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

PERİLALDEHİT İLE AMİNOPİRİDİNLERİN KONDENZASYON TEPKİMELERİ VE RADİKALİK POLİMERİZASYONLARI

Tolgahan PÜSKÜL

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 23/01/2013

Tez Danışmanı:

Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

TOLGAHAN PÜSKÜL tarafından **PROF. DR. İSMET KAYA** yönetiminde hazırlanan "**PERİLALDEHİT İLE AMİNOPİRİDİNLERİN KONDENZASYON TEPKİMELERİ VE RADİKALİK POLİMERİZASYONLARI"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

_____

Danışman

Doç. Dr. Ahmet Lütfi UĞUR

_____

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

_____

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 23/01/2013

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.

Tolgahan PÜSKÜL

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 Yrd. Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM'a ve Uzm. Dr. Dilek Şenol BAHÇECİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerim ve analizlerim esnasında bana her konuda yardımcı olan Dr. Aysel Aydın KOCAEREN'e ve Doktora öğrencisi Kevser TEMİZKAN'a ve tez yazımında bilgi birikimini kullanarak beni farklı düşünmeye yönelten Fatih ARICAN'a çok teşekkür ederim.

Hayatım boyunca bana inanan, eğitim ve öğretim sürecinde benden maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen annem Lebibe PÜSKÜL'e, babam Kaya PÜSKÜL'e ve diş hekimi adayı kardeşim Gülşah PÜSKÜL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tolgahan PÜSKÜL

SİMGELER VE KISALTMALAR

SİMGE	AÇIKLAMA
2-AP	2-aminopiridin
3-AP	3-aminopiridin
4-AP	4-aminopiridin
PAL	Perilaldehit
2-PSHMPA	{[4-(prop-1-en-2-il)siklohekzan-1-enil]metilen}piridin-2-amin
3-PSHMPA	{[4-(prop-1-en-2-il)siklohekzan-1-enil]metilen}piridin-3-amin
4-PSHMPA	{[4-(prop-1-en-2-il)siklohekzan-1-enil]metilen}piridin-4-amin
P-2-PSHMPA	Poli-{[4-(prop-1-en-2-il)siklohekzan-1-enil]metilen}piridin-2-amin
P-3-PSHMPA	Poli-{[4-(prop-1-en-2-il)siklohekzan-1-enil]metilen}piridin-3-amin
P-4-PSHMPA	Poli-{[4-(prop-1-en-2-il)siklohekzan-1-enil]metilen}piridin-4-amin
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	Derivatif Termogravimetri
M_w	Ağırlıkça Ortalama Kütlesi
M_n	Sayıca Ortalama Kütlesi

ppm	Milyonda Bir Kısım
PAM	Poliazometin
PET	Poli(etilen teraftalat)
AIBN	Azobisizobütironitril
FBA	4-florobenzaldehit
AMP	2-amino-4-metilfenol
2-HNA	2-Hidroksi-1-naftaldehit
OAPAP	Oligo-aminopiridinilazometinfenol
ACh	Asetilkolin
HQ	4-hidroksikinolin
OHQ	Oligo(4-hidroksikinolin)
GMA	Glisidil metakrilat
MMA	Metil metakrilat
BMA	Bütil metakrilat
EMA	Etil metakrilat
BzMA	3,4-diklorobenzil metakrilat
THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
TMS	Tetrametilsilan
Tg	Camsı geçiş sıcaklığı

PL	Fotolüminesans
E_g	Optik band boşluğu
λ_{max}	Maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyu

ÖZET

PERİLALDEHİT İLE AMİNOPİRİDİNLERİN KONDENZASYON TEPKİMELERİ VE RADİKALİK POLİMERİZASYONLARI

TOLGAHAN PÜSKÜL

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

23/01/2013, 61

Bu çalışmada; 2-aminopiridin, 3-aminopiridin ve 4-aminopiridin ile perilaldehit'in kondenzasyon reaksiyonlarından Schiff bazı bileşikleri sentezlendi. Bu Schiff bazlarından, radikalik polimerizasyon ile poliiminler sentezlendi. Radikal başlatıcı olarak azobisizobütironitril (AIBN) kullanıldı. Polimerler metanol içerisinde azot ortamında 80°C sıcaklıkta sentezlendi. Sentezlenen bütün Schiff bazları ve polimerlerinin çözünürlük testleri; aseton, etanol, THF, asetonitril, metanol, etil asetat ve n-hekzan'da gerçekleştirildi. Bütün bileşiklerin yapıları, FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR teknikleri ile aydınlatıldı. Ayrıca Schiff bazları ve polimerlerinin termal özellikleri, TG-DTA ve DSC analizleri ile karakterize edildi. Elde edilen bileşiklerin fotolüminesans (PL) özellikleri DMSO'daki çözeltilerinden belirlendi. Elde edilen polimerlerin sayıca ortalama kütlesi, ağırlıkça ortalama kütlesi ve polidisperslik indeksi değerleri, büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ölçümlerinden belirlendi.

Anahtar sözcükler: Schiff bazı, poliiminler, radikalik polimerizasyon.

ABSTRACT

RADİCALİC POLYMERİZATİONS AND CONDENSATİON REACTİONS OF AMİNOPYRİDİNES WİTH PERİLLALDEHYDE

TOLGAHAN PÜSKÜL

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Sciences and Engineering

Department of Chemistry, Thesis of Master Science

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

23/01/2013, 61

In this study; Schiff base compounds were synthesized by condensation reaction of perillaldehyde with 2-aminopyridine, 3-aminopyridine and 4-aminopyridine. Polyimines were synthesized from Schiff bases by radicalic polymerisation. Azobisisobutyronitrile (AIBN) was used as radicalic initiator. Polymers were synthesized in methanol medium nitrogen gases at 80°C. Solubility tests of all the synthesized Schiff bases and polymers were performed in acetone, ethanol, THF, acetonitrile, methanol, etylacetate and n-hexane. The structures of all compounds were clarified by FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR techniques. In addition, thermal properties of Schiff bases and polymers were characterized with TG-DTA and DSC analyses. Photoluminecence (PL) properties of the synthesized compounds were determined in DMSO solution. 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), radicalic polymerisation.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU ……. ii

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI ……..……... iii

TEŞEKKÜR ……..……...……....…….. iv

SİMGELER VE KISALTMALAR..…….……...…….....…..… v

ÖZET …….……..…… viii

ABSTRACT .....…….. ix

BÖLÜM 1-GİRİŞ ……....……..... 1

1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler..... 1

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması..... 2

1.3. Polimerlerin Sentezi..... 3

1.3.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyonu..... 3

1.3.2. Katılma Polimerizasyonu..... 4

1.3.2.1. Radikalik Katılma Polimerizasyonu..... 5

1.3.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyon Metotları..... 7

BÖLÜM 2-ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR …….....…… 9

2.1. Schiff Bazları İle İlgili Yapılan Çalışmalar 9

2.2. Aminopiridinler İle İlgili Yapılan Çalışmalar…….....…..... 12

2.3. Radikalik Polimerizasyon İle İlgili Yapılan Çalışmalar..... 14

BÖLÜM 3- MATERYAL VE YÖNTEM…….....……..... 18

3.1. MATERYAL……..…… 18

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler ……...…..... 18

3.1.2. Kullanılan Aletler ……..…… 18

3.2. YÖNTEM ……..…….……..…… 19

3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi…….....…… 19

3.2.2. Polimerlerin Sentezi…….....…… 20

3.2.3. Optik Özellikler……..…..…….…… 22

3.2.4. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri…….....…… 23

BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA …….. 24

4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri …….....…… 24

4.1.1. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR spektrumu 24

4.1.1.1. 2-PSHMPA ve P-2-PSHMPA'in FT-IR spektrumu 24

4.1.1.2. 3-PSHMPA ve P-3-PSHMPA'in FT-IR spektrumu 25

4.1.1.3. 4-PSHMPA ve P-4-PSHMPA'in FT-IR spektrumu 26

4.1.2. Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumu 27

4.1. 2.1. 2-PSHMPA'in ^{1}H-NMR Spektrumu..... 27

4.1.2.2. P-2-PSHMPA'in ^{1}H-NMR spektrumları 28

4.1.2.3. 3-PSHMPA'in ^{1}H-NMR spektrumları 29

4.1.2.4. P-3-PSHMPA'in ^{1}H-NMR spektrumları..... 30

4.1.2.5. 4-PSHMPA'in ^{1}H-NMR spektrumları 31

4.1.2.6. P-4-PSHMPA'in ^{1}H-NMR spektrumları..... 32

4.1.3. Sentezlenen Maddelerin ^{13}C-NMR Spektrumları..... 33

4.1.3.1. 2-PSHMPA'in ^{13}C-NMR Spektrumu..... 33

4.1.3.2. P-2-PSHMPA'in ^{13}C-NMR Spektrumu..... 34

4.1.3.3. 3-PSHMPA'in ^{13}C-NMR Spektrumu..... 35

4.1.3.4. P-3-PSHMPA'in ^{13}C-NMR Spektrumu..... 36

4.1.3.5. 4-PSHMPA'in ^{13}C-NMR Spektrumu..... 37

4.1.3.6. P-4-PSHMPA'in ^{13}C-NMR Spektrumu..... 38

4.2. Sentezlenen Maddelerin Termal Analizleri ……..... 40

4.2.1. Sentezlenen Bileşiklerin TG Analizleri ……..……..…. 40

4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin DTA Analizleri ……... 42

4.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin DTG Analizleri ……..…… 43

4.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri ……...…… 44

4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Özellikleri ……..…… 45

4.3.1. Elde Edilen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri ……..…… 45

4. 3.2. Elde Edilen Bileşiklerin UV-vis Ölçümleri……...…… 50

4.4. Sentezlenen Polimerlerin SEC Analizleri…..... 53

4.5. Sentezlenen Bileşiklerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi..... 53

BÖLÜM 5-SONUÇ VE ÖNERİLER…....……...…. 55

KAYNAKLAR..... 57

ÇİZELGELER LİSTESİ..... I

ŞEKİLLER LİSTESİ…….....……..... II

ÖZGEÇMİŞ…….……..……..... VI

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli maddelerdir. Polimer ise çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu büyük molekülün adıdır. Polimer terimi, Yunan kelimesi "poly" ve tek parça anlamına gelen "meros" tan türetilmiştir. Diğer genel terimi ise basit bir ifadeyle "büyük molekül" anlamındaki "makromolekül" dür (Hiemenz, 2007).

Polimerler ağırlıkça hafif, esnek, kimyasal olarak inert ve üretimi kolay olduğundan dolayı kullanışlı malzemelerdir ve konjuge zincir içeren polimerler fotonik (Ledoux ve ark., 2002), opto-elektronik (Bredas, 1990; Marder, 1991) ve elektronik malzemeler (Skotheim, 1998; Salaneck, 1990) olarak incelenmiştir. Ek olarak, iletken polimer elektrot malzemesi (MacDiarmid ve ark., 1985), mikroelektronik aygıtlar (Chao ve ark., 1987), foto-elektrokimyasal işlemler için katalizörler (Kitani ve ark., 1986), organik piller (Gupta ve ark., 2004) ve elektrokromik görüntü aygıtlarına (Kobayashi ve ark., 1984) kadar uzanan geniş bir uygulama yelpazesi için faydalı malzemelerdir (Kaya ve ark., 2007). Aynı zamanda polikarbonat; CD, fotoğraf makinesi filtreleri ve gözlük camı, poliamit; çoraplar ve halılar, aromatik poliamit; kurşun geçirmez yelek, polistiren; CD kabı, poliester; çoraplar ve filmler, polietilen; diş fırçaları ve kablo, polibütadien; hortumlar, poli (vinil klorür); mutfak ve banyo yer döşemeleri ve pencerelerde kullanılan bazı polimerlerdir (Saçak, 2005).

Azometin grubu içeren bileşikler Schiff bazı olarak bilinirler. Schiff bazları genellikle aşağıdaki reaksiyonda gösterildiği gibi bir karbonil bileşiğiyle birincil aminin kondenzasyonu ile elde edilir.

$$R\text{-}NH_2 + R\text{-}CHO \rightarrow R\text{-}N{=}CH\text{-}R + H_2O$$

Burada R, alifatik veya aromatik bir grup olabilir. Etkili konjuge sisteme sahip aromatik aldehitlerin Schiff bazları daha kararlıdır (Mohammed, 2011).

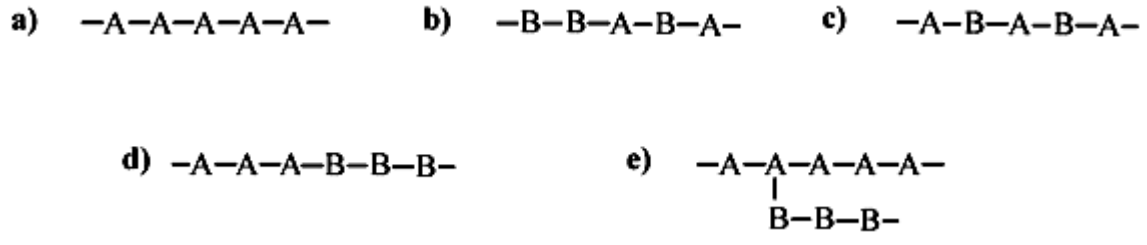
Poliazometinler (PAM) veya polimerik Schiff bazları, ana zincirinde indirgenme ve kompleksleşme yeteneğine sahip çift bağlı karbon – azot birimleri (-N=CH) bulundurmaları nedeniyle büyük bir öneme sahiptir (Grigoras ve ark, 2004). Bunlara ilaveten, aromatik PAM fiber oluşum özellikleri, çevresel kararlılığı, yarı iletken

özellikleri, metal şelat oluşturma yeteneği, düzlemsel olmayan optiksel özellikleri, optoelektronik özellikler ve iyi termal özellikleri nedeniyle yoğun bir şekilde çalışılmıştır (Marin ve ark., 2006; Kaya ve ark. 2008,2009,2010). Diğer yandan, özellikle aromatik türevli PAM, kötü çözünürlükleri nedeniyle sıkıntılıdır. Bu sorunu çözmek için şu ana kadar poli(azometin eter) (Marin ve ark, 2006), poli(akrilat-azometin) (Tanaka ve ark, 1993), poli(amid-azometin-ester) (Li ve ark, 1991) gibi birçok PAM çeşidi sentezlenmiştir (Kaya ve ark, 2009).

PAM ve oligofenol türevleri optiksel, elektrokimyasal, termal ve iletkenlik ölçümleriyle yoğun bir şekilde çalışılmıştır. PAM'ın bazı şelat türevleri ise alternatif gaz sensör malzemeleri olarak geliştirilmiştir. Bunlara ilaveten Schiff bazı sübsitüentli oligofenoller antimikrobiyal etken olarak da kullanılabilir. Polimerlerin bu sınıfı yarı-iletken malzemelerle birlikte oldukça elektroaktif ve onların iletkenlikleri de iyot buharıyla doplanarak arttırılmaktadır (Kaya ve ark, 2010).

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerler çeşitli özelliklere sahip oldukları için sınıflandırmaları farklı şekillerde yapılabilir. Monomer çeşitlerine göre, tekli bir monomerden hazırlanan polimer homopolimer olarak adlandırılır. İki ya da daha fazla monomerden oluşan polimerlere ise kopolimer denir. Kopolimerlerde monomerik birimler rastgele dağılabilir ve bu durumda elde edilen kopolimer random (rastgele) kopolimer, değişken durumda ise alternating (ardışık) kopolimer veya bloklar halinde olabilir. Bu durumda ise kopolimer block (blok) kopolimer olarak adlandırılır. Polimer zinciri üzerinde başka bir polimer tarafından dallanma olursa da bu polimerlere graft (aşı) kopolimer adı verilir. Yukarıda anlatılan muhtemel kopolimer çeşitleri Şekil 1'de "A" ve "B" monomerleri ile gösterildi (Malcolm, 1998).

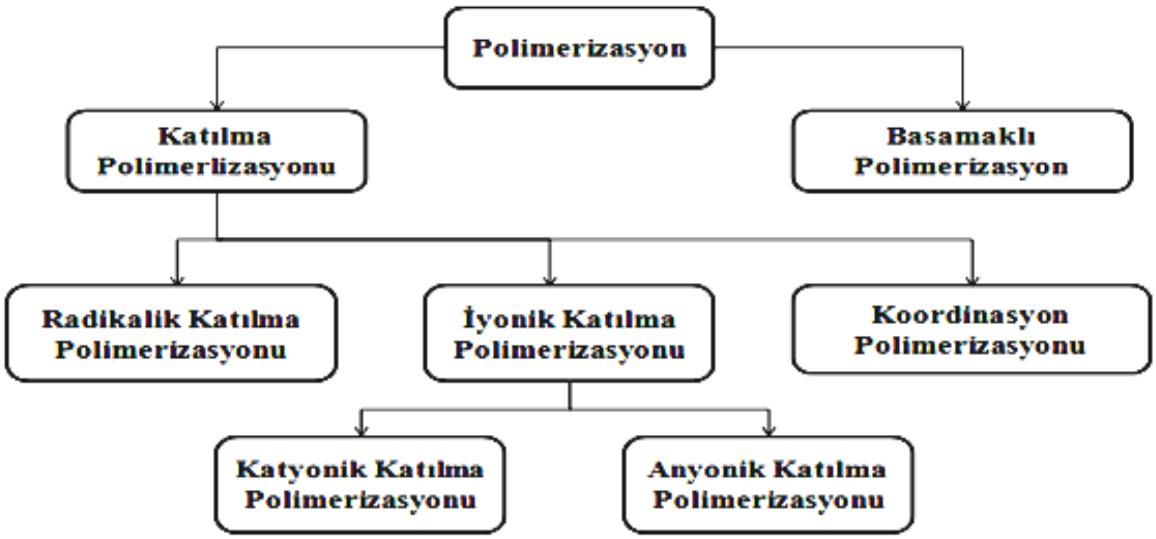


Şekil 1. "A" ve "B" monomerleri ile **a)** Homopolimer; **b)** Rastgele kopolimer; **c)** Ardışık (ard arda) kopolimer; **d)** Blok kopolimer; **e)** Aşı kopolimer gösterimi.

Yapılarına göre; organik ve inorganik polimer, ısısal davranışlarına göre; termoplastik ve termosetting polimer, uzaydaki yapılarına göre; izotaktik, sindiyotaktik ve ataktik polimer, kaynağına göre; doğal ve sentetik polimerler, makromolekül zincirinin şekline göre; düz zincirli (lineer), ağ yapılı ve dallanmış polimer ve sentez yöntemine göre ise; kondenzasyon (basamaklı) ve katılma polimerleri olarak sınıflandırılır (Saçak, 2008).

1.3. Polimerlerin Sentezi

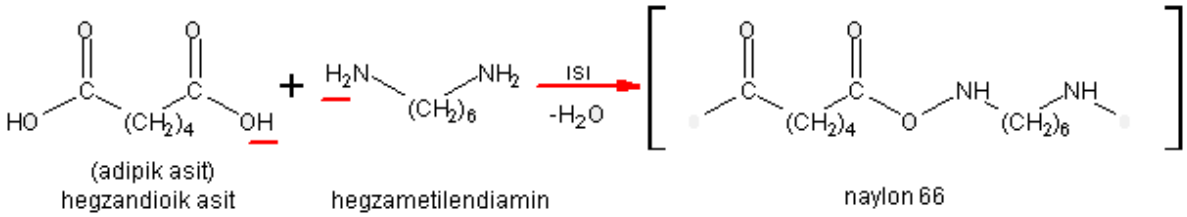
Polimerler değişik kimyasal tepkimelerden faydalanılarak sentezlenebilir. Bu tepkimeler basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon ve katılma polimerizasyonudur. Şekil 2'de gösterildiği gibi katılma polimerizasyonu radikalik katılma, iyonik (katyonik veya anyonik) katılma ve koordinasyon polimerizasyonu olarak alt basamaklara ayrılır (Manas, 2006).



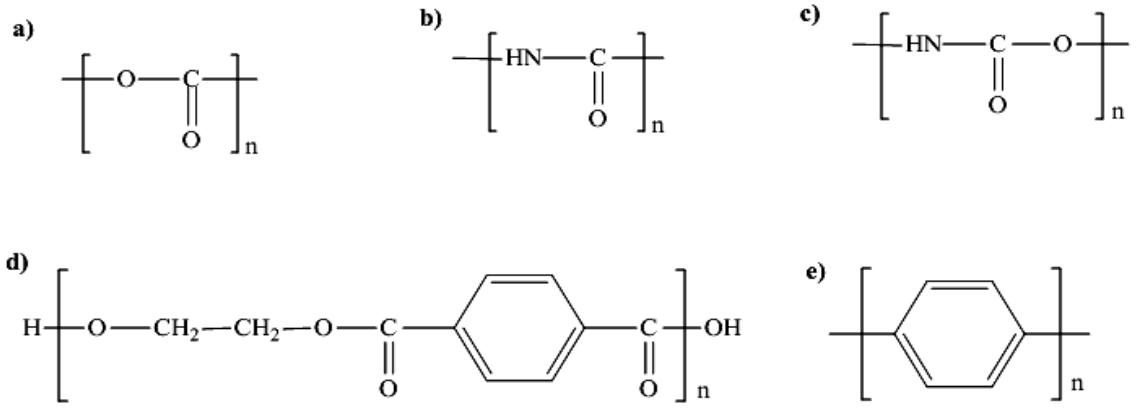
Şekil 2. Polimerizasyon çeşitleri.

1.3.1. Basamaklı (Kondenzasyon) Polimerizasyon

Kondenzasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genellikle –OH, -COOH, $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplar bulunur ve kondenzasyon sırasında H_2O, HCl, NH_3 (Şekil 3) gibi küçük moleküller ayrılır. Şekil 4'te bazı basamaklı (kondenzasyon) polimerler örneklendirilmiştir.



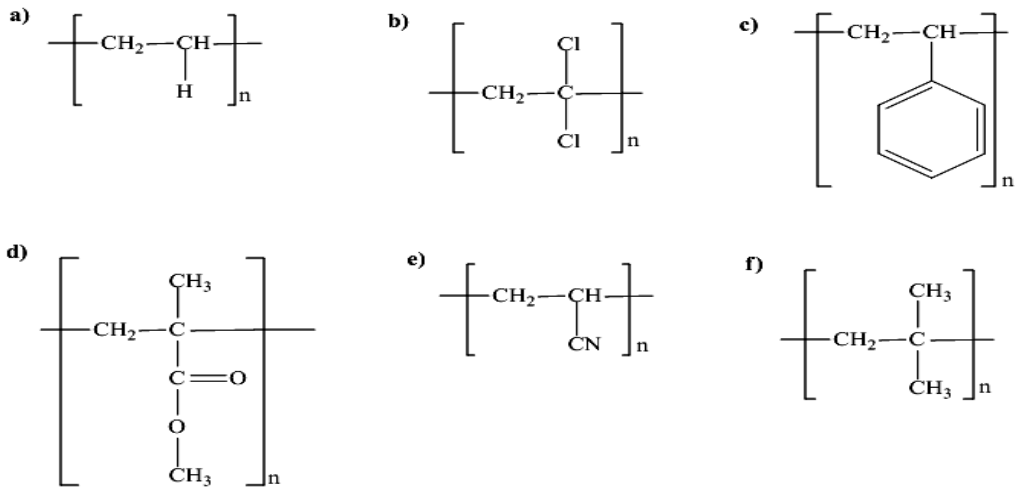
Şekil 3. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyonda H_2O molekülünün ayrılmasına örnek olarak Naylon 6,6'nın sentezi.



Şekil 4. Bazı basamaklı (kondenzasyon) polimerler; **a)** poliester; **b)** poliamit; **c)** poliüretan; **d)** poli(etilen teraftalat) (PET); **e)** poliarilen.

1.3.2. Katılma Polimerizasyonu

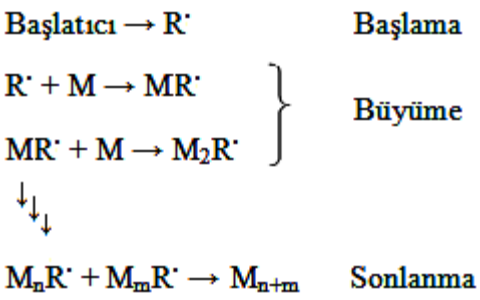
Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı polimerizasyonun her aşamasında yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. Genelde doymamışlık içeren monomerler kullanılır ve reaksiyon ortamına monomerle birlikte reaksiyonu başlatıcı bir madde ilave edilir. Bu türde genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinilklorür vb. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur. Şekil 5'te bazı katılma polimerlerinin molekül yapıları gösterilmektedir. Katılma polimerizasyonu; serbest radikal katılma polimerizasyonu, iyonik katılma polimerizasyonu ve koordinasyon polimerizasyonu olmak üzere üç grupta incelenir (Saçak, 2008).



Şekil 5. Bazı katılma polimerleri; **a)** polietilen; **b)** poli(viniliden klorür); **c)** polistiren; **d)** poli(metil metakrilat); **e)** poliakrilonitril; **f)** poliizobütilen

1.3.2.1. Radikalik Katılma Polimerizasyonu

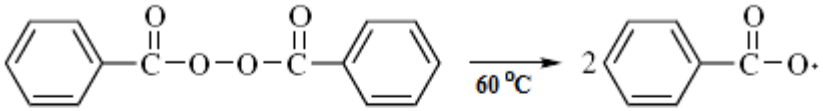
Serbest radikal polimerizasyonu için genel reaksiyon şeması aşağıdaki gibi ifade edilebilir:



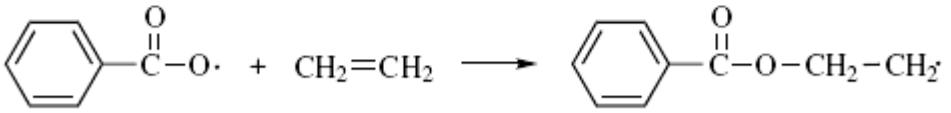
Burada, "M" bir monomer molekülünü gösterir ve "$R^{\cdot}$" başlangıç basamağında oluşan serbest radikaldir (Sun, 2004).

Serbest radikal polimerizasyonunun bir örneği polietilenin sentezidir.

Başlama:

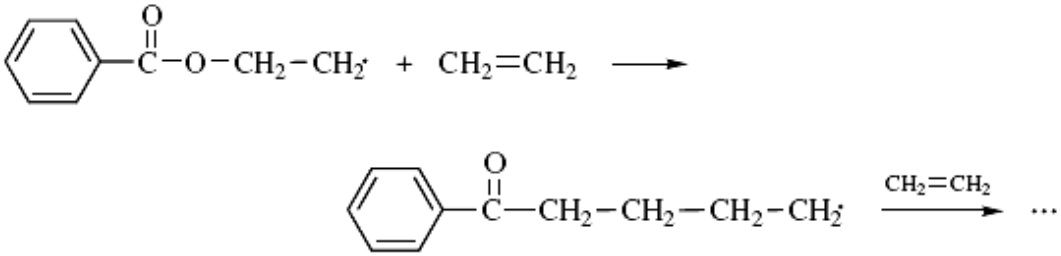


Benzoil peroksit

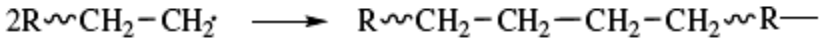


Etilen (monomer)

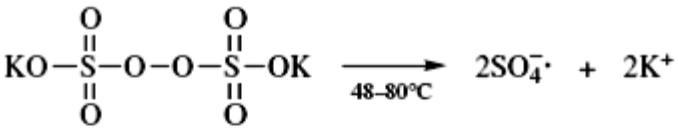
Büyüme:



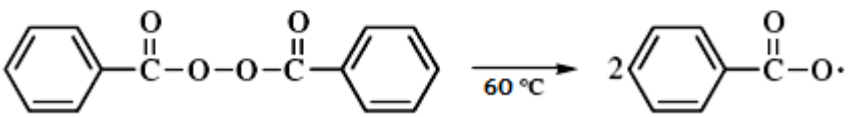
Sonlanma:



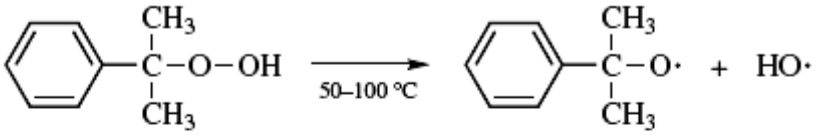
Başlatıcıların çoğu aşağıdakiler gibi alifatik azo bileşikleri ve peroksitlerdir.



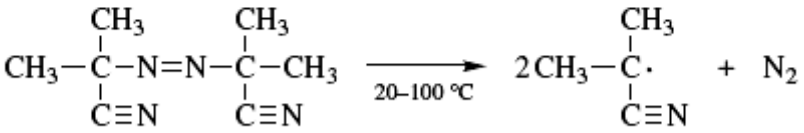
Potasyum persülfat



Benzoil peroksit



Kümen hidroksiperoksit



Azobisizobütironitril (AIBN)

1.3.2.2. Serbest Radikal Polimerizasyon Metotları

Radikal zincir reaksiyonları genelde dört yöntemle yapılmaktadır (Teiji, 2001);

1. Blok (kütle) polimerizasyonu
2. Çözeltide polimerizasyon
3. Süspansiyon polimerizasyonu
4. Emülsiyon polimerizasyonu

1. Blok (Kütle) Polimerizasyon

Kütle polimerizasyonu genellikle; 1.) Monomerin saf halde ısıtılması ile 2.) Monomere ışık veya radyoaktif ışınların etkisi ile 3.) Monomere uygun başlatıcı eklemekle gerçekleştirilir. Polimer blok halde (monolit katı kütle) oluşmaktadır. Polimer kütlesinde az miktarda katalizör veya polimerizasyona girmemiş monomer kalabilir. Bu yöntemle kolayca ve saf halde polimer sentezlenmesi söz konusudur.

2. Çözelti Polimerizasyonu

Monomerin uygun çözeltilerde seyreltilmesi reaksiyon süresince ısının ayrılması ile gerçekleşen yerel ısınmaları engeller. Ayrıca bu yöntem, polimerizasyonun araştırılması için çok uygundur. Uygun çözücüler kullanılarak ve monomer konsantrasyonunu belirli ölçülerde değiştirerek polimerizasyon hızının monomerin konsantrasyonuna bağımlılığı gibi faktörler incelenebilir.

3. Süspansiyon Polimerizasyonu

Süspansiyon polimerizasyonunda monomer suda süspanse edilmektedir. Başlatıcı monomer damlasında çözülmektedir ve reaksiyon çözelti damlasının içinde meydana gelmektedir.

4. Emülsiyon Polimerizasyonu

Sabunun sudaki çözeltisinde konsantrasyon belirli bir değerin üzerine çıktığında sabun molekülleri agregasyona uğrar ve misel oluşur. Emülsiyon polimerizasyonunda genellikle suda çözünen başlatıcılar, örneğin potasyum persülfat kullanılmaktadır. Su fazında oluşan radikaller misel içersindeki monomer molekülleri ile çarpışmakta ve polimerizasyonu başlatmaktadır (Teiji, 2001).

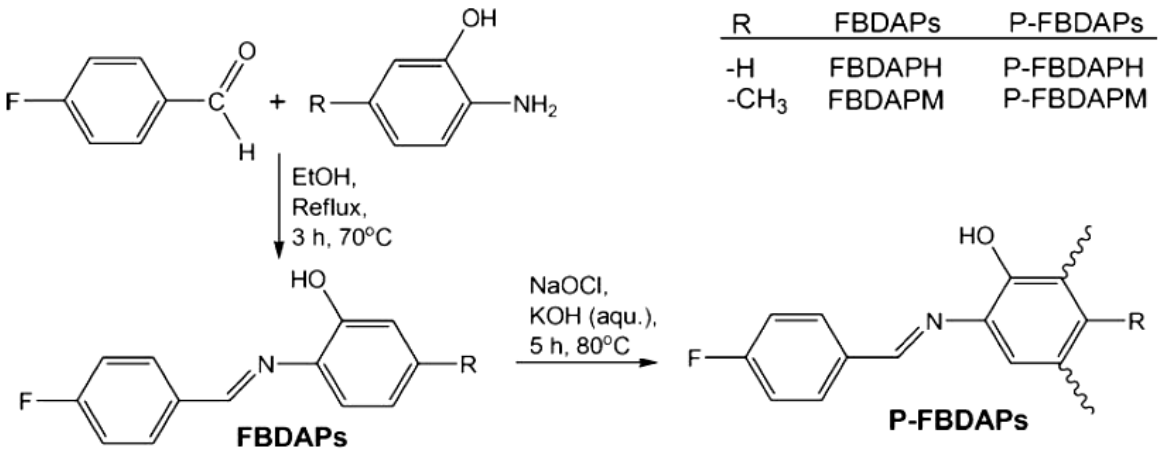
Bu tez kapsamında, 2-aminopiridin, 3-aminopiridin ve 4-aminopiridin ile perilaldehit kondenzasyon tepkimesine tabi tutuldu ve daha sonra AIBN gibi radikal başlatıcı ortamında uygun organik çözücü kullanılarak azot ortamında polimerleştirme işlemi gerçekleştirildi. Yapısında hetero atom içeren aromatik bileşiklerden konjuge bağ yapısına sahip imin türlerinin sentezi, yapı, termal, optik, floresans ve elektrokimyasal davranışlarının yanı sıra konjugasyona bağlı yarı-iletkenlik özellikleri ve doplama işlemiyle bu özelliklerin değişimi gözlendi.

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yapısında imin bağı içeren konjuge bağ yapısına sahip polifenoller halkalı bileşiklerin termal dayanım, optik, elektrokimyasal ve iletkenlik özellikleri daha önce Kaya ve grubu tarafından çalışılmış ve iyot gibi dopantlarla doplanarak yarı iletken özellikli polimerlerin elde edildiği görülmüştür (Kaya ve ark., 2004,2006,2007,2008). Ayrıca sentezlenen polifenol türlerinin geçiş metalleriyle kompleksleri oluşturularak yüksek termal dayanıma sahip polimer kompleksleri elde edilmiştir (Kaya ve ark., 2007). Bu çalışmalarda genel olarak ilk aşamada yapısında fenol grubu içeren konjuge bağ yapılı Schiff bazları sentezlenerek, sulu asidik veya bazik ortamda NaOCl, H_2O_2 ve hava oksijeni gibi yükseltgenlerle oksidatif polikondenzasyon sonucu polimerler elde edilmiştir. Ayrıca, bu yolla polimerleştirilemeyen Schiff bazlarının oligofenol türleri graft kopolimerizasyon yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Kaya ve ark., 2009). Kullanılan oksidantların ucuz ve kolay temin edilebilirliği, polimerizasyonda organik çözücüler yerine sulu ortam kullanılmasının çevresel zararı önemli ölçüde düşürmesi yöntemin önemli avantajlarındandır. Yarı iletken özellikli polimerler gaz sensörlerinde aktif tabaka olarak kullanılmakta ve bu alanda çeşitli maddeler çalışılmaktadır (Bai ve ark., 2007; Dixit ve ark., 2005; Watcharaphalakorn ve ark., 2005).

2.1. Schiff Bazları ile ilgili Yapılan Çalışmalar

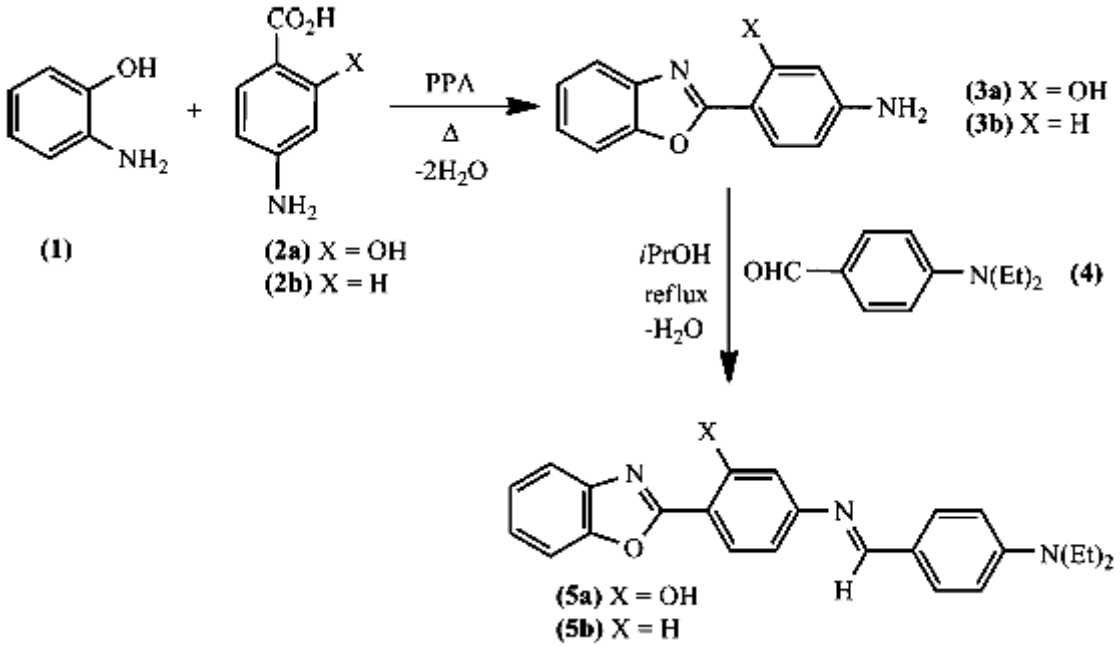
Kaya ve ark., 4-florobenzaldehit (FBA) ile 2-aminofenol ve 2-amino-4-metilfenol (AMP) bileşiklerini kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlemiş ve sulu alkali ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla polimerleştirmiştir (Şekil 6). Yapısal karakterizasyonlar FTIR, NMR ve SEC analizleri ile geçekleştirilmiştir. Döngülü voltametri, elektrokimyasal yükseltgenme – indirgenme karakteristiklerini belirlemek için kullanılmış ve optiksel özellikleri de UV-vis ve floresans analizleri ile incelenmiştir. Monomer ve polimerin termal verileri ise TG - DTA ve DSC teknikleriyle ayrı ayrı elde edilmiştir (Kaya ve ark., 2012).



Şekil 6. FBDAP ve P-FBDAP'lerin sentezi.

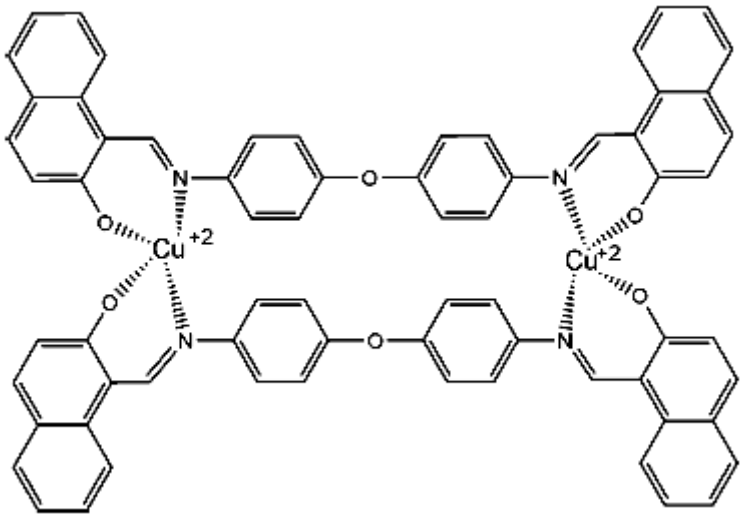
Aytaç ve ark., yeni sentezlenen iki Schiff bazının korozyon inhibisyon etkilerini deneysel ve teorik metotlar kullanarak 0.5 M HCl çözeltisinde alüminyum için incelemiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi metotlarını, inhibisyon etkilerini belirlemek için kullanmıştır (Aytaç ve ark., 2012).

Santos ve ark., benzoksazol konjuge Schiff bazlarının sentezi, karakterizasyonu ve spektroskopik incelemelerini yapmıştır. Çalışmada, iki Schiff bazı 4-N,N-dietilaminobenzaldehit ile 2-(4'-amino-fenil)benzoksazol türevlerinin reaksiyonuyla sentezlenmiş (Şekil 7) ve UV-vis ve çözeltideki kararlı-hal floresansı, maddenin fotofiziksel davranışlarını karakterize etmek için uygulanmıştır (Santos ve ark., 2011).



Şekil 7. 5 a,b Schiff bazlarının sentezi.

Yıldırım ve ark., uygun bir Cu (II) iyon seçici sensörü olarak yeni floresans Schiff bazı sentezlemiştir. Yeni sensörün hassaslık sınırının $5x10^{-7}$ mol/L den daha yüksek olduğu bulunmuştur. Sonuç olarak, 1,1′-(4,4′-oksibis(4,1-fenilen)bis(azan-1-il-1-ylidene))bis(metan-1-il-1-ylidene) dinaftalin-2-ol (2-HNA) (Şekil 8), Cu^{+2} iyonuna karşı oldukça yüksek seçiciliğe sahiptir ve bu yüzden uygulamada yeni floresans Cu^{+2} iyon sensörü olarak kullanılabilir (Yıldırım ve ark., 2010).



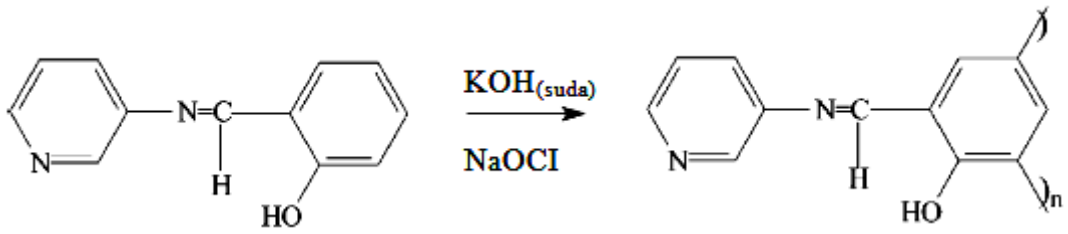
Şekil 8. Cu^{+2} ye maruz kaldıktan sonra oluşan 2-HNA nın Cu^{+2} kompleksinin muhtemel yapısı.

Jain ve ark., bazı sentezlenen metal (II) Schiff bazı komplekslerinin spektral karakterizasyonu ve termal analizlerini incelemiştir. Metal komplekslerin termal davranışları, sulu komplekslerin ilk basamakta su moleküllerini kaybettiğini ve sonraki basamakta da hemen ligant moleküllerinin ayrıştığını gösterir (Jain ve ark., 2012).

Kaya ve ark., tarafından yapılan çalışmada 3,5-dikloroanilin, 3,4,5-trimetoksianilin, 3,5-bis(triflorometil)anilin ve 4-{[(3,5-diklorofenil)imino]metil}fenol'un oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu 40 ve 90 ^{o}C arasında sulu alkali ortamda NaOCl oksidantını kullanarak çalışmış ve sentezlenen monomer ve polimerleri FTIR, UV-vis, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ile doğrulamıştır. Karakterizasyonu ise TGA-DTA, SEC ve çözünürlük testi ile yapılmıştır (Kaya ve ark., 2010).

2.2. Aminopiridinler İle İlgili Yapılan Çalışmalar

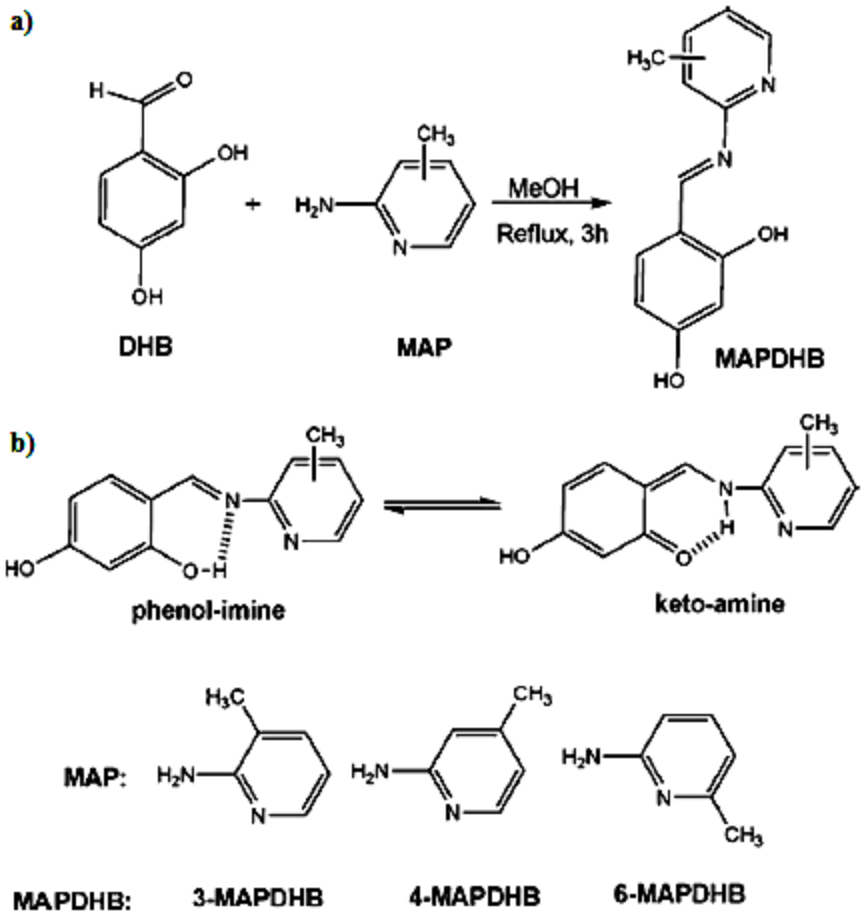
Kaya ve ark., tarafından oligo-3-aminopiridinin ve onun Schiff bazı oligomerinin [oligo-aminopiridinilazometinfenol (OAPAP)] (Şekil 9) sentezi, karakterizasyonu ve optimum reaksiyon koşulları çalışılmıştır. Sonuç olarak, H_2O_2 ve NaOCI ile 3-aminopiridin (AP)'in oksidatif polikondenzasyonunun optimum koşulları belirlenmiştir ve elde edilen verilere göre NaOCI'nin H_2O_2 den daha aktif olduğu tespit edilmiştir (Kaya ve ark., 2005).



Şekil 9. OAPAP'nin NaOCI ile polimerizasyonu.

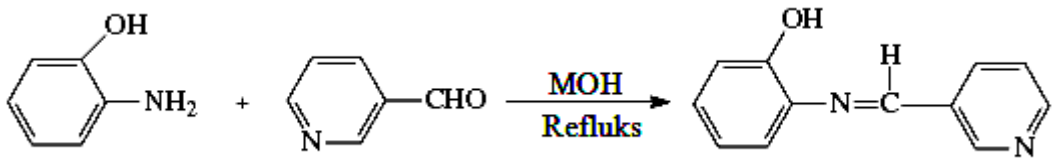
Sinha ve ark., 4-aminopiridinin (4-AP) sinir uçlarındaki potasyum kanallarını bloke ederek asetilkolinin (ACh) dozunu arttırdığını ve zihinsel bozukluklarda ve Alzheimer'ın tedavisinde kullanılabildiği ifade etmişlerdir. ACh'nin öğrenmeye ve hafızaya etkileri iyi yöndedir. Bu gerçeğe dayanarak, anlamayı artırmak için 4-AP'nin yeni Schiff bazlarını test etmeye ve sentezine karar verilmiş ve sentezlenen SBAP'lar elementel analiz, UV, FTIR, ^{1}H- ve ^{13}C-NMR ile karakterize edilmiştir (Sinha ve ark., 2012).

Kaya ve ark., metil grubunun pozisyonları birbirinden farklı olan Schiff bazı tabanlı 3-MAPDHB, 4-MAPDHB ve 6-MAPDHB aminopiridinilerini (Şekil 10) sentezlemiş ve elde edilen Schiff bazları, oksidant olarak NaOCl kullanılarak oksidatif polimerizasyon reaksiyonuyla polimerleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını çözünürlük testleri, FT-IR, UV-vis, NMR, TG-DTA, DSC ve SEC teknikleriyle karakterize etmiştir. Sonuç olarak, sentezlenen piridin tabanlı polifenoller, polikonjuge yapıları ve düşük bant boşlukları nedeniyle elektronik, opto-elektronik ve fotovoltaik uygulamalar için iyi adaylar olduğu bulunmuştur. Ek olarak, yeni polifenoller yüksek termal kararlılıklara sahiptir ve uzay uygulamalarında da kullanılabilmektedir (Kaya İ.,Yıldırım M. ve Avcı A., 2010).

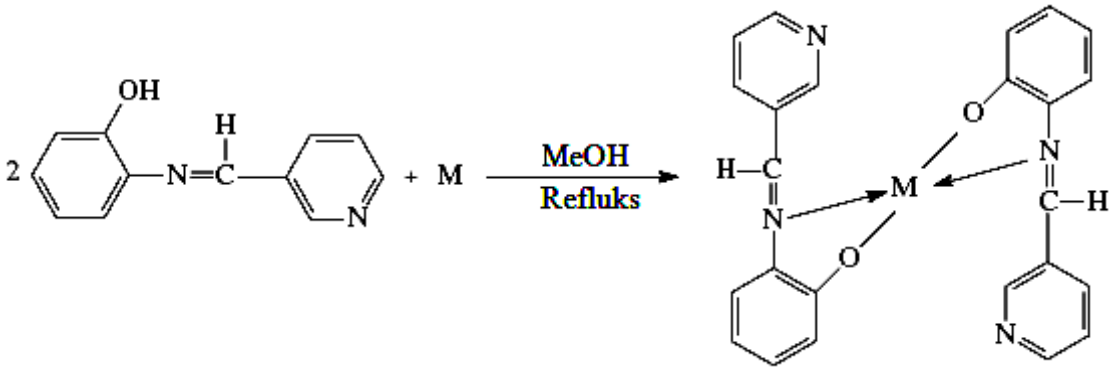


Şekil 10. a) fenol – imin, **b)** MADHB'lerin keto-amin monomerlerinin sentezi.

Kaya ve ark., 2-[(piridin-3-il-metilen)amino]fenol'un oligomer ve monomer /oligomer–metal komplekslerinin sentezi (Şekil 11-12), karakterizasyon ve antimikrobiyal özelliklerini incelemiş ve sentezlenen bileşiklerin antibakteriyel ve antifungal aktivitelerini seçilen bakteri ve fungiye karşı araştırmışlerdir. Elde edilen sonuçlara göre bazı aktiviteler gösterdiği bulunmuştur (Kaya ve ark., 2009).



Şekil 11. 2-[(piridin-3-il-metilen)amino]fenol'un sentezi.

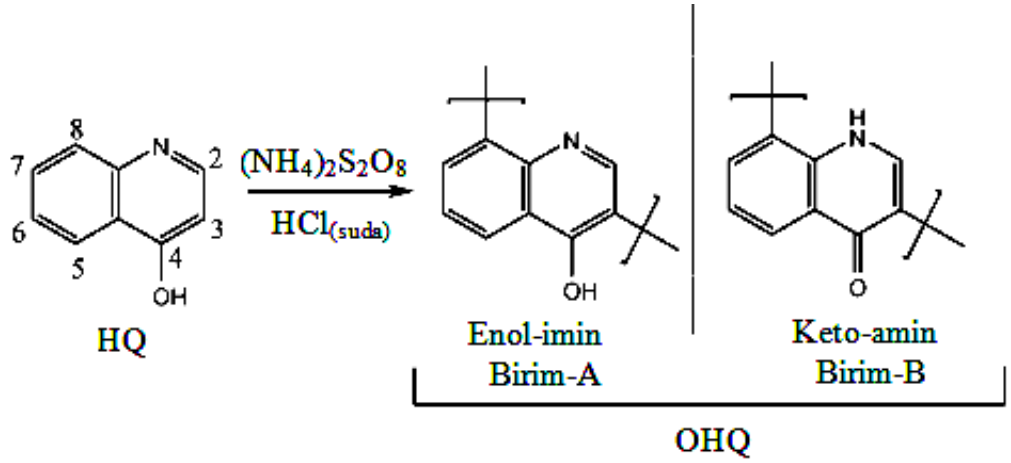


Şekil 12. 2-[(piridin-3-il-metilen)amino]fenol-metal komplekslerinin sentezi.

Yukarıda ifade edildiği gibi, aminopiridinin farklı Schiff bazı monomerleri sentezlenmiş ve sentezlenen Schiff bazlarının Kaya ve ark. (2005, 2009, 2010) tarafından oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle polimerleştirilme çalışmaları literatüre kazandırılmıştır. Ek olarak, Sinha ve ark. (2012) ise aminopiridini farklı uygulama alanında kullanmıştır.

2.3. Radikalik Polimerizasyon İle İlgili Yapılan Çalışmalar

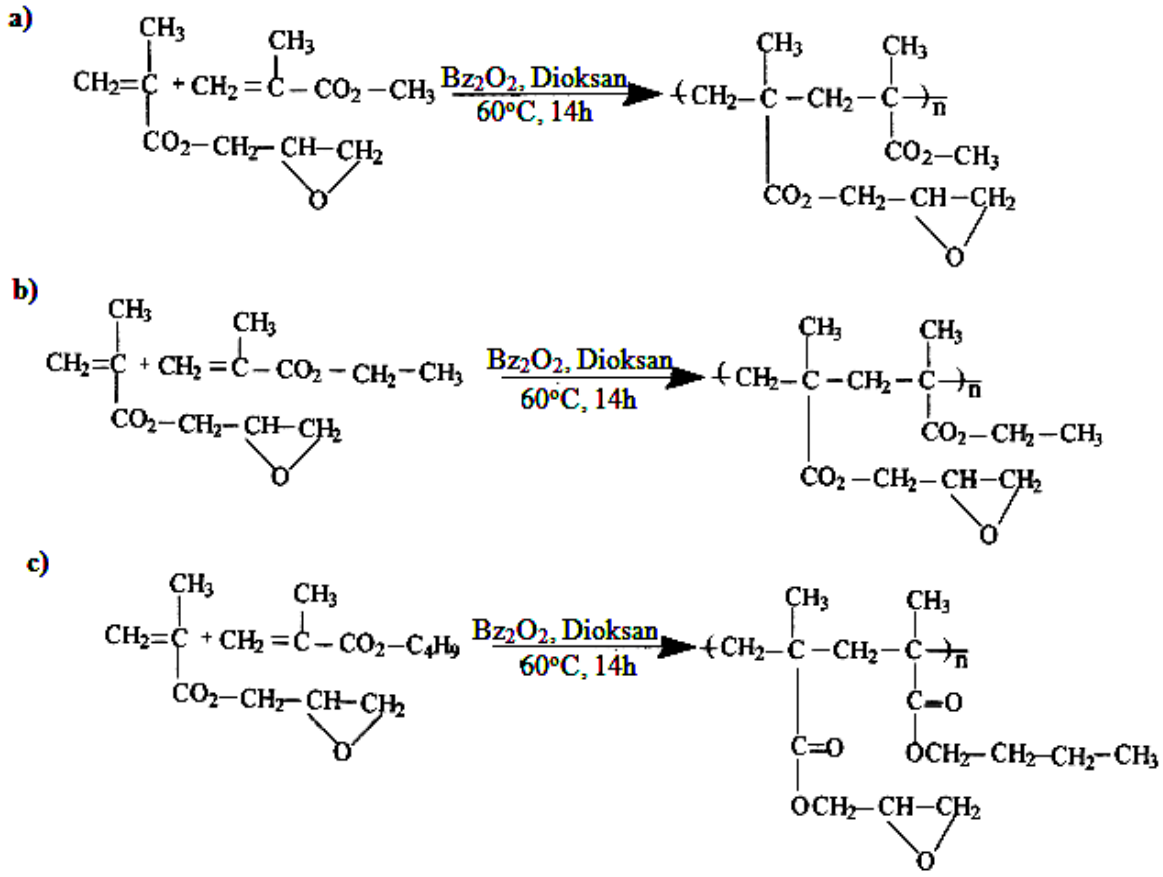
Bilici ve ark., 4-hidroksikinolinin (HQ) kimyasal oksidatif polimerizasyonu üzerine çalışma yapmıştır. Asidik sulu ortamda, radikalik başlatıcı olarak kullanılan amonyum peroksidisülfat ile 4-hidroksikinolinin davranışını incelemiştir. Spektral analiz sonuçları, HQ'nun polimerizasyonunun C3 ve C8 pozisyonlarında olduğu Şekil 13'te gösterilmiştir (Bilici ve ark., 2012).



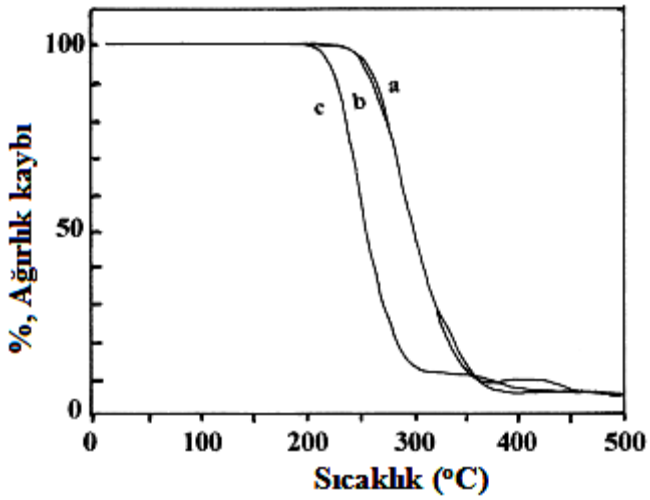
Şekil 13. Oligo(4-hidroksikinolin)'in **(**OHQ) sentez yöntemi.

Kaya ve ark., poli(glisidil metakrilat-ko-metil metakrilat) poli(GMA-ko-MMA), poli(glisidil metakrilat-ko-etil metakrilat) poli(GMA-ko-EMA) ve poli(glisidil metakrilat-

ko-bütil metakrilat) poli(GMA-ko-BMA) polimerleri, 60°C de başlatıcı olarak azobisizobütironitril (AIBN) kullanılarak 1,4-dioksan çözeltisinde sentezlemiştir. Kopolimerler, ^{1}H-NMR analizleri ile desteklenmiştir. Kopolimerlerin FT-IR ve ^{13}C-NMR spektrumları tartışılmış ve TG analizine (Şekil 15) göre de poli(GMA-ko-MMA), poli(GMA-ko-EMA) ve poli(GMA-ko-BMA) polimerlerinin 500°C deki karbon kalıntı değerleri sırasıyla % 3.00, 4.00 ve 4.20 sonuçları elde edilmiştir (Kaya ve ark., 2002).



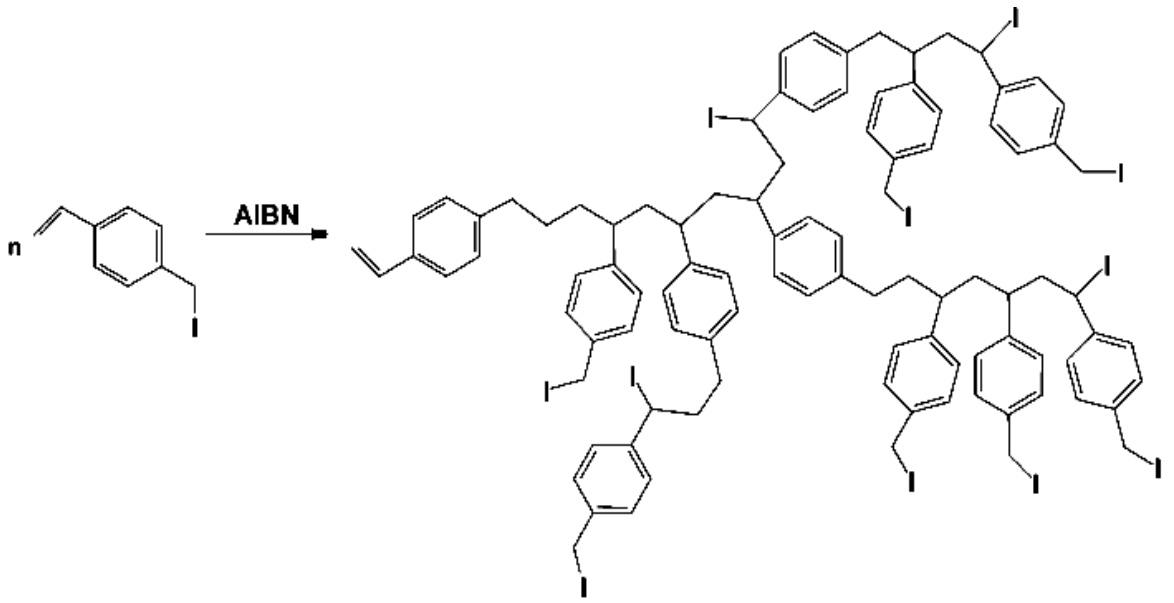
Şekil 14. a) PGMA-ko-MMA; **b)** PGMA-ko-EMA; **c)** PGMA-ko-BMA'nın molekül yapıları.



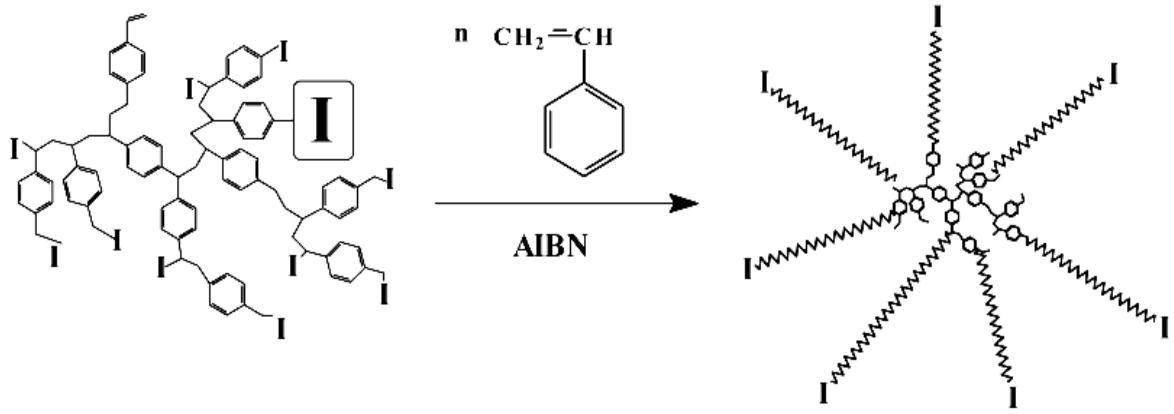
Şekil 15. a) PGMA-ko-MMA; **b)** PGMA-ko-EMA; **c)** PGMA-ko-BMA'nın TG eğrisi.

Demirelli ve ark., 3,4-diklorobenzil metakrilat (BzMA) ve etil metakrilat (EMA)'ın çeşitli kopolimerleri, 60°C'de başlatıcı olarak azobisizobütironitril (AIBN) kullanılarak 1,4-dioksan çözeltisinde sentezlemiş ve monomer reaktif oranlarını, hem Fineman-Ross hem de Kelen-Tüdös metotlarıyla hesaplamışlardır. Monomer reaktif oranları, r_{BMA} = 0.521 ± 0.019; r_{EMA} = 0.847 ± 0.221 (Kelen-Tüdös) ve r_{BMA} = 0.677 ± 0.008; r_{EMA} = 1.117 ± 0.209 (Fineman-Ross) olarak bulunmuştur (Demirelli ve ark., 2001).

Bleja ve ark., p-(iyodometil)stiren AIBN radikal başlatıcı altında polimerleştirmiş (Şekil 16) ve elde edilen polimeri stirenin radikal polimerizasyonu (Şekil 17) için makro başlatıcı olarak kullanmıştır. Bu polimerizasyon polistiren yıldız polimerlerinin kollarının sonundaki reaktif gruplarla kontrollü olarak ilerlemiştir. Dallanmış ve yıldız yapılarının karekterizasyonu NMR ve GPC ile yapılmıştır (Bleja ve ark., 2004).



Şekil 16. p-(iyodo metil)stirenin olası bir polimerizasyon ürünü.



Şekil 17. Poli[p-(iyodometil)stiren] varlığında stiren radikal polimerizasyonu.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2-aminopiridin, 3-aminopiridin, 4-aminopiridin, perilaldehit, metanol, etanol, asetonitril, n-Hegzan, kloroform, diklorometan, aseton, tetrahidrofuran (THF), dimetilformamit (DMF) ve dimetilsülfoksit (DMSO) Merck firmasından temin edildi. Etil asetat ise Panreac firmasından temin edildi.

3.1.2. Kullanılan Aletler

İnfrared (FT-IR) Spektrofotometresi: ATR örnekleme aksesuarlı Perkin Elmer FT-IR Spectrum-One model spektrofotometre, sentezlenen monomer ve polimer bileşiklerinin yapılarının tayin edilmesinde kullanıldı.

UV-Vis Spektrofotometresi: Sentezlenen bileşiklerin UV-vis ölçümlerinde Specord 210 Plus kullanıldı.

Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA): Polimerlerin ısısal analizleri Diamond System Perkin Elmer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi

Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi: Sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları 400 ve 100,6 MHz aralığında çalışan Bruker AC FT-NMR cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

Floresans Spektrofotometresi: Sentezlenen bileşiklerin floresans analizleri Shimadzu RF-5301PC spektrofotometre cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

Bileşiklerin iletkenlik ölçümleri ise Keithley 2400 Electrometer cihazı kullanılarak yapıldı. Deney esnasında kurutma işlemlerinde (cam malzeme ve kimyasal maddelerin kurutulması için) Memmert marka etüv, karıştırma ve ısıtma işlemleri için VELP ve IKA marka manyetik karıştırıcılar kullanıldı. Tartımlar için de 'AND GF600' marka elektronik terazi kullanıldı.

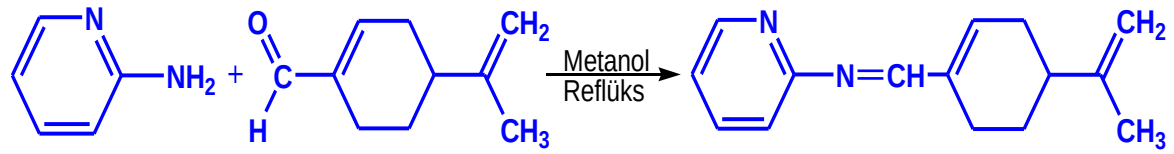
Maddelerin sayıca ortalama kütlesi (Mn), ağırlıkça ortalama kütlesi (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri SEC software programıyla belirlendi.

3.2. YÖNTEM

3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi

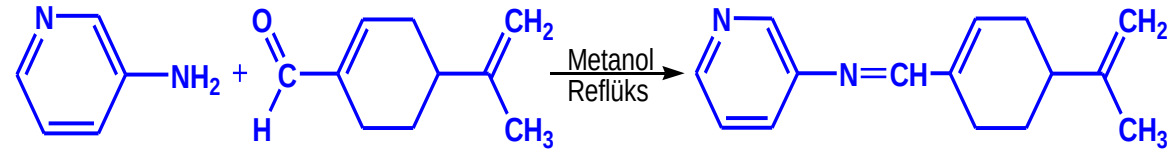
Perilaldehit (PAL)'ten 2,25 g (15 mmol) ve 2-AP'den 1,41 g (15 mmol) tartılıp 15'er ml metanol içerisinde ayrı ayrı çözüldü. Çözeltiler geri soğutucu altında 250 ml'lik üç ağızlı reaksiyon balonuna alınıp 80 ^{o}C'de manyetik bir ısıtıcı ile 5 saat boyunca reflüks edildi (Şekil 18). Reaksiyon sonunda oluşan ürün petri kabına alınarak çözücüsünün uçması sağlandı. Oda sıcaklığına kadar soğutulduktan sonra n-Hegzan ile kristallendirildi. Daha sonra vakum etüvünde kurutulup 2-PSHMPA Schiff bazı elde edildi.

Aynı reaksiyonlar şekil 19 ve 20'de gördüğümüz gibi 3-AP ve 4-AP içinde yapılıp 3-PSHMPA ve 4-PSHMPA Schiff bazları elde edildi.



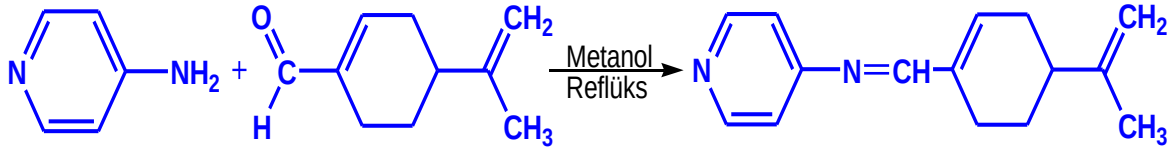
2-aminopiridin (2-AP) perilaldehit (PAL) (2-PSHMPA)

Şekil 18. 2-PSHMPA'nın sentezi.



3-aminopiridin (3-AP) perilaldehit (PAL) (3-PSHMPA)

Şekil 19. 3-PSHMPA'nın sentezi.



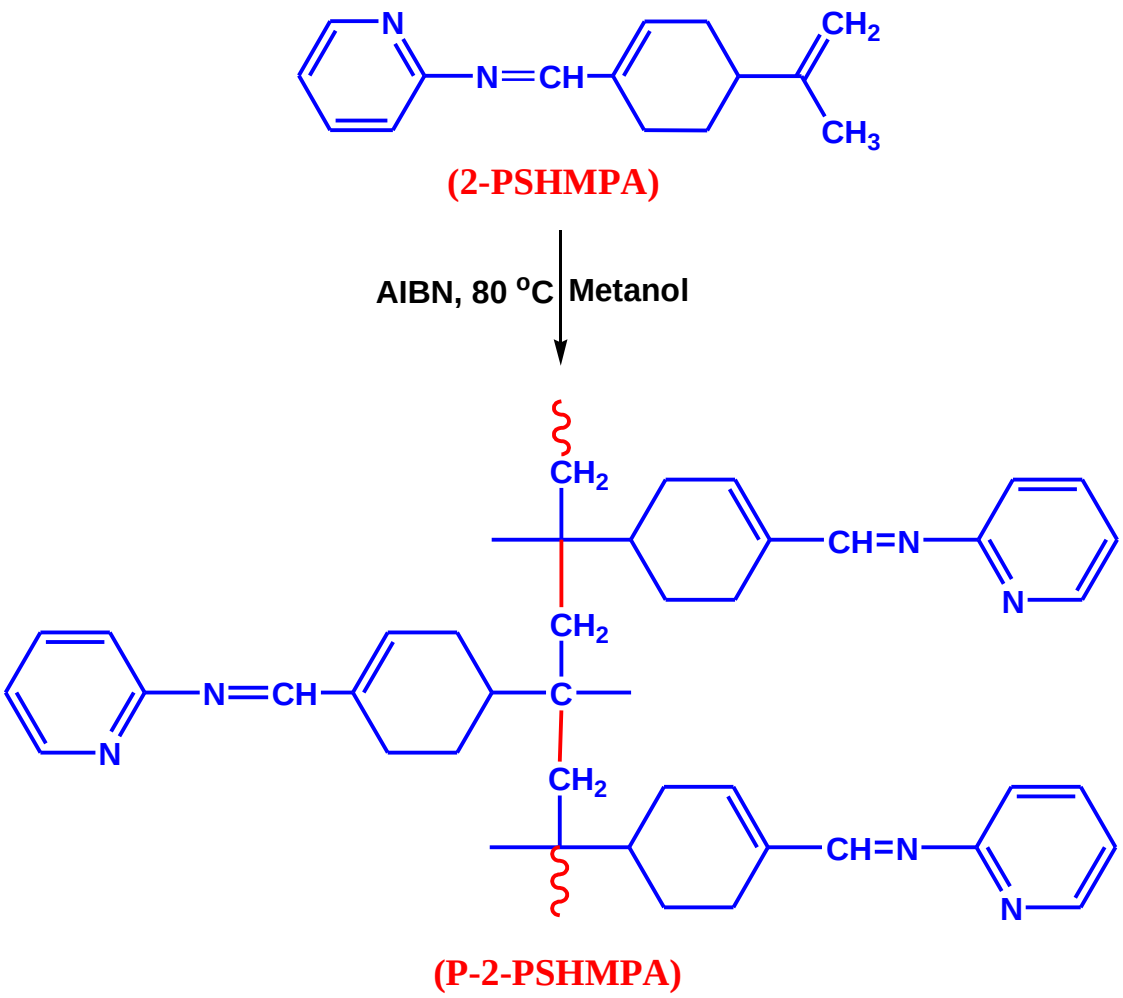
4-aminopiridin (4-AP) perilaldehit (PAL) (4-PSHMPA)

Şekil 20. 4-PSHMPA'nın sentezi.

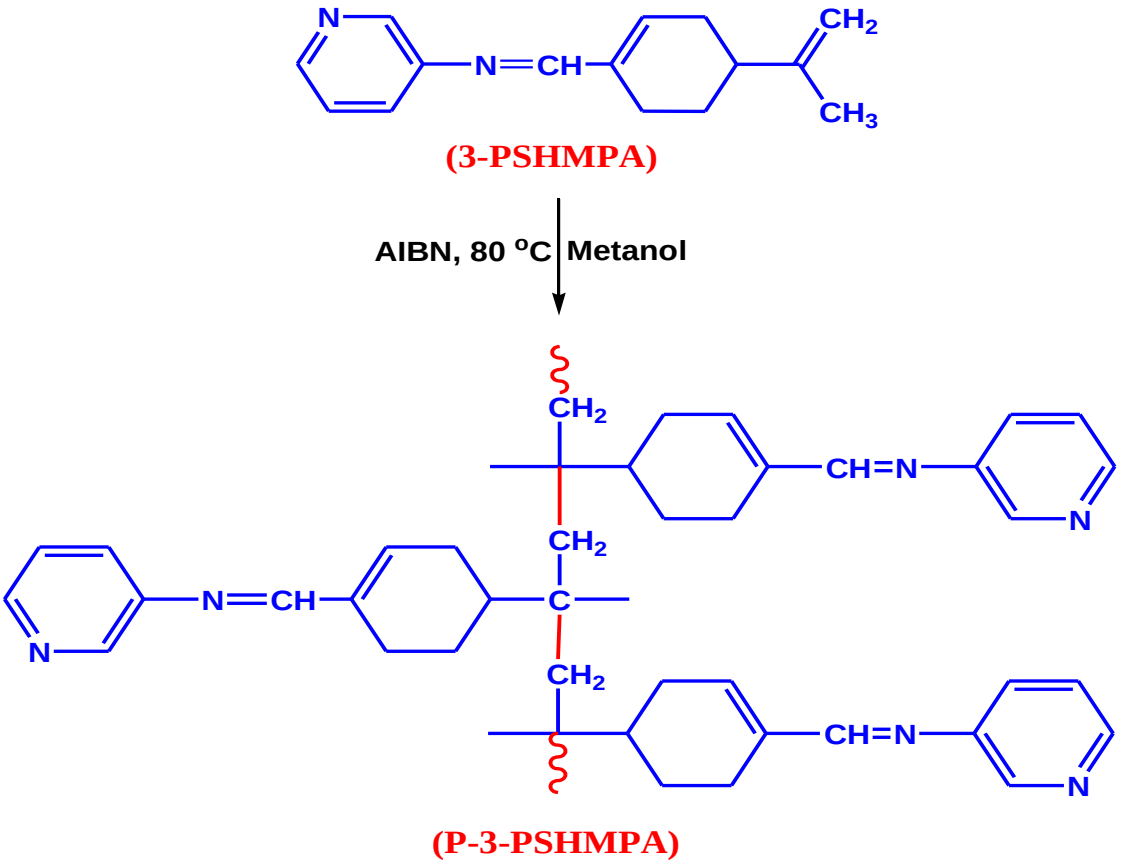
3.2.2. Polimerlerin Sentezi

2-PSHMPA metanol ile çözülerek geri soğutucu altında 250 ml'lik üç ağızlı reaksiyon balonuna ilave edildi. Reaksiyon karışımı 80 ^{o}C'ye kadar ısıtıldı ve radikal başlatıcı olarak ortama AIBN (azobisizobütironitril) eklendi. Reaksiyon argon ortamında ve sabit sıcaklıkta 15 saat sürdürüldü (Şekil 21). Reaksiyon sonunda karışım etilasetat içerisinde çöktürüldü. Daha sonra çökmüş olan P-2-PSHMPA polimeri süzülerek ayrıldı. Son ürün vakum etüvünde kurutuldu.

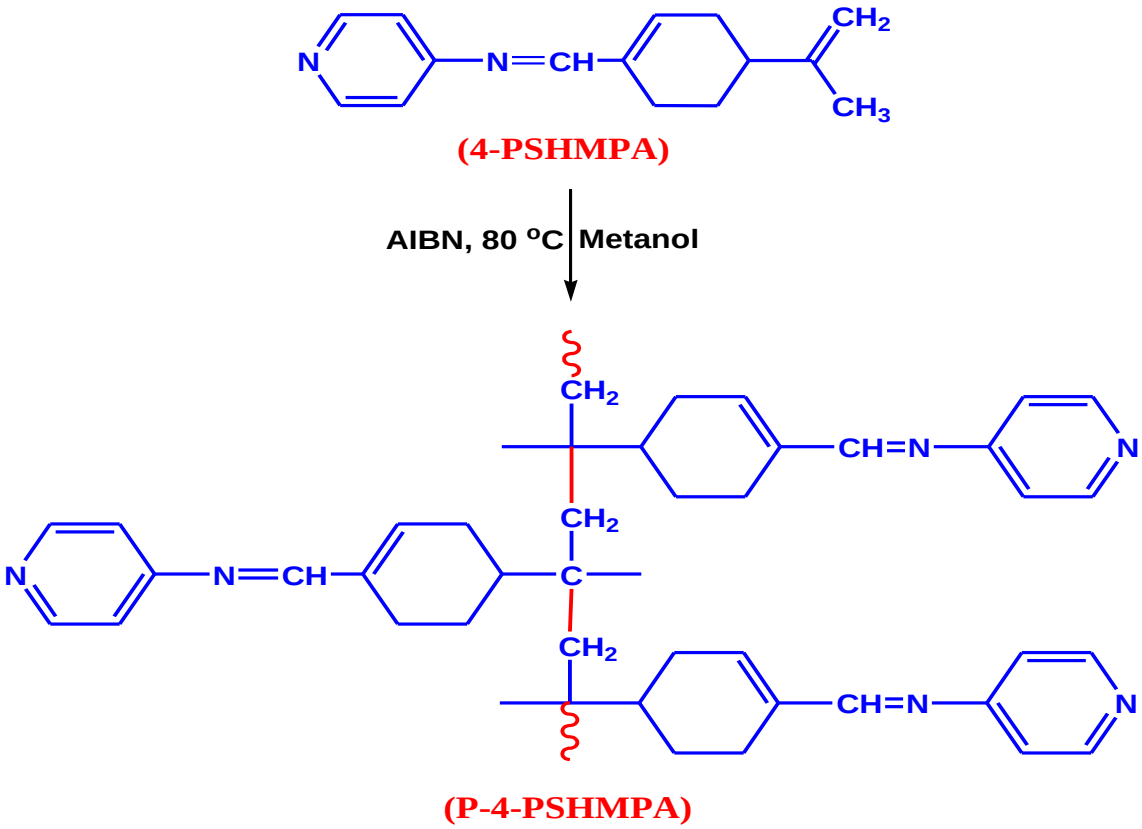
Aynı reaksiyonlar şekil 22 ve 23'de gördüğümüz gibi 3-PSHMPA ve 4-PSHMPA içinde yapılıp P-3-PSHMPA ve P-4-PSHMPA polimerleri elde edildi.



Şekil 21. P-2-PSHMPA'nın sentezi.

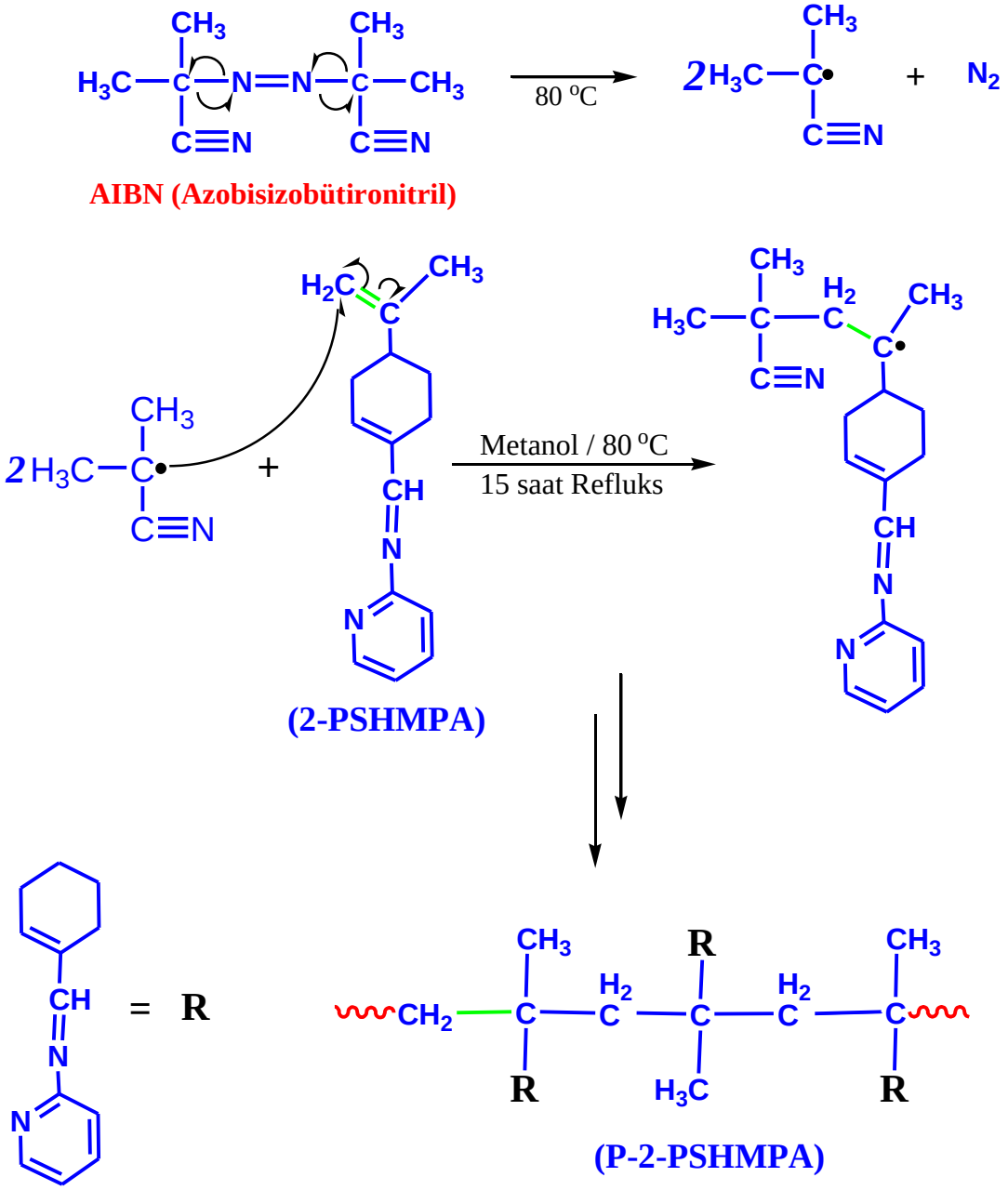


Şekil 22. P-3-PSHMPA'nın sentezi.



Şekil 23. P-4-PSHMPA'nın sentezi.

P-2-PSHMPA'nın reaksiyon mekanizması şekil 24'te verilmiştir. P-3-PSHMPA ve P-4-PSHMPA'nın reaksiyon mekanizmasıda benzer şekildir.



Şekil 24. P-2-PSHMPA'nın reaksiyon mekanizması.

3.2.3. Optik Özellikler

Maddelerin UV-vis spektrumları bir "Specord 210 Plus" cihazı kullanılarak elde edildi. 2-PSHMPA, 3-PSHMPA, 4-PSHMPA, P-2-PSHMPA, P-2-PSHMPA ve P-4-PSHMPA'nın absorpsiyon spektrumları 25°C'de metanol kullanılarak kaydedildi. Sentezlenen bileşiklerin optik bant boşlukları ise UV-vis spektrumlarındaki absorpsiyon sırtlarından hesaplandı.

3.2.4. Çözünürlük ve Karakterizasyon Teknikleri

Schiff bazı açık kahverengi, polimer ise koyu kahverengi katı toz maddelerdir. Sentezlenen bu maddelerin çözünürlük testleri oda sıcaklığında farklı çözücülerde 1 mg örnek ve 1 mL çözücü kullanılarak yapıldı. Deney tüplerinde yapılan çözünürlük testlerinin sonuçları Çizelge 1'de verildi.

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

	THF	**Etanol**	**Metanol**	**Aseton**	**Asetonitril**	**Etil asetat**	**n-Hekzan**
2-PSHMPA	+	+	+	+	⊥	-	-
3-PSHMPA	+	+	+	+	⊥	-	-
4-**PSHMPA**	+	+	+	+	⊥	-	-
P-2-PSHMPA	+	+	+	+	⊥	⊥	-
P-3-PSHMPA	+	+	+	+	⊥	⊥	-
P-4-PSHMPA	+	+	+	+	⊥	⊥	-

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

Çizelge 1'de görüldüğü gibi monomerler (2-PSHMPA, 3-PSHMPA ve 4-PSHMPA); THF, etanol, metanol ve asetonda çözünürken, asetonitrilde ise kısmen çözündüler. Etil asetat ve n-Hekzan'da ise çözünmediler. Polimerler (P-2-PSHMPA, P-3-PSHMPA ve P-4-PSHMPA) ise THF, etanol, metanol ve asetonda çözündü. Asetonitril ve etil asetat'ta kısmen çözünürken n-hekzan'da ise çözünmediler.

BÖLÜM 4

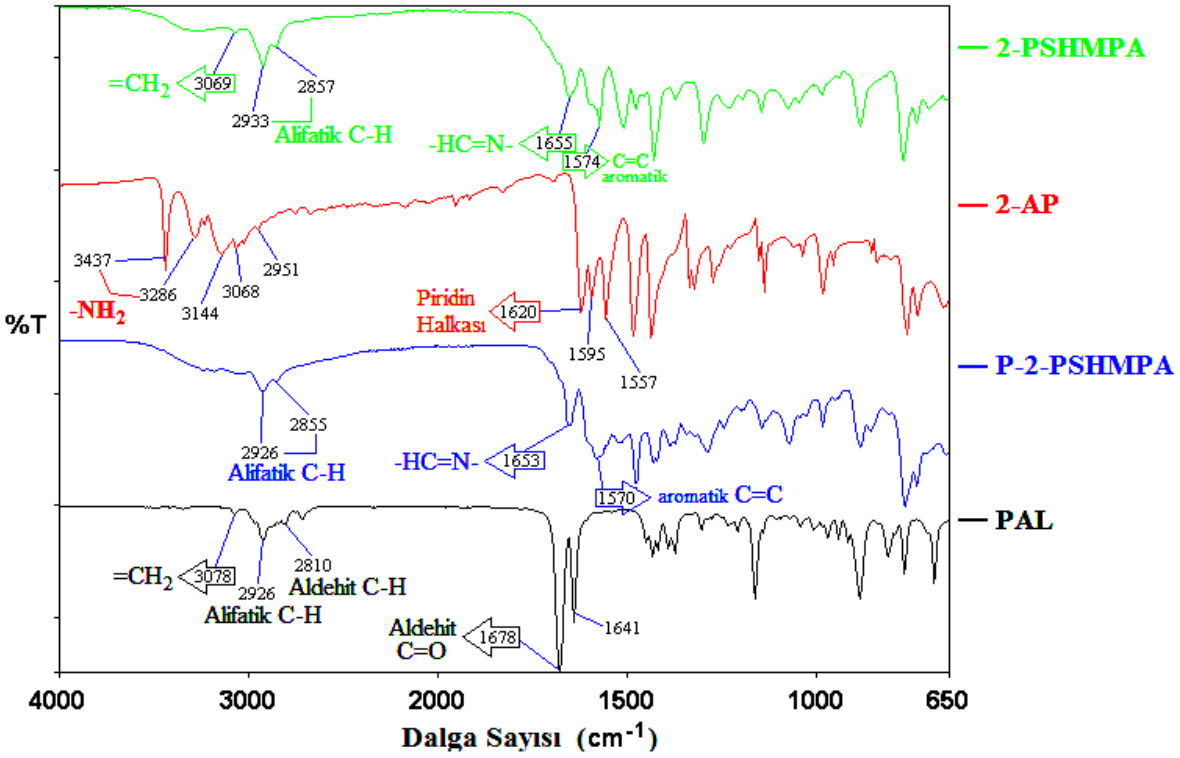
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

4.1.1. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR spektrumu

4.1.1.1. 2-PSHMPA ve P-2-PSHMPA'nın FT-IR Spektrumu

2-PSHMPA ve P-2-PSHMPA'nın ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 25'te verildi.



Şekil 25. 2-PSHMPA ve P-2-PSHMPA'nın FT-IR spektrumu.

2-PSHMPA'nın IR spektrumunda alifatik ($=CH_2$) gerilme titreşimleri 3069 cm^{-1}'de, alifatik C-H gerilme titreşimleri 2933 ve 2857 cm^{-1}'de gözlendi. İmin (-HC=N-) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 1655 cm^{-1}'de, aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri ise 1574 cm^{-1}'de gözlendi.

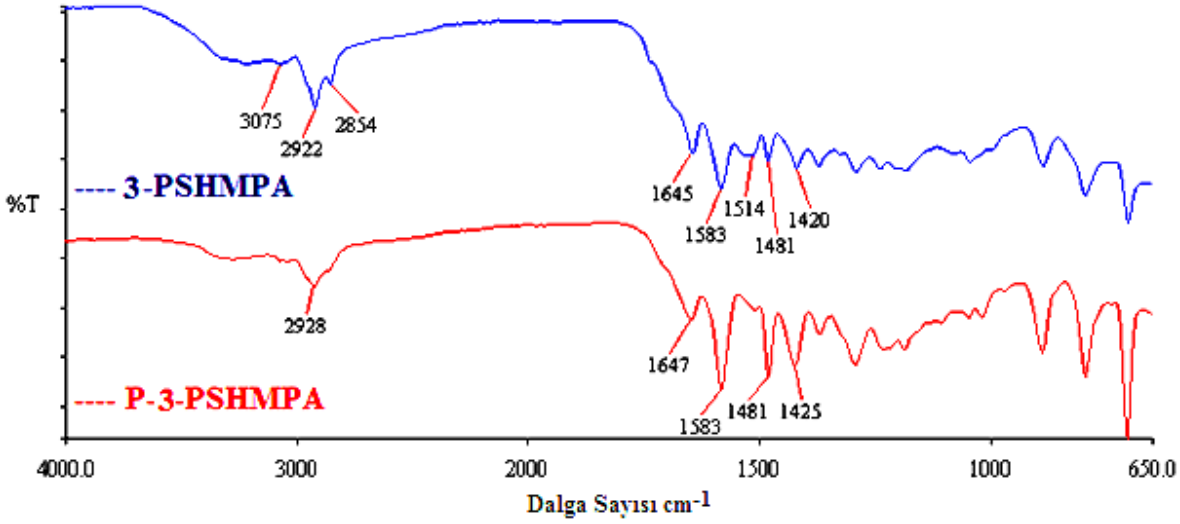
P-2-PSHMPA'nın IR spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimleri 2926 ve 2855 cm^{-1}'de gözlendi. İmin (-HC=N-) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 1653 cm^{-1}'de, aromatik halkaya ait (C=C) gerilme titreşimleri ise 1570 cm^{-1}'de gözlendi.

2-AP'nin 3437 ve 3286 cm^{-1}'deki imin piklerinin ve PAL'nin 2810 cm^{-1}'deki aldehit piklerinin kaybolup 1655 cm^{-1}'de C=N bağı gerilme titreşiminin gözlenmesi 2-PSHMPA Schiff bazının oluştuğunu kanıtladı.

2-PSHMPA'nın 3069 cm^{-1}'daki alifatik ($=CH_2$) çift bağının açılarak tekli ($-CH_2-$) bağa dönüşmesi, 2-PSHMPA'nın polimerleştiğini yani P-2-PSHMPA'nın oluştuğunu gösterdi.

4.1.1.2. 3-PSHMPA ve P-3-PSHMPA'nın FT-IR Spektrumu

3-PSHMPA ve P-3-PSHMPA'nın ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 26'te verildi.



Şekil 26. 3-PSHMPA ve P-3-PSHMPA'nın FT-IR spektrumu.

3-PSHMPA'nın IR spektrumunda alifatik ($=CH_2$) gerilme titreşimleri 3075 cm^{-1}, alifatik C-H gerilme titreşimi 2922 cm^{-1}'de gözlendi. İmin (-HC=N-) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 1645 cm^{-1}'de, aromatik halkaya ait (C=C) gerilme titreşimleri ise 1583 cm^{-1}'de gözlendi.

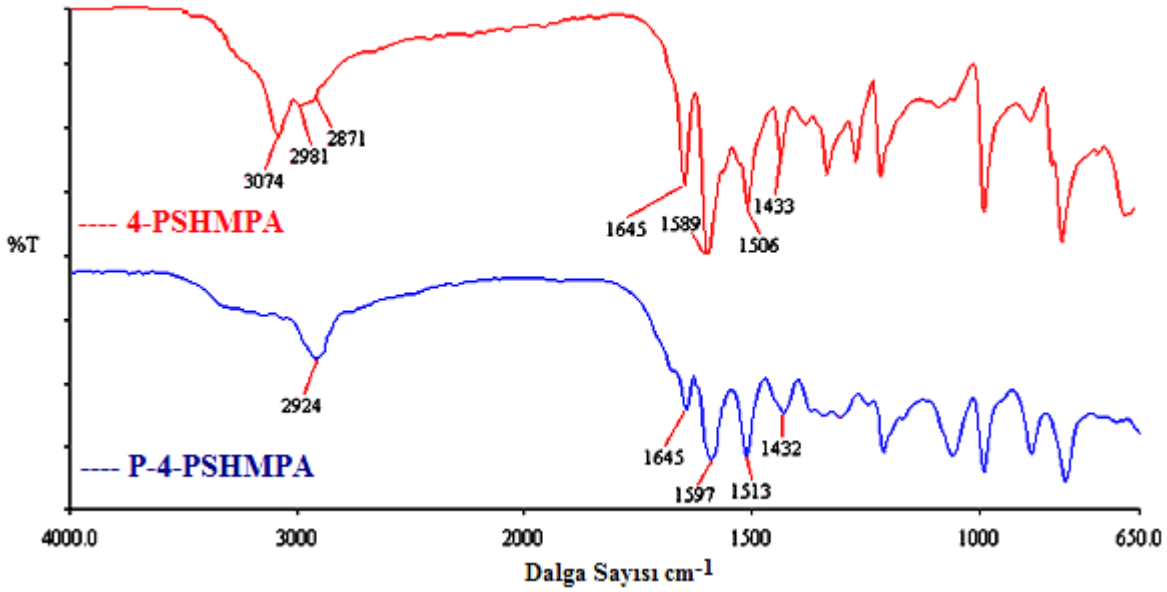
P-3-PSHMPA'nın IR spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimi 2928 cm^{-1}'de gözlendi. İmin (-HC=N-) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 1647 cm^{-1}'de, aromatik halkaya ait (C=C) gerilme titreşimleri 1583 cm^{-1}'de gözlendi.

3-PSHMPA bileşiğinde amin ve aldehit gruplarına ait piklerin bulunmaması ve 1645 cm^{-1}'de C=N bağı gerilme titreşiminin gözlenmesi Schiff bazının oluştuğunu kanıtladı.

P-3-PSHMPA'nın 3075 cm^{-1}'daki alifatik ($=CH_2$) çift bağının açılarak tekli ($-CH_2-$) bağa dönüşmesi, 3-PSHMPA'nın polimerleştiğini yani P-3-PSHMPA'nın oluştuğunu gösterdi.

4.1.1.3. 4-PSHMPA ve P-4-PSHMPA'nın FT-IR Spektrumu

4-PSHMPA ve P-4-PSHMPA'nın ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 27'da verildi.



Şekil 27. 4-PSHMPA ve P-4-PSHMPA'nın FT-IR spektrumu.

4-PSHMPA'nın IR spektrumunda alifatik (=CH_2) gerilme titreşimleri 3074 cm^{-1}, alifatik C-H gerilme titreşimi 2981 cm^{-1}'de gözlendi. İmin (-HC=N-) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 1645 cm^{-1}'de, aromatik halkaya ait (C=C) gerilme titreşimleri ise 1589 cm^{-1}'de gözlendi.

P-4-PSHMPA'nın IR spektrumunda alifatik C-H gerilme titreşimi 2924 cm^{-1}'de gözlendi. İmin (-HC=N-) grubuna ait gerilme titreşim frekansı 1645 cm^{-1}'de, aromatik halkaya ait (C=C) gerilme titreşimleri 1597 cm^{-1}'de gözlendi.

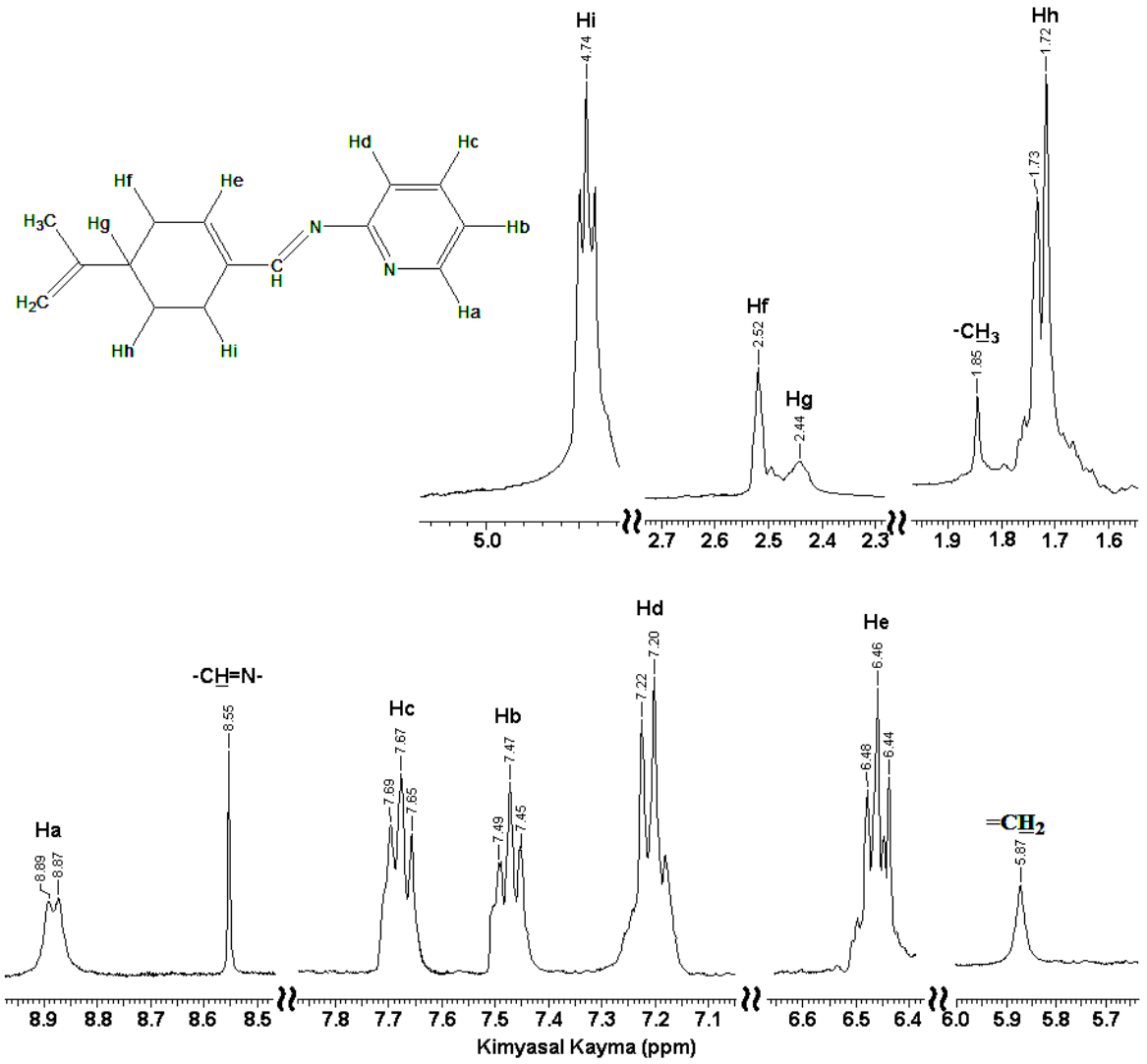
4-PSHMPA bileşiğinde amin ve aldehit gruplarına ait piklerin bulunmaması ve 1645 cm^{-1}'de C=N bağı gerilme titreşiminin gözlenmesi Schiff bazının oluştuğunu kanıtladı.

P-4-PSHMPA'nın 3074 cm^{-1}'daki alifatik (=CH_2) çift bağının açılarak tekli (-CH_2-) bağa dönüşmesi, 4-PSHMPA'nın polimerleştiğini yani P-4-PSHMPA'nın oluştuğunu gösterdi.

4.1.2. Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H-NMR Spektrumları

4.1.2.1. 2-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR Spektrumu

2-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumundaki imin (-CH=N-) grubuna ait bant 8,55 ppm'de (Tekli, 1H), piridin halkasındaki protonlar ise 8,89 ppm (İkili, 1H), 7,67 ppm (Üçlü, 1H), 7,47 ppm (Üçlü, 1H) ve 7,20 ppm'de (İkili, 1H) gözlendi. Alifatik (-CH_3) grubuna ait protonlar 1.85 ppm'de (Tekli, 3H), (=CH_2) grubuna ait protonlar ise 5,87 ppm'de (Tekli, 2H) olarak gözlendi.



Şekil 28. 2-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR Spektrumu.

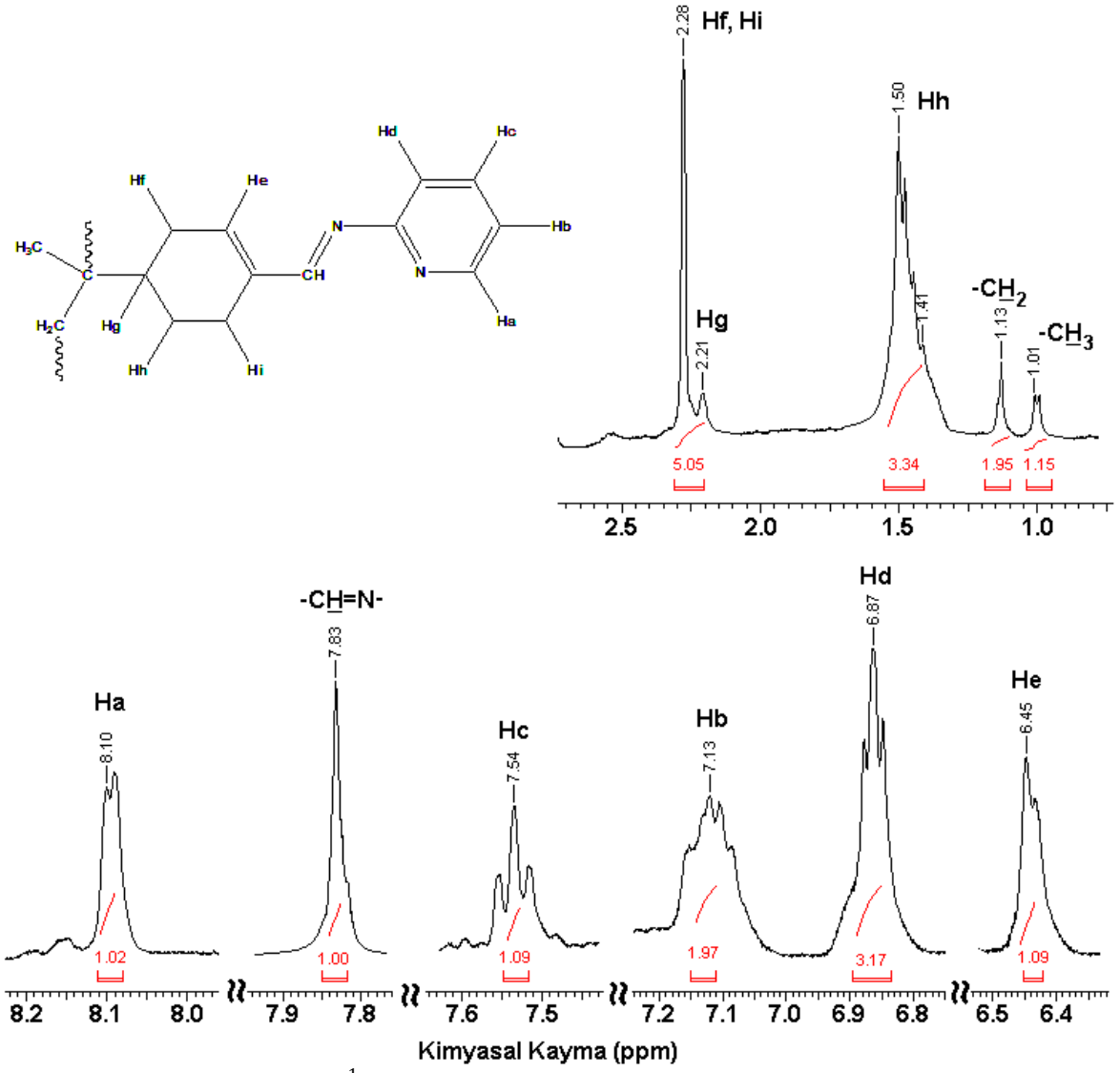
2-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumunda aldehit grubuna ait pikin görülmemesi ve imin pikinin olması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir. 2-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 2'de verildi.

Çizelge 2. 2-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR analiz sonuçları

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm											
Ha	**-CH=N-**	**Hc**	**Hb**	**Hd**	**He**	**=CH$_2$**	**Hi**	**Hf**	**Hg**	**-CH$_3$**	**Hh**
8,89 1H İkili	8,55 1H Tekli	7,67 1H Üçlü	7,47 1H Üçlü	7,20 1H İkili	6,46 1H Üçlü	5,87 2H Tekli	4,74 2H Tekli	2,52 2H Çoklu	2,44 1H Çoklu	1,85 3H Tekli	1,72 2H Çoklu

4.1.2.2. P-2-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR Spektrumu

P-2-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumundaki alifatik (-CH$_3$) grubuna ait bant değeri (Çizelge 3) 2-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumuna ait bant değerine göre (Çizelge 2) daha yukarı bölgede gelmesi ve 2-PSHMPA'daki (=CH$_2$) grubunun P-2-PSHMPA'da (-CH$_2$-) grubuna dönüşmesi Schiff bazının polimere dönüştüğünü gösterir. Analiz sonuçları ayrıntılı olarak çizelge 3'te verildi.



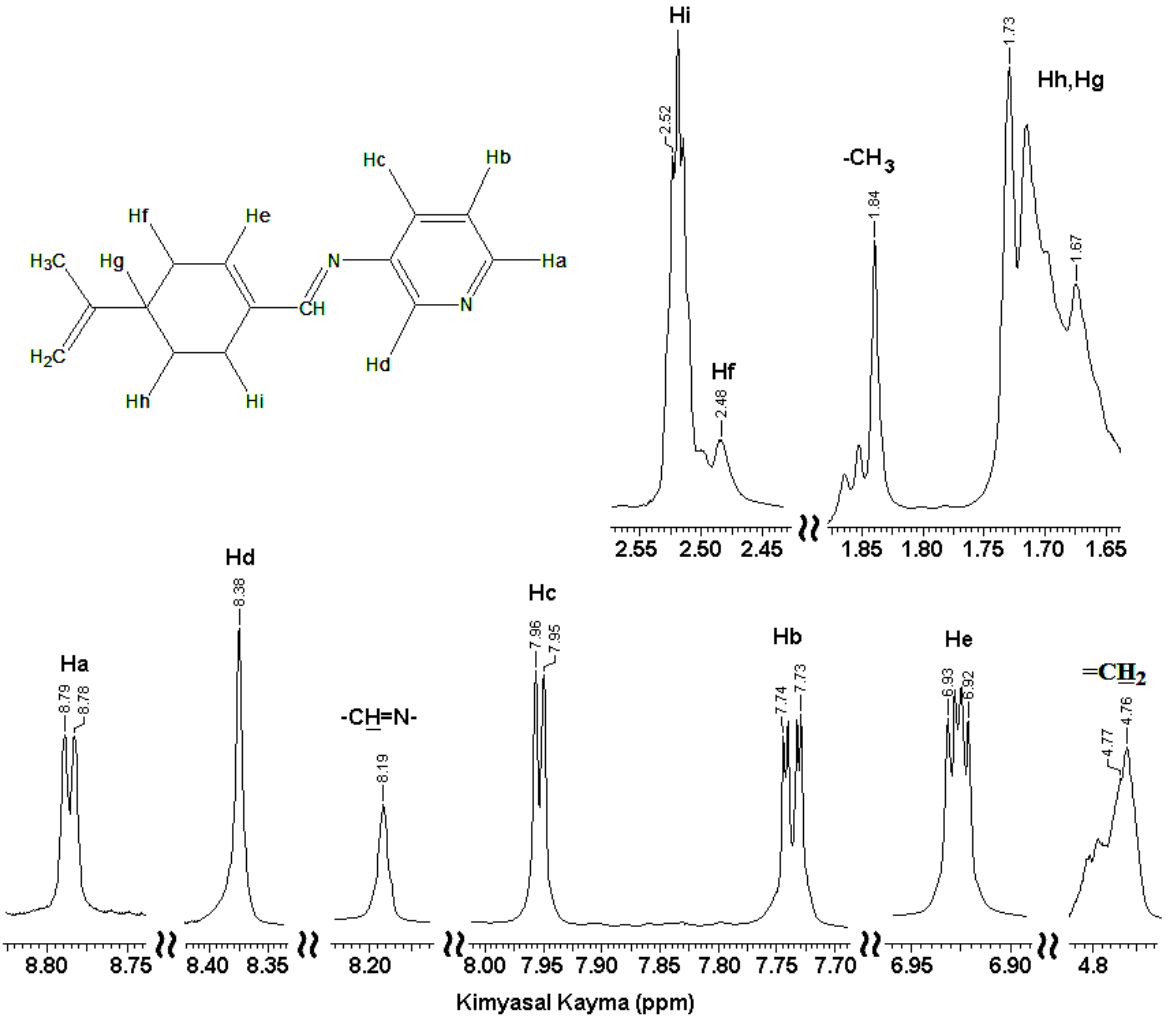
Şekil 29. P-2-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumu.

Çizelge 3. P-2-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR analiz sonuçları

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm										
Ha	**-CH=N-**	**Hc**	**Hb**	**Hd**	**He**	**Hf,Hi**	**Hg**	**Hh**	**-CH$_2$**	**-CH$_3$**
8,10 1H İkili	7,83 1H Tekli	7,54 1H Üçlü	7,13 1H İkili	6,87 1H Üçlü	6,45 1H Üçlü	2,28 4H Çoklu	2,21 1H Çoklu	1,50 2H Çoklu	1,13 2H Tekli	1,01 3H Tekli

4.1.2.3. 3-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR Spektrumu

3-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumundaki imin (-CH=N-) grubuna ait bant 8,19 ppm'de (Tekli, 1H), piridin halkasındaki protonlar ise 8,79 ppm (İkili, 1H), 8,38 ppm (Tekli, 1H), 7,96 ppm (İkili, 1H) ve 7,74 ppm'de (Üçlü, 1H) gözlendi. Alifatik (-CH$_3$) grubuna ait protonlar 1.84 ppm'de (Tekli, 3H), (=CH$_2$) grubuna ait protonlar ise 4,76 ppm'de (Tekli, 2H) olarak gözlendi.



Şekil 30. 3-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumu.

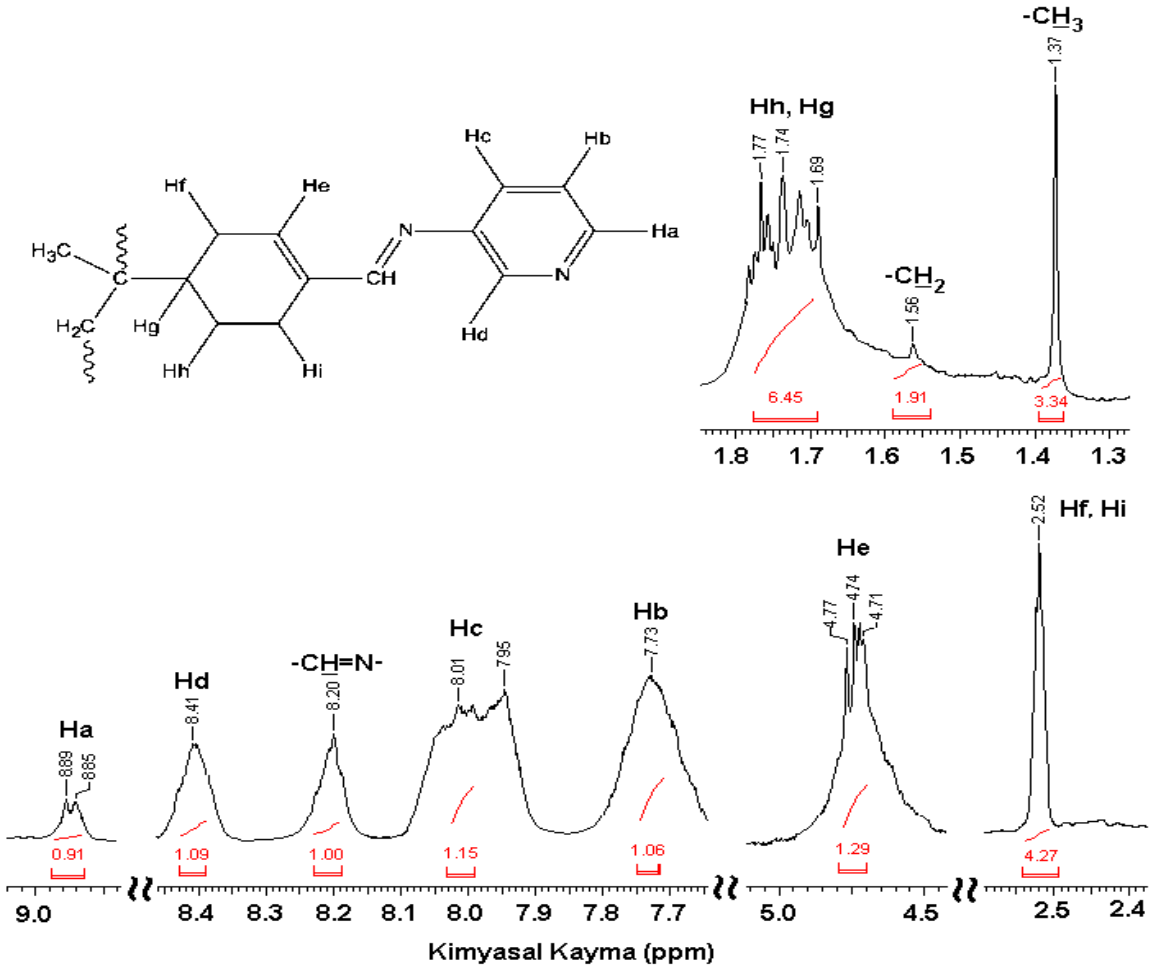
3-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumunda aldehit grubuna ait pikin görülmemesi ve imin pikinin olması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir. 3-PSHMPA'in ^{1}H-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 4'te verildi.

Çizelge 4. 3-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR analiz sonuçları

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm										
Ha	**Hd**	**-CH=N-**	**Hc**	**Hb**	**He**	**=CH$_2$**	**Hi**	**Hf,Hg**	**-CH$_3$**	**Hh**
8,79 1H İkili	8,38 1H Tekli	8,19 1H Tekli	7,96 1H İkili	7,74 1H Üçlü	6,93 1H Üçlü	4,76 2H Tekli	2,52 2H Tekli	2,52 3H Çoklu	1,84 3H Tekli	1,73 2H Çoklu

4.1.2.4. P-3-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR Spektrumu

P-3-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumundaki alifatik (-CH$_3$) grubuna ait bant değeri (Çizelge 5) 3-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumuna ait bant değerine göre (Çizelge 4) daha yukarı bölgede gelmesi ve 3-PSHMPA'daki (=CH$_2$) grubunun P-3-PSHMPA'da (-CH$_2$-) grubuna dönüşmesi Schiff bazının polimere dönüştüğünü gösterir. Analiz sonuçları ayrıntılı olarak çizelge 5'te verildi.



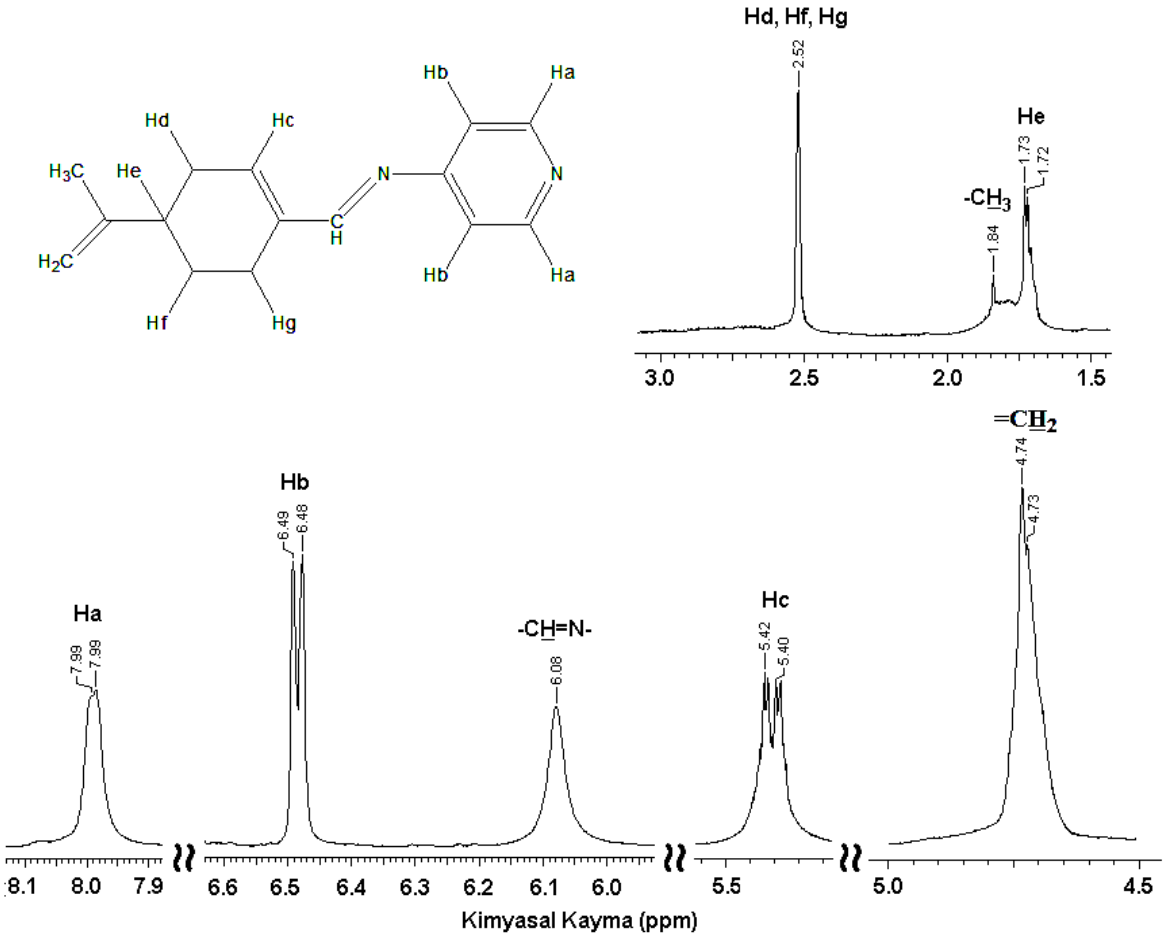
Şekil 31. P-3-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumu.

Çizelge 5. P-3-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR analiz sonuçları

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm									
Ha	**Hd**	**-CH=N-**	**Hc**	**Hb**	**He**	**Hf,Hi**	**Hh,Hg**	**-CH_2**	**-CH_3**
8,89 1H İkili	8,41 1H Tekli	8,20 1H Tekli	8,01 1H İkili	7,73 1H Üçlü	6,45 1H Üçlü	2,52 4H Çoklu	1,74 3H Çoklu	1,56 2H Tekli	1,37 3H Tekli

4.1.2.5. 4-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR Spektrumu

4-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumundaki imin (-CH=N-) grubuna ait bant 6,08 ppm'de (Tekli, 1H), piridin halkasındaki protonlar ise 7,99 ppm (İkili, 2H), 6,49 ppm (İkili, 2H) ve 5,42 ppm (Üçlü, 1H) gözlendi. Alifatik (-CH_3) grubuna ait protonlar 1.84 ppm'de (Tekli, 3H), (=CH_2) grubuna ait protonlar ise 4,74 ppm'de (İkili, 2H) olarak gözlendi.



Şekil 32. 4-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR Spektrumu.

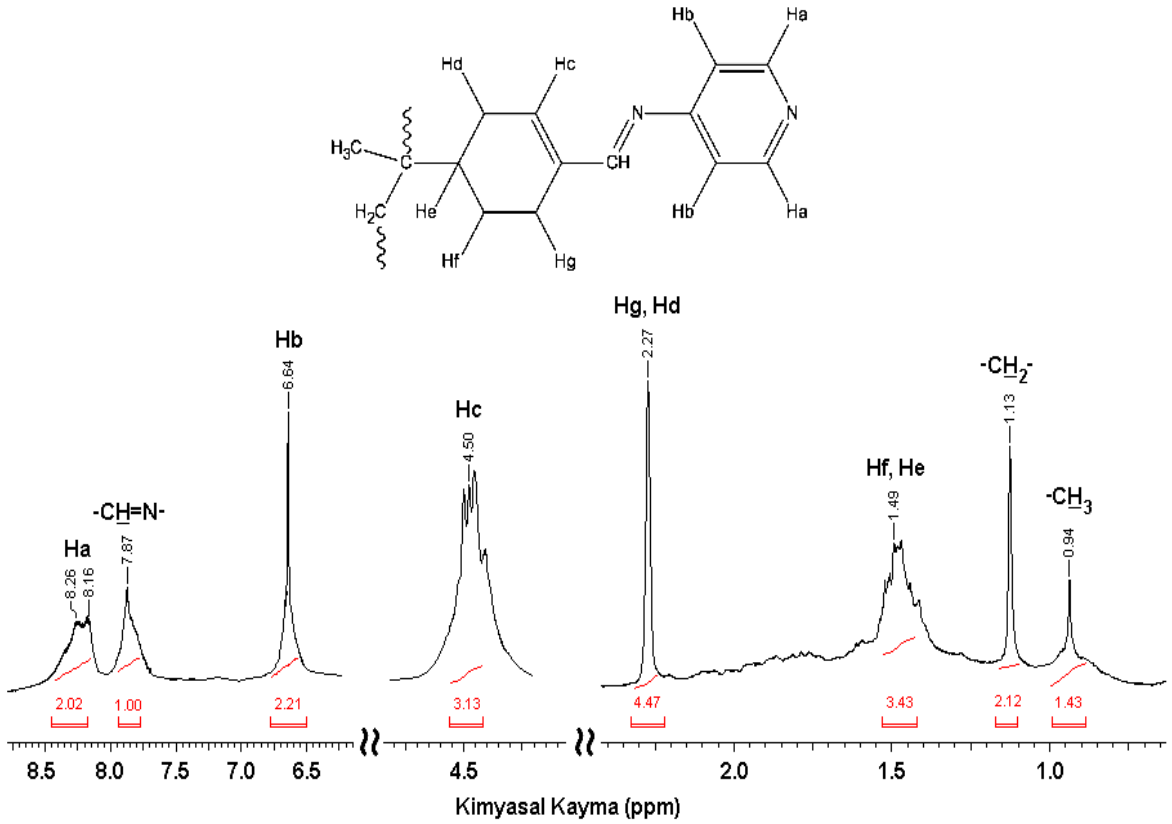
4-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumunda aldehit grubuna ait pikin görülmemesi ve imin pikinin olması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir. 4-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 6'da verildi.

Çizelge 6. 4-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR analiz sonuçları

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm							
Ha	**Hb**	**-CH=N-**	**Hc**	**=CH$_2$**	**Hd, Hf, Hg**	**-CH$_3$**	**He**
7,99 2H İkili	6,49 2H İkili	6,08 1H Tekli	5,42 1H Üçlü	4,74 2H İkili	2,52 6H Çoklu	1,84 3H Tekli	1,73 1H Çoklu

4.1.2.6. P-4-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR Spektrumu

P-4-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumundaki alifatik (-CH$_3$) grubuna ait bant değeri (Çizelge 6) 4-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumuna ait bant değerine göre (Çizelge 7) daha yukarı bölgede gelmesi ve 4-PSHMPA'daki (=CH$_2$) grubunun P-4-PSHMPA'da (-CH$_2$-) grubuna dönüşmesi Schiff bazının polimere dönüştüğünü gösterir. Analiz sonuçları ayrıntılı olarak çizelge 7'de verildi.



Şekil 33. P-4-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR Spektrumu.

Çizelge 7. P-4-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR analiz sonuçları

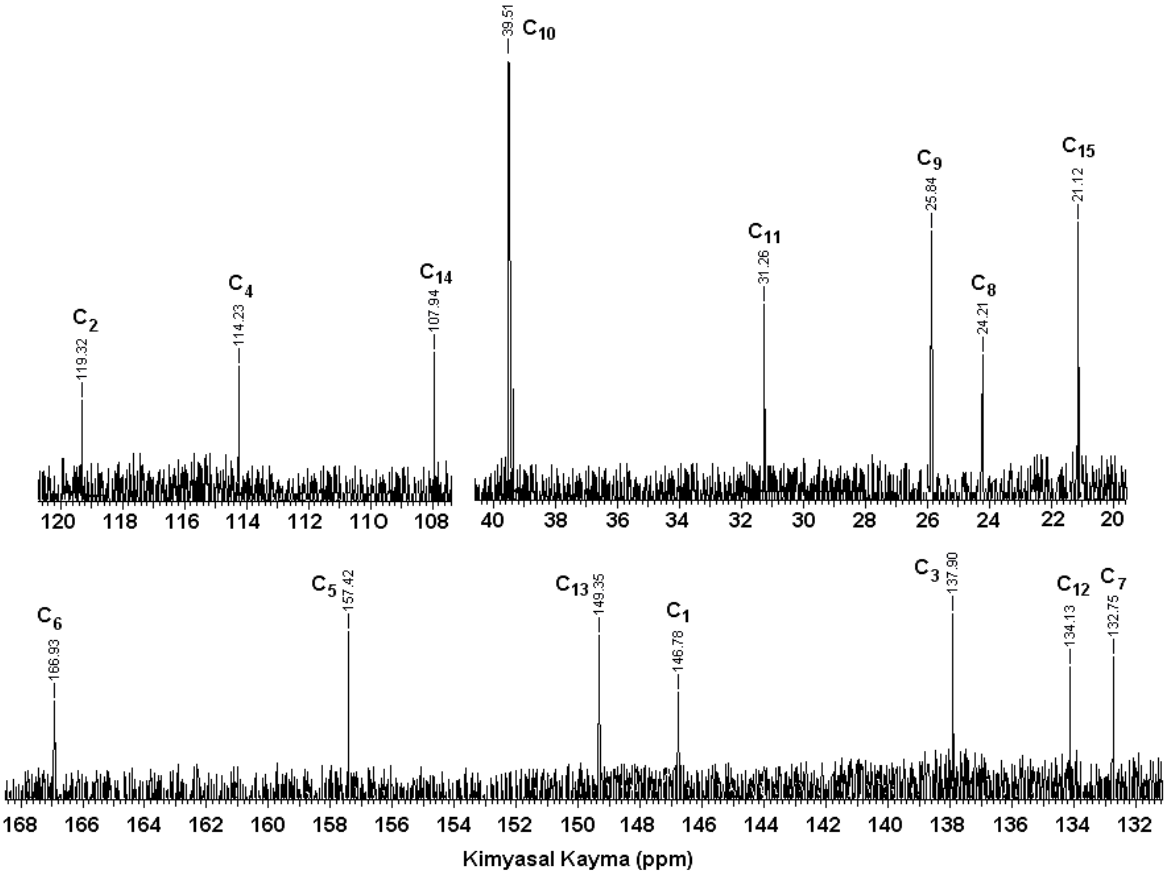
Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm							
Ha	**-CH=N-**	**Hb**	**Hc**	**Hg, Hd**	**Hf, He**	**-CH_2**	**-CH_3**
8,26 2H İkili	7,87 1H Tekli	6,64 2H İkili	4,50 1H Üçlü	2,27 4H Çoklu	1,49 3H Çoklu	1,13 2H Tekli	0,94 3H Tekli

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

Sentezlenen monomer ve polimerlerin ^{13}C-NMR spektrumları $SiMe_4$ (TMS) iç standartı ile 100,6 MHz'lik cihazda alındı. Çözücü olarak ise dötero DMSO-d_6 kullanıldı.

4.1.3.1. 2-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu

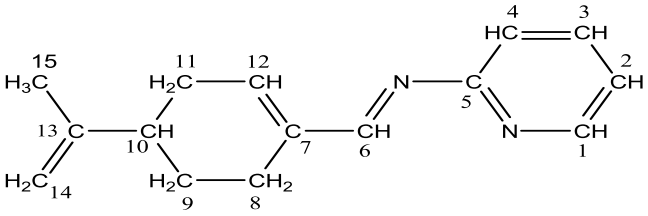
2-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR spektrumunda (şekil 34'te) yapıdaki imin (-CH=N-) karbonuna ait pik 149,35 ppm'de, alifatik (-CH_3) karbona ait pik 21,12 ppm'de, piridin halkasındaki karbonlara ait pikler ise 115-160 ppm arasında gözlendi.



Şekil 34. 2-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu.

Yapıda aldehit karbonuna ait bir pikin gözlenmemesi ve elde edilen imin grubu karbonuna ait pikin varlığı Schiff bazının oluştuğunu doğrulamaktadır. 2-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 8'de verildi.

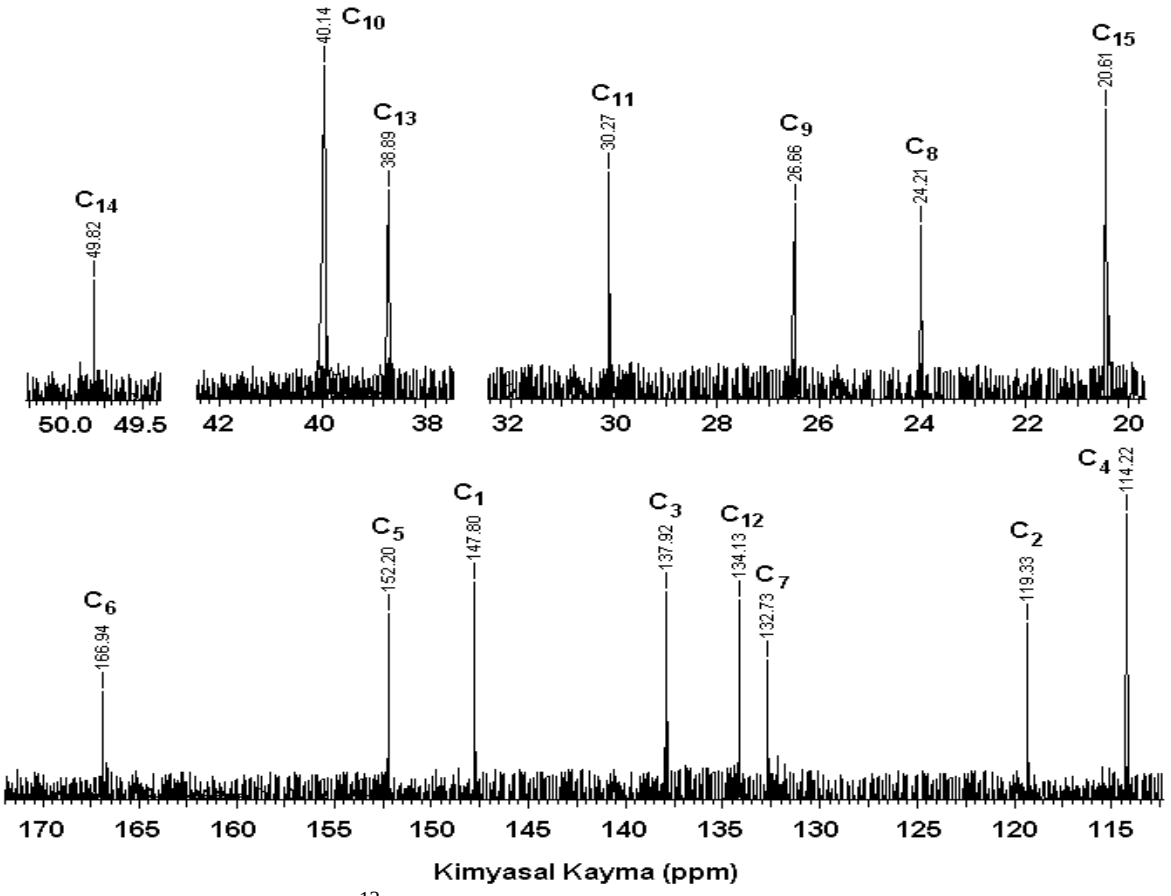
Çizelge 8. 2-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR analiz sonuçları



	δ ppm		***δ ppm***		***δ ppm***		***δ ppm***		***δ ppm***
C_1-H	146,78	C_4-H	114,23	C_7-ipso	132,75	C_{10}-H	39,51	C_{13}- ipso	149,35
C_2 -H	119,32	C_5-ipso	157,42	C_8-H_2	24,21	C_{11}-H_2	31,26	C_{14}-H_2	107,94
C_3 -H	137,90	C_6-H	166,93	C_9-H_2	25,84	C_{12}-H	134,13	C_{15}-H_3	21,12

4.1.3.2. P-2-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu

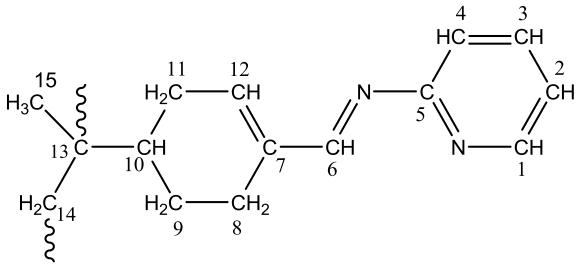
P-2-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR spektrumunda (şekil 35'te) yapıdaki imin (-CH=N-) karbonuna ait pik 166,94 ppm, alifatik (-CH_3) karbona ait pik 20,61 ppm'de gözlendi. Piridin halkasındaki karbonlara ait pikler ise 110-155 ppm arasında gözlendi.



Şekil 35. P-2-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu.

Çizelge 8'de verilen Schiff bazının C_{13} piki 149,35 ppm ve C_{14} piki 107, 14 ppm'dir. Çizelge 9'da ise polimerin C_{13} ve C_{14}'ün pik değerleri sırasıyla 38,89 ppm 49,82 ppm olduğu verilmiş ve piklerin aşağı alana kaydığı gözlenmiştir. Buda polimerleşmenin C=C üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

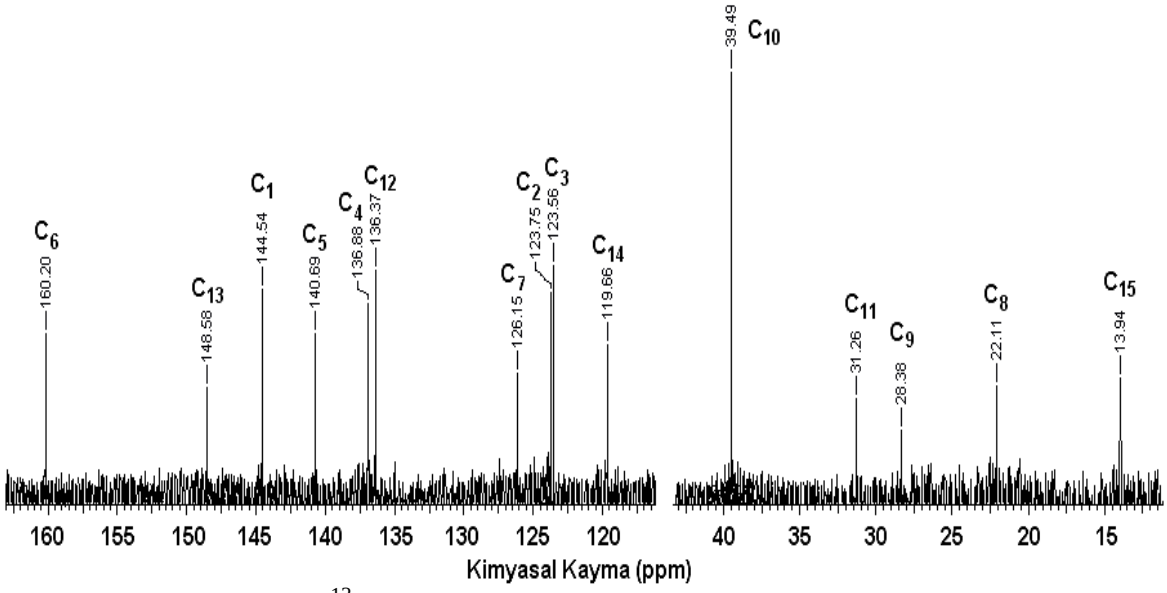
Çizelge 9. P-2-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR analiz sonuçları



	δ ppm		δ ppm		δ ppm		δ ppm		δ ppm
C_1-H	147,80	C_4-H	114,22	C_7-ipso	132,73	C_{10}-H	40,14	C_{13}- ipso	38,89
C_2 -H	119,33	C_5-ipso	152,20	C_8-H_2	24,21	C_{11}-H_2	30,27	C_{14}-H_2	49,82
C_3 -H	137,92	C_6-H	166,94	C_9-H_2	26,66	C_{12}-H	134,13	C_{15}-H_3	20,61

4.1.3.3. 3-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu

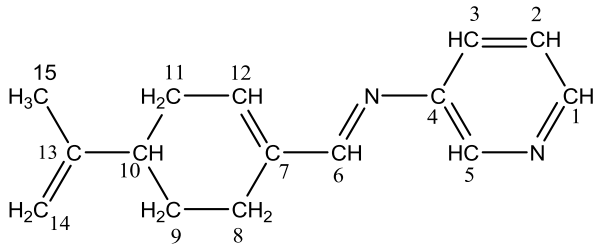
3-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR spektrumunda (şekil 36'da) yapıdaki imin (-CH=N-) karbonuna ait pik 144,54 ppm'de, alifatik (-CH_3) karbona ait pik 13,94 ppm'de, piridin halkasındaki karbonlara ait pikler ise 120-165 ppm arasında gözlendi.



Şekil 36. 3-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu.

Yapıda aldehit karbonuna ait bir pikin gözlenmemesi ve elde edilen imin grubu karbonuna ait pikin varlığı Schiff bazının oluştuğunu doğrulamaktadır. 3-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 10'da verildi.

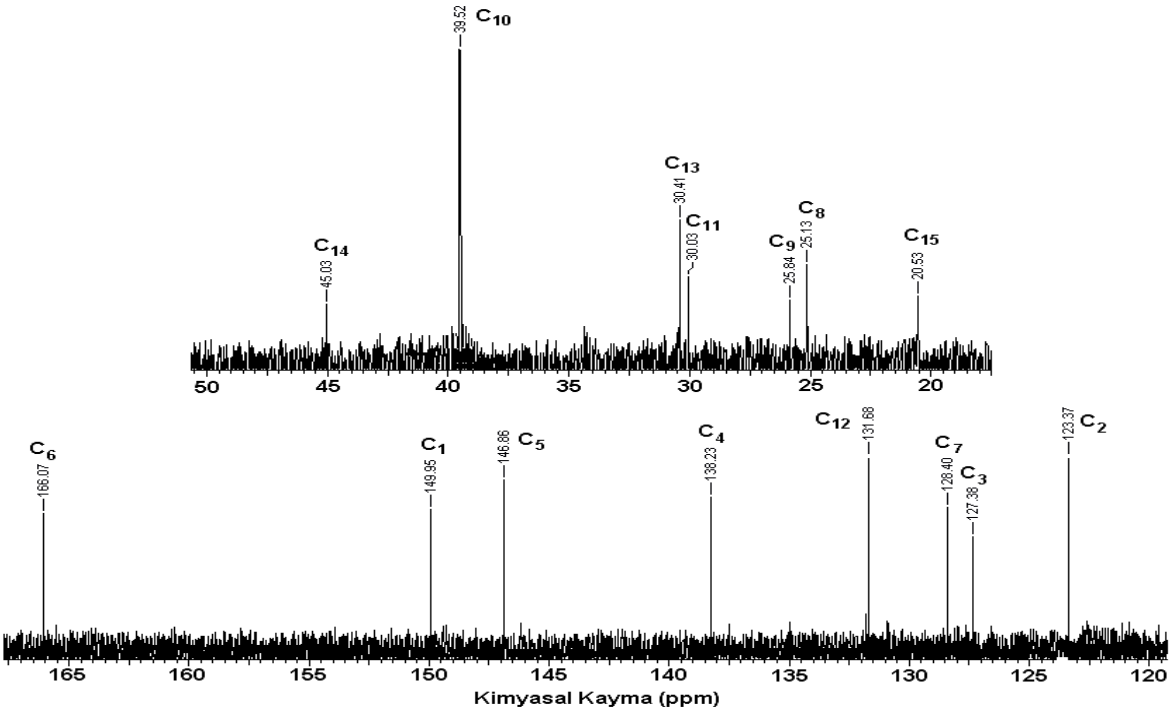
Çizelge 10. 3-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR analiz sonuçları



	δ ppm		***δ ppm***		***δ ppm***		***δ ppm***		***δ ppm***
C_1-H	144,54	C_4- ipso	136,88	C_7-ipso	126,15	C_{10}-H	39,26	C_{13}- ipso	148,58
C_2 -H	123,75	C_5- H	140,69	C_8-H_2	22,11	C_{11}-H_2	31,26	C_{14}-H_2	119,66
C_3 -H	123,56	C_6-H	160,20	C_9-H_2	28,38	C_{12}-H	136,37	C_{15}-H_3	13,94

4.1.3.4. P-3-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu

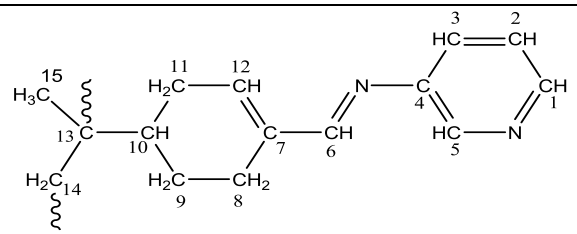
P-3-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR spektrumunda (şekil 37'de) yapıdaki imin (-CH=N-) karbonuna ait pik 166,07 ppm, alifatik (-CH_3) karbona ait pik 20,53 ppm'de gözlendi. Piridin halkasındaki karbonlara ait pikler ise 120-150 ppm arasında gözlendi.



Şekil 37. P-3-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu.

Çizelge 10'da verilen Schiff bazının C_{13} piki 148,58 ppm ve C_{14} piki 119,66 ppm'dir. Çizelge 11'de ise polimerin C_{13} ve C_{14}'ün pik değerleri sırasıyla 30,41 ppm 45,03 ppm olduğu verilmiş ve piklerin aşağı alana kaydığı gözlenmiştir. Buda polimerleşmenin C=C üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

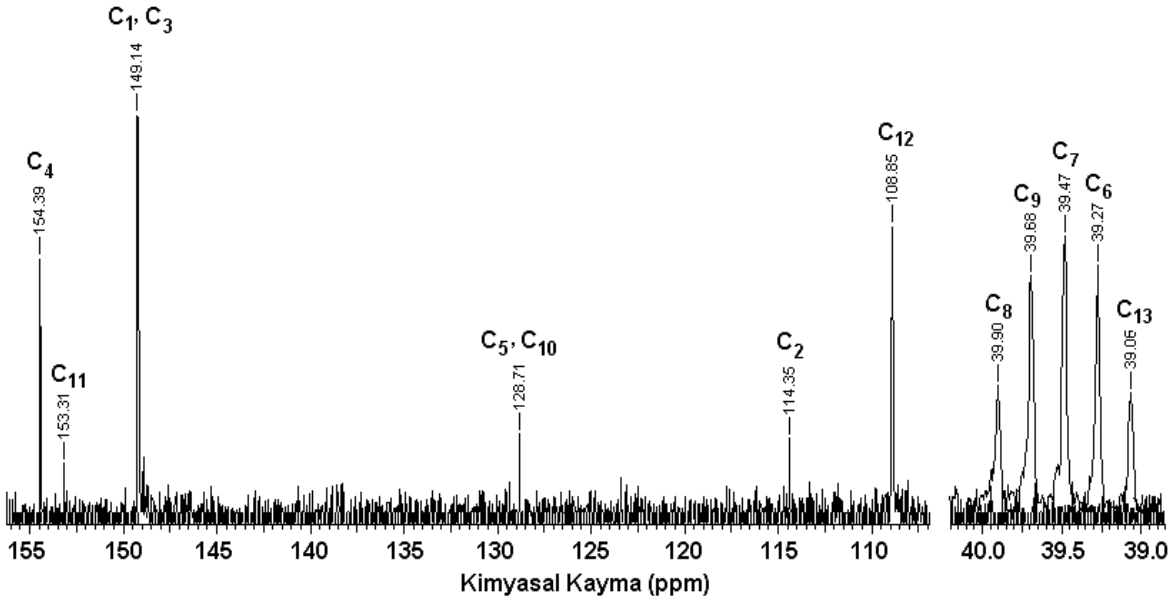
Çizelge 11. P-3-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR analiz sonuçları



	δ ppm		***δ ppm***		***δ ppm***		***δ ppm***		***δ ppm***
C_1-H	149,95	C_4- ipso	138,23	C_7-ipso	128,40	C_{10}-H	39,52	C_{13}- ipso	30,41
C_2 -H	123,37	C_5- H	146,86	C_8-H_2	25,13	C_{11}-H_2	30,03	C_{14}-H_2	45,03
C_3 -H	127,38	C_6-H	166,07	C_9-H_2	25,84	C_{12}-H	131,68	C_{15}-H_3	20,53

4.1.3.5. 4-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu

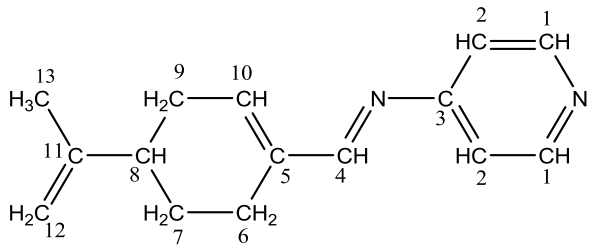
4-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR spektrumunda (şekil 38'de) yapıdaki imin (-CH=N-) karbonuna ait pik 154,39 ppm'de, alifatik (-CH_3) karbona ait pik 39,06 ppm'de, piridin halkasındaki karbonlara ait pikler ise 120-165 ppm arasında gözlendi.



Şekil 38. 4-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu.

Yapıda aldehit karbonuna ait bir pikin gözlenmemesi ve elde edilen imin grubu karbonuna ait pikin varlığı Schiff bazının oluştuğunu doğrulamaktadır. 4-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR analiz sonuçları ayrıntılı olarak Çizelge 12'de verildi.

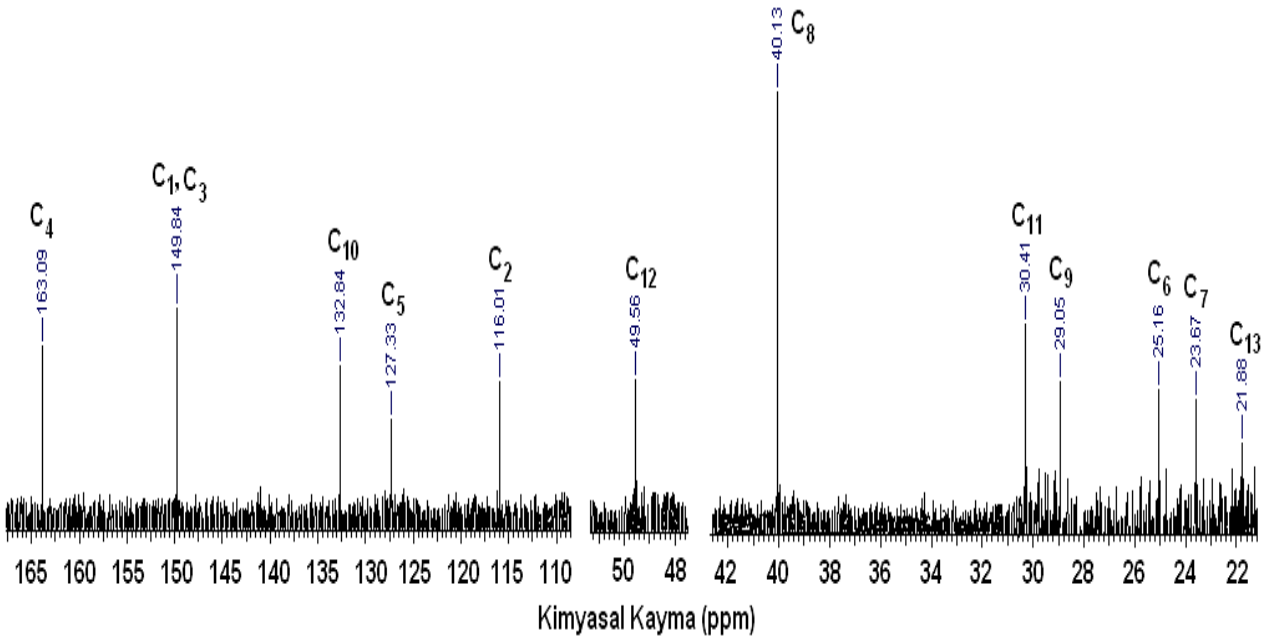
Çizelge 12. 4-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR analiz sonuçları



	δ ppm		***δ ppm***		***δ ppm***		***δ ppm***		***δ ppm***
C_1-H	149,14	C_4- H	154,39	C_7- H_2	39,47	C_{10}-H	128,71	C_{13}-H_3	39,06
C_2 -H	114,35	C_5- ipso	128,71	C_8- H	39,90	C_{11}- ipso	153,31		
C_3 -ipso	149,14	C_6-H_2	39,27	C_9-H_2	39,68	C_{12}- H_2	108,85		

4.1.3.6. P-4-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu

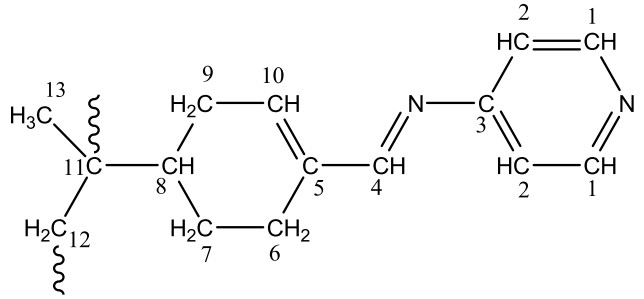
P-4-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR spektrumunda (şekil 39'da) yapıdaki imin (-CH=N-) karbonuna ait pik 163,09 ppm, alifatik (-CH_3) karbona ait pik 21,88 ppm'de gözlendi. Piridin halkasındaki karbonlara ait pikler ise 115-150 ppm arasında gözlendi.



Şekil 39. P-4-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu

Çizelge 12'de verilen Schiff bazının C_{11} piki 149,14 ppm ve C_{12} piki 108,85 ppm'dir. Çizelge 13'de ise polimerin C_{11} ve C_{12}'ün pik değerleri sırasıyla 30,41 ppm 49,56 ppm olduğu verilmiş ve piklerin aşağı alana kaydığı gözlenmiştir. Buda polimerleşmenin C=C üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

Çizelge 13. P-4-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR analiz sonuçları

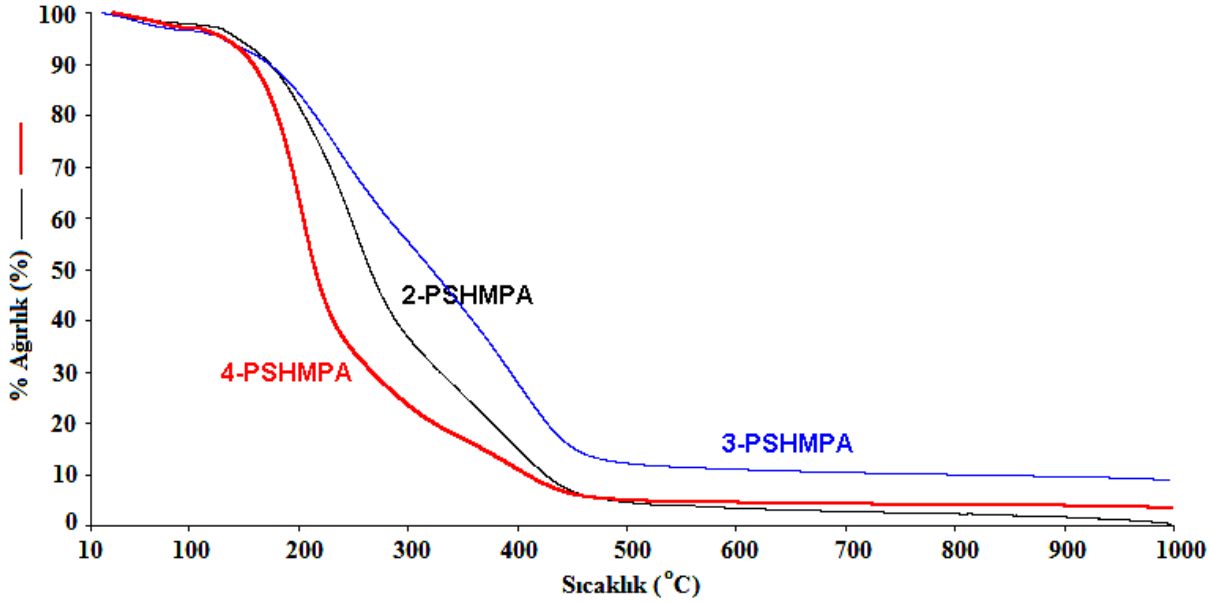


	δ ppm		***δ ppm***		***δ ppm***		***δ ppm***		***δ ppm***
C_1-H	149,84	C_4- H	163,09	C_7- H_2	23,67	C_{10}-H	132,84	C_{13}-H_3	21,88
C_2 -H	116,01	C_5- ipso	127,33	C_8- H	40,13	C_{11}- ipso	30,41		
C_3 -ipso	149,84	C_6-H_2	25,16	C_9-H_2	29,05	C_{12}- H_2	49,56		

4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Termal Analizleri

4.2.1. Sentezlenen Bileşiklerin TG Analizleri

Sentezlenen monomer ve polimerlerin TG eğrileri sırasıyla Şekil 40 ve 41'de, analiz sonuçları ise Çizelge 14'te verildi.

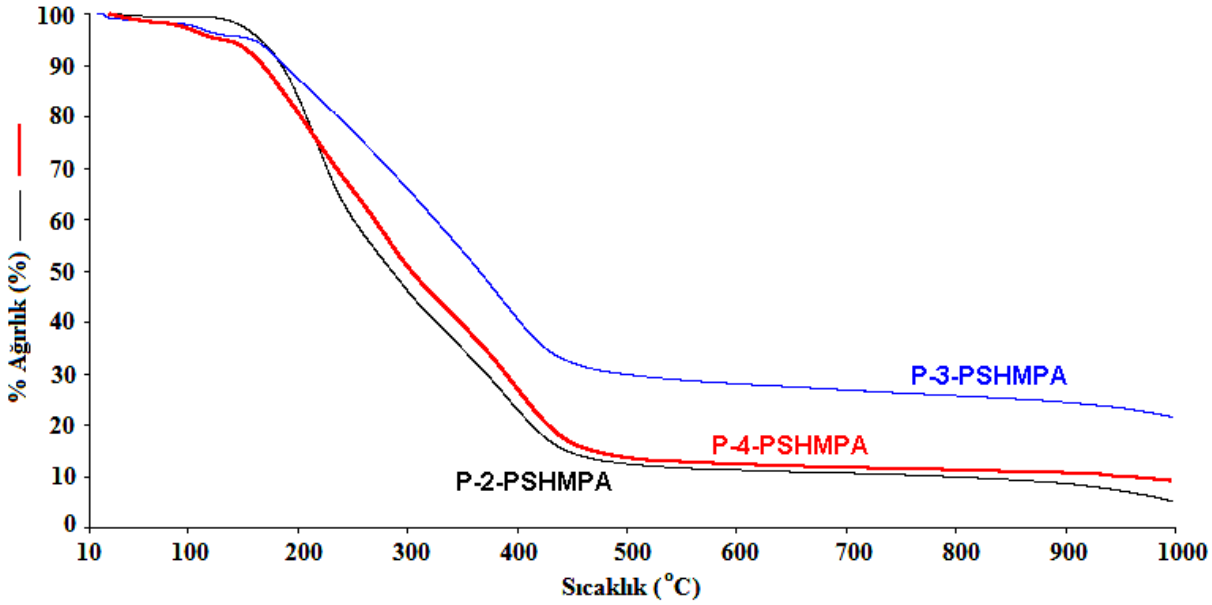


Şekil 40. Sentezlenen monomerlerin TG eğrileri.

2-PSHMPA'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı 167°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar ise sırasıyla 207 ve 266°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybı %98 olarak bulundu. Bu da maddenin %2'sinin kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

3-PSHMPA'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı 163°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar ise sırasıyla 228 ve 335°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybı %92 olarak bulundu. Bu da maddenin %8'sinin kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

4-PSHMPA'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı 161°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar ise sırasıyla 189 ve 227°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybı %97 olarak bulundu. Bu da maddenin %3'sinin kalıntı olarak kaldığını gösterdi.



Şekil 41. Sentezlenen polimerlerin TG eğrileri.

P-2-PSHMPA'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı 170°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar ise sırasıyla 210 ve 286°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybı %94 olarak bulundu. Bu da maddenin %6'sinin kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

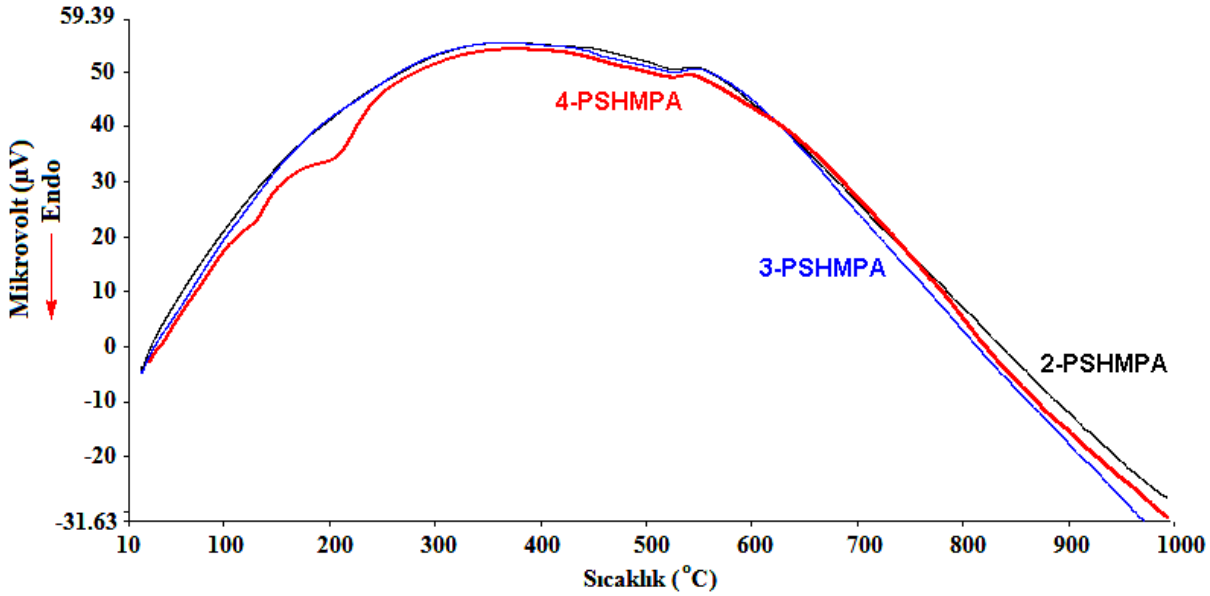
P-3-PSHMPA'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı 164°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar ise sırasıyla 261 ve 387°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybı %78 olarak bulundu. Bu da maddenin %22'sinin kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

P-4-PSHMPA'nın TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı 167°C, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar ise sırasıyla 220 ve 323°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybı %92 olarak bulundu. Bu da maddenin %8'sinin kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

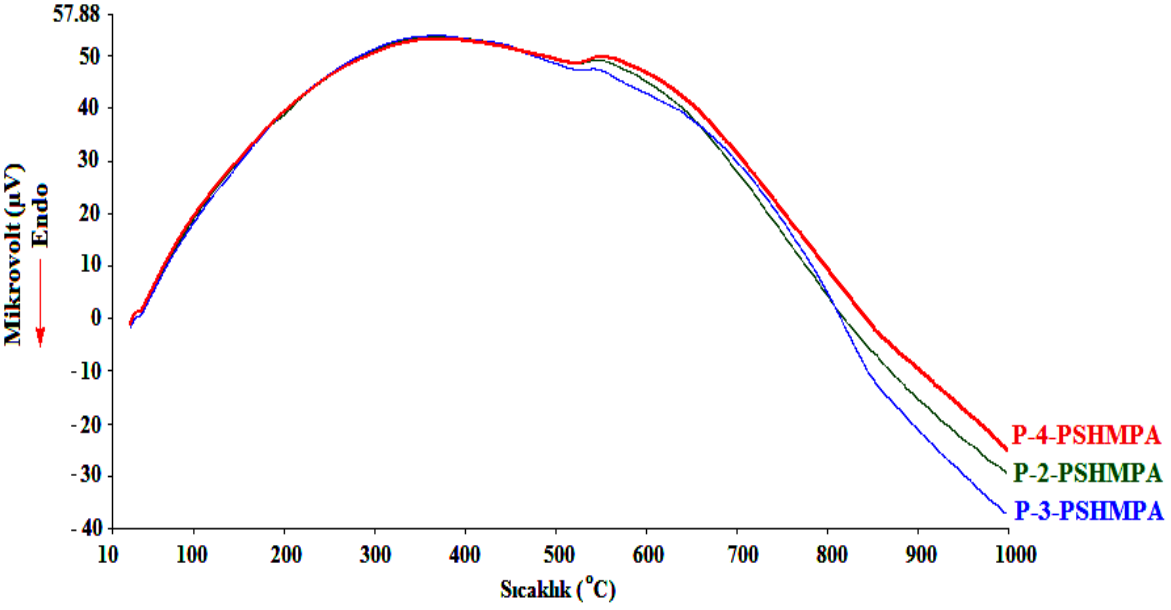
Polimerlerin termal kararlılıklarının monomerlere göre daha yüksek olduğu bulundu. Bunun nedeni polimerlerin molekül ağırlığının artmasına bağlı olarak zincirler arası etkileşimin ve konjugasyonun artmasıdır. 1000°C'ye ısıtma sonunda en yüksek kütle kaybı % 98 ile 2-PSHMPA bileşiğinde, en az kütle kaybı ise % 78 ile P-3-PSHMPA bileşiğinde gözlendi. Yapıda bulunan aromatik grupların dayanıklılığı arttırdığı gözlendi.

4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin DTA Eğrileri

Sentezlenen monomer (2-PSHMPA, 3-PSHMPA, 4-PSHMPA) ve polimerlerin (P-2-PSHMPA, P-3-PSHMPA, P-4-PSHMPA) DTA eğrileri sırasıyla Şekil 42 ve 43'te verildi.



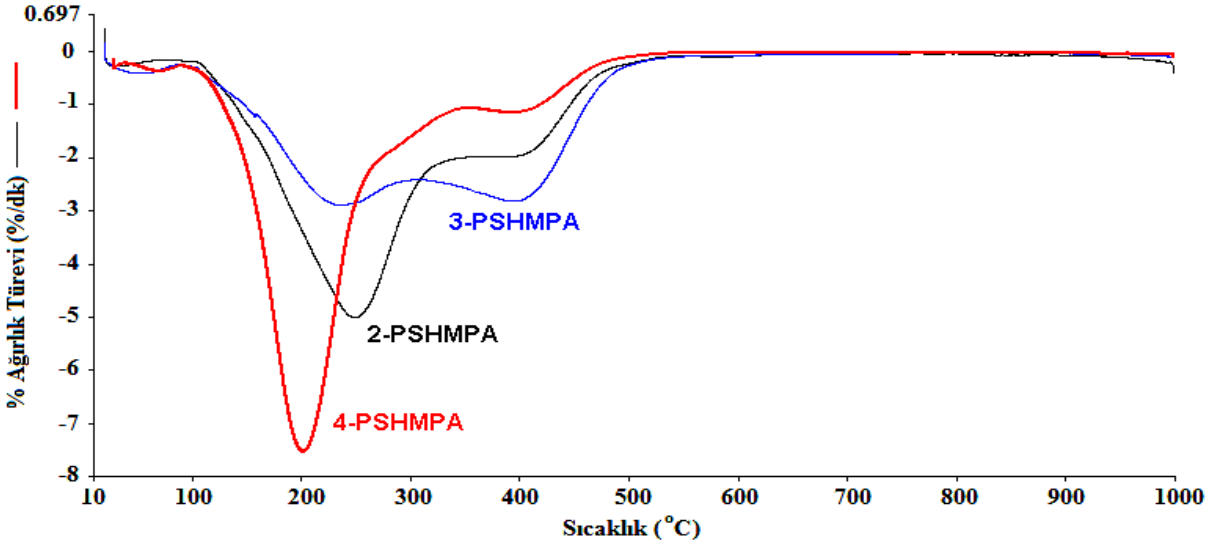
Şekil 42. Sentezlenen monomerlerin DTA eğrileri.



Şekil 43. Sentezlenen polimerlerin DTA eğrileri.

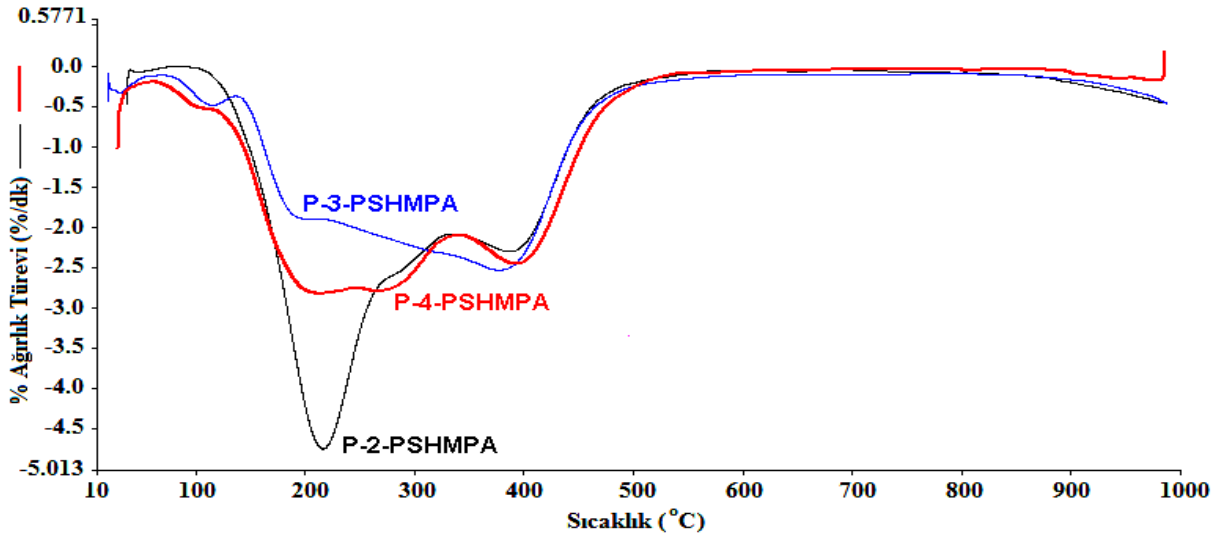
4.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin DTG Analizleri

Sentezlenen monomer ve polimerlerin DTG eğrileri sırasıyla Şekil 44 ve 45'te, analiz sonuçları ise Çizelge 14'te verildi.



Şekil 44. Sentezlenen monomerlerin DTG eğrileri.

2-PSHMPA'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 248 ve 400°C olarak bulundu. 3-PSHMPA'in DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 236 ve 394°C olarak bulundu. 4-PSHMPA'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 200 ve 395°C bulundu.



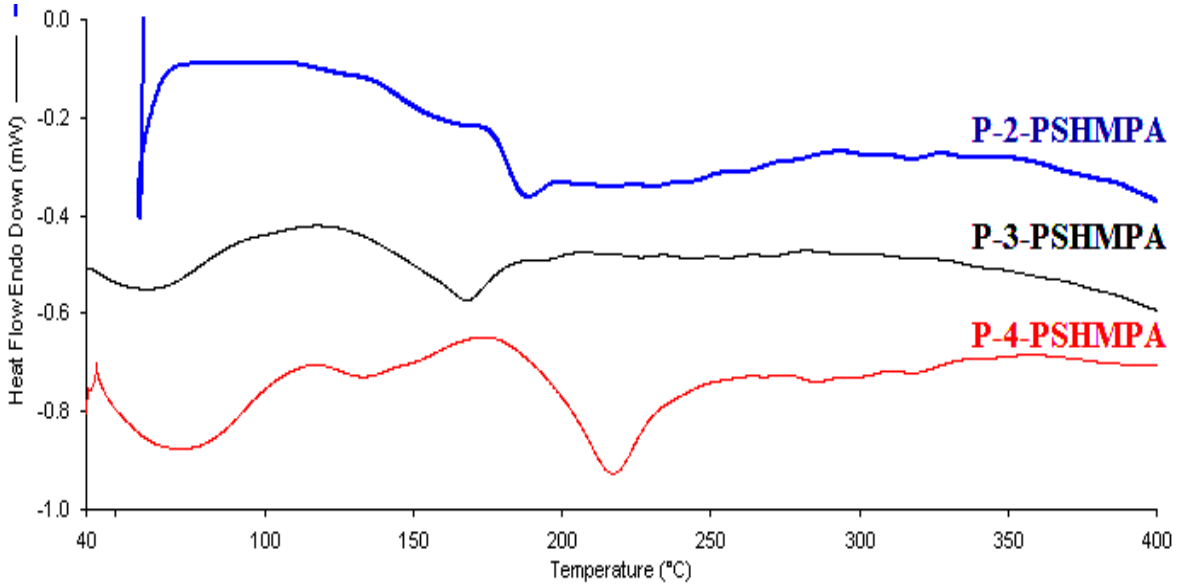
Şekil 45. Sentezlenen polimerlerin DTG eğrileri.

P-2-PSHMPA'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 218 ve 394°C bulundu. P-3-PSHMPA'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 383°C olarak bulundu. P-4-PSHMPA'nın DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 215 ve 396°C bulundu. Sentezlenen monomer ve polimerlerin bozunma mekanizmalarının P-3-PSHMPA hariç iki basamakta olduğu gözlendi.

4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri

Schiff bazlarından sentezlenen polimerlerin DSC eğrileri Şekil 46'da, DSC verileri ise Çizelge 14'te verildi.

P-2-PSHMPA'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 149 °C, ΔCp değeri 0.262 J/mol.K olarak bulundu. P-3-PSHMPA'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 150 °C, ΔCp değeri 0.438 J/mol.K olarak bulundu. P-4-PSHMPA'nın DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 125 °C, ΔCp değeri 0.068 J/mol.K olarak bulundu.



Şekil 46. Sentezlenen polimerlerin DSC eğrileri.

Çizelge 14. Sentezlenen monomer ve polimerlerin termal analiz sonuçları.

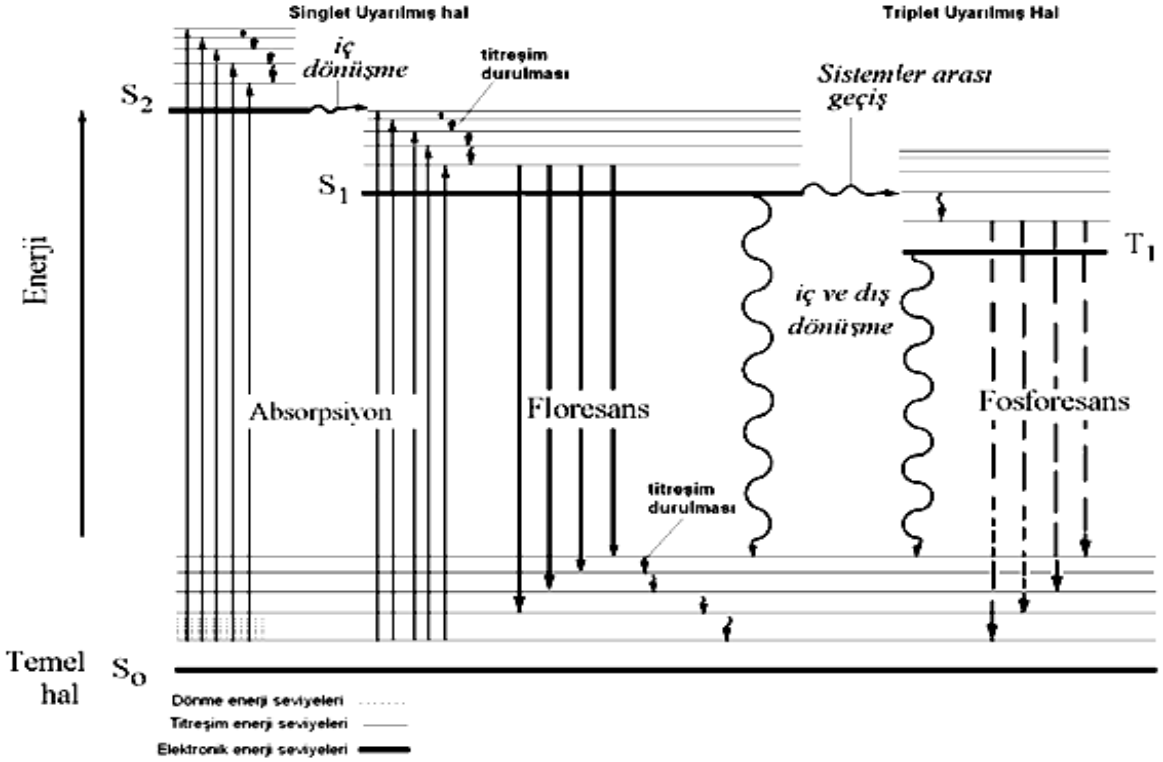
Bileşik	$^{a}T_{onset}$ (°C)	$^{b}T_{20}$ (°C)	$^{c}T_{50}$ (°C)	$^{d}W_{1000}$ (%)	T_{max} (°C)	DSC Tg (°C) / ΔCp(J/mol.K)
2-PSHMPA	167	207	266	98	248, 400	
P-2-PSHMPA	170	210	286	94	218, 394	149 / 0,262
3-PSHMPA	163	228	335	92	236, 394	
P-3-PSHMPA	164	261	387	78	383	150 / 0,438
4-PSHMPA	161	189	227	97	200, 395	
P-4-PSHMPA	167	220	323	92	215, 396	125 / 0,068

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

4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Özellikleri

4.3.1. Elde Edilen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri

Birçok kimyasal sistem elektromanyetik dalgalarla uyarıldığında sistem uyarıcı ışınlarla ya aynı dalga boyunda ya da daha uzun dalga boylarında ışınlar yayımlar. Yayımlanan ışınlar ışınlama kesildikten sonra da sürüyorsa oluşan yayıma fosforesans, ışınlama kesilir kesilmez bitiyorsa floresans adını alır. Bir başka deyişle singlet-singlet geçişleri, geçiş ömrü kısa olduğu için floresansı, singlet-triplet geçişleri ise fosforesansı oluşturur (Şekil 47).



Şekil 47. Enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçiş diyagramı.

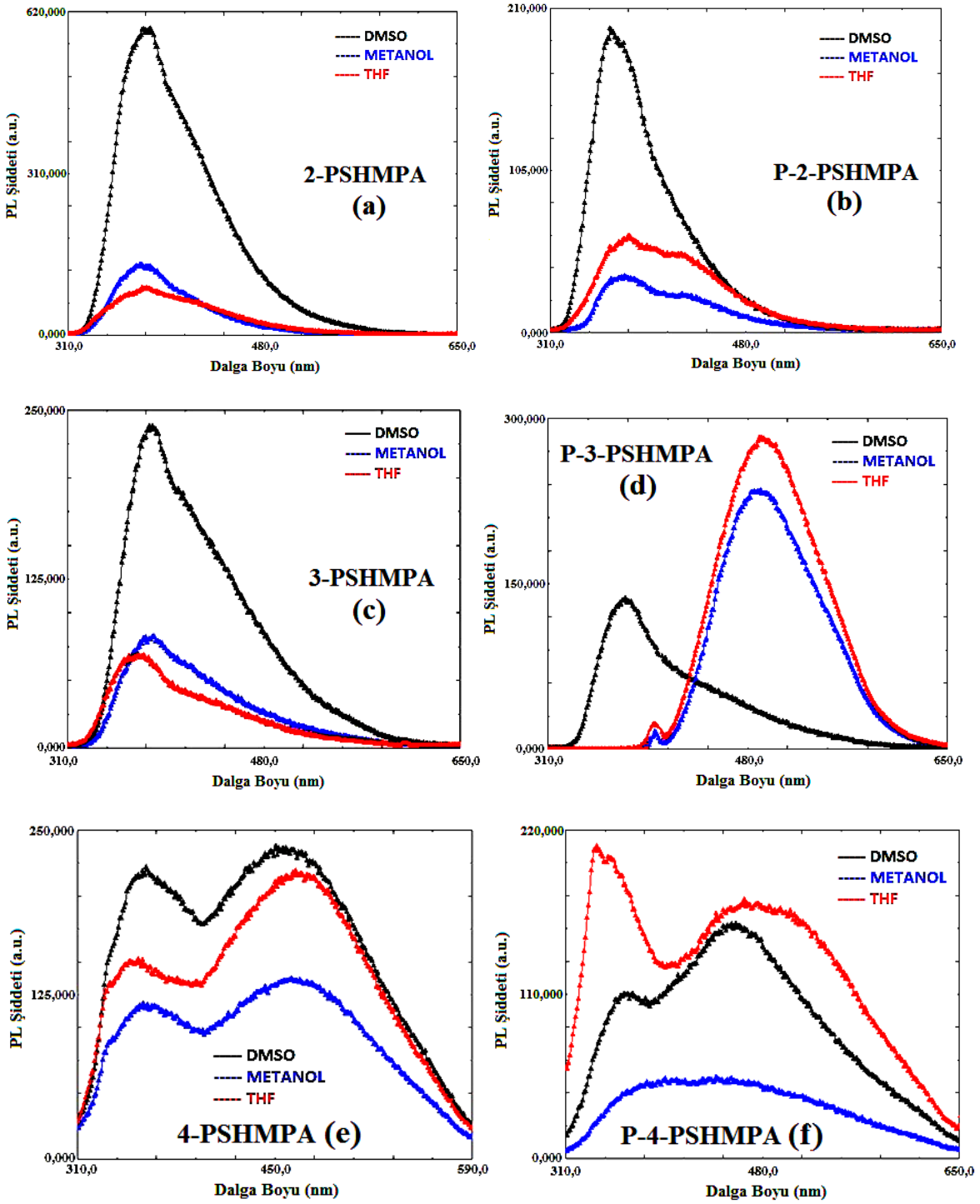
Bir molekülün floresans gösterebilmesi için UV veya görünür alandaki ışımayı soğurması gerekir. Soğurumun yüksek oluşuna göre yayılan floresansın şiddeti de o kadar yüksek olur.

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

Çözücünün polarlığı floresans şiddetinde çok önemlidir. Çünkü floresansa etki eden geçişlerin enerjileri çözgen polaritesiyle değişmektedir (Uysal, 2009, s.61).

Bu amaçla, Shimadzu Spektroflorofotometre RF-5301 PC cihazı kullanılarak sentezlenen 2-PSHMPA, 3-PSHMPA, 4-PSHMPA ve onların polimerlerinin farklı çözücülerdeki ışıma ve floresans şiddet değerlerine bakıldı.

Schiff bazları ve polimerlerin ayrı ayrı DMSO, metanol ve THF'deki çözeltilerine ait fotolüminesans (PL) spektrumları Şekil 48'de verilmektedir. Yapılan tüm analizlerde silit aralığı 3 nm, uyarım dalga boyu ise 310 nm olarak ayarlanmıştır.



Şekil 48. a, b, c, d, e ve f'nin DMF'deki PL spektrumları.(Slit aralığı: 3 nm, monomer ve polimerlerin kons.: 100 mg.L^{-1}, uyarım dalga boyu 310 nm).

2-PSHMPA'nın DMSO, metanol ve THF'da çözülerek alınan fotolüminesans (PL) spektrumları Şekil 48'de verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde DMSO içinde 2-PSHMPA 362 nm'de, metanol içinde 373 nm'de ve THF'da ise 378 nm'de pik göstermektedir.

P-2-PSHMPA'nın DMSO, metanol ve THF'da çözülerek alınan fotolüminesans (PL) spektrumları Şekil 48'de verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde DMSO içinde P-2-PSHMPA 375 nm'de, metanol içinde 374 nm'de ve THF'da ise 378 nm'de pik göstermektedir.

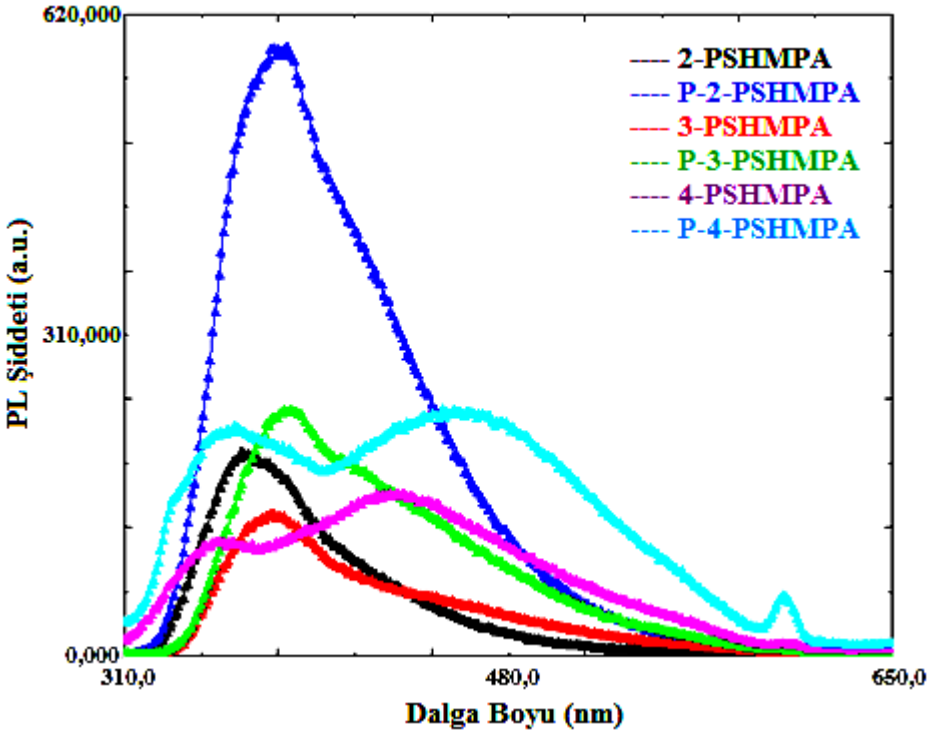
3-PSHMPA'nın DMSO, metanol ve THF'da çözülerek alınan fotolüminesans (PL) spektrumları Şekil 48'de verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde DMSO içinde 3-PSHMPA 375 nm'de, metanol içinde 486 nm'de ve THF'da ise 491 nm'de pik göstermektedir.

P-3-PSHMPA'nın DMSO, metanol ve THF'da çözülerek alınan fotolüminesans (PL) spektrumları Şekil 48'de verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde DMSO içinde P-3-PSHMPA 382 nm'de, metanol içinde 383 nm'de ve THF'da ise 368 nm'de pik göstermektedir.

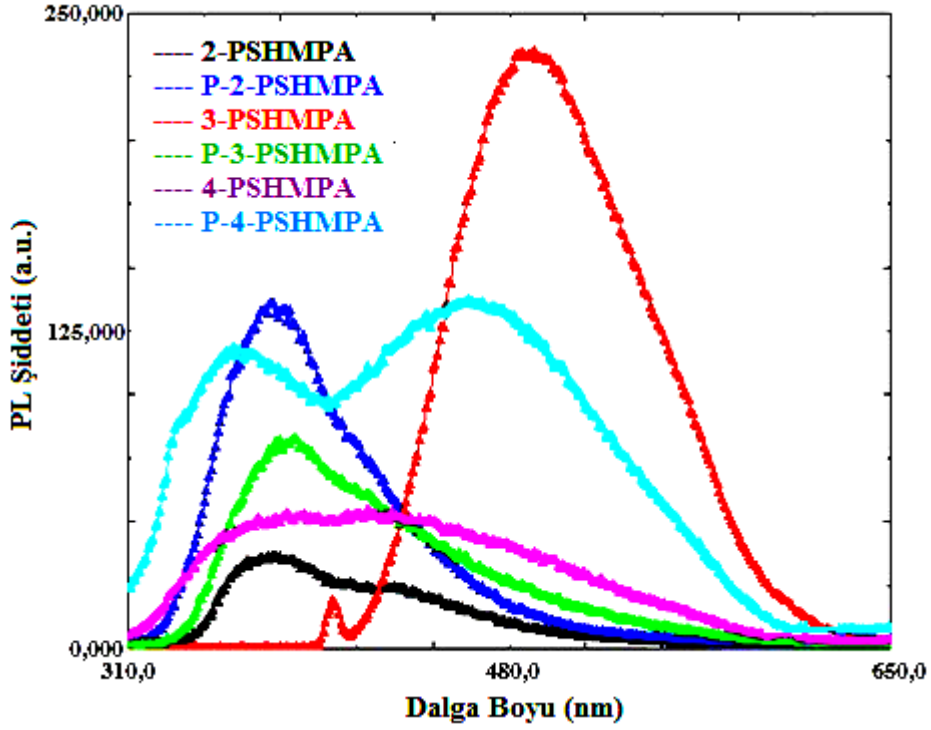
4-PSHMPA'nın DMSO, metanol ve THF'da çözülerek alınan fotolüminesans (PL) spektrumları Şekil 48'de verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde DMSO içinde 4-PSHMPA 351 ve 429 nm'de, metanol içinde 417 nm'de ve THF'da ise 330 ve 435 nm'de pik göstermektedir.

P-4-PSHMPA'nın DMSO, metanol ve THF'da çözülerek alınan fotolüminesans (PL) spektrumları Şekil 48'de verilmektedir. Spektrumlar incelendiğinde DMSO içinde P-4-PSHMPA 359 ve 458 nm'de, metanol içinde 356 ve 462 nm'de ve THF'da ise 353 ve 465 nm'de pik göstermektedir.

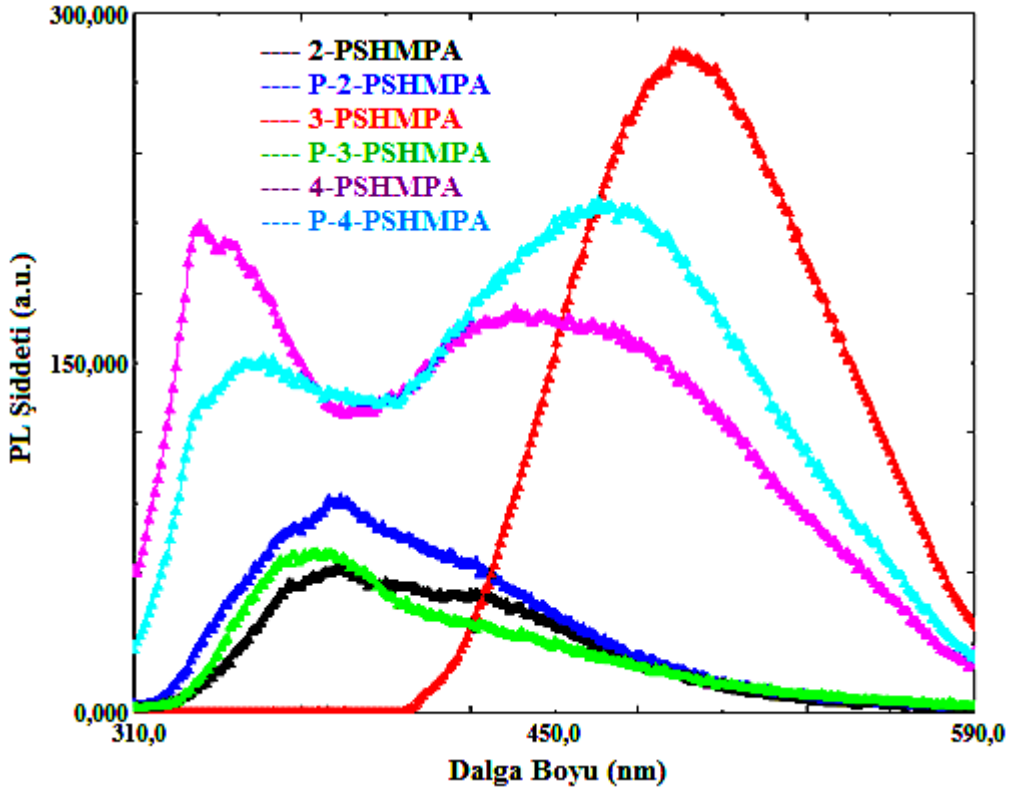
DMSO, metanol ve THF çözeltilerinde Schiff bazları ve polimerlere ait fotolüminesans (PL) spektrumları Şekil 49, 50 ve 51'de verilmektedir. Yapılan tüm analizlerde silit aralığı 3 nm, uyarım dalga boyu ise 310 nm olarak ayarlanmıştır.



Şekil 49. Tüm maddelerin DMSO ile alınmış fotolüminesans (PL) spektrumları.



Şekil 50. Tüm maddelerin metanol ile alınmış fotolüminesans (PL) spektrumları.



Şekil 51. Tüm maddelerin THF ile alınmış fotolüminesans (PL) spektrumları.

Şekil 49'da verilen DMSO ile alınmış fotolüminesans (PL) spektrumlarından 2-PSHMPA 362 nm'de, P-2-PSHMPA 378 nm'de, 3-PSHMPA 376 nm'de, P-3-PSHMPA 383 nm'de, 4-PSHMPA 353 ve 431 nm'de ve P-4-PSHMPA 359 ve 454 nm'de pik göstermektedir.

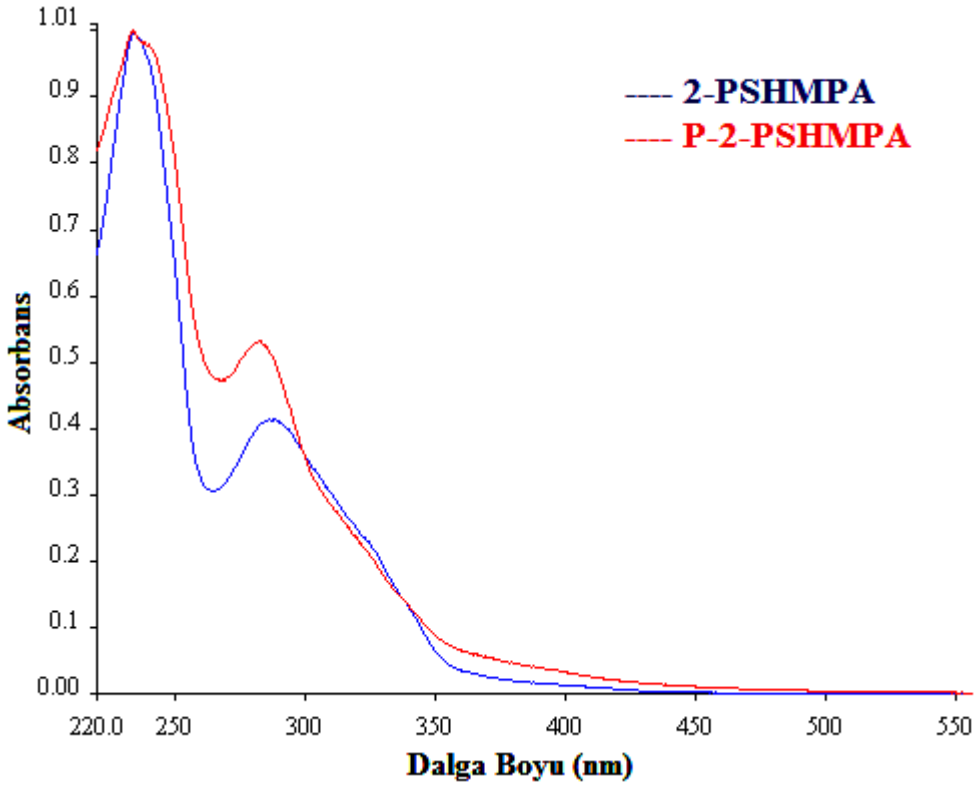
Şekil 50'de verilen Metanol ile alınmış fotolüminesans (PL) spektrumlarından 2-PSHMPA 375 nm'de, P-2-PSHMPA 374 nm'de, 3-PSHMPA 490 nm'de, P-3-PSHMPA 384 nm'de, 4-PSHMPA 417 nm'de ve P-4-PSHMPA 357 ve 461 nm'de pik göstermektedir. 401 ve 602 nm'de ise çözücüye ait pikler gözlenmiştir.

Şekil 51'de verilen THF ile alınmış fotolüminesans (PL) spektrumlarından 2-PSHMPA 378 nm'de, P-2-PSHMPA 378 nm'de, 3-PSHMPA 491 nm'de, P-3-PSHMPA 371 nm'de, 4-PSHMPA 332 ve 437 nm'de ve P-4-PSHMPA 353 ve 465 nm'de pik göstermektedir. 401 nm'de ise çözücüye ait keskin bir pik gözlenmiştir.

4.3.2. Elde Edilen Bileşiklerin UV-vis Ölçümleri

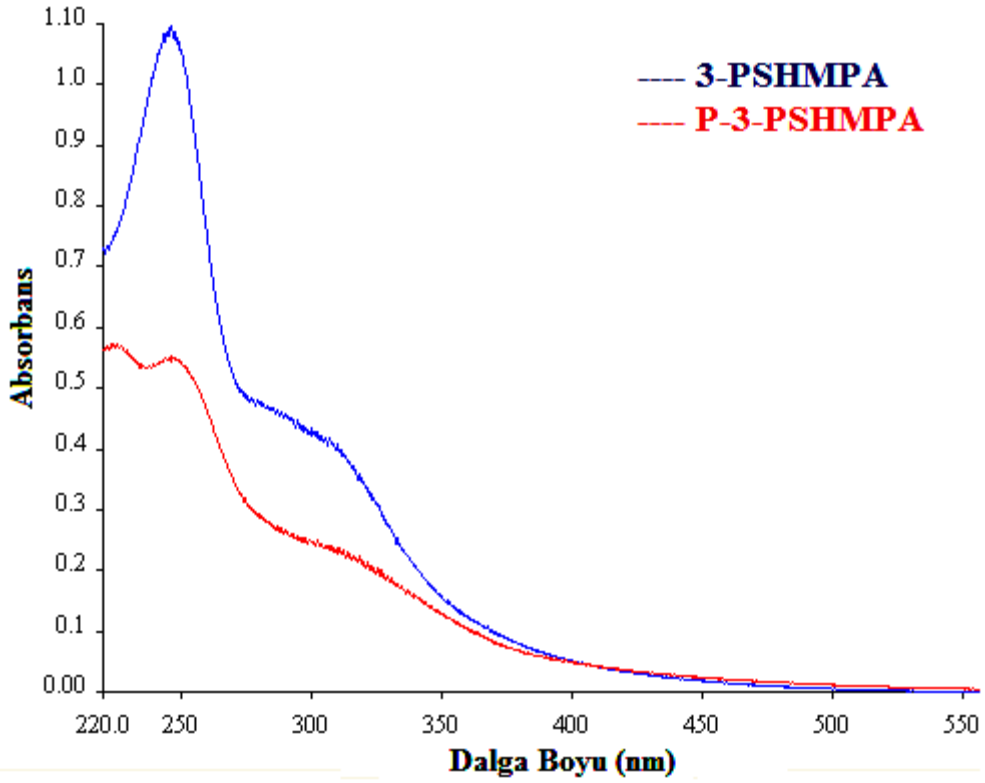
UV-vis spektrofotometrik analizi Schiff bazı monomerleri ve polimerleri için metanol çözücüsü kullanılarak 25°C'de gerçekleştirildi. UV-vis spektrumlarından sentezlenen bileşikler için λ_{max} değerleri hesaplandı.

Sentezlenen 2-PSHMPA'ya ait λ_{max} değerleri 233 ve 289 nm, P-2-PSHMPA'ya ait λ_{max} değerleri 233 ve 281 nm olarak bulundu. 2-PSHMPA ve P-2-PSHMPA'ya ait absorpsiyon spektrumları Şekil 52'de verildi.



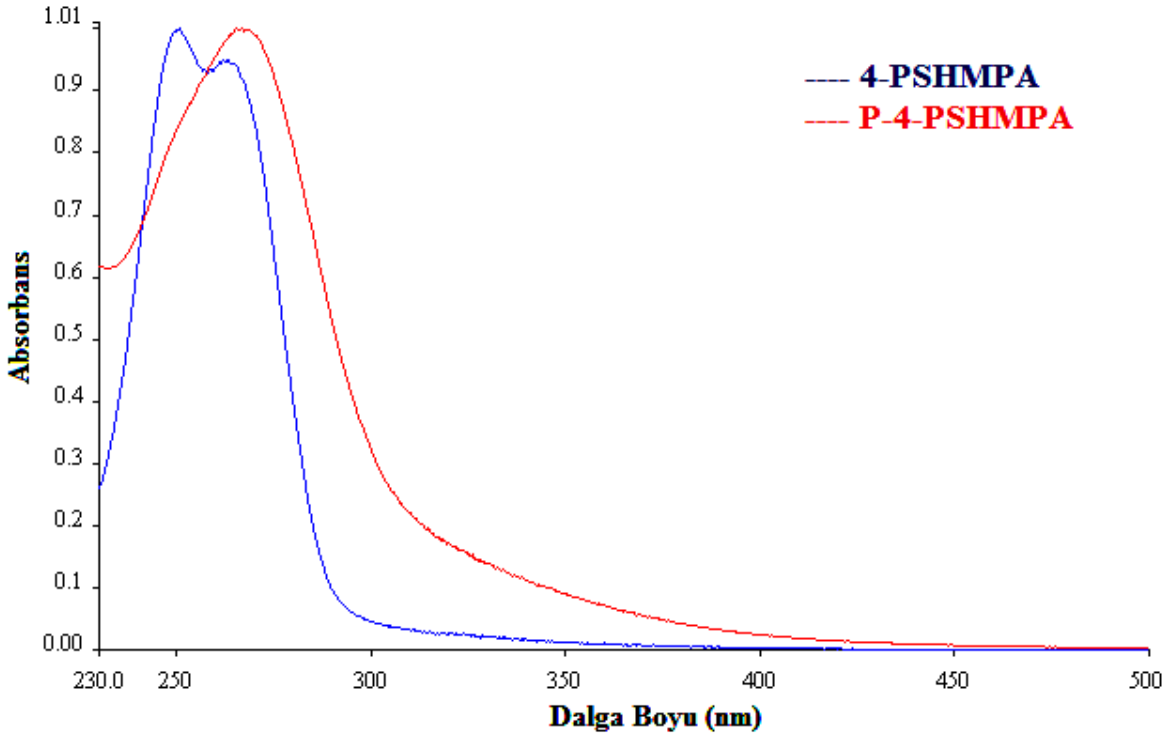
Şekil 52. 2-PSHMPA ve P-2-PSHMPA'ya ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen 3-PSHMPA'ya ait λ_{max} değeri 244 nm, P-3-PSHMPA'ya ait λ_{max} değerleri 225 ve 249 nm olarak bulundu. 3-PSHMPA ve P-3-PSHMPA'ya ait absorpsiyon spektrumları Şekil 53'te verildi.



Şekil 53. 3-PSHMPA ve P-3-PSHMPA'ya ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen 4-PSHMPA'ya ait λ_{max} değerleri 250 ve 262 nm, P-4-PSHMPA'ya ait λ_{max} değeri 268 nm olarak bulundu. 4-PSHMPA ve P-4-PSHMPA'ya ait absorpsiyon spektrumları Şekil 54'te verildi.



Şekil 54. 4-PSHMPA ve P-4-PSHMPA'ya 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 grubundaki n→π* ve π→π* geçişlerini temsil eden absorpsiyon değerleridir (Kamacı 2010, s.93).

UV-vis spektrumları kıyaslandığında polimerlerin monomerlere göre absorpsiyon bandlarının görünür bölgede genişlemesi polimerleşmenin gerçekleştiğini ve molekül içinde konjugasyonun olduğunu gösterdi. Sentezlenen bileşiklerin λ_{max}, λ_{onset} ve optik band boşluğu (E_g) değerleri Çizelge 15'te gösterildi.

Çizelge 15. Sentezlenen maddelerin λ_{max}, λ_{onset} ve optik band boşluğu (E_g) değerleri.

Bileşikler	**[a]λ_{max} (nm)**	**[b]E_g (eV)**	**[c]λ_{onset} (nm)**
2-PSHMPA	233 ve 289	3,52	353
P-2-PSHMPA	233 ve 281	3,40	365
3-PSHMPA	244	3,61	344
P-3-PSHMPA	225 ve 249	3,20	388
4-PSHMPA	250 ve 262	3,37	369
P-4-PSHMPA	268	3,26	381

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

Çizelge 15'te göre sentezlenen bileşiklerin optik band boşluğu değerleri (E_g) kıyaslandığında polimerlerin (P-2-PSHMPA, P-3-PSHMPA ve P-4-PSHMPA) optik band boşluğunun monomerlerin (2-PSHMPA, 3-PSHMPA ve 4-PSHMPA) optik band boşluğundan daha küçük olduğu görüldü. 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 maddelerin hepsinin yalıtkan özellik gösterdiğini söyleyebiliriz.

4.4. Sentezlenen Polimerlerin SEC Analizleri

P-2-PSHMPA'nın SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı değerleri Mw: 22400 g/mol, Mn: 17900 g/mol ve PDI: 1.25 oranında bulundu.

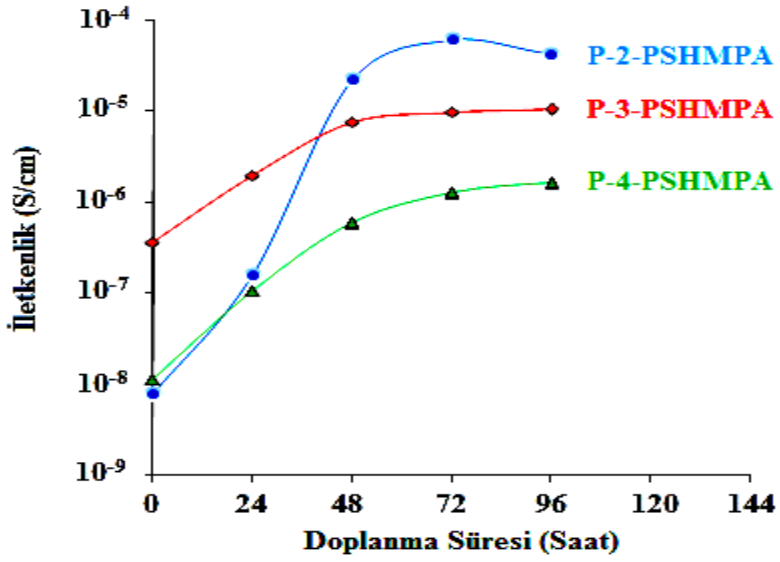
P-3-PSHMPA'nın SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı değerleri Mw: 20000 g/mol, Mn: 16300 g/mol ve PDI: 1.23 oranında bulundu.

P-4-PSHMPA'nın SEC analizi sonuçlarına göre molekül ağırlığı değerleri Mw: 24800 g/mol, Mn: 19200 g/mol ve PDI: 1.29 oranında bulundu.

Elde edilen verilere göre P-4-PSHMPA'nın ortalama molekül ağırlığı diğer sentezlenen polimerlerden daha yüksektir. P-3-PSHMPA'nın ortalama molekül ağırlığı ise diğer sentezlenen polimerlerden daha düşüktür.

4.5. Sentezlenen Bileşiklerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi

Sentezlenen polimerlerin (P-2-PSHMPA, P-3-PSHMPA ve P-4-PSHMPA'nın) iletkenlikleri "Keithley 2400" model elektrometre ile ölçüldü. İletkenlikleri ölçülen polimerler bir desikatörde iyot buharına maruz bırakılarak doplama ile iletkenliğindeki değişim bir 24 saat ara ile takip edildi. Doplanmadan önce Schiff bazı polimerlerinden P-2-PSHMPA'nın iletkenliğinin çok düşük olduğunu ($1{,}3\times10^{-7}$ S cm^{-1}), ancak 96 saat doplandıktan sonra yaklaşık 10^3 kat artışla $2{,}4\times10^{-4}$ S cm^{-1}'e, P-3-PSHMPA'nın $2{,}8\times10^{-6}$ S cm^{-1}'den $9{,}6\times10^{-5}$ cm^{-1}'e, P-4-PSHMPA'nın ise $9{,}3\times10^{-7}$ S cm^{-1}'den $6{,}2\times10^{-5}$ cm^{-1}'e çıktığı gözlendi. Sentezlenen polimerlerin zaman - iletkenlik değişimleri Şekil 55'te, değerler ise Çizelge 16'da verildi.



Şekil 55. P-2-PSHMPA, P-3-PSHMPA ve P-4-PSHMPA'nın iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.

Çizelge 16. P-2-PSHMPA, P-3-PSHMPA ve P-4-PSHMPA'nın iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.

İletkenlik (S cm^{-1}x10^{-10})

Zaman (saat)	P-2-PSHMPA	P-3-PSHMPA	P-4-PSHMPA
0	1328	28000	9030
24	66000	51600	96000
48	4660000	13400	17000
72	1690000	10400	80000
96	2400000	960000	629000

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında; 2-aminopiridin, 3-aminopiridin ve 4-aminopiridin ile perilaldehit kondenzasyon tepkimesine tabi tutuldu. Daha sonra elde edilen Schiff bazları AIBN radikal başlatıcı ortamında uygun organik çözücü kullanılarak azot ortamında serbest radikal polimerizasyonu 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, optik, floresans ve elektrokimyasal davranışlarının yanı sıra konjugasyona bağlı yarı-iletkenlik özellikleri ve doplama işlemiyle bu özelliklerin değişimi belirlendi.

Polimerlerin FT-IR spektrumundaki pikleri monomerin piklerine göre daha geniş ve yayvan olması, polimerlerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrum değerlerinin monomerlere göre daha aşağı alanda gelmesi ve (=CH_2) grubunun (-CH_2-) grubuna dönüşmesi Schiff bazı monomerin polimere dönüştüğünü göstermektedir.

Sentezlenen bileşiklerin termal kararlılıkları incelendiğinde polimerlerin kararlılıkları monomerlere göre daha yüksek olduğu bulundu. Bunun nedeni polimer moleküllerinin molekül ağırlığının artmasına bağlı olarak zincirler arası etkileşimin ve konjugasyonun artmasıdır. Ayrıca 1000°C'ye ısıtma sonunda en yüksek kütle kaybı %98 ile 2-PSHMPA bileşiğinde, en az kütle kaybı ise %78 ile P-3-PSHMPA bileşiğinde gözlendi. Bu verilerden yola çıkarak P-3-PSHMPA'nın termal kararlılığının yüksek olması açısından değerlendirildiğinde kaplama sanayisinde ısıya karşı dayanıklılık gerektiren yerlerde kullanılabilecekleri önerilebilir.

Sentezlenen bileşiklerin fotolüminesans özellikleri DMSO, metanol ve THF gibi farklı çözücülerdeki değişimine göre incelendi. PL spektrum değerlerine bakıldığında 2-PSHMPA'nın floresans şiddetinin yüksek olduğu belirlendi. Bu nedenle 2-PSHMPA, fotolüminesans özelliğinin uygulandığı biyokimya, fotokimya, fotofizik gibi alanlarda kullanılabilir.

Monomer ve polimerlerin UV-vis spektrumları incelendiğinde; polimerlerin optik band boşluğu (E_g) değerlerinin monomerlere göre daha düşük çıktığı gözlemlendi. Sonuçların böyle çıkması polimerlerin polikonjuge yapısından kaynaklanmaktadır.

Polimerlerin iletkenliği UV-vis spektrofotometrik analizi sonucu elde edilen optik band boşluğu (Eg) değerlerine göre yorumlandığında yalıtkan olarak belirlendi. Fakat iyot ile doplandıktan sonra elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılan polimerlerin, iletkenlik

değerlerinde kayda değer bir artış olduğu ve yarı iletken özellik kazandığı gözlendi. Bu sonuçlara göre; polimerlerin iyot ile doplanıp yarı iletken özellik kazandırılarak elektronik ve opto-elektronik gibi uygulamalarda kullanımı önerilebilir.

Elde edilen SEC analizi sonuçlarına göre sentezlenen 2-PSHMPA , 3-PSHMPA ve 4-PSHMPA'nın ağırlıkça ortalama kütleleri (Mw) 22400, 20000 ve 24800 g mol^{-1} olup oldukça yüksek bulundu. Ayrıca PDI değerleri ise 1.25, 1.23 ve 1.29 olarak hesaplanmıştır. PDI değerlerinin 1'e yakın olması polimerin tek tip yapıya (aynı boyut, şekil ve kütlede) yakın olduğunu gösterir. Bu iki sonuçtan yola çıkarak polimerleşmenin gerçekleştiğini ve sentezlenen polimerin fiziksel özelliğinin monomere göre daha iyi olduğunu söyleyebiliriz.

KAYNAKLAR

Aytaç A., Bilgiç S., Gece G., Ancın N. ve Öztaş S. G., 2012. Experimental and Theoretical Study of The İnhibition Effects of some Schiff Bases as Corrosion İnhibitors of Aluminium in HCl. *Materials and Corrosion-Werkstoffe Und Korrosıon* 63: 729-734.

Bai H., Shi G., 2007. Gas Sensors Based on Conducting Polymers. *Sensors* 7: 267-307.

Bilici A., Doğan F., Yıldırım M. ve Kaya İ., 2012. Tunable Multicolor Emission in Oligo(4-hydroxyquinoline). *J. Phys. Chem.* C 116: 19934−19940.

Bleja A.K., Trzebicka B., Komber H., Voit B. ve Dworak A., 2004. Controlled Radical Polymerization of P-(iodomethyl)styrene—a Route to Branched and Star-Like Structures. *Polymer* 45: 9-18.

Bruma M., Hamciuc E., Schulz B., Kopnick T., Kaminorz Y. ve Robison J., 2003. Aromatic Polymers with Side Oxadiazole Rings as Luminescent Materials in LEDs. *Macromol. Symp.* 199: 511-521.

Chanda M., 2006. *Introduction to Polymer Science and Chemistry*, Taylor & Francis Group, LLC, Boca Raton London New York, 24-28, 556 s.

Chao S., Wrighton M.S., 1987. Solid-State Microelectrochemistry - Electrical Characteristics of a Solid-State Microelectrochemical Transistor Based on Poly(3-Methylthiophene). *J Am Chem Soc* 109: 2197-2199.

Demirelli K., Kaya İ. ve Coşkun M., 2001. 3, 4-Dichlorobenzyl methacrylate and ethyl methacrylate system: monomer reactivity ratios and determination of thermodynamic properties at infinite dilution by using inverse gas chromatography. *Polymer* 42:5181-5188.

Dixit V., Misra S.C.K., Sharma B.S., 2005. Carbon Monoxide Sensitivity of Vacuum Deposited Polyaniline Semiconducting Thin Films. *Sens. Actuators B* 104: 90-93.

Grigoras M. ve Catanescu C.O., 2004. Imine Oligomers And Polymers. *J. Macromol. Sci.-Polym. Rev*. 44: 131-173.

Hiemenz P.C., 2007. *Polymer Chemistry*, Paul C., Timothy P.L. CRC Press Taylor&Francis Group, Second Edition, Boca Raton, New York. 3 s.

Jain R.K., Mishra A.P. ve Gupta P., 2012. Thermal Analyses and Spectral Characterization of some Synthesized Metal(II) Schiff Base Complexes. *J. Therm. Anal. Calorim.* 110: 529–534.

Kamacı M., 2010. Alifatik Diizosiyonat Bileşiğinden Türetilen Poli(azometin-üretan)ların Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Çanakkale, 93s.

Kaya İ. ve Aydın A., 2010. Synthesis, Characterization, Thermal Stability, Conductivity, and Band Gaps of Substitute Oligo/Polyamines or Polyphenol. *Polym. Adv. Technol*. 21: 337–347.

Kaya İ. ve Aydın A., 2008. Synthesis, Characterization, Thermal Stability, Conductivity and Band Gaps of Monomer and Oligo-4-[(thien-2-yl-methylene)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. *Synth. Met.* 157: 659-669.

Kaya İ. ve Gülel R., 2005. Synthesis, Characterization, and Optimum Reaction Conditions of Oligo-3-Aminopyridine and its Schiff Base Oligomer. *International Journal of Polymer Anal. Charact.* 10: 109–122.

Kaya İ., Emdi D. ve Saçak M., 2009. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Properties of Oligomer and Monomer/Oligomer–Metal Complexes of 2-[(Pyridine-3-yl-methylene)amino]phenol. *J Inorg Organomet Polym* 19:286–297.

Kaya İ., İlteber Z. ve Şenol D., 2002. Thermodynamic İnteractions and Characterization of Poly[(glycidyl methacrylate-co-methyl, ethyl, butyl) methacrylate] by İnverse Gas Chromatography. *Polymer* 43: 6455-6463.

Kaya İ., Moral F. ve Erdener D., 2004. Synthesis, Characterization, and Optimum Reaction Conditions of oligo-2-[(pyridine-2-il-methylene) amino] phenol. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 42: 2717-2724.

Kaya İ., Kamacı M. ve Arıcan F., 2012. Synthesis and Characterization of Polyphenols Derived from 4-Fluorobenzaldeyde: The Effect of Electron-Donating Group on Some Physical Properties. *Journal of Applied Polymer Science* 125: 608–619.

Kaya, İ., Koyuncu, S. ve Şenol, D., 2006. Conductivity and Band Gap of Oligo-2-[(4-fluorophenyl) imino methylene] phenol and some of its Oligomer-Metal Complexes. *Eur. Polym. J.* 42: 3140-3144.

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. *Synth. Met*. 160: 911-920.

Kaya İ. ve Yıldırım M., 2008. Synthesis and Characterization of Novel Polyphenol Species Derived from bis(4-aminophenyl) ether: Substituent Effects on Thermal Behavior, Electrical Conductivity, Solubility, and Optical Band Gap. *J. Appl. Polym. Sci.*110: 539-549.

Kaya İ. ve Yıldırım M., 2009. Synthesis and Characterization of Graft Copolymers of Melamine: Thermal Stability, Electrical Conductivity, and Optical Properties. *Synth. Met.* 159: 1572-1582.

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 Kamacı M., 2009. Synthesis and Characterization of New Polyphenols Derived from *o*-dianisidine: The Effect of Substituent on Solubility,Thermal Stability, and Electrical Conductivity, Optical and Electrochemical Properties. *European Polymer Journal* 45: 1586–1598.

Kitani A., Yano J. ve Sasaki K., 1986. Ecd Materials for The 3 Primary Colors Developed by Polyanilines., *J Electroanal Chem* 209: 227-232.

Kobayashi T., Yoneyama H. ve Tamura H., 1984. Polyanılıne Film-Coated Electrodes as Electrochromic Display Devices. *J Electroanal Chem* 161: 419-423.

Ledoux-Rak I., Blom P. ve Dodabalopur A., 2002. Preface - Novel Organic Materials and Technological Advances for Photonics. *Synth Met.* 127: 1-2.

Li C.H. ve Chang T.C., 1991. Thermotropic Liquid-Crystalline Polymer .3. Synthesis and Properties of Poly(amide-azomethine-ester). *J Polym Sci Chem* 29:361–7.

MacDiarmid A.G., Chiang J.C., Halpern M., Huang W.S., Mu S.L. ve Somasiri N.L.D., 1985. Polyaniline - Interconversion of Metallic and Insulating Forms, *Mol Cryst Liq Cryst* 121: 173-180.

Marin L., Cozan V., Bruma M. ve Grigoras V.C., 2006. Synthesis and Thermal Behaviour of New Poly(Azomethine-ether). *Eur Polym J* 42:1173–82.

Mohammed M.Q., 2011. Synthesis and Characterization of New Schiff Bases and Evaluation as Corrosion İnhibitors. *Journal of Basrah Researches ((Sciences).)* 37:116-130.

Saçak M., 2005. *Polimer Teknolojisi*. *Gazi Kitabevi*, Ankara. 13s.

Saçak M., 2008. *Polimer Kimyası*. *Gazi Kitabevi*, Ankara, 12-17s.

Santos F.S., Costa T.M.H., Valter S., Paulo F.B.G., Descalzo R.R., Benvenutti E.V. ve Rodembusch F.S., 2011. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Investigation of Benzoxazole Conjugated Schiff Bases. *J. Phys. Chem. A.* 115: 13390–13398.

Sinha S.K. ve Shrivastava S.K., 2012. Synthesis and evaluation of some new 4-aminopyridine derivatives as a potent antiamnesic and cognition enhancing drugs. *Med Chem Res* 21:4395–4402.

Sun S.F., 2004. *Physıcal Chemıstry Of Macromolecules*, Second Edition. St. John's University Jamaica, New York, 19,20,21 ve 23s.

Tanaka H., Shibahara Y., Sato T. ve Ota T., 1993. Preparation and thermalbehavior of spin polymers and their precursors based on azomethine mesogens. *Eur Polym J* 2:1525–30.

Tsuruta T., 2001. *Polimer Kimyası* (Çeviri), Seç Yayın, İstanbul, 11-13s.

Turton R., 2005. *Katıların Fiziği* (Çeviri), Aktif Yayınevi, İstanbul, 98-154s.

Uysal S., 2009. Alifatik ve Aromatik Grup İçeren İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Çanakkale, 61-68s.

Yıldırım M. ve Kaya İ., 2010. Synthesis of a Novel Fluorescent Schiff Base as a Possible Cu(II) Ion Selective Sensor. *J Fluoresc* 20:771–777.

Yıldırım M. ve Kaya İ., 2009. Soluble Semi-Conductive Chelate Polymers Containing Cr(III) in The Backbone: Synthesis, Characterization, Optical, Electrochemical, and Electrical Properties. *Polymer* 50: 5653-5660.

Watcharaphalakorn S., Ruangchuay L., Chotpattahanont D., Sirivat A. ve Schwank J., 2005. Polyaniline/Polyimide Blends as Gas Sensors and Electrical Conductivity Response to CO-N-2 Mixtures. *Polym. Int.* 54: 1126-1133.

ÇİZELGELER LİSTESİ

Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin çözünme testleri ……..……...……...… 23

Çizelge 2. 2- PSHMPA'in ^{1}H-NMR analiz sonuçları ……..…..…… 28

Çizelge 3. P-2-PSHMPA'in ^{1}H-NMR analiz sonuçları ……..…… 29

Çizelge 4. 3-PSHMPA'in ^{1}H-NMR analiz sonuçları ……....……...… 30

Çizelge 5. P-3-PSHMPA'in ^{1}H-NMR analiz sonuçları……...…….....… 31

Çizelge 6. 4-PSHMPA'in ^{1}H-NMR analiz sonuçları……...……..... 32

Çizelge 7. P-4-PSHMPA'in ^{1}H-NMR analiz sonuçları …….....……..... 33

Çizelge 8. 2-PSHMPA'in ^{13}C-NMR analiz sonuçları……..…….....… 34

Çizelge 9. P-2-PSHMPA'in ^{13}C-NMR analiz sonuçları……..…..... 35

Çizelge 10. 3-PSHMPA'in ^{13}C-NMR analiz sonuçları ……..…….. 36

Çizelge 11. P-3-PSHMPA'in ^{13}C-NMR analiz sonuçları ……....……..… 37

Çizelge 12. 4-PSHMPA'in ^{13}C-NMR analiz sonuçları ……..……. 38

Çizelge 13. P-4-PSHMPA'in ^{13}C-NMR analiz sonuçları ……...…….…… 39

Çizelge 14. Sentezlenen monomer ve polimerlerin termal analiz sonuçları ....……. 44

Çizelge 15. Sentezlenen maddelerin λ_{max}, λ_{onset} ve optik band boşluğu (E_g) değerleri 52

Çizelge 16. Sentezlenen Bileşiklerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi…….. 54

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1. "A" ve "B" monomerleri ile **a)** Homopolimer; **b)** Rastgele kopolimer; **c)** Ardışık (ard arda) kopolimer; **d)** Blok kopolimer; **e)** Aşı kopolimer gösterimi…….…….. 2

Şekil 2. Polimerizasyon çeşitleri.....……..…….. 3

Şekil 3. Basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyonda H_2O molekülünün ayrılmasına örnek olarak Naylon 6,6'nın tepkimesi……. 4

Şekil 4. Bazı basamaklı (kondenzasyon) polimerler; **a)** poliester; **b)** poliamit; **c)** poliüretan; **d)** poli(etilen teraftalat) (PET); **e)** poliarilen. ……. 4

Şekil 5. Bazı katılma polimerleri; **a)** polietilen; **b)** poli(viniliden klorür); **c)**polistiren; **d)**poli(metil metakrilat); **e)**poliakrilonitril; **f)**poliizobütilen..... 5

Şekil 6. FBDAP ve P-FBDAP'lerin sentezi..... 10

Şekil 7. 5 a,b schiff bazlarının sentezi..... 10

Şekil 8. Cu^{+2} ye maruz kaldıktan sonra oluşan 2-HNA nın Cu^{+2} kompleksinin muhtemel yapısı..... 11

Şekil 9. OAPAP'nin NaOCI ile polimerizasyonu..... 12

Şekil 10. **a)** fenol – imin, **b)** MADHB'lerin keto-amin monomerlerinin sentezi..... 13

Şekil 11. 2-[(piridin-3-il-metilen)amino]fenol'un sentezi..... 13

Şekil 12. 2-[(piridin-3-il-metilen)amino]fenol-metal komplekslerinin sentezi..... 14

Şekil 13. Oligo(4-hidroksikinolin)'in **(**OHQ) sentez yöntemi.....……. 14

Şekil 14. **a)** PGMA-ko-MMA; **b)** PGMA-ko-EMA; **c)** PGMA-ko-BMA'nın molekül yapıları..... 15

Şekil 15. **a)** PGMA-ko-MMA; **b)** PGMA-ko-EMA; **c)** PGMA-ko-BMA'nın TG eğrisi..... 16

Şekil 16. p-(iyodo metil)stirenin olası bir polimerizasyon ürünü..... 17

Şekil 17. Poli[p-(iyodometil)stiren] varlığında stiren radikal polimerizasyonu..... 17

Şekil 18. 2-PSHMPA'nın sentezi..... 19

Şekil 19. 3-PSHMPA'nın sentezi..... 19

Şekil 20. 4-PSHMPA'nın sentezi..... 19

Şekil 21. P-2-PSHMPA'nın sentezi..... 20

Şekil 22. P-3-PSHMPA'nın sentezi..... 21

Şekil 23. P-4-PSHMPA'nın sentezi..... 21

Şekil 24 P-2-PSHMPA'nın reaksiyon mekanizması..... 22

Şekil 25. 2-PSHMPA ve P-2-PSHMPA'nın FT-IR spektrumu..... 24

Şekil 26. 3-PSHMPA ve P-3-PSHMPA'nın FT-IR spektrumu..... 25

Şekil 27. 4-PSHMPA ve P-4-PSHMPA'nın FT-IR spektrumu..... 26

Şekil 28. 2-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR Spektrumu..... 27

Şekil 29. P-2-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumu..... 28

Şekil 30. 3-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumu..... 29

Şekil 31. P-3-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumu..... 30

Şekil 32. 4-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumu..... 31

Şekil 33. P-4-PSHMPA'nın ^{1}H-NMR spektrumu..... 32

Şekil 34. 2-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu..... 33

Şekil 35. P-2-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu..... 34

Şekil 36. 3-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu..... 35

Şekil 37. P-3-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu..... 36

Şekil 38. 4-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu..... 37

Şekil 39. P-4-PSHMPA'nın ^{13}C-NMR Spektrumu..... 38

Şekil 40. Sentezlenen monomerlerin TG eğrileri..... 40

Şekil 41. Sentezlenen polimerlerin TG eğrileri..……..... 41

Şekil 42. Sentezlenen monomerlerin DTA eğrileri...……..... 42

Şekil 43. Sentezlenen polimerlerin DTA eğrileri...……...……..... 42

Şekil 44. Sentezlenen monomerlerin DTG eğrileri..……..... 43

Şekil 45. Sentezlenen polimerlerin DTG eğrileri..……...……..... 43

Şekil 46. Sentezlenen polimerlerin DSC eğrileri..……...……..... 44

Şekil 47. Enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçiş diyagramı.…..... 45

Şekil 48. a, b, c, d, e ve f'nin DMF'deki PL spektrumları..... 46

Şekil 49. Tüm maddelerin DMSO ile alınmış fotolüminesans (PL) spektrumları..... 48

Şekil 50. Tüm maddelerin metanol ile alınmış fotolüminesans (PL) spektrumları..... 48

Şekil 51. Tüm maddelerin THF ile alınmış fotolüminesans (PL) spektrumları..... 49

Şekil 52. 2-PSHMPA ve P-2-PSHMPA'ya ait absorpsiyon spektrumları..... 50

Şekil 53. 3-PSHMPA ve P-3-PSHMPA'ya ait absorpsiyon spektrumları..... 51

Şekil 54. 4-PSHMPA ve P-4-PSHMPA'ya ait absorpsiyon spektrumları..... 51

Şekil 55. P-2-PSHMPA, P-3-PSHMPA ve P-4-PSHMPA'nın iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi..... 53

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER:

Adı Soyadı: Tolgahan PÜSKÜL
Doğum Yeri: İSTANBUL
Doğum Tarihi: 03.10.1988

EĞİTİM DURUMU:

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Yabancı Dil: İngilizce

İŞ DENEYİMİ:

ADLİ TIP KURUMU - Kimya İhtisas Dairesi (Staj) (19.01.2009 - 13.02.2009)

SERTİFİKA BİLGİLERİ:

Ant Teknik Kromatografi Seminerleri, Çanakkale, 2011
Bilgisayar Sertifikası, 2009

İLETİŞİM:

E-mail: *tolgahanpuskul@hotmail.com*
tolgahanpuskul@gmail.com