

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

ALİFATİK VE AROMATİK GRUP
İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU

Seçil UYSAL

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 16.07.2009

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Seçil UYSAL, tarafından **Prof. Dr. İsmet KAYA** yönetiminde hazırlanan “**Alifatik ve Aromatik Grup İçeren İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

Jüri Başkanı

Yard. Doç. Dr. Önder AYYILDIZ

Doç. Dr. Yusuf DİLGİN

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Sıra No: 450

Tez Savunma Tarihi:16/07/2009

Prof. Dr. Neşet AYDIN

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

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

TEŞEKKÜR

Tez çalıőmamı bilgi ve yardımlarıyla yönlendiren, desteğini ve bilimsel tecrübelerini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam, tez danıőmanım Prof. Dr. İsmet KAYA'ya sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim boyunca engin bilgilerinden yararlandığım Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR'e teşekkür ederim.

Tez çalıőmalarım esnasında benimle bilgi ve deneyimlerini paylaőan Uzm. Dilek ŐENOL BAHECEİ'ye, Arő. Gör. Mehmet YILDIRIM'a, doktora öğrencisi Aysel AYDIN'a teőekkürlerimi sunarım.

Çalıőmalarım süresince yardımlarını ve manevi desteklerini gördüğüm çalışma arkadaşlarıma ve tüm eğitim-öğretim hayatım boyunca bana her konuda sonsuz destek veren çok sevdiğim aileme çok teşekkür ederim.

Seçil UYSAL

SİMGELER ve KISALTMALAR

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
DCPMDP	2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol
ODCPMDP	Oligo-2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol
PDMDP	2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitrilometililiden]difenol
P-PDMDP	Poli-2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitrilometililiden]difenol
MeOH	Metanol
H ₂ SO ₄	Sülfirik Asit
DMF	Dimetilformamid
THF	Tetrahidrofur
DMSO	dimetilsülfoksit
CHCl ₃	Kloroform
HCl	Hidroklorik Asit
KOH	Potasyum Hidroksit
NaOCl	Sodyum Hipoklorit
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
TMS	Tetrametilsilan
ATR	Attenuated Total Reflectance (Azalan Tam Yansıma Spektroskopisi)
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
DTG	Diferansiyel Termal Gravimetri
SEC	Size Exclusion Chromatography (Büyükölçü Ayırma Kromatografisi)
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
E _g	Optik Bant Boşluğu
E' _g	Elektrokimyasal Bant Boşluğu
HOMO	(Highest Occupied Molecular Orbital) En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
LUMO	(Lowest Occupied Molecular Orbital) En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
PDI	Polidisperslik İndeksi
\bar{M}_n	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
\bar{M}_w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
\bar{M}_v	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı
\bar{M}_z	Z-Ortalama Molekül Ağırlığı

ÖZET

ALİFATİK VE AROMATİK GRUP İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Seçil UYSAL

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

16.07.2009, 80

2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları sulu alkali ortamda 40-90°C sıcaklık aralığında incelendi. Reaksiyonlarda yükseltgen olarak NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni kullanıldı. 2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitrilometililiden]difenol'ün polimeri aşılama yöntemi ile sentezlendi. 2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitrilometililiden]difenol'ün Cu⁺², Co⁺², Ni⁺², Cd⁺², Zn⁺², Pb⁺² ve U⁺² metal tuzları ile Schiff bazı-metal kompleksleri sentezlendi. Elde edilen monomer, oligomer ve polimerin yapı ve özellikleri değişik spektral teknikler, iletkenlik ve döngüsel voltametri gibi elektrokimyasal yöntemler ile karakterize edildi. Sentezlenen tüm bileşiklerin termal özellikleri TGA-DTA analizleri ile belirlendi. Elde edilen oligomerin molekül ağırlığı SEC ölçümlerinden tayin edildi.

Anahtar Sözcükler: Oksidatif polikondenzasyon; Poliiiminler; Oligo-2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol; Poli-2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitrilometililiden]difenol; Metal kompleksleri; Termal analiz.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IMINE POLYMERS CONTAINING ALIPHATIC AND AROMATIC GROUPS

Seçil UYSAL

Çanakkale Onsekiz Mart University

Faculty of Sciences and Arts

Department of Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

16.07.2009, 80

The oxidative polycondensation reaction conditions of 2,2'-[(2,5-dichloro-1,4-phenylene) bisnitrilomethylylidene]diphenol were examined between 40-90°C temperature in a aquaus alkaline medium. NaOCl, H₂O₂ and air oxygen were used as oxidants in reactions. Synthesized polymer of 2,2'-piperazine-1,4-diylbis[propane-3,1-diyl nitrilomethylylidene]diphenol with graft polycondensation method. And its Schiff base-metal complexes were synthesized with Cu⁺², Co⁺², Ni⁺², Cd⁺², Zn⁺², Pb⁺² ve U⁺² metal salts. Both the structures and properties of oligomer, polymer and monomers were characterized by spectral techniques, conductivity and cyclic voltametry (CV). Thermal properties of all synthesized compounds were determined by TGA-DTA analysis. Molecular weight of the oligomer was calculated by SEC analysis.

Keywords: Oxidative polycondensation; Polyimines; Oligo-2,2'-[(2,5-dichloro-1,4-phenylene)bisnitrilomethylylidene]diphenol; Poly-2,2'-piperazine-1,4-diylbis[propane-3,1-diyl nitrilomethylylidene]diphenol; Metal complexes; Thermal analysis.

İÇERİK

	Sayfa
TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	v
ÖZET.....	vii
ABSTRACT.....	viii
BÖLÜM 1 – GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	2
2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	2
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	2
2.3. Polimerleşme Reaksiyonları.....	4
2.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	5
2.3.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu.....	6
2.3.2.1. Serbest Radikalik Katılma Polimerizasyonu.....	6
2.3.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu.....	9
2.3.2.2.1. Katyonik Polimerizasyon.....	10
2.3.2.2.2. Anyonik Polimerizasyon.....	10
2.4. Polimerlerde Mol Kütlesi Türleri.....	11
2.5. Polimerlerin Isıl Özellikleri ve Isıl Analizler.....	13
2.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	13
2.5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	14
2.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	14
3. Schiff Bazları ve Schiff Bazları ile ilgili yapılan çalışmalar.....	15
3.1. Schiff Bazlarının Sentezi.....	16

4. Poliiminler ve Poliminlerle ilgili yapılan çalışmalar.....	17
5. Oligofenoller ve Schiff Bazı Türevli Oligofenoller.....	24
6. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	27
BÖLÜM 3-MATERYAL VE YÖNTEM.....	29
3.1. Materyal.....	29
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	29
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	30
3.2. Yöntem.....	31
3.2.1. 2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün Sentezi.....	31
3.2.2. DCPMDP'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	31
3.2.3. 2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitrilometililiden]difenol'ün Sentezi.....	32
3.2.4. Aşılama yöntemi ile PDMDP'ün polimerizasyonu.....	32
3.2.5. PDMDP'ün Metal Komplekslerinin Sentezi.....	33
3.2.6. Elektriksel Özellikler.....	34
3.2.7. Elektrokimyasal Özellikler.....	34
3.2.8. Optik Özellikler.....	34
3.2.9. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri.....	34
BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	37
4.1. DCPMDP'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi.....	37
4.1.1. DCPMDP'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	37
4.2. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri.....	38
4.2.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları.....	38
4.2.1.1. DCPMDP'ün FT-IR Spektrumu.....	38
4.2.1.2. ODCPMDP'ün FT-IR Spektrumu.....	39
4.2.1.3. PDMDP'ün FT-IR Spektrumu.....	40
4.2.1.4. Poli-PDMDP'ün FT-IR Spektrumu.....	41

4.2.1.5. Sentezlenen Metal Komplekslerinin FT-IR Spektrumları.....	43
4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H-NMR Spektrumları.....	45
4.2.2.1. 2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	45
4.2.2.2. Oligo-2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	46
4.2.2.3. 2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitrilometililiden]difenol'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	47
4.2.3. Sentezlenen Maddelerin ¹³ C-NMR Spektrumları.....	49
4.2.3.1. 2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol (DCPMDP) ve Oligo-2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün (ODCPMDP) ¹³ C-NMR Spektrumları.....	49
4.2.3.2. 2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitrilometililiden]difenol'ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	51
4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin TGA ve DTA Analizleri.....	53
4.2.5. Sentezlenen Schiff bazı ve oligomerinin elektriksel iletkenliklerinin İncelenmesi.....	59
4.2.6. Sentezlenen bileşiklerin floresans ölçümleri.....	61
4.2.7. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi.....	65
4.2.8. Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	68
4.2.9. Elementel analiz bulgularının değerlendirilmesi.....	70
4.2.10. ODCPMDP'ün SEC Analizi.....	70
4.3. 2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Mekanizması.....	71
BÖLÜM 5-SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	75
KAYNAKLAR.....	76
Ekler.....	I
Çizelgeler.....	II
Şekiller.....	III
Özgeçmiş.....	V

BÖLÜM 1**GİRİŞ**

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerleri oldukça önemlidir (Saçak, 2006, s.1).

Poliiminler, poli(azometinler) ya da Schiff bazı polimerleri olarak bilinirler ve konjuge polimerlerin bir örneğidirler (Adams, 1923). Aromatik poliazometinler yada Schiff bazı polimerler, özellikle fotonik ve optoelektronik uygulamalar ile geleceği parlak maddeler olarak, iplik oluşum, sıvı kristal, nonlineer optik, çevresel direnç, mekaniksel güç ve mükemmel termal kararlılığından dolayı bilenen konjuge polimerler arasındadır (Niu ve ark., 2004).

Oligofenoller ve onların türevleri elektron yapılarının özelliğinden dolayı çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Paramagnetizma, yarı iletkenlik, elektrokimyasal hücre ve yüksek enerjiye karşı dayanıklılık gibi birçok yararlı özelliklere sahiptirler (Mart, 2004).

Poliiminler ve türevlerinin yukarıda anlatılan özellikleri göz önüne alarak yapılan bu çalışmanın amacını şu şekilde özetleyebiliriz.

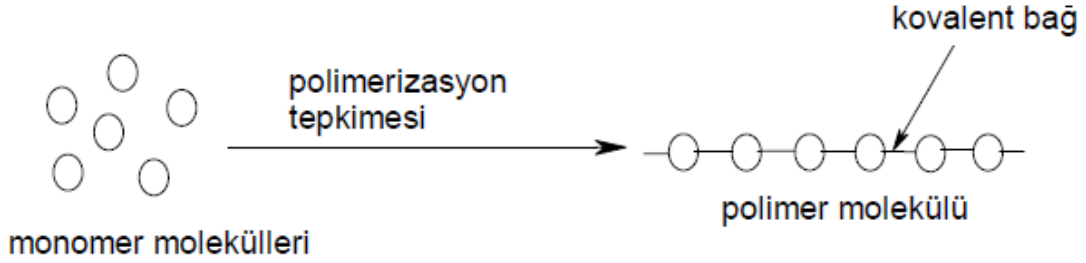
I. Schiff bazı türevli poliiminler olan Oligo-2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol ve poli-2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitrilometililiden]difenol'ün sentezi ve optimum reaksiyon şartlarının belirlenmesi,

II. Sentezlenen polimerlerin termal, elektrokimyasal, spektrokimyasal, optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi ve 2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitrilometililiden]difenol'ün metal komplekslerinin sentezi.

BÖLÜM 2 ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır. Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen -meros kelimelerinden türemiştir. Monomer molekülleri polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer moleküllerine dönüşürler (Saçak, 2006, s. 2).



Şekil 2.1. Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak polimer molekülünün oluşumu.

Doğada lif halinde bulunan yün, doğal ipek, pamuk ve keten türü polimerler giyim amacıyla insanlar tarafından ilk çağlardan bu yana kullanılmaktadır. Doğadaki en bol polimer olan selüloz (ağaçlar, bitkiler) insanların kullandığı ilk polimerler arasındadır (Saçak, 2006, s. 58).

Günümüz dünyasında polimerler çok bilinen ürünlerdir. İlk geliştirilen polimerlerden biri olan naylon suni ipeğe benzer; elbise, halat ve yelken yapımında kullanılır. Flor içeren polimer Teflon (politetrafloroetilen) yapışmayan tavalarda ve fırın tepsilerinde kullanılır. Polivinil klorür (PVC) gıda ambalajlarında, hortumlarda ve yer döşemelerinde kullanılır. Bütün olarak polimer endüstrisi büyük bir endüstridir (Petrucci, 2002, s. 427).

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler kaynaklarına göre doğal, yarı-sentetik ve sentetik polimerler şeklinde sınıflandırılabilir. Doğal polimerler, doğada kendiliğinden oluşan polimerlerdir ve insanlar her dönem bu polimerleri değişik alanlarda kullanmışlardır. Çok farklı doğal polimer

vardır. Bitki ve ağaçların temel yapısını oluşturan selüloz doğada en bol bulunan polimerdir. Yün, saç, tırnak protein yapısındaki doğal polimerlere örnektir.

Bazı durumlarda uygun işlemlerle doğal polimerlerin kimyasal yapıları değiştirilir ve başka özelliklere sahip polimerler hazırlanır. Doğal polimerlerden çıkılarak yapılarının değiştirilmesi ile elde edilen bu tür polimerlere yarı-sentetik polimerler denir.

Sentetik polimerler ise uygun monomer veya çıkış maddeleri kullanılarak insanlar tarafından hazırlanır. Sentetik polimerlere yönelik zaman içerisinde geliştirilmiş olan her türlü analiz teknikleri, test yöntemleri ve bilgi birikimleri doğal polimerlere uygulanabilir (Saçak, 2006, s. 40).

Polimerler doğal veya yapay olduklarına bakılmaksızın, sadece menşelerine dayanarak organik ve inorganik polimerler olarak da genel iki gruba ayrılabilir. Bu grupları kendi içlerinde organik-yapay ve organik-doğal, inorganik-yapay ve inorganik-doğal şeklinde de kısımlara ayırmak mümkündür (Akovalı, 1984, s. 7).

Polimerler yapılarına göre sınıflandırılabilirler. Tek bir monomer biriminin tekrarlanması ile oluşan polimerler “homopolimer“ adını alır. Örneğin etilen grubunun tekrarlandığı polietilen bir homopolimerdir. Eğer polimerler iki monomerin karışımından oluşuyorsa “kopolimer“ adını alırlar ve aşağıda örneklendiği gibi, a) ardaşık, b) blok ve c) gelişigüzel olabilirler.

a) Ardaşık:

-A-B-A-B-A- (Örnek: Stiren-Maleikanhidrit)

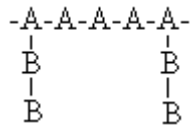
b) Blok:

-A-B-B-B-A- (Örnek: Stiren-İzopren)

c) Gelişigüzel:

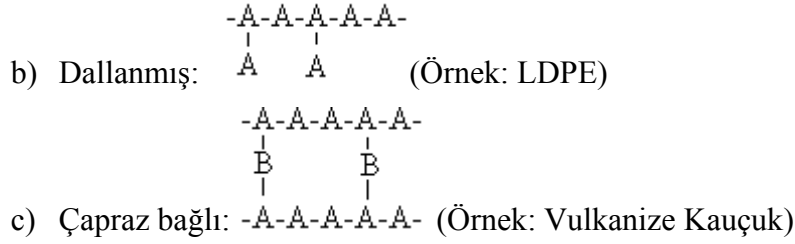
-A-A-B-A-B- (Örnek: Stiren-Metilmetakrilat)

Eğer bir polimerde ana zincire başka bir monomerin tekrarlandığı yan gruplar takılmışsa bu bir graft kopolimerdir.



Homo olsun kopolimer olsun polimerler aşağıda örneklendirildiği gibi; a) doğrusal, b) dallanmış veya c) çapraz bağlı olabilir.

a) Doğrusal: -A-A-A-A-A- (Örnek: HDPE)



Polimerler sentez yöntemlerine göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin, ester oluşumu gibi bir kondenzasyon reaksiyonu ile sentez edilen polimerler kondenzasyon polimerleri olarak adlandırılır. Eğer, sentez reaksiyonu bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine, zincirin halkaları gibi katılmasıyla oluşuyorsa polimerler zincir veya katılma polimerleridir.

Polimerler ısıya ve/veya çözücülere karşı gösterdikleri davranışa göre iki grup altında incelenirler.

- a) termoplastikler
- b) termosetler

Termoplastikler ısı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Bunlar doğrusal yapıdadırlar. Tekrar tekrar eritilip şekillendirilebilirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözünebilir ve böylece çözücü döküm gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler.

Termosetler ise çapraz bağlı, dolayısıyla çözünmez ve erimez polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözmek veya eritmekle şekillendirilemezler.

Polimerler fiziksel durumlarına göre de sınıflandırılabilirler. Örneğin amorf, kristalin, yarı kristalin polimerlerden söz edilebilir. Amorf polimerlerde polimer zincirleri gelişigüzel şekilde birbirinin içine girmiş yün yumakları şeklindedir. Kristalin polimerik yapılarda polimer zincirlerinin tamamı belli bir düzene girmiş veya kristallenmiştir. Yarı kristalin polimerlerde ise polimerik yapının bazı bölümleri kristalin, diğer bölümler amorf yapıdadır (Pişkin, 1987, s. 9).

2.3. Polimerleşme Reaksiyonları

Çok sayıdaki aynı veya farklı monomerlerin bir kimyasal işlemle birbirleriyle birleşerek uzun zincirler oluşturmasında polimerizasyon denir (Beşergil, 2003, s. 41).

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

- 1- Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon

2- Katılma Polimerizasyonu

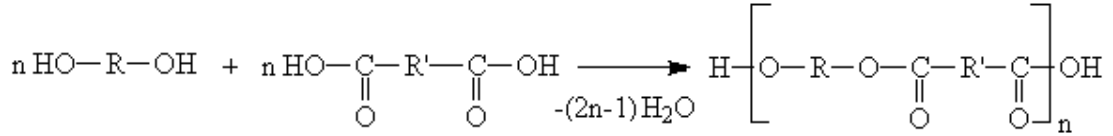
adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanır (Saçak, 2005, s.29).

2.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

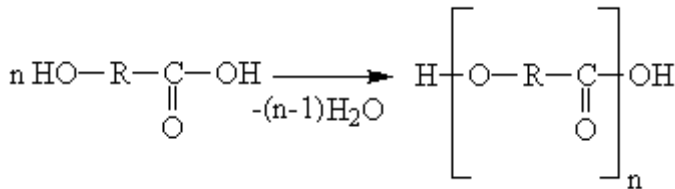
Kondenzasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde -OH, -COOH, -NH₂ türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında H₂O, HCl, NH₃ gibi küçük moleküller ayrılır (Saçak, 2005, s.30).

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

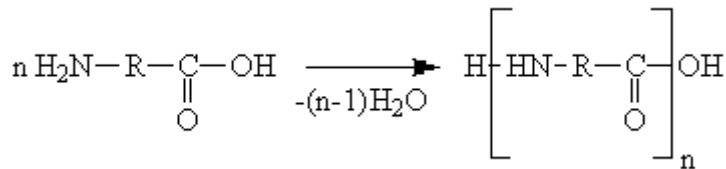
- i) Poliesterler, diol ve dikarboksilik asit arasındaki kondenzasyon tepkimelerinden sentezlenebilirler.



- ii) -OH ve -COOH gruplarını birlikte taşıyan bifonksiyonel moleküller,

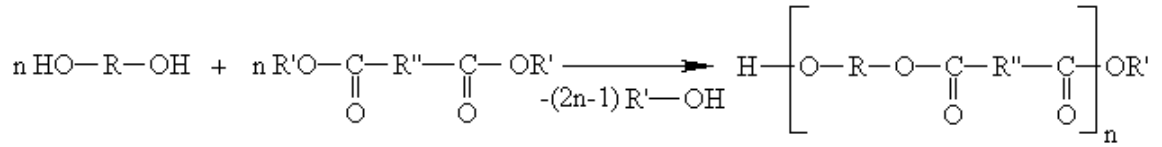


tepkimesinde olduğu gibi poliester verecek şekilde veya -NH₂ ve -COOH gruplarını birlikte taşıyan bifonksiyonel moleküller,

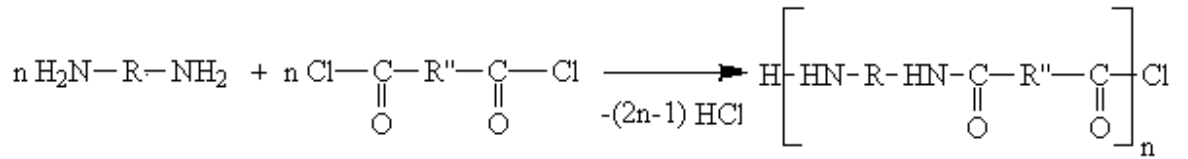


tepkimesiyle poliamit oluşturmak üzere kondenzasyon tepkimesine girebilirler.

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



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



2.3.2. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif bir merkeze birer birer katılarak polimer zincirini oluştururlar. Zincir büyümesi ve sonlanması birlikte ilerlediği için polimerizasyonun her aşamasında ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur (Saçak, 2005, s. 35).

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

2.3.2.1. Serbest Radikalik Katılma Polimerizasyonu

Radikalik katılma polimerizasyonu ayrıntılı bir şekilde araştırılmış ve özellikleri iyi bilinen bir polimerizasyon yöntemidir. Polimerizasyon radikaller üzerinden başlar ve zincir büyümesi yine radikaller üzerinden ilerler.

Radikal zincir polimerleşmesinde aktif merkezler, kararlı serbest radikallerin veya kolaylıkla parçalanarak serbest radikaller oluşturan bileşiklerin ortama konması veya herhangi bir şekilde monomerdeki n-bağının homolitik olarak kırılması yolu ile oluşturulur (Ekberov, 1995, s. 2).

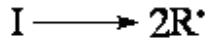
Katılma polimerizasyonuna yönelik ilk bilgiler 1920 lerde Staudinger tarafından verilmiş olup 1937'de Flory radikalik polimerizasyonun küçük moleküllü maddelerin

verdiği zincir tepkimelerine benzer şekilde; başlama, büyüme ve sonlanma adımları üzerinden ilerlediğini öne sürmüştür (Saçak, 2006, s. 247-248).

I. Başlama tepkimesi:

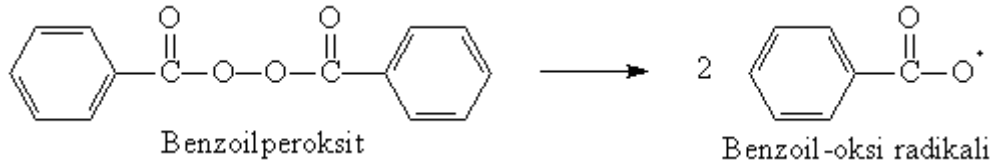
Bu tepkimede bir tek monomer taşıyan M_1 radikalleri meydana gelir. Böyle bir radikal oluşturmanın çeşitli yolları vardır. Termal veya fotokimyasal yolla radikal üretilbildiği gibi, monomer ile birleşebilecek özellikte radikaller veren başlatıcı maddelerin monomere katılması ile de olur.

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

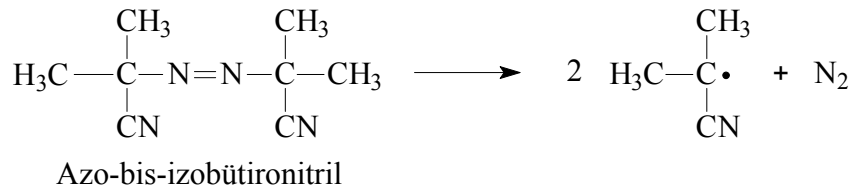


En çok kullanılan başlatıcılar, organik peroksitler ile azo bileşikleridir. Bunlardan azo-bis-izobütironitril ve benzoil peroksit en fazla kullanılanlarıdır (Akovalı, 1984, s. 91).

Benzoil peroksit iyi bir başlatıcıdır ve benzen, toluen gibi çözücülerde hazırlanan çözeltileri 70-80°C dolayına ısıtıldığında aşağıdaki tepkimeyle parçalanarak yeterli sayıda benzoil oksid radikali üretir (Saçak, 2005, s. 35).

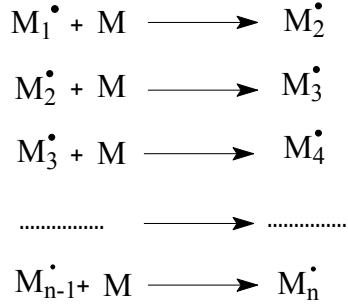


Azo-bis-izobütironitril aşağıdaki tepkime ile bir mol azot molekülü ve iki mol siyanopropil radikaline parçalanır. Azo bileşiklerinin bozunma sıcaklıkları düşük, kullanım sıcaklığı aralığı da geniştir. Bu nedenle yaygın kullanılan başlatıcılardır (Saçak, 2006, s. 254).



II. Büyüme tepkimesi:

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

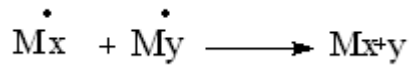


III. Sonlanma tepkimesi:

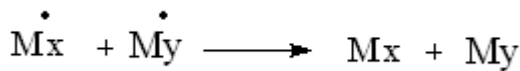
Radikaller bimolekül tepkime ile sonlanırlar. Çünkü radikallerin radikal karakterinin giderilmesi, ortaklanmamış elektronlarının başka bir elektronla ortaklanmasıyla sağlanır. Bu bakımdan sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gerekir.

Radikallerin sonlanması yani iki tek elektronun ortaklanması ya kombinasyonla veya disproporsiyonasyonla olur. Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşımaya karşı, disproporsiyonasyonla sonlanmada her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulunur (Akovalı 1984, s. 97).

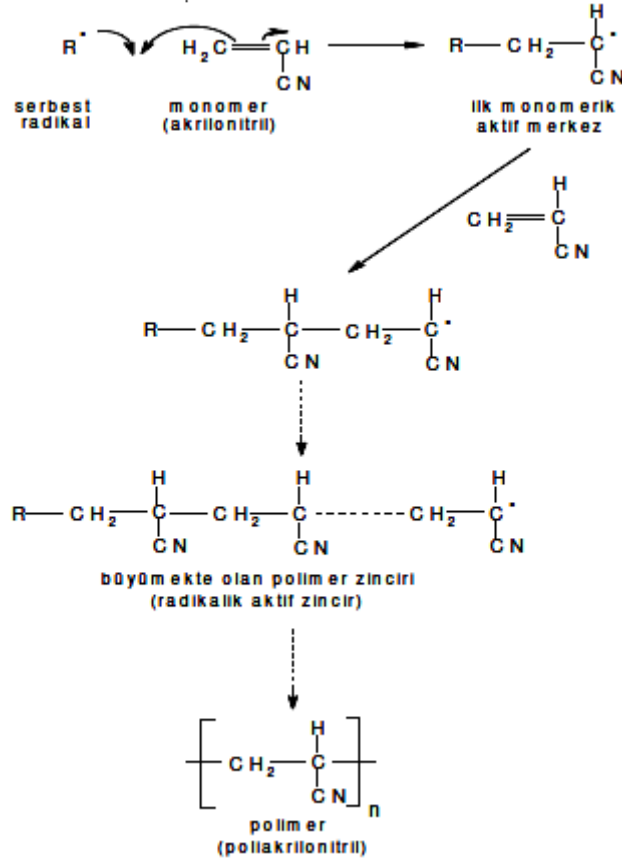
a-) kombinasyonla sonlanma



b-) disproporsiyonasyonla sonlanma



Genel olarak radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi Şekil 2.3.2.1'de gösterilmiştir.



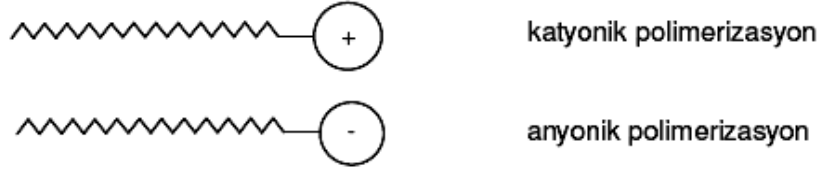
Şekil 2.3.2.1. Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi.

Zincir polimerizasyonu ile üretilen önemli ürünler arasında polietilen, polipropilen, polistiren, poli(metil metakrilat), poli(vinil klorür) ve politetrafluoroetilen gibi plastikler; poliizopren, polikloropren, polibütadien, stiren ve akrilonitrille polibütadien kopolimerleri gibi elastomerler; viniliden klorür ve akrilonitril kopolimerlerine dayanan fiberler sayılabilir (Beşergil, 2003, s. 154).

2.3.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu

İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesinden artı yada eksi yüklü aktif merkezlerin sorumlu olduğu katılma polimerizasyonu türüdür. Monomer molekülleri zincir uçlarındaki iyonik aktif merkezlere radikalik polimerizasyona benzer şekilde katılarak polimer molekülünü büyütürler. Aktif merkezin yükü eksi ise anyonik katılma polimerizasyonu, artı ise katyonik katılma polimerizasyonu tanımlamaları kullanılır (Saçak, 2006, s. 325).

Katyonik ve anyonik polimerizasyonda oluşan kationik ve anyonik polimer zincirleri Şekil 2.3.2.2.1’de verilmiştir.



Şekil 2.3.2.2.1. Katyonik ve anyonik polimer zincirleri

2.3.2.2.1. Katyonik Polimerizasyon

Katyonik polimerizasyon artı yüklü aktif merkezler üzerinden ilerleyen iyonik polimerizasyondur. Katyonik başlatıcılar kullanılarak başlatılır ve stiren, *N*-vinil karbazol, α -metil stiren, bütadien, izobütilen gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler bu yöntemde polimerleşirler (Saçak, 2006, s. 347).

Polimerizasyon ortamında bir viniliden monomeri yanında HA şeklinde gösterilen bir protonik asit bulunursa,



tepkimesi ile monomere bir proton aktarılır ve ilk kationik aktif merkez oluşur (Saçak, 2005, s. 38).

Lewis asitleri yaygın kullanılan kationik başlatıcılardır ve AlCl_3 , TiCl_4 , ZnCl_2 , SnCl_4 gibi Lewis asitleri kationik polimerizasyonu başlatabilir (Saçak, 2006, s. 348).

2.3.2.2.2. Anyonik Polimerizasyon

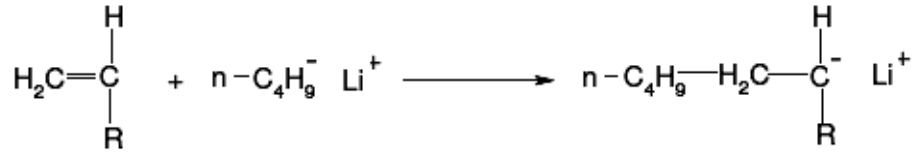
Anyonik polimerizasyonda büyümeyi sağlayan aktif uçlar anyonik karakterdedir ve polimerizasyon genelde karbanyonlar üzerinden ilerler. Akrilamid, metakrilamid, stiren, akrilonitril, metil metakrilat, etil akrilat, viniliden klorür, vinil asetat gibi elektron çekici gruplar taşıyan monomerler anyonik yolla polimerleşirler (Saçak, 2006, s. 328).

Anyonik zincir polimerleşmelerinin birçoğu tamamen olmamakla birlikte birçok yönlerden kationik polimerleşme tepkimelerine benzerler. Büyüyen iyon genellikle kationik polimerleşme tepkimelerinde olduğu gibi iyon çiftleri halindedir, ayrıca anyonik

polimerleşmeler sıcaklığa karşı hassas olmamakla beraber genellikle düşük sıcaklıklarda cereyan ederler.

Anyonik zincir polimerleşmelerinde duruma göre sonlanma çözücü veya başka bir transfer yapıcı maddeden bir protonun aktarılmasıyla olur. Anyonik polimerleşmelerin çoğunda kendiliğinden sonlanma yoktur. Böyle polimerleşmeler katyonik polimerleşmelerden bu yönüyle farklıdır (Akova, 1984, s. 127).

Anyonik polimerizasyonu başlatmada yaygın kullanılan kimyasallardan birisi n-bütil lityumdur. Polimerizasyonun başlama adımında n-bütil lityumun bütil kısmı monomer molekülüne katılarak ilk anyonik aktif merkezi oluşturması Şekil 2.3.2.2.2'de gösterilmiştir(Saçak, 2005, s. 38).



Şekil 2.3.2.2.2. Anyonik polimerizasyon

2.4. Polimerlerde Mol Kütlesi Türleri

Polimerlerin mol kütleleri, polimer çözeltilerinin herhangi bir özelliği uygun bir yöntemle izlenerek bulunur. Mol kütlelerini bulmada uygulanan yöntemden elde edilen sonuçlar, polimer çözeltisinin hangi özelliğiyle ilgili ise, mol kütlesi türü de incelenen özelliğe bağlı verilir. Bu nedenle polimerlerde,

- sayıca-ortalama mol kütlesi (\bar{M}_n)
- kütlece-ortalama mol kütlesi (\bar{M}_w)
- viskozite-ortalama mol kütlesi (\bar{M}_v)
- z-ortalama mol kütlesi (\bar{M}_z)

şeklinde dört ayrı mol kütlesi tanımları yapılır.

Sayıca-ortalama mol kütlesi, sistemin tanecik sayısına göre değişen bir özelliği izlenerek bulunur. Örneğin, donma noktası alçalmasından yararlanarak bulunan mol kütlesi bu türdendir (Saçak, 2006, s. 126).

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

azalması veya kaynama noktasının yükselmesi, ozmotik basınç ölçülmesi gibi. Kolligatif özellikler, yalnızca belli miktarda çözücü içinde çözünen maddenin mol sayısına bağlı, fakat büyüklüğüne veya cinsine bağlı olmadıklarından sayıca- ortalama molekül ağırlığını verirler. Son grup analizleri de örnekteki moleküllerin sayılarının bulunması için doğru bir metottur ve sayıca-ortalama molekül ağırlığını bulmaya yarar (Akovalı, 1984, s. 223).

N_x : Ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısı,

M_x : Her bir molekülün molekül ağırlığı olmak üzere sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x} \quad (2.1)$$

Kütlece-ortalama mol kütlesi, sayıca-ortalama mol kütesini veren (2.1) bağıntısının pay ve paydasının M_x ile çarpımına eşittir. Eşitliğin payında ortamda her boydaki zincirlerin mol kütlelerinin kareleri yer alır (Saçak, 2006, s. 132).

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} \quad (2.2)$$

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığını bulmak için kullanılan deneysel yöntemlerde, her bir molekülün ölçülen büyüklüğe katkısı onun ağırlığı ile orantılı olmalıdır. Örneğin, polimer çözeltilerinden saçılan ışığın şiddeti bu saçınımı yapan moleküllerin kütesine bağlıdır. Bu nedenle ışık saçılması deneylerinden ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı bulunur. Ultrasantrifüjde sedimentasyon dengesi deneylerinden de ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı hesaplanabilir (Akovalı, 1984, s. 224).

Polimer çözeltilerinin viskoziteleri, aynı derişimde hazırlanan küçük mol kütleli maddelerin çözeltilerinin viskozitelerinden çok yüksektir. Özellikle iyi çözücüler kullanılarak hazırlanmış polimer çözeltilerinde, polimer zincirleri uzamış hallerinde bulunmaya eğilimlidirler ve viskozite daha da artar. Bu yüksek viskozite özelliği, viskozite ölçümleriyle polimerlerin viskozite-ortalama mol kütesini bulmaya olanak sağlar (Saçak, 2006, s.163). Viskozite-ortalama mol kütlesi aşağıdaki bağıntıya eşittir. Bağıntıdaki a , zincir şekline göre değişen bir sabittir.

$$M_v = \sum [w_x M_x^a]^{1/a} = \left[\frac{\sum N_x M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{1/a} \quad (2.3)$$

Z-ortalama molekül ağırlığı, fazlaca kullanılmayan bir molekül ağırlığı türüdür ve ultrasantrifüj yöntemi ile belirlenir ve aşağıdaki matematiksel ifade ile tanımlanabilir:

$$\bar{M}_z = \frac{(\sum N_x \cdot M_x^3)}{(\sum N_x \cdot M_x^2)} \quad (2.4)$$

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

2.5. Polimerlerin Isıl Özellikleri ve Isıl Analizler

Polimerlerin ısı karşısındaki davranışları, yapılarında amorf yada kristal bölgelerin varlığına yakından bağlıdır.

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılığandırılar. Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı adı verilen bir sıcaklıkta yumuşar ve kauçuk özellikleri gösterir (poliizobütilen, polibütadien gibi). Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır.

Yarı-kristal polimerlerin örgüsünde amorf ve kristal bölgeler birlikte bulunur. Bu polimerler camsı geçiş sıcaklıkları altında, amorf polimerler gibi kırılığandırılar. Kırılma özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler (polietilen, polipropilen gibi).

Tam kristal polimerler serttirler ve amorf bölgeler bulunmadığından camsı geçiş göstermezler. Erime sıcaklıklarına ulaşıldığında kristal yapı yıkılır ve polimer erir (Saçak, 2005, s. 72).

Termal analizin başlıca teknikleri 3 başlık altında gruplandırılabilir; DSC (Diferansiyel Taramalı Kalorimetri), DTA (Diferansiyel Termal Analiz), TG (termogravimetri). Son teknik polimerik maddelerin termal kararlılığının saptanmasında kullanılır (Allen ve Bevington, 1989, p. 903).

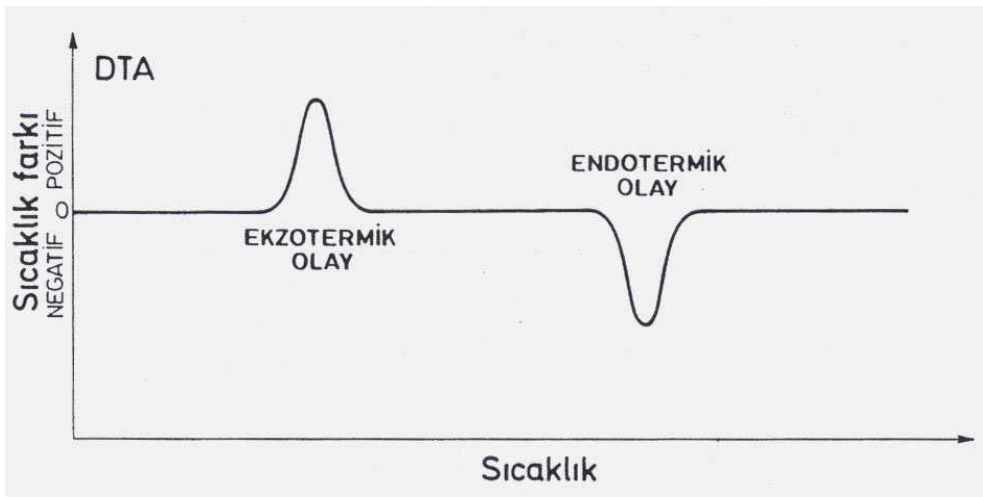
2.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analizlerde, örneğin sıcaklığın etkisiyle uğradığı ağırlık kayıplarını ölçen hassas bir terazi kullanılır. Tipik uygulamalar; ısıl kararlılık ve bozunma

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

2.5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel termal analizde numune ile termal olarak inert olan bir karşılaştırma maddesine aynı sıcaklık programı uygulanır ve ikisi arasındaki sıcaklık farkı ölçülür. Genellikle numune ve referans maddesi, numunenin sıcaklığı zamanla doğrusal olarak artacak şekilde ısıtılır (Yıldız, 1997, Skoog and Leary 1991).

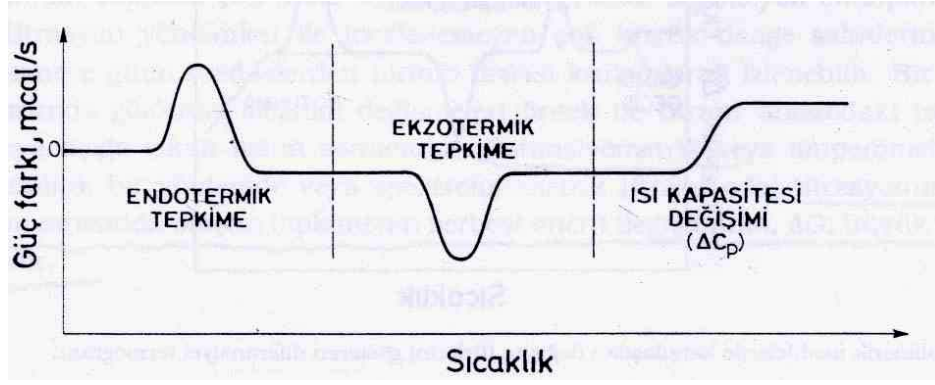


Şekil 2.5.2.1. Bir DTA termogramında ekzotermik ve endotermik pikler.

2.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

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

DSC yönteminde, numune ve karşılaştırma maddesine aynı sıcaklık programı uygulanırken her ikisinin de aynı sıcaklıkta kalması sağlanır. Numunede bir değişiklik olursa, numuneye veya karşılaştırma maddesine dışarıdan ısı eklenir (Yıldız, 1997).



Şekil 2.5.3.1. Bir DSC termogramında gözlenebilen üç olaya ait eğriler.

3. Schiff Bazları ve Schiff Bazları ile ilgili yapılan çalışmalar

Azometin (-CH=N-) grubu içeren bileşikler Schiff bazları olarak bilinir. Schiff bazları ilk defa 1864'de Hüge Schiff tarafından sentezlenmiş ve 1932 yılında Pfeiffer tarafından koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmıştır (Schiff, 1864; Pfeiffer, 1932). Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4,5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Patai, 1970).

Schiff bazları iletken polimerler ve optik maddeleri elde etmede kullanılabilir. Böylece, bu tür bileşikler ile yeni optik ve iletken maddeler sentezlenebilmektedir (Palys, 1997; Aly ve diğ., 2004).

Ayrıca Schiff bazlarının ve biyolojik olarak aktif komplekslerinin dioksijen taşıyıcı, katalizör, biyolojik makromoleküllerde model sistemler, kanser önleyici radyofarmasötik etkilerinde ve koordinasyon kimyasında şelat ligandlar olarak kullanıldığı bilinmektedir (Blower, 1998; Ünaleroğlu, 2001).

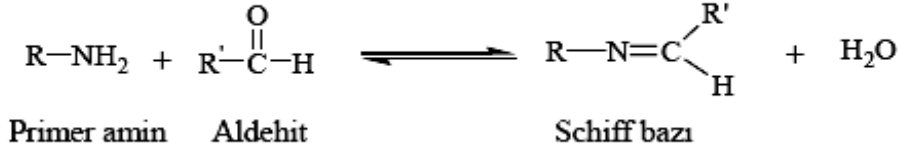
Schiff bazı bileşiklerinin, biyolojik aktivitelerinden başka, fotokromik, termokromik, optikal sensör, moleküler hafıza saklama özellikleri, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlarda radyasyon yoğunluğunun ölçülmesi ve kontrolü gibi çeşitli alanlarda uygulanmaları önemli karakteristik özellikleridir (Hadjoudis ve ark., 1987; Hoshino ve ark., 1988; Elmalı ve ark., 2001).

İmino grup içeren bileşikler optik iletişim ve optik aletler, elektronik, opto-elektronik ve fotonikler alanındaki çeşitli uygulamalarından dolayı araştırılan önemli bir çalışma

alanıdır ve gelecekte kimyasal gelişmeler için uygun maddeler olduğu görünmektedir (Yakuphanoglu, 2005; Iwan ve ark., 2007).

3.1. Schiff Bazlarının Sentezi

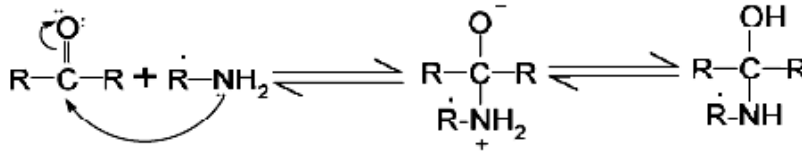
Schiff bazları genellikle, karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonu ile oluşmaktadır (Şekil 3.1.1).



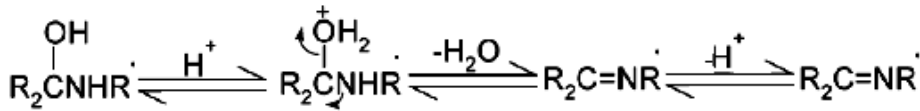
Şekil 3.1.1. Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon.

Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları aldol reaksiyonlarına çok benzer. İmin oluşumu, küçük molekül veya suyun ayrılması ile iki veya daha fazla organik bileşikleri birleştiren kondenzasyon reaksiyonlarına örnektir (Wade, 1999). Yapıda bulunan R grupları ne kadar çok elektron çekici ve rezonans özelliği gösterirse imin bileşiği de o kadar kararlı olur. Schiff bazlarının oluşum mekanizması Şekil 3.1.2'de gösterilmiştir.

1. Basamak katılma



2. Basamak ayrılma



R=R'=Alkil veya Aril

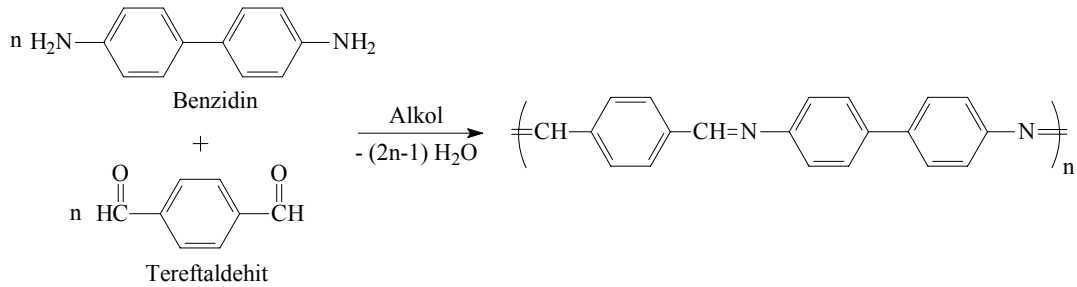
Şekil 3.1.2. Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması.

İminlerin sentezi için kullanılan bazı metotlar birkaç avantaja sahiptir. Sulu çözeltide en iyi şartlar altında dengenin yönü genellikle amin ve karbonil yönüne kayabilmektedir.

Bu nedenle, iminler bazı uygun susuz çözücülerde yada sıvı aldehit ve aminlerin direkt reaksiyonu ile hazırlanmaktadır. Bu yöntemle sulu çözeltide gerçekleşen reaksiyonlarda oluşan suyu uzaklaştırmak için aletlere yada herhangi bir kurutucu maddenin kullanımına gerek kalmamaktadır (Pesek ve Frost, 1974).

4. Poliiminler ve Poliiminlerle ilgili yapılan çalışmalar

Poliiminler konjuge polimerlerin bir örneğidirler ve Schiff bazı polimerleri yada poliazometinler olarak bilinirler (Adams ve diğ., 1923). 1923 yılında Adams ve arkadaşları tarafından poliiminlerden ilk polimer Şekil 4.1'de verilen şekilde teraftaldehit ile benzidin ve dianisidinin polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir.



Şekil 4.1. Teraftaldehit ile benzidinin polikondenzasyon reaksiyon şekli.

1950-1959 yılları arasında yaptıkları çalışmalarla Marvel ve çalışma arkadaşları aromatik dialdehitler ile hidrazin ve o-Fenilendiaminden çeşitli poliazin ve poliazometinleri sentezlemiş, bunların şelat oluşumlarını ve ısıl kararlılıklarını incelemişlerdir (Marvel ve Hill, 1950; Marvel ve diğ., 1957, 1958; Marvel ve diğ., 1959).

Azometin ve imin bağları oldukça ilginç bağlardır, maddenin geometrik izomeri ve spektral özelliklerini çok fazla etkilerler. Genellikle, imin-tipi bileşikler mekaniksel hareketi ışık enerjisine dönüştüren tek yönlü moleküler fotomotor özellik göstermektedir (Lehn, 2006).

Poliiminler önemli derecede ısıl kararlılığa sahiptir. Yapılan çalışmalar tereftaldehit ile alifatik diaminden 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).

Schiff bazları olarak bilinen azometinler, yarı iletkenlik özellikleri ile termal olarak kararlı maddelerin önemli bir sınıfı olarak bilinmektedir (Iwan ve diğ., 2007).

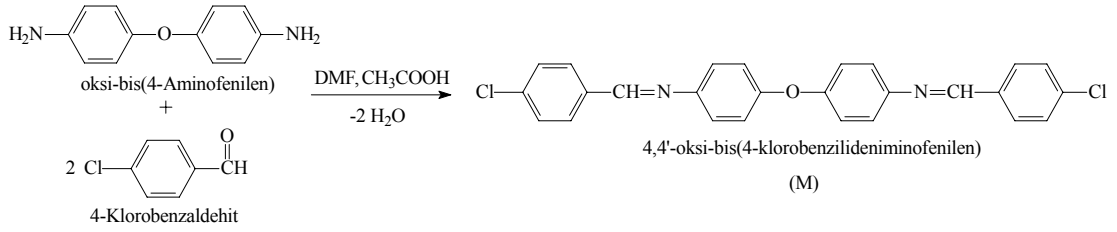
Aromatik poliazometinler, yüksek termal kararlılık, mükemmel mekaniksel dayanım, şelat oluşturabilme özelliği, yarı iletkenlik, iyi optoelektronik özelliklere ve termotropik likit kristal özelliğine sahip olmalarından dolayı polimerlerin ilgi çekici bir sınıfında yer almaktadır (Menon, 2000).

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 oksidasyonu ile poliimin sentezi de incelenmiştir (Grigoras ve diğ., 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 FeCl_3 ve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ gibi birçok inorganik oksidantın kullanıldığı, bunlardan ilk ikisinin düşük oksidasyon potansiyeli nedeniyle (Ag/Ag^+ elektroda karşı yaklaşık 0,8eV) sadece pirol monomerlerini polimerleştirebildiği, tiyofen türevlerinin daha güçlü oksidantlara ihtiyaç duyduğu belirtilmiştir.

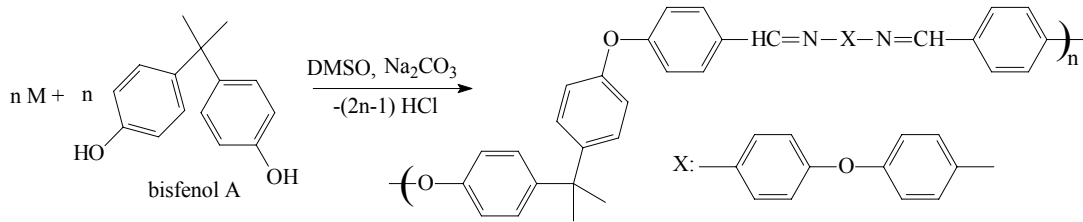
Aynı çalışmada poliiminlerin ısısal özellikleri, opto-elektronik özellikleri, elektriksel ve mekaniksel özellikleri gibi nitelikleri incelenmiş ve poliazometinlerin konjuge bağ sistemine sahip olmaları nedeniyle elektriksel iletkenlik gösterdikleri ifade edilmiştir. Bunun yanında poliazometinlerin yapısında yer alan azot atomları sayesinde iyot ile doplanarak elektriksel iletkenliklerinin artırılabilirdiği, ancak bunun mekanizmasının henüz tam olarak aydınlatılamadığı vurgulanmıştır.

Marin ve diğ. (2006) tarafından yapılan bir çalışmada ilk aşamada monomerin sentezi için 4-Klorobenzaldehit ile oksi-bis(4-Aminofenilen)'in DMF içersinde katalizör olarak asetik asit kullanılarak kondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve 4,4'-oksibis(4-klorobenzilideniminofenilen) elde edilmiştir (Şekil 4.2). Sonra 4,4'-oksibis(4-klorobenzilideniminofenilen) ile bisfenol A, susuz potasyum karbonat varlığında DMSO içersinde reaksiyona sokulmuş ve bir poliazometin-eter elde edilmiştir (Şekil 4.3). Yapılan bu çalışmada bisfenol A'nın polimer zincirinde devam edişi polimere birçok organik çözücüde çözünme özelliği kazandırdığı görülmüştür. Elde edilen polimerin DSC

metoduyla ısısal kararlılıklarının da incelendiği çalışmada sentezlenen ürün dört farklı polimer fraksiyonuna ayrılmıştır.



Şekil 4.2. 4-Klorobenzaldehit ile 4,4'-oksi-bis(4-Aminofenil)'in kondenzasyon reaksiyonu.

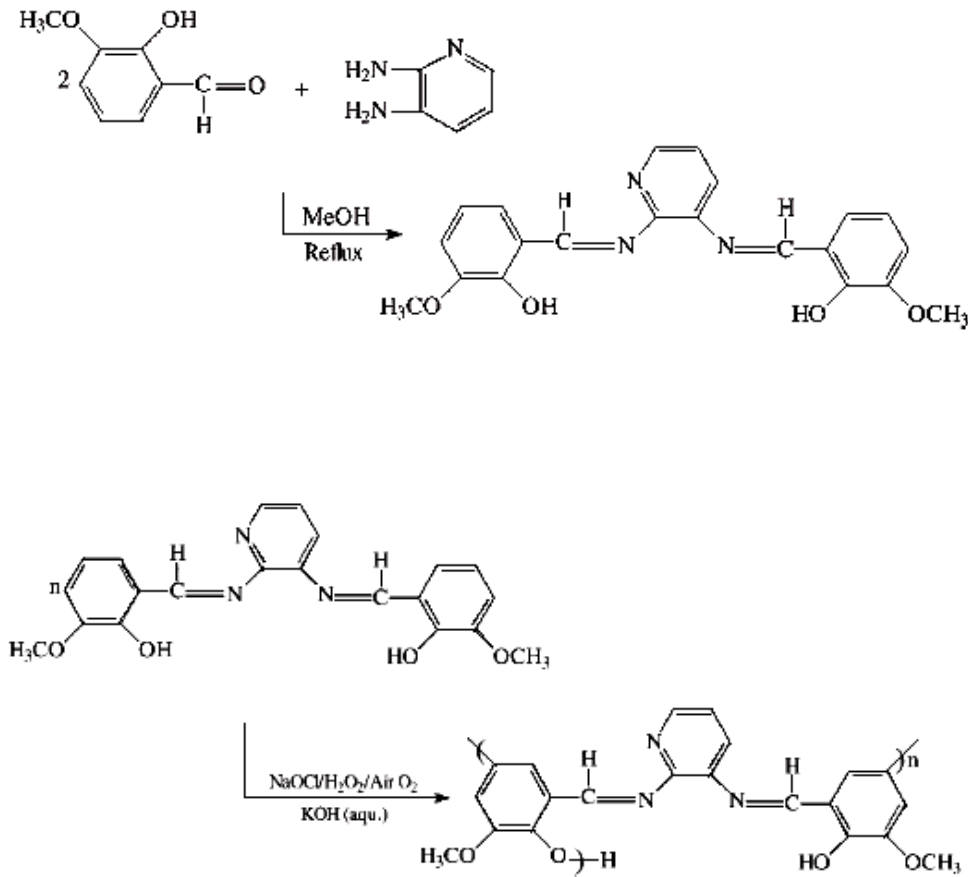


Şekil 4.3. 4,4'-oksibis(4-klorobenzilideniminofenil) ile bisfenol A'nın polimerleşme reaksiyonu.

Çözünebilir aromatik poliazometinler (PAMs), N-(4-nitrofenil)-4',4''-bisformil-difenilaminin azaltılmış basınç altında oda sıcaklığında N-metil-2-pirolidon (NMP) da aromatik di aminle polikondenzasyonu ile hazırlanmıştır. Bütün PAMs değişik organik çözücülerde yüksek derecede çözünmektedir. Örneğin N,N-dimetilasetamit (DMAc), kloroform (CHCl_3) ve tetrahidrofuran (THF). Diferansiyel taramalı kalorimetric (DSC) bu PAMs 170-230°C aralığında camsı geçiş sıcaklığına sahiptirler ve %10 kütle kaybı 490°C'de görülmektedir. NMP çözeltisindeki PAMs' de 405-421nm absorpsiyon piki görülmüştür. HOMO ve LUMO enerji düzeyleri döngüsel voltamogramlardan belirlenmiş, 4,86-5,43 ve 3,31-3,34 eV sırasıyla bulunmuştur (Liou ve diğ., 2007).

Kaya ve diğ., (2007) tarafından yapılan bir çalışmada, o-vanilin ve 2,3-diaminopiridin'in reaksiyonundan 2,3-bis[(2-hidroksi-3-metoksifenil)metilen]diamino piridin (HMPMDAP) sentezlenmiştir. HMPMDAP'in oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları 50 ve 90°C arasında sulu alkali ortamda NaOCl, hava oksijeni ve H_2O_2 oksidantları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonların şekli Şekil 4.4'de verildi. Elde edilen poli-2,3-bis[(2-hidroksi-3-metoksifenil)metilen]diamino piridin (PHMPMDAP) Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve Fe^{2+} iyonlarıyla reaksiyonlarından polimer-metal kompleks

bileşikleri sentezlenmiştir. UV-Vis ve FT-IR çalışmaları sonucunda ligantın fenolik oksijen ve imin azotuna koordine olduğu belirlenmiştir. TG-DTA analizlerine göre polimerin monomerden daha yüksek kararlılığa sahip olduğu bulunmuştur. Monomer, polimer ve polimer-metal komplekslerinin yapıları UV-Vis, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ ve elemental analizi yapılarak tanımlanmıştır. PHMPMDAP ve polimer-metal komplekslerinin iletkenlik ölçümleri dört-nokta prob tekniğiyle gerçekleştirilmiştir.

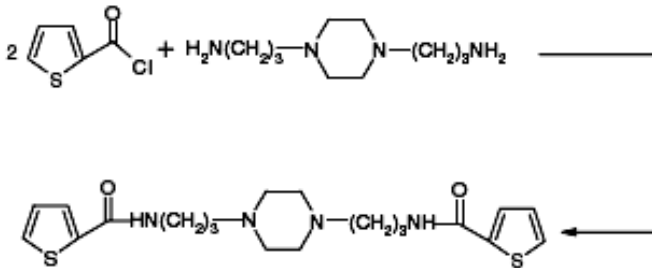


Şekil 4.4. 2,3-bis[(2-hidroksi-3-metoksifenil)metilen]diamino piridin (HMPMDAP) ve poli-2,3-bis[(2-hidroksi-3-metoksifenil)metilen]diamino piridin (PHMPMDAP) reaksiyon şekli.

Kaya ve Yıldırım (2008) tarafından yakın zamanda yapılan bir çalışmada, 4,4'-oksibis[N-(2-hidroksibenziliden)anilin] (2-HBA), 4,4'-oksibis[N-(4-hidroksibenziliden)anilin] (4-HBA), 4,4'-oksibis[N-(3,4-dihidroksibenziliden)anilin] (3,4-HBA) ve 4,4'-oksibis[N-(4-hidroksi-3-metoksibenziliden)anilin] (HMBA) adlı 4 farklı Schiff bazı sentezlenmiştir. Bu Schiff bazlarından NaOCl oksidantı kullanılarak oksidatif

polikondenzasyon reaksiyonu ile, poli-4,4'-oksibis[N-(2-hidroksibenziliden)anilin] (P-2-HBA), poli-4,4'-oksibis[N-(4-hidroksibenziliden)anilin] (P-4-HBA), poli-4,4'-oksibis[N-(3,4-dihidroksibenziliden)anilin] (P-3,4-HBA) ve poli-4,4'-oksibis[N-(4-hidroksi-3-metoksibenziliden)anilin] (PHMBA) polimerleri sentezlenmiştir. 2-HBA ve P-2-HBA'nın 4 farklı metal kompleksi elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$, FT-IR ve UV-vis yöntemleriyle tanımlanmıştır. Karakterizasyonu TGA-DTA, SEC analizi ve çözünürlük testiyle yapılmıştır. Polimerlerin ve metal kompleks bileşiklerinin elektriksel iletkenlikleri ölçülmüş, sentezlenen polimerlerin yarı iletken olduğu ve iyotla doplama yapılarak iletkenlik değerlerinin arttığı belirlenmiştir.

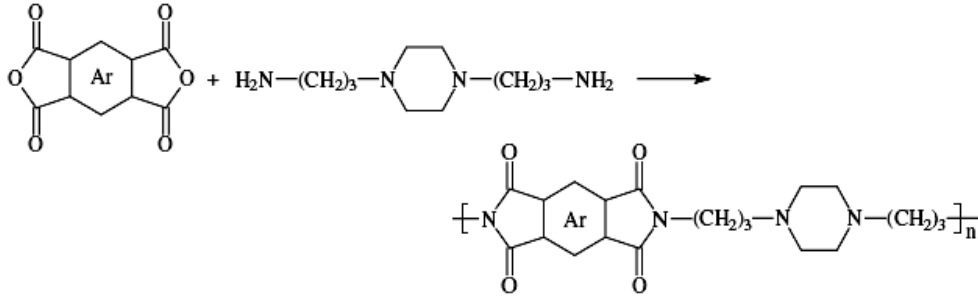
Piperazin ve türevlerinin antiparaziter aktivitesi bilinmektedir. Bazı piperazin türevlerinin nanomolar konstrasyonlarının, insan bağışıklık mekanizmasının güçsüzleşmesine neden olan HIV virüsünün kronik olarak üretimini ve enfeksiyonlarını engellediği keşfedilmiştir. Konuyla ilgili yapılan bir çalışmada tiyofen-2-karbonilchlorür ve 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin'in CH_2Cl_2 'de reaksiyonu gerçekleştirilmiş ve (N,N'-bis((tiyofen-2-karboksiamit)propil) sentezlenmiştir. Elde edilen ürünün yapısı FT-IR, UV-vis, $^1\text{H-}^{13}\text{C-NMR}$ ve elemental analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Ayrıca bej renkli kristal ürünün kristal yapısı X-ray kristalografisi ile belirlenmiştir. %76 verimle elde edilen (N,N'-bis((tiyofen-2-karboksiamit)propil) in reaksiyon şekli Şekil 4.5'de verildi (Ünver ve diğ., 2008).



Şekil 4.5. N,N'-bis((tiyofen-2-karboksiamit)propil)in reaksiyon şekli.

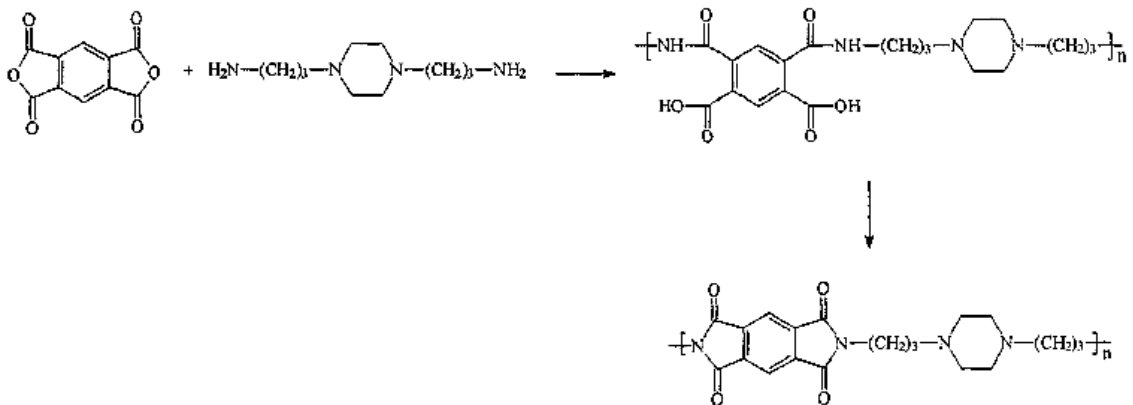
İmidazolyum, piridinyum ve alkilamonyum tuzlarından türetilmiş iyonik sıvıların, 1,4-bis(3-aminopropil) piperazin'in polimerizasyonu üzerine etkileri incelenmiş. Sonuçlar N-metilpirolidon (NMP) ile yapılan polimerizasyonlarla kıyaslanmıştır. İyonik sıvı katalizinin, polimer çözünürlüğü üzerine etkisi az olmasına rağmen polimerizasyonun derecesini büyük ölçüde arttırdığı gözlenmiştir. İyonik sıvılarda sentezlenen poliimitlerin termal kararlılıklarının ve camsı geçiş sıcaklıklarının yüksek olduğu görülmüştür. Bu

makalede, katalizör olarak kullanılan iyonik sıvının katalizlediği ve N-metil-2-pirolidon (NMP)'da gerçekleştirilen 1,4-bis(3-aminopropil)piperazinin polimerizasyonu araştırılmıştır. İyonik sıvılarla gerçekleştirilen polimerizasyon kontrollü olduğu ve polimer ürünler kontrollü molekül ağırlığına ve düşük polidispersiteye sahip olduğu bulunmuştur. İyonik sıvı içinde, NMP ve BTDA varlığında sentezlenen poliimitin reaksiyon şekli Şekil 4.6'de verildi (Alıcı ve diğ., 2007).



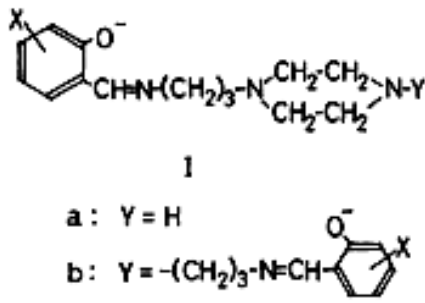
Şekil 4.6. 1,4-bis(3-aminopropil)piperazinin polimerleşme reaksiyon şekli.

Seçkin ve diğ. (2004) tarafından yakın zamanda yapılan bir çalışmada, piperazin içeren poliimit sentezlemiştir. Poliimit, şekildeki reaksiyonda görüldüğü gibi 1,4-bis(3-aminopropil) piperazin ve piromellitik dianhidritin (PMDA) reaksiyonundan %90 verimle sentezlenmiştir (Şekil 4.7). Polimerin karakterizasyonu termal, FTIR, GPC ve mikroanaliz teknikleri ile yapılmıştır. termal özellikleri ise DSC, DTA ve TGA ile belirlenmiştir. Platin elektrotlar poliimitle kaplanmış ve dopamine karşı seçiciliği araştırılmıştır.



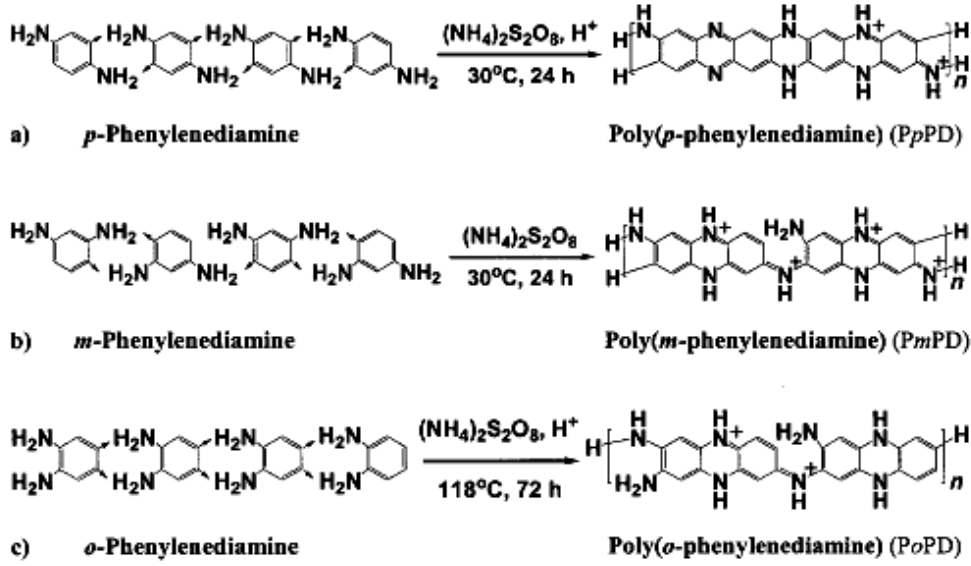
Şekil 4.7. 1,4-bis(3-aminopropil) piperazin ve piromellitik dianhidritin reaksiyonundan poliimit sentezi.

Kuma ve Yamada (1980) tarafından yapılan bir çalışmada, N-N'-bis(3-aminopropil)piperazin ve salisilaldehit türevlerinden sentezlenen Schiff bazı ile kobalt (II), kobalt (III), nikel (II), mangan (III) ve demir(III) kompleksleri sentezlenmiştir (Şekil 4.8). Metal komplekslerinin yapıları elektronik spektrumları, infrared spektrumları ve magnetik datalarına dayanarak tartışılmıştır.



Şekil 4.8. N-N'-bis(3-aminopropil)piperazin ve salisilaldehit türevlerinden sentezlenen Schiff bazı.

3 fenilendiamin izomerinin kimyasal oksidatif polimerizasyonu 1M HCl, su ve buzlu asetik asit ortamları içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.9). Ürün olarak elde edilen polimer mikropartiküllerinin çözücü ortamına ve sıcaklığa göre elektriksel iletkenlik değerleri, Pb^{+2} ve Ag^{+} adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Pb^{+2} iyonlarının polimer mikropartiküller üzerine adsorpsiyonunu etkileyen parametrelerin pH, Pb^{+2} çözelti konsantrasyonu, partikül dozajı ve adsorpsiyon süresinin olduğu belirlenmiştir. Bu parametreler göz önüne alınarak ve Langmuir eşitliğine göre kurşun iyonlarının poli(p-fenilendiamin) ve poli(m-fenilendiamin) mikropartikülleri üzerindeki maksimum adsorplama kapasitesi hesaplanmıştır (Huang ve diğ., 2006).



Şekil 4.9. Üç fenilendiamin izomerinin kimyasal oksidatif polimerizasyonu.

Christie ve Howie (2009) tarafından yapılan bir çalışmada, p-fenilendiamin ve onun türevleri sentezlenmiştir. 2,5-fenilendiamin ve 1,6-disulfonik asit'ten sentezlenen metal-tuz disazo pigmentinin, düşük toksidite göstermesi, kanserojen ve mutajenik özellikte olmaması sebebiyle boyalar ve pigmentler konusunda 3,3'-diklorobenzidin' e alternatif olduğu vurgulanmıştır.

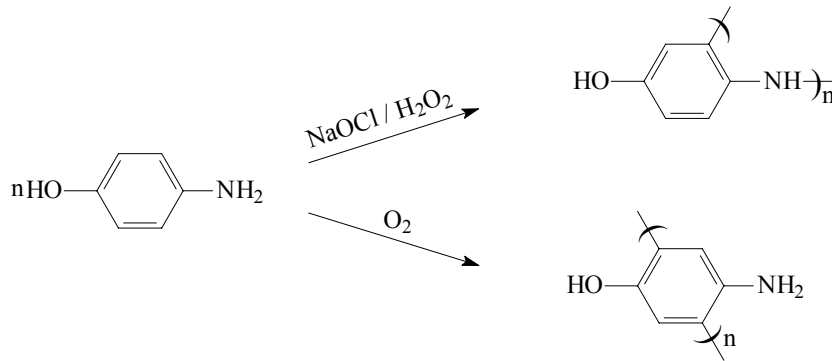
5. Oligofenoller ve Schiff Bazı Türevli Oligofenoller

Oligofenoller ve türevleri paramagnetizma, elektrokimyasal hücre, antimikrobiyal aktivite, yüksek enerjiye karşı dayanıklılık gibi birçok yararlı özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı oligofenoller yüksek sıcaklığa dayanıklı kompozitlerin, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerin, yapıştırıcıların, fotoresist ve antistatik materyallerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar. Ayrıca konjuge bağlı oligofenoller yarı iletkenlik özellik gösterdiklerinden elektronik, opto-elektronik, fotonik gibi maddelerin hazırlanmasında kullanılabilirler (Kaya, 2006).

Yapılan bir çalışmada NaOCl oksitleyicisi kullanılarak rezorsinol ile anilin 35-45°C'de oksidatif polikondenzasyona uğratılması sonucu anilin ile rezorsinol kalıntılarında ibaret kooligomer ve oligorezorsinol olduğu belirtilmiştir (Ragimov ve diğ., 1994). 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_2O_2 ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir (Ragimov ve diğ., 1997). Oksitlendiricilerin değiştirilmesi ile farklı yapıya sahip oligoaminofenoller sentezlenmiştir. NaOCl ve H_2O_2 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.

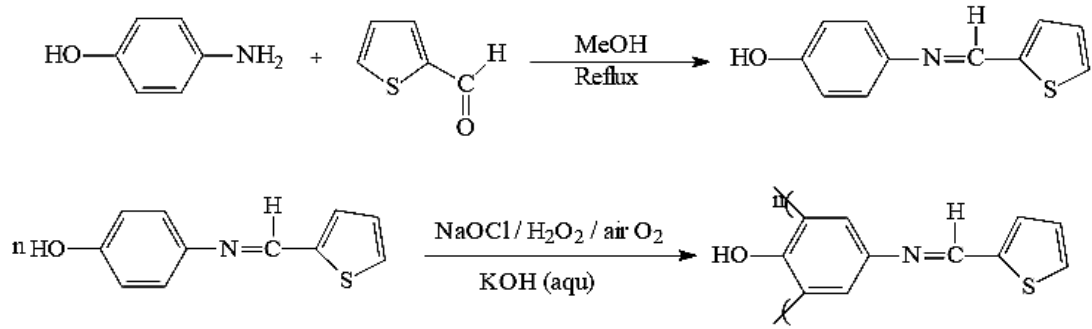


4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün (4-MFIMF) oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları 50 ve 90°C arasında sulu alkali ortamda hava O₂, H₂O₂ ve NaOCl oksidantları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TG analizine göre 4-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün 1000°C'deki kütle kayıpları sırasıyla %85,37 ve %72,19 olarak bulunmuştur. Bu sonuç, P-4-MFIMF'ün termal bozunmaya karşı daha kararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca P-4-MFIMF'ün iletkenliği ölçülerek tipik bir yarı iletken olduğu görülmüştür (Kaya ve diğ., 2007).

2-[(4-merkaptofenil)iminometil]fenol'ün oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları hava O₂, NaOCl ve H₂O₂ gibi oksidantlar kullanılarak 30 ve 90°C arasında sulu bazik ortamda çalışılmıştır. Polimer-metal kompleks bileşikler Cr^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} ve Zr^{4+} iyonlarıyla poli-2-[(4-merkaptofenil)iminometil]fenol'ün reaksiyonlarından sentezlenmiştir. Bu monomer ve polimerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve elemental analizi yapılarak tanımlanmıştır. Poli-2-[(4-merkaptofenil)iminometil]fenol ve bu polimer-metal komplekslerinin termal analizi TGA-DTA' la yapılırken sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül

ağırlığı (M_w), polidispersitlik indeksi (PDI) değerleri SEC ile belirlenmiştir. TG–DTA analizlerine göre, poli-2-[(4-merkaptofenil)iminometil]fenol-Cu sentezlenen diğer polimer ve polimer-metal komplekslerinden daha yüksek kararlılığa sahip olduğu bulunmuştur (Kaya ve diğ., 2007).

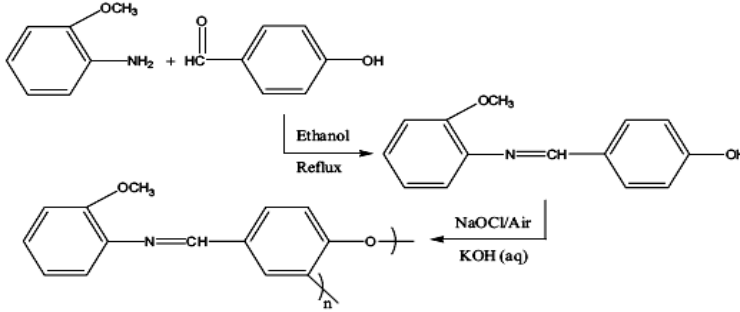
Kaya ve Aydın tarafından 2008 yılında yapılan bir çalışmada, 4-[(tiyen-2-il-metilen) amino] fenol (4-TMAP) 'ün hava oksijeni, H_2O_2 ve NaOCl ile bazik sulu ortamda 40-90°C arasında polimerizasyon koşulları araştırılmış, monomer ve oligomerin yapıları FT-IR, UV-Vis, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve elementel analiz ile belirlenmiştir (Şekil 5.1). Karakterizasyonu ise TGA-DTA, SEC analizi ve çözünürlük testi ile yapılmıştır. Optimum reaksiyon şartlarında, oligo-4-[(tiyen-2-il-metilen)amino]fenol'ün veriminin oksidant olarak sırasıyla hava oksijeni, H_2O_2 , NaOCl kullanıldığında %36, %40 ve %47 olduğu bulunmuştur. Termogravimetrik analize (TGA) göre 4-TMAP ve O-4-TMAP'ün 1000°C'deki kütle kayıpları sırasıyla %58.11 ve %51.38 olarak bulunmuştur.



Şekil 5.1. 4-[(tiyen-2-il-metilen) amino] fenolün sentezi ve oligo-4-[(tiyen-2-il-metilen)amino]fenol'ün oksidatif polimerizasyonu.

Kaya ve Koca (2009) tarafından yakın zamanda yapılan bir çalışmada, 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol (2-MPIMP) hava oksijeni, H_2O_2 ve NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu 50 ve 90°C arasında sulu alkali ortamda çalışılmıştır (Şekil 5.2). Sentezlenen monomer ve oligomerin yapıları 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-vis ve elemental analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Karakterizasyonu TGA-DTA, SEC analizi ve çözünürlük testiyle yapılmıştır. Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol (O-2-MPIMP)'ün molekül ağırlığı dağılım parametreleri SEC ölçümünden belirlenmiştir. (O-2-MPIMP)'ün sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla hava oksidantında 1400, 2350 g

mol^{-1} ve 1.679 olarak, NaOCl oksidantında ise 1650, 2350 g mol^{-1} ve 1.424 olarak bulunmuştur. Termogravimetrik analize (TGA) göre 2-MPIMP ve O-2-MPIMP'ün 1000°C 'deki kalıntıları sırasıyla %57.09 ve %59.11 olarak bulunmuştur.



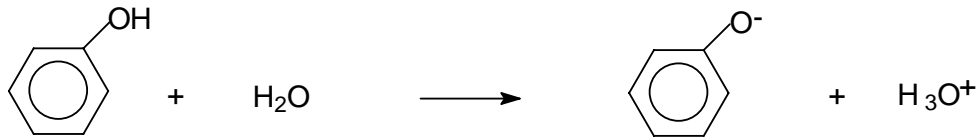
Şekil 5.2. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenolün oksidatif polimerizasyonu.

6. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları

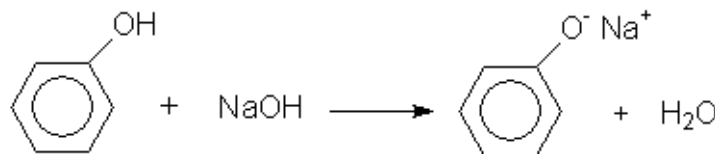
Oksidatif polikondenzasyon metodu, yapısında -OH grubu ve aktif fonksiyonel gruplar (-NH₂, -CHO, -COOH) içeren bileşiklerin NaOCl, H₂O₂, hava oksijeni gibi oksidantlarla sulu bazik ortamda gerçekleştirilen basit bir reaksiyondur. Oksidatif polikondenzasyon metodunun başlıca avantajı, ucuz, kolay olması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

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun mekanizması için aşağıdaki yol önerilebilir:

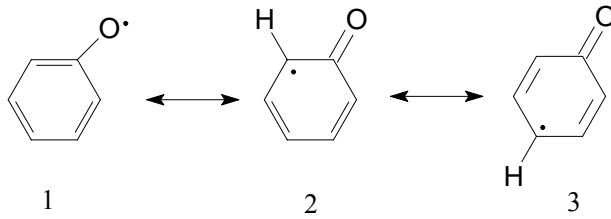
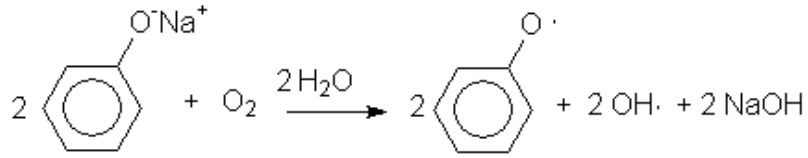
Fenoller polar çözücülerde, örneğin suda, çözünürken, çözücü moleküllerin etkisiyle iyonlaşırlar.



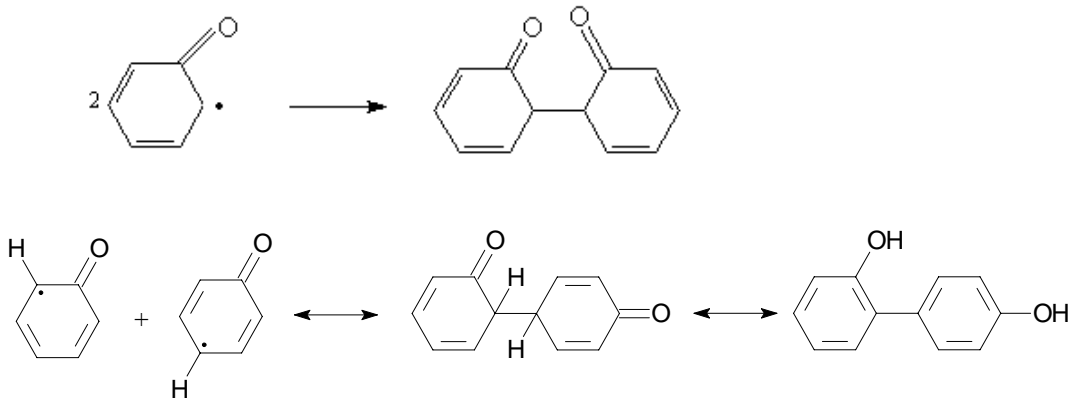
Fenollerin iyonlaşması, bazik ortamda daha kuvvetli oluşur ve fenolat iyonu meydana gelir.



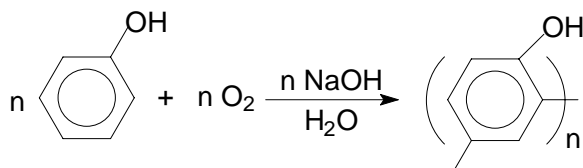
Meydana gelen fenolat anyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşürler.



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



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



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

1,4-bis(3-aminopropil)piperazin: Alfa Aesar firmasından temin edilip 2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitroilometililiden]difenol'ün (PDMDP) sentezinde kullanıldı.

2,5-diklor-1,4-p-fenilendiamin: Alfa Aesar firmasından temin edilip 2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitroilometililiden]difenol'ün (DCPMDP) sentezinde kullanıldı.

Salisilaldehit: Alfa Aesar firmasından temin edilip PDMDP ve DCPMDP sentezinde kullanıldı.

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

Sodyum hipoklorit (%30'luk sulu çözeltisi): Merck 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.

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

Metanol: Merck firmasından temin edilip PDMDP ve DCPMDP sentezinde çözücü olarak kullanıldı.

Asetonitril: Merck firmasından temin edilip polimerizasyondan sonra ortamda kalan monomeri uzaklaştırmak için kullanıldı.

Nikel (II) asetat tetrahidrat: Fluka firmasından temin edilip alifatik monomerin Ni (II) komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

Bakır (II) asetat monohidrat: Fluka firmasından temin edilip alifatik monomerin Cu (II) komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

Kobalt (II) asetat tetrahidrat: Fluka firmasından temin edilip alifatik monomerin Co (II) komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

Kadmiyum asetat dihidrat: Fluka firmasından temin edilip alifatik monomerin Cd komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

Uranilnitrat-6-hidrat: Merck firmasından temin edilip alifatik monomerin U (II) komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

Kurşun (II) asetat trihidrat: Fluka firmasından temin edilip alifatik monomerin Pb (II) komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

Çinko asetat dihidrat: Fluka firmasından temin edilip alifatik monomerin Zn komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

Metanol, etanol, aseton, n-hegzan, etil asetat, 1-bütanol, siklohegzan, CHCl₃, THF, DMSO, DMF, H₂SO₄: Merck firmasından temin edilip sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri için kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Aletler

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Deneyler esnasındaki karıştırma ve ısıtma işlemleri için VELP marka manyetik karıştırıcı ısıtıcı kullanıldı.

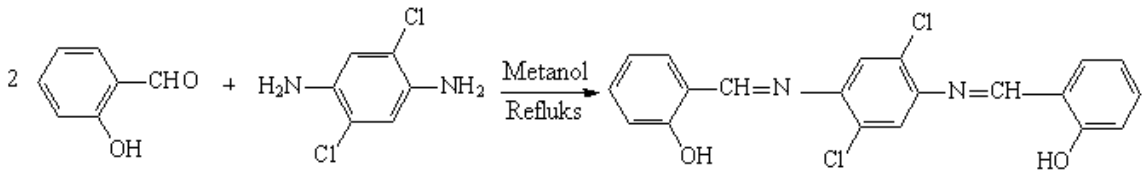
Tartım işlemleri için “AND GF600” markalı elektronik terazi kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. 2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün (DCPMDP)

Sentezi

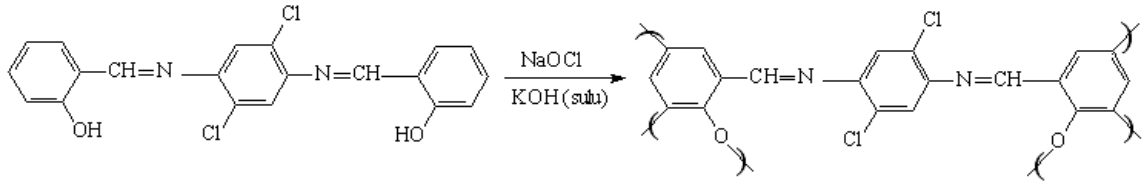
100 ml'lik bir balonda, 50 ml metanol çözeltisinde 2 saat süre ile 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak salisilaldehit (1,04 ml, 0,01 mol) ile 2,5-dikloro-1,4-p-fenilendiamin (0,88 g, 0,005 mol)'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu 2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.2.1).



Şekil 3.2.1. 2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün sentezi.

3.2.2. DCPMDP'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları

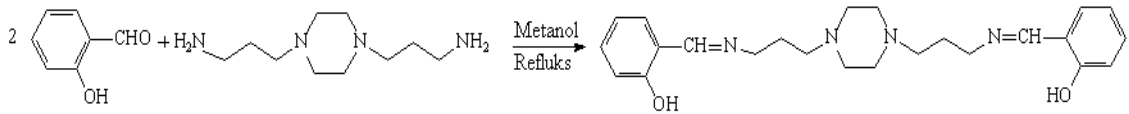
ODCPMDP, DCPMDP'ün NaOCl (%30'luk), H₂O₂ (%30'luk) ve hava oksijeni ile sulu ortamda oksidatif polikondenzasyonuyla sentezlendi (Şekil 3.2.2.1). DCPMDP (0,385 g, 0,001 mol), 15 ml su ve monomeri çözecek kadar KOH (0,0085 mol) ile çözüldü ve 50 ml'lik üç boyunlu bir balona alındı. Karışım magnetik karıştırıcılı ısıtıcıda gerekli sıcaklığa ulaşınca içinde NaOCl veya H₂O₂ çözeltisi bulunduran bir damlatma hunisi eşliğinde oksitleyiciler reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra karışımlar oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve daha sonra çözelti ortamını nötrleştirip ürünü çöktürecek miktarda HCl ile (0,001 mol) asitlendirildi. Çöken ürünler süzülerek ayrıldı ve sıcak suyla yıkanarak mineral tuzlardan arındırıldı. Oluşan ürünler etüvde 110°C de kurutuldu. Yapılan deneyler sonucunda DCPMDP'ün sadece NaOCl oksidantı ile polimerleştiği, H₂O₂ (%30'luk) ve hava oksijeni ile reaksiyon vermediği gözlemlendi. Bu sonuç, DCPMDP için H₂O₂ (%30'luk) ve hava oksijeninin polimerleştirme işleminde yeterli güçte oksidantlar olmadığını gösterdi.



Şekil 3.2.2. Oligo-2,2'-(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi.

3.2.3. 2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitrilometililiden]difenol'ün Sentezi

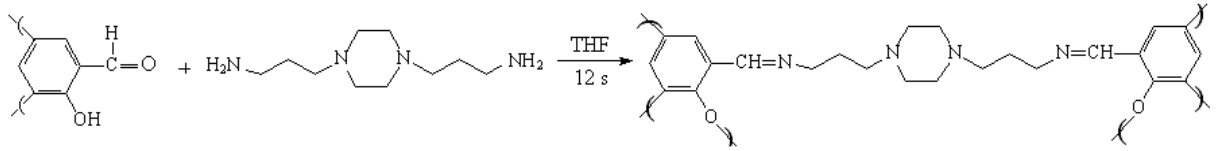
100 ml'lik bir balonda, 50 ml metanol çözeltisinde 2 saat süre ile 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak salisilaldehit (0,012 mol, 1,28 ml) ile 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin (0,006 mol, 1,5 g) 'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu 2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitrilometililiden]difenol'ün (PDMDP) sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.2.3).



Şekil 3.2.3. 2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitrilometililiden]difenol'ün sentezi.

3.2.4. Aşılama yöntemi ile PDMDP'ün polimerizasyonu

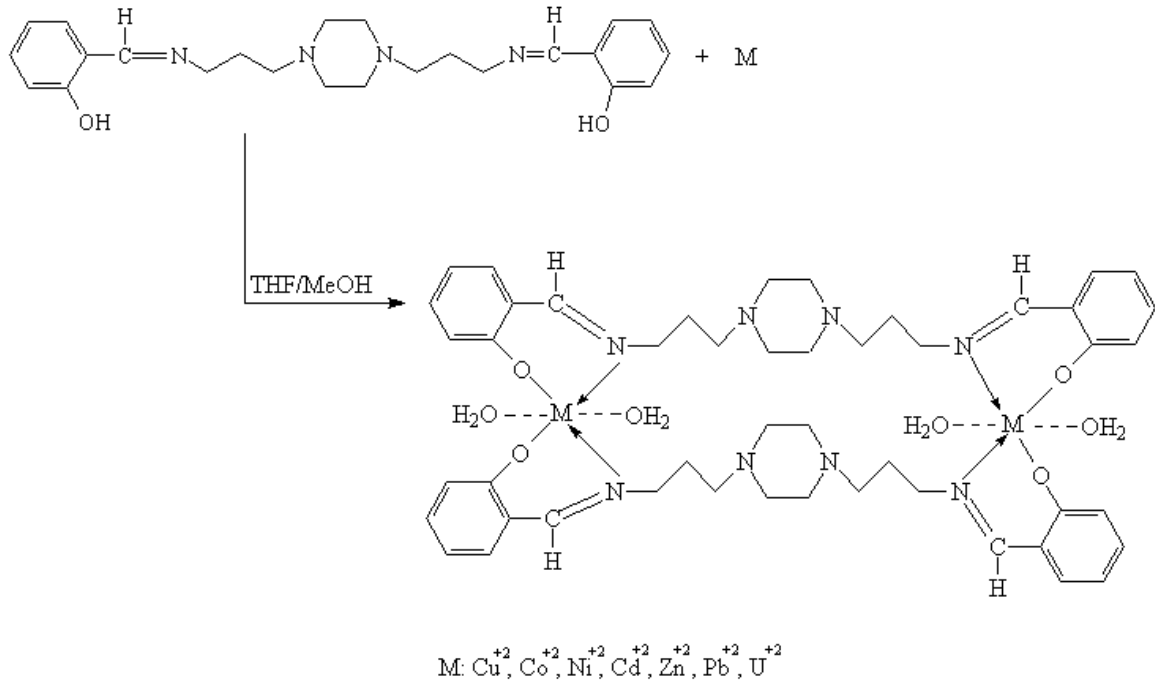
2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitrilometililiden]difenol'ün polimerizasyon işlemi aşılama yöntemi ile iki aşamalı olarak gerçekleştirildi. Birinci aşamada salisilaldehitin oligomeri literatürde belirtilen şekilde sentezlendi (Kaya ve diğ., 2002). İkinci aşamada ise, OSA (0,01 mol/birim, 1,2 g) THF'de çözüldü ve daha sonra 1,4-bis(3-aminopropil)piperazin (0,005 mol, 1 g) bu karışıma eklenerek aşılama yöntemi ile polimerizasyon işlemi gerçekleştirildi (Şekil 3.2.4). Reaksiyona girmeyen oligosalisilaldehit karışımdan süzme işlemi ile ayrıldı. Geriye kalan süzüntünün çözücüsü uzaklaştırılarak ürünün çökmesi sağlandı.



Şekil 3.2.4. Poli-2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitritilometililiden]difenol'ün aşılama yöntemi ile sentezi.

3.2.5. PDMDP'ün Metal Komplekslerinin Sentezi

$\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{AcO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ' un (2 mmol) metanoldeki (MeOH) (10 ml) çözeltileri THF (20 ml) içinde oligomer karışımına ilave edildi. Karışım oda sıcaklığında 3 saat boyunca karıştı. Çöken kompleks süzüldü, soğuk MeOH/THF (1:1) ile yıkandı ve ardından vakumda kurutuldu. Schiff bazı-metal komplekslerinin sentez şeması Şekil 3.2.5'de verildi.



Şekil 3.2.5. 2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitritilometililiden]difenol'ün metal komplekslerinin sentezi.

3.2.6. Elektriksel Özellikler

Monomer ve polimerinin elektriksel iletkenlikleri ve iyot buharına maruz bırakılarak doplama sonucu kazandıkları iletkenlikler bir “Keithley 2400 Elektrometre” cihazıyla ölçüldü. Ölçümü yapılacak olan oligomer peletleri 1687,2 kg./cm²’lik basınç altında hazırlandı. Peletlerin iyot ile doplanması atmosferik basınçta, oda sıcaklığında desikatörde gerçekleşti.

3.2.7. Elektrokimyasal Özellikler

Elde edilen bileşiklerin döngüsel voltammogramları bir “CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer” cihazı kullanılarak 20 mV/s’lik tarama hızıyla alındı. Bütün ölçümler argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında elde edildi. Çalışma elektrodu olarak 2 mm çapında platin elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag⁺/Ag kullanıldı. Monomer ve oligomerlerin döngüsel voltammetrik ölçümleri için 0,1 M Tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) içeren DMSO çözeltisi kullanıldı. Elektrokimyasal HOMO ve LUMO enerji boşlukları (E_g) literatürdeki gibi yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı.

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

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

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

3.2.8. Optik Özellikler

Maddelerin UV-vis spektrumları bir “Perkin Elmer Lambda 25” cihazı kullanılarak elde edildi. DCPMDP, ODCPMDP, PDMDP’nin absorpsiyon spektrumları 25°C’de metanol kullanılarak, PDMDP-metal komplekslerinin absorpsiyon spektrumları ise 25°C’de DMSO kullanılarak kaydedildi. Sentezlenen bileşiklerin optik bant boşlukları ise UV-vis spektrumlarındaki absorpsiyon sırtlarından hesaplandı.

3.2.9. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri

DCPMDP sarı, Oligo-DCPMDP koyu kahve, PDMDP kahve ve Poli-PDMDP kahve renkli toz halinde bileşiklerdir. Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri 25°C’de, deney tüplerinde 1 mg örnek ve 1 ml çözücü kullanılarak gerçekleştirilmiş ve yapılan çözünürlük denemelerinin sonuçları Çizelge 3.2.9.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.2.9.1. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testi (1mg/1ml)

Bileşikler				
Çözücüler	DCPMDP	ODCPMDP	PDMDP	P-PDMDP
Metanol	±	±	+	-
Etanol	±	±	±	-
Aseton	+	±	+	-
Etil asetat	+	±	+	-
Kloroform	+	±	+	-
Asetonitril	+	-	+	-
n-hegzan	±	-	-	-
Siklohegzan	±	-	-	-
DMSO	+	+	±	-
DMF	+	+	+	-
THF	+	+	+	-
1-bütanol	±	±	±	-
H ₂ SO ₄	+	±	-	±

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

Çizelgede görüldüğü üzere, DCPMDP aseton, etil asetat, kloroform, asetonitril, DMSO, DMF, THF ve H₂SO₄ içinde yüksek çözünürlük, metanol, etanol, n-hegzan, siklohegzan ve 1-bütanol'de kısmen çözünürlük göstermiştir. DCPMDP'ün oligomeri ODCPMDP ise DMSO, DMF, THF çözücülerinde yüksek çözünürlük göstermiştir. ODCPMDP, asetonitril, n-hegzan ve siklohegzan içerisinde çözünmezken, metanol, etanol, aseton, etil asetat, kloroform, 1-bütanol ve H₂SO₄ çözücülerinde kısmen çözünmüştür. Alifatik yapıdaki Schiff bazı PDMDP, metanol, aseton, etil asetat, kloroform, asetonitril, DMF ve THF çözücülerinde tamamen çözünmüştür. PDMDP n-hegzan, siklohegzan ve H₂SO₄'de çözünürlük göstermezken, etanol, DMSO ve 1-bütanol'de kısmen çözünürlük göstermiştir. Aşılama polikondenzasyonu sonucu elde edilen Poli-PDMDP sadece H₂SO₄'de kısmen çözünmüş ancak diğer çözücülerde çözünmemiştir.

Maddelerin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25°C'de çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılarak alındı. İç standart olarak Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı.

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

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

ODCPMDP'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi değeri SEC software programıyla belirlendi.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. DCPMDP'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının

Belirlenmesi

Bu çalışmada, 2,5-diklor-1,4-p-fenilendiamin'in salisilaldehit ile kondenzasyon reaksiyonundan elde edilen Schiff bazının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve oluşan ürünün özellikleri incelendi.

Yapılan çalışmada DCPMDP'ün sulu alkali ortamda NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni oksidant olarak kullanılarak ve sıcaklık ve reaksiyon süresi gibi parametreler değiştirilmek suretiyle oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları gerçekleştirildi. Oksidantlardan sadece NaOCl ile polimerleşme reaksiyonu gerçekleşti ve sıcaklık ve reaksiyon süresi değişimine bağlı olarak ürün miktarlarının değişimi incelendi.

4.1.1. DCPMDP'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

NaOCl'nin oksitleyici olarak kullanıldığı deneylerde sıcaklık, zaman ve monomer derişimi değiştirilerek verim incelendi. Zamanın ve sürenin sabit olduğu, sıcaklığın verim üzerindeki etkisinin incelendiği deneylerde en yüksek verim 40°C'de %94 olarak bulundu. DCPMDP'ün konsantrasyonunun 0,016 mol/L olduğu, sıcaklığın 40°C'de sabit tutulduğu deneyler için ise reaksiyon süresinin verime etkisi incelendi. En yüksek verim 20 saatte %89 olarak bulundu. Farklı reaksiyon şartlarında elde edilen verim miktarları Çizelge 4.1.1'de verildi.

Çizelge 4.1.1. DCPMDP'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	[DCPMDP] ₀ (mol / L)	[KOH] ₀ (mol / L)	[NaOCl] ₀ (mol / L)	ODCPMDP Verimi (%)
1	40	3	0,033	0,56	0,56	94
2	50	3	0,033	0,56	0,56	71
3	60	3	0,033	0,56	0,56	77
4	70	3	0,033	0,56	0,56	86
5	80	3	0,033	0,56	0,56	71
6	90	3	0,033	0,56	0,56	89

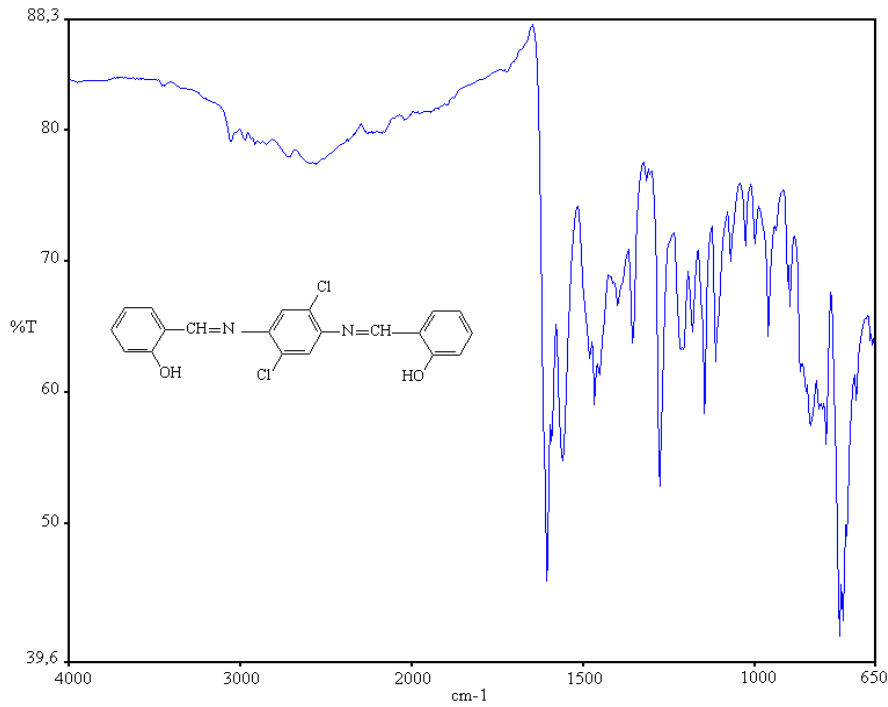
Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	[DCPMDP] ₀ (mol / L)	[KOH] ₀ (mol / L)	[NaOCl] ₀ (mol / L)	ODCPMDP Verimi (%)
7	40	1	0,016	0,56	0,56	66
8	40	3	0,016	0,56	0,56	59
9	40	5	0,016	0,56	0,56	48
10	40	10	0,016	0,56	0,56	74
11	40	15	0,016	0,56	0,56	77
12	40	20	0,016	0,56	0,56	89
13	40	25	0,016	0,56	0,56	88

4.2. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

4.2.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları

4.2.1.1. DCPMDP'ün FT-IR Spektrumu

DCPMDP'ün ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.2.1.1'de verildi. DCPMDP'ün fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.2.1.1'de verildi.



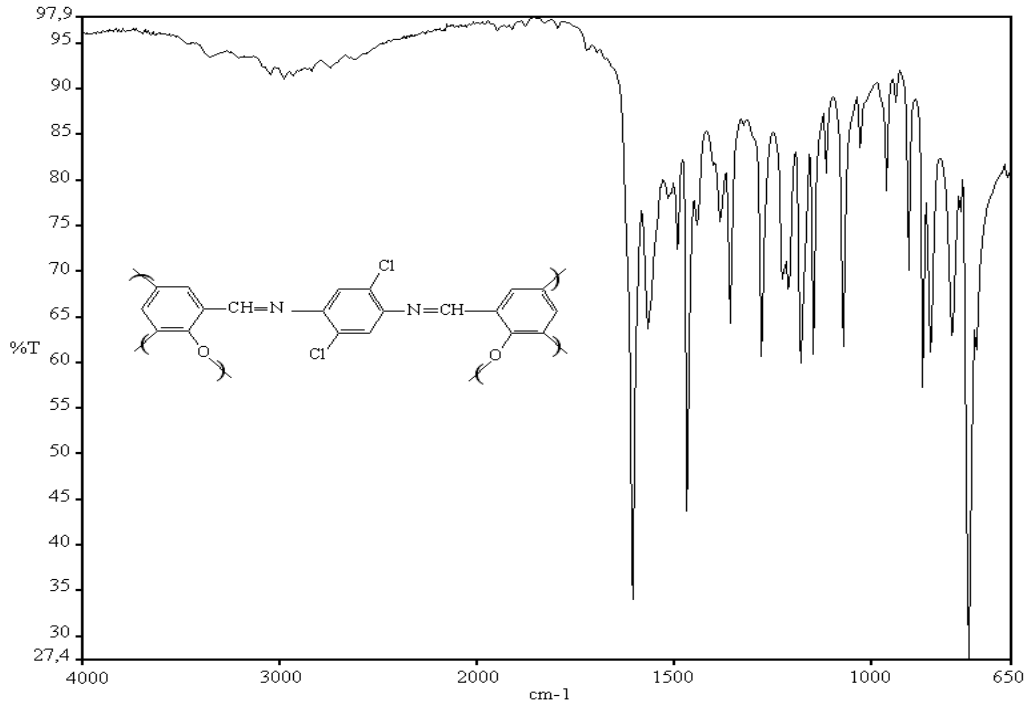
Şekil 4.2.1.1. DCPMDP'ün FT-IR Spektrumu.

Çizelge 4.2.1.1. DCPMPD'e ait FT-IR Verileri

Frekans (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3341	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3058	Aromatik C-H gerilme titreşimi
1609	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1563, 1485, 1470	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1281	Ar-O gerilme titreşimi
1220	O-H eğilme titreşimi
758	C-Cl

4.2.1.2. ODCPMPD'ün FT-IR Spektrumu

ODCPMPD'ün ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.2.1.2'de verildi. Oligomerin fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.2.1.2'de verildi.



Şekil 4.2.1.2. ODCPMPD'ün FT-IR Spektrumu.

Çizelge 4.2.1.2. ODCPMDP'e ait FT-IR Verileri

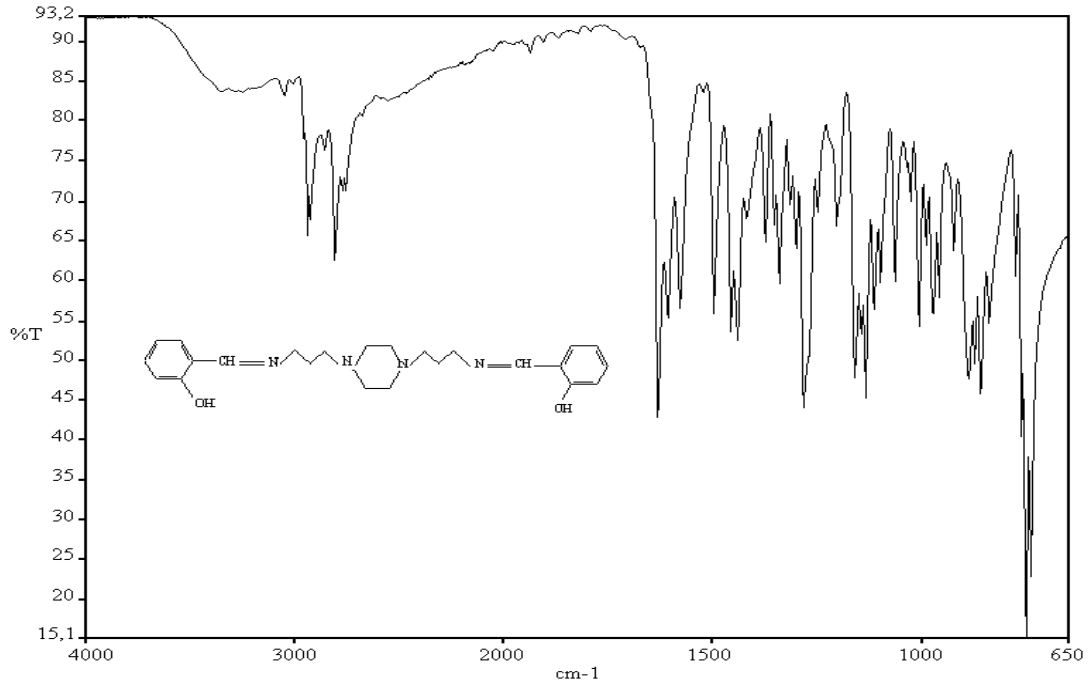
Frekans (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3356	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3048	Aromatik C-H gerilme titreşimi
1605	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1567, 1514, 1491	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1279	Ar-O gerilme titreşimi
1223	O-H eğilme titreşimi
756	C-Cl

DCPMDP'ün IR spektrumunda –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekanslarının sırasıyla 3341 cm⁻¹ ve 1220 cm⁻¹'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1563, 1485 ve 1470 cm⁻¹'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1281 cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3058 cm⁻¹'de, -Cl grubuna ait pik ise 758 cm⁻¹'de ve 1609 cm⁻¹'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

ODCPMDP'ün IR spektrumu ile monomerinin IR spektrumu karşılaştırıldığında polimerin polikonjuge yapısından dolayı frekans değerlerinde kaymalar olduğu görüldü. Buna göre ODCPMDP'e ait spektrumda –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansları 3356 cm⁻¹ ve 1223 cm⁻¹'de, halka içi C=C bağına ait gerilme titreşimi 1567, 1514 ve 1491 cm⁻¹'de, fenol halkasının Ar-O gerilme titreşimi 1279 cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3048 cm⁻¹'de, imin grubuna ait –C=N- gerilme titreşimi ise 1605 cm⁻¹'de gözlemlendi. Buna ek olarak oligomerde 1361 cm⁻¹'de Ar-C-O-C gerilme titreşimine ait bir pik ortaya çıktı. Bu pik, oksifenilen radikallerinin de polimerizasyona katıldığını ve dolayısıyla C-C birleşmesinin yanında C-O-C birleşmesinin de olduğunu göstermektedir.

4.2.1.3. PDMDP'ün FT-IR Spektrumu

PDMDP'ün ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.2.1.3'de verildi. PDMDP'ün fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.2.1.3'de gösterildi.



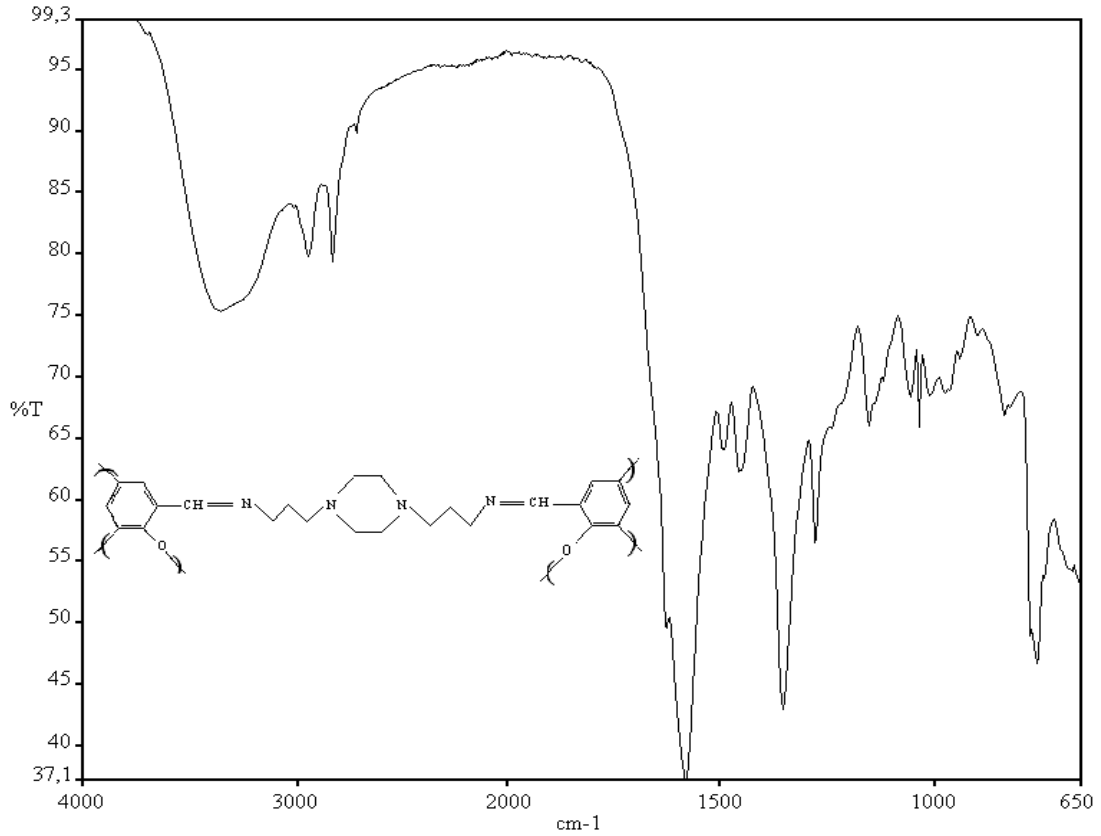
Şekil 4.2.1.3. PDMDP'ün FT-IR Spektrumu.

Çizelge 4.2.1.3. PDMDP'e ait FT-IR Verileri

Frekans (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3350	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3048	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2941, 2928, 2810	Alifatik C-H gerilme titreşimleri
1632	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1608, 1578, 1497	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1283	Ar-O gerilme titreşimi

4.2.1.4. Poli-PDMDP'ün FT-IR Spektrumu

Poli-2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitritilometililiden]difenol'ün ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.2.1.4'de verildi. Polimerin fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.2.1.4'de gösterildi.



Şekil 4.2.1.4. Poli-PDMDP'ün FT-IR Spektrumu.

Çizelge 4.2.1.4. Poli-PDMDP'e ait FT-IR Verileri

Frekans (cm^{-1})	Titreşim türü
3357	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3060	Aromatik C-H gerilme titreşimleri
2942, 2828	Alifatik C-H gerilme titreşimleri
1624	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1580, 1497	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1278	Ar-O gerilme titreşimi

PDMDP'e ait IR spektrumuna bakıldığında -OH grubunun gerilme titreşim frekansı 3350 cm^{-1} 'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi ise 1283 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik C-H gerilme titreşimi 3048 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2928, 2941

ve 2810 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1608, 1578 ve 1497 cm^{-1} 'de gözlemlendi. 1632 cm^{-1} 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

Poli-PDMDP'ün IR spektrumu ile PDMDP'ün IR spektrumu karşılaştırıldığında, karakteristik imin pikinin 1632 cm^{-1} 'den 1624 cm^{-1} 'e kaydığı, -OH grubuna ait gerilme titreşim frekansında ise büyük bir değişim olmadığı gözlemlendi. Poli-PDMDP'ün IR spektrumunda aromatik C-H gerilme titreşimi yayvan -OH grubu pikinden dolayı net gözlenmezken, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2942 ve 2828 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Ar-O gerilme titreşimi 1278 cm^{-1} 'de, aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1580 ve 1497 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

4.2.1.5. Sentezlenen Metal Komplekslerinin FT-IR Spektrumları

PDMDP'nin 7 farklı metal tuzu ile sentezlenen Schiff bazı-metal komplekslerinin FT-IR spektrumları ATR sistemi kullanılarak elde edildi.

Çizelge 4.2.1.5. PDMDP-metal komplekslerinin FT-IR Spektrumları

Bileşikler	Fonksiyonel gruplar (cm^{-1})				
	C-H (alifatik)	C=C (aromatik)	-C=N	M-N	M-O
PDMDP	2941, 2928, 2810	1608, 1578, 1497	1632	-	-
PDMDP-Cd	2941, 2810	1575, 1544, 1498	1632	673	623
PDMDP-Co	2930, 2807	1596, 1537, 1447	1616	608	589
PDMDP-Cu	2935, 2809	1598, 1534, 1468	1619	602	575
PDMDP-Ni	2935, 2805	1541, 1469, 1446	1612	674	614
PDMDP-Pb	2931, 2816	1508	1629	653	614
PDMDP-U	2938, 2867	1537, 1467	1618	657	583
PDMDP-Zn	2981, 2862	1591, 1538, 1446	1629	691	612

PDMDP-Cd'un IR spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimleri 2941 ve 2810 cm^{-1} 'de, aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri ise 1575, 1544 ve 1498 cm^{-1} 'de gözlemlendi. İmin bağına ait karakteristik pik 1632 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Metal-azot (M-N) bağına ait pik 673 cm^{-1} 'de, metal-oksijen (M-O) bağının piki ise 623 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

PDMDP-Co'a ait IR spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimleri 2930 ve 2807 cm^{-1} 'de, aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri ise 1596, 1537 ve 1447 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi 1616 cm^{-1} 'de, Ar-O gerilme titreşimi

1276 cm^{-1} 'de, metal-azot (M-N) bağına ait pik 608 cm^{-1} 'de ve metal-oksijen (M-O) bağına ait pik 589 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

PDMDP-Cu kompleksine ait IR spektrumunda 2935 ve 2809 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1598, 1534 ve 1468 cm^{-1} 'de ise aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri gözlemlendi. İmin grubuna ait $-\text{C}=\text{N}-$ gerilme titreşimi 1619 cm^{-1} 'de, Ar-O gerilme titreşimi 1273 cm^{-1} 'de, metal-azot (M-N) piki 602 cm^{-1} 'de, metal-oksijen (M-O) piki ise 575 cm^{-1} 'de görüldü.

PDMDP-Ni'in IR spektrumu incelendiğinde 2935 ve 2805 cm^{-1} değerlerinin alifatik C-H gerilme titreşimine ait olduğu gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1541, 1469 ve 1446 cm^{-1} 'de görüldü. Karakteristik imin piki 1612 cm^{-1} 'de, Ar-O gerilme titreşimi 1275 cm^{-1} 'de, metal-azot (M-N) piki 674 cm^{-1} 'de metal-oksijen bağına (M-O) ait pik ise 614 cm^{-1} 'de ortaya çıktı.

PDMDP-Pb kompleksine ait IR spektrumunda 2931 ve 2816 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1508 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri gözlemlendi. Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi 1629 cm^{-1} 'de, metal-azot (M-N) piki 653 cm^{-1} 'de metal-oksijen (M-O) bağına ait pik 614 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

PDMDP-U'un IR spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimleri 2938 ve 2867 cm^{-1} 'de, aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri ise 1537 ve 1467 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Karakteristik imin piki 1618 cm^{-1} 'de, metal-azot (M-N) piki 657 cm^{-1} 'de ve metal-oksijen (M-O) piki ise 583 cm^{-1} 'de görüldü.

PDMDP-Zn kompleksine ait IR spektrumu incelendiğinde 2981 ve 2862 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilme titreşimleri, 1591, 1538 ve 1446 cm^{-1} 'de aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri gözlemlendi. Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi 1629 cm^{-1} 'de, metal-azot (M-N) piki 691 cm^{-1} 'de, metal-oksijen (M-O) bağına ait pik ise 612 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

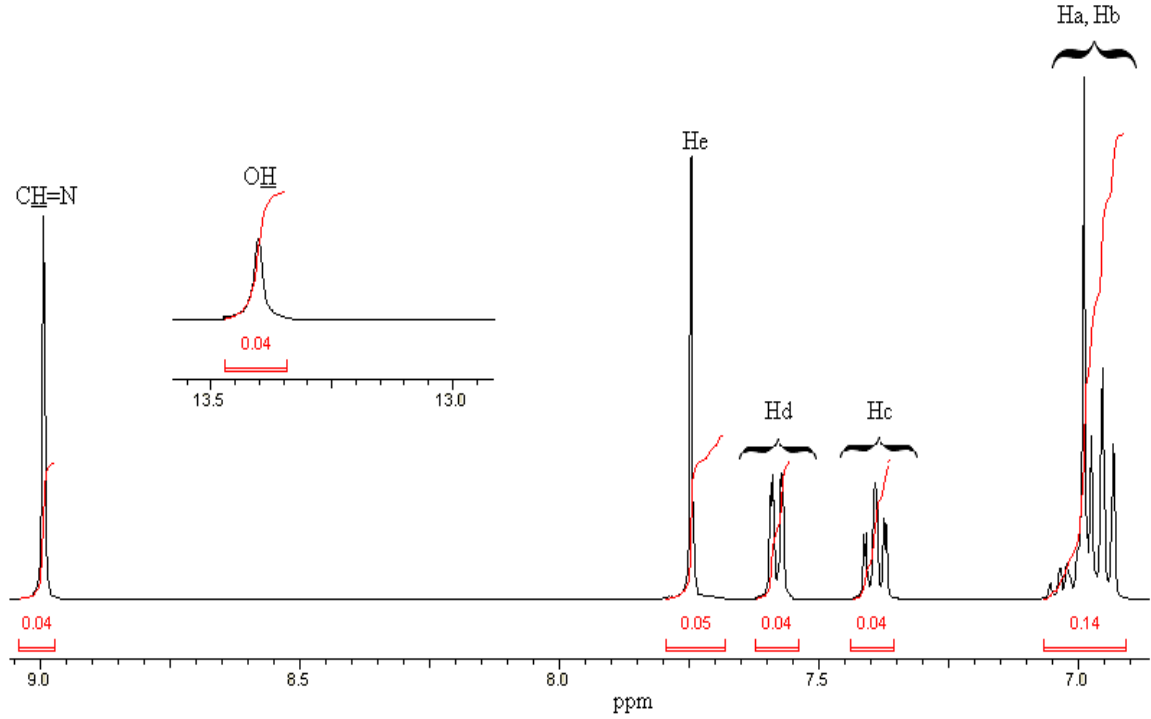
PDMDP ve PDMDP-metal komplekslerinin IR spektrumları karşılaştırıldığında, aromatik ve alifatik CH grupları koordinasyona katılmadıklarından bu gruplara ait gerilme titreşim değerlerinde önemli bir değişiklik olmadığı görüldü. Ar-CH=N (Azometin) ve fenol halkasına ait Ar-O titreşim bantlarında kaymalar gözlemlendi. Bu durumun metalin oksijen ve azot atomlarına koordine olmasından kaynaklandığı anlaşıldı.

Buna ek olarak, PDMDP-metal komplekslerinin IR spektrumları incelendiğinde 3453-3215 cm^{-1} arasında yayvan pikler gözlemlendi, bu piklerin yapıda bulunan OH gruplarına ait oldukları ve OH gerilme titreşimlerinin yapıya koordine olmuş H_2O moleküllerinden kaynaklandıkları düşünüldü.

4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin ¹H-NMR Spektrumları

4.2.2.1. 2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrlometililiden]difenol'ün ¹H-NMR Spektrumu

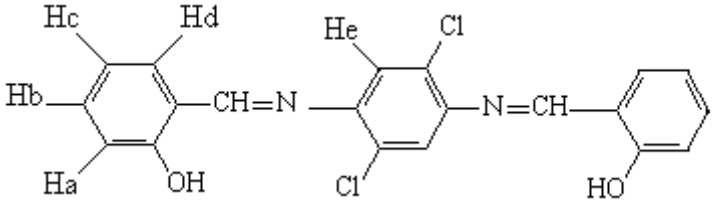
DCPMDP'ün ¹H-NMR spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25°C'de çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddeye ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.2.2.1'de verildi.



Şekil 4.2.2.1. DCPMDP'ün ¹H-NMR spektrumu.

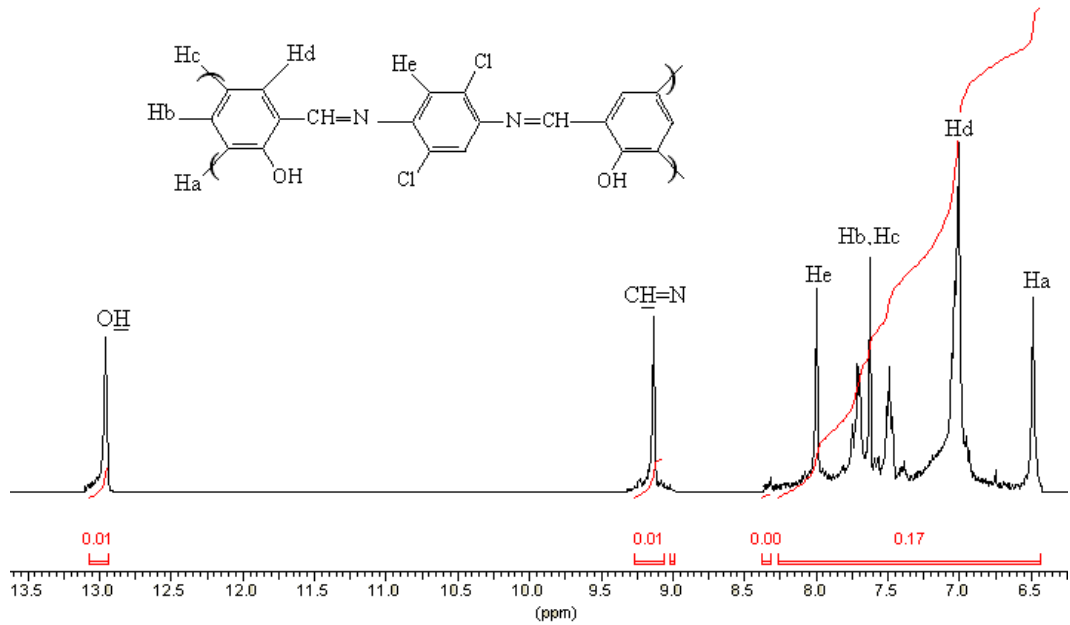
DCPMDP'ün ¹H-NMR spektrumunda yapıdaki -OH grubuna ait bant 13,40 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N- grubuna ait bant 9,03 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 6,88 ppm (Çoklu, 2H), 7,39 ppm (Üçlü, 1H), 7,58 ppm (İkili, 1H) ve 7,74 ppm (Tekli, 1H) olarak gözlemlendi. 2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrlometililiden]difenol'ün ¹H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.2.2.1'de verildi.

Çizelge 4.2.2.1. DCPMPD'ün $^1\text{H-NMR}$ verileri

						
-OH	CH=N-	Ha, Hb	Hc	Hd	He	
13,40	9,03	6,88	7,39	7,58	7,74	
1H	1H	2H	1H	1H	1H	
Tekli	Tekli	Çoklu	Üçlü	İkili	Tekli	

4.2.2.2. Oligo-2,2'-(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

ODCPMPD'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25°C 'de çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddeye ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.2.2.2'de verildi.

Şekil 4.2.2.2. ODCPMPD'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

ODCPMDP'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$ grubuna ait bant 12,95 ppm'de (Tekli, 1H), $-\text{CH}=\text{N}-$ grubuna ait bant 9,13 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 6,48 ppm (İkili, 1H), 7,61 ppm (Çoklu, 2H), 7,02 ppm (Tekli, 1H) ve 8,01 ppm (Tekli, 1H) olarak gözlemlendi. Oligo-2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün $^1\text{H-NMR}$ verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.2.2.2'de verildi.

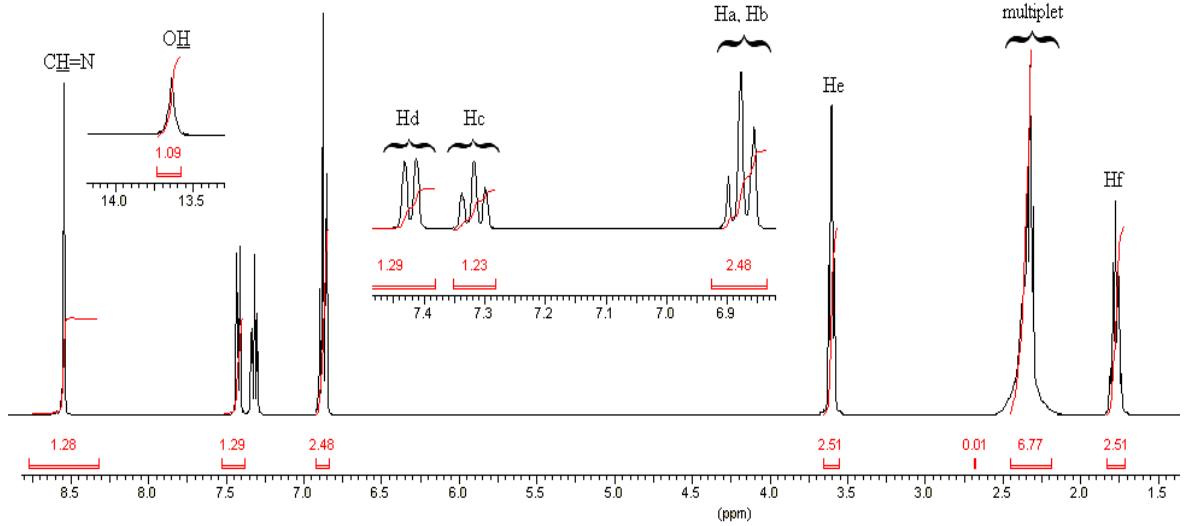
Çizelge 4.2.2.2. ODCPMDP'ün $^1\text{H-NMR}$ verileri

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm					
$-\text{OH}$	$\text{CH}=\text{N}-$	Ha	Hb, Hc	Hd	He
12,95	9,13	6,48	7,61	7,02	8,01
1H	1H	1H	2H	1H	1H
Tekli	Tekli	İkili	Çoklu	Tekli	Tekli

ODCPMDP'ün Hd protonunun tekli yarılmasından, DCPMDP'ün polimerizasyon mekanizmasının para konumdaki C atomu üzerinden yürüdüğü anlaşıldı.

4.2.2.3. 2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitrilometililiden]difenol'ün $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

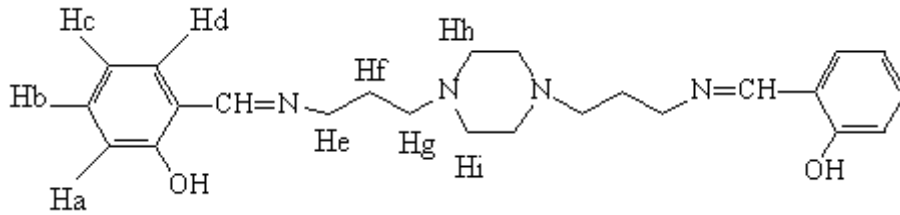
PDMDP'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25°C 'de çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddeye ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.2.2.3'de verildi.



Şekil 4.2.2.3. PDMDP'ün ^1H -NMR spektrumu.

PDMDP'ün ^1H -NMR spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$ grubuna ait bant 13,65 ppm'de (Tekli, 1H), $-\text{CH}=\text{N}-$ grubuna ait bant 8,55 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 6,88 ppm (Çoklu, 2H), 7,32 ppm (Üçlü, 1H), 7,42 ppm (İkili, 1H), 3,60 ppm (Üçlü, 2H), 1,78 ppm (Çoklu, 2H) ve 2,33 ppm (Çoklu, 6H) olarak gözlemlendi. 2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitritilometililiden]difenoil'ün ^1H -NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.2.2.3'de verildi.

Çizelge 4.2.2.3. PDMDP'ün ^1H -NMR verileri



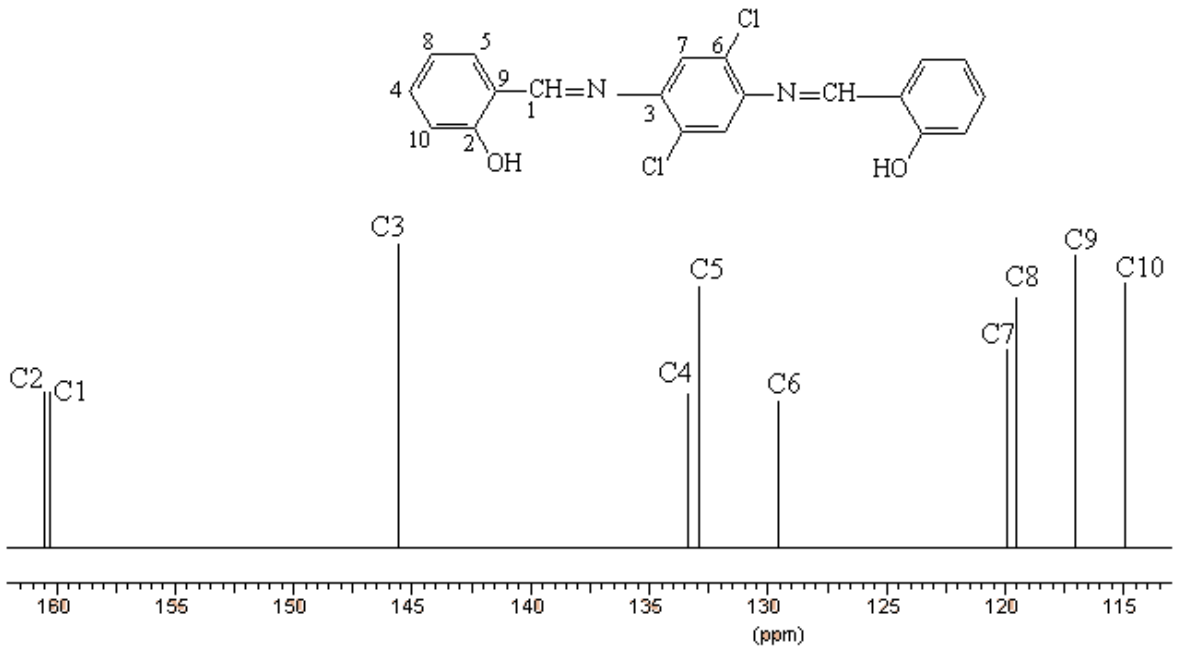
Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm

-OH	CH=N-	Ha, Hb	Hc	Hd	He	Hf	Hg, Hh, Hi
13,65	8,55	6,88	7,32	7,42	3,60	1,78	2,33
1H	1H	2H	1H	1H	2H	2H	6H
Tekli	Tekli	Çoklu	Üçlü	İkili	Üçlü	Çoklu	Çoklu

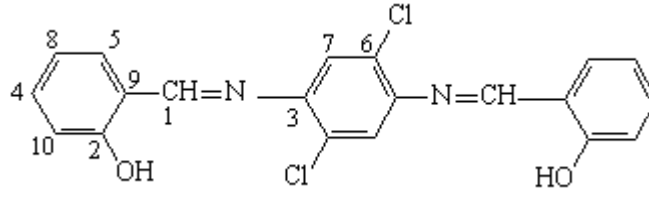
4.2.3. Sentezlenen Maddelerin ^{13}C -NMR Spektrumları

4.2.3.1. 2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün (DCPMDP) ve Oligo-2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün (ODCPMDP) ^{13}C -NMR Spektrumları

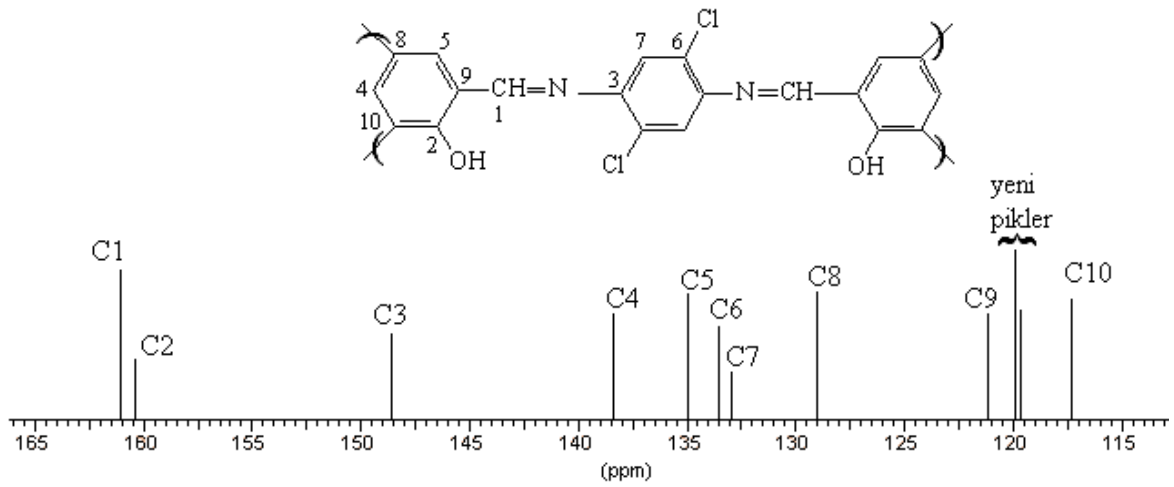
SiMe_4 (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla DCPMDP ve ODCPMDP'ün ^{13}C -NMR analizi gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO- d_6 kullanıldı ve spektrumlar Şekil 4.2.3.1 ve Şekil 4.2.3.2'de verildi.

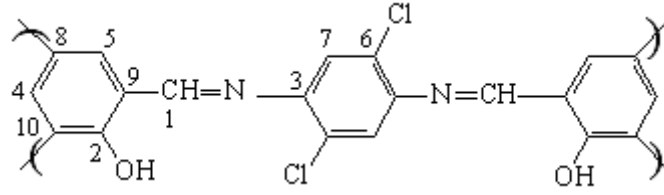


Şekil 4.2.3.1. DCPMDP'ün ^{13}C -NMR Spektrumu.

Çizelge 4.2.3.1. DCPMPD'ün ^{13}C -NMR verileriKarbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ , ppm

C ₁	160,59	C ₆	129,53
C ₂	160,40	C ₇	119,89
C ₃	145,59	C ₈ -ipso	119,55
C ₄ -ipso	133,32	C ₉	117,04
C ₅	132,89	C ₁₀	114,91

Şekil 4.2.3.2. ODCPMPD'ün ^{13}C -NMR Spektrumu.

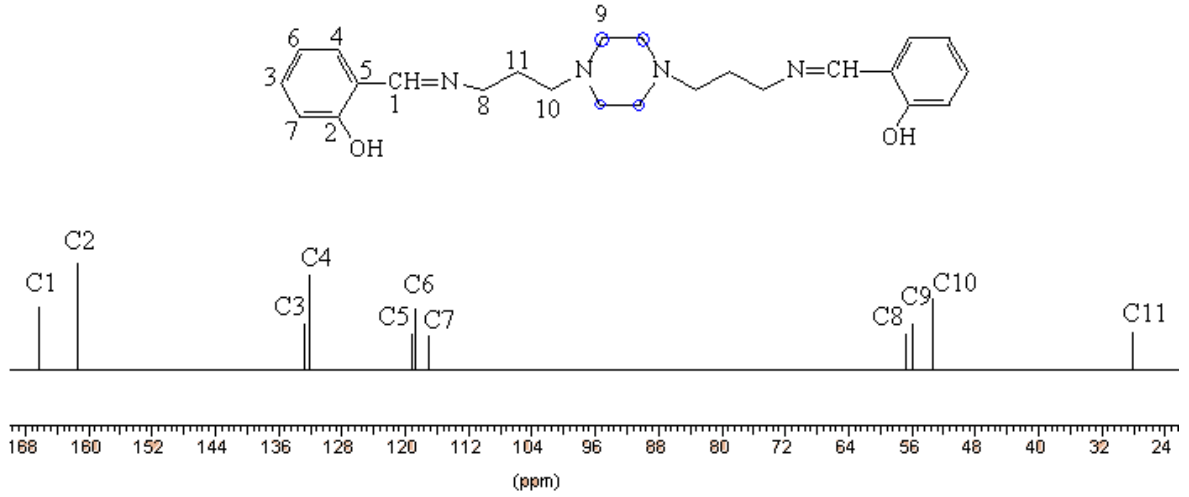
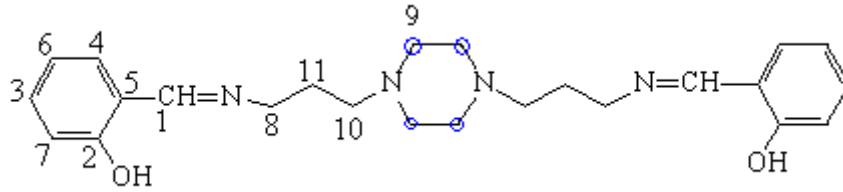
Çizelge 4.2.3.2. ODCPMDP'ün ¹³C-NMR VerileriKarbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ , ppm

C ₁	161,01	C ₆	133,55
C ₂	160,30	C ₇	132,90
C ₃	148,62	C ₈ -ipso	128,97
C ₄	138,38	C ₉	121,15
C ₅	134,97	C ₁₀	117,30
C-C Birleşmesi	119,90- 119,64		

Çizelge 4.2.3.1'deki DCPMDP ve Çizelge 4.2.3.2'deki ODCPMDP'e ait ¹³C-NMR verileri karşılaştırıldığında monomer ve polimerde 2 numaralı C'a ait kimyasal kayma değerlerinin birbirine yakın olduğu görüldü. Bu durumun polimerleşmenin C-O-C üzerinden gitmediğinden kaynaklandığı düşünüldü. 8 ve 10 numaralı C'lara ait kimyasal kayma değerlerinin monomerde 119,55 ve 114,91 ppm'den polimerde 128,97 ve 117,30 ppm'e kaydığı gözlemlendi. Polimerleşmenin tahmin edilen mekanizma üzerinden C-C birleşmesi ile yürüdüğü 8 ve 10 numaralı C'lara ait kimyasal kayma değerlerinden ve 119,90 ve 119,64 ppm'de ortaya çıkan yeni piklerle doğrulandı.

4.2.3.2. 2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitroilometililiden]difenol'ün (PDMDP) ¹³C-NMR Spektrumu

SiMe₄ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla PDMDP'ün ¹³C-NMR analizi gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d₆ kullanıldı ve spektrum Şekil 4.2.3.3'de verildi.

Şekil 4.2.3.3. PDMDP'ün ^{13}C -NMR Spektrumu.Çizelge 4.2.3.3. PDMDP'ün ^{13}C -NMR VerileriKarbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ , ppm

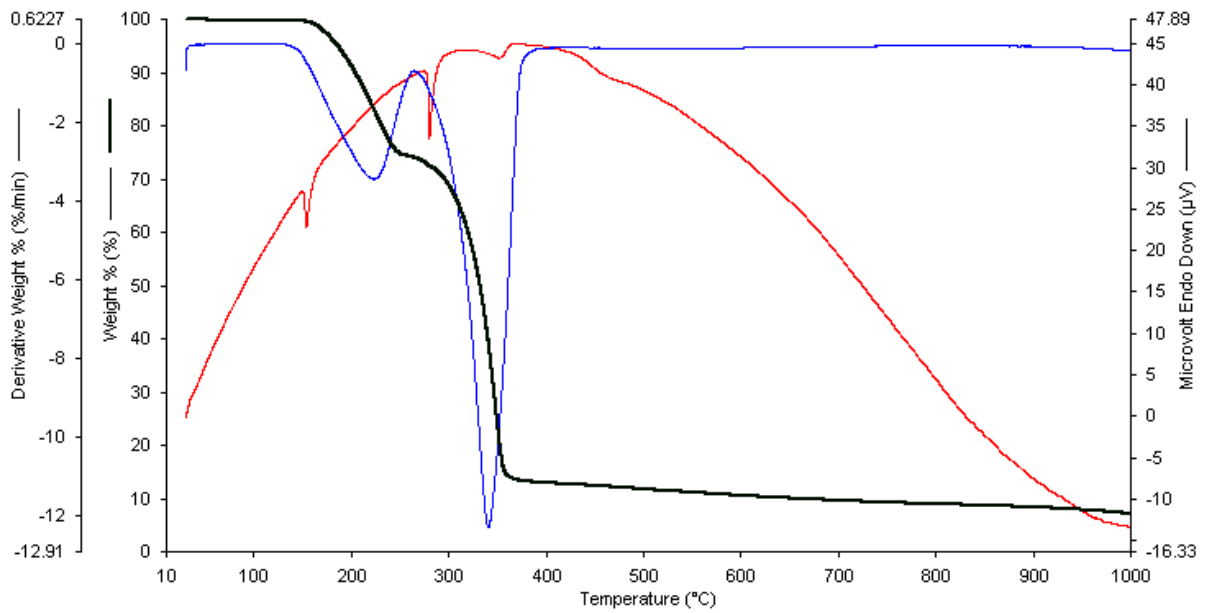
C ₁	162,33	C ₆	118,80
C ₂	161,41	C ₇	116,99
C ₃	132,66	C ₈ -ipso	56,75
C ₄	132,02	C ₉	55,80
C ₅	119,03	C ₁₀	53,29
		C ₁₁	27,99

PDMDP'nin aşılama yoluyla sentezlenen polimeri Poli-PDMDP, H₂SO₄ dışında hiçbir çözücünde çözünmediği için NMR analizi yapılamadı.

4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin TGA ve DTA Analizleri

Sentezlenen monomerlerin, polimerin, oligomerin ve Schiff bazı-metal komplekslerinin TGA-DTG-DTA eğrileri Şekil 4.2.4.1, Şekil 4.2.4.2, Şekil 4.2.4.3, Şekil 4.2.4.4, Şekil 4.2.4.5 ve Şekil 4.2.4.6'da, sentezlenen bileşiklere ait termal datalar ise Çizelge 4.2.4.1'de verildi.

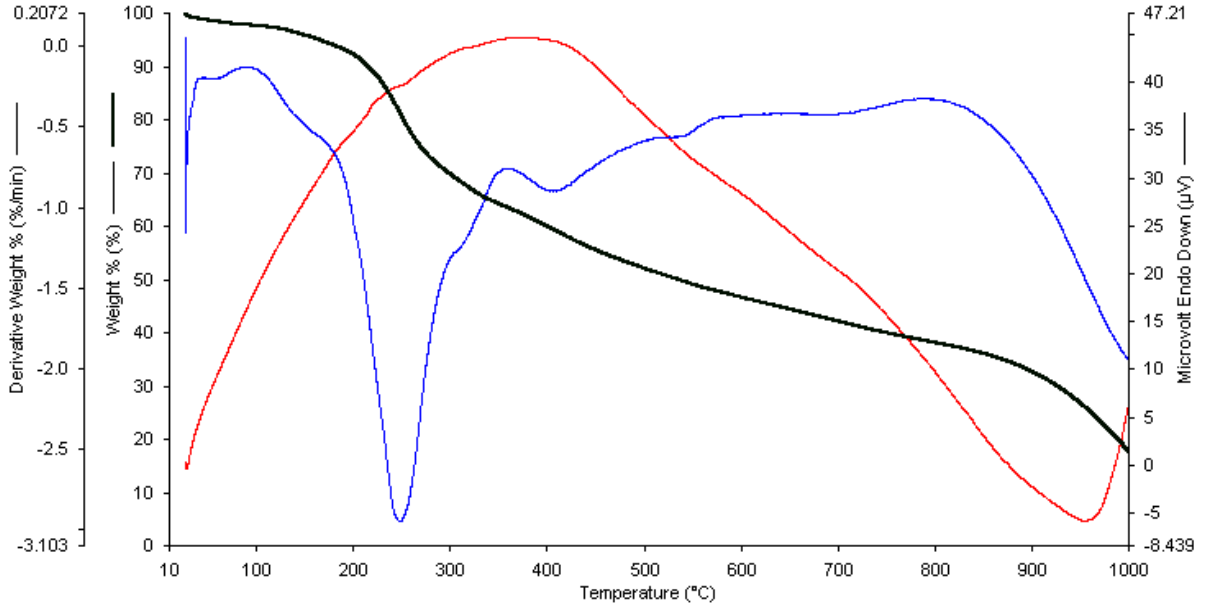
DCPMDP'ün TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 176°C, 202°C ve 330°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %92,90 olduğu bulundu. Bu da maddenin %7,1'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. DTG eğrisine göre bozunmanın iki adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değerlerinin 220 ve 340°C olduğu hesaplandı. DTA eğrisinde ise 153, 278 ve 352°C'de endotermik pikler gözleendi. 153°C'deki endotermik pik yapıda hidrate su olduğunu ve bunun uzaklaştığı sıcaklık değerini göstermektedir. 278°C'deki pik erime sıcaklığını, 352°C'deki pik ise bozunma sıcaklığı göstermektedir. DCPMDP'e ait TGA, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.4.1'de verildi.



Şekil 4.2.4.1. DCPMDP'e ait TGA, DTG ve DTA eğrileri.

ODCPMDP'ün TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 196°C, 260°C ve 612°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %79,73 olduğu bulundu. Bu da maddenin %20,27'sinin

kalıntı olarak kaldığını gösterdi. DTG eğrisine göre bozunmanın iki adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklık (T_{max}) değerlerinin 247 ve 404°C olduğu hesaplandı. Ayrıca 30-110°C arasındaki %3,5'lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. ODCPMDP'e ait TGA, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.2.4.2'de verildi.



Şekil 4.2.4.2. ODCPMDP'e ait TGA, DTG ve DTA eğrileri.

PDMDP'ün TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı 258°C olarak, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar ise 280 ve 348°C belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %85,20 olduğu bulundu. Bu da maddenin %14,8'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıklarının (T_{max}) 279 ve 405°C olduğu gözleendi. DTA eğrisine bakıldığında ise 297°C' de egzotermik pik bozunma sıcaklığını, 79°C' deki endotermik pik ise absorbe suyun uzaklaştığı sıcaklık değerini göstermektedir. PDMDP'e ait TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.2.4.3 ve Şekil 4.2.4.4'de verildi.

Poli-PDMDP'ün TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı 263°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar ise 280 ve 348°C olarak belirlendi. TGA eğrisine göre 1000°C'de toplam kütle kaybının %57,36 olduğu, yani maddenin %42,64'ünün kalıntı olarak kaldığı bulundu. DTG eğrisine göre bozunmanın tek adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 343°C olduğu belirlendi. Ayrıca 30-130°C

arasındaki %9,2'lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. P-PDMDP'e ait TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.2.4.3 ve Şekil 4.2.4.4'de verildi.

PDMDP-Cd'un TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı 241°C, %20 ve %50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar ise 292 ve 404°C olarak bulundu. 1000°C'deki toplam kütle kaybının %79,16 olduğu, maddenin %20,84'ünün ise kalıntı olarak kaldığı TGA eğrisine göre belirlendi. DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıklarının ($T_{max.}$) 300 ve 527°C olduğu, DTA eğrisinde ise 275 ve 308°C' de egzotermik pikler, 478°C'de endotermik pik gözlemlendi. Ayrıca 30-155°C arasındaki %5,4'lük kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. PDMDP-Cd'a ait TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.2.4.3 ve Şekil 4.2.4.4'de verildi.

PDMDP-Co'nun TGA eğrisine göre ilk bozunma sıcaklığı 212°C olarak belirlendi. %20 ve %50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar ise sırasıyla 279°C ve 422°C olarak bulundu. TGA eğrisine göre 1000°C'deki toplam kütle kaybının %88,48 olduğu, maddenin %11,52'sinin ise kalıntı olarak kaldığı belirlendi. Maksimum bozunma sıcaklıklarının ($T_{max.}$) 301, 590 ve 770°C olduğu DTG eğrisinde gözlemlendi. DTA eğrisine göre egzotermik piklerin 304 ve 328°C' de, endotermik piklerin ise 338 ve 482°C değerlerinde olduğu gözlemlendi. Ayrıca 30-150°C arasındaki %5'lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. PDMDP-Co'a ait TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.2.4.3 ve Şekil 4.2.4.4'de verildi.

PDMDP-Cu'nun TGA eğrisine göre ilk bozunma sıcaklığı 218°C' de gözlemlendi. %20 ve %50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar 269 ve 362°C olarak bulundu. 1000°C'deki toplam kütle kaybının %76,56 olduğu yani maddenin %23,44'ünün kalıntı olarak kaldığı anlaşıldı. Maksimum bozunma sıcaklıklarının ($T_{max.}$) 274 ve 397°C olduğu DTG eğrisinde gözlemlendi. Ayrıca 30-150°C arasındaki %8'lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. PDMDP-Cu'a ait TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.2.4.3 ve Şekil 4.2.4.4'de verildi.

PDMDP-Ni'in TGA eğrisine göre ilk bozunma sıcaklığı 255°C olarak belirlendi. %20 ve %50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar 301 ve 385°C olarak bulundu. TGA eğrisine göre 1000°C'deki toplam kütle kaybının %75,77 olduğu, maddenin %24,23'ünün ise kalıntı olarak kaldığı belirlendi. DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı ($T_{max.}$) 316°C' de gözlemlendi. Ayrıca 30-190°C arasındaki %17,6'lık kütle kaybı yapıdan suyun

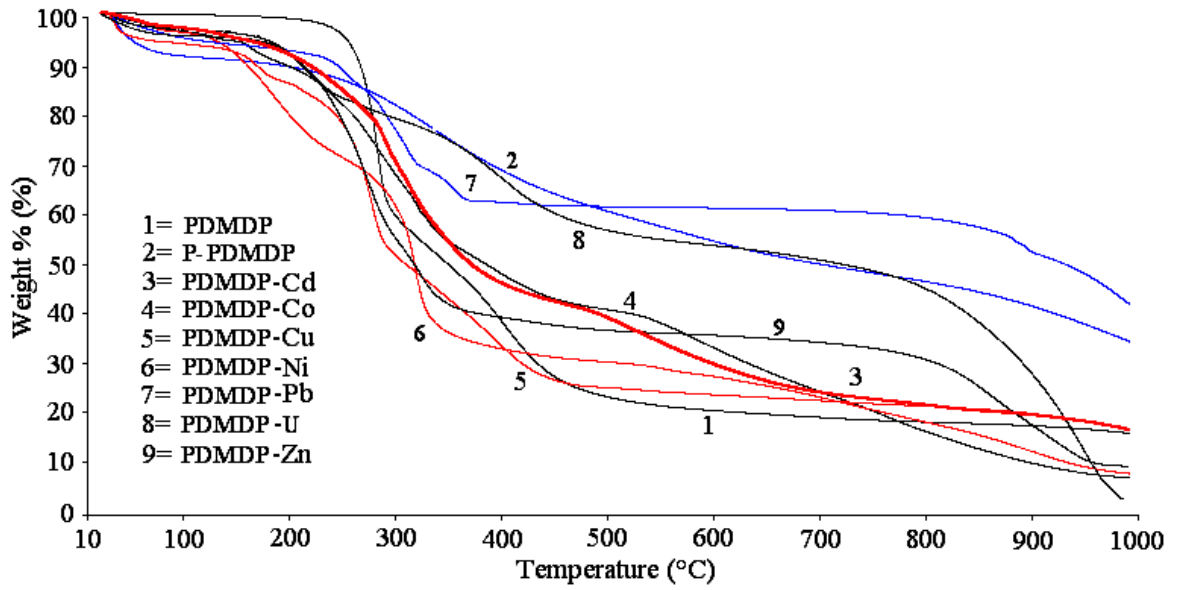
uzaklaştığını göstermektedir. PDMDP-Ni'e ait TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.2.4.3 ve Şekil 4.2.4.4'de verildi.

PDMDP-Pb'un TGA eğrisine göre ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar sırasıyla 238, 306 ve 976°C olarak bulundu. 1000°C'deki toplam kütle kaybının %52,5 olduğu yani maddenin %47,5'inin kalıntı olarak kaldığı belirlendi. DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 300 ve 894°C bulundu. DTA eğrisinde ise 277, 339 ve 383°C' de egzotermik pikler, 257, 317, 361°C' de endotermik pikler gözlemlendi. Ayrıca 30-155°C arasındaki %6,5'lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. PDMDP-Pb'a ait TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.2.4.3 ve Şekil 4.2.4.4'de verildi.

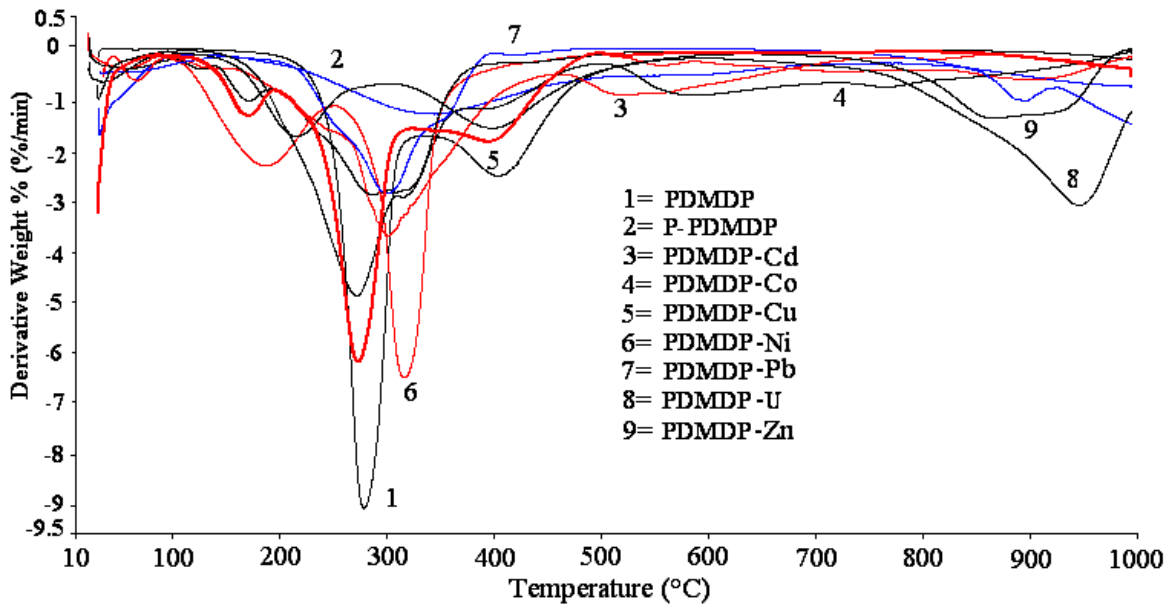
PDMDP-U'un ilk bozunma sıcaklığı 174°C, %20 ve %50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar ise sırasıyla 336 ve 774°C olarak bulundu. TGA eğrisine göre 1000°C'deki toplam kütle kaybının %95,93 olduğu yani maddenin %4,07 gibi az bir miktarının kalıntı olarak kaldığı belirlendi. DTG eğrisine göre belirlenen maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 215, 397 ve 949°C olarak bulundu. DTA eğrisine bakılarak 239 ve 377°C 'de egzotermik pikler, 256°C' de ise endotermik pik olduğu belirlendi. Ayrıca 30-125°C arasındaki %3,6'lık kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. PDMDP-U'a ait TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.2.4.3 ve Şekil 4.2.4.4'de verildi.

PDMDP-Zn'nun TGA eğrisine göre ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar sırasıyla 215, 254 ve 330°C olarak bulundu. TGA eğrisine göre 1000°C'deki toplam kütle kaybının %87,09 olduğu, maddenin %12,91'inin ise kalıntı olarak kaldığı belirlendi. DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 272 ve 896°C bulundu. DTA eğrisine göre 291°C' de endotermik pik gözlemlendi. Ayrıca 30-125°C arasındaki %4,8'lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. PDMDP-Zn'ya ait TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.2.4.3 ve Şekil 4.2.4.4'de verildi.

Sentezlenen PDMDP, P-PDMDP ve Schiff bazı- metal komplekslerinin TGA ve DTG eğrileri Şekil 4.2.4.3 ve Şekil 4.2.4.4'de verildi.



Şekil 4.2.4.3. PDMDP, P-PDMDP ve PDMDP-metal komplekslerinin TGA eğrileri.



Şekil 4.2.4.4. PDMDP, P-PDMDP ve PDMDP -metal komplekslerinin DTG eğrileri.

Çizelge 4.2.4.1. Sentezlenen bileşiklere ait termal verilerin karşılaştırılması

Madde	Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)	%20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık (°C)	%50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık (°C)	1000°C'deki toplam kütle kaybı (%)	Maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık (°C)
DCPMDP	176	232	330	92,90	220, 340
ODCPMDP	196	260	612	79,73	247, 404
PDMDP	258	280	348	85,20	279, 405
Poli-PDMDP	263	385	921	57,36	343
PDMDP-Cd	241	292	404	79,16	300, 527
PDMDP-Co	212	279	422	88,48	301, 590, 770
PDMDP-Cu	218	269	362	76,56	274, 397
PDMDP-Ni	255	301	385	75,77	316
PDMDP-Pb	238	306	976	52,5	300, 894
PDMDP-U	174	336	774	95,93	215, 397, 949
PDMDP-Zn	215	254	330	87,09	272, 896

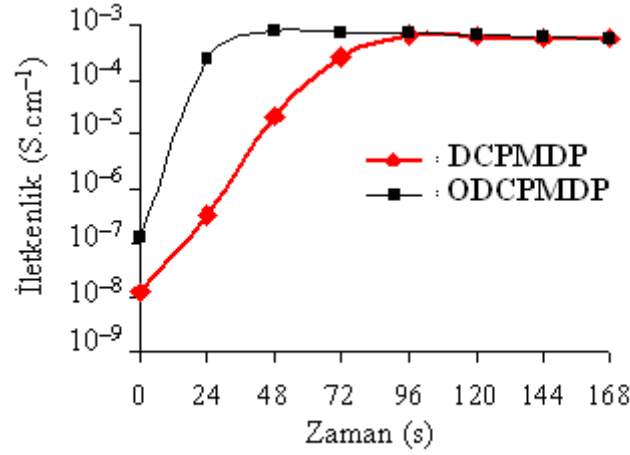
Oligo-DCPMDP ve Poli-PDMDP'ün monomerlerine kıyasla termal bozunmaya karşı daha dayanıklı olduğu Çizelge 4.2.4.1'de verilen termal verilere göre belirlendi. ODCPMDP ve P-PDMDP'e ait ilk bozunma sıcaklıklarının monomerlerine oranla daha yüksek olduğu gözleendi. Polimerlerin uzun konjuge bağ sistemleri nedeniyle iç rezonans enerjileri yüksektir. Bu nedenle monomerlerine kıyasla polimerler, yüksek sıcaklıklara karşı termal yönden daha kararlıdır. Buna ek olarak polimerlerin 1000°C'deki toplam kütle kayıpları da monomerlerine göre daha düşüktür. Çizelgeye göre P-PDMDP'ün 1000°C'deki toplam kütle kaybının çok düşük olduğu gözleendi. Bu da maddenin büyük bir kısmının kalıntı olarak kaldığını gösterdi. PDMDP'ün metal kompleksleri arasında Ni kompleksinin termal bozunmaya başladığı sıcaklığın yüksek olduğu, Pb kompleksinin ise 1000°C'deki toplam kütle kaybının en düşük olduğu yani bileşiğin büyük bir kısmının yüksek sıcaklığa rağmen kalıntı olarak kaldığı gözleendi. P-PDMDP'nin 1000°C'deki toplam kütle kaybının PDMDP, DCPMDP ve ODCPMDP'ye göre daha yüksek olduğu görüldü.

4.2.5. Sentezlenen Schiff bazı ve oligomerinin elektriksel iletkenliklerinin İncelenmesi

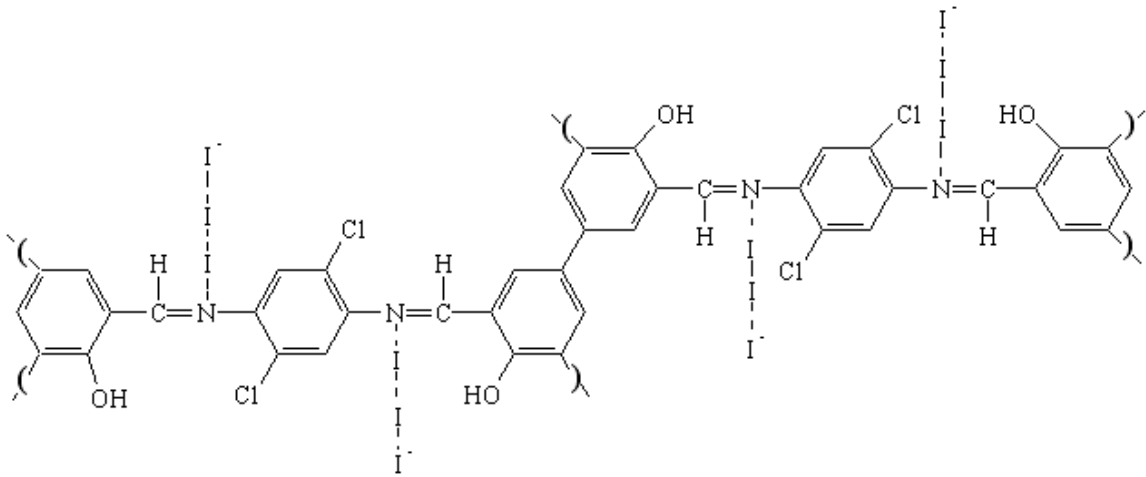
DCPMDP ve ODCPMDP'ün iyot ile doplanmasına bağlı olarak zamanla iletkenliğindeki değişim bir "Keithley 2400" model elektrometreyle ölçüldü. İletkenlik değerleri Çizelge 4.2.5.1'de verildi. Şekil 4.2.5.2'de ise grafik şeklinde verildi.

Çizelge 4.2.5.1. DCPMDP ve ODCPMDP'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi

İletkenlik (S.cm⁻¹×10⁻⁸)		
Zaman (s)	DCPMDP	ODCPMDP
0	1,2	13
24	31	23000
48	2000	80000
72	25000	75000
96	65000	70000
120	61000	68000
144	59000	64000
168	56000	59000



Şekil 4.2.5.2. DCPMDP ve ODCPMDP'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.



Şekil 4.2.5.3. ODCPMDP'ün iyot ile koordinasyonu

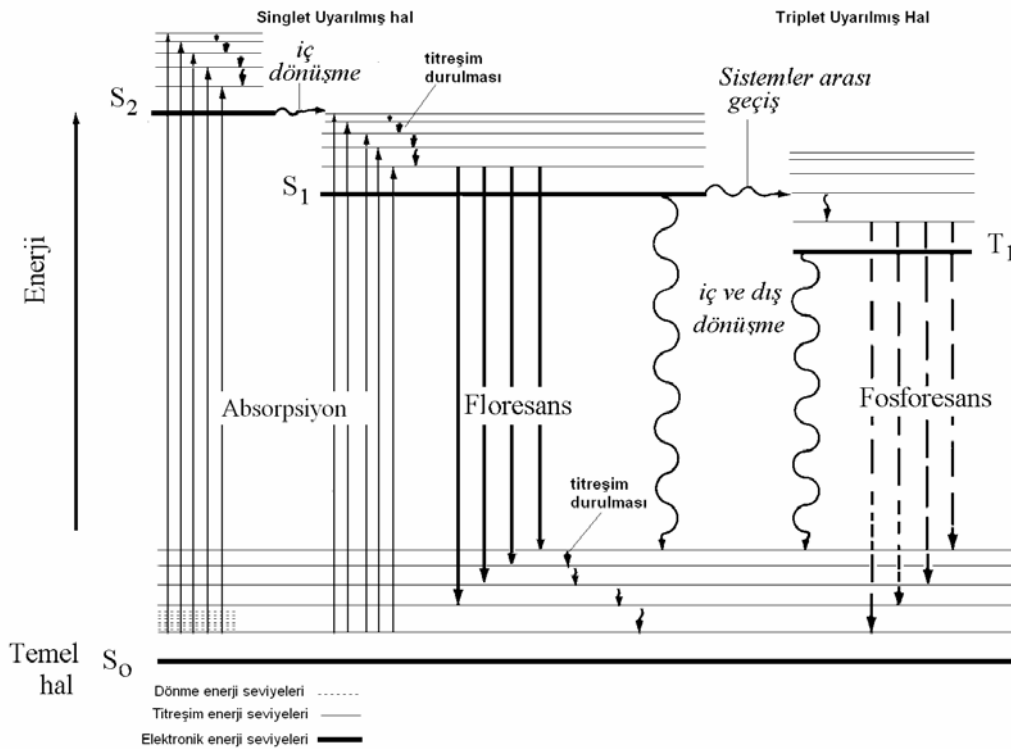
Aromatik yapıda bileşikler olan DCPMDP ve ODCPMDP'ün elektriksel iletkenlikleri ölçüldü. Ancak alifatik yapılara sahip olan PDMDP ve P-PDMDP bileşiklerinin yapılarında konjugasyon olmaması sebebiyle elektriksel iletkenlikleri ölçülemedi.

Şekil 4.2.5.2'de verilen grafiğe göre, başlangıçta doplama yapılmaksızın DCPMDP'ün sahip olduğu iletkenlik 10^{-8} S.cm⁻¹ iken, 25°C'de iyot buharıyla doplanması sonucunda iletkenliğinin 10^{-4} - 10^{-3} S.cm⁻¹ değerlerine kadar arttığı gözlemlendi. Sürenin artmasına bağlı olarak iletkenliğin arttığı, 10^{-3} S.cm⁻¹ değerine ulaşıldıktan sonra sabit kaldığı grafikten görüldü.

ODCPMDP'ün elektriksel iletkenliğinin ise, doplama yapılmadan önce 10^{-7} S.cm⁻¹ değerinde olduğu, 24 saat süre boyunca 25°C'de iyot buharıyla doplandığında ise 10^{-4} - 10^{-3} S.cm⁻¹ değerlerine ulaştığı görüldü. Bu yaklaşık 10^4 kat kadarlık artıştan sonra ise pek fazla bir artış olmadan ODCPMDP'ün iletkenliği sabit bir değere ulaştı.

4.2.6. Sentezlenen bileşiklerin floresans ölçümleri

Birçok kimyasal sistem elektromanyetik dalgalarla uyarıldığında sistem uyarıcı ışınlarla ya aynı dalga boyunda ya da daha uzun dalga boylarında ışınlar yayımlar. Yayımlanan ışınlar ışınlama kesildikten sonra da sürüyorsa oluşan yayıma fosforesans, ışınlama kesilir kesilmez bitiyorsa floresans adını alır. Bir başka deyişle singlet-singlet geçişleri, geçiş ömrü kısa olduğu için floresansı, singlet-triplet geçişleri ise fosforesansı oluşturur (Şekil 4.2.6.1).



Şekil 4.2.6.1. Enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçiş diyagramı.

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

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

Floresansın uygulama alanlarını biyokimya, farmakoloji, fotofizik, fotokimya, analitik kimya, petrol araştırmaları, çevresel araştırmalar oluşturmaktadır. Ayrıca floresanstan günümüzde ham petrol karakterizasyonunda, polimerlerin yapılarının tayininde, protein yapısı ve protein antikör etkileşimlerinin incelenmesi gibi konularda faydaniılmaktadır.

Çözgenin polarlığı floresans şiddetinde çok önemlidir. Çünkü floresansa etki eden geçişlerin enerjileri çözgen polaritesiyle değişmektedir. Bu amaçla, Shimadzu Spektroflorofotometre RF-5301 PC cihazı kullanılarak sentezlenen DCPMDP ve ODCPMDP'ün farklı çözücülerdeki yayınım, uyarım ve floresans şiddeti değerleri ölçüldü.

Çözücülere göre değişim gösteren floresans şiddeti, uyarım ve yayınım değerleri Çizelge 4.2.6.2 ve Çizelge 4.2.6.3'de verildi.

Çizelge 4.2.6.2. DCPMDP'ün floresans spektrum dataları

Çözücü	^a λ_{Ex}	^b λ_{Em}	^c $\lambda_{max (Ex)}$	^d $\lambda_{max (Em)}$	^e I_{Ex}	^f I_{Em}	^g $\Delta\lambda_{ST}$
DMF	441	556	440	550	75	77	110
DMSO	442	553	440	551	120	116	111
Metanol	488	563	457	563	275	111	106
THF	440	556	440	550	52	55	110
Aseton	434	554	434	550	41	43	116
Asetonitril	433	566	425	558	27	30	133
Diklormetan	433	558	433	555	31	32	122

Çizelge 4.2.6.3. ODCPMDP'ün floresans spektrum dataları

Çözücü	^a λ_{Ex}	^b λ_{Em}	^c $\lambda_{max (Ex)}$	^d $\lambda_{max (Em)}$	^e I_{Ex}	^f I_{Em}	^g $\Delta\lambda_{ST}$
DMF	487	569	484	504	75	242	20
DMSO	441	559	441	551	65	70	110
Metanol	456	566	454	563	506	507	109
THF	293	335	291	321	55	75	30
Aseton	434	553	433	551	35	37	118
Diklormetan	435	560	433	553	29	30	120

^aUyarım dalga boyu, ^b Yayınım dalga boyu

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

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

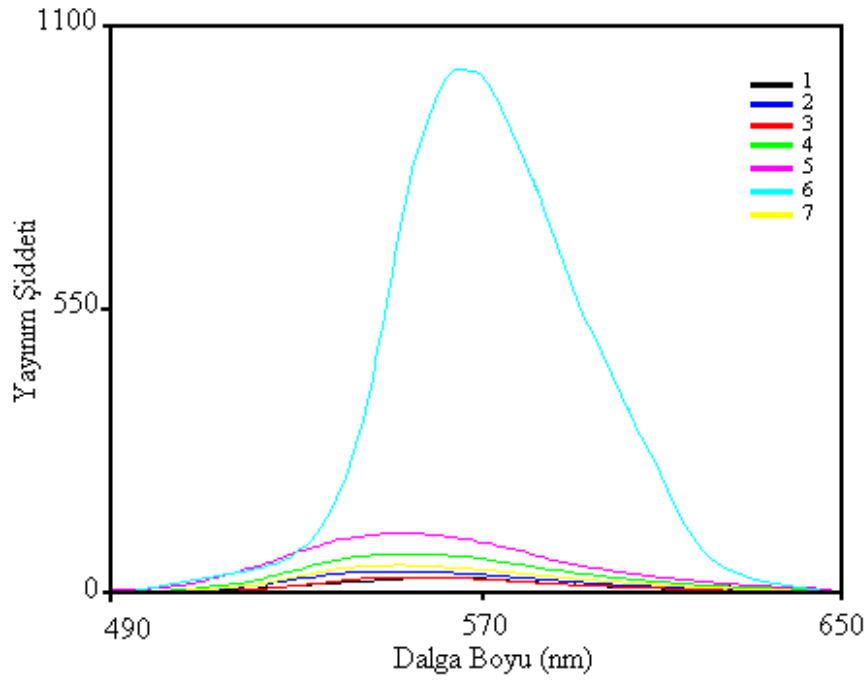
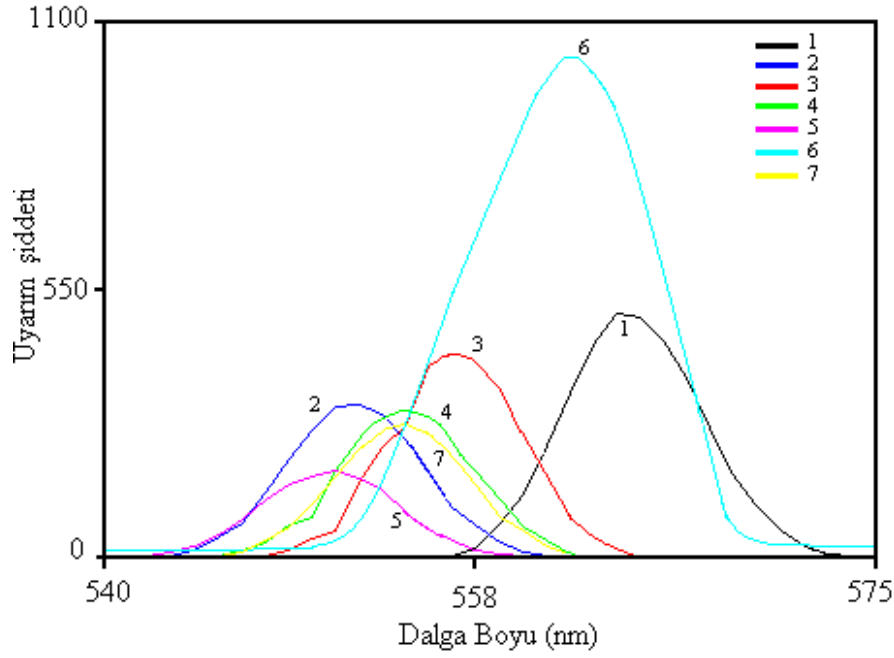
^e uyarım şiddeti, ^f yayınım şiddeti

^g Stoke's kayması

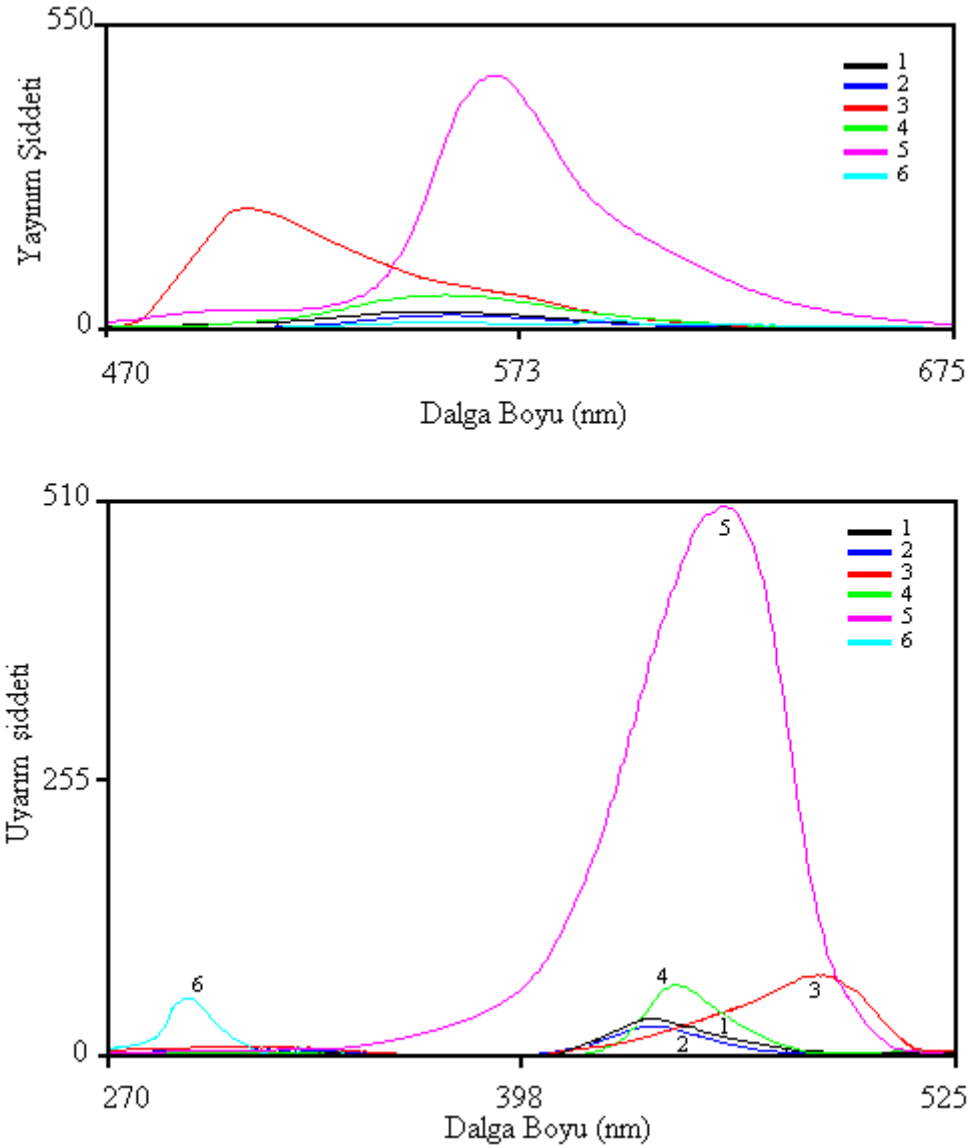
DCPMDP'ün floresans ölçümleri DMF, DMSO, metanol, THF, aseton, asetonitril ve diklormetan çözücülerinde alındı. DMF çözücüsü için, yayınım dalga boyu 556 nm olarak ayarlanarak uyarım dalga boyunun spektrumu analizinden uyarmanın en yüksek olduğu dalga boyu 440 nm olarak belirlendi. Daha sonra uyarım dalga boyu 441 nm olarak ayarlanıp, yayınım dalga boyu spektrumu gözlemlendi ve yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu 550 nm bulundu. Yayınım ve uyarım floresans şiddetleri (I_{Em} ve I_{Ex}) belirlendi. Daha sonra uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu ve yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu değerleri farkı alınarak Stoke's kayma değerleri ($\Delta\lambda_{ST}$) hesaplandı. Diğer çözücüler için de saptanan dalga boylarında aynı hesaplamalar yapıldı.

Floresans şiddetinin yüksek oluşu, molekülün UV yada görünür alandaki ışımayı soğurmasının yüksek olduğunu gösterir. Elde edilen datalara göre kullanılan çözücülerin, floresans şiddetinin veya floresansın görüldüğü dalga boyunun değişmesine neden olduğu anlaşıldı. Çözücünün polaritesine bağlı olarak monomer ve oligomerin floresans şiddetlerinde değişimler gözlemlendi. DCPMDP ve ODCPMDP için en yüksek floresans şiddeti metanolde elde edildi. DCPMDP ve ODCPMDP için alınan floresans spektrumları Şekil 4.2.6.2 ve Şekil 4.2.6.3'de verildi.

Genel olarak sentezlenen maddelerin floresanslarının yüksek olmasından bu maddelerin iyon sensörü olarak kullanılabilirleri düşünülebilir.



Şekil 4.2.6.2. DCPMDP'ün çeşitli çözücülerdeki floresans spektrumları (1=Asetonitril, 2=Aseton, 3=Diklormetan, 4=DMF, 5=DMSO, 6=Metanol, 7=THF).

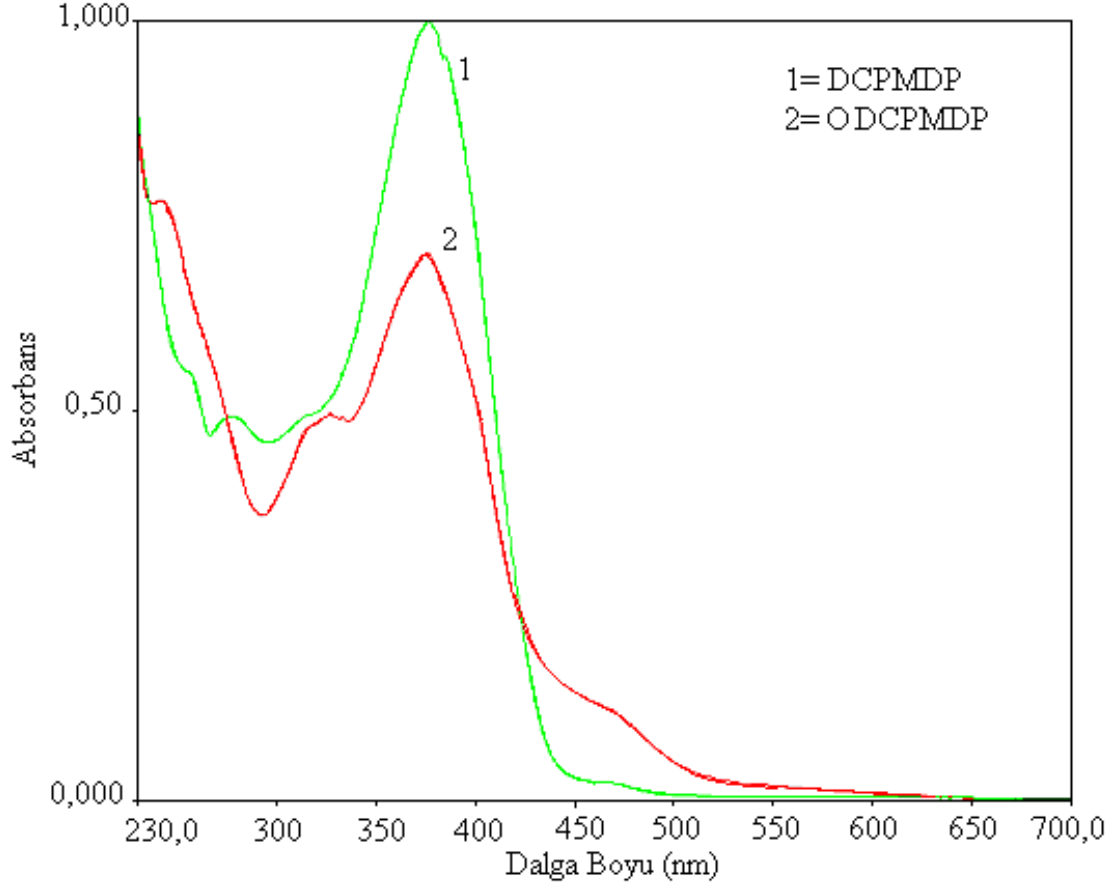


Şekil 4.2.6.3. ODCPMDP'ün çeşitli çözücülerdeki floresans spektrumları (1=Aseton, 2= Diklormetan, 3=DMF, 4=DMSO, 5=Metanol, 6=THF).

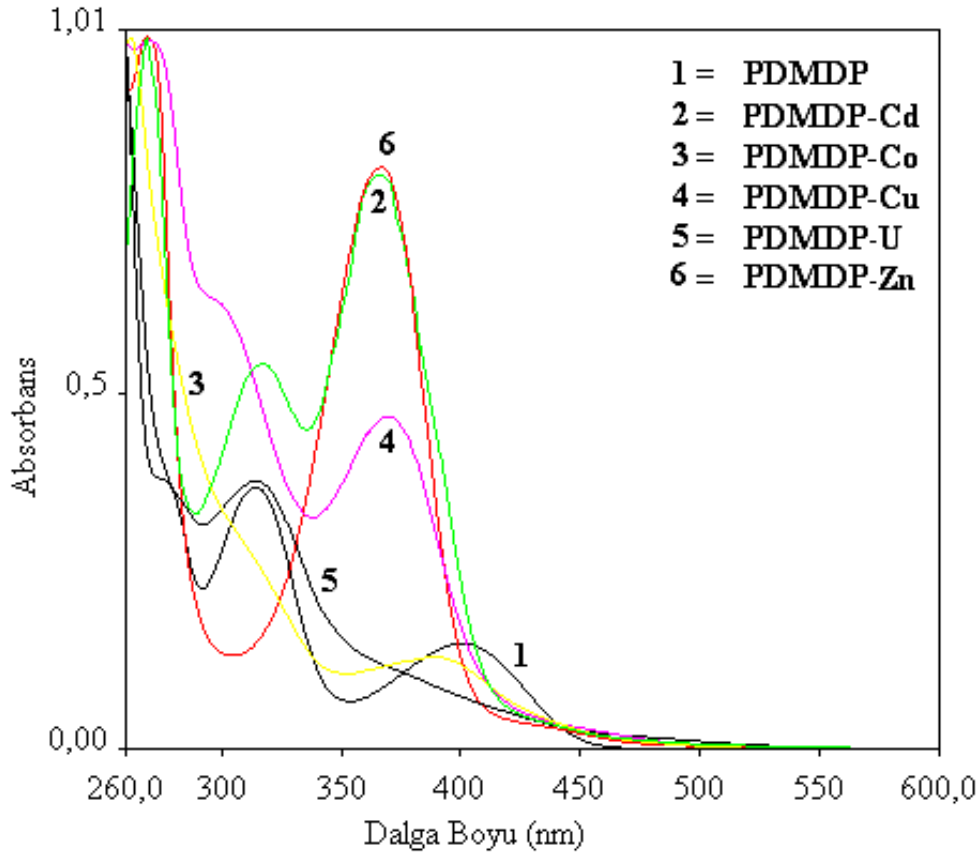
4.2.7. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

UV-vis spektral analizi DCPMDP, ODCPMDP ve PDMDP için metanol kullanılarak, PDMDP'ün metal kompleksleri için ise DMSO kullanılarak 25°C'de gerçekleştirildi. UV spektrumlarından sentezlenen bileşikler için λ_{max} değerleri ile optik band boşlukları (E_g) literatürdeki gibi hesaplandı (Colladet ve diğ., 2004). Hesaplanan λ_{max} , λ_{onset} ve optik band boşluğu değerleri Çizelge 4.2.7.1'de verildi.

Sentezlenen DCPMDP, ODCPMDP'e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 4.2.7.1'de, PDMDP, PDMDP-Cd, PDMDP-Co, PDMDP-Cu, PDMDP-U ve PDMDP-Zn bileşiklerine ait absorpsiyon spektrumu ise Şekil 4.2.7.2'de verildi.



Şekil 4.2.7.1. DCPMDP ve ODCPMDP'e ait absorpsiyon spektrumları.



Şekil 4.2.7.2. PDMDP, PDMDP-Cd, PDMDP-Co, PDMDP-Cu, PDMDP-U ve PDMDP-Zn'nin absorpsiyon spektrumları.

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

Monomer ve oligomerine ait UV-Vis. spektrumları kıyaslandığında oligomerde 450-500 nm aralığında geniş absorpsiyon bandının gözlenmesi yapıda polimerleşmenin olduğunu ve molekül içinde konjugasyon meydana geldiğini doğrulamıştır.

Çizelge 4.2.7.1. DCPMDP, ODCPMDP ve PDMDP, PDMDP-Cd, PDMDP-Co, PDMDP-Cu, PDMDP-U ve PDMDP-Zn'a ait λ_{\max} , λ_{onset} ve optik band boşluğu değerleri

Madde	λ_{\max} (nm)	E_g (eV)	λ_{onset} (nm)
DCPMDP	227, 277, 376, 468	2,76	450
ODCPMDP	227, 242, 326, 376, 473	2,32	534
PDMDP	253, 277, 314, 400	2,76	450
PDMDP-Cd	256, 316, 367	3,00	414
PDMDP-Co	255, 262, 389	2,77	448
PDMDP-Cu	255, 305, 369	2,92	424
PDMDP-U	257, 262, 314	3,33	372
PDMDP-Zn	256, 268, 366	3,05	408

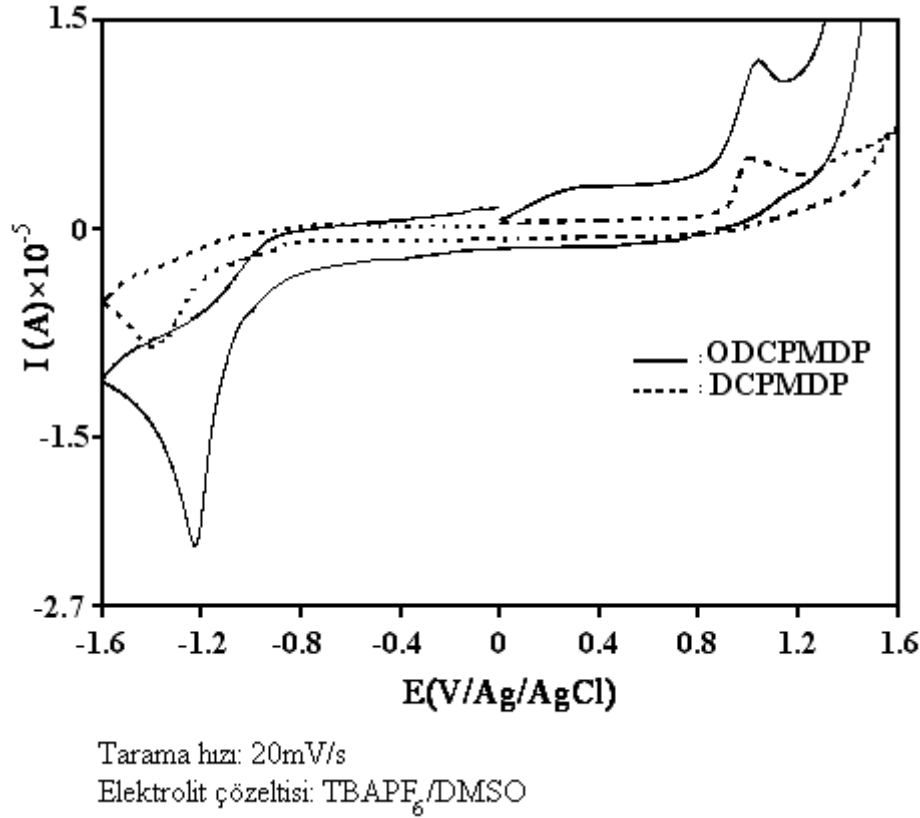
Çizelge 4.2.7.1'e göre sentezlenen bileşiklerin optik band boşluğu değerleri (E_g) kıyaslandığında PDMDP'nin optik band boşluğunun metal komplekslerinden küçük olduğu görüldü. ODCPMDP'nin optik band aralığının ise oligomerdeki konjugasyondan dolayı DCPMDP'nin band aralığına göre daha küçük olduğu görüldü.

Eğer E_g değeri yeteri kadar düşük ise iletkenlik bandında elektron bulunabilir ve polimer elektriği iletebilir. Pratikte $E_g \leq 3\text{eV}$ olan polimerler yarıiletken, $E_g > 3\text{eV}$ olan polimerler de yalıtkan olarak sayılır (Turton, 2005). Buna göre, PDMDP-U ve PDMDP-Zn yalıtkan, PDMDP-Cd, PDMDP-Cu, PDMDP-Co, PDMDP, DCPMDP ve ODCPMDP yarı iletken özellikte bileşiklerdir.

4.2.8. Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Aromatik monomer ve oligomerinin voltammetrik ölçümleri çözücü olarak DMSO kullanıldığı "CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer" cihazında alındı. DCPMDP ve ODCPMDP'ün HOMO (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali), LUMO (en düşük enerjili boş molekül orbitali) ve E'_g (band boşluğu / LUMO-HOMO) değerleri döngüsel voltammogramlarındaki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden literatürde

belirtilen şekilde hesaplandı (Li ve diğ., 1999; Cervini ve diğ., 1997). DCPMPD ve ODCPMPD'e ait döngüsel voltammogram Şekil 4.2.8.1'de ve maddelerin elektrokimyasal analiz sonuçları Çizelge 4.2.8.1'de verildi.



Şekil 4.2.8.1. DCPMPD ve ODCPMPD'e ait döngüsel voltammogram.

Çizelge 4.2.8.1. DCPMPD ve ODCPMPD'e ait elektrokimyasal analiz sonuçları

Madde	LUMO (eV)	HOMO (eV)	E _g (eV)
DCPMPD	-2,98	-5,41	2,43
ODCPMPD	-3,37	-5,52	2,15

Alınan döngüsel voltammogramlara göre imin grubuna ait indirgenme piki ve OH grubuna ait yükseltgenme piki gözlemlendi. DCPMPD ve ODCPMPD'ün HOMO, LUMO ve E_g (band boşluğu) değerleri sırasıyla -5,41, -2,98, 2,43 ve -5,52, -3,37, 2,15 olarak hesaplandı. Bulunan değerlere göre oligomerin bant boşluğunun monomerine kıyasla daha

düşük olduğu görüldü. ODCPMDP'ün düşük E_g değerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişi kolaylaştırdığı ve böylece oligomerin monomerine kıyasla daha iletken hale geldiği anlaşıldı. Bu durum elde edilen iletkenlik ölçüm sonuçları ile uyum gösterdi. DCPMDP ve ODPMDP'ün UV-vis spektral analizinden hesaplanan optik band boşluğu değerleri (E_g) ve voltammetrik ölçümünden bulunan E_g (band boşluğu) değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görüldü.

4.2.9. Elementel analiz bulgularının değerlendirilmesi

Sentezlenen DCPMDP ve oligomeri ODCPMDP, PDMDP ve polimeri P-PDMDP ve PDMDP-Metal komplekslerinin elementel analiz sonuçları Çizelge 4.2.9'da verildi. Hesaplanan ve bulunan değerlerin birbirine yakın sonuçlarda olması düşünülen yapının oluştuğuna dair önemli bulgulardan biridir.

Çizelge 4.2.9. Sentezlenen bileşiklere ait elementel analiz sonuçları

Bileşikler	Hesaplanan (%)			Bulunan (%)		
	C	H	N	C	H	N
DCPMDP	62,33	3,63	7,27	62,10	3,50	7,00
ODCPMDP	63,32	2,11	7,38	62,75	2,25	6,90
PDMDP	70,58	7,84	13,72	70,25	7,40	13,35
P-PDMDP	71,64	6,46	13,93	71,48	6,42	13,79
PDMDP-Cd	55,5	5,78	10,8	55,36	5,59	10,60
PDMDP-Co	61,94	6,45	12,04	61,75	6,29	11,78
PDMDP-Cu	61,34	6,38	12	61,00	6,15	11,85
PDMDP-Ni	61,97	6,45	12,05	61,81	6,22	11,86
PDMDP-Pb	46,96	4,89	9,13	46,78	4,56	8,97
PDMDP-U	44,72	4,65	8,69	44,56	4,45	8,53
PDMDP-Zn	61,09	6,36	11,87	60,84	6,14	11,62

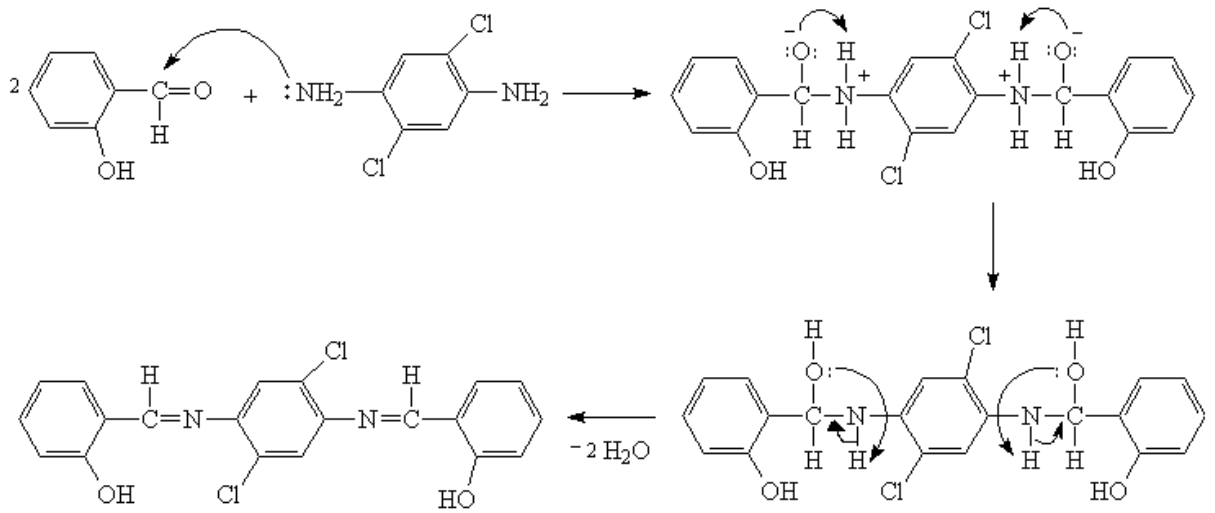
4.2.10. ODCPMDP'ün SEC Analizi

RI (refraktif indeks) ve UV dedektörler kullanılarak gerçekleştirilen SEC analizine göre, ODCPMDP'ün sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları (M_w) ve polidisperslik indeksi değerleri (PDI) şu şekilde hesaplandı; NaOCl oksidantıyla elde edilen oligomere ait değerler, RI dedektöre göre (%96 oranda) M_n : 3389

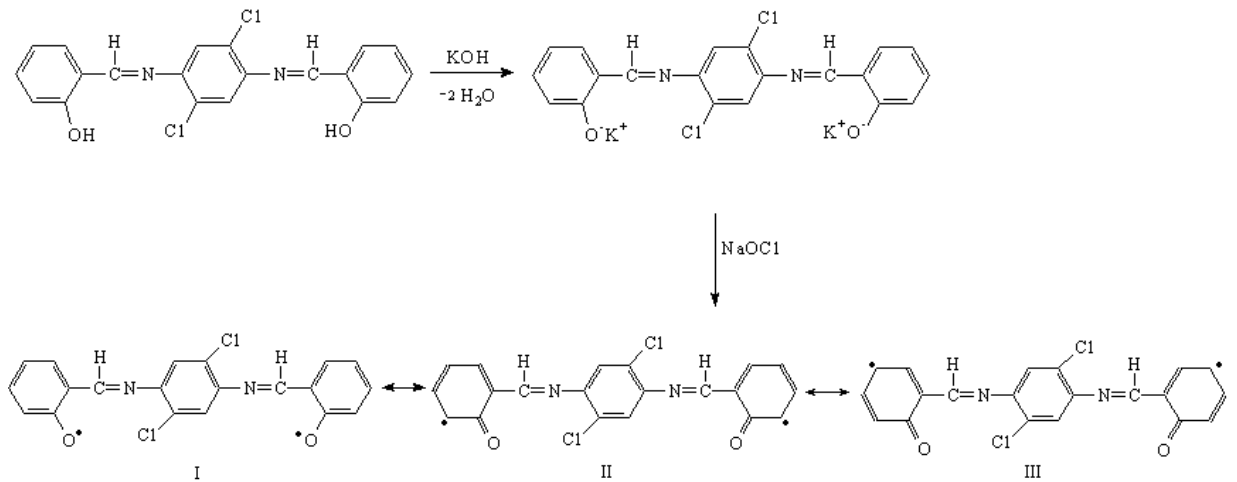
g mol^{-1} , M_w : 3397 g mol^{-1} , PDI: 1,002 olarak, UV dedektöre göre ise (%91,59 oranda) M_n : 5581 g mol^{-1} , M_w : 8520 g mol^{-1} , PDI: 1,44. Sonuç olarak oligomerin molekül ağırlığı düşük birimlerden oluştuğu belirlendi.

4.3. 2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Mekanizması

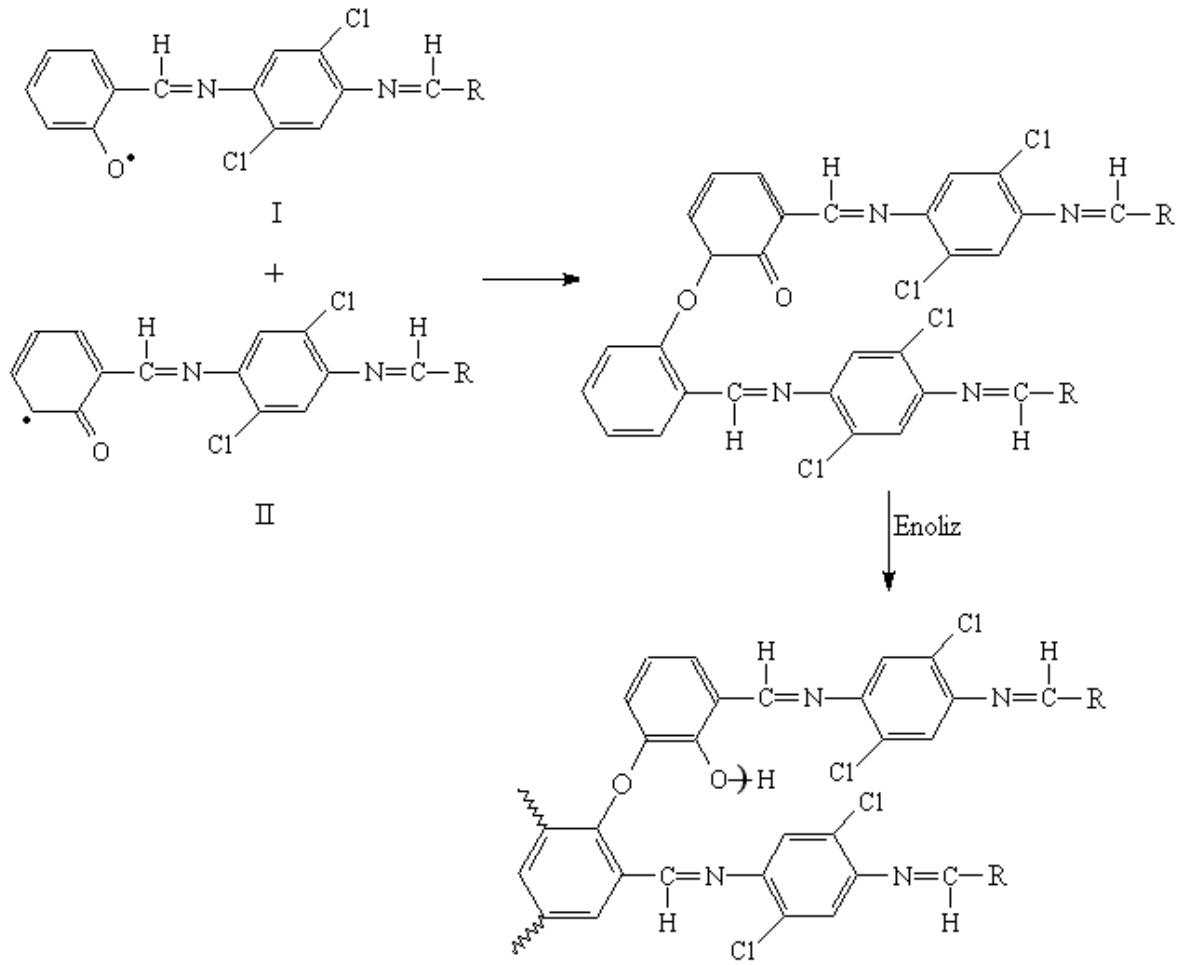
İlk aşamada 2,5-diklor-1,4-p-fenilendiamin ile salisilaldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu 2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol elde edilir.

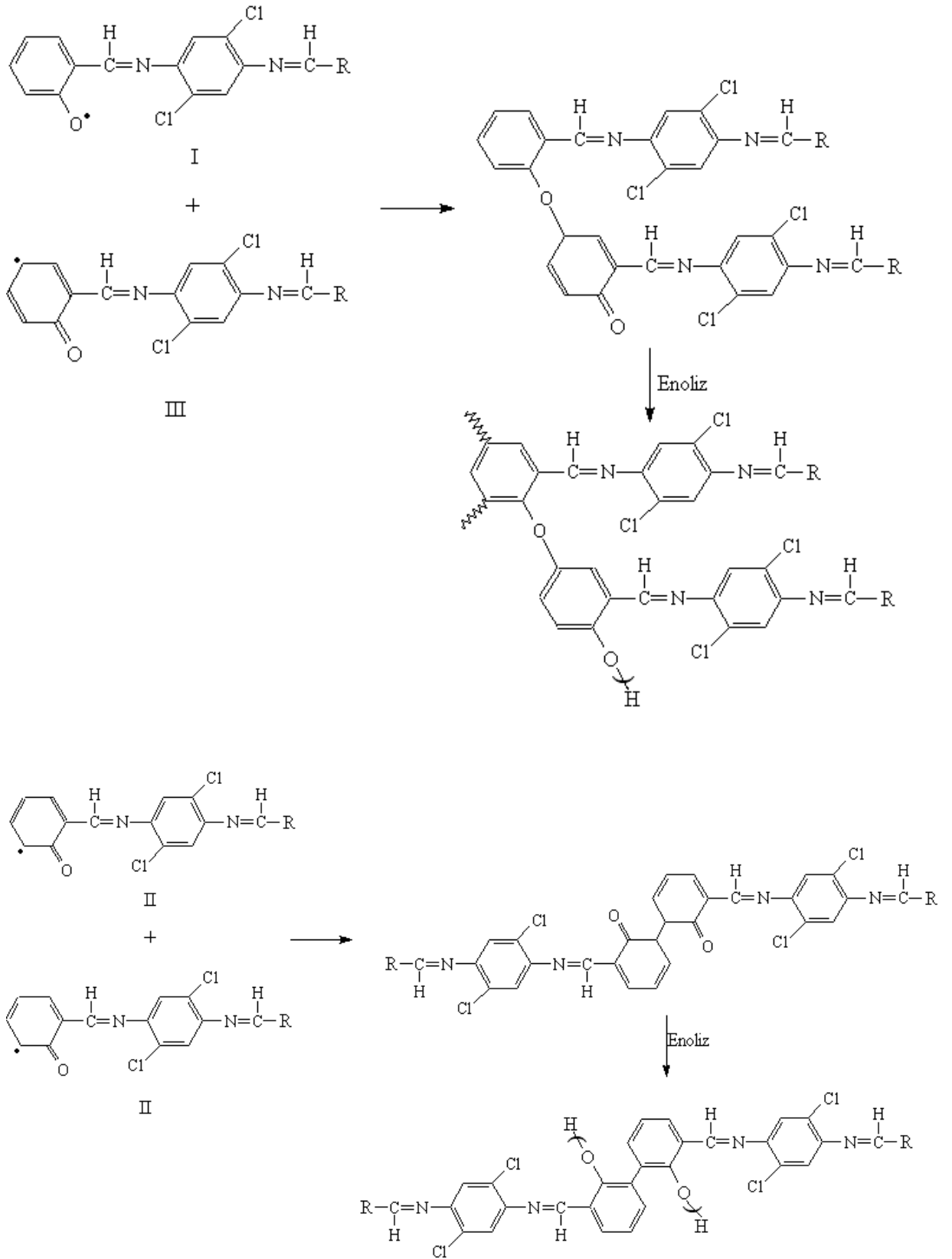


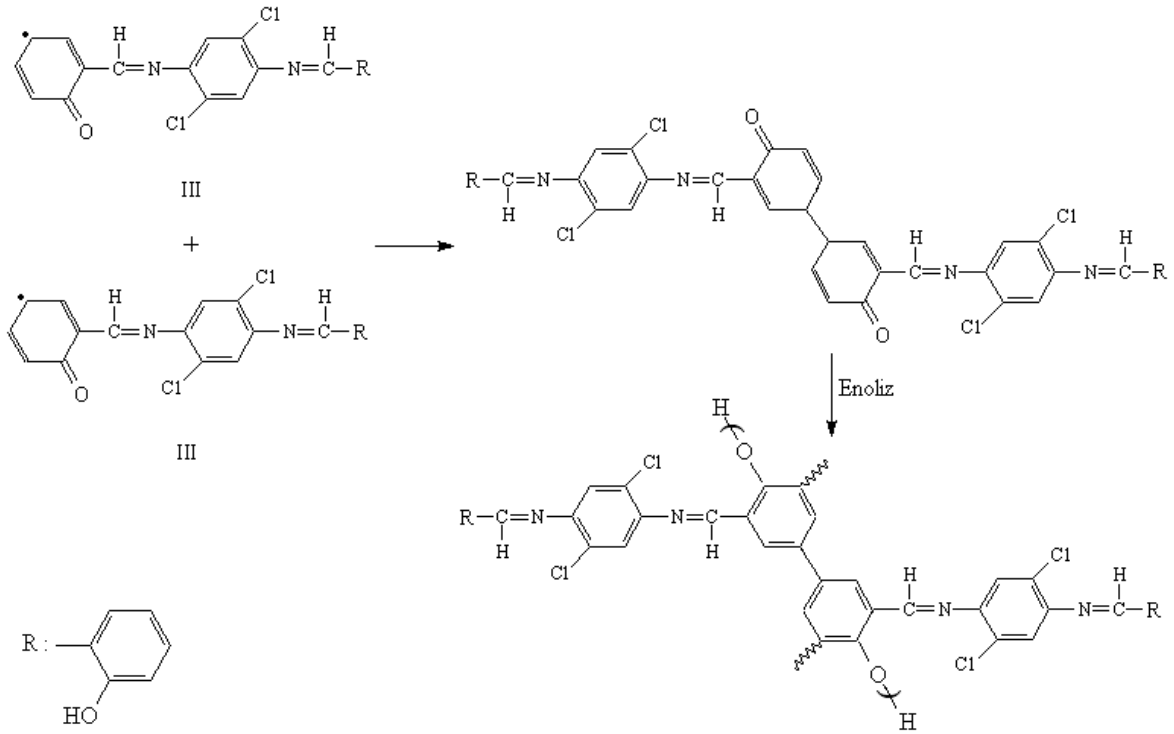
Elde edilen Schiff bazı bazik ortamda fenolat anyonuna, ardından da radikal başlatıcılarla monomerik radikallerine dönüştürülür.



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







Verilen mekanizmaların ilkinde I-II numaralar ile gösterilen monomerik radikaller (orto-oksijen) C-O-C birleşmesine uğrar. İkincisinde ise I ve III numaralar ile gösterilen monomerik radikaller (para-oksijen) C-O-C birleşmesine uğrar. Diğer mekanizmada II numaralı monomerik radikaller orto kısımlarından bağlanarak C-C birleşmesine uğrar. Verilen son mekanizmada ise III numaralı monomerik radikaller para kısımlarından bağlanarak C-C birleşmesine uğrar. I numaralı radikallerin birleşmesiyle dimerleşme ihtimali, oluşan peroksit bağının çok zayıf oluşu nedeniyle mümkün değildir. Sentezlenen yapıların karakterizasyonu için yapılan spektroskopik analizlerden elde edilen bulgular polimerizasyon işleminin C-C birleşmesi ile yürüdüğünü gösterdi.

BÖLÜM 5 SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, aromatik ve alifatik yapıda iki farklı Schiff bazı salisilaldehit ile amin türevi bileşiklerin kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlendi. Sentezlenen aromatik yapıdaki monomer (DCPMDP), bazik ortamda NaOCl oksidantı ile oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle oligomerine (ODCPMDP) dönüştürüldü ve optimum reaksiyon şartları belirlendi. Alifatik yapıli Schiff bazı (PDMDP) aşılama yöntemi ile polimerleştirildi. Poli-PDMDP'ün yedi farklı metal tuzu ile Schiff bazı-metal kompleksleri sentezlendi.

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

Oligofenoller ve türevleri paramagnetizma, yarı iletkenlik, elektrokimyasal hücre ve yüksek enerjiye karşı dayanıklılık gibi birçok yararlı özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı oligofenoller yüksek sıcaklığa dayanıklı kompozitlerin, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerin, yapıştırıcıların, fotoresist ve antistatik materyallerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar.

Sentezlenen aromatik monomer ve oligomerinin floresans şiddetlerinin yüksek olduğu görüldü ve bu maddelerin iyon sensörü olarak kullanılabilecekleri düşünülebilir.

Oligomer ve polimerin termal dayanımlarının monomerlerinden daha yüksek olduğu ve alifatik Schiff bazı-metal kompleksleri arasında termal dayanımı en yüksek olanın Pb kompleksi olduğu bulundu.

Sentezlenen konjuge bağlı aromatik monomer ve oligomerinin yarı iletkenlik özellik gösterdiği ve buna bağlı olarak elektronik ve opto-elektronik gibi uygulamalarda kullanılabileceği önerilebilir.

Sonuç olarak, DCPMDP, ODCPMDP, PDMDP, Poli-PDMDP ve PDMDP-metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu değişik spektral yöntemler kullanılarak gerçekleştirildi.

KAYNAKLAR

- Adams R., Bullock J.E. ve Wilson W.C., 1923. Contribution to the Structure of Benzidine. *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (2): 521-527.
- Akovalı G., 1984. Temel ve Uygulamalı Polimer. *A.Ü.F.F. Basımevi*, Ankara. 439 s.
- Alici B., Koytepe S. ve Seckin T., 2007. Synthesis of Piperazine Based Polyimide in the Presence of Ionic Liquids. *Turk. J. Chem.*, 31: 569-578.
- Allen G., ve Bevington C.J., 1989. Comprehensive Polymer Science. *Pergamon Press*. 968-903
- Aly A.A. ve El-Shaieb K.M., 2004. Reaction of 1,8-diaminonaphthalene with some selected π -acceptors; prospective optically active non-linear cyanovinylated naphthalenes as well as synthesis of novel perimidin and pleiadene derivatives. *Tetrahedron.*, 60: 3797–3802.
- Balaban A., Colak N., Unver H., Erk B., Durlu T. ve Zengin M., 2008. Synthesis, Spectroscopic Studies and Crystal Structure of N,N'-bis((thiophene-2-carboxamido)propyl)piperazine. *J. Chem. Crystallogr.*, 38: 369–372.
- Beşergil B., 2003. Polimer Kimyası. *Gazi Kitabevi*. Ankara. 470 s.
- Blower P.J., 1998. Small coordination complexes as radiopharmaceuticals for cancer targeting. *Transition Met. Chem.*, 23: 109–116.
- 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(aromaticoxadiazoles). *Synthetic Metals*, 84: 359-360.
- Christie R.M. ve Howie B.D., 2009. Potential alternatives for 3,30-dichlorobenzidine as tetrazo components for diarylide yellow and orange pigments, Part 1: p-Phenylenediamine and its derivatives. *Dyes and Pigments.*, 80: 245-253.
- 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., Sanchez C.O., Del Valle M.A., Torres J.L. ve Tagle L.H., 2001. Synthesis, characterization and electrical properties of poly(2,5-, 2,3- and 3,5-dichloroaniline)s Part II. Copolymers with aniline. *Synthetic Metals*, 118 (1-3): 25-31.

- Diaz F.R., Torres J.L., Del Valle M.A., Velez J.H., Bernede J.C. ve East G.A., 2007. Poly(3,5-dichloroaniline) doped with different sulfonic acids. *Journal of Macromolecular Science Part A-Pure And Applied Chemistry*, 44 (10-12): 1101-1108.
- Ekberov H.O., ve Basan S., 1995. Polimer Kimyası Laboratuvarı. *Cumhuriyet Üni. Yayınları*. 194 s.
- Elmalı A., Elerman Y. ve Svoboda I., 2001. 5-Chloro-*N*-(2-hydroxy-5-methylphenyl)salicylaldimine. *Acta Crystallogr.*, C57: 485.
- Grigoras M. ve Catanescu C.O., 2004. Imine Oligomers and Polymers. *J. Macromol. Sci. Part C-Polymer Reviews*, C44 (2): 131-173.
- Grigoras M., Catanescu O., ve Simionescu C.I., 2001. Poly(azomethine)s. *Rev. Roum. Chim.*, 46: 927–939.
- Hadjoudis E., Vitterakis M. ve Moustakali-Mavridis I., 1987. Photochromism and thermochromism of schiff bases in the solid state and in rigid glasses. *Tetrahedron*, 43: 1345.
- Hoshino N., Inabe T., Mitani T. ve Maruyama Y., 1988. Structure and Optical Properties of a Thermochromic Schiff Base. Thermally Induced Intramolecular Proton Transfer in the *N,N'*-Bis(salicylidene)-*p*-phenylenediamine Crystals. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61: 4207-4214.
- Huang M., Peng Q. ve Li X., 2006. Rapid and Effective Adsorption of Lead Ions on Fine Poly(phenylenediamine) Microparticles. *Chem. Eur. J.*, 12: 4341-4350.
- Iwan A., Kaczmarczyk B., Janeczek H., Sek D. ve Ostrowski S., 2007. Similarities and differences between azomethines and ketimines: Synthesis, materials characterization and structure of novel imines compounds. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.*, 66: 1030-1041.
- Kaya I. ve Yildirim M., 2007. Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity, and band gap of a new aromatic polyether containing an azomethine as a side. *Journal of Applied Polymer Science.*, 106 (4): 2282-2289.
- Kaya I., Bilici A. ve Gul M., 2008. Schiff base substitute polyphenol and its metal complexes derived from o-vanillin with 2,3-diaminopyridine: synthesis, characterization, thermal, and conductivity properties. *Polym. Adv. Technol.*, 19: 1154–1163.
- Kaya I. ve Yildirim M., 2008. Synthesis and Characterization of Novel Polyphenol Species Derived from Bis(4-aminophenyl)Ether: Substituent Effects on Thermal Behavior,

- Electrical Conductivity, Solubility, and Optical Band Gap. *Journal of Applied Polymer Science.*, 110: 539–549.
- Kaya I. ve Aydin A., 2008. Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gaps of monomer and oligo-4-[(thien-2-ylmethylene)amino] phenol. *e-Polymers*, no. 071: 1618-7229.
- Kaya I. ve Koca S., 2009. Synthesis, Characterization, Thermal Properties and Conductivity of Oligo-4-[(2-methoxyphenylimino)methyl]phenol. *Iranian Polymer Journal*, 18 (1): 25-35.
- Kaya I. ve Baycan F., 2007. Synthesis, characterization, conductivity, band gap and thermal analysis of poly-2-[(4-mercaptophenyl) imino methyl] phenol and some of its polymer–metal complexes. *Synthetic Metals*, 157 (16-17): 659-669.
- Kuma H. ve Yamada S., 1980. Synthesis and Characterization of Metal Complexes with Schiff Bases Obtained from N,N'-Bis(3-aminopropyl)piperazine and Salicylaldehyde Derivatives. *The Chemical Society of Japan.*, 53: 3218-3220.
- Lehn J.M., 2006. Conjecture: Imines as unidirectional photodriven molecular motors-motinal and constitutional dynamic devices. *Chem. Eur. J.*, 12: 5910-5915.
- Li Y., Cao Y., Gao J., Wang D., Yu G. ve Heeger A. J., 1999. Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells. *Synthetic Metals*, 99: 243-248.
- Liou G.S., Lin H.Y., Hsieh Y.L. ve Yang Y.L., 2007. Synthesis and characterization of wholly aromatic poly(azomethine)s containing donor-acceptor triphenylamine moieties. *Journal of Polymer Science Part A- Polymer Chemistry*, 45 (21): 4921-4932.
- 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 Hill H.W., 1950. Polyazines. *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (10): 4819-4820.
- Marvel C.S. ve Tarkoy N., 1957. Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (22): 6000-6002.
- Marvel C.S. ve Tarkoy N., 1958. Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives II. *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (4): 832-835.
- Marvel C.S. ve Bonsignore P.V., 1959. Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases and Polyazines of Salicylaldehyde Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 81 (11): 2668-2670.

- Mart H., Yuruk H., Sacak M., Muradoglu V., ve Vilayetoglu A.R. 2004. The Synthesis, characterization and thermal stability of oligo-4-hydroxybenzaldehyde. *Polymer Degradation and Stability*, 83: 395-398
- Menon S.K., Jogani S.K., ve Agrawal Y.K., 2000. Macrocyclic Schiff bases and their analytical applications. *Rev. Anal. Chem.*, 19: 361–412.
- Niu, H.-J., Huang, Y.-D., Bai, X.-D. ve Li, X. 2004. Novel poly-Schiff bases containing 4,4'-diamino-triphenylamine as hole transport material for organic electronic device. *Mater. Lett.*, 58, 2979-2983.
- Palys B.J., Bukowska J. ve Jackowska K. 1997. SERS of 1,8-diaminonaphthalene on gold, silver and copper electrodes Polymerisation and complexes formed with the electrode material. *J. Electroanal. Chem.*, 428(1-2): 19-24
- Pasahan A., Koytepe S., Ekinci E., ve Seckin T., 2004. Synthesis, Characterization and Dopamine Selectivity of 1,4-bis(3-aminopropyl)piperazine-Containing Polyimide. *Polymer Bulletin*,. 51: 351-358.
- Patai S., 1970. Chemistry of the Carbon-Nitrogen Double Bond. *Wiley*, New York. 238-47.
- Pesek J.J. ve Frost J.H., 1974. Synthesis of imines from aromatic aldehydes and aliphatic amines in aqueous solution. *Synth. Commun.*, 4(6): 367-372.
- Petrucci H. R., Harwood S. W., ve Herring F. G., 2002. Genel Kimya İlkeler ve Modern Uygulamalar 1. *Palme Yayıncılık*. Ankara. 575 s.
- Pfeiffer P., 1932. *Ann.Chem.*, 492: 81-127.
- Pişkin E., 1987. Polimer Teknolojisine Giriş. *İnkılap Kitapevi*. İstanbul. 8-10.
- 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., 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.
- Saçak M., 2006. Polimer Kimyası (3). *Gazi Kitabevi*, Ankara. 525 s.
- Saçak M., 2005. Polimer Teknolojisi. *Gazi Kitabevi*, Ankara. 431 s.
- Schiff H., 1864. *Ann. Chem. Pharm. Suppl.*, 3, 343-370.
- Seckin T., Pasahan A., Koytepe S., ve Ekinci E., 2004. Synthesis, Characterization and Dopamine Selectivity of 1,4-bis(3-aminopropyl)piperazine – Containing Polyimide. *Polymer Bulletin*. 51: 351-358.

- Simionescu C., ve Filip D., 2000. Azomethine-structure polymers. *Mater. Plast.*, 37: 42-46.
- Skoog D.A. ve Leary J.J., 1991. Principles of Instrumental Analysis. *Saunders College Pub.*, (4th ed.). 568-577.
- Skoog D.A., Holler F.J. ve Crouch S.R., 2007. Principles of Instrumental Analysis. *Thompson Brooks/Cole Publishing*. Belmont, CA, 6th Ed., Chapter 15.
- Turton R., 2005. Katıların Fiziği (Çeviri). Aktif Yayınevi, İstanbul (98- 154).
- Unaleroglu C., Temelli B. ve Hokelek T., 2001. Conformational and structural analysis of *N-N'*-bis(4-methoxybenzylidene)ethylenediamine. *J. Mol. Struct.*, 570: 91-95.
- Unver H., Colak N., ve Balaban A., 2008. Synthesis, Spectroscopic Studies and Crystal Structure of *N,N'*-bis((thiophene-2-carboxamido)propyl)piperazine. *J. Chem. Crystallogr.*, 38:369–372.
- Yakuphanoglu F. ve Sekerci M., 2005. Determination of the optical constants of Co(II) complex of schiff base obtained from 1,8-diaminonaphthalene thin film by infrared spectra. *J. Mol. Struct.*, 751: 200–203.
- Yıldız A., Genç O. ve Bektaş S., 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*, Ankara. 273-284.
- Wade L.G., 1999. *Organic Chemistry* (4th ed). 818-819.

Çizelgeler

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 3.2.9.1	Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testi.....	35
Çizelge 4.1.1	DCPMDP'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	37
Çizelge 4.2.1.1	DCPMDP'e ait FT-IR Verileri.....	39
Çizelge 4.2.1.2	ODCPMDP'e ait FT-IR Verileri.....	40
Çizelge 4.2.1.3	PDMDP'e ait FT-IR Verileri.....	41
Çizelge 4.2.1.4	P- PDMDP'e ait FT-IR Verileri.....	42
Çizelge 4.2.1.5	PDMDP-metal komplekslerinin FT-IR Spektrumları.....	43
Çizelge 4.2.2.1	DCPMDP'ün ¹ H-NMR verileri.....	46
Çizelge 4.2.2.2	ODCPMDP'ün ¹ H-NMR verileri.....	47
Çizelge 4.2.2.3	PDMDP'ün ¹ H-NMR verileri.....	48
Çizelge 4.2.3.1	DCPMDP'ün ¹³ C-NMR verileri.....	50
Çizelge 4.2.3.2	ODCPMDP'ün ¹³ C-NMR verileri.....	51
Çizelge 4.2.3.3	PDMDP'ün ¹³ C-NMR Verileri.....	52
Çizelge 4.2.4.1	Sentezlenen bileşiklere ait termal verilerin karşılaştırılması.....	58
Çizelge 4.2.5.1	DCPMDP ve ODCPMDP'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.....	59
Çizelge 4.2.6.2	DCPMDP'ün floresans spektrum dataları.....	62
Çizelge 4.2.6.3	ODCPMDP'ün floresans spektrum dataları.....	63
Çizelge 4.2.7.1	Sentezlenen bileşiklere ait λ_{\max} , λ_{onset} ve optik band boşluğu değerleri.....	68
Çizelge 4.2.8.1	DCPMDP ve ODCPMDP'e ait elektrokimyasal analiz sonuçları...	69
Çizelge 4.2.9	Sentezlenen bileşiklere ait elementel analiz sonuçları.....	70

Şekiller

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 2.1	Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimeleriyle birbirlerine bağlanarak polimer molekülünün oluşumu.....	2
Şekil 2.3.2.1	Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi.....	9
Şekil 2.3.2.2.1	Katyonik ve anyonik polimer zincirleri.....	10
Şekil 2.3.2.2.2	Anyonik polimerizasyon.....	11
Şekil 2.5.2.1	Bir DTA termogramında ekzotermik ve endotermik pikler.....	14
Şekil 2.5.3.1	Bir DSC termogramında gözlenebilen üç olaya ait eğriler.....	15
Şekil 3.1.1	Schiff bazı oluşumuna ait genel reaksiyon.....	16
Şekil 3.1.2	Schiff bazlarının genel oluşum mekanizması.....	16
Şekil 4.1	Teraftaldehit ile benzidinin polikondenzasyon reaksiyon şekli.....	17
Şekil 4.2	4-Klorobenzaldehit ile oksi-bis(4-Aminofenilen)'in kondenzasyon reaksiyonu.....	19
Şekil 4.3	4,4'-oksibis(4-klorobenzilideniminofenilen) ile bisfenol A'nın polimerleşme reaksiyonu.....	19
Şekil 4.4	2,3-bis[(2-hidroksi-3-metoksifenil)metilen]diamino piridin ve poli-2,3- bis[(2-hidroksi-3-metoksifenil)metilen]diamino piridin reaksiyon şekli.....	20
Şekil 4.5	N,N'-bis(tiyofen-2-karboksiamit)propilin reaksiyon şekli.....	21
Şekil 4.6	1,4-bis(3-aminopropil)piperazinin polimerleşme reaksiyon şekli.....	22
Şekil 4.7	1,4-bis(3-aminopropil) piperazin ve piromellitik dianhidritin reaksiyonundan poliimit sentezi.....	22
Şekil 4.8	N-N'-bis(3-aminopropil)piperazin ve salisilaldehit türevlerinden sentezlenen Schiff bazı.....	23
Şekil 4.9	Üç fenilendiamin izomerinin kimyasal oksidatif polimerizasyonu.....	24
Şekil 5.1	4-[(tiyen-2-il-metilen) amino] fenolün sentezi ve oligo-4-[(tiyen-2-il-metilen)amino]fenol'ün oksidatif polimerizasyonu.....	26
Şekil 5.2	4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenolün oksidatif polimerizasyonu.....	27
Şekil 3.2.1	2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün sentezi...	31
Şekil 3.2.2	Oligo-2,2'-[(2,5-dikloro-1,4-fenilen)bisnitrilometililiden]difenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi.....	32
Şekil 3.2.3	2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitrilometililiden]difenol'ün sentezi.....	33

Şekil 3.2.4	Poli-2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitroilometililiden] difenol'ün aşılama yöntemi ile sentezi.....	34
Şekil 3.2.5	2,2'-piperazin-1,4-diilbis[propan-3,1-diilnitroilometililiden]difenol'ün metal komplekslerinin sentezi.....	35
Şekil 4.2.1.1	DCPMDP'ün FT-IR Spektrumu.....	38
Şekil 4.2.1.2	ODCPMDP'ün FT-IR Spektrumu.....	39
Şekil 4.2.1.3	PDMDP'ün FT-IR Spektrumu.....	40
Şekil 4.2.1.4	P-PDMDP'ün FT-IR Spektrumu.....	41
Şekil 4.2.2.1	DCPMDP'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	45
Şekil 4.2.2.2	ODCPMDP'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	46
Şekil 4.2.2.3	PDMDP'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	48
Şekil 4.2.3.1	DCPMDP'ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	49
Şekil 4.2.3.2	ODCPMDP'ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	50
Şekil 4.2.3.3	PDMDP'ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	52
Şekil 4.2.4.1	DCPMDP'e ait TGA, DTG ve DTA eğrileri.....	53
Şekil 4.2.4.2	ODCPMDP'e ait TGA, DTG ve DTA eğrileri.....	54
Şekil 4.2.4.3	PDMDP, P-PDMDP ve PDMDP-metal komplekslerinin TGA eğrileri.....	57
Şekil 4.2.4.4	PDMDP, P-PDMDP ve PDMDP -metal komplekslerinin DTG eğrileri.....	57
Şekil 4.2.5.2	DCPMDP ve ODCPMDP'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.....	60
Şekil 4.2.6.1	Enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçiş diyagramı.....	61
Şekil 4.2.6.2	DCPMDP'ün çeşitli çözücülerdeki floresans spektrumları.....	64
Şekil 4.2.6.3	ODCPMDP'ün çeşitli çözücülerdeki floresans spektrumları.....	65
Şekil 4.2.7.1	DCPMDP ve ODCPMDP'e ait absorpsiyon spektrumları.....	66
Şekil 4.2.7.2	PDMDP, PDMDP-Cd, PDMDP-Co, PDMDP-Cu, PDMDP-U ve PDMDP-Zn'nin absorpsiyon spektrumları.....	67
Şekil 4.2.8.1	DCPMDP ve ODCPMDP'e ait döngüsel voltammogram.....	69

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı: Seçil Uysal

Doğum Yeri: Balıkesir

Doğum Tarihi: 07.03.1984

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Ege Üniversitesi

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce, Almanca

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

Ulusal Kongrelerde Sunulan Bildiriler

XXIII. Ulusal Kimya Kongresi, Cumhuriyet Üniversitesi, SİVAS, 16-20 Haziran 2009.

Bildiri No: FP-013

Bildiri Başlığı: Alifatik ve Aromatik Grup İçeren İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

İLETİŞİM

E-mail: secilluysall@hotmail.com