

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

FURAN HALKASI İÇEREN AROMATİK
AZOMETİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, TERMAL
KARARLILIĞI VE İLETKENLİK
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Hazırlayan: İbrahim Erdem ORTA

Danışman: Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

Haziran, 2007
ÇANAKKALE

**FURAN HALKASI İÇEREN AROMATİK
AZOMETİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU, TERMAL KARARLILIĞI
VE İLETKENLİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

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

Hazırlayan: İbrahim Erdem ORTA

Danışman: Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

**Haziran, 2007
ÇANAKKALE**

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

İbrahim Erdem ORTA, tarafından Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR yönetiminde hazırlanan “Furan Halkası İçeren Aromatik Azometin Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Termal kararlılığı ve İletkenlik Özelliklerinin İncelenmesi ” başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

.....

Yönetici

Doç. Dr. İsmet KAYA

.....

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Önder AYYILDIZ

.....

Jüri Üyesi

Sıra No:.....

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

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

ÖZ

4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol ve 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün oksidatif polikondenzasyon şartları incelendi. Reaksiyonlarda oksidant olarak NaOCl 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-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol; Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol; Termal analiz; iletkenlik ve band boşluğu

ABSTRACT

The oxidative polycondensation reaction conditions of 4-[(5-methyl-2-furhyl)methyleneimino]phenol and 2-[(5-methyl-2-furhyl)methyleneimino]phenol were examined. NaOCl was 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-[(5-methyl-2-furhyl)methyleneimino]phenol; poly-2-[(5-methyl-2-furhyl)methyleneimino]phenol; Thermal analysis; Conductivity and band gap.

SİMGELER ve KISALTMALAR

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
2-MFMAF	2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol
4-MFMAF	4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol
P-2-MFMAF	Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol
P-4-MFMAF	Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol
THF	Tetrahidrofur
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	Büyükölçekte Ayırma Kromatografisi
CV	Döngüsel Voltametri
E _g	Optik Bant Boşluğu
E' _g	Elektrokimyasal Bant Boşluğu
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
T_g	Yumuşama Sıcaklığı
T_m	Erime Sıcaklığı
M_n	Sayıcı Ortalama Molekül Ağırlığı
M_w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
M_v	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı
M_z	Z-Ortalama Molekül Ağırlığı
PDI	Polidisperslik İndeksi

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 2.2.6.1	P-4-MFMAF'ın ve P-2-MFMAF'ın çeşitli çözücülerdeki Çözünürlüğü.....	40
Çizelge 3.1.1	4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon Şartları.....	43
Çizelge 3.1.2	2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon Şartları.....	47
Çizelge 3.2.1.1	4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Verileri.....	50
Çizelge 3.2.1.2	Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Verileri.....	51
Çizelge 3.2.1.3	2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Verileri.....	53
Çizelge 3.2.1.4	Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Verileri.....	54
Çizelge 3.2.2.1	4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹ H-NMR Verileri.....	57
Çizelge 3.2.2.2	Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹ H-NMR Verileri.....	59

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 3.2.2.3	2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹ H-NMR Verileri.....	61
Çizelge 3.2.2.4	Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹ H-NMR Verileri.....	62
Çizelge 3.2.3.1	4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹³ C-NMR Verileri.....	63
Çizelge 3.2.3.2	2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹³ C-NMR Verileri.....	64
Çizelge 3.2.4.1	4-MFMAF, 2-MFMAF ve polimerlerine ait Termal dataların karşılaştırılması.....	68
Çizelge 3.2.5.1	4-MFMAF'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon Ürünlerinin SEC analiz sonuçları.....	70
Çizelge 3.2.5.2	2-MFMAF'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon Ürünlerinin SEC analiz sonuçları.....	71
Çizelge 3.2.6	P-4-MFMAF ve P-2-MFMAF'ün elektriksel İletkenliğinin iyot ile doplama süresine bağlı Olarak değişimi.....	71
Çizelge 3.2.7	P-4-MFMAF ve P-2-MFMAF'ün elektrokimyasal Analiz sonuçları.....	76

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 3.2.8.1	4-MFMAF, P-4-MFMAF, 2-MFMAF ve P-2-MFMAF'ün λ_{\max} ve optik band boşluğu Değerleri.....	77
Çizelge 3.4.3.1	Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Co ⁺² kompleksinin FT-IR Verileri.....	85
Çizelge 3.4.3.2	Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Cu ⁺² kompleksinin FT-IR Verileri.....	86
Çizelge 3.4.4.1	P-2-MFMAF, P-2-MFMAF (Co ⁺²), P-2-MFMAF (Cu ⁺²)'ün TGA, DTA verilerinin Karşılaştırılması.....	88
Çizelge 3.4.5	P-2-MFMAF (Co ⁺²) ve P-2-MFMAF (Cu ⁺²)'ün Elektirksel iletkenliğinin iyot ile doplama süresine Bağlı olarak değişimi.....	89

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 2.2.1.1	4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Sentezi.....	37
Şekil 2.2.1.2	2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Sentezi.....	37
Şekil 2.2.2.1	poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Bazık sulu ortamda NaOCl ile sentezi.....	38
Şekil 2.2.2.2	poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Bazık sulu ortamda sentezi.....	38
Şekil 3.1.1.1	4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın P-4-MFMAF verimi üzerine etkisi.....	44
Şekil 3.1.1.2	4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda reaksiyon Süresinin P-4-MFMAF verimi üzerine etkisi.....	45
Şekil 3.1.1.3	4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda KOH derişiminin P-4-MFMAF verimi üzerine etkisi.....	45
Şekil 3.1.2.1	2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın P-2-MFMAF verimi üzerine etkisi.....	48

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 3.1.2.2	2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda reaksiyon Süresinin P-2-MFMAF verimi üzerine etkisi.....	49
Şekil 3.1.2.3	2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün NaOCl ile Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda KOH derişiminin P-2-MFMAF verimi üzerine etkisi.....	49
Şekil 3.2.1.1	4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	50
Şekil 3.2.1.2	Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	51
Şekil 3.2.1.3	2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	53
Şekil 3.2.1.4	Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	54
Şekil 3.2.2.1	4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	56
Şekil 3.2.2.2	Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	58
Şekil 3.2.2.3	2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	60
Şekil 3.2.2.4	Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	62

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 3.2.3.1	4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	63
Şekil 3.2.3.2	2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹³ C-NMR Spektrumu.....	64
Şekil 3.2.4.1.1	4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	65
Şekil 3.2.4.1.2	Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	66
Şekil 3.2.4.2.1	2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	67
Şekil 3.2.4.2.2	Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri.....	68
Şekil 3.2.5.1	4-MFMAF'in NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon Ürünlerinin SEC analizleri.....	69
Şekil 3.2.5.2	2-MFMAF'in NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon Ürünlerinin SEC analizleri.....	70
Şekil 3.2.6.1	P-4-MFMAF (1) ve P-2-MFMAF (2)'in elektriksel İletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak Değişimi.....	72
Şekil 3.2.6.2	P-4-MFMAF'in iyot ile koordinasyonu.....	73
Şekil 3.2.6.3	P-2-MFMAF'in iyot ile koordinasyonu.....	74

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 3.2.7.1	2-MFMAF'ün döngüsel voltamogramları.....	75
Şekil 3.2.7.2	4-MFMAF'ün döngüsel voltamogramları.....	75
Şekil 3.2.8.1	2-MFMAF ve P-2-MFMAF'ün Absorpsiyon Spektrumları.....	77
Şekil 3.2.8.2	4-MFMAF ve P-4-MFMAF'ün Absorpsiyon Spektrumları.....	78
Şekil 3.4.1.1	Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Kobalt (II) kompleksinin sentezi.....	83
Şekil 3.4.1.2	Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Bakır (II) kompleksinin sentezi.....	84
Şekil 3.4.3.1	Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Co ⁺² kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	85
Şekil 3.4.3.2	Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Cu ⁺² kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	86
Şekil 3.4.4.1	Kobalt (II) kompleksinin TGA-DTA eğrileri.....	87
Şekil 3.4.4.2	Bakır (II) kompleksinin TGA-DTA eğrileri.....	88
Şekil 3.4.5	P-2-MFMAF (Co ⁺²) ve P-2-MFMAF (Cu ⁺²) Komplekslerinin elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplama süresine bağlı olarak değişimi.....	89

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIII
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 Radikal Katılma Polimerizasyonu.....	6
1.3.2.2. İyonik ve Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu.....	10
1.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı.....	13
1.4.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı (M_n).....	13

1.4.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (M_w).....	13
1.4.3. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (M_v).....	13
1.4.4. Z-Ortalama Molekül Ağırlığı (M_z).....	14
1.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin incelenmesi.....	14
1.5.1. Termogravimetrik Metot (TG).....	15
1.5.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	15
1.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC).....	15
1.6. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu ve Konjüge Bağlı Oligofenoller.....	16
1.7. Schiff Bazlarının Özellikleri ve Uygulama Alanları.....	25
1.7.1. Schiff Bazlarının Kararlılıkları.....	27
1.7.2. Schiff Bazlarının Tautomerleşmesi.....	28
1.7.3. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı.....	29
1.7.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	29
1.7.5. Schiff Bazı Polimerleri.....	30
1.8. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Temel Özellikleri.....	31
2. MATERYAL VE YÖNTEM.....	35
2.1. MATERYAL.....	35
2.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	35
2.1.2. Kullanılan Aletler.....	36
2.2. YÖNTEM.....	37
2.2.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol ve 2-[(5-metil-2-furil) metilen amino]fenol'ün Sentezi.....	37
2.2.2. Sentezlenen Schiff Bazlarının Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	38

2.2.2.1. Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Bazık Sulu Ortamda NaOCl ile Sentezi.....	38
2.2.2.2. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Bazık Sulu Ortamda NaOCl ile Sentezi.....	38
2.2.3. Elektriksel Özellikler.....	39
2.2.4. Elektrokimyasal Özellikler.....	39
2.2.5. Optik Özellikler.....	39
2.2.6. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri.....	39
3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	41
3.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol ve 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının belirlenmesi.....	41
3.1.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün NaOCl ile Polikondenzasyonu.....	41
3.1.2. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün NaOCl ile Polikondenzasyonu.....	46
3.2. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri.....	50
3.2.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları.....	50
3.2.1.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	50
3.2.1.2. Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	51
3.2.1.3. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	53
3.2.1.4. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Spektrumu.....	54
3.2.2. Sentezlenen Maddelerin ¹ H-NMR Spektrumları.....	55
3.2.2.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	55

3.2.2.2. Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün	
¹ H-NMR Spektrumu.....	57
3.2.2.3. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün	
¹ H-NMR Spektrumu.....	60
3.2.2.4. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün	
¹ H-NMR Spektrumu.....	61
3.2.3. Sentezlenen Maddelerin ¹³ C-NMR Spektrumları.....	63
3.2.3.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün	
¹³ C-NMR Spektrumu.....	63
3.2.3.2. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün	
¹³ C-NMR Spektrumu.....	64
3.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin TGA ve DTA Analizleri.....	65
3.2.4.1. 4-MFMAF ve P-4-MFMAF'ün TGA ve DTA Analizi.....	65
3.2.4.2. 2-MFMAF ve P-2-MFMAF'ün TGA ve DTA Analizi.....	66
3.2.5. Sentezlenen Polimerlerin SEC Analizleri.....	69
3.2.5.1. Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün	
SEC Analizi.....	69
3.2.5.2. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün	
SEC Analizi.....	70
3.2.6. Sentezlenen Polimerlerin Elektriksel İletkenliklerinin	
İncelenmesi.....	71
3.2.7. Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerinin	
İncelenmesi.....	74
3.2.8. Sentezlenen Polimerlerin Optik Özelliklerinin	
İncelenmesi.....	76
3.3. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol ve 2-[(5-metil-2-furil)metilen	
amino]fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonlarının	
Mekanizması.....	79
3.4. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Metal Kompleksleri.....	83
3.4.1. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Metal	
Komplekslerinin Sentezi.....	83

3.4.1.1. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Kobalt (II) Kompleksinin Sentezi.....	83
3.4.1.2. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Bakır (II) Kompleksinin Sentezi.....	83
3.4.2. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Metal Kompleksleri.....	84
3.4.3. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Metal Komplekslerinin FT-IR Spektrumları.....	84
3.4.3.1. Kobalt (II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	85
3.4.3.2. Bakır (II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu.....	86
3.4.4. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Metal Komplekslerinin TGA-DTA Analizi.....	86
3.4.4.1. Kobalt (II) Kompleksinin TGA-DTA Analizi.....	86
3.4.4.2. Bakır (II) Kompleksinin TGA-DTA Analizi.....	87
3.4.5. Sentezlenen Metal Komplekslerinin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi.....	88
4. SONUÇ.....	91
5. ÖZET.....	92
6. SUMMARY.....	93
7. KAYNAKLAR.....	94
TEŞEKKÜR.....	96
EK-1:.....	97
ÖZGEÇMİŞ.....	98

GİRİŞ

Polimerler, çevremizde çok yaygın olarak bulunan ve en çok kullanılan maddelerdir. Bu maddelerin kullanımı ise insan toplumunun tarihi kadar eskidir. İnsanlar yüzyıllardır bu maddelerin bileşimi ve yapısı hakkında en basit bir bilgiye sahip olmadan bile onlardan çeşitli amaçlarla yararlanmışlardır. Yıllarca, yün, pamuk, deri ve ağaçlar insanların yaşamlarında temel gereksinimlerini karşılayan doğal maddeler olmuştur. Bunun yanı sıra insan, hayvan ve bitki organizmalarının yaşamında da önemli roller oynamaktadırlar.

Son çeyrek asırdan bu yana polimer kimyasının gelişmesinin en önemli nedenlerinden biri de reaktif polimer ve oligomerlerin sentezi ve kullanımınıdır. Bu tür polimerlerin temsilcilerinden biri olan poli- ve oligofenoller temel ve pratik ilmi araştırmalarda dikkati çekerler. Birçok sanayi ve teknik alanlarda geniş çapta kullanılırlar. 1960'lı yıllarda uzay ve uçak sanayinde, makine yapım ve roket teknolojisinde, elektronik, radyoteknik ve elektroniğin gelişmesi polifenoller bazında hazırlanan bağlayıcı, tutkal, boya, cam, grafit ve polimer plastiklere karşın yeni ve daha sert teknik talepler ileri sürülmüştür. Plazmaya, γ -ışınlar, radyasyona ve daha yüksek sıcaklığa dayanıklılık, elektrik iletkenliği, antistatik özelliği ve birçok özelliği de sahiptirler. Bu yönde 1960'lı yıllardan itibaren yürütülen düzenli ve temel araştırmalar konjuge bağlı oligo- ve polifenoller, onların çeşitli türevlerinin sentezlenmesinde sentez yöntemlerinin ve teknolojisinin hazırlanması ve geniş alanda uygulanmasına neden olmuştur.

Poli ve oligofenollerin konjuge bağlı üyelerinin en önemli özellikleri olmasına rağmen, bunların azometin (-HC=N-) grupları içeren bileşikler katalizör, kompleks oluşturucu ve antimikrobiyal özellik göstermesi gibi önemli niteliklere sahip oldukları günümüzde bilinmektedir. Schiff bazı süstitüentli oligofenoller ve onların türevleri; etkin katalizörler, yarı iletkenler, sıcaklığa dayanıklı bileşikler ve yeni metal-polimer komplekslerinin eldesi gibi birçok bilimsel ve teknik problemlerin çözümünde uygun maddeler olarak kullanılmaktadır.

1.KAYNAK BİLGİSİ

1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimer, monomer denilen küçük moleküllerin birbirine kovalent bağ ile bağlanarak oluşturdukları makromoleküler bileşiklerdir. İnsanların el ele tutuşmasıyla oluşan zincire benzetilebilirler. Canlıların yaşam sürecinde önemli rol oynayan pek çok organik polimer olduğu gibi, doğada da pek çok inorganik polimer bulunur. Ayrıca laboratuarlarda çeşitli yöntemler kullanılarak çok sayıda yapay polimer üretilmiştir. Laboratuarlarda üretilen bu yapay polimerler günümüzde birçok sanayi ürününün üretilmesinde kullanılır.

Polimer kimyasının kısa tarihine baktığımızda kızıl dereliler başlangıçta sıvı olan kauçuğun özsuyu ile ayaklarını kapladıktan sonra havadaki oksijenin etkisi ile bazı noktalardan bu moleküller birbirlerine bağlanırlardı. Bu bağlanmalar nedeniyle artık moleküller birbirlerinden kolayca ayrılamazlar, sıvıdan katı duruma geçilir. Fakat bu katı biraz özeldir. Bu katı yapı içerisinde küçük moleküller hareket edebilirler ve tüm yapıda hareketlidir. Yapının bir balık ağı gibi davrandığı düşünülebilir. Bu nedenle kısmen katı kısmen sıvı gibi davranır. Bu madde kauçuk olarak adlandırılır.

Çinliler'in 1400'lü yıllarda yaptıkları, balmumuna daldırılmış kumaştan şemsiye, daha sonra "Direkt Kaplama" olarak isimlendirilecek işlemin tarihteki ilk uygulamasıydı. Kumaşın tamamıyla farklı bir malzemeye kaplanarak (birleştirilerek) işlevini daha iyiye götürme fikri böyle oluştu.

Bugün kullandığımız PVC(Polivinilklorür) ve PU(Poliüretan) gibi polimerlerin atası 1839 yılında Goodyear tarafından üretildi. Goodyear, kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan Libonit'i üretti. 1849 yılında Charles Goodyear kauçuk ağacının özsuğunu kükürt ile kaynattığında esnek, sağlam siyaha yakın bir madde elde etti. Goodyear'ın bu buluşu halen üretimdedir, fakat o yıllarda henüz polimer kavramı ortaya atılmamıştı.

Polimerlerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü, 1868'de Amerika'da John Wesley Hyatt tarafından pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor ile etkileştirilerek hazırlanan yarı sentetik polimerdi.

1900'lü yıllarda İtalya'da Direkt Kaplama işlemiyle mezure üretildi. Takip eden yıllarda 1.Dünya savaşı esnasında Almanlar ilk U-Boat modelini ürettiler. Ancak dış etkenlere karşı son derece dayanıksızdı.

Polimerik maddelerin yapısının esas olarak aydınlanması ilk defa Alman bilim adamı Staudinger'in 1920-1930 yılları arasında molekül ağırlığı üzerinde yaptığı çalışmalarla olmuştur ve buna "makro molekül" hipotezi adını vermiştir. Bu çalışmalardan sonra polimer kimyasında gelişmeler hızlanmış ve çalışmalar günümüze değin sürekli artmıştır. Polimerlerin yapısının incelenmesinde, 1960'lardan sonra NMR'ın, 1980'de katı hal NMR'ının ve FT-IR'ın, daha sonraları Raman spektroskopisi ve yüzey analiz tekniklerinin kullanılmasıyla polimer molekülünün yapısının ayrıntılı bir şekilde açıklanması mümkün olmuştur.

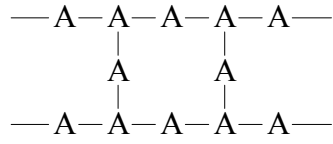
Dünyada yapay polimer üretimi 1978 yılında yaklaşık 60 milyon ton iken 1990'lı yıllarda yıllık ortalama üretim, 140 milyon ton civarına ulaşmıştır. Günümüzde ise çeşitli polimer maddelerinin yapısının ve özelliklerinin iyice araştırılması sonucu plastik endüstrisi oldukça gelişmiş ve hemen hemen her türlü ihtiyaca cevap verir duruma gelmiştir.

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çeşitli özelliklere sahip oldukları için sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir. Bunlardan bazıları aşağıda verilmiştir:

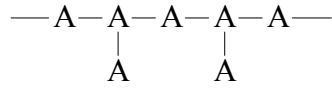
- i) Sentez yöntemine göre polimerler;
 - a) Kondenzasyon polimerleri
 - b) Katılma polimerleri
- ii) Yapılarına göre polimerler;
 - a) Organik polimerler
 - b) İnorganik polimerler
- iii) Makro molekül zincirinin şekline göre polimerler;
 - a) Düz zincirli (Lineer) polimerler
— A—A—A—A—A—
Düz zincirli (Lineer) polimer birim

b) Ağ yapılı polimerler



Ağ yapılı polimer birimi

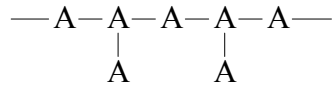
c-) Dallanmış polimerler



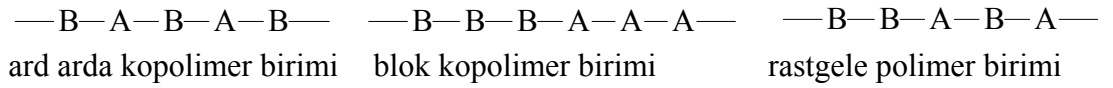
Dallanmış polimer birimi

iv) Monomer çeşitlerine göre

a) Homo polimerler



b)Kopolimerler



v) Kaynağına göre polimerler

a) Doğal polimerler

b) Sentetik polimerler

vi) Isısal davranışlarına göre polimerler

a) Termoplastik polimerler

b) Termosetting polimerler

vii) Uzaydaki Yapılarına göre polimerler

a) İzotaktik Polimerler

b) Sindiyotaktik polimerler

c) Ataktik polimerler

1.3. Polimerleşme Reaksiyonları

Polimerizasyon reaksiyonları başlıca iki kategori altında incelenebilir:

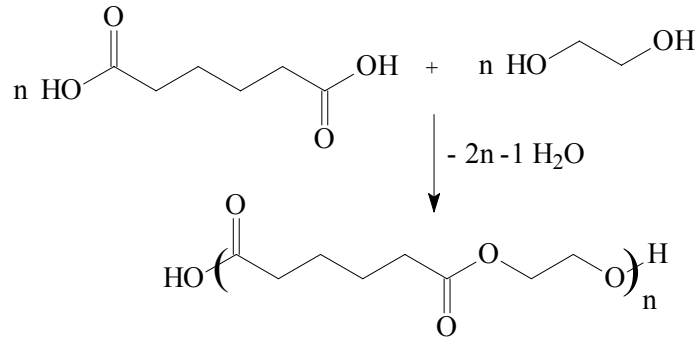
1. Kondenzasyon polimerizasyonu
2. Katılma polimerizasyonu
 - a) Serbest radikal katılma polimerizasyonu
 - b) İyonik (anyonik ve katyonik) polimerizasyon

1.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

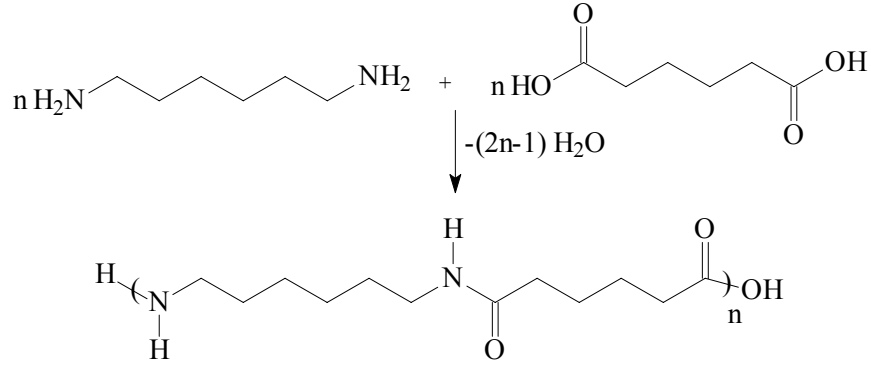
Kondenzasyon polimerizasyonuna basamaklı polimerizasyon reaksiyonu adı da verilir. Bu reaksiyonlarda iki yada daha fazla fonksiyonlu grup bulunduran moleküller, kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında su gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Burada en önemli şart monomerin çok fonksiyonel bir yapıya sahip olmasıdır. -OH, -COOH, -NH₂ vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amitleşme vb. reaksiyonlarla genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂, vb. gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar.

Bu tür polimerizasyonlarda; reaksiyon boyunca polimerlerin molekül ağırlıkları sürekli artar.

Örneğin, etilen glikol ile adipik asit arasındaki kondenzasyon reaksiyonunda polimer oluşumu aşağıdaki gibi olur:



Kondenzasyon polimerizasyonuna başka bir örnek diaminlerle dikarboksilik asitlerin etkileşmesinden naylon 66'nın elde edilmesidir. Buradaki "66" sayısı diaminle dikarboksilik asitte bulunan karbon atomlarının sayısını göstermektedir. Bu tepkime aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



1.3.2. Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu monomerlerin zincir reaksiyonları ile birbirine katılarak oluşturdukları makromoleküllerdir. Katılma polimerizasyonunda genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinilklorür vb. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu sözkonusudur. Zincir taşıyıcı bir iyon (kation veya anyon) olabileceği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve "serbest radikal" denilen ve bazı koşullarda kararsız olan maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal, örneğin vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektron bulunduran bir radikal verir. Çok kısa bir süre içinde (birkaç saniye) çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülü oluşur. Bu tür polimerizasyonda monomer konsantrasyonu, reaksiyon süresince giderek azalır. Reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı önemli bir değişim göstermez. Katılma polimerizasyonu reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak "Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu" ve " İyonik Katılma Polimerizasyonu" olmak üzere 2 grupta incelenir.

1.3.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

Serbest radikal, ortaklanmamış elektron içeren atom yada atom gruplarına denir. Radikaller, elektron ve tamamlanmayan oktettenden dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir.

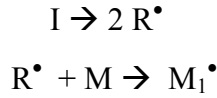
Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler, serbest radikal özelliklerindedir. Radikalik başlatıcılarla oluşturulan bu aktif merkezler,

birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak polimer zincirlerine dönüşürler. Aktif merkezlerin meydana gelişi monomer katarak büyümesi ve sonlanması temel tepkimesi yanında transfer tepkimelerde radikal zincir polimerleşmesi mekanizmasında yer alır. Polimerleşme 3 ayrı basamakta meydana gelir.

- a. Başlama Basamağı
- b. Büyüme Basamağı
- c. Sonlanma Basamağı

A. Başlama Basamağı

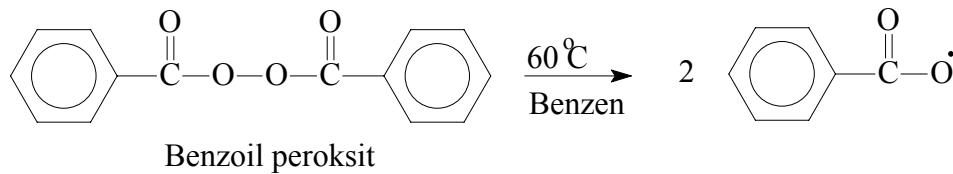
Bu basamakta monomer molekülleri fiziksel veya kimyasal yollarla aktifleştirilerek serbest radikallere dönüştürülürler. Radikal oluşumu termal, fotokimyasal veya iyonizasyon ile gerçekleştirilebilir. En sık kullanılan yöntem ise, sisteme dışarıdan radikal oluşturucu bir madde ilavesidir. Radikal başlatıcı olarak adlandırılan bu madde, termal olarak kolay bir şekilde parçalanıp monomere katılarak ortamda serbest radikallerin oluşmasına neden olur. [I] bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere, başlama tepkimesi;



şeklinde iki basamaklı bir tepkimedir.

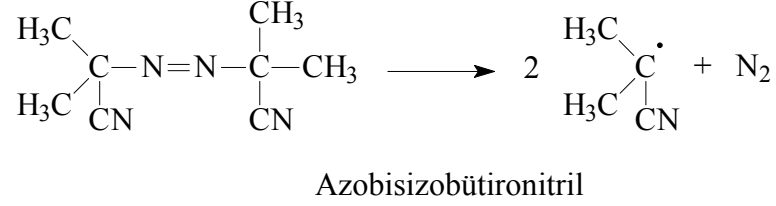
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir.

1) Benzoil peroksit: Başlatıcı olarak sıklıkla kullanılır. Reaksiyonlarda aktif olduklarından dolayı patlayıcı özellik gösterir ve bu yüzden monomerin ağırlığının %1'i oranında kullanılır. Bu madde kendiliğinden serbest radikale parçalanır. Bu parçalanma olayı, 50 ile 140°C arasında, belli bir hızla meydana gelir. Benzoil peroksit 60°C'de benzen içinde, iki benzoil-oksi radikaline ayrılır.



Oluşan benzoil-oksi radikali ya fenil radikali ile CO₂'e parçalanır veya çözücü ile yahut ortamdaki benzoil peroksit molekülleri ile tepkimeye girebilir.

2) Azo-bis-izobutironitril (AIBN): Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılardan bir diğeri ise Azobisizobütironitril'dir.

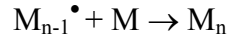
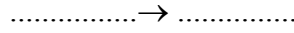


reaksiyonuna göre oluşan radikal, monomer ile tepkimeye girer.

Kullanılan diğer başlatıcılar arasında ise, NaOCl, Di-t-bütil peroksit, t-bütil hidroperoksit, trifenil metil azobenzen, ve K₂S₂O₈ sayılabilir

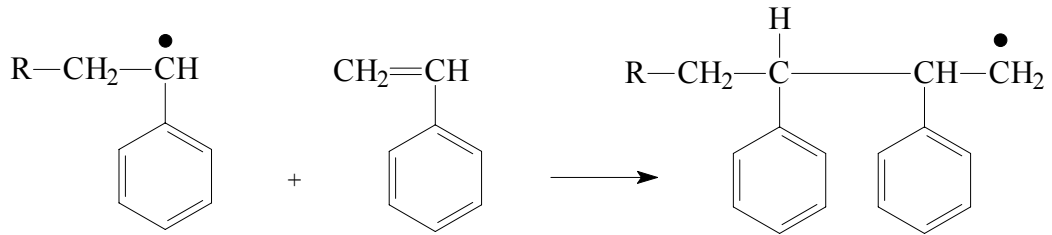
B.Büyüme Basamağı

Polimerleşmede büyüme basamağı, başlama basamağında oluşan ilk M₁[•] radikalının başka bir monomer katarak zincirin büyümesi biçiminde ilerler.

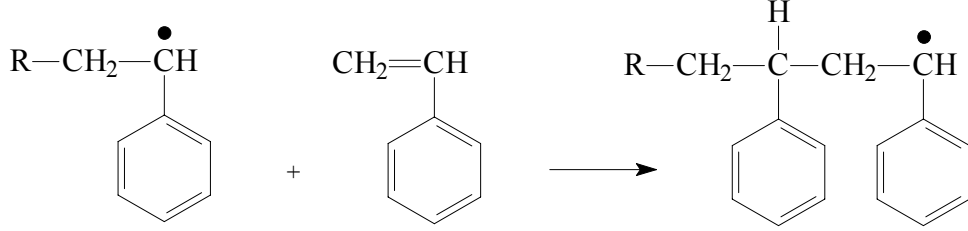


M: monomer, M_n: polimer

Stiren monomeri için ilk tepkime şöyle yazılabilir.

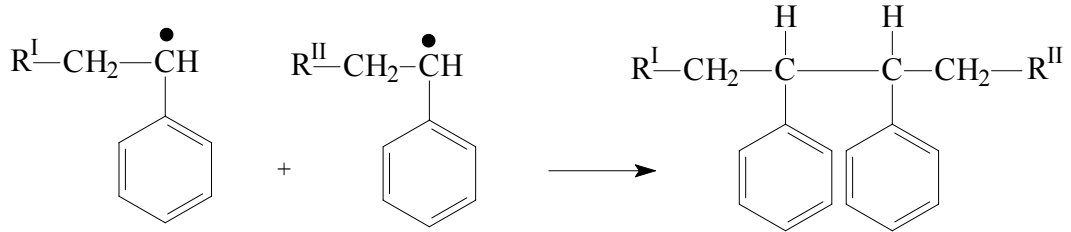


Bunu izleyen tepkimelerde aynı şekilde gösterilebilir. Tepkimenin yukarıda yazıldığı şekilde sürdürülmesine "kuyruk-kuyruğa bağlanma" denir. Büyüme basamağında bu tür bağlanma yanında "baş-baş, kuyruk-kuyruğa" bağlanma da olabilir. Aşağıdaki şekilde gösterilen "baş-kuyruğa" bağlanma şekli daha az gözlenir.



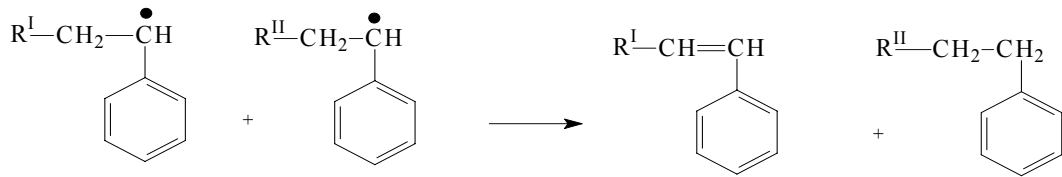
C.Sonlanma Basamağı

Radikaller, bimolekül tepkimesiyle sonlanırlar. Çünkü radikallerin radikal karakterinin giderilmesi, ortaklanmamış elektronların başka bir elektronla ortaklanmasıyla sağlanır. Bu nedenle sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gerekir. Radikallerin sonlanması yani iki tek elektronun ortaklanması ya "kombinasyonla" veya "disproporsiyonla" olur.



Kombinasyonla Sonlanma

Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse disproporsiyonla sonlanma olur. Bu tip sonlanma ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Disproporsiyonla Sonlanma

Burada R' ve R'' çok sayıda tekrarlanan birim içeren polimerik zinciri ifade etmektedir.

Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşınmasına karşı, disproporsiyonla sonlanmada, her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Genel olarak bir polimerleşme olayında her iki sonlanma da beraberce cereyan eder. Fakat bunlardan hangisinin daha baskın olduğu, her iki tepkimenin etkinleşme enerjileri farkı ve sıcaklığı ile belirlenir. Bunlardan farklı olarak aşağıdaki sonlanma çeşitleri de görülebilir:

a) Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle olan sonlanma

b) Zincir transfer reaksiyonu ile olan sonlanmalar. Bunlar,

- Monomere transfer
- Polimer zincirine transfer
- Başlatıcıya transfer
- Çözücüye transfer şeklinde olabilir.

c) Safsızlıklarla sonlanma

1.3.2.2. İyonik ve Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu

Zincir reaksiyonlu polimerizasyonlar serbest radikal mekanizmasından başka yollarla da olabilir. 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 süstitüye 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. Doğrusal ve spektroskopik polimerler ise koordinasyon polimerizasyonu ile elde edilirler.

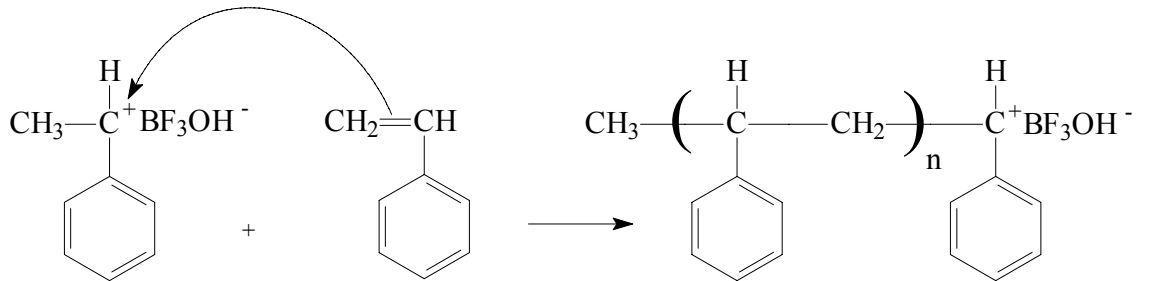
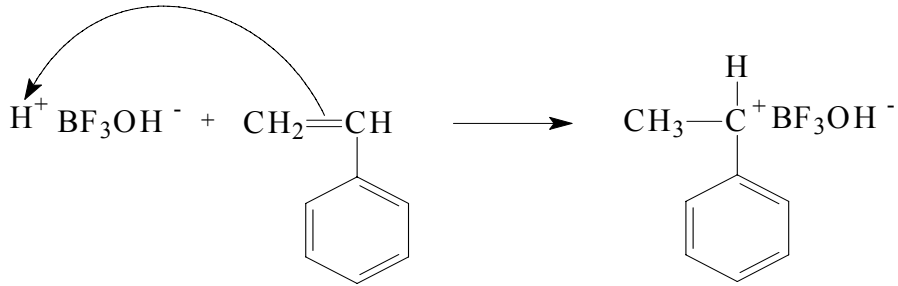
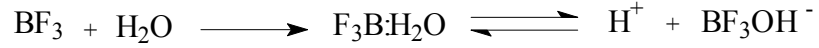
A. İyonik Polimerizasyon

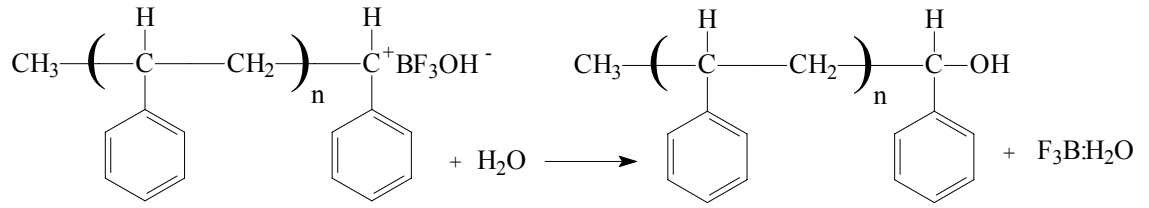
İyonik polimerizasyon, genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyonlar radikal polimerizasyona göre son derece hızlı ve özeldir. Reaksiyon hızlarının kontrol edilmesi ve reaksiyonun polimer tarafına kaydırılması için -100°C veya daha düşük sıcaklıklarda çalışılır.

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.



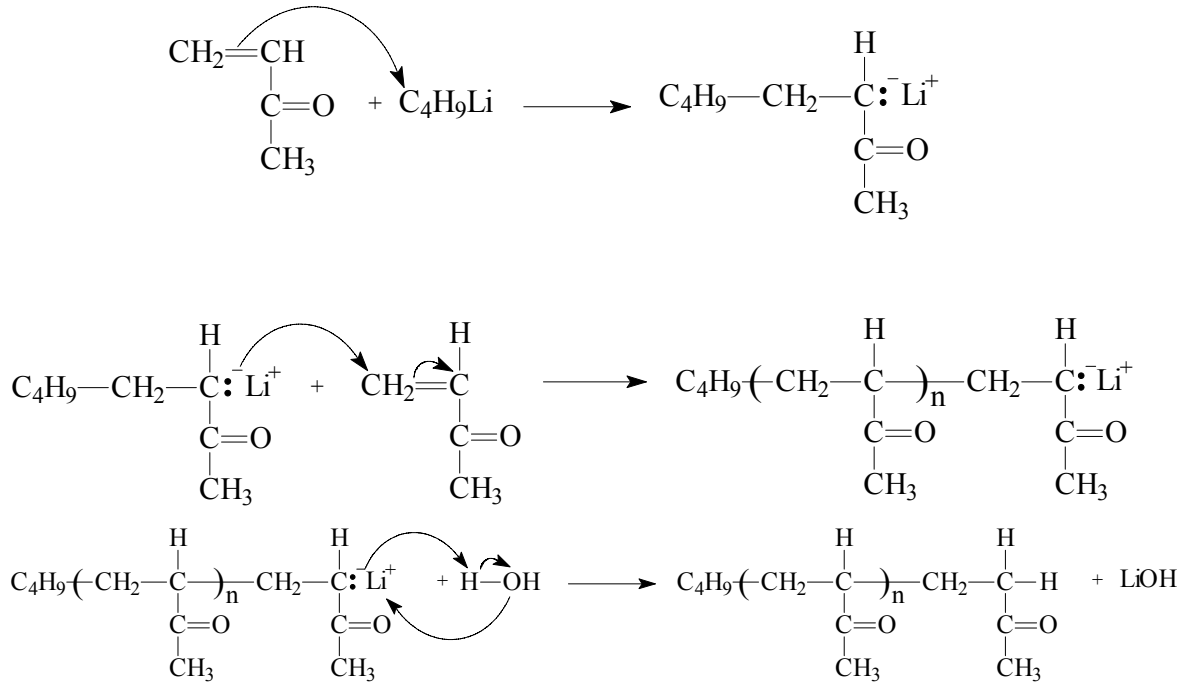


b) Anyonik Polimerizasyon

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, etilendiklorür, pentan, nitrobenzen gibi polar çözücüler kullanılır.



1.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

Küçük molekülü maddeler ve monomerlerin molekül ağırlıkları, tam ve kesin olarak bilinir. Aynı bir maddenin bütün molekülleri aynı molekül ağırlığına sahiptir. Örneğin, bir stiren şişesi içindeki bütün stiren moleküllerinin ağırlığı 104 g/mol dür.

Fakat stiren polimerleştğinde polistiren (PS) içindeki PS' moleküllerinin ağırlıkları birbirine eşit değildir. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlıkları ortalama olarak verilir. Molekül ağırlığı tayininde temel alınan özelliğe göre ortalama molekül ağırlıkları vardır. Bunlardan başlıcaları şunlardır:

1.4.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n)

Polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden aşağıdaki bağıntıdan faydalanılarak bulunur.

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

Burada N_x , Ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısı, M_x ise her bir molekülün molekül ağırlığını gösterir.

1.4.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w)

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

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

şeklinde ifade edilir

1.4.3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v)

Viskozite ölçümü ile bulunan molekül ağırlığıdır. alfa; 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 birer sabit değerler olup polimer, çözücü ve sıcaklığa bağlı olarak değişir.

1.4.4. Z-Ortalama Molekül Ağırlığı(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) 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.

1.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

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.

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek T_g gerekse T_m 'in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan (ve ek birtakım bilgilerin edinildiği) termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetrik Analiz (TG) en çok kullanılan iki tekniktir.

1.5.1. Termogravimetrik Metod (TG)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TG 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.

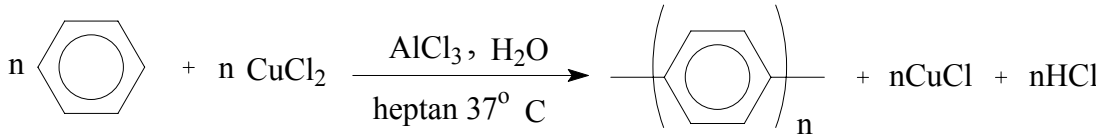
1.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Diferansiyel tarama kalorimetrisi tekniğiyle diferansiyel termal analiz tekniği arasındaki temel fark, diferansiyel tarama kalorimetrisi tekniğinde enerji farkının ölçülmesi, diferansiyel termal tekniğindeyse, sıcaklık farkının ölçülmesidir. Sıcaklık programlanması her iki metotta da aynıdır. Diferansiyel tarama kalorimetrisinde, grafikler numune ve referans arasındaki ısı farkının sıcaklığa karşı çizilmesiyle elde edilir. Grafiklerde görülen piklerin altında kalan alanlar reaksiyon esnasında numune tarafından verilen veya alınan ısıyla, piklerin yükseklikleri de reaksiyonun cereyan etme hızıyla orantılıdır. Diferansiyel tarama kalorimetrisi metodu temelde numunenin endotermik reaksiyonlar vermesi varsayımı üzerinde kurulmuştur.

1.6. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu ve Konjüge Bağlı Oligofenoller

Oligofenoller yapılarında konjüge bağ ve çeşitli reaksiyonlara girebilen fonksiyonel gruplar içermelerinden dolayı polimer kimyasında önemli bir yere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı oligofenoller, epoksi reçineleri, izosiyanatlar ve hegzametilentetraaminle kolaylıkla sertleşerek yüksek sıcaklığa dayanıklılık gösterirler ve böylece kimyasal ve mekaniksel özelliklere sahip ağ yapılı polimer materyallere dönüşebilirler.

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, 1962)

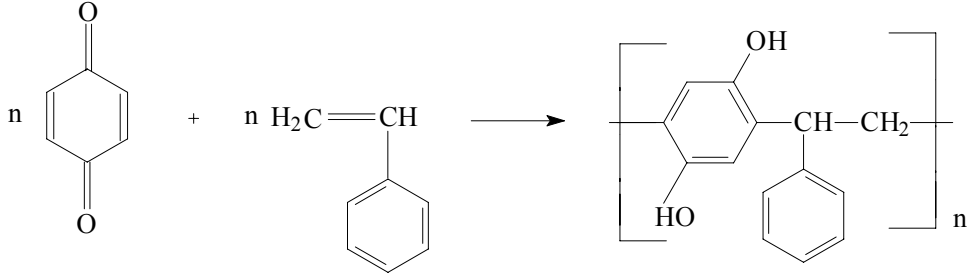


Poliparafenilenin tuğla renkli, toz şeklinde, katı bir madde olduğu belirlenmiştir. Poliparafenilen'in özellikleri incelendiğinde bilinen polimerler arasında sıcaklığa, plazmaya ve radyasyona en dayanıklı maddeler arasındadır. Poliparafenilen yarı-iletken bir polimer olmasına rağmen, hiçbir çözücüde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

Oligofenoller ilk kez Rus bilim adamı Tryupina ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Tryupina ve arkadaşlarının sentezlediği oligofenollerin molekül kütlesi, 4300-9700 olarak belirlenmiş ve fenol, p-krezol ve hidrokinonun di-ter-bütilperoksitle 200°C 'de polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Oligofenolün sentezinde oksitleyici olarak H_2O_2 'nin varlığında $80\text{-}100^\circ\text{C}$ 'de 5 saat polimerizasyon süresi sonunda çok az miktar (%3) oligomer elde edilmiştir. Krezol, rezorsinol ve hidrokinonun polimerizasyonu sulu ortamda 70°C 'de FeCl_3 katalizörü varlığında gerçekleşmiştir. Oluşan oligomerin verimi %47-65 olmuş ve molekül kütleleri ise 300 ile 2160 arasında bulunmuştur (Tryupina ve ark., 1972).

Oligofenollerin diğer bir üyesi olan hidrokinonların sentezi, ilk kez 1967 yılında Hauser ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, AlCl_3

varlığında kinonların, vinil monomerleri ile kopolimerleştirilmesi araştırılmış ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmiştir.

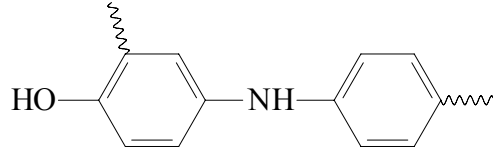


Örneğin yukarıdaki reaksiyonda stiren monomeri ile *p*-benzokinon'un kopolimerizasyonu oligofenol oluşumu ile sonuçlanmış ve verim %85-93 olarak bulunmuş ve elde edilen oligomerin molekül kütlelerinin 550-620 arasında olduğu, erime noktasının ise 80°C olduğu belirlenmiştir (Hauser, 1967)

Fenollerin oksidatif polikondenzasyonu ve oligofenollerin sentezi alanında araştırmalar 1970'den sonra, A. A. Berlin ve A.V. Ragimov'un çalışma grupları tarafından yürütülmüştür. Bu çalışmalarda fenol, *p*-krezol, α - ve β - naftol, hidrokinon, rezorsinol, katekol'ün $\text{CuCl}_2 / \text{AlCl}_3$, $\text{CH}_3\text{-NO}_2 / \text{AlCl}_3$, NaOCl , H_2O_2 ve hava oksijeni yardımıyla oksidatif polikondenzasyon şartları, mekanizma ve ürünleri, etraflıca araştırılarak, oligofenollerin yeni sentez yöntemleri bulunmuştur (Ragimov, 1983; 1982; 1976). Fenol, krezol, naftol ve hidrokinonun, $\text{CuCl}_2 / \text{AlCl}_3$ ile oksidatif polikondenzasyonunda, çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. Dikloreten ortamında, 80°C'de $\text{CuCl}_2 / \text{AlCl}_3$ 'ün miktarı monomere göre başlangıçta iki kat fazla kullanıldığında, fenol ve *p*-krezol %55,4 verimle oligomere dönüşmüşlerdir. Monomer olarak α -naftol ve hidrokinon kullanıldığında ise 15 saat sonunda %98 ve %74.6 verimle oligomerler oluşmuş ve reaksiyon ortamının bu reaksiyonda oligomerin veriminde büyük etkisi olduğu saptanmıştır.

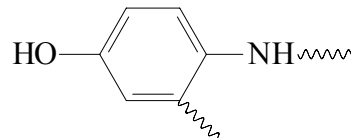
Ragimov ve arkadaşlarının 1983 yılında, kinon monomerleri üzerine yaptıkları çalışmada, kinonların özel elektron yapılarından dolayı diğer organik bileşiklerden farklı olarak, normal şartlarda çok düşük enerji ile tersinir yükseltgenme reaksiyonuna uğradıkları ve aromatik yapıya dönüştüğü saptanmıştır.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

Ragimov ve çalışma grubu NaOCl oksitleyicisini kullanarak rezorsinol ile anilin'in 35-45°C'de oksidatif polikondenzasyona uğratılması sonucu anilin ile rezorsinol kalıntılarında ibaret kooligomer ve oligorezorsinol oluştuğunu belirtmişlerdir (Ragimov, 1994). Ortamda oksitleyici miktarının ve reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesi, reaksiyon ürünlerinin ve kooligomerlerin veriminin artmasına neden olmuştur. Yapılan GPC ölçümleri sonucu, elde edilen kooligomerlerin M_n : 620-5540 ve M_w : 1040-6680 molekül kütle ağırlıklarına ve yapı birimlerine sahip oldukları saptanmıştır.

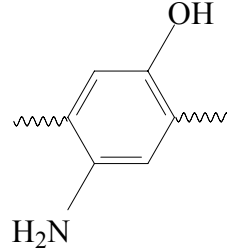


Mamedov ve çalışma grubu rezorsinol'ün H_2O_2 ve hava oksijeni ile etkileşmesinden, mol kütlesi 650-1200'e eşit olan oligorezorsinol elde etmiş ve yapısını aydınlatmışlardır (Mamedov, 1997). Bu oligomerlerin $1,1 \cdot 10^{18}$ - $2 \cdot 10^{19}$ spin/g paramagnetik parçacıklar içerdiği saptanmış ve elektrikçe yarı-iletken olarak davrandığı bulunmuştur. Elektrik iletkenliğinin kararlı fenoksi radikallerinin artması ile yükseldiği gözlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda, oligorezorsinol'ün yapısında bu radikallerin miktarı $1,1 \cdot 10^{18}$ 'den $2 \cdot 10^{19}$ spin/g'a çıktığında elektrik direncinin 10^{-11} 'den 10^{-8} ohm'a düştüğü kanıtlanmıştır.

Ragimov ve çalışma grubunun yaptığı diğer bir çalışmada ise, p-,o-,m-aminofenollerin sulu bazik ortamda NaOCl, H_2O_2 ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir (Ragimov, 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 polimerleştiği saptanmıştır.

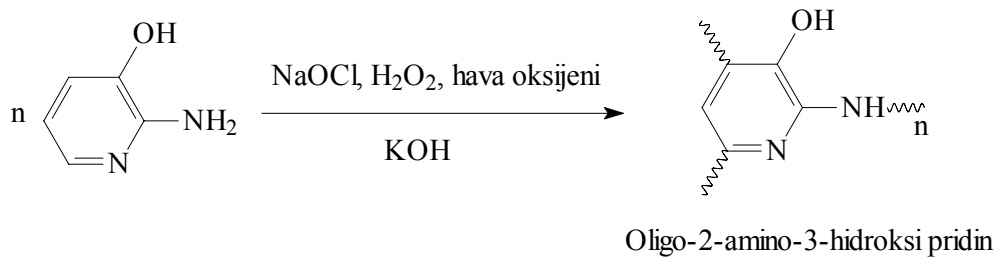


Hava oksijeni varlığında ise yalnızca benzen halkaları üzerinden polimerleştiği yapılan spektroskopik ölçümler sonucu belirlenmiştir.



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

Kaya ve çalışma grubu, NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni gibi oksidantlar kullanarak, bazik ortamda 2-amino-3-hidroksipridin ve 2-[benzilidenimino]pidin-3-ol'ün oligomerini sentezlemişlerdir. 2-[benzilidenimino]pidin-3-ol'ün %95'inin oligo-2-[benzilidenimino]pidin-3-ol'e dönüştüğü belirlenmiştir.



Hava oksijeni kullanılarak elde edilen oligo-2-amino-3-hidroksi pidin ve oligo-2-[benzilidenimino]pidin-3-ol'ün sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve heterojenlik indisi değerleri sırasıyla 1433 g/mol, 1912 g/mol, 1,33 ve 2637 g/mol, 5106 g/mol, 1,94 olarak bulunmuştur. Sentezlenen oligomerlerin DTA analizleri termo-oksidatif bozunmaya karşı dayanıksız olduğunu göstermiştir (Kaya ve diğ., 2004a).

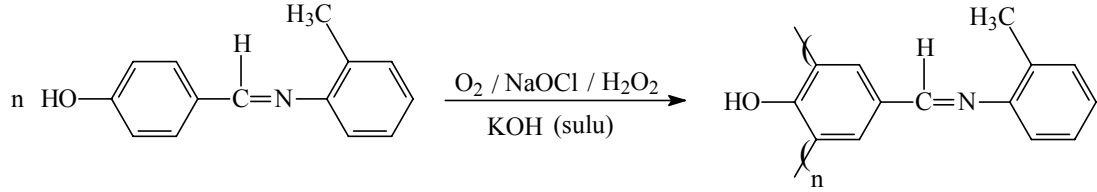


Kaya ve çalışma grubu tarafından yapılan diğer bir çalışmada, salisil aldehitin NaOCl ve hava oksijeni gibi oksidantlar varlığında bazik ortamda oligo salisilaldehit sentezlenmiş ve oligo salisilaldehitin özellikleri araştırılmıştır. NaOCl oksidantının hava oksijenine göre daha aktif olduğu görülmüştür.

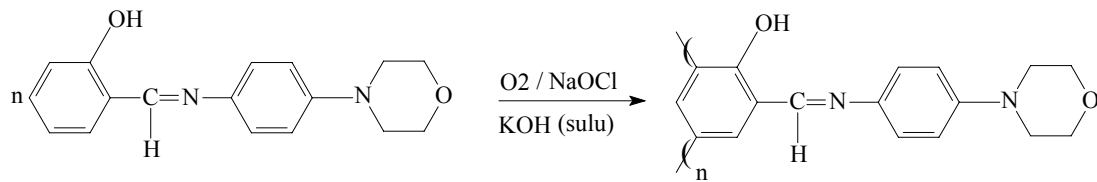
NaOCl oksitleyicisi varlığında elde edilen oligo salisilaldehitin sayıca ortalama molekül ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi değerleri sırasıyla 3700 g mol^{-1} , 5990 g mol^{-1} ve 1,62 olarak bulunmuştur. Ayrıca oligo salisilaldehitin anilin, *o*-toluidin ve nitroanilin ile Schiff bazı oligomerleri sentezlenip termal kararlılıkları incelenmiştir (Kaya ve diğ., 2001).

Bir diğer çalışmada, 4-[(2-metilfenil)aminometil]fenol'ün bazik ortamda 50-90 °C arasında hava oksijeni, NaOCl ve H₂O₂ ile oksidatif polikondenzasyon şartları çalışılmış ve değişen koşulların polimerizasyon üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler sıcaklık ve reaksiyon süresinin arttırılmasının oligomer verimini arttırdığını göstermiştir. monomer ve oligomerin yapı karakterizasyonu için FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elementel analiz ve SEC metotları kullanılmıştır. Oksidant olarak H₂O₂ kullanıldığında verim %33, hava oksijeni kullanıldığında verim % 20, NaOCl kullanıldığında verim %74 olarak bulunmuştur. TG analizleriyle termal kararlılıkları araştırılmıştır. TG analizine göre 1000°C'deki kütle kaybı oligomerde %48,17, monomerde ise %75,29 olarak belirlenmiş, böylece oligomerin termal bozunmaya karşı daha dirençli olduğu görülmüştür. Maddenin SEC analizlerine göre sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları H₂O₂ kullanıldığında sırasıyla $M_n:3300$; $M_w:4100 \text{ g mol}^{-1}$, hava oksijeni kullanıldığında sırasıyla $M_n:4550$; $M_w:5150 \text{ g mol}^{-1}$, NaOCl kullanıldığında sırasıyla $M_n:5300$; $M_w:5850 \text{ g mol}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Çalışmada ayrıca monomer ve oligomerin UV-Vis spektrumlarından optik band boşlukları hesaplanmış ve sırasıyla 3,40 ve 2,97 eV olarak bulunmuştur. Döngüsel voltametri (CV) analizleri de gerçekleştirilen

maddelerin HOMO, LUMO enerji seviyeleri ve elektrokimyasal band boşluğu değerleri monomer için -6,01, -2,63 ve 3,38, oligomer için -6,03, -2,82 ve 3,21 olarak bulunmuştur. Ek olarak oligomerin elektriksel iletkenliği de iyotla doplanmasına bağlı olarak ölçülmüş ve oligomerin yarı iletkenlik özelliğine sahip olduğu görülmüştür (Kaya ve Yıldırım, 2007).

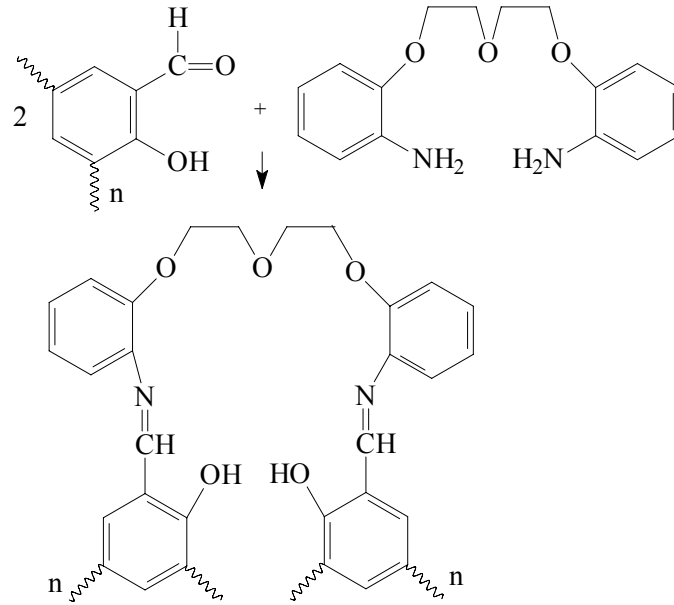


Kaya ve çalışma grubu tarafından 2006 yılında yapılan bir başka çalışmada 2-[(4-morfolin-4-yl-fenil)amino]metilfenol'ün bazik ortamda 40-90 °C arasında NaOCl ve H₂O₂ ile oksidatif polikondenzasyon şartları çalışılmış ve değişen koşulların polimerizasyon üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler sıcaklık ve reaksiyon süresinin artırılmasının oligomer verimini arttırdığını göstermiştir. monomer ve oligomerin yapı karakterizasyonu için FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elementel analiz ve SEC metotları kullanılmıştır. Oksidant olarak hava oksijeni kullanıldığında verim % 73, NaOCl kullanıldığında verim %97 olarak bulunmuştur. Maddenin SEC analizlerine göre sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları hava oksijeni kullanıldığında sırasıyla M_n:1725; M_w:2030 gmol⁻¹, NaOCl kullanıldığında sırasıyla M_n:1345; M_w:1490 gmol⁻¹ olarak bulunmuştur. Döngüsel voltametri (CV) analizleri de gerçekleştirilen maddelerin HOMO, LUMO enerji seviyeleri ve elektrokimyasal band boşluğu değerleri monomer için -5,85, -2,63 ve 3,22, oligomer için -5,82, -2,87 ve 2,95 olarak bulunmuştur. Ek olarak oligomerin elektrikseliletkenliği de iyotla doplanmasına bağlı olarak ölçülmüş ve oligomerin yarı iletkenlik özelliğine sahip olduğu görülmüştür (Kaya, Çulhaoğlu ve Gül, 2006).



Kaya ve çalışma grubu bir başka çalışmada 2-*p*-tolilazomatinfenol'ün bazik ortamda 50-90°C arasında oksidatif polikondenzasyonunu çalışmışlardır. Elde edilen oligomerik yapıları kimyasal analizler ile karakterize edilmiştir. Polikondenzasyon sırasında bir kısım azometin bağının kırılıp karboksilik grubuna yükseltgendiği anlaşılmıştır. Oligo-2-*p*-tolilazometinfenol'ün Cu (II), Zn (II), Co (II) ve Ni (II) metal kompleksleri sentezlendikten sonra komplekslerin özellikleri incelenmiştir. Oligomerin ve metal-oligomer komplekslerinin mikroorganizmalar üzerindeki antimikrobiyal aktiviteleri araştırılmıştır. Ayrıca DTA analizi, oligo-2-*p*-tolilazomatinfenol'ün termo-oksidatif bozunmaya karşı dayanıklı olduğunu göstermiştir (Kaya ve diğ., 2002a).

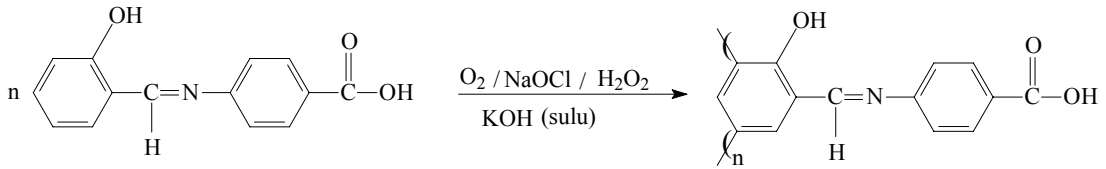
Yapılan bir başka çalışmada oligosalisilaldehit'in köprülü aminler ile reaksiyonu sonucu elde edilen yeni tür Schiff bazlarının sentezi yapılmıştır.



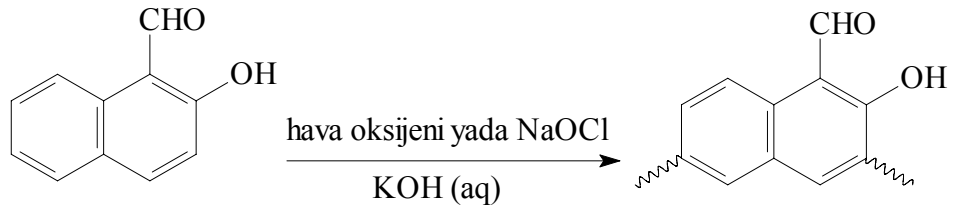
Sayıcı ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları sırasıyla; dietilenglikol bis(2-aminofenil eter) için 1690 g mol^{-1} ve 5150 g mol^{-1} , trietilenglikol bis(4-aminofenil eter) için 1100 g mol^{-1} ve 5400 g mol^{-1} olarak bulunmuştur (Kaya ve diğ., 2002b).

Kaya ve Bilici tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada 4-[(2-hidroksibenziliden)amino]benzoikasit'in hava oksijeni, H_2O_2 ve NaOCl ile baziksulu

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. Oksidant olarak H₂O₂ kullanıldığında verim %70, hava oksijeni kullanıldığında verim % 68, NaOCl kullanıldığında verim %53 olarak bulunmuştur. 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. Maddenin SEC analizlerine göre sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları hava oksijeni kullanıldığında sırasıyla M_n:1895; M_w:2560 g mol⁻¹, H₂O₂ kullanıldığında sırasıyla M_n:932; M_w:1468 g mol⁻¹; NaOCl kullanıldığında sırasıyla M_n:2320; M_w:3015 g mol⁻¹ olarak bulunmuştur. 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 HOMO, LUMO enerji seviyeleri 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 elektrikseliletkenliği de iyotla doplanmasına bağlı olarak ölçülmüş ve oligomerin yarı iletkenlik özelliğine sahip olduğu görülmüştür (Kaya ve Bilici, 2006).

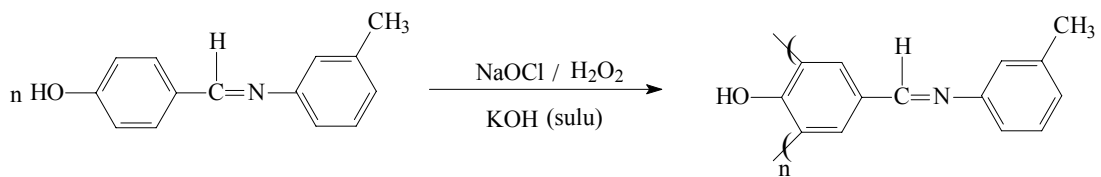


2-Hidroksi-1-naftaldehit'in NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondezasyon reaksiyonu yardımıyla oligo-2-hidroksi-1-naftaldehit sentezlenip optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. H₂O₂'nin diğer oksidantlardan daha aktif olduğu anlaşılmıştır. Oligo-2-hidroksi-1-naftaldehit'in sayıca ortalama molekül ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi değerleri sırasıyla 500 g mol⁻¹, 1880 g mol⁻¹ ve 3,75 olarak bulunmuştur.

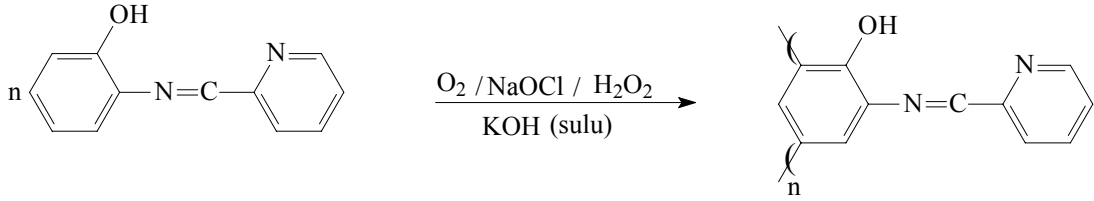


Optimum reaksiyon şartlarında reaksiyon verimleri hava oksijeni ortamında %77, H₂O₂ ortamında %78 ve NaOCl ortamında ise %75,4 olarak bulunmuştur. Ürünün termal özelliklerinin incelenmesi sonucu 1000°C de yaklaşık %40 oranında kalıntı bıraktığı ve termal kararlılığının oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir (Kaya ve diğ., 2003).

Kaya ve Bayraklı tarafından 2006 yılında yapılan bir çalışmada 4-m-tolilazometinfenol'ün H₂O₂ ve NaOCl ile baziksulu ortamda 50-90°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. Oksidant olarak hava oksijeni kullanıldığında verim % 62,50, NaOCl kullanıldığında verim %90 olarak bulunmuştur. TG analizine göre 1000°C'deki kütle kaybı oligomerde %58, monomerde ise %68 olarak belirlenmiş, böylece oligomerin termal bozunmaya karşı daha dirençli olduğu görülmüştür. Maddenin SEC analizlerine göre sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları hava oksijeni kullanıldığında sırasıyla M_n:2310; M_w:2610 gmol⁻¹, NaOCl kullanıldığında sırasıyla M_n:1390; M_w:1710 gmol⁻¹ olarak bulunmuştur. Çalışmada ayrıca monomer ve oligomerin UV-Vis spektrumlarından optik band boşlukları hesaplanmış ve sırasıyla 3,45 ve 3,10 eV olarak bulunmuştur. Döngüsel voltametri (CV) analizleri de gerçekleştirilen maddelerin HOMO, LUMO enerji seviyeleri ve elektrokimyasal band boşluğu değerleri monomer için -5,96, -3,22 ve 2,74, oligomer için -5,78, -3,44 ve 2,34 olarak bulunmuştur. (Kaya ve Bayraklı, 2006).



Bir diğ er ç alışmada, 2-[(piridin-2-yl-metilen)amino]fenol'ün bazik ortamda 60-90 °C arasında hava oksijeni, NaOCl ve H₂O₂ ile oksidatif polikondenzasyon şartları ç alışılmış ve değişen koşulların polimerizasyon üzerine etkisi incelenmiştir. Elde edilen veriler sıcaklık ve reaksiyon süresinin arttırılmasının oligomer verimini arttırdığını göstermiştir. Oksidant olarak H₂O₂ kullanıldığında verim %87, hava oksijeni kullanıldığında verim % 62, NaOCl kullanıldığında verim %98 olarak bulunmuştur. .Maddenin SEC analizlerine göre sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları H₂O₂ kullanıldığında sırasıyla M_n:1427; M_w:1648 gmol⁻¹, hava oksijeni kullanıldığında sırasıyla M_n:3045; M_w:3861 gmol⁻¹, NaOCl kullanıldığında sırasıyla M_n:2262; M_w:2809 gmol⁻¹ olarak bulunmuştur.(Kaya ve diğ, 2004)



Yapılan ç alışmalar sonucunda oligofenoller yapılarında konjuge π bağları içerdiklerinden dolayı yarı-iletkenlik özellik gösterdikleri gözlenmiştir. Yapılarında -OH, -C=N- gibi grupların bulunması metaller ile ağ yapılı makromoleküller oluşturmaktadır. Ayrıca, olifenollerin ve onların metal komplekslerinin, termal kararlılık, antimikrobiyal aktivite, antifungal aktivite, yüksek sıcaklığa dayanım, gibi yararlı özelliklerinin olduğu yapılan ç alışmalar sonucunda bulunmuştur.

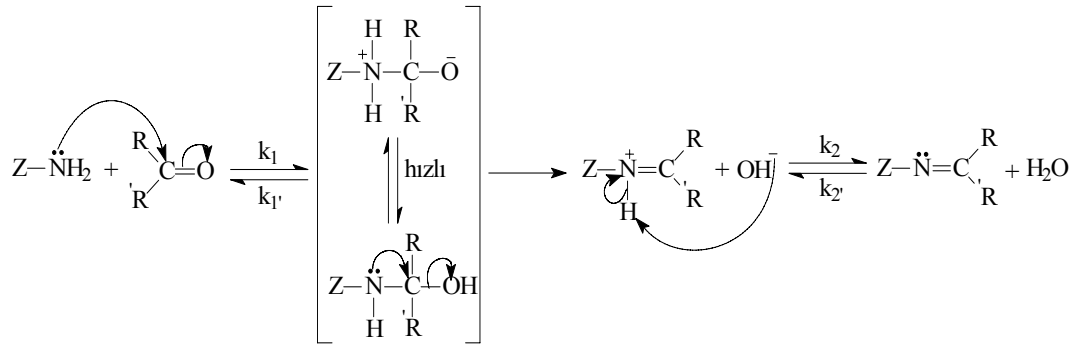
1.7. Schiff Bazlarının Özellikleri ve Uygulama Alanları

Primer aminlerle karbonil bileşiklerinin (aldehit ve ketonların) kondenzasyonu ilk kez 1864'de Schiff tarafından elde edilmiştir. O tarihten itibaren "Schiff Bazları" adı olarak bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşurma özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Nitekim salisil aldehitin stokiometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle alkollü veya sulu alkollü ortamda az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metal iyonlarıyla geri soğutucu altında ısıtılmasıyla N-Alkil salisil aldiminlerin metal kompleksleri yine ilk kez Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869).

Daha sonra bilim adamları tarafından Schiff bazlarının metallerle kompleks oluşturma özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelemiştir.

Schiff bazlarının reaksiyonu başlıca iki kademedeyi gerçekleştirir. Birinci kademedeyi, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonu ile bir karbonilamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci kademedeyi ise karbonilamin ara bileşiğinin dehidrasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur.



Bu mekanizma, hidrazonların (>C=N-NH₂), semikarbazonların (>C=N-NH-CO-NH₂) ve oksimlerin (>C=N-OH) oluşum mekanizmalarının benzeridir. Ancak oksimlerin, hidrazonların ve semikarbazonların aksine, Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları; yani dehidrasyon kademesinin hız belirleyen basamak olarak ortaya çıkmasıdır.

Kondenzasyon tepkimelerinde tepkime hızına pH'nın önemli etkileri olduğu gözlenmiştir. Reaksiyonda karbonil bileşiği elektrofil, amin grubu ise nükleofil karakter özelliktedir.

Reaksiyon hızı asidik ve bazik ortamlar içinde incelenirse asidik ortamda proton, karbonil grubunun oksijenine bağlanarak elektrofilik etkinliğini artırır. Öte yandan reaktifin azotuna bağlanmasıyla H₃N⁺-Z oluşturularak ortaklanmamış elektron çiftlerini bloke eder ve nükleofilik etkinliği azaltır. Bazik ortamda ise OH⁻ karbonile katılarak, elektrofilik gücün azalmasına sebep olur. Diğer taraftan nötral ortamda bile reaktifin azotuna bağlanabilen protonu tutarak, nükleofilik gücün artmasına neden olur.

Reaksiyon üzerindeki asit ve bazların bu zıt etkileri nedeniyle derişik asidik veya bazik ortamlarda reaksiyon yürümez ve optimum pH ortaya çıkar. Bu nedenle,

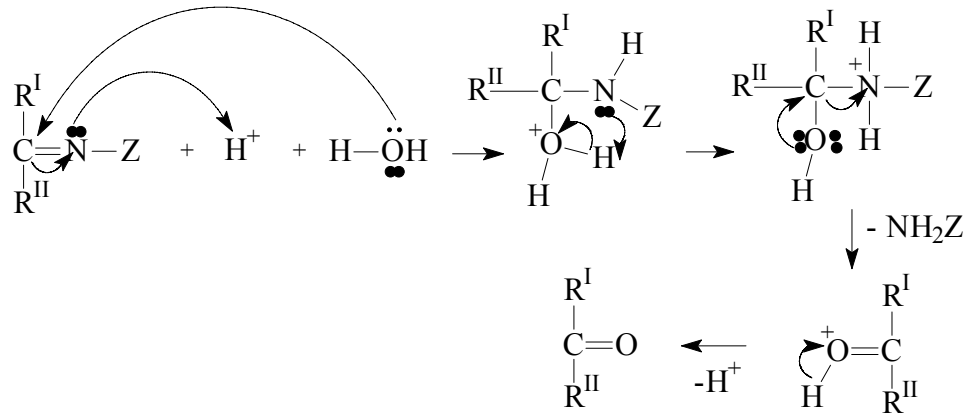
karbonil kondenzasyon tepkimeleri, kullanılan reaktife göre belirlenen ve tamponlanan ortamlarda yapılır.

1.7.1 Schiff Bazlarının Kararlılıkları

Yüklü ve yüksüz grupların meydana getirdiği ligandlar, merkez atomuna donör (elektron veren) atomlarla bağlanarak koordinasyon bileşiklerini meydana getirirler. Ligandlar, bir dönör atomu ile bağlanabildikleri gibi iki veya daha çok donör atom ile de bağlanabilirler. Bu tür ligandlara, iki, üç, dört, dişli ligandlar denir. Koordinasyon kimyasında ligand olarak azometin bağına komşu, orto pozisyonunda -OH, -SH, -NH₂ gibi gruplar bulunduran Schiff bazları kullanılır.

Schiff bazları ilk defa 1930'lu yıllarda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmışlardır. Pfeiffer çalışmalarında çoğunlukla *o*-hidroksiaromatik aldehitlerle çeşitli primer aminleri alkol ortamında reaksiyona sokarak Schiff bazı ligandlarını elde etmiştir. Bu ligandları metal tuzları ile reaksiyona sokarak pek çok geçiş metali için Schiff bazı kompleksleri hazırlanmıştır (Salman ve diğ., 1991).

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan, N-alkil veya aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazları hidrolize karşı pek dayanıklı değildirler. Özellikle düşük pH aralıklarında kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılırlar.



Hidrolize yatkın olmalarından dolayı, Schiff bazlarının elde edilmesinde susuz ortamda çalışılır ve reaksiyonda meydana gelen su, uygun bir çözücü ile uzaklaştırılır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehitlerden ve dialkil ketonlardan

Schiff bazı elde edilmesinde gerekli değildir. Buradan diaril ve alkil-aril ketiminlerin hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklı oldukları sonucuna varılır.

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler.

Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyonu, aldehittin para pozisyonunda elektron çekici bir süstitüentin bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise, reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır (Pratt ve Kamlet, 1961).

Ketonlardan, özellikle aromatik ketonlardan, Schiff bazı elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Ayrıca reaksiyon suyunun uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi problemleri ortaya çıkar.

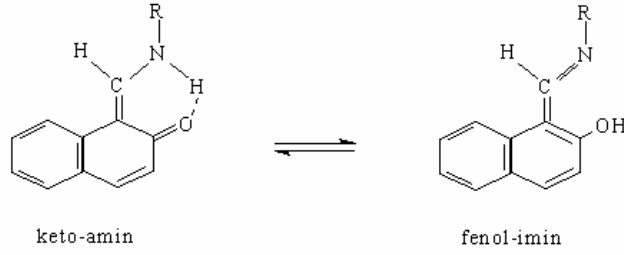
Primer aldehitlerden türeyen ve $-CH_2-CH=N-$ grubu taşıyan Schiff bazları kolaylıkla aldol tipi kondenzasyon yaparlar ve reaksiyon ürünleri olarak polimerler oluşur. Reaksiyon dimer veya trimer basamağında durdurulabilir (Wagner, 1954).

Yousef, Schiff bazı polimerlerinin elde edilmesinde asidik çözeltilerin de kullanılabileceğini belirtmiştir. Yousef'in çalışmasında 3-[1,2-(aminofenilimino) etil]-6-metilpiran-2,4-dion elektro-oksidatif polikondenzasyonu ile polimerleştirilmiş ve bu çalışma ile ilgili sonuçları rapor etmiştir (Yousef, 2000).

Ayrıca, Dutta ve çalışma grubunun yaptığı çalışmada 4-hidroksi benzaldehit ile 4-nitro anilinin kondenzasyonundan Schiff bazı sentezlemiş ve bu Schiff bazlarını uygun reaktifler varlığında polimerik hale getirmiştir. Elde edilen polimerlerin yapısal özelliklerini ve reaksiyon parametrelerini incelemiştir (Dutta ve diğ., 2003).

1.7.2 Schiff Bazlarının Tautomerleşmesi

Tautomerlik karbon atomuy ile çift bağ yapan bir hetero atom üzerinde hidrojen varsa ve bunlar bir alkenik gruba bağlı ise $C=C$ çift bağı doğrudan karbon ile hetero atom arasına kayarken hetero atom üzerindeki hidrojen çift bağın diğer karbonu üzerine geçer ve farklı bir molekül oluşur. Bu tautomerlik şeklin varlığı, ^{13}C -NMR, 1H -NMR, UV spektroskopisi ve X-ray yöntemleri ile karakterize edilir.



Bazı alifatik ve aromatik Schiff bazları üzerinde yapılan çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın şeklinin polar çözücülerde keto formunun, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu kimyasal metotlar ile bulunmuştur (Salman ve diğ., 1990).

1.7.3 Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Orto pozisyonunda –OH grubu içeren aromatik aldehytlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H...N) veya Schiff bazlarındaki azometin bağının indirgenmesi sonucunda (O....H-N) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi, molekülün stereo kimyasına ve azot atomuna bağlanmış süstitüe grubun türüne değil sadece kullanılan aldehytin türüne bağlıdır (Gavranic ve diğ., 1996).

Yapısında iki –OH grubu bulduran Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı O-H...N arasında gerçekleşir. Bunun sebebi altılı halkanın, beşli olana nazaran daha kuvvetli olduğu, spektroskopik olarak bulunmuştur.

1.7.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Azometin bağındaki azot atomunun çiftleşmemiş bir elektron taşıması, bu grubun elektron verici, dolayısıyla bazik karakterde olmasına neden olur. Böylece, Lewis bazı durumundaki azometin grubu, çiftleşmemiş elektronu metale vermek suretiyle koordinasyon bileşiği oluşturur.

Ancak genellikle azometin grubunun baziklik gücü, çiftleşmemiş elektronun metal iyonları ile basit şekilde koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturması için yeterli değildir. Azometin grubunun ligand olarak dayanıklı kompleksler oluşturabilmesi için molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen, fenolik –OH grubu)

bulunmalıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı kararlı şelat halkaları ortaya çıkar. Bunlara en iyi örnek, salisilaldoksim kompleksleridir (Yüksel, 1975; Erol, 1975). Bu kompleksler suda çok az çözünürler. Bundan dolayı bu tür bileşikler, bazı metallerin aranmasında ve miktarlarının belirlenmesinde kullanılırlar.

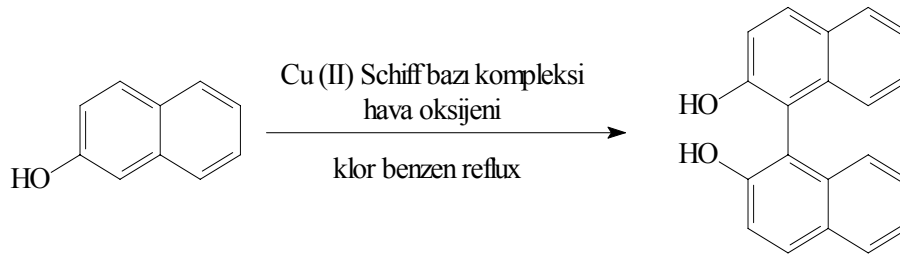
1.7.5. Schiff Bazı Polimerleri

Polimerlerin, azometin (-C=N-) grupları içeren üyeleri “poliazometinler” veya “Schiff bazı polimerleri” olarak bilinirler ve karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondenzasyonu sonucu elde edilirler.

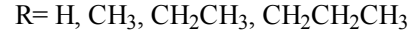
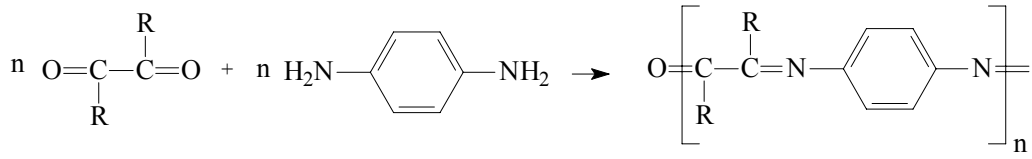
Azometin gruplarının (-HC=N-) kimyasal aktifliğinin yüksek olmasından dolayı, ana ve yan zincirde bu grupları içeren polimerler kimyacıların ilgisini çekmektedir. Bu çeşit polimerler, metallerle kompleks oluşturmalarından dolayı polimer şelatların elde edilmesinde önemlidir (Marvel ve diğ, 1958; Patel ve diğ, 1986; Kaya ve diğ, 2002).

Ahmed A. Kassem ve çalışma grubunun yaptıkları çalışmada, kükürt taşıyan Schiff bazı polimerlerinin termal kararlılıklarının Schiff bazının yapısına bağlı olduğunu belirtmişler. Aromatikliğin, konjugasyonun ve güçlü polar grupların artışıyla termal kararlılığın da doğru orantılı olarak arttığı sonucuna varmışlardır (Kasem ve diğ., 1992).

Bir Sain, Schiff bazı Cu(II) kompleksi varlığında 2-naftolün binaftole dönüşümü için oksidatif coupling yöntemi geliştirmiştir (Sain ve diğ, 2004b).



Xiaochang Li ve çalışma grubu dialdehit ve diammin grupları içeren poli Schiff bazları sentezlemişlerdir ve sentezlenen Schiff bazlarının elektriksel iletkenliklerini hesaplamışlardır.



Schiff bazı polimerlerinin iletkenliğin ölçülmesi işlemi iyot ile doping yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Doping işlemi uygulandıktan sonra polimerlerin iletkenliğinin 10^7 - 10^9 kat arasında arttığı görülmüştür (Xiaochang Li ve diğ., 1993).

Li ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada, FeSO_4 ile oluşan Schiff bazı polimer komplekslerinin ferromanyetik özellikleri araştırılmış ve oda sıcaklığında yüksek ferromanyetiklik gösterdiği bulunmuştur (Li ve diğ., 1994).

B.I. Yudkin ve çalışma grubunun yapmış olduğu bir çalışmada 2,6-dimetilfenol'ün oksidatif polikondenzasyonu üzerinde çözücünün etkisi araştırılmıştır (Yudkin ve diğ., 1975).

V.V. Kopylov ve çalışma grubu halojen süstitüeli anilinlerin polikondenzasyon reaksiyon şartlarını incelemiş ve ürünlerin belirli özelliklerini araştırmışlardır. Polikondenzasyon reaksiyonu ile yapılan deneyler sonucunda molekül ağırlığı 3900 g/mol'e kadar olan ürünler elde edilmiştir. Yaptıkları bu çalışmada tüm polimerlerin 400-550 °C arasında termo-oksidatif bozunmaya uğradığı ve bu polimerlerin yüksek sıcaklığa dayanıklı olmadıkları anlaşılmıştır (Kopylov ve diğ., 1973).

1.8. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Temel Özellikleri

Aktif fonksiyonlu grup içerdiklerinden dolayı, fenoller ve aromatik aminler, aromatik bileşiklerden daha kolay oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuna girebilirler. Fenoldaki -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 reaksiyonları, bazı özelliklerine göre katılma polimerzasyonuna, bazı özelliklerine göre de kondenzasyon polimerizasyonuna benzemeleri yanında farklı yönleri de vardır.

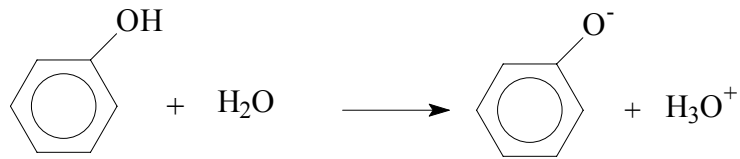
Bu özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Bu reaksiyonlar başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleştirilir.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında, oksitlendiricilerin varlığı önemlidir.
- Bu reaksiyon basamaklı polimerizasyon olup, polimerlerle birlikte küçük moleküllü maddelerde (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.

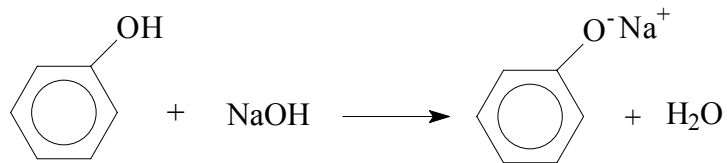
Görüldüğü gibi oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları, bazı özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna, diğer özelliklerine göre ise polikondenzasyon reaksiyonlarına benzerler. Bu sebepten bu prosese literatürde bazen oksidatif polikondenzasyon bazen de oksidatif polimerizasyon olarak bakılmaktadır.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun mekanizması için aşağıdaki yol önerilebilir:

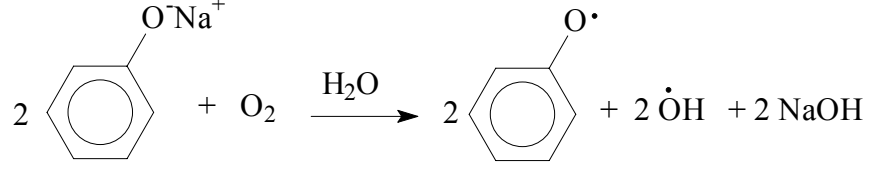
Fenoller polar çözücülerde, örneğin suda, çözünürken, çözücü moleküllerin etkisiyle iyonlaşırlar.



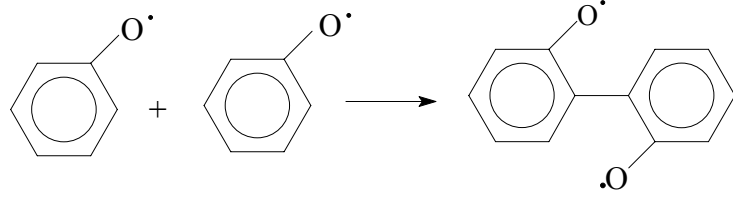
Fenoller, bazik ortamda daha kuvvetli iyonlaşarak fenolat anyonu oluştururlar.



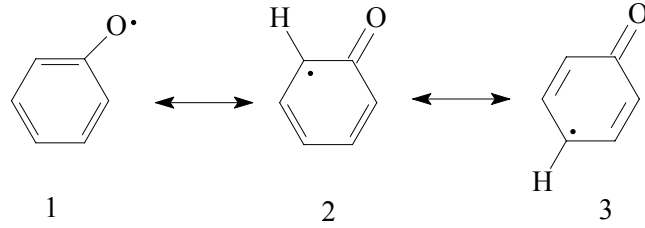
Meydana gelen fenolat anyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşürler.



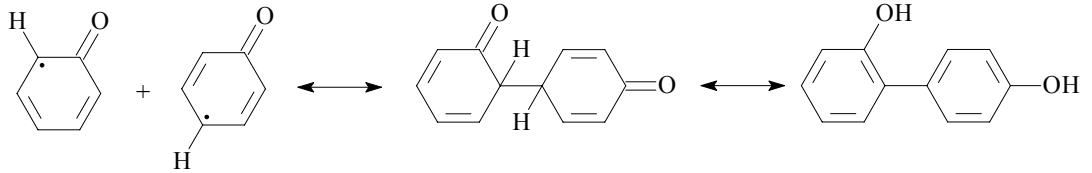
Fenoksi radikaller, birbirleri ile tepkimeye girerek di-fenoksi radikalleri meydana getirirler.



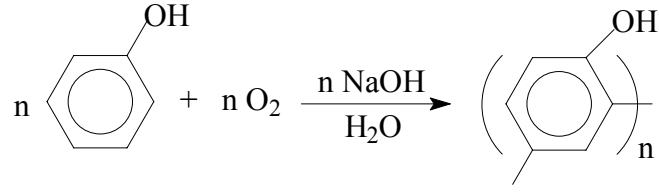
Fenoksi radikalleri, Smith ve Oterson' un hesaplamalarına göre birbirinin mezomeri olan 3 şekilde ortamda bulunabilirler.



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



Üçüncü aşamada di-fenoller 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.



Fenolün yapısındaki halkaların ve hidroksil gruplarının sayısı arttıkça aktifliği de artar. Örneğin mono-fenollerin oksitlenmesi için ısıtmak (80-90 °C) gereklidir. Di-fenoller 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 reaksiyonlarda oksitleyici olarak sodyum hipoklorit kullanıldığında atık ürün olarak 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) yanında reaksiyonun 35-40 °C'de yürüebilmesidir.

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

Fenollerin oksidatif polikondenzasyonunda çözücü olarak 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

5-Metil-2-Furaldehit: Merck firmasından temin edilip 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol ve 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün sentezinde kullanıldı.

p-Aminofenol: Fluka firmasından temin edilip 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün sentezinde kullanıldı.

o-Aminofenol: Fluka firmasından temin edilip 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün sentezinde kullanıldı.

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

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

Etanol: Merck firmasından temin edilip 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol ve 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün sentezinde çözücü olarak kullanıldı.

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

THF, 1,4-Dioksan, DMF, DMSO, Kloroform, H₂SO₄, n-Hekzan, n-Heptan, Toluen, CCl₄, NaOH, Etanol, Metanol, Etil Asetat: Merck firmasından temin edilip sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri için kullanıldı.

2.1.2. Kullanılan Aletler

Infrared (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 Kromatografisi (SEC): 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 660C Electrochemical Analyzer, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE.

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

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

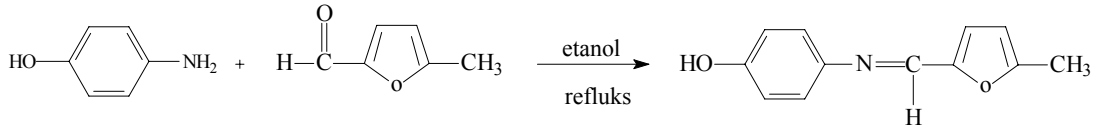
Tartımlar için “AND GF600” markalı elektronik terazi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE.

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

2.2. YÖNTEM

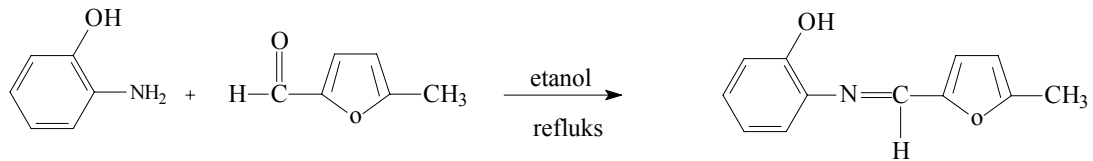
2.2.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol ve 2-[(5-metil-2-furil)metilen amino]fenol’ün Sentezi

4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol, 4-aminofenol (0,015 mol) ve 5-metil-2-furaldehit’in (0,015 mol) kondenzasyonundan elde edildi. Reaksiyon 50 ml’lik balonda 20 mL etanol içinde 2,5 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile ısıtılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda çöken madde süzülerek etanolde yeniden kristallendirildi (Verim % 84,6).



Şekil 2.2.1.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol’ün sentezi

2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol, 4-aminofenol (0,015 mol) ve 5-metil-2-furaldehit’in (0,015 mol) kondenzasyonundan elde edildi. Reaksiyon 50 mL’lik balonda 20 mL etanol içinde 2,5 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile ısıtılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzüldü ve etanolde yeniden kristallendirildi (Verim %78,6).

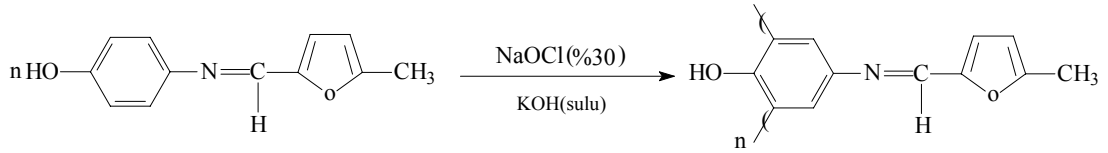


Şekil 2.2.1.2. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol’ün sentezi

2.2.2. Sentezlenen Schiff Bazlarının Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyonları

2.2.2.1. Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Bazik Sulu Ortamda NaOCl ile Sentezi

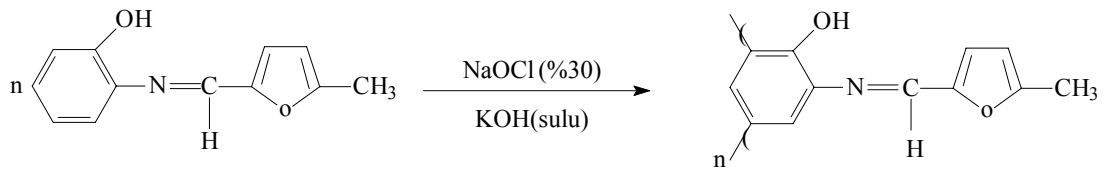
4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol (0,201 g, 1×10^{-3} mol), KOH (0.056 g, 1×10^{-3} mol) ile bazikleştirilen 15 mL destile suda çözüldü. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı ile gerekli sıcaklığa kadar ısıtıldı ve ortama damla damla NaOCl (% 30'luk) ilave edildi. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı %37'lik HCl (1×10^{-3} mol) ile nötrleştirildi ve süzüldü. Mineral tuzları uzaklaştırmak için ürün sıcak su ile yıkandı ve etüvde 100°C 'de kurutuldu. Elde edilen ürün miktarları ve reaksiyon şartları çizelge 4.1.1.'de verildi.



Şekil 2.2.2.1. Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi

2.2.2.2. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Bazik Sulu Ortamda NaOCl ile Sentezi

2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol (0,201g, 1×10^{-3} mol), KOH (0,056 g, 1×10^{-3} mol) ile bazikleştirilen 15 mL destile suda çözüldü. Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı ile gerekli sıcaklığa kadar ısıtıldı ve ortama damla damla NaOCl (% 30'luk) ilave edildi. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı %37'lik HCl (1×10^{-3} mol) ile nötrleştirildi ve süzüldü. Mineral tuzları uzaklaştırmak için ürün sıcak su ile yıkandı ve etüvde 100°C 'de kurutuldu. Elde edilen ürün miktarları ve reaksiyon şartları çizelge 4.1.2'de verildi.



Şekil 2.2.2.2. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl 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 diskleri 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 660C Electrochemical Analyzer’’ cihazı kullanılarak 20 mV/ S’lik hızla alındı. Ölçümler argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında elde edildi. Çalışma elektrodu olarak 2mm çapında platin (camsı karbon) elektrot, platin tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot kullanıldı. Monomerlerin döngüsel voltametrik ölçümleri için Tetrabütülamonyumhekzaflorofosfatın (TBAPF₆) içeren asetonitrildeki (CH₃CN) 0,1M’lık çözeltisi, polimerler için ise TBAPF₆’ın DMSO’deki 0,1M’lık çözeltisi kullanıldı. HOMO ve LUMO enerji seviyeleri ve (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 onset değerlerinden 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 oda sıcaklığında gerçekleştirildi.

2.2.6. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri

P-4-MFMAF koyu kahve renkli, P-2-MFMAF siyah renkli toz halinde polimerlerdir. Polimerlerin çözünürlük testleri 25°C’de 1mg. örnek ve 1ml. çözücü kullanılarak deney tüplerinde gerçekleştirildi. Yapılan çözünürlük denemeleri sonuçları çizelge 2.2.6.1’de gösterilmiştir.

Çizelge 2.2.6.1. P-4-MFMAF'in ve P-2-MFMAF'in çeşitli çözücülerdeki çözünürlüğü

ÇÖZÜCÜ	P-4-MFMAF	P-2-MFMAF
THF	Çözünür	Çözünür
1,4-Dioksan	Çözünür	Çözünmez
DMF	Çözünür	Çözünür
DMSO	Çözünür	Çözünür
Kloroform	Çözünür	Çözünmez
H ₂ SO ₄	Çözünür	Çözünür
n-hekzan	Çözünmez	Çözünmez
n-heptan	Çözünmez	Çözünmez
Toluen	Çözünür	Çözünmez
CCl ₄	Çözünür	Çözünmez
NaOH	Çözünür	Çözünür
Etanol	Çözünür	Çözünür
Metanol	Çözünür	Çözünür
Etil asetat	Çözünmez	Çözünmez

Maddelerin infrared spektrumları “Perkin Elmer FT-IR Spectrum One” cihazında, ATR bağlantı 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 TGA-DTA ölçümleri “Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis” cihazı kullanılarak 20-1000°C arasında, dakikada 10°C artışla, N₂ atmosferinde gerçekleştirildi. Polimerlerin SEC analizleri 25°C’de hareketli faz 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 ile 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-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol ve 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi

Schiff bazı süstitüentli fenollerin, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları ve ürünlerin özelliklerinin incelenmesi yeni çalışılmaya başlanan bir konudur. İçerdikleri elektro-donör Schiff-baz süstitüentlerinden dolayı bu maddelerin –OH grubu, homolitik oksitlenme reaksiyonlarında fenollerden daha yüksek aktiflik gösterirler. Diğer taraftan bu imin bileşikleri yapılarında bulunan azometin (-HC=N-) gruplarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında gösterdikleri değişim hep ilgi odağı olmuştur. Bu reaksiyon süresince –HC=N- grupları sabit kalırsa, yüksek molekül kütleli ve kimyasal olarak aktif Schiff baz grupları içeren oligofenoller elde edilebilir. Schiff-baz grupları oksidatif bozunmaya uğrarsa oluşacak oligofenollerin aktif olan –CHO, -COOH grupları içermeleri beklenebilir. Bu tip durumların her ikisinde de çok aktif olan oligofenoller elde edilebilir.

Yapılan bu çalışmada 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve oluşan ürünlerin özellikleri incelenmiştir.

4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün reaksiyon süresi, konsantrasyon ve sıcaklığın değişimine göre, NaOCl ile etkileşerek koyu kahverengi radikaller oluşmuştur. Reaksiyon süresi, sıcaklık ve başlangıç derişimleri değiştirildikçe 4-MFMAF'nin dönüşüm miktarlarının değiştiği görülmektedir. 4-MFMAF'nin polimerizasyonunda oksitlendirici olarak H₂O₂ ve hava oksijeni kullanıldığında monomerin polimere dönüşümünde polimerin verimi düşük olduğundan bu oksidantların bu schiff bazı monomeri için zayıf oksidant oldukları anlaşılmaktadır.

3.1.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu

4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün oksitlendirici olarak NaOCl kullanılmasıyla yapılan Oksidatif polikondenzasyonu deneylerinde; 50°C ile 90°C, 1 ile 20 saatleri arasında farklı konsantrasyonlarda yapılan 25 deneyde, polimerizasyon veriminin 60°C'de maksimum olduğu, sıcaklığın artmasıyla toplam verimin azaldığı

görüldü. 60°C'de sürenin arttırılması ile verim 3 saat'de maksimum olduğu ve aynı sıcaklık ve süre içerisinde KOH miktarının üç katına çıkarılması dönüşümün üzerinde olumlu etki yaptığı gözlemlendi.

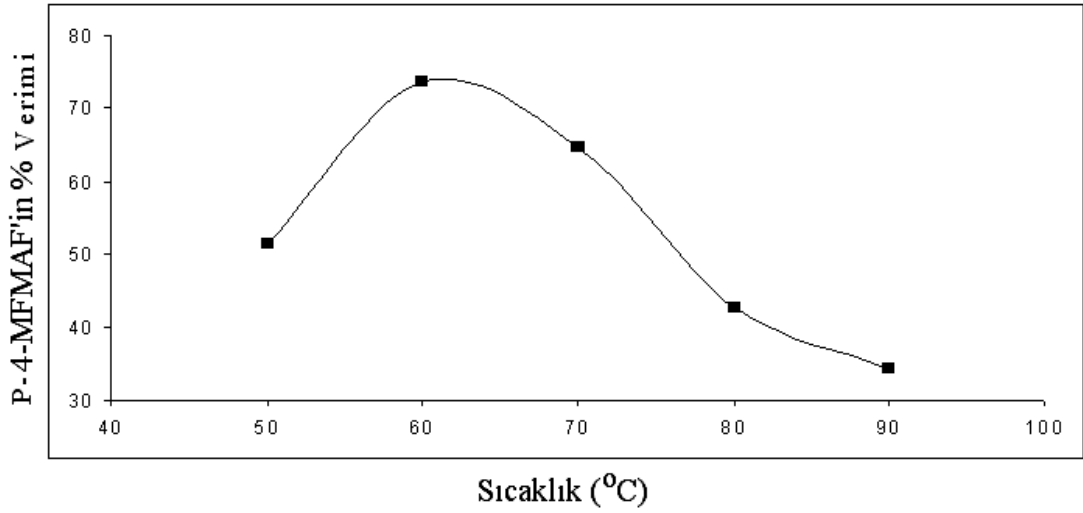
4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda $[4\text{-MFMAF}]_0:2[\text{KOH}]_0$ (mol/L) konsantrasyonunda optimum reaksiyon süresi ve sıcaklığı 3 saat, 60°C olarak belirlenirken, sürenin uzatılmasının 4-MFMAF'nin veriminde olumsuz etki yaptığı görüldü.

Polimerin en yüksek verimi 60°C'de, 3 saatte $[4\text{-MFMAF}]_0=[\text{NaOCl}]_0=0,066$, $[\text{KOH}]_0=0,198$ mol/L oranlarındaki reaksiyon şartlarında yüzde dönüşümü % 84,6 olarak bulundu ve optimum reaksiyon şartları belirlendi. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün bazik ortamda NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları çizelge 3.1.1.'de verildi.

Çizelge 3.1.1 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol(4-MFMAF)'ün NaOCl ortamında oksidatif polikondenzasyonu

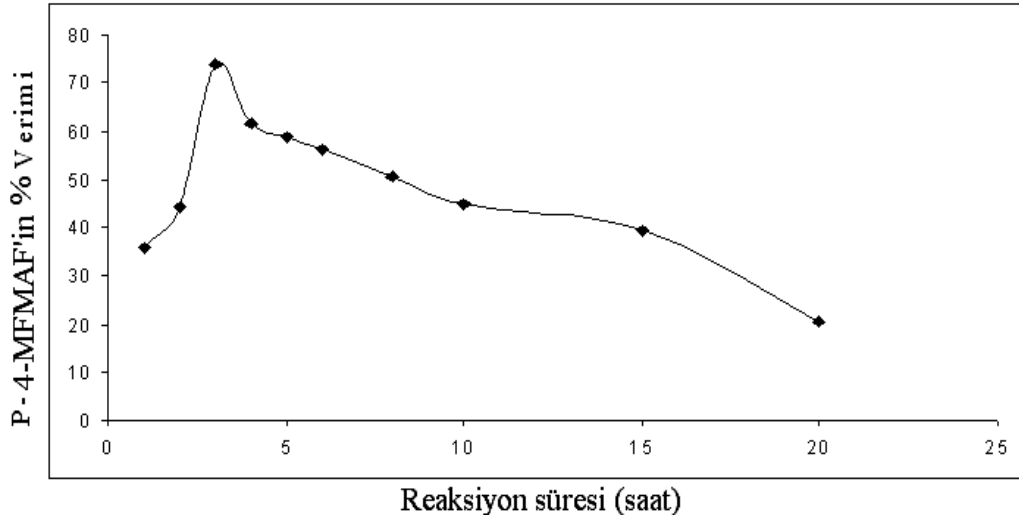
Deney No	[4-MFMAF] _o mol/L	[KOH] _o mol/L	[NaOCl] _o mol/L	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	4-MFMAF'nin verimi %
1	0,066	0,066	0,066	50	3	51,3
2	0,066	0,066	0,066	60	3	73,7
3	0,066	0,066	0,066	70	3	64,6
4	0,066	0,066	0,066	80	3	42,8
5	0,066	0,066	0,066	90	3	34,3
6	0,066	0,066	0,066	60	1	35,7
7	0,066	0,066	0,066	60	2	44,3
8	0,066	0,066	0,066	60	4	61,5
9	0,066	0,066	0,066	60	5	58,7
10	0,066	0,066	0,066	60	6	56,3
11	0,066	0,066	0,066	60	8	50,4
12	0,066	0,066	0,066	60	10	44,7
13	0,066	0,066	0,066	60	15	39,3
14	0,066	0,066	0,066	60	20	20,5
15	0,066	0,132	0,066	60	3	76,7
16	0,066	0,198	0,066	60	3	84,6
17	0,066	0,264	0,066	60	3	79,7
18	0,066	0,066	0,132	60	3	65,6
19	0,066	0,066	0,198	60	3	57,9
20	0,066	0,066	0,264	60	3	53,2
21	0,066	0,132	0,132	60	3	59,8
22	0,066	0,132	0,198	60	3	51,6
23	0,066	0,132	0,264	60	3	45,9
24	0,066	0,198	0,198	60	3	56,1
25	0,066	0,198	0,264	60	3	47,2

4-MFMAF, KOH ve NaOCl molar derişimleri ile reaksiyon süreleri sabit tutularak sıcaklık 50°C'den 60°C'ye kadar arttırıldığında P-4-MFMAF'nin % veriminin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık 60°C'nin üzerine çıktığında, sıcaklığın artması polimerin oluşumuna olumsuz yönde etki yapmıştır (Şekil 3.1.1.1). Bunun sebebi yüksek sıcaklıklarda polimerin monomere depolimerizasyonudur.



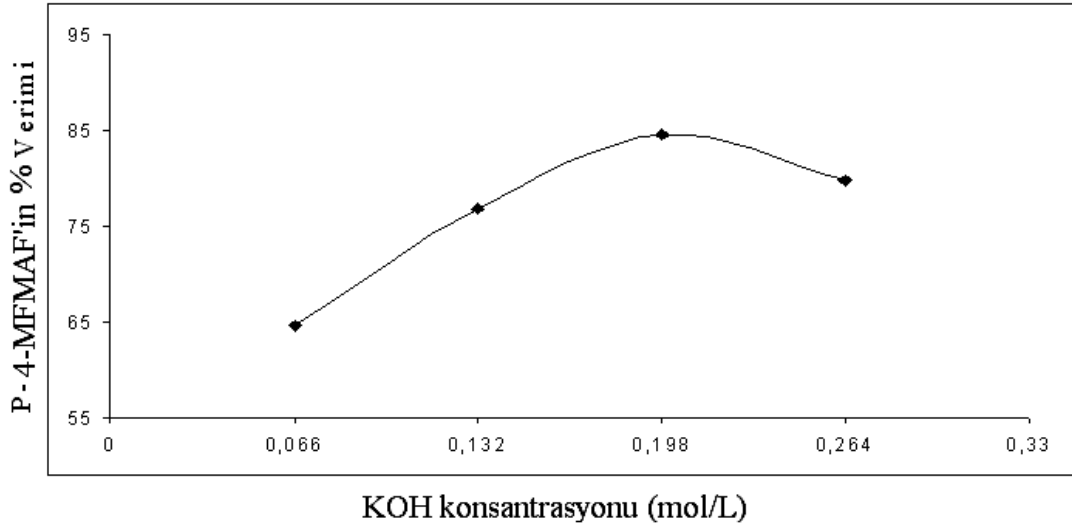
Şekil 3.1.1.1 4-MFMAF'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda sıcaklığın polimerizasyona etkisi

4-MFMAF, NaOCl ve KOH'ın molar derişimleri ile sıcaklık sabit tutularak reaksiyon süresi arttırıldığında 3 saate kadar verimin arttığı gözlenmiştir. 3 saatin üzerindeki sürelerde ise sürenin artması polimerin oluşumunu olumsuz yönde etki etmiştir (Şekil 3.1.1.2). Sürenin artmasıyla polimerin monomere depolimerizasyona uğradığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.1.1.2 4-MFMAF'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda reaksiyon süresinin polimerizasyona etkisi

4-MFMAF ile NaOCl'nin molar derişimi, sıcaklık ve reaksiyon süresi sabit tutularak, KOH'ın molar derişimi değiştirildiğinde, optimum verim 0,198 mol/L KOH konsantrasyonu ile elde edilmiştir (Şekil 3.1.1.3.). NaOCl'nin molar derişiminin artırılması verim üzerinde olumsuz etki yaptığı gözlemlendi. Bu da 4-MFMAF, NaOCl ve KOH arasında 1:1:3 oranına karşılık gelmektedir.



Şekil 3.1.1.3 4-MFMAF'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda KOH derişiminin polimerizasyona etkisi

3.1.2. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu

2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün oksitlendirici olarak NaOCl kullanılmasıyla yapılan Oksidatif Polikondenzasyonu deneylerinde; 50°C ile 90°C, 1 ile 20 saatleri arasında farklı konsantrasyonlarda yapılan 25 deneyde, polimer eldesinin 70°C'de maksimum olduğu, sıcaklığın artmasıyla toplam verimin azaldığı görüldü. 70°C'de sürenin arttırılması ile verim 3 saat'de maksimum olduğu ve aynı sıcaklık ve süre içerisinde KOH miktarının iki katına çıkarılması verim üzerinde olumlu etki yaptığı gözlemlendi.

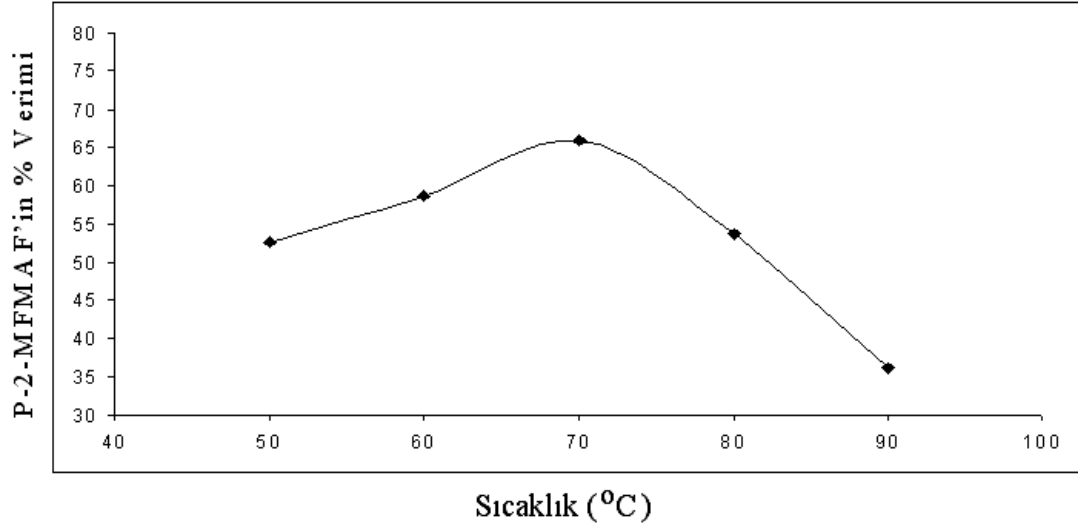
2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda $[4\text{-AFMF}]_0:2[\text{KOH}]_0$ (mol/L) konsantrasyonunda optimum reaksiyon süresi ve sıcaklığı 3 saat, 70°C olarak belirlenirken, sürenin uzatılmasının P-2-MFMAF'nin verimine olumsuz etki yaptığı görüldü.

2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün bazik ortamda NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları çizelge 3.2.2.'de verilmiştir. Çizelge 3.2.2.'e göre 70°C'de, 3 saatte $[2\text{-MFMAF}]_0=[\text{NaOCl}]_0=0,066$, $[\text{KOH}]_0=0,132$ mol/L oranlarındaki reaksiyon şartlarında yüzde verim % 78,6 olarak bulundu ve optimum reaksiyon şartları belirlendi. Çizelge 3.1.2'de verildi.

Çizelge 3.1.2 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol (2-MFMAF)'ün NaOCl ortamında oksidatif polikondenzasyonu

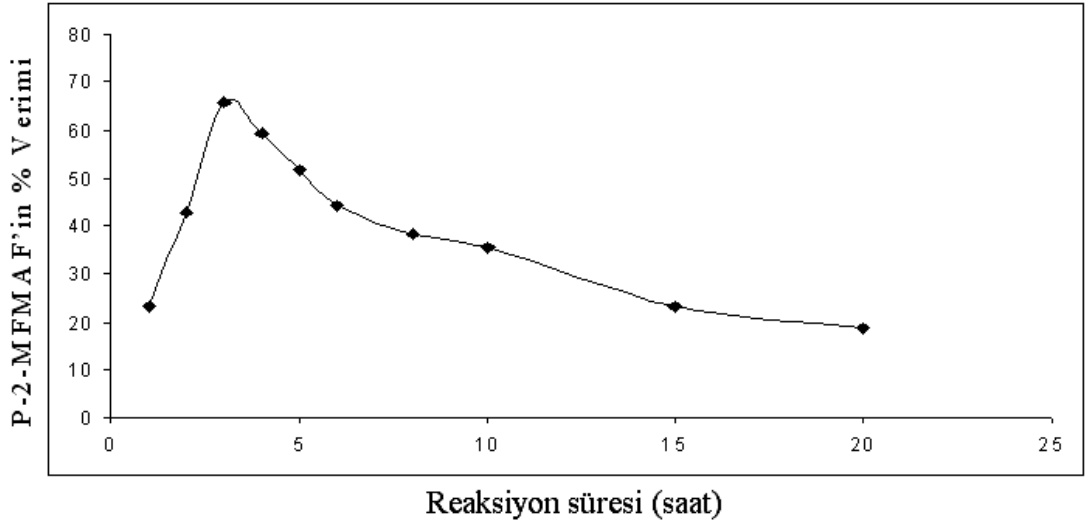
Deney No	[2-MFMAF] _o mol/L	[KOH] _o mol/L	[NaOCl] _o mol/L	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	2-MFMAF'nin verimi %
1	0,066	0,066	0,066	50	3	52,6
2	0,066	0,066	0,066	60	3	58,7
3	0,066	0,066	0,066	70	3	65,9
4	0,066	0,066	0,066	80	3	53,7
5	0,066	0,066	0,066	90	3	36,2
6	0,066	0,066	0,066	70	1	23,2
7	0,066	0,066	0,066	70	2	42,8
8	0,066	0,066	0,066	70	4	59,2
9	0,066	0,066	0,066	70	5	51,6
10	0,066	0,066	0,066	70	6	44,2
11	0,066	0,066	0,066	70	8	38,4
12	0,066	0,066	0,066	70	10	35,6
13	0,066	0,066	0,066	70	15	23,2
14	0,066	0,066	0,066	70	20	18,6
15	0,066	0,132	0,066	70	3	78,6
16	0,066	0,198	0,066	70	3	62,1
17	0,066	0,264	0,066	70	3	54,5
18	0,066	0,066	0,132	70	3	64,6
19	0,066	0,066	0,198	70	3	56,7
20	0,066	0,066	0,264	70	3	43,9
21	0,066	0,132	0,132	70	3	58,7
22	0,066	0,132	0,198	70	3	54,9
23	0,066	0,132	0,264	70	3	47,7
24	0,066	0,198	0,198	70	3	58,9
25	0,066	0,198	0,264	70	3	41,7

2-MFMAF, KOH ve NaOCl molar derişimleri ile reaksiyon süreleri sabit tutularak sıcaklık 50°C'den 60°C'ye, ve 60°C'dende 70°C'ye kadar arttırıldığında P-2-MFMAF'nin % veriminin arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık 70°C'nin üzerine çıktığında, sıcaklığın artması polimerin oluşumuna olumsuz yönde etki yapmıştır (Şekil 3.1.2.1). Bunun sebebi yüksek sıcaklıklarda polimerin monomere depolimerizasyonudur.



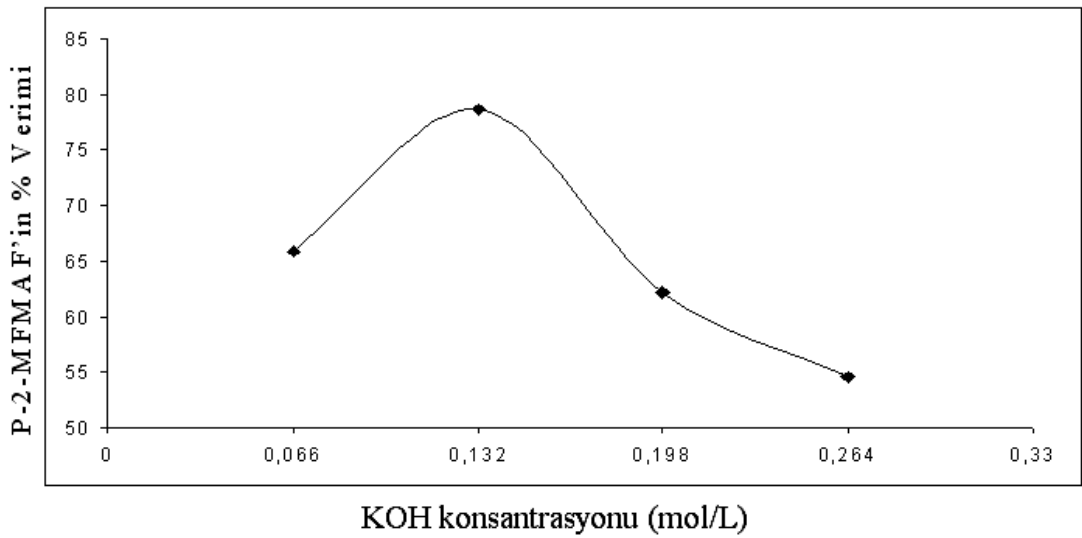
Şekil 3.1.2.1 2-MFMAF'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda sıcaklığın polimerizasyona etkisi

2-MFMAF, NaOCl ve KOH'ın molar derişimleri ile sıcaklık sabit tutularak reaksiyon süresi arttırıldığında 3 saate kadar verimin arttığı gözlenmiştir. 3 saatin üzerindeki sürelerde ise sürenin artması polimerin verimine olumsuz yönde etki etmiştir (Şekil 3.1.2.2). Sürenin artmasıyla polimerin monomere depolimerizasyona uğradığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 3.1.2.2 2-MFMAF'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda reaksiyon süresinin polimerizasyona etkisi

2-MFMAF ile NaOCl'nin molar derişimi, sıcaklık ve reaksiyon süresi sabit tutularak, KOH'ın molar derişimi değiştirildiğinde, optimum verim 0,132 mol/L KOH konsantrasyonu ile elde edilmiştir (Şekil 3.1.2.3). NaOCl'nin molar derişiminin artırılması verim üzerinde olumsuz etki yaptığı gözlemlendi. Bu da 2-MFMAF, NaOCl ve KOH arasında 1:1:2 oranına karşılık gelmektedir.



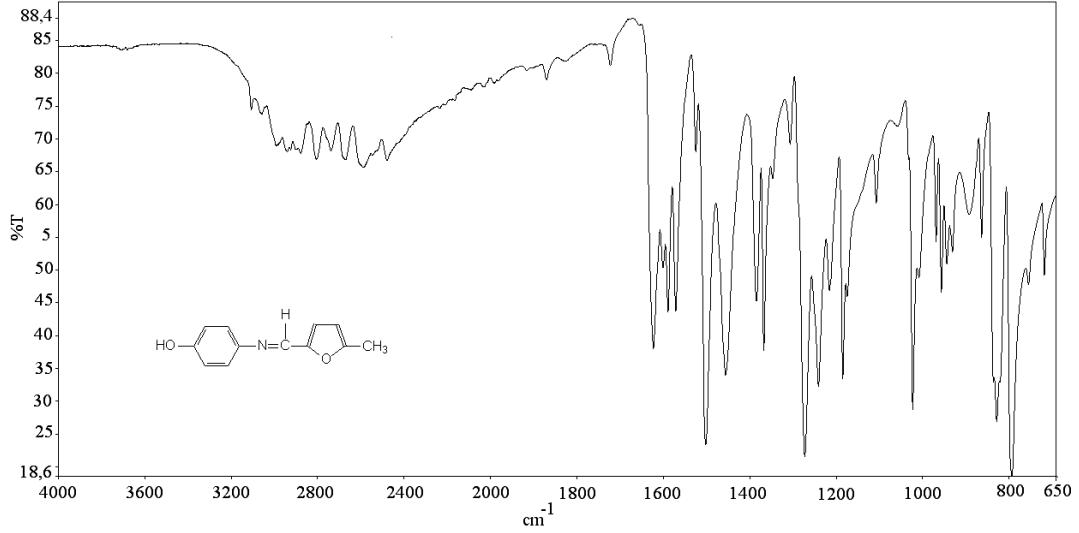
Şekil 3.1.2.3 2-MFMAF'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda KOH derişiminin polimerizasyona etkisi

3.2. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

3.2.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları

3.2.1.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Spektrumu

4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR spektrumu Şekil 3.2.1.1'de verilmiştir. Spektruma ait değerler Çizelge 3.2.1.1'de verilmiştir.



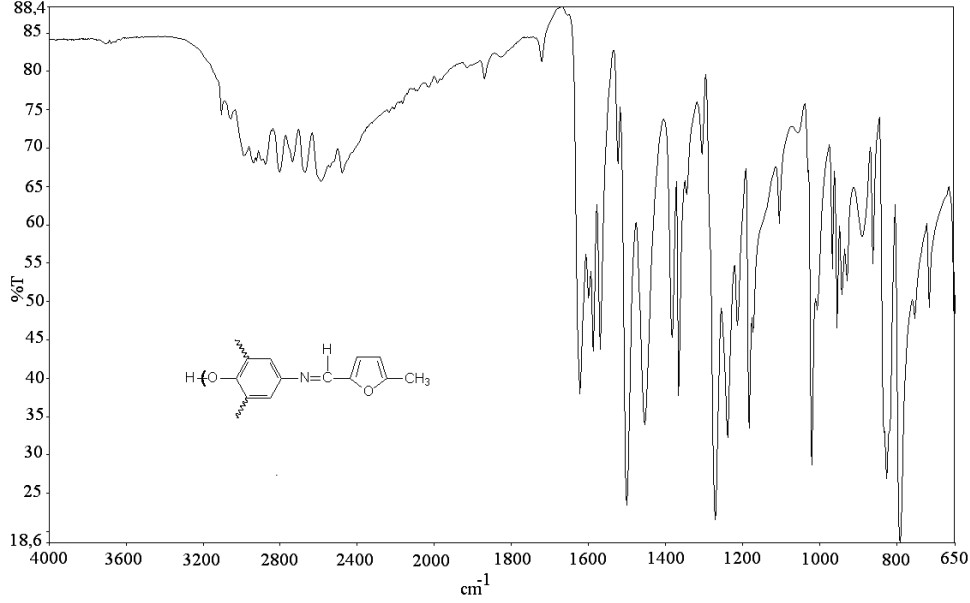
Şekil 3.2.1.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Spektrumu

Çizelge 3.2.1.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Verileri

Frekans (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3186	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3039	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2940	Alifatik C-H gerilme titreşimi (-CH ₃)
1602	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1587, 1502, 1452	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1272	Ar-O gerilme titreşimi
1240	O-H eğilme titreşimi
1020	C-O-C gerilmesi

3.2.1.2. Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Spektrumu

Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün 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-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Spektrumu

Çizelge 3.2.1.2. Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Verileri

Frekans (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3376	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3126	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2980	Alifatik C-H gerilme titreşimi (-CH ₃)
1595	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1512,1444	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1270	Ar-O gerilme titreşimi
1212	O-H eğilme titreşimi
1052	C-O-C gerilmesi

4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol (4-MFMAF) ve polimerine (P-4-MFMAF) ait FT-IR spektrumları incelendiğinde iki spektrum arasındaki en belirgin fark monomere ait spektrumdaki piklerin daha keskin oluşudur. Bunun nedeni

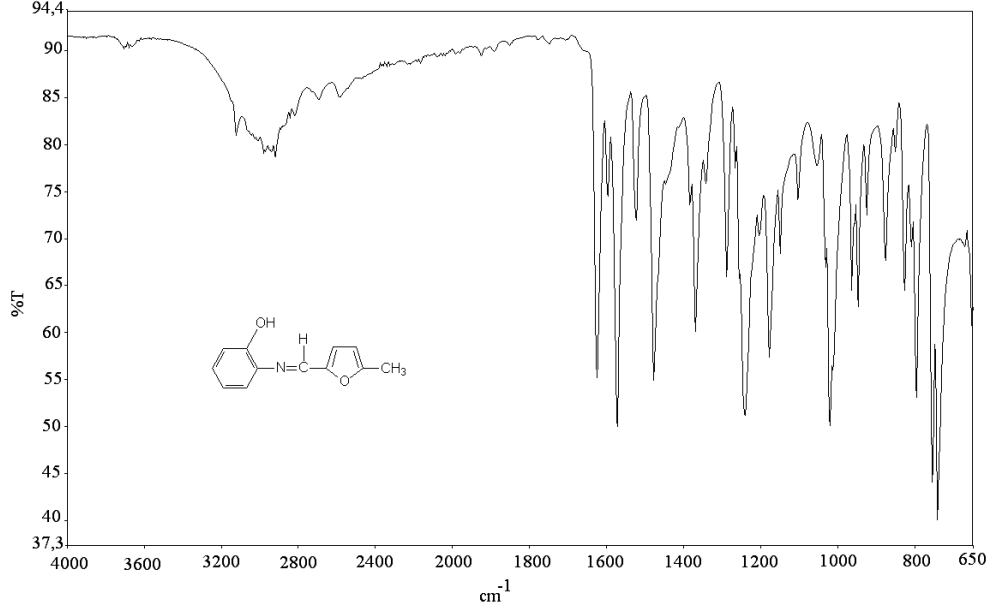
polikonjüge bağ yapısına sahip olan polimerin daha geniş dalga sayısı aralığında infrared ışığı absorblamasıdır.

4-MFMAF'ün IR spektrumuna bakıldığında –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekanslarının sırasıyla 3186 ve 1240 cm^{-1} olduğu görülür. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1587, 1502, 1452 cm^{-1} 'de, fenol halkasının ait Ar-O gerilme titreşimi ise 1272 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 3039 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme titreşimi, 2940 cm^{-1} 'de ise –CH₃ grubuna ait alifatik C-H gerilme titreşimi görülmektedir. 1602 cm^{-1} 'de ise imin bağına ait karakteristik pik görülmektedir. 1020 cm^{-1} 'de alifatik C-O-C gerilme titreşimi görülmektedir.

P-4-MFMAF'ün IR spektrumunda monomere benzer pikler gözlenmekle beraber polikonjüge yapı nedeniyle frekans değerlerinde bazı kaymalar görülür. Buna göre P-4-MFMAF'e ait spektrumda –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansları 3376 cm^{-1} ve 1212 cm^{-1} 'de, halka içi C=C bağına ait gerilme titreşimi 1512 cm^{-1} ve 1444 cm^{-1} 'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1270 cm^{-1} 'de aromatik ve alifatik(CH₃) C-H gerilme titreşimi 3126 cm^{-1} ve 2980 cm^{-1} 'de, imin grubuna ait –C=N gerilme titreşimi 1595 cm^{-1} 'de görülmektedir. C-O-C alifatik gerilme titreşimi ise 1052 cm^{-1} 'de görülmektedir

3.2.1.3. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Spektrumu

2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR spektrumu Şekil 3.2.1.3'de verilmiştir. Spektruma ait değerler Çizelge 3.2.1.3'de verilmiştir.



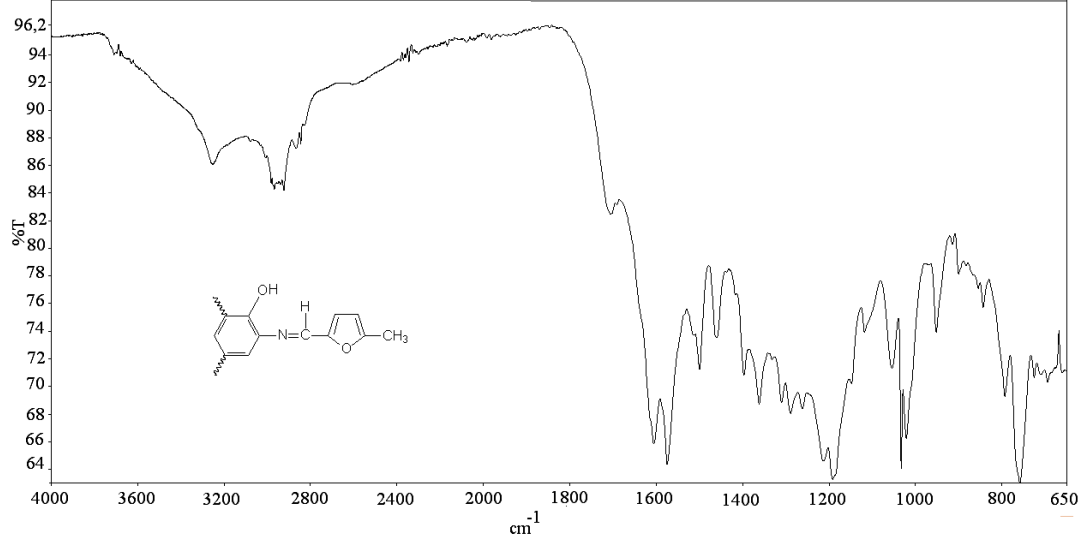
Şekil 3.2.1.3. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Spektrumu

Çizelge 3.2.1.3. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Verileri

Frekans (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3162	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
2916	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2980	Alifatik C-H gerilme titreşimi (-CH ₃)
1625	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1573,1522,1478	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1280	Ar-O gerilme titreşimi
1230	O-H eğilme titreşimi
1020	C-O-C gerilmesi

3.2.1.4. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Spektrumu

Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR spektrumu Şekil 3.2.1.4'de verilmiştir. Spektruma ait değerler Çizelge 3.2.1.4'de verilmiştir.



Şekil 3.2.1.4. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Spektrumu

Çizelge 3.2.1.4. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün FT-IR Verileri

Frekans (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3257	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3075	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2968	Alifatik C-H gerilme titreşimi (-CH ₃)
1603	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1578,1498	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1288	Ar-O gerilme titreşimi
1258	O-H eğilme titreşimi
1032	C-O-C gerilmesi

2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol (2-MFMAF) ve Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol (P-2-MFMAF)'e ait FT-IR spektrumları incelendiğinde iki

spektrum arasındaki en belirgin fark monomere ait spektrumdaki piklerin daha keskin oluşudur. Bunun nedeni polikonjüğe bağ yapısına sahip olan polimerin daha geniş dalga sayısı aralığında infrared ışığı absorblamasıdır.

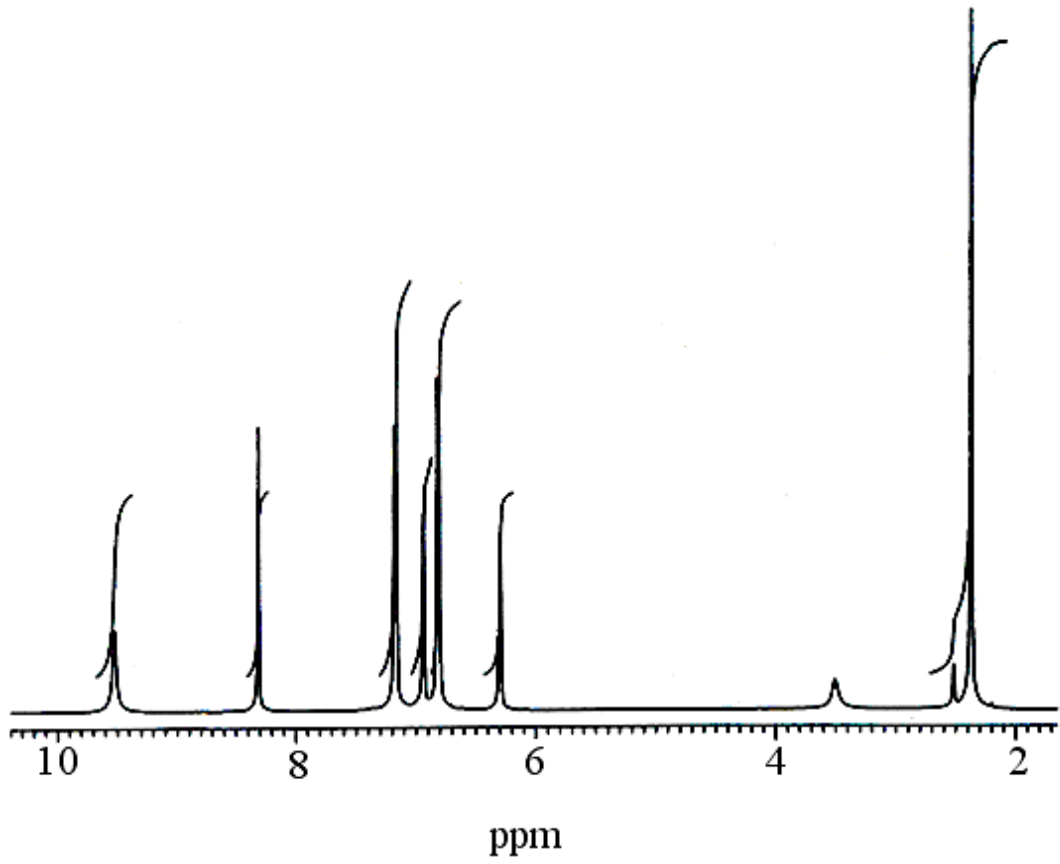
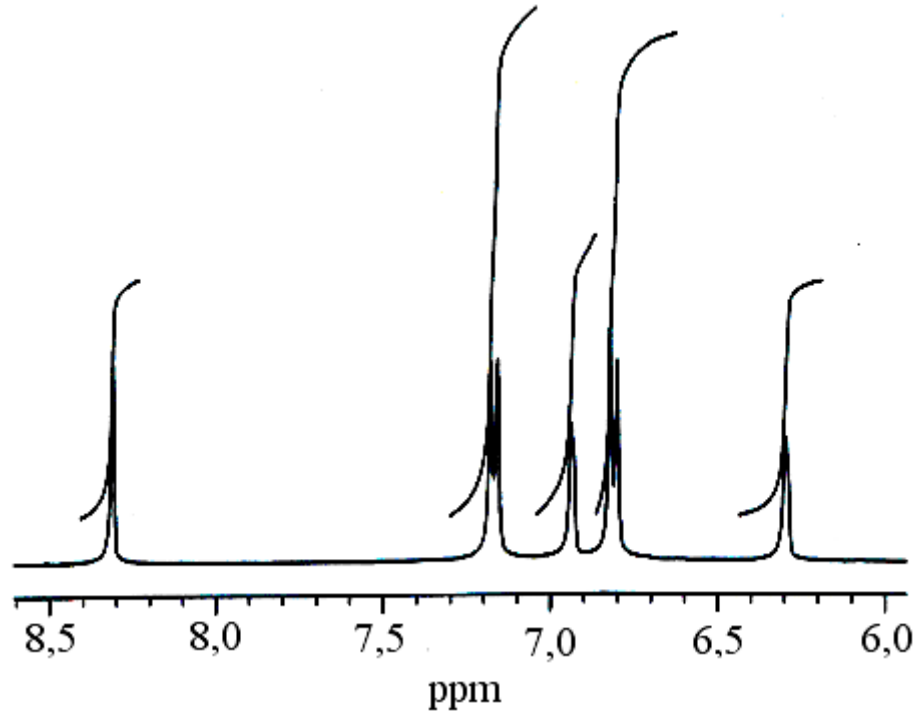
2-MFMAF'ün IR spektrumuna bakıldığında –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekanslarının sırasıyla 3162 cm^{-1} ve 1230 cm^{-1} olduğu görülür. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1573 , 1522 , 1478 cm^{-1} 'de, fenol halkasının ait Ar-O gerilme titreşimi ise 1280 cm^{-1} 'de gözlenmektedir. 3010 cm^{-1} 'de aromatik C-H gerilme titreşimi, 2938 cm^{-1} 'de ise –CH₃ grubuna ait alifatik C-H gerilme titreşimi görülmektedir. 1625 cm^{-1} 'de ise imin bağına ait karakteristik pik görülmektedir. 1020 cm^{-1} 'de alifatik C-O-C gerilme titreşimi görülmektedir.

P-2-MFMAF'ün IR spektrumunda monomere benzer pikler gözlenmekle beraber polikonjüğe yapı nedeniyle frekans değerlerinde bazı kaymalar görülür. Buna göre P-2-MFMAF'e ait spektrumda –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansları 3257 cm^{-1} ve 1235 cm^{-1} 'de, halka içi C=C bağına ait gerilme titreşimi 1565 cm^{-1} ve 1498 cm^{-1} 'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1288 cm^{-1} 'de aromatik ve alifatik(CH₃) C-H gerilme titreşimi 3110 cm^{-1} ve 2975 cm^{-1} 'de, imin grubuna ait –C=N gerilme titreşimi 1603 cm^{-1} 'de görülmektedir. C-O-C alifatik gerilme titreşimi ise 1032 cm^{-1} 'de görülmektedir.

3.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin ¹H-NMR Spektrumları

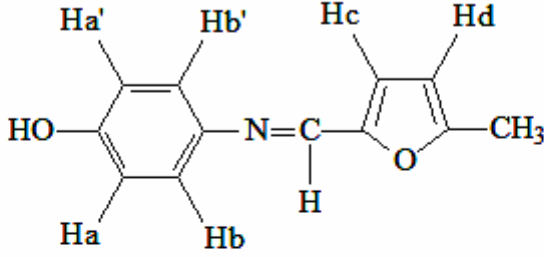
3.2.2.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹H-NMR Spektrumu

4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]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-[(5-metil-2-furil)metylenamino]fenol'ün ^1H -NMR spektrumu

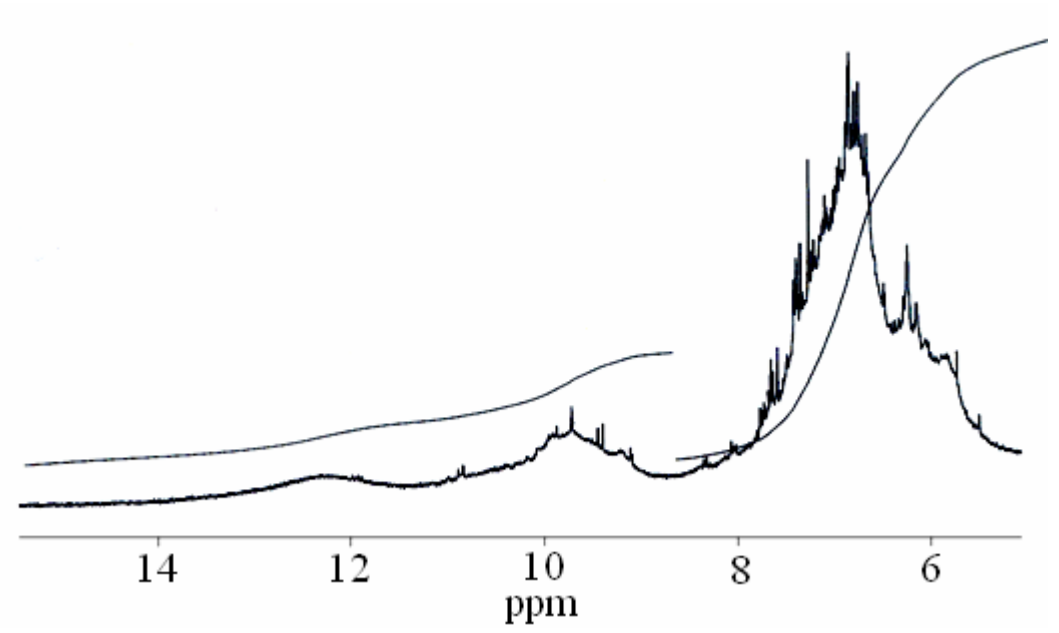
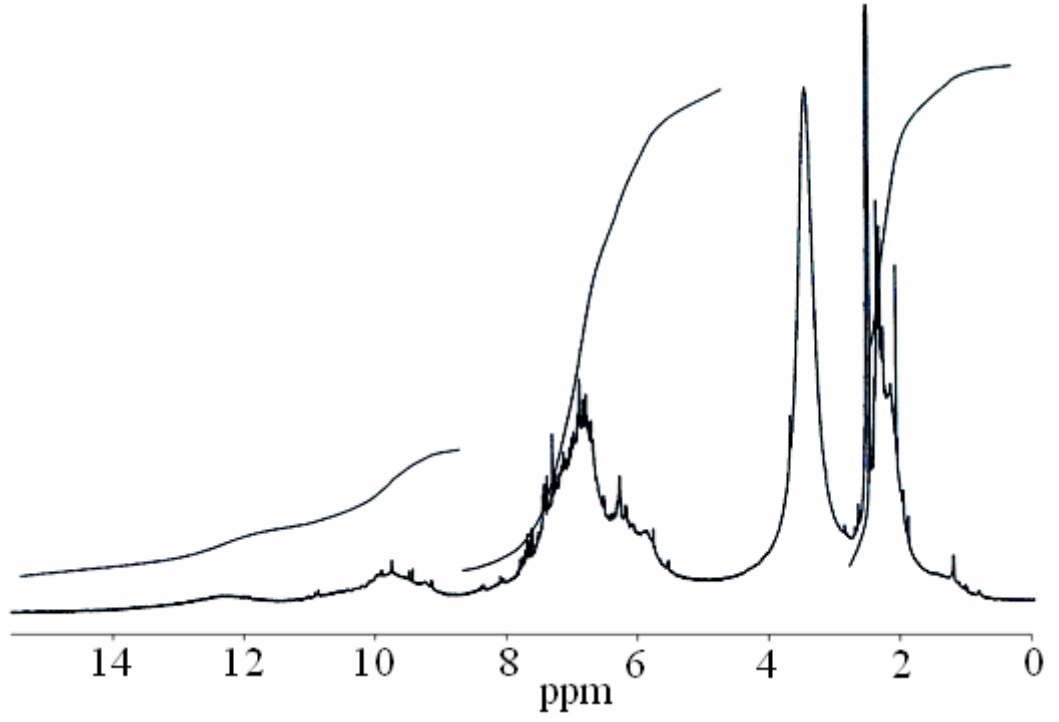
Çizelge 3.2.2.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹H-NMR verileri

						
Fonksiyonel gruplara bağ hidrojenler						
-OH	-CH=N-	Ha, Ha'	Hb, Hb'	Hc	Hd	-CH ₃
9,52	8,30	6,81	7,17	6,93	6,29	2,51
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1H	1H	2H	2H	1H	1H	3H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	İkili	İkili	Tekli

4-MFMAF'ün ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki -OH, -CH=N- ve -CH₃ grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlenmektedir. Buna göre; 9,52 ppm'de -OH (Tekli, 1H), 8,30 ppm'de -CH=N- (Tekli, 1H), 2,51 ppm'de -CH₃(Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar 6,29 ppm (ikili, 1H), 6,81 ppm (İkili, 2H), 6,93 ppm (ikili, 1H), 7,17 (ikili, 2H) olarak gözlendi ve Çizelge 3.2.2.1'de ayrıntılı olarak verildi.

3.2.2.2. Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹H-NMR Spektrumu

Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹H-NMR analizi SiMe₄ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik bir cihaz ile gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d₆ kullanıldı. Spektrum Şekil 3.2.2.2'de verildi.



Şekil 3.2.2.2. Poli- 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹H-NMR spektrumu

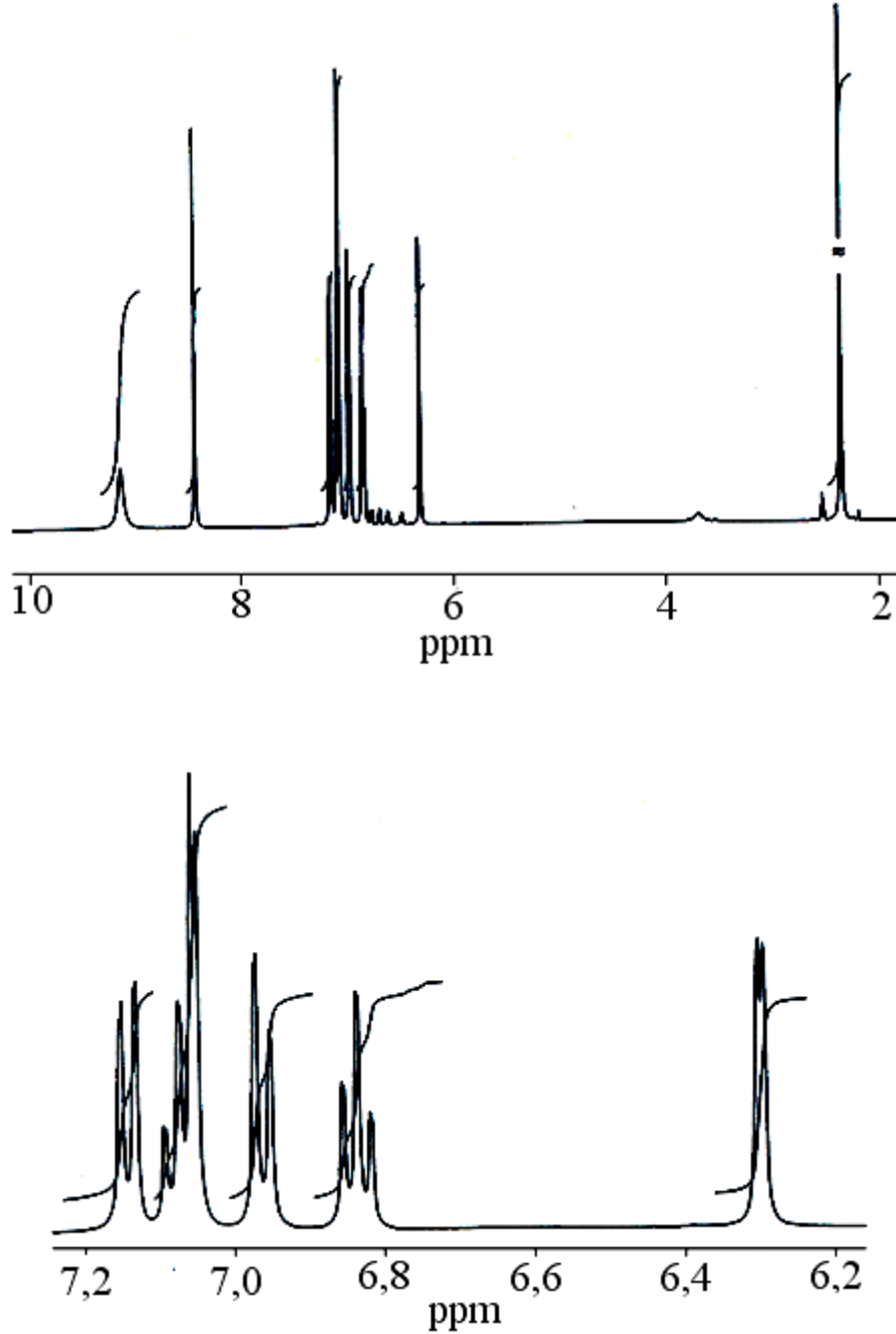
Çizelge 3.2.2.2. Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹H-NMR verileri

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojenler							
-OH	-CH=N-	Ha	Hb	Hc	Hd	He	-CH ₃
9,70	9,01	6,60	7,30	7,00	6,80	6,30	2,44
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	Ppm	ppm	ppm
1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	3H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	Tekli	İkili	İkili	Tekli

P-4-MFMAF'ün ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki -OH, -CH=N- ve -CH₃ grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlenmektedir. Buna göre; 9,70 ppm'de -OH (Tekli, 1H), 9,01 ppm'de -CH=N- (Tekli, 1H), 2,44 ppm'de -CH₃(Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar 6,30 ppm (ikili, 1H), 6,60 ppm (ikili, 1H), 6,80 ppm (ikili, 1H), 7,0 ppm (tekli, 1H), 7,30 ppm (ikili, 1H) olarak gözlenmiş ve Çizelge 3.2.2.2'de ayrıntılı olarak gösterilmiştir.

3.2.2.3. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹H-NMR Spektrumu

2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]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 verildi.



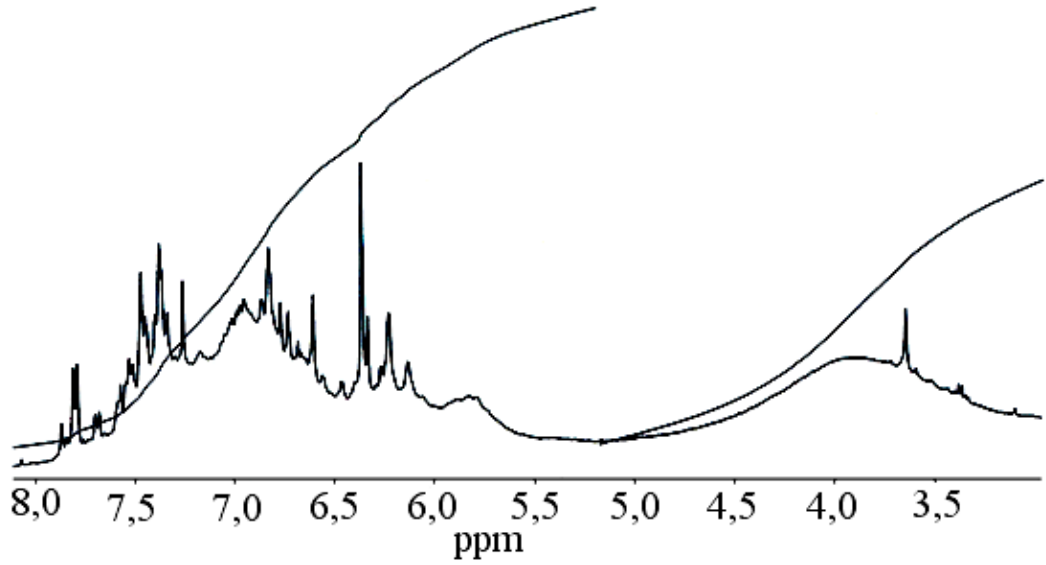
Şekil 3.2.2.3. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹H-NMR spektrumu

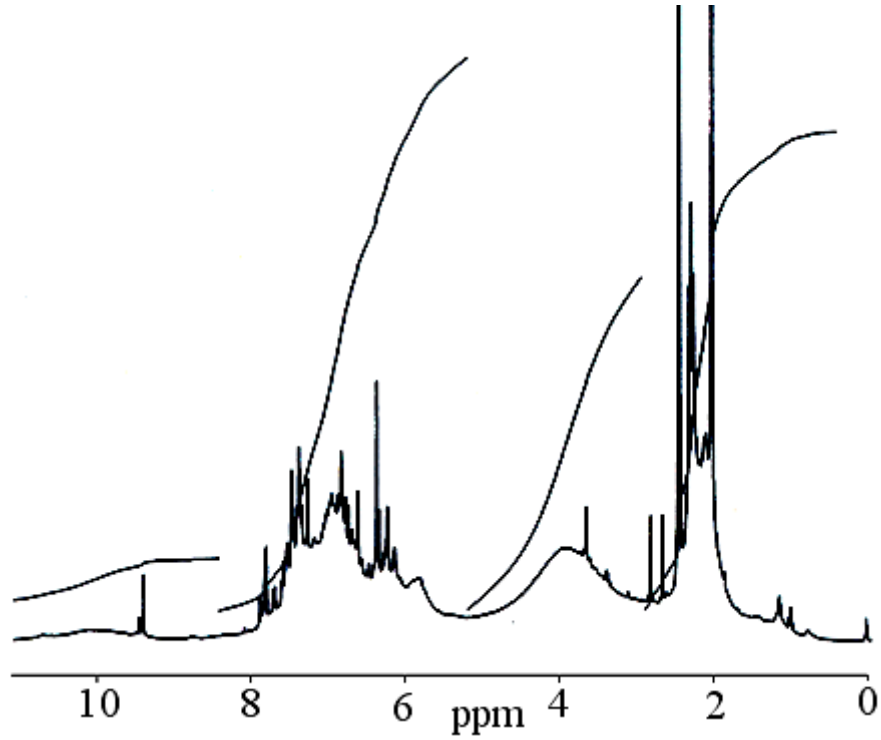
Çizelge 3.2.2.3. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹H-NMR verileri

Fonksiyonel gruplara bağ hidrojenler								
-OH	-CH=N-	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf	-CH ₃
9,70	9,09	6,73	6,78	6,84	7,23	6,74	6,27	2,31
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	3H
Tekli	Tekli	İkili	Üçlü	Üçlü	İkili	İkili	ikili	Tekli

3.2.2.4. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹H-NMR Spektrumu

Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹H-NMR analizi SiMe₄ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik bir cihaz ile gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d₆ kullanıldı. Spektrum Şekil 3.2.2.4'de verildi.





Şekil 3.2.2.4. Poli- 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

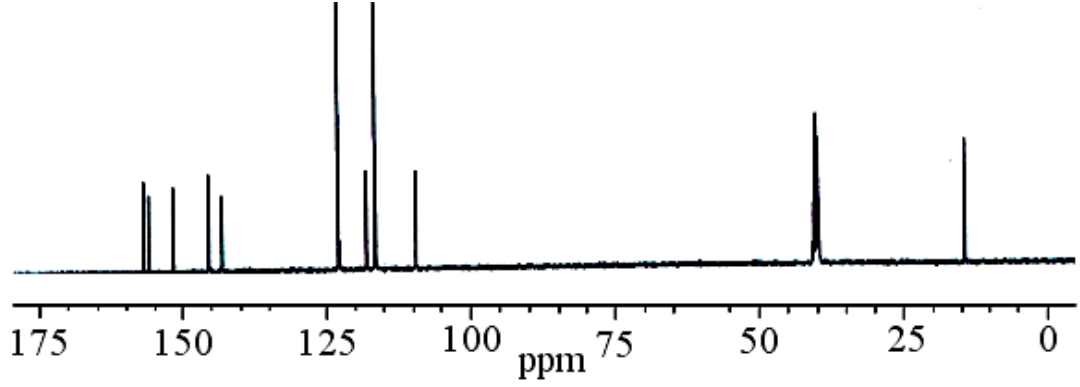
Çizelge 3.2.2.4. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün $^1\text{H-NMR}$ verileri

Fonksiyonel gruplara bağı hidrojenler						
-OH	-CH=N-	Ha	Hb	Hc	Hd	-CH ₃
9,52	8,13	6,82	7,4	6,29	6,53	2,51
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1H	1H	2H	2H	1H	1H	3H
Tekli	Tekli	Tekli	Tekli	İkili	İkili	Tekli

3.2.3. Sentezlenen Maddelerin ¹³C-NMR Spektrumları

3.2.3.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹³C -NMR Spektrumu

4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]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 ve Spektrum Şekil 3.2.3.1'de verildi.



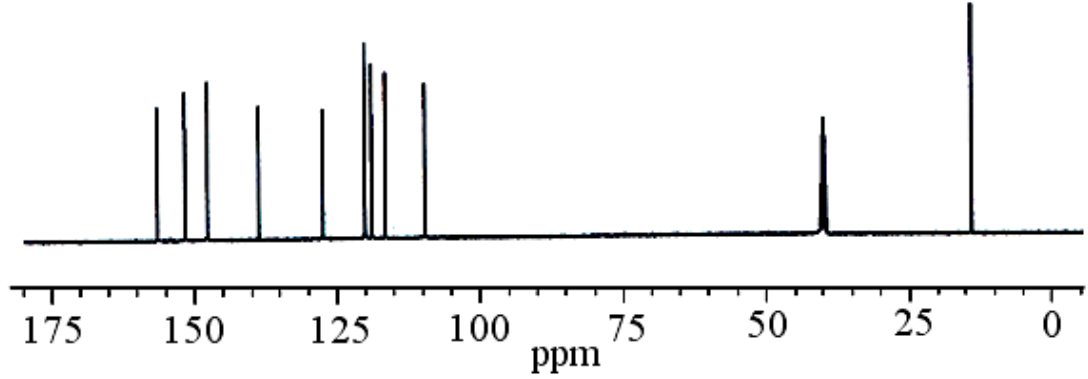
Şekil 3.2.3.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹³C-NMR spektrumu

Çizelge 3.2.3.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ¹³C -NMR verileri

	δ ppm		δ ppm		δ ppm		δ ppm
C ₁	153,34	C ₄	142,20	C ₁₁	153,23	C ₁₂	13,46
C ₂ , C ₆	117,29	C ₇	155,03	C ₉	109,18		
C ₃ , C ₅	125,52	C ₈	146,20	C ₁₀	106,21		

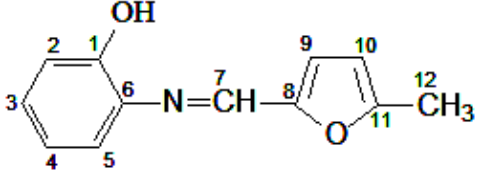
3.2.3.2. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ^{13}C -NMR Spektrumu

2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]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 ve Spektrum Şekil 3.2.3.3'de verildi.



Şekil 3.2.3.2. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 3.2.3.2. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün ^{13}C -NMR verileri

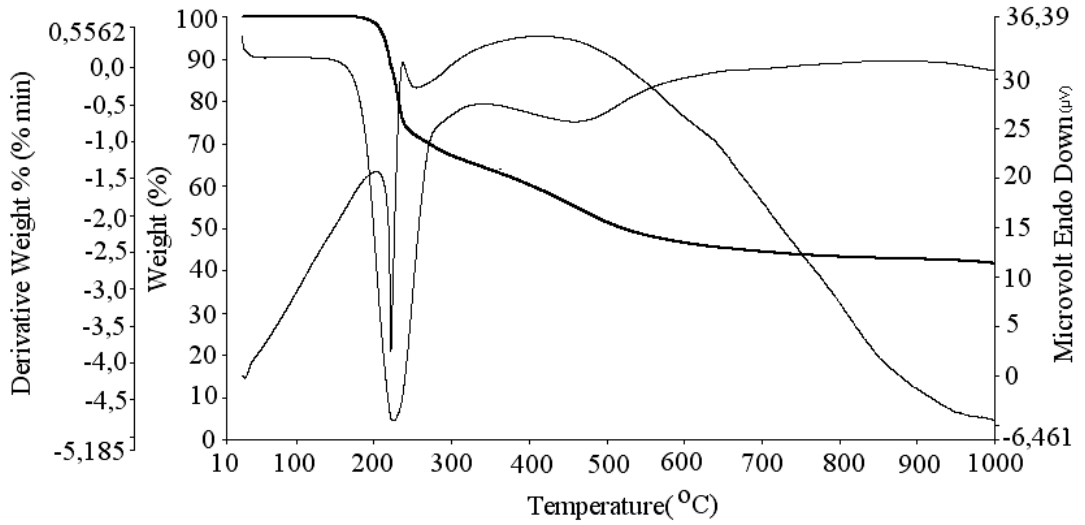
							
	δ ppm		δ ppm		δ ppm		δ ppm
C ₁	153,23	C ₄	125,16	C ₇	153,34	C ₁₀	110,71
C ₂	116,62	C ₅	123,09	C ₈	144,27	C ₁₁	152,41
C ₃	126,18	C ₆	135,76	C ₉	106,21	C ₁₂	13,46

3.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin TGA ve DTA Analizleri

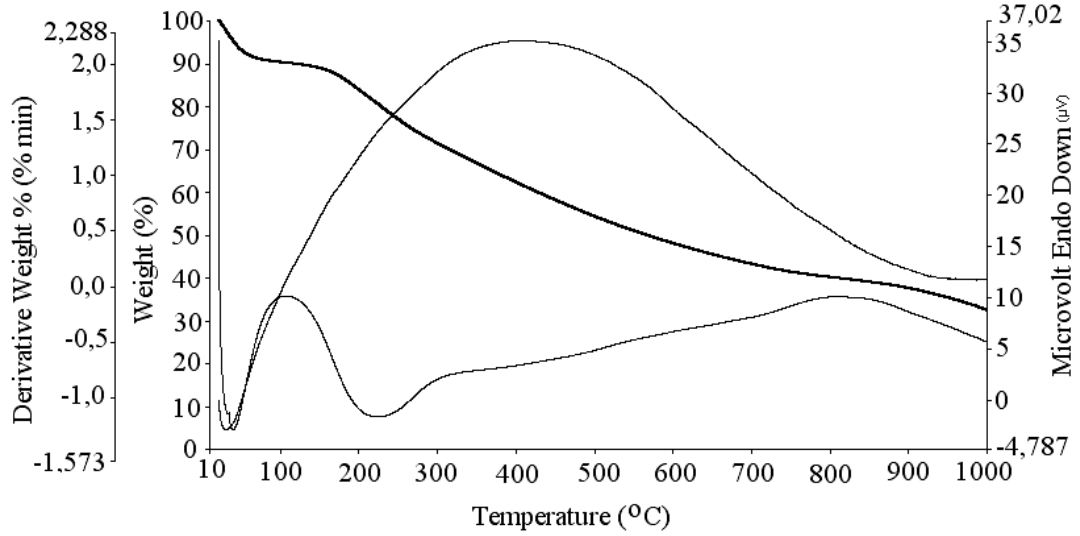
Sentezlenen bileşiklerin DTA ve TGA analizleri azot atmosferi altında dakikada 10 °C'lik sıcaklık artışıyla kaydedildi.

3.2.4.1. 4-MFMAF ve P-4-MFMAF''ün TGA ve DTA Analizi

4-MFMAF'ün Şekil 3.2.4.1.1'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı ve % 50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 206 °C ve 528 °C'dir. 1000 °C'de toplam kütle kaybının % 58,47 olduğu, yani maddenin % 41,53'ünün kalıntı olarak kaldığı görülmektedir. Şekil 3.2.4.1.1'deki DTG eğrisine bakıldığında maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 223 °C olduğu görülür. DTA eğrisine bakıldığında ise ekzotermik pikin 221 °C, endotermik pikin 236 °C olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.2.4.1.1.4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri

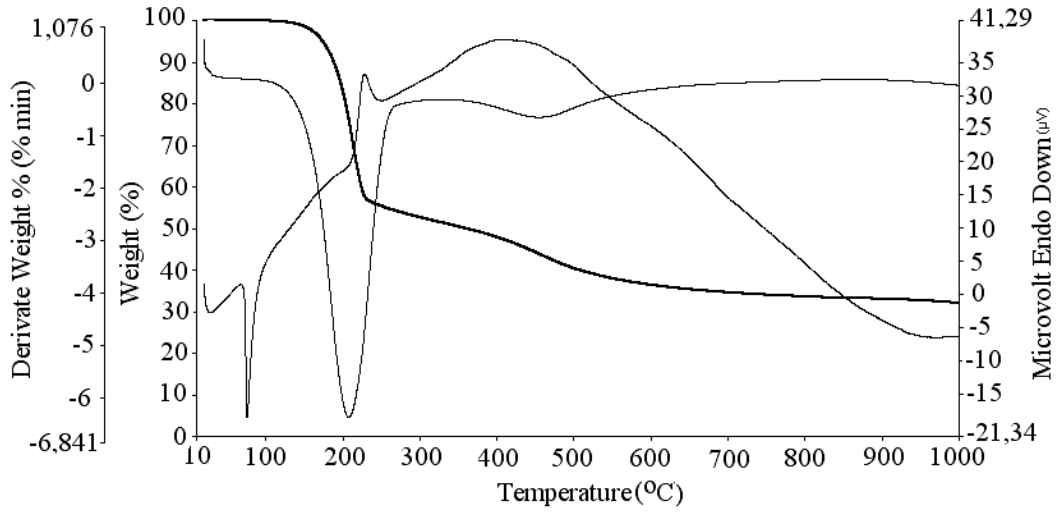


Şekil 3.2.4.1.2. Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri

P-4-MFMAF'ün Şekil 4.2.4.1.2'deki TGA eğrisine bakıldığında ilk bozunmanın başlama sıcaklığı 172 °C olduğu ve 1000 °C'deki toplam kütle kaybının % 57,08 olduğu gözlemlendi. 50°C-130°C arasındaki %11,08'lik kütle kaybı ise yapıda adsorbe olmuş suyun ayrılmasından kaynaklanmaktadır. DTG eğrisine bakıldığında bozunmanın tek adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 223°C olduğu görülmektedir. TGA eğrisine göre 1000 °C'deki kalıntı miktarının % 42,92 oranında olduğu görüldü.

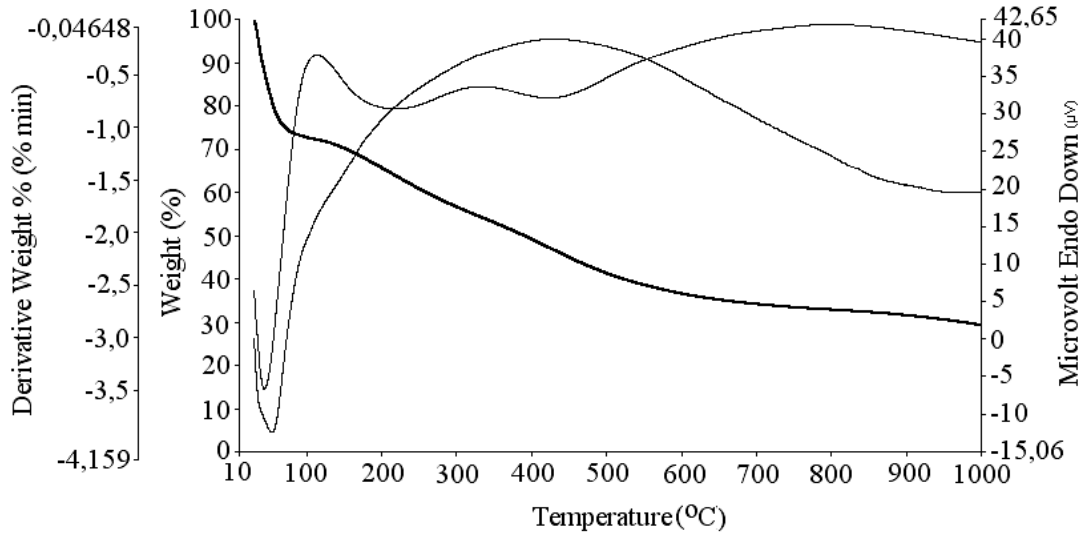
3.2.4.2. 2-MFMAF ve P-2-MFMAF'ün TGA ve DTA Analizi

2-MFMAF'ün Şekil 3.2.4.2.1'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı ve % 50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 176 °C ve 357 °C'dir. 1000 °C'de toplam kütle kaybının % 68,02 olduğu, yani maddenin %31,98'inin kalıntı olarak kaldığı görüldü. Şekil 3.2.4.2.1'deki DTG eğrisine bakıldığında maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 206 °C olduğu görülür. DTA eğrisine bakıldığında ise ekzotermik pikin 227 °C'de olduğu endotermik pikin ise 75 °C'de olduğu gözlemlendi.



Şekil 3.2.4.2.1. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün TGA,DTA ve DTG eğrileri

P-2-MFMAF'ün Şekil 3.2.4.2.2'deki TG eğrisine bakıldığında ilk bozunmanın başladığı ve %50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 152 °C ve 387 °C'dir. 1000°C'deki toplam kütle kaybının % 42,88 olduğu görülür. 50°C-110°C arasındaki %27,7'lik kütle kaybı ise yapıda adsorbe olmuş suyun ayrılmasından kaynaklanmaktadır. DTG eğrisine bakıldığında bozunmanın tek adımda gerçekleştiği ve maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 218°C olduğu görülmektedir. TGA eğrisine göre 1000°C'deki kalıntı miktarının % 57,12 oranında olduğu görüldü.



Şekil 3.2.4.2.2. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün TGA, DTA ve DTG eğrileri

Çizelge 3.2.4.1. 4-MFMAF, 2-MFMAF ve polimerlerine ait termal analiz değerleri

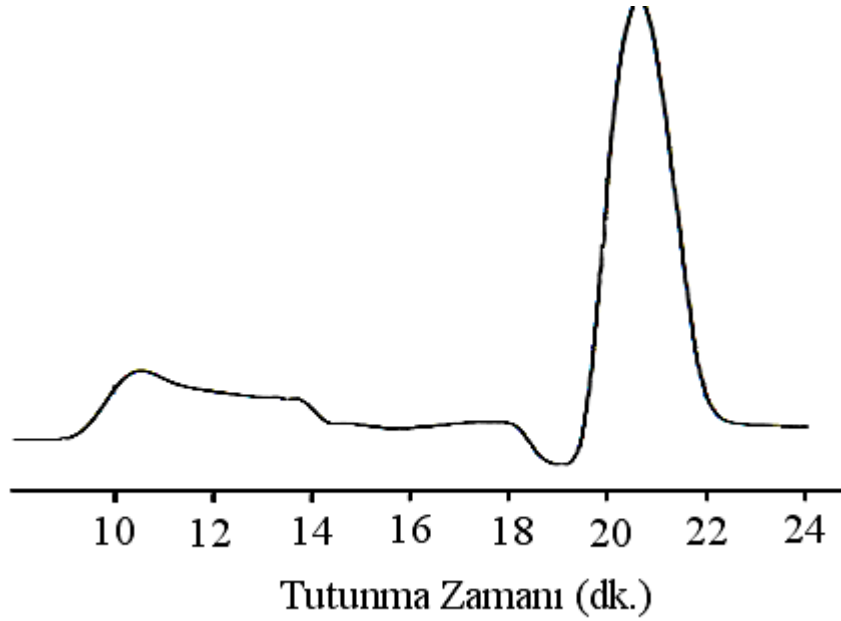
Madde	Bozunma Sıcaklığı (°C)	% 50 kütle Kaybının Gözleendiği Sıcaklık (°C)	1000 °C'deki Kütle kaybı (%)	Maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık (°C)
4-MFMAF	206	528	58,47	223
P-4-MFMAF	172	827	57,08	223
2-MFMAF	176	357	68,02	206
P-2-MFMAF	152	387	42,88	218

4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol ve 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol polimerleri olan poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol ve poli-2-[(5-metil-2-furil)iminometil]fenol'e kıyasla ısıya karşı daha dirençli ve termal bozunmaya karşı daha kararlıdır. P-4-MFMAF ve P-2-MFMAF için %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-MFMAF'ün 1000°C'deki toplam kütle kaybının P-2-MFMAF'e göre daha fazla olduğu görülmektedir. ¹H-NMR spektrumlarına göre P-

4-MFMAF'de monomerlerin C-O-C şeklinde birleşme oranı P-2-MFMAF'e göre daha fazladır. Dolayısıyla yapısındaki zayıf eterik köprülerin daha fazla oluşu P-4-MFMAF'ün termal bozunmaya karşı daha kararsız olmasına neden olmuştur. Bozunmanın başladığı sıcaklıklar kıyaslandığında ise P-4-MFMAF'ün bozunmaya başladığı sıcaklığın P-2-MFMAF'den daha yüksek olduğu görülmektedir. Yapısında daha fazla oranda C-O-C birleşmesi içeren P-4-MFMAF'ün daha düz zincir yapısı nedeniyle P-2-MFMAF'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-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün SEC analizi



Şekil 3.2.5.1. Poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün SEC analizi

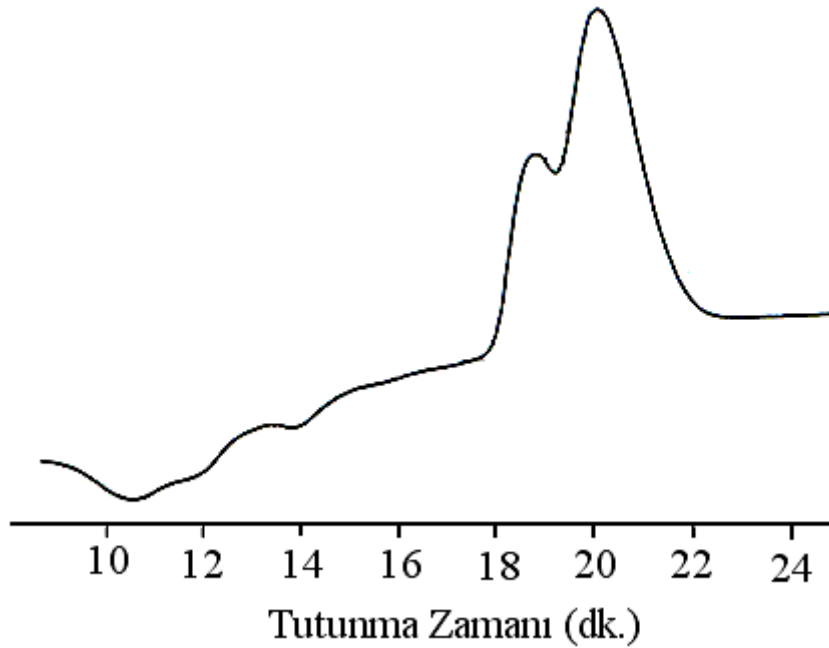
P-4-MFMAF'ün SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında NaOCl oksidantıyla elde edilen polimerin üç fraksiyondan oluştuğu görülmektedir. Oksidant NaOCl kullanılmasıyla Şekil 3.2.5.1 elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon polimerin %18'ini (M_n :190300 g mol⁻¹, M_w :240000 g mol⁻¹, HI:1,263) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %3 (M_n : 30300 g mol⁻¹, M_w : 31250 g mol⁻¹, HI: 1,031) ve %79 (M_n : 1600 g mol⁻¹, M_w :

1800 g mol⁻¹, HI: 1,125) 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. 4-MFMAF’ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları

Molekül Ağırlığı Dağılım Parametreleri															
Madde	Fraksiyon I				Fraksiyon II				Fraksiyon III				Toplam		
	M_n	M_w	PDI	%	M_n	M_w	PDI	%	M_n	M_w	PDI	%	M_n	M_w	PDI
P-4MFMAF	190300	240000	1,263	18	30300	31250	1,031	3	1600	1800	1,125	79	12100	15200	1,256

3.2.5.2. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol’ün SEC analizi



Şekil 3.2.5.2. 2-MFMAF’ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analizleri

P-2-MFMAF’ün SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında NaOCl oksidantıyla elde edilen polimerin üç fraksiyondan oluştuğu görülmektedir. Oksidant NaOCl kullanılmasıyla Şekil 3.2.5.2 elde edilen polimerde yüksek molekül ağırlıklı fraksiyon polimerin %20’sini (M_n :138300 g mol⁻¹,

M_w :144523 $g\text{mol}^{-1}$, HI:1,045) oluştururken düşük molekül ağırlıklı fraksiyonlar %10 (M_n :22300 $g\text{mol}^{-1}$, M_w :23400 $g\text{mol}^{-1}$, HI:1,049) ve %70 (M_n :1700 $g\text{mol}^{-1}$, M_w :2100 $g\text{mol}^{-1}$, HI: 1,235) 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 3.2.5.2’de verilmiştir.

Çizelge 3.2.5.2. 2-MFMAF’ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC analiz sonuçları

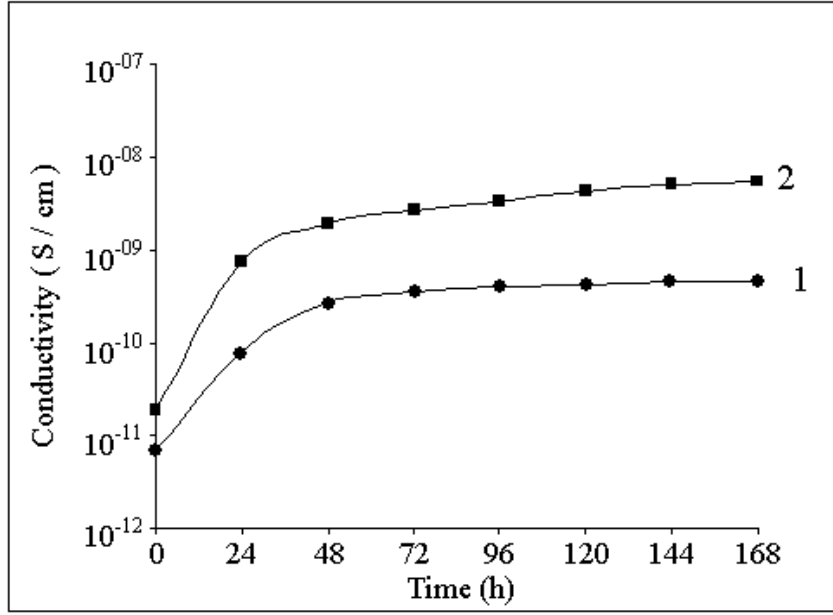
Molekül Ağırlığı Dağılım Parametreleri															
	Fraksiyon I				Fraksiyon II				Fraksiyon III				Toplam		
Madde	M_n	M_w	PDI	%	M_n	M_w	PDI	%	M_n	M_w	PDI	%	M_n	M_w	PDI
P-2MFMAF	138300	144523	1,045	20	22300	23400	1,049	10	1700	2100	1,235	70	10300	10900	1,058

3.2.6. Sentezlenen Polimerlerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi

P-4-MFMAF ve P-2-MFMAF’ün iyot ile doplanmasına bağlı olarak zamanla iletkenliğindeki değişim bir “Keithley 2400” model elektrometreyle ölçülmüş ve zamana bağlı iletkenlik değerleri Çizelge 4.2.6’de tablo şeklinde, Şekil 4.2.6.1’de ise grafik şeklinde verilmiştir.

Çizelge 3.2.6. P-4-MFMAF ve P-2-MFMAF’ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplama süresine bağlı olarak değişimi

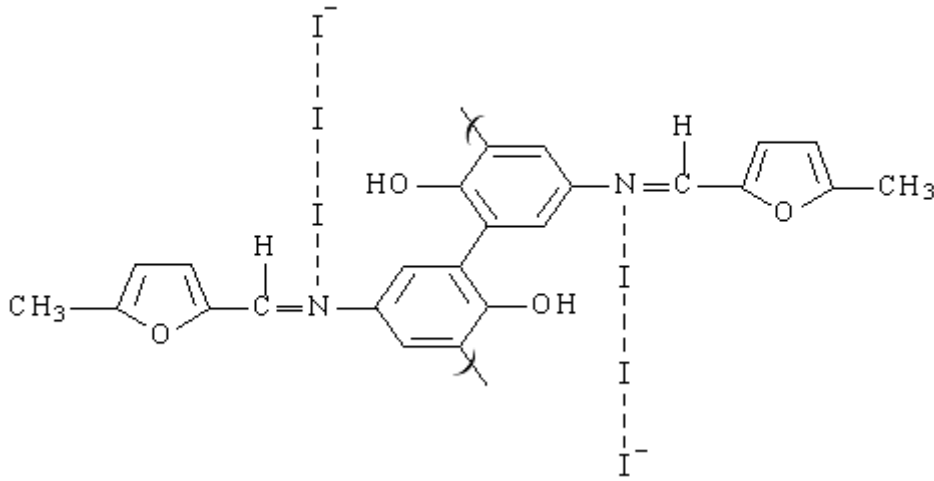
Zaman (saat)	İletkenlik ($10^{-12} \times S\text{ cm}^{-1}$)	
	P-4-MFMAF	P-2-MFMAF
0	6.913	18.812
24	80.716	762.195
48	276.932	1938.28
72	350.385	2636.11
96	395.726	3380.38
120	426.257	4244.5
144	450.857	5051.7
168	455.581	5568.89



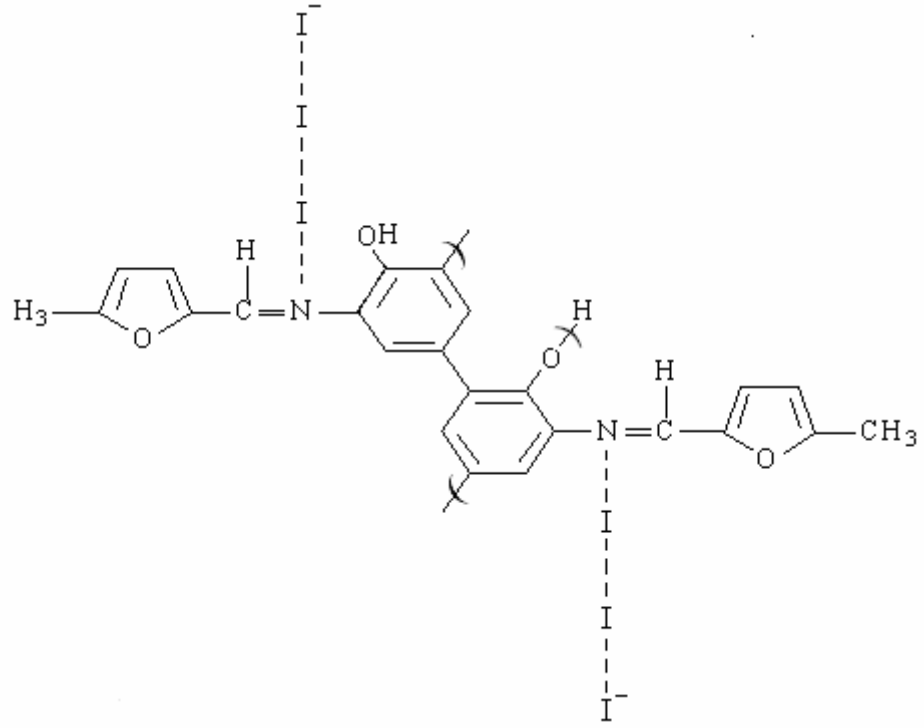
Şekil 3.2.6.1. P-4-MFMAF (1) ve P-2-MFMAF (2)'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi

Şekil 3.2.6.1'e bakıldığında başlangıçta 10^{-12} - 10^{-11} S.cm⁻¹ değerleri arasında iletkenlik gösteren P-4-MFMAF'ün 25°C'de iyot buharıyla doplanması ile iletkenliğinin hızla artış gösterdiği gözlemlendi. Ancak ilk zamanlar çok hızlı olan bu artışın zamanla ivmesinin düştüğü ve bir süre sonra sabit kaldığı şekil 3.2.1.1'de görülmektedir. 96 saat sonra polimerin iletkenlik değerinin başlangıca göre 10^2 kat artarak 10^{-10} değerine yükseldiği, bu andan itibaren ise hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Yine aynı grafik üzerinde başlangıçta 10^{-11} - 10^{-10} S.cm⁻¹ değerleri arasında iletkenlik gösteren P-2-MFMAF'ün 25°C'de iyot buharıyla doplanması ile iletkenliğinin hızla artış gösterdiği gözlemlendi. Ancak ilk zamanlar çok hızlı olan bu artışın zamanla ivmesinin düştüğü ve bir süre sonra sabit kaldığı şekil 3.2.1.1'de görülmektedir. 120 saat sonra polimerin iletkenlik değerinin başlangıca göre 10^2 kat artarak 10^{-9} 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 arkadaşları (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-4-MFMAF ve P-2-MFMAF'ün iletkenlik artışını 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.



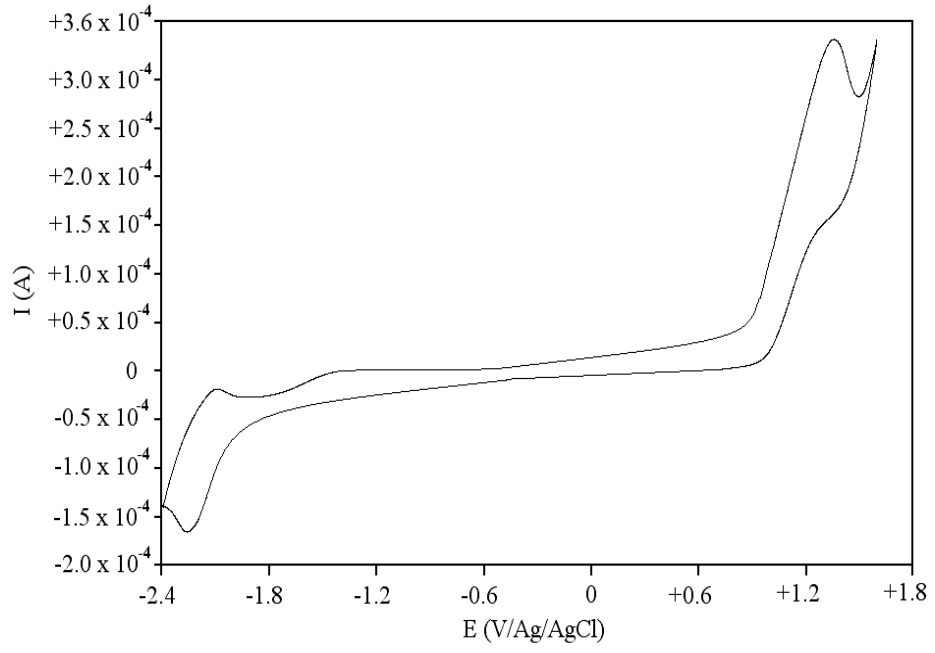
Şekil 3.2.6.2. P-4-MFMAF'ün iyot ile koordinasyonu



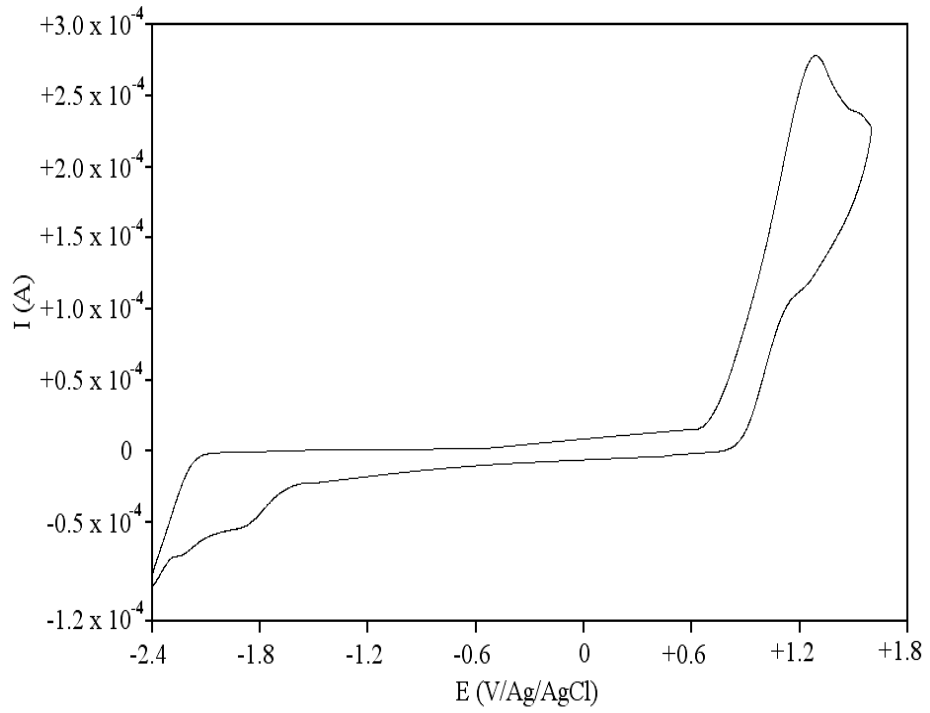
Şekil 3.2.6.3. P-2-MFMAF'ün iyot ile koordinasyonu

3.2.7. Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

2-MFMAF, 4-MFMAF'ün voltametrik ölçümleri bir "CH instruments 660C Elektrochemical Analyzer" cihazıyla gerçekleştirildi. Çözücü olarak monomerler için asetonitril.HOMO (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali), LUMO (en düşük enerjili boş molekül orbitali) ve E'_g (band boşluğu /LUMO-HOMO) değerleri 2-MFMAF için Şekil 3.2.7.1'deki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden, 4-MFMAF için Şekil 3.2.7.2'deki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden literatürdeki gibi hesaplanmış (Li ve diğ., 1999., Cevrini ve diğ., 1997) ve bu değerler Çizelge 3.2.7'de verildi.



Şekil 3.2.7.1. 2-MFMAF'ün döngüsel voltamogramı



Şekil 3.2.7.2. 4-MFMAF'ün döngüsel voltamogramı

Çizelge 3.2.7. Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal analiz sonuçları

Madde	LUMO (eV)	HOMO (eV)	E_g' (eV)
2-MFMAF	-2,40	-5,29	2,89
4-MFMAF	-2,75	-5,17	2,42

3.2.8. Sentezlenen Polimerlerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

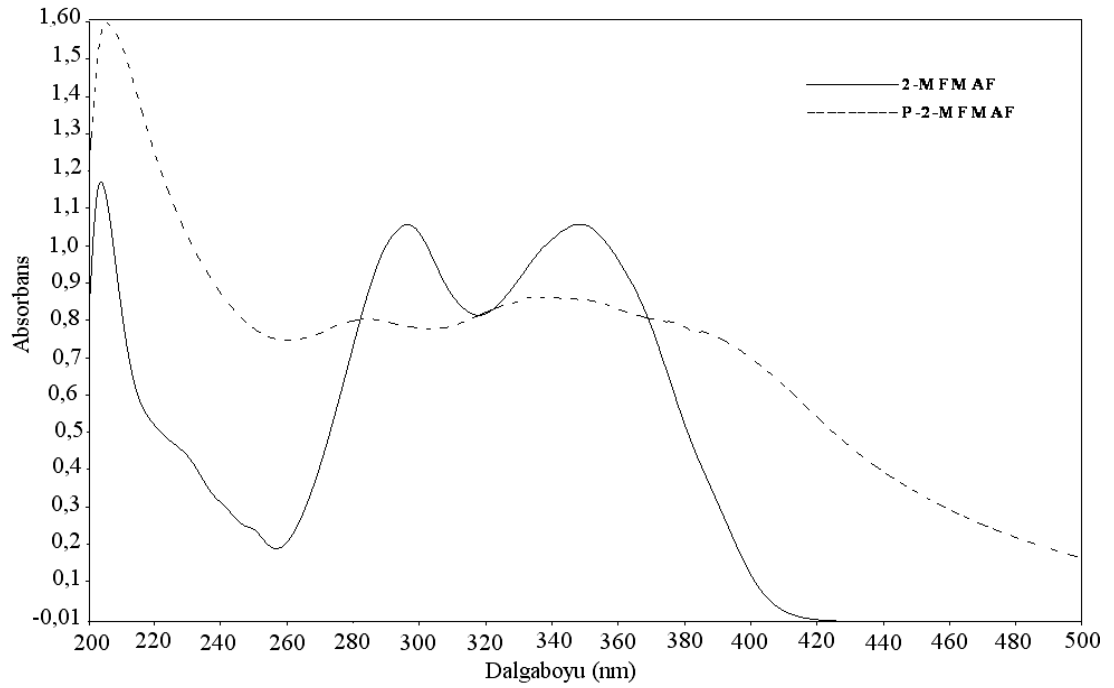
4-MFMAF, 2-MFMAF ve polimerlerine (P-4-MFMAF ve P-2-MFMAF) ait UV-vis spektral analizi monomerler için metanol, polimerler için ise DMSO kullanılarak 25°C’de kaydedildi. UV spektrumlarından elde edilen λ_{max} değerleri 4-MFMAF için: 202, 226, 294, 341 nm, P-4-MFMAF için: 211, 288, 334 nm, 2-MFMAF için 203, 296, 348 nm, P-2-MFMAF için 205, 283, 339 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) 4-MFMAF ve P-4-MFMAF’e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 3.2.8.1’de, 2-MFMAF ve P-2-MFMAF’e ait absorpsiyon spektrumu ise Şekil 3.2.8.2’de verildi.Spektrumlardan hesaplanan λ_{max} ve E_g değerleride Çizelge 3.2.8.1’de verildi.

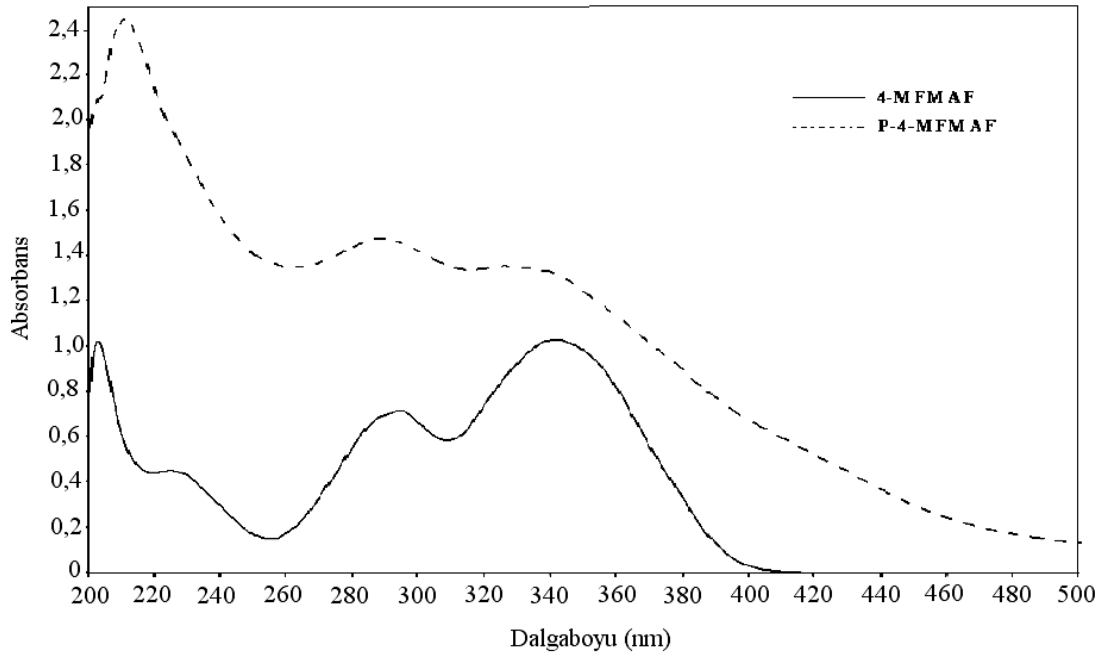
Çizelge 3.2.8.1’deki verilere bakıldığında P-4-MFMAF ve P-2-MFMAF’e ait optik band boşluklarının (E_g) monomerlerine kıyasla daha düşük olduğu göze çarpar. Bu sonuç elektrokimyasal yükseltgenme ve indirgenme potansiyellerinden hesaplanan band boşluğu değerleriyle (E'_g) uyuşmaktadır. Her iki analizde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

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

Madde	4-MFMAF	P-4-MFMAF	2-MFMAF	P-2-MFMAF
λ_{\max} (nm)	341	334	348	339
E_g (eV)	3,24	2,68	3,06	2,63



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

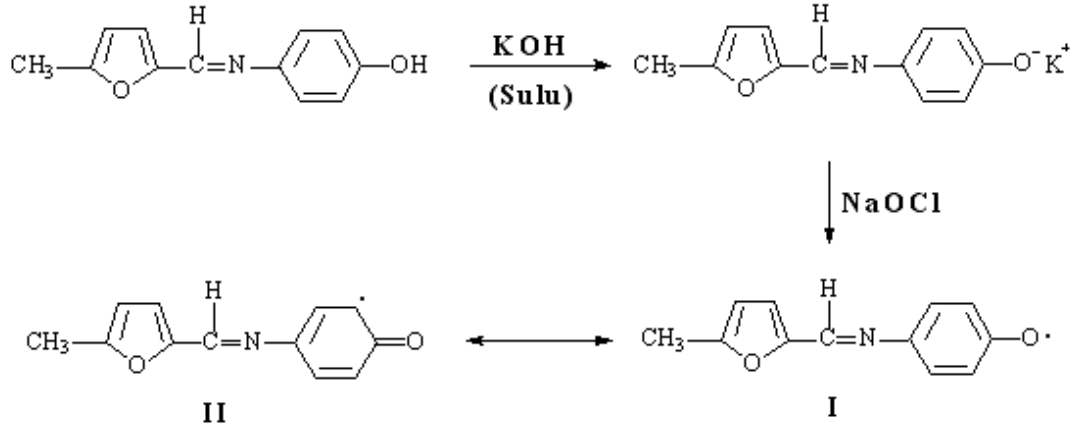


Şekil.3.2.8.2. 4-MFMAF ve P-4-MFMAF'ün Absorpsiyon Spektrumları

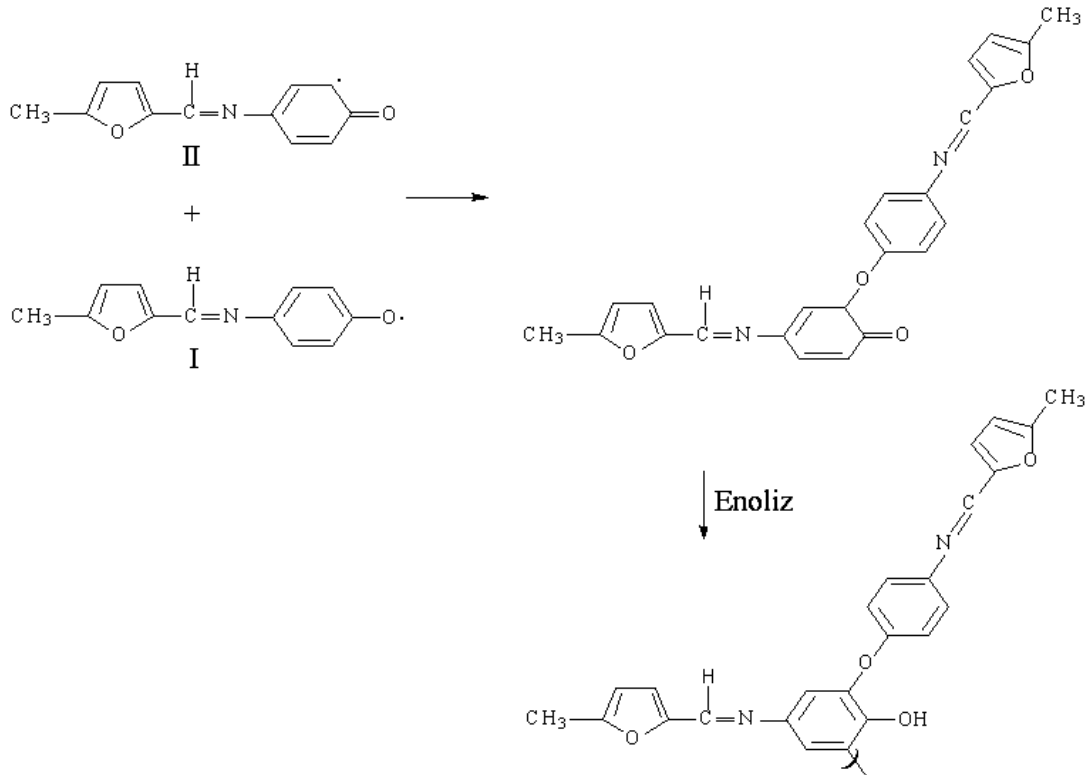
3.3. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol ve 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonlarının Mekanizması

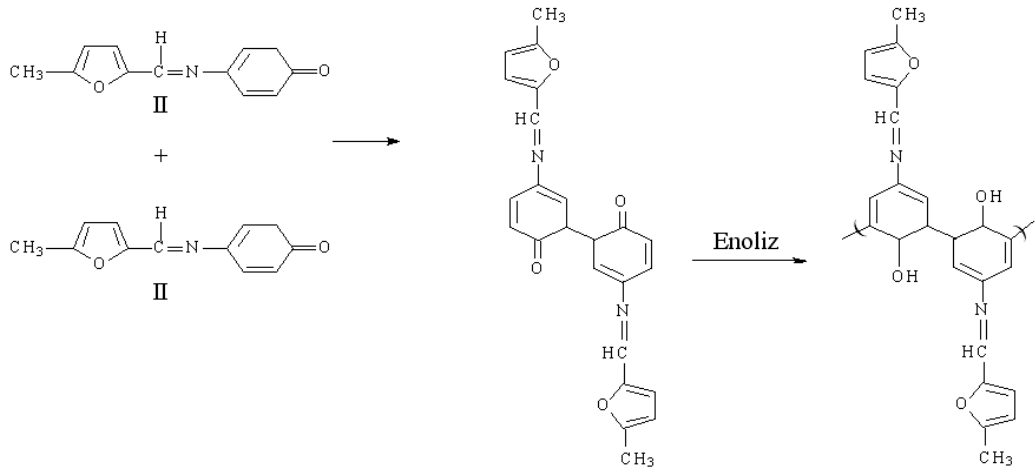
3.3.1. 4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Mekanizması

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



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

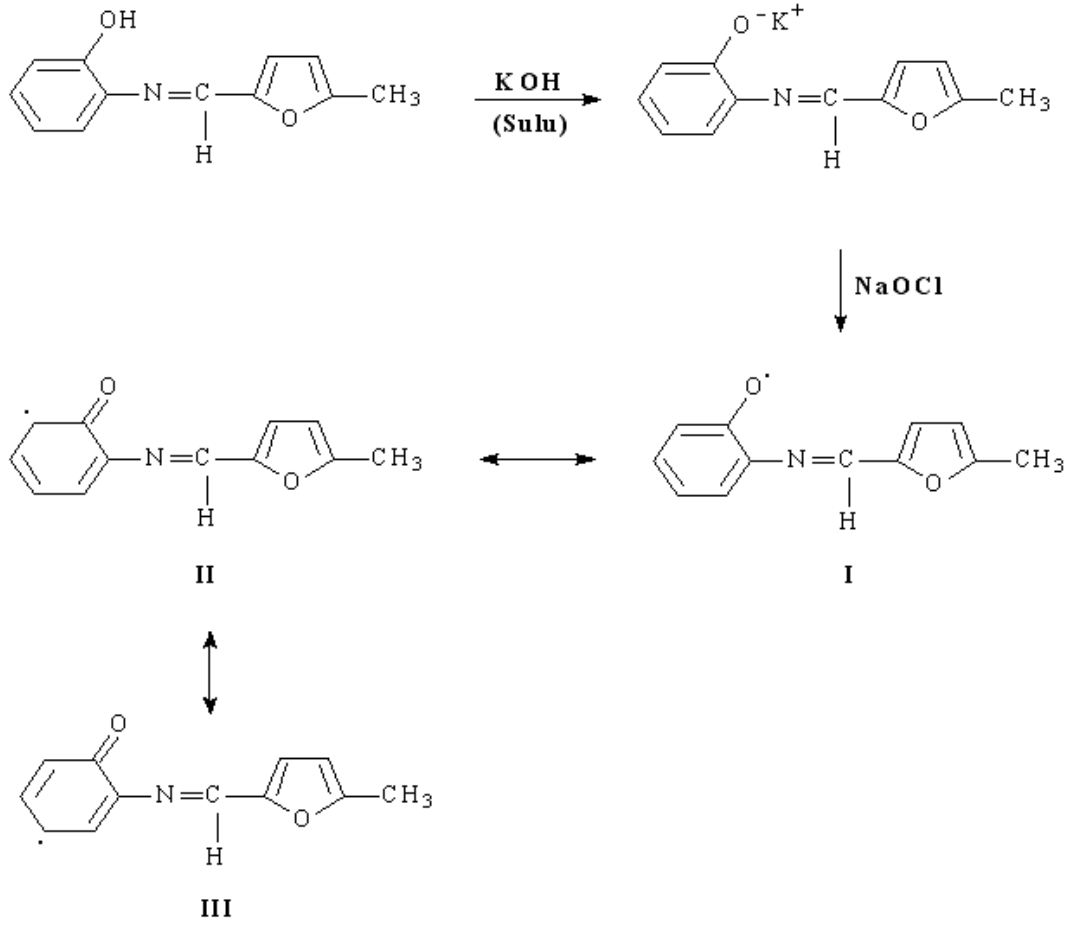




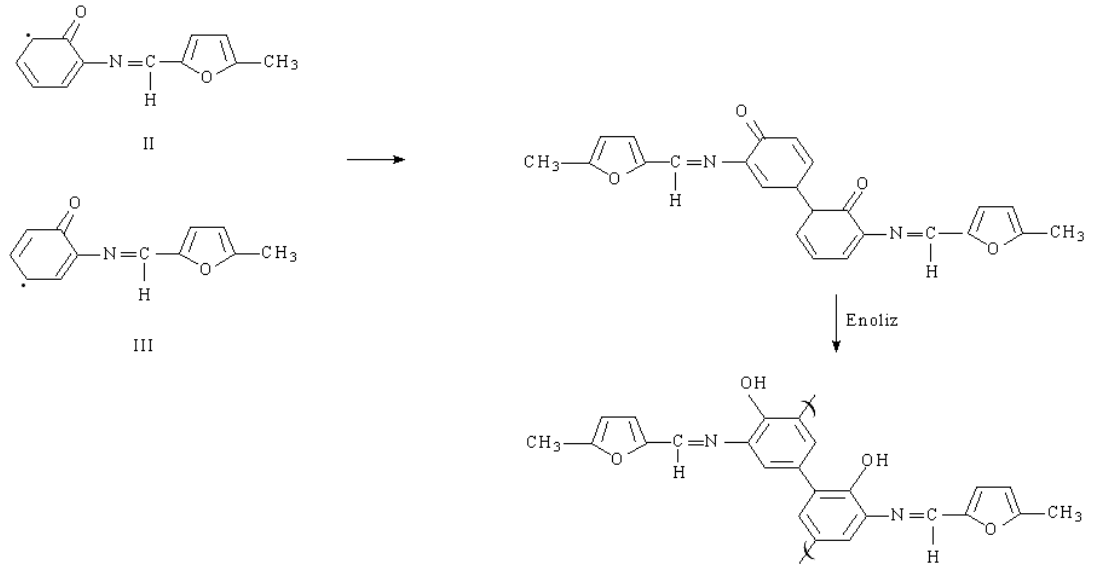
Bu mekanizmalardan birisinde II numaralı monomerik radikaller C-C birleşmesine uğrar. Diğer mekanizmada ise I ve II numaralı monomerik radikaller C-O-C birleşmesine uğrar. Yapılan spektroskopik analizlerden elde edilen sonuçlar polimerizasyon esnasında her iki tür birleşmenin de olduğunu öngörmektedir. 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.

3.3.2. 2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]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 farklı birleşme mekanizması mümkündür.



Bu mekanizmada II ve III numaralı monomerik radikaller C-C birleşmesine uğrar. I-II ve I-III monomerik radikallerin birleşmesi söz konusu değildir. Yapılan spektroskopik analizlerde C-O birleşmesinin olmadığını öngörmektedir. Dolayısıyla monomerik radikal birimlerinin birleşmesi esnasında tek mekanizma da gerçekleşmektedir. I numaralı radikallerin birleşmesiyle dimerleşme ihtimali ise oluşan eterik bağının çok zayıf oluşu nedeniyle mümkün değildir. Bu şekilde oluşması muhtemel bir C-O-C eterik bağı tekrardan hızlı bir şekilde parçalanarak feniloksi radikallerini (I) oluşturacaktır.

3.4. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Metal Kompleksleri

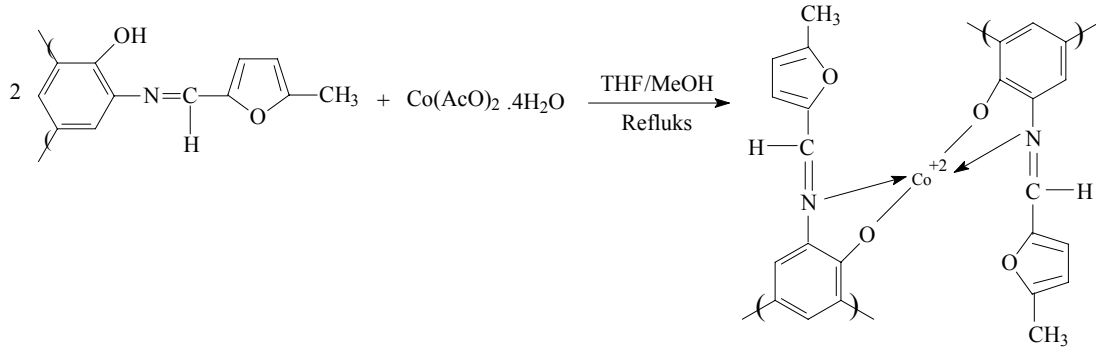
3.4.1. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Metal

Komplekslerinin Sentezi

3.4.1.1. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Kobalt (II)

Kompleksinin sentezi

$\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'in (0.193g, 1 mmol) 10 mL metanoldeki çözeltisi ile poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün (P-2-MFMAF) (0.4 g, 2 mmol/birim) 50 mL THF'deki çözeltisi karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 70°C 'de 5 saat ısıtıldı. Elde edilen ürün süzüldü ve soğuk THF/metanol (1:1) karışımı ile yıkanarak 100°C 'de etüvde kurutuldu.(Verim:%82)

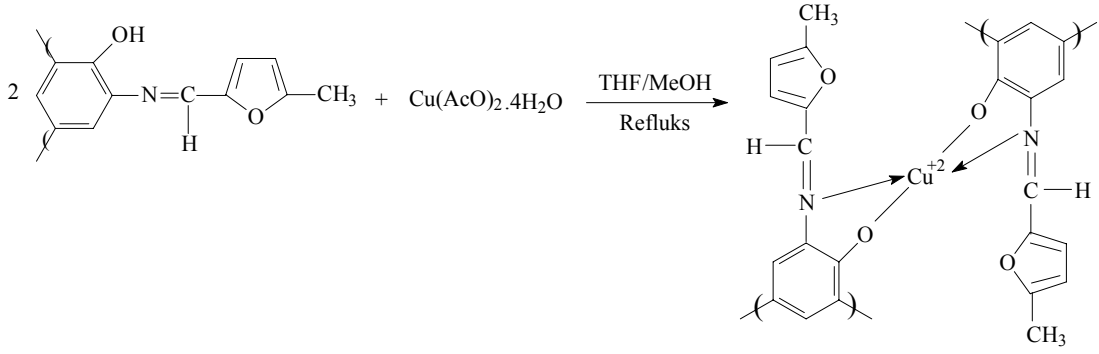


Şekil 3.4.1.1 Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Kobalt (II) Kompleksinin sentezi

3.4.1.2. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Bakır (II)

Kompleksinin sentezi

$\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 'in (0,155 g, 1 mmol) 10 mL metanoldeki çözeltisi ile Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün (P-2-MFMAF) (0.4 g, 2 mmol/birim) 50 mL THF'deki çözeltisi karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 70°C 'de 5 saat ısıtıldı. Elde edilen ürün süzüldü ve soğuk THF/Metanol (1:1) karışımı ile yıkanarak 100°C 'de etüvde kurutuldu.(Verim: %87)



Şekil 3.4.1.2. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Bakır (II)

Kompleksinin sentezi

3.4.2. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Metal Kompleksleri

Schiff bazı polimerleri bazı geçiş metalleri ile polimerik kompleksler oluştururlar. Kimyasal ve biyolojik proseslerde katalizör olarak kullanılabilirler.

Yapılan çalışmada Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Bakır (II) ve Kobalt (II) asetat tuzlarının metanoldeki çözeltilerine Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün THF'deki çözeltisi ilave edildiğinde tepkimenin yüksek sıcaklıklarda aktiflik gösterdiği görüldü.

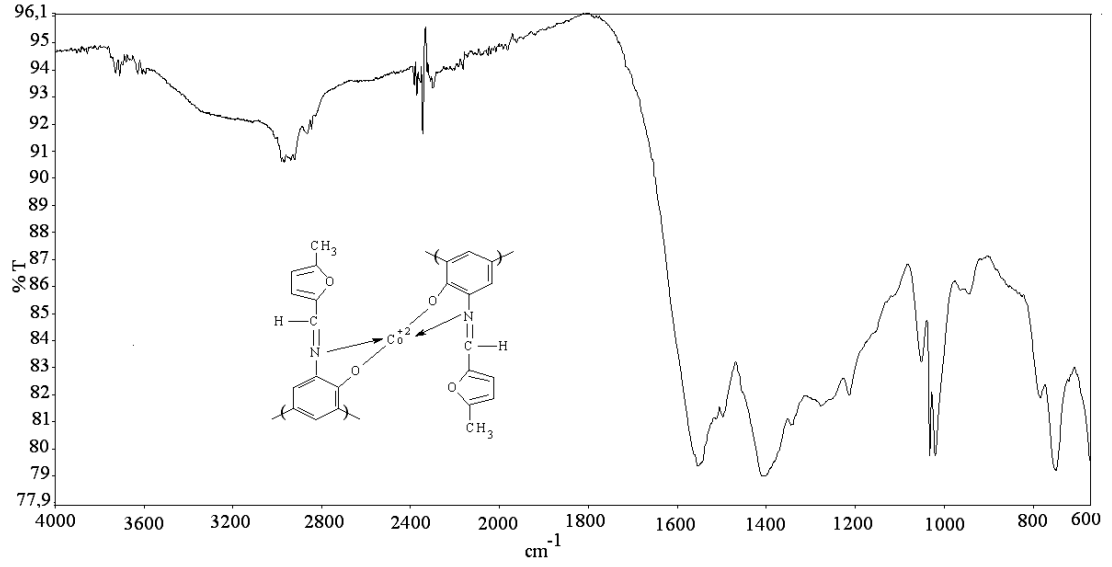
Kompleksleşme reaksiyonu sonucunda Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Bakır (II) kompleksinin verimi %78, kobalt (II) kompleksinin verimi %72 olarak gerçekleşti.

3.4.3. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Metal

Komplekslerinin FT-IR Spektrumları

P-2-MFMAF'ün metal komplekslerinin FT-IR Spektrumları incelendiğinde P-2-MFMAF ile aralarındaki gözlenen en temel fark $-CH=N-$ grubuna ait titreşimlerde meydana gelen kaymalardır. Bu kaymalar ile P-2-MFMAF'nin metal komplekslerine ait M-O (Metal-Oksijen) ve M-N(metal-azot) bağlarına ait titreşimler çizelgede verilmiştir.

3.4.3.1. Kobalt (II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu

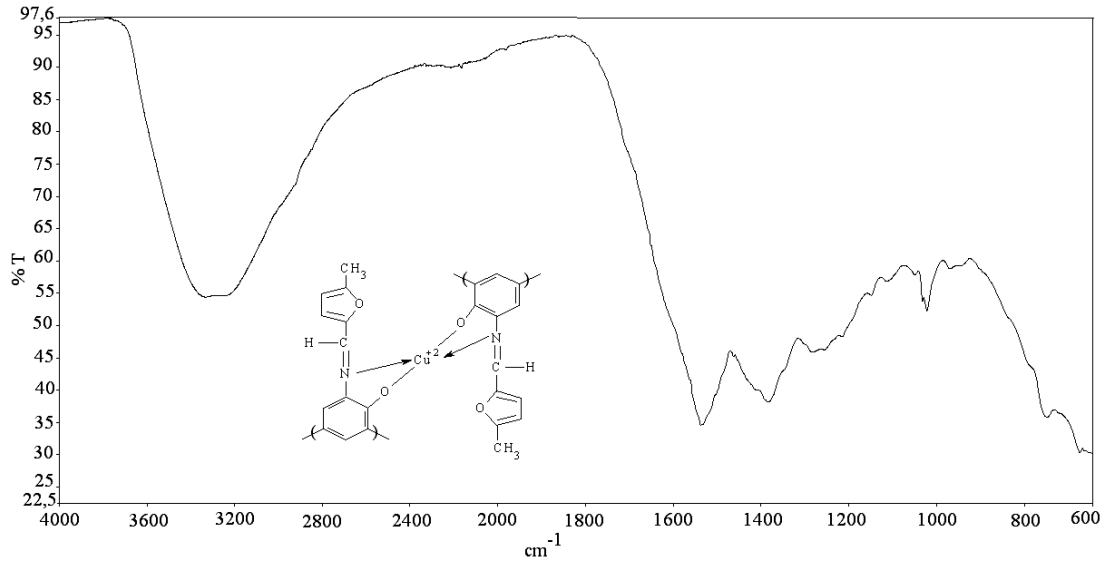


Şekil 3.4.3.1. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Co⁺² kompleksinin FT-IR Spektrumu

Çizelge 3.4.3.1. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Co⁺² kompleksinin FT-IR Verileri

Yapı	M-O Bağ Frekansı	M-N Bağ Frekansı	-CH=N-
P-2-MFMAF	-	-	1603
P-2-MFMAF Co ⁺²	564	578	1551

3.4.3.2. Bakır (II) Kompleksinin FT-IR Spektrumu



Şekil 3.4.3.2. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Cu^{+2} kompleksinin FT-IR Spektrumu

Çizelge 3.4.3.2. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Cu^{+2} kompleksinin FT-IR Verileri

Yapı	M-O Bağ Frekansı	M-N Bağ Frekansı	-CH=N-
P-2-MFMAF	-	-	1603
P-2-MFMAF Cu^{+2}	568	593	1537

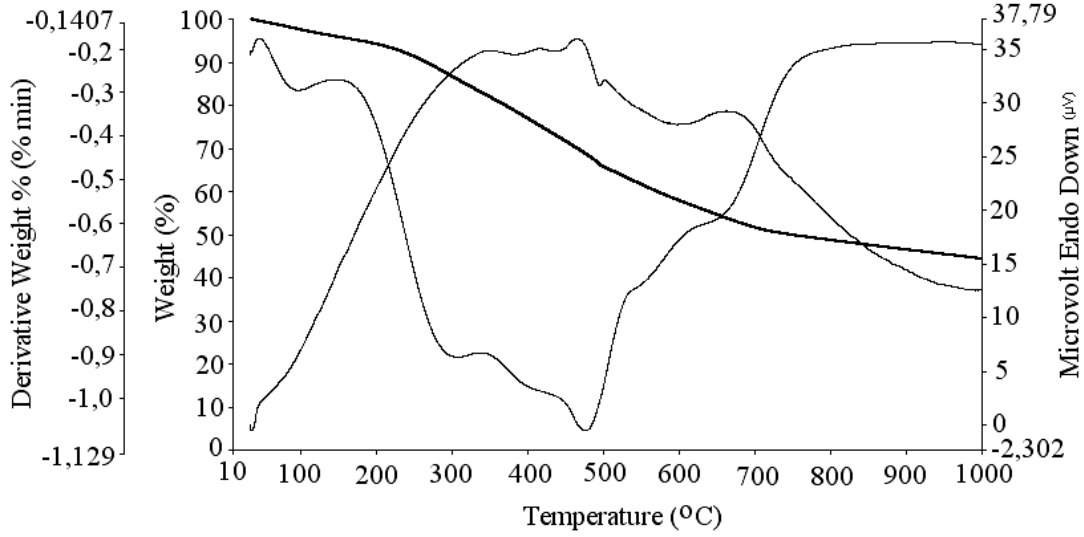
3.4.4. Poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün Metal Komplekslerinin TGA-DTA Analizi

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

3.4.4.1. Kobalt (II) Kompleksinin TGA-DTA Analizi

P-2-MFMAF'ün(Co^{+2}) Şekil 'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı ve % 50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 229 °C ve 930 °C'dir. 1000 °C'de toplam kütle kaybının % 51,27 olduğu, yani maddenin %

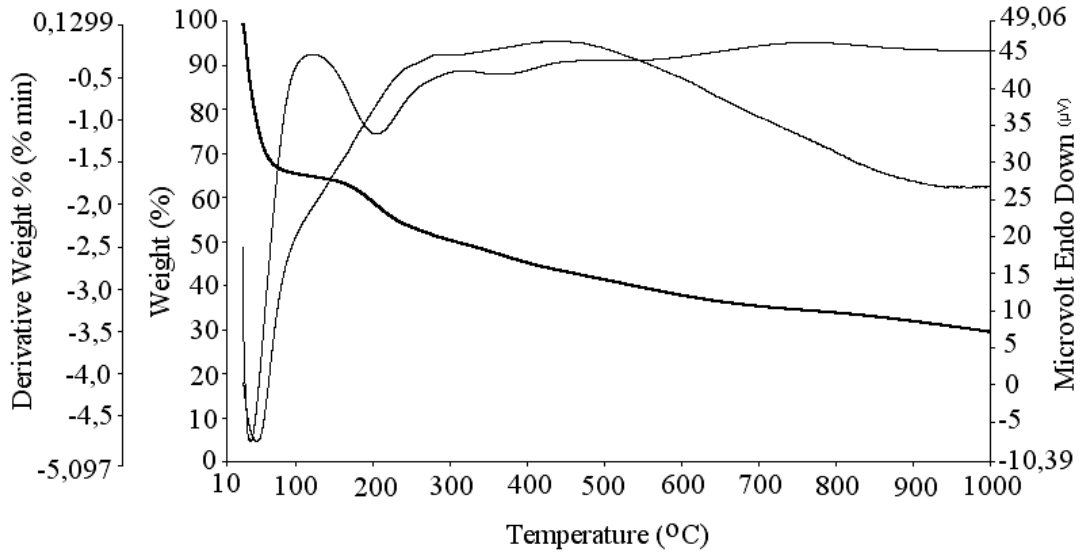
428,73'ünün kalıntı olarak kaldığı görülmektedir. 'deki DTG eğrisine bakıldığında maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 302 °C olduğu görülür. DTA eğrisine bakıldığında ise ekzotermik piklerin 462 °C ve 668 °C olduğu gözlenmektedir.



Şekil 3.4.4.1. Kobalt (II) Kompleksinin TGA-DTA Eğrileri

3.4.4.2. Bakır (II) Kompleksinin TGA-DTA Analizi

P-2-MFMAF'ün(Cu^{+2}) Şekil 'de görülen TGA eğrisine göre termal bozunmanın başladığı ve % 50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 171 °C ve 930 °C'dir. 1000 °C'de toplam kütle kaybının % 51,27 olduğu, yani maddenin % 48,73'ünün kalıntı olarak kaldığı görülmektedir. 'deki DTG eğrisine bakıldığında maksimum bozunma sıcaklığının (T_{max}) 302 °C olduğu görülür. DTA eğrisine bakıldığında ise ekzotermik piklerin 462 °C ve 668 °C olduğu gözlenmektedir



Şekil 3.4.4.2. Bakır (II) Kompleksinin TGA-DTA Eğrileri

Çizelge 3.4.4.1. P-2-MFMAF, P-2-MFMAF(Co⁺²), P-2-MFMAF(Cu⁺²) TGA-DTA Verilerinin Karşılaştırılması

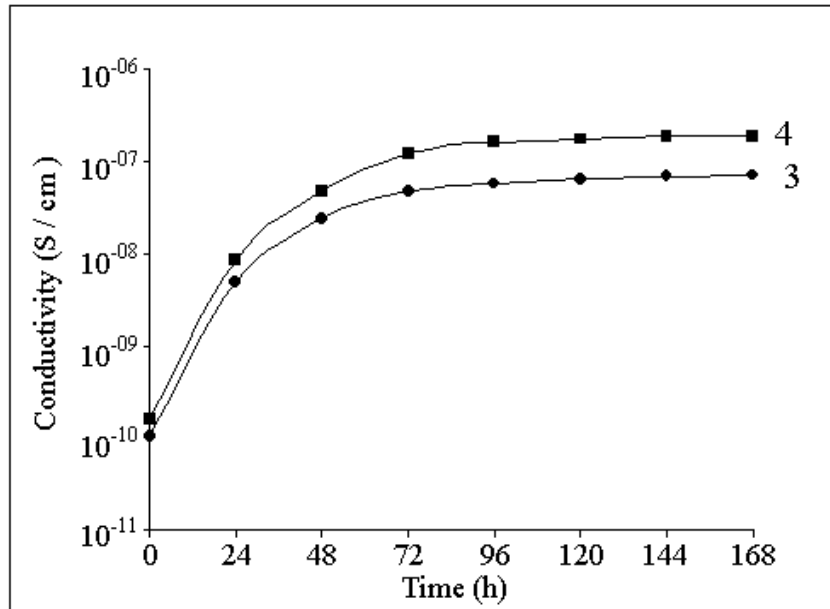
Madde	Bozunmanın başladığı sıcaklık (°C)	% 50 kütle Kaybının Gözlendiği Sıcaklık (°C)	1000 °C'deki toplam kütle kaybı (%)	Maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklık (°C)
P-2-MFMAF	152	387	42.88	223
P-2-MFMAF(Co ⁺²)	229	827	51.27	302
P-2-MFMAF(Cu ⁺²)	171	301	68.02	201

3.4.5. Sentezlenen Metal Komplekslerinin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi

P-2-MFMAF(Co⁺²) ve P-2-MFMAF(Cu⁺²)'ün iyot ile doplanmasına bağlı olarak zamanla iletkenliğindeki değişim bir "Keithley 2400" model elektrometreyle ölçülmüş ve zamana bağlı iletkenlik değerleri Çizelge 3.4.5.1'de ve Şekil 3.4.5.1'de verildi.

Çizelge 3.4.5. P-2-MFMAF(Co⁺²) ve P-2-MFMAF(Cu⁺²)'ün elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplama süresine bağlı olarak değişimi

Zaman (saat)	İletkenlik (10⁻¹² x S cm⁻¹)	
	P-2MFMAF(Co ⁺²)	P-2-MFMAF(Cu ⁺²)
0	101.133	155.545
24	4939.34	8479.75
48	24248.9	47666.7
72	48515.4	87543.6
96	56756.9	162496
120	62905	177054
144	68761.6	186706
168	71464.3	191902



Şekil 3.4.5. P-2-MFMAF(Co⁺²)(3) ve P-2-MFMAF(Cu⁺²)(4)'nin elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplama süresine bağlı olarak değişimi

Şekil 3.4.5'e bakıldığında başlangıçta 10^{-10} - 10^{-9} S.cm⁻¹ değerleri arasında iletkenlik gösteren P-2-MFMAF(Co⁺²)(3)'in 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. 96 saat sonra polimerin iletkenlik değerinin başlangıca göre 10^2 kat artarak 10^{-8} değerine yükseldiği, bu andan itibaren ise hemen hemen sabit kaldığı görülmektedir. Yine aynı grafik üzerinde başlangıçta 10^{-10} - 10^{-9} S.cm⁻¹ değerleri arasında iletkenlik gösteren P-2-MFMAF(Cu⁺²)(4)'nin 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. 96 saat sonra polimerin iletkenlik değerinin başlangıca göre 10^3 kat artarak 10^{-7} 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.

4.SONUÇ

4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol ve 2-[(5-metil-2-furil)iminometil]fenol sulu alkali ortamda NaOCl oksitleyicisiyle polimerlere dönüştürüldü.4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilen verim oksidant olarak NaOCl kullanılmasına bağlı olarak %84,6 olarak bulundu.2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol'ün oksidatif polikondenzasyonundan elde edilen verim oksidant olarak NaOCl kullanılmasına bağlı olarak sırasıyla %78,6 olarak bulunmuştur. Spektral bulgulara göre monomerlerin C-C ve C-O-C birleşme şekilleriyle polimerleştiği görüldü.

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

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

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

P-2-MFMAF'ün $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ve $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ile metanollü ortamda metal kompleksleri yapıldı. Bakır(II) kompleksinin verimi %87, Kobalt(II) kompleksinin verimi %82 olarak bulundu.

5. ÖZET

Bu çalışmada bazik sulu ortamda 50-90°C arasında NaOCl oksidantı kullanılarak poli-4-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol (P-2-MFMAF) ve poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol (P-4-MFMAF)'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-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol (P-4-MFMAF)'ün verimi %84,6 (NaOCl için) bulunurken, poli-2-[(5-metil-2-furil)metilenamino]fenol (P-2-MFMAF)'ün verimi %78,6 (NaOCl için) olarak bulundu. SEC analizine göre P-2-MFMAF'ün sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla NaOCl kullanılarak 10300 g mol⁻¹, 10900 g mol⁻¹ ve 1,058 olarak bulundu. P-4-MFMAF'ün SEC analizi sonuçları sırasıyla NaOCl kullanılarak 12100 g mol⁻¹, 15200 g mol⁻¹ ve 1,256 olarak bulunmuştur. TG analizine göre 1000°C'deki kütle kayıpları 2-MFMAF, P-2-MFMAF, 4-MFMAF ve P-4-MFMAF için sırasıyla %68,02, %42,88, %58,47, ve %57,08 olarak bulundu. P-2-MFMAF ve P-4-MFMAF termal bozunmaya karşı monomerlerine kıyasla daha düşük kararlılık göstermiştir. UV-Vis ölçümlerine göre optik bant boşlukları (*E_g*) 2- MFMAF, P-2-MFMAF, 4-MFMAF ve P-4-MFMAF için sırasıyla 3,06, 2,63, 3,24 ve 2,68 eV olarak bulunmuştur. Ayrıca P-2-MFMAF'ün Cu(AcO)₂.4H₂O ve Co(AcO)₂.4H₂O ile metanollü ortamda metal kompleksleri yapıldı. Bakır(II) kompleksinin verimi %87, Kobalt(II) kompleksinin verimi %82 olarak bulundu. TG analizine göre 1000°C'deki kütle kayıpları P-2-MFMAF(Co⁺²) için %51,27; P-2-MFMAF(Cu⁺²) için %68,02 olarak bulundu.

6. SUMMARY

In this study, the reaction conditions of poly-4-[(5-methyl-2-furyl)methyleneimino]phenol (P-4-MFMIP) and poly-2-[(5-methyl-2-furyl)methyleneimino]phenol (P-2-MFMIP) were studied by using oxidant such as 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 ¹³CNMR 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-[(5-methyl-2-furyl)methyleneimino]phenol (P-4-MFMIP) was found to 84,6% (for NaOCl oxidant) and the yield of poly-2-[(5-methyl-2-furyl)methyleneimino]phenol (P-2-MFMIP) was found to be 78,6% (for NaOCl oxidant). According to the SEC analysis, the number-average molecular weight (Mn), weight-average molecular weight (Mw) and polydispersity index (PDI) values of P-4-MFMIP were found to be 12100 g mol⁻¹, 15200 g mol⁻¹ 1.256 a using NaOCl, respectively. The SEC analysis results of P-2-MFMIP were found to be 10300 g mol⁻¹, 10900 g mol⁻¹ and 1.058 using NaOCl, respectively. According to TG analysis, the weight losses of 2-MFMIP, P-2-MFMIP, 4-MFMIP and P-4-MFMIP were found to be 68,02%,42,88%,58,47%, ve 57,08% at 1000°C, respectively. 2-MPIMP and 4-MPIMP showed to have a higher stability against thermal decomposition with comparison to their polymers. According to UV-Vis measurements, the optical band gaps (Eg) of 2-MFMIP, P-2-MFMIP, 4-MFMIP and P-4-MFMIP were found to be 3,06, 2,63, 3,24 and 2,68 eV, respectively. Also, Metal complexes of P-2-MFMAF were synthesized with Cu(AcO)₂.4H₂O and Co(AcO)₂.4H₂O in methanol. The yields of P-2-MFMAF(Co⁺²) and P-2-MFMAF(Cu⁺²) were found to be 82,5% and 87,4%, respectively. According to TG analysis, the weight losses of P-2-MFMAF(Co⁺²) and P-2-MFMAF(Cu⁺²) were found to be 51,27%, 68,02%, at 1000°C, respectively.

7. KAYNAKLAR

- 1- Balcı, M., 2000, Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi, METU-PRESS, Ankara.
- 2- Berlin, A.A., Rahimov, A.V., 1962, izvestia AN SSSR OKN, 1839
- 3- Dutta, P. K., Jain, P., Sen, P., Triredi, R., 2003, European Polymer Journal, 39 (5), 1007-1011.
- 4- Erdik, E., 1998, Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler, Gazi Kitabevi, Ankara
- 5- Fessenden, R.J., Fessenden J.S., 1992, Organik Kimya, Çeviri Ed. Tahsin Uyar, Güneş Kitabevi, ANKARA.
- 6- Gavranic, M., Kaither, B., Mestrovic, E., 1996, Journal Of Chemical Cristallography, 26 (1)
- 7- Hauser, M., 1967, J.Org. Chem., 32, 1479
- 8- Kassem, A.A., El-Sayed, M.e., El-Din, H.N., El-Toukhy, A.a., Kandil, S.h., 1992, European Polymer Journal, 28 (10), 1231-1236
- 9- Kaya, I., Koça, S., 2004a, Polymer, 45, 1743-1753
- 10- Kaya, I., Vilayetoğlu, A.R., Mart, H., 2001, Polymer, 42, 4859-4865
- 11- Kaya, I., Yıldırım, M., 2007, European Polymer Journal, 43, 127-138
- 12- Kaya, I., Çulhaoğlu, S., Gül, 2006 m., Synthetic Metals, 156, 1123-1132
- 13- Kaya, I., Bilici, A., 2006, Synthetic Metals, 156, 736-744
- 14- Kaya, I., Bayraklı, Y., 2006, Chinese Journal Of Polymer Science, 24 (6), 647-656
- 15- Kaya, I., Demir, H.Ö., Vilayetoğlu, A.R., 2002a, Synthetic Metals, 126, 183-191
- 16- Kaya, I., Yıldız, M., Koyuncu, S., 2002b, Synthetic Metals, 128, 267-272
- 17- Kaya, I., Şenol, D., 2003, Journal of Applied Polymer Science, 90 (2), 442-450.
- 18- Kaya, I., Moral, F., Erdener, D., 2004, Journal of Polymer Science, 42, 2717-2724
- 19- Kopylov, V.V., Baikana, N.D., Pravednikov, A.N., 1973, Polymer Science U.S.S.R., 15 (8), 1968-1976
- 20- Li, W., Wan, M., 1994, Solid State Communications, 92 (8), 629-633

- 21- Marvel, C.S, Torkoy, N., 1958, Journal Of American Chemical Society, 80 (24), 6699
- 22- Patel, M.N., Cassidy, P.E., Fitch, J.W., 1986, İnorganica Chemica Acta, 118 (1), 33-35
- 23- Pratt, E.F., Kamlet, M.J., 1961, Journal Of Organic Chemistry, 23,535-539
- 24- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A, Liogon’kii B.İ., 1977, Polymer Science U.S.S.R., 19 (11), 2922-2928
- 25- Ragimov, A.V., Babayeva, Ş.B., Mamedov, B.A., 1994, Visokomol. Soyed.,b36, N1, 148-151
- 26- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A., Yasamova, S.Y., 1997, Polymer, 43, 343-346
- 27- Sacak, M., 2002. Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara
- 28- Sacak, M., 2005. Polimer Teknolojisi, Gazi Kitabevi, Ankara
- 29- Sain, B., Sharma, V.B., Jain, S.L., 2004b, Journal of Molecular Catalysis A:Chemical, 219, 61-64
- 30- Salman, S.R., Farrand, R.D., Lindon, J.C., 1991, Spectroscopy Letters, 24 (9), 1071-1078
- 31- Schiff, H., 1869, Annalen Der Chemie, 150, 193-200
- 32- 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.
- 33- Tryupina, V.M., Billukov, A.Z., Kovalenko, Y.N., 1972, Sbornik Trudov Enstituta, N9,207.
- 34- Tüzün, C., 1999, Organik Kimya, Ankara, Palme Yayın Dağıtım, 181-185
- 35- Wagner, E.C., 1954, Journal Of Organic Chemistry, 19, 1862-1879
- 36- Xiaochang, L., Chunsen, L., Shijin, L., 1993, Synthetic Metals, 60, 285-288
- 37- Yudkin, B.I., Khlebnikov, B.M, Stephun, N.G., 1975, Polymer Science U.S.S.R., 17 (5), 1195-1198
- 38- Yüksel, M., 1975, N-(Glisil)- α -pikolilamin ve N-(salisiden imino aset)- α -pikililamin’in Transizyon Metalleri ile Kompleks Formasyonu ve Yapılarının Aydınlatılması, (Doktora tezi), Ege Üniversitesi Fen Fakültesi, İzmir

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans süresince her konuda yardımlarını gördüğüm danışman hocam Sayın Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR'e,

Laboratuvar çalışmalarında rahat bir çalışma yapabilmem için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan hocam Sayın Doç. Dr. İsmet KAYA'ya,

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

Maddelerimin UV-VİS ve FT-IR analizlerini yapan Arş. Gör. Mehmet YILDIRIM'a

Laboratuardaki çalışmalarım esnasında birçok konuda desteğini gördüğüm Arş. Gör. Süleyman ÇULHAOĞLU'na

Manevi desteğini her zaman yanımda hissettiğim sevgili nişanlım Yıldız KARAYEL'e

Bugünlere gelmemde en büyük paya sahip olan, maddi ve manevi desteğini her zaman yanımda gördüğüm sevgili annem ve babam'a, çalışmalarım esnasında moral desteğini hissettiğim kardeşim Erhan ORTA ve halam Emine ORTA'ya teşekkür eder, en derin şükranlarımı sunarım.

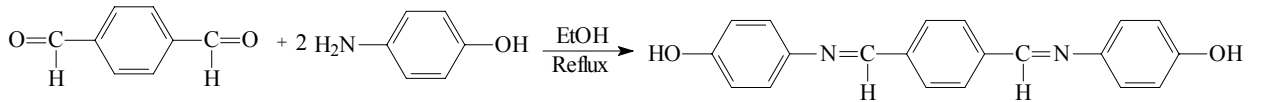
EK-1

OLİGO-[(4-HİDROKSİFENİLİMİNOMETİL)BENZİLİDENE AMİNO]FENOLÜN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

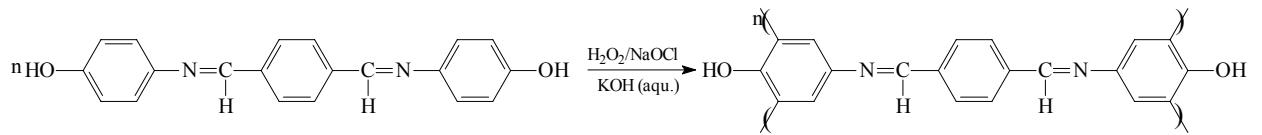
İsmet KAYA ve İbrahim Erdem ORTA

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

Aromatik halkalarla birleşmiş zincirlerden oluşan poli ve oligofenoller; kimyasal reaktivlik, kararlı makro radikallere dönüşme, sıcaklığa dayanıklılık, yarı iletkenlik, paramagnetizm ve tekstil sanayisinde boyar madde gibi özelliklerinden dolayı önemlidirler. Bu sebepten oligofenollerin yeni çeşitlerinin, özellikle yapısında -N=CH ile birlikte diğer -OH gibi fonksiyonlu gruplar içeren maddelerin sentezi ve araştırılması güncel bir konudur¹. Belli bir miktar tereftaldehit ile 4-amino fenol metanolde çözülüp 70°C'de 3 saat reflux edilerek Schiff bazı elde edildi. Oluşan Schiff bazından oligo-[(4-hidroksifeniliminometil)benzilideneamino]fenol'ün sentezi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleştirildi.



Oluşan Schiff bazından oligo-[(4-hidroksifeniliminometil)benzilideneamino]fenolün sentezi aşağıdaki reaksiyona göre gerçekleştirildi.



Sentezlenen Schiff bazı ve oligomer bileşiklerinin yapılarının aydınlatılması için bazı spektral yöntemler, karakterizasyon için ise büyüklükçe ayırma kromatografisi ve termal analiz kullanıldı. Termal analiz verilerine göre, elde edilen oligomerin termal kararlılığı monomere nazaran daha yüksek gözlemlendi. kaynaklar

Kaynaklar

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

ÖZGEÇMİŞ

Adı-Soyadı : İbrahim Erdem ORTA

Doğum Yeri ve Yılı : İSTANBUL/ 1983

Adres : İslambey Cad. No:47 Da:11

Eyüp / İSTANBUL

Lisans Eğitimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen-Edebiyat Fakültesi KİMYA Bölümü / 2001-2005

Yüksek Lisans : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / 2005-

ESERLER

Ulusal Kongrelerde Sunulan Bildiriler

Kongre İsmi, Yeri ve Yılı: XX. Ulusal Kimya Kongresi, Erciyes Üniversitesi,

KAYSERİ / Eylül-2006

Bildiri No: FKP-79

Bildiri Başlığı: Oligo-[(4-Hidroksifeniliminometil)Benzilidene Amino]Fenolün
Sentezi Ve Karakterizasyonu