Based on their similar structures, one may assume that, due to the high temperature, the azomethine ($-\text{HC}=\text{N}-$) linkage is the first breaking unit, in all cases.

PAM-PER-1, PAM-PER-2, PAM-PER-3 and PAM-PER-4 formed carbene residues at high amount 43.79, 32.72, 43.35 and 42.19% at 1000 °C, respectively. Because of long band systems, polymers demonstrated higher resistant against high temperature. The initial degradation temperature and the temperature of 20 and 50% weight losses of DAPDI is found to be 161, 311 and 572 °C, respectively. According to DTG curve, thermal degradation of DAPDI occurred in four steps. The weight loss of the first step is found as 11.17% between 100 and 220 °C and of the second step was found as 8.22% between

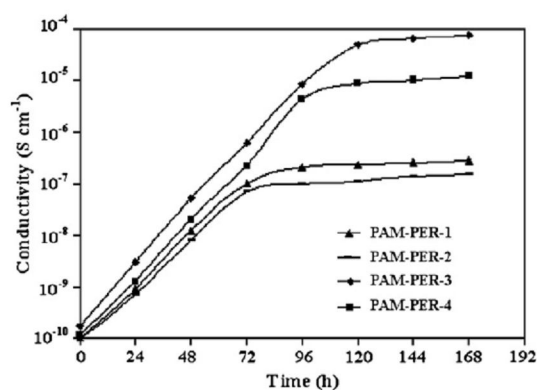
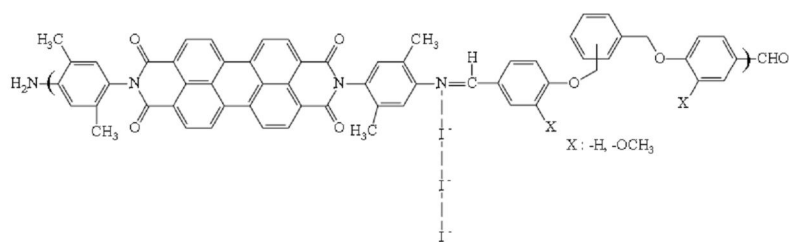


Fig. 6. Change in the electrical conductivities of PAM-PERs during the process of iodine doping at 25 °C.



Scheme 6.

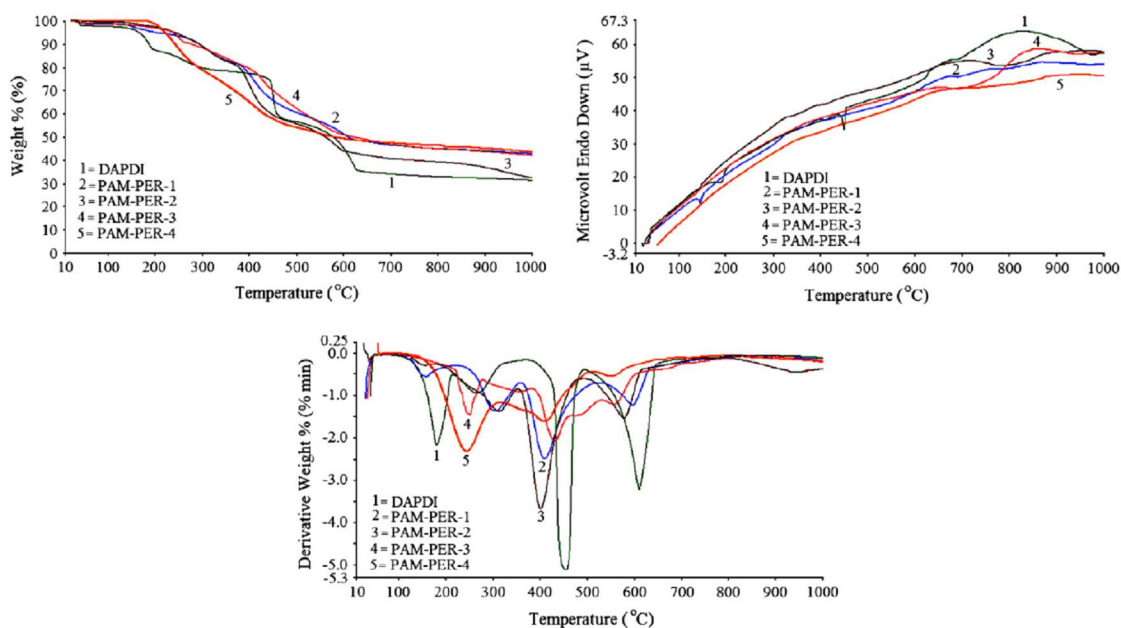


Fig. 7. (a) TGA, (b) DTA and (c) DTG curves of DAPDI and PAM-PERs.

220 and 365 °C. According to DTA analysis, endothermic peak is observed in 188 °C for DAPDI. The initial degradation temperature and the temperature of 20 and 50% weight losses of PAM-PER-1 were found to be 130, 387 and 616 °C, respectively. According to DTG curve, thermal degradation of

PAM-PER-1 occurred in four steps and shows the weight loss of the first step was 4.45% between 80 and 220 °C, of the second step was 12.05% between 220 and 360 °C, of the third step was 23.87% between 360 and 525 °C and of the last step was 15.71% between 525 and 1000 °C. Endothermic peak was observed at

Table 4
Thermal decomposition values of DAPDI and PAM-PERs

Compounds	TGA					DTA	DSC
	T_{on}^a	T_{max}^b	20% ^c	50% ^d	% carbene residue at 1000 °C		
DAPDI	161	180, 262, 450, 608	311	572	33.46	188	—
PAM-PER-1	130	155, 302, 408, 595	387	616	43.79	145	145
PAM-PER-2	231	309, 399, 577	380	566	32.72	—	143
PAM-PER-3	210	250, 430, 557	400	644	43.35	—	130
PAM-PER-4	116	242, 409, 551	292	592	42.19	—	128

^a The onset temperature.

^b Temperature of the maxima of the peak.

^c Temperature corresponding to 20 wt% loss.

^d Temperature corresponding to 50 wt% loss.

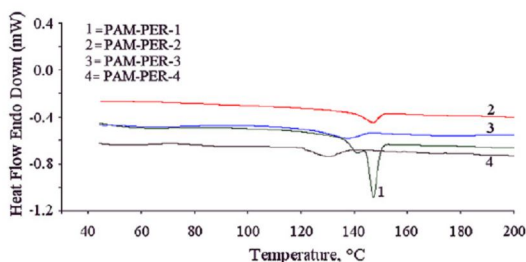


Fig. 8. DSC curves of PAM-PERs.

145 °C for PAM-PER-1. According to DTG curve, thermal degradation of PAM-PER-2 occurred in three steps. The weight loss of the first step was found as 17.11% between 100 and 355 °C, of the second step was found as 26.46% between 355 and 495 °C and last step was found as 23.58% between 495 and 1000 °C. According to DTG curve, thermal degradation of PAM-PER-3 occurred in three steps. The weight loss of the first step was found as 17.75% between 100 and 385 °C, of the second step was found as 22.36% between 385 and 530 °C and of the last step was found as 16.44% between 530 and 1000 °C. According to DTG curve, thermal degradation of PAM-PER-4 occurred in three steps, too. The weight loss of the first step was found as 24.74% between 130 and 320 °C, of the second step was found as 22.64% between 320 and 505 °C and of the last step was found as 10.30% between 505 and 1000 °C (see Table 4). DSC curves of PAM-PERs are given in Fig. 8. According to DSC measurements, glass transition temperature (T_g) values of PAM-PER-1, PAM-PER-2, PAM-PER-3 and PAM-PER-4 were found to be 145, 143, 130 and 128 °C, respectively.

4. Conclusion

Novel polyazomethines containing perylene units in the main chain were synthesized by the condensation reaction of different dialdehydes with *N,N*-(2,5-dimethyl-4-aminophenyl)-perylene-3,4,9,10-dicarboximide. Molecular structures of the synthesized compounds were identified by FT-IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR spectra and elemental analysis and their results showed that all reactions were completed successfully. SEC analyses of all PAM-PERs present low molecular weight and narrow molecular weight distribution. These molecules which have similar electrochemical and optical properties showed different electrical and thermal properties. Thus, after iodine doping, the conductivity of PAM-PER-3 and PAM-PER-4 was higher than of PAM-PER-1 and PAM-PER-2. The results of the TGA–DTA analyses have shown PAM-PERs to have enough resistance against thermal decomposition. The carbene residue of these polymers was observed between 55 and 65% at 1000 °C. According to TG analyses, weight losses of the polymer compounds changed at 1000 °C as follows: PAM-PER-1 > PAM-PER-3 > PAM-PER-4 > PAM-PER-2. Although HOMO–LUMO energy levels and electrochemical band gaps (E'_g) of PAM-PERs were found in the range of 1.99–2.04 eV, the optical band gaps (E_g) were measured to be 2.29 eV for

all. These results may point that the all molecules can be experimented in photovoltaic devices.

References

- [1] Adams R, Bullock RE, Wilson WC. *J Am Chem Soc* 1923;45:521–7.
- [2] Grigoras M, Catanescu CO. *J Macromol Sci Part C Polym Rev* 2004;C44(2):1–37.
- [3] Yang CJ, Jenekhe SA. *Chem Mater* 1991;3:878–87.
- [4] Yang CJ, Jenekhe SA, Vanherzeele H, Meth JS. *Chem Mater* 1991;3:985–7.
- [5] Yang CJ, Jenekhe SA. *Chem Mater* 1994;3:196–203.
- [6] Yang CJ, Jenekhe SA. *Macromolecules* 1995;28:1180–96.
- [7] Marvel CS, Hill WS. *J Am Chem Soc* 1950;72:4819–20.
- [8] Morgan PW, Kwolek SL, Pletcher TC. *Macromolecules* 1987;20:729–39.
- [9] Wojtkowski PW. *Macromolecules* 1987;20:740–8.
- [10] Marvel CS, Tarköy N. *J Am Chem Soc* 1958;80:832–5.
- [11] Marvel CS, Bonsignore PV. *J Am Chem Soc* 1959;81:2668–9.
- [12] Rudzinski WE, Guthrie SR, Cassidy PE. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1988;26:1677–80.
- [13] Barbera J, Oriol L, Serrano JL. *Liq Cryst* 1992;12:37–47.
- [14] Lee KS, Won JC, Jung JC. *Macromol Chem* 1989;190(7):1547–52.
- [15] Park SB, Kim H, Zin WC, Jung JC. *Macromolecules* 1993;26:1627–32.
- [16] Wang C, Shieh S, LeGoff E, Kanatzidis MG. *Macromolecules* 1996;29:3147–56.
- [17] Saegusa Y, Sekiba K, Nakamura S. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1990;28:3647–59.
- [18] Saegusa Y, Takashima T, Nakamura S. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1992;30:1375–81.
- [19] Saegusa Y, Koshikawa T, Nakamura S. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1992;30(7):1369–73.
- [20] Misra M, Das D, Padhi KB, Panigrahi AK, Mohanty AK. *J Macromol Sci Pure Appl Chem* 1998;A35(5):867–73.
- [21] Park KH, Tani T, Kakimoto M, Imai Y. *Macromol Chem Phys* 1998;199:1029–33.
- [22] Hamciuc C, Hamciuc E, Ronova IA, Bruma M. *High Perform Polym* 1997;9:177–88.
- [23] Bruma M, Schulz B, Töpnick T, Dietel R, Stiller B, Mercer F, et al. *High Perform Polym* 1998;10:207–15.
- [24] Higuchi M, Shiki S, Ariga K, Yamamoto K. *J Am Chem Soc* 2001;123:4414–20.
- [25] Yamamoto K, Higuchi M, Shiki S, Tsuruta M, Chiba H. *Nature* 2002;415:509–11.
- [26] Chemick ET, Mi Q, Kelley RF, Weiss EA, Jones BA, Marks TJ, et al. *J Am Chem Soc* 2006;128(13):4356–64.
- [27] Hara K, Wang ZS, Sato T, Furube A, Katoh R, Sugihara H, et al. *J Phys Chem B* 2005;109:15476–82.
- [28] Neuteboom EE, Van-Hal PA, Janssen RAJ. *Chem Eur J* 2004;10:3907–18.
- [29] Cravino A, Zerza G, Maggini M, Bucella S, Sançifci NS, Maggini M, et al. *Chem Commun* 2000:2487–8.
- [30] Guldi DM, Maggini M, Martin N, Maurizio P. *Carbon* 2000;38:1615–23.
- [31] Pang YH, Xu H, Li XY, Ding HL, Cheng YX, Shi GY, et al. *Electrochem Commun* 2006;8(11):1757–63.
- [32] Hou J, Yang C, Li Y. *Synth Met* 2005;153:93–6.
- [33] Thomas S, Zhang C, Sun SS. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2005;43:4280–7.
- [34] Wagner P, Aubert PH, Lutsen L, Vanderzande D. *Electrochem Commun* 2002;4:912–6.
- [35] Colladet K, Nicolas M, Goris L, Lutsen L, Vanderzande D. *Thin Solid Films* 2004;7:451–2.
- [36] Ahrens AJ, Sinks LE, Rybtchinski B, Liu W, Wasielewski MR. *J Am Chem Soc* 2004;126:8282–94.
- [37] Dodcheva D, Klapper M, Mullen K. *Macromol Chem Phys* 1994;195:1905–11.
- [38] Huang W, Yan D, Lu Q, Huang Y. *Eur Poly J* 2003;39:1099–104.
- [39] Klöck HA, Becker S, Schuch F, Pakula T, Mullen K. *Macromol Biosci* 2003;3:729–41.
- [40] Kim DW, Lee CW, Joo SW, Gong MS. *J Lumin* 2002;99:205–12.
- [41] Li CH, Chang TC. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1990;28:3625–38.
- [42] Diaz FR, Moreno J, Tagle LH, East GA, Radic D. *Synth Met* 1999;100(2):187–94.

ISMET KAYA^{*}), SÜLEYMAN ÇULHAOĞLU

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

Syntheses, structures and properties of novel oligo(azomethine ether)s containing or not chlorine atoms in the main chain

Summary — New oligoazomethines were synthesized *via* polycondensation of aromatic diamines with one of two dialdehydes. Both dialdehydes, namely 4-(2-[(4-formylphenoxy)methyl]benzyl)oxy)benzaldehyde (2-FPMBB), and 4-([4-[(4-formylphenoxy)methyl]benzyl]oxy)benzaldehyde (4-FPMBB) were prepared from *p*-hydroxybenzaldehyde with *o*-xylenedibromide or *p*-xylenedibromide, respectively. Dialdehydes and oligomers were characterized by FT-IR, ¹H NMR and ¹³C NMR methods. Size exclusion chromatography (SEC) technique was used to determine molecular weights and molecular weight distributions of synthesized oligomers. The thermal stability of oligomers was conducted by thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermal analysis (DTA). The weight losses of oligoazomethines (O1, O2, O3 and O4) at 1000 °C were found to be 54.74, 46.27, 54.85 and 53.10 % respectively. In all cases, the imine (-HC=N-) linkage is the first breaking group due to the high temperature. It can be seen from TGA that oligo(azomethine ether)s containing chlorine atoms have higher thermal stability at 1000 °C than O1 and O3 oligomers.

Key words: oligoazomethines, dialdehyde monomers, molecular weight distribution, thermal stability.

OTRZYMYWANIE, STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI NOWYCH OLIGO(ETERÓW AZOMETINOWYCH) ZAWIERAJĄCYCH LUB NIE ATOMY CHLORU W ŁAŃCUCZU GŁÓWNYM

Streszczenie — Zsyntetyzowano dwa monomery dialdehydowe tj.: 4-(2-[(4-formylofenoksy)metylo]benzyl)oksy)benzaldehyd (2-FPMBB) i 4-([4-[(4-formylofenoksy)metylo]benzyl]oksy)benzaldehyd (4-FPMBB) (Schemat A). Metodą polikondensacji aromatycznych diamin z jednym z dwu dialdehydów otrzymano oligomery zawierające ugrupowania azometinowe (O1, O2, O3 i O4, Schematy B i C). Dialdehydy oraz oligomery charakteryzowano za pomocą FT-IR, ¹H NMR i ¹³C NMR (rys. 1–3, tabele 1–3). Metodą chromatografii żelowej (SEC) wyznaczono rozkład ciężarów cząsteczkowych zsyntetyzowanych oligomerów (tabela 5). Ich stabilność termiczną oceniano za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA) oraz różnicowej analizy termicznej (DTA) (rys. 9–11, tabela 4). Stwierdzono, że w temp. 1000 °C ubytek masy oligomerów O1, O2, O3 i O4 wynosił odpowiednio 54,74, 46,27, 54,85 i 53,10 %. We wszystkich przypadkach, w wysokiej temperaturze, w pierwszej kolejności rozrywane są wiązania iminowe (-HC=N-). Na podstawie badań TGA ustalono, że oligomery O2 i O4, zawierające atomy chloru w łańcuchu, charakteryzują się w temp. 1000 °C lepszą stabilnością termiczną niż oligomery O1 i O3 niezawierające atomów chloru.

Słowa kluczowe: oligoazometiny, monomery dialdehydowe, rozkład ciężarów cząsteczkowych, stabilność termiczna.

Polyazomethines (PAMs), known as polyimines of Schiff bases polymers, were prepared for the first time by Adams and co-workers from terephthalaldehyde and benzidine and dianisidine in 1923 [1]. Polyazomethines, which contain -HC=N- bonds in their structures, may exhibit attractive physical properties such as electronic, optoelectronic, nonlinear optical or liquid crystalline properties that make this kind of polymers particularly interesting in materials science [2–6]. Polyazomethines

show also high thermal stability [7], high mechanical strength [8, 9] and ability to form metal chelates [10–12]. Many of these polymers form mesophases during heating [13]. These types materials have low solubility in common organic solvents and high melting temperatures. Due to these reasons, the determination of application areas of them is difficult. However, several approaches have been undertaken to improve the processability of conjugated polyazomethines by introducing of differently substituted benzene rings into the main chains [14, 15], by using monomers containing cer-

^{*} Corresponding author; e-mail:kayaismet@hotmail.com

tain heterocyclic units such as thiophene [16], oxadiazole, thiadiazole [17–19], pyridine [20], diphenylfluorene [21] and others. Copolymers with phenyl-substituted quinoxaline rings were proved to be very beneficial [22, 23]. In the recent years, the interest in polyazomethines has increased due to their proved capacity to act as good materials; as reagents or supports in various applications. For example, poly(imine)s have been used as reagents to obtain hybrid materials by the linkage of polypyrrole to the backbone of the polymer [24]. Also, some poly(imine)s with dendrimer properties are excellent supports for coordination of metal ions [25]. On the other hand, similarly to polyaniline doping, imine groups, -HC=N- in poly(imine)s, can take protons, yielding cationic backbone that have different anions, which retain interesting properties. Some article in literature mention the protonation of poly(imine)s with heteropolyanion with Keggin structure, which have catalytic properties [26, 27].

This paper presents the syntheses, characterization and thermal properties of some oligoazomethines obtained by simple polycondensation reactions of one of two different aromatic diamines: 2,5-dichloro-*p*-phenylenediamine (DCPDA) and *p*-phenylenediamine (PDA) with two synthesized dialdehydes. The effects of chlorine atoms, in *para* or *ortho* positions in benzene rings in the middle of dialdehydes and ether linkages on oligomer chains were studied.

EXPERIMENTAL

Materials

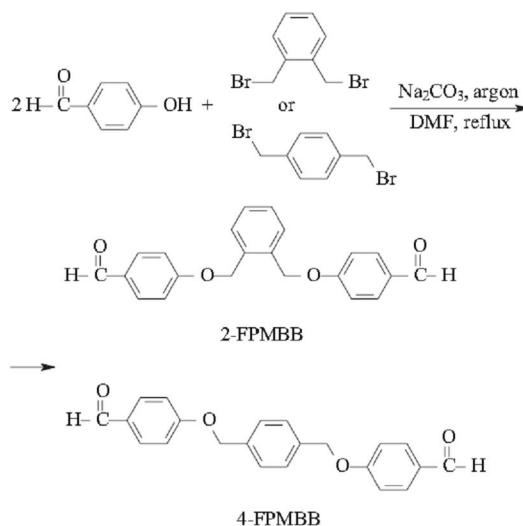
p-Hydroxybenzaldehyde, dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO), anhydrous sodium carbonate (Na_2CO_3), methanol, toluene and *p*-toluenesulfonic acid (PTSA, used as a catalyst), 2,5-dichloro-*p*-phenylenediamine (DCPDA) and *p*-phenylenediamine (PDA) were purchased from Merck Chemical Company (Germany).

p-Xylenedibromide and *p*-xylenedibromide in chromatographic grade were supplied by Alfa Aesar Chemical Company (Germany) and they were used as received.

Dialdehyde monomers syntheses

Dialdehyde monomers, namely 4-((2-[(4-formylphenoxy)methyl]benzyl)oxy)benzaldehyde (2-FPMBB) and 4-((4-[(4-formylphenoxy)methyl]benzyl)oxy)benzaldehyde (4-FPMBB), were synthesized according to the reactions presented in Scheme A and procedure described in literature [28].

p-Hydroxybenzaldehyde (0.740 g, 0.006 mol) dissolved in 30 mL of DMF was added into 250 mL three-necked flask equipped with a condenser and magnetic stir bar.

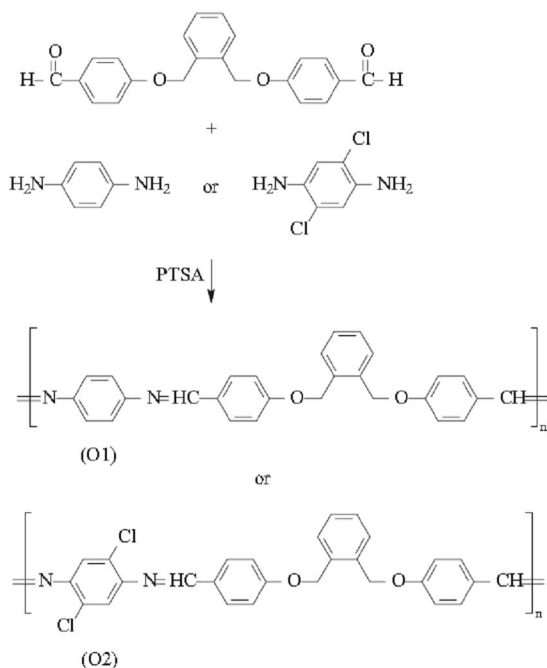


Scheme A. Syntheses of dialdehyde monomers

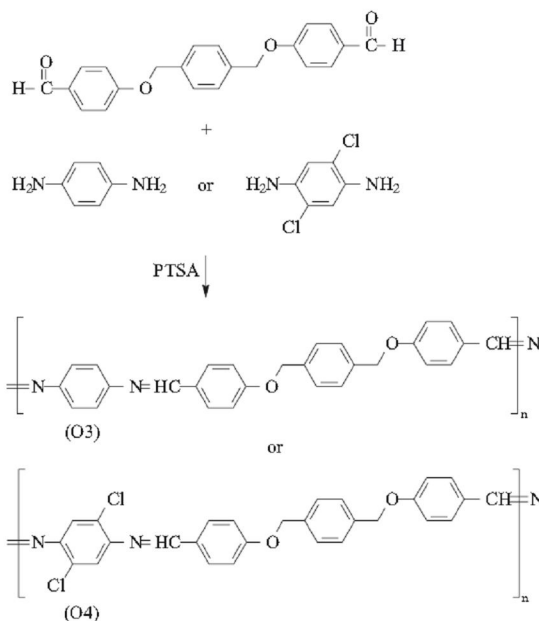
Anhydrous sodium carbonate (0.795 g, 0.0075 mol) was added to the flask. *o*-Xylenedibromide (0.792 g, 0.003 mol, for 2-FPMBB) or *p*-xylenedibromide (0.792 g, 0.003 mol, for 4-FPMBB) was dissolved in 30 mL of DMF and added into the reaction mixture under argon atmosphere. The mixture was heated for 4 h at 150 °C under continuous stirring. After cooling, the product was poured into 250 mL of cold water (approximately 5–10 °C). The precipitate was washed 3 times using 250 mL of water for separation of mineral salts. Then 2-FPMBB or 4-FPMBB was filtered and dried. Finally the products were purified by recrystallization from methanol and dried in vacuum desiccator for 24 h at 60 °C (yields 48.6 % and 29.4 %; melting temperatures: 142–143 °C and 166–167 °C for 2-FPMBB and 4-FPMBB, respectively). Results of elemental analyses are: calculated for 2-FPMBB or 4-FPMBB: C, 76.28; H, 5.23; found: C, 76.14; H, 5.10 for 2-FPMBB and C, 76.15; H, 5.11 for 4-FPMBB.

Syntheses of oligo(azomethine ether)s

PDA (0.162 g, 0.0015 mol) or DCPD (0.265 g, 0.0015 mol) and dialdehyde (0.519 g, 0.0015 mol) were dissolved in 25 mL DMF in a 250 mL three-necked round bottom-flask equipped with a reflux condenser, a gas inlet-outlet, a Dean-Stark trap and a magnetic stirrer. Then 2 mL of toluene (in order to remove water as an azeotrope) and *p*-toluenesulfonic acid as catalyst were added and purged with a stream of argon. Reaction mixture was stirred for 1 h at room temperature and 6 h at reflux under argon atmosphere. After cooling at room temperature, the oligomers were precipitated into methanol, washed with methanol and dried at 60 °C for 3 h in a vacuum oven. The general reactions and the structures of oligomers are given in Schemes B and C.



Scheme B. General reaction for the synthesis of oligo(azomethine ether)s from 2-FPMBB



Scheme C. General reaction for the synthesis of oligo(azomethine ether)s from 4-FPMBB

The yields of O1, O2, O3 and O4 oligomers were found to be 75.62, 91.52, 86.64 and 70.79 %, respectively.

Methods of testing

The FT-IR spectra were recorded by Perkin Elmer Spectrum One FT-IR system using universal ATR sampling (powder form directly usable) accessory within the wavelengths of 4000–650 cm^{-1} .

Elemental analysis was carried out using a Carlo Erba 1106 analyzer.

Monomers and oligomers were characterized by ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra [Bruker AC FT-NMR spectrometer operating at 400 and 100.6 MHz, respectively, and recorded at 25 $^\circ\text{C}$ with use of deuterated dimethyl sulfoxide (DMSO) as a solvent]. Tetramethylsilane (TMS) was used as internal standard.

Thermal data were obtained using a Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis. Thermogravimetric (TG) and differential thermal analysis (DTA) measurements were made in the range of temperature 20–1000 $^\circ\text{C}$ (under N_2 atmosphere with heating rate 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$).

Size exclusion chromatography (SEC) analyses were performed at room temperature using dimethylformamide/methanol (4/1 v/v) as eluent at a flow rate of 0.4 mL/min. A refractive index detector was used. The instrument (Shimadzu 10AVp series HPLC-SEC system) was calibrated using a mixture of polystyrene standards [Polymer Laboratories; the peak molecular weights (M_p) between 162 and 19 880] using GPC software for the determination of the number-average molecular weight (M_n), weight-average molecular weight (M_w) and polydispersity index (PDI) values of the polymer samples. For SEC investigations a Macherey-Nagel GmbH & Co. (100 \AA and 7.7 nm diameter loading material) 3.3 mm i.d. x 300 mm columns and a refractive index detector at oven temperature 30 $^\circ\text{C}$ were used.

UV-Vis spectra of oligomers were measured using Perkin Elmer Lambda 25 apparatus and the absorption spectra were recorded in DMSO solvent.

RESULTS AND DISCUSSION

Solubility of oligomers

O1, O2, O3 and O4 oligomers were from opaque yellow to orange powder forms and they were completely soluble in DMSO and some mono and diprotic acids such as H_2SO_4 , HCl and HNO_3 . All oligomers were insoluble in hexane, heptane, CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , methanol, ethanol, acetonitrile, benzene, toluene, acetone, diethyl ether and ethyl acetate.

FT-IR spectral data of dialdehyde monomers and oligo(azomethine ether)s

The spectra of dialdehydes are shown in Figure 1, whereas corresponding spectral data are listed in Table 1. Dialdehyde monomers have similar spectra and show characteristic signals for aldehyde group in 1670–

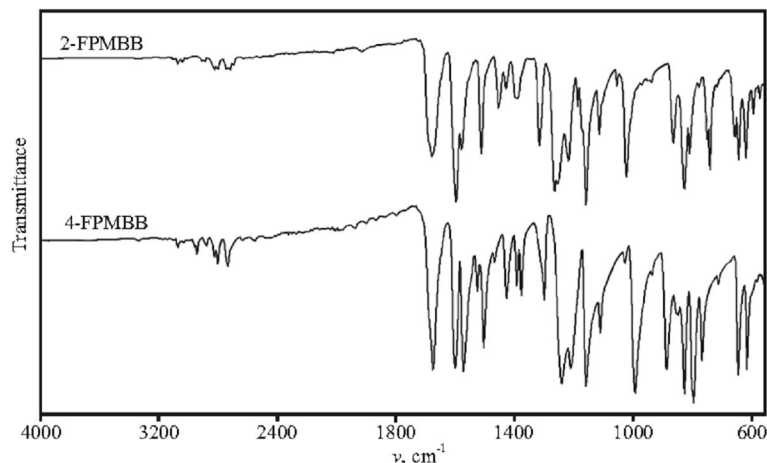


Fig. 1. FT-IR spectra of 2-FPMBB and 4-FPMBB dialdehydes

1700 cm^{-1} . Although weak absorption peaks appeared in the ranges of 3200–2650 cm^{-1} and 2650–1900 cm^{-1} , the strong absorption peaks appeared in 1700–1000 cm^{-1} and they domain attributed to C-C and C-H vibrations. In FT-IR spectra of dialdehyde monomers, aliphatic C-H vibration exerted by $-\text{OCH}_2$ groups were observed in 2800–2900 cm^{-1} . Furthermore, characteristic aldehyde $-\text{C}=\text{O}$ vibration for a carbonyl group was observed at 1670–1680 cm^{-1} .

Table 1. FT-IR spectral data of dialdehydes

Dialdehyde	Wave number, cm^{-1}				
	$-\text{HC}=\text{O}$	C-O-C	$-\text{C}=\text{C}-$	Ar-CH	Aliphatic-CH
2-FPMBB	1678	1265	1597, 1578, 1511	3074	2828
4-FPMBB	1674	1240	1600, 1574, 1505	3077	2882

Table 2. FT-IR spectral data of oligomers

Oligomer	Wave number, cm^{-1}						
	OHC-	HC=N-	$-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$	C=C	Ar-CH	Aliphatic-CH	C-Cl
O1	1619	1600	1237	1573–1509	3048	2875	—
O2	1622	1598	1239	1575–1508	3063	2878	751
O3	1618	1602	1244	1573–1508	3053	2860	—
O4	1619	1599	1243	1569–1508	3074	2868	791

Figure 2 and Table 2 indicate FT-IR spectra and data of O1, O2, O3 and O4 compounds, respectively. There are different and significant changes in the spectra of oligomers compared with the spectra of dialdehydes.

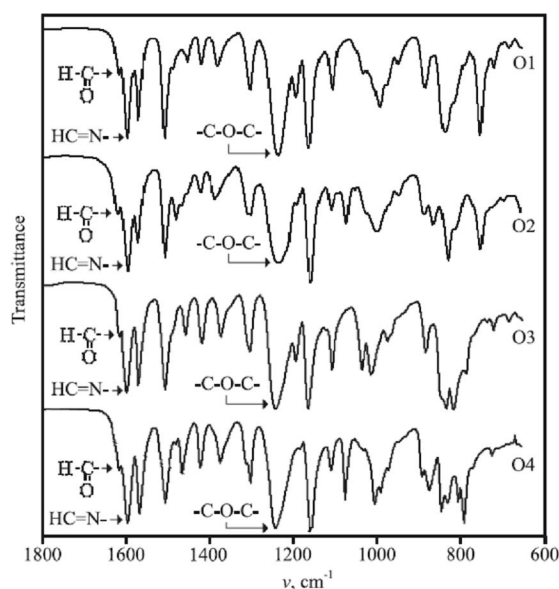


Fig. 2. FT-IR spectra of O1, O2, O3 and O4 oligo(azomethine ether)s

The aldehyde peaks were not clearly disappeared at the FT-IR spectra but their small vibrations were about 1610–1625 cm^{-1} . The signals at 1595–1605 cm^{-1} clearly show the azomethine ($-\text{HC}=\text{N}-$) link during the oligomerization.

^1H NMR and ^{13}C NMR spectra of dialdehyde monomers and oligo(azomethine ether)s

Dialdehyde monomers were characterized by ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra. The protons and carbons

positions of monomers are listed in Table 3. The chemical shifts of 2-FPMBB and 4-FPMBB were shown in Figures 3–6.

Table 3. Positions of signals in ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra of dialdehydes

Dialdehyde	^1H NMR δ , ppm
2-FPMBB	9.89 (s, 2H, -CHO), 7.84 (d, 4H, Ar-H _a), 7.09 (d, 4H, Ar-H _b), 7.54 (d, 2H, Ar-H _d), 7.44 (t, 2H, Ar-H _e), 5.28 (s, 4H, Ar-CH ₂ -O-)
4-FPMBB	9.88 (s, 2H, -CHO), 7.87 (d, 4H, Ar-H _a), 7.10 (d, 4H, Ar-H _b), 7.49 (d, 4H, Ar-H _d), 5.18 (s, 4H, Ar-CH ₂ -O-)
	^{13}C NMR
2-FPMBB	190.71 (C1), 129.00 (C2), 133.14 (C3), 115.00 (C4), 163.57 (C5), 68.43 (C6), 134.29 (C7), 130.43 (C8), 129.43 (C9)
4-FPMBB	190.69 (C1), 129.86 (C2), 131.86 (C3), 115.29 (C4), 163.47 (C5), 70.70 (C6), 135.83 (C7), 127.70 (C8)

In the ^1H NMR spectra of oligo(azomethine ether)s, the five types of signals were observed. The azomethine

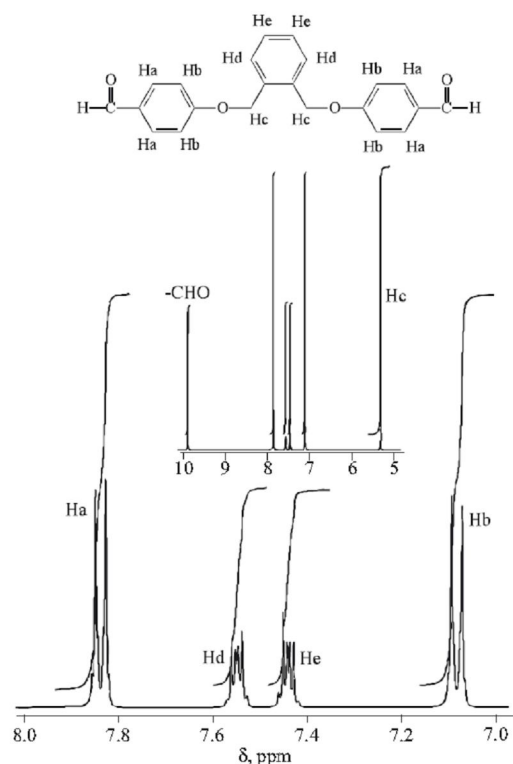


Fig. 3. ^1H NMR spectrum of 2-FPMBB

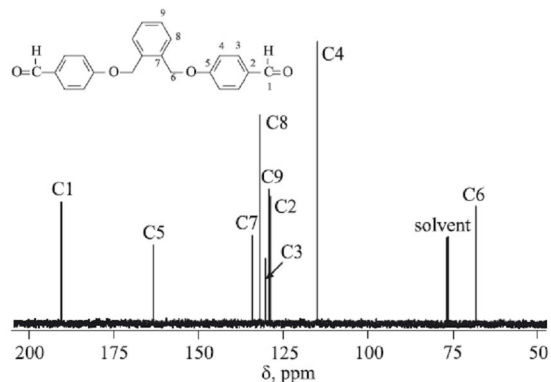


Fig. 4. ^{13}C NMR spectrum of 2-FPMBB

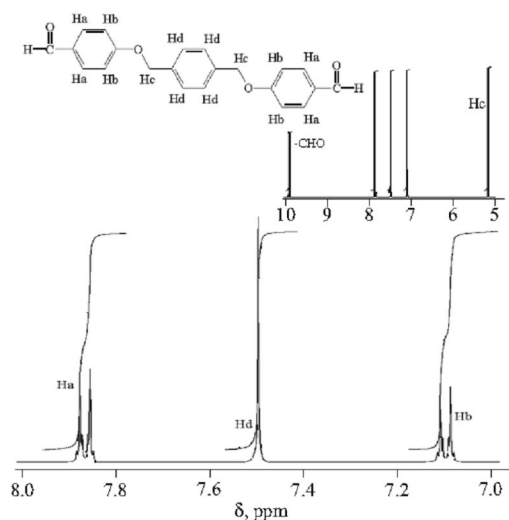


Fig. 5. ^1H NMR spectrum of 4-FPMBB

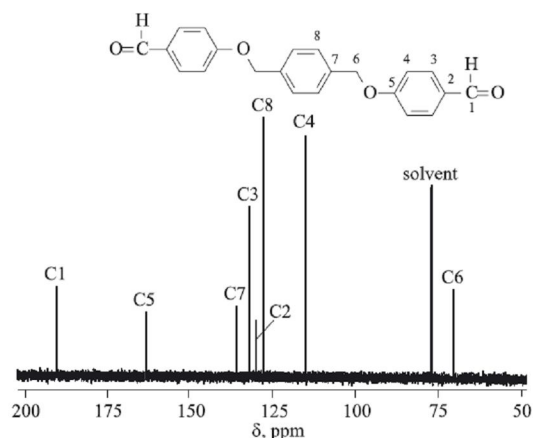


Fig. 6. ^{13}C NMR spectrum of 4-FPMBB

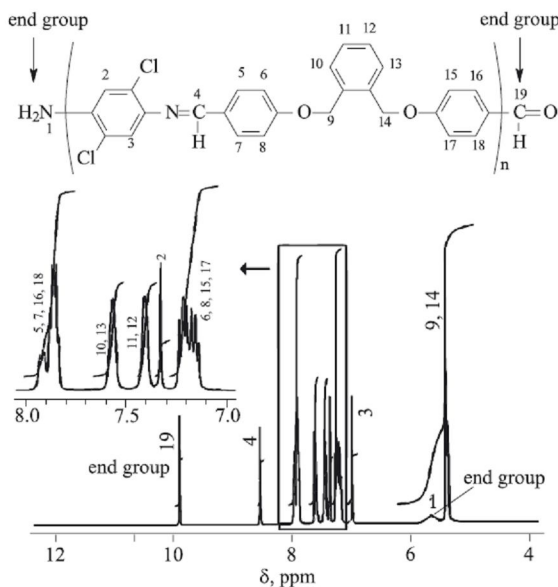


Fig. 7. ^1H NMR spectrum of O2 (all number demonstrate the protons in the main chain of O2)

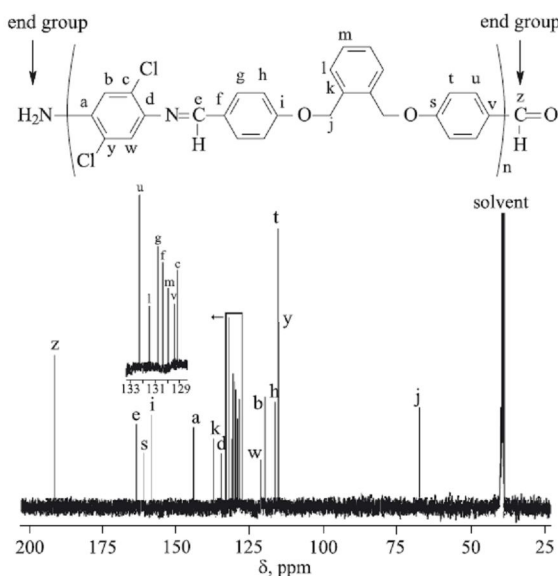


Fig. 8. ^{13}C NMR spectrum of O2

(-HC=N-) protons were seen as a singlet at about 8.68–8.92 ppm, the multiplet aromatic protons at about 6.50–8.20 ppm, the singlet at 5.25–5.35 ppm aliphatic (-O-CH₂-) protons, amine end group protons at about 5.62–5.65 ppm and aldehyde end group at about 9.84–10.00 ppm. The ratio values of the integrals corresponding to aliphatic versus aromatic protons and azomethine protons agree with the proposed structure.

^1H NMR spectrum of O2 is given in Figure 7. In the ^1H NMR spectrum of O2, five types of signals were assigned to: azomethine (-NC=N-) proton singlet at 8.68 ppm, the multiplet aromatic protons at 7.0–8.0 ppm, the singlet aliphatic (O-CH₂-) protons at 5.32 ppm, amine end group protons at 5.62 ppm and aldehyde end group at 9.84 ppm, respectively. ^{13}C NMR spectrum of O2 is given in Fig. 8. In the ^{13}C NMR spectra of O2, peak values of specific azomethine carbon (-HC=N-) and (-O-CH₂-) linked to aromatic ring were observed in 163.63 and 68.01 ppm, respectively. The aldehyde and amine vibrations of end groups were observed in FT-IR and in ^1H NMR spectra. According to ^1H NMR spectra, the -CHO and -NH₂ peak values were observed in 9.86 and 5.62 ppm, respectively.

Thermal analyses

The thermal degradation of O1, O2, O3 and O4 was studied by TGA, DTG and DTA analyses under N₂ atmosphere and thermal analyses results and the curves are given in Table 4 and Figures 9–11, respectively. These results showed that 20 and 50 % weight losses had occurred in the temperature range of 366–858 °C, 441–824 °C and 402–801 °C, for O1, O3 and O4, respectively. Oligoazomethines have the onset temperature range from 314 to 374 °C. The TGA curved the major weight loss at 335–850 °C, and the residual weight of oligomers remaining at 1000 °C was in the range of 45.15–53.73 %. This variation in weight loss was due to the differences in the structures of symmetrical and unsymmetrical groups (*para* position or *ortho* position in benzene ring in the middle of dialdehydes) of oligomers and the chlorine atoms in the oligomer chain. TGA data indicated that chlorine containing O2 and O4 exhibited higher thermal stability in comparison with the other ones (O1 and O3). According to DTA data, the oligomers showed one exothermic peak in the range of 321–392 °C. It can be clearly seen that the phenyl ring position has smaller contribution to the thermal decomposition than the existence of the chloride group in the main

Table 4. Thermal decomposition values of O1, O2, O3 and O4 oligo(azomethine ethers)

Compound	TGA				% of carbine residue at 1000 °C	DTA T_{exo} °C
	T_{on} °C ^{a)}	T_{max} °C ^{b)}	T_{20} °C ^{c)}	T_{50} °C ^{d)}		
O1	331	343, 467	366	858	45.26	340
O2	314	323	335	—	53.73	321
O3	374	385, 491	441	824	45.15	392
O4	337	356, 490	402	821	46.90	356

^{a)} Onset temperature. ^{b)} Maximum weight loss temperature.

^{c)} 20 % weight loss temperature. ^{d)} 50 % weight loss temperature.

^{e)} Temperature of exothermic peak.

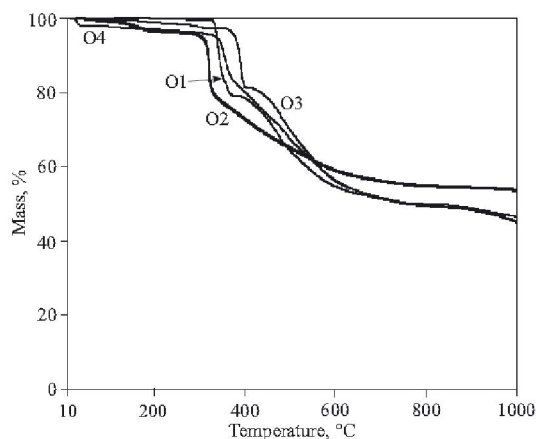


Fig. 9. TGA curves of O1, O2, O3 and O4 oligo(azomethine ether)s

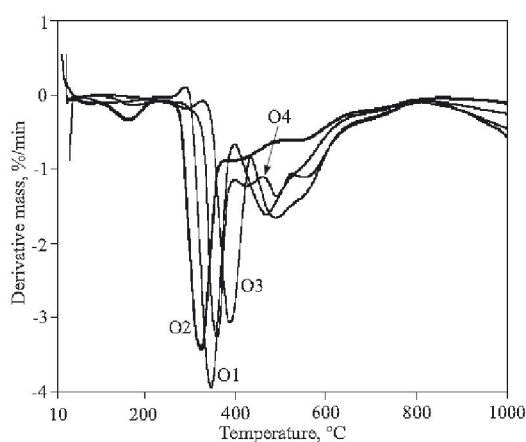


Fig. 10. DTG curves of O1, O2, O3 and O4 oligo(azomethine ether)s

chain of the oligomer. Based on similar structures of oligomers, one may assume that, due to the high temperature, the azomethine (-HC=N-) linkage is the first breaking unit, in all cases.

O1, O2, O3 and O4 formed carbines residue at high amounts 45.26, 53.73, 45.15, and 46.90 %, respectively, at

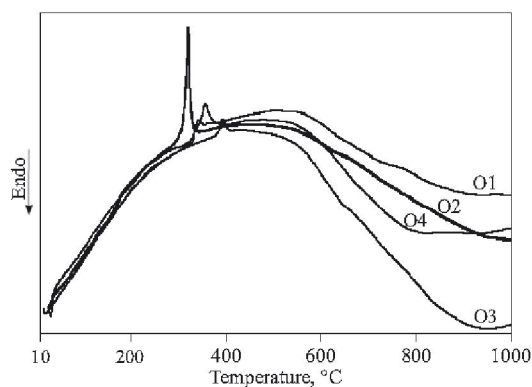


Fig. 11. DTA curves of O1, O2, O3 and O4 oligo(azomethine ether)s

1000 °C because of long band systems. Oligomers demonstrated higher resistance to high temperature. Also, the initial degradation temperatures of O2 and O4 were higher than of O1 and O3 oligomers. Figures 9–11 showed the degradation of oligomers is only one step process. Data presented in Table 4 suggest that these oligomers have good thermal stability (the starting weight loss temperatures for all oligomers are situated within the range 300–400 °C). The thermal decomposition behaviors of oligomers were similar.

Molecular weight distributions of oligomers

SEC analyses results of oligo(azomethine ether)s were given in Table 5. Two peaks were observed in the chromatograms for all oligomers obtained. First peak corresponds to low-molecular weight fraction (I) and the other one to high-molecular weight fraction (II).

According to SEC analyses \overline{M}_n , \overline{M}_w and *PDI* values of the low-molecular weight fraction (I) were found to be 650–750, 850–900 and 1.33–1.308 respectively. For the high-molecular weight fraction (II) of O1 \overline{M}_n , \overline{M}_w and *PDI* were found to be 2550, 2700 and 1.097 respectively, while in the case of other oligomers 6600–8300, 8700–9350 and 1.123–1.417, respectively.

It was stated that for O2 the content of high-molecular weight fraction reached value 47 %, while for O1, O3 and O4 was equal only to 7, 3 and 5 %, respectively.

Table 5. Number-average molecular weight (\overline{M}_n), weight-average molecular weight (\overline{M}_w) and polydispersity index (*PDI*) values of O1, O2, O3 and O4 oligo(azomethine ether)s

Oligomer	Total			Fraction I				Fraction II			
	\overline{M}_n	\overline{M}_w	<i>PDI</i>	\overline{M}_n	\overline{M}_w	<i>PDI</i>	weight fraction, %	\overline{M}_n	\overline{M}_w	<i>PDI</i>	weight fraction, %
O1	450	500	1.111	750	850	1.133	93	2550	2700	1.097	7
O2	1750	2400	1.371	700	900	1.286	53	6600	9350	1.417	47
O3	450	550	1.222	650	850	1.308	97	7750	8700	1.123	3
O4	550	650	1.182	700	850	1.214	95	8300	9350	1.127	5

According to SEC results, the second fractions of O1, O2, O3 and O4 contain approximately 5–6, 12–18, 15–17 and 17–20 repeated units, respectively. It can be clearly considered from the SEC analyses results, the first fractions were mostly in dimeric forms, while the second fractions were in oligomeric forms.

Optical properties

The UV-Vis absorption spectra of oligomers obtained are given in Figure 12. The optical band gap (E_g) values of oligomers were calculated from their absorption

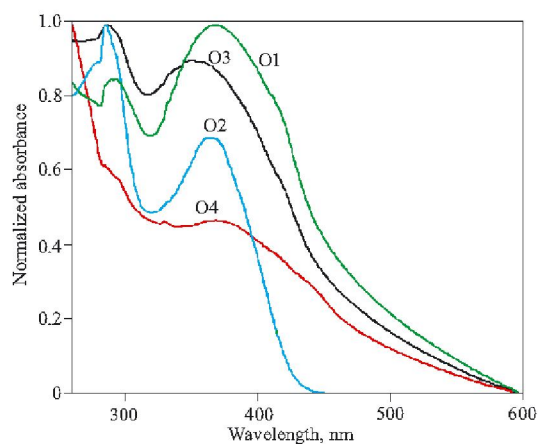


Fig. 12. UV-Vis absorption spectra of O1, O2, O3 and O4 oligo(azomethine ether)s

edges by method described in literature [29–31]. Wavelength corresponding to maximum of absorbance (λ_{max}) and optical band gap (E_g) values of O1, O2, O3 and O4 were found to be 367, 366, 350 and 368 nm and 2.55, 2.94, 2.58 and 2.46 eV, respectively. The E_g value for O2 oligomer containing chlorine atoms was higher than for other oligomers.

CONCLUSIONS

New oligo(azomethine ether)s were synthesized in the reaction of *p*-phenylenediamine or 2,5-dichloro-*p*-phenylenediamine with novel dialdehydes named 4-({2-[(4-formylphenoxy)methyl]benzyl}oxy)benzaldehyde and 4-({4-[(4-formylphenoxy)methyl]benzyl}oxy)benzaldehyde. The FT-IR spectra showed the presence of the absorption band corresponding to the azomethine (-HC=N-) linkage about 1595–1605 cm^{-1} . The sharp and strong peaks are occurring at 1240–1265 cm^{-1} in the spectra of oligomers due to the asymmetrical and symmetrical vibrations of the ether linkage.

Thermal stability of oligomers was found to be high due to the aromatic groups in the oligomer backbones.

According to TG analyses, O2 showed the highest thermal stability at 1000 °C. In all cases, the imine (-HC=N-) linkage is the first breaking group at high temperature. It can be seen from TG analyses that oligo(azomethine ether)s containing chlorine atoms (O2 and O4 samples) have higher thermal stability than O1 and O3 oligomers. It can be understood that chlorine atoms, not ether linkages affect the thermal decomposition of oligomer chains most. Because of electro negativity of chlorine atoms the electron density on azomethine linkages (-HC=N-) was decreased. So, the influence of temperature during thermal decomposition is firstly concerned this bond. That is why the onset temperature of O1 is higher than of O2 and of O3 is higher than of O4 oligomer.

ACKNOWLEDGMENT

The authors thank TUBITAK Grant Commission for a research grant (Project No TBAG-107T414).

REFERENCES

- Adams R., Bullock R. E., Wilson W. C.: *J. Am. Chem. Soc.* 1923, **45**, 521.
- Grigoras M., Catanescu C. O.: *J. Macromol. Sci. Polym. Rev.* 2004, **C44**, No. 2, 1.
- Yang C. J., Jenekhe S. A.: *Chem. Mater.* 1991, **3**, 878.
- Yang C. J., Jenekhe S. A., Vanherzeele H., Meth J. S.: *Chem. Mater.* 1991, **3**, 985.
- Yang C. J., Jenekhe S. A.: *Chem. Mater.* 1994, **6**, 196.
- Yang C. J., Jenekhe S. A.: *Macromolecules* 1995, **28**, 1180.
- Marvel C. S., Hill W. S.: *J. Am. Chem. Soc.* 1950, **72**, 4819.
- Morgan P. W., Kwolek S. L., Pletcher T. C.: *Macromolecules* 1987, **20**, 729.
- Wojtkonski P. W.: *Macromolecules* 1987, **20**, 740.
- Marvel C. S., Tarköy N.: *J. Am. Chem. Soc.* 1958, **80**, 832.
- Marvel C. S., Bonsignore P. V.: *J. Am. Chem. Soc.* 1959, **81**, 2668.
- Rudzinski W. E., Guthrie S. R., Cassidy P. E.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1988, **26**, 1677.
- Barbera J., Oriol L., Serrano J. L.: *Liq. Cryst.* 1992, **12**, 37.
- Lee K. S., Won J. C., Jung J. C.: *Macromol. Chem.* 1989, **190**, 1547.
- Park S. B., Kim H., Zin W. C., Jung J. C.: *Macromolecules* 1993, **26**, 1627.
- Wang C., Shieh S., LeGoff E., Kanatzidis M. G.: *Macromolecules* 1996, **29**, 3147.
- Saegusa Y., Sekiba K., Nakamura S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1990, **28**, 3647.
- Saegusa Y., Takashima T., Nakamura S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1992, **30**, 1375.
- Saegusa Y., Koshikawa T., Nakamura S.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1992, **30**, 1369.

20. Misra M., Das D., Padhi K. B., Panigrahi A. K., Mohanty A. K.: *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* 1998, **35**, 867.
21. Park K. H., Tani T., Kakimoto M., Imai Y.: *Macromol. Chem. Phys.* 1998, **199**, 1029.
22. Hamcium C., Hamcium E., Ronova I. A., Bruma M.: *High Perform. Polym.* 1997, **9**, 177.
23. Bruma M., Schulz B., Töpnick T., Dietel R., Stiller B., Mercer F., Reddy V. N.: *High Perform. Polym.* 1998, **10**, 207.
24. Arsalani N., Geckeler K. E.: *React. Funct. Polym.* 1997, **33**, 167.
25. Yamamoto K., Higuchi M., Shiki S., Tsuruta M., Chiba H.: *Nature* 2002, **415**, 509.
26. Stochmal-Pomarzańska E., Quillard S., Hasik M., Turek W., Proń A., Lapkowski M., Lefrant S.: *Synth. Met.* 1997, **84**, 427.
27. Łuźny W., Stochmal-Pomarzańska E., Proń A.: *Synth. Met.* 1999, **101**, 69.
28. Li C. H., Chang T. C.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1990, **28**, 3625.
29. Kaya I., Koyuncu S., Çulhaoglu S.: *Polymer* 2008, **49**, 703.
30. Colladet K., Nicolas M., Goris L., Lutsen L., Vanderzande D.: *Thin Solid Films* 2004, **7**, 451.
31. Kaya I., Bilici A.: *Polimery* 2007, **52**, 827.

Received 25 I 2008.

ÇİZELGELER LİSTESİ

		Sayfa
Çizelge 3.2.9.1.	Sentezlenen poliazometin eterlerin kısaltılmış adları-----	34
Çizelge 4.1.1.1.1.1.	Sentezlenen diamin monomerlerinin FT-IR verileri-----	42
Çizelge 4.1.1.2.1.	Sentezlenen dialdehit monomerlerinin FT-IR verileri-----	43
Çizelge 4.1.1.3.1.1.	PAME-3, PAME-4, PAME-12, PAME-14, PAME-15, PAME-16, için FT-IR verileri-----	48
Çizelge 4.1.2.1.1.	(4-{[5-(4-aminofenoksi)pentil]oksi} fenil)amin'in ¹ H- NMR spektrum verileri-----	49
Çizelge 4.1.2.1.2.	[4-(2-{2-[2-(4-aminofenoksi)etoksi]etoksi} etoksi)fenil] amin'in ¹ H-NMR spektrum verileri-----	51
Çizelge 4.1.2.1.3.	(4-{[10-(4-aminofenoksi)desil]oksi} fenil)amin'in ¹ H- NMR spektrum verileri-----	52
Çizelge 4.1.2.1.4.	(4-{[12-(4-aminofenoksi)dodesil]oksi} fenil)amin'in ¹ H- NMR spektrum verileri-----	53
Çizelge 4.1.2.1.5.	[4-({4-[(4-aminofenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin'in ¹ H-NMR spektrum verileri-----	54
Çizelge 4.1.2.1.6.	(4-{[8-(4-aminofenoksi)oktil]oksi} fenil)amin'in ¹ H- NMR spektrum verileri-----	55
Çizelge 4.1.2.1.7.	4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)] dianilin'in ¹ H-NMR spektrum verileri-----	56
Çizelge 4.1.2.2.1.	DİAL-1'in ¹ H-NMR spektrum verileri-----	57
Çizelge 4.1.2.2.2.	DİAL-2'in ¹ H-NMR spektrum verileri-----	58
Çizelge 4.1.2.2.3.	DİAL-3'ün ¹ H-NMR spektrum verileri	58
Çizelge 4.2.1.1.	DİAL-1 serisi poliazometin eterlerin TGA ve DTA verileri-----	69
Çizelge 4.2.1.2.	DİAL-1 serisi poliazometin eterlerin DSC verileri-----	70
Çizelge 4.2.2.1.	DİAL-2 serisi poliazometin eterlerin TGA ve DTA verileri-----	75
Çizelge 4.2.2.2.	DİAL-2 serisi poliazometin eterlerin DSC verileri-----	76
Çizelge 4.2.3.1.	DİAL-3 serisi poliazometin eterlerin TGA ve DTA verileri-----	81
Çizelge 4.2.3.2.	DİAL-3 serisi poliazometin eterlerin DSC verileri-----	82
Çizelge 4.3.1.	Sentezlenen Maddelerin Çözünürlük Test Sonuçları	83

ŞEKİLLER LİSTESİ

		Sayfa
Şekil 1.1.	Kopolimer çeşitleri-----	2
Şekil 1.2.	Polimer oluşumu-----	3
Şekil 1.3.	İlk poliazometin sentezi-----	5
Şekil 1.5.1.	Schiff Bazlarının oluşum mekanizması-----	10
Şekil 2.1.	Eger ve Steinkopf'un sentezledikleri poliazometin-----	14
Şekil 2.2.	Karbazol ve azo boyar grup taşıyan poliazometin-----	15
Şekil 2.3.	Çözünebilir poliazometin ester-----	15
Şekil 2.4.	Karbazol ve fuloren içeren çözünebilir poliazometinler-----	16
Şekil 2.5.	Azometin bağı içeren makrosiklik yapılar-----	16
Şekil 2.6.	C ₆₀ Fulleren içeren poliazometin eter-----	17
Şekil 2.7.	Azometin bağı içeren polifenoller-----	18
Şekil 2.8.	Konjuge poliazometinler-----	18
Şekil 2.9.	Flor atomu içeren poliazometin eter-----	19
Şekil 2.1.1.	Poliazometin eterlerin sentezi-----	20
Şekil 2.1.2.	Krom iyonu içeren şelat poliazometin eter-----	21
Şekil 2.2.1.	Poliazometin eter sülfidin sentezi-----	21
Şekil 2.3.1.	Poliazometin üretan sentezi-----	22
Şekil 2.4.1.	Poliazometin ester sentezi-----	22
Şekil 2.5.1.	Poliazometin dendrimer sentezi-----	25
Şekil 3.2.1.1.	(4-{{5-(4-aminofenoksi)pentil}oksi} fenil)amin'in sentezi-----	27
Şekil 3.2.2.1.	[4-(2-{{2-[2-(4-aminofenoksi)etoksi]etoksi}etoksi}fenil)amin'in sentezi-----	28
Şekil 3.2.3.1.	(4-{{10-(4-aminofenoksi)desil}oksi} fenil)amin'in sentezi-----	29
Şekil 3.2.4.1.	(4-{{12-(4-aminofenoksi)dodesil}oksi} fenil)amin' sentezi-----	30
Şekil 3.2.5.1.	[4-({4-[(4-aminofenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin'in sentezi-----	31
Şekil 3.2.6.1.	(4-{{8-(4-aminofenoksi)oktil}oksi} fenil)amin'in sentezi-----	31
Şekil 3.2.7.1.	4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin'in sentezi-----	32
Şekil 3.2.8.1.	Dialdehitlerin sentezi-----	33
Şekil 3.2.9.1.	Poliazometin eterlerin sentezi-----	34
Şekil 4.1.1.1.1.1.	(4-{{5-(4-aminofenoksi)pentil}oksi} fenil)amin'in FT-IR	36

	spektrumu-----	
Şekil 4.1.1.1.2.1.	[4-(2-{2-[2-(4-amino fenoksi)etoksi]etoksi}etoksi)fenil] amin'in FT-IR spektrumu-----	37
Şekil 4.1.1.1.3.1.	(4-{[10-(4-amino fenoksi)desil]oksi} fenil)amin'in FT-IR spektrumu-----	38
Şekil 4.1.1.1.4.1.	(4-{[12-(4-amino fenoksi)dodesil]oksi} fenil)amin'in FT-IR spektrumu -----	39
Şekil 4.1.1.1.5.1.	[4-({4-[(4-amino fenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin'in FT-IR spektrumu -----	40
Şekil 4.1.1.1.6.1.	(4-{[8-(4-amino fenoksi)oktil]oksi} fenil)amin'in FT-IR spektrumu -----	41
Şekil 4.1.1.1.7.1.	4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin'in FT-IR spektrumu -----	42
Şekil 4.1.1.2.1.	Sentezlenen dialdehit monomerlerinin FT-IR spektrumları	43
Şekil 4.1.1.3.1.1.	PAME-3 için FT-IR spektrumu	44
Şekil 4.1.1.3.2.1.	PAME-4 için FT-IR spektrumu	45
Şekil 4.1.1.3.3.1.	PAME-12 için FT-IR spektrumu	45
Şekil 4.1.1.3.4.1.	PAME-14 için FT-IR spektrumu	46
Şekil 4.1.1.3.5.1.	PAME-15 için FT-IR spektrumu	47
Şekil 4.1.1.3.6.1.	PAME-16 için FT-IR spektrumu	47
Şekil 4.1.2.1.1.	(4-{[5-(4-amino fenoksi)pentil]oksi} fenil)amin'in ¹ H-NMR spektrumu-----	49
Şekil 4.1.2.1.2.	[4-(2-{2-[2-(4-amino fenoksi)etoksi]etoksi}etoksi)fenil] amin'in ¹ H-NMR spektrumu-----	50
Şekil 4.1.2.1.3.	(4-{[10-(4-amino fenoksi)desil]oksi} fenil)amin'in ¹ H-NMR spektrumu-----	52
Şekil 4.1.2.1.4.	(4-{[12-(4-amino fenoksi)dodesil]oksi} fenil)amin'in ¹ H-NMR spektrumu-----	53
Şekil 4.1.2.1.5.	[4-({4-[(4-amino fenoksi)metil]benzil}oksi)fenil]amin'in ¹ H-NMR spektrumu-----	54
Şekil 4.1.2.1.6.	(4-{[8-(4-amino fenoksi)oktil]oksi} fenil)amin'in ¹ H-NMR spektrumu-----	55
Şekil 4.1.2.1.7.	4,4'-[(2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilenoksi)]dianilin'in ¹ H-NMR spektrumu-----	56
Şekil 4.1.2.3.1.1.	PAME-1 için ¹ H-NMR spektrumu-----	59

Şekil 4.1.2.3.2.1.	PAME-2 için ¹ H-NMR spektrumu-----	60
Şekil 4.1.2.3.3.1.	PAME-11 için ¹ H-NMR spektrumu-----	61
Şekil 4.1.2.3.4.1.	PAME-13 için ¹ H-NMR spektrumu-----	62
Şekil 4.1.2.3.5.1.	PAME-19 için ¹ H-NMR spektrumu-----	63
Şekil 4.1.2.3.6.1.	PAME-21 için ¹ H-NMR spektrumu-----	64
Şekil 4.2.1.1.	PAME-1'e ait termal analiz eğrileri-----	65
Şekil 4.2.1.2.	PAME-2'e ait termal analiz eğrileri-----	65
Şekil 4.2.1.3.	PAME-3'e ait termal analiz eğrileri-----	66
Şekil 4.2.1.4.	PAME-4'e ait termal analiz eğrileri-----	67
Şekil 4.2.1.5.	PAME-5'e ait termal analiz eğrileri-----	67
Şekil 4.2.1.6.	PAME-6'e ait termal analiz eğrileri-----	68
Şekil 4.2.1.7.	PAME-7'e ait termal analiz eğrileri-----	69
Şekil 4.2.1.8.	DİAL-1 serisi poliazometin eterlerin DSC eğrileri-----	70
Şekil 4.2.2.1.	PAME-8'e ait termal analiz eğrileri-----	71
Şekil 4.2.2.2.	PAME-9'a ait termal analiz eğrileri-----	72
Şekil 4.2.2.3.	PAME-10'a ait termal analiz eğrileri-----	72
Şekil 4.2.2.4.	PAME-11'e ait termal analiz eğrileri-----	73
Şekil 4.2.2.5.	PAME-12'e ait termal analiz eğrileri-----	74
Şekil 4.2.2.6.	PAME-13'e ait termal analiz eğrileri-----	74
Şekil 4.2.2.7.	PAME-14'e ait termal analiz eğrileri-----	75
Şekil 4.2.2.8.	DİAL-2 serisi poliazometin eterlerin DSC eğrileri-----	76
Şekil 4.2.3.1.	PAME-15'e ait termal analiz eğrileri-----	77
Şekil 4.2.3.2.	PAME-16'ya ait termal analiz eğrileri-----	78
Şekil 4.2.3.3.	PAME-17'ya ait termal analiz eğrileri-----	78
Şekil 4.2.3.4.	PAME-18'e ait termal analiz eğrileri-----	79
Şekil 4.2.3.5.	PAME-19'a ait termal analiz eğrileri-----	80
Şekil 4.2.3.6.	PAME-20'ye ait termal analiz eğrileri-----	80
Şekil 4.2.3.7.	PAME-21'e ait termal analiz eğrileri-----	81
Şekil 4.2.3.8.	DİAL-3 serisi poliazometin eterlerin DSC eğrileri-----	82
Şekil 4.4.1.	Polimerlerin iletkenliğinin iyot ile yükleme süresine bağlı değişimi grafiği-----	84
Şekil 4.4.2.	Sentezlenen poliazometin eterlerin iletkenlik mekanizması----	84

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Süleyman ÇULHAOĞLU
Doğum Yeri : Nazilli / AYDIN
Doğum Tarihi : 03 / 01 / 1979

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümü
Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLER

Makaleler

- Kaya İ., **Çulhaoğlu S.**, 2005. The synthesis and characterization of oligo-2-[(pyridine-2-yl-methylene)amino] pyridine-3-ol. *Horizons In Polymer Research*, Chapter 11.
- Kaya İ., **Çulhaoğlu S.** 2005. The oxidative polycondensation of 4-hydroxy-benzaldimine using O₂, NaOCl and H₂O₂: *Journal of Polymer Research*, 12, 113-119.
- Kaya İ., **Çulhaoğlu S.** 2006. Synthesis, characterization, optimization reaction conditions, and molecular weight distribution of poly(4-(4-nitrobenzylideneamino) phenol). *Iranian Polymer Journal*, 15 (6): 487-495.
- Kaya İ., **Çulhaoğlu S.**, Gül M., 2006. Synthesis, characterization, conductivity and thermal degradation of oligo-2-[(4-morpholin-4-yl-phenyl)imino]methylphenol and its metal complex compound. *Synthetic Metals*, 156: 1123-1132.
- Kaya İ., Erçağ A., **Çulhaoğlu S.**, 2007. Synthesis and characterization of oligo-2-[(2-hydroxymethylphenylimino)methyl] phenol and oligo-2-[(2-hydroxymethylphenyl imino)methyl]-5-bromo-phenol. *Turkish Journal of Chemistry*, 31: 55-63.
- Kaya İ., **Çulhaoğlu S.**, Şenol D., 2007. Synthesis, characterization, thermal, anti-microbial activity, conductivity and band gap of oligo-4-[(pyridine-3-yl-imino) methyl]phenol. *Chemical Papers*, 61 (3): 199-205.
- Kaya İ., **Çulhaoğlu S.**, Şenol D., 2007. Synthesis, characterization, thermal, conductivity and band gap of oligo-4-[(4-hydroxybenzilydene) amino]phenol. *Chinese Journal of Polymer Chemistry*, 25 (5): 462-471.

- Kaya İ., **Çulhaoğlu S.**, Şenol D., 2008. Synthesis, characterization, thermal degradation and electrical conductivity of oligo[2-(2-hydroxyphenyliminomethyl benzylidene) aminophenol] and oligomer-metal complexes. *Chinese Journal of Polymer Chemistry*, 26 (2): 131-143.
- Kaya İ., Koyuncu S., **Çulhaoğlu S.**, 2008. Synthesis and characterization of novel polyazomethines containig perylene units. *Polymer*, 49: 703-714.
- Kaya İ., **Çulhaoğlu S.**, 2009. Synthesis, structures and properties of novel oligo(azomethineether)s containing or not chlorine atoms in the main chain. *Polimery*, 54: 266-274.
- Kaya İ., **Çulhaoğlu S.**, Synthesis, characterization, cyclic voltammetry and thermal properties of new poly (azomethineether)s derived from 2,2'-[1,4-phenylenebis (methyleneoxy)]dibenzaldehyde and 2,2'-[1,2-phenylenebis(methyleneoxy)] dibenzaldehyde. *Advances in Polymer Technology*, (yayına sunuldu).

Bildiriler

Katıldığı Projeler

- Tübitak Projesi: 4-[(4-hidroksibenziliden)amino]fenol ve 2-[(4-hidroksibenziliden) amino] fenol'ün sentezi, karakterizasyonu, anti mikrobiyal, termal dayanım ve yarı iletken özelliklerinin incelenmesi. Proje No: TBAG-104T062, 2004, yardımcı araştırmacı.
- DPT Projesi: Oligo-4-[(pridin-2-il-imino)metil]fenol, oligo-4-[(pridin-3-il-imino)metil] fenol ve oligo-4-[(pridin-4-il-imino)metil]fenol'ün sentezi, karakterizasyonu ve bazı özellikleri. Proje No: DPT-O2002K120170-7, 2005, yardımcı araştırmacı.
- BAP Projesi: Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)-amino]-pridin-3-ol'ün karakterizasyonu, sentezi, termal özellikleri ve optimum reaksiyon şartlarının incelenmesi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi. Proje No: 2004/28, 2005, yardımcı araştırmacı.
- Tübitak Projesi: Floren molekülü içeren Schiff Bazı süstitüe oligofenollerin sentezi, karakterizasyonu ve bazı özelliklerinin incelenmesi. Proje No: TBAG-107T414, 2007, yardımcı araştırmacı.

İLETİŞİM

E-posta: suleymanculhaoglu@yahoo.com