

T.C
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

4-[(O-TOLİLİMİNO)METİL]FENOL ve
4-[(P-TOLİLİMİNO)METİL]FENOL'ÜN AZOMETİN
POLİMERLERİNİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU

Hazırlayan: Mehmet YILDIRIM

Danışman: Doç. Dr. İsmet KAYA

Ocak, 2007
ÇANAKKALE

**4-[(O-TOLİLİMİNO)METİL]FENOL ve
4-[(P-TOLİLİMİNO)METİL]FENOL'ÜN AZOMETİN
POLİMERLERİNİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU**

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

Hazırlayan: Mehmet YILDIRIM

Danışman: Doç. Dr. İsmet KAYA

**Ocak, 2007
ÇANAKKALE**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

Mehmet YILDIRIM tarafından Doç. Dr. İsmet KAYA yönetiminde hazırlanan “4-[(o-tolilimino)metil]fenol ve 4-[(p-tolilimino)metil]fenol’ün Azometin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. İsmet KAYA

Yönetici

Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

Doç. Dr. Cengiz CANER

Jüri Üyesi

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

Tez Savunma Tarihi:...../...../.....

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

ÖZ

4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol ve 4-[(4-metilfenil)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 Kelimeler: Oksidatif polikondenzasyon; Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol; Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol; Termal analiz; İletkenlik ve bant boşluğu.

ABSTRACT

The oxidative polycondensation reaction conditions of 4-[(2-methylphenyl)iminomethyl] phenol and 4-[(4-methylphenyl)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; Poly-4-[(2-methylphenyl)imino methyl] phenol; Poly-4-[(4-methylphenyl)iminomethyl] phenol; Thermal analysis; Conductivity and band gap.

SİMGELER ve KISALTMALAR

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
2-MFIMF	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol
4-MFIMF	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol
P-2-MFIMF	Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol
P-4-MFIMF	Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol
THF	Tetrahidrofuran
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	Dimetilformamit
CCl ₄	Karbontetraklorür
CHCl ₃	Kloroform
H ₂ SO ₄	Sülfürik Asit
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

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 3.1.1.1	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	37
Çizelge 3.1.1.2	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	39
Çizelge 3.1.1.3	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün H ₂ O ₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	41
Çizelge 3.1.2.1	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	43
Çizelge 3.1.2.2	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	45
Çizelge 3.1.2.3	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün H ₂ O ₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	47
Çizelge 3.2.1.1	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Verileri...	50
Çizelge 3.2.1.2	Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Verileri.....	51
Çizelge 3.2.1.3	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Verileri...	53
Çizelge 3.2.1.4	Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Verileri.....	54
Çizelge 3.2.2.1	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR verileri.....	57
Çizelge 3.2.2.2	Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR verileri.....	59
Çizelge 3.2.2.3	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR verileri.....	60
Çizelge 3.2.2.4	Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR verileri.....	62

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 3.2.3.1	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR verileri.....	63
Çizelge 3.2.3.2	Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR verileri.....	64
Çizelge 3.2.3.3	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR verileri.....	66
Çizelge 3.2.3.4	Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR verileri.....	67
Çizelge 3.2.4.2	2-MFIMF, 4-MFIMF ve polimerlerine ait termal dataların karşılaştırılması.....	71
Çizelge 3.2.5.1	2-MFIMF'ün (a) Hava oksijeni, (b) NaOCl, (c) H ₂ O ₂ ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları.....	73
Çizelge 3.2.5.2	4-MFIMF'ün (a) Hava oksijeni, (b) NaOCl, (c) H ₂ O ₂ ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları.....	75
Çizelge 3.2.6	P-2-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.....	75
Çizelge 3.2.7	Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal analiz sonuçları.....	79
Çizelge 3.2.8.1	2-MFIMF, P-2-MFIMF, 4-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün λ_{max} ve optik band boşluğu değerleri.....	81

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 2.2.1.1	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün sentezi.....	32
Şekil 2.2.1.2	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün sentezi.....	32
Şekil 2.2.2.1	Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün bazık sulu ortamda NaOCl, H ₂ O ₂ ve hava oksijeni ile sentezi.....	33
Şekil 2.2.2.2	Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün bazık sulu ortamda NaOCl, H ₂ O ₂ ve hava oksijeni ile sentezi.....	34
Şekil 3.1.1.1.1	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın P-2-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	38
Şekil 3.1.1.1.2	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda reaksiyon süresinin P-2-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	38
Şekil 3.1.1.1.3	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda KOH derişiminin P-2-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	39
Şekil 3.1.1.2.1	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın P-2-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	40
Şekil 3.1.1.2.2	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda reaksiyon süresinin P-2-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	40
Şekil 3.1.1.3.1	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün H ₂ O ₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın P-2-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	41
Şekil 3.1.1.3.2	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün H ₂ O ₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda reaksiyon süresinin P-2-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	42

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 3.1.1.3.3	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün H ₂ O ₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda H ₂ O ₂ derişiminin P-2-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	42
Şekil 3.1.2.1.1	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	44
Şekil 3.1.2.1.2	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda reaksiyon süresinin P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	44
Şekil 3.1.2.1.3	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda KOH derişiminin P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	45
Şekil 3.1.2.2.1	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	46
Şekil 3.1.2.2.2	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda reaksiyon süresinin P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	46
Şekil 3.1.2.3.1	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün H ₂ O ₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	48
Şekil 3.1.2.3.2	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün H ₂ O ₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda reaksiyon süresinin P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	48
Şekil 3.1.2.3.3	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün H ₂ O ₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda H ₂ O ₂ derişiminin P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	49

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 3.1.2.3.4	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün H ₂ O ₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda KOH derişiminin P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi.....	49
Şekil 3.2.1.1	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu..	50
Şekil 3.2.1.2	Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	51
Şekil 3.2.1.3	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu..	53
Şekil 3.2.1.4	Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	54
Şekil 3.2.2.1	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	56
Şekil 3.2.2.2	Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	58
Şekil 3.2.2.3	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	59
Şekil 3.2.2.4	Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	61
Şekil 3.2.3.1	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	63
Şekil 3.2.3.2	Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	64
Şekil 3.2.3.3	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	65

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 3.2.3.4	Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	66
Şekil 3.2.4.1.1	4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	68
Şekil 3.2.4.1.2	Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	69
Şekil 3.2.4.2.1	4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	70
Şekil 3.2.4.2.2	Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	70
Şekil 3.2.5.1	2-MFIMF'ün hava oksijeni (a), NaOCl (b) ve H ₂ O ₂ (c) ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analizleri.....	72
Şekil 3.2.5.2	4-MFIMF'ün hava oksijeni (a), NaOCl (b) ve H ₂ O ₂ (c) ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analizleri.....	74
Şekil 3.2.6.1	P-4-MFIMF (1) ve P-2-MFIMF (2)'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.....	76
Şekil 3.2.6.2	P-2-MFIMF'ün iyot ile koordinasyonu.....	77
Şekil 3.2.6.3	P-4-MFIMF'ün iyot ile koordinasyonu.....	78
Şekil 3.2.7.1	2-MFIMF ve P-2-MFIMF'ün döngüsel voltamogramı....	79
Şekil 3.2.7.2	4-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün döngüsel voltamogramı....	80

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 3.2.8.1	2-MFIMF ve P-2-MFIMF'ün Absorpsiyon Spektrumları.....	82
Şekil 3.2.8.2	4-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün Absorpsiyon Spektrumları.....	82

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
İÇİNDEKİLER.....	XII

GİRİŞ

1. KAYNAK BİLGİSİ.....	2
1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	2
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	3
1.3. Polimerleşme Reaksiyonları.....	5
1.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	5
1.3.2. Katılma Polimerizasyonu.....	6
1.3.2.1. Serbest Radikalik Katılma Polimerizasyonu.....	7
1.3.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu.....	10
1.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı.....	11
1.4.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı (\bar{M}_n).....	12
1.4.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (\bar{M}_w).....	12
1.4.3. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (\bar{M}_v).....	12
1.4.4. Z- Ortalama Molekül Ağırlığı (\bar{M}_z).....	13

1.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	13
1.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	14
1.5.2. Diferansiyel Termal analiz (DTA).....	14
1.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	15
1.6. Polimerler Üzerine Yapılan Çalışmalar ve Poliazometinler.....	15
1.7. Oligofenoller ve Schiff Bazı Türevli Oligofenoller.....	19
1.8. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Temel Özellikleri.....	26
2. MATERYAL ve YÖNTEM.....	30
2.1. MATERYAL.....	30
2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	30
2.1.2. Kullanılan Aletler.....	31
2.2. YÖNTEM.....	32
2.2.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol ve 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol' ün Sentezi.....	32
2.2.2. Sentezlenen Schiff Bazlarının Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	33
2.2.2.1. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol' ün Bazık Sulu Ortamda NaOCl, H ₂ O ₂ ve Hava Oksijeni ile Sentezi.....	33
2.2.2.2. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol' ün Bazık Sulu Ortamda NaOCl, H ₂ O ₂ ve Hava Oksijeni ile Sentezi.....	33
2.2.3. Elektriksel Özellikler.....	34
2.2.4. Elektrokimyasal Özellikler.....	34
2.2.5. Optik Özellikler.....	34
2.2.6. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri.....	35
3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	36
3.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol ve 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol' ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi.....	36
3.1.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol' ün Farklı Oksidantlar Eşliğinde Oksidatif Polikondenzasyonu.....	37

3.1.1.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	37
3.1.1.2. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün Hava Oksijeni ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	39
3.1.1.3. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün H ₂ O ₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	40
3.1.2. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün Farklı Oksidantlar Eşliğinde Oksidatif Polikondenzasyonu.....	43
3.1.2.1. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	43
3.1.2.2. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün Hava Oksijeni ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	45
3.1.2.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün H ₂ O ₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	46
3.2. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri.....	50
3.2.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları.....	50
3.2.1.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	50
3.2.1.2. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu....	51
3.2.1.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	53
3.2.1.4. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu....	54
3.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H-NMR Spektrumları.....	55
3.2.2.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	55
3.2.2.2. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR Spektrumu..	58
3.2.2.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	59
3.2.2.4. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹ H-NMR Spektrumu..	60
3.2.3. Sentezlenen Maddelerin ¹³ C-NMR Spektrumları.....	63
3.2.3.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	63
3.2.3.2. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR Spektrumu..	64
3.2.3.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	65
3.2.3.4. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR Spektrumu..	66
3.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin TGA ve DTA Analizleri.....	68
3.2.4.1. 2-MFIMF ve P-2-MFIMF'ün TGA ve DTA Analizi.....	68

3.2.4.2. 4-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün TGA ve DTA Analizi.....	69
3.2.5. Sentezlenen Polimerlerin SEC Analizleri.....	72
3.2.5.1. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün SEC analizi.....	72
3.2.5.2. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün SEC analizi.....	73
3.2.6. Sentezlenen Polimerlerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi....	75
3.2.7. Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi..	78
3.2.8. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi.....	81
3.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Mekanizması.....	83
4. SONUÇ.....	85
5.ÖZET.....	86
6. SUMMARY.....	87
7. KAYNAKLAR.....	88
TEŞEKKÜR.....	93
EK-1: Synthesis, characterization, thermal stability and electrochemical properties of poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol.....	94
EK-2: Oligo-4-[(p-Tolilimino) metil] fenolün Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve İletkenlik Özellikleri.....	106
ÖZGEÇMİŞ.....	107

GİRİŞ

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

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

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

I. Konjuge bağ yapısına sahip Schiff bazı türevli polifenoller olan Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol ve Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün sentezi ve optimum reaksiyon şartlarının belirlenmesi,

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

1. KAYNAK BİLGİSİ

1.1. 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 monomere ait olmasına göre elde edilen ürün homopolimer, kopolimer veya terpolimer adını alır. Polimerin yapısında aynı cins monomer bulunuyorsa “homopolimer”, iki farklı monomer birimi bulunuyorsa “kopolimer”, üç farklı monomer birimi bulunuyorsa “terpolimer” adını alır.

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

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

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

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

1.2. 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:

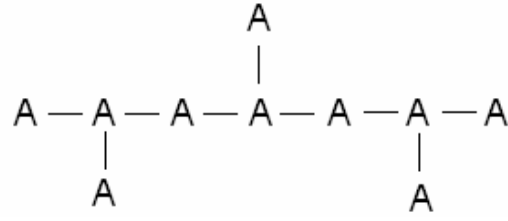
- a) Organik polimerler
- b) İnorganik polimerler

iii. Zincir Şekillerine Göre:

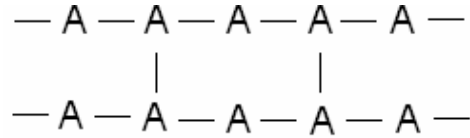
- a) Düz zincirli (Lineer) polimerler



b) Dallanmış polimerler



c) Ağ yapılı polimerler



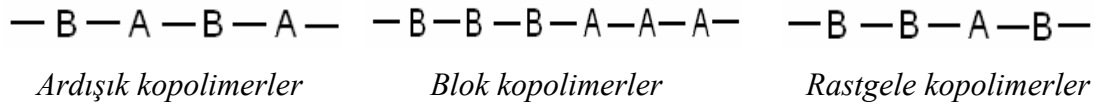
iv. Monomer Çeşitlerine Göre:

a) Homopolimerler : Tek bir monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler.

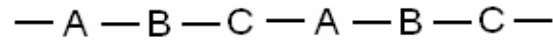


b) Kopolimerler : İki farklı monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler.

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

1.3. Polimerleşme Reaksiyonları

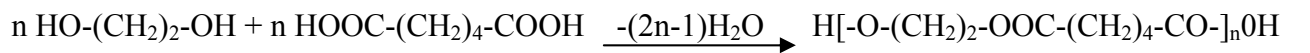
Polimerleşme reaksiyonları temelde iki kısımda incelenir:

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

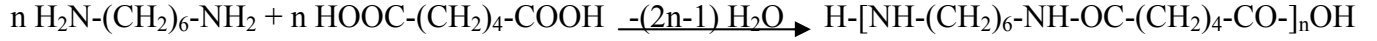
1.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

H₂O, NH₃, CO₂, N₂ gibi küçük bir grubun ayrılmasıyla oluşan tepkimelere kondenzasyon tepkimeleri denir. Kondenzasyon polimerizasyonunda iki ya da daha çok fonksiyonel grup bulunduran moleküller arasında 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” içersinde değerlendirilir.

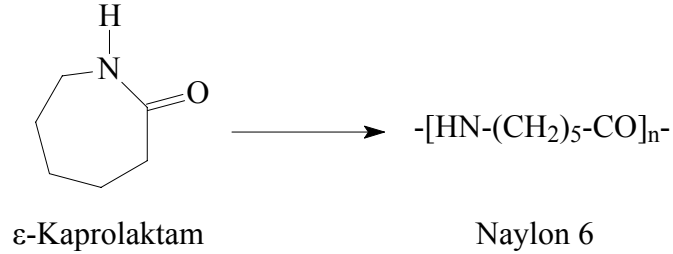
Kondenzasyon polimerizasyonuyla elde edilen polimerler “poliesterler, poliamitler, poliüretanlar” gibi sınıflara ayrılırlar. Poliesterlerin oluşumunda bir diolle bir diasitin veya asit halojenürünün reaksiyonu gerçekleşirken aradan 1 mol su (asit halojenür kullanıldığında 1 mol HX) ayrışır. Etilen glikol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



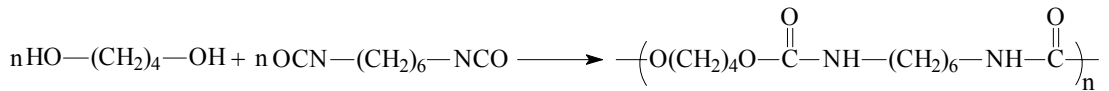
Diaminlerle dikarboksilik asitlerin kondenzasyon ürünü olan poliamitlere naylonlar da denir ve kullanılan diasit ve diaminin karbon sayısına göre “Naylon 66”, “Naylon 6 10” gibi isimler alırlar. Burada “Naylon 66” ifadesi 6 karbonlu diamin olan heksametilendiamin’in 6 karbonlu diasit olan adipik asitle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



1.3.2. 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 Ma’lı polimer birimleri, monomer birimleri ve az sayıda büyümekte olan zincirlerin varlığı gözlenir. Katılma polimerizasyonu reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak “Serbest Radikal Katılma

Polimerizasyonu” ve “İyonik Katılma Polimerizasyonu” olmak üzere 2 grupta incelenir.

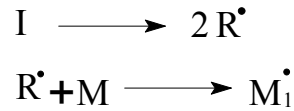
1.3.2.1. Serbest Radikalik Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonları üç basamaktan oluşur:

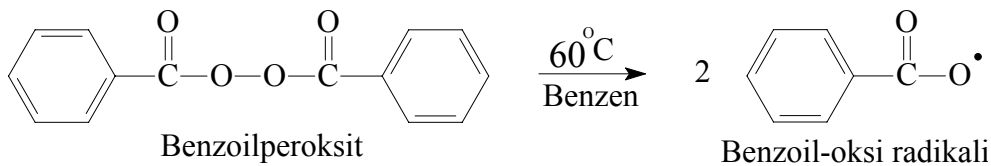
- 1) Başlama Basamağı 2) Büyüme Basamağı 3) Sonlanma Basamağı

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.

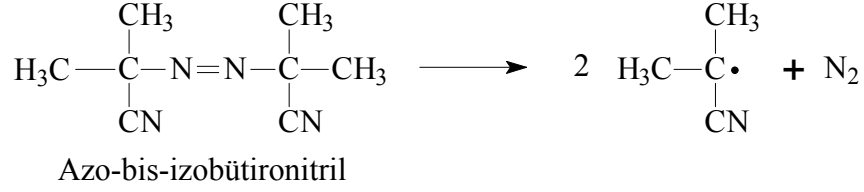
Radikalik mekanizmayla yürüyen polimerizasyon tepkimelerinde başlama basamağında ortama radikal oluşumunu sağlayan bir radikalik başlatıcı eklenir. Oluşan radikal birimleri monomer birimlerini etkileyerek monomerik radikal oluşumu sağlanır. Büyüme basamağında başlama basamağında oluşan monomerik radikal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



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

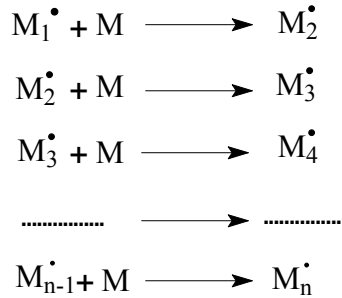


Çokça kullanılan bir diğer radikal başlatıcı “azo-bis-izobütironitril”dir. Bu başlatıcının radikaline ayrışması şu şekilde ifade edilir:

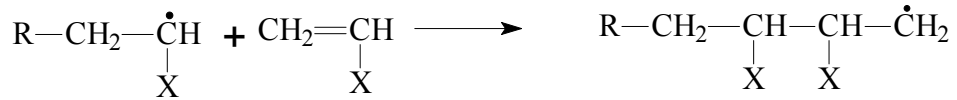


Yukarıdaki reaksiyonlarda oluşan radikaller, monomerle tepkimeye girerek monomerik radikali oluştururlar. Bu başlatıcılardan başka NaOCl, Di-t-bütül peroksit, trifenil metil azobenzen, H₂O₂ gibi radikal başlatıcılar da kullanılabilir.

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-baş 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.

1.3.2.2. İyonik Katılma Polimerizasyonu

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

1.4. 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 polimerleştğinde 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:

1.4.1. 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:

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

1.4.2. 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,

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

1.4.3. 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.

1.4.4. 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).

1.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

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

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi gibi özelliklerden faydalanarak yumuşama ve erime sıcaklıkları tespit edilebilir. Polimerlerin T_g ve T_m değerleriyle belli

sıcaklıklardaki kütle kayıpları, kristallenme sıcaklıkları ve kristalinite, saflık belirlenmesi, ısı kapasitesi belirlenmesi, faz geçişleri ve bu değişimlere bağlı entalpi değişimleri gibi bir çok verinin elde edilebildiği termal analiz metotları bulunmaktadır. Bunlardan en çok kullanılanları Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve bunlardan bazılarının bir arada kullanıldığı eş zamanlı termal analiz sistemleridir. Ayrıca bu metotların FT-IR ve MS gibi yapısal karakterizasyon yöntemleriyle birleştirilerek kullanıldığı çoklu analiz sistemleri de bulunmaktadır (TG-FTIR, DSC-FTIR-MS gibi).

1.5.1. 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.

1.5.2. 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.

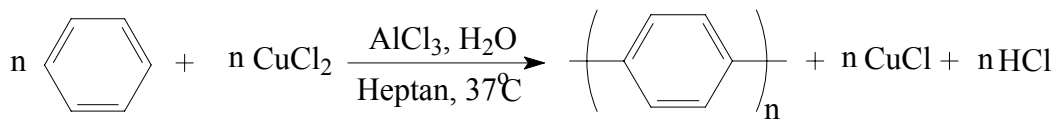
1.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

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).

1.6. Polimerler Üzerine Yapılan Çalışmalar ve Poliazometinler

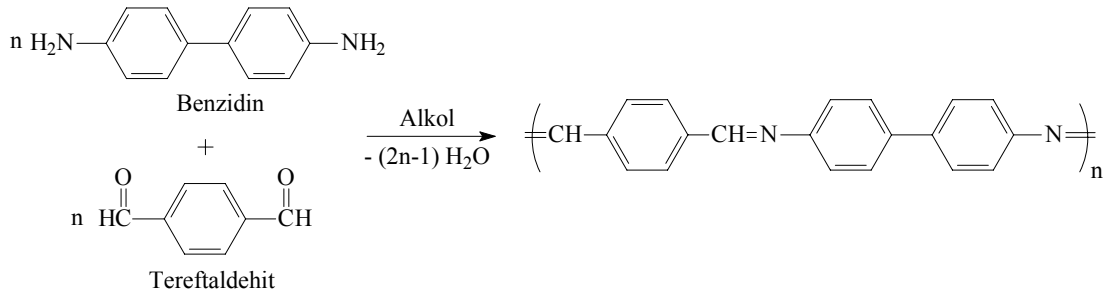
Polimerler insanların günlük hayatlarında seneler öncesinden beri kullanılagelen malzemelerdir. Pamuk, yün, keten gibi liflerin giyinme ve dokuma amaçlı kullanımının yanında cam, tuğla, çimento gibi maddeler de günlük hayatta eskiden beri kullanılan malzemeler olmuştur. Bunun yanında ticari amaçlı sentetik 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 bir çok 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.

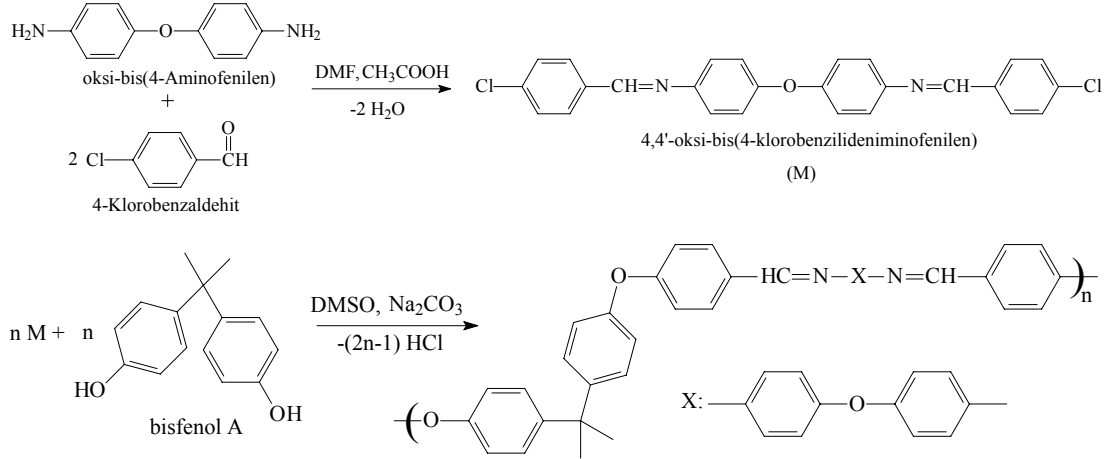
Schiff bazı polimerleri veya poliazometinler olarak da bilinen poliiminler özellikle son yıllarda kullanışlı özellikleri ve geniş kullanım alanlarıyla dikkat çekmektedir. İlk poliazometinler 1923 yılında Tereftaldehit ile benzidin ve dianisidinin reaksiyonundan elde edilmiştir (Adams ve diğ., 1923).



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 çözelti 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'-oksibis(4-klorobenzilideniminofenilen) elde edilmiştir. Sonra 4,4'-oksibis(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 ettiği polimere bir çok

organik çözücüde çözünme özelliği kazandırdığı görülmüştür. Elde edilen polimerin DSC metoduyla ısıl kararlılıklarının da incelendiği çalışmada sentezlenen ürün 4 farklı polimer fraksiyonuna ayrılmıştır.



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 (sırasıyla 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. Nd⁺³ 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.

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 polimerin sentezi de incelenmiştir (Grigoras ve Catanescu, 2004). Grigoras ve Catanescu'nun yaptığı bu çalışmada elektrokimyasal oksidasyon yönteminde ince film halinde polimerlerin hızlı ve basitçe elektrot yüzeyinde sentezlenebilmesi, polimerizasyon hızı ve aktif merkez konsantrasyonunun kontrolü yöntemi avantajlı hale getirdiği vurgulanmıştır. Azometin bağı içeren monomerlerin kimyasal polimerizasyonunda $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, susuz FeCl_3 ve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ gibi bir çok 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 polimerin ısısal özellikleri, opto-elektronik özellikleri, elektriksel ve mekaniksel özellikleri gibi nitelikleri incelenmiş ve poliazometinlerin konjuge bağ sistemine sahip olmaları nedeniyle elektriksel iletkenlik gösterdikleri ifade edilmiştir. Bunun yanında poliazometinlerin yapısında yer alan azot atomları sayesinde iyot ile doplanarak elektriksel iletkenliklerinin artırılabilirdiği, ancak bunun mekanizmasının henüz tam olarak aydınlatılamadığı vurgulanmıştır.

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).

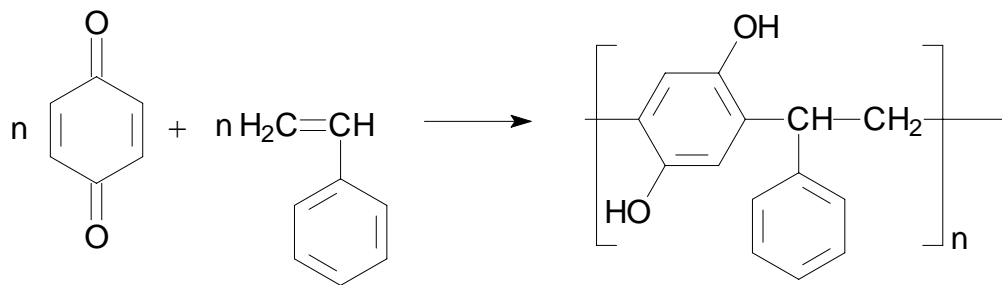
Poliiminler önemli derecede ısıl kararlılığa sahiptir. Yapılan çalışmalar tereftaldehit ile alifatik diaminlerden elde edilen konjuge olmayan poliiminlerin azot atmosferinde yaklaşık 300°C'ye kadar, hava atmosferinde ise 250°C'ye kadar kararlı olduklarını göstermiştir. Aromatik poliiminlerin ise daha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

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.

1.7. 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 alev dayanıklılık gibi çeşitli özelliklere sahip maddeler sentezlenmiştir.

Klein ve Hauser (1967) tarafından yapılan bir çalışmada $AlCl_3$ varlığında kinonların vinil monomerleriyle kopolimerizasyonu üzerine çalışmış ve oligohidrokinonlar sentezlemiştir. Klein'in yaptığı çalışmada p-benzokinon'un stiren ile kopolimerizasyonu sonucu %85-93 verimle, molekül kütlesi 550-620 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 g mol⁻¹ ortalama molekül ağırlığına sahip oligofenol elde edilmiş, aynı çalışmada hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanılarak 80-100 °C'de 5 saat süren reaksiyon sonucu monomerin ancak %3'ünün polimerleştiği görülmüştür. Krezol, rezorsinol ve hidrokinonun sulu ortamda FeCl₃ 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).

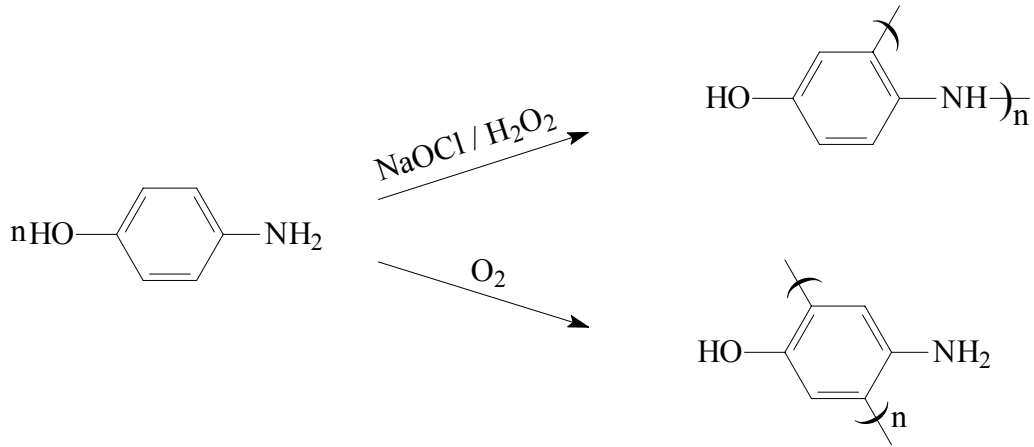
Ragimov ve arkadaşlarının 1983 yılında, kinon monomerleri üzerine yaptıkları çalışmada, kinonların özel elektron yapılarından dolayı diğer organik bileşiklerden farklı olarak, normal şartlarda çok düşük enerji ile tersinir yükseltgenme reaksiyonuna uğradıkları ve aromatik yapıya dönüştükleri belirlenmiştir (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 oluştuğu ve bunların miktarlarının reaksiyon şartlarına göre değiştiği gösterilmiştir. Yine aynı çalışmada kopolimerin bazı özellikleri ve oksijen ile yükseltgenişinin kinetik parametreleri çalışılmıştır. Kopolimerde tekrar eden birimlerden hidrokinonun anyon formunun yükseltgendiği gösterilmiş ve sabit oksijen basıncında 298-313 K'de $k = 1,3 \cdot 10^{-3} - 2,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $E = 21,0 \text{ kJ/mol}$ olarak bulunmuştur.

Yapılan bir başka çalışmada NaOCl oksitleyicisi kullanılarak rezorsinol ile anilinin 35-45 °C'de oksidatif polikondenzasyona uğratılması sonucu anilin ile rezorsinol kalıntılarında ibaret kooligomer ve oligorezorsinol oluştuğu belirtilmiştir (Ragimov ve diğ., 1994). Ortamda oksitleyici miktarının ve reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesi, reaksiyon ürünlerinin ve kooligomerlerin veriminin artmasına neden olmuştur. Yapılan GPC ölçümleri sonucu, elde edilen kooligomerlerin sayıca ve

ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları M_n : 620-5540 g/mol ve M_w : 1040-6680 g/mol olarak bulunmuştur.

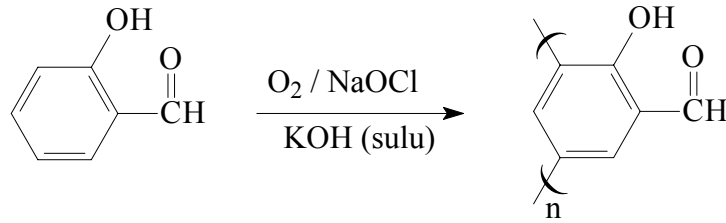
Ragimov ve çalışma grubunun yaptığı diğer bir çalışmada ise, 2, 3 ve 4-Aminofenollerin sulu bazik ortamda NaOCl, H_2O_2 ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir (Ragimov ve diğ., 1997). Oksitlendiricilerin değiştirilmesi ile farklı yapıya sahip oligoaminofenoller sentezlenmiştir. NaOCl ve H_2O_2 varlığında aminofenollerin oligomer yapılarında birbiri ile benzen halkası ve -NH bağları üzerinden C-C ve C-N-C birleşme şekliyle polimerleştiği saptanmıştır. Hava oksijeni varlığında ise yalnızca benzen halkaları üzerinden polimerleştiği yapılan spektroskopik ölçümler sonucu belirlenmiştir.



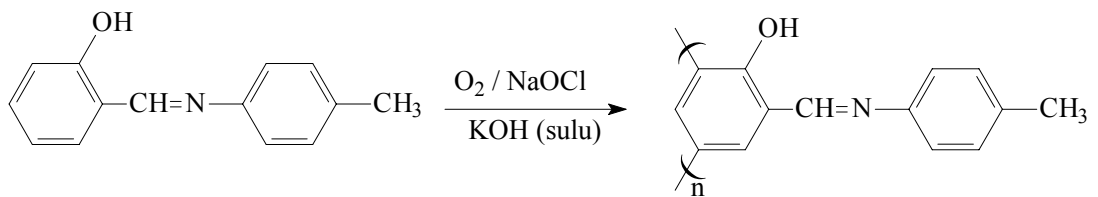
Son yıllarda oligofenoller ve oligofenollerin Schiff bazı türevli üyelerinin sentezi ve karakterizasyonu İsmet Kaya ve çalışma grubu tarafından incelenmektedir. Kaya ve grubu yaptığı çalışmalarda fenol veya naftol grubu içeren monomerleri hava oksijeni, H_2O_2 ve NaOCl gibi oksidantlar kullanarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla polimerleştirmiş, reaksiyon koşullarının polimerizasyon üzerine etkisi, elde edilen polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları, termal kararlılıkları, elektriksel iletkenlikleri, optik ve elektrokimyasal özellikleri gibi bir çok parametreyi içine alan kapsamlı çalışmalara imza atmıştır.

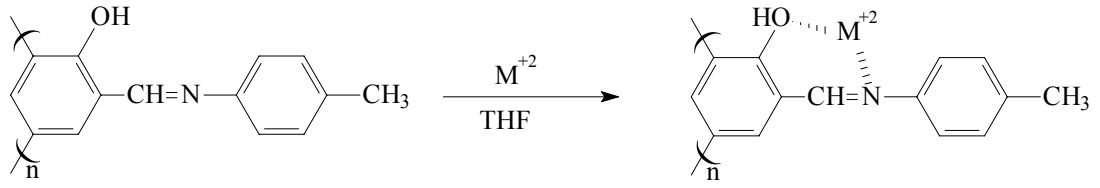
Yapılan bir çalışmada Salisilaldehit'in hava oksijeni ve NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon şartları araştırılmış ve polimerleşmede NaOCl'in hava oksijenine

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

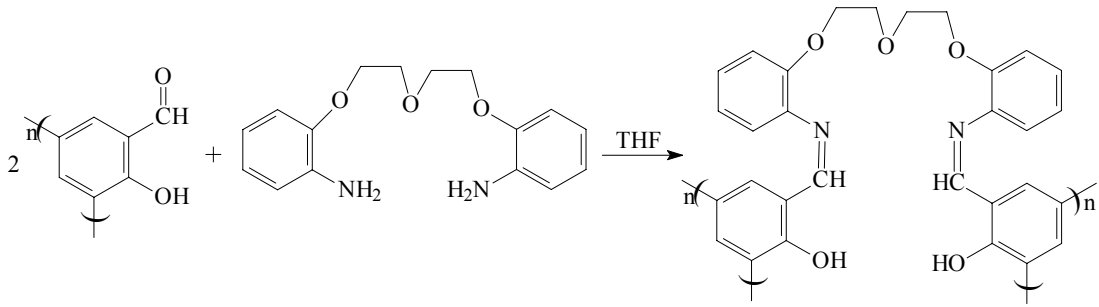


Bir diğer çalışmada, 2-p-Tolilazometinfenol'ün bazik ortamda 50-90°C arasında hava oksijeni ve NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon şartları çalışılmış ve değişen koşulların polimerizasyon üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler sıcaklık ve reaksiyon süresinin artırılmasının oligomer verimini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

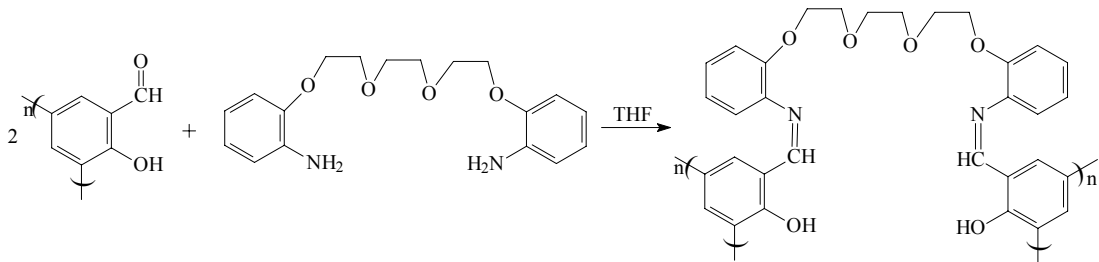




Kaya ve çalışma grubu tarafından 2002 yılında yapılan bir başka çalışmada Oligosalisilaldehit'in oligo[1,5-di(N-2-oksifenil-salisiliden)-3-oksapentan] ve oligo[1,8-di(N-4-oksifenil-salisiliden)-3,6-oksaoktan] ile kondenzasyon reaksiyonlarından Schiff bazı türevli yeni oligo(polieter)ler (sırasıyla “bileşik-4” ve “bileşik-5”) sentezlenmiş, sentezlenen ürünlerin yapısal, kimyasal ve fiziksel özellikleri incelenmiştir. TG analizi yapılan maddelerin 1000°C’de sırasıyla %52 ve %56 oranında kalıntı bıraktığı görülmüştür. Maddelerin SEC analizlerine göre sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları OSA için $M_n=1690$ ve $M_w=5150$, bileşik-4 için $M_n=5560$ ve $M_w=7500$, bileşik-5 için $M_n=6100$ ve $M_w=7800$ g.mol⁻¹ olarak bulunmuştur.



Bileşik-4

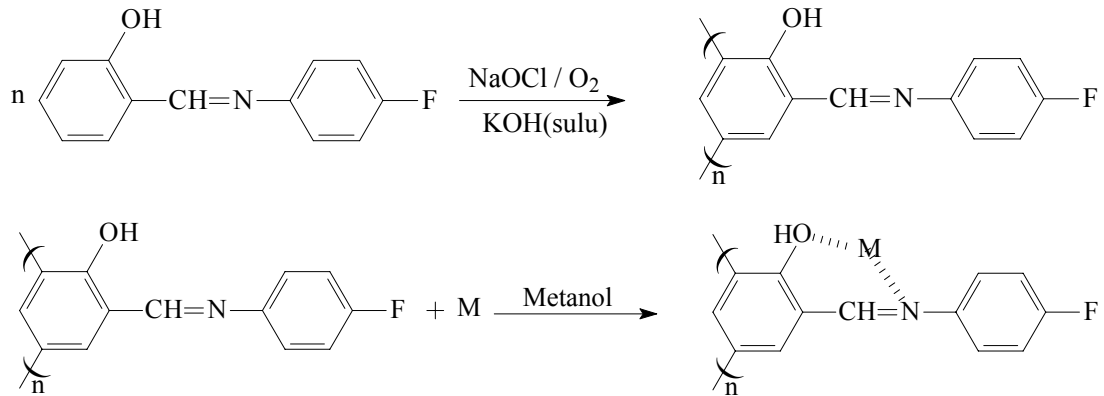


Bileşik-5

Diğer bir çalışmada 2-Amino-3-hidroksipiridin (AHP) ve 2-[benzilidenimino] piridin-3-ol (BIP)’ün hava oksijeni, H₂O₂ ve NaOCl ile 30-90°C sıcaklıklar arasında asidik ve bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon şartları çalışılmıştır. Elde edilen oligomerlerin SEC analizlerine göre sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça

ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değerleri sırasıyla OAHP için 1433, 1912 g.mol⁻¹ ve 1,33, OBIP için 2677, 5106 g.mol⁻¹ ve 1,94 olarak bulunmuştur. OAHP için optimum reaksiyon şartlarında hava oksijeni kullanılarak %86, H₂O₂ kullanılarak %43, NaOCl kullanılarak %85 verim elde edilirken OBIP için bu değerler hava oksijeni kullanılarak %91, H₂O₂ kullanılarak %92 ve NaOCl kullanılarak %95 olarak bulunmuştur (Kaya ve Koça, 2004).

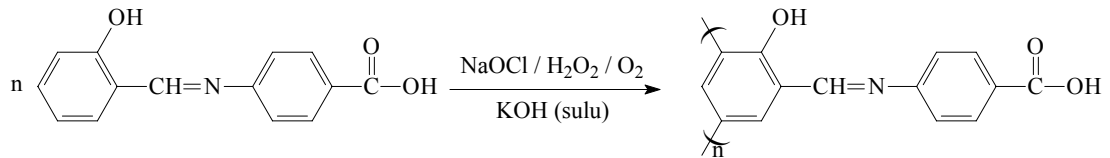
2004 yılında yapılan bir çalışmada 2-[(4-florofenil) iminometilen] fenol'ün hava oksijeni ve NaOCl ile bazik sulu ortamda oksidatif polikondenzasyonu gerçekleştirilmiş, farklı reaksiyon koşullarında oligomer verimleri belirlenmiştir. Ayrıca oligomerin Co, Cu ve Ni tuzlarıyla metanol içindeki reaksiyonundan metal kompleksleri sentezlenmiş ve sentezlenen maddelerin yapı karakterizasyonu için ¹H-NMR, FT-IR, UV-Vis, SEC ve elementel analiz metotları kullanılmıştır. Maddelerin TG ve TG-DTA analizleri oligomer ve metal komplekslerinin monomere kıyasla termal bozunmaya karşı daha kararlı olduğunu göstermiştir. 10°C/ dk.'lık ısıtma programıyla gerçekleştirilen analizlerde monomerin %50 kütle kaybı 320°C'de gerçekleşirken oligomer için bu sıcaklık 500°C olarak gözlenmiştir. Oligomerin 900°C'de kütesinin %97'sini kaybetmesine karşın Co, Ni ve Cu kompleksleri için 1000°C'deki kütle kayıpları sırasıyla %88,66, %94,36 ve %83,21 olarak kayda geçmiştir (Kaya ve Gül, 2004).



Bu çalışmanın devamı niteliğinde olan başka bir çalışmada sentezlenen oligomer ve metal komplekslerinin döngüsel voltametri (CV) analizleri gerçekleştirilmiş, elektrokimyasal HOMO, LUMO değerleri ve elektrokimyasal enerji boşlukları (*E'g*) hesaplanmıştır. Elde edilen sonuçlara göre monomer için

elektrokimyasal band boşluğu 3,26, oligomer için 3,10, Cu, Co ve Ni kompleksleri için ise sırasıyla 2,12, 2,23 ve 2,77 eV olarak bulunmuştur. Maddelerin UV-Vis spektrumlarından faydalanarak optik band boşlukları da hesaplanmış ve sırasıyla 3,15, 2,96, 2,38, 2,43 ve 2,32 eV olarak bulunmuştur. Oligomer ve metal komplekslerinin iyotla doplanmasına paralel olarak elektriksel iletkenliklerindeki değişme de gözlenmiş, başlangıç iletkenlikleri 10^{-11} - 10^{-10} S.cm⁻¹ olan maddelerden metal komplekslerinin iletkenlikleri doplanma sonrası 10^5 kat artarak 10^{-6} - 10^{-5} S.cm⁻¹ seviyelerine yükselirken oligomerin elektriksel iletkenliğinin en fazla $6,01 \times 10^{-8}$ seviyesine çıktığı görülmüştür (Kaya ve diğ., 2006).

Kaya ve Bilici tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada 4-[(2-hidroksibenziliden)amino]benzoik asit'in hava oksijeni, H₂O₂ ve NaOCl ile bazik sulu ortamda 40-90°C arasında polimerizasyon koşulları araştırılmış, monomer ve oligomerin yapı karakterizasyonu için FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elementel analiz ve SEC metotları kullanılmıştır. TG analizine göre 1000°C'deki kütle kaybı oligomerde %73,10, monomerde ise %96,86 olarak belirlenmiş, böylece oligomerin termal bozunmaya karşı daha dirençli olduğu görülmüştür. Çalışmada ayrıca monomer ve oligomerin UV-Vis spektrumlarından optik band boşlukları hesaplanmış ve sırasıyla 3,23 ve 3,09 eV olarak bulunmuştur. Döngüsel voltametri (CV) analizleri de gerçekleştirilen maddelerin elektrokimyasal HOMO, LUMO ve elektrokimyasal band boşluğu değerleri monomer için -6,28, -2,39 ve 3,89, oligomer için -6,36, -2,64 ve 3,72 olarak bulunmuştur. Ek olarak oligomerin elektriksel iletkenliği de iyotla doplanmasına bağlı olarak ölçülmüş ve oligomerin yarı iletkenlik özelliğine sahip olduğu görülmüştür (Kaya ve Bilici, 2006).



Yapılan bu çalışmalar imin bağı (-HC=N-) içeren oligofenollerin yapılarındaki konjuge π - bağları sayesinde yarı iletkenlik özellik gösterdiklerini, bir doping maddesiyle doplandıklarında iletkenliklerinin arttıklarını göstermiştir. Yapılarındaki

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

1.8. 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.

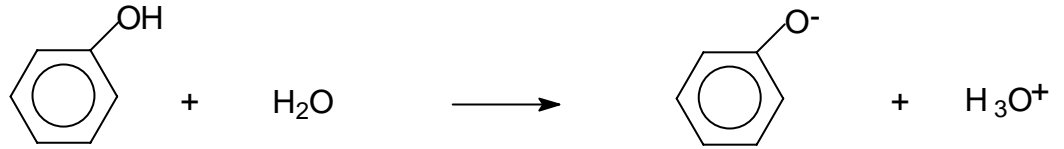
Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarının, bazı özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna, bazı özelliklerine göre de kondenzasyon polimerizasyonuna benzer ve farklı yönleri vardır. Bu özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 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.

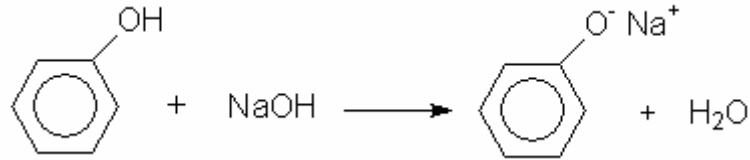
Görüldüğü gibi oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları, bazı özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna, diğer özelliklerine göre ise polikondenzasyon reaksiyonlarına benzerler. Bu sebepten bu prosese literatürde gerek oksidatif polikondenzasyon gerekse de oksidatif polimerizasyon olarak bakılmaktadır.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun mekanizması için aşağıdaki yol önerilebilir:

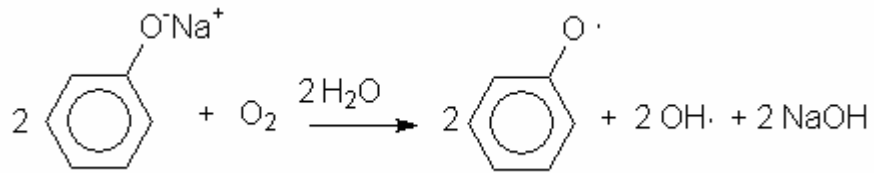
Fenoller polar çözücülerde, örneğin suda, çözünürken, çözücü moleküllerin etkisiyle iyonlaşırlar.



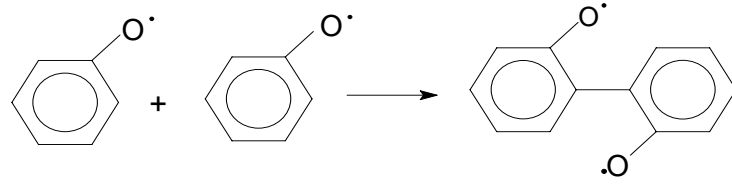
Fenoller, bazik ortamda daha kuvvetli iyonlaşarak fenolat anyonu oluştururlar.



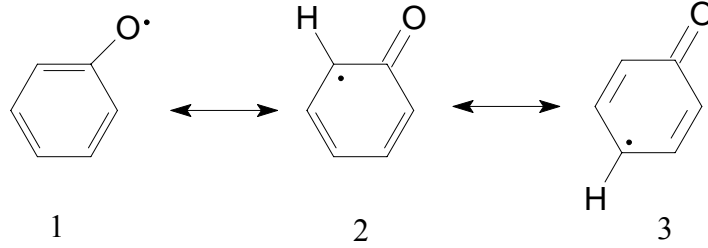
Meydana gelen fenolat anyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşürler.



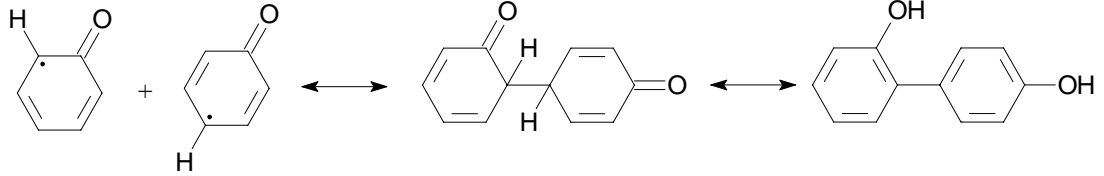
Fenoksi radikaller, birbirleri ile tepkimeye girerek difenoksi radikalleri meydana getirirler.



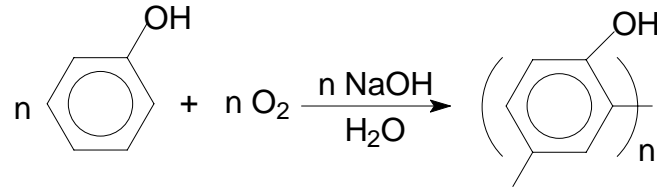
Fenoksi radikalleri, Smith ve Otersen' un hesaplamalarına göre birbirinin mezomeri olan 3 şekilde ortamda bulunabilirler.



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



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



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

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

Fenolün yapısındaki halkaların ve hidroksil gruplarının sayısı arttıkça aktifliği de artar. Örneğin monofenollerin oksitlenmesi için ısıtmak (80-90 °C) gereklidir. Difenoller oda sıcaklığında ve büyük bir hızla ısının ayrılmasıyla oksitlenme

reaksiyonu verirler. Fenoller yüksek aktivitelerinden dolayı, 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 yapıları 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.

2. MATERYAL ve YÖNTEM

2.1. MATERYAL

2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

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

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

p-Toluidin: Merck firmasından temin edilip 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün sentezinde kullanıldı.

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

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

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

Hava oksijeni: Polimerizasyon işlemlerinde oksitleyici olarak kullanıldı.

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

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

Sodyum hidroksit: Hava oksijeninin kullanıldığı polimerizasyon reaksiyonlarında hava içindeki CO₂ gazının bikarbonat tuzu halinde çöktürülüp ayrılması için kullanıldı.

1,4-Dioksan, etil alkol, 1-Bütanol, 2-Propanol, Asetonitril, Benzen, Toluen, Etil asetat, Heptan, Hekzan, CCl₄, CHCl₃, THF, DMF, DMSO, H₂SO₄: Merck firmasından temin edilip sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri için kullanıldı.

2.1.2. Kullanılan Aletler

İnfrared (FT-IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer FT-IR Spectrum one (ATR örnekleme aksesuarlı), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE

UV-vis Spektrofotometresi: Perkin Elmer Lambda 25, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE

Büyükölçek Ayırma (SEC) Kromatografisi: Shimadzu VP-10A, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE

Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyal Termal Analiz (DTA): Diamond sistem Perkin Elmer, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi: Bruker AC FT-NMR ¹H-NMR (400 MHz, DMSO, SiMe₄ iç standart), ¹³C-NMR (100,6 MHz, DMSO, SiMe₄ iç standart), TÜBİTAK Araştırma Merkezi, ANKARA

Kondüktometre: Keithley 2400 Electrometer, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE

Taramalı Voltametri: CH instruments 660B Electrochemical Analyzer, Ege Üniversitesi, Güneş Enerjisi Araştırma Enstitüsü, Bornova-İZMİR

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

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

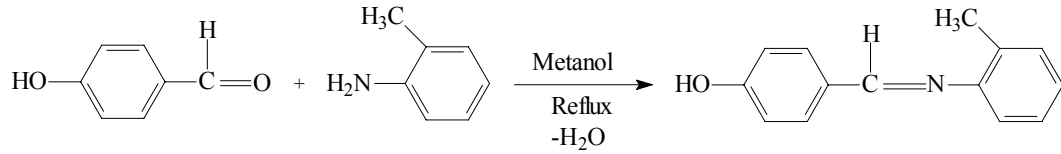
Tartımlar için “AND GF600” markalı elektronik terazi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE

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

2.2. YÖNTEM

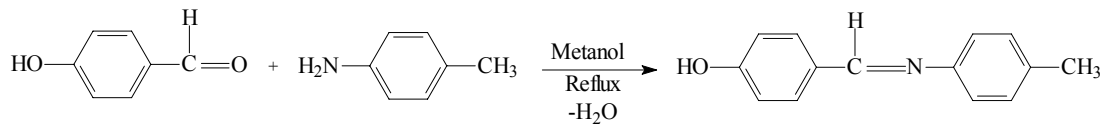
2.2.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol ve 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün Sentezi

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 (1,22 g., 0,01 mol) ile o-Toluidin (1,07 g., 0,01 mol)'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün sentezi gerçekleştirildi (Şekil 2.2.1.1). Reaksiyon sonucunda oluşan ürün metanolden yeniden kristallendirildi ve süzülerek ayrıldı (Verim %94).



Şekil 2.2.1.1. 4-[(2-metilfenil)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 (1,22 g., 0,01 mol) ile p-Toluidin (1,07 g., 0,01 mol)'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün sentezi gerçekleştirildi (Şekil 2.2.1.2). Reaksiyon sonucunda oluşan ürün metanolden yeniden kristallendirildi ve süzülerek ayrıldı (Verim %85).

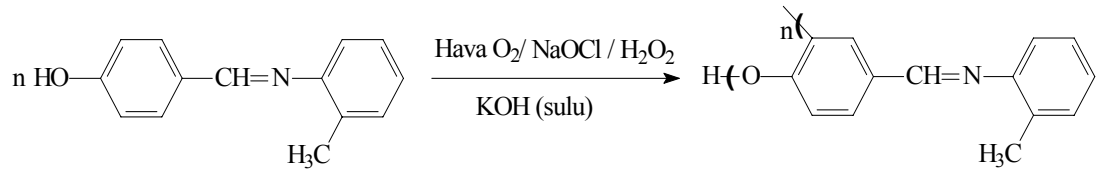


Şekil 2.2.1.2. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün sentezi

2.2.2. Sentezlenen Schiff Bazlarının Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları

2.2.2.1. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün Bazık Sulu Ortamda NaOCl, H₂O₂ ve Hava Oksijeni ile Sentezi

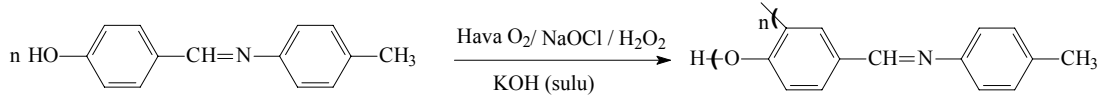
P-2-MFIMF, 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl (%30'luk), H₂O₂ (%30'luk) ve hava oksijeni ile sulu ortamdaki oksidatif polikondenzasyonu ile sentezlendi (Şekil 2.2.2.1). 2-MFIMF (0,211 g, 0,001 mol) sulu KOH çözeltisinde (%10, 0,001 mol) çözüldü ve 50 ml'lik üç boyunlu bir balona alındı. Reaksiyon, 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. Farklı reaksiyon şartlarına bağlı elde edilen ürün miktarları Çizelge 3.1.1.1, Çizelge 3.1.1.2 ve Çizelge 3.1.1.3'de verilmiştir.



Şekil 2.2.2.1. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün bazık sulu ortamda NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni ile sentezi

2.2.2.2. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün Bazık Sulu Ortamda NaOCl, H₂O₂ ve Hava Oksijeni ile Sentezi

P-4-MFIMF, 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl (%30'luk), H₂O₂ (%30'luk) ve hava oksijeni ile sulu ortamdaki oksidatif polikondenzasyonu ile sentezlendi (Şekil 2.2.2.2). P-4-MFIMF'ün sentezinde de Bölüm 2.2.2.1'de anlatılan prosedür uygulandı. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak elde edilen polimer verimi Çizelge 3.1.2.1, Çizelge 3.1.2.2 ve Çizelge 3.1.2.3'de verilmiştir.



Şekil 2.2.2.2. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni ile sentezi

2.2.3. Elektriksel Özellikler

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

2.2.4. Elektrokimyasal Özellikler

Sentezlenen maddelerin döngüsel voltametri ölçümleri bir “CH instruments 660B 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. Monomerlerin döngüsel voltametik ölçümleri için 0,1 M Tetrabutylamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) içeren asetonitril (CH₃CN) çözeltisi, polimerler için ise 0,1 M’lık TBAPF₆ içeren DMSO çözeltisi kullanıldı. Elektrokimyasal HOMO ve LUMO enerji boşlukları (E’g) yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden hesaplandı.

2.2.5. Optik Özellikler

Schiff bazları ve polimerlere 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 Schiff bazları için metanol, polimerler için DMSO kullanıldı. Analizler 25°C’de gerçekleştirildi.

2.2.6. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri

P-2-MFIMF ve P-4-MFIMF koyu kahve renkli toz halinde polimerlerdir. Polimerlerin çözünürlük testleri 25°C’de 1 mg. örnek ve 1 ml. çözücü kullanılarak deney tüplerinde gerçekleştirildi. Yapılan çözünürlük denemeleri sonucunda P-2-MFIMF’ün metanol, DMF, DMSO, alkali sulu ortamda ve derişik H₂SO₄’te çözüldüğü, etanol, 1-bütanol, 2-propanol, heptan, hekzan, benzen, toluen, etil-metil keton, etil asetat, asetonitril, CHCl₃, CCl₄ ve dioksan’da çözünmediği görülmüştür. P-4-MFIMF için yapılan çözünürlük testi sonucunda P-4-MFIMF’ün aseton, THF, DMF, DMSO, alkali sulu ortamda ve derişik H₂SO₄’te çözüldüğü, metanol, etanol, 1-bütanol, 2-propanol, heptan, hekzan, benzen, toluen, etil-metil keton, etil asetat, asetonitril, CHCl₃, CCl₄ ve dioksan’da çözünmediği görülmüştür.

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

3. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

3.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol ve 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün 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 elektro-donör (-C=N-) imin grubundan dolayı bu maddelerin -OH grubu, homolitik oksitlenme reaksiyonlarında fenollerden daha yüksek aktiflik gösterirler. Diğer taraftan bu fenollerin yapılarında bulunan azometin (-HC=N-) gruplarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında gösterdikleri değişim hep merak konusu olmuştur. Bu reaksiyon sürecinde azometin (-HC=N-) grupları sabit kalırsa, yüksek molekül kütleli ve kimyasal olarak aktif Schiff bazı 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 *o*-Toluidin ve *p*-Toluidin'in 4-Hidroksibenzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve oluşan ürünlerin özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmada 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol (2-MFIMF) ve 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol (4-MFIMF) sıcaklık, reaksiyon süresi, baz ve başlatıcının derişimi gibi reaksiyon şartları değiştirilerek sulu alkali ortamda NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeninin oksidant olarak kullanılmasıyla fenoksi radikalleri üzerinden polimerlerine dönüştürüldü. Reaksiyon şartları ve oksidantların değiştirilmesine bağlı olarak dönüşüm ürünlerinin miktarlarının değiştiği görüldü.

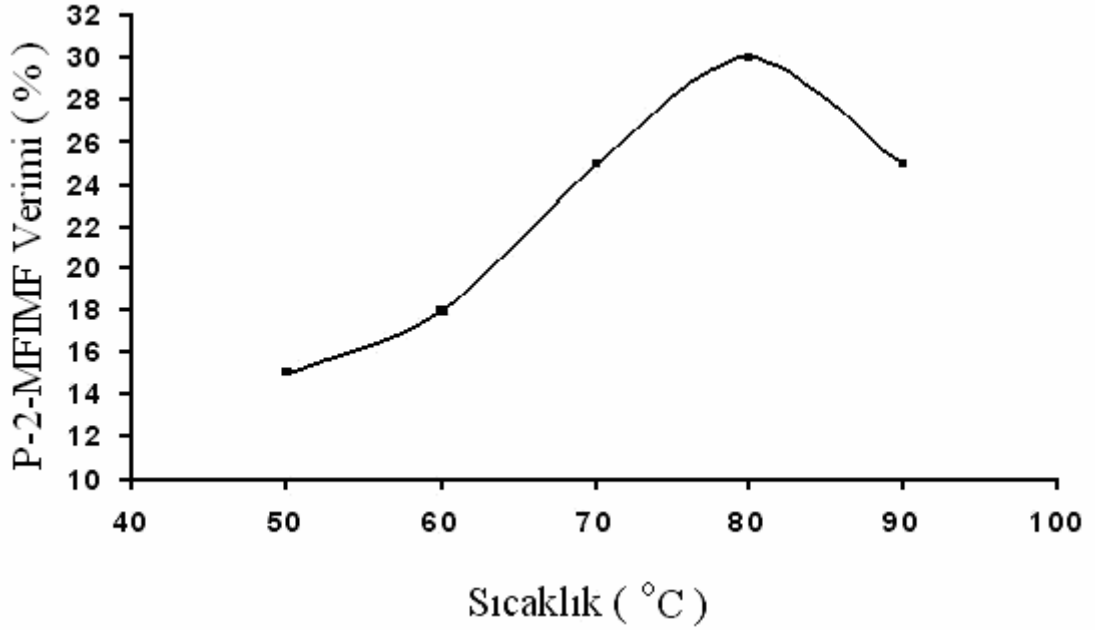
3.1.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün Farklı Oksidantlar Eşliğinde Oksidatif Polikondenzasyonu

3.1.1.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

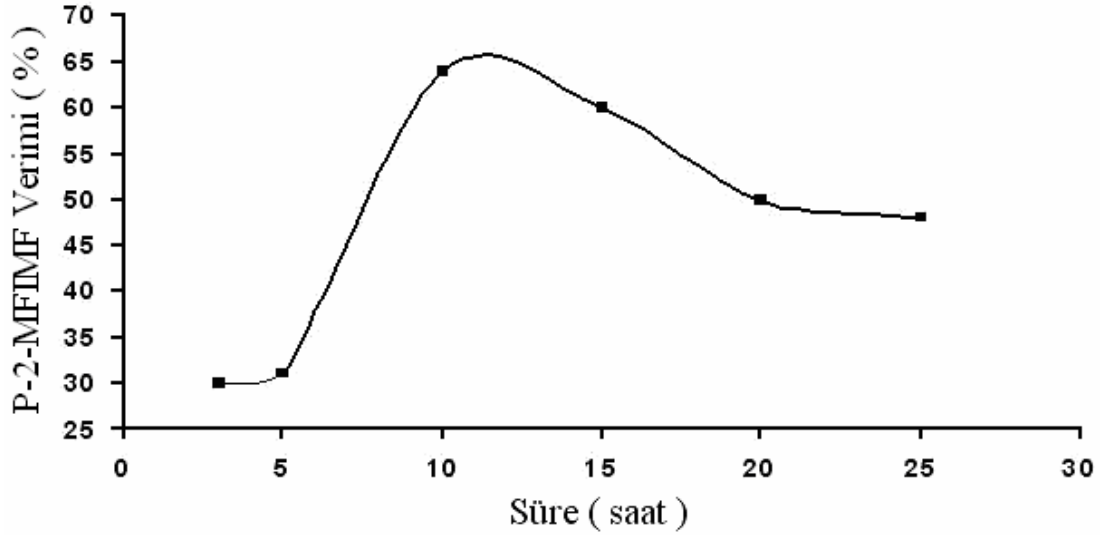
Oksitleyici olarak NaOCl kullanılarak 50°C ile 90°C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın artışıyla 80°C'ye kadar verimin arttığı, 90°C'de ise ürünün yeniden monomere parçalanması nedeniyle verimin düştüğü gözlemlendi. 3 saat ile 25 saat arasında değişen sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlar için en uygun reaksiyon süresinin 10 saat olduğu görüldü. Ortamın bazikliğinin artışı ise verim miktarını olumsuz etkilemiştir. Uygun şartlarda en yüksek verim %74 olarak bulunmuştur. Farklı reaksiyon şartlarında elde edilen verim miktarları Çizelge 3.1.1.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.1.1.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

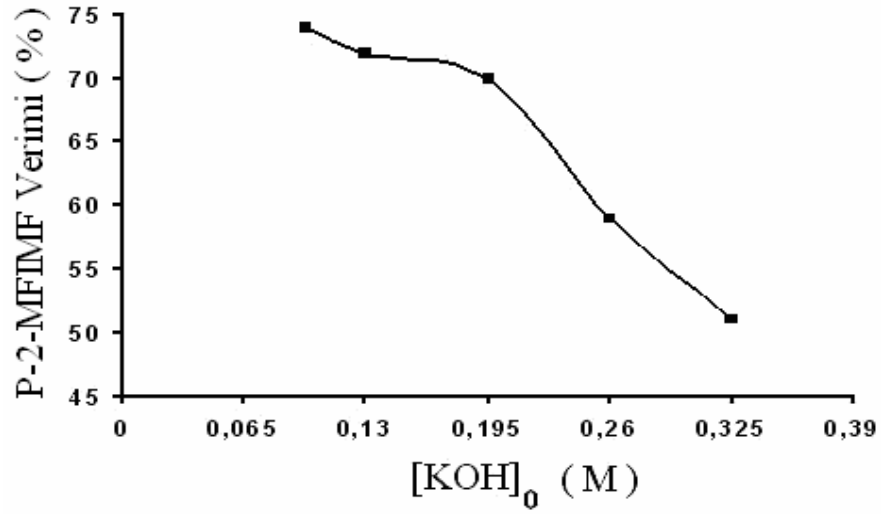
Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	[2-MFIMF] ₀ (mol / L.)	[KOH] ₀ (mol / L.)	[NaOCl] ₀ (mol / L.)	P-2-MFIMF Verimi (%)
1	50	3	0,064	0,130	0,140	15
2	60	3	0,064	0,130	0,140	18
3	70	3	0,064	0,130	0,140	25
4	80	3	0,064	0,130	0,140	30
5	90	3	0,064	0,130	0,140	25
6	80	5	0,064	0,130	0,140	31
7	80	10	0,064	0,130	0,140	64
8	80	15	0,064	0,130	0,140	60
9	80	20	0,064	0,130	0,140	50
10	80	25	0,064	0,130	0,140	48
11	80	10	0,064	0,130	0,210	65
12	80	10	0,064	0,130	0,280	67
13	80	10	0,064	0,130	0,420	68
14	80	10	0,064	0,130	0,560	72
15	80	10	0,064	0,130	0,700	66
16	80	10	0,064	0,098	0,560	74
17	80	10	0,064	0,195	0,560	70
18	80	10	0,064	0,260	0,560	59
19	80	10	0,064	0,325	0,560	51



Şekil 3.1.1.1.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın P-2-MFIMF verimi üzerine etkisi



Şekil 3.1.1.1.2. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda reaksiyon süresinin P-2-MFIMF verimi üzerine etkisi



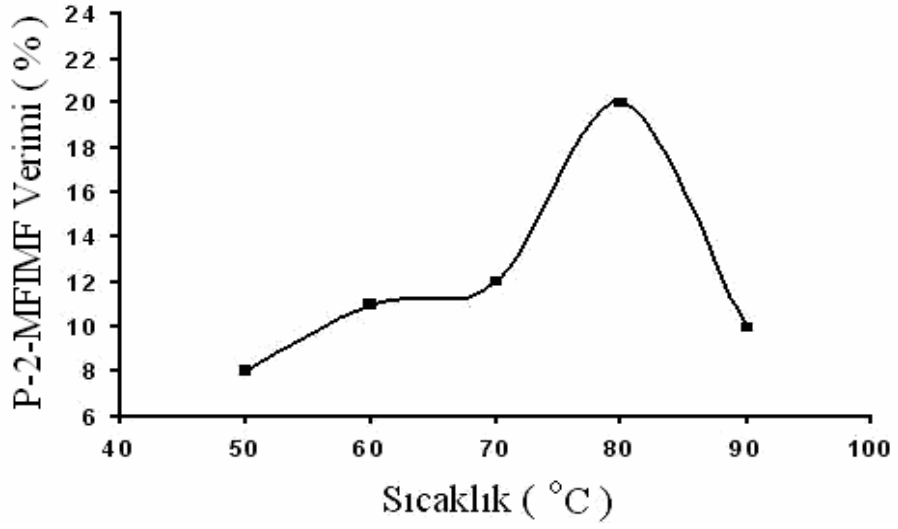
Şekil 3.1.1.1.3. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda KOH derişiminin P-2-MFIMF verimi üzerine etkisi

3.1.1.2. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün Hava Oksijeni ile Oksidatif Polikondenzasyonu

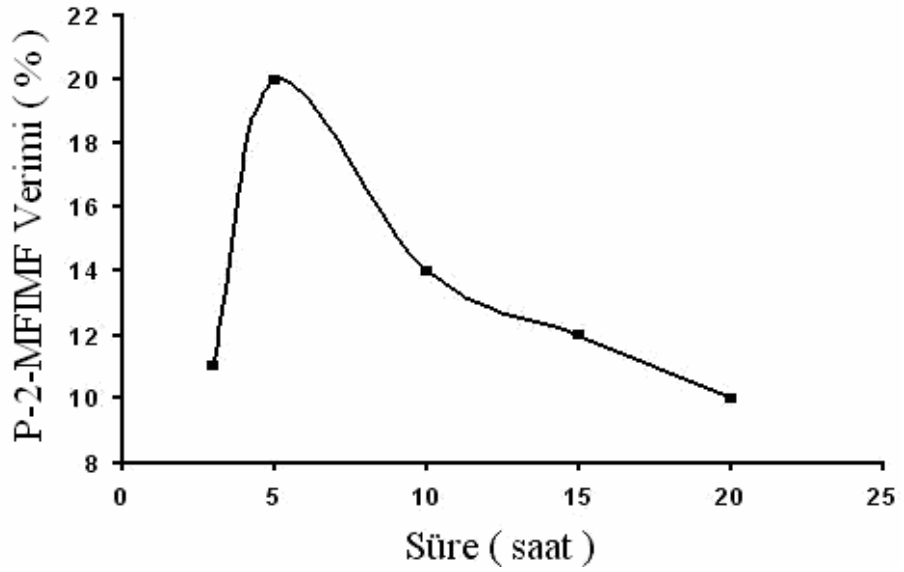
Oksitleyici olarak hava oksijeni kullanılarak 50°C ile 90°C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın artışıyla 80°C'ye kadar verimin arttığı, 90°C'de ise oluşan polimerin parçalanması nedeniyle verimin düştüğü görüldü. 3 saat ile 20 saat arasında farklı sürelerde yapılan deneyler için en yüksek verimin 5 saatlik reaksiyon sonucu elde edildiği görülmüştür. Farklı reaksiyon şartlarında elde edilen verim miktarları Çizelge 3.1.1.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1.1.2. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	[2-MFIMF] ₀ (mol / L.)	[KOH] ₀ (mol / L.)	Hava O ₂ (L / sa)	P-2-MFIMF Verimi (%)
1	50	5	0,064	0,067	8,5	8
2	60	5	0,064	0,067	8,5	11
3	70	5	0,064	0,067	8,5	12
4	80	5	0,064	0,067	8,5	20
5	90	5	0,064	0,067	8,5	10
6	80	3	0,064	0,067	8,5	11
7	80	10	0,064	0,067	8,5	14
8	80	15	0,064	0,067	8,5	12
9	80	20	0,064	0,067	8,5	10



Şekil 3.1.1.2.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın P-2-MFIMF verimi üzerine etkisi



Şekil 3.1.1.2.2. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda reaksiyon süresinin P-2-MFIMF verimi üzerine etkisi

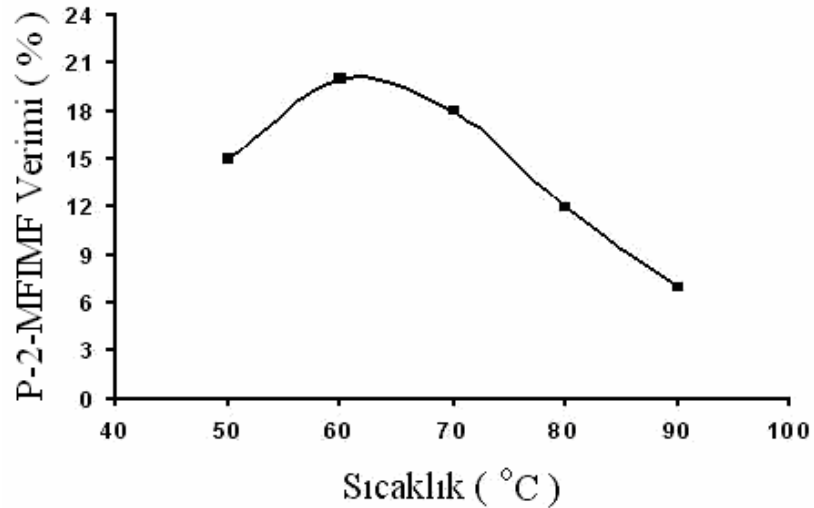
3.1.1.3. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün H₂O₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Oksitleyici olarak H₂O₂ kullanılan deneylerde en yüksek P-2-MFIMF veriminin elde edildiği reaksiyon sıcaklığının 60°C olduğu görüldü. 60°C'nin üzerine çıkıldıkça termal parçalanma sonucu polimer veriminde düşme gözlemlendi. Reaksiyon

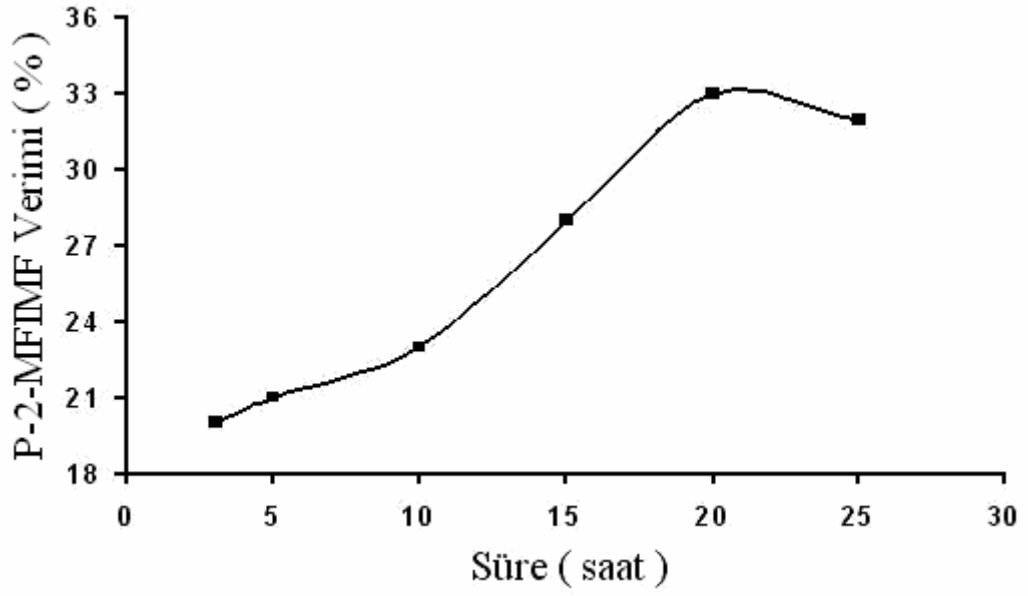
süresinin verime etkisinin belirlenmesi için 3 saat ile 25 saat arasında çeşitli sürelerde deneyler yapıldı. En yüksek verimin %33 ile 20 saatlik deneyden elde edildiği görüldü. Baz derişimi monomerin 2 katından fazla olması durumunda polimere dönüşüm gerçekleşmedi. Oksidant derişiminin artışı da P-2-MFIMF verimini olumsuz etkilemiştir. Farklı reaksiyon şartlarında elde edilen verim miktarları Çizelge 3.1.1.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.1.1.3. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol’ün H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

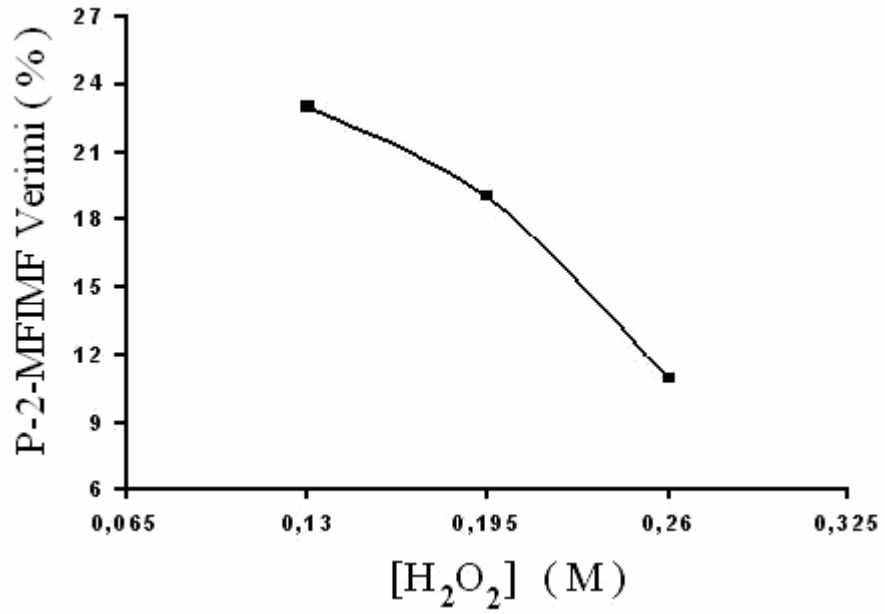
Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	[2-MFIMF] ₀ (mol / L.)	[KOH] ₀ (mol / L.)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol / L.)	P-2-MFIMF Verimi (%)
1	50	3	0,064	0,134	0,130	15
2	60	3	0,064	0,134	0,130	20
3	70	3	0,064	0,134	0,130	18
4	80	3	0,064	0,134	0,130	12
5	90	3	0,064	0,134	0,130	7
6	60	5	0,064	0,134	0,130	21
7	60	10	0,064	0,134	0,130	23
8	60	15	0,064	0,134	0,130	28
9	60	20	0,064	0,134	0,130	33
10	60	25	0,064	0,134	0,130	32
11	60	10	0,064	0,134	0,195	19
12	60	10	0,064	0,134	0,260	11
13	90	10	0,064	0,067	0,065	15
14	80	10	0,064	0,067	0,065	6



Şekil 3.1.1.3.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol’ün H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın P-2-MFIMF verimi üzerine etkisi



Şekil 3.1.1.3.2. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda reaksiyon süresinin P-2-MFIMF verimi üzerine etkisi



Şekil 3.1.1.3.3. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda H_2O_2 derişiminin P-2-MFIMF verimi üzerine etkisi

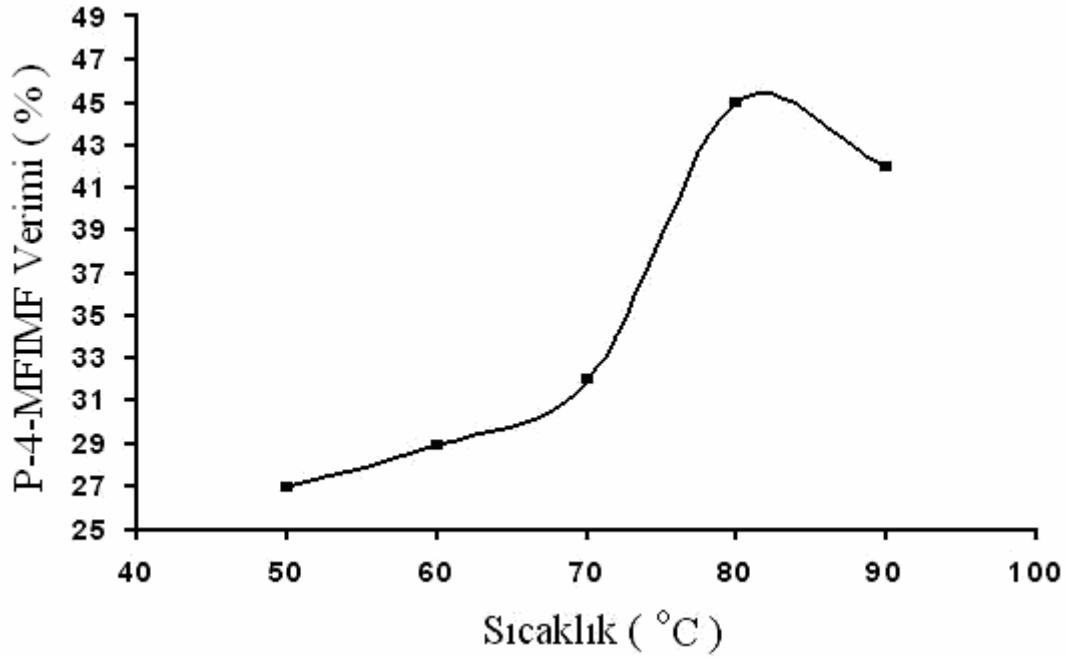
3.1.2. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün Farklı Oksidantlar Eşliğinde Oksidatif Polikondenzasyonu

3.1.2.1. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

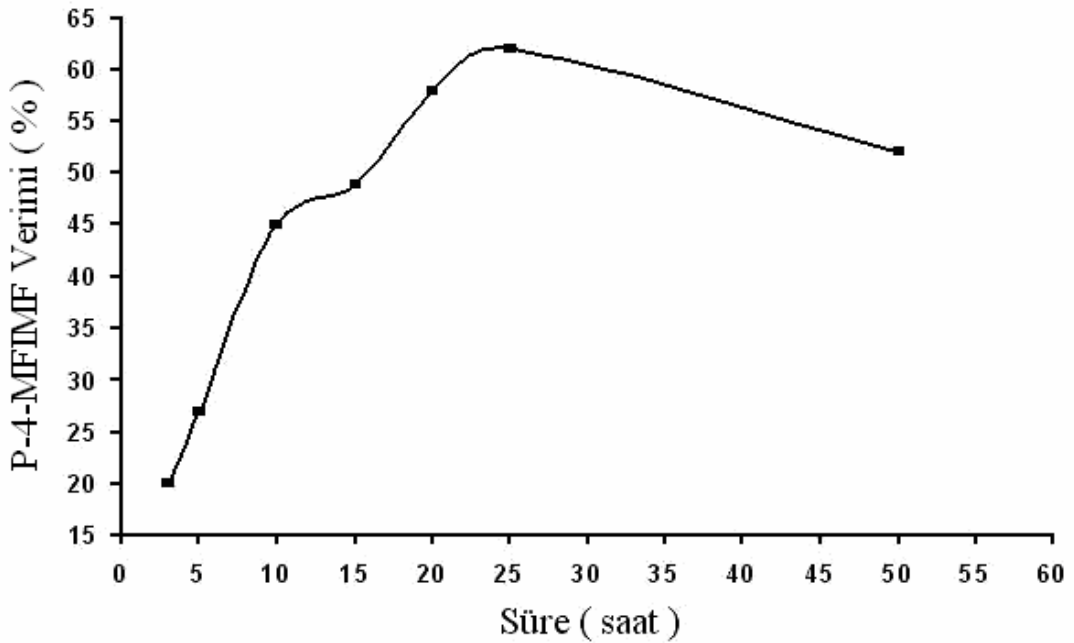
Oksitleyici olarak NaOCl kullanılarak 50°C ile 90°C arasında değişen sıcaklıklarda gerçekleştirilen deneylerde sıcaklığın artışıyla 80°C'ye kadar verimin arttığı, 90°C'de ise ürünün yeniden monomere parçalanması nedeniyle verimin düştüğü görüldü. Reaksiyon süresinin polimerizasyona etkisini incelemek için 3 saat ile 50 saat arasında farklı sürelerde gerçekleştirilen deneylerde en yüksek verimin %62 ile 25 saatte elde edildiği görüldü. Diğer reaksiyon şartlarının P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi Çizelge 3.1.2.1'de ayrıntılı olarak görülmektedir.

Çizelge 3.1.2.1. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

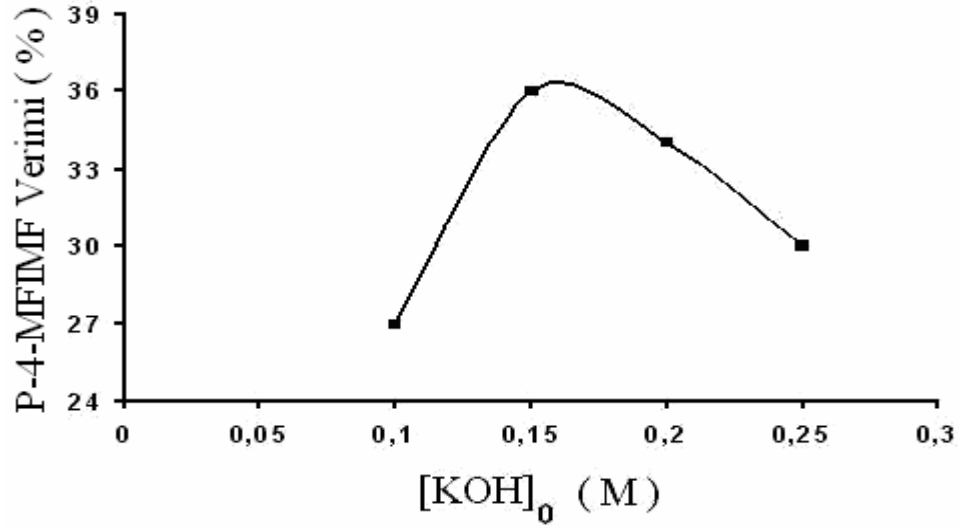
Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	[4-MFIMF] ₀ (mol / L.)	[KOH] ₀ (mol / L.)	[NaOCl] ₀ (mol / L.)	P-4-MFIMF Verimi (%)
1	50	10	0,05	0,10	0,105	27
2	60	10	0,05	0,10	0,105	29
3	70	10	0,05	0,10	0,105	32
4	80	10	0,05	0,10	0,105	45
5	90	10	0,05	0,10	0,105	42
6	80	3	0,05	0,10	0,105	20
7	80	5	0,05	0,10	0,105	27
8	80	15	0,05	0,10	0,105	46
9	80	20	0,05	0,10	0,105	58
10	80	25	0,05	0,10	0,105	62
11	80	50	0,05	0,10	0,105	52
12	80	5	0,05	0,10	0,158	39
13	80	5	0,05	0,10	0,210	45
14	80	5	0,05	0,10	0,315	39
15	80	5	0,05	0,10	0,420	38
16	80	5	0,05	0,10	0,525	36
17	80	5	0,05	0,15	0,105	36
18	80	5	0,05	0,20	0,105	34
19	80	5	0,05	0,25	0,105	30



Şekil 3.1.2.1.1. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi



Şekil 3.1.2.1.2. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda reaksiyon süresinin P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi



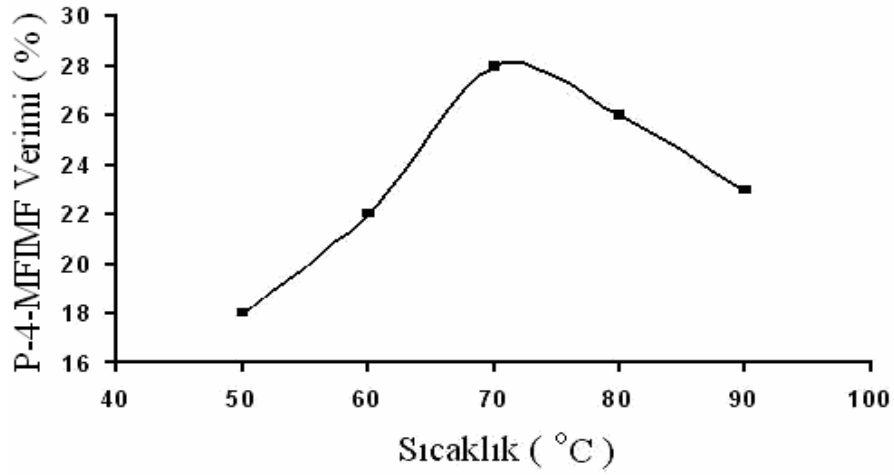
Şekil 3.1.2.1.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda KOH derişiminin P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi

3.1.2.2. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün Hava Oksijeni ile Oksidatif Polikondenzasyonu

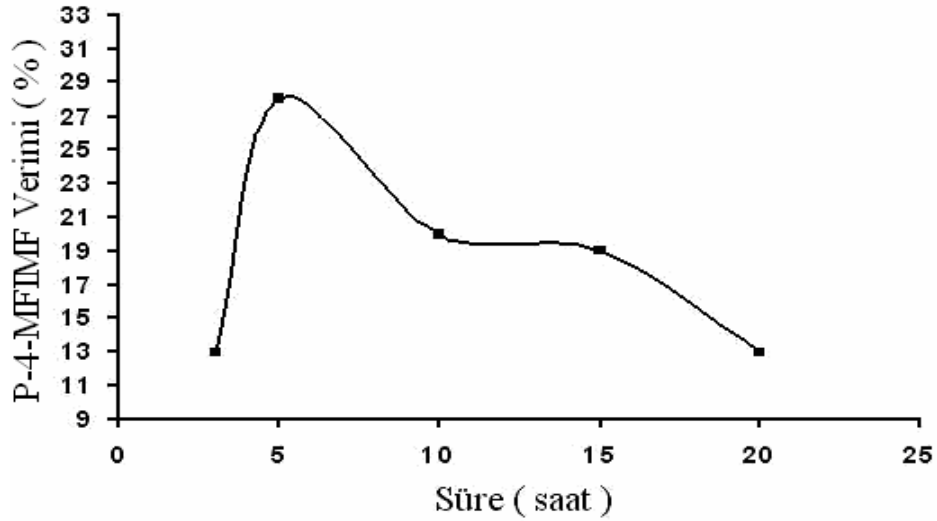
Hava oksijeninin oksidant olarak kullanıldığı deneylerde en uygun sıcaklığın belirlenmesi için 50°C ile 90°C arasında değişen sıcaklıklarda çalışıldı ve 70°C'ye kadar verimin arttığı, daha yüksek sıcaklıklarda termal etki sonucu polimer zincirlerinin parçalanmasıyla verimin düştüğü gözlemlendi. En yüksek verimin elde edildiği reaksiyon süresi 5 saat olarak tespit edildi. Farklı reaksiyon şartlarında elde edilen verim miktarları Çizelge 3.1.2.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.1.2.2. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	[4-MFIMF] ₀ (mol / L.)	[KOH] ₀ (mol / L.)	Hava O ₂ (L / sa)	P-4-MFIMF Verimi (%)
1	50	5	0,067	0,067	8,5	18
2	60	5	0,067	0,067	8,5	22
3	70	5	0,067	0,067	8,5	28
4	80	5	0,067	0,067	8,5	26
5	90	5	0,067	0,067	8,5	23
6	70	3	0,067	0,067	8,5	13
7	70	10	0,067	0,067	8,5	20
8	70	15	0,067	0,067	8,5	19
9	70	20	0,067	0,067	8,5	13



Şekil 3.1.2.2.1. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi



Şekil 3.1.2.2.2. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda reaksiyon süresinin P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi

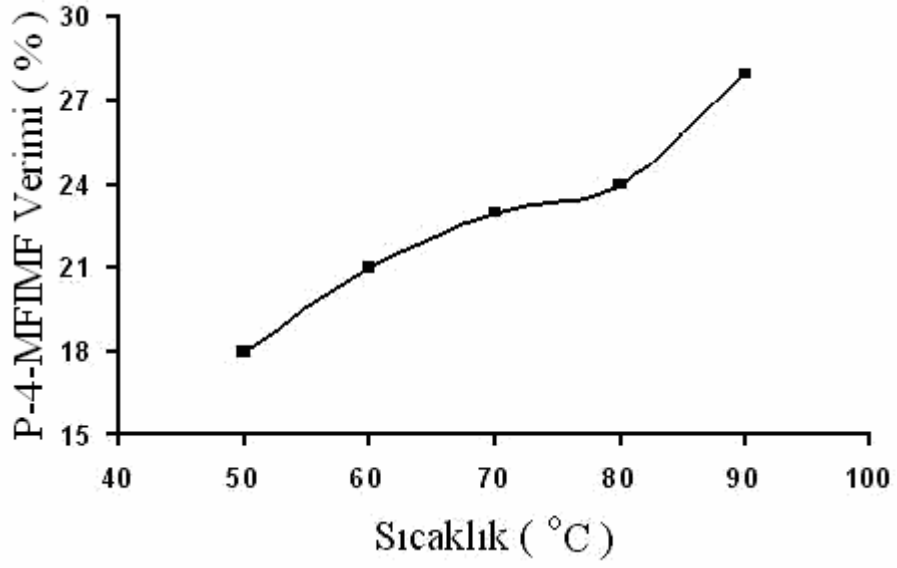
3.1.2.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün H₂O₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Oksitleyici olarak H₂O₂ kullanılan deneylerde sıcaklığın artırılmasıyla reaksiyon veriminin sürekli artış gösterdiği görülmüştür. En yüksek verimin 90°C sıcaklık ve 20 saatlik reaksiyon süresinde %42 olarak elde edildiği görülmüştür.

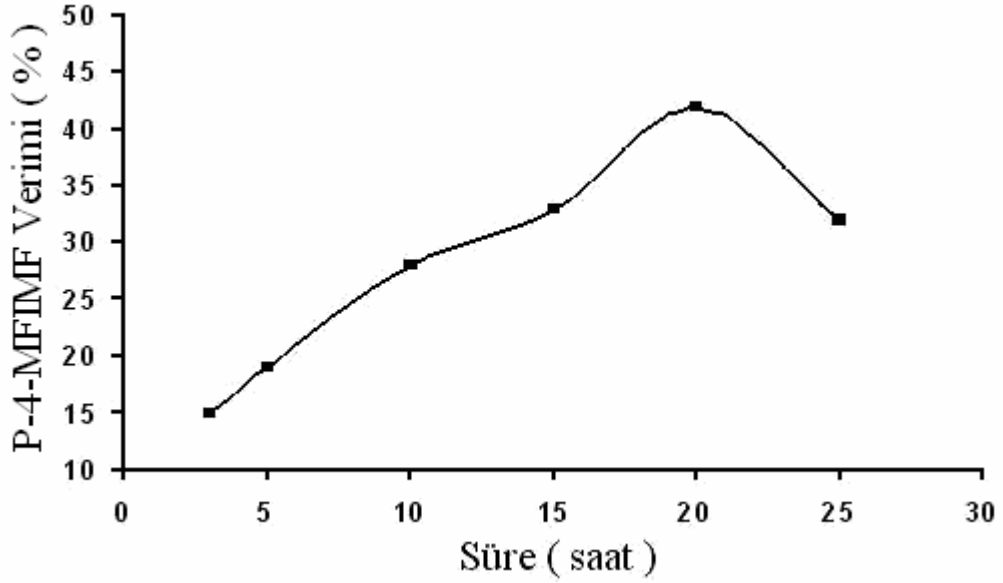
Diğer reaksiyon şartlarının P-4-MFIMF verimine etkisi Çizelge 3.1.2.3'den görülmektedir. Buna göre H₂O₂ miktarının artışı oluşan ürünün verimini düşürürken KOH miktarındaki artış 1:3 (monomer:baz) oranına kadar verimde artışa sebep olmuştur. Daha fazla baz miktarı ise P-4-MFIMF verimini olumsuz etkilemiştir.

Çizelge 3.1.2.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün H₂O₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

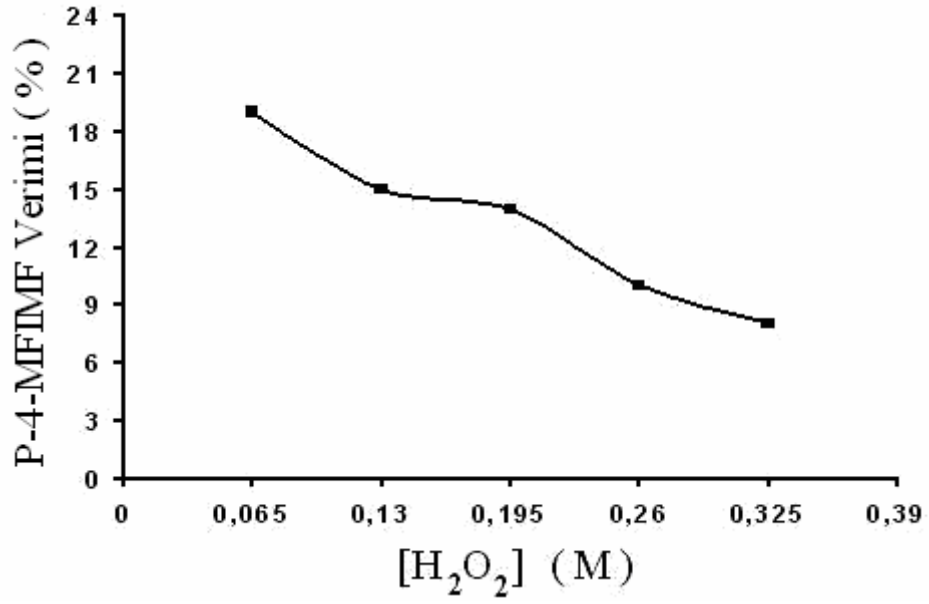
Deney No	Sıcaklık (°C)	Zaman (saat)	[4-MFIMF] ₀ (mol / L.)	[KOH] ₀ (mol / L.)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol / L.)	P-4-MFIMF Verimi (%)
1	50	10	0,067	0,134	0,065	18
2	60	10	0,067	0,134	0,065	21
3	70	10	0,067	0,134	0,065	23
4	80	10	0,067	0,134	0,065	24
5	90	10	0,067	0,134	0,065	28
6	90	3	0,067	0,134	0,065	15
7	90	5	0,067	0,134	0,065	19
8	90	15	0,067	0,134	0,065	33
9	90	20	0,067	0,134	0,065	42
10	90	25	0,067	0,134	0,065	32
11	90	5	0,067	0,134	0,130	15
12	90	5	0,067	0,134	0,195	14
13	90	5	0,067	0,134	0,260	10
14	90	5	0,067	0,134	0,325	8
15	90	5	0,067	0,201	0,065	38
16	90	5	0,067	0,268	0,065	34
17	90	5	0,067	0,335	0,065	28



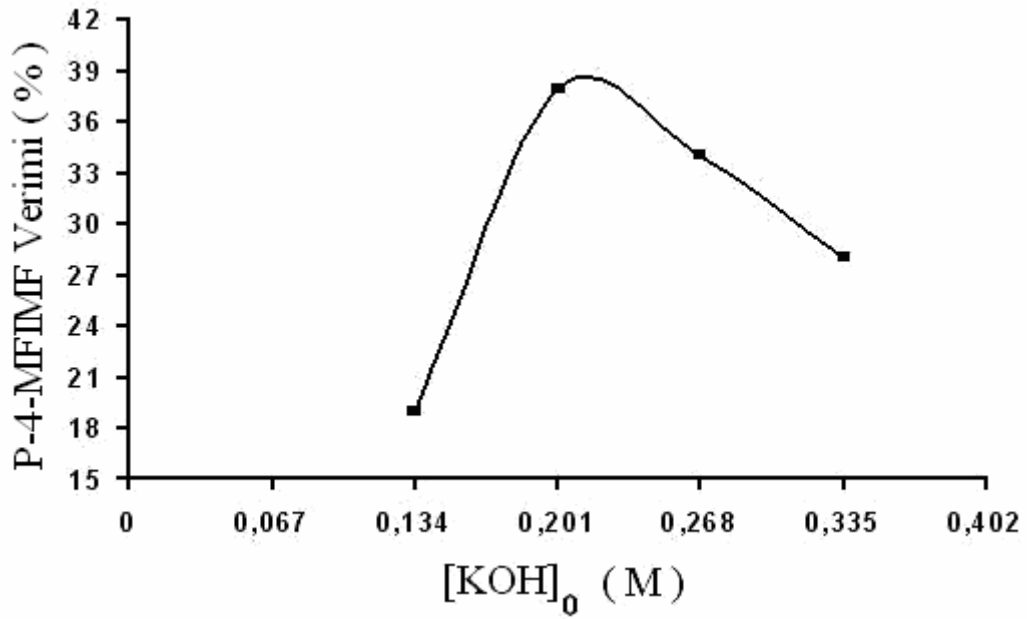
Şekil 3.1.2.3.1. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi



Şekil 3.1.2.3.2. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda reaksiyon süresinin P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi



Şekil 3.1.2.3.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün H₂O₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda H₂O₂ derişiminin P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi



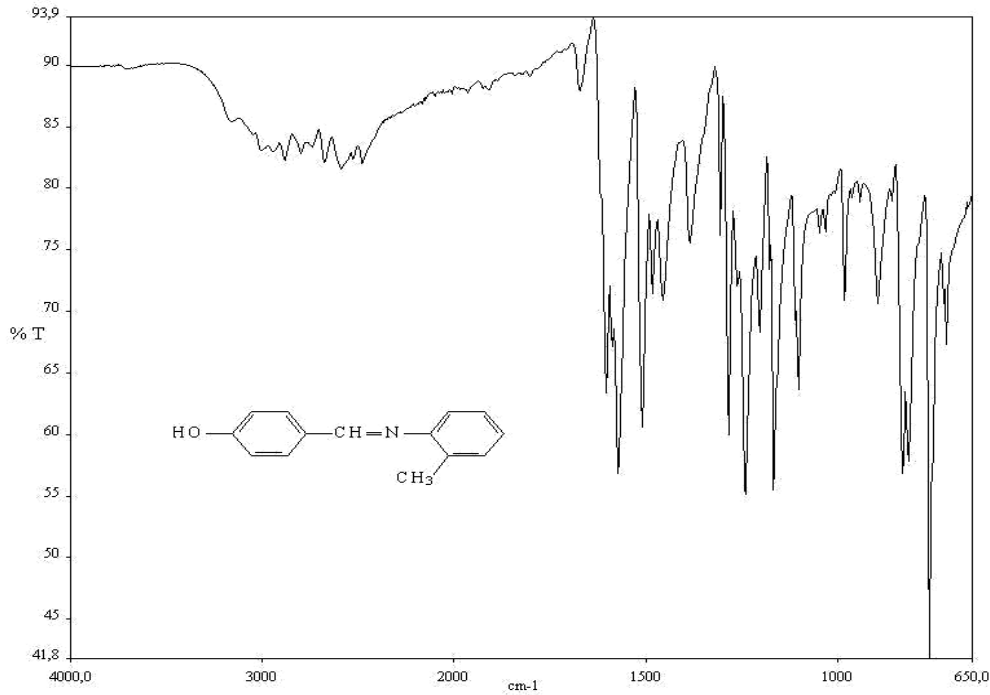
Şekil 3.1.2.3.4. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün H₂O₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda KOH derişiminin P-4-MFIMF verimi üzerine etkisi

3.2. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

3.2.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları

3.2.1.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu

4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ATR / FTIR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 3.2.1.1'de verilmiştir. Spektruma ait değerler Çizelge 3.2.1.1'de gösterilmiştir.



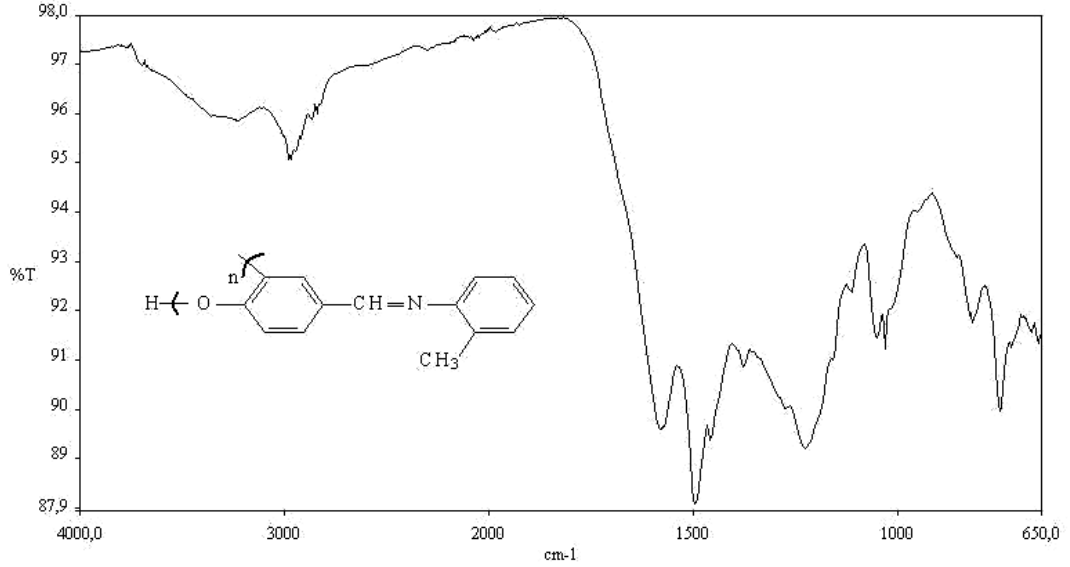
Şekil 3.2.1.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu

Çizelge 3.2.1.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Verileri

<u>Frekans (cm⁻¹)</u>	<u>Titreşim türü</u>
3174	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3047	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2944	Alifatik C-H gerilme titreşimi (-CH ₃)
1604	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1573, 1510, 1456	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1286	Ar-O gerilme titreşimi
1242	O-H eğilme titreşimi

3.2.1.2. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu

Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ATR / FTIR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 3.2.1.2'de verilmiştir. Spektruma ait değerler çizelge 3.2.1.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2.1.2. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu

Çizelge 3.2.1.2: Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Verileri

<u>Frekans (cm⁻¹)</u>	<u>Titreşim türü</u>
3361	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3011	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2982	Alifatik C-H gerilme titreşimi (-CH ₃)
1582	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1498 , 1459	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1278	Ar-O gerilme titreşimi
1227	O-H eğilme titreşimi

4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol (2-MFIMF) ve polimerine (P-2-MFIMF) ait FT-IR spektrumları incelendiğinde iki spektrum arasındaki en belirgin fark monomere ait spektrumdaki piklerin daha keskin oluşudur. Bunun nedeni

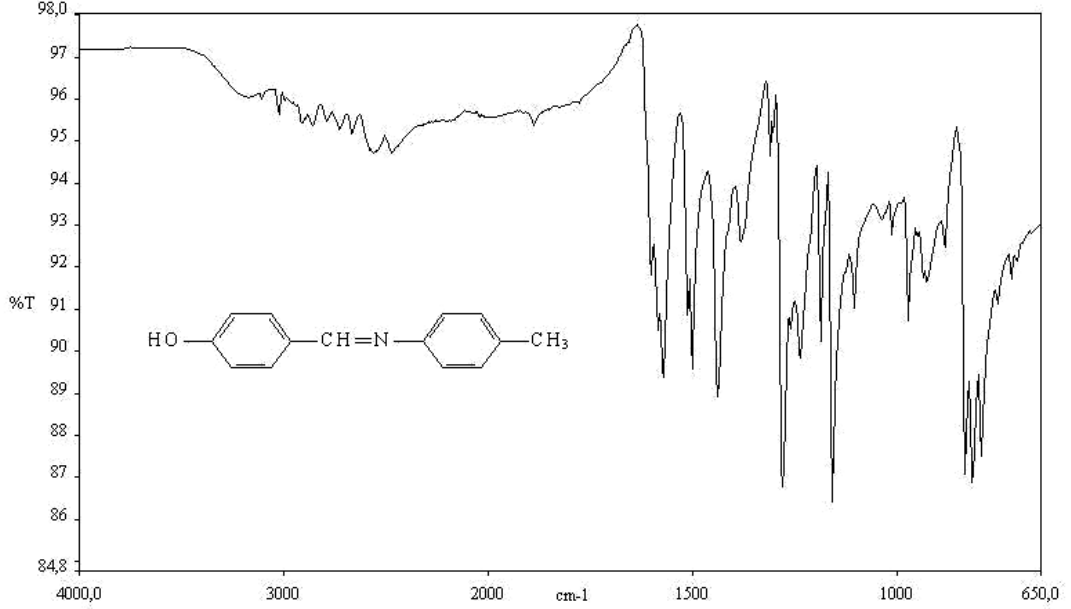
polikonjuge bağ yapısına sahip olan polimerin daha geniş dalga sayısı aralığında infrared ışığı absorblamasıdır.

2-MFIMF'ün IR spektrumuna bakıldığında –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekanslarının sırasıyla 3174 cm^{-1} ve 1242 cm^{-1} olduğu görülür. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1573, 1510 ve 1456 cm^{-1} 'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi ise 1286 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 3047 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme titreşimi, 2944 cm^{-1} 'de ise –CH₃ grubuna ait alifatik C-H gerilme titreşimi görülmektedir. 1604 cm^{-1} 'de ise imin bağına ait karakteristik pik görülmektedir.

P-2-MFIMF'ün IR spektrumunda monomere benzer pikler gözlenmekle beraber polikonjuge yapı nedeniyle frekans değerlerinde bazı kaymalar görülür. Buna göre P-2-MFIMF'e ait spektrumda –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansları 3361 cm^{-1} ve 1227 cm^{-1} 'de, halka içi C=C bağına ait gerilme titreşimi 1498 cm^{-1} ve 1459 cm^{-1} 'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1278 cm^{-1} 'de, aromatik ve alifatik (CH₃) C-H gerilme titreşimi 3011 cm^{-1} ve 2982 cm^{-1} 'de, imin grubuna ait –C=N- gerilme titreşimi ise 1582 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bunun yanında P-2-MFIMF'e ait FT-IR spektrumunda 1377 cm^{-1} 'de 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 gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Polimere ait ¹H-NMR spektrumu da ileride açıklanacağı gibi bu mekanizmayı desteklemektedir.

3.2.1.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu

4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ATR / FTIR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 3.2.1.3'de verilmiştir. Spektruma ait değerler Çizelge 3.2.1.3'de gösterilmiştir.



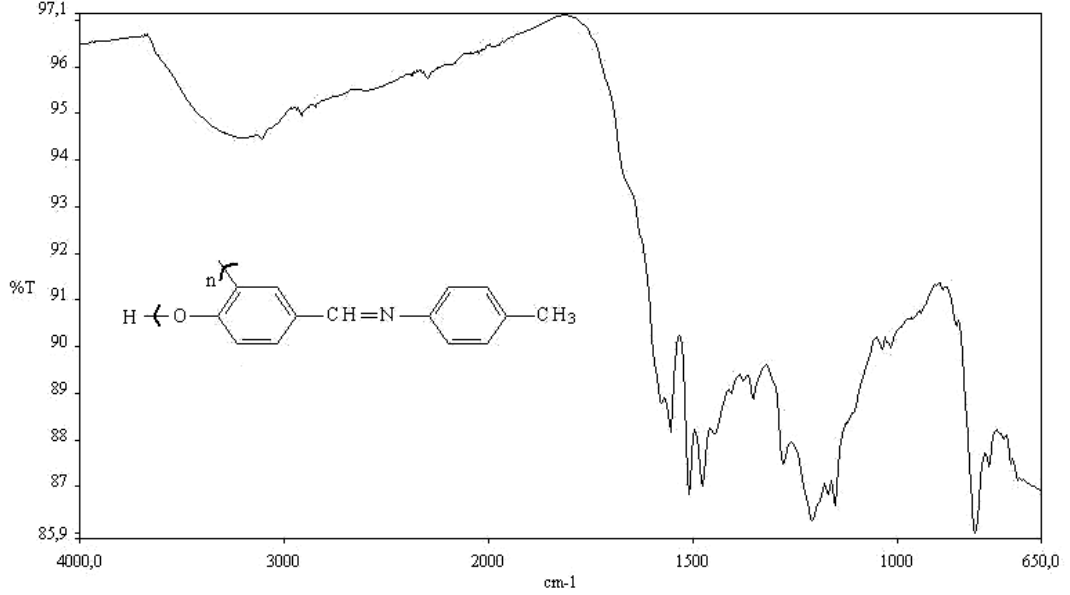
Şekil 3.2.1.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu

Çizelge 3.2.1.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Verileri

<u>Frekans (cm⁻¹)</u>	<u>Titreşim türü</u>
3223	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3027	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2916	Alifatik C-H gerilme titreşimi (-CH ₃)
1605	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1587, 1504, 1441	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1283	Ar-O gerilme titreşimi
1240	O-H eğilme titreşimi

3.2.1.4. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu

Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ATR / FTIR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 3.2.1.4'de verilmiştir. Spektruma ait değerler Çizelge 3.2.1.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.2.1.4. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Spektrumu

Çizelge 3.2.1.4. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün FT-IR Verileri

<u>Frekans (cm⁻¹)</u>	<u>Titreşim türü</u>
3305	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3035	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2916	Alifatik C-H gerilme titreşimi (-CH ₃)
1580	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1512, 1479, 1445	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1280	Ar-O gerilme titreşimi
1211	O-H eğilme titreşimi

4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol (4-MFIMF) ve polimerine (P-4-MFIMF) ait FT-IR spektrumları incelendiğinde iki spektrum arasındaki en belirgin fark monomere ait spektrumdaki piklerin daha keskin oluşudur. Bu farkın nedeni de

2-MFIMF ve polimerinde olduğu gibi polikonjuge bağ yapısına sahip polimerin daha geniş frekans aralığında absorpsiyon yapmasıdır.

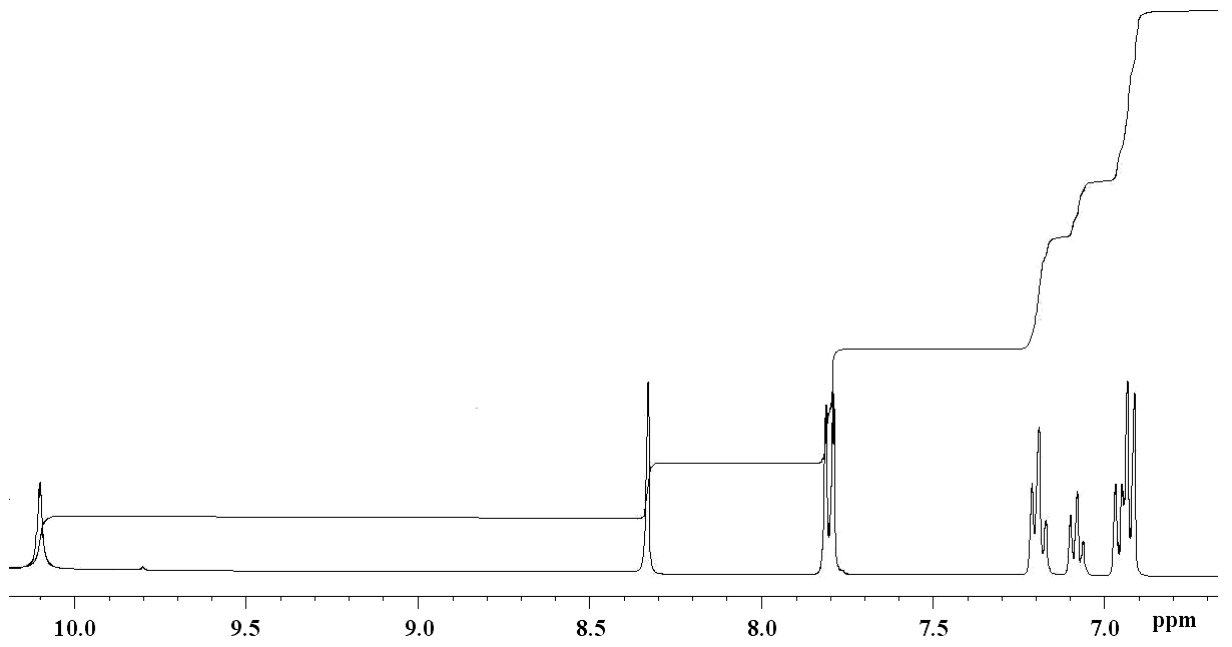
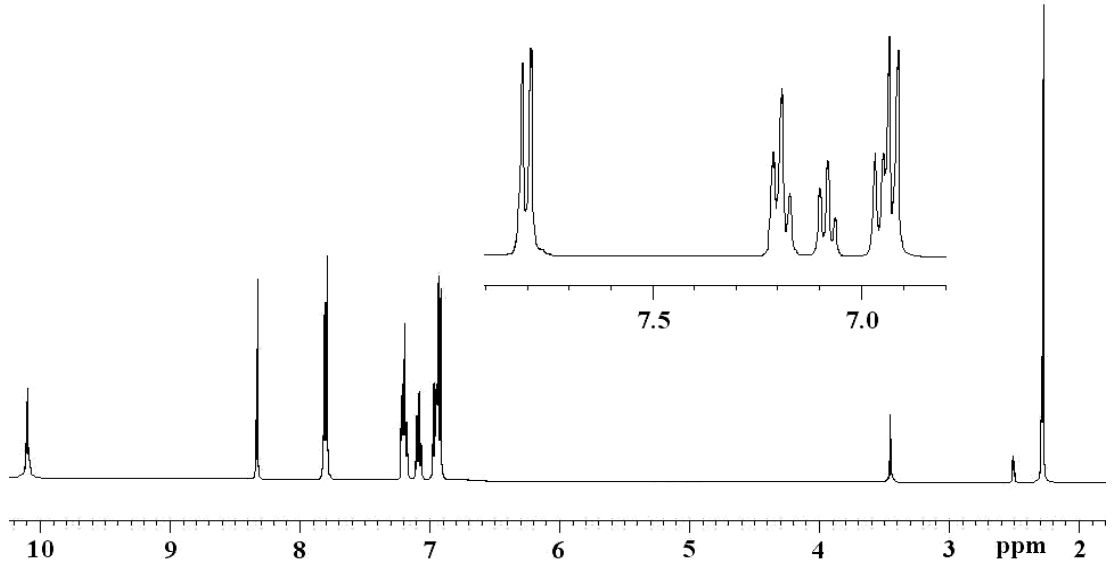
4-MFIMF'ün IR spektrumuna bakıldığında –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekanslarının sırasıyla 3223 cm^{-1} ve 1240 cm^{-1} olduğu görülür. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1587, 1504 ve 1441 cm^{-1} 'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi ise 1283 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 3027 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme titreşimi, 2916 cm^{-1} 'de ise –CH₃ grubuna ait alifatik C-H gerilme titreşimi görülmektedir. 1605 cm^{-1} 'de ise imin bağına ait karakteristik pik görülmektedir.

P-4-MFIMF'ün IR spektrumunda monomere benzer pikler gözlenmekle beraber polikonjuge yapı nedeniyle frekans değerlerinde bazı kaymalar görülür. Buna göre P-4-MFIMF'e ait spektrumda –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansları 3305 cm^{-1} ve 1211 cm^{-1} 'de, halka içi C=C bağına ait gerilme titreşimi 1512, 1479 ve 1445 cm^{-1} 'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1280 cm^{-1} 'de, aromatik ve alifatik (CH₃) C-H gerilme titreşimi 3035 cm^{-1} ve 2916 cm^{-1} 'de, imin grubuna ait –C=N- gerilme titreşimi ise 1580 cm^{-1} 'de görülmektedir. Bunun yanında P-2-MFIMF'e ait FT-IR spektrumunda 1355 cm^{-1} 'de C-O-C gerilme titreşimine ait pik ortaya çıkmaktadır. Bu durum yine 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 gerçekleştiğini doğrulamaktadır.

3.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin ¹H-NMR Spektrumları

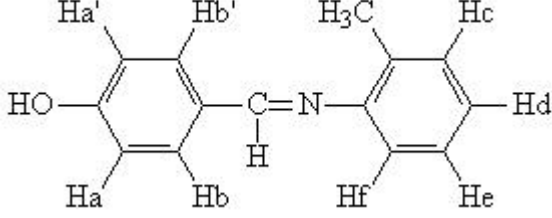
3.2.2.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR Spektrumu

4-[(2-metilfenil)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 3.2.2.1'de verilmiştir.



Şekil 3.2.2.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR spektrumu

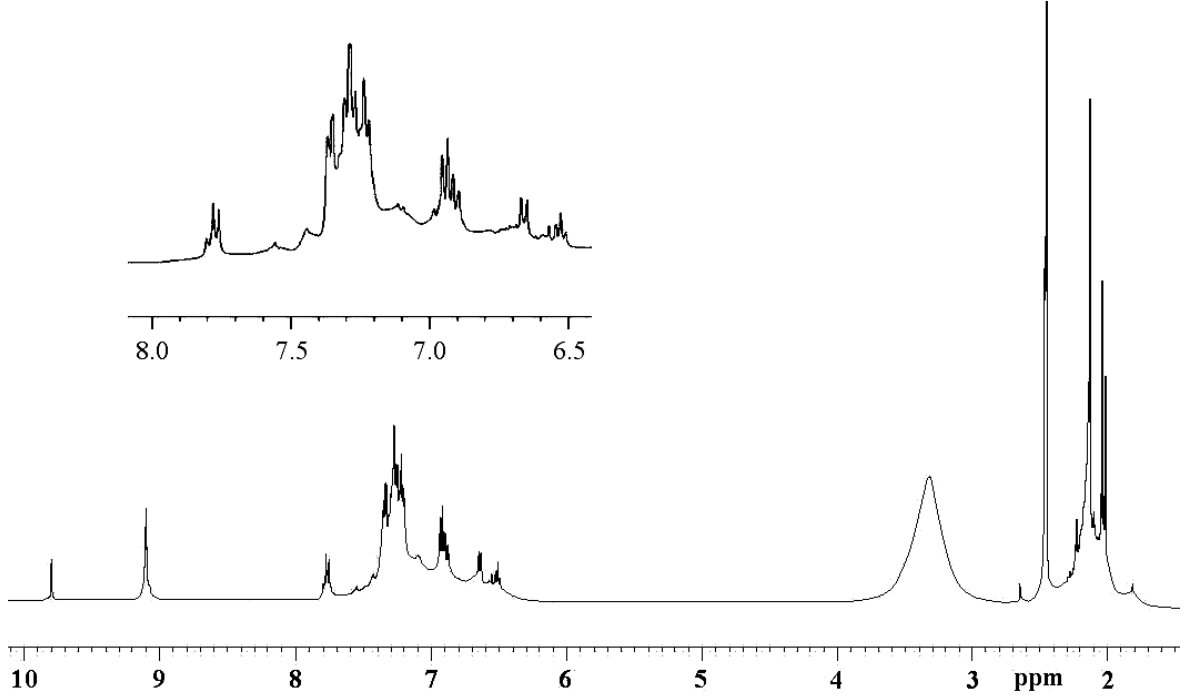
Çizelge 3.2.2.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR verileri

							
Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojenler							
-OH	CH=N-	Ha , Ha'	Hb , Hb'	Hc	Hd	He , Hf	-CH ₃
10,10	8,34	6,93	7,80	6,96	7,08	7,19	2,28
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1H	1H	2H	2H	1H	1H	2H	3H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	İkili	Üçlü	Üçlü	Tekli

2-MFIMF'ün ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki –OH, -CH=N- ve -CH₃ grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlenmektedir. Buna göre; 10,10 ppm'de –OH (Tekli, 1H), 8,34 ppm'de –CH=N- (Tekli, 1H), 2,28 ppm'de –CH₃ (Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar 6,93 ppm (İkili, 2H), 6,96 ppm (İkili, 1H), 7,08 ppm (Üçlü, 1H), 7,19 ppm (Üçlü, 2H) ve 7,80 ppm (İkili, 2H) olarak gözlenmiş ve Çizelge 3.2.2.1'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir. Spektrumdaki integrasyon alanları incelendiğinde Çizelge 3.2.2.1'de He ve Hf olarak simgelenen protonların 7,19 ppm'de üçlü pik halinde çakışık olarak yer aldığı görülür.

3.2.2.2. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR Spektrumu

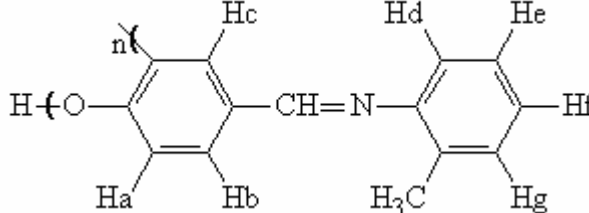
Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR analizi SiMe₄ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d₆ kullanıldı. Spektrum Şekil 3.2.2.2'de verilmiştir.



Şekil 3.2.2.2. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR spektrumu

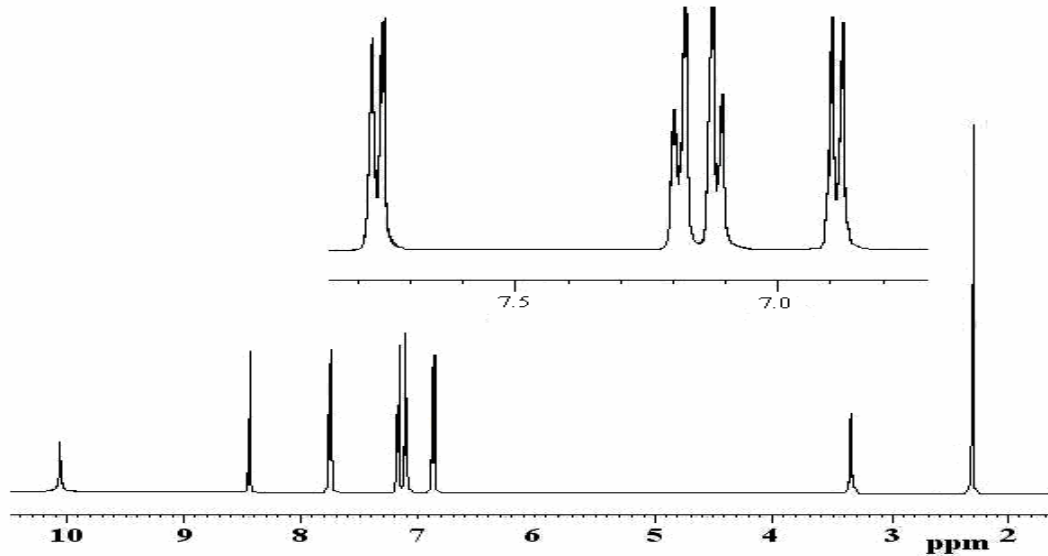
P-2-MFIMF'ün ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki -OH, -CH=N- ve -CH₃ grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlenmektedir. Buna göre 9,80 ppm'de -OH (Tekli, 1H), 9,11 ppm'de -CH=N- (Tekli, 1H), 2,44 ppm'de -CH₃ (Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar; 6,52 ppm (Üçlü, 1H), 6,66 ppm (İkili, 1H), 6,93 ppm (Üçlü, 1H), 7,23 ppm (İkili, 1H), 7,29 ppm (Üçlü, 1H), 7,78 ppm (Üçlü, 1H) ve 7,36 ppm (İkili, 1H) olarak gözlenmiştir. Bu verilerin ait olduğu protonlar Çizelge 3.2.2.2'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Çizelge 3.2.2.2. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR verileri

									
Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojenler									
-OH	CH=N-	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf	Hg	-CH ₃
9,80	9,11	6,52	6,66	6,93	7,36	7,78	7,29	7,23	2,44
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	3H
Tekli	Tekli	Üçlü	İkili	Üçlü	İkili	Üçlü	Üçlü	İkili	Tekli

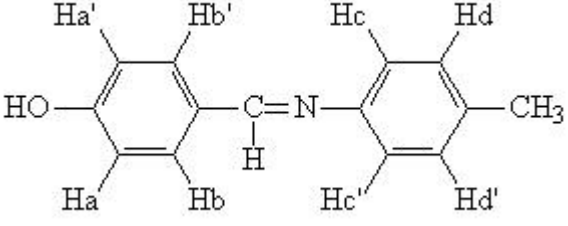
3.2.2.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR Spektrumu

4-[(4-metilfenil)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 3.2.2.3'de verilmiştir.



Şekil 3.2.2.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR spektrumu

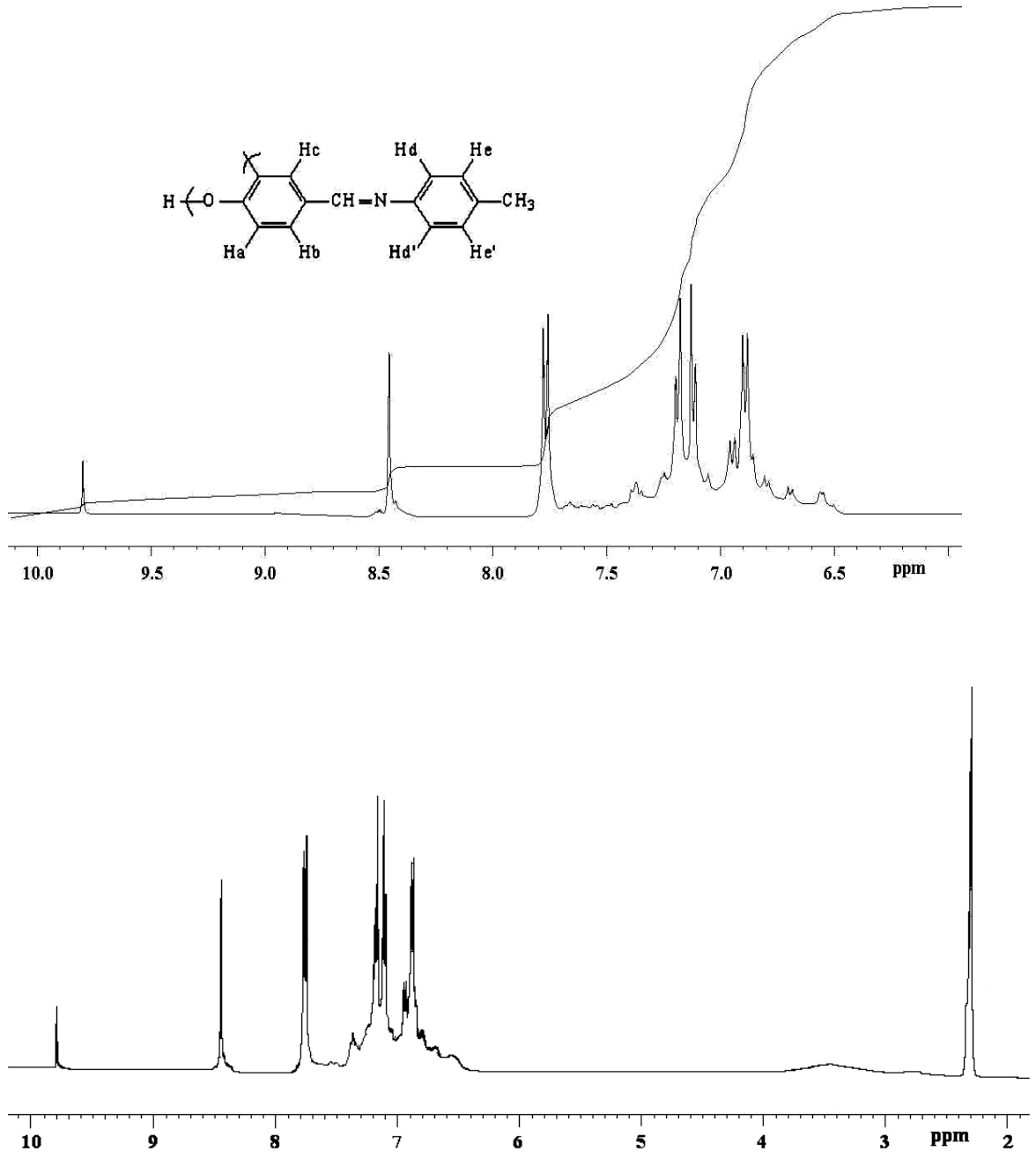
Çizelge 3.2.2.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR verileri

						
Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojenler						
-OH	CH=N-	Ha , Ha'	Hb , Hb'	Hc , Hc'	Hd , Hd'	-CH ₃
10,06	8,45	6,89	7,77	7,12	7,19	2,31
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1H	1H	2H	2H	2H	2H	3H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	İkili	İkili	Tekli

4-MFIMF'ün ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki –OH, –CH=N- ve –CH₃ grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlenmektedir. Buna göre 10,06 ppm'de –OH (Tekli, 1H), 8,45 ppm'de –CH=N- (Tekli, 1H), 2,31 ppm'de –CH₃ (Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar; 6,89 ppm (İkili, 2H), 7,12 ppm (İkili, 2H), 7,19 ppm (İkili, 2H) ve 7,77 ppm (İkili, 2H) olarak gözlenmiştir. 3,34 ppm'de çözücüye ait pik görülmektedir. Bu verilerin ait olduğu protonlar Çizelge 3.2.2.3'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

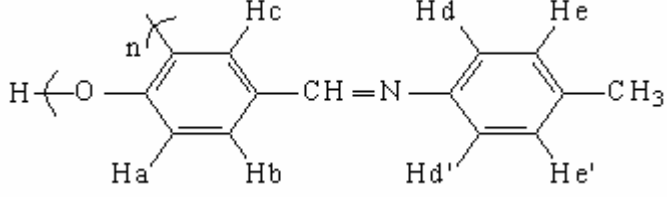
3.2.2.4. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR Spektrumu

Poli-4-[(4-metilfenil)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 3.2.2.4'de verilmiştir.



Şekil 3.2.2.4. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR spektrumu

Çizelge 3.2.2.4. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹H-NMR verileri

							
Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojenler							
-OH	CH=N-	Ha	Hb	Hc	Hd , Hd'	He , He'	-CH ₃
9,80	8,45	6,90	7,77	6,95	7,12	7,19	2,31
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1H	1H	1H	1H	1H	2H	2H	3H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	İkili	İkili	İkili	Tekli

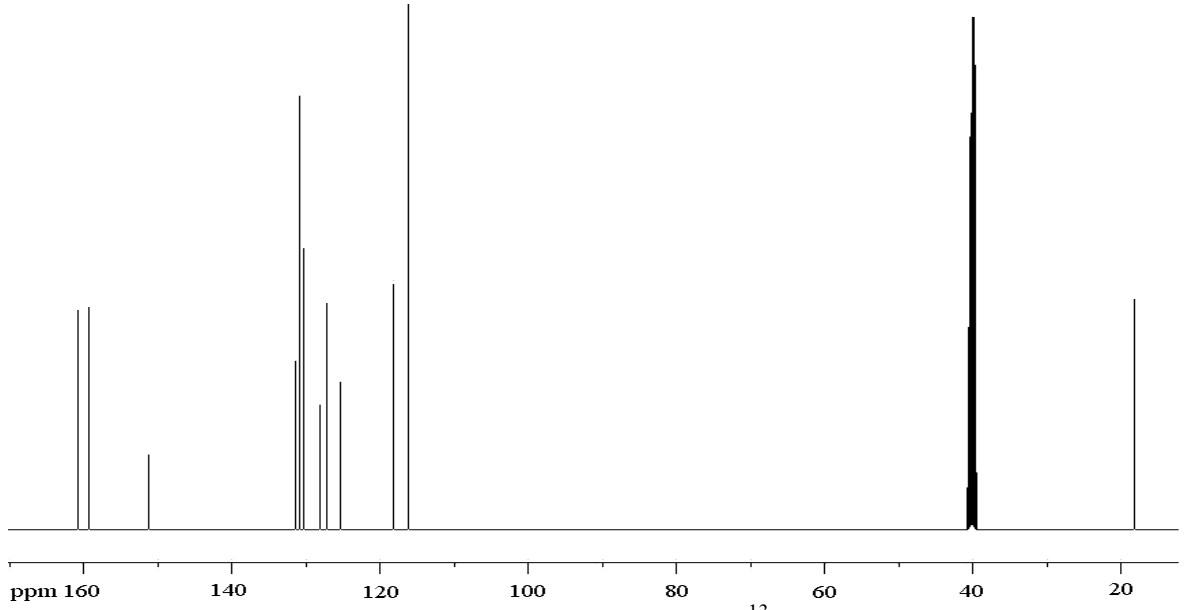
P-4-MFIMF'ün ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki –OH, -CH=N- ve –CH₃ grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlenmektedir. Buna göre 9,80 ppm'de –OH (Tekli, 1H), 8,45 ppm'de –CH=N- (Tekli, 1H), 2,31 ppm'de –CH₃ (Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar; 6,90 ppm (İkili, 1H), 6,95 ppm (İkili, 1H) 7,12 ppm (İkili, 2H), 7,19 ppm (İkili, 2H) ve 7,77 ppm (İkili, 1H) olarak gözlenmiştir. Bu verilerin ait olduğu protonlar Çizelge 3.2.2.4'de ayrıntılı olarak verilmiştir.

Spektrumdaki piklerin integral alanları incelendiğinde imin protonunun integrasyon alanının –OH pikine ait integrasyon alanından daha fazla olduğu görülür. Bu sonuca göre reaksiyon mekanizması için önerilen olası iki durumun da polimerleşmede gerçekleştiği anlaşılmaktadır. İleride detaylı olarak verilecek olan reaksiyon mekanizmasında fenolik –OH grubuna göre orto konum radikallerinin yanı sıra oksifenilen radikallerinin de reaksiyona katıldığı ve her iki rezonans formunun polimer yapısında yer aldığı anlaşılmaktadır.

3.2.3. Sentezlenen Maddelerin ¹³C-NMR Spektrumları

3.2.3.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³C-NMR Spektrumu

4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³C-NMR analizi SiMe₄ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d₆ kullanıldı. Spektrum Şekil 3.2.3.1'de verilmiştir.



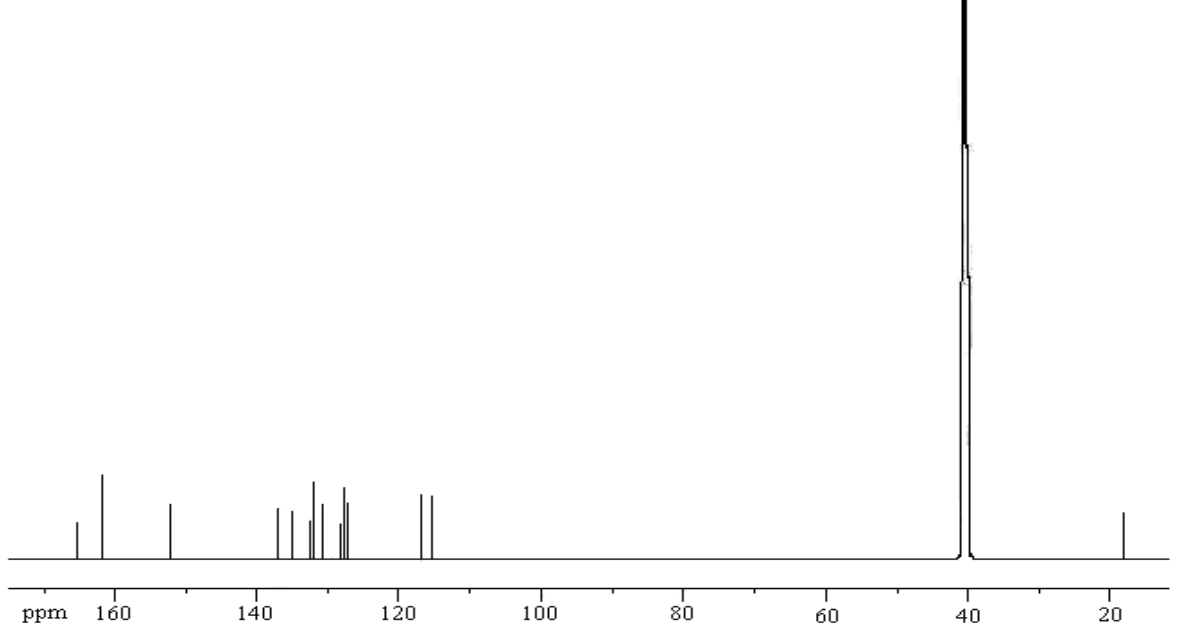
Şekil 3.2.3.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³C-NMR Spektrumu

Çizelge 3.2.3.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³C-NMR verileri

	δppm		δppm		δppm		δppm
C ₁ -ipso	159,31	C ₄ -ipso	128,10	C ₉ -ipso	131,50	C ₁₂ -H	127,22
C ₂ , C ₆ -H	118,21	C ₇ -H	160,70	C ₁₀ -H	130,40	C ₁₃ -H	116,20
C ₃ , C ₅ -H	130,90	C ₈ -ipso	151,30	C ₁₁ -H	125,42	C ₁₄ -H ₃	18,20

3.2.3.2. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³C-NMR Spektrumu

Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³C-NMR analizi SiMe₄ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d₆ kullanıldı. Spektrum Şekil 3.2.3.2' de verilmiştir.



Şekil 3.2.3.2. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³C-NMR Spektrumu

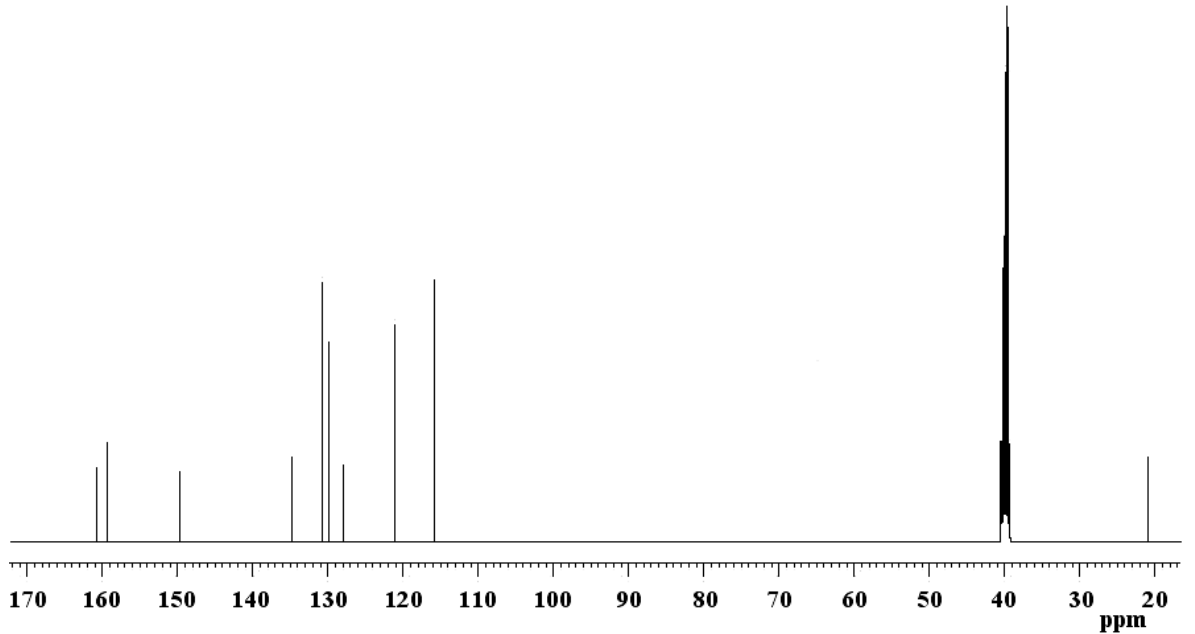
Çizelge 3.2.3.1. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³C-NMR verileri

	δppm		δppm		δppm		δppm
C ₁ -ipso	161,79	C ₃ , C ₅ -H	132,05	C ₉ -ipso	137,18	C ₁₃ -H	115,38
C ₂ , C ₆ -H (Terminal)	116,92	C ₄ -ipso	132,56	C ₁₀ -H	135,13	C ₁₄ -H	17,95
C ₂ , C ₆ -ipso	130,77	C ₇ -H	165,38	C ₁₁ -H	127,18		
	128,21	C ₈ -ipso	152,31	C ₁₂ -H	127,69		

2-MFIMF'e ait Çizelge 3.2.3.1'de yer alan verilerle P-2-MFIMF'e ait Çizelge 3.2.3.2'deki veriler karşılaştırıldığında polimerizasyonda moleküller arası C-C birleşmesinin olduğu 2 ve 6 numaralı C'lara ait kimyasal kayma değerlerinin 118,21 ppm'den 130,77 ve 128,21 ppm değerlerine kaydığı görülür. Polimerde terminal (uç) pozisyonda bulunan birimlere ait 2 ve 6 numaralı C'lara hidrojen bağlı olduğundan bunlara ait kimyasal kayma değeri monomere çok yakındır (116,92 ppm). Yapıdaki diğer karbon atomları için monomer ve polimerde gözlenen kimyasal kayma değerleri ise birbirine çok yakındır. Bunun nedeni bu karbon atomlarının polimerizasyonda aktif merkez olarak yer almamalarıdır.

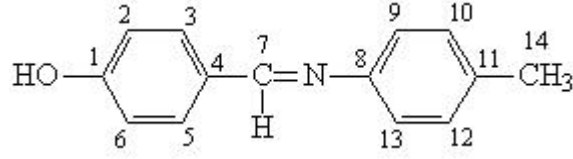
3.2.3.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ^{13}C -NMR Spektrumu

4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ^{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. Spektrum Şekil 3.2.3.3'de verilmiştir.



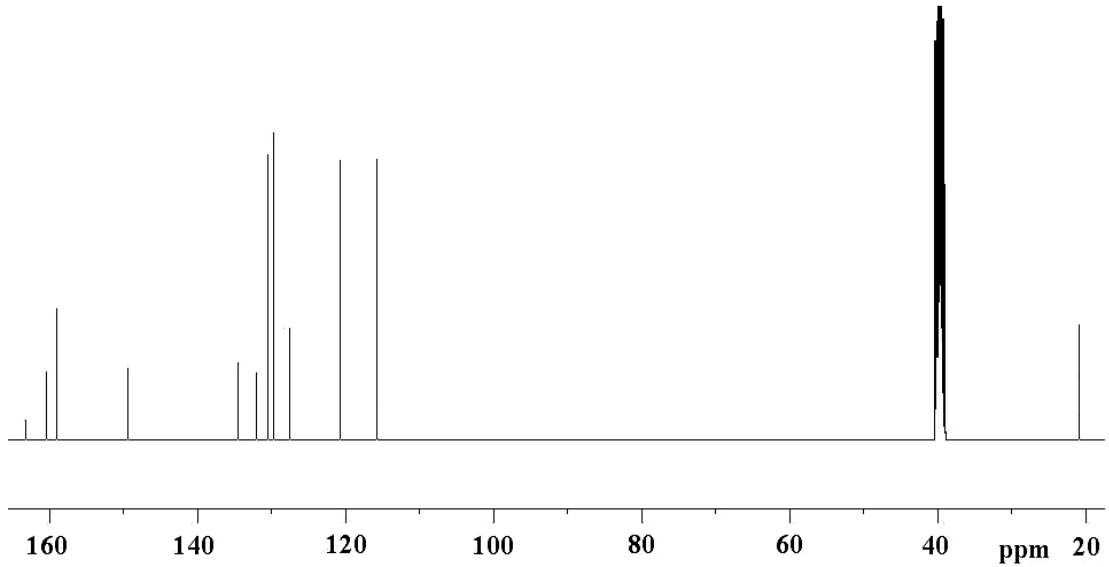
Şekil 3.2.3.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ^{13}C -NMR Spektrumu

Çizelge 3.2.3.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ^{13}C -NMR verileri

			
	δppm		δppm
C ₁ -ipso	159,52	C ₈ -ipso	149,83
C ₂ , C ₆ -H	116,01	C ₉ , C ₁₃ -H	121,39
C ₃ , C ₅ -H	131,05	C ₁₀ , C ₁₂ -H	130,02
C ₄ -ipso	128,24	C ₁₁ -ipso	135,04
C ₇ -H	161,03	C ₁₄ -H ₃	21,18

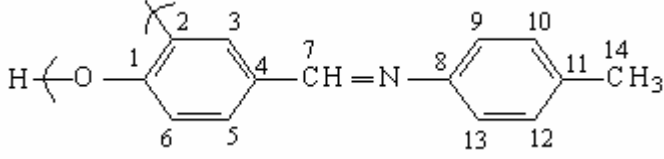
3.2.3.4. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ^{13}C -NMR Spektrumu

Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün ^{13}C -NMR analizi SiMe₄ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d₆ kullanıldı. Spektrum Şekil 3.2.3.4'de verilmiştir.



Şekil 3.2.3.4. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 3.2.3.4. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün ¹³C-NMR verileri

			
	δppm		δppm
C ₁ -ipso	160.31	C ₇ -H	163.13
C ₂ -ipso	127.50	C ₈ -ipso	158.91
C ₆ -ipso	134.38	C ₉ , C ₁₃ -H	120.63
C ₂ -C ₆ -H (terminal)	115.63	C ₁₀ , C ₁₂ -H	129.53
C ₃ , C ₅ -H	130.31	C ₁₁ -ipso	131.88
C ₄ -ipso	149.22	C ₁₄ -H ₃	20.78

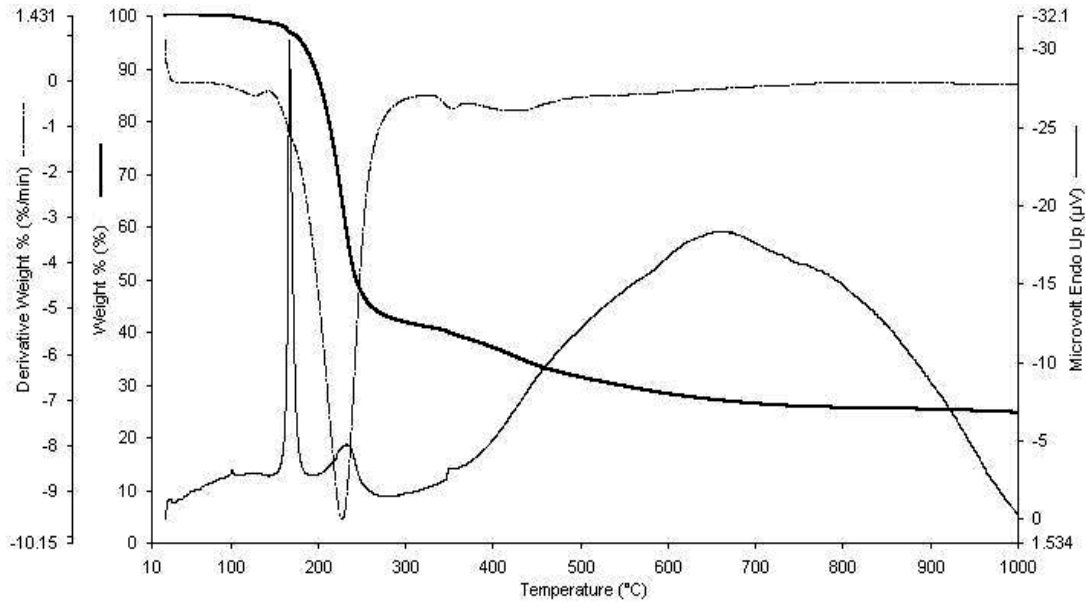
4-MFIMF'e ait Çizelge 3.2.3.3'de yer alan verilerle P-4-MFIMF'e ait Çizelge 3.2.3.4'deki veriler karşılaştırıldığında polimerizasyonda moleküller arası C-C birleşmesinin olduğu 2 ve 6 numaralı C'lara ait kimyasal kayma değerlerinin 116,01 ppm'den 127.50 ve 134.38 ppm değerlerine kaydığı görülür. Polimerde terminal (uç) pozisyonda bulunan birimlere ait 2 ve 6 numaralı C'lara hidrojen bağlı olduğundan bunlara ait kimyasal kayma değeri monomere çok yakındır (115,63 ppm).

3.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin TGA ve DTA Analizleri

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

3.2.4.1. 2-MFIMF ve P-2-MFIMF'ün TGA ve DTA Analizi

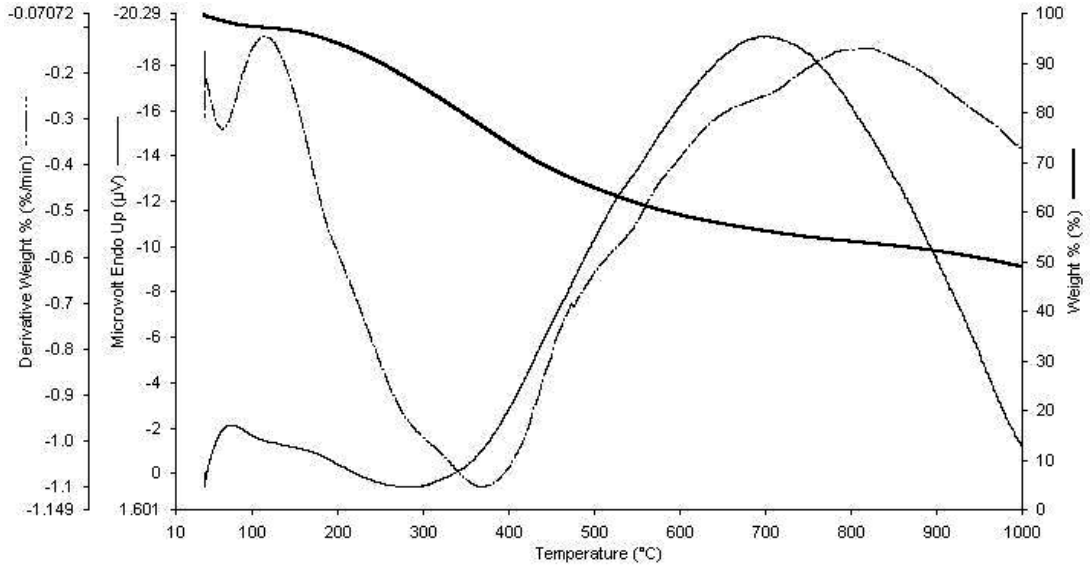
2-MFIMF'ün Şekil 3.2.4.1.1'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 192°C ve 240°C'dir. 1000°C'de toplam kütle kaybının %75,29 olduğu, yani maddenin %24,71'inin kalıntı olarak kaldığı görülmektedir. Şekil 3.2.4.1.1'deki DTG eğrisine bakıldığında maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 225°C olduğu görülür. DTA eğrisine bakıldığında ise egzotermik piklerin 165, 233 ve 657°C'de olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.2.4.1.1. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri

P-2-MFIMF'ün Şekil 3.2.4.1.2'deki TG eğrisine bakıldığında ilk bozunmanın başlama sıcaklığı 205°C olduğu ve 1000°C'deki toplam kütle kaybının %48,17 olduğu görülür. 50°C-110°C arasındaki %4'lük kütle kaybı ise yapıda adsorbe olmuş suyun ayrılmasından kaynaklanmaktadır. DTG eğrisine bakıldığında bozunmanın tek adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 366°C olduğu

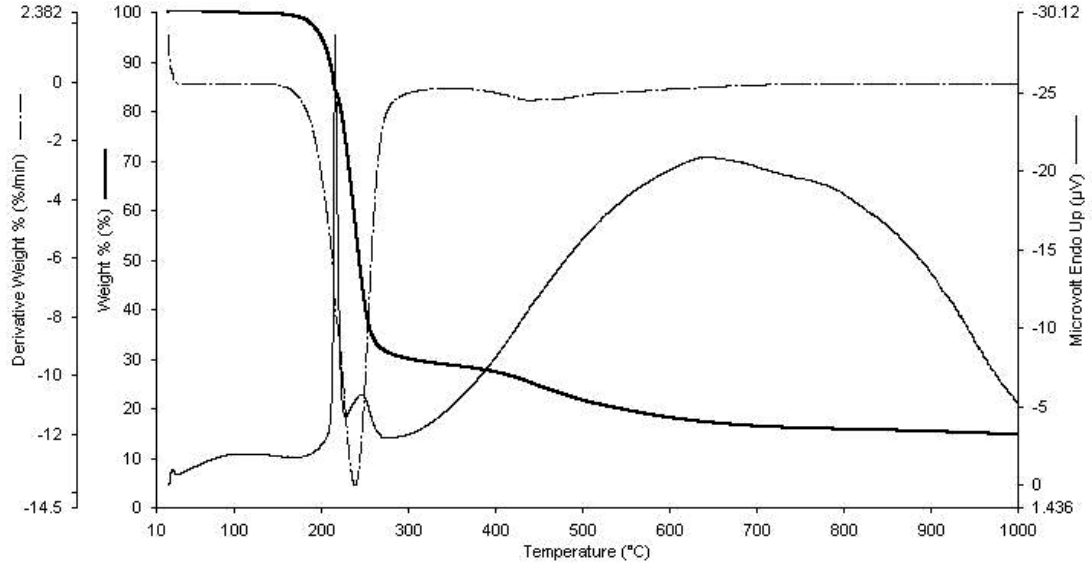
görülmektedir. TG eğrisine göre 1000°C'deki kalıntı miktarının %51,83 oranında olduğu görülmektedir.



Şekil 3.2.4.1.2. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri

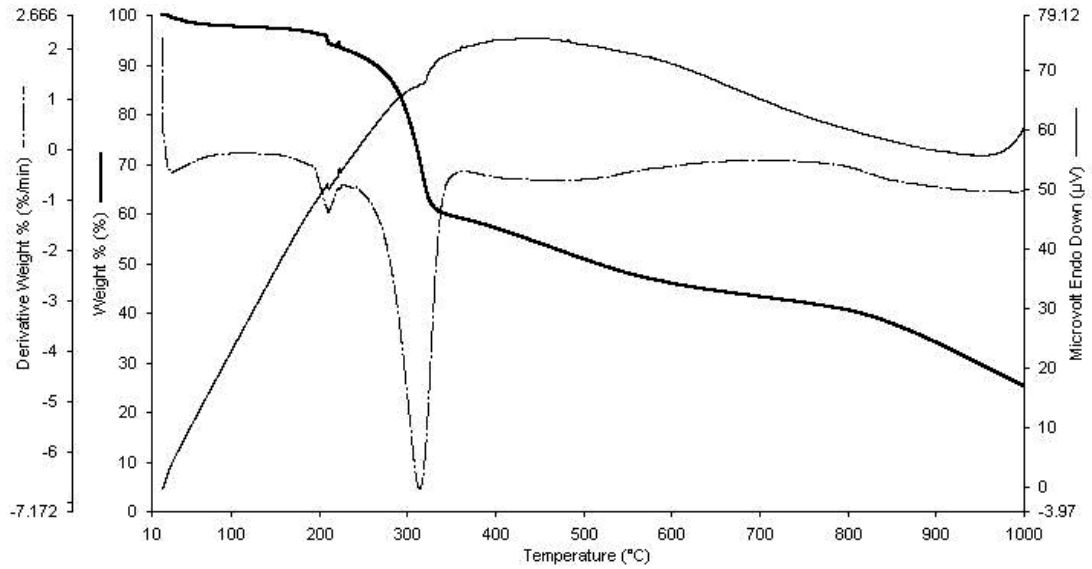
3.2.4.2. 4-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün TGA ve DTA Analizi

4-MFIMF'ün Şekil 3.2.4.2.1'de görülen TG eğrisine göre termal bozunmanın başladığı ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 207°C ve 242°C'dir. 1000°C'de toplam kütle kaybının %85,37 olduğu, yani maddenin %14,63'ünün kalıntı olarak kaldığı görülmektedir. DTG eğrisine bakıldığında maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 236°C olduğu görülür. DTA eğrisine bakıldığında ise 214, 246 ve 660°C'de egzotermik pikler gözlenmektedir.



Şekil 3.2.4.2.1. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri

P-4-MFIMF'ün Şekil 3.2.4.2.2'deki TG eğrisine bakıldığında ilk bozunmanın başladığı ve %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 272°C ve 515°C'dir. 1000°C'deki toplam kütle kaybının %72,19 olduğu, yani maddenin %27,81'inin kalıntı olarak kaldığı görülmektedir. 50°C-140°C arasındaki %3,5'lik kütle kaybı ise yapıda adsorbe olmuş suyun ayrılmasından kaynaklanmaktadır. DTG eğrisine bakıldığında maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 313°C olduğu görülmektedir.



Şekil 3.2.4.2.2. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri

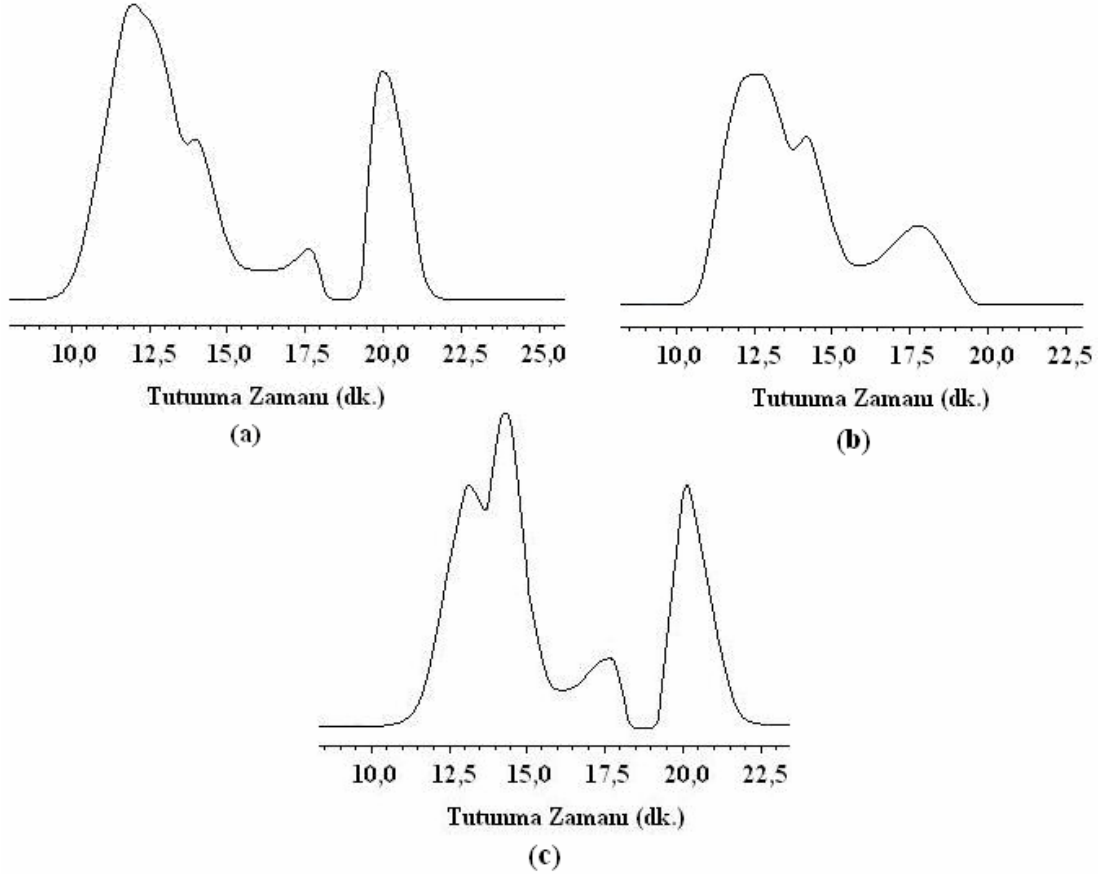
Çizelge 3.2.4.2. 2-MFIMF, 4-MFIMF ve polimerlerine ait termal dataların karşılaştırılması

Madde	Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)	%50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık (°C)	1000°C'deki toplam kütle kaybı (%)	Maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık (°C)
2-MFIMF	192	240	75,29	225
P-2-MFIMF	205	—	48,17	366
4-MFIMF	207	242	85,37	236
P-4-MFIMF	272	515	72,19	313

Yapılarında sahip oldukları konjuge bağ sistemi nedeniyle poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol ve poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol monomerleri olan 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol ve 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'e kıyasla ısıya karşı daha dirençli ve termal bozunmaya karşı daha karardır. Çizelge 3.2.4.2'de kıyaslamalı olarak verilen değerler teorik olarak beklenen bu durumun deneysel verilerle kanıtlandığını göstermektedir. P-4-MFIMF ve P-2-MFIMF için termal bozunmanın başladığı ve %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklıkların monomerlere kıyasla daha yüksek olduğu ve 1000°C'deki toplam kütle kaybının monomerlerden daha düşük olduğu çizelgede göze çarpan sonuçlardır. Bunun yanında P-4-MFIMF'ün 1000°C'deki toplam kütle kaybının P-2-MFIMF'e göre daha fazla olduğu görülmektedir. ¹H-NMR spektrumlarına göre P-4-MFIMF'de monomerlerin C-O-C şeklinde birleşme oranı P-2-MFIMF'e göre daha fazladır. Dolayısıyla yapısındaki zayıf eterik köprülerin daha fazla oluşu P-4-MFIMF'ün termal bozunmaya karşı daha kararsız olmasına neden olmuştur. Bozunmanın başladığı sıcaklıklar kıyaslandığında ise P-4-MFIMF'ün bozunmaya başladığı sıcaklığın P-2-MFIMF'den daha yüksek olduğu görülmektedir. Yapısında daha fazla oranda C-O-C birleşmesi içeren P-4-MFIMF'ün daha düz zincir yapısı nedeniyle P-2-MFIMF'e kıyasla kristalite oranının daha yüksek olduğu, bu da bozunmaya başlama sıcaklığını artırdığı söylenebilir.

3.2.5. Sentezlenen Polimerlerin SEC Analizleri

3.2.5.1. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün SEC analizi



Şekil 3.2.5.1. 2-MFIMF'ün hava oksijeni (a), NaOCl (b) ve H₂O₂ (c) ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analizleri

P-2-MFIMF'ün SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında her üç oksidantla elde edilen polimerlerin üçer fraksiyondan oluştuğu görülmektedir. Oksidant olarak hava oksijeni kullanılmasıyla (Şekil 3.2.5.1 (a)) elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon polimerin %65'ini (M_n :20028 g mol⁻¹, M_w :22706 g mol⁻¹, HI:1,134) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %30 (M_n : 1679 g mol⁻¹, M_w : 1868 g mol⁻¹, HI: 1,113) ve %5 (M_n : 2080 g mol⁻¹, M_w : 2520 g mol⁻¹, HI: 1,211) oranında bulunmaktadır. Oksidant olarak NaOCl kullanılmasıyla (Şekil 3.2.5.1 (b)) elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon polimerin %85'ini (M_n : 18422 g mol⁻¹, M_w : 20225 g mol⁻¹, HI: 1,098) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %5

(M_n : 1558 g mol⁻¹, M_w : 1876 g mol⁻¹, HI: 1,205) ve %10 (M_n : 2340 g mol⁻¹, M_w : 2590 g mol⁻¹, HI:1,108) oranında bulunmaktadır. Oksidant olarak H₂O₂ kullanılmasıyla (Şekil 3.2.5.1 (c)) elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon polimerin %65'ini (M_n : 14165 g mol⁻¹, M_w : 17602 g mol⁻¹, HI:1,243) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %30 (M_n : 1980 g mol⁻¹, M_w : 2550 g mol⁻¹, HI: 1,287) ve %5 (M_n : 2036 g mol⁻¹, M_w : 2440 g mol⁻¹, HI: 1,199) oranında bulunmaktadır. Polimer fraksiyonlarına ait sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları (M_w) ve polidisperslik indeksi değerleri (PDI) ile toplam değerler Çizelge 3.2.5.1'de verilmiştir.

Çizelge 3.2.5.1. 2-MFIMF'ün Hava oksijeni (1), NaOCl (2), ve H₂O₂ (3) ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları.

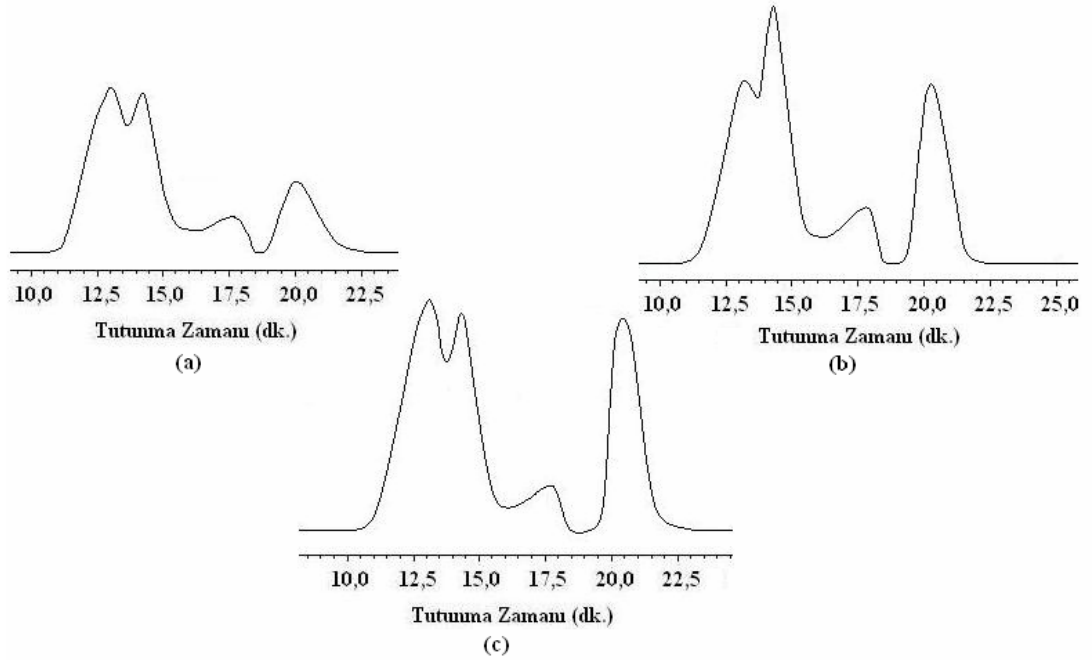
Madde	Molekül ağırlığı dağılım parametreleri														
	Toplam			Fraksiyon I				Fraksiyon II				Fraksiyon III			
	M_n	M_w	PDI	M_n	M_w	PDI	%	M_n	M_w	PDI	%	M_n	M_w	PDI	%
P-2-MFIMF ₁	4550	5150	1.132	1680	1870	1.113	30	2080	2520	1.211	5	20000	22700	1.135	65
P-2-MFIMF ₂	4300	5850	1.104	1560	1880	1.205	5	2340	2590	1.108	10	18400	20200	1.098	85
P-2-MFIMF ₃	3300	4100	1.242	1980	2550	1.287	30	2030	2440	1.202	5	14150	17600	1.244	65

1= Hava O₂ oksidant; 2= NaOCl oksidant 3= H₂O₂ oksidant

3.2.5.2. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün SEC analizi

P-4-MFIMF'ün SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında her üç oksidantla elde edilen polimerin de üçer fraksiyondan oluştuğu görülmektedir. Oksidant olarak hava oksijeni kullanılmasıyla (Şekil 3.2.5.2 (a)) elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon polimerin %70'ini (M_n : 19144 g mol⁻¹, M_w : 21498 g mol⁻¹, HI: 1.123) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %25 (M_n : 1769 g mol⁻¹, M_w : 1976 g mol⁻¹, HI: 1,117) ve %5 (M_n : 2170 g mol⁻¹, M_w : 2820 g mol⁻¹, HI: 1,296) oranında bulunmaktadır. Oksidant olarak NaOCl kullanılmasıyla (Şekil 3.2.5.2 (b)) elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon polimerin %60'ını (M_n : 24092 g mol⁻¹, M_w : 27724 g mol⁻¹, HI: 1.151) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %30 (M_n : 1870 g mol⁻¹, M_w : 2350 g mol⁻¹, HI: 1.260) ve %10 (M_n : 1895 g mol⁻¹,

M_w : 2400 g mol⁻¹, HI: 1.267) oranında bulunmaktadır. Oksidant olarak H₂O₂ kullanılmasıyla (Şekil 3.2.5.2 (c)) elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon polimerin %60'ını (M_n : 21030 g mol⁻¹, M_w : 24130 g mol⁻¹, HI: 1.147) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %35 (M_n : 1598 g mol⁻¹, M_w : 1789 g mol⁻¹, HI: 1.119) ve %5 (M_n : 1850 g mol⁻¹, M_w : 2330 g mol⁻¹, HI: 1.259) oranında bulunmaktadır. Polimer fraksiyonlarına ait sayıca ortalama molekül ağırlıkları (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları (M_w) ve polidisperslik indeksi değerleri (PDI) ile toplam değerler Çizelge 3.2.5.1'de verilmiştir.



Şekil 3.2.5.2. 4-MFIMF'ün hava oksijeni (a), NaOCl (b) ve H₂O₂ (c) ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analizleri

Çizelge 3.2.5.2. 4-MFIMF'ün Hava oksijeni (1), NaOCl (2), H₂O₂ (3) ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları.

Madde	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	%
P-4-MFIMF ₁	4650	5230	1.125	1769	1976	1.117	25	2170	2820	1.296	5	19144	21498	1.123	70
P-4-MFIMF ₂	5070	5860	1.156	1870	2350	1.260	30	1895	2400	1.267	10	24092	27724	1.151	60
P-4-MFIMF ₃	4425	5075	1.147	1598	1789	1.119	35	1850	2330	1.259	5	21030	24130	1.147	60

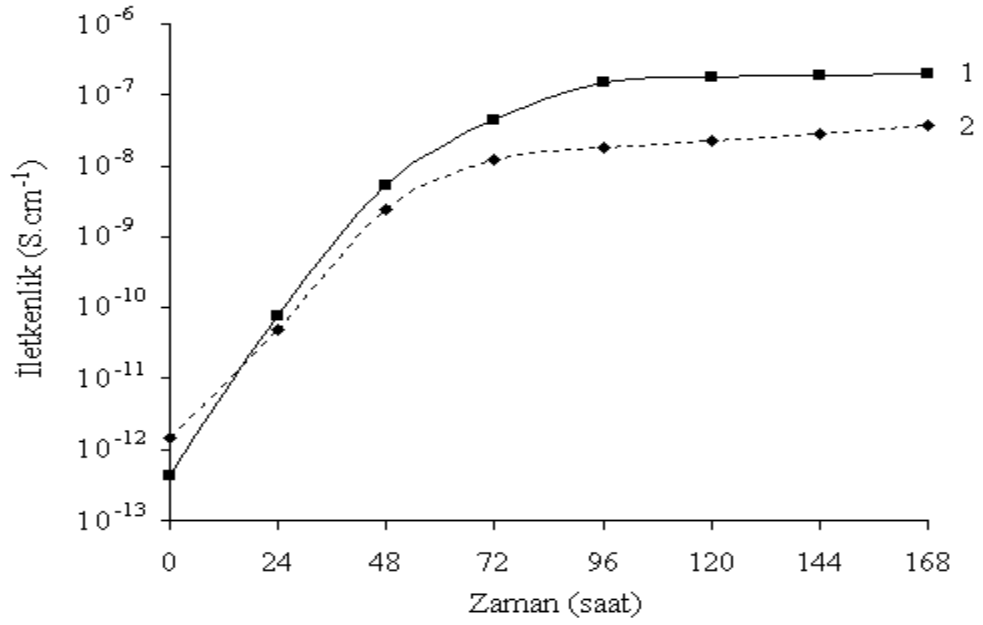
1= Hava O₂ oksidant; 2= NaOCl oksidant 3= H₂O₂ oksidant

3.2.6. Sentezlenen Polimerlerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi

P-2-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün iyot ile doplanmasına bağlı olarak zamanla iletkenliğindeki değişim bir “Keithley 2400” model elektrometreyle ölçülmüş ve zamana bağlı iletkenlik değerleri Çizelge 3.2.6’da tablo şeklinde, Şekil 3.2.6.1’de ise grafik şeklinde verilmiştir.

Çizelge 3.2.6. P-2-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi

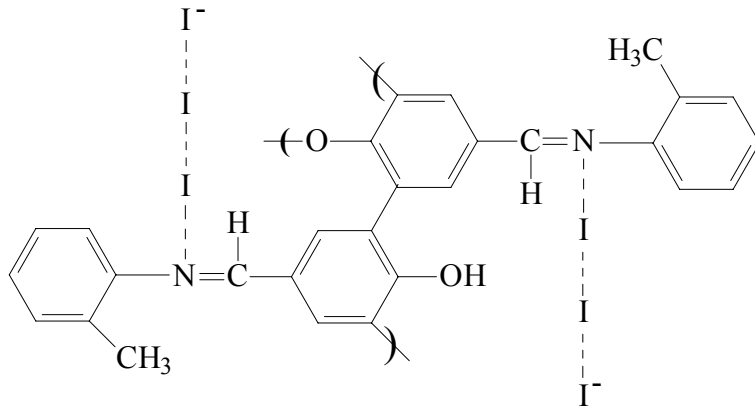
Zaman (saat)	İletkenlik (S.cm ⁻¹) ×10 ⁻¹³	
	P-2-MFIMF	P-4-MFIMF
0	14,2	4,35
24	483	743
48	24471	52623
72	124627	434652
96	184103	1472783
120	225529	1751099
144	287842	1923820
168	376401	1990154



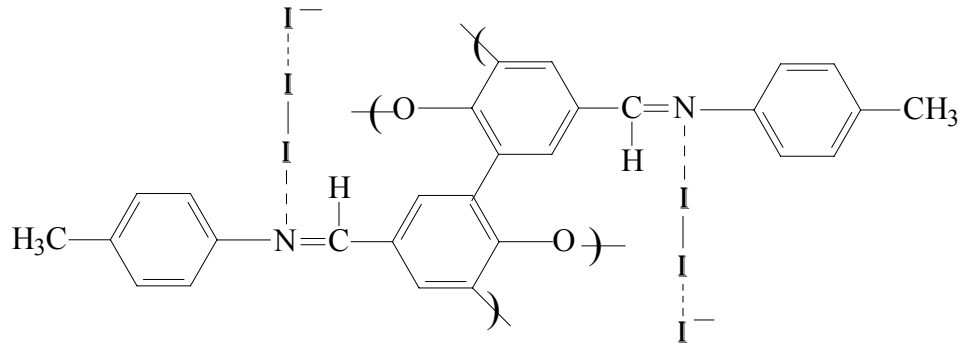
Şekil 3.2.6.1. P-4-MFIMF (1) ve P-2-MFIMF (2)'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi

Şekil 3.2.6.1'e bakıldığında başlangıçta 10^{-12} - 10^{-11} S.cm⁻¹ değerleri arasında iletkenlik gösteren P-2-MFIMF'ün 25°C'de iyot buharıyla doplanması ile iletkenliğinin hızla artış gösterdiği görülür. Ancak ilk zamanlar çok hızlı olan bu artışın zamanla ivmesinin düştüğü ve bir süre sonra sabit kaldığı grafikten görülmektedir. 72 saat sonra polimerin iletkenlik değerinin başlangıca göre yaklaşık 10^4 kat artarak 10^{-8} S.cm⁻¹ değerine yükseldiği, bu andan itibaren ise çok az artış gösterdiği görülmektedir. Yine aynı grafik üzerinde başlangıçta 10^{-13} - 10^{-12} S.cm⁻¹ değerleri arasında iletkenlik gösteren P-4-MFIMF'ün 25°C'de iyot buharıyla doplanması ile iletkenliğinin hızla artış gösterdiği görülür. 96 saat sonra polimerin iletkenlik değerinin başlangıca göre yaklaşık 10^6 kat artarak 10^{-7} S.cm⁻¹ değerine yükseldiği, bu andan itibaren ise hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Bu grafikler iletkenlik/doplanma süresi arasındaki ilişkiyi açıklamanın yanında doplama reaksiyonunun ne kadar hızlı gerçekleştiği hakkında da bilgi verir. Elde edilen bu sonuçlar maksimum iletkenliğin elde edilmesi için doplama süresinin uzun tutulması gerektiğini göstermektedir.

Diaz ve diğ. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada Schiff bazı polimerlerinin iyotla doplanmasına bağlı iletkenlik mekanizması önerilmiştir. Bu mekanizmaya göre polimerdeki imin gruplarında yer alan azot atomu yüksek elektronegatifliği nedeniyle iyot molekülüyle koordinasyona girer. Bunun sonucu olarak molekül içi yük transferi daha kolay olacağından polimerin iletkenliğinde artış gözlenir. Ancak ilk zamanlar polimerle iyot molekülleri arasında bu artan koordinasyona bağlı olarak iletkenlik değeri hızla yükselirken zamanla moleküldeki tüm azot atomları iyot molekülleriyle koordinasyona girdiği için iletkenlik artışı yavaşlamakta ve durmaktadır. Yapılan farklı çalışmalarda iyotun Schiff bazı polimerleri ve piridin çözeltilerindeki azot atomu ile koordinasyonu önerilmiştir (Sakai ve diğ., 1981; Tassaing ve Besnard, 1997; Satoh ve diğ., 2005). P-2-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün iletkenlik artışı sağlayan iyotla koordinasyonu sırasıyla Şekil 3.2.6.2 ve Şekil 3.2.6.3'de verilmiştir. Her iki polimer için de ilk baştaki hızlı iletkenlik artışının zamanla yavaşlaması ve durması polimerde iyot ile koordinasyona girecek azot atomu sayısının azaldığının göstergesidir.



Şekil 3.2.6.2. P-2-MFIMF'ün iyot ile koordinasyonu

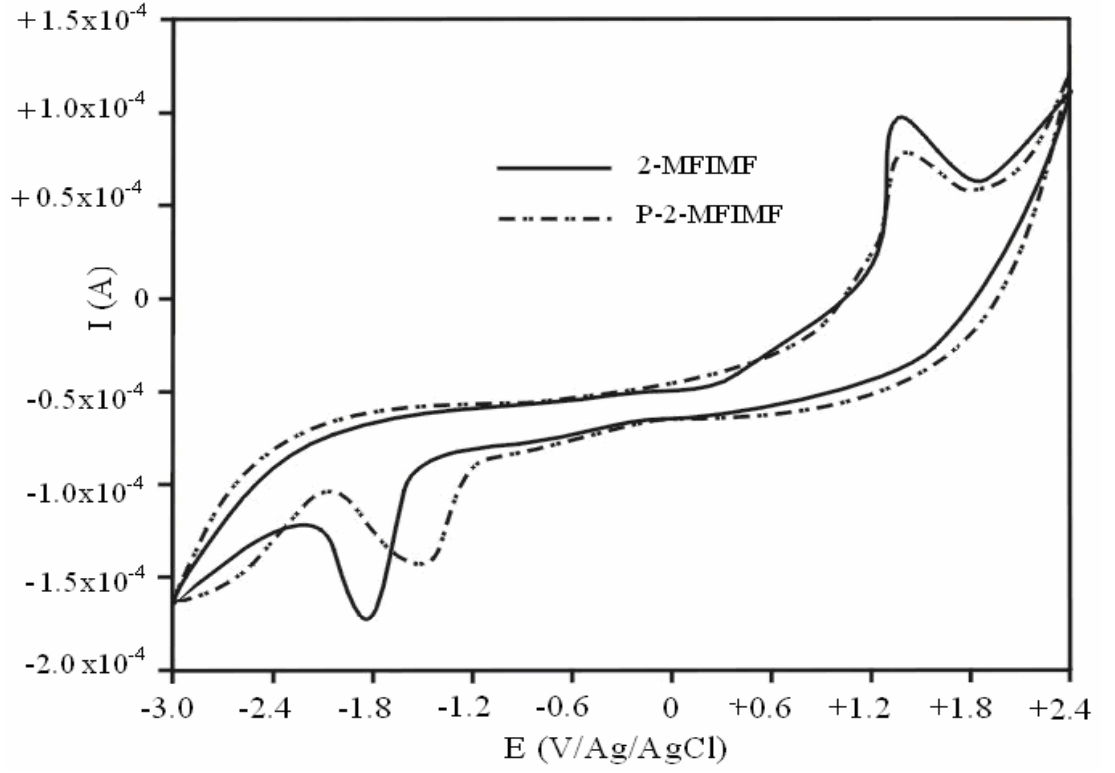


Şekil 3.2.6.3. P-4-MFIMF'ün iyot ile koordinasyonu

Şekil 3.2.6.1 ve Tablo 3.2.6'daki verilerden görüleceği gibi P-4-MFIMF'ün elektriksel iletkenliği başlangıçta P-2-MFIMF'e göre daha düşük olmasına rağmen iyot buharıyla doplanması esnasında zamanla iletkenlik artışının daha yüksek olduğu gözlenmektedir. Bu durum P-4-MFIMF'ün daha iyi doplandığını göstermektedir. Bunun nedeni P-2-MFIMF'de azotun bağlı olduğu karbon atomuna göre orto konumunda bulunan $-CH_3$ grubunun sterik olarak engellemesi sonucu iyotun azotla koordinasyona geçişinin zorlaşmasıdır. P-4-MFIMF'de ise $-CH_3$ grubu para pozisyonda olduğundan sterik engel oluşturmaz ve koordinasyon daha rahat gerçekleşir.

3.2.7. Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

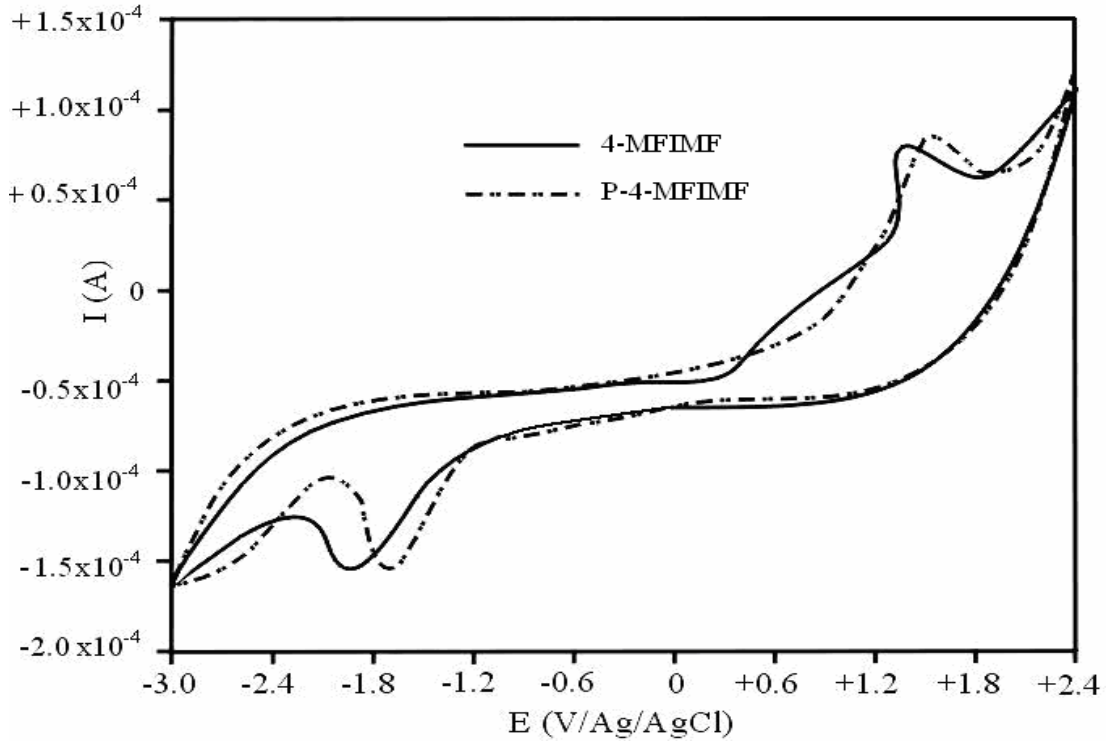
2-MFIMF, P-2-MFIMF, 4-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün voltametrik ölçümleri bir "CH instruments 660B Electrochemical Analyzer" cihazıyla gerçekleştirildi. Çözücü olarak monomerler için asetonitril, polimerler için dimetilsülfoksit (DMSO) kullanıldı. HOMO (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali), LUMO (en düşük enerjili boş molekül orbitali) ve E'_g (band boşluğu / LUMO-HOMO) değerleri 2-MFIMF ve P-2-MFIMF için Şekil 3.2.7.1'deki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden, 4-MFIMF ve P-4-MFIMF için Şekil 3.2.7.2'deki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden literatürdeki gibi hesaplanmış (Li ve diğ., 1999; Cervini ve diğ., 1997) ve monomer ile polimerler için bu değerler Çizelge 3.2.7'de verilmiştir.



Şekil 3.2.7.1. 2-MFIMF ve P-2-MFIMF'ün döngüsel voltamogramları

Çizelge 3.2.7. Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal analiz sonuçları

Madde	LUMO (eV)	HOMO (eV)	E _g ' (eV)
2-MFIMF	-2,63	-6,01	3,38
P-2-MFIMF	-2,82	-6,03	3,21
4-MFIMF	-2,42	-5,93	3,51
P-4-MFIMF	-2,63	-6,08	3,45



Şekil 3.2.7.2. 4-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün döngüsel voltamogramları

2-MFIMF ve 4-MFIMF ile polimerlerine (P-2-MFIMF ve P-4-MFIMF) ait elektrokimyasal analiz sonuçları polimerlerdeki band boşluğunun (E'_g) monomere 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. Bu durum polikonjuge yapıları P-2-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün iletkenliklerinin monomerlerinden daha yüksek olduğunu gösterir. Ayrıca P-2-MFIMF'ün elektrokimyasal band boşluğu değeri 3,21 eV iken P-4-MFIMF'ün 3,45 eV olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç P-2-MFIMF'ün HOMO-LUMO enerji seviyesi arasındaki enerji farkının P-4-MFIMF'e göre daha düşük olduğunu gösterir. P-2-MFIMF'ün iyot ile doplanmadan önceki iletkenliğinin P-4-MFIMF'den daha yüksek oluşu da bu sonuçla örtüşmektedir.

3.2.8. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

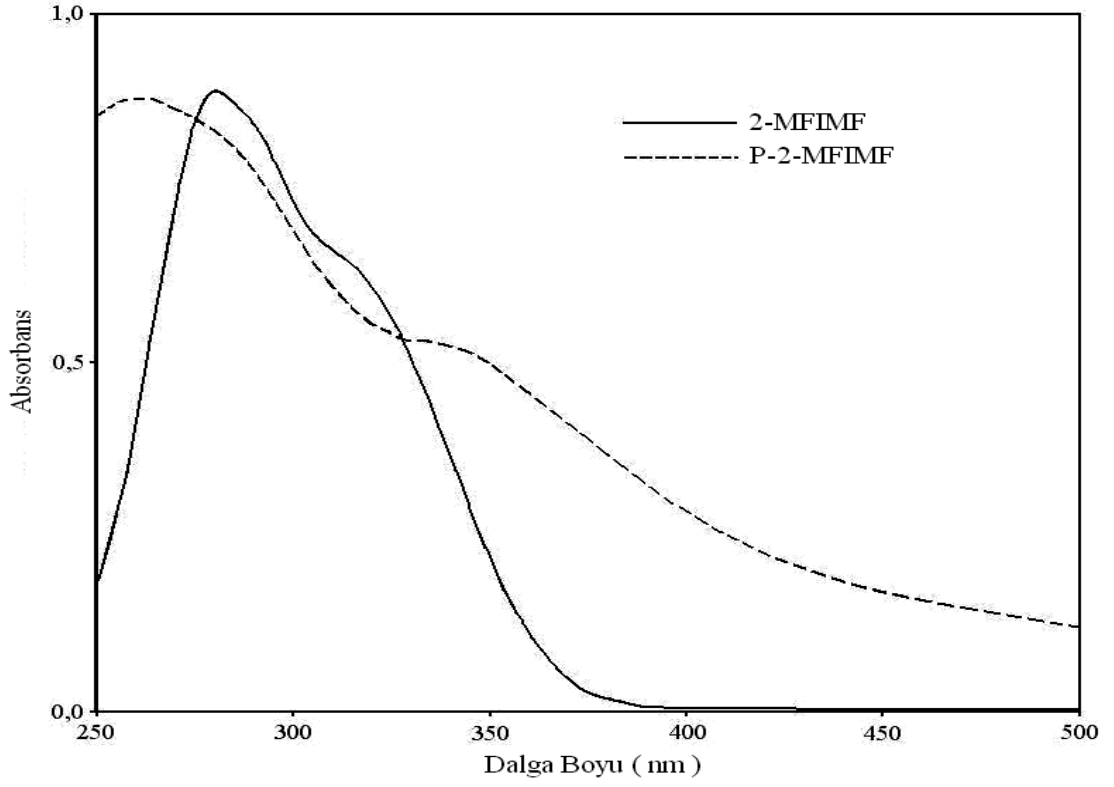
2-MFIMF, 4-MFIMF ve polimerlerine (P-2-MFIMF ve P-4-MFIMF) ait UV-vis spektral analizi monomerler için metanol, polimerler için ise DMSO kullanılarak 25°C'de yapıldı ve spektrumlar kaydedildi. UV spektrumlarından elde edilen pik değerleri 2-MFIMF için: 200, 223 ve 280 nm, P-2-MFIMF için: 208, 261 ve 300 nm, 4-MFIMF için: 201, 225, 291 ve 320 nm, P-4-MFIMF için: 204, 260 ve 338 nm olarak ölçüldü.

Absorpsiyon spektrumları kullanılarak monomerler ve polimerler için λ_{\max} değerleri ile optik band boşlukları (E_g) literatürdeki gibi hesaplandı (Colladet ve diğ., 2004). 2-MFIMF ve P-2-MFIMF'e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 3.2.8.1'de, 4-MFIMF ve P-4-MFIMF'e ait absorpsiyon spektrumu ise Şekil 3.2.8.2'de verilmiştir. Spektrumlardan hesaplanan λ_{\max} ve E_g değerleri de Çizelge 3.2.8.1'de tablo halinde verilmiştir.

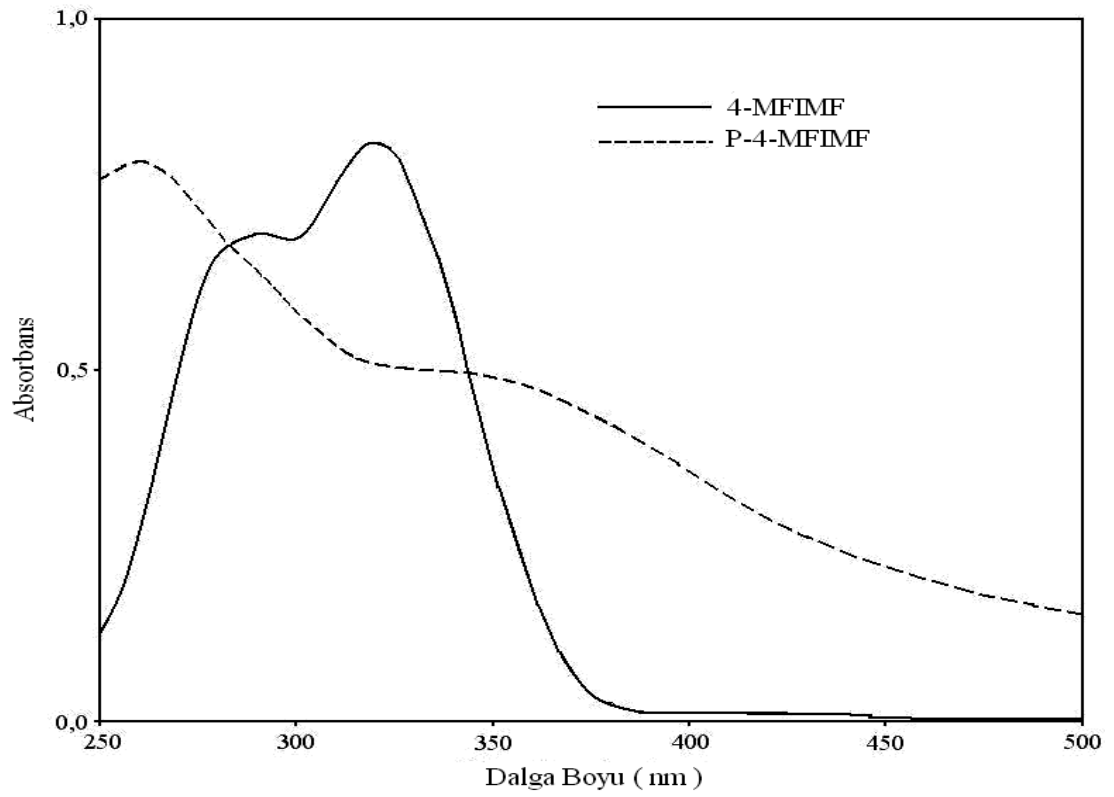
Çizelge 3.2.8.1'deki verilere bakıldığında P-4-MFIMF ve P-2-MFIMF'e ait optik band boşluklarının (E_g) monomerlerine kıyasla daha düşük olduğu göze çarpar. Bu sonuç elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinden hesaplanan band boşluğu değerleriyle (E'_g) uyuşmaktadır. Her iki analizde de polimerlere ait band aralıkları monomerlerin band aralıklarına kıyasla daha küçük çıkmıştır. Bu, polimerlerin polikonjuge bağ yapısından kaynaklanmakta ve elektriksel iletkenliklerinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.

Çizelge 3.2.8.1. 2-MFIMF, P-2-MFIMF, 4-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün λ_{\max} ve optik band boşluğu değerleri

Madde	2-MFIMF	P-2-MFIMF	4-MFIMF	P-4-MFIMF
λ_{\max} (nm)	280	333	320	338
E_g (eV)	3,40	2,97	3,34	2,82



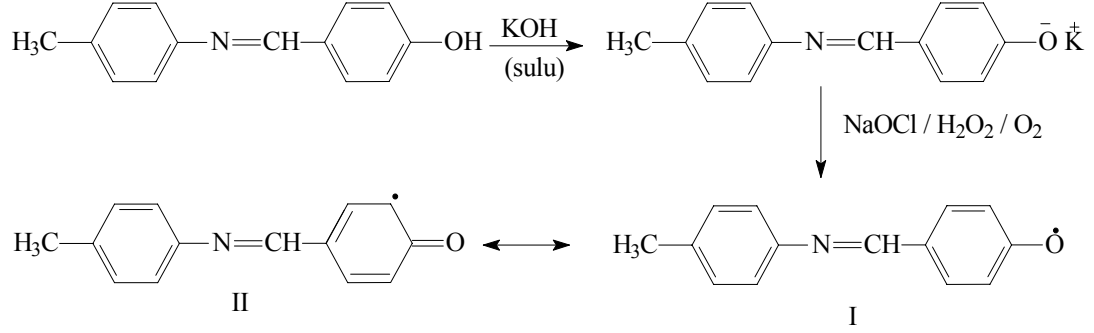
Şekil 3.2.8.1. 2-MFIMF ve P-2-MFIMF'ün Absorpsiyon Spektrumları



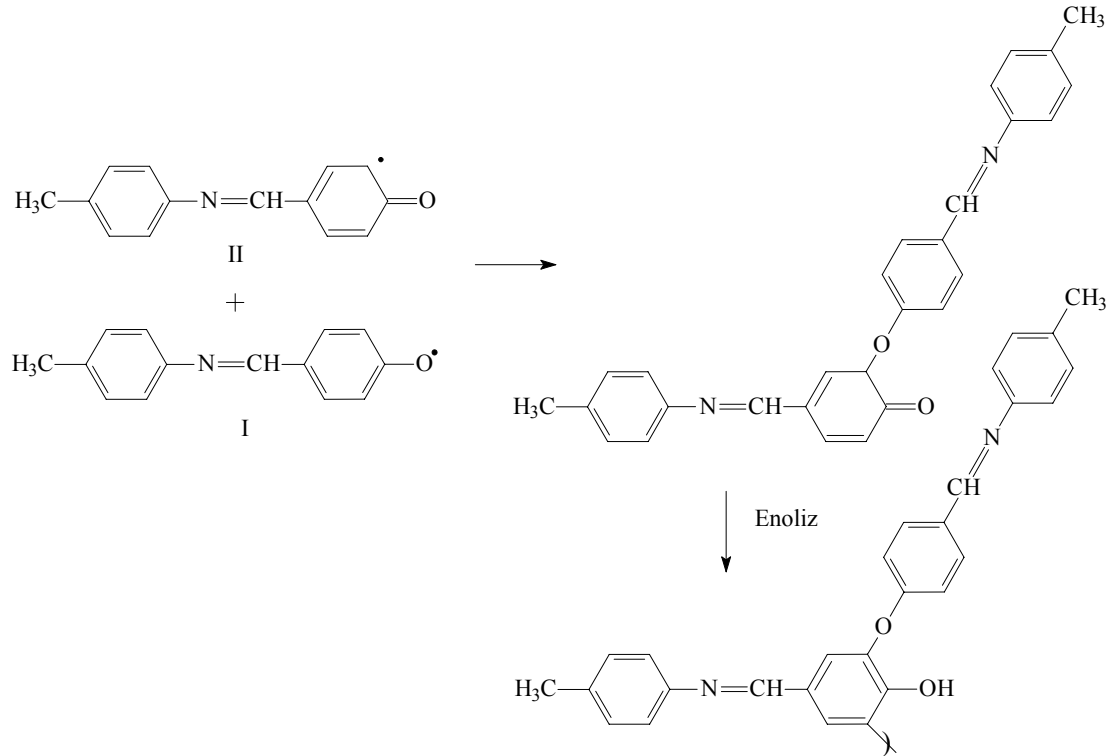
Şekil 3.2.8.2. 4-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün Absorpsiyon Spektrumları

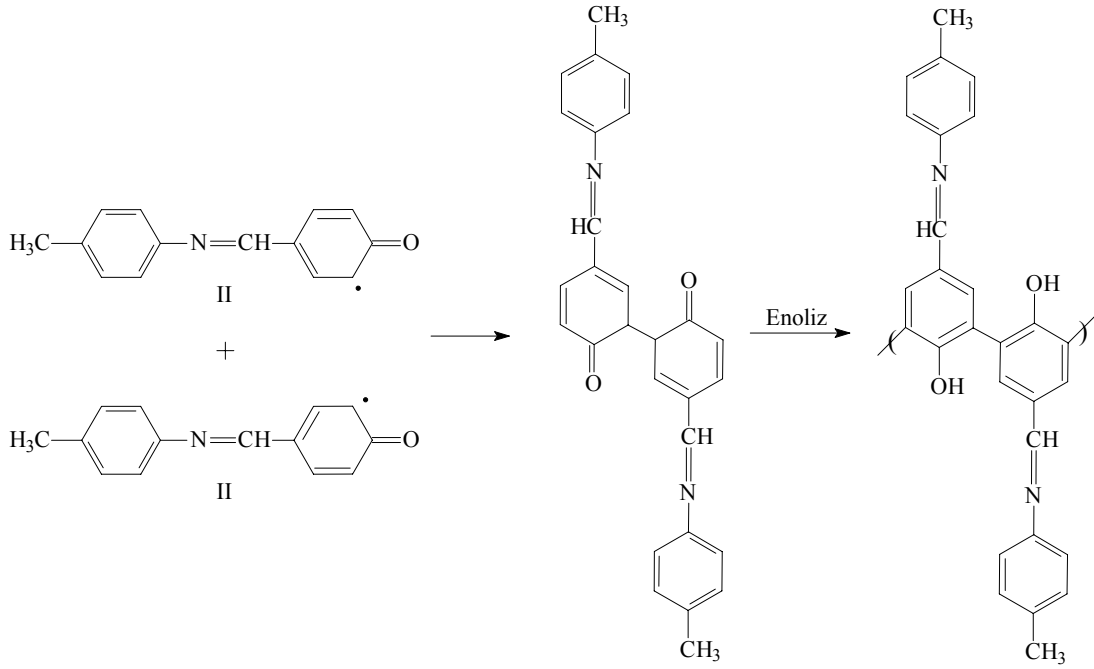
3.3. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Mekanizması

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 öngörmektedir. Dolayısıyla monomerik radikal birimlerinin birleşmesi esnasında her iki mekanizma da gerçekleşmektedir. I numaralı radikallerin birleşmesiyle dimerleşme ihtimali ise oluşan peroksit bağının çok zayıf oluşu nedeniyle mümkün değildir. Bu şekilde oluşması muhtemel bir peroksit bağı tekrardan hızlı bir şekilde parçalanarak feniloksi radikallerini (I) oluşturacaktır.

2-MFIMF'ün oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu için de yukarıdaki mekanizma geçerlidir. P-2-MFIMF için elde edilen spektral bulgular bu madde için de her iki mekanizmanın polimerizasyonda yer aldığını doğrulamaktadır.

4. SONUÇ

4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol ve 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol sulu alkali ortamda NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni oksitleyicileriyle polimerlere dönüştürüldü. 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen verim oksidant olarak NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni kullanılmasına bağlı olarak sırasıyla %74, %33 ve %20 olarak bulunmuştur. 4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün oksidatif polikondenzasyonundan elde edilen verim oksidant olarak NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni kullanılmasına bağlı olarak sırasıyla %62, %42 ve %28 olarak bulunmuştur. Spektral bulgulara göre monomerlerin C-C ve C-O-C birleşme şekilleriyle polimerleştiği görüldü.

P-2-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün termal bozunmaya karşı monomerlerine kıyasla daha yüksek dayanıklılık gösterdikleri görüldü. Ayrıca P-4-MFIMF'ün yapısında daha fazla eterik bağ (C-O-C) içermesi nedeniyle P-2-MFIMF'e kıyasla termal bozunmaya karşı daha dirençsiz olduğu görüldü.

Yapılan elektrokimyasal analizlerden ve optik band boşluğu hesaplamalarından elde edilen sonuçlar P-2-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün monomerlerine kıyasla daha düşük enerji boşluklarına sahip olup daha iletken maddeler olduklarını göstermiştir.

P-2-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün elektriksel iletkenlikleri ölçümleri bu maddelerin yarı iletkenlik özelliği taşıdığını ve iyot buharıyla doplanma sonucu iletkenliklerinin kayda değer ölçüde arttığını göstermiştir. P-2-MFIMF'ün başlangıç iletkenliğinin P-4-MFIMF'e göre daha yüksek olduğu da görülmüş ve elektrokimyasal band boşluğu değerleriyle bu bulgunun uyum içinde olduğu gözlenmiştir.

5. ÖZET

Bu çalışmada bazik sulu ortamda 50-90°C arasında O₂, H₂O₂ ve NaOCl gibi oksidantlar kullanılarak poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol (P-2-MFIMF) ve poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol (P-4-MFIMF)'ün reaksiyon koşulları çalışıldı. Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapıları FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR analizleri ile doğrulandı. Maddeler TG-DTA, büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ve çözünürlük testleriyle karakterize edildi. Optimum reaksiyon şartlarında poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol (P-2-MFIMF)'ün verimi %20 (hava O₂ için), %33 (H₂O₂ için) ve %74 (NaOCl için) bulunurken poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol (P-4-MFIMF)'ün verimi %28 (hava O₂ için), %42 (H₂O₂ için) ve %62 (NaOCl için) olarak bulundu. SEC analizine göre P-2-MFIMF'ün sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla H₂O₂ kullanılarak 3300, 4100 g mol⁻¹ ve 1,242, hava oksijeni kullanılarak 4550, 5150 g mol⁻¹ ve 1,132, NaOCl kullanılarak 5300, 5850 g mol⁻¹ ve 1,104 olarak bulundu. P-4-MFIMF'ün SEC analizi sonuçları sırasıyla H₂O₂ kullanılarak 4425, 5075 g mol⁻¹ ve 1,147, hava oksijeni kullanılarak 4650, 5230 g mol⁻¹ ve 1,125, NaOCl kullanılarak 5070, 5860 g mol⁻¹ ve 1,156 olarak bulunmuştur. TG analizine göre 1000°C'deki kütle kayıpları 2-MFIMF, P-2-MFIMF, 4-MFIMF ve P-4-MFIMF için sırasıyla %75,29, %48,17, %85,37 ve %72,19 olarak bulundu. P-2-MFIMF ve P-4-MFIMF termal bozunmaya karşı monomerlerine kıyasla daha yüksek kararlılık göstermiştir. Ayrıca P-2-MFIMF ve P-4-MFIMF'ün elektriksel iletkenlikleri de ölçülmüş ve bu polimerlerin tipik birer yarı iletken oldukları gösterilmiştir. Elektrokimyasal olarak en yüksek enerjili dolu molekül orbitali (HOMO), en düşük enerjili boş molekül orbitali (LUMO) ve elektrokimyasal enerji boşlukları (E'g) 2-MFIMF, P-2-MFIMF, 4-MFIMF ve P-4-MFIMF için sırasıyla -6,01, -6,03, -5,93, -6,08; -2,63, -2,82, -2,42, -2,63; 3,38, 3,21, 3,51 ve 3,45 eV olarak bulunmuştur. UV-Vis ölçümlerine göre optik bant boşlukları (E_g) 2-MFIMF, P-2-MFIMF, 4-MFIMF ve P-4-MFIMF için sırasıyla 3,40, 2,97, 3,34 ve 2,82 eV olarak bulunmuştur.

6. SUMMARY

In this study, the reaction conditions of poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol (P-2-MPIMP) and poly-4-[(4-methylphenyl)iminomethyl]phenol (P-4-MPIMP) were studied by using oxidants such as air O₂, H₂O₂ and NaOCl in an aqueous alkaline medium between 50 and 90°C. The structures of the synthesized monomers and polymers were confirmed by FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR and ¹³C-NMR analyses. The characterization was made by TG-DTA, size exclusion chromatography (SEC) and solubility tests. At the optimum reaction conditions, the yield of poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol (P-2-MPIMP) was found to be 20% (for air O₂ oxidant), 33% (for H₂O₂ oxidant), and 74% (for NaOCl oxidant) and the yield of poly-4-[(4-methylphenyl)iminomethyl]phenol (P-4-MPIMP) was found to be 28% (for air O₂ oxidant), 42% (for H₂O₂ oxidant), and 62% (for NaOCl oxidant). According to the SEC analysis, the number-average molecular weight (M_n), weight-average molecular weight (M_w) and polydispersity index (PDI) values of P-2-MPIMP were found to be 3300, 4100 g mol⁻¹ and 1,242, using H₂O₂, and 4550, 5150 g mol⁻¹ and 1,132, using air O₂ and 5300, 5850 g mol⁻¹ and 1,104, using NaOCl, respectively. The SEC analysis results of P-4-MPIMP were found to be 4425, 5075 g mol⁻¹ and 1,147, using H₂O₂, and 4650, 5230 g mol⁻¹ and 1,125, using air O₂ and 5070, 5860 g mol⁻¹ and 1,156, using NaOCl, respectively. According to TG analysis, the weight losses of 2-MPIMP, P-2-MPIMP, 4-MPIMP and P-4-MPIMP were found to be 75,29%, 48,17%, 85,37% and 72,19% at 1000°C, respectively. P-2-MPIMP and P-4-MPIMP showed to have a higher stability against thermal decomposition with comparison to their monomers. Also, electrical conductivities of the P-2-MPIMP and P-4-MPIMP were measured, showing that these polymers are typical semiconductors. Electrochemically, the highest occupied molecular orbital (HOMO), the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and electrochemical energy gaps (E_g) of 2-MPIMP, P-2-MPIMP, 4-MPIMP and P-4-MPIMP were found to be -6,01, -6,03, -5,93, -6,08; -2,63, -2,82, -2,42, -2,63; 3,38, 3,21, 3,51 and 3,45 eV, respectively. According to UV-Vis measurements, the optical band gaps (E_g) of 2-MPIMP, P-2-MPIMP, 4-MPIMP and P-4-MPIMP were found to be 3,40, 2,97, 3,34 and 2,82 eV, respectively.

7. KAYNAKLAR

1. Adams, R., Bullock, J. E. and Wilson, W. C. 1923. Contribution to the Structure of Benzidine. *J. Am. Chem. Soc.*, 45 (2): 521-527.
2. Balcı, M. 2000. Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, METU-PRESS, Ankara.
3. Bregg, R. K. 2006. Polymer Research Developments, Nova Science Publishers, New York.
4. Cevrini, R., Li, X-C., Spencer, G. W. C., Holmes, A. B., Moratti, S. C., Friend, R. H. 1997. Electrochemical and optical studies of PPV derivatives and poly(aromatic oxadiazoles). *Synthetic Metals*, 84: 359-360.
5. 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.
6. Colladet, K., Nicolas, M., Goris, L., Lutsen, L., Vanderzande, D. 2004. Low-band gap polymers for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 451-452: 7-11.
7. 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.
8. Diaz, F. R., Moreno, J., Tagle, L. H., East, G. A., Radic, D. 1999. Synthesis, characterization and electrical properties of polyimines derived from selenophene. *Synthetic Metals*, 100: 187-193.
9. Euler, W. B. 1988. Infrared-Spectra of Iodine Doped Polyazines. *Solid State Commun.*, 68 (3): 291-293.
10. Euler, W. B. 1996. IR Spectroscopy of Pristine and Iodine-Doped Permethylpolyazine. *Chem. Mater.*, 8 (2): 554-557.
11. Grigoras, M. ve Catanescu, C. O. 2004. Imine Oligomers and Polymers. *J. Macromol. Sci. Part C-Polymer Reviews*, C44 (2): 131-173.
12. 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.

13. Kaya, I., Vilayetoğlu, A. R., Mart, H. 2001. The synthesis and properties of oligosalicylaldehyde and its Schiff base oligomers. *Polymer*, 42: 4859-4865.

14. Kaya, I., Vilayetoğlu A. R., Topak, H. 2002. Synthesis of oligo-ortho-azomethinephenol and its oligomer-metal complexes: Characterization and application as anti-microbial agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 85: 2004-2013.

15. Kaya, I., Demir, H. O., Vilayetoğlu, A. R. 2002. The synthesis and characterisation of planar oligophenol with Schiff base substitute. *Synthetic Metals*, 126: 183-191.

16. Kaya, I., Yıldız, M., Koyuncu, S. 2002. The synthesis and characterization of new oligo(polyether)s with Schiff base type. *Synthetic Metals*, 128: 267-272.

17. Kaya, I., Koça, S. 2004. Synthesis, characterization and optimum reaction conditions of oligo-2-amino-3-hydroxypyridine and its Schiff base oligomer. *Polymer*, 45: 1743-1753.

18. Kaya, I., Gül, M. 2004. Synthesis, characterization and thermal degradation of oligo-2-[(4-fluorophenyl) imino methylene] phenol and some of its oligomer-metal complexes. *Eur. Polym. J.*, 40: 2025-2032.

19. Kaya, I., Bilici, A. 2006. Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gap of oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]benzoic acid. *Synthetic Metals*, 156: 736-744.

20. Kaya, I., Bilici, A., Saçak, M. 2006. Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of oligo-4-[(pyridine-3-yl-methylene) amino] phenol. *Journal of Applied Polymer Science*, 102: 3327-3333.

21. Kaya, I., Koyuncu, S., Şenol, D. 2006. Conductivity and band gap of oligo-2-[(4-fluorophenyl)imino methylene] phenol and some of its oligomer-metal complexes. *Eur. Polym. J.*, 42: 3140-3144.

22. 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.

23. Kovacic, P., Kyriakis, A. 1962. Polymerization of benzene to p-polyphenyl. *Tetrahedron Letters*, 3 (11): 467-469.
24. Li, Y., Cao, Y., Gao, J., Wang, D., Yu, G., Heeger, A. J. 1999. Electrochemical properties of luminescent polymers and polymer light-emitting electrochemical cells. *Synthetic Metals*, 99: 243-248.
25. 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.
26. Marvel, C. S., Hill, H. W. 1950. Polyazines. *J. Am. Chem. Soc.*, 72 (10): 4819-4820.
27. Marvel, C. S., Tarköy, N. 1957. Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (22): 6000-6002.
28. Marvel, C. S., Tarköy, N. 1958. Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives II. *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (4): 832-835.
29. Marvel, C. S., 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.
30. Morgan, P. W., Kwolek, S. L. ve Pletcher, T. C. 1987. Aromatic Azomethine Polymers and Fibers. *Macromolecules*, 20 (4): 729-739.
31. Nagiev, A. Y., Mirmekhtieva, M. K., Mamedov, B. A., Kuzaev, A. I. 1995. Synthesis and Properties of Cooligomers of Benzoquinone with Vinylpyridine. *Vysokomolekulyarnye. Soedineniya Seriya A & Seriya B*, 37 (5): 769-774.
32. Ng, S. C., Chan, H. S. O., Wong, P. M. L., Tan, K. L., Tan, B. T. G. 1998. Novel Heteroarylene Polyazomethines: Their Syntheses and Characterizations. *Polymer*, 39 (20): 4963-4968.
33. Ragimov, A. V., Babaeva, S. B., Mamedov, B. A. 1994. Oxidative Copolycondensation of Aniline with Resorcinol in the Presence of Sodium-Hypochlorite. *Visokomol. Soed.*, B36 (1): 148-151.
34. Ragimov, A. V., Mamedov, B. A., Gasanova, S. G. 1997. New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols. *Polymer International*, 43 (4): 343-346.

35. 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.
36. Roncali, J. 1997. Synthetic Principles for Bandgap Control in Linear π -Conjugated Systems. *Chem. Rev.*, 97 (1): 173-205.
37. Saçak, M. 2002. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.
38. Saçak, M. 2005. Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, Ankara.
39. Sakai, H., Matsuyama, T., Maeda, Y., Yamoaka, H. 1981. An I-129 mossbauer spectroscopic study of iodine doped in poly(vinylpyridines). *J. Chem. Phys.*, 75 (10): 5155-5159.
40. Satoh, N., Nakashima, T., 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.
41. Sherman, B. C ve Euler, W.B. 1997. Electronic Spectroscopy of poly(Propylmethylazine). *Chem. Mater.*, 6 (7): 899-906.
42. 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.
43. Simionescu, C. I., Grigoras, M., Cianga, I., Diaconu, I., Farcas, A. 1994. Chemical Synthesis of Some Schiff Base-Type Polymers Containing Pyrrole Units. *Polym. Bull.*, 32 (3): 257-264.
44. Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. 1998. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Birinci Baskı, Çeviri Ed: Esmâ Kılıç, Fitnat Köseoğlu, Hamza Yılmaz, Bilim Yayıncılık, Ankara.
45. Solomons, G., Fryhle, C. 2002. Organik Kimya, 7. Basımdan Çeviri, Çeviri Ed.: Gürol Okay, Yılmaz Yıldırım, Literatür Yayıncılık, İstanbul.
46. Tassaing, T., 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.
47. Tryupina, V. M., Bikkulov, A. Z., Kovalenko, Y. N., 1972, Sbornik Trudov Enstituta, N9, 207.

48. 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.

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca her konuda desteğini hissettiğim, rahat bir çalışma ortamı için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan danışman hocam Sayın Doç. Dr. İsmet KAYA'ya,

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

Maddelerimin İzmir'de CV analizlerini yapan Arş. Gör. Sermet KOYUNCU'ya,

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

Maddi ve manevi desteklerini üzerimden hiçbir zaman eksik etmeyen aile üyelerime ve özellikle çalışmalarımda beni sürekli destekleyen ablam Füzuan YILDIRIM'a teşekkürü bir borç bilir, en içten şükran hislerimi sunarım.



Synthesis, characterization, thermal stability and electrochemical properties of poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol

İsmet Kaya *, Mehmet Yıldırım

Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Sciences and Arts, Department of Chemistry, 17100 Çanakkale, Turkey

Received 24 July 2006; received in revised form 13 October 2006; accepted 18 October 2006

Available online 28 November 2006

Abstract

In this study, the reaction conditions of poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol (P-2-MPIMP) were studied by using oxidants such as air O₂, H₂O₂ and NaOCl in an aqueous alkaline medium between 50 and 90 °C. The structures of the synthesized monomer and polymer 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 poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol (P-2-MPIMP) was found to be 20% (for air O₂ oxidant), 33% (for H₂O₂ oxidant), and 74% (for NaOCl oxidant). According to the SEC analysis, the number-average molecular weight (M_n), weight-average molecular weight (M_w) and polydispersity index (PDI) values of P-2-MPIMP were found to be 3300, 4100 g mol⁻¹ and 1.242, using H₂O₂, and 4550, 5150 g mol⁻¹ and 1.132, using air O₂ and 5300, 5850 g mol⁻¹ and 1.104, using NaOCl, respectively. According to TG analysis, the weight losses of 4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol (2-MPIMP) and P-2-MPIMP were found to be between 75.29% and 48.17% at 1000 °C, respectively. P-2-MPIMP was shown to have a higher stability against thermal decomposition. Also, electrical conductivity of the P-2-MPIMP was measured, showing that the polymer is a typical semiconductor. Electrochemically, the highest occupied molecular orbital (HOMO), the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and electrochemical energy gaps (E'_g) of 2-MPIMP and P-2-MPIMP were found to be -6.01, -6.03; -2.63, -2.82; 3.38 and 3.21 eV, respectively. According to UV–vis measurements, the optical band gap (E_g) of 2-MPIMP and P-2-MPIMP was found to be 3.40 and 2.97 eV, respectively. © 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Oxidative polycondensation; Poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol; Air O₂; NaOCl; H₂O₂; Thermal analysis; Conductivity and band gap

1. Introduction

Polymers are useful materials on account of their ease of fabrication, flexibility, lightness of weight and chemical inertness. They have a wide variety of kinds which indicate useful properties. The

* Corresponding author. Tel.: +90 2862180018; fax: +90 286 218 05 33.

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

polymers which included conjugated chains have been investigated as the materials of electronics [1,2], opto-electronics [3,4], and photonics [5]. In addition, electrically conducting polymers are potential candidates for a wide variety of applications ranging from electrode materials [6], microelectronic devices [7], catalysts for photoelectrochemical processes [8], organic batteries [9] to electrochromic display devices [10]. Polyenes, polyaromatics, polyheterocycles and their derivatives have been investigated in the search for conducting polymers with improved properties [11,12].

Oligophenols and their derivatives have been used in various fields because of their electron structure properties. They have useful properties such as paramagnetism, semi-conductivity, electrochemical cell and resistance to high energy. Because of these properties, they were used to prepare composites with resistance to high temperature, thermostabilisations and graphite materials, epoxy oligomer and block copolymers, adhesives, photoresists and antistatic materials [13–19]. Halogen and sulfur derivatives of the oligophenols were used to prepare flame-resistant composite materials of specific detergents such as lead collecting battery cathodes [20]. Schiff based derivatives of oligophenols have antimicrobial properties [21,22]. Also, the conductivity and electrochemical properties of some poly Schiff bases and their metal complexes have been investigated by Kaya et al. [23].

In the first part of this paper, we investigated the optimal reaction conditions for the yield of P-2-MPIMP by changing the experimental parameters such as temperature, times and initial concentration of NaOCl, H₂O₂ and alkaline. In the second part, we characterized the 2-MPIMP and P-2-MPIMP by using FT-IR, UV-vis, ¹H and ¹³C NMR, elemental analysis and size exclusion chromatography (SEC) techniques. Also, thermal stabilities of 2-MPIMP and P-2-MPIMP were studied by TG-DTA tech-

niques. Electrochemical properties of Schiff base and its polymer were determined by cyclic voltammetry and the electrochemical HOMO, LUMO and electrochemical energy gaps (E_g') were calculated from oxidation and reduction onset values. However, the optical band gap (E_g) of the Schiff base and its polymer were calculated from their absorption edges. Electrical properties of doped and undoped polymer were determined by four-point probe technique at room temperature and atmospheric pressure. In addition, an important increase of the conductivity was attained when iodine was employed as a doping agent.

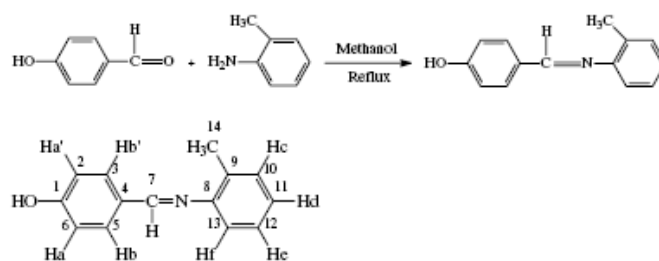
2. Materials and methods

2.1. Materials

4-Hydroxybenzaldehyde, *o*-toluidine, dioxane, methanol, ethanol, 1-butanol, 2-propanol, acetonitrile, benzene, toluene, ethyl acetate, heptane, hexane, CCl₄, CHCl₃, tetrahydrofuran (THF), dimethylformamide (DMF), dimethylsulfoxide (DMSO), H₂SO₄, NaOH, H₂O₂ (30% aqueous solution), KOH and HCl 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).

2.2. Preparation of 4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol (2-MPIMP)

2-MPIMP was prepared by the condensation of 4-hydroxybenzaldehyde (1.22 g, 0.01 mol) with *o*-toluidine (1.07 g, 0.01 mol) in methanol (50 ml) achieved by boiling the mixture under reflux for 2 h at 70 °C (Scheme 1). The precipitated 4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol was filtered,



Scheme 1.

recrystallized from methanol and dried in vacuum desiccators (yield 94%).

Anal. calcd. for 2-MPIMP: C, 79.62; H, 6.16; N, 6.64. Found: C, 79.48; H, 6.01; N, 6.52. UV-vis (λ_{max}): 200, 223, 280 nm. FT-IR (cm^{-1}): ν (O–H) 3174 s, ν (C–H aliphatic) 2944 m, ν (C–H Phenyl) 3047 m, ν (C=N) 1604 s, ν (C=C phenyl) 1573, 1512, 1456 s, ν (C–O) 1286 s.

2.3. Synthesis of poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol with NaOCl, H₂O₂ and air O₂ in aqueous alkaline medium

P-2-MPIMP was synthesized through oxidative polycondensation of 4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol with aqueous solutions of NaOCl (30%), H₂O₂ (30%) and air O₂, respectively, as mentioned in the literature [22] (see Scheme 2).

Anal. calcd. for P-2-MPIMP: C, 80.38; H, 5.26; N, 6.70. Found: C, 79.95; H, 5.00; N, 6.45. UV-vis (λ_{max}): 208, 261 and 333. FT-IR (cm^{-1}): ν (O–H) 3361 s, ν (C–H aliphatic) 2982 m, ν (C–H Phenyl) 3011 m, ν (C=N) 1582 s, ν (C=C phenyl) 1498, 1459 s, ν (C–O) 1278 s.

2.4. Electrical properties

Conductivity was measured on a Keithley 2400 Electrometer. The pellet was pressed on a hydraulic press developing up to 1687.2 kg/cm². Iodine doping was carried out by exposure of the pellet to iodine vapor at atmospheric pressure and room temperature in a desiccator [23].

2.5. Electrochemical properties

Cyclic voltammetry (CV) measurements were carried out with a CH instruments 660B Electrochemical Analyzer at a potential scan rate of

20 mV/s. All the experiments were performed in a 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 ($E^{1/2}$) 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. supporting calomel electrolyte (SCE). The voltammetric measurements were carried out for monomer and polymer in acetonitrile and dimethylsulfoxide, respectively [24]. The electrochemical HOMO and LUMO energy gaps (E_g) were calculated from oxidation and reduction onset values.

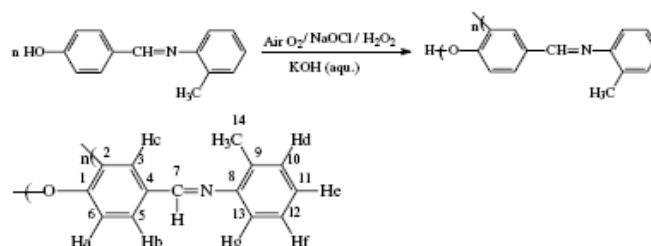
2.6. Optical properties

The optical band gaps (E_g) of monomer and polymer compounds were calculated from their absorption edges. Ultraviolet–visible (UV–vis) spectra were measured by Perkin–Elmer Lambda 25. The absorption spectra of monomer and polymer were recorded by using methanol and DMSO, respectively, at 25 °C.

2.7. Solubility and characterization techniques

P-2-MPIMP was dark brown in powdered forms and it was completely soluble in organic solvents such as methanol, DMF, DMSO, aqueous alkaline and conc. H₂SO₄. P-2-MPIMP was any 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 25 °C.

The infrared and ultraviolet–visible spectra were measured by Perkin–Elmer FT-IR Spectrum One and Perkin–Elmer Lambda 25, respectively.



Scheme 2.

Elemental analysis was carried out with a Carlo Erba 1106. The FT-IR spectra were recorded using universal ATR sampling accessory (4000–550 cm^{-1}). UV-vis spectra of 2-MPIMP and P-2-MPIMP were determined by using methanol and DMSO. 2-MPIMP and P-2-MPIMP were characterized by using ^1H and ^{13}C NMR spectra (Bruker AC FT-NMR spectrometer operating at 400 and 100.6 MHz, respectively) and recorded by using deuterated DMSO- d_6 as a solvent at 25 °C. Tetramethylsilane was used as an internal standard. Thermal data were obtained by using Perkin-Elmer Diamond Thermal Analysis. The TG-DTA measurements were made between 20 and 1000 °C (in N_2 , rate 10 °C/min). SEC analyses were performed at 25 °C using DMF/Methanol (4/1 v/v) as eluent at a flow rate of 0.4 ml/min. A refractive index detector was used as a detector. The instrument (Shimadzu 10AVp series HPLC-SEC system) was calibrated with a mixture of polystyrene standards (Polymer Laboratories; the peak molecular weights, M_p , between 162 and 60,450) using SEC software for the determination of the number-average molecular weight (M_n), weight-average molecular weight (M_w) and polydispersity index (PDI) of the polymer samples. For SEC investigations were used Mache-rey-Nagel GmbH & Co. (100 Å and 7.7 nm diameter loading material) 3.3 mm i.d. \times 300 mm columns.

3. Results and discussion

3.1. The investigation of synthesis conditions of P-2-MPIMP

4-[(2-Methylphenyl)iminomethyl]phenol was not oxidized at the normal condition at the neutral aqueous and organic medium by air O_2 , H_2O_2 (30% aqueous solution), and NaOCl (30% aqueous solution). When 2-MPIMP interacted with oxidants such as air O_2 , H_2O_2 and NaOCl in alkaline medium, phenoxy radicals precipitated immediately with brown color. The oxidative polycondensation reaction conditions of 2-MPIMP with 30% NaOCl solution in aqueous alkaline medium are given in Table 1. The yield of P-2-MPIMP was 64% at the NaOCl medium for 10 h at 80 °C. As seen from Table 1, the yields increased by increasing of temperature (except for 90 °C). The yield of P-2-MPIMP was 74% at the reaction conditions such as $[\text{KOH}]_0 = 0.098$ and $[\text{2-MPIMP}]_0 = 0.064$, $[\text{NaOCl}]_0 = 0.560$ mol/L at 80 °C for 10 h. At the same conditions, when the molar amount of alkaline increased in two and two per five coatings, the total yield of P-2-MPIMP changed from 72% to 59.0% and 51%, respectively. At the same conditions, when the molar amount of NaOCl oxidant increased, the total yield of P-2-MPIMP did not change (see Table 1, sample Nos. 7 and 11).

Table 1
The oxidative polycondensation reaction parameters of 4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol with NaOCl in aqueous KOH

Sample no.	Temperature (°C)	Time (h)	$[\text{2-MPIMP}]_0$ (mol L $^{-1}$)	$[\text{KOH}]_0$ (mol L $^{-1}$)	$[\text{NaOCl}]_0$ (mol L $^{-1}$)	%, the yield of P-2-MPIMP
1	50	3	0.064	0.130	0.140	15
2	60	3	0.064	0.130	0.140	18
3	70	3	0.064	0.130	0.140	25
4	80	3	0.064	0.130	0.140	30
5	90	3	0.064	0.130	0.140	25
6	80	5	0.064	0.130	0.140	31
7	80	10	0.064	0.130	0.140	64
8	80	15	0.064	0.130	0.140	60
9	80	20	0.064	0.130	0.140	50
10	80	25	0.064	0.130	0.140	48
11	80	10	0.064	0.130	0.210	65
12	80	10	0.064	0.130	0.280	67
13	80	10	0.064	0.130	0.420	68
14	80	10	0.064	0.130	0.560	72
15	80	10	0.064	0.130	0.700	66
16	80	10	0.064	0.098	0.560	74
17	80	10	0.064	0.195	0.560	70
18	80	10	0.064	0.260	0.560	59
19	80	10	0.064	0.325	0.560	51

The oxidative polycondensation reaction conditions of 2-MPIMP with 30% H₂O₂ solution in aqueous alkaline medium are given in Table 2. The yield of P-2-MPIMP was 33% at optimum conditions such as [2-MPIMP]₀ = 0.064, [KOH]₀ = 0.134 and [H₂O₂]₀ = 0.130 mol/L, at 60 °C for 20 h. At the same conditions, when the molar amount of alkaline increased in two coatings, the total yield of P-2-MPIMP changed from 23% to 11%. According to these values, H₂O₂ is not a very good oxidant for P-2-MPIMP.

With using air O₂ as the oxidant, the yield of P-2-MPIMP was 20% at optimum conditions such as [2-MPIMP]₀ = 0.064 and [KOH]₀ = 0.067 mol/L at 80 °C for 5 h. The various conditions for P-2-MPIMP are given in Table 3. As seen from Tables 1–3, in these reactions the yield of the polymer was dependent upon temperature, times and initial concentrations of alkaline and oxidants. At the same conditions, the yield of P-2-MPIMP with H₂O₂ and air O₂ was less than NaOCl.

3.2. Structure of P-2-MPIMP

According to SEC chromatograms, the values of number-average molecular weight (M_n) and weight-average molecular weight (M_w) of P-2-MPIMP were calculated according to a Polystyrene standard calibration curve and are given in Table 4.

The UV–vis spectra of 2-MPIMP and P-2-MPIMP were similar to each other. However, λ_{max} values of 2-MPIMP were observed in 200, 223 and 280 nm. The UV–vis spectra of 2-MPIMP, K and R bands were observed in 223 nm and 280 nm, respectively. λ_{max} values of P-2-MPIMP were observed in 208, 261 and 333 nm. The UV–vis spectra of P-2-MPIMP, K and R bands were observed in 261 nm and 333 nm, respectively. The FT-IR spectra of oxidative polycondensation product of 4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol are only different by reduction of band strength and numbers from the FT-IR spectra of 2-MPIMP. At the FT-IR spectra of 2-MPIMP and P-2-MPIMP, bands of

Table 2
The oxidative polycondensation reaction parameters of 4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol with H₂O₂ in aqueous KOH

Sample no.	Temperature (°C)	Time (h)	[2-MPIMP] ₀ (mol L ⁻¹)	[KOH] ₀ (mol L ⁻¹)	[H ₂ O ₂] ₀ (mol L ⁻¹)	%, the yield of P-2-MPIMP
1	50	3	0.064	0.134	0.130	15
2	60	3	0.064	0.134	0.130	20
3	70	3	0.064	0.134	0.130	18
4	80	3	0.064	0.134	0.130	12
5	90	3	0.064	0.134	0.130	7
6	60	5	0.064	0.134	0.130	21
7	60	10	0.064	0.134	0.130	23
8	60	15	0.064	0.134	0.130	28
9	60	20	0.064	0.134	0.130	33
10	60	25	0.064	0.134	0.130	32
11	60	10	0.064	0.134	0.195	19
12	60	10	0.064	0.134	0.260	11
13	90	10	0.064	0.067	0.065	15
14	80	10	0.064	0.067	0.065	6

Table 3
The oxidative polycondensation reaction parameters of 4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol with air O₂ in aqueous KOH

Sample no.	Temperature (°C)	Time (h)	[2-MPIMP] ₀ (mol L ⁻¹)	[KOH] ₀ (mol L ⁻¹)	Air O ₂ (L h ⁻¹)	%, the yield of P-2-MPIMP
1	50	5	0.064	0.067	8.5	8
2	60	5	0.064	0.067	8.5	11
3	70	5	0.064	0.067	8.5	12
4	80	5	0.064	0.067	8.5	20
5	90	5	0.064	0.067	8.5	10
6	80	3	0.064	0.067	8.5	11
7	80	10	0.064	0.067	8.5	14
8	80	15	0.064	0.067	8.5	12
9	80	20	0.064	0.067	8.5	10

Table 4

The number average molecular weight (M_n), weight average molecular weight (M_w), polydispersity index (PDI) and % values of oxidative polycondensation products of P-2-MPIMP

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	(%)	
P-2-MPIMP ^a	4550	5150	1.132	1680	1870	1.113	30	2080	2520	1.211	5	20,000	22,700	1.135	65	
P-2-MPIMP ^b	5300	5850	1.104	1560	1880	1.205	5	2340	2590	1.108	10	18,400	20,200	1.098	85	
P-2-MPIMP ^c	3300	4100	1.242	1980	2550	1.287	30	2030	2440	1.202	5	14,150	17,600	1.244	65	

^a Air O₂ oxidant; ^b NaOCl oxidant; ^c H₂O₂ oxidant.

–OH, –CH=N and –CH₃ groups were observed in 3174, 1604 and 2944 cm⁻¹; 3361, 1582 and 2982 cm⁻¹, respectively. In order to identify the structures of monomer and polymer, the ¹H NMR and ¹³C NMR spectra were recorded in DMSO-*d*₆. ¹H NMR and ¹³C NMR spectra of the

2-MPIMP are given in Figs. 1 and 2, respectively, and the spectral results were observed as follows: ¹H NMR (δ , ppm), 8.34 (s, 1H, –CH=N–); 10.10 (s, 1H, –OH); 6.93 (d, 2H, Ar-Haa'), 7.80 (d, 2H, Ar-Hbb'), 6.96 (d, 1H, Ar-Hc), 7.08 (t, 1H, Ar-Hd), 7.19 (t, 1H, Ar-He, Hf), 2.28 (s, 3H, –CH₃).

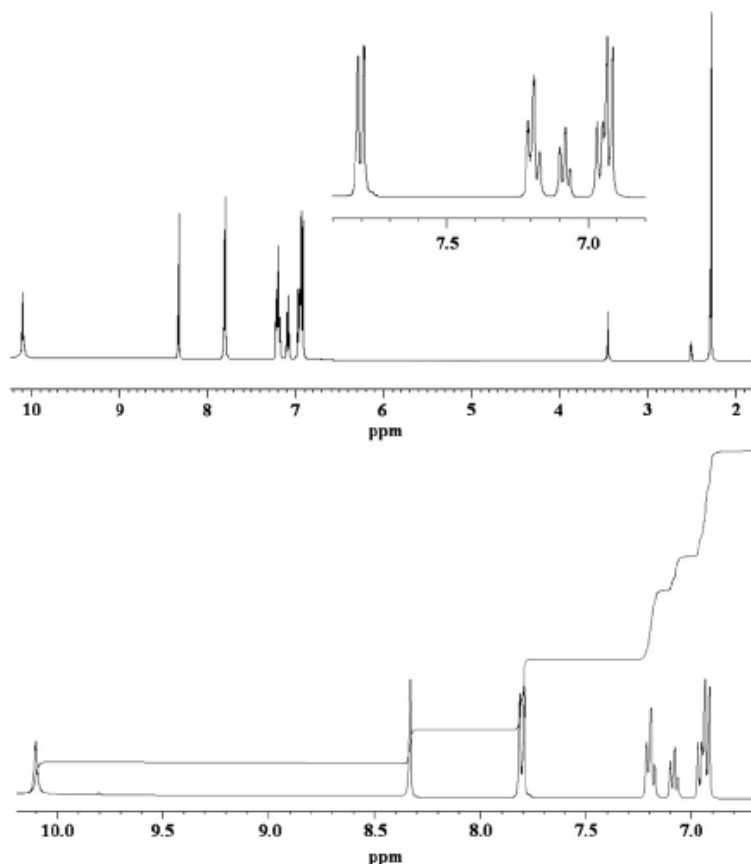
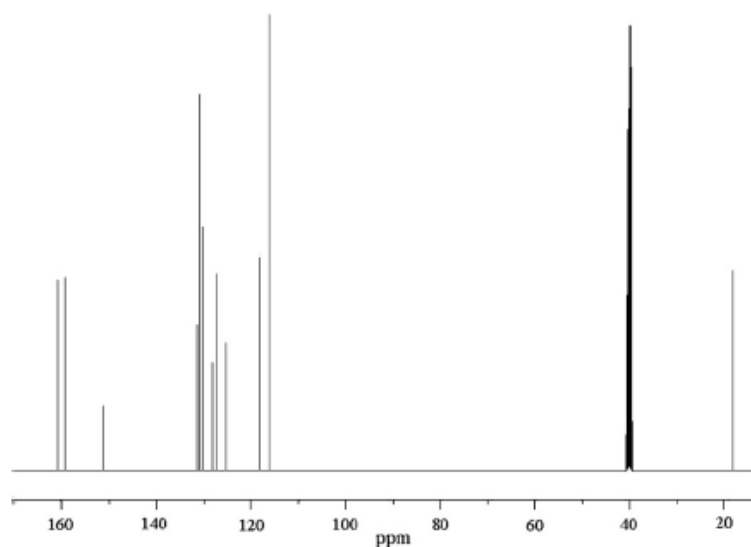
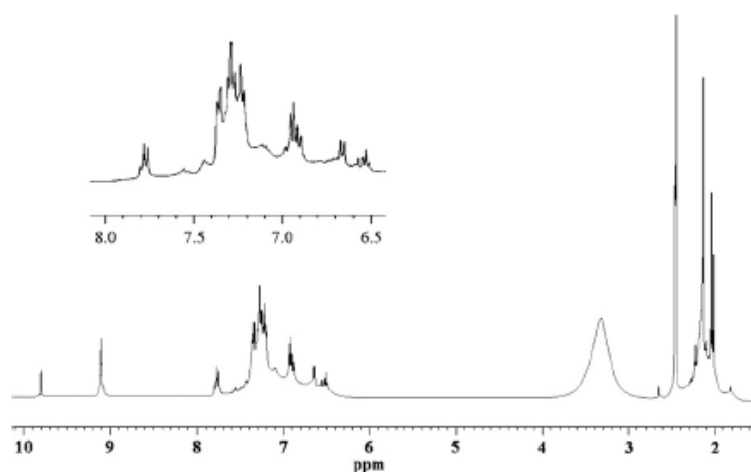


Fig. 1. ¹H NMR spectrum of 4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol.

Fig. 2. ^{13}C NMR spectrum of 4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol.

^{13}C NMR (δ , ppm), 159.31 (C1-*ipso*), 118.21 (C2, 6-H), 130.90 (C3, 5-H), 128.10 (C4-*ipso*), 160.70 (C7-H), 151.30 (C8-*ipso*), 131.50 (C9-*ipso*), 130.40 (C10-H), 125.42 (C11-H), 127.22 (C12-H), 116.20 (C13-H), 18.20 (C14- H_3). At the ^1H NMR spectra of 2-MPIMP, the signals of $-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$ and $-\text{CH}=\text{N}$ groups were observed in 10.10, 2.28 and 8.34 ppm, respectively. The ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra results of the P-2-MPIMP are given

in Figs. 3 and 4, respectively, and the spectral results were observed as follows: ^1H NMR (δ , ppm), 9.11 (s, 1H, $-\text{CH}=\text{N}-$); 9.80 (s, 1H, $-\text{OH}$); 6.52 (t, 1H, Ar-Ha), 6.66 (d, 1H, Ar-Hb), 6.93 (t, 1H, Ar-Hc), 7.23 (d, 1H, Ar-Hd), 7.29 (t, 1H, Ar-He), 7.78 (t, 1H, Ar-Hf), 7.36 (d, 1H, Ar-Hg), 2.44 (s, 3H, $-\text{CH}_3$). ^{13}C NMR (δ , ppm), 161.79 (C1-*ipso*), 116.92 (C2, 6-H-terminal), 130.77, 128.21 (C2, 6-*ipso*), 132.05 (C3, 5-H), 132.56 (C4-*ipso*),

Fig. 3. ^1H NMR spectrum of poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol.

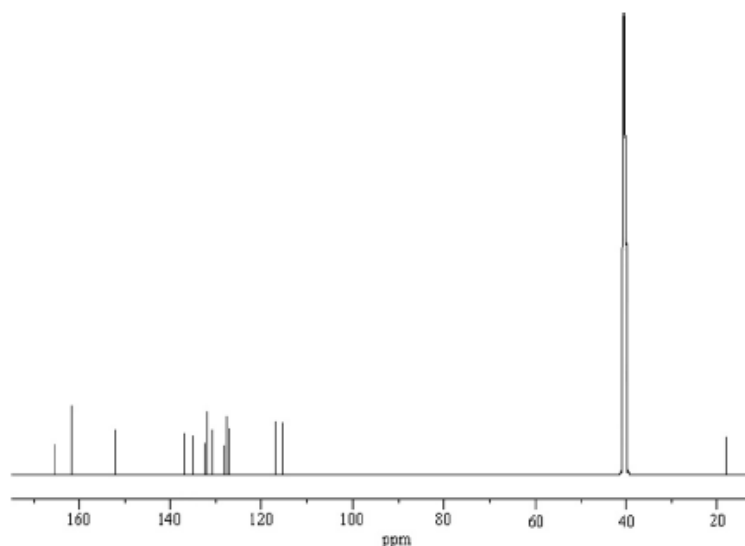


Fig. 4. ^{13}C NMR spectrum of poly-4-((2-methylphenyl)iminomethyl)phenol.

165.38 (C7–H), 152.31 (C8-*ipso*), 137.18 (C9-*ipso*), 135.13 (C10–H), 127.18 (C11–H), 127.69 (C12–H), 115.38 (C13–H), 17.95 (C14–H). At the ^1H NMR spectra of P-2-MPIMP, the signals of –OH, –CH₃ and –CH=N groups were observed in 9.80, 2.44 and 9.11 ppm, respectively.

Other phenol derivatives were also polymerized, and the results have been reported in the literatures [25]. Cross-linking in polymer structure is expected in those cases where the *ortho* positions (C–C coupling) and oxyphenylene (C–O–C coupling) in the corresponding monomer structure are unsubstituted. ^{13}C NMR studies on P-2-MPIMP indicate that the linkage between any two adjacent phenyl rings is largely at *ortho* positions. However, this type of linkage may strain the polymer 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 118.21 ppm in the monomer and 130.77 and 128.11 ppm (new peaks) in the polymer, respectively. The hydroxyl groups are involved in the formation of free radicals leading to polymer formation and C–O–C coupling system appearing according to proton integration of peak at the ^1H NMR spectrum of polymer. Thus the phenyl rings in the polymer appear to be linked primarily at *ortho* positions and oxyphenylene. The reaction mechanism on the coupling selectivity has been studied by Kaya and co-workers and three possible

reaction mechanisms for the C–C and oxyphenylene (C–O–C) coupling systems have been proposed in the literature [26]. The ^{13}C NMR spectrum of P-2-MPIMP has been demonstrated C–C and C–O–C coupling systems. Monomer and dimer interconversion combinations of radical units are proposed in the literature [27].

3.3. Thermal analyses of 2-MPIMP and P-2-MPIMP

TG–DTG–DTA curves of monomer and polymer are given in Figs. 5 and 6, respectively. The initial degradation temperature, and 50% and 75.29% weight loss of 2-MPIMP were found to be 192, 240 °C and 1000 °C, respectively. According to DTG curve, T_{max} and maximum weight losses of the 2-MPIMP were found to be 225 and between 140 and 330 °C. According to DTA analysis, exothermic peaks were observed in 165, 233 and 657 °C. The initial degradation temperature and 48.17% weight loss of P-2-MPIMP were found to be between 205 and 1000 °C, respectively. The presence of water can be seen in TGA curve of P-2-MPIMP (Fig. 6), showing between 4 wt% losses in the 50–150 °C and 50–190 °C range, respectively, and corresponding to the loss of water of crystallization (50–150 °C) and coordination water (150–

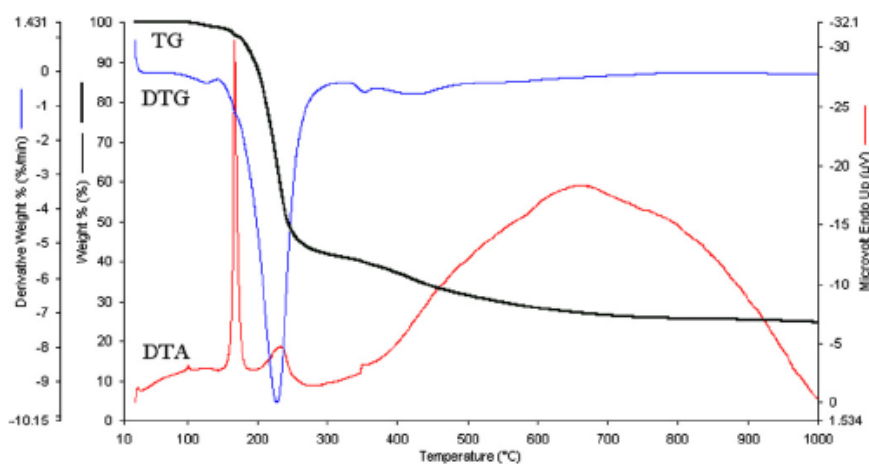


Fig. 5. TG–DTG–DTA curves of 4-((2-methylphenyl)iminomethyl)phenol.

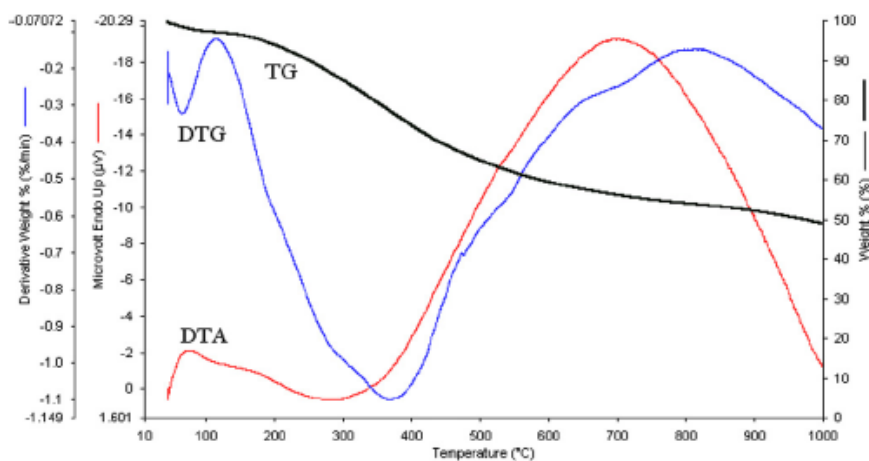


Fig. 6. TG–DTG–DTA curves of poly-4-((2-methylphenyl)iminomethyl)phenol.

200 °C) [28]. According to DTG curve, T_{\max} and maximum weight losses of the P-2-MPIMP were found to be 366 and between 120 and 800 °C. According to DTG curve, thermal degradation of P-2-MPIMP occurred in one step and its carbene residue was found to be 51.83 at 1000 °C. Because of long conjugated bond systems, the polymer demonstrated higher resistance against high temperature than the monomer. According to TG analysis, although initial degradation temperature of P-2-MPIMP was higher than the monomer, it was more stable than the monomer through to temperature and thermal decomposition.

3.4. Electrochemical properties of 2-MPIMP and P-2-MPIMP

The voltammetric measurements of 2-MPIMP and P-2-MPIMP were carried out in acetonitrile and dimethylsulfoxide, respectively. The HOMO, LUMO and electrochemical energy gaps (E_g') were calculated from oxidation and reduction onset values and are shown in Fig. 7. Electrochemical HOMO, LUMO and electrochemical energy gaps (E_g') of 2-MPIMP and P-2-MPIMP were found to be -6.01 , -6.03 ; -2.63 , -2.82 ; 3.38 and 3.21 eV, respectively.

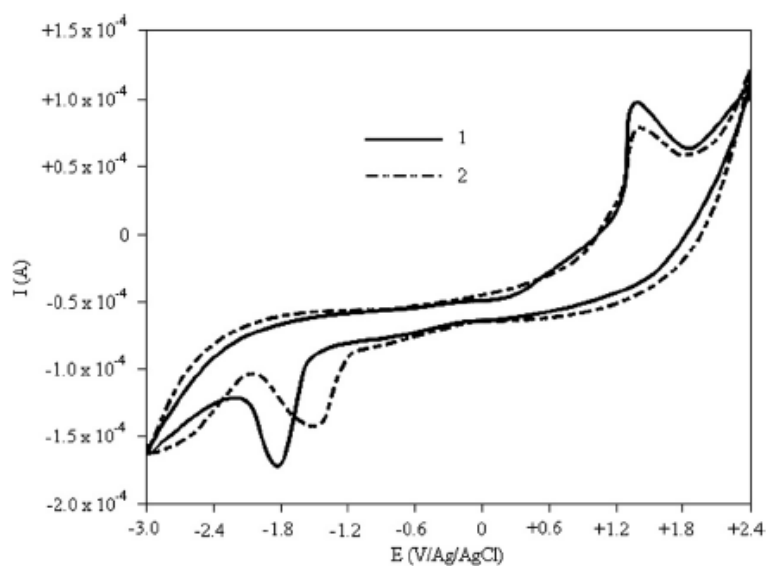


Fig. 7. Cyclic voltammograms of 2-MPIMP (1) and P-2-MPIMP (2).

The absorption spectra of 2-MPIMP and P-2-MPIMP were recorded by using methanol and dimethylsulfoxide at 25 °C (Fig. 8) and λ_{max} and

E_g values of 2-MPIMP and P-2-MPIMP were found to be 280, 335 nm and 3.40 and 2.97 eV, respectively.

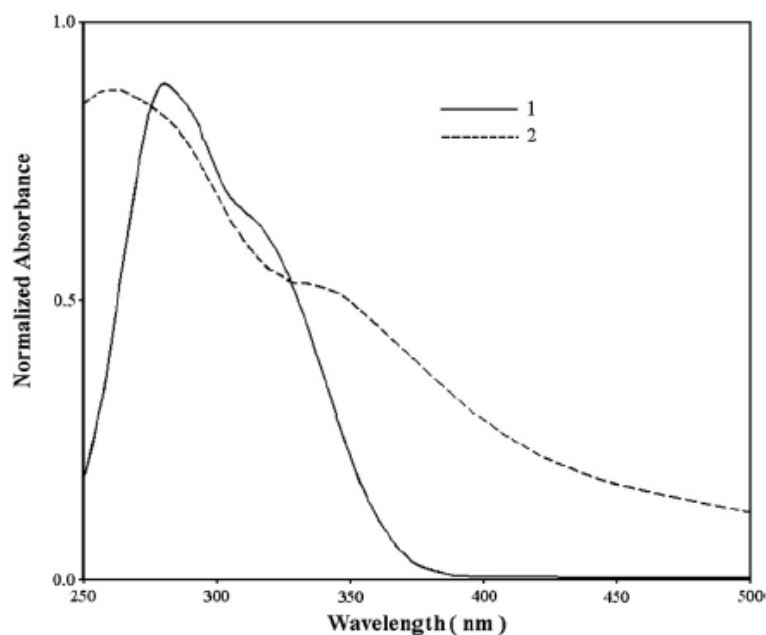


Fig. 8. Absorption spectra of 2-MPIMP (1) and P-2-MPIMP (2).

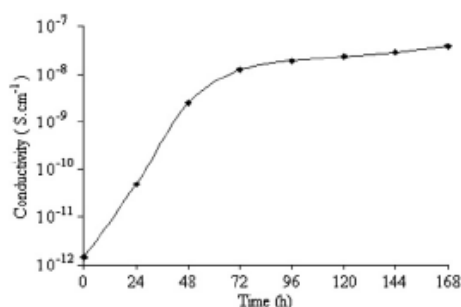


Fig. 9. Electrical conductivity of I₂-doped P-2-MPIMP vs. doping time at 25 °C.

P-2-MPIMP has conductivities of 10^{-12} – 10^{-11} S/cm. When doped with iodine, its conductivity could be increased by about four orders of magnitude (up to 10^{-8} S/cm). Fig. 9 shows results of P-2-MPIMP doped with iodine at various times at 25 °C. In the doping of P-2-MPIMP with iodine, it was found that the conductivity of P-2-MPIMP firstly increases greatly with doping time, but then tends to level-off. The maximal (or saturated) conductivity was 2.88×10^{-8} S/cm (shown in Fig. 9). The increasing conductivity could indicate that a charge-transfer complex between P-2-MPIMP and dopant iodine is continuously formed. Consequently, Fig. 9 not only shows the conductivity/doping time relationship but also indicates how quickly the doping reaction takes place. Our experiments showed that a longer doping time is needed to obtain the maximal conductivity. As a result, the conductivity/doping time curve varies with doping conditions. In order to exclude the influence of doping conditions, the conductivity of doped P-2-MPIMP has been related with doping extent (shown in Fig. 9). Diaz et al. had suggested the conductivity mechanisms of Schiff base polymers for doping with iodine [18]. Nitrogen is a very electronegative ele-

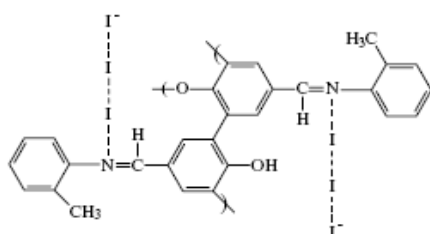
ment and it is capable of coordinating an iodine molecule. Coordination of iodine during P-2-MPIMP doping is as follows (Scheme 3): On the nitrogen atom coordination of iodine with Schiff base polymers and pyridine solutions had been suggested in the literatures as follows [29–31].

4. Conclusion

The synthesis and optimum reaction conditions of P-2-MPIMP were determined by oxidants such as air O₂, H₂O₂ and NaOCl in an aqueous alkaline medium. The maximum yield of P-2-MPIMP was found to be 20%, 33% and 74% for air O₂, H₂O₂ and NaOCl oxidants, respectively. NaOCl oxidant demonstrated the highest activity at the oxidative polycondensation reaction of 2-MPIMP. The spectral analyses such as UV–vis, FT-IR and ¹³C NMR have demonstrated to unite from *ortho*-carbons of phenol ring to each other of the formation of polymer from oxidative polycondensation of 2-MPIMP. Thermal analysis results demonstrated that there is enough resistance against thermal degradation of synthesized polymer. According to TG analysis, the polymer was found to be more stable than the monomer through to temperature and thermal decomposition and carbines residue were formed at high amount such as 51.78% at 1000 °C. The properties of monomer and polymer with potential low-band gap characteristics were determined. The band gap value of monomer was higher than that of the polymer. This is a result of the azomethine group that is an electron-donor. This increases the HOMO more than the LUMO and therefore lowers the band gap. The observed band gaps are sufficiently low to make this polymer highly promising for electronic, optoelectronic, electroactive and photovoltaic applications.

References

- [1] Skotheim TA, Elsenbaumer RL, Reynolds JR. Handbook of conducting polymers. 2nd ed. New York: Marcel Dekker Inc.; 1998.
- [2] Salaneck WR, Clark DT, Samuelsen EJ. Science and applications of conducting polymers. England: IOP Publishing Ltd.; 1990.
- [3] Bredas JL, Chance RR. Conjugated polymeric materials: opportunities in electronics, optoelectronics and molecular electronics. Dordrecht, The Netherlands: Kluwer Academic Publishers; 1990.
- [4] Marder SR, Sohn JE, Stucky GD. Materials for non-linear optics: chemical perspectives. Washington, DC: American Chemical Society; 1991.



Scheme 3. Coordination of iodine during P-2-MPIMP doping.

- [5] Ledoux-Rak I, Blom P, Dodabalapur A. *Synth Met* 2002;127:1.
- [6] MacDiarmid AG, Chiang JC, Halpern M, Huang WS, Mu SL, Somasiri NLD, et al. *Mol Cryst Liq Cryst* 1985;121:173.
- [7] Chao S, Wrighton MS. *J Am Chem Soc* 1987;109:2197.
- [8] Kitani A, Yano J, Sasaki K. *J Electroanal Chem* 1986;209:227.
- [9] Gupta RK, Srivastava N, Singh RA. *J Appl Sci* 2004;4(4):605.
- [10] Kobayashi T, Yoneyama H, Tamura H. *J Electroanal Chem* 1984;161:419.
- [11] Lin JWP, Dudek LP. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* 1980;18:2869.
- [12] Diaz AF, Kanazawa KK, Gardini GP. *J Chem Soc Chem Commun* 1979;14:635.
- [13] Suh SC, Shim SC. *Synth Met* 2000;114(1):91–5.
- [14] Mamedov BA, Vidadi YA, Alieva DN, Ragimov AV. *Polym Int* 1997;43(2):126.
- [15] Ragimov AV, Mamedov BA, Gasanova SG. *Polym Int* 1997;43(4):343.
- [16] Baughman RH, Bredas JL, Chance RR, Eisenbaumer RL, Shacklette LW. *Chem Rev* 1982;82:209.
- [17] Kaya İ, Kızılca B, Özdemir E. *Polym-Plast Technol Eng* 2006;44(7):1207.
- [18] Diaz FR, Moreno J, Tagle LH, East GA, Radic D. *Synth Met* 1999;100(2):187.
- [19] Aly KI, Khalaf AA. *J Appl Polym Sci* 2000;77(6):1218.
- [20] Ehlers FG, Fisch KR, Powell WR. *J Polym Sci* 1969; A-1(7):2931.
- [21] Kaya İ, Vilayetoğlu AR, Topak H. *J Appl Polym Sci* 2002;85:2004.
- [22] Kaya İ, Demir HO, Vilayetoğlu AR. *Synth Met* 2002;126:183.
- [23] Kaya İ, Koyuncu S. *Mater Lett* 2006;60:1922.
- [24] Li Y, Cao Y, Gao J, Wang D, Yu G, Heeger AJ. *Synth Met* 1999;99:243.
- [25] Ayyagari MS, Marx KA, Tripathy SK, Akkara JA, Kaplan DL. *Macromolecules* 1995;28:5192.
- [26] Kaya İ, Bilici A. *Synth Met* 2006;156(9-10):736.
- [27] Kaya İ, Bilici A. *J Appl Polym Sci* 2006;102(4):3795.
- [28] Cazacu M, Marcu M, Vlad A, Rusu GI, Avadanei M. *J Organomet Chem* 2004;689:3005.
- [29] Sakai H, Matsuyama T, Maeda Y, Yamaoka H. *J Chem Phys* 1981;75:5155.
- [30] Tassaing T, Besnard M. *J Phys Chem A* 1997;101:2803.
- [31] Satoh N, Nakashima T, Yamamoto K. *J Am Chem Soc* 2005;127:13030.

EK-2

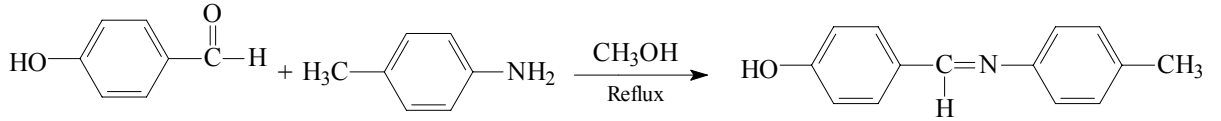
OLİGO-4-[(*p*-TOLİLİMİNO) METİL] FENOLÜN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU, TERMAL VE İLETKENLİK ÖZELLİKLERİ

İsmet KAYA ve Mehmet YILDIRIM

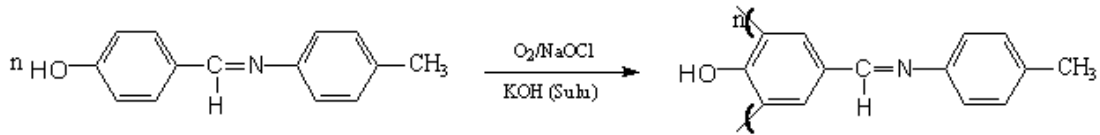
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü 17020 Çanakkale

Azometin polimerleri kimyasal reaktiflik, kararlı makro radikallere dönüşme, termal dayanıklılık, yarı iletkenlik, paramagnetizm ve tekstil sanayisinde boyar madde gibi özelliklerinden dolayı polimer kompozitlerin, yapışkanların, epoksi reçinelerin sertleştirilmesinde, stabilizatör ve antistatik materyallerin hazırlanmasında önemlidirler^{1,2}. Ayrıca azometin polimerleri yapılarında serbest elektron çifti içerdiklerinden bazı bakterilere karşıda aktivite göstermektedirler.

Belli bir miktar 4-hidroksi benzaldehit ile *p*-toluidin metanolde çözülüp 70°C'de 3 saat reflux edilerek Schiff bazının sentezi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleştirildi.



Oluşan Schiff bazından oligo-4-[(*p*-tolilimino) metil] fenolün sentezi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleştirildi.



Sentezlenen Schiff bazı ve oligomerin yapılarının aydınlatılması için FT-IR, UV-Vis, ¹H-¹³C-NMR, element analiz, büyüklükçe ayırma kromatografisi ve termal analiz yöntemleri kullanıldı. Hemde dörtlü prob tekniğine göre katı iletkenlik değerleri ölçüldü.

Kaynaklar

¹ Kaya, İ. and Koça, S., Polymer, 2004, 45 (6) 1743-1753.

² Kaya, İ., Journal of Polymer Research, 2004, 11(3), 175-180.

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : Mehmet YILDIRIM
Doğum Yeri ve Yılı : İSTANBUL / 1982
Adres : Hocaüveys Mah. Battalgazi Sok. No: 90 Da:1
Fatih / İSTANBUL
Lisans Eğitimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen-Edebiyat Fakültesi KİMYA Bölümü / 2000-2004
Yüksek Lisans : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / 2004-

ESERLER

Makaleler

- 1) Kaya, I., Yıldırım, M. 2007. Synthesis, characterization, thermal stability and electrochemical properties of poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol. European Polymer Journal, 43: 127-138.
- 2) Kaya, I., Yıldırım, M. Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gap of poly-4-[(4-methylphenyl)iminomethyl]phenol. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, İncelemede.

Ulusal Kongrelerde Sunulan Bildiriler

Kongre İsmi, Yeri ve Yılı: XX. Ulusal Kimya Kongresi, Erciyes Üniversitesi, KAYSERİ / Eylül-2006.

Bildiri No : FKP-80

Bildiri Başlığı :Oligo-4-[(p-Tolilimino)metil]Fenol'ün Sentezi,
Karakterizasyonu, Termal ve İletkenlik Özellikleri.

Uluslararası Kongrelerde Sunulan Bildiriler

Kongre İsmi, Yeri ve Yılı: 2. Uluslararası Ege Fizikokimya Günleri, Balıkesir Üniversitesi, Ayvalık-BALIKESİR / Ekim-2004.

Bildiri No: P.084

Bildiri Başlığı: Synthesis and Characterisation of Oligo-2-[(4-Nitrophenyl)iminomethyl]phenol.