T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

SÜBSTİTÜE DİALDEHİT VE POLİ(AZOMETİN-ETER) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, OPTİK, ELEKTROKİMYASAL, TERMAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

DOKTORA TEZİ

RUHİYE NİLAY TEZEL

Tez Danışmanı
PROF. DR. İSMET KAYA

ÇANAKKALE – 2025

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

SÜBSTİTÜE DİALDEHİT VE POLİ(AZOMETİN-ETER) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, OPTİK, ELEKTROKİMYASAL, TERMAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

DOKTORA TEZİ

RUHİYE NİLAY TEZEL

Tez Danışmanı
PROF. DR. İSMET KAYA

ÇANAKKALE – 2025

T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Ruhiye Nilay TEZEL tarafından Prof. Dr. İsmet KAYA yönetiminde hazırlanan ve **06/08/2025** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan "**Sübstitüe Dialdehit ve Poli(Azometin-eter) Bileşiklerinin Sentezi, Optik, Elektrokimyasal, Termal ve Fiziksel Özelliklerinin Belirlenmesi**" başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**'nda **DOKTORA TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	**İmza**
Prof. Dr. İsmet KAYA (Danışman)	……
Doç. Dr. Feyza KOLCU	……
Doç. Dr. Elif KARACAN YELDİR	……....
Prof. Dr. Kamil ŞİRİN	……
Doç. Dr. Hatice KARAER YAĞMUR	……

Tez No : 10744157

Tez Savunma Tarihi : 06/08/2025

……

Prof. Dr. Melis ULU DOĞRU

Enstitü Müdürü

.../.../2025

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmasında yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Ruhiye Nilay TEZEL
06/08/2025

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının her aşamasında bilgi ve deneyimiyle yolumu aydınlatan, akademik gelişimime katkıları ve sabırlı rehberliğiyle her zaman yanımda olan değerli danışman hocam Prof. Dr. İsmet KAYA'ya,

Tez savunma sürecimde jüri üyem olarak yer alarak kıymetli katkılarını sunan ve aynı zamanda tez sürecim boyunca bilgi birikimi ve tecrübeleriyle bana her zaman destek olan Sayın Doç. Dr. Feyza KOLCU'ya yine jüri üyeliği görevini üstlenerek çalışmamı değerlendiren ve katkı sunan Sayın Doç. Dr. Elif KARACAN YELDİR'e,

Çalışmalarım sırasında birlikte üretmenin ve dayanışmanın gücünü hissettiren değerli iş arkadaşlarımdan XRD analizleri konusundaki katkıları ve her aşamadaki desteği için Mert AKGÜN'e, hiçbir zaman yardımını esirgemeyen Salih Can SUNER'e, yüksek motivasyonu ve samimi desteği ile her zaman yanımda olan Bilal TÜRK'e,

Bu zorlu süreçte sadece başarılarımı değil, kaygılarımı ve yorgunluklarımı da paylaşarak iyi ve kötü günde yanımda olan; varlıklarıyla bana güç ve moral veren sevgili dostlarım Ece ÖZÇAKIR, Rüya SESSİZ ve Yeşim DENİZ'e,

Tüm bu süreci anlamlı ve sürdürülebilir kılan, her koşulda yanımda olduklarını hissettiren, sevgisi ve desteğiyle beni her zaman güçlü tutan aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Ruhiye Nilay TEZEL

Çanakkale, Ağustos 2025

ÖZET

SÜBSTİTÜE DİALDEHİT VE POLİ(AZOMETİN-ETER) BİLEŞİKLERİNİN SENTEZİ, OPTİK, ELEKTROKİMYASAL, TERMAL VE FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN BELİRLENMESİ

Ruhiye Nilay TEZEL
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi
Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA
06/08/2025, 156

Bu tez çalışmasında aromatik ve alifatik yapılar içeren dört farklı grup dialdehit monomeri sentezlendi ve çeşitli diamin bileşikleriyle gerçekleştirilen kondenzasyon reaksiyonları sonucunda poli(azometin-eter) türevleri hazırlandı. Aromatik yapılı dialdehit monomerlerinin sentezlemek amacıyla 2,4-bis(klorometil)-1,3,5-trimetilbenzen ve 3,5-bis(bromometil)toluen dihalojenürleri ile üç farklı aldehit (4-hidroksibenzaldehit, 3-metoksi-4-hidroksibenzaldehit ve 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit) kullanıldı. Ardından bu monomerler kullanılarak o-toluidin ve o-dianisidin ile polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Alifatik zincir içeren monomerlerin sentezinde ise 1,5-dibrompentan ve 2-kloroetil eter dihalojenürleri kullanıldı ve bu yapıların 4,4'-diamino-2,2'-bifenilsülfonik asit ile reaksiyonu sonucu ilgili poli(azometin-eter) türevleri elde edildi. FT-IR spektrumlarında yaklaşık 1625 cm^{-1} civarında gözlenen –CH=N– bağı poli(azometin-eter) oluşumunun başarılı olduğunu ortaya koydu. XRD sonuçları poli(azometin-eter)lerin yarı kristalin yapıya sahip olduğunu gösterdi. Ayrıca TGA ve DSC analizleri sonucunda 1. ve 2. grup poli(azometin-eter) türevlerinin yüksek termal kararlılık ve rijitliğe sahip olduğu belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Poli(azometin-eter), Polikondenzasyon, Spektroskopik karakterizayon, Termal kararlılık, Optik özellikler

ABSTRACT

SYNTHESIS OF SUBSTITUTED DIALDEHYDES AND POLY(AZOMETHINE-ETHER) COMPOUNDS VE DETERMINATION OF THEIR OPTICAL, ELECTROCHEMICAL, THERMAL VE PHYSICAL PROPERTIES

Ruhiye Nilay TEZEL

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Doctoral Dissertation in Chemistry

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

06/08/2025, 156

In this thesis study, four different groups of dialdehyde monomers containing aromatic ve aliphatic structures were synthesized, and poly(azomethine-ether) derivatives were prepared through condensation reactions with various diamine compounds. For the synthesis of aromatic dialdehyde monomers, 2,4-bis(chloromethyl)-1,3,5-trimethylbenzene and 3,5-bis(bromomethyl)toluene dihalides were reacted with three different aldehydes (4-hydroxybenzaldehyde, 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde, and 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde). Subsequently these monomers were subjected to polycondensation reactions with o-toluidine and o-dianisidine. In the synthesis of aliphatic dialdehyde monomers 1,5-dibromopentane and 2-chloroethyl ether dihalides were used, and the corresponding poly(azomethine-ether) derivatives were obtained via condensation with 4,4'-diaminodiphenyl sulfonic acid. The FT-IR spectra showed a characteristic –CH=N– stretching band around 1625 cm^{-1}, indicating the successful formation of the poly(azomethine-ether) structures. XRD analyses revealed that the polymers exhibited a semicrystalline nature. Furthermore, TGA and DSC results demonstrated that the first and second group poly(azomethine-ether) derivatives possess high thermal stability ve rigidity.

Keywords: Poly(azomethine-ether), Polycondensation, Spectroscopic characterization, Thermal stability, Optical properties

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI……..... i
ETİK BEYAN…… ii
TEŞEKKÜR……... iii
ÖZET ……..…….…….. iv
ABSTRACT …….. v
İÇİNDEKİLER ……..…… vi
SİMGELER ve KISALTMALAR…….....……. ix
TABLOLAR DİZİNİ…….…. xiii
ŞEKİLLER DİZİNİ……..……...…….…... xiv

BİRİNCİ BÖLÜM
GİRİŞ

1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler…….....…….…… 4
1.1.1. Polimerleşme Reaksiyonları ……..…….…… 6
1.2. Schiff Bazları……....…….. 8
1.3. Poli(azometin)ler…….……... 10
1.3.1. Sıvı kristalin poli(azometin)ler…….. 12
1.3.2. Poli(azometin)eterler…… 14
1.4. Polimerlerin Yapı ve Özelliklerinin Belirlenmesinde Kullanılan Teknikler…….....……...……. 15

İKİNCİ BÖLÜM
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 19

2.1. Schiff Bazları ve Poli(azometin)ler: Sentez, Karakterizayon ve Uygulama Alanları…….....…….……... 19

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM
MATERYAL VE YÖNTEM 29

3.1. Materyaller……..……..... 29
3.2 Dialdehit Monomerlerinin Sentezi……..……....…….…..... 25
3.3. Dialdehit Monomerlerinin Polimerizasyonu……..……..... 33
3.3.1. 1. Grup ve 2. Grup Poli(azometin-eter)lerin Sentezi……..…….. 33
3.3.2. 3. Grup ve 4. Grup Poli(azometin-eter)lerin Sentezi……..…… 35
3.4. Kullanılan Cihazlar ve Analiz Yöntemleri……....…….…..... 37

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM
ARAŞTIRMA BULGULARI 40

4.1. Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin FT-IR Spektrumları……..... 40
4.2. Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri……..... 47
4.2.1. 1. Grup Dialdehit Monomerlerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri…… 47
4.2.2. 2. Grup Dialdehit Monomerlerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri…… 52
4.2.3. 3. Grup Dialdehit Monomerlerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri…… 56
4.2.4 4. Grup Dialdehit Monomerlerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri……. 60
4.2.5. 1. Grup Poli(azometin-eter)lerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri….. 64
4.2.6. 2. Grup Poli(azometin-eter)lerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri ...…. 72
4.2.7. 3. Grup Poli(azometin-eter)lerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri …..... 80
4.2.8. 4. Grup Poli(azometin-eter)lerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri …..... 84
4.3. Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin UV-Vis Analizleri…… 89
4.4 Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin Floresans Spektrumları….. 95
4.5. Poli(azometin-eter)lerin Elektrokimyasal Analizleri…….. 105
4.6. Poli(azometin-eter)lerin GPC Analizleri…… 110
4.7. Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin Termal Analizleri…….. 112
4.7.1. 1. Grup Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin TG-DTG Analizleri……... 112
4.7.2. 2. Grup Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin TG-DTG Analizleri……... 115
4.7.3. 3. Grup Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin TG-DTG Analizleri……... 119

4.7.4. 4. Grup Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin TG-DTG Analizleri……... 121
4.7.5. Poli(azometin-eter)lerin DSC Analizleri……... 127
4.8. Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin XRD Analizleri…….. 130
4.9. Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin SEM Analizleri……..……. 135
4.9.1. Dialdehit Monomerlerinin SEM Analizleri……... 135
4.9.2. Poli(azometin-eter)lerin SEM Analizleri……... 138

BEŞİNCİ BÖLÜM

SONUÇ ve ÖNERİLER 144

KAYNAKÇA ...……. 147
EKLER ……..……. I
EK 1. Tez Çalışmasının Bir Bölümünden Yayınlanan Makale…..……... I
EK 2. Tez Çalışmasının Bir Bölümünden Uluslararası Kongrede Sunulan Bildiri…… XV

SİMGELER VE KISALTMALAR

PLED	Polimerik ışık yayan diyot
PSC	Polimer güneş pili
OFET	Organik alan etkili transistör
V_{oc}	Açık devre gerilimi
LCD	Sıvı kristal ekran
HOMO	En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
LUMO	En düşük enerjili boş molekül orbitali
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
XRD	X-Işını Difraktometresi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
CV	Döngüsel voltametri
GCE	Camsı karbon elektrot
TG-DTA	Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetri
T_m	Erime sıcaklığı
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
ESIPT	Uyarılmış hal molekül içi proton transferi
DIAL-1	4,4'-(((2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilen)bis(oksi))dibenzaldehit
DIAL-2	4,4'-(((2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilen)bis(oksi))bis(3-metoksi benzaldehit)
DIAL-3	4,4'-(((2,4,6-trimetil-1,3-fenilen)bis(metilen)bis(oksi))bis(3-etoksi benzaldehit
DIAL-4	4,4'-(((5-metil-1,3-fenilen)bis(metilen)bis(oksi))dibenzaldehit
DIAL-5	4,4'-(((5-metil-1,3-fenilen)bis(metilen)bis(oksi))bis(3-metoksi benzaldehit
DIAL-6	4,4'-(((5-metil-1,3-fenilen)bis(metilen)bis(oksi))bis(3-etoksi benzaldehit
DIAL-7	4,4'-(pentan-1,5-diylbis(oksi))dibenzaldehit

DIAL-8	4,4'-(pentan-1,5-diylbis(oksi))bis(3-metoksibenzaldehit)
DIAL-9	4,4'-(pentan-1,5-diylbis(oksi))bis(3-etoksibenzaldehit)
DIAL-10	4,4'-((oksibis(etan-2,1-diyl)bis(oksi))dibenzaldehit
DIAL-11	4,4'-((oksibis(etan-2,1-diyl)bis(oksi))bis(3-metoksibenzaldehit)
DIAL-12	4,4'-((oksibis(etan-2,1-diyl)bis(oksi))bis(3-etoksibenzaldehit)
PAME-1	Poli(4-((3-((4-(((4'-amino-3,3'-dimetil-[1,1'-bifenil]-4-yl-)imino) metil)fenoksi)metil)-2,4,6-trimetilbenzil)oksi)benzaldehit)
PAME-2	Poli(4-((3-((4-(((4'-amino-3,3'-dimetoksi-[1,1'-bifenil]-4-yl-) imino)metil)fenoksi)metil)-2,4,6-trimetilbenzil)oksi)benzaldehit)
PAME-3	Poli(4-((3-((4-(((4'-amino-3,3'-dimetil-[1,1'-bifenil]-4-yl)imino) metil)-2-fenoksimetoksi)metil)-2,4,6-trimetilbenzil)oksi)-3-metoksibenzaldehit)
PAME-4	Poli(4-((3-((4-(((4'-amino-3,3'-dimetoksi-[1,1'-bifenil]-4-yl)imino) metil)-2-fenoksimetoksi)metil)-2,4,6-trimetilbenzil)oksi)-3-metoksibenzaldehit)
PAME-5	Poli(4-((3-((4-(((4'-amino-3,3'-dimetil-[1,1'-bifenil]-4-yl-)imino) metil)-2-etoksifenoksi)metil)-2,4,6-trimetilbenzil)oksi)-3-etoksi benzaldehit)
PAME-6	Poli(4-((3-((4-(((4'-amino-3,3'-dimetoksi-[1,1'-bifenil]-4-yl)imino) metil)-2-etoksifenoksi)metil)-2,4,6-trimetilbenzil)oksi)-3-etoksi benzaldehit)
PAME-7	Poli(4-((3-((4-(((4'-amino-3,3'-dimetil-[1,1'-bifenil]-4yl)imino) metil)fenoksi)metil)-5-metilbenzi)oksi)benzaldehit)
PAME-8	Poli(4-((3-((4-(((4'-amino-3,3'-dimetoksi-[1,1'-bifenil]-4yl)imino) metil)fenoksi)metil)-5-metilbenzi)oksi)benzaldehit)
PAME-9	Poli(4-((3-((4-(((4'-amino-3,3'-dimetil-[1,1'-bifenil]-4yl)imino) metil)-2-metoksifenoksi)metil)-5-metilbenzi)oksi)-3-metoksi benzaldehit)
PAME-10	Poli(4-((3-((4-(((4'-amino-3,3'-dimetoksi-[1,1'-bifenil]-4yl)imino) metil)-2-metoksifenoksi)metil)-5-metilbenzi)oksi)-3-metoksi benzaldehit)
PAME-11	Poli(4-((3-((4-(((4'-amino-3,3'-dimetil-[1,1'-bifenil]-4yl)imino) metil) -2-etoksifenoksi)metil)-5-metilbenzi)oksi)-3-etoksi benzaldehit)

PAME-12	Poli(4-((3-((4-(((4'-amino-3,3'-dimetoksi-[1,1'-bifenil]-4yl)imino) metil)-2-etoksifenoksi)metil)-5-metilbenzi)oksi)-3-etoksi benzaldehit)
PAME-13	Poli(4-amino-4'-((4-((5-(4-formilfenoksi)pentil)oksi)benziliden) amino)-[1-1'-bifenil]-2,2'-disülfonik asit
PAME-14	Poli(4-amino-4'-((4-((5-(4-formil-2-metoksifenoksi)pentil)oksi) benziliden) amino)-[1-1'-bifenil]-2,2'-disülfonik asit
PAME-15	Poli(4-amino-4'-((3-etoksi-4-((5-(2-etoksi-4-formilfenoksi)pentil) oksi) benziliden)amino)-[1-1'-bifenil]-2,2'-disülfonik asit
PAME-16	Poli(4-amino-4'-((4-(2-(2-(4-formilfenoksi)etoksi)benziliden)amino)-[1-1'-bifenil]-2,2'-disülfonik asit
PAME-17	Poli(4-amino-4'-((4-(2-(2-(4-formil-2-metoksifenoksi)etoksi)etoksi)-3-metoksibenziliden)amino)-[1-1'-bifenil]-2,2'-disülfonik asit
PAME-18	Poli(4-amino-4'-((3-etoksi-4-(2-(2-(2-etoksi-4-formilfenoksi)etoksi) etoksi) benziliden)amino)-[1-1'-bifenil]-2,2'-disülfonik asit
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
$LiClO_4$	Lityum perklorat
E_{red}	İndirgenme pik potansiyeli
E_{ox}	Yükseltgenme pik potansiyeli
λ_{max}	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
λ_{onset}	Absorpsiyon onset (başlama) dalga boyu
E_g	Optik bant boşluğu
E'_g	Elektrokimyasal bant boşluğu
T_{on}	Bozunmanın başladığı sıcaklık
T_{max}	Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık
T_{20}	%20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_{50}	%50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
LOI	Limit oksijen indeksi
T_{HRI}	Termal ısıya dayanıklılık indeksi
PL	Fotolüminesans
λ_{Em}	Emisyon pik dalga boyu
λ_{Ex}	Eksitasyon pik dalga boyu
HI	Heterojenlik indeksi

M_n	Sayıca ortalama mol kütlesi
M_w	Kütlece ortalama mol kütlesi
K_2CO_3	Potasyum karbonat
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	N,N-Dimetilformamit

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	1. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin UV-Vis verileri	90
Tablo 2	2. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin UV-Vis verileri	92
Tablo 3	3. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin UV-Vis verileri	93
Tablo 4	4. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin UV-Vis verileri	94
Tablo 5	Poli(azometin-eter)lerin floresans spektral verileri	104
Tablo 6	1. grup poli(azometin-eter)lere ait elektrokimyasal parametreler	107
Tablo 7	2. grup poli(azometin-eter)lere ait elektrokimyasal parametreler	108
Tablo 8	3. grup poli(azometin-eter)lere ait elektrokimyasal parametreler	109
Tablo 9	4. grup poli(azometin-eter)lere ait elektrokimyasal parametreler	110
Tablo 10	Poli(azometin-eter)lerin GPC analiz verileri	111
Tablo 11	Poli(azometin-eter)lere ait LOI ve T_{HRI} değerleri	125
Tablo 12	Poli(azometin-eter)lerin DSC verileri	130

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Polimerlerin sınıflandırılması *(Kılınç ve Toptan, 2023)*	4
Şekil 2	Schiff bazı oluşumunun genel şeması *(Sonawane vd, 2023*)	9
Şekil 3	Benidin ve o-dianisidinin tereftalaldehit polikondenzasyonu ile poli(azometin) sentezi	10
Şekil 4	Bir sıvı kristal molekülünün genel yapısı	12
Şekil 5	Sıvı kristallerin sınıflandırılması	13
Şekil 6	Schiff bazı komplekslerinin başlıca uygulamalarının şematik gösterimi *(Kanwal vd, 2022)*	19
Şekil 7	a) Farklı metal katyonları eklendikten sonra DMSO/H_2O (v/v=3:2) karışımında probun floresans emisyon spektrumları (λ_{ex} : 395 nm). b) 365 nm UV ışığı altında prob ve çeşitli metal katyonları	21
Şekil 8	Polimerik mikroküre sentezinin şematik gösterimi	22
Şekil 9	Elektrospinning ve ardından karbonizasyon yoluyla PAME türevi CNF'lerin üretilmesine yönelik şematik prosedür	25
Şekil 10	Fosfat ve silan birimi içeren polimerlerin floresans spektrumları	26
Şekil 11	Polimer-PVC blendlerin fotoğrafları	28
Şekil 12	1. grup dialdehit monomerlerinin sentez şeması	31
Şekil 13	2. grup dialdehit monomerlerinin sentez şeması	31
Şekil 14	3. grup dialdehit monomerlerinin sentez şeması	32
Şekil 15	4. grup dialdehit monomerlerinin sentez şeması	32
Şekil 16	1. grup poli(azometin-eter)lerinin sentez şeması	34
Şekil 17	2. grup poli(azometin-eter)lerinin sentez şeması	35
Şekil 18	3. grup poli(azometin-eter)lerinin sentez şeması	36
Şekil 19	4. grup poli(azometin-eter)lerinin sentez şeması	37
Şekil 20	1. grup dialdehit monomerlerinin FT-IR spektrumları	40

Şekil 21 2. grup dialdehit monomerlerinin FT-IR spektrumları 41

Şekil 22 1.grup poli(azometin-eter)lerin FT-IR spektrumları 42

Şekil 23 2. grup poli(azometin-eter)lerin FT-IR spektrumları 43

Şekil 24 3. grup dialdehit monomerlerinin FT-IR spektrumları 44

Şekil 25 4. grup dialdehit monomerlerinin FT-IR spektrumları 44

Şekil 26 3. grup poli(azometin-eter)lerin FT-IR spektrumları 45

Şekil 27 4. grup poli(azometin-eter)lerin FT-IR spektrumları 46

Şekil 28 DIAL-1 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 48

Şekil 29 DIAL-2 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 50

Şekil 30 DIAL-3 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 51

Şekil 31 DIAL-4 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 53

Şekil 32 DIAL-5 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 54

Şekil 33 DIAL-6 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 55

Şekil 34 DIAL-7 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 57

Şekil 35 DIAL-8 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 58

Şekil 36 DIAL-9 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 59

Şekil 37 DIAL-10'a ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 61

Şekil 38 DIAL-11'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 62

Şekil 39 DIAL-12'ye ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 63

Şekil 40 PAME-1'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 65

Şekil 41 PAME-2'ye ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 66

Şekil 42 PAME-3'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 67

Şekil 43 PAME-4'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 68

Şekil 44 PAME-5'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 70

Şekil 45 PAME-6'ya ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 71

Şekil 46 PAME-7'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları 73

Şekil 47	PAME-8'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları	74
Şekil 48	PAME-9'a ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları	75
Şekil 49	PAME-10'a ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları	76
Şekil 50	PAME-11'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları	77
Şekil 51	PAME-12'ye ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları	78
Şekil 52	PAME-13'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları	80
Şekil 53	PAME-14'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları	82
Şekil 54	PAME-15'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları	83
Şekil 55	PAME-16'ya ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları	85
Şekil 56	PAME-17'ye ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları	86
Şekil 57	PAME-18'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları	88
Şekil 58	1. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerinin UV-Vis spektrumları	90
Şekil 59	2. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerinin UV-Vis spektrumları	91
Şekil 60	3. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerinin UV-Vis spektrumları	93
Şekil 61	4. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerinin UV-Vis spektrumları	94
Şekil 62	DIAL-1, DIAL-2 ve DIAL-3 monomerlerinin farklı uyarım dalga boylarındaki floresans spektrumları	95
Şekil 63	1. grup poli(azometin-eter) bileşiklerinin farklı uyarım dalga boylarındaki floresans spektrumları	97
Şekil 64	DIAL-4, DIAL-5 ve DIAL-6 monomerlerinin farklı uyarım dalga boylarındaki floresans spektrumları	98
Şekil 65	2. grup poli(azometin-eter) bileşiklerinin farklı uyarım dalga boylarındaki floresans spektrumları	99
Şekil 66	DIAL-7, DIAL-8 ve DIAL-9 monomerlerinin farklı uyarım dalga boylarındaki floresans spektrumları	100
Şekil 67	3. grup poli(azometin-eter) bileşiklerinin farklı uyarım dalga boylarındaki floresans spektrumları	101

Şekil 68	DIAL-10, DIAL-11 ve DIAL-12 monomerlerinin farklı uyarım dalga boylarındaki floresans spektrumları	102
Şekil 69	4. grup poli(azometin-eter) bileşiklerinin farklı uyarım dalga boylarındaki floresans spektrumları	103
Şekil 70	0,1 M $LiClO_4$ / DMF ortamında 1. grup poli(azometin-eter) türevlerinin döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mV/s)	106
Şekil 71	0,1 M $LiClO_4$ / DMF ortamında 2. grup poli(azometin-eter) türevlerinin döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mV/s)	107
Şekil 72	0,1 M $LiClO_4$ / DMF ortamında 3. grup poli(azometin-eter) türevlerinin döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mV/s)	108
Şekil 73	0,1 M $LiClO_4$ / DMF ortamında 4. grup poli(azometin-eter) türevlerinin döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mV/s)	109
Şekil 74	a)PAME-6, b)PAME-8, c)PAME-10 için GPC kromatogramları	112
Şekil 75	1.grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerinin TG-DTG termogramları	113
Şekil 76	2.grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerinin TG-DTG termogramları	116
Şekil 77	3. grup dialdehit monomerlerine ait TG-DTG termogramları	119
Şekil 78	3. grup poli(azometin-eter)lerinin TG-DTG termogramları	120
Şekil 79	4. grup dialdehit monomerlerine ait TG-DTG termogramları	122
Şekil 80	4. grup poli(azometin)lerinin TG-DTG termogramları	122
Şekil 81	1. grup poli(azometin-eter) bileşiklerine ait DSC termogramları	127
Şekil 82	2. grup poli(azometin-eter) bileşiklerine ait DSC termogramları	127
Şekil 83	3. grup poli(azometin-eter) bileşiklerine ait DSC termogramları	128
Şekil 84	4. grup poli(azometin-eter) bileşiklerine ait DSC termogramları	128
Şekil 85	1. grup poli(azometin-eter)lerine ait ikinci ısıtma DSC termogramları	129
Şekil 86	1. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerinin XRD spektrumları	132
Şekil 87	2. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerinin XRD spektrumları	133

Şekil 88	3. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerinin XRD spektrumları	134
Şekil 89	4. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerinin XRD spektrumları	134
Şekil 90	(a) ve (b) DIAL-1, (c) ve (d) DIAL-2, (e) ve (f) DIAL-3 monomerlerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri	135
Şekil 91	(a) ve (b) DIAL-4, (c) ve (d) DIAL-5, (e) ve (f) DIAL-6 monomerlerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri	136
Şekil 92	(a) ve (b) DIAL-7, (c) ve (d) DIAL-8, (e) ve (f) DIAL-9 monomerlerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri	137
Şekil 93	(a) ve (b) DIAL-10, (c) ve (d) DIAL-11, (e) ve (f) DIAL-12 monomerlerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri	138
Şekil 94	(a) ve (b) PAME-1, (c) ve (d) PAME-2, (e) ve (f) PAME-3, (g) ve (h) PAME-4, (ı) ve (i) PAME-5, (j) ve (k) PAME-6 poli(azometin-eter)lerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri	139
Şekil 95	Şekil 95. PAME-6 poli(azometin-eter)ine ait EDX spektrumu (a) ve elementel haritalar (b)	140
Şekil 96	(a) ve (b) PAME-7, (c) ve (d) PAME-8, (e) ve (f) PAME-9, (g) ve (h) PAME-10, (ı) ve (i) PAME-11, (j) ve (k) PAME-12 poli(azometin-eter)lerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri	141
Şekil 97	(a) ve (b) PAME-13, (c) ve (d) PAME-14, (e) ve (f) PAME-15 poli(azometin-eter)lerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri	142
Şekil 98	(a) ve (b) PAME-16, (c) ve (d) PAME-17, (e) ve (f) PAME-18 poli(azometin-eter)lerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri	143

BİRİNCİ BÖLÜM
GİRİŞ

Organik malzemelerin kimyasal sentez yoluyla yapısal olarak özelleştirilebilmesi, araştırmacılara belirli uygulama gereksinimlerini karşılayacak şekilde yeni malzemeler tasarlama ve geliştirme imkânı sunmaktadır. Bu özelleştirilebilirlik organik malzemelerin fiziksel, mekanik, kimyasal, termal, optik, elektriksel ve biyolojik özellikleri üzerinde hassas kontrol sağlaması açısından önemli bir avantaj oluşturmaktadır.

Polimerik materyaller malzeme tasarımı, sentezi ve saflaştırma tekniklerinde kaydedilen önemli ilerlemeler sayesinde dikkat çekici bir gelişim göstermektedir. Özellikle 20. yüzyılın ortalarından itibaren iletken polimerlerin keşfi ve moleküler kristallerde elektrolüminesans olgusunun raporlanması bu alandaki temel araştırmaların elektronik ve fotonik teknolojilere entegrasyonunu mümkün kılmıştır. Bu gelişmeler organik malzemelere duyulan ilgiyi arttırmış ve bu materyallerin özellikle elektronik uygulamalardaki yüksek potansiyelini ortaya koymuş ve ileri teknolojik gelişmelere zemin hazırlamıştır (Lim, 2024).

Konjuge polimerler, ana zincirleri boyunca ardışık tekli (σ) ve çiftli (π) bağlar içeren organik makromoleküllerdir. Bu yapı zincir boyunca π-elektronlarının delokalizasyonunu mümkün kılarak söz konusu polimerlere iletkenlik ve optoelektronik özellikler kazandırmaktadır (Malik vd, 2023). Bu polimerler polimerik ışık yayan diyotlar (PLED)'ler, polimer güneş pilleri (PSC)'ler ve organik alan etkili transistörler (OFET)'ler gibi çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır. Bu tür uygulamalar enerji verimliliği ve ekran teknolojilerinde gelişme sağlama potansiyeline sahiptir. Konjuge polimerler inorganik malzemeler ve küçük moleküllü organik yarı iletkenlerle karşılaştırıldığında düşük maliyet, hafiflik ve mekanik esneklik gibi avantajlara sahiptir.

Farklı uygulamalar için konjuge polimer tasarlarken bazı temel prensipler göz önünde bulundurulmalıdır. Bunlar arasında çözünürlük ve işlenebilirliği arttıran yan zincirler, yüksek molekül ağırlığı, bant aralığı ve absorpsiyon özellikleri, HOMO ve LUMO enerji seviyeleri ve düşük bariyerlere sahip uygun morfoloji yer almaktadır. Bu faktörler

birbirleriyle yakından ilişkili olup belirli uygulamalara yönelik tasarımlarda bütüncül bir şekilde değerlendirilmelidir. Örneğin yan zincirler konjuge polimerlerin çözünürlüğünü ve elde edilebilen molekül ağırlığı arttırmakla kalmaz, aynı zamanda morfolojide meydana gelen değişiklikler yoluyla moleküller arası etkileşimleri etkileyerek yük taşıyıcı hareketliliğini de belirgin şekilde değiştirebilir. İstenilen absorpsiyonları elde etmek için enerji bant aralığının ayarlanması genellikle HOMO ve LUMO enerji seviyelerini değiştirecek ve bu da bir OLED'de yayılan rengi değiştirecek veya bir PSC'de açık devre gerilimini (V_{oc}) etkileyecektir. Bu nedenlerle belirli uygulamalara uygun ideal polimerlerin geliştirilmesi sürecinde bu temel tasarım prensiplerinin dikkatle göz önünde bulundurulması ve farklı parametreler arasında dengeli bir yaklaşım benimsenmesi gerekmektedir. (Guo vd, 2013).

Konjuge polimerler arasında yer alan poli(azometin)ler (veya polimerik Schiff bazları) yüksek termal dayanımları, sıvı kristal yapıları, üstün mekanik özellikleri, yarı iletkenlik dahil optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle büyük ilgi görmektedirler. Ancak aromatik poli(azometin)lerin ana zincirlerindeki sert yapı ve güçlü moleküller arası etkileşimler, bu polimerlerin organik çözücülerde düşük çözünürlük göstermesine ve yüksek camsı geçiş sıcaklığına (T_g) sahip olmalarına neden olmaktadır. Bu durum söz konusu polimerlerin işlenebilirliğini önemli ölçüde sınırlandırmakta ve uygulama alanlarını kısıtlamaktadır (Kaya vd, 2017).

Polimerlerin işlenebilirliğini arttırmak amacıyla yaygın olarak kullanılan yöntemlerden biri ana zincirdeki aromatik benzen halkalarının esnek alkil veya alkoksi yan zincirlerle simetrik veya asimetrik olarak modifikasyonudur. Bu modifikasyonlar sadece polimerlerin çözünürlüğünü arttırmakla kalmayıp aynı zamanda bu malzemelerin kristalin ve mezo fazlarında yeni katmanlı yapılar oluşturmasına da imkan sağlamaktadır (Jarząbek vd, 2013).

Bu tez çalışmasında poli(azometin-eter) zincirine çeşitli aromatik ve alifatik gruplar dahil edilerek bu yapısal modifikasyonların poli(azometin-eter)lerin çözünürlük, termal kararlılık ve floresans özellikleri üzerindeki etkileri araştırıldı. Ana zincir üzerinde kıvrılma ve dolanma kabiliyeti olan alkil grupları ile dolanma kabiliyeti bulunmayan ancak yüksek

kararlılığa sahip aromatik halka içeren monomerler kullanılarak polimerizasyon gerçekleştirildi.

Bu amaçla öncelikle aromatik ve alifatik köprüler içeren dört grup dialdehit monomeri sentezlendi. Aromatik köprü içeren monomerler 2,4-bis(klorometil)mesitilen ve 3,5-bis(bromometil)toluen dihalojenürleri ile üç farklı aldehit yani 4-hidroksibenzaldehit, 3-metoksi-4-hidroksibenzaldehit, 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit kullanılarak elde edildi. Bu kapsamda mesitilen birimi içeren monomerler 1. grup, toluen birimi içeren monomerler ise 2. grup diladehit monomerleri olarak adlandırıldı.

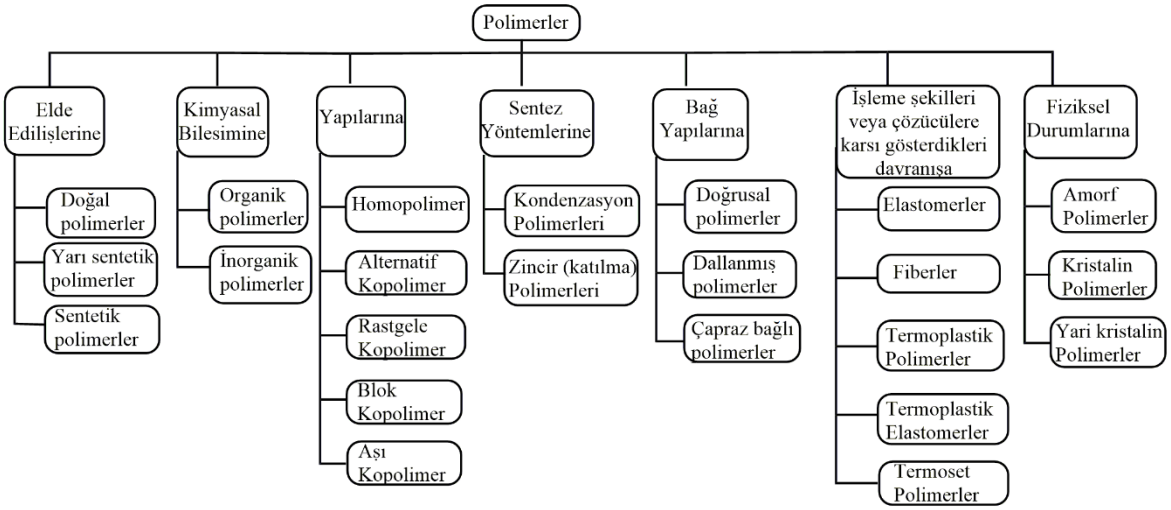
Alifatik köprü içeren dialdehit monomerleri ise üç farklı hidroksibenzaldehit türeviyle 1,5-dibrompentan ve 2-kloroetil eter alkil halojenürlerinin reaksiyonu sonucunda sentezlendi. Pentil zinciri içeren monomerler 3. grup, dietil eter zinciri içeren monomerler ise 4. grup dialdehit monomerleri olarak adlandırıldı.

1. grup ve 2. grup dialdehit monomerleri o-toludin ve o-dianisidin diamin bileşikleri ile kondenzasyon reaksiyonları sonucu poli(azometin-eter) türevlerine yani 1. grup ve 2. grup poli(azometin-eter) bileşiklerine dönüştürüldü. 3. grup ve 4. grup dialdehit monomerleri ise 4,4'-diamino-2,2'-bifenilsülfonik asit diamin bileşiği ile kondenzasyon reaksiyonları sonucu poli(azometin-eter) türevlerine yani 3. grup ve 4. grup poli(azometin-eter) bileşiklerine dönüştürüldü. Elde edilen dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin yapıları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) analizleri ile belirlendi. Elde edilen bileşiklerin kristalin ve amorf özellikleri X-Işını Kırınımı (XRD), morfolojik yapılar Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile incelendi. Termal özellikler Termogravimetrik Analiz (TG-DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) teknikleriyle değerlendirildi. Optik özellikleri ise UV-Vis spektroskopisi ve floresans analizleri ile incelendi. Elektrokimyasal özellikleri de döngüsel voltametri (CV) yöntemiyle belirlenerek karşılaştırmalı analizleri yapıldı.

1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimerler uygun koşullarda farklı birimlerle birleşerek büyük moleküller oluşturmaya yatkın fonksiyonel gruplar içeren ve monomer adı verilen bileşiklerin tepkimesi ile oluşan makromoleküllerdir (Seçkin, 2015). Yüksek molekül ağırlıkları nedeniyle diğer malzeme türlerinden farklı fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler (Kılınç vd, 2023). Polimerler inert yapıları, yüksek mekanik dayanım ve esneklikleri, düşük ısı ve elektriksel iletkenlikleri, hafiflikleri, genellikle yeterli ve düşük yoğunlukları, korozyona karşı dirençleri ve düşük işleme maliyetleri gibi birçok avantajlı özelliğe sahiptir. Bu özellikleri nedeniyle plastikler, kauçuklar, lifler, süperkapasitörler, piller, farmakoloji, yapıştırıcılar ve kaplamalar gibi günlük yaşamın pek çok alanında yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Khaha vd, 2023).

Polimerik malzemeler Şekil 1'de de gösterildiği gibi elde edilme yöntemleri, kimyasal bileşimleri, yapıları, sentez yöntemleri, bağ yapıları, işleme şekilleri ve/veya çözücülere karşı verdikleri tepkilere ve fiziksel durumlarına göre sınıflandırılabilirler. Molekül zincirlerinin düzenlenme biçimi polimerlerin fiziksel yapısını belirler. Bu bağlamda polimerler fiziksel yapılarına göre amorf, kristalin ve yarı kristalin olarak üç grupta incelenebilir (Kılınç vd, 2023).



Şekil 1. Polimerlerin sınıflandırılması

(Kılınç ve Toptan, 2023).

Polimer zincirleri yüksek moleküler ağırlıklarına rağmen belirli koşullar altında zincir segmentlerinin düzenli bir şekilde istiflenmesiyle kristal bölgeler oluşturabilirler. Kristallik derecesi polimerin kimyasal yapısının yanı sıra işleme sırasında uygulanan sıcaklık, gerilme ve soğuma hızları gibi parametrelere bağlı olarak değişir. Ancak tüm zincirlerin ideal şekilde düzenlenerek tamamen kristalin bir yapı oluşturması termodinamik ve kinetik sınırlamalar nedeniyle genellikle mümkün değildir. Bu nedenle ticari ve teknik uygulamalarda yaygın olarak kullanılan polimerlerin büyük çoğunluğu hem düzenli (kristal) hem de düzensiz (amorf) fazları bir arada bulunduran yarı-kristal morfoloji sergiler.

Polimerlerin termal özellikleri sahip oldukları morfolojik yapıya (kristal, yarı-kristal veya amorf olmalarına) bağlı olarak önemli farklılıklar göstermektedir. Polimerlerin çoğu, yüksek viskoziteli amorf faz ile düzenli kristal fazın birlikte bulunduğu iki fazlı sistemler olarak değerlendirilmektedir. Yarı-kristal polimerlerin mikro yapısı, amorf matris içerisinde dağılmış kristal bölgelerden oluşan bir sistem olarak modellenebilir. Bir polimerin kristalleşme derecesi, polimer zincirlerinin kristal örgü içerisine ne ölçüde düzenli bir şekilde yerleşebildiğine ve zincirler arası etkileşim kuvvetlerinin büyüklüğüne bağlıdır (Seçkin, 2015; Saçak, 2002).

Amorf polimerler, düzensiz zincir konformasyonları nedeniyle belirli bir kristal yapıya sahip olmayan ve düşük sıcaklıklarda sert, kırılgan özellikler sergileyen makromoleküllerdir. Bu polimerler belirli bir sıcaklık aralığında fiziksel özelliklerinde önemli değişimler gösterirler. Camsı geçiş sıcaklığında (T_g) polimerin zincir segmentlerinin hareketliliği artar ve polimer rijit yapısını kaybederek yumuşar. Böylece esneklik kazanarak deformasyona açık olan kauçuğumsu faza geçiş yapar. T_g'nin üzerinde sıcaklık artışı devam ettikçe polimer daha viskoz bir yapıya bürünerek zamksı bir karakter kazanır ve yeterince yüksek sıcaklıklarda akışkan hale gelir. Bu faz dönüşümleri belirli ve keskin sıcaklık noktalarında gerçekleşmeyip kademeli olarak gözlenen bir geçiş sürecine sahiptir (Seçkin 2015; Saçak 2002).

Camsı geçiş sıcaklığı bir polimerin kimyasal bileşimi, moleküler ağırlığı, dallanma derecesi ve çapraz bağlanma yoğunluğu gibi çeşitli yapısal parametrelere bağlı olarak

değişkenlik göstermektedir. T_g'nin altında polimerler genellikle sert ve kırılgandırlar; zincir hareketliliği oldukça sınırlıdır. T_g'nin üzerinde ise zincir segmentleri belirli bir serbestlik kazanarak hareket etmeye başlar ve polimer elastomerik özellikler göstermeye başlar. Sıcaklığın daha da artmasıyla birlikte zincirler arası fiziksel etkileşimler zayıflar ve polimer viskoz bir akışkan gibi davranış gösterir (Seçkin 2015; Saçak 2002).

Yarı-kristal polimerler, amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklığının (T_g) altında kırılgan bir yapı sergiler ve bu özelliklerini T_g değerine kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı aşıldığında belirli bir derecede yumuşama gözlenirken, kristal bölgelerin varlığı nedeniyle polimere esnek bir termoplastik davranış kazandırır. Kristal faz malzemenin mekanik dayanımını ve sertliğini korumasına katkı sağlarken, amorf faz polimerin sünekliğini belirleyen başlıca faktörlerden biridir. Yarı-kristal polimerler erime sıcaklığına (T_m) ulaşıncaya kadar kristalin ve amorf fazların birlikte varlığı nedeniyle termoplastik özellik gösterirler. T_m noktasında kristalin faz eriyerek ortadan kalkar ve malzeme viskoz bir sıvı faza dönüşür (Seçkin, 2015; Saçak, 2002).

1.1.1. Polimerleşme Reaksiyonları

Polimer sentezi monomer birimlerinin kimyasal reaksiyonlar yoluyla kovalent bağlarla birbirine bağlanarak yüksek moleküler ağırlıklı yapılar oluşturduğu bir süreçtir (Sperling, 2006). Bu süreç elde edilen polimerin yapısal ve fiziksel özelliklerini doğrudan etkiler. Polimerizasyon mekanizmaları temel olarak katılma (zincir) ve kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyon yöntemleri olmak üzere iki ana gruba ayrılır. Bu sınıflandırma polimerin tekrar eden biriminin monomerle aynı atomları içerip içermediğine dayanmaktadır. Katılma polimerleri tekrar eden biriminde monomerle aynı atomları içerirken, kondenzasyon polimerleri polimerizasyon süreci sırasında yan ürünlerin oluşması (örneğin su veya HCI) nedeniyle daha az atom içerirler (Stevens, 1999).

Katılma polimerizasyonu, monomerlerin doğrudan doğruya polimer moleküllerine dâhil olmalarıyla gerçekleşen bir polimerleşme sürecidir. Bu tip polimerizasyon yapısında ikili veya üçlü bağ içeren monomerler için karakteristik bir özellik gösterir. Polimerizasyon

mekanizması monomerlerdeki çift bağların açılmasıyla aktive olan merkezlere yeni monomer birimlerinin katılması prensibine dayanır. Bu aktif merkezler bir katyon, anyon veya serbest radikal (çiftleşmemiş elektron içeren ara ürün) olabilir.

Katılma polimerizasyonu monomerdeki çift bağların açılmasıyla başlar ve bu sırada çok sayıda monomer kimyasal bağlar aracılığıyla birbirine bağlanarak polimer zincirini oluşturur. Bu polimerizasyon türünün iki temel özelliği bulunmaktadır. Birincisi reaksiyon süresince yalnızca polimer ürününün oluşmasıdır. Yani süreç sırasında yan ürün meydana gelmez. İkincisi ise, elde edilen polimerin temel yapı birimlerinin kimyasal bileşiminin başlangıçta kullanılan monomerlerle birebir aynı olmasıdır. Bu durum, polimerin basit formülünün, monomerin basit formülüyle örtüştüğü anlamına gelir. Monomer birimleri yalnızca büyüme reaksiyonunda zincire katılır ve reaksiyon süresince monomer konsantrasyonu azalır. Reaksiyon süresi uzadıkça polimerleşme verimi artar. Ancak molekül ağırlığında belirgin bir değişiklik gözlenmez. Bu durum, zincir başlatılmasının ardından yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin hızlı bir şekilde oluşmasıyla açıklanabilir.

Katılma polimerizasyonu oluşan aktif uç türüne göre serbest radikalik ve iyonik polimerizasyon olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Aktif uç serbest radikal yapısındaysa serbest radikal katılma polimerizasyonu, iyonik ise iyonik katılma polimerizasyonu olarak adlandırılır. Ayrıca Ziegler-Natta gibi koordinasyon katalizörleri kullanılarak gerçekleştirilen koordinasyon polimerizasyonu da temel olarak katılma polimerizasyonu mekanizmasına dayanır. Bu yöntemlerle polimer zinciri boyunca monomerlerin dizilişi yani stereokimyası kontrollü olarak düzenlenebilir (Seçkin, 2015; Saçak, 2002).

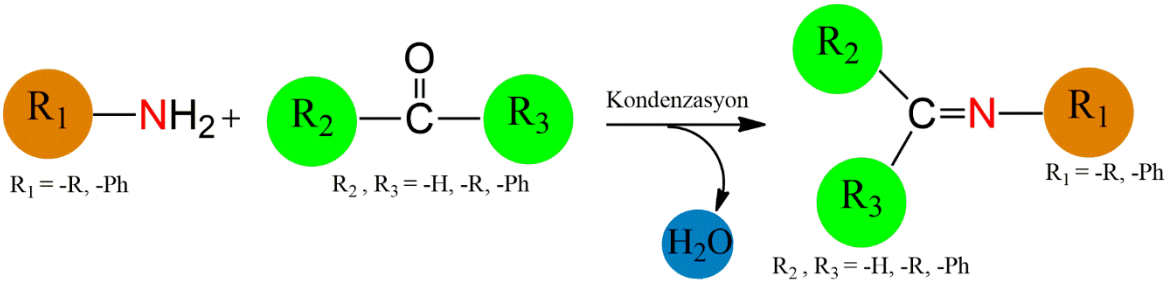
Kondenzasyon polimerizasyonu birbirinden farklı fonksiyonel gruplar içeren monomerlerin kimyasal reaksiyonu sonucunda küçük ve polar moleküllerin örneğin H_2O, HCl ve NH_3 gibi yan ürünlerin ayrılmasıyla gerçekleşen bir polimerleşme mekanizmasıdır. Bu polimerleşme türü çoğunlukla iki farklı monomerin etkileşimiyle başlar ve her bir monomer en az iki fonksiyonel grup taşır. Fonksiyonel gruplar, tipik olarak -COOH (karboksil), $-NH_2$ (amin) veya -OH (hidroksil) gibi reaktif gruplardır. Kondenzasyon polimerizasyonu yapısal çeşitlilik ve işlevsellik açısından büyük önem taşır ve özellikle poli(amid), poli(ester) ve poli(üretan) gibi endüstriyel olarak yaygın polimerlerin sentezinde kullanılan temel bir mekanizmadır.

Kondenzasyon polimerizasyonunun karakteristik özelliği; reaksiyon sırasında monomerler arasındaki bağların oluşmasıyla birlikte genellikle su veya başka küçük bir molekülün yan ürün olarak açığa çıkmasıdır. Bu durum polimerleşme sürecinin ‘‘basamaklı’’ bir yapıya sahip olmasına yol açar. Çünkü her bir reaksiyon adımı bir monomerin fonksiyonel grubunun diğer monomerin fonksiyonel grubu ile etkileşime girmesi sonucu gerçekleşir.

Kondenzasyon polimerizasyonunda yüksek molekül ağırlıklı polimerlerin elde edilmesi genellikle uzun reaksiyon süreleri gerektirir. Reaksiyon süresi arttıkça, polimerin molekül ağırlığı ve potansiyel dallanma ihtimali artar. Özellikle monomerlerin fonksiyonelliği yani reaktif grup sayısı arttıkça, polimerleşme sırasında daha karmaşık yapılar ve dallanmış polimerler oluşma eğilimi artar. Kondenzasyon polimerizasyonunun herhangi bir aşamasında ortamda farklı molekül ağırlıklarına sahip polimerlerin bir karışımı bulunabilir. Bu durum polimerleşme sürecinin polimer zincirlerinin uzunluğu ve yapısının çeşitlilik gösterdiği geniş bir molekül ağırlık dağılımı yani polidispersite ile sonuçlanmasına yol açar. Molekül ağırlık dağılımı polimerlerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini önemli ölçüde etkiler. Örneğin viskozite, mekanik dayanıklılık ve çözünürlük gibi parametreler molekül ağırlık dağılımının genişliğiyle yakından ilişkilidir (Fakirov, 2019; Saçak, 2002).

1.2. Schiff Bazları

Schiff bazları primer aminlerin aldehit veya keton bileşiklerinin karbonil gruplarıyla gerçekleştirdiği kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan azometin (-HC=N-) fonksiyonel grubunu içeren organik yapılardır (Kajal vd, 2013). Şekil 2 ’de de görüldüğü üzere yapısal olarak Schiff bazları aldehit veya ketonların azot analoğudur. Karbonil grubunun (-C=O) yerine imin veya azometin grubu (-HC=N) bulunmaktadır (Abu-Dief vd, 2015).



Şekil 2. Schiff bazı oluşumunun genel şeması

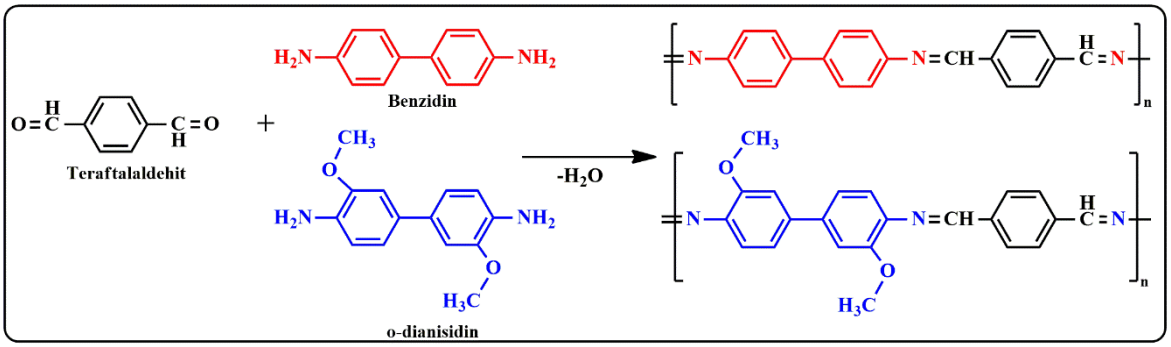
(Sonawane vd, 2023).

Schiff bazlarının sentezi aldehit veya keton bileşiklerinin primer aminlerle kondenzasyonu sonucu oluşan tersinir bir süreçtir. Bu reaksiyon genellikle asit veya baz katalizi altında ya da ısıtma yoluyla gerçekleştirilir. Reaksiyon dengesinin iminin oluşumu yönünde ilerlemesini sağlamak amacıyla oluşan suyun uzaklaştırılması ya da ürünün reaksiyon ortamından ayrılması gibi yöntemler tercih edilir. Ancak Schiff bazları sulu ve asidik veya bazik şartlar altında hidrolize uğrayarak başlangıç bileşenleri olan aldehit/keton ve amin yapılarına yeniden dönüşebilir (Raju vd, 2022).

Schiff bazları boya ve pigmentler, katalizörler, organik sentez ara maddeleri ve polimer stabilizatörleri gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır (Boulechfar vd, 2023). Bu bileşikler farklı oksidasyon durumlarındaki metal iyonlarını stabilize edebilme yetenekleri, geniş katalitik ve endüstriyel uygulama alanları ve çeşitli biyolojik aktiviteleri nedeniyle büyük öneme sahiptirler. Bu bileşiklerin metal iyonları ile kararlı kompleksler oluşturabilmesi yapılarındaki azometin grubu (-N=CH-) üzerindeki azot atomunun sahip olduğu serbest elektron çifti ile koordinasyon bağları oluşturmasından kaynaklanmaktadır. Azometin bağları yüksek düzlemsellikleri ve etkin tautomerizm özellikleri sayesinde metal iyonlarını kapsülleyebilme özelliğine sahiptir. Bu özellikler sayesinde elde edilen kararlı metal kompleksleri biyoinorganik kimya, supramoleküler kimya ve moleküler manyetizma gibi alanlarda önemli uygulamalara sahiptir. Ayrıca Schiff bazı yapısındaki imin komplekslerinin antitümör, antiviral, antifungal ve antibakteriyel gibi geniş bir biyolojik etki yelpazesine sahip olduğu bilinmektedir (El-Sonbati vd, 2019; Manvatkar vd, 2023).

1.3. Poli(azometin)ler

Poli(azometin)ler, poli(iminler) veya polimerik Schiff bazları olarak da adlandırılan bu bileşikler ilk defa 1923 yılında Adams ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Bu sentez Şekil 3'te gösterildiği üzere teraftalaldehit ile o-dianisidin ve benzidin arasındaki kondenzasyon reaksiyonundan gerçekleşmiştir. Bu çalışmayla birlikte tamamen yeni bir polimer sınıfı ortaya çıkmıştır (Adams, 1923).



Şekil 3. Benzidin ve o-dianisidinin tereftaldehit ile polikondenzasyon reaksiyonundan poli(azometin) sentezi.

Poli(azometin)ler mono veya multifonksiyonel aminler ile aldehitler arasında gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonu sonucu R-HC=N-R sekonder aldimin birimlerinin oluşmasıyla elde edilen bileşiklerdir. Oluşan imin bağı (-HC=N-R) vinilen bağı (-CH=CH-) ile izoelektronik karaktere sahiptir. Bu izoelektronik yapı sayesinde aromatik gruplarla birlikte kullanıldığında konjuge bir sistemin oluşumu mümkündür (Nitschke vd, 2021).

Yapısında azometin grupları (-HC=N-) bulunduran poli(azometin)ler, karbon-azot çift bağının varlığı sayesinde üstün fiziksel ve kimyasal özellikler gösterirler. Bu özellik onları karbon-karbon çift bağları içeren polimerlerden ayıran temel faktörlerden biridir (Choi vd, 2020). Poli(azometin)ler protonlanabilme kapasiteleri ve metallerle koordinasyon kompleksleri oluşturabilme yetenekleri sayesinde elektronik, optoelektronik ve fotonik uygulamalarda dikkat çekici bir potansiyele sahiptir. Yüksek termal kararlılık, metal şelatlama yeteneği, mekanik dayanıklılık, sıvı kristal özellikler, yarı iletkenlik ve gelişmiş optoelektronik özellikler bu polimer sınıfına olan ilgiyi arttırmaktadır. Bu özellikler

nedeniyle poli(azometin)ler kompozitler, grafit bazlı yapılar, epoksi oligomerler, fotorezistler ve blok kopolimerlerin sentezinde kullanılmaktadır (Hafeez vd, 2017). Konjuge poli(azometin)ler ayrıca floresans özellikler göstererek kimyasal sensörler, fotolüminesans cihazlar ve ışık yayan diyotlar gibi alanlarda da uygulama bulmaktadır (Qureshi vd, 2018). Dialdehitler ile diaminlerin kondenzasyon reaksiyonları aracılığıyla geleneksel sentetik bir yaklaşımla sentezlenen poli(azometin)lerin zincirler arası güçlü etkileşimler nedeniyle çoğu organik çözücüde çözünürlükleri sınırlıdır. Büyüyen makromoleküler poli(azometin) zincirleri polikondenzasyon reaksiyonu sırasında çözeltiden çöker. Sonuç olarak yüksek moleküler ağırlıklı polimerlerin geleneksel sentetik yolla elde edilmesi oldukça zordur. Ayrıca poli(azometin)lerin yüksek erime sıcaklıkları bu polimerlerin diğer geleneksel termal işleme teknikleriyle işlenmesini kısıtlamaktadır (Kobzar vd, 2016).

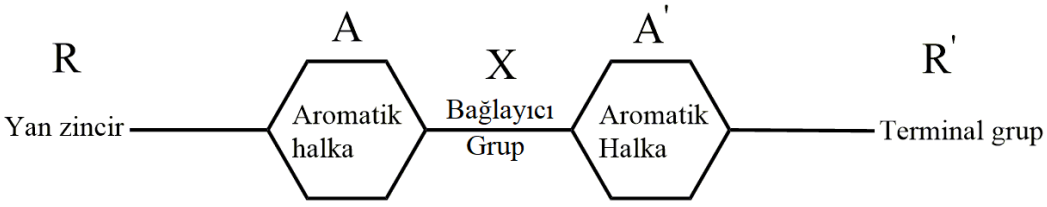
Yukarıda belirtilen sorunun çözümüne yönelik olası yaklaşımlardan biri, azometin grubu içeren bis-diol ve bis-fenol bileşiklerin kullanıldığı alternatif sentez yöntemleriyle poli(azometin)lerin elde edilmesidir. Bu yöntemler sentez süreçlerinin basit olması ve çözünür polimer malzemelerin elde edilmesine olanak tanıması açısından avantaj sağlamaktadır. Bu bağlamda alternatif sentez stratejileri kullanılarak poli(azometin-eter)ler (PAME)'ler, poli(azometin-üretan)lar ve poli(azometin-imid)ler gibi çeşitli poli(azometin) türevleri sentezlenmiştir (Kobzar vd, 2016).

Doğrusal veya dallanmış poli(azometin)lerin sentezi reaksiyona giren monomerlerin çok işlevliliğinin değiştirilmesi yoluyla kolaylıkla gerçekleştirilebilmektedir (Deng vd, 2012). Bu yöntem poli(azometin)lerin yapısal çeşitliliğini ve özelliklerini kontrol etme konusunda önemli bir strateji sunmaktadır. Genel olarak bir polimerin ana zincirinde alkil zincirleri ve izomerik birimlerin bulunmasının polimere daha yüksek segmental hareketlilik kazandırdığı ve böylece aynı anda çözünürlüğünü arttırıp camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü kabul edilmektedir. Ek olarak poli(azometin)lerin özellikle poli(azometin-eter)lerin polimer zincirlerine alifatik gruplar ve esnek eter bağlarının dahil edilmesi bu tür makromoleküler bileşiklere sıvı kristal (LC) özellik kazandırmaktadır (Kobzar vd, 2016).

1.3.1. Sıvı Kristalin Poli(azometin)ler

Sıvı kristal sistemleri moleküler düzeyde hem katı kristal fazına özgü yönelimsel ve konumsal düzeni koruyan, hem de sıvı fazının karakteristik akışkanlık özelliğini sergileyen mezofazlar olarak tanımlanmaktadır. Bu çift karakterli özellikleri sayesinde sıvı kristaller ısı, manyetik alan ve elektrik alanı gibi dış uyarıcılara karşı anizotropik yanıt verebilmektedir. Bu özellikleri moleküler düzenin kontrol edilmesinin gerekli olduğu ileri teknolojik uygulamalarda geniş bir kullanım alanı bulmalarını sağlar. Moleküler düzeyde hem düzenli hem de akışkan yapıya sahip olan sıvı kristaller, elektrik ve optik alanlara karşı gösterdikleri anizotropik tepkiler sayesinde başta sıvı kristal ekran (LCD) teknolojisi olmak üzere birçok optoelektronik uygulamada yaygın olarak kullanılmaktadır (Yang vd, 2006; Lin vd 2019).

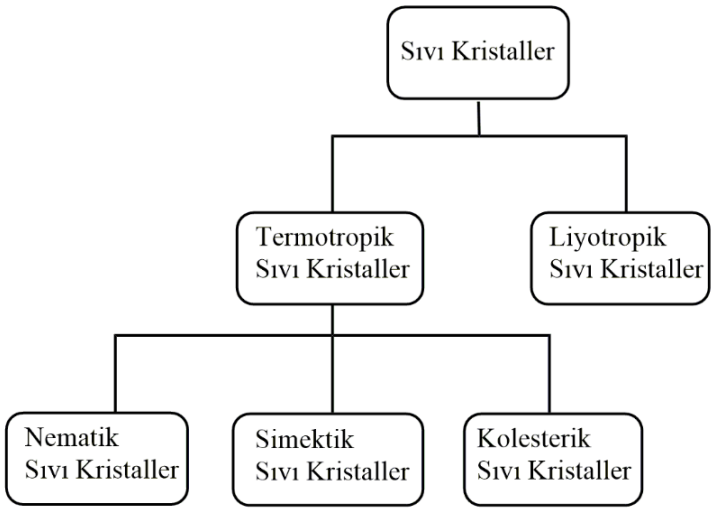
Sıvı kristallerin genel moleküler yapısı Şekil 4'te verilmiştir. Yapıda A ve A' ile gösterilen aromatik halkalar; sikloheksan, trifenil veya bifenil gibi yapılardan oluşmaktadır. Bu aromatik halkaların uzunluğu sıvı kristallerin erime noktaları üzerinde doğrudan etkilidir. R ile gösterilen yan zincirler; alkil, alkoksi ve alkenil grubu bileşikleri içermekte olup, sıvı kristal fazlarının geçiş sıcaklıklarını belirgin şekilde etkiler. R' ile belirtilen terminal gruplar örneğin alkil, alkoksi, siyano ve nitro gibi birimler sıvı kristal moleküllerinin optik özellikleri ve eşik voltajları üzerinde rol oynar. X ile ifade edilen bağlayıcı grup ise genellikle etilen ester gibi yapılar içerir ve faz geçiş sıcaklığı ile çift kırılma gibi optik özellikler üzerinde belirleyici bir etkiye sahiptir (Özükanar, 2024).



Şekil 4. Bir sıvı kristal molekülünün genel yapısı.

Sıvı kristal faza sahip maddelerin moleküler yapıları incelendiğinde bu maddelerin çubuksu, disk, kübik kristal gibi farklı morfolojilere sahip oldukları görülmektedir. Ayrıca sıvı kristaller metal içerip içermemelerine, monomerik veya polimerik yapıda olmalarına ve

amfifilik özellik taşıyıp taşımamalarına göre de sınıflandırılabilmektedir. Bununla birlikte sıvı kristallerin en yaygın sınıflandırma yöntemi katı hal düzeninin bozulma prensibi temel alınarak yapılmaktadır. Şekil 5'te bu sınıflandırmaya ilişkin şematik bir gösterim sunuldu. Bu sınıflandırmaya göre sıvı kristaller temel olarak termotropik ve liyotropik sıvı kristaller olmak üzere iki ana gruba ayrılmaktadır (Smaisim vd, 2023).



Şekil 5. Sıvı kristallerin sınıflandırılması.

Termotropik sıvı kristaller sıcaklık değişimlerine bağlı olarak mezofaz oluşturan materyallerdir. Moleküllerin sıcaklığa bağlı olarak belirli bir düzende kendiliğinden hizalanması bu sistemlerin sıvı ile kristal arasında bir ara faz yapısı sergilemesine neden olur. Termotropik sıvı kristaller moleküler düzenlenme biçimlerine göre nematik**,** simektik ve kolesterik fazlar olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar. Termotropik sıvı kristallerin yapısı genellikle çubuksu veya disk şeklindeki moleküllerden oluşmaktadır. Sıcaklık değişimi ile moleküller arası etkileşimlerin düzenlenmesi bu fazların oluşumunda kritik bir rol oynamaktadır (Bisoyi vd, 2022).

Liyotropik sıvı kristaller iki veya daha fazla organik bileşiğin bir araya getirilmesiyle oluşan uzun zincirli moleküllerden meydana gelmektedir. Bu yapılarda ara fazların (mezofazların) oluşumu hem sistem sıcaklığına hem de kullanılan organik bileşiklerin konsantrasyonuna bağlı olarak değişiklik gösterir. Bu parametreler sıvı kristal fazlarının yapısını, dizilimini ve termodinamik kararlılığını doğrudan etkileyen temel faktörler arasında yer almaktadır (Dierking vd, 2017).

Poli(azometin)ler sahip oldukları sin-anti izomerizmi**,** nonlineer optik aktivite**,** metal şelatları oluşturma kapasiteleri, elektrofilik supramoleküler etkileşimlere katılabilmeleri, lif oluşturma yetenekleri, yüksek termal stabiliteleri ve yarı iletken özellikleri nedeniyle hem temel araştırmalarda hem de çeşitli uygulama alanlarında önemli bir yer tutmaktadır. Termotropik sıvı kristal içeren poli(azometin)ler bilgi depolama sistemleri, nonlineer optik uygulamalar**,** kimyasal dirence ve iyi termal kararlılığa sahip filmler gibi alanlarda potansiyel kullanımları nedeniyle yoğun ilgi görmektedir. Bununla birlikte yüksek performanslı lif oluşturabilmeleri ve metal şelatlama yetenekleri, bu malzemelerin optoelektronik uygulamalarda değerlendirilmesine imkan sağlamaktadır (Hussein vd, 2012).

Sıvı kristal polimerlerin sentezinde mezojen gruplar ile esnek ara zincir içeren yapıların elde edilmesine yönelik iki temel yaklaşım bulunmaktadır. Bunlardan ilki sıvı kristal özellik göstermeyen polimerin kimyasal modifikasyonla sıvı kristal özellik kazanacak şekle dönüştürülmesidir. İkinci yaklaşım ise uygun yapıda seçilen monomerlerin doğrudan polimerleştirilmesi yoluyla sıvı kristal polimerlerin sentezlenmesidir. Bu yaklaşımlar polimer ana zincirine mezojen grupların dahil edilmesiyle sıvı kristal fazların elde edilmesini sağlar. Birinci yaklaşım**,** esnek ara zincirli monomerin tek bir monomer ünitesiyle polikondenzasyonu ile karakterize edilir. Bu yöntemde esnek ara zincir, mezojen grupların düzenli bir şekilde hizalanmasını sağlar. İkinci yaklaşım ise tipik rijit mezojen gruplar içermeyen iki farklı monomerin polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda mezojen birimlerinin oluşumuna dayanır. Bu yöntemde sıvı kristal fazların oluşumu, polimerizasyon sırasında gerçekleşen moleküler düzenlenme ile sağlanır (Hussein vd, 2012).

1.3.2. Poli(azometin-eter)ler

Poli(azometin-eter)ler yapılarında eter bağları bulunan dialdehit veya diamin bileşiklerinin reaksiyona girmesiyle kolaylıkla sentezlenebilen polimerlerdir. İlk poli(azometin-eter) örnekleri benzidin ile 4,4'-diformil-α,ω-difenoksi-dekan bileşiklerinin reaksiyonu sonucu elde edilmiştir. Ariliden polimerlerinin sıvı kristal özelliklerini araştırmak amacıyla ana zincirinde siklohekzanon ve siklopentanon birimleri içeren poli(azometin-eter)lerin sentezlendiği ve bu polimerlerin sıvı kristal davranışlarının incelendiği çalışmalar literatürde yer almaktadır (Aly vd, 2003). Termotropik sıvı kristal

özellik gösteren poli(azometin-eter)ler yüksek termal kararlılıkları ve kimyasal dirençleri gibi üstün özellikleri nedeniyle yoğun olarak araştırılmaktadır (Kannan vd, 2004).

Poli(azometin)ler çoğu yaygın organik çözücüde sınırlı çözünürlükleri nedeniyle önemli bir dezavantaj göstermektedir. Ayrıca bu polimerlerin yüksek erime sıcaklıkları ve düşük çözünürlükleri, onları geleneksel işleme yöntemleri açısından elverişsiz kılmaktadır. Bu fiziksel özellikler poli(azometin)lerin endüstriyel uygulamalarını sınırlamakta ve daha verimli işlenebilir formların geliştirilmesini gerekli kılmaktadır. Bu doğrultuda çözünürlüğü ve eriyebilirliği arttırılmış poli(azometin)lerin sentezine yönelik çeşitli stratejiler geliştirilmiştir. Bu stratejiler arasında ana zincirdeki aromatik halkalar arasına esnek bağlayıcıların eklenmesi, yan gruplar olarak aromatik veya alkil substitüentlerinin polimere eklenmesi, polimer zincirine metil grubunun yerleştirilmesi ve yapısal düzensizliklerin eklenmesi sayılabilir. Genel olarak polimerin ana zincirine alkil grubu ve eter bağlarının eklenmesinin polimere segmental hareketlilik kazandırdığı ve bu sayede çözünürlüğü arttığı ve camsı geçiş sıcaklığını düşürdüğü kabul edilmektedir (Ankushrao vd, 2017).

1.4. Polimerlerin Yapı ve Özelliklerinin Belirlenmesinde Kullanılan Teknikler

Polimerlerin yapısal, termal, mekanik ve optik özelliklerinin belirlenmesi uygulama alanlarının genişletilmesi ve malzeme performansının optimize edilmesi açısından kritik bir öneme sahiptir. Bu nedenle çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılarak polimerlerin fiziksel ve kimyasal özellikleri detaylı bir şekilde incelenmektedir. Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) ve UV-Vis spektroskopisi gibi yöntemler polimerlerin kimyasal yapılarını incelerken; Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) gibi teknikler termal davranışlarını değerlendirmek için kullanılmaktadır.

Fourier dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi (FT-IR), moleküllerin karakteristik titreşim frekanslarına karşılık gelen elektromanyetik ışınımı absorplaması esasına dayanan bir analitik tekniktir. Moleküler titreşimler kimyasal bağların gerilme, bükülme ve deformasyon hareketlerinden kaynaklanır ve bu titreşimlerin frekansları molekülün kimyasal yapısındaki fonksiyonel gruplara özgüdür. Bu nedenle FT-IR spektroskopisi

özellikle fonksiyonel grupların tanımlanması ve organik-inorganik moleküllerin yapısal karakterizasyonunda yaygın olarak kullanılmaktadır (Danielsen vd 2021).

Nükleer manyetik rezonans (NMR) spektroskopisi kimya ve malzeme biliminin çeşitli alt disiplinlerinde yaygın olarak kullanılan güçlü bir analitik tekniktir. Bu yöntem, belirli bir dış manyetik alanda bulunan çekirdeklerin radyo dalgaları ile uyarılması ve bu uyarılma sonucu elde edilen rezonans frekanslarının incelenmesi esasına dayanır. Tipik bir NMR spektrumu farklı kimyasal çevrelerde bulunan çekirdeklerin kimyasal kaymalarına karşılık gelen sinyaller içerir. Bu özellik sayesinde NMR spektroskopisi moleküllerin yapı tayini, izomer ayrımı ve dinamik süreçlerin incelenmesi gibi çeşitli uygulama alanlarında kritik bir rol oynamaktadır (Saldívar-Guerra ve Vivaldo Lima, 2013; Danielsen vd 2021).

Ultraviyole-görünür (UV-Vis) spektroskopisi, moleküllerin ultraviyole (200-400 nm) ve görünür (400-800 nm) bölgedeki elektromanyetik ışınımı absorplama özelliklerine dayanan bir analitik tekniktir. Bu yöntem özellikle konjuge sistemler içeren organik ve inorganik bileşiklerdeki $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$ elektronik geçişleri incelemek için kullanılmaktadır. UV-Vis spektroskopisi, Lambert-Beer yasası temelinde çalışmakta olup çözelti içindeki analitlerin konsantrasyonunun kantitatif olarak belirlenmesini mümkün kılar. Ayrıca bağ yapıları, elektron geçişleri ve kompleks oluşumları hakkında da önemli bilgiler sağlamaktadır (Hollas, 2004).

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC), malzemelerin ısıl özelliklerini incelemek amacıyla yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. DSC, bir örneğin sıcaklık değişimine karşı gösterdiği ısıl tepkiyi ölçer ve örnek ile referans arasındaki entalpi değişimini belirler. Bu teknik, özellikle faz geçişleri, erime noktası, camsı geçiş sıcaklığı ve kristalleşme gibi termal olayları incelemede kullanılır. DSC genellikle sıvıların, katıların ve filmlerin ısıl özelliklerini değerlendirirken, malzemelerin endüstriyel uygulamalarda sıcaklığa karşı nasıl davranacaklarına dair bilgi vermektedir (Ebnesajjad, 2014).

Termogravimetrik Analiz (TGA), bir malzemenin sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak kütle değişimini ölçen termal analiz tekniklerinden biridir. Bu yöntem genellikle polimerler, kompozitler, seramikler ve diğer malzemelerin termal stabilitesini, bozunma mekanizmalarını ve bileşimini belirlemek amacıyla kullanılır. TGA ölçümleri genellikle azot veya hava atmosferinde belirli bir sıcaklık aralığında gerçekleştirilir ve kütle kaybı, malzemenin uçuculuk özellikleri, yanma davranışı ve inorganik kalıntı miktarı hakkında bilgi sağlar. TGA ayrıca polimerlerin dolgu maddeleri ve katkı maddeleri ile etkileşimlerini incelemek için de yaygın olarak kullanılmaktadır (Ebnesajjad, 2014; Mudalige vd 2014).

Dinamik Mekanik Analiz (DMA), polimerlerin belli bir frekansta uygulanan kuvvete ve sıcaklığa bağlı olarak mekanik özelliklerinin belirlenmesini sağlar. DMA, bir malzemenin mekanik özelliklerini belirlemek için kullanılan termomekanik bir tekniktir. Uygulanan periyodik bir stres altında malzemenin viskoelastik davranışı incelenir ve bu sayede enerji depolama modülü (E), enerji kayıp modülü (E$^{'}$) ve tanjant δ gibi önemli parametreler elde edilir (Menard, 2008).

Fotolüminesans (PL), bir malzemenin ışığı soğurduktan sonra yayımladığı ışığı ifade eder. PL spektroskopisi, malzemelerin elektronik yapılarını, enerji bant boşluklarını ve kusur durumlarını incelemek için güçlü bir tekniktir. Bir malzeme üzerine uygun enerjili bir foton (genellikle UV veya görünür bölge) gönderildiğinde, elektronlar uyarılarak daha yüksek bir enerji seviyesine çıkar. Elektronlar temel seviyeye geri dönerken ışık yayılımı (emisyon) gerçekleşir. PL ölçümlerinde genellikle uyarma spektrumu ve emisyon spektrumu elde edilmektedir (Lakowicz, 2006).

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), numune yüzeyinin yüksek çözünürlüklü görüntülerini elde etmek için elektron demeti kullanan bir mikroskop türüdür. Elektronlar, numune yüzeyine odaklanarak yüzey topografyası ve bileşimi hakkında detaylı bilgi sağlamaktadır (Sadik vd, 2014). Numunelerin kimyasal bileşimlerinin ve kimyasal yapılarının belirlenmesinde, EDX (Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi) ile birlikte

kullanılarak tamamlayıcı veriler elde edilmesini sağlar. Bu teknik, özellikle numunedeki elementlerin tespiti ve analizinde yaygın olarak tercih edilmektedir (Ebnesajjad, 2014).

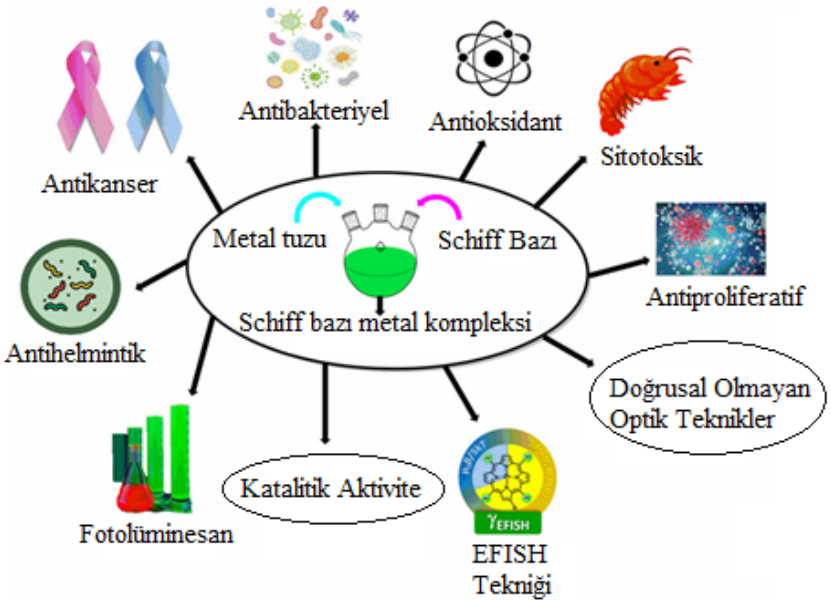
X-ışını kırınımı (X-RD), kristal yapıya sahip malzemelerin detaylı yapısal analizinde yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Bu yöntemle malzemelerin kristal yapıları, tane boyutları, faz bileşimleri, kristallik dereceleri, iç gerinim durumları ve kristal kusurları gibi birçok yapısal parametre hakkında bilgi edinilebilir. Polimerik malzemelerde ise zincir yapılarındaki düzenlilik veya amorfluk düzeyi, XRD desenlerinde gözlemlenen yansıma piklerinin yoğunluğu, şekli ve konumundaki değişiklikler aracılığıyla değerlendirilmektedir (Bunaciu vd, 2015).

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC), polimerlerin molekül ağırlık dağılımını belirlemek amacıyla yaygın olarak kullanılan bir ayırma tekniğidir. GPC, polimer zincirlerinin çözeltideki hidrodinamik hacimlerine göre ayrılmasına dayanır. Bu teknikte büyük moleküller kolon içerisindeki kolon dolgu maddesinin porlarına daha az girerken daha küçük moleküller onun porlarına daha fazla nüfuz ettiğinden, büyük moleküller ayırma kolonu boyunca daha kısa sürede elüe olur. GPC analizi sonucunda ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w), sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) ve polidispersite indeksi (PDI) gibi önemli parametreler elde edilir (Saçak, 2002).

İKİNCİ BÖLÜM
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazları ve Poli(azometin)ler: Sentez, Karakterizasyon ve Uygulama Alanları

Schiff bazları yüksek koordinasyon yetenekleri ve özgün antibakteriyel özellikleri ile dikkat çeken bileşiklerdir. Ayrıca belirli antikanser etkiler göstermeleri ve çeşitli fizyolojik aktivitelere sahip olmaları nedeniyle biyomedikal alanda da önemli bir potansiyele sahiptirler. Bunun yanı sıra uyarılmış durumdaki molekül içi proton transferi (ESIPT) mekanizması ile fotokromik ve termokromik süreçler aracılığıyla üstün fotofiziksel özellikler göstermektedirler. Bu bileşiklerin çeşitli oksidatif ve redüktif koşullara karşı gösterdikleri yüksek kimyasal kararlılık ile yapısal esneklikleri, onları farklı endüstriyel ve bilimsel alanlarda geniş bir uygulama potansiyeline sahip kılmaktadır (Sun vd, 2023 ; Sonawane vd, 2023). Schiff bazları ve metal komplekslerinin yaygın olarak kullanıldığı başlıca uygulama alanları Şekil 6'da özetlenmiştir.



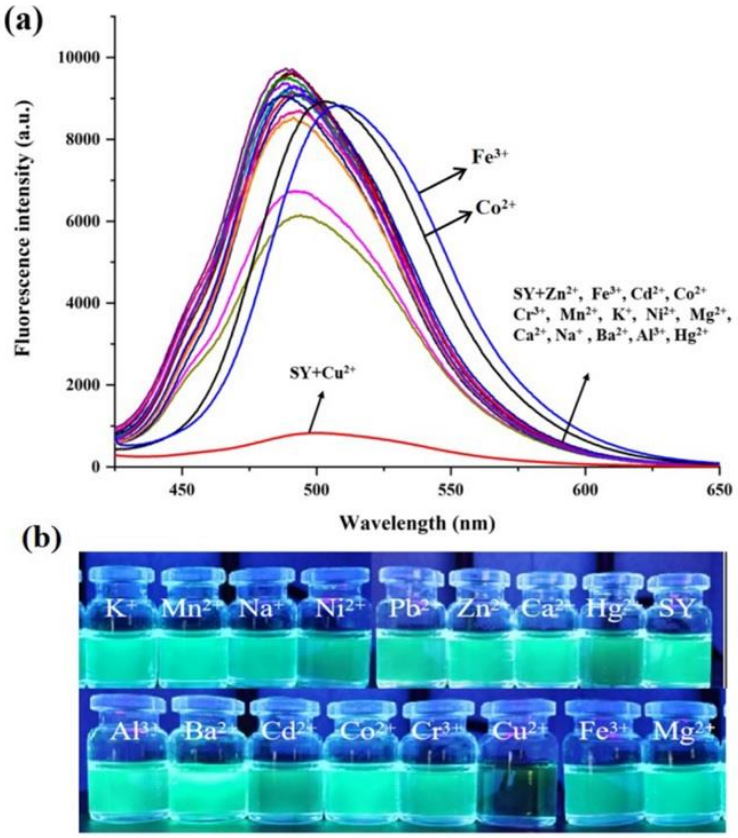
Şekil 6. Schiff bazı komplekslerinin başlıca uygulamalarının şematik gösterimi *(Kanwal vd, 2022).*

Deghadi ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen bir çalışmada 4,4-oksidianilin ile 2-asetilpridinin reaksiyonu sonucunda 4-(4-aminofenoksi)-N-(1-(pirin-2-yl)etiliden)anilin Schiff bazı ligandı sentezlenmiş ve bu ligand ile Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) ve Cd(II) metal kompleksleri hazırlanmıştır. Tüm komplekslerin oktahedral yapıya sahip olduğu belirlenmiş ve Cr(III), Fe(III) ile Ni(II) komplekslerinin elektrolit özellik gösterdiği, diğer komplekslerin ise elektrolit olmadığı gözlenmiştir. Antibakteriyel aktivite testleri sonucunda Fe(III) kompleksi hariç tüm bileşiklerin seçilen bazı bakteri türlerine karşı antibakteriyel aktivite gösterdiği ve özellikle Co(II) kompleksinin en yüksek biyolojik aktiviteye sahip olduğu belirlenmiştir. Ek olarak Schiff bazı 1,0 M HCl ortamında yumuşak çelik için korozyon inhibitörü olarak incelenmiş ve yaklaşık 40 kJ/mol olarak hesaplanan Gibbs serbest enerjisi değeri bu bileşiğin metal yüzeye kendiliğinden ve kimyasal adsorpsiyon yoluyla bağlandığını göstermiştir (Deghadi vd, 2022).

2,2'-(((1E,1'E)-tiyofen-2,5-diylbis(metiliden))bis(azaniliden)difenol Schiff bazı türevleri ile oluşturulan mononükleer oktahedral Ru(III) kompleksleri Moubeen ve çalışma grubu tarafından incelenmiştir. Komplekslerin insan servikal kanser hücreleri (HeLa) ve meme kanseri hücreleri (MCF-7) üzerindeki antiproliferatif aktiviteleri değerlendirilmiştir. Elde edilen biyolojik veriler tüm komplekslerin her iki hücre hattı üzerinde yüksek düzeyde büyüme inhibisyonu sağladığını göstermiştir. Özellikle Ru(III) kompleksi, HeLa hücreleri üzerinde klinikte yaygın olarak kullanılan cisplatine çok yakın bir IC_{50} değeri sergileyerek etkili bir antiproliferatif aktivite göstermiştir. Ayrıca komplekslerin CTDNA ile etkileşimi incelenmiş ve jel elektroforez çalışmaları bu komplekslerin DNA'ya bağlandığını doğrulamıştır (Moubeen vd,2021).

2023 yılında Sun ve arkadaşları salisilaldehit türevi bir Schiff bazı ligandını DMSO/H_2O (v/v=3:2) karışımında ve gerçek su örneklerinde Cu^{+2} iyonları için seçici bir floresan prob olarak tasarlayarak sentezlemişlerdir. Geliştirilen probun Cu^{+2} iyonlarının tespiti için pratik ve görsel olarak izlenebilir yöntem sunduğu belirtilmiştir. Probun tespit limiti 3,98 x 10^{-8} M olarak belirlenmiş olup bu değer Dünya Sağlık Örgütü (WHO) tarafından belirlenen limit değeri (30 μM) ile kıyaslandığında daha düşük olduğu belirtilmiştir. Şekil 7'de farklı metal katyonları eklendikten sonra DMSO/ H_2O (v/v=3:2) ortamında probun

floresans emisyon spektrumları ile 365 nm UV ışığı altında çeşitli metal katyonlarıyla floresans yanıtları gösterilmiştir (Sun vd, 2023).

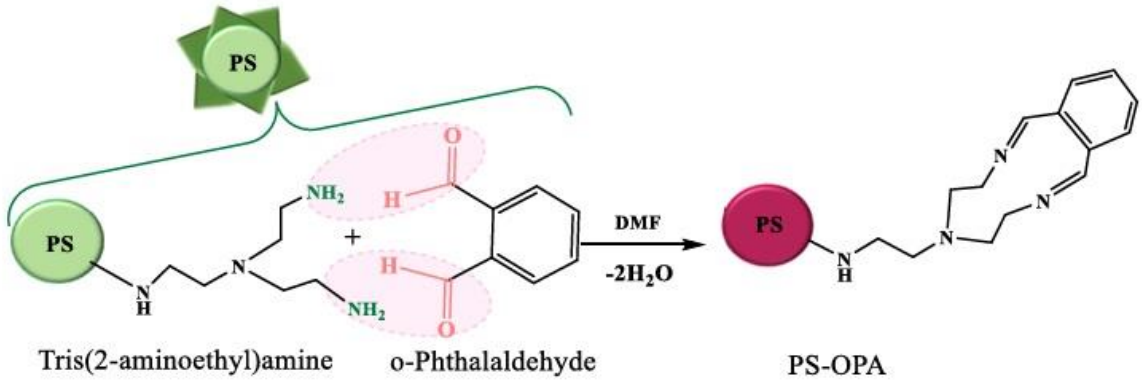


Şekil 7. a) Farklı metal katyonları eklendikten sonra DMSO/H_2O (v/v=3:2) karışımında probun floresans emisyon spektrumları ($\lambda_{ex:\ 395}$ nm). b) 365 nm UV ışığı altında prob ve çeşitli metal katyonları.

Azometin (veya imin) grubu içeren polimerik Schiff bazları, poli(azometin)ler veya poli(imin)ler olarak adlandırılmaktadır. Bu tür polimerik yapılar ve metal komplekslerinin kullanım alanları elektriksel iletkenlik, optik özellik, antimutajenik etki, manyetik özellik, katalitik aktivite ve termal stabilite gibi çeşitli özellikleri nedeniyle oldukça yaygındır. Polimerik Schiff bazları ve kompleksleri atıksu arıtma, gaz kromatografisi, hidrometalurji, güneş enerjisi sistemleri, enzim immobilizasyonu ile pestisitlerin belirlenmesi gibi çeşitli endüstriyel uygulamalarda kullanılmaktadır. Ayrıca yapılarında azometin bağlarının bulunması nedeniyle antivirüs, antifungal, anti-inflamatuar, antioksidan, antikanser,

antialerjik, ateş düşürücü, antimutajenik ve antibakteriyel gibi çeşitli biyolojik aktiviteler göstermektedir. Tüm bu özellikler dikkate alındığında imin bağı içeren yeni polimerik Schiff bazlarının sentezi biyolojik ve farmasötik açıdan giderek daha fazla önem kazanmaktadır. (Ülke vd, 2022).

Ülke ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada Şekil 8'de şematik olarak gösterilen kondenzasyon reaksiyonu aracılığıyla azometin bağı içeren yeni polimerik mikroküreler sentezlenmiş ve potansiyel antimikrobiyal ajanlar olarak değerlendirilmiştir. Sentezlenen mikroküreler çeşitli spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiş ve özellikle *B. cereus, E. aerogenes, P. Aeruginosa* ve *P. vulgaris* suşlarına karşı gösterdikleri antimikrobiyal etkiler incelenmiştir. Elde edilen bulgular polimerik mikrokürelerin bu mikroorganizmalara karşı standart antibiyotiklerle karşılaştırıldığında yüksek inhibisyon etkisi gösterdiğini ortaya koymuştur. Çalışmanın sonucunda bu mikrokürelerin antimikrobiyal ilaç potansiyeline sahip bileşikler olarak değerlendirilebileceği belirtilmiştir. (Ülke vd, 2022).



Şekil 8. Polimerik mikroküre sentezinin şematik gösterimi.

Nitschke ve çalışma grubu tarafından yapılan bir çalışmada π-konjuge azometinlerin kimyasal yapıları ile fizikokimyasal özellikleri arasındaki ilişki optoelektronik uygulamaları açısından incelenmiştir. Bu amaçla sekiz farklı homo-aril grubu, imin bağı aracılığıyla fenilen veya tiyofen birimleriyle birleştirilerek azometin bileşikleri sentezlenip termal, optik ve elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Termal kararlılık ve konjugasyonun en yüksek olduğu bileşiklerin merkezi birim olarak floren, naftalen ve bifenilen içeren azometinler

olduğu belirlenmiştir. Tiyofen birimlerinin eter ve metilen köprüleriyle bağlanmasının floreans özelliklerini arttırdığı, yan grup olarak $–CH_3$ birimlerinin kullanılmasıyla da oksidasyon potansiyellerinin azaldığı rapor edilmiştir (Nitschke vd, 2021).

Baran yaptığı çalışmada toksik nitroarenlerin sulu ortamda zararsız ve faydalı organik bileşiklere indirgenmesi ile Suzuki eşleşme (SC) reaksiyonları aracılığıyla bifenil türevlerinin sentezini amaçlamıştır. Bu doğrultuda yeni bir Schiff bazı polimeri olan poly(2-((furan-2-ilmetilen)amino)-5-nitrofenol) üzerine immobilize edilmiş paladyum nanoparçacıkları içeren hızlı, yüksek verimli, kolay geri kazanılabilir ve yeniden kullanılabilir bir nanokatalizör geliştirmiştir. Gerçekleştirilen testler çözücüsüz ortamda yalnızca %0,006 mol oranında nanokatalizör kullanılarak ve 6 dakika gibi kısa bir sürede, %99'a varan verimlerle bifenil türevleri elde edilmesini sağlamıştır. Ayrıca yapılan tekrar kullanılabilirlik testleri sonucunda nanokatalizörün kolay ve hızlı bir şekilde geri kazanılabilir olduğu ve 6 ve 8 tekrar kullanımdan sonra bile hem SC reaksiyonlarında hem de nitroaren indirgeme reaksiyonlarında katalitik verimde belirgin bir kayıp göstermediğini belirtmiştir (Baran, 2024).

Sengottuvelu ve ekibi naftalen içeren bir dizi azometin diol monomeri sentezlemiş ve bu monomerlerin sulu bazik ortamda, oksidant olarak NaOCl kullanılarak oksidatif polimerizasyonlarını gerçekleştirmişlerdir. Sentezlenen poli(azometin)lerin yüksek termal kararlılık gösterdiği ve termogravimetrik analizde 800 ^oC'de yaklaşık %50 kalıntı miktarı belirlenmiştir. Hesaplanan limit oksijen indeksi (LOI) değerleri ile sentezlenen poli(azometin)lerin düşük yanıcılık özelliği taşıdığını ve yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretiminde potansiyel olarak kullanılabileceklerini belirtmişlerdir (Sengottuvelu vd, 2021).

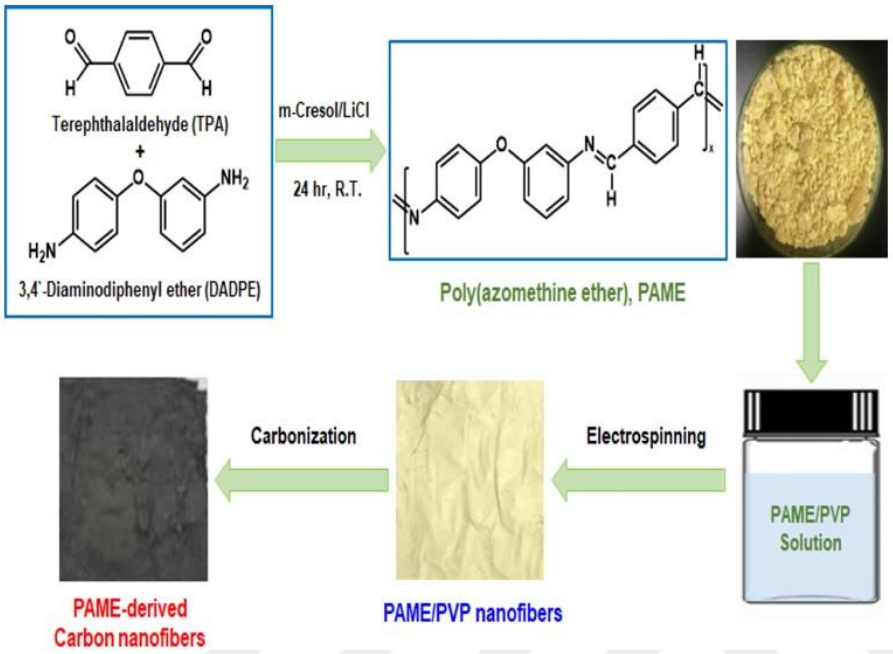
Kaya ve arkadaşları 8-amino-1-naftalen-3,6-disülfonik asit ile 4-hidroksibenzaldehit arasında gerçekleştirdikleri kondenzasyon reaksiyonu yoluyla bir Schiff bazı bileşiği sentezlemiş ve bu bileşiği oksidant olarak H_2O_2 (%35 sulu çözelti) kullanarak alkali ortamda oksidatif polikondenzasyon ile polimerleştirmişlerdir. Ayrıca 8-amino-1-naftalen-3,6-disülfonik asit bileşiği de benzer koşullar altında doğrudan polimerize edilmiştir.

Sentezlenen polimerlerin monomerlerine kıyasla daha düşük optik ve elektrokimyasal bant boşluğu değerlerine sahip olduğu ve bu nedenle yarı iletken malzeme olarak değerlendirilebilecekleri belirtilmiştir. Termal analiz sonuçları polimerlerin 1000 ^{o}C'de yüksek kalıntı bıraktığını ortaya koymuş ve bu özelliklerinin polipropilen (PP) ve polietilen (PE) gibi mühendislik polimerlerinin dayanımını arttırmak amacıyla katkı maddesi olarak kullanılabileceklerini göstermiştir. Ayrıca Schiff bazından türetilen polimerin DMF'de hazırlanan çözeltisinin 300 nm dalga boyu ile uyarıldığında 392 nm dalga boyunda emisyon vererek %13,6 kuantum verimiyle yüksek floresans özellik gösterdiği belirlenmiştir. Bu bulgu ilgili polimerin nano cihaz üretimi ve biyomedikal etiketleme uygulamalarında kullanım potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir (Kaya vd, 2025).

Süper kapasitör özelliklerinin incelenmesi amacıyla Birajdar ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği çalışmada monomer olarak 5-[4-(5-formilfuran-2il)fenil]furan-2-karbaldehit ve çeşitli diaminler kullanılarak oda sıcaklığında kondenzasyon reaksiyonu ile poli(azometin) türevleri sentezlenmiş ve karakterize edilmiştir. PAZ-2 olarak adlandırılan bileşiğin FESEM ve TEM görüntülerine göre nanoçiçek morfolojisinde olduğu ve bu yapının yüksek yüzey alanı ve kolay iyon difüzyonu sayesinde redoks reaksiyonlarının etkinliğini arttırdığı belirtilmiştir. 1M NaOH elektrolit ortamında elektrotların maksimum özgül kapasitans değerinin (C_p) 831 Fg^{-1}, özgül enerji değerinin (SE) 22,9 $Whrkg^{-1}$ ve özgül güç değerinin (SP) 82,87 $kWkg^{-1}$ olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca PAZ-2 bileşiğinin başlangıç performansının %71,65'ini koruyarak uzun döngü stabilitesi açısından da iyi bir stabilite gösterdiği belirtilmiştir (Birajdar vd, 2024).

Choi ve ekibi Şekil 9'da hazırlanışı gösterilen elektrospinning ve karbonizasyon olmak üzere iki aşamalı işlemle sentezlenen poli(azometin-eter) (PAME) türevli karbon nanoliflerin (CNF)'ler mikro yapısını ve elektrokimyasal performansını kendinden destekli ve bağlayıcı içermeyen süper kapasitör elektrot malzemeleri olarak incelemişlerdir. Döngüsel voltametri ve galvanostatik şarj/deşarj testleri PAME türevli CNF'lerin 0,3 A/g akım yoğunluğunda 298 F/g gibi yüksek bir özgül kapasitansa, 3,3–13,9 Wh/kg enerji yoğunluğuna, 37,5–250,0 W/kg güç yoğunluğuna ve 1000 çevrim sonrası %94 kapasite koruma oranına sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle PAME türevli CNF'lerin yüksek elektrokimyasal performans ve operasyonel stabilite gerektiren kendinden destekli

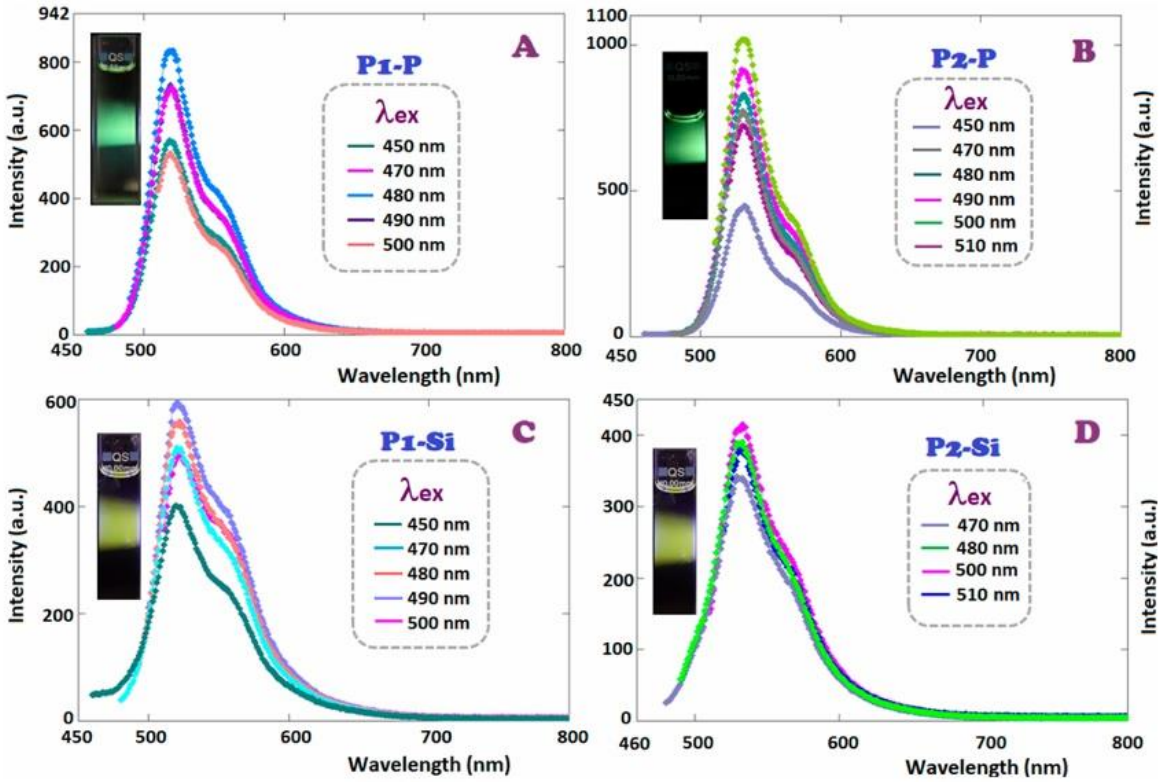
ve bağlayıcı içermeyen süperkapasitör elektrot malzemeleri olarak kullanılabileceği sonucuna varılmıştır (Choi vd, 2020).



Şekil 9. Elektrospinning ve ardından karbonizasyon yoluyla PAME türevi CNF'lerin üretilmesine yönelik şematik prosedür.

Marin ve arkadaşları bir dizi poli(azometin-fenotiyazin) türevi polimerleri fenotiyazin dialdehitinin floren veya polietilen glikol (PEG) içeren diaminlerle gerçekleştirdikleri polikondenzasyon reaksiyonları ile sentezlemiştir. Yapısal analizler floren içeren poli(azometin-fenotiyazin)lerin yarı kristalin özellik gösterdiğini ve yüksek erime noktalarına sahip olduğunu ortaya koymuştur. Buna karşın PEG içeren polimerin yarı esnek yapısı nedeniyle düşük bir erime noktasına sahip olduğu belirlenmiştir. Fenotiyazin vericisinin floren alıcısı ile elektron çekici azometin köprüsü üzerinden bağlanması sonucunda düşük bant aralığına, geniş Stokes kaymasına ve katı halde yüksek kuantum verimine sahip ışıldayan polimerler elde edilmiştir. Bu sonuçlar poli(azometin-fenotiyazin) türevlerinin gelişmiş optoelektronik özellikler sergileyebileceğini ve çeşitli ileri teknoloji uygulamalarda kullanılabilme potansiyeli taşıdığını göstermektedir (Marin vd, 2017).

Kolcu ve arkadaşları tarafından bis-azometin Schiff bazından türetilen, silan ve fosfat birimleri içeren konjuge oligomerleri sentezleyerek özelliklerini incelemiştir. Floresans analizleri sonucunda oligomerlerin mavi ışıkla uyarıldıklarında Şekil 10'da görüldüğü üzere yeşil emisyon verdikleri belirlenmiştir. Optik analizler metoksi grupları içeren oligo(azometin) türevlerinin metil grubu içeren benzerlerine kıyasla spektral olarak kırmızıya kayma gösterdiğini ortaya koymuştur. Ayrıca aynı şartlar altında 3600 saniye boyunca floresans özelliklerinde önemli bir değişim gözlenmemiştir. DMF çözücü ortamında ölçülen floresans kuantum verimi değerleri oligomerlerin moleküler yapısına bağlı olarak %2,8 ile %16,2 arasında değişmektedir. Elde edilen veriler sentezlenen oligomerlerin optik ve elektronik cihazlarda uygulanabilirliğini göstermektedir (Kolcu vd, 2024).



Şekil 10. Fosfat ve silan birimi içeren polimerlerin floresans spektrumları.

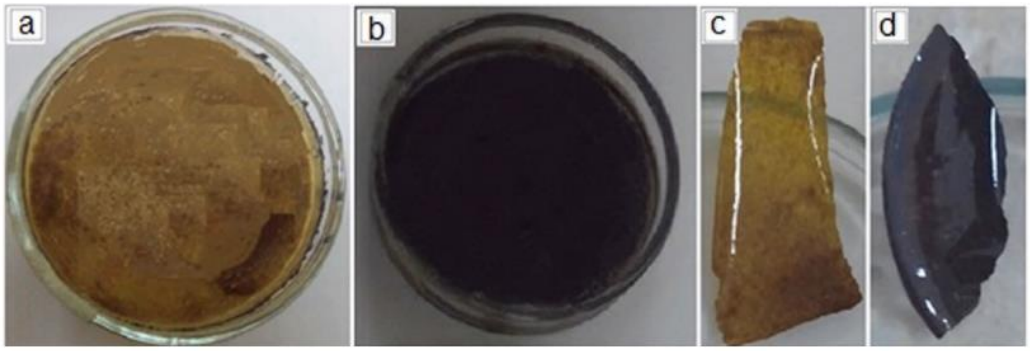
Sıvı kristal özelliklerinin incelenmesi amacıyla Alamro ve arkadaşları tarafından bir seri (E)-3-metoksi-4-[(p-tolilimino)metil]fenil 4-alkiloksibenzoat türevi tasarlanmış ve bu bileşiklerin mezomorfik ile optik özellikleri değerlendirilmiştir. Çalışmada uç gruplarındaki

alkoksi zincir uzunluğu 6 ile 12 karbon atomu arasında değişen üç farklı bileşik sentezlenmiştir. Ayrıca ester grubuna göre meta konumda yer alan bir $–OCH_3$ grubunun merkezi benzen halkasına eklenmiştir. Yapılan karakterizasyonlar sonucunda tüm bileşiklerin geniş bir sıcaklık aralığında yüksek termal kararlılığa sahip nematik mezofaz sergilediği belirlenmiştir. Çalışmada polar kompakt grup olan $–CH_3$'in yerinin değiştirilmesinin nematik faz kararlılığına ve faz geçiş aralığına etkide bulunduğu ortaya konmuştur. I-6 bileşiği için bant enerji aralıkları sırasıyla 1,07 eV ve 2,79 eV olarak hesaplanmış ve bu değerler bileşiğin güneş enerjisi uygulamaları için potansiyel bir aday olduğunu göstermiştir (Alamro vd, 2021).

Qureshi ve grubu sentezledikleri poli-2,2'-hekzametilenbis(oksibenzaldehit)-1,5-naftalendiamin poli(azometin)ini adsorban olarak kullanarak atık su sistemlerinden Ni (II), Cu (II) ve Co (II) iyonlarının giderilmesi için yeni, basit ve etkili bir yöntem geliştirmiştir. Gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda poli(azometin)in atık su örneklerinden sırasıyla %77 oranında Ni (II), %98 oranında Cu (II) ve %72 oranında Co (II) giderimi sağladığı belirlenmiştir. Bu sonuçlar polimerin endüstriyel düzeyde adsorban olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğunu göstermektedir. Floresans analizleri sonucunda poli(azometin)in mor emisyon bandı gösterdiği ve termal kararlılığının 630 ^oC'ye kadar ulaştığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre poli(azometin) bileşiğinin hem floresan özellik gösteren hem de ısıya dayanıklı bir malzeme olarak değerlendirilebileceği sonucuna varılmıştır (Qureshi vd, 2021).

Qureshi ve grubu tarafından yapılan bir diğer çalışmada 1,5-naftalendiamin ve 1,4-fenilendiamin ile dialdehit ve diketon monomerlerinin polikondenzasyonu aracılığıyla naftil halkaları içeren poli(azometin)ler sentezlenmiştir. Monomerlerin ve poli(azometin)lerin floresans emisyonları ölçülüp kuantum verimleri hesaplanmış ve tüm bileşiklerin mor, mavi-yeşil, turuncu ve kırmızı ışık emisyonları ile floresans özellik gösterdiği belirlenmiştir. Kuantum verimleri %0,04-24,3 aralığında hesaplanmıştır. Sentezlenen poli(azometin)lerin poli(vinil klorür) (PVC) ile farklı oranlarda karıştırılmasıyla elde edilen blendlerin ince film oluşturma yetenekleri değerlendirilmiştir. Elde edilen blendlerin fotoğrafları Şekil 11'de gösterilmiştir. Poli(azometin)lerin 400 ^oC'ye kadar termal kararlılık gösterdiği ve bu

özellikleri sayesinde floresan ve ısıya dayanıklı malzemeler olarak uygulanabilecekleri belirtilmiştir (Qureshi vd, 2019).



Şekil 11. Polimer-PVC blendlerin fotoğrafları.

Perwin ve Mazumdar etanol çözücü ortamında salisilaldehitin çeşitli aminlerle reaksiyonu sonucu Schiff baz türevlerinin sentezlenmesini ve daha sonra poli(azometin-ester) türevlerine dönüştürülmesini yeşil ve sürdürülebilir bir yaklaşımla göstermişlerdir. Polimerizasyon sodyum hipoklorit (NaOCl) gibi yeşil bir oksidant kullanılarak sulu ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarıyla gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem önemli sıcaklıklarda termal dayanım sergileyen polimerlerin elde edilmesine imkan sağlamıştır. Araştırmacılar bu çalışmanın temel amacını sürdürülebilir ve çevre dostu malzemelerin geliştirilmesi doğrultusunda yeşil kimya prensiplerinin sentez süreçlerine dahil edilmesi olarak tanımlamış ve sentetik kimya alanında daha sorumlu yaklaşımlara geçişi teşvik etmeyi hedeflemişlerdir (Perwin vd, 2024).

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM
MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde dialdehit monomerlerinin ve poli(azometin-eter) türevlerinin sentezi ve karakterizasyonunda kullanılan materyaller ile uygulanan yöntemler yer almaktadır.

3.1. Materyaller

Dialdehit monomerlerinin sentezinde 4-hidroksibenzaldehit (≥%98, Merck), 3-metoksi-4-hidroksibenzaldehit (≥ %97, Sigma Aldrich), 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit (%98, Alfa Aesar) aldehit bileşikleri ile 2,4-bis(klorometil)mesitilen (%98, Alfa Aesar), 3,5-bis(bromometil)toluen (%98, Alfa Aesar), 1,5-dibromopentan (%97, Alfa Aesar), 2-kloroetil eter (%99, Alfa Aesar) dihalojenür bileşikleri ve baz olarak potasyum karbonat (K_2CO_3, ≥%99 Sigma-Aldrich) kullanıldı. Poli(azometin-eter) bileşiklerinin sentezi için elde edilen dialdehit monomerleri ile o-toludin (≥%95, Sigma Aldrich), o-dianisidin (≥%95, Sigma Aldrich), 4,4'-diamino-2,2'-bifenilsülfonik asit (%85, Sigma Aldrich) diamin bileşikleri ve reaksiyonlarda katalizör olarak p-toluensülfonik asit (pTSA, ≥%98,5, Sigma Aldrich) kullanıldı. Reaksiyonlar N,N-dimetilformamit (DMF, %99) çözücü ortamında gerçekleştirildi ve ürünlerin çöktürülmesi için bidistile saf su (Direct-Q® 3 UV, su saflaştırma sistemi) kullanıldı. Analizlerde ise dimetilsülfoksit (DMSO, %99.9), tetrahidrofuran (THF, Sigma Aldrich), metanol (MeOH, %99,7, Sigma-Aldrich), etanol (Et-OH, %99,8 Sigma-Aldrich), lityumperklorat ($LiClO_4$, ≥%98, Sigma-Aldrich) kimyasalları kullanıldı.

3.2. Dialdehit Monomerlerinin Sentezi

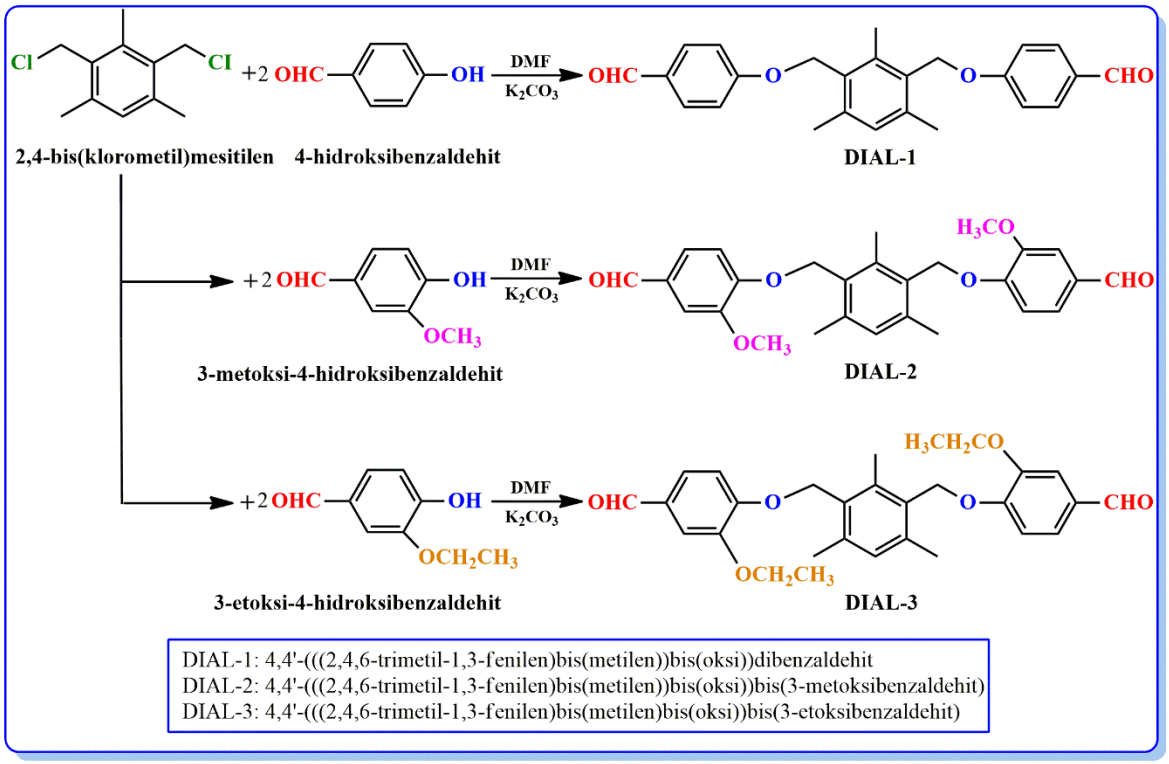
Bu tez çalışması kapsamında ilk aşamada dört farklı gruba ayrılan aromatik ve alifatik köprülü dialdehit monomerleri sentezlendi. Aromatik köprülü dialdehit monomerlerinin sentezinde 2,4-bis(klorometil)mesitilen ve 3,5-bis(bromometil)toluen dihalojenürleri ile üç farklı aldehit türevi (4-hidroksibenzaldehit, 3-metoksi-4-hidroksibenzaldehit, 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit) kullanıldı. Elde edilen bileşiklerde mesitilen birimi içerenler 1. grup, toluen birimi içeren bileşikler ise 2. grup dialdehit

monomerleri olarak adlandırıldı. Alifatik köprülü dialdehit monomerlerinin sentezinde ise aynı hidroksibenzaldehit türevleri ile 1,5-dibrompentan ve 2-kloroetil eter alkil halojenürleri kullanıldı. Burada pentil zinciri içeren monomerler 3. grup, dietil eter zinciri içeren monomerler ise 4. grup dialdehit monomerleri olarak adlandırıldı.

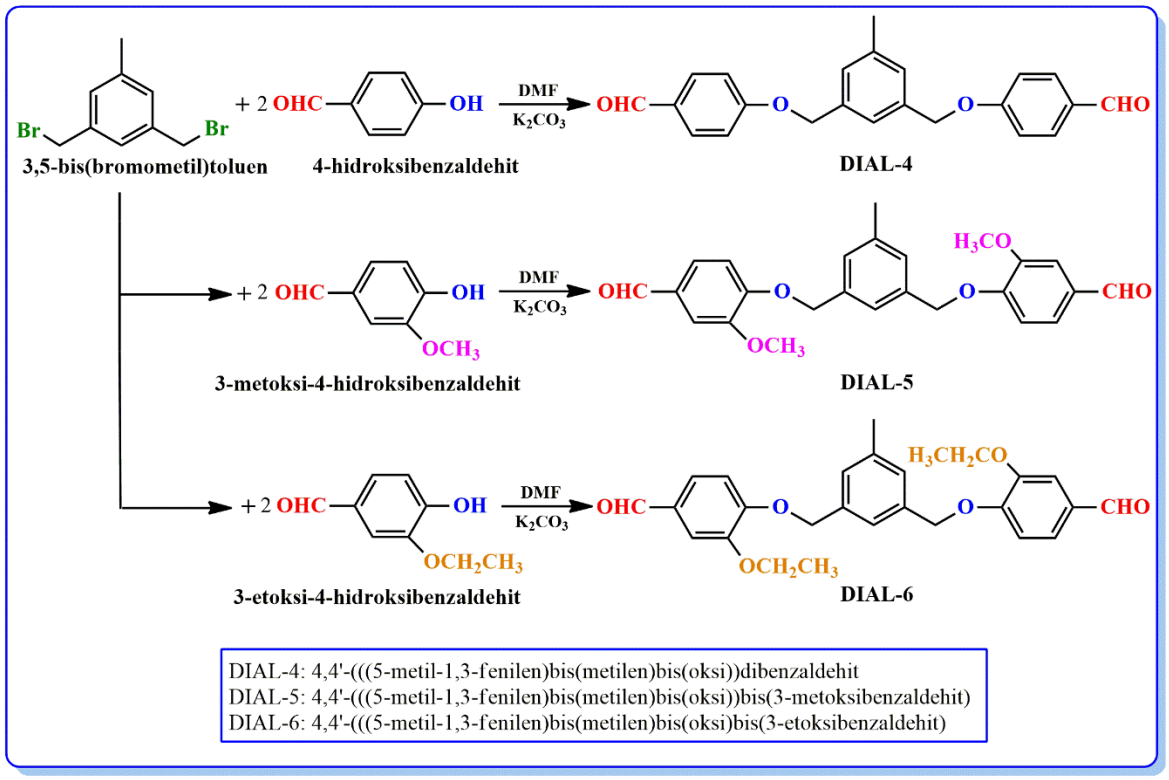
Dialdehit monomerlerinin sentezi literatürde belirtilen yöntem doğrultusunda gerçekleştirildi (Qureshi vd, 2019). Bu amaçla üç ayrı reaksiyon balonuna sırasıyla 1,22 g (10 mmol) 4-hidroksibenzaldehit, 1,52 g (10 mmol) 3-metoksi-4-hidroksibenzaldehit ve 1,66 g (10 mmol) 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit bileşikleri koyularak her biri 20 mL DMF içerisinde çözüldü. Çözeltilere 3,45 g (25 mmol) K_2CO_3 eklendikten sonra argon atmosferi altında 150 ^oC'de 1 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Ardından her karışıma 5'er mmol dihalojenür bileşiğinin 10 mL DMF içerisindeki çözeltisi damla damla ilave edildi ve 150 ^oC'de 5 saat daha geri soğutucu altında kaynatıldı. Oda sıcaklığına kadar soğutulan karışımlar 100 ml buzlu saf su ile çöktürüldü. Elde edilen beyaz çökelekler süzüldü ve K_2CO_3'ın uzaklaştırılması amacıyla üç kez 100 mL saf su ile yıkandı. Kurutma işlemi vakum etüvünde 50 ^oC'de 6 saat süreyle gerçekleştirildi. Son olarak katılar etanol ile yeniden kristallendirilerek saflaştırıldı. Dört farklı dialdehit monomerinin sentezinde aynı prosedür uygulandı.

Aromatik köprülü monomerlerin reaksiyon verimleri 1. gruba ait DIAL-1, DIAL-2 ve DIAL-3 monomerleri için sırasıyla %63, %70, %82 ; 2. gruba ait DIAL-4, DIAL-5 ve DIAL-6 monomerleri için sırasıyla %74, %65, %58 olarak hesaplandı. 1. ve 2. grup dialdehit monomerlerinin sentezine ait reaksiyon şemaları Şekil 12 ve Şekil 13'de gösterildi.

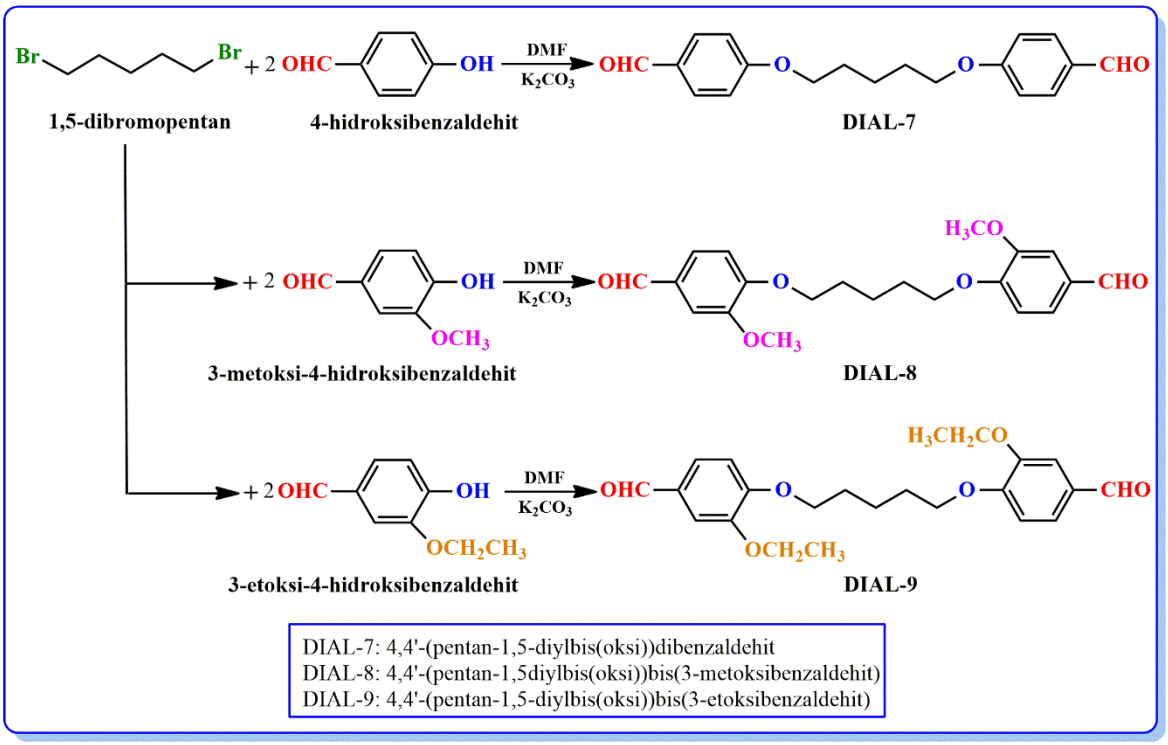
Alifatik köprülü monomerlerin reaksiyon verimleri 3. gruba ait DIAL-7, DIAL-8, DIAL-9 monomerleri için sırasıyla %70, %84, %76 ; 4. gruba ait DIAL-10, DIAL-11 ve DIAL-12 monomerleri için ise sırasıyla %74, %65, %52 olarak hesaplandı. 3. grup ve 4. grup dialdehit monomerlerinin sentezlerine ait reaksiyon şemaları Şekil 14 ve Şekil 15'de gösterildi.



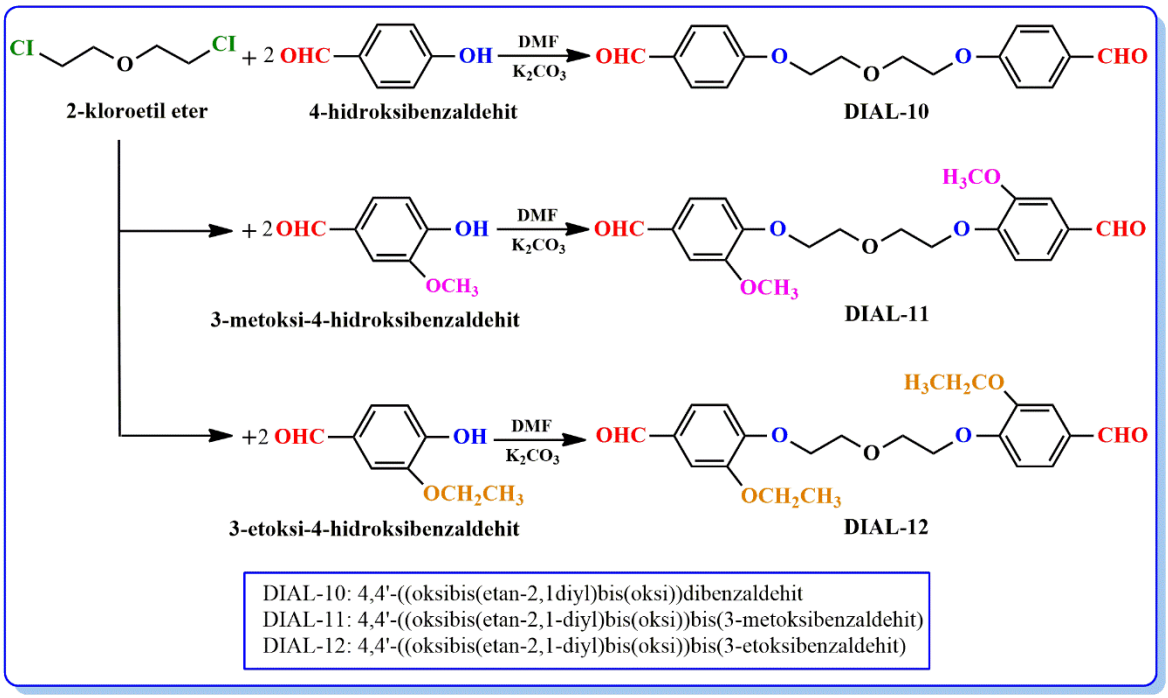
Şekil 12. 1. grup dialdehit monomerlerinin sentez şeması.



Şekil 13. 2. grup dialdehit monomerlerinin sentez şeması.



Şekil 14. 3. grup dialdehit monomerlerinin sentez şeması.



Şekil 15. 4. grup dialdehit monomerlerinin sentez şeması.

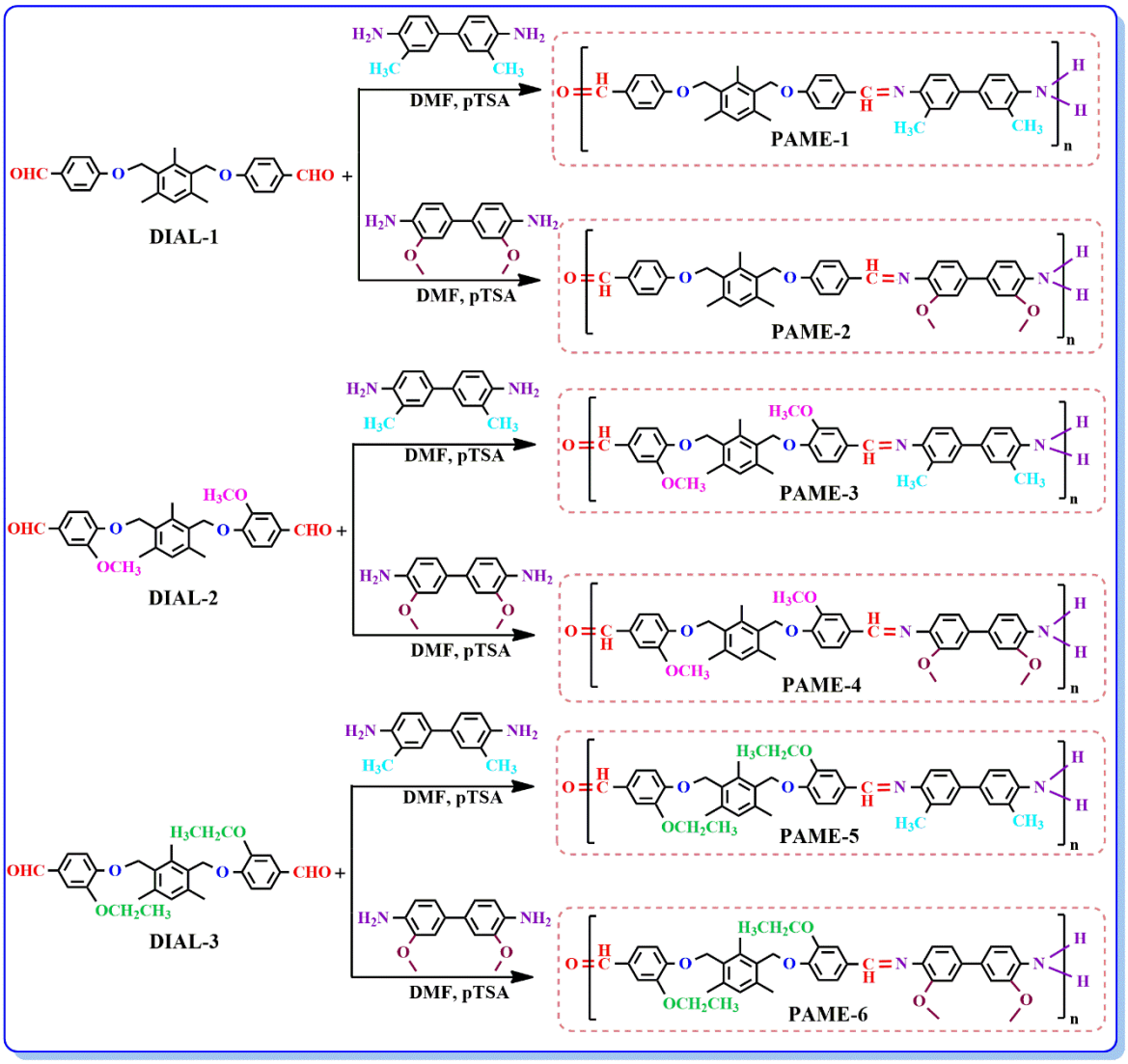
3.3. Dialdehit Monomerlerinin Polimerizasyonu

3.3.1. 1. Grup ve 2. Grup Poli(azometin-eter)lerin Sentezi

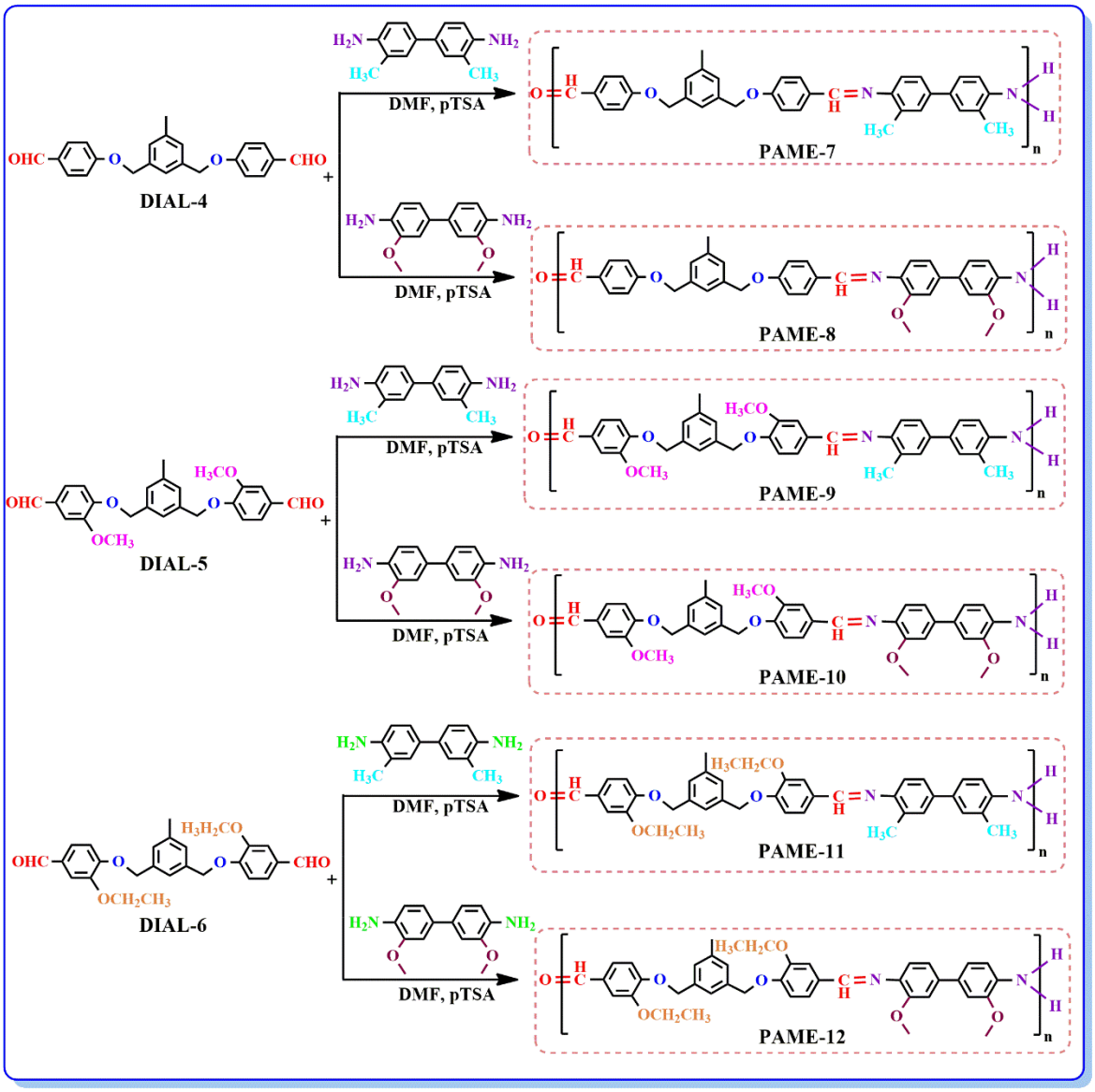
Sentezlenen her bir dialdehit monomeri ile o-tolidin ve o-dianisidin aromatik diamin bileşiklerinin kondenzasyon reaksiyonlarından poli(azometin-eter) türevleri literatürde verilen yönteme göre sentezlendi (Qureshi vd, 2019). Bu amaçla reaksiyon balonlarına aromatik diamin bileşiklerinin her birinden 4 mmol koyularak 20 mL DMF içerisinde çözüldü. Ardından katalizör olarak 80 mg p-toluensülfonik asit eklendi. Eşmolar miktarda (4 mmol) sentezlenen dialdehit monomerleri ise 10 mL DMF içerisinde çözüldükten sonra diamin çözeltilerinin üzerine eklendi. Reaksiyon karışımları argon atmosferi altında 150 ^{o}C'de 14 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Daha sonra oda sıcaklığına kadar soğutulan karışımlar 200 mL buzlu saf su ile çöktürüldü. Elde edilen çökelekler etanol ile yıkanarak vakum etüvünde 50 ^{o}C'de 8 saat kurutuldu. Bu işlemler her bir dialdehit monomeri için ayrı ayrı tekrarlandı. 1. grup ve 2. grup poli(azometin-eter) bileşiklerine ait sentez şemaları Şekil 16 ve Şekil 17'de gösterildi.

1. gruba ait PAME-1, PAME-2, PAME-3, PAME-4, PAME-5 ve PAME-6 poli(azometin-eter)lerinin sentez verimleri sırasıyla %85, %83, %76, %78, %88 ve %75 olarak hesaplandı.

2. gruba ait PAME-7, PAME-8, PAME-9, PAME-10, PAME-11 ve PAME-12 poli(azometin-eter)lerinin sentez verimleri ise sırasıyla %72, %70, %74, %78, %65 ve %68 olarak hesaplandı.



Şekil 16. 1. grup poli(azometin-eter)lerinin sentez şeması.



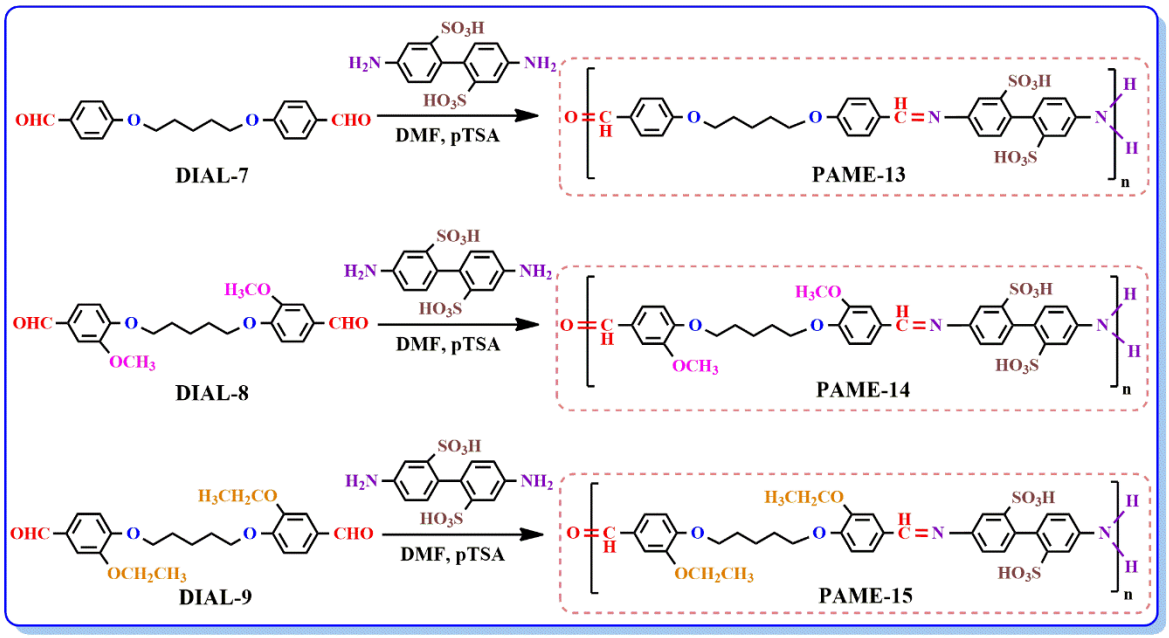
Şekil 17. 2. grup poli(azometin-eter)lerinin sentez şeması.

3.3.2. 3.Grup ve 4. Grup Poli(azometin-eter)lerin Sentezi

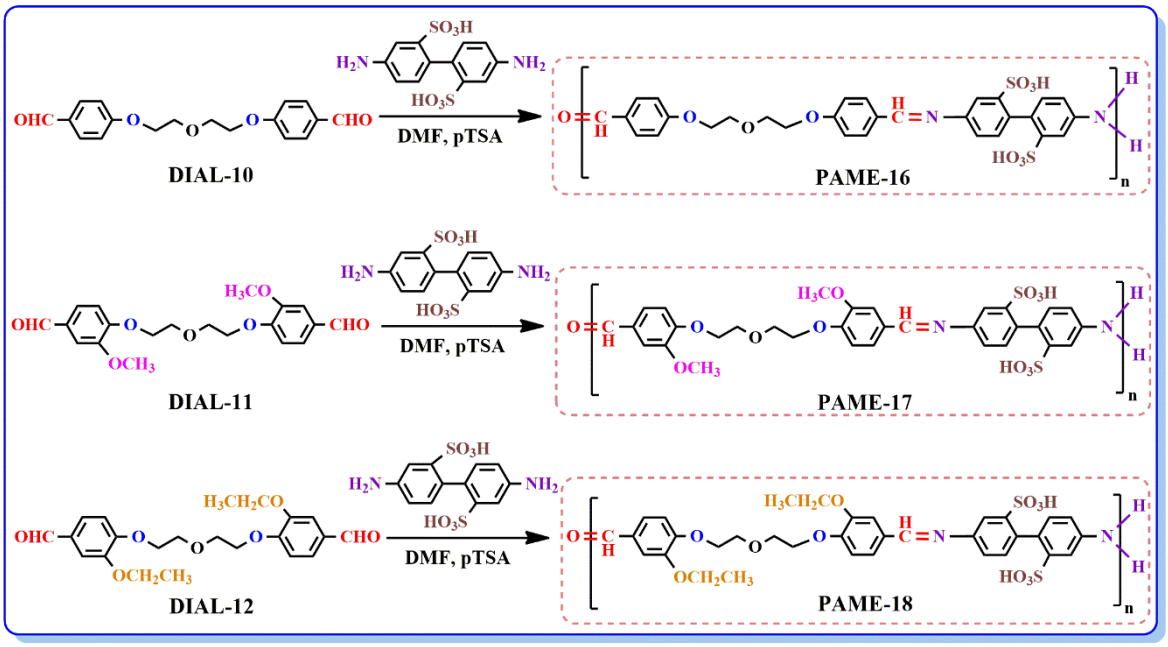
Alifatik zincir içeren her bir dialdehit monomeri ile 4,4'-diamino-2,2'-bifenilsülfonik asit diamin bileşiğinin kondenzasyon reaksiyonlarından poli(azometin-eter) türevlerini sentezlemek amacıyla reaksiyon balonuna 4 mmol 4,4'-diamino-2,2'-bifenilsülfonik asit koyularak 20 mL DMF eklendi. Karışım tamamen çözünene kadar karıştırıldı. Ardından katalizör olarak 80 mg p-toluensülfonik asit eklendi. Eş molar miktarda (4 mmol) dialdehit monomeri, 10 mL DMF içerisinde çözündükten sonra diamin çözeltisine yavaşça eklendi. Reaksiyon karışımları argon atmosferi altında 150 °C'de 14 saat geri soğutucu altında

kaynatıldı. Reaksiyon ortamında çöken bileşikler süzülerek metanol ile yıkandı. Elde edilen ürünler vakum etüvünde 50 °C'de 8 saat süreyle kurutuldu.

3. gruba ait köprü birimi olarak pentil zinciri içeren PAME-13, PAME-14 ve PAME-15 poli(azometin-eter)lerinin reaksiyon verimleri sırasıyla %52, %55 ve %48 olarak hesaplandı. Köprü birimi olarak dietil eter zinciri içeren 4. gruba ait PAME-16, PAME-17 ve PAME-18 poli(azometin-eter)lerinin reaksiyon verimleri ise sırasıyla %45, %50 ve %48 olarak belirlendi. 3. grup ve 4. gruba ait poli(azometin-eter)lerin sentez şemaları Şekil 18 ve Şekil 19'da gösterildi.



Şekil 18. 3. grup poli(azometin-eter)lerinin sentez şeması.



Şekil 19. 4. grup poli(azometin-eter)lerinin sentez şeması.

3.4. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Teknikleri

Sentezlenen dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin yapısal karakterizasyonu yani bileşiklerdeki fonksiyonel grupların belirlenmesi 4000-400 cm^{-1} dalgaboyu aralığında ölçüm kapasitesine sahip ATR örnekleme aksesuarlı Perkin Elmer FT-IR/FIR spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi. Yine bileşiklerin yapı tayini için ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektroskopisi ölçümleri gerçekleştirilmiş olup, spektrumlar Agilent Premium Compact NMR (600 MHz, 150 MHz) cihazı kullanılarak elde edildi. NMR analizlerinde çözücü olarak DMSO-d_6 ve iç standart olarak ise tetrametilsilan (TMS) kullanıldı.

Bileşiklerin fotofiziksel özelliklerini incelemek amacıyla UV-Vis absorpsiyon ve fotolüminesans analizleri gerçekleştirildi. UV-Vis absorpsiyon spektrumları DMSO çözücü ortamında, 3 mL'lik kuvars küvetler kullanılarak çift ışın yollu AnalytikJena Specord 210 Plus (İngiltere) spektrofotometresi ile ölçüldü. Fotolüminesans spektrumları ise DMF veya THF çözücülerinde hazırlanmış örnekler üzerinden Shimadzu RF-5301PC (Japonya) spektroflorofotometresi kullanılarak kaydedildi.

Elektrokimyasal özelliklerin incelenmesi amacıyla CH Instruments 660C (Texas, ABD) elektrokimyasal analiz sistemi kullanılarak döngüsel voltametri (CV) ölçümleri gerçekleştirildi. Argon atmosferinde yürütülen analizlerde çalışma elektrodu olarak camsı karbon elektrot (GCE), karşıt elektrot olarak platin tel ve referans elektrot olarak gümüş tel kullanıldı. Destek elektrolit olarak 0.1 M lityum perklorat ($LiClO_4$) içeren DMF çözeltisi kullanıldı ve ölçümler 50 mV/s tarama hızında gerçekleştirildi.

Sentezlenen dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerin termal özellikleri Termogravimetrik Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) teknikleri kullanılarak incelendi. TG-DTA ölçümleri yaklaşık 10 mg örnek seramik pota içerisinde alınarak Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis (ABD) sistemi ile N_2 atmosferinde (200 mL dk^{-1}), 20–1000 ºC sıcaklık aralığında ve 10 ºC/dak ısıtma hızı ile gerçekleştirildi. Poli(azometin-eter)lerin DSC analizleri ise alüminyum pota kullanılarak Perkin Elmer Pyris Sapphire (ABD) cihazında N_2 atmosferinde (100 mL dk^{-1}), 30–400 ºC sıcaklık aralığında ve 10 ºC/dak ısıtma hızı ile gerçekleştirildi.

Poli(azometin-eter)lerin sayıca ortalama mol kütlesi (M_n), ağırlıkça ortalama mol kütlesi (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerlerinin belirlenmesi amacıyla Malvern Viscotek GPC Dual 270 Max. jel geçirgenlik kromatografisi-ışık saçılımı (GPC-LS) sistemi (Birleşik Krallık) kullanıldı.

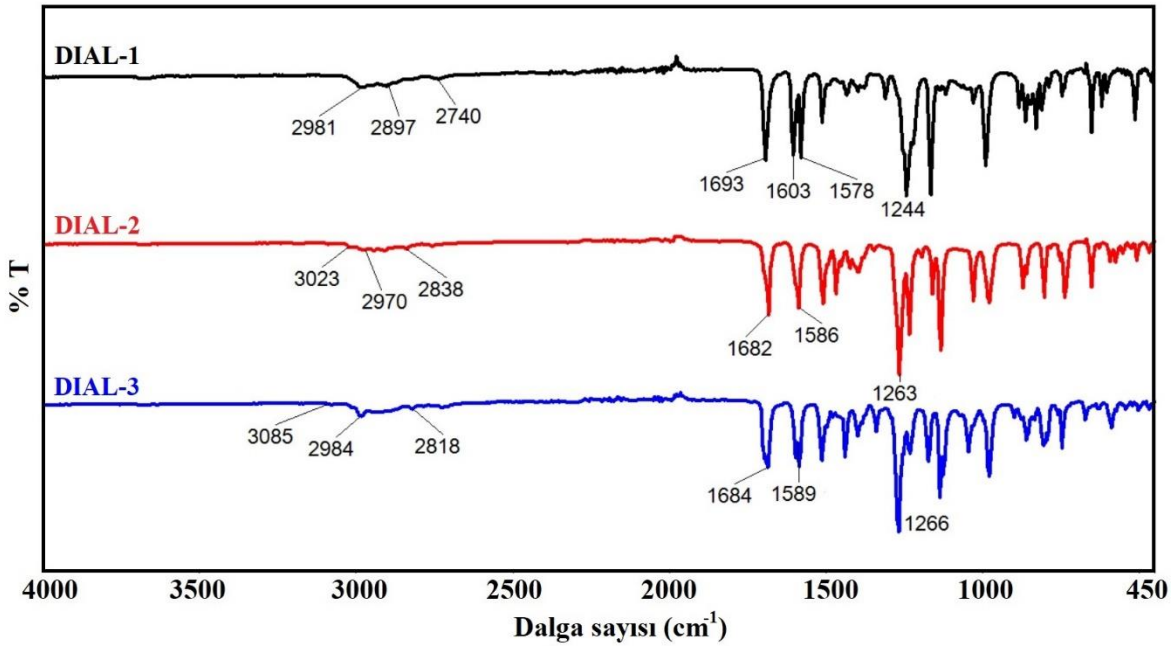
Dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerin yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla gerçekleştirilen taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri için JEOL JSM-7100F marka-modelindeki cihaz kullanıldı. Çift taraflı karbon bant üzerine yapıştırılan toz maddelerin iletkenlik özelliklerini artırmak için analiz öncesinde Quorum kaplama cihazında 8 x 10^{-1} mbar vakum uygulandı ve ardından 10 mA akım altında altın-paladyum (%80-20) kaplama işlemi yapıldı. Görüntüleme işlemi 15 kV hızlandırma voltajı uygulanarak gerçekleştirildi. Elementel analiz ve nicel bileşim verileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile entegre enerji dağılımlı Oxford-X Max marka-modelindeki X-ışını spektroskopisi (EDX) sistemi kullanılarak elde edildi.

Sentezlenen bileşiklerin kristalin ve amorf yapısal özelliklerini belirlemek amacıyla X-ışını difraktometresi (XRD) (PANalytical Empyrean) kullanılarak analizler gerçekleştirildi. Bu doğrultuda toz haldeki örnekler uygun numune tutucusuna yerleştirildi ve Cu-Kα radyasyonu (λ = 1.54056 Å, 45 kV, 40 mA) kullanılarak 0.02°/dk tarama hızıyla X-ışını kırınım analizi yapıldı. Analiz öncesinde yaklaşık 20 mg toz numune, numune tutucusuna yerleştirildi ve düzgün bir yüzey elde etmek amacıyla cam lam yardımıyla hafifçe bastırılarak yüzeyle hizalveı. Yansıyan ışın ölçümleri (2θ) 5°-60° arasında gerçekleştirildi ve elde edilen veriler X'Pert High Score Plus yazılımı ile işlenip spektrumlar oluşturuldu.

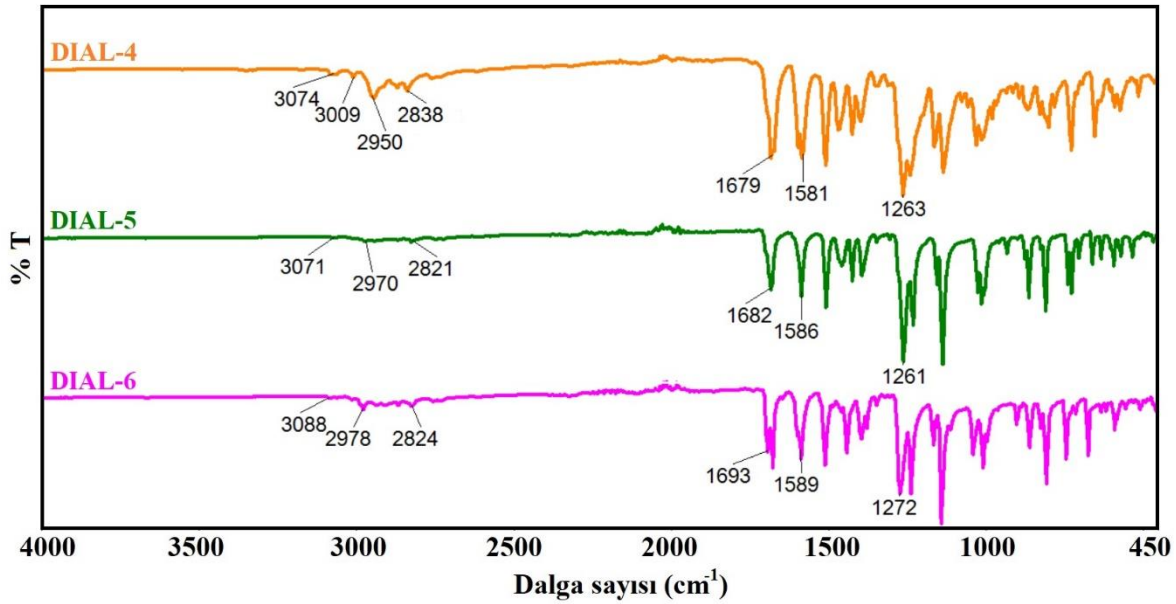
DÖRDÜNCÜ BÖLÜM
ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1. Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin FT-IR Spektrumları

Köprü olarak aromatik halka içeren 1. grup ve 2. grup dialdehit monomerlerine ait FT-IR spektrumları sırasıyla Şekil 20 ve Şekil 21'de verildi. Sentezlenen dialdehit monomerlerinde köprü olarak kullanılan aromatik birimler arasında yapısal olarak belirgin farklılıklar bulunmadığından FT-IR spektrumları benzer özellikler göstermektedir. Tüm monomerlerde aldehit grubuna ait karbonil (C=O) gerilme titreşimleri 1693-1682 cm^{-1} aralığında güçlü bantlar şeklinde gözlendi. Alifatik ve aldehit gruplarına ait C-H gerilme titreşimleri 2984-2818 cm^{-1} aralığında, aromatik halkalara ait C-H gerilme titreşimleri ise 3088-3023 cm^{-1} aralığında yer almaktadır (Hafeez vd, 2016). Aromatik halkaların C=C gerilme titreşimleri 1589-1578 cm^{-1} aralığında ve C-O-C eter bağına ait gerilme titreşimleri ise 1272-1244 cm^{-1} aralığında gözlenmektedir. Çıkış bileşiği olarak kullanılan 4-hidroksibenzaldehit ve türevlerinin FT-IR spektrumlarında 3400-3350 cm^{-1} aralığında geniş bir bant şeklinde gözlenen O-H gerilme titreşimlerinin sentezlenen dialdehit monomerlerinin spektrumlarında kaybolması hedeflenen yapıların oluştuğunu göstermektedir.



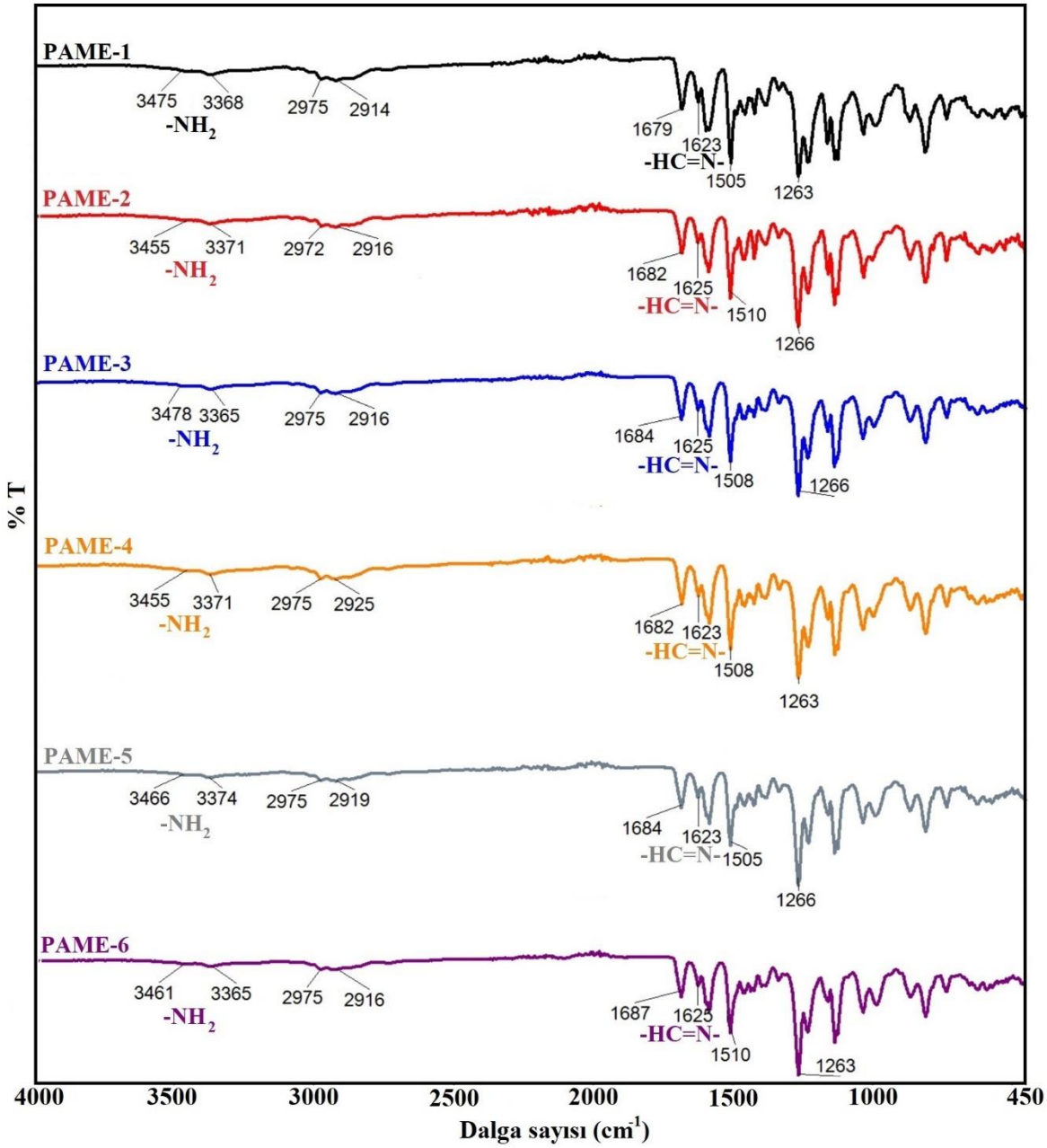
Şekil 20. 1. grup dialdehit monomerlerinin FT-IR spektrumları.



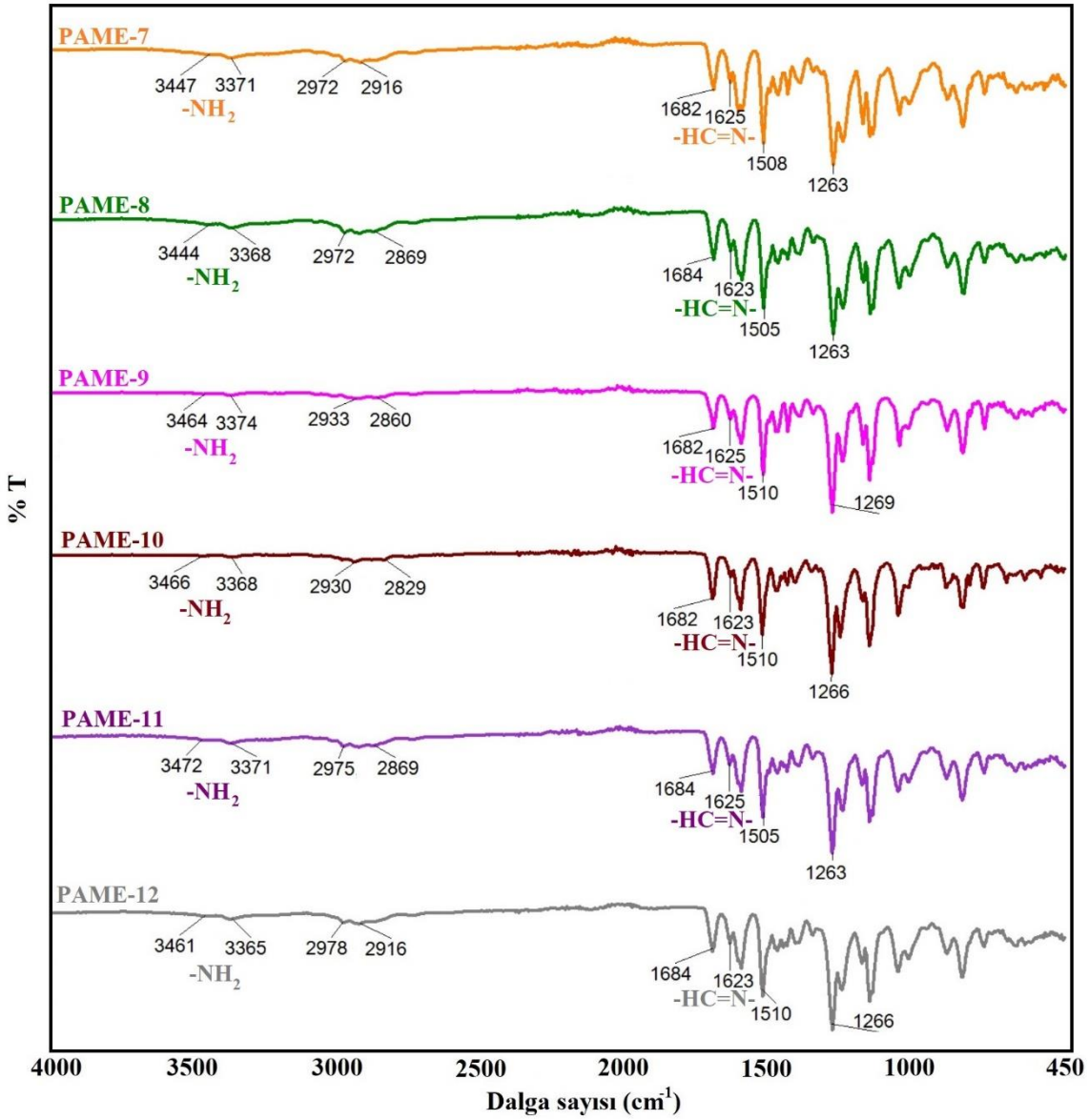
Şekil 21. 2. grup dialdehit monomerlerinin FT-IR spektrumları.

Şekil 22 ve Şekil 23'de sırasıyla 1. grup ve 2. grup dialdehit monomerleri kullanılarak sentezlenen aromatik köprülü poli(azometin-eter)lerin karşılaştırmalı FT-IR spektrumları gösterilmektedir. FT-IR spektrumları incelendiğinde her iki gruptaki poli(azometin-eter) türevlerinin benzer karakteristik titreşim bantları sergilediği gözlendi. Elde edilen spektrumlarda poli(azometin-eter) yapılarında bulunan serbest amin ($-NH_2$) son grubuna ait N-H gerilme titreşimleri 3478-3365 cm^{-1} aralığında, aldehit son grubuna ait karbonil (C=O) gerilme titreşimleri ise 1687-1679 cm^{-1} aralığında kaydedildi. 3300–3500 cm^{-1} aralığında birincil aminlerın N–H gerilme titreşimlerine özgü keskin bir bandın gözlenmemesi, $–NH_2$ grubunun –HC=N- bağlarına dönüşümünü desteklemektedir (Khalid vd, 2019). Bunun yanı sıra poli(azometin) yapıları için karakteristik olan imin (-HC=N-) gruplarına ait gerilme titreşimleri de 1625-1623 cm^{-1} aralığında tespit edildi.

Poli(azometin-eter)lerde gözlenen C=O gerilme sinyallerinin monomerlere kıyasla daha düşük şiddette olması, karbonil gruplarının polimerleşme sırasında imin gruplarına dönüştüğünü göstermektedir (Qureshi vd, 2021). Ayrıca poli(azometin-eter) zincirinde yer alan eter gruplarına ait karakteristik -C-O-C- gerilme titreşimleri 1269-1263 cm^{-1} aralığında gözlenirken, alifatik -CH gerilme titreşimleri ise 2975-2869 cm^{-1} aralığında gözlendi.



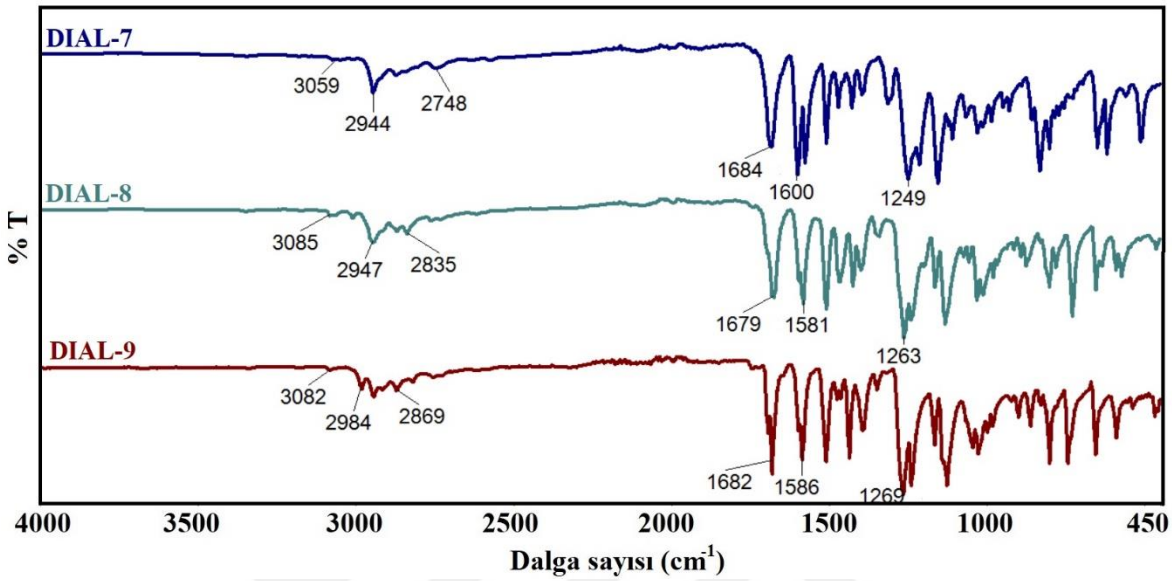
Şekil 22. 1.grup poli(azometin-eter)lerin FT-IR spektrumları.



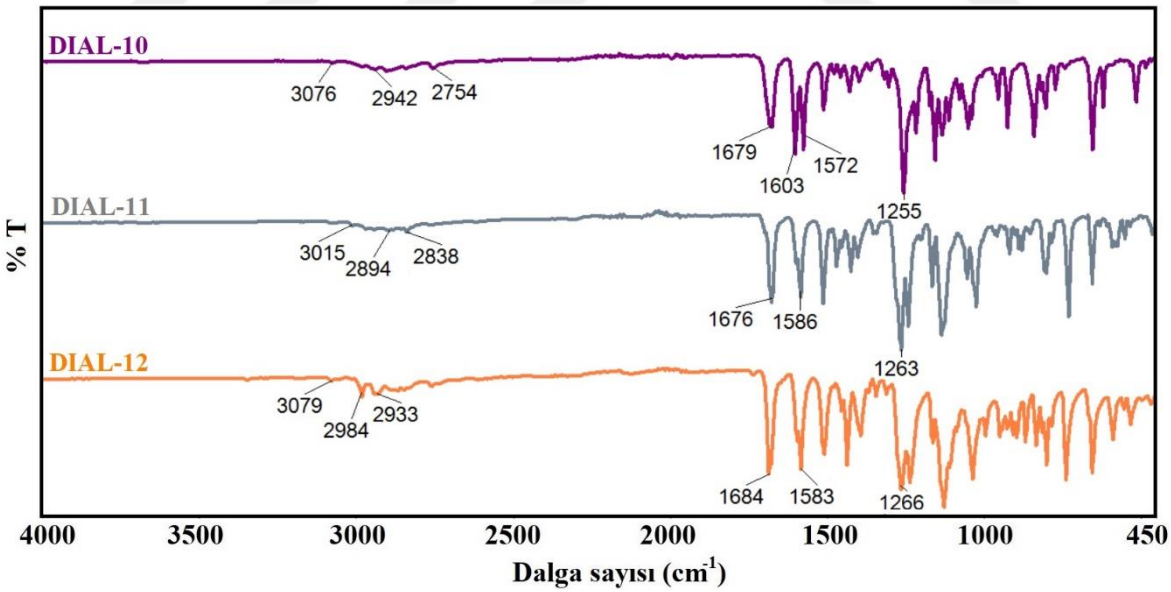
Şekil 23. 2. grup poli(azometin-eter)lerin FT-IR spektrumları.

Şekil 24 ve Şekil 25'de verilen FT-IR spektrumları köprü birimi olarak alifatik yapılar içeren 3. grup ve 4. grup dialdehit monomerlerinin alifatik gruplar arasında belirgin yapısal farklılıklar bulunmaması nedeniyle benzer özellikler sergilediğini göstermektedir. Spektrumlar incelendiğinde tüm bileşiklerde aldehit fonksiyonel gruplarına ait karakteristik C=O gerilme titreşimlerinin 1684-1679 cm^{-1} dalga sayısı aralığında yer aldığı belirlendi. Köprü olarak kullanılan pentil ve etileter birimlerine ait alifatik C-H gerilme titreşimleri 2984-2748 cm^{-1} aralığında gözlenirken, aromatik halkalara ait C-H gerilme titreşimleri 3079-3015 cm^{-1} aralığında bulunmaktadır. Aromatik halkaların C=C gerilme titreşimleri

1603-1581 cm^{-1}' de ve C-O-C eter bağına ait asimetrik gerilme titreşimleri ise 1269-1255 cm^{-1} dalga sayısı aralığında gözlendi (Qureshi vd, 2018).



Şekil 24. 3. grup dialdehit monomerlerinin FT-IR spektrumları.

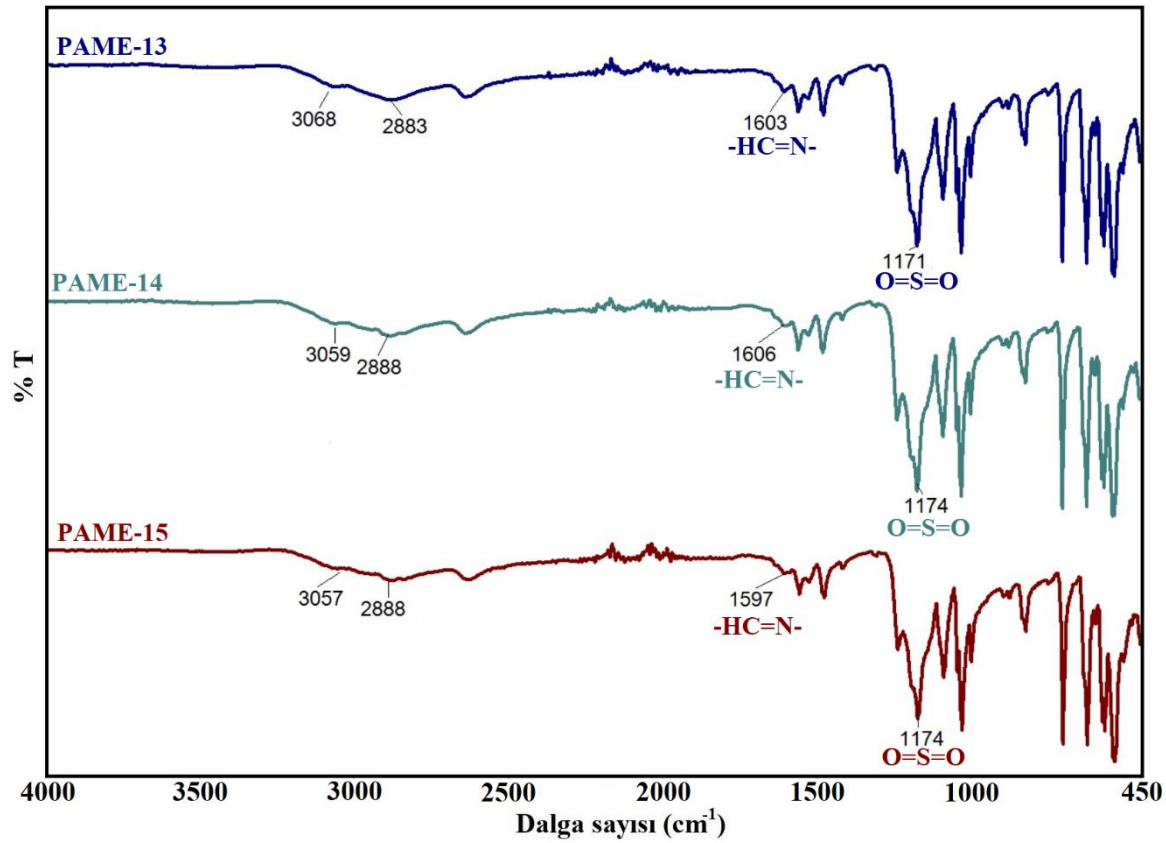


Şekil 25. 4. grup dialdehit monomerlerinin FT-IR spektrumları.

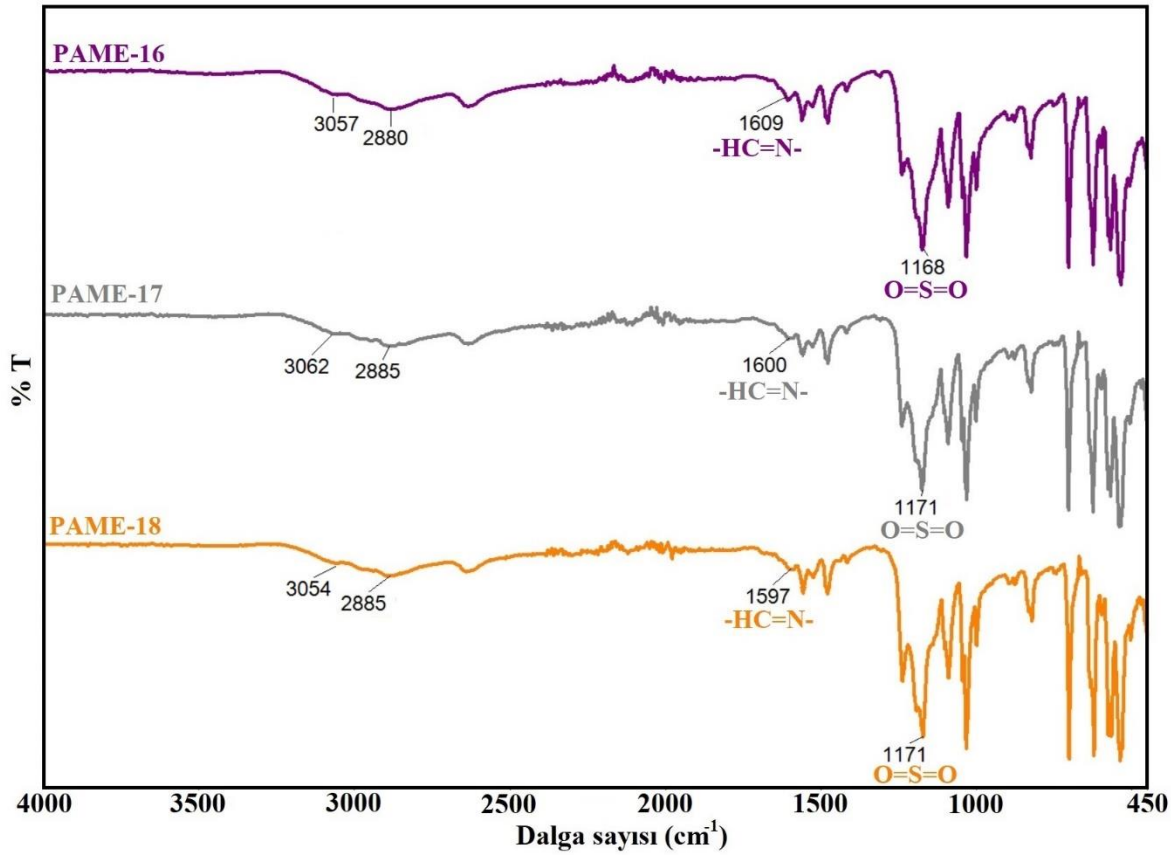
3. ve 4. grup dialdehit monomerlerinin 4,4'-diamino-2,2'-bifenilsülfonik asit ile kondenzasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen poli(azometin-eter)lerin FT-IR

spektrumları incelendiğinde (Şekil 26 ve Şekil 27), yapılarında poli(azometin)lere özgü karakteristik imin (-HC=N-) gerilme titreşimlerinin 1606-1597 cm^{-1} dalga sayısı aralığında bulunduğu tespit edildi. Aromatik C-H bağları için 3068-3054 cm^{-1} aralığında gerilme titreşimleri gözlenirken alifatik C-H bağlarının gerilme titreşimleri 2885-2880 cm^{-1} aralığında gözlendi. Sülfonik asit grubuna ait O=S=O simetrik gerilme titreşimleri ise 1174-1168 cm^{-1} aralığında belirlendi (Kaya vd, 2025).

FT-IR spektrumlarının genel değerlendirmesi sonucunda bileşiklerdeki aldehit ve amin uç gruplarına ait karakteristik gerilme titreşimlerinin bulunmadığı tespit edildi. Bu fonksiyonel grupların varlığı NMR analizleri ile doğrulandı.



Şekil 26. 3. grup poli(azometin-eter)lerin FT-IR spektrumları.



Şekil 27. 4. grup poli(azometin-eter)lerin FT-IR spektrumları.

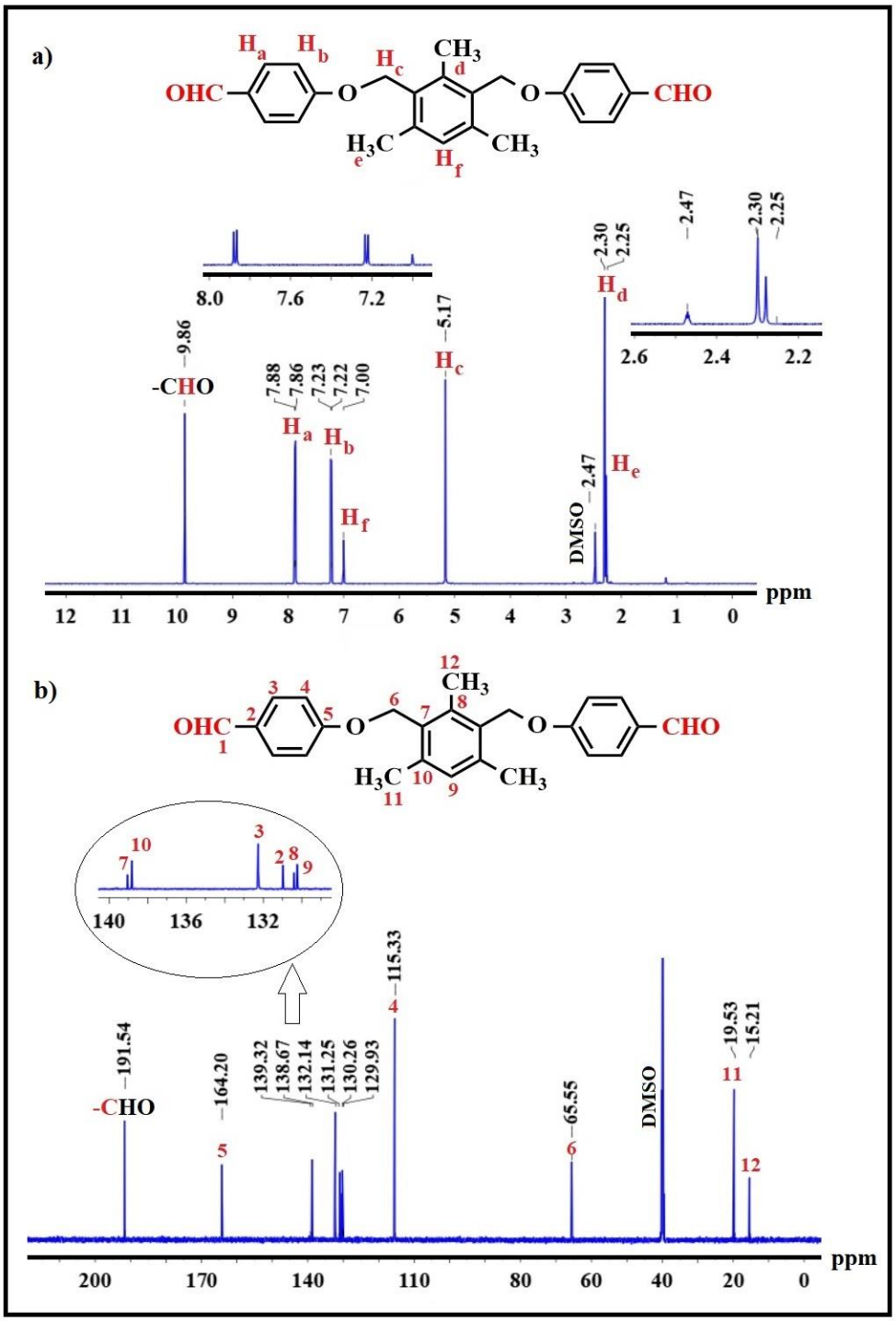
4.2. Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri

4.2.1. 1. Grup Dialdehit Monomerlerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri

Mesitilen birimi içeren 1.grup dialdehit monomerleri olan DIAL-1, DIAL-2 ve DIAL-3'e ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 28, Şekil 29 ve Şekil 30'da gösterildi.

Dialdehit monomerlerinin ^{1}H-NMR spektrumları incelendiğinde karakteristik aldehit protonu ile eter grubuna ait protonlar, aromatik ve alifatik proton sinyalleri belirgin bir şekilde gözlendi. DIAL-1 monomerine ait ^{1}H-NMR spektrumunda 9,85 ppm'de aldehit protonlarına karşılık gelen (2H, tekli) sinyal gözlendi. Aromatik protonlara ait sinyaller 7,87 ppm'de (4H, ikili), 7,21 ppm'de (4H, ikili), ve 6,99 ppm'de (1H, tekli) belirlendi. Alifatik bölgedeki H_c protonlarına ait sinyal 5,16 ppm'de (4H, singlet) yer alırken, alifatik $-CH_3$ gruplarına ait proton sinyalleri ise sırasıyla 2,30 ppm (3H, singlet) ve 2,25 ppm'de (3H, singlet) kaydedildi. 2,47 ppm'de ise çözücü olarak kullanılan DMSO-d_6'ya ait pik gözlendi.

DIAL-1 monomerine ait ^{13}C-NMR spektrumunda aldehit karbonuna ait rezonans sinyali 191,54 ppm'de gözlendi. Alifatik bölgede eter grubuna karşılık gelen -O-$\underline{C}H_2$- karbonu 65,55 ppm'de, aromatik halkaya bağlı metil karbonlarına ait sinyaller ise sırasıyla 19,53 ppm ve 15,21 ppm'de tespit edildi. Aromatik karbonlara ait sinyalleri ise 164,20-115,33 ppm aralığında gözlendi.

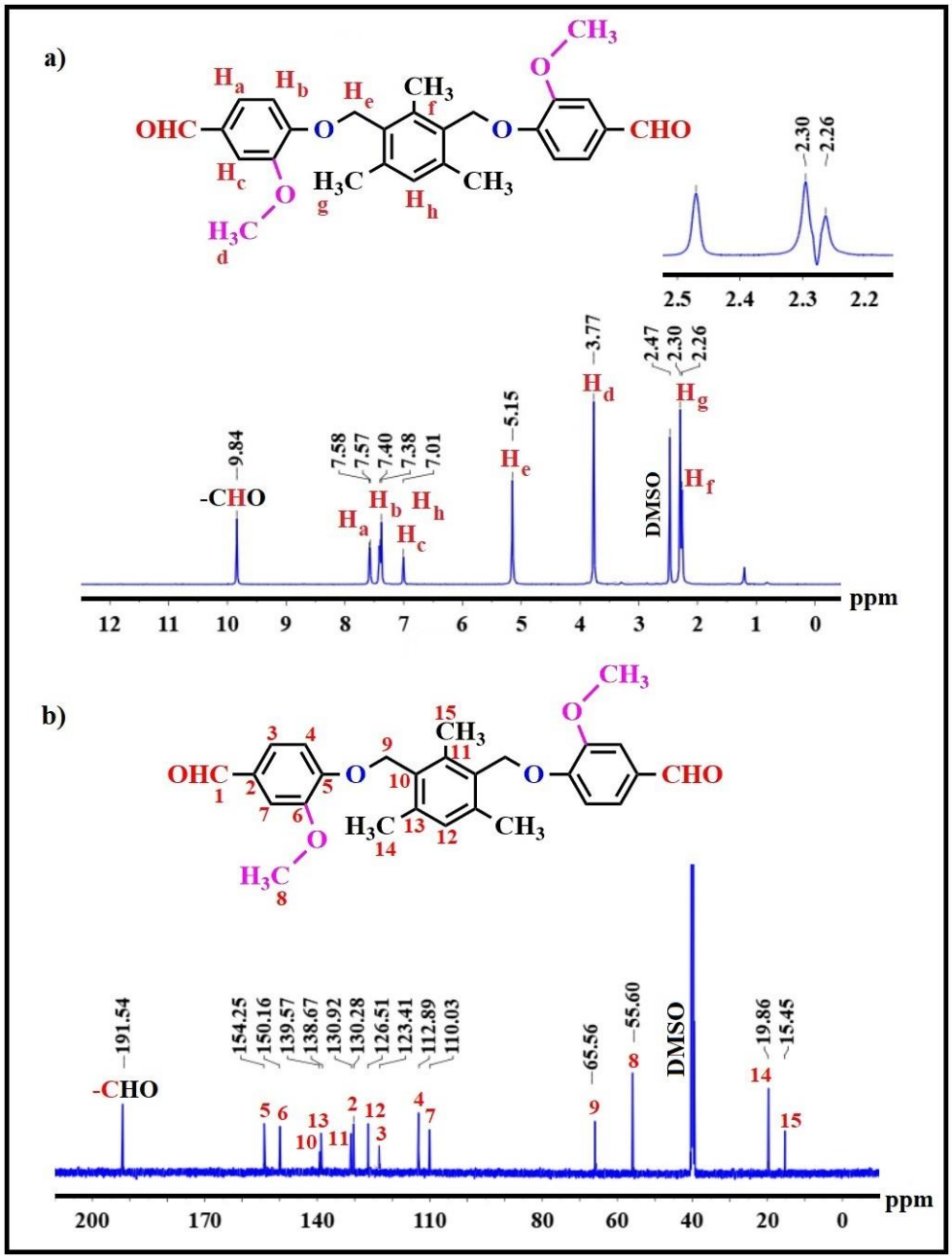


Şekil 28. DIAL-1 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

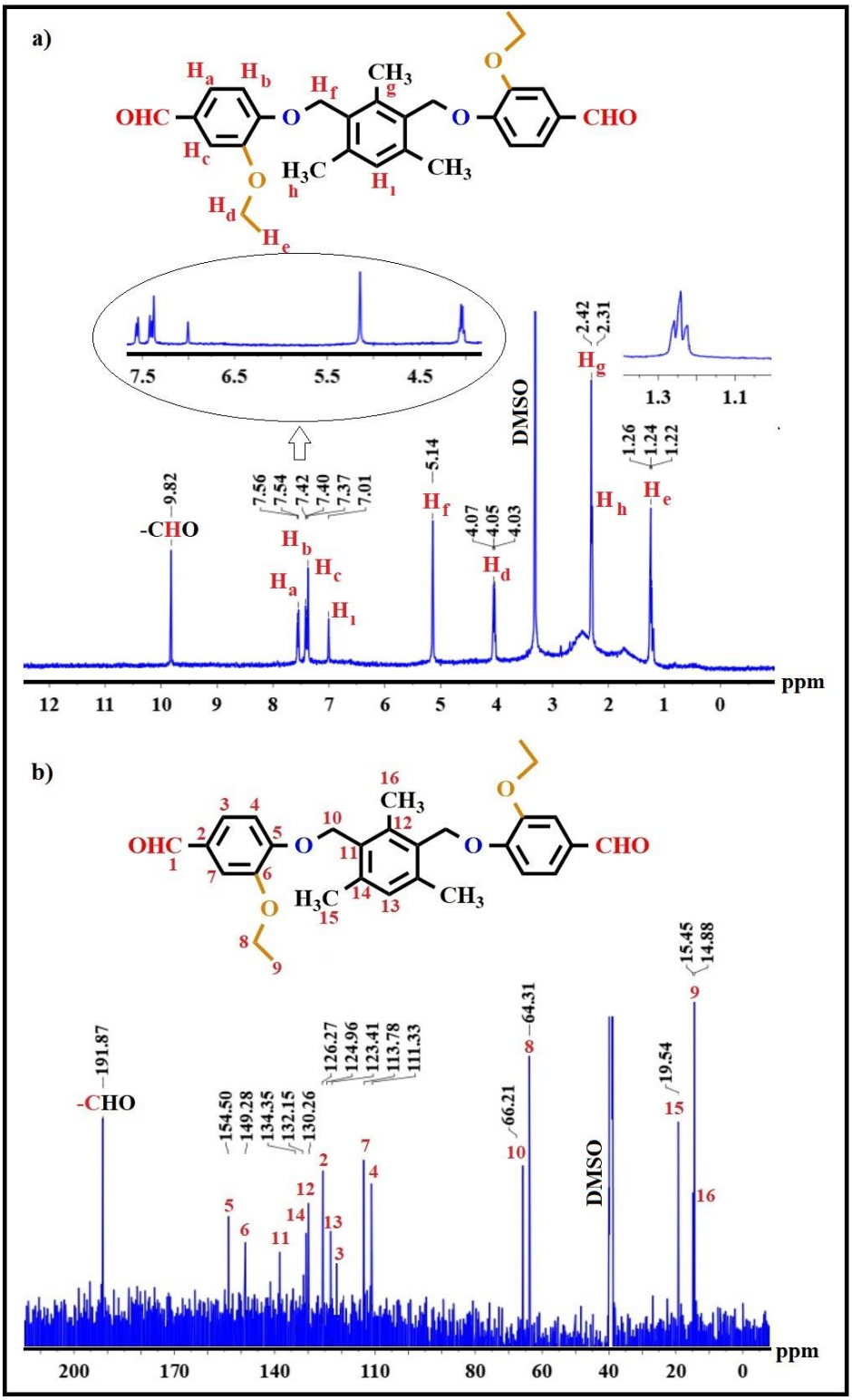
DIAL-2 monomerine ait ^{1}H-NMR spektrumunda 9,84 ppm'de aldehit protonuna ait (2H, tekli) sinyal gözlendi. 7,58-7,01 ppm aralığında aromatik protonlara ait sinyaller tespit

edildi. Ayrıca 5,15 ppm'de alifatik yapıda bulunan -C<u>H</u>$_2$- (4H, tekli) H_e proton sinyali gözlendi. Alifatik -CH_3 protonlarına ait sinyaller ise 3,77-2,26 ppm arasında gözlendi.

DIAL-2 monomerine ait ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde aldehit karbonuna ait rezonans sinyali 191,54 ppm'de gözlendi. Alifatik bölgede eter grubuna karşılık gelen -O-<u>C</u>H_2- karbonuna karşılık gelen sinyal 65,56 ppm'de yer almaktadır. Aromatik halkaya bağlı metil gruplarına ait karbon sinyalleri ise sırasıyla 19,86 ppm ve 15,45 ppm'de tespit edildi. Metoksi grubundaki -O-<u>C</u>H_3 karbonu 55,60 ppm'de rezonans vermektedir. Aromatik yapıdaki karbonlara ait sinyalleri ise 154,25-110,03 ppm aralığında gözlenerek monomerin sentezi doğrulandı.



Şekil 29. DIAL-2 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.



Şekil 30. DIAL-3 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

DIAL-3 monomerinin ^{1}H-NMR spektrumunda yapı ile uyumlu olarak karakteristik proton sinyalleri gözlendi. 9,82 ppm'de aldehit protonuna ait (2H, tekli) sinyal gözlendi. Aromatik bölgedeki sinyaller sırasıyla 7,54 ppm'de (4H, ikili), 7,42 ppm'de (4H, ikili), 7,37 ppm'de (2H, tekli), 7,01 ppm'de (1H, tekli) olarak belirlendi. 5,14 ppm'de -O-C$\underline{H_2}$- (4H, tekli) alifatik proton sinyali gözlenirken, 4,07 ppm'de (4H, dörtlü), 2,42 ppm (3H, tekli), 2,29 ppm (3H, tekli), 1.26 ppm'de (6H, üçlü) alifatik proton sinyalleri gözlendi.

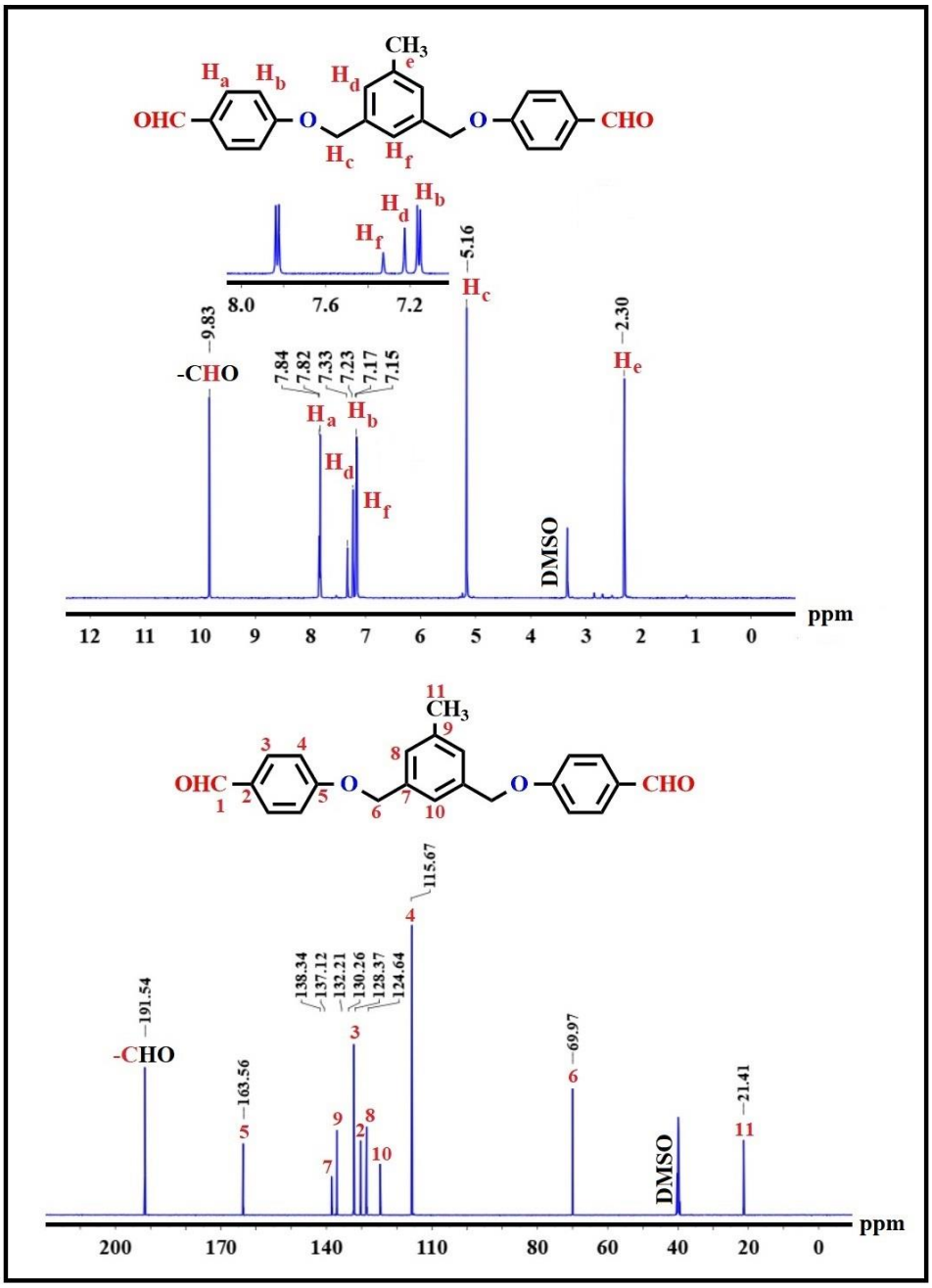
DIAL-3 monomerine ait ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde aldehit karbonuna ait rezonans sinyali 191,87 ppm'de belirlendi. Alifatik bölgede eter grubuna karşılık gelen -O-$\underline{C}H_2$- karbonuna karşılık gelen sinyal 66,21 ppm'de yer almaktadır. Aromatik halkaya bağlı metil gruplarına ait karbon sinyalleri ise sırasıyla 19,54 ppm ve 14,88 ppm'de tespit edildi. Etoksi grubundaki -O-$\underline{C}H_2$-CH_3 karbonu 64,31 ppm'de, -O-CH_2-$\underline{C}H_3$ karbonu 15,45 ppm'de rezonans vermektedir. Aromatik yapıdaki karbonlara ait sinyalleri ise 154,50-111,33 ppm aralığında gözlenerek monomerin sentezi doğrulandı.

4.2.2. 2. Grup Dialdehit Monomerlerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri

Toluen birimi içeren 2. grup dialdehit monomerleri DIAL-4, DIAL-5 ve DIAL-6'ya ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 31, Şekil 32 ve Şekil 33'te verildi.

DIAL-4 monomerinin ^{1}H-NMR spektrumunda spektrumunda 9,83 ppm'de aldehit protonlarına karşılık gelen (2H, tekli) sinyal gözlendi. 7,84-7,15 ppm aralığında aromatik proton sinyalleri gözlendi. 5,16 ppm'de (4H, tekli) alifatik H_c proton sinyali gözlenirken, alifatik -CH_3 protonu 2,30 ppm'de (3H, tekli) gözlendi.

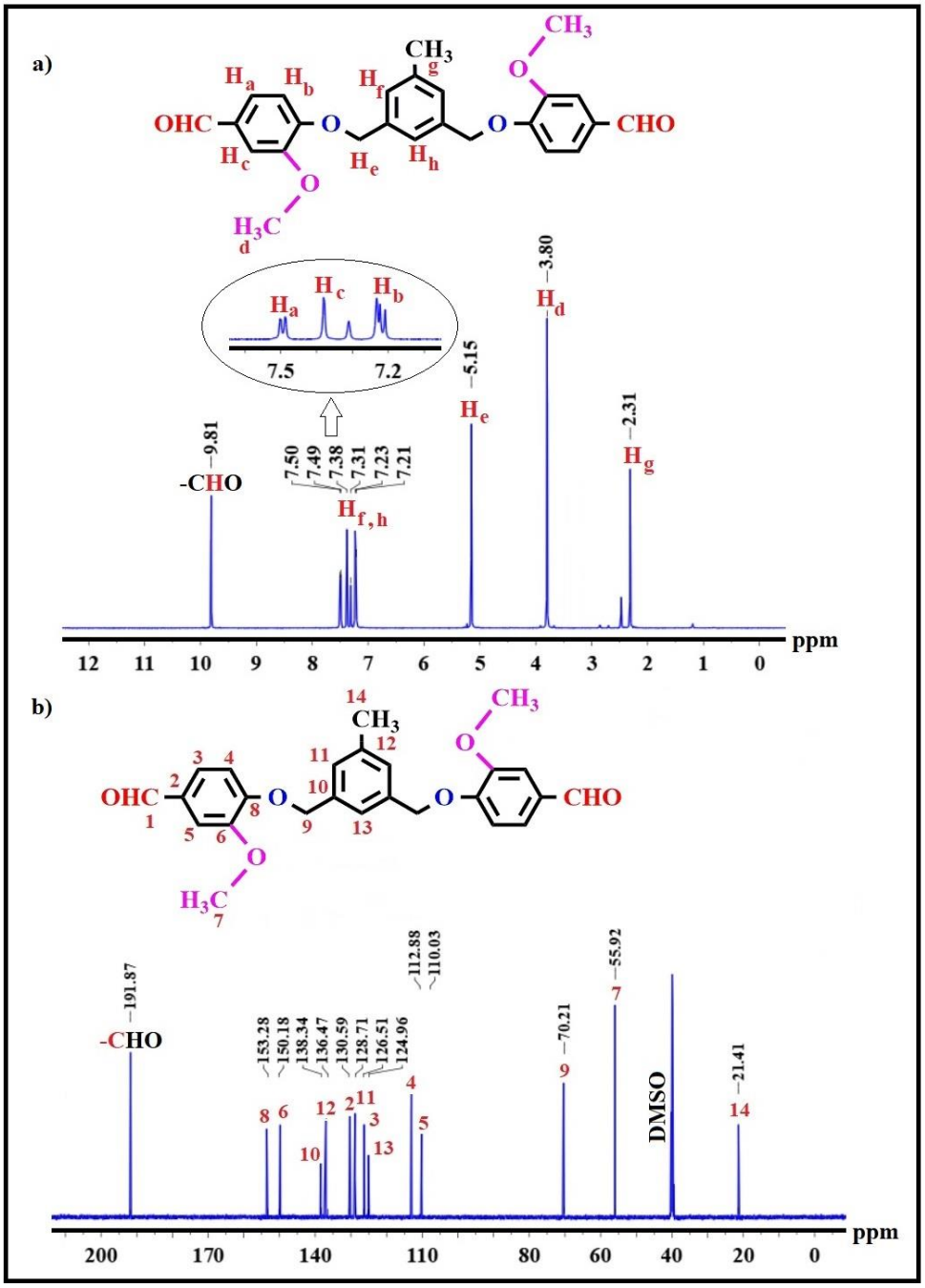
DIAL-4 monomerine ait ^{13}C-NMR spektrumunda aldehit karbonuna ait rezonans sinyali 191,54 ppm'de gözlendi. Alifatik bölgede eter grubuna karşılık gelen -O-$\underline{C}H_2$- karbonu 69,97 ppm'de, aromatik halkaya bağlı metil karbonuna ait sinyal 21,41 ppm'de tespit edildi. Aromatik karbonlara ait sinyaller ise 163,56-115,67 ppm aralığında belirlendi.



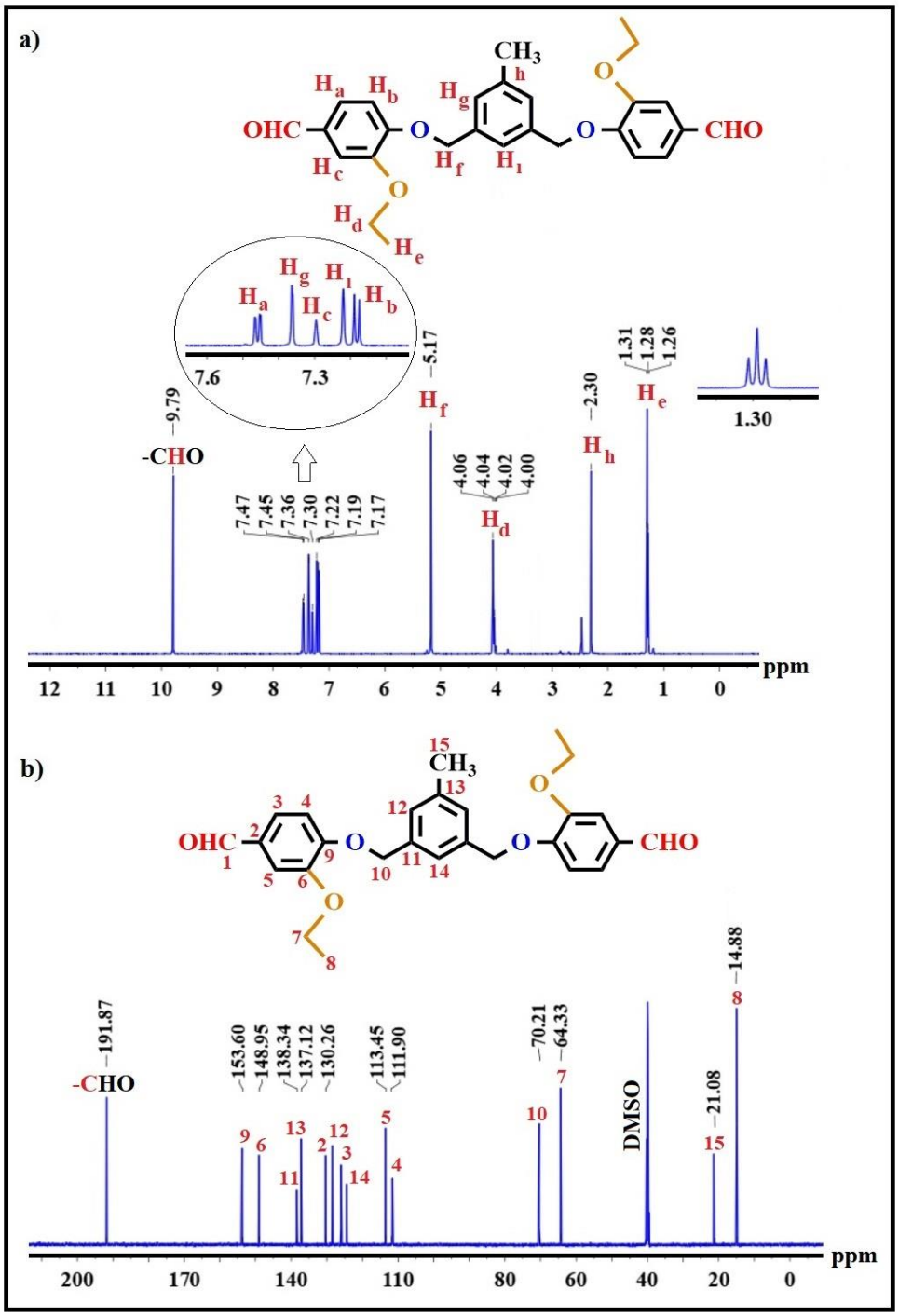
Şekil 31. DIAL-4 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

DIAL-5 monomerinin ^{1}H-NMR spektrumunda 9,81 ppm'de (2H, tekli) aldehit protonlarına ait karakteristik sinyal gözlendi. 7,50-7,21 ppm aralığında aromatik protonlara ait çoklu sinyaller yer alırken, 5,15 ppm'de (4H, tekli) alifatik H_e proton sinyali gözlendi. Alifatik -CH_3 gruplarına ait proton sinyalleri ise 3,80-2,31 ppm aralığında gözlendi. ^{13}C-NMR spektrumunda ise aldehit karbonuna ait rezonans sinyali 191,87 ppm'de gözlendi. Alifatik bölgede eter grubuna karşılık gelen -O-$\underline{C}H_2$ karbonuna karşılık gelen sinyal 70,21

ppm'de yer almaktadır. Aromatik halkaya bağlı metil grubuna ait karbon sinyali 21,41 ppm'de tespit edildi. Metoksi grubundaki -O-$\underline{C}H_3$ karbonu 55,92 ppm'de rezonans vermektedir. Aromatik yapıdaki karbonlara ait sinyaller ise 153,28-124,96 ppm aralığında gözlenerek monomerin sentezi doğrulandı.



Şekil 32. DIAL-5 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.



Şekil 33. DIAL-6 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

DIAL-6 monomerinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 9,79 ppm'de aldehit protonuna ait (2H, tekli) sinyal gözlendi. 7,47-7,17 ppm arasında aromatik proton sinyalleri belirlendi. 5,17 ppm'de (4H, tekli, H_f) alifatik proton sinyali gözlenirken, 4,02 ppm'de (4H,

dörtlü) H_d, 2.30 ppm (3H, tekli) H_h ve 1,28 ppm'de (6H, üçlü) H_e alifatik proton sinyalleri tespit edildi.

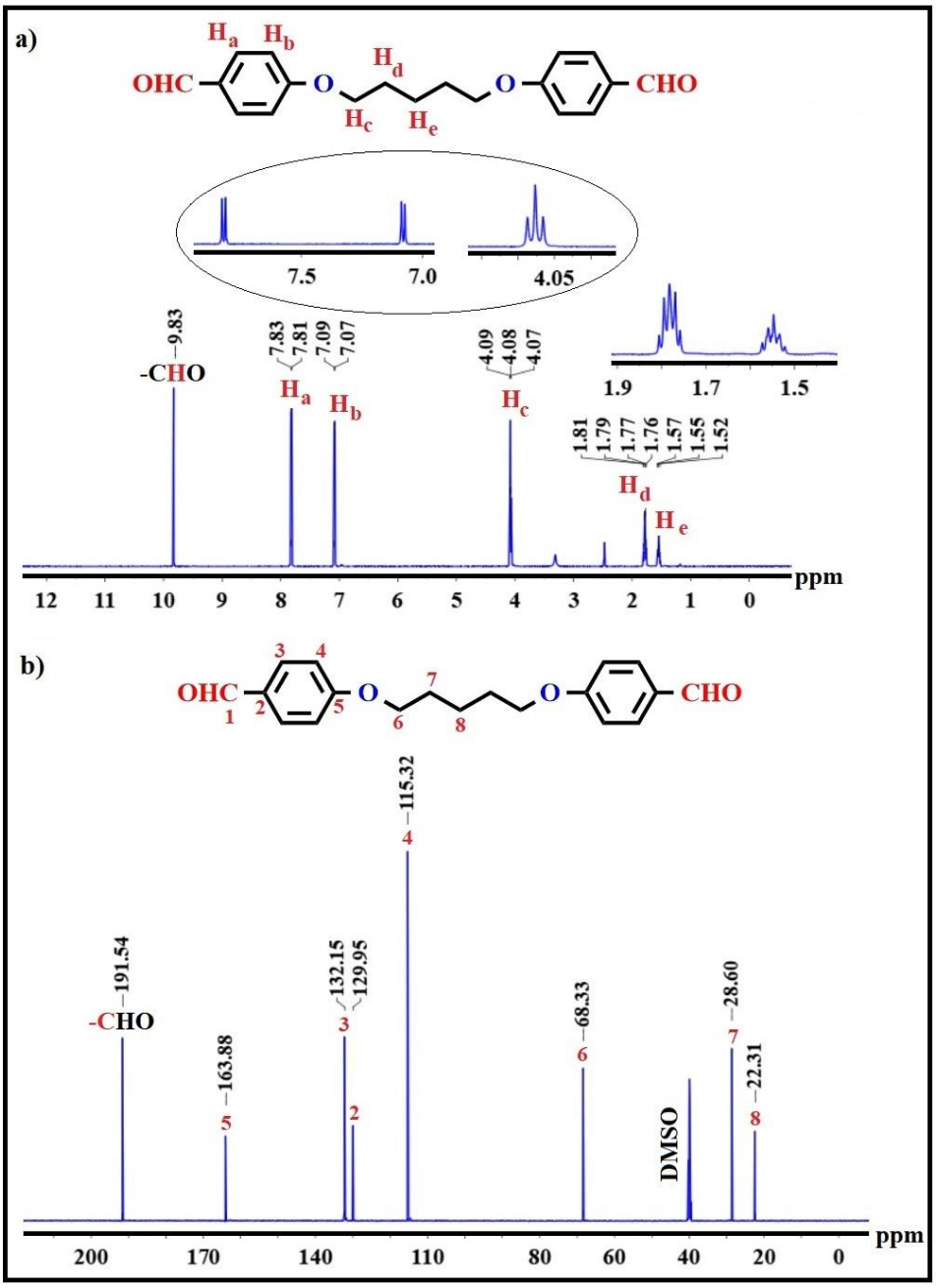
DIAL-6 monomerinin ^{13}C-NMR spektrumunda aldehit karbonuna ait rezonans sinyali 191,87 ppm'de gözlendi. Alifatik bölgede eter grubuna karşılık gelen -O-$\underline{C}H_2$- karbonuna karşılık gelen sinyal 70,21 ppm'de yer almaktadır. Aromatik halkaya bağlı metil grubuna ait karbon sinyali 21,08 ppm'de belirlendi. Etoksi grubundaki -O-$\underline{C}H_2$-CH_3 karbonu 64,33 ppm'de, -O-CH_2-$\underline{C}H_3$ karbonu 14,88 ppm'de rezonans vermektedir. Aromatik yapıdaki karbonlara ait sinyaller ise 153,60-111,90 ppm aralığında tespit edilerek hedeflenen bileşiğin sentezi doğrulandı.

4.2.3. 3. Grup Dialdehit Monomerlerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri

Pentil zinciri içeren 3. grup dialdehit monomerleri DIAL-7, DIAL-8 ve DIAL-9'a ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 34, Şekil 35 ve Şekil 36'da verildi.

DIAL-7 monomerine ait ^{1}H-NMR spektrumunda 9,83 ppm'de aldehit protonuna ait (2H, tekli) sinyal gözlendi. 7,83 ppm'de (4H, ikili), 7,09 ppm'de (4H, ikili) aromatik protonlar gözlendi. 4,08 ppm'de (4H, üçlü) alifatik H_c proton sinyali gözlenirken, 1,81 ppm'de (4H, çoklu) H_d proton ve 1,57 ppm 'de (2H, çoklu) H_e proton sinyalleri gözlendi.

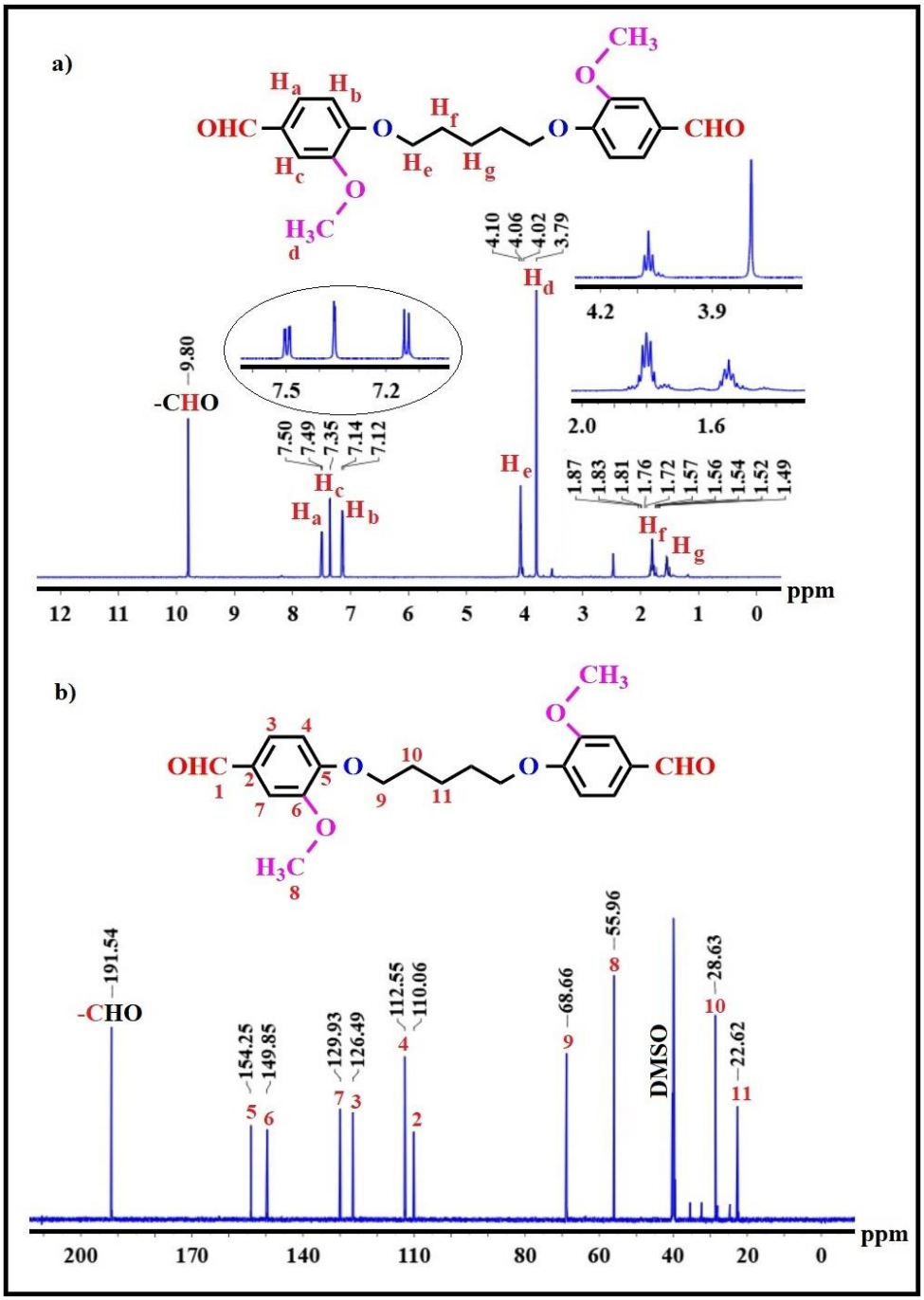
DIAL-7 monomerinin ^{13}C-NMR spektrumunda sekiz adet sinyal gözlenmiş olup 191,54 ppm'de aldehit grubunun karbon atomuna ait sinyal gözlendi. 163,88-115,2 ppm arasında aromatik halka karbon atomlarının, 22,31-68,33 ppm arasında ise alifatik zincir karbon atomlarının rezonans oldukları gözlendi. ^{13}C-NMR ve ^{1}H-NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlar hedeflenen bileşiğin sentezini doğruladı.



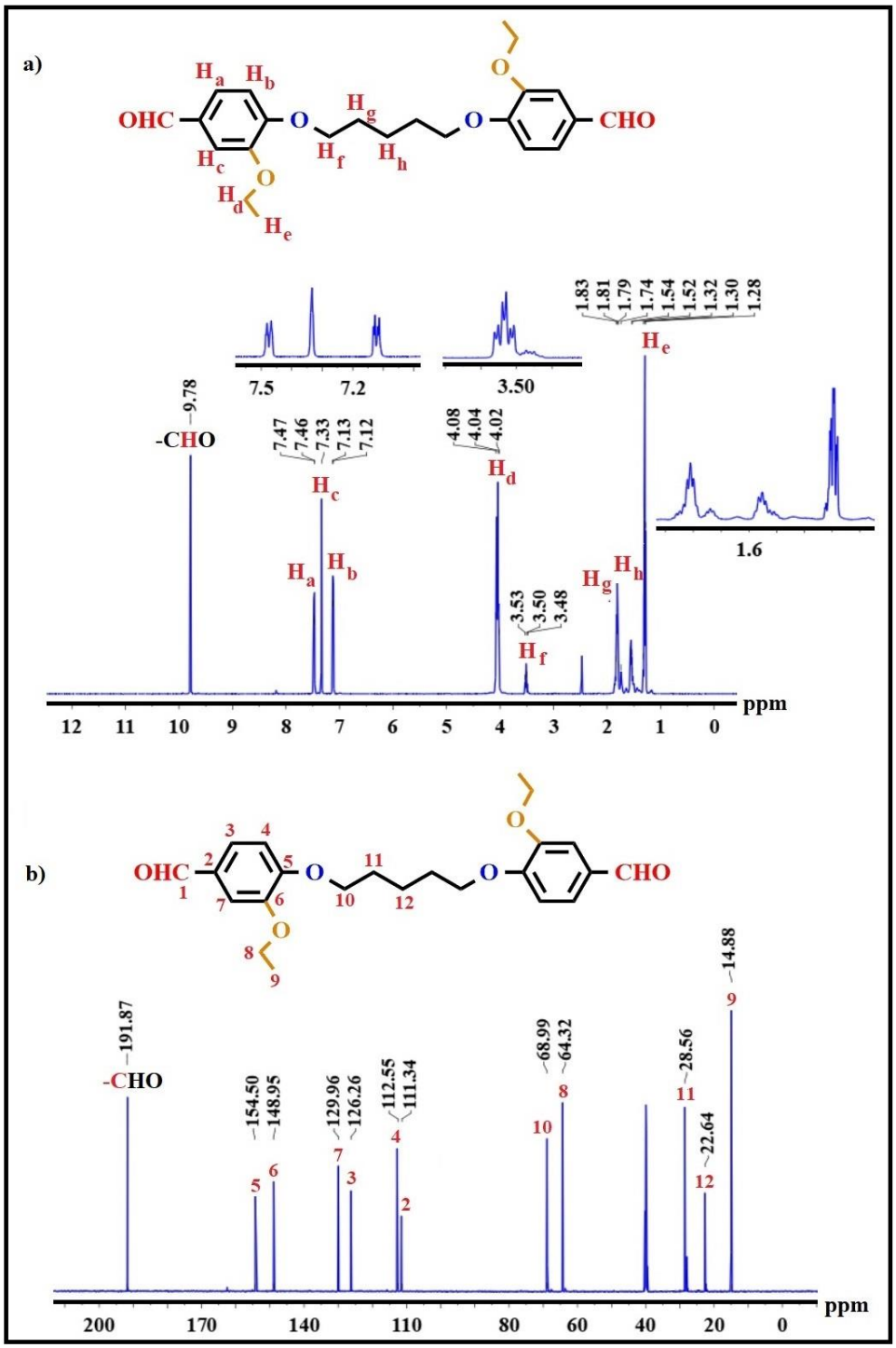
Şekil 34. DIAL-7 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

DIAL-8 monomerine ait ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 9,80 ppm'de aldehit protonuna ait (2H, tekli) sinyal gözlendi. 7,50-7,12 ppm aralığında aromatik protonlar gözlenirken 3,79 ppm'de (3H, tekli) metoksi grubuna ait proton sinyali belirlendi. 4,06 ppm'de (4H, üçlü) H_e protonlarına ait sinyal gözlenirken, 1,50-1,87 ppm aralığında H_f (4H, çoklu) ve H_g (2H, çoklu) proton sinyalleri gözlendi.

DIAL-8 monomerinin ^{13}C-NMR spektrumunda onbir adet sinyal gözlendi. 191,54 ppm'de aldehit grubunun karbon atomuna ait sinyal gözlenirken 154,25-110,06 ppm aralığında aromatik halka karbon atomlarının sinyalleri gözlendi. 68,74-22,62 ppm arasında ise alifatik karbon atomlarının rezonans oldukları belirlendi.



Şekil 35. DIAL-8 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.



Şekil 36. DIAL-9 monomerinin a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

DIAL-9 monomerine ait ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 9,78 ppm'de aldehit protonuna karşılık gelen (2H, tekli) sinyal gözlendi. 7,47-7,12 ppm aralığında aromatik protonlara ait sinyaller belirlendi. Alifatik bölgede ise 4,04 ppm'de (4H, dörtlü) H_d

protonuna, 3,53 ppm'de (4H, çoklu) H_f protonuna ve 1,27 ppm'de (6H, üçlü) metoksi grubuna ait H_e protonuna karşılık gelen sinyaller gözlendi.

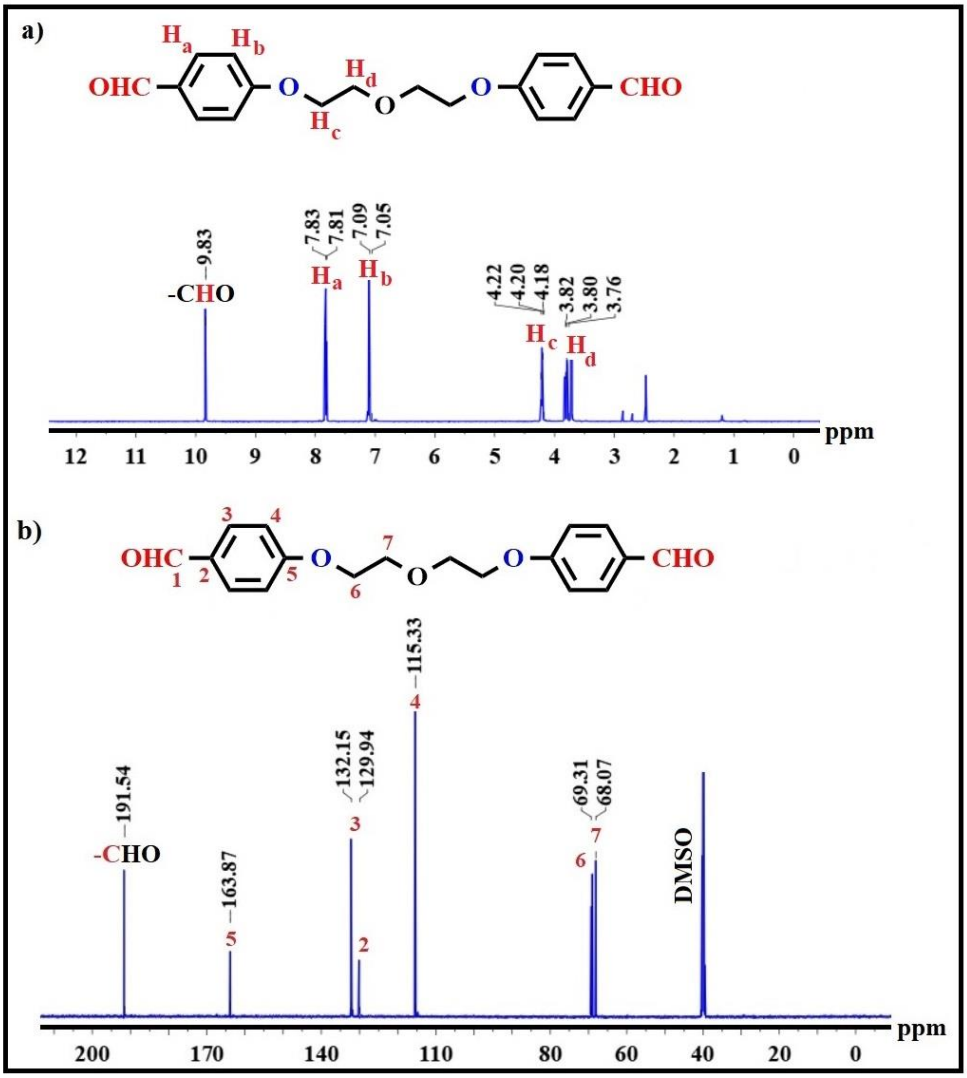
DIAL-9 monomerinin ^{13}C-NMR spektrumunda aldehit grubuna ait karbon atomunun rezonans sinyali 191,87 ppm'de gözlendi. Alifatik bölgede eter grubundaki O-$\underline{C}H_2$-karbonuna karşılık gelen sinyal 68,99 ppm'de yer almaktadır. Etoksi grubundaki -O-$\underline{C}H_2$-CH_3 karbonu 64,32 ppm'de, -O-CH_2-$\underline{C}H_3$ karbonu 14,88 ppm'de rezonans vermektedir. Aromatik halkadaki karbon atomlarına ait sinyaller ise 154,50-111,34 ppm aralığında gözlenerek hedeflenen bileşiğin sentezi doğrulandı.

4.2.4. 4. Grup Dialdehit Monomerlerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri

Dietileter zinciri içeren 4. grup dialdehit monomerleri olan DIAL-10, DIAL-11 ve DIAL-12'ye ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 37, Şekil 38 ve Şekil 39'da gösterildi.

DIAL-10 monomerine ait ^{1}H-NMR spektrumunda 9,83 ppm'de aldehit protonuna ait (2H, tekli) sinyal gözlenirken 7,83-7,05 ppm aralığında aromatik protonlar gözlendi. 4,18 ppm'de (4H, üçlü) H_c ve 3,80 ppm'de (4H, üçlü) H_d alifatik protonları gözlendi.

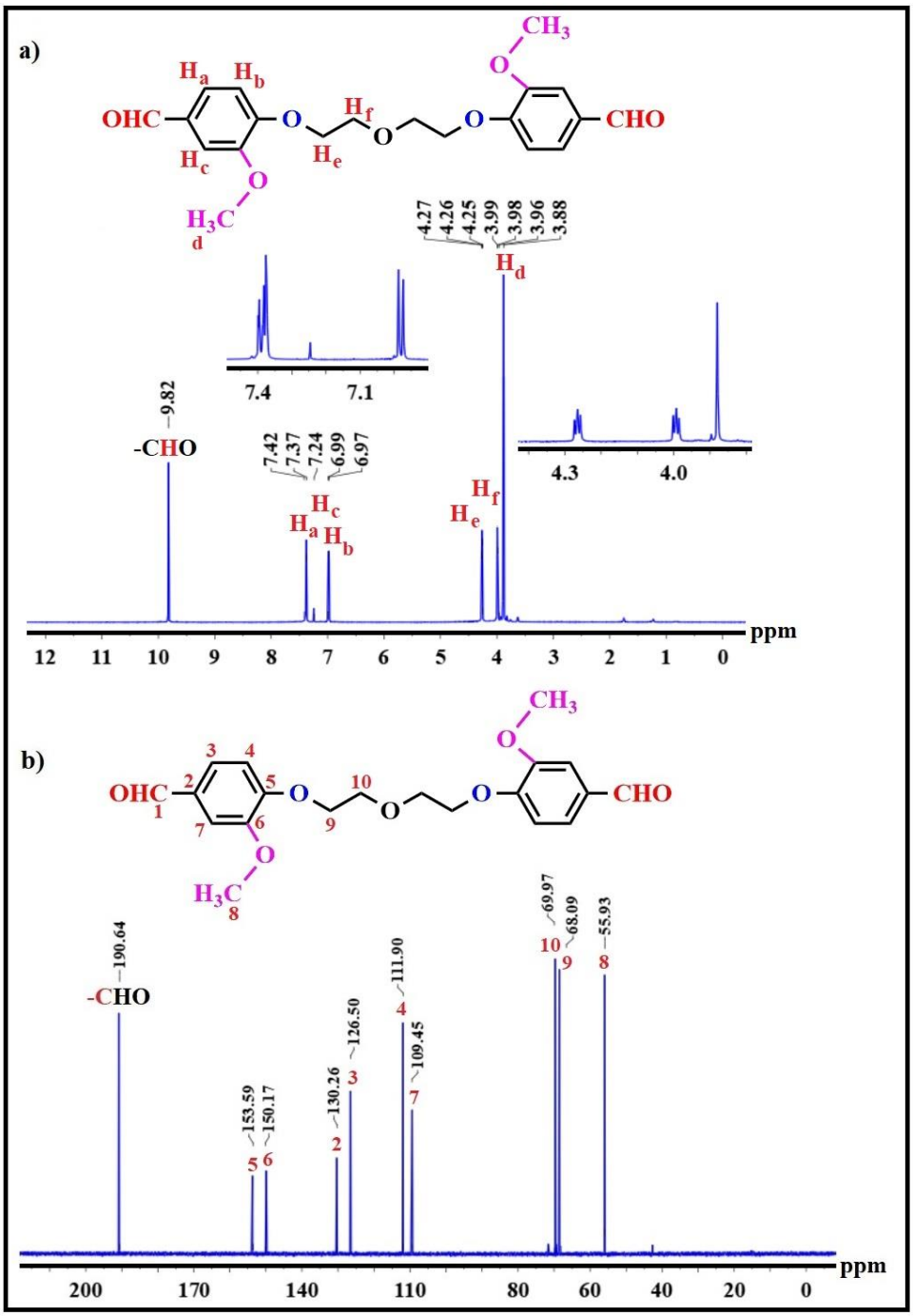
DIAL-10 monomerinin ^{13}C-NMR spektrumunda yedi adet sinyal gözlenmiş olup 191,56 ppm'de aldehit grubunun karbon atomuna ait sinyal gözlendi. 163,87-115,33 ppm aralığında aromatik halka karbon atomlarının, 69,31 ppm ve 68,07 ppm'de alifatik zincir karbon atomlarının rezonans oldukları gözlendi. ^{13}C-NMR ve ^{1}H-NMR spektrumlarından elde edilen sonuçlar hedeflenen bileşiğin sentezini doğruladı.



Şekil 37. DIAL-10'a ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

DIAL-11 monomerinin ^{1}H-NMR spektrumuna göre 9,82 ppm'de aldehit protonuna ait (2H, tekli) sinyal gözlendi. 7,42-6,97 ppm aralığında aromatik protonlar gözlenirken 3,88 ppm'de (3H, tekli) metoksi grubuna ait proton sinyali gözlendi. 4,27 ppm'de (4H, üçlü) H_e protonuna ait sinyal gözlenirken, 3.99 ppm'de H_f (4H, üçlü) proton sinyali belirlendi.

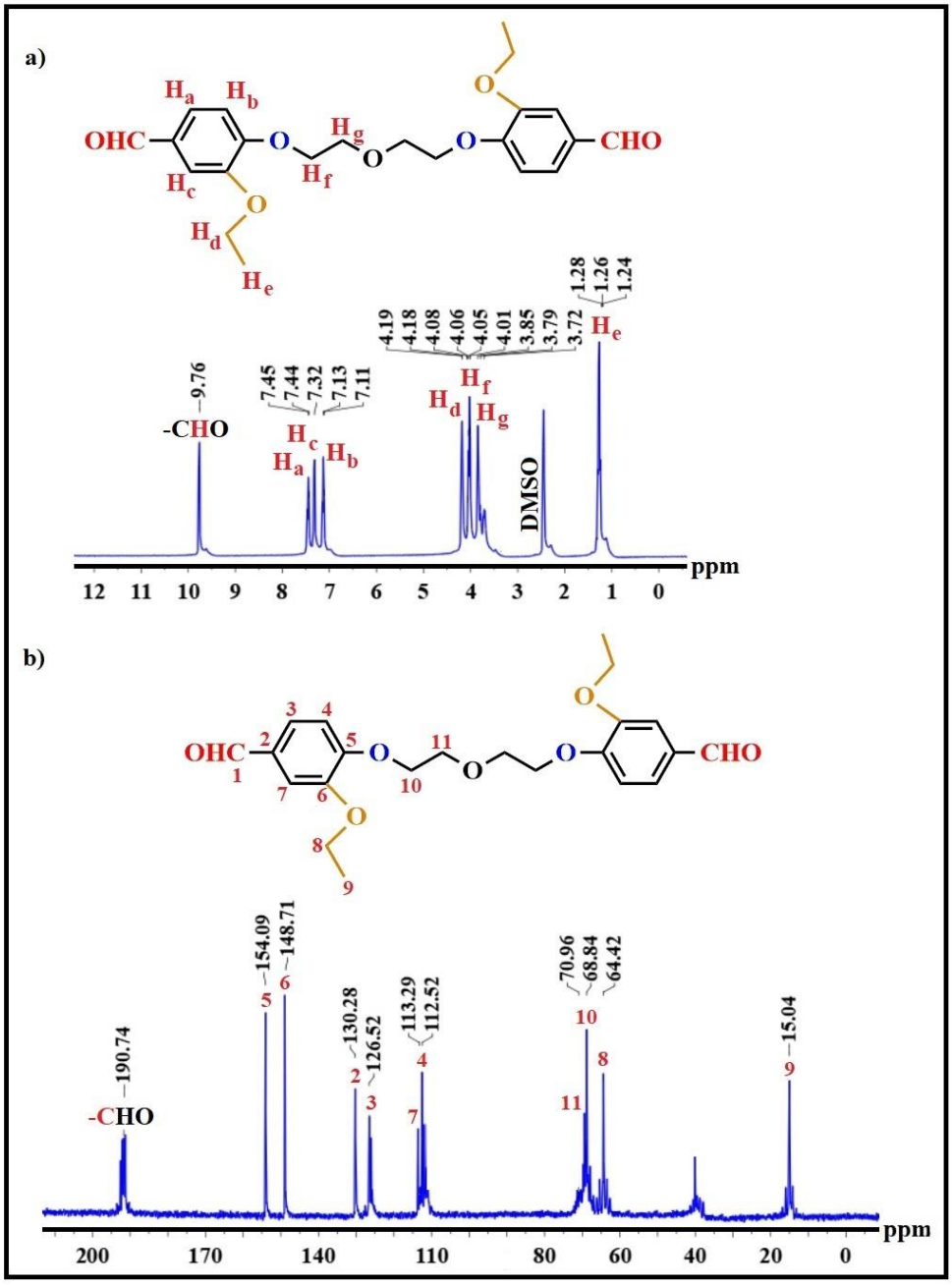
DIAL-11 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumunda on adet sinyal gözlendi. 190,64 ppm'de aldehit grubunun karbon atomuna ait sinyal gözlenirken 153,59-109,45 ppm arasında aromatik halka karbon atomlarının sinyalleri gözlendi. 69,97-55,93 ppm aralığında ise alifatik karbon atomlarının rezonans oldukları gözlendi.



Şekil 38. DIAL-11'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

DIAL-12 monomerine ait ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 9,76 ppm'de aldehit protonuna karşılık gelen (2H, tekli) sinyal gözlendi. 7,45-7,11 ppm aralığında aromatik protonlara ait sinyaller belirlendi. Alifatik bölgede ise 4,08 ppm'de (4H, dörtlü) H_d protonuna, 3,79 ppm'de (4H, çoklu) H_f protonuna ve 1,26 ppm'de (6H, üçlü) metoksi

grubuna ait H_e protonuna karşılık gelen sinyaller gözlendi. ^{13}C-NMR spektrumunda ise aldehit grubuna ait karbon atomunun rezonans sinyali 190,74 ppm'de gözlendi. Alifatik bölgede eter grubundaki O-$\underline{C}H_2$- karbonuna karşılık gelen sinyal 68,84 ppm'de yer almaktadır. Etoksi grubundaki -O-$\underline{C}H_2$-CH_3 karbonu 64,42 ppm'de, -O-CH_2-$\underline{C}H_3$ karbonu 15,04 ppm'de rezonans vermektedir. Aromatik halkadaki karbon atomlarına ait sinyaller ise 154,09-112,52 ppm aralığında belirlendi.



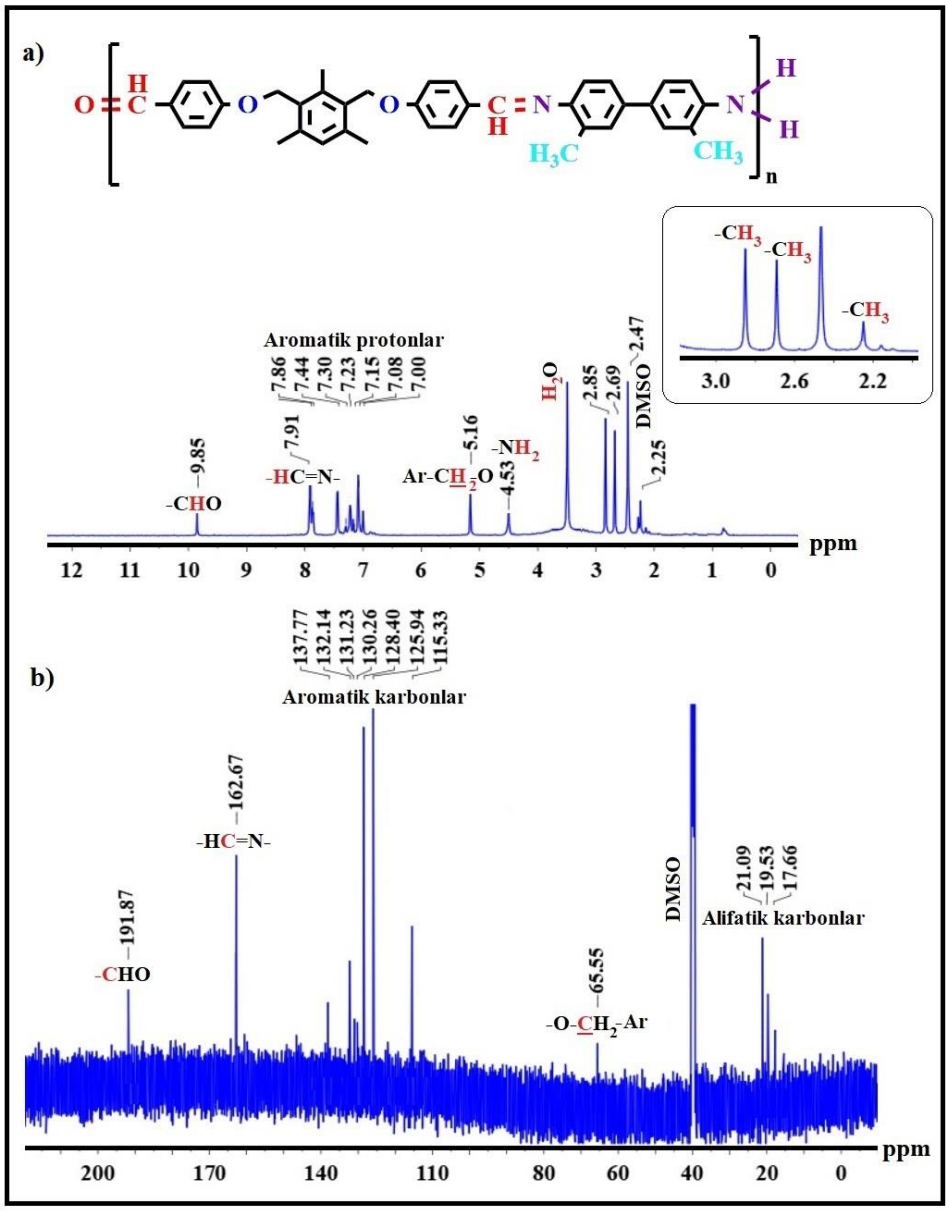
Şekil 39. DIAL-12'ye ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

4.2.5. 1. Grup Poli(azometin-eter)lerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri

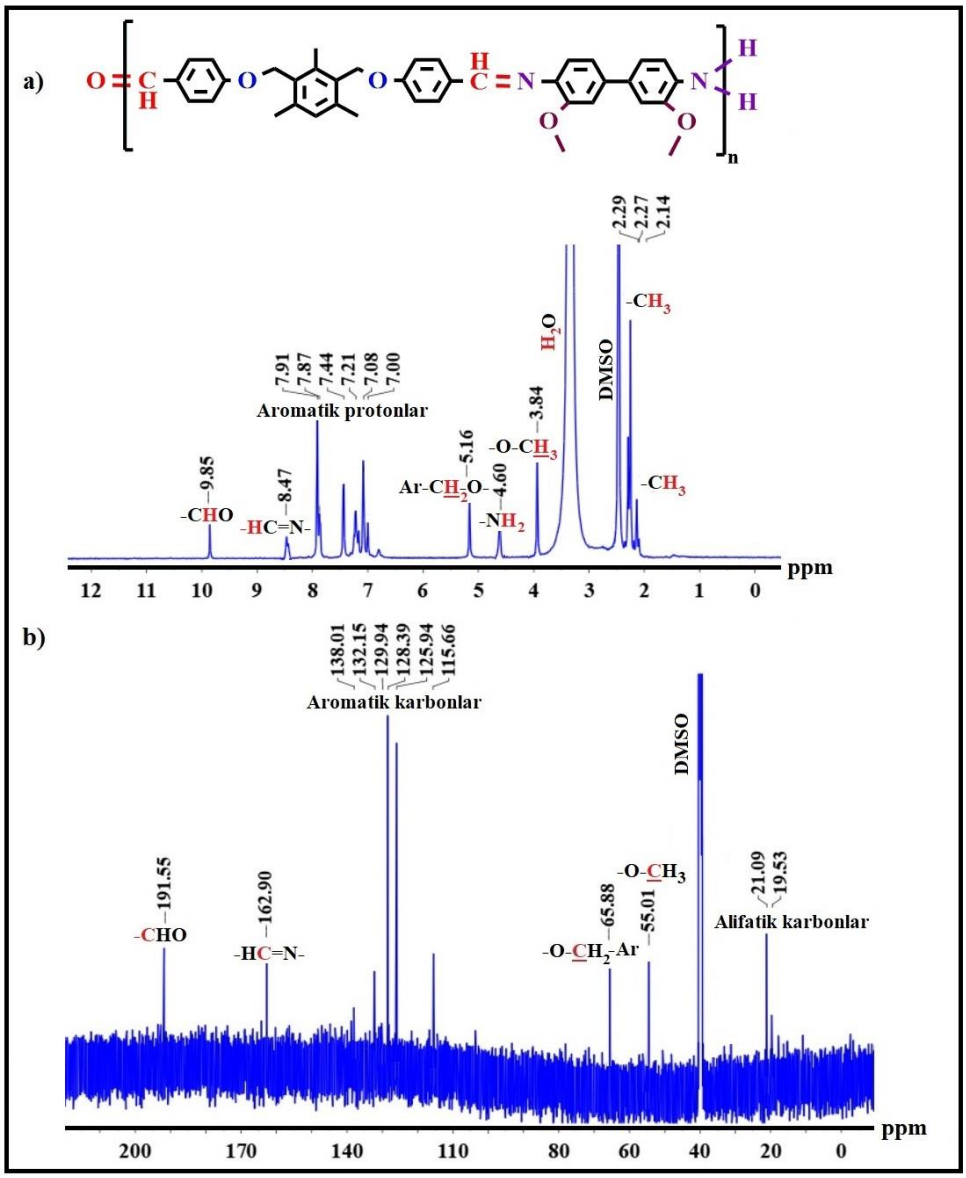
1. grup dialdehit monomerlerinin o-toluidin ve o-dianisidin diamin bileşikleri ile gerçekleştirdiği kondenzasyon reaksiyonu sonucunda elde edilen poli(azometin-eter) türevlerine ait ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları aşağıda açıklanmaktadır.

Şekil 40'da gösterilen PAME-1 bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumunda karakteristik –CHO, -HC=N-, -NH_2, alifatik ve aromatik protonlara ait sinyaller gözlendi. Spektrumda 9,85 ppm'de –C<u>H</u>O (1H, tekli) grubuna ait, 7,91 ppm'de –<u>H</u>C=N- (2H, tekli) grubuna ait, 7,86-7,00 ppm aralığında aromatik protonlara ait çoklu sinyaller gözlendi. 5,16 ppm'de Ar-C<u>H_2</u>-O yapısındaki protona ait (2H, tekli) ve 4,53 ppm'de terminal –N<u>H_2</u> (2H, tekli) grubuna ait protonların sinyalleri belirlendi. 2,85-2,25 ppm aralığında ise –CH_3 protonlarına ait tekli sinyaller gözlendi. Aldehit ve amin gruplarına ait sinyallerin spektrumda korunmuş şekilde izlenmesi polimer zincirinin uç kısımlarında bu fonksiyonel grupların yer aldığını göstermektedir.

PAME-1 bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumunda ise aldehit grubundaki karbona karşılık gelen rezonans sinyali 191,87 ppm'de, imin (-H<u>C</u>=N-) grubundaki karbona ait sinyal ise 162,67 ppm'de belirlendi. Aromatik halka üzerinde yer alan karbon atomlarına ait sinyaller 137,77-115,33 ppm aralığında yer almaktadır. -O-<u>C</u>H_2-Ar birimine ait -CH_2 karbonuna ait sinyal 65,55 ppm'de gözlenirken alifatik –<u>C</u>H_3 karbonlarına ait sinyaller ise 21,09-17,66 ppm aralığında gözlendi.



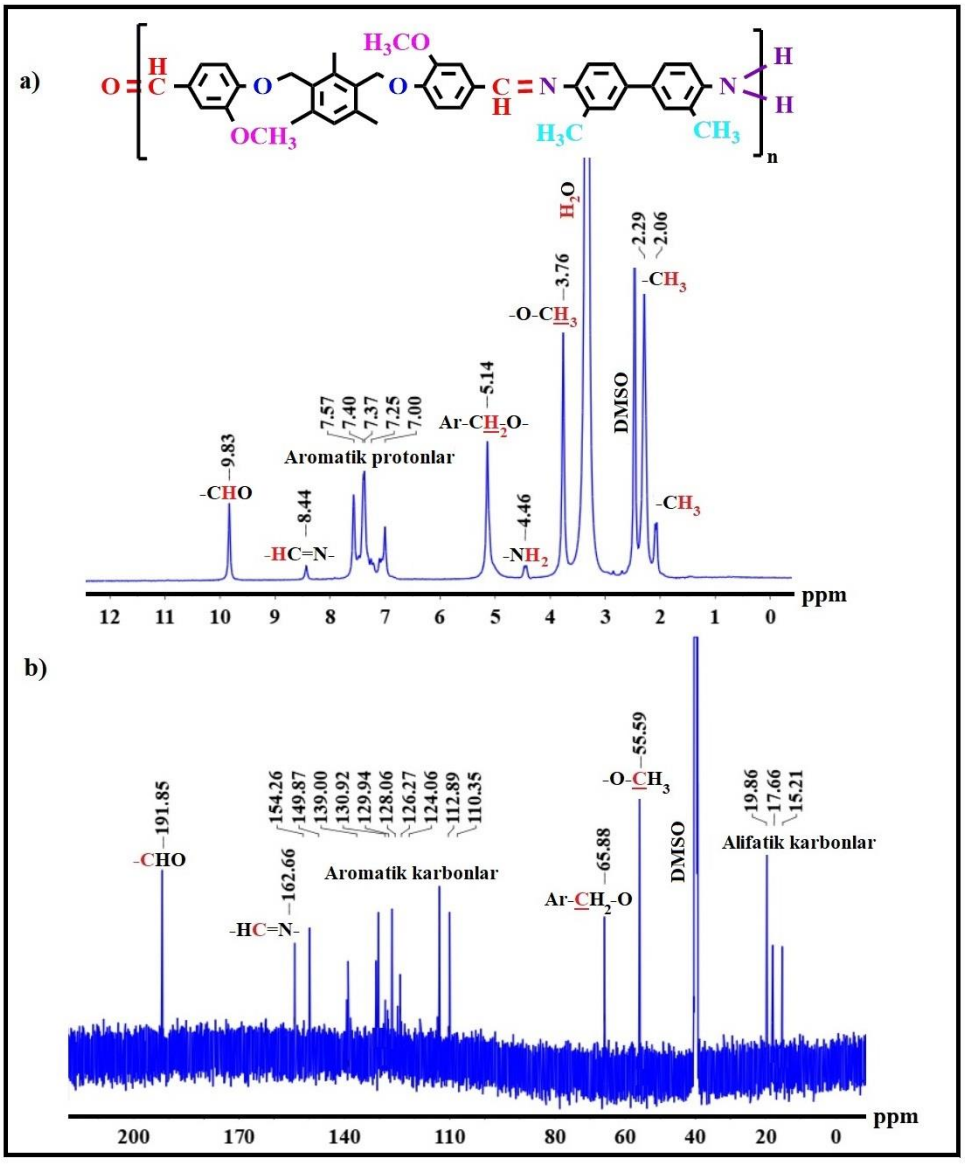
Şekil 40. PAME-1'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.



Şekil 41. PAME-2'ye ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

Şekil 41'de gösterilen PAME-2 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda 9,85 ppm'de aldehit –C<u>H</u>O (1H, tekli) grubuna ait, 8,47 ppm'de –<u>H</u>C=N- (2H, tekli) grubuna ait, 7,91-7,00 ppm aralığında aromatik protonlara ait çoklu sinyaller gözlendi. 5,16 ppm'de Ar-C<u>H</u>$_2$-O yapısındaki protona ait (2H, tekli) ve 4,60 ppm'de terminal –N<u>H</u>$_2$ (2H, tekli) grubuna ait protonların sinyalleri belirlendi. 3,84 ppm'de –O-C<u>H</u>$_3$ grubuna ait tekli sinyal gözlenirken; 2,29, 2,27 ve 2,14 ppm'de –C<u>H</u>$_3$ tekli sinyalleri gözlendi. ^{13}C-NMR spektrumunda ise aldehit grubundaki karbona karşılık gelen rezonans sinyali 191,55 ppm'de, imin (-H<u>C</u>=N-) grubundaki karbona ait sinyal ise 162,90 ppm'de gözlendi. Aromatik halka üzerinde yer alan

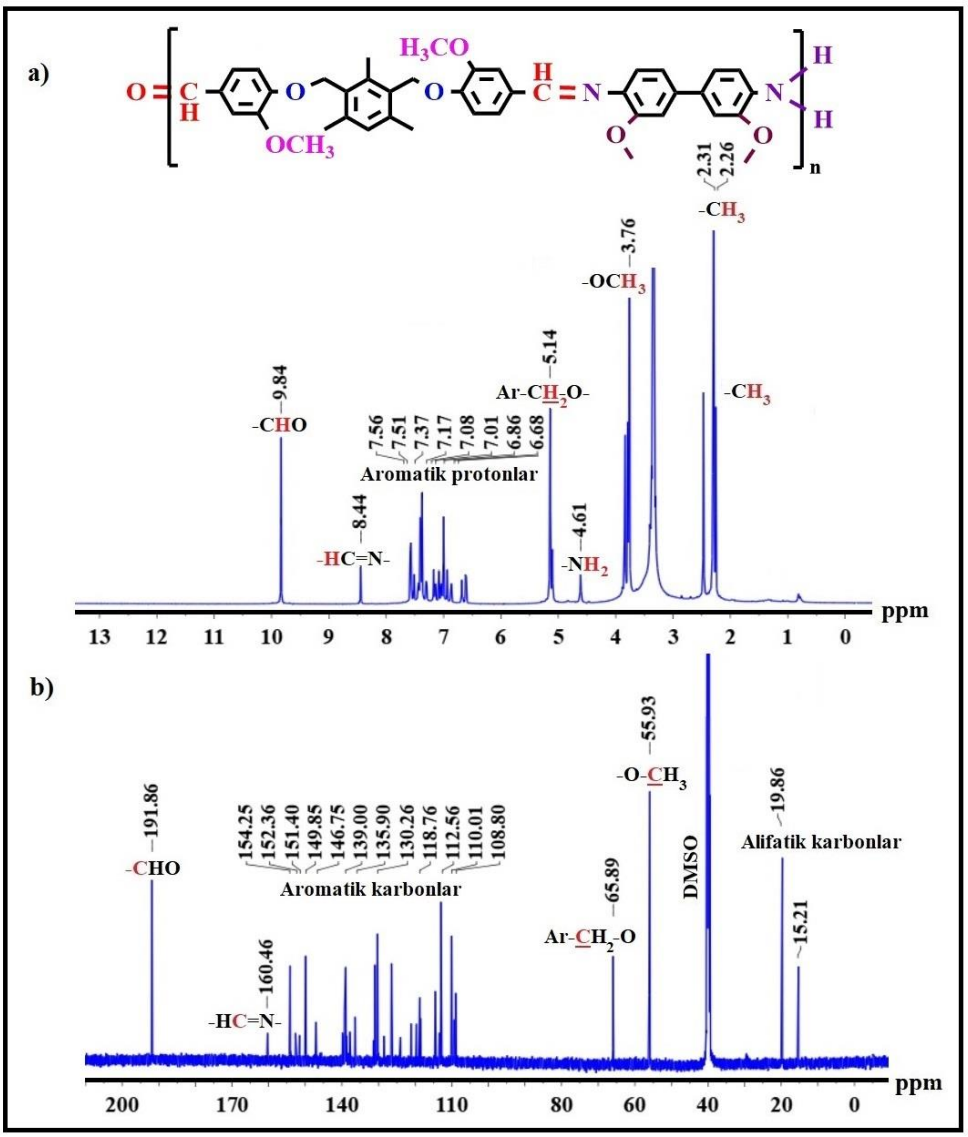
karbon atomlarına ait sinyaller 138,01-115,66 ppm aralığında yer almaktadır. -O-$\underline{C}H_2$-Ar birimine ait -CH_2 karbonuna ait sinyal 65,88 ppm'de gözlenirken alifatik –$\underline{C}H_3$ karbonlarına ait sinyaller ise 21,09 ve 19,53 ppm'de gözlendi.



Şekil 42. PAME-3'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

PAME-3 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 42) 9,83 ppm'de aldehit –C$\underline{H}$O (1H, tekli) grubuna ait, 8,44 ppm'de –$\underline{H}$C=N- (2H, tekli) grubuna ait, 7,57-7,00 ppm aralığında aromatik protonlara ait çoklu sinyaller gözlendi. 5,14 ppm'de Ar-C$\underline{H}_2$-O yapısındaki protona ait (2H, tekli) ve 4,46 ppm'de terminal –N$\underline{H}_2$ (2H, tekli) grubuna ait

protonların sinyalleri tespit edildi. 3,76 ppm'de –O-C<u>H</u>$_3$ grubuna ait tekli sinyal gözlenirken; 2,29 ve 2,06 ppm'de –C<u>H</u>$_3$ tekli sinyalleri gözlendi. ^{13}C-NMR spektrumunda ise aldehit grubundaki karbona karşılık gelen rezonans sinyali 191,85 ppm'de, imin (-H<u>C</u>=N-) grubundaki karbona ait sinyal ise 162,66 ppm'de tespit edildi. Aromatik halka üzerinde yer alan karbon atomlarına ait sinyaller 154,26-110,35 ppm aralığında yer almaktadır. -O-C<u>H</u>$_2$-Ar birimine ait -CH$_2$ karbonuna ait sinyal 65,88 ppm'de gözlenirken alifatik –C<u>H</u>$_3$ karbonlarına ait sinyaller ise 19,86, 17,66 ve 15,21 ppm'de gözlendi.



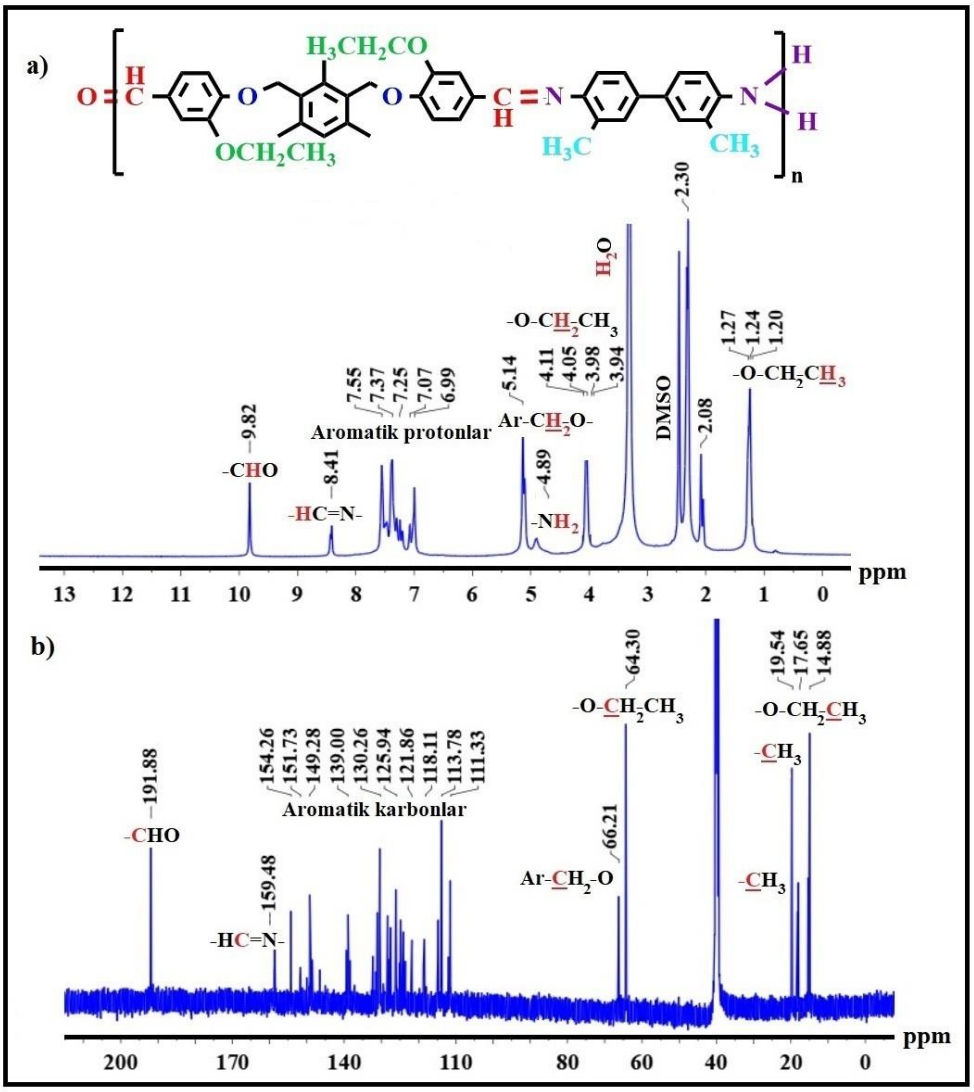
Şekil 43. PAME-4'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

Şekil 43'de gösterilen PAME-4 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda 9,84 ppm'de aldehit –C<u>H</u>O (1H, tekli) grubuna ait, 8,44 ppm'de –<u>H</u>C=N- (2H, tekli) grubuna ait, 7,56-6,68 ppm aralığında aromatik protonlara ait çoklu sinyaller gözlendi. 5,14 ppm'de Ar-C<u>H</u>$_2$-O yapısındaki protona ait (2H, tekli) ve 4,61 ppm'de terminal –N<u>H</u>$_2$ (2H, tekli) grubuna ait protonların sinyalleri tespit edildi. 3,76 ppm'de –O-C<u>H</u>$_3$ grubuna ait tekli sinyal gözlenirken; 2,31 ve 2,26 ppm'de –C<u>H</u>$_3$ tekli sinyalleri gözlendi.

PAME-4 bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumunda ise aldehit grubundaki karbona karşılık gelen rezonans sinyali 191,86 ppm'de, imin (-H<u>C</u>=N-) grubundaki karbona ait sinyal ise 160,46 ppm'de tespit edildi. Aromatik halka üzerinde yer alan karbon atomlarına ait sinyaller 154,25-108,80 ppm aralığında yer almaktadır. -O-<u>C</u>H$_2$-Ar birimine ait -CH$_2$ karbonuna ait sinyal 65,89 ppm'de gözlenirken alifatik –<u>C</u>H$_3$ karbonlarına ait sinyaller ise 19,86 ve 15,21 ppm'de gözlendi.

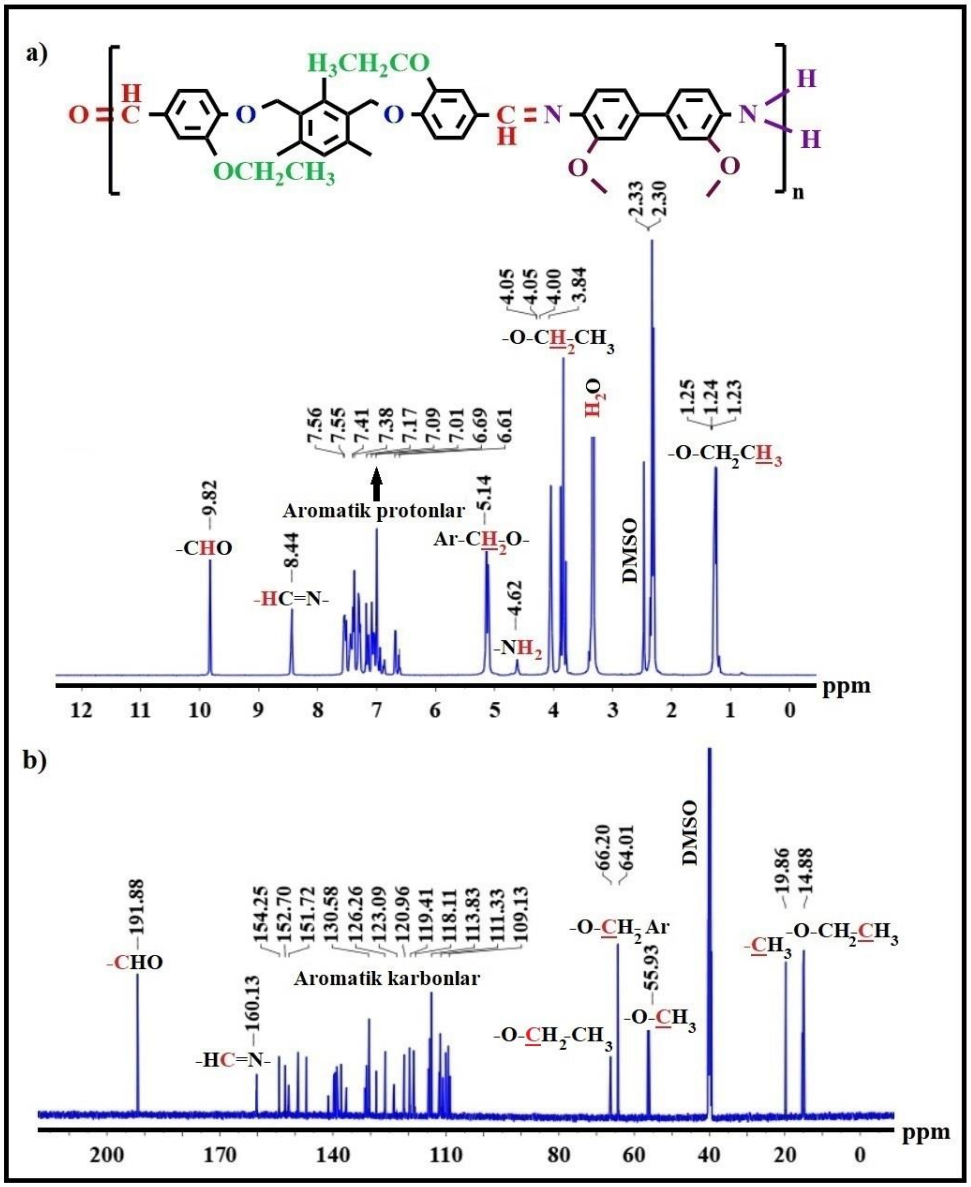
PAME-5 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 44) 9,82 ppm'de aldehit –C<u>H</u>O (1H, tekli) grubuna ait, 8,41 ppm'de –<u>H</u>C=N- (2H, tekli) grubuna ait sinyaller gözlendi. 7,55-6,99 ppm aralığında aromatik protonlara ait çoklu sinyaller belirlendi. 5,14 ppm'de Ar-C<u>H</u>$_2$-O yapısındaki protona ait (2H, tekli) ve 4,89 ppm'de terminal –N<u>H</u>$_2$ (2H, tekli) grubuna ait protonların sinyalleri tespit edildi. -O-C<u>H</u>$_2$-CH$_3$ ve –O-CH$_2$-C<u>H</u>$_3$ protonlarına ait sinyaller sırasıyla 3,98 ppm'de dörtlü, 1,24 ppm'de üçlü olarak gözlendi. 2,30 ve 2,08 ppm'de ise aromatik halkada bulunan –C<u>H</u>$_3$ protonlarına ait tekli sinyaller gözlendi.

PAME-5 bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde 191,88 ppm'de aldehit grubundaki karbona karşılık gelen rezonans sinyali 159,48 ppm'de imin (-H<u>C</u>=N-) grubundaki karbona ait sinyal tespit edildi. Aromatik halkada yer alan karbon atomlarına karşılık gelen sinyaller 154,26-111,33 ppm aralığında gözlendi. -O-<u>C</u>H$_2$-Ar birimine ait -CH$_2$ karbonuna ait sinyal 66,21 ppm'de gözlenirken O-<u>C</u>H$_2$-CH$_3$ ve –O-CH$_2$-<u>C</u>H$_3$ karbonlarına ait sinyaller sırasıyla 64,30 ve 14,88 ppm'de gözlendi.



Şekil 44. PAME-5'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

PAME-6 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 45) 9,82 ppm'de (1H, tekli) gözlenen sinyalin aldehit protonuna ait olduğu belirlendi. 8,44 ppm'de (2H, tekli) imin (–HC=N-) protonuna ait sinyal gözlendi. Terminal –NH_2 protonlarına karşılık gelen sinyal 4,62 ppm'de (2H,tekli) gözlendi. Ar-CH_2-O, -O-CH_2-CH_3 ve –O-CH_2-CH_3 protonlarına ait sinyaller sırasıyla 5,14 ppm'de tekli, 3,84 ppm'de dörtlü, 1,24 ppm'de üçlü olarak gözlenirken, 7,56-6,61 ppm aralığında ise aromatik halka protonlarına ait çoklu sinyaller yer almaktadır.



Şekil 45. PAME-6'ya ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

PAME-6 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumunda ise 191,88 ppm'de aldehit karbonuna ait rezonans sinyali gözlenirken, imin karbonuna ait sinyal 160,13 ppm'de belirlendi. 154,25-109,13 ppm aralığında aromatik halkada yer alan karbon atomlarına karşılık gelen sinyaller gözlendi. -O-$\underline{C}H_2$-CH_3, O-$\underline{C}H_3$ ve $\underline{C}H_3$ alifatik karbon atomlarına ait sinyaller ise sırasıyla 64,01, 55,93 ve 19,86 ppm'de belirlendi.

4.2.6. 2. Grup Poli(azometin-eter)lerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri

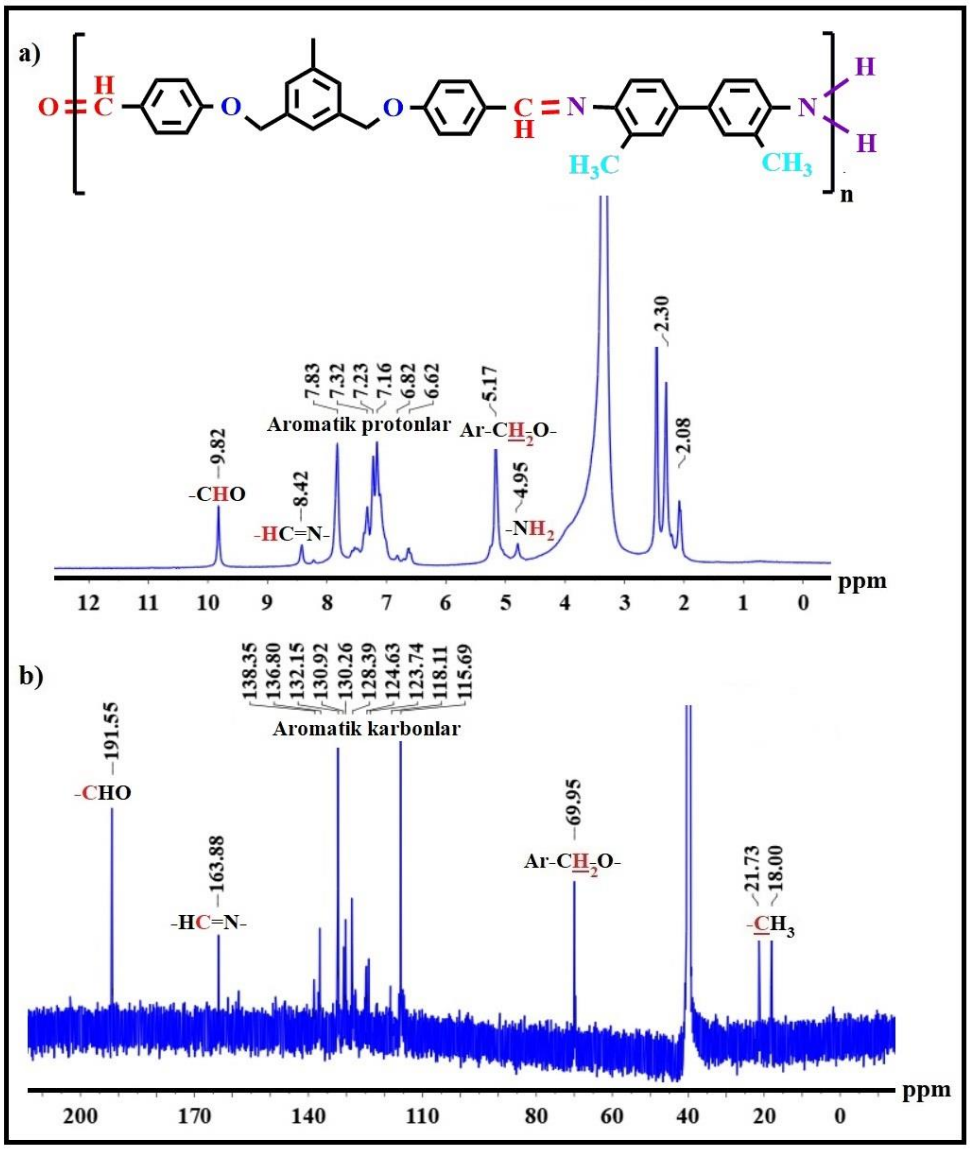
1. grup poli(azometin-eter)lerde mesitilen birimi yer alırken, 2. grup poli(azometin-eter)lerde toluen birimi bulunmaktadır. 2. grup poli(azometin-eter) bileşiklerinin yapısal özellikleri, 1. grup poli(azometin-eter) bileşikleriyle büyük ölçüde benzerlik göstermektedir. Bu yapısal benzerlik her iki grubun NMR spektrumlarının da benzer özellikler taşımasına neden olmuştur. Aşağıda verilen spektrumlarda 2. gruba ait her bir bileşik için ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları açıklanmaktadır.

Şekil 46'da gösterilen PAME-7 bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumunda karakteristik –CHO, -HC=N-, -NH_2, alifatik ve aromatik protonlara ait sinyaller gözlendi. 9,82 ppm'de –C<u>H</u>O (1H, tekli) grubuna ait, 8,42 ppm'de –<u>H</u>C=N- (2H, tekli) grubuna ait sinyaller gözlenirken; 7,83-6,62 ppm aralığında aromatik protonlara ait çoklu sinyaller gözlendi. 5,17 ppm'de Ar-C<u>H_2</u>-O yapısındaki protona ait (2H, tekli) ve 4,95 ppm'de terminal –N<u>H_2</u> (2H, tekli) grubuna ait protonların sinyalleri belirlendi. 2,30 ve 2,08 ppm'de ise –CH_3 protonlarına ait tekli sinyaller gözlendi. Aldehit ve amin gruplarına ait sinyallerin spektrumda korunmuş şekilde izlenmesi polimer zincirinin uç kısımlarında bu fonksiyonel grupların yer aldığını göstermektedir.

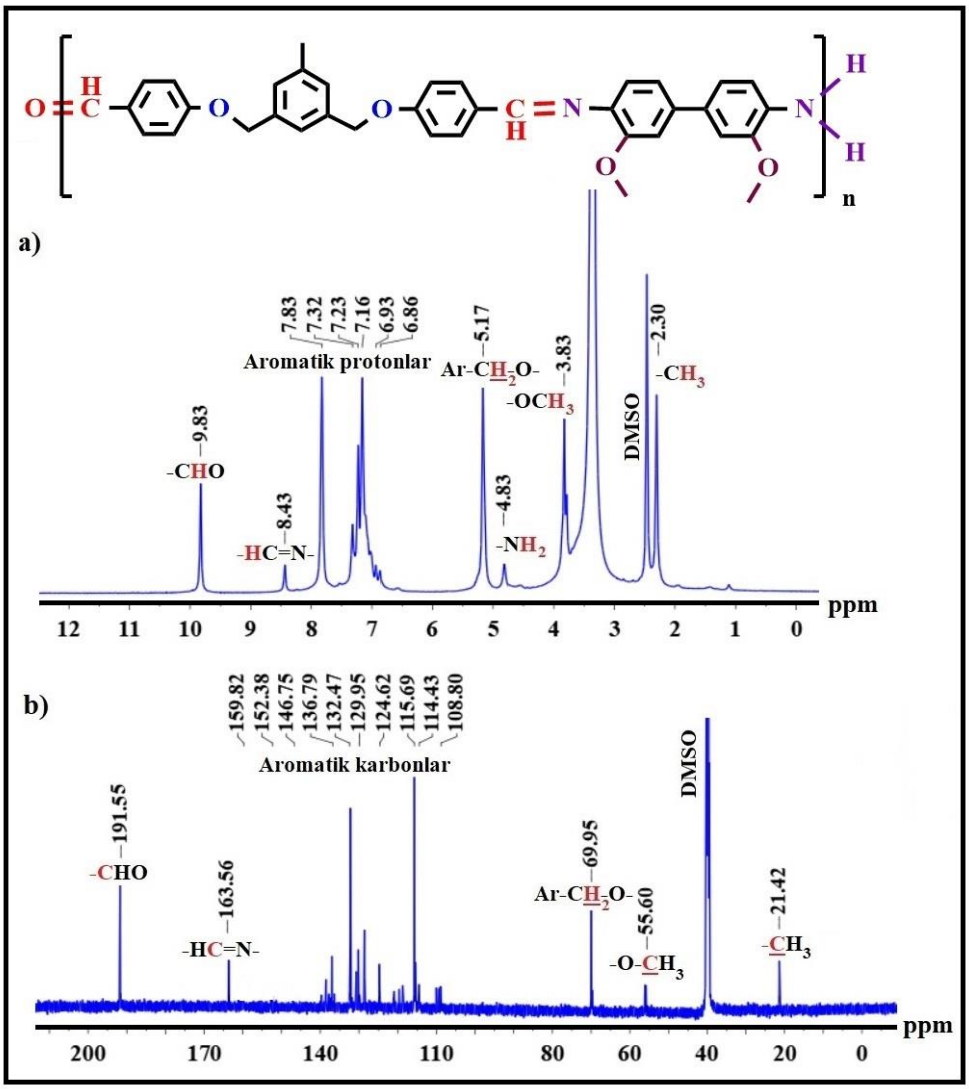
PAME-7 bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumunda ise aldehit grubundaki karbona karşılık gelen rezonans sinyali 191,55 ppm'de, imin (-H<u>C</u>=N-) grubundaki karbona ait sinyal ise 163,88 ppm'de gözlendi. Aromatik halka üzerinde yer alan karbon atomlarına ait sinyaller 138,35-115,69 ppm aralığında yer almaktadır. -O-<u>C</u>H_2-Ar birimine ait -CH_2 karbonuna ait sinyal 69,95 ppm'de gözlenirken alifatik –<u>C</u>H_3 karbonlarına ait sinyaller ise 21,73 ve 18,00 ppm'de gözlendi.

PAME-8 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 47) ise 9,83 ppm'de aldehit –C<u>H</u>O (1H, tekli) grubuna ait, 8,43 ppm'de –<u>H</u>C=N- (2H, tekli) grubuna ait, 7,83-6,86 ppm aralığında aromatik protonlara ait çoklu sinyaller gözlendi. 5,17 ppm'de Ar-C<u>H_2</u>-O yapısındaki protona ait (2H, tekli) ve 4,83 ppm'de terminal –N<u>H_2</u> (2H, tekli) grubuna ait protonların sinyalleri belirlendi. 3,83 ppm'de –O-C<u>H_3</u> grubuna ait tekli sinyal gözlenirken;

2,30 ppm'de –C<u>H</u>$_3$ proton tekli sinyali gözlendi. ^{13}C-NMR spektrumunda ise aldehit grubundaki karbona karşılık gelen rezonans sinyali 191,55 ppm'de, imin (-H<u>C</u>=N-) grubundaki karbona ait sinyal ise 163,56 ppm'de tespit edildi. Aromatik halka üzerinde yer alan karbon atomlarına ait sinyaller 159,82-108,80 ppm aralığında yer almaktadır. -O-<u>C</u>H$_2$-Ar birimine ait -CH$_2$ karbonuna ait sinyal 69,95 ppm'de gözlenirken O-<u>C</u>H$_3$ karbon atomu 55,60 ppm'de alifatik –<u>C</u>H$_3$ karbonu ise 21,42 ppm'de gözlendi.



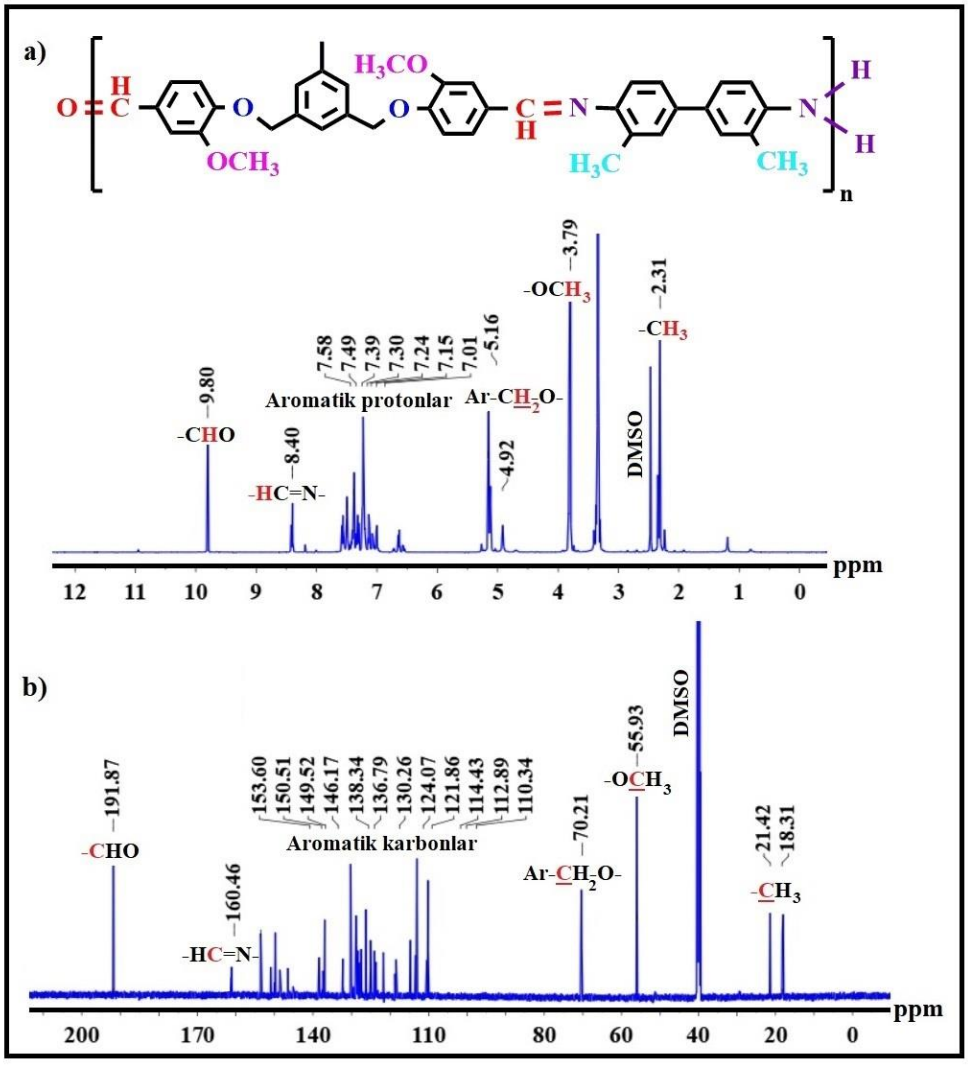
Şekil 46. PAME-7'ye ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.



Şekil 47. PAME-8'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

PAME-9 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 48) 9,80 ppm'de (1H, tekli) gözlenen sinyalin aldehit protonuna ait protondan kaynaklandığı belirlendi. 8,40 ppm'de (2H, tekli) imin (–HC=N-) protonuna ait sinyal gözlendi. Terminal –NH_2 protonlarına karşılık gelen sinyal ise 4,92 ppm'de (2H,tekli) gözlendi. Ar-CH_2-O,–O-CH_3 ve -CH_3 gruplarına ait protonlar sırasıyla 5,16 ppm'de tekli, 3,19 ppm'de tekli, 2,31 ppm'de tekli olarak gözlendi. 7,58-7,01 ppm aralığında ise aromatik halka protonlarına ait çoklu sinyaller belirlendi.

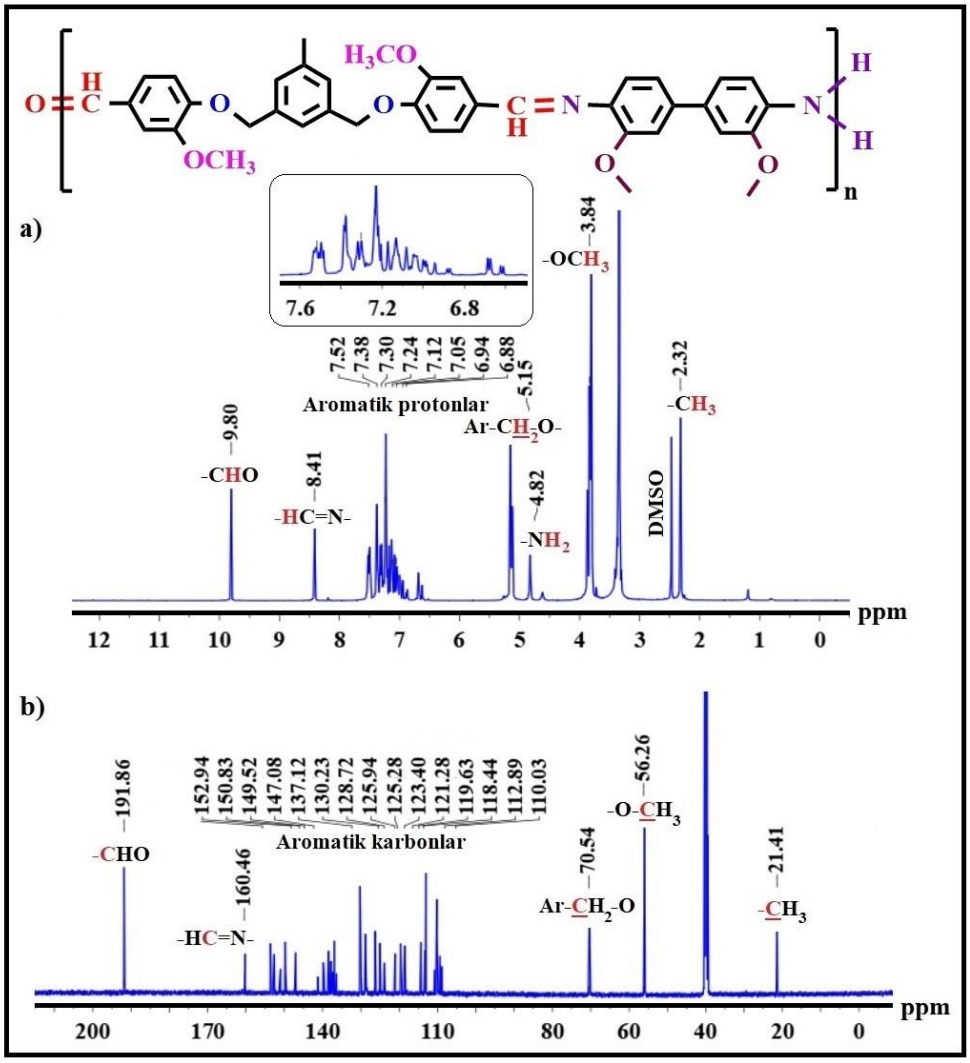
PAME-9 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumunda 191,87 ppm'de aldehit grubuna ait karbon atomunun rezonans sinyali gözlendi. İmin grubuna karşılık gelen karbon atomu ise 160,46 ppm'de sinyal vermiştir. Aromatik halkada yer alan karbon atomlarına ait sinyaller 153,60-110,34 ppm aralığında belirlendi. 70,21 ppm'de -Ar-$\underline{C}H_2$-O, 55,93 ppm'de O-$\underline{C}H_3$ ve 21,42 ve 18,31 ppm'de $\underline{C}H_3$ alifatik karbon atomlarına ait sinyaller gözlendi.



Şekil 48. PAME-9'a ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

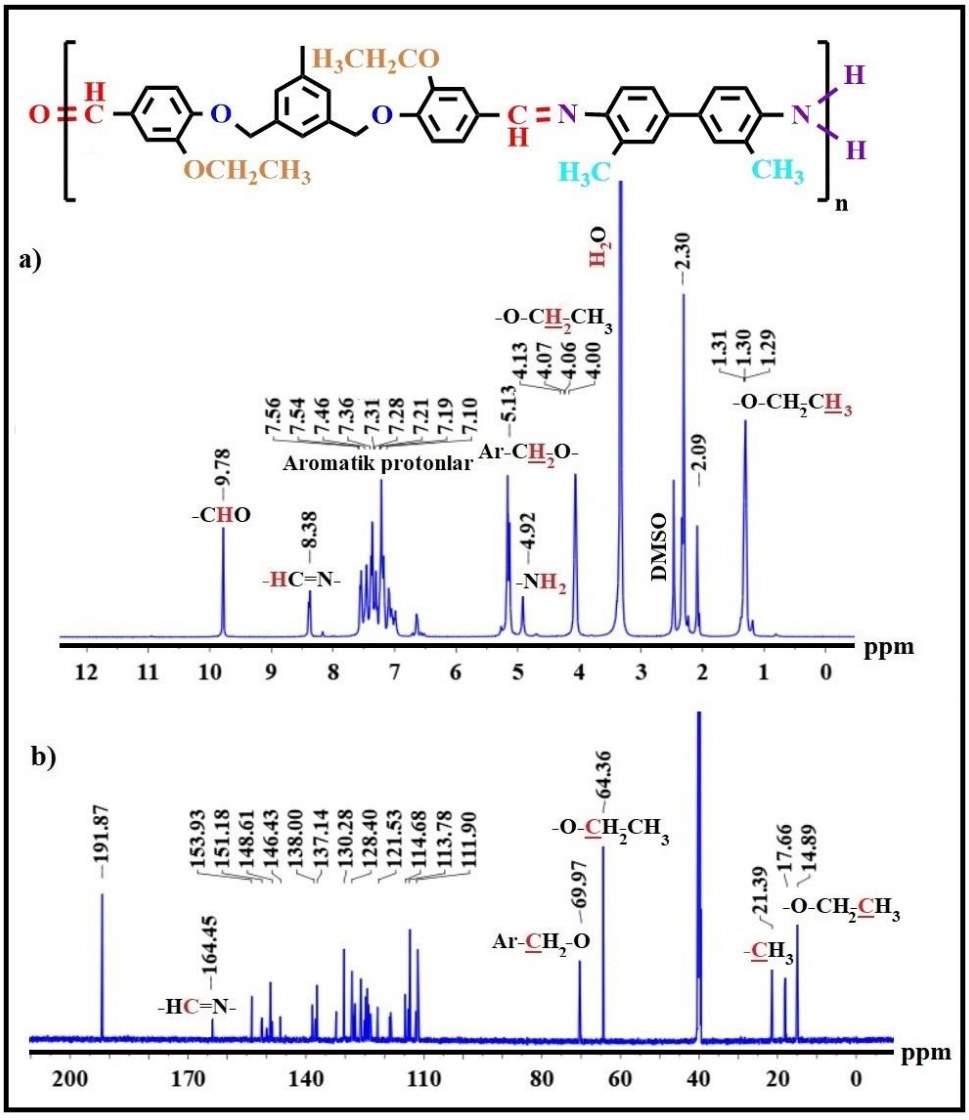
Şekil 49'da gösterilen PAME-10 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda 9,80 ppm'de aldehit –C$\underline{H}$O (1H, tekli) grubuna ait, 8,41 ppm'de –$\underline{H}$C=N- (2H, tekli) grubuna ait, 7,52-6,68 ppm aralığında aromatik protonlara ait çoklu sinyaller gözlendi. 5,15 ppm'de Ar-C$\underline{H}_2$-

O yapısındaki protona ait (2H, tekli) ve 4,82 ppm'de terminal –N<u>H</u>$_2$ (2H, tekli) grubuna ait protonların sinyalleri tespit edildi. 3,84 ppm'de –O-C<u>H</u>$_3$ grubuna ait tekli sinyal gözlenirken; 2,32 ppm'de –C<u>H</u>$_3$ tekli sinyali gözlendi. ^{13}C-NMR spektrumunda ise aldehit grubundaki karbona karşılık gelen rezonans sinyali 191,86 ppm'de, imin (-H<u>C</u>=N-) grubundaki karbona ait sinyal ise 160,46 ppm'de tespit edildi. Aromatik halka üzerinde yer alan karbon atomlarına ait sinyaller 152,94-110,03 ppm aralığında yer almaktadır. -O-<u>C</u>H$_2$-Ar birimine ait -CH$_2$ karbonuna ait sinyal 70,54 ppm'de gözlenirken O-<u>C</u>H$_3$ karbonu 56,26 ppm'de ve –<u>C</u>H$_3$ karbonu 21,41 ppm'de gözlendi.



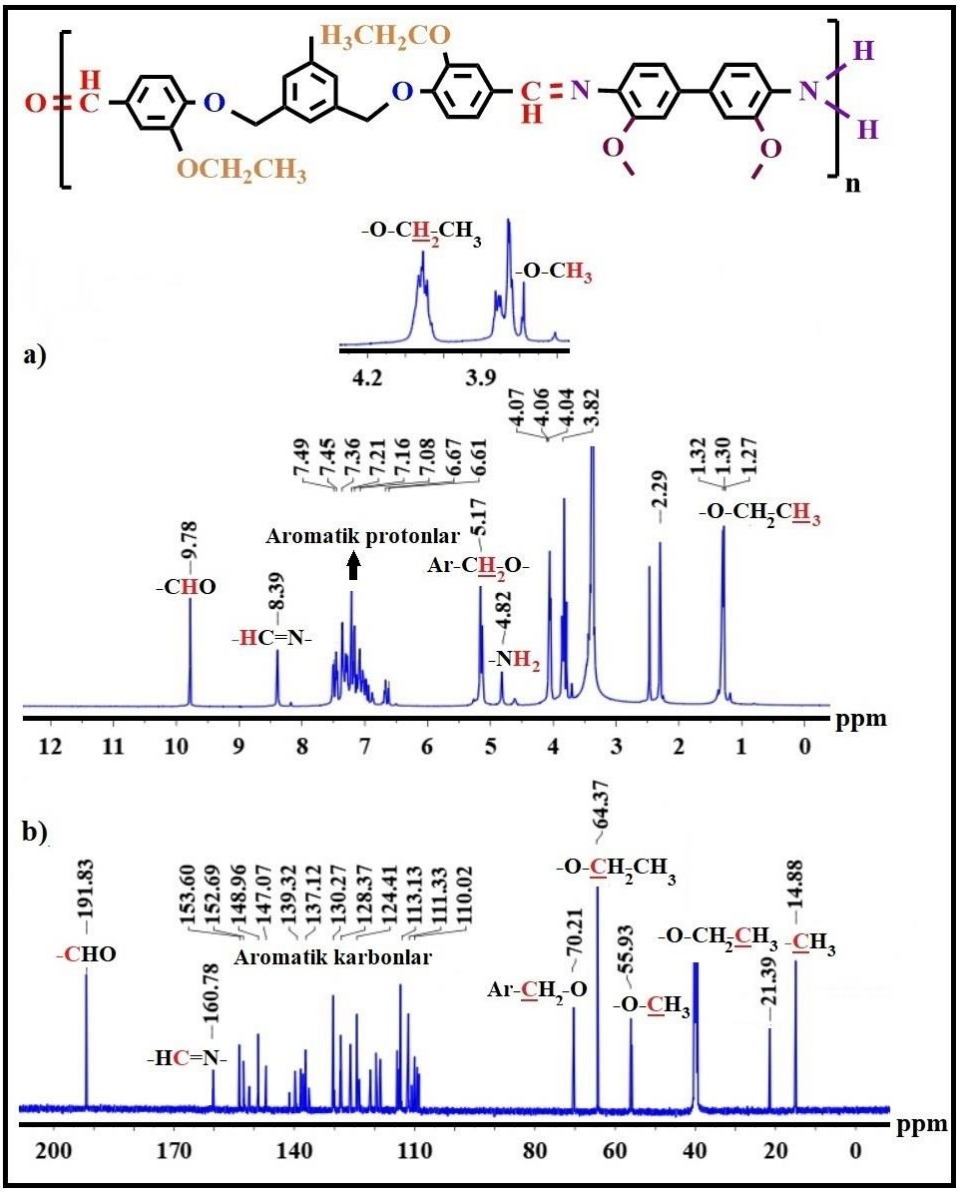
Şekil 49. PAME-10'a ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

PAME-11 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 50) 9,78 ppm'de aldehit –C<u>H</u>O (1H, tekli) grubuna ait, 8,38 ppm'de –<u>H</u>C=N- (2H, tekli) grubuna ait sinyaller gözlendi. 7,56-7,10 ppm aralığında aromatik protonlara ait çoklu sinyaller belirlendi. 5,13 ppm'de Ar-C<u>H</u>$_2$-O yapısındaki protona ait (2H, tekli) ve 4,92 ppm'de terminal –N<u>H</u>$_2$ (2H, tekli) grubuna ait protonların sinyalleri tespit edildi. -O-C<u>H</u>$_2$-CH$_3$ ve –O-CH$_2$-C<u>H</u>$_3$ protonlarına ait sinyaller sırasıyla 4,00 ppm'de dörtlü, 1,29 ppm'de üçlü olarak gözlendi. 2,30 ve 2,09 ppm'de ise aromatik halkada bulunan –C<u>H</u>$_3$ protonlarına ait tekli sinyaller gözlendi.



Şekil 50. PAME-11'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

PAME-11 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumu incelendiğinde incelendiğinde 191,87 ppm'de aldehit grubundaki karbona karşılık gelen rezonans sinyali, 164,45 ppm'de imin grubundaki karbona ait sinyal tespit edildi. Aromatik halkada yer alan karbon atomlarına karşılık gelen sinyaller 153,93-111,90 ppm aralığında gözlendi. -O-$\underline{C}H_2$-Ar birimine ait -CH_2 karbonuna ait sinyal 66,97 ppm'de gözlenirken O-$\underline{C}H_2$-CH_3 ve –O-CH_2-$\underline{C}H_3$ karbonlarına ait sinyaller sırasıyla 64,36 ve 14,89 ppm'de gözlendi.



Şekil 51. PAME-12'ye ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

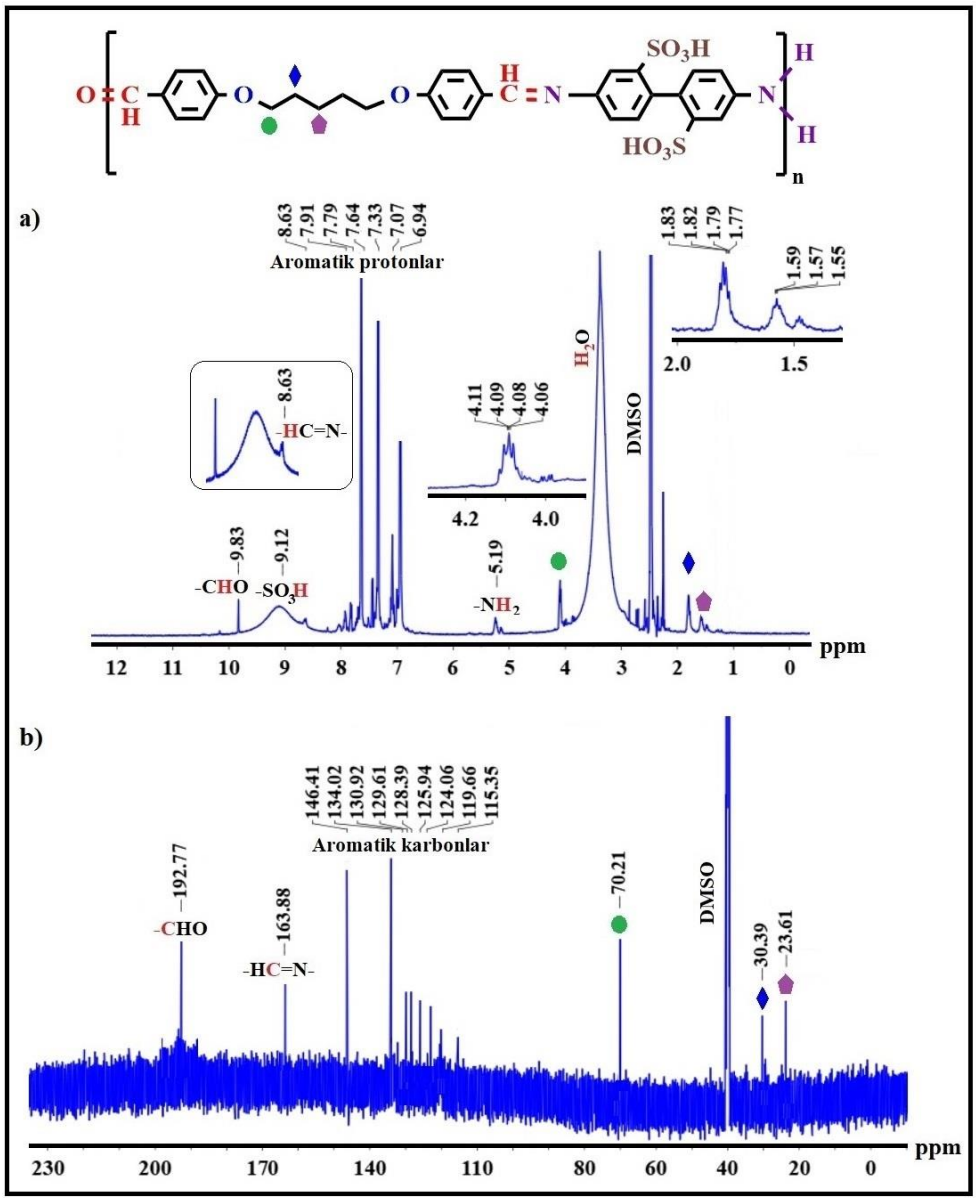
Şekil 51'de verilen PAME-12 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 9,78 ppm'de (1H, tekli) gözlenen sinyalin aldehit protonuna ait olduğu belirlendi. 8,39 ppm'de (2H, tekli) imin (–HC=N-) protonuna karşılık gelen sinyal gözlendi. Terminal –NH_2 protonlarına ait sinyal 4,82 ppm'de (2H,tekli) gözlendi. Ar-CH_2-O protonuna ait sinyal 5,17 ppm'de tekli, -O-CH_2-CH_3 ve –O-CH_2-CH_3 protonlarına ait sinyaller sırasıyla 4,04 ppm'de dörtlü ve 1,30 ppm'de üçlü olarak gözlendi. 7,49-6,61 ppm aralığında ise aromatik halkadaki protonlara ait çoklu sinyaller yer almaktadır.

PAME-12 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumunda 191,83 ppm'de aldehit grubuna ait karbon atomunun rezonans sinyali gözlendi. İmin grubuna karşılık gelen karbon atomu ise 160,78 ppm'de sinyal vermiştir. Aromatik halkada yer alan karbon atomlarına ait sinyaller 153,60-110,02 ppm aralığında belirlendi. 70,21 ppm'de -Ar-CH_2-O, 64,37 ppm'de O-CH_2-CH_3 ve 14,88 ve 21,39 ppm'de O-CH_2-CH_3 ve CH_3 alifatik karbonlarına ait sinyaller gözlendi.

Elde edilen sonuçlar hedeflenen bileşiklerin tasarlanan yapılarla uyumlu olduğu ve kimyasal yapılarının doğrulandığını ortaya koymaktadır.

4.2.7. 3. Grup Poli(azometin-eter)lerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri

3. grup dialdehit monomerleri ile 4,4'-diamino-2,2'-bifenilsülfonik asit diamin bileşiğinin kondenzasyon reaksiyonları sonucunda elde edilen poli(azometin-eter) türevlerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları aşağıda yer almaktadır.



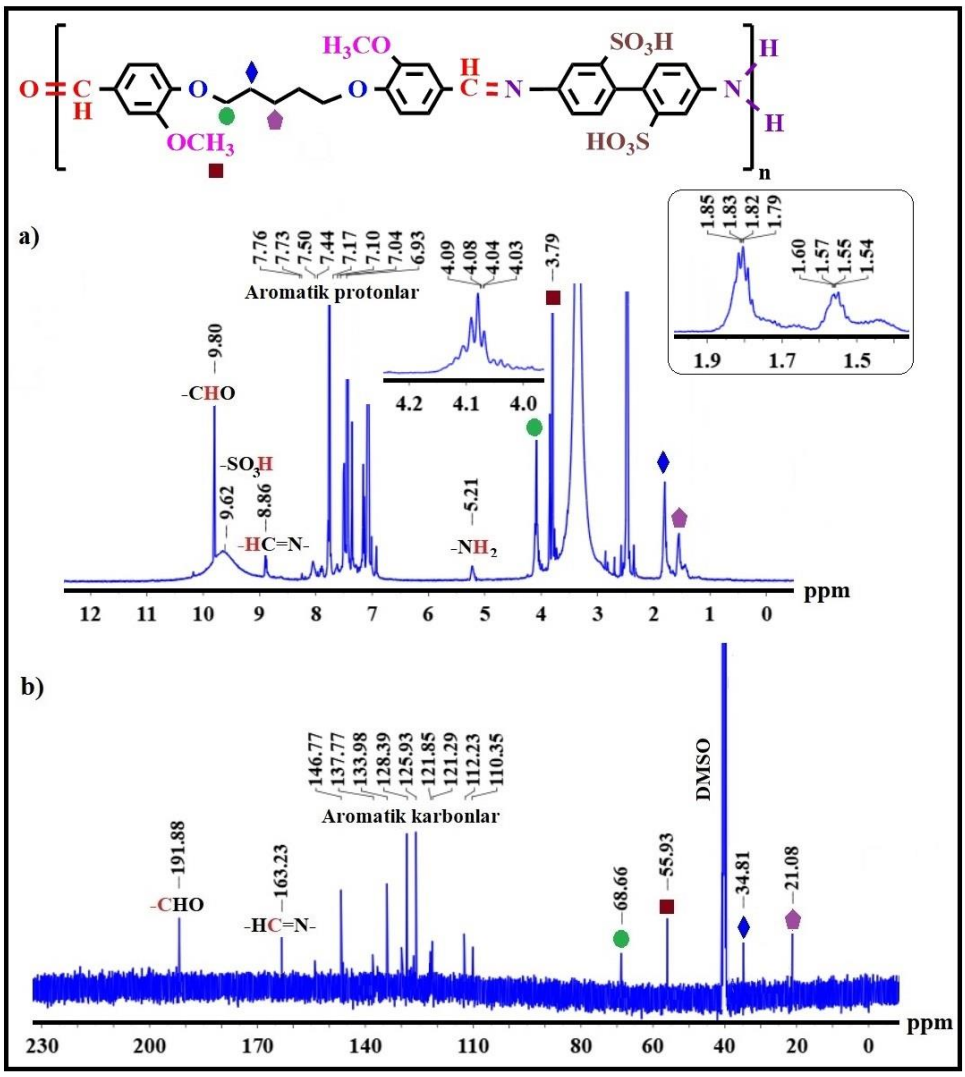
Şekil 52. PAME-13'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

Şekil 52'de verilen PAME-13 bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 9,83 ppm'de aldehit protonuna ait tekli bir sinyal gözlendi. 9,12 ppm'de ise sülfonik asit grubuna ait protonlara karşılık gelen yayvan tekli bir sinyal belirlendi. Poli(azometin)ler için karakteristik -HC=N- grubuna ait proton 8,63 ppm'de tekli sinyal olarak gözlenirken, terminal -NH_2 protonu 5,19 ppm'de gözlendi. Aromatik halka üzerindeki protonlar 7,91-6,94 ppm aralığında çoklu sinyaller şeklinde belirlendi. Pentil zincirinde yer alan alifatik protonlar ise 4,11-1,55 ppm aralığında gözlendi.

PAME-13 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumunda 192,77 ppm'de aldehit grubuna ait karbon atomunun rezonans sinyali gözlendi. İmin grubuna karşılık gelen karbon atomu ise 163,88 ppm'de gözlendi. Aromatik halka üzerindeki karbon atomlarına ait sinyaller 146,41-115,35 ppm aralığında belirlendi. 70,21 ppm'de -Ar-O-$\underline{C}H_2$ karbonuna ait sinyal gözlenirken pentil zincirine ait diğer karbon atomlarının sinyalleri 30,39 ppm ve 23,61 ppm'de belirlendi.

PAME-14 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumunda (Şekil 53) incelendiğinde 9,80 ppm'de aldehit protonuna ait tekli bir sinyal gözlendi. 9,62 ppm'de ise sülfonik asit grubuna ait protonlara karşılık gelen yayvan tekli bir sinyal tespit edildi. -HC=N- grubuna ait proton 8,86 ppm'de tekli sinyal olarak gözlenirken, terminal -NH_2 protonu 5,21 ppm'de gözlendi. 7,76-6,93 ppm aralığında aromatik halka üzerindeki protonlar çoklu sinyaller şeklinde belirlendi. –O$\underline{C}H_3$ grubundaki protona ait tekli sinyal 3,79 ppm'de gözlendi. Pentil zincirinde yer alan alifatik protonlar ise 4,09-1,54 ppm aralığında belirlendi.

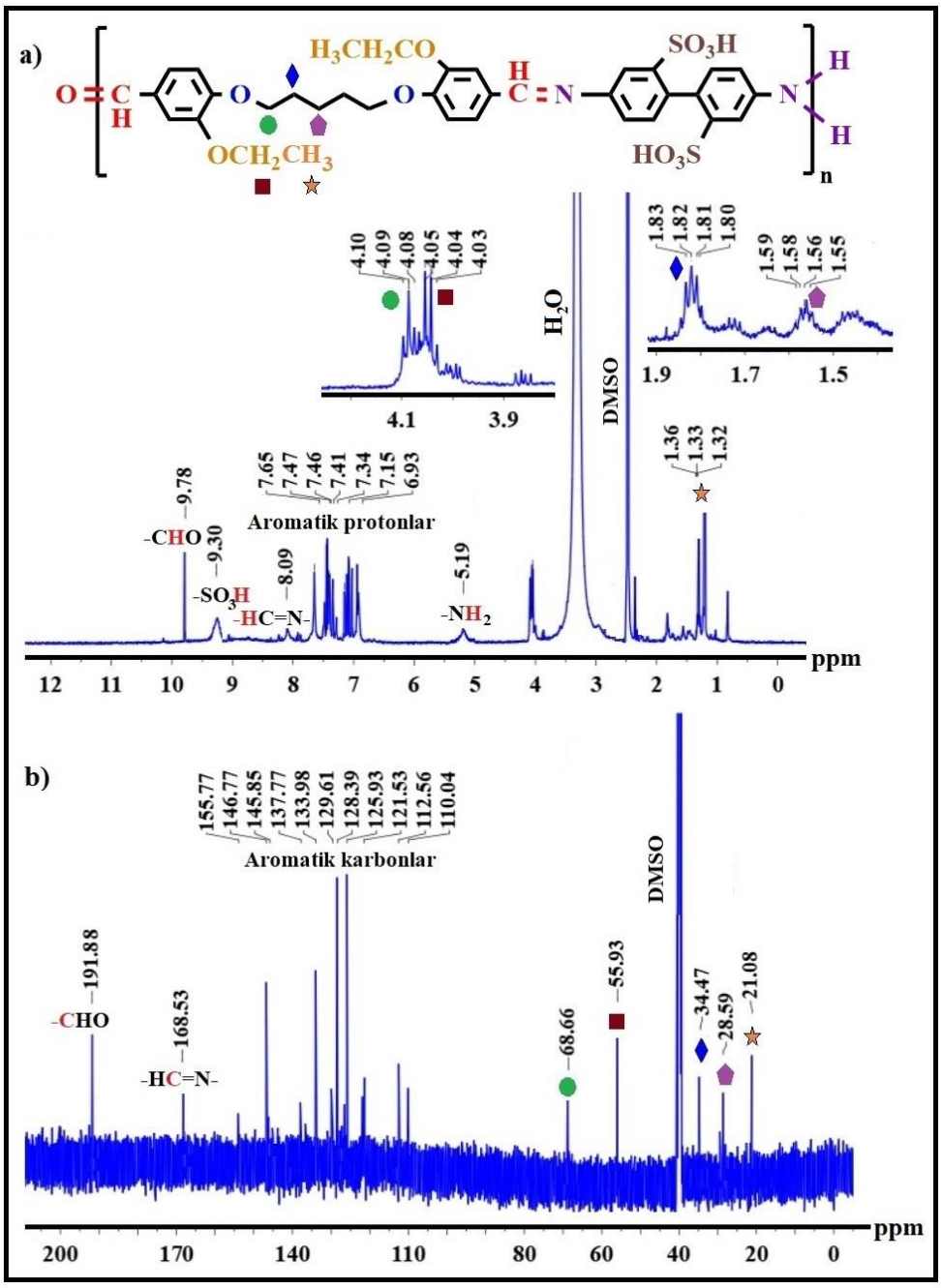
PAME-14 bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumunda 191,88 ppm'de aldehit grubuna ait karbon atomunun rezonans sinyali gözlendi. İmin grubuna karşılık gelen karbon atomu ise 163,23 ppm'de gözlendi. Aromatik halka üzerindeki karbon atomlarına ait sinyaller 146,77-110,35 ppm aralığında belirlendi. 68,66 ppm'de -Ar-O-$\underline{C}H_2$ karbonuna ait sinyal gözlenirken, metoksi grubuna ait 55,93 ppm'de O-$\underline{C}H_3$ karbon sinyali ve 34,81 ile 21,08 ppm'de alifatik karbon sinyalleri gözlendi.



Şekil 53. PAME-14'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

Şekil 54'de verilen PAME-15 bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 9,78 ppm'de aldehit protonuna ait tekli bir sinyal gözlendi. 9,30 ppm'de ise sülfonik asit grubuna ait protonlara karşılık gelen yayvan tekli bir sinyal tespit edildi. -HC=N- grubuna ait proton 8,09 ppm'de tekli sinyal olarak gözlenirken, terminal -NH_2 protonu 5,19 ppm'de gözlendi. Aromatik halka üzerindeki protonlar 7,65-6,93 ppm aralığında çoklu sinyaller şeklinde belirlendi. Etoksi grubuna ait -O-C$\underline{H}_2$-CH_3 protonu 4,04 ppm'de dörtlü ve –O-CH_2-C$\underline{H}_3$ protonu 1,33 ppm'de üçlü sinyal olarak gözlendi. Pentil zincirinde yer alan alifatik protonlar ise 4,10-1,56 ppm aralığında gözlendi. ^{13}C-NMR spektrumunda 191,88 ppm'de aldehit grubuna ait karbon atomunun rezonans sinyali gözlendi. İmin grubuna karşılık gelen karbon atomu ise 168,53 ppm'de belirlendi. Aromatik halka üzerindeki karbon atomlarına ait

sinyaller 155,77-110,04 ppm aralığında tespit edildi. 68,66 ppm'de -Ar-O-$\underline{C}H_2$ karbonuna ait sinyal gözlenirken, etoksi grubuna ait O-$C\underline{H}_2$-CH_3 karbonu 55,93 ppm'de ve 21,08 ppm'de O-CH_2-$\underline{C}H_3$ alifatik karbon sinyalleri gözlendi.



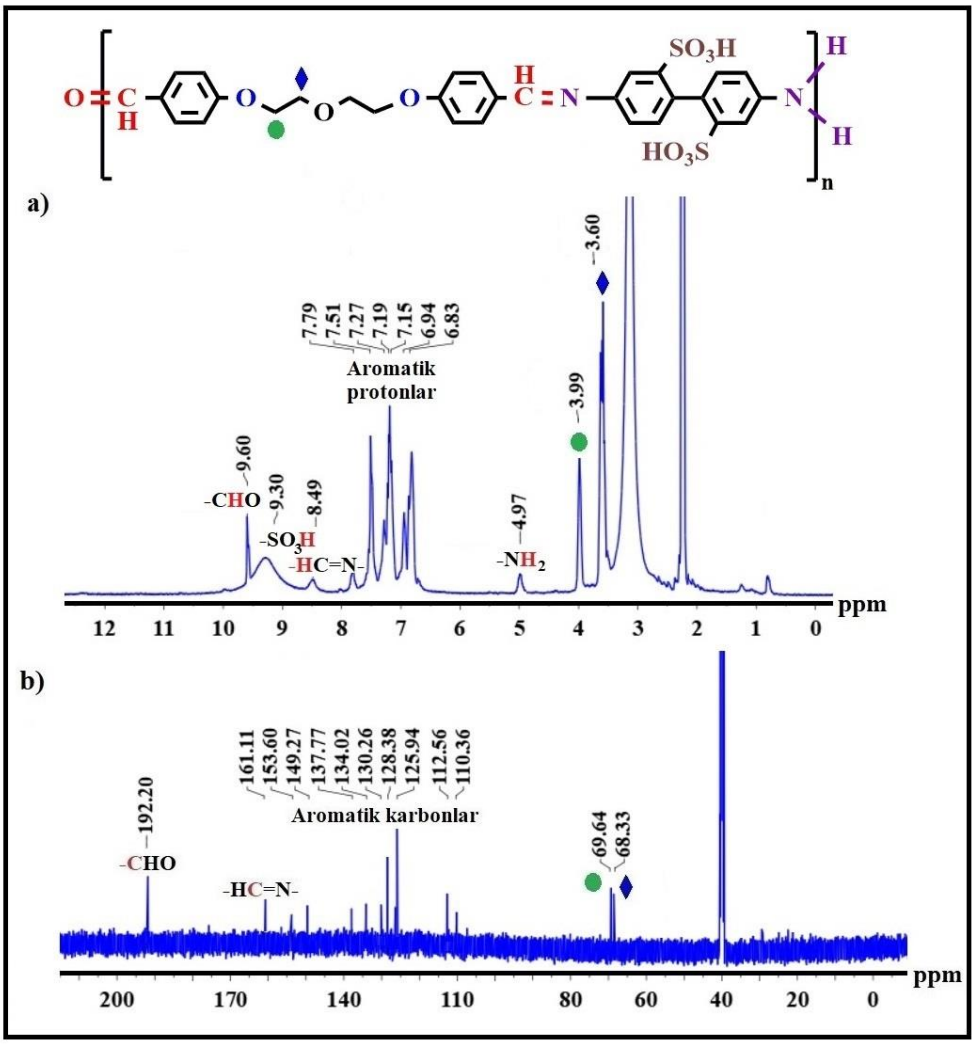
Şekil 54. PAME-15'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

4.2.8. 4. Grup Poli(azometin-eter)lerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri

3. grup poli(azometin-eter) bileşikleri yapılarında alifatik pentil zinciri içerirken, 4. grup poli(azometin-eter)lerde etileter zinciri yer almaktadır. Her iki grup arasında yapısal benzerlikler bulunması nedeniyle NMR spektrumlarında büyük farklılıklar gözlenmedi. 4. grup dialdehit monomerleri ile 4,4'-diamino-2,2'-bifenilsülfonik asit diamin bileşiğinin kondenzasyon reaksiyonları sonucu elde edilen poli(azometin-eter) türevlerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları aşağıda açıklandı.

Şekil 55'de verilen PAME-16 bileşiğinin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 9,60 ppm'de aldehit protonuna ait tekli bir sinyal gözlendi. 9,30 ppm'de ise sülfonik asit grubuna ait protonlara karşılık gelen yayvan tekli bir sinyal belirlendi. Poli(azometin)ler için karakteristik -HC=N- grubuna ait proton 8,49 ppm'de tekli sinyal olarak gözlenirken, terminal -NH_2 protonu 4,97 ppm'de gözlendi. Aromatik halka üzerindeki protonlar 7,79-6,83 ppm aralığında çoklu sinyaller şeklinde belirlendi. Etileter zincirinde yer alan alifatik protonlar ise 3,99 ve 3,60 ppm aralığında üçlü sinyaller olarak gözlendi.

PAME-16 bileşiğinin ^{13}C-NMR spektrumunda 192,20 ppm'de aldehit grubuna ait karbon atomunun rezonans sinyali gözlendi. İmin grubuna karşılık gelen karbon atomu ise 161,11 ppm'de gözlendi. Aromatik halka üzerindeki karbon atomlarına ait sinyaller 153,60-110,36 ppm aralığında belirlendi. 69,64 ppm'de -Ar-O-$\underline{C}H_2$ karbonuna ait sinyal gözlenirken etileter zincirine ait diğer karbon atomunun sinyali 68,33 ppm'de belirlendi.

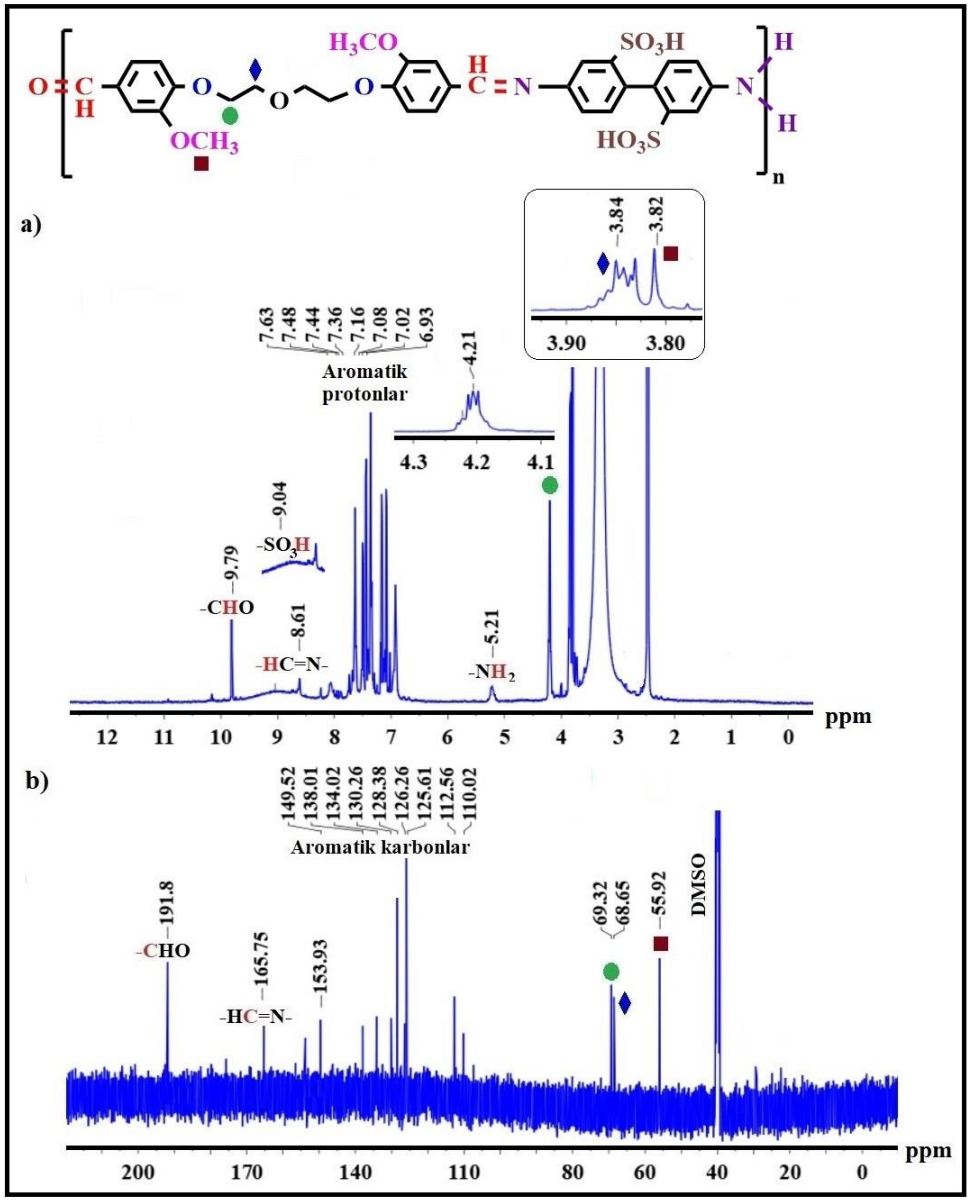


Şekil 55. PAME-16'ya ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

PAME-17'nin ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 56) 9,79 ppm'de aldehit protonuna ait tekli bir sinyal gözlendi. 9,04 ppm'de ise sülfonik asit grubuna ait protonlara karşılık gelen tekli bir sinyal belirlendi. -HC=N- grubuna ait proton 8,61 ppm'de tekli sinyal olarak gözlenirken, terminal -NH_2 protonu 5,21 ppm'de gözlendi. Aromatik halka üzerindeki protonlar 7,63-6,93 ppm aralığında çoklu sinyaller şeklinde belirlendi. Metoksi grubuna ait -O-C$\underline{H}_3$ protonu 3,82 ppm'de tekli sinyal olarak gözlendi. Etileter zincirinde yer alan diğer –C$\underline{H}_2$ protonları 4,21 ppm ve 3,84 ppm'de üçlü sinyaller olarak gözlendi.

PAME-17 bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumunda 191,18 ppm'de aldehit grubuna ait karbon atomunun rezonans sinyali gözlendi. İmin grubuna karşılık gelen karbon atomu ise

165,75 ppm'de gözlendi. Aromatik halka üzerindeki karbon atomlarına ait sinyaller 153,93-110,02 ppm aralığında belirlendi. 69,32 ppm'de Ar-O-$\underline{C}H_2$– karbonuna ait sinyal gözlenirken, metoksi grubuna ait –O-$\underline{C}H_3$ karbonuna ait sinyal 55,92 ppm'de gözlendi.

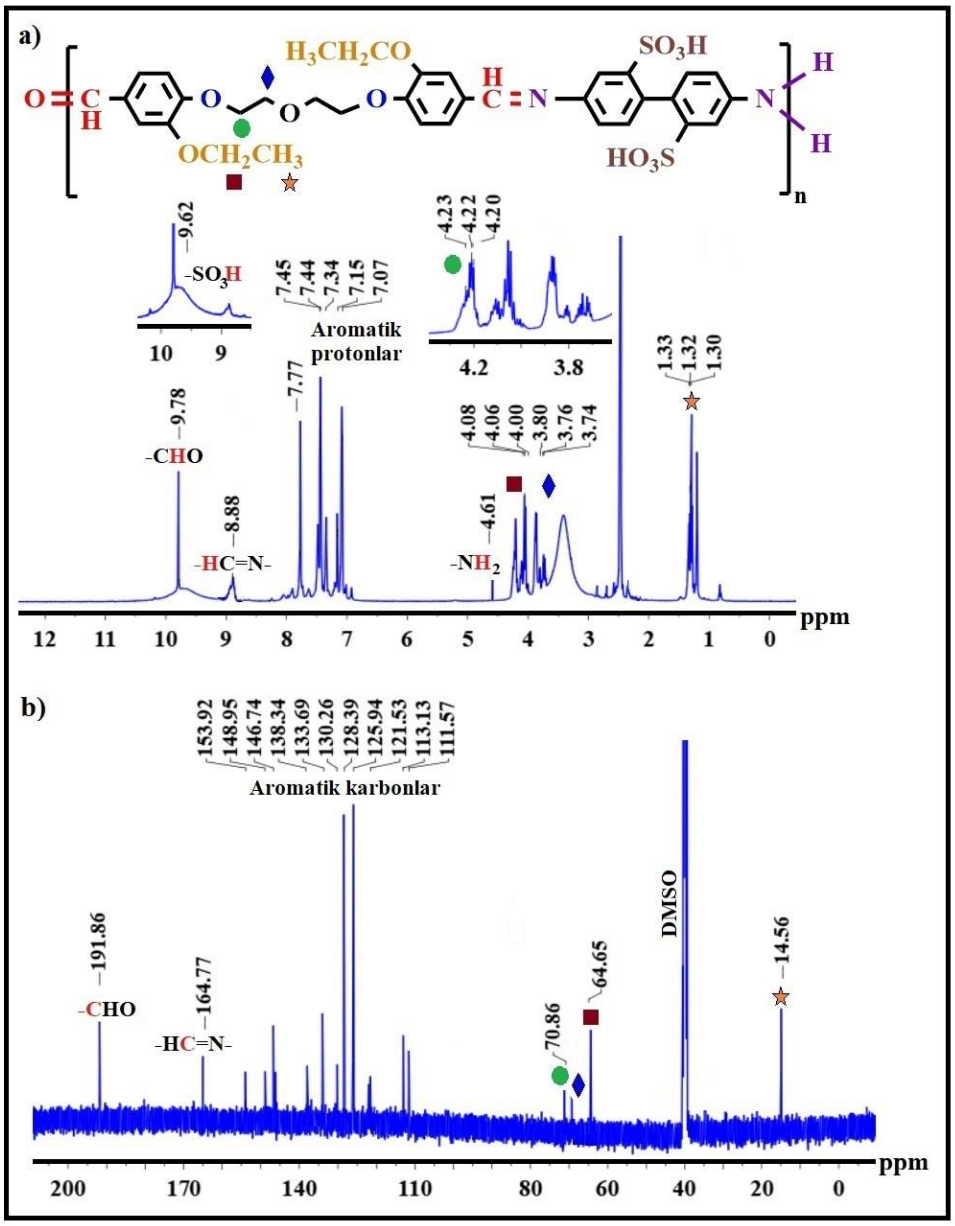


Şekil 56. PAME-17'ye ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

Şekil 57'de verilen PAME-18 bileşiğine ait ^{1}H-NMR spektrumu incelendiğinde 9,78 ppm'de aldehit protonuna ait tekli bir sinyal gözlendi. 8,88 ppm'de ise sülfonik asit grubuna ait protonlara karşılık gelen tekli bir sinyal belirlendi. -HC=N- grubuna ait proton 8,88 ppm'de tekli sinyal olarak gözlenirken, terminal -NH_2 protonu 4,61 ppm'de tekli sinyal olarak gözlendi. Aromatik halka üzerindeki protonlar 7,45-7,77 ppm aralığında çoklu sinyaller şeklinde belirlendi. Etoksi grubuna ait -O-C$\underline{H_2}$-CH_3 protonu 4,00 ppm'de dörtlü ve –O-CH_2-C$\underline{H_3}$ protonu 1,32 ppm'de üçlü sinyal olarak tespit edildi.

PAME-18 bileşiğine ait ^{13}C-NMR spektrumunda 191,86 ppm'de aldehit grubuna ait karbon atomunun rezonans sinyali belirlendi. İmin grubuna karşılık gelen karbon atomu ise 164,77 ppm'de gözlendi. Aromatik halka üzerindeki karbon atomlarına ait sinyaller 153,92-111,57 ppm aralığında belirlendi. 70,86 ppm'de –CH_2-$\underline{C}H_2$-O- karbonuna ait sinyal gözlenirken, etoksi grubundaki O-C$\underline{H_2}$-CH_3 karbonuna ait sinyal 64,65 ppm'de ve O-CH_2-$\underline{C}H_3$ karbonuna ait sinyal 14,56 ppm'de gözlendi.

Elde edilen spektroskopik veriler hedeflenen bileşiklerin tasarlanan yapılarla uyumlu olduğunu ve kimyasal yapılarının doğrulandığını ortaya koymaktadır. 3. grup ve 4. gruba ait poli(azometin-eter) bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında gözlenemeyen aldehit ve amin uç gruplarının varlığı ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR analizleriyle desteklenerek yapılar doğrulanmıştır.



Şekil 57. PAME-18'e ait a) ^{1}H-NMR ve b) ^{13}C-NMR spektrumları.

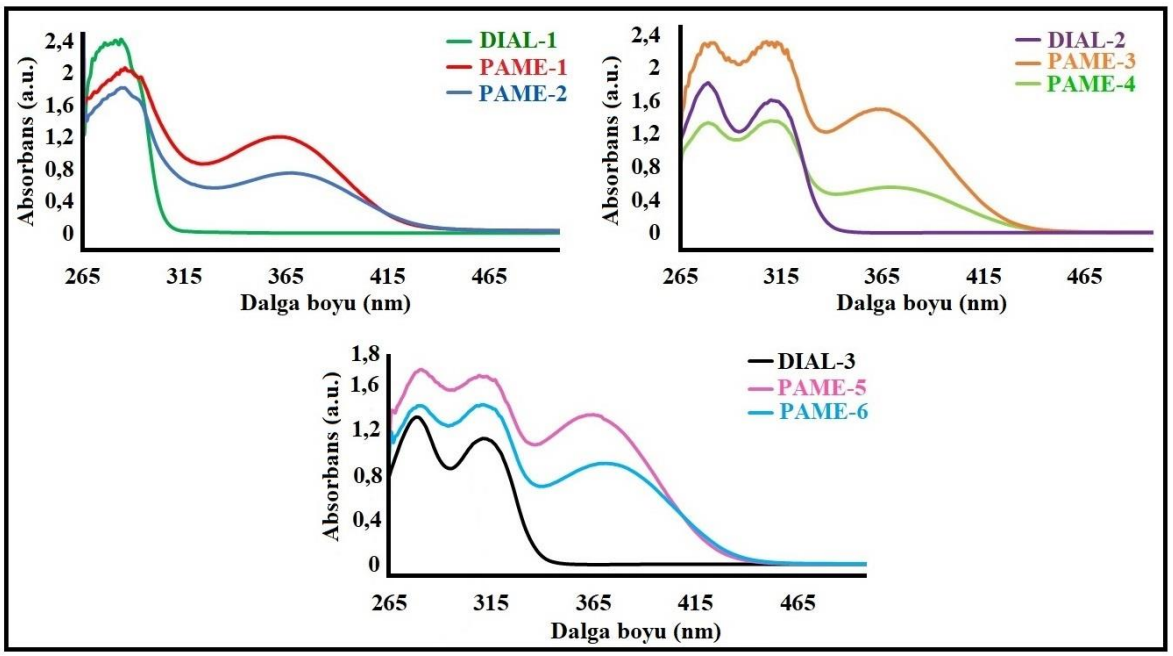
4.3. Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin UV-Vis Analizleri

Sentezlenen dialdehit monomerleri ile poli(azometin-eter) türevlerinin optik özelliklerini incelemek amacıyla UV-Vis spektroskopi analizleri gerçekleştirildi. Spektral ölçümler için çözücü olarak DMF kullanıldı. Elde edilen absorpsiyon spektrumları üzerinden maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyları (λ_{max}) ve absorpsiyonun başladığı dalga boyu (λ_{onset}) değerleri belirlendi. Bu verilere dayanarak literatürde yer alan denklem 4.1. doğrultusunda dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevleri için optik bant boşluğu (E_g) değerleri hesaplandı (Colladet vd, 2004).

$$E_g = 1242 / \lambda_{onset} \quad (4.1)$$

1. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerine ait UV-Vis spektrumları Şekil 58'de verilmiş olup, bu bileşiklerin $\lambda_{maks,}$ λ_{onset} ve optik bant boşluğu (E_g) değerleri Tablo 1' de özetlendi. Spektrumların analizi sonucunda DIAL-1 dışındaki dialdehit monomerlerinde iki adet, PAME-1 ve PAME-2 dışındaki tüm poli(azometin-eter) türevlerinde ise üç adet absorpsiyon bandı gözlendi. Bant sayısındaki bu artışın yapıdaki aromatik halkalarla oluşan konjugasyonun artmasından kaynaklandığı belirlendi (Qureshi vd, 2020).

Spektrumlar incelendiğinde 278 ile 286 nm aralığında gözlenen absorpsiyonların aromatik halka sistemleri içerisindeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, 310 ile 375 nm aralığında gözlenen absorpsiyonların ise aromatik halka ve konjuge C=C, -N=CH- π elektron sistemlerini içeren $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık geldiği anlaşılmıştır (Tundidor-Camba vd, 2018). Hesaplanan bant boşluğu değerleri karşılaştırıldığında en düşük değerin PAME-6 bileşiğine ait olduğu belirlendi. Bu bileşiğin yapısında köprü olarak mesitilen birimi bulunurken yan zincir olarak etoksi ve metoksi gruplarının halka içi elektron delokalizasyonunu arttırarak sistemdeki konjugasyon derecesini güçlendirdiği düşünülmektedir. Söz konusu etoksi ve metoksi gruplarının elektron verici özellik göstermeleri nedeniyle bu sonuç literatürle uyumlu ve beklenen bir durumdur (Cozan vd, 2015).



Şekil 58. 1. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerinin UV-Vis spektrumları.

Tablo 1.

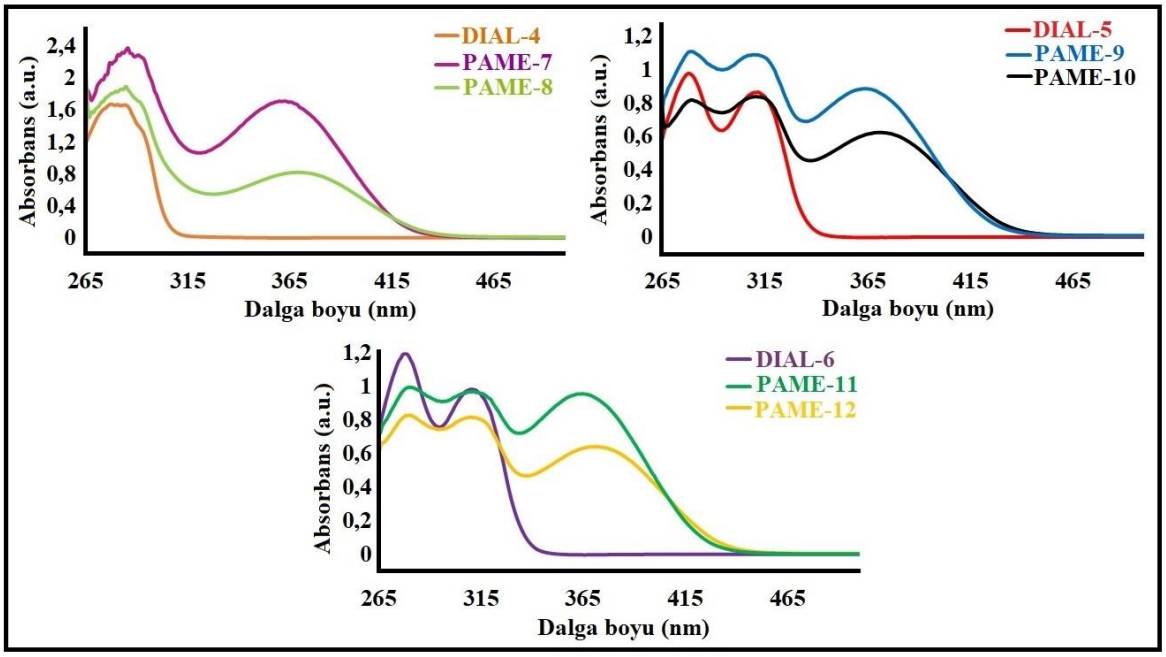
1. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin UV-Vis verileri.

Bileşikler	**[a]λ_{maks} (nm)**	**[b]λ_{onset} (nm)**	**[c]E_g (eV)**
DIAL-1	278	310	4,00
DIAL-2	278, 310	342	3,63
DIAL-3	278, 312	343	3,62
PAME-1	286, 363	425	2,92
PAME-2	284, 370	430	2,88
PAME-3	280, 313, 365	434	2,86
PAME-4	278, 311, 372	436	2,84
PAME-5	280, 312, 366	435	2,85
PAME-6	280, 310, 375	442	2,80

[a]Maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyu [b]Absorpsiyonun başladığı dalga boyu [c]Optik bant boşluğu

2. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerine ait UV-Vis spektrumları Şekil 59'da verilmiş olup, bu bileşiklerin $\lambda_{maks,}$ λ_{onset} ve optik bant boşluğu (E_g) değerleri Tablo 2' de özetlendi. 1. grup bileşiklerinde elde edilen sonuçlara benzer olarak 278 ile 285 nm dalga boyu aralığında gözlenen absorpsiyonların aromatik halka sistemleri içerisindeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine, 310 ile 373 nm aralığında gözlenen absorpsiyonların ise

aromatik halka ve konjuge C=C, -N=CH- π elektron sistemlerini içeren n → π^* geçişlerine karşılık geldiği belirlendi. İncelenen poli(azometin-eter) türevleri arasında en düşük bant boşluğu değerinin PAME-12 bileşiğine ait olduğu tespit edildi. Bu durumun yapısında köprü birimi olarak yer alan toluen halkalarının yanı sıra, yan zincirlerde bulunan etoksi ve metoksi gruplarının aromatik halka üzerindeki delokalizasyonu arttırarak konjugasyonun genişlemesine katkı sağlamasından kaynaklandığı düşünülmektedir (Hafeez vd, 2019).



Şekil 59. 2. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerinin UV-Vis spektrumları.

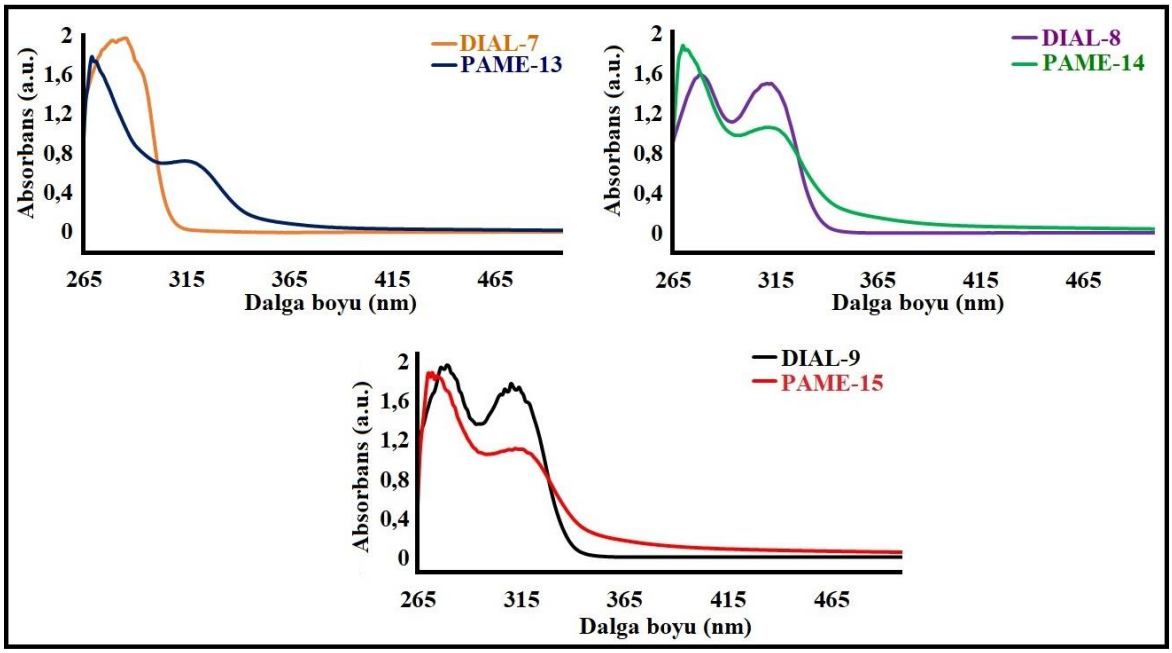
Tablo 2.

2. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin UV-Vis verileri.

Bileşikler	**[a]λ_{maks} (nm)**	**[b]λ_{onset} (nm)**	**[c]E_g (eV)**
DIAL-4	281	314	3,95
DIAL-5	278, 310	341	3,64
DIAL-6	278, 311	344	3,61
PAME-7	285, 362	428	2,90
PAME-8	283, 372	435	2,85
PAME-9	279, 310, 364	430	2,88
PAME-10	279, 311, 373	433	2,86
PAME-11	280, 312, 365	432	2,87
PAME-12	278, 311, 373	440	2,82

[a]Maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyu [b]Absorpsiyonun başladığı dalga boyu [c]Optik bant boşluğu

3. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerine ait UV-Vis spektrumları Şekil 60'da verilmiş olup, bu bileşiklerin $\lambda_{maks,}$ λ_{onset} ve optik bant boşluğu (E_g) değerleri Tablo 3' de özetlendi. Spektrumlar incelendiğinde bu gruptaki bileşiklerde köprü birimi olarak kullanılan pentil zincirlerinin delokalize elektronların aromatik halkalar arasında serbest dolaşımını engellediği ve bu durumun da düşük konjugasyona neden olduğu gözlenmiştir (Khalid vd, 2018). Elde edilen spektrumlarda 270–284 nm aralığında gözlenen absorpsiyon bantlarının aromatik halka sistemlerine ait $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine; 309–317 nm aralığında gözlenen absorpsiyonların ise aromatik halkalar ile konjuge C=C ve -N=CH- yapılarını içeren $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık geldiği belirlendi (Qureshi vd, 2018).



Şekil 60. 3. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerinin UV-Vis spektrumları.

Tablo 3.

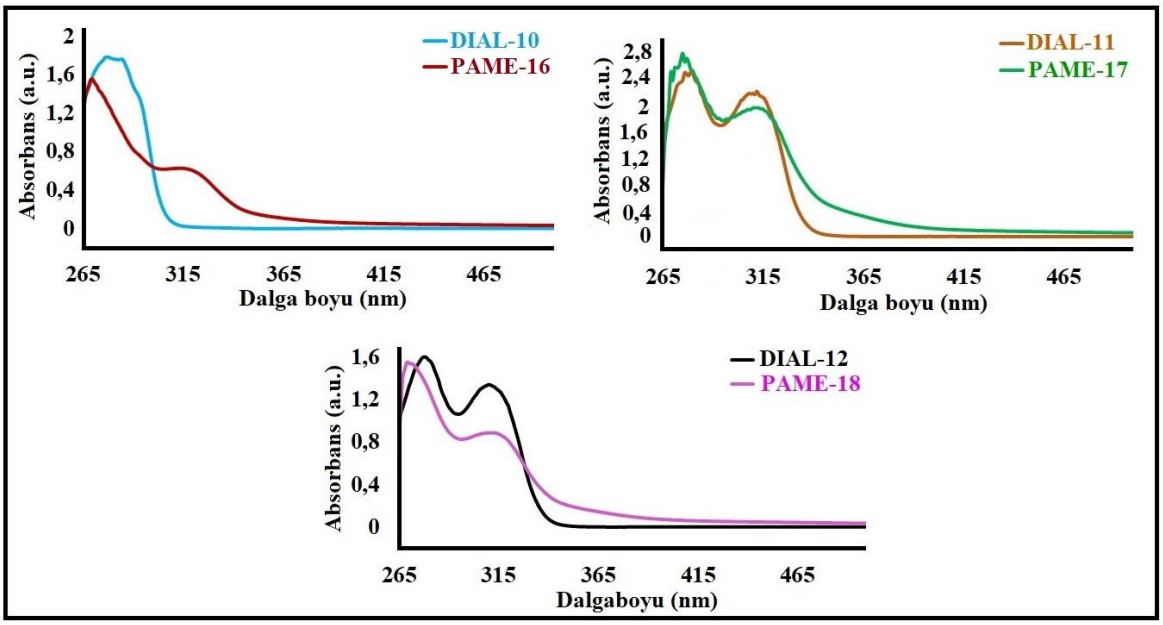
3. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin UV-Vis verileri.

Bileşikler	**[a]λ_{maks} (nm)**	**[b]λ_{onset} (nm)**	**[c]E_g (eV)**
DIAL-7	284	312	3,98
DIAL-8	278, 310	342	3,63
DIAL-9	279, 309	345	3,60
PAME-13	268, 317	360	3,45
PAME-14	270, 312	368	3,37
PAME-15	272, 314	370	3,35

[a]Maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyu [b]Absorpsiyonun başladığı dalga boyu [c]Optik bant boşluğu

4. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerine ait UV-Vis spektrumları Şekil 61'de verilmiş olup, bu bileşiklerin $\lambda_{maks,}$ λ_{onset} ve optik bant boşluğu (E_g) değerleri Tablo 4' de özetlendi. Bu gruba ait bileşiklerde köprü birimi olarak yer alan etileter gruplarındaki C–O–C bağında oksijen atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri aromatik halkalar arasındaki burulma açısını arttırarak zincir düzlemselliğini bozmakta ve böylece konjugasyon derecesini azaltmaktadır (Şenol vd, 2017). UV-Vis spektrumları incelendiğinde, 270–280 nm dalga boyu aralığında gözlenen absorpsiyonların

aromatik halka sistemleri içerisindeki π → π* geçişlerine, 308–318 nm aralığında gözlenen absorpsiyonların ise aromatik halka ve konjuge C=C ile –N=CH– π elektron sistemlerine ait n → π* geçişlerine karşılık geldiği belirlendi.



Şekil 61. 4. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerinin UV-Vis spektrumları.

Tablo 4.

4. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin UV-Vis verileri.

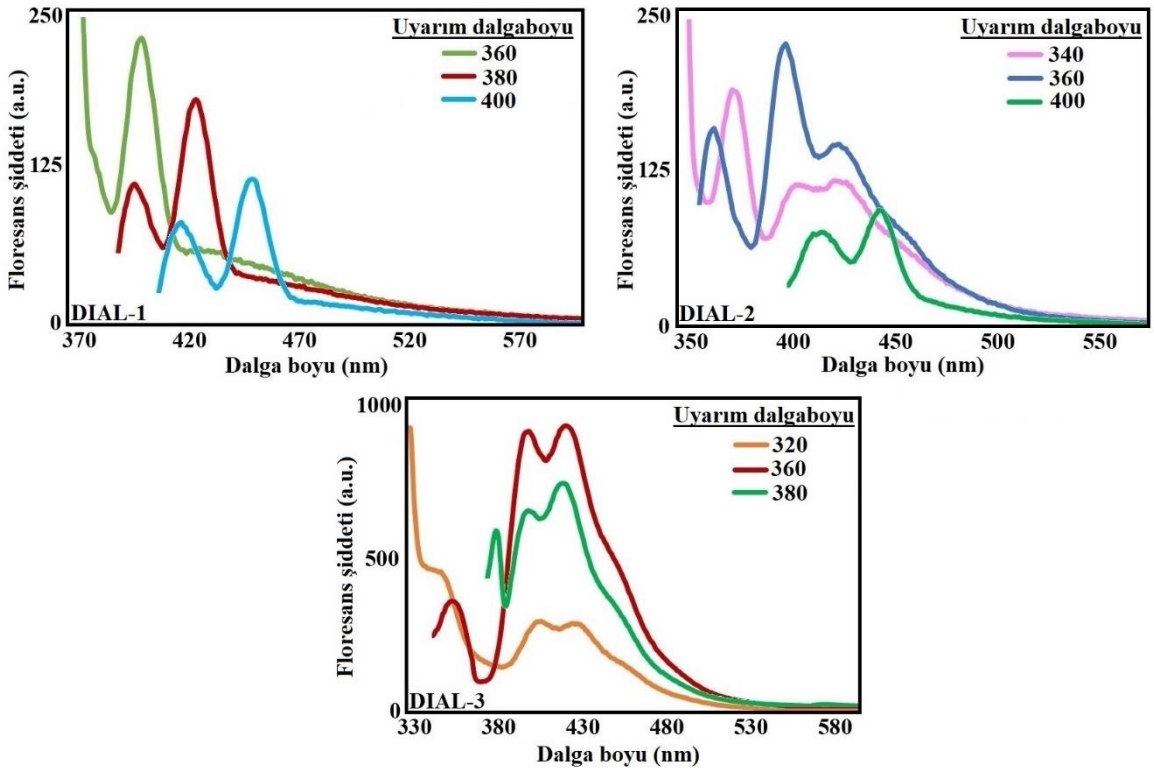
Bileşikler	**[a]λ_{maks} (nm)**	**[b]λ_{onset} (nm)**	**[c]E_g (eV)**
DIAL-10	280	314	3,95
DIAL-11	277, 311	345	3,60
DIAL-12	276, 308	343	3,62
PAME-16	270, 318	360	3,45
PAME-17	269, 313	385	3,22
PAME-18	271, 312	373	3,30

[a]Maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyu [b]Absorpsiyonun başladığı dalga boyu [c]Optik bant boşluğu

4.4. Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin Floresans Spektrumları

Sentezlenen dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin floresans özellikleri, ilgili bileşiklerin UV-Vis absorpsiyon spektrumlarında belirlenen maksimum absorpsiyon dalga boyları esas alınarak yapılan uyarma ile analiz edildi. İncelenen çözeltilerin floresans şiddeti ve emisyon dalga boyları, uyarım dalga boyuna bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Nitschke vd, 2021).

Şekil 62'de verilen 1. gruba ait dialdehit monomerlerinin floresans spektrumları incelendiğinde, DIAL-3 monomerinde bulunan etoksi gruplarının sağladığı artan elektronik konjugasyon nedeniyle daha yüksek floresans şiddeti sergilediği gözlendi (Perju vd, 2017).



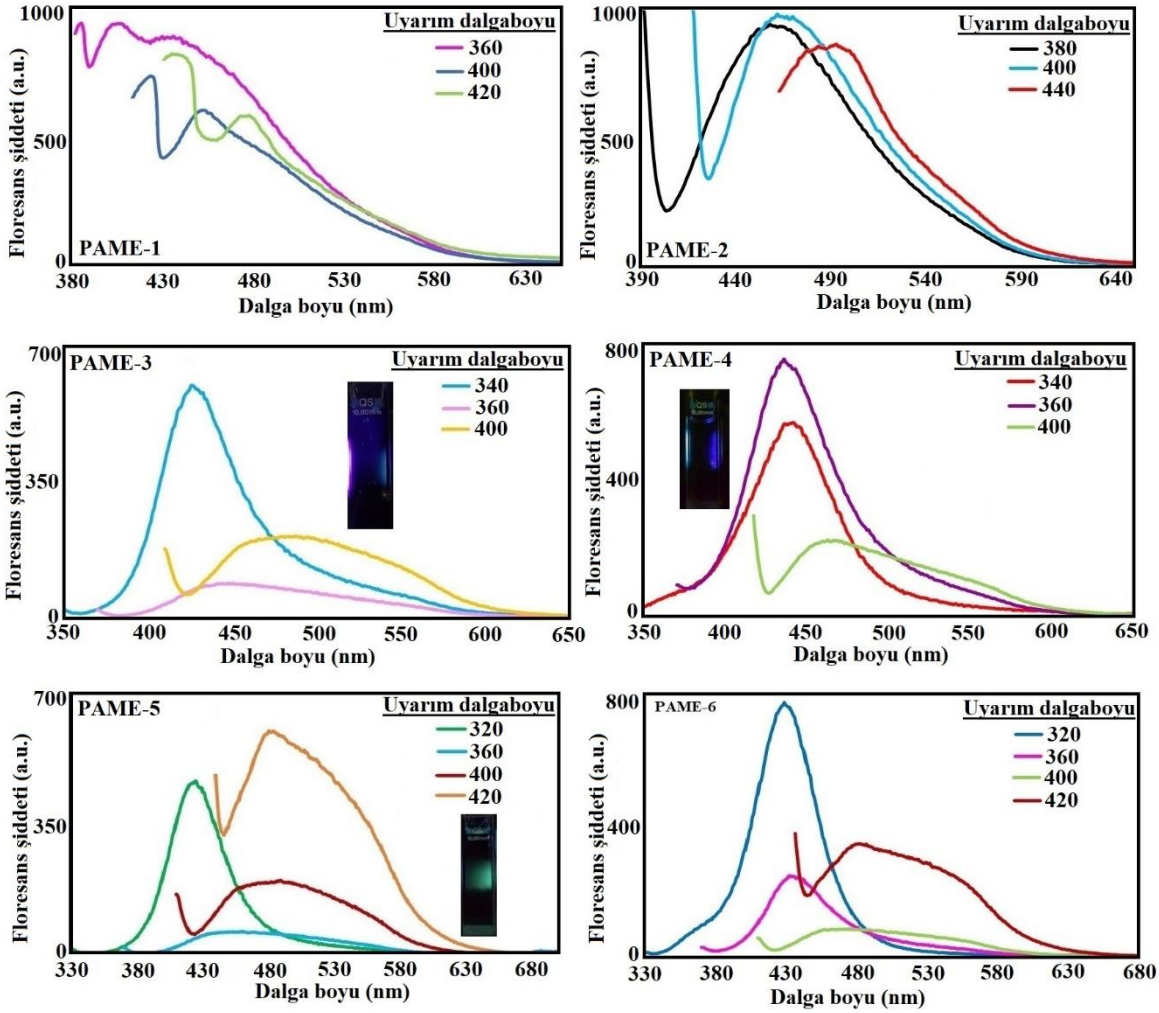
Şekil 62. DIAL-1, DIAL-2 ve DIAL-3 monomerlerinin farklı uyarım dalga boylarındaki floresans spektrumları.

1. grup poli(azometin-eter) bileşiklerinin DMF çözücüsündeki floresans spektrumları Şekil 63'de verildi. PAME-1 bileşiği 360 nm (beyaz ışık) ile uyarıldığında 405 ve 438

nm'de, 400 nm (mor ışık) ile uyarıldığında 427 ve 455 nm'de ve 420 nm ile uyarıldığında 447 ve 477 nm'de emisyon göstermektedir. PAME-2 bileşiğinde ise 380 nm ile uyarıldığında 462 nm'de, 400 nm ile uyarıldığında 468 nm'de ve 440 nm ile uyarıldığında ise 503 nm'de maksimum floresans emisyonları sergiledi.

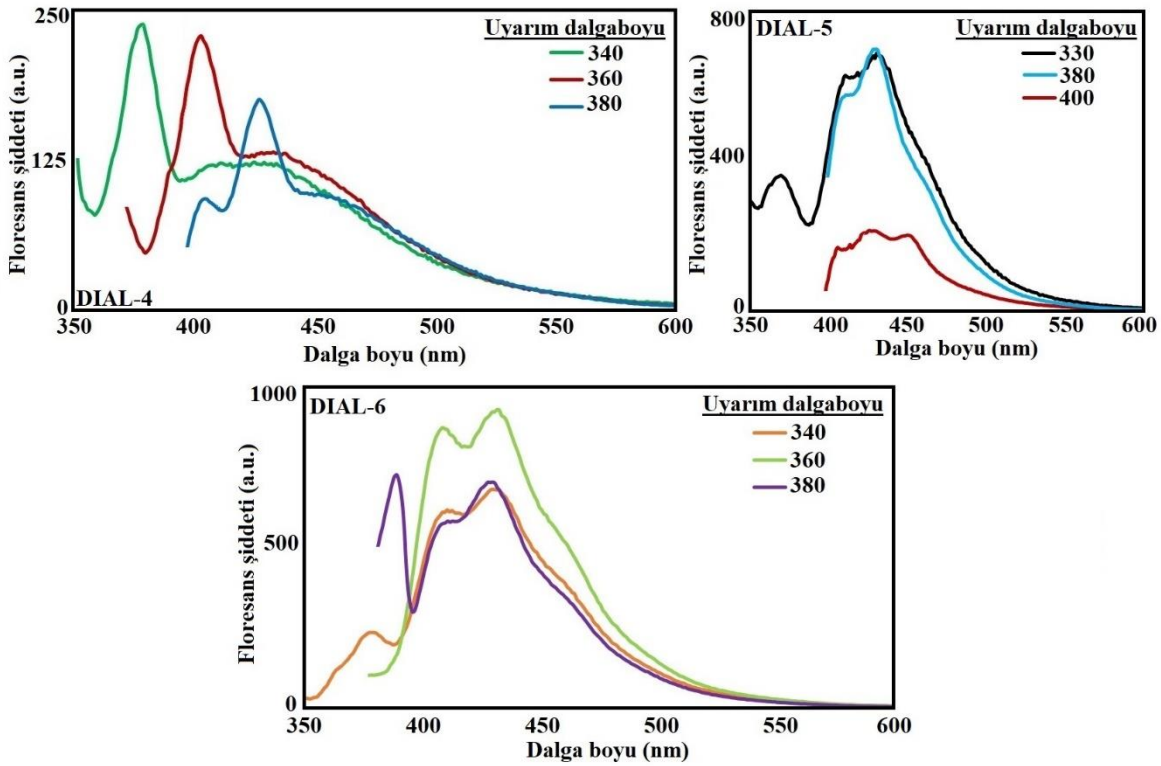
PAME-3 ve PAME-4 bileşiklerinin floresans spektrumlarında 340 nm ile uyarıldıklarında sırasıyla 431 ve 442 nm'de, 360 nm ile uyarıldıklarında 454 ve 441 nm'de mavi bölgede emisyon verdiği gözlendi. Her iki poli(azometin-eter) bileşiği de 400 nm ile uyarıldığında 493 ve 473 nm'de maksimum emisyon dalga boyları gözlendi ve floresans şiddetlerinin azaldığı belirlendi. PAME-5 ve PAME-6 bileşiklerinin floresans spektrumlarında ise 320 nm ile uyarıldıklarında sırasıyla 426 ve 432 nm'de, 360 nm ile uyarıldıklarında 459 ve 437 nm'de, 400 nm ile uyarıldıklarında 492 ve 488 nm'de mavi emisyonlar ve 420 nm ile uyarıldıklarında ise 485 ve 509 nm'de (maviden yeşile) maksimum emisyon dalga boyları gözlendi.

Genel olarak uyarım dalga boyunun artmasıyla birlikte emisyon dalga boylarında maviden yeşile doğru bir kayma gözlenirken floresans şiddetlerinde azalma meydana geldi. Uyarım dalga boyundaki değişikliklerle emisyon spektrumlarının genel şeklinde belirgin bir farklılık oluşmamış, emisyon şiddetlerinde azalma meydana gelmiştir. Bu durum, emisyon bantlarında gözlenen genişleme ve batokromik kayma ile desteklendiği üzere eksimer oluşumuna bağlı enerji kaybına işaret etmektedir (Hafeez vd, 2019). Batokromik kayma aynı zamanda zincirler arası etkileşimlerin bir sonucu olarak da ortaya çıkmaktadır (Barik vd, 2011). Bununla birlikte, PAME-5 bileşiği için bu eğilimden sapma söz konusu olup bu bileşikte uyarım dalga boyunun artmasıyla sadece emisyonun kırmızıya kaydığı değil, aynı zamanda floresans şiddetinin de belirgin biçimde arttığı gözlendi. Alkilasyonun floresansı arttırmada önemli bir rol oynadığı bilinmektedir (Barik vd, 2011). PAME-3 ve PAME-4 bileşiklerinin yan zincirlerinde $–OCH_3$ grupları yer alırken, PAME-5 ve PAME-6 bileşiklerinde $–OCH_2CH_3$ grupları bulunmaktadır. Bu grupların indüktif olarak elektron verici karakterde olmaları molekülün π-konjugasyonunu arttırmakta ve dolayısıyla floresans özelliklerinde de artışa neden olmaktadır.



Şekil 63. 1.grup poli(azometin-eter) bileşiklerinin farklı uyarım dalga boylarındaki floresans spektrumları.

Şekil 64'de gösterilen 2. grup dialdehit monomerlerinin floresans spektrumları incelendiğinde, 1. grup dialdehit monomerlerinde olduğu gibi uyarım dalga boyunun artmasıyla floresans şiddetlerinde azalma eğilimi gözlendi. Bu grup içerisinde en yüksek floresans şiddeti DIAL-6 monomerine ait olup bu monomer diğerlerine kıyasla daha yüksek ve belirgin bir emisyon performansı sergiledi.



Şekil 64. DIAL-4, DIAL-5 ve DIAL-6 monomerlerinin farklı uyarım dalga boylarındaki floresans spektrumları.

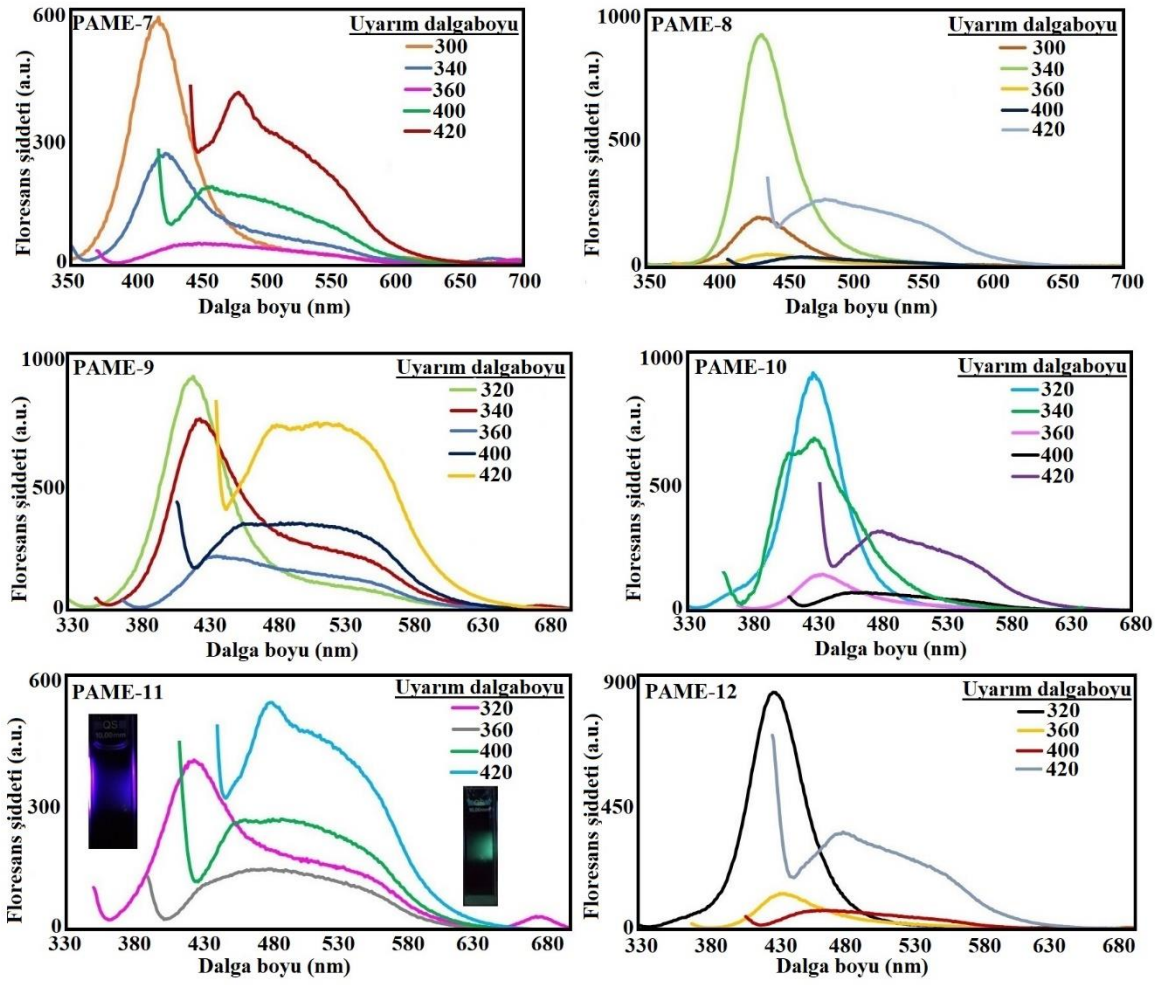
2. grup poli(azometin-eter) bileşiklerinin DMF çözücü ortamında alınan floresans spektrumları Şekil 65'de verildi. PAME-7 ve PAME-8 bileşikleri sırasıyla 300 nm ile uyarıldıklarında 420 ve 439 nm'de (mavi), 340 nm ile uyarıldıklarında 425 ve 437 nm'de, 360 nm ile uyarıldıklarında 473 ve 442 nm'de, 400 nm ile uyarıldıklarında 462 ve 475 nm'de ve 420 nm ile uyarıldıklarında 482 ve 514 nm'de maksimum emisyon göstermektedir.

PAME-9 ve PAME-10 bileşiklerinde ise sırasıyla 320 nm ile uyarıldıklarında 423 ve 431 nm'de, 340 nm ile uyarıldıklarında 430-536 nm ve 410-432 nm'de, 360 nm ile uyarıldıklarında 444-547 ve 435 nm'de, 400 nm ile uyarıldıklarında 510 ve 504 nm'de ve 420 nm ile uyarıldıklarında 515 ve 488-577 nm'de (maviden yeşile) maksimum emisyon gözlendi.

PAME-11 ve PAME-12 bileşiklerinde ise sırasıyla 320 nm ile uyarıldıklarında 427-529 ve 434 nm'de, 360 nm ile uyarıldıklarında 490 ve 438 nm'de, 400 nm ile uyarıldıklarında

495 ve 506 nm'de ve 420 nm ile uyarıldıklarında 483-535 ve 488-546 nm'de (maviden yeşile) maksimum emisyon gözlendi.

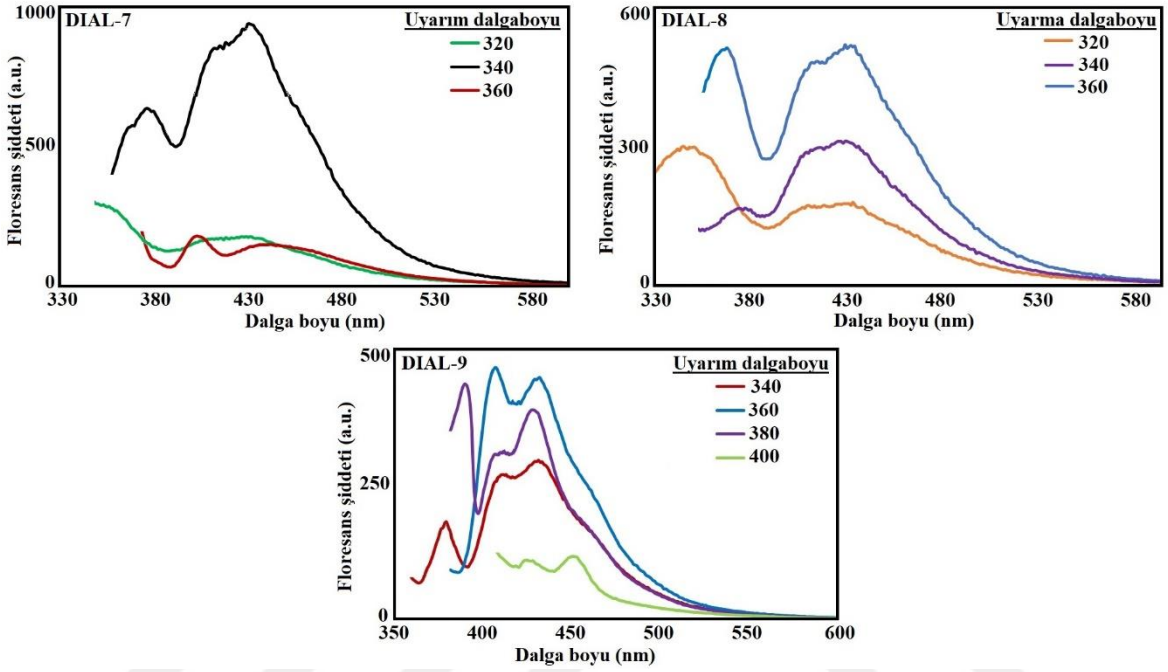
1. grup poli(azometin-eter) bileşiklerinin floresans spektrumlarına benzer olarak bu gruptaki bileşiklerde de uyarım dalga boyunun artmasıyla maviden yeşile kayan emisyonlar gözlenirken floresans şiddetlerinde azalma belirlendi. Ancak PAME-11 bileşiğinde uyarım dalga boyunun artmasıyla kırmızıya kaymanın yanı sıra floresans şiddetinde de artış gözlendi.



Şekil 65. 2.grup poli(azometin-eter) bileşiklerinin farklı uyarım dalga boylarındaki floresans spektrumları.

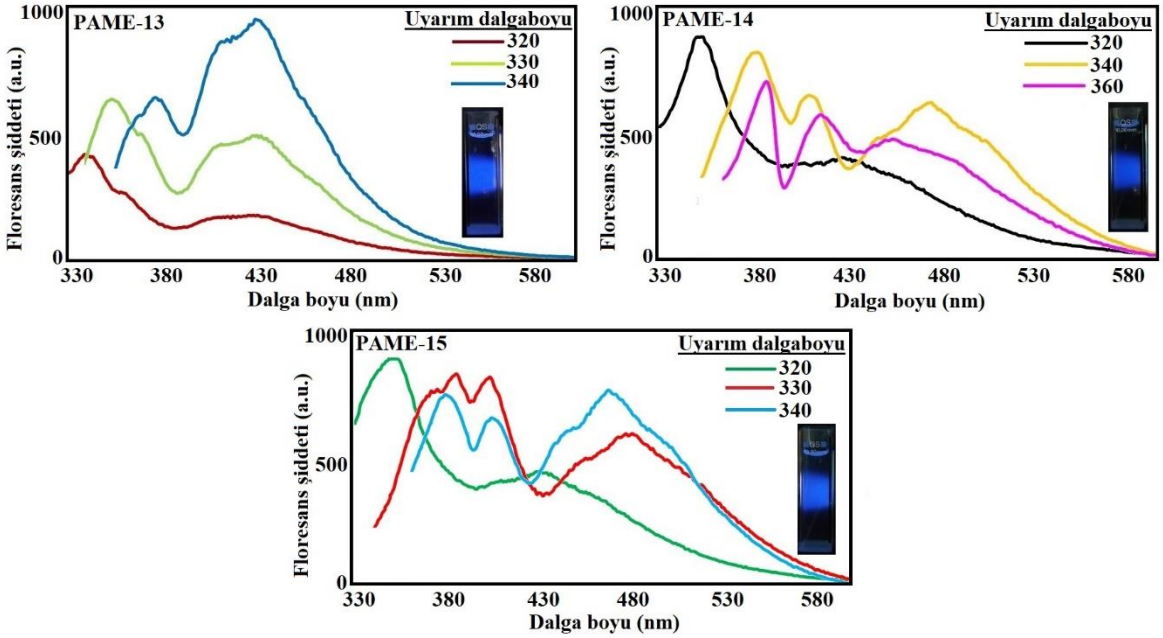
3. grup dialdehit monomerlerine ait floresans spektrumları Şekil 66'da gösterildi. Spektrumlar incelendiğinde genel olarak uyarım dalga boyunun artmasıyla (enerjinin

azalması) tüm monomerlerde floresans şiddetinde genel olarak azalma gözlendi. Özellikle DIAL-7'deki yüksek şiddetli bant, bu yapıda π-konjugasyonun daha etkin gerçekleştiğini ve bu yapının floresans verimliliği açısından en avantajlı monomer olduğunu göstermektedir.



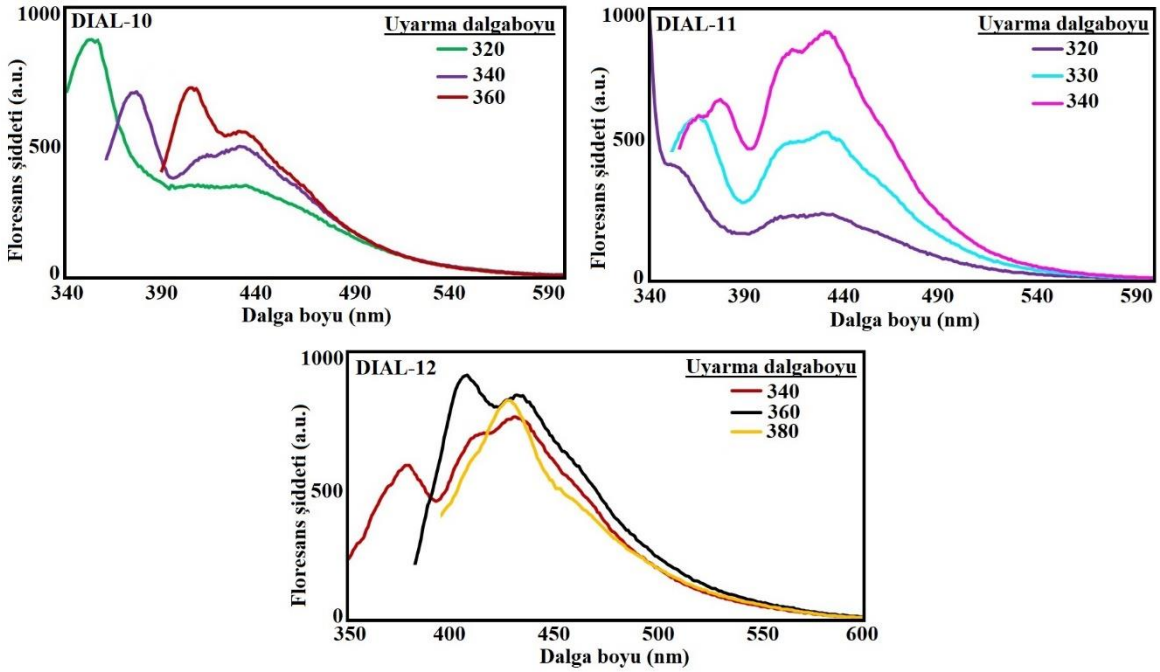
Şekil 66. DIAL-7, DIAL-8 ve DIAL-9 monomerlerinin farklı uyarım dalga boylarındaki floresans spektrumları.

3. grup poli(azometin-eter) bileşiklerinin DMF çözücü ortamında floresans spektrumları Şekil 67'de verildi. PAME-13 ve PAME-15 bileşiklerinin floresans spektrumlarında sırasıyla 320 nm ile uyarıldıklarında sırasıyla 335-436 ve 355-435 nm'de, 330 nm'de uyarıldıklarında 367-440 ve 382-405-480 nm'de, 340 nm ile uyarıldıklarında 378-435 ve 380-408-470 nm'de maksimum emisyon dalga boyları gözlendi. PAME-14 bileşiğinde ise 320 nm ile uyarıldığında 355-436 nm'de, 340 nm ile uyarıldığında 382-420-482 nm'de ve 360 nm ile uyarıldığında 385-425-455 nm'de maksimum emisyon dalga boyları elde edildi.



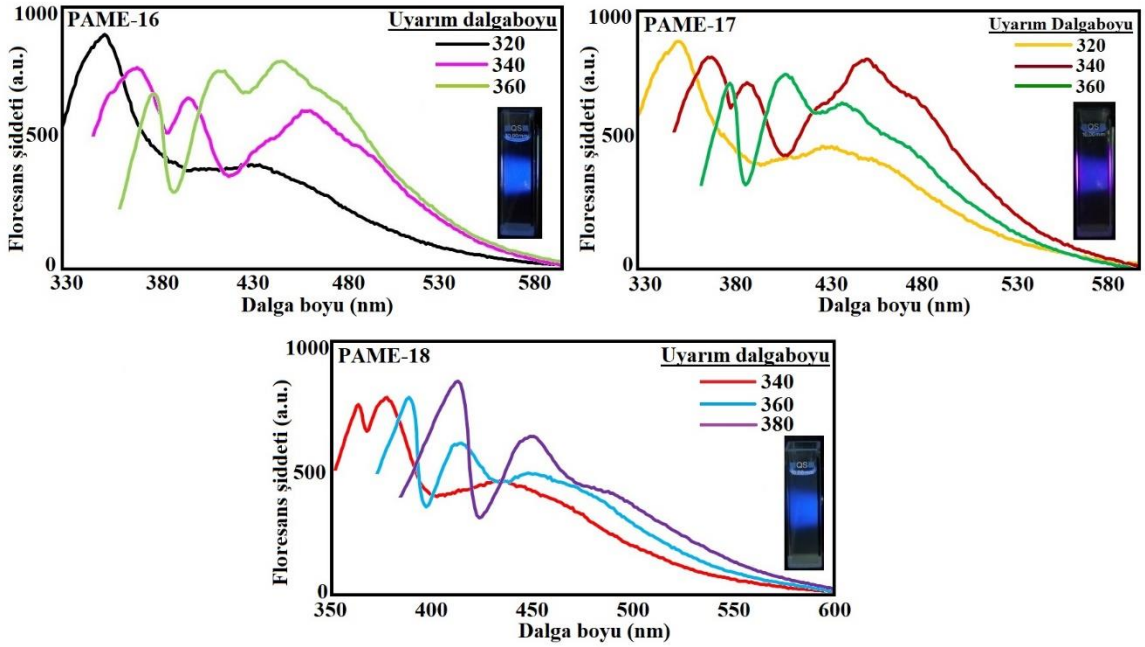
Şekil 67. 3.grup poli(azometin-eter) bileşiklerinin farklı uyarım dalga boylarındaki floresans spektrumları.

Şekil 68'de gösterilen 4. grup dialdehit monomerlerinin floresans spektrumları incelendiğinde genel olarak uyarım dalga boyu arttıkça floresans şiddetinin arttığı ancak belirli bir eşik değerin ardından tekrar floresans şiddetinde azalma olduğu gözlendi. En yüksek floresans şiddeti ise 340-360 nm uyarma bölgelerinde elde edildi.



Şekil 68. DIAL-10, DIAL-11 ve DIAL-12 monomerlerinin farklı uyarım dalga boylarındaki floresans spektrumları.

4. grup poli(azometin-eter) bileşiklerinin DMF çözücü ortamında alınan floresans spektrumları Şekil 69'da verildi. PAME-16 ve PAME-17 bileşikleri 320 nm ile uyarıldıklarında sırasıyla 356-434 ve 355-436 nm'de, 340 nm'de uyarıldıklarında 378-402-475 ve 376-405-455 nm'de, 360 nm ile uyarıldıklarında 376-410-453 ve 378-408-452 nm'de maksimum emisyon dalga boyları gözlendi. PAME-18 bileşiğinde ise 340 nm ile uyarım altında 358-378-438 nm'de, 360 nm ile uyarıldığında 375-405-450 nm'de ve 380 nm ile uyarıldığında 405-448 nm'de maksimum emisyon dalga boyları belirlendi.



Şekil 69. 4.grup poli(azometin-eter) bileşiklerinin farklı uyarılma dalga boylarındaki floresans spektrumları.

3. grup ve 4. grup poli(azometin-eter) bileşiklerine ait floresans spektrumları incelendiğinde, uyarım dalga boyunun artmasına bağlı olarak bileşiklerin parlak mavi renkte emisyon verdikleri ve floresans şiddetlerinde benzer değişimler sergiledikleri gözlendi. Sübstitüent olarak $–OCH_2CH_3$ ve $–OCH_3$ gruplarını içeren poli(azometin-eter) türevleri, yapılarındaki elektron verici grupların etkisiyle artan π-elektron konjugasyonu sonucunda daha yüksek Stoke's kaymaları gösterdi. Bu durum, söz konusu grupların nispeten daha düşük dalga boylarında absorpsiyon gerçekleştirip daha uzun dalga boylarında (daha düşük enerjili bölgede) emisyon yapmalarından kaynaklanmaktadır.

Floresans yapısal olarak rijit moleküllerde daha yüksek verimlilikle gözlenmektedir. Poli(azometin-eter)lerde floresans şiddetinin azalması, yapıda bulunan -HC=N- bağının izomerizasyonuna bağlanmaktadır. -HC=N- bağı içeren moleküllerde imin bağının izomerizasyonu, uyarılmış durumdaki moleküllerin ışınımsız geçiş olasılığını arttırarak floresans şiddetini düşürmektedir. Ayrıca alifatik zincirler içeren poli(azometin-eter)ler konformasyonel esnekliklerinden kaynaklanan kendi kendini sönümleme etkisi nedeniyle daha düşük floresans şiddeti sergilemektedir (Kolcu vd, 2021; Kaya vd, 2025).

Stoke's kayması, floresan sensör veya problar açısından önemli bir parametre olup, sinyal/gürültü oranının iyileştirilmesine olanak tanır. Bu nedenle yüksek Stoke's kaymasına sahip malzemeler özellikle floresan temelli sensör sistemlerinin geliştirilmesinde avantaj sağlamaktadır (Dineshkumar vd, 2015). Poli(azometin-eter) bileşiklerine ait en yüksek emisyon şiddetlerine göre hesaplanan Stoke's kayma değerleri Tablo 5'de verildi. Ticari floresan boyaların çoğu 10–50 nm aralığında sınırlı bir Stoke's kaymasına sahipken bu çalışmada elde edilen poli(azometin-eter) türevlerinin daha büyük Stoke's kaymaları sergilemesi, bu bileşikleri pratik cihaz uygulamaları açısından potansiyel adaylar haline getirmektedir (Kiratitanavit vd, 2018).

Tablo 5.

Poli(azometin-eter)lerin floresans spektral verileri.

Bileşikler	**[a]λ_{ex} (nm)**	**[b]λ_{em} (nm)**	**[c]$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)**
PAME-1	360	440	80
PAME-2	400	470	70
PAME-3	340	425	85
PAME-4	360	435	75
PAME-5	420	485	65
PAME-6	320	430	110
PAME-7	300	414	114
PAME-8	340	434	94
PAME-9	320	422	102
PAME-10	320	432	112
PAME-11	420	528	108
PAME-12	320	434	114
PAME-13	340	436	96
PAME-14	340	478	138
PAME-15	340	476	136
PAME-16	360	434	74
PAME-17	340	438	98
PAME-18	380	466	86

[a]Maksimum uyarma dalga boyu [b]Maksimum emisyon dalga boyu [c]Stoke's kayması.

4.5. Poli(azometin-eter)lerin Elektrokimyasal Analizleri

Sentezlenen poli(azometin-eter)lerin elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltametri (CV) tekniği kullanılarak incelendi. Başlangıçta çalışma elektrodu olarak platin elektrot tercih edildi ancak voltamogramlarda belirgin piklerin elde edilememesi nedeniyle camsı karbon elektrot (GCE) kullanıldı. GCE'nin tercih edilmesiyle ayırt edilebilir belirgin pikler gözlendi.

Elektrokimyasal ölçümler 0.1 M lityum perklorat ($LiClO_4$)'ın dimetilformamid (DMF) içindeki çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızıyla gerçekleştirildi. Elde edilen döngüsel voltamogramlar dört farklı bileşik grubu için sırasıyla Şekil 70, Şekil 71, Şekil 72 ve Şekil 73'de karşılaştırmalı olarak gösterildi. Bu voltamogramlardan elde edilen yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyelleri kullanılarak ilgili bileşiklerin HOMO-LUMO enerji seviyeleri ile elektrokimyasal bant boşluğu (E'_g) değerleri hesaplandı. Hesaplanan değerler sırasıyla Tablo 6, Tablo 7, Tablo 8 ve Tablo 9'da verildi. Bu hesaplamalarda sırasıyla denklem (4.2), (4.3) ve (4.4) kullanıldı.

$$E_{HOMO} = -(4.39 + E_{ox}) \quad (4.2)$$

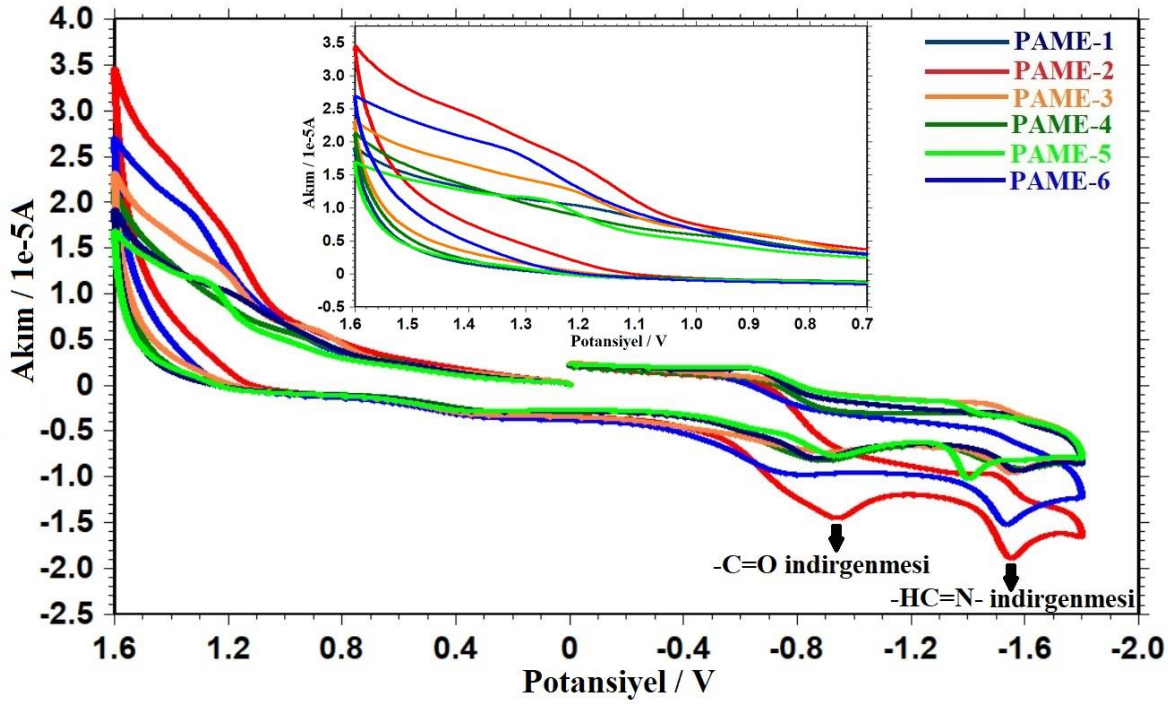
$$E_{LUMO} = -(4.39 + E_{red}) \quad (4.3)$$

$$E'_g = E_{LUMO} - E_{HOMO} \quad (4.4)$$

Elde edilen döngüsel voltamogramlarda katodik bölgede imin ve terminal aldehit birimlerinin karbonil (C=O) gruplarının elektron alıcı doğasına bağlı olarak elektrokimyasal aktiviteler gözlendi. Daha negatif potansiyellerde gözlenen indirgenme pikleri terminal aldehit gruplarının indirgenmesine karşılık gelmektedir. Özellikle -1000 mV civarındaki pikler C=O gruplarının indirgenmesine aitken, -1300 mV ile -1500 mV arasındaki pikler imin azotunun protonlanarak indirgenmesine aittir (Bejan vd, 2019). Anodik bölgede 1100-1200 mV potansiyel aralığında gözlenen yükseltgenme pikleri $–NH_2$ grubunun polaron yapı (.+NH-) oluşturmak üzere yükseltgenmesini göstermektedir (Kaya vd, 2015).

Tüm bu veriler ışığında her bir grup için elde edilen poli(azometin-eter)lerin döngüsel voltamogramlarının benzer özellikler sergilediği gözlendi. Sübstitüent türleri ve

köprü olarak kullanılan birimler ne yükseltgenme ne de indirgenme potansiyellerini neredeyse hiç etkilememiştir. Bu bileşikler bu süreçleri neredeyse aynı potansiyellerde geçirmiş ve dolayısıyla çok benzer HOMO ve LUMO enerji seviyeleri ile kendi aralarında benzer elektrokimyasal bant boşluğu değerleri göstermişlerdir. HOMO seviyesinin yüksek enerjisi (> -5.5 eV) nedeniyle incelenen poli(azometin-eter)ler p-tipi yarı iletken karakter ortaya koymuşlardır (Nitschke vd, 2021).



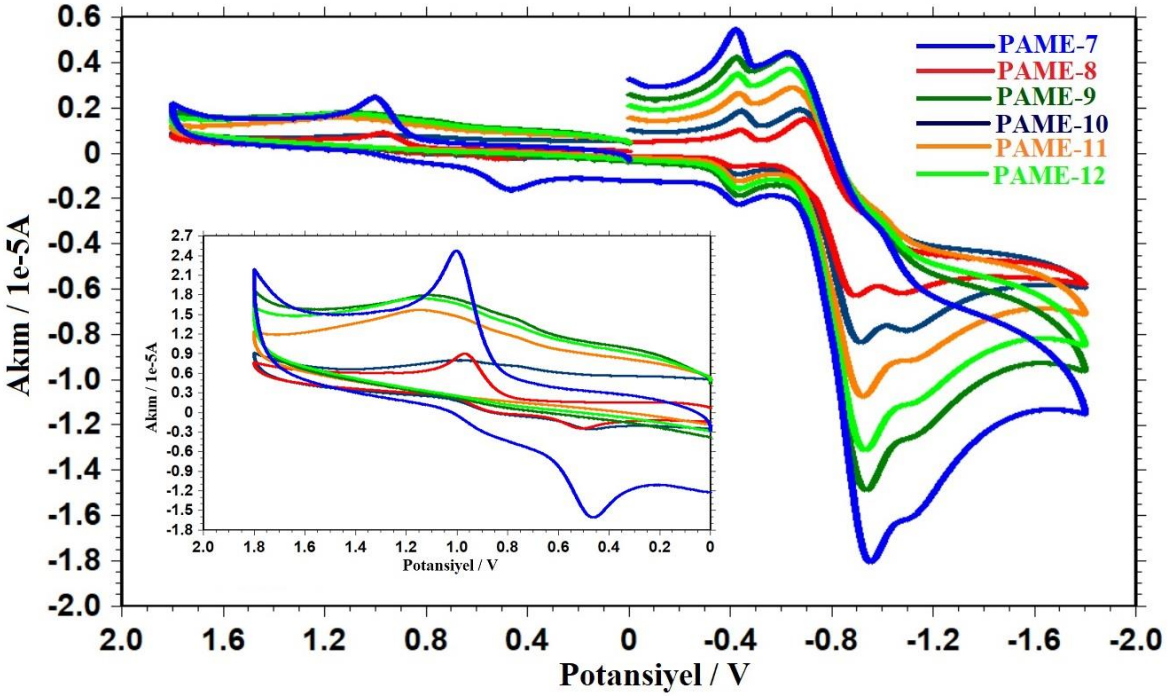
Şekil 70. 0,1 M $LiClO_4$ / DMF ortamında 1. grup poli(azometin-eter) türevlerinin döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mV/s).

Tablo 6.

1. grup poli(azometin-eter)lere ait elektrokimyasal parametreler.

Bileşikler	E_{ox} **(V)**	[a]**HOMO (eV)**	E_{red} **(V)**	[b]**LUMO (eV)**	[c]E'_g **(eV)**
PAME-1	1,12	-5,51	-0,89	-3,5	2,01
			-1,53	-2,86	2,65
PAME-2	1,14	-5,53	-0,94	-3,45	2,08
			-1,50	-2,89	2,64
PAME-3	1,16	-5,55	-0,88	-3,51	2,04
			-1,52	-2,87	2,68
PAME-4	1,15	-5,54	-0,90	-3,49	2,05
			-1,41	-2,98	2,56
PAME-5	1,20	-5,59	-0,95	-3,44	2,15
			-1,37	-3,02	2,57
PAME-6	1,25	-5,64	-0,82	-3,57	2,07
			-1,48	-2,91	2,73

[a]En yüksek enerjili dolu moleküler orbital [b]En düşük enerjili boş moleküler orbital [c]Elektrokimyasal bant boşluğu



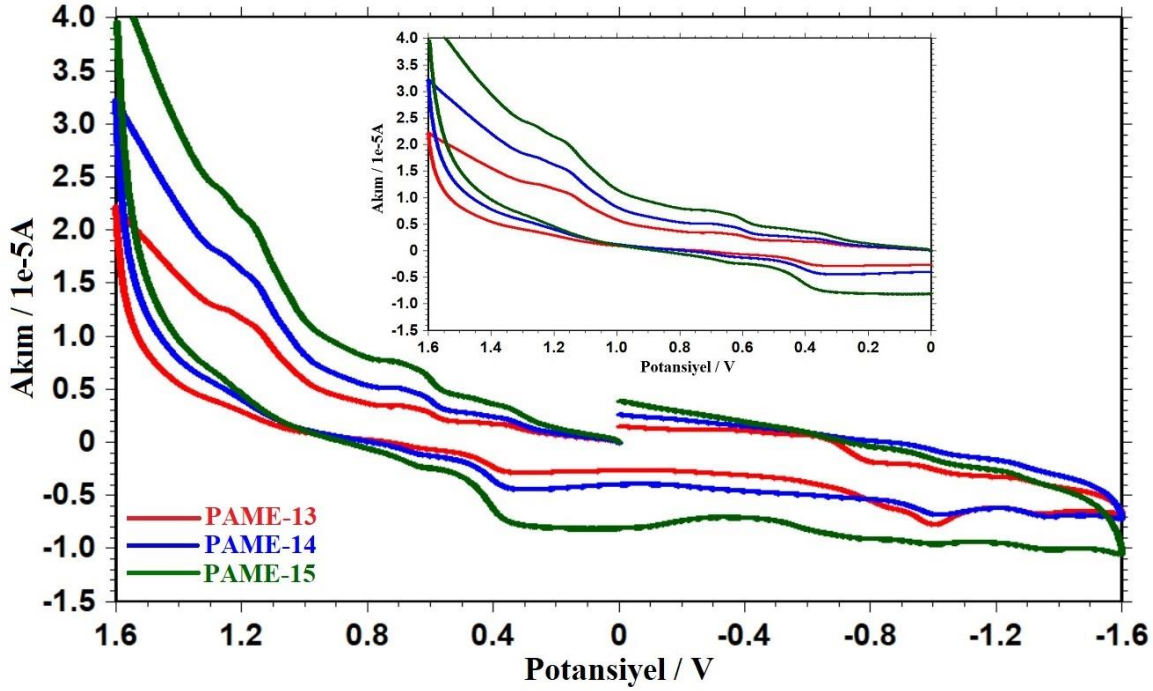
Şekil 71. 0,1 M $LiClO_4$ / DMF ortamında 2. grup poli(azometin-eter) türevlerinin döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mV/s).

Tablo 7.

2. grup poli(azometin-eter)lere ait elektrokimyasal parametreler.

Bileşikler	E_{ox} **(V)**	[a]**HOMO (eV)**	E_{red} **(V)**	[b]**LUMO (eV)**	[c]E'_g **(eV)**
PAME-7	1,01	-5,40	-0,94	-3,45	1,95
			-1,11	-3,28	2,12
PAME-8	0,95	-5,34	-0,89	-3,50	1,84
			-1,08	-3,31	2,03
PAME-9	1,13	-5,52	-0,93	-3,46	2,06
			-1,15	-3,24	2,28
PAME-10	1,06	-5,45	-0,92	-3,47	1,98
			-1,13	-3,26	2,19
PAME-11	1,07	-5,46	-0,93	-3,46	2,00
			-1,14	-3,25	2,21
PAME-12	1,10	-5,49	-0,92	-3,47	2,02
			-1,12	-3,27	2,22

[a]En yüksek enerjili dolu moleküler orbital [b]En düşük enerjili boş moleküler orbital [c]Elektrokimyasal bant boşluğu



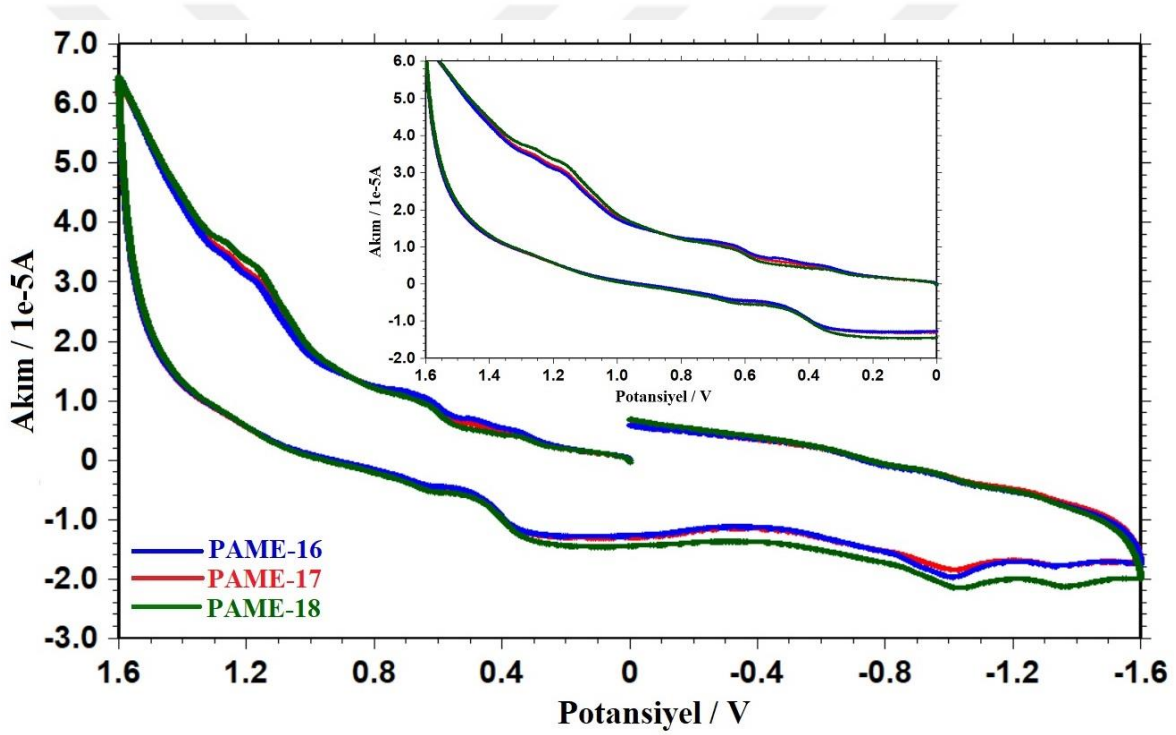
Şekil 72. 0,1 M $LiClO_4$ / DMF ortamında 3. grup poli(azometin-eter) türevlerinin döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mV/s).

Tablo 8.

3. grup poli(azometin-eter)lere ait elektrokimyasal parametreler.

Bileşikler	E_{ox} **(V)**	[a]**HOMO (eV)**	E_{red} **(V)**	[b]**LUMO (eV)**	[c]E'_g **(eV)**
PAME-13	1,16	-5,55	-1,00	-3,39	2,16
			-1,33	-3,06	2,49
PAME-14	1,12	-5,51	-1,02	-3,37	2,14
			-1,35	-3,04	2,47
PAME-15	1,11	-5,50	-0,97	-3,42	2,08
			-1,32	-3,07	2,43

[a]En yüksek enerjili dolu moleküler orbital [b]En düşük enerjili boş moleküler orbital [c]Elektrokimyasal bant boşluğu



Şekil 73. 0,1 M $LiClO_4$ / DMF ortamında 4. grup poli(azometin-eter) türevlerinin döngüsel voltamogramları (Tarama hızı: 50 mV/s).

Tablo 9.

4. grup poli(azometin-eter)lere ait elektrokimyasal parametreler.

Bileşikler	E_{ox} **(V)**	[a]**HOMO (eV)**	E_{red} **(V)**	[b]**LUMO (eV)**	[c]E'_g **(eV)**
PAME-16	1,18	-5,57	-1,00	-3,39	2,18
			-1,35	-3,04	2,53
PAME-17	1,15	-5,54	-1,02	-3,37	2,17
			-1,33	-3,06	2,51
PAME-18	1,16	-5,55	-1,03	-3,36	2,19
			-1,37	-3,02	2,53

[a]En yüksek enerjili dolu moleküler orbital [b]En düşük enerjili boş moleküler orbital [c]Elektrokimyasal bant boşluğu

4.6. Poli(azometin-eter)lerin GPC Analizleri

Poli(azometin-eter)lerin ortalama mol kütlelerinin belirlenmesi amacıyla gerçekleştirilen GPC analizleri DMF çözücüsü kullanılarak gerçekleştirildi. PAME-6, PAME-8 ve PAME-10 poli(azometin-eter)lerine ait GPC kromatogramları Şekil 75'de verildi. Sayıca ortalama mol kütlesi (M_n) ağırlıkça ortalama mol kütlesi (M_w), pik ortalama mol kütlesi (M_p), z-ortalama mol kütlesi (M_z) ve heterojenlik indeksi (HI), değerleri ise Tablo 10'da verildi.

Dört gruba ait poli(azometin-eter)lerin ağırlıkça ortalama mol kütleleri incelendiğinde bu gruplar arasında benzer zincir uzunluklarına sahip yapılar elde edildiği gözlendi (Ashour vd, 2023). Poli(azometin-eter)lerin yapılarındaki tekrarlanan birimlerin hesaplanması sonucu 1. gruba ait PAME-1, PAME-2, PAME-5 ve PAME-6 bileşiklerinin her biri yaklaşık 12 tekrarlanan birim içermektedir. Aynı gruptaki PAME-3 bileşiği 13 ve PAME-4 bileşiği yaklaşık 14 tekrarlanan birimden oluşmaktadır.

2. grupta yer alan poli(azometin-eter) bileşiklerinden PAME-10 yaklaşık 11 birim içerirken; PAME-7, PAME-11 ve PAME-12 bileşikleri yaklaşık 13 birim, PAME-9 ise yaklaşık 14 birimden oluşmaktadır. Bu grupta en uzun zincir yapısı yaklaşık 16 tekrarlanan birime sahip olan PAME-8'de gözlendi.

3. grupta PAME-15'in yaklaşık 13, PAME-14'ün yaklaşık 14 ve PAME-13'ün yaklaşık 17 tekrarlanan birim içerdiği belirlendi. 4. grupta yer alan bileşiklerden PAME-17'nin 16, PAME-16 ve PAME-18'in ise yaklaşık 18 tekrarlanan birim içerdiği belirlendi.

GPC analizleri sonucunda sentezlenen polimerlerin HI değerlerinin 1,1–1,3 aralığında olduğu belirlendi. Bu düşük PDI değerleri polimerizasyon sürecinin kontrollü ve seçici bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir (Bilici vd, 2010).

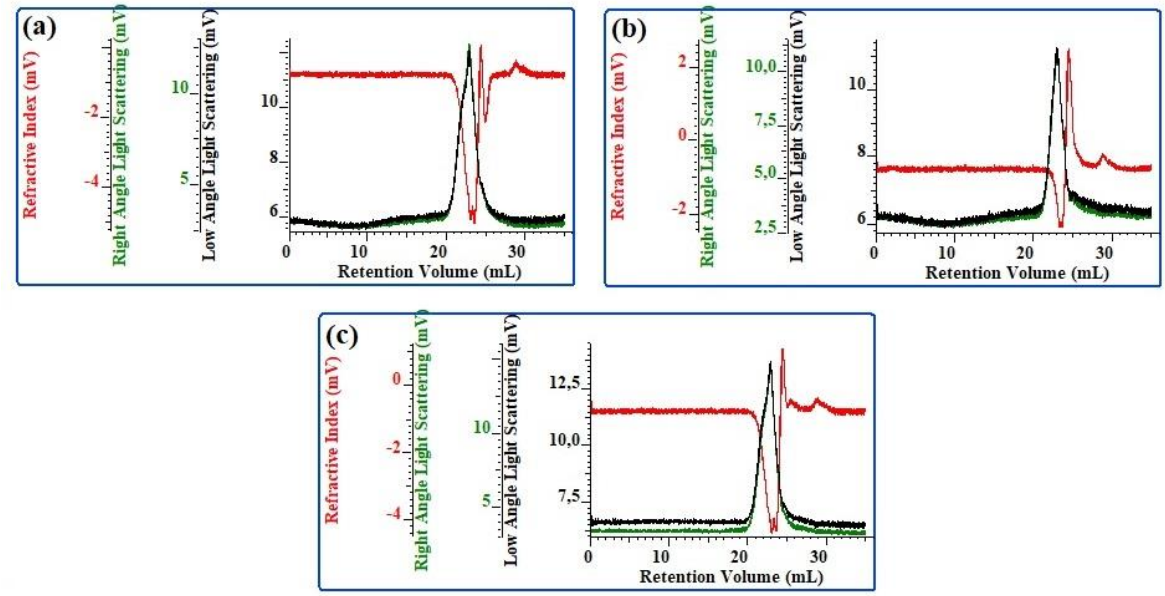
Tablo 10.

Poli(azometin-eter)lerin GPC analiz verileri.

Polimer	Mn	Mw	Mz	Mp	HI
PAME-1	7400	9850	10400	6500	1.331
PAME-2	7550	9700	10150	6750	1.285
PAME-3	8550	11500	12300	1800	1.345
PAME-4	9500	12600	12900	7650	1.326
PAME-5	8200	9500	10300	7400	1.159
PAME-6	8600	10400	10900	6800	1.209
PAME-7	7300	8700	9550	6250	1.192
PAME-8	9750	11600	11950	7400	1.190
PAME-9	8850	10450	11750	6800	1.181
PAME-10	7200	8450	9100	6200	1.174
PAME-11	8350	9850	10200	7600	1.180
PAME-12	9100	10700	11900	8200	1.176
PAME-13	11100	12300	13600	9500	1.108
PAME-14	9900	11400	11800	8900	1.152
PAME-15	9650	11200	12000	8450	1.161
PAME-16	12000	14000	12000	10900	1.167
PAME-17	11750	13500	14600	10850	1.149
PAME-18	13700	15600	16500	11900	1.139

M_n: Sayıca ortalama mol kütlesi (Da), M_w: Ağırlıkça ortalama mol kütlesi (Da)

M_z: Z-ortalama mol kütlesi (Da), M_p: Pik ortalama mol kütlesi (Da), HI: Heterojenlik indeksi

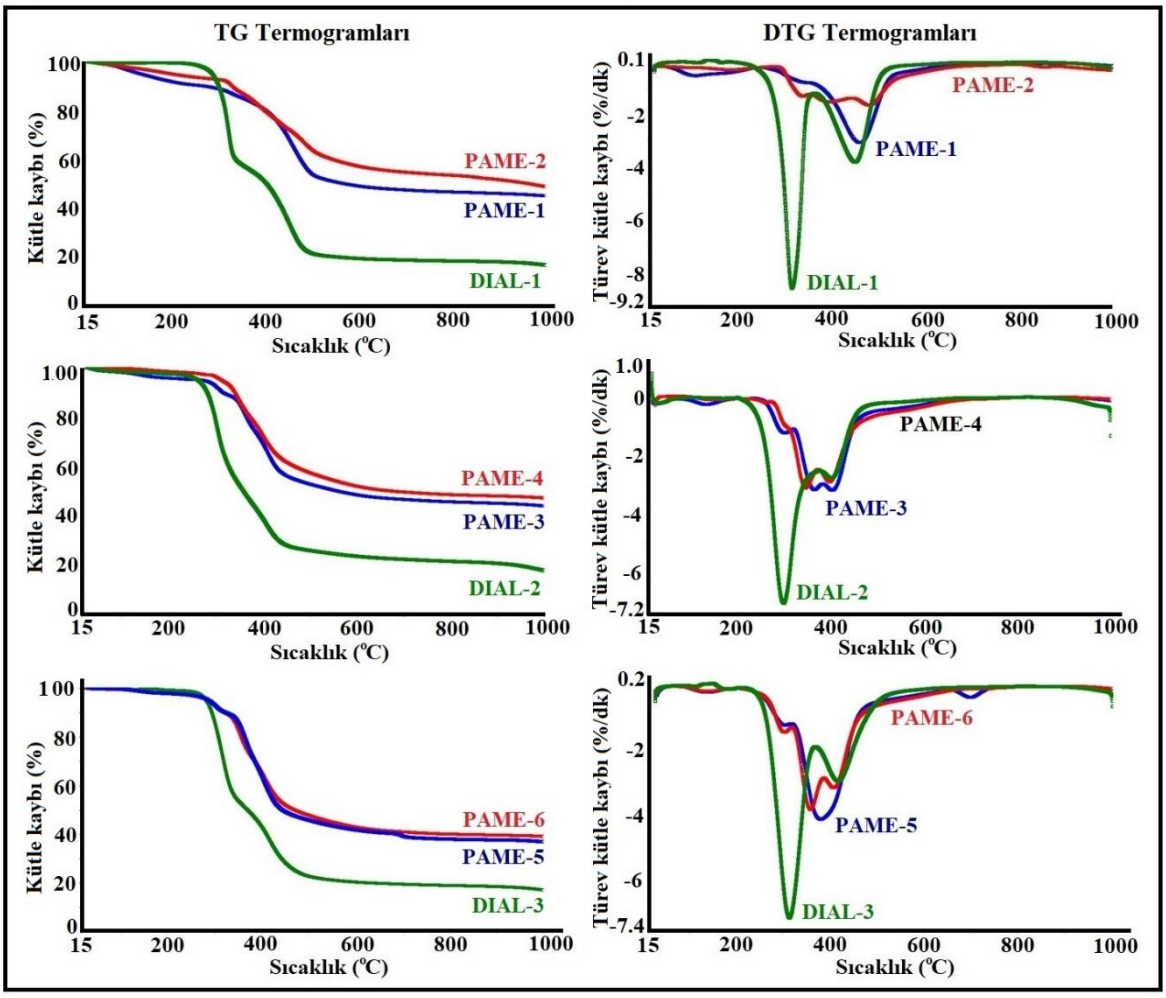


Şekil 74. a)PAME-6, b)PAME-8, c)PAME-10 için GPC kromatogramları.

4.7. Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin Termal Analizleri

4.7.1. 1. Grup Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin TG-DTG Analizleri

1. Grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin ısısal davranışlarını belirleyebilmek amacıyla gerçekleştirilen termogravimetrik ölçümlerden elde edilen TG ve DTG termogramları Şekil 75'de verildi. Bileşiklerin ilk bozunma sıcaklıkları (T_{on}) TG eğrilerinden, bozunma basamaklarının sayıları ve maksimum kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklık (T_{max}) değerleri DTG eğrilerinden belirlendi.



Şekil 75. 1. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerinin TG-DTG termogramları.

TG eğrisine göre DIAL-1 monomerinin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık (T_{on}) 293 °C olarak belirlendi. Maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar (T_{max}) 317 °C ve 453 °C'dir. 142 °C'de gözlenen pik endotermik bozunma sürecine işaret etmektedir. %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 316 °C ve 406 °C olarak tespit edildi. 100-367 °C arasında %43,49'luk, 367-1000 °C arasında da %39,47'lik kütle kayıpları gerçekleşti. Tüm bu kütle kayıplarının sonucunda 1000 °C'deki kalıntı miktarı %16.54 olarak hesaplandı.

PAME-1 polimerinin T_{on} değeri 360 °C, T_{max} değeri 462 °C olarak belirlendi. Polimerde %20 kütle kaybı 445 °C'de gözlendi. 240 °C'ye kadar %9,26 oranında kütle kaybı meydana gelirken 1000 °C'deki kalıntı miktarı %54,23 olarak tespit edildi.

PAME-2 polimeri için T_{on} 315 ºC olarak belirlendi. Bu bileşik için maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık değerleri (T_{max}) ise sırasıyla 339 ºC, 396 ºC, 480 ºC, 849 ºC olarak tespit edildi. %20 kütle kaybının gözlendiği sıcaklık 429 ºC olarak hesaplandı. 240 ºC'ye kadar %6, 240-350 ºC arasında %7,61, 350-447 ºC arasında %13,28, 447-787 ºC arasında %19,50 ve 787-1000 ºC arasında %4,81'lik kütle kayıplarının gerçekleştiği belirlendi. Bu bozunmaların sonucunda 1000 ºC'deki kalıntı miktarı %54,80 olarak hesaplandı.

DIAL-2 monomerinin T_{on} değeri 273 °C, T_{max} değerleri ise sırasıyla 302 °C ve 406 ºC olarak belirlendi. 195 ºC'de gözlenen pik endotermik erime sıcaklığını göstermektedir. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 303 ºC ve 366 °C olarak belirlendi. 150 ºC'ye kadar gözlenen %2,20'lik kayıp nem ve çözücünün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 150-380 °C arasında %53,84, 380-1000°C arasında %27,30 oranında kütle kayıpları meydana geldi. Bu kütle kayıplarının ardından 1000 °C' de %18,86 oranında kalıntı kaldığı belirlendi.

PAME-3 polimerinin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık (T_{on}) 282 ºC olarak belirlenirken T_{max} değerleri sırasıyla 304 ºC, 368 ºC ve 407 ºC olarak belirlendi. %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 379 ºC ve 812 °C olarak tespit edildi. 240 ºC'ye kadar gözlenen %4,85'lik kayıp nem ve DMF organik çözücüsünün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 240-327 ºC arasında %6,39, 327-388 ºC arasında %15,87 ve 388-1000 ºC arasında %29,66 olarak gerçekleşti. Bu kütle kayıplarının sonucunda 1000 °C' deki kalıntı miktarı %48,08 olarak hesaplandı.

PAME-4 polimerinde T_{on} 312 ºC, T_{max} değerleri sırasıyla 350 ºC ve 401 ºC olarak belirlendi. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 378 ºC ve 853 ºC'dir. Bileşikte 240 ºC'ye kadar gözlenen %2,0'lik kütle kaybı içerdiği nem ve organik çözücünün ortamdan uzaklaşmasıyla ilişkilidir. 240-378 ºC arasında %19,39, 378-1000 ºC arasında %32,04 olarak gerçekleşti. Bu kütle kayıplarının ardından 1000 ºC'de geriye kalan kalıntı miktarı %48,59 olarak belirlendi.

DIAL-3 monomeri için T_{on} değeri 284 °C olarak belirlendi. T_{max} değerleri ise sırasıyla 313 °C ve 415 ºC'dir. 145 ºC'de gözlenen pik endotermik erime sıcaklığını göstermektedir.

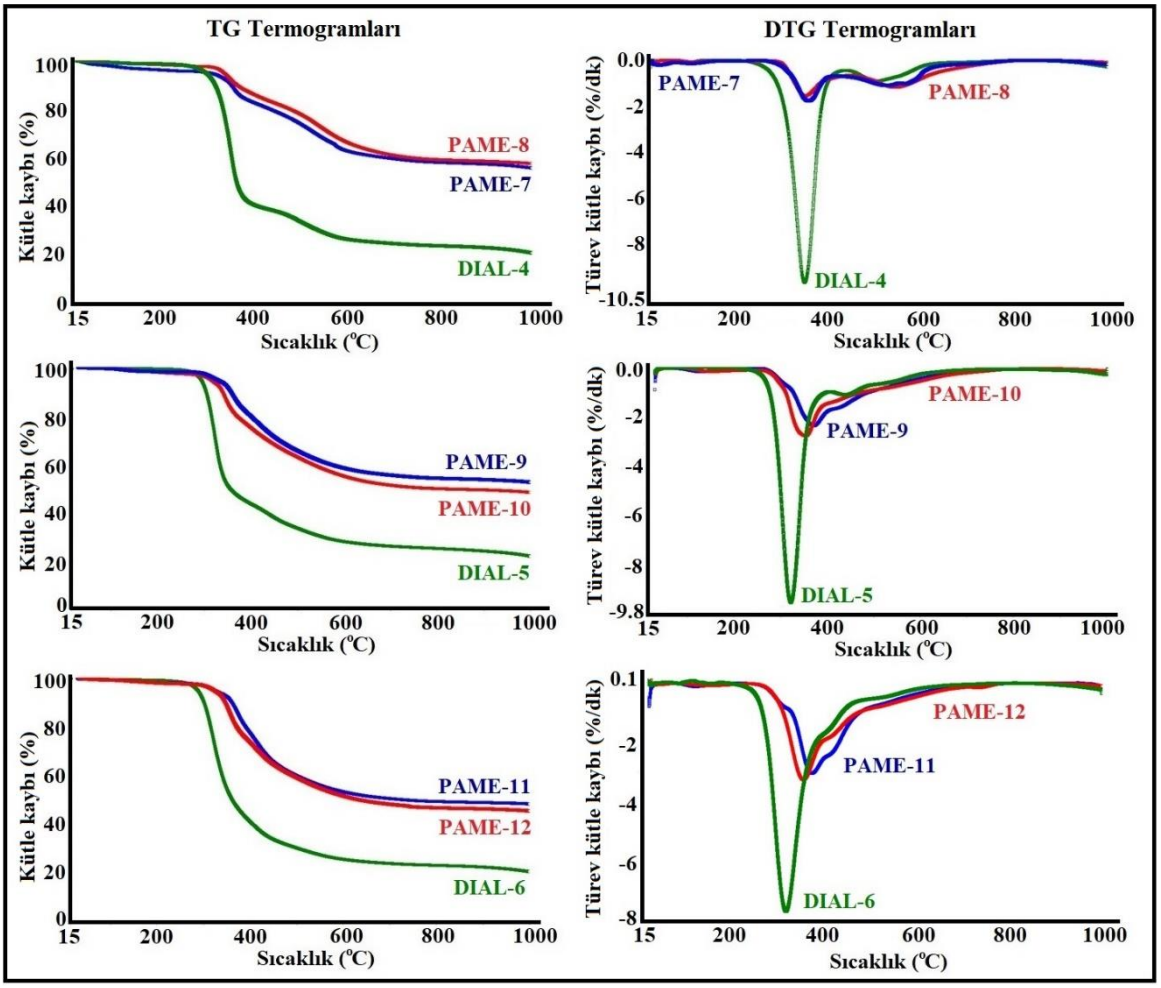
%20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 308 ºC ve 372 °C olarak tespit edildi. 150-369 ºC arasında %49,64, 369-1000°C arasında %32,93 oranında kütle kayıpları gözlenirken; tüm bu bozunma süreçlerinin ardından 1000 °C' deki kalıntı miktarı %17,19 olarak hesaplandı.

PAME-5 polimerinin T_{on} 275 ºC ve T_{max} değerleri sırasıyla 302 ºC, 377 ºC ve 698 ºC olarak belirlendi. %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar 367 ºC ve 484 ºC olarak hesaplandı. 240 ºC'ye kadar meydana gelen %2,8 oranındaki kütle kaybı bileşikte bulunan nem ve organik çözücüden kaynaklanmaktadır. 240-320 ºC arasında %7,0, 320-563 ºC arasında %47,23 ve 563-1000 ºC arasında %6,09 oranında kütle kayıplarının meydana geldiği belirlendi. Tüm bu kütle kayıplarının sonucunda 1000 ºC'deki kalıntı miktarı %39,69 olarak hesaplandı.

PAME-6 polimerinde ise T_{on} 283 ºC olup, T_{max} değerleri sırasıyla 301 ºC, 356 ºC, 407 ºC ve 725 ºC olarak belirlendi. %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 364 ºC ve 510 ºC olarak belirlendi. Ayrıntılı kütle kaybı analizine göre DMF çözücüsünün ve nemin uzaklaşmasına bağlı olarak 240 ºC'ye kadar %2,75 oranında bir kütle kaybı tespit edildi. 240-321 ºC arasında %7,33, 321-387 ºC arasında %20,40, 387-698 ºC arasında %28,49 ve 698-1000 ºC arasında %1,91'lik kütle kayıpları gerçekleşmiştir. Bu bozunma basamakları sonucunda 1000 ºC'deki kalıntı miktarı %41,87 olarak hesaplandı.

4.7.2. 2. Grup Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin TG-DTG Analizleri

2. Grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin ısısal davranışlarını belirleyebilmek amacıyla gerçekleştirilen termogravimetrik ölçümlerden elde edilen TG ve DTG termogramları Şekil 76'da gösterildi.



Şekil 76. 2. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter)lerinin TG-DTG termogramları.

DIAL-4 monomerinin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık (T_{on}) TG eğrisine göre 318 °C, maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklıklar (T_{max}) 350 °C ve 513 °C olarak belirlendi. 109 °C'de gözlenen pik endotermik erime sıcaklığını göstermektedir. Kütle kaybı profiline göre %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 337 °C ve 366 °C'dir. Kademeli ısıl bozunma süreci incelendiğinde 150 °C'ye kadar olan bölgede %1,23 oranında kütle kaybı gözlenmiş olup, bu kaybın su ve düşük kaynama noktasına sahip organik çözücülerden kaynaklandığı düşünülmektedir. 150-437 °C arasında gerçekleşen %60,34'lük kütle kaybı monomerin ana zincirinin termal bozunmasına aittir. 437-1000 °C arasında da %17,91 oranında bozunma gerçekleştiği belirlendi. Tüm bu kütle kayıplarının sonucunda 1000 °C'deki kalıntı miktarı %21,74 olarak tespit edildi.

PAME-7 polimeri için T_{on} 324 ºC olup T_{max} değerleri sırasıyla 358 ºC, 528 ºC ve 716 ºC olarak gözlendi. Polimerin %20 oranında kütle kaybına uğradığı sıcaklık 485 ºC'dir. Bileşiğin 240 ºC'ye kadar gösterdiği %4,17 oranındaki kütle kaybı içerdiği nem ve çözücünün ortamdan uzaklaşmasıyla ilişkilidir. 240-417 ºC arasında %14,12, 417-658 ºC arasında %21,0 ve 658-1000 ºC arasında %5,04 oranında kütle kayıpları meydana gelmiştir. Tüm bu termal bozunmalar sonucunda 1000 ºC'deki kalıntı miktarı %59,85 olarak hesaplandı.

PAME-8 polimerinde T_{on} 326 ºC, T_{max} değerleri ise sırasıyla 352 ºC ve 543 ºC olarak belirlendi. %20'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 496 ºC'dir. Ayrıntılı kütle kaybı analizine göre 240 ºC'ye kadar nem ve çözücünün uzaklaşmasından kaynaklanan %1,50, 240-447 ºC arasında %15,49, 447-1000 ºC arasında ise %25,13 oranında kütle kayıpları meydana gelmiştir. Tüm bu kütle kayıplarının sonucunda 1000 ºC'deki kalıntı miktarı %59,38 olarak bulundu.

DIAL-5 monomerinde T_{on} değeri 294 °C olup T_{max} değerleri 320 °C ve 440 ºC olarak gözlendi. 134 ºC'deki pik endotermik erime sıcaklığını göstermektedir. %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 317 ºC ve 358 °C' dir. İki aşamalı bozunma süreci sonunda 150-405 ºC arasında %56,39, 405-1000°C arasında %21,17 oranında kütle kayıpları meydana gelirken bu süreçlerin sonunda 1000 °C' deki kalıntı miktarı %22,04 olarak hesaplandı.

PAME-9 polimeri için T_{on} 327 ºC ve T_{max} değerleri 370 ºC ve 725 ºC olarak tespit edildi. %20'lik kütle kaybı 412 ºC'de gerçekleşti. 240 °C'ye kadar %1,50 oranında kütle kaybı gözlenmiş olup, bu kaybın polimerdeki uçucu bileşiklerden ve nem içeriğinden kaynaklandığı düşünülmektedir. 240–669 °C sıcaklık aralığında %42,06 oranında kütle kaybı meydana gelmiş olup bu aralık ana zincir bozunmasını temsil etmektedir. 669–1000 °C arasında ise %3,53 oranında ek bir kütle kaybı izlendi. Tüm bu süreçlerin ardından 1000 ºC'deki kalıntı miktarı %54,41 olarak bulundu.

PAME-10 polimerinde T_{on} 310 ºC olup, T_{max} değerleri 352 ºC ve 522 ºC'dir. %20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 403 ºC olarak belirlendi. 240 ºC'ye kadar meydana gelen %2,50'lik kütle kaybı numunedeki nem ve çözücünün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 240-492 ºC arasında %33,74, 492-1000 ºC arasında %15,40 oranında kütle kayıplarının gerçekleştiği belirlendi. Tüm bu kütle kayıplarının sonucunda 1000 ºC'deki kalıntı miktarı %50,86 olarak hesaplandı.

DIAL-6 monomerinin T_{on} değeri 292 °C olup T_{max} değerleri 322 °C ve 544 ºC olarak tespit edildi. 112 ºC'de gözlenen pik endotermik erime sıcaklığı değerini göstermektedir. %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 314 ºC ve 362 °C' dir. 150 °C'ye kadar olan bölgede organik çözücü kalıntıları veya nemden kaynaklandığı düşünülen %0,55 oranında bir kütle kaybı gözlendi. 150–481 °C aralığında %68,38, 481–1000 °C aralığında ise %11,00 oranında kütle kayıpları meydana gelmiştir. Bu bozunmaların sonucunda, 1000 °C'de kalan kalıntı miktarı %20,62 olarak hesaplandı.

PAME-11 polimeri için T_{on} değeri 300 ºC, T_{max} değerleri 377 ºC ve 734 ºC olarak belirlendi. %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 398 ºC ve 980 °C' dir. DMF çözücüsü ve nemin uzaklaşmasına bağlı olarak 240 °C'ye kadar %1,90 oranında bir kütle kaybı gözlendi. Bu sıcaklıktan sonra, 240–498 °C aralığında %38,05 ve 498–1000 °C aralığında %17,02 oranında kütle kayıpları meydana gelmiştir. Tüm bozunma basamaklarının ardından, 1000 °C'de kalan kalıntı miktarı %49,92 olarak belirlendi.

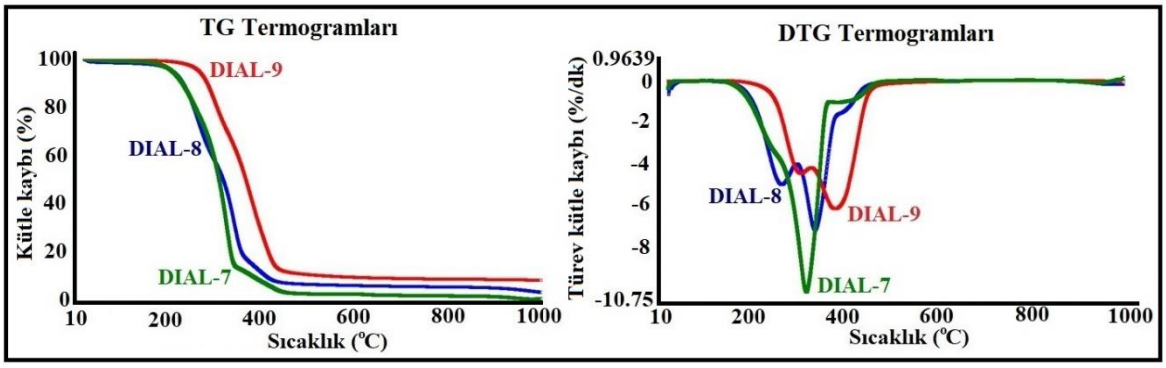
PAME-12 polimerinde T_{on} 329 ºC olup T_{max} değerleri sırasıyla 360 ºC, 423 ºC ve 739 ºC olarak gözlendi. %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 377 ºC ve 727 °C' dir. 240 ºC'ye kadar gözlenen %2,37'lik kayıp bileşikte bulunan nem ve organik çözücünün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 240-411 ºC arasında %26,20, 411-707 ºC arasında %23,77 ve 700-1000 ºC arasında %2,64 oranında kütle kayıplarının meydana geldiği belirlendi. Bu kütle kayıplarının toplam etkisiyle 1000 ºC'deki kalıntı miktarı %47,40 olarak hesaplandı.

Elde edilen sonuçlara göre 1.grup ve 2. gruba ait dialdehit monomerlerinin ilk bozunma sıcaklıkları 273-318 ^{o}C aralığında değişmektedir. 1000 ^{o}C'deki kalıntı miktarları ise %16,54 ile %22,04 aralığındadır. DTG eğrilerine göre monomerlerin termal bozunmalarının iki basamakta gerçekleştiği belirlendi.

Mesitilen ve toluen aromatik birimlerinin köprü olarak kullanıldığı poli(azometin-eter) bileşiklerine ait termal analiz sonuçları ise bu polimerlerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir. Polimerlerin yüksek termal kararlılıkları monomerlerin rijit yapısı ve makrozincirlerdeki aromatik birimlerin etkin istiflenmesine bağlanmaktadır (Hafeez vd, 2017). Tüm poli(azometin-eter) bileşikleri benzer termal bozunma profilleri sergilemiş olup, bu polimerlerin bozunma başlangıcı 275 ve 360 °C aralığında gerçekleştiği belirlendi. %20 kütle kaybı ise genellikle 364 °C'nin üzerindeki sıcaklıklarda gözlendi. Bu tür poli(azometin-eter)lerin beklenen bozunma süreci –HC=N- bağlarının pirolitik oksidasyonu, birden fazla bağın kırılması ve son ürün olarak kül oluşumu şeklinde gerçekleşmektedir (Aly vd, 2007).

4.7.3. 3. Grup Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin TG-DTG Analizleri

3. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin ısısal davranışlarını belirleyebilmek amacıyla gerçekleştirilen termogravimetrik ölçümlerden elde edilen TG ve DTG termogramları sırasıyla Şekil 77 ve Şekil 78'de verildi.

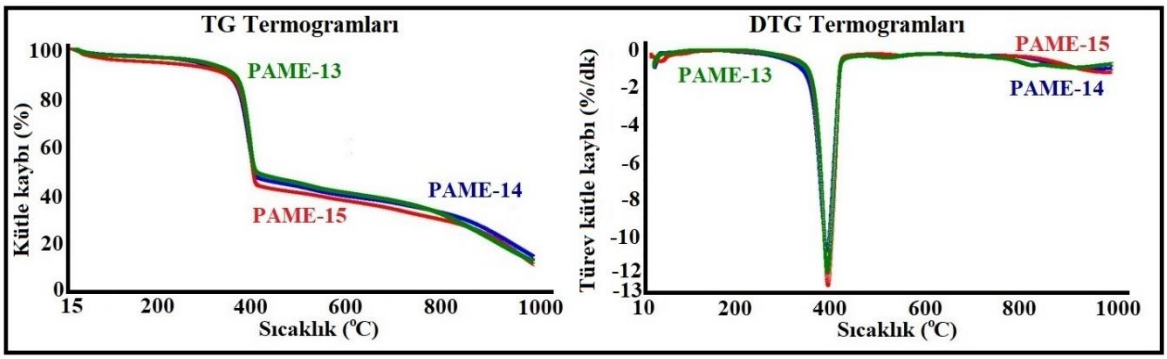


Şekil 77. 3. grup dialdehit monomerlerine ait TG-DTG termogramları.

DIAL-7 monomerinin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık (T_{on}) TG eğrisine göre 209 ºC olarak belirlendi. Maksimum bozunmanın gerçekleştiği sıcaklıklar (T_{max}) 324 ºC ve 413 ºC olarak tespit edildi. %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 268 ºC ve 318 ºC'dir. Termal analiz sonucunda 120–376 °C aralığında %87,0 oranında, 376–1000 °C aralığında ise %10,71 oranında kütle kayıpları gözlendi. Bu termal bozunma süreçleri sonucunda 1000 °C'de kalan kalıntı miktarı %1,24 olarak hesaplandı.

DIAL-8 monomerinde T_{on} 227 ºC olup T_{max} değerleri 271 ºC ve 342 ºC olarak gözlendi. %20 ve %50 kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklar sırasıyla 263 ºC ve 326 ºC olarak tespit edildi. Isıtma aralığında 120–305 °C arasında %39,28 oranında, 305–1000 °C arasında ise %55,18 oranında kütle kayıpları meydana gelmiştir. Bu kütle kayıplarının toplamı sonucunda 1000 ºC'de kalan kalıntı miktarı %4,17 olarak hesaplandı.

DIAL-9 monomeri için T_{on} 272 ºC, T_{max} değerleri ise 312 ºC ve 385 ºC olarak belirlendi. %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 313 ºC ve 375 ºC'dir. Isıtma profili boyunca 120–336 °C sıcaklık aralığında %30,02 oranında bir kütle kaybı meydana gelmiştir. İkinci bozunma basamağı olan 336–1000 °C aralığında ise %60,65 oranında ek bir kütle kaybı gözlendi. Tüm bu bozunma süreçleri sonunda 1000 °C'de kalan kalıntı miktarı %9,30 olarak hesaplandı.



Şekil 78. 3. grup poli(azometin-eter)lerinin TG-DTG termogramları.

PAME-13 polimeri için T_{on} 370 ºC ve maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 396 ºC olarak belirlendi. 403 ºC'deki pik endotermik erime sıcaklığı değerini göstermektedir. %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 389 ºC ve 435 ºC'dir. 120 °C'ye kadar olan %2,60'lık kütle kaybı polimerde bulunan organik çözücü kalıntılarına veya nem

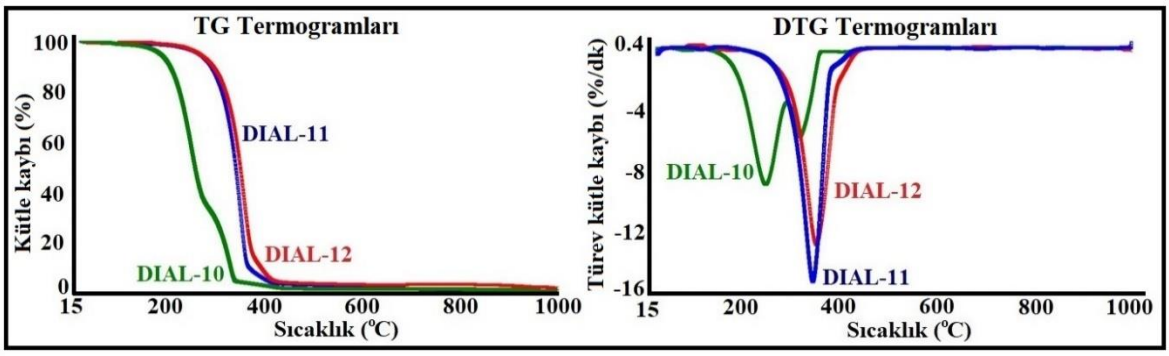
içeriğine bağlanmaktadır. Ana bozunma adımları ise 120–464 °C aralığında %50,73 ve 464–1000 °C aralığında %33,94 oranında gerçekleşti. Bu bozunma süreçlerinin sonunda 1000 °C'de kalan kalıntı miktarı %15,33 olarak hesaplandı.

PAME-14 polimerinde T_{on} 365 ºC ve T_{max} değeri 395 ºC olarak belirlendi. 398 ºC'deki pik polimerin endotermik erime sıcaklığı karşılık gelmektedir. %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 383 ºC ve 416 ºC olarak tespit edildi. Isıtma süreci boyunca 120 °C'ye kadar meydana gelen %2,60'lık kütle kaybı bileşikteki nem ve çözücünün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 120–476 °C arasında %53,11 oranında ve 476–1000 °C aralığında ise %29,94 oranında kütle kayıplarının meydana geldiği gözlendi. Bu bozunmaların ardından 1000 °C'de kalan kalıntı miktarı %16,95 olarak belirlendi.

PAME-15 polimeri için T_{on} 373 ºC ve T_{max} değeri 396 ºC olarak gözlendi. 403 ºC'deki pik endotermik bozunmayı göstermektedir. %20 ve %50 kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklar sırasıyla 387 ºC ve 410 ºC olarak tespit edildi. TG eğrisi incelendiğinde, 120 °C'ye kadar olan kütle kaybının %4,60 oranında olduğu ve bu kaybın çözücü veya nem buharlaşmasına bağlı olduğu düşünülmektedir. 120–496 °C aralığında %54,39, 496–1000 °C aralığında ise %29,72 oranında kütle kayıpları gözlendi. Bu bozunma süreçleri sonucunda 1000 °C'de kalan kalıntı miktarı %15,90 olarak hesaplandı.

4.7.4. 4. Grup Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin TG-DTG Analizleri

4. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin ısısal davranışlarını belirleyebilmek amacıyla gerçekleştirilen termogravimetrik ölçümlerden elde edilen TG ve DTG termogramları sırasıyla Şekil 79 ve Şekil 80'de verildi.

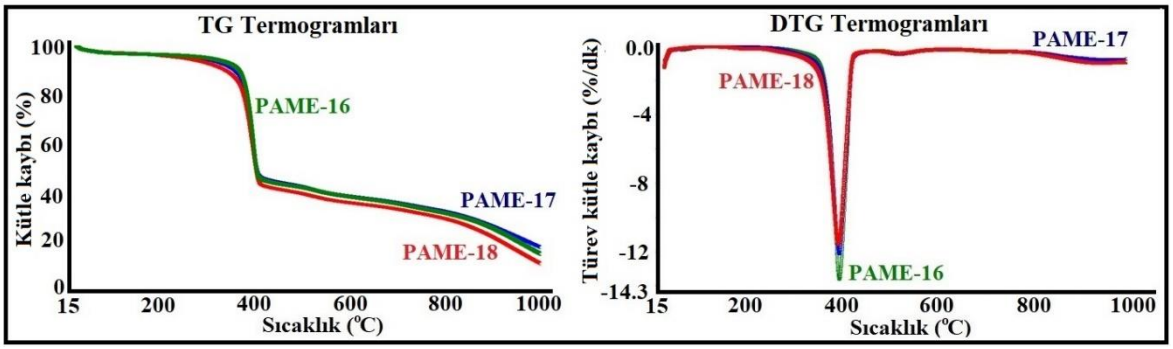


Şekil 79. 4. grup dialdehit monomerlerine ait TG-DTG termogramları.

DIAL-10 monomerinin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık (T_{on}) TG eğrisine göre 210 °C, maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklıklar (T_{max}) 252 °C ve 320 °C olarak belirlendi. %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 228 °C ve 262 °C'dir. 80-297 °C aralığında %67,81 oranında 297-1000 °C aralığında ise %30,95 oranında kütle kayıpları gerçekleşmiştir. Bu bozunmalar sonucunda 1000 °C'de kalan kalıntı miktarı %0,75 olarak hesaplandı.

DIAL-11 monomeri için T_{on} 306 °C ve T_{max} 348 °C olarak gözlendi. 131 °C'deki pik endotermik erime sıcaklığı değerini göstermektedir. %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 317 °C ve 344 °C olarak belirlendi. Termal bozunma sonucunda 1000 °C'deki kalıntı miktarı ise %4,17 olarak hesaplandı.

DIAL-12 monomerinde T_{on} 312 °C olup T_{max} 355 °C olarak belirlendi. 109 °C'deki pik endotermik erime sıcaklığı değerini göstermektedir. %20 ve %50 kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklar sırasıyla 323 °C ve 354 °C' dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı ise %1,88 olarak belirlendi.



Şekil 80. 4. grup poli(azometin)lerinin TG-DTG termogramları.

PAME-16 polimeri için T_{on} 375 ºC ve T_{max} değeri 396 ºC olarak belirlendi. 403 ºC'de gözlenen pik endotermik bozunma sürecini göstermektedir. Polimerin %20 ve %50 kütle kayıplarına uğradığı sıcaklıklar sırasıyla 390 ºC ve 410 ºC'dir. 120 °C'ye kadar olan sıcaklık aralığında polimer yapısında bulunan fiziksel olarak adsorplanmış nem ve uçucu organik bileşenlerden kaynaklı olarak yaklaşık %3,0'lık bir kütle kaybı gözlendi. Ardından 120–456 °C aralığında %53,26 ve 456–1000 °C aralığında ise %28,58 oranlarında iki ana bozunma evresi gerçekleşti. Bu bozunma süreçlerinin ardından 1000 °C'de kalan kalıntı miktarı %18,16 olarak hesaplandı.

PAME-17 polimerinde T_{on} 374 ºC ve T_{max} değeri 396 ºC olarak belirlendi. 401 ºC'deki pik endotermik bozunmayı göstermektedir. Kütle kaybı verilerine göre %20 ve %50 kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklıklar sırasıyla 389 ºC ve 415 ºC olarak tespit edildi. Nemin ve DMF çözücüsünün uzaklaşmasına bağlı olarak 120 ºC'ye kadar %3,5'lik kütle kaybı gözlenirken 120-466 ºC arasında %52,98 ve 466-1000 ºC arasında %26,14'lük kütle kayıpları gerçekleşti. Bu termal bozunma süreçlerinin sonucunda 1000 ºC'deki kalıntı miktarı %20,88 olarak belirlendi.

PAME-18 polimeri için T_{on} 368 ºC olup T_{max} değeri 396 ºC olarak gözlendi. 401 ºC'de gözlenen pik endotermik bozunma sürecini göstermektedir. %20 ve %50 oranındaki kütle kayıpları sırasıyla 382 ºC ve 405 ºC sıcaklıklarında gerçekleşti. 120 ºC'ye kadar gözlenen %2,6'lık kütle kaybı bileşikteki nem ve organik çözücünün uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır. 120-467 ºC arasında %56,18 ve 467-1000 ºC arasında %29,86 oranında kütle kayıpları gözlendi. Tüm bu kütle kayıplarının sonucunda 1000 ºC'deki kalıntı miktarı %13,97 olarak hesaplandı.

Elde edilen sonuçlara göre, 3. ve 4. gruba ait dialdehit monomerlerinin ilk bozunma sıcaklıkları 209–312 ºC aralığında değişmektedir. 1000 ºC'de elde edilen kalıntı miktarları ise %0,75 ile %4,00 arasında bulundu. Eterik oksijen köprüsü içeren 4. grup dialdehit monomerlerinin ilk bozunma sıcaklıklarının, 3. gruba kıyasla daha yüksek değerlere sahip olduğu gözlenirken, bu grubun kalıntı miktarlarının ise oldukça düşük olduğu tespit edildi.

Her iki gruba ait poli(azometin-eter) bileşiklerinin termal analiz verileri poli(azometin-eter)lerin karşılık gelen dialdehit monomerlerine kıyasla daha yüksek termal

kararlılığa sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Poli(azometin-eter)lerin ilk bozunma sıcaklıkları 365 ^{o}C-375 ^{o}C aralığında belirlendi. PAME-18 bileşiği yapısında köprü olarak yer alan zayıf C–O eter bağına ek olarak termal olarak kararsız bir etoksi sübstitüent içermesi nedeniyle en düşük termal kararlılığı gösteren bileşik olarak tespit edildi.

Limit oksijen indeksi (*LOI*) bir malzemenin havada yanıcı olup olmadığını değerlendirmek için kullanılan önemli bir parametredir (Funar-Timofei vd, 2014). Van Krevelen, halojen içermeyen polimerler için LOI değeri ile artık karbon (char) miktarı arasında doğrusal bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur (Sengottuvelu vd, 2021).

Van Krevelen tarafından ortaya konulan teoriye göre, artık karbon (char) oluşumundaki artış (s) malzemenin yanıcılığını azaltıcı bir etki göstermektedir. Artık karbon miktarının arttırılması, yanma sırasında oluşabilecek yanıcı karbon bazlı gazların üretimini sınırlandırmakta ve buna bağlı olarak piroliz reaksiyonlarının ekzotermik karakterini azaltmakta ve dolayısıyla yanan malzemenin yüzeyindeki ısıl iletkenliğin düşmesine katkı sağlamaktadır. Bu mekanizma malzemenin alev geciktirici performansını arttıran temel etmenlerden biri olarak değerlendirilmektedir (Krevelen, 1975).

Bu çalışmada sentezlenen poli(azometin-eter)lerin alev geciktirici özellikleri termogravimetrik analiz (TGA) verileri ve denklem (4.5) kullanılarak Van Krevelen yöntemiyle değerlendirilerek sonuçlar Tablo 11'de verildi.

$$LOI = 17{,}5 + 0{,}4\,(s) \qquad (4.5)$$

Tablo 11.

Poli(azometin-eter)lere ait *LOI* ve T_{HRI} değerleri.

Bileşikler	***LOI* (%)**	T_{HRI} **(ºC)**
PAME-1	39,19	210
PAME-2	39,42	215
PAME-3	36,73	182
PAME-4	36,94	185
PAME-5	33,38	174
PAME-6	34,25	176
PAME-7	41,44	236
PAME-8	41,25	239
PAME-9	39,26	207
PAME-10	37,84	200
PAME-11	37,47	196
PAME-12	36,46	192
PAME-13	23,63	182
PAME-14	24,28	178
PAME-15	23,86	183
PAME-16	24,76	187
PAME-17	25,85	184
PAME-18	23,08	178

LOI: Limit oksijen indeksi T_{HRI}: Isıya dayanıklılık indeksi

Bir polimerin kendiliğinden sönme davranışı sergileyebilmesi için limit oksijen indeksi (*LOI*) değerinin en az 26 olması gerektiği literatürde belirtilmektedir (Patil vd, 2019). Literatürde *LOI* değeri 21'in altında olan örneklerin hava ortamında kolaylıkla yanabildiği bildirilmektedir. *LOI* değeri 27'nin üzerinde olan malzemeler ise genellikle ''kendiliğinden sönebilen'' (self-extinguishing) olarak sınıflandırılmaktadır. Buna karşılık, *LOI* değeri 21 ile 27 arasında olan malzemeler ''yavaş yanan'' (slow-burning) olarak değerlendirilmektedir (Burns vd, 2008).

Bu çalışma kapsamında sentezlenen 1. grup poli(azometin-eter)lerin *LOI* değerleri 34,25 ile 39,42 arasında değişirken, 2. grup poli(azometin-eter) bileşiklerinin *LOI* değerleri 41,44 ile 37,47 arasında hesaplandı. Tüm bu değerler atmosferik oksijen konsantrasyonu olan %21'in oldukça üzerinde olup ilgili polimerlerin yüksek düzeyde alev geciktirici ve yangına dayanıklı özellikler sergilediğini açıkça göstermektedir. Bu yüksek LOI değerleri, polimer zincirlerinde bulunan aromatik halkaların termal kararlılığa katkı sağlaması ve piroliz sürecinde oluşan yoğun artık karbon (char) tabakasının oksijen geçişini ve ısı transferini engelleyerek yanmayı baskılamasıyla ilişkilendirilebilir.

3. grup ve 4. grup poli(azometin-eter) bileşiklerinin *LOI* değerleri 23,09 ile 25,85 arasında değişmektedir. Bu değerler atmosferik oksijen içeriği olan %21'in yalnızca bir miktar üzerinde olup ilgili polimerlerin alev geciktirici özelliklerinin sınırlı olduğunu göstermektedir. Bu durum, yapıdaki termal olarak kararsız alifatik zincirlerin yanı sıra etoksi ve metoksi gibi yan grupların varlığı ile ilişkilendirilebilir. Termogravimetrik analiz (TGA) verileri de bu değerlendirmeyi desteklemektedir. İlgili bileşiklerde yüksek sıcaklıkta belirgin bir kütle kaybı gözlenerek düşük artık karbon (char) miktarları tespit edildi. Yapıdaki bu özellikler yanıcı gazların oluşumunu artırarak *LOI* değerlerinin düşük çıkmasına neden olmuştur. Bu bağlamda polimer omurgasındaki yapısal kararsızlıkların termal ve alev geciktirici performans üzerinde olumsuz bir etkisi olduğu sonucuna varılabilir.

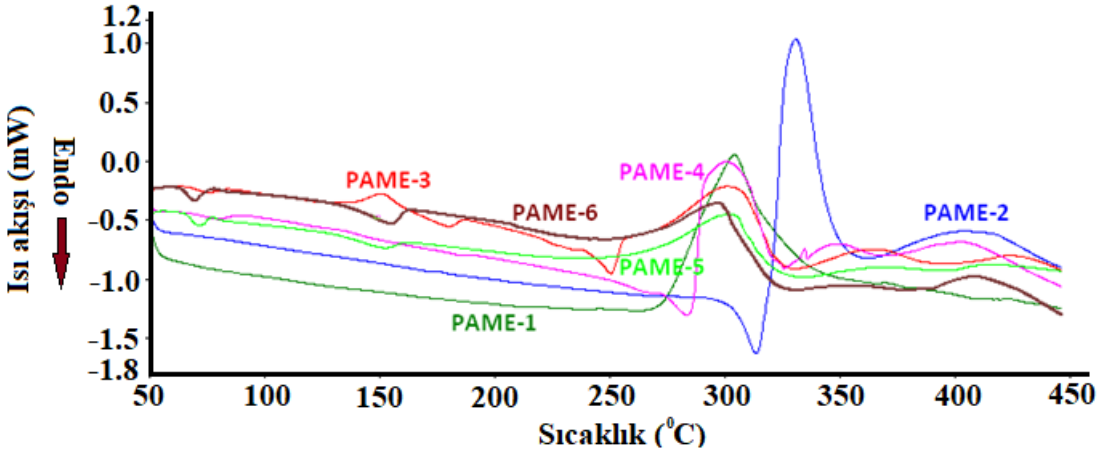
Polimerik malzemelerin yüksek sıcaklıklardaki termal kararlılıklarının değerlendirilmesinde kullanılan önemli parametrelerden biri Isıya Dayanıklılık İndeksi'dir (Thermal Resistance Index, T_{HRI}) (Mehdipour-Ataei vd, 2014). Denklem (4.6) bir malzemenin ısı akışına karşı direnç gösterme yeteneğini değerlendiren ısıya dayanıklılık indeksini (T_{HRI}) hesaplamakta kullanılmaktadır (Kaya vd, 2025). T_{HRI} değeri ne kadar yüksekse malzeme uzun süreli ısıl kullanıma daha uygun kabul edilir. Elektrik/elektronik, havacılık, yüksek sıcaklıkta çalışan mekanik parçalar gibi uygulamalarda genelde 200 °C üstü T_{HRI} değeri tercih edilmektedir (Kantor vd, 2017).

$$T_{HRI} = 0{,}49 \times [\, T_5 + 0{,}6 \times (\, T_{30} - T_5 \,) \,] \tag{4.6}$$

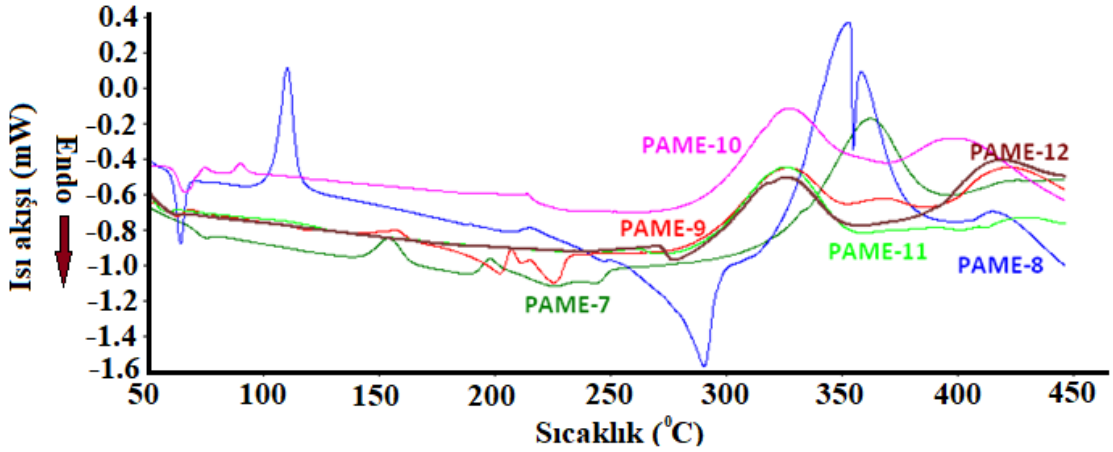
Denklemde T_5 ve T_{30} sıcaklıkları %5 ve %30 kütle kayıplarına karşılık gelen sıcaklıkları göstermektedir. Sentezlenen poli(azometin-eter)lerin T_{HRI} değerleri 174 ºC ile 239 ºC aralığında hesaplandı. En yüksek T_{HRI} değeri 239 ºC ile PAME-8 bileşiğine aitken en düşük T_{HRI} değeri 174 ºC ile PAME-5 bileşiğine aittir. Alifatik zincirler içeren 3. grup ve 4. grup poli(azometin-eter) bileşiklerinde T_{HRI} değerleri 178-184 ºC aralığında değişmektedir. *LOI* değerlerinden de görüldüğü üzere, aromatik yapı birimleri termal kararlılığa olumlu katkı sağlarken alifatik zincirler yapıya termal olarak kararsızlık getirmektedir. Bu durum, hesaplanan T_{HRI} değerlerinin polimerlerin yapısal özellikleriyle tutarlı olduğunu ortaya koymaktadır.

4.7.5. Poli(azometin-eter)lerin DSC Analizleri

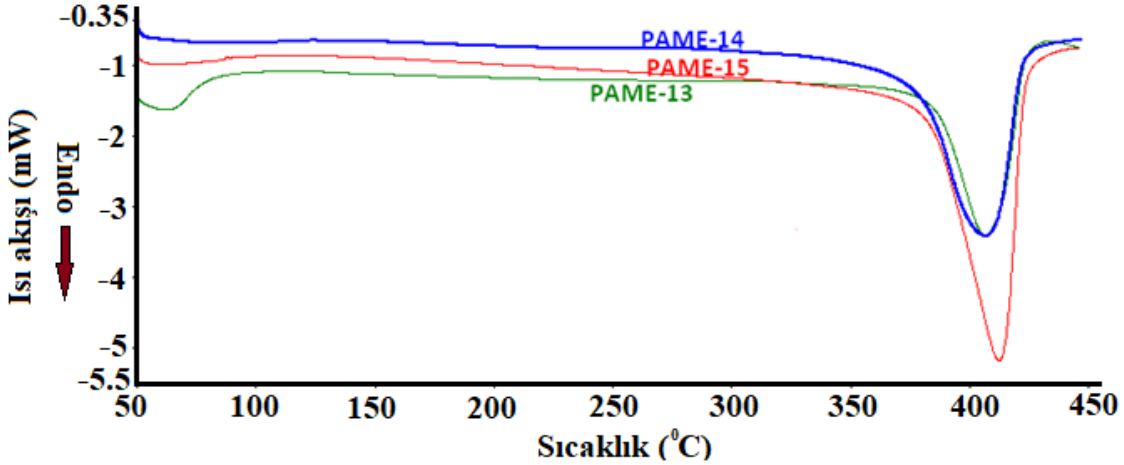
Sentezlenen poli(azometin-eter) türevlerinin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve bu geçiş sırasında gözlenen spesifik ısı kapasitesi değişimleri (ΔCp), 50–450 °C sıcaklık aralığında gerçekleştirilen Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizleri ile belirlendi. Dört farklı gruba ait poli(azometin-eter) örneklerine ilişkin DSC termogramları sırasıyla Şekil 81, Şekil 82, Şekil 83 ve Şekil 84'te gösterildi. Elde edilen T_g ve ΔCp değerleri ise karşılaştırmalı olarak Tablo 12'de özetlendi.



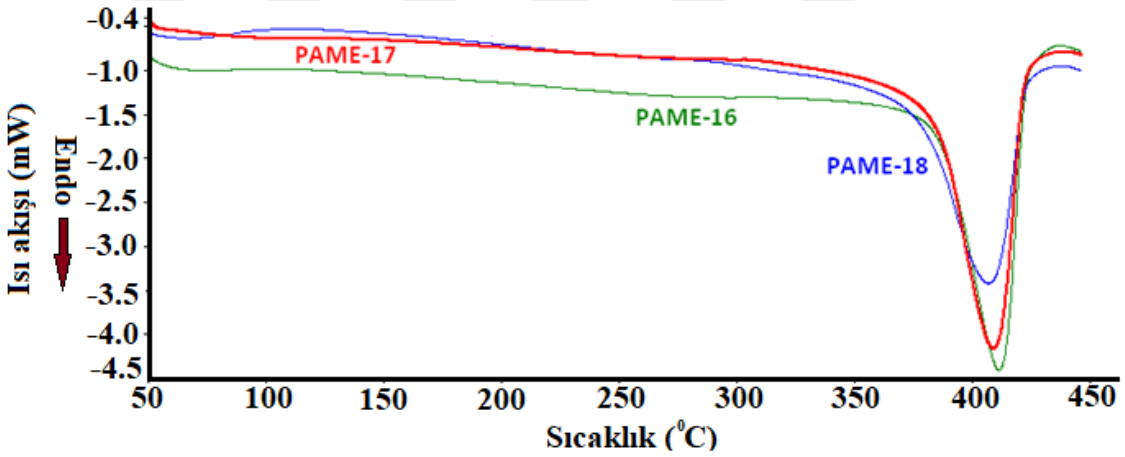
Şekil 81. 1. grup poli(azometin-eter) bileşiklerine ait DSC termogramları.



Şekil 82. 2. grup poli(azometin-eter) bileşiklerine ait DSC termogramları.



Şekil 83. 3. grup poli(azometin-eter) bileşiklerine ait DSC termogramları.



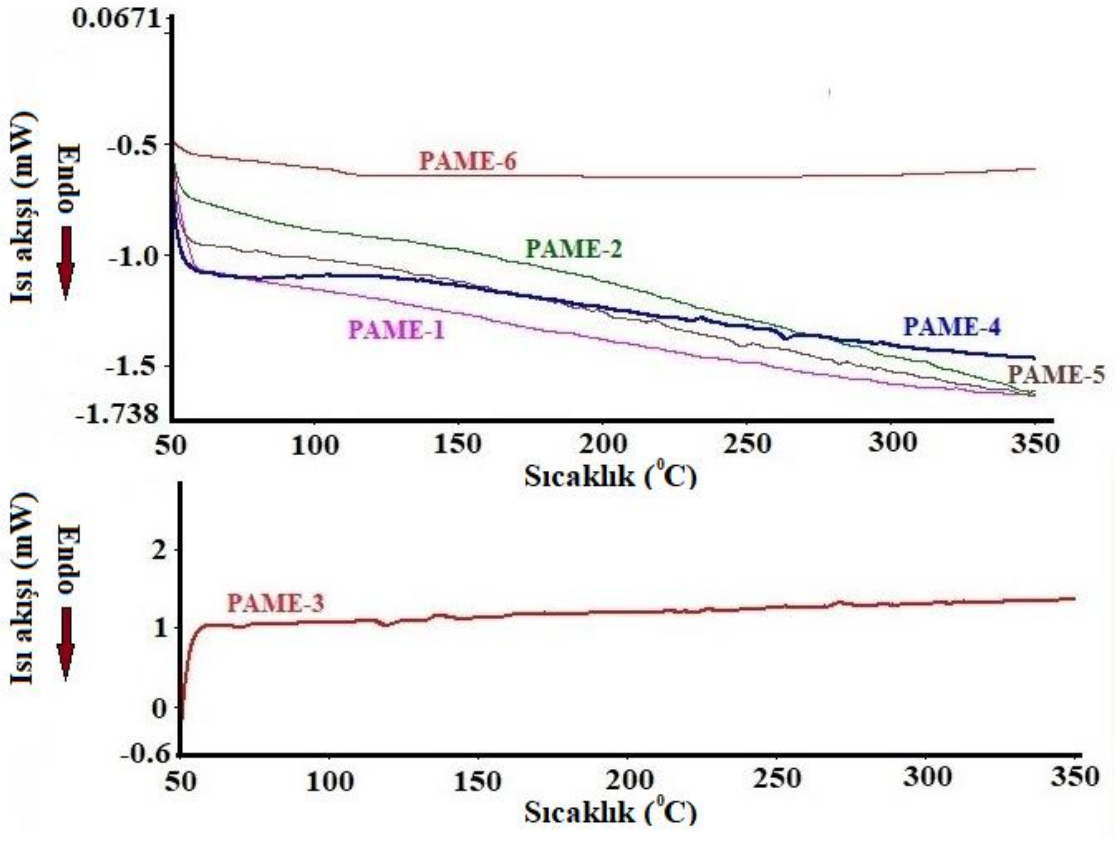
Şekil 84. 4. grup poli(azometin-eter) bileşiklerine ait DSC termogramları.

Dört gruba ait poli(azometin-eter) bileşiklerinin ilk bozunma sıcaklıkları (T_{on}) ve camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) kıyaslandıklarında camsı geçiş sıcaklıklarının beklenildiği gibi termal bozunmanın başladığı sıcaklıkların altında olduğu gözlendi. Aromatik köprü birimleri içeren poli(azometin-eter) bileşikleri arasında en yüksek T_g değerine köprü birimi olarak toluen ve sübstitüent olarak metoksi grupları içeren PAME-8 bileşiği sahiptir. Buna karşılık, yine toluen köprüsüne sahip ancak sübstitüent olarak $-CH_3$ ve $-OCH_3$ grupları taşıyan PAME-9 bileşiği en düşük T_g değerine sahiptir. Polimer ana zincirlerinde yer alan aromatik yapılar zincire sertlik kazandırarak T_g'yi yükseltirken, yan gruplar polimer zincirlerinin iyi paketlenmelerini engelleyerek serbest hacmin artmasına dolayısıyla T_g'nin düşmesine neden

olmaktadırlar. Bununla birlikte yan grupların hacmi arttıkça zincir paketlenmesinde zorluklar artmakta ve T_g'nin yükselmesine neden olmaktadır (Saçak, 2018).

Alifatik köprülü 3. grup ve 4. grup poli(azometin-eter) bileşikleri karşılaştırıldığında en yüksek T_g değerine pentil köprü birimi ve -OCH_3 sübstitüenti içeren PAME-14 bileşiği sahipken; en düşük T_g değeri etileter köprüsü ve etoksi sübstitüenti taşıyan PAME-18 bileşiğinde gözlendi.

1. grup poli(azometin-eter) bileşiklerine ait ikinci ısıtma işlemi gerçekleştirilerek elde edilen termal davranışlar Şekil 85'de verilen termogramlarda incelendi. İkinci ısıtma sırasında termogramlarda belirgin bir faz geçişine rastlanmamıştır. X-ışını difraksiyon (XRD) analizleri bu gruba ait poli(azometin-eter)lerin yarı kristalin bir yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu sonuçlar söz konusu malzemelerdeki kristal yapıların ilk ısıtma sürecinde bozulduğunu ve ikinci ısıtma sırasında yeniden düzenlenmediğini göstermektedir.



Şekil 85. 1. grup poli(azometin-eter)lerin ikinci ısıtma DSC termogramları.

Tablo 12.

Poli(azometin-eter)lerin DSC verileri.

	Bileşikler	[a]T_g (°C)	[b]ΔCp (j/g.K)
1. Grup	PAME-1	202	0,147
	PAME-2	198	0,029
	PAME-3	225	0,033
	PAME-4	228	0,013
	PAME-5	161	0,020
	PAME-6	180	0,039
2. Grup	PAME-7	148	0,236
	PAME-8	212	0,018
	PAME-9	134	0,040
	PAME-10	170	0,076
	PAME-11	170	0,028
	PAME-12	179	0,044
3. Grup	PAME-13	145	0,044
	PAME-14	182	0,154
	PAME-15	156	0,076
4. Grup	PAME-16	167	0,079
	PAME-17	168	0,071
	PAME-18	148	0,192

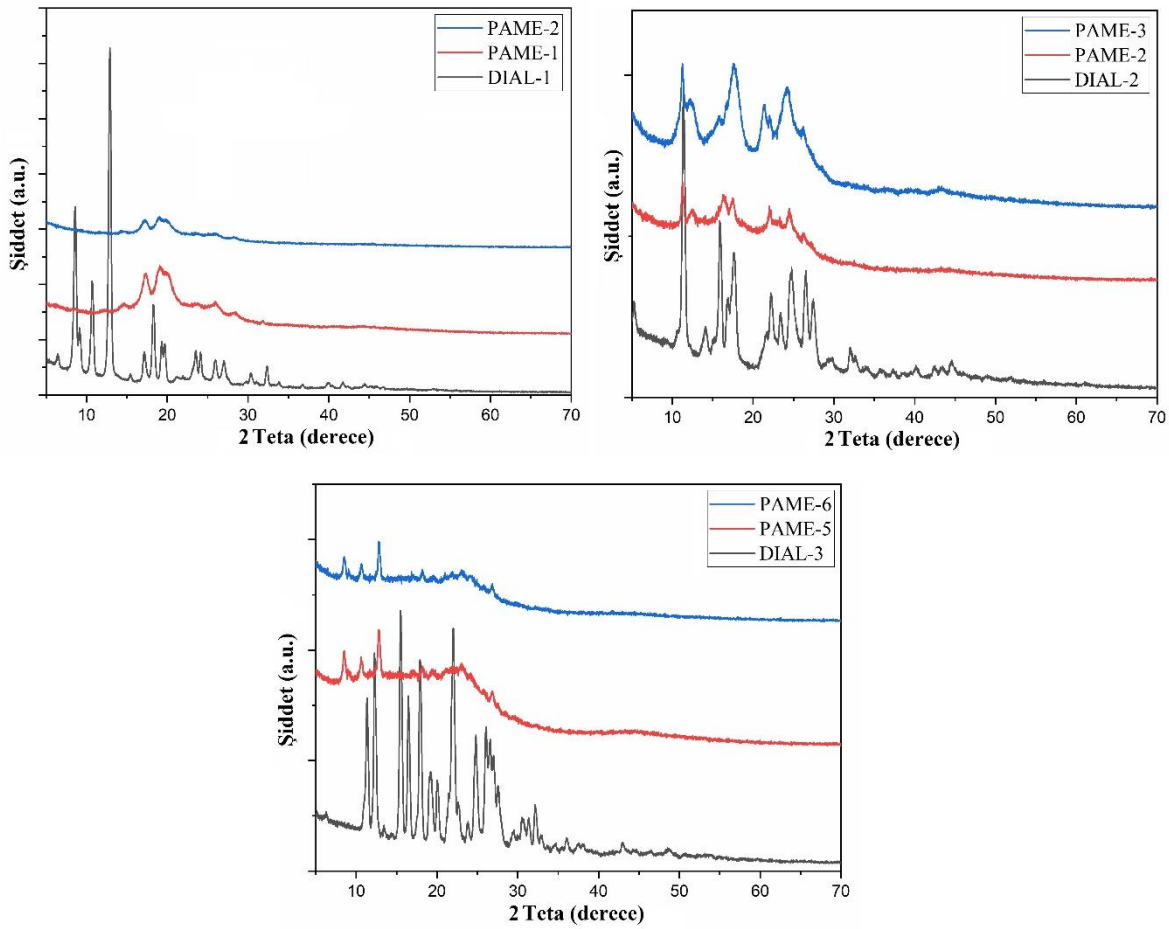
[a] Camsı geçiş sıcaklığı
[b] Camsı geçiş esnasındaki spesifik ısı değişimi

4.8. Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin XRD Analizleri

Sentezlenen dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin kristalin, yarı kristalin ve amorf yapı özelliklerini belirlemek amacıyla XRD (X-ışını kırınımı) analizleri gerçekleştirildi. 1. gruba ait dialdehit monomerlerinde düşük Bragg açılarında (2Ɵ=9.28°-32,40° aralığında) gözlenen keskin ve yüksek şiddetli pikler, bu bileşiklerin kristal yapıda olduklarını ortaya koymaktadır.

PAME-1 ve PAME-2 poli(azometin-eter) örneklerinde ise 2Ɵ=14,58º,17,35º,19,05º, 25,98º ve 28,41º değerlerinde toplam beş adet kırınım pikinin gözlenmesi bu polimerlerin yarı kristalin özellik taşıdığını göstermektedir. Poli(azometin-eter)lerin kristal morfolojisi, polimer zincirlerinin paketlenmesi ve moleküller arası etkileşimlerle ilişkilidir. Ayrıca bileşiğin simetrik yapısı da yarı kristalin davranış üzerinde etkilidir. Bu durum, tam kristal morfolojiyi engelleyebilen ve daha gevşek zincir paketlenmesine neden olan -C=N- grubu ile esnek eter bağlarının varlığından kaynaklanmaktadır. Bu yapısal özellikler, zincir esnekliğini arttırarak tam zincir paketlenmesini ve düzenli moleküller arası etkileşimleri azaltmakta ve sonuç olarak yarı kristalleşmeye neden olmaktadır (Iqbal vd, 2016).

PAME-3 bileşiğine ait XRD spektrumunda 2Ɵ=11,23º, 12,46º, 16,19º, 17,48º, 24,43º ve 26,22º'de altı adet difraksiyon piki gözlendi. Benzer şekilde PAME-4 bileşiği için 2Ɵ=11,22º, 12,59º, 17,48º, 21,29º ve 24,36º olmak üzere beş adet pik belirlendi. Bu veriler her iki poli(azometin-eter) bileşiğinin belirli düzeyde düzenli yapılar içerdiğini ve yarı kristalin özellik sergilediğini göstermektedir. PAME-5 ve PAME-6 bileşiklerine ait XRD spektrumlarında 2Ɵ=8,49º, 10,56º ve 12,78º'de üçer adet pik gözlendi ve poli(azometin-eter)lerin yarı kristalin özellik gösterdiği belirlendi (Şekil 86).

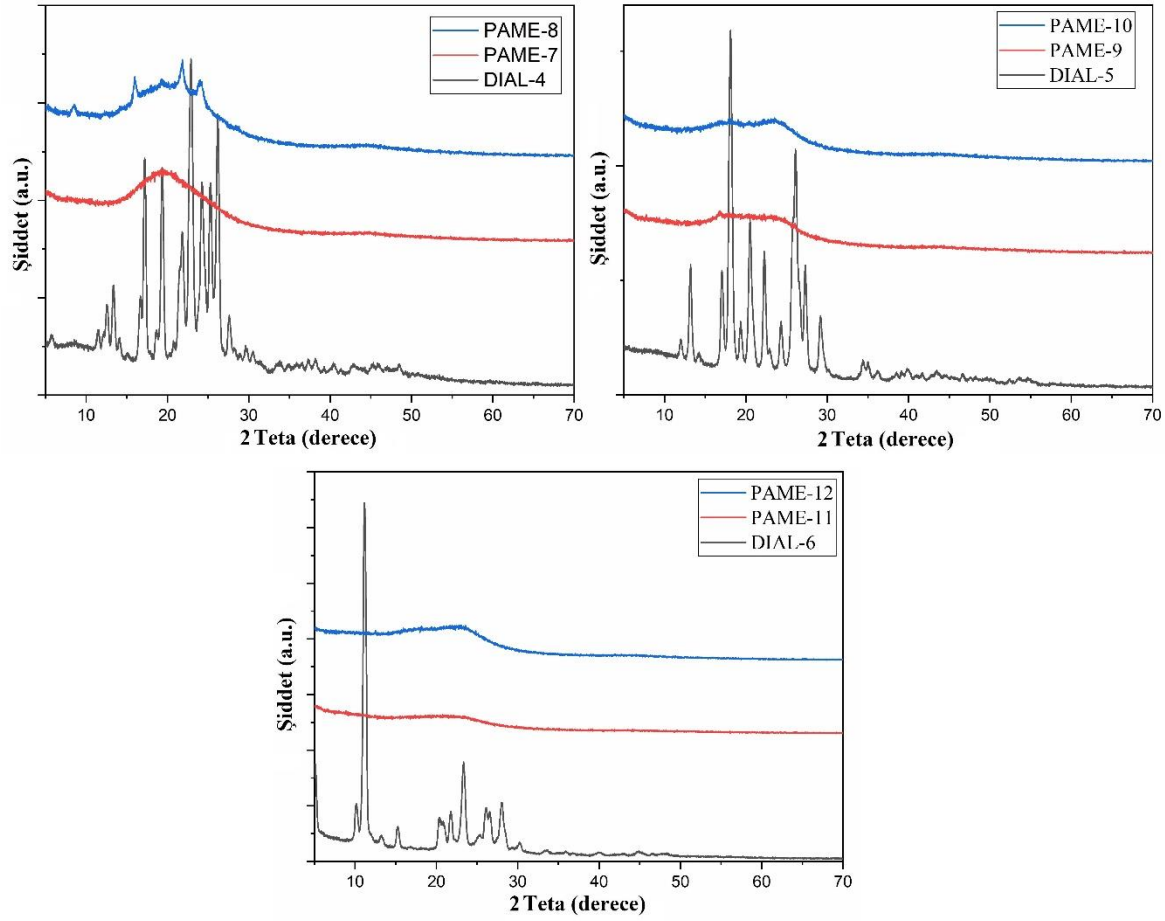


Şekil 86. 1. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin XRD spektrumları.

2. gruba ait dialdehit monomerlerinin Şekil 87'de verilen XRD spektrumları incelendiğinde 1. grup dialdehit monomerlerinde olduğu gibi düşük Bragg açıları (2Θ=5,15º- 29,21º) aralığında yer alan keskin ve şiddetli piklerin varlığı bu bileşiklerin kristal yapıda olduklarını göstermektedir. Poli(azometin-eter) türevleri arasında yapılan karşılaştırmada PAME-7 bileşiğinin XRD spektrumunda gözlenen yayvan pik bu bileşğin amorf karakterde olduğunu ortaya koyarken, PAME-8 bileşiğinde 2Θ=15,97º, 21,80º ve 24,00º 'de gözlenen üç adet pik bu poli(azometin-eter)in yarı kristalin özellik taşıdığını göstermektedir.

PAME-9, PAME-10, PAME-11 ve PAME-12 bileşiklerinin XRD spektrumlarında yalnızca yayvan pikler gözlendi. Bu durum her dört bileşiğin de amorf yapıda olduğunu göstermektedir. Polimerlerin yarı kristal ya da amorf özellik göstermesinde polimerik ana zincirin simetrisi ve zincirler arası düzenli paketlenme potansiyeli önemli rol oynamaktadır.

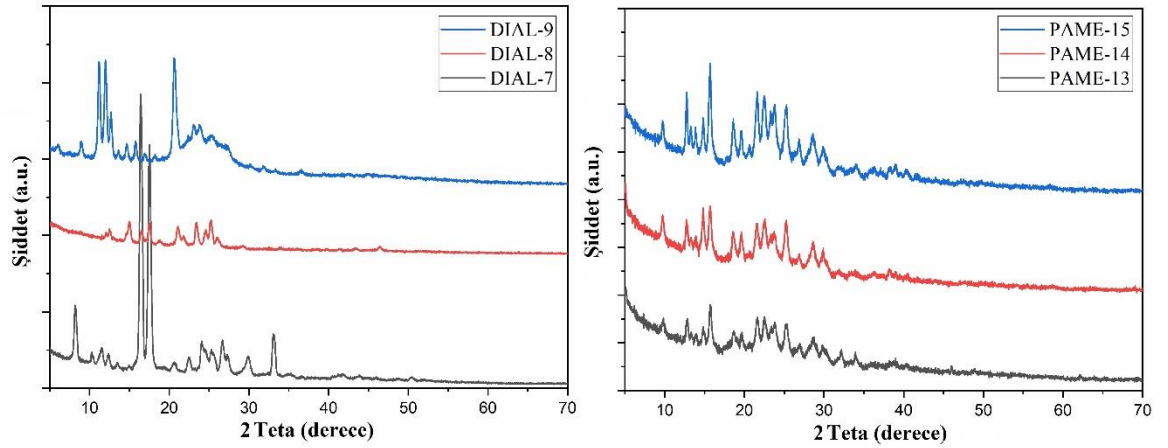
PAME-9 ve PAME-10 bileşiklerinde yer alan $–OCH_3$ grupları ile PAME-11 ve PAME-12 bileşiklerinde bulunan $–OCH_2CH_3$ gruplarının, zincirler arası düzenli paketlenmeyi engelleyerek kristalin yapı oluşumunu baskıladığı ve bu nedenle amorf özellik gösterdiği değerlendirilmektedir (Aly vd, 2007; Hafeez vd, 2019).



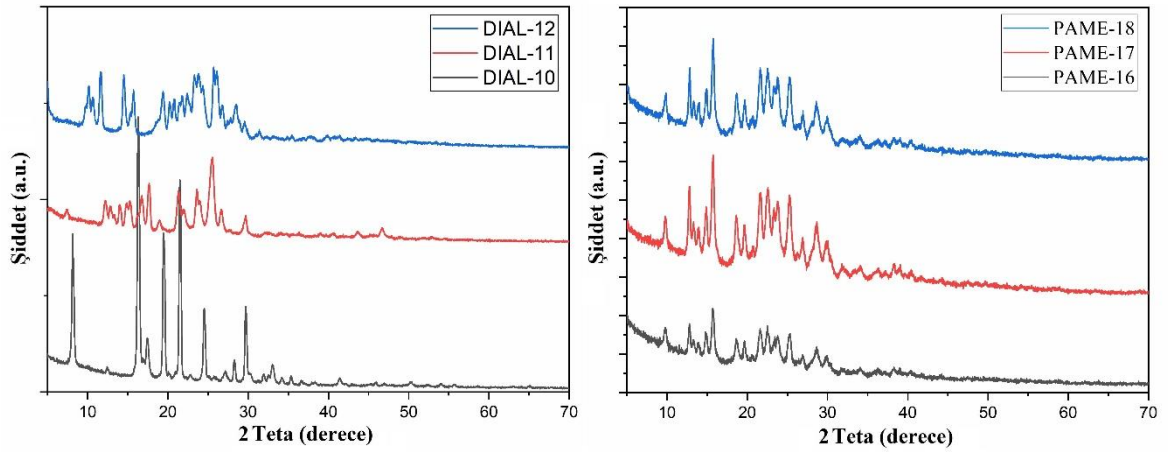
Şekil 87. 2. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin XRD spektrumları.

Köprü olarak alifatik zincirler içeren 3. grup ve 4. gruba ait dialdehit monomerlerinin XRD spektrumlarında $2\Theta = 9^o$-34^o aralığında gözlenen keskin pikler bu monomerlerin kristal yapıya sahip olduğunu göstermektedir (Şekil 88 ve Şekil 89). Her iki gruba ait poli(azometin-eter) türevlerinin XRD spektrumları ise geniş açılı alanda (15^o–30^o, 2θ) moleküller arası, orta açılı alanda (5^o–10^o, 2θ) tabakalar arası mesafelere karşılık gelen yoğun pikler göstermektedir. Bu bulgular, alifatik zincirler ve sert mezojenik çekirdekler içeren yarı esnek polimerlere özgü katmanlı kristal bir yapının varlığını ortaya koymakta ve dolayısıyla her iki gruba ait poli(azometin-eter)lerin kristalin yapıda olduğunu

göstermektedir. Alifatik köprülü poli(azometin-eter)ler polimer zincirindeki metilen grupları sayesinde kristal yapı oluşturarak esnekliklerini artırırlar. Ayrıca poli(azometin-eter)lerin ana zinciri boyunca yer alan hacimli sülfo grupları kristalliğin bir diğer nedenidir (Ashour vd, 2023).



Şekil 88. 3. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin XRD spektrumları.

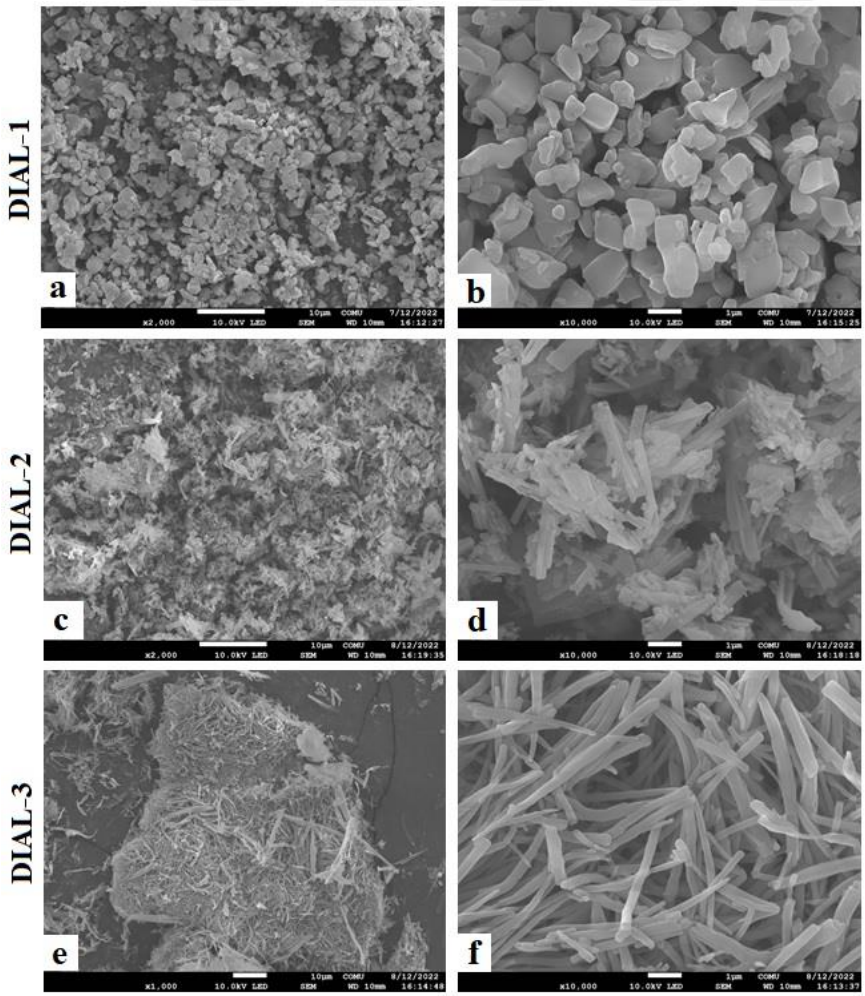


Şekil 89. 4. grup dialdehit monomerleri ve poli(azometin-eter) türevlerinin XRD spektrumları.

4.9. Dialdehit Monomerleri ve Poli(azometin-eter)lerinin SEM Analizleri

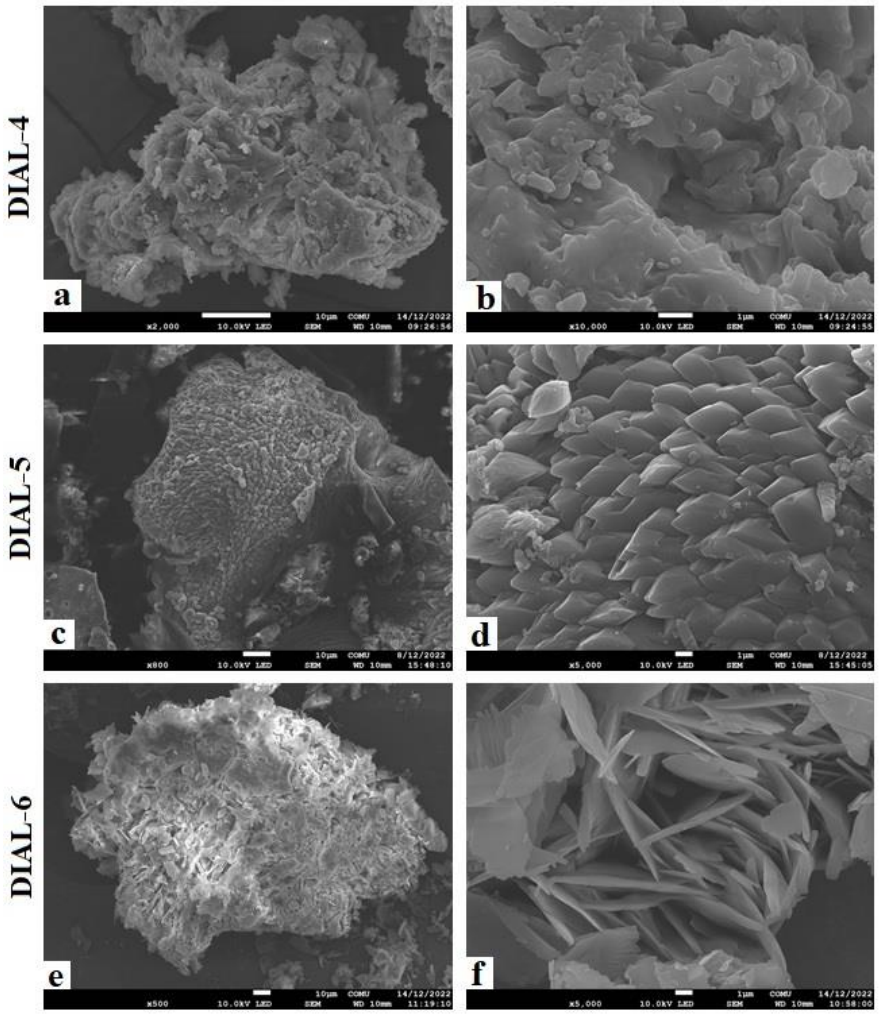
4.9.1. Dialdehit Monomerlerinin SEM Analizleri

Köprü olarak mesitilen ve toluen aromatik halkalarını içeren 1. grup ve 2. grup dialdehit monomerlerinin yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla gerçekleştirilen SEM analizlerinden elde edilen görüntüler Şekil 90 ve Şekil 91'de verildi. Mesitilen aromatik halkası içeren monomerlerin SEM görüntüleri incelendiğinde DIAL-1 monomerinin farklı boyut ve morfolojilerde keskin kenarlı ve yoğun partiküllerden oluştuğu ve bazı bölgelerde kübik kristal benzeri yapıların bulunduğu gözlendi. DIAL-2 monomerinde yer yer çubuk benzeri morfolojilere rastlanırken, DIAL-3 monomerinin ise mikrokristalin selüloz yapısına benzer şekilde tamamen çubuk morfolojili kristal yapılar gösterdiği belirlendi (Sazman vd, 2023).



Şekil 90. (a) ve (b) DIAL-1, (c) ve (d) DIAL-2, (e) ve (f) DIAL-3 monomerlerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

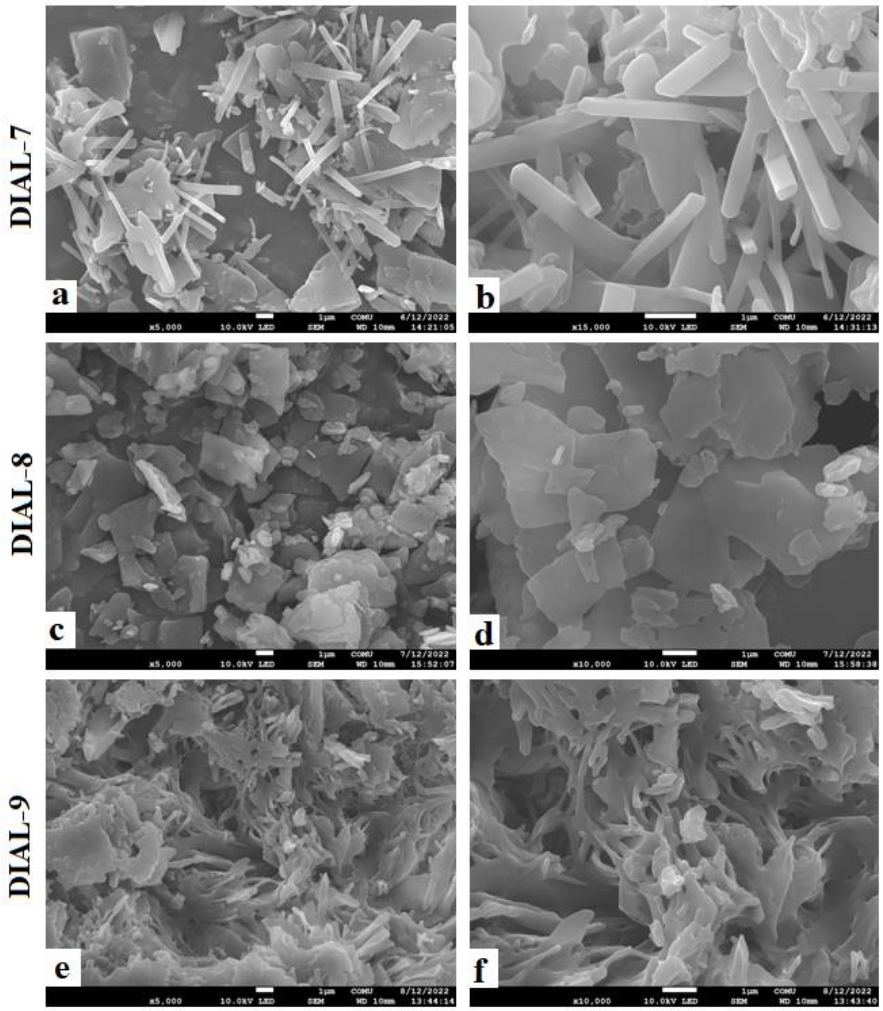
Toluen biriminin köprü olarak yer aldığı monomerler arasında belirgin morfolojik farklılıklar gözlendi. DIAL-4 monomerinde homojen olmayan partiküller içeren ve düzensiz morfolojik özellikler sergileyen bir yapı hakimdir. Buna karşılık DIAL-5 monomerinde düzenli olarak istiflenmiş ve geometrik olarak eşkenar dörtgen benzeri morfolojiye sahip tanecikler gözlendi. DIAL-6 monomerinde ise amorf karakterli, düzensiz tabakalı yapılar gözlendi. Bu yapısal düzensizlik DIAL-6 monomerine ait XRD spektrumu ile de doğrulanmaktadır.



Şekil 91. (a) ve (b) DIAL-4, (c) ve (d) DIAL-5, (e) ve (f) DIAL-6 monomerlerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

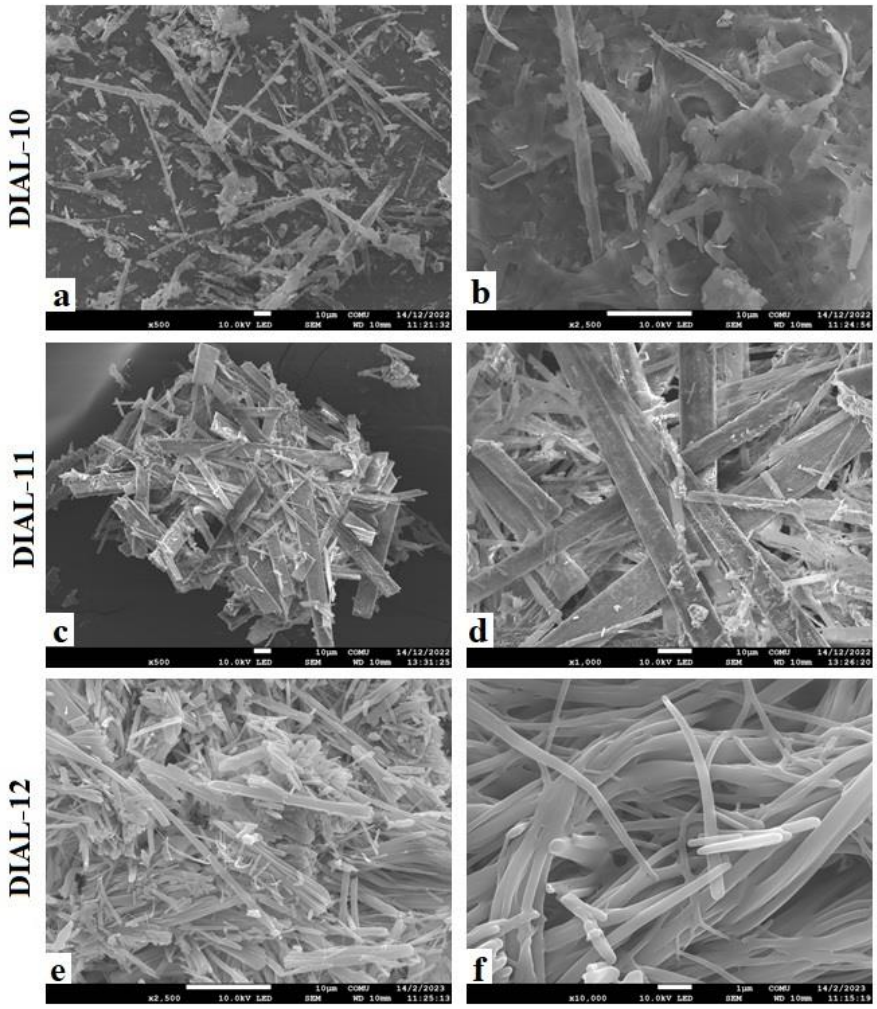
Köprü olarak pentil ve dietil eter zincirlerinin kullanıldığı 3. ve 4. grup dialdehit monomerlerinin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen SEM analizlerinden elde edilen görüntüler Şekil 92 ve Şekil 93'de verildi. Pentil zinciri içeren 3.

grup dialdehit monomerlerinden DIAL-7 örneğinde düz parçacıklara ek olarak farklı boyutlarda çubuk benzeri yapılar gözlendi. DIAL-8 monomeri ise homojen düz tabakalardan oluşan bir yüzey morfolojisine sahiptir. DIAL-9 monomerinde bazı bölgelerde boşluklu ve çubuk benzeri yapılar gözlendi ancak bu çubuk yapıların DIAL-7 monomerindekilere kıyasla daha ince, düzensiz ve birbirlerine yapışık bir formda olduğu belirlendi.



Şekil 92. (a) ve (b) DIAL-7, (c) ve (d) DIAL-8, (e) ve (f) DIAL-9 monomerlerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

Dietileter zinciri içeren 4. grup monomerleri arasında yapılan morfolojik analizlerde DIAL-10'un heterojen partiküllere ek olarak farklı boyut ve çaplarda çubuk benzeri yapılar oluşturduğu, DIAL-11'in ise homojen bir şekilde yalnızca çubuk benzeri yapılardan oluştuğu belirlendi. DIAL-12 monomerinin ise mikrokristalin selülozu andıran fiber benzeri yapılardan oluştuğu gözlendi.



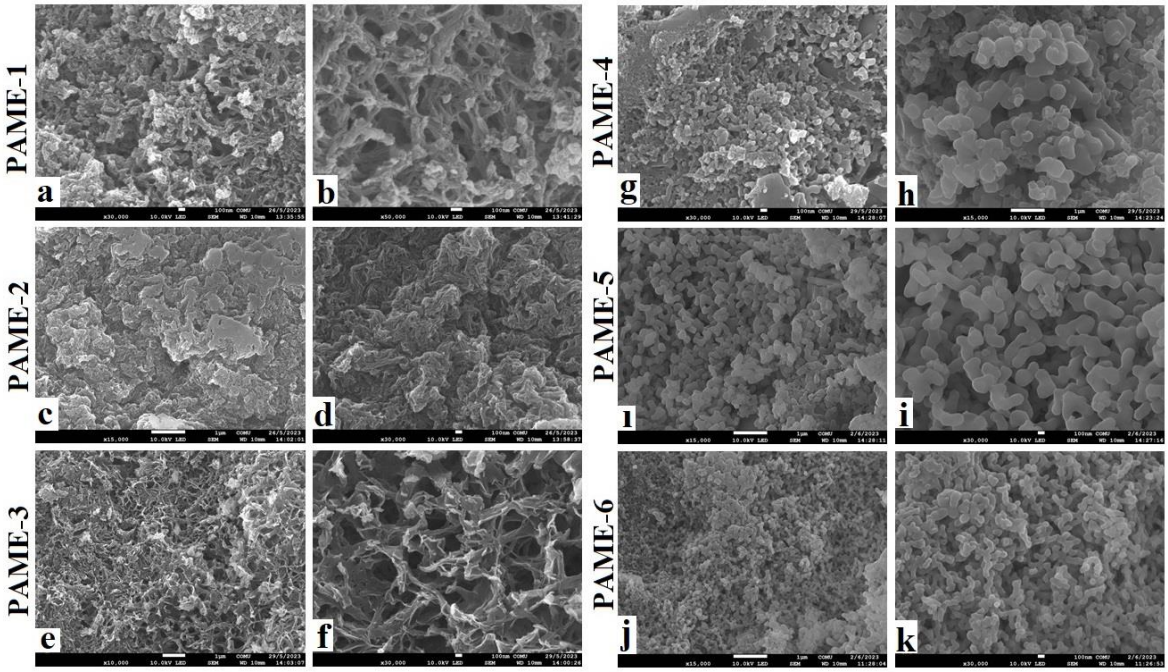
Şekil 93. (a) ve (b) DIAL-10, (c) ve (d) DIAL-11, (e) ve (f) DIAL-12 monomerlerinin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

4.9.2. Poli(azometin-eter)lerin SEM Analizleri

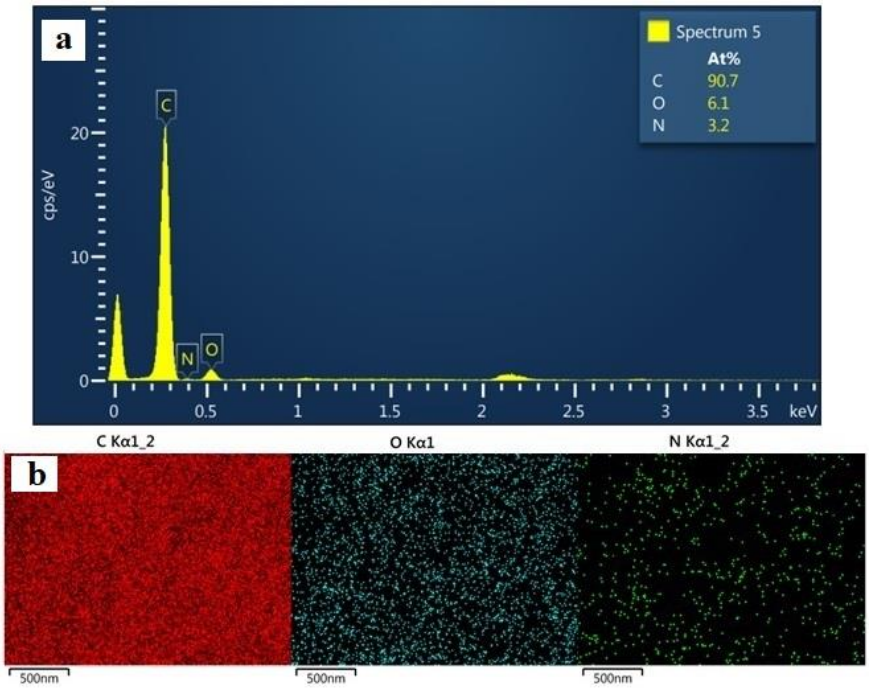
Şekil 94'de verilen 1. grup poli(azometin-eter)lerin SEM görüntüleri incelendiğinde, PAME-1 ve PAME-3 poli(azometin-eter)lerinin morfolojik olarak birbirine benzer özellikler gösterdiği, yakınlaştırılmış görüntülerde gözenekli yüzey yapısına sahip lif benzeri kümeler içerdiği ve bu gözeneklerin PAME-3'te daha belirgin olduğu gözlendi. PAME-2'nin ise girintili-çıkıntılı, süngerimsi ve pürüzlü bir yüzey morfolojisine sahip olduğu belirlendi. PAME-1 ve PAME-3 bileşiklerinin gözenekli yapıları boya adsorpsiyonuna uygun bir yüzey ortamı sağlamaktadır (Bayır vd, 2025). Ayrıca PAME-4, PAME-5 ve PAME-6 poli(azometin-eter)lerinin morfolojilerinin genel olarak birbirine benzer olduğu ve bu yapıların birbirlerine yapışık küresel-oval taneciklerden oluştuğu tespit edildi.

Küreciklerin sıkı bir şekilde paketlenmesine bağlı olarak, poliazometin-eterlerin yarı kristalliği çeşitli uygulama alanları için avantaj sağlamaktadır (Sayed vd, 2022).

Şekil 95'de verilen PAME-6 numunesine ait SEM-EDX analiz sonuçlarına göre, söz konusu poli(azometin-eter) %90,7 C, %6,1 O ve %3,2 N elementi içermektedir. Ayrıca haritalama analizlerine göre bu elementlerin polimer matrisi boyunca homojen bir şekilde dağıldığını göstermektedir.

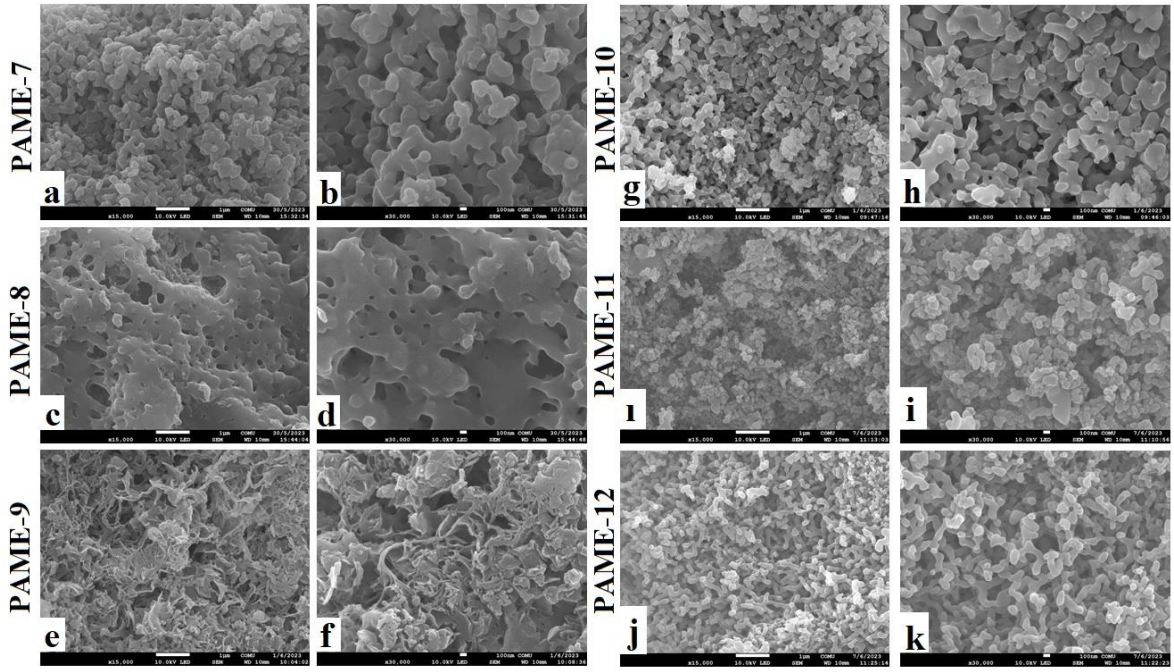


Şekil 94. (a) ve (b) PAME-1, (c) ve (d) PAME-2, (e) ve (f) PAME-3, (g) ve (h) PAME-4, (ı) ve (i) PAME-5, (j) ve (k) PAME-6 poli(azometin-eter)lerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.



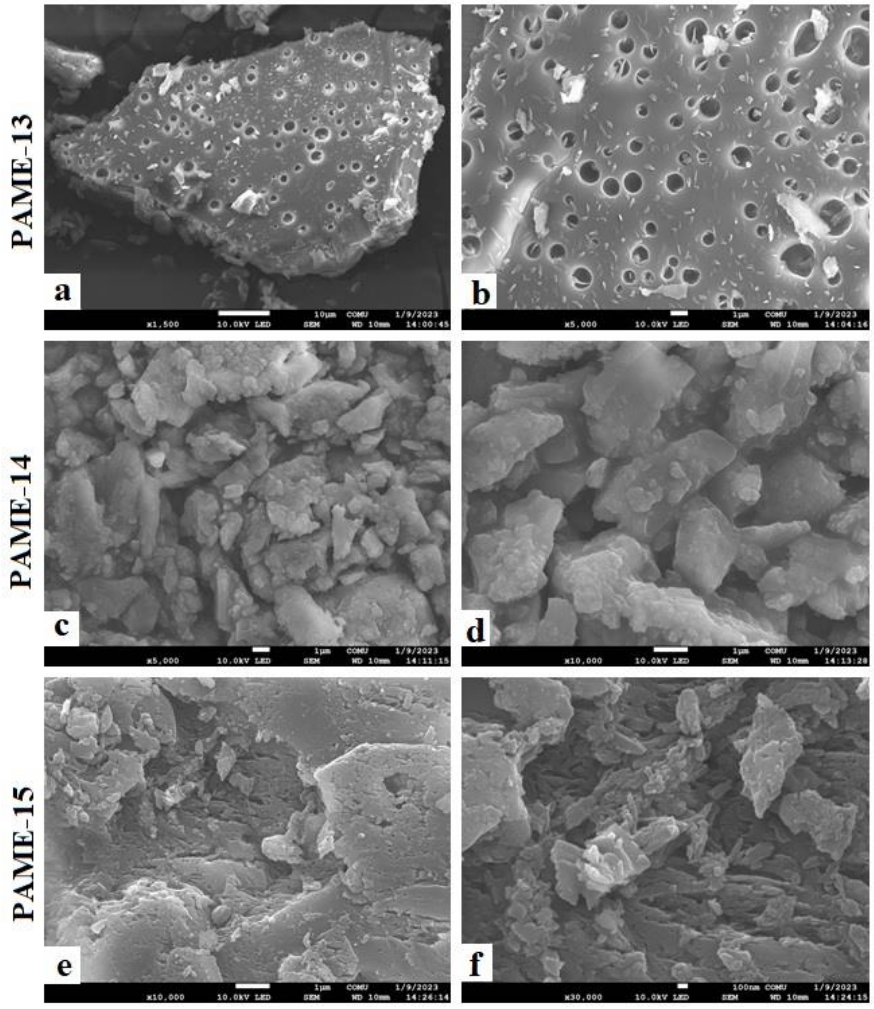
Şekil 95. PAME-6 poli(azometin-eter)ine ait EDX spektrumu (a) ve elementel haritalar (b).

Şekil 96'da gösterilen 2. grup poli(azometin-eter) bileşiklerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde PAME-7, PAME-10, PAME-11 ve PAME-12 bileşiklerinin birbirine yapışık, farklı boyutlarda küresel-oval parçacıklardan oluşan granüler morfolojik yapılara sahip oldukları ve benzer morfolojik özellikler sergiledikleri gözlendi. Buna karşılık PAME-8 bileşiğinin farklı çaplarda porlar içeren heterojen bir yapıya sahip olduğu, PAME-9'un ise pürüzlü, girintili-çıkıntılı bir yüzey morfolojisi gösterdiği belirlendi. PAME-9 bileşiğinin yüzey morfolojisinin gözenekli, heterojen ve granüler yapıda olması bu bileşiğin farklı uygulamalarda sorbent materyal olarak değerlendirilebileceğini göstermektedir (Kaya vd, 2020).



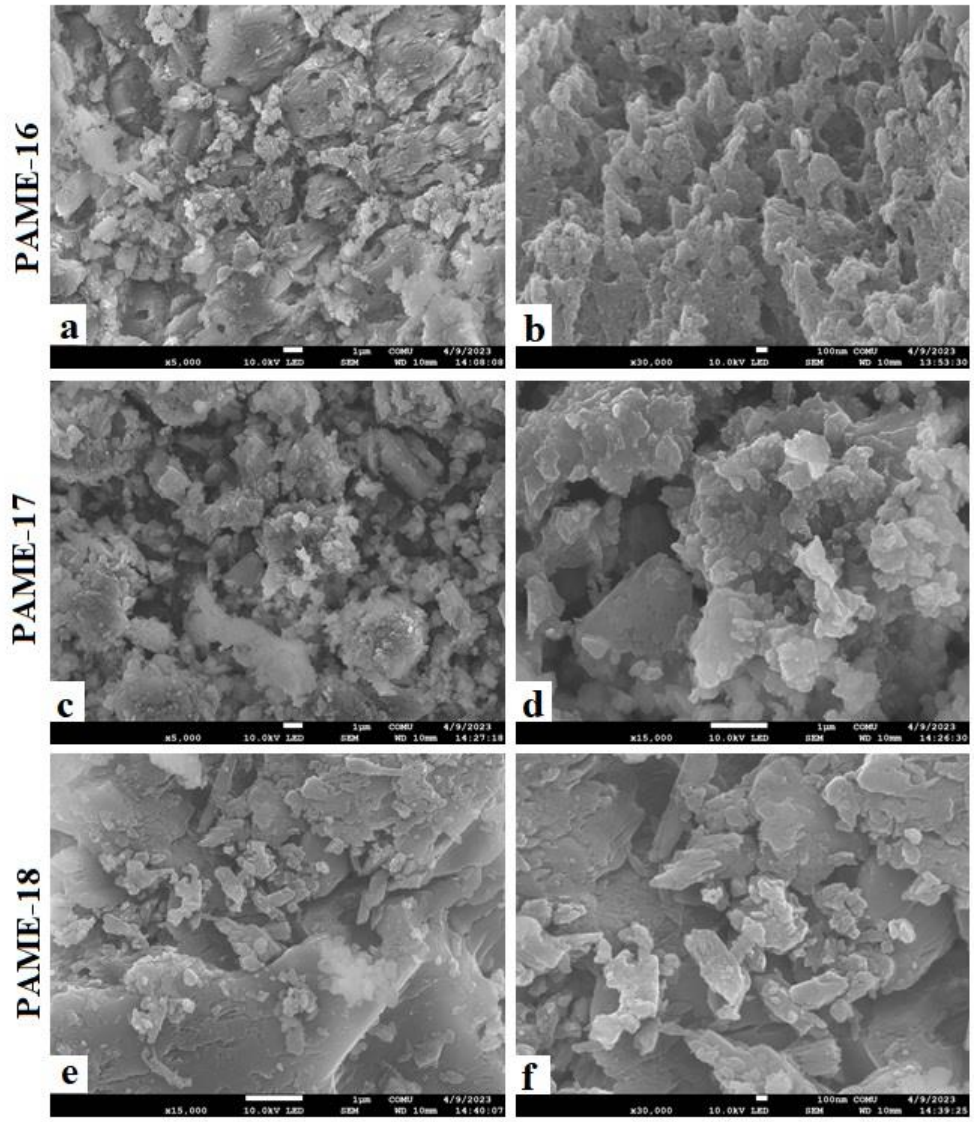
Şekil 96. (a) ve (b) PAME-7, (c) ve (d) PAME-8, (e) ve (f) PAME-9, (g) ve (h) PAME-10, (ı) ve (i) PAME-11, (j) ve (k) PAME-12 poli(azometin-eter)lerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

Sentezlenen 3. grup poli(azometin-eter)lerin yüzey morfolojisini incelemek amacıyla gerçekleştirilen SEM analizlerinden elde edilen görüntüler Şekil 97'de gösterildi. SEM görüntüleri, PAME-13 poli(azometin-eter)inin gözenekli bir yapıya sahip olduğunu ve bu gözenek boyutlarının 0,66–1,95 μm aralığında değiştiğini göstermektedir. Literatürde çeşitli poli(azometin) türevlerinin sorbent olarak kullanıldığı ve farklı matrislerde çeşitli metal iyonlarının giderimi amacıyla değerlendirildiği çalışmalar mevcuttur (Qureshi vd, 2021). Bu bağlamda PAME-13 bileşiğinin hedef moleküllerin adsorpsiyonu amacıyla sorbent materyal olarak kullanılma potansiyeli bulunmaktadır. Diğer yandan, PAME-14 poli(azometin-eter)inin heterojen ve keskin morfolojili partiküllerden oluştuğu; PAME-15 bileşiğinin ise heterojen ve pürüzlü bir yüzey yapısına sahip olduğu gözlendi.



Şekil 97. (a) ve (b) PAME-13, (c) ve (d) PAME-14, (e) ve (f) PAME-15 poli(azometin-eter)lerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

Şekil 98'de verilen 4. grup poli(azometin-eter) bileşiklerine ait SEM görüntüleri incelendiğinde, PAME-16 poli(azometin-eter)in farklı boyutlarda boşluklar içeren ve yakınlaştırılmış görüntüsünde süngerimsi morfoloji sergileyen bir yapıya sahip olduğu belirlendi. PAME-17 bileşiğinin ise farklı boyutlarda ve kısmen küresel granüler yapı formundaki tanecik yığınlarından oluştuğu gözlendi. PAME-18 poli(azometin-eter)in heterojen dağılım gösteren partiküllerden oluşan pürüzlü bir yüzeye sahip olduğu tespit edildi.



Şekil 98. (a) ve (b) PAME-16, (c) ve (d) PAME-17, (e) ve (f) PAME-18 poli(azometin-eter)lerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.

BEŞİNCİ BÖLÜM
SONUÇ VE ÖNERİLER

Poli(azometin)ler, işlevsel özellikleri ve geniş uygulama alanlarıyla dikkat çeken önemli konjuge polimerler arasında yer almakla birlikte yüksek erime sıcaklıkları ve düşük çözünürlükleri bu yapıların karakterizasyonunu ve işlenebilirliğini sınırlandırmaktadır. Bu çalışmada da temel alınan bu sınırlamaları aşmak amacıyla, poli(azometin) yapılarının eter gruplarıyla modifiye edilmesi yoluna gidildi. Elde edilen poli(azometin-eter) türevlerinde zincir boyunca yer alan alifatik birimler ve esnek eter bağlarının fraksiyonel hareketliliği arttırarak çözünürlüğe olumlu katkı sağladığı belirlendi. Bu durum modifiye poli(azometin) türevlerinin hem karakterizasyon hem de uygulama potansiyeli açısından daha avantajlı olduğunu ortaya koymaktadır.

Bu tez çalışması kapsamında poli(azometin-eter) yapılarının sentezinde kullanılmak üzere aromatik ve alifatik birimler içeren dört farklı grup dialdehit monomeri tasarlanıp sentezlendi. Aromatik yapılı monomerler mesitilen ve toluen türevlerinden; alifatik yapılı olanlar ise pentil ve etileter zincirlerinden oluşturularak polimer zincirinde hem rijit hem de esnek segmentler bir arada yer alacak şekilde bir tasarım gerçekleştirildi. Sentezlenen bu dialdehit monomerlerinin o-toludin, o-dianisidin ve 4,4'-diamino-2,2'-bifenilsülfonik asit diamin bileşikleri ile kondenzasyon reaksiyonları sonucunda ilgili poli(azometin-eter) türevlerine dönüştürüldü. Elde edilen yapıların FT-IR ve ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR teknikleriyle kimyasal karakterizasyonu yapılarak kristal ve morfolojik özellikleri XRD ve SEM analizleriyle ortaya kondu. Ayrıca termal kararlılık, optik davranışlar ve elektrokimyasal özellikler sırasıyla TG-DTA/DSC, UV-Vis/floresans ve döngüsel voltametri teknikleriyle detaylı olarak incelendi ve polimerlerin yapısal özellikleri ile fonksiyonel performansları arasındaki ilişkiler değerlendirildi.

UV-Vis analizlerinden hesaplanan optik bant boşluğu (E_g) değerleri 1. grup ve 2. grup poli(azometin-eter) türevlerinde 2,80-2,92 eV aralığında hesaplanırken; 3. grup ve 4. grup poli(azometin-eter) türevlerinde 3,22-3,45 eV aralığında olduğu belirlendi. En düşük optik bant boşluğu değeri, DIAL-3 ile o-dianisidinin kondenzasyon reaksiyonu sonucu elde

edilen PAME-6 bileşiğinde gözlendi. Bu durum 1. ve 2. grup bileşiklerde bulunan aromatik halkalara ek olarak yan zincirlerde yer alan etoksi ve metoksi gruplarının delokalizasyonu artırarak π-konjugasyonunu desteklediğini göstermektedir. Buna karşılık 3. ve 4. gruplarda yer alan alifatik düz zincirlerin, delokalize elektronların aromatik halkalar arasında serbest dolaşımını engellediği ve bu nedenle konjugasyonun azaldığı belirlendi. Sonuç olarak konjugasyon derecesindeki bu yapısal farklar optik bant boşluğu değerlerine doğrudan yansıdı ve daha yüksek E_g değerleri ile kendini gösterdi.

Bu çalışmada sentezlenen poli(azometin-eter) türevleri -5,5 eV üzerinde hesaplanan HOMO enerji seviyeleriyle p-tipi yarıiletken özellik göstermektedir. Bu özellikleri doğrultusunda söz konusu polimerlerin fotovoltaik uygulamalarda verici (donör) malzeme olarak kullanılabilirliği açısından önemli bir potansiyel taşımaktadırlar.

Mavi ve yeşil ışık yayan poli(azometin-eter) türevlerinin optoelektronik uygulamalarda kullanılmak üzere yapısal olarak tasarlanabileceği belirlendi. Bu polimerlerin optik bant boşlukları ile birlikte floresans şiddetlerinin yüksek olması özellikle floresan sensör malzemelerinin geliştirilmesinde kullanılabilirliklerini ön plana çıkarmaktadır.

PAME-1, PAME-3, PAME-8, PAME-9 ve PAME-13 bileşiklerinin gözenekli ve granüler yüzey morfolojilerine bağlı olarak yüksek adsorpsiyon verimliliği gösterebilecekleri düşünüldü ve bu bileşiklerin farklı matrikslerde sorbent materyal olarak kullanılma potansiyeline sahip oldukları belirlendi.

Termal analiz sonuçları 1. grup ve 2. grup poli(azometin-eter) türevlerinin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu gösterdi. Ayrıca 26'nın üzerinde ölçülen LOI (Limit Oksijen İndeksi) değerleri bu bileşiklerin alev geciktirici özellik taşıyabilecek termal olarak dayanıklı polimerler olduğunu ortaya koydu.

Bu çalışma kapsamında elde edilen bulgular optik, termal ve elektronik özellikleri istenilen şekilde ayarlanabilen polimerik malzemelerin geliştirilmesi açısından önemli bir temel oluşturmaktadır. Poli(azometin-eter) yapılarının sahip olduğu yarı kristalin özellik,

yüksek termal kararlılık ve yüksek LOI değerleri, bu bileşiklerin sadece laboratuvar ölçeğinde değil, endüstriyel ölçekte de işlevsel olabileceğini göstermektedir. Yapılarına uygun fonksiyonel grupların entegre edilmesiyle bu polimerlerin elektronik özellikleri daha da iyileştirilebilir ve hedefe yönelik optoelektronik uygulamalar için özelleştirilebilir.

Gelecekteki çalışmalar bu polimerlerin OLED (organik ışık yayan diyot), fotovoltaik hücre ve floresan sensör gibi aygıt yapılarında kullanılabilirliğini değerlendirmeye odaklanabilir. Ayrıca bu polimerlerin alev geciktirici özellikleri onları yangına dayanıklı kaplama ve malzeme sistemlerinde kullanıma uygun hâle getirmektedir.

Sonuç olarak bu tez kapsamında sentezlenen poli(azometin-eter) türevlerinin enerji ve elektronik alanlarındaki yeni nesil teknolojilere yanıt verebilecek çok işlevli polimer sistemlerinin geliştirilmesine katkı sağlayacak potansiyele sahip olduğunu göstermektedir.

KAYNAKÇA

Abu-Dief, A. ve Mohammed, I. M. A. (2015). ‘‘A review on versatile applications of transition metal complexes incorporating Schiff base.’’ *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences, 4*(2), 119-133.

Adams, R., Bullock, J. E. ve Wilson, W. C. (1923). “Contribution to the structure of benzidine.” *Journal of the American Chemical Society*, *45*(2), 521-527.

Alamro, F.S., Gomha, S. M., Shaban, M., Altowyan, A.S., Abolibda, T. Z. ve Ahmed, H.A. (2021). ‘‘Optical investigations and photoactive solar energy applications of new synthesized Schiff base liquid crystal derivatives.’’ *Scientific Reports, 11*, 15046.

Aly, K. I., Abbady, M. A., Mahgoub, S.A. ve Hussein, M.A. (2007). ‘‘Liquid crystalline polymers IX. Main chain thermotropic poly (azomethine – ether)s containing thiazole moiety linked with polymethylene spacers.’’ *eXPRESS Polymer Letters, 1*(4), 197-207.

Aly, K. I., Khalaf, A.A. ve Alkskas, I. A. (2003). ‘‘Liquid crystalline polymers VII. Thermotropic liquid crystalline poly(azomethine-ether)s containing dibenzylidine derivatives in the main chain.’’ *European Polymer Journal, 39*, 1035-1044.

Ankushrao, S. S., Patil, Y. S., Ubale, V. P., Maldar, N. N. ve Ghanwat, A. A. (2017). ‘‘Synthesis and characterization of thermally stable poly(ether-azomethine)s derived from 1,1-bis[4-(4-benzaldehyde oxy)-3-methyl phenyl]cyclopentane.’’ *Journal of Macromolecular Science, Part A, 54*(6), 411-417.

Ashour, G. R., Alqarni, S.A., Al-Ghamdi, Y. O., El-Fattah, W.A., Alosaimi, A. M. ve Hussein, M. A. (2023). ‘‘Biologically active sulfur-containing polyamides as promising anticancer materials.’’ *Designed Monomers and Polymers, 26*(1), 150-162.

Baran, N. Y. (2024). ‘‘Highly efficient and reusable Pd nanoparticles decorated on a novel Schiff base polymer for reduction of nitroarens and Suzuki coupling reactions.’’ *Journal of Organometallic Chemistry, 1008*, 3047.

Barik, S. ve Skene, W. G. (2011). ‘‘A fluorescent all-fluorene polyazomethine-towards soluble conjugated polymers exhibiting high fluorescence and electrochromic properties.’’ *Polymer Chemistry, 2,* 1091-1097.

Bayır, E., Solmaz, A., Kaya, İ. ve Yağmur, H. K. (2025). ‘‘Synthesis and characterization of oligomers contain phenylhydrazyne unit via oxidative polycondensation: Adsorption studies, kinetic modeling and validation methods.’’ *Journal of Molecular Structure, 1346,* 143240.

Bejan, A.-E. ve Damaceanu, M.-D. (2019). ‘‘Acid-responsive behavior promoted by imine units in novel triphenylamine-based oligomers functionalized with chromophoric moieties.’’ *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry, 378,* 24-37.

Bilici, A., Kaya, İ. ve Yıldırım, M. (2010). ‘‘Biosynthesis and characterization of organosoluble conjugated poly(2-aminofluorene) with the pyrazine bridged.’’ *Biomacromolecules, 11*, 2593-2061.

Birajdar, S. A., Pawar, S.G., Ghanwat, A. A. ve Ubale, V.P. (2024). ‘‘High-performance supercapacitive polyazomethines: Room temperature synthesis and their characterizations.’’ *Journal of Molecular Structure, 1299*, 137173.

Bisoyi, H. K. ve Li, Q. (2022). ‘‘Liquid crystals: Versatile self-organized smart soft materials.’’ *Chemical Reviews, 122,* 4887-4926.

Boulechfar, C., Ferkous, H., Delimi, A., Djedouani, A., Kahlouche, A., Boublia, A., Darwish A.S., Lemaoui t., Verma R. ve Benguerba, Y. (2023). ‘‘Schiff bases ve their metal complexes: A review on the history, synthesis, and applications.’’ *Inorganic Chemistry Communications*, *150*, 110451.

Bunaciu, A. A., Udriştioiu, E. G. ve Aboul-Enein, H. Y. (2015). ‘‘X-Ray Diffraction: Instrumentation ve applications.’’ *Critical Reviews in Analytical Chemistry, 45*(4), 289–299.

Burns, M., Wagenknecht, U., Kretzschmar, B. ve Focke, W. W. (2008). ‘‘Effect of hydrated fillers and red phosphorus on the limiting oxygen ındex of poly(ethylene-co-vinyl actate)-poly(vinyl butyral) and low density polyethylene-poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends.’’ *Journal of Vinyl Additive Technology, 14*(3), 113-119.

Choi, Y. C., Kim, M. S., Ryu, K. M., Lee, S. H. ve Jeong, Y. G. (2020). ‘‘Synthesis and characterization of aromatic poly(azomethine ether)s with different meta- ve para-phenylene linkage contents.*’’ Fibers and Polymers, 21*(2), 238-244.

Choi, Y. C., Kim, M. S., Ryu, K. M., Lee, S. H. ve Jeong, Y. G. (2020). ‘‘Poly(azomethine ether)-derived carbon nanofibers for self-stveing and binder-free supercapacitor electrode material applications.” *Polymers Advanced Technologies, 31*, 2874-2883.

Colladet, K., Nicolas, M., Goris, L., Lutsen, L. ve Vveerzvee, D. (2004). “Low-band gap polymers for photovoltaic applications.” *Thin Solid Films*, *451*, 7-11.

Cozan, V., Iftime, M., Sava, I. ve Bronnikov, S. (2015). ‘‘Synthesis and thermotropic properties of polyazomethines-containing side chain azobenzene moieties.’’ *High Performance Polymers, 27*(5), 661-668.

Danielsen, S. P. O., Beech, H. K., Wang, S., El-Zaatari, B. M., Wang, X., Sapir, L., Ouchi, T., Wang, Z., Johnson, P. N., Hu, Y., Lundberg, D. J., Stoychev, G., Craig, S. L., Johnson, J. A., Kalow, J. A., Olsen, B. D. ve Rubinstein, M. (2021). ‘‘Molecular Characterization of Polymer Networks.’’ *Chemical Reviews, 121*, 5042-5092.

Deghadi, R.G., Elsarkawy, A. E. ve Ashmawy, A. M. (2021). ‘‘Antibacterial and anticorrosion behavior of bioactive complexes of selected transition metal ions with new 2-actylpyridine Schiff base.” *Applied Organometallic Chemistry*, *36* (4),1-25.

Deng, H., Zhu, B., Song, L. Tu, C., Qiu, F., Shi, Y., Wang, D., Zhu, L. ve zhu, X. (2012). ‘‘Effect of branching architecture on the optical properties of polyazomethines.’’ *Polymer Chemistry, 3*, 421-428.

Dierking, I. ve Al-Zangana, S. (2017). ‘‘Lyotropic liquid crystal phases from anisotropic nanomaterials.’’ *Nanomaterials, 7* (10), 305.

Ebnesajjad, S. (2014). *Surface and Material Characterization Techniques. In Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding.* Elsevier.

El-Sonbati, A. Z., Mahmoud, W. H., Mohamed, G. G., Diab, M. A., Morgan, Sh. M. ve Abbas, S. Y. (2019). ‘‘Synthesis, characterization of Schiff base metal complexes and their biological investigation.’’ *Applied Organometallic Chemistry, 33*, 5048.

Fakirov, S. (2019). ‘‘Condensation polymers: Their chemical peculiarities offer great opportunities.’’ *Progress in Polymer Science, 89*, 1-18.

Funar-Timofei, S., Iliescu, S. ve Suzuki, T. (2014). ‘‘Correlations of limiting oxygen index with structural polyphosphoester features by QSPR approaches.’’ *Structural Chemistry, 25,* 1847-1863.

Guo, X., Baumgarten, M. ve Müllen, K. (2013). ‘‘Designing π-conjugated polymers for organic electronics.’’ *Progress in Polymer Science, 38*, 1832-1908.

Hafeez, A., Akhter, Z., Gallagher, J. F. ve Siddiqui, M. (2017). ‘‘ Liquid phase synthesis of aromatic poly(azomethine)s, their physicochemical properties, and measurement of ex-situ electrical conductivity of pelletized powdered samples.’’ *Designed Monomers and Polymers, 20* (1), 74-88.

Hafeez, A., Akhter, Z., Gallagher, J. F., Khan, N. A., Gul, A. ve Shah, F. U. (2019). ‘‘Synthesis, crystal structures, and spectroscopic characterization of bis-aldehyde monomers and their electrically conductive pristine polyazomethines.’’ *Polymers, 11,* 1498.

Hollas, J. M. (2004). *Modern Spectroscopy*. John Wiley & Sons, Englve.

Hussein, M. A., Abdel-Rahman, M. A., Asiri, A. M., Alamry, K. A. ve Aly, I. K. (2012). ‘‘Review on: liquid crystalline polyazomethines polymers. Basics, syntheses and characterization.’’ *Designed Monomers and Polymers, 15*(5), 431-463.

Iqbal, R., Khosa, M. K., Jamal, M. A., Ilyas, S., Hussain, M.T. ve Hamid, M. (2016). ‘‘Synthesis and characterization of new soluble thermally stable poly(azomethine-ether imide)s: discerning the possibility for high temperature applications.’’ *Polymer Advanced Technologies, 27*, 221-227.

Jarząbek, B., Kaczmarczyk, B., Jurusik, J., Siwy, M. ve Weszka, J. (2013). ‘‘Optical properties of thin films of polyazomethine with flexible side chains.’’ *Journal of Non-Crystalline Solids, 375,* 13-18.

Kajal, A., Bala, S., Kamboj, S., Sharma, N. ve Saini, V. (2013). ‘‘Schiff base: A versatile pharmacophore.’’ *Journal Of Catalysts, 2013* (1): 1-14.

Kannan, P., Raja, S. ve Sakthivel, P. (2004). ‘‘Synthesis and characterization of thermotropic liquid crystalline poly(azomethine ether)s.’’ *Polymer, 45,* 7895-7902.

Kantor, L., Michalik, K. ve Laska, J. (2017). ‘‘Engineering polymers with high mechanical and thermal resistance for electric motors.’’ *Science Technology Innovation, 1*, 38-42.

Kanwal, A., Parveen, B., Ashraf, R., Haider, N. ve Ali, G. K. (2022). ‘‘A review on synthesis and applications of some selected Schiff bases with their transition metal complexes.’’ *Journal of Coordination Chemistry, 75,* 2533-2556.

Kaya, İ. ve Yağmur, H.K. (2020). ‘‘Synthesis and characterization of poly(3,5-diaminobenzoic acid) via enzymatic and oxidative polymerization and application of methylene blue adsorption.’’ *Journal of Molecular Structure, 1216,* 128323.

Kaya, İ. ve Yılmaz, T. (2017). ‘‘Preparation and characterization of poly(azomethines) containing ether and methylene bridges: Photophysical, electrochemical, conductivity and thermal properties.’’ *Journal of Fluorescence, 27,* 379-389.

Kaya, İ., Akyüz, B., Kolcu, F. ve Yıldız, S. (2025). ‘‘Efficient one-pot strategy for fluorescent conjugated polymers derived from 8-amino-1-naphthalene-3,6-disulfonic acid: Synthesis, thermal and optical properties.’’ *Journal of Molecular Structure, 1324,* 140847.

Kaya, İ., Dinçer, E. ve Yağmur, H. K. (2025). ‘‘Benzothiazole-based poly(phenoxy-imine)s containing ethoxy and methoxy units: Synthesis, thermal and optical properties.’’ *Iranian Polymer Journal, 34*, 247-258.

Kaya, İ., Kolcu, F., Demiral, G., Ergül, H. ve Kiliç, E. (2014). ‘‘Synthesis and characterization of imine polymers of aromatic aldehydes with 4-amino-2 methylquinoline via oxidative polycondensation.’’ *Designed Monomers and Polymers, 18*(1), 89-104.

Khaha, H. M. ve Soleimani, O. (2023). ‘‘Properties and applicationsof polymers: A mini review.’’ *Journal of Chemical Reviews, 5*(2), 204-220.

Khalid, N., Bibi, A., Akhtar, K., Mustafa, K., Khan, M. ve Saeed, N. (2019). ‘‘New blue light emissive poly(azomethine)s containing bromo-triphenyl units: Synthesis and photophysics.’’ *Polymer Plastics Technology and Materials, 58*(4), 419-426.

Kılınç, Ö. ve Toptan, N.(2023). ‘‘Amorf polimerler.’’ *ALCU Journal of Science, 5*(3):131-1148.

Kiratitanavit, W., Bruno, F. F., Kumar, J. ve Nagarajan, R. (2018). ‘‘Facile enzymatic preparation of fluorescent conjugated polymers of phenols and their application in sensing.’’ *Journal of Applied Polymer Science, 135*, 46496.

Kobzar, Y. L., Tkachenko, I. M., Bliznyuk, V. N., Shekera, O. V., Turiv, T. M., Soroka, P. V., Nazarenko V. G. ve Shevchenko V. V. (2015). ‘‘Synthesis and characterization of fluorinated poly(azomethine ether)s from new core-fluorinated azomethine-containing monomers.’’ *Designed Monomers and Polymers, 19* (1), 1-11.

Kolcu, F. ve Kaya, İ. (2021). ‘‘Investigation of horseradish peroxide and hydrogen peroxide mediated synthesis of amino-functional oligomers: Characterization and fluorescence study.’’ *Synthetic Metals, 280*, 116879.

Kolcu, F., Çulhaoğlu, S. ve Kaya, İ. (2023). ‘‘Comparative study of bis-schiff case containing conjugated oligomers based on phosphate and silane moieties: Investigation of photophysical and thermal properties.’’ *ACS Omega, 23,* 24789-24806.

Krevelen, D.W.V. (1975). ‘‘Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials.’’ *Polymer, 16*, 615-620.

Lakowicz, J. R. (2006). *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Springer.

Lim, J.W. (2024). ‘‘Polymer materials for optoelectronics and energy applications.’’ *Materials, 17*, 3698.

Lin, Y.-H., Hu, W., Lin, T.-H. ve d’Alessvero, A. (2019). ‘‘Liquid crystal beyond displays: feature introduction.’’ *Optics Express, 27*(15).

Malik, A. H., Habib, F., Qazi, M. J., Ganayee, M. A., Ahmad, Z. ve Yatoo, M. A. (2023). ‘‘A smart review on conjugated polymers.’’ *Journal of Polymer Research, 30*(115).

Manvatkar, V. D., Patle, Y. D., Meshram P.H. ve Dongre, R. S. (2023). ‘‘Azomethine-functionalized organic-inorganic framework: an overview.’’ *Chemical Papers, 77*, 5641-5662.

Marin, L., Bejan, A., Ailincai, D. ve Belei, D. (2017). ‘‘Poly(azomethine-phenothiazine)s with efficient emission in solid state.’’ *European Polymer Journal, 95*, 127-137.

Mehdipour-Ataei, S. ve Tabatabaei-S. (2014). ‘‘Heat Resistant Polymers.’’ *Encyclopedia of Polymer Science and Technology,* 2-72.

Menard, H. P. (2008). *Dynamic Mechanical Analysis.* CRC Press.

Moubeen, S. A. M., El-Shahat, M. F., Aziz, A. A. ve Attia, S. A. (2021). ‘‘Synthesis, characterization and biological evaluationof novel octahedral Ru(III) complexes containing pentadentate Schiff base ligands.’’ *Current Chemistry Letters, 9*, 17-32.

Mudalige, T., Qu, H., Van Haute, D., Ansar, S. M., Paredes, A. ve Ingle, T. (2018). *Characterization of Nanomaterials: Tools and Challenges. In Nanomaterials for Food Applications.* Elsevier.

Nitschke, P., Jarzabek, B., Damaceanu, M.-D., Bejan, A.E. ve Chaber, P. (2021). ‘‘Spectroscopic and electrochemical properties of thiophene-phenylene based Shiff-bases with alkoxy side groups, towards photovoltaic applications.’’ *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 248*, 119242.

Nitschke, P., Jarząbek, B., Vasylieva, M., Honisz, D., Małecki, J. G., Musioł, M., Janeczek, H. ve Chaber, P. (2021). “Influence of chemical structure on thermal, optical and electrochemical properties of conjugated azomethines.” *Synthetic Metals*, *273*, 116689.

Özükanar, D. (2024). Farklı mezofaz sergileyen sıvı kristallerin morfolojik ve dielektrik özelliklerinin araştırılması. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.

Patil, Y.S., Mahindrakar, J. N., Salunkhe, P. H., Ubale, V. P. ve Ghanwat, A.A. (2019). ‘‘Synthesis, characterization, and electrical and thermal stability of semiconducting p-conjugated polyazomethines containing a tetraphenylthiophene-oxazole unit.’’ *Journal of Electronic Materials, 48*(12), 8067-8075.

Perju, E., Cozan, V., Timpu, D. ve Bruma, M. (2016). ‘‘The influence of methoxy side groups and halogen nature on the mesomorphic and optical properties of symmetrical azomethines.’’ *Liquid Crystals, 44*(5), 798-808.

Perwin, A. ve Mazumdar, N. (2024). ‘‘Exploring the synthesis of poly(azomethine-ester) through oxidative polycondensation of salicylaldehyde Schiff bases.” *Journal of Polymer Research, 31*, 214.

Qureshi, F., Khuhawar, M. Y. ve Jahangir, T. M. (2018). ‘‘Synthesis and characterization of new photorespensive, ortho and para oriented azomethine polymers.’’ *Acta Chimica Slovenica, 65*, 718-729.

Qureshi, F., Khuhawar, M. Y. ve Jahangir, T.M. (2019). ‘‘New fluorescent, thermally stable and film forming polyimines containing naphthyl rings.’’ *Acta Chimica Slovenica, 66*, 819-912.

Qureshi, F., Khuhawar, M. Y., Jahangir, T.M. ve Channar, A. H. (2021). ‘‘Synthesis and characterization of new thermally stable, antimicrobial and red-light-emitting poly(azomethine-ester)s.” *Polymer Bulletin*, 78, 5055-5074.

Qureshi, F., Memon, S. Q., Khuhawar, M. Y. ve Jahangir, T.M. (2021). ‘‘Synthesis and application of fluorescent and thermally stable polyazomethine as adsorbent in the remediation of Ni (II), Cu (II) and Co (II) from wastewater systems.’’ *Journal of Polymer Research, 28*, 259.

Raju, S. K., Settu, A., Thiyagarajan, A., Rama, D., Sekar, P. ve Kumar, S. (2022). ‘‘Biological applications of Schiff bases: An overview.’’ *GSC Biological and Pharmaceutical Sciences, 21*(03), 203-215.

Saçak, M. (2002). *Polimer Kimyası.* Gazi Kitabevi: Ankara.

Sadik, O. A., Du, N., Kariuki, V., Okello, V. ve Bushlyar, V. (2014). ‘‘Current and emerging technologies for the characterization of nanomaterials.’’ *ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2*(7), 1707–1716.

Saldívar-Guerra, E. ve Vivaldo-Lima, E. (2013). *Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing*. John Wiley & Sons.

Sayed, M.M., Abd El-Hamid, I. S., El-Bery, H. M., Farrag, M., Abdelhakiem, A. K. ve Aly,

K. I. (2022). ‘‘Synthesis, characterization and application of high adsorption performance of novel 1,4-polyketone.’’ *Scientific Reports, 12*, 16317.

Sazman, N. S. N., Rafaie, H.A., Daud, S., Akmar, N., Shohaimi, M., Abu Bakar, M. A. A. ve Hir, Z. A. M. (2023). ‘‘Extraction and physicochemical characterization of microcrystalline cellulose from gigantochloa scortechinii.’’ Malaysian Journal of Chemistry, 25(3), 323-330.

Seçkin, T. (2015). *Polimer Kimyası Fonksiyonel Yaklaşım ve Uygulamaları.* Seçkin Yayınevi: Ankara.

Sengottuvelu, D., Athianna, M. ve Siddeswaran, A. (2021). ‘‘High temperature stable conjugated polyazomethines containing naphthalene moiety: Syntesis, characterization, optical, electrical and thermal properties.’’ *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 246,* 118989.

Sengottuvelu, D., Athianna, M., Palanisamy, C. ve Siddeswaran, A. (2005). ‘‘Synthesis, characterization, optical and electrical properties of thermally stable polyazomethines derived from 4,4′-oxydianiline.’’ *Journal of Adhesion Science and Technology, 29* (23), 2605-2621.

Smaisim, G.F., Mohammed, K.J., Hadrawi, S. K., Koten H. ve Kianfar, E. (2023). ‘‘Properties and application of nanostructure in liquid crystals: Review.’’ *BioNanoScience, 13,* 819-839.

Sonawane, H.R., Vibhute, B.T., Aghav, B. D., Deore, J. V. ve Patil, S. K. (2023). ‘‘Versatile applications of transition metal incorporating quinoline Schiff base metal complexes: An overview.’’ *European Journal of Medicinal Chemistry, 258,* 115549.

Sperling, L.H. (2006*). Introduction to Physical Polymer Science*. John Wiley & Sons: New Jersey.

Stevens, M. P. (1999). *Polymer Chemistry*. Oxford University Press: New York

Sun, Y.-K., Sun, Y.-G., Deng, Z.-P., Jia, Y.-H., Han, W.-Y., Wang, J.-J. ve Sun, Y. (2023). ‘‘A turn-off fluorescent probe for the detection of copper (II) ion based on a salicyaldehyde derivatives Schiff-base.’’ *Journal of Molecular Structure, 1291*, 136069.

Şenol, D. ve Kaya, İ. (2017). ‘‘Synthesis and characterization of azomethine polymers containing ether and ester groups.’’ *Journal of Saudi Chemical Society, 21*, 505-516.

Tundidor-Camba, A., Gonzalez-Henríquez, C. M., Sarabia-Vallejos, M. A., Tagle, L.H., Sobarzo, P.A., Gonzáles, A., Hauyon, R.A., Mariman, A.P. ve Terraza, C. A. (2018). ‘‘Diphenylsilane-containing linear ve rigid whole aromatic poly(azomethine)s. Structural and physical characterization.’’ *Polymer, 150*, 232-243.

Ülke, E., Özkan, E. H., Nartop, D. ve Öğütçü, H. (2022). ‘‘New antimicrobial polymeric microspheres containing azomethine.’’ *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 32*, 33971-3982.

Yang, D.-K. ve Wu, S.-T. (2006). *Fundamentals of Lquid Crystal Devices*. John Wiley & Sons, Englve.

EKLER

Bu tezden oluşturulan yayınlar EK 1 ve EK 2'de verildi.

EK 1

Polymer 323 (2025) 128169

Contents lists available at ScienceDirect

Polymer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polymer

Synthesis and characterization of fluorescent and thermally stable poly (azomethine-ether)s: Optical and morphological properties

Ruhiye Nilay Tezel [a,b], İsmet Kaya [a,*]

[a] Department of Chemistry, Polymer Synthesis and Analysis Laboratory, Çanakkale Onsekiz Mart University, 17020, Çanakkale, Türkiye
[b] Department of Chemistry and Chemical Processing Technologies, Lapseki Vocational School, Çanakkale Onsekiz Mart University, 17800, Çanakkale, Türkiye

ARTICLE INFO

Keywords:
Poly(azomethine-ether)
Polycondensation
Spectroscopic characterization
Thermal stability
Optical properties

ABSTRACT

In this work, we described the synthesis and characterization of dialdehyde monomers and poly(azomethine-ether)s based on them. In the first stage, aromatic bridged dialdehyde monomers were synthesized using 2,4-Bis(chloromethyl)-1,3,5-trimethylbenzenedihalide with three different aldehydes (4-hydroxybenzaldehyde, 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde, and 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde). Subsequently, corresponding poly (azomethine-ether) derivatives were synthesized through the polycondensation reaction of synthesized dialdehyde monomers with o-toluidine and o-dianisidine diamine compounds. The structures of the obtained dialdehyde and poly(azomethine-ether)s were confirmed by FT-IR, UV–Vis and NMR measurements. The physicochemical properties of the as-prepared poly(azomethine-ether)s have been confirmed through X-ray diffraction (X-RD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and energy dispersive X-ray analysis (EDX) spectroscopic techniques. In FT-IR, –CH=N– peak around at 1625 cm^{-1} attributed to the successful conversion of dialdehydes and diamines into poly(azomethine-ether). The semicrystalline nature of the poly (azomethine-ether)s was shown through the X-RD diffractometer. The optical band gaps were found to be in the range of 2.80–2.92 eV, as measured by UV/Vis analysis. These poly(azomethine-ether)s exhibit direct band gap values in the blue/violet region of visible light, which creates opportunities for future studies related to daylight optoelectronic devices. Additionally, thermal behavior was analyzed using TGA and DSC, revealing that the materials are highly stable and rigid.

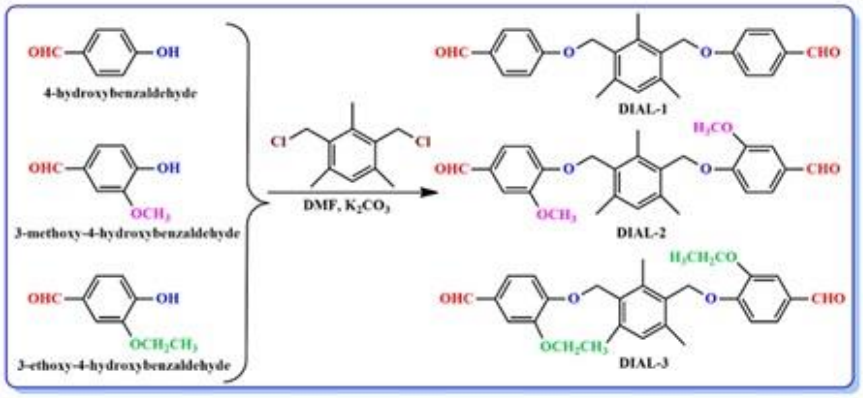
1. Introduction

Over the past 30 years, conjugated polymers have garnered the attention of many research groups due to their potential in various fields, including industrial, technological, and daily-life applications. Notably, significant advancements in the field of organic electronics have been realized through the application of π-conjugated materials in optoelectronic devices, including polymer solar cells (PSCs), polymer light-emitting devices (PLEDs), organic transistors, and energy storage systems. π-conjugated materials offer a combination of broad absorption and emission bands, adjustable energy levels, as well as advantages like light weight, flexibility, low cost, and the ability to be processed over large areas [1,2]. Over the past few years, the development of new π-conjugated polymers has garnered significant attention from the scientific community due to their potential as semiconductor materials for the next generation of optoelectronic devices [3,4]. A typical example of these materials is polymers that include an imine functional group (-HC=N-) in their structure, commonly referred to as poly(Schiff bases) or poly(azomethine)s [5]. The imine bond is considered a highly favorable chemical linkage as it preserves π-conjugation along the polymer backbone while also offering a defined cleavage site [6].

Poly(azomethine)s, which have azomethine groups (-HC=N-) in their structure, possess unique properties owing to the presence of a carbon-nitrogen double bond, setting them apart from polymers with carbon-carbon double bonds. Notably, aromatic poly(azomethine)s are famous for their superior thermal stability, mechanical performance, and optical and photoelectric properties [7]. Since poly (azomethine)-type systems can be protonated and form complexes with metals, these properties make poly(azomethine) materials promising for applications in electronics, optoelectronics, and photonics. The growing interest in this class of polymers stems from their high thermal stability, strong metal chelating capability, outstanding mechanical strength, semi-conductive nature, and exceptional optoelectronic properties.

* Corresponding author.
E-mail address:

https://doi.org/10.1016/j.polymer.2025.128169
Received 5 November 2024; Received in revised form 8 February 2025; Accepted 15 February 2025
Available online 17 February 2025
0032-3861/© 2025 Elsevier Ltd. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.



Scheme 1. Syntheses of dialdehyde monomers.

Regarding synthesis, poly(azomethine)s can be conveniently synthesized through the polycondensation of the appropriate diamine and dialdehyde. In addition, their purification is relatively easier, and they can be purified by means of Soxhlet extraction and/or low-pressure drying. The synthesis and purification of many other π-extended conjugation polymers require costly monomers, stringent conditions, and precious catalysts [8].

Poly(azomethine)s typically exhibit infusibility and limited solubility in standard organic solvents due to the presence of aromatic structures. To enhance the processability of these materials, various strategies have been employed [9]. A commonly used approach to enhancing the solubility and processability of aromatic poly(azomethine)s is modifying the polymer structure by either unsymmetrical or symmetrical substitution of aromatic benzene rings in the main chain with flexible alkyl or alkoxy side chains. Several studies have demonstrated that flexible side chains attached to the rigid main chain not only significantly improve polymer solubility but also enable these polymers to form a novel layered structure in their crystalline and mesophase [10].

The characteristics of polymers are greatly affected by various factors, such as the selection of monomers, the polymerization technique used, and the conditions under which the polymerization is carried out. These factors work together to determine the polymer's structure and, consequently, its properties [11]. The properties of polymers are significantly influenced by their structural characteristics, such as the number of repeating units, the intermolecular forces between them, and the specific arrangement of these units along the polymer chain. These attributes include structural features, optical properties, electrochemical behavior, and thermal stability [12,13].

Various studies in the literature focus on synthesizing poly(azomethine)s. In the studies conducted by Sobarzo et al. three novel oligo(azomethine)s (*o*-PAzMs) were successfully synthesized, featuring tetra phenylsilane (TPS) and 3,4-ethylenedioxythiophene (EDOT) units, with M_n values ranging from 3.9 to 5.4 kDa and M_w values between 8.3 and 11.6 kDa, respectively. The silylated *o*-PAzMs exhibited high solubility in low-boiling point solvents like $CHCl_3$, THF, and CH_2Cl_2. Each of the three materials shows significant thermal stability, with degradation beginning at no less than 250 °C and $TDT_{10\ \%}$ values spanning 340–460 °C [14]. Baran synthesized highly active Pd NPs, which are easily and quickly recoverable and can be reused multiple times. These nanoparticles are immobilized on a novel phenol-functionalized poly (azomethine), effectively facilitating the reduction of harmful nitroarenes into valuable aniline derivatives. Thermal analysis data indicated that both the P(3-*M*-4-PAP) support material and the Pd NPs@P (3-*M*-4-PAP) catalyst exhibited high thermal stability, a highly desirable property for industrial applications [15]. Birajdar et al. easily prepared at room temperature a poly(azomethine) named PAZ by a very efficient polycondensation method, using 5,5′-(4-nitro-1,2-phenylene)bis(furan-2-carbaldehyde) as the monomer, along with a carefully chosen variety of diamines to tailor the properties of the NAZ poly(azomethine). NAZ exhibited remarkable stability, maintaining an impressive 69.25 % of its original performance [16].

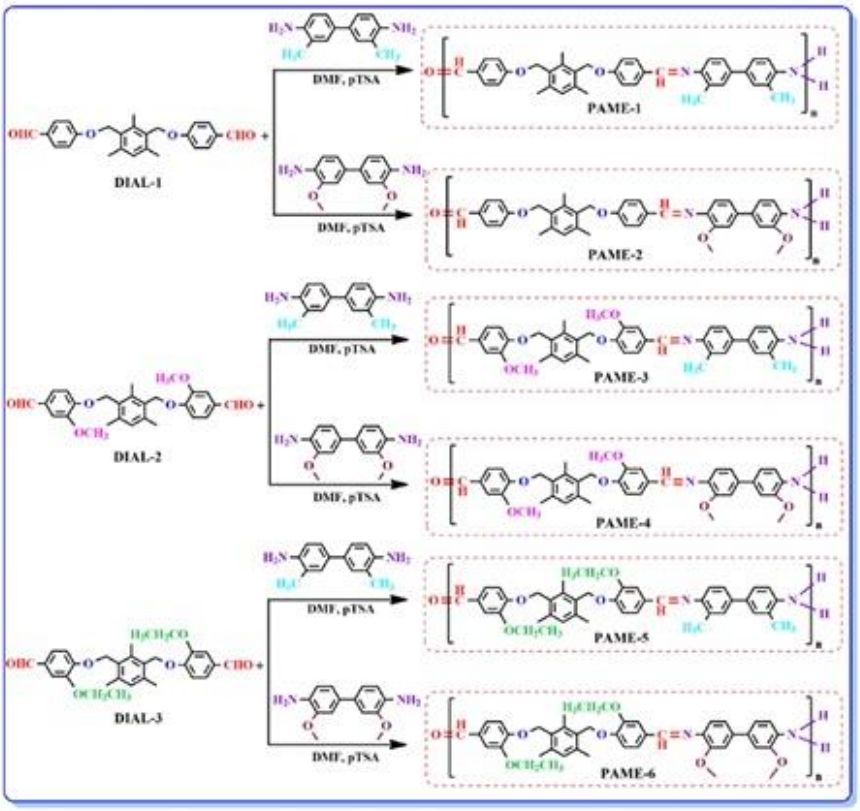
Many types of poly(azomethine)s including poly(azomethine-ether)s [17], poly(azomethine-carbonate)s [18], poly(azomethine-amide-ester)s [19], poly(azomethine-acrylate)s [20], and poly(azomethine-sulfone)s [21] have been synthesized to enhance their application potential. Ally et al. synthesized of some new poly(azomethine-ether)s containing cyclohexanone or cyclopentanone moieties and dibenzylidene derivatives in the main chain by the simple solution polycondensation. They examined these compounds for liquid crystallinity, and in addition to characterize them for solubility, spectroscopy and thermal stability. By analysis with differential scanning calorimetry and optical polarized microscopy, they demonstrated that poly(azomethine-ether)s form nematic mesophases over a wide temperature range [22–24].

Given the above context, this research aims at the synthesis and characterization of a series of poly(azomethine-ether)s from aromatic dialdehydes in order to provide superior optical properties and with very high thermal stabilities resulting from of the introduction of additional aromatic rings. To enhance the solubility and processability of aromatic poly(azomethine-ether)s methyl, methoxy, and ethoxy groups were added to the polymer backbone as pendant groups. The presence of an alkyl group and ether linkage in the polymer backbone is generally known to provide segmental mobility, enhancing solubility and reducing the glass transition temperature. The poly(azomethine-ether)s were characterized by NMR, FT-IR, CV and X-RD analyses. The optical, electrochemical and thermal features of the compounds were analyzed through fluorescence, UV–Vis, CV and TG-DTA measurements, respectively. Also, assessed the glass transition temperatures (T_g), surface images and molecular weight distributions of the poly(azomethine-ether)s by DSC, FE-SEM and GPC measurements, respectively.

2. Experimental

2.1. Materials

2,4-Bis(chloromethyl)-1,3,5-trimethylbenzene, 4-hydroxybenzaldehyde, 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde, 3-etoxy-4-hydroxybenzaldehyde, anhydrous potassium carbonate (K_2CO_3) chemicals used in the synthesis of dialdehyde monomers were obtained from Alfa Aesar and Sigma-Aldrich, respectively. 4,4′-Bi-*o*-toluidine, *o*-dianisidine, *p*-



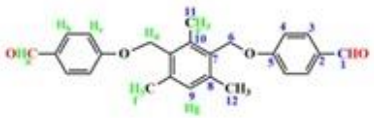
Scheme 2. Synthesis procedures of poly(azomethine-ether)s.

toluenesulfonic acid monohydrate chemicals used in the synthesis of poly(azomethine-ether)s, as well as all solvents were supplied Merck Chemical Company (Germany). All of the chemicals and solvents described herein were obtained as reagent-grade materials and were used as received.

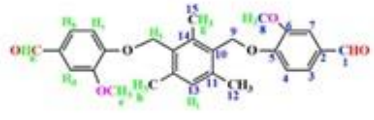
2.2. Synthesis of dialdehyde monomers

The procedure for the synthesis of dialdehyde monomers is illustrated in Scheme 1. For this purpose, 1.22 g (10 mmol) of 4-hydroxybenzaldehyde, 1.52 g (10 mmol) of 3-methoxy-4-hydroxybenzaldehyde, and 1.66 g (10 mmol) of 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde compounds were dissolved in 20 mL of DMF in three different reaction flasks. They were stirred at 150 °C under an argon atmosphere for 1 h with the addition of 3.45 g (25 mmol) of K_2CO_3. Subsequently, solutions of 5 mmol of 2,4-bis(chloromethyl)-1,3,5-trimethylbenzene compound in 10 mL of DMF were added dropwise and refluxed for 5 h at 150 °C. The mixtures cooled to room temperature were poured into 200 mL of ice-cold distilled water and allowed to form precipitates. The precipitates were filtered, washed three times with 100 mL of distilled water to remove K_2CO_3 from the reaction mixtures and recrystallized from ethanol. The reaction yields were calculated to be 63 %, 70 %, and 82 % for DIAL-1, DIAL-2, and DIAL-3, respectively.

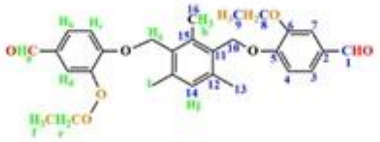
For DIAL-1: FT-IR (cm^{-1}): 3020 (C–H aromatic); 2981, 2734 (-C-H aliphatic), 1692 (C=O, aldehyde), 1603, 1580 (-C=C- phenyl), 1244 (-C-O-C-). ^{1}H NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 9.85 (s, 2H, -CHO), 7.87 (d, J = 8 Hz, 4H, H_b), 7.21 (d, J = 4 Hz, 4H, H_c), 6.99 (s, 1H, H_g), 5.16 (s, 4H, H_d), 2.46 (s, 3H, H_f), 2.27 (s, 3H, H_e). ^{13}C NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 191.69 (C1), 164.23 (C5), 139.04 (C7), 138.91 (C8), 132.26 (C9), 131.08 (C3), 130.44 (C2), 130.24 (C10), 115.32 (C4), 65.55 (C6), 19.75 (C12), 15.23 (C11).



For DIAL-2: FT-IR (cm^{-1}): 3023 (-C-H aromatic), 2977, 2836 (-C-H aliphatic), 1678 (C=O, aldehyde), 1589 (-C=C- phenyl), 1267 (-C-O-C-). ^{1}H NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 9.83 (s, 2H, -CHO), 7.55–7.02 (m, 6H, Ar–H), 5.12 (s, 4H, H_f), 3.73 (s, 3H, H_e), 2.47 (s, 3H, H_b), 2.31 (s, 3H, H_g). ^{13}C NMR (DMSO-d_6, δ, ppm):192.00 (C1), 153.94 (C5), 149.75 (C6), 139.22 (C10), 138.59 (C11), 131.07 (C14), 130.45 (C2), 126.44 (C13), 124.11 (C3), 112.96 (C4), 109.95 (C7), 65.87 (C9), 55.66 (C8), 19.72 (C12), 14.91 (C15).



For DIAL-3: FT-IR (cm^{-1}): 3070 (C–H aromatic), 2980, 2817 (-C-H aliphatic), 1682 (C=O, aldehyde), 1585 (-C=C- phenyl), 1267 (-C-*O*-C-). ^{1}H NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 9.82 (s, 2H, -CHO), 7.54 (d, 4H, H_b), 7.42 (d, 4H, H_c), 7.37 (s, 2H, H_d), 7.01 (s, 1H, H_j), 5.14 (s, 4H, H_g), 4.07 (t, J = 8 Hz, H_f), 2.47 (s, 3H, H_i), 2.29 (s, 3H, H_h), 1.26 (q, J = 8 Hz, 6H, H_e). ^{13}C NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 191.69 (C1), 154.26 (C5), 149.12 (C6), 141.60 (C11) 138.59 (C12), 131.63 (C15), 130.76 (C14), 130.13 (C2), 125.92 (C3), 113.83 (C4), 111.44 (C7), 66.19 (C10), 64.06 (C8), 19.43 (C13), 15.23 (C16), 14.92 (C9).



2.3. Synthesis of poly(azomethine-ether)s

The corresponding poly(azomethine-ether)s were synthesized via condensation reaction of each dialdehyde obtained aromatic aldehyde with *o*-tolidine and *o*-dianisidine aromatic diamine compounds. For this purpose, 4 mmol of aromatic diamine compounds were separately dissolved in 20 mL of DMF in two different reaction flasks. Subsequently, 80 mg of *p*-toluenesulfonic acid was added as the catalyst. The dialdehyde monomers (4 mmol) were dissolved in 10 mL of DMF and then added to the diamine solutions. The reaction mixtures were refluxed at 150 °C under an argon atmosphere for 14 h. The reaction mixtures, cooled to room temperature, were precipitated with 200 mL of ice-cold distilled water. The precipitates were filtered, washed with ethanol and dried in a vacuum oven at 50 °C for 8 h. The synthetic reactions for the poly(azomethine-ether)s with their structures are given in Scheme 2. The yields of the PAME-1, PAME-2, PAME-3, PAME-4, PAME-5 and PAME-6 poly(azomethine-ether)s were found to be 85 %, 83 %, 76 %, 78 %, 88 % and 75 %, respectively.

For PAME-1: FT-IR (cm^{-1}): 3444, 3364 (-NH_2 amine terminal group), 3075 (C–H aromatic), 2953, 2841 (-C-H aliphatic), 1678 (C=O, aldehyde terminal group), 1617 (–HC=N–, imine) 1589, 1571 (-C=C- phenyl), 1225 (-C-*O*-C-, ether). ^{1}H NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 9.85 (s, 1H, -CHO, aldehyde terminal group), 7.91 (s, 2H, -HC=N-), 7.44–7.02 (Ar–H), 5.13 (s, Ar-CH_2-O), 4.57 (s, 2H, -NH_2 terminal group), 2.28 (s, CH_3), 2.25 (s, CH_3), 1.21 (s, CH_3). ^{13}C NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 191.69 (-HC=O-), 162.42 (-HC=N-), 146.43–115.09 (Ar–C), 65.55 (O–CH_2–CH_3), 20.93–17.60 (-CH_3).

For PAME-2: FT-IR (cm^{-1}): 3462, 3350 (-NH_2 amine terminal group), 3140 (C–H aromatic), 2953, 2841 (-C-H aliphatic), 1680 (C=O, aldehyde terminal group), 1622 (–HC=N–, imine) 1594, 1561 (-C=C- phenyl), 1230 (-C-*O*-C-, ether). ^{1}H NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 9.88 (s, 1H, -CHO, aldehyde terminal group), 7.91 (s, 2H, -HC=N-), 7.91–6.79 (Ar–H), 5.16 (s, Ar-CH_2-O), 4.57 (s, 2H, -NH_2 terminal group), 3.34 (s, -*O*-CH_3), 2.47 (s, CH_3), 2.25 (s, CH_3), 1.21 (s, CH_3). ^{13}C NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 191.69 (-HC=O-), 162.73 (-HC=N-), 138.27–115.65 (Ar–C), 65.87 (O–CH_2–CH_3), 54.40 (-*O*-CH_3), 31.20–20.92 (-CH_3).

For PAME-3: FT-IR (cm^{-1}): 3462, 3374 (-NH_2 amine terminal group), 3075 (C–H aromatic), 2911, 2836 (-C-H aliphatic), 1683 (C=O, aldehyde terminal group), 1622 (–HC=N–, imine) 1598, 1579 (-C=C- phenyl), 1225 (-C-*O*-C-, ether). ^{1}H NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 9.83 (s, 1H, -CHO, aldehyde terminal group), 8.43 (s, 2H, -HC=N-), 7.57–7.00 (Ar–H), 5.14 (s, Ar-CH_2-O), 4.46 (s, 2H, -NH_2 terminal group), 3.76 (s, -*O*-CH_3), 2.29 (s, CH_3), 2.14 (s, CH_3), 2.09 (s, CH_3). ^{13}C NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 192.00 (-HC=O-), 173.25 (-HC=N-), 153.94–109.63 (Ar–C), 65.55 (O–CH_2–CH_3), 55.67 (-*O*-CH_3), 19.74–14.91 (-CH_3).

For PAME-4: FT-IR (cm^{-1}): 3472, 3370 (-NH_2 amine terminal group), 3079 (C–H aromatic), 2972, 2925 (-C-H aliphatic), 1678 (C=O, aldehyde terminal group), 1617 (–HC=N–, imine) 1590, 1585 (-C=C- phenyl), 1227 (-C-*O*-C-, ether). ^{1}H NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 9.83 (s, 1H, -CHO, aldehyde terminal group), 8.42 (s, 2H, -HC=N-), 7.57–6.57 (Ar–H), 5.14 (s, Ar-CH_2-O), 4.61 (s, 2H, -NH_2 terminal group), 3.76 (s, -*O*-CH_3), 2.46 (s, CH_3), 2.26 (s, CH_3). ^{13}C NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 191.68 (-HC=O-), 160.27 (-HC=N-), 153.95–108.45 (Ar–C), 65.87 (O–CH_2–CH_3), 55.67 (-*O*-CH_3), 19.73–15.54 (-CH_3).

For PAME-5: FT-IR (cm^{-1}): 3467, 3369 (-NH_2 amine terminal group), 3070 (C–H aromatic), 2986, 2916 (-C-H aliphatic), 1687 (C=O, aldehyde terminal group), 1625 (–HC=N–, imine) 1580, 1578 (-C=C- phenyl), 1230 (-C-*O*-C-, ether). ^{1}H NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 9.82 (s, 1H, -CHO, aldehyde terminal group), 8.41 (s, 2H, -HC=N-), 7.55–6.63 (Ar–H), 5.14 (s, Ar-CH_2-O), 4.90 (s, 2H, -NH_2 terminal group), 4.05 (-*O*-CH_2CH_3), 2.46 (s, CH_3), 2.08 (s, CH_3). 1.24 (s, -*O*-CH_3). ^{13}C NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 191.69 (-HC=O-), 177.84 (-HC=N-), 159.40–111.03 (Ar–C), 66.19 (O–CH_2–CH_3), 64.05 (-*O*-CH_3), 20.06–14.60 (-CH_3).

For PAME-6: FT-IR (cm^{-1}): 3460, 3370 (-NH_2 amine terminal group), 3072 (C–H aromatic), 2972, 2925 (-C-H aliphatic), 1684 (C=O, aldehyde terminal group), 1628 (–HC=N–, imine) 1582, 1577 (-C=C- phenyl), 1230 (-C-*O*-C-, ether). ^{1}H NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 9.82 (s, 1H, -CHO, aldehyde terminal group), 8.44 (s, 2H, -HC=N-), 7.56–6.61 (Ar–H), 5.14 (s, Ar-CH_2-O), 4.62 (s, 2H, -NH_2 terminal group), 4.04 (-*O*-CH_2CH_3), 1.24 (O–CH_2–CH_3). ^{13}C NMR (DMSO-d_6, δ, ppm): 192.00 (-HC=O-), 160.25 (-HC=N-), 154.26–109.31 (Ar–C), 66.19 (Ar-O-CH_2-), 64.06 (. O–CH_2–CH_3), 55.66 (-*O*-CH_3), 19.42–14.59 (-CH_3).

2.4. Characterization

Fourier transform infrared (FT-IR) spectra of dialdehyde monomers and poly(azomethine-ether) derivatives were taken by a PerkinElmer FT-IR/FIR spectrometer Frontier (USA) by a PIKE technologies Gladi attenuated total reflectance (ATR) accessory (4000 - 400 cm^{-1}). Approximately 3 mg of powdered samples, evenly distributed over the entire ATR crystal surface, were analyzed. FT-IR spectra with 4 cm^{-1} discrimination power were recorded by averaging four scans. ^{1}H NMR and ^{13}C NMR spectra were obtained with an Agilent 600 MHz Premium Compact NMR spectrometer using DMSO-d_6 as solvent and tetramethylsilane as an internal standard.

To determine optical and photoluminescence properties of the samples Ultraviolet–visible (UV–Vis) absorption spectra were recorded on using Analytikjena Specord 210 Plus spectrophotometer and fluorescence spectra were obtained at room temperature with Shimadzu RF-5301PC spectrofluorophotometer using a 1 cm path lenght quartz cuvette in DMF.

CH Instruments 660C Electrochemical Analyzer (CH Instruments, Texas, USA) potentiostat-galvanostat system was used to determine the electrochemical properties. A glassy carbon electrode as a working electrode, an Ag wire reference electrode and Pt wire as the counter electrode were used in the electrochemical cell. Cyclic voltammagrams were taken in an argon atmosphere and 0.1 M tetrabutylammonium hexafluorophosphate solution in DMF was used as supporting electrolyte.

Thermal characteristics of poly(azomethine-ether)s were examined by thermogravimetric analysis (TGA, PerkinElmer Diamond Thermal Analysis from 25 to 1000 °C at 10 °C min^{-1} heating rate under nitrogen atmosphere, 200 mL min^{-1}) and differential scanning calorimetry (PerkinElmer Pyris Sapphire DSC instrument was performed in the range between 25 °C and 450 °C by 10 °C min^{-1} heating rate under N_2 atmosphere flow, 100 mL min^{-1})). Before the analysis, the samples were weighed (10 mg, dry weight) and transferred into ceramic containers.

Molecular weights and distributions of the poly(azomethine-ether)s were determined by Gel Permeation Chromatography-Light Scattering (GPC-LS) analysis using Malvern Viscotek GPC Dual 270 max system. The light scattering (LS) and refractive index (RI) detectors were used and the calibration of RI detector was done by narrow molecular weight polystyrene standards. GPC-LS analyses were carried out using DMF as

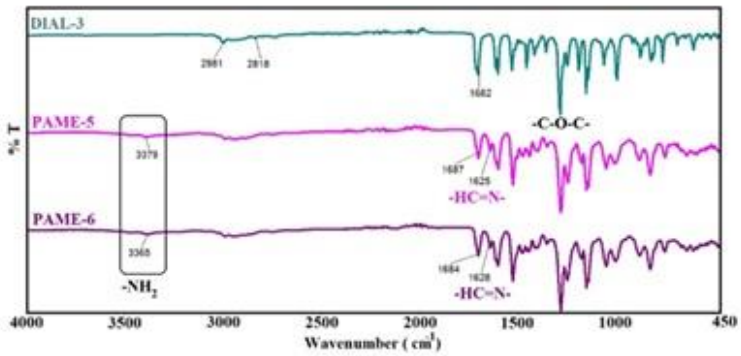


Fig. 1. FT-IR spectra of DIAL-3, PAME-5 and PAME-6.

eluent containing 40 mM LiBr at the flow rate of 1 cm^3 min^{-1} and the column temperature of 55 °C.

XRD analysis was performed PANalytical Empyrean model X-Ray diffraction (XRD) device in the interval with CuKα (λ = 1.54 Å) radiation, 45 kV, 40 mA, and 5–60° 2Θ range. For this purpose, about 20 mg powder samples were placed sample holder and gently press the powders flush with the sample holder using a glass slide. Morphological characterization of the products was done by JEOL JSM-7100F scanning electron microscopy (SEM) with energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX) operating at an acceleration voltage of 10 kV. The sample surfaces were coated with Au/Pd (80/20 %) for 60 s to make the surface conductive prior to SEM observation.

3. Results and discussion

3.1. Solubility examination of the synthesized compounds

The solubility of the samples is typically achieved through the use of alkyl substituents, offering significant advantages in terms of characterization, preparation, and practical application of the products [25]. Poly(azomethine-ether)s were soluble in strongly polar solvents such as ethanol, DMSO, DMF, THF and DMAc while they were not dissolved in hexane, dichloromethane, chloroform. The solubility limit of the poly (azomethine-ether)s, was determined in DMF solvent at room temperature by dissolving 5 mg of the substance in 1 mL of the solvent. The solubility limit (g mL^{-1}) for each compound was determined to be 2.7 x 10^{-3} for PAME-1, 1.6 x 10^{-3} for PAME-2, 3.5 x 10^{-3} for PAME-3, 2.9 x 10^{-3} for PAME-4, 4 x 10^{-3} for PAME-5 and 5 x 10^{-3} for PAME-6, respectively.

3.2. Structural characterizations

The specific functional groups and formation of poly(azomethine-ether)s were firstly characterized by FT-IR spectroscopy. According to Fig. 1, DIAL-3 exhibited characteristic aldehyde carbonyl group (-C═O) at 1682 cm^{-1} and two weak bands at 2981-2818 cm^{-1} due to aliphatic C–H stretching vibrations. The poly(azomethine-ether)s PAME-5 and PAME-6 exhibited stretching vibration bands at 1687 and 1684 cm^{-1}, respectively for carbonyl (-C═O) contributed from terminal group. The stronger presence of the carbonyl peak in the dialdehyde monomer compared to poly(azomethine)s indicates the conversion of the carbonyl group to the azomethine (-HC═N-) group [26]. Generally, the FT-IR spectra for all synthesized poly(azomethine-ether)s displayed typical stretching vibration bands in the range of 3472-3350 cm^{-1} belonging to the $-NH_2$ terminal group. The absence of a sharp band in the 3300–3500 cm^{-1} region, which is characteristic of the N–H stretching vibrations of primary amines, provides further evidence of the complete conversion of

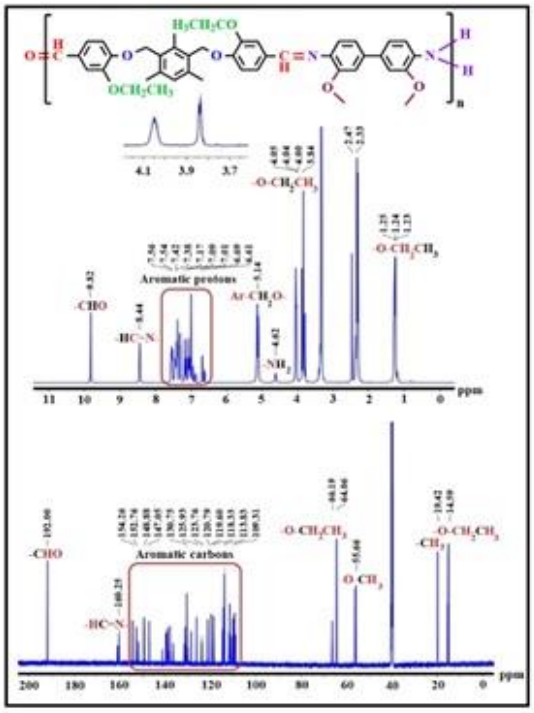


Fig. 2. ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra of PAME-6.

the $-NH_2$ group into a –CH═N- linkage [27]. In addition to characteristic stretching vibration bands in the range of 1622-1617 cm^{-1} attributed to the azomethine (-HC═N-) linkage. The strong stretching vibration bands observed between at 1225-1230 cm^{-1} in the spectra of DIAL-3 and poly(azomethine-ether)s are due to the asymmetrical vibrations of the C–*O*–C ether linkages [28]. Detailed FT-IR characterization for all synthesized compounds is provided in the experimental section.

The synthesized compounds were further characterized by ^1H NMR and ^{13}C NMR. The NMR data of all other synthesized compounds were summarized in the experimental part. The NMR spectra supported the FT-IR data by the appearance characteristic chemical shifts

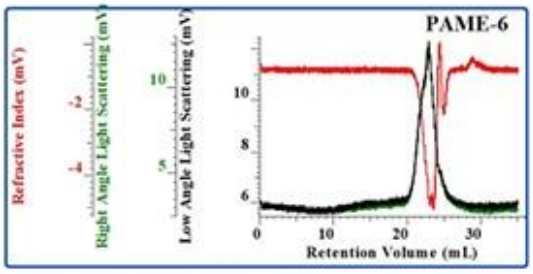


Fig. 3. GPC chromatogram of the PAME-6.

Table 1
GPC analysis results of poly(azomethine-ether)s.

Polymer	Mn (Da)	Mw (Da)	Mz (Da)	Mp (Da)	PDI = M_w/M_n
PAME-1	7400	9850	10400	6500	1.33
PAME-2	7550	9700	10150	6750	1.29
PAME-3	8550	11500	12300	6800	1.35
PAME-4	9500	12600	12900	7650	1.33
PAME-5	8200	9500	10300	7400	1.16
PAME-6	8600	10400	10900	6800	1.21

corresponding to the azomethine, aromatic and aliphatic units. ^{1}H NMR and ^{13}C NMR spectra of PAME-6 were given in Fig. 2. When ^{1}H NMR spectrum was examined the existence of singlet proton signals at 8.44 ppm was the confirmation for the formation of specific azomethine (-HC═N-) linkage in the molecular structure of poly(azomethine-ether). In this spectrum, singlet signals for terminal aldehyde (-CHO) and terminal amine (NH_2) protons were seen at 9.82 and 4.62 ppm, respectively. While Ar-CH_2-O, O–CH_2–CH_3, O–CH_2–CH_3 protons were observed at 5.14, 4.04 and 1.24 ppm respectively, aromatic protons were seen multiplet in the range of 7.56 to 6.61 ppm. According to ^{13}C NMR spectra azomethine carbon (-CH═N-) resonance signal was observed at 160.25 ppm. Also, aromatic carbon signals were observed in the range of 154.26 to 109.31 ppm. O–CH_2–CH_3, O–CH_3, -CH_3 aliphatic carbon signals were seen 64.06, 55.66 and 19.42 ppm, respectively. These results confirmed the chemical structure of the targeted poly (azomethine-ether).

3.3. Molecular weights of Poly(azomethine-ether)s

The poly(azomethine-ether)s were subjected to GPC analysis and the results support poly(azomethine) formation with range between 1.16 and 1.35 polydispersity index (PDI) values. GPC chromatogram of the PAME-6 are given in Fig. 3. The values of the number average molecular weight (Mn), weight average molecular weight (Mw), peak average molecular weight (Mp) and Z-average molecular weights (Mz), as well as polydispersity index (PDI) of poly(azomethine-ether)s were evaluated and the results shown in Table 1. From the values of average molecular weight (Mw), the results revealed that all poly(azomethine-ether)s had almost the same chain length ranged from (9500–12600) [29]. According to these values, the number of repeated monomer units in the poly(azomethine-ether) chains of PAME-1, PAME-2, PAME-5 and PAME-6 were found to be 12, for PAME-3 was found to be 13 and for PAME-4 was found to be 14.

3.4. UV–Vis absorption spectra

The absorption spectra of synthesized dialdehyde monomers and their poly(azomethine-ether) derivatives were illustrated in Fig. 4. The deconvolution of the UV–Vis curves reveals the presence of absorption bands; absorptions located at between 278 and 286 nm arose from $\pi \rightarrow \pi^*$ transitions of the aromatic ring systems and broad absorption signals between 310 and 375 nm, which could be associated with $n \rightarrow \pi^*$ transitions of the conjugated imine (-HC═N) groups [5]. While two absorption bands are observed in dialdehyde monomers except for DIAL-1, three absorption bands are observed in all poly(azomethine-ether)s except PAME-1 and PAME-2. The increase in the number of bands was due to extension in conjugation with aromatic rings [30]. The optical band gaps (E_g) of the synthesized compounds were calculated from low

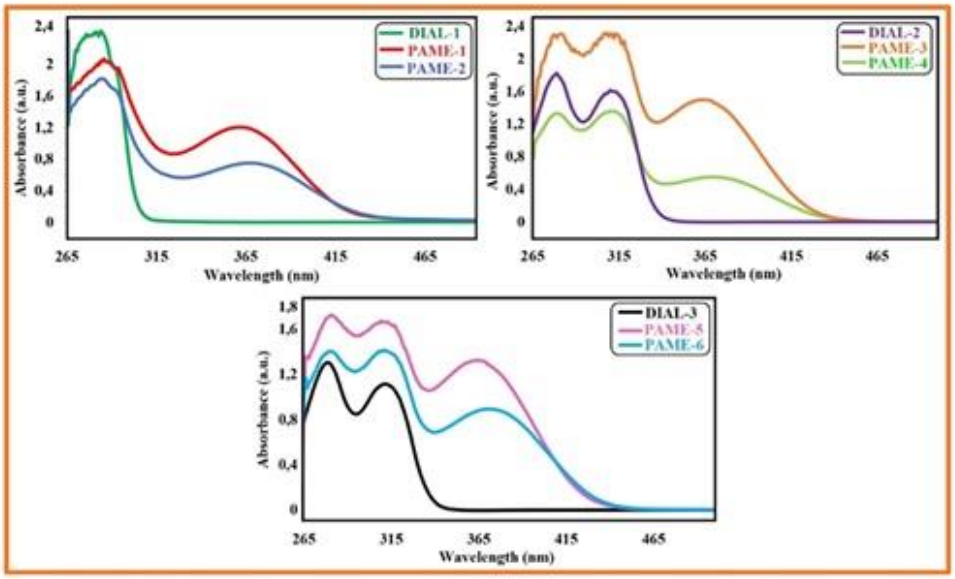


Fig. 4. UV–Vis absorption spectra of dialdehyde monomers and poly(azomethine-ether)s.

Table 2
UV–Vis analysis results of dialdehydes and poly(azomethine-ether)s.

Compounds	λ_{max} (nm)	λ_{onset} (nm)	Optical band gap (eV)
DIAL-1	278	310	4.00
DIAL-2	278, 310	342	3.63
DIAL-3	278, 312	343	3.62
PAME-1	286, 363	425	2.92
PAME-2	284, 370	430	2.88
PAME-3	280, 313, 365	434	2.86
PAME-4	278, 311, 372	436	2.84
PAME-5	280, 312, 366	435	2.85
PAME-6	280, 310, 375	442	2.80

energy band edges from UV–Vis absorption spectra using the following equation in the literature [31]. Table 2 exhibits a summary of the λ_{max}, λ_{onset}, and E_g values.

$$E_g = 1242/\lambda_{onset} \quad (1)$$

where λ_{onset}, refers to onset wavelength which can be determined by the intersection of two tangents electronic transition starts on the absorption edges of the UV–Vis spectra. The optical band gap values of dialdehyde monomers range between 3.62 and 4.00 eV whereas poly(azomethine-ether)s located between 2.80 and 2.92 eV were found and it would be associated with an organic semiconductor behavior [5]. This situation indicate that less energy is required to carry out the electron promotion [32]. These optical band gap values are similar to the optical band gap values of poly(azomethine-ether)s containing the 2,4-Bis(chloromethyl)-1,3,5-trimethylbenzene unit, which were previously synthesized by our group [33]. These poly(azomethine-ether)s present direct band gap values located in the blue/violet region of the visible light and these values open up the probabilities for next studies involved day-light optoelectronic devices [5]. It was determined that the sample with the lowest band gap value belongs to PAME-6. As this sample has ethoxy and methoxy groups as side group, it could increase conjugation induced by electron donating properties of these groups, which increases the electronic density, decreasing the energy difference between highest occupied molecular orbital and lowest unoccupied molecular orbital [34].

3.5. Photoluminescence (PL) spectra of synthesized compounds

The photoluminescence (PL) emission spectra of dialdehyde monomers and their poly(azomethine-ether) derivatives in DMF solution are shown in Figs. 5 and 6, respectively. The photoluminescence (PL) behavior of synthesized compounds was observed by exciting with light of different wavelengths corresponding to absorption maxima. Intensity and wavelength of investigated solutions photoluminescence have been dependent on the excitation wavelength [35]. DIAL-3 demonstrated the highest fluorescence intensity among dialdehyde monomers due to presence ethoxy and methoxy groups, which improve the electronic conjugation in the molecule [36]. The fluorescence emission intensities of poly(azomethine-ether)s are higher than those of dialdehyde compounds due to their polyconjugated structure. All the poly(azomethine-ether)s revealed photoluminescence properties and emitted from blue to green light in the range of 405–509 nm. Poly(azomethine-ether) compounds presented broad emission bands while dialdehyde monomers showed sharp emission bands in the blue domain. Recorded spectra have exhibited that almost all compounds the emission intensity changes when the excitation wavelength changes. The emission maximum of poly(azomethine-ether)s appeared in the range of 425–485 nm. Generally, changes in the excitation wavelength values did not affect the shape of the emission spectra but the emission intensities were diminished. This energy loss can be due to the excimer formation as demonstrated by the bathochromic effect and enlargement of the emission bands [37].

The Stoke's shift values calculated based on the highest emission intensities are shown in Table 3. The poly(azomethine-ether)s exhibit

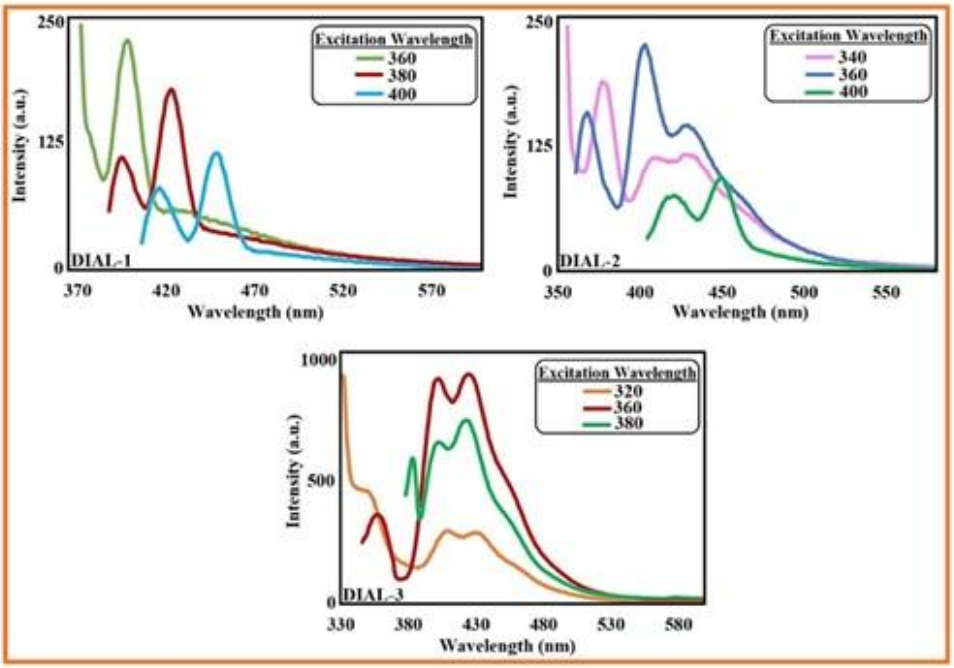


Fig. 5. Photoluminescence spectra of DIAL-1, DIAL-2 and DIAL-3 at different excitation wavelengths in DMF.

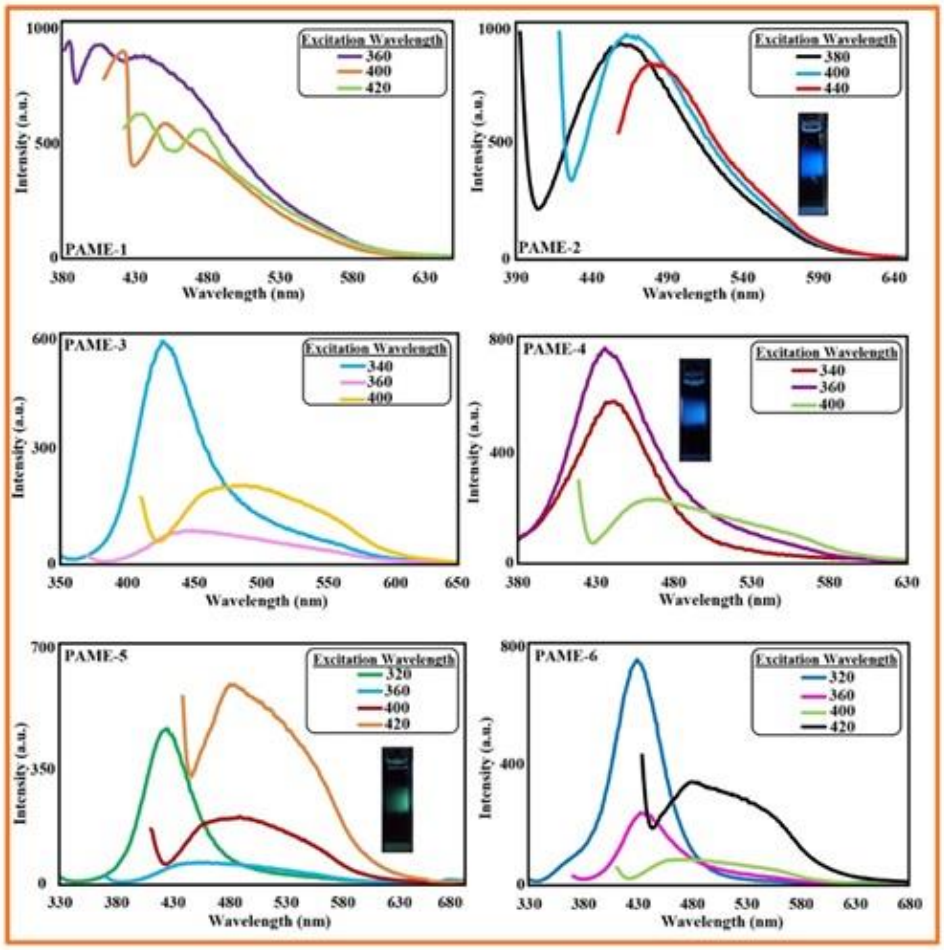


Fig. 6. Photoluminescence spectra of poly(azomethine-ether)s at different excitation wavelengths in DMF (excitation and emission slit widths: 5 nm in all measurements).

Table 3
Photoluminescence spectral data of poly(azomethine-ether)s.

Compounds	[a]λ_{ex} (nm)	[b]λ_{em} (nm)	[c]$\Delta\lambda_{ST}$ (nm)
PAME-1	360	440	80
PAME-2	400	470	70
PAME-3	340	425	85
PAME-4	360	435	75
PAME-5	420	485	65
PAME-6	320	430	110

[a] Maximum excitation wavelength.
[b] Maximum emission wavelength.
[c] Stoke's shift.

fluorescence with a high Stokes shift. They absorb at lower wavelengths and emit at higher wavelengths due to the presence in the mesogenic units of the methoxy groups and the different terminal polar substituents, which enhance electronic conjugation [36]. Stoke's shift value is crucial for a fluorescence sensor or probe as it ensures minimal background signals. Consequently, this enables the material to be

Table 4
Electrochemical parameters of poly(azomethine-ether)s.

Compounds	E_{ox} (V)	[a]HOMO (eV)	E_{red} (V)	[b]LUMO (eV)	[c]E_g (eV)
PAME-1	1.12	−5.51	−0.89	−3.5	2.01
			−1.53	−2.86	2.65
PAME-2	1.14	−5.53	−0.94	−3.45	2.08
			−1.50	−2.89	2.64
PAME-3	1.16	−5.55	−0.88	−3.51	2.04
			−1.52	−2.87	2.68
PAME-4	1.15	−5.54	−0.90	−3.49	2.05
			−1.41	−2.98	2.56
PAME-5	1.20	−5.59	−0.95	−3.44	2.15
			−1.37	−3.02	2.57
PAME-6	1.25	−5.64	−0.82	−3.57	2.07
			−1.48	−2.91	2.73

[a] Highest occupied molecular orbital.
[b] Lowest unoccupied molecular orbital.
[c] Electrochemical band gap.

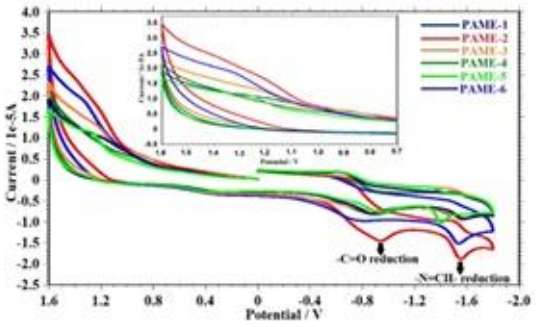


Fig. 7. Cyclic voltammograms of poly(azomethine-ether)s. Inset:oxidation scan of poly(azomethine-ether)s.

effectively utilized in the development of fluorescence sensors [38]. The Stoke's shifts of most commercial fluorescent dyes are relatively small, usually between 10 and 50 nm. For practical device implementation, larger Stokes shifts are advantageous since they improve the accuracy of fluorescence measurements [39].

3.6. Electrochemical properties

The redox properties of the synthesized poly(azomethine-ether)s were investigated by means of cyclic voltammetry (CV) technique. Cyclic voltammograms were obtained using a scan rate of 50 mV s^{-1}. The results of electrochemical studies of poly(azomethine-ether)s were summarized in Table 4. As it seen Fig. 7, In the cathodic region, all poly (azomethine-ether)s exhibited electrochemical activity, consistent with the electron deficient characteristics of the imine (-HC═N-) and terminal aldehyde (-HC═O) units, which act as electron acceptors. The reduction potential that ranges from −1.37 to −1.53 V is attributed to generation of radical anions at the electron-acceptor imine units. The second reduction peak, which appears at more negative potentials, can be attributed to the reduction of terminal aldehyde groups. A reduction peak was observed around at −1.00 V corresponding to the electron acceptance of the carbonyl group [40]. PAME-6, which has ethoxy and methoxy substituent groups, has a higher oxidation potential compared to other poly(azomethine-ether)s due to strongly electron-donating nature of these substituents by mesomeric effect (+M) [41]. The oxidation peaks observed range from 1.12 to 1.25 V can be attributed to the oxidation of free NH_2 group to form polaron structure (•+NH), and the oxidation of –NH group to form cation radical for poly (azomethine-ether)s [42]. The elevated HOMO energy levels (>-5.5 eV) classify all the synthesized poly(azomethine-ether)s as p-type semiconductors, making them promising donor materials for photovoltaic applications [43].

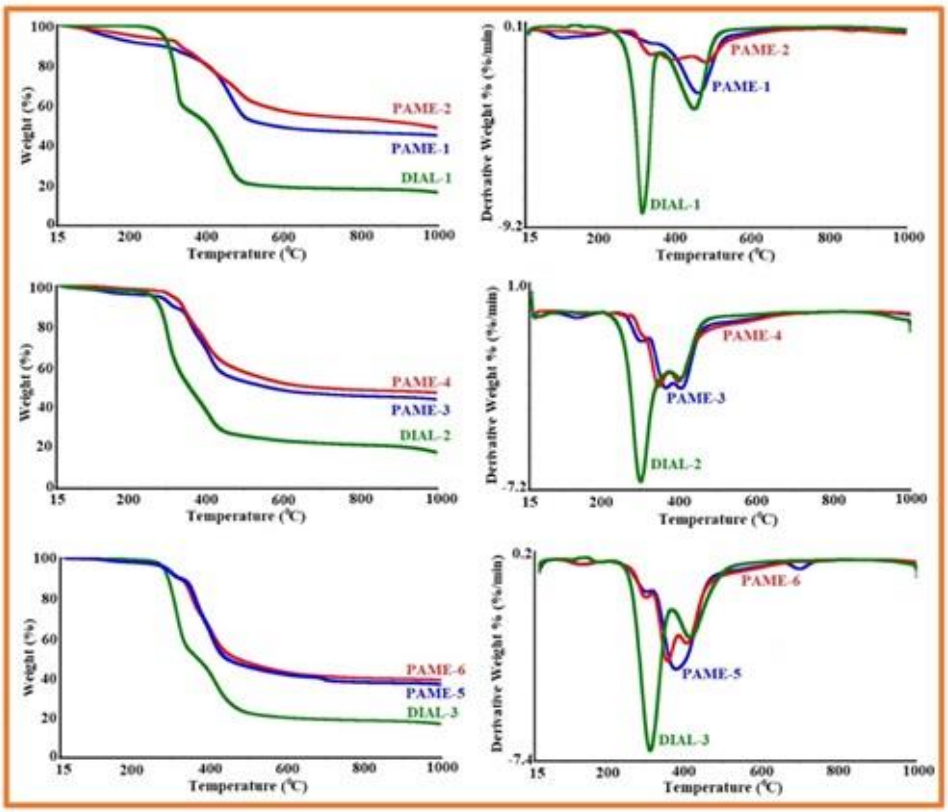


Fig. 8. TG and DTG curves of the synthesized dialdehyde monomers and their poly(azomethine-ether) derivatives.

Table 5
Thermal and DSC analysis data for dialdehydes and poly(azomethine-ether)s.

Compounds	[a]T_{on}	[b]T_{max}	[c]T_5	[d]T_{10}	[e]T_{20}	[f]T_{30}	[g]T_{50}	% char at 1000	DSC [h]Tg (°C)/[i]ΔCp (J g^{-1} °C^{-1})]	[j]LOI	[k]T_{HRI}
DIAL-1	293	317, 453	291	305	316	320	406	16.5	–/–	24.1	151
DIAL-2	273	302, 406	276	290	303	313	366	18.9	–/–	25.0	146
DIAL-3	284	313, 415	283	294	308	317	372	17.2	–/–	24.4	149
PAME-1	360	462	363	405	445	474	–	54.2	202/0.147	39.2	211
PAME-2	315	339, 396, 480, 489	340	379	429	505	–	54.8	198/0.029	39.4	215
PAME-3	282	304, 368, 407	315	352	379	412	812	48.1	225/0.033	36.7	183
PAME-4	312	350, 401	326	350	378	415	853	48.6	228/0.013	36.9	186
PAME-5	275	302, 377	300	345	367	393	484	39.7	161/0.020	33.4	174
PAME-6	283	301, 356, 407	305	342	364	397	510	41.9	180/0.039	34.2	177

[a] The onset temperature.
[b] Maximum weight loss temperature.
[c] 5% Weight loss.
[d] 10 % Weight loss.
[e] 20 % Weight loss.
[f] 30 % Weight loss.
[g] 50 % Weight loss.
[h] Glass transition temperature.
[i] Change of specific heat during glass transition.
[j] Limiting oxygen index.
[k] Heat-resistance index.

3.7. Thermal properties

TGA analysis was performed on the synthesized dialdehyde monomers and their poly(azomethine-ether) derivatives to evaluate their thermal stability. Fig. 8 presents the TG and DTG curves for dialdehydes and poly(azomethine-ether)s, while Table 5 summarizes the experimental data and those calculated from them. The initial decomposition temperatures for dialdehyde monomers range between 284 and 293 °C, while the residue amounts at 1000 °C are between 16 and 19 %. According to DTG curves, thermal degradations of DIAL-1, DIAL-2 and DIAL-3 occurred in two step and the maximum decomposition temperatures (T_{max}) of this degradations were detected as 317–453 °C, 302–406 °C and 313–415 °C, respectively.

All the poly(azomethine-ether)s exhibited very similar thermogravimetric profiles, with the onset of decomposition occurring between 275 and 360 °C, and 20 % weight loss observed at temperatures above 364 °C. The anticipated decomposition process for this type of poly (azomethine-ether)s involves pyrolytic oxidation of –HC═N- bonds, the breaking of multiple bonds, and the formation of char as a final product [44].

Poly(azomethine-ether)s synthesized from DIAL-1 (PAME-1 and PAME-2) exhibited the highest thermal stability upon initial heating, with decomposition temperatures of 360 °C and 315 °C, respectively. In contrast, poly(azomethine-ether)s derived from DIAL-3 (PAME-5 and PAME-6), which contain $–OC_2H_5$ and $–OCH_3$ side groups, demonstrated the lowest thermal stability. The temperatures for maximum weight loss (T_{max}) for poly(azomethine-ether)s lies between range 301 °C and 460 °C. The residual weight of poly(azomethine-ether)s at 1000 °C decreased from 54.8 % to 39.7 %. This reduction in char formation is due to the lower thermal resistance of the ethoxy and methoxy side groups [45].

The limiting oxygen index (LOI) is a key indicator for assessing whether a material is flammable in air [46]. Van Krevelen identified a linear connection for the limiting oxygen index (LOI) in halogen-free polymers [47]. The flame retardant properties of the polymeric materials were determined from the TGA curves using the Van Krevelen method, based on the percentage of char remaining at 1000 °C [48].

$$LOI = 17.5 + 0.4\,(s) \quad (2)$$

where s is the amount of char yield. Van Krevelen's theory suggests that a rise in char formation leads to a decrease in the flammability of materials. By increasing the formation of char, it is possible to limit the generation of combustible carbon gases, which in turn reduces the exothermicity of pyrolysis reactions and lowers the thermal conductivity of the surfaces of burning materials [49]. The LOI values of the polymer must exceed the threshold of 26 to exhibit self-extinguishing properties [50]. The LOI values ranging from 34.2 to 39.4 were significantly higher than the normal oxygen content in air (21 %), indicating the flame retardancy and fire-resistant properties of the synthesized poly(azomethine)s [51]. This property is ascribed to the presence aromatic moities [52]. The LOI values for several polymers are provided in Table 6 [53]. The results are in agreement with the studies reported in the literature on poly(azomethine)s [38,50].

Table 6
LOI values for various polymers.

Polymer	LOI
Poly(butylene terephthalate)	18
Vinyl ester	22
Epoxy (*)	25
Nylon 6,6	26
Poly(vinyl chlorid)	29
Polysulfone	30
Acrylonitrile butadiene-styrene	32
Poly(ether sulfone)	35
Poly(amide-imide) (*)	46

(*) Generic polymeric material.

Equation (3) presents the heat-resistance index (T_{HRI}), an evaluation of a material's ability to resist heat flow [54].

$$T_{HRI} = 0.49 \times [\, T_5 + 0.6 \times (T_{30} - T_5)\,] \quad (3)$$

where T_5 and T_{30} denote the temperatures corresponding to 5 % and 30 % weight loss, respectively. T_{HRI} values of the poly(azomethine-ether)s were calculated between 183 °C and 215 °C.

The results showed that the development of poly(azomethine) structures in DIAL-1, DIAL-2, and DIAL-3 improved the thermal stability of the poly(azomethine) polymers, with the enhanced thermal stability being influenced by the nature of both the aldehyde structures and the diamines, specifically *o*-toluidine and *o*-dianisidine, which contribute to the rigidity and conjugation within the polymer matrix [55]. The improved thermal stability can be attributed to the rigidity of the monomers and the effective stacking of aromatic groups within the poly (azomethine-ether) chains [8]. These thermal data suggest that the poly (azomethine-ether)s exhibit high thermal stability, making them suitable for practical processing and potential applications in devices [32].

According to DSC curves as shown in Fig. 9 the glass transition

X

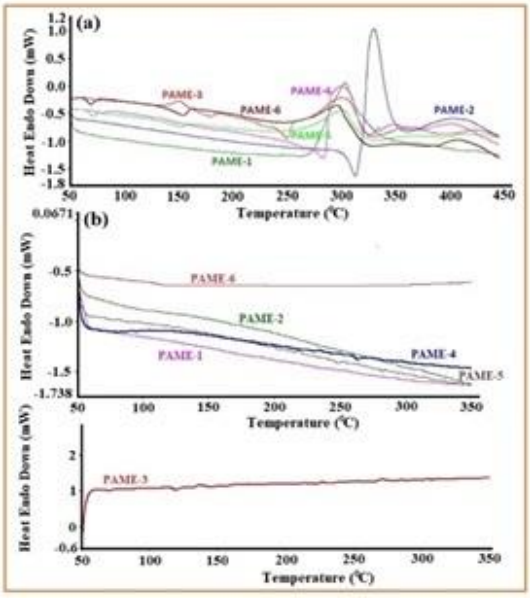


Fig. 9. DSC curves (a) first heating and (b) second heating of poly(azomethine-ether)s.

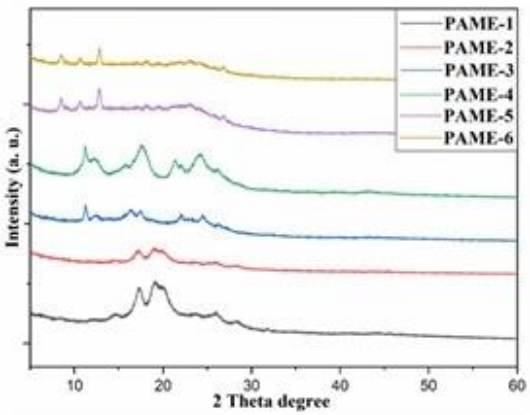


Fig. 10. X-ray diffractograms of poly(azomethine-ether)s.

temperature (T_g) and the change of specific heat (ΔCp) values for poly (azomethine-ether)s were calculated from second heating in the range 161–228 °C and 0.020–0.147 J g^{-1} $°C^{-1}$, respectively (see Table 5). According to the DSC first heating thermograms, an exothermic peak was observed at 304 °C for PAME-1, while an endothermic peak at 314 °C and an exothermic peak at 331 °C were observed for PAME-2. For the PAME-3 compound, an endothermic peak was observed at 251 °C, while exothermic peaks were observed at 303 °C, 362 °C, and 426 °C. In the case of the PAME-4 compound, an endothermic peak was observed at 284 °C, and exothermic peaks were observed at 300 °C, 348 °C, and 404 °C. In the PAME-5 compound, an exothermic peak was observed at 302 °C and an endothermic peak at 397 °C, while similarly, in the PAME-6 compound, an exothermic peak was observed at 298 °C and an endothermic peak at 390 °C. The second heating shows no phase transitions in poly(azomethine-ether)s because they exhibit only the glassy phase. The glassy morphology of these poly(azomethine-ether)s is due to the presence of ethoxy and methoxy groups, along with ether linkages in the polymer backbone, which hinder the formation of crystalline structures [56].

3.8. X-ray diffraction analysis

The crystallinity of synthesized poly(azomethine-ether)s was examined by wide angle X-ray diffraction technique and the respective curves were shown in Fig. 10. The X-ray diffraction patterns give several peaks in the range of $2\theta = 11.23–28.41^{0}$. Irrespective of dialdehyde monomers used all the poly(azomethine-ether)s exhibited a semicrystallinity pattern in wide angle X-ray diffraction analysis. The symmetry of the polymeric macro chain is responsible for semicrystallinity of the polymer. This could be attributed to the presence of kinky –HC═N- and flexible ether linkages, which may reduce the overall chain packing and interactions, enhance chain flexibility, and lead to looser chain packing. As a result, this induces semicrystallinity in poly(azomethine-ether)s and prevents the formation of a fully crystalline morphology [57].

3.9. SEM analysis

The morphological characteristics of the obtained poly(azomethine-ether)s were inspected using the field emission scanning electron microscope (FE-SEM) technique. According to FE-SEM images of PAME-1 and PAME-3 shown in Fig. 11, both samples are relatively similar to each other, have a porous surface in the magnified images, and the pores are more abundant in the PAME-3. PAME-2 shows have a rough, porous, and rugged structure. The morphologies of PAME-4, PAME-5, and PAME-6 were observed to be generally similar to each other, consisting of adhered spherical-oval particles with different sizes. The semicrystallinity of poly(azomethine-ether)s due to the compact packing of globules, which has several uses [58]. The EDX spectrum and elemental mapping images derived from the FE-SEM image of the dried and powdered PAME-6 are shown in Fig. 12(a) and (b). As seen spectrum PAME-6 contains approximately 90.7 % C, 6.1 % O and 3.2 % N elements. Based on the elemental mappings shown in Fig. 12 (b), the elements appear to be uniformly distributed throughout the poly (azomethine-ether).

4. Conclusion

The primary aim of the study was to develop modified poly (azomethine-ether)s with improved optical and thermal properties. All poly(azomethine-ether)s containing ether linkage were obtained through the polycondensation reaction of aromatic diamine compounds with various aromatic dialdehyde monomers substituted with ethoxy and methoxy groups. The structure and characterizations of each poly (azomethine-ether) were determined through various techniques, including ^{1}H NMR and ^{13}C NMR, FT-IR, UV–Vis and TG–DTA, DSC, SEM, PL measurements.

Their semicrystalline nature was demonstrated by wide-angle X-ray diffraction, while thermal analysis revealed that all poly(azomethine-ether)s exhibit good thermal resistance. The LOI results of the synthesized poly(azomethine-ether)s, which exhibit values above 26, indicate that these polymers possess good thermal stability and can function as flame-retardant materials. LOI values were found to be high due to the presence of aromatic units in the main chain of poly(azomethine-ether)s. The compounds PAME-1 and PAME-2, derived from DIAL-1, exhibit the highest LOI and T_{HRI} values, while the compounds PAME-5 and PAME-6, derived from DIAL-3, have relatively lower values due to the presence of thermally weak ethoxy and methoxy groups originating from dialdehyde and diamine monomers.

The blue and green light-emitting poly(azomethine-ether)s can be

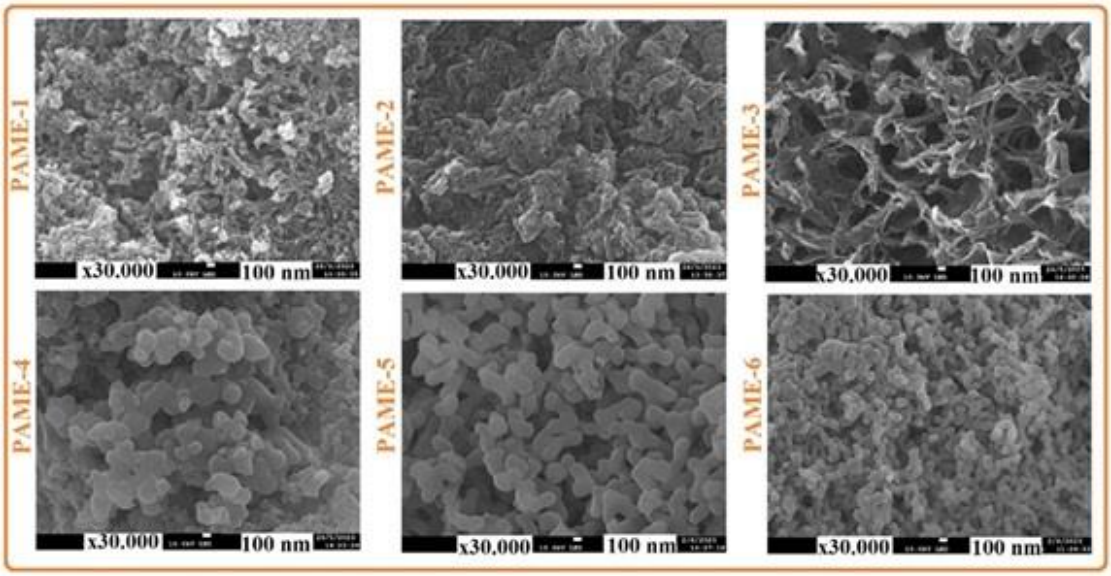


Fig. 11. FE-SEM images of poly(azomethine-ether)s.

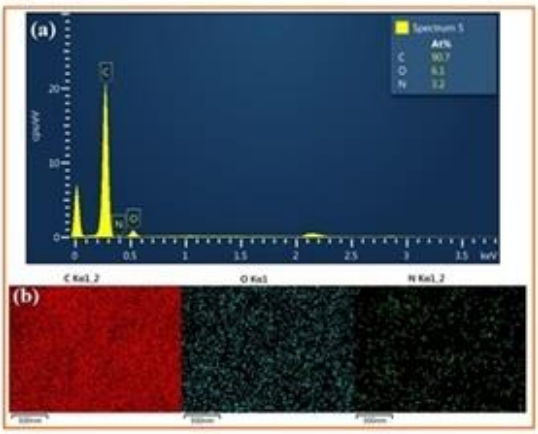


Fig. 12. EDX spectrum (a) and elemental mapping (b) of PAME-6.

structurally designed for use in optoelectronic applications. The poly(azomethine-ether)s exhibited lower reduced band gaps and good emission characteristics, making them suitable for use in the development of fluorescent sensor materials. The optical band gaps of the poly(azomethine-ether)s were calculated to range from 2.80 to 2.92 eV. Among the poly(azomethine-ether)s, the PAME-6 compound derived from DIAL-3 and *o*-dianisidine has the lowest band gap value. The electron-donating ethoxy and methoxy substituents enhanced conjugation, increased electronic density, and reduced the HOMO-LUMO energy gap. The synthesized poly(azomethine-ether)s, with elevated HOMO energy levels (>-5.5 eV), are categorized as p-type semiconductors, highlighting their potential as donor materials in photovoltaic applications. Effective charge transfer in such systems depends on the HOMO-LUMO alignment between donor and acceptor. These findings underscore the potential of poly(azomethine-ether)s for use in optoelectronic devices, including photovoltaic systems and fluorescent sensors.

The results of this study lay a strong foundation for the development of advanced materials with tailored optical, thermal, and electronic properties. Further investigations could focus on optimizing the structural design of poly(azomethine-ether)s by incorporating additional functional groups to fine-tune their electronic properties for specific optoelectronic applications. Additionally, the integration of these polymers into device architectures, such as organic light-emitting diodes (OLEDs), photovoltaic cells, and fluorescent sensors, represents a promising avenue for future research. Exploring their compatibility with various acceptor materials and studying their performance in real-world photovoltaic or sensing systems could significantly enhance their practical utility. Moreover, their inherent flame-retardant properties suggest potential applications in fire-resistant coatings and materials. These advancements could contribute to the development of multifunctional polymer-based systems that meet the demands of emerging technologies in energy and electronics.

CRediT authorship contribution statement

Ruhiye Nilay Tezel: Writing – review & editing, Writing – original draft, Validation, Software, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **İsmet Kaya:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Supervision, Resources, Methodology, Formal analysis, Data curation, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

The data that support the findings of this study are available from the

corresponding author upon reasonable request.

References

[1] P.A. Sobarzo, A.P. Mariman, C.O. Sánchez, R.A. Hauyon, F.E. Rodríguez-González, J. Medina, I.A. Jessop, G. Recabarren-Gajardo, A. Tundidor-Camba, C.A. Terraza, Comparison between poly(azomethine)s and poly(p-phenylvinylene)s containing a di-R-diphenylsilane (R = methyl or phenyl) moiety. Optical, electronic and thermal properties, Eur. Polym. J. 159 (2021) 110714.

[2] W.B. Han, G.-J. Kun, T.-M. Jang, S.-W. Hwang, Materials, devices, and applications for wearable and implantable electronics, ACS Appl. Electron. Mater. 3 (2021) 485–503.

[3] P.A. Sobarzo, I.A. Jessop, A.P. Mariman, A.F. González, C. Saldías, E. Schott, X. Zarate, R.A. Hauyon, G. Recabarren-Gajardo, C.M. González-Henríquez, A. Tundidor-Camba, C.A. Terraza, New thiophene-based poly(azomethine)s bearing tetraphenylsilane moieties along their backbone. Optical, electronic, thermal properties and theoretical calculations, Eur. Polym. J. 130 (2020) 109658.

[4] A. Domokos, S.D. Arenow, T. Tang, N.E. Shevchenko, D.J. Tantillo, A.S. Dudnik, Synthesis and optoelectronic properties of new methoxy-substituted diketopyrrolopyrrole polymer, ACS Omega 4 (2019) 9427–9433.

[5] A. Tundidor-Camba, C.M. Gonzalez-Henriquez, M.A. Sarabia-Vallejos, L.H. Tagle, P.A. Sobarzo, A. Gonzalez, R.A. Hauyon, A.P. Mariman, C.A. Terraza, Diphenylsilane-containing linear and rigid whole aromatic poly(azomethine)s. Structural and physical characterization, Polymer 150 (2018) 232–243.

[6] N. Nozaki, A. Uva, H. Matsumoto, H. Tran, M. Ashizawa, Thienoisoindigo-based recyclable conjugated polymers for organic electronics, RSC Appl. Polym. 2 (2024) 163–171.

[7] Y.C. Choi, M.S. Kim, K.M. Ryu, S.H. Lee, Y.G. Jeong, Synthesis and characterization of aromatic poly(azomethine ether)s with different meta- and para-phenylene linkage contents, Fibers Polym. 21 (2) (2020) 238–244.

[8] A. Hafeez, Z. Akhter, J.F. Gallagher, H.M. Siddiqui, Liquid phase synthesis of aromatic poly(azomethine)s, their physicochemical properties, and measurement of ex situ electrical conductivity of pelletized powdered samples, Des. Monomers Polym. 20 (1) (2017) 74–88.

[9] A. Iwan, D. Sek, Processible polyazomethines and polyketanils: from aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications, Prog. Polym. Sci. 101 (2006) 1228–1233.

[10] B. Jarząbek, B. Kaczmarczyk, J. Jurusik, M. Sikcy, J. Weszka, Optical properties of thin films of polyazomethine with flexible side chains, J. Non-Cryst. Solids 375 (2013) 13–18.

[11] H.E.H. Meijer, L.E. Govaert, Mechanical performance of polymer systems: the relation between structure and properties, Prog. Polym. Sci. 30 (2005) 915–938.

[12] S. Tamai, A. Yamaguthi, M. Ohta, Melt processible polyimides and their chemical structures, Polymer (Guildf). 37 (1996) 3683–3692.

[13] L.D.W. Djoumkep, H. Tan, L. Zhuo, A.P. Tchameni, L. Zhao, B. Xie, Investigating the structure-to-property of thermo-thickening polymers capped by different structural side chains, React. Funct. Polym. 186 (2023) 105502.

[14] P.A. Sobarzo, A. Gonzáles, I.A. Jessop, R.A. Hauyon, J. Medina, L.E. García, X. Zarate, C. Gonzáles- Henríquez, E. Schott, A. Tundidor-Camba, C.A. Terraza, Tetraphenylsilane-based oligo(azomethine)s containing 3,4-ethylenedioxy thiophene units along their backbone: optical, electronic, thermal properties and computational simulations, Eur. Polym. J. 181 (2022) 111712.

[15] N.Y. Baran, Generation and characterization of palladium nanocatalyst anchored on a novel polyazomethine support: application in highly efficient and quick catalytic reduction of environmental contaminant nitroarenes, J. Mol. Struct. 1220 (2020) 128697.

[16] A.S. Birajdar, S.G. Pawar, A.A. Ghanwat, V.P. Ubale, Supercapacitive investigation of polyazomethine incorporating electron-withdrawing Nitro Group: room temperature synthesis, J. Mol. Struct. 1317 (2024) 139088.

[17] S. Çulhaoğlu, İ. Kaya, Synthesis, characterization, thermal and band gap values of poly(azomethine-ether)s containing aromatic and aliphatic group, J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem. 57 (12) (2020) 876–887.

[18] S.-J. Sun, T.-C. Chang, C.-H. Li, Studies on thermotropic liquid crystalline polycarbonates-I. Synthesis and properties of thermotropic liquid crystalline poly (azomethine-carbonate)s, Eur. Polym. J. 29 (7) (1993) 951–955.

[19] C.-H. Li, T.-C. Chang, Thermotropic liquid crystalline polymer. 111. Synthesis and properties of poly (amide-Azomethine-Ester), J. Polym. Sci. Polym. Chem. 29 (1991) 361–367.

[20] H. Tanaka, Y. Shibahara, T. Sato, T. Ota, Preparation and thermal behavior of spin polymers and their precursors based on azomethine mesogens, Eur. Polym. J. 29 (1993) 1525–1530.

[21] L. Maria, V. Cozan, M. Bruma, Comparative study of new thermotropic polyazomethines, Polym. Adv. Technol. 17 (2006) 664–672.

[22] K.I. Aly, R.A. Ahmed, Liquid crystalline polymers V. Thermotropic liquid crystalline poly(azomethine-ether)s containing a cycloalkanone moiety in the polymer backbone, Liq. Cryst. 27 (4) (2000) 451–458.

[23] K.I. Aly, A.A. Khalaf, I.A. Alkskas, Liquid crystalline polymers VII. Thermotropic liquid crystalline poly(azomethine-ether)s containing dibenzylidene derivatives in the main chain, Eur. Polym. J. 39 (2003) 1035–1044.

[24] N.S. Al-Maaikel, K.A. Aly, Liquid crystalline polymers XIII main chain thermotropic co-poly(arylidene-ether)s containing 4-tertiary-butyl-cyclohexanone moiety linked with polymethylene spacers, Open. J. Org. Polym. Mater. 3 (2013) 19–26.

[25] İ. Kaya, B. Akyüz, Ş. Özel, Synthesis, characterization, photophysical and surface properties of poly(amino naphthalene) and its poly(azomethine) compound, J. Appl. Polym. Sci. 140 (2023) 54021.

[26] F. Qureshi, S.Q. Memon, M.Y. Khuhawar, T.M. Jahangir, A.H. Channar, Synthesis and application of fluorescent and thermally stable polyazomethine as adsorbent in the remediation of Ni (II), Cu (II) and Co (II) from wastewater systems, J. Polym. Res. 28 (2021) 259.

[27] N. Khalid, A. Bibi, K. Akhtar, K. Mustafa, M. Khan, N. Saeed, New blue light emissive poly(azomethine)s containing bromo-triphenyl units: synthesis and photophysics, Polym.-Plast. Technol. Mater. 58 (4) (2019) 419–426.

[28] F. Qureshi, M.Y. Khuhawar, T.M. Jahangir, Synthesis and characterization of new photoresponsive, *ortho* and *para* oriented azomethine polymers, Acta Chim. Slov. 65 (2018) 718–729.

[29] G.R. Ashour, S.A. Alqarni, Y.O. Al-Ghamdi, W.A. El-Fattah, A.M. Alosaimi, M. A. Hussein, Biologically active sulfur-containing polyamides as promising anticancer materials, Des. Monomers Polym. 26 (1) (2023) 150–162.

[30] F. Qureshi, M.Y. Khuhawar, T.M. Jahangir, A.H. Channar, Synthesis and characterization of new thermally stable, antimicrobial and red-light-emitting poly (azomethine-ester)s, Polym. Bull. 78 (2021) 5055–5074.

[31] K. Colladet, M. Nicolas, L. Goris, L. Lutsen, D. Vanderzande, Low-band gap polymers for photovoltaic applications, Thin Solid Films 451 (2004) 7–11.

[32] E. Perju, L. Marin, Mesomorphic behavior of symmetric azomethine dimers containing different chromophore groups, Molecules 26 (2021) 2183.

[33] İ. Kaya, A. Avcı, F. Kolcu, S. Çulhaoğlu, Synthesis, characterization, optical, and electrochemical properties of thermal stable novel poly(azomethine-ether)s, Des. Monomers Polym. 17 (5) (2014) 481–490.

[34] V. Cozan, M. Iliime, I. Sava, S. Rosnikov, Synthesis and thermotropic properties of polyazomethines-containing side chain azobenzene moieties, High Perform. Polym. 27 (5) (2015) 661–668.

[35] P. Nitschke, B. Jarząbek, M. Vasylieva, D. Hanlon, J.G. Malecki, M. Musiol, H. Janeczek, P. Chaber, Influence of chemical structure on thermal, optical and electrochemical properties of conjugated azomethines, Synth. Met. 273 (2021) 116689.

[36] E. Perju, V. Cozan, D. Timpu, M. Bruma, The influence of methoxy side groups and halogen nature on the mesomorphic and optical properties of symmetrical azomethines, Liq. Cryst. 44 (5) (2017) 798–808.

[37] A. Hafeez, Z. Akhter, J.F. Gallagher, N.A. Khan, A. Gul, F.U. Shah, Synthesis, crystal structures, and spectroscopic characterization of bis-aldehyde monomers and their electrically conductive pristine polyazomethines, Polymer 11 (2019) 1498.

[38] S. Dineshkumar, A. Muthusamy, P. Chitra, S. Anand, Synthesis, characterization, optical and electrical properties of thermally stable polyazomethines derived from 4,4′-oxydianiline, J Adhes Sci Technol 29 (23) (2015) 2605–2621.

[39] W. Kiratitanavit, F.F. Bruno, J. Kumar, R. Nagarajan, Facile enzymatic preparation of fluorescent conjugated polymers of phenols and their application in sensing, J. Appl. Polym. Sci. (2018).

[40] A.-E. Bejan, M.-D. Damaceanu, Acid-responsive behavior promoted by imine units in novel triphenylamine-based oligomers functionalized with chromophoric moieties, J. Photochem. Photobiol., A 378 (2019) 24–37.

[41] E. David, K. Mishra, K. Thirumoorthy, N. Palanisami, Aggregation induced emission (AIE)-active N-arylated ferrocenyl pyrazole-based push–pull chromophores: structural, photophysical, theoretical and effect of substitution on second-order non-linear optical properties, Appl. Organomet. Chem. 35 (2021) 1–16.

[42] İ. Kaya, F. Kolcu, G. Demiral, H. Ergül, E. Kılıç, Synthesis and characterization of imine polymers of aromatic aldehydes with 4-amino-2-methylquinoline via oxidative polycondensation, Des. Monomers Polym. 18 (1) (2015) 89–104.

[43] P. Nitschke, B. Jarząbek, M.-D. Damaceanu, A.-E. Bejan, P. Chaber, Spectroscopic and electrochemical properties of thiophene-phenylene based Shiff-bases with alkoxy side groups, towards photovoltaic application, Spectrochim. Acta: Mol Biomol Spectrosc. 248 (2021) 119242.

[44] K.I. Aly, M.A. Abbady, S.A. Mahgoub, M.A. Hussein, Liquid crystalline polymers IX Main chain thermotropic poly(azomethine-ether)s containing thiazole moiety linked with polymethylene spacers, Express Polym. Lett. 1 (4) (2007) 197–207.

[45] G.T. Park, J.-H. Chang, R. Lim, Thermotropic liquid crystalline polymers with various alkoxy side groups: thermal properties and molecular dynamics, Polym 11 (992) (2019) 2–15.

[46] S. Liu, X. Zhang, M. Bu, C. Lei, Properties tailoring of biobased epoxy resins by regulating the degree of polymerization of oligomers, Eur. Polym. J. 173 (2022) 111253.

[47] D. Sengottuvelu, M. Athianna, A. Siddeswaran, High temperature stable conjugated polyazomethines containing naphthalene moiety: synthesis, characterization, optical, electrical and thermal properties, Spectrochim. Acta: Mol Biomol Spectrosc 246 (2021) 118989.

[48] D.W.V. Krevelen, Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials, Polymer 16 (1975) 615–620.

[49] İ. Kaya, S. Koça, H. Karaer Yağmur, The green synthesis of oligo(azomethine)s based on p-anisidine and o-anisidine: reaction conditions, electrochemical and thermal properties, J. Macromol Sci.Chem. A. 59 (12) (2022) 849–862.

[50] Y.S. Patil, J.N. Mahindrakar, P.H. Salunke, V.P. Ubale, A.A. Ghanwat, Synthesis, characterization, and electrical and thermal stability of semiconducting p-conjugated polyazomethines containing a tetraphenylthinphene-oxazole unit, J. Electron. Mater. 48 (12) (2019) 8067–8075.

[51] N. Khalid, S. Shumail, H.M. Siddiqi, R. Qureshi, Z. Ashraf, Triphenylamine based redox-active, fluorescent polyamides: synthesis and photophysics, J. Polym. Res. 27 (51) (2020) 1–9.

[52] S.S. Altanaweh, J.B. Max, F.H. Schacher, T.S. Abuhoteh, Synthesis, characterization, thermodynamics and thermal degradation kinetics of imine-linked polymers, J. Polym. Res. 27 (349) (2020) 1–15.

[53] D.A.V. Watson, D.A. Schiraldi, Biomolecules as flame retardant additives for polymers: a review, Polymers 12 (849) (2020) 1–31.
[54] I. Kaya, E. Dinçer, H. Kanaer Yağmur, Benzothiazole-based poly(phenoxy-imine)s containing ethoxy and methoxy units: synthesis, thermal and optical properties, Iran. Polym. J. (Engl. Ed.) 34 (2024) 247–258.
[55] I. Kaya, F. Kolcu, G.T. Acıcı, E. Çölekoğlu, Poly(azomethine)s anchored by cresol and pyrrole units: synthesis, characterization and spectroscopy studies, Macromol. Res. 27 (2) (2019) 164–174.
[56] S.S. Ankushrao, Y.S. Patil, V.P. Ubale, N.N. Maldar, A.A. Ghanwat, Synthesis and characterization of thermally stable poly(ether-azomethine)s derived from 1,1-bis [4-(4- benzaldehyde oxy)-3-methyl phenyl] cyclopentane, J. Macromol. Sci. 54 (6) (2017) 411–417.
[57] R. Iqbal, M.K. Khosa, M.A. Jamala, S. Ilyas, M.T. Hussain, M. Hamid, Synthesis and characterization of new soluble thermally stable poly(azomethine-ether imide)s: discerning the possibility for high temperature applications, Polym. Adv. Technol. 27 (2016) 221–227.
[58] M.M. Sayed, I.S.A. El-Hamid, H.B. El-Bery, M. Farrag, A.K. Abdelhakiem, K.I. Aly, Synthesis, characterization and application of high adsorption performance of novel 1,4-polyketone, Sci. Rep. 12 (2022) 16317.

EK 2

Synthesis, characterization, optical and electrochemical properties of poly(azomethine)s containing aliphatic chain and biphenylsulfonic acid unit

Ruhiye Nilay Tezel[1,2*], İsmet Kaya[1]

[1]*Çanakkale Onsekiz Mart University , Department of Chemistry, Çanakkale, 17020 TURKEY*

[2]*Çanakkale Onsekiz Mart University, Lapseki Vocational School, Department of Chemistry and Chemical Processing Technologies, Çanakkale, 17800 TURKEY*

***Corresponding E-mail:**

Conjugated oligomers and polymers are used as viable alternatives to conventional inorganic-based compounds in various optoelectronic or electronic devices due to their excellent optoelectronic behavior, light-weight, large area processing, flexibility and low fabrication cost. POly(azomethine)s (also called poly(imine)s or polymeric Schiff bases) are among the large variety of conjugated compounds of increasing interest with great potential for optoelectronic and photonic applications. They exhibit high thermal stability, optical and semiconducting properties, liquid crystalline potential, complexation capability or biological activity, which enabled their use in light emitting diodes, solar cells, catalysts or detectors. In the current work, we describe the synthesis of three poly(azomethine) compounds. Structural characterizations of the synthesized poly(azomethine)s were performed by NMR and FT-IR techniques and they were also characterized with UV-Vis, CV, TG-DTA, fluorescence measurements. According to obtained results, the structure–property relationships of these compounds were investigated.

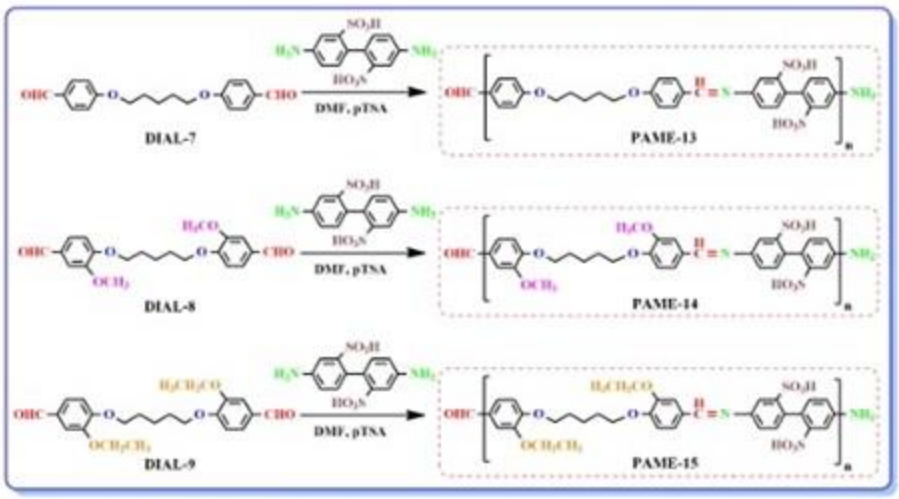


Fig.1. Synthesis and structures of poly(azomethine)s.