

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

NAFTALEN BİRİMİ İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Fatma Zehra YENER

Kimya Anabilim Dalı

ÇANAKKALE

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

NAFTALEN BİRİMİ İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Fatma Zehra YENER
Kimya Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih:**27/06/2016**

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

Fatma Zehra YENER tarafından Prof. Dr. İsmet KAYA yönetiminde hazırlanan ve **27/06/2016** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan **"Naftalen Birimi İçeren İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu"** başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Prof. Dr. İsmet KAYA ……

Başkan

Prof. Dr. Mehmet DOĞAN ……

Üye

Yrd. Doç. Dr. Feyza KOLCU ……

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ
Müdür
Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:……

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.

Fatma Zehra YENER

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim süresince tezimin planlanıp yürütülmesinde bana yardım, tavsiye ve yönlendirmeleri yapan, karşılaştığım problemlerin çözümünde desteğini ve tecrübelerini esirgemeyerek bana yol gösteren değerli hocam Sayın Prof. Dr. İsmet KAYA' ya katkılarından dolayı teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamda bilgisiyle, deneyimiyle ayrıca samimiyetiyle desteğini fazlaca hissettiğim Dr. Dilek ŞENOL BAHÇECİ ve çalışma arkadaşlarım Bahar AYTEN, Ruhiye Nilay TEZEL ve Esra KILAVUZ'a en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Hiçbir minnettarlığın yeterli olmayacağı, beni olduğum kişi haline getirmek için maddi manevi eksikliklerimi olağanüstü bir şekilde tamamlayan biricik ailem; annem, babam, ablam ve abime sonsuz teşekkürümü, saygımı ve sevgimi sunmaktan onur duyarım.

Fatma Zehra YENER

Çanakkale, Haziran 2016

SİMGELER VE KISALTMALAR

1,5-NA	1,5-naftalen diamin
4-HB	4-hidroksi benzaldehit
2-HN	2-hidroksi-1-naftaldehit
2-HB	2-hidroksi benzaldehit
3,4-HMB	3-hidroksi 4-metoksi benzaldehit
4-HBAN	1,5(4,4'-dihidroksi dibenziliden diamin) naftalen
2-HNAN	1,5(2,2'-dihidroksi dinafteliden diamin) naftalen
2-HBAN	1,5(2,2'-dihidroksi dibenziliden diamin) naftalen
3H4MBAN	1,5(3,3'-dihidroksi 4,4'-dimetoksi dibenziliden diamin)
AN	3-amino 2-naftol
P -4-HBAN	Poli 1,5(4,4'-dihidroksi dibenziliden diamin) naftalen
P-2-HNAN	Poli 1,5(2,2'-dihidroksi dinafteliden diamin) naftalen
P-2-HBAN	Poli 1,5(2,2'-dihidroksi dibenziliden diamin) naftalen
P-3H4MBAN	Poli 1,5(3,3'-dihidroksi 4,4'-dimetoksi dibenziliden diamin)
H_2SO_4	Sülfirik Asit
DMF	Dimetilformamid
THF	Tetrahidrofuran
DMSO	Dimetil sülfoksit
$CHCl_3$	Kloroform
HCl	Hidroklorik Asit
KOH	Potasyum Hidroksit
NaOCl	Sodyum Hipoklorit
H_2O_2	Hidrojen Peroksit
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	Diferansiyel Termal Gravimetri

GPC	Gel Permeation Chromatography (Jel Geçirgenlik Kromatografisi
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
LUMO	(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
HUMO	(Highest Occupied Molecular Orbital) En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
PDI	Polidisperslik İndeksi
$\overline{\mathbf{M}}_{\mathbf{n}}$	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
$\overline{\mathbf{M}}_{\mathbf{w}}$	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
$\overline{\mathbf{M}}_{\mathbf{v}}$	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı
$\overline{\mathbf{M}}_{\mathbf{z}}$	Z-Ortalama Molekül Ağırlığı

ÖZET

NAFTALEN BİRİMİ BİÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Fatma Zehra YENER
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA
27/06/2016, 54

Bu çalışmada, 1,5-naftalen diamin ile 4-hidroksi benzaldehit, 2-hidroksi-1-naftaldehit, 2-hidroksi benzaldehit ve 3-hidroksi 4-metoksi benzaldehit bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonlarından Schiff bazı bileşikleri sentezlendi. Daha sonra, bu Schiff bazlarından oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle imin polimerleri sentezlendi. Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve UV-Vis ölçümleriyle aydınlatıldı. Polimerlerin yüzey morfolojileri SEM görüntüleriyle belirlendi. Molekül ağırlıkları yapılan GPC analiziyle belirlendi. Bileşiklerin optiksel özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopisi ölçümlerinden belirlendi. Polimerlerin katı hal iletkenlik ölçümleri dört nokta prob tekniği kullanılarak hesaplandı. Bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri CV analizleri ile belirlendi. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testleri çeşitli organik çözücüler içerisinde gerçekleştirildi. Termal özellikleri ise TG-DTA ve DSC ölçümleriyle belirlendi.

Anahtar sözcükler: Schiff Bazı, Poliiminler, Oksidatif Polikondenzasyon, Termal Bozunma, Bant Boşluğu.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IMINE POLYMERS CONTAINING NAPHTHALENE UNIT

Fatma Zehra YENER

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Science and Engineering

Master of Science Thesis in Chemistry

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

27/06/2016, 54

In this study, Schiff base compounds were synthesized by condensation reaction of 4-hydroxy benzaldehyde, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde, 2-hydroxy benzaldehyde and 3-hydroxy-4-methoxy benzaldehyde with 1,5-naphthalene diamine. Then, imin polymers were synthesized by oxidative polycondensation reaction method using these Schiff bases. The structures of synthesized monomers and polymers were confirmed by FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR and UV-Vis measurements. The surface morphology of polymers were determined by SEM images. Molecular weights were illuminated with the GPC analysis. Optical properties of compounds were determined by UV-Vis and fluorescence spectroscopy measurements. Solid state conductivity measurements of polymers were made by the four point probe technique. Electrochemical properties of compounds were determined by CV analysis. All of the synthesized compounds were performed solubility tests in organic various solvents. Thermal properties were determined by TGA-DTA and DSC measurements.

Keywords: Schiff Base, Polyimines, Oxidative Polycondensation, Thermal Degradation, Band Gap.

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAV SONUÇ FORMU ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI iii
TEŞEKKÜR iv
SİMGELER VE KISALTMALAR v
ÖZET vii
ABSTRACT viii
İÇİNDEKİLER ix
ŞEKİLLER DİZİNİ xi
ÇİZELGELER DİZİNİ xiii
BÖLÜM 1
GİRİŞ 1
BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 3
2.1. Schiff Bazı ve Polimerleri 3
BÖLÜM 3
MATERYAL VE METOT 11
3.1. Materyaller 11
3.1.1. Kullanılan Kimyasallar 11
3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Teknikleri 11
3.2. Yöntem 13
3.2.1. 4HBAN Bileşiğinin Sentezi 13
3.2.2. P-4HBAN Bileşiğinin Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu 13
3.2.3. 2HNAN Bileşiğinin Sentezi 14
3.2.4. P-2HNAN Bileşiğinin Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu 14
3.2.5. 2HBAN Bileşiğinin Sentezi 15
3.2.6. P-2HBAN Bileşiğinin Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu. 15
3.2.7. 3H4MBAN Bileşiğinin Sentezi 16
3.2.8. P-3H4MBAN Bileşiğinin Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu…..…16
BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA 17
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Analizleri 17
4.1.1. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları 17
4.1.1.1. 4HBAN ve P-4HBAN'nin FT-IR Spektrumları. 17
4.1.1.2. 2HNAN ve P-2HNAN'nin FT-IR Spektrumları. 18

4.1.1.3. 2HBAN ve P-2HBAN'nin FT-IR Spektrumları. 19
4.1.1.4. 3H4MBAN ve P-3H4MBAN'nin FT-IR Spektrumları 20
4.1.2. Sentezlenen Bileşiklerin ^{1}H-NMR Spektrumları 22
4.1.2.1. 2HNAN ve P-2HNAN'nin 1H-NMR Spektrumları..... 22
4.1.2.2. 2HBAN ve P-2HBAN'nin 1H-NMR Spektrumları 23
4.1.2.3. 4HBAN ve P-4HBANAN'nin 1H-NMR Spektrumları. 25
4.1.2.4. 3H4MBAN ve P-3H4MBAN'nin ^{1}H-NMR Spektrumları..……..26
4.1.2. Sentezlenen Bileşiklerin ^{13}C-NMR Spektrumları 28
4.1.3.1. 2HBAN ve P-2HBAN'nin ^{13}C-NMR Spektrumları……...28
4.1.3.2. 2HNAN ve P-2HNAN'nin ^{13}C-NMR Spektrumları……..29
4.1.3.3. 4HBAN ve P-4HBANAN'nin ^{13}C-NMR Spektrumları……..…...31
4.1.3.4. 3H4MBAN ve P-3H4MBAN'nin ^{13}C-NMR Spektrumları ……...33
4.2. Termal Analizler 35
4.2.1. Sentezlenen Schiff Bazı ve Polimerlerin TG, DTG ve DTA Analizleri 35
4.22. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri 40
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi 41
4.3.1. Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Ölçümleri ……..…..……...41
4.3.2. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri 44
4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi 46
4.5. Sentezlenen Bileşiklerin Çözünürlük Testleri…….……48
4.6. Sentezlenen Bileşiklerin GPC Analizi…….……49
4.6. Sentezlenen Bileşiklerin Yüzey Morfolojisi (SEM) Görüntüleri……50
BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER..... 52
KAYNAKLAR 53
EKLER ……...I
EK 1. Tezden Yayınlanan Uluslararası Bildiri……...…III
ÖZGEÇMİŞ IV

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Schiff bazı sentezi....3
Şekil 2.2. Polimer sentezi....3
Şekil 2.3. Sentezlenen bileşiklerin floresans spektrumları....4
Şekil 2.4. Polimer sentezi....5
Şekil 2.5. Sentezlenen bileşiklerin XRD spektrumları....6
Şekil 2.6. Sentezlenen bileşiklerin TG analiz spektrumları....6
Şekil 2.7. AN ve PAN FT-IR spektrumu....7
Şekil 2.8. AN ve PAN H-NMR spektrumu....7
Şekil 2.9. AN ve PAN floresans spektrumu....8
Şekil 2.10. AN ve PAN TG, PAN DSC grafikleri....8
Şekil 2.11. 4-amino 2-metilkinolinin polimerizasyon şeması....9
Şekil 2.12. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vıs analiz spektrumları....9
Şekil 2.13. Sentezlenen Schiff bazlarının ve polimerlerin emisyon spektrumları....10
Şekil 3.1. 4HBAN bileşiğinin sentezi....13
Şekil 3. 2. P-4HBAN bileşiğinin sentezi....13
Şekil 3..3. 2HNAN bileşiğinin sentezi....14
Şekil 3.4. P-2HNAN bileşiğinin sentezi....15
Şekil 3.5. 2HBAN bileşiğinin sentezi....15
Şekil 3.6. P-2HBANbileşiğinin sentezi....16
Şekil 3.7. 3H4MBAN bileşiğinin sentezi....16
Şekil 3.8. P-3H4MBAN bileşiğinin sentezi....17
Şekil 4.1. 4HBAN ve P-4HBAN bileşiklerinin FT-IR spektrumları....19
Şekil 4.2. 2HNAN ve P-2HNAN bileşiklerinin FT-IR spektrumları....20
Şekil 4.3. 2HBAN ve P-2HBAN bileşiklerinin FT-IR spektrumları....21
Şekil 4.4. 3H4MBAN ve P-3H4MBAN bileşiklerinin FT-IR spektrumları....21
Şekil 4.5. 2HNAN bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu....22
Şekil 4.6. P-2HNAN bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu....23
Şekil 4.7. 2HBAN bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu....24
Şekil 4.8. P-2HBAN bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu....24
Şekil 4.9. 4HBAN bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu....25
Şekil 4.10. P-4HBAN bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu....26
Şekil 4.11. 3H4MBAN bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu....27
Şekil 4.12. P-3H4MBAN bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu....27
Şekil 4.13. 2HBAN bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu....28
Şekil 4.14. P-2HBAN bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu....29
Şekil 4.15. 2HNAN bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu....30
Şekil 4.16. P-2HNAN bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu....30
Şekil 4.16. 4HBAN bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu....31
Şekil 4.16. P-4HBAN bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu....32
Şekil 4.16. 3H4MHBAN bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu....33
Şekil 4.16. P-3H4MHBAN bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu....34
Şekil 4.13. 4HBAN bileşiğinin termal analiz eğrileri....35
Şekil 4.14. P-4HBAN bileşiğinin termal analiz eğrileri....36
Şekil 4.15. 2HNAN bileşiğinin termal analiz eğrileri....37
Şekil 4.16. P-2HNAN bileşiğinin termal analiz eğrileri....37
Şekil 4.17. 2HBAN bileşiğinin termal analiz eğrileri....38
Şekil 4.18. P-2HBAN bileşiğinin termal analiz eğrileri....38
Şekil 4.19. 3H4MBAN bileşiğinin termal analiz eğrileri....39

Şekil 4.20. P-3H4MBAN bileşiğinin termal analiz eğrileri 40
Şekil 4.21. Sentezlenen polimerlerin DSC eğrileri……..…41
Şekil 4.22. 4HBAN ve P-4HBAN bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları..... 42
Şekil 4.23. 2HNAN ve P-2HNAN bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları 42
Şekil 4.24. 2HBAN ve P-2HBAN bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları..... 43
Şekil 4.25. 3H4MBAN ve P-3H4MBAN bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları……..…43
Şekil 4.26. 4HBAN ve P-4HBAN bileşiklerinin floresans spektrumlar ı……..... 45
Şekil 4.27. 2HNAN ve P-2HNAN bileşiklerinin floresans spektrumları ..... …..45
Şekil 4.28. 2HBAN ve P-2HBAN bileşiklerinin floresans spektrumları …….……45
Şekil 4.29. Schiff bazları ve polimerlerinin CV grafikleri …….…….47
Şekil 4.30. P-4HBAN bileşiğinin SEM görüntüleri …….50
Şekil 4.31. P-2HNAN bileşiğinin SEM görüntüleri …….……50
Şekil 4.32. P-2HBAN bileşiğinin SEM görüntüleri ……..…51
Şekil 4.33. P-3H4MBAN bileşiğinin SEM görüntüleri ……...51

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 4.1. Polimerlere ait DSC verilerinin karşılaştırılması……....41
Çizelge 4.2. Schiff bazı bileşikleri ve polimerlerine ait $\lambda_{max,}$ λ_{onset} ve E_g değerler……..44
Çizelge 4.3. Sentezlenen polimerlere ait floresans ölçüm verileri…….……46
Çizelge 4.4. Sentezlenen bileşiklere ait elektrokimyasal analiz sonuçları …….48
Çizelge 4.5. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testleri ……..….49
Çizelge 4.6. Sentezlenen bileşiklerin GPC analizi verileri ……49

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Polimerler kısa tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli yüksek molekül kütleli bileşiklerdir. Çok sayıda tekrarlanan "mer" veya "monomer" adı verilen basit birimlerden oluşur. Polimerler, günlük yaşantımızın her alanında yaygın olarak kullandığımız plastik, kauçuk, sentetik lif, boyalar, yapıştırıcılar gibi malzemelerin üretiminde kullanılan girdilerdir (Saçak, 1998).

Schiff bazları bir aldehit veya ketonun primer aminle kondenzasyonu sonucu kolaylıkla oluşur. Azot atomları üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftleri sayesinde metaller ile kompleks oluşturmaktadır. Schiff bazları ilk defa 1864 yılında Alman bilim adamı Adam Schiff tarafından sentezlenmiştir. Amonyak, aldehit ve ketonlara etkiyerek bir katılma-ayrılma tepkimesi veren bir nükleofildir. Tepkime asitle katalizlenir. Ürün (C=N) grubu içeren bir bileşik olup imin bileşikleri adını alır (Fessenden ve Fessenden, 1990).

Son zamanlarda konjuge yapılı sistemler içeren Schiff bazı polimerleri üzerine yapılan araştırmaların sayısı hız kazanmıştır. Bu tip polimerler bağ yapabilme özelliklerinden dolayı özel malzemelerin sentezlenmesine yardımcı olmaktadır (Grigoras 1997). Özellikle aromatik yapılı monomerlerden sentezlenen polimerler yarı iletken özellik göstermektedirler. Yarı iletken karakterli konjuge polimerlerin kullanım alanlarından biri polimerik tabanlı sensörlerdir (Bai ve Shi, 2007). Bu sensörlerin çalışma prensibi tayin edilecek analitle etkileşime giren polimerin iletkenlik, optiksel veya elektrokimyasal özelliklerinde meydana gelen değişimlerin belirlenmesine dayanmaktadır. Yarı iletken polimerler bu sayede gaz sensörü, iyon seçici sensör, pH sensörü veya biyosensör olarak kullanılabilmektedir (Kaya ve Avcı, 2012).

Poliazometinler, poli-Schiff bazları veya poliiminler olarak da bilinirler. Bu polimerler için klasik sentez mekanizması öncelikle polikondenzasyon reaksiyonları temeline dayanır. Dialdehit ya da diketonlar diaminler ile kondenzasyon reaksiyonuna girerek Schiff bazı polimerlerini oluştururlar. Meydana gelen polimerlerin organik çözücülerdeki çözünürlükleri zayıf olmasına rağmen termal özellikleri oldukça iyidir ve birçok sahada kullanılmaktadırlar. Bu moleküllerin yapılarındaki konjugasyon ve çok sayıdaki aromatik heterosiklik halka nedeniyle termal dayanımı ve iletkenliği oldukça yüksektir. Şu anda bu tarz polimerler ve onların türevleri ferromanyetik materyallerde,

kondüktörlerde, yeni kompozit ve fotoelektronik maddelerde, manyetik rezonans görüntülemede potansiyel parlaklık ayarlayıcı olarak kullanılmaktadır.

Poliiminler ve türevlerinin yukarıda anlatılan özellikleri göz önüne alınarak yapılan bu çalışmada;

I. 1,5-naftalen diamin ile 4-hidroksi benzaldehit, 2-hidroksi-1-naftaldehit, 2-hidroksi benzaldehit ve 3-hidroksi 4-metoksi benzaldehit bileşiklerinin etkileşimi sonucu imin yapısına sahip polifenol türlerinin sentezi gerçekleştirildi.

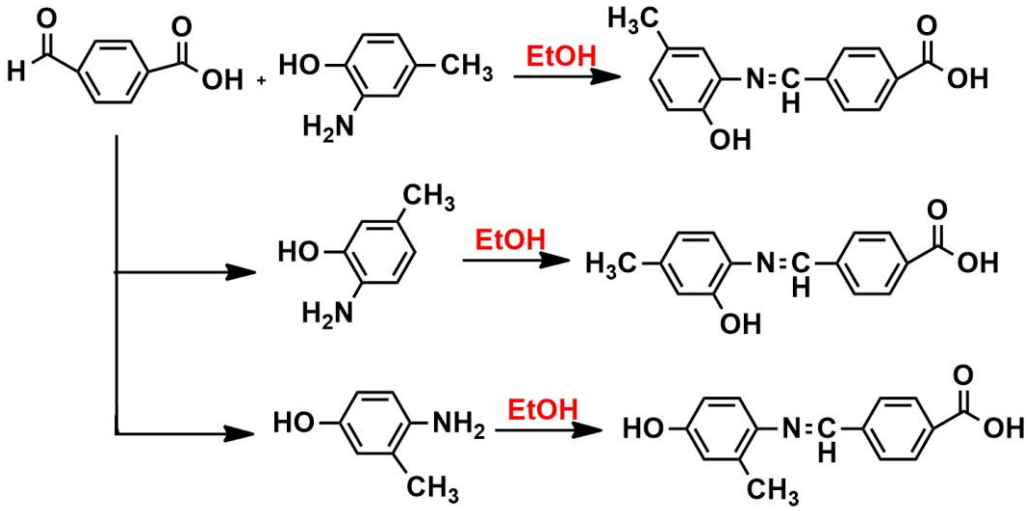
II. Sentezlenen hidroksi fonksiyonlu Schiff bazlarından yükseltgen olarak NaOCl kullanılarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları gerçekleştirildi.

III. Hazırlanan imin polimerlerinin fenollerin yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR ve UV-Vis spektral yöntemleriyle aydınlatıldıktan sonra; sentezlenen bileşiklerin yapısal özellikleri incelendi. Bu bağlamda; termal, optik, floresans ve elektrokimyasal davranışları incelendi.

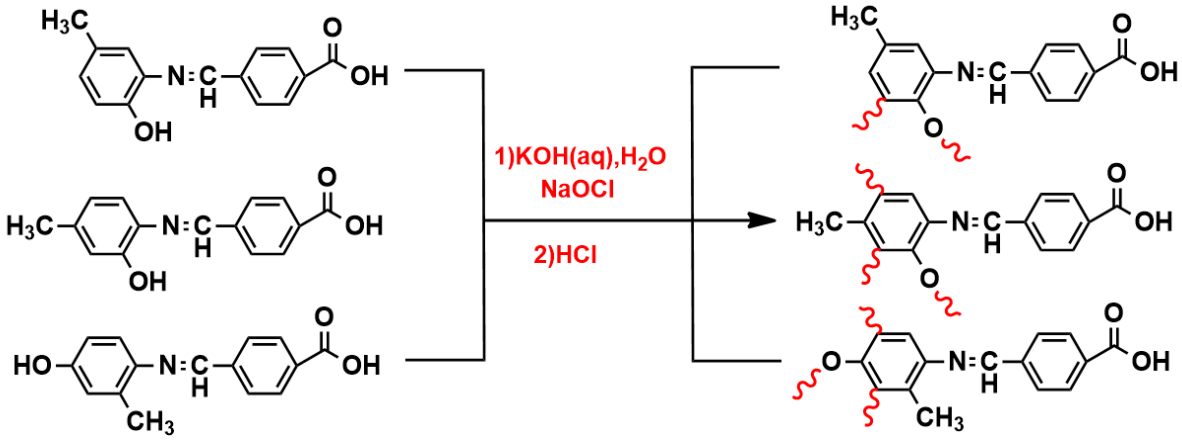
BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1.Schiff Base ve Polimerleri

2015 yılında Kaya ve arkadaşları tarafından, farklı konumlardaki metil grubu içeren bir dizi Schiff bazı sentezlenmiştir. Sentezlenen monomerler, oksidan olarak NaOCl kullanılarak sulu alkali ortamda oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile polimer türevlerine dönüştürülmüştür. Sentezlenen Schiff bazları ve polimerlerin reaksiyon şeması Şekil 2.1. ve Şekil 2.2' de verilmiştir.



Şekil 2.1. Schiff Base sentezi

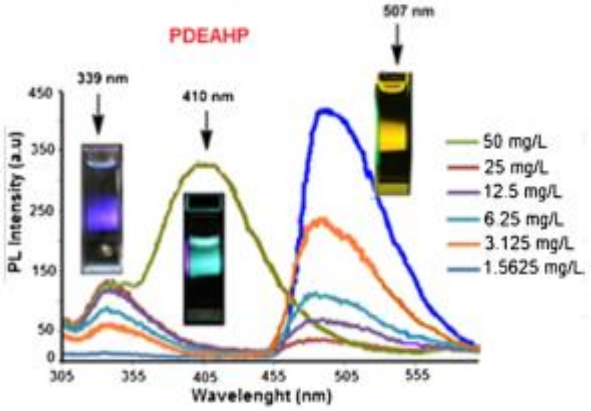


Şekil 2.2. Polimer sentezi

Sentezlenen bileşiklerin yapıları FTIR, UV-VIS, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR analizleri ile aydınlatılmıştır. Polimerlerin moleküler ağırlığı boyut dağılım kromatografi analizi

(SEC) ile tayin edilmiştir. Sentezlenen maddelerin elektrokimyasal ve optik bant boşlukları sırasıyla CV (Döngüsel voltametri) ve UV-Vis teknikleri kullanılarak hesaplanmıştır. Sentezlenen polimerlerin katı halde doplanmış ve doplanmamış olarak iletkenlikleri incelendi. (Kaya ve ark., 2015a)

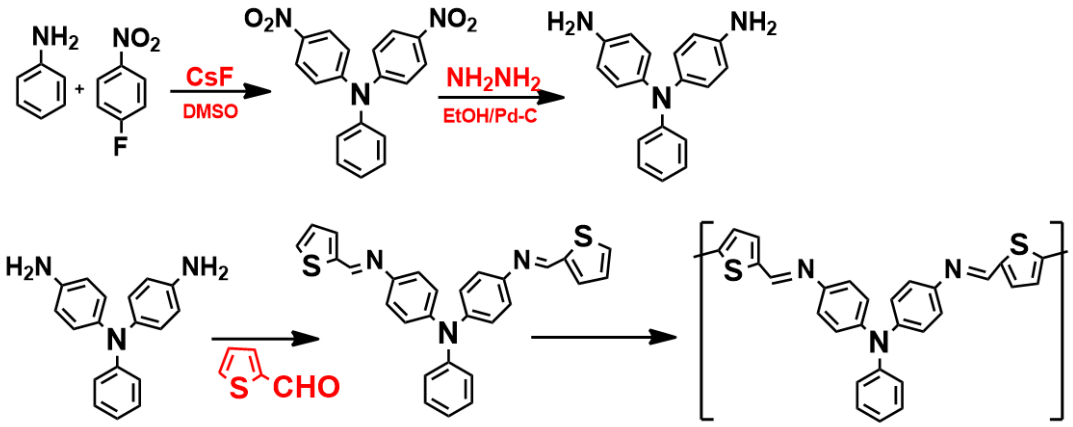
2015 yılında Kaya ve arkadaşları tarafından oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile yeni çok renkli Schiff bazı polimerleri sentezlenmiştir. Bileşiklerin yapıları ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR ve UV-Vis spektral ölçümleriyle aydınlatılmıştır. Bileşiklerin floresans ölçümleri farklı çözücüler ile yapılmıştır. Floresans spektrumunda çözücü konsantrasyonları üzerinde etkisi incelenmiştir ve sentezlenen bu bileşikler için kuantum verimi hesaplanmıştır. Polimerlerin termal karakterizasyonları TG-DTA ve DSC analizleri ile aydınlatılmıştır. Floresans spektrumları Şekil 2.3' te verilmiştir.



Şekil 2.3. Sentezlenen bileşiklerin floresans spektrumları

Farklı konsantrasyonlarda çözücü kullanılarak polimerler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Floresans analizinden, sentezlenen polimerin beyaz ışık yaydığı gözlemlenmiştir. Öte yandan Polimerin farklı dalga boylarında çok renkli emisyon davranışı gösterdiği ve polimerin mavi, yeşil ve sarı renkler yaydığı gözlemlenmiştir. (Kaya ve ark., 2015)

2014 yılında C.O. Sánchez ve arkadaşları tarafından içerisinde tiyofen ve trifenilamin grubu içeren Schiff bazı polimerleri sentezlenmiştir. Polimer sentezi için susuz $CHCl_3$ ortamında oksitleyici olarak $FeCl_3$ kullanılarak oksidatif polimer sentezini gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon şeması Şekil 2.4' te verilmiştir.



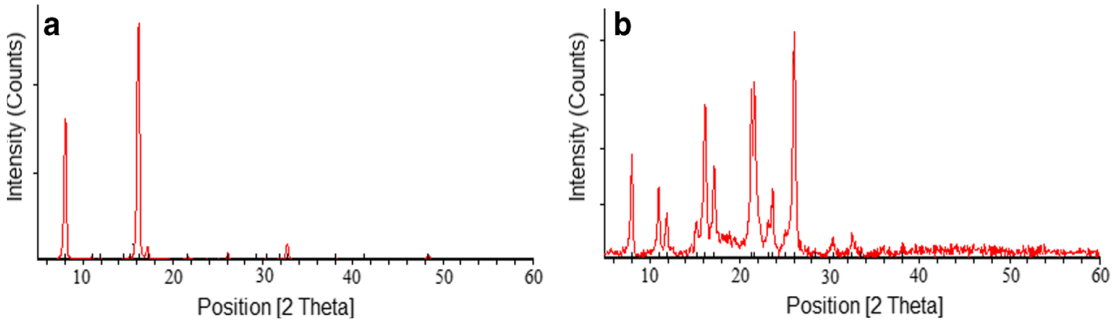
Şekil 2.4. Polimerlerin sentezi

Trifenilamin grubu içeren Schiff bazı polimerlerini çeşitli spektroskopik teknikler kullanarak sentezlenilmiş ve karakterize edilmiştir. PTPA' in (poli trifenil amin) 546.5 °C ta %13 kütle kaybı gözlemlenmiş olup yüksek termal kararlılığa sahip olduğu tespit edilmiştir.

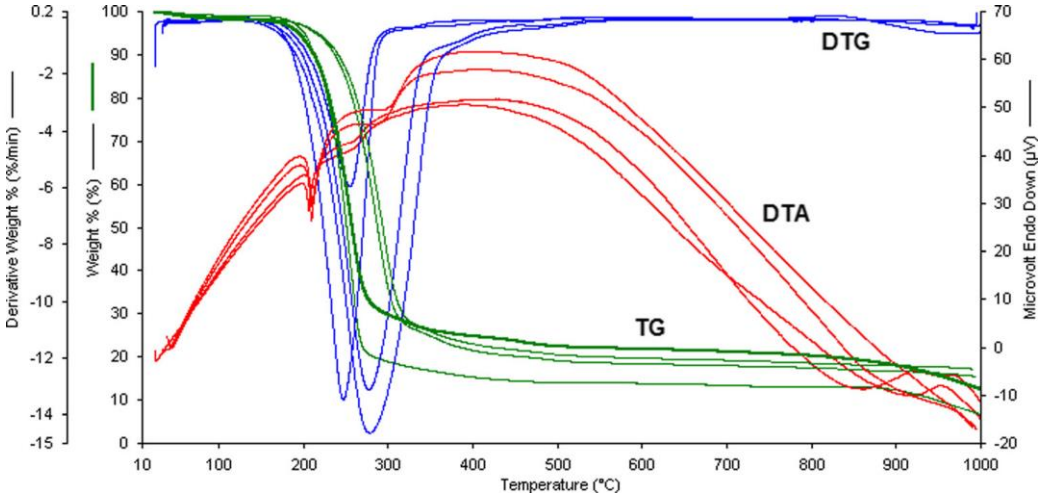
Floresans spektrumunda 300-550 nm dalga boyunda optik bant boşluğu 2.6 eV olarak bulunmuştur.

Ayrıca polimerin MoO_3 ve CuI Lewis asitleri ile kompleks formları oluşturulmuş ve absorpsiyon bandının IR emisyon aralığına kadar uzadığını tespit etmişlerdir. Çeşitli tampon tabaka yapıları ile İTO / CuI ile organik fotovoltaik cihazlar / PTPA / C_{60} / BCP / Al, İTO / MoO_3 / PTPA / C_{60} / BCP / Al ve İTO / MoO_3 / CuI / PTPA / C_{60} / BCP / Al çalışmalar yapılmıştır. Bu organik fotovoltaik cihazların güç dönüşüm verimleri hesaplanmıştır. Bu sonuç ile TPA içeren polimerlerin fotovoltaik cihazlarda kullanılabileceği gösterilmiştir (Sánchez ve ark., 2014).

2015 yılnda bir başka makalede ise, 8-amino-2-naftol'un (AN) polimerizasyonu ve karakterizasyonu çalışılmıştır. Bunun için, NaOCl ve hidroklorik asit çözeltisi (1.0 M), sırasıyla oksidan ve reaksiyon ortamı olarak kullanılmıştır. Oligomerin yapısı FTIR, UV-Vis ve 1H-NMR teknikleri ile aydınlatılmıştır. Oligomerin ortalama moleküler ağırlığı, büyüklükçe ayırma kromatografisi ile aydınlatılmıştır. Farklı dalga boylarında sentezlenen oligomer çeşitli emisyon davranışları göstermiştir. Termal analiz ve XRD verileri elde edilen oligomer yarı kristal formunda olduğu göstermiştir. Katı hal ayrışmaya ilişkin aktivasyon enerjisi diferansiyel ve entegral izotermal olmayan yöntem ve Kissinger prosedürler kullanılarak en düşük değer hesaplanmıştır. XRD spektrumları Şekil 2.5' te verilmiştir (Doğan ve ark.,2015).



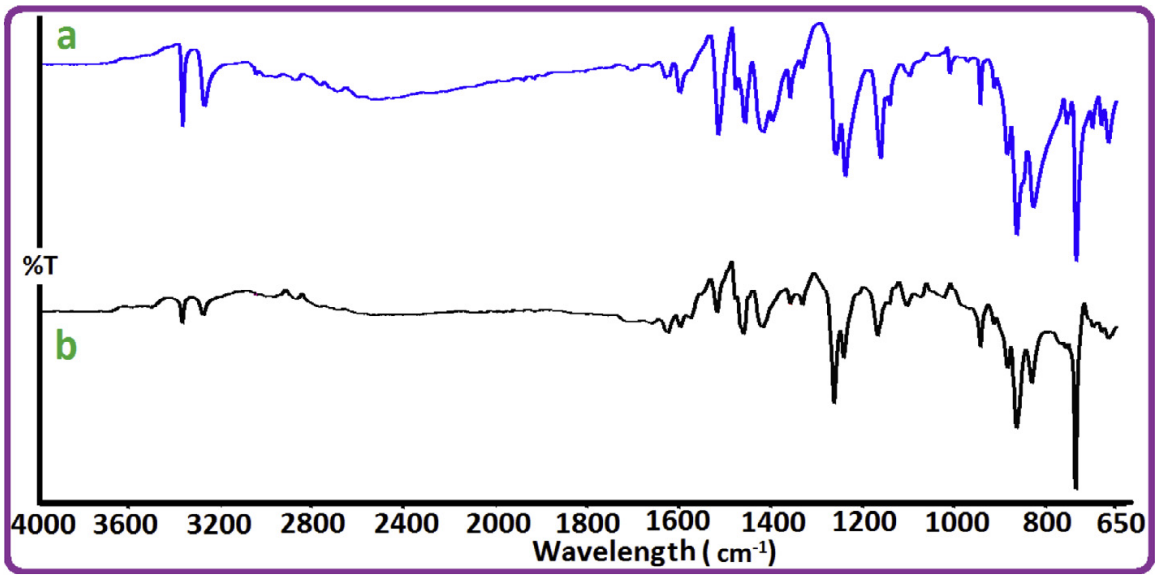
Şekil 2.5. Sentezlenen bileşiklerin XRD spektrumları



Şekil 2.6. Sentezlenen bileşiklerin TG analiz spektrumları

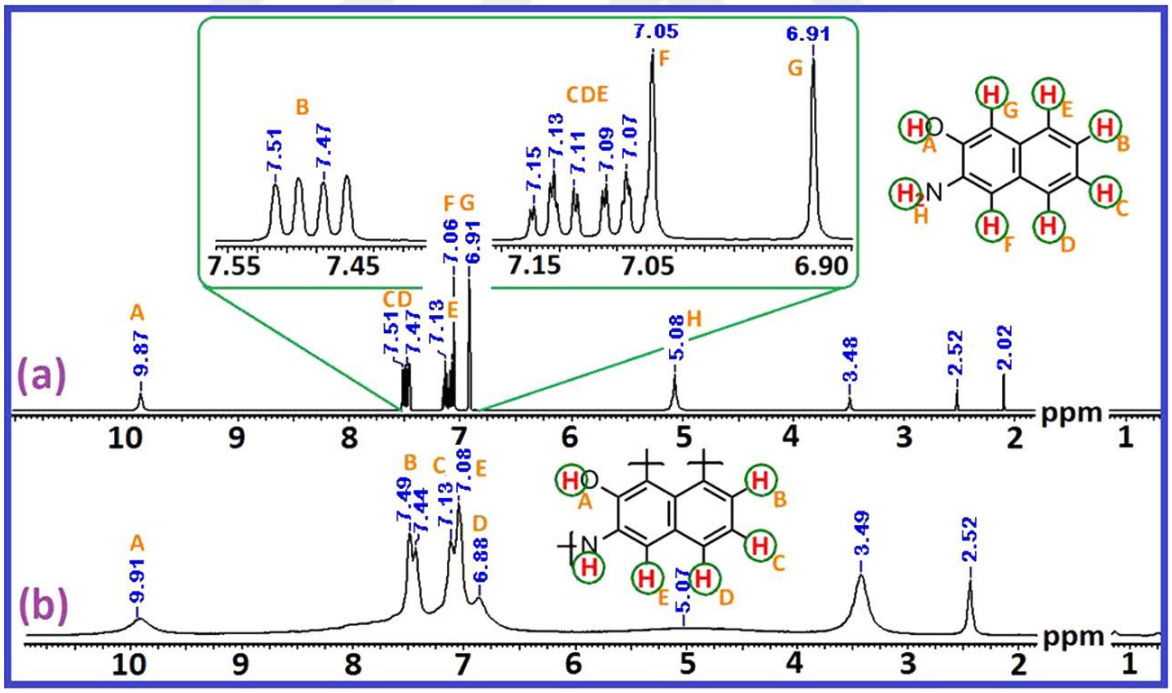
2015 yılında bir başka çalışmada KAYA ve arkadaşları, 3-amino-2-naftol (AN) bileşiğinin oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile polimerini sentezlemişlerdir. İki fonksiyonel gruba sahip (AN) bileşiği oksidant olarak NaOCl varlığında polimerizsyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen polimerin fiziksel ve kimyasal özellikleri aydınlatılmıştır. Bu özelliklerin belirlenmesinde; NMR, FT-IR, UV-Vis, GPC, Termogravimetrik analiz (TG), DSC, Taramalı elektron mikroskobu ve geçirimli elektron mikroskobu kullanılmıştır.

Sentezlenen bileşikteki fonksiyonel grupların belirlenmesi ve yapı analizinde ise FT-IR ölçümleri alınmıştır. Alınan FT-IR ölçümleri Şekil 2.7' de verilmiştir.

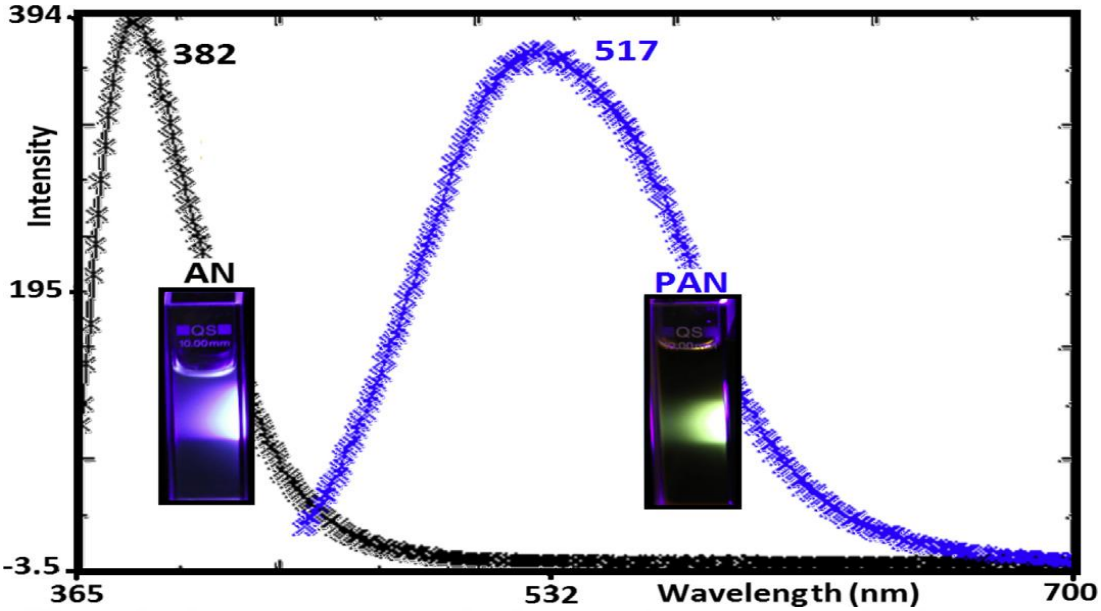


Şekil 2.7. AN (a) ve PAN' nin (b) FT-IR spektrumu

Sentezlenen bileşiğin yapı analizi NMR ölçümleri ile aydınlatılmıştır. NMR spektrumları Şekil 2.8' de ve floresans spektrumu Şekil 2.9' da verilmiştir.

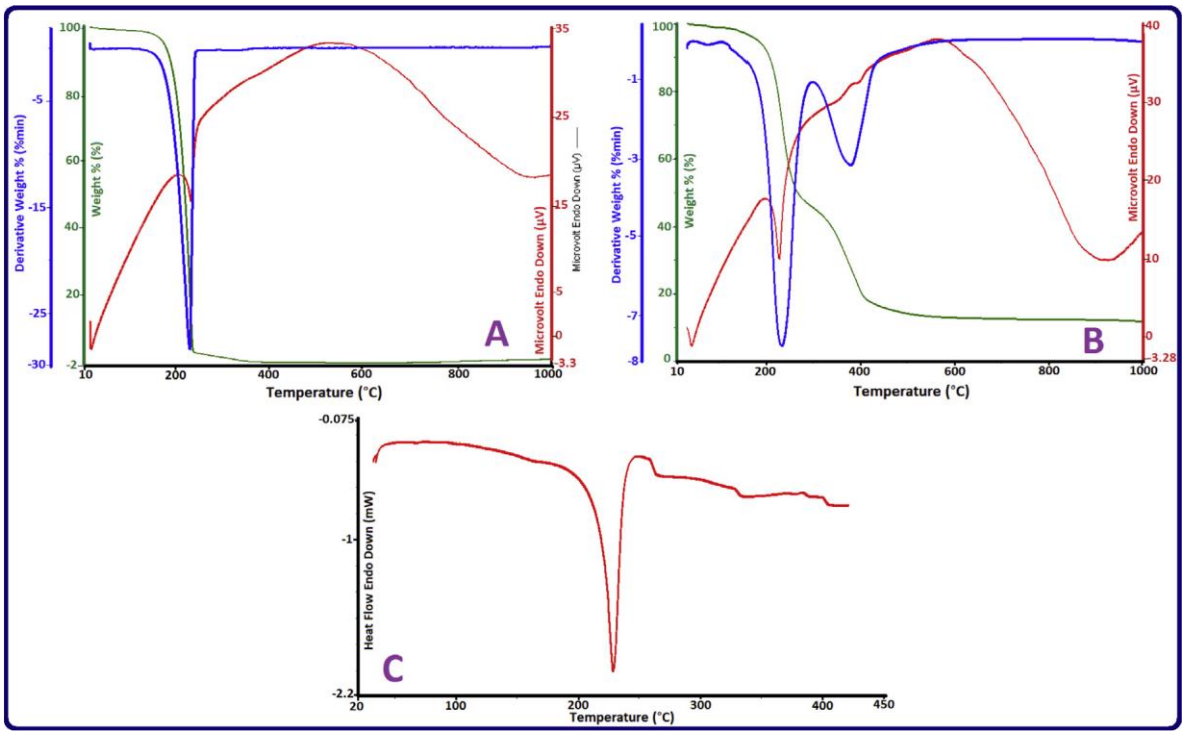


Şekil 2.8. AN (a) ve PAN nin H-NMR spektrumu



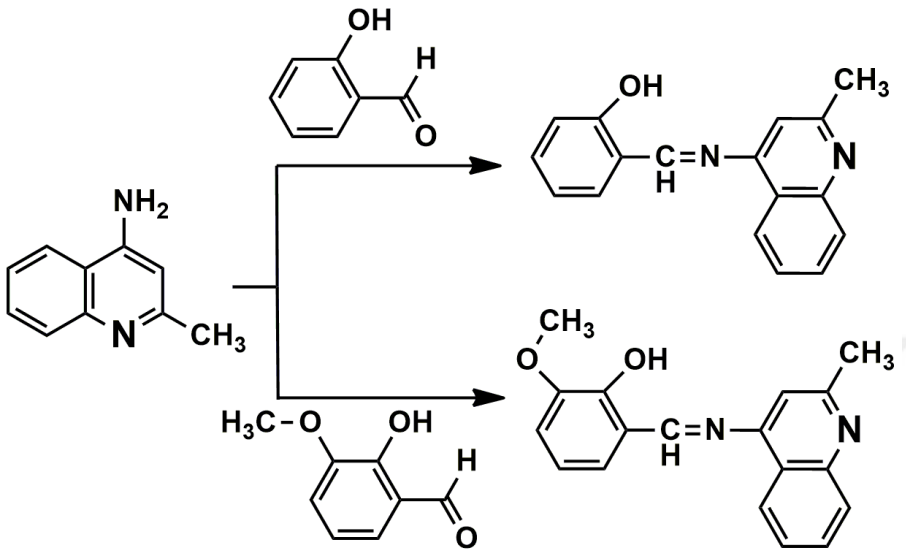
Şekil 2.9. AN ve PAN nin floresans spektrumu

TG analizi ile monomer ve polimerin bozunma sıcaklıkları, sıcaklıkla orantılı kütle kaybı ve kalıntı miktarları belirlenmiştir. DSC analizi ile de sentezlenen polimerin camsı geçiş sıcaklığı belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin TG ve DSC grafikleri Şekil 2.10' da verilmiştir (Kaya ve ark., 2015b).



Şekil 2.10. AN (A) ve PAN (B) nin TG, PAN nin DSC grafikleri

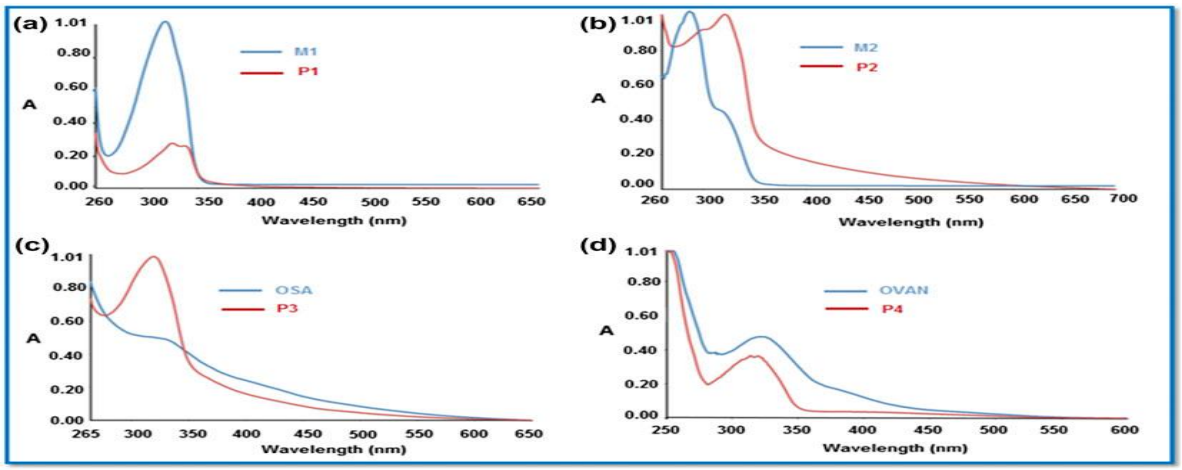
2015 yılında oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle polimer sentezi yapılan bir başka çalışmada ise Kaya ve arkadaşları 4-amino 2-metilkinolin bileşiği ve aromatik aldehitlerle imin bağı içeren polimerler sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. Reaksiyon şeması Şekil 2.11' de verilmiştir.



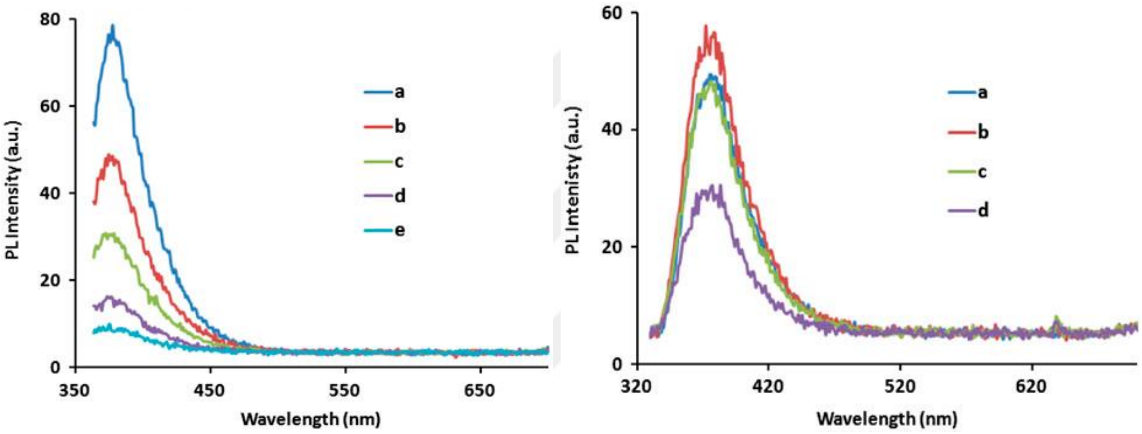
Şekil 2.11. 4-amino 2-metilkinolinin polimerizasyon şeması

Sentezlenen bileşiğin karakterizasyonu için NMR, FT-IR, UV-Vis, GPC, Termogravimetrik analiz (TG), DSC, Taramalı elektron mikroskobu ve geçirimli elektron mikroskobu kullanılmıştır.

Bu çalışmada imin polimerleri sentezlenilmiştir. Sentezlenen polimerlerin optik ve termal özellikleri aydınlatılmıştır. Bu sonuçlar, azometin-bazlı bileşikler ile konjuge polimerlerin morfolojik ve elektro-optik özellikleri tahmin etmek için kullanılabilecek önemli yapı aktivite ilişkilerini sağladığı belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrumları Şekil 2.12' de ve emisyon spektrumları ise Şekil 2.13' te verilmiştir (Kaya ve ark., 2015c).



Şekil 2.12. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis analiz spektrumları



Şekil 2.13. Sentezlenen Schiff bazlarının ve polimerlerin emisyon spektrumları

BÖLÜM 3
MATERYAL VE METOT

3.1. Materyaller

3.1.1. Kullanılan Kimyasallar

1,5-naftalen diamin, 4-hidroksi benzaldehit, 2-hidroksi-1-naftaldehit, 2-hidroksi benzaldehit ve 3-hidroksi 4-metoksi benzaldehit Merck firmasından temin edilip Schiff bazı monomerlerinin ve polimerlerin sentezinde kullanıldı. Oksidatif polimerizasyon sentezinde yükseltgen olarak kullanılan %30'luk sodyum hipoklorit çözeltisi, Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. DMF, DMSO, etanol ve metanol Sigma-Aldrich firmasından, etil asetat, hekzan, aseton, toluen ise Merck firmasından temin edildi. Döngüsel voltametri ölçümlerinde kullanılan Tetrabutilamonyumhekzaflorofosfat ($TBAPF_6$) ve GPC ölçümlerinde kullanılan kromatografik saflıktaki N,N-dimetilformamit (DMF) ise Fluka firmasından temin edildi.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Teknikleri

Sentez işlemleri esnasında hassas tartımlar için AND GF600 markalı elektronik terazi, karıştırma ve ısıtma işlemleri için IKA ve HEIDOLPH markalı manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar kullanıldı. Bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan cam malzemeler ve sentezlenen bileşiklerin ve kimyasal maddelerin kurutulmasında Memmert marka Etüv ve J.P. Selecta markalı vakum etüvü kullanıldı.

Sentezlenen tüm maddelerin yapısal karakterizasyonu için FT-IR (Fourier Transform İnfrared Spektrometre) spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum one, ATR örnekleme aksesuarlı cihaz ile alındı. Elde edilen bileşiklerin az miktarının kristal üzerine yerleştirilmesi ile ölçümler gerçekleştirildi. Alınan spektrumlardan sentezlenen ürünlerin fonksiyonel gruplarına ait pikler ile çıkış maddelerinin pikleri karşılaştırıldı.

Nükleer Magnetik Rezonans Spektrofotometresi ile sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ölçümleri, JEOL ^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO, $Si(Me)_4$ iç standart) ^{13}C-NMR (100,6 MHz, DMSO, $Si(Me)_4$ iç standart)] markalı cihaz kullanılarak Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi NMR Analiz Laboratuarı'nda alındı.

Sentezlenen polimerlerinin DMF çözücüsündeki floresans ölçümleri Shimadzu Spectrofluorophotometer RF-5301 PC cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. UV-Vis

spektrum ölçümleri ise Analytikjena Specord 210 cihazı ile quartz küvetler kullanılarak gerçekleştirildi.

Polimerlerin sayıca ortalama mol kütlesi (Mn), ağırlıkça ortalama mol kütlesi (Mw) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri Viskotek marka jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) kullanılarak gerçekleştirildi.

Sentezlenen bileşiklerin döngüsel voltamogramları CH Instruments 660 C Electrochemical Analyzer cihazı kullanılarak 20 mV/s'lik tarama hızıyla alındı. Ölçümler argon atmosferinde ve oda sıcaklığında alındı. Çalışma elektrodu olarak 2 mm çapında platin elektrot, karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak Ag^{+}/Ag kullanıldı. Schiff bazları ve polimerlerin döngüsel voltametrik ölçümleri için 0,1 M Tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat ($TBAPF_6$) içeren asetonitril (CH_3CN) çözeltisi kullanıldı. Elektrokimyasal HOMO, LUMO enerji seviyeleri ve elektrokimyasal band boşluğu değerleri (E'_g) yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden hesaplandı.

Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) ölçümleri için Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis cihazı kullanıldı. Sıcaklık 20-1000°C arasında, dakikada 10˚C'lik ısıtma hızı artışıyla, N_2 atmosferinde gerçekleştirildi. Polimerlerin DSC ölçümleri ise alüminyum kapsüller içersinde Perkin Elmer Pyris Sapphire DSC cihazı kullanılarak 30-400°C arasında, dakikada 10˚C'lik artışla, N_2 atmosferinde gerçekleştirildi.

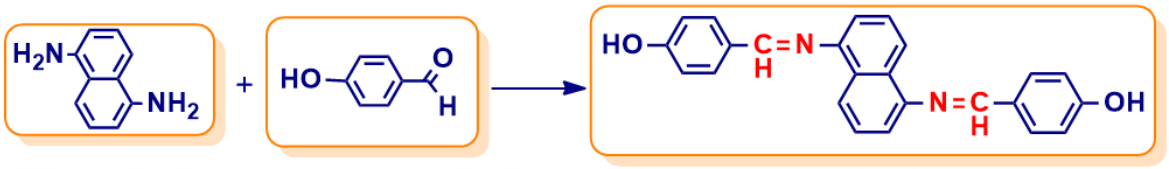
Katı halindeki maddeler altın kaplama işlemine tabi tutulduktan sonra yüzey görüntüleri (morfolojisi) JEOL JSM-7100F markalı Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanılarak alındı.

NMR ve SEM ölçümleri Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi' inde diğer tüm analiz ve ölçümler Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Polimer Sentez ve Analiz Laboratuarı'nda gerçekleştirildi.

3.2. Yöntem

3.2.1. 4HBAN Bileşiğinin Sentezi

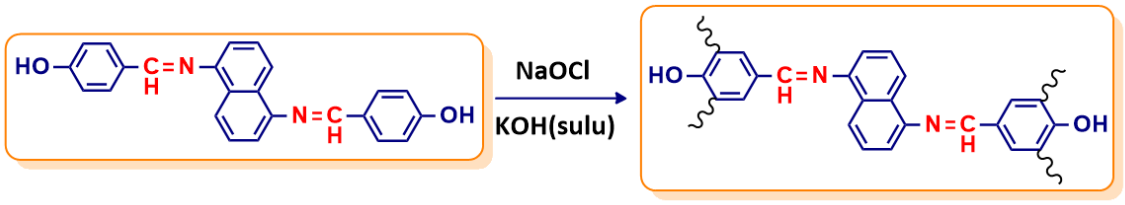
1,5-naftalen diamin (1,5NA) (0.158 g, 0.01 mol) ile 4-hidroksi benzaldehit (4HB) (0.244 g, 0.02 mol) 50 mL metanol içerisinde çözülerek 100 mL'lik bir balona alındı ve 6 saat boyunca oda sıcaklığında geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ortam sürekli karıştırıldı. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu 1,5 (4,4'-dihidroksi dibenziliden diamin) naftalen bileşiğinin sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.1).



Şekil 3.1. 4HBAN bileşiğinin sentezi

3.2.2. P-4HBAN Bileşiğinin Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu

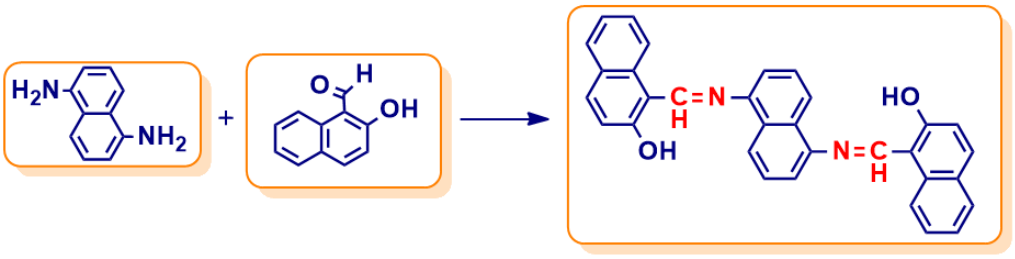
P-4HBAN 1,5(4,4'-dihidroksi dibenziliden diamin) naftalen'in oksidant olarak kullanılan NaOCl (%30'luk) ile sulu ortamdaki oksidatif polikondenzasyonuyla sentezlendi (Şekil 3.2). 4HBAN'den 0.342 g, 0.001 mol alınarak içerisinde 15 mL saf su ve sulu KOH çözeltisinin (0.001 mol, 4 mL) (1 M) bulunduğu 50 mL'lik üç boyunlu bir balon içerisinde çözdürüldü. Geri soğutucu, termometre ve oksidant (NaOCl) ilavesi için damlatma hunisi takılan reaksiyon balonu manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirildi. Belirli aralıklarla yükseltgeyici olarak 1 mL %30'luk NaOCl çözeltisi ortama ilave edildi. Reaksiyonlar 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyon sonrası çözeltiler 100 mL'lik beherlere alındı ve kullanılan baza eşdeğer miktarda (0.001 mol) 0.1 M'lık HCl çözeltisinden ilave edilerek ortam nötralleştirildi. Elde edilen polimerler 1-2 saat bekletilip oda sıcaklığına getirildikten sonra süzülerek suyu uzaklaştırıldı. Oluşan inorganik tuzların uzaklaştırılması için sıcak suyla üç kez yıkandı ve elde edilen ürünler vakum etüvünde 80°C'de 24 saat bekletilerek kurutuldu.



Şekil 3.2. P-4HBAN bileşiğinin sulu bazik ortamda NaOCl ile sentezi

3.2.3. 2HNAN Bileşiğinin Sentezi

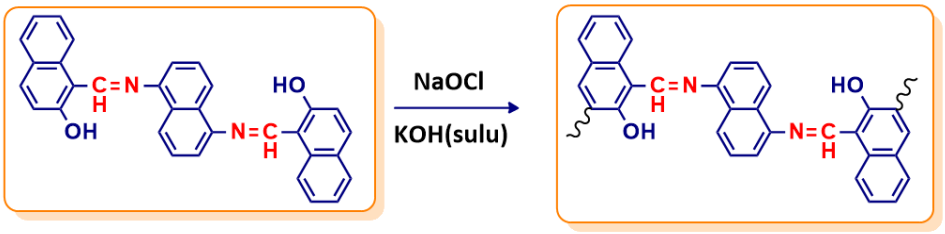
1,5-naftalen diamin (1,5NA) (0.158 g, 0.01 mol) ile 2-hidroksi-1-naftaldehit (2HN) (0.344 g, 0.02 mol) 50 mL metanol içerisinde çözdürülüp 6 saat boyunca oda sıcaklığında geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ortam sürekli karıştırıldı. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu 1,5 (2,2'-dihidroksi dinafteliden diamin) naftalen'in (2HNAN) sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.3).



Şekil 3.3. 2HNAN bileşiğinin sentezi

3.2.4. P-2HNAN Bileşiğinin Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu

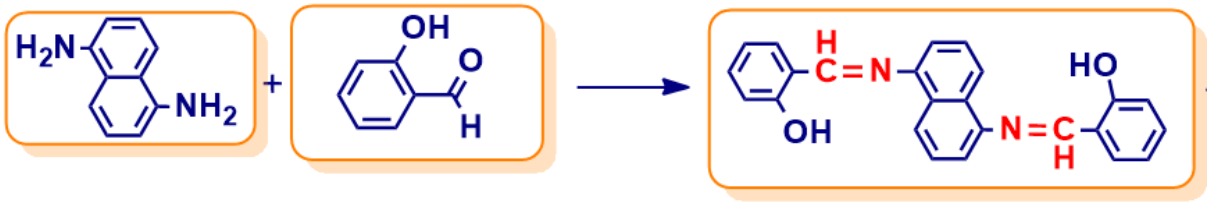
P-2HNAN 1,5 (2,2'-dihidroksi dinafteliden diamin) naftalen'in oksidant olarak kullanılan NaOCl (%30'luk) ile sulu ortamdaki oksidatif polikondenzasyonuyla sentezlendi (Şekil 3.4). 2HNAN'den 0.466 g, 0.001 mol alınarak sulu KOH çözeltisinin (0.001 mol, 4 mL) (1 M) bulunduğu 50 mL'lik bir balon içerisinde çözüldü. Geri soğutucu, termometre ve oksidant (NaOCl) ilavesi için damlatma hunisi takılan reaksiyon balonu manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirildi. Reaksiyonlar 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyon sonrası çözeltiler beherlere alındı ve kullanılan baza eşdeğer miktarda (0.001 mol) 0.1 M'lık HCl çözeltisinden ilave edilerek ortam nötralleştirildi. Elde edilen polimerler 1-2 saat bekletilip oda sıcaklığına getirildikten sonra süzülerek suyu uzaklaştırıldı. Oluşan inorganik tuzların uzaklaştırılması için sıcak suyla üç kez yıkandı ve elde edilen ürünler vakum etüvünde 80°C'de 24 saat bekletilerek kurutuldu.



Şekil 3.4. P-2HNAN bileşiğinin sentezi

3.2.5. 2HBAN Bileşiğinin Sentezi

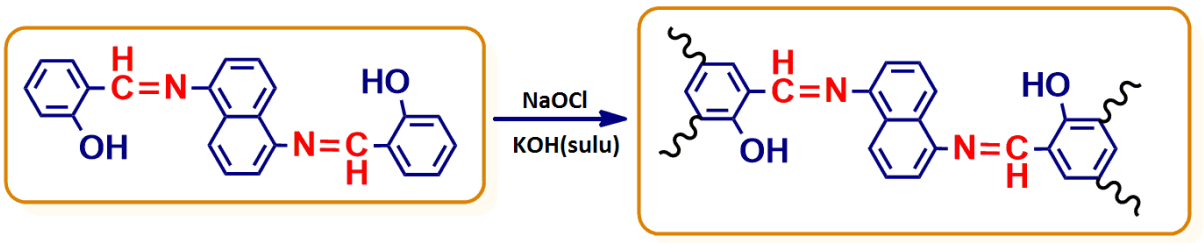
1,5-naftalen diamin (1,5NA) (0.158 g, 0.01 mol) ile 2-hidroksi benzaldehit (2HB) (0.244 g, 0.02 mol) 50 mL metanol içerisinde çözdürülerek 100 mL'lik bir balona alındı ve 6 saat boyunca oda sıcaklığında geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ortam sürekli karıştırıldı. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu 1,5(2,2'-dihidroksi dibenziliden diamin) naftalen sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.5).



Şekil 3.5. 2HBAN bileşiğinin sentezi

3.2.6. P-2HBAN Bileşiğinin Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu

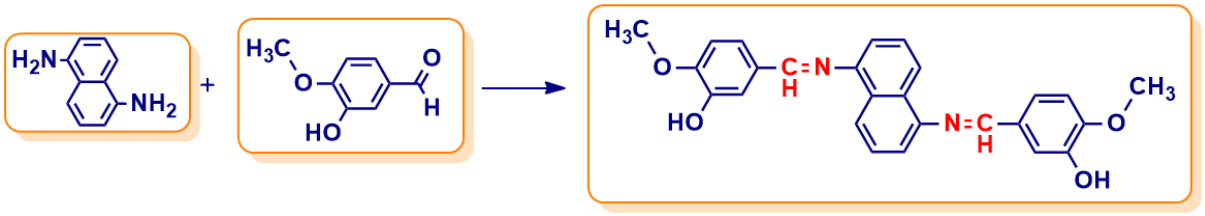
P-2HBAN 1,5(2,2'-dihidroksi dibenziliden daimin) naftalen'in oksidant olarak kullanılan NaOCl (%30'luk) ile sulu ortamdaki oksidatif polikondenzasyonuyla sentezlendi. 2HBAN'den 0.342 g, 0,001 mol alınarak sulu KOH çözeltisinin (0,001 mol, 4 mL) (1 M) bulunduğu 50 mL'lik bir balon içerisinde çözdürüldü. Geri soğutucu, termometre ve oksidant (NaOCl) ilavesi için damlatma hunisi takılan reaksiyon balonu manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirildi. Reaksiyonlar 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyon sonrası çözeltiler beherlere alındı ve kullanılan baza eşdeğer miktarda (0.001 mol) 0.1 M'lık HCl çözeltisinden ilave edilerek ortam nötralleştirildi. Elde edilen polimerler 1-2 saat bekletilip oda sıcaklığına getirildikten sonra süzülerek suyu uzaklaştırıldı. Oluşan inorganik tuzların uzaklaştırılması için sıcak suyla üç kez yıkandı ve elde edilen ürünler vakum etüvünde 80ºC'de 24 saat bekletilerek kurutuldu(Şekil3.6).



Şekil 3.6. P-2HBAN bileşiğinin sulu bazik ortamda NaOCl ile sentezi

3.2.7. 3H4MBAN Bileşiğinin Sentezi

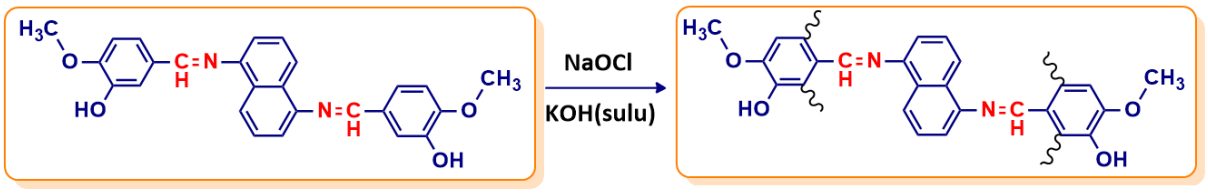
1,5-naftalen diamin (1,5NA) (0.158 g, 0.01 mol) ile 3-hidroksi 4-metoksi benzaldehit (3,4HMB) (0.306 g, 0.02 mol) 50 mL metanol içerisinde çözdürülerek 100 mL'lik bir balona alındı ve 6 saat boyunca oda sıcaklığında geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile ortam sürekli karıştırıldı. Kondenzasyon reaksiyonu sonucu 1,5(2,2'-dihidroksi dibenziliden daimin) naftalen sentezi gerçekleştirildi (Şekil 3.7).



Şekil 3.7. 3H4MBAN bileşiğinin sentezi

3.2.8. P-3H4MBAN Bileşiğinin Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu

P-3H4MBAN 1,5 (3,3'-dihidroksi 4,4'-dimetoksi dibenziliden diamin) naftalen'in oksidant olarak kullanılan NaOCl (%30'luk) ile sulu ortamdaki oksidatif polikondenzasyonuyla sentezlendi (Şekil 3.8). 3H4MBAN'den 0.414 g, 0.001 mol alınarak sulu KOH çözeltisinin (0.001 mol, 4 mL) (1 M) bulunduğu 50 mL'lik bir balon içerisinde çözdürüldü. Geri soğutucu, termometre ve oksidant (NaOCl) ilavesi için damlatma hunisi takılan reaksiyon balonu manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerine yerleştirildi. Reaksiyonlar 12 saat boyunca manyetik karıştırıcıyla karıştırılarak devam ettirildi. Reaksiyon sonrası çözeltiler beherlere alındı ve kullanılan baza eşdeğer miktarda (0.001 mol) 0.1 M'lık HCl çözeltisinden ilave edilerek ortam nötralleştirildi. Elde edilen polimerler 1-2 saat bekletilip oda sıcaklığına getirildikten sonra süzülerek suyu uzaklaştırıldı. Oluşan inorganik tuzların uzaklaştırılması için sıcak suyla üç kez yıkandı ve elde edilen ürünler vakum etüvünde 80°C'de 24 saat bekletilerek kurutuldu.



Şekil 3.8. P-3H4MBAN bileşiğinin sentezi

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Analizleri

4.1.1. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları

4.1.1.1. 4HBAN ve P-4HBAN'nin FT-IR Spektrumları

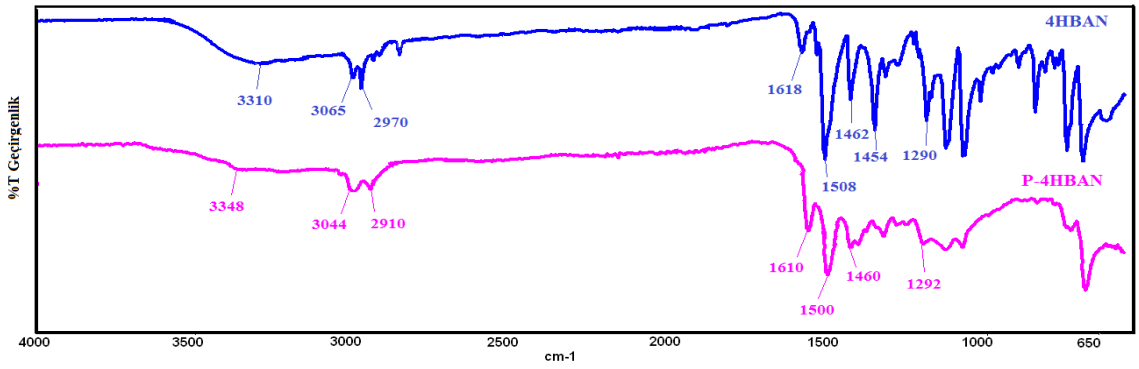
4HBAN ve P-4HBAN'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.1' de verildi.

4HBAN' nin IR spektrumuna bakıldığında –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansı 3310 cm^{-1} olduğu görüldü. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1508,1462 ve 1454 cm^{-1}' de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi ise 1290 cm^{-1}'de gözlendi. 3065 ve 2970 cm^{-1}' de aromatik C-H gerilme titreşimi görüldü. 1618 cm^{-1}' de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlendi.

P-4HBAN'nin IR spektrumunda polikonjuge yapı nedeniyle frekans değerlerinde bazı kaymalar gözlendi. Buna göre P- 4HBAN'ye ait spektrumda –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansı 3348cm^{-1}'de, halka içi C=C bağına ait gerilme titreşimi 1500 ve 1460 cm^{-1}'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1292 cm^{-1}'de, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimi 3044 cm^{-1} ve 2910 cm^{-1}'de, imin grubuna ait –C=N- gerilme titreşimi ise 1610 cm^{-1}'de gözlendi.

4HBAN'nin IR spektrumunda amin (-NH_2) grubuna ve aldehit karbonil (-C=O) grubuna ait pikler kaybolup onların yerine yeni imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi gözlendi. Buna göre 1,5NA'deki amin grubuyla 4HB'deki aldehit grubunun reaksiyonu sonucu 4HBAN'deki imin bağı oluştu. IR ölçümünde bu imin bağına ait karakteristik pikin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

Elde edilen P-4HBAN'nin IR spektrumundaki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin 1610 cm^{-1}'de, 4HBAN'deki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin ise 1618cm^{-1}'de gözlenmesi poliimin bileşiğinin oluştuğunu gösterir.



Şekil 4.1. 4HBAN ve P-4HBAN bileşiklerinin FT-IR spektrumları

4.1.1.2. 2HNAN ve P-2HNAN'nin FT-IR Spektrumları

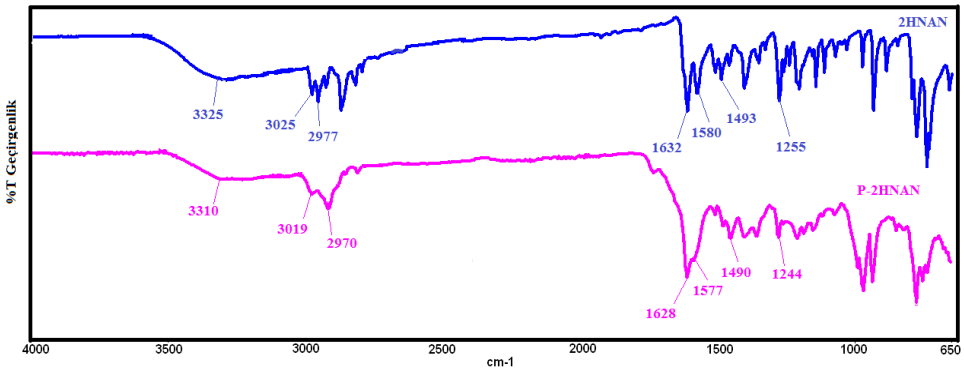
2HNAN ve P-2HNAN'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.2' de verildi.

2HNAN'nin IR spektrumuna bakıldığında –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansı 3325 cm^{-1} olduğu görüldü. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1580 ve 1493 cm^{-1}'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi ise 1255 cm^{-1}'de gözlendi. 3025 ve 2977 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimi gözlendi. 1632 cm^{-1}'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlendi.

P-2HNAN'nin IR spektrumunda polikonjuge yapı nedeniyle frekans değerlerinde bazı kaymalar görüldü. Buna göre P-2HNAN'ye ait spektrumda –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansları 3310 cm^{-1}'de, halka içi C=C bağına ait gerilme titreşimi 1577 ve 1490 cm^{-1}'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1244 cm^{-1}'de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3019 cm^{-1} ve 2970 cm^{-1}'de, imin grubuna ait –C=N- gerilme titreşimi ise 1628 cm^{-1}'de gözlendi.

2HNAN'nin IR spektrumunda amin grubuna ($-NH_2$) ait pikler ve aldehit karbonil grubuna (-C=O) ait pik kaybolup onların yerine yeni imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi gözlendi. Buna göre 1,5NA'deki amin grubuyla 2HB'deki aldehit grubunun reaksiyonu sonucu 2HNAN'deki imin bağı oluştu. IR ölçümlerinde bu imin bağına ait karakteristik pikin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

Elde edilen P-2HNAN'nin IR spektrumundaki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin 1628 cm^{-1}'de, 2HNAN'deki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin ise 1632 cm^{-1}'de gözlenmesi poliimin bileşiğinin oluştuğunu gösterir. Ayrıca hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı polimerizasyonun sonlanması sonucunda polimerde –OH fonksiyonel gruplarının varlığını gösterir.



Şekil 4.2. 2HNAN ve P-2HNAN bileşiklerinin FT-IR spektrumları

4.1.1.3. 2HBAN ve P-2HBAN'nin FT-IR Spektrumları

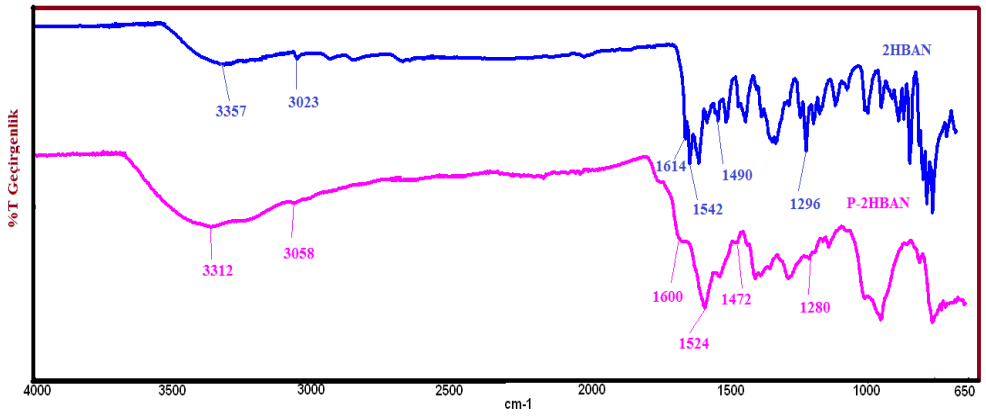
2HBAN ve P-2HBAN'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.3' de verildi.

2HBAN'nin IR spektrumuna bakıldığında –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansının 3357 cm^{-1} olduğu görüldü. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1542 ve 1490 cm^{-1}'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi ise 1296 cm^{-1}' de gözlendi. 3023 cm^{-1}' de aromatik C-H gerilme titreşimi gözlendi. 1614 cm^{-1}' de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlendi.

P-2HBAN'nin IR spektrumunda polikonjuge yapı nedeniyle frekans değerlerinde bazı kaymalar görüldü. Buna göre P-2HBAN'ye ait spektrumda –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansı 3312 cm^{-1} de, halka içi C=C bağına ait gerilme titreşimi 1524 ve 1472 cm^{-1}'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1280 cm^{-1}'de, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimi 3058'de, imin grubuna ait –C=N- gerilme titreşimi ise 1600 cm^{-1}'de gözlendi.

2HBAN'nin IR spektrumunda amin ($-NH_2$) grubuna ve aldehit karbonil (-C=O) grubuna ait pikler kaybolup onların yerine yeni imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi gözlendi. Buna göre 1,5NA'deki amin grubuyla 2HB'deki aldehit grubunun reaksiyonu sonucu 2HBAN'deki imin bağı oluştu. IR ölçümünde bu imin bağına ait karakteristik pikin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

Elde edilen P-2HBAN'nin IR spektrumundaki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin 1600 cm^{-1}'de, 2HBAN'deki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin ise 1614 cm^{-1}'de gözlenmesi poliimin bileşiğinin oluştuğunu gösterir. Ayrıca hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı polimerizasyonun sonlanması sonucunda polimerde –OH fonksiyonel gruplarının varlığını gösterir.



Şekil 4.3. 2HBAN ve P-2HBAN bileşiklerinin FT-IR spektrumları

4.1.1.4. 3H4MBAN ve P-3H4MBAN'nin FT-IR Spektrumları

3H4MBAN ve P-3H4MBAN'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumları Şekil 4.4' de verildi.

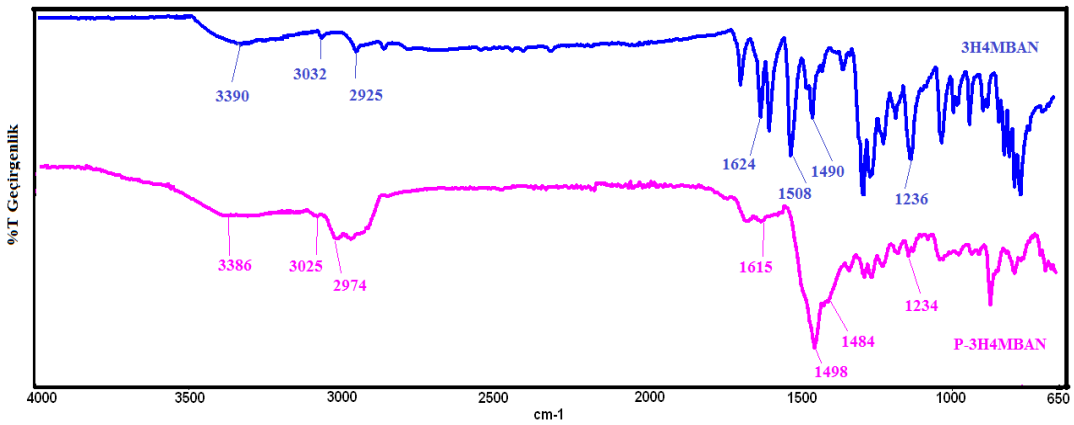
3H4MBAN'nin IR spektrumuna bakıldığında –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansı 3390 cm^{-1} olduğu gözlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1508 ve 1490 cm^{-1}'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi ise 1236 cm^{-1}'de gözlendi. 3032 cm^{-1}'de aromatik C-H gerilme titreşimi, 2925 cm^{-1}'de $–CH_3$ grubuna ait alifatik C-H gerilme titreşimi gözlendi. 1624 cm^{-1}'de ise imin bağına ait karakteristik pik gözlendi.

P-3H4MBAN'nin IR spektrumunda polikonjuge yapı nedeniyle frekans değerlerinde bazı kaymalar görüldü. Buna göre P-3H4MBAN'ye ait spektrumda –OH grubuna ait gerilme ve eğilme titreşim frekansı 3386 cm^{-1}'de, halka içi C=C bağına ait gerilme titreşimi 1498 ve 1484 cm^{-1}'de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1234 cm^{-1}'de, aromatik ve alifatik C-H gerilme titreşimi 3025 cm^{-1} ve 2974 cm^{-1}'de, imin grubuna ait –C=N- gerilme titreşimi ise 1615 cm^{-1}'de görülmektedir.

3H4MBAN'nin IR spektrumunda amin grubuna ($-NH_2$) ait pikler ve aldehit karbonil grubuna (-C=O) ait pik kaybolup onların yerine yeni imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi gözlendi. Buna göre 1,5AN'deki amin grubuyla 3,4HMB'deki aldehit grubunun reaksiyonu sonucu 3H4MBAN'deki imin bağı oluştu. IR ölçümlerinde bu imin bağına ait karakteristik pikin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

Elde edilen P-3H4MBAN'nin IR spektrumundaki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin 1615 cm^{-1}'de, 3H4MBAN'deki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin ise 1624 cm^{-1}'de gözlenmesi poliimin

bileşiğinin oluştuğunu gösterir. Ayrıca hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı polimerizasyonun sonlanması sonucunda polimerde –OH fonksiyonel gruplarının varlığını gösterir.



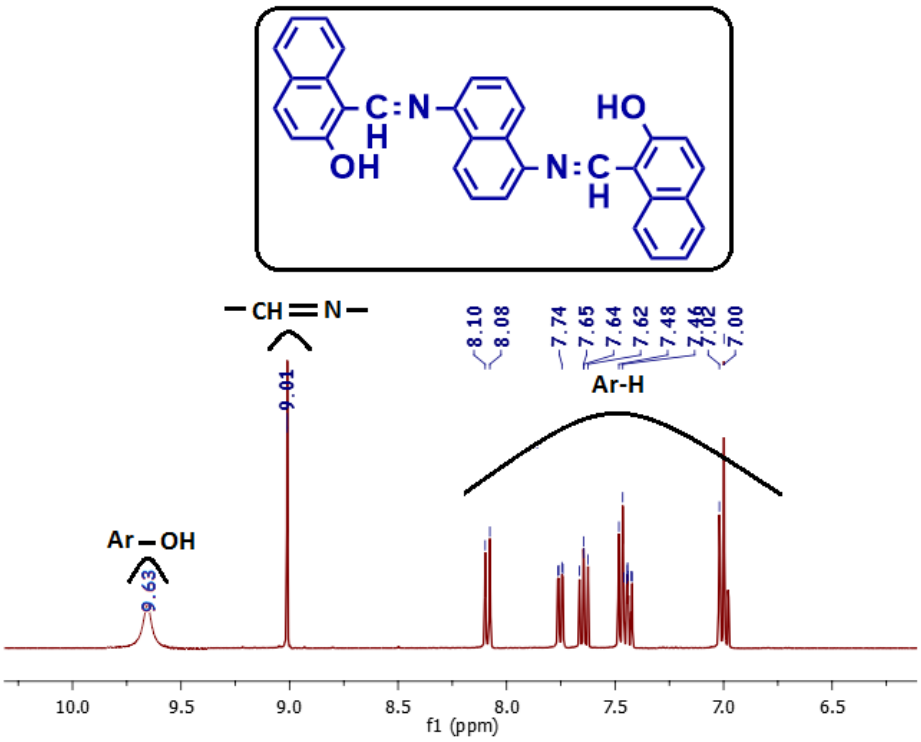
Şekil 4.4. 3H4MBAN ve P-3H4MBAN bileşiklerinin FT-IR spektrumları

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

4.1.2.1. 2HNAN ve P-2HNAN'nin ^{1}H-NMR Spektrumları

2HNAN ve P-2HNAN'nin ^{1}H-NMR spektrumu JEOL NMR-400 MHz cihazıyla 25˚C'de çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Sentezlenen bileşiklere ait ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 4.5 ve 4.6'da verildi.

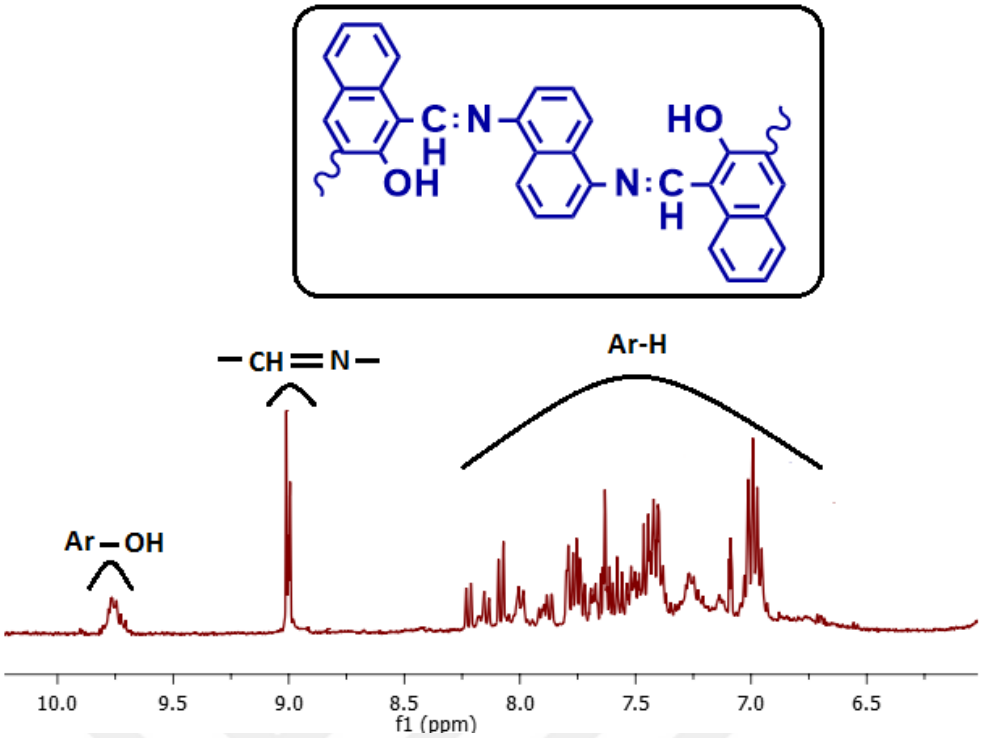
2HNAN'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki –OH grubuna ait bant 9.63 ppm'de (tekli, 1H), -CH=N grubuna ait bant 9.01 ppm'de (tekli, 1H), aromatik protonlar ise 8.10 ppm'de (ikili, 1H), 7.74 ppm'de (ikili, 1H), 7.65 ppm'de (üçlü, 1H), 7.48 ppm'de (çoklu, 1H), 7.00 ppm'de (üçlü, 1H), olarak gözlendi. 2HNAN'nin ^{1}H-NMR spektrumunda imin grubuna ait bir pikin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterdi.



Kimyasal Kayma (ppm)

Şekil 4.5. 2HNAN bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

P-2HNAN'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki –OH grubuna ait bant 9.75 ppm'de (tekli, 1H), -CH=N grubuna ait bant 8.98 ppm'de (tekli, 1H), aromatik protonlar ise 8.2-6.7 ppm arasında gözlendi. P-2HNAN'ın ^{1}H-NMR spektrumundaki aromatik bölgedeki protonlara ait sinyallerin monomere göre daha geniş bir alana yayılması –OH grubuna göre *orto* ve *para* konumlarından C-C bağlanmasının gerçekleştiğini göstermektedir.



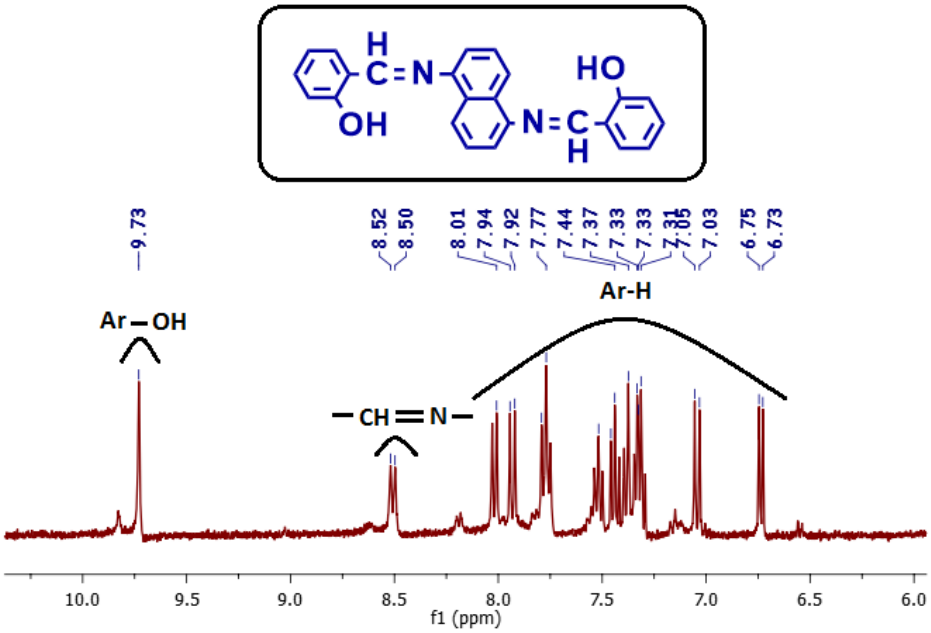
Kimyasal Kayma (ppm)

Şekil 4.6. P-2HNAN bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

4.1.2.2. 2HBAN ve P-2HBAN'nin ^{1}H-NMR Spektrumları

2HBAN ve P-2HBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumu JEOL NMR-400 MHz cihazıyla 25˚C'de çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Sentezlenen bileşiklere ait ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 4.7 ve 4.8'de verildi.

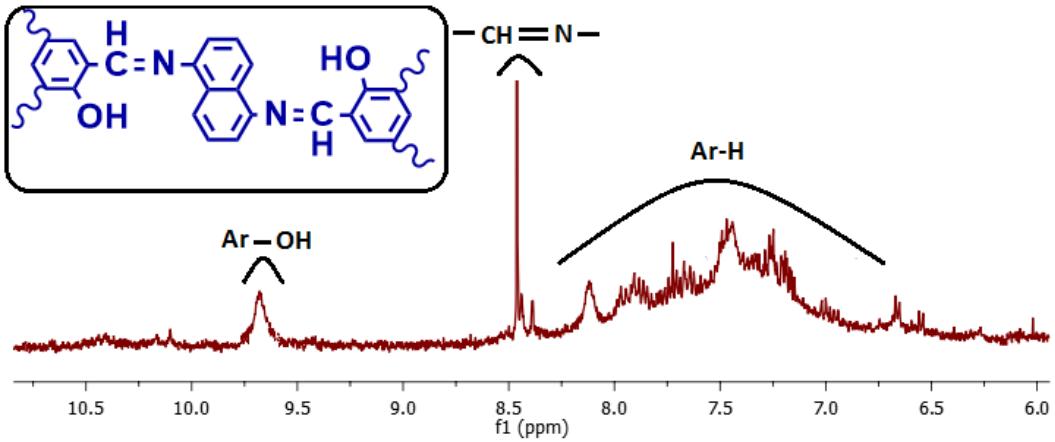
2HBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki –OH grubuna ait bant 9.73 ppm'de (tekli, 1H), -CH=N grubuna ait bant 8.52 ppm'de (ikili, 1H), aromatik protonlar ise 8.01 ppm'de (ikili, 1H), 7.92 ppm'de (ikili, 1H), 7.77ppm'de (üçlü, 1H), 7.05 ppm'de (ikili, 1H), 6.75 ppm'de (ikili, 1H) olarak gözlendi. 2HBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumunda imin grubuna ait bir pikin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterdi.



Kimyasal Kayma (ppm)

Şekil 4.7. 2HBAN bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

P-2HBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki –OH grubuna ait bant 9.72 ppm'de (tekli, 1H), -CH=N grubuna ait bant 8.50 ppm'de (tekli, 1H), aromatik protonlar ise 8.20-6.50 ppm arasında gözlendi. P-2HBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumundaki aromatik bölgedeki protonlara ait sinyallerin monomere göre daha geniş bir alana yayıldığı gözlenmektedir. P-2HBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumundaki aromatik bölgedeki protonlara ait sinyallerin monomere göre daha geniş bir alana yayılması –OH grubuna göre orto ve para konumlarından C-C bağlanmasının gerçekleştiğini gösterir.



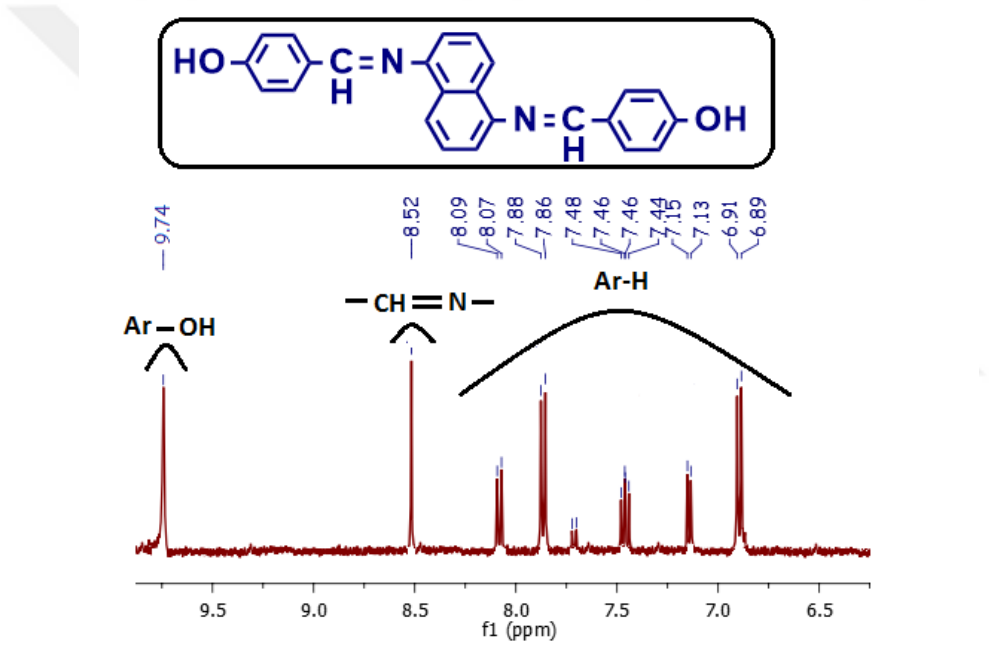
Kimyasal Kayma (ppm)

Şekil 4.8. P-2HBAN bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

4.1.2.3. 4HBAN ve P-4HBAN'nin ^{1}H-NMR Spektrumları

4HBAN ve P-4HBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumu JEOL NMR-400 MHz cihazıyla 25˚C'de çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Sentezlenen bileşiklere ait ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 4.9 ve 4.10'de verildi.

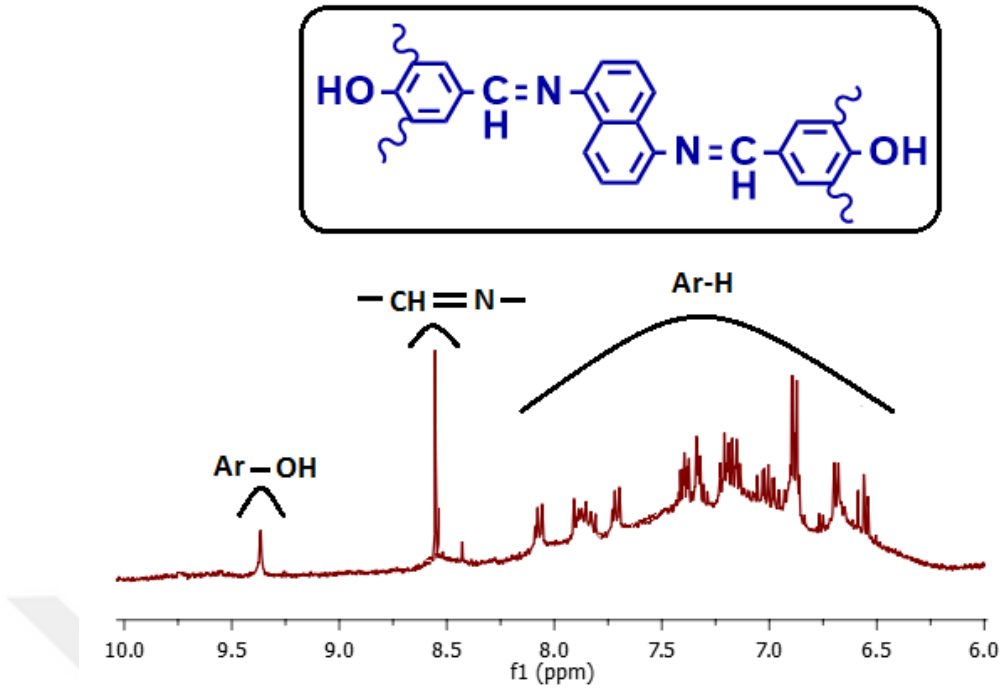
4HBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki –OH grubuna ait bant 9.74 ppm'de (tekli, 1H), -CH=N grubuna ait bant 8.52 ppm'de (ikili, 1H), aromatik protonlar ise 8.09 ppm'de (ikili, 1H), 7.88 ppm'de (ikili, 1H), 7.48ppm'de (ikili, 1H), 7.46 ppm'de (üçlü, 1H), 6.91 ppm'de (ikili, 1H) olarak gözlendi. 4HBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumunda imin grubuna ait bir pikin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterdi.



Kimyasal Kayma (ppm)

Şekil 4.9. 4HBAN bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

P-4HBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki –OH grubuna ait bant 9.78 ppm'de (tekli, 1H), -CH=N grubuna ait bant 8.57 ppm'de (tekli, 1H), aromatik protonlar ise 8.25-6.50 ppm arasında gözlendi. P-4HBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumundaki aromatik bölgedeki protonlara ait sinyallerin monomere göre daha geniş bir alana yayıldığı gözlenmektedir. P-4HBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumundaki aromatik bölgedeki protonlara ait sinyallerin monomere göre daha geniş bir alana yayılması –OH grubuna göre orto konumlarından C-C bağlanmasının gerçekleştiğini gösterir.



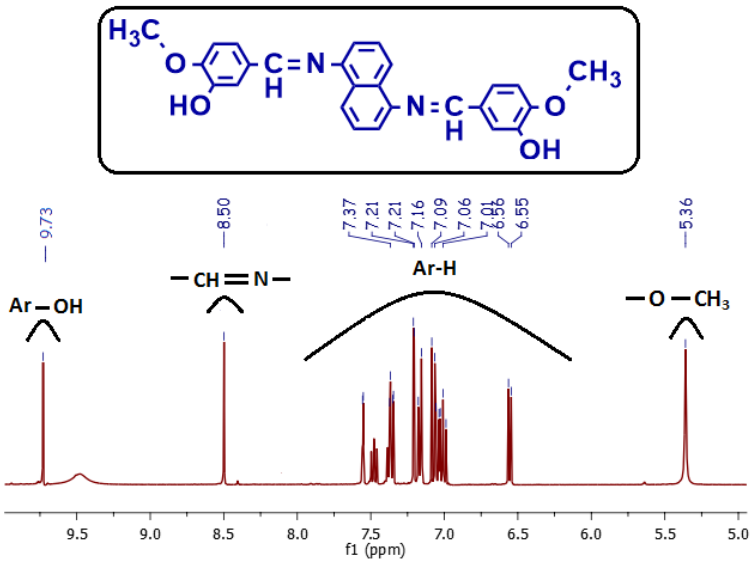
Kimyasal Kayma (ppm)

Şekil 4.10. P-4HBAN bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

4.1.2.4. 3H4MBAN ve P-3H4MBAN'nin ^{1}H-NMR Spektrumları

3H4MBAN ve P-3H4MHBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumu JEOL NMR-400 MHz cihazıyla 25˚C'de çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Sentezlenen bileşiklere ait ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 4.11 ve 4.12'de verildi.

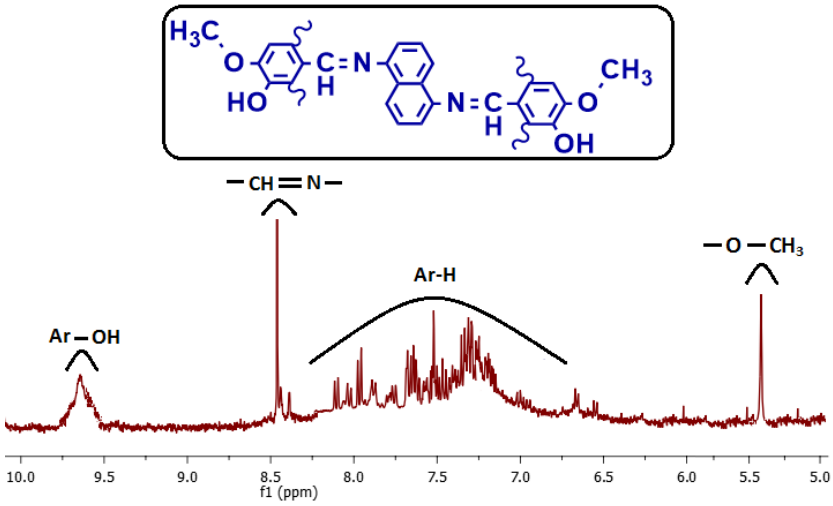
3H4MBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki –OH grubuna ait bant 9.73 ppm'de (tekli, 1H), -CH=N grubuna ait bant 8.50 ppm'de (tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7.37 ppm'de (ikili, 1H), 7.21 ppm'de (ikili, 1H), 7.16 ppm'de (ikili, 1H), 7.06 ppm'de (çoklu, 1H), 6.55 ppm'de (ikili, 1H), metoksi grubuna bağlı protonlar ise 5.36 ppm' de (tekli, 1H) olarak gözlendi. 3H4MBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumunda imin grubuna ait bir pikin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterdi.



Kimyasal Kayma (ppm)

Şekil 4.11. 3H4MBAN bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

P-3H4MBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki –OH grubuna ait bant 9.69 ppm'de (tekli, 1H), -CH=N grubuna ait bant 8.48 ppm'de (tekli, 1H), aromatik protonlar ise 8.20-6.50 ppm arasında gözlendi. P-3H4MBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumundaki aromatik bölgedeki protonlara ait sinyallerin monomere göre daha geniş bir alana yayıldığı gözlenmektedir. P-3H4MBAN'nin ^{1}H-NMR spektrumundaki aromatik bölgedeki protonlara ait sinyallerin monomere göre daha geniş bir alana yayılması –OH grubuna göre *orto* ve *para* konumlarından C-C bağlanmasının gerçekleştiğini gösterir.



Kimyasal Kayma (ppm)

Şekil 4.12. P-3H4MBAN bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu

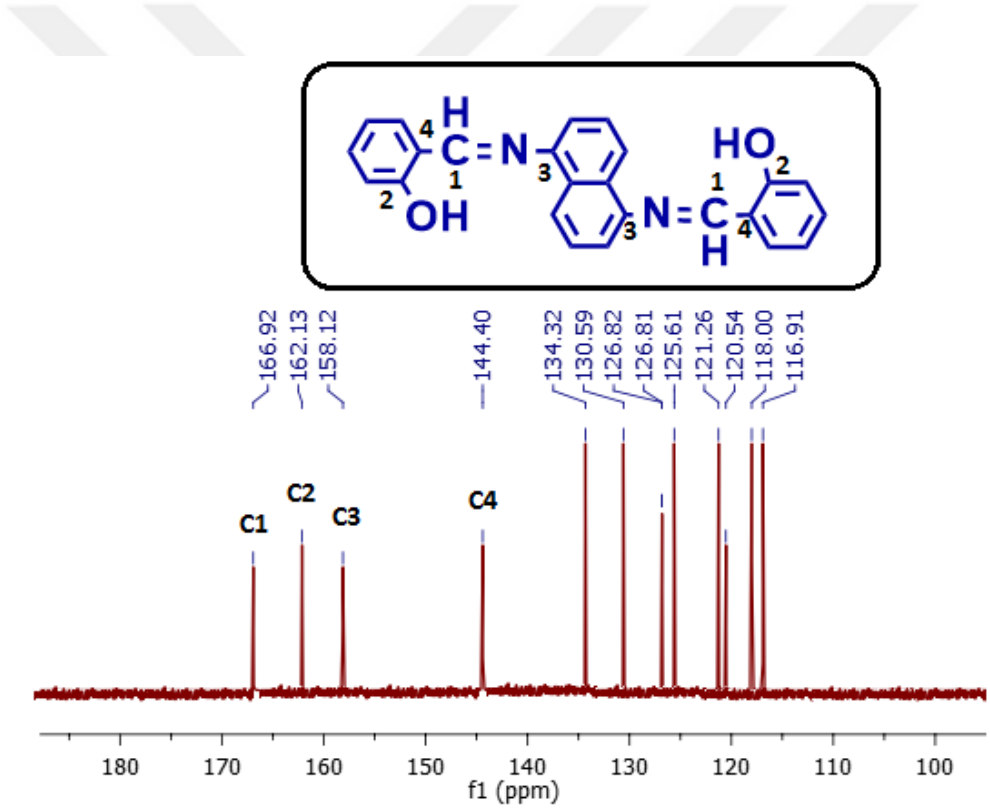
4.1.3. Sentezlenen Bileşiklerin ^{13}C-NMR Spektrumları

4.1.3.1. 2HBAN ve P-2HBAN'nin ^{13}C-NMR Spektrumları

2HBAN ve P-2HBAN'nin ^{13}C-NMR analizleri $SiMe_4$ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100.6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d_6 kullanıldı. Sentezlenen bileşiklere ait ^{13}C-NMR spektrumları Şekil 4.13 ve 4.14'da verildi.

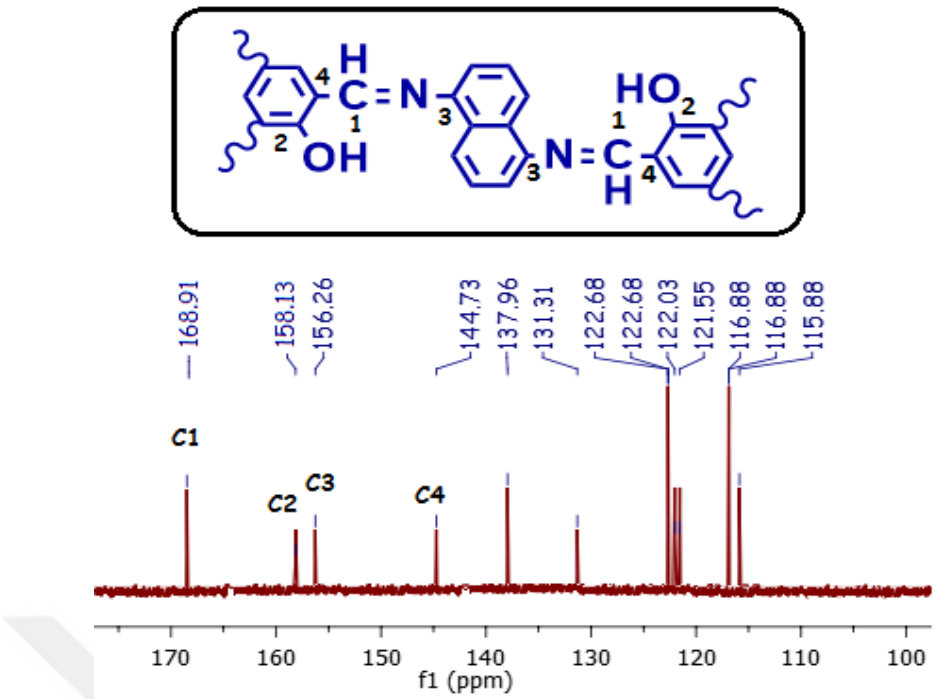
Bileşiğin yapısına ait on iki farklı karbon her iki spektrumda da gözlenmektedir. 2HBAN' nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) karbonuna ait bant 166.92 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 150-115 ppm arasında gözlendi.

P-2HBAN' nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) karbonuna grubuna ait bant 168.91 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 160-115 ppm arasında gözlendi.



Kimyasal Kayma (ppm)

Şekil 4.13. 2HBAN bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu



Kimyasal Kayma (ppm)

Şekil 4.14. P-2HBAN bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

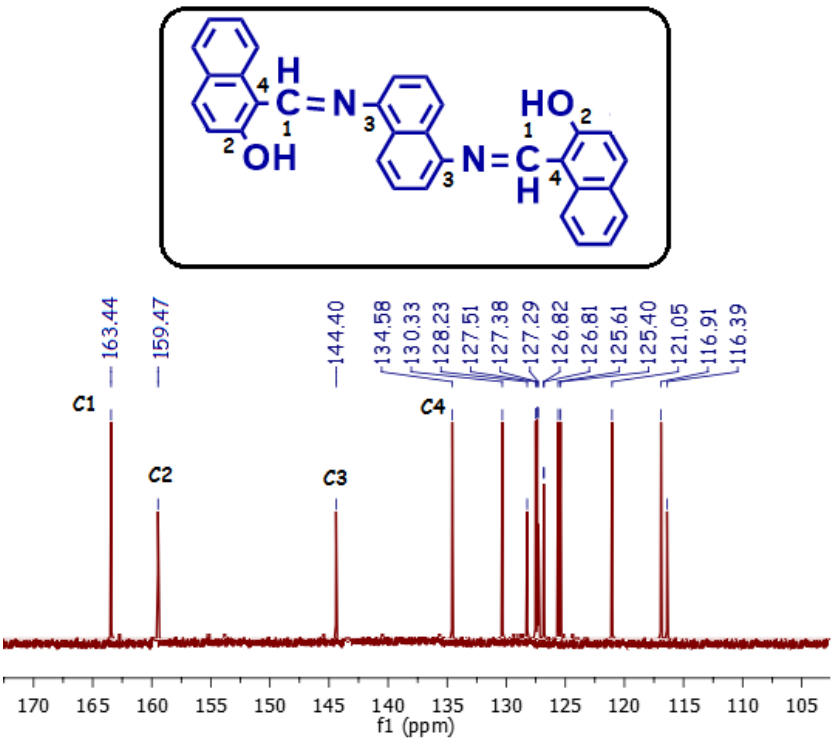
2HBAN ve P-2HBAN'e ait ^{13}C-NMR spektrumları karşılaştırıldığında monomer ve polimerde –OH grubunun bağlı olduğu C atomuna ait kimyasal kayma değerlerinin birbirine yakın olduğu görüldü. Bundan dolayı polimerleşmenin C-O-C üzerinden gerçekleşmediği düşünüldü. –OH grubuna göre orto ve para konumlarında bulunan C atomlarının kimyasal kayma değerlerindeki değişim C-C bağlanmasının gerçekleştiğini gösterir.

4.1.3.2. 2HNAN ve P-2HNAN' nin ^{13}C-NMR Spektrumları

2HNAN ve P-2HNAN' nin ^{13}C-NMR analizleri $SiMe_4$ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100.6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d_6 kullanıldı. Sentezlenen bileşiklere ait ^{13}C-NMR spektrumları Şekil 4.15 ve 4.16'de verildi.

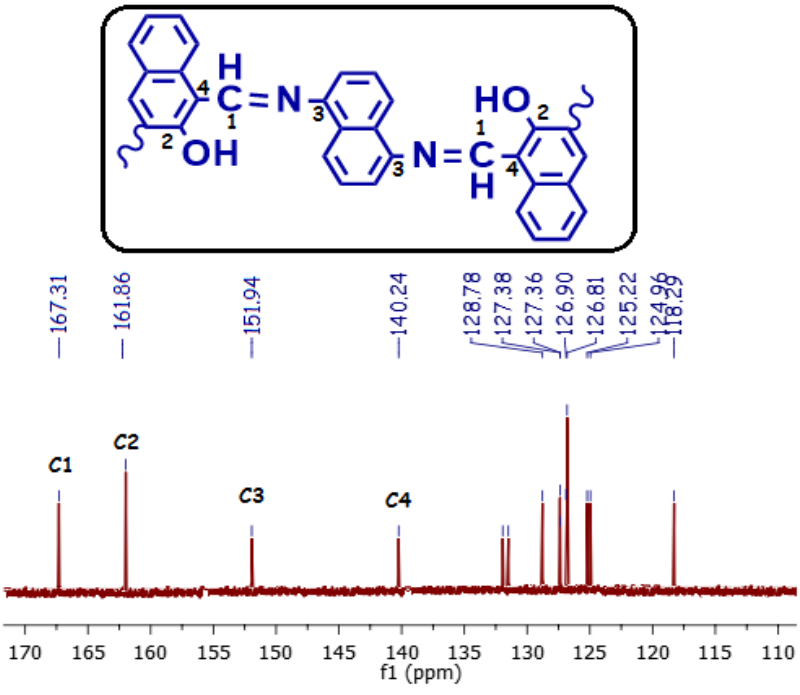
Bileşiğin yapısına ait on altı farklı karbon her iki spektrumda gözlenmektedir. 2HNAN' nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) karbonuna ait bant 163.44 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 145-115 ppm arasında gözlendi.

P-2HNAN' nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) karbonuna grubuna ait bant 167.31 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 155-115 ppm arasında gözlendi.



Kimyasal Kayma (ppm)

Şekil 4.15. 2HNAN bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu



Kimyasal Kayma (ppm)

Şekil 4.16. P-2HNAN bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

2HNAN ve P-2HNAN' e ait ^{13}C-NMR spektrumları karşılaştırıldığında monomer ve

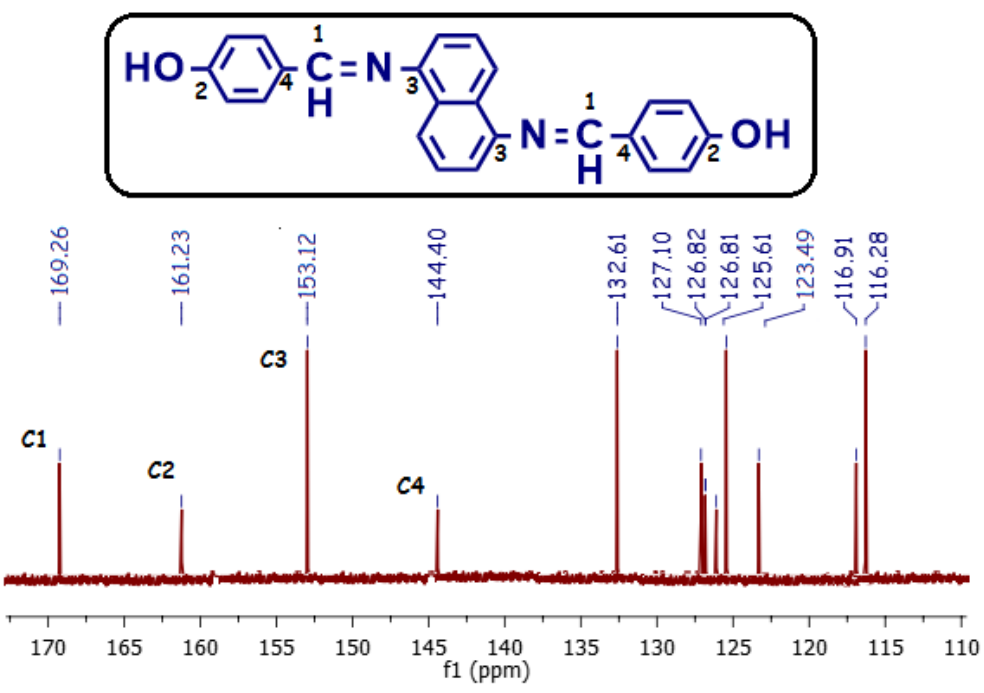
polimerde –OH grubunun bağlı olduğu C atomuna ait kimyasal kayma değerlerinin birbirine yakın olduğu görüldü. Bundan dolayı polimerleşmenin C-O-C üzerinden gerçekleşmediği düşünüldü. –OH grubuna göre orto konumlarında bulunan C atomlarının kimyasal kayma değerlerindeki değişim C-C bağlanmasının gerçekleştiğini göstermektedir.

4.1.3.3. 4HBAN ve P-4HBAN' nin ^{13}C-NMR Spektrumları

4HBAN ve P-4HBAN' nin ^{13}C-NMR analizleri $SiMe_4$ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100.6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d_6 kullanıldı. Sentezlenen bileşiklere ait ^{13}C-NMR spektrumları Şekil 4.17 ve 4.18'de verildi.

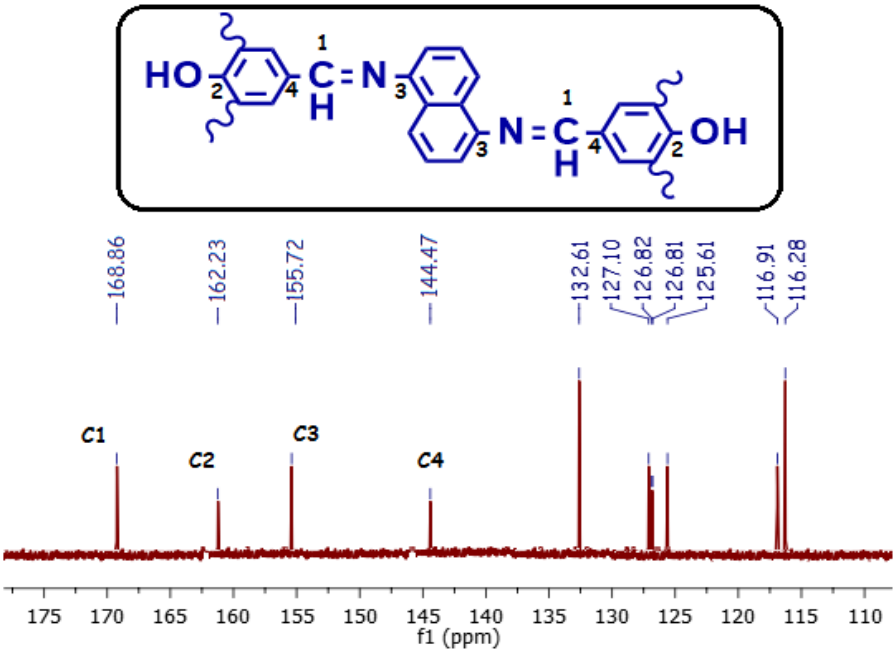
Bileşiğin yapısına ait on iki farklı karbon her iki spektrumda gözlenmektedir. 4HBAN' nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) karbonuna ait bant 169.26 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 135-115 ppm arasında gözlendi.

P-4HBAN' nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) karbonuna grubuna ait bant 168.86 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 155-115 ppm arasında gözlendi.



Kimyasal Kayma (ppm)

Şekil 4.17. 4HBAN bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu



Kimyasal Kayma (ppm)

Şekil 4.18. P-4HBAN bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

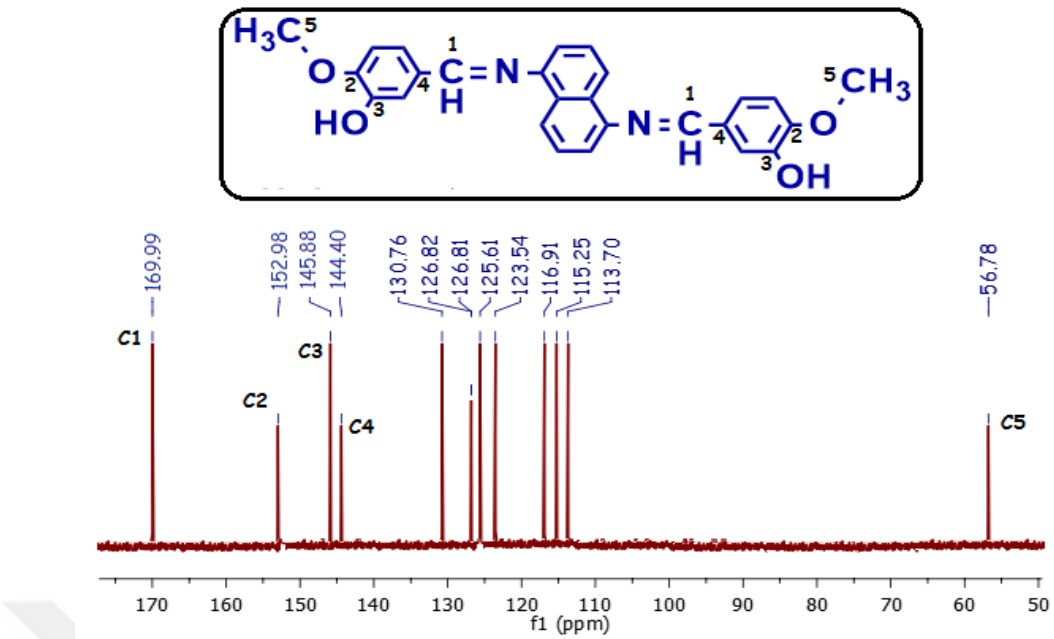
4HBAN ve P-4HBAN'e ait ^{13}C-NMR spektrumları karşılaştırıldığında monomer ve polimerde –OH grubunun bağlı olduğu C atomuna ait kimyasal kayma değerlerinin birbirine yakın olduğu görüldü. Bundan dolayı polimerleşmenin C-O-C üzerinden gerçekleşmediği düşünüldü. –OH grubuna göre orto konumlarında bulunan C atomlarının kimyasal kayma değerlerindeki değişim C-C bağlanmasının gerçekleştiğini gösterir.

4.1.3.4. 3H4MBAN ve P-3H4MBAN' nin ^{13}C-NMR Spektrumları

3H4MBAN ve P-3H4MBAN' nin ^{13}C-NMR analizleri $SiMe_4$ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100.6 MHz'lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d_6 kullanıldı. Sentezlenen bileşiklere ait ^{13}C-NMR spektrumları Şekil 4.19 ve 4.20'de verildi.

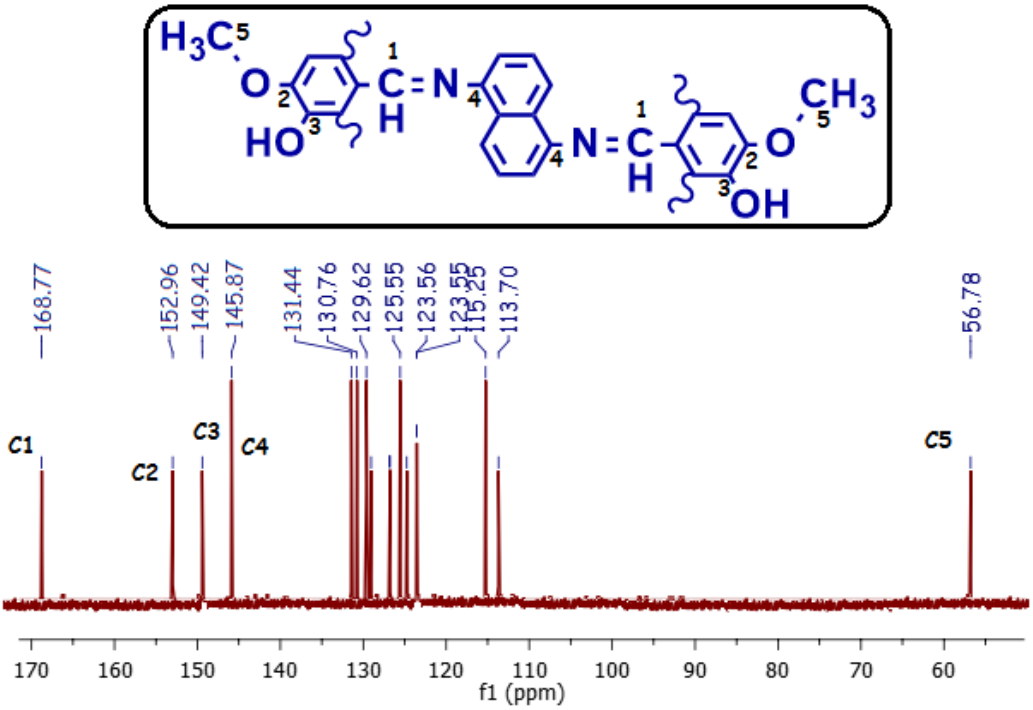
Bileşiğin yapısına ait on üç farklı karbon her iki spektrumda gözlenmektedir. 3H4MBAN' nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) karbonuna ait bant 169.99 ppm'de ve metoksi grubuna ait bant 56.78 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 135-115 ppm arasında gözlendi.

P-3H4MBAN' nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) karbonuna grubuna ait bant 168.77 ppm'de ve metoksi grubuna ait bant 56.78 ppm' de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 155-115 ppm arasında gözlendi.



Kimyasal Kayma (ppm)

Şekil 4.19. 3H4MBAN bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu



Kimyasal Kayma (ppm)

Şekil 4.20. P-3H4MBAN bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu

3H4MBAN ve P-3H4MBAN'e ait ^{13}C-NMR spektrumları karşılaştırıldığında monomer ve polimerde –OH grubunun bağlı olduğu C atomuna ait kimyasal kayma

değerlerinin birbirine yakın olduğu görüldü. Bundan dolayı polimerleşmenin C-O-C üzerinden gerçekleşmediği düşünüldü. –OH grubuna göre orto ve para konumlarında bulunan C atomlarının kimyasal kayma değerlerindeki değişim C-C bağlanmasının gerçekleştiğini gösterir.

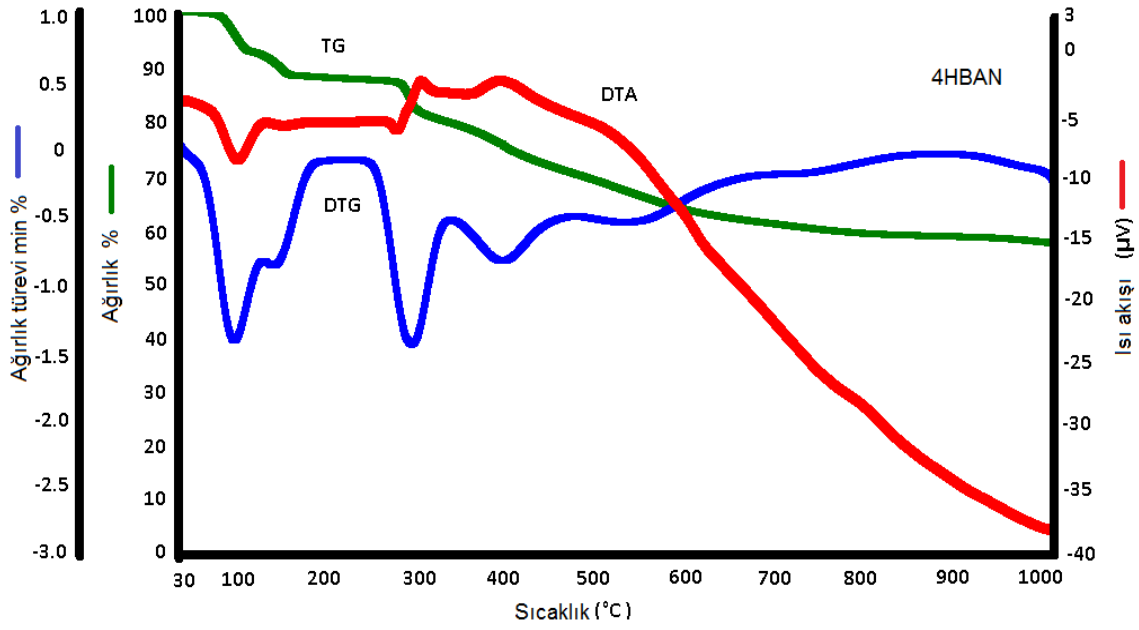
4.2. Termal Analizler

4.2.1. Sentezlenen Schiff Bazı ve Polimerlerin TG, DTG ve DTA Analizleri

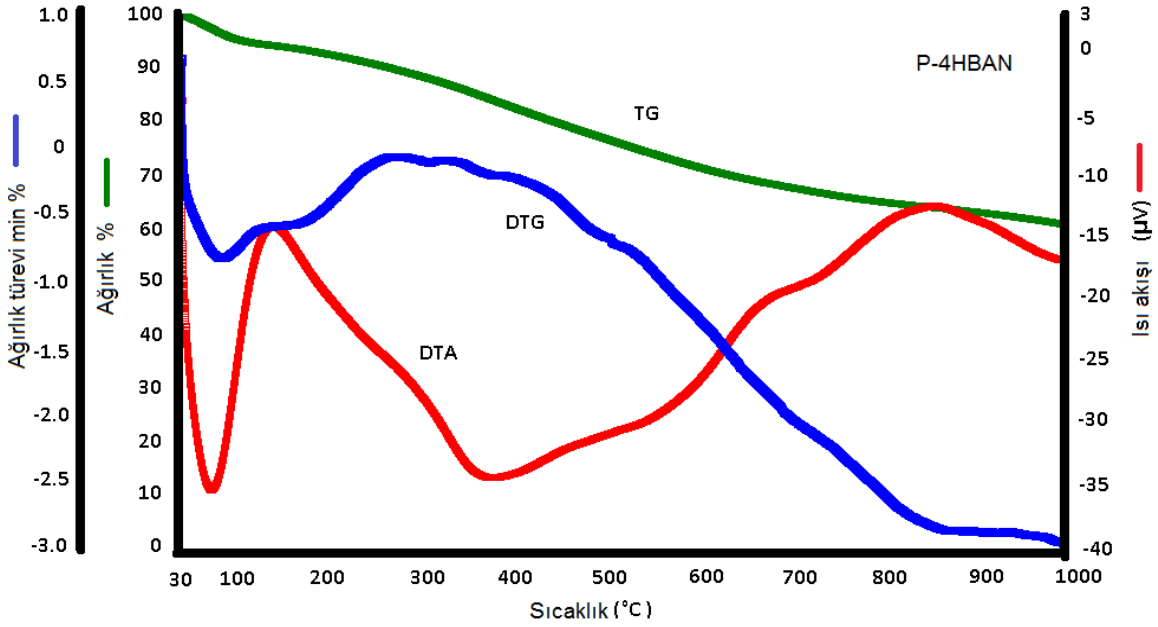
Sentezlenen Schiff bazı ve polimerlerinin TG, DTG ve DTA eğrileri Şekil 4.21-4.28 verildi.

4HBAN'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 144˚C, 400˚C ve 504˚C olarak belirlendi. 1000˚C'de toplam kütle kaybının % 89.7 olduğu bulundu. Maddenin %10,3'ünün kalıntı olarak kaldığı gözlendi. Sentezlenen bu bileşiğin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 290˚C bulundu.

P-4HBAN'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 152 ˚C, 460˚C ve 690˚C olarak belirlendi. 1000˚C'de toplam kütle kaybının %60,4 olduğu bulundu. Maddenin %39,6'sının kalıntı olarak kaldığı gözlendi. Sentezlenen bu bileşiğin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 220˚C bulundu.



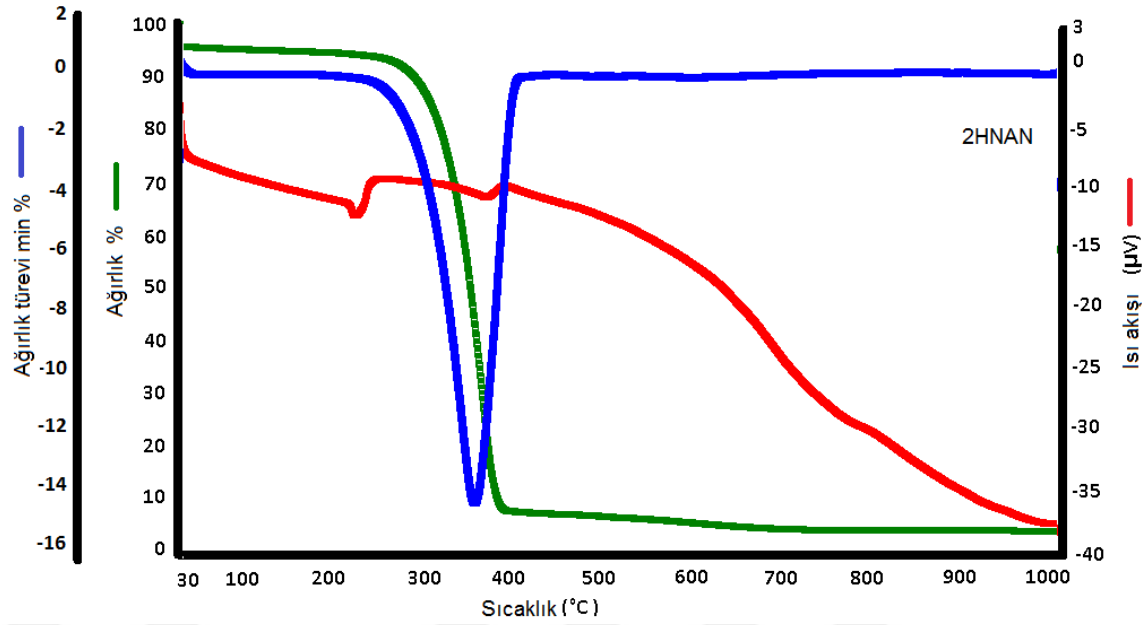
Şekil 4.21. 4HBAN bileşiğinin termal analiz eğrileri



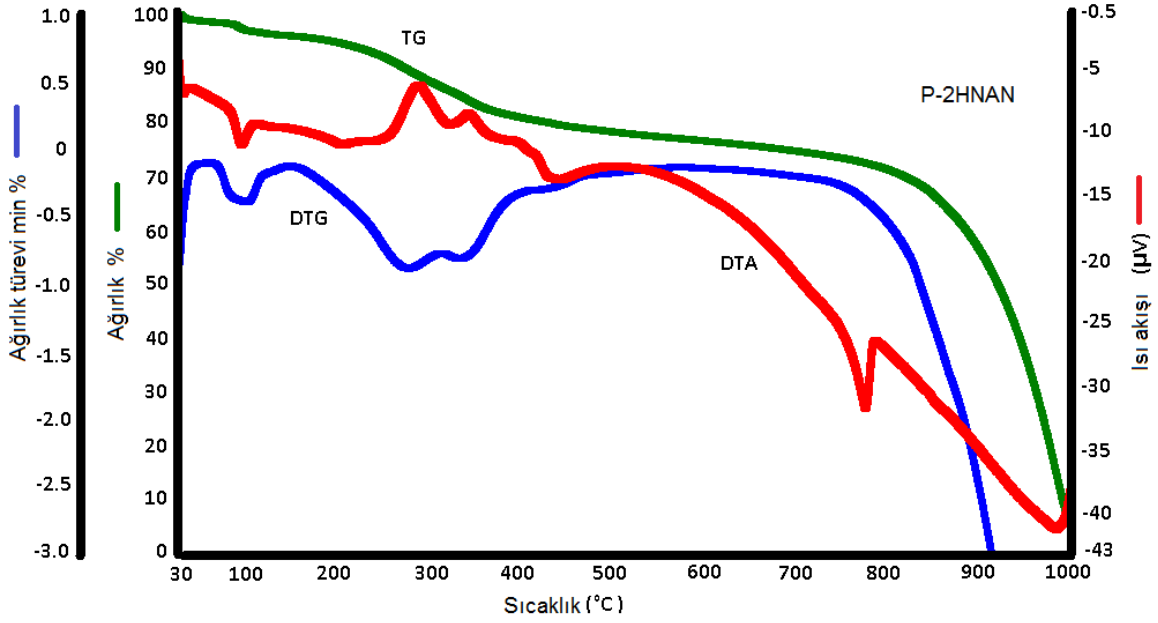
Şekil 4.22. P-4HBAN bileşiğinin termal analiz eğrileri

2HNAN'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 310°C, 301°C ve 341°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %64 olduğu bulundu. Maddenin %36'sının kalıntı olarak kaldığı gözlendi. Sentezlenen bu bileşiğin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 348°C bulundu.

P-2HNAN'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 228°C, 425°C ve 925°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %56.6 olduğu bulundu. Maddenin %43.4'ünün kalıntı olarak kaldığı gözlendi. Sentezlenen bu bileşiğin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 279°C ve 338°C bulundu.



Şekil 4.23. 2HNAN bileşiğinin termal analiz eğrileri

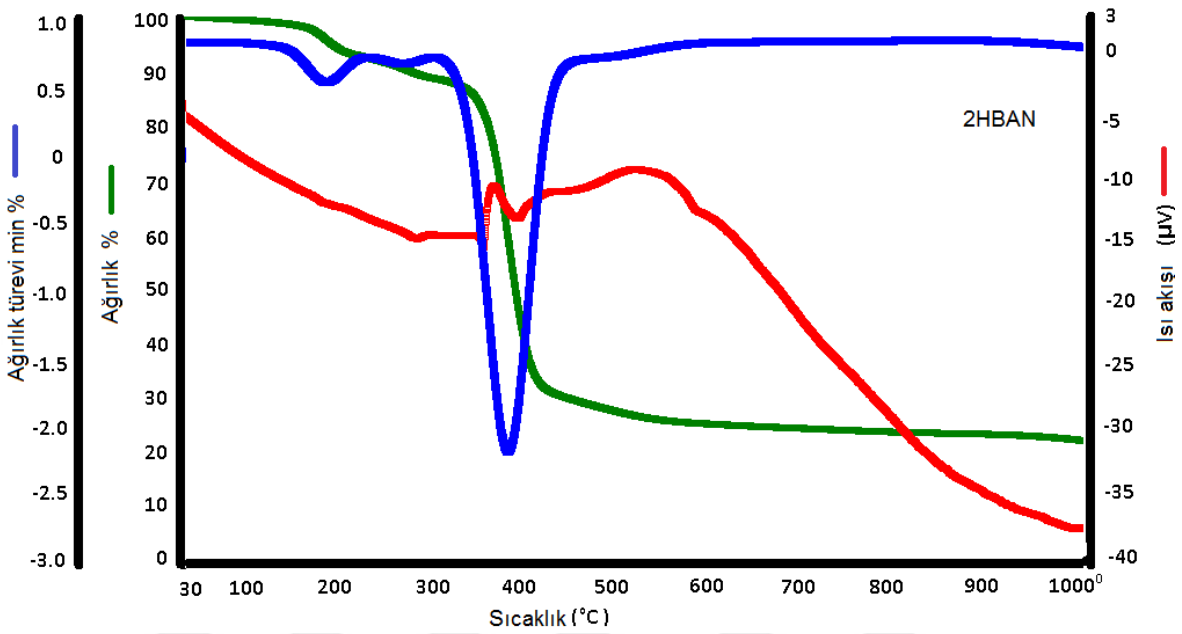


Şekil 4.24. P-2HNAN bileşiğinin termal analiz eğrileri

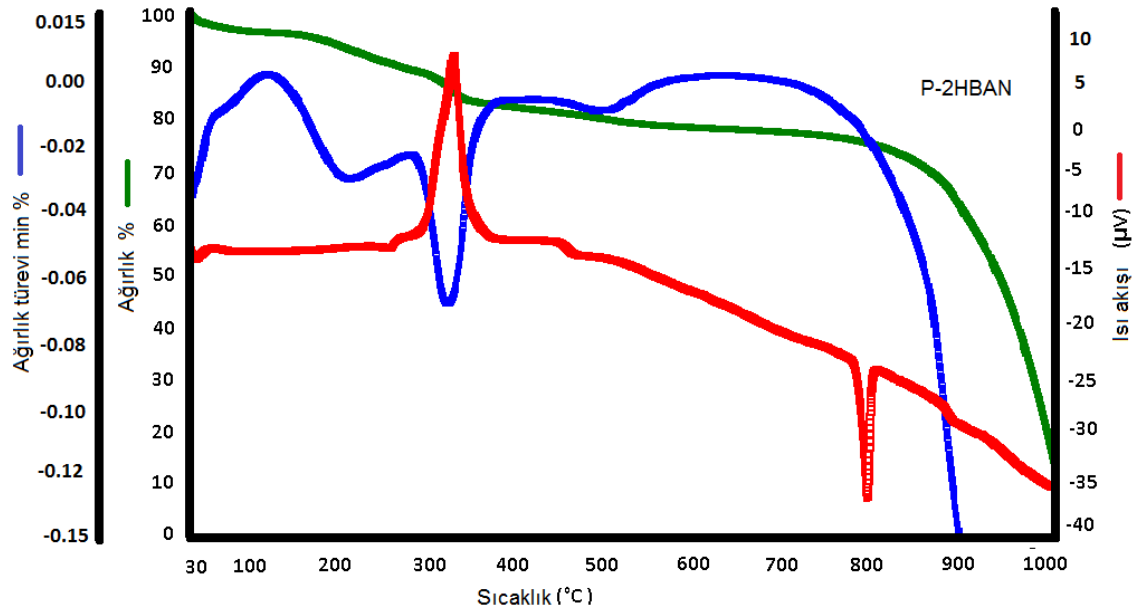
2HBAN'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 174°C, 364°C ve 383°C olarak belirlendi. 1000°C'de toplam kütle kaybının %85.7 olduğu bulundu. Maddenin %14.3'ünün kalıntı olarak kaldığı gözlendi. Sentezlenen bu bileşiğin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 187 °C ve 380 °C bulundu.

P-2HBAN'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı ve %20 ve %50 kütle

kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 155˚C, 432˚C ve 936˚C olarak belirlendi. 1000˚C'de toplam kütle kaybının %64,4 olduğu bulundu. Maddenin %35,6'sının kalıntı olarak kaldığı gözlendi. Sentezlenen bu bileşiğin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 203˚C ve 314˚C bulundu.



Şekil 4.25. 2HBAN bileşiğinin termal analiz eğrileri

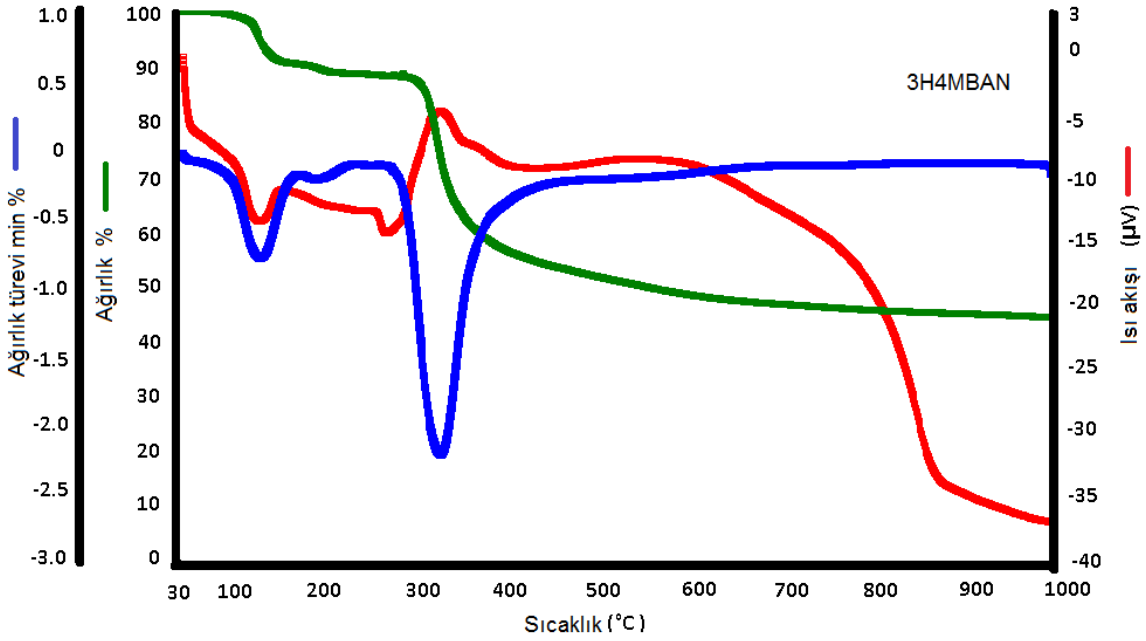


Şekil 4.26. P-2HBAN bileşiğinin termal analiz eğrileri

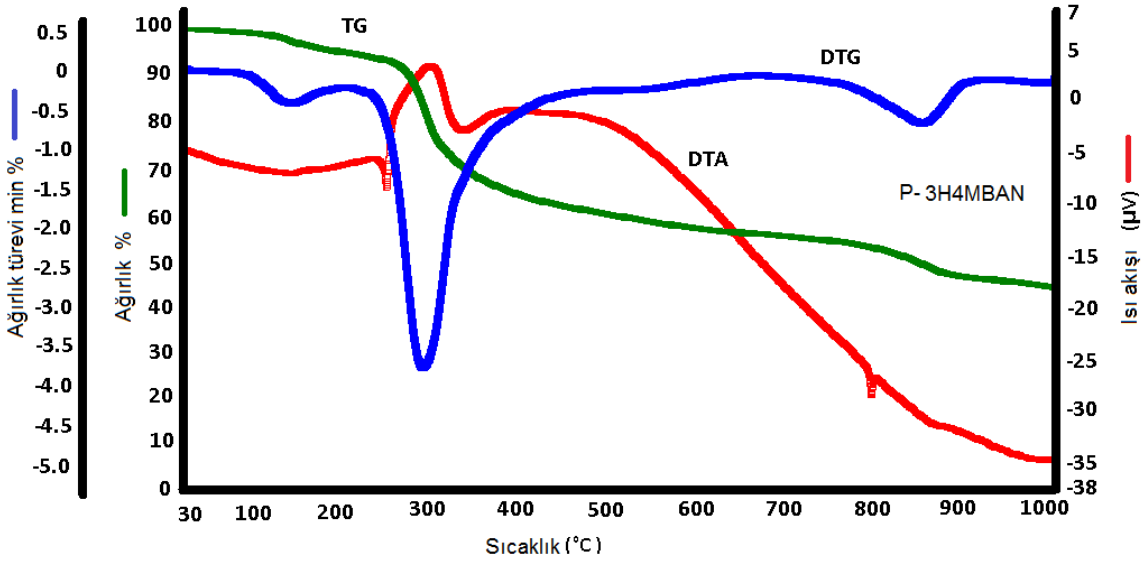
3H4MBAN'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle

kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 107˚C, 288˚C ve 655˚C olarak belirlendi. 1000˚C'de toplam kütle kaybının %90 olduğu bulundu. Maddenin %10'unun kalıntı olarak kaldığı gözlendi. Sentezlenen bu bileşiğin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 120˚C ve 317˚C olarak bulundu.

P-3H4MBAN'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 127˚C, 299˚C ve 858˚C olarak belirlendi. 1000˚C'de toplam kütle kaybının %65 olduğu bulundu. Maddenin %35'unun kalıntı olarak kaldığı gözlendi. Sentezlenen bileşiğin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 149˚C ve 300 ˚C olarak bulundu.



Şekil 4.27. 3H4MBAN bileşiğinin termal analiz eğrileri



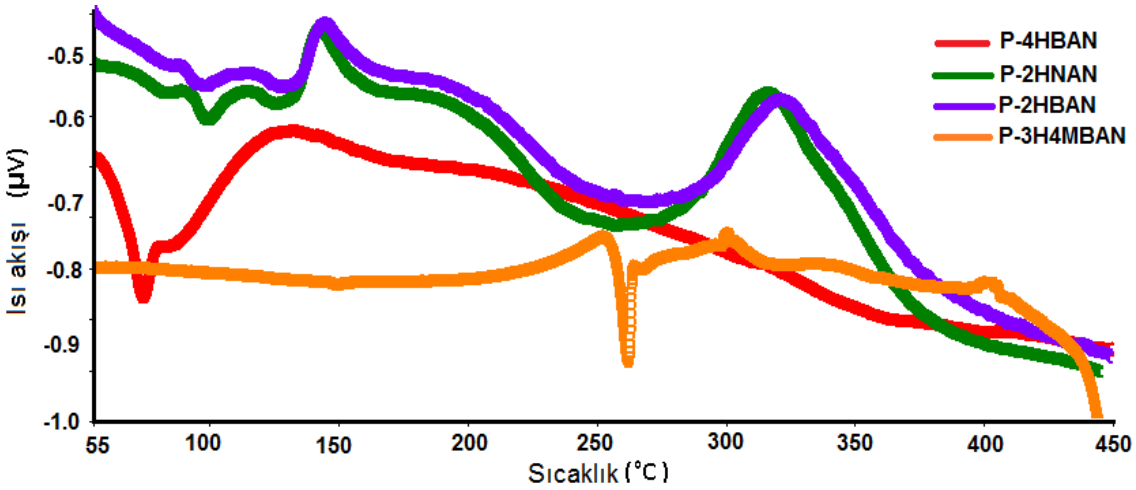
Şekil 4.28. P-3H4MBAN bileşiğinin termal analiz eğrileri

Sentezlenen Schiff bazlarının T_{on} sıcaklıkları karşılaştırıldığında sıralamanın 2HNAN > 2HBAN > 4HBAN > 3H4MBAN şeklinde olduğu görüldü. Bu sıralamaya göre en kararsız Schiff bazı 3H4MBAN'dir. Polimerler T_{on} sıcaklıklarına göre karşılaştırıldıklarında ise sıralamanın P-2HNAN > P-2HBAN > P-4HBAN > P-3H4MBAN şeklinde olduğu görüldü. En kararlı polimerin P-2HNAN olduğu görüldü. Ayrıca Schiff bazlarının T_{on} sıcaklık değerlerinin polimerlerden daha yüksek olduğu görüldü. Ancak polimerlerin kararlılığı için ayrıca bozunma basamaklarına ait sıcaklık değerlerine ve kalıntı miktarına da bakılmalıdır. Monomer ya da polimerin kalıntı miktarı ne kadar fazlaysa termal kararlılığı o kadar iyidir.

4.2.2. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri

Sentezlenen polimerler bileşiklerinin camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) ve bu geçiş esnasındaki özısı değişiminin (ΔCP) belirlenmesi için 30-400°C aralığında alınan DSC termogramları Şekil 4.29' te, DSC verileri ise Çizelge 4.1'de verildi.

Polimerlerin ilk bozunma sıcaklıkları (T_{on}) ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) karşılaştırıldığı zaman, hesaplanan camsı geçiş sıcaklıkları beklenildiği gibi, ilk bozunma sıcaklığının altında çıkmıştır. Şekil 4.13'deki DSC eğrilerinden, polimerlerinin camsı geçiş sıcaklıklarının P-2HNAN>P-2HBAN>P-4HBAN= P-3H4MBAN şeklinde sıralanmaktadır.



Şekil 4.29. Sentezlenen polimerlerin DSC eğrileri

Çizelge 4.1. Polimerlere ait DSC verilerinin karşılaştırılması

Bileşikler	T_g (˚C)	ΔCp (J/g℃)
P-4HBAN	122	0.111
P-2HNAN	158	0.064
P-2HBAN	123	0.079
P-3H4MBAN	122	0.342

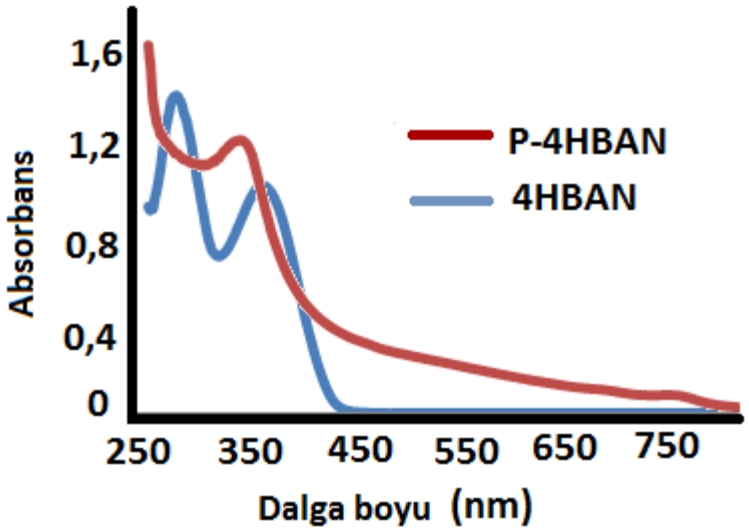
T_g: yumuşama sıcaklığı, ΔC_P: özısı değişimi

4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

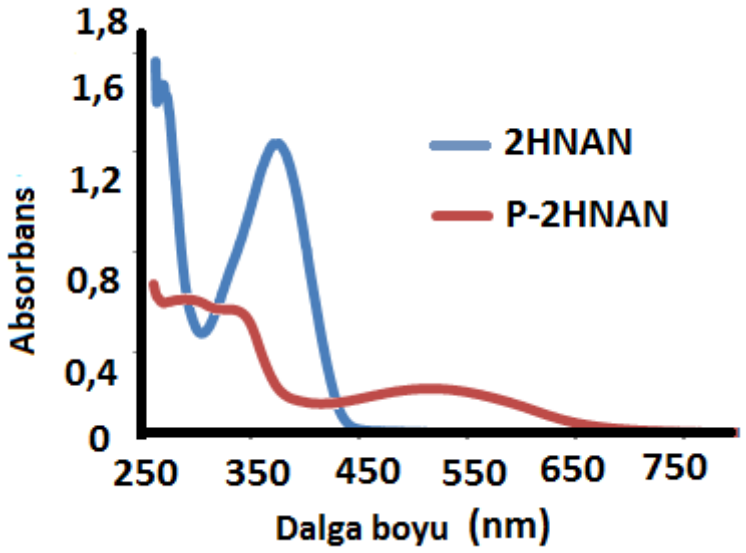
4.3.1. Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Ölçümleri

UV-Vis spektral analizi Schiff bazı ve poliazometin bileşikleri için DMSO kullanılarak 25˚C'de gerçekleştirildi. UV-Vis spektrumlarından sentezlenen bileşikler için λ_{max}, λ_{onset} ve optik bant boşluğu (E_g) değerleri hesaplandı. Maksimum dalga boyu ve absorpsiyon sırtının daha net görülmesi ve λ_{onset} değerinin daha doğru olarak belirlenmesi için maksimum absorbans 1,0 olarak ayarlanarak normalizasyon işlemi gerçekleştirildi.

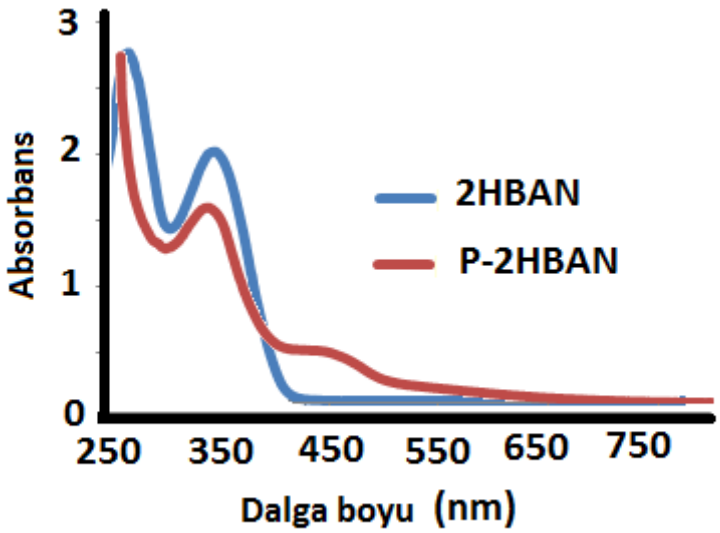
Sentezlenen Schiff bazı polimerleri ile monomerlerinin çakıştırılmış normalize absorpsiyon spektrumları Şekil 4.30-4.33 arasında verildi. Sentezlenen bileşiklere ait λ_{max}, λ_{onset} ve E_g değerleri Çizelge 4.2'de gösterildi



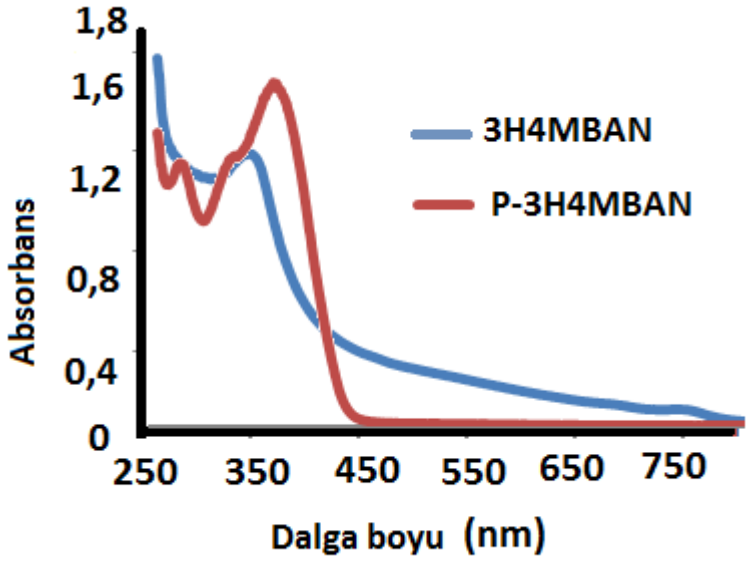
Şekil 4.30. 4HBAN ve P-4HBAN bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.31. 2HNAN ve P- 2HNAN bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.32. 2HBAN ve P-2HBAN bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları



Şekil 4.33. 3H4MBAN ve P-3H4MBAN bileşiklerinin absorpsiyon spektrumları

Çizelge 4.2. Schiff bazı bileşikleri ve polimerlerine ait λ_{max}, λ_{onset} ve E_g değerler

Bileşikler	λ_{max} (nm)	λ_{onset} (nm)	E_g (eV) (1242/ λ_{onset})
4HBAN	264,370	420	2.95
P-4HBAN	352	432	2.87
2HNAN	360	430	2.88
P-2HNAN	350,530	633	1.96
2HBAN	350	400	3.10
P-2HBAN	350,462	495	2.50
3H4MBAN	346	412	3.01
P-3H4MBAN	368	433	2.86

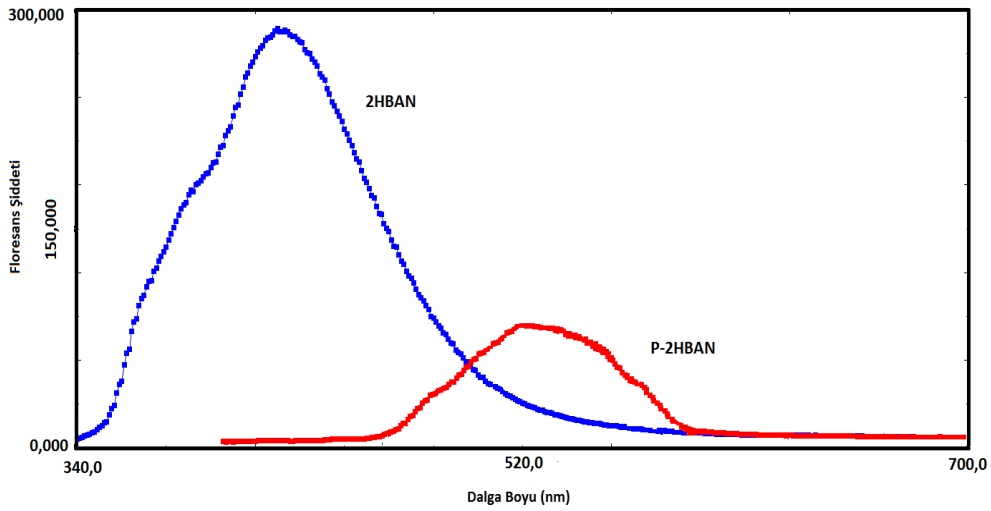
Schiff bazı ve polimerlerine ait UV-Vis. spektrumları karşılaştırıldığında, polimer bileşiklerinde absorpsiyon bantlarının Schiff bazlarına kıyasla daha genişlediği ve daha büyük dalga boylarına kaydığı görüldü. Bu şekilde geniş absorpsiyon bantlarının gözlenmesi yapılarda polimerleşmenin olduğunu ve molekül içinde konjugasyonun meydana geldiğini doğruladı.

Eğer E_g değeri yeteri kadar düşük ise iletkenlik bandında elektron bulunabilir ve polimer elektriği iletebilir. Pratikte $E_g \leq 3$eV olan polimerler yarı iletken, $E_g > 3$ eV olan polimerler de yalıtkan olarak sayılır (Turton, 2005). Bu bilgiye göre 4HBAN, P-4HBAN, 2-HNAN, P-2HNAN, 2HBAN, P-2HBAN ve P-3H4MBAN yarı iletken, 3H4MBAN ise yalıtkan özellikteki moleküllerdir.

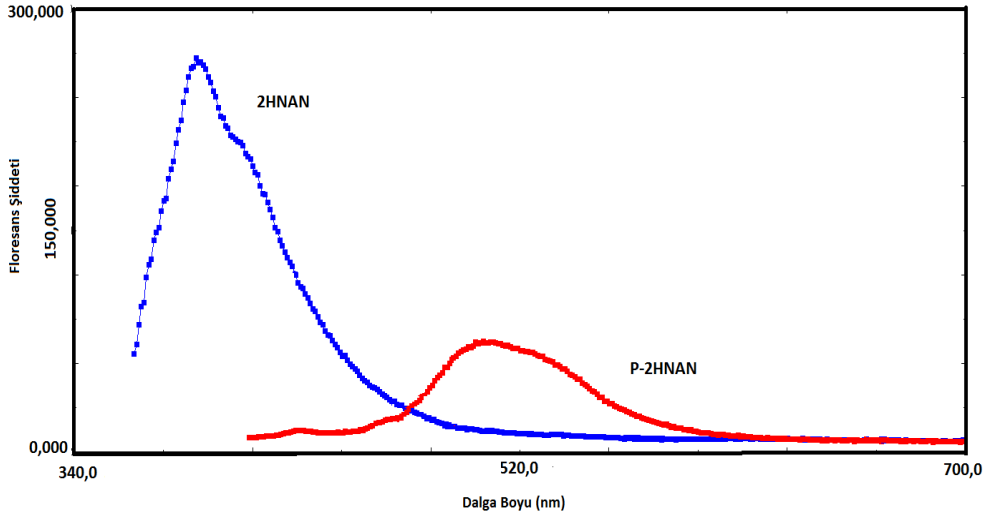
4.3.2. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri

Sentezlenen polimerlerin DMF çözücüsündeki floresans ölçümleri, Shimadzu Spektroflorofotometre RF-5301 PC cihazı kullanılarak analiz edildi.

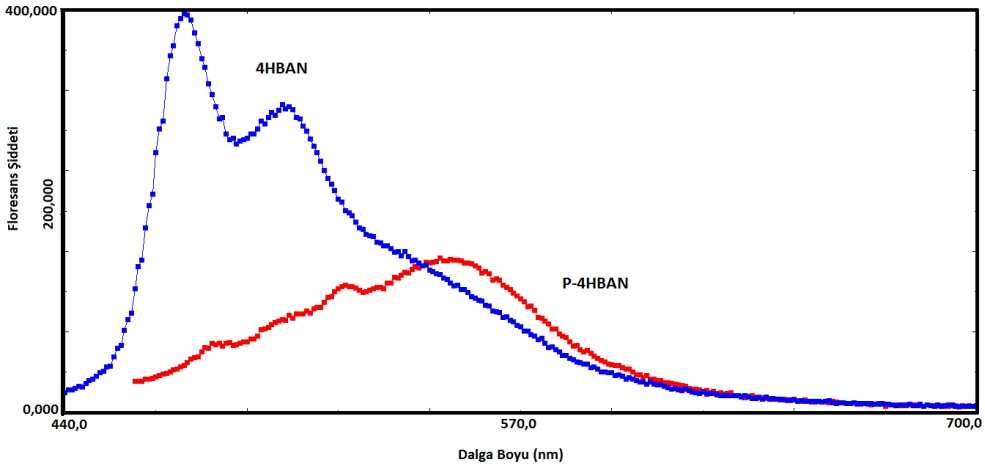
P-2HBAN, P-2HNAN ve P-4HBAN bileşiklerinin ışıma ve uyarım slit aralığı 5 nm olarak ayarlandı. Elde edilen polimerlerinin floresans spektrumları Şekil 4.34-4.36 arasında, spektrum verileri ise Çizelge 4.3'de verildi.



Şekil 4.34. 2HBAN ve P-2HBAN bileşiklerinin floresans spektrumları



Şekil 4.35. 2HNAN ve P-2HNAN bileşiklerinin floresans spektrumları



Şekil 4.36. 4HBAN ve P-4HBAN bileşiklerinin floresans spektrumları

Çizelge 4.3. Sentezlenen polimerlere ait floresans ölçüm verileri

Bileşikler	[a]$\lambda_{(Ex)}$ nm	[b]$\lambda_{max(Em)}$ nm	[c]I_{Em} nm
P-2HBAN	430	524	114
P-2HNAN	330	500	128
P-4HBAN	410	552	185

[a]Uyarım dalga boyu,

[b] Yayınım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu

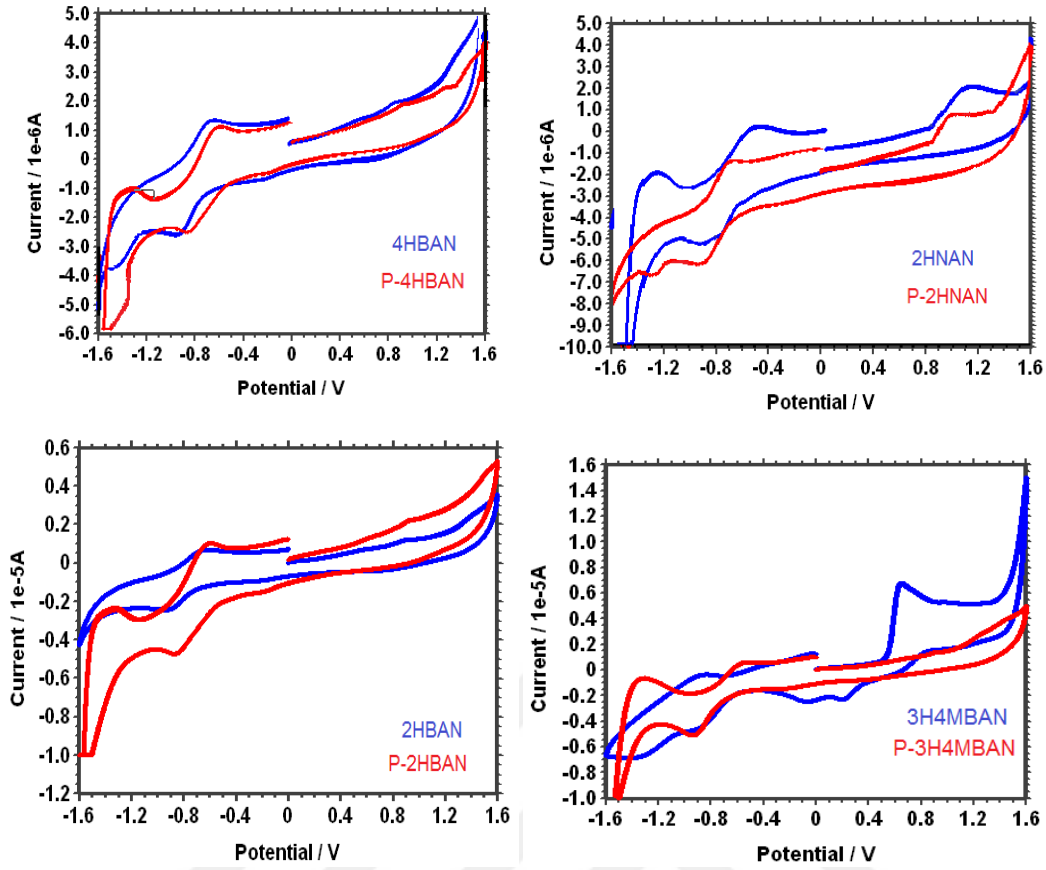
[c]Yayınım şiddeti

Sentezlenen 3H4MBAN ve P-3H4MBAN bileşikleri floresans özellik göstermemişlerdir.

4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

Sentezlenen Schiff bazları ve polimerlerinin voltametrik ölçümleri çözücü olarak 0.1 M'lık asetonitril içersinde tetrabutil amonyum hekzaflorofosfat ($TBAPF_6$) kullanıldığı "CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer" cihazında analiz edildi. Elektrot olarak Glassier karbon (GC) elektrot kullanıldı. Döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılarak, sentezlenen Schiff bazı monomerleri ve polimerlerinin elektrokimyasal özellikleri incelenip, potansiyel-akım voltamogramlarına ait yükseltgenme-indirgenme pik potansiyelleri Şekil 4.37' de çakışık olarak verildi.

Spektrumda hem monomer hem de polimeri için pozitif bölgede fenolik –OH grubuna ait yükseltgenme piki gözlenirken, negatif bölgede ise imin (-HC=N) azotunun protonlanarak indirgenmesine ait pik gözlenmektedir.



Şekil 4.37. Schiff bazları ve polimerlerinin CV grafikleri (Tarama hızı: 200 mV s^{-1}, destek elektrolit:$TBAPF_6$)

Voltamogramlardan elde edilen yükseltgenme-indirgenme pik potansiyelleri ile hesaplanan $\mathbf{E_{LUMO}}$ - $\mathbf{E_{HOMO}}$ enerji seviyeleri ve elektrokimyasal bant boşlukları **($\mathbf{E'_g}$)** Çizelge 4.4'de gösterilmektedir. Bu çizelgede verilen $\mathbf{E_{HOMO}}$ = - **(4.39** + $\mathbf{E_{ox}}$) değeri hesaplanırken yükseltgenme pik potansiyeline ait değer, $\mathbf{E_{LUMO}}$ = - **(4.39** + $\mathbf{E_{red}}$**)** değeri hesaplanırken indirgenme pik potansiyeline ait değer kullanıldı. $\mathbf{E'_g}$ = $\mathbf{E_{LUMO}}$ – $\mathbf{E_{HOMO}}$ farkından bulundu.

UV-Vis spektral analizinden hesaplanan optik band boşluğu değerleri (E_g) ve voltametrik ölçümünden bulunan E'_g (band boşluğu) değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görüldü.

Çizelge 4.4. Sentezlenen bileşiklere ait elektrokimyasal analiz sonuçları

Bileşikler	HOMO(eV)	LUMO(eV)	E'_g (eV)
4HBAN	-5.81	-3.27	2.54
P-4HBAN	-5.61	-3.37	2.24
2HNAN	-5,49	-3,15	2,34
P-2HNAN	-5,61	-3,44	2,17
2HBAN	-5,64	-2,96	2,68
P-2HBAN	-5,60	-2,98	2,62
3H4MBAN	-5,84	-2,98	2,86
P-3H4MBAN	-5,72	-2,30	2,71

E_{HOMO}: Yüksek enerji seviyesi, E_{LUMO}: Düşük enerji seviyesi

E'_g: Elektrokimyasal bant boşluğu (eV)

4.5. Sentezlenen Bileşiklerin Çözünürlük Testleri

2HBAN ve 4HBAN bileşikleri açık yeşil, P-2HBAN ve P-4HBAN bileşikleri koyu kahve renkli yapılardır. 2HNAN bileşiği turuncu renkli P-2HNAN bileşiği ise bordo renkli yapılardır. 3H4MBAN bileşiği hardal sarısı renginde P-3H4MBAN bileşiği ise koyu kahverengindedir. Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri 25°C'de, deney tüplerinde 1 mg örnek ve 1 mL çözücü kullanılarak yapıldı ve yapılan çözünürlük sonuçları Çizelge 4.6'da verildi.

Sentezlenen polar yapıdaki bileşiklerin kuvvetli polar çözücüler olan DMF, DMSO, THF, etanol, metanol, etil asetat ve asetonda tamamen çözündükleri görüldü. Zayıf polar özellik gösteren kloroformda ve apolar yapıda olan hekzan ile toluende çözünmedikleri görüldü.

Çizelge 4.5. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testleri

	ÇÖZÜCÜLER									
Bileşikler	DMF	DMSO	Kloroform	THF	Etanol	Etil asetat	Metanol	Hekzan	Aseton	Toluen
4HBAN	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-
P-4HBAN	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-
2HNAN	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-
P-2HNAN	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-
4HBAN	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-
P-4HBAN	+	+	-	+	+	+	+	-	+	-
3H4MBAN	+	+	⊥	+	+	+	+	-	+	-
P-3H4MBAN	+	+	-	+	+	+	+	⊥	+	-

+: Çözünür, -: Çözünmez, ⊥ : Kısmen çözünür

4.6. Sentezlenen Bileşiklerin GPC Analizi

Sentezlene Schiff bazı polimerlerinin, ortalama mol kütlelerinin belirlenmesiyle elde edilen, GPC analiz sonuçları Çizelge 4.6'de verildi. Yapılarındaki tekrarlanan birimler hesaplandığında P-4HBAN bileşiğinin 75 mer'den, P-2HNAN bileşiğinin 23 mer'den, P-2HBAN bileşiğinin 23 mer'den ve P-3H4MBAN bileşiğinin 13 mer'den oluştuğu görüldü.

Çizelge 4.6. Sentezlenen bileşiklerin GPC analizi verileri

	TOTAL		
POLİMERLER	**Mw**	**Mn**	**PDI**
P-4HBAN	27660	13000	2.18
P-2HNAN	10840	8070	1.34
P-2HBAN	8590	7200	1.19
P-3H4MBAN	5900	5730	1.03

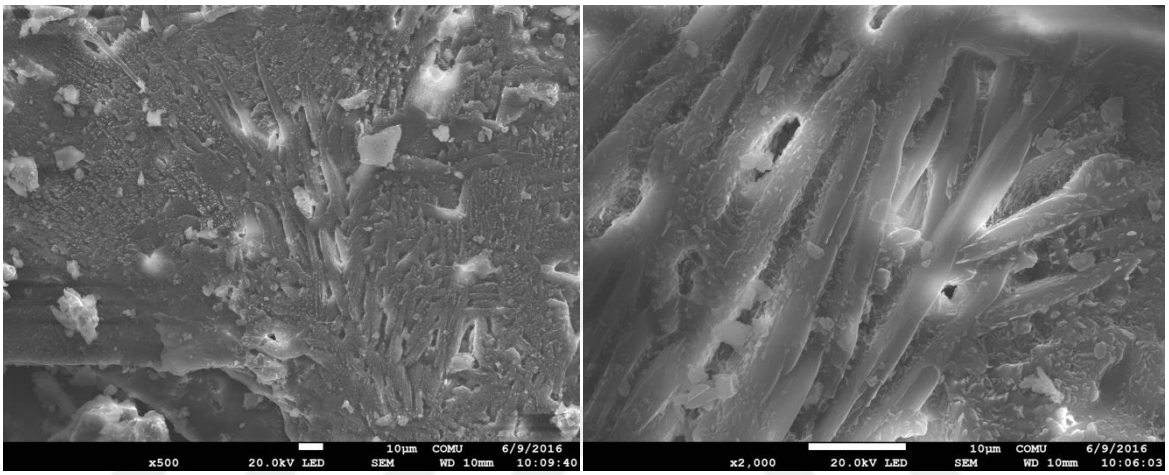
Mn: Sayıca ortalama mol kütlesi (g mol^{-1}), Mw: Ağırlıkça ortalama mol kütlesi (g mol^{-1}), PDI: Polidisperslik indeks.

Elde edilen polimerlerin PDI değerlerinin düşük olması dar molekül kütle dağılımına sahip olduklarını gösterir.

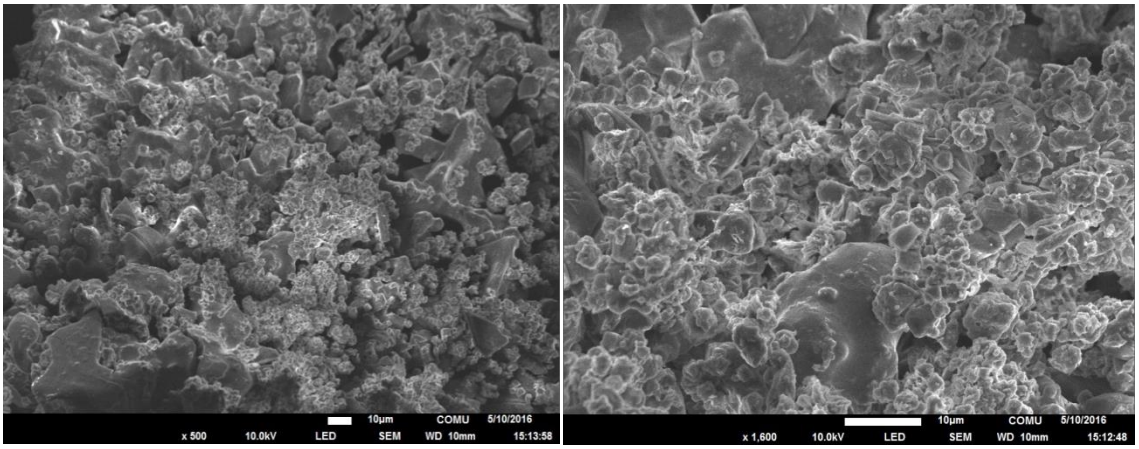
4.7. Sentezlenen Bileşiklerin Yüzey Morfolojisi (SEM) Görüntüleri

Sentezlenen polimerlerin yüzey morfolojisine ait SEM görüntüleri Şekil 4.38-4.41 arasında verildi.

Sentezlenen P-4HBAN bileşiğinin SEM görüntüsüne bakıldığında bileşiğin çubuk şekline benzer görüntüler gözlendi.

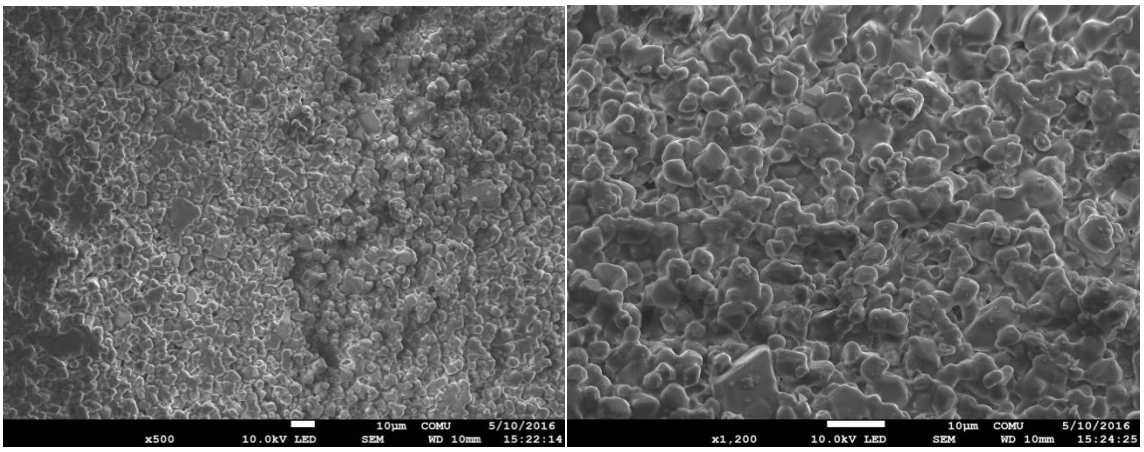


Şekil 4.38. P-4HBAN bileşiğinin SEM görüntüleri



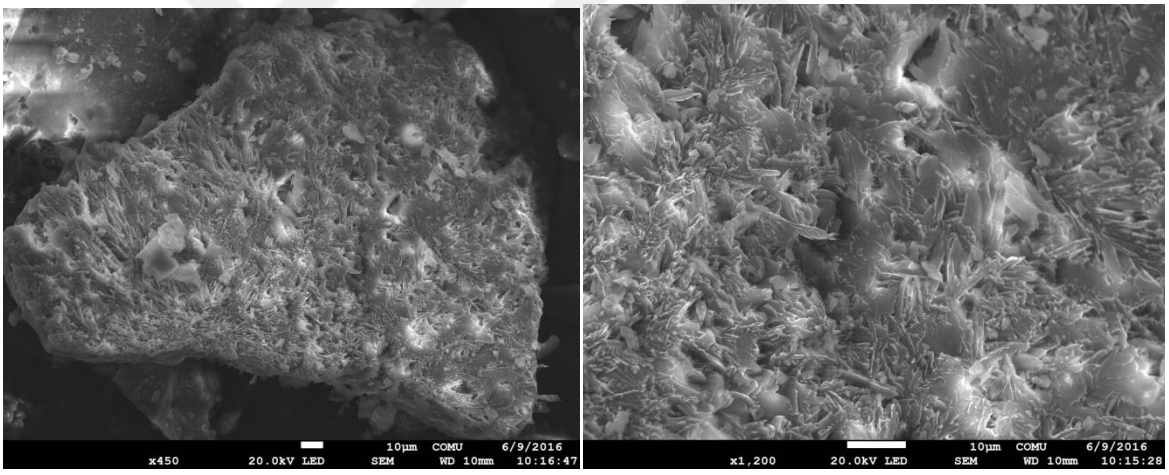
Şekil 4.39. P-2HNAN bileşiğinin SEM görüntüleri

Sentezlenen P-2HNAN bileşiğinin SEM görüntüsüne bakıldığında bileşiğin düzenli herhangi bir şekle sahip olmadığı fakat bazı bölgelerin küre ve tabakalar şeklinde bir görünüm gösterdiği gözlendi.



Şekil 4.40. P-2HBAN bileşiğinin SEM görüntüsü

Sentezlenen P-2HBAN bileşiğinin SEM görüntüsüne bakıldığında bileşiğin düzenli herhangi bir şekle sahip olmadığı fakat bazı bölgelerin küre şekline benzerlik gösterdiği gözlendi.



Şekil 4.41. P-3H4MBAN bileşiğinin SEM görüntüsü

Sentezlenen P-3H4MBAN bileşiğinin SEM görüntüsüne bakıldığında dağınık kristal yapılara benzediği gözlendi.

BÖLÜM 5
SONUÇ VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışmasında, yapısında amin ve aldehit fonksiyonel grupları içeren bileşikler kullanılarak Schiff bazı ve polimerleri sentezlendi. Sentezlenen Schiff bazları imin bağı içeren bileşikler oldu. Sentezlenen Schiff bazlarının polimerleştirilmesi ise oksidatif polikondenzasyon yöntemi kullanılarak sentezlendi. Bu yöntemde sulu bazik ortamda polimerleşme gerçekleştirildi.

Sentezlenen bileşiklerin yapısal özelliklerinin aydınlatılmasında FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR analizleri yapıldı. UV-Vis ve floresans ölçümleri ile optiksel, CV ile elektrokimyasal özellikleri incelendi. Ayrıca termal analiz ölçümleriyle ısısal özelliklerine bakıldı.

Sonuç olarak, termal kararlılığı ve mol kütlesi iyi olan P-4HBAN, P-2HNAN, P-2HBAN ve P-3H4MBAN polimerleri ısıl dayanımlı malzemelerin üretiminde kullanma potansiyeline sahiptir. Yine optik ve elektrokimyasal bant boşluğu değerlerine göre sentezlenen polimerlerin fotovoltaik ve güneş pili uygulamaları da gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

Bai H., Shi G., 2007. Gas sensors based on conducting polymers. Sensors-Basel, (7): 267 307.

Doğan F., Kaya İ., Bilici A., Yıldırım M. 2015. Chemical oxidative polymerization, optical, electrochemical and kinetic studies of 8-amino-2-naphthol, J Polym Res 22: 104.

Fessenden J., Fessenden R., 1990. The basis of organic chemistry, Hardcover Edition, California, USA.

Grigoras M., Stoica G., Cianga I., Simionescu C.I. 1997. Synthesis and characterization of some pyrrole-based aldimine monomers. Revue Roumaıne de Chimie, 42 (10): 993-998.

Kaya İ., Avcı A., 2012. Synthesis, characterization, and thermal stability of novel poly(azomethine-urethane)s and polyphenol derivatives derived from 2,4-dihydroxy benzaldehyde and toluene-2,4-diisocyanate. Materials Chemistry and Physics 133: 269– 277.

Kaya İ., Kartal E., Bahçeci D., 2015a. Synthesis and characterization of polyphenol derived from Schiff bases containing methyl and carboxyl groups in the structure, Designed Monomers and Polymers, 18:(6), 524-535.

Kaya İ., Kılavuz E., 2015. Novel multicolor Schiff base polymers prepared via oxidative polycondensation. J Fluoresc., 25:663–673.

Kaya İ., Doğan F., Temizkan K. 2015b. Template-free oxidative synthesis of polyaminonaphthol nanowires. European Polymer Journal, 66, 397–406.

Kaya İ., Kolcu F., Demiral G., Ergül H., Kiliç E. 2015c. Synthesis and characterization of imine polymers of aromatic aldehydes with 4-amino-2-methylquinoline via oxidative polycondensation. Designed Monomers and Polymers, 18: (1), 89-104.

Saçak M., 1998. Polimer Kimyasına Giriş, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, Ankara, 153s.

Sánchez C.O. , Bèrnede. J.C., Cattin. L., Makha. M. ve Gatica. N. 2014. Schiff base polymer based on triphenylaminemoieties in themain chain. Characterization and studies in solar cells, 562, 495–500.

EKLERİ



CONGRESS BOOK

OEMT2016

2nd International Conference on

Organic Electronic Material Technologies

17-19 May 2016

Kolin Hotel-Çanakkale/TURKEY

Synthesis and Characterization of Poly(phenols) Containing Naphthalene Unit

Fatma Zehra Yener, İsmet Kaya

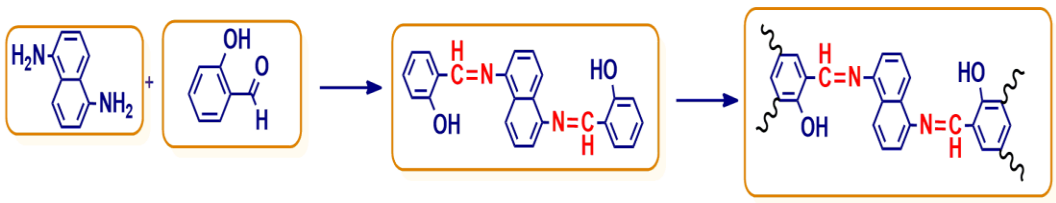
Çanakkale Onsekiz Mart University, Faculty of Sciences and Arts, Department of Chemistry, Polymer Analysis Laboratory, 17020 Çanakkale.

E-mail: *fatmazehraynr@gmail.com*

Polymeric materials have a very important place in human life. Space vehicles from auto parts, water pipes of the toy, very soft or hard, or too light are used in the construction of many heavy material. Poly(azomethine)s are known as poly(Schiff base) or polyimines. Classical synthesis mechanism for these polymers primarily based on polycondensation reactions. Dialdehydes or diketons from Schiff base of the polymer entering the condensation reaction with diamines. Although the resulting polymers solubility in organic solvents is weak, thermal properties are very good and used in many fields. These molecules are high of strongly and thermal conductivity because of conjugation and a large number of aromatic heterocyclic in structure. These materials are an attractive class of high-performance polymers that show interesting properties which are associated basically with their conjugated backbone. They have good thermal stability, mechanical strength, nonlinear optical, the ability to form metal chelates, semiconducting, environmental stability, and fibre-forming properties [1].

Derivatives of poly(phenols) containing naphthalene unit were synthesized via chemical oxidative polymerization method of Schiff base of different aromatic aldehydes with 1,5-diaminonaphthalene as the monomers. The structures of monomers and polymers were confirmed FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, UV-Vis spectral techniques. The characterization was undertaken by GPC, TGA, DSC, SEC, CV and fluorescence analyses. In addition, morphological properties of these compounds were determined with SEM analyses.

Keywords: Schiff base polymers; oxidative polycondensation, azomethine polymers, thermal stability



[1] M. Grigoras, G. Stoica, I. Cianga, C.I. Simionescu (1997). Synthesis and characterization of some pyrrole-based aldimine monomers. *Revue Roumaine de Chimie,* **42(10):** 993-998.

POSTER 39 ABSTRACT

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Fatma Zehra YENER

Doğum Yeri : Artvin

Doğum Tarihi : 07.07.1990

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, 2009-2014

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 2014-2016

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

a) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal

1- Fatma Zehra YENER, İsmet KAYA 2016. Naftalen birimi içeren polifenollerin sentezi ve karakterizasyonu, 2 nd International Conference on Organic Electronic Material Technologies (OEMT 2016), Çanakkale

2- Fatma Zehra Yener, Gulen Turker, Mustafa Eray Bozyel, Nazan Arifoglu, Ahmet Gonuz 2016. Phenolıcs content and free radical scavenging capacıty of Ophrys *Mammosa* Desf. Tubers from Kazdagı, Turkey, 9th Conference on Medicinal and Aromatic Plants of Southeast Europeann Countries – 9th CMAPSEEC, Bulgarıa

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi, Ocak 2013-…..

İLETİŞİM

E-posta Adresi: fatmazehraynr@gmail.com