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

BAZI AROMATİK BİLEŞİKLERİN OKSİDATİF POLİKONDENZASYON REAKSİYONU İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Bekir Süleyman SANDAL

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: **05/07/2012**

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

BEKİR SÜLEYMAN SANDAL tarafından **PROF. DR. İSMET KAYA** yönetiminde hazırlanan "**Bazı Aromatik Bileşiklerin Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu ile Sentezi ve Karakterizasyonu**'' başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

_____

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Ahmet Lütfi UĞUR

_____

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Fatih DOĞAN

_____

Jüri Üyesi

Sıra No:
Tez Savunma Tarihi: 05/07/2012

_____

Prof. Dr. İsmet KAYA
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

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.

Bekir Süleyman SANDAL

TEŞEKKÜR

Tez aşamasında, yaptığım deneylerde bilgi ve deneyimlerini benden hiçbir zaman esirgemeyen saygıdeğer hocam, tez danışmanım Prof. Dr. İsmet KAYA'ya sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sürecinde bana vermiş oldukları her türlü destek ve yardımlarından dolayı özellikle Uzm. Dr. Dilek Şenol BAHÇECİ'ye ve Arş. Gör. Dr. Mehmet YILDIRIM'a ve teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerim ve analizlerim esnasında bana her konuda elinden geldiğince yardımcı olmaya çalışan, bilgi birikimini kullanarak beni farklı düşünmeye yönelten Dr. Aysel AYDIN'a çok teşekkür ederim.

Bütün hayatım boyunca bana inanan, eğitim ve öğretim sürecinde benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bekir Süleyman SANDAL

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGE	AÇIKLAMA
2-AF	2-aminofenol
4-AF	4-aminofenol
İPSHK	4-izopropenilsiklohekzil-1-en-1-karbaldehit (perillaldehit)
DTBHB	3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit
2-İPSHMAF	2-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol
4-İPSHMAF	4-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol
2-DTBHİMF	2,4-di-tert-bütil-6{[(2-hidroksifenil)imino]metil}fenol
4-DTBHİMF	2,4-di-tert-bütil-6{[(4-hidroksifenil)imino]metil}fenol
P-2-İPSHMAF	Poli-2-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol
P-4-İPSHMAF	Poli-4-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol
P-2-DTBHİMF	Poli-2,4-di-tert-bütil-6{[(2-hidroksifenil)imino]metil}fenol
P-4-DTBHİMF	Poli-2,4-di-tert-bütil-6{[(4-hidroksifenil)imino]metil}fenol
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	Diferansiyel Termogravimetri

SEC	Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi
CV	Döngüsel Voltametri
ppm	Milyonda Bir Kısım
E_g	Optik Bant Bosluğu
E'_g	Elektrokimyasal Bant Bosluğu
HOMO	En Yüksek Dolu Molekül Orbitali
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Orbitali
PDI	Polidisperslik İndeksi
M_w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
M_n	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
°C	Santigrat Derece

ÖZET

BAZI AROMATİK BİLEŞİKLERİN OKSİDATİF POLİKONDENZASYONU İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

BEKİR SÜLEYMAN SANDAL
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA
05/07/2012, 76

Bu çalışmada 4-izopropenilsiklohekzil-1-en-1-karbaldehit (perillaldehit) ve 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit'in 2-aminofenol ve 4-aminofenol ile kondenzasyon reaksiyonlarından Schiff bazı bileşikleri sentezlendi. Bu Schiff bazlarından, oksidatif polikondenzasyon yolu ile poliiminler sentezlendi. Oksidant olarak; sodyum hipoklorit (NaOCl) kullanıldı. Polimerler 70°C sıcaklıkta THF içerisinde sentezlendi. Sentezlenen bütün Schiff bazları ve polimerlerinin çözünürlük testleri; aseton, THF, kloroform, asetonitril, metanol, etil asetat, n-hekzan ve DMSO'da gerçekleştirildi. Bütün bileşiklerin yapıları, FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve CV teknikleri ile aydınlatıldı. Ayrıca Schiff bazları ve polimerlerinin termal özellikleri, TGA, DTG, DTA ve DSC analizleri ile karakterize edildi. Elde edilen bileşiklerin fotolüminesans (PL) özellikleri DMSO'daki çözeltilerinden belirlendi. Elde edilen polimerlerin sayıca ortalama molekül kütlesi, ağırlıkça ortalama molekül kütlesi ve polidisperslik indeksi değerleri, büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ölçümlerinden belirlendi.

Anahtar sözcükler: Schiff bazı, poliiminler, oksidatif polikondenzasyon.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION WITH OXIDATIVE POLYCONDENSATION SOME OF THE AROMATIC COMPOUNDS

BEKİR SÜLEYMAN SANDAL
Çanakkale Onsekiz Mart University
Graduate School of Sciences and Engineering
Department of Chemistry, Thesis of Master Science
Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

05/07/2012, 76

Schiff base compounds were synthesized by condensation reaction of 2-aminophenol and 4-aminophenol compounds with 4-isopropenylclohexyl-1-en-1-carbaldehiyde and 3,5-di-tert-butyl-2-hydroxybenzaldehyde. Polyimines were synthesized from Schiff bases by oxidative polycondensation. Sodium hypochlorite (NaOCl) and air were used as oxidant. Polymers were synthesized in THF medium at 70°C. Solubility tests of all the synthesized Schiff bases and polymers were performed in acetone, THF, chloroform, acetonitrile, methanol, etylacetate, n-hexane and DMSO. The structures of all compounds were determined by FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR and CV techniques. In addition, thermal properties of Schiff bases and polymers were characterized with TGA, DTG, DTA and DSC analysis. Photoluminesans (PL) properties of the synthesized compounds were determined in solution forms in DMSO. 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).

Keywords: Schiff base, poly(imine), oxidative polycondensation.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU …… ii

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI …… iii

TEŞEKKÜR …… iv

SİMGELER VE KISALTMALAR …… v

ÖZET …… vii

ABSTRACT viii

BÖLÜM 1-GİRİŞ …… 1

BÖLÜM 2-ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR …… 4

2.1. Schiff Bazları ve Schiff Bazları İle İlgili Yapılan Çalışmalar 4

2.2. Poliiminler ve Poliiminlerle İlgili Yapılan Çalışmalar…… 7

2.3. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları İle İlgili Yapılan Çalışmalar... 13

BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM……..... 21

3.1. Materyal …… 21

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ……..... 21

3.1.2. Kullanılan Aletler …… 21

3.2. Yöntem ……..……..... 22

3.2.1. 2-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol'ün sentezi…… 22

3.2.2. 4-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol'ün sentezi…… 22

3.2.3. 2,4-di-tert-bütil-6-{[(2-hidroksifenil)imino]metil}fenol'ün sentezi…… 22

3.2.4. 2,4-di-tert-bütil-6-{[(4-hidroksifenil)imino]metil}fenol'ün sentezi…… 23

3.2.5. Poli-2-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol'ün sentezi…… 23

3.2.6. Poli-4-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol'ün sentezi…… 24

3.2.7. Poli-2,4-di-tert-bütil-6-{[(2-hidroksifenil)imino]metil}fenol'ün sentezi…… 24

3.2.8. Poli-2,4-di-tert-bütil-6-{[(4-hidroksifenil)imino]metil}fenol'ün sentezi…… 25

3.2.9. Elektrokimyasal Özellikler.....…..…… 25

3.2.10. Optik Özellikler……..…..……..…… 26

3.2.11. Çözünme Testi ……..…..……..…… 26

BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA …… 28

4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri …… 28

4.1.1. 2-İPSHMAF ve P-2-İPSHMAF'nin FT-IR spektrumu ………. 28

4.1.2. 4-İPSHMAF ve P-4-İPSHMAF'nin FT-IR spektrumu …….. 29

4.1.3. 2-DTBHİMF ve P-2-DTBHİMF'nin FT-IR spektrumu 30

4.1.4. 4-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF'nin FT-IR spektrumu 31

4.1.5. 2-İPSHMAF ve P-2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumları..... 33

4.1.6. 4-İPSHMAF ve P-4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumları 36

4.1.7. 2-DTBHİMF ve P-2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumları 39

4.1.8. 4-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumları..... 42

4.1.9. 2-İPSHMAF ve P-2-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR spektrumları..... 45

4.1.10. 4-İPSHMAF ve P-4-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR spektrumları..... 47

4.1.11. 2-DTBHİMF ve P-2-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR spektrumları..... 49

4.1.12. 4-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR spektrumları..... 52

4.2. Sentezlenen Maddelerin Termal Analizleri 55

4.2.1. Sentezlenen Bileşiklerin TGA Eğrileri 55

4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin DTA Eğrileri 57

4.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin DTG Analizleri 59

4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri 60

4.3. Elde Edilen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri 61

4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Özellikleri 64

4.5. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi 67

4.6. Sentezlenen Polimerlerin SEC Analizleri 68

BÖLÜM 5-SONUÇ VE ÖNERİLER 70

KAYNAKLAR 72

Çizelgeler I

Şekiller…….. III

Özgeçmiş ……..……..... VII

BÖLÜM 1
GİRİŞ

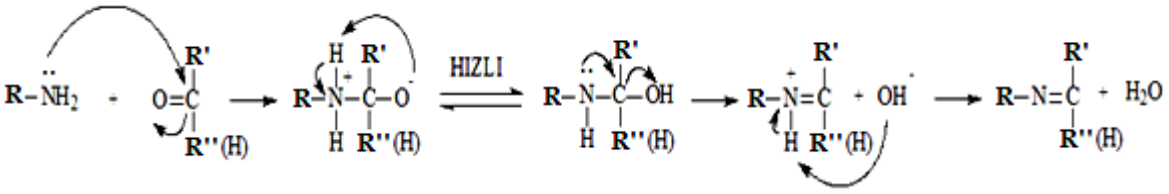
Polimerler en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Çok sayıda tekrarlanan "mer" veya "monomer" adı verilen basit birimlerden oluşur. Polimerler, günlük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

Konjuge yapılı polimerler, elektronik, optoelektronik, elektrokimyasal ve lineer olmayan optik özelliklerinden dolayı son yirmi yıl içerisinde yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Bu kojuge yapılı polimerler içerisinde C=N bağının olmasıyla poliazometinler bir başka adıyla poli(Schiff bazları) oluşur (Iwan ve Sek, 2008).

Poliazometinleri ilk olarak Adams ve çalışma arkadaşları sentezlemiştir. Yaptıkları çalışmada, tereftalaldehit, benzidin ve dianisididen poliimin sentezlemiştir (Wang ve ark., 1996).

Poliazometinler yüksek termal kararlılık, yüksek mekaniksel dayanım, metal şelat oluşturma yeteneği, yarı iletkenlik, kristalin ve doğrusal olmayan optik özelliklerden dolayı polimerlerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Genellikle poliazometinler bazı durumlarda özel katalizör kullanımı ve yüksek sıcaklık gibi özel reaksiyon şartları sağlamanın gerekli olduğu bir takım dezavantajlara sahip olan polikondenzasyon reaksiyonları tarafından sentezlenir (Kaya ve ark., 2009). Organik çözücülerde az çözünmesinden dolayı değişik alanlarda uygulanması sınırlıdır. Bu yüzden polimer iskeletinde çözünürlüğü arttıracak yapılar (alkoksi, alkil grupları vs.) içeren, çözünebilen poliazometinler sentezlemiş ve bunların elektriksel iletkenliği, mekaniksel özellikleri gibi bazı özellikler incelenmiştir (Niu ve ark., 2004).

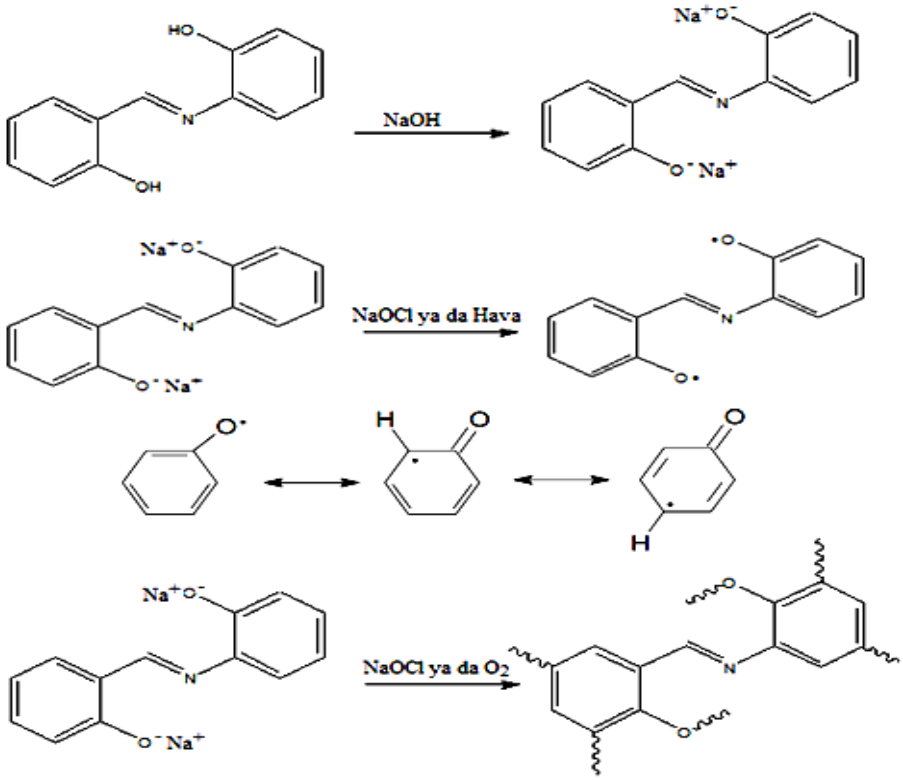
İmin sentezleyebilmek için aldehit ve aminli bileşikler kullanılır. Aminli yapıdaki azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri nükleofil gibi davranarak aldehit karbobuna nükleofilik saldırı gerçekleştirir. Bundan sonra ortamda hızlı bir şekilde yapı kendi içinde düzenlenir ve ortama su çıkışı yapıldığı görülür. Genel olarak Schiff bazı reaksiyon mekanizması Şekil 1'de ki gibidir.



Şekil 1. Schiff bazı reaksiyon mekanizması.

Schiff bazı sentezinden sonra ortama oksidant ilavesiyle aktif uçların radikallendirilmesi sonucu bu aktif uçlardan reaksiyonun ilerlemesi ve polimerlerin (poliimin) sentezlenmesi mümkündür.

Genel olarak poliimin oluşum mekanizması Şekil 2'de verildi.



Şekil 2. Poliiminlerin oluşum mekanizması.

Meydana gelen fenolat anyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitleyicinin etkisiyle fenoksi radikallerine dönüşürler. Radikal oluşumundan sonra molekülün üç farklı mezomeri oluşur. Bu üç farklı radikallerin C-C veya C-O birleşmesi sonucu poliminler oluşur.

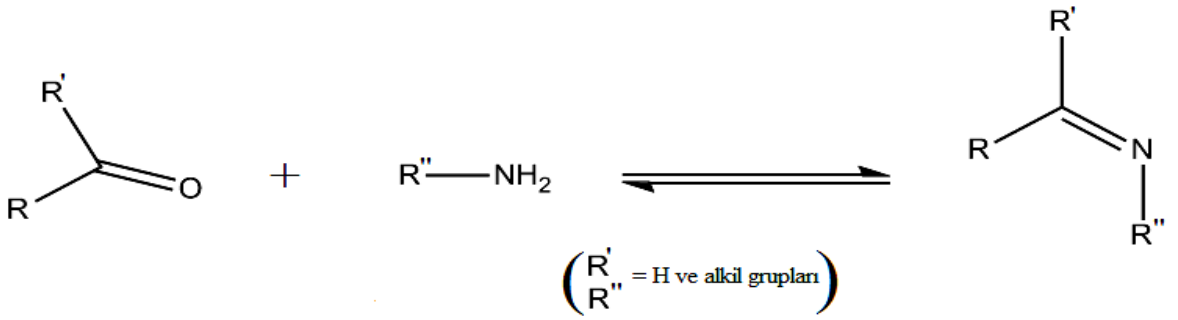
Yapılan bu çalışmada; 4-izopropenilsiklohekzil-1-en-1-karbaldehit (perillaldehit) ve 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit'in 2-aminofenol ve 4-aminofenol ile kondenzasyon

reaksiyonlarından Schiff bazları sentezlendi ve bu bileşiklerden oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu poliiminlerin sentezi gerçekleştirildi.

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazları ve Schiff Bazları ile ilgili Yapılan Çalışmalar

Azometin (-CH=N-) grubu içeren bileşikler Schiff bazları olarak bilinir. Schiff bazları ilk defa 1864'de Huge Schiff tarafından sentezlenmiş ve ligand olarak ilk defa 1930'larda Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır (Ölmez ve Yılmaz, 1998). Schiff bazları, bir aldehit veya ketonun primer amin reaksiyonu sonucu oluşur (Şekil 3).



Şekil 3. Schiff bazı oluşumu.

Schiff bazları boya maddesi, katalizör ve polimer stabilizörleri olarak kullanılır. Ayrıca Schiff bazları, biyolojik aktiviteler, antifungal, antibakteriyal, antimateriyal, antiprolifelatif gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Cleiton M. da Silva ve ark. 2011).

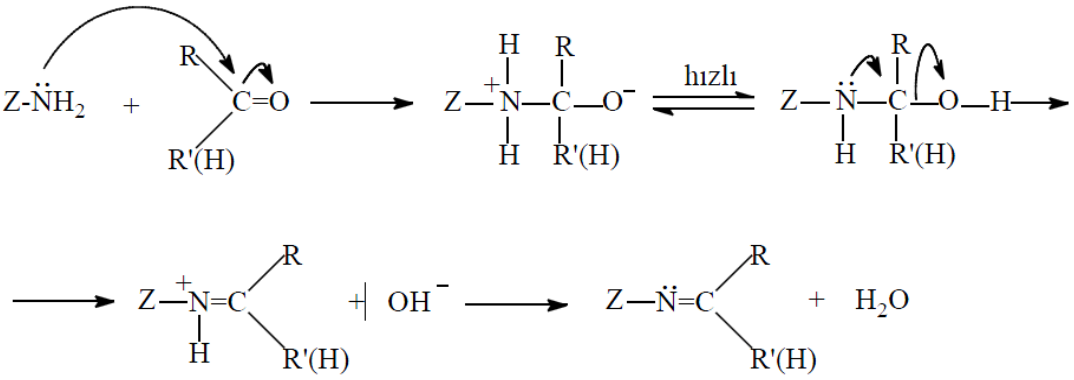
Schiff bazları ve biyolojik olarak aktif komplekslerinin dioksijen taşıyıcı, katalizör, biyolojik makromoleküllerde model sistem, kanser önleyici radyofarmasötik etkilerde ve koordinasyon kimyasında şelat ligandlar olarak kullanıldığı bilinmektedir (Ünaleroğlu ve ark. 2001).

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 (Kamacı, 2009).

Schiff bazları iletken polimerler ve optik maddeleri elde etmede kullanılabilmektedir. Böylece, bu tür bileşikler ile yeni optik ve iletken maddeler sentezlenebilmektedir (Aly ve ark, 2004).

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

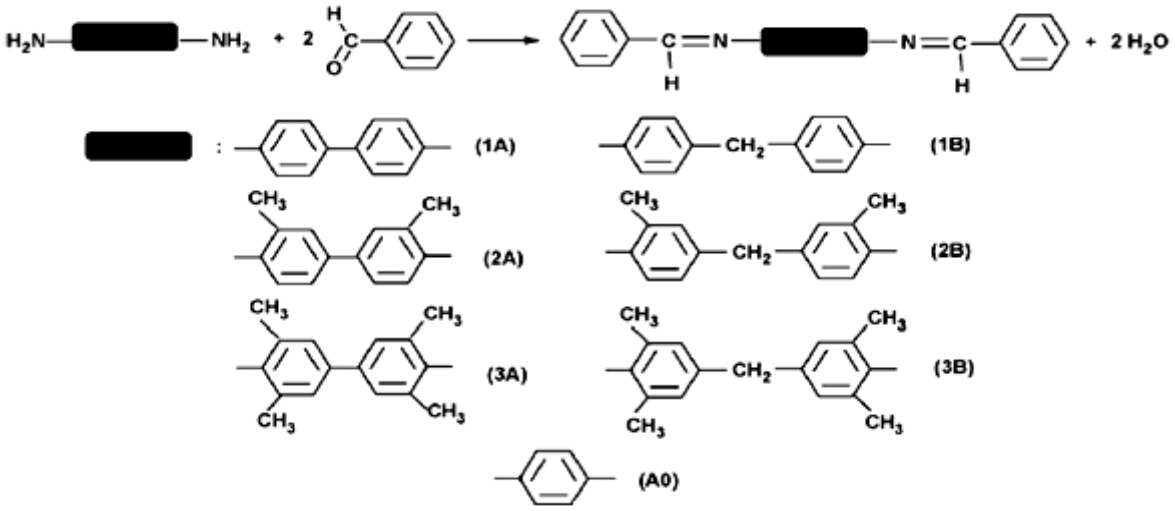
Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları aldol reaksiyonlarına çok benzer. İmin oluşumu, küçük molekül veya suyun ayrılması ile iki veya daha fazla organik bileşikleri birleştiren kondenzasyon reaksiyonlarına örnektir. Schiff bazlarının oluşum mekanizması Şekil 4'de gösterilmiştir (Wade, 1999).



Şekil 4. Schiff bazlarının oluşum mekanizması.

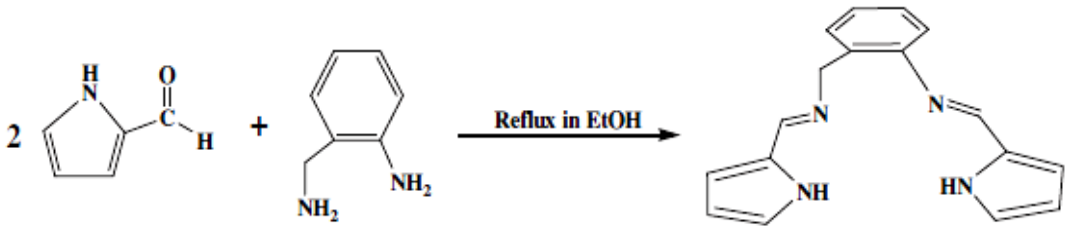
İminlerin sentezi için kullanılan bazı metotlar birkaç avantaja sahiptir. Sulu çözeltide en iyi şartlar altında dengenin yönü genellikle amin ve karbonil yönüne kayabilmektedir. Bu nedenle, iminler bazı uygun susuz çözücülerde yada sıvı aldehit ve aminlerin direkt reaksiyonu ile hazırlanmaktadır. Bu yöntemle sulu çözeltide gerçekleşen reaksiyonlarda oluşan suyu uzaklaştırmak için herhangi bir kurutucu maddenin kullanımına gerek kalmamaktadır (Pesek ve Frost, 1974).

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 (Şekil 5) ve elemental analiz, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR, UV-vis spektroskopisi ölçümleri ile karakterize edilmiştir (Jarzabek ve ark., 2009).



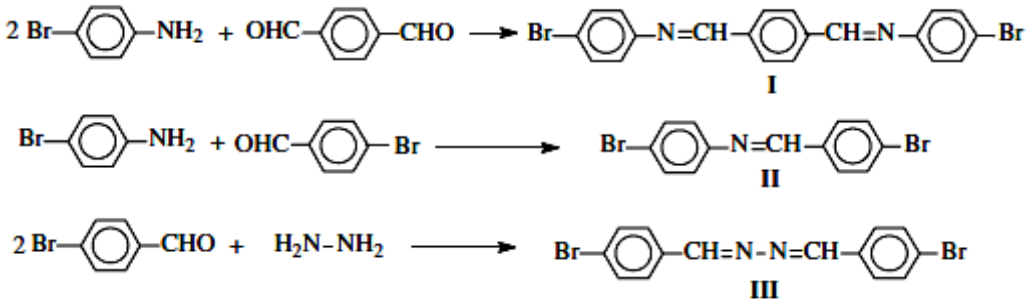
Şekil 5. Benzaldehit ile bazı amin bileşiklerinin reaksiyonu.

Amirnasr ve arkadaşları yakın zamanda yaptıkları çalışmada 2-pirol karboksialdehit ve 2-aminobenzilamin'in kondenzasyonu ile oluşmuş yeni asimetrik bir tetradentat Schiff bazı ligandı N,N'-bis(pirol-2-ilmetilen)-2-aminobenzilamin ile kobalt(III)'ın oluşturduğu kompleksin bir serisini sentezlenmişler (Şekil 6) ve elemental analiz, IR, UV-vis ve ^{1}H NMR spektroskopisi ile karekterize etmişlerdir (Amirnasr ve ark., 2011).



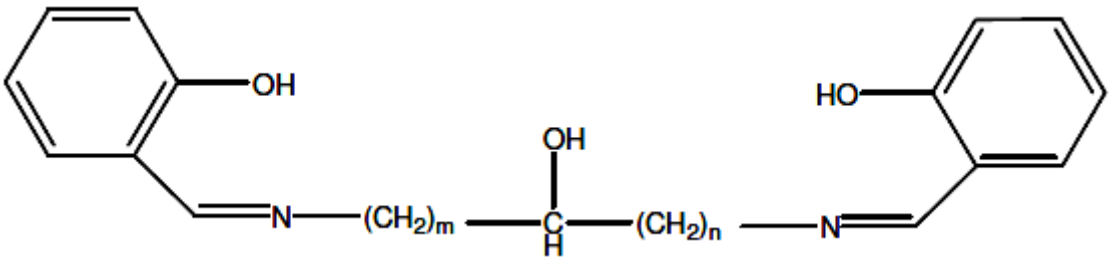
Şekil 6. N,N'-bis(pirol-2-ilmetilen)-2-aminobenzilamin'in sentezi.

Ivanoiu ve ark. tarafından yapılan çalışmada brom atomlu ve Schiff bazı yapılı bazı yeni monomerler *p*-bromoanilin ve *p*-bromobenzaldehit ile dialdehitlerin ya da diaminlerin kondenzasyon katılma reaksiyonu ile elde edilmiştir (Şekil 7). İlgili polimerler Ni ya da Pd katalizli polikondenzasyon reaksiyonları ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ^{1}H-NMR, IR ve UV-vis gibi spektroskopik metodlar ile ve TGA, DSC gibi termal analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir (Ivanoiu ve ark., 2006).



Şekil 7. *p*-bromoanilin ve *p*-bromobenzaldehit ile dialdehitlerin ya da diaminlerin sentezi.

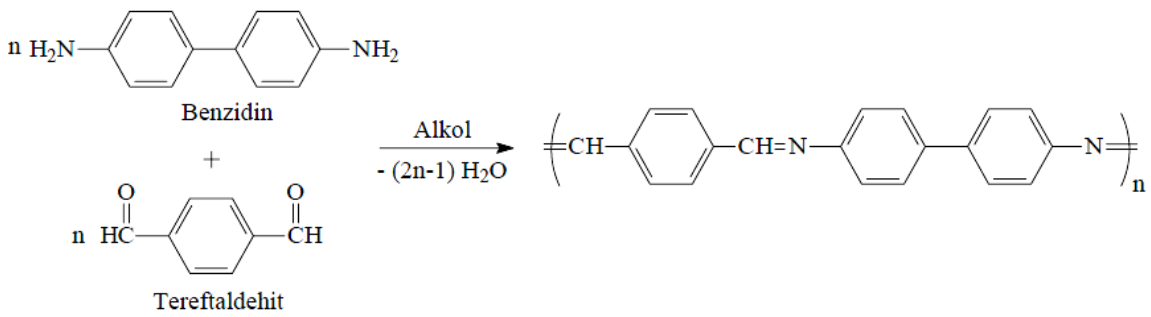
Mikuriya ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada U-alkoksu-U-pirazol köprülü 1,3-bissalisildiamin-2-propanol, 1,4-bissalisildiamin ve 1,3-bissalisildiamin-3-pentanal ile Ni(II) kompleksleri sentezlenip karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. Bu moleküllerin yapı analizi, zincir uzunlukları ve molekül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



Şekil 8. 1,4-bissalisildiamin ve 1,3-bissalisildiamin-3-pentanaldan elde edilen Schiff bazının yapısı.

2.2. Poliiminler ve Poliiminler ile ilgili Yapılan Çalışmalar

Poliiminler konjuge polimerlerin bir örneğidirler ve Schiff bazı polimerleri ya da poliazometinler olarak bilinirler. 1923 yılında Adams ve arkadaşları tarafından poliiminlerden ilk polimer teraftaldehit ile benzidin ve dianisidinin polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 9) (Adams ve ark., 1923).



Şekil 9. Benzidin ve tereftaldehitin polikondenzasyon reaksiyonu ile poliminin sentezi.

Azometin ve imin bağları oldukça ilginç bağlardır. Maddenin geometrik izomeri ve spektral özelliklerini çok fazla etkilerler. Genellikle, imin-tipi bileşikler mekaniksel hareketi ışık enerjisine dönüştüren tek yönlü moleküler fotomotor özellik göstermektedir (Lehn, 2006).

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

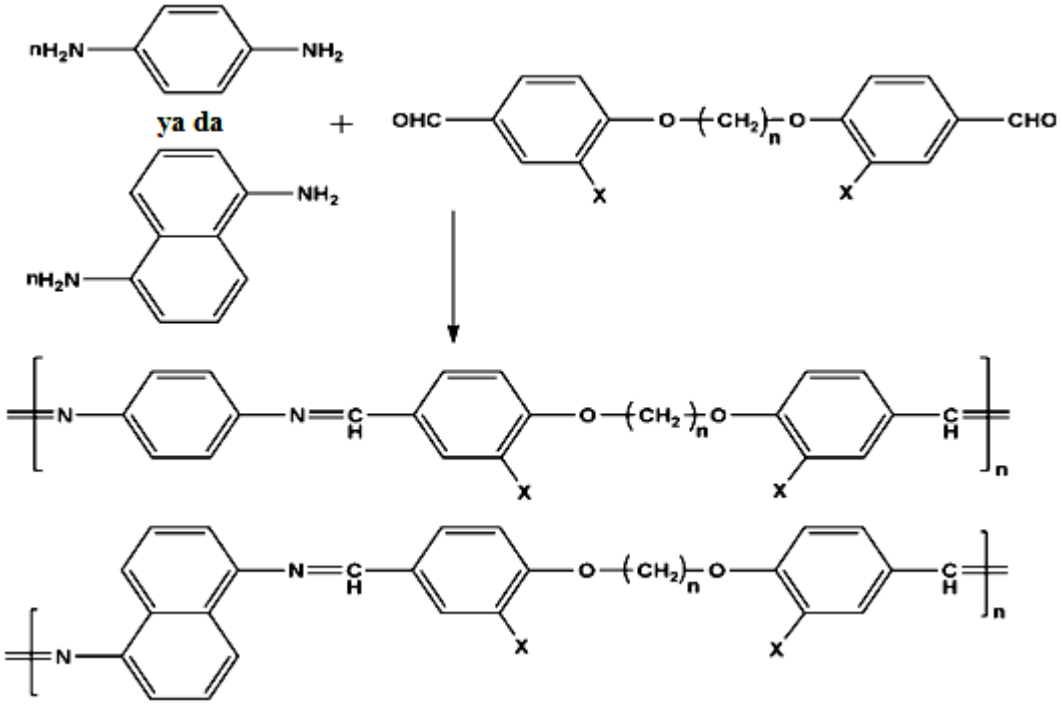
Bu polimerler sadece yüksek performanslı fiber, film haline getirilebilirlik, termal kararlılık ve yüksek dayanıklılıklarından değil aynı zamanda elektronik materyallerle birlikte ümit verici yarı iletkenliklerinden dolayı da cezbedici olmuştur. Bu polimerler genellikle dialdehitler ile diaminlerin katı veya çözelti polikondenzasyon reaksiyonlarıyla sentezlenirler. Poliminler yüksek aromatiklik ve ana zincirde konjuge yapıda heterosiklik sisteme sahiptirler (Kamal ve ark., 2000).

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

Poli(azometinler) PAMs, son yıllarda ışık yayan materyaller, pH sensörleri ve metal bağlayıcı polimer gibi organik elektronik uygulamalar için araştırılmıştır (Yen ve Liou, 2010).

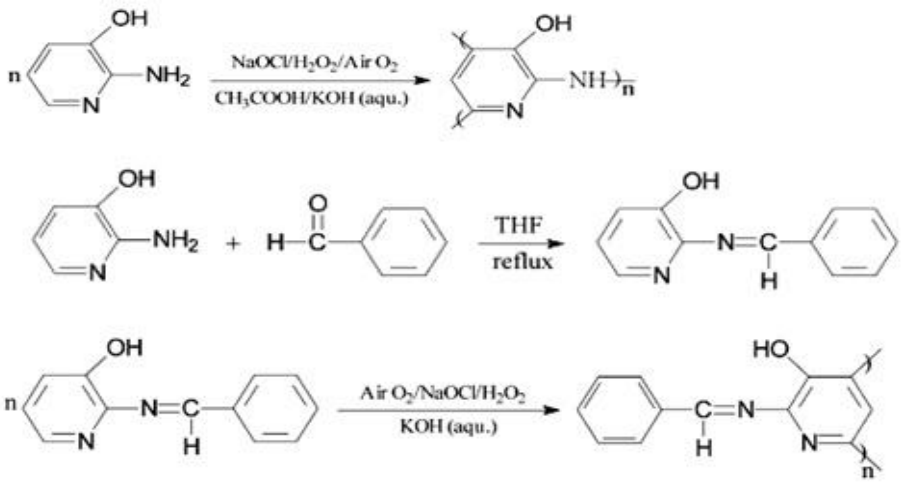
Bazı aldehit ve aminlerin polikondenzasyon reaksiyonuyla 1,5-naftil veya 1,4-fenil birimleriyle azometin birimleri içeren polimerler sentezlenmiştir (Şekil 10). Hem monomerler hemde polimerler IR ve ^{1}H-NMR teknikleriyle karakterize edilmiştir. Termal

davranışlarını incelemek için sentezlenen bütün polimerlerin termogravimetrik analizleri yapılmıştır (Catanescu ve ark., 2001).



Şekil 10. 1,4-diaminobenzen ya da 1,5-naftalendiamin ile bir dialdehitin schiff bazı polimeri sentezi.

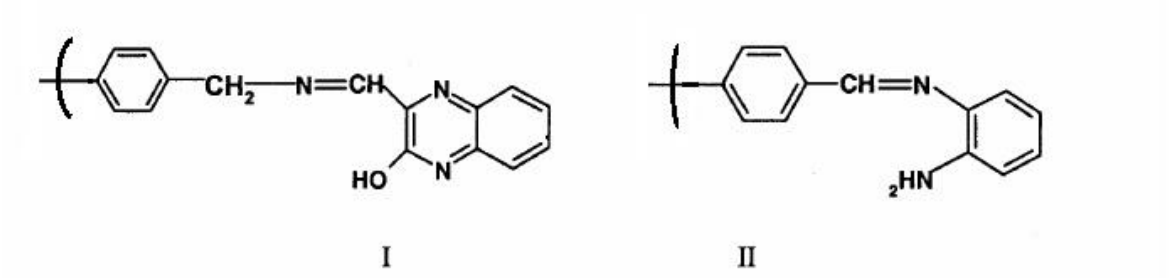
Kaya ve Koça yaptıkları çalışmada, 2-amino-3-hidroksipiridin (AHP) ve 2-[benzildinimino]piridin-3-ol (BIP)'un, hava, NaOCl ve H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartlarını incelenmişlerdir. BIP, 2-amino-3-hidroksipiridin ile benzaldehitin kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. OAHP ve OBIP, 40-90°C arasında bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 11). BIP'in % 95'nin OBIP'ye; AHP'nin % 86'sının OAHP'ye dönüştüğü rapor edilmiştir. OAHP için en iyi verim hava oksidantı, BIP için ise NaOCl oksidantında saptanmıştır. OAHP ve OBIP, FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ve elemental analizleri ile karakterize edilmiştir. TG ve DTA analiz sonuçlarına göre OAHP ve OBIP'nin termooksidatif bozunmaya karşı dirençli olmadıkları yorumu yapılmıştır (Kaya ve Koça, 2004).



Şekil 11. 2-amino-3-hidroksipiridin ve 2-[benzildinimino]piridin-3-ol'ün oksidatif polikondenzasyonu.

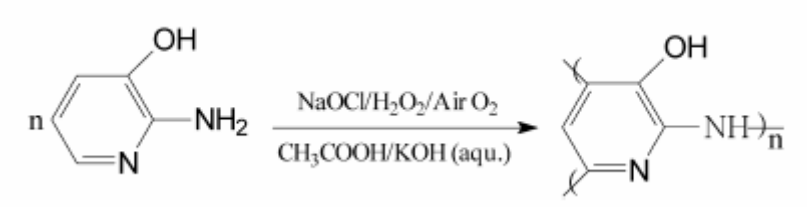
Yapılan bir çalışmada bisdesiloksitereftaldehit ile farklı diaminli bileşikler ile polikondenzasyonundan iki yeni poliazometin sentezlenmiş, ardından sentezlenen bu polimerlerin Neodimyum ile kompleksleri elde edilmiştir. Bu çalışmada polimerlerin ve komplekslerinin yapıları IR ve ^{1}H-NMR spektroskopisi ile aydınlatılmaya çalışılmıştır. Nd komplekslerinin IR spektrumlarında azotla Nd arasındaki koordinasyon nedeniyle polimerlerde gözlenen absorbsiyon değerlerinin daha yüksek dalga sayısı değerlerine kaydığı görülmektedir. PPHBT için gözlenen 1606 ve 1279 cm^{-1}'deki IR soğurma değerleri PPHBT-Nd^{+3} kompleksinde 1609 ve 1306 cm^{-1} değerlerine, PPHPHN için gözlenen 1608,1458, 1357 ve 1069 cm^{-1}'deki IR soğurma değerlerinin ise PPHPHN-Nd^{+3} kompleksinde 1610, 1460, 1359 ve 1098 cm^{-1} değerlerine kaydığı görülmektedir. Çalışmada ayrıca komplekslerin Nd içerikleri kompleksometrik titrasyon ile ölçülmüş ve PPHBT-Nd^{+3} için Nd içeriği %3,95, PPHPHN-Nd^{+3} için Nd içeriği ise %3,09 olarak bulunmuştur (Yang ve ark., 2005).

Suja and Yusuf (2003)'un yaptığı çalışma da poliimin için örnek verilebilir. Araştırmacılar yaptıkları çalışmalarında polistiren destekli iki yeni tür polimer, PSHQAD (I) ve PSOPD (II), sentezlemişlerdir (Şekil 12). PSOPD, bir aldehit bağlı polimer ile o-fenilen diaminin kondensasyonuyla, PSHQAD ise bir amin bağlı polimerin 3-hidroksikinoksalin-2-karboksaldehitin kondenzasyonuyla hazırlanmıştır. Polimer bağlı Schiff bazlarının ayrıca Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri de sentezlenmiştir. Araştırmacılar sentezlenen bileşiklerin katalitik aktiviteye sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

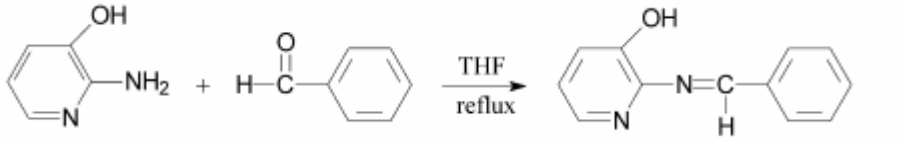


Şekil 12. Polistren destekli iki yeni tür polimer, PSHQAD (I) ve PSOPD (II)

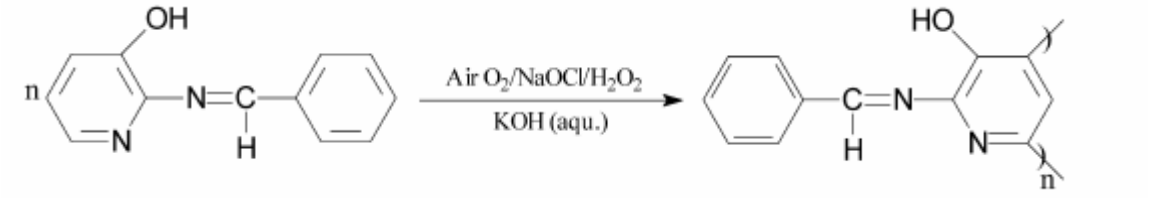
Poliimin senteziyle ilgili diğer bir çalışmada, 2-amino-3-hidroksipiridin (AHP) ve 2-[benzildinimino]piridin-3-ol (BIP), hava oksijeni, NaOCl ve H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir. BIP; 2-amino-3-hidroksipiridin ile benzaldehit'in kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. OAHP ve OBIP 40-90°C arasında bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. BIP'in %95'i OBIP'ye; AHP'nin ise %86'sının OAHP'ye dönüştüğü rapor edilmiştir. OAHP için en iyi verim hava oksijeni iken, BIP için ise NaOCl olduğu saptanmıştır. OAHP ve OBIP, FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ve elemental analizleri ile karakterize edilmiştir. TG ve DTA analiz sonuçlarına göre OAHP ve OBIP'nin termooksidatif bozunmaya karşı dirençli olmadıkları yorumu yapılmıştır (Koça ve ark., 2004).



Şekil 13. Oligo-2-amino-3-hidroksipridin (AHP) sentezi.

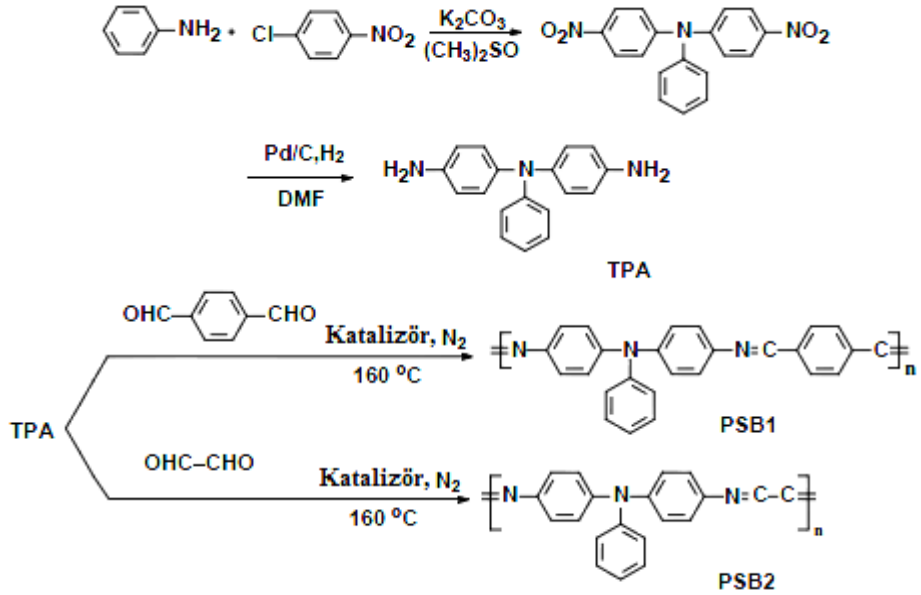


Şekil 14. 2-[benzildinimino]piridin-3-ol (BIP) sentezi.



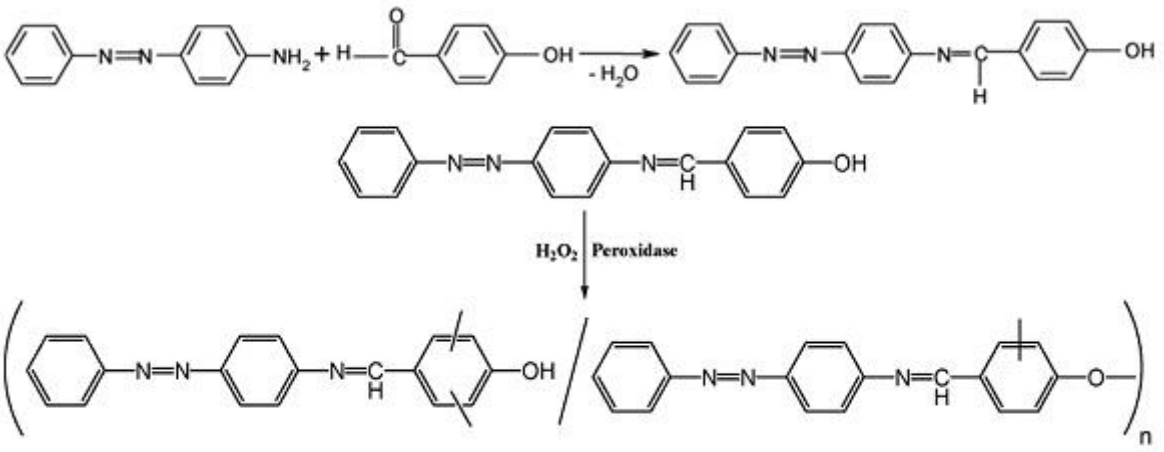
Şekil 15. Oligo-2[benzildinimino]piridin-3-ol (OBIP) sentezi.

Niu ve arkadaşları, konjuge yapılı poliazometin bileşikleri, 4,4'-bisamin-trifenilamin ve dialdehit arasındaki reaksiyonla gerçekleştirmişlerdir (Şekil 16). Polimerler FT-IR ve ^{1}H-NMR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin termal kararlılıkları TG ve DTA analizleri ile belirlenmiştir. İyonlaşma enerjisi ve sınır lineer orbital seviyesi, kuantum kimyası hesaplama metodu ile hesaplanmıştır (Niu ve ark., 2004).



Şekil 16. 4,4'-bisamin-trifenilamin ve dialdehit reaksiyonu ile poliazometin sentezi.

Turaç ve arkadaşları, 4-[(4-fenilazo-fenilimino)-metil]-fenol (4-PPMP) monomeri, kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlemişlerdir (Şekil 17). Monomerin karakterizasyonunu UV-vis, FT-IR, ^{1}H-NMR analizleri ile gerçekleştirmişlerdir. Oksitleyici ve katalizör olarak hidrojen peroksit varlığında horseradish peroksidaz (HRP) kullanılarak, bu Schiff bazının enzimatik oksidatif polimerizasyonu, fosfat tamponu kullanarak ve farklı çözücülerde (aseton, metanol, etanol, N,N-DMF ve 1,4-dioksan) oda sıcaklığında gerçekleştirmişlerdir. Erime sıcaklığı 290°C ve siyah renkli polimerde pH 6'da çözücü olarak sulu 1,4-dioksan kullanılarak iyi bir verim elde etmişlerdir. Oluşan polimerin karakterizasyonu UV-vis, FT-IR, ^{1}HNMR, elemental analiz ve SEC ile yapılmıştır (Turaç ve ark., 2010).



Şekil 17. 4-[(4-fenilazo-fenilimino)-metil]fenol'ün sentezi ve oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu.

2.3. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları ile ilgili Yapılan Çalışmalar

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.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları NaOCl, H_2O_2 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).

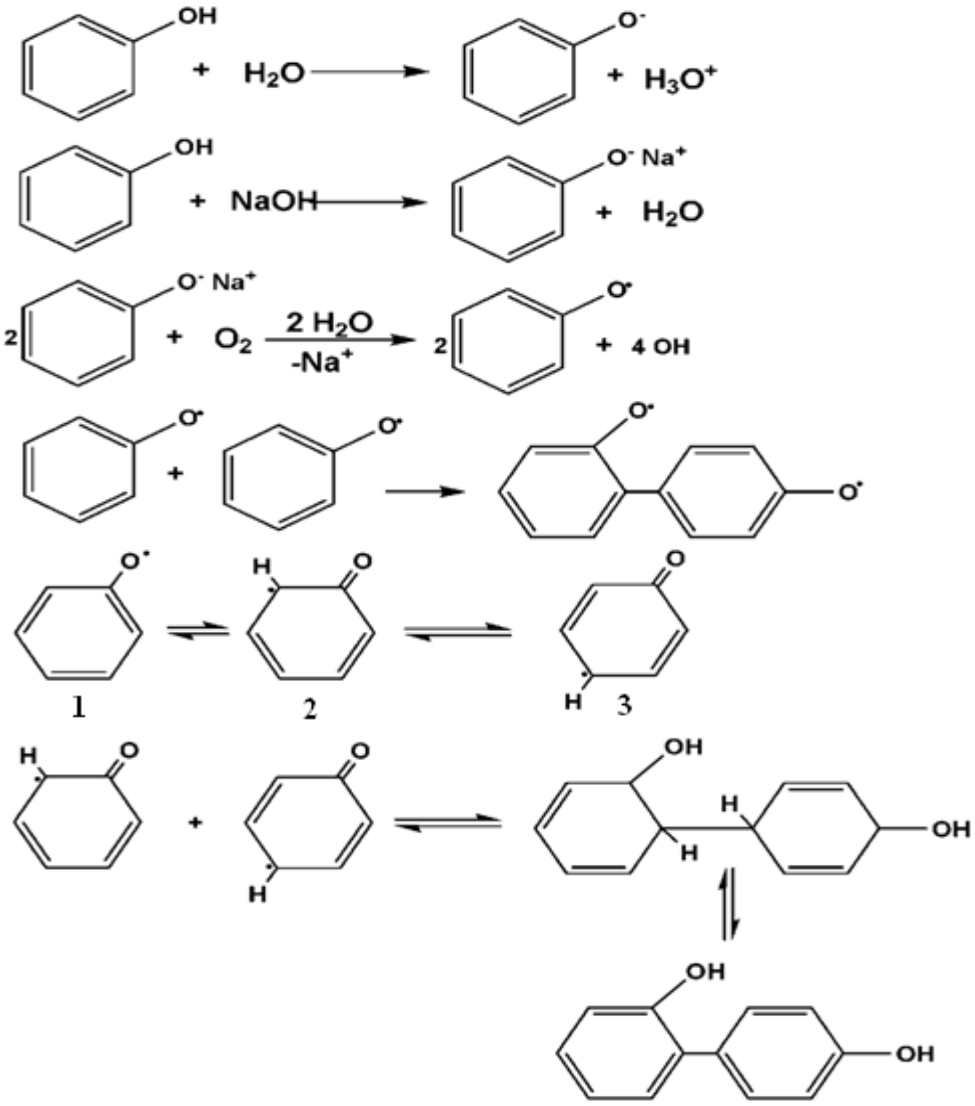
Organik peroksit kullanılarak sentezlenen oligofenoller, düşük verimli ve karmaşık bir yapıya sahiptir. Sodyum hipoklorit (NaOCl), oligofenollerin sentezinde kullanılan diğer önemli bir yükseltgendir. NaOCl ortamında sentezlenen polimerler yüksek verimlidir ve saflıkları yüksektir. Bu reaksiyonlar 70-90ºC'de gerçekleşir. Ancak NaOCl ortamında yan ürün olarak NaCl meydana gelir.

Bu reaksiyonlar basamaklı polimerizasyon olup, polimerlerle birlikte küçük moleküller de oluşur. Elektron verici sübstitüentler reaksiyon verimini ve monomerlerin aktifliğini artırır. Reaksiyon süresince ortamda her zaman monomer bulunur. Bu reaksiyonlar tersinmezdir ve oluşan polimer zinciri, diğer polimerlerden ve küçük moleküllü bileşiklerden etkilenmez.

Fenoller ve aromatik aminler, aktif fonksiyonlu grup içerdiklerinden diğer aromatik hidrokarbonlardan daha kolay oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarına katılırlar.

Fenollerdeki O-H bağı, aromatik C-H bağından daha az enerjili ve daha polar olduğu için; hidroksi (-OH) grubu oksitlenme reaksiyonlarında daha kolay homolitik parçalanmaya uğrar.

Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarının mekanizması Şekil 18'de verilmiştir.

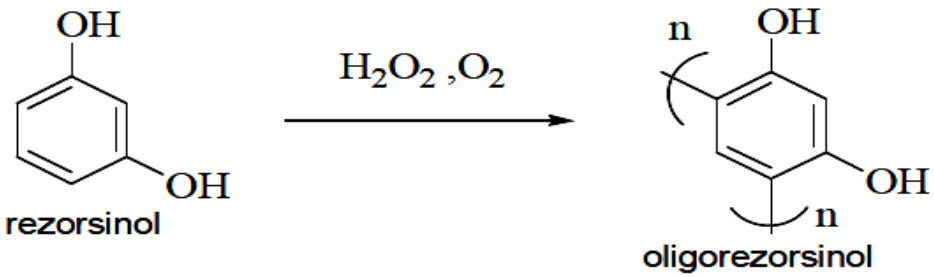


Şekil 18. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması.

Mekanizmanın birinci aşamasında fenoller suda çözünürken çözücü moleküllerinin etkisiyle iyonlaşırlar. Fenollerin iyonlaşması bazik ortamda daha kuvvetli oluşur ve fenolat anyonu oluşur. Fenolat iyonları oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşür. Fenoksi radikalleri üç mezomer şeklinde bulunurlar. Bu mezomerlerden 2 ve 3 daha kararlı olduklarından sonraki aşamada birbirleriyle katılarak dimer (difenol) oluştururlar. Difenoller oksitlenerek fenolil fenoksi radikallere dönüşürler. Bu dimerik radikaller sonraki aşamada birbirleriyle ve fenoksi radikalleriyle katılarak trimeri tetramere, oksidatif

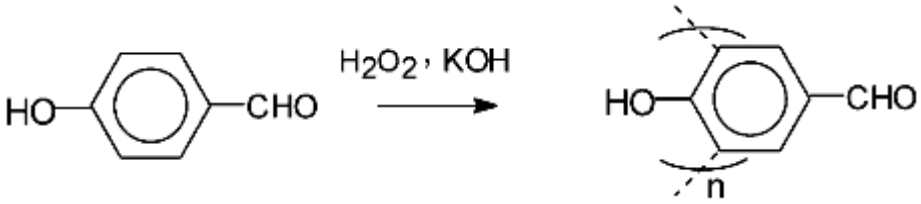
polikondensasyon reaksiyonunun sonunda ise oligofenolleri oluşturur.

Mamedov ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada rezorsinol'ün, H_2O_2 ve hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu oligorezorsinol sentezlenmiştir (Mamedov ve ark., 1997).



Şekil 19. Oligorezorsinol'ün oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezi.

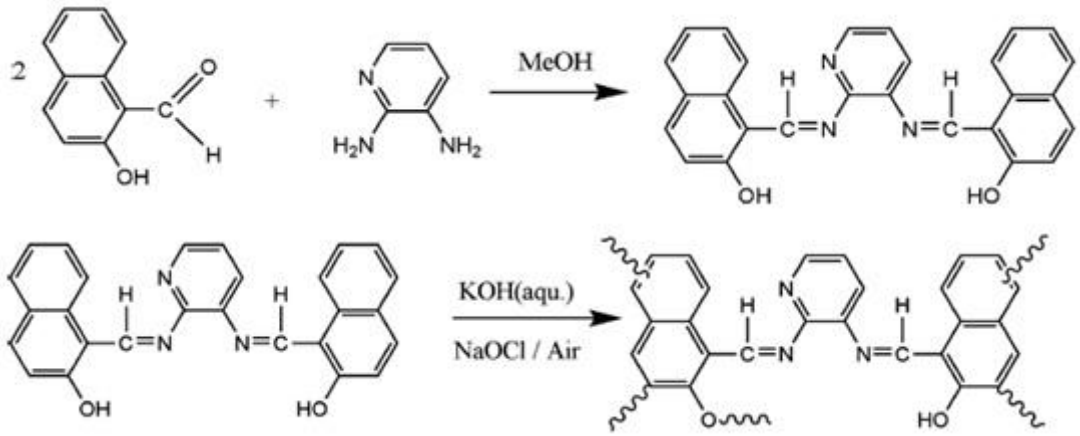
Diğer bir çalışmada oligo-4-hidroksibenzaldehit (OHBA); 85°C'de sulu alkali ortamda 4-hidroksibenzaldehit (HBA)'in hidrojen peroksit ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlemiştir (Şekil 20). Oluşan ürün ^{1}H-NMR, FT-IR, UV-vis ve elemental analiz ölçümleriyle karakterize edilmiştir. Oluşan oligomerin sayıca ve ağırlıkça molekül ağırlıklarını ve polidisperslik indeksi (PDI) bulmuştur. Bunlar sırasıyla 5171 g mol^{-1}, 8625 g mol^{-1} ve 1,668'dir. Oligomerin termal kararlılığı termogravimetrik analizle (TG) hava atmosferinde hesaplanmıştır. TG analizinde, oligomerin 171, 845 ve 900°C'deki kütle kaybına bakılmıştır. Bunlar sırasıyla %5, 50 ve 89 olarak bulunmuştur (Mart ve ark., 2004).



Şekil 20. 4-hidroksibenzaldehit'in oksidatif polikondenzasyonu.

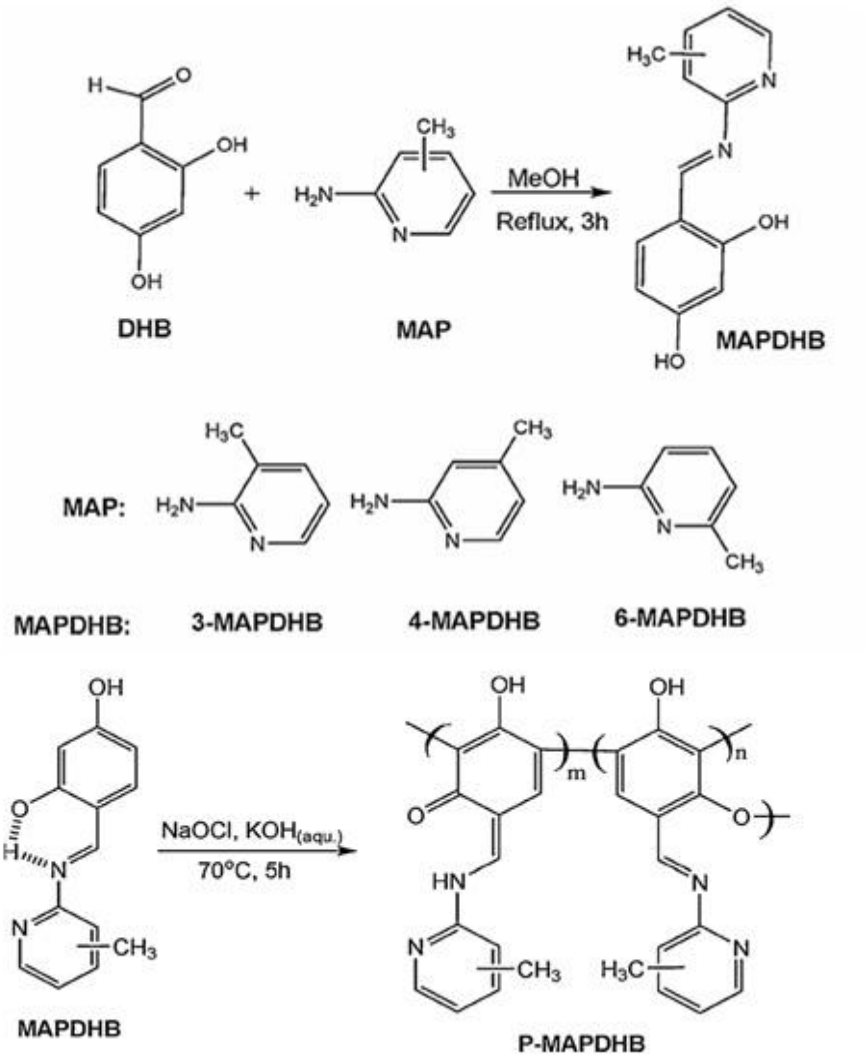
Bilici ve arkadaşları yeni fenol-Schiff bazı temelli oligomer ve onun metal komplekslerini sentezlemiş ve bazı özelliklerini incelemiştir. İlk olarak 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 2,3-diaminopridin'in kondenzasyon reaksiyonuyla 2,3-bis[2-hidroksi-naftil)metilen]diaminopridin (HNMDAP) sentezlenmiştir. Daha sonra HNMDAP bazik ortamda oksidant olarak H_2O_2, NaOCl ve hava kullanılarak onun ilgili oligomeri (OHNMDAP) sentezlenmiştir (Şekil 21). Son olarak OHNMDAP iki değerlikli

birkaç metal şelatlarına dönüştürülmüştür. Elde edilen bileşikler UV-vis, FT-IR, TG ve CV ölçümleriyle karakterize edilmiştir. HNMDAP ve OHNMDAP'nin antibakteriyel etkisini incelemek için birkaç seçilmiş bakteriyle test tüpü içerisinde test edilmiştir (Bilici ve ark., 2010).



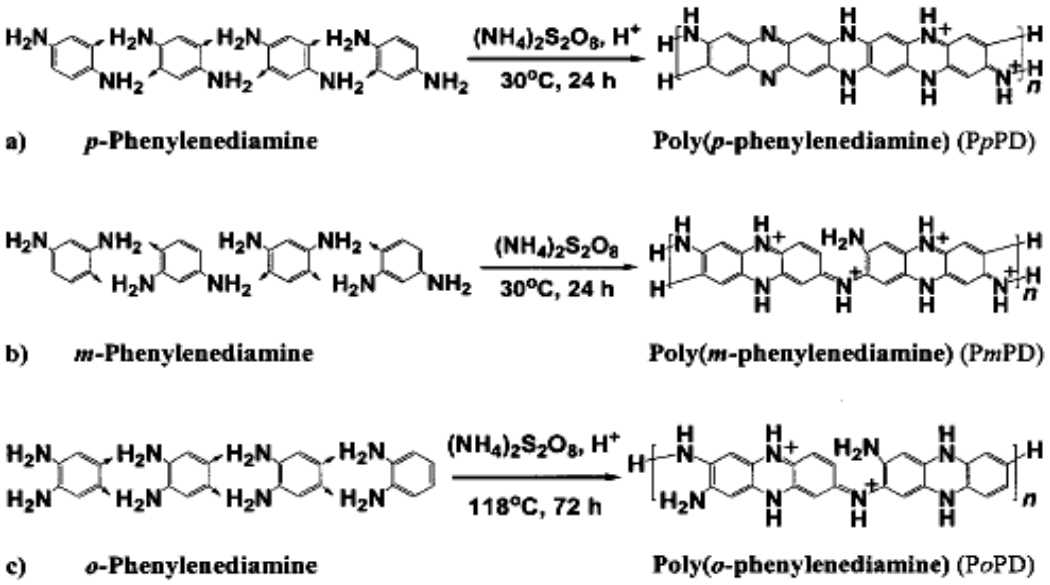
Şekil 21. 2,3-bis[2-hidroksi-naftil)metilen]diaminopridin'in oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezi.

Kaya ve arkadaşları metil grubu pozisyonlarının birbirinden farklı olduğu pridin temelli bir seri Schiff bazı (3-MAPDHB, 4-MAPDHB ve 6-MAPDHB) sentezlemiştir. Elde edilen Schiff bazları oksidant olarak NaOCl kullanılarak oksidatif polimerizasyonla polifenol türevlerine (P-3-MAPDHB, P-4-MAPDHB ve P-6-MAPDHB) dönüştürülmüştür (Şekil 22). Sentezlenen bileşiklerin yapıları çözünürlük testi, FT-IR, UV–vis, NMR, TG, DTA, DSC ve GPC teknikleriyle karakterize edilmiştir. HOMO–LUMO enerji seviyeleri, elektrokimyasal (E'g) ve optik (Eg) bant boşlukları sırasıyla döngüsel voltametri (CV) ve UV–vis ölçümleriyle hesaplanmıştır. Elde edilen polifenol yapılarının elektriksel iletkenlikleri ölçülmüştür. Sentezlenen materyallerin fotolüminesans (PL) özellikleri farklı çözücüler kullanılarak çözelti formlarında belirlenmiştir. Floresans ölçümleri çeşitli konsantrasyonlardaki çözeltilerde maksimum PL şiddetini elde etmek için optimum konsantrasyonlarda uygulanmıştır (Kaya ve ark., 2010).



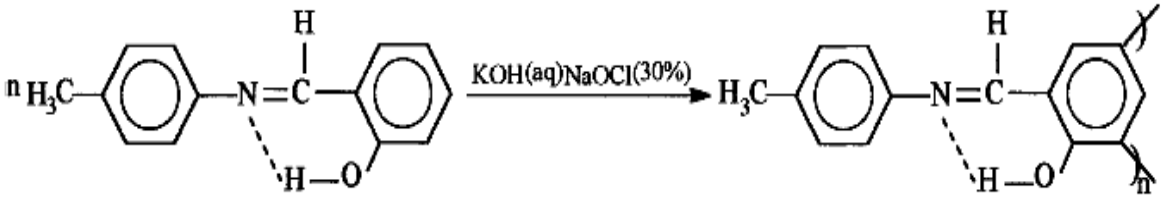
Şekil 22. Piridin temelli schiff bazlarının sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu.

Üç fenilendiamin izomerinin kimyasal oksidatif polimerizasyonu 1M HCI, su ve buzlu asetik asit ortamları içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 23). Ürün olarak elde edilen polimer mikropartiküllerinin çözücü ortamına ve sıcaklığa göre elektriksel iletkenlik değerleri, Pb^{+2} ve Ag^{+} adsorpsiyon kapasiteleri incelenmiştir. Pb^{+2} iyonlarının polimer mikropartiküller üzerine adsorpsiyonunu etkileyen parametrelerin pH, Pb^{+2} çözelti konsantrasyonu, partikül dozajı ve adsorpsiyon süresinin olduğu belirlenmiştir. Bu parametreler göz önüne alınarak ve Langmuir eşitliğine göre kurşun iyonlarının poli(p-fenilendiamin) ve poli(m-fenilendiamin) mikropartikülleri üzerindeki maksimum adsorplama kapasitesi hesaplanmıştır (Huang ve diğ., 2006).



Şekil 23. Fenilendiamin izomerlerinin oksidatif polikondenzasyonları.

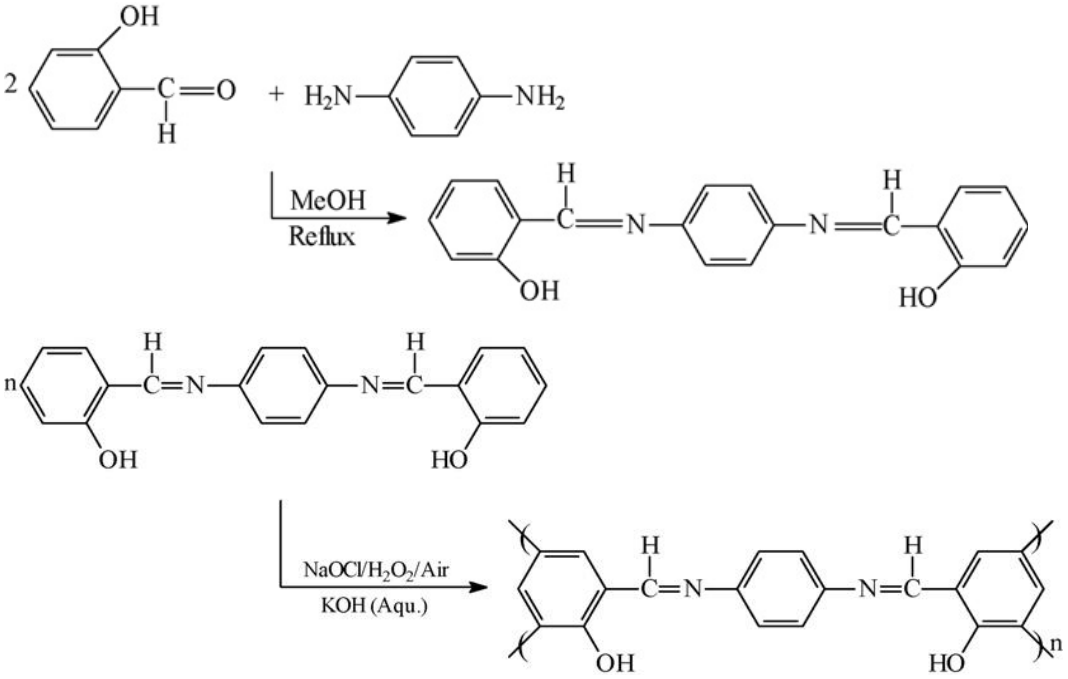
Kaya ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada 2-*p*-tolilazometinfenol'ün (TAP) hava oksijeni ve sodyum hipoklorür (NaOCl) ile oksidatif polikondenzasyon şartları 50 ve 90°C arasında bazik sulu ortamda çalışılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin yapıları ve özellikleri kimyasal ve spektrum analizleri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



Şekil 24. Oligo-2-*p*-tolilazometinfenol'ün oksidatif polikondenzasyon ile sentezi.

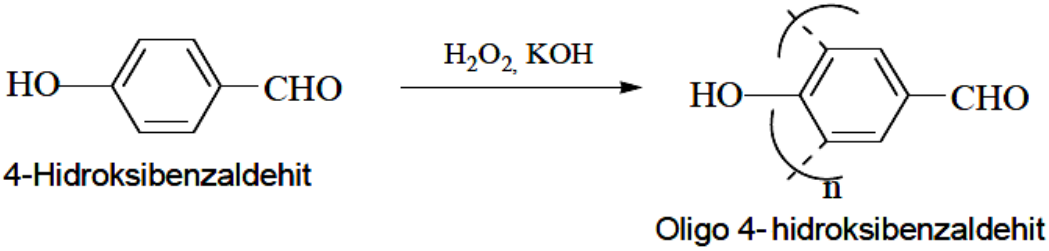
Kaya ve arkadaşları tarafından 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in oksidant olarak hava, H_2O_2 ve NaOCl kullanılarak sulu bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon ile yeni konjuge oligo(azometin) türevleri sentezlenmiştir. 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin ve oligo-1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in (OHPMPDA) yapıları FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve elementel analiz yöntemleriyle doğrulanmıştır. Karakterizasyon TGA-DTA, GPC, manyetik moment ve çözünürlük testleriyle yapılmıştır. ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR

verileri 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in hidroksi grubunun orto ve para pozisyonlarından C-C bağlanmasıyla polimerizasyonun ilerlediğini göstermiştir. OHPMPDA'nın metal kompleksleri Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Mn, Cr, Pb ve Hg'nin tuzları kullanılarak sentezlenmiştir. Oligomer-metal komplekslerinin termal kararlılıkları TGA analiziyle belirlenmiştir. TG analizlerine göre oligomer-metal kompleksleri sıcaklık ve termal bozunmaya karşı oldukça kararlıdır (Kaya ve ark., 2009).



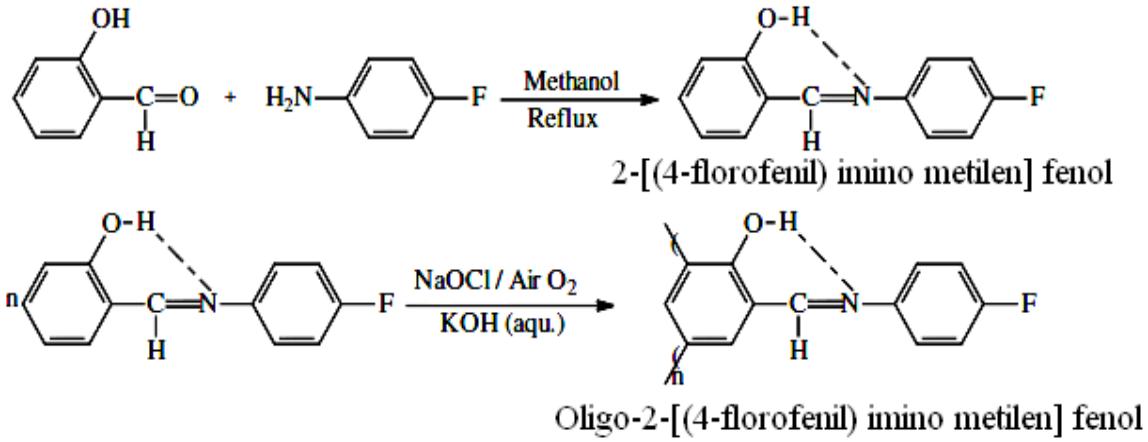
Şekil 25. Oligo-1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in (OHPMPDA) oksidatif polikondenzasyonu ile sentezi.

Mart ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada 4-hidroksibezaldehit'in, bazik ortamda, H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonundan, oligo-4-hidroksibenzaldehit sentezlenmiştir (Mart ve ark., 2002).



Şekil 26. Oligo-4-hidroksibenzaldehit'in oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezi.

Kaya ve Gül tarafından yapılan bu çalışma da 2-{[(4-florofenil)imino]metilen} fenol'ün 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 ^{1}H-NMR, UV-vis, SEC ve elemental analiz teknikleri ile karakterize edilmiştir. Bunun yanında oligo-2-{[(4-florofenil)imino]metilen}fenol'ün (OTAP) Cu(II), Ni(II) ve Co(II) oligomer metal kompleksleri sentezlenmiş (Kaya ve Gül, 2004).



Şekil 27. Oligo-2-{[(4-florofenil)imino]metilen}fenol'ün oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezi.

BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

4-izopropenilsiklohekzil-1-en-1-karbaldehit (perillaldehit) ve 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit Aldrich firmasından temin edildi. 2-aminofenol Alfa Aesar firmasından temin edildi. Etil alkol ve metil alkol Kimetsan firmasından temin edildi. Etil asetat, 4-aminofenol, n-hekzan, %10'luk sodyum hipoklorit, $CHCl_3$, DMSO, DMF, THF, toluen, asetonitril ve aseton ise Merck firmasında 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 Specord 210 Plus cihazı kullanılarak alındı.

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

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC): Sentezlenen polimerlerin DSC analizleri için Pyris Saphire sistem Perkin Elmer cihazı kullanıldı.

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi: Sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları Bruker AC FT-NMR ^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO, $SiMe_4$ iç standart) ve ^{13}C-NMR (100,6 MHz, DMSO, $SiMe_4$ iç standart) kullanılarak alındı.

Sentezlenen bileşiklerin döngüsel voltammogramlarının alınması için CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

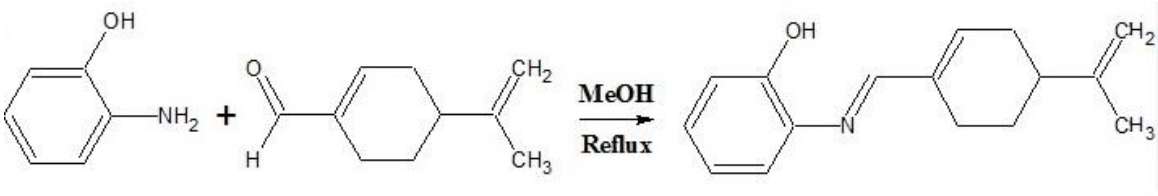
Floresans Spektrofotometresi: Sentezlenen aromatik Schiff bazı ve polimerinin floresans ölçümleri Shimadzu Spectrofluorophotometer RF-5301 PC cihazı kullanıldı.

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 HEİDOLPH marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanıldı. Tartım işlemleri için "AND GF600" markalı elektronik terazi kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. 2-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol'ün sentezi

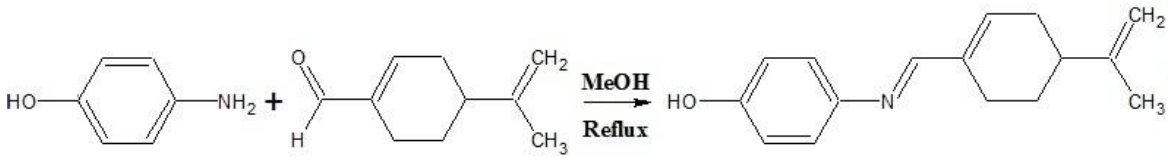
100 mL'lik bir balonda, 35 mL metanol çözeltisinde 5 saat süre ile 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 4-izopropenilsiklohekzil-1-en-1-karbaldehit (1,57 mL, 0,01 mol) ile 2-aminofenol (1,09 g, 0,01 mol)'ün kondenzasyon reaksiyonu sonucu 2-İPSHMAF'nin sentezi gerçekleştirildi (Verim %86) (Şekil 28).



Şekil 28. 2-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol'ün sentezi.

3.2.2. 4-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol'ün sentezi

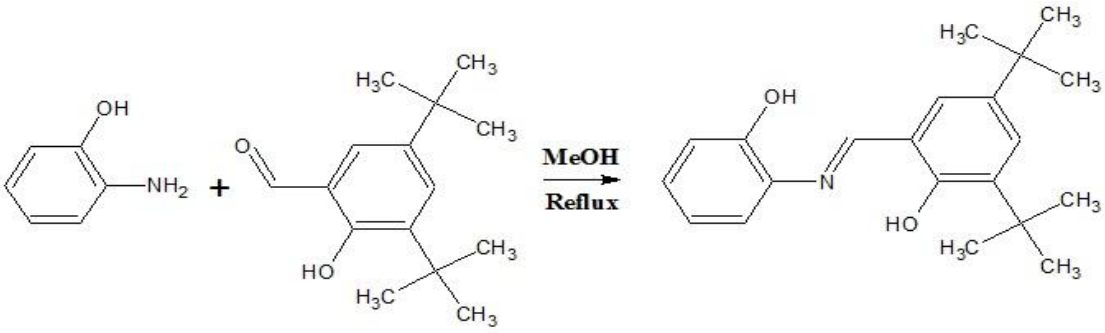
100 mL'lik bir balonda, 35 mL metanol çözeltisinde 5 saat süre ile 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 4-izopropenilsiklohekzil-1-en-1-karbaldehit (1,57 mL, 0,01 mol) ile 4-aminofenol (1,09 g, 0,01 mol)'ün kondenzasyon reaksiyonu sonucu 4-İPSHMAF'nin sentezi gerçekleştirildi (Verim %84) (Şekil 29).



Şekil 29. 4-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol'ün sentezi.

3.2.3. 2,4-di-tert-bütil-6{[(2-hidroksifenil)imino]metil}fenol' ün sentezi

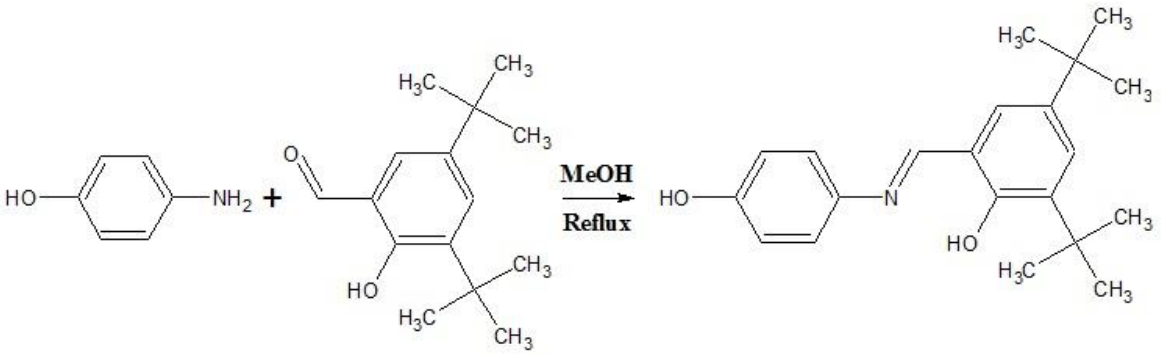
100 mL'lik bir balonda, 35 mL metanol çözeltisinde 5 saat süre ile 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit (2,34 g, 0,01 mol) ile 2-aminofenol (1,09 g, 0,01 mol)'ün kondenzasyon reaksiyonu sonucu 2-DTBHİMF'nin sentezi gerçekleştirildi (Verim %73) (Şekil 30).



Şekil 30. 2,4-di-tert-bütil-6-{[(2-hidroksifenil)imino]metil}fenol'ün sentezi.

3.2.4. 2,4-di-tert-bütil-6{[(4-hidroksifenil)imino]metil}fenol'ün sentezi

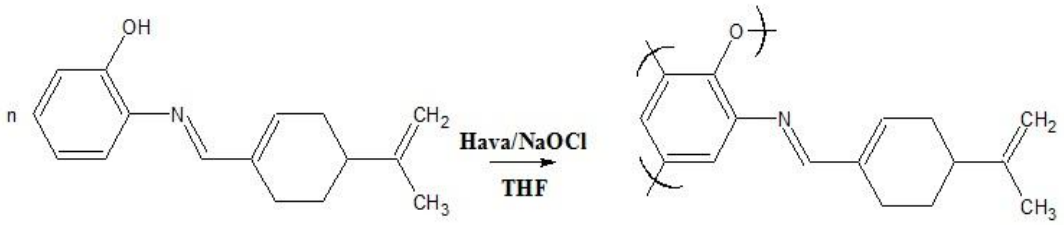
100 mL'lik bir balonda, 35 mL metanol çözeltisinde 5 saat süre ile 70°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcıda karıştırılarak 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit (2,34 g, 0,01 mol) ile 4-aminofenol (1,09 g, 0,01 mol)'ün kondenzasyon reaksiyonu sonucu 4-DTBHİMF'nin sentezi gerçekleştirildi (Verim %75) (Şekil 31).



Şekil 31. 2,4-di-tert-bütil-6{[(4-hidroksifenil)imino]metil}fenol (4-DTBHİMF)'ün sentezi.

3.2.5. Poli-2-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol'ün sentezi

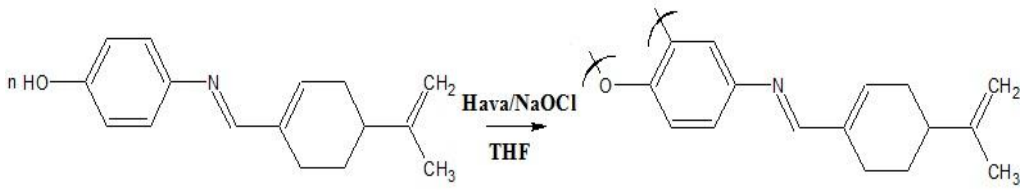
P-2-İPSHMAF, 2-İPSHMAF'nin NaOCl (%10'luk) ve hava oksijeni ile organik (THF) ortamda oksidatif polimerizasyonuyla sentezlendi. 2-İPSHMAF (0,241 g, 0,001 mol), 50 mL THF'de çözüldü ve üç boyunlu bir balona alındı. Karışım magnetik karıştırıcılı ısıtıcıda gerekli sıcaklığa ulaşınca içinde NaOCl bulunduran bir damlatma hunisi varlığında oksitleyici reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra karışım bir petri kabına alınarak çözücüsü uçuncaya kadar oda sıcaklığında bekletildi. Karışım önce n-hekzan ile daha sonra sıcak suyla 2 defa yıkanarak monomer ve mineral tuzlardan süzme işlemi ile arındırıldı. Oluşan ürün etüvde 105°C'de kurutuldu (Şekil 32).



Şekil 32. P-2-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol'ün sentezi.

3.2.6. Poli-4-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol'ün sentezi

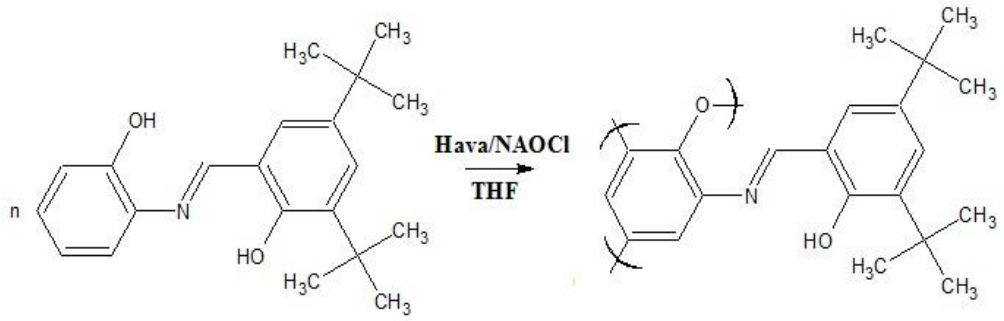
P-4-İPSHMAF, 4-İPSHMAF'nin NaOCl (%10'luk) ve hava oksijeni ile THF ortamında oksidatif polimerizasyonuyla sentezlendi. 4-İPSHMAF (0,241 g, 0,001 mol), 50 mL THF'de çözüldü ve üç boyunlu bir balona alındı. Karışım magnetik karıştırıcılı ısıtıcıda gerekli sıcaklığa ulaşınca içinde NaOCl bulunduran bir damlatma hunisi eşliğinde oksitleyici reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra karışım bir petri kabına alınarak çözücüsü uçuncaya kadar oda sıcaklığında bekletildi. Karışım önce n-hekzan ile daha sonra sıcak suyla 2 defa yıkanarak monomer ve mineral tuzlardan süzme işlemi ile arındırıldı. Oluşan ürün etüvde 105°C'de kurutuldu (Şekil 33).



Şekil 33. P-4-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol'ün sentezi.

3.2.7. Poli-2,4-di-tert-bütil-6{[(2-hidroksifenil)imino]metil}fenol'ün sentezi

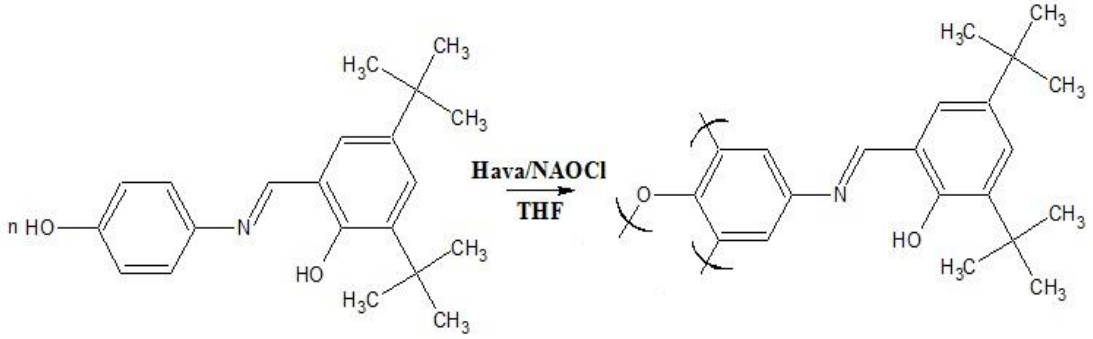
P-2-DTBHİMF, 2-DTBHİMF'nin NaOCl (%10'luk) ve hava oksijeni ile organik ortamda oksidatif polimerizasyonuyla sentezlendi. 2-DTBHİMF (0,325 g, 0,001 mol), 50 mL THF'de çözüldü ve üç boyunlu bir balona alındı. Karışım magnetik karıştırıcılı ısıtıcıda gerekli sıcaklığa ulaşınca içinde NaOCl bulunduran bir damlatma hunisi eşliğinde oksitleyici reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra karışım bir petri kabına alınarak çözücüsü uçuncaya kadar oda sıcaklığında bekletildi. Karışım önce n-hekzan ile daha sonra sıcak suyla 2 defa yıkanarak monomer ve mineral tuzlardan süzme işlemi ile arındırıldı. Oluşan ürün etüvde 105°C'de kurutuldu (Şekil 34).



Şekil 34. P-2,4-di-tert-bütil-6{[(2-hidroksifenil)imino]metil}fenol'ün sentezi.

3.2.8. Poli-2,4-di-tert-bütil-6{[(4-hidroksifenil)imino]metil}fenol'ün sentezi

P-4-DTBHİMF, 4-DTBHİMF'nin NaOCl (%10'luk) ve hava oksijeni ile organik (THF) ortamda oksidatif polimerizasyonuyla sentezlendi. 4-DTBHİMF (0,325 g, 0,001 mol), 50 mL THF'de çözüldü ve üç boyunlu bir balona alındı. Karışım magnetik karıştırıcılı ısıtıcıda gerekli sıcaklığa ulaşınca içinde NaOCl bulunduran bir damlatma hunisi eşliğinde oksitleyici reaksiyon ortamına damla damla ilave edildi. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra karışım bir petri kabına alınarak çözücüsü uçuncaya kadar oda sıcaklığında bekletildi. Karışım önce n-hekzan ile daha sonra sıcak suyla 2 defa yıkanarak monomer ve mineral tuzlardan süzme işlemi ile arındırıldı. Oluşan ürün etüvde 105°C'de kurutuldu (Şekil 35).



Şekil 35. P-2,4-di-tert-bütil-6{[(4-hidroksifenil)imino]metil}fenol'ün sentezi.

3.2.9. Elektrokimyasal Özellikler

Elde edilen bileşiklerin döngüsel voltammogramları "CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer" cihazı kullanılarak 20 mV/s' lik tarama hızıyla alındı. Bütün ölçümler argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Çalışma elektrodu olarak 2 mm çapında camımsı karbon elektrot, karşıt elektrot olarak karbon tel ve referans elektrot olarak Ag^{+}/Ag kullanıldı. Monomer ve polimerlerin döngüsel voltammetrik ölçümleri için 0,1 M Tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat ($TBAPF_6$) içeren asetonitril

çözeltisi kullanıldı. Polimerik maddeler monomerlerden farklı olarak 1 mL DMSO' da çözüldü. Elektrokimyasal HOMO ve LUMO enerji boşlukları ($E_g^{'}$) literatürdeki gibi yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden aşağıdaki formül kullanılarak hesaplandı (1.1).

$$E_{HOMO} = - (4{,}39 + E_{ox}) \quad (1.1)$$

$$E_{LUMO} = - (4{,}39 + E_{red})$$

$$E_g^{'} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

3.2.10. Optik Özellikler

Maddelerin UV-vis spektrumları bir "Specord 210 Plus" cihazı kullanılarak elde edildi. 2-İPSHMAF, 4-İPSHMAF, 2-DTBHİMF, 4-DTBHİMF, P-2-İPSHMAF, P-4-İPSHMAF, P-2-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF'nin absorpsiyon spektrumları 25°C'de DMSO kullanılarak kaydedildi. Sentezlenen bileşiklerin optik bant boşlukları ise UV-vis spektrumlarındaki absorpsiyon sırtlarından hesaplandı.

3.2.11. Çözünme Testi

2-İPSHMAF, 4-İPSHMAF, 2-DTBHİMF, 4-DTBHİMF, P-2-İPSHMAF, P-4-İPSHMAF, P-2-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF renkli toz halinde maddelerdir. Sentezlenen maddelerin çözünme testleri 25°C'de, deney tüplerinde 1 mg örnek ve 1 mL çözücü kullanılarak yapılmış olup yapılan çözünme denemelerinin sonuçları Çizelge 1'de verildi.

Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin çözünme testleri (1mg/1mL).

	THF	**n-Hekzan**	**Asetonitril**	**Etanol**	**Kloroform**	**Etil asetat**	**DMSO**	**Toluen**
2-İPSHMAF	+	-	+	+	+	+	+	-
4-İPSHMAF	+	-	⊥	+	⊥	⊥	+	-
2-DTBHİMF	+	-	+	+	+	+	+	-
4-DTBHİMF	+	-	+	+	⊥	+	+	-
P-2-İPSHMAF	+	-	+	+	+	+	+	-
P-4-İPSHMAF	+	-	⊥	+	⊥	⊥	+	-
P-2-DTBHİMF	+	-	+	⊥	+	+	+	-
P-4-DTBHİMF	+	-	+	⊥	⊥	+	+	-

+, Çözünür; -, Çözünmez; ⊥, kısmen çözünür

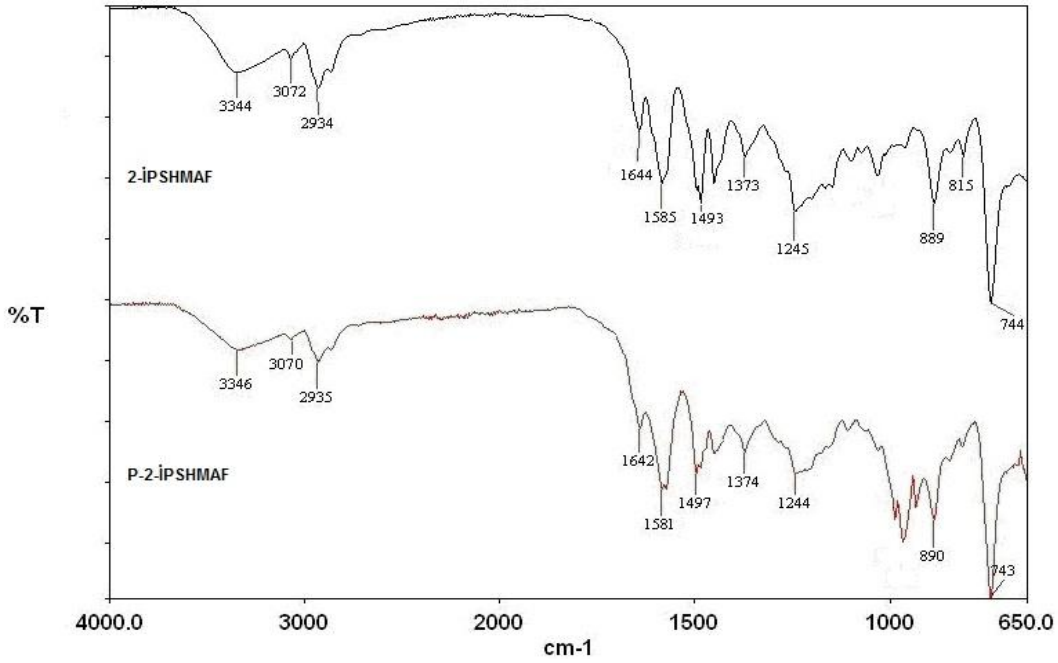
Çizelgede görüldüğü gibi monomerler (2-İPSHMAF, 4-İPSHMAF, 2-DTBHİMF ve 4-DTBHİMF); THF, etanol ve DMSO'da çözünürken, (4-İPSHMAF) asetonitril, kloroform, etil asetatta (4-DTBHİMF) ise kloroformda kısmen çözündü. Hekzanda ve toluende ise çözünmediler. Polimerler (P-2-İPSHMAF, P-4-İPSHMAF, P-2-DTBHİMF, P-4-DTBHİMF) ise DMSO ve DMF'de tam olarak çözündü. (P-4-İPSHMAF) asetonitril, kloroform ve etil asetat'ta, (P-4-DTBHİMP) ise klorofom ve etanol'de kısmen çözündü. Hekzan ve toluende ise çözünmediler.

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

4.1.1. 2-İPSHMAF ve P-2-İPSHMAF'nin FT-IR Spektrumu

2-İPSHMAF ve P-2-İPSHMAF'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 36'da verildi.



Şekil 36. 2-İPSHMAF ve P-2-İPSHMAF'nin FT-IR spektrumu.

2-İPSHMAF'nin IR spektrumunda hidroksi (-OH) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3344 cm^{-1}'de, aromatik (C=C) gerilme titreşimleri 3072 cm^{-1}, alifatik C-H gerilme titreşimi 2934 cm^{-1}' de gözlendi. İmin (-HC=N-) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 1644 cm^{-1}' de, aromatik halkaya ait (C=C) gerilme titreşimleri ise 1585cm^{-1}' de gözlendi.

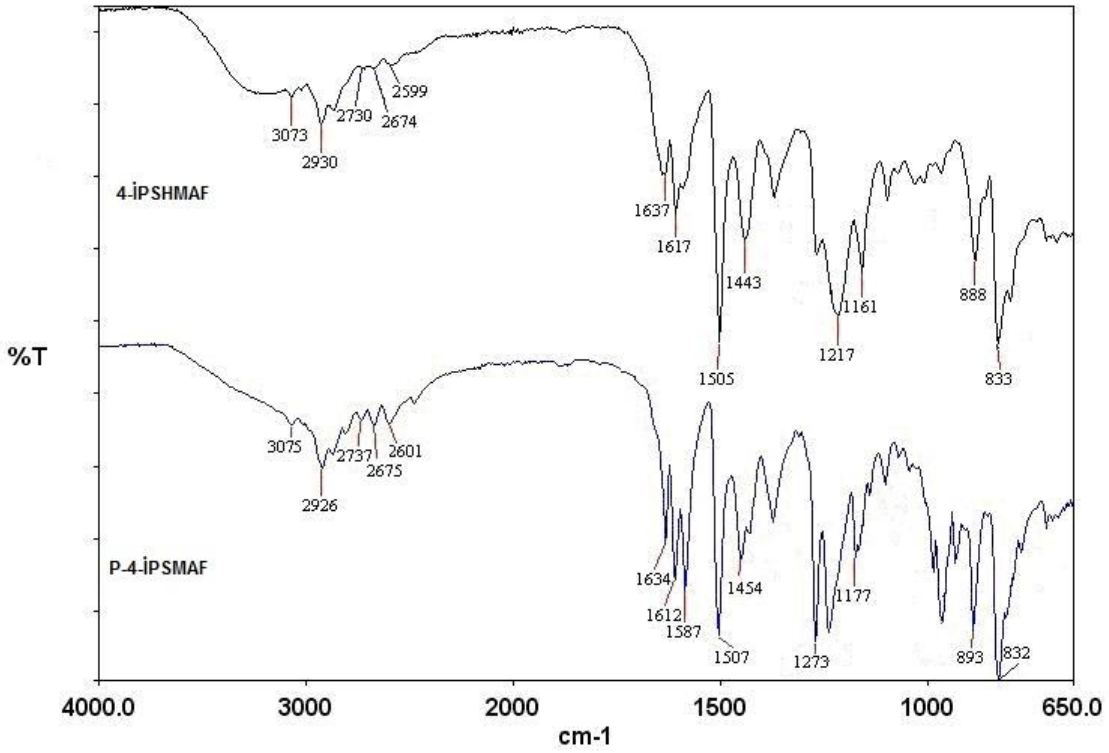
P-2-İPSHMAF'nin IR spektrumunda hidroksi (-OH) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3346 cm^{-1}'de, aromatik (C=C) gerilme titreşimleri 3072 cm^{-1}'de alifatik (C-H) gerilme titreşimi 2935 cm^{-1}'de gözlendi. İmin grubuna (-HC=N-) ait gerilme titreşim frekansı 1642 cm^{-1}'de, aromatik halkaya ait (C=C) gerilme titreşimleri 1581 cm^{-1}'de gözlendi.

2-İPSHMAF'nin IR spektrumunda 3344 cm^{-1}'de hidroksi (-OH) grubuna ait gerilme titreşim frekansı ve 1644 cm^{-1}'de imin (-HC=N-) grubuna ait gerilme titreşim frekansı görülmesi, 1698 cm^{-1}'de karbonil (-C=O) grubuna ait gerilme titreşim frekansı görülmemesi Schiff bazının oluştuğunu gösterir.

P-2-İPSHMAF'nin IR spektrumunda gözlenen pikleriyle 2-İPSHMAF'ye göre daha geniş ve daha yayvan olması, 2-İPSHMAF'nin polimerleştiğini ve P-2-İPSHMAF'nin oluştuğunu gösterir.

4.1.2. 4-İPSHMAF ve P-4-İPSHMAF'nin FT-IR Spektrumu

4-İPSHMAF ve P-4-İPSHMAF'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 37'de verildi.



Şekil 37. 4-İPSHMAF ve P-4-İPSHMAF'nin FT-IR spektrumu.

4-İPSHMAF'nin IR spektrumunda hidroksi (-OH) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3073 cm^{-1}'de, aromatik (C-H) gerilme titreşimi 2930 cm^{-1}, alifatik (C-H) gerilme titreşimi 2730-2599 cm^{-1} arasında geniş bir pik gözlendi. İmin (-HC=N) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 1637 cm^{-1}'de, aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1617 cm^{-1}'de gözlendi.

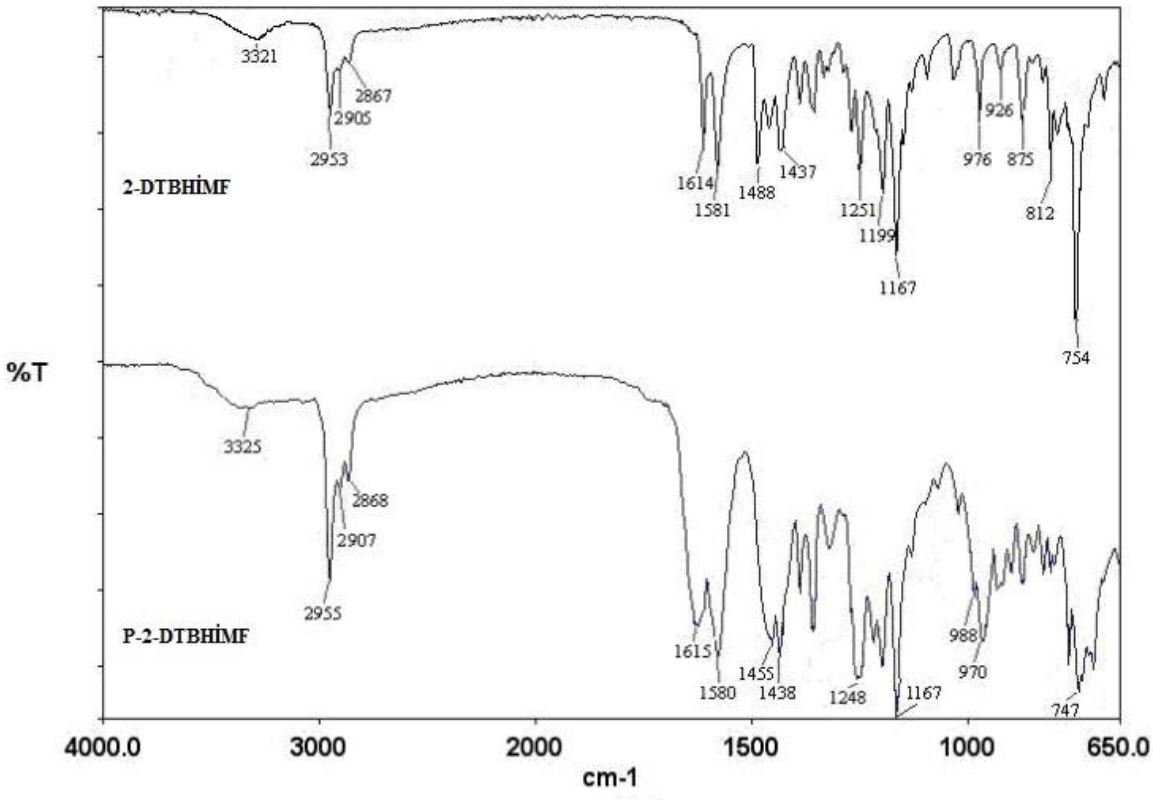
P-4-İPSHMAF'nin IR spektrumunda hidroksi (-OH) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3075 cm^{-1}'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 2926 cm^{-1}, alifatik (C-H) gerilme titreşimi 2737 ve 2601 cm^{-1} arasında geniş bir pik gözlendi. İmin (-HC=N-) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 1634 cm^{-1}'de, aromatik halkaya ait (C=C) gerilme titreşimleri 1612 ve 1587 cm^{-1}'de geniş karakteristik pikler gözlendi.

4-İPSHMAF'nin IR spektrumunda 3073 cm^{-1}'de hidroksi (-OH) grubuna ait gerilme titreşim frekansı ve 1637 cm^{-1}'de imin (-HC=N-) grubuna ait gerilme titreşim frekansı görülmesi, 1697 cm^{-1}'de karbonil (-HC=O) grubuna ait gerilme titreşim frekansı görülmemesi Schiff bazının olduğunu gösterir.

P-4-İPSHMAF, 4-İPSHMAF'nin IR spektrumunda gözlenen piklerinde 4-İPSHMAF'ye göre daha geniş ve daha yayvan olması, 4-İPSHMAF'nin polimerleştiğini ve P-4-İPSHMAF'nin oluştuğunu gösterir.

4.1.3. 2-DTBHİMF ve P-2-DTBHİMF'nin FT-IR Spektrumu

2-DTBHİMF ve P-2-DTBHİMF'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 38'de verildi.



Şekil 38. 2-DTBHİMF ve P-2-DTBHİMF'nin FT-IR Spektrumu.

2-DTBHİMF'nin IR spektrumunda hidroksi (-OH) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3321 cm^{-1}'de, aromatik (C-H) gerilme titreşimi 2953 cm^{-1}, alifatik (C-H) gerilme titreşimi 2905 ve 2867 cm^{-1} arasında geniş pik gözlendi. İmin (-HC=N-) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 1614 cm^{-1}'de, aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1581cm^{-1}'de gözlendi.

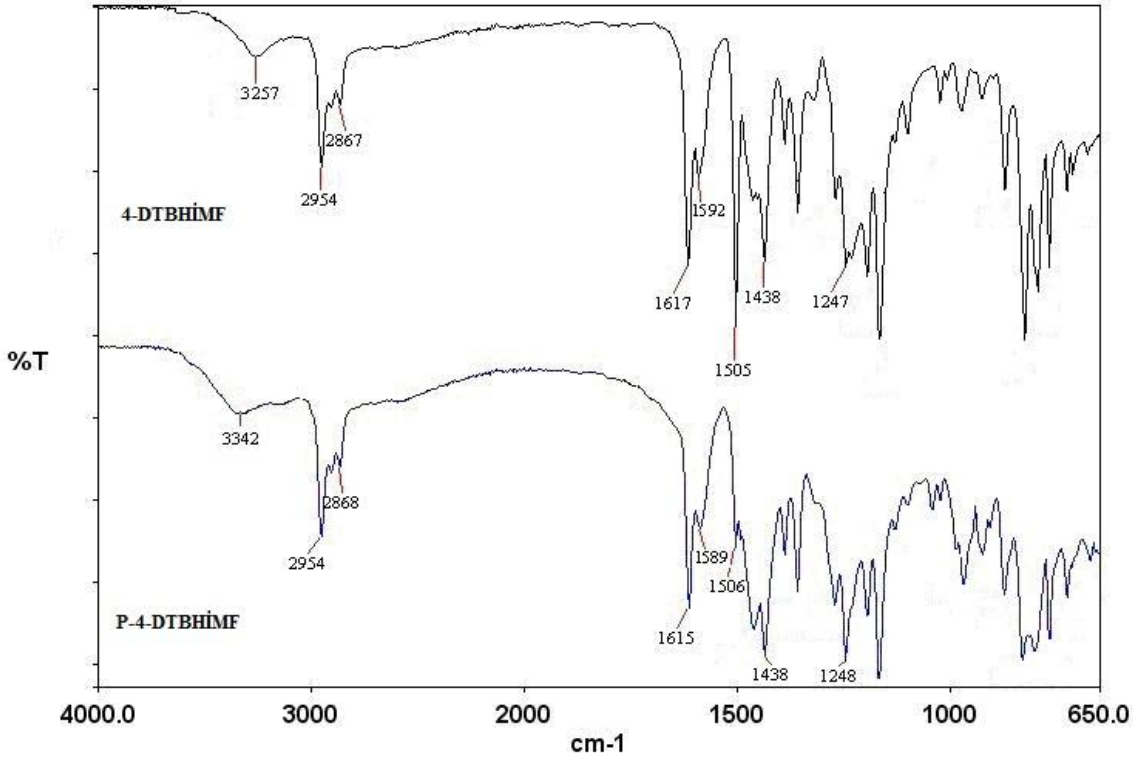
P-2-DTBHİMF'nin IR spektrumunda hidroksi (-OH) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3325 cm^{-1}'de, aromatik (C-H) gerilme titreşimi 2955 cm^{-1}, alifatik C-H gerilme titreşimi 2907 ve 2868 cm^{-1} arasında geniş bir pik gözlendi. İmin (-HC=N-) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 1615 cm^{-1}'de, aromatik halkaya ait (C=C) gerilme titreşimleri 1580 cm^{-1}'de gözlendi.

2-DTBHİMF'nin IR spektrumunda 3321 cm^{-1}'de hidroksi (-OH) grubuna ait gerilme titreşim frekansı ve 1614 cm^{-1}'de imin (-HC=N-) grubuna ait gerilme titreşim frekansı görülmesi, 1697 cm^{-1}'de karbonil grubuna ait gerilme titreşim frekansı görülmemesi Schiff bazının olduğunu gösterir.

P-2-DTBHİMF, 2-DTBHİMF'nin IR spektrumunda gözlenen piklerinde 2-DTBHİMF'ye göre daha geniş ve daha yayvan olması, 2-DTBHİMF'nin polimerleştiğini ve P-2-DTBHİMF'nin oluştuğunu gösterir.

4.1.4. 4-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF'nin FT-IR Spektrumu

4-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 39'da verildi.



Şekil 39. 4-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF'nin FT-IR Spektrumu

4-DTBHİMF'nin IR spektrumunda hidroksi (-OH) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3257 cm^{-1}'de, aromatik (C-H) gerilme titreşimi 2954 cm^{-1}, alifatik (C-H) gerilme titreşimi 2905 ve 2867 cm^{-1} arasında geniş bir pik gözlendi. İmin (-HC=N-) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 1617 cm^{-1}'de, aromatik halkaya ait (C=C) gerilme titreşimleri 1592 cm^{-1}'de karakteristik bir pik gözlendi.

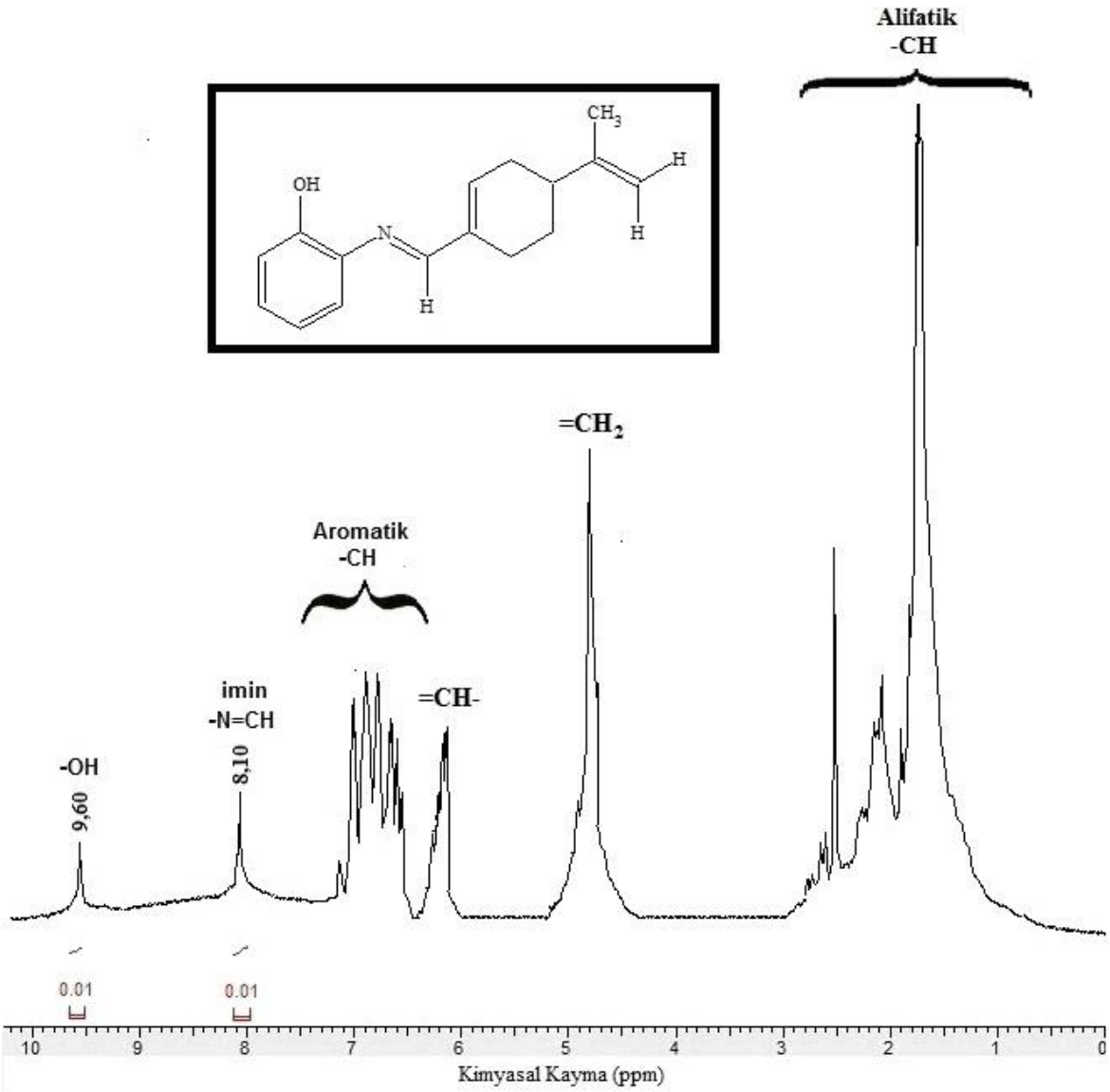
P-4-DTBHİMF'nin IR spektrumunda hidroksi (-OH) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 3342 cm^{-1}'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 2954 cm^{-1}, alifatik C-H gerilme titreşimi 2907 ve 2868 cm^{-1} arasında geniş pik gözlendi. İmin (-HC=N-) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 1615 cm^{-1}'de, aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1589 cm^{-1}'de karakteristik pik gözlendi.

4-DTBHİMF'nin IR spektrumunda 3257 cm^{-1}'de hidroksi (-OH) grubuna ait gerilme titreşim frekansı ve 1617 cm^{-1}'de imin (-HC=N-) grubuna ait gerilme titreşim frekansı görülmesi, 1697 cm^{-1}'de karbonil (-C=O) grubuna ait gerilme titreşim frekansı görülmemesi Schiff bazının olduğunu gösterir.

P-4-DTBHİMF, 4-DTBHİMF'nin IR spektrumunda gözlenen piklerinde 4-DTBHİMF'ye göre daha geniş ve daha yayvan olması, 4-DTBHİMF'nin polimerleştiğini ve P-4-DTBHİMF'nin oluştuğunu gösterdi.

4.1.5. 2-İPSHMAF ve P-2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR Spektrumları

2-İPSHMAF ve P-2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumu sırasıyla Şekil 40 ve 41'de verildi.

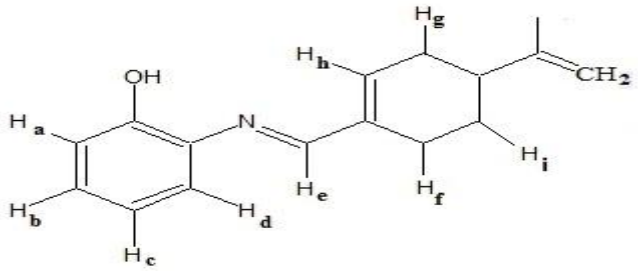


Şekil 40. 2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumu.

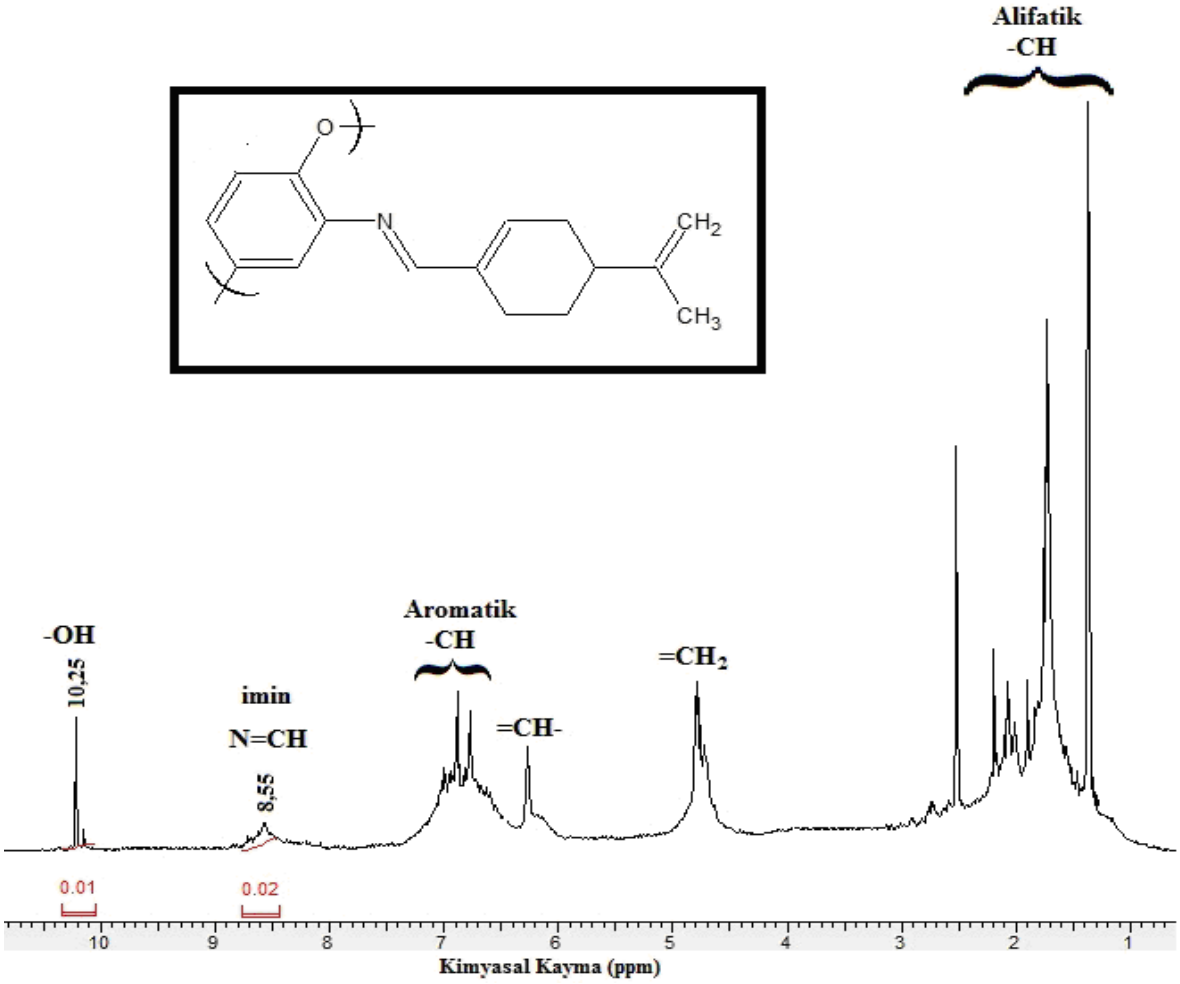
2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 9,60 ppm (Tekli, 1H), imin (-CH=N-) grubuna ait bant 8,10 ppm (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,15 ppm (İkili, 2H), 6,94 ppm (İkili, 2H), 6,72 ppm (İkili, 2H) ve 6,65 ppm (İkili, 2H) olarak gözlendi. Alifatik ($-CH_3$) grubuna ait protonlar 1.70 ppm (Tekli, 3H), ($=CH_2$) grubuna ait bant 4,75 ppm (tekli, 2H) olarak gözlendi. 2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 2'de verildi.

2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumunda aldehit grubuna ait pikin görülmemesi ve imin pikinin olması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

Çizelge 2. 2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları



Yapıda bulunan protonlara ait kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)									
-OH	**Ha**	**Hb**	**Hc**	**Hd**	**He**	**Hf**	**Hg**	**Hi**	**=CH_2**
9,60	7,50	7,84	7,21	6,85	8,10	2,32	2,02	2,24	1,30
1H	1H	1H	1H	1H	1H	2H	2H	2H	2H
Tekli	İkili	Üçlü	Üçlü	İkili	Tekli	Üçlü	Üçlü	Dörtlü	Tekli

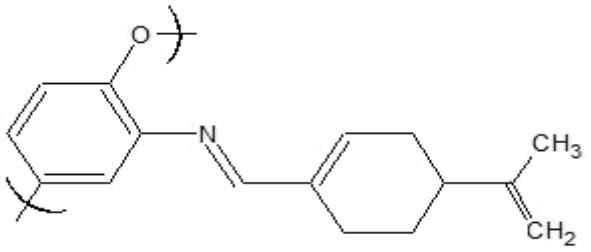


Şekil 41. P-2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumu.

P-2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki (-OH) grubuna ait bant 10,25 ppm'de (Tekli, 1H), imin (-CH=N-) grubuna ait bant 8,55 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 6,95-6,60 ppm arasında gözlendi. Alifatik protonlar ise 1,30 ile 2,80 ppm arasında gözlendi. P-2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 3'de verildi.

P-2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumundaki aromatik bölgeye ait pikler 2-İPSHMAF'ye göre daha genişlemiştir. Hidroksi (-OH) grubunun para konumundaki hidrojene ait pikin (7,20 ppm) kaybolduğu görüldü. Piklerdeki bu değişme oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polimerleşmenin (-OH) grubunun para konumundan ilerlediğini göstermektedir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları incelendiğinde imin protonunun integrasyon alanının (-OH) grubuna ait pikin integrasyon alanından daha fazla olduğu görüldü. Bu sonuca göre polimerleşmenin azda olsa eterik bağ (C-O-C) üzerinden oluştuğu görüldü.

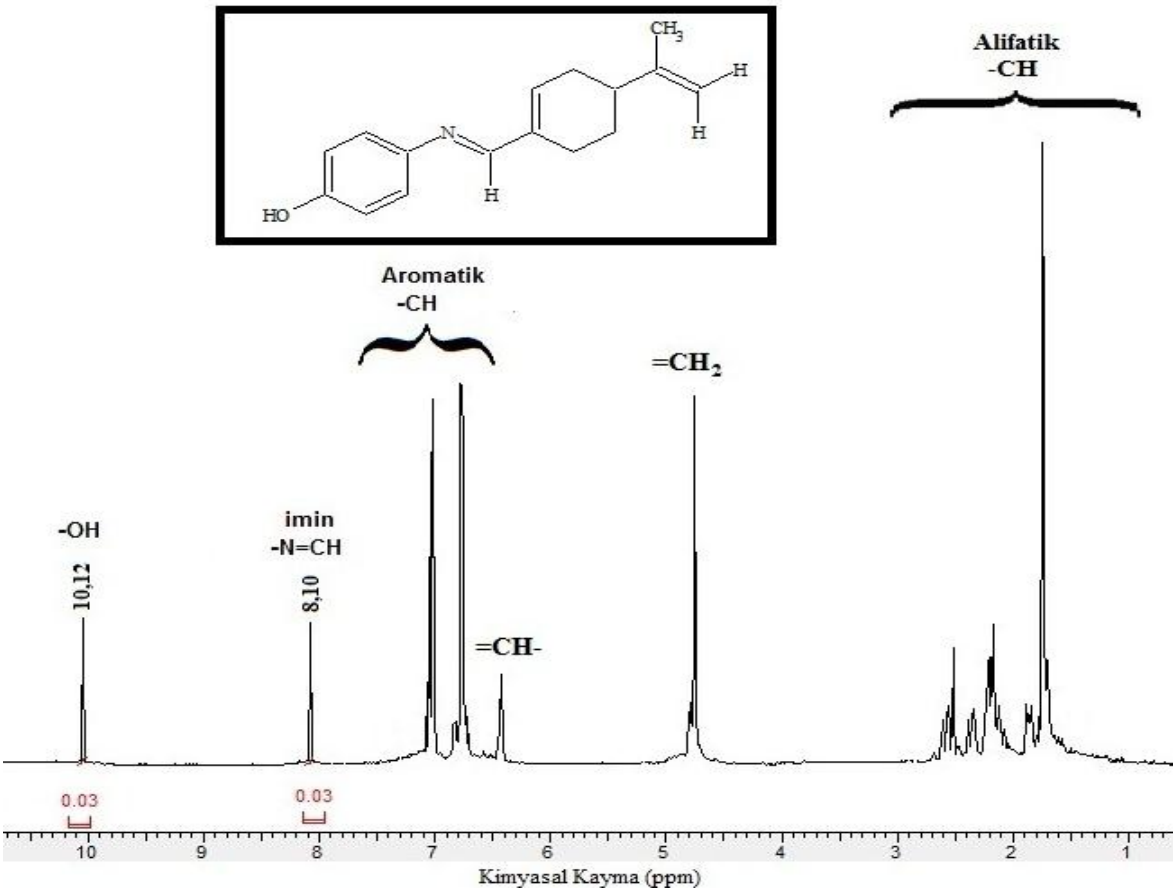
Çizelge 3. P-2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları



Yapıda bulunan protonlara ait kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)					
Ar-OH	**$=CH_2$**	**-CH=N-**	**Ar-H**	**$-CH_3$**	**Alifatik-H**
10,25 1H Tekli	4,77 2H Tekli	8,55 1H Tekli	6,95 – 6,45 - Çoklu	1,30 3H Tekli	1,30 – 2,80 - Çoklu

4.1.6. 4-İPSHMAF ve P-4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR Spektrumları

4-İPSHMAF ve P-4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumu sırasıyla Şekil 42 ve 43'de verildi.

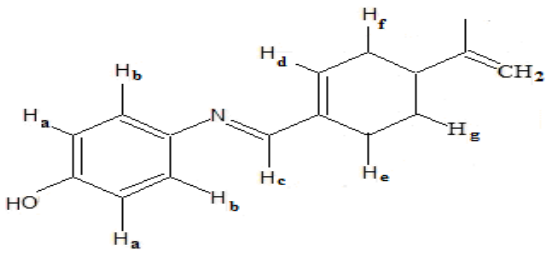


Şekil 42. 4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumu.

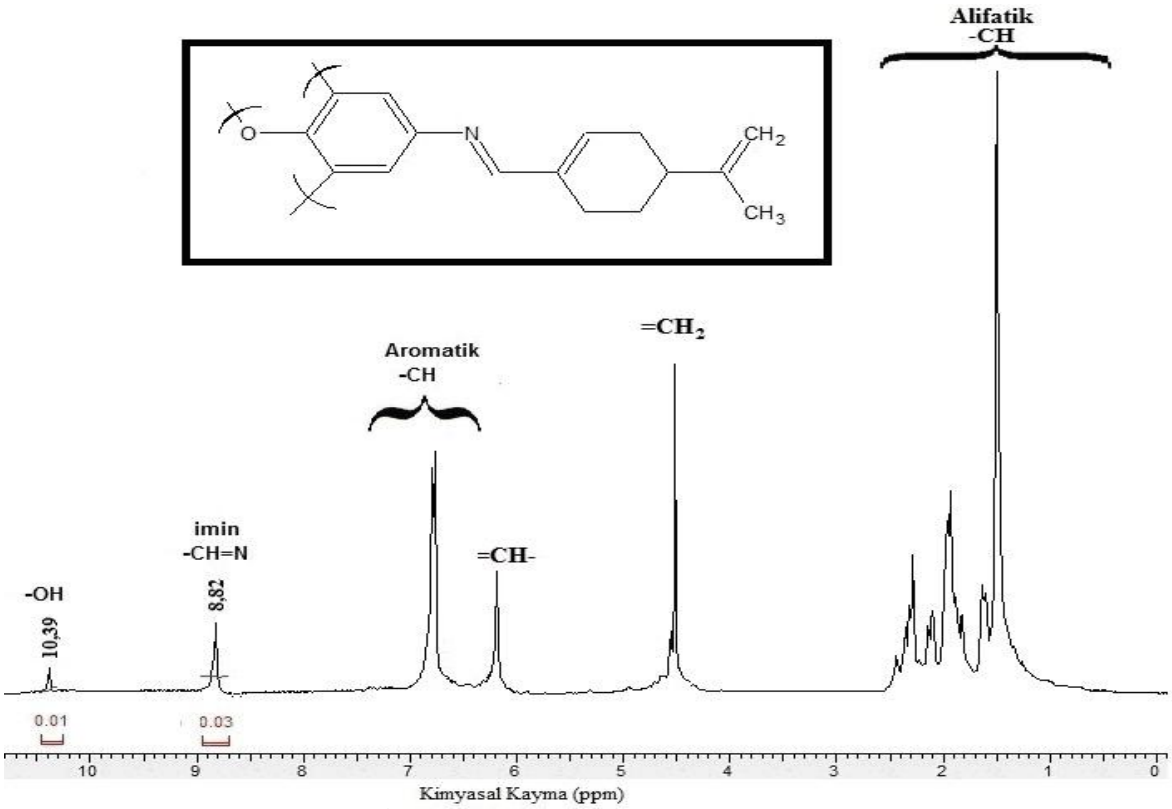
4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 10,12 ppm'de (Tekli, 1H), imin (–CH=N–) grubuna ait bant 8,10 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,05 ppm (İkili, 2H), ve 6, 82 ppm (İkili, 2H) olarak gözlendi. Alifatik–CH_3 grubuna ait protonlar 1.70 ppm'de (Tekli, 3H), =CH_2 grubuna ait bant 4,71 ppm'de (tekli, 2H) olarak gözlendi. 4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 4'de verildi.

4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumunda aldehit grubuna ait pikin görülmemesi ve imin pikinin olması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

Çizelge 4. 4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları



Yapıda bulunan protonlara ait kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)									
-OH	**Ha**	**Hb**	**Hc**	**Hd**	**He**	**Hf**	**Hg**	**=CH_2**	**-CH_3**
10,12 1H Tekli	6,82 1H İkili	7,05 1H İkili	8,10 1H Tekli	6,42 1H Üçlü	2,43 2H Üçlü	2,09 2H Üçlü	2,05 2H Dörtlü	1,30 2H Tekli	1,70 3H Tekli

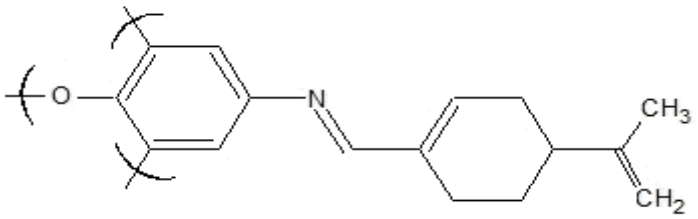


Şekil 43. P-4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumu.

P-4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 10,39 ppm'de (Tekli, 1H), imin (-CH=N-) grubuna ait bant 8,82 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 6,82 ppm'de gözlendi. Alifatik protonlar ise 1,30 ile 2,40 ppm arasında gözlendi. P-4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 5'de verildi.

P-4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumundaki aromatik bölgeye ait pikler 4-İPSHMAF'ye göre daha genişlemiştir Hidroksi (-OH) grubunun orto konumundaki hidrojene ait piklerin (6,42 ppm) kaybolduğu görüldü. Piklerdeki bu değişme oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polimerleşmenin (-OH) grubunun orto konumundan olduğunu göstermektedir. Ayrıca spektrumdaki piklerin integral alanları incelendiğinde imin protonunun integrasyon alanının –OH pikine ait integrasyon alanından daha fazla olduğu görüldü. Bu sonuca göre polimerleşmenin azda olsa eterik bağ (C-O-C) üzerinden oluştuğu görüldü.

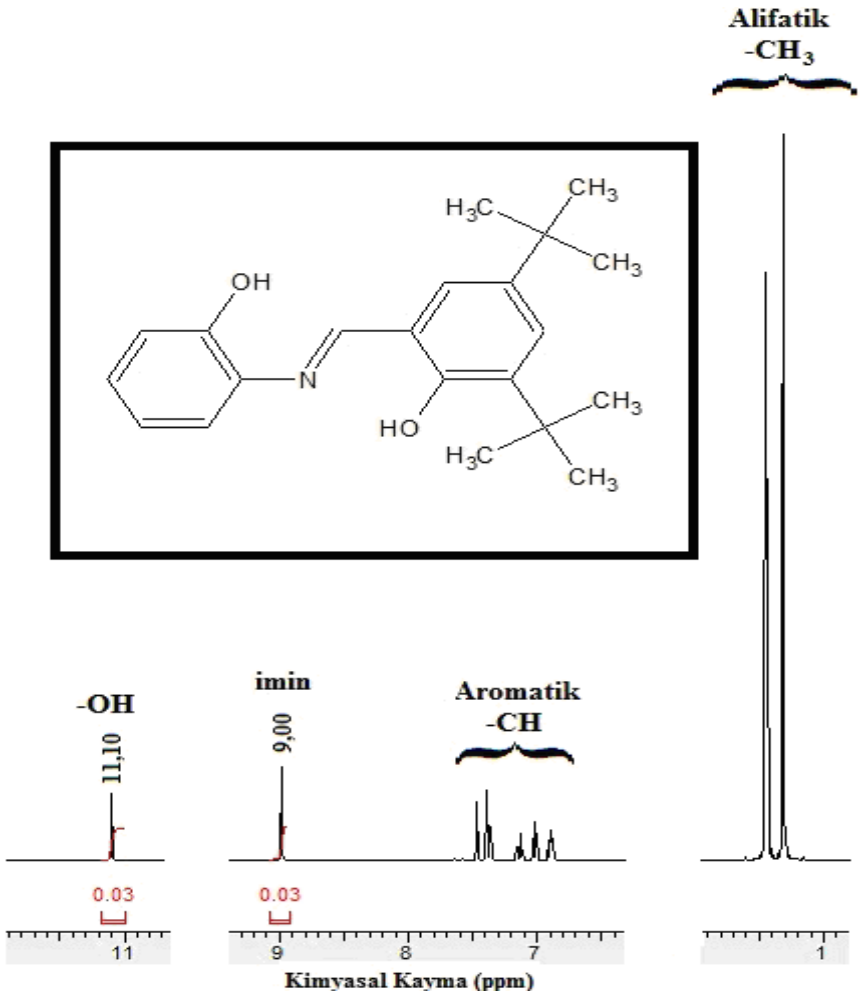
Çizelge 5. P-4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları



Yapıda bulunan protonlara ait kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)					
Ar-OH	**-CH=N-**	**=CH_2**	**Ar-H**	**Alifatik –CH_3**	**Alifatik-H**
10,39	8,82	4,51	6,82	1,35	1,30 – 2,45
1H	1H	2H	2H	3H	-
Tekli	Tekli	Tekli	Tekli	Tekli	Çoklu

4.1.7. 2-DTBHİMF ve P-2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR Spektrumları

2-DTBHİMF ve P-2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumu sırasıyla Şekil 44 ve 45'de verildi.

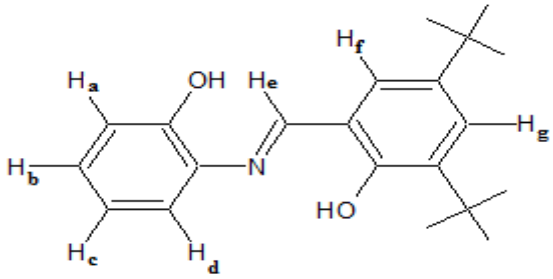


Şekil 44. 2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumu.

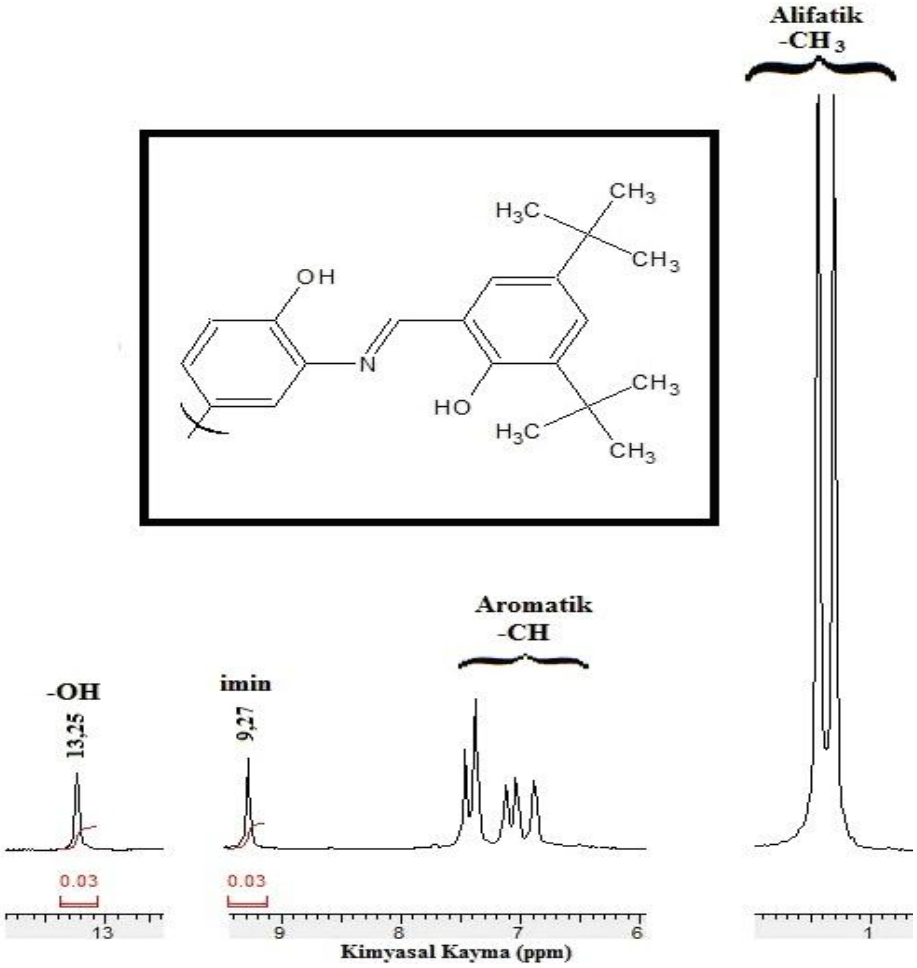
2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 11,10 ppm'de (Tekli, 2H), imin (-CH=N-) grubuna ait bant 9,00 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 6,86 ppm (İkili, 1H), 6, 99 ppm (Üçlü, 1H), 7,05 ppm (Üçlü, 1H), 7,33 ppm (İkili, 1H), 7,39 ppm (Tekli, 1H), 7,45 ppm (Tekli, 1H) olarak gözlendi. Alifatik ($-CH_3$) grubuna ait protonlar ise 1,30 ppm (Tekli, 3H) ve 1,40 ppm (Tekli, 3H) olarak gözlendi. 2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 6'da verildi.

2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumunda aldehit grubuna ait pikin görülmemesi ve imin pikinin olması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

Çizelge 6. 2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları



Yapıda bulunan protonlara ait kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)									
-OH	**Ha**	**Hb**	**Hc**	**Hd**	**He**	**Hf**	**Hg**	**Alifatik-CH_3**	
11,10 2H Tekli	6,86 1H İkili	6,89 1H Üçlü	7,05 1H Üçlü	7,33 1H İkili	9,00 1H Tekli	7,39 1H Tekli	7,45 1H Tekli	1,30 3H Tekli	1,40 3H Tekli

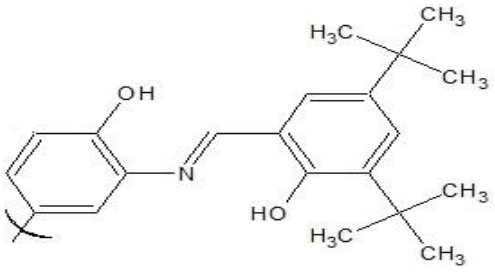


Şekil 45. P-2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumu.

P-2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 13,25 ppm'de (Tekli, 2H), imin (–CH=N–) grubuna ait bant 9,27 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,50 – 6,80 ppm arasında gözlendi. Alifatik (-CH_3) grubuna ait protonlar ise 1,32 ile 1,43 ppm arasında gözlendi. P-2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 7'de verildi.

P-2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumundaki aromatik bölgeye ait pikler 2-DTBHİMF'ye göre daha genişlemiştir. Amin grubu bulunan yapıdaki hidroksi (-OH) grubunun para konumundaki hidrojenin, ^{1}H-NMR spektrumunda kaybolduğu görüldü. Bununla birlikte diğer piklerdeki yarılmaların değiştiği gözlendi. Ayrıca hidroksi (-OH) ve imin piklerinin integrasyonlarına bakıldığında eşit olduğu gözlendi. Bu da (-OH) üzerinden polimerleşmenin ilerlemediğinin bir göstergesidir. Piklerdeki bu değişme oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polimerleşmenin para konumundan gerçekleştiğini göstermektedir.

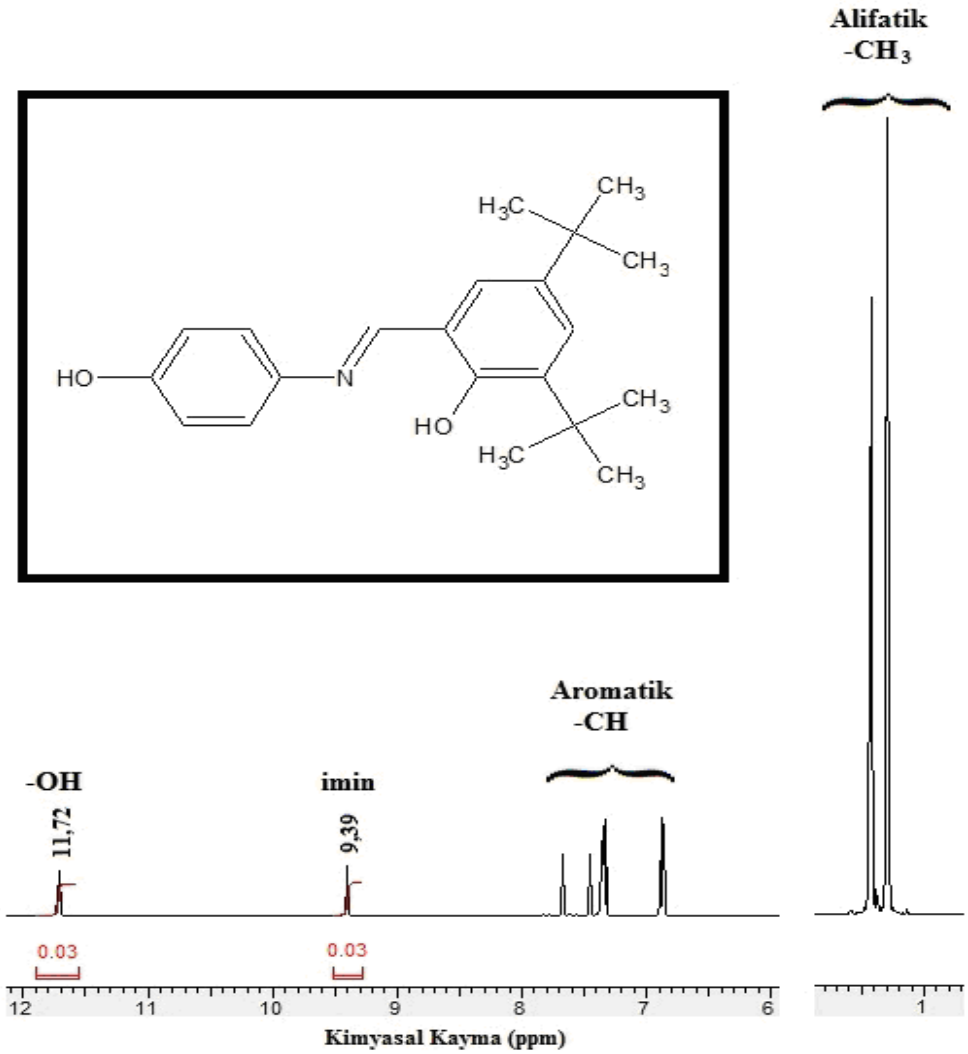
Çizelge 7. P-2-DTBHİMP' nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları



Yapıda bulunan protonlara ait kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)				
Ar-OH	**-CH=N-**	**Ar-H**	**Alifatik –CH_3**	
13,25	9,27	7,50 – 6,80	1,32	1,43
2H	1H	-	3H	3H
Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli	Tekli

4.1.8. 4-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR Spektrumları

4-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumu sırasıyla Şekil 46 ve 47'de verildi.

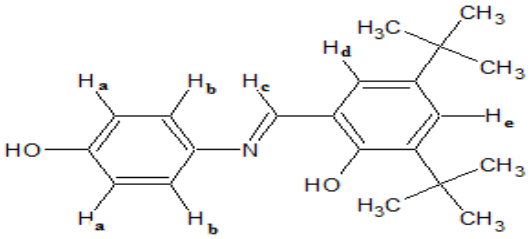


Şekil 46. 4-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumu

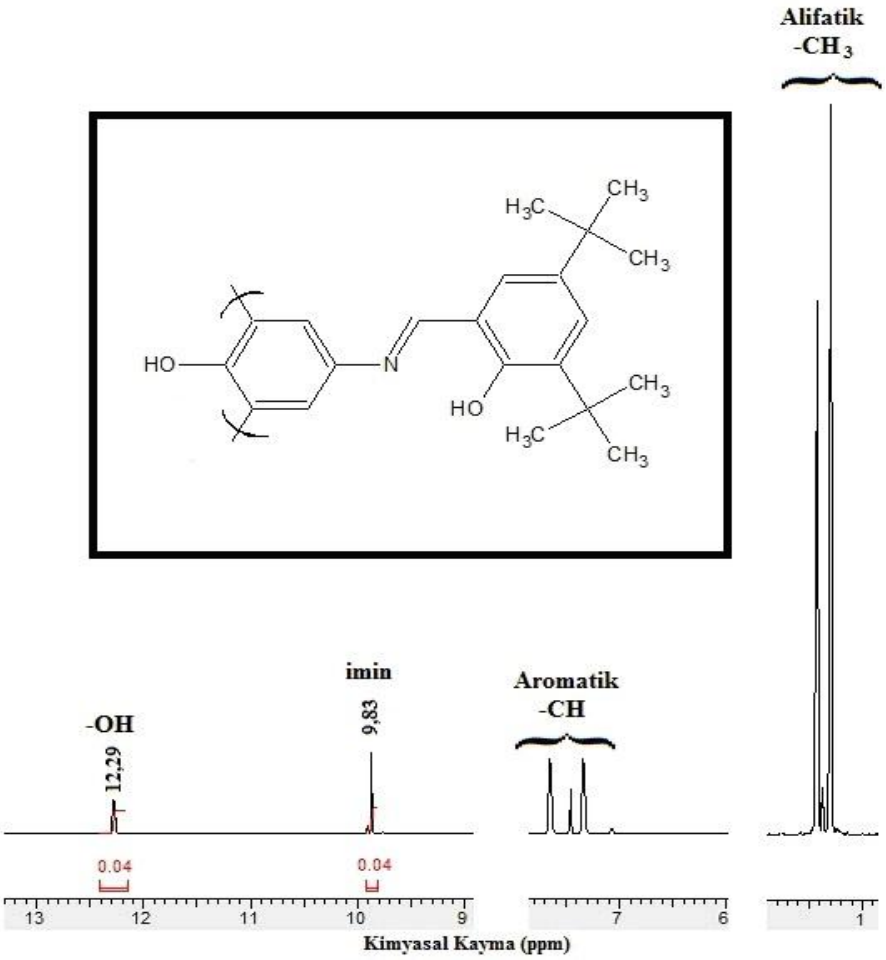
4-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 11,72 ppm'de (Tekli, 2H), imin (–CH=N–) grubuna ait bant 9,39 ppm'de (Tekli, 1H) gözlendi. Aromatik protonlar ise 6,86 ppm (İkili, 2H), 7,30 ppm (İkili, 2H), 7,40 ppm (Tekli, 1H), 7,68 ppm (Tekli, 1H) olarak gözlendi. Alifatik (-CH_3) grubuna ait protonlar ise 1,30 ppm (Tekli, 3H) ve 1,40 ppm (Tekli, 3H) olarak gözlendi. 2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 8'de verildi.

4-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumunda aldehit grubuna ait pikin görülmemesi ve imin pikinin olması Schiff bazının oluştuğunu gösterir.

Çizelge 8. 4-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları



Yapıda bulunan protonlara ait kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)							
-OH	**Ha**	**Hb**	**Hc**	**Hd**	**He**	**Alifatik –CH_3**	
11,72	6,86	7,30	9,39	7,68	7,40	1,32	1,43
2H	2H	2H	1H	1H	1H	3H	3H
Tekli	İkili	İkili	Tekli	Tekli	Tekli	Tekli	Tekli

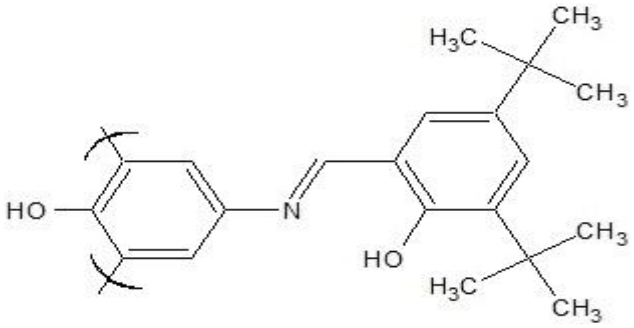


Şekil 47. P-4-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumu.

P-4-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 12,29 ppm'de (Tekli, 2H), imin (–CH=N–) grubuna ait bant 9,83 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,65-7,28 ppm arasında gözlendi. Alifatik (-CH_3) grubuna ait protonlar ise 1,29 ile 1,41 ppm arasında gözlendi. P-4-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 9'da verildi.

P-4-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumundaki aromatik bölgeye ait pikler 4-DTBHİMF'ye göre daha genişlemiştir. Amin grubu bulunan yapıdaki hidroksi (-OH) grubunun orto konumundaki hidrojenin, ^{1}H-NMR spektrumunda kaybolduğu görüldü. Bununla birlikte diğer piklerdeki yarılmaların değiştiği gözlendi. Ayrıca hidroksi (-OH) ve imin piklerinin integrasyonlarına bakıldığında eşit olduğu gözlendi. Bu da (-OH) üzerinden polimerleşmenin ilerlemediğinin bir göstergesidir. Piklerdeki bu değişme oksidatif polimerizasyon yöntemiyle polimerleşmenin orto konumundan gerçekleştiğini göstermektedir.

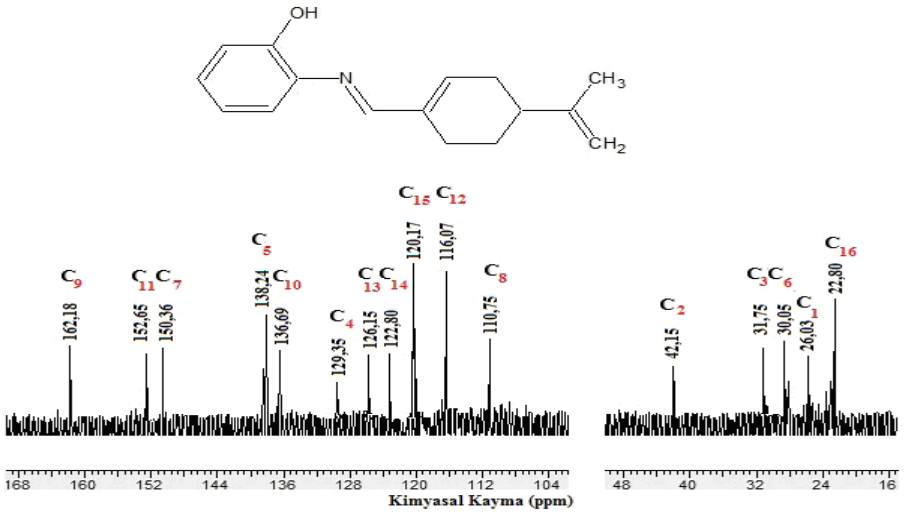
Çizelge 9. P-4-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları



Yapıda bulunan protonlara ait kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)				
Ar-OH	**-CH=N-**	**Ar-H**	**Alifatik –CH_3**	
12,29	9,83	7,65 – 7,28	1,29	1,41
2H	1H	-	3H	3H
Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli	Tekli

4.1.9. 2-İPSHMAF ve P-2-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR Spektrumları

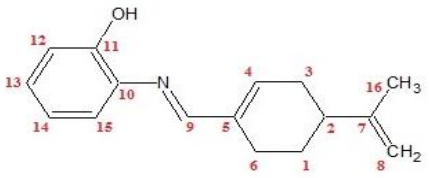
2-İPSHMAF ve P-2-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR spektrumu sırasıyla Şekil 48 ve 49'da verildi.



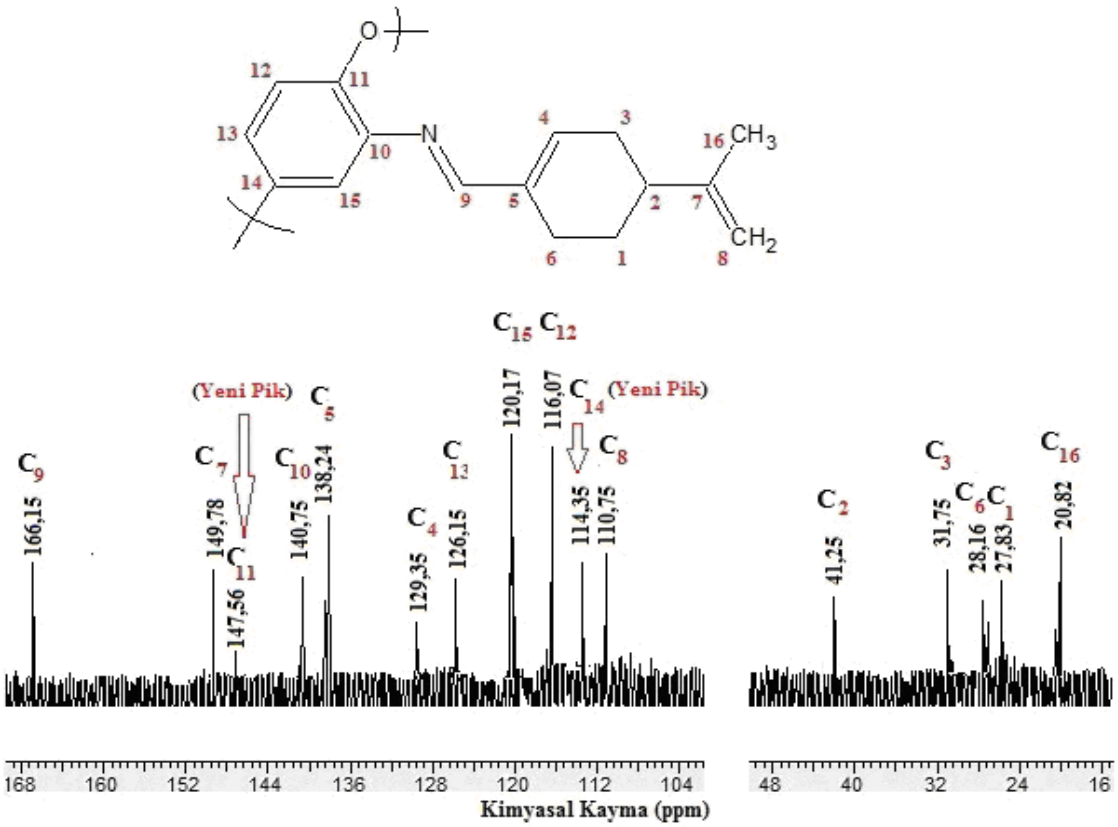
Şekil 48. 2-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

2-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (-CH=N-) karbonuna ait pik 150,36 ppm, alifatik (-CH_3) karbona ait pik 22,80 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait pikler ise 120-155 ppm arasında gözlendi. Aldehit karbonuna ait bir pikin gözlenmemesi ve elde edilen imin grubu karbonuna ait pikin varlığı Schiff bazının oluştuğunu doğrulamaktadır. 2-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 10'da verildi.

Çizelge 10. 2-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları



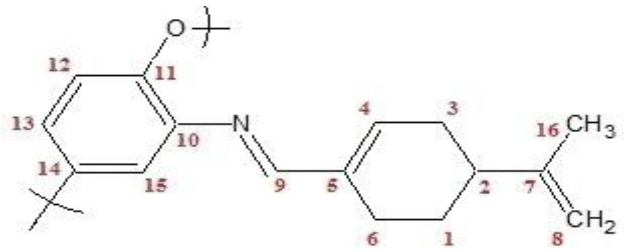
Karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)							
C_1	26,03	C_5-ipso	138,24	C_9	162,18	C_{13}	126,15
C_2	42,15	C_6	30,05	C_{10}-ipso	136,69	C_{14}	122,80
C_3	31,75	C_7-ipso	150,36	C_{11}-ipso	152,65	C_{15}	120,17
C_4	129,35	C_8	110,75	C_{12}	116,07	C_{16}	22,80



Şekil 49. P-2-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

P-2-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (-CH=N-) karbonuna ait pik 166,15 ppm, alifatik (-CH_3) karbona ait pik 20,82 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait pikler ise 110-150 ppm arasında gözlendi. Elde edilen veriler polimer bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. Ayrıca 114,35 ppm'de gözlenen yeni pik polimerleşmenin hidroksi (-OH) grubunun para konumundaki karbon (C-C) üzerinden ilerlediğini göstermektedir. Bu nedenle piklerde kayma olduğu gözlendi. 147,56 ppm'de gözlenen yeni pik ise C-O-C üzerinden de kısmen de olsa polimerleşmenin ilerlediğini gösterdi ve bu sonuçların ^{1}H-NMR spektrumu ile uygun olduğu tespit edildi. P-2-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 11'de verildi.

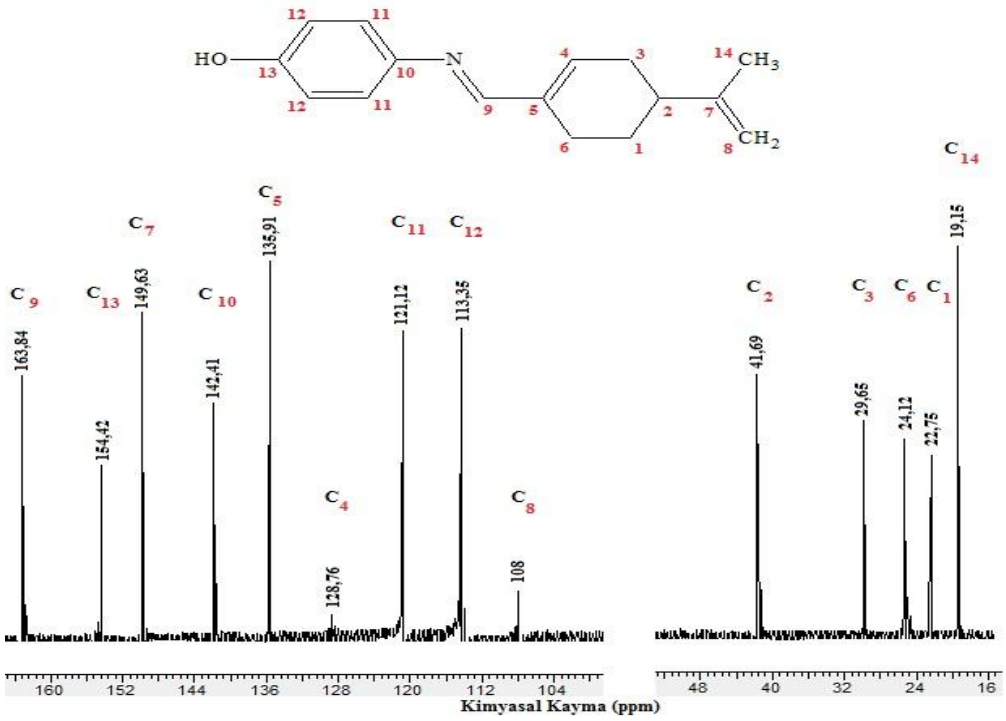
Çizelge 11. P-2-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları



Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)							
C_1	27,83	C_5-ipso	138,24	C_9	166,15	C_{13}	126,15
C_2	42,35	C_6	28,16	C_{10}-ipso	140,75	C_{14}-ipso	114,35
C_3	31,75	C_7-ipso	149,78	C_{11}-ipso	147,56	C_{15}	120,17
C_4	129,35	C_8	110,75	C_{12}	116,07	C_{16}	20,82

4.1.10. 4-İPSHMAF ve P-4-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR Spektrumları

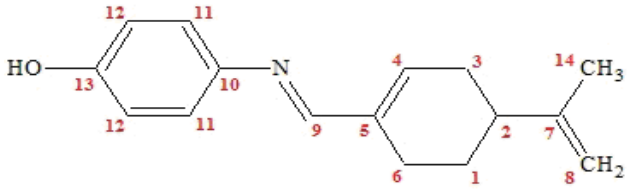
4-İPSHMAF ve P-4-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR spektrumu sırasıyla Şekil 50 ve 51'de verildi.



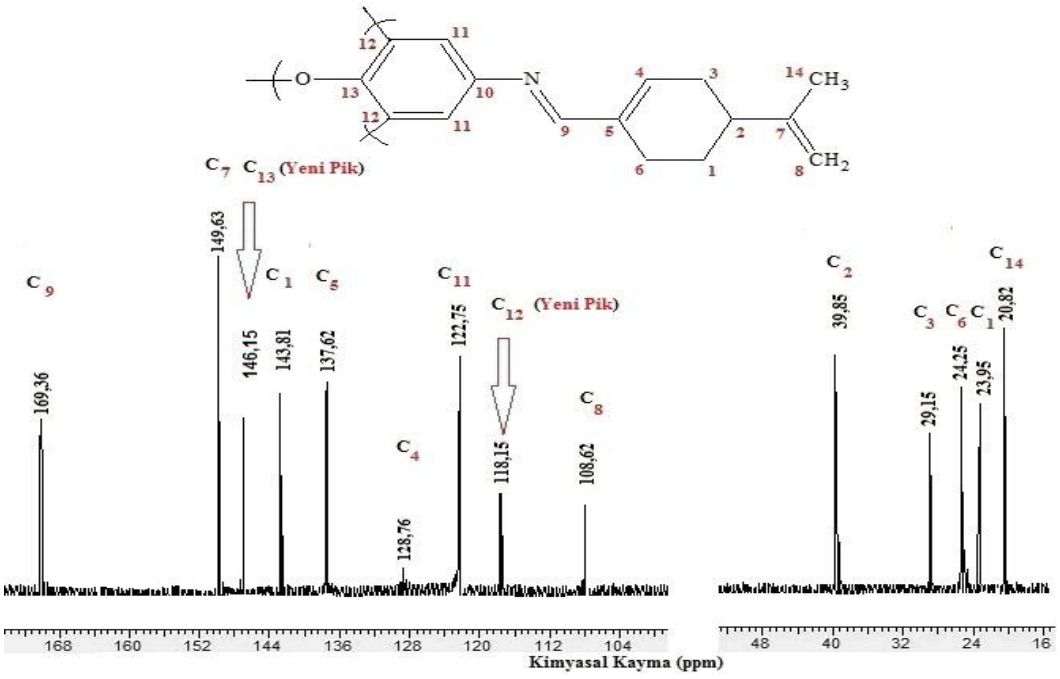
Şekil 50. 4-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

4-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (-CH=N-) karbonuna ait pik 163,84 ppm, alifatik (-CH_3) karbona ait pik 19,15 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait pikler ise 113-155 ppm arasında gözlendi. ^{13}C-NMR spektrumunda aldehit karbonuna ait bir pikin görülmemesi ve imin bağındaki karbona ait pikin oluşması Schiff bazının oluştuğunu doğrulamaktadır. 4-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 12'de verildi.

Çizelge 12. 4-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları



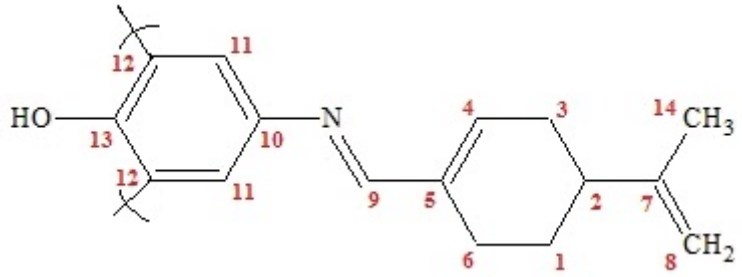
Karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)							
C_1	22,75	C_5-ipso	135,91	C_9	163,84	C_{13}-ipso	154,42
C_2	41,69	C_6	24,12	C_{10} ipso	142,41	C_{14}	19,15
C_3	29,65	C_7-ipso	149,63	C_{11}	121,12		
C_4	128,76	C_8	108	C_{12}	113,35		



Şekil 51. P-4-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

P-4-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (-CH=N-) karbonuna ait bant 169,36 ppm, alifatik (-CH_3) karbona ait bant 20,82 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 118-155 ppm arasında gözlendi. Elde edilen veriler polimer bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. Ayrıca 118,15 ppm'de gözlenen yeni pik polimerleşmenin hidroksi (-OH) grubunun orto konumundaki karbon üzerinden (C-C) ilerlediğini ve bu nedenle kayma olduğunu göstermektedir. 146,15 ppm'de gözlenen yeni pik ise C-O-C üzerinden de kısmen de olsa polimerleşmenin ilerlediğini göstermektedir. Bu sonuçların ^{1}H-NMR spektrumu ile uygun olduğu tespit edildi. P-4-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 13'de verildi.

Çizelge 13. P-4-İPSHMAP' nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları

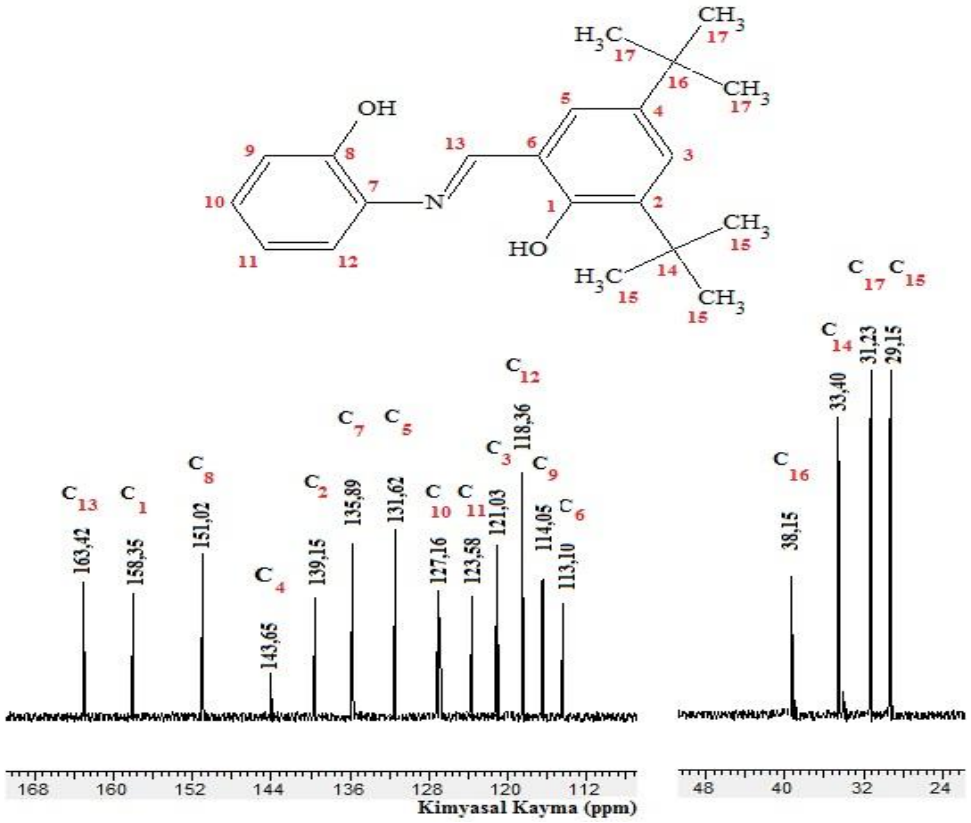


Karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)							
C_1	23,95	C_5-ipso	137,62	C_9	169,36	C_{13}-ipso	146,15
C_2	39,85	C_6	24,25	C_{10} ipso	143,81	C_{14}	20,82
C_3	29,15	C_7-ipso	149,63	C_{11}	122,75		
C_4	128,76	C_8	108,62	C_{12}	118,15		

4.1.11. 2-DTBHİMF ve P-2-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR Spektrumları

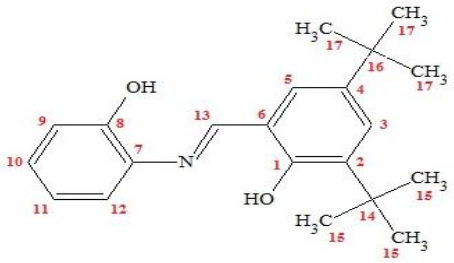
2-DTBHİMP ve P-2-DTBHİMP' nin ^{13}C-NMR spektrumu sırasıyla Şekil 52 ve 53'de verildi.

2-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (-CH=N-) karbonuna ait pik 163,42 ppm, alifatik (-CH_3) karbonlarına ait pikler 29,15 ve 31,23 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait pikler ise 113-158 ppm arasında gözlendi. Elde edilen verilerde aldehite ait bir pikin oluşmadığı ve imin bağına ait pikin oluştuğu gözlemdi. Bu da Schiff bazının oluştuğunu göstermektedir. 2-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 14'de verildi.



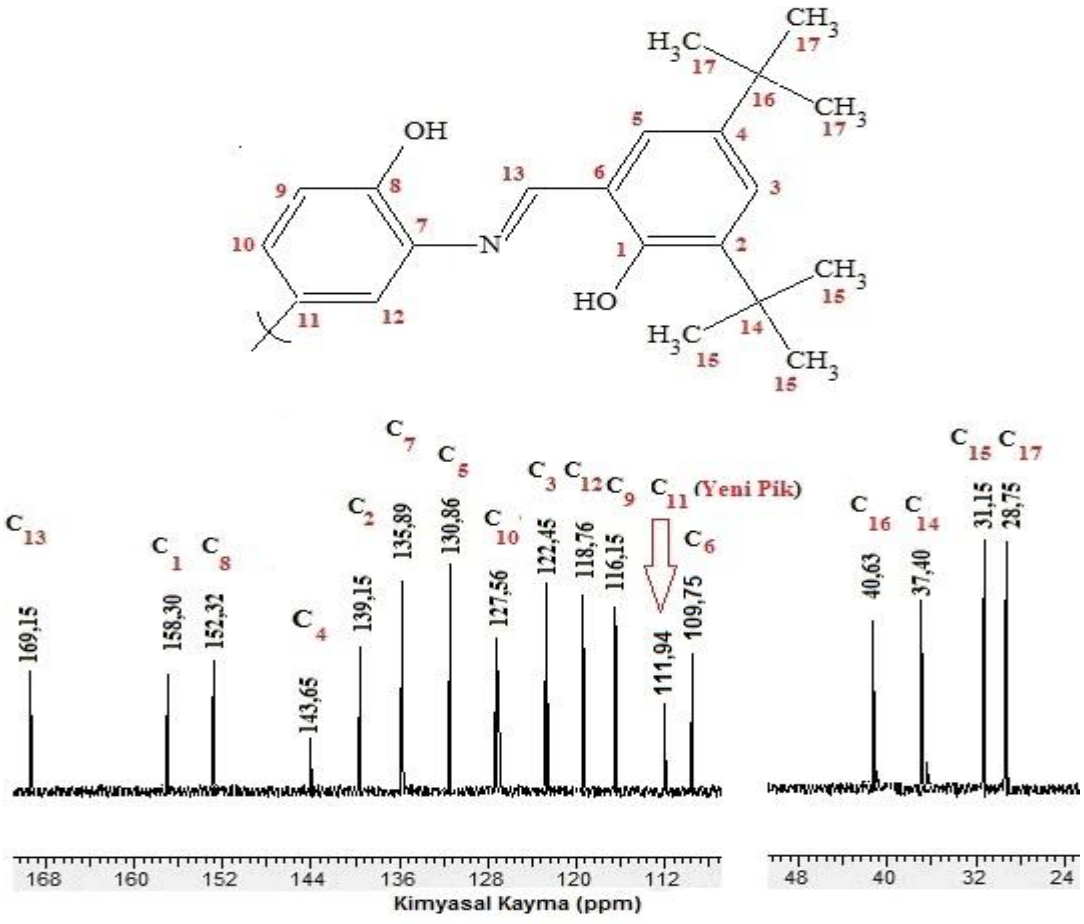
Şekil 52. 2-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

Çizelge 14. 2-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları



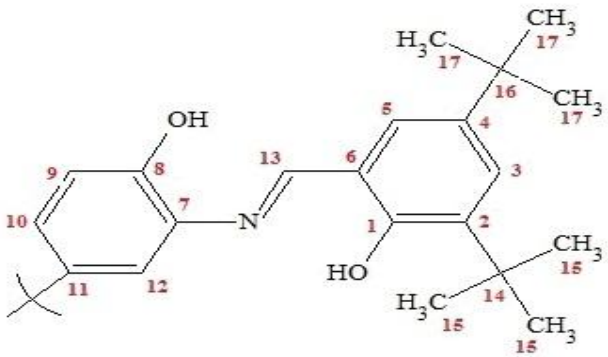
Karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)							
C_1-ipso	158,35	C_5	131,62	C_9	114,05	C_{13}	163,42
C_2-ipso	139,15	C_6	113,10	C_{10}	127,16	C_{14}-ipso	33,40
C_3	121,03	C_7-ipso	135,89	C_{11}	123,58	C_{15}	29,15
C_4-ipso	143,65	C_8-ipso	151,02	C_{12}	118,36	C_{16}-ipso	38,15
C_{17}	31,23						

P-2-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (-CH=N-) karbonuna ait pik 169,15 ppm, alifatik (-CH_3) karbonlarına ait pikler 28,75 ve 31,15 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait pikler ise 109-160 ppm arasında gözlendi. Elde edilen veriler polimer bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. Ayrıca 111,94 pmm'de gözlenen yeni pik, polimerleşmenin hidroksi (-OH) grubunun para konumundaki karbon üzerinden ilerlediğini ve bu nedenle piklerde kaymalar olduğunu göstermektedir. Sterik engel nedeniyle polimerleşmenin –OH grubu üzerinden ya da orto konumundan ilerlemediği görüldü. Bu sonuçların ^{1}H-NMR spektrumu ile uygun olduğu gözlemlendi. P-2-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 15'de verildi.



Şekil 53. P-2-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

Çizelge 15. P-2-DTBHİMP' nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları

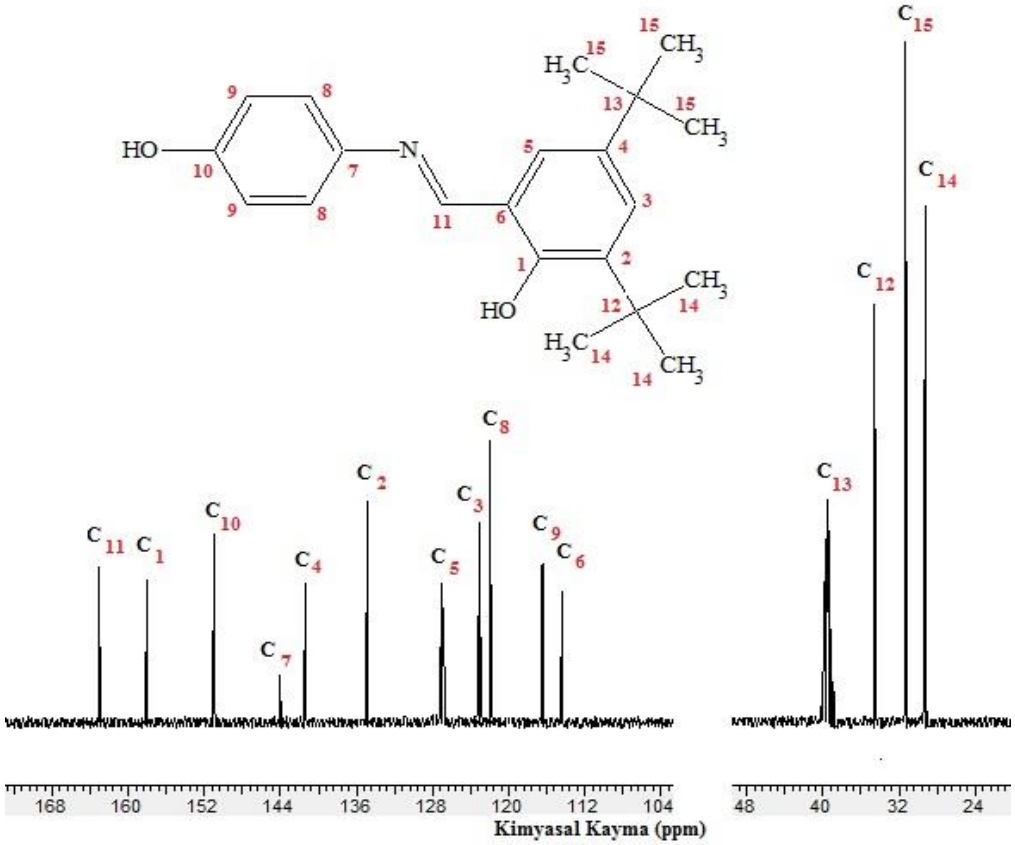


Karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)							
C_1-ipso	158,30	C_5	130,86	C_9	116,15	C_{13}	169,15
C_2-ipso	139,15	C_6	109,75	C_{10}	127,56	C_{14}-ipso	37,40
C_3	122,45	C_7-ipso	135,89	C_{11}-ipso	111,94	C_{15}	31,15
C_4-ipso	143,65	C_8-ipso	152,02	C_{12}	118,76	C_{16}-ipso	40,63
C_{17}	28,75						

4.1.12. 4-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR Spektrumları

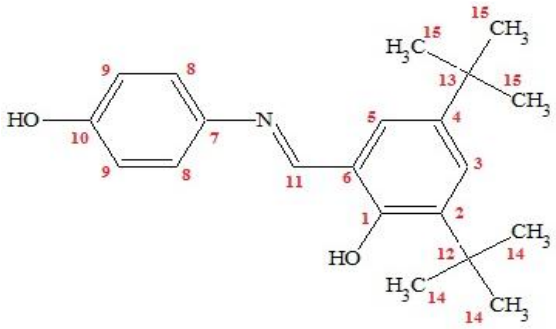
4-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR spektrumu sırasıyla Şekil 54 ve 55'de verildi.

4-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (-CH=N-) karbonuna grubuna ait pik 163,42 ppm, alifatik (-CH_3) karbonlarına ait pikler 29,15 ve 31,23 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait pikler ise 113-158 ppm arasında gözlendi. Elde edilen verilerde aldehit grubuna ait karbonun piki görülmemesi ve imin karbonuna ait pikin oluşması Schiff bazının oluştuğunu doğrulamaktadır. 4-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 16'da verildi.



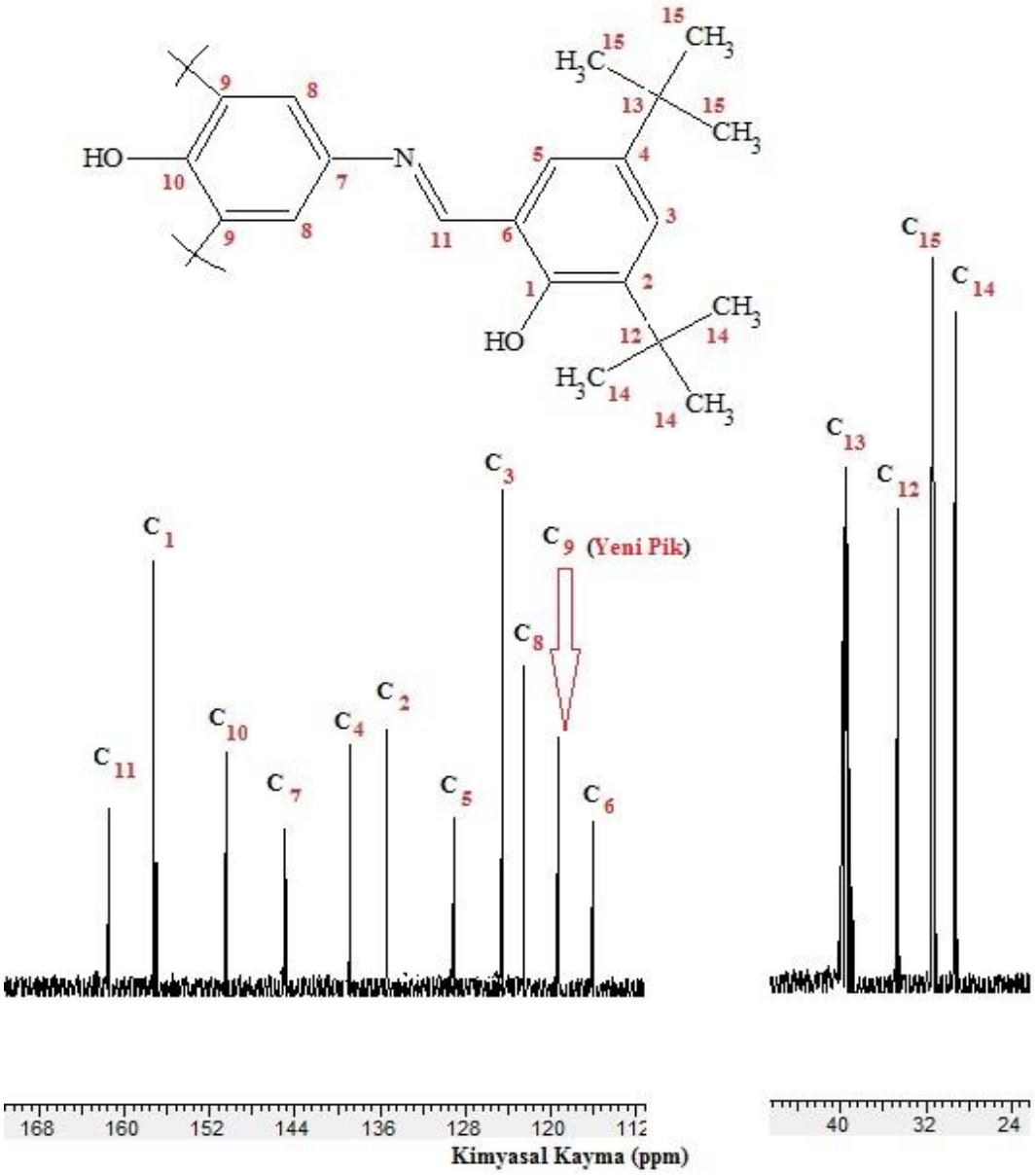
Şekil 54. 4-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

Çizelge 16. 4-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları



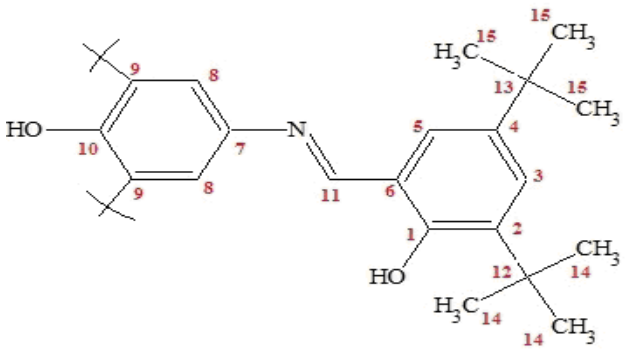
Karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)							
C_1-ipso	158,55	C_5	127,32	C_9	116,18	C_{13}	39,70
C_2-ipso	135,03	C_6	113,83	C_{10}	151,07	C_{14}-ipso	31,03
C_3	123,72	C_7-ipso	143,92	C_{11}	163,45	C_{15}	31,89
C_4-ipso	141,76	C_8-ipso	122,35	C_{12}	33,12		

P-4-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (-CH=N-) karbonuna grubuna ait pik 162,35 ppm, alifatik (-CH_3) karbonlarına ait pikler 29,92 ve 31,51 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait pikler ise 113-160 ppm arasında gözlendi. Elde edilen veriler polimer bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. Ayrıca 119,65 ppm'de hidroksi (-OH) grubunun orto konumundaki karbona ait yeni bir pikin oluştuğu ve polimerleşmenin bu karbon üzerinden ilerlediği görüldü. Bu nedenle de piklerde kayma olduğu gözlendi. Sterik engel nedeniyle polimerleşmenin –OH grubu üzerinden ilerlemediği ve bu sonuçların ^{1}H-NMR spektrumu ile uygun olduğu gözlemlendi. P-4-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 17'de verildi.



Şekil 55. P-4-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR spektrumu.

Çizelge 17. P-4-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları



Karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)							
C_1-ipso	157,63	C_5	129,04	C_9-ipso	119,65	C_{13}	39,93
C_2-ipso	135,84	C_6	116,03	C_{10}	150,86	C_{14}-ipso	29,92
C_3	124,02	C_7-ipso	144,39	C_{11}	162,35	C_{15}	31,51
C_4-ipso	138,42	C_8-ipso	123,47	C_{12}	34,68		

4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Termal Analizleri

4.2.1. Sentezlenen Bileşiklerin TG Analizleri

Sentezlenen monomer ve polimerlerin TG eğrileri ve analiz sonuçları sırasıyla Şekil 56'da ve Çizelge 18'de verildi.

2-İPSHMAF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 255 ve 385°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybı %79,88 olarak bulundu. Bu da maddenin %20,12'sinin kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

P-2-İPSHMAF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 264 ve 464°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybı %85,17 olarak bulundu. Bu da maddenin %14,83'ünün kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

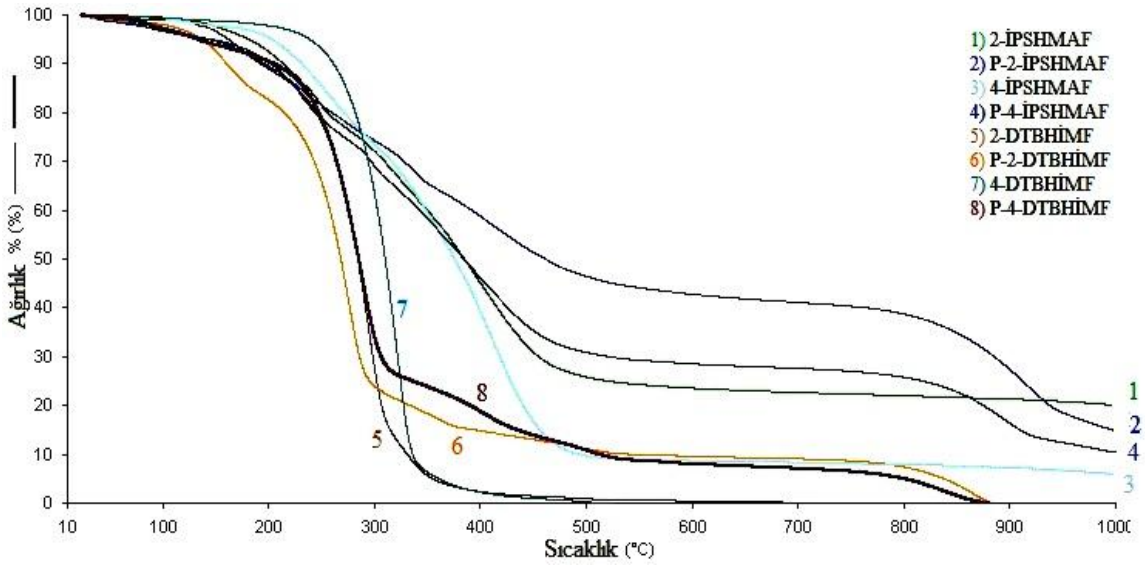
4-İPSHMAF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 272 ve 375°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybı %94,05 olarak bulundu. Bu da maddenin %5,95'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

P-4-İPSHMAF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 245 ve 386°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybı %89,58 olarak bulundu. Bu da maddenin %10,42'sinin kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

2-DTBHİMF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 246 ve 284°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybı %99,9 olarak bulundu. Bu da maddenin 1000°C'de az miktarda ortamda var olduğunu gösterdi.

P-2-DTBHİMF'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 209 ve 267°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybı %99,9 olarak bulundu. Bu da maddenin 1000°C'de az miktarda ortamda var olduğunu gösterdi.

4-DTBHİMF' nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 279 ve 308°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybı %99,9 olarak bulundu. Bu da maddenin 1000°C'de az miktarda ortamda var olduğunu gösterdi.



Şekil 56. Sentezlenen monomer ve polimerlerin TG eğrileri.

Polimerlerin termal kararlılıklarının monomerlere göre daha yüksek olduğu bulundu. Bunun nedeni polimer moleküllerinin molekül ağırlığının artmasına bağlı olarak zincirler arası etkileşimin ve konjugasyonun artmasıdır. 1000°C'ye ısıtma sonunda en yüksek kütle kaybı 2-DTBHİMF bileşiğinde, en az kütle kaybı ise 2-İPSHMAF bileşiğinde gözlendi. Yapıda bulunan alifatik grupların dayanıklılığı arttırdığı gözlemlendi.

Çizelge 18. Sentezlenen bileşiklerin TG analiz sonuçları

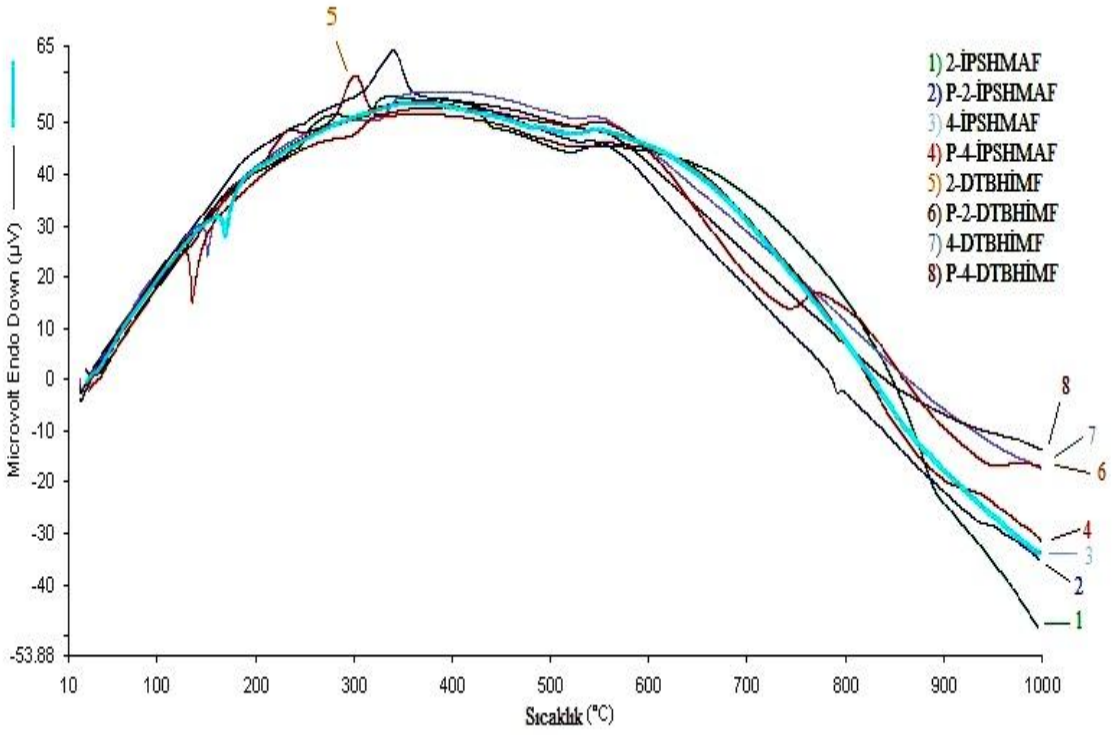
Bileşik	$^{a}T_{onset}(^{o}C)$	$^{b}T_{20}(^{o}C)$	$^{c}T_{50}$ (^{o}C)	$^{d}W_{1000}$ (%)
2-İPSHMAF	177	255	385	79,88
P-2-İPSHMAF	162	264	464	85,17
4-İPSHMAF	204	272	375	94,05
P-4-İPSHMAF	195	245	386	89,58
2-DTBHİMF	138	246	284	99,9
P-2-DTBHİMF	124	209	267	99,9
4-DTBHİMF	268	279	308	99,9
P-4-DTBHİMF	241	249	285	99,9

a; İlk bozunma sıcaklığı, **b**; %20 kütle kaybının gözlendiği sıcaklık,
c; %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklık, **d**; 1000°C'deki toplam kütle kaybı

Sentezlenen bileşiklerin bozunmaya başladığı sıcaklıklar kıyaslandığında polimerlerin bozunmaya başladığı sıcaklık monomerlere göre çok düşük bulundu. Bu da polimerlerin yapısında zayıf eterik bağların (C-O-C) bulunduğunu gösterdi.

4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin DTA Analizleri

Sentezlenen monomer ve polimerlerin DTA eğrileri ve analiz sonuçları sırasıyla Şekil 57'de ve Çizelge 19'da verildi. 2-İPSHMAF'nin DTA eğrisinde 244, 307 ve 517°C'de üç endotermik pik, 343°C'de ise bir ekzotermik pik gözlendi. P-2-İPSHMAF'nin DTA eğrisinde 340°C'de bir ekzotermik pik gözlendi. 4-İPSHMAF'nin DTA eğrisinde 169 ve 516°C'de iki endotermik pik gözlendi. P-4-İPSHMAF'nin DTA eğrisinde 300°C'de bir ekzotermik pik gözlendi. 2-DTBHİMF'nin DTA eğrisinde 135 ve 743°C'de iki endotermik pik gözlendi. P-2-DTBHİMF'nin DTA eğrisinde 130 ve 828°C'de iki endotermik pik, 368°C'de bir ekzotermik pik gözlendi. 4-DTBHİMF'nin DTA eğrisinde 151, 322 ve 530°C de üç endotermik pik, 385°C'de bir ekzotermik pik gözlendi. P-4-DTBHİMF'nin DTA eğrisinde 142°C'de bir endotermik pik gözlendi.



Şekil 57. Sentezlenen monomer ve polimerlerin DTA eğrileri.

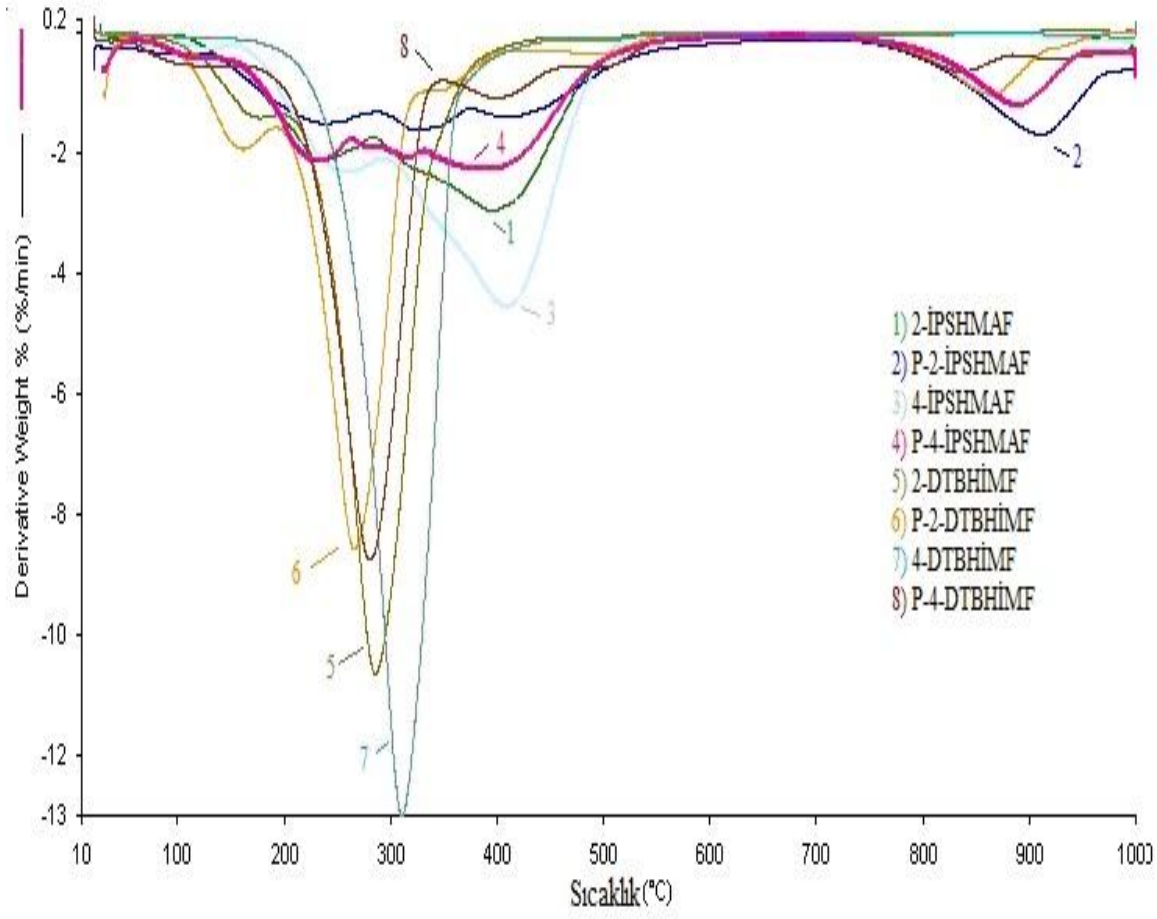
Çizelge 19. Sentezlenen monomer ve polimerlerin DTA analiz sonuçları

Bileşikler	Endotermik pik (°C)	Ekzotermik pik(°C)
2-İPSHMAF	244, 307, 517	343
P-2-İPSHMAF	-	340
4-İPSHMAF	169, 516	-
P-4-İPSHMAF	-	300
2-DTBHİMF	135, 743	-
P-2-DTBHİMF	130, 828	368
4-DTBHİMF	151, 322, 530	385
P-4-DTBHİMF	142	-

4.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin DTG Analizleri

Sentezlenen monomer ve polimerlerin DTG eğrileri ve analiz sonuçları sırasıyla Şekil 58'de ve Çizelge 20'de verildi. 2-İPSHMAF'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 230 ve 395°C bulundu. P-2-İPSHMAF'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 236, 322, 410 ve 910°C olarak bulundu. 4-İPSHMAF'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 255 ve 408°C bulundu. P-4-İPSHMAF'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 230, 387 ve 886°C olarak bulundu.

2-DTBHİMF'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 286°C bulundu. P-2-DTBHİMF'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 130 ve 828°C olarak bulundu. 4-DTBHİMF'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 310°C bulundu. P-4-DTBHİMF'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 279, 400 ve 836°C olarak bulundu.



Şekil 58. Sentezlenen monomer ve polimerlerin DTG eğrileri.

Çizelge 20. Sentezlenen monomer ve polimerlerin DTG analiz sonuçları.

Bileşikler	T_{max} (^{o}C)
2-İPSHMAP	230, 395
P-2-İPSHMAP	236, 322, 410, 910
4-İPSHMAP	255, 408
P-4-İPSHMAP	230, 387, 886
2-DTBHİMP	286
P-2-DTBHİMP	266, 395
4-DTBHİMP	310
P-4-DTBHİMP	279, 400, 836

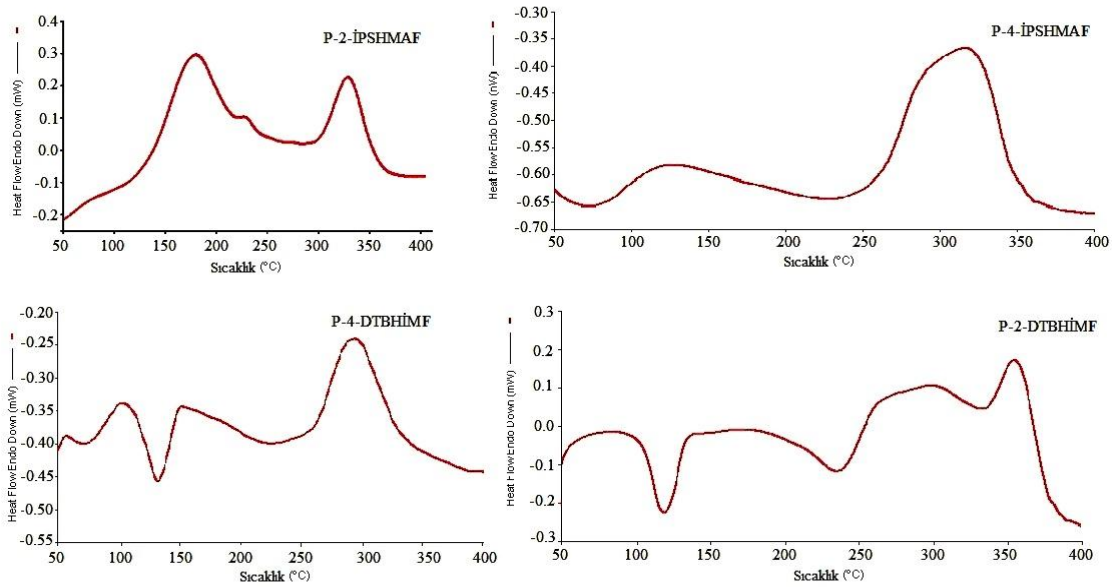
T_{max}; Maksimum kütle kaybının gözlendiği sıcaklık

Sentezlenen polimerlerin bozunma mekanizmalarının genellikle üç basamakta olduğu, Schiff bazlarının ise bozunma mekanizmalarının genellikle bir ve iki basamakta gerçekleştiği gözlendi.

4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri

Sentezlenen monomer ve polimerlerin DSC eğrileri ve analiz sonuçları sırasıyla Şekil 59'da ve Çizelge 21'de verildi. P-2-İPSHMAF'nin DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 149,15°C, ΔCp değeri 0,218 J/g.K olarak bulundu. P-4-İPSHMAF'nin DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 175,25°C, ΔCp değeri 0,305 J/g.K olarak bulundu.

P-2-DTBHİMF'nin DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 109,42°C, ΔCp değeri 1,583 J/g.K olarak bulundu. P-4-DTBHİMF'nin DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 122,06°C, ΔCp değeri 0,551 J/g.K olarak bulundu. Ayrıca spektruma bakıldığında 100°C'ye kadar olan bölümdeki eğriler ortamdan suyun uzaklaştığını göstermektedir.



Şekil 59. Sentezlenen polimerlerin DSC eğrileri.

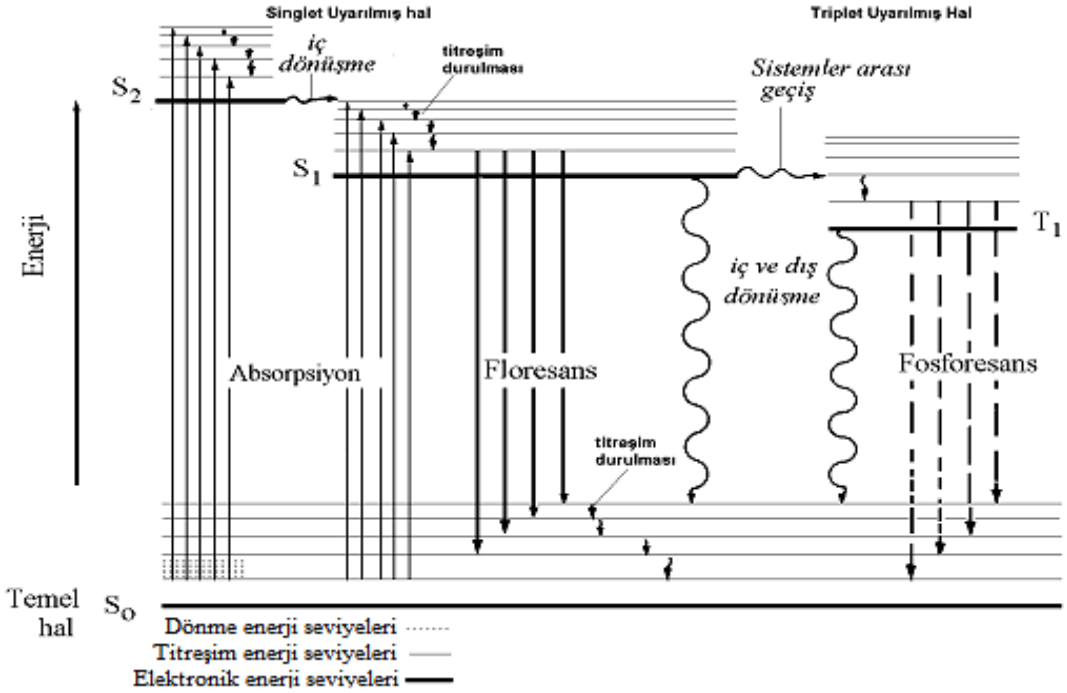
Çizelge 21. Sentezlenen polimerlerin DSC analiz sonuçları

Bileşikler	[a]Tg (^oC)	[b]ΔCp (J/g^oC)
P-2-İPSHMAF	149,15	0,218
P-4-İPSHMAF	175,25	0,305
P-2-DTBHİMF	109,42	1,583
P-4-DTBHİMF	122,06	0,551

a; Camsı geçiş sıcaklığı, **b**; Camsı geçiş sırasındaki belirli ısı değişimi

4.3. Elde Edilen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri

Kimyasal sistemler elektromanyetik dalgalarla uyarıldığında zaman 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 60).

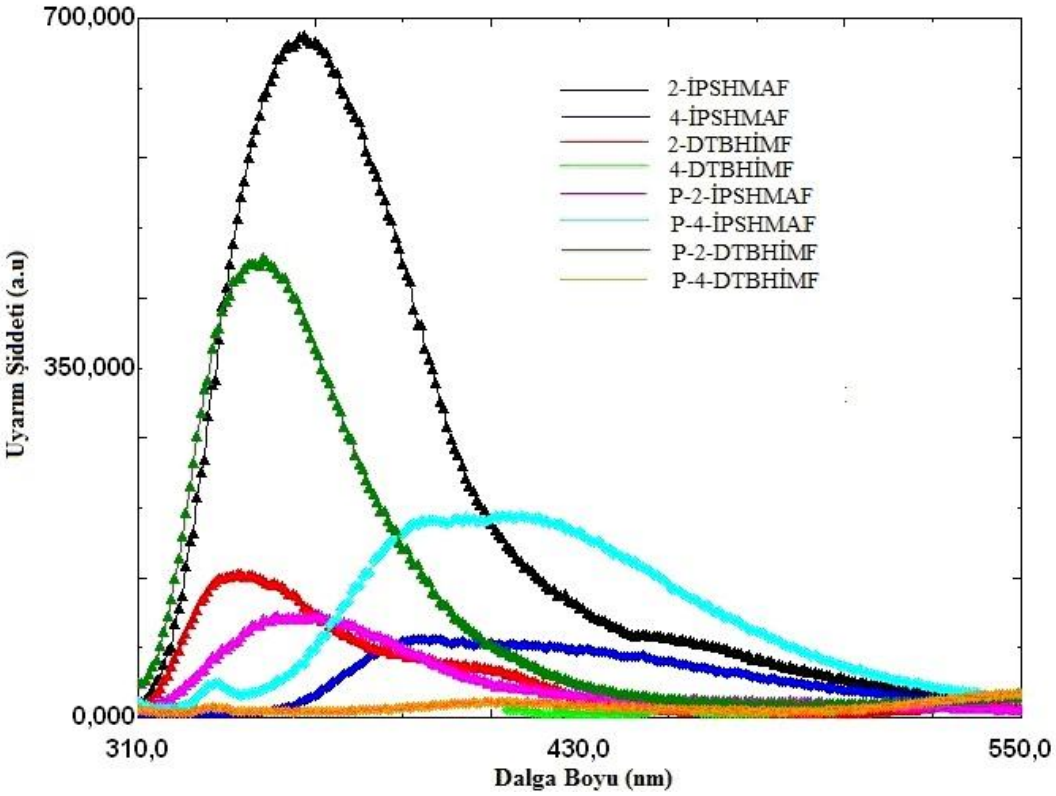


Şekil 60. Enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçiş diyagramı.

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

Floresansın uygulama alanlarını biyokimya, farmakoloji, fotofizik, fotokimya, analitik kimya, petrol araştırmaları ve çevresel araştırmalar oluşturmaktadır. Ayrıca floresanstan günümüzde ham petrol karakterizasyonunda, polimerlerin yapılarının tayininde, protein yapısı ve protein antikor etkileşimlerinin incelenmesi gibi konularda faydalanılmaktadır. Çözücünün polarlığı floresans şiddetinde çok önemlidir. Çünkü floresansa etki eden geçişlerin enerjileri çözücü polaritesiyle değişmektedir (Kamacı, 2009, s.86).

Bu amaçla, Shimadzu Spektroflorofotometre RF-5301 PC cihazı kullanılarak sentezlenen 2-İPSHMAF, 4-İPSHMAF, 2-DTBHİMF, 4-DTBHİMF ve onların polimerleri; P-2-İPSHMAF, P-4-İPSHMAF, P-2-DTBHİMF, P-4-DTBHİMF polimerlerinin DMSO çözücüsündeki yayınım, uyarım ve floresans şiddet değerlerine bakıldı ve değerler Çizelge 22'de verildi.



Şekil 61. Sentezlenen maddelerin floresans spektrumu.

Çizelge 22. Sentezlenen maddelerin floresans spektrumu analiz sonuçları

Bileşikler	$^{a}\lambda_{Em}$ (nm)	$^{b}\lambda_{max\ (Em)}$ (nm)	$^{c}I_{Em}$
2-İPSHMAP	300	355	685
4-İPSHMAP	300	390	79
2-DTBHİMP	300	344	461
4-DTBHİMP	400	551	24
P-2-İPSHMAP	300	348	103
P-4-İPSHMAP	300	414	202
P-2-DTBHİMP	300	344	460
P-4-DTBHİMP	400	554	25

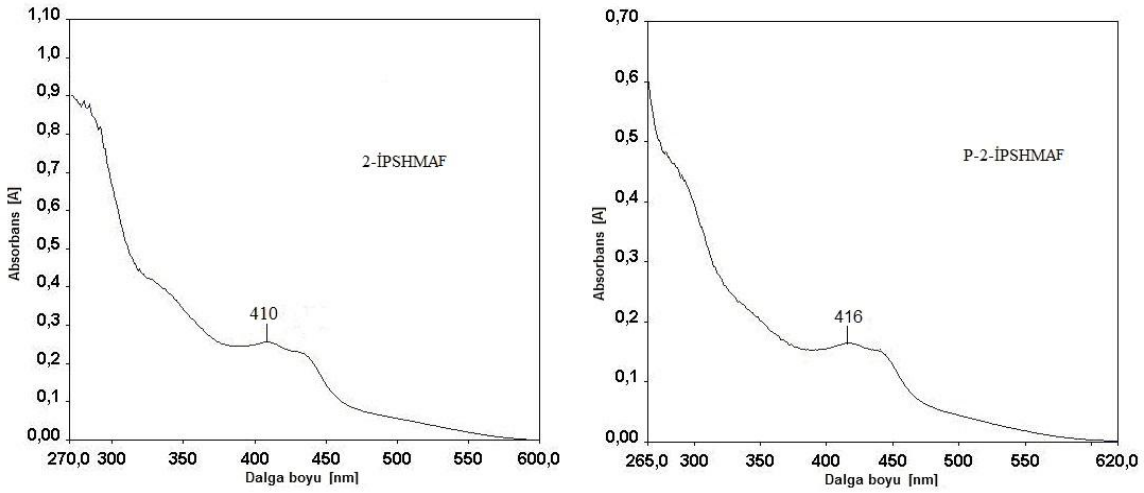
a; Yayınım dalga boyu,
b; Uyarım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu,
c; Yayınım şiddeti,

Floresans şiddetinin yüksek oluşu, molekülün UV ya da görünür alandaki ışımayı soğurmasının yüksek olduğunu gösterir. Yapılan ölçümlerde sentezlenen tüm maddelerin floresans özellik gösterdiği görüldü. Ayrıca 2-İPSHMAF'nin floresans şiddetinin diğer maddelerden daha yüksek olduğu görüldü.

4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Özellikleri

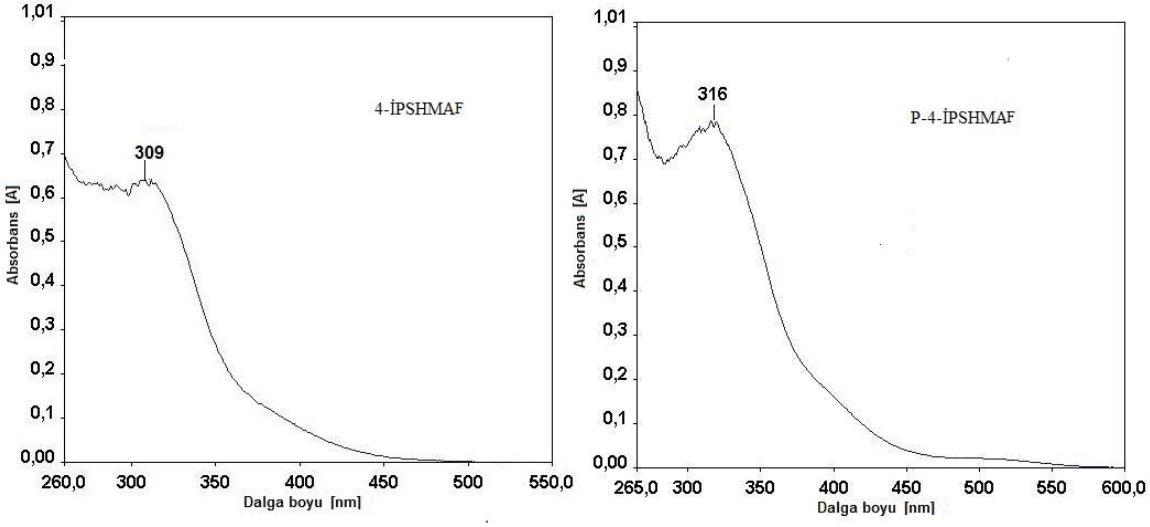
UV-vis spektrofotometrik analizi schiff bazı monomerleri ve polimerleri için DMSO kullanılarak 25°C'de gerçekleştirildi. UV spektrumlarından sentezlenen bileşikler için λ_{max} değerleri hesaplandı.

Sentezlenen 2-İPSHMAF'ye ait λ_{max} değerleri 410 nm, P-2-İPSHMAF'ye ait λ_{max} değerleri 416 nm olarak bulundu. 2-İPSHMAF ve P-2-İPSHMAF'ye ait absorpsiyon spektrumları Şekil 62'de verildi.



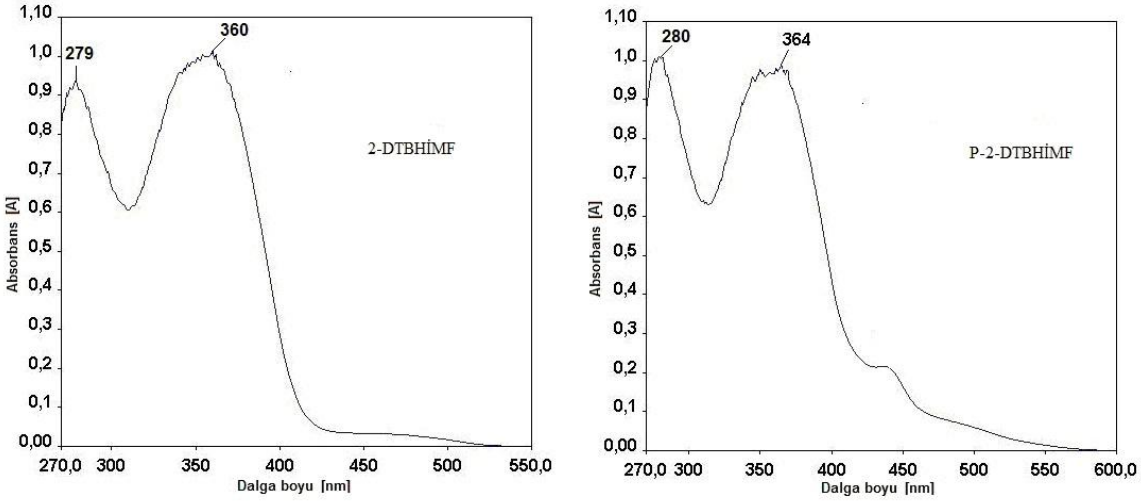
Şekil 62. 2-İPSHMAF ve P-2-İPSHMAF'ye ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen 4-İPSHMAF'ye ait λ_{max} değerleri 309 nm, P-4-İPSHMAF'ye ait λ_{max} değerleri 316 nm olarak bulundu. 4-İPSHMAF ve P-4-İPSHMAF'ye ait absorpsiyon spektrumlaru Şekil 63'de verildi.



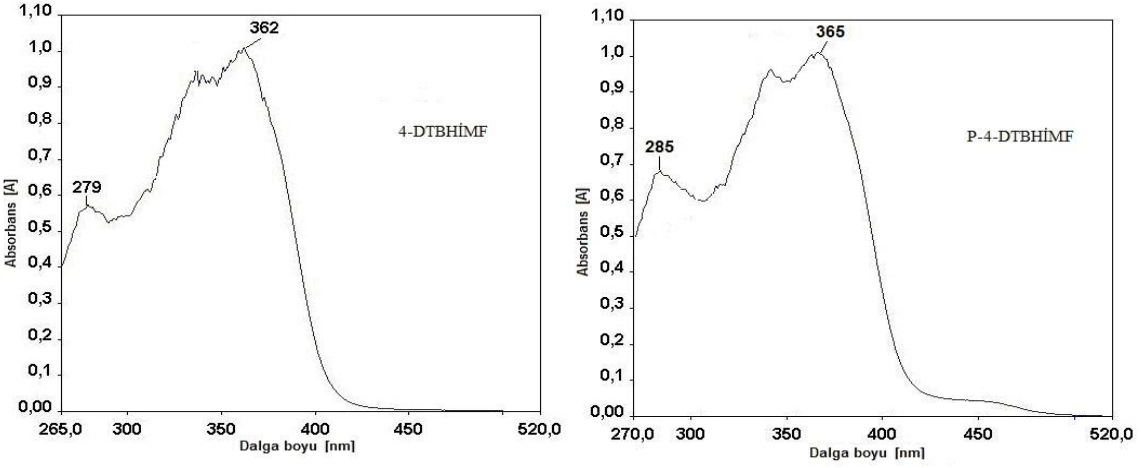
Şekil 63. 4-İPSHMAF ve P-4-İPSHMAF'ye ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen 2-DTBHİMF'ye ait λ_{max} değerleri 279 ve 360 nm, P-2-DTBHİMF'ye ait λ_{max} değerleri 280 ve 364 nm olarak bulundu. 2-DTBHİMF ve P-2-DTBHİMF'ye ait absorpsiyon spektrumları Şekil 64'de verildi.



Şekil 64. 2-DTBHİMP ve P-2-DTBHİMP' ye ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen 4-DTBHİMF'ye ait λ_{max} değerleri 279 ve 362 nm, P-4-DTBHİMF'ye ait λ_{max} değerleri 285 ve 365 nm olarak bulundu. 4-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF'ye ait absorpsiyon spektrumları Şekil 65'de verildi.



Şekil 65. 4-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF'ye ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen bileşiklere ait UV-vis. spektrumlarında 260-300 nm civarlarında gözlenen absorpsiyon pikleri benzendeki π→π* geçişlerini, 300-500 nm aralığında görülen pikler ise imin gruplarındaki n→π* ve π→π* geçişlerini temsil eden absorpsiyon değerleridir.

UV-vis. spektrumları kıyaslandığında polimerlerin monomerlere göre absorpsiyon bandlarının görünür bölgede genişlemesi polimerleşmenin olduğunu ve molekül içinde konjugasyonun olduğunu gösterdi. Sentezlenen bileşiklerin λ_{max}, λ_{onset} ve optik band boğluğu (E_g) değerleri Çizelge 23'de gösterildi.

Çizelge 23. Sentezlenen maddelerin λ_{max}, λ_{onset} ve optik band boğluğu (E_g) değerleri.

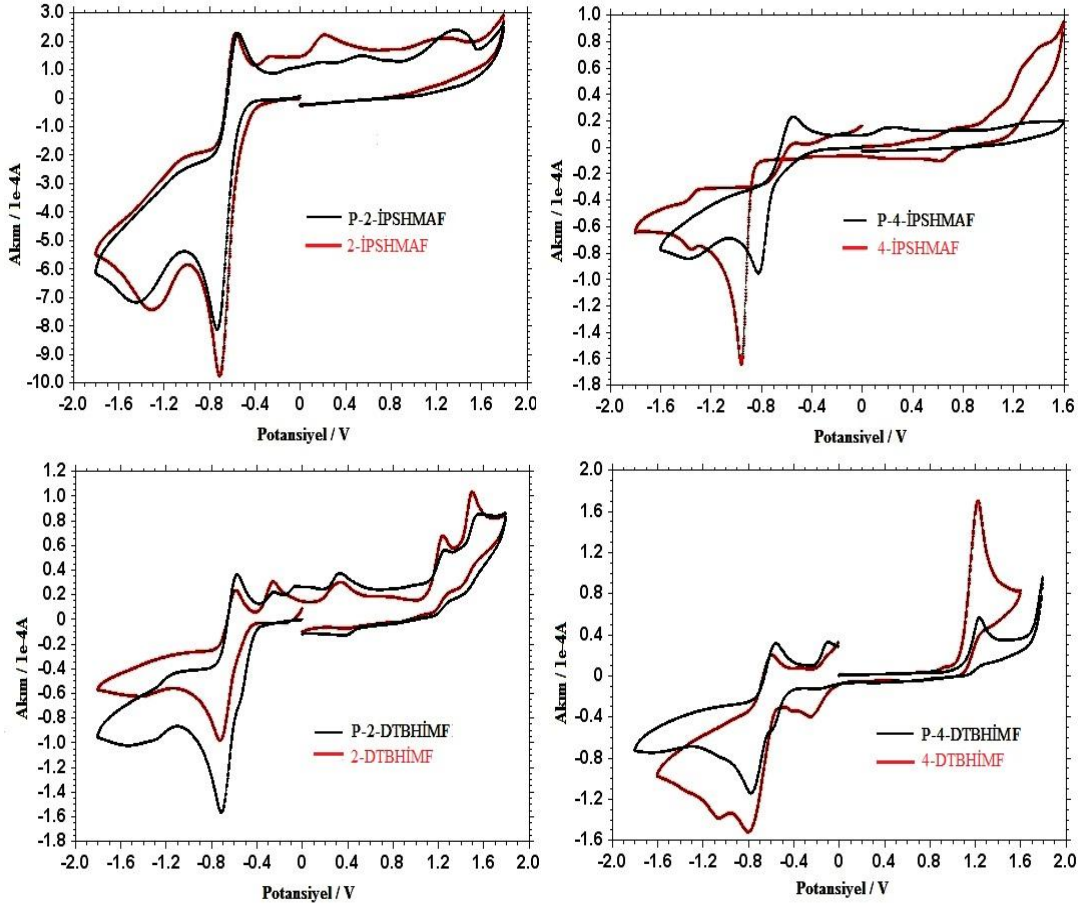
Bileşikler	**[a]λ_{max} (nm)**	**[b]E_g (eV)**	**[c]λ_{onset} (nm)**
2-İPSHMAF	410	2,64	471
4-İPSHMAF	309	2,95	421
2-DTBHİMF	279 ve 360	2,37	524
4-DTBHİMF	279 ve 362	2,96	420
P-2-İPSHMAF	416	2,57	483
P-4-İPSHMAF	316	2,16	575
P-2-DTBHİMF	280 ve 364	2,28	531
P-4-DTBHİMF	285 ve 365	2,53	479

a; Maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyu, **b**; Optik band boşluğu, **c**; Absorpsiyon sırt bölgesinden belirlenen dalga boyu

Çizelge 23'de göre sentezlenen bileşiklerin optik band boşluğu değerleri (E_g) kıyaslandığında polimerlerin (P-2-İPSHMAF, P-4-İPSHMAF, P-2-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF) optik band boşluğunun monomerlerin (2-İPSHMAF, 4-İPSHMAF, 2-DTBHİMF ve 4-DTBHİMF) optik band boşluğundan daha küçük olduğu görüldü. Bunun nedeni polimerlerde konjugasyonun daha fazla olmasından dolayı band aralığının azalmasıdır. Eğer E_g değeri yeteri kadar düşük ise iletkenlik bandında elektron bulunabilir ve polimer elektriği iletebilir. Pratikte $E_g \leq 3$eV olan polimerler yarıiletken, $E_g > 3$ eV olan polimerler de yalıtkan olarak sayılır (Turton, 2005). Buna göre, sentezlenen tüm maddeler yarı iletken özellikte bileşiklerdir.

4.5. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen maddelerin voltametrik ölçümleri çözücü olarak DMSO kullanılarak "CH instrument 660 C Electrochemical Analyzer" cihazında 20 mV/s'lik tarama hızıyla alındı. Elektrot olarak karbonun kullanıldığı ölçümlerde sentezlenen maddelerin HOMO (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali), LUMO (en düşük enerjili boş molekül orbitali) ve E_g (band boşluğu /LUMO–HOMO) değerleri döngüsel voltammogramlarındaki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden literatürde belirtilen şekilde hesaplandı (Li ve diğ., 1999; Cervini ve diğ., 1997). Sentezlenen bileşiklere ait döngüsel voltammogram Şekil 66'da ve elektrokimyasal analiz sonuçları Çizelge 24'de verildi.



Şekil 66. Sentezlenen monomer ve polimerlerin döngüsel voltammogramları.

Çizelge 24. Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal analiz sonuçları.

Bileşikler	[a]LUMO(eV)	[b]HOMO(eV)	[c]E'$_g$(eV)
2-İPSHMAF	-2,92	-5,76	2,84
P-2-İPSHMAF	-3,08	-5,69	2,61
4-İPSHMAF	-3,03	-5,77	2,74
P-4-İPSHMAF	-3,02	-5,67	2,65
2-DTBHİMF	-2,94	-5,93	2,99
P-2-DTBHİMF	-2,99	-5,88	2,89
4-DTBHİMF	-2,81	-5,62	2,81
P-4-DTBHİMF	-3,33	-5,61	2,28

a; En düşük enerjili boş molekül orbitali, **b**; En yüksek enerjili dolu molekül orbitali, **c**; Elektrokimyasal band boşluğu

Bulunan değerlere göre polimerlerin band boşluğunun monomerine kıyasla daha düşük olduğu görüldü. Polimerlerin düşük E'$_g$ değerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişi kolaylaştırdığı ve böylece polimerlerin monomerlerine kıyasla daha iletken hale geldiği anlaşıldı. Polimerlerin ve monomerlerin UV-vis spektral analizinden hesaplanan optik band boşluğu değerleri (E_g) ve voltametrik ölçümünden bulunan E'$_g$ (band boşluğu) değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görüldü.

4.6. Sentezlenen Polimerlerin SEC Analizleri

P-2-İPSHMAF'nin SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında elde edilen polimerin tek fraksiyonda oluştuğu görüldü. Elde edilen polimerin molekül ağırlığı (Mn: 9600 g mol^{-1}, Mw: 14200 g mol^{-1}, PDI: 1.47) oranında bulundu.

P-4-İPSHMAF'nin SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında elde edilen polimerin tek fraksiyonda oluştuğu görüldü. Elde edilen polimerin molekül ağırlığı (Mn: 6430 g mol^{-1}, Mw: 8850 g mol^{-1}, PDI: 1.77) oranında bulundu.

P-2-DTBHİMF'nin SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında elde edilen polimerin tek fraksiyonda oluştuğu görüldü. Elde edilen polimerin molekül ağırlığı (Mn: 8300 g mol^{-1}, Mw: 10200 g mol^{-1}, PDI: 1.22) oranında bulundu.

P-4-DTBHİMF'nin SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında elde edilen polimerin tek fraksiyonda oluştuğu görüldü. Elde edilen polimerin

molekül ağırlığı (Mn: 5420 g mol^{-1}, Mw: 7650 g mol^{-1}, PDI: 1.41) oranında bulundu.

Elde edilen verilere göre P-2-İPSHMAF'nin ortalama molekül ağırlığı diğer sentezlenen polimerlerden daha yüksektir. P-4-DTBHİMF'nin ortalama molekül ağırlığı ise diğer sentezlenen polimerlerden daha düşüktür. Bu verilerin, polimerlerin elektriksel iletkenlikleriyle uyumlu olduğu görüldü.

BÖLÜM 5
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, 4-izopropenilsiklohekzil-1-en-1-karbaldehit (perillaldehit) ve 3,5-di-tert-bütil-2-hidroksibenzaldehit'in 2-aminofenol ve 4-aminofenol ile kondenzasyon reaksiyonlarından Schiff bazları sentezlendi ve bu bileşiklerden oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu poliiminlerin sentezi gerçekleştirildi.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları UV-vis, FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR yöntemleri ile aydınlatıldı. Sentezlenen bileşiklerin termal, elektrokimyasal, optik ve elektriksel özellikleri ile molekül ağırlığı ve dağılımları belirlendi.

Yapılan UV-vis analiz sonuçlarına göre, görünür bölgede bandın genişlemesi, FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ölçümlerinde yeni oluşan gruplara ait piklerin görülmesi polimerleşmenin olduğunu göstermektedir.

Yapılan termal çalışmalarda P-2-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF polimerleri diğer polimerlere göre termal dayanımları daha düşük çıkmıştır. Bu da polimerleşme esnasında oluşan zayıf bağlardan kaynaklandığı söylenebilir. Ancak sentezlenen bu polimerler, termal dayanımı yaklaşık 165°C'ye kadar olan ürünler oluşturmak için kullanılabilir.

Sentezlenen bileşiklerin çözünme testi sonuçlarına göre çözünürlüklerinin yüksek olması yapılarındaki alkil gruplarının fazla olmasıyla açıklanabilir.

Oligofenoller ve türevleri paramagnetizma, elektrokimyasal hücre, antimikrobiyal aktivite, yüksek enerjiye karşı dayanıklılık gibi birçok yararlı özelliklere sahiptirler. Ayrıca konjuge bağlı oligofenoller yarı iletkenlik özellik gösterdiklerinden elektronik, opto-elektronik, fotonik gibi uygulamalarda da kullanılabilirler. Bu çalışmada sentezlenen imin polimerleri fenol türevli olmasından ve yarı iletkenlik özellik göstermesinden dolayı bu alanda kullanılabilir.

Sentezlenen bileşiklerin floresans ölçümleri yapılarak fotoluminesans özellikleri incelendi ve oldukça yüksek floresans özelliğe sahip oldukları görüldü. Dolayısı ile bu bileşikler ışık yayan diyotların yapımı için önerilebilir. Floresans özelliğinin uygulandığı biyokimya, fotokimya, fotofizik gibi alanlarda kullanılabilir. Ayrıca yüksek floresans özelliklerinden dolayı sentezlenen bileşikler iyon sensörü olarak kullanılabilir.

Sentezlenen polimerlerin SEC analizlerine göre P-4-DTBHİMF'nin ortalama molekül ağırlığının P-4-İPSHMAF'den düşük olması, yine aynı şekilde P-2-DTBHİMF'nin ortalama molekül ağırlığının P-2-İPSHMAF'den düşük olması P-4-DTBHİMF ve P-2-DTBHİMF'nin yapısında tert-bütil grupları içermesi sonucu sterik engele maruz kalmasıyla açıklanabilir.

Sentezlenen polimerlerin elektrokimyasal ve optik band boşluğu değerleri monomerlerine kıyasla daha düşük çıkmıştır. Bu da polimerlerin polikonjuge yapısından kaynaklanmaktadır.

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.

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.

Amirnasr M., Meghdadi S., Mereiter K., Molaee H., Amiri A., 2011. Synthesis, Structure and Electrochemistry of Co(III) Complexes with an Unsymmetrical Schiff Base Ligand Derived from 2-aminobenzylamine and pyrrole-2-carboxaldehyde. *Polyhedron* 30: 1651–1656.

Avcı A., 2010. İmin Grubu İçeren Poliüretanların Sentezi ve Karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 24-27.

Bilici A., Kaya İ. ve Saçak M., 2010. Oxidative Polymerization of N_20_2 type Schiff Base Monomer and Its Metal Complexes: Synthesis and Thermal, Optical and Electrochemical Properties, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 20: 124-133.

Catanescu O., Grigoras M., Colotin G., Dobreanu A., Hurduc N. ve Simionescu C. I., 2001. Synthesis and Characterizotion of Some Aliphatic-Aromatic Poly(Schiff Base)s. *European Polymer Journal* 37: 2213-2216.

Da Silva C. M., Da Silva D. L., Modolo L. V., Alves R. B., De Resende M. A., Martins C. V. B. ve De Fatima A., 2011. Schiff Bases: A Short Review of Their Antimicrobial Activities. *Journal of Advanced Research* 2: 1-8.

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.

Grigoras M. ve Catanescu C.O., 2004. Imine Oligomers and Polymers. *J. Macromol. Sci. Part C-Polymer Reviews*, 44 (2): 131-173.

Huang M., Peng Q. ve Li X., 2006. Rapid and Effective Adsorption of Lead Ions on Fine Poly(phenylenediamine) Mictoparticles. *Chem. Eur. J.*, 12: 4341-4350.

Ivanoiu M. ve Cianga I., 2006. Synthesis of poly(Schiff-base)s by Organometallic Processes. *European Polymer Journal*, 42: 1922–1933.

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*. 74: 949-954.

Kamacı M., 2010. Alifatik Diizosiyonat Bileşiğinden Türetilen Poli(Azometin-Üretan)ların Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Karaman.

Kaya İ. ve Aydın A., 2008. Synthesis, Characterization, Thermal Stability, Conductivity and Band Gaps of Monomer and oligo-4-[(thien-2-ylmethylene)amino]phenol. *e- Polymers*, 71: 1618-7229.

Kaya İ. ve Baycan F., 2007. Synthesis, Characterization, Conductivity, Band Gap and Thermal Analysis of poly-2-[(4-mercaptophenyl) imino methyl]phenol and Some of Its Polymer–Metal Complexes. *Synthetic Metals*, 157: 659-669.

Kaya İ., 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., Bilici A. ve Saçak M., 2009. Study on Synthesis, Characterization, Termal Stability and Conductivity Properties of a New Conjugated Oligoazomethine and Some of Its Metal Complexes. *J. Inorg. Organomet Polym.*, 19: 443-453.

Kaya İ. ve Gül M., 2004. Synthesis, Characterization and Thermal Degradation of oligo-2-[(4-fluorophenyl)iminomethylene] phenol and Some of Its Oligomer-Metal Complexes. *European Polymer Journal* 40: 2025–2032.

Kaya İ. ve Koça S., 2004. Synthesis, Characterization and Optimum Reaction Conditions of oligo-2-amino-3-hydroxypyridine and Its Schiff Base Oligomer. *Polymer* 45: 1743–1753.

Kaya İ. ve Koça S., 2009. Synthesis, Characterization, Thermal Properties and Conductivity of Oligo-4-[(2-methoxyphenylimino)methyl]phenol. *Iranian Polymer Journal,* 18: 25-35.

Kaya İ. ve Yıldırım M., 2007. Synthesis, Characterization, Thermal Stability and Electrochemical Properties of poly-4-[(2-methylphenyl)iminomethyl]phenol. *European Polymer Journal,* 43: 127–138.

Kaya İ., Yıldırım M. ve Avcı A., 2010. Synthesis and Characterization of Fluorescent Polyphenol Species Derived from Methyl Substituted Aminopyridine Based Schiff Bases: The effect of Substituent Position on Optical, Electrical, Electrochemical, and Fluorescence Properties. *Synthetic Metals*, 160: 911-920.

Lehn J.M., 2006. Conjecture: Imines as Unidirectional Photodriven Molecular Motorsmotinal and Constitutional Dynamic Devices. *Chem. Eur. J.*, 12: 5910-5915.

Lu X.H., Xia Q.H., Zhan H.J., Yuan H.X., Ye C.P., Su K.X. ve Xu G., 2006. Synthesis, Characterization and Catalytic Property of Tetradentate Schiff-Base Complexes for The Epoxidation of Styrene. *Journal of Molecular Catalysis A. Chemical* 250: 62-69.

Mart H., 2002. Oksidatif Polikondenzasyon Metodu ile Yeni Tip Oligomerin Sentezi ve Karakterizasyonu (Doktora Tezi). Nigde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Nigde, 34-35.

Mart H., Yürük H., Saçak M., Muradoğlu V. ve Vilayetoğlu A.R., 2004. The synthesis, Characterization and Thermal Stability of oligo-4-hydroxybenzaldehyde. *Polymer Degradation and Stability* 83: 395–398.

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 and 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.

Ölmez H. ve Yılmaz V.T., 1998. *Anorganik Kimya Temel Kavramlar*. Furkan Kitapevi, İstanbul, 285-370.

Pesek J.J. ve Frost J.H., 1974. Synthesis of Imines from Aromatic Aldeydes and Aliphatic Amines in Aqueous Solution. *Synth. Commun*., 4 (6): 367-372.

Ragimov A.V., Mamedov B.A. ve Gasanova S.Y., 1997. New Effecient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophends. *Polymer*, 43 (4): 343-346.

Saçak M., 2008. *Polimer Kimyası* (4.Baskı). Gazi Kitabevi, Ankara, 225-267.

Suja, N.R. and Yusuf K.K.M., 2004. Cobalt (II), Nickel (II) and Copper (II) Complexes of Polysytrene-Supported Schiff Bases. *Journal of Applied Polymer Science.* Vol 91, 3710-3719.

Turac E. ve Sahmetlioglu E., 2010. Oxidative Polymerization of 4-[(4-phenylazo-phenyimino)-methyl]-phenol Catalyzed by Horseradish Peroxidase. *Synthetic Metals* 160: 169–172.

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.

Wade L.G., 1999. *Organic Chemistry* (4th ed). Prentice Hall, 818-819.

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: 75–79.

Yang J., Sun W., Jiang H. ve Shen Z., 2005. Synthesis and Properties of Two Novek poly(Schiff base)s and Their Rare-earth Complexes. *Polymer*, 46(23):10478-10483.

Yen H. J. ve Liou G. S., 2010. Novel Blue and Red Electrochromic poly(azomethine ether)s Based on Electroactive Triphenylamine Moieties. *Organic Electronics* 11: 299–310.

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin çözünme testleri ……..…….. 27

Çizelge 2. 2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları …… 34

Çizelge 3. P-2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları …… 35

Çizelge 4. 4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları …… 37

Çizelge 5. P-4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları……..…… 38

Çizelge 6. 2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları……..... 40

Çizelge 7. P-2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları ……..... 41

Çizelge 8. 4-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları……..... 43

Çizelge 9. P-4-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları……..... 44

Çizelge 10. 2-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları …… 45

Çizelge 11. P-2-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları …… 47

Çizelge 12. 4-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları …… 48

Çizelge 13. P-4-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları …… 49

Çizelge 14. 2-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları …… 50

Çizelge 15. P-2-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları …… 52

Çizelge 16. 4-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları …… 53

Çizelge 17. P-4-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR analiz sonuçları …… 55

Çizelge 18. Sentezlenen bileşiklerin TGA analiz sonuçları …… 57

Çizelge 19. Sentezlenen monomer ve polimerlerin DTA analiz sonuçları…….. 58

Çizelge 20. Sentezlenen monomer ve polimerlerin DTG analiz sonuçları…….. 60

Çizelge 21. Sentezlenen polimerlerin DSC analiz sonuçları ……..…… 61

Çizelge 22. Sentezlenen maddelerin floresans spektrumu analiz sonuçları…… 63

Çizelge 23. Sentezlenen maddelerin $\lambda_{max,}$ λ_{onset} ve E_g değerleri ……..…… 66

Çizelge 24. Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal analiz sonuçları…… 68

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. Schiff bazı reaksiyon mekanizması …….. 2

Şekil 2. Poliiminlerin oluşum mekanizması …….…… 2

Şekil 3. Schiff bazı oluşumu …….. 4

Şekil 4. Schiff bazlarının oluşum mekanizması…….. 5

Şekil 5. Benzaldehit ile bazı amin bileşiklerinin reaksiyonu..... 6

Şekil 6. N-N'-bis(pirol-2ilmetilen)-2-aminobenzilamin'in sentezi..... 6

Şekil 7. *p*-bromoanilin ve *p*-bromobenzaldehit ile dialdehitlerin yada diaminlerin sentezi..... 7

Şekil 8. 1,4-bissalisildiamin ve 1,3-bissalisildiamin-3-pentanaldan elde edilen schiff bazının yapısı..... 7

Şekil 9. Benzidin ve tereftaldehitin polikondenzasyon reaksiyonu ile poliimin sentezi..... 8

Şekil 10. 1,4-diaminobenzen ya da 1,5-naftalendiamin ile bir dialdehitin Schiff bazı polimeri sentezi..... 9

Şekil 11. 2-amino-3-hidroksipiridin ve 2-[benzildinimino]piridin-3-ol'ün oksidatif polikondenzasyonu..... 10

Şekil 12. Polistren destekli iki yeni tür polimer, PSHQAD(I) ve PSOPD(II)..…….... 11

Şekil 13. Oligo-2-amino-3-hidroksipiridin (AHP) sentezi.....…….... 11

Şekil 14. 2-[benzildinimino]piridin-3-ol (BIP) sentezi.....…….... 11

Şekil 15. Oligo-2-[benzildinimino]piridin-3-ol (OBIP) sentezi..... 11

Şekil 16. 4,4'-bisamin-trifenilamin ve dialdehit reaksiyonu ile poliazometin sentezi.. 12

Şekil 17. 4-[(4-fenilazo-fenilimino)-metil]fenol'ün sentezi ve oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu..... 13

Şekil 18. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarının mekanizması..... 14

Şekil 19. Oligorezorsinol'ün oksidatif polikondenzasyonu reaksiyonu ile sentezi..... 15

Şekil 20. 4-hidroksibenzaldehit'in oksidatif polikondenzasyonu 15

Şekil 21. 2,3-bis[2-hidroksi-naftil)metilen]diaminopridin'in oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezi..... 16

Şekil 22. Pridin temelli Schiff bazlarının sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu..... 17

Şekil 23. Fenilendiamin izomerlerinin oksidatif polikondenzasyonları..... 18

Şekil 24. Oligo-2-*p*-tolilazometinfenol'ün oksidatif polikondenzasyonu ile sentezi... 18

Şekil 25. Oligo-1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilendiamin'in (OHPMPDA) oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezi..... 19

Şekil 26. Oligo-4-hidroksibenzaldehit'in oksidatif polikondenzasyonu ile sentezi..... 19

Şekil 27. Oligo-2-[(4-florofenil)metilen]imino}fenol'ün oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezi..... 20

Şekil 28. 2-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol'ün sentezi..... 22

Şekil 29. 4-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol'ün sentezi..... 22

Şekil 30. 2,4-di-tert-bütil-6-{[(2-hidroksifenil)imino]metil}fenol'ün sentezi..... 23

Şekil 31. 2,4-di-tert-bütil-6-{[(4-hidroksifenil)imino]metil}fenol'ün sentezi..... 23

Şekil 32. P-2-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol'ün sentezi..... 24

Şekil 33. P-4-{[(4-izopropenilsiklohekz-1-en-1-il)metilen]amino}fenol'ün sentezi..... 24

Şekil 34. P-2,4-di-tert-bütil-6-{[(2-hidroksifenil)imino]metil}fenol'ün sentezi..... 25

Şekil 35. P-2,4-di-tert-bütil-6-{[(4-hidroksifenil)imino]metil}fenol'ün sentezi..... 25

Şekil 36. 2-İPSHMAF ve P-2-İPSHMAF'nin FT-IR spektrumu …… 28

Şekil 37. 4-İPSHMAF ve P-4-İPSHMAF'nin FT-IR spektrumu …… 29

Şekil 38. 2-DTBHİMF ve P-2-DTBHİMF'nin FT-IR spektrumu ……..... 30

Şekil 39. 4-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF'nin FT-IR spektrumu ……..... 31

Şekil 40. 2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumu ……..... 33

Şekil 41. P-2-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumu ……..... 34

Şekil 42. 4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumu ……..... 36

Şekil 43. P-4-İPSHMAF'nin ^{1}H-NMR spektrumu ……..... 37

Şekil 44. 2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumu ……..... 39

Şekil 45. P-2-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumu ……..... 40

Şekil 46. 4-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumu ……..... 42

Şekil 47. P-4-DTBHİMF'nin ^{1}H-NMR spektrumu ……..... 43

Şekil 48. 2-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR spektrumu ……..... 45

Şekil 49. P-2-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR spektrumu ……..... 46

Şekil 50. 4-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR spektrumu ……..... 47

Şekil 51. P-4-İPSHMAF'nin ^{13}C-NMR spektrumu ……..... 48

Şekil 52. 2-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR spektrumu ……..... 50

Şekil 53. P-2-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR spektrumu ……..... 51

Şekil 54. 4-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR spektrumu ……...……..... 53

Şekil 55. P-4-DTBHİMF'nin ^{13}C-NMR spektrumu ……...……..... 54

Şekil 56. Sentezlenen monomer ve polimerlerin TG eğrileri.....……..... 56

Şekil 57. Sentezlenen monomer ve polimerlerin DTA eğrileri.....……... 58

Şekil 58. Sentezlenen monomer ve polimerlerin DTG eğrileri.....……... 59

Şekil 59. Sentezlenen polimerlerin DSC eğrileri.....……..... 61

Şekil 60. Enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçiş diyagramı.....……... 62

Şekil 61. Sentezlenen maddelerin floresans spektrumu.....……..... 63

Şekil 62. 2-İPSHMAF ve P-2-İPSHMAF'ye ait absorpsiyon spektrumları …… 64

Şekil 63. 4-İPSHMAF ve P-4-İPSHMAF'ye ait absorpsiyon spektrumları …… 64

Şekil 64. 2-DTBHİMF ve P-2-DTBHİMF'ye ait absorpsiyon spektrumları ……... 65

Şekil 65. 4-DTBHİMF ve P-4-DTBHİMF'ye ait absorpsiyon spektrumları ……... 65

Şekil 66. Sentezlenen monomer ve polimerlerin döngüsel voltammogramları..... 67

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER:

Adı Soyadı: Bekir Süleyman SANDAL

Doğum Yeri: DENİZLİ

Doğum Tarihi: 04.01.1988

EĞİTİM DURUMU:

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Bildiği Yabancı Dil: İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ:

İŞ DENEYİMİ:

Meta Boya Kim San. Tic. Ltd. Şti. bünyesinde 2010-2011 tarihleri arasında boyunca 1 yıl Kimyager olarak çalıştı.

İLETİŞİM:

E-mail: sandal__20@hotmail.com