

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

İMİN VE ETERİK TEMELLİ İKİNCİL YAPI BİRİMİ İÇEREN KAFES YAPILARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMA ALANLARININ BELİRLENMESİ

Ruhsar Ela İRİŞ

Kimya Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

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

İMİN VE ETERİK TEMELLİ İKİNCİL YAPI BİRİMİ İÇEREN KAFES YAPILARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMA ALANLARININ BELİRLENMESİ

Ruhsar Ela İRİŞ
Kimya Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih:**27/08/2019**

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

Ruhsar Ela İRİŞ tarafından **Prof. Dr. İsmet KAYA** yönetiminde hazırlanan ve **27/08/2019** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan "**İmın Ve Eterik Temelli İkincil Yapı Birimi İçeren Kafes Yapıların Sentezi Karakterizasyonu ve Uygulama Alanlarının Belirlenmesi**" başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. İsmet KAYA ……

Başkan

Doç. Dr. Ruhan BENLİKAYA ……

Üye

Doç. Dr. Ali BİLİCİ ……

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:……

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası:2018-2596

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

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

Ruhsar Ela İRİŞ

TEŞEKKÜR

Araştırmalarımı sürdürürken maddi ve manevi desteğini eksik sevgili etmeyen aileme, çalışmalarım için olanak sağlayan danışman hocam Prof. Dr. İsmet KAYA'ya ve zorlukları benimle göğüsleyen değerli arkadaşım ve eşim Teoman TUTAK'a sonsuz teşekkür ederim.

Ruhsar Ela İRİŞ

Çanakkale, Ağustos 2019

SİMGELER VE KISALTMALAR

DMF	Dimetilformamid
kg	Kilogram
g	Gram
DP	1,5-dibromopentan
HT	2,4,6-tris(4-hidroksibenzimino)-1,3,5-triazin
DX	*p*-ksilendibromid
PT	Pentaneritritol
PHTDX	Yapı birimlerinden HT ve DX kullanılarak sentezlenen polimer
PHTDP	Yapı birimlerinden HT ve DP kullanılarak sentezlenen polimer
PPTDX	Yapı birimlerinden PT ve DX kullanılarak sentezlenen polimer
PPTDP	Yapı birimlerinden PT ve DP kullanılarak sentezlenen polimer
%	Yüzde oranı
0-B	Boyutsuz
1-B	Bir boyutlu
2-B	İki boyutlu
3-B	Üç boyutlu
FTIR	Frouier Dönüşümlü KızılÖtesi Spektroskopisi
TG	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
T_{on}	Bozunmaya Başlama Sıcaklığı
T_{50}	Maddenin %50'sinin bozunduğu sıcaklık
T_{20}	Maddenin %20'sinin Bozunduğu sıcaklık
T_{max}	Maksimum kütle kaybı
% Kalıntı	1000^{o}C'deki kalıntı miktarı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
^{1}H-NMR	Proton 1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
^{13}C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
DLS	Dinamik Işık Saçılımı
MOF	Metal-Organik Kafes
COF	Kovalent-Organik Kafes

HCP	Hiper-Çaprazbağlı Polimerler
CMP	Konjuge Mikrogözenekli Polimerler
PIM	Polimerlerin iç mikrogözenekliliği
BET	Brunauer-Emmett-Teller teorisi
Na_2CO_3	Sodyum karbonat

ÖZET

İMİN VE ETERİK TEMELLİ İKİNCİL YAPI BİRİMİ İÇEREN KAFES YAPILARIN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE UYGULAMA ALANLARININ BELİRLENMESİ

Ruhsar Ela İRİŞ
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA
27/08/2019, 45

Tekrarlanan birimlerdeki imin ve eterik bağları polimerlerin çeşitli özellikler kazanmasını sağlamaktadır. Elastiklik, pH duyarlılığı, suda çözünebilirlik bu özelliklerdendir. Bu tez çalışmasının amacı, imin ve eterik bağlar içeren kafes yapılariçeren gözenekli kafes yapılarının sentezini başarıyla gerçekleştirerek uygulama alanlarını belirleyip literature kazandırmaktır. Çeşitli 2-B ve 3-B gözenekli kafes yapıların sentezi için 2,4,6-tris(4-hidroksibenzimino)-1,3,5-triazin (HT), pentaeritritol (PT), 1,5-dibromopentan (DP) ve p-ksilendibromid (DX) ikincil yapı birimleri kullanılarak imin veya eterik bağ içeren dört çeşit (PHTDX, PHTDP, PPTDX ve PPTDP) kafes yapılı polimer elde edildi. HT ikincil yapı biriminin sentezi, laboratuvar ortamında %95 verimle suda gerçekleştirilip kafeslerin sentezi yapıldı. Kafeslerin sentez işlemi hem kloroformda hem de DMF' te gerçekleştirilmiş fakat kloroformda yapılan sentezlerin veriminin çok düşük olması sebebiyle tüm çalışmalar DMF'te sentezlenen kafes yapılarla gerçekleştirilmiştir. Uygulama alanları ve avantajlarının belirlenmesi için çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanıldı. Bu yöntemler FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR analiz metotlarıdır. Ayrıca, sentezlenen kafeslerin yüzey morfolojlerini belirlemek için SEM görüntüleri, termal özelliklerini belirlemek için TGA-DTA analizleri yapıldı ve buna ek olarak erime noktaları tayin edildi. Ortalama kafes büyüklüğünün belirlenmesi için DLS yöntemi kullanıldı.

Anahtar sözcükler: Schiff Bazları, İmin Bağı, Eterik Bağ, Gözenekli Malzemeler, Organik Kafesler.

ABSTRACT

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION STUDIES OF FRAMEWORKS THAT INCLUDE IMINE AND ETHERIC BASED SECONDARY BUILDING UNITS

Ruhsar Ela İRİŞ
Çanakkale Onsekiz Mart University
Graduate School of Natural andAppliedSciences
Master of ScienceThesis in Polymer Science
Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA
27/08/2019, 45

The imine and etheric bonds in the repeating units allow the polymers to acquire various properties. Elasticity, pH sensitivity, water solubility are among these properties. The aim of this thesis is to perform the synthesis of porous lattice structures containing imine and etheric bonds. 2,4,6-tris (4-hydroxybenzimino) -1,3,5-triazine (HT), pentaerythritol (PT), 1,5-dibromopentane (DP) for the synthesis of various 2-D and 3-D porous lattice structures and p-xylenedibromide (DX) secondary structural units were used to obtain four types of lattice polymer containing imine or etheric linkage (PHTDX, PHTDP, PPTDX and PPTDP). The synthesis of HT secondary structural unit was carried out in water at 95% yield in the laboratory and the synthesis of frameworks was performed. The synthesis process of the frameworks was carried out in both chloroform and DMF, but due to the low efficiency of the syntheses made in chloroform, all studies were performed with cage structures synthesized in DMF. Various characterization methods were used to determine the application areas and advantages. These methods are FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR analysis methods. In addition, SEM images were used to determine the surface morphology of the synthesized lattices, and TGA-DTA analyzes were performed to determine thermal properties and melting points were determined. The DLS method was used to determine the mean lattice size.

Keywords: Schiff Bases, Imine Bond, Etheric Linkage, Porous Materials, Organic Frameworks

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU ..... **Hata! Yer işareti tanımlanmamış.**
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI iii
TEŞEKKÜR iv
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vii
ABSTRACT ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xii
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
BÖLÜM 1 1
GİRİŞ 1
BÖLÜM 2 3
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 3
2.1. Kafes Yapılı Moleküller 3
2.2. İmin Bağı 6
2.3. Eterik Bağ 7
2.4. İmin veya Eterik Bağ İçeren Kafes Yapılar 8
BÖLÜM 3 10
MATERYAL VE YÖNTEM 10
3.1. Materyal 10
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar 10
3.1.2. Kullanılan Cihazlar 10
3.2. Yöntem 10
3.2.1. Sentez 10
3.2.1.1. İkincil Yapı Birimi HT'nin Sentezi 11
3.2.1.2. Gözenekli Yapıların Sentezi 12
BÖLÜM 4 20
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 20
4.1. Fiziksel Özellikler 20
4.2. Yapısal Karakterizasyon 25
4.2.1. FT-IR Sepektrumları 25
4.2.1.1. HT İkincil Yapı Biriminin FT-IR Spektrumu 25
4.2.1.2. Gözenekli Kafes Yapılarının FT-IR Spektrumları 26
4.2.2. TG, DTA ve DTG Analiz Değerleri 29
4.2.2.1. İkincil Yapı Birimi HT için TG, DTG ve DTA Termogramları 29

4.2.2.2. Gözenekli Kafes Yapılarına Ait TG, DTG ve DTA Termogramları 30
4.2.3. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Spektrumları 33
BÖLÜM 5 41
SONUÇ VE ÖNERİLER 41
KAYNAKLAR 43
EKLERİ I
EK 1. Sözlü Sunum Sertifikası II
EK 2. Sözlü Sunum Özeti III
ÖZGEÇMİŞ IV

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Eterik bağ ve imin bağının molekül içerisinde gösterimi 1
Şekil 2.1 Çeşitli gözenekli ve gözeneksiz kafes yapıların görünümü (Ding ve Wang, 2013) 3
Şekil 2.2. Çeşitli geometrilerdeki yapı birimleri ve oluşturabilecekleri COF yapılarının geometrik gösterimi (Feng, Ding ve Jiang, 2012) 5
Şekil 3.1. HT sentez tepkimesi 11
Şekil 3.2. Kafes yapıların genel sentez reaksiyonunun gösterimi 12
Şekil 3.3. Kafes yapıların sentezinde kullanılan ikincil yapı birimleri (monomerler) 13
Şekil 3.4. Gözenekli PHTDX'in sentez denklemi 15
Şekil 4.1. PHTDX'in 500 kat ve 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri 20
Şekil 4.2. Taze yumurta kabuğu zarının 500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri (Banerjee, ve diğerleri, 2010) 20
Şekil 4.3. PHTDP'nin 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri 22
Şekil 4.4. PPTDX'in SEM görüntüleri 23
Şekil 4.5. PPTDP'nin 10000, 3500 ve 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri 24
Şekil 4.6. Gözenekli gümüş sünger malzemenin SEM görüntüleri (Yi, ve diğerleri, 2013) 24
Şekil 4.7 HT ikincil yapı birimine ve sentezinde kullanılan monomerlerin (4-Hidroksibenzaldehit ve melamin) ait FT-IR spektrumları 26
Şekil 4.8. PHTDX, DX ve HT'ye ait FT-IR spektrumları 26
Şekil 4.9. PHTDP, DP ve HT'ye ait FT-IR sonuçları 27
Şekil 4.10. PPTDX, DX ve PT'ye ait FT-IR sonuçları 28
Şekil 4.11. PPTDP, DP ve PT'ye ait FT-IR sonuçları 28
Şekil 4.12. Yapı birimi HT'ye ait TG, DTG ve DTA termogramları 29
Şekil 4.13. Gözenekli Kafes yapılara ait termogramlar 31
Şekil 4.14. HT monomerine ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları 33
Şekil 4.15. PHTDX'e ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları 35
Şekil 4.16. PHTDP'ye ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları 37
Şekil 4.17. PPTDX'e ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları 38
Şekil 4.18. PPTDP'ye ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları 39

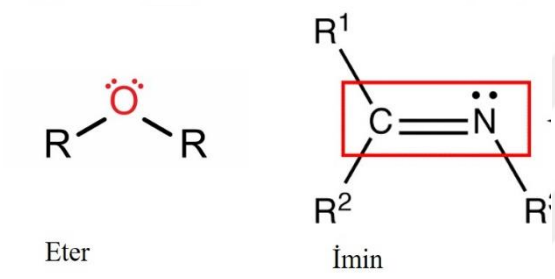
ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 3.1. Gözenekli kafes yapılarının kloroform ve DMF ortamında gerçekleştirilen sentezlerinin verimleri 13
Çizelge 4.1. PHTDX için DLS parçacık boyut analizi sonuçları 21
Çizelge 4.2. PHTDP için DLS parçacık boyut analizi sonuçları 22
Çizelge 4.3. DMF ortamında sentezlenen polimerlerin erime noktası değerleri 25
Çizelge 4.4. HT yapı biriminin Ton, Tmax, T50, T20 ve % kalıntı değerleri 30
Çizelge 4.5. HT yapı biriminin sıcaklıklara göre % kayıp değerleri 30
Çizelge 4.6. Malzemelerin T_{on}, T_{max}, T_{50}, T_{20} ve % kalıntı değerleri 32
Çizelge 4.7. Kafes yapıların termogram değerleri 32
Çizelge 4.8. Malzemelerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Spektrumları 40

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Gözenekli kafes malzemelerin özellikleri ve kullanım alanları gün geçtikçe daha da geliştirilmektedir. Bu malzemeler, güçlü kovalent bağlar aracılığıyla organik ikincil yapı birimleriyle ustaca yapılan gözenekli organik kafesleri temsil eder. Doğru tasarlanmış kristal gözenekli yapılar özel işlevlerle birlikte gözenekli kafes malzemelerine gaz depolama, adsorpsiyon, optoelektriklik ve kataliz gibi çeşitli uygulamalarda üstün potansiyeller sunmuştur. Bu uygulamalara ek olarak iyon alış-verişi, ayırma, saflaştırma, madde tutma gibi potansiyel kullanımlar da mevcuttur (Yaghi ve Diercks, 2017).



Şekil 1.1. Eterik bağ ve imin bağının molekül içerisinde gösterimi

İmin bağı (-CH=N) polimere paramagnetizma, yarı iletkenlik ve elektrokimyasal karakteristik gibi çeşitli özellikler kazandırmaktadır. Ayrıca imin bağı yüksek enerjilere direnç gösterme özelliğine de sahiptir. İmin bağı CH=CH bağı ile izoelektronik davranış göstermektedir. Azot atomlarının katıldığı konjuge sistemler elektronik ve optik özellikleri açısından özel bir malzeme sınıfı oluşturabilmektedir. Bu potansiyel malzeme sınıfı yüksek ısı ve ışık direnci, ısıl dengeleyicilik, yapışkanlık gibi nitelikler taşımaktadır (Kaya, 2009).

Eterik fonksiyon (-O-) içinde bulunduğu polimere elastiklik ve suda iyi çözünürlük özelliği kazandırmaktadır. Suda iyi çözünme özelliği sayesinde eterik bağ, polimerlere verimli optik uygulama alanları kazandırmaktadır (Kaya ve Şenol,2015).

Bu tez çalışmasında imin bağı veya eterik bağ içeren çeşitli ağ yapılı polimerler sentezlenerek karakterizasyonları yapılmış ve potansiyel kullanım alanları incelenmiştir. Öncelikle ikincil yapı birimi olarak imin bağı içeren üç fonksiyonlu primer alkol sentezi gerçekleştirilmiştir. Ardından hidroksil (-OH) ve bromür (-Br) fonksiyonel gruplara sahip ikincil yapı birimlerinin HBr eliminasyon reaksiyonu ile eterik bağ oluşturması

sağlanmıştır. Ağ yapılarının oluşturulabilmesi için polifonksiyonlu primer alkoller kullanıldı.

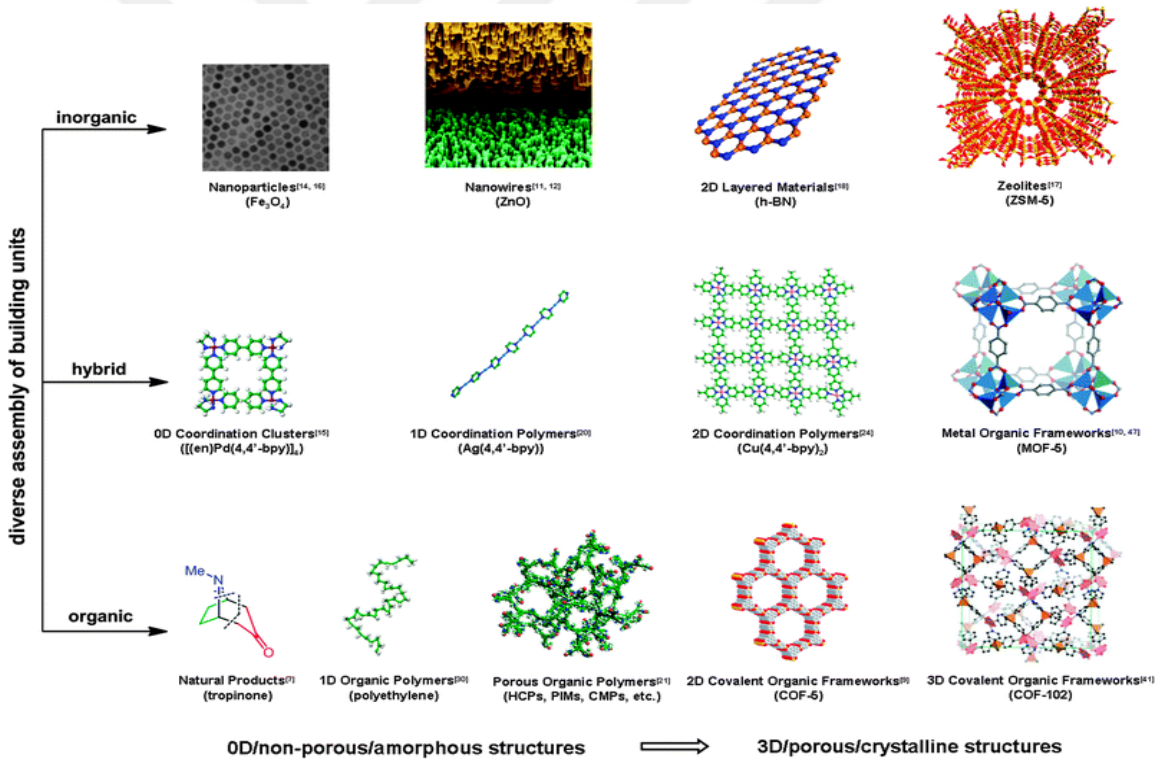
Özetle;

1. Melamin ve 4-hidroksibenzaldehit kullanılarak inert ortamda kondenzasyon tepkimesi ile 2,4,6-tris(4-hidroksibenzimino)-1,3,5-triazin (HT) sentezi gerçekleştirildi. Böylece imin bağı içeren üç fonksiyonlu aromatik ikincil yapı birimlerinden biri sentezlenmiş oldu.
2. Alifatik dibromür (DP) ve aromatik dibromür (DX) ile aromatik trihidroksil (HT) ve alifatik tetrahidroksil (PT) arasında gerçekleştirilen HBr eliminasyon tepkimeleri ile dört farklı kafes yapısı elde edildi (PHTDX, PHTDP, PPTDX ve PPTDP).
3. Sentezlenen gözenekli kafes yapılar FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, TG, DLS, SEM ve erime noktası analizleri ile karakterize edildi.
4. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda potansiyel kullanım alanları belirlendi.

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Kafes Yapılı Moleküller

Doğanın atomik düzlemden gelişmiş fonksiyonlara sahip karmaşık sistemler oluşturma yeteneğinden ilham alan bilim insanları, 0-B ve genişletilmiş 1-B, 2-B ve 3-B yapılara sahip çok sayıda kimyasal mimariyi inşa etmede büyük ilerleme kaydetmiştirler. Şekil 2.1'de 0-B / gözeneksiz / amorf yapılardan uzatılmış 3-B / gözenekli / kristal yapılara kadar inorganik / hibrit / organik kimyasal mimariler oluşturmak için yapı birimlerin çeşitli montajları için seçilmiş örnekler yer almaktadır (Ding ve Wang, 2013). (Netlik sağlamak için, aktif karbonlar, mesogözenekli silikalar, periyodik mesogözenekli organosilikalar, mesoporous karbonlar ve supermoleküller gibi birçok ilgili sistem dahil edilmemiştir.)



Şekil 2.1 Çeşitli gözenekli ve gözeneksiz kafes yapıların görünümü (Ding ve Wang, 2013)

Yapı birimlerinin bu mimarilere zarif montajı, zayıf etkileşimler ($\pi - \pi$ istifleme), güçlü etkileşimler (kovalent bağlanma) gibi farklı bağlantı stratejileriyle sağlanmıştır. Örneğin, kristal yapılı gözenekli koordinasyon polimerleri, yani, hibrit metal-organik kafesler (MOF'ler), metal iyonları ve organik ligandlar arasındaki yapı birimleri olarak koordine edici bir montaj yoluyla elde edilebilir (Ding ve Wang, 2013). Bu keşif

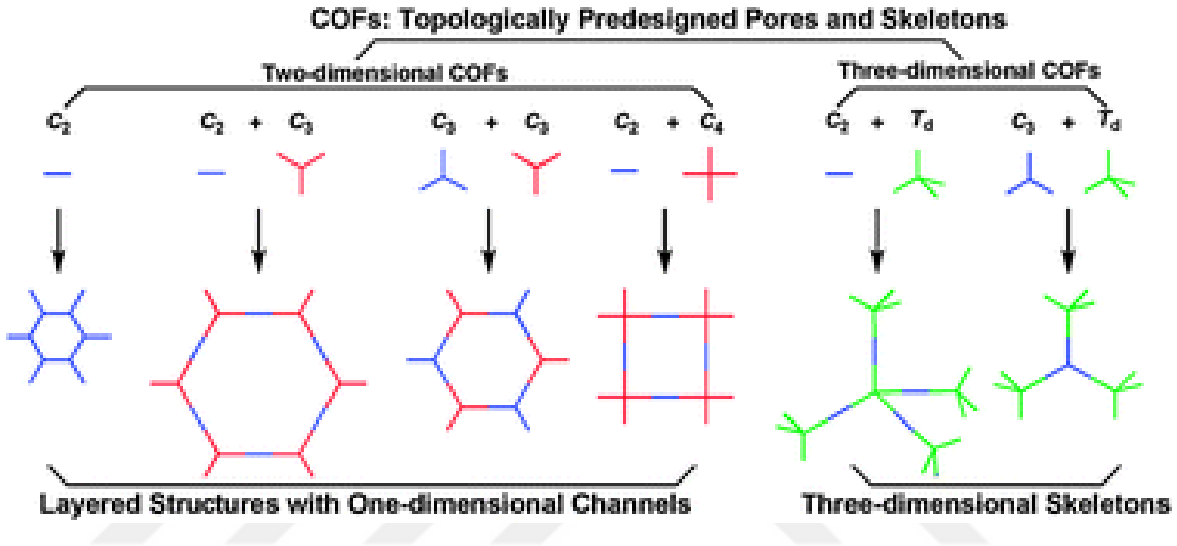
koordinasyon kimyasında sınırsız yeniliklere zemin hazırlayan bir buluşu temsil eder.

Öte yandan, yapı birimlerini kovalent bağlarla birleştirmek için çeşitli stratejiler, doğal ürünlerin ve ilaçların sentezinde uzun süredir uygulanmaktadır. Kronolojik olarak, 1-B düzensiz makromoleküllerin oluşturulmasında ilk kez uygulanan organik sentetik stratejilerin 1920'lerden beri polimer biliminin ortaya çıkmasını sağlamıştır. Küçük yapı birimlerinin (örneğin alkenler, aminler ve asitler) kovalent polimerizasyonu yoluyla elde edilen polietilen, naylon ve polistiren gibi sentetik organik polimerler günlük yaşamda geniş uygulamalar bulmuşlardır (Ebewele, 2000). Son zamanlarda yapılan önemli bir gelişme, nano gözenekli organik polimerlerin, örneğin hiper-çaprazbağlı polimerler (HCP), polimerlerin iç-mikrogözenekliliği (PIM), konjuge mikro gözenekli polimerler (CMP) ve benzeri yapılar ve bu yapıların tasarlanmasıdır. Bu gibi durumlarda, sabit gözenekli yapıların kovalent bağlarla inşası, ileri uygulamalar hızla ilerleme gösteren bir alan olmuştur. Bu amaç için kilit strateji, çoklu bağlantılara sahip katı yapı birimlerinin kullanılmasıdır. Bu yeni alan son on yılda çarpıcı bir ilerleme kaydetti ve bu gözenekli organik polimerlerin sentezi ve uygulamaları hakkında mükemmel incelemeler son zamanlarda ortaya çıkmıştır. Bununla birlikte, şekilsiz (amorf) ağlar geniş gözenek büyüklüğü dağılımı ile birlikte uygulamalarını kısıtlayabilir. Bu bağlamda, en belirgin keşif 2005 yılında Yaghi ve arkadaşlarının kristalimsi gözenekli organik polimerleri, yani sözde kovalent organik çerçeveleri (COF) geliştirdiği ortaya çıkmıştır (Yaghi ve ark, 2005). Öncül nitelikli çalışmalarda, ilk iki 2-B COF materyali, 1,4-benzendiboronik asidin kendisinin dehidrasyon reaksiyonları yoluyla veya sırasıyla heksahidroksitirenilen ile birlikte sentezlenmiştir. 3-B COF malzemelerinin ilk sentezi 2007'de ortaya çıkmış ve ayrıca Yaghi ve arkadaşları tarafından da öncül çalışmalar klavuzluk etmiştir (Yaghi ve ark, 2007).

Yapı birimlerinin temel amaçlarının yanı sıra amorf gözenekli polimerlerin yapımı için sentetik stratejiler, COF malzemelerinin tasarlanan sentezleri aynı zamanda kristallik ve gözeneklilik gereksinimlerinin tamamını aynı anda karşılamalıdır. Bu bağlamda, diğer kristal yapılar için gereken tasarım ilkeleri ve sentetik yöntemler gözenekli materyaller (örneğin inorganik zeolitler ve hibrit MOF'ler) içinyol gösterici özellik taşıyabilir. Bu kristalli gözenekli katı maddeler ile karşılaştırıldığında, COF malzemeleri düşük yoğunluklu, geniş yüzey alanı, ayarlanabilir gözenek boyutu ve yapısı, özel olarak uyarlanmış işlevsellik, çok yönlü yapı kovalent kombinasyonu ve benzeri avantajlara sahiptir. Bu avantajlar, COF malzemelerine gaz depolaması, adsorpsiyon, optoelektriklik, kataliz ve fonksiyonel cihazlar olarak ileri uygulamalarda yüksek potansiyel

kazandırmaktadır. Dolayısıyla, bu alandaki hızlı gelişme, malzeme, organik sentez ve çeşitli uygulama alanlarında çalışan bilimsel araştırmacıların ilgisinin artmasını sağlamıştır (Ding ve Wang, 2013).

Kovalent organik kafesler, önceden belirlenmiş iskeletler ve nanogözenekler oluşturmak için organik birimlerin atomik olarak kesin entegrasyonuna izin veren bir kristalimsi gözenekli polimer sınıfıdır. Bu ikincil yapı birimleri kullanılarak yapılan temel tasarımlara Şekil 2.2'de yer verilmiştir.



Şekil 2.2.Çeşitli geometrilerdeki yapı birimleri ve oluşturabilecekleri COF yapılarının geometrik gösterimi (Feng, Ding ve Jiang, 2012)

IUPAC tarafından sınıflandırılan gözenekli malzemeler, gözenek büyüklüğüne göre üç gruba ayrılmaktadır: makro-gözenekli malzemeler (50 nm'den büyük gözenek genişliklerine sahiptir); mezo-gözenekli malzemeler (2 ile 50 nm arasında gözenek genişliğine sahiptir) ve mikro gözenekli malzemeler (2 nm'den daha az gözenek genişliğine sahiptir) (Sing ve ark. 1985). Mikro-gözenekli ve mezo-gözenekli malzemeler genel olarak nano gözenek boyutuna sahip olarak da ele alınabilir. Mikroporların ($d<2nm$) varlığı, bazı nano gözenekli polimerlerde gözlenen çok yüksek görünür yüzey alanlarına ($>1000 m^2/g$) yol açabilmektedir (Zhang, Cooper, 2005). Mikro gözenekler aynı zamanda düşük basınçlarda sorbat moleküllerinin adsorpsiyonuna da katkıda bulunur. Polimer ağlarındaki yüzey alanları, gazların adsorpsiyonuyla ölçülen (genellikle 77 K'da azot), Langmuir veya Brunauer-Emmett-Teller (BET) teorileri kullanılarak hesaplanabilir (Zhang ve Cooper, 2005). BET teorisi çok katmanlı adsorpsiyon içerdiği için görünür BET yüzey alanları en yaygın olarak rapor edilir. Bununla birlikte, bazı oluşumların (gözenek

doldurma ve tabaka oluşumu gibi) teorisini geçersiz kılması muhtemeldir. Polimer ağların N_2 adsorpsiyonuna karşılık olarak şişmesi, sorbentin katı olduğunu varsayan bu analizi geçersiz kılabilir. Bununla birlikte, BET teorisinin en azından belirli malzeme sınıflarında, nanoporous çerçevelere uygulanabilirliği için destek vardır. Örneğin, BET teorisinin yüksek yüzey alanlı metal-organik çerçeveler (MOF'ler) için geçerliliği ile ilgili teorik çalışmalar bildirilmiştir (Walton ve Snurr, 2007). MOF'lerin kristal yapısından türetilen azot izotermleri, BET denklemini yardımıyla yüzey alanını hesaplamak için kullanılmıştır (Dawson, Cooper ve Adams, 2012).

2.2. İmin Bağı

Bir imin grubu, bir karbon azot çift bağı içeren fonksiyonel grup olarak ifade edilir. Azot atomu bir hidrojene veya bir organik fonksiyonel gruba (R) bağlanabilir. Bu grup bir hidrojen atomu değilse, bileşik Schiff bazı olarak adlandırılabilir. Karbon atomu iki ek tekli bağa sahiptir.

Iminler, aktif metilen bileşikleri ile reaksiyonlarda önceden oluşturulmuş iminium tuzlarından daha çok yönlüdür, çünkü ikincil bir Mannich bazı olan ürün, daha fazla detaylandırma için azot üzerinde ek bir alana sahiptir. İminler kondenzasyon reaksiyonları ayrıca sekonder Mannich bazlarının sentezi için klasik metottan daha üstündür, çünkü çözeltide serbest aldehit bulunmadığından çapraz reaksiyonları meydana gelmez. İmin kondenzasyon reaksiyonlarında meydana gelen ana yan reaksiyonlar, yükseltilebilir a-protonların soyutlanması ve yükseltilebilir iminlerin kendiliğinden yoğunlaşma reaksiyonlarının yüksek sıcaklıkta olmasıdır (Kleinman, 1991).

Nötr türler olan iminler iminium tuzlarından daha az reaktifdir. Sonuç olarak, pKa değerleri ~15-16'dan büyük olan aktif metilen bileşikleri bir enolat veya enol silan türevi olarak önceden aktifleştirilmelidir.

Iminler tipik olarak birincil aminler ve aldehitler ve daha az yaygın olan ketonların yoğunlaştırılmasıyla hazırlanır. Mekanizma açısından, bu tür reaksiyonlar, bir hemiaminal -C (-OH) (-NHR) - ara ürünü veren nükleofilik ekleme ile devam eder, ardından iminin elde edilmesi için suyun ortadan kaldırılması izlenir (detaylı bir mekanizma için bakınız alkilimino-okso-bisubstitüsyon) . Bu reaksiyondaki denge genellikle karbonil bileşiğini ve amini tercih eder, böylece reaksiyonu imin oluşumunun lehine itmek için azeotropik distilasyon veya moleküler elekler veya magnezyum sülfat gibi bir susuzlaştırma ajanının kullanılması gerekir(Middleton ve Carlson, 1988).

İminlerin sentezi için kullanılan diğer yöntemler:Organik azitlerin metal karbenoidlerle tepkimeleri (diazokarbonil bileşiklerinden üretilmiştir, karbon asitlerinin nitroso bileşikleri ile yoğunlaşması, Stieglitz düzenlemesinde tritil N-haloaminlerin yeniden düzenlenmesi, hemiaminallerin dehidrasyonu, Schmidt reaksiyonunda alkenlerin hidrazoik asit ile reaksiyonuyla, Hoesch reaksiyonunda bir nitril, hidroklorik asit ve bir arenin reaksiyonu ile, Asinger reaksiyonunda 3-tiyazolinlerin çok bileşenli sentezi şeklinde ve son olarak birincil ketiminler, bir nitril ile bir Grignard reaksiyonu yoluyla sentezlenebilir (Middleton ve Carlson, 1988).

Fenoksi-imin polimerleri olarak adlandırılan hidroksil grubu (-OH) içeren poli (iminler), termostabilizatörler, grafit malzemeleri, epoksi oligomerleri ve blok kopolimerleri, yapıştırıcılar, fotoresizatörler, ışık yayan maddeler tasarlama alanlarında yarı iletken malzemeler, diyotlar, polimer lazerleri, fotovoltaik hücreler ve elektrokimyasal hücreler olarak kullanılmıştır (Kaya , Boz ve Kolcu, 2018). Bu tez çalışmasında imin bağı ve hidroksil grubunun ikisini birden taşıyan HT monomeri kullanılarak yapısında hem imin hem de eterik fonksiyon bulunduran kafes polimerler sentezlenmiştir.

2.3. Eterik Bağ

Eter iki aynı veya farklı alkil veya aril grubuna bağlı bir oksijen atomu içeren organik bir bileşiktir. Eterler için genel formül R-O-R, R-O-Ar veya Ar-O-Ar olabilir, burada R bir alkil grubunu temsil eder ve Ar bir aril grubunu temsil eder. Genel olarak bağlı ikame gruplarına göre iki kategoride sınıflandırılır: simetrik eter (iki aynı grup oksijen atomuna eklendiğinde) ve asimetrik eter (iki farklı grup oksijen atomuna eklendiğinde). Eterler çok çeşitli fiziksel ve kimyasal özellikler gösterir. Eterlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerinden bazıları aşağıda açıklanmıştır (T. C. Milli Eğitim Bakanlığı, 2011).

Bir eter molekülü, C-O bağlarının polaritesinden dolayı net bir dipol momentine sahiptir. Eterlerin kaynama noktası alkanlarla karşılaştırılabilir ancak C-O bağının polaritesine rağmen bağıl moleküler kütleleri alkollerinkinden çok daha düşüktür. Eterlerin suyla karışması alkollerinkine benzer. Eter molekülleri suda karışabilir. Bu, alkoller gibi eterin oksijen atomunun da bir su molekülü ile hidrojen bağları oluşturabilmesi gerçeğine bağlanmaktadır (Guan, ve diğerleri, 2019).

Eterler doğada genellikle asal davranış gösterirler. Etere fazla miktarda hidrojen halojenür ilave edildiğinde, alkil halojenürlerin oluşumuna yol açan C-O bağının ayrılması gerçekleşir. Reaktivite sırası ise HI> HBr> HCl olarak verilir

R-O-R + HX → RX + R-OH

Eterdeki alkoksi grubu, aromatik halkayı orto ve elektrofilik sübstitüsyon için para pozisyonlarında aktive eder. Yaygın elektrofilik sübstitüsyon reaksiyonları halojenasyon, Friedel Craft'ın reaksiyonu vb. Aromatik eterler, bir katalizör varlığında veya yokluğunda halojen ilavesi üzerine örneğin bromlama gibi halojenasyona uğrarlar. Aromatik eterler, Friedel Craft'ın reaksiyonuna, örneğin katalizör olarak bir Lewis asidi varlığında alkil veya akil halojenür ile reaksiyon üzerine alkil veya akil grubunun ilave edilmesine tabi tutulur. Ayrıca Eter sentezi için fenollerin bazik ortamda alkil halojenürlerle tepkimesi sonucunda fenol eterler Williamson eter sentezi yöntemi ile oluşturulabilir (T. C. Milli Eğitim Bakanlığı, 2011).

Eter polimerleri, yarı iletken yapılar içerdiğinden elektronik, optoelektronik, elektro-aktif ve fotovoltaik uygulamalarda kullanılabilir.

2.4. İmin veya Eterik Bağ İçeren Kafes Yapılar

COF'lerin sentezi, yapı bloklarının periyodik bir iskelete ve güçlü kovalent bağlarla bağlanmış uzun dereceli kristal yapıya tam olarak entegrasyonuna izin veren retiküler kimya prensibini takip eder. Diğer gözenekli kristalli malzemelerle (MOF'ler ve inorganik zeolitler) karşılaştırıldığında, COF'lerin sentezi, gözeneklilik, topoloji ve işlevsellik açısından esnektir. Tüm bu özellikler, mevcut yapı taşlarının geometrisi ve işlevselliği ile tahmin edilebilir. COF'leri tasarlamak için, kristallik ve gözeneklilik, onları amorf polimerlerden farklı kılan dikkate alınması gereken ana hususlardır. Yapı taşlarını ören kovalent bağlar, sert bir çerçeve oluşturmak için başlangıç noktasıdır ve şekil ve konfigürasyonları gözenek boyutları ve yapısal topolojiyi belirlemektedir. Böylece, COF'lerde tasarlanan strateji, tercih edilen bir çerçeve elde etmek için aşağıdan yukarıya yaklaşım olarak kategorize edilebilir (Yusran, Fang,ve Qiu, 2018).

COF'ler, yapı blokları arasındaki güçlü kovalent bağlar tarafından yönetilen kristalli organik polimerdir. Bununla birlikte, bütün kovalent bağlar, genellikle amorf polimerlerde bulunan kristalimsi materyaller üretmek için yapı taşlarını başarıyla bağlayamaz. Sadece tersinir reaksiyonları içeren kovalent bağın, sentez işlemi sırasında kusur-iyileşme (defect-healing) mekanizması sağladığı için kristalimsi ürün oluşturabileceği geniş çapta tartışılmıştır. Bu tersinir reaksiyon sonucunda çözünmez kristalimsi toz üretir (Huang, Wang,ve Jiang, 2016).

COF'ler için bulunan ilginç uygulamaların çoğu, organik alt birimler arasındaki bağlantının, polimerik oluşturma eğilimindeki tersinir olmayan kovalent bağlardan

kaynaklandığı klasik kovalent polimerlerde bulunanlara kıyasla oldukça sıradışı bir özellik olan iç dizilimiyle ilişkilidir. COF'lerin sentezi, boroksin veya imin veren kondensasyon gibi tersinir kovalent-bağ oluşturucu reaksiyonlara dayanır. Kristalin COF yapılarının oluşumu için sadece tersinmez reaksiyonların uygun olduğu görülmektedir (Dawson, Cooper, ve Adams, 2012). Bu nedenle, imin bağlarının dinamik kovalent kimyası kavramı yararlı bir yaklaşımdır. Ancak, tersinirlik yapısal düzeni garanti etmemektedir. Amorf yapıların oluşumunu önlemek için, yapıdaki rijitlik ve simetrik çoklu bağlantı gibi diğer genel özellikler, COF malzemelerinin normal gözeneklerinin oluşturulması gereksinimini karşılar. Kovalent bağların geri dönüşümlü oluşumu için yapı birimlerinin hem şekillerinin hem de açılarının eşleşmesi dikkate alınmalıdır. Son olarak, COF sentezi için uygun sentetik koşulları bulmak hiçbir zaman önemsiz bir mesele değildir. Bu nedenle, enerjik sentetik reaksiyon koşulları ve / veya uzun reaksiyon süreleri, COF oluşumunun termodinamik kontrolünü desteklemekte ve kristalleşmeye izin vermektedir (Smith, Overholts, Hwang, ve Dichtel, 2016). Bununla birlikte, reaktiflerin, suyun ve katalizörün konsantrasyonunun kontrolü de çok önemlidir. COF oluşumu, dinamik imin bağlarının tersinir doğası nedeniyle ilginç bir çözünme yeniden kristalleşme süreci açısından rasyonalize edilebilir (Wang ve ark 2005).

BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Ikincil yapı birimlerinden imin bağı içeren kafes yapılarının sentezinde kullanılan 2,4,6-tris(4-hidroksibenzimino)-1,3,5-triazin (HT) sentezi için 4-hidroksibenzaldehit ve melamin monomerleri Merck firmasından temin edilip kullanıldı. Ayrıca 1,5-dibromopentan (DP), p-ksilendibromid (DX) ve Pentaeritritol (PT) monomerleri de Merck firmasından tedarik edilip ikincil yapı birimleri olarak kafes yapılarının sentezinde kullanıldı.

Sentezler sırasında çözücü olarak distile su, kloroform ve dimetilformamid (DMF) kullanıldı. Na_2CO_3 (sodyum karbonat) Merck Firmasından temin edildi.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Cam gereçlerin ve kimyasalların kurutulması aşamasında Memmert marka etüv ve J.P. Selecta marka vakum etüvü, ısıtma ve manyetik karıştırma işleminde VELP ve IKA marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar ve tartım işlemlerinde "AND GF 600" marka elektronik terazi kullanıldı. Cihazların tamamı Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Sentez ve Analiz Laboratuarı'ndan temin edildi.

Sentezleri gerçekleştirilen maddelerin yapısal karakterizasyonu için Perkin Elmer FT-IR Spectrum One cihazı kullanıldı. Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) ölçümleri için Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis cihazı kullanıldı. Ölçümler 22-600°C sıcaklıkları arasında, dakikada 10˚C'lik ısıtma hızı artışıyla, N_2 ortamında gerçekleştirildi. Parçacık boyutu analizleri Mastersizer 3000 cihazında gerçekleştirildi. Erime noktası tayini MP70 Melting Point System Mettler Toledo cihazı ile gerçekleştirildi.

3.2. Yöntem

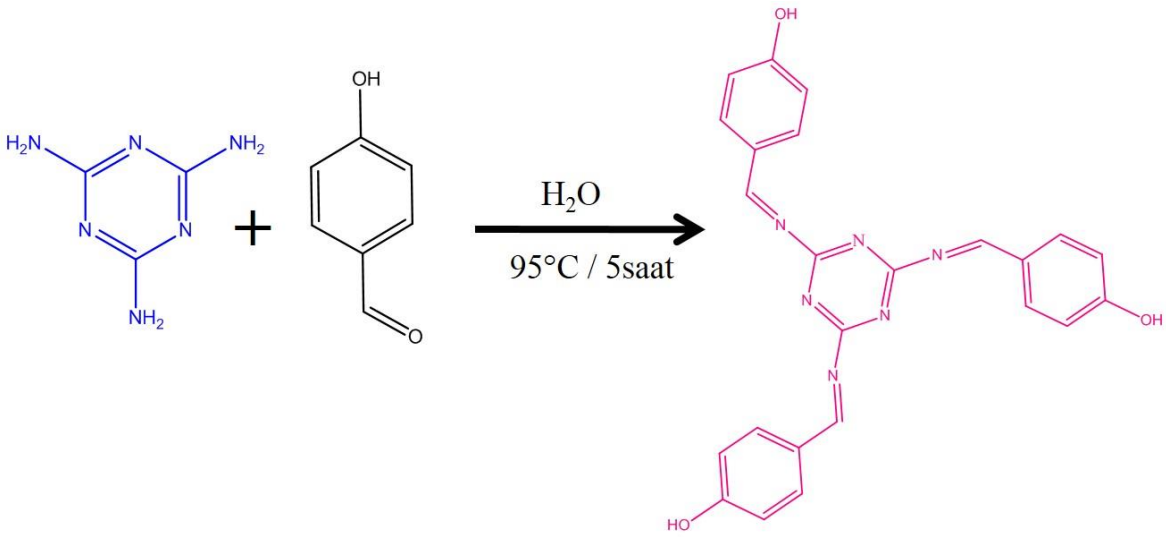
3.2.1. Sentez

Tez çalışmasının konusunu oluşturan maddelerin sentez aşaması bu bölümde anlatılacaktır. Sentezi yapılan gözenekli malzemelerin kısaltmaları sırasıyla PHTDX, PHTDP, PPTDP ve PPTDX şeklindedir. Tez çalışması sürecinde kullanılan ikincil yapı

birimlerinden HT'nin sentez işlemi laboratuvar ortamında gerçekleştirilmiştir. HT dışındaki diğer ikincil yapı birimleri ise tedarikçilerden doğruca temin edilmiştir.

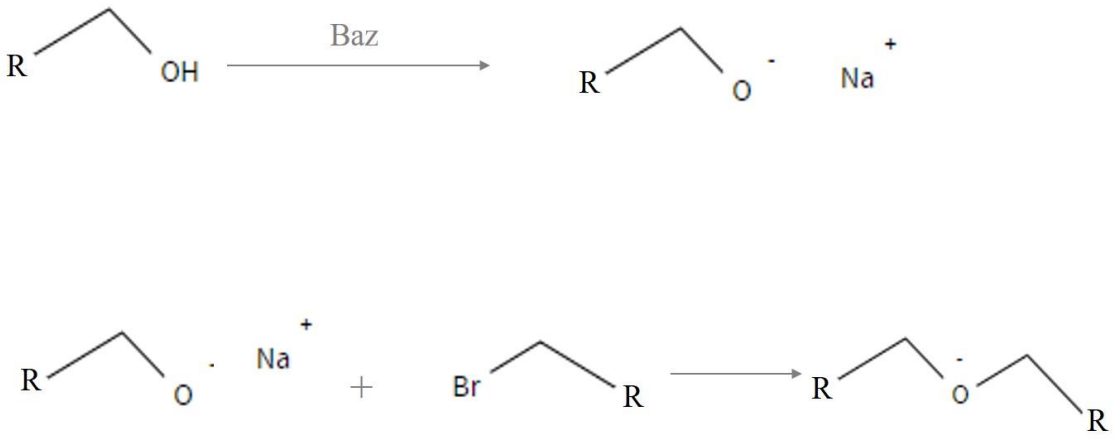
3.2.1.1. İkincil Yapı Birimi HT'nin Sentezi

Hali hazırda mevcut çalışmalarda yer alan yüksek verimli bir yöntem kullanılarak HT sentezi gerçekleştirildi. Melamin (1.26 g, 0.01 mol) ve 4-hidroksibenzaldhehit (3.66 g, 0.03 mol), kondenser, termometre ve manyetik karıştırıcı ile donatılmış 100 mL su içeren 250 mL'lik yuvarlak tabanlı reaksiyon balonunda karıştırıldı. Reaksiyon karışımı 95°C'ye ısıtılmış ve bu sıcaklıkta melaminin çözünmesi sağlanmıştır(Xiong ve ark. 2012).



Şekil 3.1. HT sentez tepkimesi

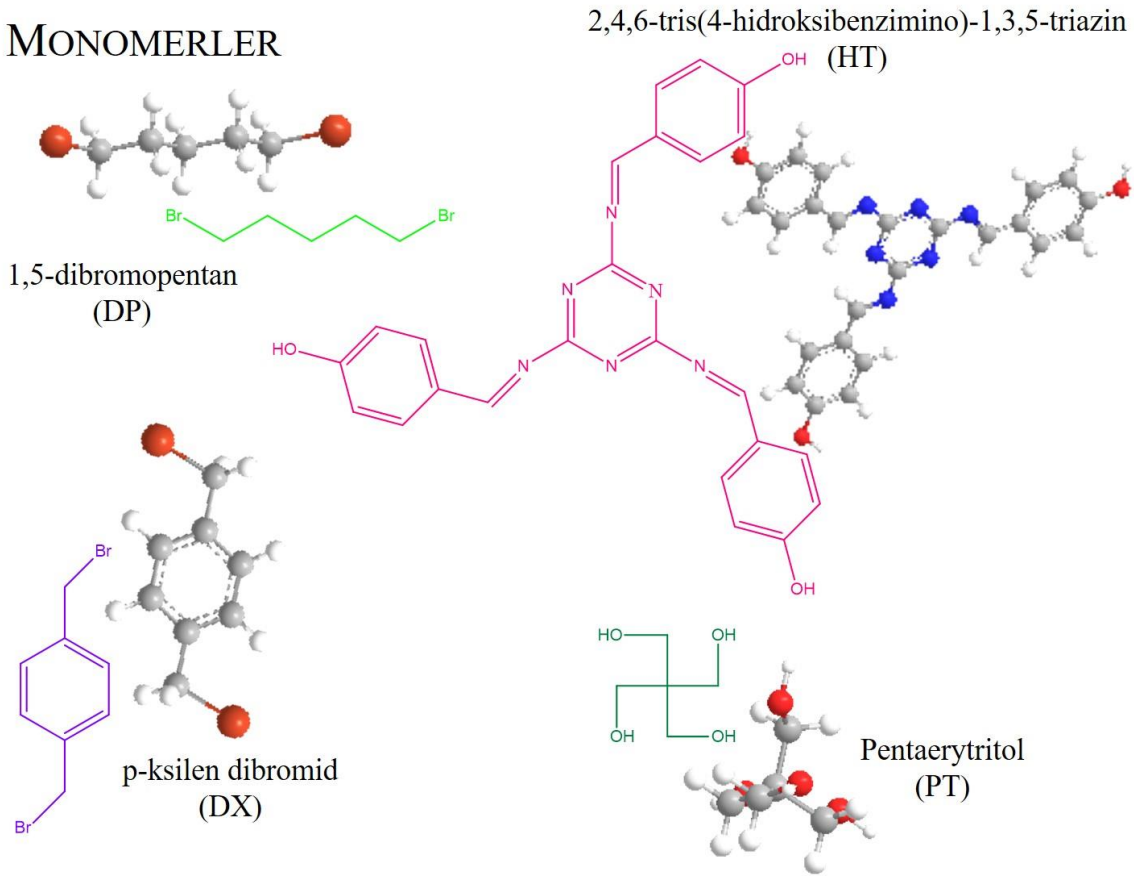
Reaksiyon 5 saat 95°C'de geri soğutucu altında tutuldu ve reaksiyon prosedürü Şekil 3.1'de gösterildi. Daha sonra oda sıcaklığında soğutularak HT yavaşça çökeltilmiştir. Elde edilen katı süzülerek ılık suyla yıkandı ve sonra tekrar kristalleştirilerek süzüldü. 60 ° C'de kurutularak, nihai ürün pembe renkte 3.7 g olarak % 85 verimle elde edilmiştir.



Şekil 3.2. Kafes yapıların genel sentez reaksiyonunun gösterimi

3.2.1.2. Gözenekli Yapıların Sentezi

Kafes yapıların sentezlenmeleri aşamasında Williamson eter sentez yöntemi ile SN_2 tepkimesi gerçekleştirilmiştir. İkincil yapı birimleri primer alkil halojenür ve primer alkol çiftleri olarak belirlenmiştir. Halojenür olarak DP ve DX; primer alkol olarak ise HT ve PT kullanılmıştır. Kullanılan DP ve DX dihalojenürken HT triol ve PT tetraol olarak seçildi. Kullanılan ikincil yapı birimi görevindeki monomerler Şekil 3.3'te gösterildi. Kafes yapıların sentezinin genel net tepkimesi Şekil 3.2'de gösterildi. Ayrıca sentez için kullanılan monomerlere, isimleri ve kısaltmaları ile birlikte şekil 3.3'te yer verildi.



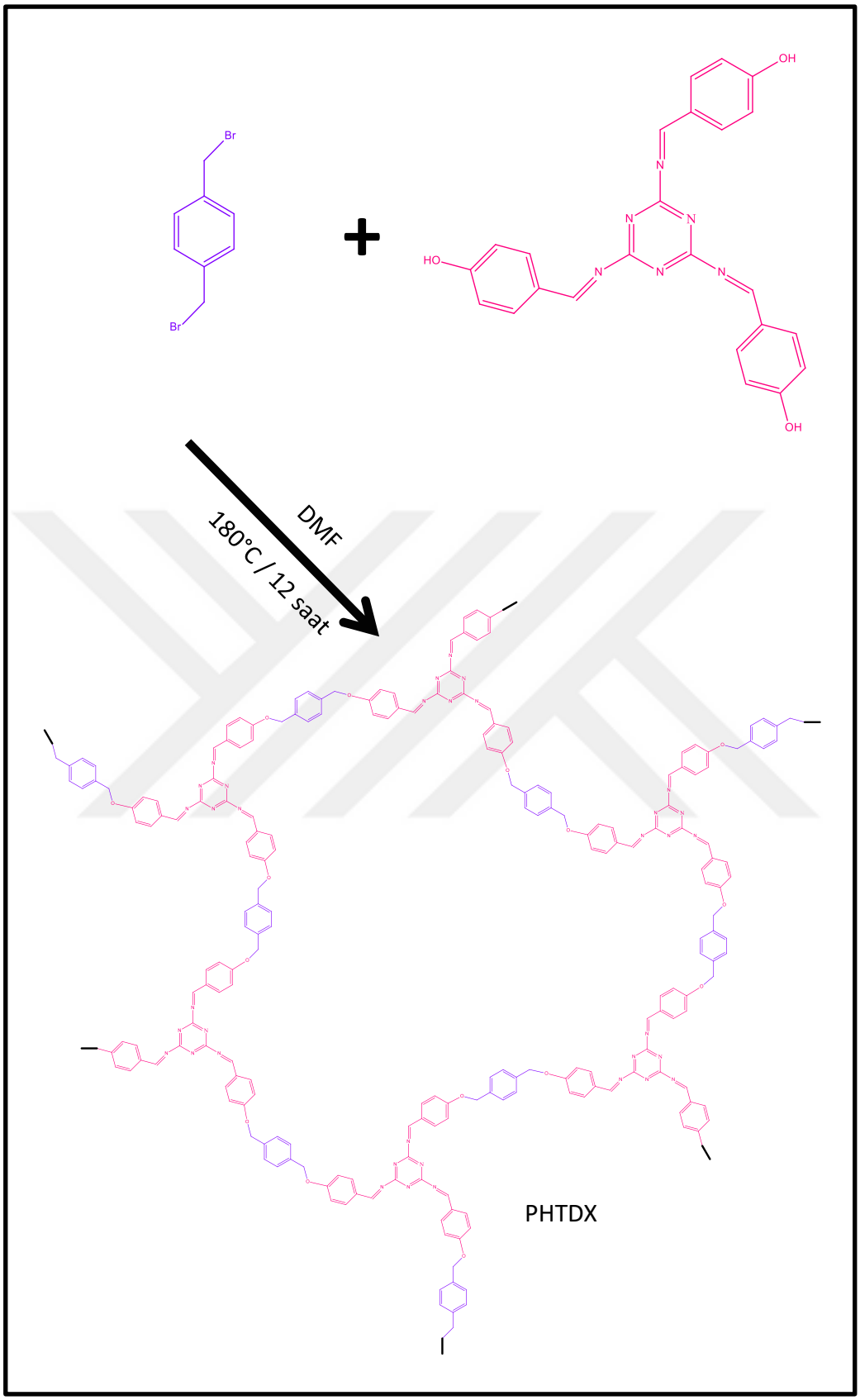
Şekil 3.3. Kafes yapıların sentezinde kullanılan ikincil yapı birimleri (monomerler)

Sentezler üç boyunlu reaksiyon balonuna termometre, argon gazı ve geri soğutucu sabitlenerek çeker ocak içerisinde 180°C'de gerçekleştirildi. Aynı tepkimeler kloroformda gerçekleştirildiğinde %5'ten daha düşük verimler elde edildiğinden analizler sırasında genel olarak DMF ortamında sentezlenen ürünler kullanılmıştır. Sentez verimleri Çizelge 3.1'de verildi.

Çizelge 3.1. Gözenekli kafes yapılarının kloroform ve DMF ortamında gerçekleştirilen sentezlerinin verimleri

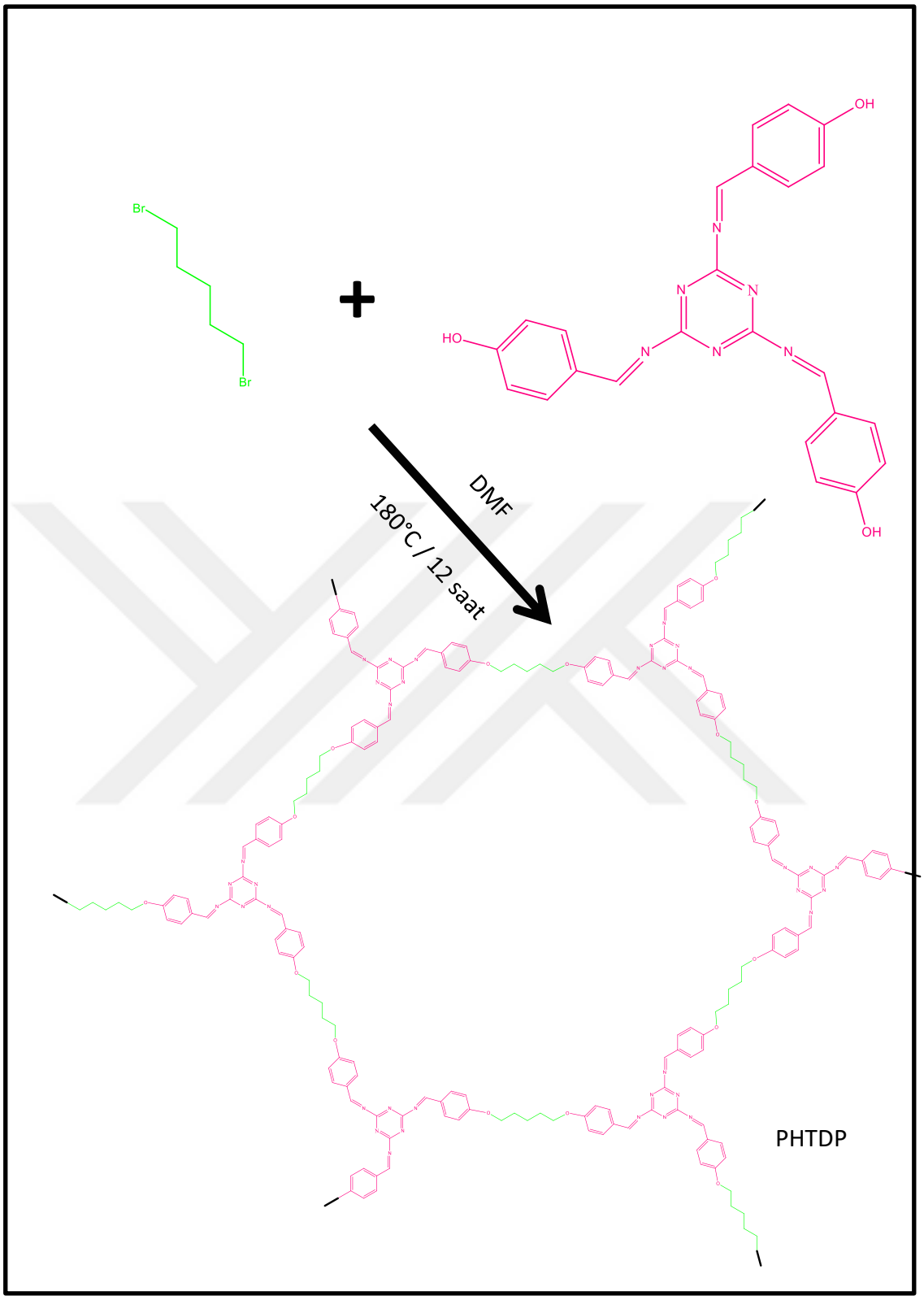
Kafes Adı	% Verim ($CHCl_3$)	% Verim (DMF)
HTDX	< 5	52
HTDP	< 5	45
PTDX	< 5	88
PTDP	< 5	60

Gözenekli PHTDX kafes yapısı sentezlenirken yapısında 3 tane primer alkol içeren HT ile yapısında 2 tane Br içeren DX monomerleri kullanıldı. 50 ml DMF içerisinde 8.77 g (0.02 mol) HT 500 rpm ile çözdürüldü. Ardından 6.36g (0.06 mol) Na_2CO_3 ilave edilerek 180^oC'de 2 saat karıştırıldı. Çözelti yavaş yavaş sütsü bir görünüm aldı. 2 saatin sonunda 7.91g (0.03mol) DX içeren çözelti yavaş yavaş ilave edilerek sabit 500 rpm ve 180^oC'de argon ile oluşturulan inert ortamda 12 saat sentezin devam etmesi sağlandı. Ürün buzlu suda çöktürülüp yine buzlu su ile yıkanarak ve 30^oC'de vakumlu etüvde kurutuldu. Reaksiyon denklemi şekil 3.4'te gösterildi. PHTDX sentezi %52 verimle gerçekleştirildi ve beyaz görünümlü parçacıklar elde edildi.



Şekil 3.4. Gözenekli PHTDX'in sentez denklemi

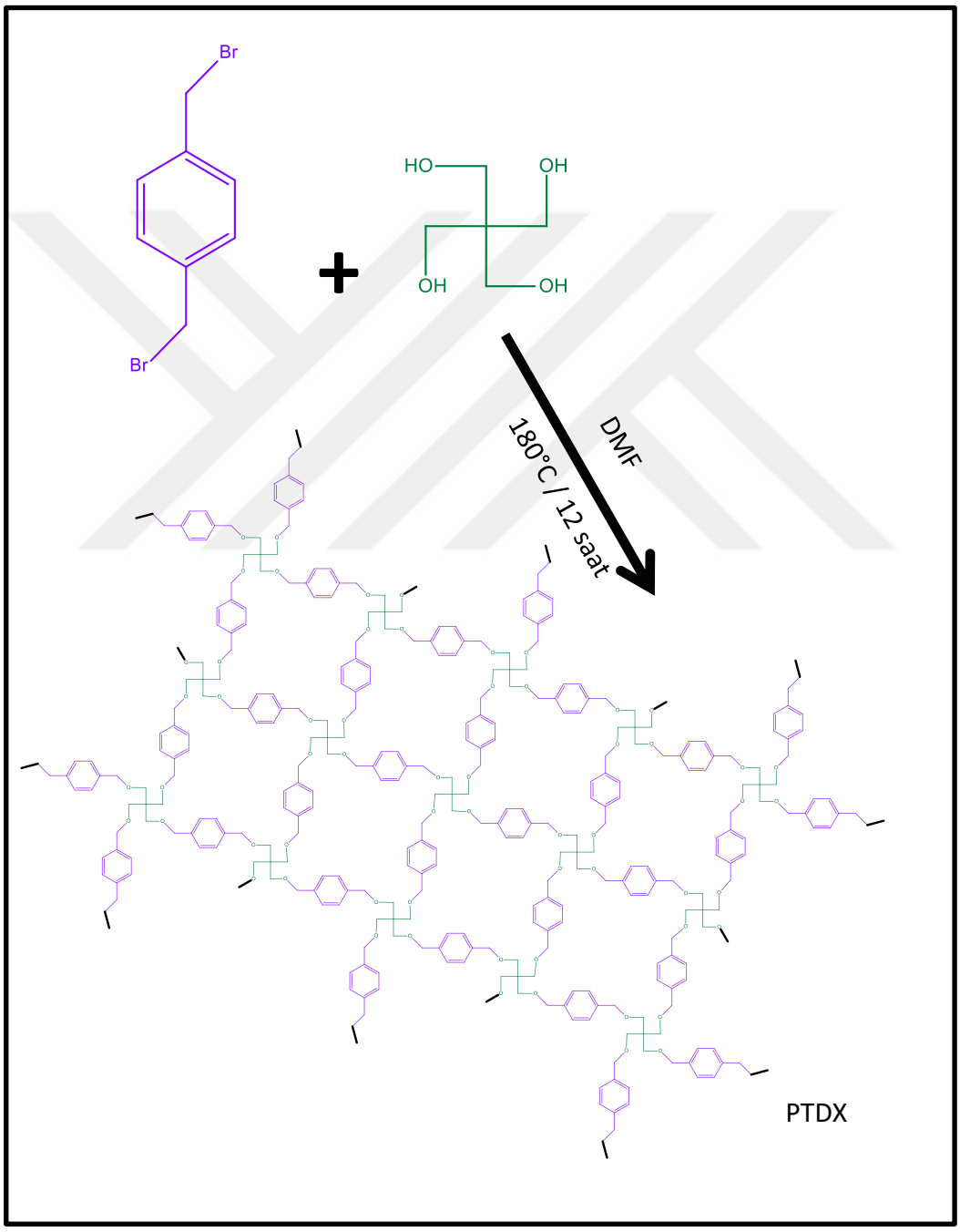
Gözenekli PHTDP kafes yapısı sentezlenirken yapısında 3 tane primer alkol içeren aromatik HT ile yapısında 2 tane Br içeren DP monomerleri kullanıldı. 50 ml DMF içerisinde 8.77 g (0.02 mol) HT 500 rpm ile çözdürüldü. Ardından 6.36 g (0.06 mol) Na_2CO_3 ilave edilerek 180^oC'de 2 saat karıştırıldı. Çözelti yavaş yavaş sütsü bir görünüm aldı. 2 saatin sonunda 6.90g (0.03mol) DP içeren çözelti yavaş yavaş ilave edilerek sabit 500rpm ve 180^oC'de argon ile oluşturulan inert ortamda 12 saat sentezin devam etmesi sağlandı. Ürün buzlu suda çöktürülüp yine buzlu su ile yıkanarak ve 30^oC'de vakumlu etüvde kurutuldu. Reaksiyon denklemi şekil 3.5'te gösterildi. pHTDP sentezi %45 verimle gerçekleştirildi ve açık sarımsı beyaz görünümlü parçacıklar elde edildi.



Şekil 3.5.Gözenekli PHTDP'nin sentez denklemi

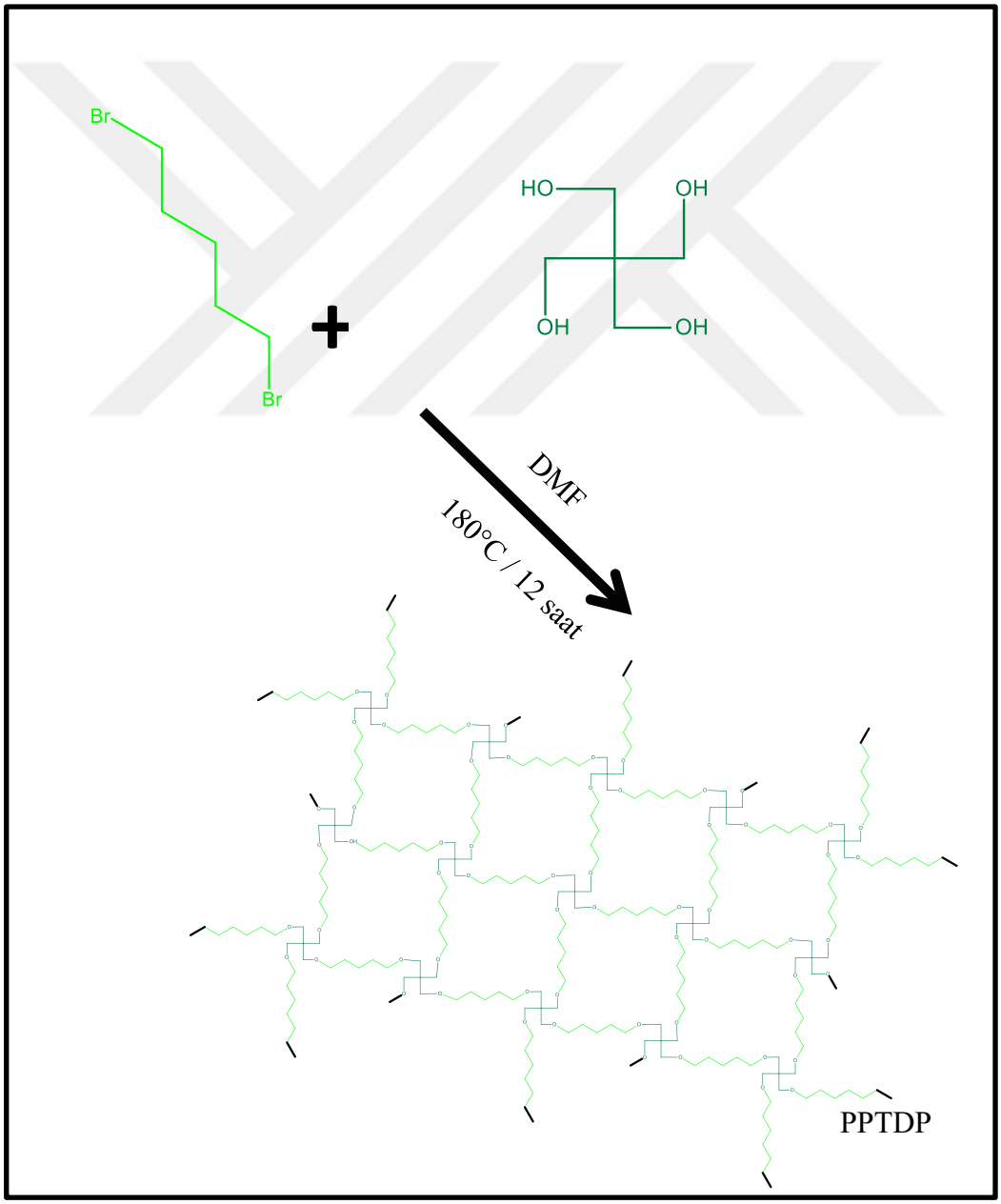
Gözenekli PPTDX kafes yapısı sentezlenirken yapısında 4 tane primer alkol içeren alifatik PT ile yapısında 2 tane Br içeren DX monomerleri kullanıldı. 50 ml DMF içerisinde 1.36 g (0.01 mol) PT 500 rpm karıştırma hızı ile çözüldü. Ardından 4.23g

(0.04mol) Na_2CO_3 ilave edilerek 180°C'de 2 saat karıştırıldı. 2 saatin sonunda 5.28g (0.02mol) DX içeren çözelti yavaş yavaş ilave edilerek sabit 500 rpm ve 180°C'de argon ile oluşturulan inert ortamda 12 saat sentezin devam etmesi sağlandı. Ürün buzlu suda çöktürülüp yine buzlu su ile yıkanarak ve 30°C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Reaksiyon denklemi Şekil 3.6'te gösterildi. PPTDX sentezi % 88 verimle gerçekleştirildi ve açık sarımsı beyaz görünümlü parçacıklar elde edildi.



Şekil 3.6. Gözenekli PPTDX'in sentez denklemi

Gözenekli pPTDP kafes yapısı sentezlenirken yapısında 4 tane primer alkol içeren alifatik PT ile yapısında 2 tane Br içeren DP monomerleri kullanıldı. 50 ml DMF içerisinde 1.36 g (0.01 mol) PT 500 rpm karıştırma hızı ile çözdürüldü. Ardından 4.23g (0.04mol) Na_2CO_3 ilave edilerek 180°C'de 2 saat karıştırıldı. 2 saatin sonunda 4.60g (0.02 mol) DP içeren çözelti yavaş yavaş ilave edilerek sabit 500 rpm ve 180°C'de argon ile oluşturulan inert ortamda 12 saat sentezin devam etmesi sağlandı. Ürün buzlu suda çöktürülüp yine buzlu su ile yıkanarak ve 30°C'de vakumlu etüvde kurutuldu. Reaksiyon denklemi şekil 3.7'de gösterildi. PPTDX sentezi % 60 verimle gerçekleşti ve açık sarımsı beyaz görünümlü parçacıklar elde edildi.



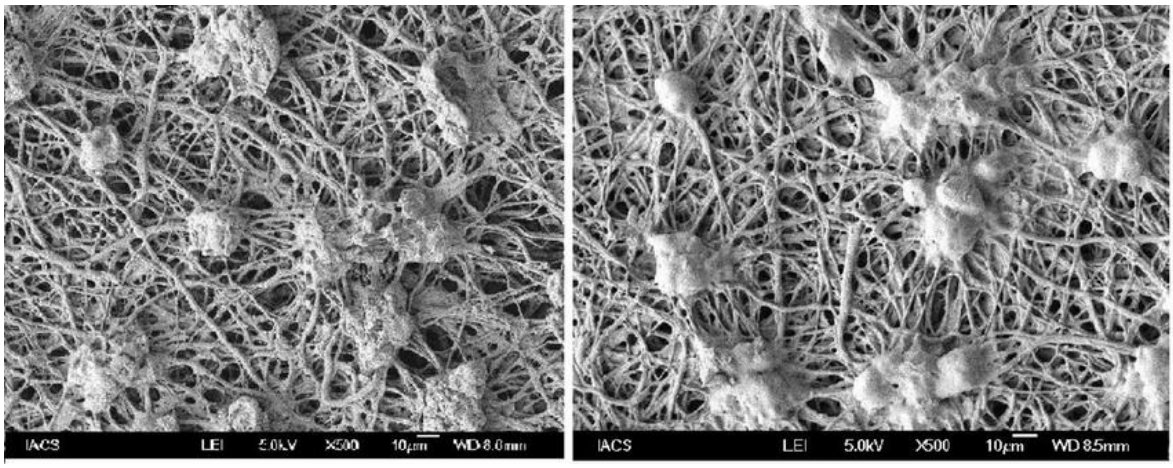
Şekil 3.7. Gözenekli PPTDP'nin sentez denklemi

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

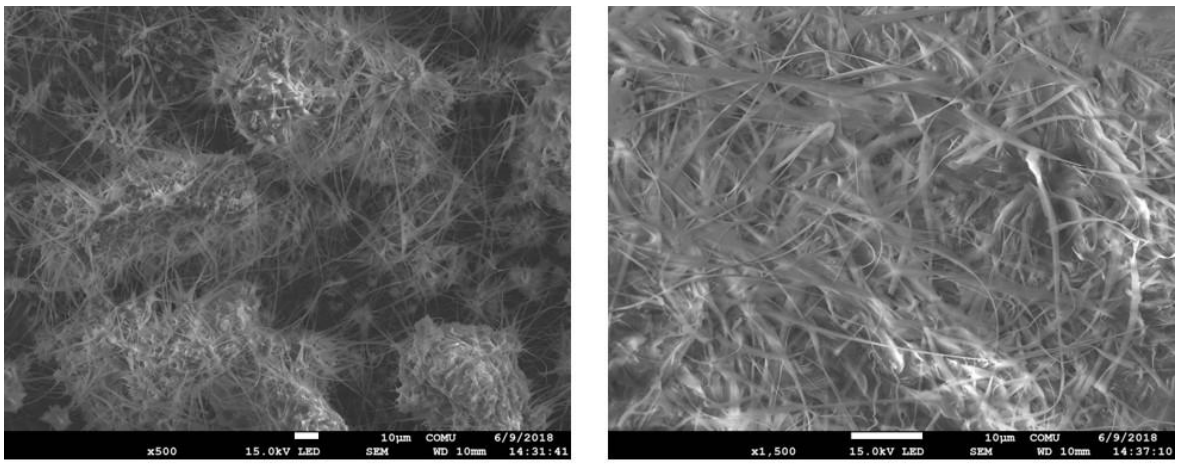
4.1. Fiziksel Özellikler

İmin ve eterik bağ içeren gözenekli kafes yapılı polimerler kloroform ve DMF ortamında sentezlendiler. Kloroform ortamında sentezi gerçekleştirilen polimerlerin verimleri % 5'ten daha az olduğu için tez çalışmasının devamında kullanılmadı.

PHTDX ve PHTDP suda gözle görülür halde dağılırken PPTDX ve PPTDP oda sıcaklığındaki suda çözünmekte, buzlu suda ise çözünmeyip sadece dağılmaktadır.



Şekil 4.1. PHTDX'in 500 kat ve 1500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 4.2. Taze yumurta kabuğu zarının 500 kat büyütülmüş SEM görüntüleri (Banerjee, ve diğerleri, 2010)

PHTDX isimli polimer hem imin hem de eterik bağ içermektedir. Kloroform ortamında sentezlenen PHTDX koyu sarı bir sünger görünümüne sahip. DMF ortamında sentezlenen PHTDX ise beyaz pudramsı mat bir görünümdedir. Kullanılan ikincil yapı birimlerinin her ikisi de aromatiktir ve aynı zamanda hidroksil fonksiyonunu sağlayan HT ikincil yapı birimi imin bağı içermektedir. Erime sıcaklığı 163^{o}C olarak bulundu.

Yalnızca PHTDX ve PHTDP için DLS ölçülkeri yapıldı. PPTDP ve PPTDX polimerleri suda tamamen dağıldığı için DLS ölçümleri yapılmadı. PHTDX için DLS analiz sonuçları çizelge 4.1'de verildi. DMF ortamında sentezlenen polimerin %10'u 14.7 nm'den %50'si 126 nm'den ve %90'ı 126 nm'den küçüktür. Kloroform ortamında sentezlenenlerin ise %10'u 530 nm'den, %50'si 1165 nm'den ve %90'ı 2281 nm'den küçüktür. PHTDP için yapılan DLS ölçümlerine Çizelge 4.2'de yer verildi. Analiz sonuçlarına göre DMF ortamında sentezlenen polimerin %10'u 9.44 nm'den %50'si 45.57 nm'den ve %90'ı 126 nm'den küçüktür. Kloroform ortamında sentezlenenlerin ise %10'u 9.52 nm'den, %50'si 226 nm'den ve %90'ı 505.5 nm'den küçüktür.

PHTDX ağ yapısına ait SEM görüntülerine Şekil 4.1'ye yer verildi. Görüntüler, PHTDX'in ağ yapıda olduğunu desteklemektedir. Benzer özellikler fiber yapılarda veya gözenekli yumurta kabuğu zarlarında da görülmektedir. Ayrıca taze yumurta zarının SEM görüntülerine Şekil 4.2'de yer verildi. Her iki görüntüde de fiber benzeri bir ağa ve bu ağların yer yer öbeklenmesine rastlanmaktadır.

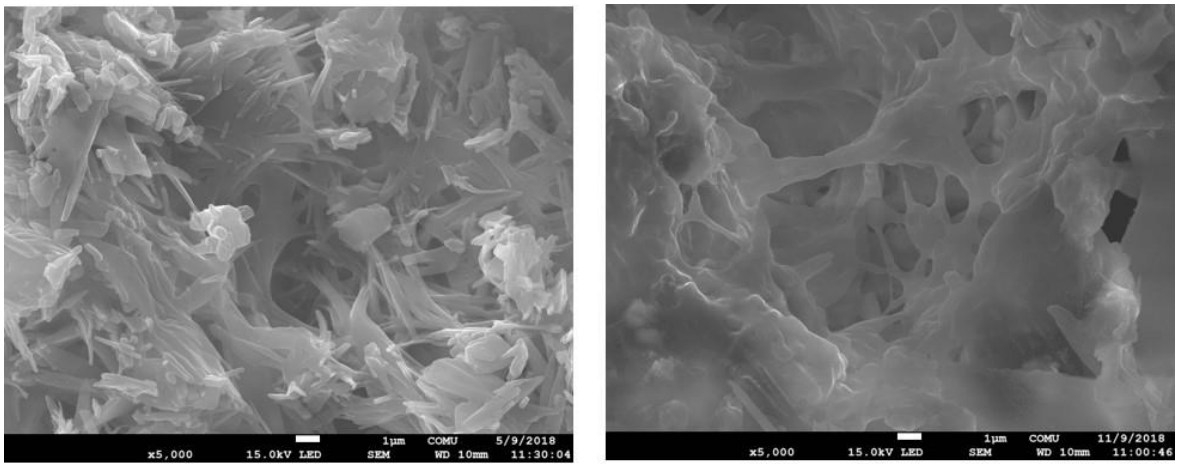
Çizelge 4.1. PHTDX için DLS parçacık boyut analizi sonuçları

PHTDX	Sentez Ortamı	
Dx	DMF	Kloroform
10	14,7	530
50	126	1165
90	147	2281

Çizelge 4.2. PHTDP için DLS parçacık boyut analizi sonuçları

PHTDP	Sentez Ortamı	
Dx	DMF	Kloroform
10	9,44	9,52
50	45,57	226,0
90	126,0	505,5

PHTDP isimli polimer hem imin bağı hem de eterik bağ içermektedir. Sentezi kloroform ortamında gerçekleştirilen PHTDP açık sütlü kahve tozu gibi, sentezi DMF ortamında gerçekleştirilenin ise uçuk sarı pudramsı bir görünümü var. Kullanılan ikincil yapı birimlerinden hidroksil fonksiyonuna sahip olan aromatik, bromür ponksiyonuna sahip olan ise alifatik yapıdadır ve hidroksil fonksiyonlu HT ikincil yapı birimi imin bağı içermektedir.



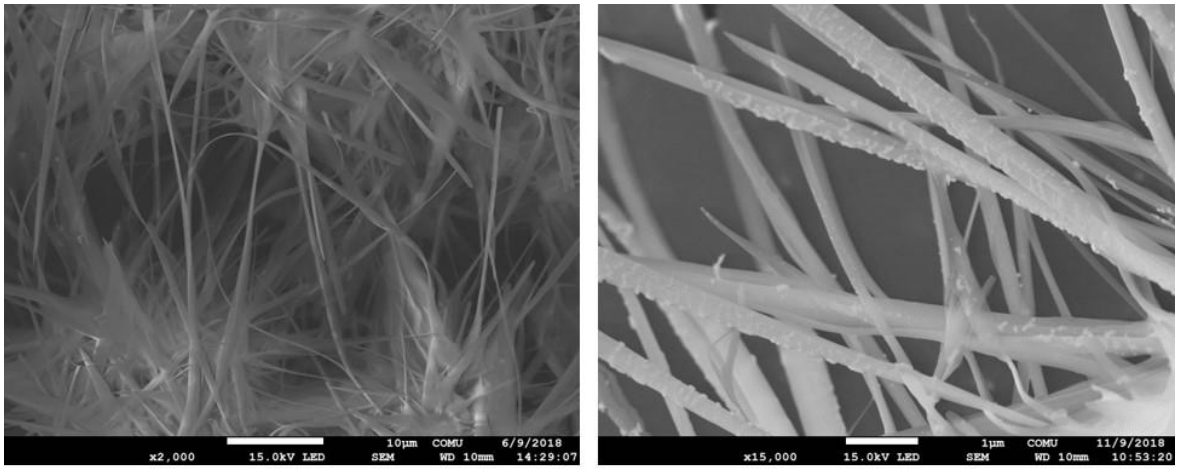
Şekil 4.3. PHTDP'nin 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri

Şekil 4.3'te PHTDP'nin SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntülerde PHTDP'nin ağ yapıda olduğunu desteklemektedir. Yer yer görülen kontaminasyonlarla beraber mağaramsı kanallar PHTDP'nin yapısını oluşturmaktadır.

PPTDX gözenekli kafes yapılı polimer eterik bağ içermektedir. Sentezi kloroform ortamında gerçekleştirilen PPTDX krem rengi, DMF ortamında gerçekleştirilen ise beyaz

toz şeklindedir. İkincil yapı birimlerinden bromür fonksiyonlu olan DX aromatik, hidroksil fonksiyonlu olan PT ise alifatiktir.

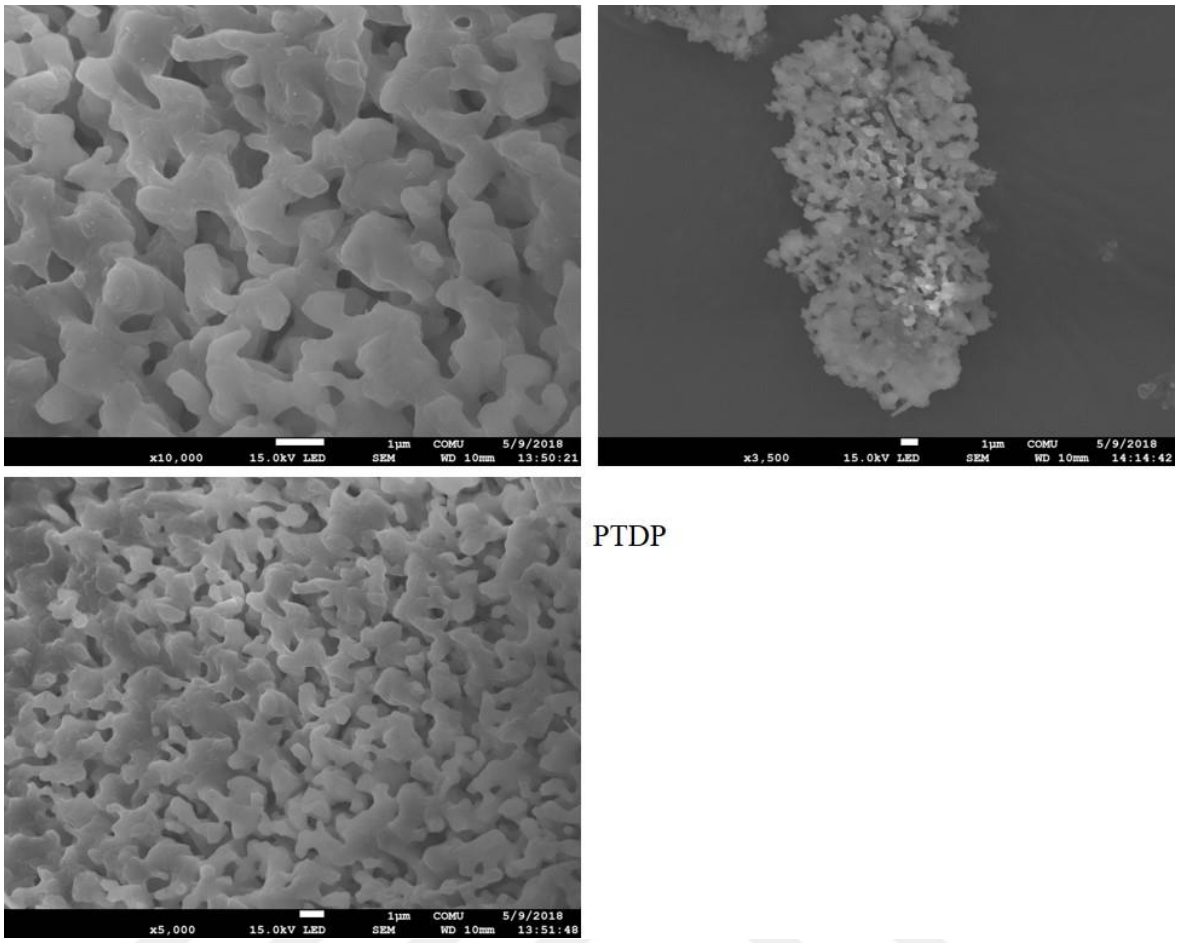
Şekil 4.4'te PPTDX'in SEM görüntüleri verildi. Görüntüler, PPTDX'in ağ yapıda olduğunu desteklemektedir. Benzer yapı yine Şekil 4.2'de yer alan taze yumurta kabuğu zarına ait SEM görüntülerinde de gözlemlenmektedir.



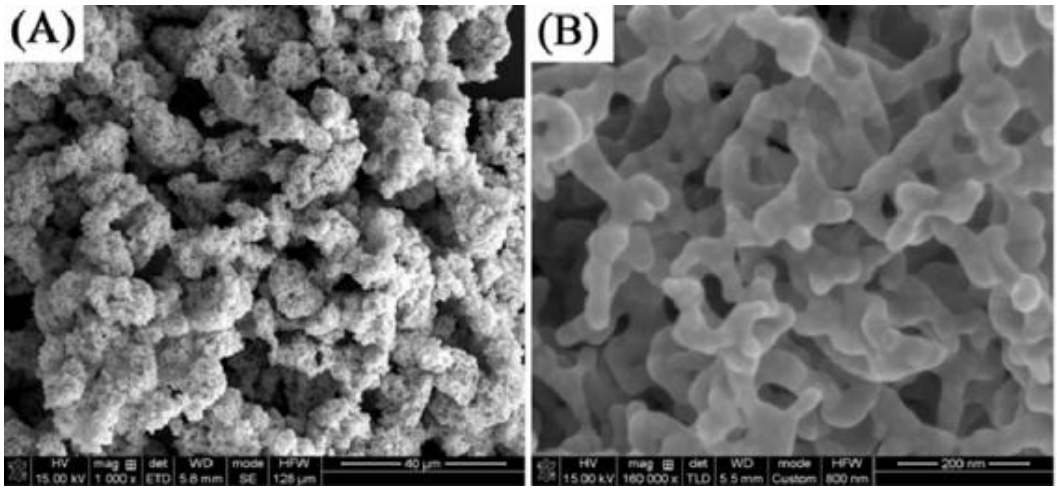
Şekil 4.4. PPTDX'in SEM görüntüleri

PPTDP isimli gözenekli polimer eterik bağ içermektedir. Kloroform ortamında sentezlenen PPTDP beyaz ve parlak partiküller halinde, DMF ortamında sentezlenen ise beyaz toz halindedir. Yapıyı oluşturan her iki ikincil yapı birimi de alifatiktir.

Şekil 4.5'te PPTDP'ye ait SEM görüntüleri verilmiştir. Görüntüler gözenekli ağ yapıların varlığını net bir şekilde yansıtmaktadır. Benzer gözenek özelliğine sahip bir başka maddenin SEM görüntülerine ise Şekil 4.6'da yer verildi.



Şekil 4.5. PPTDP'nin 10000, 3500 ve 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri



Şekil 4.6. Gözenekli gümüş sünger malzemenin SEM görüntüleri (Yi, ve ark, 2013)

Maddelerin erime sıcaklıkları Çizelge 4.3'te verildi. Çizelgeya göre 98ºC'de PPHTDP erimeye başladı. Ardından 163ºC'de PPHTDX eridi. PPPTDX'in erime sıcaklığı

350ºC'nin üzerinde kalırken PPPTDP'nin erime sıcaklığı yaklaşık olarak 350ºC şeklinde belirlendi.

Çizelge 4.3. DMF ortamında sentezlenen polimerlerin erime noktası değerleri

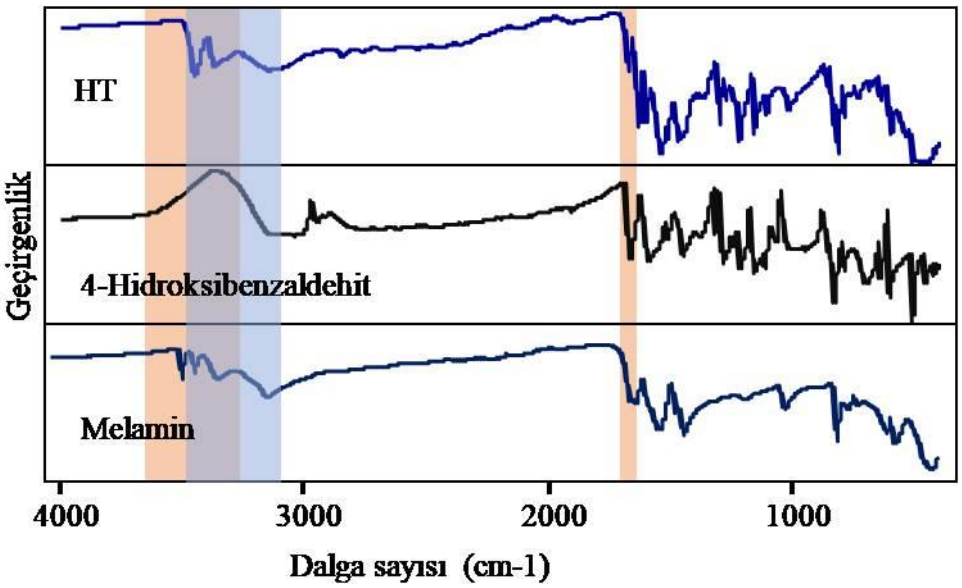
Kafes Adı	Erime noktası
PPHTDX	163 °C
PPHTDP	73°C
PPPTDX	350°C
PPPTDP	247°C

4.2. Yapısal Karakterizasyon

4.2.1. FT-IR Sepektrumları

4.2.1.1. HT İkincil Yapı Biriminin FT-IR Spektrumu

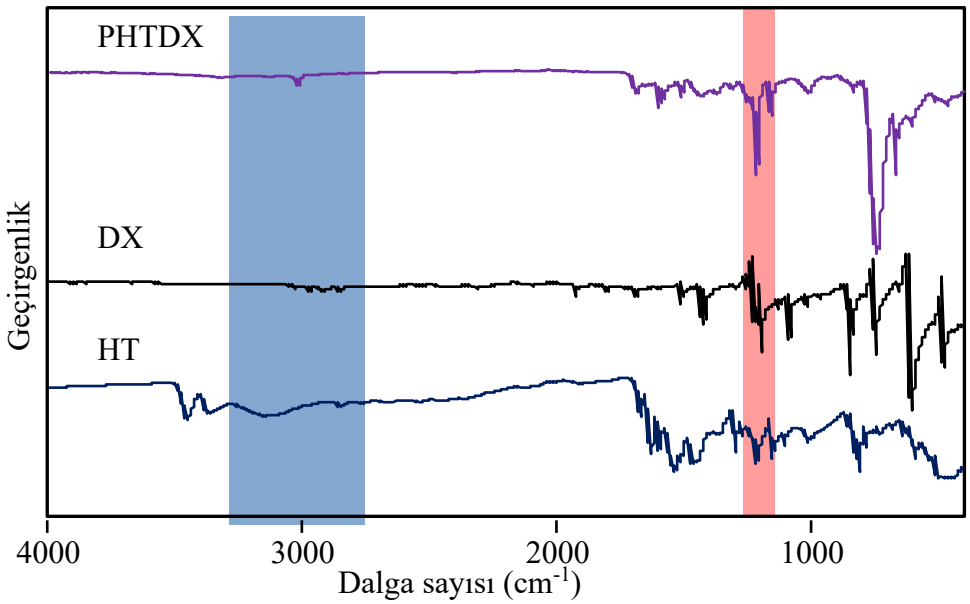
Şekil 4.7'de HT ikincil yapı birimi ile HT sentezi için kullanılan 4-Hidroksibenzaldehit ve melamin monomerlerinin FT-IR spektrumları karşılaştırmalı olarak gösterilmiştir. HT ikincil yapı biriminin sentezi için kullanılan 4-Hidroksibenzaldehit monomerinin karakteristik aldehit (-CHO) gerilme titreşimi 1663cm^{-1} dalga sayısında gözlemlenmekte iken HT sentezi sonrası bunun kaybolduğu görülmüştür. Yine 4-Hidroksibenzaldehite ait karakteristik hidroksil (-OH) gerilme titreşimi sentez sonrası 3550-3200cm^{-1}'de gözlemlenmeye devam etmiştir. Melamin molekülünün içerdiği 3400-3250cm^{-1} dalga sayıları arasında gözlemlenen birincil amin (-NH_2) pikinin sentez sonrasında yok olduğu ve 1690-1640cm^{-1} dalga sayıları arasında imin (C=N) titreşimlerinin oluştuğu gözlemlenmiştir.



Şekil 4.7 HT ikincil yapı birimine ve sentezinde kullanılan monomerlerin (4-Hidroksibenzaldehit ve melamin) ait FT-IR spektrumları

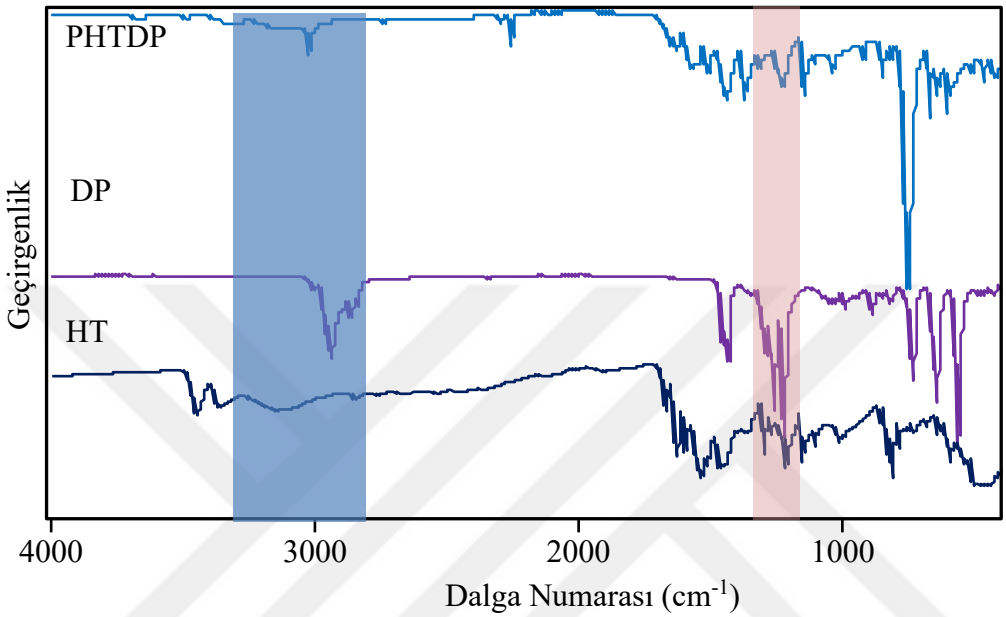
4.2.1.2. Gözenekli Kafes Yapılarının FT-IR Spektrumları

PHTDX gözenekli polimeri ve kendisini oluşturan ikincil yapı birimlerine ait FT-IR sonuçları incelendiğinde HT monomerine ait 3200 -2700 cm^{-1} aralığındaki hidroksil (-OH) gerilme titreşimi PHTDX yapısında gözlemlenmemektedir. 1250-1200 cm^{-1} aralığında eter (C-O) gerilme titreşimi sentezi gerçekleştirilen PHTDX yapısında bulunduğu gözlemlenmektedir. PHTDX ve monomerlerine ait FT-IR sonuçları Şekil 4.8'da verildi.



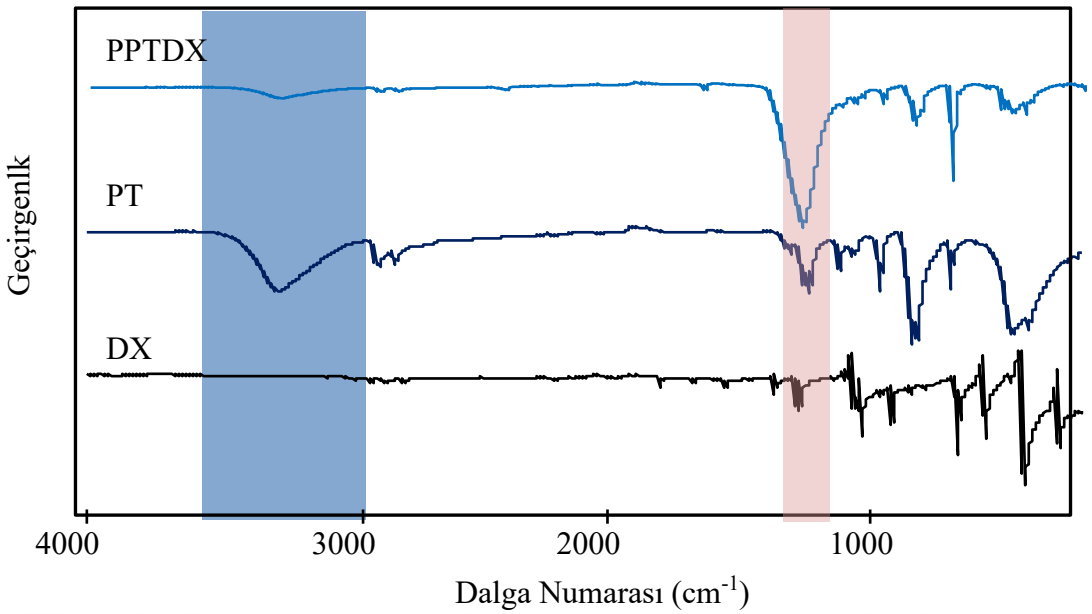
Şekil 4.8. PHTDX, DX ve HT'ye ait FT-IR spektrumları

PHTDP gözenekli polimeri ve polimer sentezinde kullanılan ikincil yapı birimlerinin FT-IR analizleri yapıldığında 3200-2700 cm^{-1} aralığında hidroksil (-OH) gerilme titreşimi HT monomerine ait verilerde gözlemlenirken PHTDP'ye ait verilerde bunun yok olduğu ve 1250-1200 cm^{-1} aralığında eter (C-O) gerilme titreşimlerinin oluştuğu gözlemlendi. PHTDP ve monomerlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.9'da verildi.



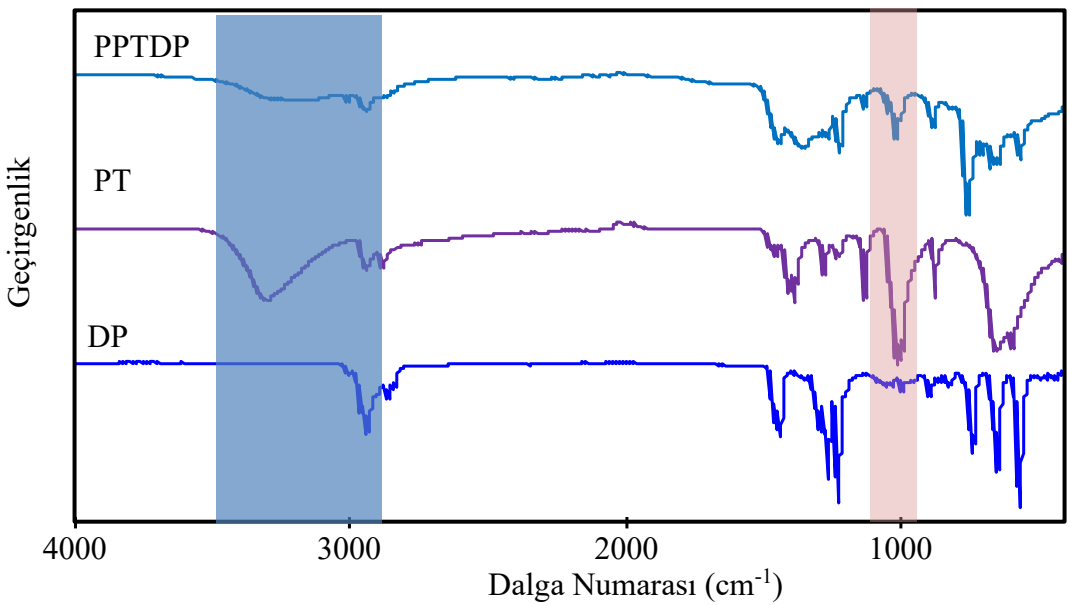
Şekil 4.9. PHTDP, DP ve HT'ye ait FT-IR spektrumları

PPTDX gözenekli polimeri ve kendisini oluşturan ikincil yapı birimlerine ait FT-IR sonuçları incelendiğinde PT monomerine ait 3700-3000 cm^{-1} aralığındaki hidroksil (-OH) gerilme titreşimi PPTDX yapısında gözlemlenmemektedir. 1250-1150 cm^{-1} aralığında eter (C-O) gerilme titreşimi sentezi gerçekleştirilen PPTDX yapısında bulunduğu gözlemlendi. PPTDX ve monomerlerine ait FT-IR sonuçları Şekil 4.10'da verildi.



Şekil 4.10. PPTDX, DX ve PT'ye ait FT-IR spektrumları

PPTDP gözenekli polimeri ve polimer sentezinde kullanılan ikincil yapı birimlerinin FT-IR analizleri yapıldığında 3200-2700 cm^{-1} aralığında hidroksil (-OH) gerilme titreşimi PT monomerine ait verilerde gözlemlenirken PPTDP'ye ait verilerde bunun yok olduğu ve 1150 cm^{-1}'de eter (C-O) gerilme titreşimlerinin oluştuğu gözlemlendi. PPTDP ve monomerlerine ait FT-IR spektrumları Şekil 4.11'de verildi.



Şekil 4.11. PPTDP, DP ve PT'ye ait FT-IR spektrumları

4.2.2. TG, DTA ve DTG Analiz Değerleri

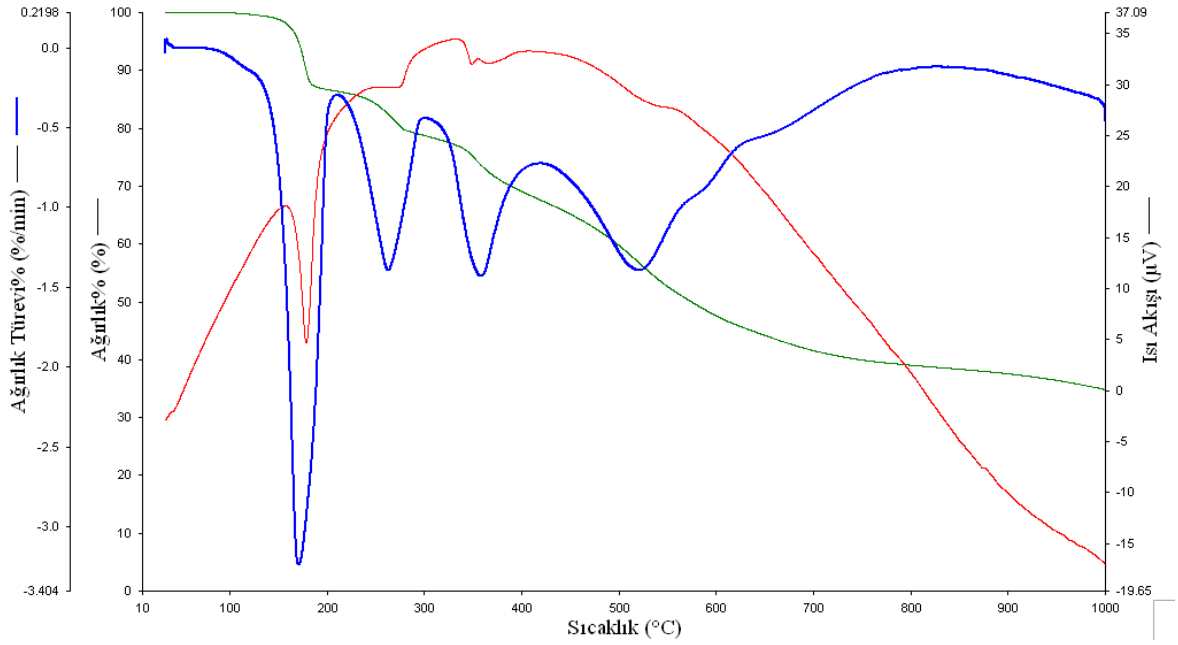
Sentezlenen yapıların ısısal özelliklerine bu bölümde yer verildi. TG, DTA ve DTG analiz sonuçları değerlendirildi. Termogramlarda yer alan DTG çizgisinin her bir pik değeri maddelerin bozunma basamak sayılarını göstermektedir. Mavi renkli DTG eğrisinin pik değerleri ise T_{max} yani maksimum kütle kayıplarının gözlendiği değerleri göstermektedir. Bunlara ek olarak TG eğrileri ise T_{on}, T_{20}, T_{50} ve % kalıntı gibi değerlerin hesaplanmasında kullanılmaktadır.

Elde edilen tüm sonuçlar bu bölümde termogramlar ve karşılaştırmalı Çizelgelar şeklinde işlendi.

4.2.2.1. İkincil Yapı Birimi HT için TG, DTG ve DTA Termogramları

Sentezi gerçekleştirilen ikincil yapı birimi HT için termogram değerleri Şekil 4.12'de verildi. Ayrıca T_{on}, T_{max}, T_{50}, T_{20} ve % kalıntı değerlerine de Çizelge 4.4'te yer verilmiştir.

HT yapı birimine ait TG eğrisinde ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gerşekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 158°C, 277 °C ve 578'dir. 1000 °C'de toplam kütle kaybı %34.81'dir. DTG eğrisine göre HT'nin dört adımda bozunduğu ve maksimum bozunmanın 578 °C'de olduğu belirlendi.



Şekil 4.12. Yapı birimi HT'ye ait TG, DTG ve DTA termogramları

Çizelge 4.4. HT yapı biriminin T_{on}, T_{max}, T_{50}, T_{20} ve % kalıntı değerleri

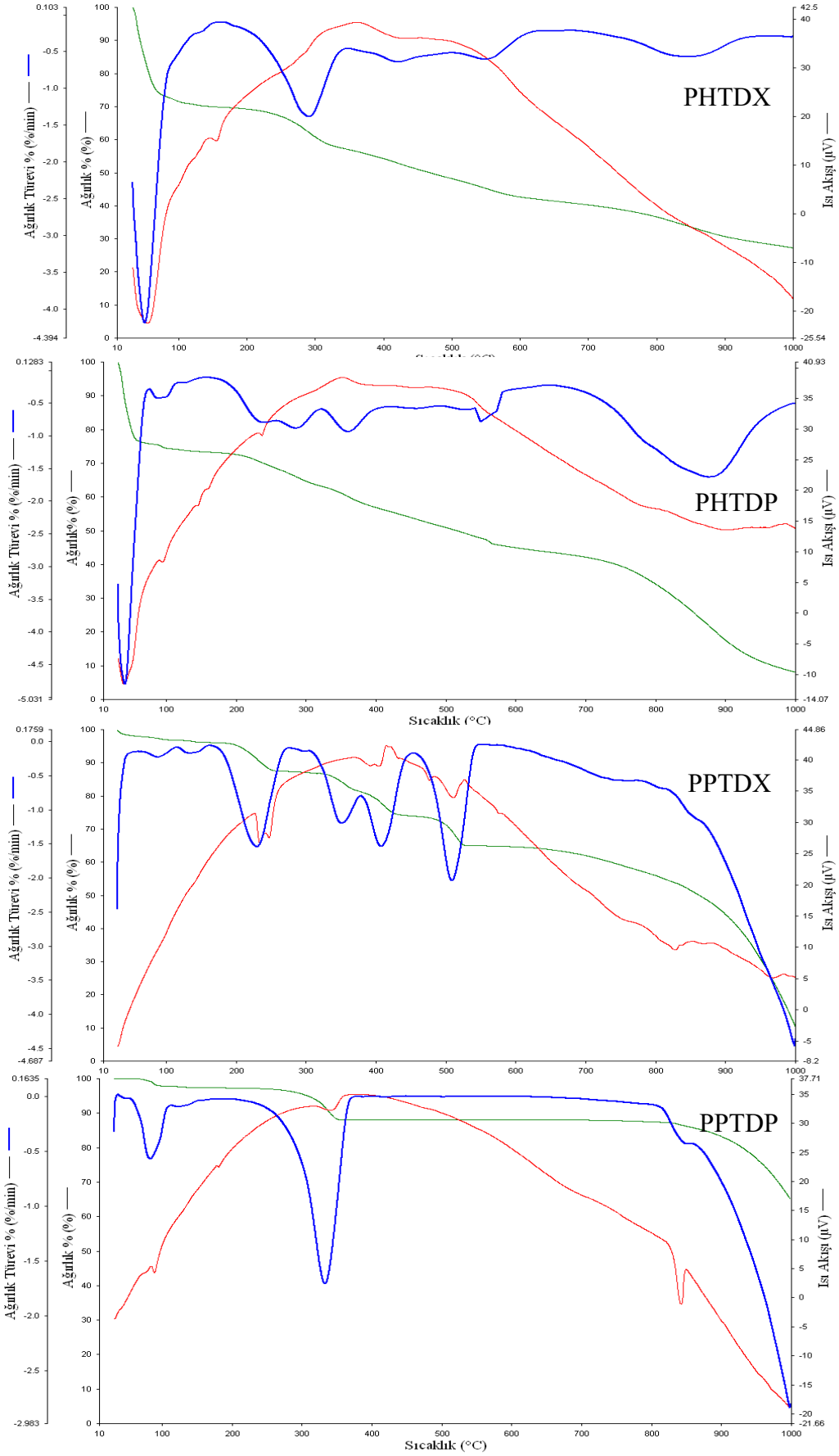
Madde	T_{on} (°C)	T_{max} (°C)	T_{50} (°C)	T_{20} (°C)	% Kalıntı
HT	158	578	578	277	34,81

Çizelge 4.5. HT yapı biriminin sıcaklıklara göre % kayıp değerleri

Basamak sayısı	Sıcaklık aralığı	% Kayıp
I. Basamak	125-212	13,28
II. Basamak	212-300	7,59
III. Basamak	300-420	11,24
IV. Basamak	420-1000	32,70

4.2.2.2. Gözenekli Kafes Yapılarına Ait TG, DTG ve DTA Termogramları

Gözenekli polimerlere ait termogramlar Şekil 4.13'te verildi. Termogramlarda Kütle türevi mavi, kütle yeşil ve ısı akışı ise kırmızı renkte gösterildi. Malzemelerin T_{on}, T_{max}, T_{50}, T_{20} ve % kalıntı değerleri Çizelge 4.6'da yer almaktadır. Tablodaki değerlere bakıldığında bozunmaya başlama sıcaklığı en düşük PPTDX'te (198 °C) en yüksek ise PPTDP'dedir (308 °C). PHTDX ve PPTDP'nin %50'lerinden daha azı bozunduğu için ikisinin de T_{50} değeri yoktur. PHTDX için %kalıntı %57.3, PPTDP için ise %66.16'dır.



Şekil 4.13. Gözenekli Kafes yapılara ait termogramlar

Çizelge 4.6. . Malzemelerin T_{on}, T_{max}, T_{50}, T_{20} ve % kalıntı değerleri

Malzeme	T_{on} (^{o}C)	T_{max} (^{o}C)	T_{50} (^{o}C)	T_{20} (^{o}C)	% Kalıntı
PHTDX	240	845	-	468	57.3
PHTDP	209	875	858	443	34,62
PPTDX	198	998	885	409	14,02
PPTDP	308	998	-	943	66,16

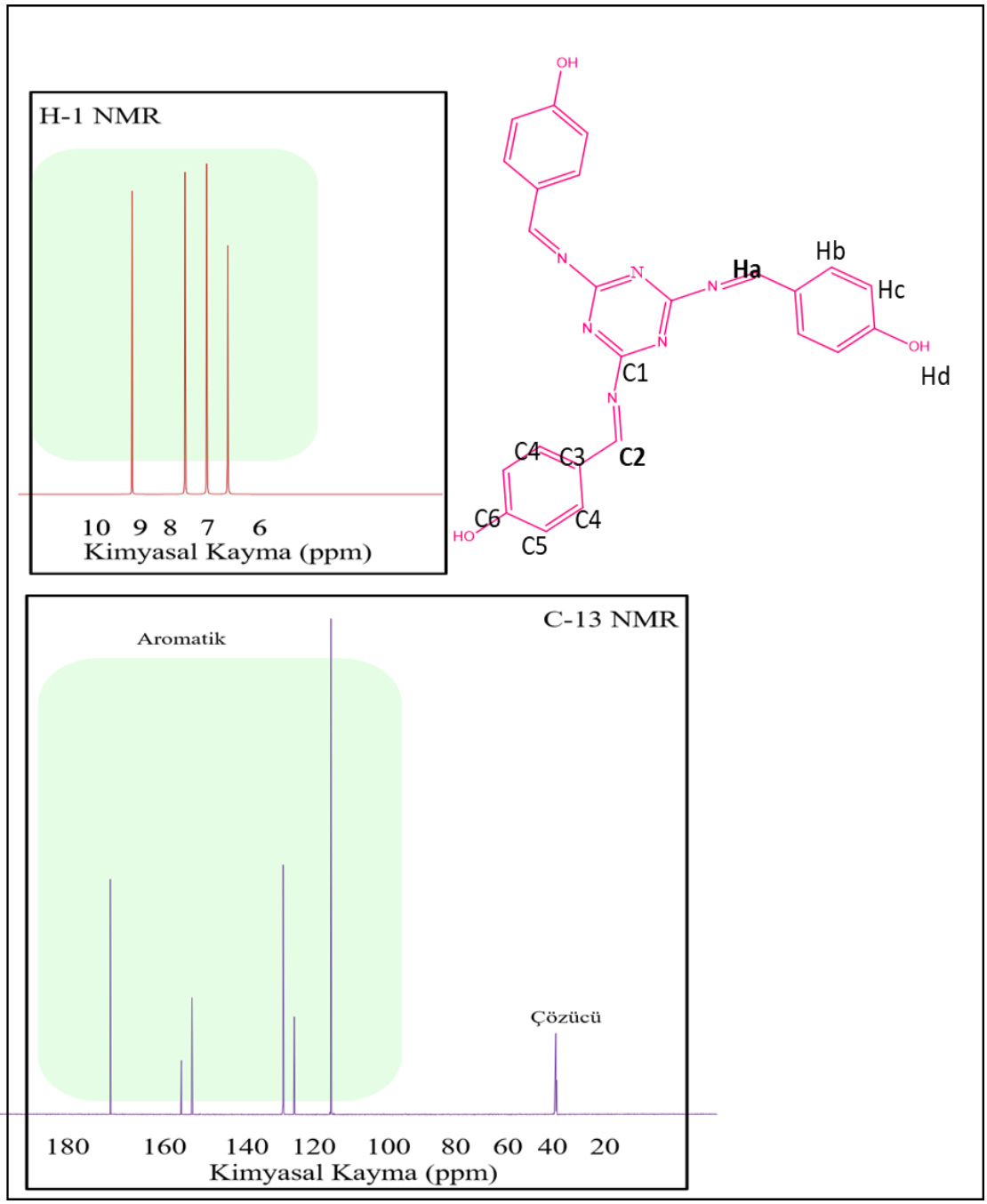
Çizelge 4.7. Kafes yapıların termogram değerleri

PHTDX	**Basamak sayısı**	**Sıcaklık aralığı**	**% kayıp**	**T_{max} (ºC)**	**Endo (ºC): 155**
	I. Basamak	150-350	13,02		
	II. Basamak	350-500	8,74		
	III. Basamak	500-685	7,58		
	IV. Basamak	685-1000	13,36		
PHTDP	**Basamak sayısı**	**Sıcaklık aralığı**	**% kayıp**	**T_{max} (ºC)**	**Endo(ºC): 148**
	I. Basamak	150-320	1,011	284	
	II. Basamak	320-420	7,64	358	
	III. Basamak	420-650	12,06	550	
	IV. Basamak	650-1000	35,58	875	
PPTDX	**Basamak sayısı**	**Sıcaklık aralığı**	**% kayıp**	**T_{max} (ºC)**	**Endo (ºC): 234, 404, 508, 827**
	I. Basamak	150-290	9	229	
	II. Basamak	290-455	13,31	407	
	III. Basamak	455-555	8,98	508	
	IV. Basamak	555-1000	54,71	998	
PPTDP	**Basamak sayısı**	**Sıcaklık aralığı**	**% kayıp**	**T_{max} (ºC)**	**Endo (ºC): 181, 841**
	I. Basamak	100-710	9,89	284	
	II. Basamak	710-1000	22,93	358	
				550	
				875	

4.2.3. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Spektrumları

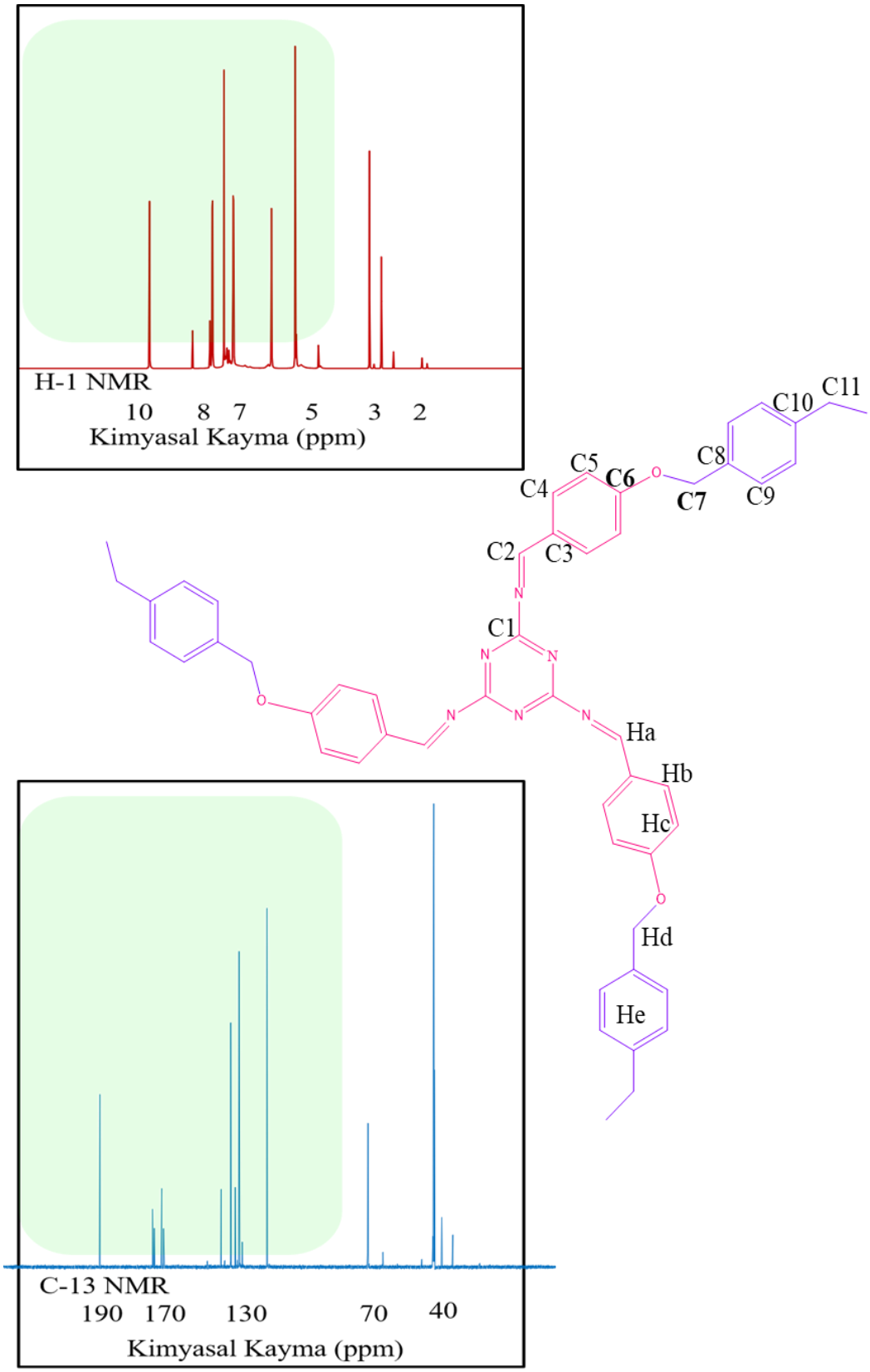
Sentezi gerçekleştirilen tüm maddelerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumlarına ait değerler Çizelge 4.11'de verildi ve ayrıca Şekil 4.14-4.18'te ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları ile beraber polimerlerin yapıları verildi.

Şekil 4.14'te 167.35 nm'de oluşan carbon piki ve 6.14 nm'deki proton piki melamin ve 4-Hidroksibenzaldehit arasında imin bağının kurulduğunu göstermektedir.



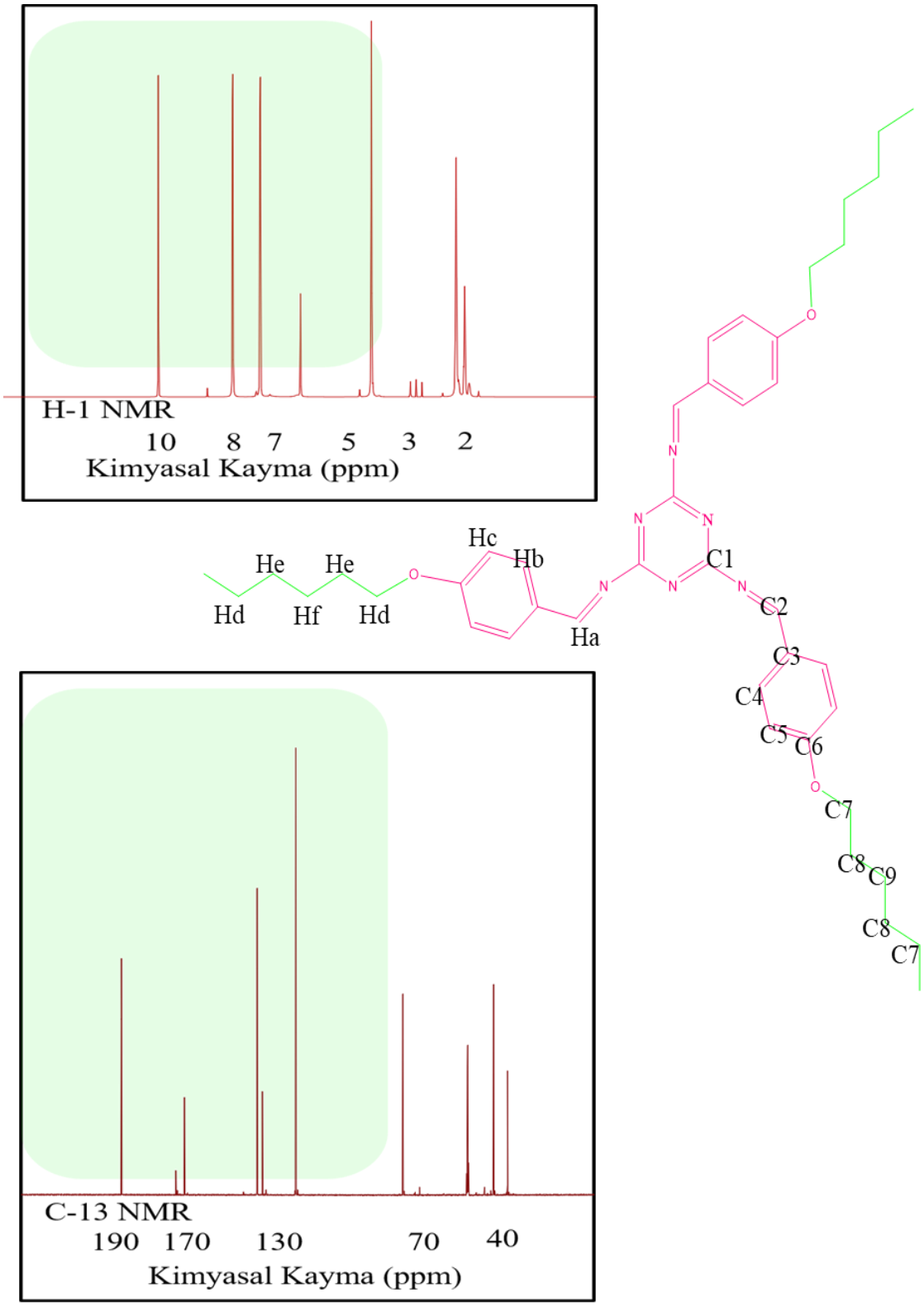
Şekil 4.14. HT monomerine ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları

Şekil 4.15'te yer alan PHTDX'e ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları ve ağ yapısının bir kesiti üzerinde karbon ve proton göstergeleri yerleştirildi. Sentesi gerçekleştirilen HT monomeri ile aromatik yapılı ikincik yapı birimi arasında gerçekleşen HBR eliminasyonu sonucu eterik fonksiyon oluşumu gerçekleşti. Oluşan PHTDX yapısına ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları ayrıca Çizelge 4.8'de de verildi.



Şekil 4.15. PHTDX'e ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları

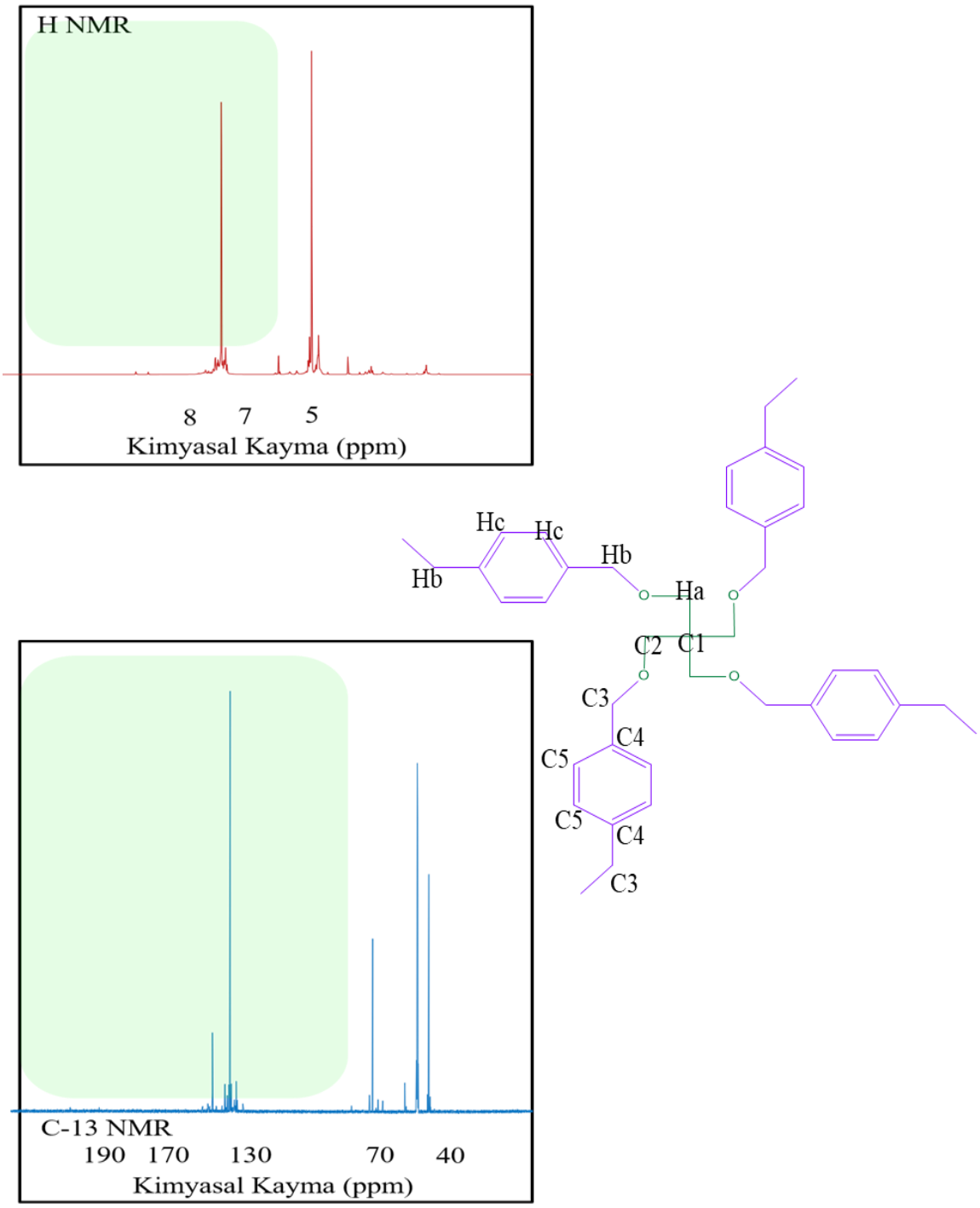
Şekil 4.16’da yer alan PHTDP’ye ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları ve ağ yapısının bir kesiti üzerinde karbon ve proton göstergeleri yerleştirildi. Sentesi gerçekleştirilen HT monomeri ile aromatik yapılı ikincik yapı birimi arasında gerçekleşen HBR eliminasyonu sonucu eterik fonksiyon oluşumu gerçekleşti. Oluşan PHTDP yapısına ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları ayrıca Çizelge 4.8’de de verildi.



Şekil 4.16. PHTDP'ye ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları

Şekil 4.17'da yer alan PPTDX'e ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları ve ağ yapısının bir kesiti üzerinde karbon ve proton göstergeleri yerleştirildi. Sentesi gerçekleştirilen HT monomeri ile aromatik yapılı ikincik yapı birimi arasında gerçekleşen

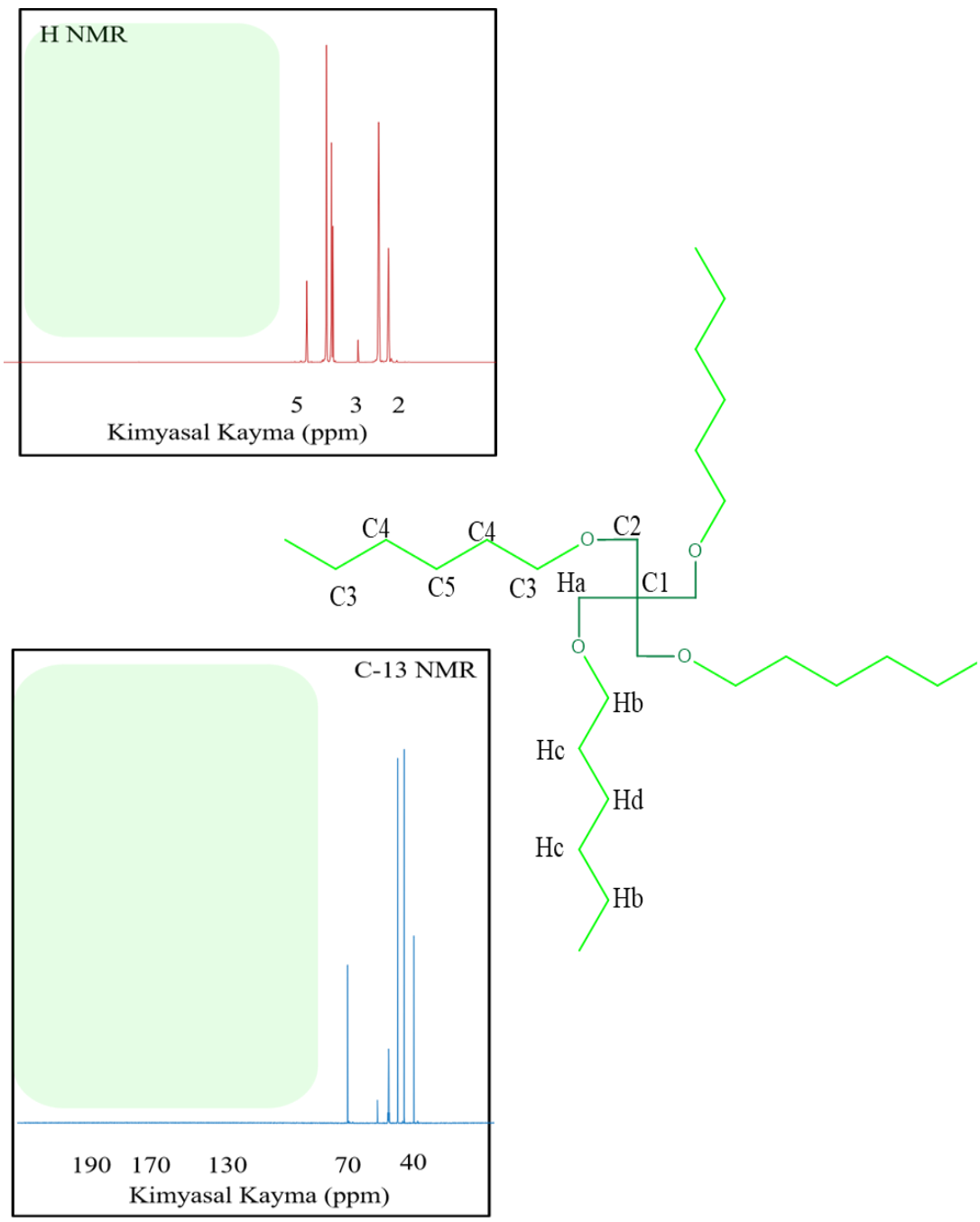
HBR eliminasyonu sonucu eterik fonksiyon oluşumu gerçekleşti. Oluşan PPTDX yapısına ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları ayrıca Çizelge 4.8'de de verildi.



Şekil 4.17. PPTDX'e ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları

Şekil 4.18'de yer alan PPTDP'ye ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları ve ağ yapısının bir kesiti üzerinde karbon ve proton göstergeleri yerleştirildi. Sentesi gerçekleştirilen HT monomeri ile aromatik yapılı ikincik yapı birimi arasında gerçekleşen

HBR eliminasyonu sonucu eterik fonksiyon oluşumu gerçekleşti. Oluşan PHTDP yapısına ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları ayrıca Çizelge 4.8'de de verildi.



Şekil 4.18. PPTDP'ye ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları

Çizelge 4.8. Malzemelerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Spektrumları

Yapının Adı	^{13}C NMR	Kimyasal Kayma (ppm)	^{1}H NMR	Kimyasal Kayma (ppm)
HT	C1	191.62	Ha	6.14
	C2	167.35	Hb	7.72
	C3	163.72	Hc	6.93
	C4	131.59	Hd	9.69
	C5	116.29		
	C6	128.78		
PHTDX	C1	191.78	Ha	7.42
	C2	167.84	Hb	7.85(d)
	C3	167.05	Hc	7.16
	C4	136.63	Hd	5.20
	C5	132.26	He	7.42
	C6	163.66	Terminal OH	9.81
	C7	169.91		
	C8	162.82		
	C9	130.23		
	C10	127.00		
	C11	115.74		
PHTDP	C1	191.67	Ha	9.84
	C2	167.90	Hb	7.82
	C3	164.09	Hc	7.08
	C4	132.24	Hd	5.96
	C5	115.33	He	3.39
	C6	129.44	Hf	1.77
	C7	68.46		
	C8	28.71		
PPTDX	C1	45.99	Ha	3.36
	C2	34.09	Hb	4.68(s)
	C3	61.46	Hc	7.40
	C4	138.57		
	C5	129.44		
PPTDP	C1	45.91	Ha	4.19
	C2	35.25	Hb	3.51
	C3	61.63	Hc	3.33
	C4	31.76	Hd	1.81
	C5	26.69		

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında polifonksiyonlu ikincil yapı birimleri kullanılarak gözenekli ve kafes yapılı kovalent organik polimerler sentezlenip karakterizasyonları yapıldı.

Elde edilen veriler doğrultusunda sentez işlemlerinin başarıyla gerçekleştiği gözlemlendi.

Mevcut gözenekli kafes yapılardan farklı olarak yapısında eterik fonksiyon ve imin bağı içeren yapıların sentezi gerçekleştirildi.

Bir imin, bir karbon azot çift bağı içeren fonksiyonel bir grup veya kimyasal bileşiktir. Azot atomu bir hidrojene veya bir organik fonksiyonel gruba (R) bağlanabilir. Bu grup bir hidrojen atomu değilse, bileşik Schiff bazı olarak adlandırılabilir. Iminler tipik olarak birincil aminler ve aldehitler ve daha az yaygın olan ketonların yoğunlaştırılmasıyla hazırlanır. İmin bağı yapısında bulunduğu polimerlere paramagnetizma,yarı iletkenlik, yüksek enerjilere direnç gösterme, yüksek ışık direnci, optik karakteristik, ısıl dengeleyicilik ve yapışkanlık gibi özellikler kazandırır.

Eter iki aynı veya farklı alkil veya aril grubuna bağlı bir oksijen atomu içeren organik bir bileşiktir. Bağıl moleküler kütleleri alkollerinkinden çok daha düşüktür. Eter molekülleri hidrojen bağı sayesinde suda karışabilir veya çözünebilir özelliğe sahiptir. Doğada genellikle asal davranış gösterirler. Eter fonksiyonu, yapısında bulunduğu polimere Elastiklik, suda iyi çözünme ve optik uygulamalarda kullanılabilme gibi özellikler kazandırır. Ayrıca eter polimerleri, yarı iletken yapılar içerdiğinden elektronik, optoelektronik, elektro-aktif ve fotovoltaik uygulamalarda kullanılabilir. Günümüze kadarki gözenekli polimer çalışmaları ile kıyaslandığında yapısında eter fonksiyonu içeren gözenekli yapıların suda iyi çözünme ve esnek gözenek şekli sayesinde uygulama alanlarının değişiklik gösterdiği görülmektedir.

Mevcut COF malzemelerinin fiziksel özellikleri bakımından ayarlanabilir gözenek boyutu, şekli ve fonksiyonu, geniş uygulama alanları, dayanıklılık ve kararlılık özellikleri ön planndadır.

İmin Esaslı Kafesler genel olarak, çoğu organik çözücüler içinde oldukça stabildir ve suya, asidik ve bazik koşullara duyarsızdır. Kafes içindeki azot atomları bir dizi metal iyonu ile koordine edilebilir. İmin bağlı kafeslerde, C=N bağı kısmen pozitif yüklü karbon ve negatif yüklü azot verecek şekilde polarize edilebilir. Böylece çok sayıda yüklü grubun toplanması, elektrostatik itmeye neden olur ve bu durum yapıyı kararsızlaştırır.

Eter Esaslı Kafesler genel olarak, yapısındaki oksijen miktarına bağlı olarak suda iyi çözünür veya homojene yakın bir şekilde dağılır. Bu malzemelerin kaynar su, güçlü asitler ve bazlar, oksidasyon ve indirgenme koşulları dahil olmak üzere sert kimyasal ortamlara karşı kararlı olduğu gösterilmiştir. Kararlılıkları, zeolitler, metal-organik çerçeveler ve kovalent organik çerçeveler gibi bilinen diğer kristalimsi gözenekli malzemelerin performansını aşar. İşlevselleştirilmiş eter içerikli kafesler yüksek stabilite ve geri dönüştürülebilirlik özellikleri gösterebilir. Bu malzemelerin bir ön uygulaması antibiyotiklerin sudan geniş bir pH aralığında uzaklaştırılmasıyla gösterilmiştir.

Tez çalışmasında sentezi gerçekleştirilen HT ikincil yapı birimi ile yapılan geçmiş çalışmalarda, HT içeren polimerlerin alev geciktirici özellik gösterdiği saptanmıştır. Bu özelliği sayesinde, elektronik cihazlarda ve alev alması muhtemel ortamlarda uygulanmasının uygun olduğu düşünülmektedir (Xiong ve ark. 2012). Bunlara ek olarak günümüze kadar yapılan çalışmalarda imin ve/veya eterik fonksiyon içeren gözenekli kafes yapılar incelendiğinde ayırma, saflaştırma, partikül sentezi, optik uygulamalar, katalizör, depolama, taşıma, yüzey kaplama, sensor, foton iletimi, geçici kapasitif performans, yüksek özgül kapasitans özellik, elektrokataliz, elektrot, süper kapasitör elektrot, gaz depolama ve ayırma, fotoelektrik fonksiyon, floresan sensörleri, ilaç iletimi, boya ve toksik madde adsorpsiyonu gibi geniş uygulama alanları olduğu belirlenmiştir.

KAYNAKLAR

Banerjee A. Panda S., Sidhantha M., Chakrabarti S., Chadhuri B., , Bhattacharjee S. (2010). Utilisation of eggshell membrane as an adsorbent for carbon dioxide. *International Journal of Global Warming*(2), 252-261.

Dawson R., Cooper A. I., Adams D. J. (2012). Nanoporous organic polymer networks. *Progress in Polymer Science, 37*(4), 530-563.

Ding S.Y., Wang W. (2013). Covalent organic frameworks (COFs): from design to applications. *Chemical Society Reviews*, 548-568.

Ebewele R. O. (2000). *Polymer Science and Technology.* Benin City, Nigeria: CRC press.

Feng X., Ding X., , Jiang D. (2012). Covalent Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.*(41), 6010-6022.

Guan X., Li H., Ma Y., Fang Q., Yan Y., Valtchev V., Qiu S. (2019). Chemically stable polyarylether-based covalent organic frameworks. *Nature Chemistry*(11), 587-594.

Guo H., Wang M., Xue R., Yao J., Wang X., Zang L., Yang W. (2019). A new COF linked by an ether linkage (–O–): synthesis, characterization and application in supercapacitance. *RSC Advances, 24*(9), 13458-13464.

Huang N., Wang P., Jiang D. (2016). Covalent organic frameworks: a materials platform for structural and functional designs. *Nature Reviews Materials, 1*(10), 16068.

Kaya İ., Boz M. E., Kolcu F. (2018). 3-Aminopropyltriethoxysilane-mediated (phenoxy-imine) polymers: synthesis and characterization. *Polymer Bulletin, 4*(76), 1651-1674.

Kaya İ., Koyuncu, S. (2009). Synthesis and Characterization of Imine-Coupled Polyphenols Containing Carbazole Units. *Journal ofAppliedPolymer Science,*(113), 1975-1985.

Kaya İ., Şenol, D. (2015). Synthesis and characterization of azomethine polymers containing ether and ester groups. *Journal of Saudi Chemical Society, 5*(21), 506-516.

Kleinman E. F. (1991). The Bimolecular Aliphatic Mannich and Related Reactions. E. F.

Kleinman içinde, *Comprehensive Organic Synthesis* (s. 893-951). Groton,USA: Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering.

Middleton J. W., Carlson H. D. (1988). A Publication of Reliable Methods for the Preparation of Organiz Compounnds. *Organic Syntheses* (s. 664). içinde

Sing K., Everett D., Haul R., Moscou L., Pierotti R., Rouquerol J., Siemieniewska T. (1985). Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity (recommendations 1984). *Pure Appl Chem*(57), 603-619.

Smith B. J., Overholts A. C., Hwang N., Dichtel W. R. (2016). Insight into the crystallization of amorphous imine-linked polymer networks to 2D covalent organic frameworks. *Chemical Communications*(52), 3690-3693.

T. C. Milli Eğitim Bakanlığı, T. C. (2011). *Kimya Teknolojisi Aromatik Bileşikler.* Ankara: T. C. Milli Eğitim Bakanlığı.

Walton K. S., Snurr R. Q. (2007). Applicability of the BET method for determining surface areas of microporous metal–organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society, 129*(27), 8552-8556.

Wang Z., Liu J., Chen X., Wan J., Qian Y. (2005). A Simple Hydrothermal Route to Large-Scale Synthesis of Uniform Silver Nanowires. *Chemistry A European Journal*(11), 160-163.

Xiong Y., Zhuojuan J., Yanyan X., Xuyong Z., Weijian X. (2012). Development of a DOPO-containing melamine epoxy hardeners and its thermal and flame-retardant properties of cured products. *Journal of Applied Polymer Science, 127*(6), 4352-4358.

Yaghi O. M., Diercks, C. S. (2017). The atom, the molecule, and the covalent organic framework. *Science, 355*(6328), 1-9.

Yaghi O. M., Cote A. P., Benin A. I., Ockwig N. W., O'Keeffe M., MatzGer, A. J. (2005). Porous, crystalline, covalent organic frameworks. *Science, 5751*(310), 1166-1170.

Yaghi O. M., O'Keeffe M., El-Kader, H. M., Hunt J. R., Mendoza-Cortes J. L., Taylor R. E. (2007). Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks. *Science*,

316(5822), 268-272.

Yi Z., Xu X., Zhang K., Tan X., Li X., Ye X., Tang Y. (2013). Green, one-step and template-free synthesis of silver spongelike networks via a solvothermal method. *Materials Chemistry and Physics*(139), 794-801.

Yusran Y., Fang Q., Qiu S. (2018). Postsynthetic Covalent Modification in Covalent Organic Frameworks. *Israel Journal of Chemistry*(58), 971-984.

Zhang H., Cooper A. (2005). Synthesis and applications of emulsion-templated porous materials. *Soft Matter*(1), 107-113.

EKLERİ

EK 1. Sözlü Sunum Sertifikası

International Congress on Fundamental and Applied Sciences

18-22 June 2018 Skopje-Üsküp, Macedonia

icfas2018.intsa.org

Certificate of Oral Presentation

This is to Certify that

Ruhsar Ela İriş

has presented a talk entitled

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION STUDIES OF FRAMEWORKS THAT INCLUDE IMINE AND ETHERIC BASED SECONDARY BUILDING UNITS

during the ICFAS2018 at the International Balkan University, Skopje, Macedonia

Muhammet Kurulay
Conference Chair

EK 2. Sözlü Sunum Özeti

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION STUDIES OF FRAMEWORKS THAT INCLUDE IMINE AND ETHERIC BASED SECONDARY BUILDING UNITS

Ruhsar Ela İriş, İsmet Kaya

Abstract:

Imine and etheric bond provides polymers various distinctive properties, such as pH sensitivity, elasticity, water solubility, reversibility and so forth. Several 2D and 3D porous polymeric substances which contain imine and etheric bond were synthesized through using multiple-functional binary building units. Following monomers were used for synthesis: 2,4,6-tris(4-hydroxybenzimino)-1,3,5-triazine, pentaerythritol, 1,5-dibromopentane, p-xylylene dibromide, and 9,10-dibromoantracene. Applicational advantages of imine bond and etheric bond tried to be predicted through performing following analysis. The structures of synthesized frameworks were determined by FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR and UV-Vis analysis methods. In addition, the surface morphologies were determined by scanning electron microscopy (SEM) images. The number average molecular weight, mass average molecular weight and polydispersity index were identified by Size Exclusion Chromatography (SEC). Optical properties of compounds were determined by UV-Vis and fluorescence spectroscopy measurements. Pore size and surface area measurements were determined by BET analysis. Thermal properties were determined by Thermogravimetric Analysis-Differential Thermal Analysis (TGA-DTA) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) measurements. Also, solubilities of frameworks determined through solubility tests in various solvents.

Keywords: imine bond, etheric bond, porous materials, organic frameworks

General area of research: Polymer Chemistry

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Ruhsar Ela İRİŞ

Doğum Yeri : Konya

Doğum Tarihi : 12.03.1987

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : İ. D. Bilkent Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

R. E. İriş, İ. Kaya, *Synthesis, Characterization and Application Studies of Frameworks That Include Imine and Etheric Based Secondary Building Units*, ICFAS2018, International Congress on Fundamental and Applied Sciences, Üsküp/Makedonya (Sözlü Sunum)

O. F. Ozturk, R. E. İriş, N. Sahiner, *Co, Ni and Cu metal nanoparticle containing cationic p(MTMA) microgel composites as catalyst for H2 generation and nitro compound reductions*, International Conference on Polymer Science and Engineering, New Orleans/USA (Sunum)

İLETİŞİM

E-posta Adresi : elairis@alumni.bilkent.edu.tr