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

KARBAZOL BİRİMİ İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mehmet Hakan YILMAZ
Kimya Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: **19/07/2012**

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

MEHMET HAKAN YILMAZ tarafından **PROF. DR. İSMET KAYA** yönetiminde hazırlanan "**KARBAZOL BİRİMİ İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Gür soy MERİÇ

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 19.07.2011

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.

Mehmet Hakan YILMAZ

TEŞEKKÜR

Tez çalışmalarımın araştırılması, tespit edilmesi ve yürütülmesi süresince engin bilimsel tecrübeleri ve önerileriyle beni destekleyip yönlendiren, çalışmam boyunca her türlü yardımlarını benden esirgemeyen saygıdeğer hocam, tez danışmanım Prof. Dr. İsmet KAYA' YA sonsuz şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimleriyle çalışmama katkıda bulunan, fikir ve görüşlerinden faydalandığım Arş. Gör. Dr. Mehmet YILDIRIM'A, Uzm. Dr. Dilek ŞENOL BAHÇECİ' YE teşekkür ederim.

Hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü desteklerini benden bir an olsun esirgemeyen çok sevdiğim aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mehmet Hakan YILMAZ

SİMGELER VE KISALTMALAR

3-HBA	3-hidroksibenzaldehit
4-HBA	4- Hidroksibenzaldehit
VA	Vanilin
2-HNA	2-Hidroksi-1-naftaldehit
AEK	3-Amino-9-etilkarbazol
3-HBAAEK	3-((9-etil-9H-karbazol-3-ylimino)metil)fenol
P-3-HBAAEK	9-etil-N-(3-metoksi-2,4,6-trimetilbenziliden)-9H-karbazol-3-amin
4-HBAAEK	4-((9-etil-9H-karbazol-3-ylimino)metil)fenol
P-4-HBAAEK	9-etil-N-(4-metoksi-3,5-dimetilbenziliden)-9H-karbazol-3-amin
VAAEK	2-((9-etil-9H-karbazol-3-ylimino)metil)-6-metoksifenol
P-VAAEK	N-(2,3-dimetoksi-5-metilbenziliden)-9-etil-9H-karbazol-3-amin
2-HNAAEK	1-((9-etil-9H-karbazol-3-ylimino)metil)naftalen-2-ol
P-2-HNAAEK	9-ethyl-N-((2-metoksi-3,6,8-trimetilnaftalen-1-yl)metilen)-9H-karbazol-3-amin
^{o}C	Santigrat Derece
g	Gram
mL	Mililitre
cm	Santimetre
%	Yüzde
ppm	Litrede miligram
S	Siemens
Tg	Camsı Geçiş Sıcaklığı
THF	Tetrahidrofuran
$CHCl_3$	Kloroform

DMF	Dimetilformamid
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMSO- d_6	Dötero Dimetilsülfoksit
TMS	Tetrametilsilan
ATR	(Attenuated Total Reflectance) Azalan Tam Yansıma Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
^{1}H-NMR	Proton 1 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
^{13}C-NMR	Karbon 13 Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
SEC	Size Exclusion Chromatography (Büyüklükçe Ayırma Kromotografisi)
Eg	Optik Bant Boşluğu
E'g	Elektrokimyasal Bant Boşluğu
HOMO	(Highest Occupied Molecular Orbital) En Yüksek Dolu Molekül Orbitali
LUMO	(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
PDI	Polidisperslik İndeksi
Mw	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
Mn	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı

ÖZET

KARBAZOL BİRİMİ İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Mehmet Hakan YILMAZ

Çanakkale On sekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

19/07/2012,82

Bu çalışmada, 3-hidroksi benzaldehit, 4-hidroksi benzaldehit, vanilin ve 2-hidroksi-1-naftaldehit'in 3-amino-9-etilkarbazol ile kondenzasyon reaksiyonlarından Schiff bazları sentezlendi. Elde edilen Schiff bazlarının polikondenzasyon reaksiyonundan poliiminler sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları, UV-Vis, FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR teknikleri ile belirlendi. Sentezlenen tüm bileşiklerin karakterizasyonu TGA-DTA, DSC, SEC ve çözünürlük testleri ile yapıldı. Elde edilen bileşiklerin fotolüminesans (PL) özellikleri ise DMF çözeltisinde floresans spektroskopisi ile incelendi. Sentezlenen bileşiklerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltammetri ile çalışıldı. Poliiminlerin elektriksel iletkenlikleri ölçüldü ve tipik yarı iletken özellik gösterdikleri tespit edildi. Elde edilen bileşiklerin sayıca ortalama molekül ağırlığı, kütlece ortalama molekül ağırlığı ve polidisperslik indeksi değerleri büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ile belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Karbazol, Schiff Bazları, Poliiminler, Termal Özellikler.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IMINE POLYMERS CONTAINING CARBAZOLE UNIT

Mehmet Hakan YILMAZ

Çanakkale On sekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

19/07/2012,82

In this study, Schiff bases were synthesized by oxidative condensation reaction with 3 and 4-hydroxybenzaldehyde,vanillin and 2-hydroxy-1-napthaldehyde with 3-amino-9-ethylcarbazole. Polyimines were synthesized by polycondensation reaction of these schiff bases. The structures of the synthesized compounds were characterized by solubility tests, UV-vis, FT-IR, ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR techniques. Thermal properties of all the synthesized compounds is also determined by TGA-DTG-DTA and DSC analysis. Obtained compounds, photoluminescence (PL) properties were investigated by fluorescence spectroscopy in the DMF solution. The electrochemical properties of the synthesized compounds were investigated by cyclic voltammetry. The electrical conductivity of the synthesized polyimines were measured and showed a typical feature of semiconductor. The number average molecular weight, mass average molecular weight and polidisperslik index of obtained compounds were identified by Size Exclusion Chromatography (SEC).

Keywords: Carbazole , Schiff Bases, Polyimines, Thermal Properties.

İÇERİK **Sayfa**

TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ..... ii

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

TEŞEKKÜR..... iv

SİMGELER DİZİNİ..... v

ÖZET..... vii

ABSTRACT..... viii

BÖLÜM 1 – GİRİŞ..... 1

BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR..... 3

2.1. Schiff Bazları..... 3

2.1.1. Schiff bazları ile ilgili yapılan çalışmalar..... 4

2.2. Karbazol İçeren İletken Polimerler 8

2.2.1. Karbazoller ile ilgili yapılan çalışmalar 10

BÖLÜM 3 – MATERYALVE YÖNTEM..... 25

3.1. Materyal..... 25

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler..... 25

3.1.2. Kullanılan aletler..... 25

3.2. Yöntem..... 26

3.2.1. 3-HBAAEK'nin sentezi 26

3.2.2. 4-HBAAEK'nin sentezi..... 26

3.2.3. 2-HNAAEK'nin sentezi 27

3.2.4. VAAEK'nin sentezi 28

3.2.5. P-3-HBAAEK'nin sentezi 29

3.2.6. P-4-HBAAEK'nin sentezi 30

3.2.7. P-2-HNAAEK'nin sentezi …… 31

3.2.8. P-VAAEK'nin sentezi..... 32

3.2.9. Çözünürlük ve karakterizasyon teknikleri……... 33

BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA……. **35**

4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri..... 35

4.1.1. Sentezlenen maddelerin FT-IR spektrumları…… 35

4.1.1.1. 3-HBAAEK ve P-3-HBAAEK'nin FT-IR spektrumu … 35

4.1.1.2. 4-HBAAEK ve P-4-HBAAEK'nin FT-IR spektrumu … 36

4.1.1.3. 2-HNAAEK ve P-2-HNAAEK'nin FT-IR spektrumu … 38

4.1.1.4. VAAEK ve P-VAAEK'nin FT-IR spektrumu …… 39

4.1.2. Sentezlenen bileşiklerin ^{1}H-NMR spektrumları…… 41

4.1.2.1. 3-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumu…… 41

4.1.2.2. 4-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumu…… 42

4.1.2.3. . VAAEK 'nin ^{1}H-NMR spektrumu……. 43

4.1.2.4. 2-HNAAEK ^{1}H-NMR spektrumu..... 45

4.1.2.5. P-3-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumu…… 46

4.1.2.6. P-4-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumu…… 48

4.1.2.7. P-VAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumu……. 49

4.1.2.8. P-2-HNAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumu…….. 50

4.1.3. Sentezlenen maddelerin ^{13}C-NMR spektrumları…….. 51

4.1.3.1. 3-HBAAEK ve P-3-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR spektrumu 51

4.1.3.2. 4-HBAAEK ve P-4-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR spektrumu 54

4.1.3.3. VAAEK ve P- VAAEK'nin ^{13}C-NMR spektrumu……... 56

4.1.3.3. 2-HNAAEK ve P-2-HNAAEK'nin ^{13}C-NMR spektrumu 58

4.2. Termal Analizler……. 60

4.2.1. Sentezlenen bileşiklerin TG analizleri..... 60

4.2.2. Sentezlenen bileşiklerin DTA analizleri..... 63

4.2.3. Sentezlenen bileşiklerin DTG analizleri..... 65

4.2.4. Sentezlenen bileşiklerin DSC analizleri..... 66

4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri..... 67

4.4. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi..... 71

4.5. Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi..... 75

4.6. Sentezlenen Maddelerin SEC Analizi..... 77

BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER..... **78**

KAYNAKLAR..... **79**

Çizelgeler..... **I**

Şekiller..... **II**

Özgeçmiş..... **V**

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimerler en basit tanımıyla, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanarak oluşturduğu uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Çok sayıda tekrarlanan "mer" veya "monomer" adı verilen basit birimlerden oluşur. Polimerler, günlük yaşantımızın her alanında yaygın olarak kullandığımız plastik, kauçuk, sentetik lif, boyalar, yapıştırıcılar gibi malzemelerin üretiminde kullanılan girdilerdir (Saçak, 2002). Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerleri oldukça önemlidir (Saçak, 2006).

Poliazometinler (PAMs), faydalı özellikleri ile şimdiye kadar araştırmacıların çok dikkatini çekmiştir (Kaya, 2010). Poliazometinler yüksek termal kararlılık, yüksek mekaniksel dayanım, metal şelat oluşturma yeteneği, yarı iletkenlik, kristalin ve doğrusal olmayan optik özelliklerden dolayı polimerlerin önemli bir sınıfını oluştururlar. Genellikle poliazometinler bazı durumlarda özel katalizör kullanımı ve yüksek sıcaklık gibi özel reaksiyon şartları sağlamanın gerekli olduğu bir takım dezavantajlara sahip olan polikondenzasyon reaksiyonları tarafından sentezlenir (Kaya, 2009).

Poliiminler, poli(azometinler) ya da Schiff bazı polimerleri olarak bilinirler ve konjuge polimerlerin bir örneğidirler (Adams, 1923). Bu polimerler sadece yüksek performanslı fiberler, termal kararlı, yüksek dayanımlı ve film şekline getirilebilir olmasından değil aynı zamanda umut verici yarı iletkenliklerinden dolayı da ilgi çekmiştir (Kamal, 1999). Poliazometinler çoğunlukla şelat ajanları veya yarı iletken malzemeler olarak kullanılmaktadır (Vlad, 2008). Son yıllarda, ışık yayan maddeler, pH sensörleri ve metal bağlayan polimerler gibi poliazometinler de organik elektronikte uygulamalar için araştırılmıştır (Yen, 2010).

Poliazometin polimerler 1960'ın başlarında umut verici iletken veya yarı iletken yeni malzemeler olarak dikkat çekmiştir (Kaya ve Bilici, 2006). Konjuge poliazometinler

(poliiminler) uzatılmış π sistemi ile aromatik polimerlere ait ve dönüşümlü olarak ana zincirde benzen halkasına ve imin grubuna sahiptir. Uzun yıllardan beri bu polimer ailesi iyi termal kararlılık ve ilginç opto-elektronik özelliklerinden dolayı merak uyandırmıştır. Poliazometinlerin diğer özellikleri ve iletkenlikleri uygun protonlama ve yükleme yoluyla değiştirilebilir (Jarzabek, 2011).

Günlük yaşantımızda polimerik malzemelerin yeri ve kullanımı her geçen gün artmaktadır. Elektronik cihazların parçalarından su tesisatlarına, otomobil ve uçak parçalarından uzay araçlarına, giyeceklerimizden insan sağlığına kadar çok geniş bir alanda çok hafif veya ağır, çok yumuşak veya sert olmak üzere pek çok malzemenin yapımında polimerik maddeler kullanılmaktadır.

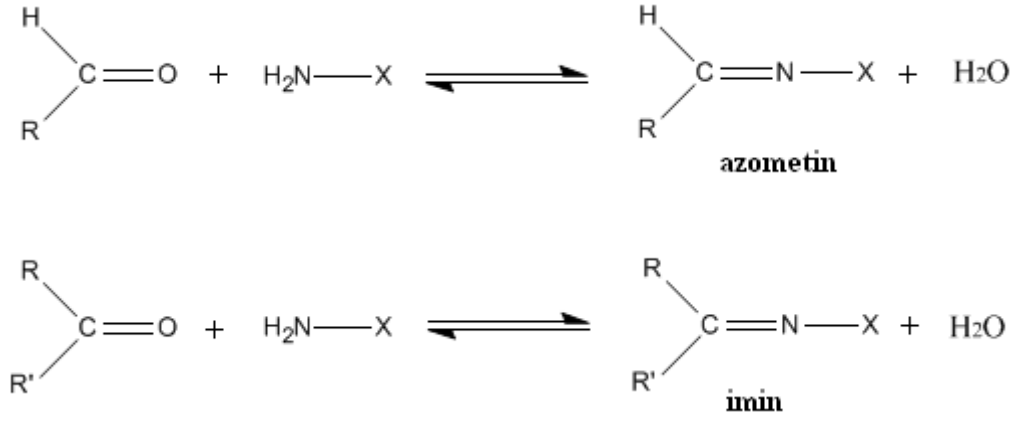
Yapılan bu çalışmada ilk önce 3-hidroksi benzaldehit,4-hidroksi benzaldehit,2-hidroksi-1-naftaldehit ve vanilin'in 3-amino-9-etilkarbazol ile kondenzasyon reaksiyonuyla Schiff bazları sentezlendi. Elde edilen bu Schiff bazlarının oksidatif polimerizasyon reaksiyonuyla poliiminler sentezlendi. Sentezlenen bileşiklerin spektroskopik analizler ile yapıları karakterize edildi. Ayrıca onların optik, fotolüminesans, elektriksel, elektrokimyasal özellikleri ve termal dayanımları incelendi.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazları

İlk kez 1864'te Alman kimyacı H. Schiff tarafından bir primer amin ve bir aktif karbonil grubunun kondenzasyonundan elde edilen ve azometin grubu içeren ligandlara "Schiff Bazları" denir (Tüzün, 1996).



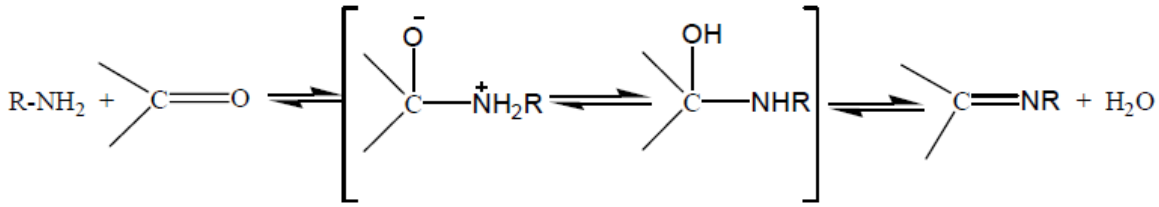
Şekil 1. Schiff bazlarının oluşumu

Karbonil bileşikleri primer amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı meydana gelir. Bu bağa imin veya azometin bağı adı verilir (Şekil 1). Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir (Kaya, 2004).

Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand bağlayıcı olarak sıkça kullanılmıştır. Schiff bazları donörleri (N, O, S, vb.) doğal biyolojik sistemler ile benzer yapılıdır ve imin grubu varlığından dolayı biyolojik sistemlerde raseminasyon reaksiyonlarının dönüşüm mekanizmasına açıklık getirmek için kullanılmıştır (Patil, 2011).

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

Schiff bazları çeşitli anti bakteriyel, antifungal, herbisit ve klinik aktivitelerden sorumlu azometin bağından dolayı çeşitli biyolojik eylemleri göstermek için belirtilmiştir (Etaiwa, 2011).



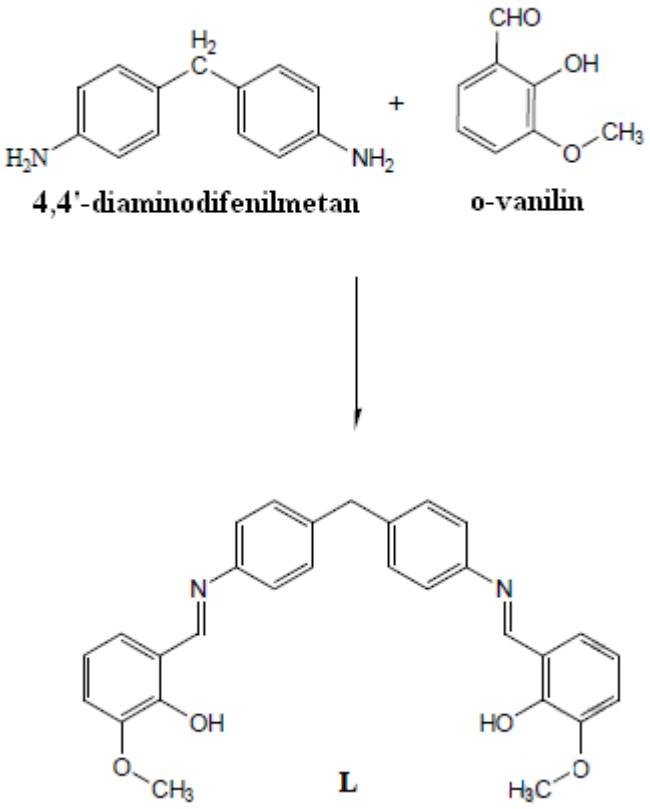
Şekil 2. Schiff bazının oluşum mekanizması

2.1.1. Schiff Bazları ile ilgili yapılan çalışmalar

Liu ve arkadaşları 4,4'-diaminodifenilmetan ve o-vanilin kullanarak bir Schiff bazı bileşiği (L) sentezlemişler ve elementel analiz, ^{1}H NMR, ^{13}C NMR, IR, elektronik absorpsiyon spektrumu ve tek kristal X-ray kırınımı analizi ile karakterize etmişlerdir(Şekil 3). Bileşik (L) 450-650 nm aralığında hiçbir floresans yoğunluğu göstermemiş, ancak bileşiğin floresans spektrumu pH 6'dan 14'e çinko katyonu ile bağlayıcı üzerinde 372 nm'de sinyalin yoğunluğunda artış gözlenmiştir. Böyle önemli bir değişiklik diğer metal iyonları için gözlenmiştir. Floresans şiddeti 1x10-7 mol/L'den 1,2x10-5 mol/L aralığında Zn (II) katyonunun konsantrasyonu ile doğrusaldır. Schiff bazı bileşiği Zn (II) katyonunun tayininde yeni floresan probların gelişimi için umut verici bir sistemdir.

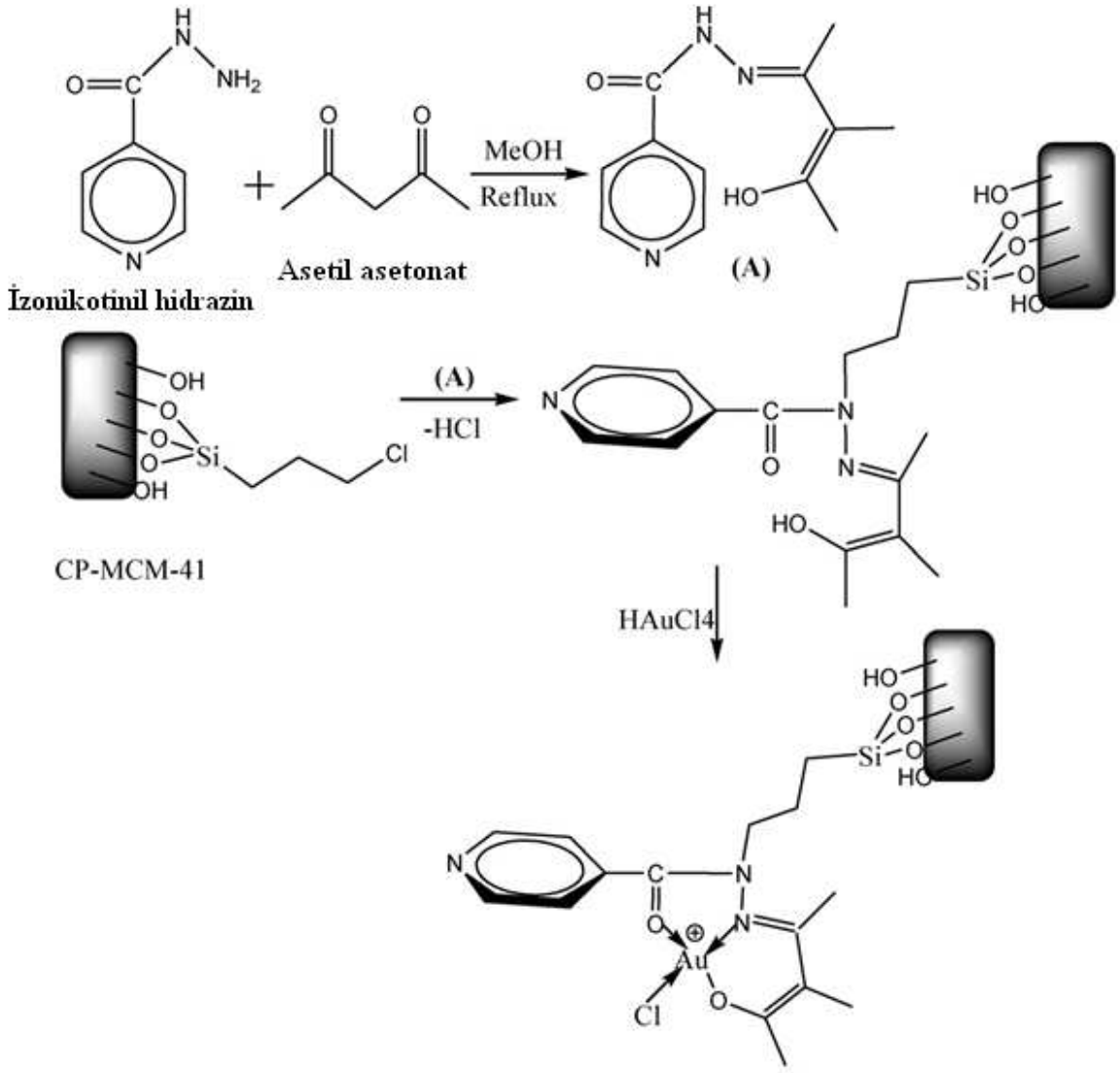
Araştırmanın özeti

1. Yeni bir Schiff bazı sentezlendi ve karakterize edildi.
2. Schiff bazı ligandının moleküler yapısı ve kristal yapıları tek kristal X-ışını kırınımı tarafından belirlendi.
3. Bu Schiff bazı bileşiği Zn (II) katyonunun tayininde yeni floresan probların gelişimi için umut verici bir sistemdir (Liu ve ark. 2011).



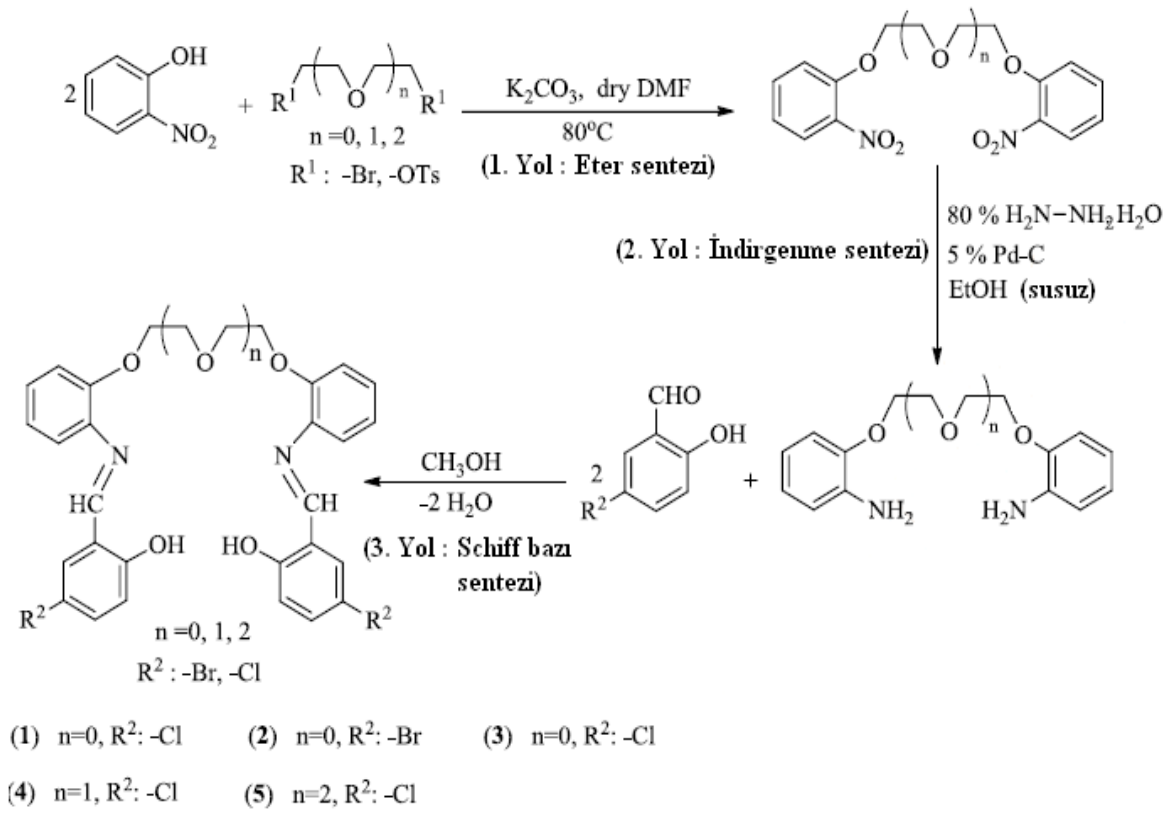
Şekil 3. 4,4'-diaminodifenilmetan ve o-vanilin ile sentezlenen Schiff bazı bileşiği

Parida ve arkadaşları yaptıkları bu çalışmada Schiff bazının Au(III) ile kompleksini tespit etmek için destek olarak klor fonksiyonel gruplu gözenekli silika kullanmışlar ve aril boronik asidin homo bağlanması için heterojen katalizör olarak bu kompozit malzemeyi kullanmışlardır (Şekil 4). Elde edilen katalizör XRD, FTIR, UV-Vis DRS, TG-DTA ile karakterize edildi. Katalizör başlangıçta çözücü olarak K_2CO_3 varlığında bromobenzen ile fenil boronik asidin bağlanması kullanılarak ve ksilen ile test edildi. Reaksiyon K_2CO_3 ve aril halojenürün yokluğunda da test edildi. Sonuçlar sistemin bazı olan katalizörün fenil boronik asidin aktivasyonu için gerekli olmadığını gösterir ve onun rolü sadece borik asidi nötralize etmektir. Optimize edilmiş katalizör ayrıca aril boronik asidin bir dizi bağlanmasıyla faaliyet göstermiştir ve dört katalizör çalıştıktan sonra onların aktivitesi neredeyse hiç düşüş göstermemiştir (Parida ve ark., 2011).



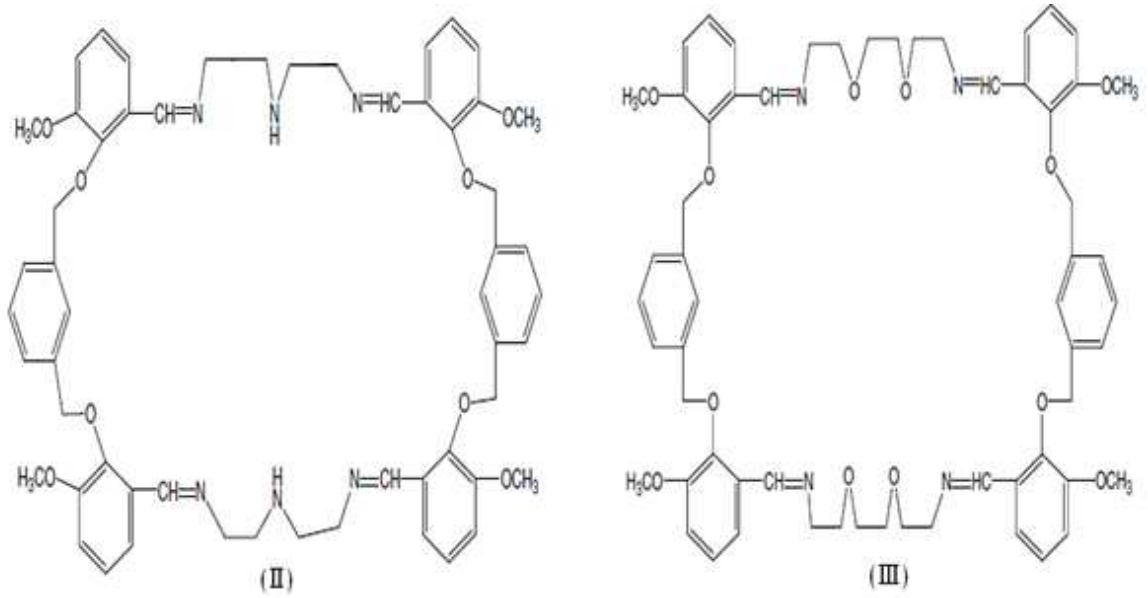
Şekil 4**.** Gözenek kanalları içinde Schiff bazı ile Au (III) kompleksinin oluşumu

Türkoğlu ve arkadaşları bu çalışmada 5-kloro ve 5-bromo salisilaldehit ile bis(o-amino fenol)eter'in kondenzasyonu ile yeni Schiff bazı türevleri hazırlamıştır (Şekil 5). 5-bis(o-nitrofenol)eter bileşiği 1,3-dibromopropan ve 1,4-dibromobütan ile o-nitrofenol biraz ditosilat kullanılarak sentezlendi. Bu bileşikler bis(o-amino fenol)eter'e indirgendi. Bu ürünler elementel analiz, FTIR, ^{1}H, ^{13}C NMR, HETCOR ve HMBC spektroskopik teknikler ile karakterize edildi. Schiff bazı bileşiklerinin bütün tautomerleri DMSO, $CHCl_3$, C_2H_5OH ve C_6H_{12} çözücülerinde hem asidik hem de bazik ortamda UV-vis spektrofotometri metodu kullanılarak belirlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin oluşum ısıları (□Hf), entalpileri (□H), entropileri (□S), Gibbs serbest enerjileri (□Gf ve □G), kararlı izomerleri, konformasyonları ve tautomerleri MOPAC2009 (PM6) programı kullanılarak hesaplanmıştır (Türkoğlu ve ark., 2011).



Şekil 5. 5-kloro ve 5-bromo salisilaldehit ile bis(o-amino fenol)eter'den sentezlenen Schiff bazı bileşikleri için genel prosedür

Kedy ve arkadaşları tarafından yapılan bu çalışmada azot-oksijen donör atomu içeren iki yeni makrosiklik Schiff bazı (II) ve (III) dietilen triamin veya 2,2'-(etilendioksi)bis(etilamin) ve ara bileşik 1,7-bis(6-metoksi-2-formilfenil)-1,7-dioksa heptan (I) arasındaki reaksiyon ile tasarlanıp ve sentezlenmiştir. Bu makrosiklik Schiff bazlarının tespiti (LC-MS), (IR), (^{1}H-NMR) spektroskopisi ve mikro analiz (C, H, N) tarafından belirlenmiştir. Ag^+, Cu^{+2} ve Ni^{+2} metalin organik faza sulu fazdan sıvı-sıvı ekstraksiyonu yeni ligandlar kullanılarak yapılmıştır. Metal ekstraksiyonu üzerinde organik çözücü olarak kloroform ve diklorometanın etkisi atomik absorpsiyon spektrometresi kullanılarak 25± 0.1^{o}C'de araştırılmıştır. Ligand (III) için çekilmiş Ag^+ kompleksin bileşimi (1:2) (L:M) ve Cu^{+2} kompleksin bileşimi (1:1) (L:M)'dir (Kedy ve ark., 2011).

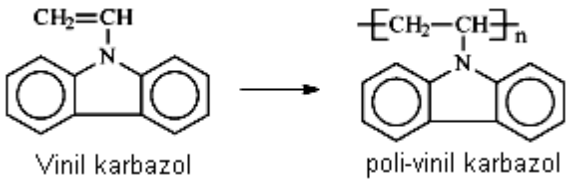


Şekil 6. Makrosiklik Schiff bazı (II) ve (III)'ün yapısı

2.2. Karbazol İçeren İletken Polimerler

Karbazol, $C_{12}H_9N$ molekül formülüne sahip, aromatik heterosiklik bir bileşiktir.

Karbazol ilk kez 1957' de poli (N-vinil karbazol)' ün (Şekil 7) fotoiletken olduğunun Hoegl tarafından keşfi ve 1970 yılında IBM tarafından fotokopi makinelerinde 2,4,7-trinitrofloren (TNF) ile birlikte fotoiletken malzeme olarak kullanılması ile bilim çevrelerinin ilgisini çekmiştir. Bundan sonra birçok karbazol içeren polimer sentezlenerek bilimsel literatürde yerini almıştır.



Şekil 7**.** Poli-vinil karbazolün yapısı

Poliasetilenin keşfi ile iletken polimerlere yönelik çalışmaların başlaması ve konuya olan yoğun ilgi, dikkatleri aromatik heterosiklik yapılar üzerine çekmiştir. 1980' lerden günümüze birçok konjuge polimer, örneğin; poli(p-fenilen)ler, poli(p-fenilenvinilen)ler, politiyofenler, polipiroller, polianilinler, poliflorenler ve polikarbazoller yoğun olarak

araştırılmıştır. Bu polimerik yapılar arasında ise, karbazol bileşiği aşağıdaki sebeplerden dolayı oldukça ilgi çekmektedir (Grazulevicius ve ark., 2003)

• Karbazol bileşiği ucuzdur ve çok kolay şekilde elde edilebilir.

• Karbazol bileşiği çok kolay bir şekilde radikal katyon (hol) oluşturur ve bu hali oldukça kararlıdır.

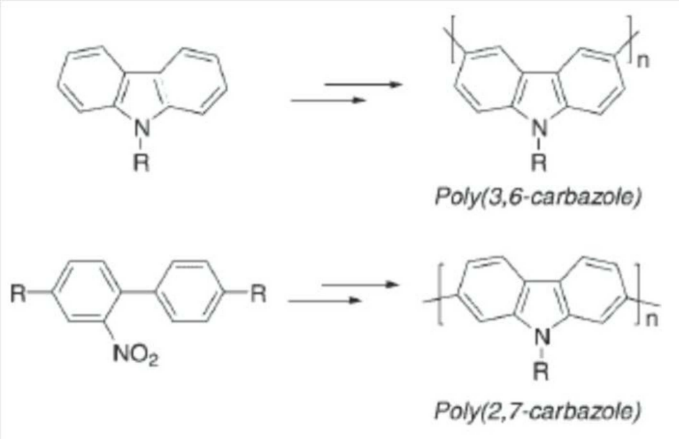
• Bazı karbazol türevleri oldukça yüksek yük taşıma kapasitesine sahiptir.

• Karbazol bileşiği N- konumundan sübstütiye edilebildiği gibi, 3- ve 6- pozisyonlarından sübstütiye edilerek poli(3,6-karbazol)ler ve 2- ve 7- pozisyonlarından sübstütiye edilerek de poli(2,7-karbazol)ler elde edilebilir.

• Karbazol içeren bileşikler yüksek termal ve foto kararlılığa sahiptir.

Günümüzde karbazol içeren polimerlerin organik ışık yayan diyotlar, fotovoltaik sistemler, fotorefraktif materyaller ve organik elektrolüminesans araçlarda önemli kullanım alanları bulunmaktadır.

Karbazol molekülünün hem düşük dalga boyunda emisyon yapabilmesi, hem de 3,6,2,7 ve N- pozisyonlarından rahatlıkla fonksiyonlandırılabilmesinden dolayı literatürde çok geniş bir şekilde yer almaktadır. Özellikle 2,7 sübstitüe karbazol polimerlerinin 3,6 sübstitüe karbazol polimerlerine göre elektron transferi açısından büyük üstünlüğü mevcuttur (Şekil 8). Son yıllarda özellikle Leclerc ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmalarda 2,7 sübstitüe karbazol polimerlerinin fotoelekronik teknoloji için çok daha verimli olabilecekleri saptanmıştır (Leclerc ve ark., 2009).

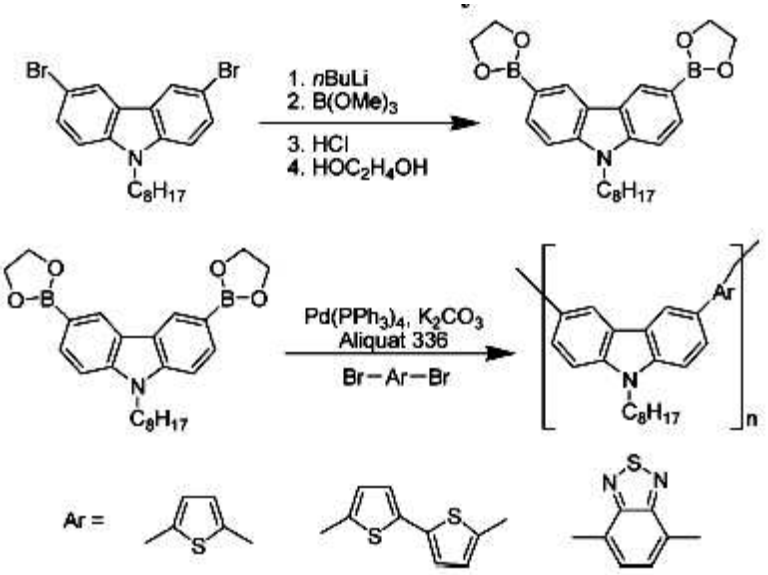


Şekil 8. 2,7 sübstitüe karbazol polimerleri ve 3,6 sübstitüe karbazol polimerleri

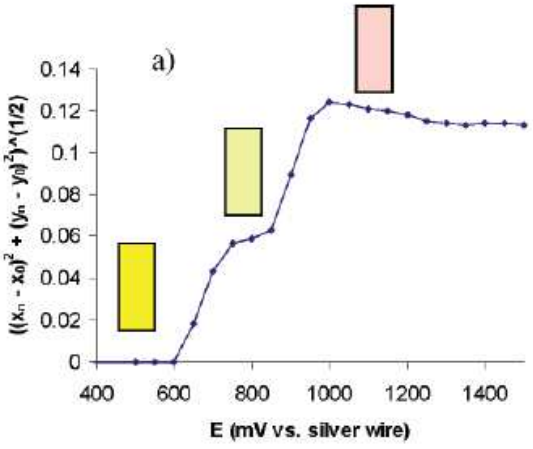
Ayrıca karbazol molekülünün kolayca radikal katyon (polaron) oluşturma özelliğinden dolayı ana zincirinde karbazol içeren polimerler kimyasal veya elektrokimyasal yolla sentezlenebilirler. Karbazol molekülünün elektropolimerizasyonu konusunda birçok çalışma olmasına rağmen elektrokromik malzemelere uygulanması açısından literatür oldukça zayıftır.

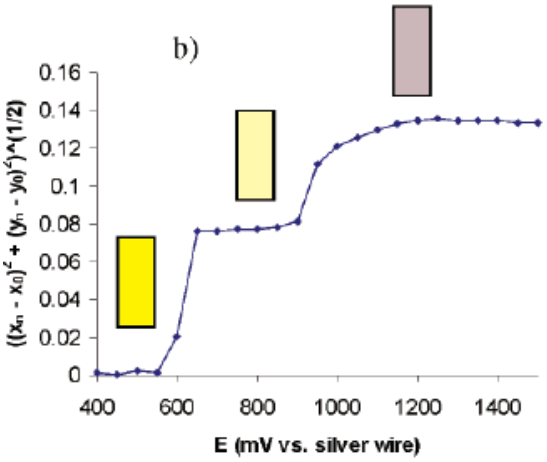
2.2.1. Karbazoller ile ilgili yapılan çalışmalar

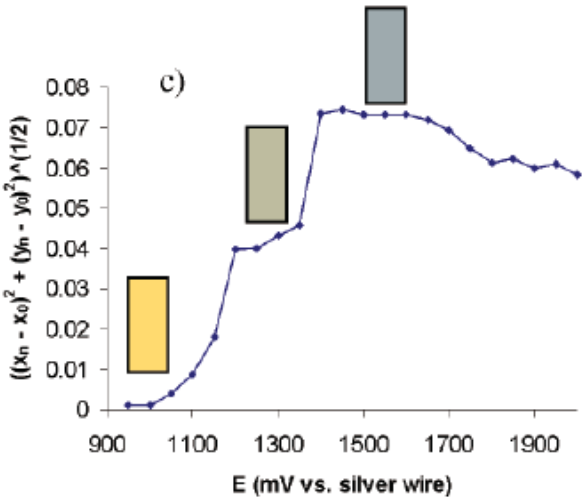
Reynolds ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ana zincirinde karbazol bulunduran bir dizi polimer sentezlenmiş ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Sentezlenen moleküller ve elde edilen renkler aşağıda gösterilmiştir (Şekil 9),(Reynolds ve Witker,2005).


Br
Br
1. nBuLi
2. B(OMe)3
3. HCl
4. HOC2H4OH
C8H17
Pd(PPh3)4, K2CO3
Aliquat 336
Br–Ar–Br
Ar
n
Ar =

(a) (b) (c)

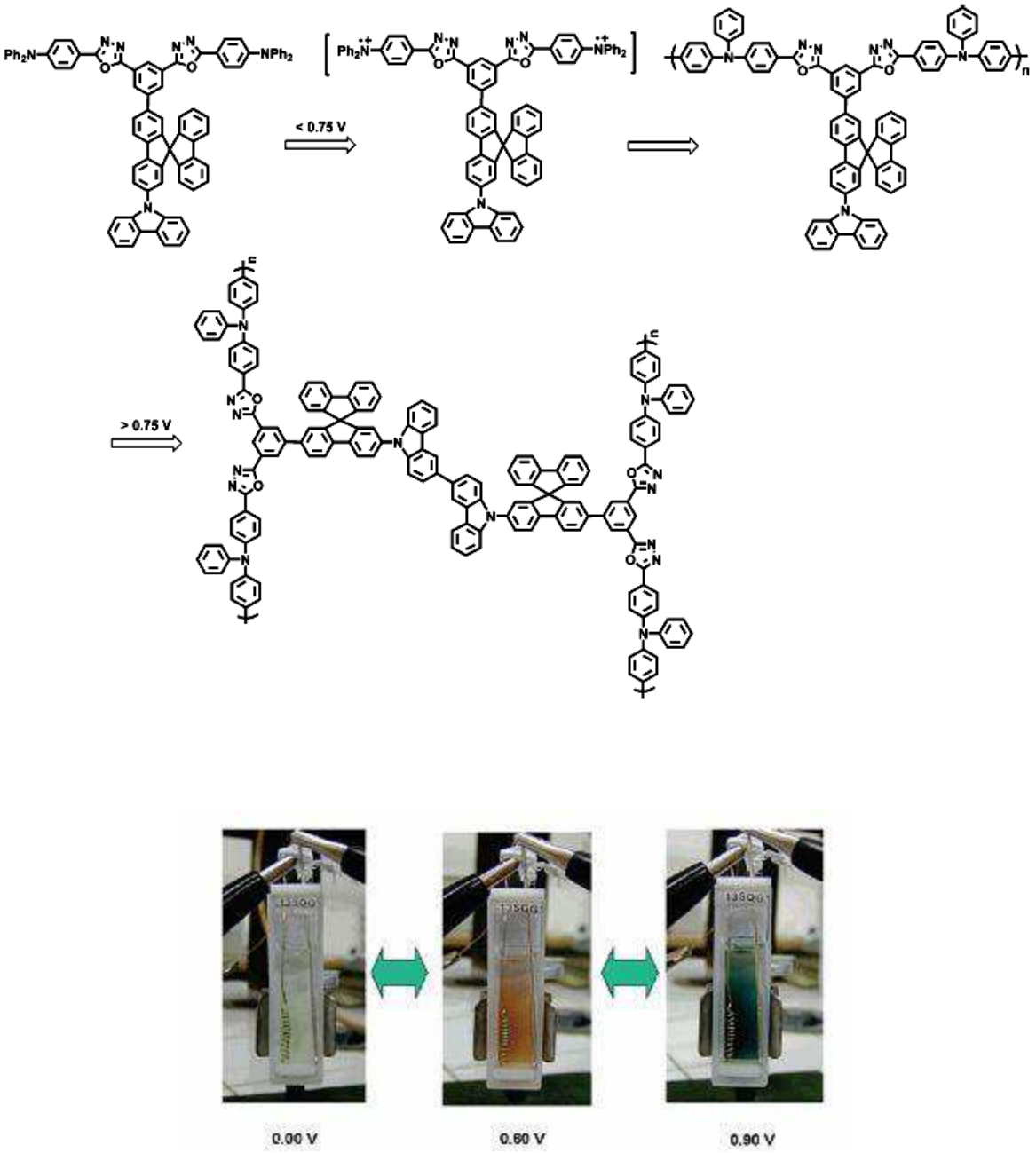

a)
0.14
0.12
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
400
600
800
1000
1200
1400
E (mV vs. silver wire)


b)
0.16
0.14
0.12
0.1
0.08
0.06
0.04
0.02
0
400
600
800
1000
1200
1400
E (mV vs. silver wire)



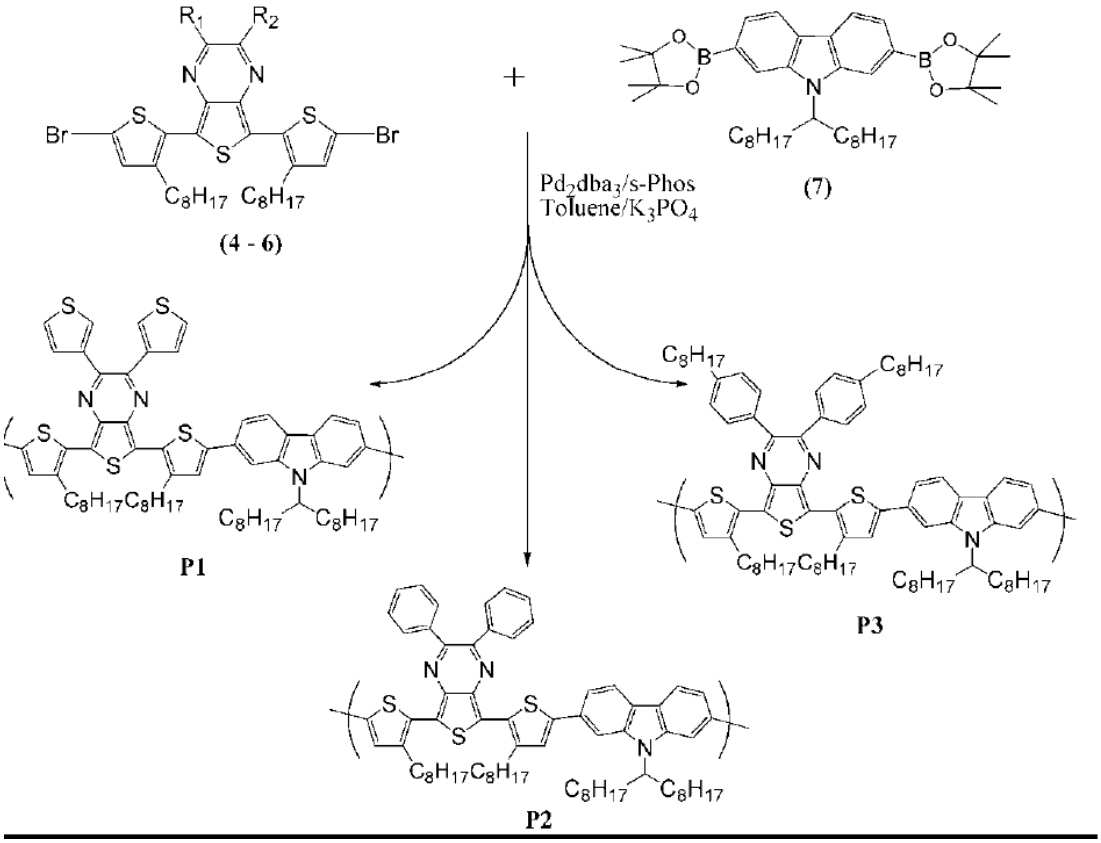
Şekil 9. Ana zincirinde karbazol bulunduran polimerler ve elde edilen renkler

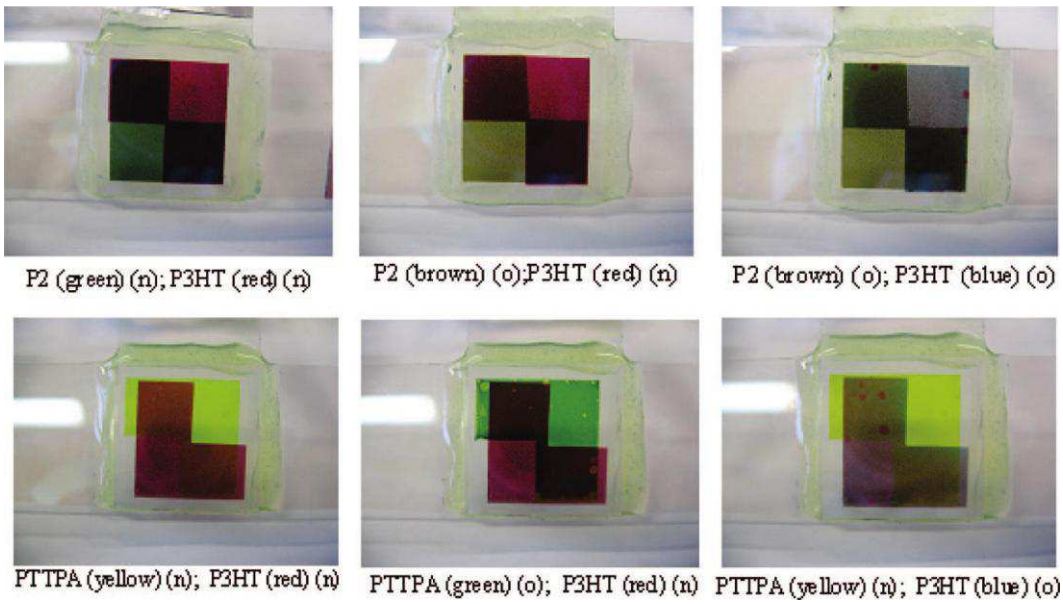
Natera ve arkadaşları (2007) tarafından yapılan bir başka çalışmada yapısında iki farklı polimerleşebilecek uç bulunduran (karbazol ve difenilamin) ve aynı zamanda donör akseptör tipi bir monomer sentezlenmiştir. Yapıdaki iki farklı ucun farklı potansiyellerde yükseltgenmesinden faydalanarak farklı potansiyellerde voltaj uygulanması sonucunda bir monomerden iki farklı renkte polimer film elde edilmiştir (Şekil 10). Yapılan ölçümler sonucunda bu iki filmin renklerinin farklı olduğu gibi spektro-elektrokimyasal davranışlarının da farklı olduğu saptanmıştır.



Şekil 10. Yapısında iki farklı polimerleşebilecek uç bulunduran (karbazol ve difenilamin) monomer iki farklı ucun farklı potansiyellerde yükseltgenmesinden faydalanarak farklı potansiyellerde voltaj uygulanması sonucunda bir monomerden iki farklı renkte polimer film eldesi

Beaupre ve arkadaşları (2009) tarafından yapılan çalışmada ana zincirde poli-2,7-karbazol içeren donör-akseptör yapıda konjuge polimerler sentezlenmiştir (Şekil 11). Sentezlenen polimerlerin temel haldeki yeşil renklerinin multielektrokromik özelliklerinden dolayı farklı renklere dönüşümü askeri kamuflaj malzemesi olarak rahatlıkla kullanılabileceklerini göstermiştir.

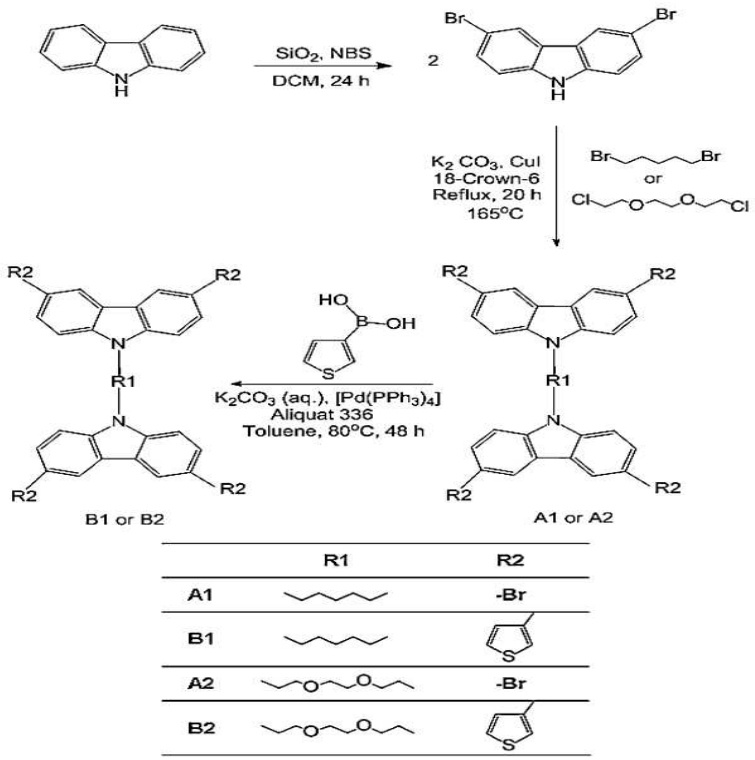




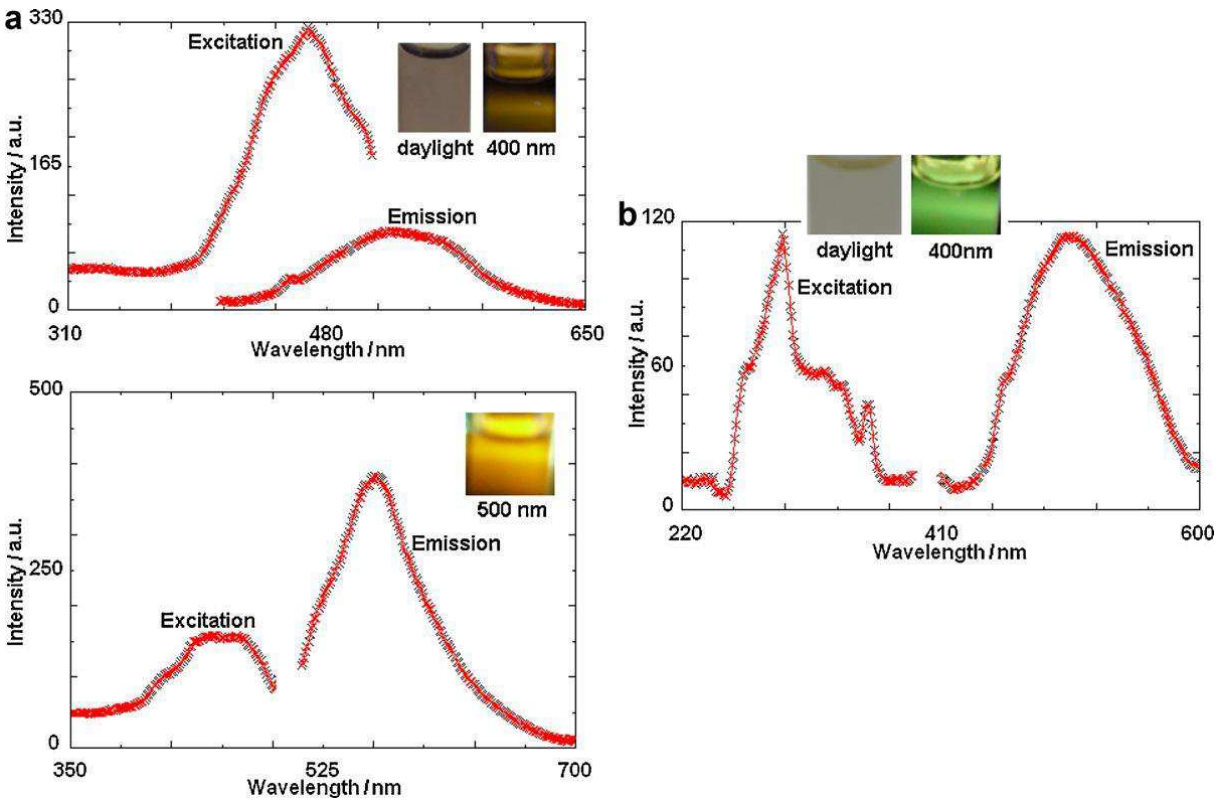
Şekil 11. Ana zincirde poli-2,7-karbazol içeren donör-akseptör yapıda konjuge polimerler

Kaya ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada 1,5-bis(3,6-di(thiophen-3-yl)-9H-carbazol-9-yl)pentane (B1) ve 1,2-bis(2-(3,6-di(thiophen-3-yl)-9H-carbazol-9-yl)ethoxy)ethane (B2) bileşikleri Ulmann ve Suzuki yöntemiyle sentezlenmiştir (Şekil12). İlaveten, bu bileşiklerin homo polimer ve kopolimerleri 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) ve thiophene (Th) ile sentezlenmiş,elektrokimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemiyle ITO/Cam yüzeyine polimerleştirilmiştir.Bu bileşiklerin spektroelektrokimyasal ve elektrokromik özellikleri incelenmiştir. Bu bileşiklerin bağlama yetenekleri max konsantrasyonda % geçirgenlik(%T) olarak ölçüldü.

İletkenlik ölçümleri bu polimerlerin yarı iletken olduğunu göstermiştir. Bu sonuç iletkenlik artışının polimer yapısında bulunan alkil ve eter guruplarının varlığının bir sonucu olduğunu gösterir. P(B1) ve C1'in spektroelektrokimyasal analizi farklı potansiyellerde kılındı. Fakat optik absorbanslarında değişim gözlenmedi. Buna rağmen bu maddeler kolay elektropolimerizedir. Floresans analizleri D1'in sarı renkte, P(B2)'nin yeşil renkte emisyon yaptığını göstermiştir (Şekil 13).sonuç olarak sentezlenen polimerler yeşil ve sarı PLED olarak kullanılabilir.(İ. Kaya ve ark.)

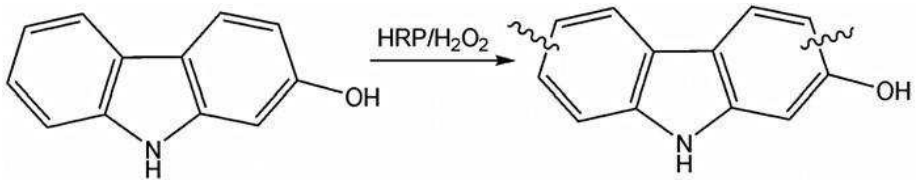


Şekil 12. A1,A2,B1,B2 'nin sentezi

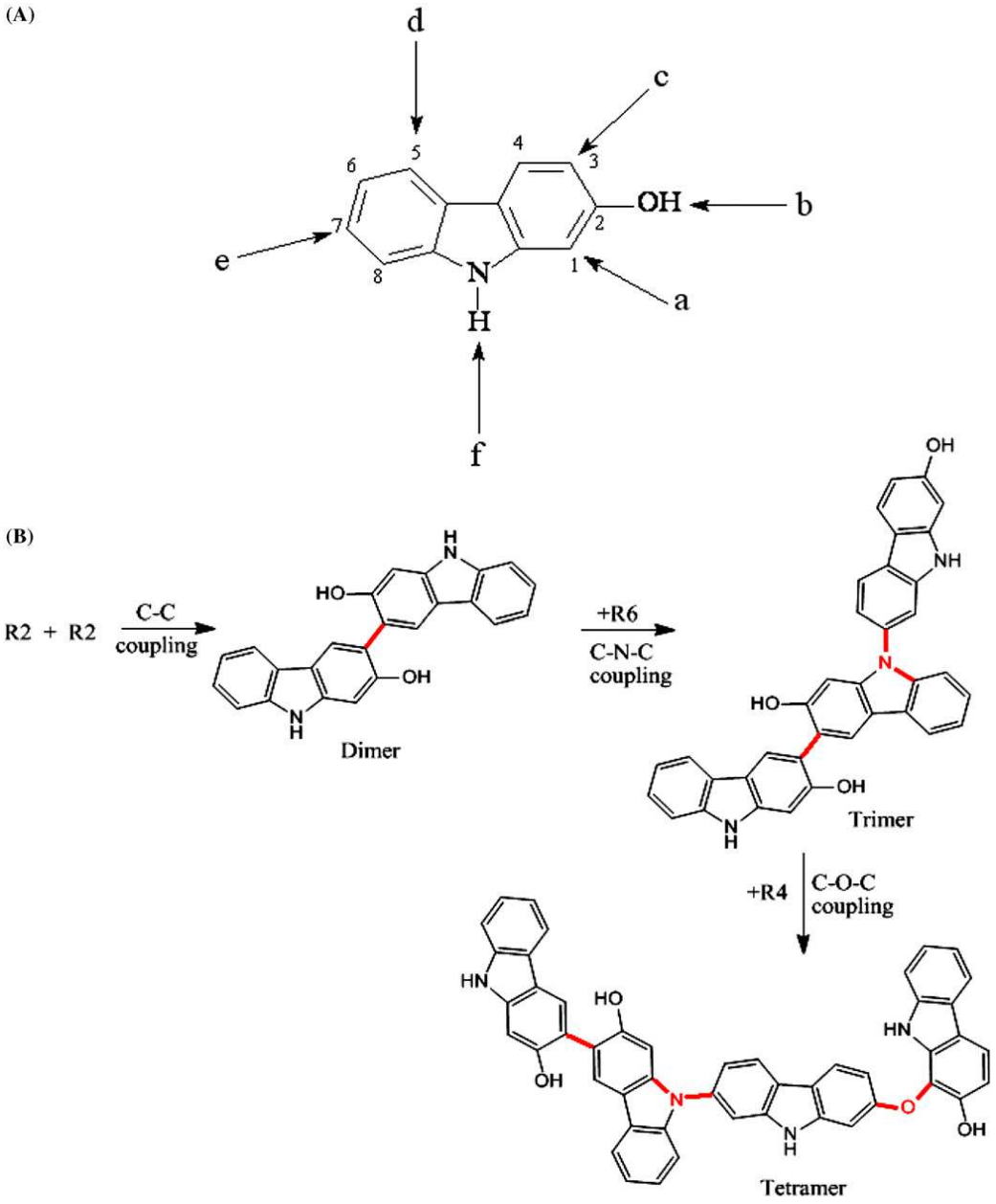


Şekil 13. D1(a) ve P(B2)'nin floresans spektrumları

Kaya ve çalışma arkadaşları tarafından (2010) yapılan başka bir çalışmada hidroksi sübstitüe aromatik bileşik 2-hidroksikarbazolün horseradish peroksidaz (HRP) katalizörlü polimerizasyonu gösterilmiştir (Şekil 14,15). Poli hidroksikarbazolün(PHC) optik ve elektrokimyasal bant boşlukları, hidroksi karbazolden (HC) önemli ölçüde düşüktür. HC ve PHC nin iki farklı çözücüde alınan floresans ölçümleri ile fotokimyasal davranışları incelenmiştir. Katı hal iletkenlik ölçümü, hidroksi yan guruplu karbazol polimerinin elektriksel iletkenlik değerinin literatürde daha önceden bildirilen fenol polimerlerinden oldukça yüksek olduğunu göstermiştir. Ayrıca iyot buharıyla dope edilen PHC'nin elektriksel iletkenliğinde artış gözlenmiştir.

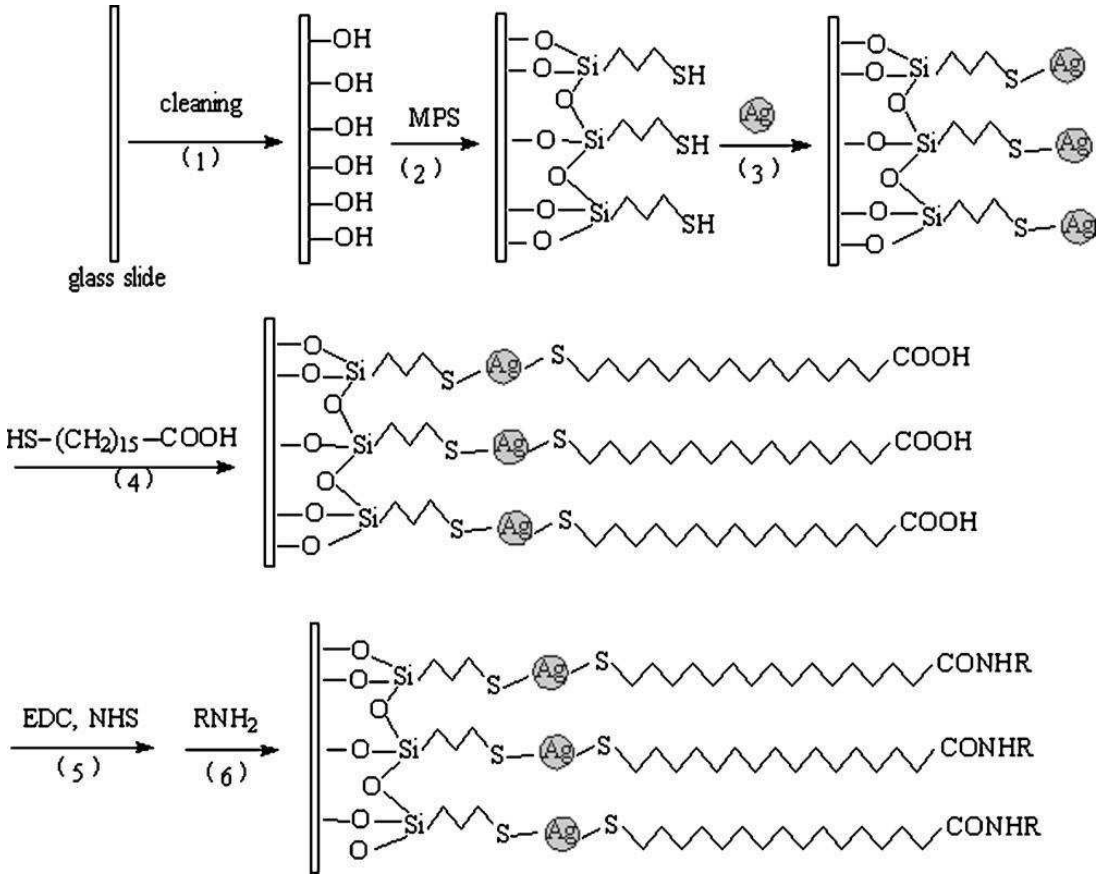


Şekil 14. 2-hidroksi karbazolün (HC) enzimatik polimerizasyonu



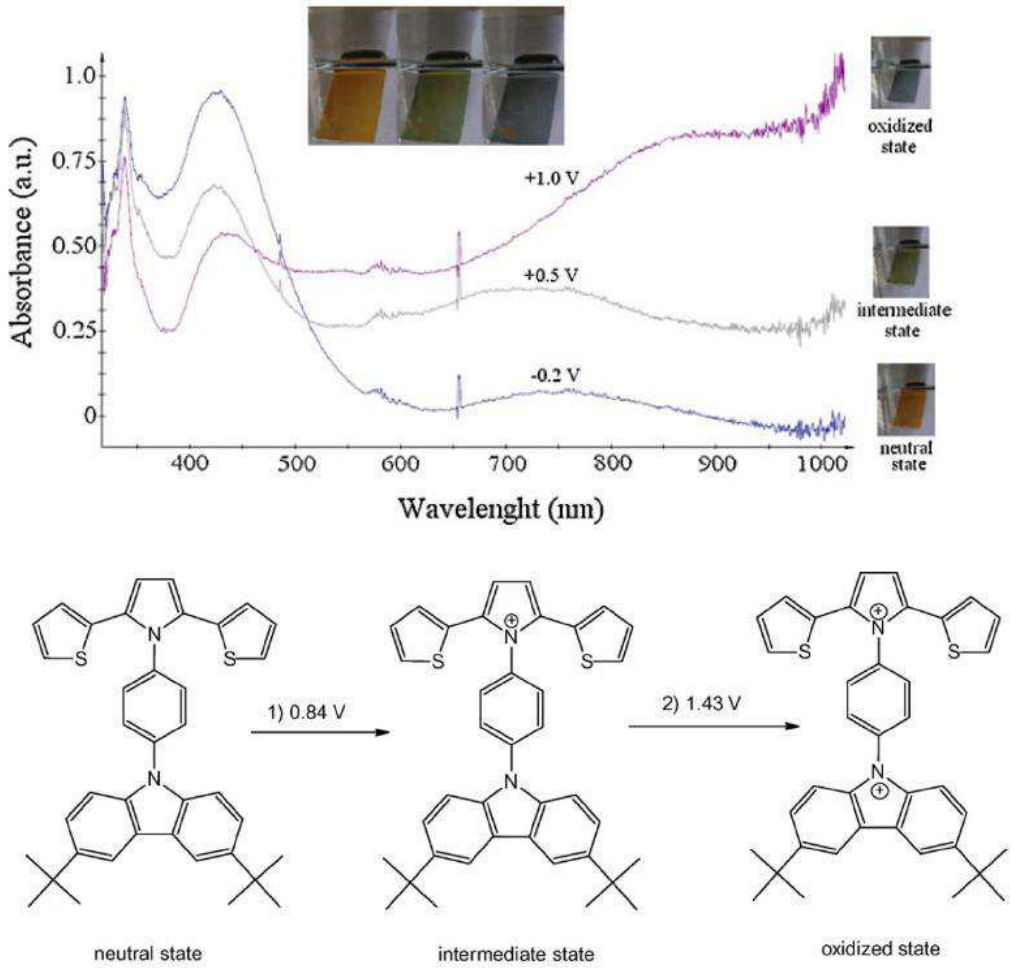
Şekil 15. **(A)** 2-hidroksikarbazolün polimerizasyonu.[**a ve c** = fenol birimlerinin o-C atomları(C1 ve C3 karbonları),**b**= O-H gurubu, **d ve e** = karbazol halkasının C5 ve C7 pozisyonu**, f**= N-H birimi] **(B)** Farklı mekanizmalarda polimerizasyon

Ling Zhang ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada indikatör boyaların kovalent immobilizasyonuyla floresans sensörlerin üretimi için yeni metot incelenmiştir. Gümüş nanopartiküller bağlayıcı indikatör boyalar için köprü ve taşıyıcı olarak kullanılmıştır. Ana yöntem; kuvars camın silanizasyonu, gümüş nanopartiküllerin bağlanması, MHDA'nın (16-merkaptohekzadekanoik asit) self-assembly olayı, EDC (1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride) ve NHS (N-hydroxysuccinimide) ile karboksilik gurupların aktivasyonu ve indikatör boyaların bağlanması işlemlerini içerir (Şekil 16). Hazırlanan sensör , çoğaltılabilirlik, geri çevrilebilirlik, hızlı tepki, erimeyen boya gibi avantajları vardır. AEC (3-amino-9-ethylcarbazole) indikatör boyaların bir örneği olarak seçilmiş ve AEC – immobilize sensör elde edilmiştir.(Ling Zhang ve ark.)



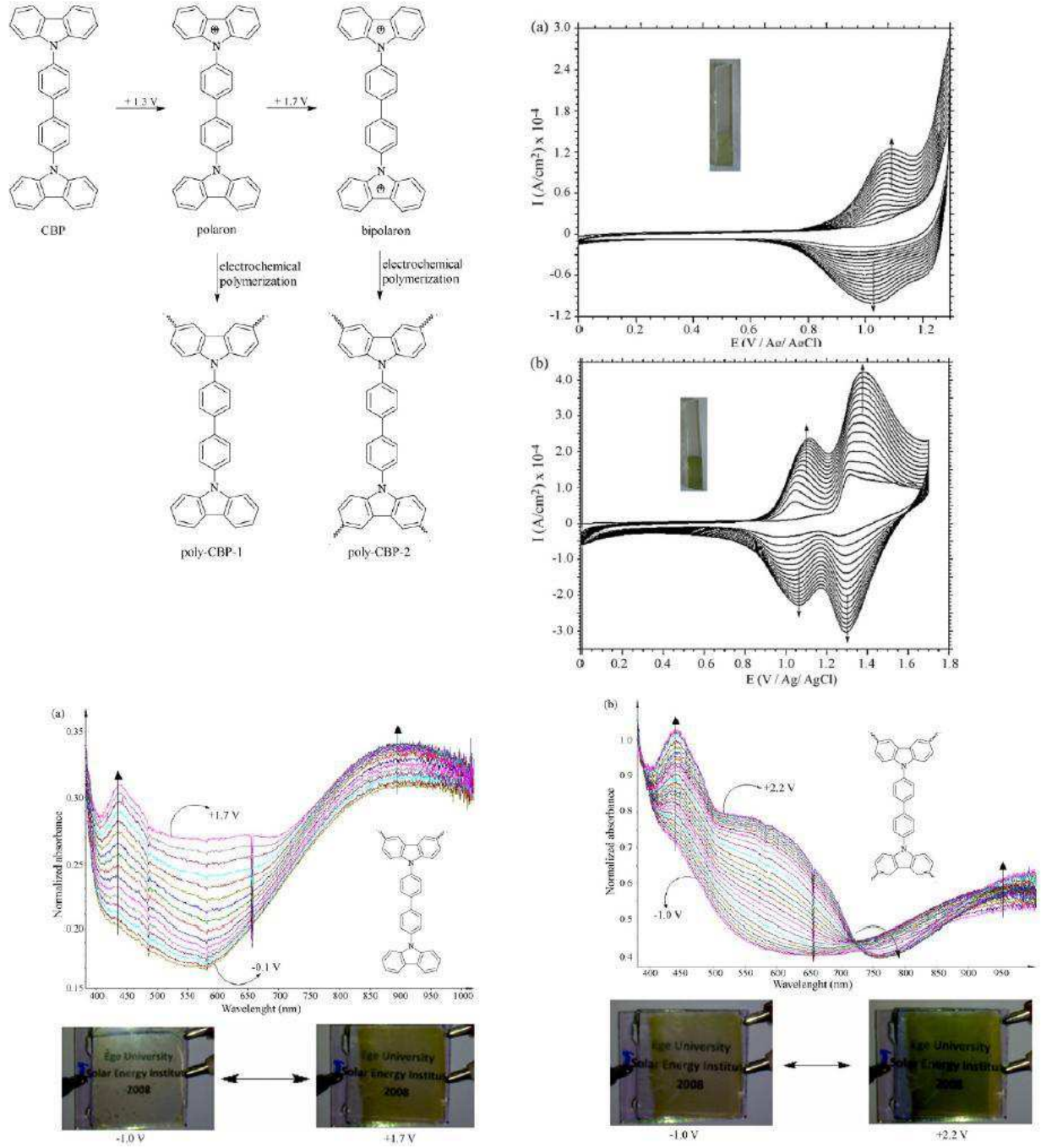
Şekil 16. Floresans sensörün eldesi(rhh_2= terminal guruplu indikatör boya)

Kaya ve çalışma arkadaşlarının yaptığı çalışmada tiyofen-pirol-tiyofen türü molekülün yan zincirine ikinci bir elektroaktif grup olan tertbütil-karbazol grubunun sübstitüsyonu sonucunda, turuncu-yeşil-mavi arasında renk değiştirebilen multielektrokromik özellikteki polimer elde etmişlerdir (Şekil 17),(Kaya ve ark., 2009a).



Şekil 17. 4 tiyofen-pirol-tiyofen türü molekülün yan zincirine ikinci bir elektroaktif grup olan tertbütil-karbazol içeren polimerler

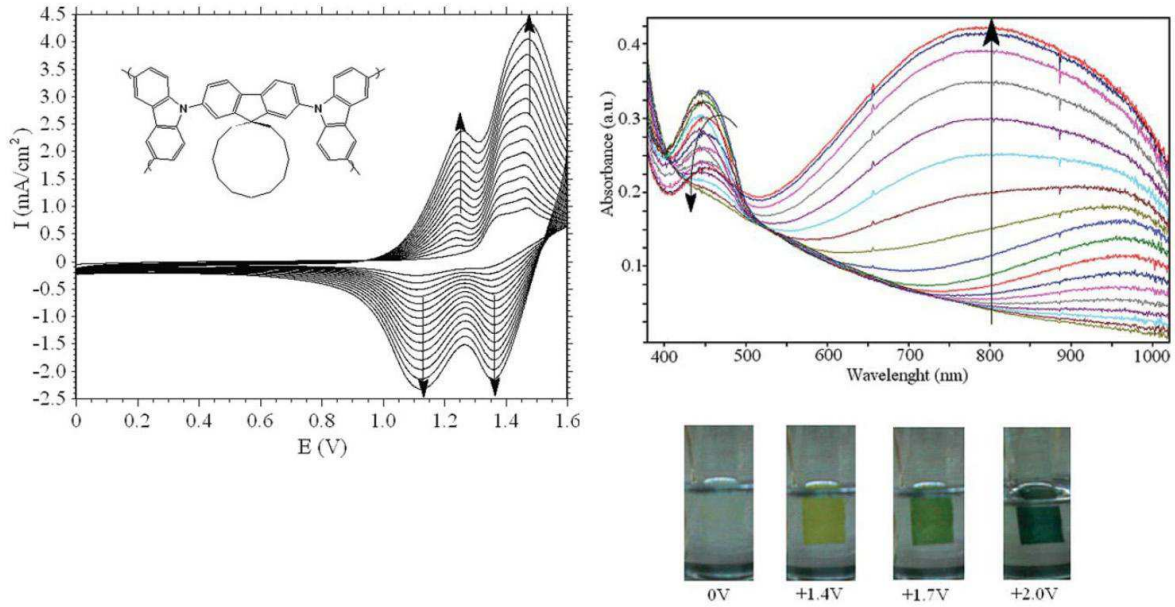
Kaya ve çalışma arkadaşları tarafından yapılan bir diğer çalışmada bifenil köprülü bikarbazol türevi sentezlenmiş ve elektrokimyasal yolla ITO/Cam yüzeyine polimerleştirilmişti (Şekil 18). Yapının iki basamakta yükseltgenmesinden dolayı farklı potansiyellerde tarandığında iki farklı ürün elde edilmiş ve elde edilen ürünlerin farklı elektrokromik davranışlar gösterdikleri tespit edilmiştir (Kaya ve ark., 2009b



Şekil 18. Bifenil köprülü bikarbazol türevi

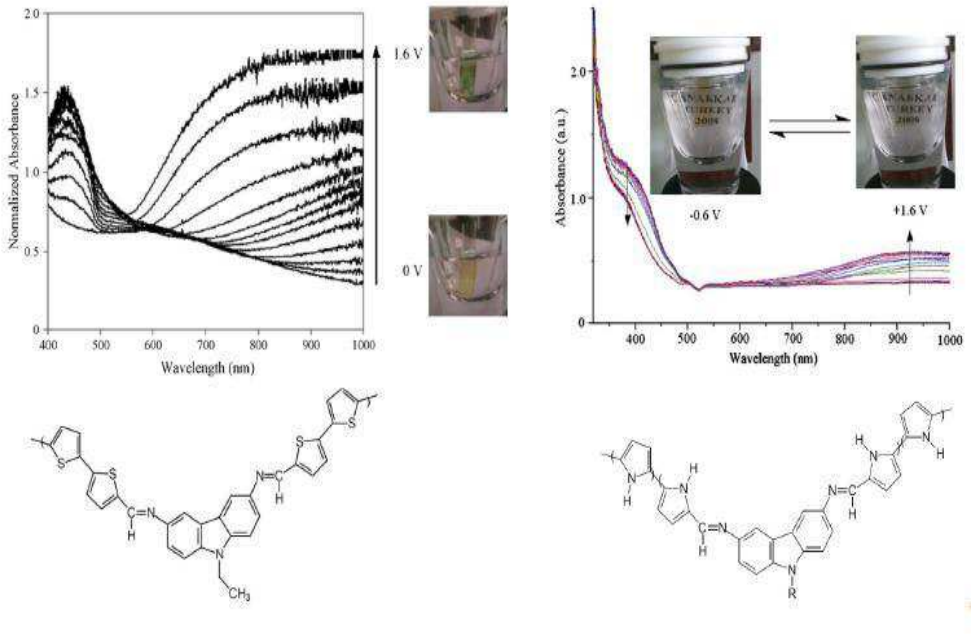
Usluer ve çalışma arkadaşlarının yaptığı bir başka çalışmada bikarbazol yapısına ikinci bir elektroaktif grup olan floren köprü grubunun eklenmesi ve spiro alkil grubu ile fonksiyonlandırılması sonucunda, şeffaf formda elde edilen polimerin, uygulanan pozitif

potansiyele bağlı olarak yeşilin birçok tonunu gösterdiği ve kontrast değişiminin oldukça arttığı saptanmıştır (Şekil 19),(Usluer ve ark., 2011).



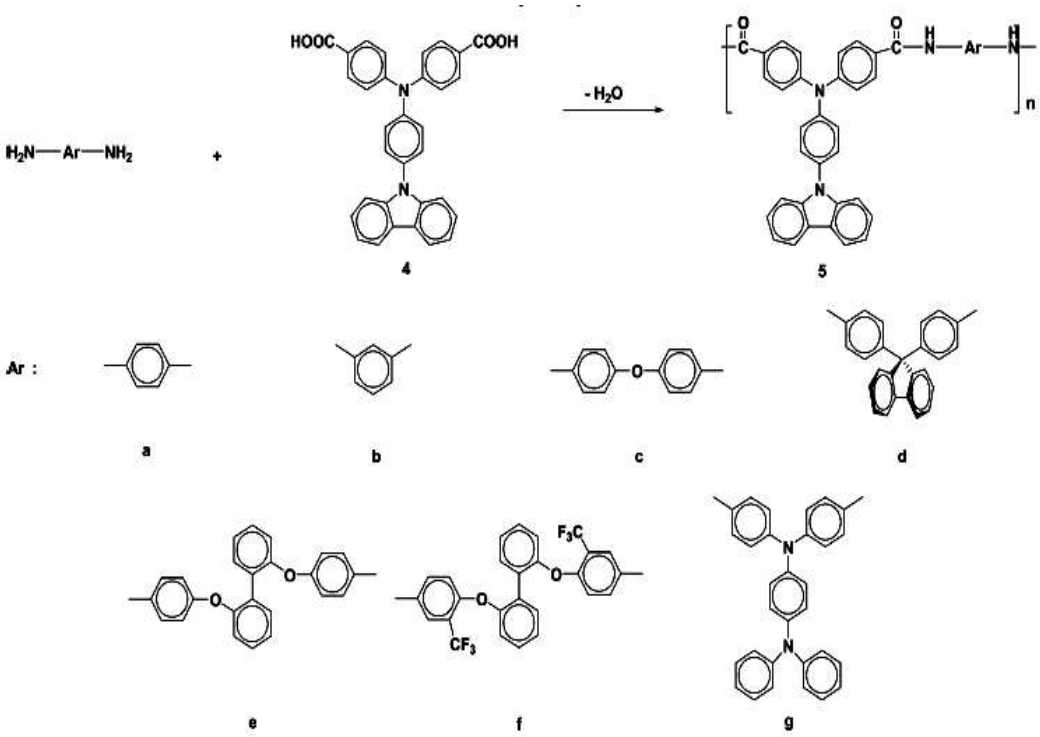
Şekil 19. Bikarbazol yapısına ikinci bir elektroaktif grup olan floren köprü grubunun eklenmesi ve spiro alkil grubu ile fonksiyonlandırılması sonucunda, şeffaf formda elde edilen polimerin farklı tonları

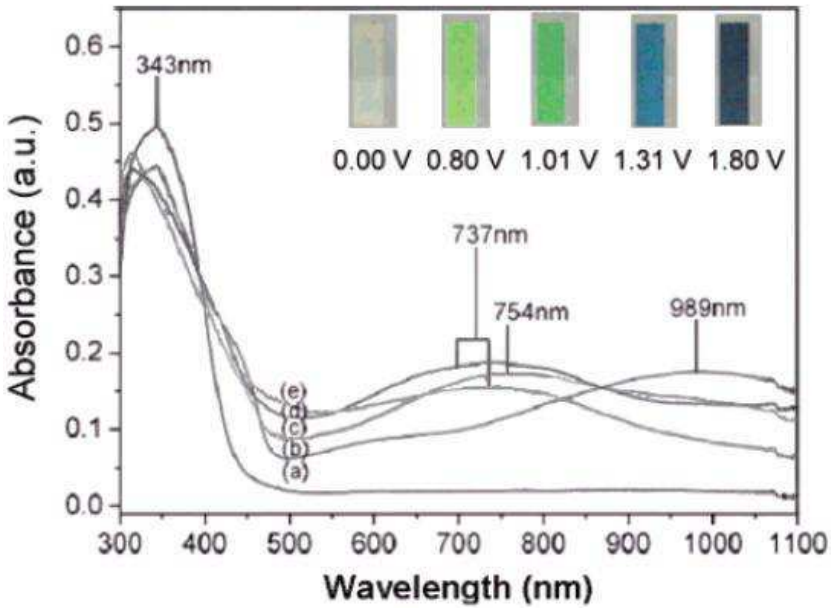
Kaya ve çalışma arkadaşlarının yaptıkları iki ayrı çalışmada farklı uzunlukta alkil gruplarına sahip imin köprülü tiyofen-karbazol-tiyofen ve pirol-karbazol-pirol türü elektroaktif monomerler sentezlenmiştir (Şekil 20). Elektrokimyasal polimerizasyon yoluyla İTO/Cam yüzeyine polimerleştirildiklerinde elektrokromik özellik gösterdikleri saptanmıştır (Kaya ve ark., 2009c ve İş ve ark., 2010)



Şekil 20. Farklı uzunlukta alkil gruplarına sahip imin köprülü tiyofen-karbazol-tiyofen ve pirol-karbazol-pirol türü elektroaktif monomerler .

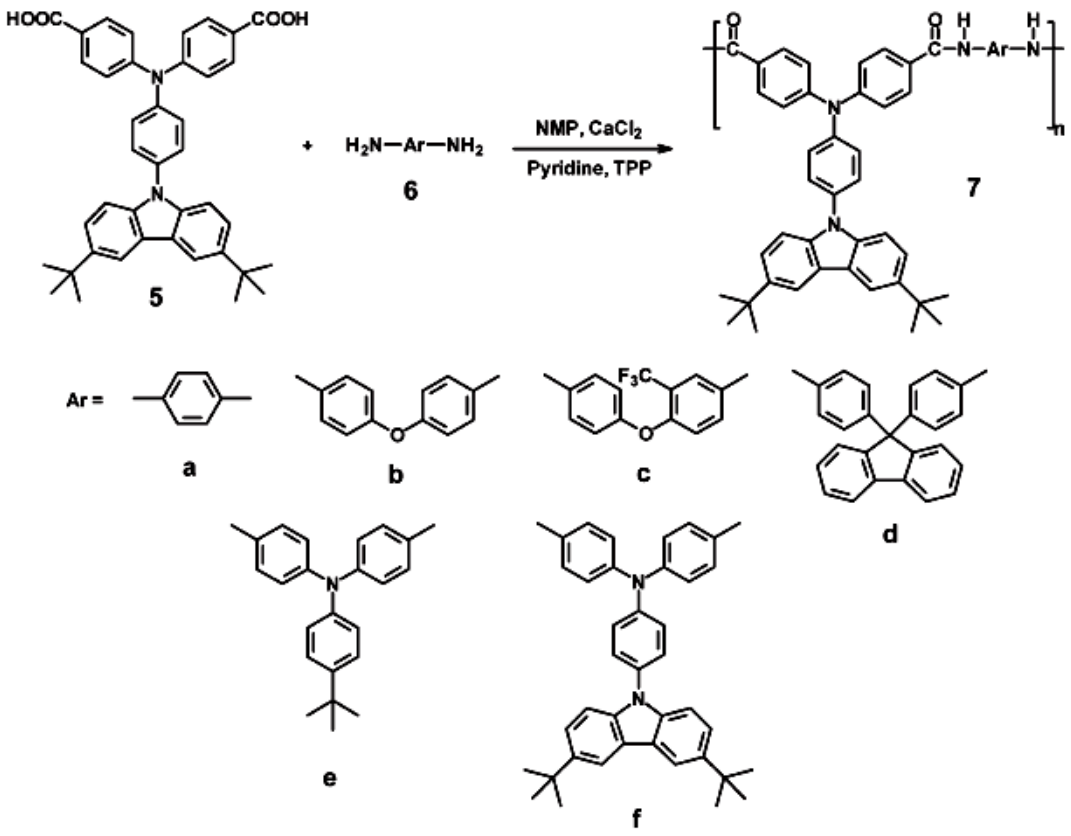
Liou ve çalışma arkadaşları, yan grupta karbazol içeren farklı türde aromatik poli amitler sentezlemişlerdir(Şekil 21). Sentezlenen polimerlerin yapısında iki veya daha fazla elektroaktif grup bulunmasından dolayı farklı yükseltgenme basamaklarına sahip oldukları ve buna bağlı olarak da multielektrokromik özellik gösterdikleri saptanmıştır (Liou ve ark.,2006)

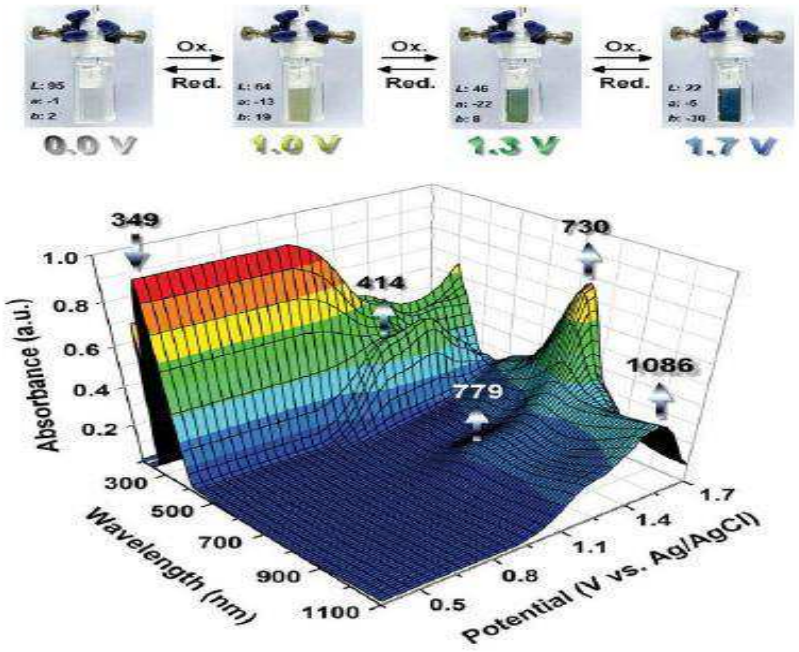




Şekil 21. Yan grupta karbazol içeren farklı türde aromatik poli amitler

Wang ve çalışma grubunun yaptığı bir diğer çalışmada yan grupta karbazol yerine tertbütil karbazol grubunun kullanılmasıyla elektrokromik performansın arttırıldığı tespit edilmiştir (Şekil 22) (Wang ve ark., 2010)





Şekil 22. Yan grupta tertbütil karbazol grubu bulunduran polimerler ve farklı potansiyellerdeki renk değişimleri

BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan kimyasal maddeler

4-Hidroksibenzaldehit, 2-Hidroksi-1-naftaldehit,Vanilin ve 3-amino-9-etilkarbazol Fluka firmasından temin edildi. 3-hidroksi benzaldehit,)etanol, aseton, etil asetat, asetonitril, n-hekzan, kloroform ($CHCl_3$), tetrahidrofuran (THF), toluen, dimetilsülfoksit (DMSO) ve dimetilformamid (DMF) Merck firmasından temin edildi. Deney düzenekleri ve cam malzemeler, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Araştırma Laboratuvarı'ndan temin edildi.

3.1.2. Kullanılan aletler

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

UV-vis Spektrofotometresi: Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis ölçümleri Specord 210 plus cihazı kullanılarak alındı.

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

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

Büyüklükçe Ayırma (SEC) Kromatografisi: Sentezlenen bileşiklerin SEC analizi Shimadzu VP-10A cihazı ile gerçekleştirildi.

Kondüktometre: Sentezlenen bileşiklerin iletkenlik ölçümleri Keithley 2400 Electrometer cihazı ile yapıldı.

Voltammetri: Sentezlenen bileşiklerin döngüsel voltammogramlarının alınması için CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer cihazı kullanıldı.

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

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

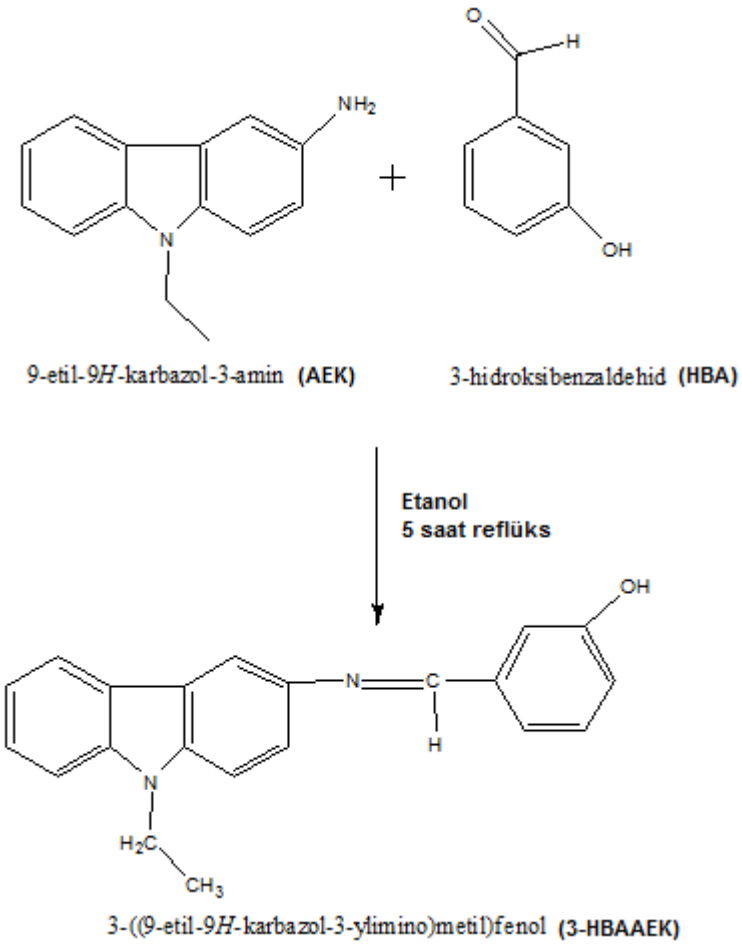
Bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan cam malzemeler Memmert marka Etüv içerisinde kurutuldu. Sentezlenen bileşiklerin ve kimyasal maddelerin kurutulmasında ise Selecta marka Etüv kullanıldı.

Tartım işlemleri için "AND GF600" markalı elektronik terazi kullanıldı. Deneyler esnasındaki karıştırma ve ısıtma işlemleri için HEİDOLP marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanıldı.

3.2. Yöntem

3.2.1. 3-HBAAEK'nin sentezi

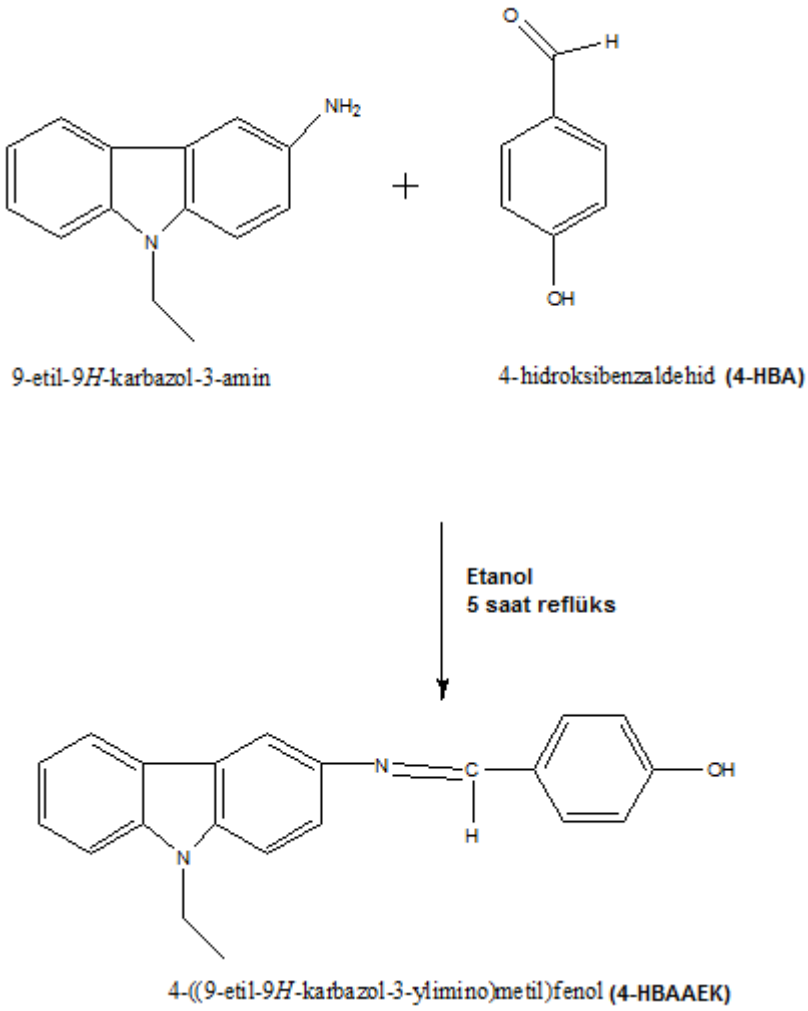
50 mL'lik bir balonda, 25 mL etanol çözeltisinde 5 saat süre ile 60°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sürekli karıştırılarak 3-hidroksi benzaldehit (0,122 g, 0,001 mol) ile 9-amino-3-etilkarbazol (0,21 g, 0,001 mol)'ün kondenzasyon reaksiyonu sonucu 3-HBAAEK'nin sentezi gerçekleştirildi (Şekil 23).



Şekil 23. 3-HBAAEK' nin sentezi.

3.2.2. 4-HBAAEK'in sentezi

50 mL'lik bir balonda, 25 mL etanol çözeltisinde 5 saat süre ile 60°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sürekli karıştırılarak 4-hidroksi benzaldehit (0,122 g, 0,001 mol) ile 9-amino-3-etilkarbazol (0,21 g, 0,001 mol)'ün kondenzasyon reaksiyonu sonucu 4-HBAAEK'nin sentezi gerçekleştirildi (Şekil 24).



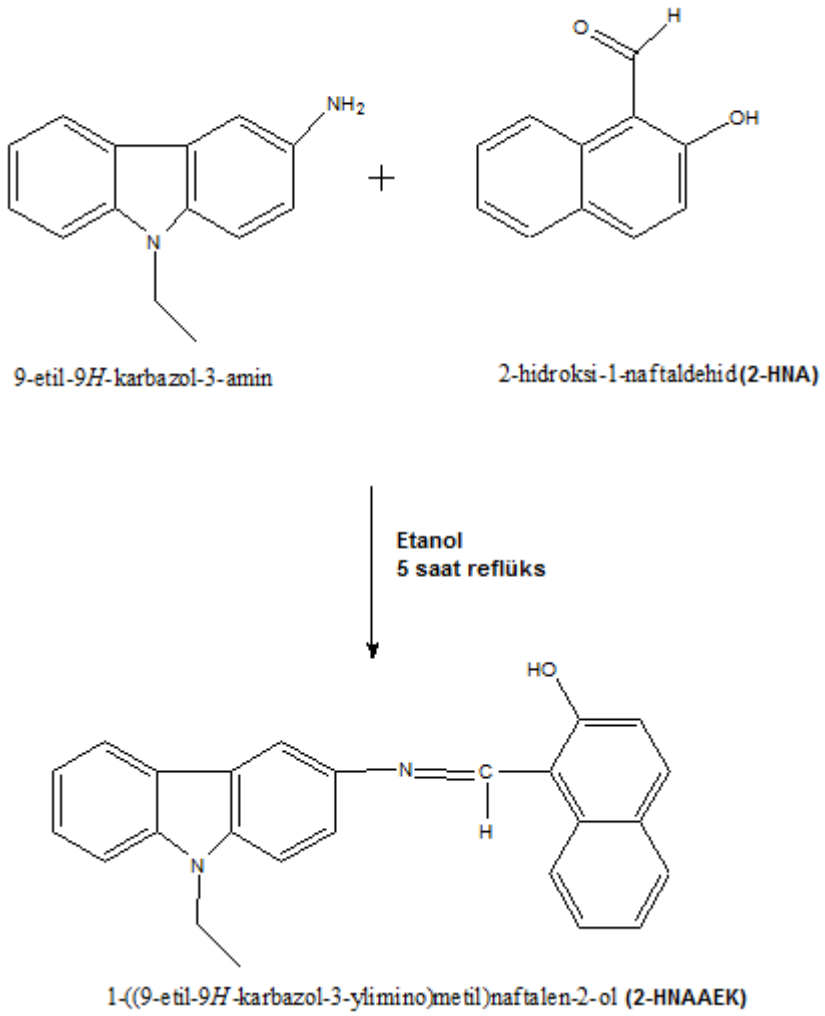
9-etil-9*H*-karbazol-3-amin 4-hidroksibenzaldehid **(4-HBA)**

4-((9-etil-9*H*-karbazol-3-ylimino)metil)fenol **(4-HBAAEK)**

Şekil 24. 4-HBAAEK'in sentezi.

3.2.3. 2-HNAAEK'in sentezi

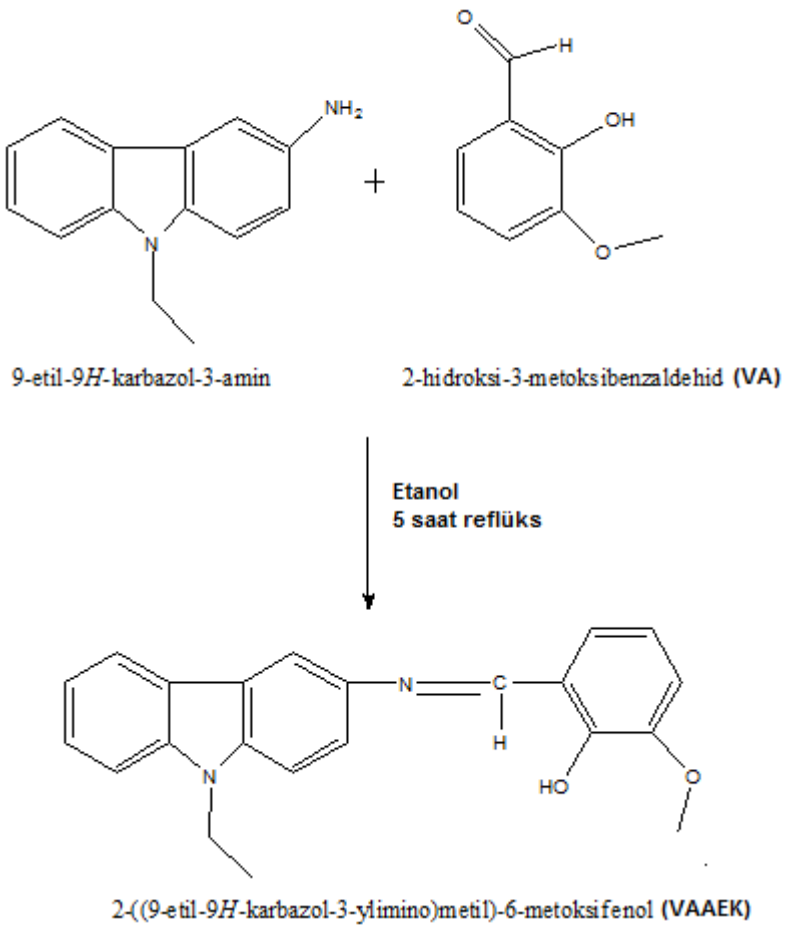
50 mL'lik bir balonda, 25 mL etanol çözeltisinde 5 saat süre ile 60°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sürekli karıştırılarak 2-hidroksi-1-naftaldehit (0,172 g, 0,001 mol) ile 9-amino-3-etilkarbazol (0,21 g, 0,001 mol)'ün kondenzasyon reaksiyonu sonucu 2-HNAAEK'in sentezi gerçekleştirildi (Şekil 25).



Şekil. 25 2-HNAAEK' nin sentezi.

3.2.4. VAAEK'in sentezi

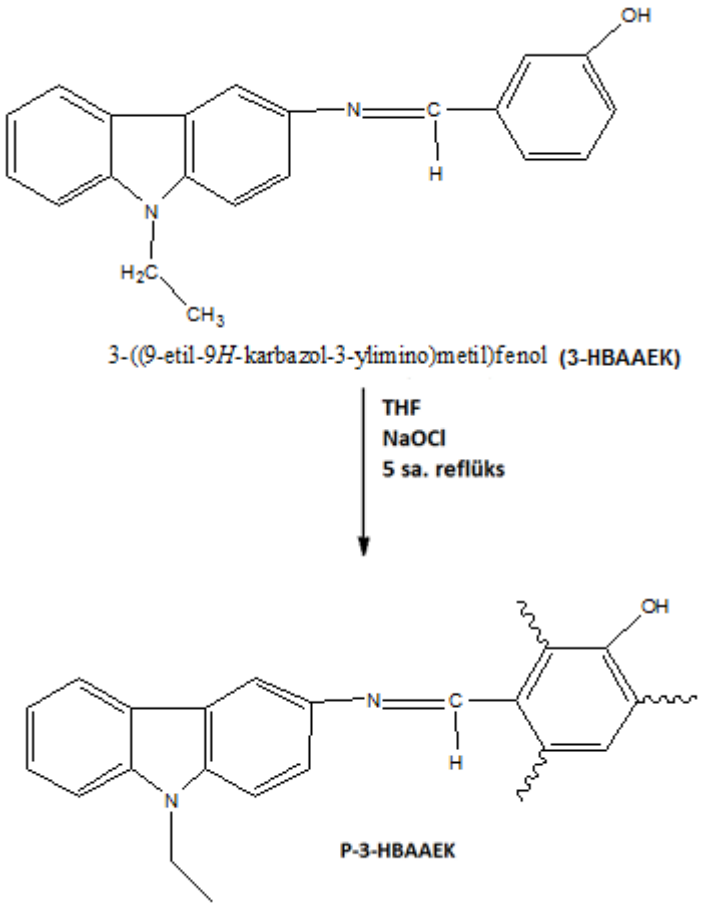
50 mL'lik bir balonda, 25 mL etanol çözeltisinde 5 saat süre ile 60°C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda sürekli karıştırılarak vanilin (0,15 g, 0,001 mol) ile 9-amino-3-etilkarbazol (0,21 g, 0,001 mol)'ün kondenzasyon reaksiyonu sonucu VAAEK'nin sentezi gerçekleştirildi (Şekil 26).



Şekil 26. VAAEK' nin sentezi

3.2.5. P-3-HBAAEK'nin sentezi

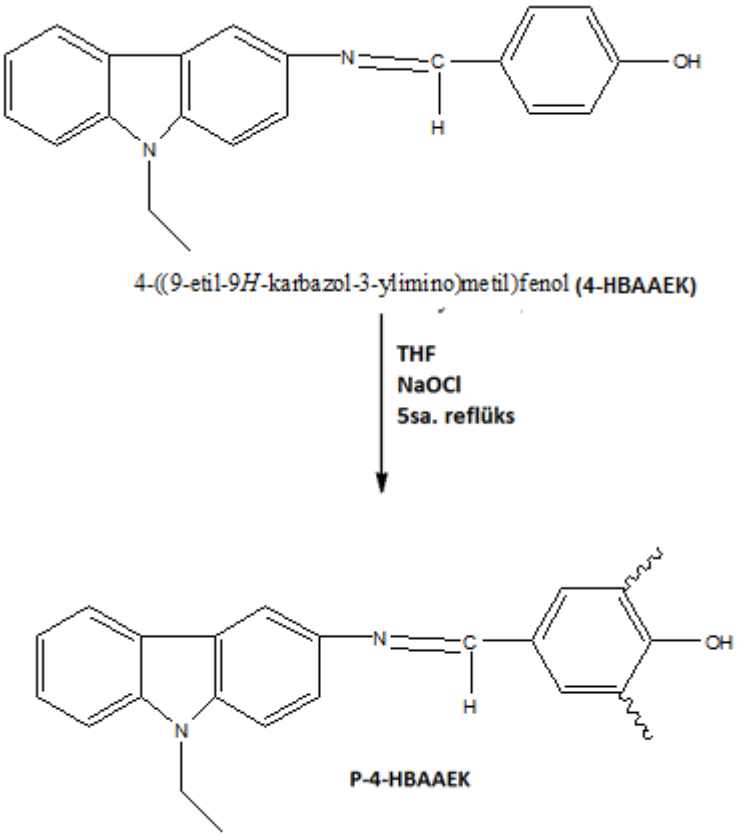
Sentezlenen 3-HBAAEK'den 0,038 g tartılıp iki boyunlu 100 mL'lik reaksiyon balonuna alındı. Balonun içerisine 10 mL THF eklendi. Balona geri soğutucu bağlandı. Çözelti 5 saat süreyle kaynatıldı. Reaksiyon esnasında 0,5 mL NaOCl (%10'luk) ortama damla damla ilave edildi. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile P-3-HBAAEK elde edildi. Oda sıcaklığında çözücünün uçması sağlandı. Reaksiyona girmeyen monomerler n-hekzanda çözülerek ortamdan uzaklaştırıldı. Oluşan polimer mineral tuzlardan arındırılmak için sıcak suyla yıkandı. Vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 27).



Şekil 27. P-3-HBAAEK' nin sentezi.

3.2.6. P-4-HBAAEK'nin sentezi

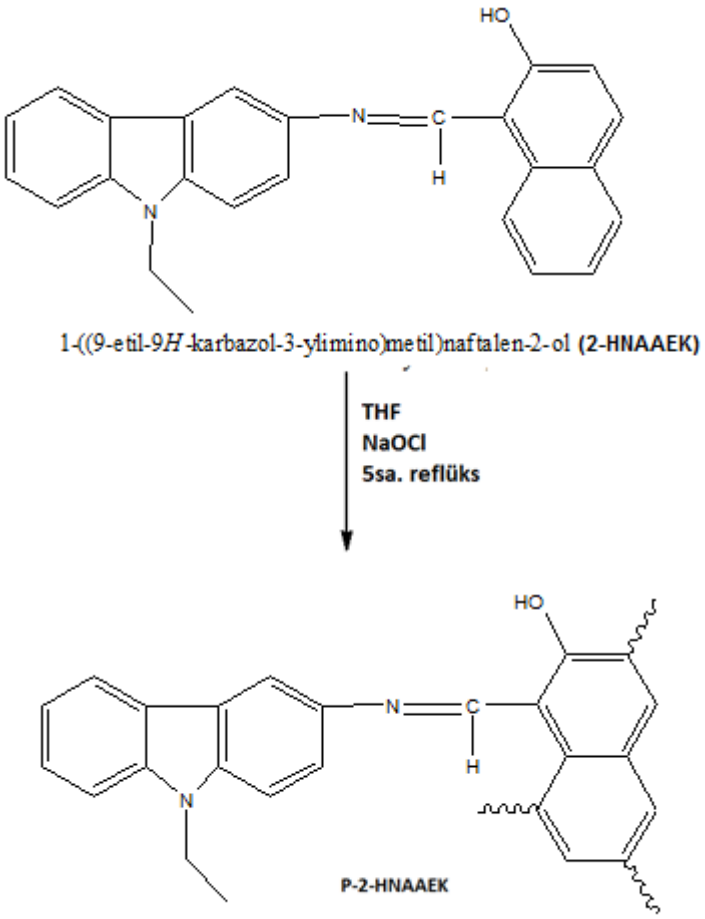
Sentezlenen 4-HBAAEK'den 0,03 g tartılıp iki boyunlu 100 mL'lik reaksiyon balonuna alındı. Balonun içerisine 10 mL THF eklendi. Balona geri soğutucu bağlandı. Çözelti 5 saat süreyle reflüks edildi. Reaksiyon esnasında 0,5 mL NaOCl (%10'luk) ortama damla damla ilave edildi. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile P-4-HBAAEK elde edildi. Oda sıcaklığında çözücünün uçması sağlandı. Reaksiyona girmeyen monomerler n-hekzanda çözülerek ortamdan uzaklaştırıldı. Oluşan polimer mineral tuzlardan arındırılmak için sıcak suyla yıkandı.Vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 28).



Şekil 28. P-4-HBAAEK ‘nin sentezi.

3.2.7. P-2-HNAAEK’nin sentezi

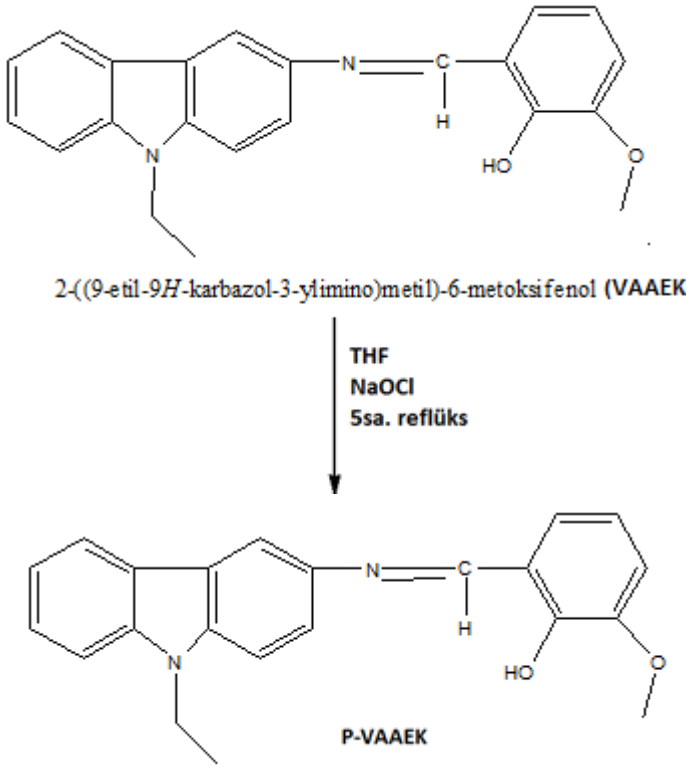
Sentezlenen 2-HNAAEK’den 0,12 g tartılıp iki boyunlu 100 ml’lik reaksiyon balonuna alındı. Balonun içerisine 10 ml THF eklendi. Balona geri soğutucu bağlandı. Çözelti 5 saat süreyle kaynatıldı. Reaksiyon esnasında 0,5 mL NaOCl (%10’luk) ortama damla damla ilave edildi. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu P-2-HNAAEK’nin sentezi gerçekleştirildi. Oda sıcaklığında çözücünün uçması sağlandı. Reaksiyona girmeyen monomerler n-hekzanda çözülerek ortamdan uzaklaştırıldı. Oluşan polimer mineral tuzlardan arındırılmak için sıcak suyla yıkandı. Vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 29).



Şekil 29. P-2-HNAAEK'nin sentezi.

3.2.8. P-VAAEK'nin sentezi

Sentezlenen VAAEK'den 0,12 g tartılıp iki boyunlu 100 mL'lik reaksiyon balonuna alındı. Balonun içerisine 10 mL THF eklendi. Balona geri soğutucu bağlandı. Çözelti 5 saat süreyle kaynatıldı. Reaksiyon esnasında 0,5 mL NaOCl (%10'luk) ortama damla damla ilave edildi. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu P-VAAEK'nin sentezi gerçekleştirildi. Oda sıcaklığında çözücünün uçması sağlandı. Reaksiyona girmeyen monomerler n-hekzanda çözülerek ortamdan uzaklaştırıldı. Oluşan polimer mineral tuzlardan arındırılmak için sıcak suyla yıkandı. Vakum etüvünde kurutuldu (Şekil 30).



Şekil 30**.** P-VAAEK' nin sentezi.

3.2.9. Çözünürlük ve karakterizasyon teknikleri

3-HBAAEK sarı renkli ve toz halinde, 4-HBAAEK turuncu renkli ve toz halinde, VAAEK turuncu renkli ve toz halinde, 2-HNAAEK turuncu renkli ve toz halinde, P-3-HBAAEK siyah renkli ve toz halinde, P-4-HBAAEK bordo renkli ve toz halinde, P- VAAEK siyah renkli ve toz halinde, P-2-HNAAEK ise siyah renkli ve toz halinde maddelerdir. Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri 25˚C'de, deney tüplerinde 1 mg örnek ve 1 mL çözücü kullanılarak yapılmış olup yapılan çözünürlük denemelerinin sonuçları Çizelge 3.2.9.1'de verildi.

Maddelerin çözünürlük testlerini incelediğimizde, DMF, DMSO, THF,aseton ve asetonitrilde tüm maddelerin yüksek çözünürlük gösterdiği gözlendi.

Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testi (1mg/1mL)

Maddenin kodu	THF	Aseton	Asetonitril	Etanol	Toluen	Kloroform	Etil asetat	n-Hekzan	DMSO	DMF
3-HBAAEK	+	+	+	+	±	±	±	-	+	+
4-HBAAEK	+	+	+	±	±	±	±	-	+	+
2-HNAAEK	+	+	+	±	+	+	±	-	+	+
VAAEK	+	+	+	±	+	+	+	-	+	+
P-3-HBAAEK	+	+	+	+	-	+	-	-	+	+
P-4-HBAAEK	+	+	+	-	-	+	-	-	+	+
P-2-HNAAEK	+	+	+	-	-	+	±	-	+	+
P- VAAEK	+	+	+	-	+	+	+	-	+	+

+, Çözünür; -, Çözünmez; ±, kısmen çözünür.

Maddelerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25˚C'de çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılarak alındı. İç standart olarak Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı.

Maddelerin TG-DTA ölçümleri "Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis" cihazı kullanılarak 20-1000°C arasında, dakikada 10˚C'lik artışla, N_2 atmosferinde gerçekleştirildi. İnfrared spektrumları ise "Perkin Emler FT-IR Spectrum One" cihazında, ATR örnekleme aksesuarı kullanılarak kaydedildi (4000-550 cm^{-1}).

Polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi değeri SEC software programıyla belirlendi.

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

4.1.1. Sentezlenen maddelerin FT-IR spektrumları

4.1.1.1. 3-HBAAEK ve P-3-HBAAEK'nin FT-IR spektrumu

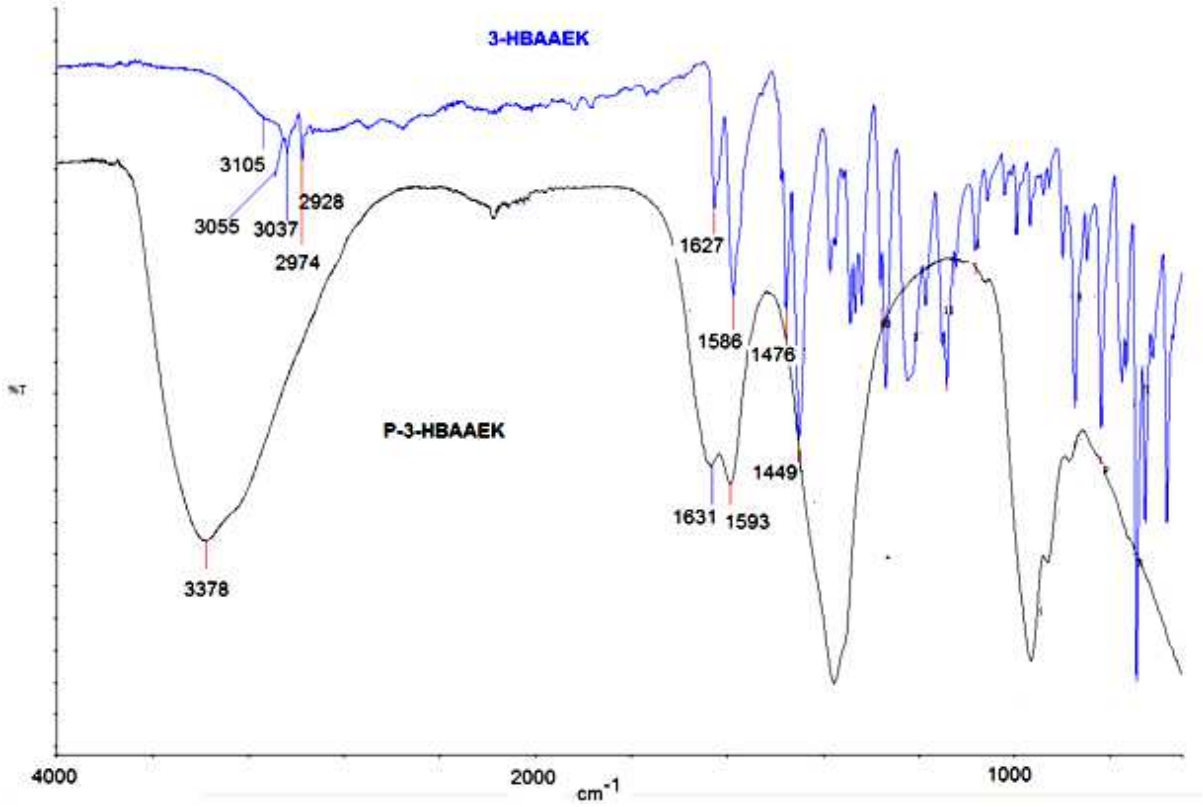
AEK'nin (3-amino-9-etil karbazol) IR spektrumunda amin grubuna (-NH_2) ait gerilme titreşim frekansı 3416 cm^{-1}'de, alifatik -CH- gerilme titreşimleri 2883 ve 2930 cm^{-1}'de, benzen halkasında yer alan -C=C- bağlarına ait titreşim bantları 1628, 1607 ve 1577 cm^{-1}'de, aromatik -CH- gerilme titreşimleri 3202 ve 3047 cm^{-1}'de gözlendi.

3-HBA'nin IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3194 cm^{-1}'de, aldehit karbonil grubundaki (-C=O) 1667 cm^{-1}'de gözlendi. Aldehit -C-H gerilme titreşimi 2879 cm-1'de gözlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1618 ve 1578 cm^{-1}'de ve aromatik -CH- gerilme titreşimi 3103 cm^{-1}'de gözlendi.

3-HBAAEK'nin IR spektrumunda imin (-HC=N-) piki 1627 cm^{-1}'de, hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3105 cm^{-1}'de, alifatik -CH- gerilme titreşimleri 2928 ve 2974 cm^{-1}'de, benzen halkasında yer alan -C=C- bağlarına ait titreşim bantları 1586, 1476 ve 1449 cm^{-1}'de, aromatik -CH- gerilme titreşimleri 3037 ve 3055 cm^{-1}'de karakteristik pik gözlendi.

3-HBAAEK'nin IR spektrumunda amin grubuna (-NH_2) ait pikler ve aldehit karbonil grubuna (-C=O) ait pik kaybolmuş, imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi gözlenmiştir. Buna göre AEK'deki amin grubuyla 3-HBA' deki aldehit grubunun reaksiyonu sonucu 3-HBAAEK'deki imin bağı oluşmuştur. Bu imin bağının ortaya çıkması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

3-HBAAEK ve P-3-HBAAEK'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 31'de ve FT-IR verileri Çizelge 2'de verildi.



Şekil 31. 3-HBAAEK ve P-3-HBAAEK' nin FT-IR spektrumu.

P-3-HBAAEK'nin IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3378 cm^{-1}'de, imin grubuna (-HC=N-) ait gerilme titreşim frekansı 1631 cm^{-1}'de, aromatik -C=C- bağlarına ait titreşim bandı 1593 cm^{-1}'de karakteristik pik gözlendi.

Elde edilen P-3-HBAAEK'nin IR spektrumundaki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin, 3-HBAAEK'deki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikine göre daha geniş ve yayvan gözlenmesi poliimin bileşiğinin olduğunu gösterir. Ayrıca hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı polimerizasyonun sonlanması sonucunda polimerde –OH fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir.

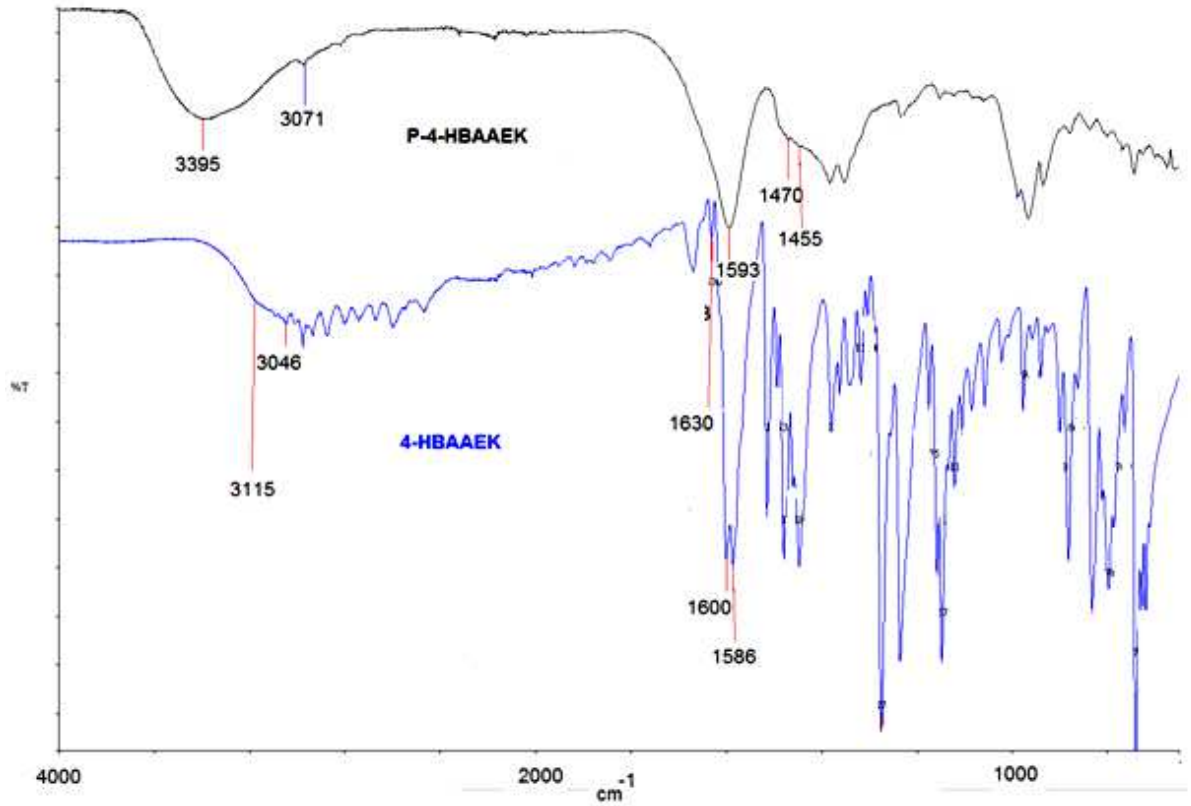
4.1.1.2. 4-HBAAEK ve P-4-HBAAEK'nin FT-IR spektrumu

4-HBA'nin IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3159 cm^{-1}'de, aldehit karbonil grubundaki (-C=O) 1663 cm^{-1}'de gözlendi. Aldehit -C-H gerilme titreşimi 2845 cm-1'de gözlendi. Aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1589 ve 1517 cm^{-1}'de ve –C-OH piki 1281 cm^{-1}'de gözlendi.

4-HBAAEK'nin IR spektrumunda imin grubu (-HC=N-) gerilme titreşim frekansı 1630 cm^{-1}'de, hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3115 cm^{-1}'de, aromatik -C=C- bağlarına ait titreşim bantları 1600 ve 1586 cm^{-1}'de ve aromatik -CH- gerilme titreşimi 3046 cm^{-1}'de karakteristik pik gözlendi.

AEK ve 4-HBA'nın kondenzasyon reaksiyonu sonucunda oluşan 4-HBAAEK molekülünün oluşumunu, AEK'nin spektrumundaki amin grubuna ($-NH_2$) ait pik ve 4-HBA'nin spektrumundaki aldehit grubundaki karbonile (-C=O) ait pikin kaybolması ve 4-HBAAEK'nin IR spektrumunda imin (-HC=N-) grubuna ait 1630 cm^{-1}'de yeni karakteristik gerilme titreşiminin ortaya çıkması kanıtladı.

4-HBAAEK ve P-4-HBAAEK'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 32'de ve FT-IR verileri Çizelge 2'de verildi.



Şekil 32. 4-HBAAEK ve P- 4-HBAAEK'nin FT-IR spektrumu.

P-4-HBAAEK'nin IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3395 cm^{-1}'de, imin grubuna (-HC=N-) ait gerilme titreşim frekansı 1593 cm^{-1}'de, aromatik -C=C- bağlarına ait titreşim bantları 1470 ve 1455 cm^{-1}'de ve aromatik -CH- gerilme titreşimi 3071 cm^{-1}'de karakteristik pik gözlendi.

P-4-HBAAEK'nin IR spektrumundaki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim piki,4-HBAAEK'deki (-HC=N-) imin pikine daha geniş ve yayvan gözlenmiştir. Bu

sonuçlar poliimin bileşiğinin oluştuğunu gösterir. Ayrıca hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı polimerizasyon sonunda yapıdaki –OH fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir.

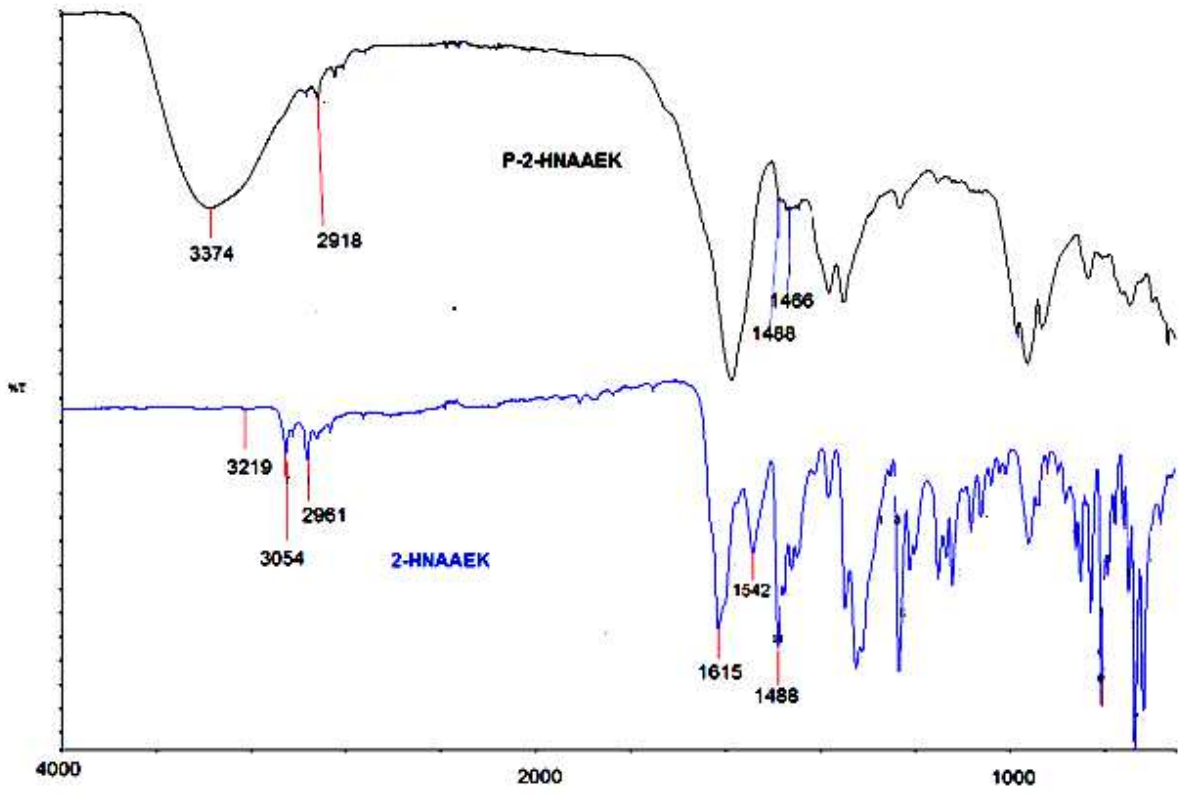
4.1.1.3. 2-HNAAEK ve P-2-HNAAEK' NİN FT-IR spektrumu

2-HNA' nin IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3363 cm^{-1}'de, aldehit karbonil grubundaki (-C=O) 1645 cm^{-1}'de gözlendi. Aromatik halkaya ait -C=C- gerilme titreşimleri 1589 ve 1519 cm^{-1}'de gözlendi.

2-HNAAEK'nin IR spektrumunda imin (-HC=N-) piki 1615 cm^{-1}'de, hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3219 cm^{-1}'de, alifatik -CH- gerilme titreşimleri 2923 ve 2961 cm^{-1}'de, benzen halkasında yer alan -C=C- bağlarına ait titreşim bantları 1542 ve 1488 cm^{-1}'de karakteristik pik gözlendi.

2-HNAAEK 'nin IR spektrumunda amin grubuna ($-NH_2$) ait pik ve aldehit karbonil grubuna (-C=O) ait pikin bulunmaması, imin (-HC=N-) grubuna ait 1615 cm^{-1}'de yeni karakteristik gerilme titreşiminin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

2-HNAAEK ve P-2-HNAAEK 'nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 33'de ve FT-IR verileri Çizelge 2'de verildi.



Şekil 33. 2-HNAAEK ve P-2-HNAAEK 'nin FT-IR spektrumu.

P-2-HNAAEK ’nin IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3374 cm^{-1}’de, imin grubuna (-HC=N-) ait gerilme titreşim frekansı 1586 cm^{-1}’de, alifatik -CH- gerilme titreşimi 2918 cm^{-1}’de, aromatik -C=C- bağlarına ait titreşim bantları 1488 ve 1466 cm^{-1}’de karakteristik pik gözlendi.

P-2-HNAAEK’ nin IR spektrumundaki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin, 2-HNAAEK’ deki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikine göre daha geniş ve yayvan gözlenmesi poliimin bileşiğinin olduğunu gösterir. Ayrıca hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı polimerizasyonun sonlanması sonucunda polimerde –OH fonksiyonel gruplarının olduğunu gösterir.

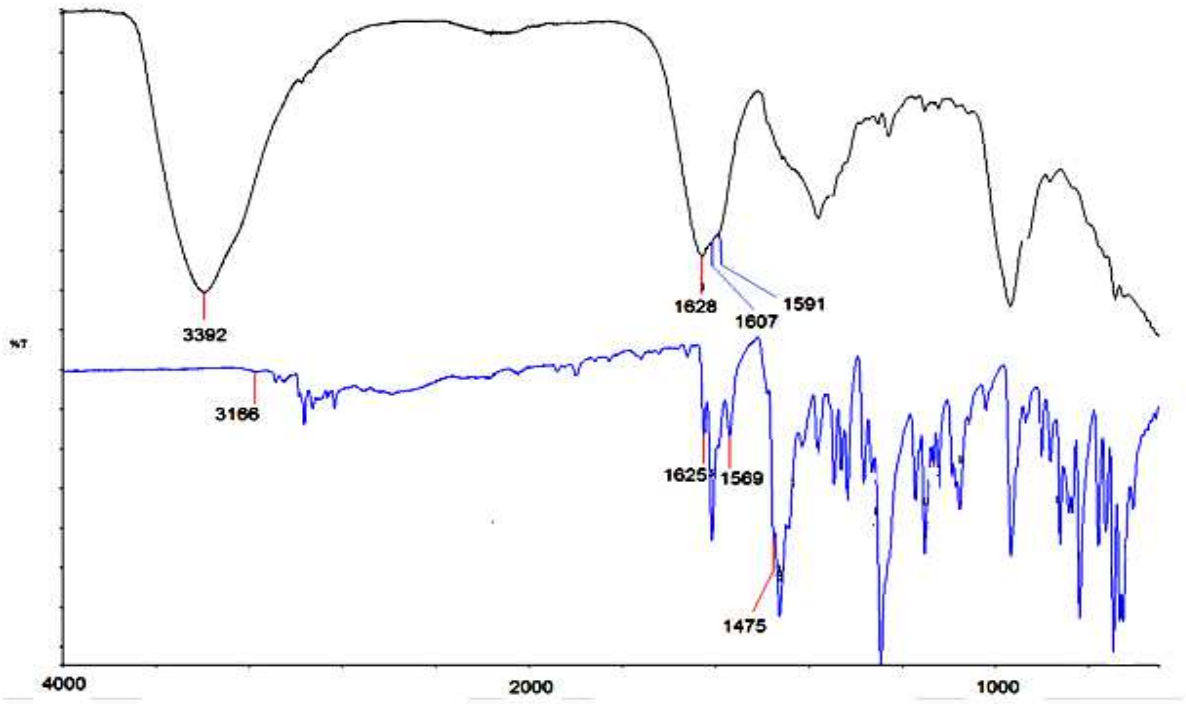
4.1.1.4. VAAEK ve P-VAAEK’ NİN FT-IR spektrumu

VA’ nin IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3266 cm^{-1}’de, aldehit karbonil grubundaki (-C=O) 1637 cm^{-1}’de gözlendi. Aromatik halkaya ait -C=C- gerilme titreşimi 1588 cm^{-1}’de, aromatik C-H pikleri 2974 ve 2941 cm^{-1}’de ,-C-OH piki 1250 cm^{-1}’de gözlendi.

VAAEK ’nin IR spektrumunda imin grubu (-HC=N-) gerilme titreşim frekansı 1625 cm^{-1}’de, hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3166 cm^{-1}’de, aromatik -C=C- bağlarına ait titreşim bantları 1569 ve 1475 cm^{-1}’de karakteristik pik gözlendi.

VAAEK ’nin IR spektrumunda amin grubuna ($-NH_2$) ait pik ve aldehit karbonil grubuna (-C=O) ait pikin bulunmaması, imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşiminin ortaya çıkması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

VAAEK ve P-VAAEK’nin ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 34’de ve FT-IR verileri Çizelge 2’de verildi.



Şekil 34. 4 VAAEK ve P- VAAEK'nin FT-IR spektrumu.

P- VAAEK'nin IR spektrumunda hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı 3392 cm^{-1}'de, imin grubuna (-HC=N-) ait gerilme titreşim frekansı 1628 cm^{-1}'de, aromatik -C=C- bağlarına ait titreşim bantları 1607 ve 1591 cm^{-1}'de karakteristik pikler gözlendi.

P-VAAEK'nin IR spektrumundaki imin (-HC=N-) grubuna ait karakteristik gerilme titreşim pikinin, VAAEK'deki imin (-HC=N-) pikine göre daha geniş ve yayvan gözlenmesi poliimin bileşiğinin olduğunu gösterir. Ayrıca hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşim frekansı polimerizasyonun sonlanması sonucunda polimerin son grubunda –OH fonksiyonel gruplarının bulunduğunu gösterir.

Çizelge 2. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR verileri.

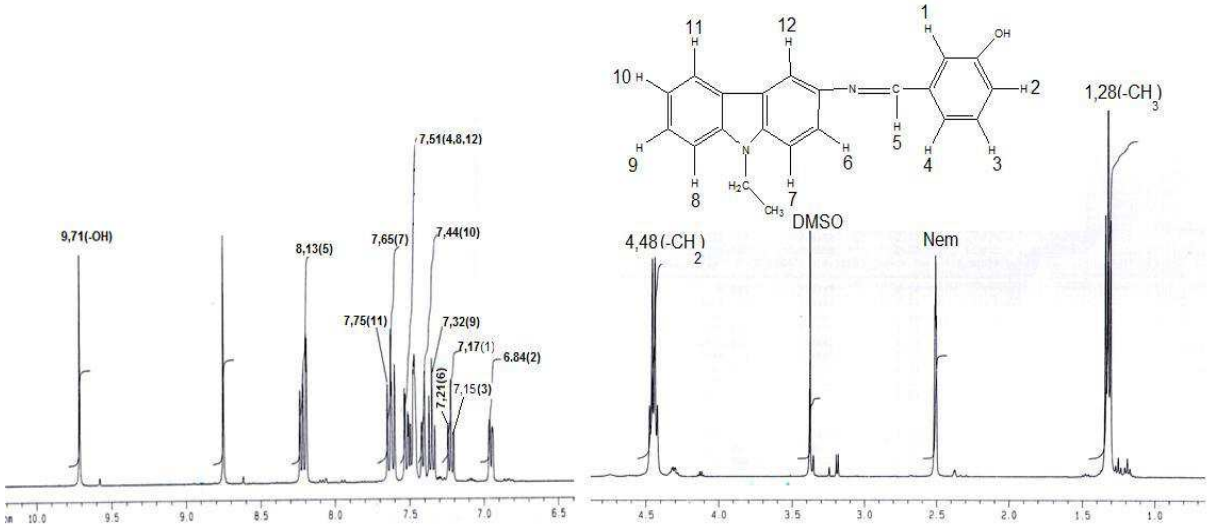
Bileşik	-N=CH-	-OH	Ar-CH	Alif-CH	-HC=CH-
3-HBAAEK	1627	3105	3037-3055	2928-2974	1586
P-3-HBAAEK	1631	3378	-	-	1593
4-HBAAEK	1630	3115	3046	-	1586
P-4-HBAAEK	1593	3395	3055	-	1470
2-HNAAEK	1615	3219	-	2961	1542
P-2-HNAAEK	1586	3374	3023	2918	1488
VAAEK	1625	3166	-	-	1569
P-VAAEK	1628	3392	-	-	1591

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

^{1}H-NMR spektrumları Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25˚C'de çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı.

4.1.2.1. 3-HBAAEK 'nin ^{1}H-NMR spektrumu

3-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 35'de verildi.

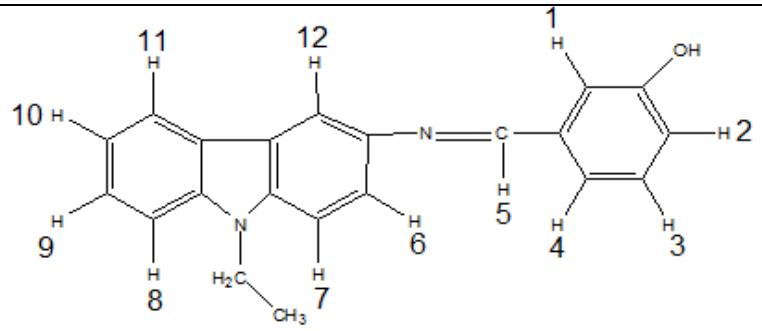


Şekil 35. 3-HBAAEK' nin ^{1}H-NMR Spektrumları**.**

3-HBAAEK 'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 9,71 ppm'de (Tekli,1H), imin grubundaki (–N=CH) protona ait bant 8,13 ppm'de (Tekli,1H), aromatik protonlar ise 6,84 ppm (İkili,1H), 7,15 ppm (Üçlü,1H), 7,32 ppm (Üçlü,1H), 7,44 ppm (İkili,1H), 7,65 ppm (Üçlü,1H) olarak gözlendi. Alifatik protonlar ise 1,28 ppm (Üçlü,3H) ve 4,48 ppm'de (Dörtlü,2H) gözlendi. 3-HBAAEK 'nin ^{1}H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 3'de verildi.

3-HBAAEK 'nin ^{1}H-NMR spektrumundaki imin yapısını doğrulayan pikler ve çıkış maddesi olan 3-hidroksi benzaldehit'e ait aldehit grubundaki hidrojen pikinin (O=C-H) (~10ppm) ve 3-amino-9-etilkarbazol'e ait amin grubuna bağlı hidrojen piklerinin (~5ppm) kaybolması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir

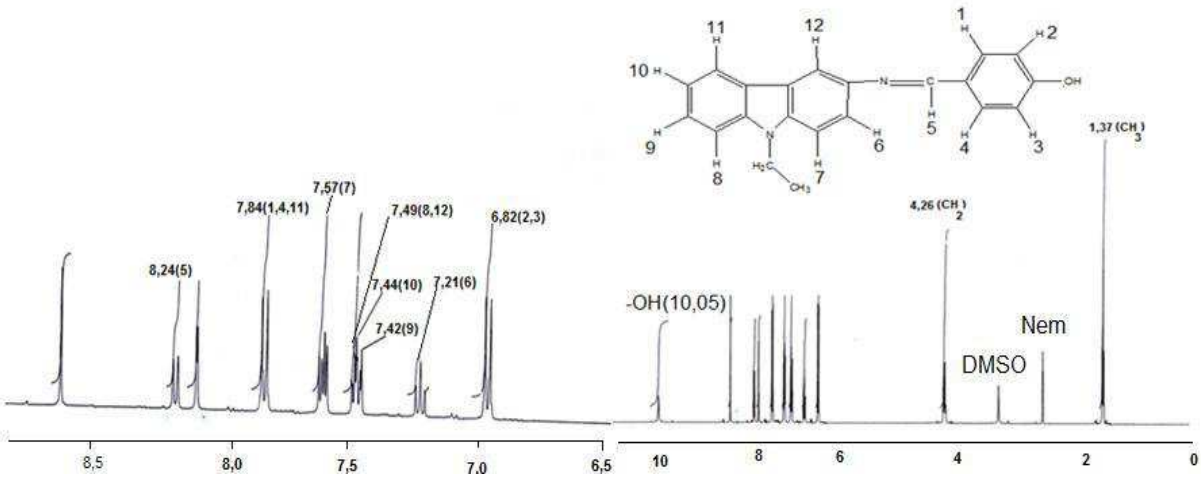
Çizelge 3. 3-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR Verileri



Bileşikte bulunan protonların kimyasal kayma değerleri, ppm													
Ar-OH	CH=N-	1	2	3	4	6	7	$-CH_2$	$-CH_3$	8	9	10	11
9,71	8,13	7,17	6,84	7,15	7,51	7,21	7,65	4,48	1,28	7,51	7,32	7,44	7,75
1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	2H	3H	1H	1H	1H	1H

4.1.2.2. 4-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumu

4-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 36 'da verildi



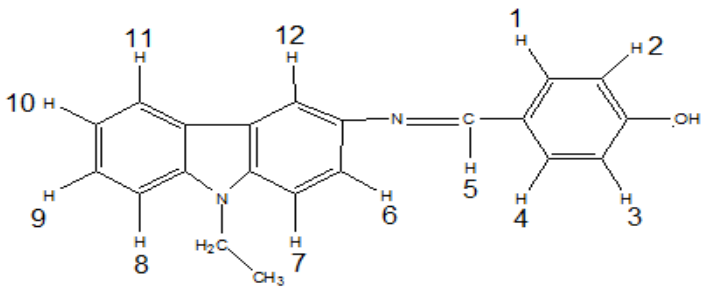
Şekil 36. 4-HBAAEK' nin ^{1}H-NMR Spektrumu

4-HBAAEK 'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 10,05 ppm'de (Tekli,1H), imin grubundaki (–N=CH) protona ait bant 8,24 ppm'de (Tekli,1H), aromatik protonlar ise 6,82 ppm (İkili,1H), 7,42 ppm (İkili,1H), 7,44 ppm

(İkili,1H), 7,49 ppm (İkili,1H), 7,57 ppm (İkili,1H) olarak gözlendi. Alifatik protonlar ise 1.37 ppm (Üçlü,3H) ve 4.26 ppm'de (Dörtlü,2H) gözlendi. 4-HBAAEK 'nin ^{1}H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 4'de verildi.

4-HBAAEK 'nin ^{1}H-NMR spektrumundaki imin yapısını doğrulayan pikler ve çıkış maddesi olan 4-hidroksi benzaldehit'e ait aldehit grubundaki hidrojen pikinin (O=C-H) (~10ppm) ve 3-amino-9-etilkarbazol'e ait amin grubuna bağlı hidrojen piklerinin (~5ppm) kaybolması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

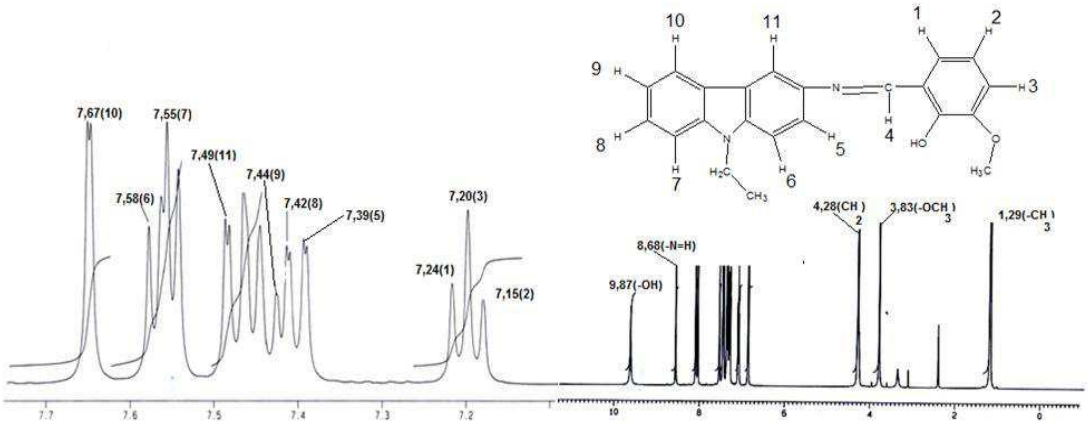
Çizelge 4. 4-HBAAEK 'nin ^{1}H-NMR Verileri



Bileşikte bulunan protonların kimyasal kayma değerleri, ppm														
Ar-OH	CH=N-	1	2	3	4	6	7	8	9	10	11	12	$-CH_2$	$-CH_3$
10,1	8,24	7,84	6,82	6,82	7,84	7,84	7,57	7,49	7,42	7,44	7,84	7,49	4,26	1,37
1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	2H	3H

4.1.2.3. VAAEK' nin ^{1}H-NMR spektrumu

VAAEK 'nin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 37'de verildi

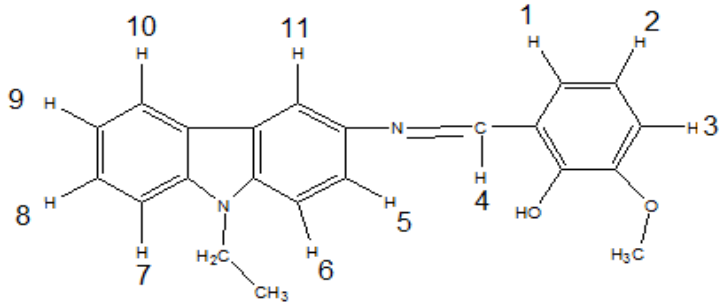


Şekil 37. VAAEK ' nin^{1}H-NMR Spektrumu**.**

VAAEK ‘ nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 9,87 ppm’ de (Tekli,1H), imin grubundaki (–N=CH) protona ait bant 8,68 ppm’de (Tekli,1H), aromatik protonlar ise 7,55 ppm (İkili,1H), 7,18 ppm (İkili,1H), 7,20 ppm (İkili,1H), 7,24 ppm (İkili,1H), 7,42 ppm (İkili,1H) olarak gözlendi. Alifatik protonlar ise 1.29 ppm (Üçlü,3H) ve 3,83 ppm’de (Tekli,3H) gözlendi. VAAEK’ nin ^{1}H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 5’de verildi.

VAAEK ’nin ^{1}H-NMR spektrumundaki imin yapısını doğrulayan pikler ve çıkış maddesi olan vanilin’e ait aldehit grubundaki hidrojen pikinin (O=C-H) (~10ppm) ve 3-amino-9-etilkarbazol’e ait amin grubuna bağlı hidrojen piklerinin (~5ppm) kaybolması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

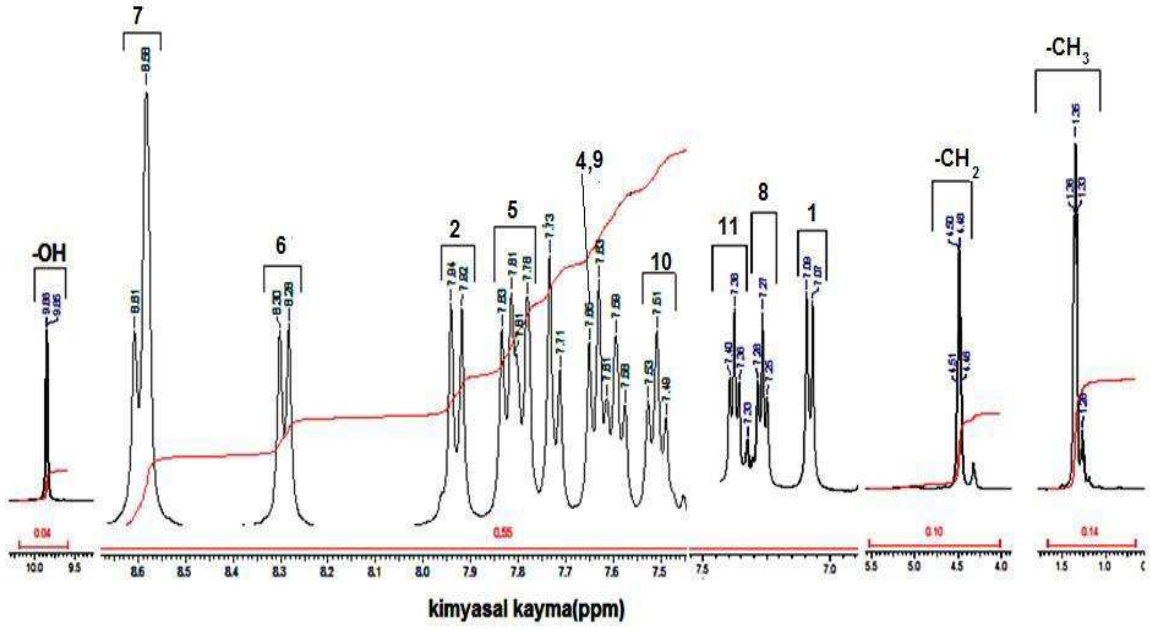
Çizelge 5. VAAEK ‘ nin ^{1}H-NMR Verileri



Bileşikte bulunan protonların kimyasal kayma değerleri, ppm														
Ar-OH	CH=N-	1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	$-OCH_3$	$-CH_3$	$-CH_2$
9,87	8,68	7,24	7,65	7,20	7,39	7,58	7,55	7,42	7,44	7,67	7,49	3,83	1,29	4,28
1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	3H	3H	2H

4.1.2.4. 2-HNAAEK ‘nin ^{1}H-NMR spektrumu

2-HNAAEK ’nin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 38’de verildi.

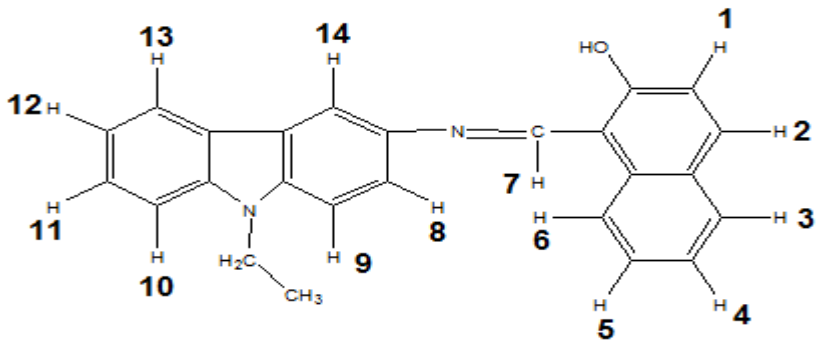


Şekil 38. 2-HNAAEK ‘ nin^{1}H-NMR Spektrumu

2-HNAAEK ‘ nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 9,88 ppm’ de (Tekli,1H), imin grubundaki (–N=CH,17a) protona ait bant 8,58 ppm’de (Tekli,1H), aromatik protonlar ise 7,51 ppm (Üçlü,1H), 7,81 ppm (Üçlü,1H), 7,94 ppm (İkili,1H), 8,30 ppm (İkili,1H) olarak gözlendi. Alifatik protonlar ise 1,36 ppm (Üçlü,3H) ve 4,50 ppm’de (Dörtlü,2H) gözlendi. 2-HNAAEK ‘ nin ^{1}H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 6’da verildi.

2-HNAAEK ‘ nin ’nin ^{1}H-NMR spektrumundaki imin yapısını doğrulayan pikler ve çıkış maddesi olan 2-hidroksi-1-naftaldehit’e ait aldehit grubundaki hidrojen pikinin (O=C-H) (~10ppm) ve 3-amino-9-etilkarbazol’e ait amin grubuna bağlı hidrojen piklerinin (~5ppm) kaybolması Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir.

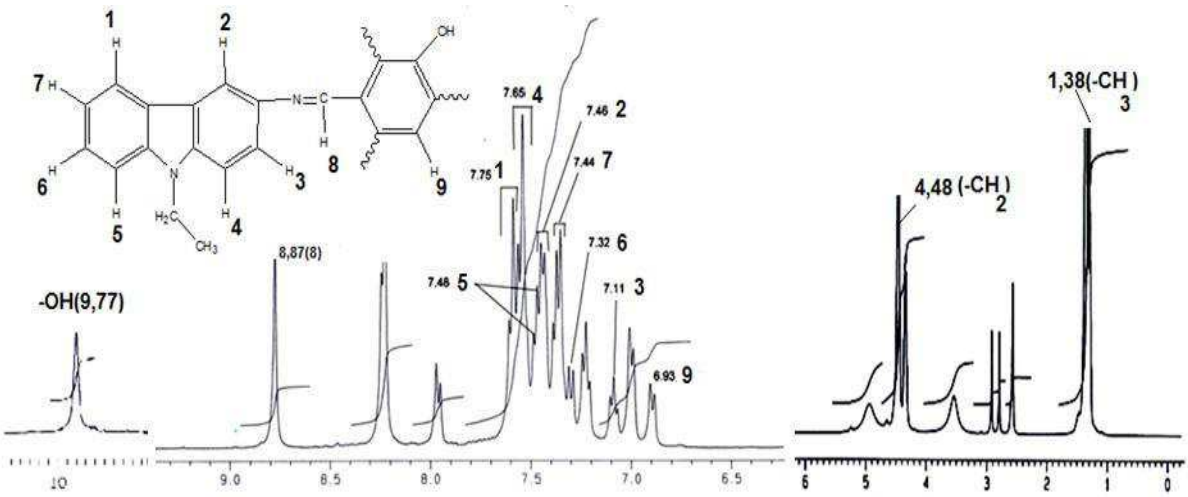
Çizelge 6. 2-HNAAEK ‘ nin ^{1}H-NMR Verileri



Bileşikte bulunan protonların kimyasal kayma değerleri, ppm											
Ar-OH	CH=N-	1	2	3	4	5	6	-CH_3	-CH_2	8	9
9,86	8,58	7,09	7,94	7,59	7,67	7,81	8,30	1,36	4,48	7,27	7,51
1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	3H	2H	1H	1H

4.1.2.5. P-3-HBAAEK’nin ^{1}H-NMR Spektrumu

P-3-HBAAEK’nin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 39’da verildi.

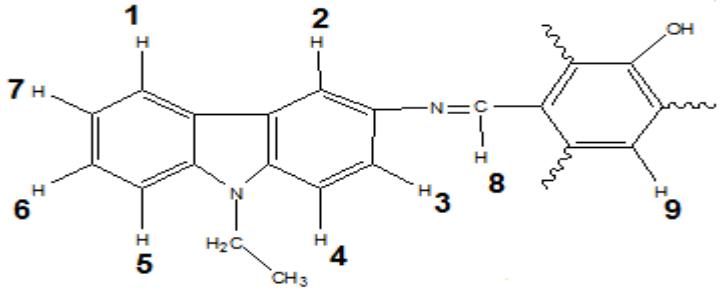


Şekil 39. P-3-HBAAEK’ nin^{1}H-NMR Spektrumu**.**

P-3-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 9,77 ppm'de (Tekli,1H), imin grubundaki (–N=CH) protona ait bant 8,87 ppm'de (Tekli,1H), aromatik protonlar ise 6,93 ppm ile 7,75 ppm arasında ve alifatik proton ise 1,38 ppm (Üçlü,3H) ve 4,28 ppm'de (Dörtlü,2H) olarak gözlendi. P-3-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 7'de verildi.

P-3-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında 3-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumuna göre aromatik bölgeye ait piklerin genişlemesi, hidroksi (-OH) grubuna ait pikin küçülmesi ve yayvanlaşması polimerleşme reaksiyonunun gerçekleştiğini ve poliimin bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca P-3-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumunda gözlenen küçükte olsa hidroksi (-OH) grubuna ait bant polimerleşme sonucu yapıda kalan OH grubunun varlığını gösterir.

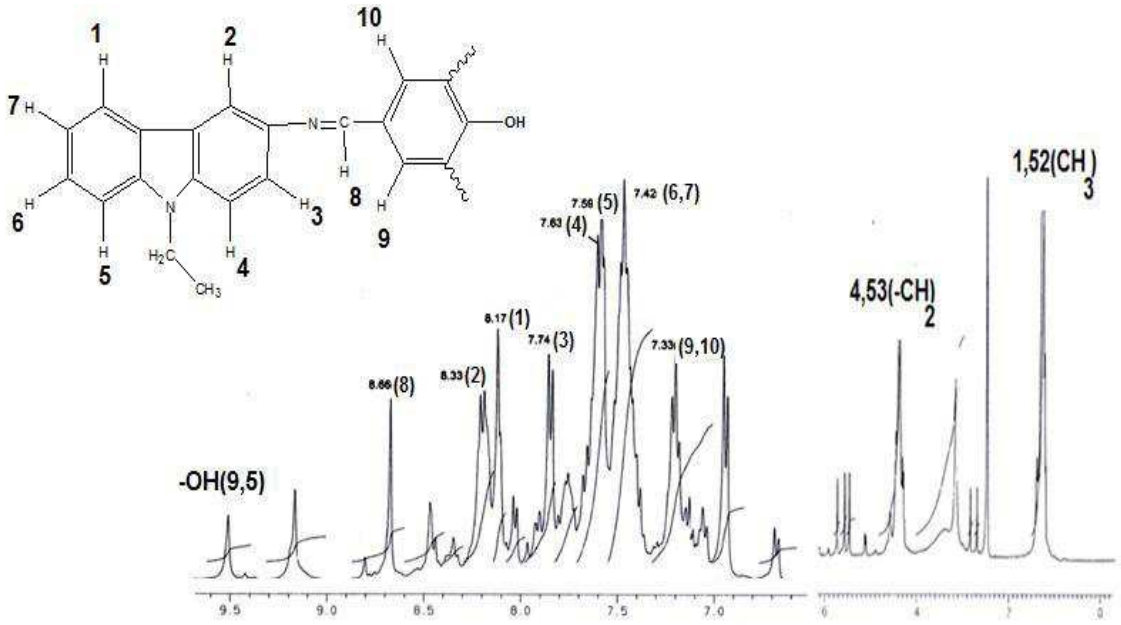
Çizelge 7. P-3-HBAAEK''nin ^{1}H-NMR Verileri



-OH	-N=CH-	Ar-H	Al-CH-
9,77	8,87	6,93 -7,75	1,38, 4,48
Tekli	Tekli	Çoklu	Üçlü, Dörtlü

4.1.2.6. P-4-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumu

P-4-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 40'da verildi.

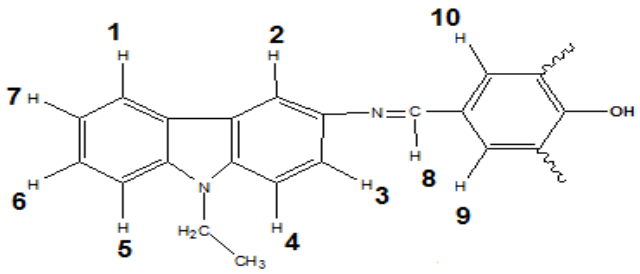


Şekil 40. P-4-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR Spektrumu**.**

P-4-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 9,5 ppm'de (Tekli,1H), imin grubundaki (–N=CH) protona ait bant 8,66 ppm'de (Tekli,1H), aromatik protonlar ise 7,33-8.33 ppm'de gözlendi. Alifatik proton ise 1,52 ppm(Üçlü,3H) ve 4,53 ppm'de (Dörtlü,2H) gözlendi. P-4-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 8'de verildi.

P-4-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında 4-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumuna göre aromatik bölgeye ait piklerin genişlemesi, hidroksi (-OH) grubuna ait pikin küçülmesi ve yayvanlaşması polimerleşmenin gerçekleştiğini ve poliimin bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca P-4-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumunda gözlenen hidroksi (-OH) grubuna ait bant da polimerleşme sonucu polimerin son gruplarında –OH fonksiyonel gruplarının bulunduğunu gösterir

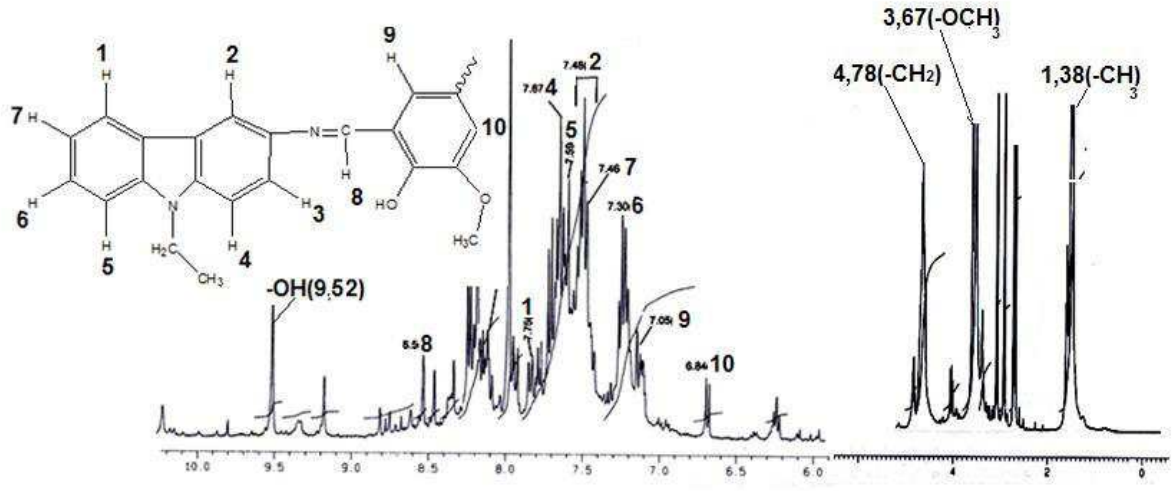
Çizelge 8. P-4-HBAAEK' nin ^{1}H-NMR Verileri



-OH	-N=CH-	Ar-H	Al-CH-
9,5 Tekli	8,66 Tekli	7,33 -8,33 Çoklu	1,52;4,53 Üçlü, Dörtlü

4.1.2.7. P-VAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumu

P-VAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 41'de verildi.

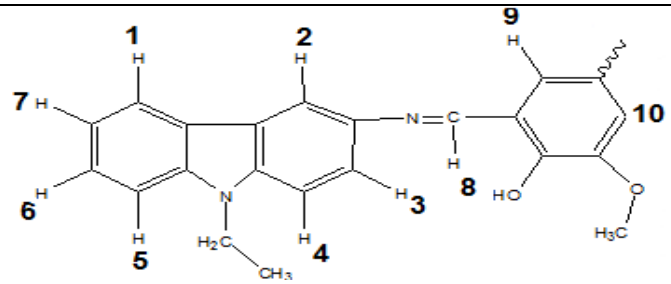


Şekil 41. P-VAAEK'nin^{1}H-NMR Spektrumu**.**

P-VAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 9,52 ppm'de (Tekli), imin grubundaki (–N=CH) protona ait bant 8,5 ppm'de (Tekli), aromatik protonlar ise 6,84-7,75 ppm'de gözlendi. P-VAAEK'nin ^{1}H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 9'da verildi.

P-VAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında VAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumuna göre aromatik bölgeye ait piklerin genişlemesi, hidroksi (-OH) grubuna ait pikin küçülmesi ve yine genişlemesi polimerleşmenin gerçekleştiğini ve poliimin bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca P-VAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumunda gözlenen hidroksi (-OH) grubuna ait bant da polimerleşme sonucu yapıda –OH fonksiyonel gruplarının kaldığını göstermektedir.

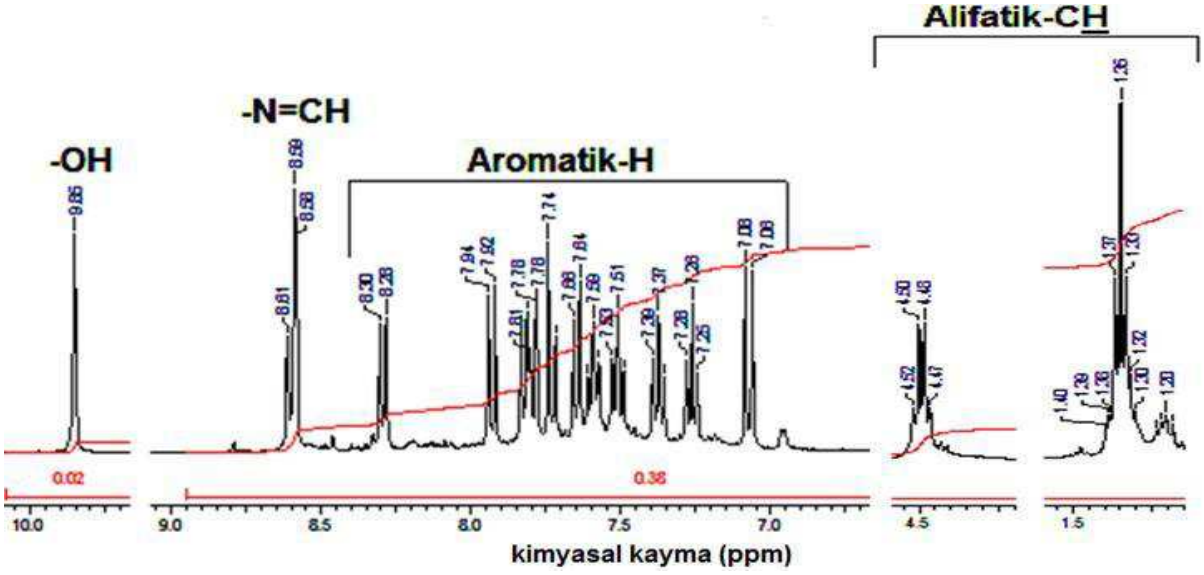
Çizelge 9. P-VAAEK'nin ^{1}H-NMR Verileri



-OH	-N=CH-	Ar-H	Al-CH-
9,52	8,5	6,84-7,75	1,28
Tekli	Tekli	Çoklu	Tekli

4.1.2.8. P-2-HNAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumu

P-2-HNAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 42'de verildi.

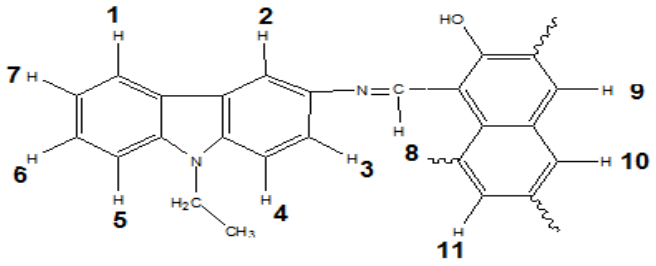


Şekil 42. P-2-HNAAEK' NİN ^{1}H-NMR Spektrumu.

P-2-HNAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki hidroksi (-OH) grubuna ait bant 9,85 ppm'de (Tekli,1H), imin grubundaki (–N=CH) protona ait bant 8,59 ppm'de (Tekli,1H), aromatik protonlar 7,08-8,30 ppm'de gözlendi. Alifatik protonlar ise 1,36 ppm'de (Üçlü, 3H), 4,5 ppm'de(Dörtlü,2H) gözlendi. P-2-HNAAEK'nin ^{1}H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 10'da verildi.

P-2-HNAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumuna bakıldığında 2-HNAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumuna göre aromatik bölgeye ait piklerin genişlemesi, hidroksi (-OH) grubuna ait pikin küçülmesi ve yine genişlemesi polimerleşmenin gerçekleştiğini ve poliimin bileşiğinin oluştuğunu göstermektedir. Ayrıca P-2-HNAAEK'nin ^{1}H-NMR spektrumunda gözlenen hidroksi (-OH) grubuna ait bant da polimerleşme sonucu yapıda –OH fonksiyonel gruplarının kaldığını göstermektedir.

Çizelge 10. P-2-HNAAEK'nin ^{1}H-NMR Verileri



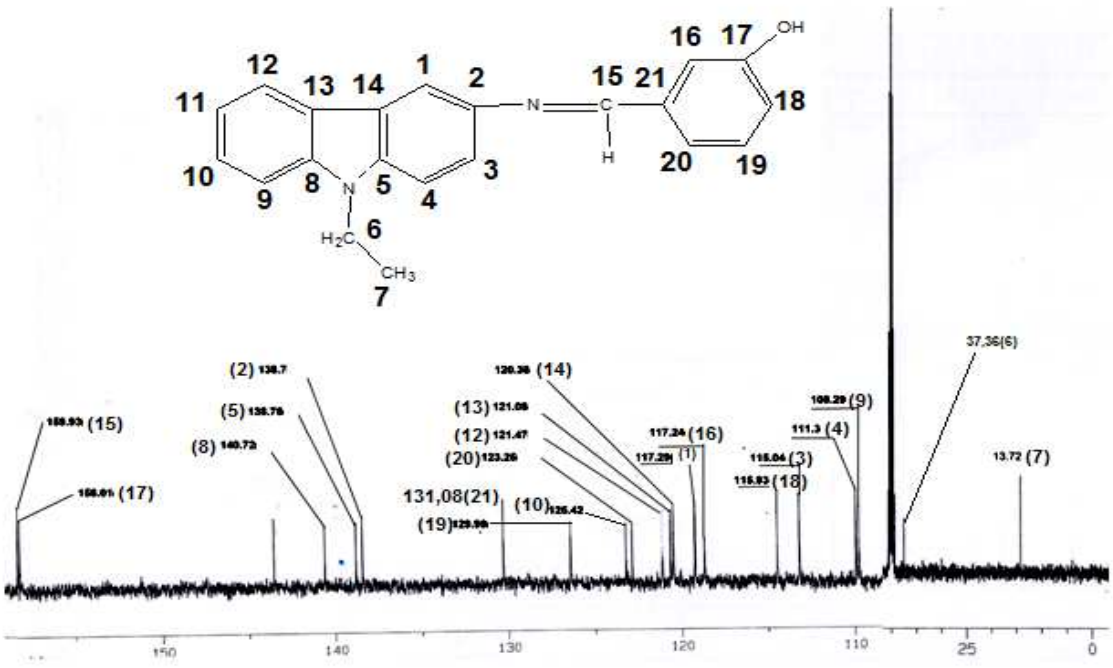
-OH	-N=CH-	Ar-H	Al-CH-
9,85	8,59	7,08-8,30	1,36-4,5
1H	1H	-	2H,3H
Tekli	Tekli	Çoklu	Dörtlü, Üçlü

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

Sentezlenen bileşiklerin ^{13}C-NMR spektrumları $SiMe_4$ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihaz ile alındı. Çözücü olarak da dötero DMSO-d_6 kullanıldı.

4.1.3.1. 3-HBAAEK ve P-3-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR spektrumu

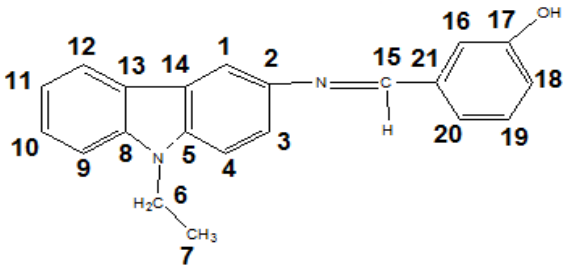
3-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR analizi gerçekleştirildi ve spektrum Şekil 43'de verildi.



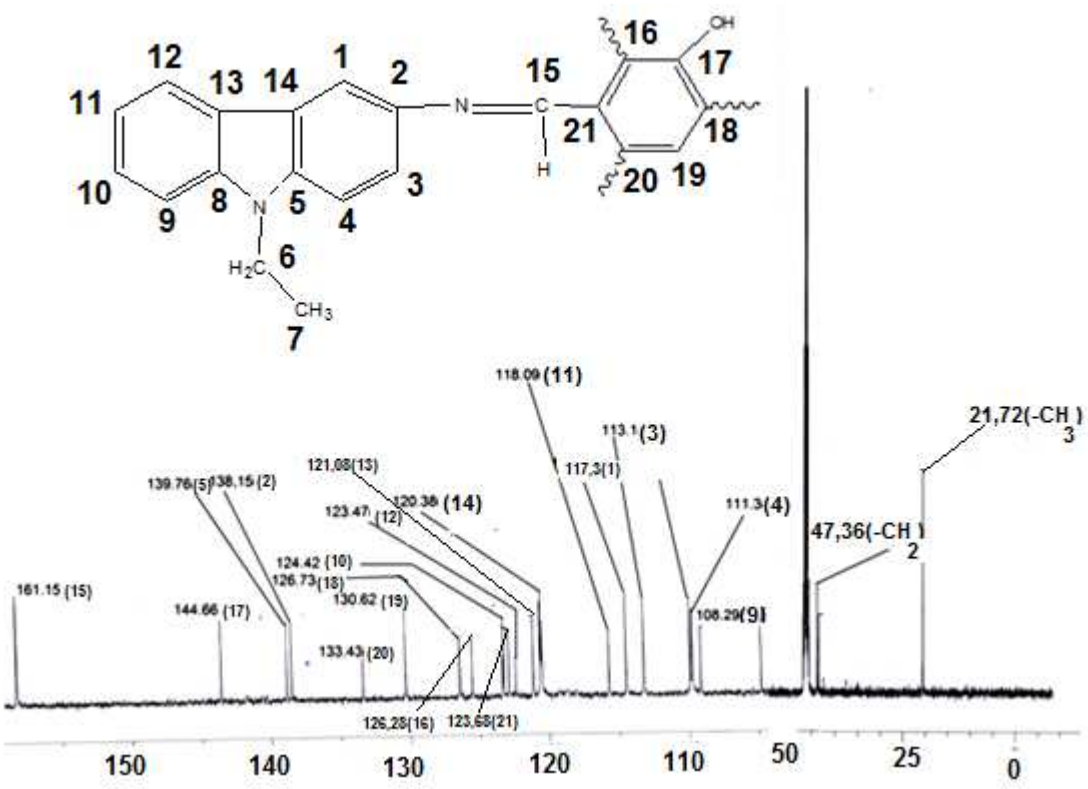
Şekil 43. 3-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR Spektrumu

3-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) karbonuna ait bant 159,93 ppm, alifatik (–CH_3, –CH_2) karbonlara ait bantlar 13,72 ve 37,36 ppm de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 108-158 ppm arasında gözlendi. Elde edilen veriler Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. 3-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 11'de verildi.

Çizelge 11. 3-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR Verileri



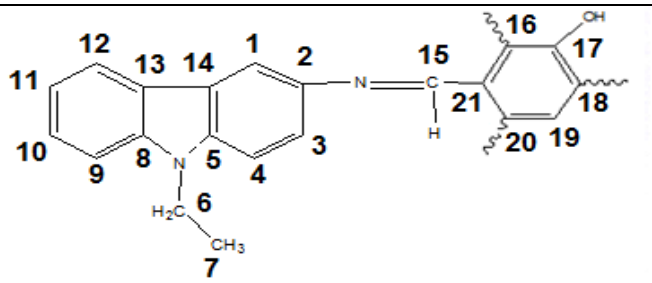
Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
117,29	138,7	115,04	111,3	138,76	37,36	13,72	140,72	108,29	125,42
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
121,47	121,08	120,38	159,93	117,24	158,01	115,93	129,99	123,25	131,08



Şekil 44. P- 3-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR Spektrumu

P-3-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) karbonuna grubuna ait bant 161,15 ppm, alifatik (–CH_3, –CH_2) karbonlara ait bantlar 13,72 ve 37,36 ppm de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 108,29-144,66 ppm arasında gözlendi. Elde edilen veriler Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. P-3-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 12'de verildi.

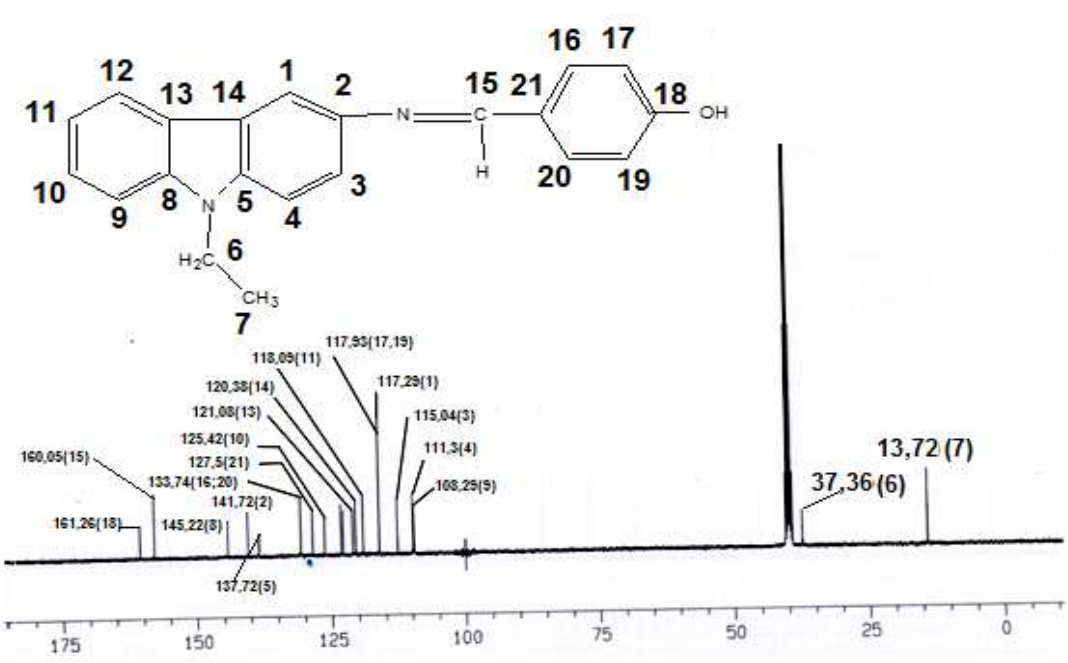
Çizelge 12. P-3-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR Verileri



Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
117,3	138,15	113,1	111,3	139,76	47,36	21,72	139,22	108,29	124,42
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
123,47	121,08	120,38	161,15	117,24	144,66	126,73	130,62	133,43	131,08

4.1.3.2. 4-HBAAEK ve P-4-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR spektrumu

$SiMe_4$ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla 4-HBAAEK ve P-4-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR analizi gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d_6 kullanıldı ve spektrumlar Şekil 45 ve Şekil 46'da verildi.

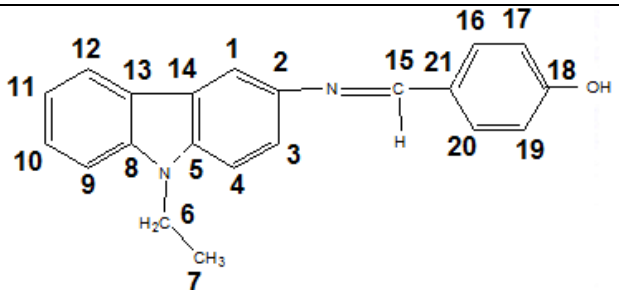


Şekil 45. 4-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR Spektrumu

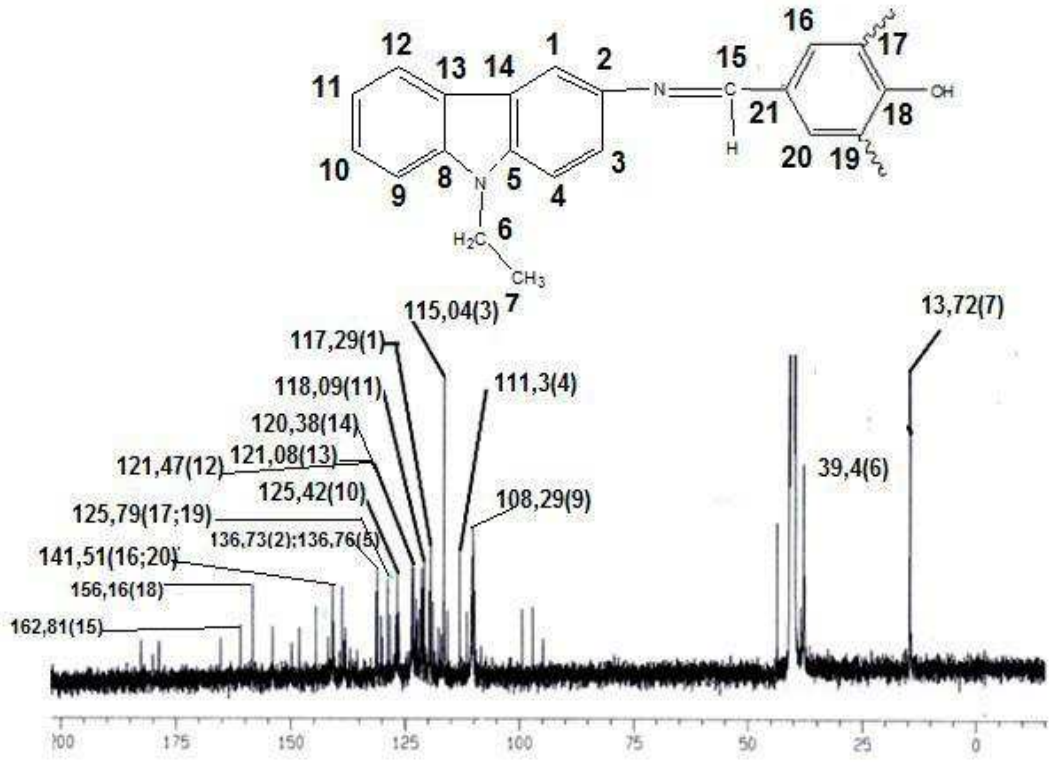
4-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) karbonuna grubuna ait bant 160,05 ppm, alifatik (–CH_3, –CH_2) karbonlara ait bantlar 13,72 ve 37,36 ppm de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 108,29-145,22 ppm arasında gözlendi. Elde

edilen veriler Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. 4-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 13'de verildi.

Çizelge 13. 4-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR Verileri



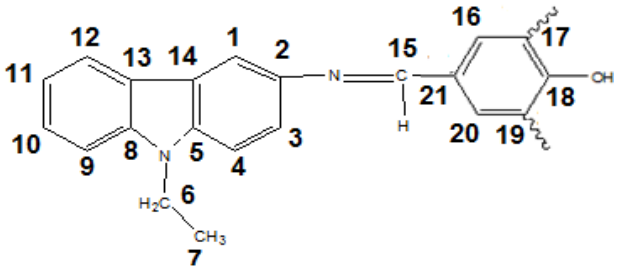
Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
117,29	**141,72**	**115,04**	**111,3**	**137,72**	**37,36**	**13,72**	**145,22**	**108,29**	**125,42**
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
123,47	**121,08**	**120,38**	**160,05**	**133,74**	**117,93**	**161,26**	**117,93**	**133,73**	**127,5**



Şekil 46. P- 4-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR Spektrumu

P-4-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) karbonuna grubuna ait bant 162,81 ppm, , alifatik (–CH_3) ve (–CH_2) karbonlarına ait bantlar 13,72 ve 37,36 ppm de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 108,29-156,16 ppm arasında gözlendi. Elde edilen veriler poliimin bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. P-4-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 14'de verildi.

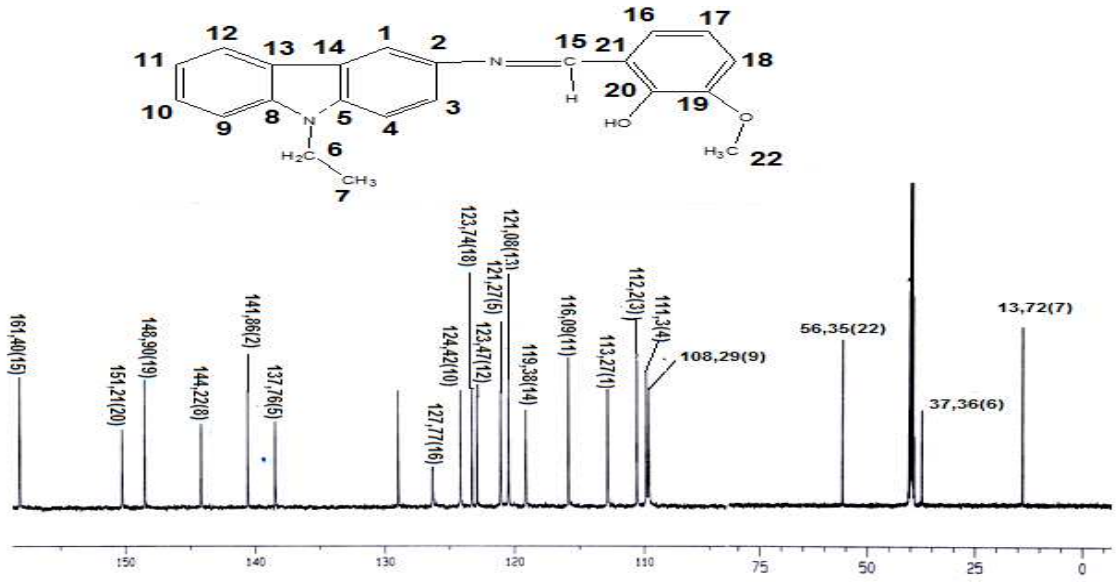
Çizelge 14. P-4-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR Verileri



Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
117,29	141,72	115,04	111,3	137,72	37,36	13,72	145,22	108,29	125,42
12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
123,47	121,08	120,38	160,05	133,74	117,93	161,26	117,93	133,73	127,5

4.1.3.3. VAAEK ve P- VAAEK'nin ^{13}C-NMR spektrumu

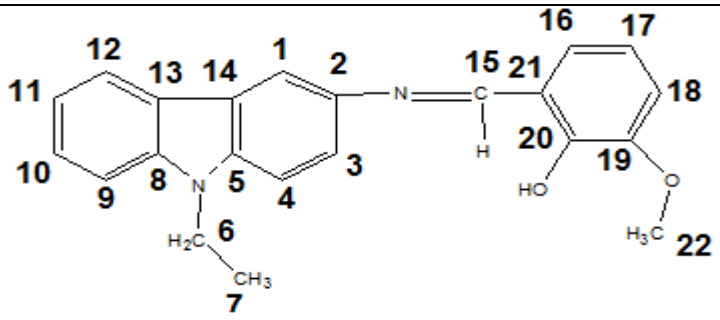
$SiMe_4$ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla VAAEK ve P-VAAEK'nin ^{13}C-NMR analizi gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d_6 kullanıldı ve spektrumlar Şekil 47 ve Şekil 48'de verildi.



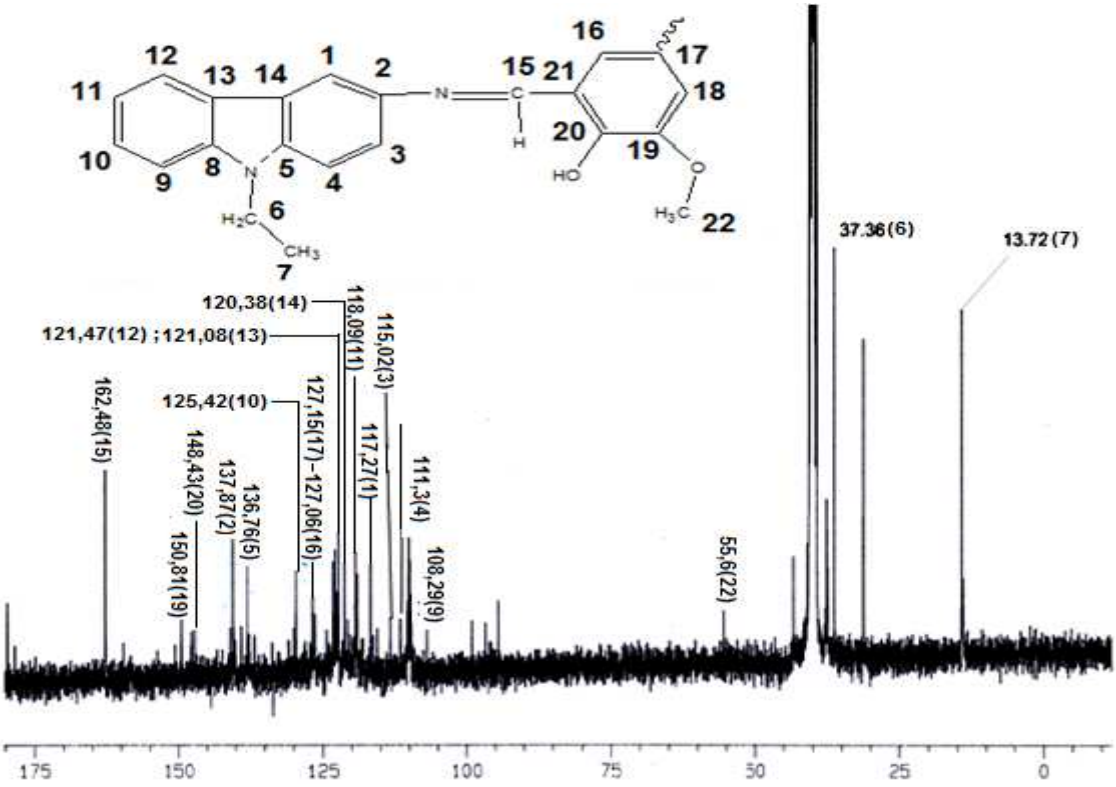
Şekil 47. VAAEK'nin ^{13}C-NMR Spektrum

VAAEK'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) karbonuna grubuna ait bant 161,40 ppm, alifatik (–CH_3) ve (–CH_2) karbonlarına ait bantlar 13,72 ve 37,36 ppm de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 108,29-151,21 ppm arasında gözlendi. Elde edilen veriler Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. 4-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 15'de verildi.

Çizelge 15. VAAEK'nin ^{13}C-NMR Verileri



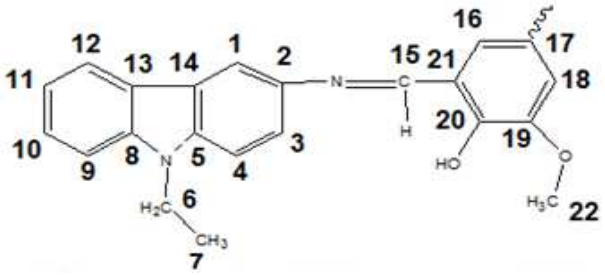
Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
113,27	141,86	112,02	111,3	137,76	37,36	13,72	144,22	108,29	124,42
11	13	14	15	16	17	18	19	20	22
116,09	121,08	119,38	161,40	127,77	125,79	123,74	148,90	151,21	56,35



Şekil 48. P- VAAEK'nin ^{13}C-NMR Spektrumu

P- VAAEK'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) grubundaki karbona ait bant 162,48 ppm, , alifatik (–CH_3) ve (–CH_2) karbonlarına ait bantlar 13,72 ve 37,36 ppm de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 108,29-150,81 ppm arasında gözlendi. Elde edilen veriler Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. P- VAAEK'nin ^{13}C-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 16'da verildi.

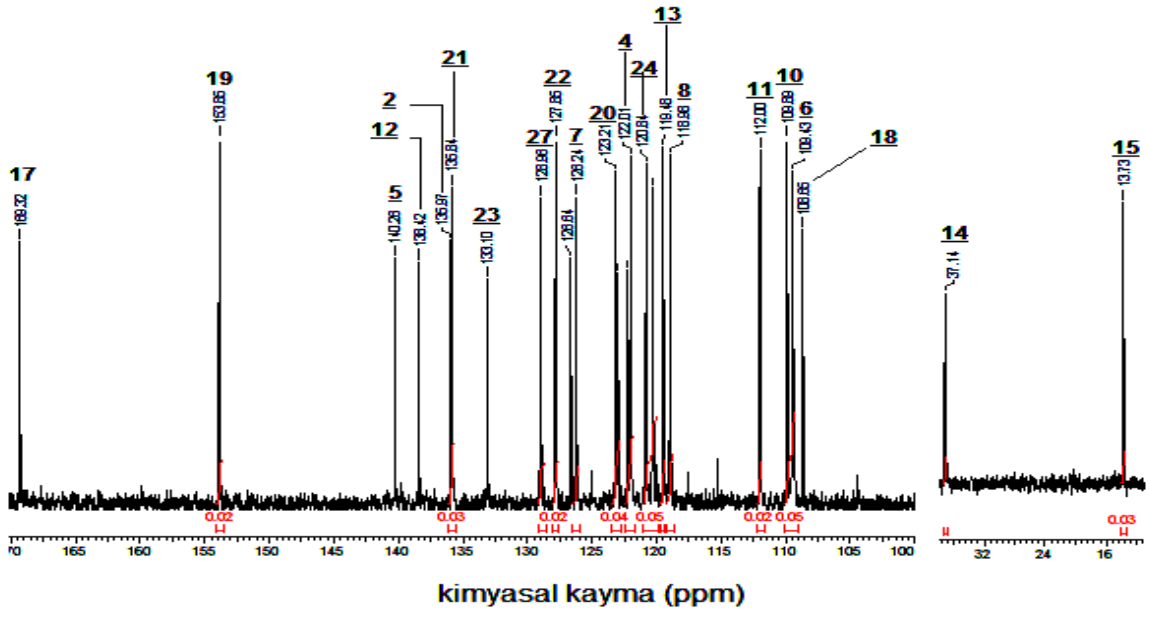
Çizelge 16**.** P- VAAEK'nin ^{13}C-NMR Verileri



Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)									
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
117,27	137,87	115,02	111,3	136,76	37,36	13,72	139,22	108,29	125,42
11	13	14	15	16	17	18	19	20	22
118,09	121,08	120,38	162,48	127,06	127,15	116,32	150,81	148,43	55,6

4.1.3.4. 2-HNAAEK ve P-2-HNAAEK'nin ^{13}C-NMR spektrumu

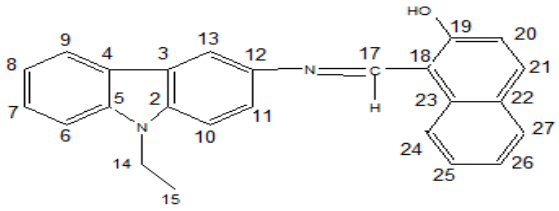
$SiMe_4$ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla 2-HNAAEK ve P-2-HNAAEK'nin ^{13}C-NMR analizi gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO-d_6 kullanıldı ve spektrumlar Şekil 49 ve Şekil 50'de verildi.



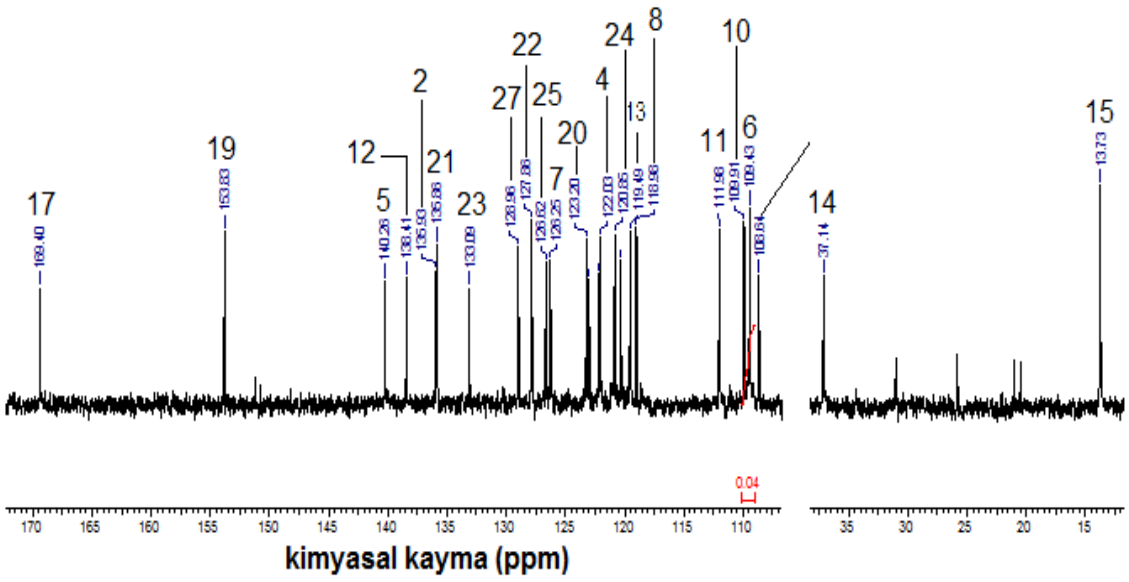
Şekil 49. 2-HNAAEK'nin ^{13}C-NMR Spektrumu

2-HNAAEK'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) grubundaki karbona ait bant 169,32 ppm, alifatik (–CH_3) ve (–CH_2) karbonlarına ait bant 13,73 ve 37,14 ppm de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 108,85-153,85 ppm arasında gözlendi. Elde edilen veriler Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. P- 2-HNAAEK'nin ^{13}C-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 17'de verildi.

Çizelge 17. 2-HNAAEK'nin ^{13}C-NMR Verileri



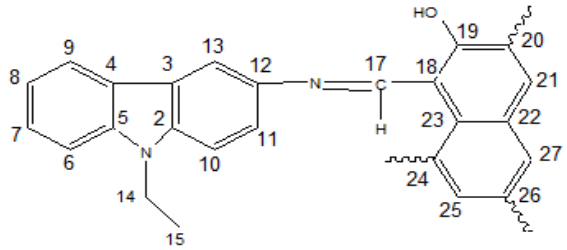
Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)									
24	2	3	4	5	6	7	8	9	10
120,84	135,97	115,02	122,01	140,28	109,43	128,24	118,98	108,29	109,89
11	13	14	15	27	17	18	19	20	22
112	119,48	37,14	13,73	128,98	169,32	108,65	153,85	123,21	127,85



Şekil 50. P-2-HNAAEK'nin ^{13}C-NMR Spektrumu

P-2-HNAAEK'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (CH=N) karbonuna grubuna ait bant 169,40 ppm, alifatik (–CH_2 ,–CH_3) karbonlara ait bantlar 37,14 ve 13,73 ppm de gözlendi. Aromatik karbonlara ait bantlar ise 108,64-153,83 ppm arasında gözlendi. Elde edilen veriler polimer bileşiğinin oluştuğunu doğrulamaktadır. P-2-HNAAEK'nin ^{13}C-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 18'de verildi

Çizelge 18. P- 2-HNAAEK'nin ^{13}C-NMR Verileri



Karbon atomlarının kimyasal kayma değerleri, (δ ppm)									
24	2	3	4	5	6	7	8	9	10
120,85	135,93	115,02	122,03	140,28	109,43	126,25	118,98	108,29	109,89
11	13	14	15	27	17	25	19	20	22
111,98	119,49	37,14	13,73	128,96	169,4	126,62	153,85	123,2	127,86

4.2. Termal Analizler

4.2.1. Sentezlenen bileşiklerin TG analizleri

Sentezlenen Schiff bazlarının ve polimerlerin TG eğrileri Şekil 4.2.1.1 de, TG verileri ise Çizelge 20 'de verildi.

3-HBAAEK' nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 249°C, 275°C ve 412°C olarak belirlendi. 1000˚C'de toplam kütle kaybının % 65,84 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 34,16'sının kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

P-3-HBAAEK' nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 241°C, 274°C ve 359°C olarak belirlendi. 1000˚C'de toplam kütle kaybının %72,94 olduğu bulundu. Bu da maddenin % 27,06'sının kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

4-HBAAEK' nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 261°C, 287°C ve 450°C olarak belirlendi. 1000˚C'de toplam kütle kaybının %64,63 olduğu bulundu. Bu da maddenin %35,37'sinin kalıntı olarak kaldığını gösterdi

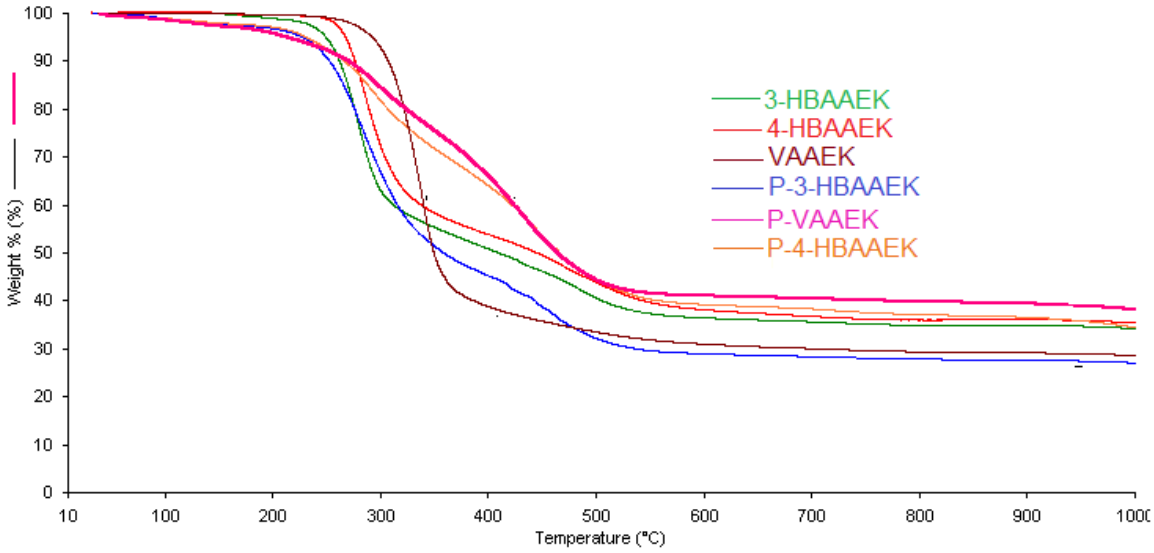
P-4-HBAAEK'nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 237°C, 308°C ve 467°C olarak belirlendi. 1000˚C'de toplam kütle kaybının %65,5 olduğu bulundu. Bu da maddenin %34,5'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

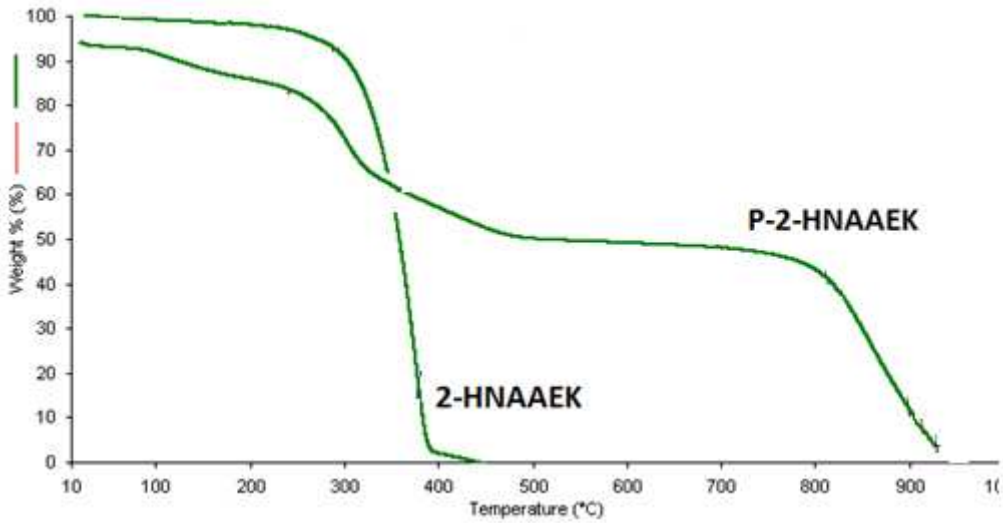
VAAEK' nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 303°C, 321°C ve 348°C olarak belirlendi. 1000˚C'de toplam kütle kaybının %71,39 olduğu bulundu. Bu da maddenin %28,61'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

P-VAAEK' nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 246°C, 324°C ve 466°C olarak belirlendi. 1000˚C'de toplam kütle kaybının %61,78 olduğu bulundu. Bu da maddenin %38,22'sinin kalıntı olarak kaldığını gösterdi.

2-HNAAEK' nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 317°C, 326°C ve 358°C olarak belirlendi. Maddenin 450˚C civarlarında tamamen bittiği gözlendi. 1000˚C'de bileşiğin kütlesinin tamamının kaybolduğu gözlendi.

P-2-HNAAEK' nin TG eğrisinde gözlenen ilk bozunma sıcaklığı, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 294°C,374°C ve 932°C olarak belirlendi. 1000˚C'de toplam kütle kaybının %72,32 olduğu bulundu. Bu da maddenin %27,68'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Ayrıca 20-200°C arasındaki %8'lik kütle kaybı yapıdan su ve organik çözücünün uzaklaştığını göstermektedir.





Şekil 51. Schiff bazları ve polimer bileşiklerine ait TG eğrileri.

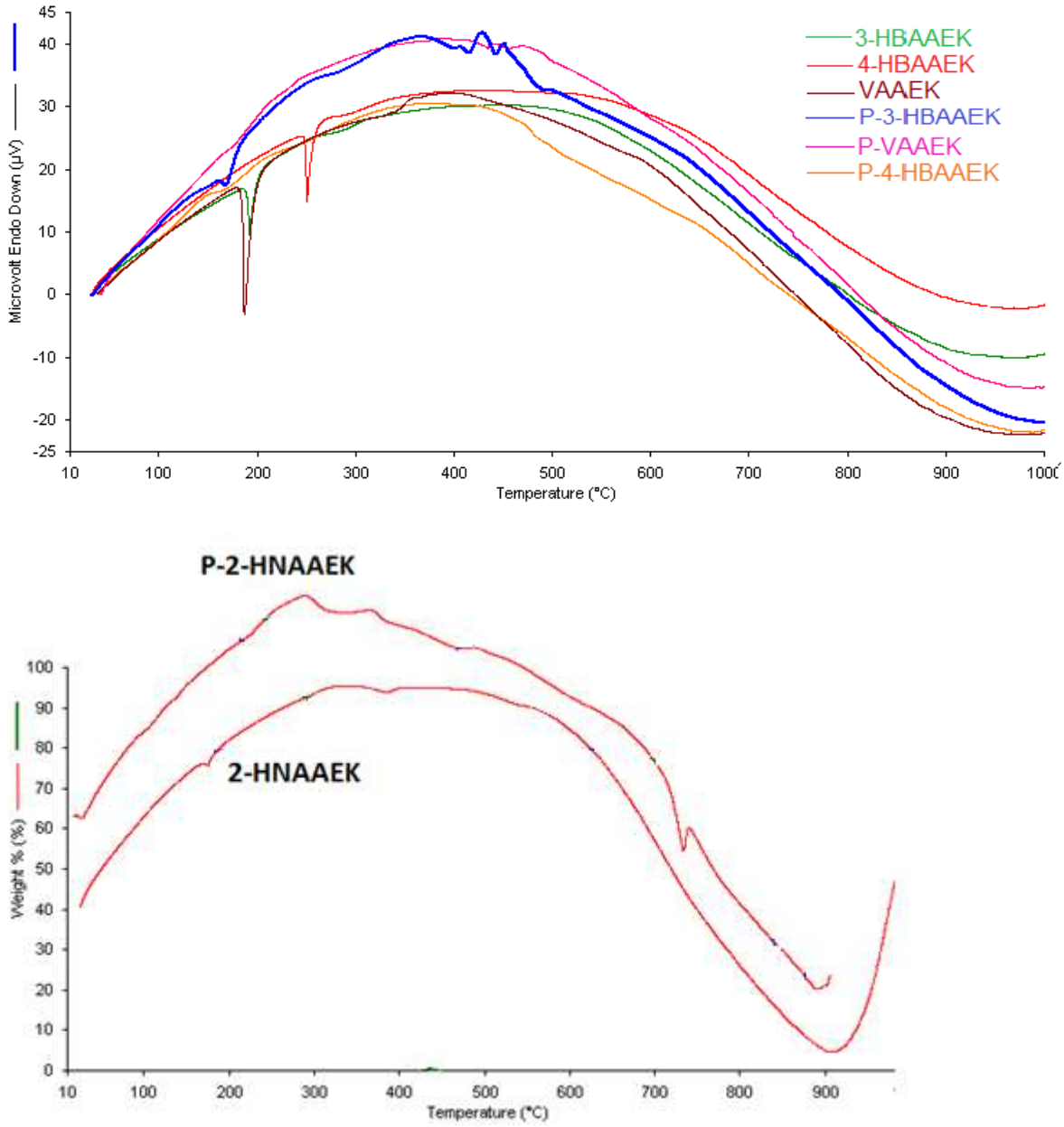
Çizelge 19. Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait TG verilerinin karşılaştırılması.

Madde	Bozunmanın başladığı sıcaklık(^{0}C)	%20 kütle kaybının gözlendiği sıcaklık(^{0}C)	%50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklık(^{0}C)	1000 ^{0}C' deki toplam kütle kaybı (%)
3-HBAAEK	249	275	41	65,84
P-3-HBAAEK	241	274	359	72,94
4-HBAAEK	261	287	450	64,63
P-4-HBAAEK	237	308	467	65,5
VAAEK	303	321	348	71,39
P-VAAEK	246	324	466	61,78
2-HNAAEK	317	326	358	100
P-2-HNAAEK	294	374	932	73,32

4.2.2. Sentezlenen bileşiklerin DTA analizleri

Sentezlenen Schiff bazlarının ve polimerlerin DTA eğrileri Şekil 52'de, DTA verileri ise Çizelge 21'de verildi.

3-HBAAEK'nin DTA eğrisinde 191°C 'de endotermik pik gözlendi. Bu değer bileşiğin erime sıcaklığını göstermektedir. P-3-HBAAEK'nin DTA eğrisinde 169°C'de endotermik pik, 367°C, 428°C ve 451°C'de üç ekzotermik pik gözlendi. Bu değerler maddenin bozunma sıcaklığına karşılık gelmektedir. 4-HBAAEK'nin DTA eğrisinde 249°C'de endotermik pik gözlendi. P-4-HBAAEK'nin DTA eğrisinde 164°C'de endotermik pik gözlendi. VAAEK'nin DTA eğrisinde 395°C'de bir ekzotermik pik, 186°C'de bir endotermik pik gözlendi.2-HNAAEK'nin DTA eğrisinde 176°C ve 386°C'de iki endotermik pik gözlendi. P-2-HNAAEK'nin DTA eğrisinde 787°C'de bir endotermik pik, 327 °C ve 423°C'de iki ekzotermik pik gözlendi.



Şekil 52. Schiff bazları ve polimer bileşiklerine ait DTA eğrileri.

Çizelge 20. Schiff bazları ve polimer bileşiklerine ait DTA verilerinin karşılaştırılması.

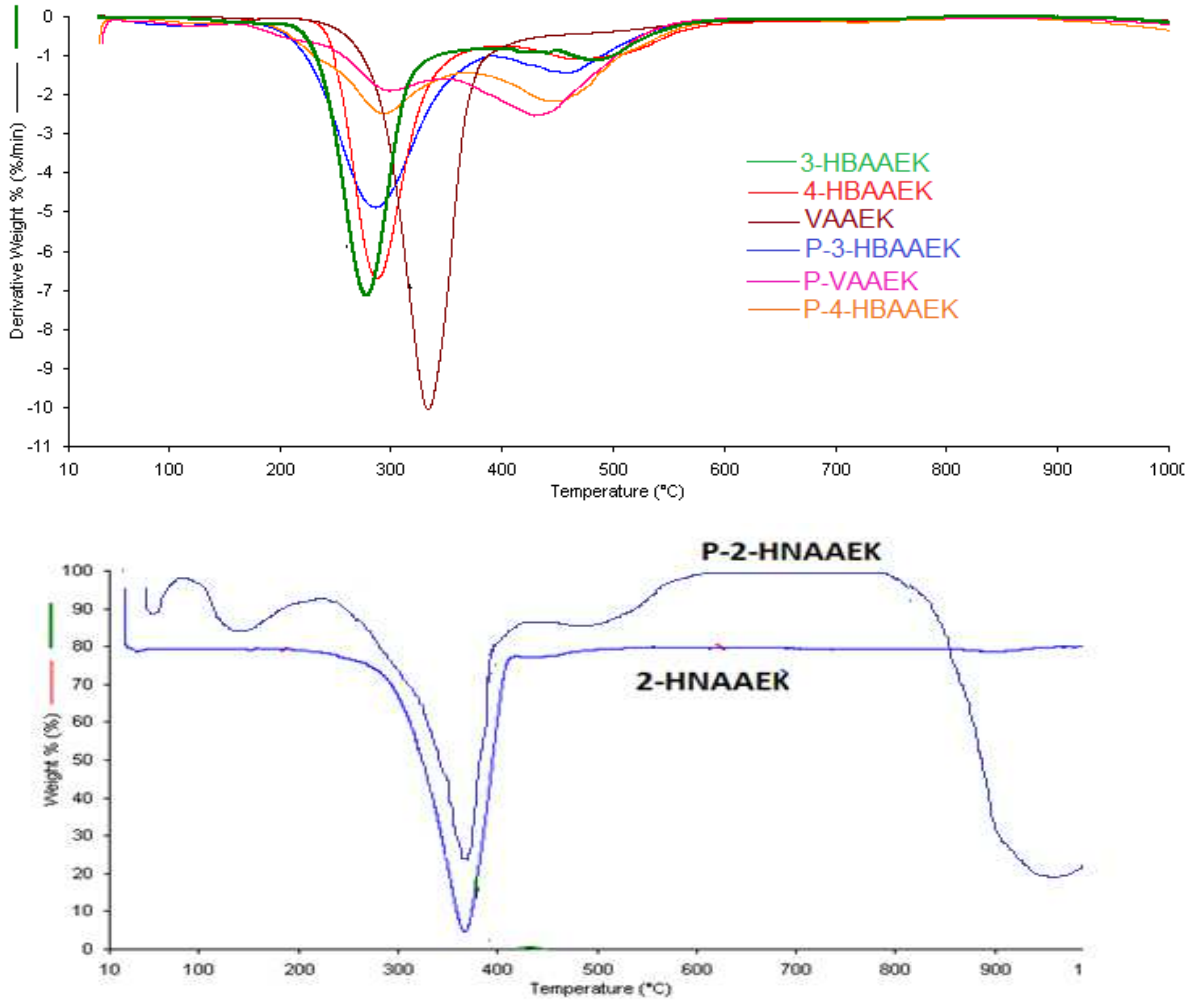
Bileşikler	Endo pik (˚C)	Ekzo pik(˚C)	Bileşikler	Endo pik (˚C)	Ekzo pik(˚C)
3-HBAAEK	191	-	VAAEK	186	545
P-3-HBAAEK	169	367,428,451	P-VAAEK	-	-
4-HBAAEK	249	-	2-HNAAEK	176,386	-
P-4-HBAAEK	164	-	P-2-HNAAEK	787	327,403

4.2.3. Sentezlenen bileşiklerin DTG analizleri

Sentezlenen Schiff bazlarının ve polimerlerin DTG eğrileri Şekil 53'de, DTG verileri ise Çizelge 22'de verildi.

3-HBAAEK'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax) 277°C ve 482°C bulundu. P-3-HBAAEK'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax) 284°C ve 455°C bulundu. 4-HBAAEK'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax) 285°C ve 477°C'de bulundu. P-4-HBAAEK'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax) 292°C, 446°C ve 719°C bulundu. VAAEK'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (Tmax) 332°C bulundu. P-VAAEK'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax) 297°C ve 427°C bulundu.

2-HNAAEK'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (Tmax) 365°C olarak bulundu. P-2-HNAAEK'nin DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (Tmax) 329°C ve 480°C olarak bulundu.



Şekil 53. Schiff bazları ve polimer bileşiklerine ait DTG eğrileri.

Çizelge 21. Schiff bazları ve polimer bileşiklerine ait DTG verilerinin karşılaştırılması.

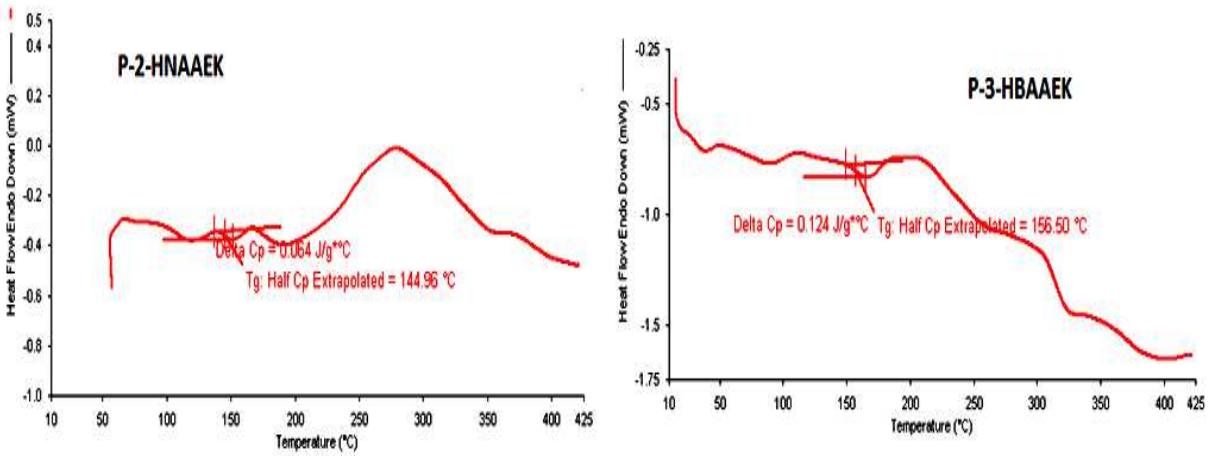
Bileşikler	Tmax (°C)	Bileşikler	Tmax (°C)
3-HBAAEK	277,482	P-3-HBAAEK	284,455
4-HBAAEK	285,477	P-4-HBAAEK	292,446,719
VAAEK	332	P-VAAEK	297,427
2-HNAAEK	365	P-2-HNAAEK	329,480

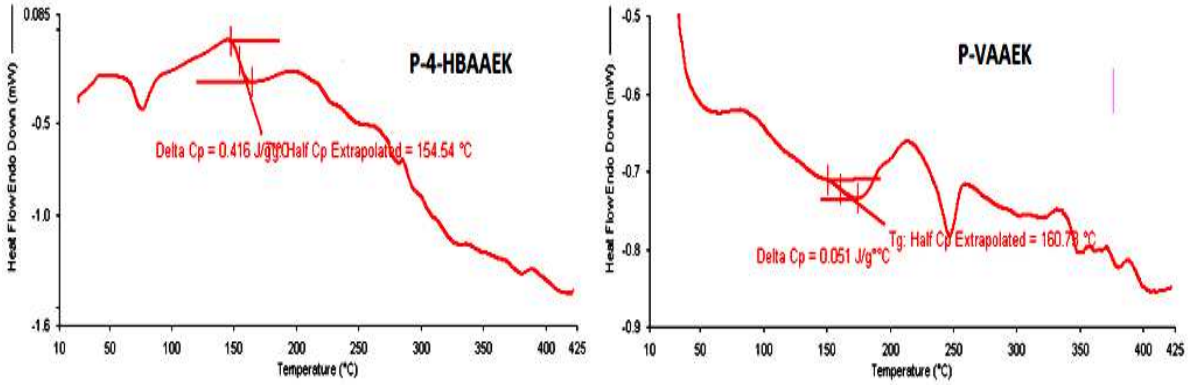
Sentezlenen moleküllerin termal kararlılıklarına bakıldığında, polimerlerin Schiff bazlarına göre termal bozunmaya karşı daha dayanıklı olduğu bulundu. Bunun nedeni polimer moleküllerinin molekül ağırlığının artmasına bağlı olarak zincirler arası etkileşimin ve konjugasyonun artmasıdır. 1000 ^{0}C'ye ısıtma sonunda en yüksek kütle kaybı 2-HNAAEK bileşiğinde, en az kütle kaybı ise P-VAAEK bileşiğinde gözlendi.

4.2.4. Sentezlenen bileşiklerin DSC analizleri

Sentezlenen Schiff bazlarının ve polimerlerin DSC eğrileri Şekil 54'de, DTG verileri ise Çizelge 23' de verildi.

P-2-HNAAEK'nin DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 145 °C, ΔCp değeri 0,064 J/molK olarak bulundu. P-3-HBAAEK'nin DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 157 °C, ΔCp değeri 0,124 J/molK olarak bulundu. P-4-HBAAEK'nin DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 155 °C, ΔCp değeri 0,416 J/molK olarak bulundu. P-VAAEK'nin DSC eğrisine göre camsı geçiş sıcaklığı (Tg) 161 °C, ΔCp değeri 0,061 J/molK olarak bulundu.





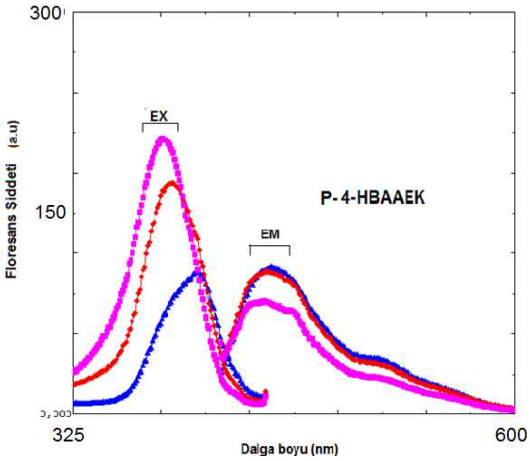
Şekil 54. Polimer bileşiklerine ait DSC eğrileri.

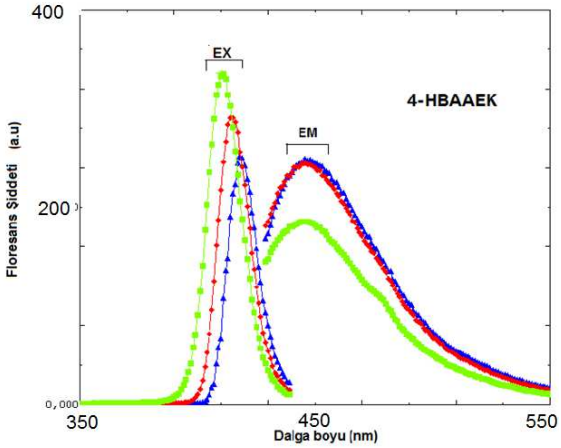
Çizelge 22. Polimer bileşiklerine ait DSC verilerinin karşılaştırılması.

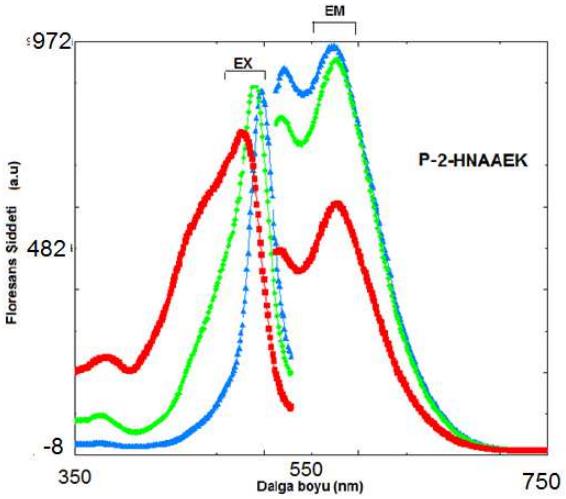
Bileşikler	Tg (°C)	ΔCp (J/mol.K)
P-3-HBAAEK	157	0,124
P-4-HBAAEK	155	0,416
P-VAAEK	161	0,051
P-2-HNAAEK	145	0,064

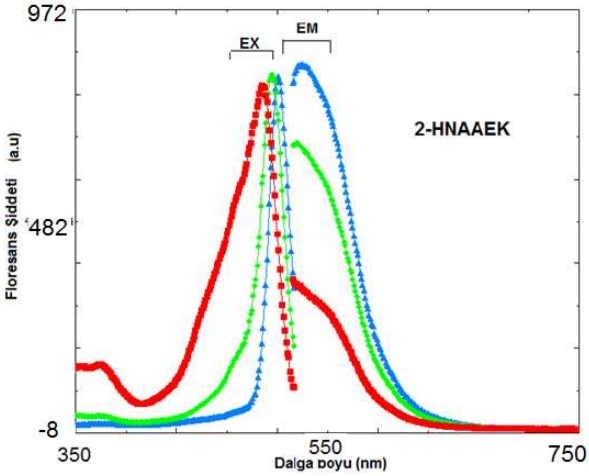
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri

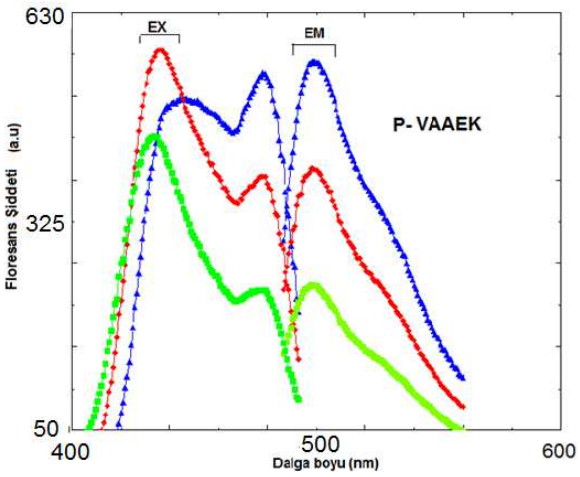
Sentezlenen monomerlerin ve polimerlerin DMF çözücüsündeki yayınım, uyarım ve floresans şiddeti değerleri, Shimadzu Spektroflorofotometre RF-5301 PC cihazı kullanılarak ölçüldü. Schiff bazlarının ve elde edilen polimerlerinin floresans spektrumları Şekil 55'de verildi. Sentezlenen bileşiklerin DMF çözeltisindeki floresans şiddeti, uyarım ve yayınım değerleri Çizelge 24'de verildi.

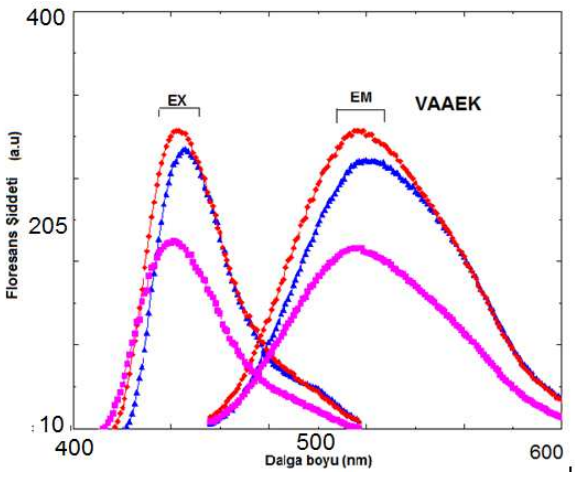

P-4-HBAAEK
EX
EM
Floresans Şiddeti (a.u)
Dalga boyu (nm)
300
150
325
600

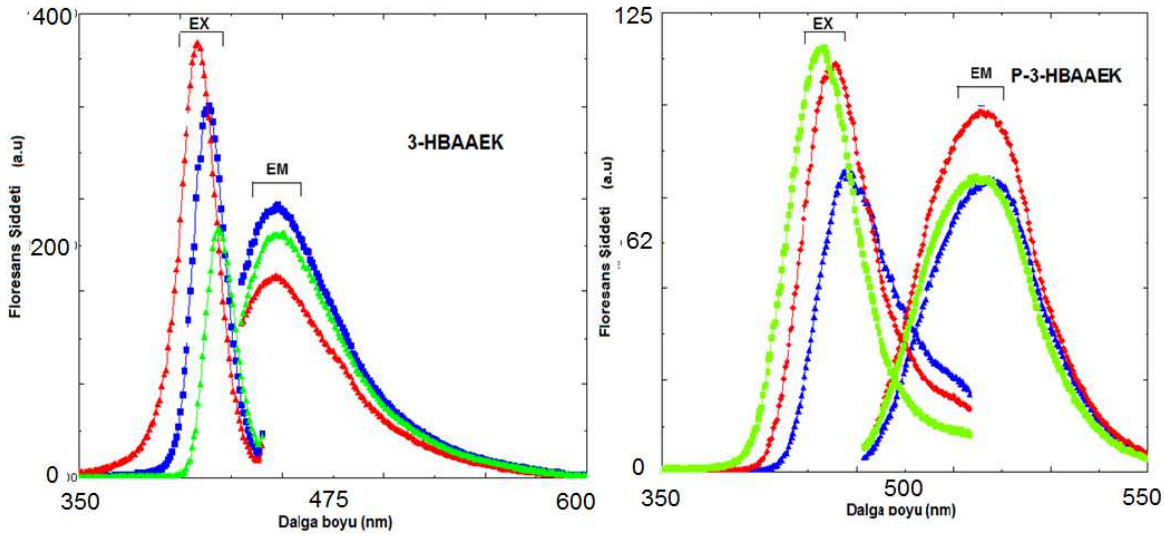

4-HBAAEK
EX
EM
Floresans Şiddeti (a.u)
Dalga boyu (nm)
400
200
350
450
550


P-2-HNAAEK
EX
EM
Floresans Şiddeti (a.u)
Dalga boyu (nm)
972
482
-8
350
550
750


2-HNAAEK
EX
EM
Floresans Şiddeti (a.u)
Dalga boyu (nm)
972
482
-8
350
550
750


P- VAAEK
EX
EM
Floresans Şiddeti (a.u)
Dalga boyu (nm)
630
325
50
400
500
600


VAAEK
EX
EM
Floresans Şiddeti (a.u)
Dalga boyu (nm)
400
205
10
400
500
600



Şekil 55. Sentezlenen bileşiklerin DMF' deki floresans spektrumları.

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

Maddenin absorbladığı ışık enerjisiyle üst seviyeye geçen elektron temel haline geçerken enerjinin bir kısmını titreşim hareketi ya da ısı enerjisi olarak açığa çıkarır. Buna bağlı olarak absorbladığı ışığın enerjisinden daha düşük enerjide yani daha büyük dalga boyunda ışıma yapar. Dolayısıyla dalga boyunda meydana gelen değişimin büyüklüğü ısı enerjisi ya da titreşim hareketleri nedeniyle kaybolan enerjiyi ifade eder.

Schiff bazı bileşikleri arasında en şiddetli floresansı 2-HNAAEK, en düşük floresansı ise 3-HBAAEK göstermiştir. Schiff bazı bileşikleri arasında Stoke's kayma değeri en yüksek madde VAAEK'dir.

Poliazometin bileşiklerinde ise en şiddetli floresans özelliği P-2-HNAAEK, en düşük floresansı P-4-HBAAEK göstermiştir. Poliazometin bileşikleri arasında Stoke's kayma değeri en yüksek olan madde de P-3-HBAAEK'dir.

Floresans şiddetinin yüksek oluşu, molekülün UV ya da görünür alandaki ışımayı soğurmasının yüksek olduğunu gösterir.

Çizelge 23. Schiff bazları ve polimer bileşiklerine ait floresans verileri.

Bileşikler	Kons. (mg/5ml)	[a]λ_{Ex} (nm)	[b]λ_{Em} (nm)	[c]$\lambda_{max(Ex)}$ (nm)	[d]$\lambda_{max\,(Em)}$ (nm)	[e]I_{Ex} (nm)	[f]I_{Em} (nm)	[g]$\Delta\lambda_{ST}$
3-HBAAEK	0,2	420	448	418	450	213	210	32
	0,1	420	448	413	448	320	233	35
	0,05	420	448	408	447	373	172	39
P-3-HBAAEK	0,2	465	553	462	552	81	79	90
	0,1	465	553	455	547	111	97	92
	0,05	465	553	449	544	117	80	95
4-HBAAEK	0,2	419	449	417	445	251	249	28
	0,1	419	449	414	445	290	244	31
	0,05	419	449	410	445	332	185	35
P-4-HBAAEK	0,1	407	455	403	449	27	27	50
	0,05	407	455	386	445	53	58	51
	0,025	407	455	380	444	89	94	54
2-HNAAEK	0,2	512	533	510	529	817	845	32
	0,1	512	533	506	525	822	661	30
	0,05	512	533	497	522	797	344	28
P-2-HNAAEK	0,2	509	543	507	567	854	960	60
	0,1	509	543	502	571	877	927	69
	0,05	509	543	491	572	754	584	81

	0,2	447	527	445	519	271	261	74
VAAEK	0,1	447	527	442	517	288	288	75
	0,05	447	527	440	514	185	178	74
	0,2	498	526	498	524	519	536	26
P-VAAEK	0,1	498	526	498	522	383	394	24
	0,05	498	526	496	522	234	239	26

[a]Uyarım dalga boyu, [b] Yayınım dalga boyu

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

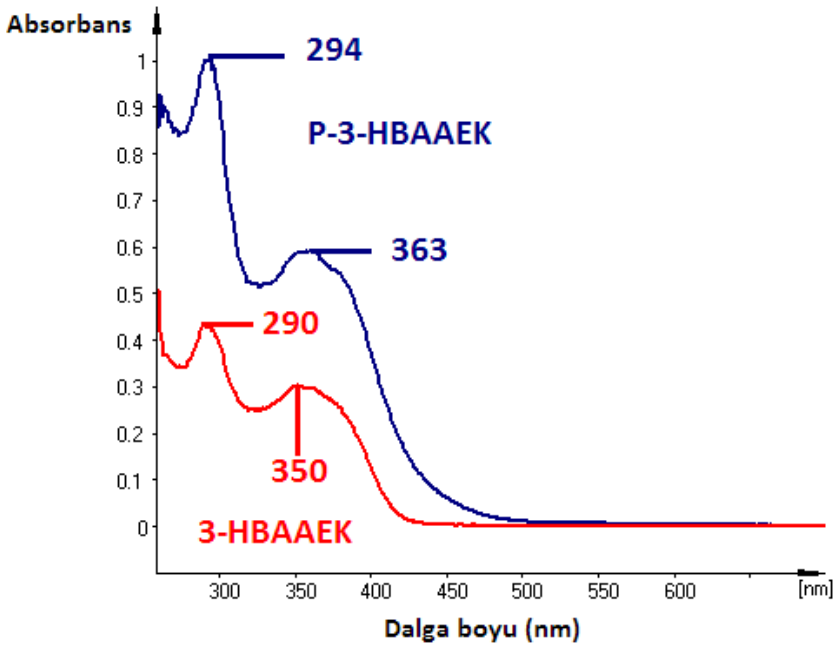
[d]Uyarım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu

[e] Uyarım şiddeti, [f] Yayınım şiddeti, [g] Stoke's kayması

4.4. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

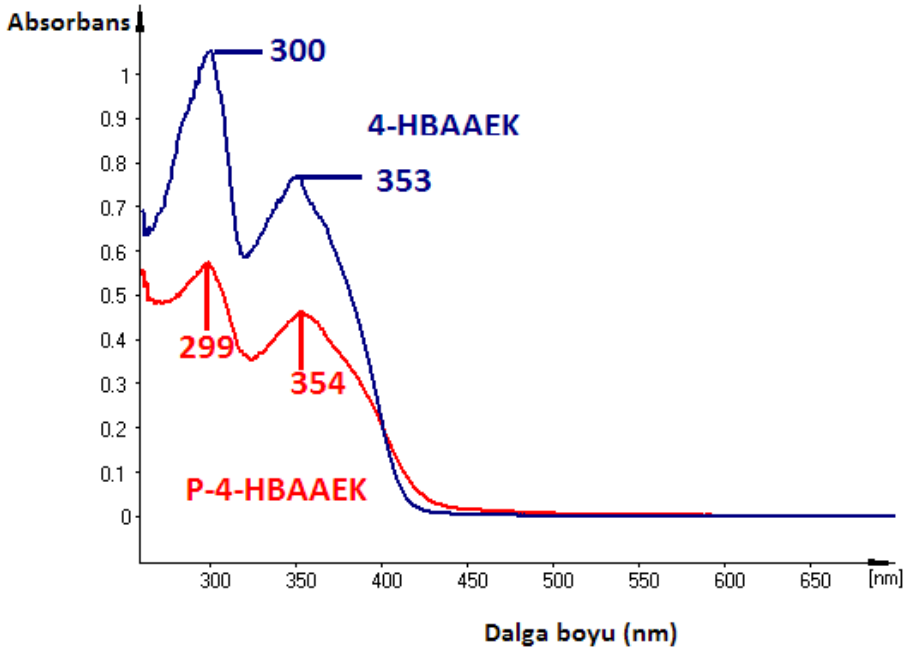
UV-Vis spektral analizi Schiff bazı ve poliazometin bileşikleri için DMSO kullanılarak 25°C'de gerçekleştirildi. UV spektrumlarından sentezlenen bileşikler için λ_{max} değerleri hesaplandı.

Sentezlenen 3-HBAAEK'ye ait λ_{max} değerleri 290 nm ve 350 nm, P-3-HBAAEK'ye ait λ_{max} değerleri 294 nm ve 363 nm olarak bulundu. 3-HBAAEK ve P-3-HBAAEK'ye ait absorpsiyon spektrumları Şekil 56'de verilmiştir.



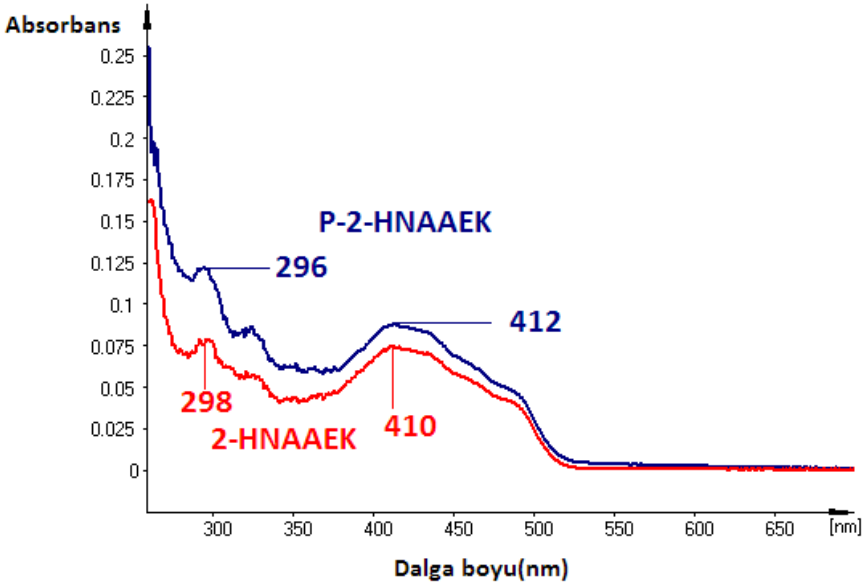
Şekil 56. 3-HBAAEK ve P-3-HBAAEK'ye ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen 4-HBAAEK'ye ait λ_{max} değerleri 300 nm ve 353 nm, P-4-HBAAEK'ye ait λ_{max} değerleri 299 nm ve 354 nm olarak bulundu. 4-HBAAEK ve P-4-HBAAEK'ye ait absorpsiyon spektrumları 57'de verilmiştir.



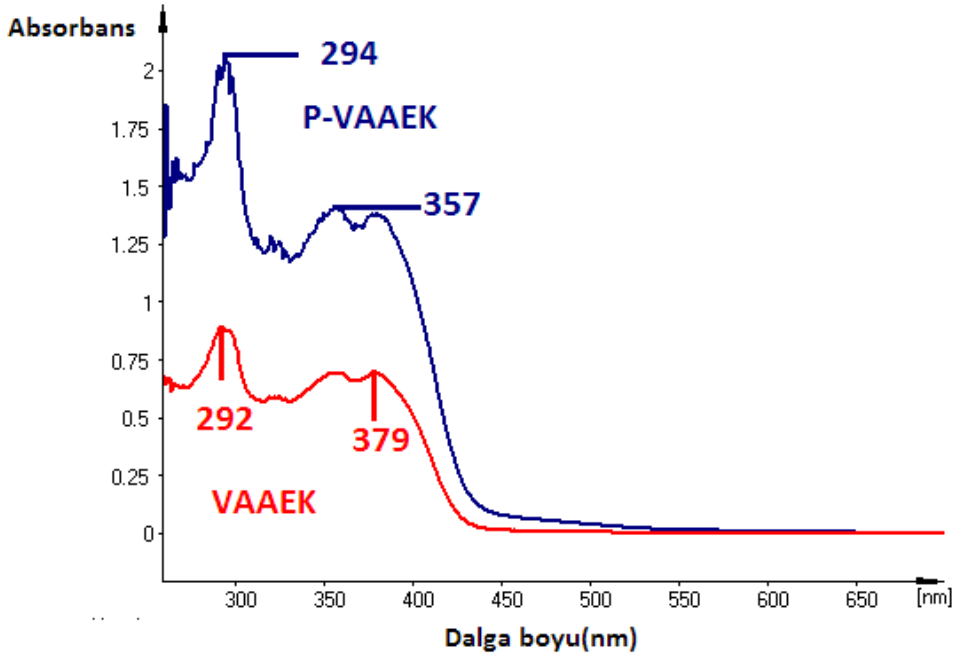
Şekil 57. 4-HBAAEK ve P-4-HBAAEK'ye ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen 2-HNAAEK'ye ait λ_{max} değerleri 298 ve 410 nm, P-2-HNAAEK'ye ait λ_{max} değerleri ise 296 ve 412 nm olarak bulundu. 2-HNAAEK ve P-2-HNAAEK'ye ait absorpsiyon spektrumları Şekil 58'de verilmiştir.



Şekil 58. 2-HNAAEK ve P-2-HNAAEK'ye ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen VAAEK'ye ait λ_{max} değerleri 292 nm ve 379 nm ve P- VAAEK' ye ait λ_{max} değerleri ise 294 nm ve 357 nm olarak bulundu. VAAEK' ve P-VAAEK' ye ait absorpsiyon spektrumları Şekil 59'da verilmiştir.



Şekil 59. VAAEK' ve P- VAAEK' ye ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen bileşiklere ait UV-Vis. spektrumlarında 260-300 nm civarlarında gözlenen absorpsiyon pikleri benzendeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 300-500 nm aralığında görülen absorpsiyon

pikleri ise imin gruplarındaki, hidroksi gruplarındaki n→π* ve π→π* geçişlerini temsil eden absorpsiyon değerleridir.

UV-vis. spektrumları kıyaslandığında, polimer bileşiklerinin absorpsiyon bantlarının Schiff bazlarının UV-vis. spektrumlarındaki absorpsiyon bantlarına göre daha geniş ve genellikle daha büyük dalga boylarında gözlenmesi polimerleşmenin gerçekleştiğini ve molekül içinde konjugasyonun olduğunu göstermektedir.

Çizelge 24. Schiff bazı bileşikleri ve polimerlerine ait λ_{max}, λ_{onset} ve E_g değerleri.

Bileşikler	λ_{max} (nm)	λ_{onset} (nm)	E_g (eV) (1242/ λonset)
3-HBAAEK	290,350	471	2,64
4-HBAAEK	300,353	421	2,95
2-HNAAEK	298,410	524	2,37
VAAEK	292,379	420	2,96
P-3-HBAAEK	294,363	483	2,57
P-4-HBAAEK	299,354	575	2,16
P-2-HNAAEK	296,412	531	2,28
P-VAAEK	294,357	479	2,53

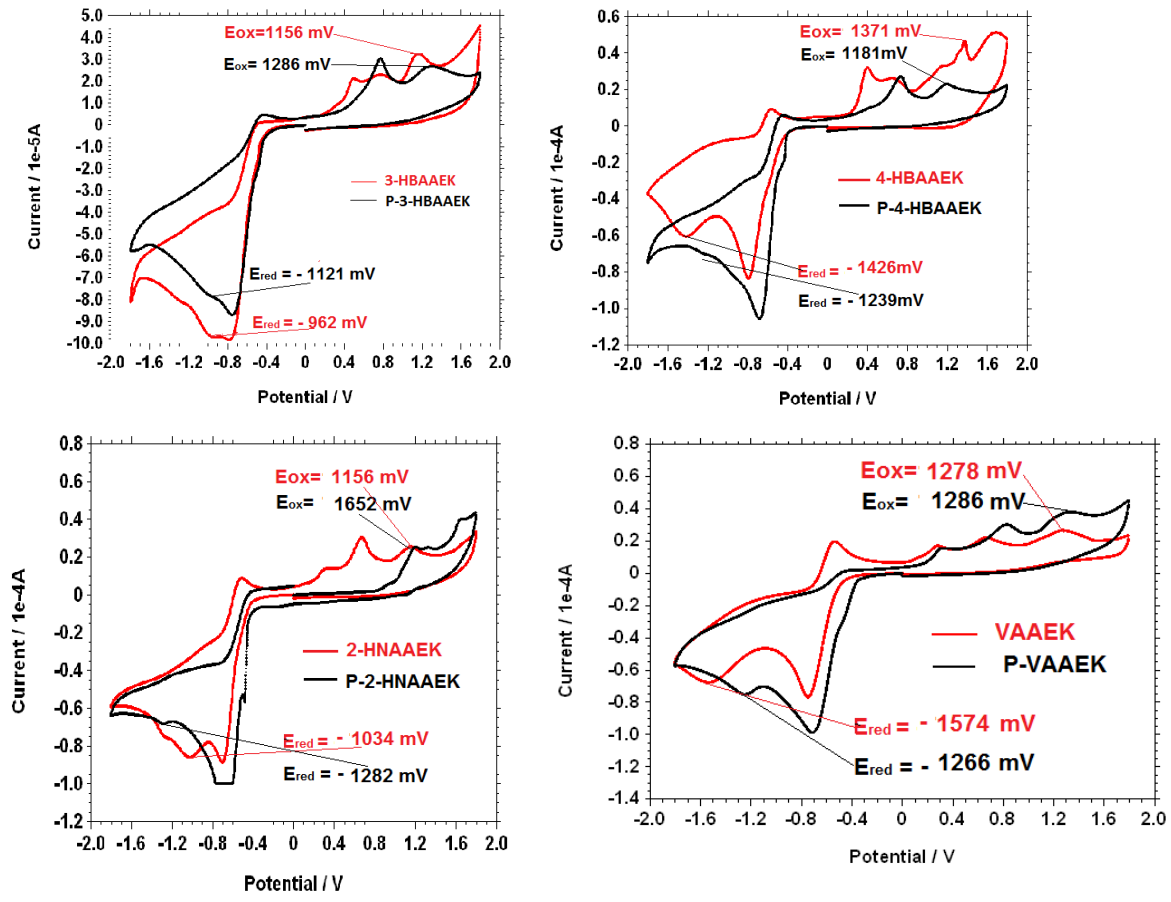
Sentezlenen bileşiklerdeki optik bant boşluğu değerleri (E_g)'nin polimerlerde Schiff bazı bileşiklerine göre daha düşük olduğu görüldü.

Eğer Eg değeri yeteri kadar düşük ise iletkenlik bandında elektron bulunabilir ve polimer elektriği iletebilir. Pratikte Eg ≤ 3eV olan polimerler yarı iletken, Eg > 3 eV olan polimerler de yalıtkan olarak sayılır (Turton, 2005). Bu bilgiye göre 3-HBAAEK, 4-HBAAEK, 2-HNAAEK ve VAAEK, P-3-HBAAEK, P-4-HBAAEK, P-2-HNAAEK ve P-VAAEK yarı iletken özellikteki moleküllerdir.

4.5. Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerin İncelenmesi

Sentezlenen Schiff bazlarının ve polimerlerinin voltammetrik ölçümleri çözücü olarak 0,1 M'lık asetonitril içersinde tetrabütil amonyum hekzaflorofosfat ($TBAPF_6$) kullanıldığı "CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer" cihazında analiz edildi. Elektrot olarak Glassier karbon (GC) elektrot kullanıldı.

Voltamogramlardan elde edilen yükseltgenme-indirgenme pik potansiyelleri ile hesaplanan **ELUMO - EHOMO** enerji seviyeleri ve elektrokimyasal bant boşlukları **(E'g)** Çizelge 26'da gösterilmektedir. Bu çizelgede verilen **EHOMO = - (4,39 + Eox)** değeri hesaplanırken yükseltgenme pik potansiyeline ait değeri, **ELUMO = - (4,39 + Ered)** değeri hesaplanırken indirgenme pik potansiyeline ait değer kullanıldı. Sonuç olarak **E'g = ELUMO –EHOMO** farkından bulundu. Moleküllere ait döngüsel voltammogram Şekil 60'da verildi.



Şekil 60. Schiff bazları ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerinin CV grafikleri. **Tarama hızı**: 200 mV s-1, **destek elektrolit**: TBAPF6

Çizelge 25. Sentezlenen bileşiklere ait elektrokimyasal analiz sonuçları.

Bileşikler	HOMO(eV)	LUMO(eV)	E'_g (eV)
3-HBAAEK	-5,76	-2,92	2,84
P-3-HBAAEK	-5,69	-3,08	2,61
4-HBAAEK	-5,77	-3,03	2,74
P-4-HBAAEK	-5,67	-3,02	2,65
2-HNAAEK	-5,93	-2,94	2,99
P-2-HNAAEK	-5,88	-2,99	2,89
VAAEK	-5,62	-2,81	2,81
P-VAAEK	-5,61	-3,33	2,28

EHOMO: Yüksek enerji seviyesi, ELUMO: Düşük enerji seviyesi

E'g: Elektrokimyasal bant boşluğu (eV)

Referansta yaklaşık olarak -0,8 potansiyelde gözlenen indirgenme-yükseltgenme piki hava oksijeninden kaynaklanır. Analiz işlemi sırasında ortama inert gaz gönderilemediği için hava oksijeninin indirgenme-yükseltgenme değerleri tüm döngüsel voltammogramlarda gözlenmiştir.

Alınan döngüsel voltammogramlara göre imin (-N=CH) grubuna ait indirgenme piki ve hidroksi (-OH) grubuna ait yükseltgenme piki gözlendi. Bulunan değerlere göre polimerlerin bant boşluğunun monomerlerine kıyasla daha düşük olduğu gözlendi. Sentezlenen polimerlerin düşük E'g değerlerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişi kolaylaştırdığı ve böylece polimerlerin monomerlerine kıyasla daha iletken hale geldiği anlaşıldı. Bu durum elde edilen iletkenlik ölçüm sonuçları ile uyum gösterdi. Sentezlenen Schiff bazlarının ve polimerlerinin UV-vis spektral analizinden hesaplanan optik band boşluğu değerleri (Eg) ve voltammetrik ölçümünden bulunan E'g (band boşluğu) değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu görüldü.

4.6. Sentezlenen Maddelerin SEC Analizi

Oksidatif polikondenzasyon metoduyla elde edilen Schiff bazı polimerlerinin, ortalama mol kütlelerinin belirlenmesiyle elde edilen, SEC analiz sonuçları Çizelge 26'da verilmektedir. Elde edilen maddelerin yüksek molekül ağırlıklarına sahip olmaları polimerleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir.

Çizelge 26. Sentezlenen bileşiklerin SEC analizi verileri

	TOTAL			I FRAKSİYON				II FRAKSİYON			
	Mw	Mn	PDI	Mw	Mn	PDI	%	Mw	Mn	PDI	%
P-3-HBAAEK	9330	6695	1.39	25500	19400	1.31	30	2400	1250	1.92	70
P-4-HBAAEK	20360	15200	1.34	35300	26900	1.31	40	10400	7400	1.40	60
P-2-HNAAEK	28900	17500	1.65								
P-VAAEK	32400	26800	1.20								

BÖLÜM 5
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, aromatik yapıda dört farklı Schiff bazı 3amino-9-etilkarbazolün 3-hidroksibenzaldehit,4-hidroksibenzaldehit,2-hidroksi-1-naftaldehit ve vanilin ile kondenzasyon reaksiyonu sonucunda sentezlendi. Elde edilen aromatik yapıdaki Schiff bazlarından yani monomerlerden kopolimerleşme yöntemi sayesinde poliazometinler sentezlendi.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve SEC yöntemleri ile aydınlatıldı. Ayrıca elde edilen bileşiklerin çözünürlük, termal, spektrokimyasal, optik, fotolüminesans, iletkenlik ve elektrokimyasal özellikleri belirlendi.

Elde edilen FT-IR ve ^{1}H-NMR sonuçları, poliazometinlerin oluştuğunun göstergesidir ve polimer zinciri uçlarında son grup olarak hidroksi (–OH) gruplarının varlığını göstermektedir.

UV-Vis. ölçümlerine göre, poliazometinlerin konjugasyonunun artmasına bağlı olarak UV-Vis. spektrumlarındaki absorpsiyon bantlarının Schiff bazlarının absorpsiyon bantlarına göre daha geniş gözlenmesi polimerleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir.

Schiff bazlarının ve poliazometinlerin termal dayanımlarının yüksek olduğu belirlendi. Genellikle elde edilen poliazometinlerin termal bozunmaya karşı dirençlerinin çıkış maddelerine göre daha yüksek olduğu gözlendi. Sentezlenen maddeler iyi termal özelliklerinden dolayı sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılabilme potansiyeline sahiptir.

Sentezlenen maddelerin floresans ölçümleri yapılarak floresans özellikleri incelendi. Elde edilen poliazometinlerin floresans şiddetlerinin genel olarak yüksek olduğu görüldü. P-2-HNAAEK'nin ise oldukça yüksek floresans özelliğe sahip olduğu belirlendi. Yüksek floresans özelliklerinden dolayı sentezlenen poliazometinler iyon sensörü olarak kullanılabilir.

Sentezlenen aromatik monomer ve polimerlerin yarı iletkenlik özellik gösterdiği ve buna bağlı olarak elektronik ve opto-elektronik gibi uygulamalarda kullanılabileceği önerilebilir.

Sonuç olarak; 3-HBAAEK, P-3-HBAAEK, 4-HBAAEK, P-4-HBAAEK, 2-HNAAEK,P-2-HNAAEK, VAAEK ve P-VAAEK'nin sentezi ve karakterizasyonu değişik spektral yöntemler kullanılarak gerçekleştirildi.

KAYNAKLAR

Adams R., Bullock R. E. ve Wilson W. C., 1923. Contribution to the structure of benzidine. *J. Am. Chem. Soc.,* 45: 521-527.

Aly, A.A. ve El-Shaieb, K.M. 2004. Reaction of 1,8-diaminonaphthalene with Some Selected π-Acceptors; Prospective Optically Active Non-linear Cyanovinylated Naphthalenes as well as Synthesis of Novel Perimidin and Pleiadene Derivatives. *Tetrahedron*, 60: 3797–3802.

Beaupre S., Breton A-C., Dumas J. ve Leclerc M., 2009. Multicolored Electrochromic Cells Based on Poly(2-7Carbazole) Derivatives For Adaptive Camouflage, *Chemical Matterials*, 21(8): 1504-1513.

Etaiwa S. E. H., Abd El-Aziz D. M., Abd El-Zaherb E. H., Ali E. A., 2011. Synthesis, spectral, antimicrobial and antitumor assessment of Schiff base derived from 2-aminobenzothiazole and its transition metal complexes. *Spectrochimica Acta Part A,* DOI: 10.1016/j.saa.2011.04.064.

Grazulevicius J.V., Strohriegl P., Pielichowski J. Ve Pielichowski K., 2003. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties And Applications. *Progress İn Polymer Science*, 28: 1297–1353.

Is O.D., Baycan Koyuncu F., Koyuncu S, ve Ozdemir E., 2010. A new imine coupled pyrrole-carbazole-pyrrole polymer: Electro-optical properties and electrochromism. *Polymer,* 51: 1663-1669 Liou G.S., Hsiao S.H., Huang N.K. ve Yang Y.L., 2006. Synthesis, photophysical and Electrochromic Characterization of Wholly Aromatic Polyamide Blue-Light- Emmiting Materials. *Macromolecules*, 39: 5337-5346

Jarzabeka B., Weszkaa J., Hajduka B., Jurusika J., Domanskia M. ve Cisowski J., 2011. A study of optical properties and annealing effect on the absorption edge of pristine- and iodine-doped polyazomethine thin films. *Synthetic Metals*, 161: 969-975

Kaya İ., Bilici A., 2006. Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gap of oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]benzoic acid. *Synthetic Metals,* 156: 736–744.

Kaya İ. ve Gül M., 2004. Synthesis, Characterization and Thermal Degradation of Oligo-2-[(4-fluorophenyl) imino methylene] phenol and Some of its Oligomer-metal Complexes. *European Polymer Journal*, 40: 2025–2032

Kaya I., Zafer C., Sefer E., Baycan Koyuncu F., Demic S., Koyuncu S., Ozdemir E. ve Icli S., 2009a. A new conducting polymer of 2,5-bis(2-thienyl)-1H-(pyrrole) (SNS) containing carbazole subunit: Electrochemical, optical and electrochromic properties. *Journal of Polymer Science: Part A:Polymer Chemistry*, 159 (19-20):2013-2021.

Kaya I., Gultekin B., Zafer C., Bilgili H., Can M., Demiç S., Koyuncu S. ve Icli S., 2009b. Electrochemical and optical properties of biphenyl bridged-dicarbazole oligomer films: Electropolymerization and electrochromism. *Electrochimica Acta*, 54 (24): 5694-5702.

Kaya I., Koyuncu S., Baycan Koyuncu F. ve Ozdemir E., 2009c. Electrochemical, optical and electrochromic properties of imine polymers containing thiophene and carbazole units. *Synthetic Metals,* 159 (11): 1034-1042.

Kaya İ., Yıldırım M., Avcı A., 2010. Synthesis and characterization of fluorescent polyphenol species derived from methyl substituted aminopyridine based Schiff bases: The effect of substituent position on optical, electrical, electrochemical, and fluorescence properties. *Synthetic Metals,* 160: 911–920.

Kaya İ., Bilici A. ve Saçak M., 2009. New conjugated azomethine oligomers obtained from bis-(hydroxyphenyl)methylenediamine via oxidative polycondensation and their complexes with metals. *Synthetic Metals*, 159: 1414–1421

Kedy S., Almhna N., Kandil F., 2011. Synthesis and Charcterization of New Macrocyclic Schiff Bases by Reaction of: 1,7 - bis (6- Methoxy-2-Formylphenyl) -1, 7-Dioxaheptane and their using in Solvent Extraction of Metals. *Arabian Journal of Chemistry,* DOI: 10.1016/j.arabjc.2011.01.013

Kamal I. A. ve Alı A. K., 2000. New Polymer Syntheses.IX. Synthesis and Properties of New Conducting Polymers Containing Main Chain Cycloalkanone and Pyridine Moieties. *Journal of Applied Polymer Science*, 77: 1218-1229.

Natera J., Otero L., Sereno L., Fungo F., Wang N.S., Tsai Y.M., Hwu T.Y. ve Wong KT., 2007. A Novel Electrochromic Polymer Synthesized Through Electropolymerization of A New Donor-Acceptor Bipolar System. *Macromolecules,* 40 (13): 4456-4463.

Patil S. A., Unki S. N., Kulkarni A. D., Naik V. H., Badami P. S., 2011. Co(II), Ni(II) and Cu(II) Complexes with Coumarin-8-yl Schiff-bases: Spectroscopic, In-vitro Antimicrobial, DNA cleavage and Fluorescence studies. *Spectrochimica Acta Part A.* DOI: 10.1016/j.saa.2011.04.032.

Parida K.M., Singha S., Sahoo P.C., Sahu S., 2011. A fascinating Suzuki homo-coupling reaction over anchored gold Schiff base complexes on mesoporous host. *Journal of Molecular Catalysis A.,* DOI: 10.1016/j.molcata.2011.04.002

Reynolds J.R. ve Witker D., 2005. Soluble Variable Color Carbazole-Containing Electrochromic Polymers. *Macromolecules,* 38 (18): 7636-7644.

Saçak M., 2002, Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, Ankara

Saçak M., 2006. Polimer Kimyası (3). Gazi Kitabevi, Ankara. 525 s

Shan-bin Liu, Cai-feng Bi, Yu-hua Fan, Yu Zhao, Peng-fei Zhang, Qing-dan Luo, Dong-mei Zhang, 2011. Synthesis, characterization and crystal structure of a new fluorescent probe based on Schiff Base for the detection of Zinc (II). *Chemistry Communications*., DOI: 10.1016/j.inoche.2011.05.015.

Tüzün, C., 1996. Organik Kimya, Ankara, 545-547.

Türkoğlu G., Berber H., Dal H., Ogretir C., 2011. Synthesis, characterization, tautomerism and theoretical study of some new Schiff base derivatives. *Spectrochimica Acta Part A*., DOI: 10.1016/j.saa.2011.04.089

Usluer O., Koyuncu S., Demiç S. ve Janssen R.A.J., 2011. A Novel High-Contrast Ratio Electrochromic Material from Spiro [cyclododecane-1,9'-fluorene]bicarbazole. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49 (5): 333–341

Vlad A., Cazacu M., Munteanu G., Airinei A. ve Budrugeac P., 2008. Polyazomethines derived from polynuclear dihydroxyquinones and siloxane diamines. *European Polymer Journal,* 44: 2668–2677.

Wang, H-M., Hsiao S-H., Liou G-S. ve Sun C-H., 2010. Synthesis, Photoluminescence, and Electrochromism of Polyamides Containing (3,6-Di-tert-butylcarbazol-9-yl)triphenylamine Units. *Journal of Polymer Science.: Part A: Polymer Chemistry,* 48: 4775-4789.

Yen H. J. ve Liou G. S., 2010. Novel blue and red electrochromic poly(azomethine ether)s based on electroactive triphenylamine moieties. *Organic Electronics*, 11: 299–310.

.

.

ÇİZELGELER

Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testi……..….....33

Çizelge 2. Sentezlenen bileşiklerin FT-IR verileri….....…….....40

Çizelge 3. 3-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR Verileri……..……42

Çizelge 4. 4-HBAAEK 'nın ^{1}H-NMR Verileri…….....43

Çizelge 5. VAAEK ' nin ^{1}H-NMR Verileri……..…….....44

Çizelge 6. 2-HNAAEK'nin ^{1}H-NMR Verileri……..…….....46

Çizelge 7. P-3-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR Verileri……...…….....47

Çizelge 8. P-4-HBAAEK 'nın ^{1}H-NMR Verileri……..….....49

Çizelge 9. P- VAAEK 'nin^{1}H-NMR Verileri….…….....50

Çizelge10. P-2-HNAAEK'nin ^{1}H-NMR Verileri…….....51

Çizelge 11. 3-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR Verileri……...…….52

Çizelge 12. P-3-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR Verileri…….54

Çizelge 13. 4-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR Verileri…….....55

Çizelge 14. P-4-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR Verileri…….56

Çizelge 15. VAAEK'nin ^{13}C-NMR Verileri…….....57

Çizelge 16. P- VAAEK'nin ^{13}C-NMR Verileri……...……...58

Çizelge 17. 2-HNAAEK'nin ^{13}C-NMR Verileri…….……59

Çizelge 18. P-2-HNAAEK'nin ^{13}C-NMR Verileri…….……60

Çizelge 19. Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait TG verilerinin karşılaştırılması.....63

Çizelge 20. Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait DTA verilerinin karşılaştırılması.....64

Çizelge 21. Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait DTG verilerinin karşılaştırılması…….66

Çizelge 22. Polimer bileşiklerine ait DSC verilerinin karşılaştırılması…….....67

Çizelge 23. Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait floresans verileri…….....70

Çizelge 24. Schiff bazı bileşikleri ve polimerlerine ait $\lambda_{max,}$ λ_{onset} ve E_g değerleri…….74

Çizelge 25. Sentezlenen bileşiklere ait elektrokimyasal analiz sonuçları…….....76

Çizelge 26. Sentezlenen bileşiklerin SEC analizi verileri…….....77

ŞEKİLLER **Sayfa No**

Şekil 1. Schiff bazlarının oluşumu…….....3

Şekil 2. Schiff bazının oluşum mekanizması…….....4

Şekil 3. 4,4'-diaminodifenilmetan ve o-vanilin ile sentezlenen schiff bazı bileşiği……..….5

Şekil 4. Schiff bazı ile Au (III) kompleksinin oluşumu…….....

Şekil 5. 5-kloro ve 5-bromo salisilaldehit ile bis(o-aminofenol)eter'den sentezlenen schiff bazı bileşikleri için genel prosedür…….....7

Şekil 6. Makrosiklik Schiff bazı (II) ve (III)'ün yapısı…….....8

Şekil 7. Poli-vinil karbazolün yapısı…….…….8

Şekil 8. 2,7 sübstitüe karbazol polimerleri ve 3,6 sübstitüe karbazol polimerleri……10

Şekil 9. Ana zincirinde karbazol bulunduran polimerler ve elde edilen renkler…….……12

Şekil 10. Farklı potansiyellerde voltaj uygulanması sonucunda bir monomerden iki farklı renkte polimer film eldesi…….....13

Şekil 11. Ana zincirde poli-2,7-karbazol içeren donör-akseptör yapıda konjuge polimer…….14

Şekil 12. A1,A2,B1,B2 'ninsentezi…….....15

Şekil 13. D1(a) ve P(B2)'nin floresans spektrumları ……....16

Şekil 14. 2-hidroksi karbazolün (HC) Enzimatik Polimerizasyonu…….....16

Şekil 15. 2-hidroksikarbazolün polimerizasyonu…….....17

Şekil 16. Floresans sensörün eldesi…….....18

Şekil 17. Tertbütil-karbazol içeren polimerler…….....19

Şekil 18. Bifenil köprülü bikarbazol türevi…….20

Şekil 19. Bikarbazol yapısına floren eklenmesi ile elde edilen polimerin farklı tonları……21

Şekil 20. Pirol-karbazol-pirol türü elektroaktif monomerler……...22

Şekil 21. Yan grupta karbazol içeren farklı türde aromatik poliamitler……...23

Şekil 22. Yan grupta tertbütil karbazol grubu bulunduran polimerler……24

Şekil 23. 3-HBAAEK'nin sentezi…….…….....26

Şekil 24. 4-HBAAEK'in sentezi…….……...26

Şekil 25. 2-HNAAEK'in sentezi…….……27

Şekil 26. VAAEK'in sentezi……..…….....28

Şekil 27. P-3-HBAAEK'nin sentezi……..…….....29

Şekil 28. P-4-HBAAEK 'nin sentezi……..…….....30

Şekil 29. P-2-HNAAEK'nin sentezi...…….....31

Şekil 30. P-VAAEK'nin sentezi. ……..……..32

Şekil 31. 3-HBAAEK ve P-3-HBAAEK' nin FT-IR spektrumu …...….....36

Şekil 32. 4-HBAAEK ve P- 4-HBAAEK'nin FT-IR spektrumu...…….....37

Şekil 33. 2-HNAAEK ve P-2-HNAAEK 'nin FT-IR spektrumu.…….....38

Şekil 34. VAAEK ve P- VAAEK'nin ^{1}H-NMR Spektrumu…….40

Şekil 35. 3-HBAAEK' nin ^{1}H-NMR Spektrumu……...…….....….41

Şekil 36. 4-HBAAEK' nın ^{1}H-NMR Spektrumu……...……...42

Şekil 37. VAAEK ' nin ^{1}H-NMR Spektrumu……...…….....43

Şekil 38. 2-HNAAEK'nin ^{1}H-NMR Spektrumu……...……...45

Şekil 39. P-3-HBAAEK' nin ^{1}H-NMR Spektrumu…...…….46

Şekil 40. P-4-HBAAEK'nin ^{1}H-NMR Spektrumu…….…….....48

Şekil 41. P-VAAEK'nin ^{1}H-NMR Spektrumu…….……...49

Şekil 42. P-2-HNAAEK'nin ^{1}H-NMR Spektrumu…….…….50

Şekil 43. 3-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR Spektrumu ……..……51

Şekil 44. P- 3-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR Spektrumu…….…....53

Şekil 45. 4-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR Spektrumu……54

Şekil 46. P- 4-HBAAEK'nin ^{13}C-NMR Spektrumu …….....55

Şekil 47. VAAEK'nin ^{13}C-NMR Spektrumu ……..……...……56

Şekil 48. P- VAAEK'nin ^{13}C-NMR Spektrumu ……..……57

Şekil 49. 2-HNAAEK'nin ^{13}C-NMR Spektrumu……..……..58

Şekil 50. P- 2-HNAAEK'nin ^{13}C-NMR Spektrumu……..……..59

Şekil 51. Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait TG eğrileri……...……...62

Şekil 52. Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait DTA eğrileri..…..…….....64

Şekil 53. Schiff bazları ve poliazometin bileşiklerine ait DTG eğrileri..…..……..……...65

Şekil 54. Poliazometin bileşiklerine ait DSC eğrileri…….....67

Şekil 55. Sentezlenen bileşiklerin DMF' deki floresans spektrumları……...…….…….69

Şekil 56. 3-HBAAEK ve P-3-HBAAEK'ye ait absorpsiyon spektrumları……...……72

Şekil 57. 4-HBAAEK ve P-4-HBAAEK'ye ait absorpsiyon spektrumları……...…….72

Şekil 58. 2-HNAAEK ve P-2-HNAAEK'ye ait absorpsiyon spektrumları…….……..73

Şekil 59. VAAEK' ve P- VAAEK' ye ait absorpsiyon spektrumları…….……...73

Şekil 60. Sentezlenen bileşiklere ait döngüsel voltammogramlar…….……75

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Mehmet Hakan YILMAZ

Doğum Yeri : Meriç / Edirne

Doğum Tarihi : 22.10.1985

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Kimya Bölümü

Yüksek Lisans Öğrenimi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü

Bildiği Yabancı Diller: İngilizce

İLETİŞİM

E-mail : mhakanyilmaz2217@gmail.com

Telefon : 0 536 786 98 81