

**ALİFATİK DİİZOSİYONAT BİLEŞİĞİNDEN
TÜRETİLEN POLİ(AZOMETİN-ÜRETAN)LARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Musa KAMACI

Yüksek Lisans Tezi

KİMYA Anabilim Dalı

POLİMER KİMYASI Programı

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

Mayıs, 2010

T.C
KARAMANOĞLU MEHMETBEY ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALİFATİK DİİZOSİYONAT BİLEŞİĞİNDEN TÜRETİLEN POLİ(AZOMETİN-
ÜRETAN)LARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ
Musa KAMACI

Anabilim Dalı: KİMYA

Program: POLİMER KİMYASI

Tez DanıŐmanı: Prof. Dr. İsmet KAYA

KARAMAN-2010

TEZ ONAYI

Musa KAMACI tarafından hazırlanan “Alifatik Diizosiyanat Bileşiginden Türetilen Poli(azometin-üretan)ların Sentezi ve Karakterizasyonu” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

Jüri Üyeleri

Prof. Dr. İsmet KAYA

(Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fak. Kimya Bölümü)

Yrd. Doç. Dr. Aysel ÇİMEN

(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Kimya Bölümü)

Yrd. Doç. Dr. Murat YILDIZ


(Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Kamil Özdağ Fen Fak. Fizik Bölümü)

İmza



Tez Savunma Tarihi: 28/05/2010

Yukarıdaki sonucu onaylarım


Doç. Dr. İbrahim YILMAZ
Enstitü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu tezin yazılmasında bilimsel ahlak kurallarına uyulduğunu, başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunulduğunu, tezin içerdiği yenilik ve sonuçların başka bir yerden alınmadığını, kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapılmadığını, tezin herhangi bir kısmının bu üniversite veya başka bir üniversitedeki başka bir tez çalışması olarak sunulmadığını beyan ederim.

Musa KAMACI

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ALIFATİK DİİZOSİYONAT BİLEŞİĞİNDEN TÜRETİLEN POLİ(AZOMETİN-ÜRETAN)LARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Musa KAMACI

Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

Mayıs, 2010, Sayfa:119

1,6-Diisosiyanatoheksan ile dihidroksi benzaldehitlerin argon atmosferi altında kopolimerleşme reaksiyonu ile poliüretanlar sentezlendi. Bu poliüretanlar ile aminofenollerin polikondenzasyon reaksiyonu ile poli(azometin-üretan)lar elde edildi. Bu poli(azometin-üretan)ların da oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile poli(azometin-üretan)ların oligofenol türevleri elde edildi. Reaksiyonlar da yükseltgen olarak NaOCl kullanıldı. Elde edilen poliüretan, poli(azometin-üretan)lar ve oligofenol türevlerinin yapı ve özellikleri UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR teknikleri ile karakterize edildi. Sentezlenen tüm bileşiklerin termal özellikleri TGA-DTA ve DSC analizleri ile belirlendi. Elde edilen bileşiklerin sayıca ortalama molekül ağırlığı, kütlece ortalama molekül ağırlığı ve polidisperslik indeksi (PDI) SEC ile belirlendi. Sentezlenen bileşiklerin optik özellikleri ise floresans spektroskopisi ile incelendi.

Anahtar Kelimeler: Oksidatif polikondenzasyon; Poliüretan; Poli(azometin-üretan); 1,6-Diisosiyanatoheksan; Floresans spektroskopisi.

ABSTRACT

Ms Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(AZOMETHINE-URETHANE)S DERIVED FROM ALIPHATIC DIISOCYANATE

Musa KAMACI

Karamanoğlu Mehmetbey University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

May, 2010, 119 pages.

The polyurethanes were synthesized by copolymerisation reaction of 1,6-diisocyanate heksan with dihydroxy benzaldehydes under argon atmosphere. The poly(azomethine-urethane)s were obtained by polycondensation reaction of synthesized this polyurethanes with aminophenols. Their oligophenol deirvatives were synthesized by oxidative polycondensation reaction used this synthesized poly(azomethine-urethane)s. NaOCl was used as oxidants in reactions. The structures and properties of obtained polyurethanes, poly(azomethine-urethane)s and their oligophenol derivatives were characterized by UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spectral techniques. Thermal properties of all synthesized compounds were determined by TGA-DTG-DTA and DSC analysis. The number-average molecular weight (Mn), weight average molecular weight (Mw) and polydispersity index (PDI) values of the synthesized compounds were determined by the size exclusion chromatography (SEC). Optical properties of obtained compounds were investigated by fluorescence spectra.

Keywords: Oxidative polycondensation; Polyurethanes; Poly(azomethine-urethane)s; 1,6-diisocyanate heksan; Fluorescence spectroscopy.

ÖNSÖZ

Tez çalışmamı bilgi ve yardımlarıyla yönlendiren, desteğini ve bilimsel tecrübelerini benden esirgemeyen saygıdeğer hocam, tez danışmanım Prof. Dr. İsmet KAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarım esnasında benimle bilgi ve deneyimlerini paylaşan Uzm. Dilek ŞENOL BAHÇECİ'ye, Arş. Gör. Mehmet YILDIRIM'a teşekkürlerimi sunarım.

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

Musa KAMACI

Mayıs, 2010

ÇİZELGELER DİZİNİ

| <u>Çizelge</u> | | <u>Sayfa</u> |
|-----------------------|---|---------------------|
| Çizelge 3.2.4.1 | Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testi..... | 46 |
| Çizelge 4.1.1.1 | 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI'e ait FT-IR Verileri | 47 |
| Çizelge 4.1.1.2 | 2-DHBHDI-2AP, 2-DHBHDI-3AP ve 2-DHBHDI-4AP'e ait FT-IR Verileri..... | 49 |
| Çizelge 4.1.1.3 | O-2-DHBHDI-2AP, O-2-DHBHDI-3AP, O-2-DHBHDI-4AP'e ait FT-IR Verileri | 50 |
| Çizelge 4.1.1.4 | 3-DHBHDI-2AP, 3-DHBHDI-3AP, 3-DHBHDI-4AP'e ait FT-IR Verileri..... | 52 |
| Çizelge 4.1.1.5 | O-3 -DHBHDI-2AP, O- 3-DHBHDI-3AP, O- 3-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Verileri..... | 53 |
| Çizelge 4.1.2.1 | 2-DHBHDI'nin ¹ H-NMR verileri..... | 55 |
| Çizelge 4.1.2.2 | 2-DHBHDI-2AP'nin ¹ H-NMR verileri | 56 |
| Çizelge 4.1.2.3 | 2-DHBHDI-4AP'nin ¹ H-NMR verileri | 57 |
| Çizelge 4.1.2.4 | O-2-DHBHDI-2AP'nin ¹ H-NMR verileri..... | 59 |
| Çizelge 4.1.2.5 | O-2-DHBHDI-4AP'nin ¹ H-NMR verileri..... | 60 |
| Çizelge 4.1.2.6 | 3-DHBHDI'nin ¹ H-NMR verileri | 61 |
| Çizelge 4.1.2.7 | 3-DHBHDI-2AP'nin ¹ H-NMR verileri..... | 62 |
| Çizelge 4.1.2.8 | 3-DHBHDI-3AP'nin ¹ H-NMR verileri | 63 |
| Çizelge 4.1.2.9 | 3-DHBHDI-4AP'nin ¹ H-NMR verileri | 65 |
| Çizelge 4.1.2.10 | O-3-DHBHDI-2AP'nin ¹ H-NMR verileri..... | 66 |

| | | |
|------------------|--|----|
| Çizelge 4.1.2.11 | O-3-DHBHDI-3AP'nin ¹ H-NMR verileri..... | 67 |
| Çizelge 4.1.2.12 | O-3-DHBHDI-4AP'nin ¹ H-NMR verileri..... | 68 |
| Çizelge 4.1.3.1 | 2-DHBHDI'nin ¹³ C-NMR Verileri..... | 70 |
| Çizelge 4.1.3.2 | 3-DHBHDI'nin ¹³ C-NMR verileri | 71 |
| Çizelge 4.2.1.1 | 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin ait TGA verileri..... | 73 |
| Çizelge 4.2.1.2 | 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait TGA verileri..... | 75 |
| Çizelge 4.2.2.1 | 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait DTA verilerin karşılaştırılması..... | 76 |
| Çizelge 4.2.2.2 | 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait DTA verilerin karşılaştırılması..... | 77 |
| Çizelge 4.2.3.1 | 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait DTG verilerin karşılaştırılması..... | 78 |
| Çizelge 4.2.3.2 | 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait DTG verilerin karşılaştırılması..... | 79 |
| Çizelge 4.2.4.1 | 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin ait DSC verilerin karşılaştırılması..... | 81 |
| Çizelge 4.2.4.2 | 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin ait DSC verilerin karşılaştırılması..... | 82 |
| Çizelge 4.3.1 | 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin floresans spektrum verileri..... | 84 |
| Çizelge 4.3.2 | 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin floresans spektrum verileri..... | 84 |
| Çizelge 4.4.1 | 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI ile azometin ve oligofenol türevlerine ait λ_{max} değerleri..... | 90 |
| Çizelge 4.5.1. | 2-DHBDHI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin SEC analizi verileri..... | 91 |
| Çizelge 4.5.2. | 3-DHBDHI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin SEC analizi verileri..... | 92 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| <u>Şekil</u> | | <u>Sayfa</u> |
|-----------------|--|--------------|
| Şekil 2.1.2.1 | Polimerlerin sentezinde kullanılan polimerizasyon yöntemleri..... | 3 |
| Şekil 2.1.2.1.1 | Radikal oluşum reaksiyonu..... | 4 |
| Şekil 2.1.2.1.2 | Aktif monomerik merkez oluşum reaksiyonu..... | 4 |
| Şekil 2.1.2.1.3 | Polimer zincir büyüme reaksiyonları..... | 5 |
| Şekil 2.1.2.1.4 | Radikalik polimer sonlanma reaksiyonu..... | 5 |
| Şekil 2.1.2.1.5 | Anyonik polimerizasyon | 6 |
| Şekil 2.1.2.1.6 | Katyonik polimerizasyon..... | 6 |
| Şekil 2.1.2.2.1 | Kondenzasyon tepkimesi..... | 6 |
| Şekil 2.1.2.2.2 | Polikondenzasyon reaksiyonları ile ester, amit ve ürean oluşum reaksiyonları..... | 7 |
| Şekil 2.1.2.2.3 | Serbest radikalik zincir polimerizasyonu radikal oluşum ve başlama basamağı reaksiyonları..... | 7 |
| Şekil 2.1.2.2.4 | Serbest radikalik zincir polimerizasyonu polimer zinciri büyüme reaksiyonları..... | 8 |
| Şekil 2.1.2.2.5 | Serbest radikalik zincir polimerizasyonu birleşme ile sonlanma reaksiyonu..... | 8 |
| Şekil 2.1.2.2.6 | Serbest radikalik zincir polimerizasyonu orantısız sonlanma reaksiyonu..... | 8 |
| Şekil 2.2.4.1 | Aşı (graft) polimer örneği..... | 10 |
| Şekil 2.2.4.2 | Dallanmış polimer örneği..... | 10 |
| Şekil 2.2.4.3 | Çapraz bağlı polimer örneği..... | 11 |
| Şekil 2.4 | Amorf ve yarı kristal polimerlerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri..... | 17 |
| Şekil 2.5.1 | DTA alındığında gözlenen endotermik ve ekzotermik pikler. | 18 |
| Şekil 2.6.1 | Schiff bazlarının oluşumu..... | 19 |

| | | |
|-------------|---|----|
| Şekil 2.6.2 | Etilen diamin (m:2) ve propilen diamin (m:3) ile sentezlenen Schiff bazı..... | 21 |
| Şekil 2.6.3 | 1,4-bissalisildiamin ve 1,3-bissalisildiamin-3-pentanalden elde edilen Schiff bazının yapısı..... | 21 |
| Şekil 2.6.4 | Salisilaldehit ve etilen diaminle elde edilen Schiff bazının yapısı..... | 21 |
| Şekil 2.6.5 | N,N'-p-fenilenbis(salisilidenimin) (M ₁) ve N,N'-p-etilen(salisilidenimin) (M ₂)'in yapıları ile poli-N,N'-p-fenilenbis(salisilidenimin) (P ₁) ve poli-N,N'-p-etilen(salisilidenimin) (P ₂)'in sentezi ve olası yapıları..... | 22 |
| Şekil 2.6.6 | A ve B grubu Schiff bazlarının sentezi ve yapıları..... | 23 |
| Şekil 2.7.1 | Benzidin ve tereftaldehitin polikondenzasyon reaksiyonu ile poliminin sentezi..... | 23 |
| Şekil 2.7.2 | 4,4'-bifenil karbaldehit (BCA) ve 1,5-naftalen diamin (NDA) kullanılarak poliiminin sentezi..... | 24 |
| Şekil 2.7.3 | Karbazol halkası içeren dialdehit ve diamin monomerlerinin sentezi..... | 24 |
| Şekil 2.7.4 | Uçlarında brom atomu bulunduran Schiff bazlarının sentezi... | 25 |
| Şekil 2.7.5 | Nikel ve Palladyum katalizli polikondenzasyon reaksiyonları ile monomerlerin polimerizasyonu..... | 25 |
| Şekil 2.7.6 | Hidroksibenzaldehit türevleri ve ksilen dibromür bileşikleri ile dialdehit bileşiklerinin sentezi..... | 26 |
| Şekil 2.7.7 | 5,8-dihidroksi-1,4-naftakinon (a) ve 1,4-dihidroksi antrakininon (b) ile siloksan diaminden türetilen poliazometinlerin sentezi..... | 26 |
| Şekil 2.7.8 | 1,8-bis(4-formil-2,6-dimetoksifenoksi)oktan ve 2,4-diamin-6-fenil-1,3,5-triazinden sentezlenen oligoazometinin yapısı... | 27 |
| Şekil 2.8.1 | Poliparafenil'in sentezi..... | 28 |
| Şekil 2.8.2 | Oligoaminohidrokinon'un sentezi..... | 28 |
| Şekil 2.8.3 | Oligo-p-aminofenollerin yapısı..... | 28 |
| Şekil 2.8.4 | Melamin içeren oligomer ve polimerlerin sentezi ve yapıları.. | 29 |

| | | |
|---------------|--|----|
| Şekil 2.8.5 | Salisilaldehit, 4-hidroksibenzaldehit, vanilin ve 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit ile o-dianisidinden elde edilen polifenollerin sentezi ve yapıları..... | 30 |
| Şekil 2.9.1 | Oligorezorsinolün sentezi..... | 30 |
| Şekil 2.9.2 | Oligo-2- <i>p</i> -tolilazometinfenolün oksidatif polikondenzasyon ile sentezi..... | 31 |
| Şekil 2.9.3 | Oligo-4-hidroksibenzaldehitin sentezi..... | 31 |
| Şekil 2.9.4 | Oligo[1,5-di(N-2-oksifenil-salisiden)-3-oksapentan] ve oligo[1,8-di(N-4-oksifenil-salisiden)-3,6-oksaktan]'nın sentezi..... | 32 |
| Şekil 2.9.5 | 2-[(4-florofenil)imino metilen]fenol ve oligo-2-[(4-florofenil)imino metilen]fenolün sentezi..... | 32 |
| Şekil 2.9.6 | Oligo <i>N,N'</i> -bis(2-hidroksi-3-metoksifenilmetiliden)-2,6-piridindiamin'in sentezi..... | 33 |
| Şekil 2.10.1 | Üretanın sentezi..... | 33 |
| Şekil 2.10.2 | Poliüretanın sentezi..... | 33 |
| Şekil 2.10.3 | Üretanın rezonans formları..... | 34 |
| Şekil 2.10.4 | Üretan oluşumunu reaksiyon şeması..... | 34 |
| Şekil 2.10.5 | Poli(azometin-üretan) V a,b ve VI a,b'nin yapısı..... | 37 |
| Şekil 2.10.6 | Poli(azometin-üretan)'ın yapısı..... | 37 |
| Şekil 2.10.7 | Tereftaldehit-bis-(2-hidroksietilimin) (TAM1) ve tereftaldehit-bis-(3-hidroksimetilfenilimine) (TAM2)'in yapıları..... | 38 |
| Şekil 2.10.8 | Poliüretan I a ve I b'nin yapıları..... | 38 |
| Şekil 2.10.9 | 3,4-di-(2-hidroksietoksi)-4'-nitrobenziliden içeren poliüretan ürünün sentezi..... | 39 |
| Şekil 2.10.10 | 4,4'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]}difenilin sentezi..... | 39 |
| Şekil 3.2.1 | 2-DHBHDI'nin sentezi..... | 41 |
| Şekil 3.2.2 | 3-DHBHDI'nin sentezi | 41 |
| Şekil 3.2.3 | 2-DHBHDI-AP'lerin sentezi..... | 42 |
| Şekil 3.2.4 | 2-DHBHDI-AP'lerin sentezi | 43 |
| Şekil 3.2.5 | O-2-DHBHDI-AP'lerin bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi..... | |

| | | |
|----------------|---|----|
| | | 44 |
| Şekil 3.2.6 | O-3-DHBHDI-AP'lerin bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi | 44 |
| Şekil 4.1.1.1 | 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI'nin FT-IR Spektrumu..... | 47 |
| Şekil 4.1.1.2 | 2-DHBHDI-2AP, 2-DHBHDI-3AP ve 2-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Spektrumu..... | 48 |
| Şekil 4.1.1.3 | O-2-DHBHDI-2AP, O-2-DHBHDI-3AP, O-2-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Spektrumu | 50 |
| Şekil 4.1.1.4 | 3-DHBHDI-2AP, 3-DHBHDI-3AP, 3-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Spektrumu | 51 |
| Şekil 4.1.1.5 | O-DHBHDI-2AP, O-3-DHBHDI-3AP, O-3-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Spektrumu..... | 53 |
| Şekil 4.1.2.1 | 2-DHBHDI'nin ¹ H-NMR Spektrumu | 54 |
| Şekil 4.1.2.2 | 2-DHBHDI-2AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu..... | 55 |
| Şekil 4.1.2.3 | 2-DHBHDI-4AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu | 57 |
| Şekil 4.1.2.4 | O-2-DHBHDI-2AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu..... | 58 |
| Şekil 4.1.2.5 | O-2-DHBHDI-4AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu | 59 |
| Şekil 4.1.2.6 | 3-DHBHDI'nin ¹ H-NMR Spektrumu | 60 |
| Şekil 4.1.2.7 | 3-DHBHDI-2AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu | 62 |
| Şekil 4.1.2.8 | 3-DHBHDI-3AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu | 63 |
| Şekil 4.1.2.9 | 3-DHBHDI-4AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu | 64 |
| Şekil 4.1.2.10 | O-3-DHBHDI-2AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu | 65 |
| Şekil 4.1.2.11 | O-3-DHBHDI-3AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu | 66 |
| Şekil 4.1.2.12 | O-3-DHBHDI-4AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu | 68 |
| Şekil 4.1.3.1 | 2-DHBHDI'nin ¹³ C-NMR Spektrumu | 69 |
| Şekil 4.1.3.2 | 3-DHBHDI'nin ¹³ C-NMR Spektrumu | 70 |
| Şekil 4.2.1.1 | 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait TGA eğrileri | 73 |
| Şekil 4.2.1.2 | 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait TGA eğrileri | 75 |
| Şekil 4.2.2.1 | 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait DTA eğrileri | |

| | | |
|---------------|--|----|
| | | 76 |
| Şekil 4.2.2.2 | 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait DTA eğrileri | 77 |
| Şekil 4.2.3.1 | 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait DTG eğrileri | 78 |
| Şekil 4.2.3.2 | 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin ait DTG eğrileri | 79 |
| Şekil 4.2.4.1 | 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin ait DSC eğrileri | 81 |
| Şekil 4.2.4.2 | 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin ait DSC eğrileri | 82 |
| Şekil 4.3.1 | Enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçiş diyagramı | 83 |
| Şekil 4.3.2 | 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin floresans spektrumları | 85 |
| Şekil 4.3.3 | 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin floresans spektrumları..... | 86 |
| Şekil 4.4.1 | 2-DHBHDI , 2-DHBHDI-2AP ve O-2-DHBHDI-2AP'e ait absorpsiyon spektrumları | 87 |
| Şekil 4.4.2 | 2-DHBHDI-3AP ve O-2-DHBHDI-3AP'e ait absorpsiyon spektrumları..... | 87 |
| Şekil 4.4.3 | 2-DHBHDI-4AP ve O-2-DHBHDI-4AP'e ait absorpsiyon spektrumları..... | 88 |
| Şekil 4.4.4 | 3-DHBHDI , 3-DHBHDI-2AP ve O-3-DHBHDI-2AP'e ait absorpsiyon spektrumları | 88 |
| Şekil 4.4.5 | 3-DHBHDI-3AP ve O-3-DHBHDI-3AP'e ait absorpsiyon spektrumları..... | 88 |
| Şekil 4.4.6 | 3-DHBHDI-4AP ve O-3-DHBHDI-4AP'e ait absorpsiyon spektrumları..... | 89 |

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simge

Açıklama

| | |
|--------------------------------|---|
| 2-DHBHDI | 4-formil-3-metoksifenil 6-asetamidoheksilkarbamat |
| 3-DHBHDI | 4-formil-2-metoksifenil 6-asetamidoheksilkarbamat |
| 2-DHBHDI-2AP | 4-((2-hidroksifenilimino)metil)-3-metoksifenil 6-asetamidoheksilkarbamat |
| 2-DHBHDI-3AP | 4-((3- hidroksifenilimino)metil)-3-metoksifenil 6-asetamidoheksilkarbamat |
| 2-DHBHDI-4AP | 4-((4- hidroksifenilimino)metil)-3-metoksifenil 6-asetamidoheksilkarbamat |
| 3-DHBHDI-2AP | 4-((2-hidroksifenilimino)metil)-2-metoksifenil 6-asetamidoheksilkarbamat |
| 3-DHBHDI-3AP | 4-((3- hidroksifenilimino)metil)-2-metoksifenil 6-asetamidoheksilkarbamat |
| 3-DHBHDI-4AP | 4-((4- hidroksifenilimino)metil)-2-metoksifenil 6-asetamidoheksilkarbamat |
| O-2-DHBHDI-2AP | Oligo-4-((2-hidroksifenilimino)metil)-3-metoksifenil 6-asetamidoheksilkarbamat |
| O-2-DHBHDI-2AP | Oligo-4-((3- hidroksifenilimino)metil)-3-metoksifenil 6-asetamidoheksilkarbamat |
| O-2-DHBHDI-2AP | Oligo-4-((4- hidroksifenilimino)metil)-3-metoksifenil 6-asetamidoheksilkarbamat |
| O-2-DHBHDI-2AP | Oligo-4-((2-hidroksifenilimino)metil)-2-metoksifenil 6-asetamidoheksilkarbamat |
| O-2-DHBHDI-2AP | Oligo-4-((3- hidroksifenilimino)metil)-2-metoksifenil 6-asetamidoheksilkarbamat |
| O-2-DHBHDI-2AP | Oligo-4-((4- hidroksifenilimino)metil)-2-metoksifenil 6-asetamidoheksilkarbamat |
| H ₂ SO ₄ | Sülfirik Asit |
| DMF | Dimetilformamid |
| THF | Tetrahidrofuran |

| | |
|-------------------------------|---|
| DMSO | Dimetil sülfoksit |
| CHCl ₃ | Kloroform |
| HCl | Hidroklorik Asit |
| KOH | Potasyum Hidroksit |
| NaOCl | Sodyum Hipoklorit |
| H ₂ O ₂ | Hidrojen Peroksit |
| CuCl ₂ | Bakır (II) klorür |
| FeCl ₃ | Demir (III) klorür |
| AlCl ₃ | Alüminyum (III) klorür |
| TDI | Toluen diizosiyonat |
| MDI | 4,4'-difenilmetan diisoyanat |
| FT-IR | Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi |
| UV-Vis | Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi |
| NMR | Nükleer Manyetik Rezonans |
| DTA | Diferansiyel Termal Analiz |
| TGA | Termogravimetrik Analiz |
| DSC | Diferansiyel Taramalı Kalorimetri |
| DTG | Diferansiyel Termal Gravimetri |
| SEC | Size Exclusion Chromatography (Büyükölçü Ayrırma Kromatografisi) |
| CV | Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri) |
| LUMO | (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali |
| HUMO | (Highest Occupied Molecular Orbital) En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali |
| PDI | Polidisperslik İndeksi |
| \overline{M}_n | Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı |
| \overline{M}_w | Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı |
| \overline{M}_v | Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı |
| \overline{M}_z | Z-Ortalama Molekül Ağırlığı |
| ATR | Attenuated Total Reflectance (Azalan Tam Yansıma Spektroskopisi) |

İÇİNDEKİLER

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | ii |
| ÖNSÖZ | iii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ | iv |
| ŞEKİLLER DİZİNİ | vi |
| SİMGE ve KISALTMALAR DİZİNİ | xi |
| 1- GİRİŞ | 1 |
| 2-KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ÖZETLERİ | 2 |
| 2.1. Polimer Kimyası..... | 2 |
| 2.1.1. Monomer ve Polimer Kavramları..... | 2 |
| 2.1.2. Polimerin Sentezi..... | 2 |
| 2.1.2.1. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu..... | 3 |
| 2.1.2.2. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyonu..... | 6 |
| 2.1.2.3. Koordinasyon Polimerizasyonu..... | 9 |
| 2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması..... | 9 |
| 2.2.1. Molekül Ağırlığına Göre Sınıflandırma..... | 9 |
| 2.2.2. Kaynağına Göre Sınıflandırma..... | 9 |
| 2.2.3. Polimer Zincirinin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırma..... | 10 |
| 2.2.4. Polimer Zincirinin Fiziksel Yapısına Göre Sınıflandırma..... | 10 |
| 2.2.5. Isısal Davranışlarına Göre Sınıflandırma..... | 11 |
| 2.2.6. Polimerlerin Fiziksel Durumlarına Göre Sınıflandırma..... | 12 |

| | |
|---|-----------|
| 2.2.7. Sentez Tepkimesine Göre Sınıflandırma..... | 12 |
| 2.2.8. Organik-Anorganik Olmalarına Göre Sınıflandırma..... | 12 |
| 2.3. Polimerlerde Mol Kütlesi..... | 13 |
| 2.3.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı..... | 13 |
| 2.3.2. Kütlece Ortalama Mol Ağırlığı..... | 14 |
| 2.3.3. Viskozite Ortalama Mol Ağırlığı..... | 15 |
| 2.3.4. Z - Ortalama Mol Ağırlığı..... | 15 |
| 2.4. Polimerlerin Isıl Özellikleri..... | 16 |
| 2.5. Polimerlerin Termal Davranışları..... | 17 |
| 2.5.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)..... | 18 |
| 2.5.2. Termogravimetrik Analizler (TGA)..... | 18 |
| 2.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)..... | 19 |
| 2.6. Schiff Bazları..... | 19 |
| 2.7. Poliiminler..... | 23 |
| 2.8. Oligofenoller..... | 27 |
| 2.9. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları..... | 30 |
| 2.10. Poliüretanlar..... | 33 |
| 2.10.1. Poliüretanın Kimyası..... | 34 |
| 2.10.2. Poliüretanın Sınıflandırılması..... | 34 |
| 2.10.2.1. Poliüretan Köpükler..... | 35 |
| 2.10.2.2. Poliüretan Elastomerler..... | 36 |
| 2.10.2.3. Poliüretan Termoplastikler..... | 36 |
| 2.10.2.4. Poliüretan Kaplamalar..... | 36 |
| 3-MATERYAL VE YÖNTEM..... | 40 |
| 3.1. Materyal..... | 40 |

| | |
|--|-----------|
| 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler..... | 40 |
| 3.1.2. Kullanılan Aletler..... | 40 |
| 3.2. Metot..... | 41 |
| 3.2.1. 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI'nin Sentezi..... | 41 |
| 3.2.2. 2-DHBHDI-AP ve 3-DHBHDI-AP'lerin Sentezi..... | 42 |
| 3.2.3. O-2-DHBHDI-AP ve O-3-DHBHDI-AP'lerin Sentezi..... | 43 |
| 3.2.4. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri..... | 45 |
| 4-BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 47 |
| 4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri..... | 47 |
| 4.1.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları..... | 47 |
| 4.1.1.1. 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI'nin FT-IR Spektrumu..... | 47 |
| 4.1.1.2. 2-DHBHDI-2AP, 2-DHBHDI-3AP, 2-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Spektrumu..... | 48 |
| 4.1.1.3. O-2-DHBHDI-2AP, O-2-DHBHDI-3AP, O-2-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Spektrumu..... | 49 |
| 4.1.1.4. 3-DHBHDI-2AP, 3-DHBHDI-3AP, 3-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Spektrumu..... | 51 |
| 4.1.1.5. O-3-DHBHDI-2AP, O-3-DHBHDI-3AP, O-3-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Spektrumu..... | 52 |
| 4.1.2. Sentezlenen Bileşiklerin ¹ H-NMR Spektrumları..... | 54 |
| 4.1.2.1. 2-DHBHDI'nin ¹ H-NMR Spektrumu..... | 54 |
| 4.1.2.2. 2-DHBHDI-2AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu..... | 55 |
| 4.1.2.3. 2-DHBHDI-4AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu..... | 56 |
| 4.1.2.4. O-2-DHBHDI-2AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu..... | 58 |
| 4.1.2.5. O-2-DHBHDI-4AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu..... | 59 |
| 4.1.2.6. 3-DHBHDI'nin ¹ H-NMR Spektrumu..... | 60 |

| | |
|---|-----------|
| 4.1.2.7. 3-DHBHDI-2AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu..... | 61 |
| 4.1.2.8. 3-DHBHDI-3AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu..... | 63 |
| 4.1.2.9. 3-DHBHDI-4AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu..... | 64 |
| 4.1.2.10. O-3-DHBHDI-2AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu..... | 65 |
| 4.1.2.11. O-3-DHBHDI-3AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu..... | 66 |
| 4.1.2.12. O-3-DHBHDI-4AP'nin ¹ H-NMR Spektrumu..... | 67 |
| 4.1.3. Sentezlenen Maddelerin ¹³ C-NMR Spektrumları..... | 69 |
| 4.1.3.1. 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI'nin ¹³ C-NMR Spektrumları..... | 69 |
| 4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Termal Analizleri..... | 71 |
| 4.2.1. Sentezlenen Bileşiklerin TGA Analizleri..... | 71 |
| 4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin DTA Analizleri..... | 76 |
| 4.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin DTG Analizleri..... | 77 |
| 4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri..... | 80 |
| 4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri..... | 82 |
| 4.4. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi..... | 86 |
| 4.5. Sentezlenen Bileşiklerin SEC Analizi..... | 90 |
| 5-SONUÇ | 93 |
| KAYNAKLAR | 94 |
| Özgeçmiş..... | 99 |

1. GİRİŞ

Polimerler en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Çok sayıda tekrarlanan “mer” veya “monomer” adı verilen basit birimlerden oluşur. Polimerler, günlük yaşantımızın her alanında yaygın olarak kullandığımız plastik, kauçuk, sentetik lif, boyalar, yapıştırıcılar gibi malzemelerin üretiminde kullanılan girdilerdir (Saçak, 2002).

Schiff bazları ilk kez 1864’te Alman kimyacı H. Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilmiştir. Azometin grubu (-CH=N) içeren ligandlara “Schiff Bazları” denir (Tüzün, 1996). Aromatik poliazometinler ya da Schiff bazı polimerler, özellikle fotonik ve optoelektronik uygulamalar ile geleceği parlak maddeler olarak, iplik oluşum, sıvı kristal, nonlineer optik, çevresel direnç, mekaniksel güç ve mükemmel termal kararlılığından dolayı bilinen konjuge polimerler arasındadır (Niu vd., 2004).

Oligofenoller, poliarilenlerin oksit türevleri olup, makromoleküllerin konjuge bağ sistemine sahip moleküllerdir. Oligofenoller poliarilenler gibi; paramagnetik, elektrik yarı iletkenlik, yüksek enerji etkilerine kararlılık gibi özel niteliklere sahiptirler. Yapılarında çeşitli reaksiyonlara sokulabilen fonksiyonel gruplar içermelerinden dolayı oligofenoller fenol-formaldehit ve epoksi reçinelerle, izosiyanatlarla, heksametilen tetraaminle kolaylıkla sertleşerek yüksek sıcaklığa dayanıklı, kimyasal ve mekaniksel özelliklere sahip ağ yapılı polimer materyallere dönüşebilirler.

Poliüretan, kauçuk yerine kullanılmak üzere yeni bir ürün bulma çalışmaları yapan ünlü bilim adamı Otta Bayer tarafından II. Dünya Savaşının ilk yıllarında üretildi. Poliüretan bir diizosiyanatın, diol, diamin veya dikarboksilik asit gibi en az iki aktif hidrojen bulduran bir bileşikle meydana getirdiği polimer maddedir.

Alifatik diizosiyanat bileşiğinden türetilerek yapılan bu çalışma da öncelikle 1,6-heksandiizosiyanat ile 2,4-dihidroksi benzaldehit ve 3,4-dihidroksi benzaldehidin kopolimerleşme reaksiyonu ile poliüretanlar elde edildi. Elde edilen poliüretanlarla 2-aminofenol, 3-aminofenol ve 4-aminofenolün polikondenzasyon reaksiyonlarıyla poli(azometin-üretan)lar elde edildi. Bu poli(azometin-üretan)lar da oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları ile oligofenol türevlerine dönüştürüldü. Sentezlenen bileşiklerin yapı analizleri yapıldı ve termal, spektroskopik özellikleri belirlendi.

2. KURAMSAL TEMELLER ve KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Polimer Kimyası

2.1.1. Monomer ve Polimer Kavramları

Monomer birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelerdir (Saçak, 2002). Aynı ya da farklı cins monomerlerle kimyasal bağlar yaparak polimerleri oluştururlar. En basit ve genel şekliyle bir polimerdeki polimer zincirleri, monomere çok benzeyen atomlardan oluşan tek bir karakteristik gurubun zincir boyunca tekrarlanmasıyla meydana gelir; böyle bir polimere homopolimer iki ya da daha fazla monomerden meydana gelen polimere ise kopolimer adı verilir (Beşergil, 2003).

Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen –poly- ve tanecik, küçük parçacık anlamına gelen –meros- kelimelerinden türetilmiştir.(Saçak, 2006)

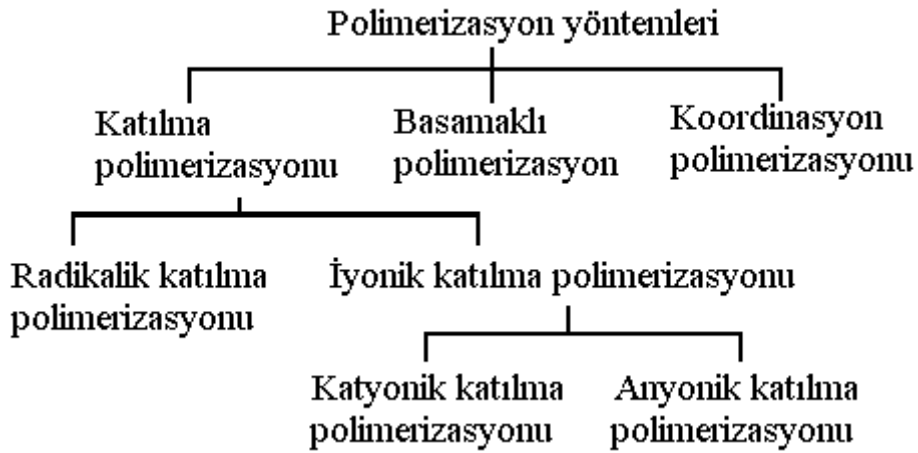
Monomer birimlerinden başlayarak dev polimer moleküllerinin oluşmasına yol açan tepkimelerin tümüne ise polimerleşme tepkimesi ya da polimerleşme denir (Basan, 2001).

2.1.2. Polimerlerin Sentezi

Polimerler değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler, genel işleyiş mekanizmaları açısından; basamaklı polimerizasyon, katılma polimerizasyonu adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Polimerleşmeye yatkın maddeler bu iki mekanizmadan birini izleyerek polimer zincirine katılırlar. Polimerizasyon mekanizmasının özellikle polimerizasyonun zamanla davranışının bilinmesi (polimerizasyon kinetiği), aranılan karakteristikleri taşıyan ve istenilen türde polimer üretimi açısından önemlidir. Basamaklı polimerizasyonla elde edilen polimerlere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere katılma polimeri denir (Saçak, 2002).

Katılma polimerizasyonu ayrıca kendi içerisinde iki alt gruba ayrılır. Zincir büyümesini sağlayan aktif merkezler radikalik karakterde ise radikalik zincir polimerizasyonu (radikalik polimerizasyon), iyonik karakterde ise iyonik zincir polimerizasyonu (iyonik polimerizasyon tanımlamaları kullanılır (Saçak, 1998).

İyonik zincir polimerizasyonu, aktif merkezin karakterine bağılı olarak katyonik zincir polimerizasyonu (katyonik polimerizasyon) ve anyonik zincir polimerizasyonu (anyonik polimerizasyon) şeklinde iki ayrı başlık altında incelenir. Katyonik polimerizasyonda zincir büyümesi katyonik merkezler, anyonik polimerizasyon da ise anyonik merkezler üzerinden sağlanır. Monomer molekülleri bu aktif merkezlere ard arda katılarak aşağıda şematik olarak gösterilen aktif polimer zincirlerine dönüşürler (Saçak, 1998).



Şekil 2.1.2.1 Polimerlerin sentezinde kullanılan polimerizasyon yöntemleri

2.1.2.1. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu

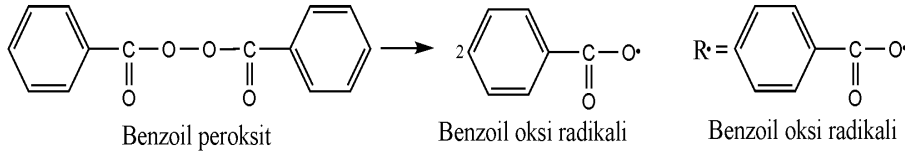
Katılma polimerizasyonu için en uygun monomerler doymamış yapıda olan vinil bileşikleridir ($\text{CH}_2=\text{CHR}$). Çift bağ içeren bu bileşikler, π -bağlarının özelliği nedeniyle, serbest radikalik başlatıcılarla ya da iyonik başlatıcılarla kolayca etkileşerek polimerleşmeyi sağlayacak aktif merkezler verirler (Saçak, 1998).

Zincir büyümesi, aktif merkezlerin nötralleşmesine neden olan sonlanma tepkimeleriyle son bulur. Katılma polimerizasyonu, diğer zincir tepkimeleri gibi başlama, büyüme ve sonlanma adımlarını izler. Başlatıcı türünün seçimi monomerin kimyasal yapısıyla yakından ilişkilidir. Başlatıcının etkisiyle π -bağı homolitik ya da heterolitik açılmaya uğrayabilir (Saçak, 1998).

Radikalik Katılma Polimerizasyonu

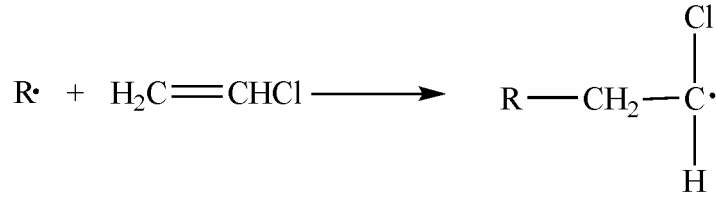
Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılarak, vinil klorürden poli(vinil klorür) eldesi için örneklenirse aşağıdaki tepkime adımları izlenir (Saçak, 1998).

İlk aşamada, başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksitin parçalanmasıyla (örneğin ısı etkisiyle) polimerizasyon ortamında ilk serbest radikaller (R·) oluşur (Saçak, 1998).



Şekil 2.1.2.1.1 Radikal oluşum reaksiyonu

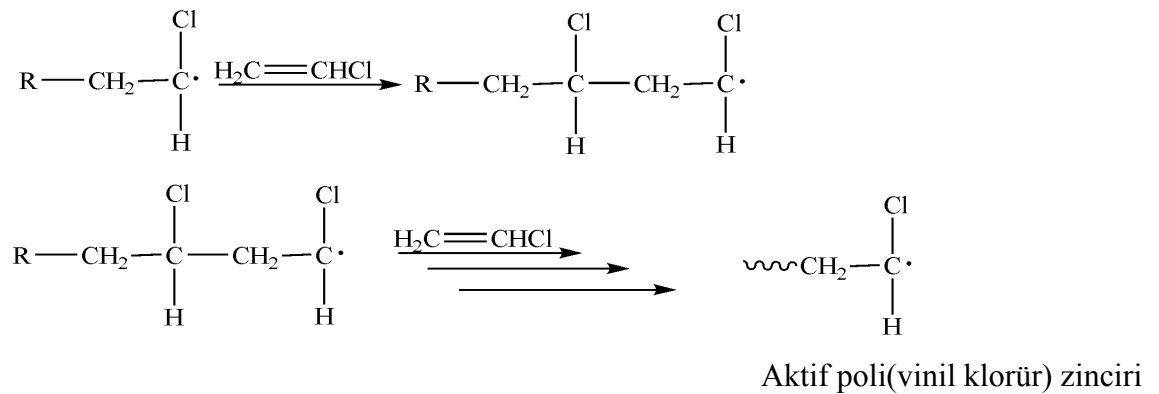
Benzoil oksî radikalleri daha sonra vinil klorür monomerlerini katarak,



Şekil 2.1.2.1.2 Aktif monomerik merkez oluşum reaksiyonu

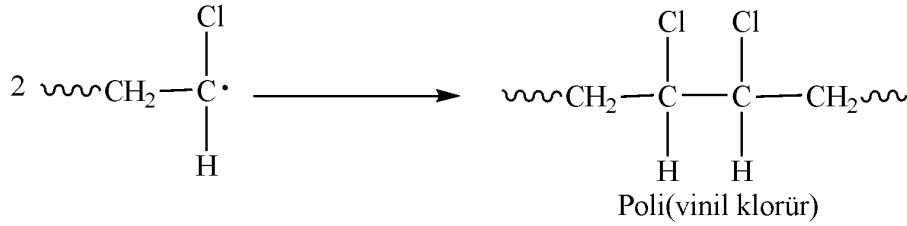
ilk aktif monomerik merkezleri oluştururlar (Saçak, 1998).

Aktif monomerik merkezler vinil klorür moleküllerini ard arda katarak polimer zincirlerinin büyümesini sağlarlar (Saçak, 1998).



Şekil 2.1.2.1.3 Polimer zincir büyüme reaksiyonları

Sonlanma tepkimeleri, büyümekte olan polimerik zincirlerin birbirleriyle verdiği tepkimelerle aktifliklerini yitirerek, aktif olmayan polimer zincirlerine dönüştüğü adımdır. Aktif poli(vinil klorür) zincirleri, sonlanma tepkimeleriyle aktif olmayan, yani monomer katma yeteneğini kaybetmiş polimer moleküllerine (ölü polimer zincirleri) dönüşür. Örneğin, iki aktif polimer zincirinin radikalik uçlarından birleşerek sonlanmaya gidebilir. (Saçak, 1998).



Şekil 2.1.2.1.4 Radikalik polimer sonlanma reaksiyonu

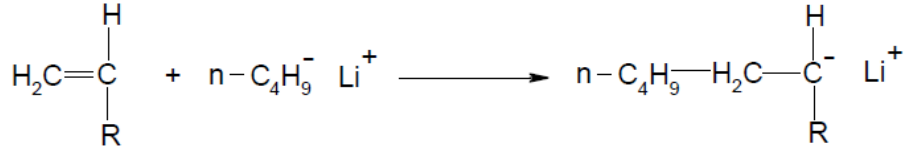
İyonik Katılma Polimerizasyonu

İyonik katılma polimerizasyonu, zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre katılma polimerizasyonunu radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden ilerletmek olasıdır (iyonik katılma polimerizasyonu). İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre ayrıca katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir.

a) Anyonik Katılma Polimerizasyonu

Anyonik polimerizasyonda zincir büyümesi anyonik merkezler üzerinden ilerler (genellikle karbanyon). Anyonik polimerizasyonu başlatabilen bileşiklerden birisi n-bütil lityumdur. n-bütil lityum monomer molekülüne katılarak ilk anyonik aktif merkezi oluşturur.

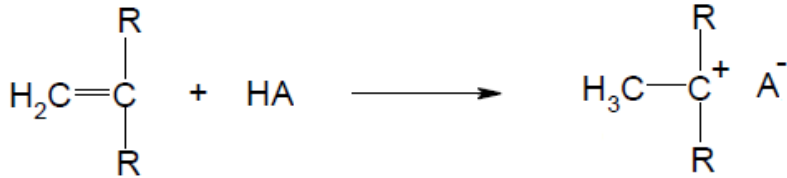
Anyonik polimerizasyon tepkimesine giren monomer molekülleri katyonik ve anyonik aktif merkezlere radikalik katılma için verilen örneğe benzer şekilde ardı ardına katılırlar ve aktif polimer zincirlerine dönüşürler.



Şekil 2.1.2.1.5 Anyonik polimerizasyon

b) Katyonik Katılma Polimerizasyonu

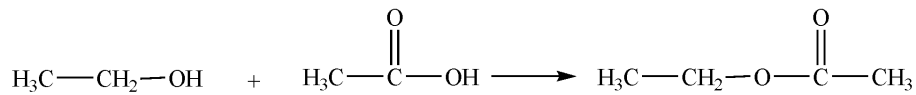
Katyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden katyonik merkezlerin (genellikle karbonyum) sorumlu olduğu iyonik polimerizasyon türüdür. Polimerizasyon ortamında bir viniliden monomeri yanında HA şeklinde gösterilen kuvvetli bir protonik asit bulunur. Şekildeki tepkimede olduğu gibi monomere bir proton aktarılır ve ilk katyonik aktif merkez oluşur.



Şekil 2.1.2.1.6 Katyonik polimerizasyon

2.1.2.2. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon

Basamaklı polimerizasyon yönteminde -OH, -COOH, -NH₂ gibi bifonksiyonel gruplar bulunduran çıkış maddeleri kullanılır. Uygun fonksiyonel gruplar taşıyan maddelerin kondenzasyonu sırasında H₂O, HCl gibi küçük bir molekül ayrılır (Saçak, 1998).

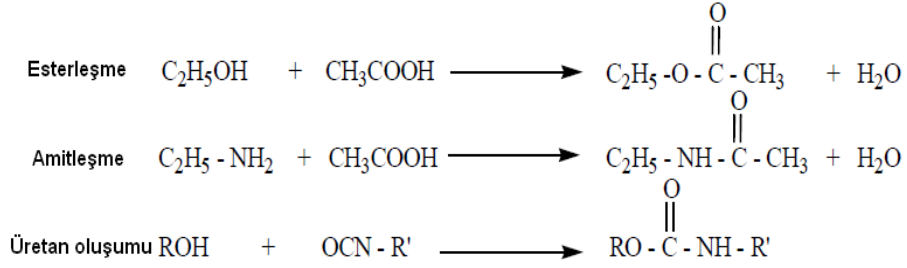


Şekil 2.1.2.2.1. Kondenzasyon tepkimesi (Saçak, 2002)

Basamaklı polimerizasyon yöntemiyle elde edilen polimerlere kondenzasyon polimerleri denir ve kondenzasyon polimerleri yinelenen birim içerisinde yer alan karakteristik bağların türüne göre poliesterler, poliamitler, poliüretanlar, poliasetaller gibi bazı temel gruplara ayrılırlar (Saçak, 1998).

Zincir polimerleşmesinin temel özelliği, monomer molekülleri birbiri ile birleşince polimer dışında başka bir maddenin oluşmaması ve oluşan polimer molekülünün monomer molekülü ile aynı kimyasal bileşime sahip olmasıdır (Basan, 2001).

Polimerik maddelerin polikondenzasyon yöntemiyle sentezinde çok değişik kimyasal reaksiyonlardan yararlanır. Bunlara örnek olarak: esterleşme, amitleşme, üretan oluşması, aromatik süstitüsyon reaksiyonlarını sayabiliriz.



Şekil 2.1.2.2.2 Polikondenzasyon reaksiyonları ile ester, amit ve üretan oluşum reaksiyonları

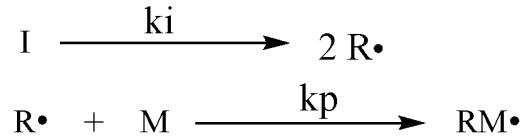
Serbest Radikalik Zincir (Katılma) Polimerizasyonu

Zincir polimerizasyonunun radikaller üzerinden yürüyen türüdür. Polimerizasyon başlıca üç basamakta gerçekleşir.

Başlama Basamağı

Bu basamakta monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktifleştirilerek radikal haline dönüştürülür.

Radikal polimerizasyonunda başlama basamağındaki reaksiyonlar şu şekilde gösterilebilir:

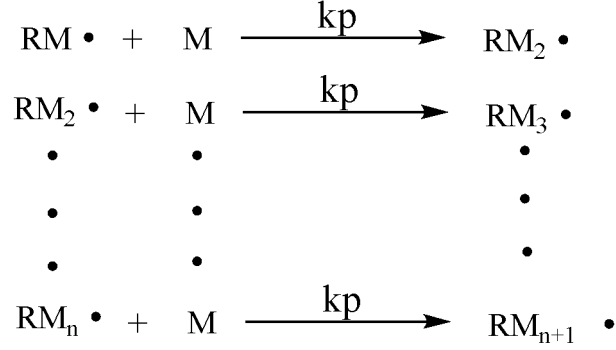


Şekil 2.1.2.2.3 Serbest radikalik zincir polimerizasyonu radikal oluşum ve başlama basamağı reaksiyonları

Burada I ve R• sırasıyla başlatıcı ve radikal; M ve RM• : sırasıyla monomer ve zincir başlatıcı monomer radikali; ki ve kp: sırasıyla başlama ve çoğalma hız sabitleridir.

Çoğalma Basamağı

Bu basamakta monomer radikali çok sayıda çarpışmalarla diğer monomerlere katılır ve polimer zinciri hızla büyür.



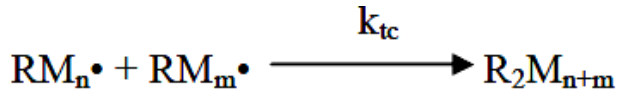
Şekil 2.1.2.2.4 Serbest radikalik zincir polimerizasyonu polimer zinciri büyüme reaksiyonları

Verilen seri reaksiyonlarda kararlı hal koşulu yaklaşımına göre her basamakta “kp” eşit kabul edilebilir.

Sonlanma Basamağı

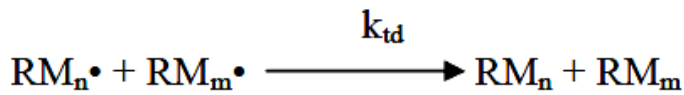
Büyüyen polimer zincirinin aktivitesini kaybederek söndüğü, ölü polimer haline geçtiği basamaktır. Sonlanma “birleşmeyle” veya “orantısız” olabilir.

Birleşmeyle sonlanma:



Şekil 2.1.2.2.5 Serbest radikalik zincir polimerizasyonu birleşme ile sonlanma reaksiyonu

Orantısız sonlanma:



Şekil 2.1.2.2.6 Serbest radikalik zincir polimerizasyonu orantısız sonlanma reaksiyonu

Sonlanma basamağı; ortamın durumuna göre monomere çözücüye ve başlatıcıya zincir transferleri ile sonlanma basamaklarını da içerir (Baysal, 1981).

2.1.2.3. Koordinasyon Polimerizasyonu

Koordinasyon bileşikleri metal-organik bağı olarak da adlandırılırlar. Koordinasyon polimerleri, koordinasyon bağları ve zayıf kimyasal bağlardan meydana gelen metal iyonu ve organik ligandların oluşturduğu sistemlerdir. Koordinasyon polimerizasyonu 1950'lerde Ziegler ve Natta tarafından kendi adlarıyla anılan Ziegler-Natta katalizörlerinin (stereo spesifik katalizörler) polimer sentezinde kullanılmasıdır (Saçak, 2002). Bu polimerizasyonla radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile kolay üretilmeyen polimerik yapılar çok daha ılımlı koşullarda elde edilebilmektedir.

2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

2.2.1. Molekül Ağırlığına Göre Sınıflandırma

a) Oligomerler: Molekül ağırlığı 1500 g/mol'den düşük olan dimer, trimer, tetramer türü moleküller bu gruba girer.

b) Polimerler

- ❖ Düşük molekül ağırlıklı polimerler
- ❖ Orta molekül ağırlıklı polimerler
- ❖ Yüksek molekül ağırlıklı polimerler
- ❖ Ağ yapılı polimerler

2.2.2. Kaynağına Göre Sınıflandırma

Doğada bol miktarda bulunan polimerlerin başında selüloz gelir. En fazla bulunan polimerdir ve ağaçlar en önemli selüloz ($C_6H_{10}O_5$) kaynağını oluşturur. Diğer “doğal polimerler” arasında proteinler, poliamitler (yün) ve kauçuk (cis-poliizopren) örnek olarak verilebilir.

İlk “yapay polimer” 1860'larda sentezlenen selüloiddir. Polistiren, poli(vinilklorür), naylon 6, naylon 66, poliesterler, polietilen, poliakrilonitril, poli(tetrafloroetilen) (teflon), fenol-formaldehit ve amino reçineleri en fazla kullanılan polimerlerdir.

2.2.3. Polimer Zincirinin Kimyasal Yapısına Göre Sınıflandırma

Polimerlerin dallanmış, çapraz bağlı, ağ yapılı biçiminde sınıflandırılmasında kimyasal yapının hep aynı olduğu düşünülmüştür. Bu şekilde polimer tek tür kimyasal yapıya sahipse “homopolimer” adı verilir.

Farklı birimlerden (monomerlerden) oluşan bir polimer “kopolimer” olarak isimlendirilir.

Bazı durumlarda farklı birimlerden oluşan bir polimer zinciri yine farklı birimden oluşan bir zincire zincir sonları dışından bir yerden bağlanabilir. Bu durumda “aşı kopolimer” elde edilir.

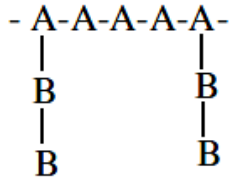
2.2.4. Polimer Zincirinin Fiziksel Yapısına Göre Sınıflandırma

(a) Ardışık: -A-B-A-B-A-

(b) Blok: -A-B-B-B-A-

(c) Gelişigüzel: -A-A-B-A-B-

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

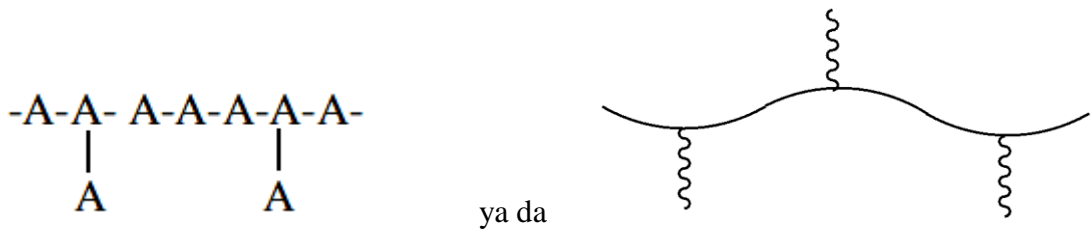


Şekil 2.2.4.1 Aşı (graft) polimer örneği

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

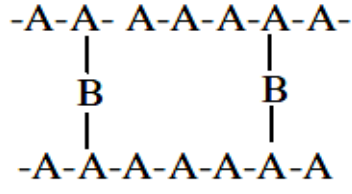
a) Doğrusal: -A-A-A-A-A-A-A-A- ya da 

b) Dallanmış:

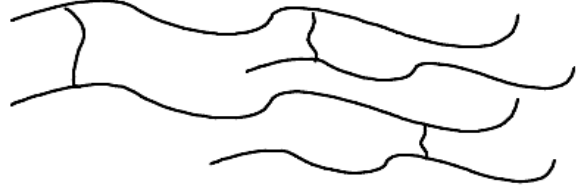


Şekil 2.2.4.2 Dallanmış polimer örneği

c) Çapraz bağlı:



ya da



Şekil 2.2.4.3 Çapraz bağlı polimer örneği

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

2.2.5. Isısal Davranışlarına Göre Sınıflandırma

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

- a) Termoplastikler
- b) Termosetler

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

Termosettingler yoğun çapraz bağ içeren (ağ-yapı) üç boyutlu sert polimerlerdir. Elastomere benzer şekilde ısı ile eritilemezler ve yeniden şekillendirilemezler. Yüksek sıcaklıklarda zincir ve bağ kırılmaları sonucu parçalanarak bozunurlar (Saçak, 1998).

Termosetting polimerler şekillendirilmeden önce viskoz sıvı halindedir. Önpolimer ile çeşitli katkı ve dolgu maddelerini içeren ve kalıplama işleminden sonra kullanılabilir termosetting malzemeye dönüşecek olan bu viskoz sıvı reçine olarak bilinir. Bu nedenle termosetting polimerler yerine termosetting reçineler tanımlaması daha sık kullanılır. Önpolimer ise kısmen polimerize edilmiş, akma özelliğini koruyan sistemlerdir.

Önpolimerle birlikte çeşitli katkı ve dolgu maddeleri içeren reçine ısı, ışın gibi etkiler sonucu çapraz bağlı yapıya dönüştürülerek termosetting ürün elde edilir. Telefon kutuları, TV kabinleri, melamin tabaklar termosetting polimerlere örneklerdir. (Saçak, 1998).

2.2.6. Polimerlerin Fiziksel Durumlarına Göre Sınıflandırma

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

2.2.7. Sentez Tepkimesine Göre Sınıflandırma

Polimerizasyon yöntemlerine göre polimerler; basamaklı (kondenzasyon) ve katılma polimerleri olmak üzere iki gruba ayrılırlar.

Basamaklı polimerizasyonda; $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ gibi fonksiyonel grupları bulunan monomerlerin birleşmesi sırasında aralarından H_2O , HCl veya NH_3 gibi küçük moleküller ayrılır.

Katılma polimerizasyonunda ise monomer molekülleri büyümekte olan polimer zincirine birer birer ve hızla katılırlar.

2.2.8. Organik-Anorganik Olmalarına Göre Sınıflandırma

Organik polimerler yapılarında başta karbon atomu olmak üzere hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomu içermektedirler. Bir atomun polimer ana zinciri üzerinde yer alabilmesi için, özellikle en az 2 değerlikli olması ve bununla birlikte kararlı yapılar elde edilebilmesi için de ana zincir üzerinde yer alan atomlar arasındaki bağ enerjisinin yeterli olması gerekmektedir.

Organik polimerler, yapılarındaki organik maddelerin aldıkları adlara göre alt gruplarda sınıflandırılabilirler. Örneğin, alifatik ve aromatik gibi.

Organik polimerler kadar yaygın olarak kullanılmayan anorganik polimerlerde, ana zincirde karbon atomu yerine periyodik tablodaki IVA–VIA grup elementleri yer almaktadır.

Anorganik polimerlerde ana zincirde bağ enerjileri genellikle organik polimerlerden yüksektir dolayısıyla bu polimerler, daha yüksek ısı ve mekanik özelliklere sahip olabilmektedirler.

2.3. Polimerlerde Mol Kütlesi

Bir polimeri tanı anlamıyla karakterize edebilmek için önce, ortalama molekül ağırlığıyla molekül ağırlığı dağılımını belirlemek gerekir. Küçük moleküllü polimerler ve monomerlerin molekül ağırlıkları, tam ve kesin olarak bilinir. Büyük moleküllü polimerlerde ise molekül ağırlığı ortalama olarak verilir (Baysal, 1981). Mol kütlesi tayininde kullanılan yöntemler şunlardır; kullanılan yönteme bağlı olarak sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), viskozite ortalama molekül ağırlığı (M_v) ve z ortalama molekül ağırlığı (M_z) gibi değişik molekül ağırlığı türlerinden söz edilir (Saçak, 1998).

2.3.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı

Çözeltilerde gözlenen buhar basıncı alçalması, donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmotik basınç gibi özellikler yalnızca çözeltide çözünen maddenin molekül sayılarından etkilenir. Örneğin; çözelti ve çözücünün donma noktaları arasındaki sıcaklık farkı (ΔT), K_d çözücünün donma noktası alçalması sabitini; m, molaliteyi göstermek üzere,

$$\Delta T = K_d \cdot m \quad \text{bağıntısıyla hesaplanabilir (Saçak, 1998).}$$

Bağıntıdan aynı çözücü içerisinde molekül ağırlığı 20 g/mol ve 200 000 g/mol olan iki ayrı maddenin 0,1'er molal çözeltileri kullanılarak hesaplanan donma noktası alçalması değerlerinin aynı olacağı görülebilir. İkinci maddenin her bir molekülünün ağırlığı diğerinin 1000 katı olduğu halde, çözeltideki molekül sayıları eşit olduğu için aynı sıcaklık farkı elde edilmiştir (Saçak, 1998).

Bu tür molekül sayısına bağlı olarak değişen özelliklere sayısal özellikler (kolligatif özellikler) denir ve bu özelliklerin ölçümüyle belirlenen molekül ağırlığı değeri, sayıca ortalama molekül ağırlığını verir (Saçak, 1998).

Çözeltilerde derişimin değiştirilmesi, çözücünün kimyasal potansiyelini düşürür. Bir çözeltilenin sayısal özelliği (kolligatif özellik) sözü edilen kimyasal potansiyel düşmesine bağlı olarak çözeltide gözlenen davranış değişiklikleri şeklinde tanımlanır. Çözeltilerin donma noktası alçalması, kaynama noktası yükselmesi, buhar basıncı düşmesi, osmotik basınç gibi sayısal özellikleri ortamda bulunan tanecik sayısından, dolayısıyla çözünenin derişiminden etkilenir. Sayısal özelliklerdeki değişimin izlenmesi çözünenin mol kütesini bulma yöntemlerinden birisidir. Son grup analizleri yönteminde polimer zincirlerinin sonlarında (uçlarında) bulunan kimyasal grupların miktarı uygun bir analiz yöntemiyle belirlenir. Genelde basamaklı polimerlerin zincirlerinde analize uygun ve belli son gruplar bulunur. Bu nedenle yöntem daha çok $-NH_2$, $-COOH$ türü son gruplar taşıyan poliamit, poliester gibi basamaklı polimerlerin mol kütesini bulmada yararlıdır. Uygun bir yöntemle bu son grupların derişiminin bulunması, polimer örneği içerisindeki zincirlerin sayılması anlamına gelir.

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad (2.1.)$$

Eşitlikteki N_i , "i" sayıda yinelenen birim içeren zincirlerin sayısıdır. M_i ise yinelenen birim sayısı olan i ile monomerin mol kütesinin çarpımıdır.

2.3.2. Kütlece Ortalama Mol Ağırlığı

Kütlece ortalama mol kütesi ışık saçılması ve sedimentasyon hızı yöntemleri ile bulunur.

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad (2.2.)$$

eşitlięi ile ifade edilir.

Işık saçılması yönteminden, polimerlerin kütlece ortalama mol kütesinin bulunması yanında, polimer zincirlerinin çözeltideki boyutlarının hesaplanmasına yönelik bilgiler de elde edilebilmektedir. Işık, çözünenin iri moleküllü olduğu çözeltiler tarafından daha fazla saçılır. Bu nedenle polimerlerin mol kütesi arttıkça daha incelikli sonuçlar elde edilir. Sayısal özellikler veya son grup analizleri gibi yöntemlerde ise polimerin mol kütesi arttıkça, sistemden alınan veriler okunabilme sınırından uzaklaşır.

Maddeler üzerine tek dalga boylu ışık gönderildiği zaman; gelen ışık saçılabilir, absorplanabilir veya her iki olay birlikte gerçekleşebilir. Madde tarafından saçılan ışığın dalga boyu, madde üzerine gelen ışıkla aynı (elastik saçılma) veya farklı (elastik olmayan saçılma) dalga boyunda olabilmektedir. Kütlece ortalama mol kütlelerinin bulunmasında, ışığın polimer çözeltileri tarafından elastik saçılan kısmından yararlanır.

2.3.3. Viskozite Ortalama Mol Ağırlığı

Polimerlerin viskozitelerinin uygun bir çözücüde ölçülmesiyle bulunan mol kütleleridir. Polimer çözeltilerinin viskoziteleri, aynı derişimde hazırlanan küçük mol kütleli maddelerin çözeltilerinin viskozitelerinden çok yüksektir. Özellikle iyi çözücüler kullanılarak hazırlanmış polimer çözeltilerinde, polimer zincirleri uzamış hallerinde bulunmaya eğilimlidirler ve viskozite daha da artar. Bu yüksek viskozite özelliği, viskozite ölçümleriyle polimerin viskozite-ortalama mol kütlelerini bulma olanağını sağlar.

Viskozite, sıvıların akmaya karşı gösterdikleri direncin bir ölçüsüdür. Viskozite değerleri büyüdükçe sıvıların akmaya karşı direnci ve viskozluğu artar. Sıvıların viskozitesi farklı yöntemlerle bulunabilir. Polimerlerin viskozite yönetimiyle mol kütleleri bulunurken farklı derişimlerdeki polimer çözeltilerinin akış süreleri ölçülür. Polimer çözeltilerinin viskozitelerini polimer ve çözücü türü, polimerin mol kütleleri, polimer derişimi ve sıcaklık etkiler.

2.3.4. Z - Ortalama Mol Ağırlığı

Çok yaygın olarak kullanılmayan bir mol kütle türüdür.

$$\overline{M}_z = \frac{\sum N_i M_i^3}{\sum N_i M_i^2} \quad (2.3.)$$

eşitliğiyle bulunur.

2.4. Polimerlerin Isıl Özellikleri

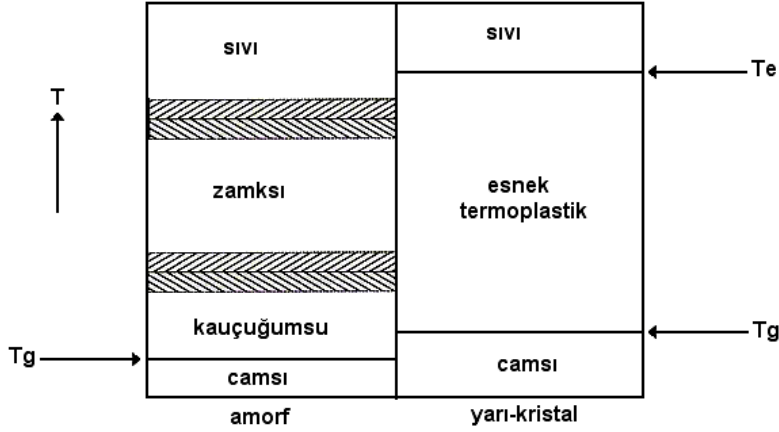
Polimer zincirleri iri yapılarına karşın polimer örgüsü içerisindeki bazı bölgelerde düzenli bir şekilde kristal bölgelerde istiflenebilirler. Kristal bölgeler polimerlerden son ürünler yapılırken uygulanan işlemler sırasında belli düzeyde kendiliğinden oluşur. Ancak bu aşamada tüm polimer zincirlerinin bir düzen içerisinde paketlenerek tam kristal bir yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle, çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerlerin çoğu amorf ve kristal bölgeleri birlikte örgülerinde bulundurlar (yarı kristal). Yarı-kristal polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içine gömülmüş kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzetilir.

Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir.

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandırılar (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özellikleri gösterir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak yavaş yavaş zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir. Örneğin, amorf bir madde olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşamaya başlar, biraz daha yüksek sıcaklıklarda kolayca şekillendirilir, yeterince ısıtılırsa sıvı gibi akar.

Yarı-kristal polimerler de amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılğandırılar. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına (T_e) kadar termoplastik özelliklerini değıştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler. Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler.

Amorf ve yarı-kristal polimerlerin yukarıda değinilen ısıl değışimleri basitçe aşağıda gösterilmiştir.



Şekil 2.4 Amorf ve yarı kristal polimerlerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri. Yarı-kristal polimerlerde geçişler belirgin, amorf polimerlerde camısı geçiş dışındakiler derecelidir (Saçak, 2002)

2.5. Polimerlerin Termal Davranışları

Termal analiz genel anlamda maddeye kontrollü sıcaklık programı uygulandığında, maddenin ve/veya reaksiyon ürünlerinin fiziksel özelliklerinin sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçüldüğü bir grup teknik olarak tanımlanabilir. Bu yöntemler polimerler, ilaçlar, killer ve mineraller, yağlar, metaller ve alaşımlar, inorganik maddeler ve seramikler gibi çok çeşitli endüstri ürünlerinin hem kalite kontrol hem de araştırma çalışmalarında yaygın olarak kullanılmaktadır (Fajnor vd., 1996).

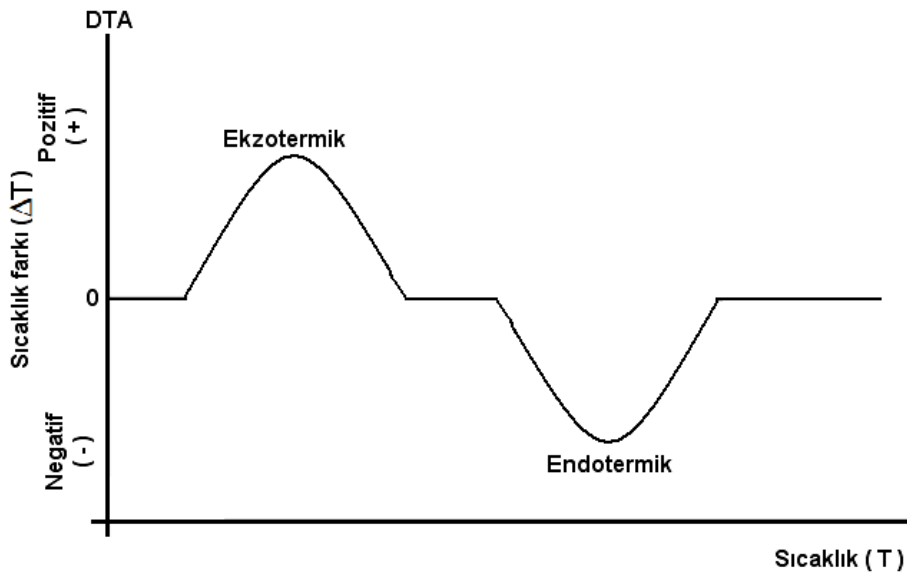
Termal analiz ile ilgili ilk deneyler 1887'de Le Chatelier ve arkadaşları tarafından yapılmıştır. Bu deneyler kil mineraller için yapılmıştır ve ısıtma eğrisi metodu kullanılmıştır (Oesper, 1931). 1899'da termal olarak inert olan bir referans materyal kullanılarak ve ısınma eğrisi metodunda örnek ile referans materyal arasındaki sıcaklık farkı ölçülerek diferansiyel termal analiz (DTA) yöntemi geliştirilmiştir. 1915'de ise ikinci bir termal analiz yöntemi olan termogravimetri, TG Japon fizikçi Honda tarafından geliştirilmiştir ve 1925'de TG verileri Japon elektrik mühendisleri Kujirai ve Akahira tarafından ilk kez kinetik amaçlar için kullanılmış ve ilk kez doğal polimerik materyallerin termal analiz uygulamaları yapılmıştır.

Termal analiz, termal davranış esnasında katıların sistematik olarak incelenmesi için bir tekniktir. Termal koşullar altında değişen karakteristik ölçümler sıcaklıkla birlikte ölçülür ve kaydedilir. Bu yolla malzemelerin termal davranışları hakkında ilave bilgiler edinilerek onların bileşimine ait neticelikler ve karakteristikleri üzerinde tahminler yapılabilir. Isının emilimi ya da evrimiyle metal ve alaşımlarda faz değişimi olur.

Termal analiz belirli sıcaklıktaki emilim veya evrim değerlerinin belirlenmesiyle olur. Bu ise eşit zaman aralıklarında metal veya alaşımların ısıtılıp soğutulmasıyla gerçekleştirilir (Dollimore vd., 1978).

2.5.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Diferansiyel Termal Analiz (DTA) yönteminde numune ve termal olarak inert olan referans maddeye aynı sıcaklık programı uygulanır. Diferansiyel termal analiz çok ufak ısı etkilerinin değişimini kaydetmek için yapılır. DTA sıcaklıktaki değişimi esas parçayla diğer standart parçalar arasındaki ilişkiyi kurarak sağlar. Örnek ve referans madde aynı anda ısıtılıp soğutulduktan sonra sıcaklık farkı eğrisi–zaman eğrisi gibi diferansiyel analizin sonuçları çizilir. Değişim anında sıcaklık farkı keskin bir şekilde yükselir ve ısıtma veya soğutma durumuna bağlı değildir. İkisi arasındaki fark, sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Bu iki madde bir arada ısıtılır. Sıcaklık düzgün bir şekilde arttırılır. TG'deki gibi sadece kütle kaybına bağlı olmadığı için daha geniş bir kullanım alanı vardır. (Bhadeshia vd., 2002)



Şekil 2.5.1 Örnek DTA eğrisi

2.5.2. Termogravimetrik Analizler (TGA)

Termogravimetri (TG) yönteminde programlı olarak arttırılan sıcaklık sonucunda analiz edilecek maddenin kütlede meydana gelecek olan azalmalar, sıcaklığın veya zamanın bir fonksiyonu olarak incelenir. Sonuçta elde edilen sıcaklık kütle eğrilerine termogram veya termal bozunma eğrileri denilir. Sıcaklık artışı sonucunda meydana gelen kütle

kayıpları genel olarak CO, CO₂ ve H₂O gibi uçucu bileşiklerin yapıdan ayrılması veya maddenin ayrışmasıdır (Blaine vd., 1998).

Bu yöntemin kullanım alanı diğer yöntemlere göre daha sınırlıdır. Sıcaklık artışı ile kütle değişimi tespit edilebilir. Bu nedenle sadece örnekte meydana gelebilecek oksitlenme, buharlaşma, süblimleşme ve desorpsiyon gibi reaksiyonları inceleyebilir. Polimer maddeler için uygun bir yöntemdir. Polimerin parçalanma mekanizması hakkında bilgi verebilir.

2.5.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

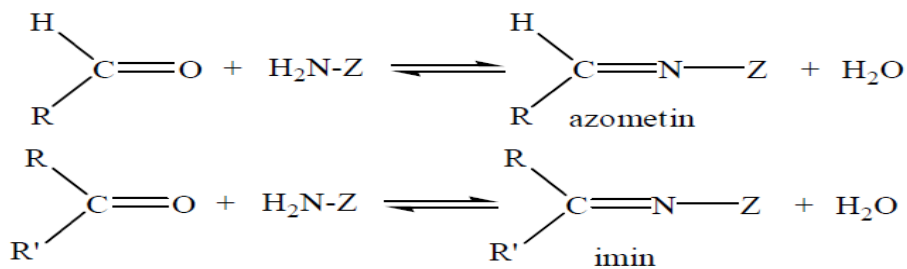
Diferansiyel Taramalı Kalorimetri termal yöntemler içinde günümüzde en fazla kullanılanıdır. DSC, enerji farklarının ölçüldüğü kalorimetrik bir yöntemdir (Skoog ve Leary, 1991).

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

2.6. Schiff Bazları

Azometin (-CH=N-) grubu içeren bileşikler Schiff bazları olarak bilinir. Schiff bazları ilk defa 1864'de Hüge Schiff tarafından sentezlenmiş ve ligand olarak ilk defa 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Ölmez ve Yılmaz, 1998).

Karbonil bileşikleri (aldehit ve ketonlar) primer amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı meydana gelir. Bu bağı imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağı azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağı imin veya ketimin adı verilir (Kaya, 2004).



Şekil 2.6.1 Schiff bazlarının oluşumu

Schiff bazları genellikle suda çözünmeyen katı bileşiklerdir. R'ler ve Z ne kadar elektron çekici ve rezonansa iştirak eden gruplar ise, Schiff bazları da o kadar kararlıdır. Kondenzasyon reaksiyonların mekanizması katılma-ayrılma reaksiyonu üzerinden yürüdüğünden ortamın pH'ı ve çözücü türleri Schiff bazı bileşiklerinin oluşumuna önemli ölçüde etki etmektedirler (Uyar, 1998).

Aldehitlerin primer aminlerle reaksiyona girmesiyle oluşan N-süstitüe iminler kararsızdır. Ancak azometin veya Schiff bazları denilen ve aromatik aldehitlerden oluşan N-süstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu bulunduğundan, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararlıdır. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır (Oskay, 1990).

Schiff bazları iletken polimerler ve optik maddeleri elde etmede kullanılabilir. Böylece, bu tür bileşikler ile yeni optik ve iletken maddeler sentezlenebilir (Aly vd., 2004).

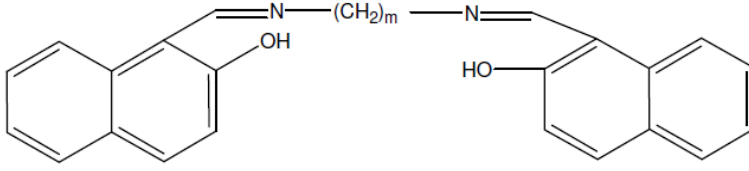
Ayrıca Schiff bazlarının ve biyolojik olarak aktif komplekslerinin dioksijen taşıyıcı, katalizör, biyolojik makromoleküllerde model sistemler, kanser önleyici radyofarmasötik etkilerinde ve koordinasyon kimyasında şelat ligandlar olarak kullanıldığı bilinmektedir (Ünaleroğlu vd., 2001).

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

İmino grup içeren bileşikler optik iletişim ve optik aletler, elektronik, opto-elektronik ve fotonikler alanındaki çeşitli uygulamalarından dolayı araştırılan önemli bir çalışma alanıdır ve gelecekte kimyasal gelişmeler için uygun maddeler olduğu görünmektedir (Iwan vd., 2007).

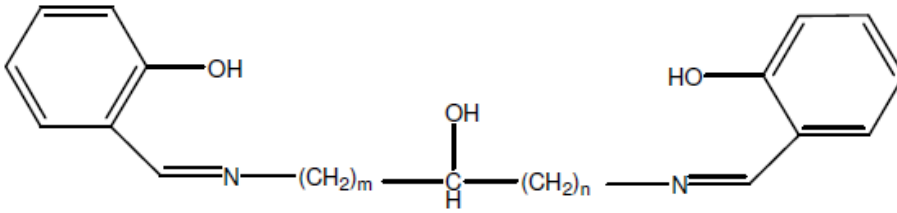
Thaker ve Purnima tarafından yapılan çalışmada Schiff bazı komplekslerinin sentezini, template etkiden faydalanarak karışık ligand kompleksleri içinde etilen diamin (En) veya propilendiamin (Pn)'in koordinasyonu ile gerçekleştirmişlerdir. Pn veya En ile 2-hidroksi-1-naftaldehit'e katılması ile Schiff bazı formunda dört dişli ligand elde

edilmiştir.. Sentezlenen bileşiklerin yapısı X-Ray, UV-vis, IR, elemental analiz ile tayin edilmiştir (Thaker ve Purnima, 1986).



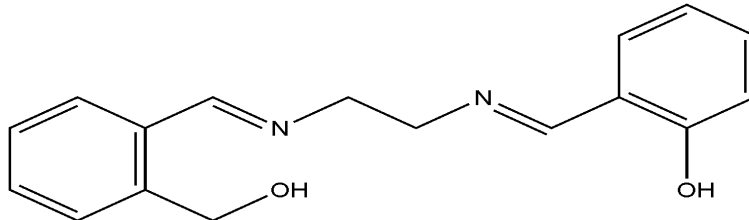
Şekil 2.6.2 Etilen diamin (m:2) ve propilen diamin (m:3) ile sentezlenen Schiff bazı

Mikuriya ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada U-alkokso-U-pirazol köprülü 1,3-bissalisilidenimin-2-propanol, 1,4-bissalisilidenimin ve 1,3-bissalisilidenimin-3-pentanal ile Ni(II) kompleksleri sentezlenip karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu moleküllerin yapı analizi, zincir uzunlukları ve molekül düzlemleri arasındaki mesafe X-Ray metodu ile tayin edilmiştir (Mikuriya vd.,1992).



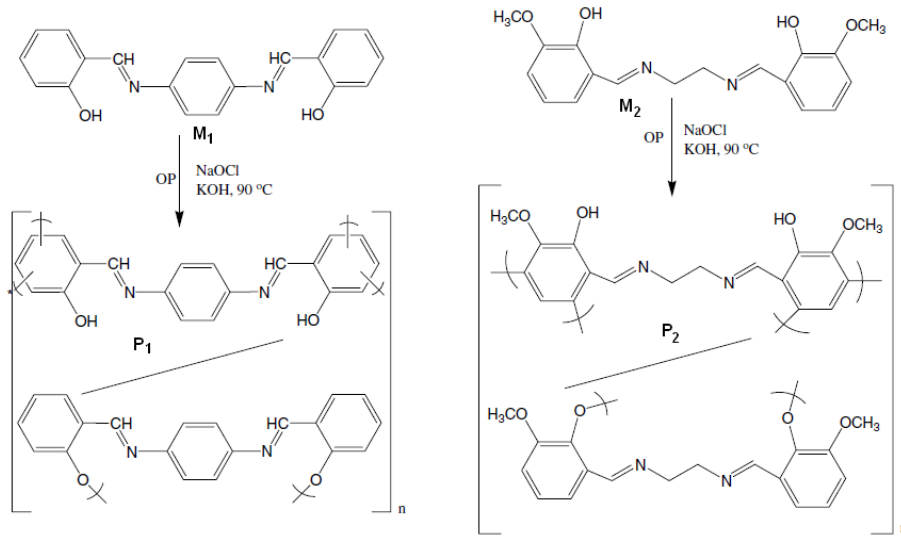
Şekil 2.6.3 1,4-bissalisilidenimin ve 1,3-bissalisilidenimin-3-pentanalden elde edilen Schiff bazının yapısı.

Özbülbül ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada salisilaldehit ve etilen diamin ile sentezlenen Schiff bazı monomerinin 75-95 °C arasında NaOCl oksitlendiricinin etkisi ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunu gerçekleştirilmiştir. Monomer ve polimer IR, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir (Özbülbül vd., 2006).



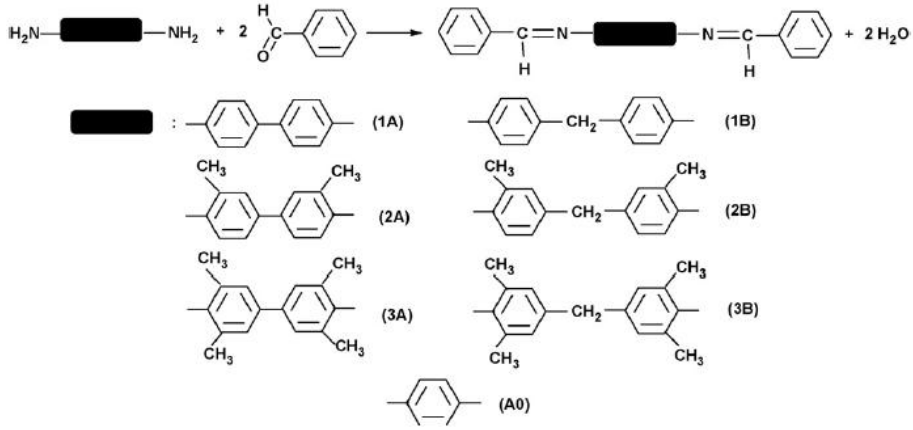
Şekil 2.6.4 Salisilaldehit ve etilen diaminle elde edilen Schiff bazının yapısı.

Tunçel ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada Schiff bazı monomerleri *p*-fenilendiamin ve aromatik aldehitler arasında kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Çift azometin grubuna sahip Schiff bazı polimerleri 90 °C’de oksidant olarak NaOCl ile bazik sulu ortamda monomerlerin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Schiff bazlı polimerlerin metal kompleksleri polimerler ve metal tuzlarının reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Monomerler ve Schiff bazlı polimerler elemental analiz, SEC, termogravimetrik analizler, UV-vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve FT-IR spektroskopik ölçümler ile karakterize edilmiştir (Tunçel vd., 2008).



Şekil 2.6.5 N,N'-*p*-fenilenbis(salisilidenimin) (M₁) ve N,N'-*p*-etilen(salisilidenimin) (M₂)'in yapıları ile poli-N,N'-*p*-fenilenbis(salisilidenimin) (P₁) ve poli-N,N'-*p*-etilen(salisilidenimin) (P₂)'in sentezi ve olası yapıları.

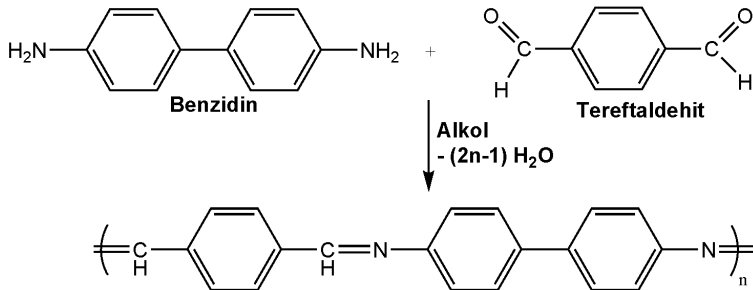
Jarzabek ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada farklı merkezi gruplara ve değişik yan grupları ile yer değiştiren konjuge aromatik iminlerin (Schiff bazı modelli bileşikler) iki serisi sentezlenmiştir ve elemental analiz, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, FT-IR, UV-vis spektroskopisi ölçümleri ile karakterize edilmiştir (Jarzabek vd., 2009).



Şekil 2.6.6 A ve B grubu Schiff bazlarının sentezi ve yapıları

2.7. Poliiminler

Poliiminler konjuge polimerlerin bir örneğidirler ve Schiff bazı polimerleri ya da poliazometinler olarak bilinirler (Adams ve vd., 1923). 1923 yılında Adams ve arkadaşları tarafından poliiminlerden ilk polimer aşağıda verilen şekildeki gibi tereftaldehit ile benzidin ve dianisidin polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir.

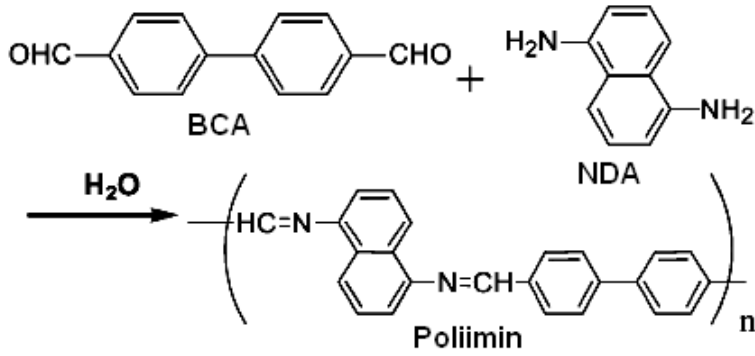


Şekil 2.7.1 Benzidin ve tereftaldehitin polikondenzasyon reaksiyonu ile poliminin sentezi

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

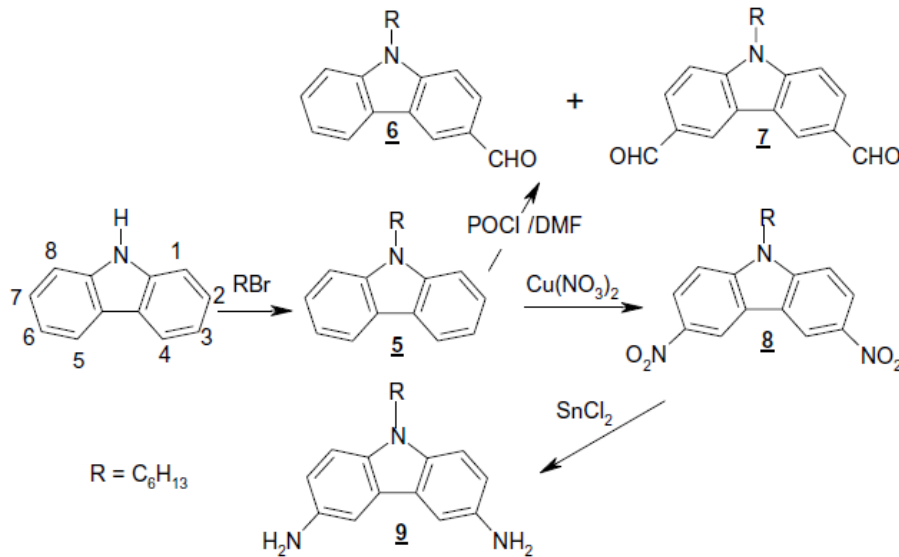
Aromatik poliazometinler, yüksek termal kararlılık, mükemmel mekaniksel dayanım, şelat oluşturabilme özelliği, yarı iletkenlik, iyi optoelektronik özelliklere ve termotropik likit kristal özelliğine sahip olmalarından dolayı polimerlerin ilgi çekici bir sınıfında yer almaktadır (Menon, 2000).

Wang ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada büyük π -konjuge yapıları yeni poliiminler substrat üzerine direk olarak buhar fazında kaplama polimerizasyonu ile sentezlenmiştir. Polimerizasyon reaksiyonu hava ortamında 75 °C'nin üzerinde filmin sertleştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir (Wang vd., 2003).



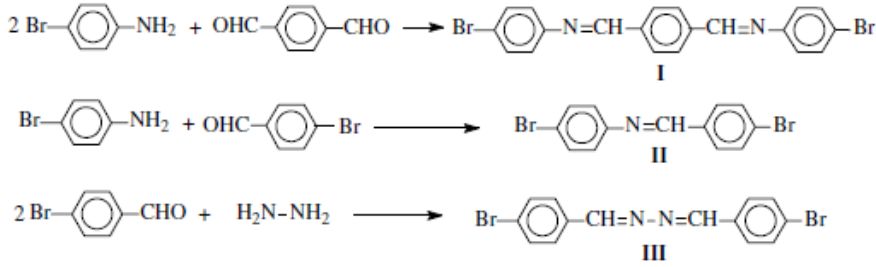
Şekil 2.7.2 4,4'-bifenil karbaldehit (BCA) ve 1,5-naftalen diamin (NDA) kullanılarak poliiminin sentezi.

Grigoras ve Antonoaia tarafından çalışmada polimer ana zincirinde hepsi karbazol halkası içeren beş imin polimeri sentezlenmiştir. Polimerler spektroskopik metodlar ile analiz edilmiş ve iki imin modeli ile karşılaştırılmıştır (Grigoras ve Antonoaia, 2005).

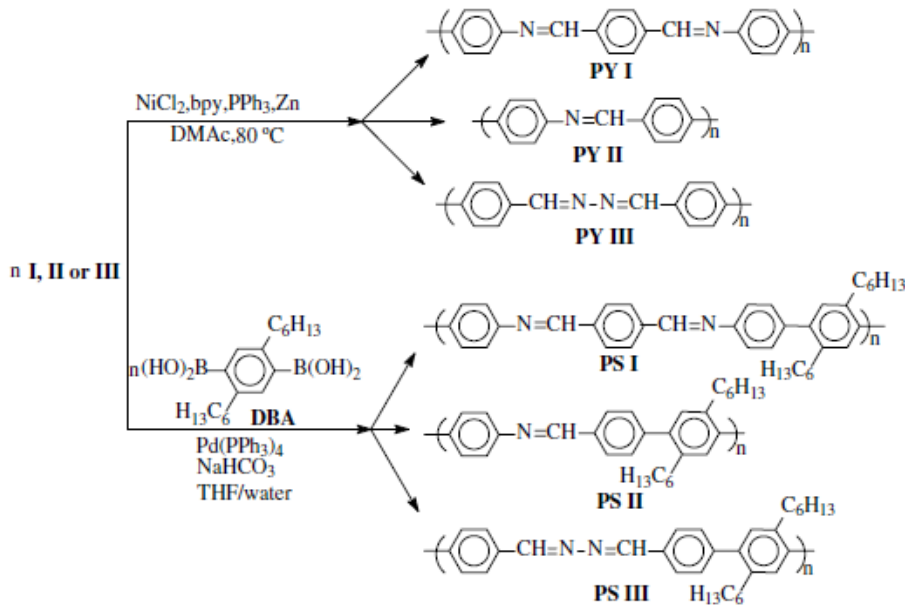


Şekil 2.7.3 Karbazol halkası içeren dialdehit ve diamin monomerlerinin sentezi.

Cianga ve Ivanoiu tarafından yapılan çalışmada brom atomlu ve Schiff bazı yapıları yeni monomerler *p*-bromoanilin ve *p*-bromobenzaldehit ile dialdehitlerin ya da diaminlerin kondenzasyon katılma reaksiyonu ile elde edilmiştir. İlgili polimerler Ni ya da Pd katalizli polikondenzasyon reaksiyonları ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları spektroskopik metodlar (¹H-NMR, IR, UV-vis) ve termal analiz (TGA,DSC) ile karakterize edilmiştir (Cianga ve Ivanoiu, 2006).



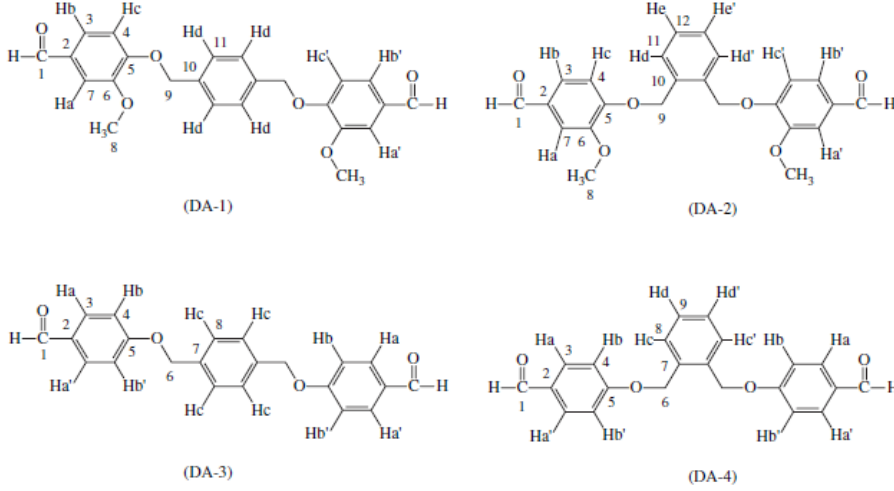
Şekil 2.7.4 Uçlarında brom atomu bulunduran Schiff bazlarının sentezi.



Şekil 2.7.5 Nikel ve palladyum katalizli polikondenzasyon reaksiyonları ile monomerlerin polimerizasyonu.

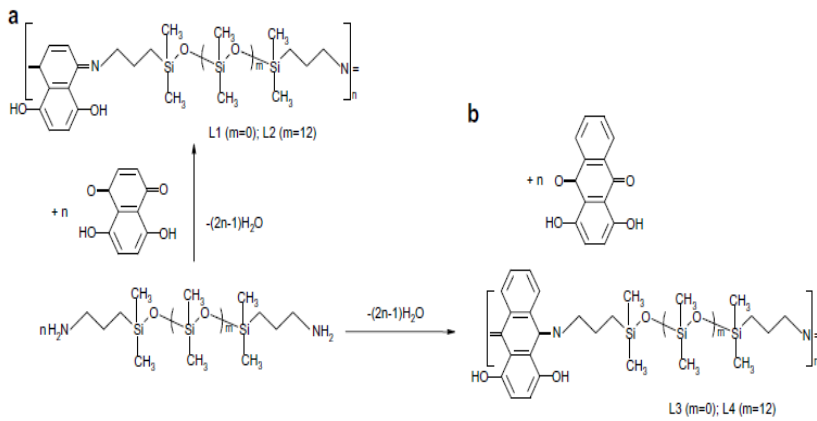
Kaya ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada ana zincirinde perilen birimleri içeren poliazometinler aromatik dialdehitler ile diaminoperilenin polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonu UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve elemental analiz ile yapılmıştır. Sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), kütlece ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indisi (PDI) SEC ile

belirlenmiştir. Termal analizleri TGA/DTA ve DSC ile belirlenmiştir. HOMO, LUMO enerji seviyeleri elektrokimyasal ve optik bant boşluğu değerleri döngüsel voltametri (CV) ve UV-vis kullanılarak hesaplanmıştır (Kaya vd., 2008).



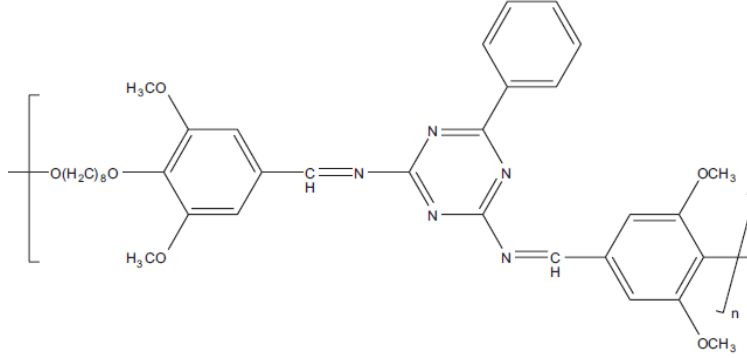
Şekil 2.7.6 Hidroksibenaldehit türevleri ve ksilen dibromür bileşikleri ile dialdehit bileşiklerinin sentezi.

Vlad ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yeni poliazometinler polinükleer dihidroksi kuaninler ve siloksan diaminlerden sentezlenmiştir. Yapılar spektral analizler ile doğrulanmıştır. Çözünürlük testleri, SEC ve viskozite ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Polimerlerin bazı özellikleri termal (TGA ve DSC), elektriksel, spektroskopik (UV-vis) ve elektrokimyasal metodları ile incelenmiştir (Vlad vd., 2008).



Şekil 2.7.7 5,8-dihidroksi-1,4-naftakinon (a) ve 1,4-dihidroksi antrakinon (b) ile siloksan diaminden türetilen poliazometinlerin sentezi.

Machado ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada konjuge ve konjuge olmayan çözüner oligoazometinler 1,8-bis(4-formil-2,6-dimetoksifenoksi)oktan ve 2,4-diamin-6-fenil-1,3,5-triazinin reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Machado vd., 2009).



Şekil 2.7.8 1,8-bis(4-formil-2,6-dimetoksifenoksi)oktan ve 2,4-diamin-6-fenil-1,3,5-triazinden sentezlenen oligoazometinin yapısı.

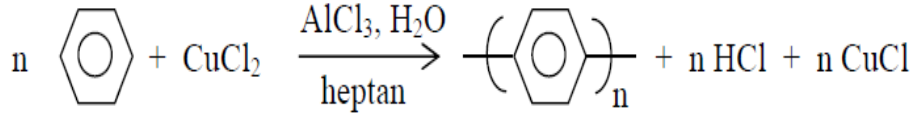
2.8. Oligofenoller

Oligofenoller ve türevleri elektron yapılarının özelliklerinden dolayı birçok alanda kullanılırlar. Paramagnetizm, yarı iletkenlik, elektrokimyasal hücrelerde kullanım ve yüksek enerji etkilerine dayanıklılık gibi özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı oligofenoller; yüksek sıcaklığa dayanıklı inhibitör ve termostabilizatörlerin hazırlanmasında, grafit materyaller, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerin sentezinde, yapıştırıcı olarak ve antistatik materyal olarak kullanılmıştır (Mamedov vd., 1997).

Oligofenoller poliarilenlerin oksit türevi olup, makro molekülleri konjuge bağ sistemine sahip moleküllerdir. Poliarilenlerde olduğu gibi, π -bağ elektronlarının zincir boyunca kayması sonucu rezonans enerjileri azalmaya başlamaktadır (Berlin, 1972).

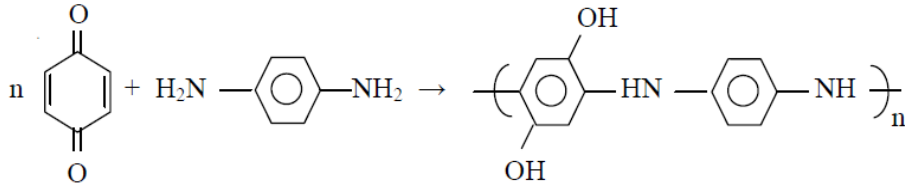
Bu sebepten oligofenoller, poliarilenler gibi; paramanyetiklik, elektriksel yarı iletkenlik, yüksek enerji etkilerine karşı dayanıklılık gibi özel niteliklere sahiptir. Poliarillerden farklı olarak oligofenoller, çeşitli kimyasal reaksiyonlara yatkınlık ve sanayi için önemli olan erime ve çözünme özelliğine sahiptirler (Ragimov, 1983).

Kovacic ve Kyriakis tarafından yapılan çalışmada ilk kez katılma reaksiyonlarına yatkınlığı olmayan aromatik bileşikleri benzeri, kuvvetli inorganik oksitleyicilerle, CuCl_2 ve FeCl_3 varlığında, katalizör olarak AlCl_3 'ün etkisiyle poliparafenilene dönüştürülmüştür (Kovacic ve Kyriakis, 1962).



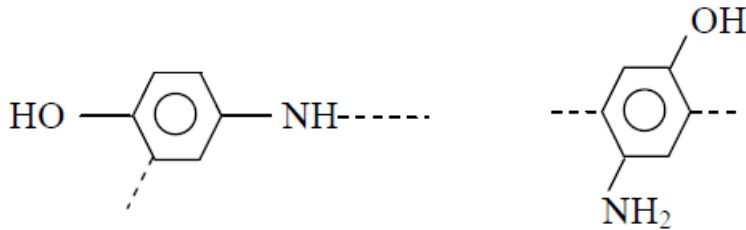
Şekil 2.8.1 Poliparafenil'in sentezi

Parini ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada oligofenollerin ilk örneklerinden biri olan oligoaminohidrokinonları, kinonlar ile hekza metilen diamin, p-fenilen diamin, benzidin ve benzidin dikarboksilik asitin polikondenzasyonu ile sentezlenmiştir (Parini vd., 1962).



Şekil 2.8.2 Oligoaminohidrokinon'un sentezi

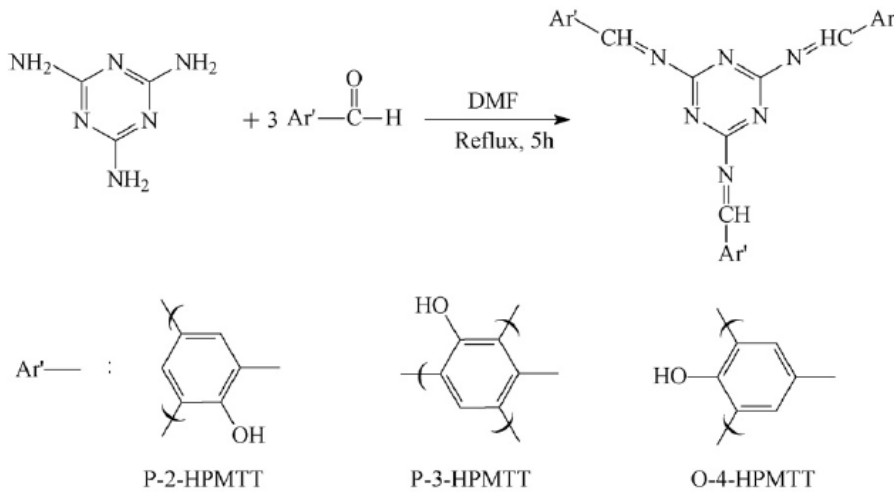
Ragimov ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada *p*-, *o*- ve *m*-aminofenollerin bazik ortamda H₂O₂, NaOCl ve hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunu gerçekleştirilmiştir. Oksitlendiricilerin değiştirilmesi ile farklı yapıya sahip oligoaminofenollerin oluştuğu tespit edilmiştir. NaOCl ve H₂O₂ ile reaksiyonda, aminofenollerin oligomer yapılarında birbirleriyle benzen halkası ve –NH bağları ile hava oksijeni ile reaksiyonda ise yalnızca benzen halkaları ile birleştiği belirtilmiştir. Ayrıca sentezlenmiş oligoaminofenollerin % 10 katkısı ile polietilen ve polistirenin statik elektrik yükününün 100.000 kez azaldığı rapor edilmiştir (Ragimov vd., 1997).



Şekil 2.8.3 Oligo-*p*-aminofenollerin yapısı

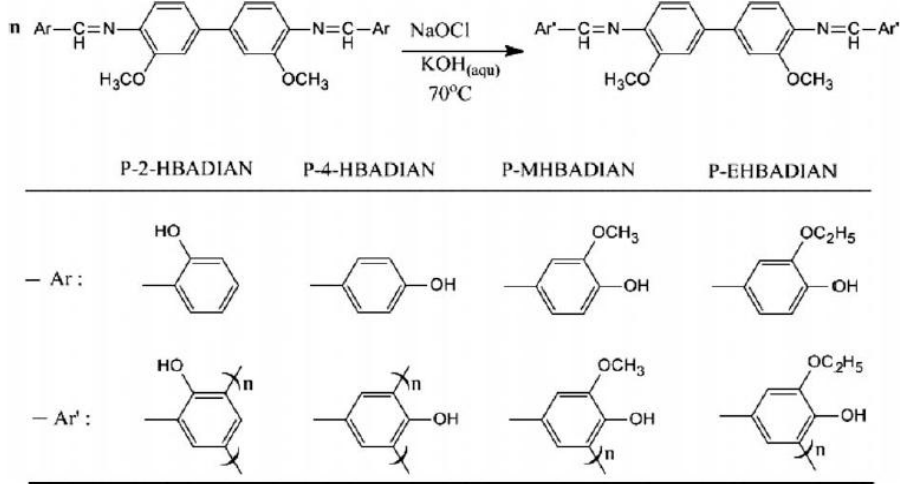
Kaya ve Yıldırım tarafından yapılan çalışmada salisilaldehit, 3-hidroksibenzaldehit ve 4- hidroksibenzaldehit ile melaminin yeni üç Schiff bazı kondenzasyon reaksiyonu ile

sentezlenmiştir. Daha sonra elde edilen bu Schiff bazlarının oligo/poli türevleri melaminin, oligosalisilaldehit, oligo-3-hidroksibenzaldehit ve oligo-4-hidroksibenzaldehitin üzerine aşı polimerizasyonu ile elde edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri ile doğrulanmıştır. Karakterizasyon TG, DTA, DSC, SEC ve çözünürlük testleri ile yapılmıştır (Kaya ve Yıldırım, 2009).



Şekil 2.8.4 Melamin içeren oligomer ve polimerlerin sentezi ve yapıları.

Kaya ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada azometin bağı içeren çözünür polifenol türleri sentezlenmiştir. Salisilaldehit, 4- hidroksibenzaldehit, vanilin ve 3-etoksi-4- hidroksibenzaldehit ile o-dianisidinin kondenzasyonu ile 4 fenolik Schiff bazı sentezlenmiştir. Sentezlenen bu Schiff bazları da oksidatif polikondenzasyon ile polifenol türevlerine dönüştürülmüştür. Elde edilen bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri ile doğrulanmıştır. Sentezlenen bileşikler TG, DTA, DSC ve çözünürlük testleri ile de karakterize edilmiştir. Döngüsel voltametri (CV) ölçümleri alınmış ve HUMO, LUMO enerji seviyeleri ve elektrokimyasal bant boşlukları hesaplanmıştır (Kaya vd., 2009).



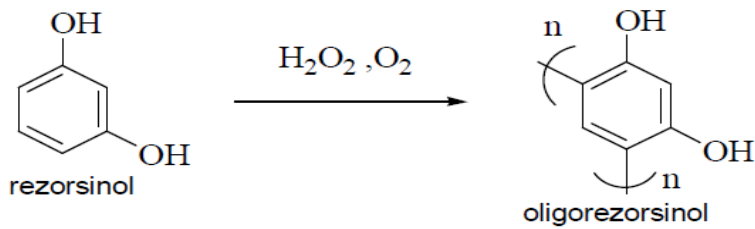
Şekil 2.8.5 Salisilaldehit, 4-hidroksibenzaldehit, vanilin ve 3-etoksi-4- hidroksibenzaldehit ile o-dianisidinden elde edilen polifenollerin sentezi ve yapıları.

2.9. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları NaOCl, H₂O₂ ve hava oksidantları kullanıldığı için bazı avantajlara sahiptir. Bu tür oksidantlar ucuzdur ve kolaylıkla temin edilebilir. Basit kimyasal yapılara sahiptirler. Reaksiyon karışımından kolaylıkla ayrılabilirler. Fenoller ve Schiff bazı substitüentli fenoller bu oksidantlar kullanılarak polimerleştirilebilir (Kaya, 2006).

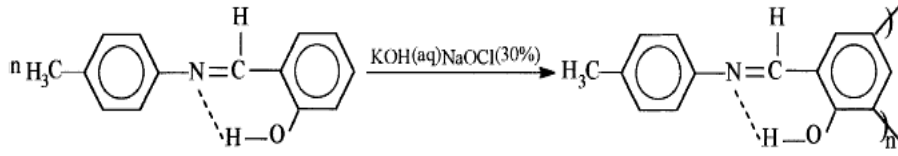
Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları, bazı özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna, bazı özelliklerine göre ise polikondenzasyon reaksiyonlarına benzerler. Bu sebepten bu reaksiyona literatürde oksidatif polikondenzasyon ya da oksidatif polimerizasyon denir.

Mamedov ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada rezorsinolün, H₂O₂ ve hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu oligorezorsinol sentezlenmiştir (Mamedov vd., 1997).



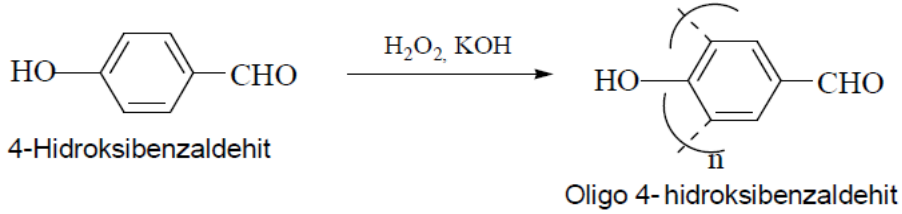
Şekil 2.9.1 Oligorezorsinolün sentezi

Kaya ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada 2-*p*-tolilazometinfenolün (TAP) hava oksijeni ve sodyum hipoklorür (NaOCl) ile oksidatif polikondenzasyon şartları 50 ve 90 °C arasında bazik sulu ortamda çalışılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ve özellikleri kimyasal ve spektrum analizleri ile aydınlatılmıştır. Bunun yanında oligo-*p*-tolilazometinfenolün (OTAP) Cu(II), Zn(II), Co(II) ve Pb(II) ile oligomer metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapı ve özellikleri çalışılmıştır (Kaya vd., 2002).



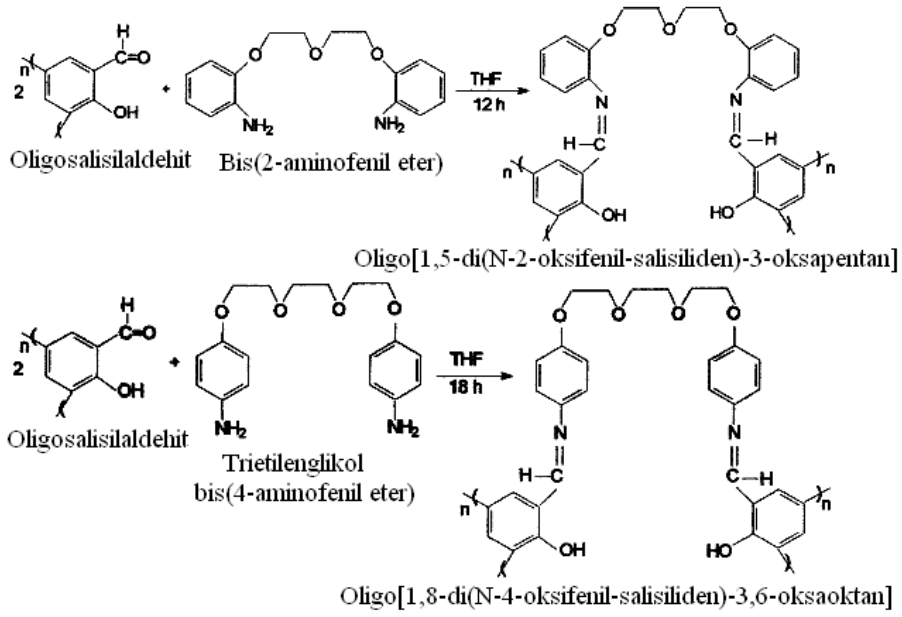
Şekil 2.9.2 Oligo-2-*p*-tolilazometinfenolün oksidatif polikondenzasyon ile sentezi

Mart ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 4-hidroksibenzaldehit'in, bazik ortamda, H₂O₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonundan, oligo-4-hidroksibenzaldehit sentezlenmiştir (Mart vd., 2002).



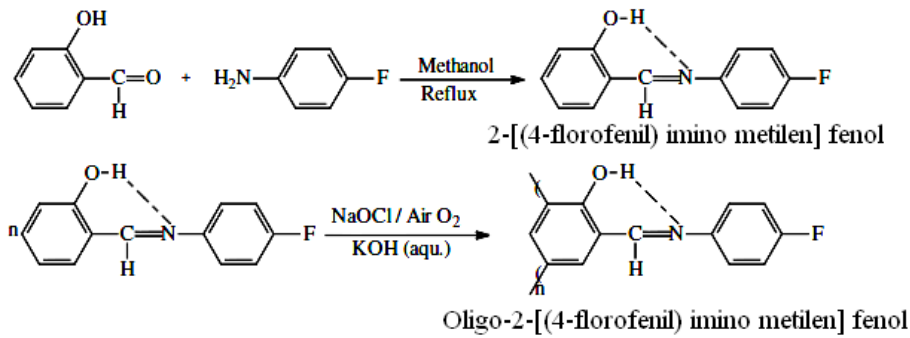
Şekil 2.9.3 Oligo-4-hidroksibenzaldehitin sentezi

Kaya ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada dietilenglikol bis(2-aminofenil eter) ve trietilenglikol bis(4-aminofenil eter)'in oligosalisilaldehit ile reaksiyonundan yeni Schiff bazı tipinde oligo(polieter) ligandlar sentezlenmiştir. Oligosalisilaldehit, salisilaldehitin 90 °C'de sulu bazik ortamda hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Sentezlenen bileşik FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve elemental analizler ile karakterize edilmiştir. Graft oligo[1,5 – di(N-2-oksifenil-salisiliden)-3-oksapentan] ve graft oligo[1,8–di (N-4-oksifenil-salisiliden)-3,6- oksaoktan] polimerleri sentezlenmiştir. TG ve DTA analizleri ile sentezlenen Schiff baz tipindeki ligandların termooksidatif bozunmaya karşı dirençli oldukları belirtilmiştir (Kaya vd., 2002).



Şekil 2.9.4 Oligo[1,5-di(N-2-oksifenil-salisiliden)-3-oksapentan] ve oligo[1,8-di(N-4-oksifenil-salisiliden)-3,6-oksaoktan]'nın sentezi.

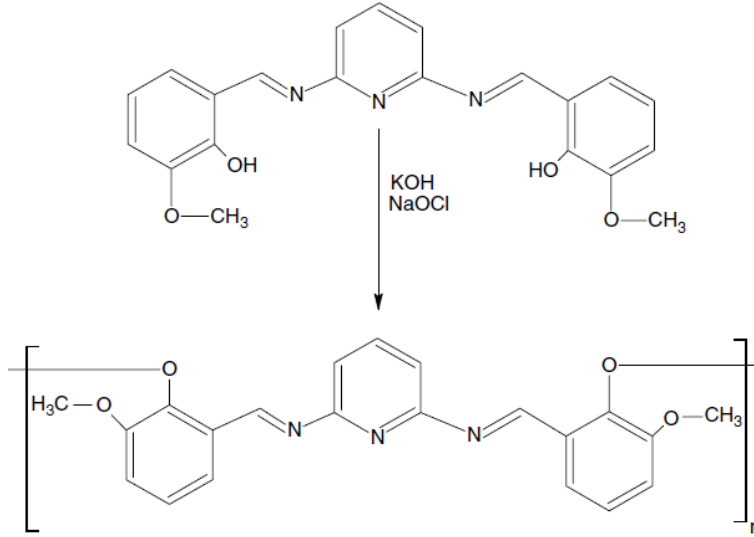
Kaya ve Gül tarafından yapılan bu çalışmada 2-[(4-florofenil) imino metilen] fenolün hava oksijeni ve sodyum hipoklorür (NaOCl) ile oksidatif polikondenzasyon şartları 60 ve 90°C arasında bazik sulu ortamda çalışılmıştır. Sentezlenen oligo-2-[(4-florofenil) imino metilen] fenol ¹H-NMR, UV-Vis, SEC ve elemental analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bunun yanında oligo-2-[(4-florofenil) imino metilen] fenolün (OTAP) Cu(II), Ni(II) ve Co(II) oligomer metal kompleksleri sentezlenmiş (Kaya ve Gül, 2004).



Şekil 2.9.5 2-[(4-florofenil)imino metilen]fenol ve oligo-2-[(4-florofenil)imino metilen]fenolün sentezi

Kaya ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada *N,N'*-bis(2-hidroksi-3-metoksifenilmetiliden)-2,6-piridindiamin'den yeni Schiff bazlı polimerler oksidatif

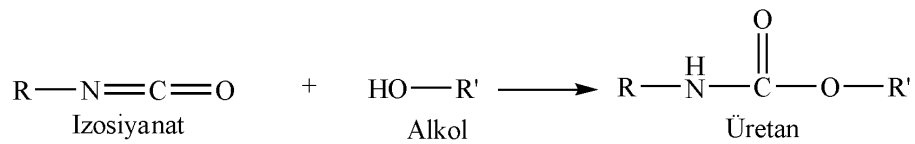
polikondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Sentezlenen bileşiklerin karakterizasyonları FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopisi, termogravimetrik/diferansiyel termal analiz, SEC ve iletkenlik ölçümleri ile gerçekleştirilmiştir (Kaya vd., 2009).



Şekil 2.9.6 Oligo *N,N'*-bis(2-hidroksi-3-metoksifenilmetiliden)-2,6-piridindiamin'in sentezi

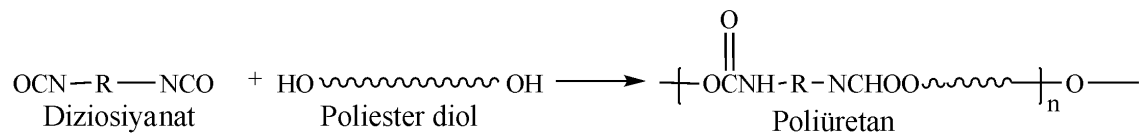
2.10. Poliüretanlar

Üretan grubu $,-NHCO,$ karbamik asit esteridir ve kararsızdırlar (normal koşullar altında elde edilmesi imkansızdır). Üretan türevlerini çok değişik metotlarla sentez etmek mümkündür, fakat en bilineni izosiyanatla alkolün reaksiyonudur (O. Bayer, 1947).



Şekil 2.10.1 Üretanın sentezi

1937'de Dr. Otto Bayer ilk poliüretanı diizosiyanat ile iki tane terminal hidroksil grubu olan bir poliesterle, aşağıdaki gibi bir reaksiyonla sentezledi (O. Bayer, 1947).

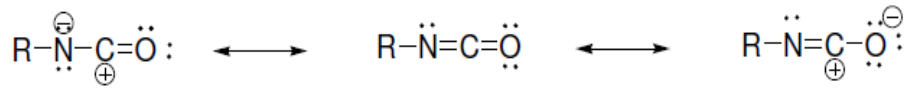


Şekil 2.10.2 Poliüretanın sentezi

Poliüretan'ın ana kullanım alanı mobilya olmakla birlikte, üretilen poliüretanın % 30 ile yatak endüstrisi başta gelmektedir. Otomotiv üretimi de esnek ve yarı esnek poliüretanlar için ikinci önemli uygulama alanıdır. Sert poliüretan köpükler binalarda ve buzdolaplarında ısı yalıtım malzemesi olarak, boru izolasyonlarında, kimyasal ve gıda endüstrisinde ısı yalıtımı gibi alanlarda kullanılır. Poliüretan elastomerler de ayakkabı ve ayakkabı tabanlarında, pompa ve borularda, lastiklerde kullanılırlar. Yapıştırıcılar, sızdırmazlık elemanları, kaplamalar ve elyaflar diğer kullanım alanlarıdır(Kunststoffe Plast, 1997)

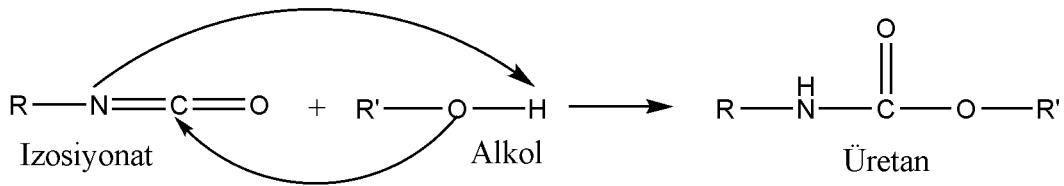
2.10.1. Poliüretanın Kimyası

Aktif hidrojen içeren izosiyanatların yüksek reaktivitesi aşağıdaki rezonans formu ile açıklanabilir (Szycher, 1999).



Şekil 2.10.3 Üretanın rezonans formları

Oksijen atomunun elektron yoğunluğu yüksek, karbon atomununki ise en düşüktür. Bunun neticesinde karbon atomunun bir pozitif yükü, oksijen atomunun negatif, azot atomunun ise ortalama negatif yükü bulunmaktadır. İzosiyanat'ın aktif hidrojenli bileşiklerle reaksiyonu gerçekte, karbon-azot çift bağına bir katılım reaksiyonudur (Szycher, 1999).



Şekil 2.10.4 Üretan oluşumunu reaksiyon şeması

2.10.2. Poliüretanın Sınıflandırılması

Poliüretan türleri; köpükler, elastomerler, katı plastikler, poliüretan kaplamalar olmak üzere 4 ana grupta toplanmıştır.

2.10.2.1. Poliüretan Köpükler

Esnek poliüretan köpükler farklı kalıplar yardımıyla otomobil koltukları gibi çok farklı şekillerde üretilebilmektedir. Esnek poliüretan köpükler, yataklar ve oturma grupları gibi birçok alanda kullanılabilirler. Türkiye poliüretan endüstrisinde rijit diye adlandırılan sert poliüretan köpükler ise mükemmel ısı izolasyon kapasiteleriyle, binalarda ısı izolasyon malzemeleri olarak büyük önem arz etmektedir. İnşaat, beyaz eşya ve otomotiv sektörlerinde önemli miktarlarda kullanılmaktadır (Akovalı, 1984).

Esnek Poliüretan Köpükler

Esnek poliüretan köpükler tek aşamalı diizosiyanat ile poliollerin köpük yapıcı maddeler varlığında polimerleştirilmesi ile elde edilmektedir. Poliollerin bileşeni olarak polieterler ve esnek zincirli poliesterler kullanılmaktadır. En yaygın kullanılan polioller yaklaşık 3000 g/mol molekül ağırlıklı gliserin ve propilenoksit esaslı polieterlerdir. Çapraz bağlanma için hidroksil gruplarının ve primer hidroksil gruplarının sayısı önemli olmaktadır. Primer hidroksil grupları sekonder hidroksillerden daha hızlı reaksiyon vermektedirler. Ayrıca primer hidroksillerle oluşan üretanların termal kararlılığı diğerlerinin daha fazla olmaktadır (Charler, 2006).

Poliüretan köpük yapımında kullanılan başlıca izosiyanat bileşiği toluen diizosiyanattır. Polimerleşme sırasında üretan oluşturan izosiyanat, hidroksil reaksiyonu ve amin oluşturarak CO₂ açığa çıkaran izosiyanat-su reaksiyonu yanında allofonat ve biüret reaksiyonları da yer almaktadır. Bu reaksiyonlar, çapraz bağlanma yoğunluğunu önemli ölçüde etkilemektedir. Toluene diizosiyanat polietertriol ve sudan gelen toplam aktif hidrojene eşdeğer miktarda kullanılır. Tipik bir polipropilenoksit triol için 100 kısım polioller karşılık 46 kısım toluendiizosiyanat katılması yeterlidir (Charler, 2006).

Sert Poliüretan Köpükler

Sert poliüretan köpükler esnek köpüklere göre yapım tekniği açısından oldukça benzerdir. En önemli farklılık kullanılan poliollerin bileşenindedir. Sert yapının oluşması için molekül başına üçten fazla hidroksil grubu içeren polieterler kullanılmaktadır. Bu polieterler pentaeritritol, sorbitol gibi maddeler kullanılarak hazırlanmaktadır. Üç hidroksilli polieterler kullanılacaksa molekül ağırlıklarının çok küçük olması

gerekmektedir. Böylece sert köpüklerde esnek köpüklere oranla çok daha yüksek çapraz bağlanma yoğunluklarına ulaşılmaktadır. İzosiyanat monomeri olarak toluen diizosiyanattan daha az uçucu olan difenilmetan diizosiyanat kullanılmaktadır (Charler, 2006).

2.10.2.2. Poliüretan Elastomerler

Dökme poliüretan elastomerler, reaktif bir sıvı karışımın karıştırılıp bir kalıba dökülmesiyle elde edilmektedirler. Bu malzemeler yüksek aşınma dirençlerinin yanı sıra yağ, petrol ve polar olmayan solventlere karşı da dayanıklıdırlar. Çeşitli kauçuk uygulamalarında ve merdanelerde yaygın olarak kullanılmaktadır. Poliüretan elastomer fiberler ise iki ana yöntemle elde edilmektedir. Birinci solvent (genellikle solvent olarak DMF denilen dimetil formamit kullanılmaktadır) ile spin edilerek ya da belli ekstrüderlerde eritme işlemine tabi tutularak yapılmaktadırlar. Genellikle solvent yöntemi kullanılmakta olup, bu yöntemde kendi içerisinde iki gruba ayrılmaktadır. Birincisinde poliüretan hazır halde solventte çözülüp sisteme ilave edilirken, diğerinde ise polioller ve izosiyanatların DMF içerisine ilave edilip poliüretan elde edilmesine dayanmaktadır (Charler, 2006).

2.10.2.3. Poliüretan Termoplastikler

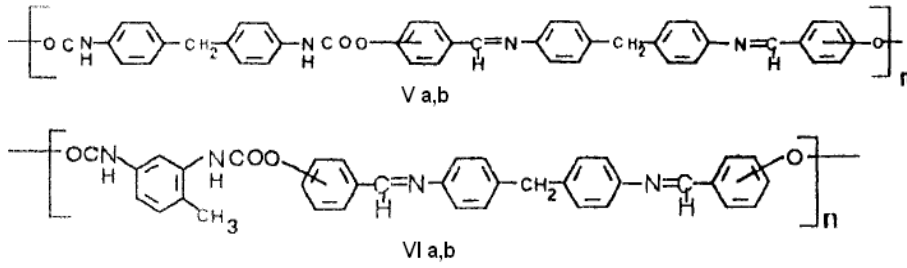
Dünya poliüretan pazarının büyük bir kısmını oluşturmakla beraber poliüretan plastikler denebilecek katı poliüretanlar, çok yaygın şekilde kullanılmaktadırlar. Bunlar granüller halinde enjeksiyon kalıplamada yada ekstrüderler kullanılarak eriyik işlemiyle şekilendirilmektedir. Bu polimerler yüksek mukavemet ve yüksek aşınma direncinin yanı sıra çevre direnci denilen solvent ve benzeri etkilerden de etkilenmeyerek çok önemli bir polimer grubunu oluşturmaktadır. Kablo ve hortum gibi uygulamalarda, ayakkabılar ve yüksek aşınmalı mühendislik uygulamaları kullanım alanlarından bazılarıdır (Lokensgard, 2003).

2.10.2.4. Poliüretan Kaplamalar

Poliüretan kaplamalar, boru hatlarının korozyona karşı korunmasında, suni deride, esnek tekstil kaplamalarında ve film yapıştırıcılarında da kullanılmaktadır. Boya ve

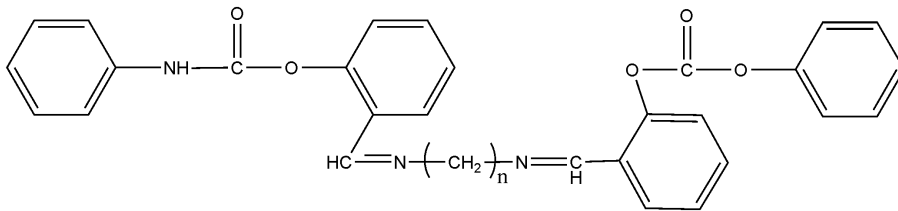
kaplamalarda poliüretan çok yüksek aşınma direnci ile havacılık ve otomotiv sektörünün en önemli hammaddelerinden biri olmaktadır. Ahşap yapılarda ve kompozitlerinde ise bağlayıcı olarak da kullanılmaktadır (Lokensgard, 2003).

Stoica ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada düz zincirli yeni poli(azometin-üretanlar) (PAMU) azometin bisfenoller ve değişik diizosiyanatlar ile literatürdeki gibi hazırlanmıştır. Elde edilen polimerlerin yapıları IR, ¹H-NMR spektrumu ve elemental analiz ile doğrulanmış daha sonra viskozite, çözünürlük, termogravimetrik analiz ve UV ölçümleri ile karakterize edilmiştir. Yarı kristalin davranışları bazı polimerler için X-ray kırınımı ve DSC ölçümleri ile aydınlatılmıştır (Stoica vd., 1998).



Şekil 2.10.5 Poli(azometin-üretan) V a,b ve VI a,b'nin yapısı

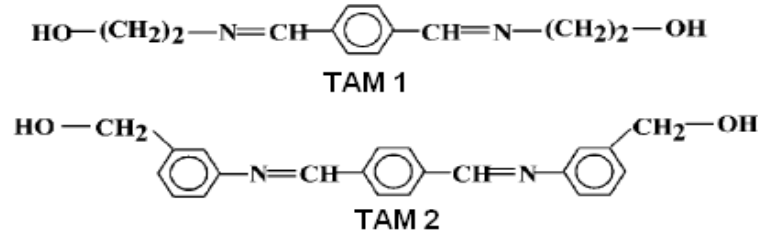
Simionescu ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada yeni azometin-üretan bileşiklerinin sentezi ve karakterizasyonu yapılmıştır. Elde edilen bileşikler IR, ¹H-NMR spektroskopisi, termogravimetri ve DSC ile karakterize edilmiştir (Simionescu vd., 2001).



Şekil 2.10.6 Poli(azometin-üretan)ın yapısı.

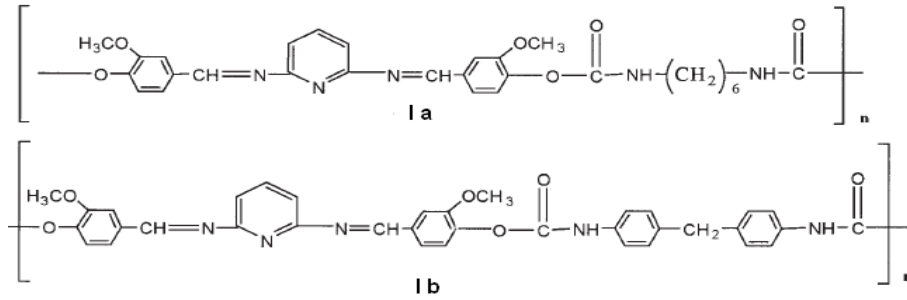
Buruiana ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada iki yeni bisazometin diol tereftalaldehit ve aromatik ya da alifatik amino alkollerden sentezlenmiştir. Bisazometin yan gruplarıyla diollerin yapıları ¹H-NMR, IR, UV spektrofotometreleri ve elemental analiz ile karakterize edilmiştir. Bütün polimerler viskometri, elemental

analiz, IR, UV, ¹H-NMR spektrumları ve TGA tekniği ile karakterize edilmiştir (Buruiana vd., 2002).



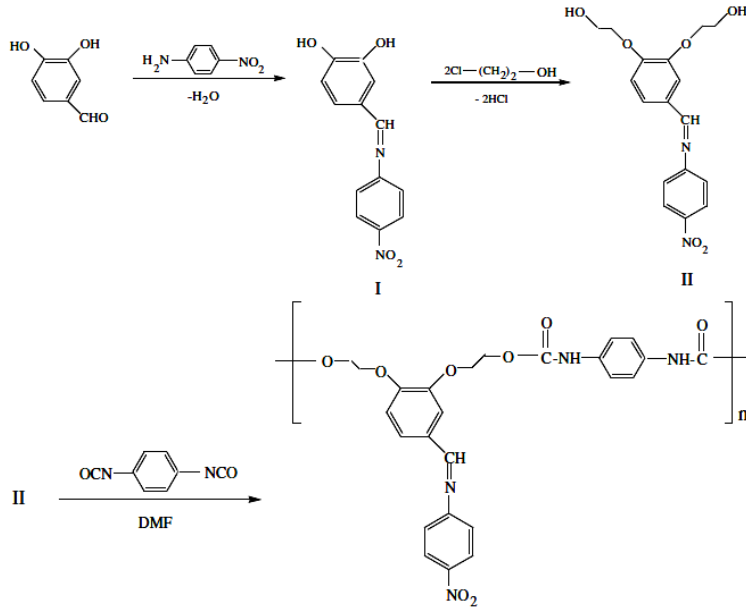
Şekil 2.10.7 Tereftaldehit-bis-(2-hidroksietilimin) (TAM1) ve tereftaldehit-bis-(3-hidroksimetilfenilimine) (TAM2)'in yapıları.

Issam ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada yeni poli(azometin-üretan)lar yeni bir bisfenol içeren azometin grubu ile değişik diizosiyanatlarla literatürdeki gibi sentezlenmiştir. Elde edilen polimerlerin yapıları ¹H-NMR, IR, UV ve elemental analiz ile doğrulanmıştır. Termogravimetrik analiz (TGA) polimerlerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir. Polimerlerin yarı kristalin davranışları geniş açılı X-ray kırınımı (WAXD) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile aydınlatılmıştır (Issam vd., 2005).



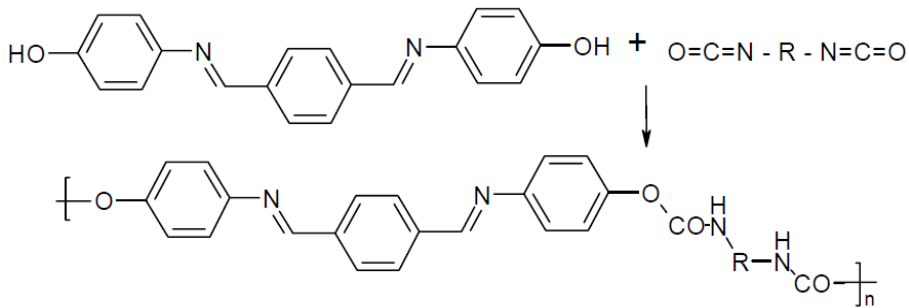
Şekil 2.10.8 Poliüretan I a ve I b'nin yapıları

Issam tarafından yapılan çalışmada 3,4-di-(2'-hidroksietoksi)-4'-nitrobenziliden (II) 3,4-dihidroksi-4'-nitrobenzilidenin (I) 1-kloro-2-etanol ile kondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. II nolu bileşik doğrusal olmayan optik kromofor 3,4-di-(2-hidroksietoksi)-4'-nitrobenziliden içeren poliüretan ürünü için *p*-fenilen diisosiyanat ile reaksiyona sokulmuştur (Issam, 2006).



Şekil 2.10.9 3,4-di-(2-hidroksietoksi)-4'-nitrobenziliden içeren poliüretan ürünün sentezi

Reddy ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada ana zincirinde imin içeren yeni segmentli poliüretan (PU)'ların bir serisi 4,4'-difenilmetan diisoyanat, isofuran diizosiyanat, TDI gibi değişik diizosiyanatların polikondenzasyon reaksiyonu ile hazırlanmıştır. Diol ve poliüretan parçalarının yapıları FT-IR, UV ve floresans spekturmları ile belirlenmiştir. Termal özellikleri DSC ve termogravimetrik analiz kullanılarak yapılmıştır. Diğer poliüretanlar ile karşılaştırıldığında MDI temelli poliüretanın daha fazla termal kararlılık gösterdiği bulunmuştur (Reddy, 2008).



Şekil 2.10.10 4,4'-{1,4-fenilenbis[metilidennitrilo]}difenilin sentezi

3. MATERYAL ve METOT

3.1 Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2,4-Dihidroksi benzaldehit, 3,4-dihidroksi benzaldehit, 2-amino fenol, 3-amino fenol, 4-amino fenol, 1,6-heksa metilen diizosiyanat, potasyum hidroksit (% 30'luk sulu çözeltisi), hidroklorik asit, metanol, aseton, etil asetat, CHCl₃, DMSO, DMF, THF, toluen ve asetonitril Merck firmasından temin edildi.

3.1.2. Kullanılan Aletler

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

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

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

Diferansiyel Tarama Kalorimetrisi (DSC): Sentezlenen bileşiklerin DSC analizleri Pyris Sapphire sistem Perkin Elmer cihazı kullanılarak yapıldı.

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

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

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

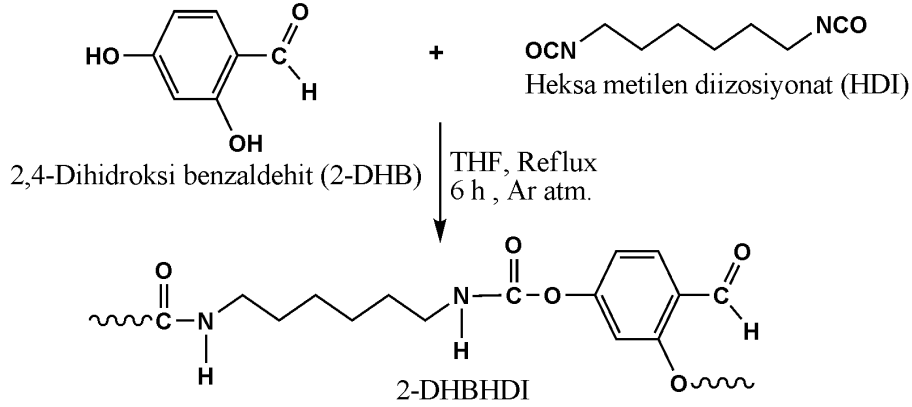
Deneyler esnasındaki karıştırma ve ısıtma işlemleri için VELP marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanıldı.

Tartım işlemleri için "AND GF600" markalı elektronik terazi kullanıldı.

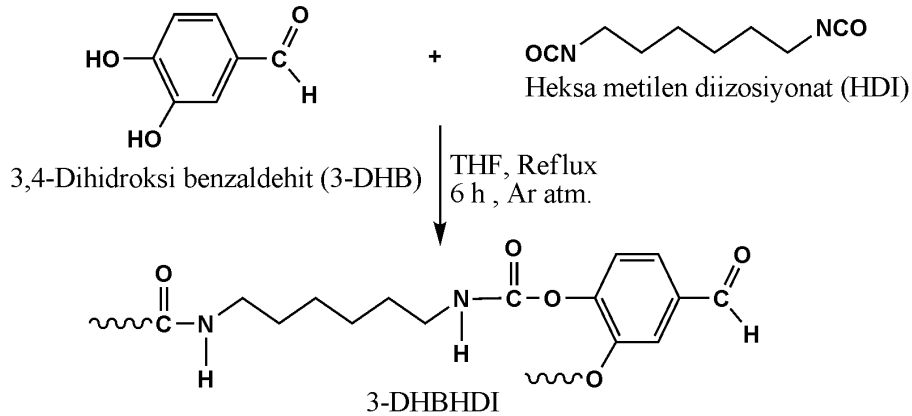
3.2. Metot

3.2.1. 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI'nın sentezi

250 ml'lik bir balonda 50 ml THF çözeltilisinde 6 saat süre ile 60°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 2,4-dihidroksi benzaldehit ($1,8 \times 10^{-2}$ mol, 2,5 g) ve 3,4-dihidroksi benzaldehit ($1,8 \times 10^{-2}$ mol, 2,5 g) ile 1,6-heksa metilen diizosiyanat ($1,8 \times 10^{-2}$ mol, 3 g)'in kopolimerleşme reaksiyonu sonucu 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI sentezi gerçekleştirildi. Reaksiyon karışımı oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra 24 saat bekletildi. Saf su ile birkaç kez yıkandıktan sonra reaksiyona girmeyen maddeleri ortandan uzaklaştırmak için metanol ile yıkandı ve vakum etüvünde 70°C'de 24 saat bekletilerek kurutuldu (Şekil 3.2.1 ve Şekil 3.2.2). (Verim 2-DHBHDI için % 64, 3-DHBHDI için % 97).



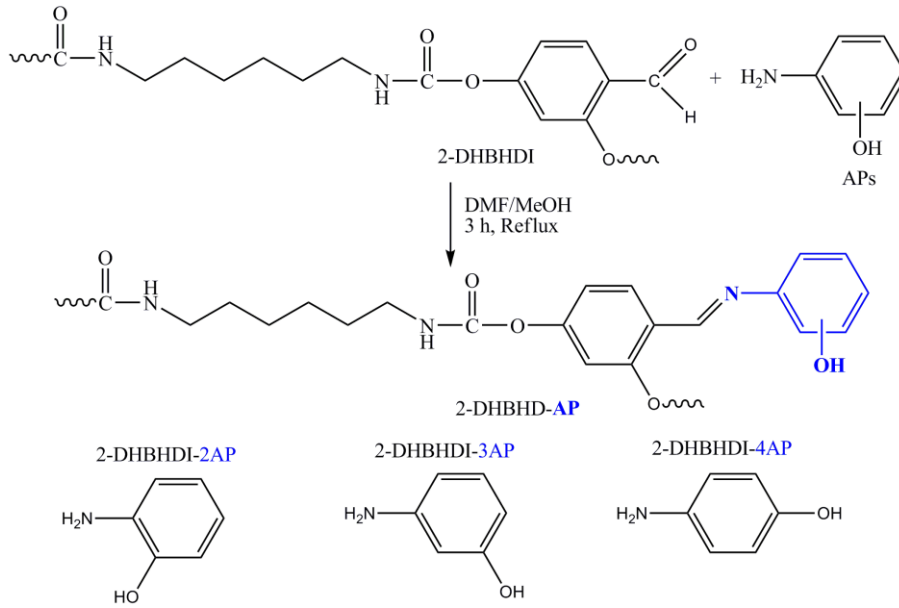
Şekil 3.2.1 2-DHBHDI'nın sentezi



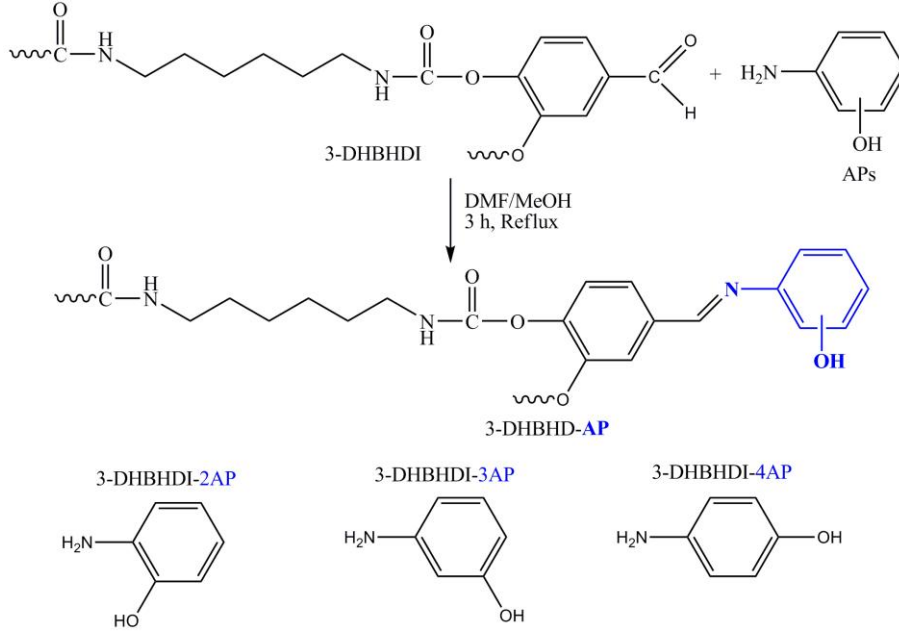
Şekil 3.2.2 3-DHBHDI'nın sentezi

3.2.2. 2-DHBHDI-AP ve 3-DHBHDI-AP'lerin sentezi

100 ml'lik bir balonda, 60 ml metanol/DMF çözeltisinde 3 saat süre ile 60°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 2-DHBHDI-AP (1.2 g, $2,5 \times 10^{-3}$ mol) ve 3-DHBHDI-AP (1,23 g, 4×10^{-3} mol) ile 20 ml metanolde çözülen 2-aminofenol, 3-aminofenol ve 4-aminofenol (0,437 g, 4×10^{-3} mol) kondenzasyon reaksiyonu sonucu 2-DHBHDI-AP ve 3-DHBHDI-AP'lerin sentezi gerçekleştirildi. Elde edilen poli(azometin-üretan)lar reaksiyona girmeyen ürünleri uzaklaştırmak için metanol, asetonitril ve saf su ile yıkandı. Ürünler vakum etüvünde 70 °C'de 24 saat bekletilerek kurutuldu (Şekil 3.2.3 ve 3.2.4.). (Verim 2-DHBHDI-2AP, 2-DHBHDI-3AP, 2-DHBHDI-4AP, 3-DHBHDI-2AP, 3-DHBHDI-3AP ve 3-DHBHDI-4AP için sırasıyla % 85, 65, 96, 91, 59 ve 83).



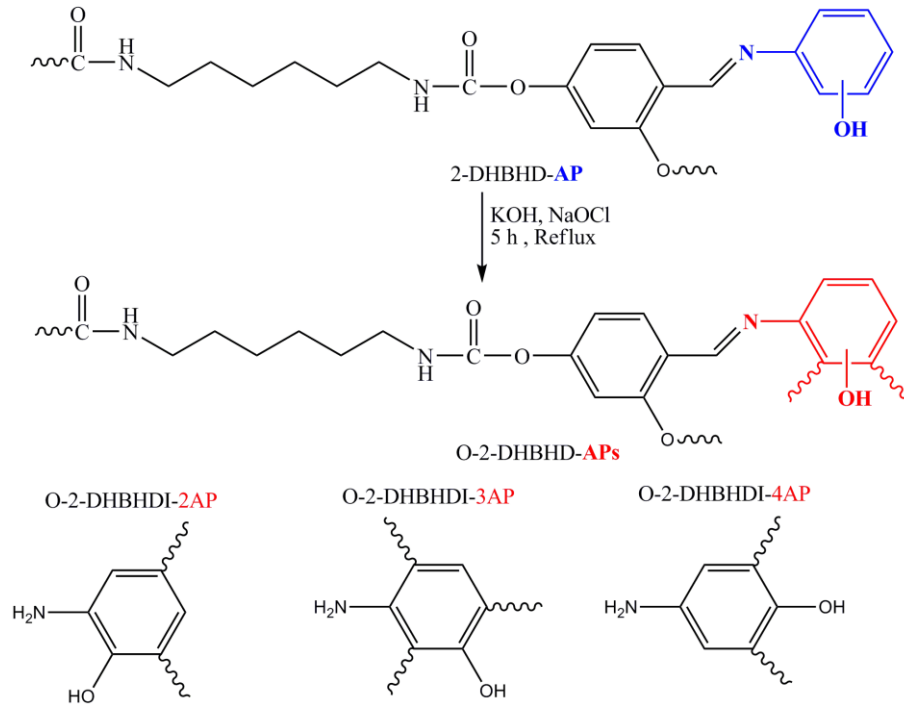
Şekil 3.2.3 2-DHBHDI-2AP, 2-DHBHDI-3AP ve 2-DHBHDI-4AP'nin sentezi



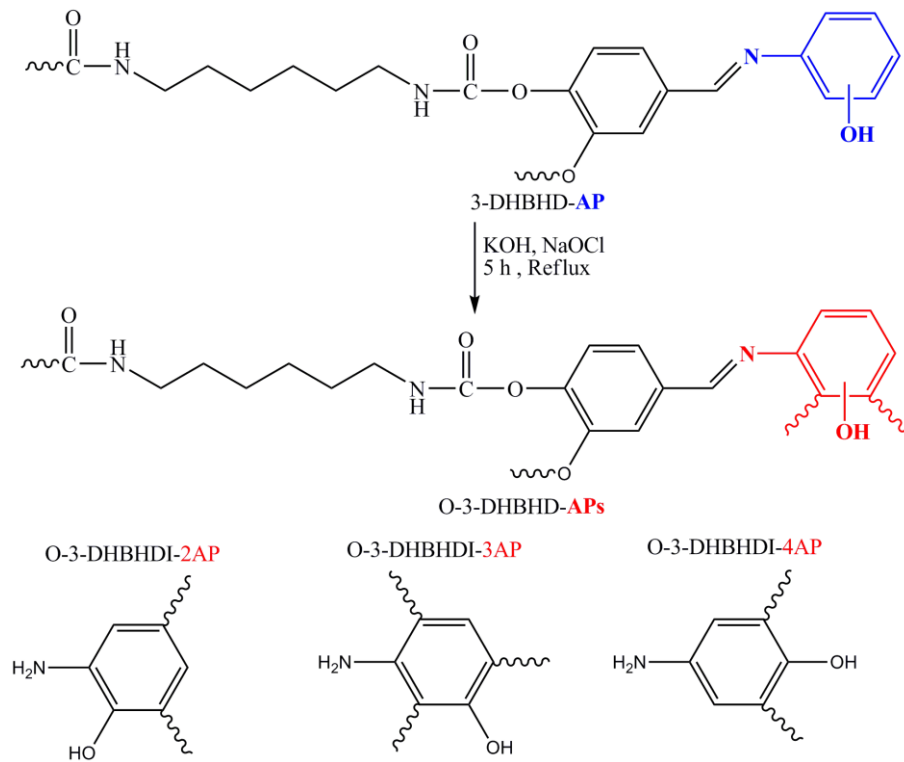
Şekil 3.2.4 3-DHBHDI-2AP, 3-DHBHDI-3AP ve 3-DHBHDI-4AP'nin sentezi

3.2.3. O-2-DHBHDI-AP ve O-3-DHBHDI-AP'lerin sentezi

2-DHBHDI-AP ve 3-DHBHDI-AP'lerin NaOCl (%30'luk) ile sulu ortamda oksidatif polikondenzasyonu ile sentezlendi (Şekil 3.2.5. ve şekil 3.2.6.). 2-DHBHDI-AP (0.8 g, 2×10^{-3} mol) ve 3-DHBHDI-AP (0.8 g, 2×10^{-3} mol)'ler 20 ml su ve monomeri çözecek kadar KOH (% 30, 0.03 mol) ile çözüldü ve 50 ml'lik üç boyunlu bir balona alındı. Karışım magnetik karıştırıcıli ısıtıcıda gerekli sıcaklığa ulaşınca içinde NaOCl (0.122 mol) bulunduran bir damlatma hunisi eşliğinde oksitleyici reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra karışımlar oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve daha sonra çözelti ortamını nötrleştirip ürünü çöktürecek miktarda HCl ile (% 37, 0.03 mol) asitlendirildi. Çöken ürünler süzülerek ayrıldı ve sıcak suyla yıkanarak mineral tuzlardan arındırıldı. Oluşan ürünler vakum etüvünde 70 °C de kurutuldu. (Şekil 3.2.3 ve 3.2.4.). (Verim O-2-DHBHDI-2AP, O-2-DHBHDI-3AP, O-2-DHBHDI-4AP, O-3-DHBHDI-2AP, O-3-DHBHDI-3AP ve O-3-DHBHDI-4AP için sırasıyla % 49, 36, 66, 37, 44 ve 57).



Şekil 3.2.5 O-2-DHBHDI-AP'lerin bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi



Şekil 3.2.6 O-3-DHBHDI-AP'lerin bazik sulu ortamda NaOCl ile sentezi

3.2.4. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri

2-DHBHDI ve 3-DHBHDI açık renkli, 2-DHBHDI-2AP, 2-DHBHDI-3AP koyu kırmızı renkli, 2-DHBHDI-4AP siyah renkli, O-2-DHBHDI-2AP ve O-2-DHBHDI-3AP koyu kahve renkli, O-2-DHBHDI-4AP siyah renkli, 3-DHBHDI-2AP koyu kahve renkli, 3-DHBHDI-3AP koyu kırmızı renkli, 3-DHBHDI-4AP, O-3-DHBHDI-2AP, O-3-DHBHDI-3AP ve O-3-DHBHDI-4AP siyah renkli toz halinde bileşiklerdir. Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri 25 °C’de, deney tüplerinde 1 mg örnek ve 1 ml çözücü kullanılarak gerçekleştirilmiş ve yapılan çözünürlük denemelerinin sonuçları Çizelge 3.2.4.1’de verildi.

Çizelgede görüldüğü üzere, sentezlenen bütün bileşikler DMSO ve DMF içinde yüksek çözünürlük toluen de ise düşük çözünürlük göstermiştir. 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI THF, aseton, metanol, etil asetat ve toluen de düşük çözünürlük, 2-DHBHDI kloroform da 3-DHBHDI ise asetonitril de kısmen çözünürlük göstermiştir. 2-DHBHDI-2AP THF ve aseton da yüksek çözünürlük, asetonitril metanol, kloroform ve etil asetatda kısmen çözünürlük göstermiştir. 2-DHBHDI-3AP ise DMSO ve DMF dışındaki bütün çözücülerde düşük çözünürlük göstermiştir. 2-DHBHDI-4AP ise THF, aseton, asetonitril, metanol ve etil asetatda kısmen çözünürlük göstermesine rağmen kloroform da düşük çözünürlük göstermiştir. Azometin bileşiklerinin oligofenol türevleri O-DHBHDI-2AP, O-DHBHDI-3AP ve O-DHBHDI-4AP asetonitril, metanol ve kloroform da kısmen çözünürlük göstermiştir. Ayrıca O-2-DHBHDI-2AP THF kısmen çözünürlük, aseton da yüksek çözünürlük göstermiştir. O-2-DHBHDI-3AP ise THF ve aseton da düşük çözünürlük göstermiştir. O-2-DHBHDI-4AP ise THF ve aseton da düşük çözünürlük gözlemlendi.

3-DHBHDI’nın azometin türevlerinden 3-DHBHDI-2AP THF ve metanol de yüksek çözünürlük, aseton, asetonitril, kloroform ve etil asetatda kısmen çözünürlük göstermiştir. 3-DHBHDI-3AP ise DMSO ve DMF dışındaki bütün çözücülerde düşük çözünürlük göstermiştir. 3-DHBHDI-4AP ise THF, aseton, asetonitril, metanol, kloroform ve etil asetatda kısmen çözünürlük göstermiştir. Elde edilen poli(azometin-üretan)ların oligofenol türevlerinden O-3-DHBHDI-2AP THF, aseton, asetonitril, metanol, kloroform ve etil asetatda kısmen çözünürlük göstermiştir. O-3-DHBHDI-3AP ise THF de kısmen çözünürlük göstermesine rağmen aseton, asetonitril, metanol, kloroform ve etil asetatda düşük çözünürlük göstermiştir. O-3-DHBHDI-4AP ise

metanolde kısmen çözünürlük, THF, aseton, asetonitril, kloroform ve etil asetatta ise düşük çözünürlük gösterdiği gözlemlendi.

Çizelge 3.2.4.1 Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testi (1mg/1ml)

| Bileşikler | THF | Aseton | Asetonitril | MeOH | Toluen | CHCl ₃ | Etil asetat | DMSO | DMF |
|----------------|-----|--------|-------------|------|--------|-------------------|-------------|------|-----|
| 2-DHBHDI | — | — | — | — | — | ⊥ | — | + | + |
| 2-DHBHDI-2AP | + | + | ⊥ | ⊥ | — | ⊥ | ⊥ | + | + |
| 2-DHBHDI-3AP | — | — | — | — | — | — | — | + | + |
| 2-DHBHDI-4AP | ⊥ | ⊥ | ⊥ | ⊥ | — | — | ⊥ | + | + |
| O-2-DHBHDI-2AP | ⊥ | + | ⊥ | ⊥ | — | ⊥ | — | + | + |
| O-2-DHBHDI-3AP | — | — | ⊥ | ⊥ | — | ⊥ | — | + | + |
| O-2-DHBHDI-4AP | ⊥ | ⊥ | ⊥ | ⊥ | — | ⊥ | — | + | + |
| 3-DHBHDI | — | — | ⊥ | — | — | — | — | + | + |
| 3-DHBHDI-2AP | + | ⊥ | ⊥ | + | — | ⊥ | ⊥ | + | + |
| 3-DHBHDI-3AP | — | — | — | — | — | — | — | + | + |
| 3-DHBHDI-4AP | ⊥ | ⊥ | ⊥ | ⊥ | — | ⊥ | ⊥ | + | + |
| O-3-DHBHDI-2AP | ⊥ | ⊥ | ⊥ | ⊥ | — | ⊥ | ⊥ | + | + |
| O-3-DHBHDI-3AP | ⊥ | — | — | — | — | — | — | + | + |
| O-3-DHBHDI-4AP | — | — | — | ⊥ | — | — | — | + | + |

+ ,Çözünür; — , Çözünmez; ⊥ , Kısmen çözünür

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

Maddelerin infrared spektrumları “Perkin Elmer FT-IR Spectrum One” cihazında, ATR örnekleme aksesuarı kullanılarak kaydedildi (4000-550 cm⁻¹).

Maddelerin TG-DTA ölçümleri “Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis” cihazı kullanılarak 20-1000°C arasında, dakikada 10°C’lik artışla, N₂ atmosferinde gerçekleştirildi.

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

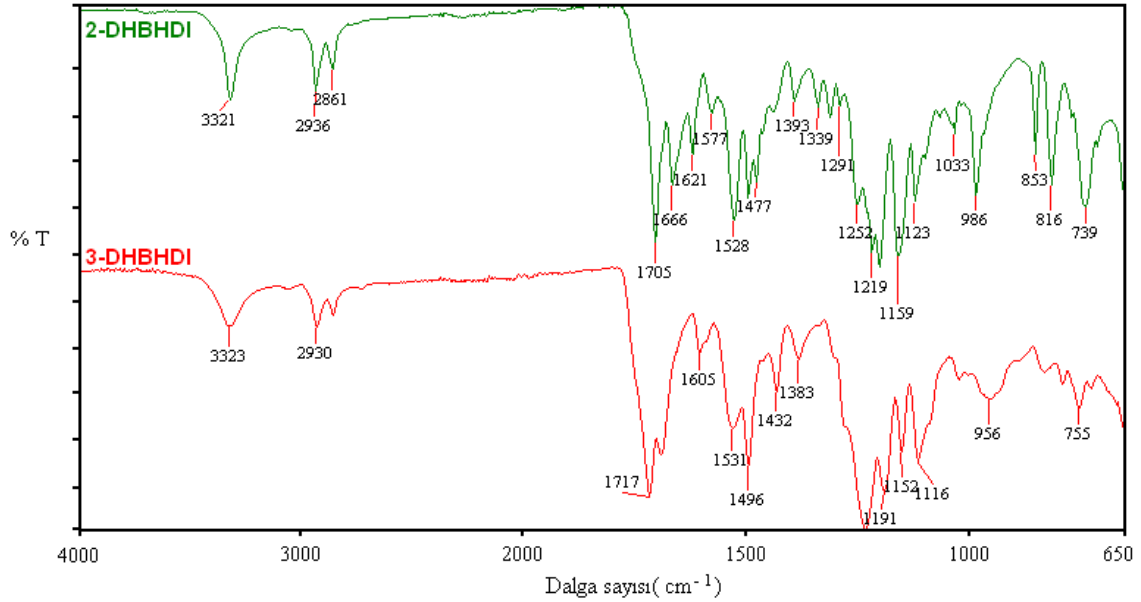
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1 Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

4.1.1 Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları

4.1.1.1 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI'nın FT-IR Spektrumu

2-DHBHDI ve 3-DHBHDI'nın ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.1.1.1'de verildi. 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI'nın fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.1.1.1'de verildi.



Şekil 4.1.1.1 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI'nin FT-IR Spektrumu

Çizelge 4.1.1.1 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI'e ait FT-IR Verileri

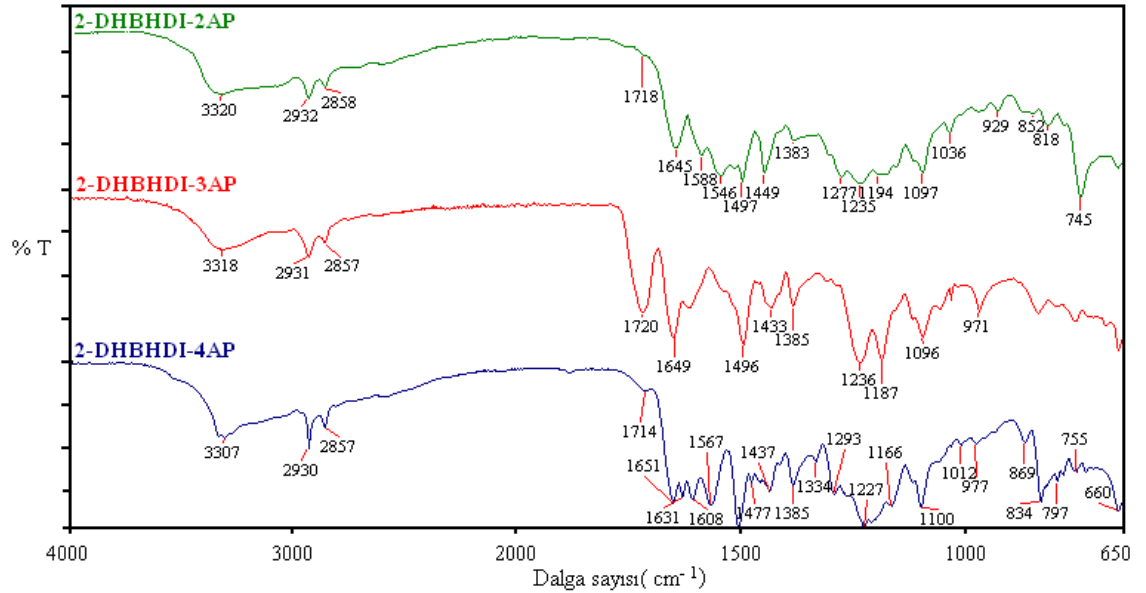
| Bileşikler | Fonksiyonel gruplar (cm ⁻¹) | | | | |
|------------|---|---------------------|----------------|---------------|-----------------|
| | -C-H (alifatik) | -C=C (aromatik) | Üretan -C=O | Üretan -NH | Aldehit -CHO |
| 2-DHBHDI | 2936, 2861 | 1621,1577,1528,1477 | 1666 | 3321 | 1705 |
| 3-DHBHDI | 2930, 2857 | 1605,1531,1496,1432 | 1692 | 3323 | 1717 |

2-DHBHDI'nin IR spektrumunda ürethan grubundaki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3321 cm^{-1} 'de, ürethan bağındaki karbonil (-C=O) 1666 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1621 , 1577 , 1528 ve 1477 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2936 ve 2861 cm^{-1} 'de ve 1705 cm^{-1} 'de ise aldehit (-CHO) pikine ait karakteristik pik gözlemlendi.

3-DHBHDI'nin IR spektrumunda ise ürethan grubundaki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3323 cm^{-1} 'de, ürethan bağındaki karbonil (-C=O) 1692 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1605 , 1531 , 1496 ve 1432 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2930 ve 2857 cm^{-1} 'de ve 1717 cm^{-1} 'de ise aldehit (-CHO) pikine ait karakteristik pik gözlemlendi.

4.1.1.2. 2-DHBHDI-2AP, 2-DHBHDI-3AP, 2-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Spektrumu

2-DHBHDI-2AP, 2-DHBHDI-3AP, 2-DHBHDI-4AP'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.1.1.2'de verildi. Poli(azometin-ürethan)'ların fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.1.1.2'de verildi.



Şekil 4.1.1.2 2-DHBHDI-2AP, 2-DHBHDI-3AP ve 2-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Spektrumu.

Çizelge 4.1.1.2 2-DHBHDI-2AP, 2-DHBHDI-3AP ve 2-DHBHDI-4AP'e ait FT-IR Verileri

| Bileşikler | Fonksiyonel gruplar (cm^{-1}) | | | | |
|--------------|--|---------------------|----------------|---------------|--------------|
| | -C-H (alifatik) | -C=C (aromatik) | Üretan -C=O | Üretan -NH | İmin -C=N |
| 2-DHBHDI-2AP | 2932, 2858 | 1588,1546,1497,1449 | 1718 | 3320 | 1645 |
| 2-DHBHDI-3AP | 2931, 2857 | 1615,1538,1496,1433 | 1720 | 3318 | 1649 |
| 2-DHBHDI-4AP | 2930,2857 | 1631,1608,1567,1477 | 1714 | 3307 | 1651 |

2-DHBHDI-2AP'ün IR spektrumunda üretan grubundaki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3320 cm^{-1} 'de, üretan bağındaki karbonil (-C=O) 1718 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri $1588, 1546, 1497$ ve 1449 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2932 ve 2858 cm^{-1} 'de ve 1645 cm^{-1} 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

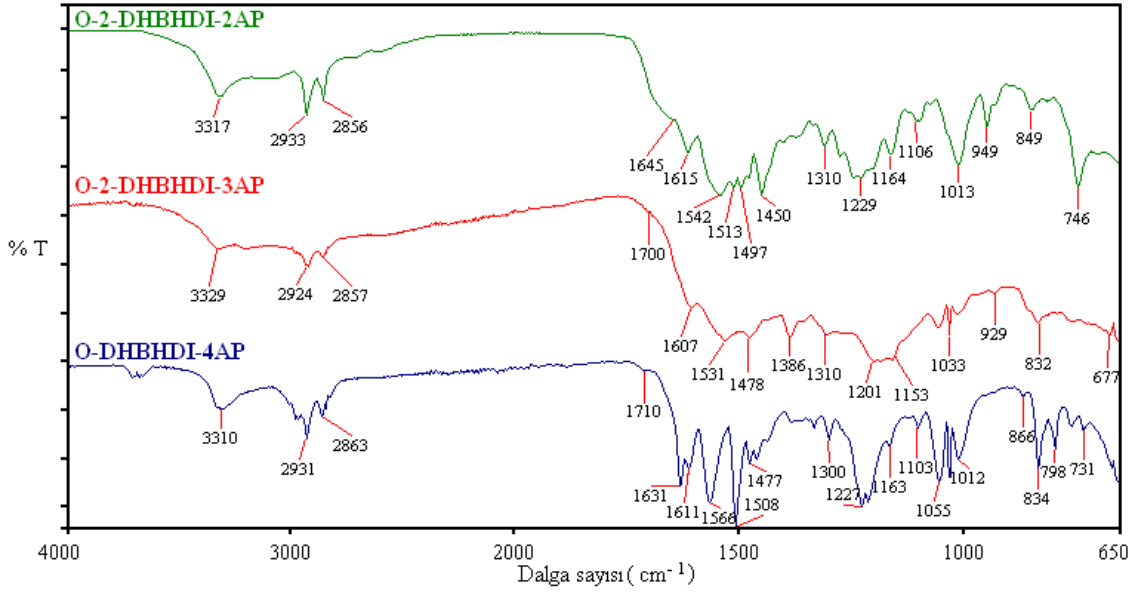
2-DHBHDI-3AP'ün IR spektrumunda üretan grubundaki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3318 cm^{-1} 'de, üretan bağındaki karbonil (-C=O) 1720 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri $1615, 1538, 1496$ ve 1433 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2931 ve 2857 cm^{-1} 'de ve 1649 cm^{-1} 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

2-DHBHDI-4AP'ün IR spektrumunda üretan grubundaki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3307 cm^{-1} 'de, üretan bağındaki karbonil (-C=O) 1714 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri $1631, 1608, 1567$ ve 1477 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2930 ve 2857 cm^{-1} 'de ve 1651 cm^{-1} 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

4.1.1.3. O-2-DHBHDI-2AP, O-2-DHBHDI-3AP, O-2-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Spektrumu

O-2-DHBHDI-2AP, O-2-DHBHDI-3AP, O-2-DHBHDI-4AP'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.1.1.3'de verildi. Poli(azometin-

üretan)ların oligofenol türevlerinin fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.1.1.3’de gösterildi.



Şekil 4.1.1.3 O-2-DHBHDI-2AP, O-2-DHBHDI-3AP, O-2-DHBHDI-4AP’nin FT-IR Spektrumu

Çizelge 4.1.1.3 O-2-DHBHDI-2AP, O-2-DHBHDI-3AP, O-2-DHBHDI-4AP’e ait FT-IR Verileri

| Bileşikler | Fonksiyonel gruplar (cm ⁻¹) | | | | |
|----------------|---|---------------------|----------------|---------------|--------------|
| | -C-H (alifatik) | -C=C (aromatik) | Üretan -C=O | Üretan -NH | İmin -C=N |
| O-2-DHBHDI-2AP | 2933, 2856 | 1615,1542,1513,1497 | 1690 | 3317 | 1645 |
| O-2-DHBHDI-3AP | 2924, 2857 | 1532,1478 | 1700 | 3329 | 1607 |
| O-2-DHBHDI-4AP | 2931,2863 | 1611,1566,1508,1477 | 1710 | 3310 | 1631 |

O-2-DHBHDI-2AP’ün IR spektrumunda üretan grubundaki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3317 cm⁻¹’de, üretan bağındaki karbonil (-C=O) 1700 cm⁻¹’de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1615, 1542, 1513 ve 1497 cm⁻¹’de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2933 ve 2856 cm⁻¹’de ve 1645 cm⁻¹’de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

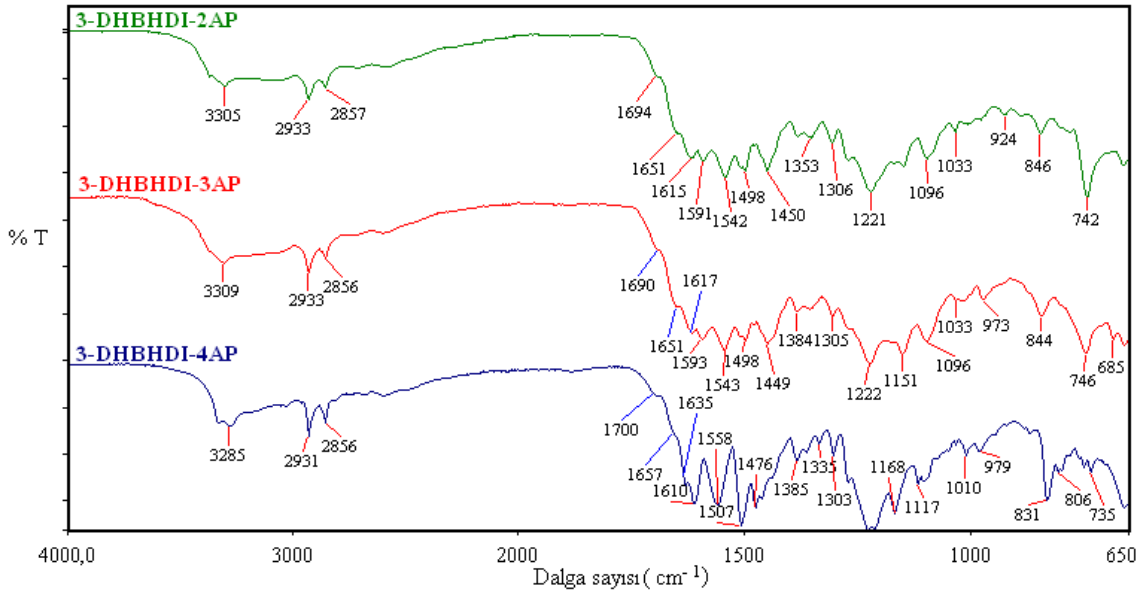
O-2-DHBHDI-3AP’ün IR spektrumunda üretan grubundaki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3329 cm⁻¹’de, üretan bağındaki karbonil (-C=O) 1700 cm⁻¹’de

gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1532 ve 1478 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2924 ve 2857 cm^{-1} 'de ve 1607 cm^{-1} 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

O-2-DHBHDI-4AP'ün IR spektrumunda ürethan grubundaki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3310 cm^{-1} 'de, ürethan bağındaki karbonil (–C=O) 1710 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1611, 1566, 1508 ve 1477 cm^{-1} 'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2931 ve 2863 cm^{-1} 'de ve 1631 cm^{-1} 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

4.1.1.4. 3-DHBHDI-2AP, 3-DHBHDI-3AP, 3-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Spektrumu

3-DHBHDI-2AP, 3-DHBHDI-3AP, 3-DHBHDI-4AP'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.1.1.4'de verildi. Poli(azometin-ürethan)'ların fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.1.1.4'de gösterildi.



Şekil 4.1.1.4 3-DHBHDI-2AP, 3-DHBHDI-3AP, 3-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Spektrumu

Çizelge 4.1.1.4 3-DHBHDI-2AP, 3-DHBHDI-3AP, 3-DHBHDI-4AP'e ait FT-IR Verileri

| Bileşikler | Fonksiyonel gruplar (cm ⁻¹) | | | | |
|--------------|---|---------------------|----------------|---------------|--------------|
| | -C-H (alifatik) | -C=C (aromatik) | Üretan -C=O | Üretan -NH | İmin -C=N |
| 3-DHBHDI-2AP | 2933, 2857 | 1615,1591,1542,1498 | 1694 | 3305 | 1651 |
| 3-DHBHDI-3AP | 2933, 2856 | 1617,1593,1543,1498 | 1690 | 3309 | 1651 |
| 3-DHBHDI-4AP | 2931,2856 | 1635,1610,1558,1507 | 1700 | 3285 | 1657 |

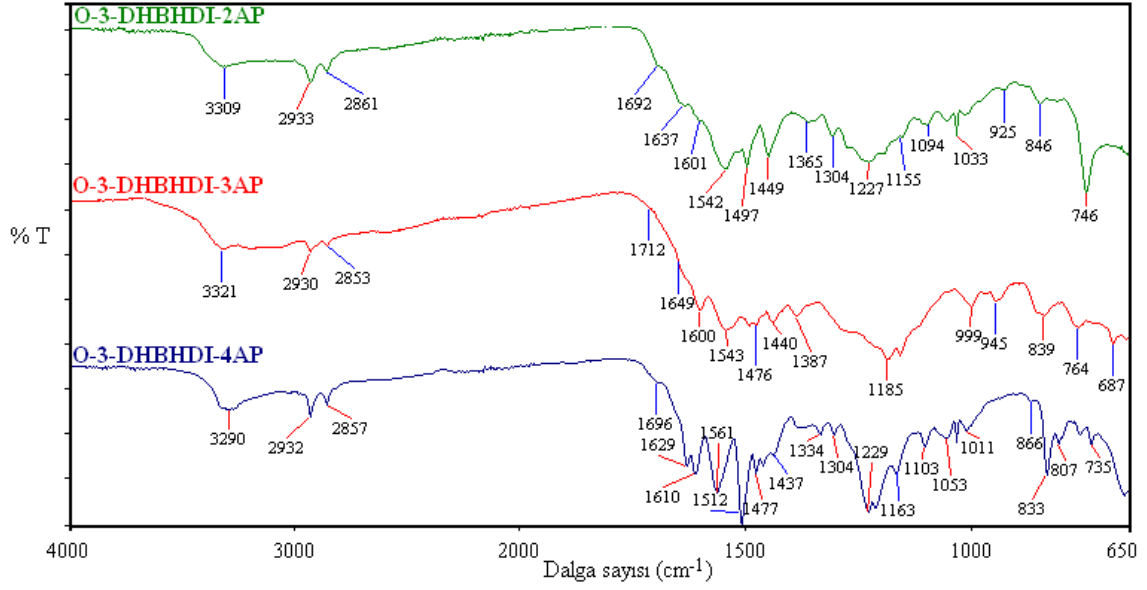
3-DHBHDI-2AP'ün IR spektrumunda üretan grubundaki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3305 cm⁻¹'de, üretan bağındaki karbonil (-C=O) 1694 cm⁻¹'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1615, 1591, 1542 ve 1498 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2933 ve 2857 cm⁻¹'de ve 1651 cm⁻¹'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

3-DHBHDI-3AP'ün IR spektrumunda üretan grubundaki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3309 cm⁻¹'de, üretan bağındaki karbonil (-C=O) 1690 cm⁻¹'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1617, 1593, 1543 ve 1498 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2933 ve 2856 cm⁻¹'de ve 1651 cm⁻¹'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

3-DHBHDI-4AP'ün IR spektrumunda üretan grubundaki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3285 cm⁻¹'de, üretan bağındaki karbonil (-C=O) 1700 cm⁻¹'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1635, 1610, 1558 ve 1507 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2931 ve 2856 cm⁻¹'de ve 1657 cm⁻¹'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

4.1.1.5. O-3-DHBHDI-2AP, O-3-DHBHDI-3AP, O-3-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Spektrumu

O-3-DHBHDI-2AP, O-3-DHBHDI-3AP, O-3-DHBHDI-4AP'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 4.1.1.5'de verildi. Poli(azometin-üretan)ların oligofenol türevlerinin fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 4.1.1.5'de gösterildi.



Şekil 4.1.1.5. O-DHBHDI-2AP, O-3-DHBHDI-3AP, O-3-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Spektrumu

Çizelge 4.1.1.5 O-3 -DHBHDI-2AP, O- 3-DHBHDI-3AP, O- 3-DHBHDI-4AP'nin FT-IR Verileri

| Bileşikler | Fonksiyonel gruplar (cm ⁻¹) | | | | |
|----------------|---|---------------------|----------------|---------------|--------------|
| | -C-H (alifatik) | -C=C (aromatik) | Üretan -C=O | Üretan -NH | İmin -C=N |
| O-3-DHBHDI-2AP | 2933, 2861 | 1601,1542,1497,1449 | 1692 | 3309 | 1637 |
| O-3-DHBHDI-3AP | 2930, 2853 | 1600,1543,1476,1440 | 1712 | 3321 | 1649 |
| O-3-DHBHDI-4AP | 2932,2857 | 1610,1561,1512,1477 | 1696 | 3290 | 1629 |

O-3-DHBHDI-2AP'ün IR spektrumunda üretan grubundaki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3309 cm⁻¹'de, üretan bağındaki karbonil (-C=O) 1712 cm⁻¹'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1601, 1542, 1497 ve 1449 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2933 ve 2861 cm⁻¹'de ve 1637 cm⁻¹'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

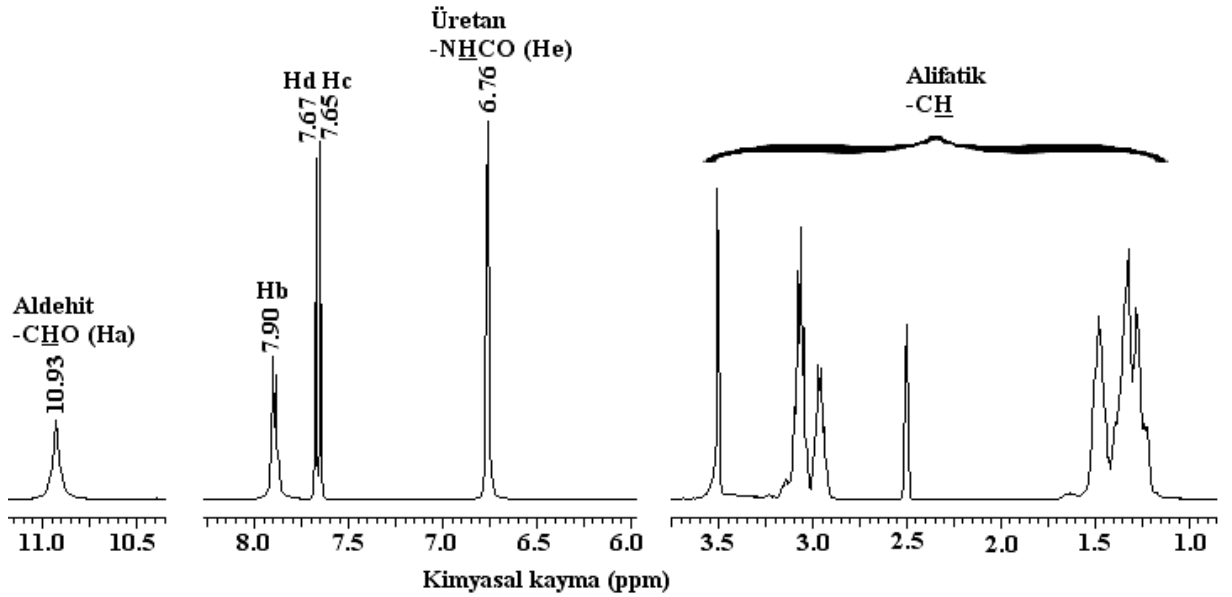
O-3-DHBHDI-3AP'ün IR spektrumunda üretan grubundaki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3321 cm⁻¹'de, üretan bağındaki karbonil (-C=O) 1712 cm⁻¹'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1600, 1543, 1476 ve 1440 cm⁻¹'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2930 ve 2853 cm⁻¹'de ve 1649 cm⁻¹'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

O-3-DHBHDI-4AP'ün IR spektrumunda ürethan grubundaki –NH grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3290 cm^{-1} 'de, ürethan bağındaki karbonil ($-\text{C}=\text{O}$) 1696 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik halkaya ait $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimleri 1610 , 1561 , 1512 ve 1477 cm^{-1} 'de, alifatik $\text{C}-\text{H}$ gerilme titreşimleri 2932 ve 2857 cm^{-1} 'de ve 1629 cm^{-1} 'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlemlendi.

4.1.2. Sentezlenen Bileşiklerin ^1H -NMR Spektrumları

4.1.2.1. 2-DHBHDI'nin ^1H -NMR Spektrumu

2-DHBHDI'nin ^1H -NMR spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla $25\text{ }^\circ\text{C}$ 'de çözücü olarak $\text{DMSO}-d_6$ kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddeye ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 4.1.2.1'de verildi.



Şekil 4.1.2.1 2-DHBHDI'nin ^1H -NMR Spektrumu

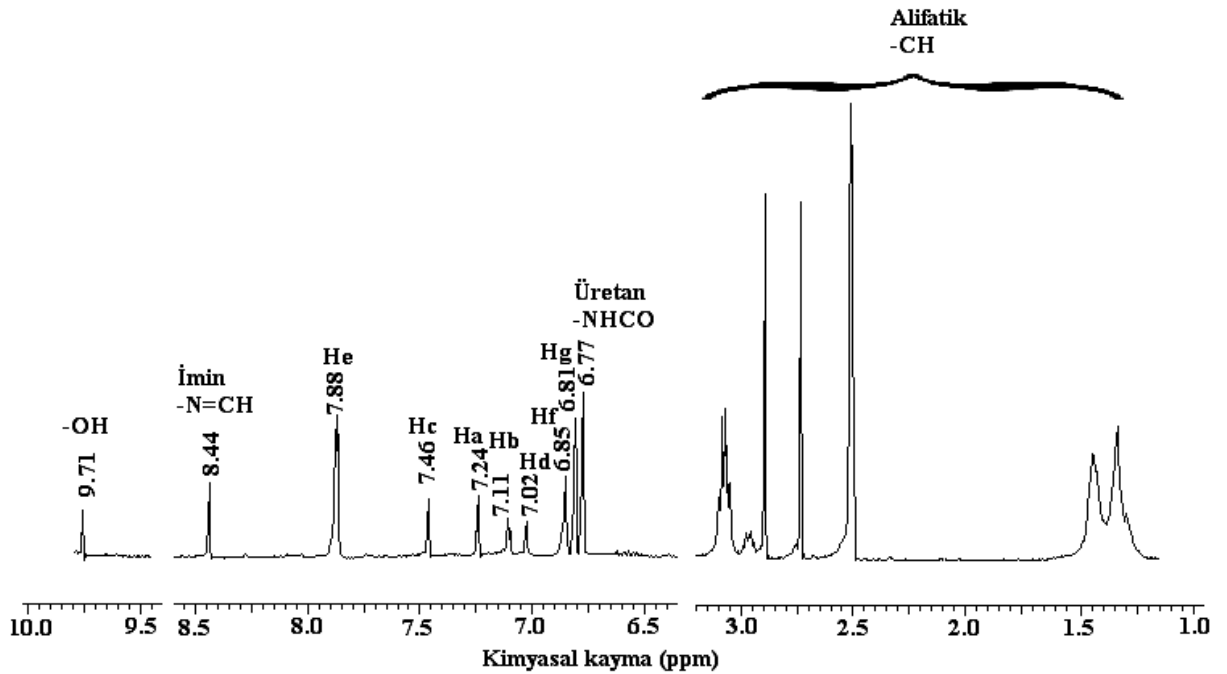
2-DHBHDI'nin ^1H -NMR spektrumunda yapıdaki aldehit ($-\text{CHO}$) grubuna ait bant $10,93\text{ ppm}$ 'de (Tekli, 1H), ürethan grubundaki ($-\text{NHCO}$) protona ait bant $6,76\text{ ppm}$ 'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise $7,90\text{ ppm}$ (İkili, 1H), $7,67\text{ ppm}$ (Çoklu, 2H) ve $7,65\text{ ppm}$ (Tekli, 1H) alifatik protonlar ise $1-4\text{ ppm}$ arasında gözlemlendi. 2-DHBHDI'nin ^1H -NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.2.2.1'de verildi.

Çizelge 4.1.2.1 2-DHBHDI'nin ¹H-NMR verileri

| -NH | -CHO | Hb | Hc | Hd |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 6,76 | 10,93 | 7,90 | 7,65 | 7,67 |
| 1H | 1H | 1H | 1H | 1H |
| Tekli | Tekli | İkili | İkili | İkili |

4.1.2.2. 2-DHBHDI-2AP'nin ¹H-NMR Spektrumu

2-DHBHDI-2AP'nin ¹H-NMR spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25 °C'de çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddeye ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1.2.2'de verildi.

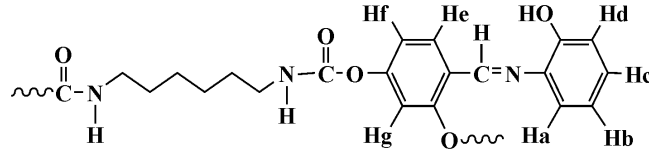


Şekil 4.1.2.2 2-DHBHDI-2AP'nin ¹H-NMR spektrumu

2-DHBHDI-2AP'nin ¹H-NMR spektrumunda yapıdaki -OH grubuna ait bant 9,71 ppm'de (Tekli, 1H), imin (-CH=N) grubuna ait bant 8,44 ppm'de (Tekli, 1H), üretan

grubundaki proton (-NHCO) 6,77 ppm de aromatik protonlar ise 7,88 ppm (Üçlü, 1H), 7,46 ppm (Üçlü, 1H), 7,24 ppm (İkili, 1H), 7,11 ppm (Üçlü, 1H), 7,02 ppm (İkili, 1H), 6,85 ppm (İkili, 1H) ve 6,81 ppm (Tekli, 1H) olarak gözlemlendi. Alifatik protonlar ise 1-3 ppm arasında gözlemlendi. 2-DHBHDI-2AP'nin ¹H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.2'de verildi.

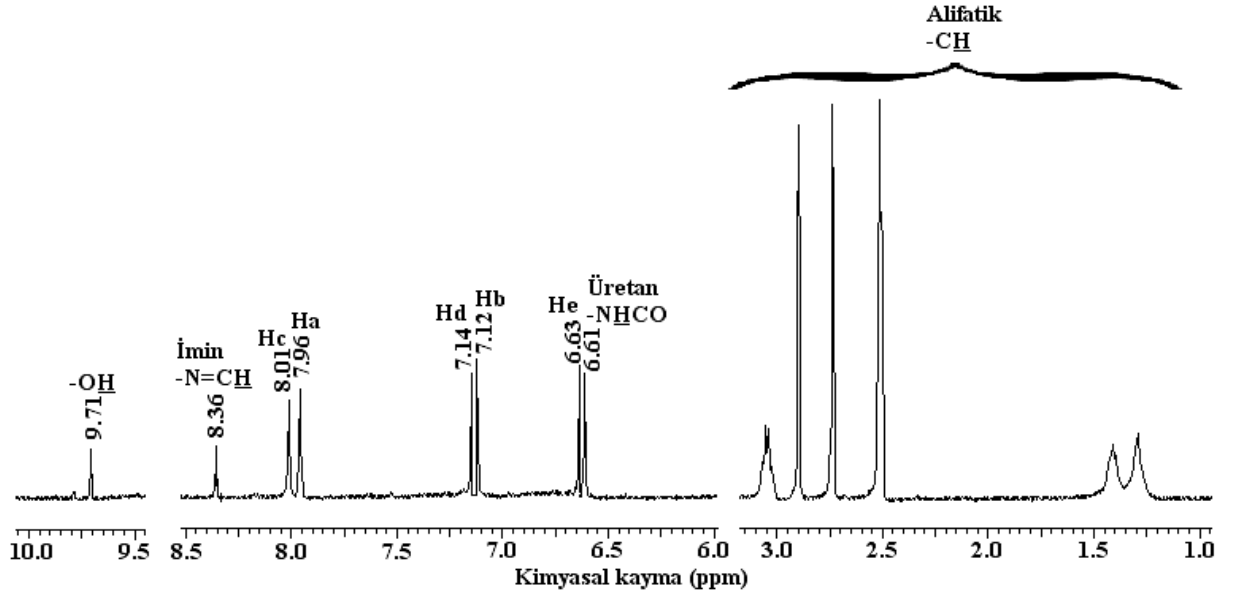
Çizelge 4.1.2.2 2-DHBHDI-2AP'nin ¹H-NMR verileri



| -OH | CH=N | Üretan NHCO | Ha | Hb | Hc | Hd | He | Hf | Hg |
|-------|-------|----------------|-------|------|------|-------|-------|-------|-------|
| 9,71 | 8,44 | 6,77 | 7,24 | 7,11 | 7,46 | 7,02 | 7,88 | 6,85 | 6,77 |
| 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H |
| Tekli | Tekli | Tekli | İkili | Üçlü | Üçlü | İkili | İkili | İkili | Tekli |

4.1.2.3. 2-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR Spektrumu

2-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25 °C'de çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddeye ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1.2.3'de verildi.



Şekil 4.1.2.3 2-DHBHDI-4AP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

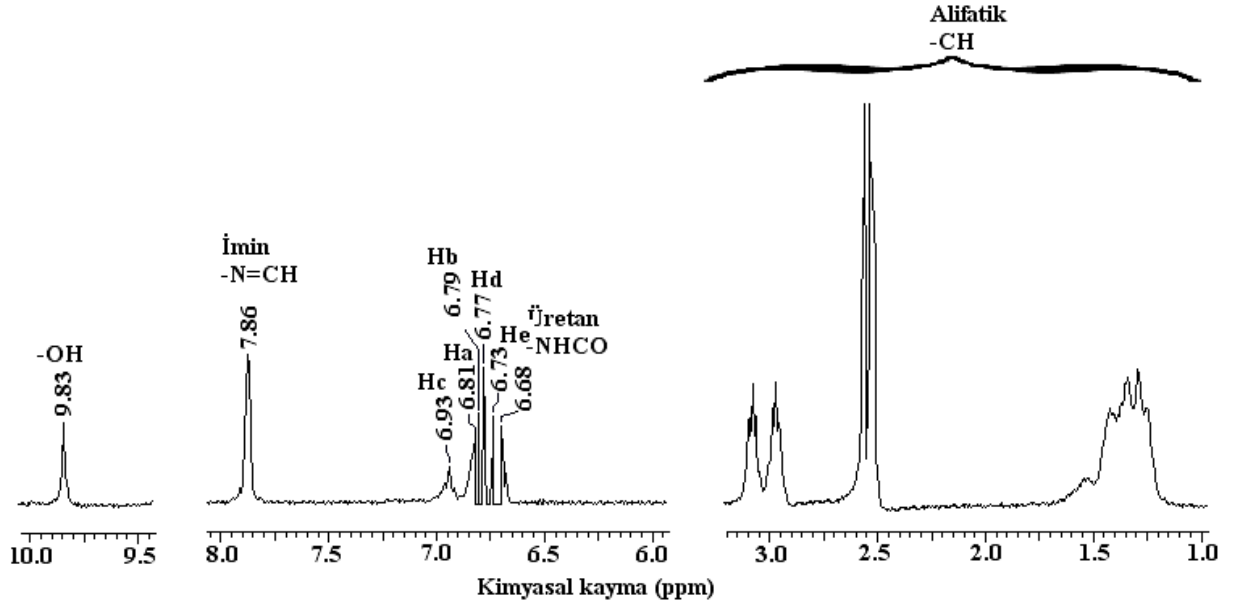
2-DHBHDI-4AP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$ grubuna ait bant 9,71 ppm'de (Tekli, 1H), $-\text{CH}=\text{N}-$ grubuna ait bant 8,36 ppm'de (Tekli, 1H), üretan grubundaki ($-\text{NHCO}$) proton 6,61 ppm (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 8,01 ppm (İkili, 1H), 7,96 ppm (İkili, 1H), 7,14 ppm (İkili, 1H), 7,12 ppm (İkili, 1H) ve 6,63 ppm (Tekli, 1H) olarak gözlendi. Alifatik protonlar ise 1-3 ppm arasında gözlendi. 2-DHBHDI-4AP'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.3'de verildi.

Çizelge 4.1.2.3 2-DHBHDI-4AP'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri

| -OH | CH=N- | -NHCO | Hb | Hb | Hc | Hd | He |
|------------|--------------|--------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 9,71 | 8,36 | 6,61 | 7,96 | 7,12 | 8,01 | 7,14 | 6,63 |
| 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H |
| Tekli | Tekli | Tekli | İkili | İkili | İkili | İkili | Tekli |

4.1.2.4. O-2-DHBHDI-2AP'nin ¹H-NMR Spektrumu

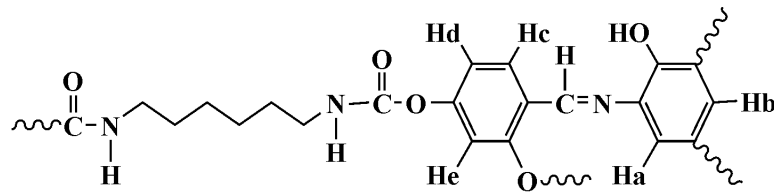
O-2-DHBHDI-2AP'nin ¹H-NMR spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25 °C'de çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddeye ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1.2.4'de verildi.



Şekil 4.1.2.4 O-2-DHBHDI-2AP'nin ¹H-NMR spektrumu.

O-2-DHBHDI-2AP'nin ¹H-NMR spektrumunda yapıdaki -OH grubuna ait bant 9,83 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N- grubuna ait bant 8,86 ppm'de (Tekli, 1H), üretan grubundaki (-NHCO) proton 6,68 ppm (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 6,93 ppm (İkili, 1H), 6,81 ppm (Tekli, 1H), 6,79 ppm (Tekli, 1H), 6,77 ppm (İkili, 1H) ve 6,73 ppm (Tekli, 1H) olarak gözlemlendi. Alifatik protonlar ise 1-3 ppm arasında gözlemlendi. O-2-DHBHDI-2AP'nin ¹H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.4'de verildi.

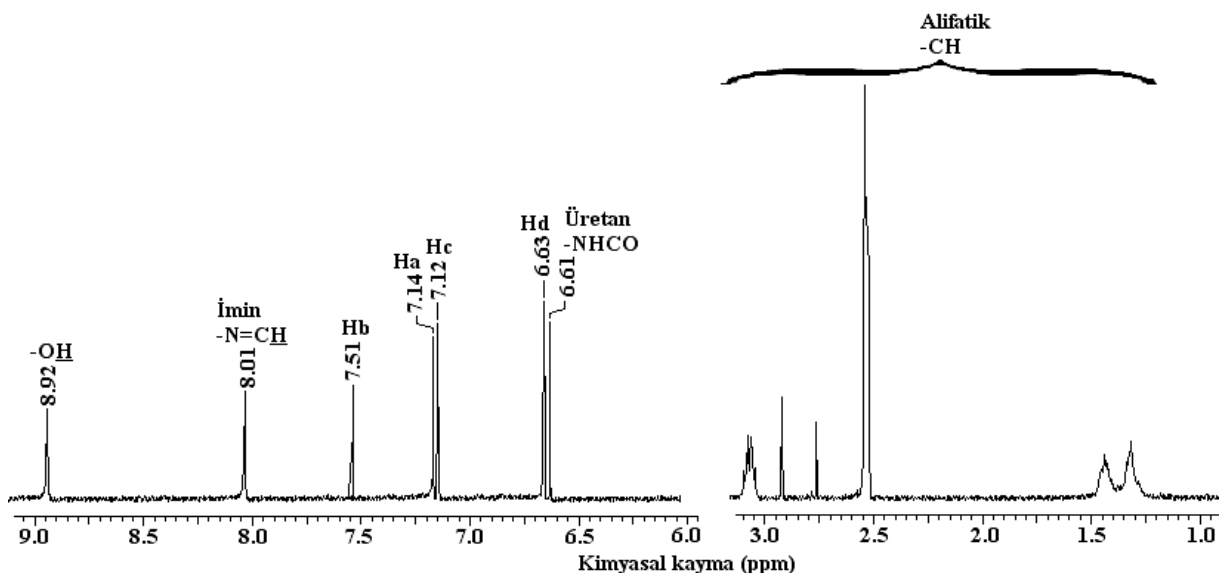
Çizelge 4.1.2.4 O-2-DHBHDI-2AP'nin ¹H-NMR verileri



| -OH | CH=N- | -NHCO | Ha | Hb | Hc | Hd | He |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 9,83 | 8,86 | 6,68 | 6,81 | 6,79 | 6,93 | 6,77 | 6,73 |
| 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H |
| Tekli | Tekli | Tekli | Tekli | Tekli | İKili | İKili | Tekli |

4.1.2.5. O-2-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR Spektrumu

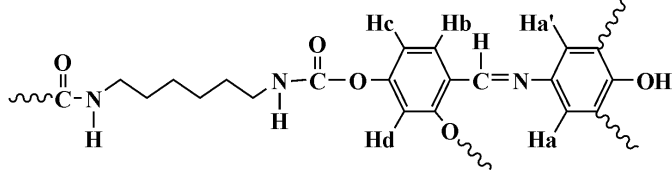
O-2-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25 °C'de çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddeye ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1.2.5'de verildi.



Şekil 4.1.2.5 O-2-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR spektrumu

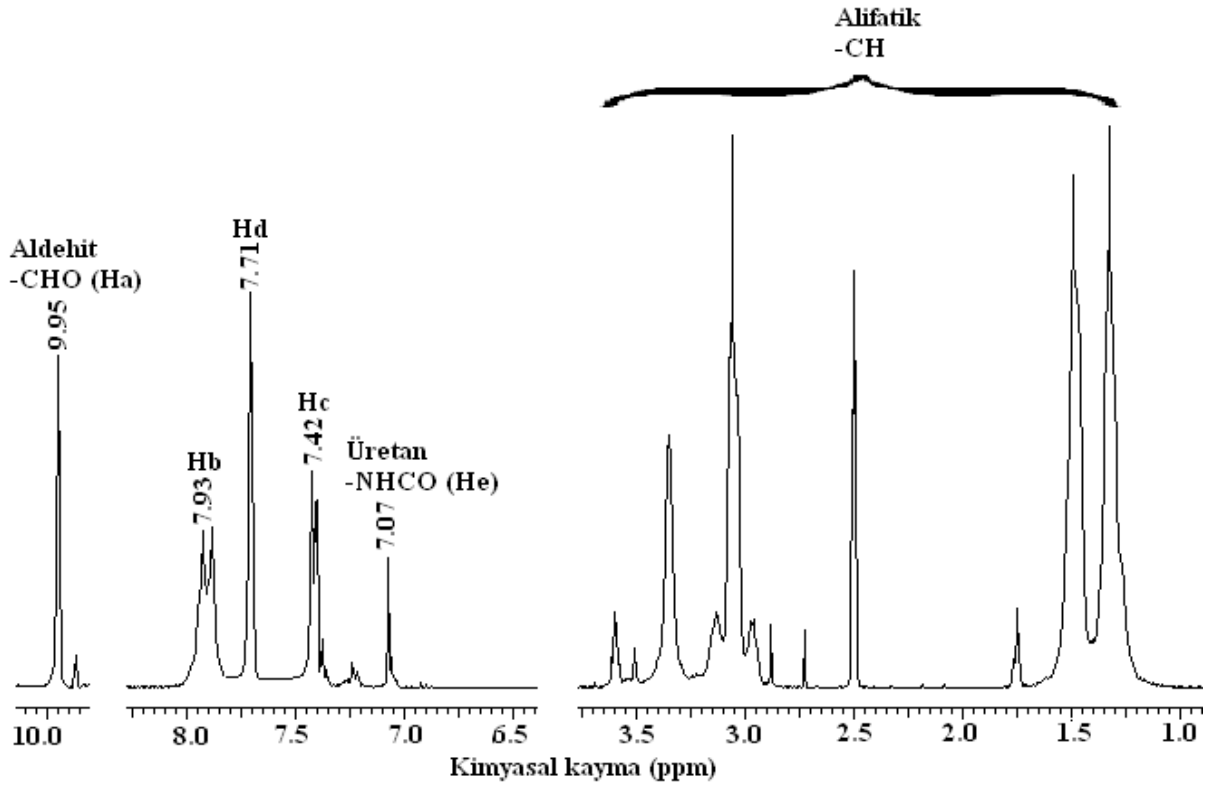
O-2-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR spektrumunda yapıdaki -OH grubuna ait bant 8,92 ppm'de (Tekli,1H), -CH=N- grubuna ait bant 8,01 ppm'de (Tekli,1H), üretan (-NHCO) grubundaki proton 6,61 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,51 ppm (İKili, 1H), 7,14 ppm (Tekli, 1H), 7,12 ppm (İKili, 1H) ve 6,63 ppm (Tekli, 1H) olarak gözlemlendi. O-2-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.5'de verildi.

Çizelge 4.1.2.5 O-2-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR verileri

|  | | | | | | |
|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| -OH | CH=N- | -NHCO | Ha | Hb | Hc | Hd |
| 8,92 | 8,01 | 6,61 | 7,14 | 7,51 | 7,12 | 6,63 |
| 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H |
| Tekli | Tekli | Tekli | Tekli | İkili | İkili | Tekli |

4.1.2.6. 3-DHBHDI'nin ¹H-NMR Spektrumu

3-DHBHDI'nin ¹H-NMR spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25°C'de çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddeye ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1.2.6'de verildi.



Şekil 4.1.2.6 3-DHBHDI'nin ¹H-NMR spektrumu

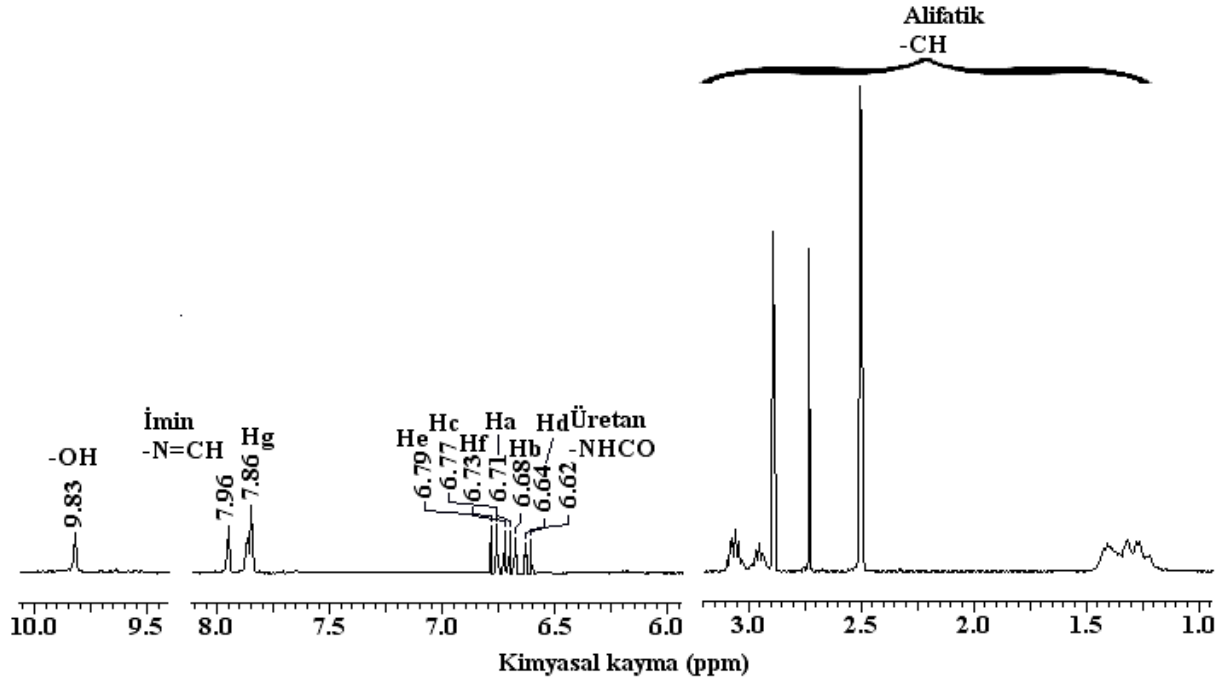
3-DHBHDI'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki ürean grubuna (-NHCO) ait proton piki 7,07 ppm'de (Tekli, 1H), aldehit grubuna ait bant 9,95 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,93 ppm (İkili, 1H), 7,71 ppm (Tekli, 1H) ve 7,42 ppm (İkili, 1H) olarak gözlemlendi. Alifatik protonlar ise 1-4 ppm arasında gözlemlendi. 3-DHBHDI'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.6'de verildi.

Çizelge 4.1.2.6 3-DHBHDI'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri

| -CHO | -NHCO | Hb | Hc | Hd |
|-------------|--------------|-----------|-----------|-----------|
| 9,95 | 7,07 | 7,93 | 7,42 | 7,71 |
| 1H | 1H | 1H | 1H | 1H |
| Tekli | Tekli | İkili | İkili | Tekli |

4.1.2.7. 3-DHBHDI-2AP'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

3-DHBHDI-2AP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25 °C'de çözücü olarak DMSO- d_6 kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddeye ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.1.2.7'de verildi.



Şekil 4.1.2.7 3-DHBHDI-2AP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu.

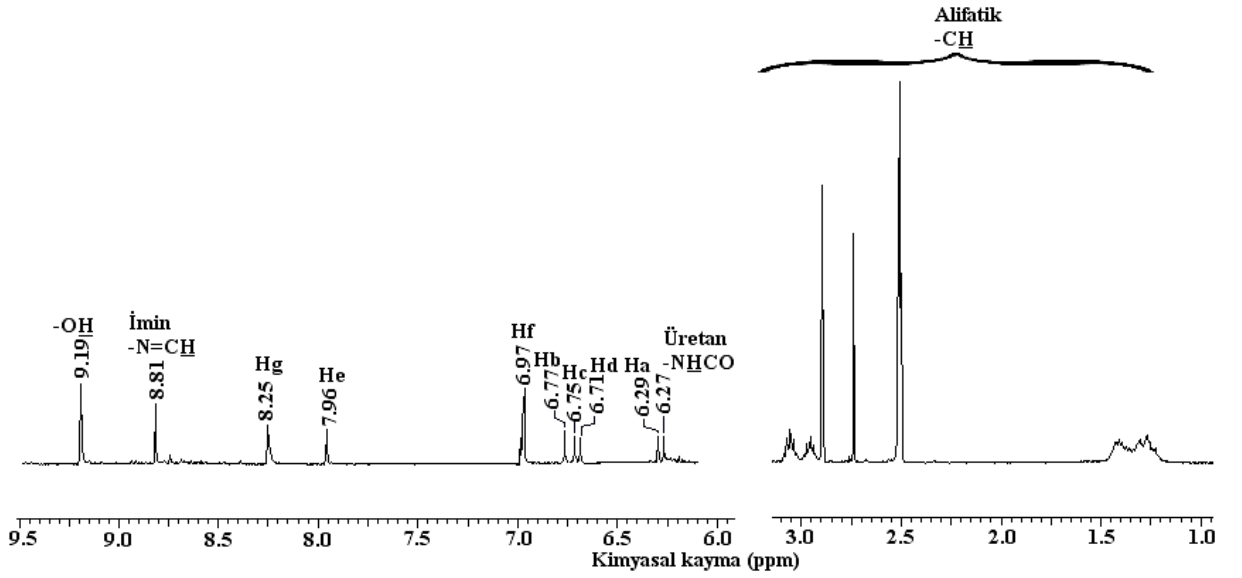
3-DHBHDI-2AP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$ grubuna ait bant 9,83 ppm'de (Tekli, 1H), $-\text{CH}=\text{N}-$ grubuna ait bant 7,96 ppm'de (Tekli, 1H), üretan grubundaki ($-\text{NHCO}$) proton 6,62 ppm'de, aromatik protonlar ise 7,86 ppm (Tekli, 1H), 6,79 ppm (İkili, 1H), 6,77 ppm (Üçlü, 1H), 6,73 ppm (İkili, 1H), 6,71 ppm (İkili, 1H), 6,68 ppm (Üçlü, 1H) ve 6,62 ppm (İkili, 1H), olarak gözlemlendi. Alifatik protonlar ise 1-3,5 ppm arasında gözlemlendi. 2-DHBHDI-4AP'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.7'de verildi.

Çizelge 4.1.2.7. 3-DHBHDI-2AP'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri

| $-\text{OH}$ | $\text{CH}=\text{N}-$ | $-\text{NHCO}$ | Ha | Hb | Hc | Hd | He | Hf | Hg |
|--------------|-----------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 9,83 | 7,96 | 6,62 | 6,71 | 6,68 | 6,77 | 6,63 | 6,79 | 6,73 | 7,86 |
| 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H |
| Tekli | Tekli | İkili | İkili | İkili | İkili | İkili | İkili | İkili | Tekli |

4.1.2.8. 3-DHBHDI-3AP'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

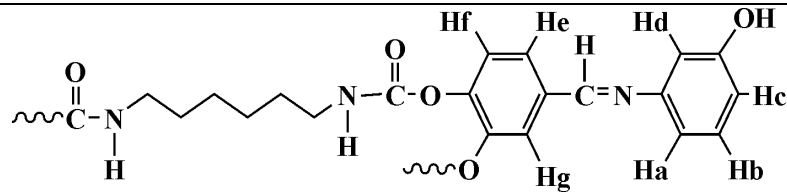
3-DHBHDI-3AP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25 °C'de çözücü olarak DMSO- d_6 kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddeye ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.1.2.8'de verildi.



Şekil 4.1.2.8 3-DHBHDI-3AP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

3-DHBHDI-3AP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$ grubuna ait bant 9,19 ppm'de (Tekli, 1H), $-\text{CH}=\text{N}-$ grubuna ait bant 8,81 ppm'de (Tekli, 1H), üretan grubundaki ($-\text{NHCO}$) proton 6,27 ppm'de, aromatik protonlar ise 8,25 ppm (Tekli, 1H), 7,96 ppm (İkili, 1H), 6,97 ppm (İkili, 1H), 6,77 ppm (Üçlü, 1H), 6,75 ppm (İkili, 1H), 6,71 ppm (Tekli, 1H) ve 6,29 ppm (İkili, 1H) olarak gözlemlendi. Alifatik protonlar ise 1-3,5 ppm arasında gözlemlendi. 3-DHBHDI-3AP'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.8'de verildi.

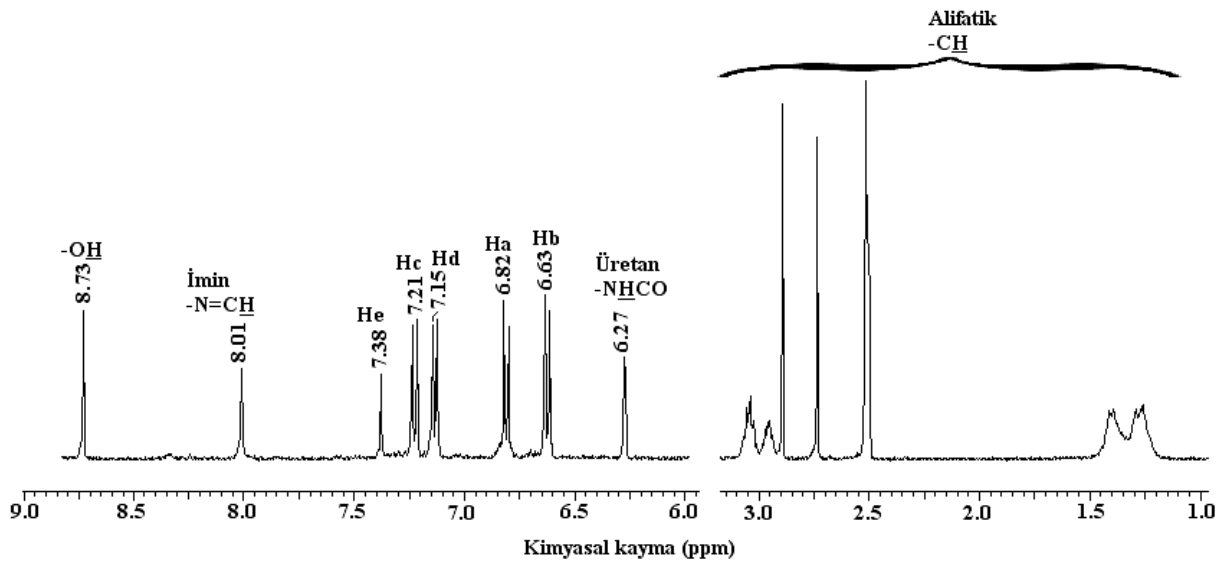
Çizelge 4.1.2.8 3-DHBHDI-3AP'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri



| -OH | CH=N- | -NHCO | Ha | Hb | Hc | Hd | He | Hf | Hg |
|-------|-------|-------|-------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 9,19 | 8,81 | 6,27 | 6,29 | 6,77 | 6,75 | 6,71 | 7,96 | 6,97 | 8,25 |
| 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H |
| Tekli | Tekli | Tekli | İkili | Üçlü | İkili | Tekli | İkili | İkili | Tekli |

4.1.2.9. 3-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR Spektrumu

3-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25°C'de çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddeye ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1.2.9'de verildi.



Şekil 4.1.2.9 3-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR spektrumu

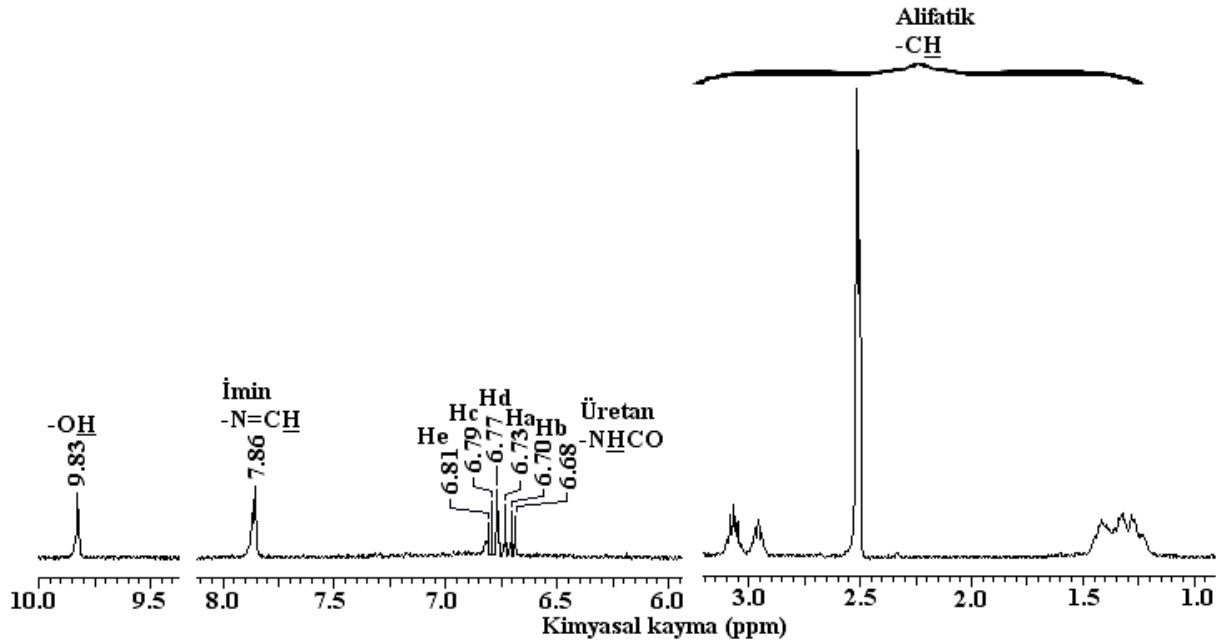
3-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR spektrumunda yapıdaki -OH grubuna ait bant 8,73 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N- grubuna ait bant 8,01 ppm'de (Tekli, 1H), üretan grubundaki (-NHCO) proton 6,27 ppm (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,38 ppm (Tekli, 1H), 7,21 ppm (İkili, 1H), 7,15 ppm (İkili, 1H), 6,82 ppm (İkili, 1H) ve 6,63 ppm (İkili, 1H), olarak gözlemlendi. Alifatik protonlar ise 1-3 ppm arasında gözlemlendi. 3-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.9'de verildi.

Çizelge 4.1.2.9 3-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR verileri

| -OH | CH=N- | NHCO | Ha | Hb | Hc | Hd | He |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 8,73 | 8,01 | 6.27 | 6,82 | 6,63 | 7,21 | 7,15 | 7,38 |
| 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H |
| Tekli | Tekli | Tekli | İkili | İkili | İkili | İkili | Tekli |

4.1.2.10. O-3-DHBHDI-2AP'nin ¹H-NMR Spektrumu

O-3-DHBHDI-2AP'nin ¹H-NMR spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25°C'de çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddeye ait ¹H-NMR spektrumu Şekil 4.1.2.10'de verildi.



Şekil 4.1.2.10 O-3-DHBHDI-2AP'nin ¹H-NMR spektrumu

O-3-DHBHDI-2AP'nin ¹H-NMR spektrumunda yapıdaki -OH grubuna ait bant 9,83 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N- grubuna ait bant 7,86 ppm'de (Tekli, 1H), üretan grubundaki (-NHCO) proton 6,68 ppm (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 6,81 ppm (Tekli, 1H), 6,79 ppm (İkili, 1H), 6,77 ppm (İkili, 1H), 6,73 ppm (Tekli, 1H) ve 6,70

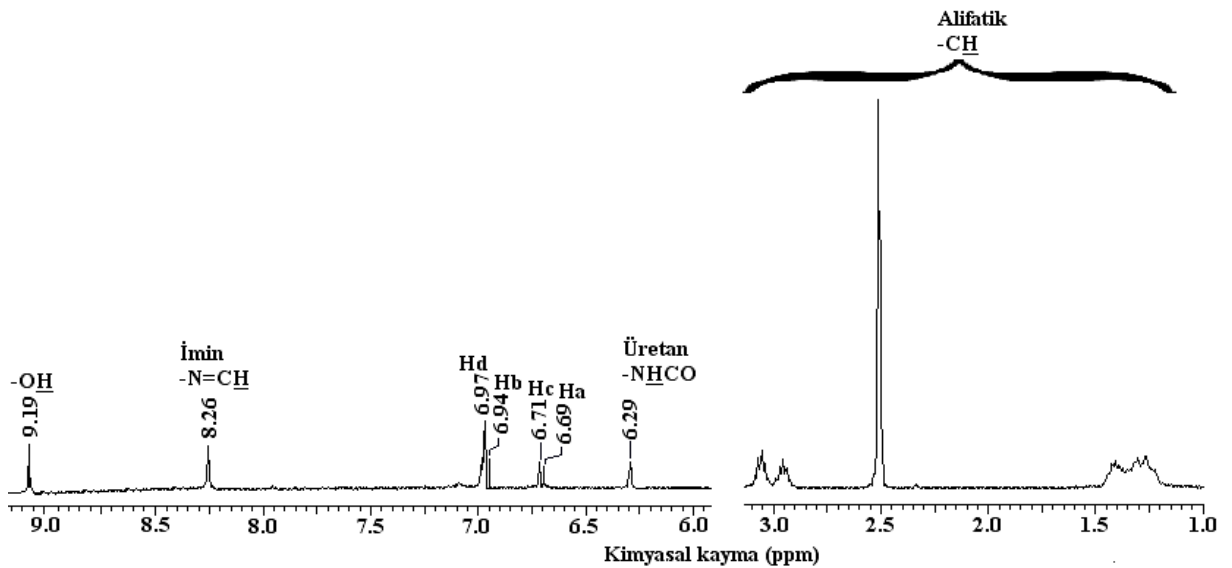
ppm (Tekli, 1H) olarak gözlemlendi. Alifatik protonlar ise 1-3 ppm arasında gözlemlendi. O-3-DHBHDI-2AP'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.10'de verildi.

Çizelge 4.1.2.10 O-3-DHBHDI-2AP'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri

| -OH | CH=N- | -NHCO | Ha | Hb | Hc | Hd | He |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 9,83 | 7,86 | 6,68 | 6,73 | 6,70 | 6,79 | 6,77 | 6,81 |
| 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H |
| Tekli | Tekli | Tekli | Tekli | Tekli | İkili | İkili | Tekli |

4.1.2.11. O-3-DHBHDI-3AP'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

O-3-DHBHDI-3AP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25°C 'de çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddeye ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.1.2.11'de verildi.



Şekil 4.1.2.11 O-3-DHBHDI-3AP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

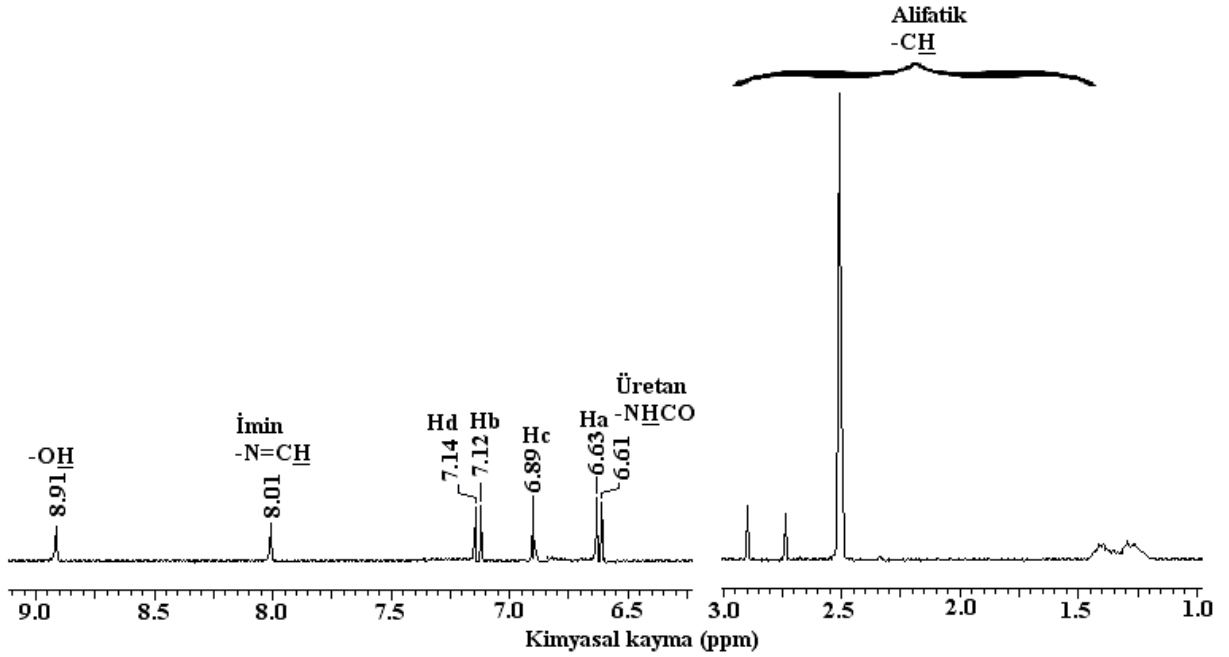
O-3-DHBHDI-3AP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda yapıdaki $-\text{OH}$ grubuna ait bant 9,19 ppm'de (Tekli, 1H), $-\text{CH=N-}$ grubuna ait bant 8,26 ppm'de (Tekli, 1H), üretan grubundaki ($-\text{NHCO}$) proton 6,29 ppm (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 6,97 ppm (Tekli, 1H), 6,94 ppm (İkili, 1H), 6,71 ppm (İkili, 1H) ve 6,69 ppm (Tekli, 1H) olarak gözlemlendi. Alifatik protonlar ise 1-3 ppm arasında gözlemlendi. O-3-DHBHDI-3AP'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.11'de verildi.

Çizelge 4.1.2.11 O-3-DHBHDI-3AP'nin $^1\text{H-NMR}$ verileri

| -OH | CH=N- | -NHCO | Ha | Hb | Hc | Hd |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 9,19 | 8,26 | 6,29 | 6,69 | 6,94 | 6,71 | 6,97 |
| 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H |
| Tekli | Tekli | Tekli | Tekli | İkili | İkili | Tekli |

4.1.2.12. O-3-DHBHDI-4AP'nin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

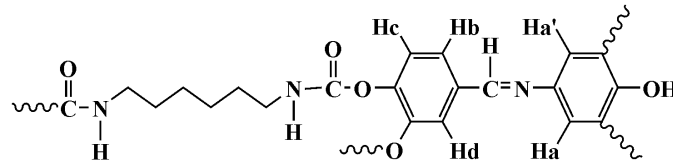
O-3-DHBHDI-4AP'nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25 °C'de çözücü olarak DMSO- d_6 kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddeye ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 4.1.2.12'de verildi.



Şekil 4.1.2.12 O-3-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR spektrumu

O-3-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR spektrumunda yapıdaki –OH grubuna ait bant 8,91 ppm'de (Tekli, 1H), –CH=N- grubuna ait bant 8,01 ppm'de (Tekli, 1H), üretan grubundaki (-NHCO) proton 6,61 ppm (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 6,63 ppm (Tekli, 1H), 7,12 ppm (İkili, 1H), 6,89 ppm (İkili, 1H) ve 7,14 ppm (İkili, 1H) olarak gözlemlendi. Alifatik protonlar ise 1-3 ppm arasında gözlemlendi. O-3-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.2.12'de verildi.

Çizelge 4.1.2.12 O-3-DHBHDI-4AP'nin ¹H-NMR verileri

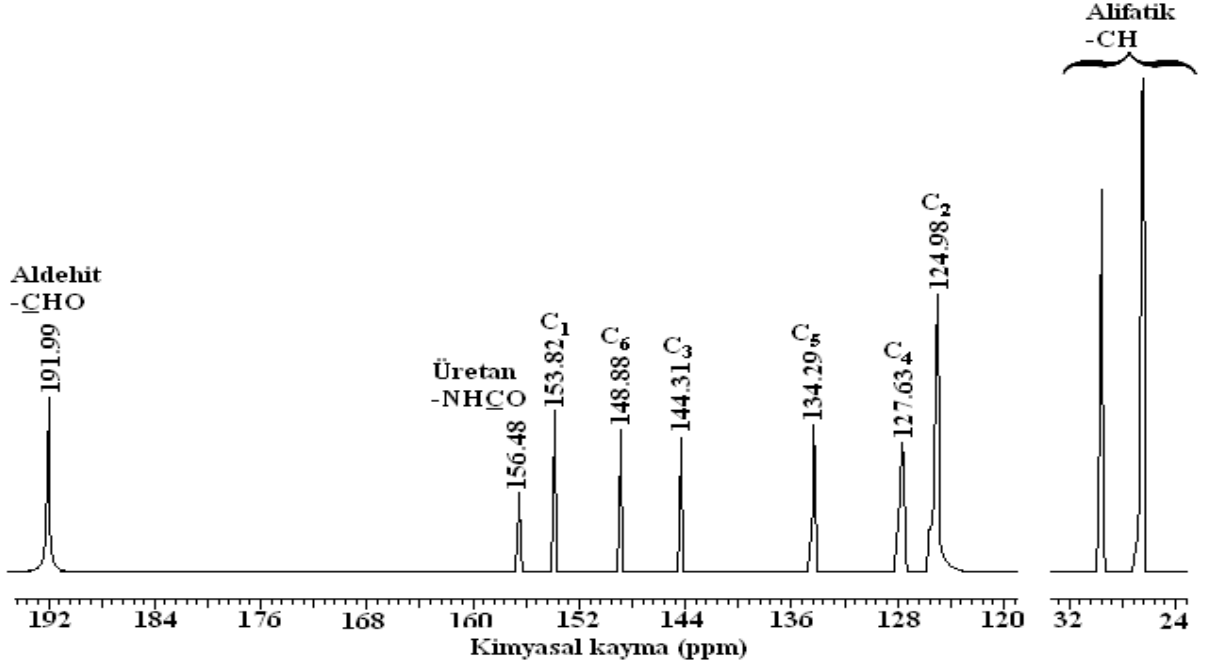


| -OH | CH=N- | -NHCO | Ha | Hb | Hc | Hd |
|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 8,91 | 8,01 | 6,61 | 6,63 | 7,12 | 6,89 | 7,14 |
| 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H | 1H |
| Tekli | Tekli | Tekli | Tekli | İkili | İkili | Tekli |

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

4.1.3.1. 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI'nin ^{13}C -NMR Spektrumları

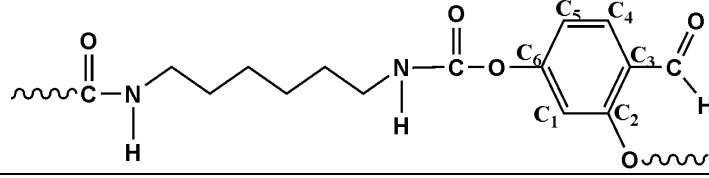
SiMe_4 (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI'nin ^{13}C -NMR analizi gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO- d_6 kullanıldı ve spektrumlar Şekil 4.1.3.1 ve Şekil 4.1.3.2'de verildi.



Şekil 4.1.3.1 2-DHBHDI'nin ^{13}C -NMR Spektrumu

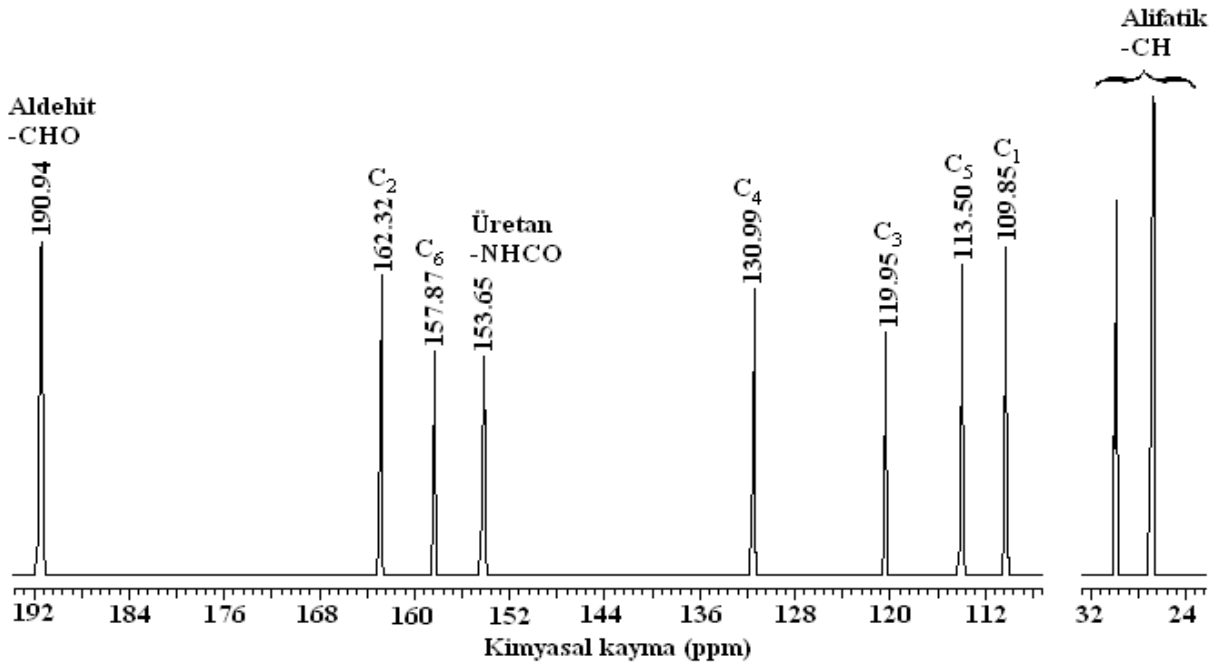
2-DHBHDI'nin ^{13}C -NMR spektrumunda yapıdaki aldehit (-CHO) karbonuna grubuna ait bant 191,99 ppm, üretan (-NHCO) grubundaki karbon 156,48 ppm ve aromatik karbonlar ise 153,82 ppm, 148,88 ppm, 144,31 ppm, 134,29 ppm, 127,63 ppm ve 124,98 ppm olarak gözlemlendi. Alifatik protonlar ise 24-32 ppm arasında gözlemlendi. 2-DHBHDI'nin ^{13}C -NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.3.1'de verildi.

Çizelge 4.1.3.1 2-DHBHDI'nin ¹³C-NMR Verileri



Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ (ppm)

| Aldehit | Üretan |
|----------------|----------------|
| -CHO | -NHCO |
| C ₁ | C ₄ |
| C ₂ | C ₅ |
| C ₃ | C ₆ |



Şekil 4.1.3.2 3-DHBHDI'nin ¹³C-NMR Spektrumu

3-DHBHDI'nin ^{13}C -NMR spektrumunda yapıdaki aldehit (-CHO) karbonuna grubuna ait bant 190,94 ppm, üretan (-NHCO) grubundaki karbon 153,65 ppm ve aromatik karbonlar ise 162,32 ppm, 157,87 ppm, 130,99 ppm, 119,95 ppm, 113,50 ppm ve 109,85 ppm olarak gözlemlendi. Alifatik protonlar ise 24-32 ppm arasında gözlemlendi. 2-DHBHDI'nin ^{13}C -NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4.1.3.2'de verildi.

Çizelge 4.1.3.2 3-DHBHDI'nin ^{13}C -NMR verileri

| Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm) | | | |
|---|--------|----------------|--------|
| Aldehit | | Üretan | |
| -CHO | 190,94 | -NHCO | 153,65 |
| C ₁ | 109,85 | C ₄ | 130,99 |
| C ₂ | 162,32 | C ₅ | 113,50 |
| C ₃ | 119,95 | C ₆ | 157,87 |

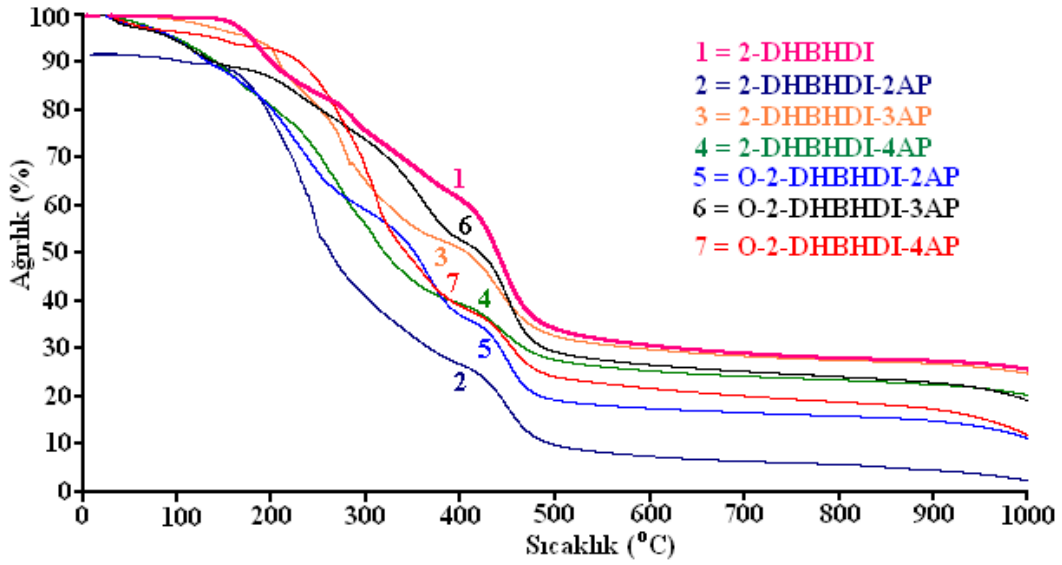
4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Termal Analizleri

4.2.1. Sentezlenen Bileşiklerin TGA Analizleri

Sentezlenen poliüretan, poli(azometin-üretan) ve oligofenol türevlerinin TGA eğrileri Şekil 4.2.1.1 ve 4.2.1.2 de, sentezlenen bileşiklerin TGA verileri ise Çizelge 4.2.1.1 de verildi.

2-DHBHDI'nin TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, % 20 ve % 50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 163 °C, 283 °C ve 438 °C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 74,60 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 25,40 'unun kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 30-115 °C arasındaki % 2'lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. 2-DHBHDI-2AP'nin TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, % 20 ve % 50 kütle kaybının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 150 °C, 224 °C ve 329 °C olarak belirlendi. 1000 °C'de toplam

kütle kaybının % 80,50 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 19,50'unun kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 30-128 °C arasındaki % 2'lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. 2-DHBHDI-3AP'nın TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, % 20 ve % 50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 185 °C, 261 °C ve 417 °C olarak belirlendi. 1000 °C'de toplam kütle kaybının % 71,60 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 28,40'nin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 30-162°C arasındaki % 3,90'lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. 2-DHBHDI-4AP'nın TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, % 20 ve % 50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 138 °C, 237 °C ve 338 °C olarak belirlendi. 1000 °C'de toplam kütle kaybının % 73,25 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 26,75'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 30-115 °C arasındaki % 6,60'lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. O-2-DHBHDI-2AP'nın TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, % 20 ve % 50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 186 °C, 245 °C ve 390 °C olarak belirlendi. 1000 °C'de toplam kütle kaybının % 77,30 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 26,70'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 30-146 °C arasındaki % 11,40'lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. O-2-DHBHDI-3AP'nın TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, % 20 ve % 50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 195 °C, 320 °C ve 451 °C olarak belirlendi. 1000 °C'de toplam kütle kaybının % 69,95 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 30,05'ünün kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 30-169 °C arasındaki % 11,00'lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. O-2-DHBHDI-4AP'nın TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, % 20 ve % 50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 266 °C, 272 °C ve 356 °C olarak belirlendi. 1000 °C'de toplam kütle kaybının % 85,00 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 15,00'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 30-185 °C arasındaki % 7'lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir.



Şekil 4.2.1.1 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait TGA eğrileri

Çizelge 4.2.1.1 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait TGA verileri

| Bileşikler | ^a T _{on} (°C) | ^b %20 (°C) | ^c %50 (°C) | ^d 1000 (%) |
|----------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 2-DHBHDI | 163 | 283 | 438 | 74,61 |
| 2-DHBHDI-2AP | 150 | 224 | 329 | 80,51 |
| 2-DHBHDI-3AP | 185 | 261 | 417 | 71,63 |
| 2-DHBHDI-4AP | 138 | 237 | 338 | 73,25 |
| O-2-DHBHDI-2AP | 186 | 245 | 390 | 77,30 |
| O-2-DHBHDI-3AP | 195 | 320 | 451 | 69,96 |
| O-2-DHBHDI-4AP | 266 | 272 | 356 | 84,99 |

^a Maddenin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık

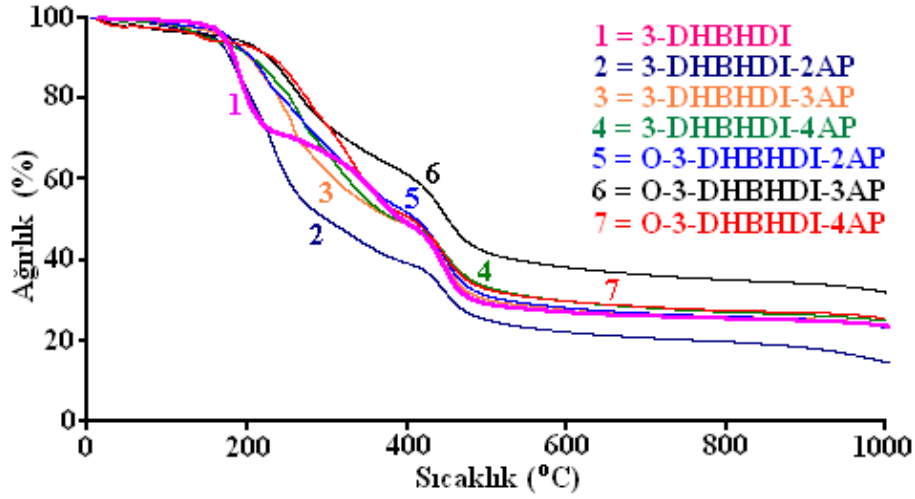
^b % 20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık

^c % 50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık

^d 1000°C'deki toplam kütle kaybı

3-DHBHDI'nın TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, % 20 ve % 50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 169 °C, 200 °C ve 421 °C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının % 75,95 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 25,05'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 30-100 °C arasındaki % 1'lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. 3-DHBHDI-2AP'nın TGA

eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, % 20 ve % 50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 162 °C, 209 °C ve 322 °C olarak belirlendi. 1000 °C’de toplam kütle kaybının % 82,40 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 17,60’inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 30-127 °C arasındaki % 3,10’lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. 3-DHBHDI-3AP’nın TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, % 20 ve % 50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 214 °C, 241 °C ve 396 °C olarak belirlendi. 1000 °C’de toplam kütle kaybının % 73,70 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 26,30’nin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 30-130 °C arasındaki % 2,50’lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. 3-DHBHDI-4AP’nın TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, % 20 ve % 50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 249 °C, 265 °C ve 432 °C olarak belirlendi. 1000 °C’de toplam kütle kaybının % 69,50 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 30,50’nin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 30-161 °C arasındaki % 5,80’lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. O-3-DHBHDI-2AP’nın TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, % 20 ve % 50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 189 °C, 259 °C ve 424 °C olarak belirlendi. 1000 °C’de toplam kütle kaybının % 74,60 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 25,40’ının kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 30-135 °C arasındaki % 2,10’lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. O-3-DHBHDI-3AP’nın TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, % 20 ve % 50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 212 °C, 282 °C ve 462 °C olarak belirlendi. 1000 °C’de toplam kütle kaybının % 64,20 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 35,80’inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 30-130 °C arasındaki % 3,70’lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir. O-3-DHBHDI-4AP’nın TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, % 20 ve % 50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 228 °C, 293 °C ve 425 °C olarak belirlendi. 1000 °C’de toplam kütle kaybının % 68,60 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 31,40’nin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 30-169 °C arasındaki % 5,70’lik kütle kaybı yapıdan suyun uzaklaştığını göstermektedir.



Şekil 4.2.1.2 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait TGA eğrileri

Çizelge 4.2.1.2 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait TGA Verileri

| Bileşikler | ^a T _{on} (°C) | ^b %20 (°C) | ^c %50 (°C) | ^d 1000 (%) |
|----------------|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 3-DHBHDI | 169 | 200 | 421 | 75,95 |
| 3-DHBHDI-2AP | 162 | 209 | 322 | 82,40 |
| 3-DHBHDI-3AP | 214 | 241 | 396 | 73,70 |
| 3-DHBHDI-4AP | 249 | 265 | 432 | 69,50 |
| O-3-DHBHDI-2AP | 189 | 259 | 424 | 74,60 |
| O-3-DHBHDI-3AP | 212 | 282 | 462 | 64,20 |
| O-3-DHBHDI-4AP | 228 | 293 | 425 | 68,60 |

^a Maddenin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık

^b % 20 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık

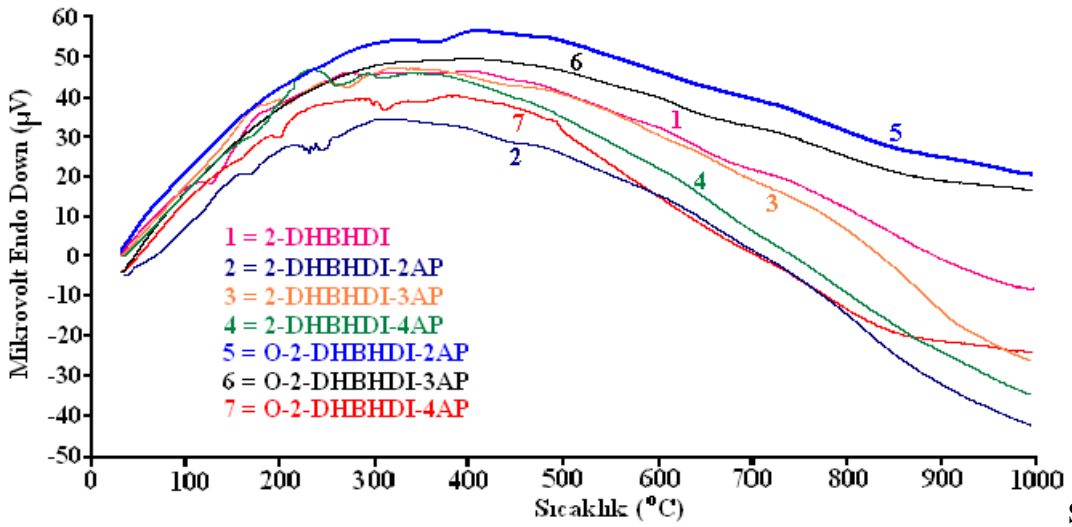
^c % 50 kütle kaybının gözleendiği sıcaklık

^d 1000°C'deki toplam kütle kaybı

4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin DTA Analizleri

Sentezlenen poliüretan, poli(azometin-üretan) ve oligofenol türevlerinin TGA eğrileri Şekil 4.2.2.1 ve 4.2.2.2 de, sentezlenen bileşiklerin TGA verileri ise Çizelge 4.2.2.1 ve Çizelge 4.2.2.2 de verildi.

2-DHBHDI'nın DTA eğrisine göre 128 ve 448 °C' de iki endotermik pik, 178 ve 272 °C' de iki ekzotermik pik gözlemlendi. 2-DHBHDI-2AP'nın DTA eğrisine göre 173, 230 ve 450 °C' de üç endotermik pik, 330 °C' de tek ekzotermik pik gözlemlendi. 2-DHBHDI-3AP'nın DTA eğrisine göre 207 ve 270 °C' de iki endotermik pik gözlemlendi. 2-DHBHDI-4AP'nın DTA eğrisine göre 172, 261 ve 311 °C' de üç endotermik pik, 231 °C' de ekzotermik pik gözlemlendi. O-2-DHBHDI-2AP'nın DTA eğrisine göre 243 ve 365 °C' de iki endotermik pik gözlemlendi. O-2-DHBHDI-3AP'nın DTA eğrisine göre endotermik ve ekzotermik pik gözlemlenmedi. O-2-DHBHDI-4AP'nın DTA eğrisine göre 201 ve 312 °C' de iki endotermik pik, 495 °C' de tek ekzotermik pik gözlemlendi.



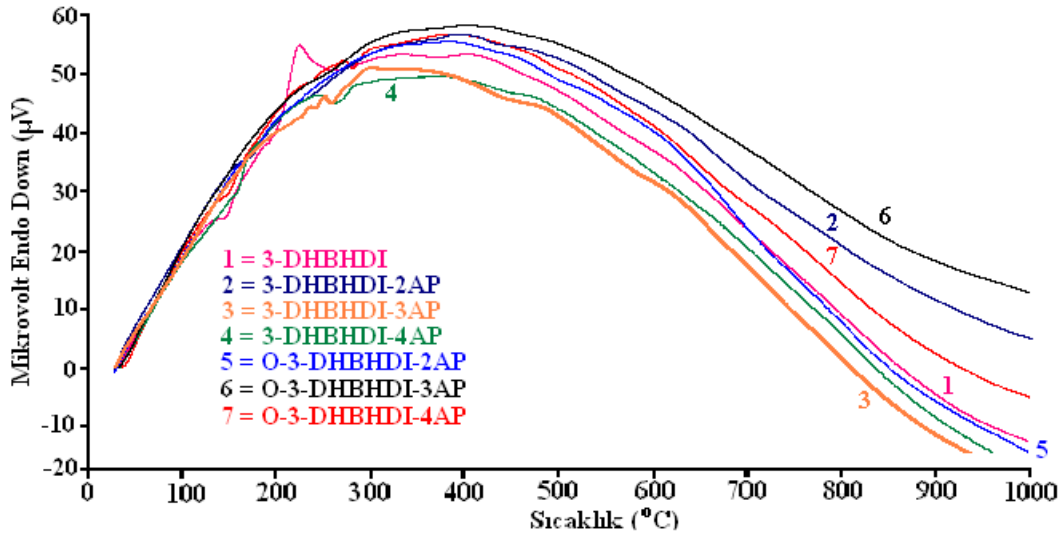
Şekil

4.2.2.1 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait DTA eğrileri

Çizelge 4.2.2.1 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait DTA verilerinin karşılaştırılması.

| Bileşikler | Endo pik(°C) | Ekzo pik(°C) | Bileşikler | Endo pik(°C) | Ekzo pik(°C) |
|--------------|--------------|--------------|----------------|--------------|--------------|
| 2-DHBHDI | 128,448 | 178,272 | O-2-DHBHDI-2AP | 243,365 | - |
| 2-DHBHDI-2AP | 173,230,450 | 330 | O-2-DHBHDI-3AP | - | - |
| 2-DHBHDI-3AP | 207,270 | - | O-2-DHBHDI-4AP | 201,312 | 495 |
| 2-DHBHDI-4AP | 172,261,311 | 231 | | | |

3-DHBHDI'nin DTA eğrisine göre 158 ve 386 °C' de iki endotermik pik gözlemlendi. 3-DHBHDI-2AP'nın DTA eğrisine göre 187 °C' de tek endotermik pik gözlemlendi. 3-DHBHDI-3AP'nın DTA eğrisine göre 223 ve 274 °C' de iki endotermik pik, 313 °C' de tek ekzotermik pik gözlemlendi. 3-DHBHDI-4AP'nın DTA eğrisine göre 260 °C' de tek endotermik pik gözlemlendi. O-3-DHBHDI-2AP'nın DTA eğrisine göre endotermik ve ekzotermik pik gözlemlenmedi. O-3-DHBHDI-3AP'nın DTA eğrisine göre 258 °C' de tek endotermik pik gözlemlendi. O-3-DHBHDI-4AP'nın DTA eğrisine göre 150 ve 280 °C' de iki endotermik pik gözlemlendi.



Şekil 4.2.2.2 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait DTA eğrileri

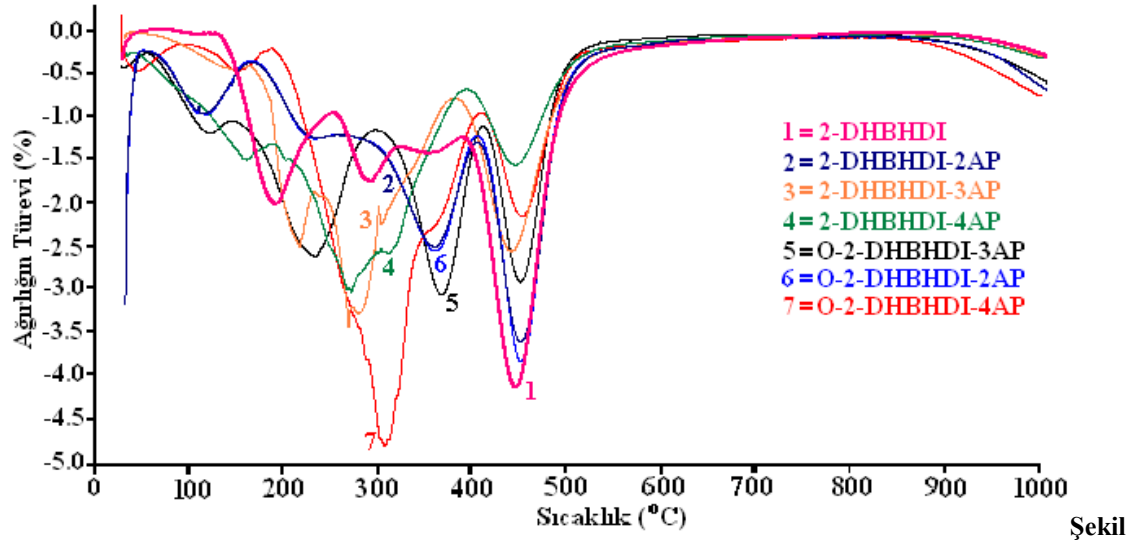
Çizelge 4.2.2.2 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait DTA verilerinin karşılaştırılması

| Bileşikler | Endo pik (°C) | Ekzo pik(°C) | Bileşikler | Endo pik(°C) | Ekzo pik(°C) |
|--------------|---------------|--------------|----------------|--------------|--------------|
| 3-DHBHDI | 158,386 | - | O-3-DHBHDI-2AP | - | - |
| 3-DHBHDI-2AP | 187 | - | O-3-DHBHDI-3AP | 258 | - |
| 3-DHBHDI-3AP | 223,274 | 313 | O-3-DHBHDI-4AP | 150,280 | - |
| 3-DHBHDI-4AP | 260 | - | | | |

4.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin DTG Analizleri

Sentezlenen poliüretan, poli(azometin-üretan) ve oligofenol türevlerinin TGA eğrileri Şekil 4.2.3.1 ve 4.2.3.2 de, sentezlenen bileşiklerin TGA verileri ise Çizelge 4.2.3.1 ve Çizelge 4.2.3.2 de verildi.

2-DHBHDI'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 190, 288 ve 445 °C bulundu. 2-DHBHDI-2AP'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 234 ve 449°C bulundu. 2-DHBHDI-3AP'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 213, 267 ve 438 °C bulundu. 2-DHBHDI-4AP'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 158, 269 ve 440 °C bulundu. O-2-DHBHDI-2AP'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 231, 365 ve 449 °C bulundu. O-2-DHBHDI-3AP'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 357 ve 448 °C bulundu. O-2-DHBHDI-4AP'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 149, 304 ve 451 °C bulundu.



Şekil

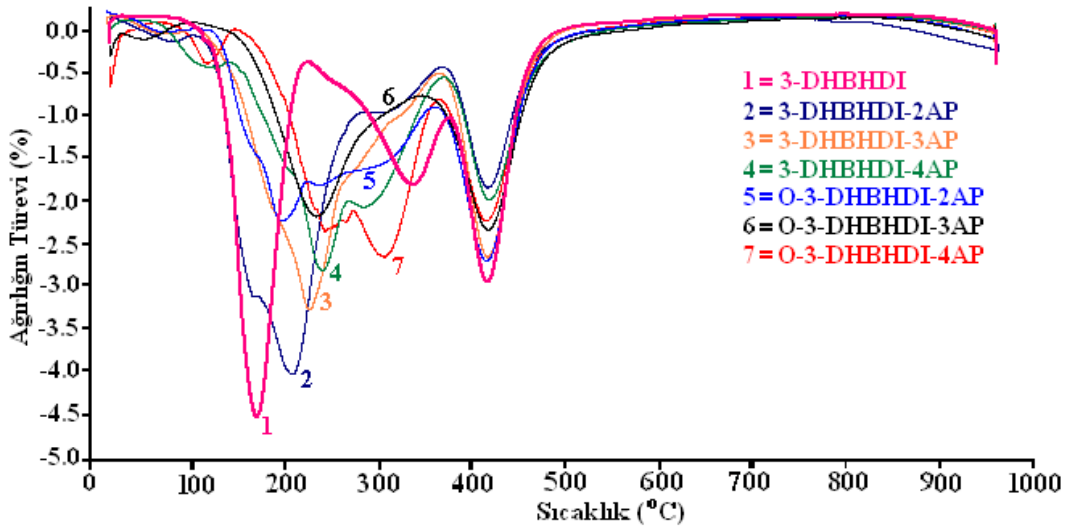
4.2.3.1 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait DTG eğrileri

Çizelge 4.2.3.1 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait DTG verilerin karşılaştırılması

| Bileşikler | Tmax (°C) | Bileşikler | Tmax (°C) |
|--------------|-------------|----------------|-------------|
| 2-DHBHDI | 190,288,445 | O-2-DHBHDI-2AP | 231,365,449 |
| 2-DHBHDI-2AP | 234, 449 | O-2-DHBHDI-3AP | 357,448 |
| 2-DHBHDI-3AP | 213,267,438 | O-2-DHBHDI-4AP | 149,304,451 |
| 2-DHBHDI-4AP | 158,269,440 | | |

3-DHBHDI'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 192, 365 ve 445 °C bulundu. 3-DHBHDI-2AP'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 231, 339 ve 445 °C bulundu. 3-DHBHDI-3AP'nin DTG eğrisine

göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 250 ve 446 °C bulundu. 3-DHBHDI-4AP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 262 ve 447 °C bulundu. O-3-DHBHDI-2AP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 219 ve 444 °C bulundu. O-3-DHBHDI-3AP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 256 ve 445 °C bulundu. O-3-DHBHDI-4AP'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax.) 267, 329 ve 444 °C bulundu.



Şekil 4.2.3.2 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin ait DTG eğrileri

Çizelge 4.2.3.2 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait DTG verilerin karşılaştırılması.

| Bileşikler | Tmax (°C) | Bileşikler | Tmax (°C) |
|--------------|-------------|----------------|-------------|
| 3-DHBHDI | 192,365,445 | O-3-DHBHDI-2AP | 219,444 |
| 3-DHBHDI-2AP | 231,339,445 | O-3-DHBHDI-3AP | 256,445 |
| 3-DHBHDI-3AP | 250,446 | O-3-DHBHDI-4AP | 267,329,444 |
| 3-DHBHDI-4AP | 262,447 | | |

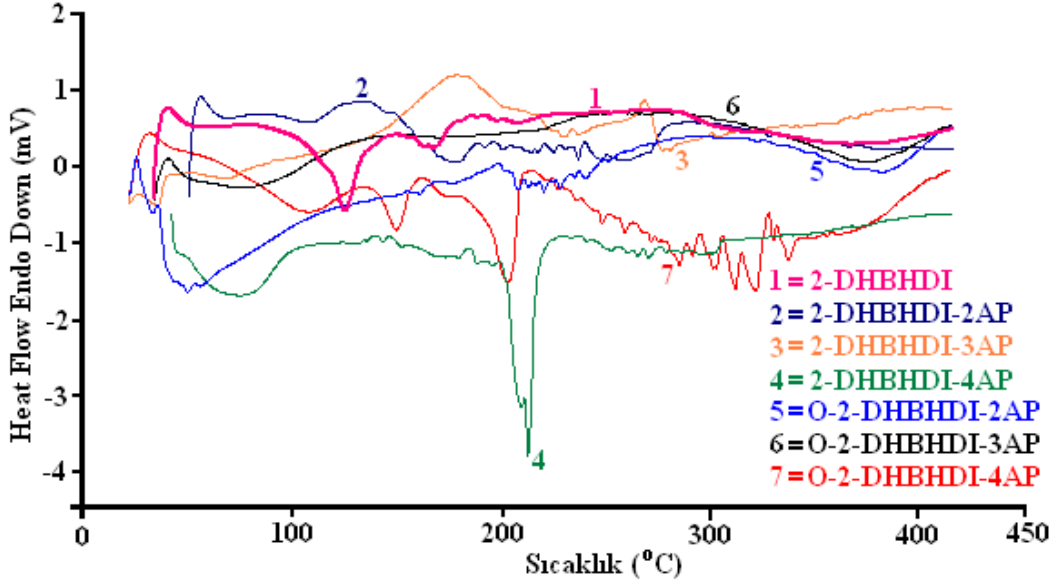
Sentezlenen bileşiklerin termal kararlılıkların poliüretan, poli(azometin-üretan) ve poli(azometin-üretan) oligofenol türevleri sırasınca termal bozunmaya karşı daha dayanıklı olduğu Çizelge 4.2.3.1. ve 4.2.3.2.'de verilen termal verilere göre belirlendi. Poliüretanlara ait ilk bozunma sıcaklığı azometin türevlerine göre daha düşük olduğu gözlemlendi. Azometin türevlerinin ilk bozunma sıcaklıklarınının da oligofenol türevlerine

göre daha düşük olduğu gözlemlendi. Polimerlerin uzun konjuge bağ sistemleri nedeniyle iç rezonans enerjileri yüksektir. Bu nedenle azometin türevlerine kıyasla poliüretanlar , oligofenol türevlerine kıyasla poli(azometin-üretan)lar yüksek sıcaklıklara karşı termal yönden daha az kararlıdır. Buna ek olarak polimerlerin 1000 °C'deki toplam kütle kayıpları da poliüretanlarda azometin türevlerine kıyasla daha düşüktür. Poli(azometin-üretan)larda ise oligofenol türevlerine kıyasla daha düşüktür.

4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri

Sentezlenen poliüretan, poli(azometin-üretan) ve oligofenol türevlerinin TGA eğrileri Şekil 4.2.4.1 ve 4.2.4.2 de, sentezlenen bileşiklerin TGA verileri ise Çizelge 4.2.4.1 ve Çizelge 4.2.4.2 de verildi.

2-DHBHDI'nın DTG eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 160 °C, ΔC_p değeri 0.144 J/g.K olarak bulundu. 2-DHBHDI-2AP'nın DTG eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 168 °C, ΔC_p değeri 0.143 J/g.K olarak bulundu. 2-DHBHDI-3AP'nın DTG eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 220 °C, ΔC_p değeri 0.328 J/g.K olarak bulundu. 2-DHBHDI-4AP'nın DTG eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 205 °C, ΔC_p değeri 1.585 J/g.K olarak bulundu. O-2-DHBHDI-2AP'nın DTG eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 206 °C, ΔC_p değeri 0.258 J/g.K olarak bulundu. O-2-DHBHDI-3AP'nın DTG eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 158 °C, ΔC_p değeri 0.028 J/g.K olarak bulundu. O-2-DHBHDI-4AP'nın DTG eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 144 °C, ΔC_p değeri 0.407 J/g.K olarak bulundu.

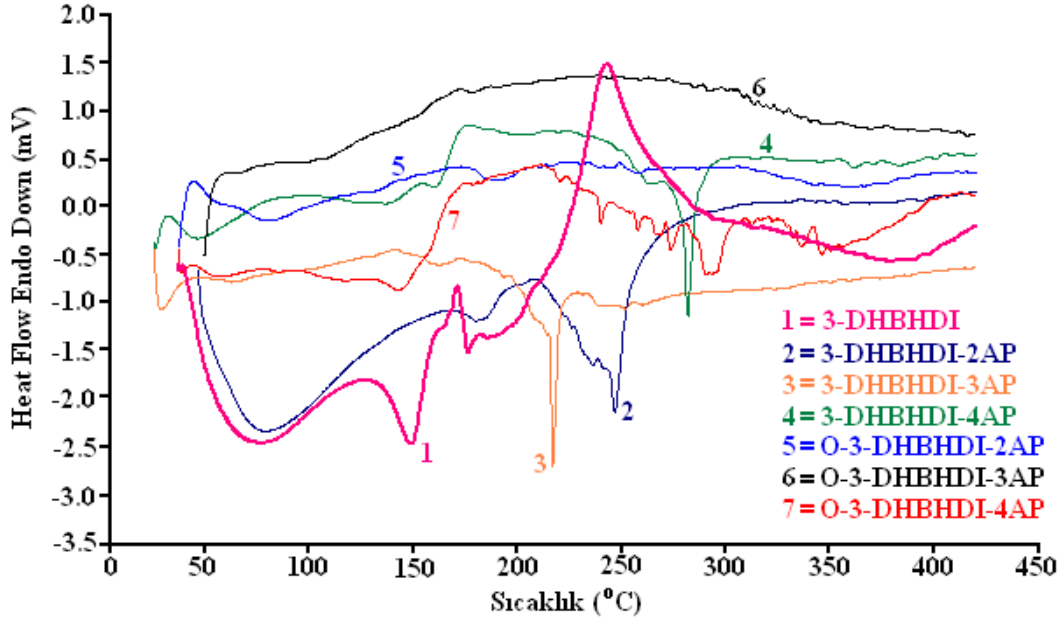


Şekil 4.2.4.1 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin ait DSC eğrileri

Çizelge 4.2.4.1 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait DSC verilerinin karşılaştırılması.

| Bileşikler | Tg (°C) | ΔC_p (J/mol.K) | Bileşikler | Tg (°C) | ΔC_p (J/mol.K) |
|--------------|---------|------------------------|----------------|---------|------------------------|
| 2-DHBHDI | 160 | 0,144 | O-2-DHBHDI-2AP | 206 | 0,258 |
| 2-DHBHDI-2AP | 168 | 0,143 | O-2-DHBHDI-3AP | 158 | 0,028 |
| 2-DHBHDI-3AP | 220 | 0,328 | O-2-DHBHDI-4AP | 144 | 0,407 |
| 2-DHBHDI-4AP | 205 | 1,585 | | | |

3-DHBHDI'nın DTG eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 172 °C, ΔC_p değeri 0.057 J/g.K olarak bulundu. 3-DHBHDI-2AP'nın DTG eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 153 °C, ΔC_p değeri 0.050 J/g.K olarak bulundu. 3-DHBHDI-3AP'nın DTG eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 181 °C, ΔC_p değeri 0.048 J/g.K olarak bulundu. 3-DHBHDI-4AP'nın DTG eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 178 °C, ΔC_p değeri 0.115 J/g.K olarak bulundu. O-3-DHBHDI-2AP'nın DTG eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 171 °C, ΔC_p değeri 0.020 J/g.K olarak bulundu. O-3-DHBHDI-3AP'nın DTG eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 214 °C, ΔC_p değeri 0.116 J/g.K olarak bulundu. O-3-DHBHDI-4AP'nın DTG eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 138 °C, ΔC_p değeri 0.475 J/g.K olarak bulundu.



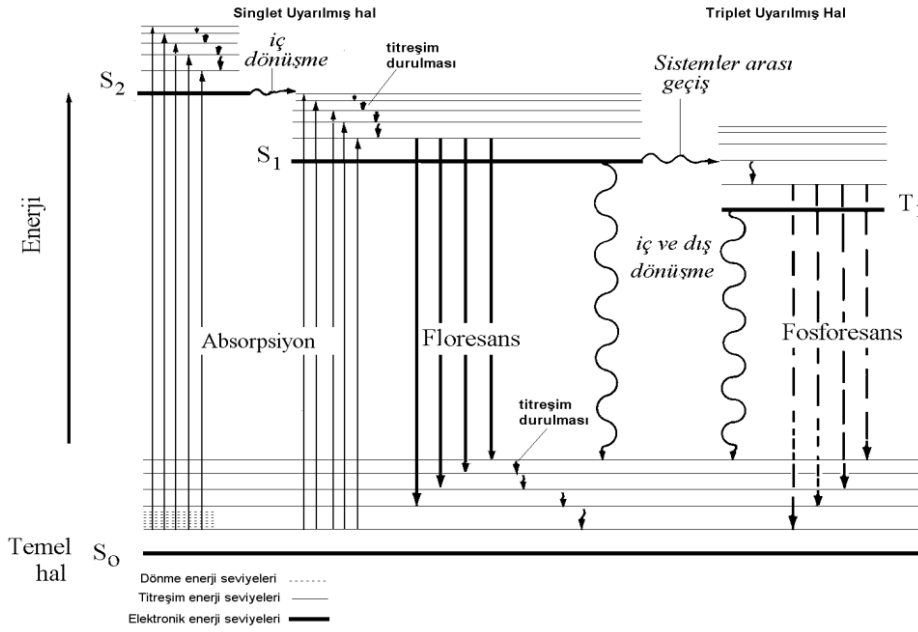
Şekil 4.2.4.2 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin ait DSC eğrileri

Çizelge 4.2.4.2 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait DSC verilerin karşılaştırılması

| Bileşikler | T _g (°C) | ΔC _p (J/mol.K) | Bileşikler | T _g (°C) | ΔC _p (J/mol.K) |
|--------------|---------------------|---------------------------|----------------|---------------------|---------------------------|
| 3-DHBHDI | 172 | 0,057 | O-3-DHBHDI-2AP | 171 | 0,020 |
| 3-DHBHDI-2AP | 153 | 0,050 | O-3-DHBHDI-3AP | 214 | 0,116 |
| 3-DHBHDI-3AP | 181 | 0,048 | O-3-DHBHDI-4AP | 138 | 0,475 |
| 3-DHBHDI-4AP | 178 | 0,115 | | | |

4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri

Birçok kimyasal sistem elektromanyetik dalgalarla uyarıldığında sistem uyarıcı ışınlarla ya aynı dalga boyunda ya da daha uzun dalga boylarında ışınlar yayımlar. Yayımlanan ışınlar ışınlama kesildikten sonra da sürüyorsa oluşan yayıma fosforesans, ışınlama kesilir kesilmez bitiyorsa floresans adını alır. Bir başka deyişle singlet-singlet geçişleri, geçiş ömrü kısa olduğu için floresansı, singlet-triplet geçişleri ise fosforesansı oluşturur (Şekil 4.3.1).



Şekil 4.3.1 Enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçiş diyagramı

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

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

Floresansın uygulama alanlarını biyokimya, farmakoloji, fotofizik, fotokimya, analitik kimya, petrol araştırmaları, çevresel araştırmalar oluşturmaktadır. Ayrıca floresanstan günümüzde ham petrol karakterizasyonunda, polimerlerin yapılarının tayininde, protein yapısı ve protein antikor etkileşimlerinin incelenmesi gibi konularda faydalanılmaktadır. Çözgenin polarlığı floresans şiddetinde çok önemlidir. Çünkü floresansa etki eden geçişlerin enerjileri çözgen polaritesiyle değişmektedir. Bu amaçla, Shimadzu Spektroflorofotometre RF-5301 PC cihazı kullanılarak sentezlenen 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI onların azometin ve oligofenol türevlerinin DMF çözücüsündeki yayılım, uyarım ve floresans şiddeti değerleri ölçüldü.

Sentezlenen bileşiklerin DMF çözeltilisindeki floresans şiddeti, uyarım ve yayılım değerleri Çizelge 4.3.1. ve Çizelge 4.3.2.'de verildi.

Çizelge 4.3.1 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait floresans spektrum verileri

| Bileşikler | Kons. (mg/L) | ^a λ_{Ex} (nm) | ^b λ_{Em} (nm) | ^c λ_{max} (Ex) (nm) | ^d λ_{max} (Em) (nm) | ^e I_{Ex} (nm) | ^f I_{Em} (nm) | ^g $\Delta\lambda_{ST}$ |
|----------------|--------------|----------------------------------|----------------------------------|--|--|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 2-DHBHDI | 1.200 | 415 | 448 | 373 | 458 | 129 | 33 | 85 |
| 2-DHBHDI-2AP | 0.600 | 504 | 558 | 503 | 550 | 428 | 460 | 47 |
| 2-DHBHDI-4AP | 0.150 | 343 | 396 | 328 | 381 | 28 | 26 | 53 |
| O-2-DHBHDI-2AP | 0.150 | 503 | 521 | 502 | 550 | 65 | 67 | 48 |
| O-2-DHBHDI-3AP | 0.075 | 377 | 466 | 374 | 460 | 36 | 35 | 86 |
| O-2-DHBHDI-4AP | 0.075 | 336 | 381 | 330 | 376 | 82 | 80 | 46 |

Çizelge 4.3.2 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerine ait floresans spektrum verileri

| Bileşikler | Kons. (mg/L) | ^a λ_{Ex} (nm) | ^b λ_{Em} (nm) | ^c λ_{max} (Ex) (nm) | ^d λ_{max} (Em) (nm) | ^e I_{Ex} (nm) | ^f I_{Em} (nm) | ^g $\Delta\lambda_{ST}$ |
|----------------|--------------|----------------------------------|----------------------------------|--|--|----------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 3-DHBHDI-2AP | 2.4000 | 503 | 524 | 500 | 536 | 551 | 504 | 36 |
| 3-DHBHDI-3AP | 0.0018 | 279 | 320 | 283 | 314 | 67 | 62 | 31 |
| O-3-DHBHDI-2AP | 0.1500 | 504 | 560 | 503 | 550 | 762 | 679 | 47 |
| O-3-DHBHDI-3AP | 0.0018 | 289 | 320 | 284 | 311 | 40 | 36 | 36 |
| O-3-DHBHDI-4AP | 0.0018 | 305 | 340 | 300 | 337 | 19 | 20 | 37 |

^aUyarım dalga boyu, ^bYayınım dalga boyu,

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

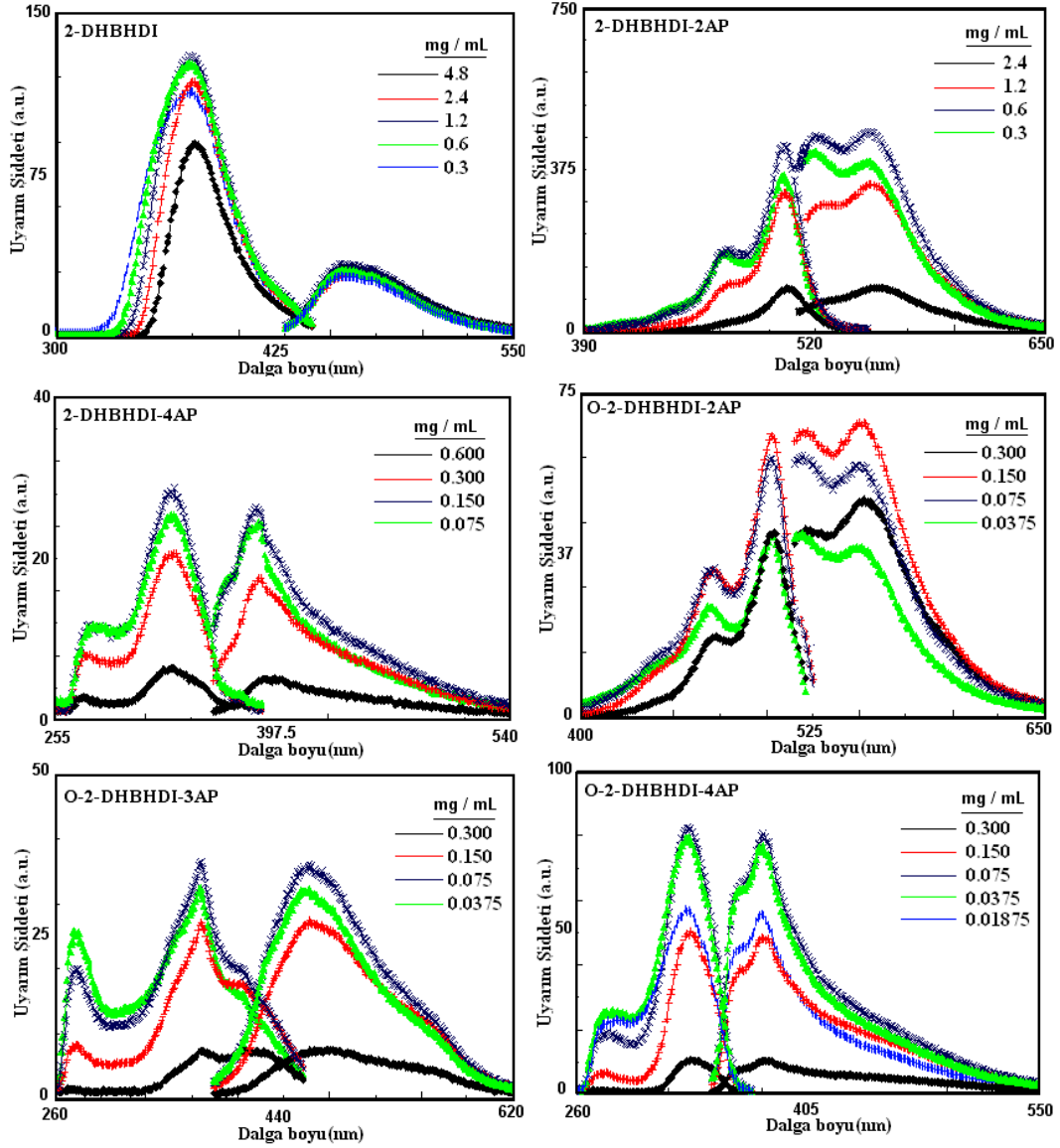
^dUyarım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu

^eUyarım şiddeti, ^fYayınım şiddeti, ^gStoke's kayması

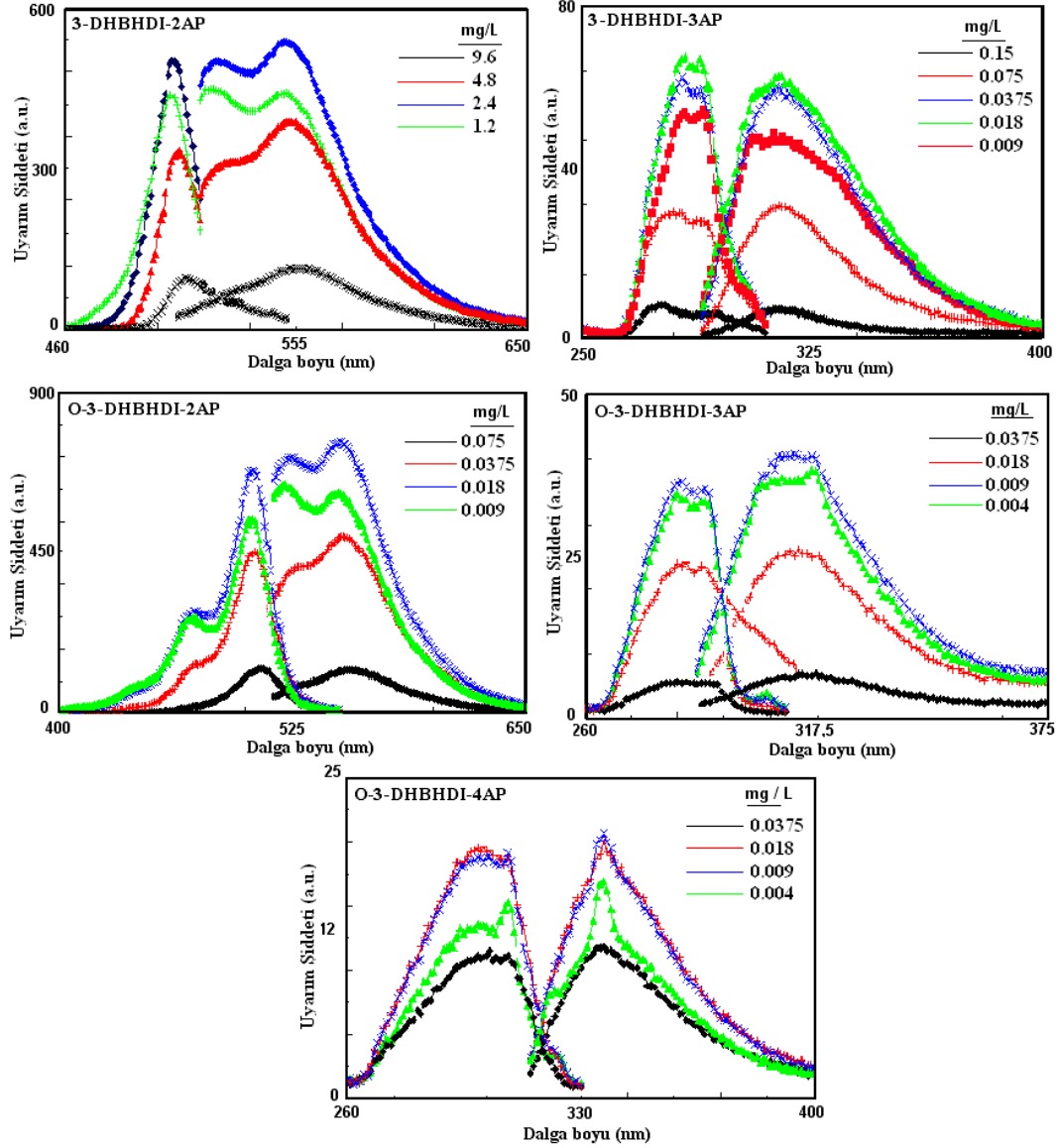
Bütün sentezlenen bileşiklerin floresans ölçümleri DMF çözücüsünde alındı. DMF çözücüsünde her bir bileşiğin yayınım dalga boyları ve bu yayınım dalga boylarından yararlanarak da uyarım dalga boyunun spektrumu analizinden uyarımın en yüksek olduğu dalga boyları belirlendi. Daha sonra uyarım dalga boylarından yararlanılarak yayınım dalga boyu spektrumu gözlemlendi ve yayınımın en yüksek olduğu dalga boyları bulundu. Yayınım ve uyarım floresans şiddetleri (I_{Em} ve I_{Ex}) belirlendi. Daha sonra uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu ve yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu değerleri farkı alınarak Stoke's kayma değerleri ($\Delta\lambda_{ST}$) hesaplandı.

Floresans şiddetinin yüksek oluşu, molekülün UV yada görünür alandaki ışığı soğurmasının yüksek olduğunu gösterir. Çözücünün polaritesine bağlı olarak poliüretan,

poli(azometin-üretan) ve oligofenol türevlerinin floresans şiddetlerinde değişimler gözlemlendi. 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin floresans spektrumları Şekil 4.3.6.2 ve 3-DHBHDI'nin azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin floresans spektrumları Şekil 4.2.6.3'de verildi.



Şekil 4.3.2 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin floresans spektrumları



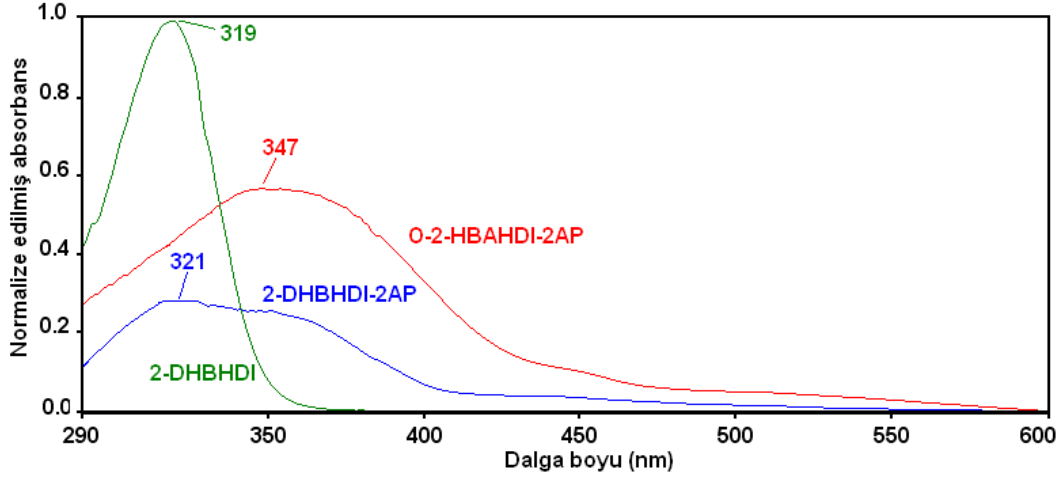
Şekil 4.3.3 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin floresans spektrumları

4.4. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

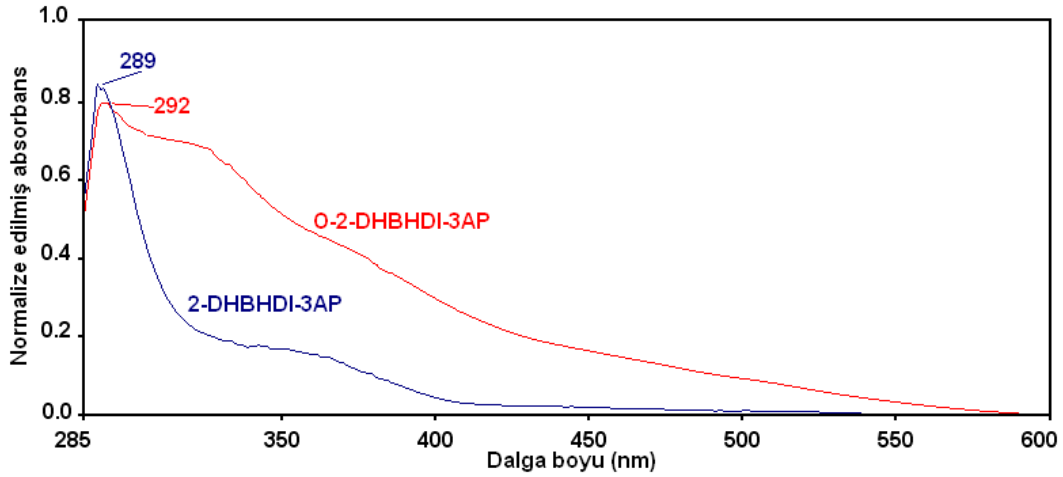
UV-vis spektral analizi 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevleri, 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevleri için DMSO kullanılarak 25°C'de gerçekleştirildi. UV spektrumlarından sentezlenen bileşikler için λ_{max} değerleri hesaplandı.

Sentezlenen 2-DHBHDI, 2-DHBHDI-2AP ve O-2-DHBHDI-2AP'e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 4.4.1'de, 2-DHBHDI-3AP ve O-2-DHBHDI-3AP'e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 4.4.2'de, 2-DHBHDI-4AP ve O-2-DHBHDI-4AP'e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 4.4.3'de, 3-DHBHDI, 3-DHBHDI-2AP ve O-3-DHBHDI-2AP'e ait

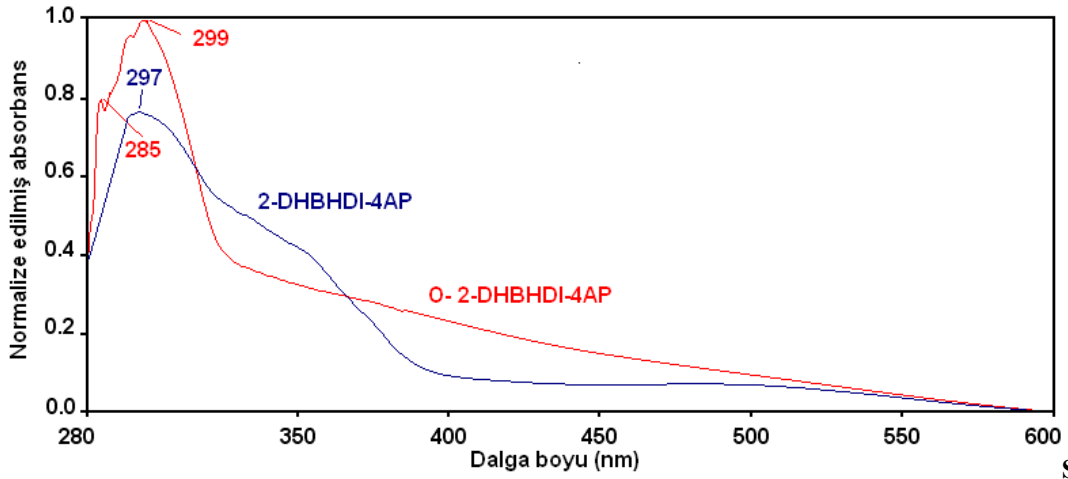
absorpsiyon spektrumu Şekil 4.4.4’de, 3-DHBHDI-3AP ve O-3-DHBHDI-3AP’e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 4.4.5’de, 3-DHBHDI-4AP ve O-3-DHBHDI-4AP’e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 4.4.6’de verildi.



Şekil 4.4.1 2-DHBHDI, 2-DHBHDI-2AP ve O-2-DHBHDI-2AP’e ait absorpsiyon spektrumları

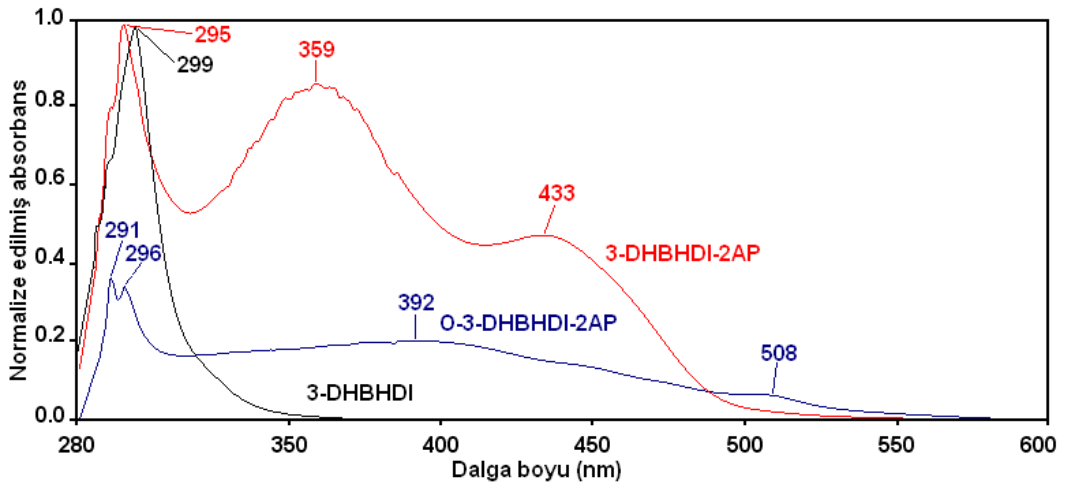


Şekil 4.4.2 2-DHBHDI-3AP ve O-2-DHBHDI-3AP’e ait absorpsiyon spektrumları

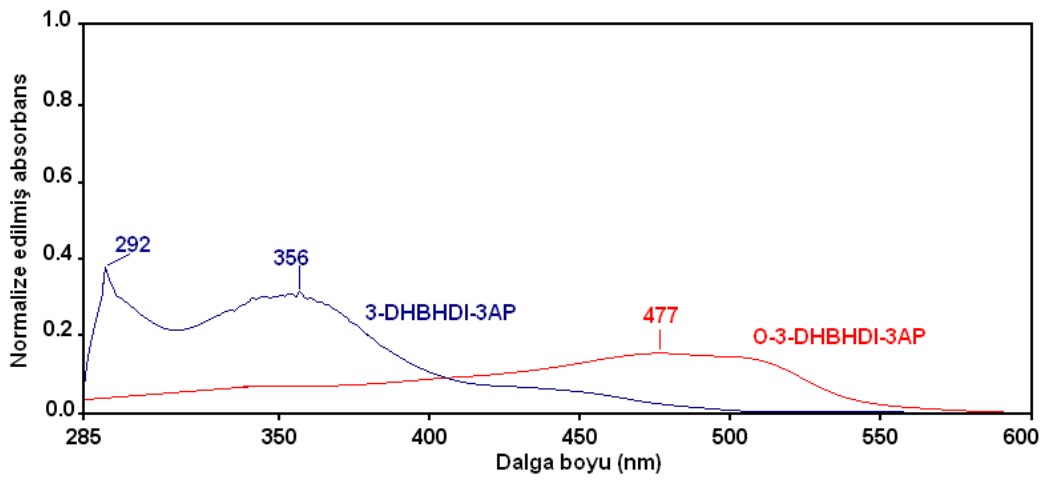


Şekil

4.4.3 2-DHBHDI-4AP ve O-2-DHBHDI-4AP'e ait absorpsiyon spektrumları

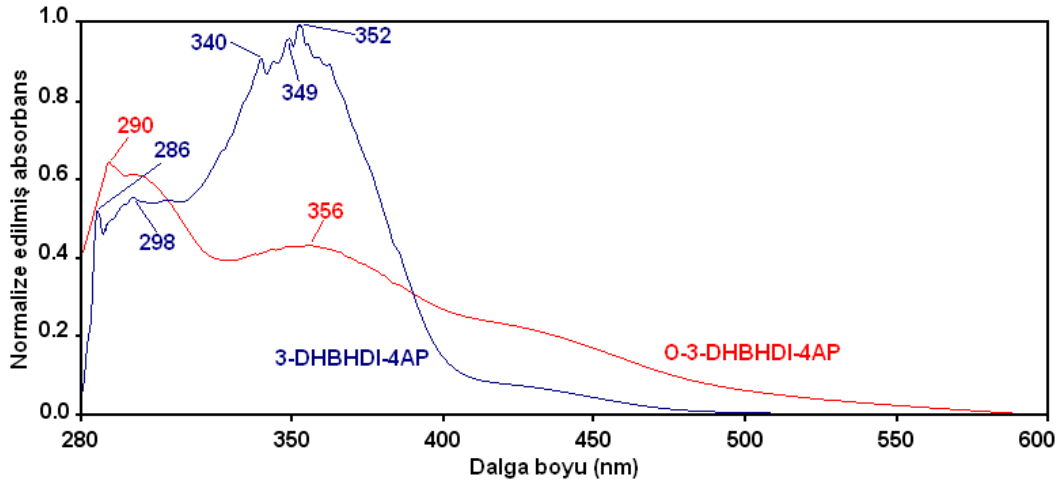


Şekil 4.4.4 3-DHBHDI, 3-DHBHDI-2AP ve O-3-DHBHDI-2AP'e ait absorpsiyon spektrumları



Şekil

4.4.5 3-DHBHDI-3AP ve O-3-DHBHDI-3AP'e ait absorpsiyon spektrumları



Şekil

4.4.6 3-DHBHDI-4AP ve O-3-DHBHDI-4AP'e ait absorpsiyon spektrumları

Sentezlenen bileşiklere ait UV-Vis. spektrumlarında 290-300 nm civarlarında gözlenen absorpsiyon pikleri benzendeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 300-500 nm aralığında görülen pikler ise imin ve üretan gruplarındaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil eden absorpsiyon değerleridir. Elde edilen UV-Vis. spektrumları kıyaslandığında poliüretanların (2-DHBHDI ve 3-DHBHDI) λ_{\max} değerleri sırasıyla 319 ve 299 nm olarak bulundu. 2-DHBHDI'nın azometin türevlerinin (2-DHBHDI-2AP, 2-DHBHDI-3AP ve 2-DHBHDI-4AP) λ_{\max} değerleri sırasıyla 321, 292 ve 297 nm olarak bulundu. Bu azometin türevlerinin oligofenol türevleri (O-2-DHBHDI-2AP, O-2-DHBHDI-3AP ve O-2-DHBHDI-4AP) için λ_{\max} değerleri ise sırasıyla 347, 292 ve 299 nm olarak bulundu. 3-DHBHDI'nın azometin türevlerinin ise (3-DHBHDI-2AP, 3-DHBHDI-3AP ve 3-DHBHDI-4AP) λ_{\max} değerleri sırasıyla 359, 356 ve 340 nm olarak bulundu. Bu azometin türevlerinin oligofenol türevleri (O-3-DHBHDI-2AP, O-3-DHBHDI-3AP ve O-3-DHBHDI-4AP) için λ_{\max} değerleri ise sırasıyla 392, 477 ve 356 nm olarak bulundu. Elde edilen bu sonuçlara göre poliüretan \rightarrow poli(üretan-azometin) \rightarrow oligofenol türevleri sırasınca λ_{\max} değerlerinin kırmızı alana doğru kayması ve geniş absorpsiyon bantların gözlenmesi yapıda polimerleşmenin olduğunu ve molekül içinde konjugasyon meydana geldiğini doğrulamıştır.

Çizelge 4.4.1 2-DHBHDI ve 3-DHBHDI ile azometin ve oligofenol türevlerine ait λ_{\max} değerleri

| Bileşikler | λ_{\max} (nm) | Bileşikler | λ_{\max} (nm) |
|----------------|-----------------------|----------------|-----------------------|
| 2-DHBHDI | 319 | 3-DHBHDI | 299 |
| 2-DHBHDI-2AP | 321 | 3-DHBHDI-2AP | 296,359,433 |
| 2-DHBHDI-3AP | 347 | 3-DHBHDI-3AP | 292,356 |
| 2-DHBHDI-4AP | 297 | 3-DHBHDI-4AP | 298,340,349,352 |
| O-2-DHBHDI-2AP | 289 | O-3-DHBHDI-2AP | 291,296,392,508 |
| O-2-DHBHDI-3AP | 292 | O-3-DHBHDI-3AP | 477 |
| O-2-DHBHDI-4AP | 285,299 | O-3-DHBHDI-4AP | 290,356 |

4.5. Sentezlenen Bileşiklerin SEC Analizi

2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin UV dedektör kullanılarak gerçekleştirilen SEC analizi verileri çizelge 4.5.1 de verildi. Sentezlenen 2-DHBHDI'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 3300, 4700 ve 1,424 olarak bulundu. 2-DHBHDI-2AP'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 18300, 25500 ve 1,393 olarak bulundu. 2-DHBHDI-3AP'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 4200, 8000 ve 1,904 olarak bulundu. 2-DHBHDI-4AP'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 5500, 9750 ve 1,772 olarak bulundu. O-2-DHBHDI-2AP'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 21300, 34200 ve 1,606 olarak bulundu. O-2-DHBHDI-3AP'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 32000, 36600 ve 1,144 olarak bulundu. O-2-DHBHDI-4AP'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 32150, 42600 ve 1,396 olarak bulundu.

Çizelge 4.5.1 2-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin SEC analizi verileri

| Bileşikler | Mn (g/mol) | Mw (g/mol) | PDI |
|-------------------|-------------------|-------------------|------------|
| 2-DHBHDI | 3300 | 4700 | 1,424 |
| 2-DHBHDI-2AP | 18300 | 25500 | 1.393 |
| 2-DHBHDI-3AP | 4200 | 8000 | 1.904 |
| 2-DHBHDI-4AP | 5500 | 9750 | 1,772 |
| O-2-DHBHDI-2AP | 21300 | 34200 | 1,606 |
| O-2-DHBHDI-3AP | 32000 | 36600 | 1,144 |
| O-2-DHBHDI-4AP | 32150 | 42600 | 1,325 |

3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin UV dedektör kullanılarak gerçekleştirilen SEC analizi verileri çizelge 4.5.2 de verildi. 3-DHBHDI'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 3350, 3560 ve 1,063 olarak bulundu. 3-DHBHDI-2AP'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 4800, 5000 ve 1,042 olarak bulundu. 3-DHBHDI-3AP'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 4200, 5200 ve 1,238 olarak bulundu. 3-DHBHDI-4AP'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 4600, 4900 ve 1,065 olarak bulundu. O-3-DHBHDI-2AP'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 24900, 36000 ve 1,445 olarak bulundu. O-3-DHBHDI-3AP'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 8200, 9100 ve 1,109 olarak bulundu. O-3-DHBHDI-4AP'nın sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri (PDI) sırasıyla 23400, 29150 ve 1,245 olarak bulundu.

Çizelge 4.5.2 3-DHBHDI, azometin türevleri ve oligofenol türevlerinin SEC analizi verileri

| Bileşikler | Mn (g/mol) | Mw(g/mol) | PDI |
|-------------------|-------------------|------------------|------------|
| 3-DHBHDI | 3350 | 3560 | 1,063 |
| 3-DHBHDI-2AP | 4800 | 5000 | 1,042 |
| 3-DHBHDI-3AP | 4200 | 5200 | 1,238 |
| 3-DHBHDI-4AP | 4600 | 4900 | 1,065 |
| O-3-DHBHDI-2AP | 24900 | 36000 | 1,445 |
| O-3-DHBHDI-3AP | 8200 | 9100 | 1,109 |
| O-3-DHBHDI-4AP | 23400 | 29150 | 1,245 |

5. SONUÇ

Bu tez çalışmasında, öncelikle aromatik dihidroksi benzaldehitler ile alifatik diizosiyanatın reaksiyonu ile poliüretanlar elde edildi. Sonra bu poliüretanlar aromatik amino fenoller ile reaksiyona sokularak poli(azometin-üretan)lar elde edildi. En son aşama da ise sentezlenen bu poli(azometin-üretan)lar bazik ortamda NaOCl oksidantı ile oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle oligofenol türevlerine dönüştürüldü.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR, SEC ve elemental analiz yöntemleri ile aydınlatıldı. Ayrıca elde edilen bileşiklerin çözünürlük, termal, spektrokimyasal ve optik özellikleri belirlendi.

Poli(azometin-üretan) ve oligofenol türevlerinin termal dayanımları poliüretanlardan daha yüksek olduğu bulundu.

2-DHBHDI ve 3-DHBHDI serisinden elde edilen poli(azometin-üretan)lar ile oligofenol türevlerinin DSC verilerinden elde edilen sonuçlara göre elde edilen poliüretan, poli(azometin-üretan) ve oligofenol türevlerinin camsı geçiş sıcaklıkları 144-220 °C, 3-DHBHDI ve bu seriden elde edilen poliüretan, poli(azometin-üretan) ve oligofenol türevlerinin camsı geçiş sıcaklıkları ise 153-214 °C arasında olduğu bulunmuştur. Bu sonuçlara göre sentezlenen poliüretan, poli(azometin-üretan) ve oligofenol türevlerinden elde edilen polimerler iyi termal kararlılıkları sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

Sentezlenen poliüretan, poli(azometin-üretan) ve oligofenol türevlerinin floresans şiddetlerinin yüksek olduğu görüldü. Bu iyi floresans özelliklerinden dolayı sentezlenen poliüretan, poli(azometin-üretan) ve oligofenol türevleri iyon sensörü olarak kullanılabilir.

Sonuç olarak, alifatik diizosiyanat bileşiğinden türetilen poliüretan, poli(azometin-üretan) ve oligofenol türevlerinin sentezi ve karakterizasyonu değişik spektral yöntemler kullanılarak gerçekleştirildi.

KAYNAKLAR

- Adams, R., Bullock, J.E. ve Wilson, W.C. 1923. Contribution to the Structure of Benzidine. *Journal of American Chemical Society*. 45(2), 521-527.
- Akovalı, G., 1984, Temel ve Uygulamalı Polimer. *ODTÜ yayını*, pp.85, Ankara.
- Aly, A.A. ve El-Shaieb, K.M. 2004. Reaction of 1,8-diaminonaphthalene with Some Selected π -Acceptors; Prospective Optically Active Non-linear Cyanovinylated Naphthalenes as well as Synthesis of Novel Perimidin and Pleiadene Derivatives. *Tetrahedron*. 60(17), 3797–3802.
- Basan, S., 2001, Polimer Kimyası. *Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları*, 367 p, Sivas
- Baysal, B., 1981. Polimer Kimyası. *ODTU Yayınları*, Ankara
- Berlin, A.A., Ceyderik, M.A., ve Davidov, B.E., 1972. Kimya Polisoprijayennik Sistem, Moscova, Rusya.
- Beşergil, B., 2003. Polimer Kimyası. *Gazi Kitabevi*, 470 p, Ankara.
- Beyer, H. 1980. Lehrbuch der Organischen Chemie, *Hirzel Verlag*, 18. Auflage, 174-177, Stuttgart.
- Bhadeshia, H.K.D.H. 2002. Thermal Analysis Techniques, *University of Cambridge*, ABD.
- Blaine, R.L. ve Hahn, B.K. 1998. Obtaining Kinetic Parameters by Modulated Temperature Thermogravimetry. *Journal of Thermal Analysis*, 54(2), 695-704.
- Buruiana, E.C., Olaru, M. ve Simionescu, B.C. 2002. Synthesis and properties of some new polyazomethine-urethanes. *European Polymer Journal* 38(2002), 1079–1086.
- Charler, H., 2006. Handbook of Plastics Technologies. *Technology Seminars*, pp.254. Lutherville, Maryland, ABD.
- Cianga, I. ve Ivanoiu, M. 2006, Synthesis of poly(Schiff-base)s by Organometallic Processes. *European Polymer Journal* 42(2006), 1922–1933.
- D'Alelio, G.F., Crivello, J.V., Schoeing, R.K. ve Huemmer, T.F. 1967. Polymeric Schiff Bases. I. The Synthesis and Evaluation of Polymeric Schiff Bases Prepared by Schiff Base Exchange Reactions. *Journal of Macromolecular Science Part-A*. 1(7), 1161-1249.
- Dollimore, D. 1978. The use of complementary data in the application of thermal analysis techniques. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 13(3), 455-466.

- Elmali, A., Elerman, Y. ve Svoboda I. 2001. 5-Chloro-N-(2-hydroxy-5-methylphenyl)salicylaldimine. *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications*. 57(4), 485-486.
- Fajnor, V.S. ve Jesenak, K. 1996. Differential Thermal Analysis of Montmorillonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 46(2), 489-493.
- Grigoras, M. ve Antonoaia, N.C. 2005. Synthesis and Characterization of Some Carbazole-Based Imine Polymers. *European Polymer Journal*. 41(2005), 1079–1089.
- Hadjoudis, E., Vitterakis, M. ve Moustakali-Mavridis, I. 1987. Photochromism and Thermochromism of Schiff Bases in the Solid State and in Rigid Glasses. *Tetrahedron*. 43(7), 1345-1360.
- Issam, A.M. 2006. Synthesis of Novel Y-type Polyurethane Containing Azomethine Moiety, as Non-linear Optical Chromophore and Their Properties. *European Polymer Journal*. 43(2007), 214–219.
- Issam, A.M. ve Ismail, J. 2006. Improvement of Thermal Stability of New Heteroaromatic Poly(azomethine urethane)s. *Journal of Applied Polymer Science*. 100(2006), 1198–1204.
- Iwan, A., Kaczmarczyk, B., Janeczek, H., Sek, D. ve Ostrowski, S. 2007. Similarities and Differences between Azomethines and Ketimines: Synthesis, Material Characterization and Structure of Novel Imines Compounds. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 66(4-5), 1030-1041.
- Jarzabek, B., Kaczmarczyk, B. ve Sek, D. 2009. Characteristic and Spectroscopic Properties of the Schiff-base Model Compounds. *Spectrochimica Acta Part A* 74(2009), 949–954
- Kaya, İ. ve Bilici, A. 2006. Synthesis, Characterization, Thermal Stability, Conductivity and Band Gap of Oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]benzoic acid. *Synthetic Metals* 156(2006), 736 -744.
- Kaya, İ. ve Yıldırım, M. 2009. Synthesis and Characterization of Graft Copolymers of Melamine: Thermal Stability, Electrical Conductivity, and Optical Properties. *Synthetic Metals* 159(2009), 1572–1582.
- Kaya, İ., Doğan, F. ve Bilici, A. 2009. Schiff Base-Substituted Polyphenol: Synthesis, Characterisation and Non-isothermal Degradation Kinetics. *Polymer International*. 58(5), 570–578.
- Kaya, İ. ve Gül, M. 2004. Synthesis, Characterization and Thermal Degradation of Oligo-2-[(4-fluorophenyl) imino methylene] phenol and Some of its Oligomer-metal Complexes. *European Polymer Journal*. 40(2004), 2025–2032.

- Kaya, İ., Koyuncu, S. ve Çulhaoğlu, S. 2008. Synthesis and Characterization of Novel Polyazomethines Containing Perylene Units. *Polymer*. 49(2008), 703-714.
- Kaya, İ., Yıldırım, M. ve Kamacı, M. 2009. Synthesis and Characterization of New Polyphenols Derived from o-dianisidine: The Effect of Substituent on Solubility, Thermal Stability, and Electrical Conductivity, Optical and Electrochemical Properties. *European Polymer Journal*. 45(2009), 1586–1598.
- Kaya, İ., Yıldız, M. ve Koyuncu, S. 2002. The Synthesis and Characterization of New Oligo(polyether)s with Schiff Base Type. *Synthetic Metals*. 128(2002), 267–272.
- Kaya, İ., Demir, Ö.H. ve Vilayetoğlu, A.R. 2002. The Synthesis and Characterisation of Planar Oligophenol with Schiff Base Substitute. *Synthetic Metals*. 126(2002), 183–191.
- Kovacic, P. ve Kyriakis, A. 1962. Polymerization of Benzene to P-polyphenyl. *Tetrahedron Letters* 3(11), 467-469.
- Lokensgard, E., 2003. Industrial Plastics Theory and Applications. *Eastern Michigan University*, pp.186, Michigan, ABD.
- Machado, A.M., DaMottaNeto, J.D., Atvars, T.D.Z. ve Akcelrud, L. 2008. Synthesis and Photophysical Study of a Conjugated–non-conjugated Oligoazomethine. *Journal of Luminescence*. 129(2009), 720–728.
- Mamedov, B.A., Vidadi, Y.A, Alieva, D.N ve Ragimov, A.V. 1997. Paramagnetism and Eletrical Cenductivity Centre Relation in Semiconductor Oligoresorcinol. *Polymer International* 43(2), 126-128.
- Mart, H., Yörük, Y.H., Saçak, M. ve Muradoğlum, V. 2004. The Synthesis, Characterization and Thermal Stability of Oligo-4-hydroxybenzaldehyde. *Polymer Degradation and Stability*. 83(3), 395-398.
- Menon, S.K., Jogani, S.K. ve Agrawal, Y.K. 2000. Macrocyclic Schiff Bases and Their Analytical Applications. *Reviews Analytical Chemistry* 19(5), 361–412.
- Mikuriya, M., Sasaki, T., Anjiki, A., Ikenuoe, S. ve Tokii, T. 1992. Binuclear Nickel(II) Complexes of Schiff Bases Derived from Salicylaldehydes and 1,*n*-Diamino-*n*'-hydroxyalkanes (*n,n'* = 3,2; 4,2; and 5,3) Having an Endogenous Alkoxo Bridge and a Pyrazolato Exogenous Bridge. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 65(2), 334-339.
- Niu, H.J., Huang, Y.D., Bai, X.D. ve Li, X. 2004. Novel Poly-Schiff Bases Containing 4,4'-diamino-triphenylamine as Hole Transport Material for Organic Electronic Device. *Materials Letters*. 58(24), 2979-2983.
- Oesper, R.E. 1931. The Scientific Career of Henry Louis Le Chatelier. *Journal of Chemical Education*. 8(3), p 442.

- Oskay, E., 1990. Organik Kimya. *Hacettepe Üniversitesi Yayınları* A-42, 243 p, Ankara.
- Ölmez, H., Yılmaz V.T., 1998. Anorganik Kimya Temel Kavramlar. *Furkan Kitapevi*, İstanbul, 285-370.
- Özbülbül, A., Mart, H., Tunçel, M. ve Serin, S. 2006. A new Soluble Schiff Base Polymer with a Double Azomethine Group Synthesized by Oxidative Polycondensation. *Designed Monomer and Polymer*. 9(2), 169-179.
- Pişkin E., 1987. Polimer Teknolojisine Giriş. *İnkılap Kitapevi*. İstanbul. 8-10.
- Ragimov A.V., Mamedov B.A., Yuseynova S.A., 1983. Oxidation Regularities of Oligooxyarylenes in Alkaline Medium. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A*. 25(4), 776-780.
- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A. ve Gasanova, S.Y. 1997. New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophens. *Polymer*. 43 (4), 343-346.
- Reddy, K.R., Raghu, A.V. ve Jeong, H.M. 2008. Synthesis and Characterization of Novel Polyurethanes Based on 4,4'-[1,4 phenylenebis[methylidene-nitrilo]] diphenol. *Polymer Bulletin* 60(2008), 609–616.
- Saçak M., 2006. Polimer Kimyası (3). *Gazi Kitabevi*, Ankara. 525 s.
- Saçak, M. 1998, Polimer Kimyasına Giriş. *A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları*, Ankara, 158 s.
- Saçak, M. 2002, Polimer Kimyası. *Gazi Kitabevi*, Ankara.
- Simionescu, C.I., Filip, D., Stoica, Gh. ve Ciobanu, C. 2001. Urethanic Compounds with Schiff Base Structure. *Materials Research Innovations* 4(2-3), 161–165.
- Skoog D.A. ve Leary J.J., 1991. Principles of Instrumental Analysis. *Saunders College Publishing*. Philadelphia, ABD, 568-577 p.
- Stoica, Gh., Stanciu, A., Cozan, V., Stoleriu, A. ve Timpu, D. 1998. New Aromatic Poly(azomethine-urethanes). *Journal of Macromolecular Science Part-A Pure and Applied Chemistry* 5(3), 539-546.
- Szycher, M., 1999. Szycher's Handbook of Polyurethanes. *CRC Press*, Boca Raton, USA.
- Thaker, B.T. ve Purnima, B.T. 1986. Synthesis and Characterization of Mixed-Ligand Schiff-base Complexes Formed by Template Method. *Revue Roumanie De Chirnie*. 31(5), 529-532.
- Tunçel, M., Özbülbül, A. ve Serin, S. 2008. Synthesis and Characterization of Thermally Stable Schiff-base Polymers and Their Copper(II), Cobalt(II) and Nickel(II) Complexes. *Reactive and Functional Polymers*. 68(2008), 292–306.

- Tüzün, C., 1996. Organik Kimya, Ankara, 545-547.
- Uyar, T. 1998. Organik Kimya. *Palme Yayıncılık*. 208-274.
- Ünaleroglu, C., Temelli, B. ve Hökelek, T. 2001. Conformational and Structural Analysis of N-N'-bis(4-metoxybenzylidene)etylenediamine. *Journal of Molecular Structure*. 570(1-3), 91-95.
- Vlad, A., Cazacu, M., Munteanu, G., Airinei, A. ve Budrugaac, P. 2008. Polyazomethines Derived from Polynuclear Dihydroxyquinones and Diloxane Diamines. *European Polymer Journal*. 44(2008), 2668–2677.
- Wang, X., Ogino, K., Tanaka, K. ve Usui, H. 2003. Novel Polyimine as Electroluminescent Material Prepared by Vapor Deposition Polymerization. *Thin Solid Films* 438 –439(2003), 75–79.
- Yıldız, A., Genç, O. ve Bektaş, S., 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. *Hacettepe Üniversitesi Yayınları*. Ankara. 273-284.

ÖZGEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı Soyadı : Musa KAMACI
Doğum Tarihi ve Yer : 26.06.1984 / ÇANAKKALE -ÇAN
Medeni Hali : Bekar
Yabancı Dili : İngilizce
Telefon : 0 338 226 24 14
e-mail : mkamaci@kmu.edu.tr

Eğitim

| Derece | Eğitim Birimi | Mezuniyet Tarihi |
|--------|--|------------------|
| Lisans | Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi | 2008 |
| Lise | Çan İbrahim Bodur Anadolu Lisesi | 2003 |

İş Deneyimi

| Yıl | Yer | Görev |
|--------------|---------------------------------------|---------------------|
| 2009 < > --- | Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi | Araştırma Görevlisi |

Yayımlar

- 1- İ. Kaya, M. Yıldırım and **M. Kamacı**, Synthesis and characterization of new polyphenols derived from *o*-dianisidine: The effect of substituent on solubility, thermal stability, and electrical conductivity, optical and electrochemical properties, European Polymer Journal, 45 (5), 1586-1598 (2009).