

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI
YÜKSEK LİSANS TEZİ

FLOR, KLOR VE METOKSİ GRUPLARI İÇEREN
AROMATİK AMİN BİLEŞİKLERİNİN
OLİGOMERLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE İLETKENLİK
ÖZELLİKLERİ

Aysel AYDIN

Danışman:
Prof. Dr. İsmet KAYA

Temmuz, 2008
ÇANAKKALE

**FLOR, KLOR VE METOKSİ GRUPLARI İÇEREN
AROMATİK AMİN BİLEŞİKLERİNİN
OLİGOMERLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE İLETKENLİK
ÖZELLİKLERİ**

**Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı**

Aysel AYDIN

**Danışman:
Prof. Dr. İsmet KAYA**

**Temmuz, 2008
ÇANAKKALE**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Aysel AYDIN tarafından Prof. Dr. İsmet KAYA yönetiminde hazırlanan “Flor, Klor ve Metoksi Grupları İçeren Aromatik Amin Bileşiklerinin Oligomerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve İletkenlik Özellikleri” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

Yönetici

Yard. Doç. Dr. Önder AYYILDIZ

Jüri Üyesi

Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

Jüri Üyesi

Sıra No:383

Tez Savunma Tarihi:08/07/2008

Prof. Dr. Mehmet Emin ÖZEL

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasında her zaman bilgisine başvurduğum, benden bilimsel tecrübelerini esirgemeyen ve bunun yanısıra çalışmalarımı sürdürmem için gerekli her türlü olanağı bana sağlayan değerli hocam Prof. Dr. İsmet KAYA'ya teşekkürlerimi bir borç bilirim.

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

Maddelerimin CV analizlerini yapan Arş. Gör. Mehmet YILDIRIM'a ve Uzm. Dilek ŞENOL BAHÇECİ'ye,

Laboratuvardaki çalışmalarım esnasında bir çok konuda yardımını gördüğüm Arş. Gör. Süleyman ÇULHAOĞLU, Sermet KOYUNCU ve Fatma BAYCAN KOYUNCU'ya,

Maddi ve manevi desteklerini üzerimden hiçbir zaman eksik etmeyen aile üyelerime ve özellikle çalışmalarımda beni sürekli destekleyen arkadaşlarıma en içten şükran hislerimi sunarım.

Aysel AYDIN

SİMGELER ve KISALTMALAR

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
DKFIMF	4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol
ODKFIMF	Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol
BTFMA	3,5-bis(triflorometil)anilin
OBTFMA	Oligo-3,5-bis(triflorometil)aniline
TMA	3,4,5-trimetoksianilin
PTMA	Poli-3,4,5-trimetoksianilin
DKA	3,5-dikloranilin
ODKA	Oligo-3,5-dikloranilin
THF	Tetrahidrofur
CCl ₄	Karbontetraklorür
CHCl ₃	Kloroform
HCl	Hidroklorik Asit
KOH	Potasyum Hidroksit
NaOCl	Sodyum Hipoklorit
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
TMS	Tetrametilsilan
ATR	Attenuated Total Reflectance
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
SEC	Büyükölçü Ayrırma Kromatografisi
CV	Döngüsel Voltametri
E _g	Optik Bant Boşluğu
E' _g	Elektrokimyasal Bant Boşluğu
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
T _g	Yumuşama Sıcaklığı

Simge T_m \bar{M}_n \bar{M}_w \bar{M}_v \bar{M}_z

PDI

Açıklama

Erime Sıcaklığı

Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı

Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı

Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı

Z-Ortalama Molekül Ağırlığı

Polidisperslik İndeksi

**FLOR, KLOR VE METOKSİ GRUPLARI İÇEREN AROMATİK AMİN
BİLEŞİKLERİNİN OLİGOMERLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ**

ÖZET

3,5-dikloranilin, 3,4,5-trimetoksianilin, 3,5-bis(triflorometil)anilin ve 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelendi. Reaksiyonlarda oksidant olarak NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni kullanıldı. Elde edilen ürünlerin yapı ve özellikleri FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, SEC, DTA-TGA, elektrometre ve döngüsel voltametri (CV) ile karakterize edildi.

Anahtar Sözcükler: Oksidatif polikondenzasyon; Oligo-3,5-dikloranilin; Poli-3,4,5-trimetoksianilin; Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin; Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol; Termal analiz; İletkenlik ve bant boşluğu.

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, THERMAL AND CONDUCTIVITY
PROPERTIES OF OLIGOMERS OF AROMATIC AMINE COMPOUNDS
CONTAINING FLUORINE, CHLORINE AND METHOXY GROUPS**

ABSTRACT

The oxidative polycondensation reaction conditions of 3,5-dichloroaniline, 3,4,5-trimethoxyaniline, 3,5-bis(trifluoromethyl)aniline and 4-[(3,5-dichlorophenyl)iminomethyl]phenol were examined. NaOCl, H₂O₂ and air oxygen were used as oxidants in reactions. Both the structures and properties of the products were characterized by FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, SEC, DTA-TGA, electrometre and cyclic voltametry (CV).

Keywords: Oxidative polycondensation; Oligo-3,5-dichloroaniline; Poly-3,4,5-trimethoxyaniline; Oligo-3,5-bis(trifluoromethyl)aniline; Oligo-4-[(3,5-dichlorophenyl)iminomethyl]phenol; Thermal analysis; Conductivity and band gap.

İÇERİK

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	iv
ÖZET.....	vi
ABSTRACT.....	vii
BÖLÜM 1 – GİRİŞ.....	1
BÖLÜM 2 – KAYNAK BİLGİSİ.....	2
2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	2
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	3
2.3. Polimerleşme Reaksiyonları.....	5
2.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	5
2.3.2. Katılma Polimerizasyonu.....	7
2.3.2.1. Serbest Radikalik Katılma Polimerizasyonu.....	7
2.3.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu.....	10
2.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı.....	12
2.4.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı (\bar{M}_n).....	12
2.4.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (\bar{M}_w).....	12
2.4.3. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (\bar{M}_v).....	13
2.4.4. Z- Ortalama Molekül Ağırlığı (\bar{M}_z).....	13
2.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	13
2.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	14
2.5.2. Diferansiyel Termal analiz (DTA).....	15
2.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	15
2.6. Polimerler Üzerine Yapılan Çalışmalar ve Poliazometinler.....	15
2.7. Oligofenoller ve Schiff Bazı Türevli Oligofenoller.....	22

2.8. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Temel Özellikleri....	29
BÖLÜM 3 – MATERYAL ve YÖNTEM.....	34
3.1. Materyal.....	34
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	34
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	35
3.2. Yöntem.....	36
3.2.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün Sentezi.....	36
3.2.2. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol, 3,5-bis(triflorometil)anilin, 3,4,5-trimetoksianilin ve 3,5-dikloranilin'in Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	36
3.2.2.1. Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün Bazik Sulu Ortamda NaOCl ile Sentezi.....	36
3.2.2.2. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in Bazik Sulu Ortamda NaOCl ile Sentezi.....	37
3.2.2.3. Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in Bazik Sulu Ortamda NaOCl ile Sentezi.....	38
3.2.2.4. Oligo-3,5-dikloranilin'in Bazik Sulu Ortamda NaOCl ile Sentezi.....	38
3.2.3. Elektriksel Özellikler.....	39
3.2.4. Elektrokimyasal Özellikler.....	39
3.2.5. Optik Özellikler.....	39
3.2.6. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri.....	40
BÖLÜM 4 – SONUÇ ve TARTIŞMA.....	41
4.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol, 3,5-bis(triflorometil)anilin, 3,4,5-trimetoksianilin ve 3,5-dikloranilin'in Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi.....	41
4.1.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün (DKFIMF) NaOCl İle Oksidatif Polikondenzasyonu.....	42
4.1.2. 3,5-bis(triflorometil)anilin'in (BTFMA) NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu.....	43

4.1.3. 3,4,5-trimetoksianilin'in (TMA) NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu.....	44
4.1.4. 3,5-dikloranilin'in (DKA) NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu.....	45
4.2. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri.....	46
4.2.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları.....	46
4.2.1.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	46
4.2.1.2. Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	47
4.2.1.3. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in FT-IR Spektrumu.....	49
4.2.1.4. Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in FT-IR Spektrumu.....	50
4.2.1.5. Oligo-3,5-dikloranilin'in FT-IR Spektrumu.....	51
4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H-NMR Spektrumları.....	52
4.2.2.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	52
4.2.2.2. Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	54
4.2.2.3. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin, Poli-3,4,5-trimetoksianilin ve Oligo-3,5-dikloranilin'in ¹ H-NMR Spektrumu.....	55
4.2.3. Sentezlenen Maddelerin ¹³ C-NMR Spektrumları.....	60
4.2.3.1. (a) Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol ve (b) 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	60
4.2.3.2. (a) Poli-3,4,5-trimetoksianilin, (b) Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin ve (c) Oligo-3,5-dikloranilin'in ¹³ C-NMR Spektrumu.....	62
4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin TGA ve DTA Analizleri.....	64
4.2.4.1. DKFIMF ve ODKFIMF'ün TGA ve DTA Analizi....	64
4.2.4.2. OBTFMA'in TGA ve DTA Analizi.....	65

4.2.4.3. TMA ve PTMA'in TGA ve DTA Analizi.....	65
4.2.4.4. DKA ve ODKA'in TGA ve DTA Analizi.....	66
4.2.5. Sentezlenen Oligomerlerin SEC Analizleri.....	69
4.2.5.1. Oligo-3,5-dikloranilin'in SEC analizi.....	69
4.2.5.2. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in SEC analizi.....	69
4.2.5.3. Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in SEC analizi.....	70
4.2.6. Sentezlenen Oligomerlerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi.....	71
4.2.7. Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	74
4.2.8. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi...	77
4.3. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Mekanizması.....	80
4.4. TMA, DKA ve BTFMA'in Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Mekanizması.....	82
KAYNAKLAR.....	85
Ekler.....	I
EK-1: Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gaps of monomer and oligo-4-[(thien-2-ylmethylene)amino]phenol.	I
Tablolar.....	XVI
Şekiller.....	XVIII
Yaşam Öyküsü.....	XX

BÖLÜM 1

GİRİŞ

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

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

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

I. Konjuge bağ yapısına sahip Schiff bazı türevli polifenoller olan oligo-3,5-dikloranilin, poli-3,4,5-trimetoksianilin, oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin ve oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol sentezi ve optimum reaksiyon şartlarının belirlenmesi,

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

BÖLÜM 2

KAYNAK BİLGİSİ

2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

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

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

Modern polimer kimyasının gelişmesinde önderlik yapan ve 1953 yılında Kimya alanında Nobel ödülü almış olan Alman kimyacı Herman Staudinger, doğal ve sentetik polimerlerin o zamana kadar kabul edilen kolloidal ya da halkalı yapıda moleküller olmadığını, zincire benzer uzun moleküllerden oluştuğunu ilk kez 1920 yılında öne sürmüştür. Staudinger’in bu buluşu önceleri destek görmese de 1930’lu

yıllarda gerçeğin böyle olduğu anlaşılmıştır. 1960'lı yıllarda NMR analizlerinin, 1980 yılında katı-hal NMR'ının ve FT-IR'ın, daha sonraki yıllarda ise Raman Spektroskopisi ve yüzey analiz tekniklerinin kullanılmasıyla polimerlerin yapısı ayrıntılı bir şekilde aydınlatılmaya başlanmıştır.

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

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

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

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

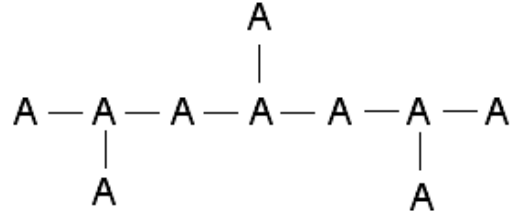
- i. Sentez Yöntemine Göre:
 - a) Kondenzasyon polimerleri
 - b) Katılma polimerleri
- ii. Yapılarına Göre:
 - a) Organik polimerler
 - b) İnorganik polimerler

iii. Zincir Şekillerine Göre:

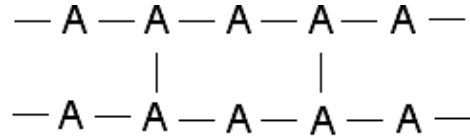
a) Düz zincirli (Linear) polimerler



b) Dallanmış polimerler



c) Ağ yapılı polimerler



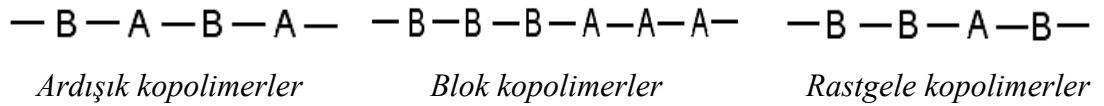
iv. Monomer Çeşitlerine Göre:

a) Homopolimerler: Tek bir monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler.

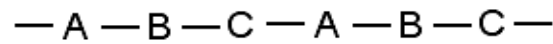


b) Kopolimerler: İki farklı monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler.

Bunlar da üç çeşittir:



c) Terpolimerler: Üç farklı monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler.



v. Kaynağına Göre:

a) Doğal polimerler

b) Sentetik polimerler

vi. Isıya Karşı Gösterdikleri Davranışlara göre:

a) Termoplastik polimerler

b) Termosetting polimerler

vii. Uzaydaki Yapılarına Göre:

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

2.3. Polimerleşme Reaksiyonları

Polimerleşme reaksiyonları temelde iki kısımda incelenir:

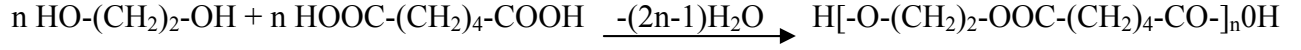
1. Kondenzasyon Polimerizasyonu
2. Katılma Polimerizasyonu
 - a) Serbest radikalik katılma polimerizasyonu
 - b) İyonik katılma (anyonik ve katyonik) polimerizasyonu

2.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

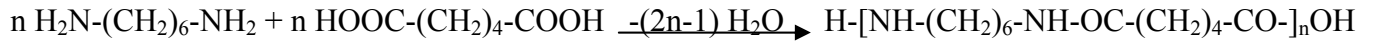
H₂O, NH₃, CO₂ ve N₂ gibi küçük bir grubun ayrılmasıyla oluşan tepkimelere kondenzasyon tepkimeleri denir. Kondenzasyon polimerizasyonunda iki ya da daha çok fonksiyonel grup bulunduran moleküller arasından küçük bir molekül ayrılmasıyla önce dimer oluşur. Sonra trimer, tetramer... şeklinde zamanla bağlanan birim sayısı ve dolayısıyla molekül ağırlığı artar. Bu polimerizasyonda monomerik maddelerin polifonksiyonel olması gerekir. Katılma polimerizasyonundan farklı olarak bu reaksiyonda zamanla polimerin molekül ağırlığında artış gözlenir. Polimerizasyonda –OH, –COOH, –NH₂ gibi fonksiyonel gruplara sahip moleküller arasında esterleşme, amitleşme gibi reaksiyonlar oluşurken su gibi küçük bir molekül ayrılır. Ancak poliüretanların eldesi ve ε-kaprolaktam halkasının açılmasıyla naylon-6'nın oluşumunda monomerlerin katılması esnasında aradan küçük bir grup ayrılmaz. Bununla beraber bu reaksiyonlar da “kondenzasyon polimerizasyonu” içerisinde değerlendirilir.

Kondenzasyon polimerizasyonuyla elde edilen polimerler “poliesterler, poliamitler, poliüretanlar” gibi sınıflara ayrılırlar. Poliesterlerin oluşumunda bir diolle bir diasitin veya asit halojenürünün reaksiyonu gerçekleşirken aradan 1 mol su

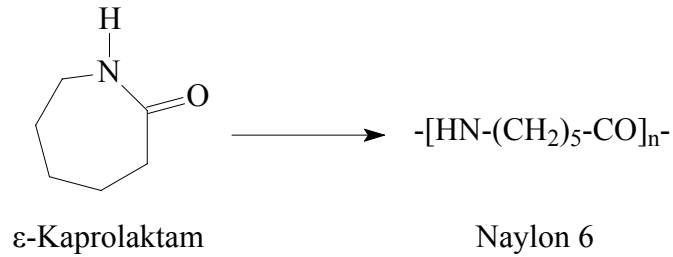
(asit halojenür kullanıldığında 1 mol HX) ayrışır. Etilen glikol ile adipik asitin kondenzasyon ürünü poliestерler için örnek olarak gösterilebilir:



Diaminlerle dikarboksilik asitlerin kondenzasyon ürünü olan poliamitlere naylonlar da denir ve kullanılan diasit ve diaminin karbon sayısına göre “Naylon 66”, “Naylon 6 10” gibi isimler alırlar. Burada “Naylon 66” ifadesi 6 karbonlu diamin olan heksametilendiamin’in 6 karbonlu diasit olan adipik asitle kondenzasyon ürününü ifade eder.



ϵ -Kapolaktam’ın halka açılmasıyla oluşan poliamite ise “Naylon 6” denir. Burada diğer kondenzasyon reaksiyonlarındaki gibi ortamda su ayrışması olmaz. Polimerizasyon tepkimesi şu şekilde ifade edilir:



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



2.3.2. Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu genelde doymamışlık içeren monomerlerin kullanıldığı polimerizasyon çeşididir. Katılma polimerizasyonunda reaksiyon

ortamına monomerle birlikte reaksiyonu başlatıcı bir madde ilave edilir. Bu polimerizasyonda zamanla polimer verimi artmasına rağmen kondenzasyon polimerizasyonunda olduğu gibi molekül ağırlığında sürekli bir artış gözlenmez. Herhangi bir anda reaksiyon ortamı incelense yüksek molekül ağırlıklı polimer birimleri, monomer birimleri ve az sayıda büyümekte olan zincirlerin varlığı gözlenir. Katılma polimerizasyonu reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak “Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu” ve “İyonik Katılma Polimerizasyonu” olmak üzere 2 grupta incelenir.

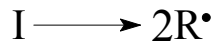
2.3.2.1. Serbest Radikalik Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonları üç basamaktan oluşur:

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

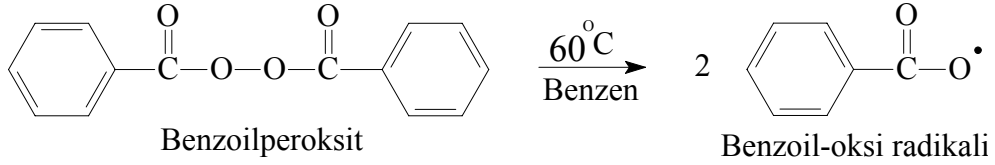
Üzerinde ortaklanmamış elektron bulunduran atom veya atom gruplarına “radikaller” denir. Radikaller çok aktif, kararsız, yüksek enerjili ara ürünlerdir. Radikal oluşumu termal veya fotokimyasal olarak sağlanır.

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

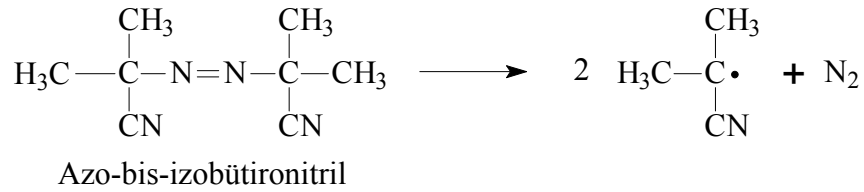


En çok kullanılan radikal başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Peroksit olarak en çok benzoilperoksit kullanılmaktadır. Bu madde kendiliğinden serbest radikale parçalanır ve bu parçalanma olayı yaklaşık 50 ile 60°C arasında, belli

bir hızla gerçekleşir. Benzoilperoksitin'in benzen içinde benzoil-oksi radikallerine parçalanması şu şekilde ifade edilir:

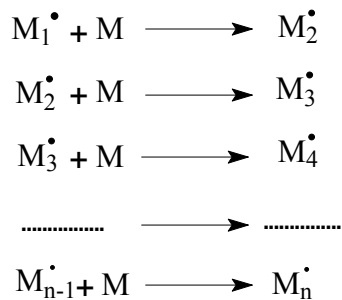


Radikalik polimerizasyonda bir diğer radikal başlatıcı ise ‘‘azo-bis-izobütironitril’’dir. Bu başlatıcının radikaline ayrışması şu şekilde ifade edilir:



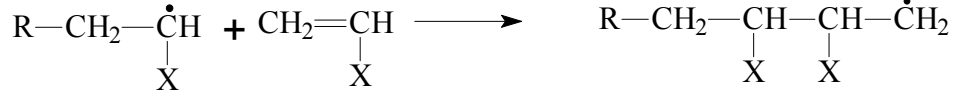
Yukarıdaki reaksiyonlarda oluşan radikaller, monomerle tepkimeye girerek monomerik radikali oluştururlar. Bu başlatıcılardan başka NaOCl, Di-t-bütül peroksit, trifenil metil azobenzen, H₂O₂ gibi radikal başlatıcılar da kullanılabilir.

Büyüme basamağında, başlama basamağında oluşan monomerik M₁[•] radikalinin monomer birimlerini katarak zincir büyümesi gerçekleşir.



Büyüme basamağında monomerlerin katılması için üç farklı bağlanma vardır. Bunlar: Baş-baş bağlanma, kuyruk-kuyruğa bağlanma ve baş-kuyruğa bağlanma

şeklinde ifade edilir. Vinil halojenür türündeki bir monomerin polimerizasyonu esnasındaki bu bağlanma şekilleri aşağıdaki gibi gösterilir:



Baş-başa bağlanma



Baş-kuyruğa bağlanma

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

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

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



Kombinasyonla Sonlanma

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



Disproporsiyonla Sonlanma

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

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

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

2.3.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu

Polimerizasyon reaksiyonları radikalik mekanizmanın yanında başka mekanizmalarla da gerçekleşebilir. Monomer birimlerinin iyonik mekanizmayla birbirine bağlanması reaksiyonuna “iyonik polimerizasyon” denir. İyonik polimerizasyon “anyonik polimerizasyon” ve “katyonik polimerizasyon” olmak üzere ikiye ayrılır. Polimerizasyon sırasında, zincir taşıyıcılar karbonyum iyonları ise bu tür polimerizasyonlara “katyonik polimerizasyon”, zincir taşıyıcılar karbanyon iyonları ise bu tür polimerizasyona “anyonik polimerizasyon” denir. Bundan başka, koordinasyon bileşikleri, metaller ya da metal oksitleri ile başlatılan zincir polimerizasyonları da genel olarak iyonik mekanizma ile gösterilirler. Monomerlerin ne zaman iyonik (anyonik ve katyonik) veya koordinasyon (kompleks) yapıcı başlatıcılar üzerinden polimerleştirilebileceği, monomerdeki süstitüe gruba bağlıdır. Alkoksi, fenil, vinil, 1,1-dialkil gibi elektron verici grup taşıyan monomerler

katyonik mekanizma ile polimerleşirken; nitril, karboksil gibi elektron çekici grupları bulunan monomerler anyonik polimerizasyona uğrayabilirler.

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

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

a) Katyonik Polimerizasyon

Bu çeşit iyonik polimerizasyonda büyüyen merkez katyonik karakterdedir. Katyonik polimerik merkez, monomer moleküllerini katarak, polimerin oluşmasını sağlar. Katyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak halojenli asitler (HClO_4 , CCl_3COOH vb) ve Lewis asitleri (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_3 vb) kullanılır.

b) Anyonik Polimerizasyon

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

Anyonik polimerizasyonda başlatıcılar bazik özellik gösterirler. Bunlardan bazıları; KNH_2 , $\text{Na}_{(k)}$, siyanürler ve alkoksi bileşikleridir.

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

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

2.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

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

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

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

Son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden faydalanılarak bulunur.

N_x : Ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısı,

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

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

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

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

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} \text{ şeklinde ifade edilir.}$$

2.4.3. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (\bar{M}_v)

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

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

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

2.4.4. Z- Ortalama Molekül Ağırlığı (\bar{M}_z)

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

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

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

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

2.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Polimerler genellikle %100 kristal olmayıp amorf kısımlara sahiptirler. Polimerler kristal kısımları için sahip oldukları erime noktasının (T_m) yanında amorf kısımlar nedeniyle yumuşama sıcaklıklarına da (T_g) sahiptirler. Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin

kullanılabilirliklerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m ' in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima T_g 'nin üzerinde T_m 'in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur (Saçak, 2002).

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

2.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TGA eğrisinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve %50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca

değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

2.5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

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

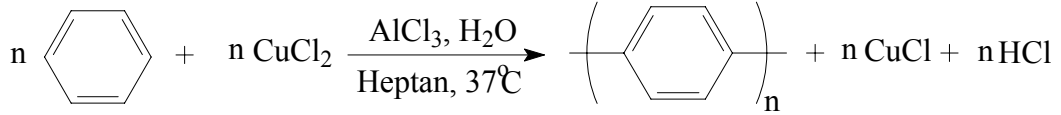
2.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

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

2.6. Polimerler Üzerine Yapılan Çalışmalar ve Poliazometinler

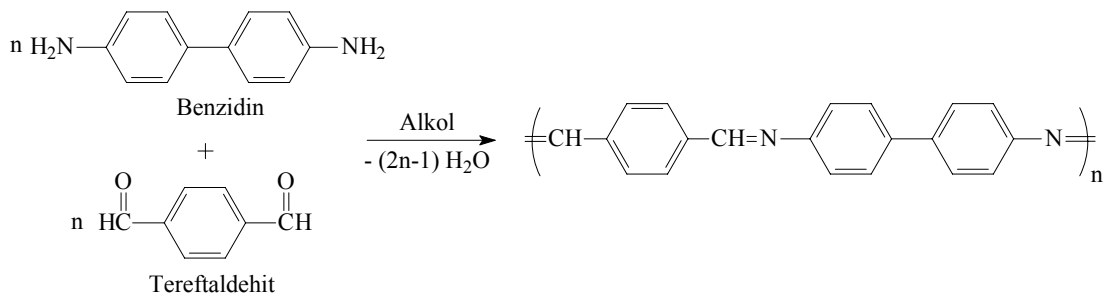
Polimerler insanların günlük hayatlarında seneler öncesinden beri kullanılagelen malzemelerdir. Pamuk, yün, keten gibi liflerin giyinme ve dokuma amaçlı kullanımının yanında cam, tuğla, çimento gibi maddeler de günlük hayatta eskiden beri kullanılan malzemeler olmuştur. Bunun yanında ticari amaçlı sentetik polimer üretimi 1930'lu yıllara dayanır. Polimerler hafif, ucuz, kolay şekillenebilmeleri, mekanik özellikleri iyi olması, kimyasal aktivitelerinin düşük oluşu ve korozyona karşı dayanıklı olmaları gibi üstün özellikleri nedeniyle hayatın her alanında kullanılan maddeler haline gelmiştir. Özellikle 2. Dünya Savaşı'nı takip eden dönemde Polimer Kimyası'ndaki gelişmelere paralel olarak değişik plastik, lif, elastomer türleri sentetik olarak üretilmiş ve insanların kullanımına sunulmuştur.

Polimerlerin birçok ihtiyaca cevap vermesi nedeniyle günümüze kadar pek çok çeşidi sentezlenmiş ve kullanıma sunulmuştur. 1962 yılında, kuvvetli anorganik oksitlendiriciler, CuCl_2 ve FeCl_3 varlığında katalizör olarak AlCl_3 'ün etkisiyle katılma reaksiyonuna yatkınlığı olmayan benzen poliparafenilene dönüştürülmüştür. (Kovacic ve diğ., 1962)



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

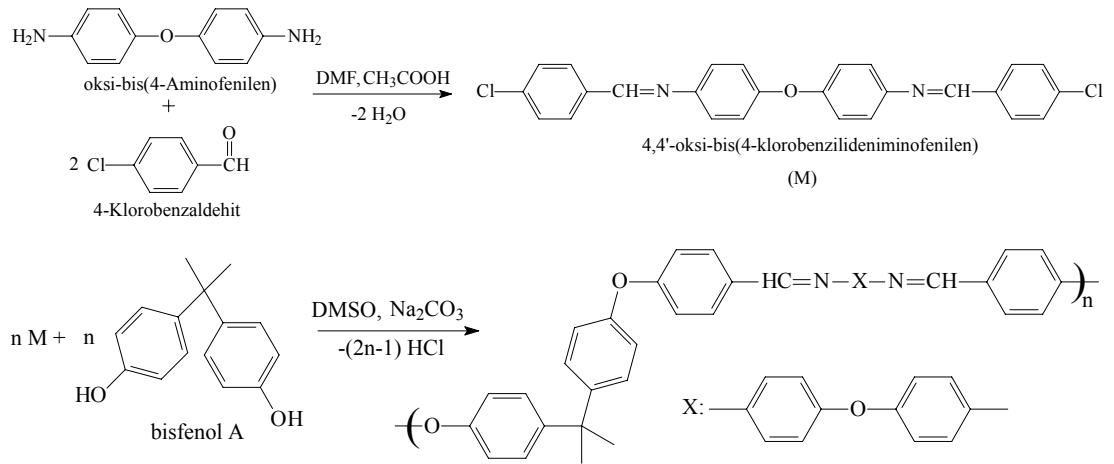
Schiff bazı polimerleri veya poliazometinler olarak da bilinen poliiminler özellikle son yıllarda kullanışlı özellikleri ve geniş kullanım alanlarıyla dikkat çekmektedir. İlk poliazometinler 1923 yılında Tereftaldehit ile benzidin ve dianisidinin reaksiyonundan elde edilmiştir (Adams ve diğ., 1923).



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). Bir başka çalışmada Morgan ve çalışma arkadaşları çeşitli aromatik

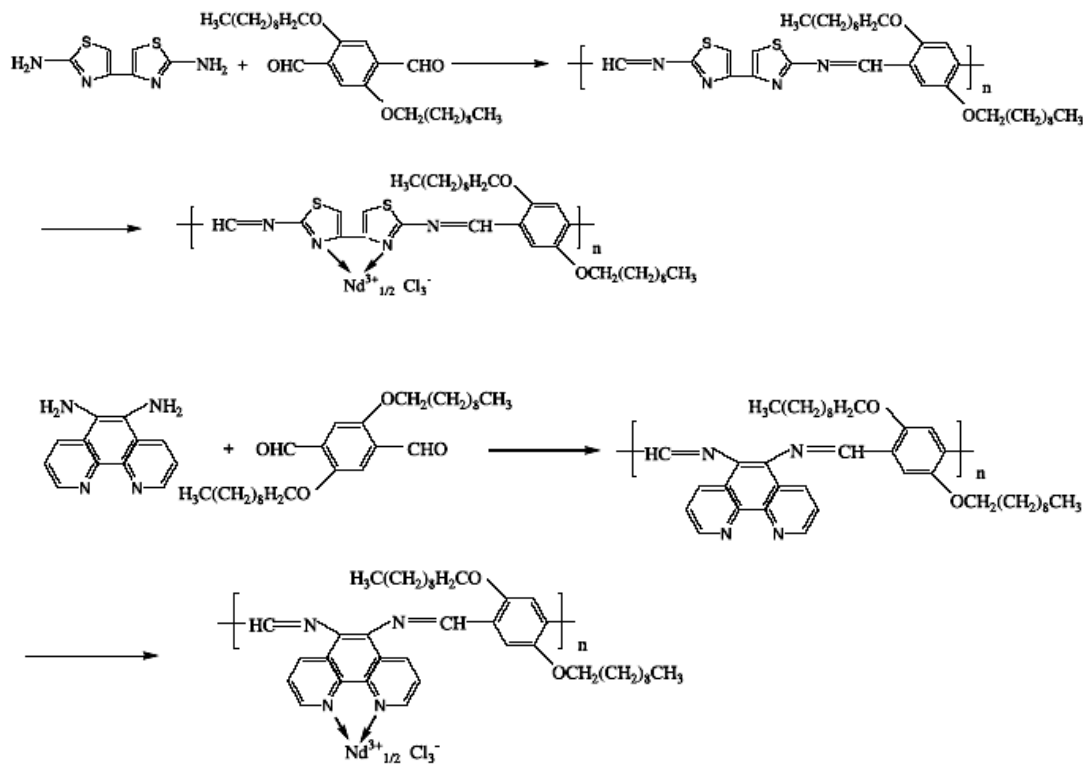
poliazometin ve kopoliazometinlerin çözültü ve erime metotlarıyla sentezini çalışmışlardır (Morgan ve diğ., 1987).

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



Yang ve diğ. (2005) tarafından yapılan bir çalışmada ise bisdesiloksitereftaldehit ile 2,2'-diamino-4,4'-bitiazol ve 5,6-diamino-1,10-fenantrolinin polikondenzasyonundan iki yeni poliazometin (PPHBT ve PPHPHN) sentezlenmiş, ardından sentezlenen bu polimerlerin Neodimyum ile kompleksleri elde edilmiştir. Bu çalışmada polimerlerin ve komplekslerinin yapıları IR ve ¹H-NMR spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Nd³⁺ komplekslerinin IR spektrumlarında azotla Nd arasındaki koordinasyon nedeniyle polimerlerde gözlenen absorpsiyon değerlerinin daha yüksek dalga sayısı değerlerine kaydığı görülmektedir.

PPHBT için gözlenen 1606 ve 1279 cm^{-1} 'deki IR soğurma değerleri PPHBT- Nd^{+3} kompleksinde 1609 ve 1306 cm^{-1} değerlerine, PPHPHN için gözlenen 1608,1458, 1357 ve 1069 cm^{-1} 'deki IR soğurma değerlerinin ise PPHPHN- Nd^{+3} kompleksinde 1610, 1460, 1359 ve 1098 cm^{-1} değerlerine kaydığı görülmektedir. Çalışmada ayrıca komplekslerin Nd içerikleri kompleksometrik titrasyon ile ölçülmüş ve PPHBT- Nd^{+3} için Nd içeriği %3,95, PPHPHN- Nd^{+3} için Nd içeriği ise %3,09 olarak bulunmuştur. PPHBT, PPHBT- Nd^{+3} kompleksi, PPHPHN ve PPHPHN- Nd^{+3} kompleksinin sentezi aşağıda verilmiştir.



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 aydınlatılmadığı vurgulanmıştır.

İyotla doplanmış poliazinlerin spektroskopik çalışmalarından elde edilen veriler bunların azot merkezli bipolar yük taşıyan yapıda ($\text{N}(+)-\text{C}=\text{C}-\text{N}(+)$) olduğu yorumunu getirmiştir (Hauer ve diğ., 1987; Euler, 1988; Chaloner ve diğ., 1991). Bu fikir diğer iletken polimerlerin tipik davranışlarıyla uyumlu olsa da teorik hesaplar, nitrenyum iyonlarının kararsızlığı ve UV-Vis ve XPS çalışmaları (Sherman ve Euler, 1994; Sherman ve diğ., 1995) poliazinlerin iyotla doplanma esnasında yükseltgenmediği önerisini getirmiştir. Bu bulgulardan sonra poliazinlerin varlığında iyotun I^+ ve I_3^- iyonlarına dönüştüğü ve polimer zincirinin iyodonyum iyonlarının kararlılığında rol aldığı görüşü öne çıkmıştır. 1996'da yapılan bir çalışma iyotla doplanan poliazinler için iletkenlik değerinin 10^{-2} S/cm dolaylarında olduğunu gösterirken (Euler, 1996) farklı çalışmalardan elde edilen verilere göre bu değer poliazometinler için 10^{-4} - 10^{-7} S/cm olarak ortaya konmuştur (Simionescu ve diğ., 1994; Ng ve diğ., 1998).

Poliiminler önemli derecede ısısal kararlılığa sahiptir. Yapılan çalışmalar tereftaldehit ile alifatik diaminlerden elde edilen konjuge olmayan poliiminlerin azot atmosferinde yaklaşık 300°C 'ye kadar, hava atmosferinde ise 250°C 'ye kadar kararlı olduklarını göstermiştir. Aromatik poliiminlerin ise daha yüksek ısısal kararlılıkla

azot atmosferinde 500-550°C, hava atmosferinde ise 430-480°C'ye kadar kararlı oldukları gözlenmiştir (D'Alelio ve diğ., 1967).

Roncali (1997) tarafından yapılan bir derleme çalışmasında π -konjuge bağ sistemindeki bileşiklerin elektrokimyasal ve optik band boşlukları için bazı prensipler sunulmuştur. Bu çalışmada politiyofen türevleri, polifenilen türevleri gibi pek çok polimerik maddenin band boşluklarının yapılarıyla kıyaslamalı olarak değerlendirilmesi yapılmıştır.

Poli-(4,4'-oksifenilenmetilidennitrilo-2,5-diheksoloksi-1,4-fenilennitrilometil-dien) (POPNM), uzun alkoksi yan zincirleri içeren ve bir azometin yapısında olan 4,4'-oksidiardlin'le 2,5-bis(heksiloksi)tereftaldehitin polikondenzasyonu ile sentezlenmiştir (Choi ve diğ., 2006). Bu polimer, bileşikteki amin grubunun protonlanmasından dolayı kuvvetli asit belirleyicileriyle floresans ve kalorimetrik sensörlü asit özelliklerini göstermiştir. Polimerin asite karşı duyarlılığını, floresans ve absorpsiyon etkisini incelemek için polimerin bir kloroform solüsyonu içine trifloroasetik asit eklenmiştir ve sonuç olarak birçok floresans renk belirgin bir şekilde değişmiştir. Asidin miktarının artmasıyla floresans spektrumunun maksimum absorpsiyon bandları 470'den 570nm'ye batokromatik olarak arttığı gözlenmiş, daha sonra baz olarak piridinin kullanılmasıyla bu etkinin ortadan kalktığı gözlenmiştir.

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-dimetilasetamid (DMAc), kloroform (CHCl₃) ve tetrahidrofuran (THF). Diferansiyel taramalı kalorimetrede (DSC) bu PAMs 170-230°C aralığında camsı geçiş sıcaklığına sahiptirler ve %10 kütle kaybı 490 °C' de görülmektedir. NMP çözeltilisindeki 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).

Schiff bazı yapısındaki bazı yeni monomerler ve brom son atomları dialdehitlerin veya diaminlerin p-bromanilin veya p-brombenzaldehitin birleşme kondenzasyonu ile elde edilmiştir. İlgili polimerler Ni- veya Pd- katalizi polikondenzasyon reaksiyonları süresince 2,5-dihekzilbenzen-1,4- diboranik asitin kombinasyonu ile sentezlenmiştir. Yeni yapılar spektral metotlar ¹H-NMR, IR, UV-Vis ve termal analizler (TGA, DSC) ile karakterize edilmiştir (Cianga ve Ivanoiu, 2006).

P-3,5-DCA, oksidant olarak potasyum permanganatın kullanılması ve doplama faktörü olarak kullanılan çeşitli sülfonik asitler sayesinde kimyasal oksidasyonla hazırlanmıştır. 1-naftelen sülfonik asit, 2-naftelen sülfonik asit, 1,5- naftelen di sülfonik asit ve p-toluen sülfonik asit tercih edilen asitlerdir. Polimerleri karakterize etmek için yararlanılan Infrared ve UV-Vis spektroskopisi oksidasyon durumunda mevcut bileşiklerin analizinde kullanılarak doplama düzeyi, iletkenlik ve morfoloji belirlenmiştir (Diaz ve diğ., 2007).

P-2,5-DCA-co-anilin, P-2,3-DCA-co-anilin ve P-3,5-DCA-co-anilin oksidant olarak potasyum dikromatın kullanılmasıyla sulu 1M HCl içerisinde dikloranilinlerle anilinin kimyasal kopolimerizasyonu yöntemiyle sentez edilmiştir (Diaz ve diğ., 2001). Kopolimerler dikloranilin farklı molar fraksiyonlarında sentezlenmiştir ve FT-IR, UV-Vis spektroskopisi ve elektrokimyasal metotla karakterize edilmiştir. Bundan başka, ürünler gazlı iyotla ve HCl'le doplanmıştır. Doplama düzeyi kopolimerlerdeki dikloranilinli değişimi kuvvetli bir şekilde gösterir. Böylece iletkenlik 10^{-9}S.cm^{-1} 'dan 10^{-2}S.cm^{-1} 'ye geniş bir alanda kontrol edilebilir. Kopolimerin bileşimi ve co-monomer molar oranı arasındaki ilişki anilinle kopolimerizasyonda mevcut farklı dikloranilin reaktifliğini verir.

Yüksek çözünürlükteki katı hal ¹⁹F-NMR spektroskopisi polistiren ve bütül kauçuğunda 3,5-bis(triflorometil)anilin (TFMA) ve hekzaflorobenzenin sorpsiyon özelliklerini çalışmak için uygulanmıştır. NMR spektrumu camsı polimerin ikili mod sorpsiyonuna uğrayarak nüfuz olduğunu gösterir. Ek olarak, NMR metodu desorpsiyon çalışmaları hekzaflorobenzen/bütül kauçuğu, 3,5-

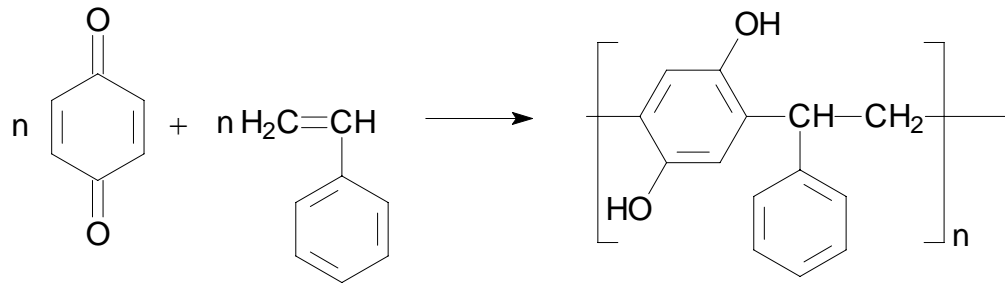
bis(triflorometil)anilin/polistiren ve hekzaflorobenzen/polistiren sistemlerinde difüzyon katsayılarının deneysel olarak belirlenmesi için yapılmıştır (Toscano ve diğ., 1993).

N-(2,3-dihidroksibenzilidin)3,4,5-trimetoksianilin ve iminyum tuzundan oluşan yeni Schiff bazı X-ışını kırınımıyla incelenmiş ve sentezlenmiştir. Bir monoklinik hücre iminyum tuzu için bulunur ve X-ışını toz kırınım diyagramının bir endekslenmesi önerilir (Estienne ve diğ., 1996).

2.7. Oligofenoller ve Schiff Bazı Türevli Oligofenoller

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

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



1972 yılında yapılan başka bir çalışmada fenol, p-krezol ve hidrokinonun oksidatif polikondenzasyonunda oksidant olarak di-t-bütilperoksit kullanılarak $4300-9700 \text{ g.mol}^{-1}$ ortalama molekül ağırlığına sahip oligofenol elde edilmiş, aynı

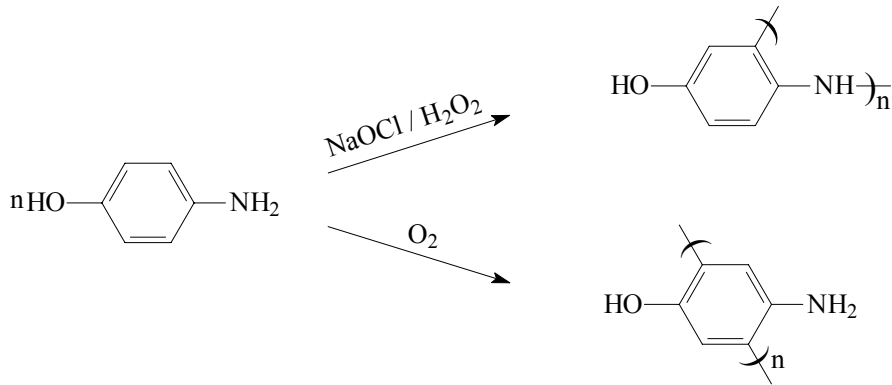
çalışmada hidrojen peroksit (H_2O_2) kullanılarak 80-100 °C'de 5 saat süren reaksiyon sonucu monomerin ancak %3'ünün polimerleştiği görülmüştür. Krezol, rezorsinol ve hidrokinonun sulu ortamda $FeCl_3$ varlığında 70°C'de gerçekleştirilen reaksiyon sonucunda %47-65 oranında oligomere dönüşümü gerçekleşmiş ve ortalama molekül ağırlığı 300-2160 g mol⁻¹ arasında olduğu görülmüştür (Tryupina, 1972).

Ragimov ve arkadaşlarının 1983 yılında, kinon monomerleri üzerine yaptıkları çalışmada, kinonların özel elektron yapılarından dolayı diğer organik bileşiklerden farklı olarak, normal şartlarda çok düşük enerji ile tersinir yükseltgenme reaksiyonuna uğradıkları ve aromatik yapıya dönüştükleri belirlenmiştir (Ragimov ve diğ., 1983).

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

Yapılan bir başka çalışmada NaOCl oksitleyicisi kullanılarak rezorsinol ile anilin 35-45°C'de oksidatif polikondenzasyona uğratılması sonucu anilin ile rezorsinol kalıntılarından 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, H₂O₂ ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir (Ragimov ve diğ., 1997). Oksitlendiricilerin değiştirilmesi ile farklı yapıya sahip oligoaminofenoller sentezlenmiştir. NaOCl ve H₂O₂ varlığında aminofenollerin oligomer yapılarında birbiri ile benzen halkası ve -NH bağları üzerinden C-C ve C-N-C birleşme şekliyle polimerleştiği saptanmıştır. Hava oksijeni varlığında ise yalnızca benzen halkaları üzerinden polimerleştiği yapılan spektroskopik ölçümler sonucu belirlenmiştir.

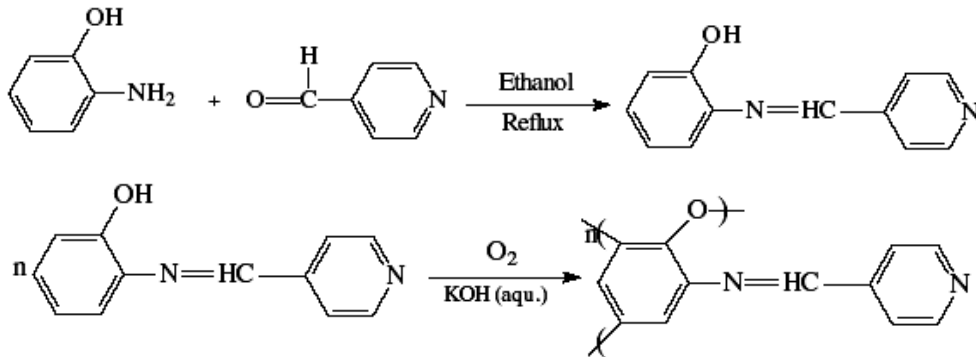


Son yıllarda oligofenoller ve oligofenollerin Schiff bazı türevli üyelerinin sentezi ve karakterizasyonu İsmet Kaya ve çalışma grubu tarafından incelenmektedir. Kaya ve grubu yaptığı çalışmalarda fenol veya naftol grubu içeren monomerleri hava oksijeni, H₂O₂ ve NaOCl gibi oksidantlar kullanarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla polimerleştirmiş, reaksiyon koşullarının polimerizasyon üzerine etkisi, elde edilen polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları, termal kararlılıkları, elektriksel iletkenlikleri, optik ve elektrokimyasal özellikleri gibi bir çok parametreyi içine alan kapsamlı çalışmalara imza atmıştır.

Yapılan bir çalışmada, 4-[(piridin-3-ilimino)metil]fenol'ün (4-PIMF) hava oksijeni, H₂O₂ ve NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu 50 ve 90°C arasında sulu alkali ortamda çalışılmıştır. Sentezlenen oligo-4-[(piridin-3-ilimino)metil]fenol (O-4-PIMF) ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, UV-vis, SEC, termal ve elemental tekniklerle karakterize edilmiştir. Optimum reaksiyon şartlarında O-4-PIMF'ün verimi sırasıyla H₂O₂, hava oksijeni ve NaOCl oksidantları kullanılarak %18,9, %39,4 ve %46,8

olarak bulunmuştur. TG analizine göre O-4-PIMF'ün ilk bozunma sıcaklığı 218°C'dir. 4-PIMF ve O-4-PIMF'ün termal analizi 15-1000°C arasında N₂ ortamında gerçekleştirilmiştir. 4-PIMF ve O-4-PIMF'ün en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO), en düşük boş molekül orbitali (LUMO) ve elektrokimyasal enerji boşlukları n-doping ve p-doping için onset potansiyellerinden belirlenmiştir. Ayrıca 4-PIMF ve O-4-PIMF'ün optik band boşluğu değerleri UV-vis ölçümlerine göre belirlenmiştir (Kaya ve diğ., 2007).

2-[(4-piridilmetilen)imino]fenol'ün (2-PIF) polimeri 60-90°C arasında sulu alkali ortamda oksidant olarak moleküler O₂ kullanılarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyon sonucunda elde edilmiştir. Prosesin temel parametreleri ve optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Polimerin verimi %50,1 olarak bulunmuştur. Sentezlenen monomer ve polimerin yapıları ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, UV-vis ve elemental analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Karakterizasyon işlemi TGA-DTA, SEC analizi ve çözünürlük testiyle yapılmıştır. ¹H-¹³C-NMR verileri 2-PIF'deki OH grubuna bağlı olarak oksifenilen, orto ve para pozisyonlarından C-C ve C-O-C birleşme sistemiyle polimerizasyonun ilerlediğini gösterir. Ürünün molekül ağırlığı dağılım parametreleri SEC ölçümünden belirlenmiştir. Poli-2-[(4-piridilmetilen)imino]fenol'ün (P-2-PIF) sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla 11350, 12600 g mol⁻¹ ve 1.110 olarak bulunmuştur. Termogravimetrik analize (TGA) göre 2-PIF ve P-2-PIF'ün 1000°C'deki kalıntıları sırasıyla %18.17 ve %45.10 olarak bulunmuştur (Kaya ve diğ., 2007).

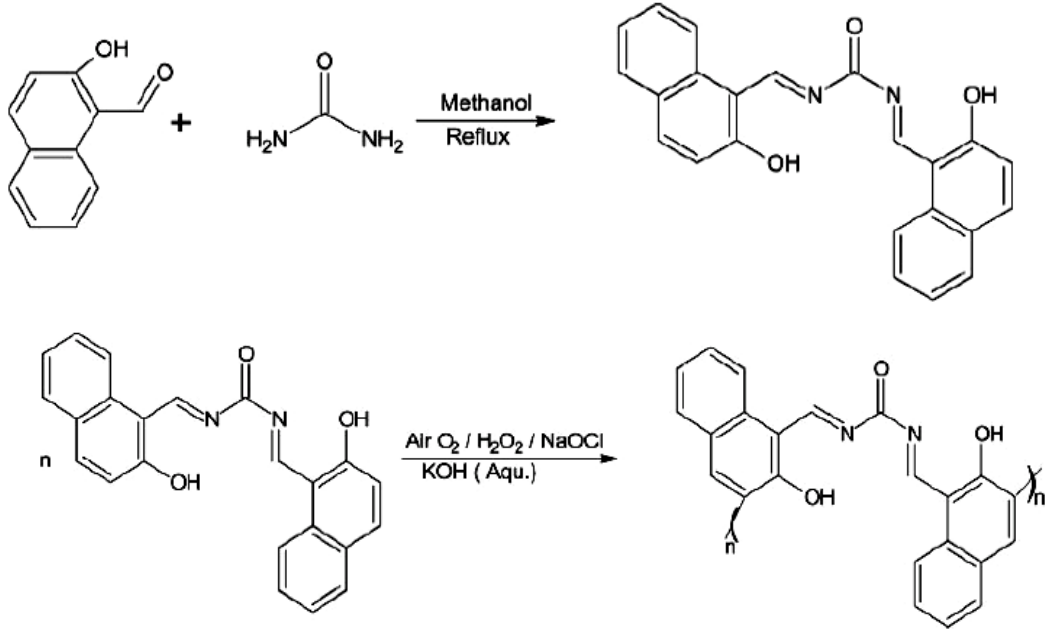


2-metilkuinolin-8-ol'ün (2-MQ) oksidatif polikondenzasyonu sulu alkali ortamda H₂O₂ oksidantı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Prosesin temel parametreleri ve oksidatif polikondenzasyonun optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Optimum reaksiyon şartlarında ürünlerin verimi %32,0 olarak bulunmuştur. Elde edilen monomer ve oligomerin yapıları FT-IR, UV-vis, ¹H-¹³C-NMR ve elemental analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Karakterizasyon TG-DTA, SEC analizi ve çözünürlük testi ile yapılmıştır. FT-IR, ¹H-¹³C-NMR verileri 2-MQ'ün OH grubuna bağlı olarak orto ve para pozisyonlarından C-C birleşmesiyle polimerizasyonun ilerlediğini göstermektedir. Ürünün molekül ağırlığı dağılım parametreleri SEC analizi ile belirlenmiştir. O-2-MQ'ün sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla H₂O₂ oksidantı için 1980, 3312 ve 1.681 olarak bulunmuştur (Kaya ve diğ., 2007).

Yapılan bir başka çalışmada ise 2-[(fenilimino)metil]fenol'ün (2-FIMF) Schiff bazı oligomeri oksidant olarak hava oksijeni kullanılarak alkali ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Oligomer-metal kompleks bileşikleri Co⁺², Ni⁺², Cu⁺², Cr⁺³, Pb⁺² ve Zn⁺² iyonlarıyla oligo-2-[(fenilimino)metil]fenol'ün (O-2-FIMF) reaksiyonlarından sentezlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazı oligomeri genel olarak organik çözücülerde çözünürken oligomerin kompleksleri ise sadece dimetilsülfoksitte çözünmektedir. Monomer, oligomer ve oligomer-metal komplekslerinin en yüksek dolu molekül orbitali (HOMO), en düşük boş molekül orbitali (LUMO) ve elektrokimyasal enerji boşlukları (E'_g) yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden hesaplanmıştır. Ayrıca monomer, oligomer ve oligomer-metal komplekslerinin (E_g) optik band boşluğu değerleri absorpsiyon şiddetlerinden hesaplanmıştır. Doplanan ve doplanmayan Schiff bazı oligomer ve oligomer-metal komplekslerinin iletkenlik ölçümleri oda sıcaklığında ve atmosfer basıncı altında dört prob tekniğiyle elektrometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Doplama işleminde iyot kullanılmasıyla oligomer ve oligomer-metal komplekslerinin iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir. TG analize göre 2-FIMF, O-2-FIMF, O-2-FIMF-Co, O-2-FIMF-Ni, O-2-FIMF-Cu, O-2-FIMF-Cr, O-2-FIMF-Pb ve O-2-FIMF-Zn' nin 1000°C'deki kütle

kayıpları sırasıyla %100.00, %79.09, %68.28, %65.97, %51.33, %70.14, %54.13 ve %66.77 olarak bulunmuştur (Kaya ve Koyuncu, 2007).

N,N'-bis-[(2-hidroksi-1-naftil)metilen]üre'nin (2-HNMU) oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları sulu alkali ortamda NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni oksidantları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Optimum reaksiyon şartlarında O-2-HNMU'nin verimi hava oksijeni kullanılarak %95, H₂O₂ oksidantı kullanılarak %51 ve NaOCl oksidantı kullanılarak %96 olarak bulunmuştur. TG analizine göre ise 2-HNMU ve O-2-HNMU'nin 1000°C'deki kütle kayıpları sırasıyla %0,49 ve %2,11 olarak bulunmuştur (Kaya ve diğ., 2007).



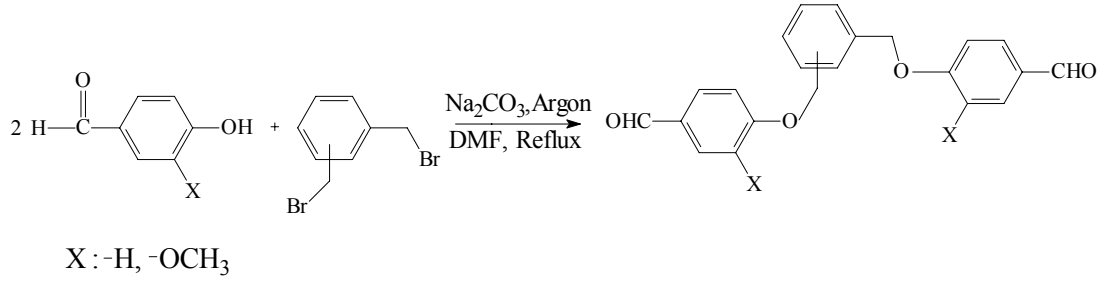
4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün (4-MFIMF) oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları 50 ve 90°C arasında sulu alkali ortamda hava O₂, H₂O₂ ve NaOCl oksidantları kullanılarak gerçekleştirilmiştir. TG analizine göre 4-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün 1000°C'deki kütle kayıpları sırasıyla %85,37 ve %72,19 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).

4-m-tolilazometinfenol'ün (4-TAMF) oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları oksidant olarak hava O₂ ve NaOCl kullanılarak sulu alkali ortamda

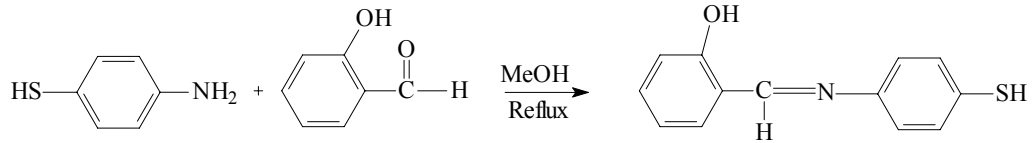
çalışılmıştır. Optimum reaksiyon şartlarında O-4-TAMF'ün verimi hava O₂ oksidantı kullanılarak %62,50 ve NaOCl oksidantı kullanılarak %90,0 olarak bulunmuştur. TG-DTA analizine göre O-4-TAMF'ün termal bozunmaya karşı 4-TAMF'den daha kararlı olduğu görülmüştür (Kaya ve diğ., 2006).

Oligo-2-[(2-hidroksimetilfenilimino)metil]fenol (O-2-HMFIMF) ve oligo-2-[(2-hidroksimetilfenilimino)metil]-5-brom-fenol (O-2-HMFIMBF) 70°C'de sulu alkali ortamda oksidant olarak hava oksijeni kullanılarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenmiştir. Sentezlenen maddeler FT-IR, UV-vis, ¹H-¹³C-NMR, TC, SEC ve elemental analiz teknikleriyle karakterize edilmiştir. SEC analizine göre O-2-HMFIMF ve O-2-HMFIMBF'ün sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla 1100, 1600 g mol⁻¹ ve 1.45 ve 6000, 6250 g mol⁻¹ ve 1.04 olarak bulunmuştur. TG analizine göre ise O-2-HMFIMF ve O-2-HMFIMBF'ün 900°C'deki kütle kayıpları sırasıyla %98,31 ve %96,91'dir (Kaya ve diğ., 2007).

Ana zincirde perilen birimleri içeren poliazometinler aromatik dialdehitlerle diamino-perilenin polikondenzasyonu üzerinden sentezlenmiştir. UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve elemental analiz teknikleri sentezlenen diamino-perilen dialdehitler ve perilen birimleri içeren poliazometinlerin karakterize edilmesinde uygulanmıştır. Perilen birimleri içeren poliazometinlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), polidisperslik indeksi (PDI) değerleri SEC ile belirlenmiştir. Perilen birimleri içeren poliazometinlerin termal özellikleri TGA/DTA ve DSC sistemleri kullanılarak belirlenmiştir. En yüksek dolu molekül orbitali (HOMO), en düşük boş molekül orbitali (LUMO) enerji düzeyleri ve elektrokimyasal (E'_g) ve optik (E_g) band boşluğu değerleri ayrı ayrı UV-Vis ve döngüsel voltametri (CV) analiz sonuçları kullanılarak hesaplanmıştır. Perilen birimleri içeren poliazometinlerin iletkenlik ölçümleri dört-nokta prob tekniğiyle gerçekleştirilmiştir (Kaya ve diğ., 2008).



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 bileşikleri Cr³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Cd²⁺ ve Zr⁴⁺ 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).



2.8. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Temel Özellikleri

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

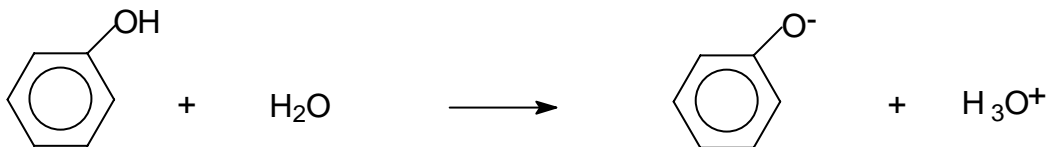
Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarının, bazı özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna, bazı özelliklerine göre de kondenzasyon polimerizasyonuna benzer ve farklı yönleri vardır. Bu özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

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

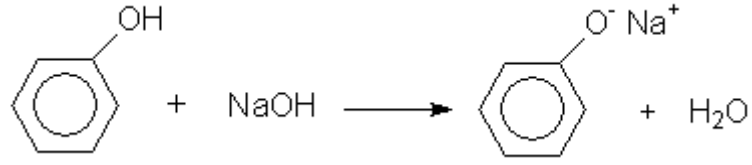
Görüldüğü gibi oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları, bazı özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna, diğer özelliklerine göre ise polikondenzasyon reaksiyonlarına benzerler. Bu sebepten bu prosese literatürde gerek oksidatif polikondenzasyon gerekse de oksidatif polimerizasyon olarak bakılmaktadır.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun mekanizması için aşağıdaki yol önerilebilir:

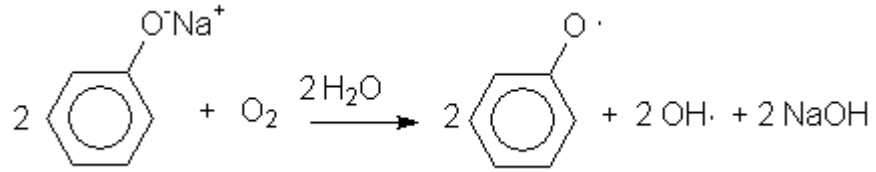
Fenoller polar çözücülerde, örneğin suda, çözünürken, çözücü moleküllerin etkisiyle iyonlaşırlar.



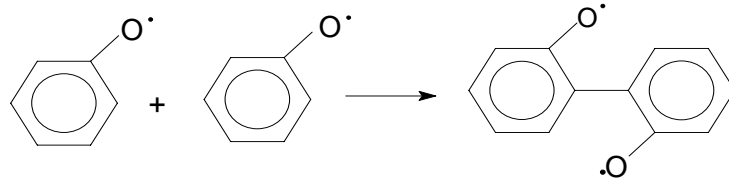
Fenoller, bazik ortamda daha kuvvetli iyonlaşarak fenolat anyonu oluştururlar.



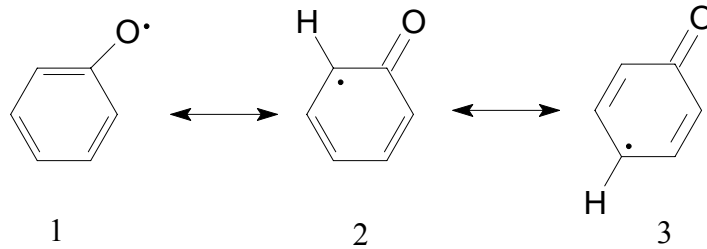
Meydana gelen fenolat anyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşürler.



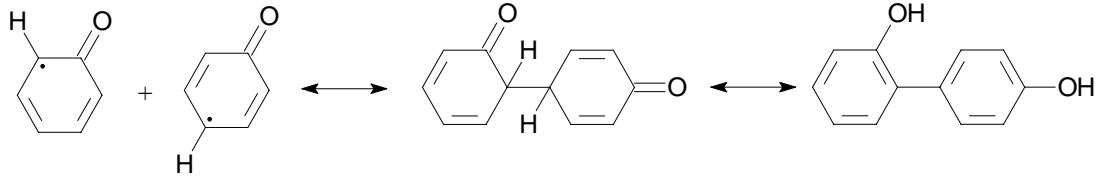
Fenoksi radikaller, birbirleri ile tepkimeye girerek difenoksi radikalleri meydana getirirler.



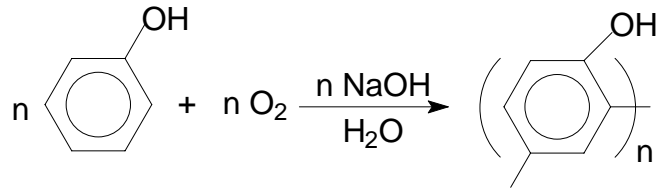
Fenoksi radikalleri, Smith ve Oterson' un hesaplamalarına göre birbirinin mezomeri olan 3 şekilde ortamda bulunabilirler.



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



Üçüncü aşamada difenoller oksitlenerek, 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.



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

Fenol < *p*-kresol < oksikinolin < α -naftol < β -naftol < katekol < rezorsinol < hidrokinon

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

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan oksitlendiriciler, organik peroksitler, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve hava oksijenidir.

Organik peroksitler varlığında oluşan oligofenoller, düşük verimli karmaşık bir yapıya sahiptir.

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

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

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

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

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

3,5-bis(triflorometil)anilin: Fluka firmasından temin edilip poli-3,5-bis(triflorometil)anilin'in sentezinde kullanıldı.

3,5-dikloranilin: Fluka firmasından temin edilip poli-3,5-dikloranilin'in sentezinde kullanıldı.

3,4,5-trimetoksianilin: Acros firmasından temin edilip poli-3,4,5-trimetoksianilin'in sentezinde kullanıldı.

4-hidroksibenzaldehit: Merck firmasından temin edilip 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün sentezinde kullanıldı.

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

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

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

Hava oksijeni: Polimerizasyon işlemlerinde oksitleyici olarak kullanıldı.

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

Metanol: Merck firmasından temin edilip 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün sentezinde çözücü olarak kullanıldı.

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

Etil alkol, Aseton, 1,4-dioksan, CHCl₃, 2-propanol, Etil asetat, CCl₄, Heptan, THF: 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 ^{13}C -NMR spektrumları Bruker AC FT-NMR ^1H -NMR (400 MHz, DMSO, SiMe₄ iç standart) ve ^{13}C -NMR (100,6 MHz, DMSO, SiMe₄ iç standart) kullanılarak alındı.

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

Taramalı Voltametri: Sentezlenen bileşiklerin CV ölçümleri CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

Sentezlenen bileşiklerin kurutma işlemlerinde cam malzemeler için Memmert marka Etüv ve kimyasal maddelerin kurutulması için Selecta marka Etüv kullanıldı.

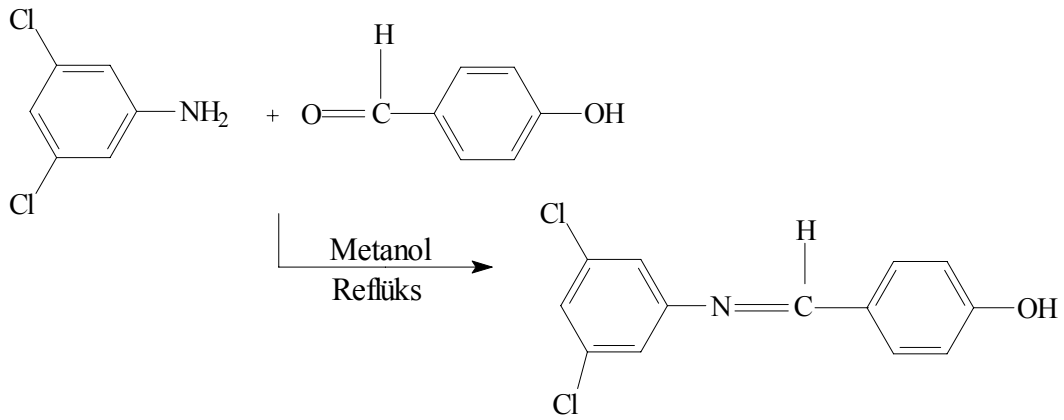
Sentezlenen bileşiklerin karıştırma ve ısıtma işlemleri için VELP marka manyetik karıştırıcı ısıtıcı kullanıldı.

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

3.2. Yöntem

3.2.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün Sentezi

100 ml'lik bir balonda, 50 ml metanol çözeltisinde 2 saat boyunca 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ortam sürekli karıştırılarak 4-hidroksibenzaldehit (0,122 g, 0,001 mol) ile 3,5-Dikloranilin (0,162 g, 0,001 mol)'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.2.1.1). Reaksiyon sonucunda oluşan ürün metanolden yeniden kristallendirildi ve süzülerek ayrıldı (Verim %83).



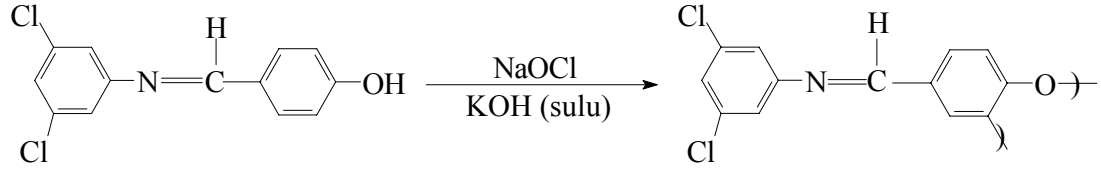
Şekil 3.2.1.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün sentezi

3.2.2. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol, 3,5-bis(triflorometil)anilin, 3,4,5-trimetoksianilin Ve 3,5-dikloranilin'in Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları

3.2.2.1. Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün Bazık Sulu Ortamda NaOCl ile Sentezi

ODKFIMF, 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün NaOCl (%30'luk) ile sulu ortamda oksidatif polikondenzasyonuyla sentezlendi (Şekil 3.2.2.1). DKFIMF (0,0226 g, 0,0001 mol) sulu KOH çözeltisinde (%10, 0,001 mol) çözüldü ve 50 ml'lik üç boyunlu bir balona alındı. Reaksiyon, termometre, manyetik karıştırıcı ve içinde NaOCl veya H₂O₂ çözeltisi bulunduran bir damlatma hunisi eşliğinde geri soğutuculu sistemde gerçekleştirildi. Hava oksijeniyle yapılan deneylerde hava,

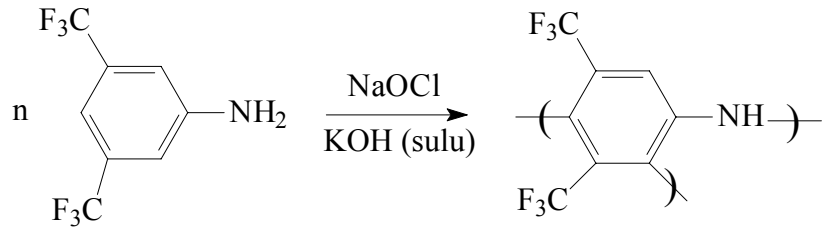
reaksiyon ortamına gönderilmeden önce içinde %20'lik KOH çözeltisi bulunduran ortama gönderilip hava içindeki CO₂ nötrale edildi. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra karışımlar oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve karışımdaki baza eşdeğer mol miktarında HCl ile (0,001 mol) nötralleştirildi. Çöken ürünler süzülerek ayrıldı ve 3'er kez 50 ml'lik sıcak suyla yıkanarak mineral tuzlardan arındırıldı. Oluşan ürünler etüvde 110°C de kurutuldu. Yapılan deneyler sonucunda DKFIMF'ün sadece NaOCl oksidantı ile polimerleştiği, H₂O₂ (%30'luk) ve hava oksijeni ile reaksiyon vermediği gözlemlendi. Farklı reaksiyon şartlarına bağlı olarak elde edilen ürün miktarları Tablo 4.1.1'de verildi.



Şekil 3.2.2.1. Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi

3.2.2.2. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in Bazik Sulu Ortamda NaOCl ile Sentezi

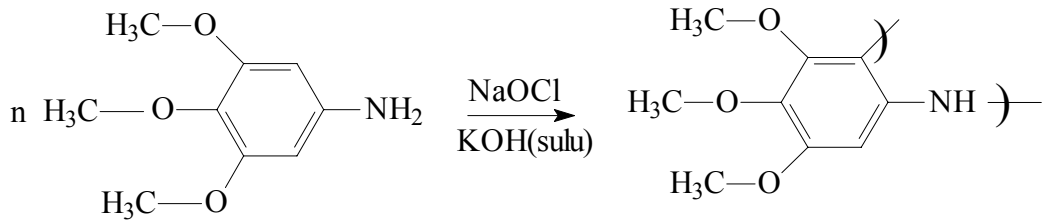
OBTFMA, 3,5-bis(triflorometil)anilin'in NaOCl (%30'luk) ile sulu ortamda oksidatif polikondenzasyonuyla sentezlendi (Şekil 3.2.2.2). OBTFMA'nın sentezinde de Bölüm 3.2.2.1'de anlatılan prosedür uygulandı. BTFMA'nın sadece NaOCl oksidantı ile polimerleştiği, H₂O₂ (%30'luk) ve hava oksijeni ile reaksiyon vermediği gözlemlendi. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak elde edilen oligomer verimi Tablo 4.1.2'de verildi.



Şekil 3.2.2.2. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi

3.2.2.3. Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in Bazik Sulu Ortamda NaOCl ile Sentezi

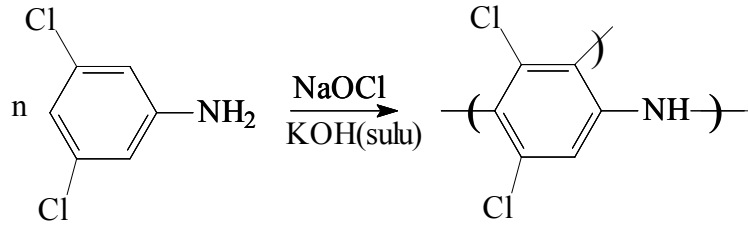
PTMA, 3,4,5-trimetoksianilin'in NaOCl (%30'luk) ile sulu ortamda oksidatif polikondenzasyonuyla sentezlendi (Şekil 3.2.2.3). PTMA'nın sentezinde de Bölüm 3.2.2.1'de anlatılan prosedür uygulandı. TMA'nın sadece NaOCl oksidantı ile polimerleştiği, H₂O₂ (%30'luk) ve hava oksijeni ile reaksiyon vermediği gözlemlendi. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak elde edilen polimer verimi Tablo 4.1.3'de verildi.



Şekil 3.2.2.3. Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi

3.2.2.4. Oligo-3,5-dikloranilin'in Bazik Sulu Ortamda NaOCl ile Sentezi

ODKA, 3,5-dikloranilin'in NaOCl (%30'luk) ile sulu ortamdaki oksidatif polikondenzasyonuyla sentezlendi (Şekil 3.2.2.4). ODKA'nın sentezinde de Bölüm 3.2.2.1'de anlatılan prosedür uygulandı. DKA'nın sadece NaOCl oksidantı ile polimerleştiği, H₂O₂ (%30'luk) ve hava oksijeni ile reaksiyon vermediği gözlemlendi. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak elde edilen oligomer verimi Tablo 4.1.4'de verildi.



Şekil 3.2.2.4. Oligo-3,5-dikloranilin'in bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi

3.2.3. Elektriksel Özellikler

Sentezlenen oligomerlerin elektriksel iletkenlikleri ve iyot ile doplama sonucu kazandıkları iletkenlikler bir "Keithley 2400 Elektrometre" cihazıyla ölçüldü. Ölçüm yapılmak üzere oligomer peletleri 1687,2 kg./cm²'lik basınç altında hazırlandı. İyotla doplama işlemi peletlerin atmosferik basınçta ve oda sıcaklığında bir desikatörde iyot buharlarına maruz bırakılmalarıyla gerçekleştirildi.

3.2.4. Elektrokimyasal Özellikler

Sentezlenen maddelerin döngüsel voltametri ölçümleri bir "CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer" cihazı kullanılarak 20 mV/S'lik hızla alındı. Ölçümler argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında elde edildi. Çalışma elektrodu olarak 2 mm çapında platin (camsı karbon) elektrot, platin tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanıldı. Monomer ve oligomerlerin döngüsel voltametrik ölçümleri için 0,1 M Tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) içeren asetonitril (CH₃CN) çözeltisi kullanıldı. Elektrokimyasal HOMO ve LUMO enerji boşlukları (E_g) yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden hesaplandı.

3.2.5. Optik Özellikler

Monomerler ve oligomerlere ait optik bant boşlukları UV-vis spektrumlarındaki absorpsiyon sırtlarından hesaplandı. Maddelerin UV-vis spektrumları bir "Perkin Elmer Lambda 25" cihazı kullanılarak elde edildi. Çözücü olarak monomer ve oligomerler için metanol kullanıldı. Analizler 25°C'de gerçekleştirildi.

3.2.6. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri

ODKFIMF koyu kahve, OBTFMA sarı, PTMA siyah, ODKA kahve renkli toz halinde oligomerlerdir. Oligomerlerin çözünürlük testleri 25°C’de 1 mg örnek ve 1 ml çözücü kullanılarak deney tüplerinde gerçekleştirildi. Yapılan çözünürlük denemeleri sonucunda ODKFIMF’ün aseton, dioksan, CHCl₃, etil asetat, CCl₄, THF’de çözüldüğü, metanol, etanol, asetonitril, 2-propanol, heptan’da çözünmediği gözlemlendi. OBTFMA’in metanol ve etanol’de kısmen çözüldüğü, aseton, asetonitril, dioksan, CHCl₃, etil asetat, CCl₄, THF’de tamamen çözüldüğü, 2-propanol ve heptan’da çözünmediği gözlemlendi. PTMA’in metanol, etanol, aseton, asetonitril, dioksan, CHCl₃, 2-propanol, etil asetat, CCl₄ ve THF’de kısmen çözüldüğü ve heptan’da çözünmediği gözlemlendi. ODKA’in metanol, etanol, aseton, asetonitril, dioksan, etil asetat, CCl₄ ve THF’de kısmen çözüldüğü, CHCl₃’de tamamen çözüldüğü, 2-propanol ve heptan’da çözünmediği gözlemlendi. ODKFIMF’ün metanol, etanol, aseton, asetonitril, dioksan, CHCl₃, 2-propanol, etil asetat ve THF’de çözüldüğü, CCl₄ ve heptan’da çözünmediği gözlemlendi. TMA’in metanol, etanol, aseton, asetonitril, dioksan, etil asetat, CCl₄ ve CHCl₃’de çözüldüğü, 2-propanol ve THF’de kısmen çözüldüğü, heptan’da çözünmediği gözlemlendi.

Maddelerin infrared spektrumları “Perkin Emler FT-IR Spectrum One” cihazında, ATR örnekleme aksesuarı kullanılarak kaydedildi (4000-550 cm⁻¹). 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 TG-DTA ölçümleri “Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis” cihazı kullanılarak 20-1000°C arasında, dakikada 10°C’lik artışla, N₂ atmosferinde gerçekleştirildi. Oligomerlerin SEC analizleri 25°C’de eluent olarak DMF/metanol (4/1 hacim oranında) kullanılarak 0,4 ml/dk.’lık akış hızıyla gerçekleştirildi. Dedektör olarak bir refraktif indeks dedektörü kullanıldı. Cihaz polistiren standartları karışımıyla kalibre edildi (Polymer Laboratories; molekül ağırlıkları 162 ve 60450 arasında standartlar). Oligomer örneklerinin sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları (M_w) ve polidisperslik indeksi değerleri SEC software programıyla belirlendi.

BÖLÜM 4

SONUÇ VE TARTIŞMA

4.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol, 3,5-bis(triflorometil)anilin, 3,4,5-trimetoksianilin Ve 3,5-dikloranilin'in Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi

Yapısında aktif hidroksil (-OH) ve konjuge bağ içeren Schiff-baz süstitüentli oligofenoller ve onların türevleri çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Bugüne kadar bu alanda yapılan çalışmalarda sentezlenen bu polimer sınıfına ait maddelerin termal kararlılık, yarı iletkenlik, paramagnetizm, antimikrobiyal aktivite gibi özelliklere sahip oldukları görülmüştür. Bu maddelerin polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilme prosesleri ise henüz yeni yeni araştırılmaya başlanmıştır. İçerdikleri elektrodonör (-C=N-) imin grubundan dolayı bu maddelerin -OH grubu, homolitik oksitlenme reaksiyonlarında fenollerden daha yüksek aktiflik gösterirler. Diğer taraftan bu fenollerin yapılarında bulunan azometin (-HC=N-) gruplarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında gösterdikleri değişim hep merak konusu olmuştur. Bu reaksiyon sürecinde azometin (-HC=N-) grupları sabit kalırsa, yüksek molekül kütleli ve kimyasal olarak aktif Schiff bazı süstitüentli oligofenoller elde edilebilir. İmin bağı oksidatif bozunmaya uğrarsa oluşacak oligofenollerin aktif olan -CHO, -COOH grupları içermeleri beklenebilir. Bu durumların her ikisinde de çok aktif olan oligofenoller elde edilebilir.

Yapılan bu çalışmada, 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün 4-hidroksibenzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonundan elde edilen Schiff bazının, 3,5-bis(triflorometil)anilin, 3,4,5-trimetoksianilin ve 3,5-dikloranilin'in oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve oluşan ürünlerin özellikleri incelendi.

Bu çalışmada 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün (DKFIMF), 3,5-bis(triflorometil)anilin (BTFMA), 3,4,5-trimetoksianilin (TMA) ve 3,5-dikloranilin'in (DKA) sıcaklık, reaksiyon süresi, baz ve başlatıcının derişimi gibi reaksiyon şartları değiştirilerek sulu alkali ortamda NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni oksidant olarak kullanılarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları

gerçekleştirildi. Monomerlerde bu oksidatlarla radikal oluşturularak bu radikal üzerinden polimerlerine dönüştürüldü. Oksidantlardan sadece NaOCl ile polimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiği görüldü ve reaksiyon şartlarının değiştirilmesine bağlı olarak dönüşüm ürünlerinin miktarlarının değiştiği gözlemlendi.

4.1.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün (DKFIMF) NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Oksitleyici olarak NaOCl kullanılarak 40°C ile 90°C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın artışıyla verimin azaldığı, 90°C'de ise ürünün yeniden monomere parçalanması nedeniyle verimin düştüğü gözlemlendi. 3 saat ile 25 saat arasında değişen sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlar için en uygun reaksiyon süresinin 40°C'de ve 3 saat olduğu görüldü. Ortamın bazikliğinin artışı ise verim miktarının artmasına neden olmuştur. Uygun şartlarda en yüksek verim %83 olarak bulundu. Farklı reaksiyon şartlarında elde edilen verim miktarları Tablo 4.1.1'de verildi.

Tablo 4.1.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	[DKFIMF] ₀ (mol / L.)	[KOH] ₀ (mol / L.)	[NaOCl] ₀ (mol / L.)	ODKFIMF Verimi (%)
1	40	3	0,067	0,0666	0,1624	83
2	50	3	0,067	0,0666	0,1624	76
3	60	3	0,067	0,0666	0,1624	72
4	70	3	0,067	0,0666	0,1624	68
5	80	3	0,067	0,0666	0,1624	49
6	90	3	0,067	0,0666	0,1624	30
7	60	5	0,067	0,0666	0,1624	38
8	60	10	0,067	0,0666	0,1624	42
9	60	15	0,067	0,0666	0,1624	46
10	60	20	0,067	0,0666	0,1624	34
11	60	25	0,067	0,0666	0,1624	30
12	60	15	0,067	0,0333	0,1624	38
13	60	15	0,067	0,1320	0,1624	68
14	60	15	0,067	0,0666	0,0812	10
15	60	15	0,067	0,0666	0,3248	13

4.1.2. 3,5-bis(triflorometil)anilin'in (BTFMA) NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Oksitleyici olarak NaOCl kullanılarak 40°C ile 90°C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde 60°C'de verimin maksimum olduğu görüldü. 1 saat ile 25 saat arasında farklı sürelerde yapılan deneyler için en yüksek verimin 3 saatlik reaksiyon sonucu elde edildiği gözlemlendi. Farklı reaksiyon şartlarında elde edilen verim miktarları Tablo 4.1.2'de verildi.

Tablo 4.1.2. 3,5-bis(triflorometil)anilin'in NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	[BTFMA] ₀ (mol / L.)	[KOH] ₀ (mol / L.)	[NaOCl] ₀ (mol / L.)	OBTFMA Verimi (%)
1	40	3	0,067	0,0666	0,1624	57
2	50	3	0,067	0,0666	0,1624	53
3	60	3	0,067	0,0666	0,1624	80
4	70	3	0,067	0,0666	0,1624	77
5	80	3	0,067	0,0666	0,1624	67
6	90	3	0,067	0,0666	0,1624	63
7	60	1	0,067	0,0666	0,1624	29
8	60	5	0,067	0,0666	0,1624	55
9	60	10	0,067	0,0666	0,1624	64
10	60	15	0,067	0,0666	0,1624	53
11	60	20	0,067	0,0666	0,1624	50
12	60	25	0,067	0,0333	0,1624	54
13	60	3	0,067	0,1332	0,1624	31
14	60	3	0,067	0,0333	0,1624	41
15	60	3	0,067	0,1665	0,1624	35
16	60	3	0,067	0,0666	0,3248	37
17	60	3	0,067	0,0666	0,0812	38
18	60	3	0,067	0,0666	0,4060	25

4.1.3. 3,4,5-trimetoksianilin'in (TMA) NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Oksitleyici olarak NaOCl kullanılarak gerçekleştirilen deneylerde en yüksek PTMA veriminin elde edildiği reaksiyon sıcaklığının 50°C olduğu görüldü. 50°C'nin üzerine çıkıldıkça termal parçalanma sonucu polimer veriminde düşme gözlemlendi. Reaksiyon süresinin verime etkisinin belirlenmesi için 1 saat ile 25 saat arasında çeşitli sürelerde deneyler yapıldı. En yüksek verimin %48 ile 20 saatlik deneyden

elde edildiği görüldü. Farklı reaksiyon şartlarında elde edilen verim miktarları Tablo 4.1.3’de verildi.

Tablo 4.1.3. 3,4,5-trimetoksianilin’in NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	[TMA] ₀ (mol / L.)	[KOH] ₀ (mol / L.)	[NaOCl] ₀ (mol / L.)	PTMA Verimi (%)
1	40	3	0,067	0,0666	0,1624	40
2	50	3	0,067	0,0666	0,1624	46
3	60	3	0,067	0,0666	0,1624	35
4	70	3	0,067	0,0666	0,1624	40
5	80	3	0,067	0,0666	0,1624	45
6	90	3	0,067	0,0666	0,1624	36
7	50	1	0,067	0,0666	0,1624	38
8	50	5	0,067	0,0666	0,1624	38
9	50	10	0,067	0,0666	0,1624	30
10	50	15	0,067	0,0666	0,1624	33
11	50	20	0,067	0,0666	0,1624	48
12	50	25	0,067	0,0666	0,1624	35

4.1.4. 3,5-dikloranilin’in (DKA) NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Oksitleyici olarak NaOCl kullanılarak 40°C ile 90°C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın artışıyla 60°C’ye kadar verimin arttığı, 90°C’de ise ürünün yeniden monomere parçalanması nedeniyle verimin düştüğü gözlemlendi. Reaksiyon süresinin polimerizasyona etkisini incelemek için 1 saat ile 25 saat arasında farklı sürelerde gerçekleştirilen deneylerde en yüksek verimin %98 ile 3 saatte elde edildiği görüldü. Diğer reaksiyon şartlarının ODKA verimi üzerine etkisi Tablo 4.1.4’de ayrıntılı olarak verildi.

Tablo 4.1.4. 3,5-dikloranilin'in NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

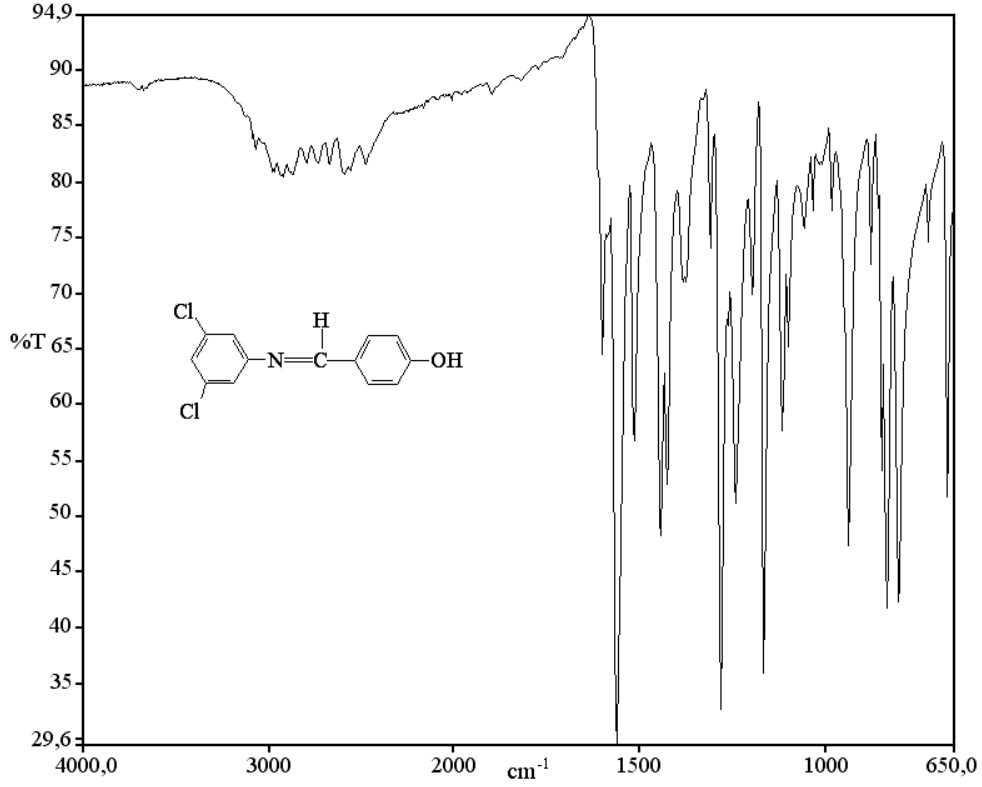
Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	[DKA] ₀ (mol / L.)	[KOH] ₀ (mol / L.)	[NaOCl] ₀ (mol / L.)	ODKA Verimi (%)
1	40	3	0,067	0,0666	0,1624	83
2	50	3	0,067	0,0666	0,1624	79
3	60	3	0,067	0,0666	0,1624	88
4	70	3	0,067	0,0666	0,1624	76
5	80	3	0,067	0,0666	0,1624	78
6	90	3	0,067	0,0666	0,1624	74
7	60	1	0,067	0,0666	0,1624	86
8	60	5	0,067	0,0666	0,1624	85
9	60	10	0,067	0,0666	0,1624	82
10	60	15	0,067	0,0666	0,1624	98
11	60	20	0,067	0,0666	0,1624	84
12	60	25	0,067	0,0666	0,1624	89
13	60	3	0,067	0,1332	0,1624	92
14	60	3	0,067	0,0333	0,1624	81
15	60	3	0,067	0,1665	0,1624	98
16	60	3	0,067	0,0666	0,3248	87
17	60	3	0,067	0,0666	0,0812	73
18	60	3	0,067	0,0666	0,4060	80

4.2. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

4.2.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları

4.2.1.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu

4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.2.1.1'de verildi. Spektruma ait değerler Tablo 4.2.1.1'de gösterildi.



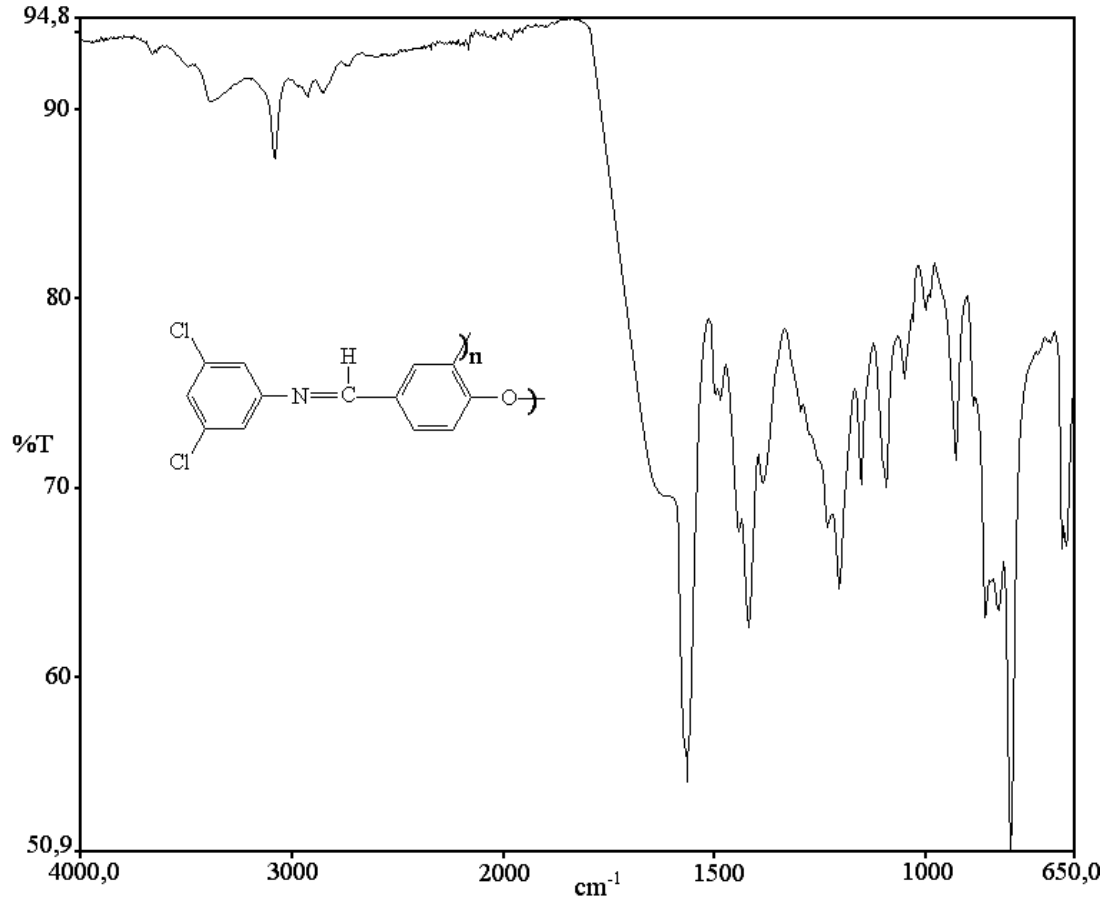
Şekil 4.2.1.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu

Tablo 4.2.1.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Veriler

Frekans (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3129	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3068	Aromatik C-H gerilme titreşimi
1600	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1560, 1515, 1443	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1281	Ar-O gerilme titreşimi
1241	O-H eğilme titreşimi
801	C-Cl

4.2.1.2. Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu

Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.2.1.2'de verildi. Spektruma ait değerler Tablo 4.2.1.2'de verildi.



Şekil 4.2.1.2. Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu

Tablo 4.2.1.2. Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Verileri

Frekans (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3377	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3080	Aromatik C-H gerilme titreşimi
1620	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1567,1496	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1231	Ar-O gerilme titreşimi
1208	C-O-C eğilme titreşimi
802	C-Cl

4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün (DKFIMF) ve oligomerine (ODKFIMF) ait FT-IR spektrumları incelendiğinde iki spektrum arasındaki en belirgin fark monomere ait spektrumdaki piklerin daha keskin oluşudur. Bunun

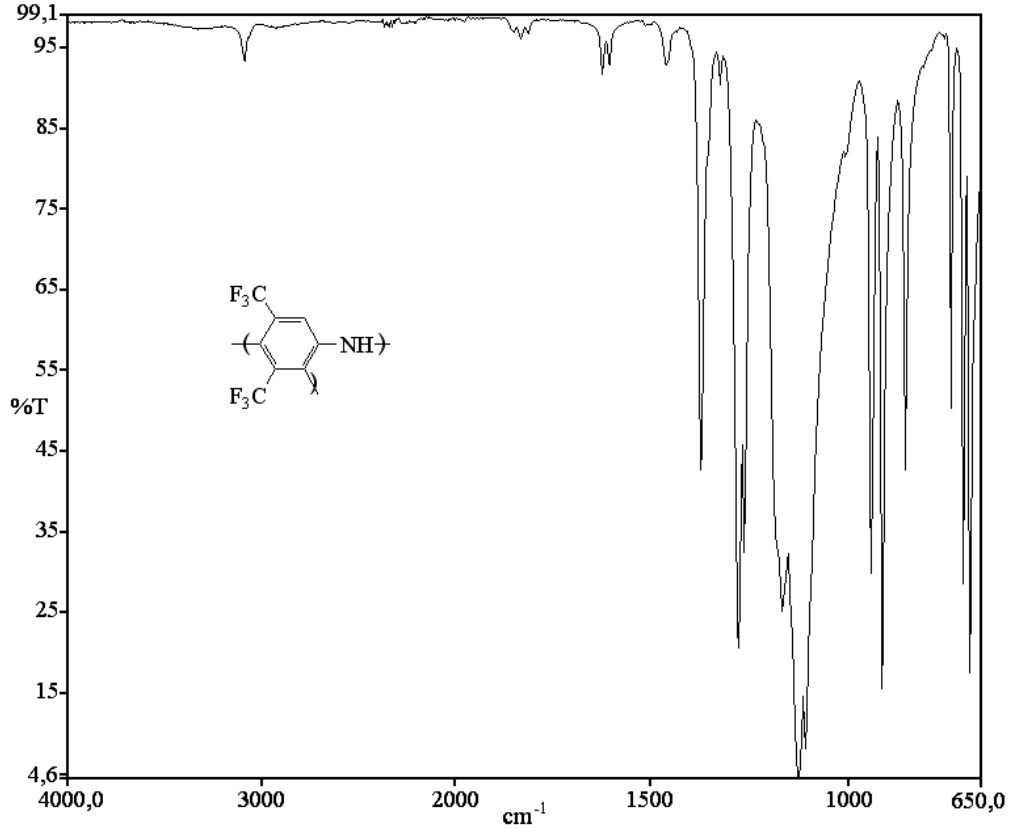
nedeni polikonjuge bağ yapısına sahip olan oligomerin daha geniş dalga sayısı aralığında infrared ışığı absorblamasıdır.

DKFIMF'ün IR spektrumunda –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekanslarının sırasıyla 3129 cm⁻¹ ve 1241 cm⁻¹ olduğu gürldü. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1560, 1515 ve 1443 cm⁻¹'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1281cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3068cm⁻¹'de, –Cl grubuna ait pik 801 cm⁻¹'de ve 1600 cm⁻¹'de ise imin bağına ait karakteristik pik gürlendi.

ODKFIMF'ün IR spektrumunda monomere benzer pikler gürlenmekle beraber polikonjuge yapı nedeniyle frekans değerlerinde bazı kaymalar gürldü. Buna göre ODKFIMF'e ait spektrumda –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansları 3377 cm⁻¹ ve 1208 cm⁻¹'de, halka içi C=C bağına ait gerilme titreşimi 1567 cm⁻¹ ve 1496 cm⁻¹'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1231 cm⁻¹'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3080 cm⁻¹'de, imin grubuna ait –C=N- gerilme titreşimi ise 1620 cm⁻¹'de gürlendi. Bunun yanında ODKFIMF'e ait FT-IR spektrumunda 1385 cm⁻¹'de Ar-C-O-C gerilme titreşimine ait pik ortaya çıkmaktadır. Bu durum polimerizasyon mekanizmasını açıklamada yardımcı olmakta ve oksifenilen radikallerinin de polimerizasyona katıldığını, böylece polimerleşmede halkalar arası C-C birleşmesinin yanında oksifenilen radikali üzerinden C-O-C birleşmesi de gerçekteştiğini doğrulamaktadır. Oligomere ait ¹H-NMR spektrumu da ileride açıklanacağı gibi bu mekanizmayı desteklemektedir.

4.2.1.3. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in FT-IR Spektrumu

Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu şekil 4.2.1.3'de verildi. Spektruma ait değerler Tablo 4.2.1.3'de gürsterildi.



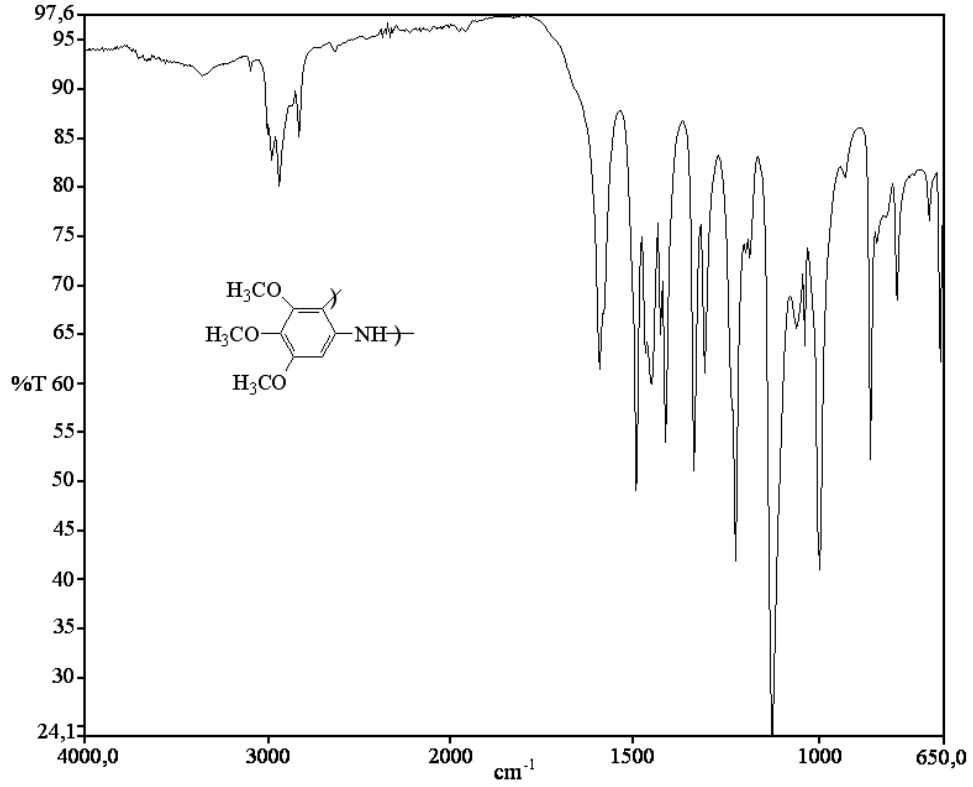
Şekil 4.2.1.3. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in FT-IR Spektrumu

Tablo 4.2.1.3. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in FT-IR Verileri

Frekans (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3093	Aromatik C-H gerilme titreşimi
3332	Ar-NH gerilme titreşimi
1626	Ar-NH eğilme titreşimi
1608,1463	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1276	Ar-C-N gerilme titreşimi
1373	C-F

4.2.1.4. Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in FT-IR Spektrumu

Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.2.1.4'de verildi. Spektruma ait değerler Tablo 4.2.1.4'de gösterildi.



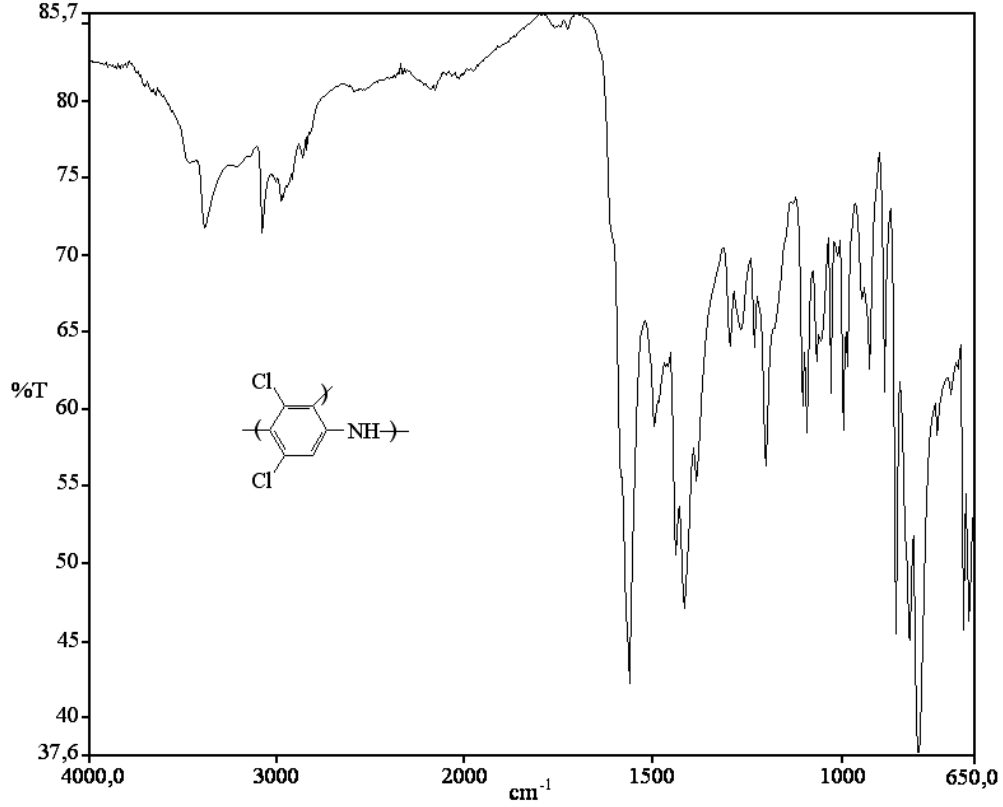
Şekil 4.2.1.4. Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in FT-IR Spektrumu

Tablo 4.2.1.4. Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in FT-IR Verileri

Frekans (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3361	Aromatik N-H gerilme titreşimi
3094	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2981,2940	Alifatik C-H gerilme titreşimi (-CH ₃)
1595	Ar-N-H eğilme titreşimi
1494, 1469, 1452	Aromatik C=C gerilme titreşimleri

4.2.1.5. Oligo-3,5-dikloranilin'in FT-IR Spektrumu

Oligo-3,5-dikloranilin'in ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.2.1.5'de verildi. Spektruma ait değerler Tablo 4.2.1.5'de gösterildi.



Şekil 4.2.1.5. Oligo-3,5-dikloranilin'in FT-IR Spektrumu

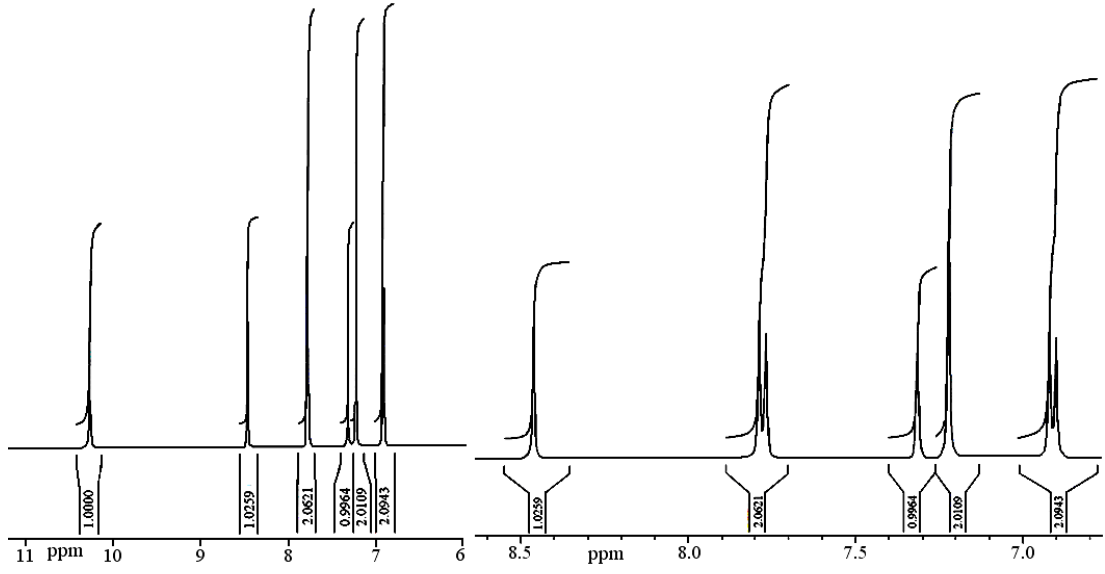
Tablo 4.2.1.5. Oligo-3,5-dikloranilin'in FT-IR Verileri

Frekans (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3387	Aromatik N-H gerilme titreşimi
3082	Aromatik C-H gerilme titreşimi
1568	Ar-N-H eğilme titreşimi
1501, 1444, 1422	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
802	C-Cl

4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin ¹H-NMR Spektrumları

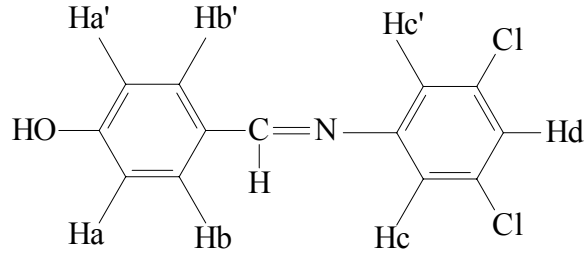
4.2.2.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR Spektrumu

4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR analizi SiMe₄ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d₆ kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.2.1'de verildi.



Şekil 4.2.2.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Tablo 4.2.2.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün $^1\text{H-NMR}$ verileri



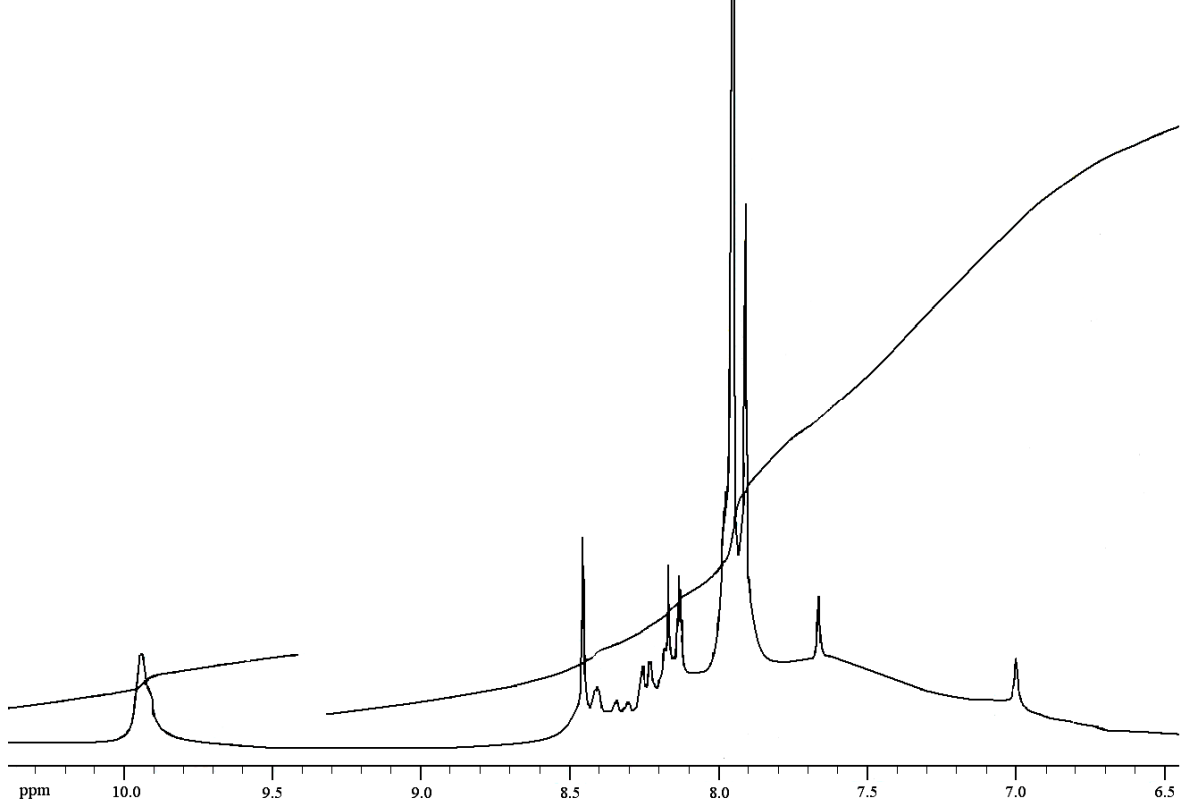
Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojenler

-OH	CH=N-	Ha, Ha'	Hb, Hb'	Hc, Hc'	Hd
10,27	8,46	6,91	7,78	7,22	7,31
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1H	1H	2H	2H	2H	1H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	Tekli	Tekli

DKFIMF'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$, $-\text{CH}=\text{N}-$ ve aromatik protonlar gözlemlendi. Buna göre; 10,27 ppm'de $-\text{OH}$ (Tekli, 1H) ve 8,46 ppm'de $-\text{CH}=\text{N}-$ (Tekli, 1H) gözlenirken aromatik protonlar 6,91 ppm (İkili, 2H), 7,78 ppm (İkili, 2H), 7,22 ppm (İkili, 2H) ve 7,31 ppm (Tekli, 1H) olarak gözlemlendi ve Tablo 4.2.2.1'de ayrıntılı olarak gösterildi.

4.2.2.2. Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR Spektrumu

Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR analizi SiMe₄ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d₆ kullanıldı. Spektrum Şekil 4.2.2.2'de verildi.



Şekil 4.2.2.2. Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR spektrumu

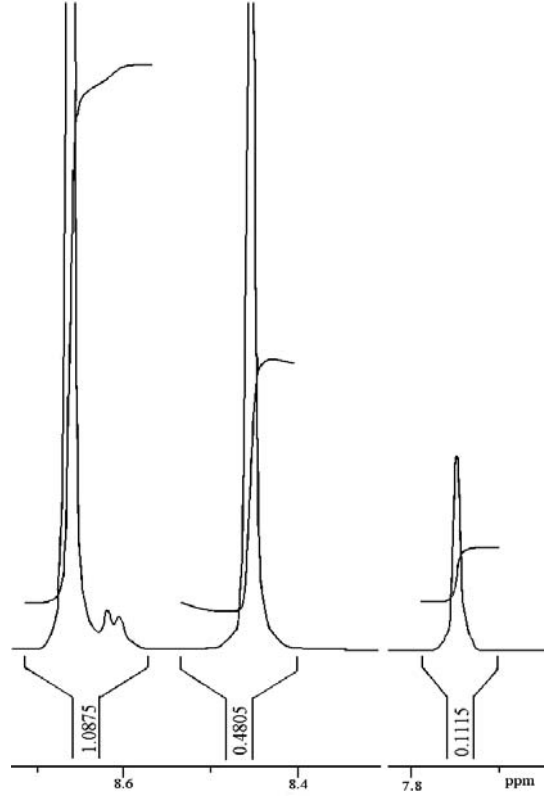
ODKFIMF'ün ¹H-NMR spektrumunda yapıdaki -OH, -CH=N- ve aromatik protonlara ait pikler gözlemlendi. Buna göre 9,94 ppm'de -OH (Tekli, 1H) ve 8,45 ppm'de -CH=N- (Tekli, 1H) gözlenirken aromatik protonlar; 7,01 ppm (Tekli, 1H), 7,95 ppm (İkili, 2H), 7,91 ppm (Tekli, 2H) ve 8,17 ppm (Tekli, 1H) olarak gözlemlendi. Bu verilerin ait olduğu protonlar Tablo 4.2.2.2'de ayrıntılı olarak verildi.

Tablo 4.2.2.2. Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR verileri

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojenler					
-OH	CH=N-	Ha, Ha'	Hb, Hb'	Hc, Hc'	Hd
9,94	8,45	7,01	7,95	7,91	8,17
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1H	1H	1H	2H	2H	1H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	Tekli	Tekli

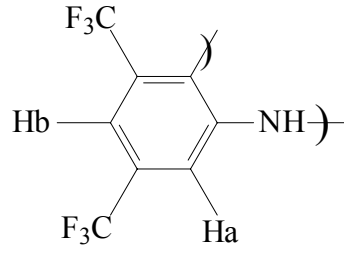
4.2.2.3. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin, Poli-3,4,5-trimetoksianilin ve Oligo-3,5-dikloranilin'in ¹H-NMR Spektrumu

Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin, poli-3,4,5-trimetoksianilin ve oligo-3,5-dikloranilin'in ¹H-NMR analizleri SiMe₄ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d₆ kullanıldı. Oligomerlere ait spektrumlar Şekil 4.2.2.3, Şekil 4.2.2.4 ve Şekil 4.2.2.5'te verildi.



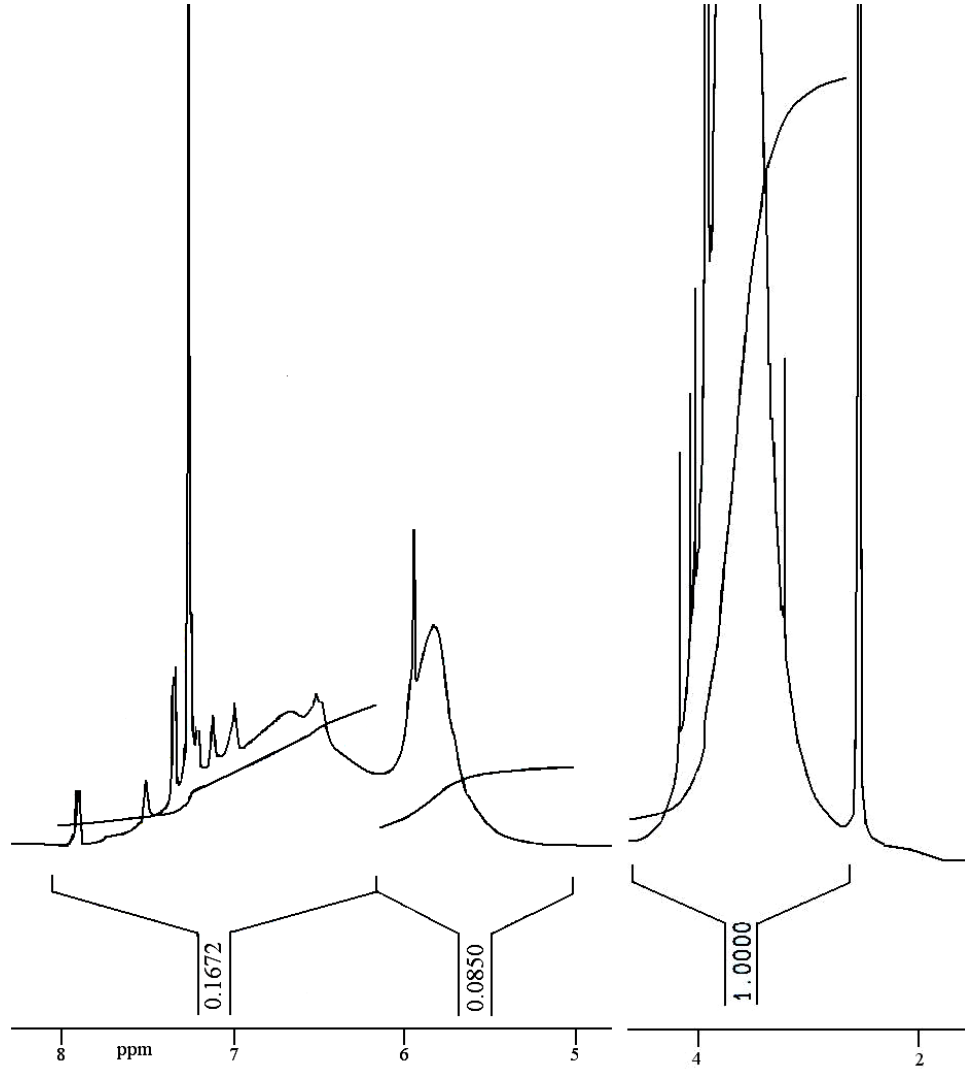
Şekil 4.2.2.3. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in ^1H -NMR spektrumu

Tablo 4.2.2.3. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in ^1H -NMR verileri



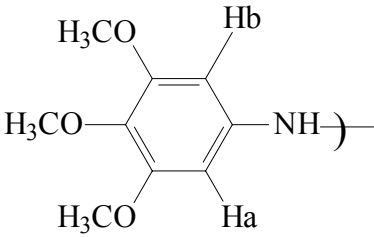
Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojenler		
-NH	Ha	Hb
7,75 ppm	8,45 ppm	8,66 ppm
1H	1H	1H
Tekli	Tekli	Tekli

OBTFMA'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{NH}$ ve aromatik protonlara ait pikler gözlemlendi. Buna göre 7,75 ppm'de $-\text{NH}$ (Tekli, 1H), 8,45 ppm (Tekli, 1H) ve 8,66 ppm'de (Tekli, 1H) aromatik protonlar gözlemlendi. Bu verilerin ait olduğu protonlar Tablo 4.2.2.3'de ayrıntılı olarak verildi.



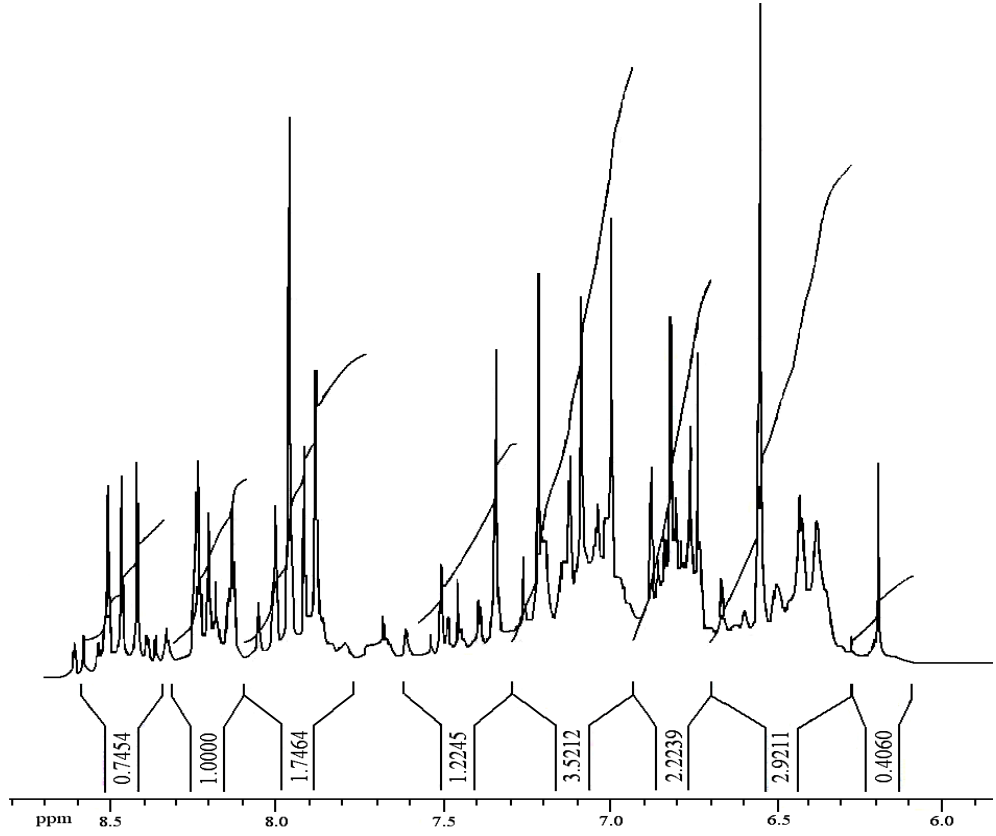
Şekil 4.2.2.4. Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Tablo 4.2.2.4. Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in $^1\text{H-NMR}$ verileri



Fonksiyonel gruplara bağı hidrojenler			
-NH	Ha	Hb	-CH₃
5,88	7,27	5,97	3,90
ppm	ppm	ppm	ppm
1H	1H	1H	9H
Tekli	Tekli	Tekli	Tekli

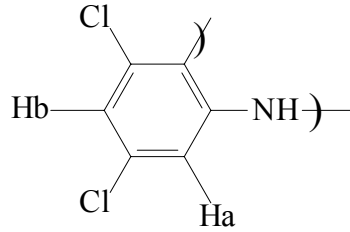
PTMA'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{NH}$, $-\text{CH}_3$ grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlemlendi. Buna göre 5,88 ppm'de $-\text{NH}$ (Tekli, 1H) ve 3,90 ppm'de $-\text{CH}_3$ (Tekli, 9H) gözlenirken aromatik protonlar; 7,27 ppm (Tekli, 1H) ve 5,97 ppm (Tekli, 1H) olarak gözlemlendi. Bu verilerin ait olduğu protonlar Tablo 4.2.2.4'de ayrıntılı olarak verildi.



Şekil 4.2.2.5. Oligo-3,5-dikloranilin'in $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Tablo 4.2.2.5. Oligo-3,5-dikloranilin'in $^1\text{H-NMR}$ verileri

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojenler		
-NH	Ha	Hb
6,55	7,08	7,96
ppm	ppm	ppm
1H	1H	1H
Tekli	Tekli	Tekli

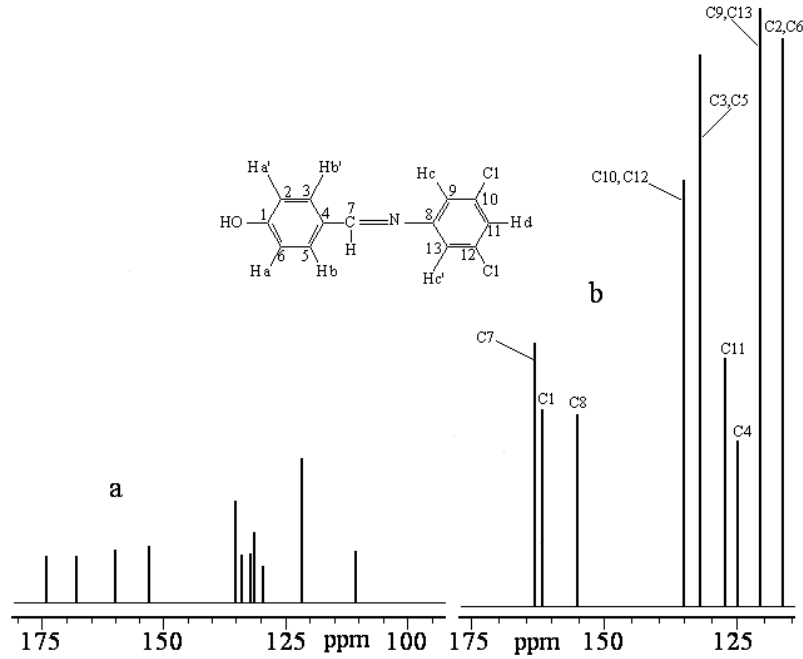


ODKA'nın $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{NH}$ ve aromatik protonlar gözlemlendi. Buna göre 6,55 ppm'de $-\text{NH}$ (Tekli, 1H), 7,08 ppm (Tekli, 1H) ve 7,96 ppm'de (Tekli, 2H) aromatik protonlar gözlemlendi. Bu verilerin ait olduğu protonlar Tablo 4.2.2.5'te ayrıntılı olarak verildi.

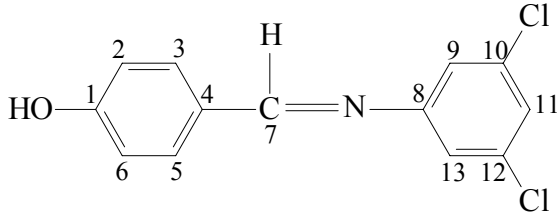
4.2.3. Sentezlenen Maddelerin $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumları

4.2.3.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol (DKFIMF) ve Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün (ODKFIMF) $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

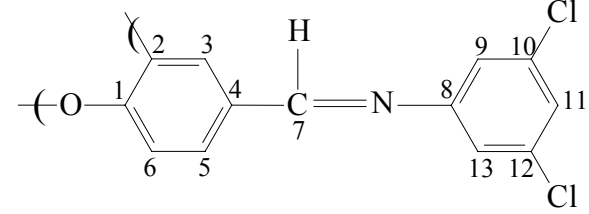
4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol (DKFIMF) ve Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün (ODKFIMF) $^{13}\text{C-NMR}$ analizi SiMe_4 (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO- d_6 kullanıldı ve spektrum Şekil 4.2.3.1'de verildi.



Şekil 4.2.3.1. (a) Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol (ODKFIMF) ve (b) 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün (DKFIMF) $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumu

Tablo 4.2.3.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹³C-NMR verileri

	δppm		δppm		δppm
C ₁ -ipso	161,80	C ₄ -ipso	124,81	C ₉ , C ₁₃ -H	120,36
C ₂ , C ₆ -H	116,20	C ₇ -H	163,11	C ₁₀ , C ₁₂ -ipso	134,83
C ₃ , C ₅ -H	131,71	C ₈ -ipso	154,91	C ₁₁ -H	127,32

Tablo 4.2.3.2. Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹³C-NMR verileri

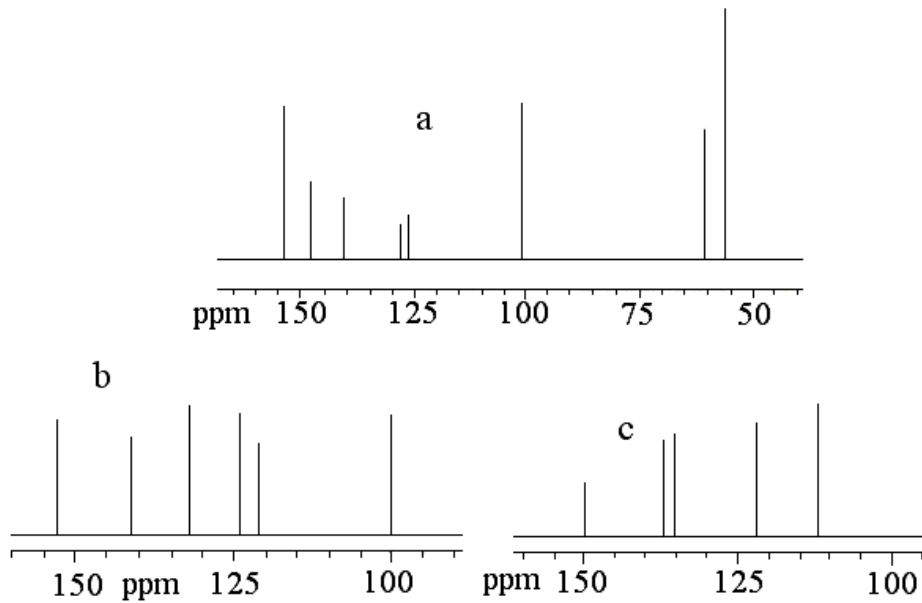
	δppm		δppm
C ₁ -ipso	168,13	C ₇ -H	174, 15
C ₂ , C ₆ -H	110,79	C ₈ -ipso	159,73
C ₃ , C ₅ -H	135,15	C ₉ - C ₁₃ -H	121,66
C ₄ -ipso	131,23	C ₁₀ , C ₁₂ -ipso	152,76
C ₁₁ -H	134,11	C-C birleşmesi	132,27 129,61

DKFIMF'e ait Tablo 4.2.3.1'de yer alan verilerle ODKFIMF'e ait Tablo 4.2.3.2'deki veriler karşılaştırıldığında polimerizasyonda moleküller arası C-C birleşmesinin olduğu 2 ve 6 numaralı C'lara ait kimyasal kayma değerlerinin 118,21

ppm'den 132,27 ve 129,61 ppm değerlerine kaydığı görülür. Oligomerde terminal (uç) pozisyonda bulunan birimlere ait 2 ve 6 numaralı C'lara hidrojen bağlı olduğundan bunlara ait kimyasal kayma değeri monomere çok yakındır (110,79 ppm). Yapıdaki diğer karbon atomları için monomer ve oligomerde gözlenen kimyasal kayma değerleri ise birbirine çok yakındır. Bunun nedeni bu karbon atomlarının polimerizasyonda aktif merkez olarak yer almamalarıdır.

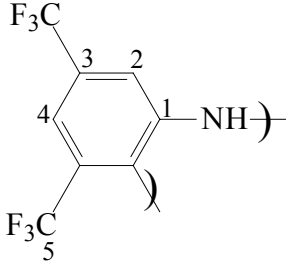
4.2.3.2. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin, Poli-3,4,5-trimetoksianilin ve Oligo-3,5-dikloranilin'in ^{13}C -NMR Spektrumu

Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin, Poli-3,4,5-trimetoksianilin ve Oligo-3,5-dikloranilin'in ^{13}C -NMR analizi SiMe_4 (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO- d_6 kullanıldı ve spektrum Şekil 4.2.3.2'de verildi.



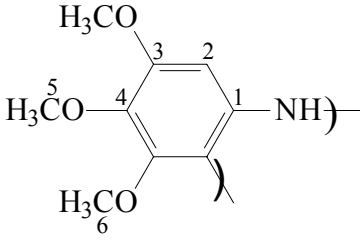
Şekil 4.2.3.2. (a) Poli-3,4,5-trimetoksianilin, (b) Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin ve (c) Oligo-3,5-dikloranilin'in ^{13}C -NMR Spektrumu

Tablo 4.2.3.3. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in ^{13}C -NMR verileri



	δppm		δppm
C ₁ -ipso	152,75	C ₄ -H	100,05
C ₂ -H	123,80	C ₅ -ipso	132,20
C ₃ -ipso	141,20	C-C birleşmesi	121,35

Tablo 4.2.3.4. Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in ^{13}C -NMR verileri



	δppm		δppm
C ₁ -ipso	148,05	C ₄ -ipso	140,61
C ₂ -H	100,65	C ₅ -H	56,48
C ₃ -ipso	153,82	C ₆ -H	60,72
C-C birleşmesi	126,20		
	127,15		

Tablo 4.2.3.5. Oligo-3,5-dikloranilin'in ^{13}C -NMR verileri

	δ ppm
C ₁ -ipso	149,70
C ₂ -H	134,95
C ₃ -ipso	137,05
C ₄ -H	112,21
C-C birleşmesi	122,17

4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin TGA ve DTA Analizleri

Sentezlenen bileşiklerin DTA ve TGA analizleri azot atmosferi altında dakikada 10 °C'lik sıcaklık artışıyla kaydedildi.

4.2.4.1. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol (DKFIMF) ve Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün (ODKFIMF) TGA ve DTA Analizi

DKFIMF'ün Şekil 4.2.4.1'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı sıcaklık 194,13°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 216,10°C ve 246,05°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %76,774 olduğu, yani maddenin %23,226'inin kalıntı olarak kaldığı görüldü. Şekil 4.2.4.3'deki DTG eğrisine bakıldığında bozunmanın iki adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklığının (T_{\max}) 225 ve 442°C olduğu gözlemlendi. Şekil 4.2.4.2'deki DTA eğrisine göre ise egzotermik pikin 161,49°C'de olduğu gözlemlendi.

ODKFIMF'ün Şekil 4.2.4.1'deki TGA eğrisinden ilk bozunmanın başlama sıcaklığının 221,30°C olduğu ve 1000°C'deki toplam kütle kaybının %59,688 olduğu

görüldü. %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıkların sırasıyla 355,43°C ve 775,65°C olduğu gözlemlendi. Şekil 4.2.4.3'deki DTG eğrisine göre bozunmanın iki adımda gerçekleştiği görüldü. Maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 243 ve 551°C olduğu ve TGA eğrisine göre ise 1000°C'deki kalıntı miktarının %40,312 oranında olduğu görüldü.

4.2.4.2. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in TGA ve DTA Analizi

OBTfMA'in Şekil 4.2.4.1'de görülen TG eğrisine göre termal bozunmanın başladığı sıcaklık 138,94°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 141,70°C ve 155,80°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %99,380 olduğu, yani maddenin %0,620'ünün kalıntı olarak kaldığı görüldü. DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 158°C olduğu ve DTA eğrisinde ise 118,79 ve 175,18°C'de egzotermik pikler gözlemlendi.

4.2.4.3. 3,4,5-trimetoksianilin ve Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in TGA ve DTA Analizi

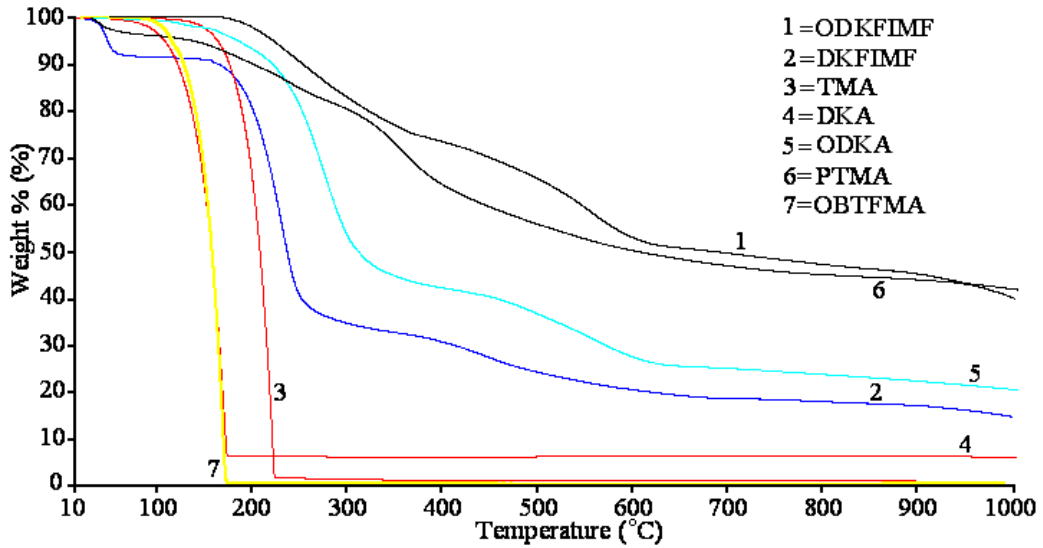
TMA'in Şekil 4.2.4.1'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı sıcaklık 182,20°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 190,64°C ve 206,58°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %99,143 olduğu, yani maddenin %0,857'ünün kalıntı olarak kaldığı görüldü. DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 207°C olduğu ve DTA eğrisinde ise 116,26 ve 222,52°C'de egzotermik pikler gözlemlendi.

PTMA'in Şekil 4.2.4.1'deki TGA eğrisine göre ilk bozunmanın başlama sıcaklığının 160,29°C olduğu ve 1000°C'deki toplam kütle kaybının %54,179 olduğu görüldü. %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 335,85°C ve 850,43°C olarak belirlendi. DTG eğrisine göre bozunmanın iki adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 236 ve 354°C olduğu görüldü. TGA eğrisinde 1000°C'deki kalıntı miktarının %45,821 oranında olduğu ve DTA eğrisinde ise 360,77°C'de endotermik bir pik gözlemlendi.

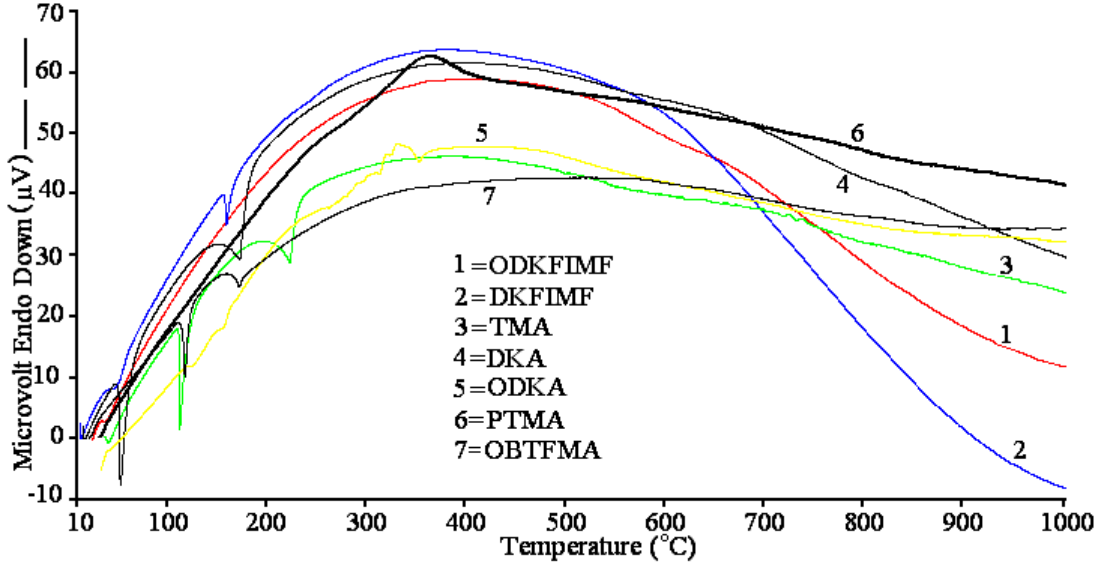
4.2.4.4. 3,5-dikloranilin ve Oligo-3,5-dikloranilin'in TGA ve DTA Analizi

DKA'in Şekil 4.2.4.1'deki TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı sıcaklık 133,11°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 153,45°C ve 146,37°C olarak elde edildi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %93,458 olduğu, yani maddenin %6,542'inin kalıntı olarak kaldığı görüldü. Şekil 4.2.4.3'deki DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 158°C olduğu ve DTA eğrisine göre ise egzotermik piklerin 54,28 ve 172,93°C'de olduğu gözlemlendi.

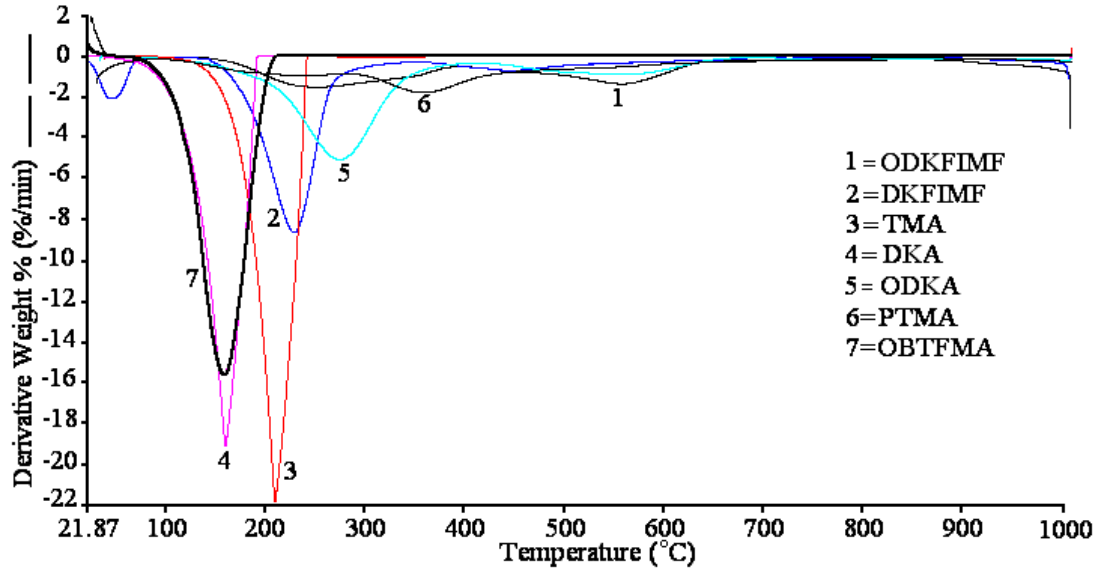
ODKA'in Şekil 4.2.4.1'deki TGA eğrisinde ilk bozunmanın başlama sıcaklığı 224,94°C olduğu ve 1000°C'deki toplam kütle kaybının %78,549 olduğu görüldü. %20 ve %50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar sırasıyla 256,61°C ve 313,79°C olarak belirlendi. DTG eğrisine bakıldığında bozunmanın tek adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 272°C olduğu görüldü. TGA eğrisine göre 1000°C'deki kalıntı miktarının %21,451 oranında olduğu ve DTA eğrisinde ise 351,32°C'de egzotermik bir pik gözlemlendi.



Şekil 4.2.4.1. ODKFIMF, DKFIMF, PTMA, TMA, ODKA, DKA ve OBTFMA'nin TGA eğrileri



Şekil 4.2.4.2. ODKFIMF, DKFIMF, PTMA, TMA, ODKA, DKA ve OBTFMA'nin DTA eğrileri



Şekil 4.2.4.3. ODKFIMF, DKFIMF, PTMA, TMA, ODKA, DKA ve OBTFMA'nin DTG eğrileri

Tablo 4.2.4.1. DKFIMF, TMA, DKA ve ODKFIMF, OBTFMA, PTMA, ODKA’ e ait termal dataların karşılaştırılması

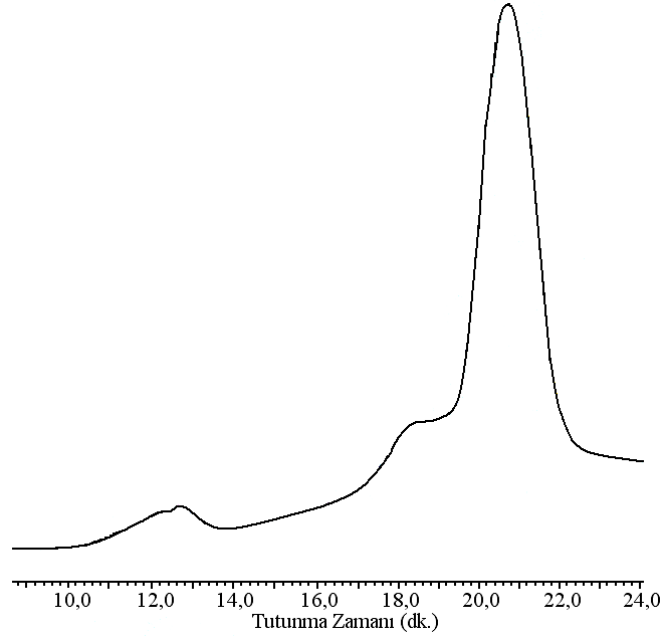
Madde	Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)	%20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık (°C)	%50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık (°C)	1000°C’deki toplam kütle kaybı (%)	Maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık (°C)
DKFIMF	194,13	216,10	246,05	76,774	225, 442
ODKFIMF	221,30	355,43	775,65	59,688	243, 551
OBTFMA	138,94	141,70	155,80	99,380	158
TMA	182,20	190,64	206,58	99,143	207
PTMA	160,29	335,85	850,43	54,179	236, 354
DKA	133,11	153,45	146,37	93,458	158
ODKA	224,94	256,61	313,79	78,549	272

Yapılarında sahip oldukları konjuge bağ sistemi nedeniyle oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol, poli-3,4,5-trimetoksianilin ve oligo-3,5-dikloranilin monomerleri olan 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol, 3,4,5-trimetoksianilin ve 3,5-dikloranilin’e kıyasla ısıya karşı daha dirençli ve termal bozunmaya karşı daha kararlı oldukları gözleendi. Tablo 4.2.4.1’de kıyaslamalı olarak verilen değerler teorik olarak beklenen bu durumun deneysel verilerle kanıtlandığını gösterdi. ODKFIMF, PTMA ve ODKA için %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıkların monomerlere kıyasla daha yüksek olduğu ve 1000°C’deki toplam kütle kaybının monomerlerden daha düşük olduğu tabloda göze çarpan sonuçlardır. Bunun yanında ODKA’nin 1000°C’deki toplam kütle kaybının PTMA ve ODKFIMF’e göre daha fazla olduğu görüldü. Bozunmanın başladığı sıcaklıklar kıyaslandığında ODKA’nin bozunmaya başladığı sıcaklığın PTMA, ODKFIMF ve OBTFMA’dan daha yüksek olduğu gözleendi.

4.2.5. Sentezlenen Oligomerlerin SEC Analizleri

4.2.5.1. Oligo-3,5-dikloranilin'in SEC analizi

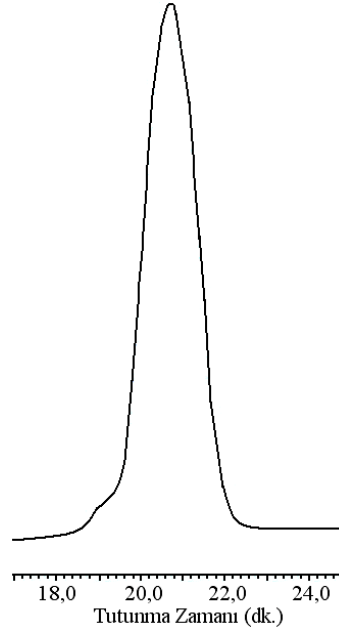
ODKA'in SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında NaOCl ile elde edilen oligomerin iki fraksiyondan oluştuğu görüldü. Oksidant olarak NaOCl kullanılmasıyla (Şekil 4.2.5.1) elde edilen oligomerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon oligomerin %6'sını (M_n : 35100 g mol⁻¹, M_w : 38300 g mol⁻¹, HI:1,091) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyon %94 (M_n : 2300 g mol⁻¹, M_w : 5700 g mol⁻¹, HI: 2,478) oranında bulundu. Oligomer fraksiyonlarına ait sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları (M_w) ve polidisperslik indeksi değerleri (PDI) ile toplam değerler Tablo 4.2.5.1'de verildi.



Şekil 4.2.5.1. DKA'in NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon ürününün SEC analizi

4.2.5.2. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in SEC analizi

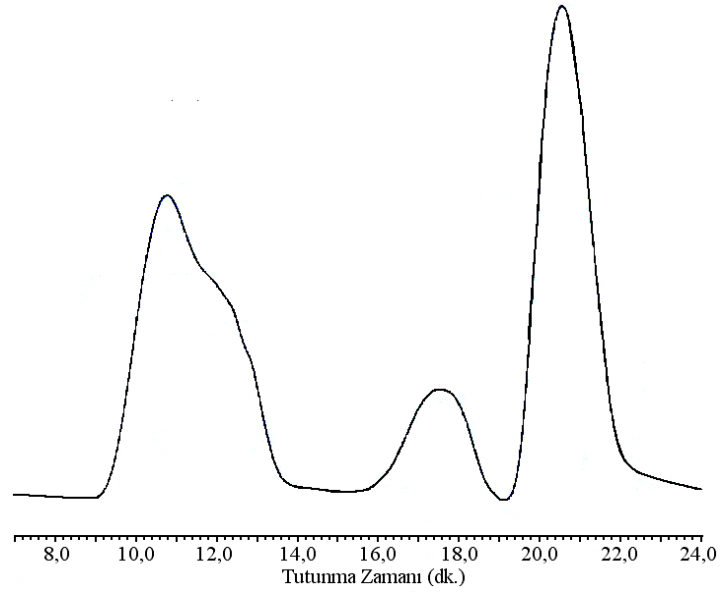
OBTFMA'in SEC analizi sonucuna göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında NaOCl oksidantıyla elde edilen oligomerin (Şekil 4.2.5.2) sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) 1690 g mol⁻¹, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) 1950 g mol⁻¹, polidisperslik indeksi (PDI) değeri 1,154 şeklinde olduğu görüldü. Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in SEC analizine ait datalar Tablo 4.2.5.1'de verildi.



Şekil 4.2.5.2. BTFMA'nın NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon ürününün SEC analizi

4.2.5.3. Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in SEC analizi

PTMA'nın SEC analizi sonucuna göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında NaOCl oksidantıyla elde edilen polimerin üçer fraksiyondan oluştuğu görüldü. NaOCl kullanılmasıyla (Şekil 4.2.5.3) elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon polimerin %40'ını (M_n : 180500 g mol⁻¹, M_w : 200400 g mol⁻¹, HI: 1,11) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %50 (M_n : 1800 g mol⁻¹, M_w : 2700 g mol⁻¹, HI: 1,500) ve %10 (M_n : 10000 g mol⁻¹, M_w : 11400 g mol⁻¹, HI: 1,140) oranında bulundu. Polimer fraksiyonlarına ait sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları (M_w) ve polidisperslik indeksi değerleri (PDI) ile toplam değerler Tablo 4.2.5.1'de verildi.



Şekil 4.2.5.3. TMA’ın NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon ürününün SEC analizi

Tablo 4.2.5.1. DKA, BTFMA, TMA ve DKFIMF’ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları

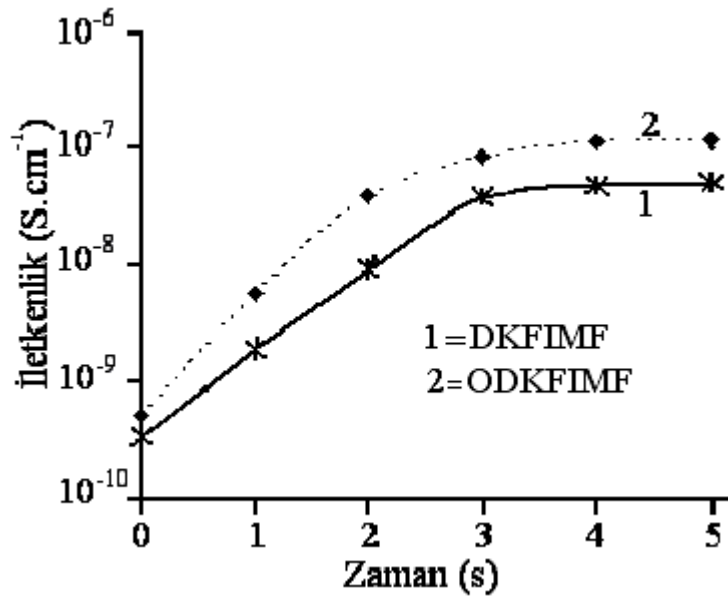
Bileşikler	Molekül ağırlığı dağılım parametreleri														
	Toplam			Fraksiyon I				Fraksiyon II				Fraksiyon III			
	M_n	M_w	PDI	M_n	M_w	PDI	%	M_n	M_w	PDI	%	M_n	M_w	PDI	%
ODKA	2200	3800	1.727	2300	5700	2.478	94	35100	38300	1.091	6	-	-	-	-
OBTFMA	1690	1950	1.154	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
PTMA	24700	27500	1.113	1800	2700	1.500	50	10000	11400	1.140	10	180500	200400	1.11	40
ODKFIMF	1270	1350	1.06	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

4.2.6. Sentezlenen Oligomerlerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi

DKA, TMA, DKFIMF, ODKA, OBTFMA, PTMA ve ODKFIMF’ün iyot ile doplanmasına bağlı olarak zamanla iletkenliğindeki değişim bir “Keithley 2400” model elektrometreyle ölçüldü ve zamana bağlı iletkenlik değerleri Tablo 4.2.6’da tablo şeklinde, Şekil 4.2.6.1’de ise grafik şeklinde verildi.

Tablo 4.2.6 DKFIMF ve ODKFIMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi

İletkenlik ($S.cm^{-1} \times 10^{-10}$)		
Zaman (s)	DKFIMF	ODKFIMF
0	3,333	5,124
1	18,691	56,179
2	90,909	384,615
3	384,615	833,333
4	476,190	1111,110
5	500,121	1111,110

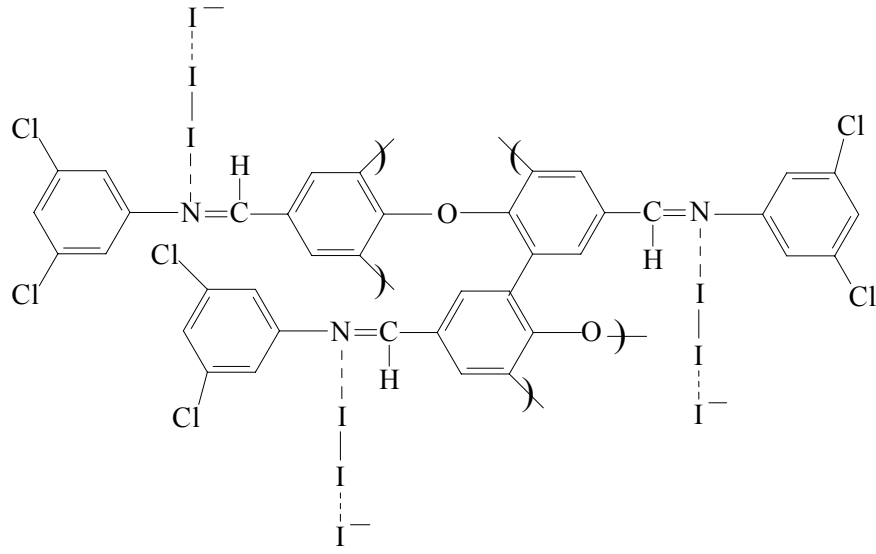


Şekil 4.2.6.1. DKFIMF ve ODKFIMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi

Şekil 4.2.6.1'e bakıldığında başlangıçta 10^{-10} - 10^{-9} $S.cm^{-1}$ değerleri arasında iletkenlik gösteren DKFIMF'ün $25^{\circ}C$ 'de iyot buharıyla doplanması ile iletkenliğinde artış gösterdiği görüldü. Ancak ilk zamanlar hızlı olan bu artışın zamanla ivmesinin düştüğü ve bir süre sonra sabit kaldığı grafikten görüldü. 3 saat sonra DKFIMF'ün iletkenlik değerinin başlangıçta göre yaklaşık 10^2 kat artarak 10^{-8} $S.cm^{-1}$ değerine

yükseldiği, bu andan itibaren ise çok az artış gösterdiği görüldü. Yine aynı grafik üzerinde başlangıçta 10^{-10} - 10^{-9} S.cm⁻¹ değerleri arasında iletkenlik gösteren ODKFIMF'ün 25°C'de iyot buharıyla doplanması ile iletkenliğinin hızla artış gösterdiği görüldü. 3 saat sonra oligomerin iletkenlik değerinin başlangıca göre yaklaşık 10^2 kat artarak 10^{-8} S.cm⁻¹ değerine yükseldiği, bu andan itibaren ise hemen hemen sabit kaldığı gözlemlendi. Bu grafik iletkenlik/doplanma süresi arasındaki ilişkiyi açıklamanın yanında doplama reaksiyonunun ne kadar hızlı gerçekleştiği hakkında da bilgi verir. Elde edilen bu sonuçlar maksimum iletkenliğin elde edilmesi için doplama süresinin uzun tutulması gerektiğini gösterdi.

Diaz ve diğ. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada Schiff bazı polimerlerinin iyotla doplanmasına bağlı iletkenlik mekanizması önerilmiştir. Bu mekanizmaya göre polimerdeki imin gruplarında yer alan azot atomu yüksek elektronegatifliği nedeniyle iyot molekülüyle koordinasyona girer. Bunun sonucu olarak molekül içi yük transferi daha kolay olacağından polimerin iletkenliğinde artış gözlenir. Ancak ilk zamanlar polimerle iyot molekülleri arasında bu artan koordinasyona bağlı olarak iletkenlik değeri hızla yükselirken zamanla moleküldeki tüm azot atomları iyot molekülleriyle koordinasyona girdiği için iletkenlik artışı yavaşlamakta ve durmaktadır. Yapılan farklı çalışmalarda iyotun Schiff bazı polimerleri ve piridin çözeltilerindeki azot atomu ile koordinasyonu önerilmiştir (Sakai ve diğ., 1981; Tassaing ve Besnard, 1997; Satoh ve diğ., 2005). ODKFIMF'ün iletkenlik artışını sağlayan iyotla koordinasyonu Şekil 4.2.6.2'de verildi. Her iki madde için de ilk baştaki iletkenlik artışının zamanla yavaşlaması ve durması polimerde iyot ile koordinasyona girecek azot atomu sayısının azaldığının göstergesidir.



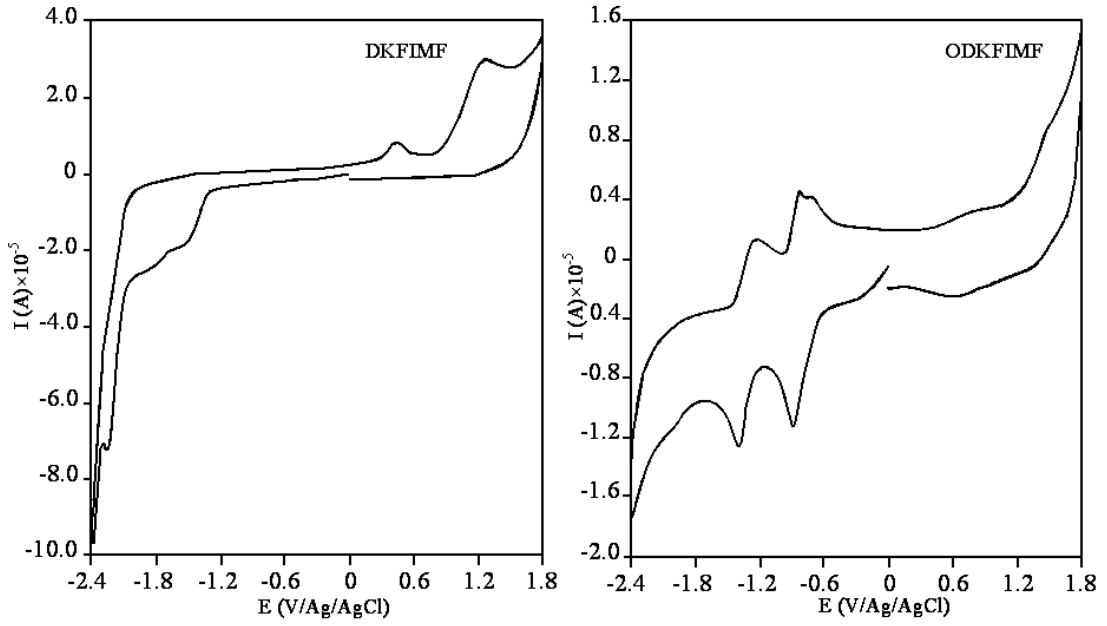
Şekil 4.2.6.2. ODKFIMF'ün iyot ile koordinasyonu

Şekil 4.2.6.1 ve Tablo 4.2.6'daki verilerden ODKFIMF ve DKFIMF'ün iyot buharıyla doplanması esnasında iletkenlik değerlerinde kayda değer miktarda artış olduğu gözlemlendi. Bununla beraber ODKFIMF'ün doplanmadan önceki ve 5 saatlik doping sonucundaki iletkenlik değerlerinin monomerine kıyasla daha yüksek olduğu (yaklaşık 2 katı kadar) görüldü. Bu durum ODKFIMF'ün polikonjuge bağ yapısına sahip olmasından kaynaklanır. Polikonjuge bağ yapısı sayesinde oligomerin HOMO enerji düzeyi, monomerine göre daha yüksek enerji seviyelerine çıkarken LUMO enerji düzeyi daha da düşer. Sonuç itibarıyla HOMO-LUMO bağ enerjileri arası band boşluğu düşerek elektronik geçişlerin daha kolay gerçekleşmesini sağlar. Bir maddenin iletkenliği bandlar arası elektronik geçişlerin fazla oluşuyla artacağından oligomerin iletkenliği monomerin iletkenliğinden daha yüksektir.

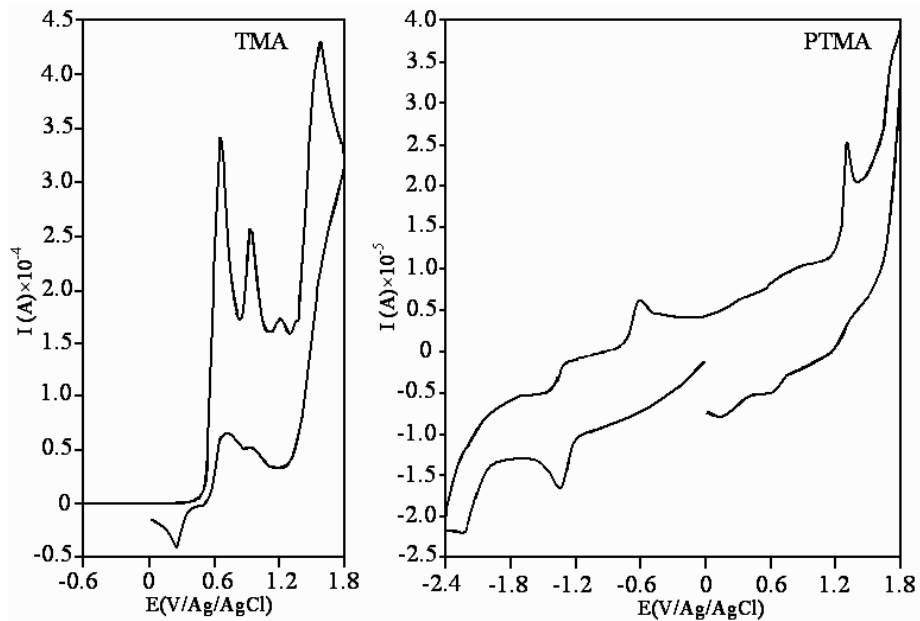
4.2.7. Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

DKA, TMA, BTFMA, DKFIMF, ODKFIMF, OBTFMA, PTMA ve ODKA'ın voltametrik ölçümleri bir "CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer" cihazıyla gerçekleştirildi. Çözücü olarak monomer ve oligomerler için asetonitril kullanıldı. HOMO (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali), LUMO (en düşük enerjili boş molekül orbitali) ve E'_g (band boşluğu / LUMO-HOMO) değerleri

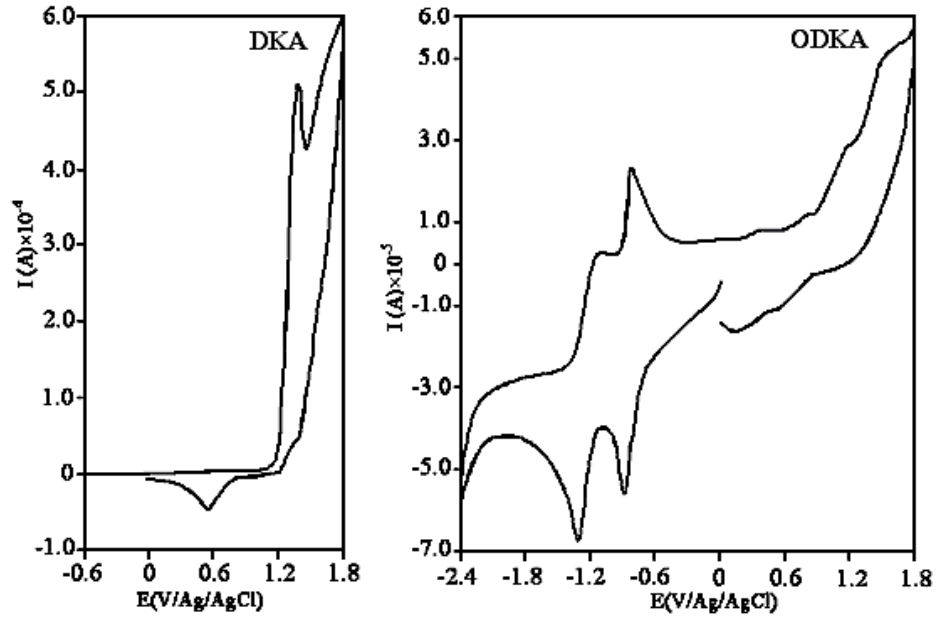
DKFIMF ve ODKFIMF için Şekil 4.2.7.1'deki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden, TMA ve PTMA için Şekil 4.2.7.2'deki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden, DKA ve ODKA için Şekil 4.2.7.3'deki literatürdeki gibi hesaplandı (Li ve diğ., 1999; Cervini ve diğ., 1997) ve monomer ile oligomerler için bu değerler Tablo 4.2.7'de verildi.



Şekil 4.2.7.1. DKFIMF ve ODKFIMF'ün döngüsel voltamogramı



Şekil 4.2.7.2. TMA ve PTMA'nin döngüsel voltamogramı



Şekil 4.2.7.3. DKA ve ODKA'nin döngüsel voltamogramı

Tablo 4.2.7. Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal analiz sonuçları

Madde	LUMO (eV)	HOMO (eV)	E' _g (eV)
PTMA	-2,27	-5,68	3,41
BTFMA	-	-	-
OBTFMA	-3,64	-5,86	2,22
DKA	-	-	-
ODKFIMF	-3,12	-5,60	2,48
DKFIMF	-2,41	-5,28	2,87
ODKA	-3,20	-5,71	2,51
TMA	-	-	-

DKFIMF ile oligomerine (ODKFIMF) ait elektrokimyasal analiz sonucu oligomerindeki band boşluğunun (E'_g) monomerine kıyasla daha düşük olduğunu göstermektedir. İletkenlik mekanizmasının açıklanması için kullanılan “band kuramı”na göre dolu molekül orbitalleri ile boş molekül orbitalleri arasındaki enerji

düzeyinin (E'_g) artışı elektronların dolu molekül orbitallerinden boş molekül orbitallerine geçişini zorlaştırdığından iletkenliğin azalmasına sebep olmaktadır. Buna göre ODKFIMF ve monomerine ait elektrokimyasal analiz sonuçları iletkenlik ölçümleriyle uyum gösterdiği görüldü. Ayrıca PTMA, OBTFMA, ODKFIMF, DKFIMF ve ODKA'nın elektrokimyasal band boşluğu değerleri sırasıyla 3,41 eV, 2,22 eV, 2,48 eV, 2,87 eV ve 2,51 eV olarak hesaplandı. Bu sonuç ise OBTFMA'nın HOMO-LUMO enerji seviyesi arasındaki enerji farkının PTMA, ODKFIMF, DKFIMF ve ODKA'ya göre daha düşük olduğunu gösterir.

4.2.8. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

DKA, TMA, BTFMA, DKFIMF ve oligomerlerine (ODKFIMF, OBTFMA, PTMA ve ODKA) ait UV-vis spektral analizi monomer ve oligomerler için metanol kullanılarak 25°C'de yapıldı ve spektrumlar kaydedildi. UV spektrumlarından elde edilen pik değerleri DKA için: 219, 248 ve 300 nm, TMA için: 254, 328 ve 469 nm, BTFMA için: 219, 251, 304 ve 329 nm, DKFIMF için: 211, 223 ve 314 nm, ODKA için: 268, 303, 397 ve 469 nm, PTMA için: 221, 248 ve 300 nm, OBTFMA için: 206, 224, 305 ve 446 nm, ODKFIMF için: 271, 315 ve 458 nm olarak ölçüldü.

Absorpsiyon spektrumları kullanılarak monomerler ve oligomerler için λ_{max} değerleri ile optik band boşlukları (E_g) literatürdeki gibi hesaplandı (Colladet ve diğ., 2004). DKA, TMA, BTFMA ve DKFIMF'e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 4.2.8.1'de, ODKA, PTMA, OBTFMA ve ODKFIMF'e ait absorpsiyon spektrumu ise Şekil 4.2.8.2'de verildi. Spektrumlardan hesaplanan λ_{max} , λ_{onset} ve E_g değerleri de Tablo 4.2.8.1'de tablo halinde verildi.

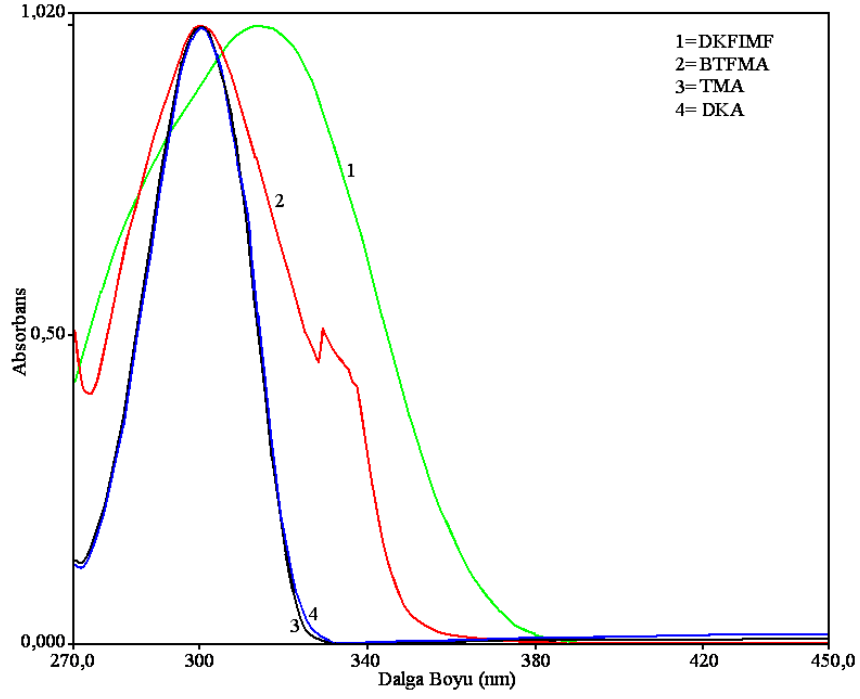
Tablo 4.2.8.1'deki verilere göre PTMA, ODKA ve ODKFIMF'e ait optik band boşluk değerlerinin (E_g) monomerlerine kıyasla daha düşük olduğu görüldü. Bu sonuç elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinden hesaplanan band boşluğu değerleriyle (E'_g) uyduğu gözlemlendi. Her iki analizde de oligomerlere

ait band aralıkları monomerlerin band aralıklarına kıyasla daha küçük çıkmıştır. Bu, oligomerlerin polikonjuge bağ yapısından kaynaklanmaktadır.

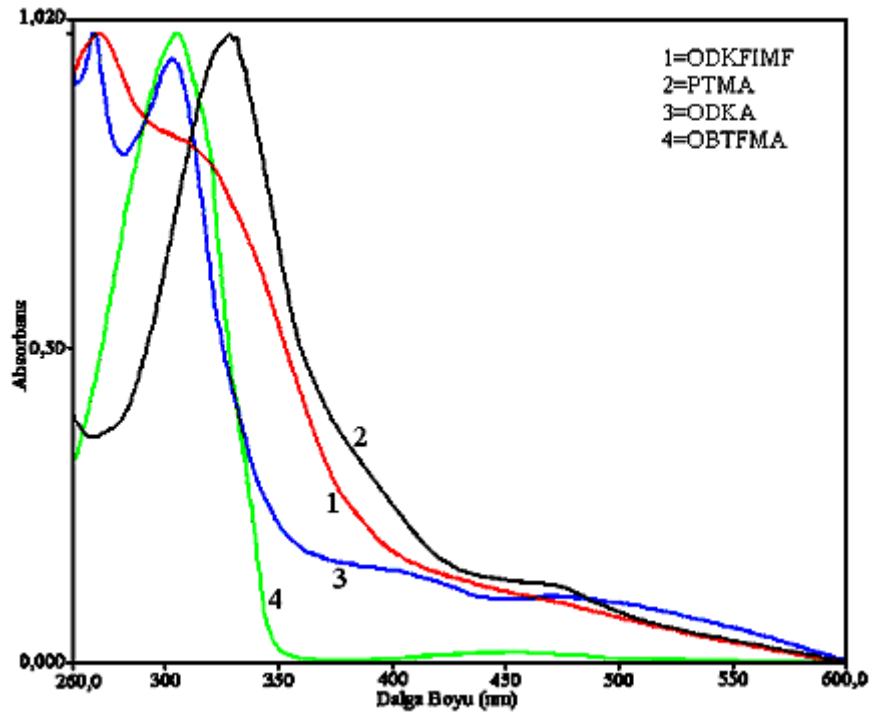
Eğer E_g değeri yeteri kadar düşük ise iletkenlik bandında elektron bulunabilir ve polimer elektriği iletebilir. Pratikte $E_g \leq 3\text{eV}$ olan polimerler yarıiletken, $E_g > 3\text{eV}$ olan polimerler de yalıtkan olarak sayılır (Turton, 2005). Bu durumda PTMA 2,89 eV E_g değeriyle yarıiletken, BTFMA 3,80 eV E_g değeriyle yalıtkan, OBTFMA 3,59 eV E_g değeriyle yalıtkan, DKA 3,80 eV E_g değeriyle yalıtkan, ODKFIMF 3,23 eV E_g değeriyle yalıtkan, DKFIMF 3,59 eV E_g değeriyle yalıtkan, ODKA 3,50 eV E_g değeriyle yalıtkan ve TMA 3,80 eV E_g değeriyle yalıtkan özellik göstermektedir.

Tablo 4.2.8.1. PTMA, BTFMA, OBTFMA, DKA, ODKFIMF, DKFIMF, ODKA ve TMA'nin λ_{max} , λ_{onset} ve optik band boşluğu değerleri

Madde	λ_{max} (nm)	E_g (eV)	λ_{onset} (nm)
PTMA	300	2,89	429,50
BTFMA	329	3,80	327,09
OBTFMA	446	3,59	346,12
DKA	300	3,80	326,60
ODKFIMF	458	3,23	385,09
DKFIMF	314	3,59	345,97
ODKA	469	3,50	354,37
TMA	469	3,80	326,60



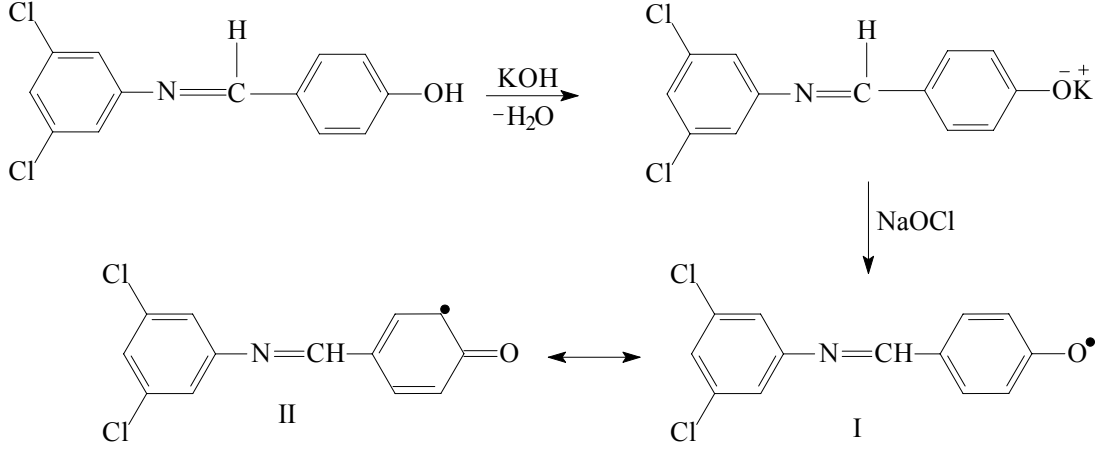
Şekil 4.2.8.1. BTFMA, DKA, DKFIMF ve TMA'in Absorpsiyon Spektrumları



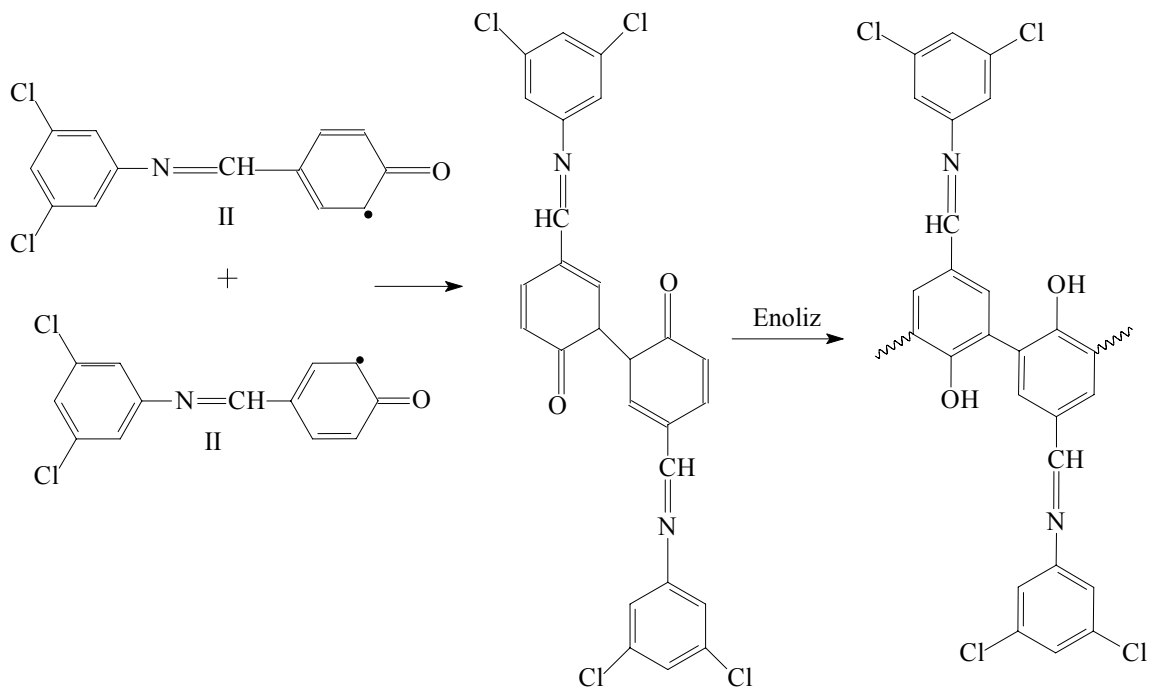
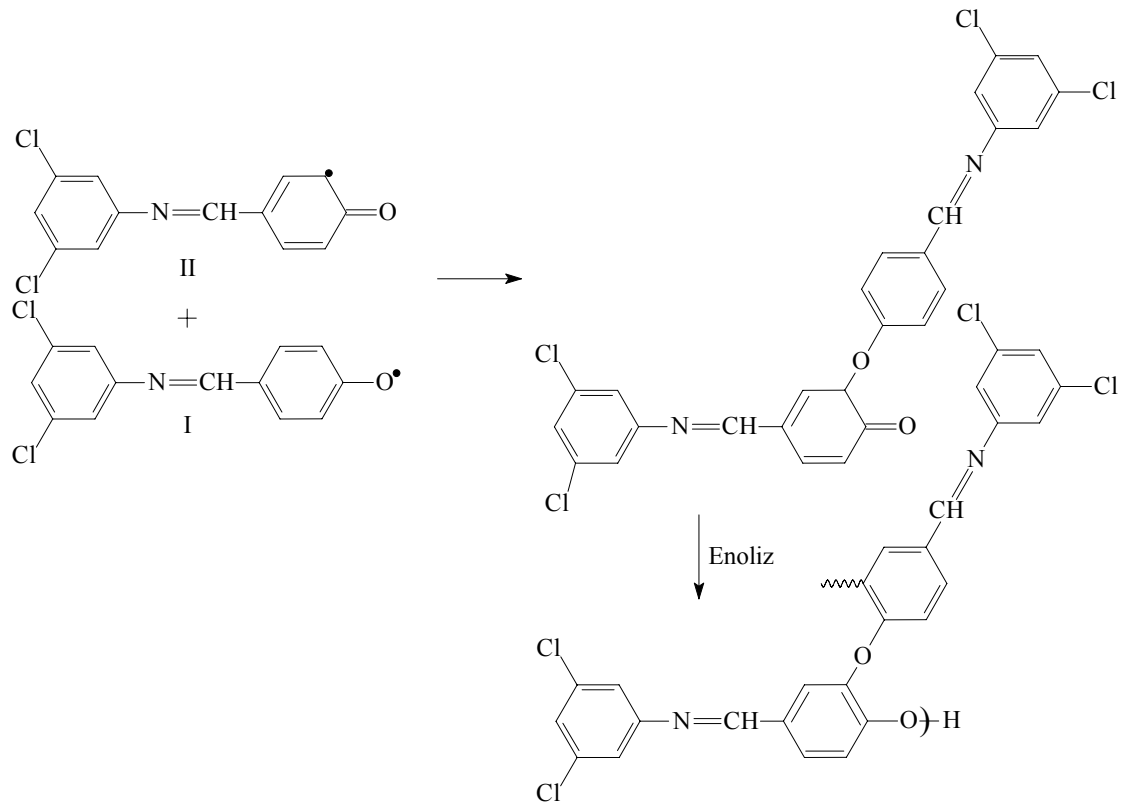
Şekil 4.2.8.2. ODKFIMF, PTMA, ODKA ve OBTFMA'in Absorpsiyon Spektrumları

4.3. 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Mekanizması

İlk aşamada bazik ortamda monomerin fenolat anyonu oluşturulur ve ardından radikal başlatıcılarla monomerik radikallerine dönüştürülür.



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

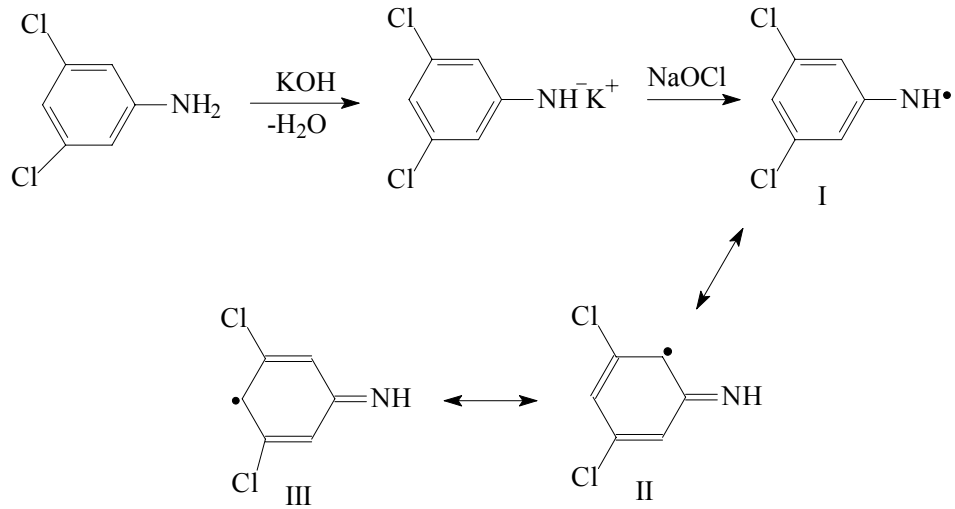


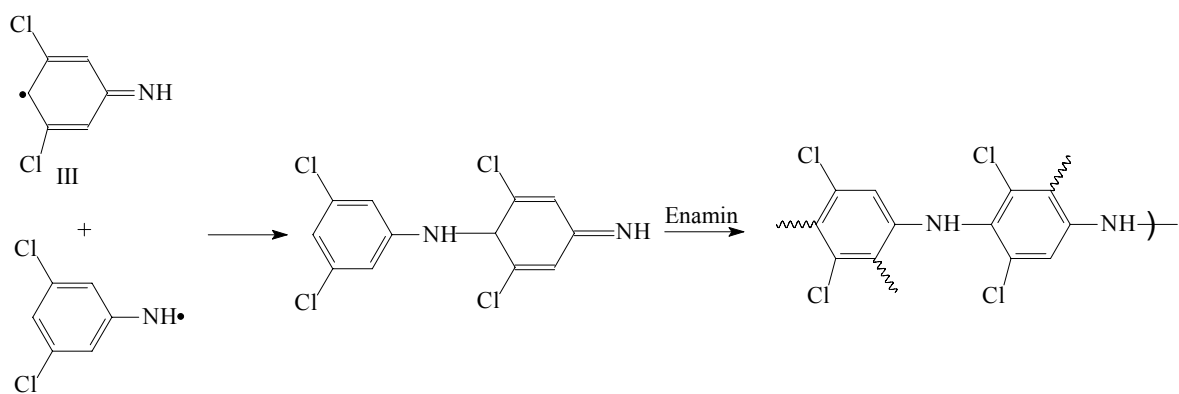
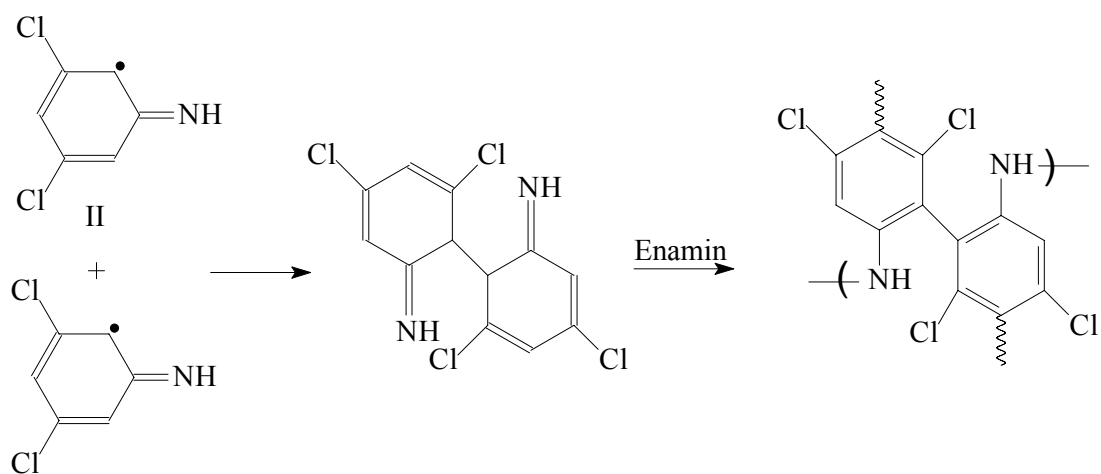
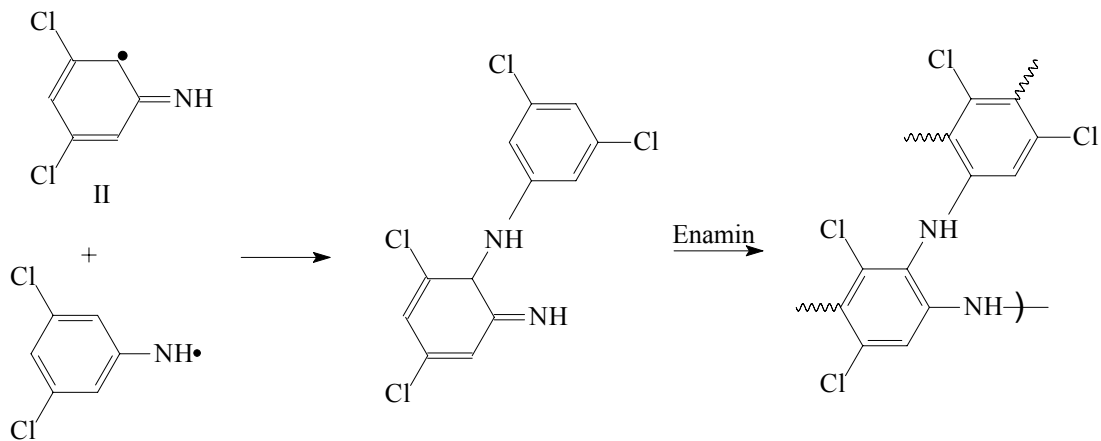
Bu mekanizmalardan birisinde II numaralı monomerik radikaller C-C birleşmesine uğrar. Diğer mekanizmada ise I ve II numaralı monomerik radikaller C-

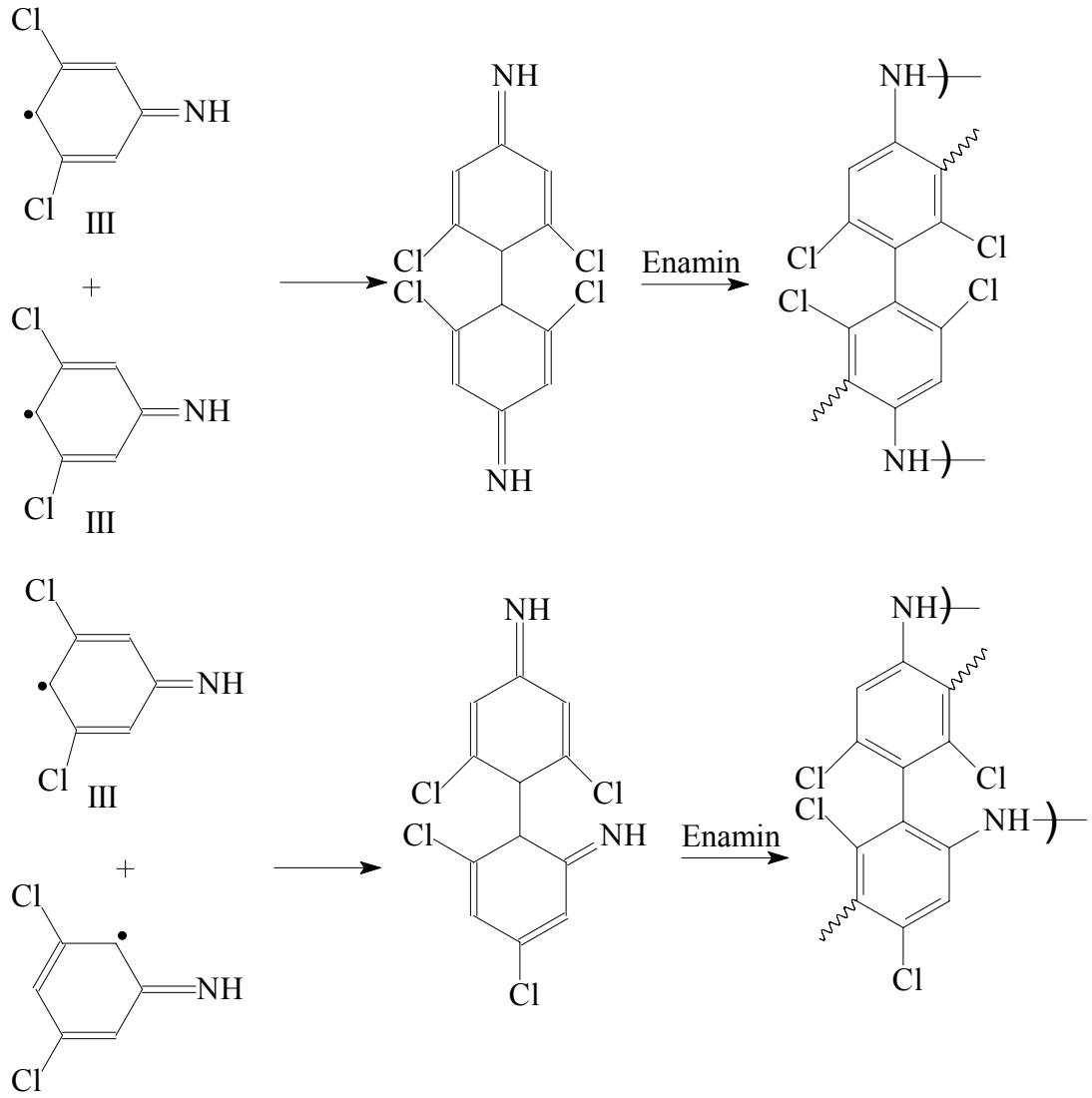
O-C birleşmesine uğrar. Yapılan spektroskopik analizlerden elde edilen bulgular polimerizasyon esnasında her iki tür birleşmenin de olduğunu gösterdi. Dolayısıyla monomerik radikal birimlerinin birleşmesi esnasında her iki mekanizma da gerçekleşmektedir. I numaralı radikallerin birleşmesiyle dimerleşme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

4.4. 3,4,5-trimetoksianilin, 3,5-dikloranilin ve 3,5-bis(triflorometil)anilin'in Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Mekanizması

TMA, DKA ve BTFMA'nin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu için ise aşağıdaki mekanizmalar geçerlidir. PTMA, ODKA ve OBTFMA için elde edilen spektral bulgular bu mekanizmaların polimerizasyonda yer aldığını doğruladı.







Bu mekanizmalardan birisinde II-II, III-III ve II-III numaralı monomerik radikaller C-C birleşmesine uğrarken diğer mekanizmalarda ise I-II ve I- III numaralı monomerik radikaller C-N-C birleşmesine uğrar. Yapılan spektroskopik analizlerden elde edilen bulgular polimerizasyon esnasında her iki tür birleşmenin de olduğunu gösterdi.

KAYNAKLAR

- Adams R., Bullock J. E. ve Wilson W. C., 1923. Contribution to the Structure of Benzidine. *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (2): 521-527.
- Balcı M., 2000. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, METU-PRESS, Ankara.
- Bregg R. K., 2006. Polymer Research Developments, Nova Science Publishers, New York.
- 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.
- Chalonerhill B., Euler W. B., Mumbauer P. D. ve Roberts B. J., 1991. Direct Evidence of a Bipolaron Charge Carrier in Conducting Polyazines from ^{13}C and ^{15}N solid-state NMR spectroscopy: detection of a nitrenium cation by natural abundance ^{15}N solid-state NMR spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.*, 113 (18): 6831-6834.
- Choi M. K., Kim H. L. ve Suh D. H., 2006. Changes of fluorescence color in novel poly(azomethine) by the acidity variation. *Journal of Applied Polymer Science*, 101 (2): 1228-1233.
- Cianga I. ve Ivanoiu M., 2006. Synthesis of poly(Schiff-base)s by organometallic processes. *European Polymer Journal*, 42 (8): 1922-1933.
- Colladet K., Nicolas M., Goris L., Lutsen L. ve Vanderzande D., 2004. Low-band gap polymers for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 451-452: 7-11.
- D'Alelio G. F., Crivello J. V., Schoeing R. K. ve Huemmer T. F., 1967. Polymeric Schiff Bases. I. The Synthesis and Evaluation of Polymeric Schiff Bases Prepared by Schiff Base Exchange Reactions. *J. Macromol. Sci. Chem.*, A1: 1161-1249.
- Diaz F. R., Moreno J., Tagle L. H., East G. A. ve Radic D., 1999. Synthesis, characterization and electrical properties of polyimines derived from selenophene. *Synthetic Metals*, 100: 187-193.

- 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.
- 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.
- Estienne J., Kodjo C., Tenon J. ve Cerclier O., 1996. An X-ray study of N-(2,3-dihydroxybenzylidene)3,4,5-trimethoxyaniline and its hydrochloride derivative. *European Powder Diffraction: Epdic IV, Pts 1 And 2 Materials Science Forum*, 228: 873-878, Part 1&2.
- Euler W. B., 1988. Infrared-Spectra of Iodine Doped Polyazines. *Solid State Commun.*, 68 (3): 291-293.
- Euler W. B., 1996. IR Spectroscopy of Pristine and Iodine-Dope Permethylpolyazine. *Chem. Mater.*, 8 (2): 554-557.
- Grigoras M. ve Catanescu C. O., 2004. Imine Oligomers and Polymers. *J. Macromol. Sci. Part C-Polymer Reviews*, C44 (2): 131-173.
- Hauer C. R., King G. S., McCool E. L., Euler W. B., Ferrara J. D. ve Youngs W. J., 1987. Structure of 2,3-Butanedione Dihydrazone and IR Study of Higher Polyazines - A New Class of Polymeric Conductors. *J. Am. Chem. Soc.*, 109 (19): 5760-5765.
- Kaya I., Culhaoglu S. ve Senol D., 2007. Synthesis and characterization of oligo-4-[(pyridin-3-ylimino)methyl]phenol. *Chemical Papers*, 61 (3): 199-205.
- Kaya I., Demir H. Ö. ve Saçak M., 2007. The oxidative polycondensation of 2-[(4-pyridilmethylene)-imino]phenol by molecular O₂ in alkaline medium: Synthesis and characterization. *Polymer Bulletin*, 60: 37-48.
- Kaya I., Cetiner A. ve Sacak M., 2007. Synthesis, characterization and thermal degradation oligomer and monomer/oligomer metal complex compounds of 2-methylquinolin-8-ol. *Journal Of Macromolecular Science Part A-Pure And Applied Chemistry*, 44 (4-6): 463-468.

- Kaya I. ve Koyuncu S., 2007. Thermal stability, conductivity, and band gaps of oligo-2-[(phenylimino)methyl]phenol and oligomer-metal complexes. *Iranian Polymer Journal*, 16 (4): 261-270.
- Kaya I. ve Bilici A., 2007. Synthesis, characterization, and thermal stability of azomethine oligomer and its metal complexes. *Journal of Applied Polymer Science*, 105 (3): 1356-1365.
- Kaya I. ve Bayraklı Y., 2006. Synthesis, characterization, thermal degradation and electrochemical properties of oligo-4-m-tolylazomethinephenol. *Chinese Journal Of Polymer Science*, 24 (6): 647-656.
- Kaya I. ve Yıldırım 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., Koyucu S. ve Çulhaoğlu S., 2008. Synthesis and characterization of novel polyazomethines containing perylene units. *Polymer*, 49 (3): 703-714.
- Kaya I., Ercag A. ve Culhaoglu S., 2007. Synthesis and characterization of oligo-2-[(2-hydroxymethylphenylimino)methyl]phenol and oligo-2-[(2-hydroxymethylphenylimino)methyl]-5-bromo-phenol. *Turkish Journal Of Chemistry*, 31 (1): 55-63.
- 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.
- Klein K. P. ve Hauser C. R., 1967. Ortho metalations of ring-substituted benzyldimethylamines by butyllithium and condensations with benzophenone. Nucleophilic mechanism Cyclizations to phthalans. *J. Org. Chem.*, 32: 1479-1483.
- Kovacic P. ve Kyriakis A., 1962. Polymerization of benzene to p-polyphenyl. *Tetrahedron Letters*, 3 (11): 467-469.
- Li Y., Cao Y., Gao J., Wang D., Yu G. ve Heeger A. J., 1999. Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells. *Synthetic Metals*, 99: 243-248.

- 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 Tarköy 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 Tarköy 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.
- Morgan P. W., Kwolek S. L. ve Pletcher T. C., 1987. Aromatic Azomethine Polymers and Fibers. *Macromolecules*, 20 (4): 729-739.
- Nagiev A. Y., Mirmekhtieva M. K., Mamedov B. A. ve Kuzaev A. I., 1995. Synthesis and Properties of Cooligomers of Benzoquinone with Vinylpyridine. *Vysokomolekulyarnye. Soedineniya Seriya A & Seriya B*, 37 (5): 769-774.
- Ng S. C., Chan H. S. O., Wong P. M. L., Tan K. L. ve Tan B. T. G., 1998. Novel Heteroarylene Polyazomethines: Their Syntheses and Characterizations. *Polymer*, 39 (20): 4963-4968.
- Ragimov A. V., Babaeva S. B. ve Mamedov B. A., 1994. Oxidative Copolycondensation of Aniline with Resorcinol in the Presence of Sodium-Hypochlorite. *Visokomol. Soed.*, B36 (1): 148-151.
- Ragimov A. V., Mamedov B. A. ve Gasanova S. G., 1997. New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols. *Polymer International*, 43 (4): 343-346.

- Ragimov A. V., Seiidov M. N. A., Nagiev A. Y. ve Liogonky B. I., 1983. Study of the Epichlorohydrin Addition to co-Polymer of para-Benzoquinone and Styrene in the Presence of Amine Catalysts. *Visokomol. Soed.*, A25 (1): 139–143.
- Roncali J., 1997. Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π -Conjugated Systems. *Chem. Rev.*, 97 (1): 173-205.
- Saçak M., 2002. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saçak M., 2005. Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sakai H., Matsuyama T., Maeda Y. ve Yamoaka H., 1981. An I-129 mossbauer spectroscopic study of iodine doped in poly(vinylpyridines). *J. Chem. Phys.*, 75 (10): 5155-5159.
- Satoh N., Nakashima T. ve Yamamoto K., 2005. Metal assembling dendrimers with a triarylamine core and their application to a dye-sensitized solar cell. *J. Am. Chem. Soc.*, 127: 13030-13038.
- Sherman B. C. ve Euler W.B., 1997. Electronic Spectroscopy of poly(Propylmethylazine). *Chem. Mater.*, 6 (7): 899-906.
- Sherman B. C., Schmitz B. K. ve Euler W. B., 1995. Electronic and FTIR Spectroscopy of Controlled Chain-Length Pristine and Iodine-Doped Permethylazine Oligomers. *Chem. Mater.*, 7 (4): 806-812.
- Simionescu C. I., Grigoras M., Cianga I., Diaconu I. ve Farcas A., 1994. Chemical Synthesis of Some Schiff Base-Type Polymers Containing Pyrrole Units. *Polym. Bull.*, 32 (3): 257-264.
- Skoog D. A., Holler F. J. ve Nieman T. A., 1998. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Birinci Baskı, Çeviri Ed: Esmâ Kılıç, Fitnat Köseoğlu, Hamza Yılmaz, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Solomons G. ve Fryhle C., 2002. Organik Kimya, 7. Basımdan Çeviri, Çeviri Ed.: Gürol Okay, Yılmaz Yıldırım, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
- Tassaing T. ve Besnard M., 1997. Ionization reaction in iodine/pyridine solutions: What can we learn from conductivity measurements, far-infrared spectroscopy, and Raman scattering? *J. Phys. Chem.*, A 101 (15): 2803-2808.

- Tryupina V. M., Bikkulov A. Z. ve Kovalenko Y. N., 1972. Sbornik Trudov Enstituta, N9, 207.
- Yang J., Sun W., Jiang H. ve Shen Z., 2005. Synthesis and Properties of Two Novel poly(Schiff base)s and Their Rare-earth Complexes. *Polymer*, 46 (23): 10478-10483.
- Toscano P.J., Waechter J., Schermerhorn E. J., Zhou P. G. ve Frisch H. I., 1993. High-Resolution Solid-State ^{19}F -NMR Spectroscopy Of The Sorption And Diffusion Of Fluorine-Containing Aromatic-Molecules in Polymeric Media. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry*, 31 (4): 859-863.
- Turton R., 2005. Katıların Fiziği (Çeviri). Aktif Yayınevi, İstanbul (98- 154).



Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gaps of monomer and oligo-4-[(thien-2-yl-methylene)amino] phenol

İsmet Kaya¹ and Aysel Aydın

¹Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Sciences and Arts, Department of Chemistry, 17020, Çanakkale, Turkey; fax: +90 286 218 05 33; e mail:kayaismet@hotmail.com.

(Received: 20 December, 2006; published: 1 June, 2008)

Abstract: In this study, the oxidative polycondensation reaction conditions of 4-[(thien-2-yl-methylene) amino] phenol (4-TMAP) by using oxidants such as air O₂, H₂O₂ and NaOCl were studied in an aqueous alkaline medium between 313 and 363 °K. The structures of the synthesized monomer and oligomer were confirmed by FT-IR, UV-vis, NMR and elemental analysis. The characterization was made by TG-DTA, size exclusion chromatography (SEC) and solubility tests. At the optimum reaction conditions, the yield of oligo-4-[(thien-2-yl-methylene) amino] phenol (O-4-TMAP) was found to be 36% for air O₂ oxidant, 40% for H₂O₂ oxidant and 47% for NaOCl oxidant. According to TG analysis, the weight losses of 4-TMAP and O-4-TMAP were found to be 58.11% and 51.38% at 1273°K, respectively. O-4-TMAP was shown higher stability against thermal decomposition. Also, electrical conductivity of the O-4-TMAP was measured, showing that the polymer is a typical semiconductor. The highest occupied molecular orbital (HOMO), the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and electrochemical energy gaps (E_g^e) of 4-TMAP and O-4-TMAP were found to be -6.13, -6.02; -2.72, -2.69; 3.41 and 3.33 eV, respectively.

Key words: Oxidative polycondensation, oligo-4-[(thien-2-yl-methylene) amino] phenol, thermal analysis, conductivity and band gap.

Introduction

The polyazomethine polymers attracted attention in the early 1960 [1] as new semi-conducting materials. The polyazomethine which included azomethine (-CH=N) and active hydroxyl (-OH) groups have been used in various fields. They have useful properties such as paramagnetism, electrochemical cell and resistance to high energy. Because of these properties, they were used to prepare the composites with resistance to high temperature and graphite materials, epoxy oligomer and block copolymers adhesives, photoresists and antistatic materials [2-8]. Research interest in poly-Schiff bases (polyazomethines) continues owing to their different characteristics such as chelating properties [9], thermal stability [10], liquid crystal properties [11], as well as intrinsic conductivity [12], etc. Recently, it was reported that the electrical conductivity of conjugated poly-Schiff bases may be increased by about eight orders of magnitude (up to the level of semiconductors) when they are doped by iodine and such doped materials has good stability, electro activity and electro conductivity [13-15].

However, it was also found that they are neither soluble (inorganic solvents) nor meltable due to their rigid polymer chains and strong intermolecular forces, which greatly obstruct the characterization and processing of the polymers. The halogen and sulphur derivatives of oligophenols were used to prepare the composite materials enduring to flame of the specific detergents such as lead storing battery cathodes [16]. These compounds yielded new properties by adding other functional groups to their structures. Because of azomethine ($-\text{C}=\text{N}$) and hydroxyl ($-\text{OH}$) groups, these type oligomers may be used as an anti-microbial agent [17]. Also, due to these groups, azomethine polymers have the capability of coordination with different metal ions and they can be used for cleaning of poisonous heavy metals in industrial waste waters. Therefore, the synthesis of oligomer-metal complexes is very important for analytic and environmental chemistry. It seemed advantageous to attempt to design and prepare a polymer-bound chelating ligand, which would be able to form complexes with a variety of transition metals and therefore have a large range of applications [18].

In this paper, we have investigated the effects of different parameters such as temperature, reaction time and initial concentration of NaOCl and H_2O_2 for the oligo-4-[(thien-2-yl-methylene)amino] phenol (O-4-TMAP) synthesis. We have characterized 4-TMAP and O-4-TMAP by using FT-IR, UV-vis, ^1H - ^{13}C -NMR, elemental analysis, TG-DTA and SEC techniques. The electrical conductivity of the polymer was measured by four-point probe technique after doping with I_2 at room temperature and atmospheric pressure. Also, HOMO, LUMO energy levels and electrochemical band gaps of the monomer and oligomer were measured with cyclic voltammetry.

Results and Discussion

The Investigation of synthesis conditions of O-4-TMAP

4-[(Thien-2-yl-methylene) amino] phenol was oxidized in an aqueous alkaline medium by air O_2 , H_2O_2 (30% aqueous solution), and NaOCl (30% aqueous solution). In the aqueous alkaline medium, when 4-TMAP interacted with oxidants such as air O_2 , H_2O_2 and NaOCl , it immediately precipitated phenoxy radicals in brown. The conditions of oxidative polycondensation reaction of 4-TMAP with 30% NaOCl solution in an aqueous alkaline medium are given in Table 1. The yield of O-4-TMAP was 24% at the NaOCl medium for 10 h at 313 °K. As seen from Table 1, the yield of products increased by increasing of temperature (except for 363 °K). The yield of O-4-TMAP was 47% at the reaction conditions such as $[\text{NaOCl}]_0=0.261$ and $[4\text{-TMAP}]_0 = [\text{KOH}]_0=0.0714$ mol/L at 353 °K for 20 h. At the same conditions, when molar amount of alkaline increased, total yield of O-4-TMAP changed from 35% to 40% (see Table 1, Sample No 2 and 4).

The oxidative polycondensation reaction conditions of 4-TMAP with 30% H_2O_2 solution in an aqueous alkaline medium are given in Table 1. The yield of O-4-TMAP was 40% at optimum conditions such as $[4\text{-TMAP}]_0 = [\text{KOH}]_0=0.0714$ and $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.07$ mol/L, at 353 °K for 3 h. At the same conditions, when molar amount of alkaline increased, total yield of O-4-TMAP changed from 40% to 34%. The yield of O-4-TMAP was 15% at the reaction conditions such as $[4\text{-TMAP}]_0 = [\text{KOH}]_0=0.0714$ and $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.14$ mol/L at 353 °K for 3 h. According to these values, yield of O-4-TMAP increased with increase in reaction temperatures (except for 363 °K). At the oxidative

polycondensation reaction of 4-TMAP, when air O₂ passed into 8.5 L/h rate at the reaction medium at 333 °K, the yield of product was 24%.

Tab. 1. The oxidative polycondensation reaction parameters of 4-[(thien-2-yl-methylene)amino] phenol^a with NaOCl (sample number: 1–10) and H₂O₂ (sample number: 11–20) in aqueous KOH.

Sample No	Temp., (°K)	Times (h)	[KOH] ₀ (mol L ⁻¹)	[NaOCl] ₀ /[H ₂ O ₂] ₀ (mol L ⁻¹)	% yield of O-4-TMAP
1	363	3	0.0714	0.261	22
2	353	3	0.0714	0.261	35
3	353	3	0.1428	0.261	24
4	353	3	0.0714	0.522	40
5	353	10	0.0714	0.261	37
6	353	20	0.0714	0.261	47
7	343	3	0.0714	0.261	34
8	333	3	0.0714	0.261	32
9	323	3	0.0714	0.261	25
10	313	3	0.0714	0.261	24
11	363	3	0.0714	0.07	26
12	353	3	0.0714	0.07	40
13	353	3	0.1428	0.07	34
14	353	3	0.0714	0.14	15
15	353	10	0.0714	0.07	28
16	353	20	0.0714	0.07	27
17	343	3	0.0714	0.07	16
18	333	3	0.0714	0.07	13
19	323	3	0.0714	0.07	16
20	313	3	0.0714	0.07	13

^a The initial concentration of 4-TMAP was used as 0.0714 mol L⁻¹.

The yield of O-4-TMAP was 38% at optimum conditions such as [4-TMAP]₀ = [KOH]₀ = 0.0714 mol/L at 343 °K for 10 h. The various conditions for O-4-TMAP are given in Table 2. As is seen from Table 1 and 2, in these reactions the yield of the oligomer was dependent upon temperature, times and initial concentrations of alkaline and oxidants. At the same conditions, the yield of O-4-TMAP was about the same for all oxidants.

Structure of O-4-TMAP

According to SEC chromatograms, the values of number-average molecular weight (M_n) and weight-average molecular weight (M_w) of O-4-TMAP were calculated according to a Polystyrene standard calibration curve and are given in Table 3. According to the SEC analysis, the number-average molecular weight (M_n), weight-average molecular weight (M_w) and polydispersity index (PDI) values of O-4-TMAP were found to be 3680, 7450 g mol⁻¹ and 2.024, using H₂O₂, and 2400, 6900 g mol⁻¹ and 2.875, using air O₂ and 3700, 4260 g mol⁻¹ and 1.151, using NaOCl, respectively.

Tab. 2. The oxidative polycondensation reaction parameters of 4-[(thien-2-yl-methylene)amino] phenol^a with air O₂ (sample number: 1–9) and non oxidant (sample number: 10–21) in aqueous KOH.

Sample No	Temp., (°K)	Times (h)	[KOH] ₀ (mol L ⁻¹)	Air O ₂ (L h ⁻¹)	% yield of O-4-TMAP
1	363	3	0.0714	8.5	27
2	353	3	0.0714	8.5	29
3	343	3	0.0714	8.5	35
4	343	3	0.1428	8.5	29
5	343	10	0.0714	8.5	36
6	343	20	0.0714	8.5	32
7	333	3	0.0714	8.5	24
8	323	3	0.0714	8.5	11
9	313	3	0.0714	8.5	24
10	313	3	0.0714	-	56
11	313	3	0.0714	-	46
12	333	3	0.1428	-	26
13	343	3	0.0714	-	37
14	353	3	0.0714	-	29
15	363	3	0.0714	-	27
16	313	1	0.0714	-	67
17	313	1	0.134	-	30
18	313	5	0.0714	-	52
19	313	10	0.0714	-	20
20	313	15	0.0714	-	26
21	313	20	0.0714	-	29

^a The initial concentration of 4-TMAP was used as 0.0714 mol L⁻¹.

Tab. 3. The number average molecular weight (M_n), mass average molecular weight (M_w), polydispersity index (PDI) and % values of oxidative polycondensation products of O-4-TMAP.

Compounds	Molecular weight distribution parameters															
	Total			Fraction I				Fraction II				Fraction III				
	M_n	M_w	PDI	M_n	M_w	PDI	%	M_n	M_w	PDI	%	M_n	M_w	PDI	%	
O-4-TMAP ¹	2400	6900	2.875	2030	2470	1.217	80	2320	2830	1.220	5	36150	8400	2.324	15	
O-4-TMAP ²	3700	4260	1.151	1920	2280	1.184	70	2120	2865	1.351	5	38500	44200	1.148	25	
O-4-TMAP ³	3680	7450	2.024	1980	2440	1.175	65	2150	2850	1.326	5	32150	68730	2.138	30	

¹ Air Oxidant; ² NaOCl oxidant; ³ H₂O₂ oxidant

The UV-vis spectra of 4-TMAP and O-4-TMAP were similar to one together. However, at the spectra of 4-TMAP, K bands of phenol and C₆H₅-N= were observed in 235 nm and 289 nm, respectively. Benzene band of 4-TMAP and strength R band

of -CH=N- groups were observed in 282 and 345 nm, respectively. λ_{max} values of O-4-TMAP were observed in 205, 232, 280 and 360. UV-vis spectra of O-4-TMAP, K and R bands were observed in 280 nm and 380 nm, respectively. The shifting of the -CH=N- group band from 345 nm to 380 nm has been demonstrated for the formation of the oligomeric conjugate π -electron system. The FT-IR spectra of oxidative polycondensation product of 4-[(thien-2-yl-methylene)amino] phenol are only different by reduction of band strength and peak numbers from the FT-IR spectra of 4-TMAP. In the FT-IR spectra of 4-TMAP and O-4-TMAP, bands of -OH and -CH=N groups were observed in 3135 and 1610 cm^{-1} ; 3288 and 1606 cm^{-1} , respectively. In order to identify the structures of monomer and oligomer, the 1H -NMR spectra were recorded in DMSO- d_6 . 1H -NMR and ^{13}C -NMR spectra of the 4-TMAP are given in Figures 1 and 2, respectively. At the 1H -NMR spectra of 4-TMAP and O-4-TMAP, the signals of -OH and -CH=N groups were observed in 9.52 and 8.75 ppm and 9.64 and 9.16 ppm, respectively. Because of C-C coupling system, a new peak was observed in 5.57 ppm at the 1H -NMR spectra of oligomer. According to 1H -NMR spectra results, the shifting to down field of signals of -OH and -CH=N groups is demonstration of formation of conjugate π -bond systems. The 1H - ^{13}C -NMR spectra results of the O-4-TMAP (Figures 3 and 4) confirm the formation of oligomer units.

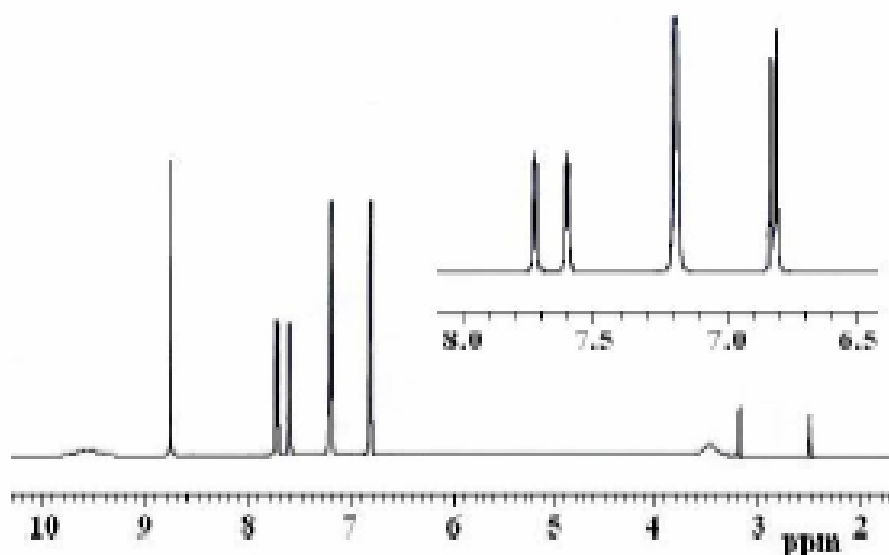


Fig. 1. 1H -NMR spectrum of 4-[(thien-2-yl-methylene)amino] phenol.

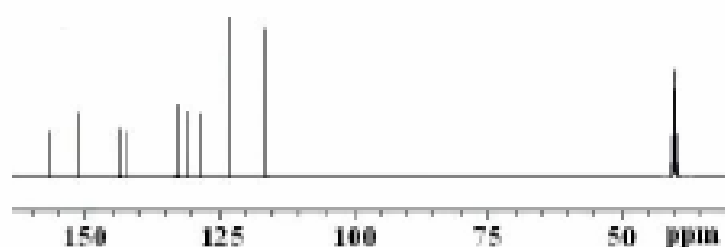


Fig. 2. ^{13}C -NMR spectrum of 4-[(thien-2-yl-methylene)amino] phenol.

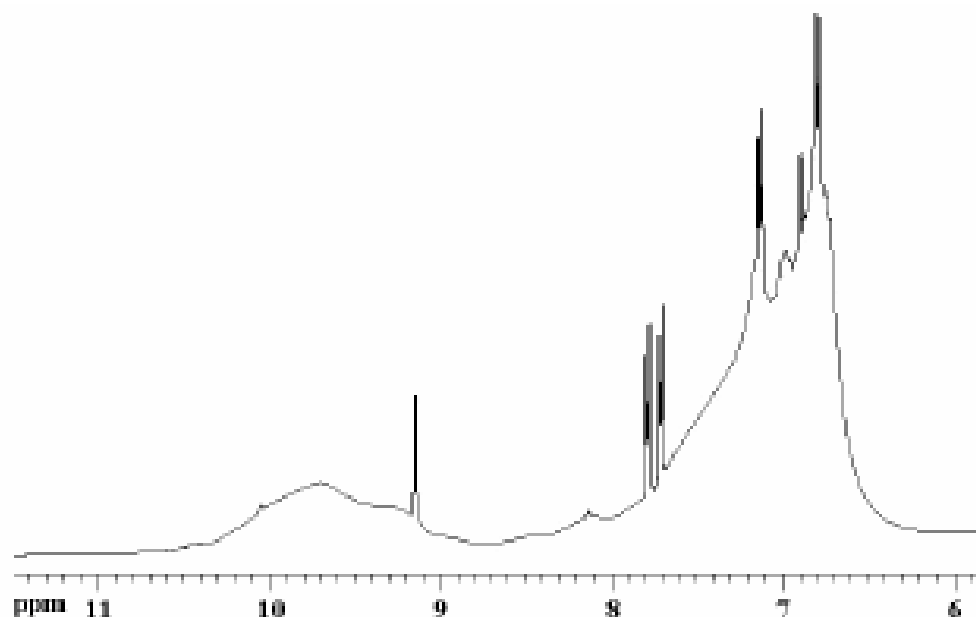


Fig. 3. ^1H -NMR spectrum of oligo-4-[(thien-2-yl-methylene) amino] phenol.

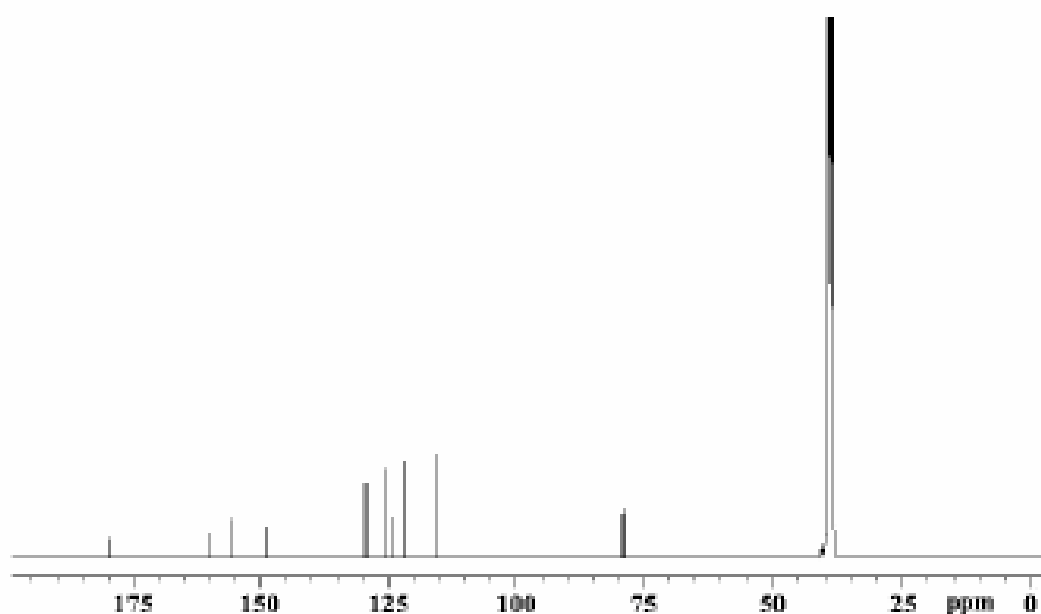
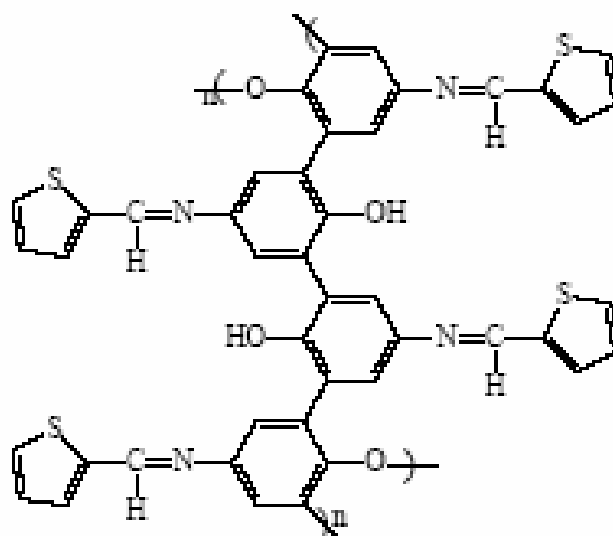


Fig. 4. ^{13}C -NMR spectrum of oligo-4-[(thien-2-yl-methylene) amino] phenol.

Other phenol derivatives were also polymerized, and the results have been reported in the literature [20]. Cross-linking in oligomer structure is expected in those cases where the *ortho* positions in the corresponding monomer structure are unsubstituted. ^{13}C -NMR studies on O-4-TMAP indicate that the linkage between any two adjacent phenyl rings is largely at *ortho* positions. However, this type of linkage may strain the oligomer backbone in such a manner that the phenyl rings are out of plane with

respect to the adjacent rings. The peak values for C2,6 were observed in 116.24 ppm in the monomer and 124.64 ppm in the oligomer, respectively.



Scheme 1. Structure of O-4-TMAP.

The oxyphenylene are involved in the formation of free radicals leading to oligomer formation and they appear to be involved in bond formation. Thus the phenyl rings in the oligomer appears to be linked primarily at *ortho* positions of oxyphenylene. The $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ results showed that the polymerization of 4-TMAP proceeded by C-C and C-O-C coupling from *ortho* positions according to $-\text{OH}$ group and oxyphenylene, respectively [21]. According to spectral analyses, a segment of O-4-TMAP chain can be formulated as follows (Scheme 1).

Thermal analyses of 4-TMAP and O-4-TMAP

TG-DTG-DTA curves of monomer and oligomer are given in Fig. 5 and 6. The initial degradation temperature, 50% and 58.11% weight loss of 4-TMAP was found to be 492, 871 and 1273 °K, respectively. According to DTA analysis, endothermic and exothermic peaks were observed in 475 and 529°K, respectively. According to DTG curve, T_{max} value of 4-TMAP was 516 °K. The initial degradation temperature, 50% and 51.38% weight loss of O-4-TMAP was found to be 485, 980 and 1273 °K, respectively. According to TGA curve, thermal degradation of O-4-TMAP occurred in one step and its weight loss was found as 51.38% between 423-1273 °K. Because of C-O-C coupling formation, initial degradation temperature of oligomer was lower than monomer from TGA measurements. This result C-O-C bond has degraded at lower temperature than C-C bond. Because of long conjugated band systems, oligomer demonstrated higher resistance against high temperature than monomer. According to DTG and DTA curves, exothermic peak and T_{max} value of O-4-TMAP was 703 and 817 °K, respectively. According to TG analysis, although initial degradation temperature of O-4-TMAP was lower than monomer, it was more stable than monomer to temperature and thermal decomposition because carbines residue was formed at high amounts such as 48.62% at 1273 °K. The presence of water can be seen in TGA curve of oligomer (Fig. 6), showing between 7.75% wt losses in the

323-423 °K and 323-463 °K range, respectively, and corresponding to the loss of water of crystallization (323-423 °K) and coordination water (323-473 °K) [22].

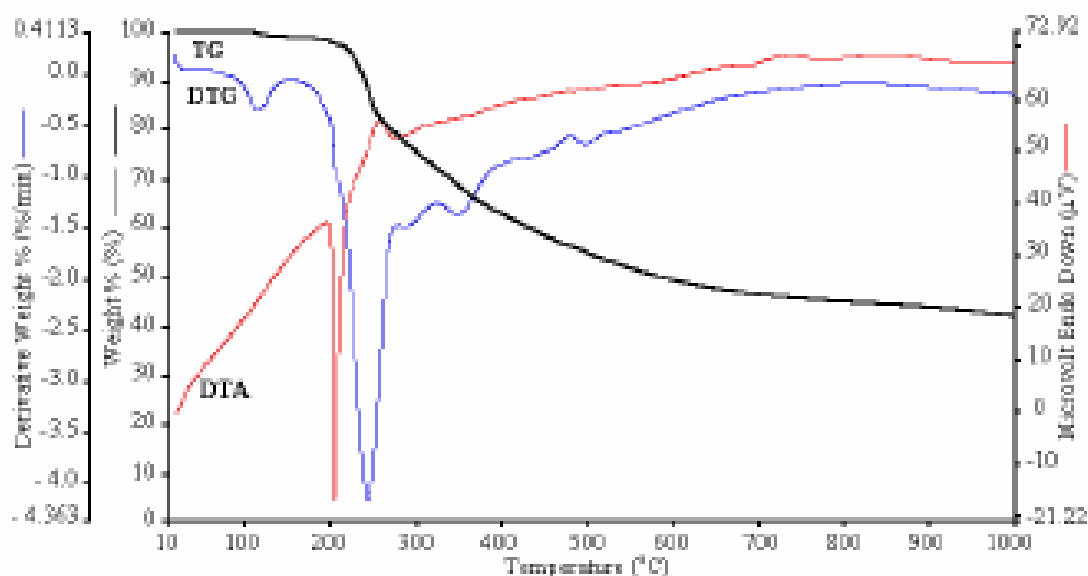


Fig. 5. TG-DTG-DTA curves of 4-[(thien-2-yl-methylene) amino] phenol.

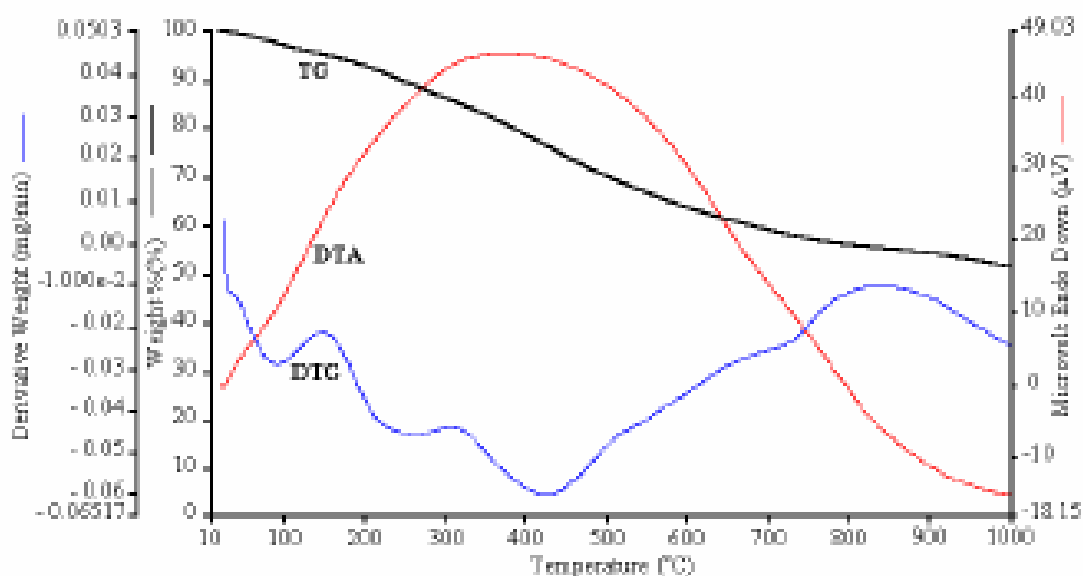


Fig. 6. TG-DTG-DTA curves of oligo-4-[(thien-2-yl-methylene) amino] phenol.

Electrochemical Properties of 4-TMAP and O-4-TMAP

The voltammetric measurements of 4-TMAP and O-4-TMAP were carried out in acetonitrile and DMSO, respectively. The HOMO, LUMO energy levels and electrochemical energy gaps (E_g^e) were calculated from oxidation and reduction onset values [21] and are shown in Figure 7. The HOMO, LUMO energy levels and

electrochemical band gaps (E_g^e) of 4-TMAP and O-4-TMAP were found to be -6.13, -6.02; -2.72, -2.60; 3.41 and 3.33 eV, respectively.

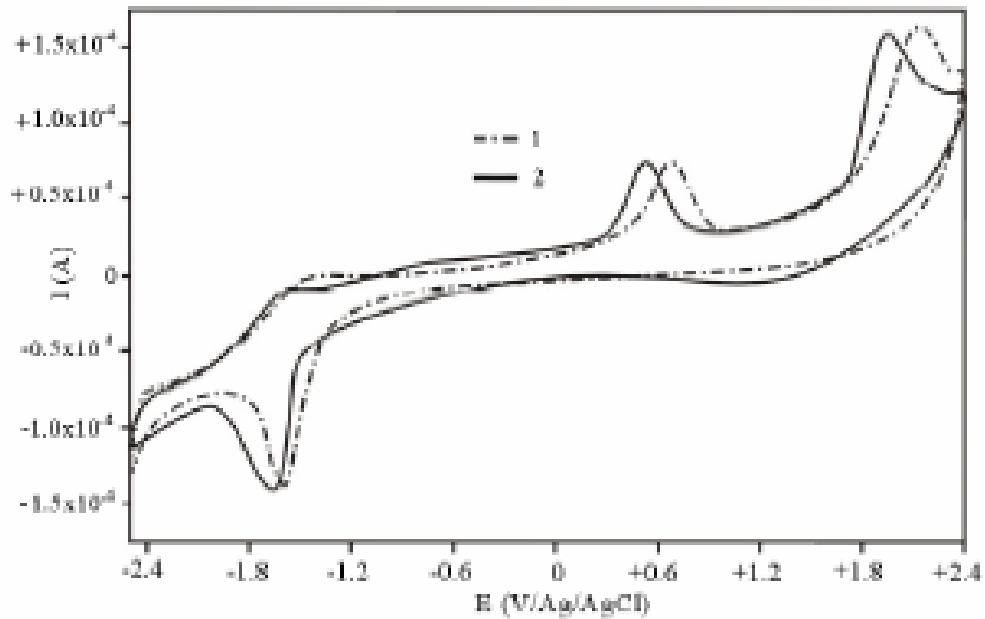


Fig. 7. Cyclic voltammograms of 4-TMAP (1) and O-4-TMAP (2).

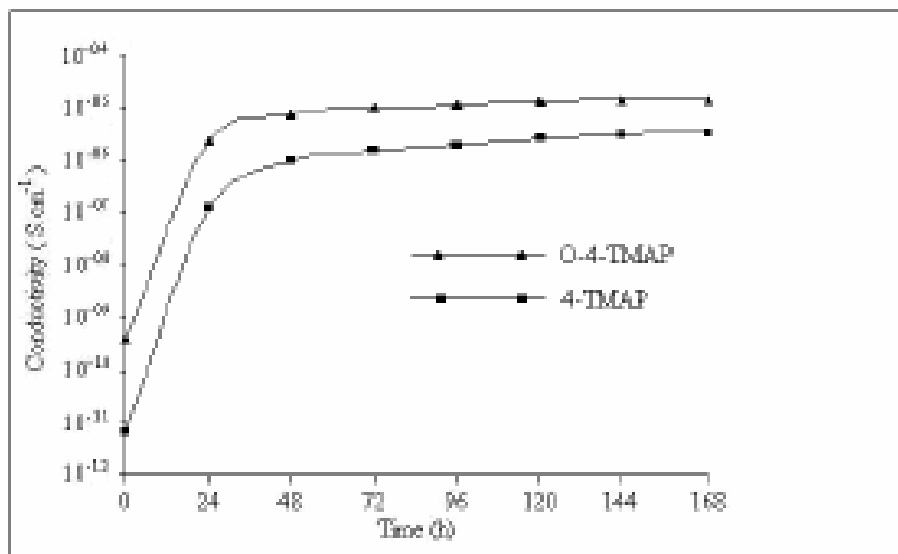
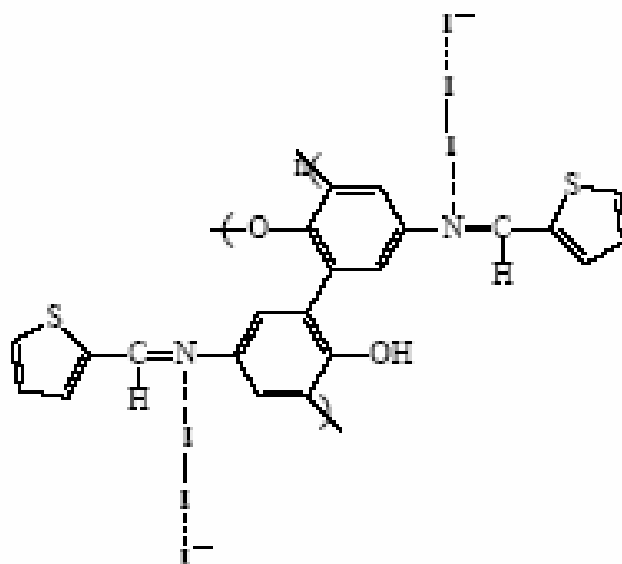


Fig. 8. Electrical conductivity of I_2 -doped 4-TMAP and O-4-TMAP vs. doping time at 25°C.

The initial conductivity values (undoping with I_2) of 4-TMAP and O-4-TMAP was between 10^{-12} - 10^{-11} and 10^{-10} - 10^{-9} S/cm, respectively. When doped with iodine, their conductivities were increased by about four orders of magnitude (up to 10^{-4} S/cm).

Figure 8 show results of 4-TMAP and O-4-TMAP doped with iodine at various times at 25 °C. In the doping of 4-TMAP and O-4-TMAP with iodine, it was found that the conductivity of 4-TMAP and O-4-TMAP first increases greatly with doping time, but then tends to level-off. The maximum (or saturated) conductivity was 3.30×10^{-8} and 1.55×10^{-8} S/cm. The increasing conductivity could indicate that a charge-transfer complex between 4-TMAP and O-4-TMAP and dopant iodine is continuously formed. Consequently, Figure 8 not only shows the conductivity/doping time relationship but also indicates how quickly the doping reaction takes place. The experimental studies showed that a longer doping time is needed to obtain the maximum conductivity. As a result, the conductivity/doping time curve varies with doping conditions. In order to exclude the influence of doping conditions, the conductivity of doped 4-TMAP and O-4-TMAP has been related with doping extent. According to Figure 8, oligomer demonstrated higher conductivity than monomer. Nitrogen is a very electronegative element and it is capable of coordinating an iodine ions. Coordination of iodine during 4-TMAP and O-4-TMAP doping is as indicated in Scheme 2. The coordination of iodine with Schiff base polymers on the nitrogen atom and pyridine solutions has been suggested in the literature [7, 23-26].



Scheme 2. Coordination of iodine during product doping.

Conclusions

O-4-TMAP was synthesized by oxidants such as air O_2 , H_2O_2 and NaOCl in an aqueous alkaline medium. The yield of O-4-TMAP was found to be 36, 40 and 47% for air O_2 , H_2O_2 and NaOCl oxidants, respectively. At the oxidative polycondensation reaction of 4-TMAP, NaOCl demonstrated higher activity than H_2O_2 and air O_2 . Thermal analysis results demonstrated resistance of synthesized oligomer against thermal degradation to be enough. Properties of monomer and oligomer with potential low-band gap characteristics were determined. The band gap value of monomer was higher than oligomer. This is a result of the azomethine group that is an electron-donor. This increases the HOMO more than the LUMO and therefore

lowers the band gap. The observed band gaps are sufficiently low to make these monomer and oligomer highly promising for photovoltaic applications.

Experimental

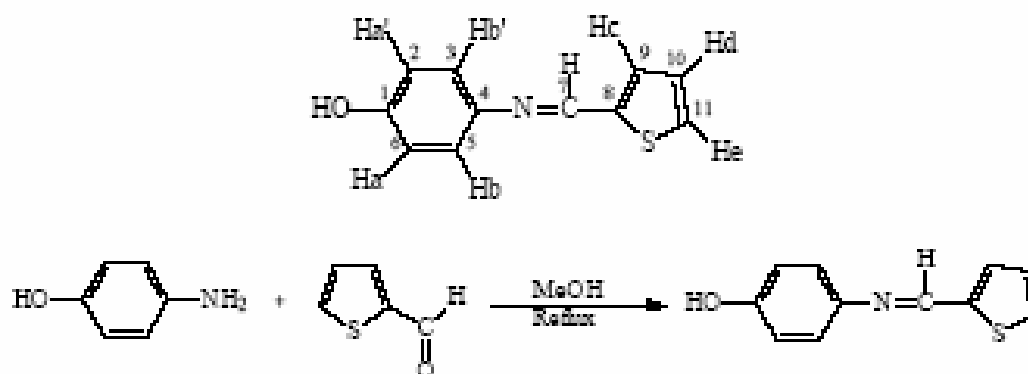
Materials

Thiophene-2-carboxyaldehyde, 4-amino phenol, dioxane, methanol, ethanol, 1-butanol, 2-propanol, acetonitrile, benzene, toluene, ethyl acetate, heptane, hexane, CCl_4 , CHCl_3 , tetrahydrofuran, THF, dimethylformamide, DMF, dimethylsulfoxide, DMSO, H_2SO_4 (98%), NaOH, H_2O_2 (30% aqueous solution), KOH and HCl (37%) were supplied from Merck Chemical Co. and they were used as received. Sodium hypo chloride (NaOCl), (30% aqueous solution) was supplied from Paksoy Chemical Co. (Turkey).

Preparation of 4-[(thien-2-yl-methylene) amino] phenol (4-TMAP)

4-TMAP was prepared by the condensation of thiophene-2-carboxyaldehyde (1.12 g, 0.01 mol) with 4-amino phenol (1.08 g, 0.01 mol) in methanol (25 ml) achieved by boiling the mixture under reflux for 3 h at 343°K (Scheme 3). The precipitated 4-[(thien-2-yl-methylene) amino] phenol was filtered, recrystallized from methanol and dried in a vacuum desiccators (yield 95%).

Calcd. for 4-TMAP: C, 70.59; H, 4.81; N, 7.49; S, 17.11. Found: C, 70.40; H, 4.65; N, 7.36; S, 16.89. FT-IR (cm^{-1}): ν (O-H) 3135 s, ν (C-H Phenyl) 3050 m, ν (C=N) 1610 s, ν (C=C phenyl) 1582, 1500, 1421 s, ν (C-O) 1226 s, ν (C-S) 708 s. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ ppm, 9.52 (s, 1H, -OH), 8.75 (s, 1H, -CH=N-), 6.82 (d, 1H, Ar-Haa'), 7.18 (d, 1H, Ar-Hbb'), 7.20 (d, 1H, -C=CHc), 7.60 (t, 1H, -C=C-Hd), 7.72 (d, 1H, -C=C-He). $^{13}\text{C-NMR}$ (DMSO): ppm, 156.78 (C1-*ipso*-OH), 116.24 (C2, 6-H), 128.56 (C3, 5-H), 143.54 (C4-*ipso*), 150.93 (C7-H), 142.50 (C8-*ipso*), 132.82 (C9-H), 122.95 (C10-H), 130.54 (C11-H).



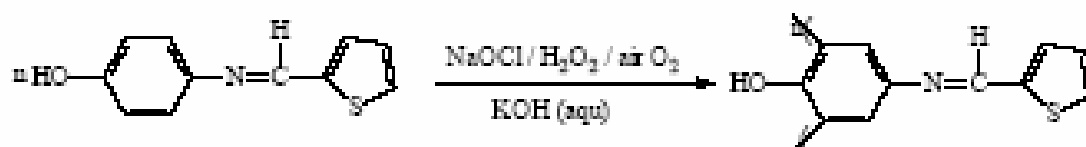
Scheme 3. Synthesis of 4-[(thien-2-yl-methylene) amino] phenol.

Synthesis of oligo-4-[(thien-2-yl-methylene) amino] phenol with NaOCl, H_2O_2 , air O_2 and not oxidant in an aqueous alkaline medium

O-4-TMAP was synthesized through oxidative polycondensation of 4-[(thien-2-yl-methylene) amino] phenol with aqueous solutions of NaOCl (30%), H_2O_2 (30%) and

air O₂, respectively, [17]. The 4-TMAP (0.203 g 0.001 mol) was dissolved in an aqueous solution of KOH (10%, 0.001 mol) and placed into a 50-ml three-necked round-bottom flask (Scheme 2). It was fitted with a condenser, thermometer, stirrer and an addition funnel containing NaOCl or H₂O₂. After heating to room temperature, NaOCl and H₂O₂ were added drop by drop over about 20 min. The reaction mixtures were stirred at various temperatures and durations (Table 1 and 2). Air was passed into an aqueous solution of KOH (20%) before being sent through the reaction tube to prevent water loss in the reaction mixture and to neutralize CO₂ in the air (Scheme 4). The reaction mixtures were cooled to room temperature, and then 0.001 mol HCl (37%) was added. For the separation of mineral salts and unreacted monomer, the mixture was filtered and washed with hot water (3 x 25 ml) and then dried in a vacuum oven at 333°K.

Calcd. for O-4-TMAP: C, 71.35; H, 3.78; N, 7.57; S, 17.30. Found: C, 71.03; H, 3.90; N, 7.20; S, 17.00. FT-IR (cm⁻¹): ν (O-H) 3288 s, ν (C-H Phenyl) 3070 m, ν (C=N) 1606 s, ν (C=C phenyl) 1585, 1508, 1493s, ν (C-O) 1275 s, ν (C-S) 713 s. ¹H-NMR (DMSO): δ ppm, 9.64 (s, 1H, -OH), 9.16 (s, 1H, -CH=N-), 6.87 (terminal protons, d, 2H, Ar-Haa'), 7.15 (d, 2H, Ar-Hbb'), 6.93 (d, 1H, -C=CHc), 7.64 (t, 1H, -C=C-Hd), 7.72 (d, 1H, -C=C-He). ¹³C-NMR (DMSO): ppm, 170.50 (C1-*ipso*-OH), 115.69 (C2, *ortho*, terminal), 124.64 (C2, *ortho*-*ipso*), 125.72 (C3, 5-H), 156.00 (C4-*ipso*), 160.25 (C7-H), 148.25 (C8-*ipso*), 130.22 (C9-H), 121.70 (C10-H), 129.36 (C11-H).



Scheme 4. Synthesis of oligo-4-[(thien-2-yl-methylene) amino] phenol.

Electrical Properties

Conductivity was measured on a Keithley 2400 Electrometer. The pellets were pressed on hydraulic press developing up to 1687.2 kg/cm². Iodine doping was carried out by exposure of the pellets to iodine vapor at atmospheric pressure and room temperature in desiccators [7].

Electrochemical Properties

Cyclic voltammetry (CV) measurements were carried out with a CH instruments 660C Electrochemical Analyzer at a potential scan rate of 20 mV/s. All the experiments were performed in dry box under Ar atmosphere at room temperature. The electrochemical potential of Ag was calibrated with respect to the ferrocene/ferrocenium (Fc/Fc⁺) couple. The half-wave potential ($E_p^{1/2}$) of (Fc/Fc⁺) measured in 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate (TBAPF₆) acetonitrile solution is 0.39 V vs. Ag wire or 0.38 V vs. supported calomel electrode (SCE). The voltammetric measurements were carried out for 4-TMAP and O-4-TMAP in acetonitrile and DMSO, respectively [18]. The HOMO, LUMO energy levels and electrochemical energy gaps (E_g) were calculated from oxidation and reduction onset values.

Solubility and Characterization Techniques

O-4-TMAP was dark brown at powder forms and it was completely soluble in organic solvents such as methanol, DMF, DMSO, aqueous alkaline and conc. H₂SO₄. O-4-TMAP was insoluble in ethanol, 1-butanol, 2-propanol, heptane, hexane, benzene, toluene, ethyl methyl ketone, ethyl acetate, acetonitrile, CHCl₃, CCl₄ and dioxane. The solubility tests were done by using 1 mg sample and 1 ml solvent at 298 °K.

Ultraviolet-visible (UV-vis) and the infrared spectra were measured by Perkin Elmer FT-IR Spectrum One and Perkin Elmer Lambda 25, respectively. The FT-IR spectra were recorded using universal ATR sampling accessory (4000-550 cm⁻¹). UV-vis spectra of 4-TMAP and O-4-TMAP were determined by using methanol and DMSO. Elemental analysis was carried out with a Carlo Erba 1108. 4-TMAP and O-4-TMAP were characterized by using ¹H and ¹³C-NMR spectra (Bruker AC FT-NMR spectrometer operating at 400 and 100.6 MHz, respectively) and recorded at 298 °K by using deuterated DMSO as solvent. Tetramethylsilane was used as internal standard. Thermal data were obtained by using Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis. The TG-DTA measurements were made between 293-1273°K (in N₂, rate 10°C/min). The number average molecular weight (M_n), weight average molecular weight (M_w) and polydispersity index (PDI) were determined by size exclusion chromatography (SEC) techniques of Shimadzu Co. For SEC investigations a SGX (100 Å and 7 nm diameter loading material) 3.3 mm i.d. x 300 mm columns; eluent: DMF (0.4 ml/min), polystyrene standards were used. A refractive index detector was used to analyze the oligomers at 298 °K.

References

- [1] Katon, J.E. *Organic Semiconducting Polymers*, Marcel Dekker, New York, 1968.
- [2] Suh, S.C.; Shim, S.C. *Synthetic Metals*, 2000, 114 (1), 91.
- [3] Mamedov, B.A.; Vidadı, Yu.A.; Alieva, D.N.; Ragimov, A.V. *Polymer International*, 1997, 43 (2), 126.
- [4] Ragimov, A.V.; Mamedov, B.A.; Gasanova, S.G. *Polymer International*, 1997, 43 (4), 343.
- [5] Baughman, R.H.; Bredas, J.L.; Chance, R.R.; Elsenbaumer, R.L.; Shacklette, L.W. *Chem.Rev.* 1982, 82 (2), 209.
- [6] Kaya, I.; Şenol, D. *J Appl. Polym. Sci.* 2003, 90 (2), 442.
- [7] Diaz, F.R.; Moreno, J.; Tagle, L.H.; East, G.A.; Radic, D. *Synthetic Metals*, 1999, 100 (2), 187.
- [8] Aly, K.I.; Khalaf, A.A. *J. Appl. Polym. Sci.*, 2000, 77 (6), 1218.
- [9] Marvel, C.S.; Will, H.W. *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72 (10), 4819.
- [10] D'Alelio, G.F.; Schoening, R.K. *J.Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, 1969, 3 (1) 105-234.
- [11] Millaud, B.; Strazielle, C.; Weill, G. *Polymer*, 1980, 21 (6), 639.
- [12] Heleskiv, J.; Löfgren, B. *J Polym. Sci., Part A-2*, 1972,10, 744.
- [13] Barbarin, F.; Blanc, J.P.; Dugay, M.; Fabre, C.; Maleysson, C. *Synthetic Metals*. 1985,10 (1), 71.
- [14] Hauer, C.K.; King, G.S.; McCool, E.L.; Euler, W.B.; Ferrara, J.D.; Youngs, W.J. *J Am. Chem. Soc.* 1987, 109 (19), 5760.
- [15] Xiaochang, L.; Yangsheng, J.; Shijin, L. *Euro. Polymer J.* 1991, 27 (12), 1345.
- [16] Kaya, I.; Koça, S. *Polymer*, 2004, 45 (6), 1743.
- [17] Kaya, I.; Demir, H.Ö.; Vilayetoğlu, A.R. *Synthetic Metals*, 2002, 126 (2, 3), 183.
- [18] Kaya, I.; Gül, M. *Euro. Polymer J.* 2004, 9, 2025.

- [19] Niu, H.J.; Huang, Y-D.; Bai, X-D.; Li, X. *Materials Letters*. 2004, 58 (24), 2979.
- [20] Ayyagari, M.S.; Marx, K.A.; Tripathy, S.K.; Akkara, J.A.; Kaplan, D.L. *Macromolecules*. 1995, 28 (15), 5192.
- [21] Kaya, I.; Bilici, A. *Synthetic Metals*. 2006, 156 (9-10), 736.
- [22] Kaya, I.; Bilici, A. *J Macromol. Sci. Pure and Appl. Chem.* 2006, 43 (4-5), 719.
- [23] Sakai, H.; Matsuyama, T.; Maeda, Y.; Yanoaka, H. *J. Chem. Phys.* 1981, 75 (10), 5155.
- [24] Reid, C.; Mulliken, R.S. *J. Am. Chem. Soc.* 1954, 76 (15), 3889.
- [25] Tassaing, T.; Besnard, M. *J. Phys. Chem. A* 1997, 101 (15), 2803.
- [26] Satoh, N.; Nakashima, T.; Yamamoto, K. *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127 (37), 13030.

Tablolar

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 4.1.1	4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	43
Tablo 4.1.2	3,5-bis(triflorometil)anilin'in NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	44
Tablo 4.1.3	3,4,5-trimetoksianilin'in NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	45
Tablo 4.1.4	3,5-dikloranilin'in NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	46
Tablo 4.2.1.1	4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Verileri.....	47
Tablo 4.2.1.2	Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Verileri.....	48
Tablo 4.2.1.3	Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in FT-IR Verileri.....	50
Tablo 4.2.1.4	Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in FT-IR Verileri.....	51
Tablo 4.2.1.5	Oligo-3,5-dikloranilin'in FT-IR Verileri.....	52
Tablo 4.2.2.1	4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR verileri.....	53
Tablo 4.2.2.2	Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR verileri.....	55
Tablo 4.2.2.3	Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in ¹ H-NMR verileri....	56
Tablo 4.2.2.4	Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in ¹ H-NMR verileri.....	58
Tablo 4.2.2.5	Oligo-3,5-dikloranilin'in ¹ H-NMR verileri.....	59
Tablo 4.2.3.1	4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR verileri.....	61
Tablo 4.2.3.2	Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR verileri.....	61
Tablo 4.2.3.3	Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in ¹³ C-NMR verileri...	63
Tablo 4.2.3.4	Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in ¹³ C-NMR verileri.....	63
Tablo 4.2.3.5	Oligo-3,5-dikloranilin'in ¹³ C-NMR verileri.....	64

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 4.2.4.1	DKFIMF, TMA, DKA ve ODKFIMF, OBTFMA, PTMA, ODKA'e ait termal dataların karşılaştırılması.....	68
Tablo 4.2.5.1	DKA, BTFMA, TMA ve DKFIMF'ün NaOCl İle oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları.....	71
Tablo 4.2.6	DKFIMF ve ODKFIMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.....	72
Tablo 4.2.7	Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal analiz sonuçları	76
Tablo 4.2.8.1	PTMA, BTFMA, OBTFMA, DKA, ODKFIMF, DKFIMF, ODKA ve TMA'in λ_{max} , λ_{onset} ve optik band boşluğu değerleri.....	78

Şekiller

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 3.2.1.1	4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün sentezi.....	36
Şekil 3.2.2.1	Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün bazık sulu ortamda NaOCl ile sentezi.....	37
Şekil 3.2.2.2	Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in bazık sulu ortamda NaOCl ile sentezi.....	38
Şekil 3.2.2.3	Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in bazık sulu ortamda NaOCl ile sentezi.....	38
Şekil 3.2.2.4	Oligo-3,5-dikloranilin'in bazık sulu ortamda NaOCl ile sentezi.....	39
Şekil 4.2.1.1	4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	47
Şekil 4.2.1.2	Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	48
Şekil 4.2.1.3	Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in FT-IR Spektrumu.....	50
Şekil 4.2.1.4	Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in FT-IR Spektrumu.....	51
Şekil 4.2.1.5	Oligo-3,5-dikloranilin'in FT-IR Spektrumu.....	52
Şekil 4.2.2.1	4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	53
Şekil 4.2.2.2	Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR spektrumu	54
Şekil 4.2.2.3	Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin'in ¹ H-NMR spektrumu.....	56
Şekil 4.2.2.4	Poli-3,4,5-trimetoksianilin'in ¹ H-NMR spektrumu...	57
Şekil 4.2.2.5	Oligo-3,5-dikloranilin'in ¹ H-NMR Spektrumu.....	59
Şekil 4.2.3.1	(a) Oligo-4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol ve (b) 4-[(3,5-diklorofenil)iminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	60

Şekil 4.2.3.2	(a) Poli-3,4,5-trimetoksianilin, (b) Oligo-3,5-bis(triflorometil)anilin ve (c) Oligo-3,5-dikloranilin'in ¹³ C-NMR Spektrumu....	62
Şekil 4.2.4.1	ODKFIMF, DKFIMF, PTMA, TMA, ODKA, DKA ve OBTFMA'nin TGA eğrileri.....	66
Şekil 4.2.4.2	ODKFIMF, DKFIMF, PTMA, TMA, ODKA, DKA ve OBTFMA'nin DTA eğrileri.....	67
Şekil 4.2.4.3	ODKFIMF, DKFIMF, PTMA, TMA, ODKA, DKA ve OBTFMA'nin DTG eğrileri.....	67
Şekil 4.2.5.1	DKA'in NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon ürününün SEC analizi.....	69
Şekil 4.2.5.2	BTFMA'nin NaOCl ile polikondenzasyon ürününün SEC analizi.....	70
Şekil 4.2.5.3	TMA'in NaOCl ile polikondenzasyon ürününün SEC analizi.....	71
Şekil 4.2.6.1	DKFIMF ve ODKFIMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.....	72
Şekil 4.2.6.2	ODKFIMF'ün iyot ile koordinasyonu.....	74
Şekil 4.2.7.1	DKFIMF ve ODKFIMF'ün döngüsel voltamogramı.	75
Şekil 4.2.7.2	TMA ve PTMA'nin döngüsel voltamogramı.....	75
Şekil 4.2.7.3	DKA ve ODKA'nin döngüsel voltamogramı.....	76
Şekil 4.2.8.1.	BTFMA, DKA, DKFIMF ve TMA'in Absorpsiyon Spektrumları.....	79
Şekil 4.2.8.2	ODKFIMF, PTMA, ODKA ve OBTFMA'in Absorpsiyon Spektrumları.....	79

Yaşam Öyküsü

Adı-Soyadı : Aysel AYDIN
Doğum Yeri ve Yılı : BURSA/ 1984
Adres : Kurtuluş Mah. 14. Sokak No:8
Gönen/ BALIKESİR
Lisans Eğitimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi KİMYA Bölümü / 2002-2006
Yüksek Lisans : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / 2006-

ESERLER

Makaleler

- 1) Kaya I., Aydın A. Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gaps of monomer and oligo-4-[(thien-2-ylmethylene)amino] phenol. *e-Polymers*, 071, 2008.

Ulusal Kongrelerde Sunulan Bildiriler

XX. Ulusal Kimya Kongresi, Erciyes Üniversitesi, KAYSERİ / Eylül-2006.

Bildiri No : FKP-81

Bildiri Başlığı :Oligo-4-[(thin-2-ilmetilen)amino]Fenol'ün Sentezi,
Karakterizasyonu, Termal ve İletkenlik Özellikleri.