

**T.C.  
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI  
DOKTORA TEZİ**

**İMİN İÇEREN OLİGOMER BİLEŞİKLERİNİN  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI  
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**

**Semra KOÇA**

**Danışman:**

**PROF. DR. İSMET KAYA**

**Ocak, 2009**

**ÇANAKKALE**

**İMİN İÇEREN OLİGOMER BİLEŞİKLERİNİN  
SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI  
FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ**

**Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Doktora Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

---

**Semra KOÇA**

**Danışman:**

**Prof. Dr. İsmet KAYA**

**Ocak, 2009**

**ÇANAKKALE**

## DOKTORA TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

**SEMRA KOÇA** tarafından **PROF. DR. İSMET KAYA** yönetiminde hazırlanan **İMİN İÇEREN OLİGOMER BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir doktora tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

Yönetici

Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

Prof. Dr. Mahir ALKAN

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Doç. Dr. Mehmet BALCAN

Yrd. Doç. Dr. Sema EKİCİ

Jüri Üyesi

Jüri Üye

Tez Savunma Tarihi: 27/01/2009

Prof. Dr. Neşet AYDIN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

## TEŞEKKÜR

Çalıőmalarım boyunca her konuda bilimsel desteğini hissettiğim, uygun bir çalışma ortamı oluőturmak için her türlü gerekli bilimsel donanımı sağlayan danışman hocam Prof. Dr. İsmet KAYA'ya,

Yardımlarını esirgemeyen Arő.görevlisi Mehmet YILDIRIM'a,

Maddelerimin GPC ve CV analizlerini yapan Uzm. Dilek ŞENOL BAHÇECİ'ye,

Manevi desteklerini üzerimden hiçbir zaman eksik etmeyen kızlarım:Gülin sena KOÇA, Gülce Sema KOÇA ve özellikle çalıőmalarımda beni sürekli destekleyen eőim İlhami KOÇA'ya çok teşekkür ederim, őükranlarımı sunarım.

Semra KOÇA

## SİMGELER VE KISALTMALAR

4-2-MFİMİF	4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol
4-4-MFİMİF	4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol
2-4-MFİMİF	2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol
2-2-MFİMİF	2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol
1-2-MFİMİN2	1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol
O-1-2-MFİMİN2	Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol
O-4-2-MFİMİF	Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol
O-4-4-MFİMİF	Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol
O-2-4-MFİMİF	Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol
O-2-2-MFİMİF	Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol
THF	Tetrahidrofuran
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	Dimetilformamit
CCl <sub>4</sub>	Karbontetraklorür
CHCl <sub>3</sub>	Kloroform
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sülfürik Asit
HCl	Hidroklorik Asit
KOH	Potasyum Hidroksit
NaOCl	Sodyum Hipoklorit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen Peroksit
TMS	Tetrametilsilan
ATR	Attenuated Total Reflectance
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi

UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
SEC	Büyükölçek Ayırma Kromatografisi
CV	Döngüsel Voltametri
$E_g$	Optik band Boşluğu
$E'_g$	Elektrokimyasal Band Boşluğu
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
$T_g$	Yumuşama Sıcaklığı
$T_m$	Erime Sıcaklığı
$M_n$	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
$M_w$	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
$M_v$	Viskosite Ortalama Molekül Ağırlığı
$M_z$	Z-Ortalama Molekül Ağırlığı
HI	Heterojenlik İndeksi

# İMİN İÇEREN OLİGOMER BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

## ÖZET

Yapılan çalışmaların ilk aşamasında önce Schiff bazları sentezlendi. Sentezlenen Schiff bazları: 4-[(2-metoksifenil)iminometil]fenol(4-2-MFİMF); 2-[(2-metoksifenil)iminometil]fenol (2-2-MFİMF); 4-[(4-metoksifenil)iminometil]fenol (4-4-MFİMF); 2-[(4-metoksifenil)iminometil]fenol (2-4-MFİMF); 1-[(2-metoksifenil)iminometil]naftalen-2-ol (1-2-MFİMN2).

Daha sonraki aşamada sentezlenen Schiff bazlarının bazik sulu ortamda 50-90°C arasında hava, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NaOCl gibi oksidantlar kullanılarak polimerleri oluşturuldu. Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapıları FT-IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR analizleri ile doğrulandı. Maddeler TG-DTA, büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ve çözünürlük testleriyle karakterize edildi. Oluşan oligomerlerin optimum reaksiyon şartları çalışıldı.

SEC analizine göre sentezlenen oligomerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla bulundu.

TG analizine göre sentezlenen oligomerlerin 1000°C'deki kütle kayıpları bulundu. O-4-4-MFİMF, O-2-4-MFİMF, O-2-2-MFİMF, O-1-2-MFİMN2 termal bozunmaya karşı monomerlerine kıyasla daha yüksek kararlılık göstermiştir. Buna karşın O-4-2-MFİMF ise monomerine göre termal bozunmaya karşı daha düşük kararlılık göstermiştir. O-4-2-MFİMF, O-2-2-MFİMF, O-4-4-MFİMF, O-2-4-MFİMF, O-1-2-MFİMN2' ün elektriksel iletkenlikleri de ölçülmüş ve bu polimerlerin tipik birer yarı iletken oldukları gösterilmiştir. Elektrokimyasal olarak en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO), en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO) ve elektrokimyasal enerji boşlukları (E'g) olarak bulunmuştur. UV-Vis ölçümlerine göre optik bant boşlukları (Eg) olarak bulunmuştur. UV-Vis ölçümlerine göre optik bant boşlukları (Eg) bulunmuştur.

**Anahtar Sözcükler:** Oligo-4-[(2-metoksifenil)iminometil]fenol (O-4-2-MFİMF);  
Oligo-2-[(2-metoksifenil)iminometil]fenol(O-2-2-MFİMF); Oligo-4-[(4-  
metoksifenil)iminometil]fenol (O-4-4-MFİMF); Oligo-2-[(4-  
metoksifenil)iminometil]fenol (O-2-4-MFİMF); Oligo-1-[(2-  
metoksifenil)iminometil]naftalen-2-ol (O-1-2-MFİMN2); Oksidatif  
polikondenzasyon; Termal analiz; İletkenlik ve bant boşluğu



# SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND SOME PHYSICAL PROPERTIES OF OLIGOMER COMPOUNDS CONTAINING IMINE

## ABSTRACT

In this study, at the first stage Schiff bases were synthesized. These Schiff bases are called as 2-[(4-methoxyphenyl)iminomethyl]phenol (2-4-MPIMP); 4-[(4-methoxyphenyl)iminomethyl]phenol (4-4-MPIMP); 4-[(2-methoxyphenyl)iminomethyl]phenol (4-2-MPIMP); 2-[(2-methoxyphenyl)iminomethyl]phenol (2-2-MPIMP); 2-[(4-methoxyphenyl)iminomethyl]phenol (2-4-MPIMP); 1-[(2-methoxyphenyl)naphthalene-2-ol(1-2-MPIMN2).

On the second stage, the polymers of Schiff bases were synthesized in an aqueous alkaline medium at the temperatures between 50 °C and 90°C by using oxidants such as air, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOCl . The structures of the synthesized monomers and polymers were confirmed by FT-IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR analyses. The characterization was made by TG-DTA, size exclusion chromatography(SEC) and solubility tests. Optimum reaction conditions of synthesized oligomers were studied

According to the SEC analysis, the number average molecular weight (M<sub>n</sub>), the weight average molecular weight (M<sub>w</sub>), and polydispersity index (PDI) values of oligomers were found respectively

According to the TG analysis, at 1000°C, the weight losses of 4-2-MPIMP, O-4-2-MPIMP, 2-2-MPIMP, O-2-2-MPIMP, 4-4-MPIMP, O-4-4-MPIMP, 2-4-MPIMP, O-2-4-MPIMP, 1-2-MPIMN2, O-1-2-MPIMN2 were found respectively. O-4-4-MPIMP, O-2-4-MPIMP, O-2-2-MPIMP, O-1-2-MPIMN2 showed higher stability against thermal decomposition with comparison to their monomers. However, O-4-2-MPIMP showed lower stability against thermal decomposition with comparison to its monomer. In addition, electrical conductivities of the O-4-2-MPIMP, O-2-2-MPIMP, O-4-4-MPIMP, O-2-4-MPIMP, O-1-2-MPIMN2 were measured, it was shown that these polymers were as typical semiconductors. Electrochemically, the highest occupied molecular orbital(HOMO), the lowest unoccupied molecular orbital(LUMO) and electrochemical energy gaps (E'g) were found respectively.

The optical band gaps ( $E_g$ ) were found according to the UV-Vis measurements respectively.

**Keywords:** Oligo-4-[(2-methoxyphenyl)iminomethyl]phenol (O-4-2-MPIMP); oligo- 2-[(2-methoxyphenyl)iminomethyl]phenol (O-2-2-MPIMP); Oligo-4-[(4-methoxyphenyl)iminomethyl]phenol (O-4-4-MPIMP); Oligo-2-[(4-methoxyphenyl)iminomethyl]phenol (O-2-4-MPIMP); Oligo-1-[(2-methoxyphenyl)iminomethyl]naphthalene-2-ol (O-1-2-MPIMN2); Oxidative polycondensation; Thermal analysis; Conductivity and band gap.

<b>İÇERİK</b>	<b>SayfaNo</b>
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	iv
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	viii
<b>BÖLÜM 1-GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>BÖLÜM 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1.Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....</b>	<b>3</b>
<b>2.2.Polimerlerin Sınıflandırılması.....</b>	<b>4</b>
<b>2.3.Polimerleşme Reaksiyonları.....</b>	<b>6</b>
<b>2.3.1.Kondenzasyon Polimerizasyonu.....</b>	<b>6</b>
<b>2.3.2.Katılma Polimerizasyonu.....</b>	<b>7</b>
<b>2.3.2.1.Serbest Radikalik Katılma Polimerizasyonu.....</b>	<b>8</b>
<b>2.3.2.2. İyonik Katılma (anyonik ve katyonik) Polimerizasyonu...</b>	<b>11</b>
<b>2.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı.....</b>	<b>13</b>
<b>2.4.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı (<math>\bar{M}_n</math>).....</b>	<b>13</b>
<b>2.4.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (<math>\bar{M}_w</math>).....</b>	<b>13</b>
<b>2.4.3. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (<math>\bar{M}_v</math>) .....</b>	<b>14</b>
<b>2.4.4. Z- Ortalama Molekül Ağırlığı (<math>\bar{M}_z</math>).....</b>	<b>14</b>
<b>2.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....</b>	<b>15</b>
<b>2.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....</b>	<b>15</b>
<b>2.5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....</b>	<b>16</b>
<b>2.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....</b>	<b>16</b>
<b>2.6.Polimerler Üzerine Yapılan Çalışmalar ve Poliazometinler.....</b>	<b>17</b>
<b>2.7. Oligofenoller ve Schiff Bazı Türevli Oligofenoller.....</b>	<b>23</b>

2.8. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Temel Özellikleri.....	31
<b>BÖLÜM 3- MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>35</b>
3.1. MATERYAL.....	35
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	35
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	36
3.2. YÖNTEM.....	38
3.2.1. 4-[(2-metoksifenilimino)metil] fenol' ün (4-2-MFİMF) Sentezi...	38
3.2.1.1. 4-2-MFİMF'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	38
3.2.1.2. 4-2-MFİMF'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	39
3.2.2. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol' ün (2-2-MFİMF) Sentezi....	39
3.2.2.1. 2-2-MFİMF'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	40
3.2.2.2. 2-2-MFİMF'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	41
3.2.2.3. 2-2-MFİMF'ün H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	41
3.2.3. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol' ün (2-4-MFİMF) Sentezi...	42
3.2.3.1. 2-4-MFİMF' ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	42
3.2.3.2. 2-4-MFİMF'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	43
3.2.3.3. 2-4-MFİMF' ün H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	44
3.2.4. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol' ün (4-4-MFİMF) Sentezi....	44
3.2.4.1. 4-4-MFİMF' ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	45
3.2.4.2. 4-4-MFİMF' ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	45
3.2.4.3. 4-4-MFİMF' ün H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile Oksidatif Polikondenzasyonu .....	46
3.2.5. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol' ün (1-2-MFİMN2) Sentezi.....	46
3.2.5.1. 1-2-MFİMN2' ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	47
3.2.5.2. 1-2-MFİMN2'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	48
3.2.5.3. 1-2-MFİMN2'ün H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	48
<b>BÖLÜM 4- SONUÇ VE TARTIŞMA.....</b>	<b>50</b>
4.1. Sentezlenen Schiff Bazlarının Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	50
4.1.1. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün Oksidatif	50

<b>Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi.....</b>	
4.1.1.1. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	50
4.1.1.2. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	51
4.1.1.3. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	52
4.1.2. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi.....	53
4.1.2.1. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	54
4.1.2.2. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	55
4.1.2.3. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	56
4.1.3. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi.....	57
4.1.3.1. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	57
4.1.3.2. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	58
4.1.4. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi.....	59
4.1.4.1. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	60
4.1.4.2. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	61
4.1.5. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi.....	62
4.1.5.1. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	62
4.1.5.2. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	63

4.1.5.3. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	64
4.2. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri.....	65
4.2.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları.....	65
4.2.1.1. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR Spektrumu...	65
4.2.1.2. Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	66
4.2.1.3. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR Spektrumu...	66
4.2.1.4. Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	67
4.2.1.5. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR Spektrumu....	68
4.2.1.6. Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	69
4.2.1.7. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR Spektrumu...	69
4.2.1.8. Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	70
4.2.1.9. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün FT-IR Spektrumu.....	71
4.2.1.10. Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün FT-IR Spektrumu.....	71
4.2.2. Sentezlenen Maddelerin UV-Vis Spektrumları.....	72
4.2.2.1. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis Spektrumu....	73
4.2.2.2. Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis Spektrumu.....	73
4.2.2.3. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis Spektrumu....	74
4.2.2.4. Oligo -2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis Spektrumu.....	74
4.2.2.5. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis Spektrumu....	75
4.2.2.6. Oligo -2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis Spektrumu.....	75
4.2.2.7. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis Spektrumu...	76
4.2.2.8. Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis Spektrumu.....	76

4.2.2.9. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün UV-Vis Spektrumu.....	77
4.2.2.10. Oligo -1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün UV-Vis Spektrumu.....	77
4.2.3. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri.....	78
4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları.....	79
4.2.4.1. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu..	79
4.2.4.2.Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	81
4.2.4.3. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu..	83
4.2.4.4.Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	85
4.2.4.5. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu..	87
4.2.4.6.Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	89
4.2.4.7. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu..	91
4.2.4.8.Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	93
4.2.4.9. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	95
4.2.4.10.Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu .....	98
4.2.5. Sentezlenen Maddelerin <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları .....	99
4.2.5.1.2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	99
4.2.5.2.Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	101
4.2.5.3.2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	102
4.2.5.4. Oligo-2- [(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu.....	103

4.2.5.5. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR	
Spektrumu .....	104
4.2.5.6.Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR	
Spektrumu.....	105
4.2.5.7.4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR	
Spektrumu.....	107
4.2.5.8.Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR	
Spektrumu.....	108
4.2.5.9.1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>13</sup> C-NMR	
Spektrumu .....	109
4.2.5.10.Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>13</sup> C-	
NMR Spektrumu.....	110
4.3. Sentezlenen Maddelerin Termal Analizleri ve Polimerlerin SEC	
Analizleri.....	112
4.3.1. Sentezlenen Bileşiklerin TGA ve DTA Analizleri.....	112
4.3.1.1. 4-4-MFİMİF ve P-4-4-MFİMİF'ün TGA ve DTA Analizi....	112
4.3.1.2. 2-4-MFİMİF ve O-2-4-MFİMİF'ün TGA ve DTA Analizi....	113
4.3.1.3. 2-2-MFİMİF ve O-2-2-MFİMİF'ün TGA ve DTA Analizi....	115
4.3.1.4. 4-2-MFİMİF ve O-4-2-MFİMİF'ün TGA ve DTA Analizi.....	117
4.3.1.5. 1-2-MFİMİN2 ve O-1-2-MFİMİN2 TGA ve DTA Analizi.....	119
4.3.2. Sentezlenen Oligomerlerin SEC Analizleri.....	123
4.3.2.1.Oligo -4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün SEC Analizi...	123
4.3.2.2. Oligo -2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün SEC Analizi...	125
4.3.2.3. Oligo -2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün SEC Analizi...	128
4.3.2.4. Oligo -4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün SEC Analizi...	130
4.3.2.5. Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün SEC	
Analizi.....	132
4.4. Sentezlenen Polimerlerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi...	134
4.4.1. Elektriksel Özellikler.....	134
4.4.2. Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerinin	
İncelenmesi.....	141



4.4.3. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi.....	145
4.5. 4-[(2-metoksifeniliminometil]fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Mekanizması.....	148
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>153</b>
<b>Ekler.....</b>	<b>I</b>
<b>EK-1: Synthesis, Characterization, Thermal Properties and Conductivity of Oligo-4-[(2-methoxyphenylimino)methyl]phenol.....</b>	<b>I</b>
<b>Tablolar.....</b>	<b>XV</b>
<b>Şekiller.....</b>	<b>XXI</b>
<b>Yaşam Öyküsü.....</b>	<b>XXII</b>

## BÖLÜM 1

### GİRİŞ

Polimerler kullanım alanı çok geniş olan maddelerdir. Günlük hayatımızda bir çok doğal veya sentetik polimer kullanılmaktadır. Polimerlerin sentetik olarak üretilip çeşitli alanlarda kullanılmasından çok daha önceleri insanlar giyinme amaçlı olarak yün, pamuk, keten türü doğal liflerden yararlanmış, günlük hayatta kullandığı çoğu malzemeyi çelik, cam, odun, taş, tuğla gibi maddelerden yapmıştır. Daha sonraları plastik tabak, sentetik kumaş, poşet ve suni deri gibi pek çok ürünü sentetik yollarla üretmiştir.

Günümüzde hayatımızın her alanına nüfuz eden polimerlerin bir sınıfını teşkil eden polifenoller de uzay teknolojisi, uçak sanayii gibi alanlarda kullanılmaktadırlar. Tutkal, boya, grafit gibi maddelere de ayrıca katkı maddesi olarak ilave edilmektedirler. Oligofenoller ve türevleri paramagnetizma, yarı iletkenlik, elektrokimyasal hücre ve yüksek enerjiye karşı dayanıklılık gibi bir çok yararlı özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı oligofenoller yüksek sıcaklığa dayanıklı kompozitlerin, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerin, yapıştırıcıların, fotoresist ve antistatik materyallerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Oligofenollerin halojenli türevleri ateşe dayanıklı materyallerin üretiminde kullanılabilirdiği gibi Schiff bazı türevli oligofenoller de antimikrobiyal madde olarak kullanılabilir. Ayrıca konjuge bağlı oligofenoller yarı iletkenlik özellik gösterirler ve elektronik, opto-elektronik, fotonik gibi maddelerin hazırlanmasında kullanılabilirler.

Oligofenoller ve türevlerinin bu özelliklerini göz önüne alarak yapılan bu çalışmanın amacını:

I. Konjuge bağ yapısına sahip Schiff bazı türevli oligofenoller olan oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol, oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol, oligo-4-[4-metoksifenilimino)metil]fenol, oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol, oligo- 1-

[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün sentezi ve reaksiyon şartlarının belirlenmesi.

II. Sentezlenen bu polimerlerin termal, elektrokimyasal, optik ve elektriksel gibi fiziksel özelliklerinin belirlenmesi şeklinde özetleyebiliriz.

## BÖLÜM 2

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimer; çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucu oluşan yüksek molekül ağırlıklı maddelere verilen genel bir addır. Vinil, allil, karboksil, ester, hidroksit ve amin gibi fonksiyonel grupları bulunan ve polimerleşebilen maddelere “monomer”, polimer zincirinde tekrar eden birimlere ise “mer” denir. Polimerleşmenin gerçekleştiği reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonu denir. Polimerizasyon reaksiyonunda tekrarlanan birimlerin aynı veya farklı cins monomerlere ait olmasına göre elde edilen ürün homopolimer, kopolimer veya terpolimer adını alır. Polimerin yapısında aynı cins monomer bulunuyorsa “homopolimer”, iki farklı monomer birimi bulunuyorsa “kopolimer”, üç farklı monomer birimi bulunuyorsa “terpolimer” adını alır.

Polimerler kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından küçük moleküllü maddelere nazaran farklılık gösterir. Bu nedenle küçük moleküllü maddeler için zaman içinde geliştirilen ve kullanılagelen tanımlama ve kavramlar polimerlerin davranışlarını açıklamada yetersiz kalmaktadır. Günümüzde ayrı bir bilim dalı olarak karşımıza çıkan polimer kimyası kaynaklarında geleneksel kimya kitaplarında karşılaşılmayan farklı terimler bulunması polimerlerin kendilerine has farklı özellikler içermelerinden kaynaklanmaktadır.

Modern polimer kimyasının gelişmesinde önderlik yapan ve 1953 yılında Kimya alanında Nobel ödülü almış olan Alman kimyacı Herman Staudinger, doğal ve sentetik polimerlerin o zamana kadar kabul edilen kolloidal ya da halkalı yapıda moleküller olmadığını, zincire benzer uzun moleküllerden oluştuğunu ilk kez 1920 yılında öne sürmüştür. Staudinger’in bu buluşu önceleri destek görmese de 1930’lu yıllarda gerçeğin böyle olduğu anlaşılmıştır. 1960’lı yıllarda NMR analizlerinin, 1980 yılında katı-hal NMR’ının ve FT-IR’ın, daha sonraki yıllarda ise Raman

Spektroskopisi ve yüzey analiz tekniklerinin kullanılmasıyla polimerlerin yapısı ayrıntılı bir şekilde aydınlatılmaya başlanmıştır.

2.Dünya Savaşı sonrasında sentetik olarak üretilen maddelerde çeşitliliğin hızlı bir şekilde arttığı görülür. Bunun nedeni polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerinin elde edilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Bu maddelerin insan yaşamını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de sürmektedir. Örneğin *kevlar* ve *nomex* karışımından kurşun geçirmez yelekler yapılmaktadır.

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, dekoratif, kimyasal aktiviteleri düşük ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu özelliklerinden dolayı makina, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği, tıp, biyokimya, biyofizik ve mikrobiyoloji gibi bir çok alanda kullanılmaktadırlar. Dünyadaki sentetik polimer üretimi 1970'li yıllardan 1990'lı yıllara kadar 2 kattan fazla artış göstermiştir. Günümüzde ise çeşitli polimer maddelerinin yapısının ve özelliklerinin araştırılması sonucu plastik endüstrisi oldukça gelişmiş ve bir çok ihtiyaca cevap verir hale gelmiştir.

## 2.2.Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerlerin sahip oldukları farklı özelliklere göre çeşitli sınıflandırmalar yapılmaktadır. Bu sınıflandırmaların bazıları aşağıda verilmiştir:

Sentez Yöntemine Göre:

- a) Kondenzasyon polimerleri
- b) Katılma polimerleri

Yapılarına Göre:

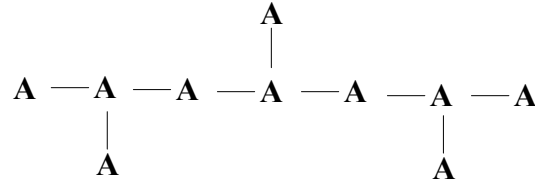
- a) Organik polimerler
- b) İnorganik polimerler

Zincir Şekillerine Göre:

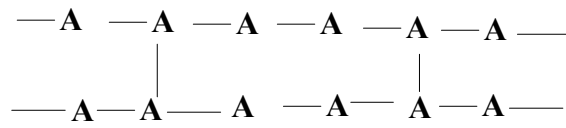
a) Düz zincirli (Lineer) polimerler



b) Dallanmış polimerler



c) Ağ yapılı polimerler



Monomer Çeşitlerine Göre:

a) Homopolimerler : Tek bir monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler.



b) Kopolimerler : İki farklı monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler.

Bunlar da üç çeşittir:

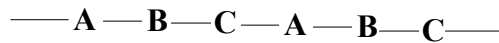


*Ardışık kopolimerler*

*Blok kopolimerler*

*Rastgele kopolimerler*

c) Terpolimerler : Üç farklı monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler.



Kaynağına Göre:

a) Doğal polimerler

b) Sentetik polimerler

Isıya Karşı Gösterdikleri Davranışlara göre:

a) Termoplastik polimerler

b) Termosetting polimerler

Uzaydaki Yapılarına Göre:

- a) İzotaktik polimerler
- b) Sindiyotaktik polimerler
- c) Ataktik polimerler

### 2.3. Polimerleşme Reaksiyonları

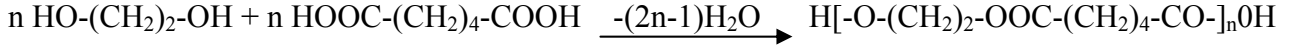
Polimerleşme reaksiyonları temelde iki kısımda incelenir:

1. Kondenzasyon Polimerizasyonu
2. Katılma Polimerizasyonu
  - a) Serbest radikalik katılma polimerizasyonu
  - b) İyonik katılma (anyonik ve katyonik) polimerizasyonu

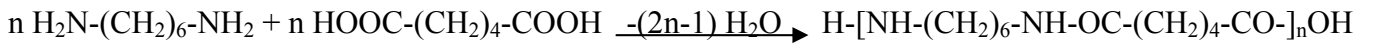
#### 2.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gibi küçük bir grubun ayrılmasıyla oluşan tepkimelere kondenzasyon tepkimeleri denir. Kondenzasyon polimerizasyonunda iki ya da daha çok fonksiyonel grup bulunduran moleküller arasından küçük bir molekül ayrılmasıyla önce dimer oluşur. Sonra trimer, tetramer... şeklinde zamanla bağlanan birim sayısı ve dolayısıyla molekül ağırlığı artar. Bu polimerizasyonda monomerik maddelerin polifonksiyonel olması gerekir. Katılma polimerizasyonundan farklı olarak bu reaksiyonda zamanla polimerin molekül ağırlığında artış gözlenir. Polimerizasyonda -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub> gibi fonksiyonel gruplara sahip moleküller arasında esterleşme, amitleşme gibi reaksiyonlar oluşurken su gibi küçük bir molekül ayrılır. Ancak poliüretanların eldesi ve ε-kaprolaktam halkasının açılmasıyla naylon-6'nın oluşumunda monomerlerin katılması esnasında aradan küçük bir grup ayrılmaz. Bununla beraber bu reaksiyonlar da “kondenzasyon polimerizasyonu” içerisinde değerlendirilir.

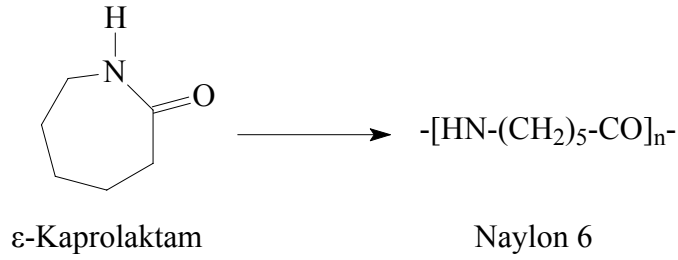
Kondenzasyon polimerizasyonu ile elde edilen polimerler “poliesterler, poliamitler, poliüretanlar” gibi sınıflara ayrılırlar. Poliesterlerin oluşumunda bir diolle bir diasitin veya asit halojenürünün reaksiyonu gerçekleşirken aradan 1 mol su (asit halojenür kullanıldığında 1 mol HX) ayrışır. Etilen glikol ile adipik asitin kondenzasyon ürünü poliesterler için örnek olarak gösterilebilir:



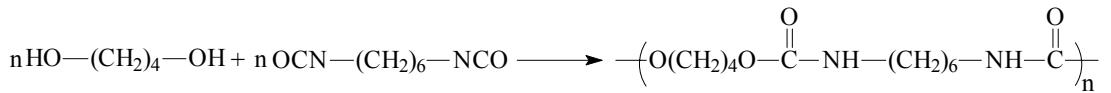
Diaminlerle dikarboksilik asitlerin kondenzasyon ürünü olan poliamitlere naylonlar da denir ve kullanılan diasit ve diaminin karbon sayısına göre “Naylon 6,6”, “Naylon 6,10” gibi isimler alırlar. Burada “Naylon 6,6” ifadesi 6 karbonlu diamin olan heksametilendiamin’in 6 karbonlu diasit olan adipik asitle kondenzasyon ürününü ifade eder.



$\epsilon$ -Kapolaktam’ın halka açılmasıyla oluşan poliamite ise “Naylon 6” denir. Burada diğer kondenzasyon reaksiyonlarındaki gibi ortamdan su akışı olmaz. Polimerizasyon tepkimesi şu şekilde ifade edilir:



Diizosiyanatlarla diollerin polimerizasyonundan poliüretanlar elde edilir. Poliüretanlara örnek olarak 1,4-Bütandiol ile 1,6-Hekzadiizosiyanat’ın polimerizasyon ürünü verilebilir.



### 2.3.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu genelde doymamışlık içeren monomerlerin kullanıldığı polimerizasyon çeşididir. Katılma polimerizasyonunda reaksiyon ortamına monomerle birlikte reaksiyonu başlatıcı bir madde ilave edilir. Bu polimerizasyonda zamanla polimer verimi artmasına rağmen kondenzasyon polimerizasyonunda olduğu gibi



molekül ağırlığında sürekli bir artış gözlenmez. Herhangi bir anda reaksiyon ortamı incelense yüksek  $M_n$ 'lı polimer birimleri, monomer birimleri ve az sayıda büyümekte olan zincirlerin varlığı gözlenir. Katılma polimerizasyonu reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak “Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu” ve “İyonik Katılma Polimerizasyonu” olmak üzere 2 grupta incelenir.

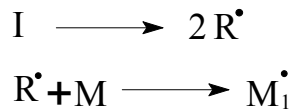
### 2.3.2.1. Serbest Radikalik Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonları üç basamaktan oluşur.

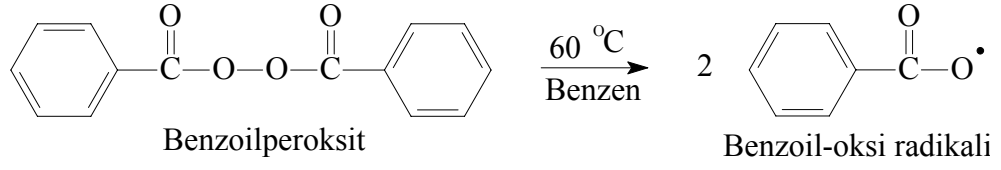
1) Başlama Basamağı 2) Büyüme Basamağı 3) Sonlanma Basamağı

Üzerinde ortaklanmamış elektron bulunduran atom veya atom gruplarına “radikaller” denir. Radikaller çok aktif, kararsız, yüksek enerjili ara ürünlerdir. Radikal oluşumu termal veya fotokimyasal olarak sağlanır.

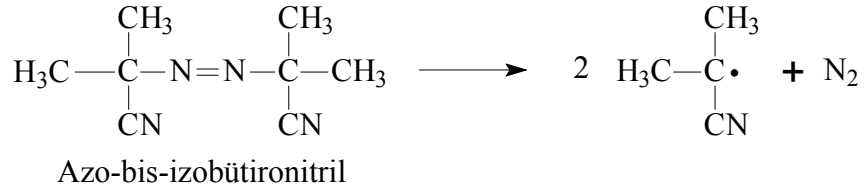
Radikalik mekanizmayla yürüyen polimerizasyon tepkimelerinde başlama basamağında ortama radikal oluşumunu sağlayan bir radikalik başlatıcı eklenir. Oluşan radikal birimleri monomer birimlerini etkileyerek monomerik radikal oluşumu sağlar. Büyüme basamağında başlama basamağında oluşan monomerik radikal diğer monomer birimlerini bağlayarak zincir büyümesi gerçekleşir. Tepkimenin sonlandığı sonlanma basamağında ise ortamdaki radikal ürünler birleşir ve tepkime sona erer. [I] bir radikalik başlatıcıyı göstermek üzere başlama tepkimesi şu şekilde ifade edilir.



En çok kullanılan radikal başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Peroksit olarak en çok benzoilperoksit kullanılmaktadır. Bu madde kendiliğinden serbest radikale parçalanır ve bu parçalanma olayı yaklaşık 50 ile 60°C arasında, belli bir hızla gerçekleşir. Benzoilperoksitin'in benzen içinde benzoil-oksi radikallerine parçalanması şu şekilde ifade edilir:

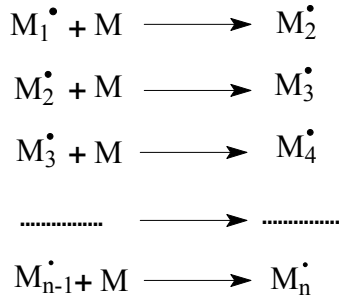


Çokça kullanılan bir diğer radikal başlatıcı “azo-bis-izobütironitril”dir. Bu başlatıcının radikaline ayrışması şu şekilde ifade edilir:

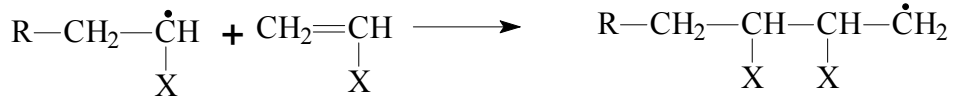


Yukarıdaki reaksiyonlarda oluşan radikaller, monomerle tepkimeye girerek monomerik radikali oluştururlar. Bu başlatıcılardan başka NaOCl, Di-t-bütil peroksit, trifenil metil azobenzen, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi radikal başlatıcılar da kullanılabilir.

Büyüme basamağında, başlama basamağında oluşan monomerik M<sub>1</sub>• radikalinin monomer birimlerini katarak zincir büyümesi gerçekleşir.



Büyüme basamağında monomerlerin katılması için üç farklı bağlanma vardır. Bunlar: Baş-baş bağlanma, kuyruk-kuyruğa bağlanma ve baş-kuyruğa bağlanma şeklinde ifade edilir. Vinil halojenür türündeki bir monomerin polimerizasyonu esnasındaki bu bağlanma şekilleri aşağıdaki gibi gösterilir:



### Baş-başa bağlanma



### Baş-kuyruğa bağlanma

Bu bağlanmalardan baş-kuyruğa bağlanma şekli daha az rastlanılan bir bağlanma şeklidir.

Polimer zincirinde üzerinde ortaklanmamış elektron bulunduran atoma “aktif merkez” denir. Radikalik katılma polimerizasyonlarının sonlanma basamakları iki ayrı aktif merkezin bir araya gelerek bimoleküler tepkimeyle radikalik karakterin ortadan kalkmasıyla oluşur. Sonlanma basamağı iki farklı şekilde olabilir:

**a) Kombinasyonla Sonlanma:** Bu sonlanma şeklinde polimerizasyon ortamında büyüyen iki polimerik zincirin aktif merkezleri bir araya gelirler.



### Kombinasyonla Sonlanma

**b) Disproporsiyonla Sonlanma:** Bu sonlanma şeklinde radikalik moleküllerin birinden ayrılan hidrojen radikali diğer bir radikalik zinciri sonlandırır. Hidrojen radikalinin ayrıldığı molekülün ucunda olefinik çift bağ oluşur. Böylece biri doymuş, diğeri doymamış iki polimer molekülü oluşur.



Disproporsiyonla Sonlanma

Genel olarak bir polimerleşme reaksiyonunda her iki sonlanma da bir arada cereyan eder. Ancak bunlardan eşik enerjisi düşük olan tepkime daha baskındır. Bunlara ek olarak şu sonlanmalar da görülebilir:

- a) Bir aktif büyüyen zincirin başlatıcı radikaliyle reaksiyona girmesiyle olan sonlanma,
- b) Zincir transfer reaksiyonu ile olan sonlanmalar. Bunlar:
  - Monomere transfer
  - Polimer zincirine transfer
  - Başlatıcıya transfer
  - Çözücüye transfer şeklinde olabilir.

Transfer tepkimeler küçük molekül ağırlıklı polimer elde edilmesine neden olur. Bunu önlemek için polimerizasyon ortamının her türlü safsızlıktan arındırılmış olması gerekir.

### 2.3.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu

Polimerizasyon reaksiyonları radikalik mekanizmanın yanında başka mekanizmalarla da gerçekleşebilir. Monomer birimlerinin iyonik mekanizmayla birbirine bağlanması reaksiyonuna “iyonik polimerizasyon” denir. İyonik polimerizasyon “anyonik polimerizasyon” ve “katyonik polimerizasyon” olmak üzere ikiye ayrılır. Polimerizasyon sırasında, zincir taşıyıcılar karbonyum iyonları ise bu tür polimerizasyonlara “katyonik polimerizasyon”, zincir taşıyıcılar karbanyon iyonları ise bu tür polimerizasyona “anyonik polimerizasyon” denir. Bundan başka, koordinasyon bileşikleri, metaller yada metal oksitleri ile başlatılan zincir polimerizasyonları da genel olarak iyonik mekanizma ile gösterilirler. Monomerlerin ne zaman iyonik (anyonik ve katyonik) veya koordinasyon (kompleks) yapıcı

başlatıcılar üzerinden polimerleştirilebileceği, monomerdeki süstitüe gruba bağlıdır. Alkoksî, fenil, vinil, 1,1-dialkil gibi elektron verici grup taşıyan monomerler katyonik mekanizma ile polimerleşirken ; nitril, karboksil gibi elektron çekici grupları bulunan monomerler anyonik polimerizasyona uğrayabilirler.

İyonik polimerizasyon, genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyonlar radikal polimerizasyona göre son derece hızlı ve spesifiktir. Reaksiyon hızlarının kontrol edilmesi ve reaksiyonun polimer tarafına kaydırılması için  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  veya daha düşük sıcaklıklarda çalışılır.

İyonik polimerizasyonda başlama ve sonlanma reaksiyonları çok çeşitli yollar üzerinden ilerler. Genellikle sonlanma, büyüyen zincirin makromoleküler bir katılma reaksiyonu veya çözücü transferi ile gerçekleşir.

#### **a) Katyonik Polimerizasyon**

Bu çeşit iyonik polimerizasyonda büyüyen merkez katyonik karakterdedir. Katyonik polimerik merkez, monomer moleküllerini katarak, polimerin oluşmasını sağlar. Katyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak halojenli asitler ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  vb) ve Lewis asitleri ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_3$  vb) kullanılır.

#### **b) Anyonik Polimerizasyon**

Bu tür polimerizasyonda aktif merkezler anyonik karakterdedir ve anyonik olan uca monomer ilavesi ile ilerleyen bir polimerizasyondur. Anyonik olarak polimerleşen maddelere örnek olarak; laktamlar, izopren, metilmetakrilat ve akrilonitril gösterilebilir.

Anyonik polimerizasyonda başlatıcılar bazik özellik gösterirler. Bunlardan bazıları;  $\text{KNH}_2$ ,  $\text{Na}_{(k)}$ , siyanürler ve alkoksî bileşikleridir.

Anyonik polimerizasyonda katalizörler polar çözücüler varlığında aktiflik göstermezler. Su, alkol, ketonlar vb. gibi polar çözücüler ya katalizörü bozarlar veya kuvvetli kompleks bileşikler oluşturarak, başlatıcının aktivite göstermesini önlerler. Bu nedenle iyonik polimerizasyon reaksiyonları sulu ortamda yürüyen süspansiyon ve

emülsiyon prosesleri ile yapılamazlar. Anyonik polimerizasyonda, metil klorür, etilen diklorür, pentan, nitrobenzen gibi apolar çözücüler kullanılır.

#### 2.4.Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

Küçük molekülü maddeler ve monomerlerin molekül ağırlıkları, tam ve kesin olarak bilinir. Aynı bir maddenin bütün molekülleri aynı molekül ağırlığına sahiptir. Örneğin, bir  $\alpha$ -Metilstiren şişesi içindeki bütün  $\alpha$ -Metilstiren moleküllerinin ortalama ağırlığı 118 g/mol dür.

Fakat  $\alpha$ -Metilstiren polimerleştiğinde poli- $\alpha$ -Metilstiren içindeki moleküllerin ağırlıkları birbirine eşit değildir. Bunun nedeni polimerleşme esnasında farklı sayıda monomerlerin birbirine bağlanmasıyla farklı uzunlukta polimer zincirlerinin oluşmasıdır. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlıkları ortalama olarak verilir. Molekül ağırlığı tayininde temel alınan özelliğe göre ortalama molekül ağırlıkları değişik şekillerde ifade edilir. Bunlardan başlıcaları şunlardır:

##### 2.4.1.Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı ( $\bar{M}_n$ )

Son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden faydalanılarak bulunur.

$N_x$ : Ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin sayısı,

$M_x$ : Herbir molekülün molekül ağırlığı olmak üzere sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x}$$

##### 2.4.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı ( $\bar{M}_w$ )

Işık saçılması yöntemi ile bulunan molekül ağırlığıdır. Sayıca ortalama molekül ağırlığına benzer şekilde ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı da,

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x}$$

şeklinde ifade edilir.

### 2.4.3. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı ( $\overline{M}_v$ )

Viskozite ölçümü ile bulunan molekül ağırlığıdır.  $\alpha$  sıcaklık, polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen bir sabit olmak üzere viskozite ortalama molekül ağırlığı, Kohn-Marck-Howing-Sakurada eşitliğinden hesaplanır.

$$|\eta| = M_v^\alpha \cdot K$$

Burada “ $|\eta|$ ” limit viskoziteyi gösterirken, “ $\alpha$ ” ve “K” polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen sabitlerdir. Bilinen polimerler için bu değerler polimer el kitaplarından bulunabilir.

### 2.4.4. Z- Ortalama Molekül Ağırlığı ( $\overline{M}_z$ )

Çok yaygın kullanılmayan bu ortalama değer aşağıdaki matematiksel ifade ile tanımlanabilir:

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

Z-Ortalama molekül ağırlığını tayin etmek için ultrasantrifüj yöntemi kullanılmaktadır.

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, molekül dağılımını ifade etmek için heterojenlik indeksi (HI) veya polidisperslik indeksi (PDI) olarak tanımlanan  $M_w/M_n$  oranı kullanılır. HI değeri monodispers bir polimer için 1 olup, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerde 2-5, geniş dağılımlarda ise 5-100 arasında değişir. Polimerik maddeyi karakterize etmek için, çoğu kez ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi yeterli değildir. Molekül ağırlığı dağılımını kesin olarak bilmek gerekebilir (Saçak, 2002).

## 2.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Polimerler genellikle %100 kristal olmayıp amorf kısımlara sahiptirler. Polimerler kristal kısımları için sahip oldukları erime noktasının ( $T_m$ ) yanında amorf kısımlar nedeniyle yumuşama sıcaklıklarına da ( $T_g$ ) sahiptirler. Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları  $T_g$  ve kristal erime sıcaklıkları  $T_m$  bu maddelerin kullanılabilirliklerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem  $T_g$  hem de  $T_m$ ' in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima  $T_g$ 'nin üzerinde  $T_m$ 'in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı  $T_m$ 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı  $T_g$ 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur (Saçak, 2002).

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi gibi özelliklerden faydalanarak yumuşama ve erime sıcaklıkları tespit edilebilir. Polimerlerin  $T_g$  ve  $T_m$  değerleriyle belli sıcaklıklardaki kütle kayıpları, kristallenme sıcaklıkları ve kristalinite, saflık belirlenmesi, ısı kapasitesi belirlenmesi, faz geçişleri ve bu değişimlere bağlı entalpi değişimleri gibi bir çok verinin elde edilebildiği termal analiz metotları bulunmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve bunlardan bazılarının bir arada kullanıldığı eş zamanlı termal analiz sistemleridir. Ayrıca bu metotların FT-IR ve MS gibi yapısal karakterizasyon yöntemleriyle birleştirilerek kullanıldığı çoklu analiz sistemleri de bulunmaktadır ( TG-FT-IR, DSC-FT-IR-MS gibi).

### 2.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TGA eğrisinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer



örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

### **2.5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)**

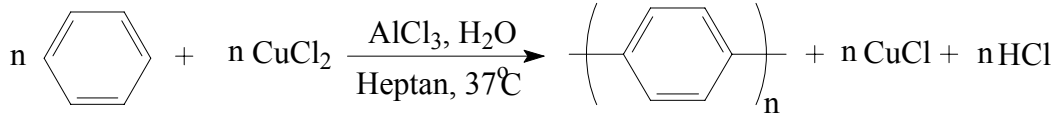
Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay meydana gelirse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir.

### **2.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)**

Bu metot DTA ile ölçüm tekniği ve elde edilen bulgular açısından benzeşmektedir. Aradaki en önemli teknik fark şudur: DTA tekniğinde referans maddeyle örnek madde aynı zamanda eşit hızda ısıtılırken iki madde arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. DSC metodunda ise örnek maddeyle referans madde sıcaklıkları aynı olacak şekilde ısıtılır. Bu esnada meydana gelen ekzotermik ve endotermik olaylar nedeniyle sıcaklıklar birbirinden farklılaşacağı için sıcaklığın azaldığı tarafa daha fazla ısı gönderilerek sıcaklığın eşit olması temin edilir. DSC yönteminde incelikte ölçülebilen bir nicelik olan elektrik akımı izlendiğinden daha güvenilir sonuçlar elde edilmektedir (Skoog ve diğ., 1998).

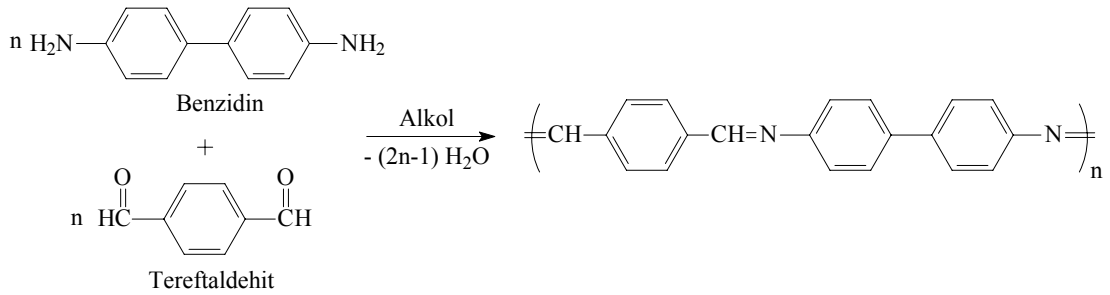
## 2.6. Polimerler Üzerine Yapılan Çalışmalar ve Poliazometinler

Polimerlerin bir çok ihtiyaca cevap vermesi nedeniyle günümüze kadar pek çok çeşidi sentezlenmiş ve kullanıma sunulmuştur. 1962 yılında, kuvvetli anorganik oksitlendiriciler,  $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{FeCl}_3$  varlığında katalizör olarak  $\text{AlCl}_3$ 'ün etkisiyle katılma reaksiyonuna yatkınlığı olmayan benzen poliparafenilene dönüştürülmüştür. (Kovacic ve diğ., 1962)



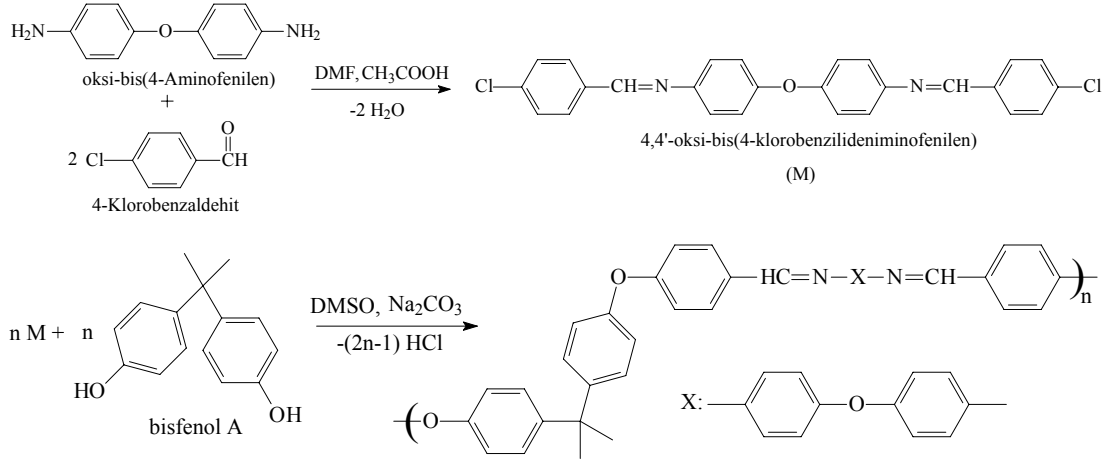
Poliparafenilenin tuğla renkli, toz şeklinde, katı bir madde olduğu belirlenmiştir. Poliparafenilenin özellikleri incelendiğinde bilinen polimerler arasında sıcaklığa, plazmaya ve radyasyona en dayanıklı maddeler arasındadır. Poliparafenilen yarı-iletken bir polimer olmasına rağmen, hiçbir çözücüde çözünmediği için çok fazla kullanışlı değildir.

Schiff bazı polimerleri veya poliazometinler olarak da bilinen poliiminler özellikle son yıllarda kullanışlı özellikleri ve geniş kullanım alanlarıyla dikkat çekmektedir. İlk poliazometinler 1923 yılında Tereftaldehit ile benzidin ve dianisidinin reaksiyonundan elde edilmiştir (Adams ve diğ., 1923).



Marin ve diğ. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada ilk aşamada monomerin sentezi için 4-Klorobenzaldehit ile oksibi(4-Aminofenilen)in DMF içerisinde katalizör olarak asetik asit kullanılarak kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve 4,4'-oksibi(4-klorobenzilideniminofenilen) elde edilmiştir. Sonra 4,4'-oksibi(4-klorobenzilideniminofenilen) ile bisfenol A, susuz potasyum karbonat varlığında

DMSO içerisinde reaksiyona sokulmuş ve bir poliazometin-eter elde edilmiştir. Yapılan bu çalışmada bisfenol A'nın polimer zincirinde devam edişi polimere bir çok organik çözücüde çözünme özelliği kazandırdığı görülmüştür. Elde edilen polimerin DSC metoduyla ısıl kararlılıklarının da incelendiği çalışmada sentezlenen ürün 4 farklı polimer fraksiyonuna ayrılmıştır.



2004 yılında imin oligomerleri ve polimerleri için yapılan bir derleme çalışmasında poliiminlerin sentezi için sıklıkla kullanılan polikondenzasyon reaksiyonunun yanında ana zincirinde azometin veya azin bağları bulunduran ve yapısında pirol, tiyofen, furan ve naftalen türevli aromatik halkalar içeren monomerlerin kimyasal ve elektrokimyasal oksidasyonuyla poliimin sentezi de incelenmiştir (Grigoras ve Catanescu, 2004). Grigoras ve Catanescu'nun yaptığı bu çalışmada elektrokimyasal oksidasyon yönteminde ince film halinde polimerlerin hızlı ve basitçe elektrot yüzeyinde sentezlenebilmesi, polimerizasyon hızı ve aktif merkez konsantrasyonunun kontrolü, yöntemi avantajlı hale getirdiği vurgulanmıştır. Azometin bağı içeren monomerlerin kimyasal polimerizasyonunda  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ , susuz  $\text{FeCl}_3$  ve  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$  gibi bir çok inorganik oksidantın kullanıldığı, bunlardan ilk ikisinin düşük oksidasyon potansiyeli nedeniyle ( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  elektroda karşı yaklaşık 0,8eV) sadece pirol monomerlerini polimerleştirebildiği, tiyofen türevlerinin daha güçlü oksidantlara ihtiyaç duyduğu belirtilmiştir. Aynı çalışmada poliiminlerin ısıl özellikleri, opto-elektronik özellikleri, elektriksel ve mekaniksel özellikleri gibi nitelikleri incelenmiş ve poliazometinlerin konjuge bağ sistemine sahip

olmaları nedeniyle elektriksel iletkenlik gösterdikleri ifade edilmiştir. Bunun yanında poliazometinlerin yapısında yer alan azot atomları sayesinde iyot ile doplanarak elektriksel iletkenliklerinin artırılabilirdiği, ancak bunun mekanizmasının henüz tam olarak aydınlatılamadığı vurgulanmıştır.

İyotla doplanmış poliazinlerin spektroskopik çalışmalarından elde edilen veriler bunların azot merkezli bipolar yük taşıyan yapıda ( N(+)-C=C-N(+ ) ) olduğu yorumunu getirmiştir (Hauser ve diğ., 1987; Euler, 1988; Chaloner gill ve diğ., 1991). Bu fikir diğer iletken polimerlerin tipik davranışlarıyla uyumlu olsa da teorik hesaplar, nitrenyum iyonlarının kararsızlığı ve UV-Vis ve XPS çalışmaları (Sherman ve Euler, 1994; Sherman ve diğ.,1995) poliazinlerin iyotla doplanma esnasında yükseltgenmediği önerisini getirmiştir. Bu bulgulardan sonra poliazinlerin varlığında iyotun I<sup>+</sup> ve I<sub>3</sub><sup>-</sup> iyonlarına dönüştüğü ve polimer zincirinin iyodonyum iyonlarının kararlılığında rol aldığı görüşü öne çıkmıştır. 1996'da yapılan bir çalışma iyotla doplanan poliazinler için iletkenlik değerinin 10<sup>-2</sup> S/cm dolaylarında olduğunu gösterirken (Euler, 1996) farklı çalışmalardan elde edilen verilere göre bu değer poliazometinler için 10<sup>-4</sup>-10<sup>-7</sup> S/cm olarak ortaya konmuştur (Simionescu ve diğ., 1994; Ng S. C. ve diğ., 1998).

Poliiminler önemli derecede ısıl kararlılığa sahiptir. Yapılan çalışmalar tereftaldehit ile alifatik diaminlerden elde edilen konjuge olmayan poliiminlerin azot atmosferinde yaklaşık 300°C'ye kadar, hava atmosferinde ise 250°C'ye kadar kararlı olduklarını göstermiştir. Aromatik poliiminlerin ise daha yüksek ısıl kararlılıkla azot atmosferinde 500-550°C, hava atmosferinde ise 430-480°C'ye kadar kararlı oldukları gözlenmiştir (D'Alelio ve diğ., 1967).

Yahya AI, Ahmad A tarafından 2004 yılında yapılan çalışmada polianilinde p-metoksianilin birimlerinin poli(o-toluidin)'de olduğu gibi birleştiğini açıkladılar. -OCH<sub>3</sub> ve -CH<sub>3</sub> gruplarının sistemin planaritesini etkileyen fenil birimlerine bağlanması sebebiyle kopolimerler polianilinden daha düşük elektriksel iletkenlik gösterdiği açıklandı..Poli[(anilin)co(p-metoksianilin)] termal olarak polianilinden daha

çok dayanıklı iken poli[(o-toluidin)co(p-metoksianilin)] daha az dayanıklı olduğu tespit edildi (Yahya ve diğ., 2004)

Bereket G, Hur E, Şahin Y çalışmayı 2005 yılında polianilin ve poli(2-anisidin)in dayanıklı ve yapışkan polimer filmleri perklorik asit içeren tetrabutylamonyum perklorat/asetonitril çözeltisinde döngüsel voltametri ile 304 paslanmaz çelik üzerinde gerçekleştirmişlerdir. İletken poli((anilin-co-2-anisidin) aynı koşullarda 304 paslanmaz çelik üzerinde oluşturulmuştur. Bu polimer filmlerinin yapı ve özellikleri FT-IR, UV-Vis spektroskopisi ve elektrokimyasal metodlar ile karakterize edilmiş. Polianilin, poli(2-anisidin) ve poli((anilin-co-2-anisidin) ile kaplanmış elektrotların anti-korozyon davranışı 0,5 M hidroklorik asit çözeltilerinde potansiyometrik polarizasyon tekniği, açık devre potansiyel-zaman eğrileri ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile araştırılmıştır. Poli(2-anisidin) filmi polianilin için gözlenen benzer tarzda çelik substratı etkisizleştirerek 0,5 M HCl'de 304-paslanmaz çelik korozyonu karşısında muhafaza gösterdi. Fakat anti-korozyon davranış hafiften polianilininkinden daha zayıf olduğu tespit edildi (Bereket ve diğ., 2005).

Tamaya JP, del Rosario EJ tarafından 2006 yılında, Polianilin(PAni) Polianisidin(PAnis) ve polipirol(PPy)'ün moleküler özelliklerinin hesabı ve onun deneysel elektriksel iletkenliği ile korelasyonu üzerine sayısal ve deneysel çalışmalar yapmışlardır. Polianilin(PAni) Polianisidin(PAnis) ve polipirol(PPy)'ün doplanmış ve doplanmamış durumlarında moleküler yapıları PM3-yarı-empirik metod ile belirlenmiştir. HOMO(en yüksek dolu molekül orbitali) ve LUMO(en düşük boş molekül orbitali)enerjileri, HOMO-LUMO enerji boşluğu, band genişliği, dipol moment, oluşma ısısı ve toplam enerji hesaplanmıştır. Hem PAni hem de PAnis modelleştirilmiş, bir PPy için tetramer olarak; doplanmış formu bir pentamer olarak. Bir yüksek elektriksel iletkenlik, düşük HOMO-LUMO enerji bandı, yüksek band genişliği ve yüksek dipol moment ile bağlantılıdır.Sayısal hesaplamaların sonuçları nitrat ve perklorat ile doplanmış PAni, PAnis ve PPy'nin klor ile doplanmış polimerlerden oldukça daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu görülmüştür. Sonuçlar iki noktalı prob sistem kullanılarak ölçülen elektriksel iletkenlikle doğrulanmıştır ( Tamaya ve diğ., 2006).

Koval'chuk EP, Stratan NV, Reshetnyak OV, Blazejowski J, Whittingham MS tarafından yapılan çalışmada (2001) birçok analitik, teknik ve döngüsel voltametri ile orto- meta- ve para- anisidinlerin oksidatif polikondenzasyonu çalışılmış. İlk maksimum akım 0,21- 0,44 -ve 0,52V'ta o- p- m- anisidinler için sırasıyla yer aldı.Çalışılan izomerik anisidinlerin reaktivitesi belirlenmiş ve izleyen sırada azalmıştır:o-anisidin>p-anisidin>m-anisidin. Bu sonuç, kuantum kimyasal hesaplamalar sonucu elde edilmiştir. Infrared (IR) spektroskopisi, nükleer manyetik rezonans (NMR) ve elementel analiz sonuçlarına göre sentezlenen polianisidinlerin bileşimi ve yapısı  $\text{HSO}_4^-$  iyonlu emeraldin tuzları ile uyumaktadır. Sentezlenen polimerlerin örnekleri  $\text{Mg}/1 \text{ M MgClO}_4(2)+\text{propilen karbonat/polianisidin}$  sınıfı magnezyum güç kaynaklarında elektroaktif materyal olarak kullanılmaktadır. Katot hazırlanmasında m- p-ve o-izomerleri kullanıldığı zaman bu pillerin özgül kapasiteleri 40,68 ,124,13 ve233,70 Ah/kg olduğu sırasıyla bulunmuştur (Koval'chuk ve diğ., 2001).

Mazur M ve Predeep P 2005 yılında yalın ve tiyol tamlanan altın üzerinde polianilin ve poli(o-anisidin)'in kimyasal in-situ depolanmasını rapor etmişlerdir.o-anisidin polimerizasyonu metal yüzey üzerinde başlatılmış, kaplanan substratın değişikliğine karşı çok hassas olduğu bulunmuştur. Polianilin aynı koşullarda toplandığı zaman öyle hassasiyet göstermemiştir. Polimer solüsyonunda polimer yüzeyde oluşturulmuştur. Sonuç olarak, substrat kendi başına polimer depolanma hızı üzerinde çok küçük etkiye sahip olduğu bulunmuştur. Poli(o-anisidin)'in depolanma hızlarındaki büyük farklılıklar bu materyali polimerik numunelerinin hazırlanmasında umut verici yapmaktadır (Mazur ve diğ., 2005).

Mazur M tarafından 2007 yılında iki anilin türevinin 2-metil anilin ve 2-metoksianilinin iki fazlı su/pentan sistemde kimyasal polimerizasyonu üzerine rapor hazırlamıştır. Poli(2-metilanilin) amorf materyal formunda üretilmiştir, monomerin başlangıçta sulu ortamda veya organik fazda çözünmesine bakılmaksızın. 2-metoksianilinin davranışının önemli derecede farklı olduğu bulunmuştur. Bu monomerin oksidasyonu genellikle suda çözünabilir oligomer, çözünmeyen polimerik ürün oluşumuna sebep olduğu bulunmuştur ( Mazur , 2007).

Maciej Mazur, Agnieszka Michota, Kamiriska ve Jolanta Bukowska 2006 yılında yaptıkları çalışmada poli(2-metoksianilin)'in altın yüzey üzerinde in situ polimerizasyonu ile katalitik büyümesini rapor etmişlerdir. Monomer yükseltgenmesinin ürünleri ve kataliz mekanizması açıklanmış, tümleyici araştırmalar UV-vis spektroskopisi, yüzey plasma rezonans, elektosprey iyonizasyon kütle spektroskopisi, jel yayılma kromatografisi elektrokimyasal ve mikroskopik tekniklerle birlikte. Asidik ortamda poli(2-metoksianilin)'in kimyasal oksidasyonu lineer trimer oluşumuna sebep olmakla birlikte bu lineer trimer çözeltide sadece dayanıklı ürün yığını olarak elde edilmiştir. Ancak reaksiyon ortamına altın substratının sokulması monomerler/oligomerler polimerizasyonuna ve yüzeyde ince polimerik film oluşumuna sebep olduğu görülmüştür. Altının bu katalitik aktivitesi trimerik türlerin metale adsorpsiyonu ile ilgilidir. Oligomerler altın substrata adsorpsiyon olduktan sonra radikal katyonlara indirgenmiş. Radikal katyonlar önemli ölçüde tamamen oksitlenmiş türlerden daha reaktif oldukları için polimerleşme çözeltide engellenirken yüzeyde gerçekleşmektedir. 3 çeşit dimer oluşturulmuş; baştan kuyruğa (N-fenil-p-fenilen daimin) ve baş-baş (hidrazobenzene) ve kuyruk kuyruğa(benzidin)bağlanma. Bu ürünlerin molar oranları deneysel koşullara bağlı olması rapor edilmiştir. Ama baş-kuyruk bağlanması bu reaksiyonda baskındır. Zincirin uzaması dimerlerin reaksiyonu doğrultusunda esas olarak devam etmiş, tetramer oluşmuştur ( Mazur, 2006).

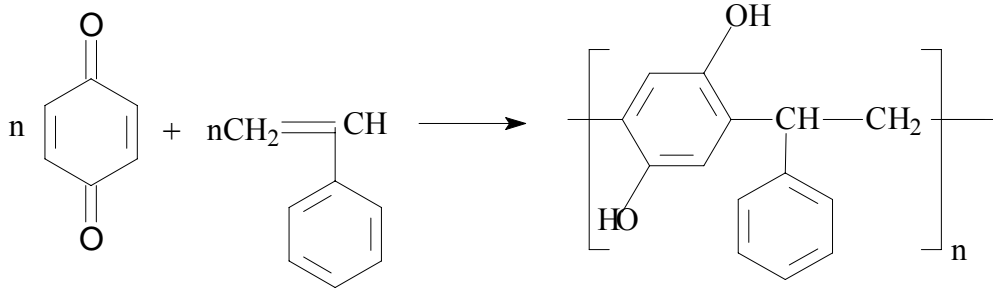
Son birkaç yılda polianilin ve onun türevleri büyük ilgi çekmektedir, çünkü onların ilginç optik, elektriksel ve katalitik özellikleri ve birçok alandaki potansiyel uygulamaları. Bu yüzden polianilinler elektromik ekranlar ışık yayan diotlar, şarj edilebilir bateriler, sensörler, korozyon engelleyiciler, antistatik kaplamalarda uygulanmaktadır.

Genel olarak anilinler, elektrokimyasal veya kimyasal metodlarla elde edilirler.Elektrokimyasal üretilmiş radikaller elektrot yüzeyinde reaksiyona girerler ve polimer filmi oluştururlar.Başka bir tarafından, kimyasal sentez genellikle yığın gibi katı ürün reaksiyon karışımında çöktürülerek elde edilmektedir Bilinen çözücülerde polianilinlerin oldukça zayıf çözünürlüğü yüzünden endüstriyel ölçülerde işlem yapmak zordur.

## 2.7. Oligofenoller ve Schiff Bazı Türevli Oligofenoller

Polimerlerin bir sınıfı olan oligofenoller özellikle 1970'li yıllardan itibaren üzerinde çalışılan ve çeşitli kullanım alanları bulunan maddelerdir. Bu alanda yapılan çalışmalarla oligofenollerin çeşitli türevleri sentezlenmiş ve paramanyetizma, yarı-iletkenlik, ısıya ve aleve dayanıklılık gibi çeşitli özelliklere sahip maddeler sentezlenmiştir.

Klein ve Hauser (1967) tarafından yapılan bir çalışmada  $AlCl_3$  varlığında kinonların vinil monomerleriyle kopolimerizasyonu üzerine çalışmış ve oligohidrokinonlar sentezlemiştir. Klein'in yaptığı çalışmada p-benzokinon'un stiren ile kopolimerizasyonu sonucu %85-93 verimle, molekül kütlesi  $550-620 \text{ g mol}^{-1}$  olan oligofenol türevi sentezlenmiştir.



1972 yılında yapılan başka bir çalışmada fenol, p-krezol ve hidrokinonun oksidatif polikondenzasyonunda oksidant olarak di-t-bütilperoksit kullanılarak  $4300-9700 \text{ g mol}^{-1}$  ortalama molekül ağırlığına sahip oligofenol elde edilmiş, aynı çalışmada hidrojen peroksit ( $H_2O_2$ ) kullanılarak  $80-100 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 5 saat süren reaksiyon sonucu monomerin ancak %3'ünün polimerleştiği görülmüştür. Krezol, rezorsinol ve hidrokinonun sulu ortamda  $FeCl_3$  varlığında  $70^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda %47-65 oranında oligomere dönüşümü gerçekleşmiş ve ortalama molekül ağırlığı  $300-2160 \text{ g mol}^{-1}$  arasında olduğu görülmüştür (Tryupina, 1972).

Ragimov ve arkadaşlarının 1983 yılında, kinon monomerleri üzerine yaptıkları çalışmada, kinonların özel elektron yapılarından dolayı diğer organik bileşiklerden

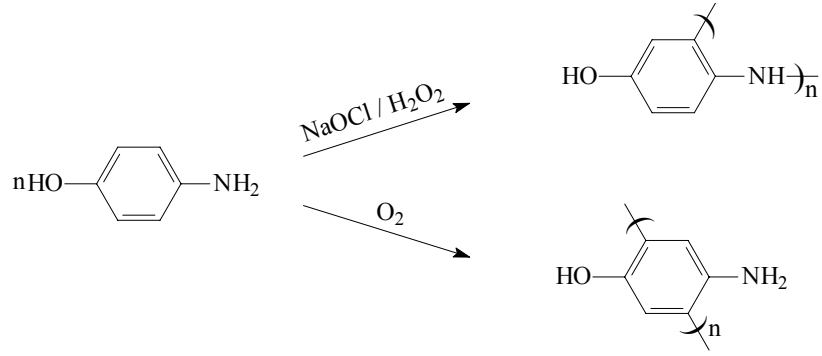


farklı olarak, normal şartlarda çok düşük enerji ile tersinir yükseltgenme reaksiyonuna uğradıkları ve aromatik yapıya dönüştükleri belirlenmiştir (Ragimov ve diğ., 1983).

Nagiev ve diğ. (1995) tarafından yapılan bir çalışmada p-benzokinon ile vinil piridin'in termal ve katalitik kopolimerizasyonu kütle ve çözelti polimerizasyon sistemlerinde gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada kopolimerle beraber hidrokinon ve kinon homopolimerlerinin de oluştuğu ve bunların miktarlarının reaksiyon şartlarına göre değiştiği gösterilmiştir. Yine aynı çalışmada kopolimerin bazı özellikleri ve oksijen ile yükseltgenişinin kinetik parametreleri çalışılmıştır. Kopolimerde tekrar eden birimlerden hidrokinonun anyon formunun yükselttiği gösterilmiş ve sabit oksijen basıncında 298-313 °K'de  $k = 1,3 \cdot 10^{-3} - 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $E = 21,0 \text{ kJ/mol}$  olarak bulunmuştur.

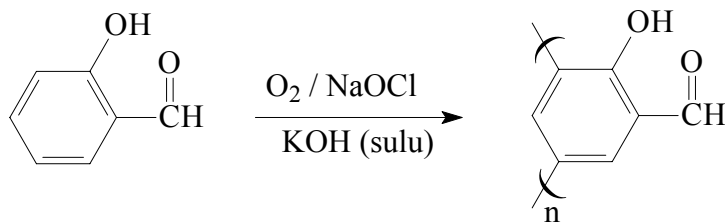
Yapılan bir başka çalışmada NaOCl oksitleyicisi kullanılarak rezorsinol ile anilin'in 35-45°C'de oksidatif polikondenzasyona uğratılması sonucu anilin ile rezorsinol kalıntılarından ibaret kooligomer ve oligorezorsinol oluştuğu belirtilmiştir (Ragimov ve diğ., 1994). Ortamda oksitleyici miktarının ve reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesi, reaksiyon ürünlerinin ve kooligomerlerin veriminin artmasına neden olmuştur. Yapılan GPC ölçümleri sonucu, elde edilen kooligomerlerin sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları  $M_n$ : 620-5540 g/mol ve  $M_w$ : 1040-6680 g/mol olarak bulunmuştur.

Ragimov ve çalışma grubunun yaptığı diğer bir çalışmada ise, 2, 3 ve 4-Aminofenollerin sulu bazik ortamda NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir (Ragimov ve diğ., 1997). Oksitlendiricilerin değiştirilmesi ile farklı yapıya sahip oligoaminofenoller sentezlenmiştir. NaOCl ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında aminofenollerin oligomer yapılarında birbiri ile benzen halkası ve -NH bağları üzerinden C-C ve C-N-C birleşme şekliyle polimerleştiği saptanmıştır. Hava oksijeni varlığında ise yalnızca benzen halkaları üzerinden polimerleştiği yapılan spektroskopik ölçümler sonucu belirlenmiştir.

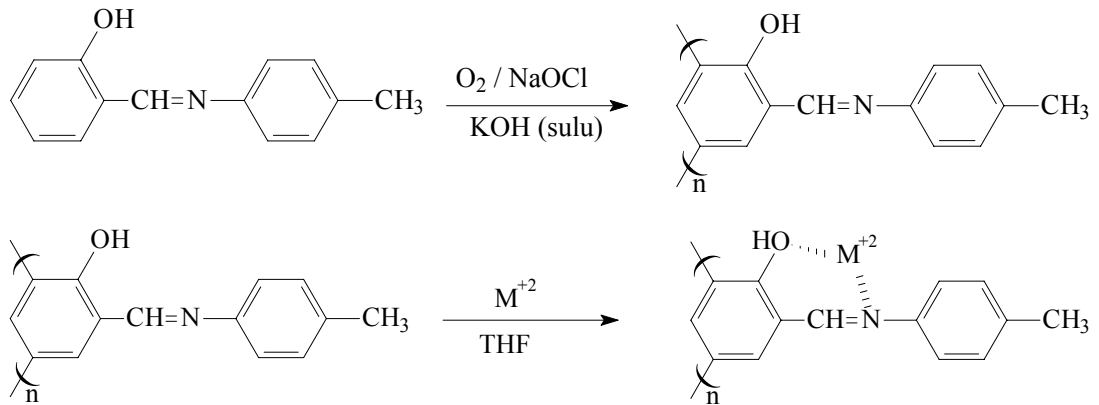


Son yıllarda oligofenoller ve oligofenollerin Schiff bazı türevli üyelerinin sentezi ve karakterizasyonu İsmet Kaya ve çalışma grubu tarafından incelenmektedir. Kaya ve grubu yaptığı çalışmalarda fenol veya naftol grubu içeren monomerleri hava oksijeni, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NaOCl gibi oksidantlar kullanarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla polimerleştirmiş, reaksiyon koşullarının polimerizasyon üzerine etkisi, elde edilen polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları, termal kararlılıkları, elektriksel iletkenlikleri, optik ve elektrokimyasal özellikleri gibi bir çok parametreyi içine alan kapsamlı çalışmalara imza atmıştır.

Yapılan bir çalışmada Salisilaldehit'in hava oksijeni ve NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon şartları araştırılmış ve polimerleşmede NaOCl'in hava oksijenine göre daha aktif olduğu görülmüştür. Reaksiyonlar bazik sulu ortamda 85-100°C arasında gerçekleştirilmiş ve optimum reaksiyon şartlarında hava oksijeni kullanılarak %65,5, NaOCl kullanılarak %71,4 verimle ürünler elde edilmiştir. Elde edilen oligomer <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, UV-Vis ve elementel analiz metotlarıyla karakterize edilmiştir. Oligomerin TG analizi Oligosalisilaldehit'in termal bozunmaya karşı dirençli olduğunu, 587°C'de %50, 1000°C'de ise %89 oranında kütle kaybına uğradığını göstermiştir ( Kaya ve diğ., 2001).

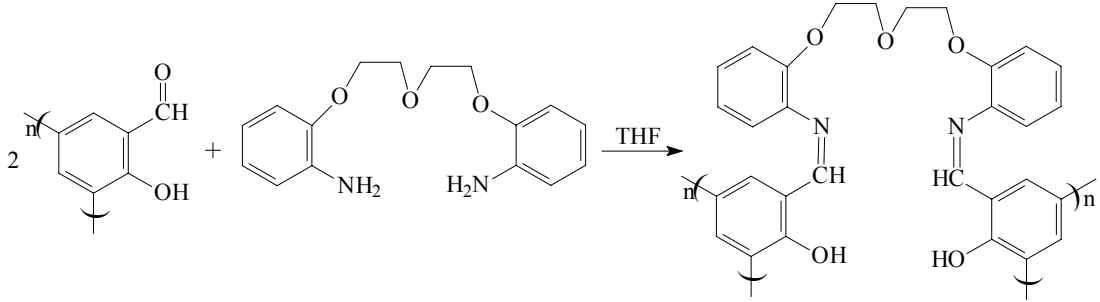


Bir diğ er ç alışmada, 2-*p*-Tolilazometinfenol'ün bazık ortamda 50-90°C arasında hava oksijeni ve NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon şartları ç alışılmış ve değişen koşulların polimerizasyon üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler sıcaklık ve reaksiyon süresinin artırılmasının oligomer verimini artırdığını göstermiştir. Ç alışmada ayrıca oligomerin Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Pb(II) tuzlarıyla reaksiyonundan metal kompleksleri de sentezlenmiş, sentezlenen tüm maddelerin 13 farklı mikroorganizmaya karşı antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiş, TG analizleriyle tarmal kararlılıkları araştırılmıştır. TG analizlerine göre %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık monomer için 306°C ile en düşük, oligomer fraksiyonları (OTAP-I, OTAP-II, OTAP-III) için 700, 757 ve 639°C ile en yüksek değerlere sahiptir. Metal komplekslerinin bozunmaya başlama sıcaklığı oligomer fraksiyonlarına göre daha yüksek olmasına rağmen %50 kütle kaybının görüldüğu sıcaklıklar daha düşük olarak (409-620°C arasında) belirlenmiştir (Kaya ve diğ., 2002).

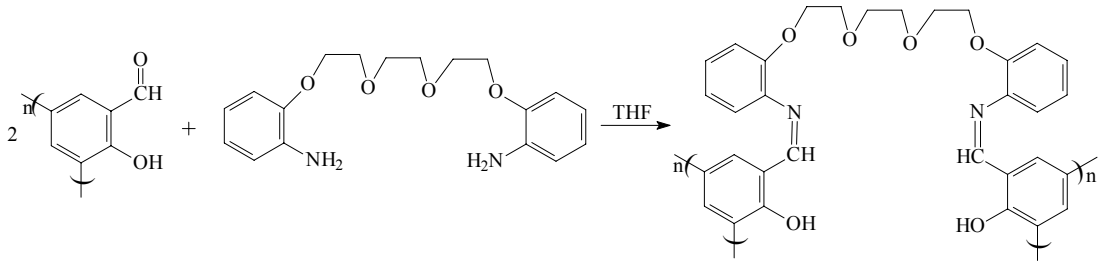


Kaya ve ç alışma grubu tarafından 2002 yılında yapılan bir başka ç alışmada Oligosalisilaldehit'in oligo[1,5-di(N-2-oksifenil-salisiliden)-3-oksapentan] ve oligo[1,8-di(N-4-oksifenil-salisiliden)-3,6-oksaoktan] ile kondenzasyon reaksiyonlarından Schiff bazı türevli yeni oligo(polieter)ler (sırasıyla "bileşik-4" ve "bileşik-5") sentezlenmiş, sentezlenen ürünlerin yapısal, kimyasal ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. TG analizi yapılan maddelerin 1000°C'de sırasıyla %52 ve %56 oranında kalıntı bıraktığı görülmüştür. Maddelerin SEC analizlerine göre sayıca ve ağırlıkça ortalama moleköl ağırlıkları OSA için Mn= 1690 ve Mw= 5150,

bileşik-4 için  $M_n=5560$  ve  $M_w=7500$ , bileşik-5 için  $M_n= 6100$  ve  $M_w=7800$   $g.mol^{-1}$  olarak bulunmuştur.



Bileşik-4

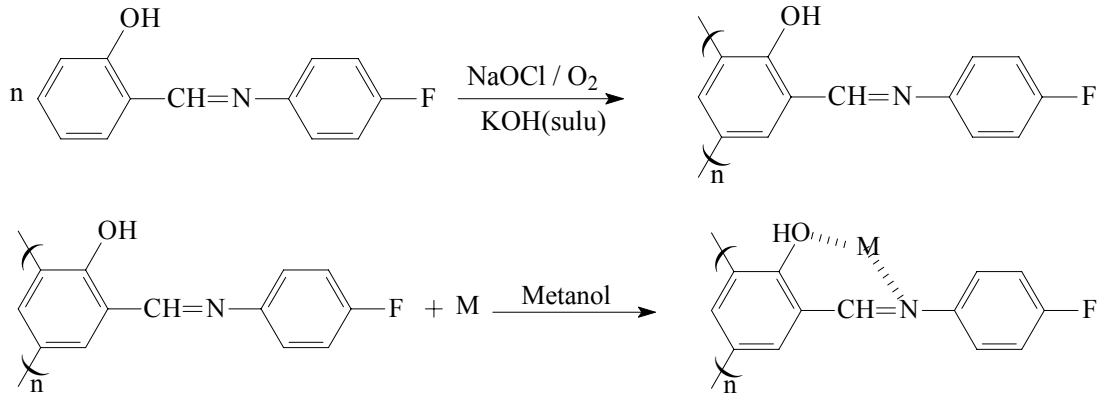


Bileşik-5

Diğer bir çalışmada 2-Amino-3-hidroksipiridin (AHP) ve 2-[benzilidenimino] piridin-3-ol (BIP)'ün hava,  $H_2O_2$  ve NaOCl ile 30-90°C sıcaklıklar arasında asidik ve bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon şartları çalışılmıştır. Elde edilen oligomerlerin SEC analizlerine göre sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değerleri sırasıyla OAHP için 1433, 1912  $g.mol^{-1}$  ve 1,33, OBIP için 2677, 5106  $g.mol^{-1}$  ve 1,94 olarak bulunmuştur. OAHP için optimum reaksiyon şartlarında hava oksijeni kullanılarak %86,  $H_2O_2$  kullanılarak %43, NaOCl kullanılarak %85 verim elde edilirken OBIP için bu değerler hava oksijeni kullanılarak %91,  $H_2O_2$  kullanılarak %92 ve NaOCl kullanılarak %95 olarak bulunmuştur (Kaya ve Koça, 2004).

2004 yılında yapılan bir çalışmada 2-[(4-florofenil) iminometilen] fenol'ün hava ve NaOCl ile bazik sulu ortamda oksidatif polikondenzasyonu gerçekleştirilmiş, farklı reaksiyon koşullarında oligomer verimleri belirlenmiştir. Ayrıca oligomerin Co, Cu ve Ni tuzlarıyla metanol içindeki reaksiyonundan metal kompleksleri sentezlenmiş ve sentezlenen maddelerin yapı karakterizasyonu için  $^1H-NMR$ , FT-IR, UV-Vis, SEC

ve elementel analiz metotları kullanılmıştır. Maddelerin TG ve TG-DTA analizleri oligomer ve metal komplekslerinin monomere kıyasla termal bozunmaya karşı daha kararlı olduğunu göstermiştir. 10°C/ dk.'lık ısıtma programıyla gerçekleştirilen analizlerde monomerin %50 kütle kaybı 320°C'de gerçekleşirken oligomer için bu sıcaklık 500°C olarak gözlenmiştir. Oligomerin 900°C'de kütle kaybının %97'sini kaybetmesine karşın Co, Ni ve Cu kompleksleri için 1000°C'deki kütle kayıpları sırasıyla %88,66, %94,36 ve %83,21 olarak kayda geçmiştir (Kaya ve Gül, 2004).



Bu çalışmanın devamı niteliğinde olan başka bir çalışmada sentezlenen oligomer ve metal komplekslerinin döngüsel voltametri (CV) analizleri gerçekleştirilmiş, elektrokimyasal HOMO, LUMO değerleri ve elektrokimyasal enerji boşlukları ( $E'g$ ) hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre monomer için elektrokimyasal band boşluğu 3,26, oligomer için 3,10, Cu, Co ve Ni kompleksleri için ise sırasıyla 2,12, 2,23 ve 2,77 eV olarak bulunmuştur. Maddelerin UV-Vis spektrumlarından faydalanarak optik band boşlukları da hesaplanmış ve sırasıyla 3,15, 2,96, 2,38, 2,43 ve 2,32 eV olarak bulunmuştur. Oligomer ve metal komplekslerinin iyotla doplanmasına paralel olarak elektriksel iletkenliklerindeki değişme de gözlenmiş, başlangıç iletkenlikleri  $10^{-11}$ - $10^{-10}$  S.cm<sup>-1</sup> olan maddelerden metal komplekslerinin iletkenlikleri doplanma sonrası  $10^5$  kat artarak  $10^{-6}$ - $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> seviyelerine yükselirken oligomerin elektriksel iletkenliğinin en fazla  $6,01 \times 10^{-8}$  seviyesine çıktığı görülmüştür (Kaya ve diğ., 2006).

Kaya, Moral, Erdener tarafından yapılan bir çalışmada ise (2004) 60°C ve 90°C arasında 2-[(piridin-2-il-metilen)amino] fenol (2-PMAP) 'ün hava, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NaOCl ile bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyon koşulları çalışılmıştır. Oluşan

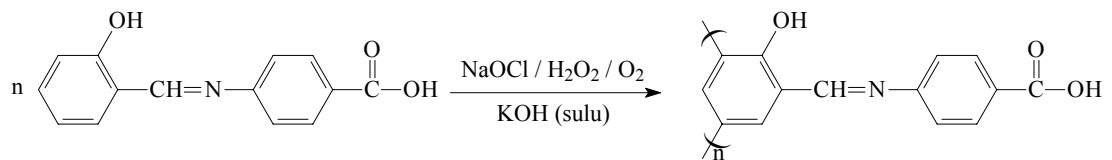
oligo-2-[(piridin-2-il-metilen)amino]fenol(O-2PAMP) <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, UV-VIS, Büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ve elementel analiz teknikleri ile karakterize edilmiş 2-PMAP'nin dönüşümü NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve hava oksitleyicileri ile sırasıyla %98, 87, 62 bulunmuştur. SEC analizine göre sayıca ortalama molekül ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve polidisperslik indeksi O-2-PMAP'nin sırasıyla 2262 g mol<sup>-1</sup>, 2809 g mol<sup>-1</sup> ve 1,24 NaOCl kullanıldığı zaman; 3045 g mol<sup>-1</sup>, 3861 g mol<sup>-1</sup> ve 1,27 hava ile ve 1427 g mol<sup>-1</sup>, 1648 g mol<sup>-1</sup> ve 1,16 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile değerlerini elde etmişlerdir. Termooksidatif parçalanmaya karşı O-2-PMAP 'nin dayanıklı olduğunu termogravimetrik analiz göstermiştir. 900 °C'de kütle kaybı %96,68 bulunmuştur.

Kaya ve Şenol tarafından bir başka çalışma yapılmıştır. Bu çalışmada 50-95 °C arasında sulu bazik ortamda 2-hidroksi-1-naftaldehitin (HNA) hava, NaOCl ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak oksidatif polikondenzasyonu ile oligo-2-hidroksi-1-naftaldehit (O-HNA) sentezlenmiştir. Oluşan ürünler ve oksidatif polikondenzasyon koşulları belirlenmiş. Bu reaksiyonlarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin hava oksijenine NaOCl'e göre daha aktif olduğu bulunmuştur. Oluşan ürünler <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, UV-Vis ve elemental analiz ile karakterize edilmiş. Sayıca ortalama ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve polidisperslik indeks değerleri O-HNA' nın ve onun Schiff bazı oligomerlerinin sırasıyla 500 g mol<sup>-1</sup>, 1880 g mol<sup>-1</sup> ve 3,75 ; 670 g mol<sup>-1</sup>, 2490 g mol<sup>-1</sup> ve 3,71 bulunmuştur. Optimum reaksiyon koşullarında reaksiyon bileşiklerinin % verimleri %77,0 hava, % 78 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve % 75,4 NaOCl. Yaklaşık %80 HNA O-HNA 'ya dönüşmüş. Termogravimetrik ve dinamik termal analizler O-HNA'nin ve onun Schiff bazı oligomerlerinin termooksidatif bozunmaya karşı dayanıklı olacağını göstermiş. O-HNA'nın ve onun schiff bazı oligomerlerinin kütle kaybı %5 olarak 175, 225, 190 ve 230 °C'lerde; %50 kütle kaybı ise 900, 590, 650 ve 620 °C'lerde bulunmuştur.

İ.Kaya, A.R.Vilayetoğlu, H.Mart tarafından çalışma yapılmış (2001), Salisilaldehitin (SA) hava oksijeni ve NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon koşulları ve oluşan ürünler çalışılmıştır. Bu çalışmada NaOCl'nin hava oksijenine göre daha aktif olduğu gözlenmiş. 85°C ve 100°C arasında sulu bazik ortamda salisilaldehitin oksidatif polikondenzasyonundan oligosalisilaldehit (OSA)

sentezlenmiştir. Ürünler  $^1\text{H-NMR}$ , FT-IR, UV-Vis ve elemental analizler ile karakterize edilmiştir. OSA'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı, kütlece ortalama molekül ağırlığı ve polidisperslik indeks değerleri sırasıyla NaOCl kullanıldığı zaman 3700, 5990  $\text{g mol}^{-1}$ , 1,62; hava oksijeni kullanıldığı zaman 1690, 5150  $\text{g mol}^{-1}$ , 3,05 olarak bulunmuştur. Optimum reaksiyon koşullarında reaksiyon ürünlerinin verimi %65,5 (hava ) ve %71,4 (NaOCl). Yaklaşık %80 salisilaldehit OSA'ya dönüşmüş. OSA'nın TG analizi termooksidatif bozunmaya karşı dayanıklı olduğunu göstermiş. OSA'nın kütle kaybı %5,50 ve 89 ; 217, 587 ve  $100^\circ\text{C}$ 'lerde sırasıyla bulunmuş. Buna ek olarak, OSA'nın anilin, p-toluen ve p-nitroanilin ile kondenzasyonlarından yeni oligomerik Schiff bazları sentezlenmiş ve onların yapıları ve özellikleri belirlenmiştir.

Kaya ve Bilici tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada 4-[(2-hidroksibenziliden)amino]benzoik asit'in hava oksijeni,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve NaOCl ile bazik sulu ortamda  $40-90^\circ\text{C}$  arasında polimerizasyon koşulları araştırılmış, monomer ve oligomerin yapı karakterizasyonu için FT-IR, UV-Vis,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , elemental analiz ve SEC metotları kullanılmıştır. TG analizine göre  $1000^\circ\text{C}$ 'deki kütle kaybı oligomerde %73,10, monomerde ise %96,86 olarak belirlenmiş, böylece oligomerin termal bozunmaya karşı daha dirençli olduğu görülmüştür. Çalışmada ayrıca monomer ve oligomerin UV-Vis spektrumlarından optik band boşlukları hesaplanmış ve sırasıyla 3,23 ve 3,09 eV olarak bulunmuştur. Döngüsel voltametri (CV) analizleri de gerçekleştirilen maddelerin elektrokimyasal HOMO, LUMO ve elektrokimyasal band boşluğu değerleri monomer için -6,28, -2,39 ve 3,89 oligomer için ise -6,36, -2,64 ve 3,72 olarak bulunmuştur. Ek olarak oligomerin elektriksel iletkenliği de iyotla doplanmasına bağlı olarak ölçülmüş ve oligomerin yarı iletkenlik özelliğine sahip olduğu görülmüştür (Kaya ve Bilici, 2006).



Yapılan bu çalışmalar imin bağı (-HC=N-) içeren oligofenollerin yapılarındaki konjuge  $\pi$ - bağları sayesinde yarı iletkenlik özellik gösterdiklerini, bir doping

maddesiyle doplandıklarında iletkenliklerinin arttıklarını göstermiştir. Yapılarındaki –OH ve –C=N- grupları sayesinde metallerle kompleksleşme reaksiyonu vermektedirler. Elektrokimyasal analizleri ve optik band boşlukları kıyaslandığında oligomer ve metal komplekslerine ait band boşluklarının monomerlere kıyasla daha düşük değerlerde olduğu görülmekte, bu da oligofenollerin yarı iletkenlik özelliğini açıklamaya yardımcı olmaktadır. Schiff bazı türevli oligofenollerin ve metal komplekslerinin ısıl bozunmaya karşı gösterdikleri direnç monomerlerinden daha fazladır. Ayrıca sentezlenen bazı ürünlerin antimikrobiyal aktivite göstermesi bu alanda da kullanılabileceklerini göstermiştir (Kaya ve diğ., 2002; Kaya ve diğ., 2006).

## 2.8. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Temel Özellikleri

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

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

- Bu reaksiyonlar başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleştirilir.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında, oksitlendiricilerin varlığı önemlidir.
- Bu reaksiyon basamaklı polimerizasyon olup, polimerlerle birlikte küçük moleküllü maddeler de ( $H_2O$ ,  $HCl$ ) oluşturur.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında, elektron veren süstitüentler, reaksiyonun verimini ve monomerlerin aktifliğini artırır.
- Bu reaksiyonlar tersinmezdir ve oluşan polimer zinciri, diğer polimerler ve küçük moleküllü bileşiklerle etkileşmezler.

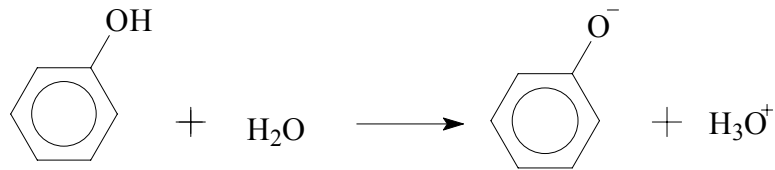


- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu süresince ortamda her zaman monomer bulunur.

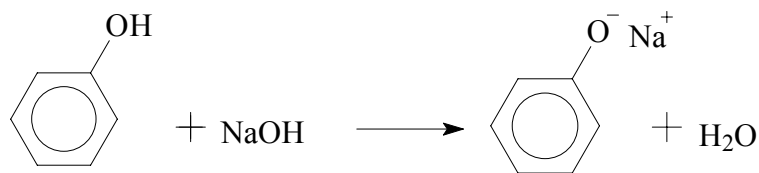
Görüldüğü gibi oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları, bazı özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna, diğer özelliklerine göre ise polikondenzasyon reaksiyonlarına benzerler. Bu sebepten bu prosese literatürde gerek oksidatif polikondenzasyon gerekse de oksidatif polimerizasyon olarak bakılmaktadır.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun mekanizması için aşağıdaki yol önerilebilir:

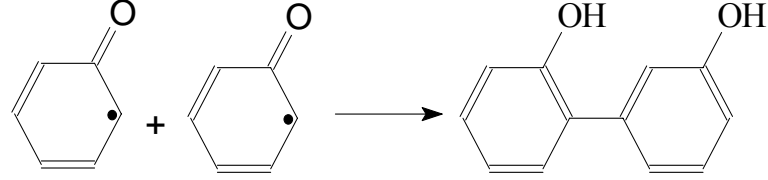
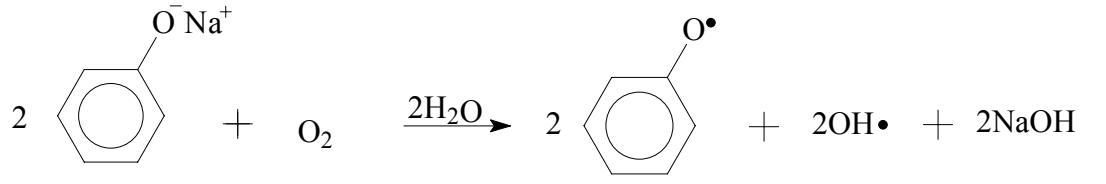
Fenoller polar çözücülerde, örneğin suda, çözünürken çözücü moleküllerin etkisiyle iyonlaşırlar.



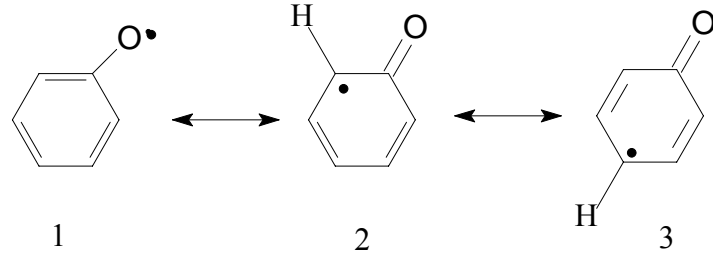
Fenoller, bazik ortamda daha kuvvetli iyonlaşarak fenolat anyonu oluştururlar.



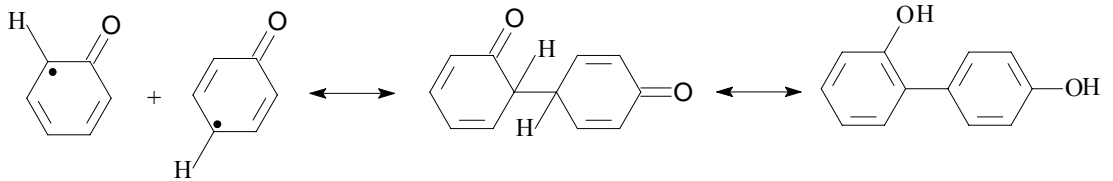
Meydana gelen fenolat anyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşürler.



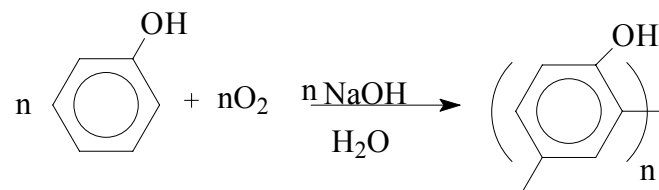
Fenoksi radikalleri, Smith ve Otersen' un hesaplamalarına göre birbirinin mezomeri olan 3 şekilde ortamda bulunabilirler.



Bu mezomer yapılardan 2 ve 3 daha kararlı olduklarından birbiriyle katılarak dimer yani difenol birimlerini meydana getirirler.



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



Yapılan araştırmalar sonucunda fenollerin, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında aşağıdaki sıraya göre aktiflik gösterdikleri belirlenmiştir:

Fenol < *p*-kresol < oksikinolin <  $\alpha$ -naftol <  $\beta$ -naftol < katekol < rezorsinol < hidrokinon

Fenolün yapısındaki halkaların ve hidroksil gruplarının sayısı arttıka aktifliği de artar. Örneğin monofenollerin oksitlenmesi için ısıtmak (80-90 °C) gereklidir. Difenoller oda sıcaklığında ve büyük bir hızla ısının ayrılmasıyla oksitlenme reaksiyonu verirler. Fenoller yüksek aktivitelerinden dolayı, diğer aromatik bileşiklerden farklı olarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunu katalizörsüz verirler.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan oksitlendiriciler, organik peroksitler, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve hava oksijenidir. Organik peroksitler varlığında oluşan oligofenoller, düşük verimli karmaşık bir yapıya sahiptir.

Sodyum hipoklorit, (NaOCl) oligofenollerin sentezinde çok yararlı bir oksitlendiricidir. Çünkü onun varlığında yüksek verimle saf oligofenoller oluşur. Bu reaksiyonlar, 70–90 °C’de gerçekleşir. Ancak sodyum hipoklorit reaksiyonunda atık NaCl oluşur.

Hidrojen peroksit varlığında en temiz ve saf yapılı oligomerler oluşur. Reaksiyonda hiçbir atık meydana gelmez. Bu reaksiyonun en büyük avantajlarından biri de %0,5 Fe(II) varlığında reaksiyonun 35–40 °C’de yryebilmesidir.

Kullanılan oksitlendiricilerden en önemlisi hava oksijenidir. Hava ucuz ve tehlikesizdir. Havanın varlığında meydana gelen reaksiyonda atık meydana gelmez.

Fenollerin oksidatif polikondenzasyonunda çözücü olarak apolar çözücüler, dioksan, THF ve su kullanılır. En çok kullanılan çözücü sudur. Aromatik hidrokarbonların oksidatif polikondenzasyonunda ise temel olarak, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar ve onların halojen türevleri kullanılır.

## BÖLÜM 3

### MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

**4-Hidroksibenzaldehit:** Merck firmasından temin edilip 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol ve 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün sentezinde kullanıldı.

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

**Sodyum hipoklorit (%30'luk sulu çözeltisi):** Paksoy firmasından temin edilip polimerizasyon işlemlerinde oksitleyici olarak kullanıldı.

**Hidrojen peroksit (%30'luk sulu çözeltisi):** Merck firmasından temin edilip polimerizasyon işlemlerinde oksitleyici olarak kullanıldı.

**Hava oksijeni:** Polimerizasyon işlemlerinde oksitleyici olarak kullanıldı.

**Metanol:** Merck firmasından temin edilip 1-[(2metoksifenil)iminometil]naftalen-2-ol'ün sentezinde çözücü olarak kullanıldı.

**Etanol:** 4-[(4-metoksifenil)iminometil]fenol, 4-[(2-metoksifenil)iminometil]fenol, 2-[(4-metoksifenil)iminometil]fenol,2-[(2-metoksifenil)iminometil]fenol sentezinde çözücü olarak kullanıldı.

**Anisidin (o-p-):** Merck firmasından temin edilip 4-[(4-metoksifenil)iminometil]fenol,4[(2metoksifenil)iminometil]fenol,2[(4metoksifenil)iminometil]fenol,2[(2metoksifenil)iminometil]fenol,1[(2metoksifenil)iminometil]naftalen-2-ol'ün sentezinde kullanıldı.

**2-Hidroksibenzaldehit:** Merck firmasından temin edilip 2-[(2-metoksifenil)iminometil]fenol ve 2-[(4-metoksifenil)iminometil]fenol'ün sentezinde kullanıldı.

**2-Hidroksi 1-naftaldehit:** Merck firmasından temin edilip 1-[(2-metoksifenil)iminometil]naftalen-2-ol'ün sentezinde kullanıldı.

**Sodyum hidroksit:** Hava oksijeninin kullanıldığı polimerizasyon reaksiyonlarında hava içindeki CO<sub>2</sub> gazının bikarbonat tuzu halinde çöktürülüp ayrılması için kullanıldı.

**Metanol, Etil alkol, Asetonitril, Aseton, Toluen, Metilen klorit, n- Heptan, Kloroform, THF, DMF, DMSO, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:** Merck firmasından temin edilip sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri için kullanıldı.

### 3.1.2. Kullanılan Aletler

**İnfrared (FT-IR) Spektrofotometresi:** Perkin Elmer FT-IR Spectrum one (ATR örnekleme aksesuarlı), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Analiz Lab., ÇANAKKALE

**UV-vis Spektrofotometresi:** Perkin Elmer Lambda 25, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Analiz Lab., ÇANAKKALE

**Büyükölçek Ayırma (SEC) Kromatografisi:** Shimadzu VP-10A, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Analiz Lab ÇANAKKALE

**Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA):** Diamond sistem Perkin Elmer, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Analiz Lab., ÇANAKKALE

**Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi:** Bruker AC FT-NMR <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, DMSO, SiMe<sub>4</sub> iç standart), <sup>13</sup>C-NMR (100,6 MHz, DMSO, SiMe<sub>4</sub> iç standart), TÜBİTAK Araştırma Merkezi, ANKARA

**Kondüktometre:** Keithley 2400 Electrometer, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Analiz Lab., ÇANAKKALE

**Taramalı Voltametri:** CH instruments 660B Electrochemical Analyzer, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Analiz Lab., ÇANAKKALE

Kurutma işlemlerinde cam malzemeler için Memmert marka Etüv, kimyasal maddelerin kurutulması için Selecta marka Etüv, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE

Karıştırma ve ısıtma işlemleri için VELP marka manyetik karıştırıcı ısıtıcı, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE

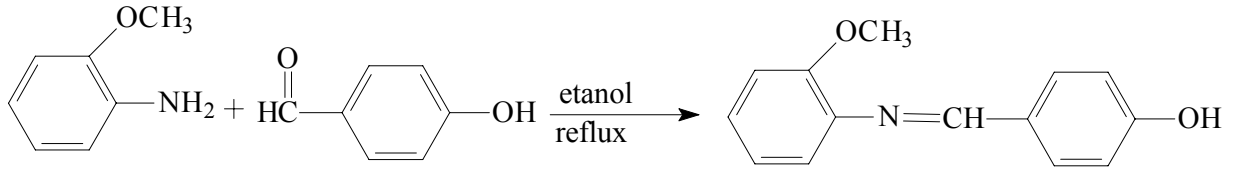
Tartımlar için “AND GF600” markalı elektronik terazi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE

Deney Düzenekleri ve Cam malzemeler, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. 4-[(2-metoksifenilimino)metil] fenol'ün Sentezi

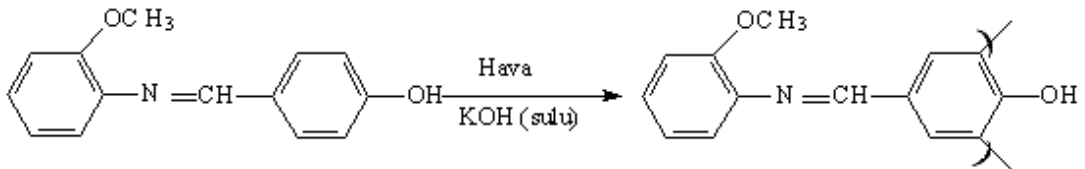
*o*-anisidin (1,12 ml, 0,01 mol) 30 ml'de etanolde çözülüp geri soğutucuya bağlanmış 50 ml'lik tek ağızlı bir balona konuldu ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılarak ısıtıldı. Reaksiyon sıcaklığına (90°C) gelen karışıma 4-hidroksi benzaldehit (1,22 g, 0,01 mol) ilave edilerek 2 saat kaynatılıp süzgeç kağıdından süzülde ve kristallenmeye bırakıldı. Kristallenen ürün iyice kurutulduktan sonra tartılarak saklandı (e.n: 188 °C, verim: %86).



Şekil 3.2.1. 4-[(2-metoksifenilimino)metil] fenol'ün sentezi.

#### 3.2.1.1. 4-[(2-metoksifenilimino)metil] fenol'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu

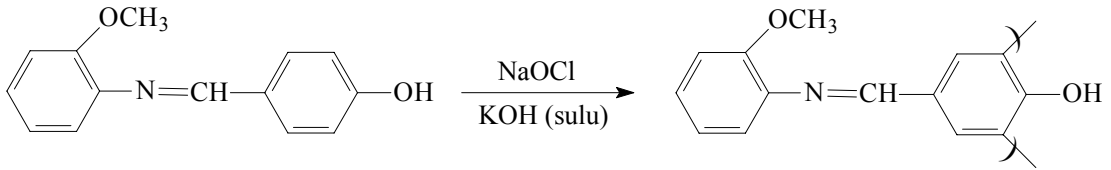
4-[(2-metoksifenilamino)metil] fenol (0,227 g, 0,001 mol) 20 ml destile suya katıldı. KOH (0,056 g, 0,001 mol) eklenip oluşan reaksiyon karışımı 100 ml'lik üç ağızlı cam balona koyuldu ve geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılıp içerisinden hava geçirildi. Hava, reaksiyon ortamına verilmeden önce KOH'ın havadaki CO<sub>2</sub> ile nötralleşmemesi için %20'lik NaOH çözeltisi içeren bir gaz tutucudan geçirildi. Karışım belirlenen bir süre kaynatıldı. Reaksiyon sonunda ortamın nötralleşmesi için HCl (%37'lik 0,0935 ml); ~0,001 mol eklendi ve oluşan ürün süzülüp kurutuldu. Zamana ve konulan reaktiflerin oranına bağlı olarak elde edilen ürün miktarları Tablo 4.2.3.1'de verildi.



Şekil 3.2.1.1. Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil] fenol'ün bazik sulu ortamda hava ile sentezi.

### 3.2.1.2. 4-[(2-metoksifenilimino)metil] fenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcı ısıtıcı, termometre yardımı ile 100 ml'lik 3 ağızlı cam balonda reaksiyon gerçekleştirildi. 20 ml destile suya (0,227 g, 0,001 mol) 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol ve KOH (0,056 g, 0,001 mol) ekleyip oluşturulan reaksiyon karışımı gerekli sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra damla damla NaOCl (%38' lik, 0,003 mol, 0,2 ml) NaOCl eklendi. Belirlenen sabit sıcaklıklarda reaksiyonun belirli zaman aralıklarıyla devam etmesi sağlandı. Reaksiyon tamamlandığında ortamın nötralleşmesi için HCl (%37'lik, 0,001 mol, 0,12 ml) eklendi ve oluşan ürün süzülüp kurutuldu. Zamana ve reaktiflerin oranına bağlı olarak elde edilen ürün miktarları Tablo 4.2.3.2' de verildi.

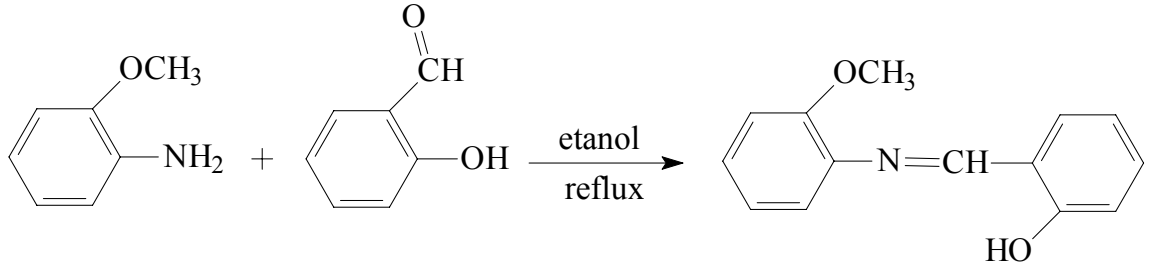


**Şekil 3.2.1.2.** Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil] fenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi.

### 3.2.2. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol' ün Sentezi

1,12 ml (0,01 mol) *o*-anisidin 30 ml etanolde çözülüp geri soğutucuya bağlanmış 50 ml'lik tek ağızlı bir balona konuldu. Manyetik karıştırıcı ısıtıcı kullanılarak ısıtıldı. Reaksiyon sıcaklığına (70°C) gelen karışıma salisilaldehit (1,22 g, 0,001 mol, 1,04 ml) eklendi. 2 saat boyunca kaynatıldıktan sonra süzgeç kağıdından süzülde ve kristallenmeye bırakıldı. Kristallenen ürün iyice kurutulduktan sonra tartılarak saklandı (e.n : 64°C, verim: %82).

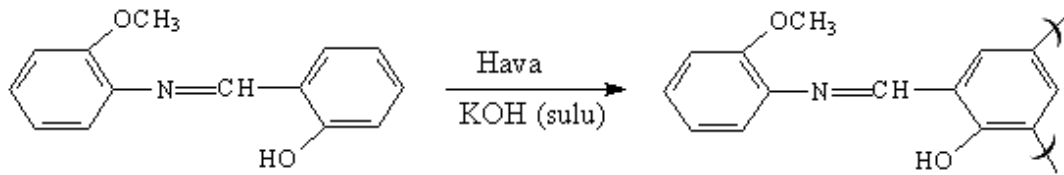




**Şekil 3.2.2.** 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün sentezi.

### 3.2.2.1. 2-[(2-metoksifenilimino)metil] fenol'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu

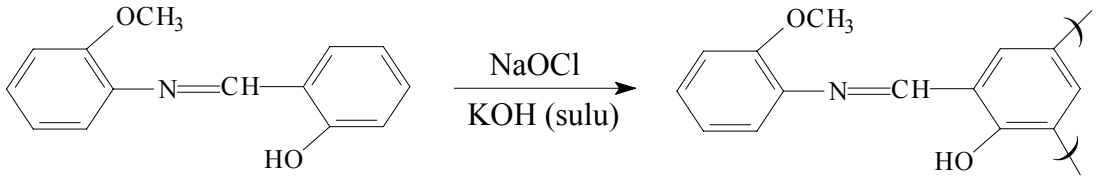
2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol (0,227 g, 0,001 mol) 20 ml destile suya katıldı. (0,056 g, 0,001 mol ) KOH eklendi. Oluşan karışım 100 ml'lik üç ağızlı cam balonda, geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılıp içerisinden hava geçirildi. Reaksiyon sırasında hava reaksiyon ortamına verilmeden önce KOH'ın havadaki CO<sub>2</sub> ile nötrleşmemesi için %20'lik NaOH çözeltisi içeren bir gaz tutucudan geçirildi. Karışım belirlenen süre kaynatıldı. Reaksiyon sonunda ortamın nötrleşmesi için HCl (%37' lik, 0,001 mol, 0,09 ml) eklendi ve oluşan ürün süzülüp kurutuldu. Zamana ve konulan reaktiflerin oranına bağlı olarak elde edilen ürün miktarları Tablo 4.2.5.1'de verildi.



**Şekil 3.2.2.1.** Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün bazik sulu ortamda hava ile sentezi.

### 3.2.2.2. 2-[(2-metoksifenilimino)metil] fenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

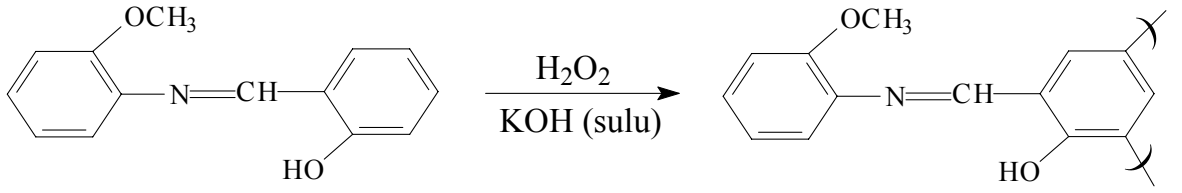
Geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcı ısıtıcı, termometre yardımı ile 100 ml'lik 3 ağızlı cam balonda reaksiyon gerçekleştirildi. 20 ml destile suya 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol (0,227 g, 0,001 mol) ve KOH (0,056 g, 0,001 mol) ekleyip oluşturulan reaksiyon karışımı gerekli sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra damla damla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,006 mol, 0,2 ml, %30) eklendi. Yeterli süre bekletildikten sonra reaksiyon tamamlandığında ortamın nötralleşmesi için HCl (%37'lik, 0,001 mol, 0,12 ml) eklendi ve oluşan ürün süzülüp kurutuldu. Zamana ve reaktiflerin oranına bağlı olarak elde edilen ürün miktarları Tablo 4.2.5.2' de verildi.



Şekil 3.2.2.2. Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi.

### 3.2.2.3. 2-[(2-metoksifenilimino)metil] fenol'ün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Oksidatif Polikondenzasyonu

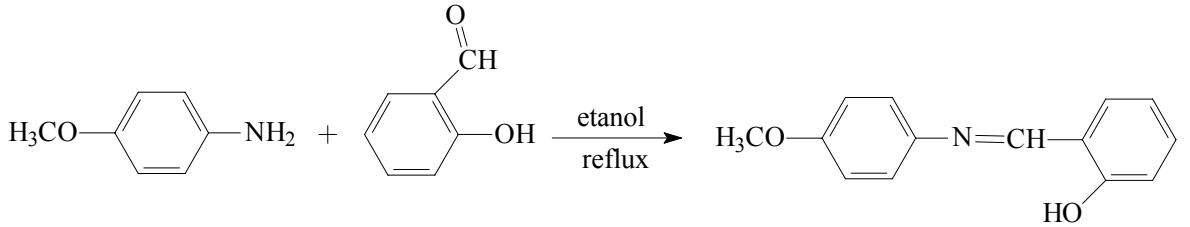
Geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcı ısıtıcı, termometre yardımı ile 100 ml'lik 3 ağızlı cam balonda reaksiyon gerçekleştirildi. 20 ml destile suya 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol (0,227 g, 0,001 mol) ve KOH (0,0056g ,0,001 mol) ekleyip oluşturulan reaksiyon karışımı gerekli sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra damla damla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,006 mol, 0,2 ml ,%30) eklendi. Yeterli süre bekletildikten sonra reaksiyon tamamlandığında ortamın nötralleşmesi için HCl (%37'lik, 0,001 mol, 0,12 ml) eklendi ve oluşan ürün süzülüp kurutuldu. Zamana ve reaktiflerin oranına bağlı olarak elde edilen ürün miktarları Tablo 4.2.5.3'de verildi.



**Şekil 3.2.2.3.** Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün bazik sulu ortamda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile sentezi.

### 3.2.3. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün Sentezi

*p*-anisidin (1,23 g, 0,01 mol ) 30 ml etanolde çözülüp geri soğutucuya bağlanmış 50 ml'lik tek ağızlı bir balona konuldu ve manyetik karıştırıcı ısıtıcı kullanılarak ısıtıldı. Reaksiyon sıcaklığına (70°C) gelen karışıma Salisilaldehit (1,22 g, 0,01 mol) ilave edilerek 2 saat kaynatılıp süzgeç kağıdından süzülür ve kristallenmeye bırakıldı. Kristallenen ürün iyice kurutulduktan sonra tartılarak saklandı (e.n:89, verim:%78) .

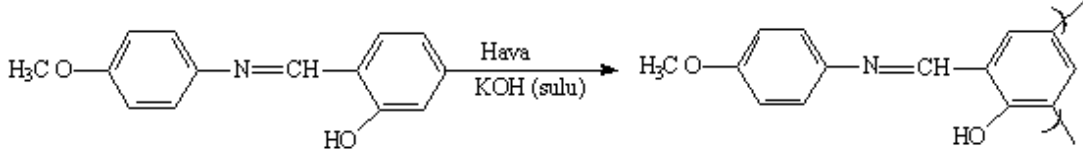


**Şekil 3.2.3.** 2-[(4-metoksifenilimino)metil] fenol'ün sentezi.

#### 3.2.3.1. 2-[(4-metoksifenilimino)metil] fenol'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu

2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol (0,227g, 0,001 mol) 20 ml destile suya katıldı. KOH(0,056g, 0,001 mol) eklenip oluşan reaksiyon karışımı 100 ml' lik üç ağızlı cam balona koyuldu geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılıp içerisinden hava geçirildi. Hava, reaksiyon ortamına verilmeden önce KOH'ın havadaki CO<sub>2</sub> ile nötrleşmemesi için yine

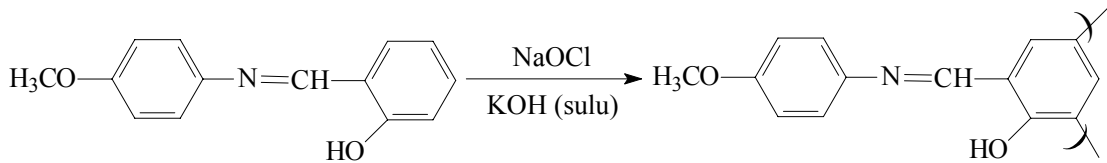
%20' lik NaOH çözeltisi içeren bir gaz tutucudan geçirildi. Karışım belirlenen süre kadar kaynatıldı. Reaksiyon sonunda ortamın nötrleşmesi için HCl (%37'lik, 0,0935 ml, 0,001 mol) eklendi. Daha sonra oluşan ürün süzülüp kurutuldu. Zamana ve konulan reaktiflerin oranına bağlı olarak elde edilen ürün miktarları Tablo 4.2.4.1'de verildi.



**Şekil 3.2.3.1.** Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil] fenol'ün bazik sulu ortamda hava ile sentezi.

### 3.2.3.2. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

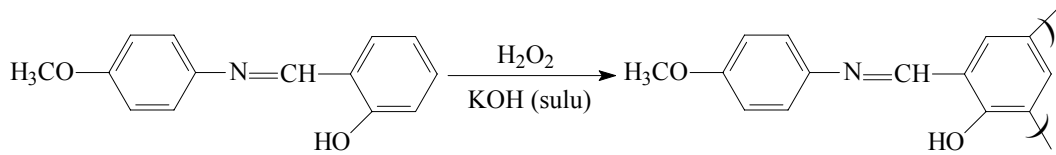
Geri soğutucu altında , manyetik karıştırıcılı ısıtıcı , termometre yardımı ile 100 ml' lik 3 ağızlı cam balonda reaksiyon gerçekleştirildi. 20 ml destile suya (0,227 g, 0,001 mol) 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol ve KOH (0,056 g, 0,001 mol) ekleyip oluşturulan reaksiyon karışımı gerekli sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra damla damla NaOCl (%38' lik, 0,003 mol, 0,2 ml) eklendi. Belirlenen sabit sıcaklıklarda reaksiyonun belli zaman aralıklarıyla devam etmesi sağlandı. Reaksiyon tamamlandığında ortamın nötrleşmesi için HCl (%37'lik 0,001 mol, 0,12 ml) eklendi oluşan ürün süzülüp kurutuldu. Zamana ve reaktiflerin oranına bağlı olarak elde edilen ürün miktarları Tablo 4.2.4.1'de verildi.



**Şekil 3.2.3.2.** Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil] fenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi.

### 3.2.3.3. 2-[(4-metoksifenilimino)metil] fenol'ün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Oksidatif Polikondenzasyonu

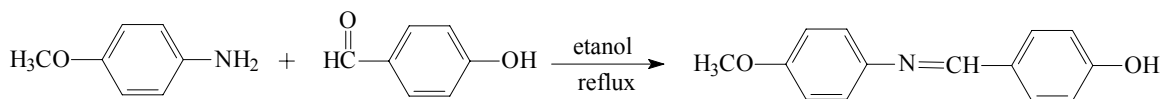
Geri soğutucu altında ,manyetik karıştırıcılı ısıtıcı , termometre yardımı ile 100 ml'lik üç ağızlı cam balonda reaksiyon gerçekleştirildi. 20 ml destile suya 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol (0,227 g, 0,001 mol ) ve KOH (0,056 g, 0,001 mol) ekleyip oluşturulan reaksiyon karışımı gerekli sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra damla damla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,006 mol, 0,2 ml, %30' luk ) eklendi. Yeterli süre bekletildikten sonra reaksiyon tamamlandığında ortamın nötralleşmesi için HCl (%37' lik, 0,001 mol, 0,12 ml) eklendi. Oluşan ürün süzülüp kurutuldu.



Şekil 3.2.3.3. Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil] fenol'ün bazik sulu ortamda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile sentezi.

### 3.2.4. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol Sentezi

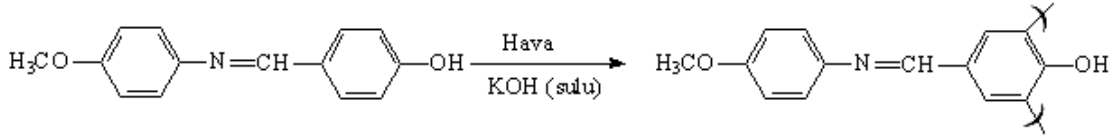
*p*-anisidin (1,23 g, 0,001 mol) 30 ml etanolde çözülüp geri soğutucuya bağlanmış 50 ml'lik tek ağızlı bir balona konuldu ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılarak ısıtıldı. Reaksiyon sıcaklığına (70°C) gelen karışıma 4-hidroksi benzaldehit (1,22 g, 0,001 mol) ilave edilerek 2 saat kaynatıldı. Süre sonunda karışım süzgeç kağıdından süzüldü ve kristallenmeye bırakıldı. Kristallenen ürün iyice kurutulduktan sonra tartılarak saklandı (en:216°C, verim: %76).



Şekil 3.2.4. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün sentezi.

### 3.2.4.1. 4-[(4-metoksifenilimino)]fenol'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu

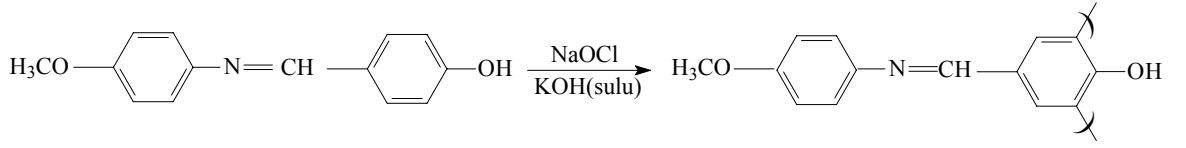
4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol (0,227g, 0,001 mol) 20 ml destile suya katıldı. KOH (0,056 g,0,001 mol ) eklenip oluşan reaksiyon karışımı 100 ml' lik üç ağızlı cam balona koyuldu ve geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılıp içerisinden hava geçirildi. Hava reaksiyon ortamına verilmeden önce yine KOH'ın havadaki CO<sub>2</sub> ile nötralleşmemesi için %20' lik NaOH çözeltisi içeren bir gaz tutucudan geçirildi. Karışım belirlenen sıcaklıkta, sürede kaynatıldı. Reaksiyon sonunda ortamın nötralleşmesi için HCl (%37' lik, 0,09 mol, 0,001 ml ) eklendi ve oluşan ürün süzülüp kurutuldu. Zamana ve konulan reaktiflerin oranına bağlı olarak elde edilen ürün miktarları Tablo 4.2.2.1'de verildi.



Şekil 3.2.4.1. Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün bazik sulu ortamda hava ile sentezi.

### 3.2.4.2. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

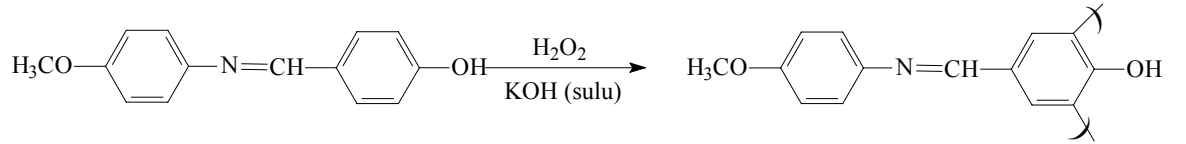
Geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı , termometre yardımı ile 100 ml' lik üç ağızlı cam balonda reaksiyon gerçekleştirildi. 20 ml destile suya (0,227 g, 0,001 mol ) 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol ve KOH (0,056 g, 0,001 ) ekleyip oluşturulan reaksiyon karışımı gerekli sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra damla damla NaOCl (%38'lik, 0,009 mol, 0,6 ml ) eklendi. Belirlenen sabit sıcaklıklarda reaksiyonun belli zaman aralıklarıyla devam etmesi sağlandı. Reaksiyon tamamlandığında ortamın nötralleşmesi için HCl (%37'lik ,0,001 mol, 0,12 ml ) eklendi ve oluşan ürün süzülüp kurutuldu. Zamana ve reaktiflerin oranına bağlı olarak elde edilen ürün miktarları Tablo 4.2.2.2.'de verildi.



**Şekil 3.2.4.2.** Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi.

### 3.2.4.3 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol 'ün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Oksidatif Polikondenzasyonu

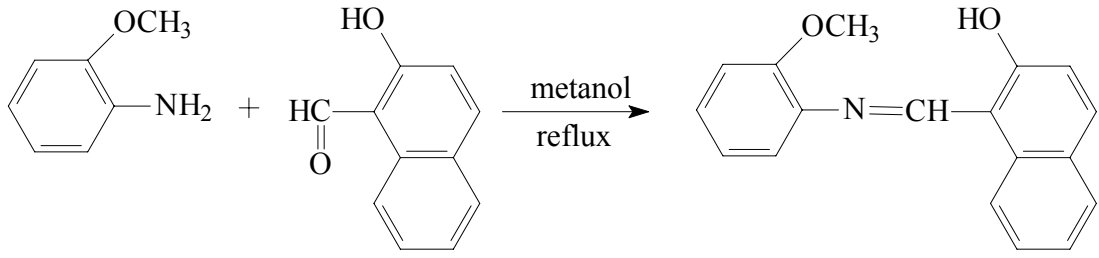
Geri soğutucu altında, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, termometre yardımı ile 100 ml' lik 3 ağızlı cam balonda reaksiyon gerçekleştirildi. 20 ml destile suya 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol (0,227g, 0,001 mol) ve KOH (0,056g, 0,001 mol) ekleyip oluşturulan reaksiyon karışımı gerekli sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra damla damla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,006 mol, 0,2 ml, %30'luk) eklendi. Yeterli süre bekletildikten kurutuldu. Zamana ve reaktiflerin oranına bağlı olarak elde edilen ürün miktarları Tablo 4.2.2.3'de verildi.



**Şekil 3.2.4.3.** Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün bazik sulu ortamda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile sentezi.

### 3.2.5. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol Sentezi

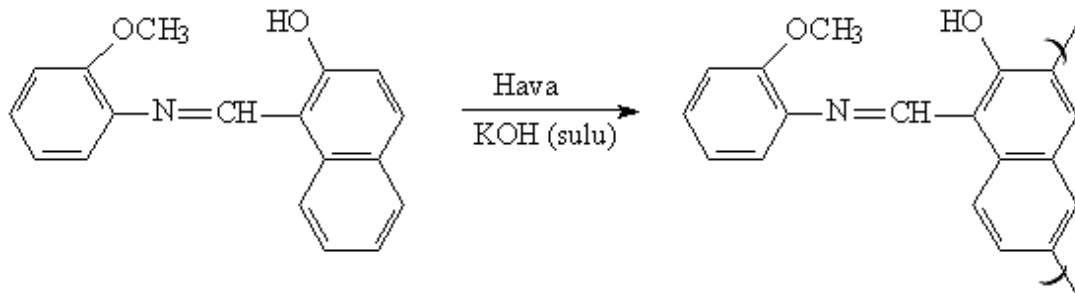
*o*-anisidin (1,12 ml, 0,01 mol) 30 ml metanolde çözünüp geri soğutucuya bağlanmış 50 ml' lik tek ağızlı bir balona koyuldu ve manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanılarak ısıtıldı. Reaksiyon sıcaklığına (70 °C) gelen karışıma 2-hidroksi 1-naftaldehit(0,73g, 0,001 mol) ilave edilerek 2 saat kaynatılıp süzgeç kağıdından süzülde ve kristallenmeye bırakıldı. Kristallenen ürün iyice kurutulduktan sonra tartılarak saklandı (e.n: 54 °C, verim:%82).



**Şekil 3.2.5.** 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün sentezi.

### 3.2.5.1. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu

1-[(2-metoksifenilimino)naftalen-2-ol (0,178 g, 0,001 mol) 20 ml destile suya katıldı.(0,056 g, 0,001 mol) KOH eklendi ve oluşan karışım 100 ml' lik üç ağızlı cam balonda, geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılıp içerisinde hava geçirildi. Karışım belirlenen süre kaynatıldı. Reaksiyon sonunda ortamın nötrleşmesi için HCl (%37'lik, 0,001 mol) eklendi. Reaksiyon sırasında hava reaksiyon ortamına verilmeden önce yine KOH'ın havadaki CO<sub>2</sub> ile nötrleşmemesi için %20' lik NaOH çözeltisi içeren bir gaz tutucudan geçirildi. Oluşan ürün süzülüp kurutuldu. Zamana ve konulan reaktiflerin oranına bağlı olarak elde edilen ürün miktarları Tablo 4.2.1.1.'de verildi.

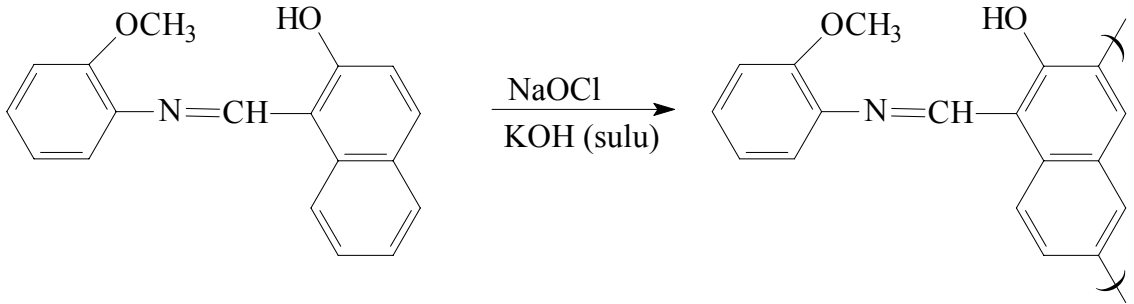


**Şekil 3.2.5.1.** Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün bazık sulu ortamda hava ile sentezi.



### 3.2.5.2. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Manyetik karıştırıcı ısıtıcı yardımı ile geri soğutucu altında 100 ml' lik üç ağızlı cam balon kullanılarak reaksiyon gerçekleştirildi. 100 ml'lik cam balona 20 ml destile su ve (0,178 g, 0,001 mol) 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol ve KOH (0,056 g, 0,001 mol) eklenerek reaksiyon karışımı oluşturuldu. Bu karışım gerekli sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra damla damla NaOCl (%38'lik, 0,006 mol, 0,4 ml ) eklendi. Belirlenen sabit sıcaklıklarda reaksiyonun belli zaman aralıklarıyla devam etmesi sağlandı. Reaksiyon tamamlandığında ortamın nötralleşmesi için HCl (%37' lik, 0,001 mol) eklendi. Sonuçta oluşan ürün süzülüp kurutuldu. Zamana ve reaktiflerin oranına bağlı olarak elde edilen ürün miktarları Tablo 4.2.1.2'de verildi.

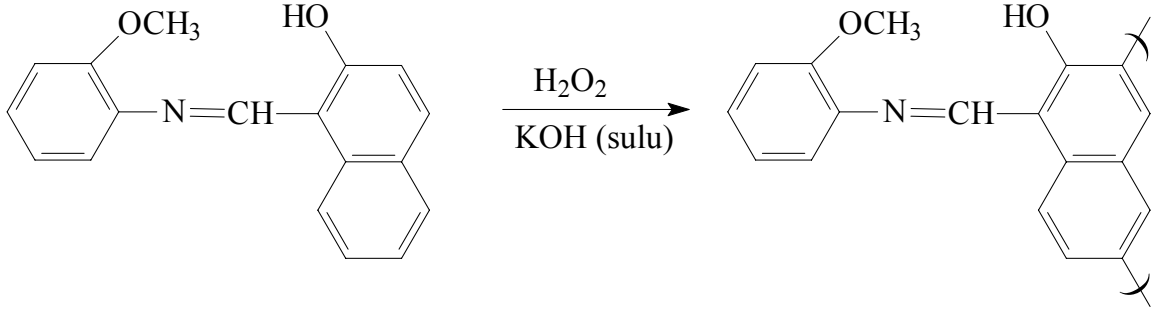


Şekil 3.2.5.2. Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi.

### 3.2.5.3. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ısıtıcı, termometre yardımı ile üç ağızlı cam balonda reaksiyon gerçekleştirildi. 1-[(2-metoksifenilimino)naftalen]-2-ol (0,178 g, 0,001 mol ) 20 ml destile suya konuldu ve (0,056 g, 0,001 mol ) KOH eklenerek oluşturulan karışım gerekli sıcaklığa kadar ısıtıldıktan sonra damla damla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,2 ml, %30'luk, 0,006 mol)eklendi. Yeterli süre bekletildikten sonra reaksiyon tamamlandığında ortamın nötralleşmesi için HCl (%37' lik, 0,001 mol, 0,12 ml) eklendi. Oluşan ürün süzülüp kurutuldu. Zamana ve

reaktiflerin oranına bağlı olarak elde edilen ürün miktarları Tablo 4.2.1.3.'de verildi.



**Şekil 3.2.5.3.** Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün bazık sulu ortamda  $H_2O_2$  ile sentezi.

## BÖLÜM 4

### SONUÇ VE TARTIŞMA

#### 4.1. Sentezlenen Schiff Bazlarının Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları

##### 4.1.1. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi

Çalışmada *o*-anisidin ve onun 2-Hidroksi-1-naftaldehit ile reaksiyonundan elde edilen Schiff bazının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve oluşan ürünün özellikleri incelendi. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol değişik sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerinde bazik sulu ortamda hava oksijeni H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NaOCl ile etkileştirilerek fenoksi radikalleri oluşturuldu. Reaksiyon şartları ve oksitlendiricilerin türü değişikçe ürünlerin verim miktarının değiştiği görüldü.

##### 4.1.1.1. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları

Bazik ortamda oksitlendirici olarak hava oksijeni kullanılmasıyla, 50°C ve 90°C arasında 3 saat süreli deneylerde 70°C' de en yüksek verim (% 41,5) elde edildi. 80 ve 90°C'lerde verim yüzdelerinde azalma gözlemlendi. Daha sonra optimum sıcaklıkta bazik ortamda süre uzatılarak yapılan denemelerde 15 saatlik sürede en yüksek verim gözlemlendi (% 40,4 ). Daha sonra süre (15 saat) sabit tutularak kullanılan KOH miktarı değiştirildi. (1,5 ml, 0,0015 mol, 0,084 g) KOH miktarı kullanıldığı zaman yine maksimum verim (% 45,82) elde edildi. 70°C'den sonra sıcaklığın artışı polimerin sıcaklıkla parçalanıp verimin düzenli bir şekilde azalmasıyla sonuçlandı. Sıcaklığın ve alkali miktarının verim üzerine etkisi Tablo 4.1.1.1.'de ayrıntılı bir şekilde verildi.

**Tablo 4.1.1.1.** 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün hava ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

<b>Deney No</b>	<b>[1-2MFİMN2] (mol/L)</b>	<b>[KOH] (mol/L)</b>	<b>Hava (L/saat)</b>	<b>Sıcaklık (°C)</b>	<b>Süre (saat)</b>	<b>Verim (%)</b>
1	0,05	0,05	8,5	50	3	29,72
2	0,05	0,05	8,5	60	3	33,10
3	0,05	0,05	8,5	70	3	41,52
4	0,05	0,05	8,5	80	3	31,46
5	0,05	0,05	8,5	90	3	27,51
6	0,05	0,05	8,5	70	5	31,21
7	0,05	0,05	8,5	70	10	33,72
8	0,05	0,05	8,5	70	15	40,41
9	0,05	0,05	8,5	70	20	26,92
<b>10</b>	<b>0,05</b>	<b>0,075</b>	<b>8,5</b>	<b>70</b>	<b>15</b>	<b>45,82</b>
11	0,05	0,10	8,5	70	15	37,35
12	0,05	0,125	8,5	70	15	29,28

#### **4.1.1.2. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları**

1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu 50°C ile 90°C arasında bazik ortamda gerçekleştirildi. Yapılan 3 saatlik denemelerde 50°C' de en yüksek dönüşüm (% 42,12) olarak gözlemlendi. Bu sıcaklıktan sonra sıcaklığın artışı oligomerin sıcaklıkla parçalanıp verimin düzenli bir şekilde azalmasıyla sonuçlandı.

Bu sıcaklık noktasında (50°C) reaksiyona giren reaktiflerin oranı sabit tutularak reaksiyon süresi arttırıldı ve en yüksek verim (% 72,47) olarak 10 saatlik sürede elde edildi. Optimum süre (10 saat) ve sıcaklıkta (50°C) KOH miktarları değiştirildiğinde yine en yüksek verim 0,0015 mol KOH kullanıldığı zaman

%87,00 olarak elde edildi. Bütün değişkenler sabit tutulup NaOCl miktarı arttırıldığında ise verimin azaldığı gözlemlendi. Elde edilen veriler Tablo 4.1.1.2’de ayrıntılı bir şekilde verildi.

**Tablo 4.1.1.2.** 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol’ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	[1-2MFİMN2] (mol/L)	[KOH] (mol/L)	[NaOCl] (mol/L)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Verim (%)
1	0,05	0,05	0,3	50	3	42,12
2	0,05	0,05	0,3	60	3	39,32
3	0,05	0,05	0,3	70	3	33,15
4	0,05	0,05	0,3	80	3	21,93
5	0,05	0,05	0,3	90	3	19,12
6	0,05	0,05	0,3	50	5	54,49
7	0,05	0,05	0,3	50	10	72,47
8	0,05	0,05	0,3	50	15	56,18
9	0,05	0,05	0,3	50	20	49,72
<b>10</b>	<b>0,05</b>	<b>0,075</b>	<b>0,3</b>	<b>50</b>	<b>10</b>	<b>87,00</b>
11	0,05	0,10	0,3	50	10	77,52
12	0,05	0,125	0,3	50	10	67,43
13	0,05	0,075	0,45	50	10	70,15
14	0,05	0,075	0,60	50	10	63,30
15	0,05	0,075	0,75	50	10	43,15

#### 4.1.1.3. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol’ün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları

1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol’ün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidatif polikondenzasyonu 50°C ile 90°C arasında bazik ortamda gerçekleştirildi. Yapılan 3 saatlik denemelerde en yüksek verim 60°C’de %29,25 olarak elde edildi. Sıcaklık artışı ile verimin orantılı olarak düştüğü gözlemlendi. Oligomerin yine sıcaklık artışı ile

parçalandığı sonucuna varıldı. 60°C’de diğer reaktifler sabit tutularak reaksiyon süresi arttırıldı. En yüksek verim 15 saatte % 29,72 olarak elde edildi. Daha sonra yalnız KOH miktarları arttırıldığında KOH (0,075 mol/L) durumunda en yüksek verim %19,32 elde edildi. Son olarak da tüm reaktifler sabit tutulup H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarları arttırıldı ve 0,48 mol/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığı zaman en yüksek verim (% 22,12) elde edildi. Tüm veriler Tablo 4.1.1.3’de verilmiştir.

**Tablo 4.1.1.3.** 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol’ün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	[1-2MFİMN2] (mol/L)	[KOH] (mol/L)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mol/L)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Verim (%)
1	0,05	0,05	0,32	50	3	24,15
2	0,05	0,05	0,32	60	3	29,25
3	0,05	0,05	0,32	70	3	25,82
4	0,05	0,05	0,32	80	3	24,72
5	0,05	0,05	0,32	90	3	19,10
6	0,05	0,05	0,32	60	5	16,25
7	0,05	0,05	0,32	60	10	22,47
<b>8</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>0,32</b>	<b>60</b>	<b>15</b>	<b>29,72</b>
9	0,05	0,05	0,32	60	15	25,83
10	0,05	0,075	0,32	60	15	19,32
11	0,05	0,10	0,32	60	15	17,25
13	0,05	0,075	0,48	60	15	22,12
14	0,05	0,075	0,64	60	15	18,13
15	0,05	0,075	0,80	60	15	16,15

#### 4.1.2. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol’ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi

*p*-anisidin ve onun *p*-hidroksi benzaldehit ile reaksiyonundan elde edilen Schiff bazının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve oluşan ürünlerin

özellikleri incelenmiştir. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol değişik sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerinde bazik sulu ortamda hava, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NaOCl ile etkileştirilerek fenoksi radikalleri oluşturulmaktadır. Reaksiyon şartları ve oksitlendiricilerin türü değişikçe dönüşüm ürünlerinin miktarı değişmiştir.

#### 4.1.2.1. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları

Oksitlendirici olarak hava kullanılarak 50°C ile 90°C arasında bazik ortamda 3 saat süreli yapılan denemelerde en yüksek verim %51,02 olarak 70°C'de gözlemlendi. Daha sonra diğer reaktifler sabit tutularak 70°C'de 5, 10, 15 ve 20 saatlik denemeler sonucu en yüksek verim (%89,43) 20 saatte ve KOH derişimi 0,05 mol/L olduğu zaman elde edildi. Elde edilen veriler Tablo 4.1.2.1'de görülmektedir.

**Tablo 4.1.2.1.** 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün hava ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	[4-4-MFİMF] (mol/L)	[KOH] (mol/L)	Hava (L/saat)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Verim (%)
1	0,05	0,05	8,5	50	3	30,15
2	0,05	0,05	8,5	60	3	32,52
3	0,05	0,05	8,5	70	3	51,02
4	0,05	0,05	8,5	80	3	34,42
5	0,05	0,05	8,5	90	3	35,21
6	0,05	0,05	8,5	70	5	31,22
7	0,05	0,05	8,5	70	10	48,00
8	0,05	0,05	8,5	70	15	86,72
<b>9</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>8,5</b>	<b>70</b>	<b>20</b>	<b>89,43</b>
10	0,05	0,075	8,5	70	20	70,00
11	0,05	0,10	8,5	70	20	51,54
12	0,05	0,125	8,5	70	20	46,23

#### 4.1.2.2. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Bazık sulu ortamda NaOCl oksitleyicisi ile yapılan 3 saatlik denemelerde 70°C'de en yüksek verim %66 olarak elde edildi. Uygulama süresi 5, 10, 15 ve 20 saatlere uzatıldığı zaman 5 saatlik denemede en yüksek verimin (%97,72) elde edildiği görüldü. Bu durum bize sıcaklık ve deney süresinin artışı polimerin parçalandığı sonucunu vermektedir. Diğer reaktifler sabit tutulup sadece NaOCl miktarının değiştirildiği denemelerde ise 1,125 mol/L NaOCl miktarında en yüksek verim (%98) olarak elde edildi. Elde edilen veriler Tablo 4.1.2.2.'de verildi.

**Tablo 4.1.2.2.** 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	[4-4-MFİMF] (mol/L)	[KOH] (mol/L)	[NaOCl] (mol/L)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Verim (%)
1	0,05	0,05	0,45	40	3	31,21
2	0,05	0,05	0,45	50	3	37,00
3	0,05	0,05	0,45	60	3	41,82
4	0,05	0,05	0,45	70	3	66,00
5	0,05	0,05	0,45	80	3	30,81
6	0,05	0,05	0,45	90	3	27,32
7	0,05	0,05	0,45	70	5	97,72
8	0,05	0,05	0,45	70	10	71,82
9	0,05	0,05	0,45	70	15	42,73
10	0,05	0,05	0,45	70	20	41,23
11	0,05	0,075	0,45	70	5	43,62
12	0,05	0,10	0,45	70	5	37,41
13	0,05	0,125	0,45	70	5	33,47
14	0,05	0,05	0,675	70	5	86,71
15	0,05	0,05	0,900	70	5	92,00
<b>16</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>1,125</b>	<b>70</b>	<b>5</b>	<b>98,01</b>



#### 4.1.2.3. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Oksitlendirici olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,32 mol/L) kullanılarak bazik sulu ortamda yapılan 3 saatlik denemelerde 70°C'de en yüksek verim (%33,92) elde edildi. Diğer reaktifler sabit tutulup süre değiştirildiği zaman ise en yüksek verim (%35,61) olarak elde edildi. Yine diğer reaktifler sabit tutulup sadece KOH miktarının değiştirildiği denemelerde ise en yüksek verim %72,22 olarak KOH miktarının 0,075 mol/L olduğu durumda elde edildi. Daha sonra yapılan denemelerde ise sadece H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı değiştirildi ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarı arttıkça verim yüzdesi azaldı. Elde edilen veriler Tablo 4.1.2.3'de verilmiştir.

**Tablo 4.1.2.3.** 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	[4-4-MFİMF] (mol/L)	[KOH] (mol/L)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mol/L)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Verim (%)
1	0,05	0,05	0,32	50	3	14,53
2	0,05	0,05	0,32	60	3	27,31
3	0,05	0,05	0,32	70	3	33,92
4	0,05	0,05	0,32	80	3	27,27
5	0,05	0,05	0,32	90	3	26,43
6	0,05	0,05	0,32	70	5	15,82
7	0,05	0,05	0,32	70	10	35,61
8	0,05	0,05	0,32	70	15	26,44
9	0,05	0,05	0,32	70	20	21,26
<b>10</b>	<b>0,05</b>	<b>0,075</b>	<b>0,32</b>	<b>70</b>	<b>10</b>	<b>72,22</b>
11	0,05	0,10	0,32	70	10	59,63
12	0,05	0,125	0,32	70	10	44,49
13	0,05	0,075	0,48	70	10	55,62
14	0,05	0,075	0,64	70	10	42,71
15	0,05	0,075	0,80	70	10	35,82

#### **4.1.3. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi**

Bu bölümde yapılan çalışmada *o*-anisidin ile *p*-hidroksi benzaldehit reaksiyonundan elde edilen Schiff bazının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve oluşan ürünlerin özellikleri incelenmiştir.

4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol değişik sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerinde bazik sulu ortamda hava ve NaOCl ile etkileşerek fenoksi radikalleri oluşturmaktadır. Reaksiyon şartları ve oksitlendiricilerin türü değişikçe dönüşüm ürünlerinin miktarı değişti.

##### **4.1.3.1. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları**

Sulu bazik ortamda oksitlendirici olarak hava kullanılarak 3 saatlik reaksiyon süresinde yapılan denemelerde sadece sıcaklık değiştirildi. 50°C'de en yüksek verim %24,21 elde edildi. Reaksiyon ortamının sıcaklığı arttıkça dönüşüm miktarının azaldığı gözlemlendi. Yine diğer reaktifler sabit tutulup reaksiyon süresi uzatıldığı zaman ise en yüksek verim (%38,72) 15 saatlik sürede elde edildi. 50°C'de ve 15 saatlik yapılan 3 denemede sadece KOH miktarı değiştirildi. KOH miktarı arttıkça yine dönüşüm miktarında azalma görüldü. Elde edilen veriler Tablo 4.1.3.1.'de verildi.

**Tablo 4.1.3.1.** 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün hava ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	[4-2-MFİMF] (mol/L)	KOH (mol/L)	Hava (L/saat)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Verim (%)
1	0,05	0,05	8,5	50	3	24,21
2	0,05	0,05	8,5	60	3	23,38
3	0,05	0,05	8,5	70	3	22,43
4	0,05	0,05	8,5	80	3	20,26
5	0,05	0,05	8,5	90	3	19,82
6	0,05	0,05	8,5	50	5	29,95
7	0,05	0,05	8,5	50	10	34,36
<b>8</b>	<b>0,05</b>	<b>0,05</b>	<b>8,5</b>	<b>50</b>	<b>15</b>	<b>38,72</b>
9	0,05	0,05	8,5	50	20	25,55
10	0,05	0,075	8,5	50	15	34,52
11	0,05	0,10	8,5	50	15	31,12
12	0,05	0,125	8,5	50	15	23,72

#### 4.1.3.2. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Bazik sulu ortamda, NaOCl oksitleyici olarak kullanıldığı değişik sıcaklıklarda yapılan 3 saatlik denemelerde 60°C'de en yüksek verim %32,15 olarak gözlemlendi. Diğer reaktifler sabit tutulup reaksiyon süresi 5, 10, 15 ve 20 saate çıkarıldığında en yüksek verim 15 saatlik denemede %65,62 olarak elde edildi. Sadece KOH miktarının değiştirildiği 3 ayrı denemelerde ise KOH miktarının 0,075 mol/L olduğu denemede en yüksek verim, %18,06 olarak bulundu. NaOCl'ün optimum miktarını belirlemek için ise yapılan 3 denemede diğer tüm reaktifler sabit tutulup sadece NaOCl miktarı değiştirildi. NaOCl miktarı 0,3 mol/L olduğu ortamda en yüksek verim elde edildi. Elde edilen veriler Tablo 4.1.3.2.'de verildi.

**Tablo 4.1.3.2.** 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	[4-2-MFİMİF] (mol/L)	KOH (mol/L)	NaOCl (mol/L)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Verim (%)
1	0,05	0,05	0,15	50	3	23,34
2	0,05	0,05	0,15	60	3	32,15
3	0,05	0,05	0,15	70	3	26,40
4	0,05	0,05	0,15	80	3	21,53
5	0,05	0,05	0,15	90	3	13,42
6	0,05	0,05	0,15	60	5	40,52
7	0,05	0,05	0,15	60	10	48,00
8	0,05	0,05	0,15	60	15	65,62
9	0,05	0,05	0,15	60	20	55,51
10	0,05	0,075	0,15	60	15	18,06
11	0,05	0,10	0,15	60	15	15,85
12	0,05	0,125	0,15	60	15	13,94
13	0,05	0,075	0,225	60	15	56,82
<b>14</b>	<b>0,05</b>	<b>0,075</b>	<b>0,30</b>	<b>60</b>	<b>15</b>	<b>72,21</b>
15	0,05	0,075	0,375	60	15	66,93

#### 4.1.4. 2-[(4-metoksifenilimino)metil] fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi

Bu bölümde yapılan çalışmalarda ilk önce *p*-anisidin ile *o*-hidroksi benzaldehit reaksiyonundan 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol Schiff bazı elde edildi.

2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün 70, 80, 90 °C'lerde NaOCl ve hava ile bazik sulu ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve oluşan ürünlerin özellikleri, verim miktarları incelendi. Reaksiyon şartları ve oksitlendiricilerin türü değiştikçe dönüşüm ürünlerinin miktarı değişmektedir.

2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol, 70°C sıcaklığın altında tam olarak çözünmediğinden reaksiyon sıcaklıkları 70 °C'nin üzerine ayarlandı.

#### 4.1.4.1. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Bazik sulu ortamda oksitlendirici olarak hava kullanıldığı 3 saatlik denemelerde en yüksek verim, %40,08 olarak 80°C'de elde edildi. 80°C'de reaksiyon süresi uzatıldı ve 5 saatlik reaksiyon süresinde %48,01 verim elde edildi. Reaksiyon süresinin uzamasının % verim üzerinde etkisini araştırmak için KOH miktarları değiştirilerek yapılan denemelerde 0,075 mol/L KOH kullanıldığı denemede en yüksek verim (%57,70) gözlemlendi. Elde edilen veriler Tablo 4.1.4.1'de verildi.

**Tablo 4.1.4.1.** 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün hava ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	[2-4-MFİMF] (mol/L)	[KOH] (mol/L)	Hava (L/saat)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Verim (%)
1	0,05	0,05	8,5	70	3	26,42
2	0,05	0,05	8,5	80	3	40,08
3	0,05	0,05	8,5	90	3	29,07
4	0,05	0,05	8,5	80	5	48,01
5	0,05	0,05	8,5	80	10	37,44
6	0,05	0,05	8,5	80	15	33,92
7	0,05	0,05	8,5	80	20	31,71
<b>8</b>	<b>0,05</b>	<b>0,075</b>	<b>8,5</b>	<b>80</b>	<b>5</b>	<b>57,70</b>
9	0,05	0,10	8,5	80	5	55,06
10	0,05	0,125	8,5	80	5	52,26

#### 4.1.4.2. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Oksitleyici NaOCl kullanılarak sulu bazik ortamda 2-[(4-metoksifenilimino)metil] fenol'ün 70, 80, 90 °C'lerdeki 3 saatlik oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında en yüksek verim, %45,82 olarak 70 °C'de elde edildi. Diğer reaktifler sabit tutulup sadece reaksiyon süresi değiştirildiğinde ise 15 saatlik reaksiyon süresinde %51,53 verim elde edildi. Daha sonra yapılan 3 denemede sadece KOH miktarı değişti ve 0,075 mol/L KOH kullanıldığı zaman verim, %84,58 olarak gözlemlendi. Sadece NaOCl miktarının değiştirildiği denemelerde ise NaOCl miktarı arttıkça % verim azaldı. En yüksek verim (%65,63) NaOCl (0,225 mol/L) kullanıldığı zaman elde edildi. Elde edilen veriler Tablo 4.1.4.2.'de verildi.

**Tablo 4.1.4.2.** 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	[2-4-MFİM] (mol/L)	KOH (mol/L)	NaOCl (mol/L)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Verim (%)
1	0,05	0,05	0,15	70	3	45,82
2	0,05	0,05	0,15	80	3	35,21
3	0,05	0,05	0,15	90	3	13,26
4	0,05	0,05	0,15	70	10	31,76
5	0,05	0,05	0,15	70	15	51,53
6	0,05	0,05	0,15	70	20	39,62
7	<b>0,05</b>	<b>0,075</b>	<b>0,15</b>	<b>70</b>	<b>15</b>	<b>84,58</b>
8	0,05	0,10	0,15	70	15	67,84
9	0,05	0,125	0,15	70	15	63,43
10	0,05	0,075	0,225	70	15	65,63
11	0,05	0,075	0,30	70	15	64,75
12	0,05	0,075	0,375	70	15	55,06

#### 4.1.5. 2-[(2-metoksifenilimino)metil] fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi

*o*-anisidin ile *o*-hidroksibenzaldehit reaksiyonundan sentezlenen Schiff bazının hava, NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile bazik sulu ortamda oksidatif polikondenzasyonu çalışıldı.

##### 4.1.5.1. 2-[(2-metoksifenilimino)metil] fenol'ün Hava ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Bazik sulu ortamda oksitletirici olarak havanın kullanıldığı 3saatlikdenemelerde en yüksek verim (%29,07) 80°C'de elde edildi. Daha sonra 80°C'de 10 saatlik sürede en yüksekverim (%32,15) gözlendi. 80°C'de 10 saatlik sürede en yüksek verim (%30,12) olarak 0,225 mol/L KOH miktarı kullanıldığı zaman gözlendi. Elde edilen veriler Tablo 4.1.5.1'de verildi.

**Tablo 4.1.5.1.** 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün hava ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	[2-2-MFİMF] (mol/L)	KOH (mol/L)	Hava (L/saat)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Verim (%)
1	0,05	0,15	8,5	50	3	20,26
2	0,05	0,15	8,5	60	3	21,12
3	0,05	0,15	8,5	70	3	22,46
4	0,05	0,15	8,5	80	3	29,07
5	0,05	0,15	8,5	90	3	19,38
6	0,05	0,15	8,5	80	3	30,12
7	<b>0,05</b>	<b>0,15</b>	<b>8,5</b>	<b>80</b>	<b>10</b>	<b>32,15</b>
8	0,05	0,15	8,5	80	15	28,63
9	0,05	0,15	8,5	80	20	25,99
10	0,05	0,225	8,5	80	10	30,12
11	0,05	0,30	8,5	80	10	25,38
12	0,05	0,375	8,5	80	10	19,16

#### 4.1.5.2. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile sulu bazik ortamda 50, 60, 70, 80, 90 °C'lerde 3 saatlik yapılan oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında en yüksek verimin (%51,10) elde edildiği sıcaklık 70°C olarak belirlendi. Diğer reaktifler sabit tutulup sadece reaksiyon süresi değiştirildiğinde ise 20 saatlik reaksiyon süresinde %70,48 verim elde edildi. Daha sonra diğer reaktifler sabit tutulup sadece NaOCl miktarının değiştiği denemelerde 0,375mol/L NaOCl kullanıldığı zaman verim %85,46 olarak gözlemlendi. NaOCl miktarının artması % verim üzerinde olumlu etki yaptı. Elde edilen veriler Tablo 4.1.5.2.'de verildi.

**Tablo 4.1.5.2.** 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	[2-2-MFİMF] (mol/L)	[KOH] (mol/L)	[NaOCl] (mol/L)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Verim (%)
1	0,05	0,05	0,15	50	3	14,97
2	0,05	0,05	0,15	60	3	40,96
3	0,05	0,05	0,15	70	3	51,10
4	0,05	0,05	0,15	80	3	20,26
5	0,05	0,05	0,15	90	3	16,29
6	0,05	0,05	0,15	70	5	43,17
7	0,05	0,05	0,15	70	10	46,63
8	0,05	0,05	0,15	70	15	68,28
9	0,05	0,05	0,15	70	20	70,48
10	0,05	0,075	0,15	70	20	72,68
11	0,05	0,10	0,15	70	20	76,21
12	0,05	0,125	0,15	70	20	59,47
13	0,05	0,10	0,225	70	20	71,80
14	0,05	0,10	0,30	70	20	74,16
<b>15</b>	<b>0,05</b>	<b>0,10</b>	<b>0,375</b>	<b>70</b>	<b>20</b>	<b>85,46</b>



#### 4.1.5.3. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Bazik sulu ortamda oksitlendirici olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,32 mol/L) kullanıldığı 50, 60, 70, 80, 90 °C'lerde yapılan 3 saatlik 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında 70 °C'de en yüksek verim elde edildi. Daha sonra 70 °C'de 15 saatte en yüksek verim (%56,38) gözlemlendi. KOH miktarı arttıkça %verimin azaldığı görüldü. En yüksek verim (%56,38) olarak KOH (0,15 mol/L) olduğu zaman elde edildi.Yapılan denemelerde ise H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> miktarındaki artışın % verim üzerinde olumsuz etki yaptığı görüldü. En yüksek verim H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,32 mol/L) olduğu zaman %56,38 olarak elde edildi.

**Tablo 4.1.5.3.** 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

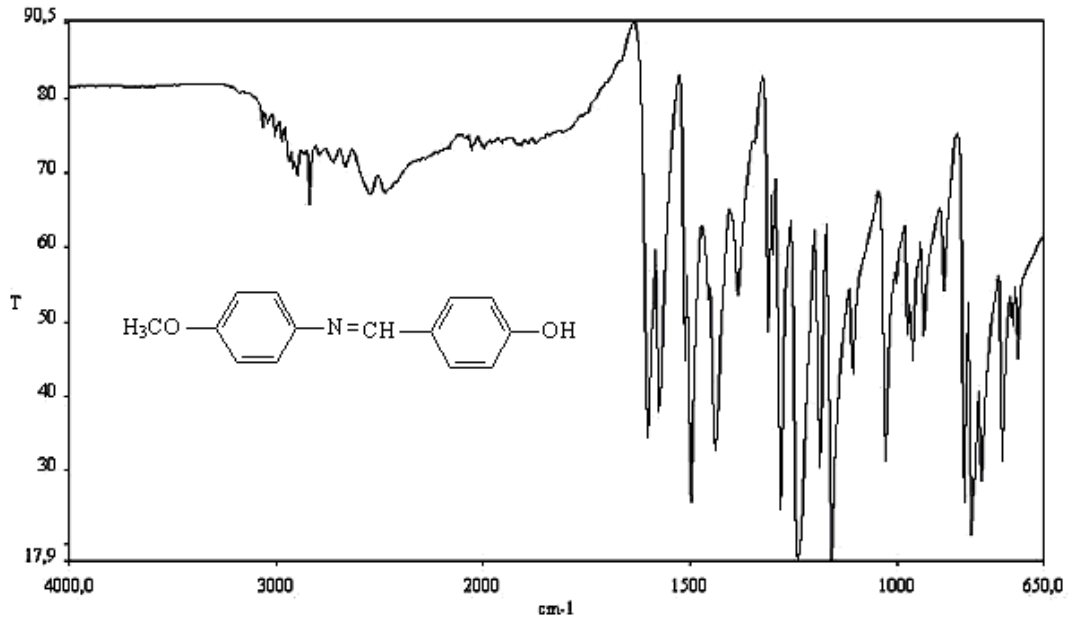
Deney No	[2-2MFİMF] (mol/L)	[KOH] (mol/L)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mol/L)	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Verim (%)
1	0,05	0,15	0,32	50	3	42,29
2	0,05	0,15	0,32	60	3	43,62
3	0,05	0,15	0,32	70	3	54,18
4	0,05	0,15	0,32	80	3	44,49
5	0,05	0,15	0,32	90	3	41,82
6	0,05	0,15	0,32	70	5	30,39
7	0,05	0,15	0,32	70	10	37,00
<b>8</b>	<b>0,05</b>	<b>0,15</b>	<b>0,32</b>	<b>70</b>	<b>15</b>	<b>56,38</b>
9	0,05	0,15	0,32	70	20	46,25
10	0,05	0,225	0,32	70	15	30,83
11	0,05	0,30	0,32	70	15	24,97
12	0,05	0,375	0,32	70	15	21,14
13	0,05	0,15	0,48	70	15	30,39
14	0,05	0,15	0,64	70	15	12,33
15	0,05	0,15	0,80	70	15	10,76

## 4.2.Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

### 4.2.1.Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları

Sentezlenen maddelerin FT-IR spektrumları ATR sistemli Perkin Elmer FT-IR Spectrum One cihazı kullanılarak elde edildi.

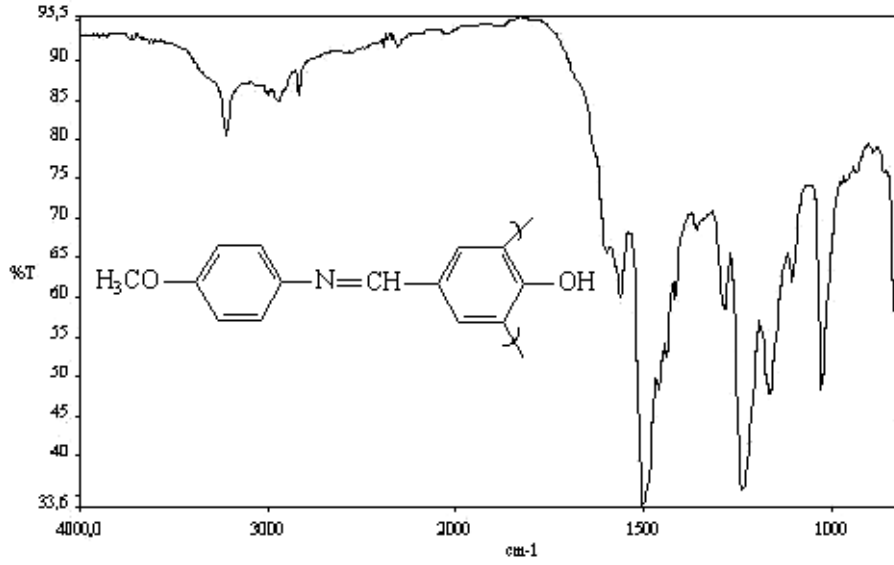
#### 4.2.1.1. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.2.1.1. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumu.

4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumuna bakıldığında karakteristik azometin gerilme titreşimi  $1602\text{ cm}^{-1}$ 'de, Ar-O gerilme titreşimi  $1303\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi  $2900\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H gerilme titreşimi ise  $1240\text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. C-O-C gerilme titreşimi ise  $1284\text{ cm}^{-1}$ 'de belirlendi.

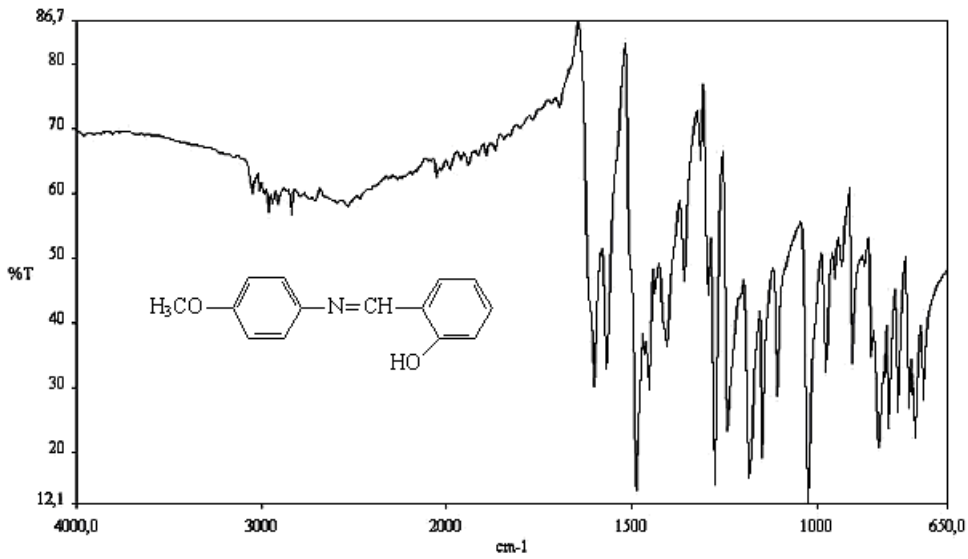
#### 4.2.1.2. Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.2.1.2. Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumu.

Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumuna göre karakteristik azometin gerilme titreşimi 1598 cm<sup>-1</sup>'de belirlendi. -OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi ise 3220 cm<sup>-1</sup>'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 2997 cm<sup>-1</sup>'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2936 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi.

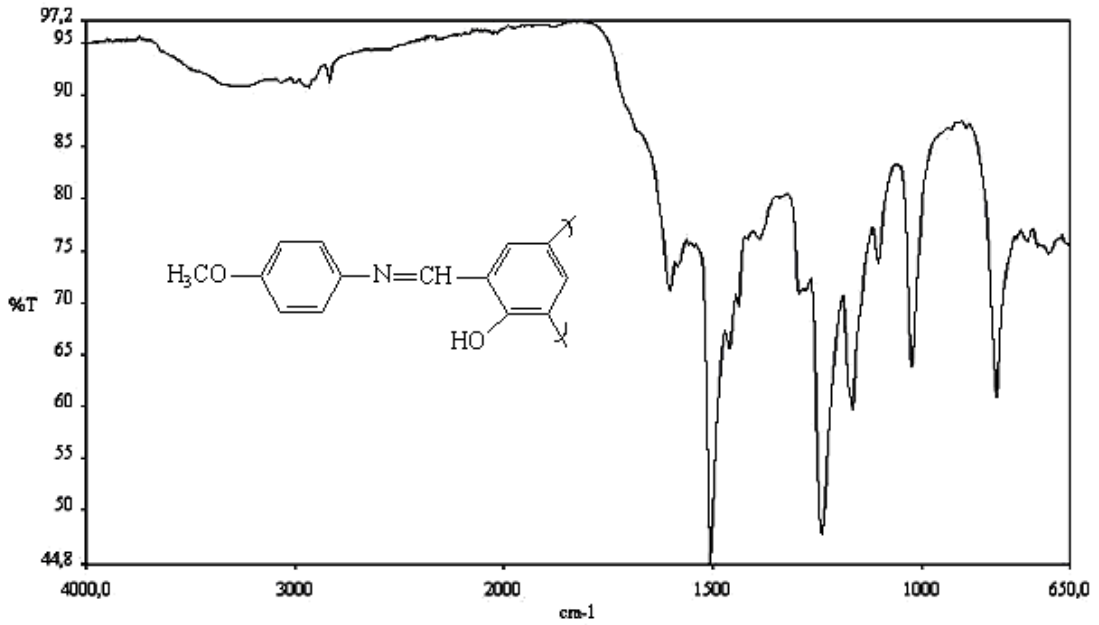
#### 4.2.1.3. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.2.1.3. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumu.

2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumuna bakıldığında karakteristik azometin gerilme titreşimi  $1602\text{ cm}^{-1}$ 'de, Ar-O gerilme titreşimi  $1297\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi  $2964\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H gerilme titreşimi ise  $3051\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. C-O-C gerilme titreşimi ise  $1278\text{ cm}^{-1}$ 'de belirlendi. Karakteristik O-H eğilme titreşimi ise  $1245\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.

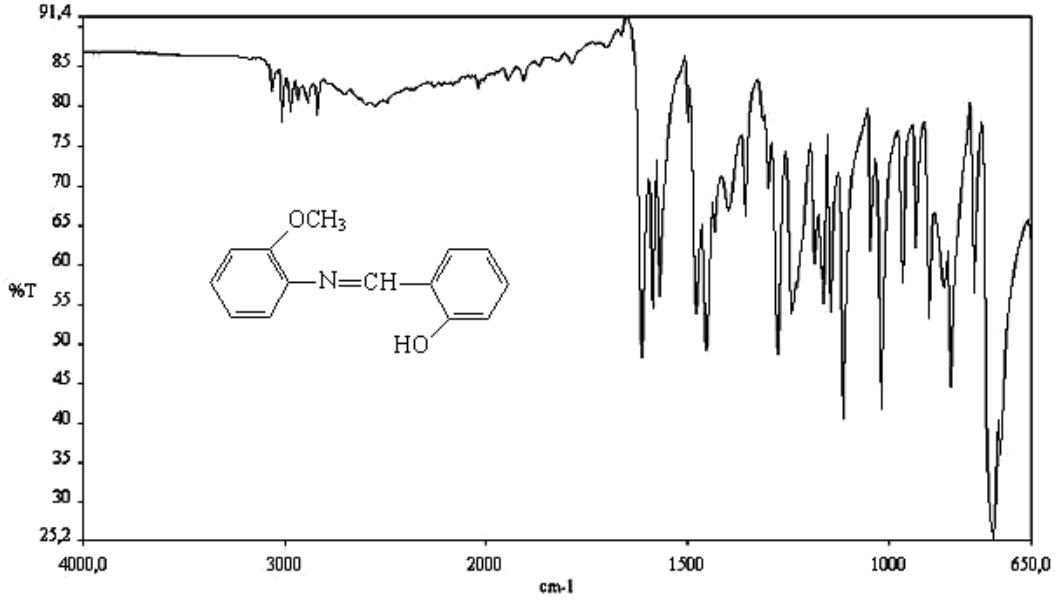
#### 4.2.1.4. Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.2.1.4. Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumu.

Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumuna göre karakteristik azometin gerilme titreşimi  $1606\text{ cm}^{-1}$ 'de belirlendi. -OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi ise  $3281\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H gerilme titreşimi  $3068\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi  $2937\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. C-O-C gerilme titreşimi de  $1283\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.

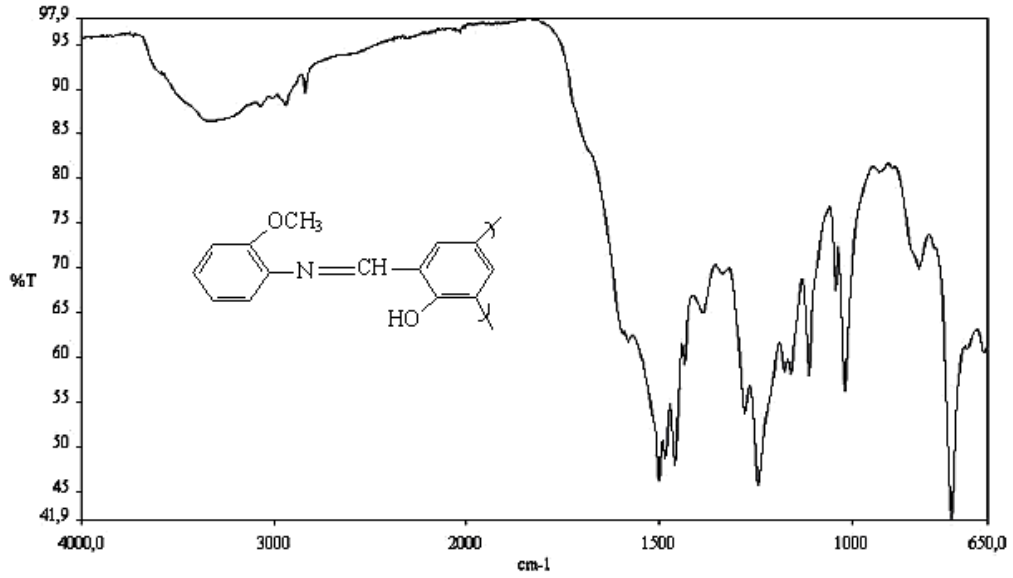
#### 4.2.1.5. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.2.1.5. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumu.

2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumuna bakıldığında karakteristik azometin gerilme titreşimi 1615 cm<sup>-1</sup>'de, Ar-O gerilme titreşimi 1302 cm<sup>-1</sup>'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2969 cm<sup>-1</sup>'de, aromatik C-H gerilme titreşimi ise 3015 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. C-O-C gerilme titreşimi ise 1279 cm<sup>-1</sup>'de belirlendi. Karakteristik O-H eğilme titreşimi ise 1244 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi.

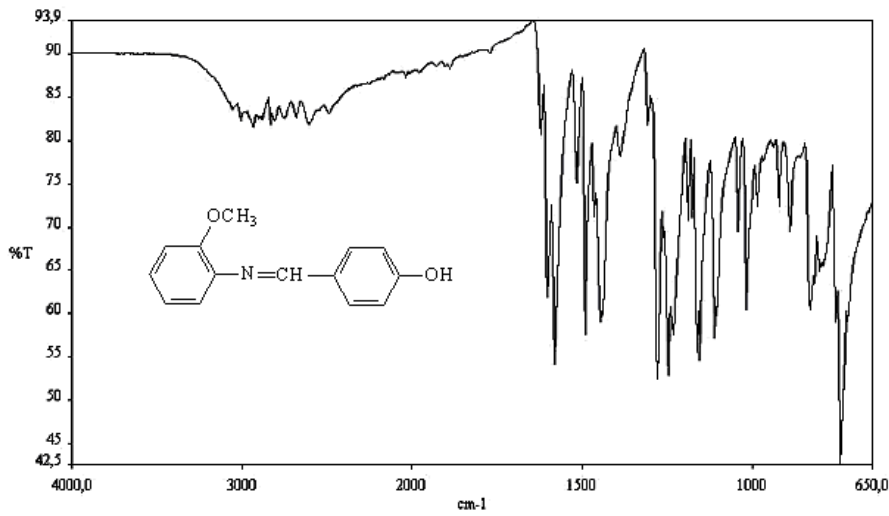
#### 4.2.1.6. Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.2.1.6. Oligo -2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumu.

Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumuna göre karakteristik azometin gerilme titreşimi 1580 cm<sup>-1</sup>'de belirlendi. -OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi ise 3344 cm<sup>-1</sup>'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3063 cm<sup>-1</sup>'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2936 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi. C-O-C gerilme titreşimi de 1280 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlendi.

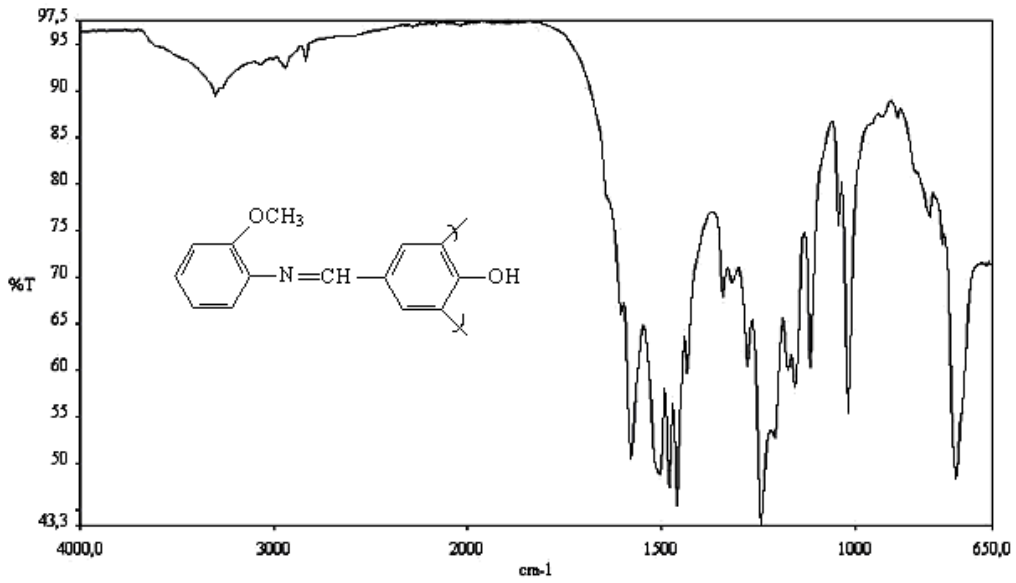
#### 4.2.1.7. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.2.1.7. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumu.

4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumuna bakıldığında karakteristik azometin gerilme titreşimi  $1604\text{ cm}^{-1}$ 'de, Ar-O gerilme titreşimi  $1309\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi  $2936\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H gerilme titreşimi ise  $3008\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. C-O-C gerilme titreşimi ise  $1282\text{ cm}^{-1}$ 'de belirlendi. Karakteristik O-H eğilme titreşimi ise  $1251\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.

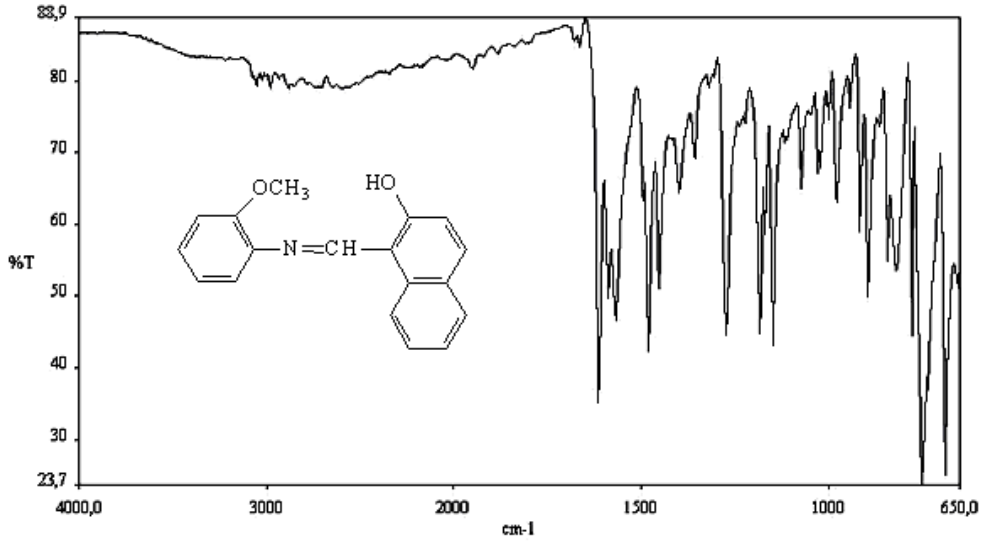
#### 4.2.1.8. Oligo- 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.2.1.8. Oligo- 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumu.

Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumuna bakıldığında karakteristik azometin gerilme titreşimi  $1580\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi  $2942\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H gerilme titreşimi ise  $3068\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. C-O-C gerilme titreşimi ise  $1281\text{ cm}^{-1}$ 'de belirlendi. Karakteristik O-H grubuna ait eğilme titreşimi  $1244\text{ cm}^{-1}$ 'de, gerilme titreşimi ise  $3303\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.

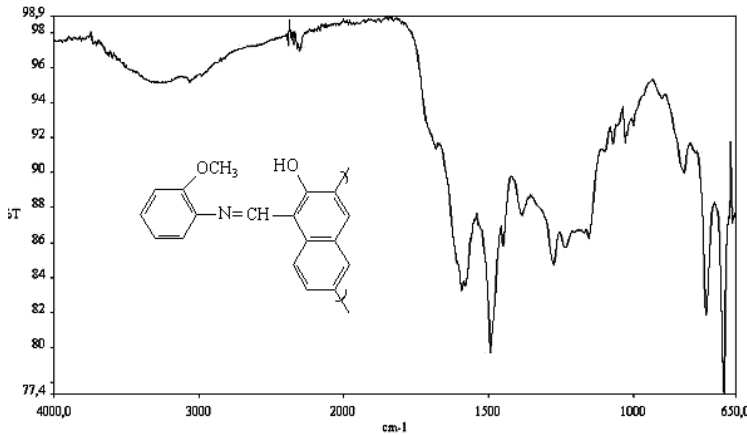
#### 4.2.1.9. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.2.1.9. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün FT-IR spektrumu.

1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün FT-IR spektrumuna bakıldığında karakteristik azometin gerilme titreşimi  $1614\text{ cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi  $2980\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H gerilme titreşimi ise  $3053\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. C-O-C gerilme titreşimi ise  $1273\text{ cm}^{-1}$ 'de belirlenmiştir. Karakteristik O-H grubuna ait eğilme titreşimi ise  $1235\text{ cm}^{-1}$ 'de, gerilme titreşimi ise  $3390\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler  $1589, 1570, 1482\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.

#### 4.2.1.10. Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün FT-IR Spektrumu



Şekil 4.2.1.10. Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün FT-IR spektrumu.



Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün FT-IR spektrumuna bakıldığında karakteristik azometin gerilme titreşimi 1595  $\text{cm}^{-1}$ 'de, alifatik C-H gerilme titreşimi 2977  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik C-H gerilme titreşimi ise 3058  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Karakteristik O-H grubuna ait eğilme titreşimi ise 1234  $\text{cm}^{-1}$ 'de, gerilme titreşimi ise 3264  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi. Aromatik C=C gerilme titreşimlerine ait pikler 1578, 1495  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.

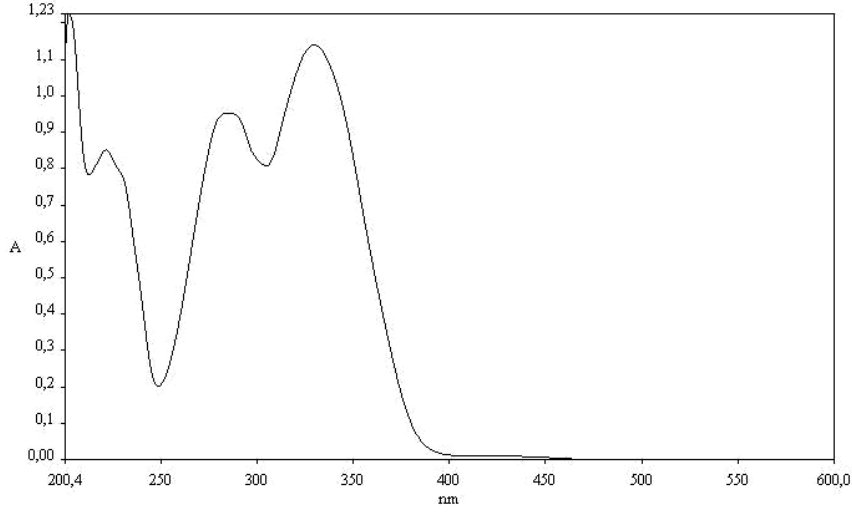
**Tablo 4.2.1.**Sentezlenen maddelerin FT-IR verileri

Bileşikler	Dalga sayısı ( $\text{s}^{-1}$ )					
	(-OH)	(-CH=N)	(-C=C)	(-C-O)	(Alifatik-C-H)	(Aromatik-C-H)
4-4-MFİMF	----	1602	1576, 1514	1284	2900	3069
O-4-4-MFİMF	3220	1598	1563, 1501	1286	2936	2997
2-4-MFİMF	----	1602	1569, 1489	1278	2964	3051
O-2-4-MFİMF	3281	1606	1507, 1461	1283	2937	3068
2-2-MFİMF	----	1615	1587, 1571	1279	2969	3015
O-2-2-MFİMF	3344	1580	1503, 1486	1280	2936	3063
4-2- MFİMF	----	1604	1582, 1517	1282	2936	3008
O-4-2- MFİMF	3303	1580	1508, 1482	1281	2942	3068
1-2-MFİMN-2	3390	1614	1589, 1570	1273	2980	3053
O-1-2-MFİMN-2	3264	1595	1578, 1495	1279	2977	3058

#### 4.2.2.Sentezlenen Maddelerin UV-Vis Spektrumları

Sentezlenen maddelerin UV-Vis absorpsiyon spektrumları Perkin Emler Lambda 25 cihazı ile elde edilmiştir. Çözücü olarak monomerler için metanol polimerler için ise DMSO kullanıldı ve ölçümler oda sıcaklığında alındı.

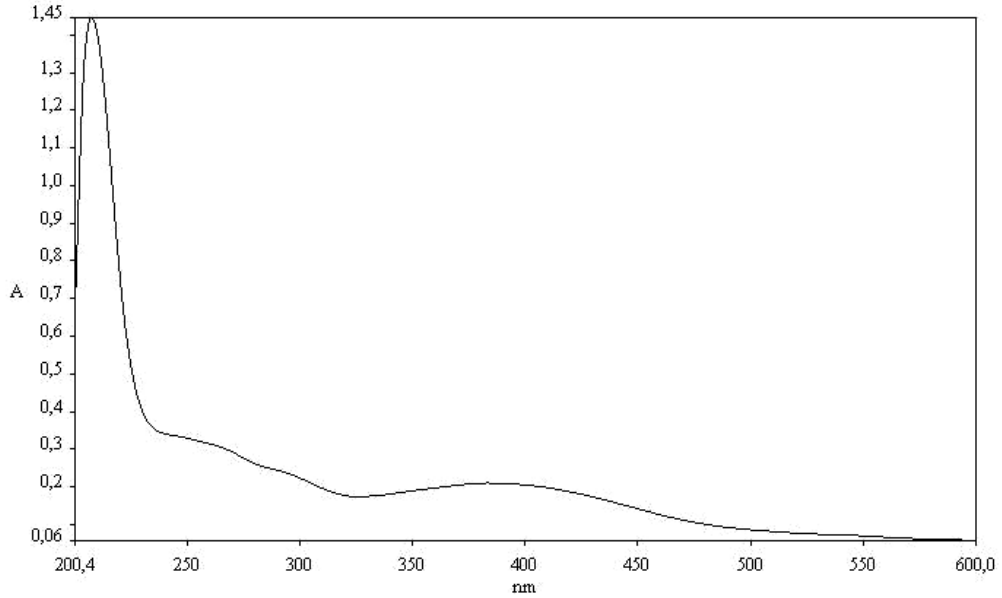
#### 4.2.2.1. 4- [(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.2.2.1. 4- [(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis spektrumu.

4-4 MFİMF'nin UV-Vis spektrumunda 203 nm'de şiddetli K bandı, 222 nm'de zayıf B bandı gözlenirken 284 ve 329 nm'lerde R bandları gözlemlendi. 329 nm'deki R bandı -C=N-(azometin) grubunu ifade etmektedir.

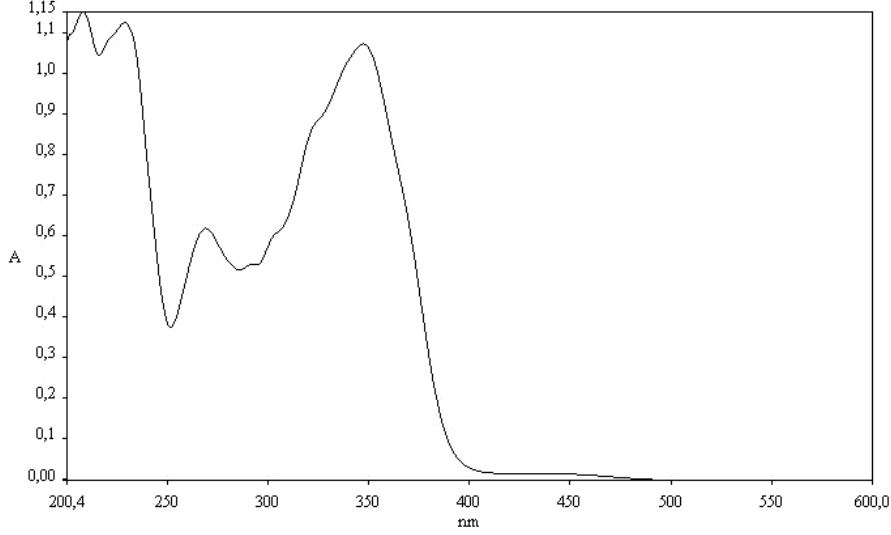
#### 4.2.2.2. Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.2.2.2. Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis spektrumu.

O-4-4 MFİMF'nin UV-Vis spektrumunda 208 nm'de şiddetli K bandı , 264 nm'de zayıf B bandı gözlemlendi. 293 nm ve 383 nm'de iki adet R bandı gözlemlendi. 383 nm'deki R bandı -C=N-(azometin) grubuna aittir.

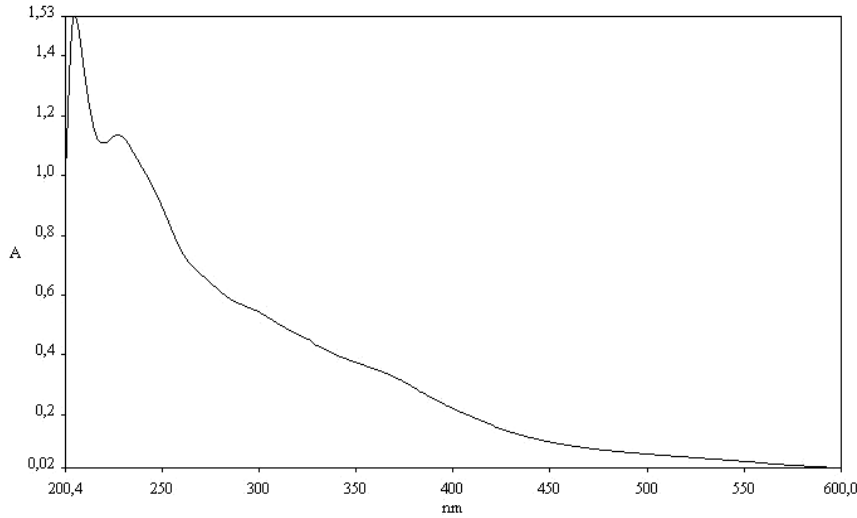
#### 4.2.2.3. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.2.2.3. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis spektrumu.

2-4 MFİMF'nin UV-Vis spektrumunda 208 nm'de K bandı gözlenirken 229 nm'de ise B bandı gözlenmektedir. 269 nm ve 347 nm'de R bandları bulunmaktadır. 347 nm'deki R bandı -C=N-(azometin) grubuna aittir.

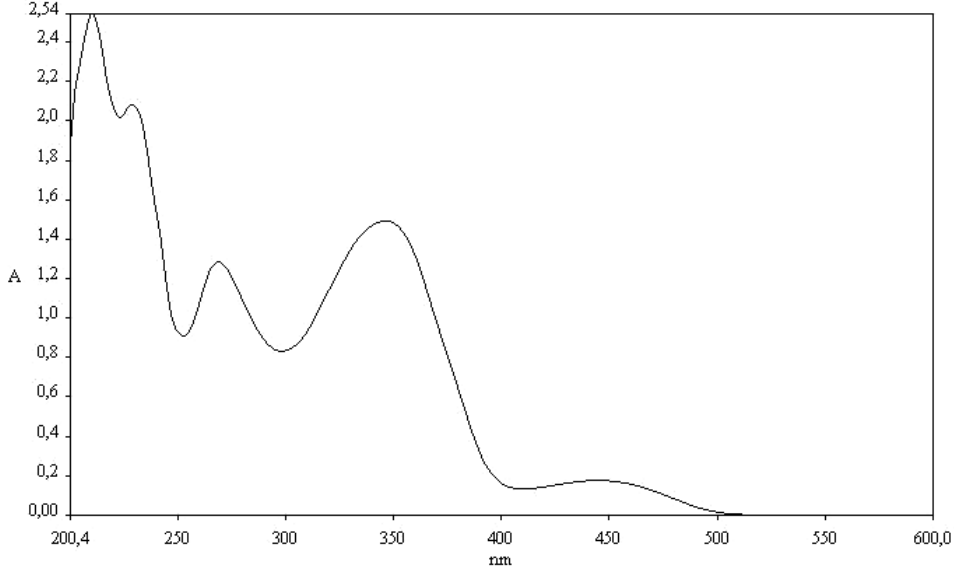
#### 4.2.2.4. Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.2.2.4. Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis spektrumu.

O-2-4-MFİMİF'nin UV-Vis spektrumunda 205 nm'de şiddetli K bandı, 228 nm'de zayıf B bandı gözlemlendi. 357 nm'de -C=N-(azometin) grubuna ait R bandı gözlemlendi.

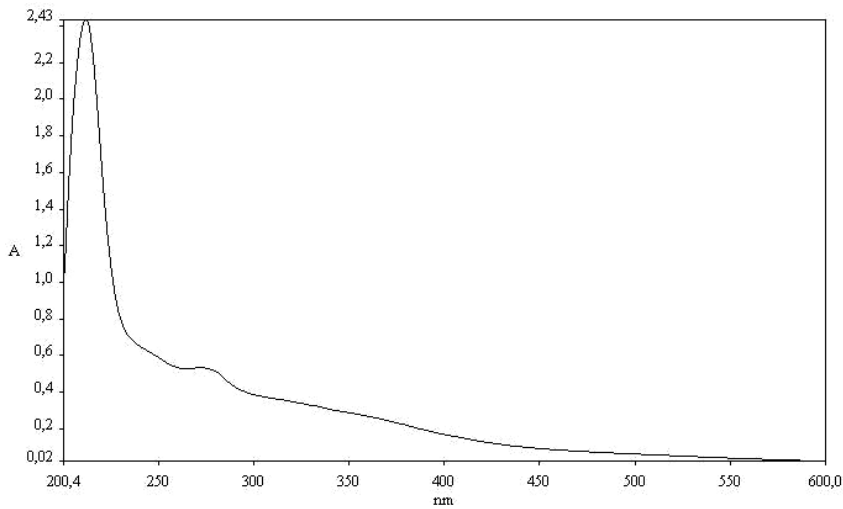
#### 4.2.2.5. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.2.2.5. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis spektrumu.

2-2 MFİMİF'nin UV-Vis spektrumu incelendiğinde 210 nm'de şiddetli K bandı, 229 nm'de zayıf B bandı gözlemlenmiştir. 269 nm ve 347 nm'de R bandları bulunmaktadır. 347 nm'deki R bandı -C=N- (azometin) grubuna aittir.

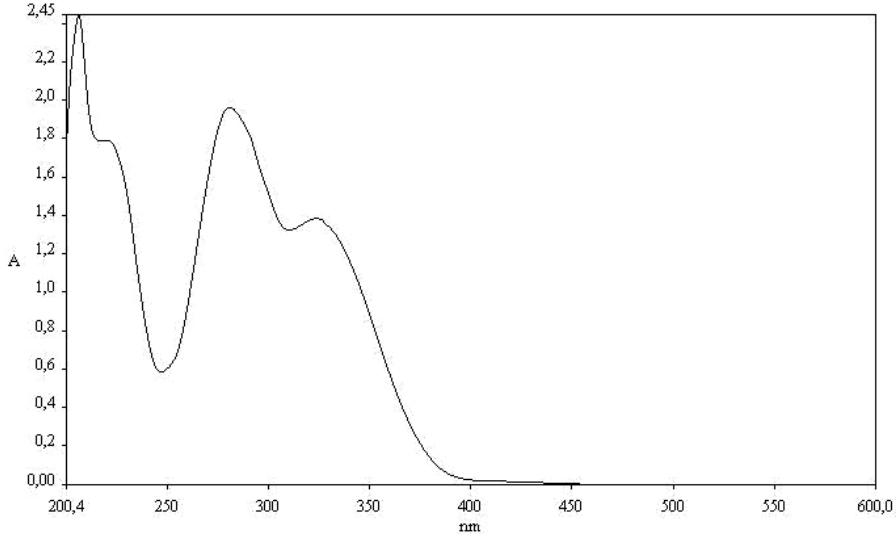
#### 4.2.2.6. Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.2.2.6. Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis spektrumu.

O-2-2-MFİMF'nin UV-Vis spektrumunda 212 nm'de şiddetli K bandı , 273 nm'de zayıf B bandı gözlemlendi. 364 nm'de -C=N- (azometin) grubuna ait R bandı gözlemlendi.

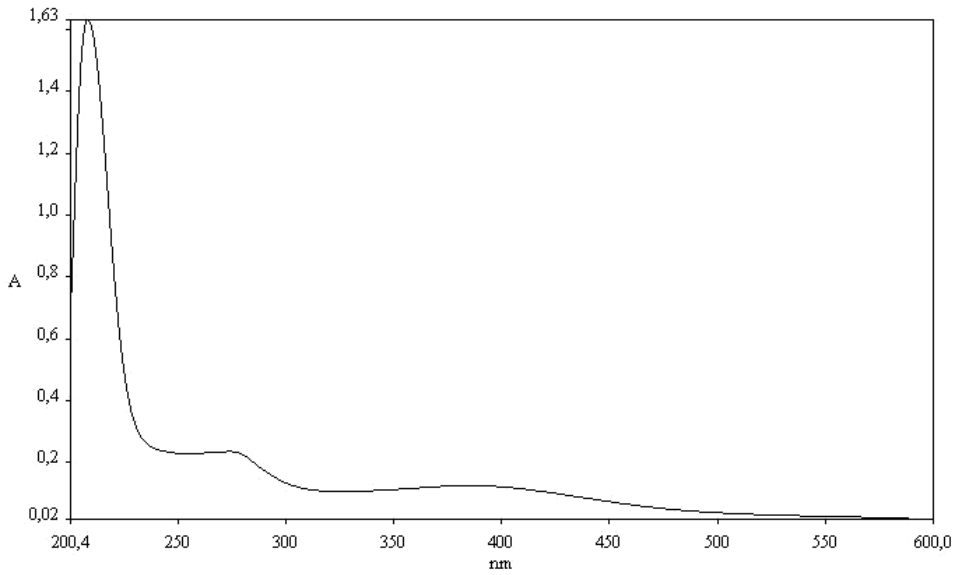
#### 4.2.2.7. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.2.2.7. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis spektrumu.

4-2 MFİMF'nin UV-Vis spektrumuna göre 206 nm'de şiddetli K bandı, 220 nm'de ise zayıf B bandı bulunmaktadır. 281 nm ve 324 nm'de R bandları bulunmaktadır. 324 nm'deki R bandı -C=N- (azometin) grubunu ifade etmektedir.

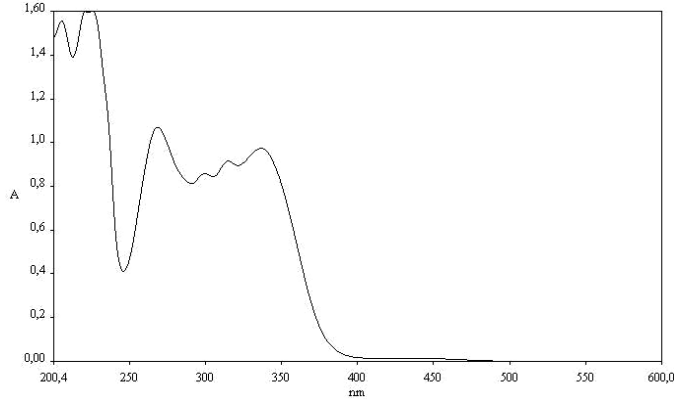
#### 4.2.2.8. Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.2.2.8. Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis spektrumu.

O-4-2-MFİMİF'nin UV-Vis spektrumunda 208 nm'de şiddetli K bandı ve 278 nm'de zayıf B bandı gözlemlendi. 380 nm'de -C=N- (azometin) grubuna ait yayvan R bandı bulunmaktadır.

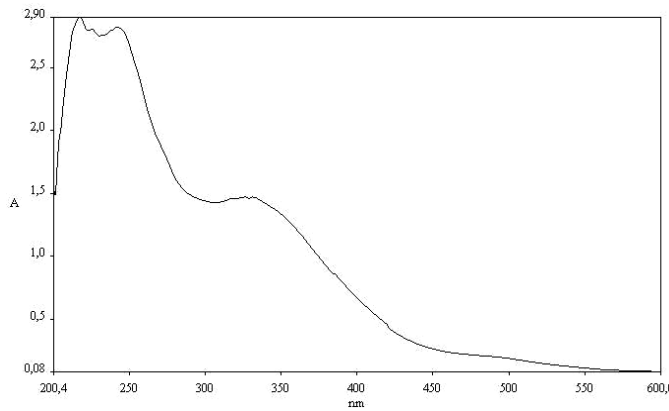
#### 4.2.2.9. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.2.2.9. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün UV-Vis spektrumu.

1-2MFİMİN2'nin UV-Vis spektrumunda 206 nm'de K bandı, 221 nm ve 226 nm'de B bandları gözlenirken 268, 300, 315, 337 nm'lerde R bandları gözlemlendi. 337 nm'deki R bandı -C=N- (azometin) grubunu ifade etmektedir.

#### 4.2.2.10. Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.2.2.10. Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün UV-Vis spektrumu.

O-1-2 MFİMN2'nin UV-Vis spektrumunda 218 nm'de K bandı, 225 ve 242 nm'lerde B bandları 326, 331 ve 390 nm'lerde ise R bandları görülmektedir. 390 nm'deki R bandı -C=N- (azometin) grubunu ifade etmektedir.

#### 4.2.3. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri

Schiff Bazlarının çözünürlük testleri 25°C'de 1 mg örnek ve 1 ml çözücü kullanılarak deney tüplerinde gerçekleştirildi. Yapılan çözünürlük denemeleri sonucunda 4-2-MFİMF'ün metanol, DMF, DMSO, alkali sulu ortamda ve derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'te, THF, aseton, n-heptan, asetonitril, CHCl<sub>3</sub>, metilenklorit'de çözünmüş, etanol ve toluende ise kısmen çözünmüştür. 2-2-MFİMF metanol, DMF, DMSO, alkali sulu ortamda, THF, aseton, n-heptan, asetonitril, CHCl<sub>3</sub>, metilenklorit, etanol ve toluende çözünmemesine karşın derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'te kısmen çözünmüştür. 2-4-MFİMF'nin DMSO, alkali sulu ortamda ve derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'te, metanol, etanol, toluen, THF, DMF, aseton, asetonitril, CHCl<sub>3</sub>, metilenklorit'te çözündü, n-heptanda ise kısmen çözünmüştür. 4-4-MFİMF DMF, DMSO, alkali sulu ortamda, THF, aseton, CHCl<sub>3</sub>'de çözünmemesine rağmen metanol, etanol, toluen, n-heptan, asetonitril, metilenklorit'de ise kısmen çözündü. 1-2-MFİMN2'nin yapılan çözünürlük testlerinde ise metanol, DMF, DMSO, alkali sulu ortamda ve derişik H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>'te, THF, aseton, asetonitril, CHCl<sub>3</sub>, metilenklorit, etanol ve toluende çözünmüştür, n-heptanda ise kısmen çözünmüştür.

Yapısında aktif hidroksil (-OH) ve konjuge bağ içeren Schiff-baz süstitüentli oligofenoller ve onların türevleri çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Bugüne kadar bu alanda yapılan çalışmalarda sentezlenen bu polimer sınıfına ait maddelerin termal kararlılık, yarı iletkenlik, paramagnetizm, antimikrobiyal aktivite gibi özelliklere sahip oldukları görülmüştür. Bu maddelerin polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilme prosesleri ise henüz yeni yeni araştırılmaya başlanmıştır. İçerdikleri elektro-donör (-C=N-) imin grubundan dolayı bu maddelerin -OH grubu, homolitik oksitlenme reaksiyonlarında fenollerden daha yüksek aktiflik gösterirler. Diğer taraftan bu fenollerin yapılarında bulunan azometin (-HC=N-) gruplarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında gösterdikleri değişim hep merak konusu olmuştur. Bu reaksiyon sürecinde azometin (-HC=N-) grupları sabit kalırsa, yüksek molekül

kütleli ve kimyasal olarak aktif Schiff bazı sübstitüentli oligofenoller elde edilebilir. İmin bağı oksidatif bozunmaya uğrarsa oluşacak oligofenollerin aktif olan –CHO, -COOH grupları içermeleri beklenebilir. Bu durumların her ikisinde de çok aktif olan oligofenoller elde edilebilir.

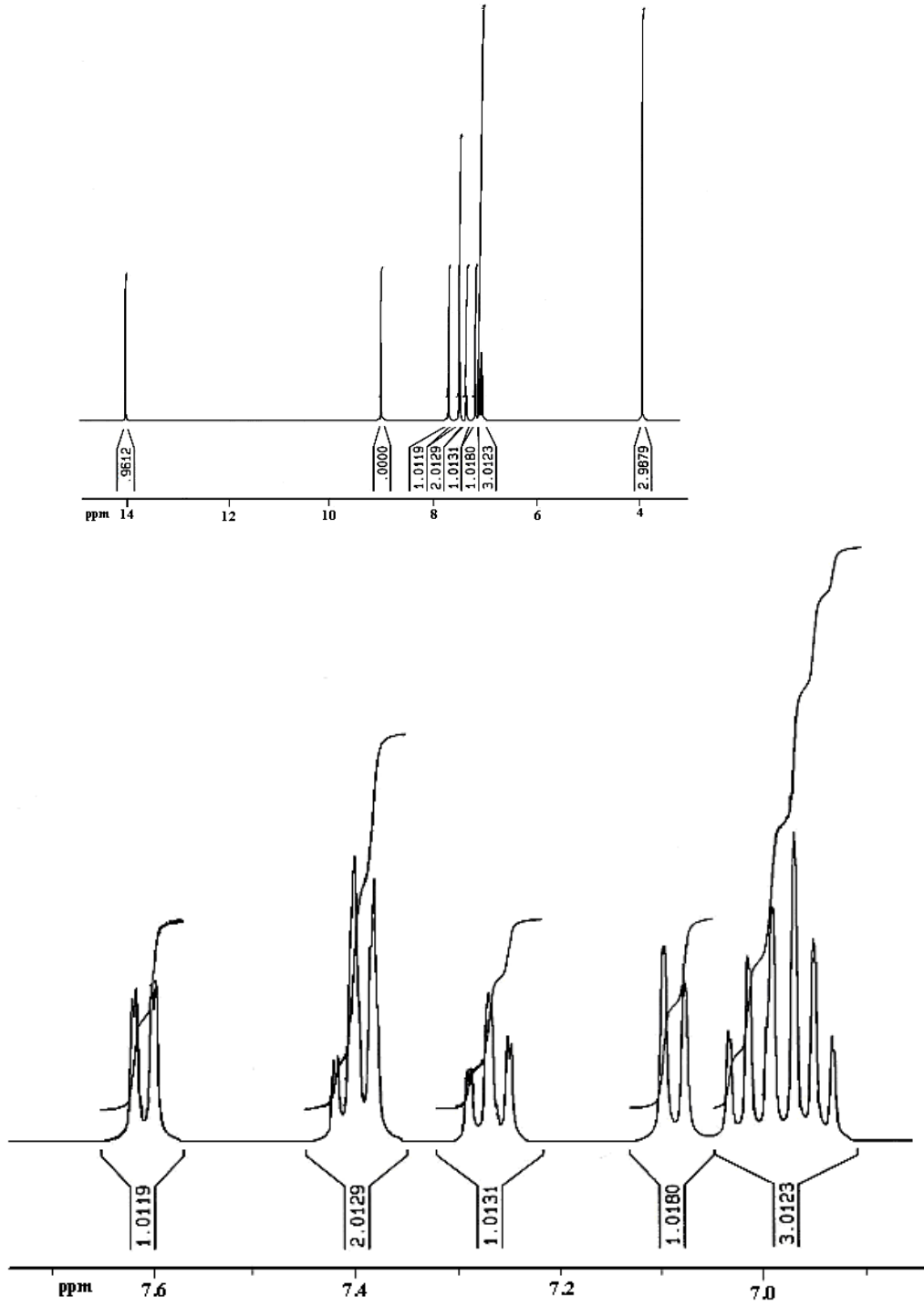
Yapılan bu çalışmada *o*-anisidin ve *p*-anisidin'in 4-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi 1-naftaldehit ile kondenzasyon reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve oluşan ürünlerin özellikleri incelenmiştir.

#### **4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları**

##### **4.2.4.1. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu**

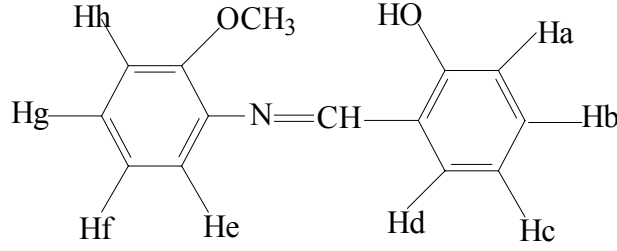
2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR analizi SiMe<sub>4</sub> (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.4.1.'de verildi.





Şekil 4.2.4.1. 2- [(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

**Tablo 4.2.4.1.** 2- [(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR verileri

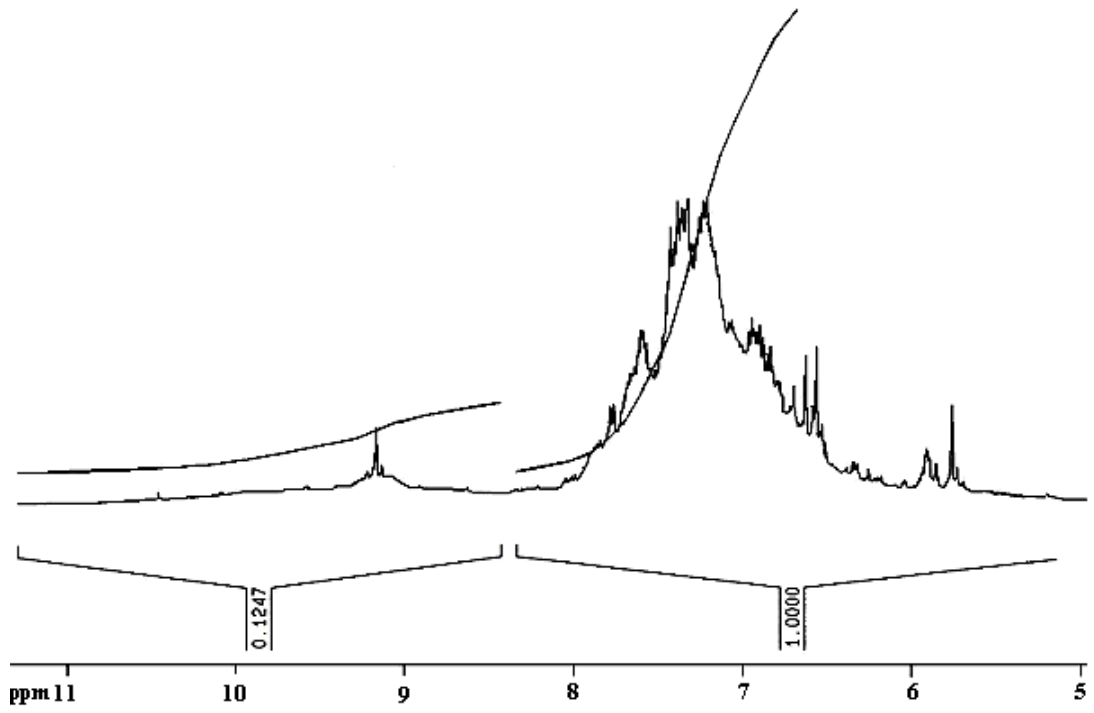
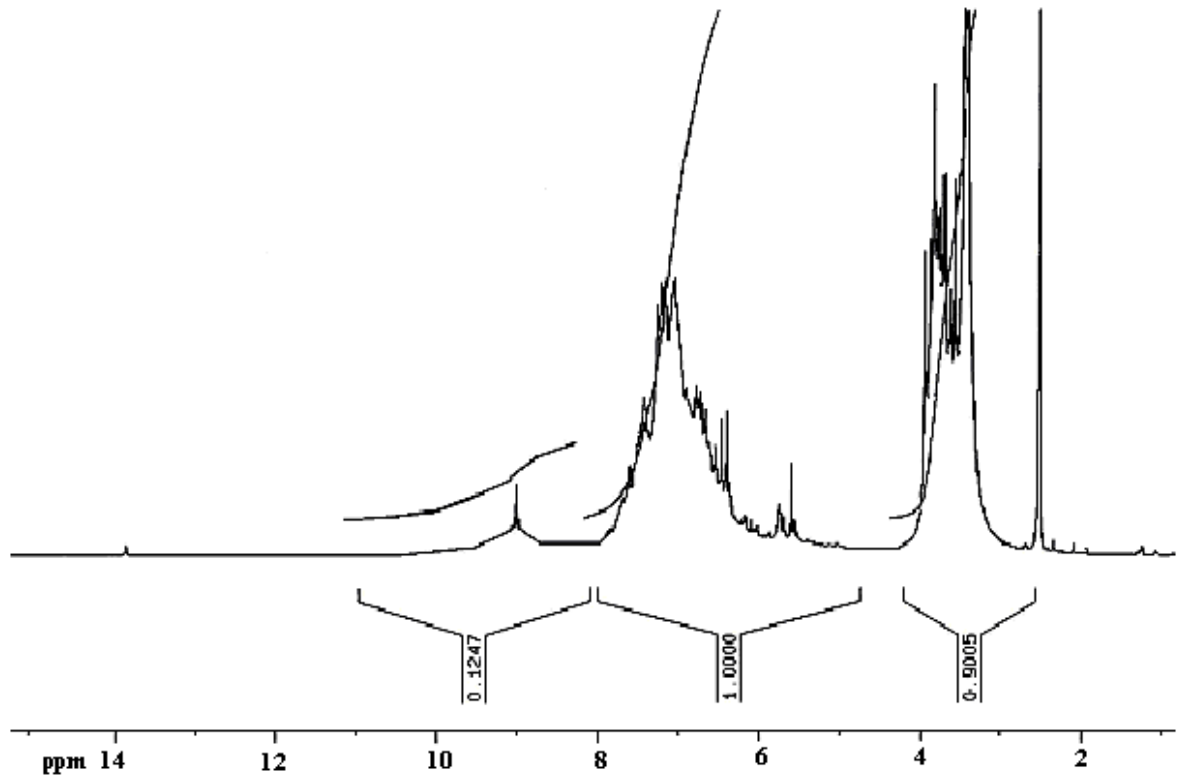


Fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma , $\delta$ , ppm									
-OH	CH=N-	Ha	HbHe	Hc	Hd	Hf	Hg	Hh	OCH <sub>3</sub>
13,90	8,93	7,07	7,39	6,94	7,56	7,25	6,98	6,92	3,86
1H	1H	1H	2H	1H	1H	1H	1H	1H	3H
Tekli	Tekli	İkili	Üçlü	Çoklu	İkili	Üçlü	Çoklu	Çoklu	Tekli

2-2-MFİMF'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki -OH, -CH=N- ve -OCH<sub>3</sub> grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlenmektedir. Buna göre; 13,90 ppm'de -OH (tekli,1H), 8,93 ppm'de -CH=N- (Tekli,1H), 3,86 ppm'de -OCH<sub>3</sub> (Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar 6,92 ppm (Çoklu,1H), 6,94 ppm (Çoklu, 1H), 6,98 ppm (Çoklu, 1H), 7,07 ppm (İkili, 1H), 7,25 ppm (Üçlü, 1H), 7,39 ppm (Üçlü, 2H), 7,56 ppm (İkili, 1H) olarak gözlenmiş ve Tablo 6.3.1.'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Spektrumdaki integrasyon alanları incelendiğinde Tablo 4.2.4.1.'de Hb ve He olarak simgelenen protonların üçlü pik halinde çakışık olarak yer aldığı görülmüştür.

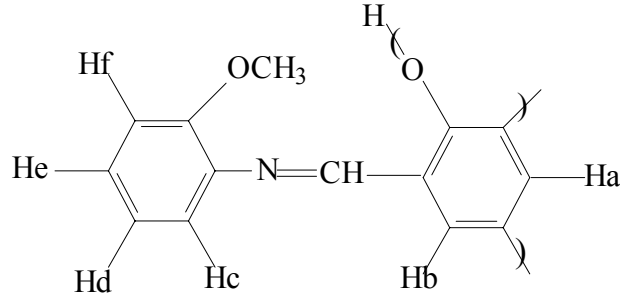
#### 4.2.4.2. Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR analizi SiMe<sub>4</sub> (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.4.2'de verilmiştir.



Şekil 4.2.4.2. Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

**Tablo 4.2.4.2.** Oligo-2- [(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR verileri



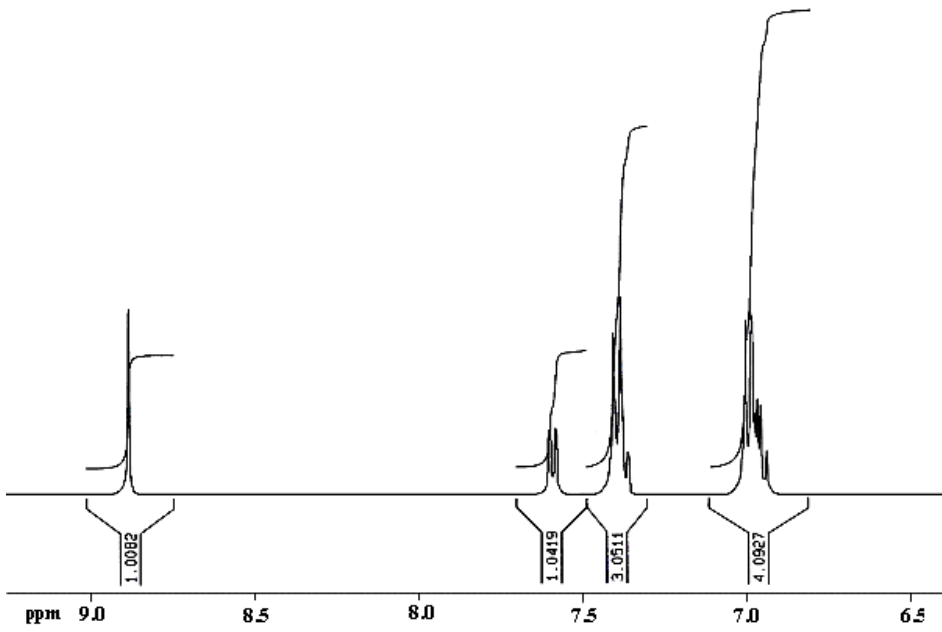
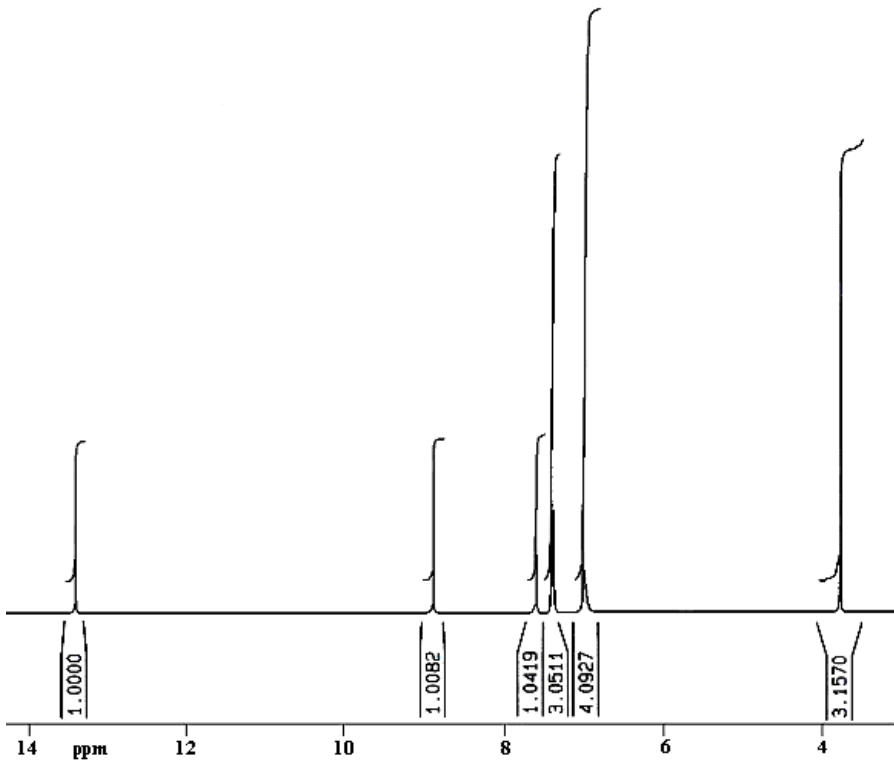
**Fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma ,  $\delta$  , ppm**

-OH	CH=N-	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf	-OCH <sub>3</sub>
13,86	9,02	6,92	7,42	7,60	7,18	7,08	6,44	3,83
1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	3H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	İkili	Çoklu	Çoklu	İkili	Tekli

O-2-2-MFİMF'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki -OH, -CH=N- ve -OCH<sub>3</sub> grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlenmektedir. Buna göre; 13,86 ppm'de -OH (tekli, 1H), 9,02 ppm'de -CH=N- (Tekli, 1H), 3,83 ppm'de -OCH<sub>3</sub> (Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar 6,44 ppm (İkili, 1H), 6,92 ppm (İkili,1H), 7,08 ppm (Çoklu, 1H), 7,18 ppm (Çoklu, 1H), 7,42 ppm (İkili, 1H), 7,60 ppm (İkili, 1H) olarak gözlenmiş ve Tablo 4.2.4.2.'de ayrıntılı olarak gösterildi.

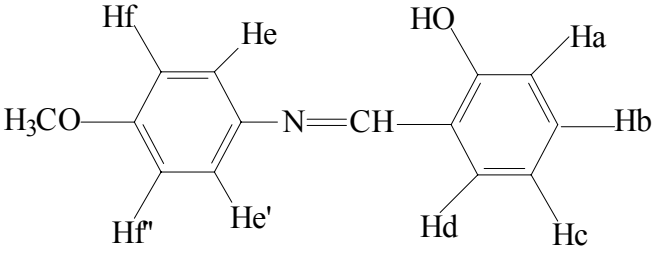
**4.2.4.3. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu**

2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR analizi SiMe<sub>4</sub> (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.4.3.'de verildi.



Şekil 4.2.4.3. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

**Tablo 4.2.4.3.** 2- [(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR verileri

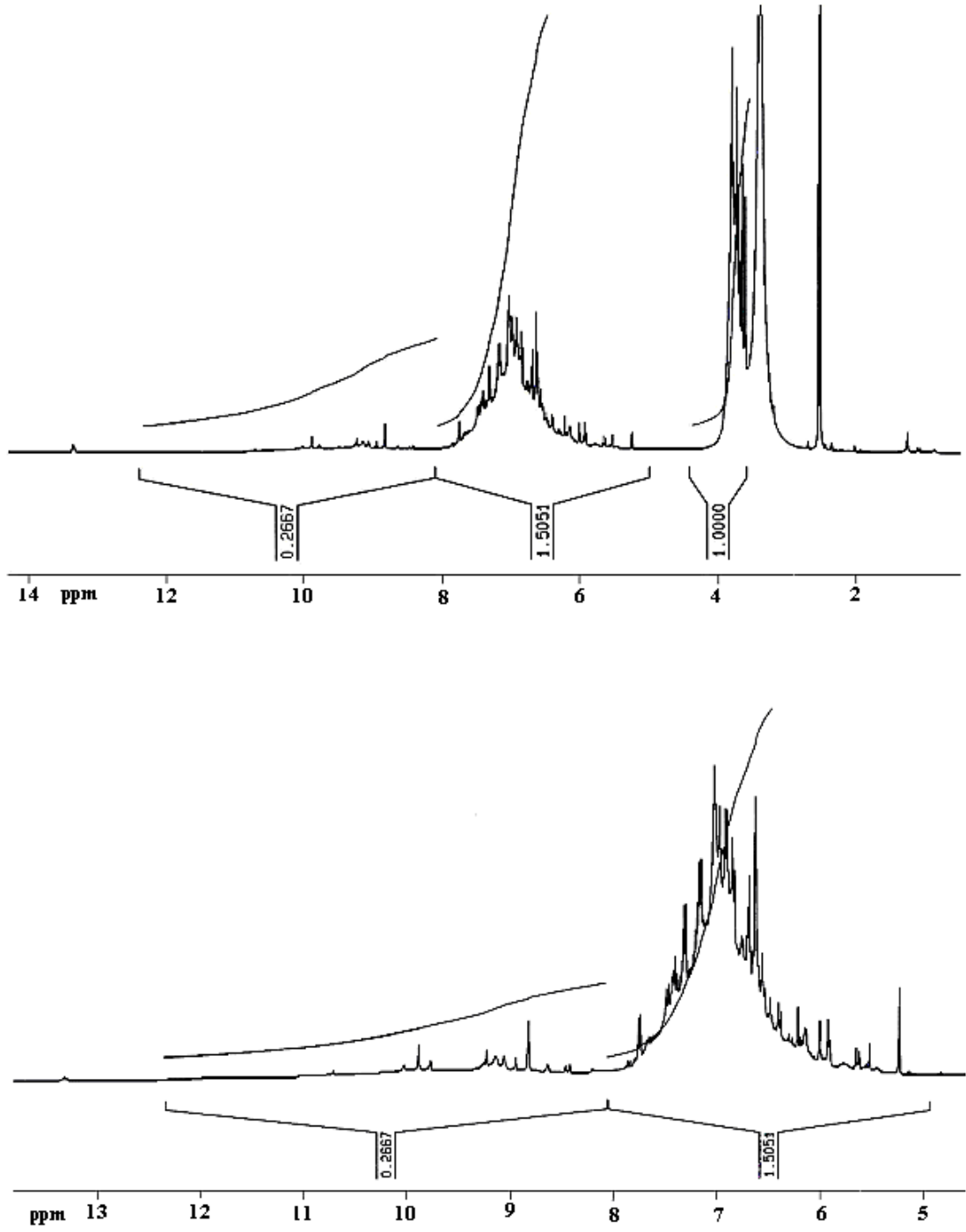


Fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma , $\delta$ , ppm								
-OH	CH=N-	Ha	Hb	Hc	Hd	He,He <sup>1</sup>	Hf,Hf <sup>d</sup>	-OCH <sub>3</sub>
13,41	8,89	6,98	7,42	6,97	7,62	7,40	7,00	3,77
1H	1H	1H	1H	1H	1H	2H	2H	3H
Tekli	Tekli	İkili	Üçlü	Üçlü	İkili	İkili	İkili	Tekli

2-4-MFİMF'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki -OH, -CH=N- ve -OCH<sub>3</sub> grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlenmektedir. Buna göre; 13,41 ppm'de -OH (Tekli, 1H), 8,89 ppm'de -CH=N- (Tekli, 1H), 3,77 ppm'de -OCH<sub>3</sub> (Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar 6,98 ppm (İkili, 1H), 6,97 ppm (Üçlü, 1H), 7,00 ppm (İkili, 2H), 7,40 ppm (İkili, 2H), 7,42 ppm (Üçlü, 1H), 7,62 ppm (İkili, 1H) olarak gözlenmiş ve Tablo 4.2.4.3'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

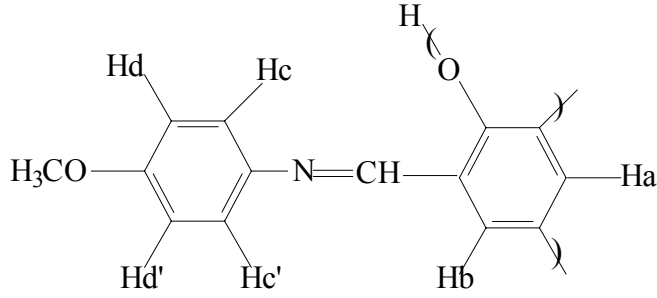
#### 4.2.4.4. Oligo-2-(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR analizi SiMe<sub>4</sub> (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.4.4.'de verildi.



Şekil 4.2.4.4. Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

**Tablo 4.2.4.4.** Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR verileri



**Fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma ,  $\delta$  , ppm**

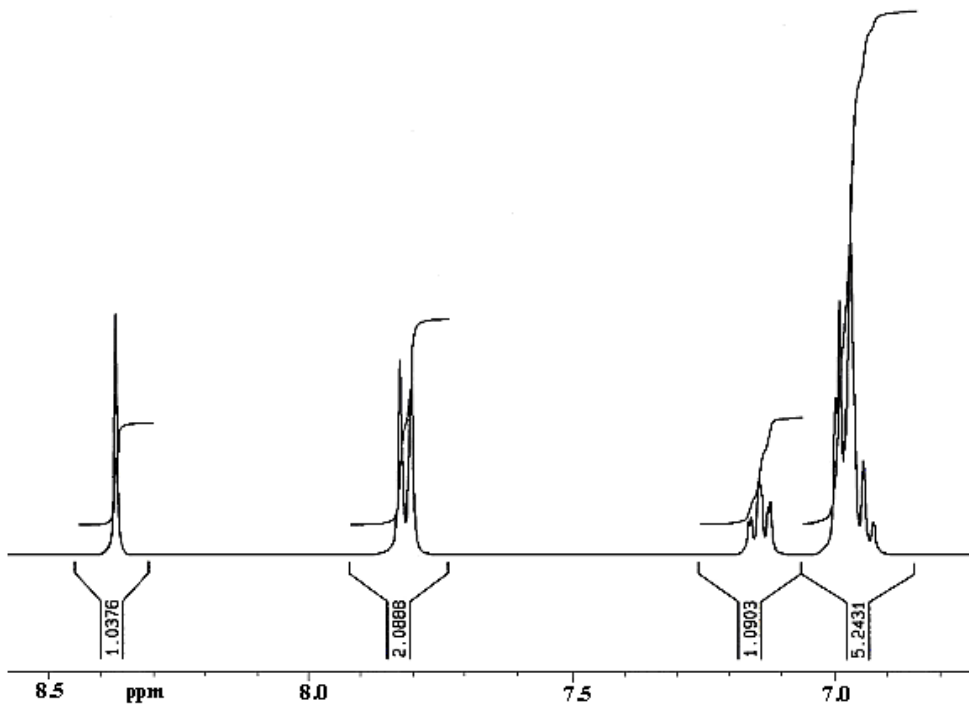
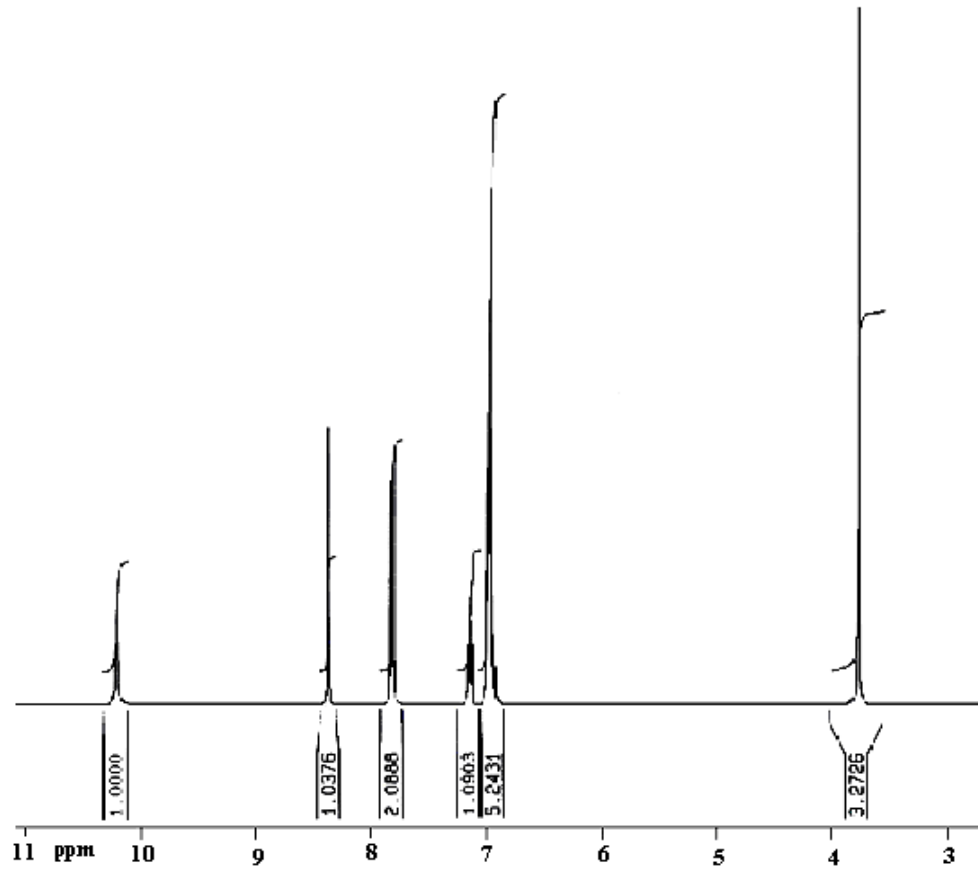
-OH	CH=N-	Ha	Hb	Hc,Hc <sup>1</sup>	Hd,Hd <sup>1</sup>	-OCH <sub>3</sub>
13,34	8,82	6,61	7,72	7,29	7,14	3,73
1H	1H	1H	1H	2H	2H	3H
Tekli	Tekli	Tekli	İkili	İkili	İkili	Tekli

O-2-4-MFİMİF'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki -OH, -CH=N- ve -OCH<sub>3</sub> grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlemlendi. Buna göre; 13,34 ppm'de -OH (Tekli, 1H), 8,82 ppm'de -CH=N- (Tekli, 1H), 3,73 ppm'de -OCH<sub>3</sub> (Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar 6,61 ppm (İkili, 1H), 7,14 ppm (İkili, 2H), 7,29 ppm (İkili, 2H), 7,72 ppm (İkili, 1H) olarak gözlemlendi ve Tablo 4.2.4.4.'de ayrıntılı olarak gösterildi.

**4.2.4.5. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu**

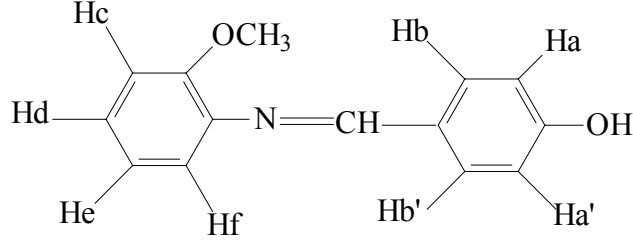
4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR analizi SiMe<sub>4</sub> (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.4.5.'de verildi.





Şekil 4.2.4.5. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

**Tablo 4.2.4.5.** 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR verileri



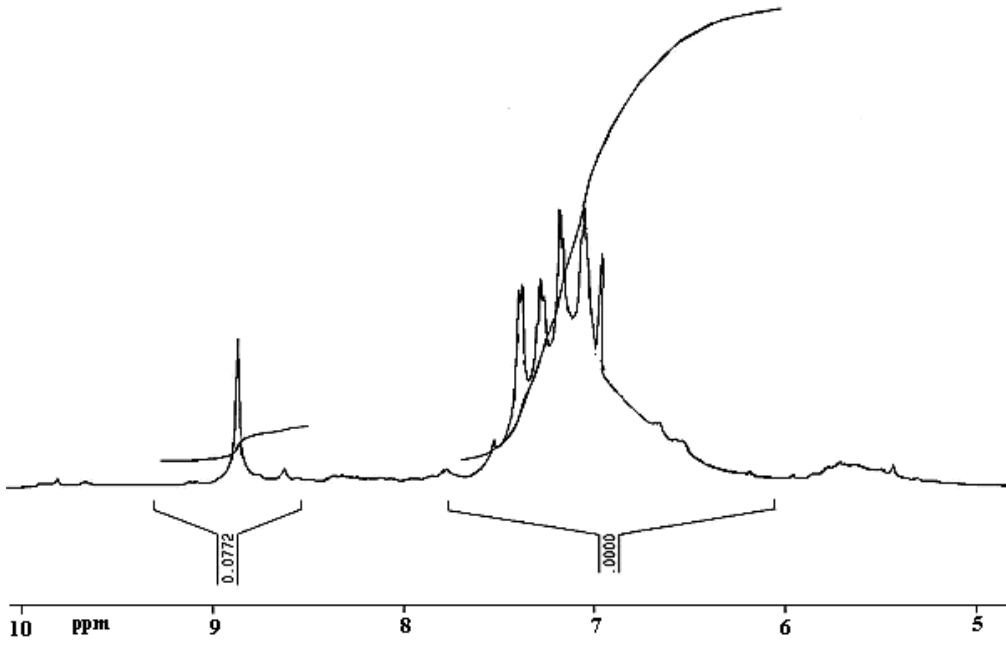
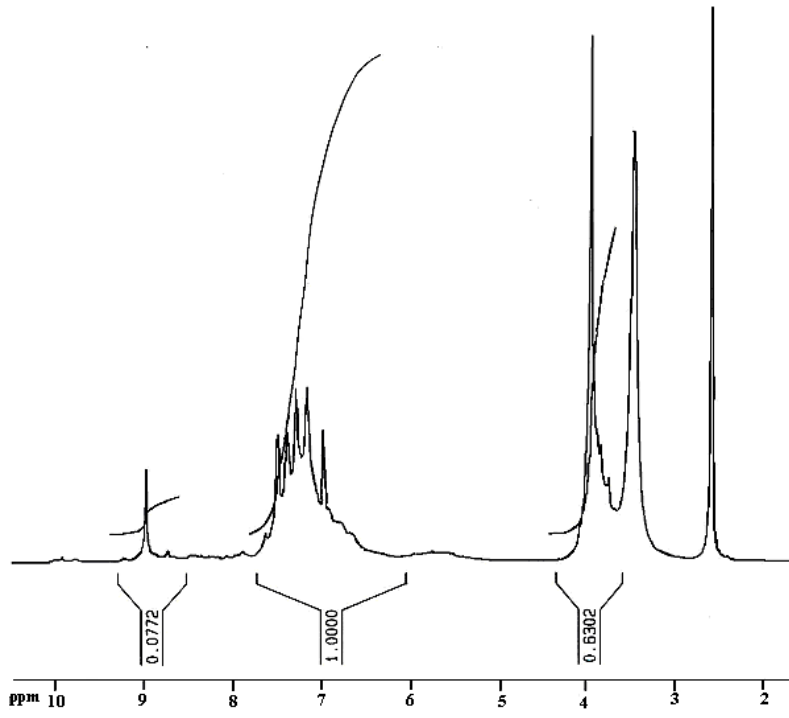
**Fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma ,  $\delta$  , ppm**

-OH	CH=N-	Ha,Ha <sup>1</sup>	Hb,Hb <sup>1</sup>	Hc	Hd	He	Hf	-OCH <sub>3</sub>
10,20	8,37	6,97	7,81	6,94	6,98	6,99	7,14	3,77
1H	1H	2H	2H	1H	1H	1H	1H	3H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	İkili	Üçlü	Üçlü	İkili	Tekli

4-2-MFİMİF'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki -OH, -CH=N- ve -OCH<sub>3</sub> grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlenmektedir. Buna göre; 10,20 ppm'de -OH (Tekli, 1H), 8,37 ppm'de -CH=N- (Tekli, 1H), 3,77 ppm'de -OCH<sub>3</sub> (Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar 6,94 ppm (İkili, 1H), 6,97 ppm (İkili, 2H), 6,98 ppm (Üçlü, 1H), 6,99 ppm (Üçlü, 1H), 7,14 ppm (İkili, 1H), 7,81 ppm (İkili, 2H) olarak gözlenmiş ve Tablo 4.2.4.5'de ayrıntılı olarak verildi.

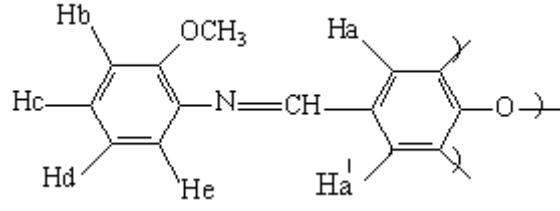
**4.2.4.6. Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu**

Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR analizi SiMe<sub>4</sub> (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.4.6.'da verildi.



Şekil 4.2.4.6. Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

**Tablo 4.2.4.6.** Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR verileri



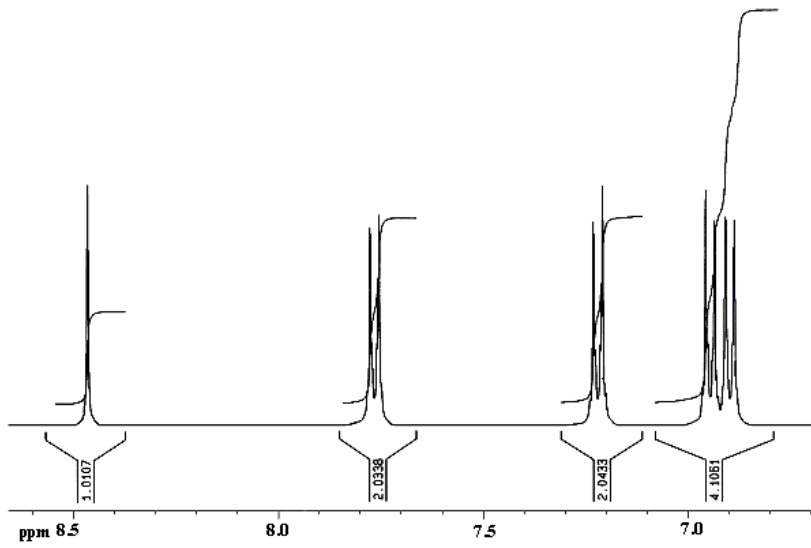
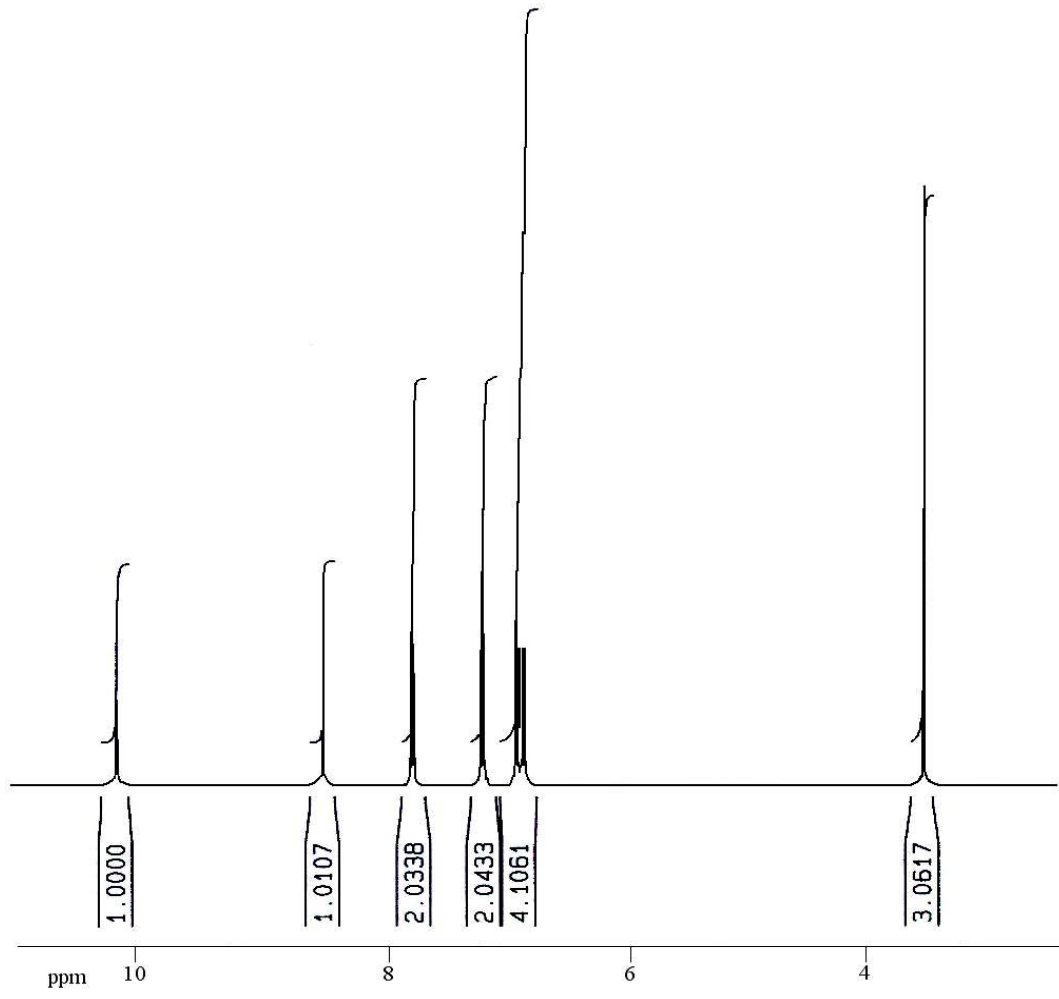
**Fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma ,  $\delta$  , ppm**

-OH	CH=N-	Ha,Ha <sup>1</sup>	Hb	Hc	Hd	He	-OCH <sub>3</sub>
9,98	8,97	7,48	7,37	7,27	7,15	6,98	3,94
1H	1H	2H	1H	1H	1H	1H	3H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	Üçlü	Üçlü	İkili	Tekli

O-4-2-MFİMİF'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki -OH, -CH=N- ve -OCH<sub>3</sub> grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlemlendi. Buna göre; 9,98 ppm'de -OH (Tekli, 1H), 8,97 ppm'de -CH=N- (Tekli, 1H), 3,94 ppm'de -OCH<sub>3</sub> (Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar 6,98 ppm (İkili, 1H), 7,15 ppm (Üçlü, 1H), 7,27 ppm (Üçlü, 1H), 7,37 ppm (İkili, 1H), 7,48 ppm (İkili, 2H) olarak gözlemlendi ve Tablo 4.2.4.6'da ayrıntılı olarak verildi.

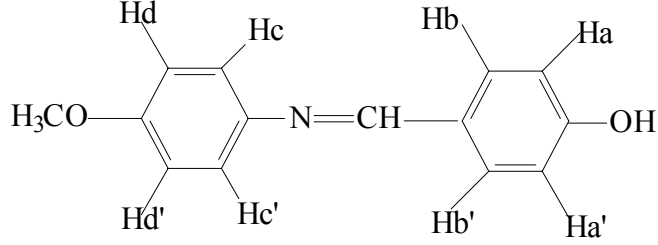
**4.2.4.7. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu**

4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR analizi SiMe<sub>4</sub> (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.4.7.'de verildi.



Şekil 4.2.4.7.. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

**Tablo 4.2.4.7.** 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR verileri



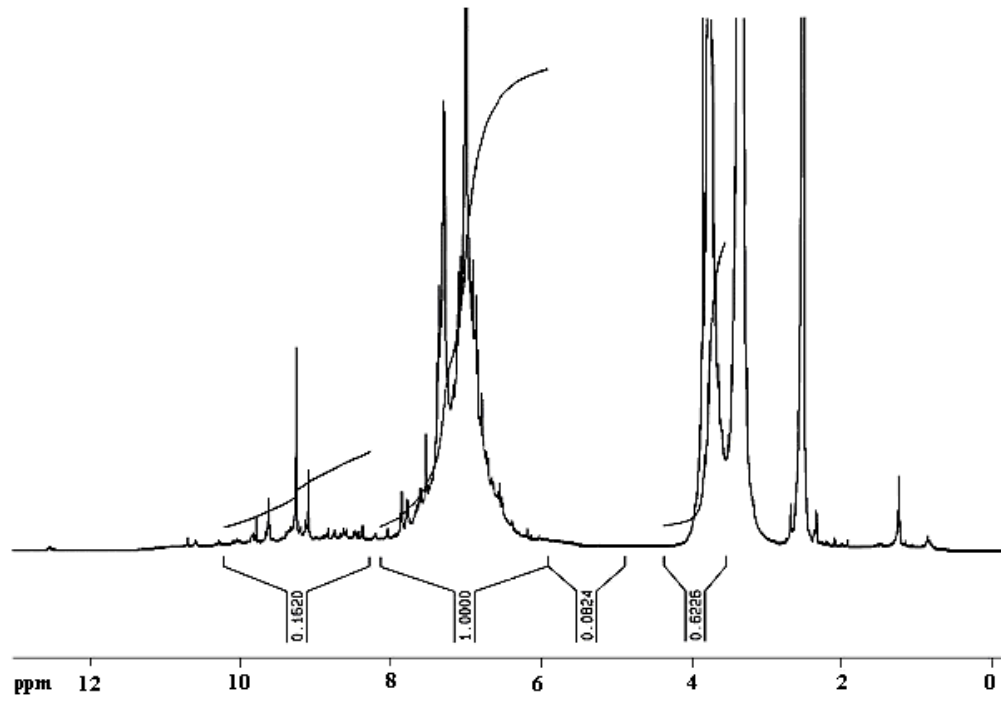
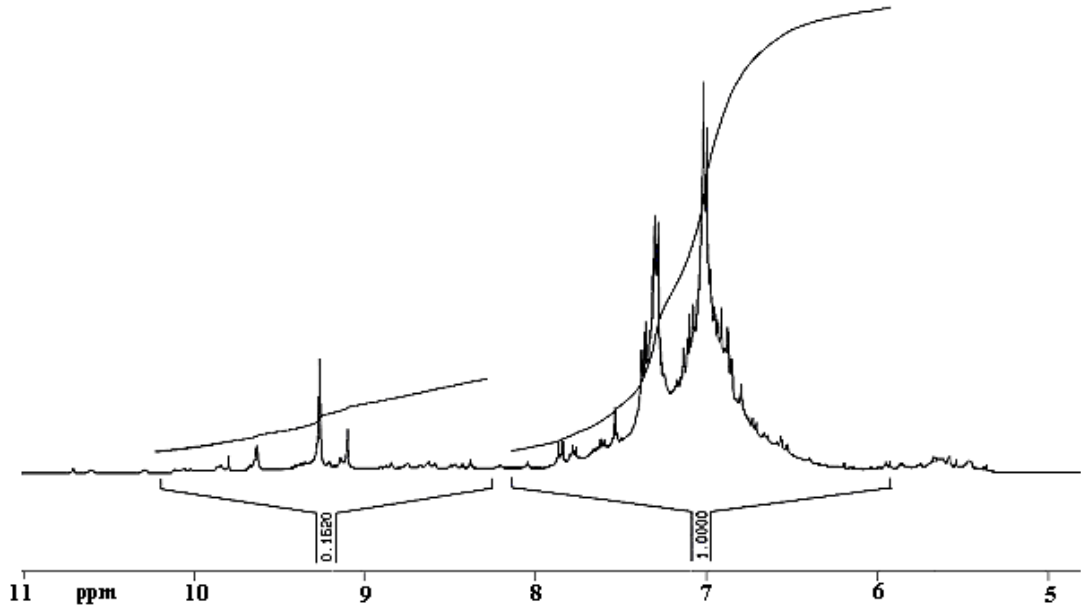
**Fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma ,  $\delta$  , ppm**

-OH	CH=N-	Ha,Ha <sup>1</sup>	Hb,Hb <sup>1</sup>	Hc,Hc <sup>1</sup>	Hd,Hd <sup>1</sup>	-OCH <sub>3</sub>
10,13	8,52	6,88	7,80	7,22	6,94	3,51
1H	1H	2H	2H	2H	2H	3H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	İkili	İkili	Tekli

4-4-MFİMİF'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki -OH, -CH=N- ve -OCH<sub>3</sub> grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlenmektedir. Buna göre; 10,13 ppm'de -OH (Tekli, 1H), 8,52 ppm'de -CH=N- (Tekli, 1H), 3,51 ppm'de -OCH<sub>3</sub> (Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar 6,88 ppm (İkili, 2H), 6,94 ppm (İkili, 2H), 7,22 ppm (İkili, 2H), 7,80 ppm (İkili, 2H) olarak gözlemlendi ve Tablo 4.2.4.7.'de ayrıntılı olarak verildi.

**4.2.4.8. Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu**

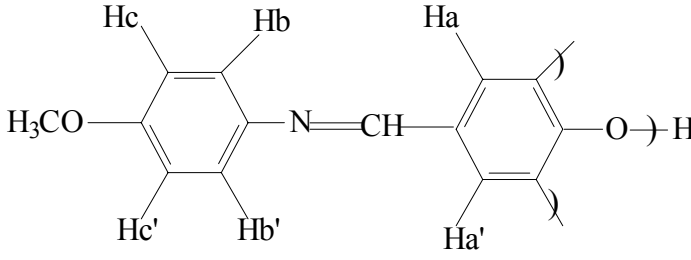
Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR analizi SiMe<sub>4</sub> (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.4.8'de verildi.



Şekil 4.2.4.8. Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu.

**Tablo 4.2.4.8.** Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup>H-NMR verileri

---



---

Fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma , $\delta$ , ppm					
-OH	CH=N-	Ha,Ha <sup>1</sup>	Hb,Hb <sup>1</sup>	Hc,Hc <sup>1</sup>	-OCH <sub>3</sub>
12,55	9,25	7,51	7,31	7,00	3,79
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1H	1H	2H	2H	2H	3H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	İkili	Tekli

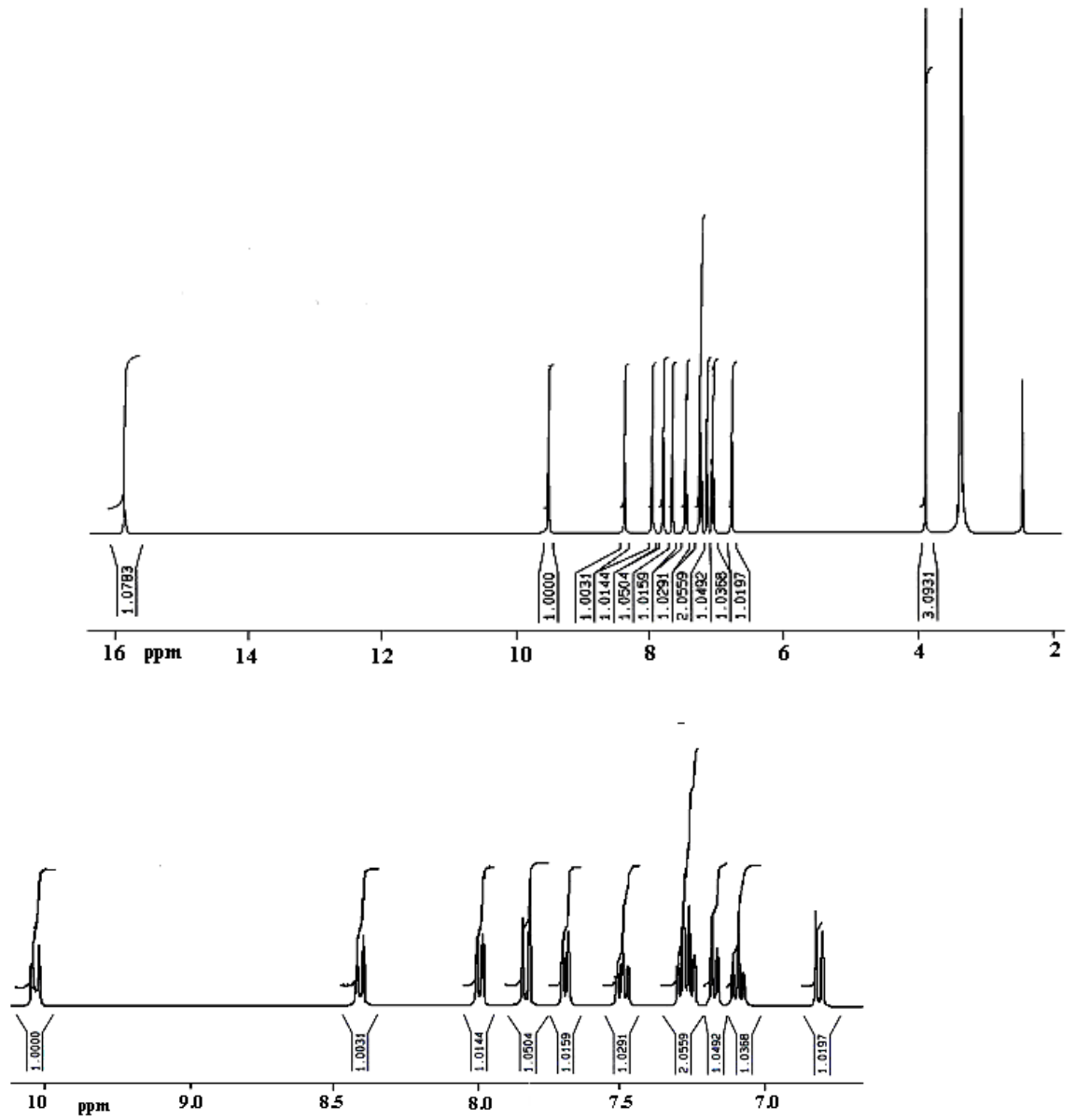
---

O-4-4-MFİMİF'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki -OH, -CH=N- ve -OCH<sub>3</sub> grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlemlendi. Buna göre 12,55 ppm'de -OH (Tekli, 1H), 9,25 ppm'de -CH=N-(Tekli, 1H), 3,79 ppm'de -OCH<sub>3</sub> (Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar 7,00 ppm (İkili, 2H), 7,31 ppm (İkili, 2H), 7,51 ppm (İkili, 2H) olarak gözlenmiş ve Tablo 4.2.4.8'de ayrıntılı olarak verildi.

#### 4.2.4.9. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

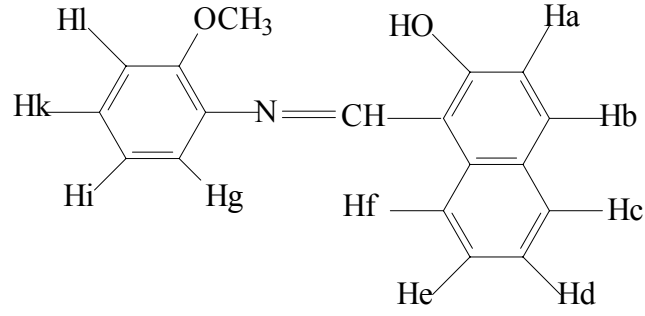
1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>1</sup>H-NMR analizi SiMe<sub>4</sub> (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.4.9.'da verildi.





Şekil 4.2.4.9. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu.

**Tablo 4.2.4.9.** 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>1</sup>H-NMR verileri



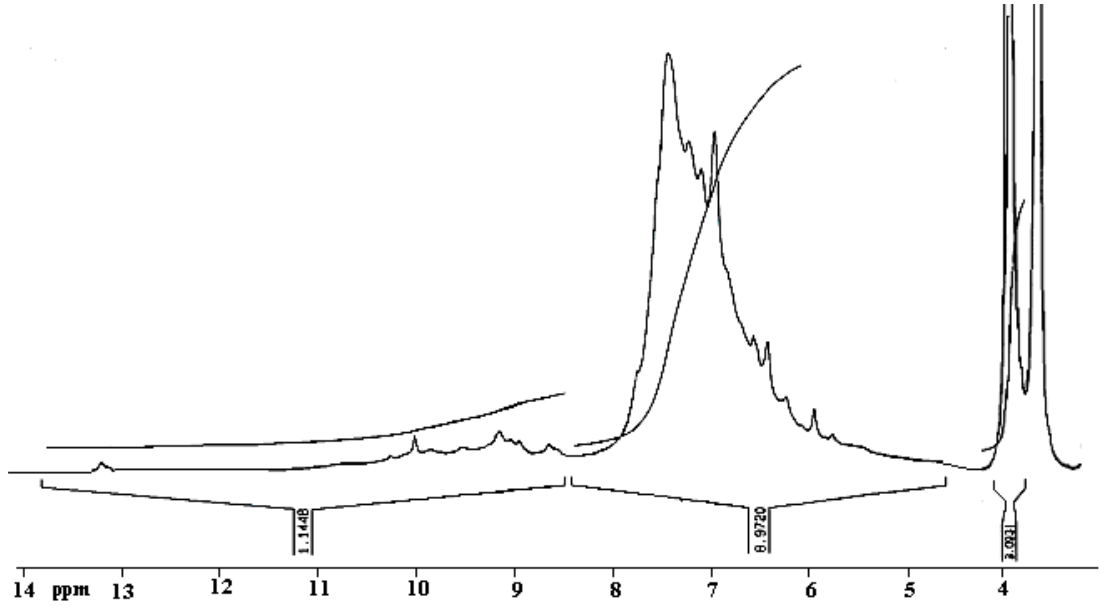
**Fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma ,  $\delta$  , ppm**

-OH	CH=N-	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf	Hg,Hi	Hk	Hl	-OCH <sub>3</sub>
15,87	9,51	7,14	7,96	7,47	7,67	7,79	8,36	7,25	7,05	6,77	3,91
1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	2H	1H	1H	3H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	Üçlü	İkili	İkili	İkili	Çoklu	Üçlü	İkili	Tekli

1-2-MFİMN2'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki -OH, -CH=N-ve -OCH<sub>3</sub> grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlenmektedir. Buna göre; 15,87 ppm'de -OH (Tekli, 1H), 9,51 ppm'de -CH=N- (Tekli, 1H), 3,91 ppm'de -OCH<sub>3</sub> (Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar sırasıyla: 6,77 ppm (İkili, 1H), 7,05 ppm (Üçlü, 1H), 7,14 ppm (İkili, 2H), 7,25 ppm (Çoklu, 2H), 7,47 ppm (Üçlü, 1H), 7,67 ppm (İkili, 1H), 7,79 ppm (İkili, 1H), 7,96 ppm (İkili, 1H), 8,36 ppm (İkili, 1H) olarak gözlenerek Tablo 4.2.4.9.'da ayrıntılı olarak verildi.

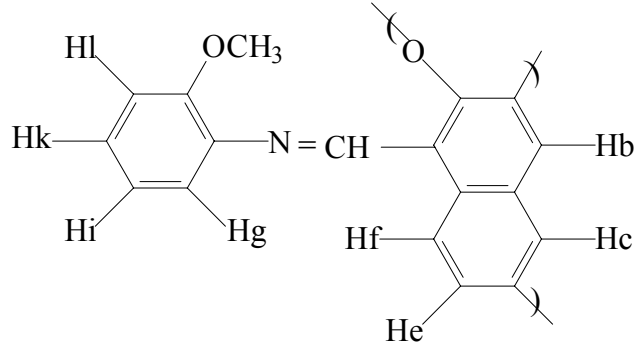
#### 4.2.4.10. Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu

Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>1</sup>H-NMR analizi SiMe<sub>4</sub> (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.4.10.'da verildi.



Şekil 4.2.4.10. Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu.

**Tablo 4.2.4.10.** Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>1</sup>H-NMR verileri



**Fonksiyonel gruplara ait kimyasal kayma ,  $\delta$  , ppm**

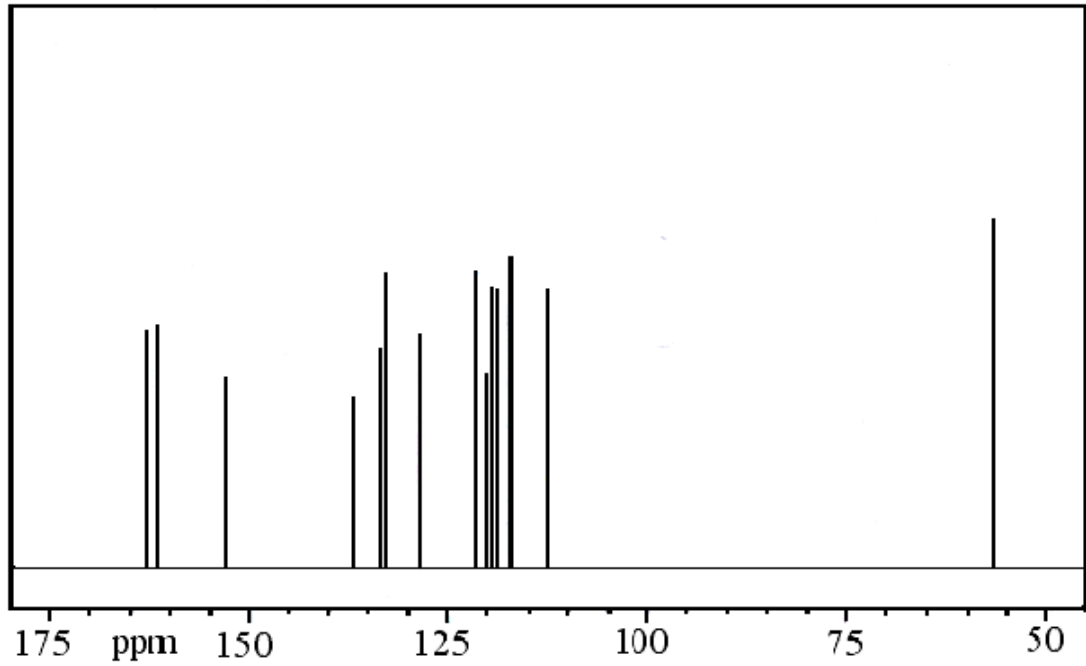
-OH	CH=N-	-OCH <sub>3</sub>	Aromatik protonlar(Hl, Hk, Hi, Hb,Hg, Hc, He, Hf)
13,15	10,02	6,55	5,93 - 7,45
1H	1H	3H	
Tekli	Tekli	Tekli	

O-1-2-MFİMİN2'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki -OH, -CH=N- ve-OCH<sub>3</sub> protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlemlendi. Buna göre 13,15 ppm'de -OH protonu, 10,02 ppm'de CH=N- protonu gözlenirken aromatik protonlar: Hb, Hc, He, Hf, Hg, Hi, Hk, Hl sırasıyla 5,93, 6,22, 6,41, 6,95, 6,55, 7,08, 7,22, 7,45 ppm'de gözlemlendi ve Tablo 4.2.4.10.'da verildi.

**4.2.5. Sentezlenen Maddelerin <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları**

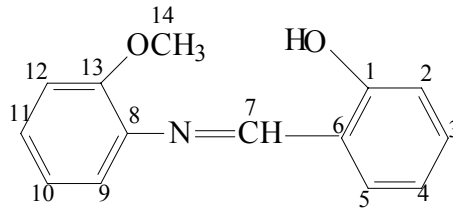
**4.2.5.1. 2- [(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu**

2- [(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup>C-NMR analizi SiMe<sub>4</sub> (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötore DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.5.1.'de verildi.



Şekil 4.2.5.1. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

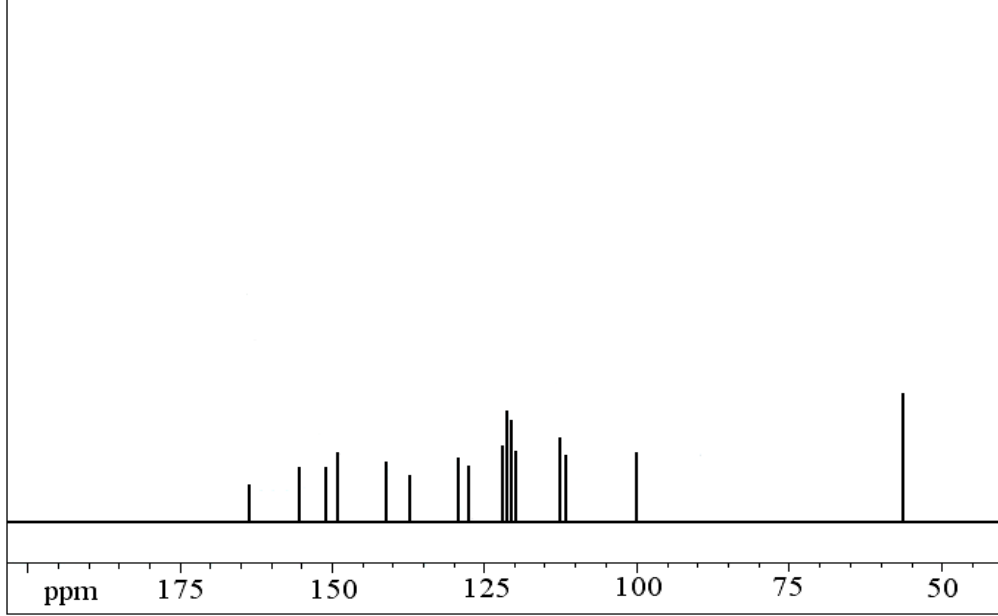
Tablo 4.2.5.1. 2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri



$\delta$ , ppm							
C <sub>1</sub> -ipso	161,59	C <sub>5</sub> -H	132,50	C <sub>9</sub> -H	119,09	C <sub>13</sub> -ipso	152,95
C <sub>2</sub> -H	117,04	C <sub>6</sub> -ipso	119,77	C <sub>10</sub> -H	121,36	C <sub>14</sub> -H <sub>3</sub>	56,59
C <sub>3</sub> -H	133,18	C <sub>7</sub> -H	162,95	C <sub>11</sub> -H	128,40		
C <sub>4</sub> -H	118,63	C <sub>8</sub> -ipso	136,81	C <sub>12</sub> -H	112,27		

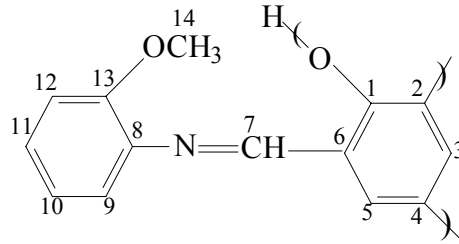
#### 4.2.5.2. Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup>C-NMR analizi SiMe<sub>4</sub> (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötere DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil.4.2.5.2.'de verildi.



Şekil 4.2.5.2. Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup>C-NMR spektrumu.

Tablo 4.2.5.2. Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup>C-NMR verileri

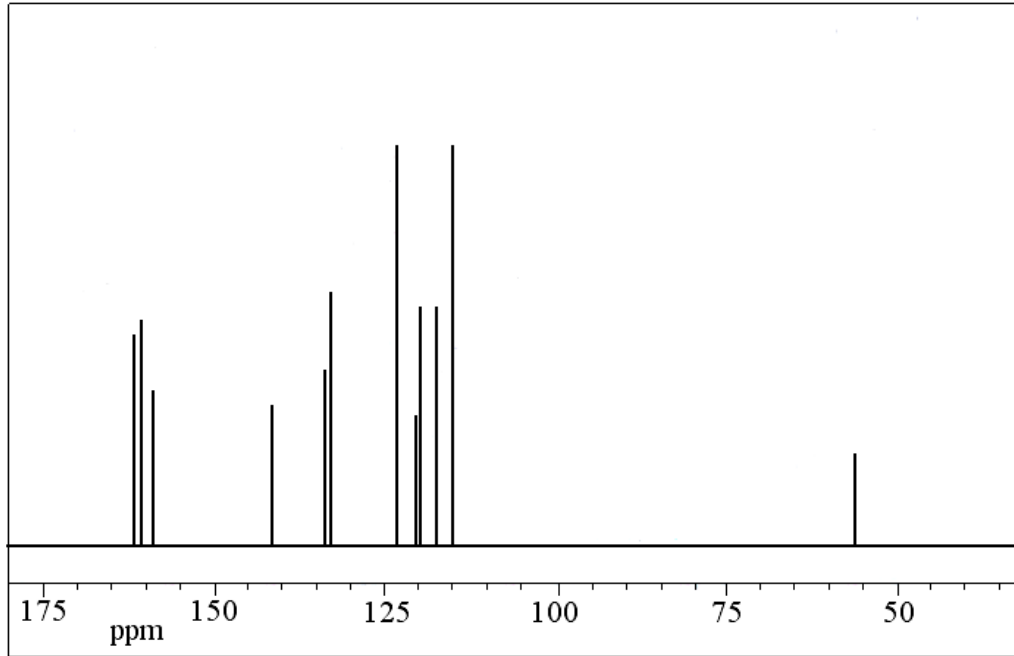


$\delta$ , ppm							
C <sub>1</sub> -ipso	163,46	C <sub>5</sub> -H	122,11	C <sub>9</sub> -H	112,74	C <sub>13</sub> -ipso	148,76
C <sub>2</sub> -H	127,64	C <sub>6</sub> -ipso	140,86	C <sub>10</sub> -H	119,71	C <sub>14</sub> -H <sub>3</sub>	56,25
C <sub>3</sub> -H	121,39	C <sub>7</sub> -H	163,46	C <sub>11</sub> -H	120,67		
C <sub>4</sub> -H	129,32	C <sub>8</sub> -ipso	137,01	C <sub>12</sub> -H	111,53		

2-2-MFİMİF'e ait Tablo 4.2.5.1.'de yer alan verilerle O-2-2-MFİMİF'e ait olan Tablo 4.2.5.2.'deki veriler karşılaştırıldığında polimerizasyonda moleküllerarası C-C birleşmesinin olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Çünkü, polimerizasyonda C-C birleşmesinin olduğu 2 ve 4 numaralı C'lara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 117,04 ve 118,63 ppm'den 127,64 ve 129,32 ppm değerlerine kaymıştır. Ayrıca O-2-2-MFİMİF'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde polimerleşmenin C-C birleşmesine ek olarak C-O-C birleşmesi ile de gerçekleştiği görülmektedir. Polimer spektrumunda -OH pikinin integrasyon alanının monomer spektrumundakine göre daha küçük olması polimerde -OH grubunun azaldığı dolayısıyla polimerleşmenin -OH üzerinden de gerçekleştiği sonucuna ulaştırmaktadır.

#### 4.2.5.3. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

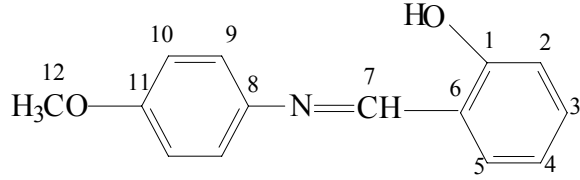
2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C-NMR}$  analizi  $\text{SiMe}_4$  (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötere DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.5.3.'de verilmiştir.



Şekil 4.2.5.3. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu.

**Tablo 4.2.5.3.** 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri

---



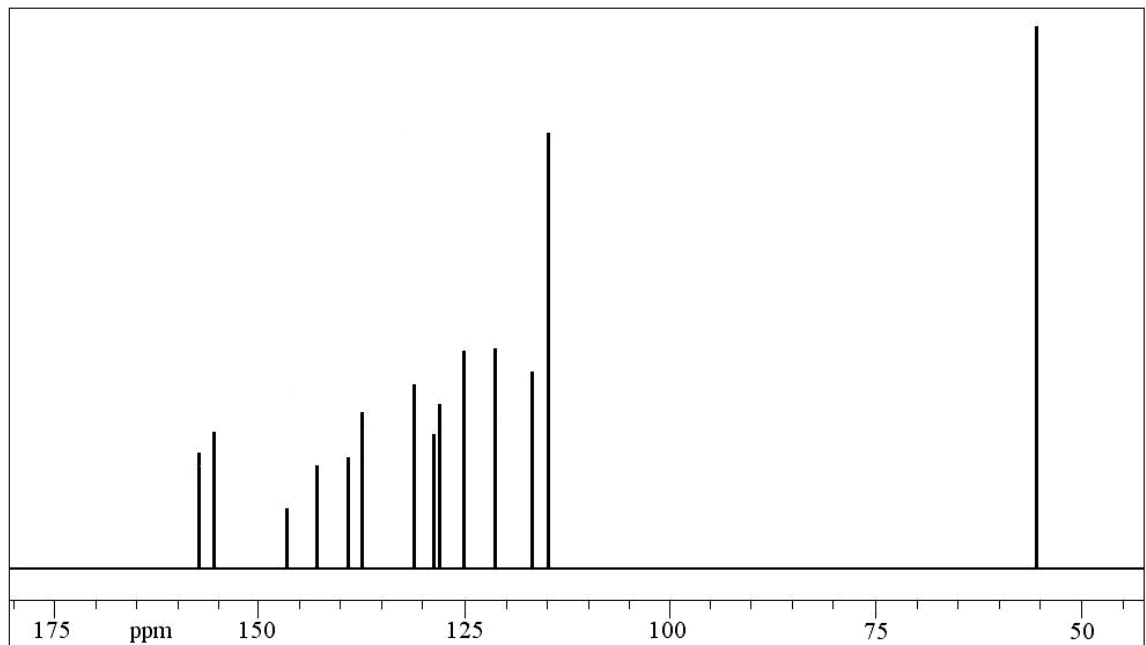
---

$\delta$ , ppm					
C <sub>1</sub> -ipso	160,68	C <sub>5</sub> -H	133,11	C <sub>9</sub> -H	123,71
C <sub>2</sub> -H	117,73	C <sub>6</sub> -ipso	120,72	C <sub>10</sub> -H	115,38
C <sub>3</sub> -H	133,97	C <sub>7</sub> -H	161,96	C <sub>11</sub> -ipso	158,97
C <sub>4</sub> -H	120,08	C <sub>8</sub> -ipso	141,45	C <sub>12</sub> -H <sub>3</sub>	56,41

---

#### 4.2.5.4. Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

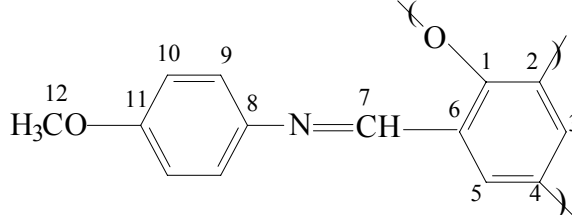
Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR analizi  $\text{SiMe}_4$  (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötore DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.5.4.'de verildi.



**Şekil 4.2.5.4.** Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.



**Tablo 4.2.5.4.** Oligo-2- [(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup>C-NMR verileri



---

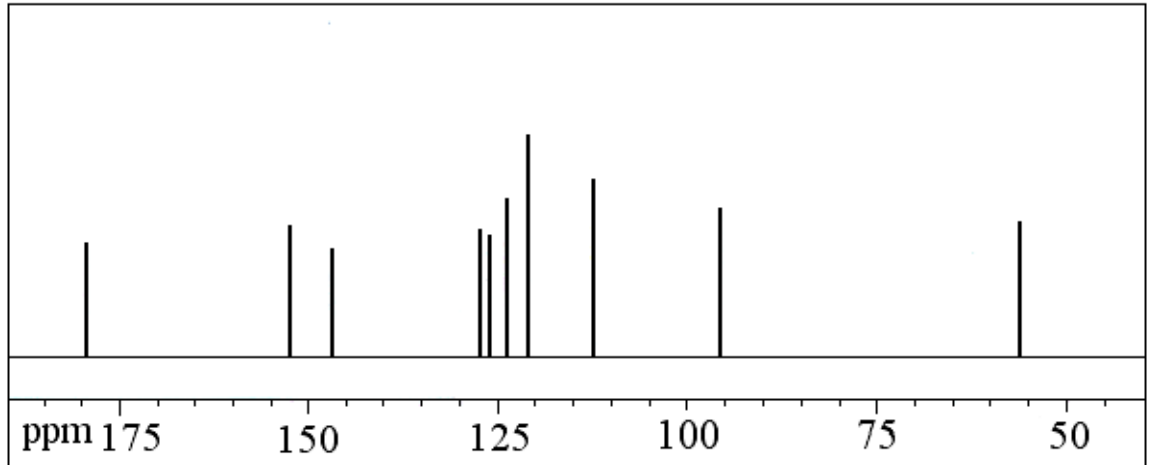
$\delta$ , ppm					
C <sub>1</sub> -ipso	146,62	C <sub>5</sub> -H	131,17	C <sub>9</sub> -H	125,14
C <sub>2</sub> -H	127,94	C <sub>6</sub> -ipso	139,18	C <sub>10</sub> -H	121,20
C <sub>3</sub> -H	128,93	C <sub>7</sub> -H	157,16	C <sub>11</sub> -ipso	155,33
C <sub>4</sub> -H	137,50	C <sub>8</sub> -ipso	142,97	C <sub>12</sub> -H <sub>3</sub>	55,61

---

2-4-MFİMİF'e ait Tablo 4.2.5.3'de yer alan verilerle O-2-4-MFİMİF'e ait olan Tablo 4.2.5.4.'deki veriler karşılaştırıldığında polimerizasyonda moleküller arası C-C birleşmesinin olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Çünkü polimerizasyonda C-C birleşmesinin olduğu 2 ve 4 numaralı C'lara ait kimyasal kayma değerleri sırasıyla 117,63 ve 120,08 ppm'den 127,94 ve 137,50 ppm değerlerine kaymıştır. Buna ek olarak O-2-4-MFİMİF'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde ise polimerleşmede C-C birleşmesine ek olarak C-O-C birleşmesi de gerçekleşmektedir. Polimer spektrumunda -OH pikinin integrasyon alanının monomer spektrumundakine göre daha küçük olması, polimerde -OH grubunun azaldığı dolayısıyla polimerleşmenin -OH üzerinden de gerçekleştiği sonucuna ulaşıldı.

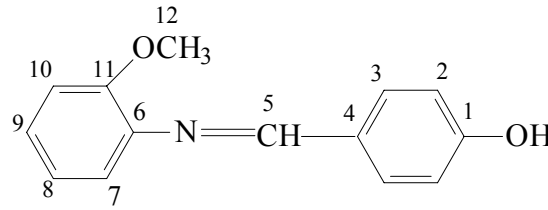
#### 4.2.5.5. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup>C-NMR analizi SiMe<sub>4</sub> (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötore DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.5.5.'de verildi.



Şekil 4.2.5.5. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Tablo 4.2.5.5. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri

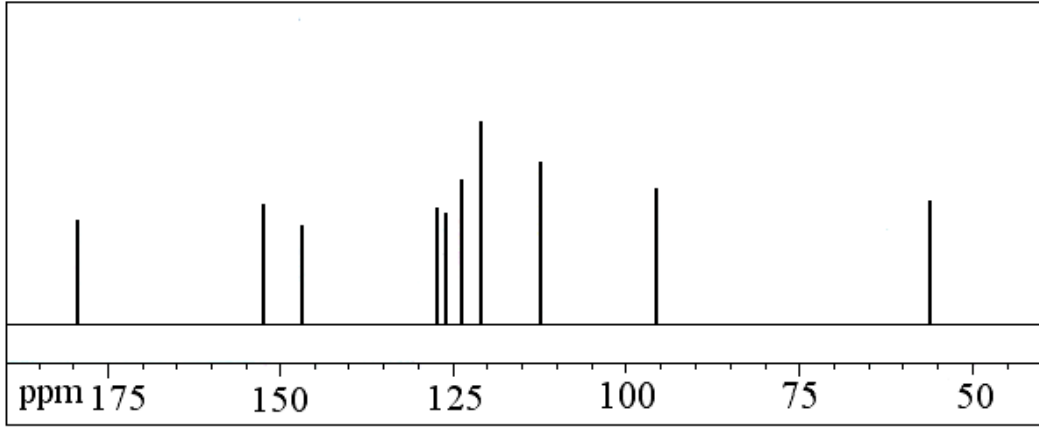


$\delta$ , ppm

$\text{C}_1$ -ipso	152,33	$\text{C}_5$ -H	161,33	$\text{C}_{10}$ -H	112,16
$\text{C}_2, \text{C}_7$ -H	116,16	$\text{C}_6$ -ipso	126,16	$\text{C}_{11}$ -ipso	142,50
$\text{C}_3$ -H	131,00	$\text{C}_8$ -H	120,50	$\text{C}_{12}$ -H <sub>3</sub>	55,16
$\text{C}_4$ -ipso	128,00	$\text{C}_9$ -H	121,50		

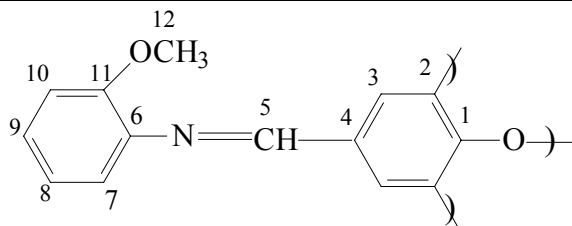
#### 4.2.5.6. Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR analizi  $\text{SiMe}_4$  (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötore DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.5.6.'da verildi.



Şekil 4.2.5.6. Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

Tablo 4.2.5.6. Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri

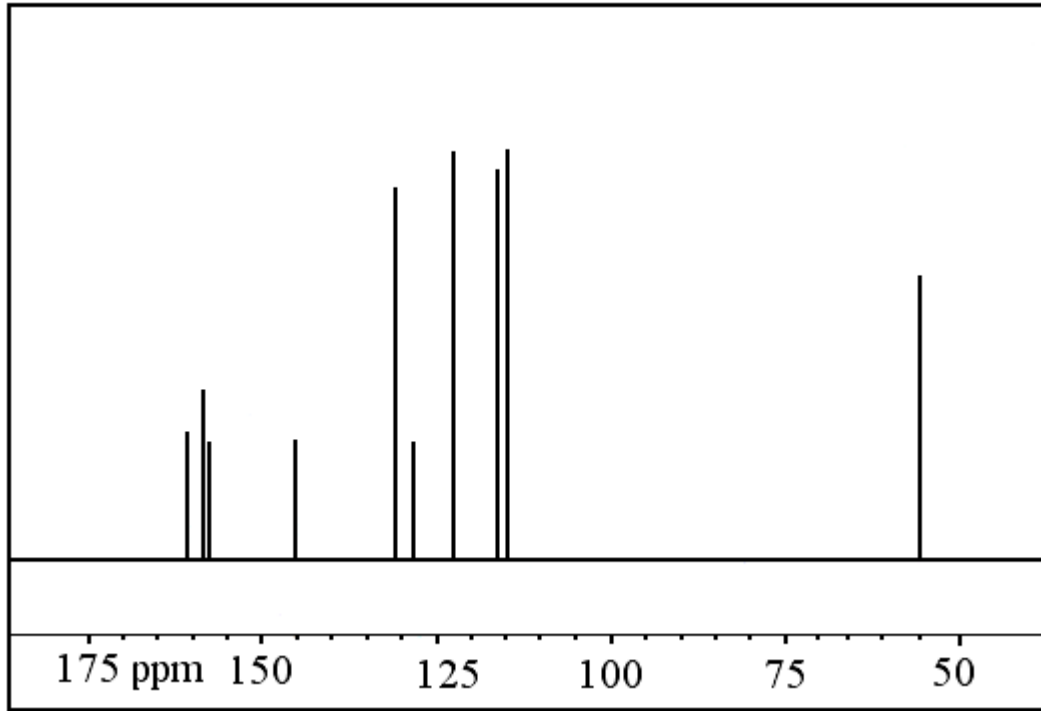
					
$\delta$ , ppm					
C <sub>1</sub> -ipso	152,29	C <sub>5</sub> -H	179,33	C <sub>10</sub> -H	95,91
C <sub>2</sub> ,C <sub>9</sub> -H	123,72	C <sub>6</sub> -ipso	125,76	C <sub>11</sub> -ipso	152,29
C <sub>3</sub> -H	127,29	C <sub>7</sub> -H	111,98	C <sub>12</sub> -H <sub>3</sub>	56,37
C <sub>4</sub> -ipso	147,19	C <sub>8</sub> -H	120,91		

4-2-MFİMF'e ait Tablo 4.2.5.5.'de yer alan verilerle O-4-2-MFİMF'e ait olan Tablo 4.2.5.6.'daki verilere bakıldığında polimerizasyonda moleküller arası C-C birleşmesinin olduğu sonucuna ulaşılmaktadır. Çünkü polimerizasyonda C-C birleşmesinin olacağı 2 numaralı C ait kimyasal kayma değeri 116,16 ppm'den 123,72 ppm'e kaymıştır. Buna ek olarak O-4-2-MFİMF'ün  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde polimerleşmede C-C birleşmesine ek olarak C-O-C birleşmesi de

gerçekleştirdiği görülmektedir. Çünkü, polimer spektrumunda -OH pikinin integrasyon alanının monomer spektrumundakine göre çok daha küçük olması polimerde -OH grubunun azaldığı dolayısıyla polimerleşmenin -OH üzerinden de gerçekleştiği sonucuna varılmıştır.

#### 4.2.5.7. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

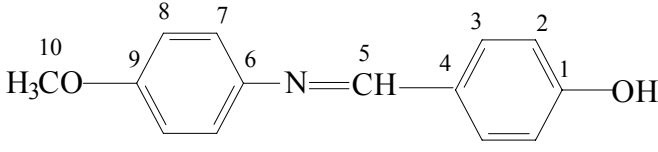
4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR analizi  $\text{SiMe}_4$  (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötere DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.5.7.'de verildi.



Şekil 4.2.5.7. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

**Tablo 4.2.5.7.** 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri

---



---

$\delta$ , ppm

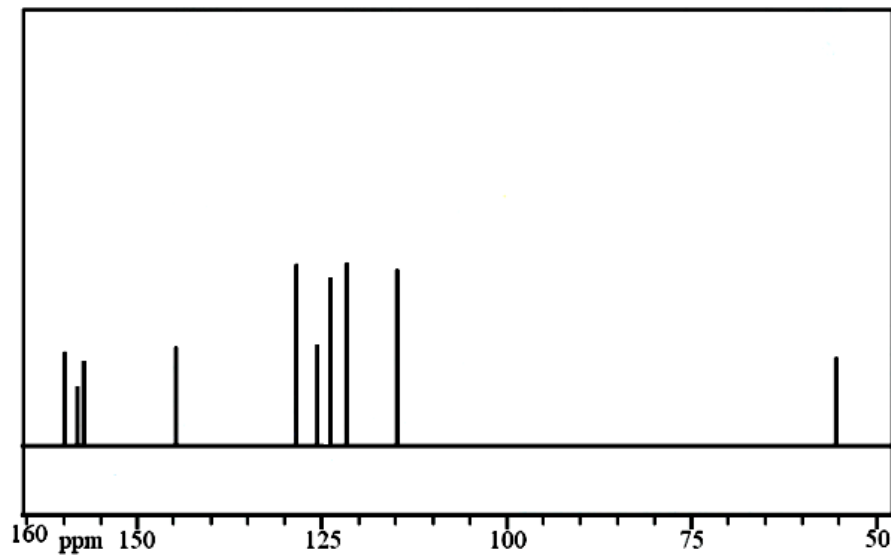
---

C <sub>1</sub> -ipso	160,05	C <sub>5</sub> -H	158,04	C <sub>9</sub> -ipso	157,47
C <sub>2</sub> -H	116,09	C <sub>6</sub> -ipso	145,11	C <sub>10</sub> -H <sub>3</sub>	55,45
C <sub>3</sub> -H	130,74	C <sub>7</sub> -H	122,41		
C <sub>4</sub> -ipso	128,16	C <sub>8</sub> -H	114,65		

---

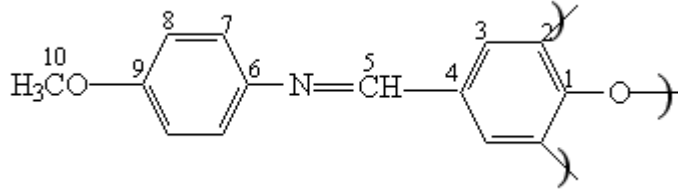
#### 4.2.5.8. Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR analizi  $\text{SiMe}_4$  (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötere DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.5.8.'de verildi.



**Şekil 4.2.5.8.** Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

**Tablo 4.2.5.8.** Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR verileri

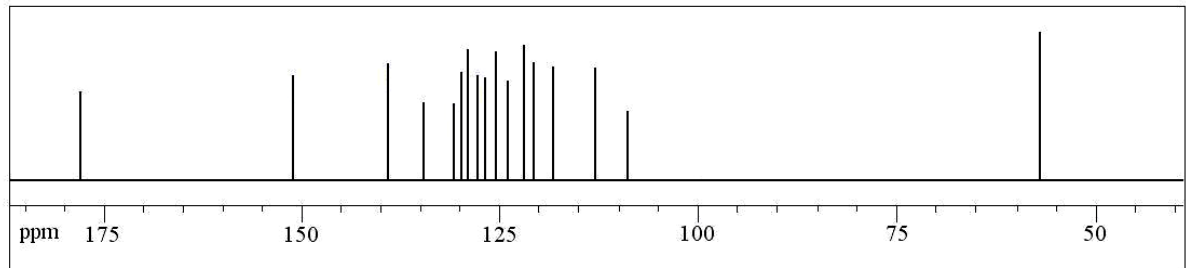


$\delta$ , ppm

C <sub>1</sub> -ipso	154,79	C <sub>5</sub> -H	156,71	C <sub>9</sub> -ipso	155,47
C <sub>2</sub> -H	119,83	C <sub>6</sub> -ipso	144,71	C <sub>10</sub> -H <sub>3</sub>	55,80
C <sub>3</sub> -H	128,45	C <sub>7</sub> -H	121,64		
C <sub>4</sub> -ipso	125,40	C <sub>8</sub> -H	114,83		

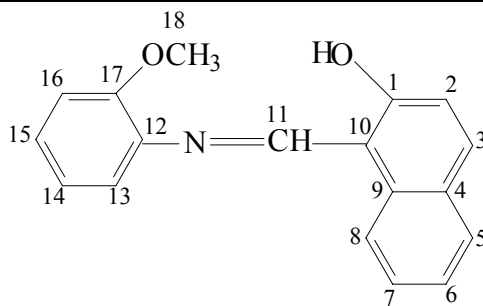
#### 4.2.5.9. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumu

1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR analizi  $\text{SiMe}_4$  (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötere DMSO kullanıldı . Spektrum Şekil 4.2.5.9.'da verildi.



**Şekil 4.2.5.9.** 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

**Tablo 4.2.5.9.** 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>13</sup>C-NMR verileri

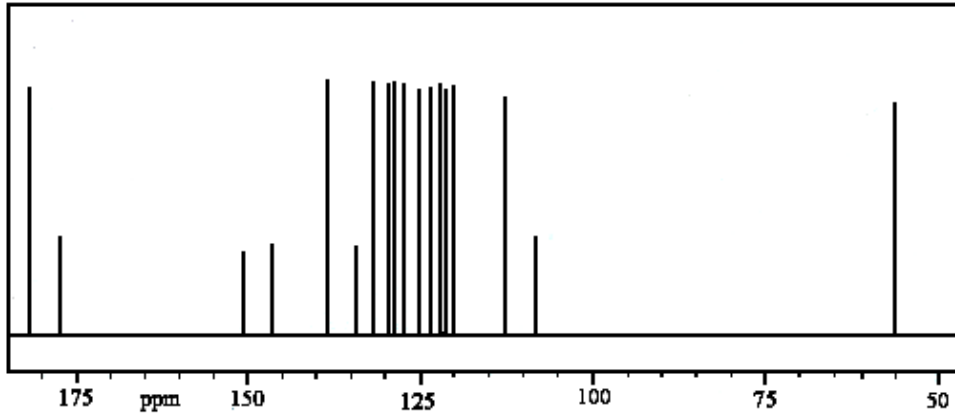


$\delta$ , ppm

C <sub>1</sub> -ipso	151,22	C <sub>5</sub> -H	129,21	C <sub>9</sub> -ipso	130,02	C <sub>13</sub> -H	120,78	C <sub>17</sub> -ipso	139,26
C <sub>2</sub> -H	124,18	C <sub>6</sub> -H	122,14	C <sub>10</sub> -ipso	109,10	C <sub>14</sub> -H	125,67	C <sub>18</sub> -H <sub>3</sub>	57,06
C <sub>3</sub> -H	134,64	C <sub>7</sub> -H	127,98	C <sub>11</sub> -H	177,98	C <sub>15</sub> -H	127,03		
C <sub>4</sub> -ipso	129,21	C <sub>8</sub> -H	118,47	C <sub>12</sub> -ipso	130,97	C <sub>16</sub> -H	113,17		

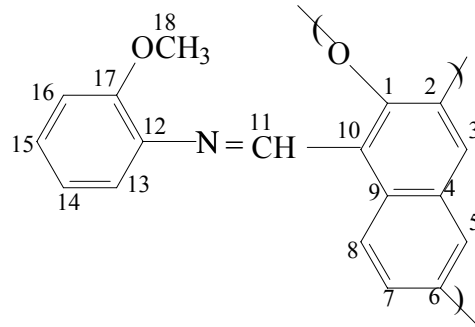
**4.2.5.10. Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu**

Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>13</sup>C-NMR analizi SiMe<sub>4</sub> (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötere DMSO kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.5.10.'da verildi.



**Şekil 4.2.5.10.** Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu.

**Tablo 4.2.5.10.** Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu verileri



$\delta$ , ppm

C <sub>1</sub> -ipso	177,37	C <sub>5</sub> -H	131,67	C <sub>9</sub> -ipso	134,16	C <sub>13</sub> -H	122,22	C <sub>17</sub> -ipso	150,56
C <sub>2</sub> -H	123,61	C <sub>6</sub> -H	126,11	C <sub>10</sub> -ipso	108,33	C <sub>14</sub> -H	125,28	C <sub>18</sub> -H <sub>3</sub>	56,06
C <sub>3</sub> -H	138,33	C <sub>7</sub> -H	127,22	C <sub>11</sub> -H	182,05	C <sub>15</sub> -H	128,61		
C <sub>4</sub> -ipso	129,44	C <sub>8</sub> -H	111,77	C <sub>12</sub> -ipso	146,67	C <sub>16</sub> -H	112,50		



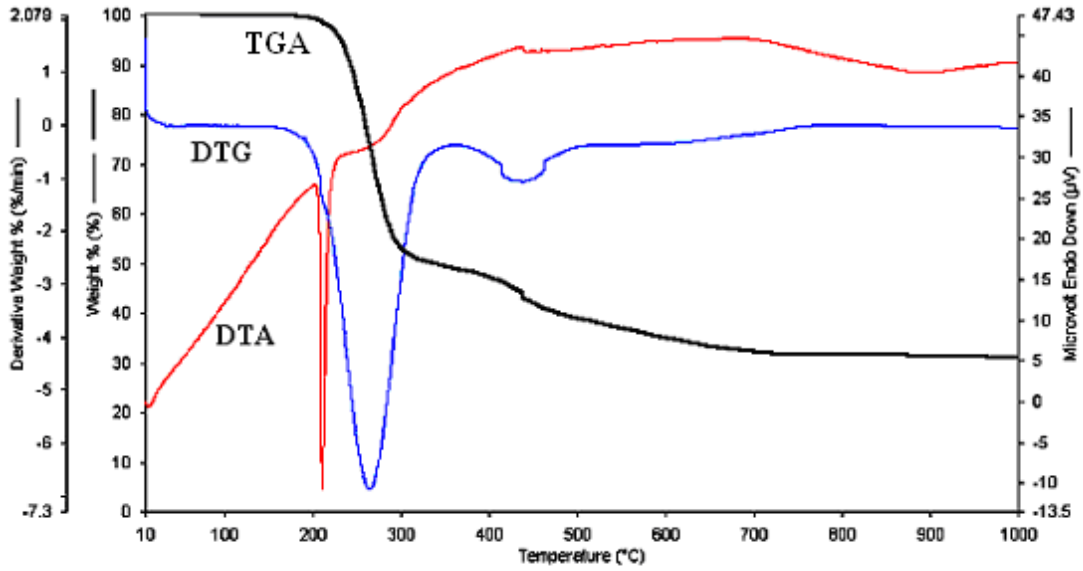
### 4.3. Sentezlenen Maddelerin Termal Analizleri ve Oligomerlerin SEC Analizleri

#### 4.3.1. Sentezlenen Bileşiklerin TGA VE DTA Analizleri

Sentezlenen bileşiklerin DTA ve TGA analizleri azot atmosferi altında dakikada 10°C artışla kaydedildi.

##### 4.3.1.1. 4-4-MFİMF ve O-4-4-MFİMF'ün TGA ve DTA Analizi

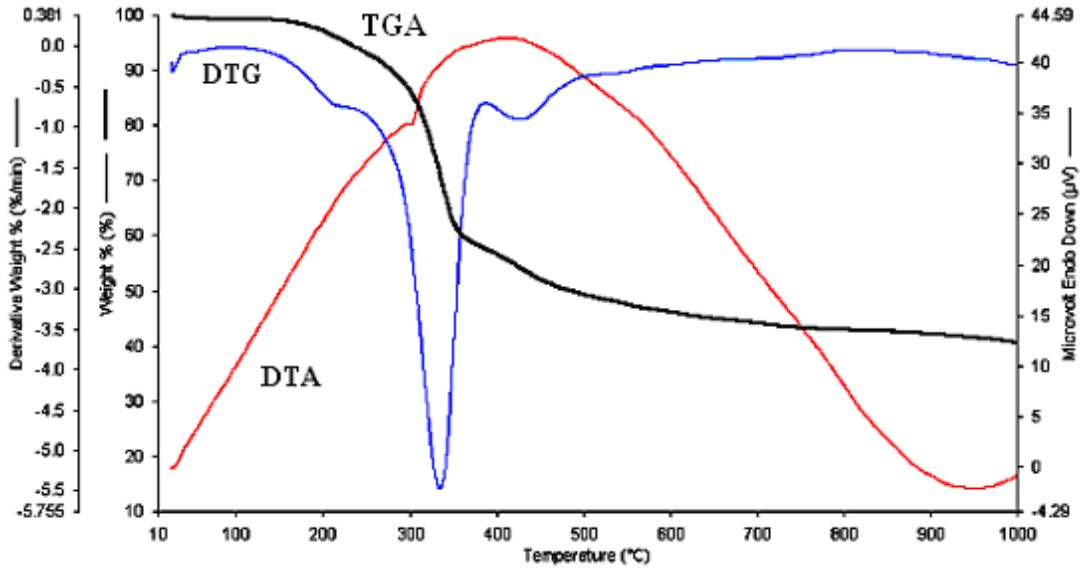
4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol (4-4-MFİMF)'ün Şekil 4.3.1.1.1'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 229°C ve 336°C'dir. 1000°C'de toplam kütle kaybının %68,94 olduğu; maddenin %32,06'ı kalıntı olarak görülmektedir. Şekil 4.3.1.1'deki DTG eğrisine bakıldığında maksimum bozunma sıcaklıklarının ( $T_{max}$ ) 264°C ve 433°C olduğu tespit edildi. DTA eğrisine bakıldığında ise endotermik pikin 208°C'de olduğu gözlemlendi.



Şekil 4.3.1.1.1. 4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.

Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol (O-4-4-MFİMF)'ün Şekil 4.3.1.1.2.'deki DTA eğrisine bakıldığında ilk bozunmanın başlama sıcaklığı

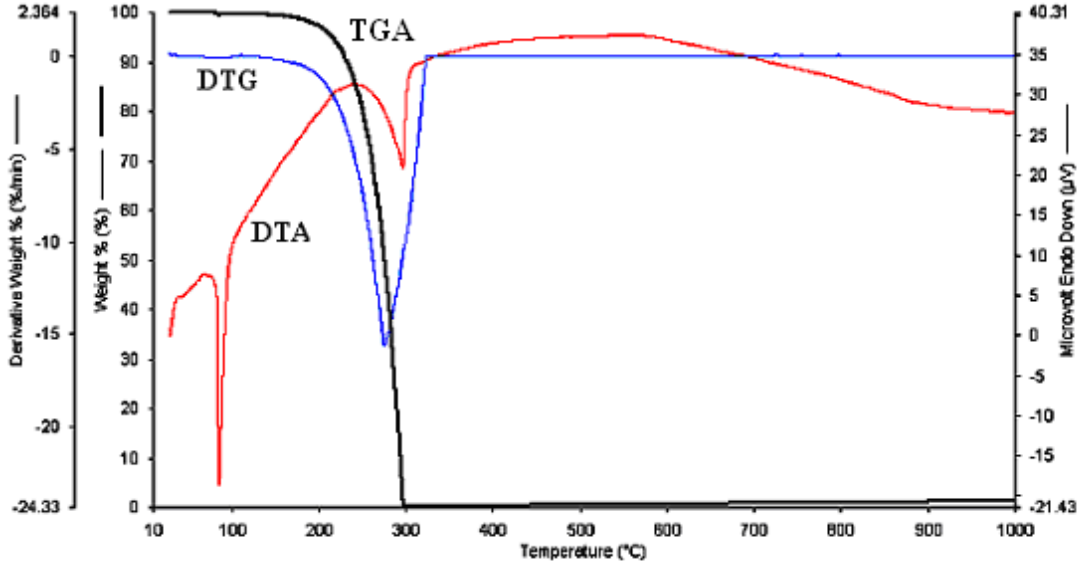
280°C ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklığın ise 484°C olduğu görölmektedir. 1000°C'deki toplam kütle kaybı %59,48'dir, maddenin kalıntı miktarı ise %40,52'dir. DTG eğrisine göre bozunma iki adımda gerçekleşmektedir ve maksimum bozunma sıcaklıkları ( $T_{max}$ ) sırasıyla 332 ve 425°C'dir. DTA eğrisine bakıldığında ise 304°C'de bir endotermik pik; 406°C'de bir egzotermik pik gözlenmektedir.



Şekil 4.3.1.1.2. Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.

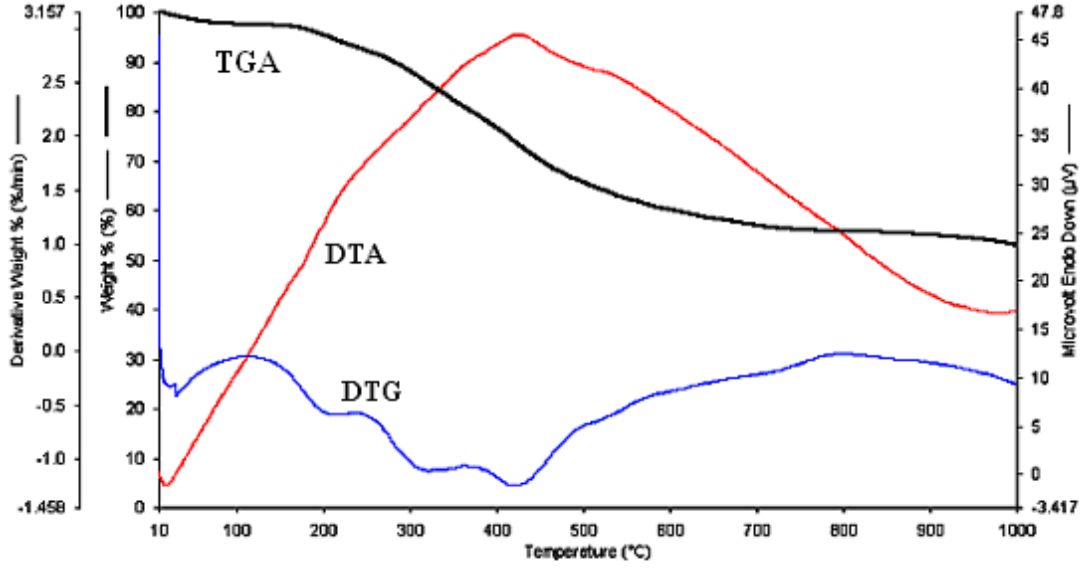
#### 4.3.1.2. 2-4-MFİMF ve O-2-4-MFİMF'ün TGA ve DTA Analizi

2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol (2-4-MFİMF)'ün Şekil 4.3.1.2.1'deki DTA eğrisine bakıldığında ilk bozunmanın başlama sıcaklığı 239°C ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklığın ise 274°C olduğu görölmektedir. 310°C'de maddenin tamamı bozunmuştur. DTG eğrisine göre bozunma tek adımda gerçekleşmektedir ve maksimum bozunma sıcaklığı ( $T_{max}$ ) 274°C'dir. DTA eğrisine bakıldığında ise 85°C'de ve 296°C'de olmak üzere iki tane endotermik pik gözlenmektedir.



Şekil 4.3.1.2.1. 2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.

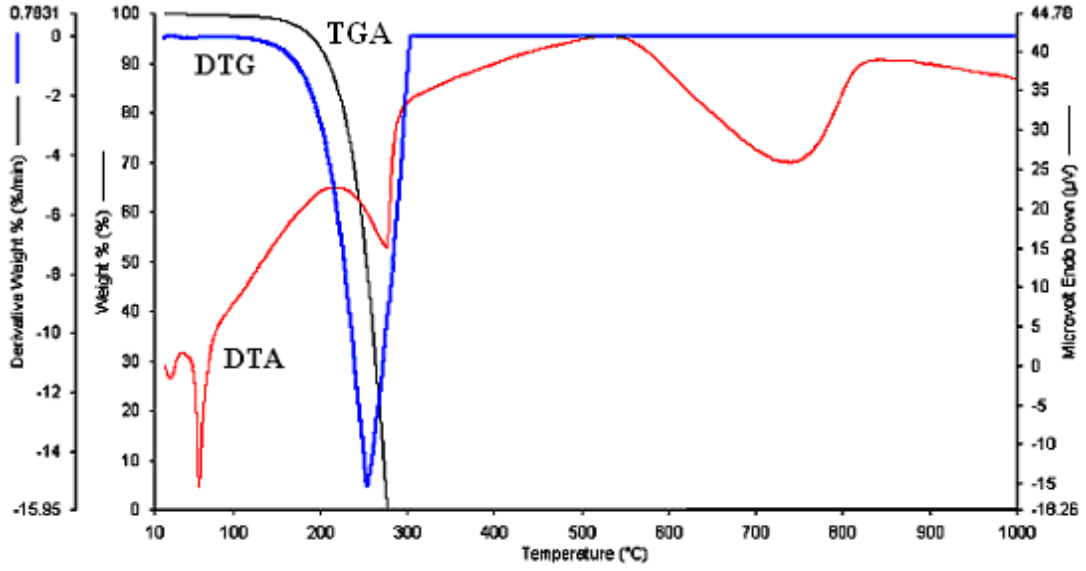
Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol (O-2-4-MFİMİF)'ün Şekil 4.3.1.2.2.'deki DTA eğrisine bakıldığında ilk bozunmanın başlama sıcaklığı 223°C ve %20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklığın ise 401°C olduğu görülmektedir. 1000°C'deki toplam kütle kaybının %44,54 olduğu ve maddenin kalıntı miktarının ise %45,46 olduğu not edilmiştir. 50-125°C arasındaki %3,4'lük kütle kaybı ise yapıda adsorbe olmuş suyun ayrılmasından kaynaklanmaktadır. DTG eğrisine göre bozunma üç adımda gerçekleşmektedir ve maksimum bozunma sıcaklığı ( $T_{max}$ ) değerleri sırasıyla 203, 317, 417°C'dir. DTA eğrisine göre ise 424°C'de bir tane egzotermik pik gözlenmektedir.



Şekil 4.3.1.2.2. Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.

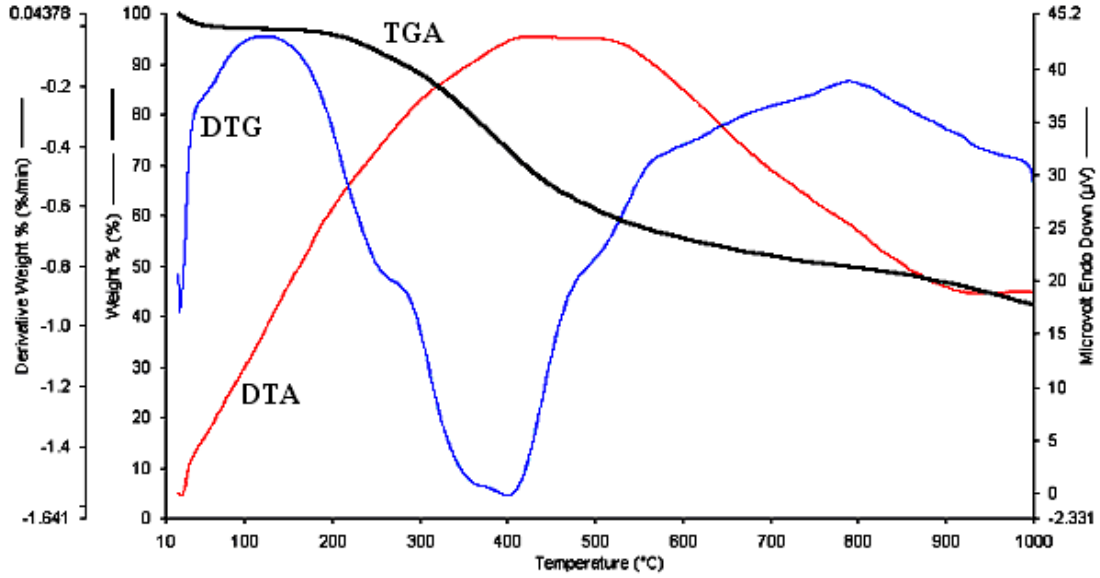
#### 4.3.1.3. 2-2-MFİMF ve O-2-2-MFİMF'ün TGA ve DTA Analizi

2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol (2-2-MFİMF)'ün Şekil 4.3.1.3.1.'deki TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 216°C ve 250°C'dir. 288°C'de maddenin tamamı bozunmuştur. Şekil 4.3.1.3.1.'de DTG eğrisine bakıldığında maksimum bozunma sıcaklığının ( $T_{max}$ ) 253°C olduğu görülmektedir. DTA eğrisine bakıldığında ise üç adet endotermik piklerin 61, 275, 736°C'de olduğu gözleendi.



Şekil 4.3.1.3.1.2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.

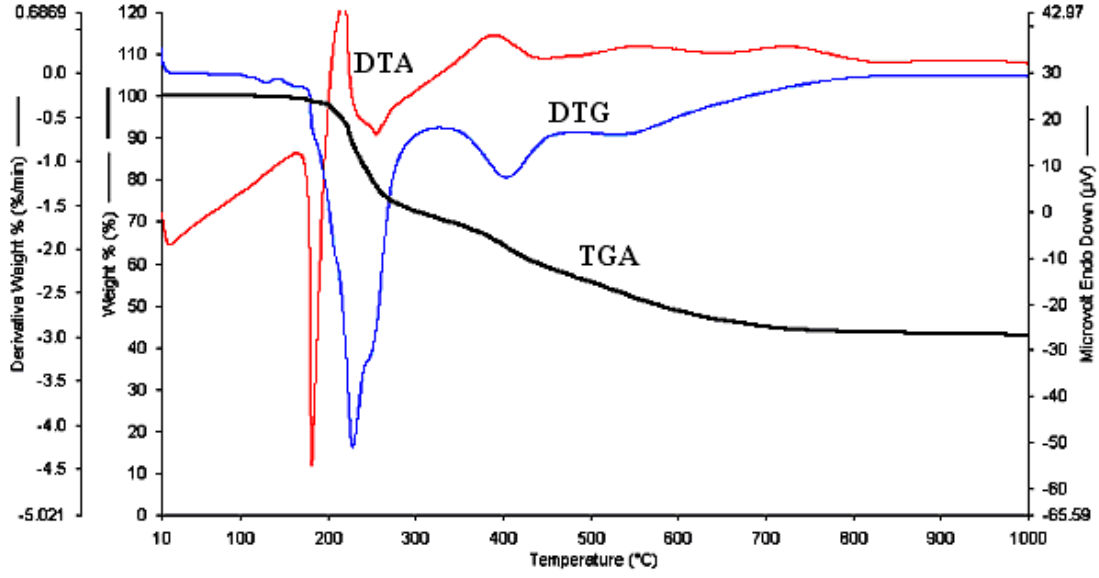
Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol (O-2-2-MFIMF)'ün Şekil 4.3.1.3.2'de DTA eğrisine bakıldığında ilk bozunmanın başlama sıcaklığı 254°C ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklığın ise 924°C olduğu görülmektedir. 1000°C'deki toplam kütle kaybının %54,48 olduğu ve maddenin kalıntı miktarının ise %45,52 olduğu not edilmiştir. 50-125°C arasındaki %3'lük kütle kaybı ise yapıda adsorbe olmuş suyun ayrılmasından kaynaklanmaktadır. DTG eğrisine göre bozunma bir adımda gerçekleşmektedir ve maksimum bozunma sıcaklığı ( $T_{max}$ ) değeri 398°C'dir. DTA eğrisine göre ise 454°C'de bir tane egzotermik pik gözlenmektedir.



Şekil 4.3.1.3.2. Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.

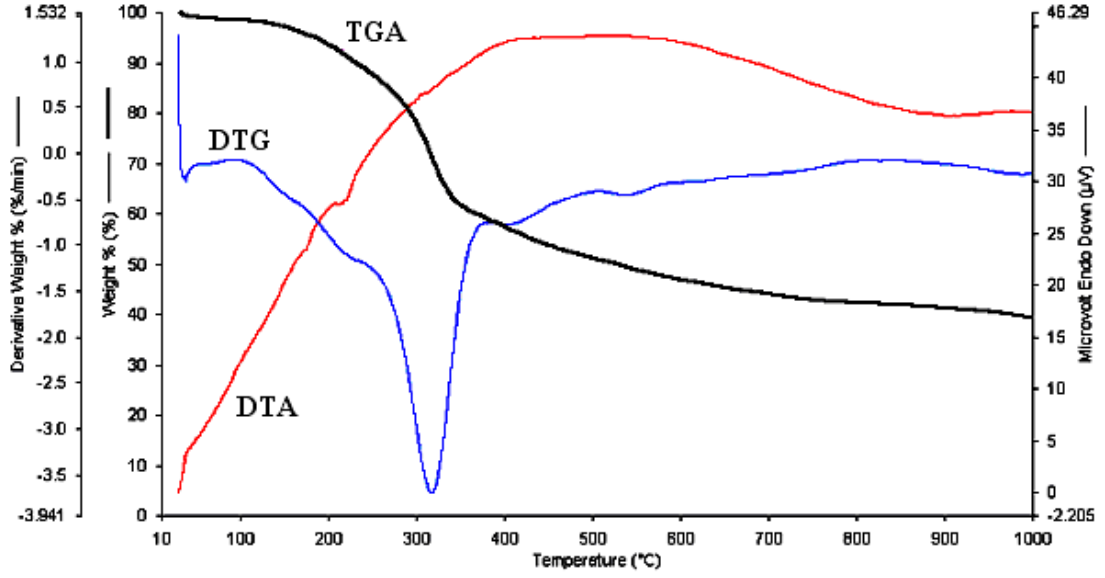
#### 4.3.1.4. 4-2-MFİMF ve O-4-2-MFİMF'ün TGA ve DTA Analizi

4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol (4-2-MFİMF)'ün Şekil 4.3.1.4.1.'de DTA eğrisine bakıldığında ilk bozunmanın başlama sıcaklığı 205°C ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklığın ise 573°C olduğu görülmektedir. Bozunma iki adımda gerçekleşmektedir. 1.adımdaki bozunma 90-328°C arasında %29,41 olarak; 2.adımdaki bozunma 328-1000°C arasında %27,66 olarak tespit edildi. DTG eğrisine bakıldığında maksimum bozunma sıcaklıklarının ( $T_{max}$ ) 227, 402°C olduğu görülmektedir. DTA eğrisine bakıldığında ise 183 ve 254°C'lerde iki tane endotermik; 216 ve 389°C'lerde iki tane egzotermik pik gözlenmektedir.



Şekil 4.3.1.4.1. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.

Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol (O-4-2-MFİMF)'ün Şekil 4.3.1.4.2'de TGA eğrisine bakıldığında ilk bozunmanın başlama sıcaklığı 240°C ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklığın ise 544°C olduğu görülmektedir. 1000°C'deki toplam kütle kaybının %59,11 olduğu ve maddenin kalıntı miktarının ise %40,89 olduğu not edilmiştir. 50-125°C arasındaki %1,2'lük kütle kaybı ise yapıda adsorbe olmuş suyun ayrılmasından kaynaklanmaktadır. DTG eğrisine göre bozunma bir adımda gerçekleşmektedir ve maksimum bozunma sıcaklığı ( $T_{max}$ ) değeri 314°C'dir.

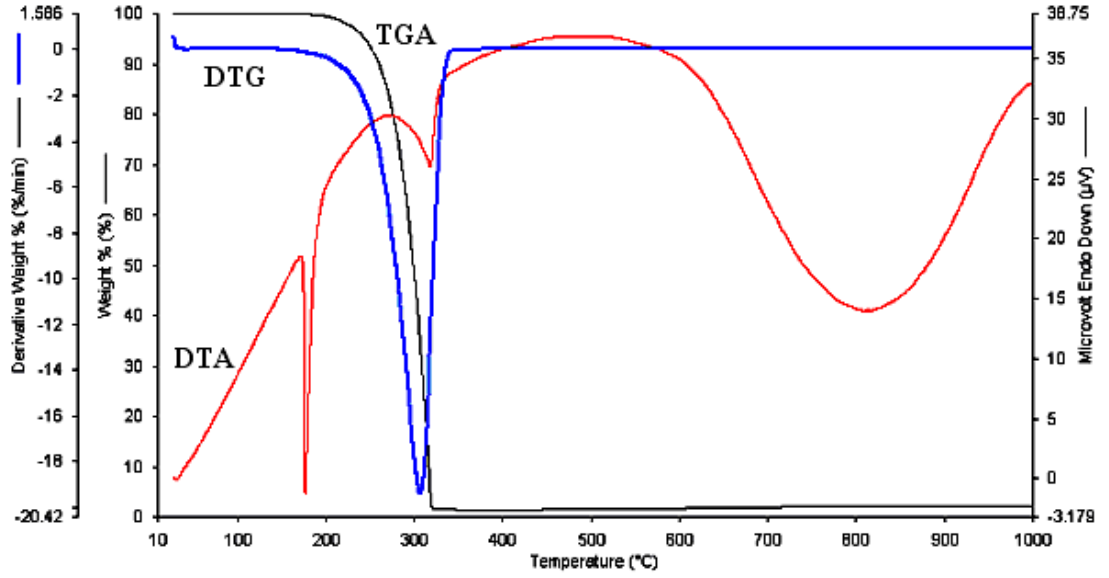


Şekil 4.3.1.4.2. Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.

#### 4.3.1.5. 1- 2-MFİM2 ve O-1-2-MFİM2 TGA ve DTA Analizi

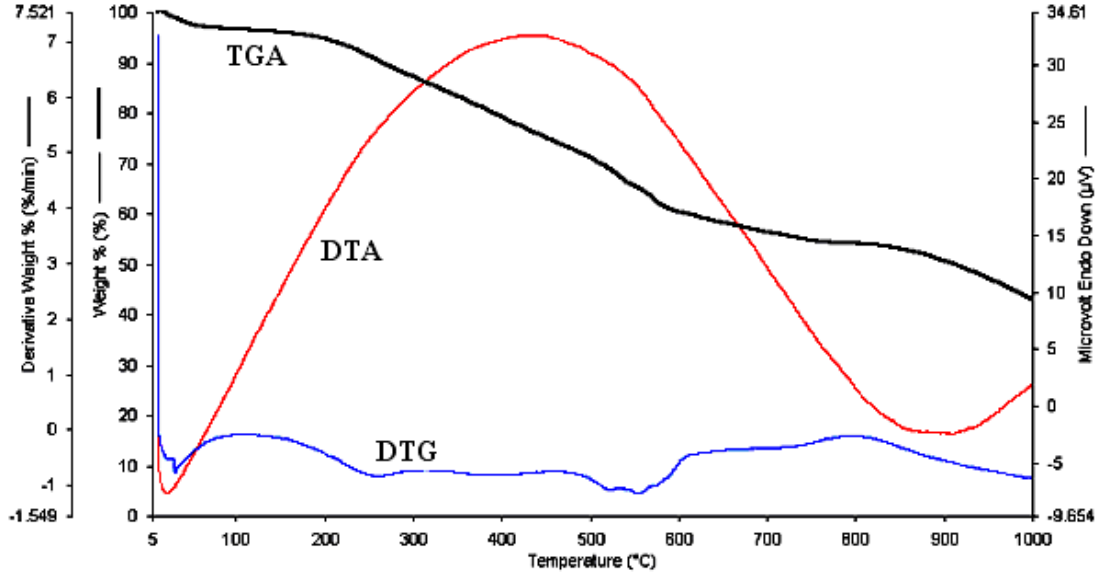
1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol(1-2-MFİM2)'ün Şekil 4.3.1.5.1.'deki TGA eğrisine bakıldığında ilk termal bozunmanın başlama sıcaklığı 269°C ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklığın ise 301°C olduğu görülmektedir. 1000°C'de toplam kütle kaybının %97,76 olduğu; maddenin %3,24'ünün kalıntı olarak kaldığı görülmektedir. Şekil 6.1.5.1'deki TGA eğrisine bakıldığında ise maksimum bozunma sıcaklığının ( $T_{max}$ ) 305°C olduğu görülmektedir. DTA eğrisinde ise 178, 319, 814°C'lerde üç tane endotermik piklerin olduğu gözlenmektedir.





Şekil 4.3.1.5.1. 1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.

Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol (O-1-2-MFİM2)'ün Şekil 4.3.1.5.2.'de TGA eğrisine bakıldığında ilk bozunmanın başlama sıcaklığı 200°C ve 531°C, %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklığın ise 960°C olduğu görülmektedir. 1000°C'deki toplam kütle kaybının %53,44 olduğu ve maddenin kalıntı miktarının ise %47,56 olduğu not edilmiştir. 50-135°C arasındaki %4'lük kütle kaybı ise yapıda adsorbe olmuş suyun ayrılmasından kaynaklanmaktadır. 135-465°C'ler arasında %20; 465-1000°C'ler arasında %30,97'lik kütle kaybı gözlenmiştir. DTG eğrisine göre bozunma iki adımda gerçekleşmektedir ve maksimum bozunma sıcaklığı ( $T_{max}$ ) değerleri 258, 551°C'dir. DTA eğrisine bakıldığında ise 430°C'de egzotermik bir pik gözlenmektedir.



Şekil 4.3.1.5.2. Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.

**Tablo 4.3.1.1.** 4-2-MFİMF, 2-2-MFİMF, 2-4-MFİMF, 4-4-MFİMF,1-2-MFİMN2 ve polimerlerine ait termal analiz verilerinin karşılaştırılması

Bileşikler	TGA				DTA		
	<sup>a</sup> T <sub>on</sub>	<sup>b</sup> T <sub>max.</sub>	<sup>c</sup> T <sub>(%20)</sub> (°C)	<sup>d</sup> T <sub>(%50)</sub> (°C)	1000°C'deki toplam kütle kaybı (%)	<u>DTA</u> egzo.	endo.
4-4-MFİMF	229	264, 433	253	336	68,94	-----	208
O-4-4-MFİMF	280	332, 425	318	484	59,48	406	304
2-4-MFİMF	239	274	249	274	100	-----	85, 296
O-2-4-MFİMF	223	203, 317, 417	401	-----	44,54	424	-----
2-2-MFİMF	216	253	226	250	100	-----	61, 275, 736
O-2-2-MFİMF	254	398	378	924	54,48	454	-----
4-2-MFİMF	205	227, 402	250	573	57,07	216, 389	183, 254
O-4-2-MFİMF	240	314	298	544	59,11	-----	-----
1-2-MFİMN2	269	305	277	301	97,76	-----	178, 319, 814
O-1-2-MFİMN2	200	531 258, 551	422	960	53,44	430	-----

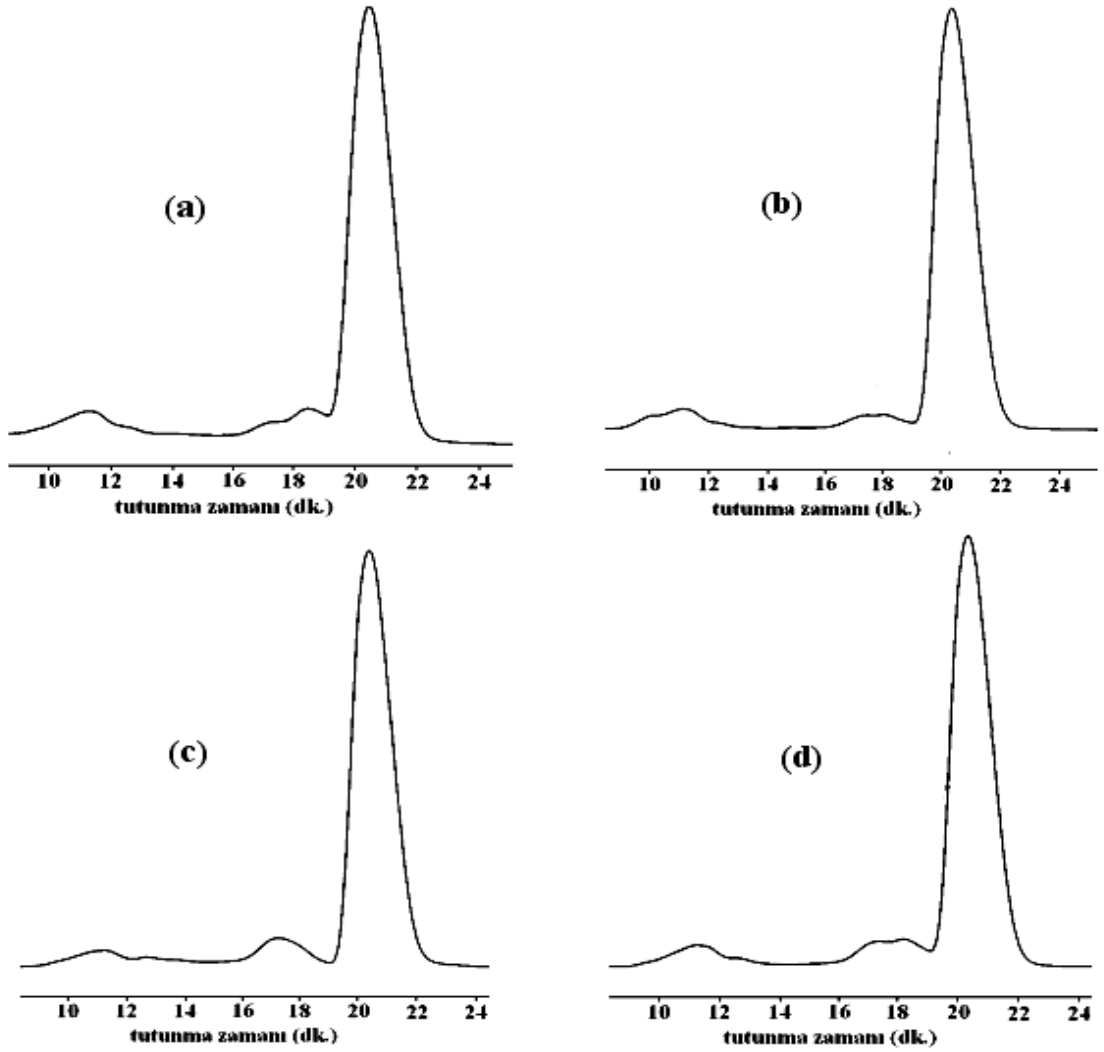
<sup>a</sup>Bozunmanın başladığı sıcaklık. <sup>b</sup> Maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık (°C)  
<sup>c</sup> %20 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık(°C) <sup>d</sup> %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklık(°C)

Tablo 4.3.1.1.'de verilen bilgilere göre yapısında sahip olduğu konjuge bağ sistemi nedeniyle polimer maddelerinin monomerlerine kıyasla genelde sıcaklığa karşı daha dirençli ve termal bozunmaya karşı daha kararlıdır.

### 4.3.2. Sentezlenen Oligomerlerin SEC Analizleri

Polimerlerin SEC analizleri 25°C’de eluent olarak DMF/metanol (4/1 hacim oranında) kullanılarak 0,4 ml/dk.’lık akış hızıyla gerçekleştirildi. Dedektör olarak bir refraktif indeks dedektörü kullanıldı. Cihaz polistiren standartları karışımıyla kalibre edildi (Polymer Laboratories; molekül ağırlıkları 162 ve 60450 arasında standartlar). Polimer örneklerinin sayıca ortalama molekül ağırlıkları ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları ( $M_w$ ) ve polidisperslik indeksi değerleri SEC software programıyla belirlendi.

#### 4.3.2.1. Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol’ün SEC Analizi



Şekil 4.3.2.1. 4-4-MFİM’ün; a)hava (3 saat, 70°C), b)hava (20 saat, 70°C), c)NaOCl ve d) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analizleri.

O-4-4-MFİMİF<sup>3</sup>'ün SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı dağılımına göre oksidant olarak hava kullanılmasıyla (Şekil 4.3.2.1.(a)) elde edilen polimerlerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon polimerin %10'unu ( $M_n$ :29200  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :53000  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,815) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %8 oranıyla ( $M_n$ :1600  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :1700  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,063) ve %82 oranında ( $M_n$ :700  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :950  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,357) bulunmaktadır. Yine oksidant olarak hava kullanılmasıyla (Şekil 4.3.2.1.(b)) elde edilen polimerde yüksek ağırlıklı fraksiyon polimerin %10'unu oluşturmaktadır ( $M_n$ :24700  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :42400  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,717). Düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %10 oranında ( $M_n$ :1650  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :2000  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,212) ve %80 oranında ( $M_n$ :750  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :1000  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,333) bulunmaktadır. Oksidant olarak NaOCl kullanılmasıyla (Şekil 4.3.2.1.(c)) oluşturulan yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon %5 oranında ( $M_n$ :35000  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :51600  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,474) bulunmaktadır. %8 oranında ( $M_n$ :1200  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :1600  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,333) ve %87 oranında ( $M_n$ :700  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :900  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,286) düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar bulunmaktadır. Oksidant olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak elde edilen polimerde ise yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonun %10 oranında ( $M_n$ :29900  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :44000  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,472) olduğu bulunmuştur. Düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %10 oranında ( $M_n$ :1700  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :2200  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,294) ve %8 oranında ( $M_n$ :700  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :950  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,357) bulunmaktadır (Şekil 4.3.2.1.(d)).

**Tablo 4.3.2.1:** 4-4-MFİMİF<sup>3</sup>'ün; 1) hava ( 3 saat, 70°C), 2) hava ( 20 saat, 70°C), 3) NaOCl ve 4) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları

Bileşikler	Ortalama mol kütlesi dağılım parametreleri															
	Toplam			Fraksiyon I				Fraksiyon II				Fraksiyon III				
	$M_n$	$M_w$	PDI	$M_n$	$M_w$	PDI	%	$M_n$	$M_w$	PDI	%	$M_n$	$M_w$	PDI	%	
O-4-4-MFİMİF <sup>1</sup>	1078	1746	1,619	750	1000	1,333	80	1650	2000	1,212	10	24700	42400	1,717	10	
O-4-4-MFİMİF <sup>2</sup>	1207	2071	1,715	700	950	1,357	82	1600	1700	1,063	8	29200	53000	1,815	10	
O-4-4-MFİMİF <sup>3</sup>	818	1163	1,421	700	900	1,286	87	1200	1600	1,333	8	35000	51600	1,474	5	
O-4-4-MFİMİF <sup>4</sup>	1240	1793	1,445	700	950	1,357	80	1700	2200	1,294	10	29900	44000	1,472	10	

#### 4.3.2.2. Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün SEC Analizi

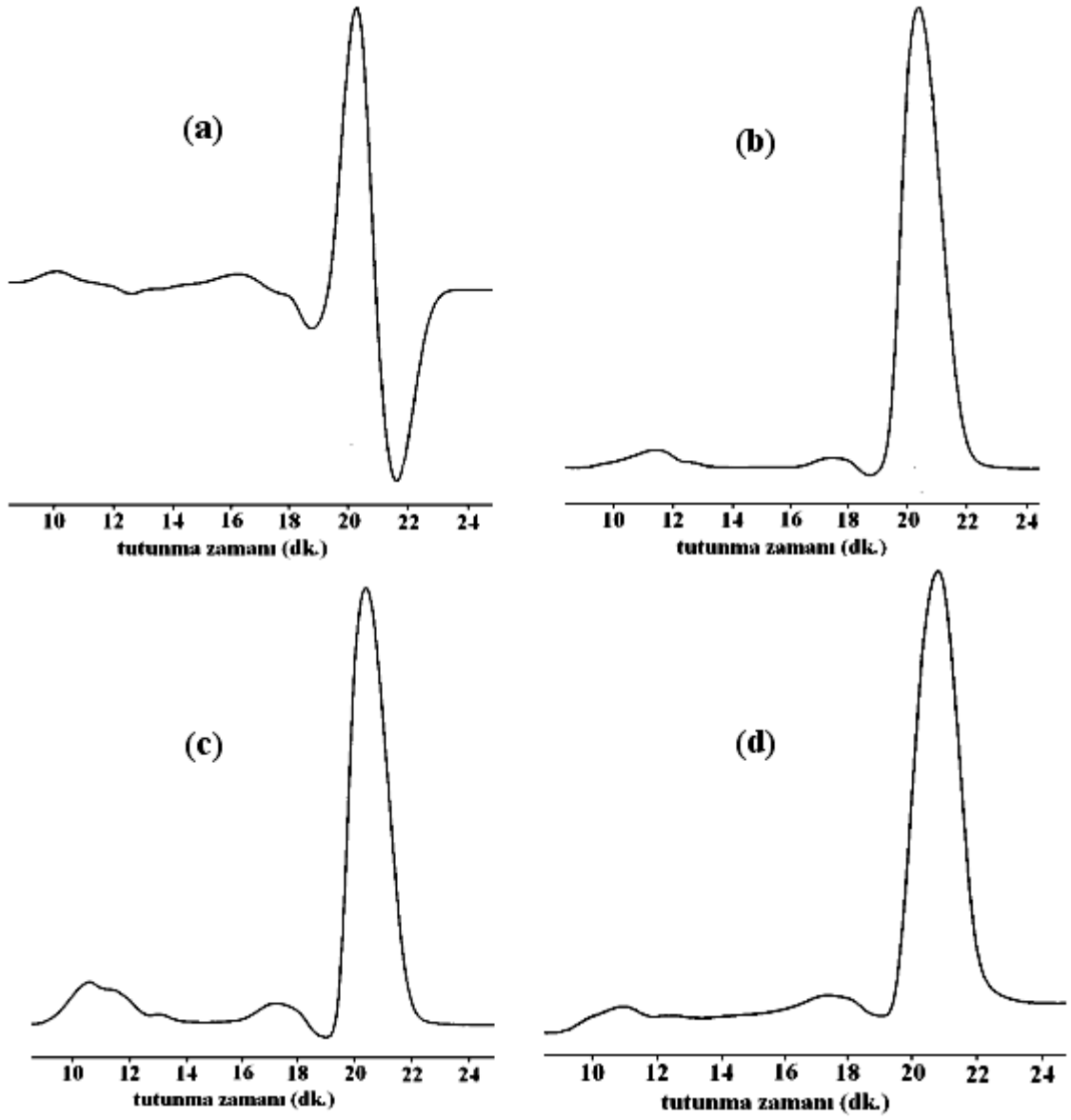
O-2-4-MFİMF'ün SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında her iki oksidantla elde edilen polimerlerin üçer fraksiyondan oluştuğu görülmektedir. Oksidant olarak hava kullanılmasıyla (Şekil 4.3.2.2 (a)) elde edilen polimerlerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon polimerin (1) %4'ünü ( $M_n$ :45900  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :76400  $gmol^{-1}$ , HI:1,665) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %6 oranıyla ( $M_n$ :2300  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :6700  $gmol^{-1}$ , HI:2,913) ve %90 oranında ( $M_n$ :1000  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :1200  $gmol^{-1}$ , HI:1,200) bulunmaktadır. Yine oksidant olarak hava kullanılmasıyla (Şekil 4.3.2.2.(b)) elde edilen diğer polimerde yüksek ağırlıklı fraksiyon polimerin %6'ını oluşturmaktadır ( $M_n$ :22900  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :40400  $gmol^{-1}$ , HI:1,764). Düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %3 oranında ( $M_n$ :1100  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :1400  $gmol^{-1}$ , HI:1,273) ve %91 oranında ( $M_n$ :700  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :950  $gmol^{-1}$ , HI:1,357) bulunmaktadır. Oksidant olarak NaOCl kullanılmasıyla (Şekil 4.3.2.2.(c)) elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon %5 oranında ( $M_n$ :32800  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :55300  $gmol^{-1}$ , HI:1,686) bulunmaktadır. %4 oranında ( $M_n$ :5100  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :5800  $gmol^{-1}$ , HI:1,137) ve %91 oranında ( $M_n$ :1300  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :1900  $gmol^{-1}$ , HI:1,462) düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar bulunmaktadır. Oksidant olarak yine NaOCl kullanılarak elde edilen polimerde (Şekil4.3.2.2.(d)) ise yüksek molekül ağırlıklı fraksiyonun %5 oranında ( $M_n$ :14900  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :15200  $gmol^{-1}$ , HI:1,020) olduğu bulunmuştur. Düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %5 oranında ( $M_n$ :3400  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :5800  $gmol^{-1}$ , HI:1,706) ve %90 oranında ( $M_n$ :1850  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :3400  $gmol^{-1}$ , HI:1,838) bulunmaktadır.

**Tablo 4.3.2.2:** 2-4-MFİMİF'ün; 1) hava (3 saat, 80°C), 2) hava (15 saat, 80°C), 3) NaOCl (15 saat, 70°C) ve 4) NaOCl (5 saat, 90°C) ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları

Ortalama mol kütle dağılım parametreleri															
Bileşikler	Toplam			Fraksiyon I				Fraksiyon II				Fraksiyon III			
	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%
O-2-4-MFİMİF <sup>1</sup>	958	1512	1,578	1000	1200	1,200	90	2300	6700	2,913	6	45900	76400	1,665	4
O-2-4-MFİMİF <sup>2</sup>	681	1110	1,629	700	950	1,357	91	1100	1400	1,273	3	22900	40400	1,764	6
O-2-4-MFİMİF <sup>3</sup>	1009	1575	1,560	1300	1900	1,462	91	5100	5800	1,137	4	32800	55300	1,686	5
O-2-4-MFİMİF <sup>4</sup>	860	1370	1,593	1850	3400	1,838	90	3400	5800	1,706	5	14900	15200	1,020	5

1= hava oksidant ( 3 saat, 80°C) ; 2= hava oksidant ( 15 saat, 80°C);

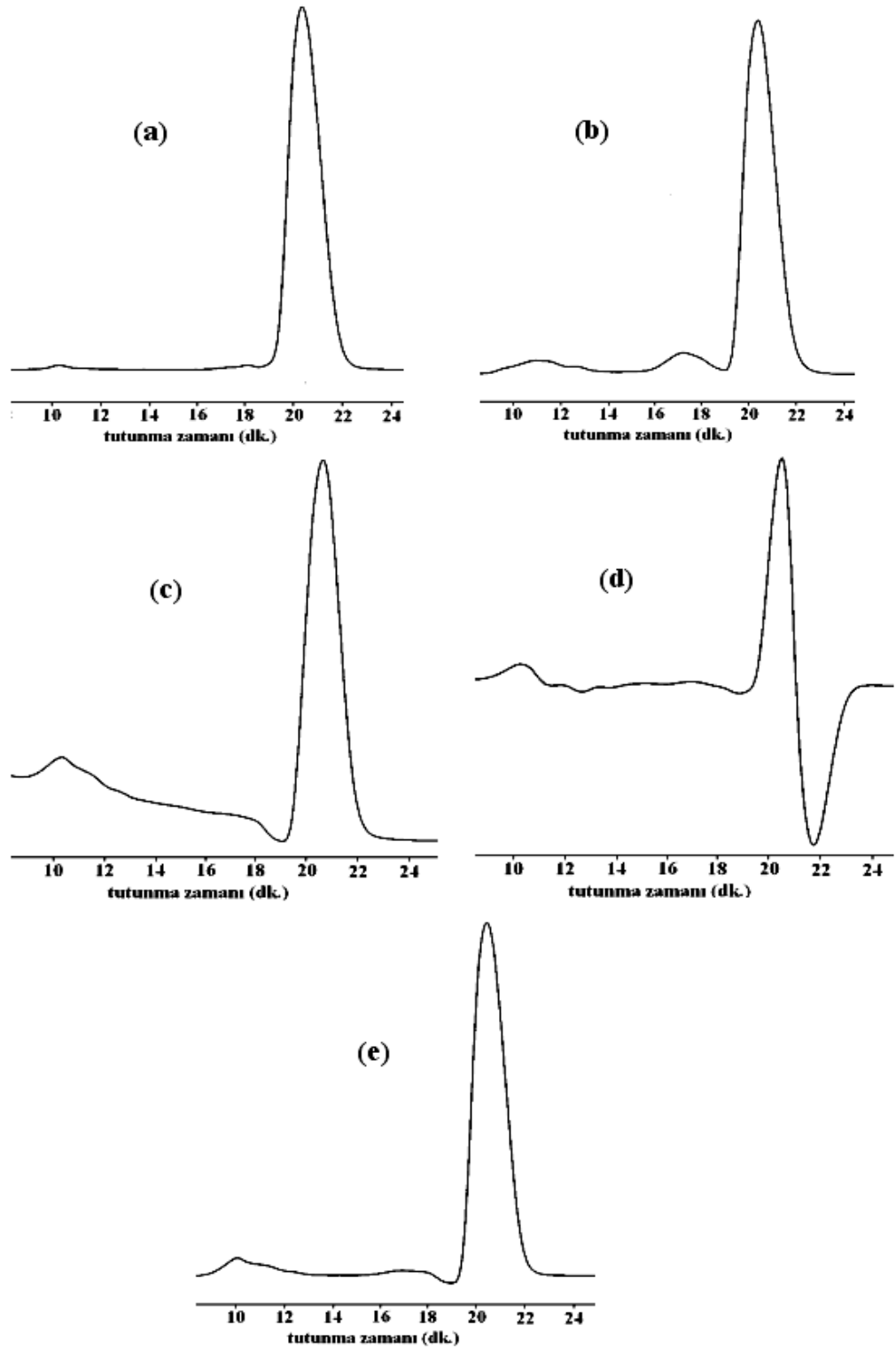
3=NaOCl oksidant ( 15 saat, 70°C); 4= NaOCl oksidant ( 5 saat, 90°C)



**Şekil 4.3.2.2.** 2-4-MFİMİF'ün; a) hava (3 saat, 70°C), b) hava (20 saat, 70°C), c) NaOCl (15 saat, 70°C) ve d) NaOCl (5 saat, 90°C) ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analizleri.



#### 4.3.2.3. Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün SEC Analizi



Şekil 4.3.2.3. 2-2-MFİMİF'ün; a) hava b) NaOCl (20 saat, 70°C, 0,05 M. KOH) c) NaOCl (20 saat, 70°C, 0,1 M. KOH ) d) NaOCl (20 saat, 70°C, 0,125 M. KOH) ve e) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analizleri.

**Tablo 4.3.2.3.** 2-2-MFİMF'ün; 1) hava 2) NaOCl ( 20 saat, 70°C, 0,05 M. KOH), 3) NaOCl (20 saat, 70°C, 0,1 M. KOH ), 4) NaOCl (20 saat, 70°C, 0,125 M. KOH) ve 5) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları

Bileşikler	Ortalama mol kütlesi dağılım parametreleri														
	Toplam			Fraksiyon I				Fraksiyon II				Fraksiyon III			
	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%
O-2-2-MFİMF <sup>1</sup>	4483	815	0,181	700	950	1,357	96	850	1000	1,177	2	63800	75700	1,187	2
O-2-2-MFİMF <sup>2</sup>	866	1320	1,524	700	900	1,286	89	1100	1650	1,500	5	32000	51300	1,603	6
O-2-2-MFİMF <sup>3</sup>	2217	3755	1,693	650	900	1,385	90	-	-	-	-	38500	67000	1,740	10
O-2-2-MFİMF <sup>4</sup>	896	1201	1,340	1150	2000	1,739	90	12200	15800	1,295	3	18400	19000	1,033	7
O-2-2-MFİMF <sup>5</sup>	1334	2440	1,829	700	950	1,357	90	1400	2100	1,500	2	41800	80300	1,921	8

1= hava oksidant; 2= NaOCl oksidant ( 20 saat, 70°C, 0,05 M. KOH);  
3=NaOCl oksidant (20 saat, 70°C, 0,1 M. KOH);  
4= NaOCl oksidant (20 saat, 70°C, 0,125 M. KOH); 5=H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksidant

O-2-2-MFİMF'ün SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında her üç oksidantla elde edilen polimerlerin üçer fraksiyondan oluştuğu görülmektedir. Oksidant olarak hava oksijeni kullanılmasıyla (Şekil 4.3.2.3.(a)) elde edilen polimerlerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon polimerin %2'ini (M<sub>n</sub>:63800 gmol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>:75700 gmol<sup>-1</sup>, HI:1,187) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %2 oranıyla (M<sub>n</sub>:850 gmol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>:1000 gmol<sup>-1</sup>, HI:1,177) ve %96 oranında (M<sub>n</sub>:700 gmol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>:950 gmol<sup>-1</sup>, HI:1,357) bulunmaktadır. Oksidant olarak NaOCl kullanılmasıyla (Şekil 4.3.2.3.(b)) elde edilen diğer polimerde ise yüksek ağırlıklı fraksiyon polimerin %6'ını oluşturmaktadır (M<sub>n</sub>:32000 gmol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>:51300 gmol<sup>-1</sup>, HI:1,603). Düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %5 oranında (M<sub>n</sub>:1100 gmol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>:1650 gmol<sup>-1</sup>, HI:1,500) ve %89 oranında (M<sub>n</sub>:700 gmol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>:900 gmol<sup>-1</sup>, HI:1,286) bulunmaktadır. Oksidant olarak yine NaOCl kullanılmasıyla (Şekil 4.3.2.3.(c)) elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon %10 oranında (M<sub>n</sub>:38500 gmol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>:67000 gmol<sup>-1</sup>, HI:1,740) bulunmaktadır. %90 oranında da (M<sub>n</sub>:650 gmol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>:900 gmol<sup>-1</sup>, HI:1,385) düşük molekül ağırlıklı fraksiyon

bulunmaktadır. Oksidant olarak yine NaOCl kullanılarak elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon %7 oranında ( $M_n$ :18400  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :19000  $gmol^{-1}$  HI:1,033) olduğu bulunmuştur. Düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %3 oranında ( $M_n$ :12200  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :15800  $gmol^{-1}$ , HI:1,295) ve %90 oranında ( $M_n$ :1150  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :2000  $gmol^{-1}$ , HI:1,739) bulunmaktadır.  $H_2O_2$ 'nin oksidant olarak kullanılarak oluşturulan polimerde ise %8 oranında yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon ( $M_n$ :41800  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :80300  $gmol^{-1}$ , HI:1,921) bulunmaktadır. Düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %2 oranında ( $M_n$ :1400  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :2100  $gmol^{-1}$ , HI:1,500) ve %90 oranında ( $M_n$ :700  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :950  $gmol^{-1}$ , HI:1,357) bulunmaktadır (Şekil 4.3.2.3.(e)).

#### 4.3.2.4. Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün SEC Analizi

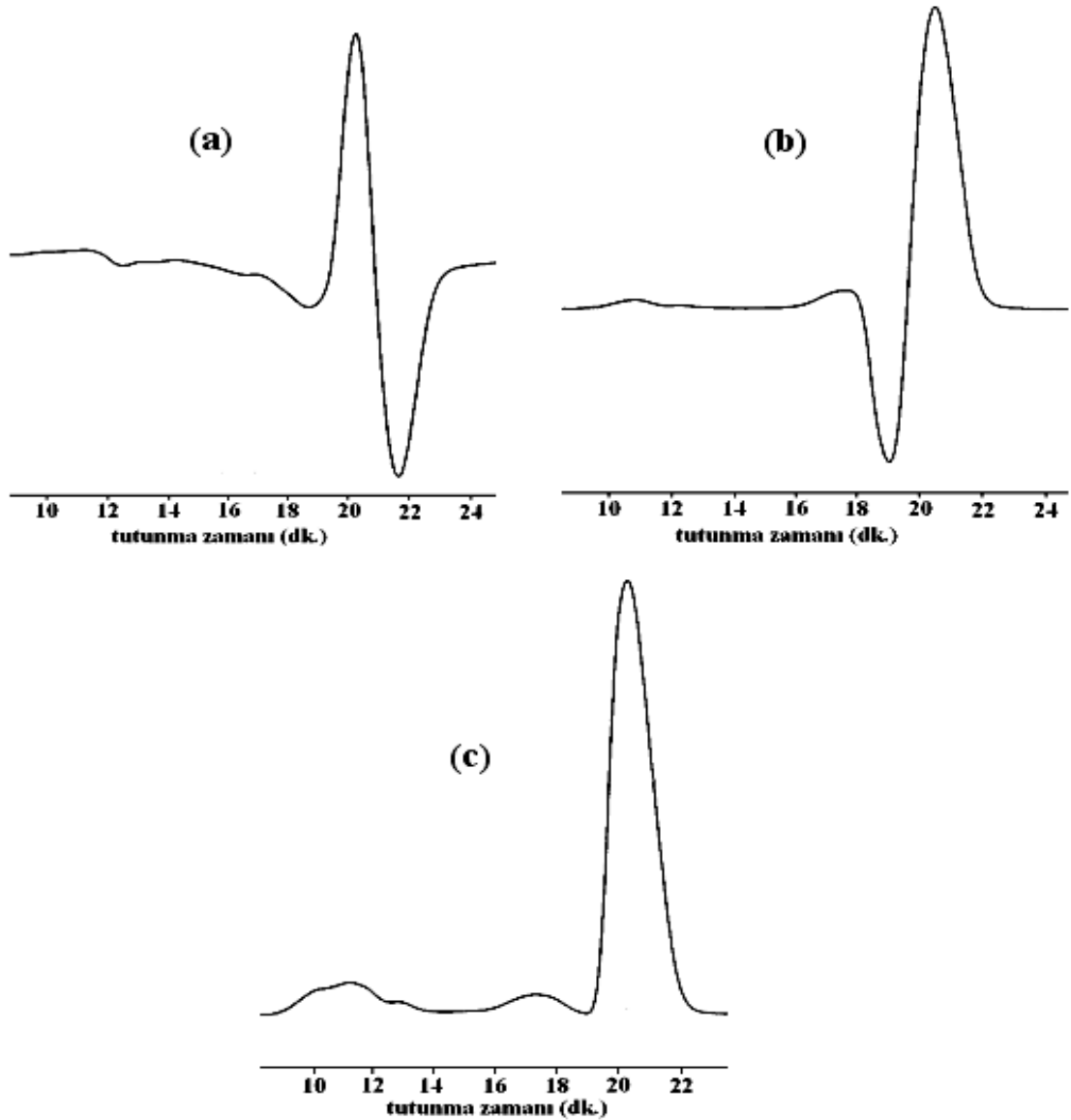
**Tablo 4.3.2.4:** O-4-2-MFİMF'ün; 1) NaOCl (20 saat, 60°C), 2) NaOCl oksidant (3 saat, 90°C) ve 3) hava ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları

Ortalama mol kütlesi dağılım parametreleri															
Bileşikler	Toplam			Fraksiyon I				Fraksiyon II				Fraksiyon III			
	$M_n$	$M_w$	PDI	$M_n$	$M_w$	PDI	%	$M_n$	$M_w$	PDI	%	$M_n$	$M_w$	PDI	%
O-4-2-MFİMF <sup>1</sup>	1640	2346	1,430	1300	1400	1,077	80	3000	4900	1,633	10	35800	54300	1,517	10
O-4-2-MFİMF <sup>2</sup>	736	1048	1,423	1100	1650	1,500	94	7500	11100	1,480	4	43800	57500	1,313	2
O-4-2-MFİMF <sup>3</sup>	1404	2329	1,658	700	950	1,357	82	1260	1900	1,508	6	29700	50800	1,710	12

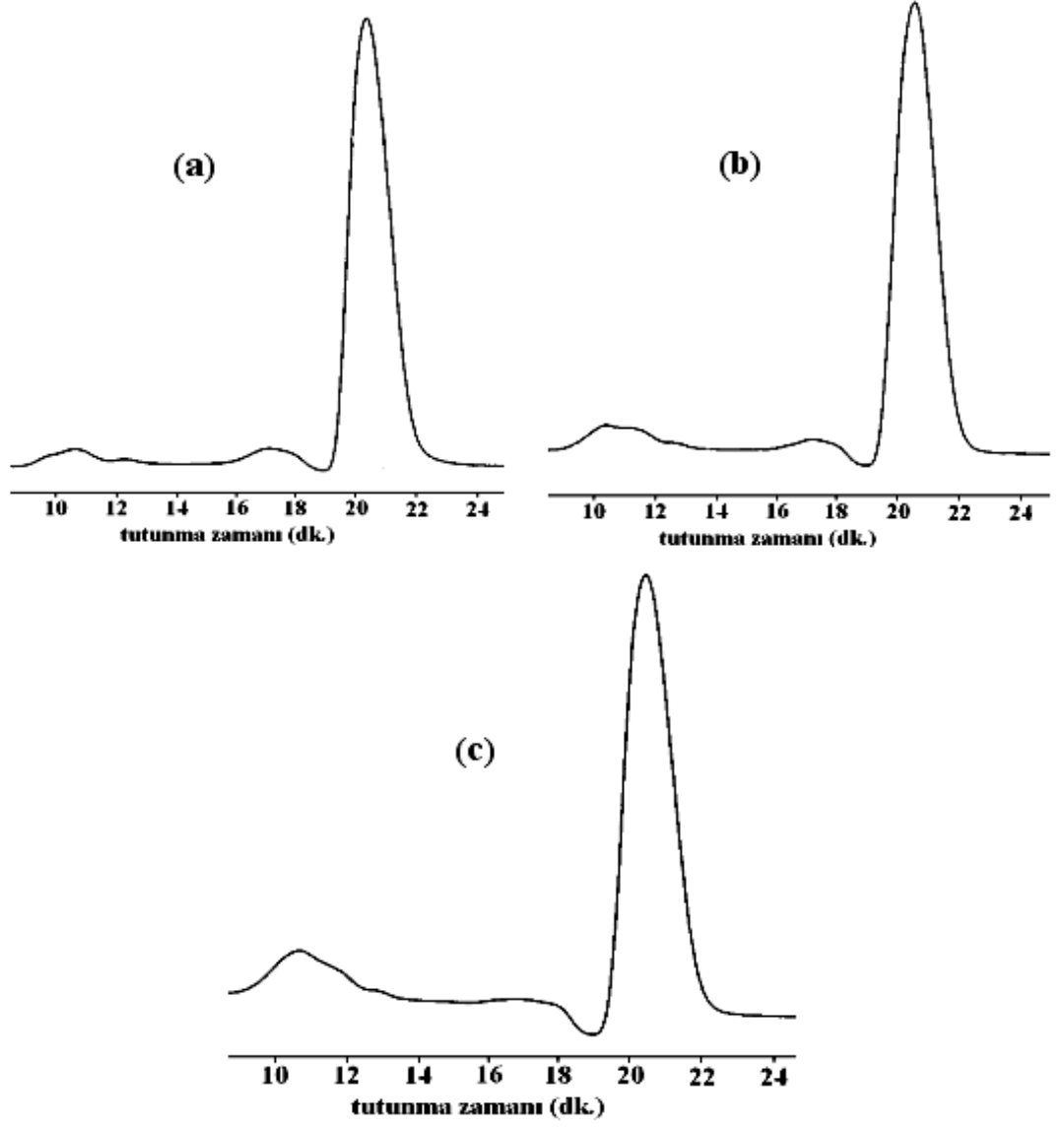
1=NaOCl oksidant (20 saat, 60°C); 2=NaOCl oksidant (3 saat, 90°C); 3=hava oksidant

O-4-2-MFİMF'ün SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında oksidant olarak NaOCl kullanılmasıyla (Şekil 4.3.2.4.(a)) elde edilen polimerin (1) %10'unu ( $M_n$ :35800  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :54300  $gmol^{-1}$ , HI:1,517) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %10 oranıyla ( $M_n$ :3000  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :4900  $gmol^{-1}$ , HI:1,633) ve %80 oranında ( $M_n$ :1300  $gmol^{-1}$ ,  $M_w$ :1400  $gmol^{-1}$ , HI:1,077) bulunmaktadır. Yine oksidant olarak NaOCl kullanılmasıyla (Şekil 4.3.2.4.(b)) elde edilen diğer polimerde yüksek ağırlıklı fraksiyon polimerin %2'ini oluşturmaktadır

( $M_n$ :43800  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :57500  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,313). Düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %4 oranında ( $M_n$ :7500  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :11100  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,480) ve %94 oranında ( $M_n$ :1100  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :1650  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,500) bulunmaktadır. Oksidant olarak hava kullanılmasıyla (Şekil 4.3.2.4.(c)) elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon %12 oranında ( $M_n$ :29700  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :50800  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,710) bulunmaktadır. %6 oranında ( $M_n$ :1260  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :1900  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,508) ve %82 oranında ( $M_n$ :700  $g\text{mol}^{-1}$ ,  $M_w$ :950  $g\text{mol}^{-1}$ , HI:1,357) düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar bulundu.



#### 4.3.2.5. Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün SEC Analizi



Şekil 4.3.2.5. 1-2-MFİMN2'ün; a) NaOCl (10 saat, 50°C), b) hava ve c) NaOCl (20 saat, 80°C) ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analizleri.

**Tablo 4.3.2.5:** 1-2-MFİMİN2'ün; 1) NaOCl (10 saat, 50°C), 2) hava ve 3) NaOCl (20 saat, 80°C) ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları

Ortalama mol kütlesi dağılım parametreleri															
Bileşikler	Toplam			Fraksiyon I				Fraksiyon II				Fraksiyon III			
	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%	M <sub>n</sub>	M <sub>w</sub>	PDI	%
O-1-2-MFİMİN2 <sup>1</sup>	1361	1943	1,427	1300	1900	1,462	91	7000	13000	1,857	4	52400	71600	1,366	5
O-1-2-MFİMİN2 <sup>2</sup>	2940	3250	1,105	700	900	1,286	85	1300	1750	1,346	5	81600	89000	1,091	10
O-1-2-MFİMİN2 <sup>3</sup>	2675	4762	1,780	1300	1800	1,385	85	-	-	-	-	28300	53300	1,883	15

1=NaOCl oksidant (10 saat, 50°C); 2= hava oksidant; 3= NaOCl oksidant (20 saat, 80°C)

O-1-2-MFİMİN2'nin SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında her iki oksidantla elde edilen polimerlerin üçer fraksiyondan oluştuğu görülmektedir. Oksidant olarak NaOCl kullanılmasıyla (Şekil 4.3.2.5.(a)) elde edilen polimerlerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon polimerin(1) %5'ini (M<sub>n</sub>:52400 g mol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>:71600 g mol<sup>-1</sup>, HI:1,366) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %4 oranıyla (M<sub>n</sub>:7000 g mol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>:13000 g mol<sup>-1</sup>, HI:1,857) ve %91 oranında (M<sub>n</sub>:1300 g mol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>:1900 g mol<sup>-1</sup>, HI:1,462) bulunmaktadır. Yine oksidant olarak NaOCl kullanılmasıyla (Şekil 4.3.2.5.(c)) elde edilen diğer polimerde yüksek ağırlıklı fraksiyon polimerin %15'ini oluşturmaktadır (M<sub>n</sub>:28300 g mol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>:53300 g mol<sup>-1</sup>, HI:1,883). Düşük molekül ağırlıklı fraksiyon %85 oranında (M<sub>n</sub>:1300 g mol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>:1800 g mol<sup>-1</sup>, HI:1,385). Oksidant olarak hava kullanılmasıyla (Şekil 4.3.2.5.(b)) elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon %10 oranında (M<sub>n</sub>:81600 g mol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>:89000 g mol<sup>-1</sup>, HI:1,091) bulunmaktadır. Yine %5 oranında (M<sub>n</sub>:1300 g mol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>:1750 g mol<sup>-1</sup>, HI:1,346) ve %85 oranında (M<sub>n</sub>:700 g mol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>:900 g mol<sup>-1</sup>, HI:1,286) düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar bulunmaktadır.

#### 4.4. Sentezlenen Polimerlerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi

##### 4.4.1. Elektriksel Özellikler

Sentezlenen polimerlerin elektriksel iletkenlikleri ve iyot ile doplama sonucu kazandıkları iletkenlikler bir “Keithley 2400 Elektrometre” cihazıyla ölçüldü. Ölçüm yapılmak üzere polimer peletleri 1687,2 kg./cm<sup>2</sup>’lik basınç altında hazırlandı. İyotla doplama işlemi peletlerin atmosferik basınçta ve oda sıcaklığında bir desikatörde iyot buharlarına maruz bırakılmalarıyla gerçekleştirildi.

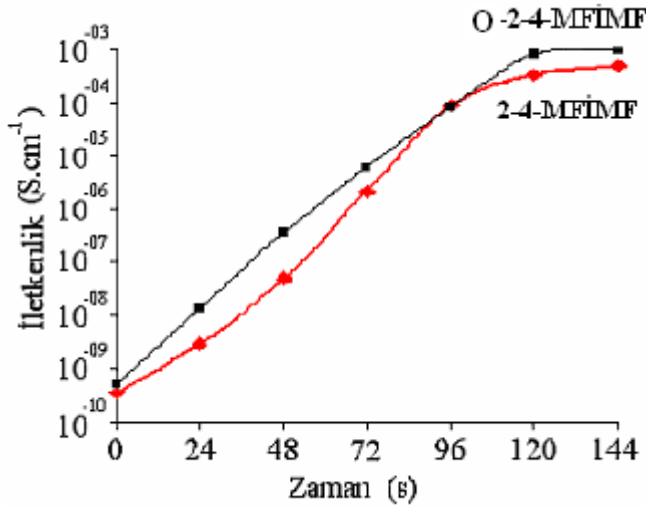
2-2-MFİMF, O-2-2-MFİMF, 2-4-MFİMF, O-2-4-MFİMF, 4-2-MFİMF, O-4-2-MFİMF, 4-4-MFİMF, O-4-4-MFİMF, 1-2-MFİMN<sub>2</sub>, O-1-2-MFİMN<sub>2</sub>’ün iyot ile doplanmasına bağlı olarak zamanla iletkenliğindeki değişim bir “Keithley 240” model elektrometreyle ölçüldü ve zamana bağlı iletkenlik değerleri Tablo 4.4.1.1-2’de tablo şeklinde verildi.

**Tablo 4.4.1.1.** 2-2MFİMF, O-2-2-MFİMF, 2-4-MFİMF, O-2-4-MFİMF, 4-2-MFİMF, O-4-2-MFİMF’ün iyot ile doplanması sonucu zamana bağlı iletkenlik değerleri

İletkenlik(S.cm <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>-10</sup>						
Süre (s)	2-2-MFİMF	O-2-2-MFİMF	2-4-MFİMF	O-2-4-MFİMF	4-2-MFİMF	O-4-2-MFİMF
0	1,0582	1,5361	3,5971	5,3476	1,4245	1,7699
24	15,552	39,216	29,755	135,14	138,89	334,78
48	554,02	2832,9	503,78	3703,7	37495	138523
72	8250,8	35335,7	21739	62501	143246	399984
96	40776	107991	869565	833333	259015	524934
120	41281	114155	3278691	8130082	384322	586514
144	41686	115875	4878053	9708741	399521	606061

**Tablo 4.4.1.2.** 4-4-MFİMF, O-4-4-MFİMF, 1-2-MFİMN2, O-1-2-MFİMN2'ün iyot ile doplanması sonucu zamana bağlı iletkenlik değerleri

İletkenlik(S.cm <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>-10</sup>				
Süre (s)	4-4-MFİMF	O-4-4-MFİMF	1-2-MFİMN2	O-1-2-MFİMN2
0	1,4124	2,0921	1,3947	3,4483
24	375,24	1020,4	17,354	78,989
48	71654	39683	136,99	871,08
72	113598	156031	1428,6	10085
96	114916	454133	16393	212451
120	115527	474608	302572	713267
144	116266	498504	333111	831255

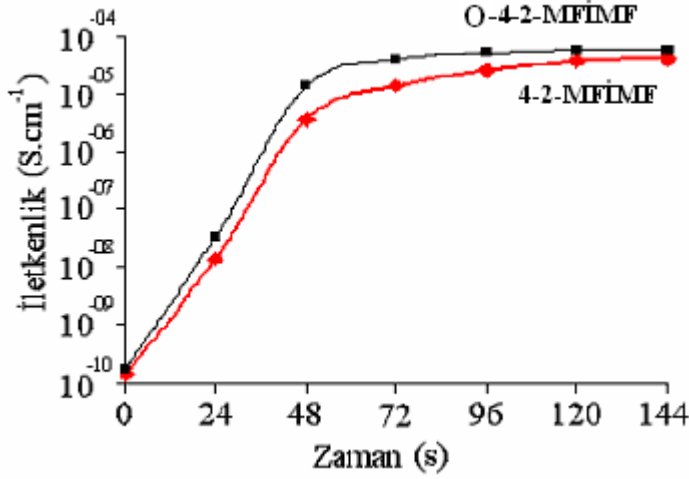


**Şekil 4.4.1.1.** 2-4-MFİMF ve O-2-4-MFİMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.4.1.1.'e bakıldığında başlangıçta  $3,59 \times 10^{-10}$  S cm<sup>-1</sup> değerinde iletkenlik gösteren 2-4-MFİMF'ün 25°C'de iyot buharıyla doplanması ile iletkenliğinin hızlı artış gösterdiği görülmektedir. 144 saat sonra monomerin iletkenlik değerinin başlangıca göre yaklaşık  $10^6$  kat artarak  $4,87 \times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> değerine yükseldiği

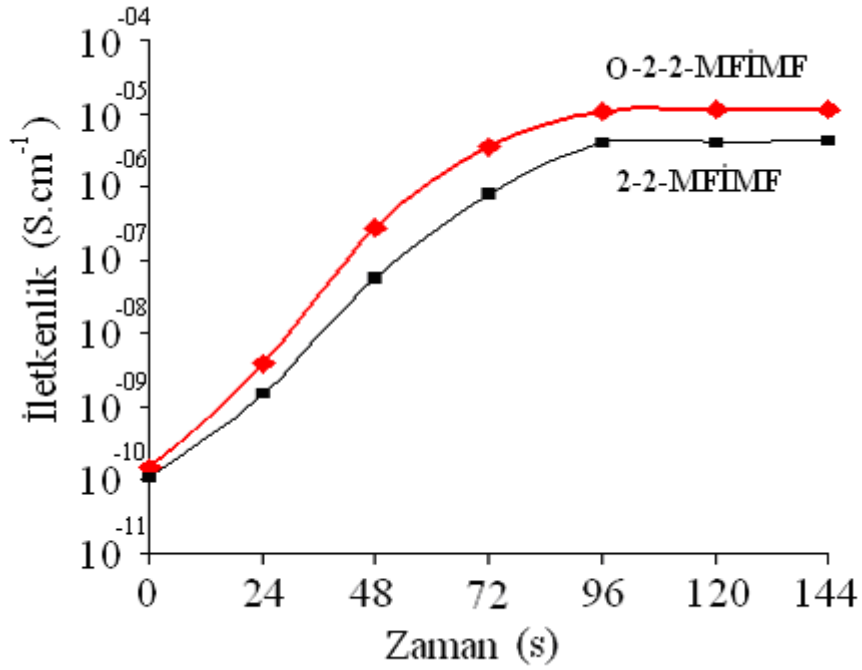


belirlendi. Yine aynı grafik üzerinde başlangıçta  $5,34 \times 10^{-10}$  S.cm<sup>-1</sup> değerinde iletkenlik gösteren O-2-4-MFİMF 25°C’de iyot buharıyla doplanması ile iletkenliğinin hızla artarak 144 saat sonra  $9,7 \times 10^{-4}$  S.cm<sup>-1</sup> değerine ulaştığı görülmektedir.



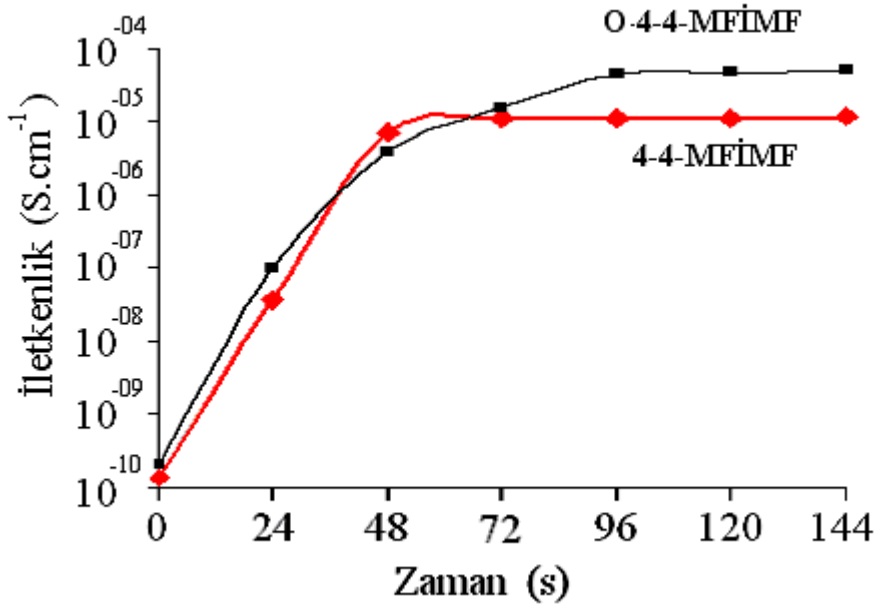
Şekil 4.4.1.2..4-2-MFİMF ve O-4-2-MFİMF’ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.4.1.2.’e göre 4-2-MFİMF’ün başlangıçta ölçülen iletkenlik değeri  $1,42 \times 10^{-10}$  S.cm<sup>-1</sup>’dir. 25°C’de iyot buharıyla doplanma sebebiyle 120 saat sonra monomerin iletkenlik değeri başlangıca göre yaklaşık  $10^5$  kat artarak  $3,84 \times 10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> değerine yükselmiştir. Bu andan itibaren artışın ise çok az olduğu görüldü. Aynı grafik üzerinde diğer değişen iletkenlik değerleri de O-4-2-MFİMF’ye aittir. İlk 120 saat hızla artan iletkenlik  $5,86 \times 10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> değerine ulaştıktan sonra artış devam etmiştir fakat artış hızı fazla değildir.



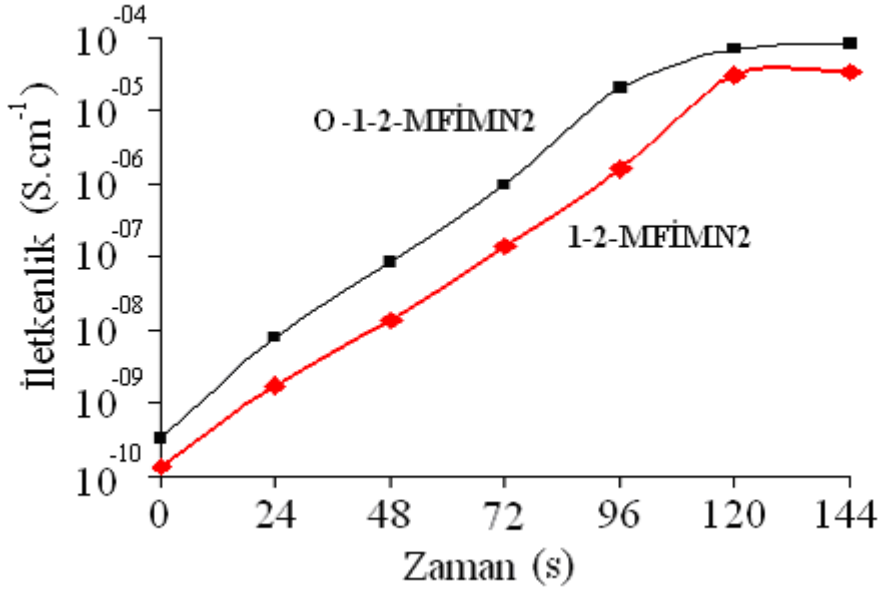
**Şekil 4.4.1.3.** 2-2-MFİMF ve O-2-2-MFİMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.4.1.3.'deki veriler 2-2-MFİMF ve O-2-2-MFİMF'nin iletkenliğinin zamana bağlı olarak değişimini göstermektedir. 2-2-MFİMF'nin 25°C'de iyot buharıyla doplanması ile  $1,05 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$  olan ilk iletkenlik değeri 120 saate kadar hızla arttı, yaklaşık  $10^4$  kat ve  $4,12 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$  değerine ulaştı. O-2-2-MFİMF'nin ise ilk iletkenlik değeri  $1,53 \times 10^{-10} \text{ S.cm}^{-1}$  iken iyot ile doplanması sonucunda 120 saat sonra  $1,14 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$  değerine ulaşmıştır. 120 saat sonra iletkenlik artışı yavaş gerçekleşmektedir.



**Şekil 4.4.1.4.** 4-4-MFİMF ve O-4-4-MFİMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.

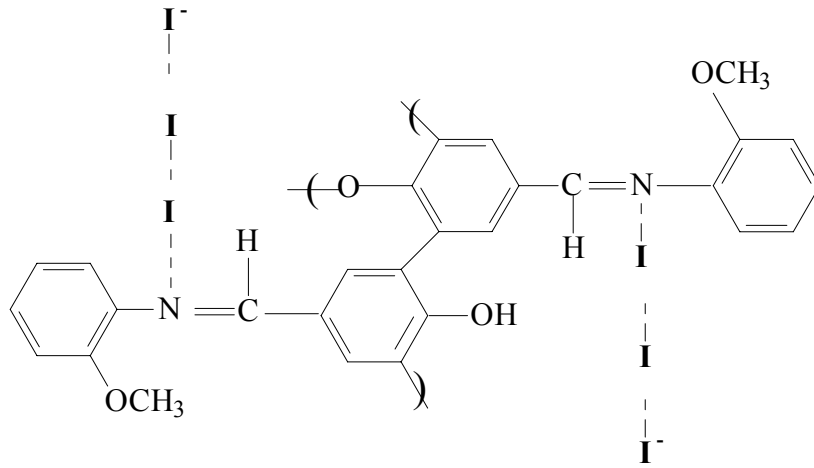
Şekil 4.4.1.4.'e bakıldığında başlangıçta  $1,41 \times 10^{-10}$  S cm<sup>-1</sup> değerinde iletkenlik gösteren 4-4-MFİMF'ün 25°C'de iyot buharıyla doplanması ile iletkenliğinin hızlı artış gösterdiği görülmektedir. 72 saat sonra monomerin iletkenlik değerinin başlangıca göre yaklaşık  $10^5$  kat artarak  $1,13 \times 10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> değerine yükseldiği belirlendi .Bu andan itibaren ise çok az artış gösterdiği görülmektedir.Yine aynı grafik üzerinde başlangıçta  $2,09 \times 10^{-10}$  S.cm<sup>-1</sup>değerinde iletkenlik gösteren O-4-4-MFİMF 25°C'de iyot buharıyla doplanması ile iletkenliğinin hızla artarak 96 saat sonra  $4,5 \times 10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> değerine ulaştığı görülmektedir. 96 saatten sonra iletkenlik artışı az olmaktadır.



**Şekil 4.4.1.5.** 1-2-MFİMN2 ve O-1-2-MFİMN2'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.

Şekil 4.4.1.5'e bakıldığında başlangıçta  $1,39 \times 10^{-10}$  S.cm<sup>-1</sup> değerinde iletkenlik gösteren 1-2-MFİMN2'ün 25°C'de iyot buharıyla doplanması ile iletkenliğinin hızla artış gösterdiği görülmektedir. Ancak ilk zamanlar çok hızlı olan bu artışın zamanla ivmesinin düştüğü ve bir süre sonra sabit kaldığı grafikten görülmektedir. 120 saat sonra polimerin iletkenlik değerinin başlangıca göre yaklaşık  $10^5$  kat artarak  $3,02 \times 10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> değerine yükseldiği, bu andan itibaren ise çok az artış gösterdiği görülmektedir. Yine aynı grafik üzerinde başlangıçta  $3,44 \times 10^{-10}$  S.cm<sup>-1</sup> değerinde iletkenlik gösteren O-1-2-MFİMN2'ün 25°C'de iyot buharıyla doplanması ile iletkenliğinin hızla artış gösterdiği görülür. 120 saat sonra polimerin iletkenlik değerinin başlangıca göre yaklaşık  $10^5$  kat artarak  $7,13 \times 10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup> değerine yükseldiği, bu andan itibaren ise hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Bu grafikler iletkenlik/doplanma süresi arasındaki ilişkiyi açıklamanın yanında doplama reaksiyonunun ne kadar hızlı gerçekleştiği hakkında da bilgi vermektedir. Elde edilen bu sonuçlar maksimum iletkenliğin elde edilmesi için doplama süresinin uzun tutulması gerektiğini göstermektedir.

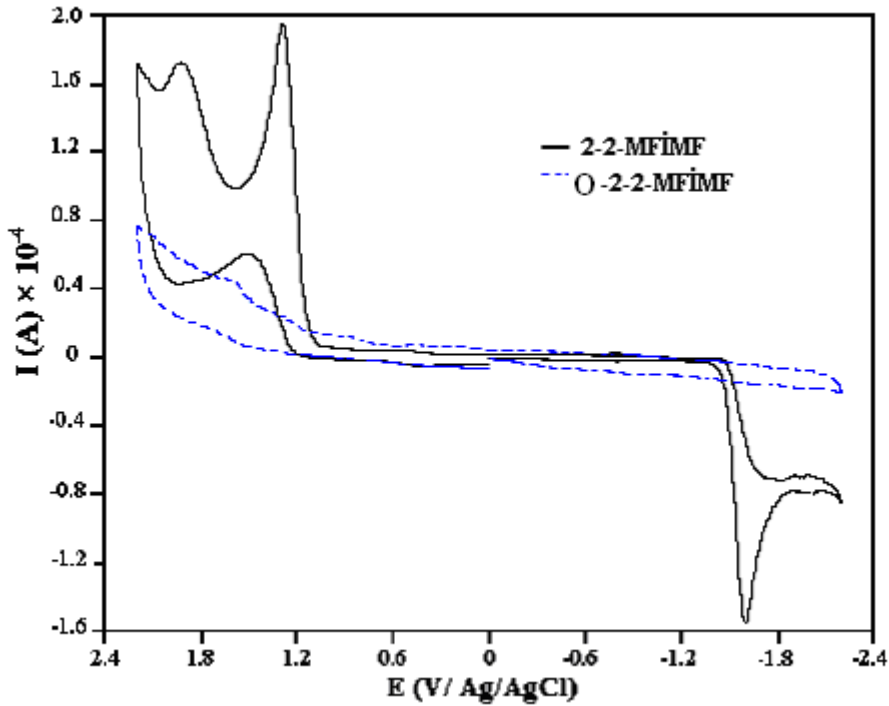
Diaz ve diğ. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada Schiff bazı polimerlerinin iyotla doplanmasına bağlı iletkenlik mekanizması önerilmiştir. Bu mekanizmaya göre polimerdeki imin gruplarında yer alan azot atomu yüksek elektronegatifliği nedeniyle iyot molekülüyle koordinasyona girer. Bunun sonucu olarak molekül içi yük transferi daha kolay olacağından polimerin iletkenliğinde artış gözlenir. Ancak ilk zamanlar polimerle iyot molekülleri arasında bu artan koordinasyona bağlı olarak iletkenlik değeri hızla yükselirken zamanla moleküldeki tüm azot atomları iyot molekülleriyle koordinasyona girdiği için iletkenlik artışı yavaşlamakta ve durmaktadır. Yapılan farklı çalışmalarda iyotun Schiff bazı polimerleri ve piridin çözeltilerindeki azot atomu ile koordinasyonu önerilmiştir (Sakai ve diğ., 1981; Tassaing ve Besnard, 1997; Satoh ve diğ., 2005). O-4-2-MFİMF, O-4-4-MFİMF, O-2-2-MFİMF, O-2-4-MFİMF, O-1-2-MFİMN2'ün iletkenlik artışı sağlayan iyotla koordinasyonuna örnek mekanizma Şekil 4.4.1.6.'da verilmiştir. Her polimer için de ilk baştaki hızlı iletkenlik artışının zamanla yavaşlaması ve durması polimerde iyot ile koordinasyona girecek azot atomu sayısının azaldığının göstergesidir.



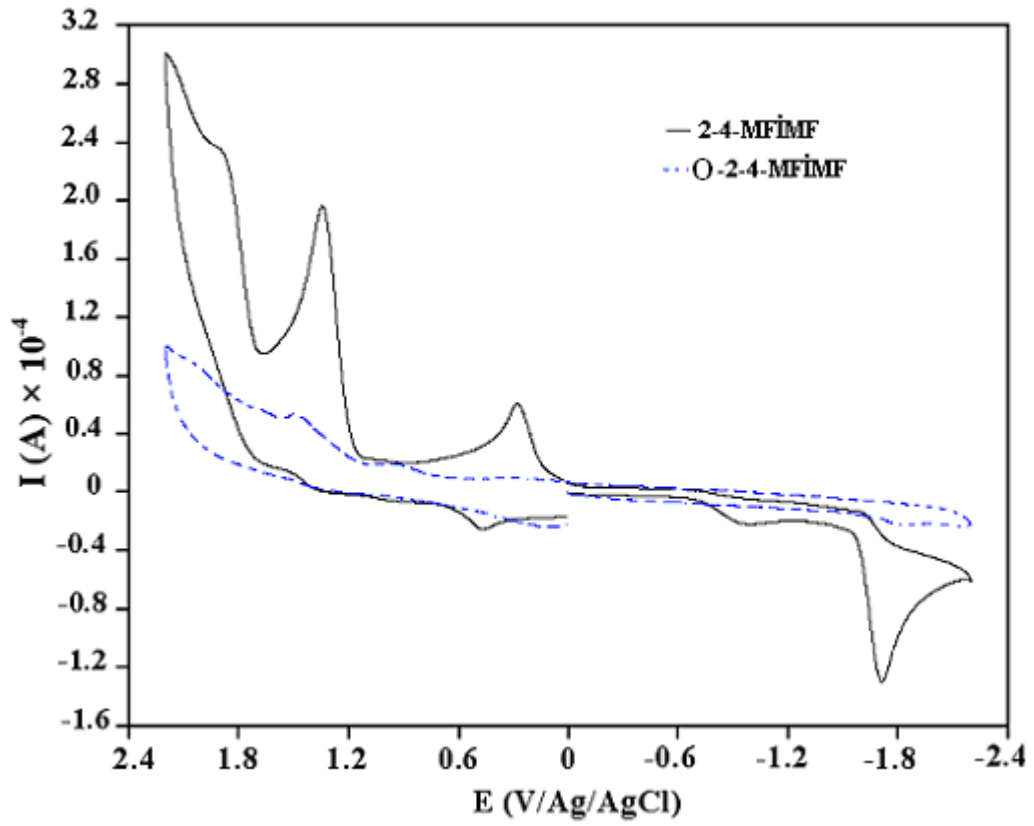
Şekil 4.4.1.6. O-4-2-MFİMF'ün iyot ile koordinasyonu.

#### 4.4.2. Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

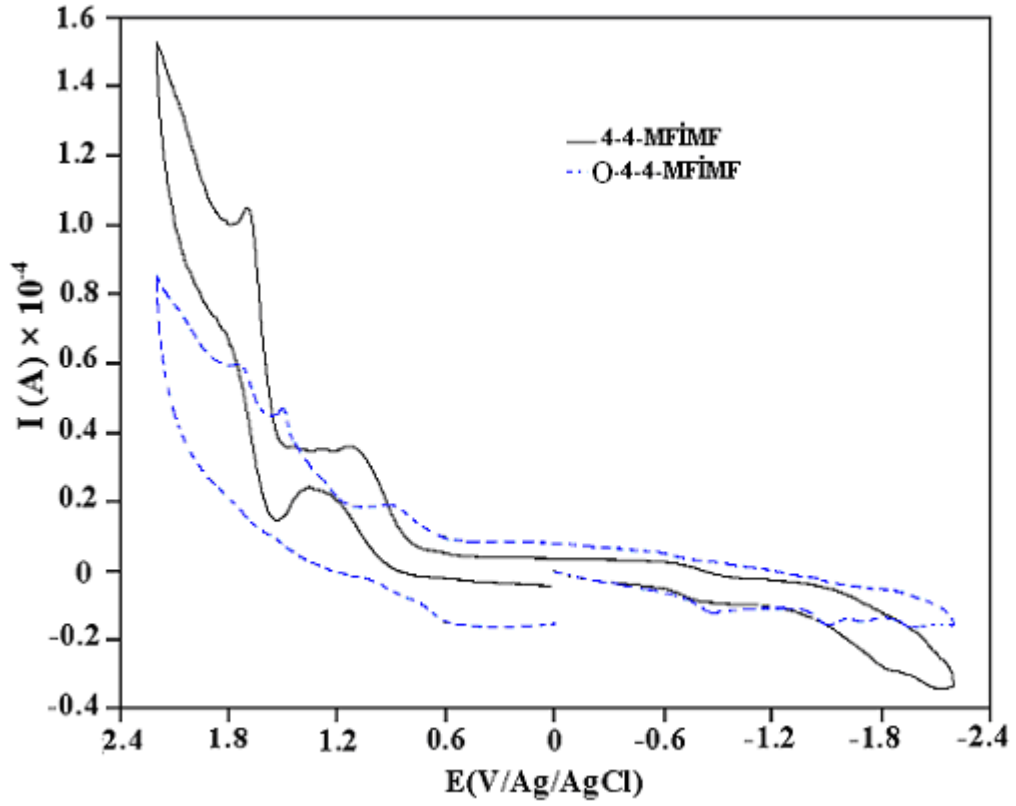
2-2-MFİMF, O-2-2-MFİMF, 4-4-MFİMF, O-4-4-MFİMF, 4-2-MFİMF, O-4-2-MFİMF, 2-4-MFİMF, O-2-4-MFİMF, 1-2-MFİMN2, O-1-2-MFİMN2'ün voltametrik ölçümleri bir "CH instruments 660B Electrochemical Analyzer" cihazıyla gerçekleştirildi. Çözücü olarak asetonitril kullanıldı. HOMO (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali), LUMO (en düşük enerjili boş molekül orbitali) ve  $E_g$  (band boşluğu / LUMO-HOMO) değerleri 2-2-MFİMF ve O-2-2-MFİMF için Şekil 4.4.2.1.'deki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden, 2-4-MFİMF ve O-2-4-MFİMF için Şekil 4.4.2.2.'deki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden, 4-4-MFİMF ve O-4-4-MFİMF için Şekil 4.4.2.3.'deki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden, 4-2-MFİMF ve O-4-2-MFİMF için Şekil 4.4.2.4.'deki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden, 1-2-MFİMN2 ve O-1-2-MFİMN2 için Şekil 4.4.2.5.'deki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden literatürdeki gibi hesaplanmış (Li ve diğ., 1999; Cervini ve diğ., 1997) ve monomer ile polimerler için bu değerler Tablo 4.4.2.1.'de verildi.



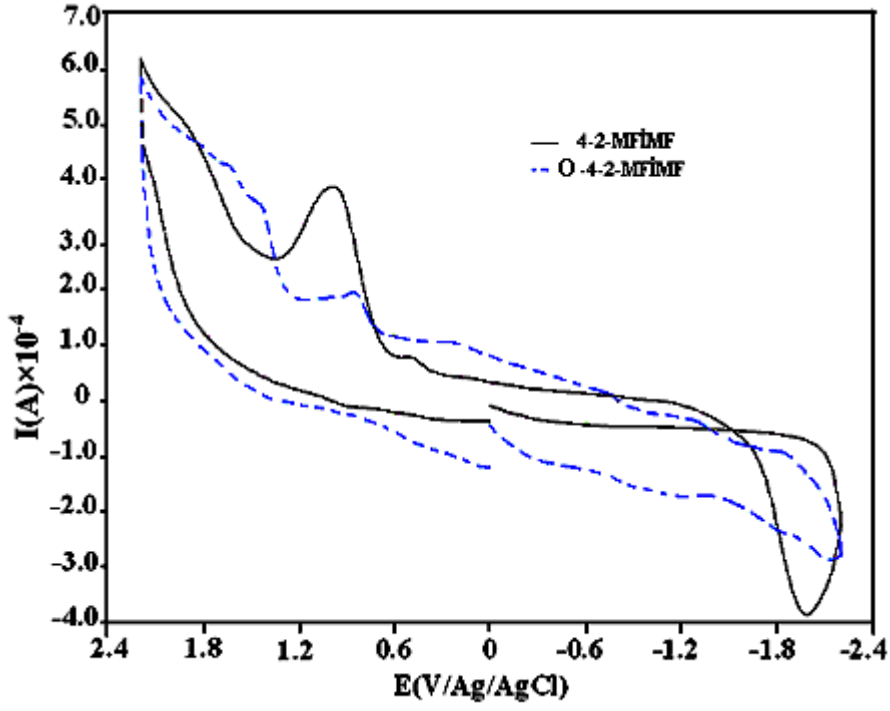
Şekil 4.4.2.1. 2-2-MFİMF ve O-2-2-MFİMF' in döngüsel voltamogramı.



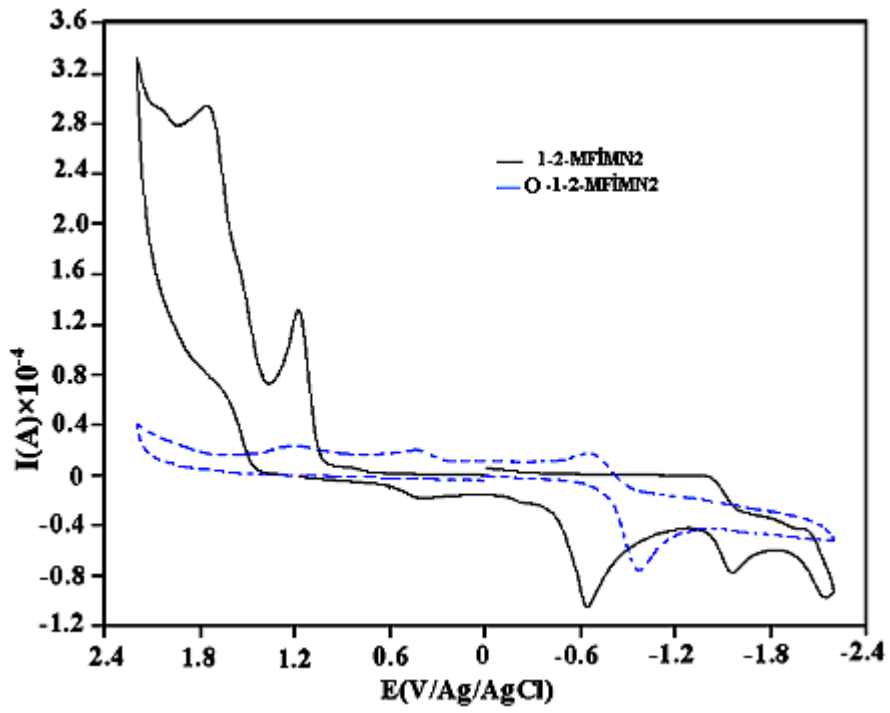
Şekil 4.4.2.2. 2-4-MFİMF ve O-2-4-MFİMF' in döngüsel voltamogramı.



Şekil 4.4.2.3. 4-4-MFİMF ve O-4-4-MFİMF' in döngüsel voltamogramı.



Şekil 4.4.2.4. 4-2-MFİMİF ve O-4-2-MFİMİF’ in döngüsel voltamogramı.



Şekil 4.4.2.5. 1-2-MFİMİN2 ve O-1-2-MFİMİN2’ in döngüsel voltamogramı.



**Tablo 4.4.2.1.** Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal analiz sonuçları

<b>Madde</b>	<b>LUMO (eV)</b>	<b>HOMO (eV)</b>	<b><math>E'_g</math> (eV)</b>
2-2-MFİMF	-5,53	-2,94	2,59
O-2-2-MFİMF	-5,68	-2,69	2,99
4-4-MFİMF	-5,92	-3,61	2,31
O-4-4-MFİMF	-5,72	-3,56	2,16
2-4-MFİMF	-5,57	-3,49	2,08
O-2-4-MFİMF	-5,59	-3,21	2,38
4-2-MFİMF	-5,09	-2,77	2,32
O-4-2-MFİMF	-5,09	-3,32	1,77
1-2-MFİMN2	-5,45	-2,86	2,64
O-1-2-MFİMN2	-5,12	-3,58	1,54

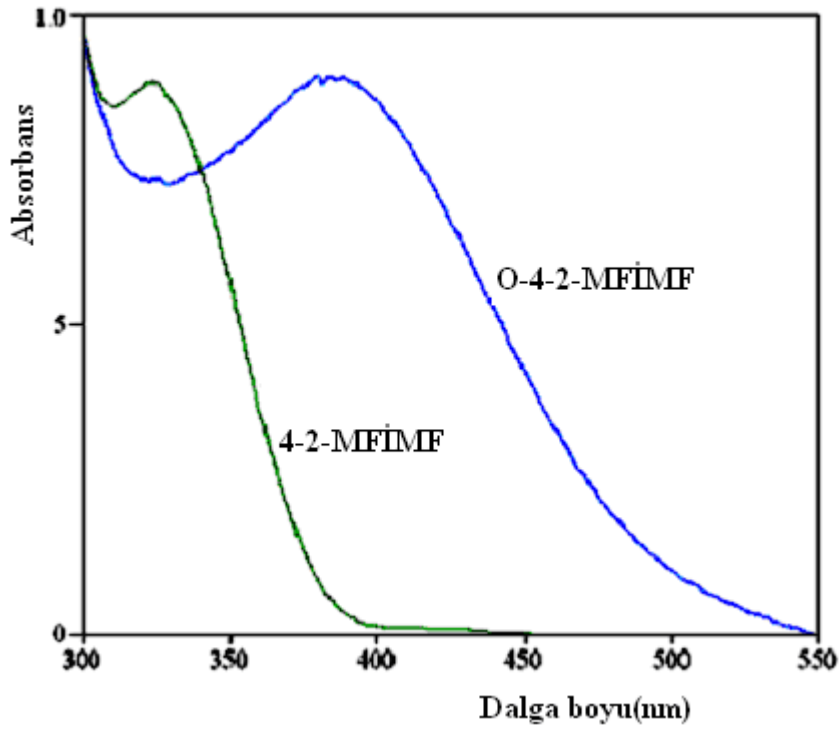
2-2-MFİMF, O-2-2-MFİMF, 4-4-MFİMF, O-4-4-MFİMF, 4-2-MFİMF, O-4-2-MFİMF, 2-4-MFİMF, O-2-4-MFİMF, 1-2-MFİMN2, O-1-2-MFİMN2'üne ait elektrokimyasal analiz sonuçlarına bakıldığında, polimerlerdeki band boşluğunun ( $E'_g$ ) monomerlere kıyasla daha düşük olduğu görülmektedir. İletkenlik mekanizmasının açıklanması için kullanılan “band kuramı”na göre dolu molekül orbitalleri ile boş molekül orbitalleri arasındaki enerji düzeyinin ( $E'_g$ ) artışı elektronların dolu molekül orbitallerinden boş molekül orbitallerine geçişini zorlaştırdığından iletkenliğin azalmasına sebep olmaktadır. Bu durum, polikonjuge yapılı O-2-2-MFİMF, O-4-4-MFİMF, O-4-2-MFİMF, O-2-4-MFİMF, O-1-2-MFİMN2'ün iletkenliklerinin monomerlerinden daha yüksek olması sonucuna götürmektedir.

#### 4.4.3. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

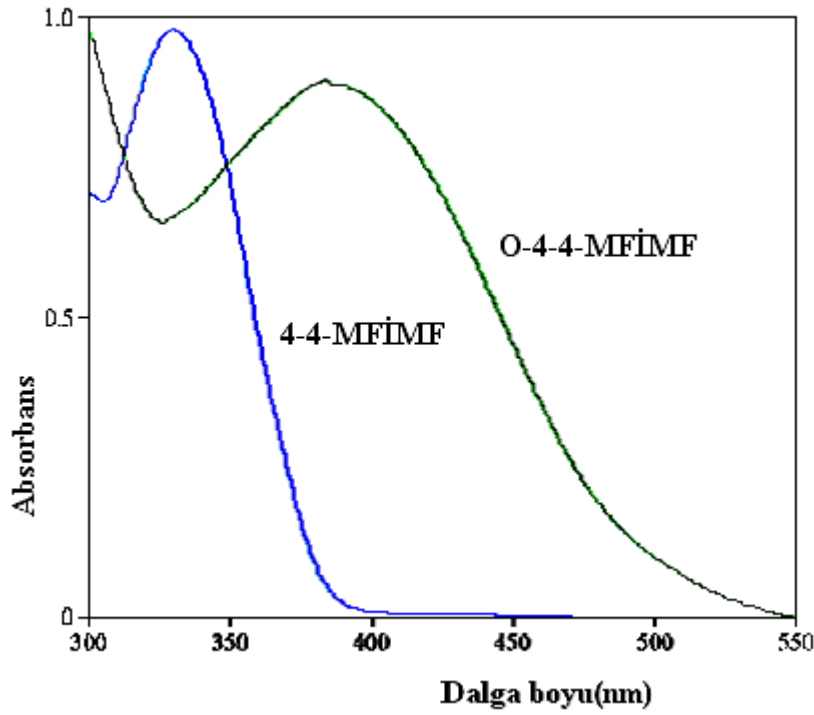
4-4-MFİMF, 4-2-MFİMF, 2-4-MFİMF, 2-2-MFİMF, 1-2-MFİMN2 ve polimerlerine (O-4-4-MFİMF, O-4-2-MFİMF, O-2-4-MFİMF, O-2-2-MFİMF, O-1-2-MFİMN2) ait UV-Vis spektral analizi monomerler için metanol, polimerler için ise DMSO kullanılarak 25°C’de yapıldı ve spektrumlar kaydedildi. UV spektrumlarından elde edilen pik değerleri 4-4-MFİMF için: 203, 222 284 ve 329 nm, O-4-4-MFİMF için: 208, 264, 293 ve 383 nm, 2-4-MFİMF için: 208, 229, 269 ve 347 nm, O-2-4-MFİMF için: 205, 228 ve 357 nm, 2-2-MFİMF için: 210, 229, 269, 347 nm, O-2-2-MFİMF için: 212, 273, 364 nm, 4-2-MFİMF için: 206, 220, 281, 324 nm, O-4-2-MFİMF için: 208, 278, 380nm, 1-2-MFİMN2 için 206, 221, 226, 268, 300, 315, 337 nm, O-1-2-MFİMN2 için ise: 218, 225, 242, 326, 331, 390 nm olarak ölçüldü.

Absorpsiyon spektrumları kullanılarak monomerler ve polimerler için  $\lambda_{max}$  değerleri ile optik band boşlukları ( $E_g$ ) literatürdeki gibi hesaplandı (Colladet ve diğ., 2004). 4-2-MFİMF ve O-4-2-MFİMF’e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 4.4.3.1’de, 4-4-MFİMF ve O-4-4-MFİMF’e ait absorpsiyon spektrumu ise Şekil 4.4.3.2’de, 1-2-MFİMN2 ve O-1-2-MFİMN2’e ait absorpsiyon spektrumu ise Şekil 4.4.3.3’de, 2-2-MFİMF ve O-2-2-MFİMF’e ait absorpsiyon spektrumu ise Şekil 4.4.3.4’de verilmiştir. Spektrumlardan hesaplanan  $\lambda_{max}$  ve  $E_g$  değerleri de Tablo 4.4.3.1.’de tablo halinde verilmiştir.

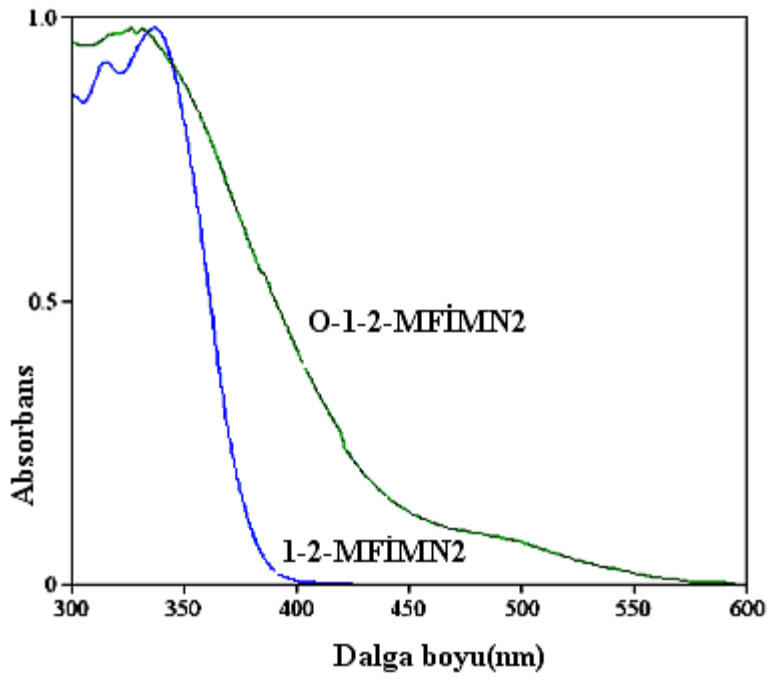
Tablo 4.4.3.1.’deki verilere bakıldığında polimerlere ait optik band boşluklarının ( $E_g$ ) monomerlerine kıyasla daha düşük olduğu göze çarpmaktadır. Bu sonuç elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinden hesaplanan band boşluğu değerleriyle ( $E'_g$ ) uyusmaktadır. Her iki analizde de polimerlere ait band aralıkları monomerlerin band aralıklarına kıyasla daha küçük çıkmıştır. Bu, polimerlerin polikonjuge bağ yapısından kaynaklanmakta ve elektriksel iletkenliklerinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.



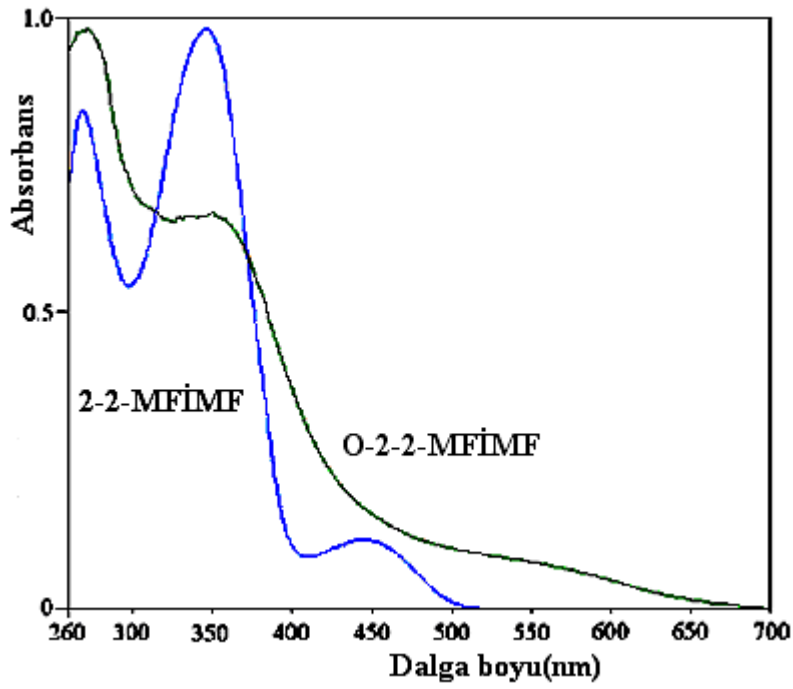
Şekil 4.4.3.1. 4-2-MFİMİF ve O-4-2-MFİMİF'ün absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.4.3.2. 4-4-MFİMİF ve O-4-4-MFİMİF'ün absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.4.3.3. 1-2-MFİMİN2 ve O-1-2-MFİMİN2'ün absorpsiyon spektrumları.



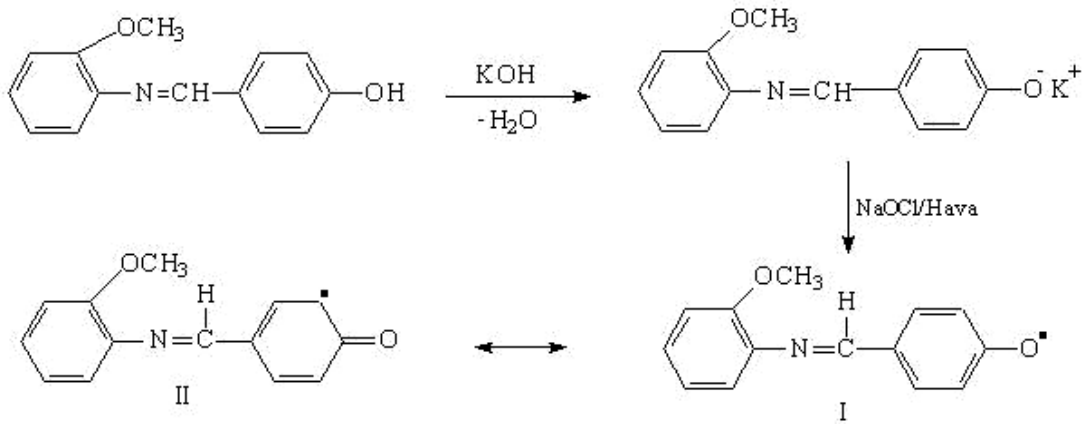
Şekil 4.4.3.4. 2-2-MFİMİF ve O-2-2-MFİMİF'ün absorpsiyon spektrumları.

**Tablo 4.4.3.1.** 2-2-MFİMF, O-2-2-MFİMF, 4-2-MFİMF, O-4-2-MFİMF, 4-4-MFİMF, O-4-4-MFİMF, 1-2-MFİMN2, O-1-2-MFİMN2'ün  $\lambda_{\max}$  ve optik band boşluğu değerleri

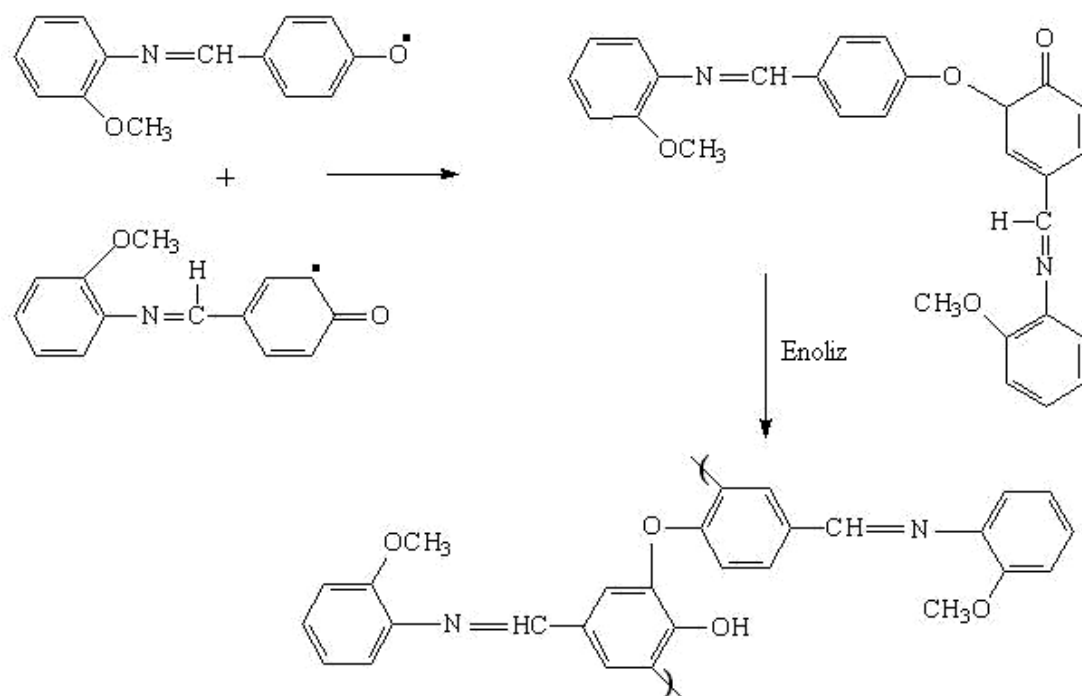
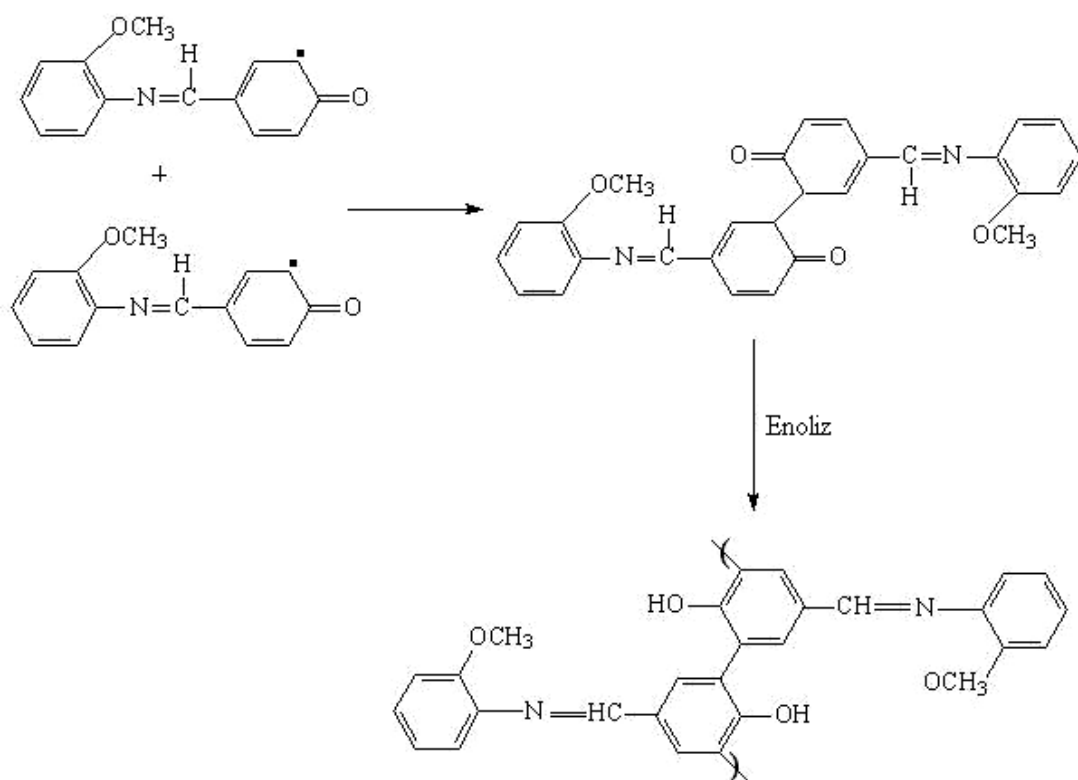
Madde	$\lambda_{\max}$ (nm)	$E_g$ (eV)
2-2-MFİMF	445	2,48
O-2-2-MFİMF	350	1,88
4-2-MFİMF	324	3,22
O-4-2-MFİMF	380	2,50
4-4-MFİMF	330	3,25
O-4-4-MFİMF	384	2,51
1-2-MFİMN2	337	3,28
O-1-2-MFİMN2	331	2,23

#### 4.4.4. 4-[(2-metoksifeniliminometil]fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Mekanizması

İlk aşamada bazik ortamda monomerin fenolat anyonu oluşmaktadır ve ardından radikal başlatıcılarla monomerik radikallerine dönüşmektedir.



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



Bu mekanizmalardan birisinde II numaralı monomerik radikaller C-C birleşmesine uğramaktadır. Diğer mekanizmada ise I ve II numaralı monomerik radikaller ise C-O-C birleşmesi yaparak polimerleşme yapmaktadır. Yapılan spektroskopik analizlerden elde edilen bulgular polimerizasyon esnasında her iki tür birleşmenin de olduğunu öngörmektedir. Dolayısıyla monomerik radikal birimlerinin birleşmesi esnasında her iki mekanizma da gerçekleşmektedir. I numaralı radikallerin birleşmesiyle dimerleşme ihtimali ise oluşan peroksit bağının çok zayıf oluşu nedeniyle mümkün değildir. Bu şekilde oluşması muhtemel bir peroksit bağı tekrardan hızlı bir şekilde parçalanarak feniloksi radikallerini ( I ) oluşturacaktır.

Spektral bulgulara göre monomerlerin C-C ve C-O-C birleşme şekilleriyle polimerleştiği görüldü.

Yapılan çalışmaların ilk aşamasında önce Schiff bazları sentezlendi. Sentezlenen Schiff bazları: 4-[(2-metoksifenil)iminometil]fenol (4-2-MFİMF); 2-[(2-metoksifenil)iminometil]fenol (2-2-MFİMF); 4-[(4-metoksifenil)iminometil]fenol (4-4-MFİMF); 2-[(4-metoksifenil)iminometil]fenol (2-4-MFİMF); 1-[(2-metoksifenil)iminometil]naftalen-2-ol (1-2-MFİMN2).

Daha sonraki aşamada sentezlenen Schiff bazlarının bazik sulu ortamda 50-90°C arasında hava, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NaOCl gibi oksidantlar kullanılarak polimerleri oluşturuldu ve reaksiyon koşulları çalışıldı. Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapıları FT-IR, UV-vis, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR analizleri ile doğrulandı. Maddeler TG-DTA, büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ve çözünürlük testleriyle karakterize edildi. Optimum reaksiyon şartlarında oligo-4-[(2-metoksifenil)iminometil]fenol (O-4-2-MFİMF)'ün verimi 50°C'de %38,72 (hava O<sub>2</sub> için), 60°C'de %65,72 (NaOCl için) bulunurken oligo-2-[(2-metoksifenil)iminometil]fenol (O-2-2-MFİMF)'ün verimi 80°C'de %32,15 (hava için), 70°C'de %56,38 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için) ve %70,48 (NaOCl için) olarak bulundu. Oligo-4-[(4-metoksifenil)iminometil]fenol (O-4-4-MFİMF)'ün verimi ise 70°C'de %89,43 (hava için), %97,72 (NaOCl için), %35,61 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için)'dir. Oligo-2-[(4-metoksifenil)iminometil]fenol (O-2-4-MFİMF)'ün verimi ise 70°C'de % 51,53

(NaOCl için), 80°C'de %48,01 (hava için) elde edildi. Oligo-1-[(2-metoksifenil)iminometil]naftalen-2-ol (O-1-2-MFİM<sub>2</sub>)'ün verimi de 70°C'de %48,41(hava için), 50°C'de %87,00 (NaOCl için), 70°C'de %35,61 ((H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> için).

SEC analizine göre O-4-2-MFİMF'ün sayıca ortalama molekül ağırlığı (M<sub>n</sub>), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M<sub>w</sub>) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla NaOCl kullanılarak 1640, 2346 gmol<sup>-1</sup> ve 1,430, hava kullanılarak 1404, 2329 gmol<sup>-1</sup> ve 1,658 olarak bulundu. O-2-2-MFİMF'ün SEC analizi sonuçları sırasıyla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak 1334, 2440 gmol<sup>-1</sup> ve 1,829, hava kullanılarak 4483, 815 gmol<sup>-1</sup> ve 0,181; NaOCl kullanılarak 866, 1320 gmol<sup>-1</sup> ve 1,524 olarak bulunmuştur. O-4-4-MFİMF'ün SEC analizi sonuçları ise yine sırasıyla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanılarak 1240,1793 gmol<sup>-1</sup> ve 1,445; NaOCl kullanılarak 818, 1163 gmol<sup>-1</sup> ve 1,421; hava kullanılarak 1207, 2071 gmol<sup>-1</sup> ve 1,715 tespit edildi. O-2-4-MFİMF'ün SEC analizi sonuçları da yine sırasıyla NaOCl kullanılarak 1009, 1575 gmol<sup>-1</sup> ve 1,560 ; hava kullanılarak 958, 1512 gmol<sup>-1</sup> ve 1,578 olarak bulundu. O-1-2-MFİM<sub>2</sub>'ün SEC analizi sonuçları ise yine sırasıyla NaOCl kullanılarak 1361, 1943 gmol<sup>-1</sup> ve 1,427; hava kullanılarak 2940, 3250 gmol<sup>-1</sup> ve 1,105 olarak bulundu.

TG analizine göre 1000°C'deki kütle kayıpları 4-2-MFİMF, O-4-2-MFİMF, 2-2-MFİMF ve O-2-2-MFİMF, 4-4-MFİMF, O-4-4-MFİMF, 2-4-MFİMF, O-2-4-MFİMF, 1-2-MFİM<sub>2</sub>, O-1-2-MFİM<sub>2</sub> için sırasıyla %57,07, %59,11; %100, %54,48; %68,94, % 59,48; %100, %44,54; %97,76, %53,44 olarak bulundu. O-4-4- -MFİMF, O-2-4-MFİMF, O-2-2-MFİMF, O-1-2-MFİM<sub>2</sub> termal bozunmaya karşı monomerlerine kıyasla daha yüksek kararlılık göstermiştir. Buna karşın O-4-2-MFİMF ise monomerine göre termal bozunmaya karşı daha düşük kararlılık göstermiştir. O-4-2-MFİMF, O-2-2-MFİMF, O-4-4-MFİMF, O-2-4-MFİMF, O-1-2-MFİM<sub>2</sub>' ün elektriksel iletkenlikleri de ölçülmüş ve bu polimerlerin tipik birer yarı iletken oldukları gösterilmiştir. Elektrokimyasal olarak en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO), en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO) ve elektrokimyasal enerji boşlukları (E'g) 2-2-MFİMF, O-2-2-MFİMF, 4-4-MFİMF ve O-4-4-MFİMF, 2-4-MFİMF, O-2-4-MFİMF, 4-2-MFİMF, O-4-2-MFİMF, 1-2-MFİM<sub>2</sub>, O-1-2-MFİM<sub>2</sub> için sırasıyla -2,94, -5,53, 2,59 eV; -2,69, -5,68, 2,99 eV;



-3,61, -5,92, 2,31 eV; -3,56, -5,72, 2,16 eV; -3,49, -5,57, 2,08 eV; -3,21, -5,59, 2,38 eV; -2,77, -5,09, 2,32 eV; -2,32, -5,09, 1,77 eV; -2,86, -5,45, 2,64 eV; -3,58, -5,12, 1,54 eV olarak bulunmuştur. UV-Vis ölçümlerine göre optik bant boşlukları (Eg) olarak bulunmuştur. UV-Vis ölçümlerine göre optik bant boşlukları (Eg) 4-2-MFİMF, O-4-2-MFİMF, 2-2-MFİMF, O-2-2-MFİMF, 4-4-MFİMF, O-4-4-MFİMF, 1-2-MFİMN2, O-1-2-MFİMN2 için sırasıyla 3,24, 2,50, 2,48 , 1,88, 3,25, 2,51, 3,28, 2,23 eV olarak bulunmuştur.

## KAYNAKLAR

- Adams R., Bullock J. E. ve Wilson W. C. 1923. Contribution to the Structure of Benzidine *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (2): 521-527.
- Balcı M., 2000. *Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi*. Metü press, Ankara.452p
- Bregg R. K., 2006. *Polymer Research Developments*, Nova Science Publishers, New Newyork.
- Cevrini R., Li X-C., Spencer G. W. C., Holmes A. B., Moratti S. C., ve Friend R. H. 1997. Electrochemical and Optical Studies of PPV Derivatives and Poly (aromatic Oxadiazoles). *Synthetic Metals*, 84: 359-360.
- Chalonerigill B., Euler W. B., Mumbauer P. D. ve Roberts B. J. 1991. Direct Evidence of a Bipolaron Charge Carrier in Conducting Polyazines from  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  solid-spectroscopy: detection of a nitrenium cation by natural abundance  $^{15}\text{N}$  solid-NMR spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 113(18): 6831-6834.
- Colladet K., Nicolas M., Goris L., Lutsen L., ve Vanderzande D. 2004. Low-Band Gap Polymers for Photovoltaic Applications. *Thin Solid Films*, 451-452:7-11.
- D'Alelio G. F., Crivello J. V., Schoeing R. K. ve Huemmer T. F. 1967. Polymeric Schiff Bases. I. The Synthesis and Evaluation of Polymeric Schiff Bases Prepared by Schiff Base Exchange Reactions. *J. Macromol. Sci.Chem.*, A1: 1161-1249.
- Diaz F. R., Moreno J., Tagle L. H., East G. A., Radic D. 1999. Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Polyimines derived from Selenophene. *Synthetic Metals*, 100: 187-193.

- Euler W. B. 1988. Infrared-Spectra of Iodine Doped Polyazines. *Solid State Commun.* 68 (3): 291-293.
- Euler W. B. 1996. IR Spectroscopy of Pristine and Iodine-Doped Permethylpolyazine. *Chem. Mater.*, 8 (2): 554-557.
- Diaz F. R., Moreno J., Tagle L. H., East G. A. ve Radic D. 1999. Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Polyimines derived from Selenophene. *Synthetic Metals*, 100: 187-193.
- Euler W. B. 1988. Infrared-Spectra of Iodine Doped Polyazines. *Solid State Commun.* 68 (3): 291-293.
- Euler W. B. 1996. IR Spectroscopy of Pristine and Iodine-Doped Permethylpolyazine Permethylpolyazine. *Chem.Mater.*, 8 (2):131-173.
- Grigoras M. ve Catanescu C. O. 2004. Imine Oligomers and Polymers. *J. Macromol.Sci.Part C-Polymer Reviews.*, C 44 (2): 131-173.
- Hauer C. R., King G. S, McCool E. L., Euler W. B., Ferrara J. D. ve Youngs W. J. 1987. Structure of 2,3-Butanedione Dihydrazone and IR Study of Higher PolyazineA New Class of Polymeric Conductors. *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (19): 5760-5765.
- Kaya İ., Vilayetoğlu A. R. ve Mart H. 2001. The Synthesis and Properties of Oligosalicylaldehyde and Its Schiff Base Oligomers. *Polymer*, 42: 4859-4865.
- Kaya İ., Vilayetoğlu A. R. Ve Topak H. 2002. Synthesis of Oligo-ortho-Azomethinephenol and its Oligomer-metal Complexes: Characterization and Application as Anti -microbial agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 85: 2004-2013

- Kaya İ., Demir H. O.ve Vilayetoğlu A. R. 2002. The Synthesis and Characterisation of Planar Oligophenol with Schiff Base Substitute. *Synthetic Metals*, 126: 183 -191.
- Kaya İ., Yıldız M.ve Koyuncu S. 2002. The Synthesis and Characterization of New Oligo(polyether)s with Schiff Base Type. *Synthetic Metals*, 128: 267-272.
- Kaya İ.ve Koça S. 2004. Synthesis, Characterization and Optimum Reaction Conditions of Oligo-2-Amino-3-Hydroxypyridine and Its Schiff Base Oligomer. *Polymer*, 45: 1743-1753.
- Kaya İ.ve Gül M. 2004. Synthesis, Characterization and Thermal Degradation of Oligo-2-[(4-fluorophenyl)iminomethylene] phenol and Some of Its Metal Complexes. *Eur.Polym. J.*, 40: 2025-2032.
- Kaya İ.ve Bilici A. 2006. Synthesis, Characterization, Thermal Stability, Conductivity of Oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]benzoic Acid. *Synthetic Metals*, 156: 736-744.
- Kaya İ., Bilici A.ve Saçak M. 2006. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Properties of Oligo-4-[(pyridine-3-yl-methylene)amino]phenol. *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 3327-3333.
- Kaya İ., Koyuncu S.ve Şenol D. 2006. Conductivity and Band Gap of Oligo-2-[(4-fluorophenyl)iminomethylene]phenol and Some of Its Oligomer-metal Complexes. *Eur. Polym. J.*, 42: 3140-3144.

- Klein K. P. ve Hauser C. R. 1967. Orthometalations of Ring-substituted Benzyl dimethylamines by Butyllithium and Condensations with Benzophenone Nucleophilic mechanism Cyclizations to phthalans. *J. Org. Chem.*, 32: 1479-1483.
- Kovacic P. ve Kyriakis A. 1962. Polymerization of Benzene to *p*-Polyphenyl. *Tetrahedro Letters*, 3 (11): 467-469.
- Li Y., Cao Y., Gao J., Wang D., Yu G. ve Heeger A. J. 1999. Electrochemical Properties of Luminescent Polymers and Polymer Light-emitting Electrochemical Cells. *Synthetic Metals*, 99: 243-248.
- Marin L., Cozan V., Bruma M. ve Grigoras V. C. 2006. Synthesis and Thermal Behaviour of New Poly(azomethine-ether). *Eur. Polym. J.*, 42: 1173-1182.
- 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 (11): 2668-2670.
- Nagiev A. Y., Mirmekhtieva M. K., Mamedov B. A. ve Kuzaev A. I. 1995. Synthesis and Properties of Cooligomers of Benzoquinone with Vinylpyridine. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A & Seriya B*, 37 (5): 769-774.
- Ng S. C., Chan H. S. O., Wong P. M. L., Tan K. L. ve Tan B. T. G. 1998. Novel Heteroarylene Polyazomethines: Their Synthesis and Characterizations. *Polymer*, 39 (20): 4963-4968.
- Ragimov A. V., Babaeva S. B. ve Mamedov B. A. 1994. Oxidative Copolycondensation of Aniline with Resorcinol in the Presence of Sodium-Hypochlorite. *Visokomol. Soed*, B36 (1): 148-151.

- Ragimov A. V., Mamedov B. A. ve Gasanova S. G. 1997. New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols. *Polymer International*, 43 (4): 343-346.
- Ragimov A. V., Seiidov M. N. A., Nagiev A. Y. ve Liogonky B. I. 1983. Study of the Epichlorohydrin Addition to co-Polymer of para-Benzoquinone and Styrene in the Presence of Amine Catalysts. *Visokomol. Soed.*, A25 (1): 139–143.
- Roncali J. 1997. Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear  $\pi$ -Conjugated Systems. *Chem. Rev.*, 97 (1): 173-205.
- Saçak M. 2002. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.525p
- Saçak M. 2005. *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi, Ankara. 431p
- Sakai H., Matsuyama T., Maeda Y.ve Yamoaka H. 1981. An I-129 Mossbauer Spectroscopic Study of Iodine Doped in Poly(vinylpyridines). *J. Chem. Phys.*, 75 (10): 5155-5159.
- Satoh N., Nakashima T.ve Yamamoto K. 2005. Metal Assembling Dendrimers with a Triarylamine Core and Their Application to a Dye-sensitized Solar Cell.*J.Am.Chem.Soc.*, 127: 13030-13038.
- Sherman B.C ve Euler W.B. 1997. Electronic Spectroscopy of Poly(Propylmethylazine). *Chem. Mater.*, 6 (7): 899-906.
- Sherman, B. C., Schmitz, B. K. ve Euler W. B. 1995. Electronic and FT-IR Spectroscopy of Controlled Chain-Length Pristine and Iodine- Doped Permethylazine Oligomers. *Chem. Mater.*, 7 (4): 806-812.

- Simionescu C. I., Grigoras M., Cianga I., Diaconu I. ve Farcas A. 1994. Chemical Synthesis of Some Schiff Base-Type Polymers Containing Pyrrole Units. *Polym. Bull.*, 32 (3): 257-264.
- Skoog D. A., Holler F. J. ve Nieman T. A. 1998. *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Birincil Baskı, Çeviri Ed: Esmâ Kılıç, Fitnat Köseoğlu, Hamza Yılmaz, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Solomons G. ve Fryhle C. 2002. *Organik Kimya*, 7. Basımdan Çeviri, Çeviri Ed.: Gürol Okay, Yılmaz Yıldırım, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- Tassaing T. ve Besnard M. 1997. Ionization Reaction in Iodine/pyridine Solutions: What Learn From Conductivity Measurements, Far-infrared Spectroscopy, and Raman Scattering? *J. Phys. Chem., A* 101 (15): 2803-2808.
- Tryupina V. M., Bikkulov A. Z. ve Kovalenko Y. N. 1972. *Sbornik Trudov Enstituta*. N9, 207p.
- Mazur M. ve Predeep P. 2005. Surface Selective Chemical Deposition of Polyanilines. *Polymer*, 46(6):1724-1730.
- Mazur M. 2007. Polymerisation of 2-Methylaniline and 2-Methoxyaniline in Water/Pentane Biphasic System. *European Physical Journal E* 22(1): 67-75.
- Koval'chuk EP., Straton NV., Reshetnyak OV., Blazejowski J. ve Whittingham MS. 2001. Synthesis and Properties of the Polyanisidines. *Solid State Ionics*, 141: 217-224.
- Tamayo JP. ve del Rosario EJ. 2006. Computational and Experimental Studies on The Electrical Conductivity of Doped Polyaniline, Polyanisidine and Polypyrrole, *Materials Research Innovations* 10(3): 90-93.

Bereket G., Hur E.ve Şahin Y. 2005. Electrochemical Synthesis and Anti-corrosive Properties of Polyaniline, Poly(2-anisidine) and (aniline-co-2-anisidine) Films on Stainless Steel, *Progress in Organic Coatings* 54(1): 63-72.

Yahya Al.ve Ahmad A. 2004. Electrical, Electronic and Thermal Studies on Poly[(aniline)co(p-methoxyaniline)] and Poly[(o-toluidine) co(p-methoxyaniline)], *Indian Journal of chem.* 43 (7): 1423-1427.





## Synthesis, Characterization, Thermal Properties and Conductivity of Oligo-4-[(2-methoxyphenylimino)methyl]phenol

Ismet Kaya\* and Senra Koça

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

Received 23 May 2008; accepted 2 December 2008

### ABSTRACT

The oxidative polycondensation reaction conditions of 4-[(2-methoxyphenylimino)methyl]phenol (2-MPIMP) were studied by using oxidants such as air and NaOCl in an aqueous alkaline medium between 50°C and 90°C. The structures of synthesized monomer and oligomer were confirmed by FTIR, UV-vis, <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and elemental analysis. The characterization was afforded by TGA-DTA, size exclusion chromatography (SEC) and solubility tests. At optimum reaction conditions, the yield of oligo-4-[(2-methoxyphenylimino)methyl]phenol (O-2-MPIMP) was found to be 38.72% and 72.21% by air and NaOCl oxidants, respectively. According to the SEC analysis, the number average molecular weight ( $M_n$ ), weight average molecular weight ( $M_w$ ) and polydispersity index (PDI) values of O-2-MPIMP were respectively found to be 1400, 2350 g.mol<sup>-1</sup>, and 1.879 using air and 1650, 2350 g.mol<sup>-1</sup>, and 1.424 using NaOCl. TGA-DTA analyses of O-2-MPIMP were shown to be a stable compound against thermal decomposition. The weight losses of 2-MPIMP and O-2-MPIMP were found to be 57.09% and 59.11% at 1000°C, respectively. Also, electrical conductivity of the O-2-MPIMP was measured, showing that the oligomer was a semiconductor. The highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of monomer and oligomer were determined from the onset potentials for n-doping and p-doping, respectively. Optical band gaps ( $E_g$ ) of 2-MPIMP and O-2-MPIMP were calculated from UV-vis measurements.

#### Key Words:

oxidative polycondensation;  
oligo-4-[(2-methoxyphenylimino)  
methyl]phenol;  
thermal analysis;  
conductivity and band gap.

#### INTRODUCTION

Polymers are useful materials in fabrication, flexibility, chemical inertness as well as being light in weights. Polymers with highly conjugated chains have attracted much attention in the last few years because they are materials of academic interest and also they are investigated as the materials of

electronics [1,2], opto-electronics [3,4] and photonics [5]. In addition, electrically conducting polymers have a wide variety of applications ranking from electrode materials [6], microelectronic devices [7], catalysts for photo-electrochemical processes [8], organic batteries [9] to electrochemical display devices

(\*) To whom correspondence to be addressed.  
E-mail: [kayaismet@hotmail.com](mailto:kayaismet@hotmail.com)

[10]. The oxidative polycondensation method is simply the reaction of compounds including  $-OH$  groups and active functional groups ( $-NH_2$ ,  $-CHO$ ,  $-COOH$ ) in their structure with the oxidants as  $NaOCl$ ,  $H_2O_2$ , and air in the aqueous alkaline and acidic medium [11]. Another class of this family is that of polyimines (PIs), which are also known as polymeric Schiff bases, polymers that are synthesized by a polycondensation reaction between an amine and hydrazine with an aldehyde or diketone [12]. Because of the properties based on their electronic structure, oligophenols and their derivatives have been used in various fields. They have paramagnetism, semi-conductivity, electrochemical cell and resistance to high energy. Therefore, they have been used to prepare composites with resistance to high temperature and graphite materials, epoxy oligomer and block copolymers, adhesives, photoresists and artistic materials [13-19]. Schiff based derivatives of oligophenols have antimicrobial properties [20,21]. In addition, the conductivity and electrochemical properties of some poly(Schiff) bases and their metal complexes have been studied by Kaya et al. [22,23].

In this article, we have investigated the effects of different parameters such as temperature, the reaction time and the concentration of oxidants as  $NaOCl$  for O-2-MPIMP in alkaline medium. Also, these effects on the physical and chemical properties of methoxy group of azomethine oligomer were investigated. 2-MPIMP and O-2-MPIMP were characterized by using FTIR, UV-vis,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR and SEC techniques. In addition, thermal stabilities of 2-MPIMP and O-2-MPIMP were measured by TG-DTA tech-

niques. The electrical conductivity of monomer and oligomer were measured by doping with  $I_2$ , using a four-point probe technique at room temperature and atmospheric pressure. At the end of the doping with  $I_2$  an important increase was attained on the conductivity of 2-MPIMP and O-2-MPIMP. Finally, electrochemical properties of 2-MPIMP and O-2-MPIMP were determined by cyclic voltammetry. HOMO, LUMO and electrochemical energy gaps ( $E'_g$ ) were calculated from the oxidation and reduction onset values. Also, optical ( $E_g$ ) energy gaps of the monomer and oligomer were determined from their absorption edges at UV-vis measurements.

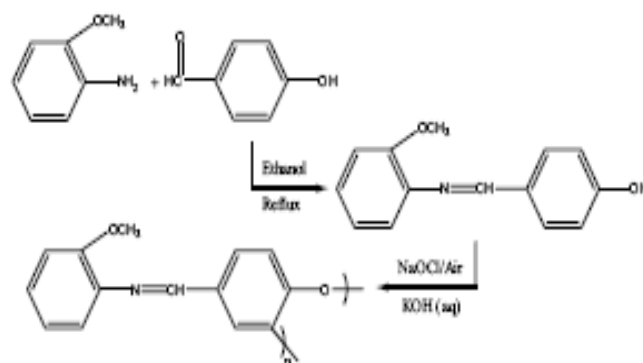
## EXPERIMENTAL

### Materials

All solvents and reagents were supplied from Merck Chemical Co. and they were used as received. Sodium hypochlorite ( $NaOCl$ ), (30% aqueous solution) was supplied from Paksoy Chemical Co. (Turkey). The chemical 4-[(2-methoxyphenylimino)methyl]phenol was synthesized from the condensation reaction of *o*-anisidine with *p*-hydroxybenzaldehyde.

### Preparation of 4-[(2-Methoxyphenylimino)methyl]phenol (2-MPIMP)

2-MPIMP was prepared by the condensation of *o*-anisidine (1.23 g, 0.01 mol) with *p*-hydroxybenzaldehyde (1.22 g, 0.01 mol) in ethanol (30 mL) achieved by boiling the mixture under reflux for 2 h at  $70^\circ C$  (Scheme 1). The precipitated 2-MPIMP was filtered,



Scheme 1. Synthesis of 4-[(2-methoxyphenylimino)methyl]phenol (2-MPIMP) and oligo-4-[(2-methoxyphenylimino)methyl]phenol (O-2-MPIMP).

recrystallized from ethanol and dried in vacuum desiccators (yield 86%).

Calcd. for 2-MPIMP: C, 74.01; H, 5.73; N, 6.17. Found: C, 73.85; H, 5.62; N, 6.03. UV-vis ( $\lambda_{\text{max}}$ ): 206, 220, 281, and 324 nm. FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-H})$  3150 s,  $\nu(\text{C-H phenyl})$  3009 m,  $\nu(\text{C-H aliphatic})$  2936 s,  $\nu(\text{C=N})$  1604 s,  $\nu(\text{OCH}_3)$  1150 s,  $\nu(\text{C=C phenyl})$  1582, 1517, 1492 s,  $\nu(\text{C-O})$  1251 s.  $^1\text{H NMR}$  (DMSO):  $\delta$ , ppm, 10.21 (s, 1H, -OH), 8.37 (s, 1H, -CH=N-), 7.33 (d, 2H), 7.82 (d, 2H, Ar-H<sub>bb'</sub>), 6.93-7.00 (m, 5H, Ar-H<sub>aa'</sub>, Ar-H<sub>c</sub>, Ar-H<sub>d</sub> and Ar-H<sub>e</sub>), 7.14 (t, 1H, Ar-H<sub>f</sub>), 3.77 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO):  $\delta$ , ppm, 160.90 (C1-ipso), 116.15 (C2), 131.12 (C3), 128.23 (C4-ipso), 161.11 (C5), 142.46 (C6-ipso), 152.33 (C7-ipso), 112.32 (C8), 126.35 (C9), 121.34 (C10), 120.66 (C11), 55.83 (C12).

#### Synthesis of Oligo-4[(2-methoxyphenylimino)methyl]phenol (O-2-MPIMP) with NaOCl and Air in Aqueous Alkaline Medium

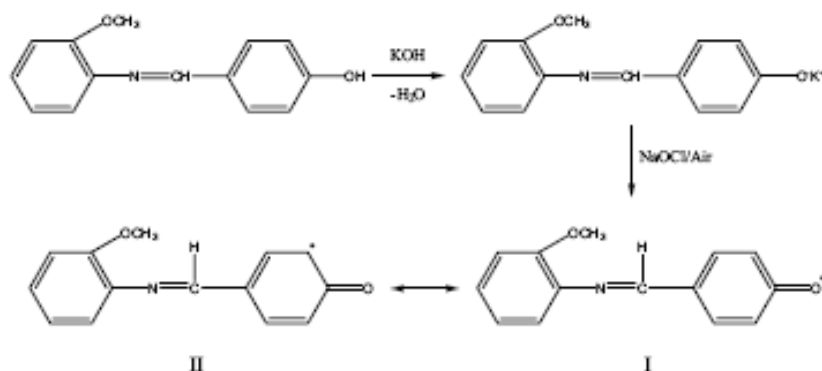
O-2-MPIMP was synthesized through oxidative polycondensation of 2-MPIMP solution of NaOCl (30%) and air oxidants [20], respectively (Scheme II). 2-MPIMP (0.227 g, 0.001 mol) was dissolved in an aqueous solution of KOH (0.056 g, 0.001 mol) and placed into a 50-mL three-necked round-bottom flask. It was fitted with a condenser, thermometer, stirrer and a funnel containing NaOCl. After heating to room temperature, NaOCl was added dropwise over about 30 min and the mixture was heated between 50°C and 90°C. The reaction mixtures were stirred at various temperatures and durations (Table I). Air passed into

an aqueous solution of KOH (20%) before passing through the reaction tube to prevent water loss in the reaction mixture and to remove CO<sub>2</sub> (Scheme I). The mixture was neutralized with 0.001 mol HCl (37%) at room temperature. Unreacted monomer was separated from the reaction products by washing with ethanol. The mixture was filtered and washed with hot water (3 × 25 mL) to remove mineral salts and then dried in an oven at 105°C.

Calcd. for O-2-MPIMP: C, 74.67; H, 4.89; N, 6.22. Found: C, 74.00; H, 4.45; N, 6.00. UV-vis ( $\lambda_{\text{max}}$ ): 208, 278, and 380. FTIR ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\nu(\text{O-H})$  3303 s,  $\nu(\text{C-H phenyl})$  3068 m,  $\nu(\text{C-H aliphatic})$  2942 s,  $\nu(\text{C=N})$  1580 s,  $\nu(\text{OCH}_3)$  1085 s,  $\nu(\text{C=C phenyl})$  1508, 1482, 1463 s,  $\nu(\text{C-O})$  1244 s.  $^1\text{H NMR}$  (DMSO):  $\delta$ , ppm, 9.98 (s, 1H, -OH), 8.97 (s, 1H, -CH=N-), 6.70-7.75 (m, 5H, aromatic protons), 3.94 (s, 3H, -OCH<sub>3</sub>).  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO):  $\delta$ , ppm, 157.17 (C1-ipso), 95.90 (C2-ipso), 127.50 (C3), 130.03 (C4-ipso), 179.71 (C5), 147.16 (C6-ipso), 152.55 (C7-ipso), 112.53 (C8), 126.33 (C9), 124.05 (C10), 121.31 (C11), 56.30 (C12), 117.83 (new peak of C-C coupling system).

#### Electrochemical Properties

Cyclic voltammetry (CV) measurements were carried out with a CH instruments 660C Electrochemical Analyzer at a potential scan rate of 20 mV/s. All the experiments were performed in dry box under Ar atmosphere at room temperature. The electrochemical potential of Ag was calibrated with respect to the ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc<sup>+</sup>) couple. The half-



Scheme II. The reaction mechanism of phenoxyl radical formation.

Table 1. The oxidative polycondensation reaction parameters of (2-MPIMP)<sup>a</sup> with NaOCl (samples no 1-15) and air (samples no 16-25) in aqueous KOH.

Sample no	Temperature (°C)	Time (h)	[2-MPIMP] <sub>0</sub> (mol/L)	[KOH] <sub>0</sub> (mol/L)	[NaOCl] <sub>0</sub> (mol/L)	Yield of O-2-MPIMP (%)
1	50	3	0.05	0.05	0.15	23
2	60	3	0.05	0.05	0.15	32
3	70	3	0.05	0.05	0.15	28
4	80	3	0.05	0.05	0.15	22
5	90	3	0.05	0.05	0.15	13
6	60	5	0.05	0.05	0.15	41
7	60	10	0.05	0.05	0.15	48
8	60	15	0.05	0.05	0.15	66
9	60	20	0.05	0.05	0.15	56
10	60	15	0.05	0.075	0.15	18
11	60	15	0.05	0.100	0.15	16
12	60	15	0.05	0.125	0.15	14
13	60	15	0.05	0.075	0.225	57
14	60	15	0.05	0.05	0.300	72
15	60	15	0.05	0.075	0.375	67
16	50	3	0.05	0.01	8.5	24
17	60	3	0.05	0.01	8.5	23
18	70	3	0.05	0.01	8.5	22
19	80	3	0.05	0.01	8.5	20
20	90	3	0.05	0.01	8.5	20
21	50	5	0.05	0.01	8.5	30
22	50	10	0.05	0.01	8.5	34
23	50	15	0.05	0.01	8.5	39
24	50	20	0.05	0.01	8.5	26
25	50	15	0.05	0.01	8.5	35

<sup>a</sup> = The initial concentration of 2-MPIMP was used as 0.05 mol.L<sup>-1</sup>.

wave potential ( $E^{1/2}$ ) of (Fc/Fc<sup>+</sup>) measured in 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF<sub>6</sub>) acetonitrile solution is 0.39 V vs. Ag wire or 0.38 V vs. supporting calomel electrode (SCE). The voltammetric measurements were carried out for 2-MPIMP and O-2-MPIMP in acetonitrile and DMSO, respectively. The HOMO and LUMO energy levels of 2-MPIMP and O-2-MPIMP were determined from the onset potentials of the n-doping ( $\phi'_n$ ) and p-doping ( $\phi'_p$ ), respectively, as in literature [24].

#### Optical Properties

The optical band gaps ( $E_g$ ) of monomer and oligomer compounds were calculated from their absorption edges. Ultraviolet-visible spectra were measured by a

Perkin Elmer Lambda 25 spectrophotometer. The absorption spectra of monomer and oligomer were recorded at 25°C by using methanol (MeOH) and DMSO, respectively.

#### Electrical Properties

Conductivity was measured on a Keithley 2400 Electrometer. The pellets were pressed on hydraulic press developing up to 1687.2 kg/cm<sup>2</sup>. Iodine doping was carried out by the exposure of the pellets to iodine vapour at atmospheric pressure and room temperature in a desiccator [23].

#### Solubility and Characterization Techniques

O-2-MPIMP was a dark brown powder and it was

completely soluble in organic solvents such as DMF, THF, DMSO, aqueous alkaline and concentrated  $H_2SO_4$  but it was partly soluble in toluene, ethanol. 2-MPIMP was only completely soluble in DMF but it was insoluble in methanol, ethanol, THF, acetone, chloroform. The solubility tests were performed by using 1 mg sample and 1 mL solvent at 25°C. The infrared spectra were measured by a Perkin Elmer FTIR instrument. The FTIR spectra were recorded using ATR attachment ( $4000-550\text{ cm}^{-1}$ ). UV-vis spectra of 2-MPIMP and O-2-MPIMP were determined by using MeOH and DMSO, respectively. Elemental analysis was carried out with a Carlo Erba 1106 Elemental Analyzer. 2-MPIMP and O-2-MPIMP were characterized by using  $^1H$  NMR and  $^{13}C$  NMR spectra (Bruker AC FT NMR spectrometer operating at 400 and 100.6 MHz, respectively) and were recorded using deuterated DMSO- $d_6$  as a solvent at 25°C. Tetramethylsilane was used as internal standard. Thermal data were obtained by using a Perkin-Elmer Diamond Thermal Analysis system (USA). The TGA-DTA measurements were made between 15-1000°C (in  $N_2$ , 10°C/min). The number average molecular weight ( $M_n$ ), weight average molecular weight ( $M_w$ ) and polydispersity index (PDI) values were determined by size exclusion chromatography (SEC) techniques of the Shimadzu Co. For SEC investigations we used an SGX (100 Å and 7 nm diameter loading material) 3.3 mm i.d. × 300 mm column; eluent: DMF/MeOH (v/v, 4/1, 0.4 mL/min), polystyrene standards. A refractive index detector was used to analyze the product at 25°C.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Synthetic Conditions of O-2-MPIMP

2-MPIMP was not oxidized in normal condition of neutral aqueous and organic medium by air and NaOCl (30% aqueous solution), because when 2-MPIMP interacted by oxidants such as air and NaOCl, it immediately precipitated the phenoxy radicals, producing brown colouration when added to alkaline solution. The reaction conditions of oxidative polycondensation of 2-MPIMP with 30% NaOCl solution in aqueous alkaline medium are given in Table 1 (samples no 1-15). The yield of O-2-MPIMP was 32%

in NaOCl medium for 3 h at 60°C (sample no 2). The yield of O-2-MPIMP was 66% in reaction conditions such as  $[KOH]_0 = [2-MPIMP] = 0.05\text{ mol/L}$   $[NaOCl]_0 = 0.15\text{ mol/L}$  at 60°C for 15 h (sample no 8). Under similar conditions (except for KOH), the yield of O-2-MPIMP was 72% (sample no 14). When the amount of KOH in molar units increased to twice amount, total yield of O-2-MPIMP dropped from 66% (sample no 8) to 16% (sample no 11). That is, the increase in the amount of KOH lowered the yield of O-2-MPIMP. The increase in the amount of NaOCl, however, increased O-2-MPIMP yield as reported in Table 1. In addition, when the temperature raised from 50°C to 90°C the yield of O-2-MPIMP was reduced to 13% (sample no 5) from the earlier 23% (sample no 1). The oxidative polycondensation reaction of 2-MPIMP with air oxidant in an aqueous alkaline medium is given in Table 1 (samples no 16-25). In oxidative polycondensation reaction of 2-MPIMP when air passed with rate of 8.5 L/h into the reaction medium at 50°C for 3 h, the yield of product was 24% (sample no 16). The yield of O-2-MPIMP was 39% at optimum conditions such as  $[2-MPIMP]_0 = 0.05\text{ mol/L}$   $[KOH]_0 = 0.01\text{ mol/L}$  and 8.5 L.h $^{-1}$  rate at 50°C for 15 h (sample no 23). As it is seen from Table 1, the yield of the oligomer in these reactions was dependent upon temperature, reaction time and initial concentrations of alkaline and the oxidants. Under the same conditions, the yield of O-2-MPIMP with NaOCl oxidant was higher than air.

### Structure of O-2-MPIMP

According to SEC chromatograms, the values of number average molecular weight ( $M_n$ ) and weight average molecular weight ( $M_w$ ) of O-2-MPIMP were calculated according to a polystyrene standard calibration curve and are given in Table 2. It is seen that, three fractions are observed in oligomer treated by air and NaOCl oxidants. A high fraction of products had a small molecular weight distribution. As it is reported in Table 2, with increase in reaction time the values of  $M_n$  and  $M_w$  of the oligomer increased as well.

The UV-vis spectra of both 2-MPIMP and O-2-MPIMP were similar. However, in the spectra of 2-MPIMP, strong K band of phenol was observed in 206 nm. Benzene band of 2-MPIMP was in 220 nm and R bands were in 281 nm and 324 nm. R band at

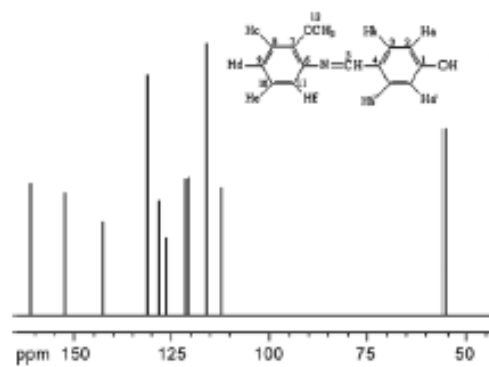
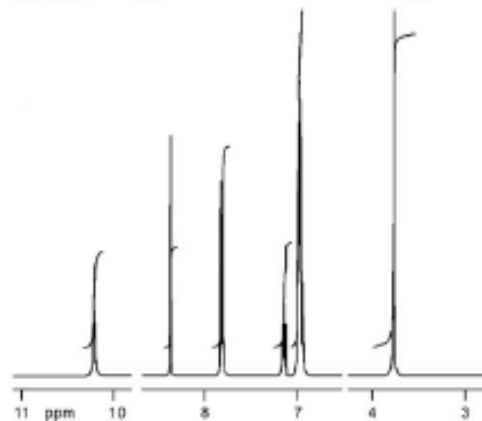
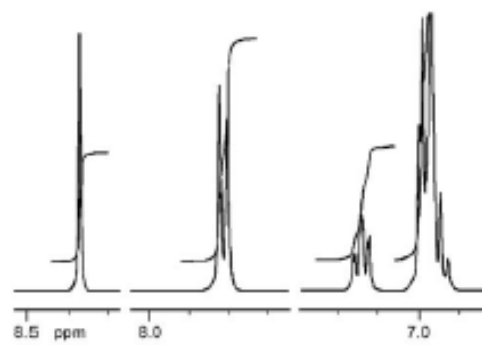


Figure 2.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of 2-MPIMP.

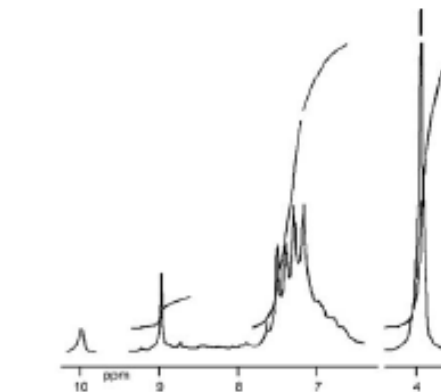


Figure 3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum of O-2-MPIMP.

Figure 1.  $^1\text{H}$  NMR spectra of 2-MPIMP.

324 nm explains  $-\text{CH}=\text{N}-$  group.  $\lambda_{\text{max}}$  values of O-2-MPIMP were observed at 208, 278 and 380 nm. According to UV-vis spectra of O-2-MPIMP K, B, and R bands were observed in 208, 278 and 380 nm, respectively. Because of the conjugated band systems,

azomethine group of oligomer shifted to higher field.

The FTIR spectra of 2-MPIMP oxidative polycondensation products are only different by reduction of

Table 2. The number average molecular weight ( $M_n$ ), weight average molecular weight ( $M_w$ ), polydispersity index (PDI) and percentage values of O-2-MPIMP.

Oligomer	Molecular weight distributions															
	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	%	
O-2-MPIMP <sup>a</sup>	1640	2350	1.433	1300	1400	1.077	80	3000	4900	1.633	10	35800	54300	1.517	10	
O-2-MPIMP <sup>b</sup>	750	1050	1.400	1100	1650	1.500	94	7500	11100	1.480	4	43800	57500	1.313	2	
O-2-MPIMP <sup>c</sup>	1400	2350	1.679	700	950	1.367	82	1260	1900	1.508	6	29700	50800	1.710	12	

a = NaOCl oxidant (20 h, 60°C), b = NaOCl oxidant (3 h, 90°C), and c = Air oxidant.

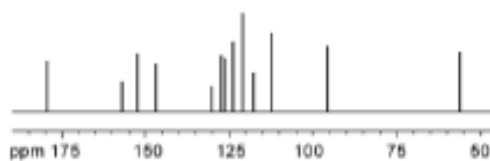
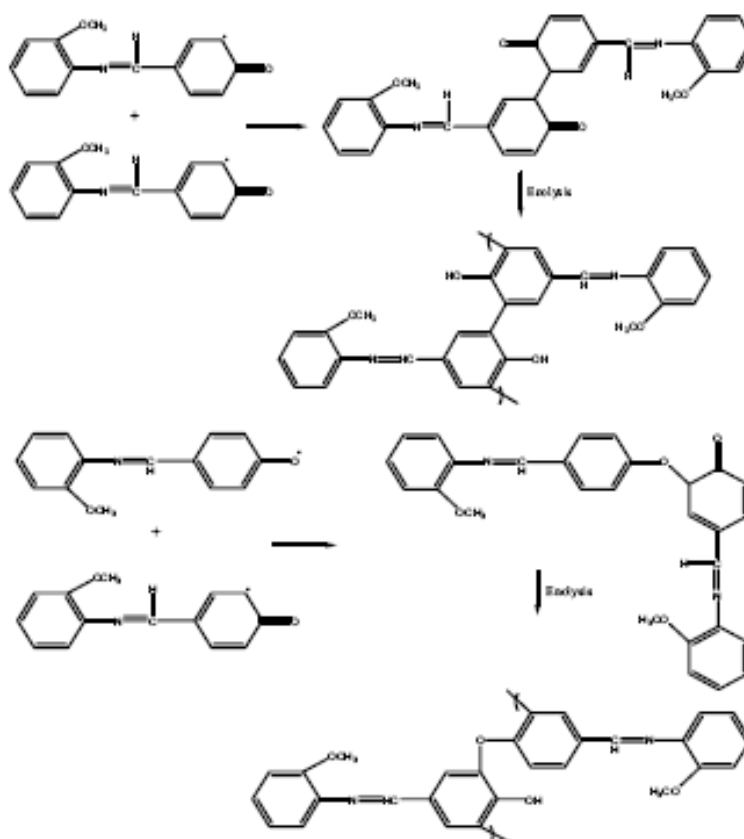


Figure 4.  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of O-2-MPIMP.

band strength and peak numbers from the spectra of 2-MPIMP. At the FTIR spectra of 2-MPIMP and O-2-MPIMP bands of  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}=\text{N}$  and aliphatic  $-\text{CH}_3$  groups were observed at 3150, 1604 and 2936  $\text{cm}^{-1}$ ; 3303, 1580 and 2942  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. In order to identify the structures of monomer and oligomer, the  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded in  $\text{DMSO}-d_6$ .

$^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the 2-MPIMP and O-2-MPIMP are given in Figures 1, 2, 3 and 4, respectively. At the  $^1\text{H}$  NMR spectra of 2-MPIMP and O-2-MPIMP, the signals of  $-\text{OH}$  and  $-\text{CH}=\text{N}$  groups were observed at 10.21 and 8.37 ppm, and 9.98 and 8.97 ppm, respectively. According to  $^{13}\text{C}$  NMR spectra, the peak values for C1, C2 and C5 observed at 160.90, 116.15 and 161.11 ppm in the monomer and 157.17, 95.90 and 179.71 ppm in the oligomer, respectively. As it is seen in Figure 3, because of C-C coupling system a new peak was observed at 117.83 ppm. The  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of O-2-MPIMP has shown C-C and C-O coupling systems. The phenyl rings in the oligomer appear to be linked primarily at *ortho* and oxyphenylene positions. The reaction mechanism on the coupling selectivity



Scheme III. The reaction mechanism of oligomer formation.

has been studied by Kaya et al. and two possible reaction mechanisms (Scheme II) for the C-C and C-O couplings have been proposed [22]. Interconversion combinations of radical units and formation of dimer, trimer, tetramer and pentamer units are proposed as follows (Scheme III). The SEC spectral data and the results of FTIR,  $^1\text{H}$  NMR and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of O-2-MPIMP have supported each other.

**Thermal Analyses of 2-MPIMP and O-2-MPIMP**  
 TG-DTG-DTA curves of monomer and oligomer are given in Figures 5 and 6. The initial degradation temperature, 50% weight loss of 2-MPIMP and oligomer were found to be 205°C and 573°C, respectively. According to DTG curve, thermal degradation of 2-MPIMP was completed in two steps. Degradation formed in the first step as 29.41% at the temperatures between 90-328°C. The second step of degradation formed as 27.66% at the temperatures between 328-1000°C.  $T_{\text{max}}$  values of 2-MPIMP were observed in 227°C and 407°C. According to DTA analysis, two exothermic peaks were observed at 216°C and 389°C. Also two endothermic peaks were observed at 183 and 254°C. The initial degradation temperature, 50% and 59.11% weight loss of O-2-MPIMP found to be 240°C, 544°C, and 1000°C, respectively. According to DTG curve,  $T_{\text{max}}$  value of O-2-MPIMP was observed at 314°C. Because of long conjugated band systems, oligomer demonstrated higher resistance against high temperature than monomer and it was more stable than monomer against temperature and thermal decomposition. The high thermal stability of O-2-MPIMP demonstrated to be formed by more C-C than C-O coupling systems.

The voltammetric measurements of 2-MPIMP and

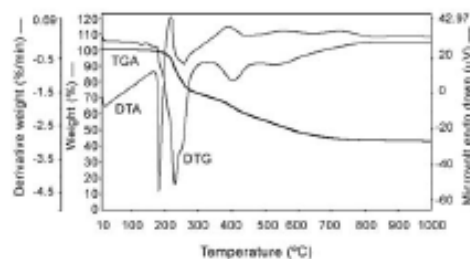


Figure 5. TG-DTG-DTA curves of 2-MPIMP.

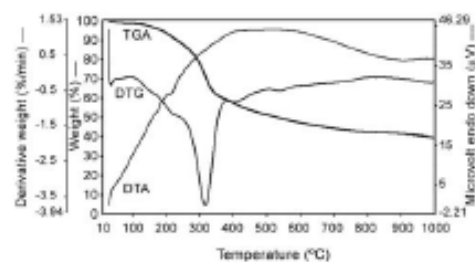


Figure 6. TG-DTG-DTA curves of O-2-MPIMP.

O-2-MPIMP were carried out in acetonitrile and DMSO, respectively. The HOMO and LUMO energy levels of 2-MPIMP and O-2-MPIMP were determined from the onset potentials of the  $n$ -doping ( $\phi_n$ ) and  $p$ -doping ( $\phi_p$ ), respectively (Figure 7). The HOMO and LUMO energy levels and electrochemical band gaps [24] ( $E_g$ ), ( $E_g = \Delta\phi = \phi_p - \phi_n$ ) of 2-MPIMP and O-2-MPIMP were found to be -5.11, -5.09; -2.74, -2.92; 2.37 and 2.17 eV, respectively. Similar results were observed in oligo-2-[(4-chlorophenyl)iminomethyl-ene]phenol and its some oligomer-metal complexes [23].

The absorption spectra of 2-MPIMP and O-2-MPIMP were recorded by using MeOH and DMSO at 25°C (Figure 8) and  $\lambda_{\text{max}}$  and  $E_g$  values of 2-MPIMP and O-2-MPIMP were found to be 324 nm, 380 nm, and 3.22 eV and 2.50 eV, respectively. Due to more extended conjugation, compared with the monomer,

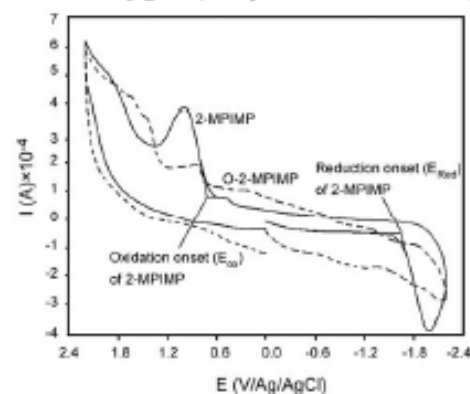


Figure 7. Cyclic voltammograms of monomer and oligomer.



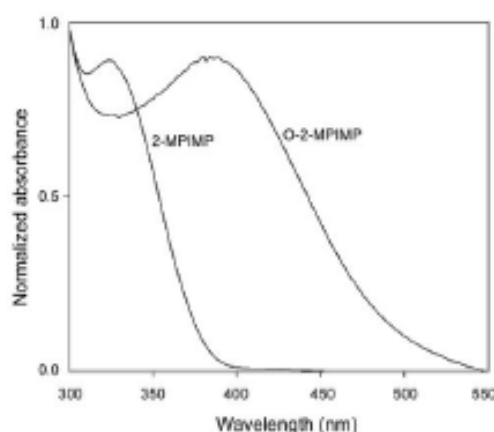


Figure 8. Absorption spectra of monomer and oligomer.

the absorption band of oligomer broadened and highly shifted to low energy range. Figure 8 shows that the absorption maximum ( $\lambda_{max}$ ) of oligomer and exhibited 56 nm red shifted as compared to monomer. While the optical band gap value of oligo-2-[(4-chlorophenyl)iminomethylene]phenol was found to be 3.10 eV [23], this value of O-2-MPIMP was 2.50 eV. This change has been due to the structures of oligomers.

The conductivity values of monomer and oligomer were  $10^{-10}$ - $10^{-9}$  S/cm after being doped with iodine. When doped with iodine, their conductivities could be increased by about five orders of magnitude (up to  $10^{-4}$  S/cm). Figure 9 shows the results of 2-MPIMP and O-2-MPIMP doped with iodine at various time lengths at 25°C. In doping of 2-MPIMP and O-2-MPIMP with iodine, the conductivities of 2-MPIMP

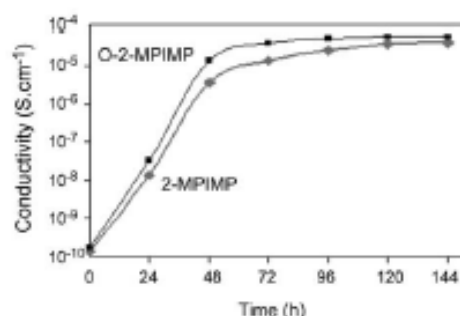
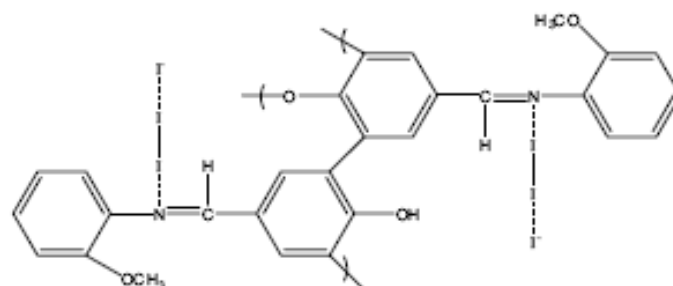


Figure 9. Electrical conductivity of I<sub>2</sub>-doped monomer and oligomer vs. doping time at 25°C.

and O-2-MPIMP first increase greatly with doping time, but then tends to level-off. The maximal conductivities of monomer and oligomer were  $3.84 \times 10^{-5}$  S/cm and  $5.86 \times 10^{-5}$  S/cm (Figure 9). The increase in conductivity could indicate that a charge-transfer complex between 2-MPIMP and O-2-MPIMP and dopant iodine was continuously formed.

Consequently, Figure 9 not only shows the conductivity/doping time relationship but also indicates how quickly the doping reaction takes place. The experimental results showed that a longer doping time is needed to obtain the maximal conductivity. As a result, the conductivity/doping time curve varies with doping conditions. In order to exclude the influence of doping conditions, the conductivities of doped monomer and oligomer have been related with doping extent (Figure 9). Diaz et al. have suggested the conductivity mechanisms of Schiff base oligomer and polymer for doping with iodine [1]. Nitrogen is a very electronegative element and it is capable of coordinat-



Scheme IV. Coordination of iodine during O-2-MPIMP doping.

ing with iodine molecule. On the nitrogen atom coordination of iodine with Schiff base oligomer and/or polymer and pyridine compounds there is a suggested mechanism available in the literature (Scheme IV) [17,23].

## CONCLUSION

Oligo-4-[(2-methoxyphenylimino)methyl]phenol with Schiff base substitute has been synthesized by oxidants such as air and NaOCl in an aqueous alkaline medium. The yield of O-2-MPIMP was found to be 38.72% and 72.21% for air and NaOCl oxidants, respectively. At the oxidative polycondensation reaction of 2-MPIMP, NaOCl demonstrated higher activity than air. FTIR, <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR data have all demonstrated *ortho*-carbons and phenolic -OH group of phenol rings forming an oligomer during oxidative polycondensation of 2-MPIMP. Thermal analysis results have demonstrated to be enough resistant against thermal degradation of synthesized oligomer. The carbines residue of O-2-MPIMP was found in high amount of 40.89% at 1000°C. Properties of monomer and oligomer with potential low-band gap characteristics were determined. The band gap value of monomer was higher than oligomer. This is a result of the azomethine group that is an electron-donor. This increases the HOMO more than the LUMO and therefore lowers the band gap. The observed band gaps are sufficiently low to make this oligomer highly promising for photovoltaic applications. These types of molecules can be utilized as organic electroluminescent devices (OLED) in organic electronic technologies.

## ACKNOWLEDGEMENT

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

## REFERENCES

1. Diaz FR, Moreno J, Tagle LH, East GA, Radic D, Synthesis, characterization and electrical proper-

ties of polyimines derived from selenophene, *Synth Met*, **100**, 187-193, 1999.

2. Suh SC, Shim SC, Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical non-linearity, *Synth Met*, **114**, 91-95, 2000.
3. Bredas JL, Chance RR, *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities*. In: *Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics*, Kluwer Academic, Dordrecht, The Netherlands, 1990.
4. Marder SR, Sohn JR, Stucky GD, *Materials for Non-linear Optics: Chemical Perspectives*, ACS, Washington, DC, 1991.
5. Ledoux-Rak I, Dodabalapur A, Blom P, Novel organic materials and technological advances for photonics, *Synth Met*, **127**, 1-2, 2002.
6. Al Shawabkeh AF, Al Wahab HA, Shahab YA, Temperature dependence of the electrical conductivity of some conjugated polyazomethines, *J Optoelectron Adv Mater*, **9**, 2075-2077, 2007.
7. Nishide H, Yoshioka N, Tsuchida E, Inoue H, Coordination, structure and magnetic properties of poly(pyridilene-methylidene-nitriloirons), *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, **27**, 497-505, 1989.
8. Mazur M, Kaminska AM, Bukowska J, Surface-catalyzed growth of poly(2-methoxyaniline) on gold, *Electrochimica Acta*, **52**, 5669-5676, 2007.
9. Gupta RK, Singh RA, Solid-state organic batteries based on polymer composites of charge-transfer materials, *J Polym Res*, **12**, 189-195, 2005.
10. Koval'chuk EP, Stratan NV, Reshetnyak OV, Blazejowski J, Wittingham MS, Synthesis and properties of the polyanisidines, *Solid State Ionics*, **141**, 217-224, 2001.
11. Khuhawar MY, Shah A, Mughal MA, Preparation and characterization of Schiff base polymers derived from 4,4'-methylenebis(cinnamaldehyde), *J Polym Sci*, **25**, 399-407, 2007.
12. Cianga I, Ivanoiu M, Synthesis of poly(Schiff-base)s by organometallic processes, *Eur Polym J*, **42**, 1922-1933, 2006.
13. Racles C, Cozan V, Sajo I, Influence of chemical structure on processing and thermotropic properties of poly(siloxano-azomethine)s, *High Perform Polym*, **19**, 541-552, 2007.
14. Bereket G, Hur E, Sahin Y, Electrochemical synthesis and anti-corrosive properties of polyaniline

- poly(2-anisidine) and poly(aniline-co-2-anisidine) films on stainless steel, *Prog Org Coat*, **54**, 63-72, 2005.
15. Andrade AA, Castro MPP, Rocha AM, Vargas H, Bastos NMS, Giacomini RA, Miranda PCML, Jacinto C, Catunda T, Evaluation of thermo-optical properties of poly(2-methoxyaniline) solutions, *Chem Phys Lett*, **442**, 400-404, 2007.
  16. Kaya I, Senol D, Synthesis and characterization of oligo-2-hydroxy-1-naphthaldehyde and its Schiff base oligomers, *J Appl Polym Sci*, **90**, 442-450, 2003.
  17. Sakai H, Matsuyama T, Maeda Y, Yamaoka H, An <sup>129</sup>I Mössbauer spectroscopic study of iodine doped in poly(vinylpyridines), *J Chem Phys*, **75**, 5155-5159, 1981.
  18. Ragimov AV, Mamedov BA, Gasanova SG, New efficient dielectric and antistatic materials based on oligoaminophenols, *Polym Int*, **43**, 343-346, 1997.
  19. Choi MK, Kim HL, Suh DH, Changes of fluorescence color in novel poly(azomethine) by the acidity variation, *J Appl Polym Sci*, **101**, 1228-1233, 2006.
  20. Kenawy ER, Abdel-Hay FI, El-Magd AA, Mahmoud Y, Synthesis and antimicrobial activity of some polymers derived from modified amino polyacrylamide by reacting it with benzoate esters and benzaldehyde derivatives, *J Appl Polym Sci*, **99**, 2428-2437, 2006.
  21. Kaya I, Demir HÖ, Vilayetoğlu AR, The synthesis and characterization of planar oligophenol with Schiff base substitute, *Synth Met*, **126**, 183-191, 2002.
  22. Kaya I, Koyuncu S, The synthesis and characterization of oligo-N-4-aminopyridine, oligo-2-[(pyridine-4-yl-imino)methyl]phenol and its some oligomer-metal complexes, *Polymer*, **44**, 7299-7309, 2003.
  23. Kaya I, Koyuncu S, Conductivity and band gap of oligo-2-[(4-chlorophenyl)imino-methylene]phenol and its some oligomer-metal complexes, *Mater Lett*, **60**, 1922-1926, 2006.
  24. Li Y, Cao Y, Gao J, Wang D, Yu G, Heeger AJ, Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells, *Synth Met*, **99**, 243-248, 1999.

## TABLolar

Tablo 4.1.1.1.	1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün hava ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	51
Tablo 4.1.1.2.	1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	52
Tablo 4.1.1.3.	1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	53
Tablo 4.1.2.1.	4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün hava ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	54
Tablo 4.1.2.2.	4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	55
Tablo 4.1.2.3.	4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	56
Tablo 4.1.3.1.	4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün hava ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	58
Tablo 4.1.3.2.	4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	59
Tablo 4.1.4.1.	2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün hava ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	60
Tablo 4.1.4.2.	4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	61
Tablo 4.1.5.2.	2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	63

Tablo 4.1.5.3.	2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidatif polikondenzasyonu reaksiyon şartları.....	64
Tablo 4.2.1.	Sentezlenen maddelerin FT-IR verileri.....	72
Tablo 4.2.4.1.	2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR verileri .....	81
Tablo 4.2.4.2.	Oligo-2- [(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR verileri.....	83
Tablo 4.2.4.3.	2- [(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR verileri.....	85
Tablo 4.2.4.4.	O-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR verileri.....	87
Tablo 4.2.4.5.	4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR verileri.....	89
Tablo 4.2.4.6.	O-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR verileri.....	91
Tablo 4.2.4.7.	4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR verileri.....	93
Tablo 4.2.4.8.	O-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR verileri.....	95
Tablo 4.2.4.9.	1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>1</sup> H-NMR verileri.....	97
Tablo 4.2.4.10.	O-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>1</sup> H-NMR verileri.....	99
Tablo 4.2.5.1.	2- [(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR verileri.....	100
Tablo 4.2.5.2.	O-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR verileri.....	101
Tablo 4.2.5.3.	2- [(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR verileri.....	103
Tablo 4.2.5.4.	O-2- [(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR	

	verileri.....	104
Tablo 4.2.5.5.	4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR verileri.....	105
Tablo 4.2.5.6.	O-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR verileri.....	106
Tablo 4.2.5.7.	4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR verileri.....	108
Tablo 4.2.5.8.	O-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR verileri.....	109
Tablo 4.2.5.9.	1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>13</sup> C-NMR verileri .....	110
Tablo 4.2.5.10.	O-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu verileri.....	111
Tablo 4.3.1.1.	4-2-MFİMİF, 2-2-MFİMİF, 2-4-MFİMİF,4-4-MFİMİF, 1-2-MFİMİN2 ve polimerlerine ait termal dataların karşılaştırılması .....	122
Tablo 4.3.2.1.	4-4-MFİMİF'ün 1)hava 2) hava 3)NaOCl, 4) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları.....	124
Tablo 4.3.2.2.	2-4-MFİMİF'ün 1) hava 2) hava 3)NaOCl 4)NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları.....	126
Tablo 4.3.2.3.	2-2-MFİMİF'ün 1)hava 2)NaOCl 3) NaOCl 4)NaOCl 5)H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları.....	129
Tablo 4.3.2.4.	4-2-MFİMİF'ün 1)NaOCl 2) NaOCl 3)Hava İle oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları.....	130
Tablo 4.3.2.5.	1-2-MFİMİN2'ün 1)NaOCl 2) Hava 3)NaOCl ile	

	oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları.....	133
Tablo 4.4.1.1.	2-2MFİMF, O-2-2-MFİMF, 2-4-MFİMF, O-2-4-MFİMF, 4-2-MFİMF, O-4-2-MFİMF'ün iyot ile doplanması sonucu zamana bağlı iletkenlik değerleri ..	134
Tablo 4.4.1.2.	4-4-MFİMF, O-4-4-MFİMF, 1-2-MFİMN2, O-1-2-MFİMN2'ün iyot ile doplanması sonucu zamana bağlı iletkenlik değerleri ..	135
Tablo 4.4.2.1.	Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal analiz sonuçları.....	144
Tablo 4.4.3.1.	2-2-MFİMF, O-2-2-MFİMF, 4-2-MFİMF, O-4-2-MFİMF, 4-4-MFİMF, O- 4-4-MFİMF, 1-2-MFİMN2, O-1-2-MFİMN2'ün $\lambda_{max}$ ve optik band boşluğu değerleri.....	148

## ŞEKİLLER

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 3.2.1.	4-[(2-metoksifenilimino)metil] fenol'ün sentezi.....	38
Şekil 3.2.1.1.	Oligo- 4-[(2-metoksifenilimino)metil] fenol'ün bazik sulu ortamda hava ile sentezi.....	38

Şekil 3.2.1.2.	Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil] fenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi.....	39
Şekil 3.2.2.	2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün sentezi.....	40
Şekil 3.2.2.1.	Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün bazik sulu ortamda hava ile sentezi.....	40
Şekil 3.2.2.2.	Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi.....	41
Şekil 3.2.2.3.	Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün bazik sulu ortamda H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile sentezi.....	42
Şekil 3.2.3.	2-[(4-metoksifenilimino)metil] fenol'ün sentezi.....	42
Şekil 3.2.3.1.	Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil] fenol'ün bazik sulu ortamda hava ile sentezi.....	43
Şekil 3.2.3.2	Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil] fenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi.....	43
Şekil 3.2.3.3.	Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil] fenol'ün bazik sulu ortamda H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile sentezi.....	44
Şekil 3.2.4.	4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün sentezi.....	44
Şekil 3.2.4.1.	Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün bazik sulu ortamda hava ile sentezi.....	45
Şekil 3.2.4.2.	Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi.....	46
Şekil 3.2.5.1.	Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün bazik sulu ortamda hava ile sentezi.....	47



Şekil 3.2.5.2	Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi.....	48
Şekil 3.2.5.3.	Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün bazik sulu ortamda H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile sentezi.....	49
Şekil 4.2.1.1.	4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumu.....	65
Şekil 4.2.1.2.	Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumu.....	66
Şekil 4.2.1.3.	2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumu.....	66
Şekil 4.2.1.4.	Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumu.....	67
Şekil 4.2.1.5.	2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumu.....	68
Şekil 4.2.1.6.	Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumu.....	69
Şekil 4.2.1.7.	4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumu.....	69
Şekil 4.2.1.8.	Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün FT-IR spektrumu.....	70
Şekil 4.2.1.9.	1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün FT-IR spektrumu.....	71
Şekil4.2.1.10	Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün FT-IR spektrumu.....	71
Şekil 4.2.2.1.	4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis spektrumu.....	73
Şekil 4.2.2.2.	Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis spektrumu.....	73
Şekil 4.2.2.3.	2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis spektrumu.....	74
Şekil 4.2.2.4.	Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis spektrumu.....	74
Şekil 4.2.2.5.	2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis spektrumu.....	75

Şekil 4.2.2.6.	Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis spektrumu.....	75
Şekil 4.2.2.7.	4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis spektrumu.....	76
Şekil 4.2.2.8.	Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün UV-Vis spektrumu.....	76
Şekil 4.2.2.9.	1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün UV-Vis spektrumu.....	77
Şekil 4.2.2.10	Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün UV-Vis spektrumu.....	77
Şekil 4.2.4.1.	2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	80
Şekil 4.2.4.2.	Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	82
Şekil 4.2.4.3.	2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	84
Şekil 4.2.4.4.	Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	86
Şekil 4.2.4.5.	4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	88
Şekil 4.2.4.6.	Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	90
Şekil 4.2.4.7.	4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	92
Şekil 4.2.4.8.	Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	94
Şekil 4.2.4.9.	1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	96
Şekil 4.2.4.10	Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	98
Şekil 4.2.5.1.	2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	100
Şekil 4.2.5.2.	Oligo-2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	101

Şekil 4.2.5.3.	2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	102
Şekil 4.2.5.4.	Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	103
Şekil 4.2.5.5.	4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	105
Şekil 4.2.5.6.	Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	106
Şekil 4.2.5.7.	4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	107
Şekil 4.2.5.8.	Oligo-4-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	108
Şekil 4.2.5.9.	1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	109
Şekil4.2.5.10.	Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün <sup>13</sup> C-NMR spektrumu.....	111
Şekil4.3.1.1.1	4-[(4metoksifenilimino)metil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	112
Şekil4.3.1.1.2	Oligo-4-[(4metoksifenilimino)metil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	113
Şekil4.3.1.2.1.	2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	114
Şekil4.3.1.2.2.	Oligo-2-[(4-metoksifenilimino)metil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	115
Şekil4.3.1.3.1.	2-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	116
Şekil4.3.1.3.2.	Oligo-2-[(2metoksifenilimino)metil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	117
Şekil4.3.1.4.1.	4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	118
Şekil4.3.1.4.2.	Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	119
Şekil4.3.1.5.1.	1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	120

Şekil 4.3.1.5.2.	Oligo-1-[(2-metoksifenilimino)metil]naftalen-2-ol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	121
Şekil 4.3.2.1.	4-4-MFİMF'ün; a)hava (3 saat, 70°C), b)hava (20 saat, 70°C), c)NaOCl ve d) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analizleri.....	123
Şekil 4.3.2.2.	2-4-MFİMF'ün; a) hava (3 saat, 70°C), b) hava (20 saat, 70°C), c) NaOCl (15 saat, 70°C) ve d) NaOCl (5 saat, 90°C) ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analizleri.....	127
Şekil 4.3.2.3.	2-2-MFİMF'ün; a) hava b) NaOCl (20 saat, 70°C, 0,05 M. KOH), c) NaOCl (20 saat, 70°C, 0,1 M. KOH), d)NaOCl (20 saat, 70°C, 0,125 M.KOH) ve e) H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analizleri.....	128
Şekil 4.3.2.4.	4-2-MFİMF'ün; a) NaOCl (20 saat, 60°C), b) NaOCl oksidant (3 saat, 90°C) ve c) hava ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analizleri.....	131
Şekil 4.3.2.5.	1-2-MFİMN <sub>2</sub> 'ün; a) NaOCl (10 saat, 50°C), b) hava ve c) NaOCl (20 saat, 80°C) ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analizleri.....	132
Şekil 4.4.1.1.	2-4-MFİMF ve O-2-4-MFİMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.....	135
Şekil 4.4.1.2.	4-2-MFİMF ve O-4-2-MFİMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.....	136
Şekil 4.4.1.3.	2-2-MFİMF ve O-2-2-MFİMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.....	137
Şekil 4.4.1.4.	4-4-MFİMF ve O-4-4-MFİMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.....	138
Şekil 4.4.1.5.	1-2-MFİMN <sub>2</sub> ve O-1-2-MFİMN <sub>2</sub> 'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.....	139
Şekil 4.4.1.6.	O-4-2-MFİMF'ün iyot ile koordinasyonu.....	140
Şekil 4.4.2.1.	2-2-MFİMF ve O-2-2-MFİMF'ün döngüsel voltamogramı...	141
Şekil 4.4.2.2.	2-4-MFİMF ve O-2-4-MFİMF'ün döngüsel voltamogramı...	142
Şekil 4.4.2.3.	4-4-MFİMF ve O-4-4-MFİMF'ün döngüsel voltamogramı...	142
Şekil 4.4.2.4.	4-2-MFİMF ve O-4-2-MFİMF'ün döngüsel voltamogramı....	143

Şekil 4.4.2.5.	1-2-MFİMN2 ve O-1-2-MFİMN2' ün döngüsel voltamogram	143
Şekil 4.4.3.1.	4-2-MFİMF ve O-4-2-MFİMF'ün absorpsiyon spektrumları.	146
Şekil 4.4.3.2.	4-4-MFİMF ve O-4-4-MFİMF'ün absorpsiyon spektrumları.	146
Şekil 4.4.3.3.	1-2-MFİMN2 ve O-1-2-MFİMN2'ün absorpsiyon spektrumları.....	147
Şekil 4.4.3.4.	2-2-MFİMF ve O-2-2-MFİMF'ün absorpsiyon spektrumları..	147

## Yaşam Öyküsü

1966 yılında İzmir'in Selçuk ilçesinde doğdum. İlköğretim ve liseyi Selçuk'ta tamamladım. 1984 yılında Orta Doğu Teknik Üniversitesi Eğitim Fakültesi, Kimya Öğretmenliği bölümüne yerleştim.1989 yılında lisans eğitimini tamamladım.1990 yılının ocak ayında Çanakkale Anadolu Lisesinde kimya öğretmeni olarak göreve başladım.

1995 yılında evlendim.Eşimin işi dolayısıyla Keşan Anadolu Lisesine atandım. Gülin Sena ve Gülce Sema adında iki kızım var.

2000 yılında eşimin emekli olmasıyla Çanakkale'ye yerleştik. Çanakkale Milli Piyango Anadolu lisesine atamam yapıldı. 2001-2003 yılları arasında Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya bölümünde yüksek lisans eğitimini tamamladım. 2003 yılında yine Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya bölümünde doktora eğitime başladım. Halen Çanakkale Milli Piyango Anadolu lisesinde kimya öğretmeni olarak çalışıyorum.

SEMRA KOÇA