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

FENOLİK GRUP İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE TERMAL ÖZELLİKLERİ

Sebra ÇÖPÜR
Kimya Anabilim Dalı
Tezin Sunulduğu Tarih: **23/01/2013**

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

SEBRA ÇÖPÜR tarafından **PROF. DR. İSMET KAYA** yönetiminde hazırlanan **FENOLİK GRUP İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE TERMAL ÖZELLİKLERİ'** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir yüksek lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

_____

Danışman

Doç. Dr. Osman DAYAN

_____

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM

_____

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 23/ 01/ 2013

_____

Prof. Dr. İsmet KAYA

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Hazırlanan bu Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyon tarafından 2012/042 nolu proje olarak desteklenmiştir.

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Sebra ÇÖPÜR

TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasını bana öneren, çalışmalarımda engin bilgilerini ve deneyimlerini esirgemeyen, çalışkanlığı ve başarısıyla her zaman en önde olan, bilim insanı, saygıdeğer hocam, danışmanım Prof. Dr. İsmet KAYA'ya sonsuz şükranlarımı ve teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca hem lisans, hem yüksek lisans hayatım boyunca hep yanımda olan ve tecrübeleriyle bana yardım eden saygıdeğer hocam Yrd. Doç. Dr. Mehmet YILDIRIM'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım boyunca hayat tecrübesiyle bize yol gösteren, hem başarılı bir akademisyen hem de iyi bir anne olarak birçok bayana örnek olabilecek tecrübelere sahip ve güler yüzlülüğüyle içimizi ısıtan sevgili hocam Uzm. Dr. Dilek BAHÇECİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca deneylerimde ve çalışmalarım boyunca bana destek olan Dr. Aysel AYDIN ve her konuda destekçim, manevi ablam doktora öğrencisi Kevser TEMİZKAN'a ve hem lisans hem yüksek lisan hayatım boyunca hep yanımda olan manevi kardeşlerim, yüksek lisans öğrencileri Tolgahan PÜSKÜL ve Fatih ARICAN'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Bütün eğitim-öğretim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle yanımda olan ve birçok kez hayat tecrübeleriyle bana yol gösteren varlıklarıyla gurur duyduğum sevgili ablalarım Tuğba BAŞER ve Nuray ÇAMUR'a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Yaşama amaçlarım, ilk eğitmenlerim, fedakarlıklarıyla her zaman göz yaşartan biricik anneciğim Mahbube ÇÖPÜR, saygıdeğer babam Hulusi ÇÖPÜR ve tüm aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

SEBRA ÇÖPÜR

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simge	Açıklama
DEACIM	5-(dietilamin)-2-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometil)fenol
PDEACIM	Poli-5-(dietilamin)-2-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometil)fenol
CIMMB	4-(3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,2-diol
PCIMMB	Poli-4-(3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,2-diol
CIMOB	4-(3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,3-diol
PCIMOB	Poli-4-(3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,3-diol
ATR	(Attenuated Total Reflectance) Azalan Tam Yansıma
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi
^{1}H-NMR	Nükleer Magnetik Rezonans
^{13}C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans
TGA	Termogravimetrik Analiz
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
E_g	Optik Bant Boşluğu
E'_g	Elektrokimyasal Bant Boşluğu
HOMO	(Highest Occupied Molecular Orbital) En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
LUMO	(Lowest Unoccupied Molecular Orbital) En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali

ÖZET

FENOLİK GRUP İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE TERMAL ÖZELLİKLERİ

Sebra ÇÖPÜR
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA
23.01.2013, 64

3-amino-9-etilkarbazol bileşiği ile çeşitli aromatik aldehitlerin (4-dietilaminosalisilaldehit, 3,4-dihidroksibenzaldehit ve 2,4-dihidroksibenzaldehit) kondenzasyon reaksiyonlarından Schiff bazları sentezlendi. Bu Schiff bazlarından, oksidatif polikondenzasyon ile Schiff bazı polimerleri sentezlendi. Yükseltgen olarak sodyum hipoklorit (NaOCl) ve hava kullanıldı. Polimerleşme tepkimeleri 40-90 °C arasında belirlendi. Sentezlenmiş tüm Schiff bazları ve polimerlerinin çözünürlük testleri; aseton, THF, kloroform, asetonitril, etanol, etil asetat, DMF, DMA ve DMSO'da gerçekleştirildi. Tüm bileşiklerin yapıları FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumlarıyla aydınlatıldı. İlaveten, Schiff bazları ve polimerlerinin termal özellikleri TG-DTA tekniği ile belirlendi. Elde edilen bileşiklerin fotolüminesans (PL) özellikleri DMF'deki çözeltilerinden belirlendi. Floresans ölçümleri değişik konsantrasyonlardaki çözeltilerde maksimum PL şiddetini elde etmek için optimum konsantrasyonlarda uygulandı.

Anahtar Sözcükler: Schiff bazları, Poliiminler, Oksidatif polikondenzasyon

ABSTRACT

SYNTHESIS AND THERMAL PROPERTIES OF IMINE POLYMERS CONTAINING PHENOLIC GROUPS

Sebra ÇÖPÜR

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School

Chair for Chemistry Thesis of Master of Science

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

25.01.2013, 64

A series of Schiff bases were synthesized by condensation reaction of 4-diethylaminosalicylaldehyde, 3,4-dihydroxybenzaldehyde and 2,4-dihydroxybenzaldehyde compounds with 3-amino-9-ethylcarbazole. Schiff base polymers were synthesized from Schiff bases by oxidative polycondensation. Sodium hypochlorite (NaOCl) and air were used as oxidants. Polymerization reactions were determined between 40-90 °C. Solubility tests of all the synthesized Schiff bases and polymers were performed in acetone, THF, chloroform, acetonitrile, ethanol, ethylacetate, DMF, DMA and DMSO. The structures of all compounds were confirmed by FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR measurements. In addition, thermal properties of the Schiff bases and polymers were determined by TG-DTA techniques. Photoluminecence (PL) properties of the synthesized compunds were determined in solution DMF. Fluorescence measurements were carried out in various concentrated solutions to determine the optimum concentrations to obtain the maximal PL intensities.

Keywords: Schiff bases, poly(imine)s, oxidative polycondensation

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEZ SINAVI SONUÇ BELGESİ……..... ii

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

TEŞEKKÜR……..... iv

SİMGELER VE KISALTMALAR…….. v

ÖZET…….. vii

ABSTRACT……..... viii

BÖLÜM 1 – GİRİŞ……..... 1

BÖLÜM 2 – ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR……..... 6

2.1. Schiff Bazları…….……..... 6

2.2. Oksidatif Polikondenzasyon……..... 8

2.3. Polifenoller / Oligofenoller……..... 10

2.4. İyon Sensörleri……..... 13

BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM……..... 21

3.1. Materyal……...……..... 21

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

3.1.2. Kullanılan Cihazlar……..... 21

3.2. Yöntem..... 22

3.2.1. 5-(dietilamin)-2-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometil)fenol (DEACIM) ‘ın Sentezi ……..... 22

3.2.2. 5-(dietilamin)-2-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometil)fenol’un Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu……..... 23

3.2.3. 4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,2-diol (CIMOB) ‘un Sentezi …….... 24

3.2.4. 4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,2-diol (CIMOB) ‘un Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu……..... 25

3.2.5. 4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,3-diol (CIMMB) 'un Sentezi…… 26

3.2.6. 4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,3-diol (CIMMB) 'un Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu…….. 27

3.2.7. Çözünme Testi…….....……..... 28

BÖLÜM 4-ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA……..... 29

4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Analizleri..... 29

4.1.1.DEACIM, PDEACIM, CIMOB, PCIMOB, CIMMB, PCIMMB'nin FT-IR Analizi …….……..……..... 29

4.1.2. DEACIM, PDEACIM, CIMMB, PCIMMB, CIMOB, PCIMOB'ın ^{1}H-NMR Spektrumları……..... 31

4.1.2.1. DEACIM'in ^{1}H-NMR Spektrum……..... 31

4.1.2.2. CIMMB 'nin ^{1}H-NMR Spektrumu……..... 32

4.1.2.3 CIMOB' nin ^{1}H-NMR Spektrumu……..... 33

4.1.2.4 PDEACIM' nin ^{1}H-NMR Spektrumu……..... 34

4.1.2.5. PCIMMB 'nin ^{1}H-NMR Spektrumu……..... 35

4.1.2.6. PCIMOB 'nin ^{1}H-NMR Spektrumu……..... 36

4.1.3. DEACIM, PDEACIM, CIMMB, PCIMMB, CIMOB, PCIMOB'nin ^{13}C-NMR Spektrumları……..... 37

4.1.3.1. DEACIM 'nin ^{13}C-NMR Spektrumu……..... 38

4.1.3.2 CIMMB'nin ^{13}C-NMR Spektrumu……..... 38

4.1.3.3 CIMOB'nin ^{13}C-NMR Spektrumu……..... 38

4.1.3.4 PDEACIM'nin ^{13}C-NMR Spektrumu……..... 39

4.1.3.5 PCIMMB'nin ^{13}C-NMR Spektrumu……..... 40

4.1.3.6 PCIMOB'nin ^{13}C-NMR Spektrumu……..... 41

4.2. Termal Analizler……..... 42

4.2.1. Sentezlenen Schiff Bazları ve Polimerlerinin TG-DTA Analizleri..... 42

4.2.1.1. DEACIM ile PDEACIM'nin TG-DTA Analiz……..... 43

4.2.1.2. CIMOB ile PCIMOB'nin TG-DTA Analizi……... 44

4.2.1.3. CIMMB ile PCIMMB'nin TG-DTA Analizi……..... 45

4.3. DEACIM, PDEACIM, CIMOB, PCIMOB, CIMMB, PCIMMB'ın Floresans Ölçümleri……..... 46

4.4.Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi…….. 53

4.4.1. Elde Edilen Bileşiklerin UV-vis Ölçümleri..... 53

4.5.Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi..... 55

4.6. Sentezlenen Polimerlerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi..... 57

BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER……..... 60

KAYNAKLAR……..... 61

Çizelgeler ……..... I

Şekiller ……..... II

Özgeçmiş……..... V

BÖLÜM 1

GİRİŞ

Yapısında imin bağı içeren polifenollerin çeşitli türlerinin sentezi daha önce oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla NaOCl, H_2O_2 ve hava gibi yükseltgenler kullanılarak gerçekleştirilmiş, sentezlenen polifenollerin paramagnetizma, yarı iletkenlik, elektrokimyasal hücre ve yüksek termal kararlılık gibi birçok yararlı özelliklere sahip olduğu bulunmuştur. Bu özelliklerinden dolayı polifenoller yüksek sıcaklığa dayanıklı kompozitlerin, epoksi polimer ve blok kopolimerlerin, yapıştırıcıların, fotoresist ve antistatik materyallerin hazırlanmasında kullanılabilmektedirler. Konjuge yapılı polifenoller yarı iletken özellik gösterirler ve elektronik, opto-elektronik ve fotonik gibi maddelerin hazırlanmasında kullanılabilmektedirler. Ayrıca, floresans özellik gösteren Schiff bazları çeşitli iyonlar varlığında floresans şiddetinde meydana gelen değişmeye bağlı olarak iyon seçici sensör olarak da kullanılmaktadır.

Sentezi gerçekleştirilecek olan polimerlerin yarı iletken, antistatik dopant ve termostabilizatör madde özelliklerine sahip olabileceği düşünülmektedir. Bu özelliklerinden dolayı bu polimerlerin, endüstriyel ve ticari öneme sahip, polietilen, polipropilen ve polistiren gibi polimerlere katkı maddesi olarak kullanılabilmelerinin yanında, metal iyonları ile kararlı koordinasyon bileşikleri oluşturmasından dolayı iyon sensörü olarak kullanımlarının mümkün olacağı düşünülmektedir.

Bu özelliklerinden dolayı bu bileşikler değişik ortamlarda bulunan geçiş metal iyonlarının ekstraksiyonunda veya endüstriyel metal atıklarının temizlenmesinde kullanılabilirler. Sentezlenen bileşiklerin bir diğer önemli kullanım alanı ise endüstriyel olarak büyük öneme sahip epoksi reçinelerinin sertleştirilmesidir. Sentezlenen bileşiklerin biyolojik aktivitelerinin incelenmesi sonucu farmakoloji alanında kullanımlarına olanak sağlayabileceği düşünülmektedir.

Boyutları 1 nm'den daha küçük olan basit moleküllerin yanında, boyutları 1000 nm'ye dek ulaşabilen çok büyük moleküller de bulunmaktadır. Molar kütleleri 10000 g $mol^{-1'}$ den daha büyük olan bu moleküllerin doğada varlığı yanında basit moleküllerden sentezlenebileceği ilk kez 1920 yılında Alman kimyacı Hermann Staudinger (1881-1965) ve çalışma arkadaşları tarafından deneysel olarak gösterilmiştir. Bu çalışmalarından dolayı 1953 yılında Nobel Kimya Ödülünü alan Staudinger, Yunanca'da geniş ya da uzun anlamına gelen macros sözcüğünü molekül sözcüğü ile

birleştirerek çok büyük anlamına gelen makromolekül sözcüğünü türetmiştir. Bunun yanında, Yunanca'da çok anlamına gelen poly sözcüğü ile parça anlamına gelen meros sözcüğünü birleştiren İsveçli Kimyacı Baron Jons Jacob Berzelius (1779-1848) çok parçalı anlamına gelen polimer sözcüğünü 1830 yılında ortaya koymuştur (Sarıkaya, 2004).

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir (Saçak, 2008).

Çoğumuz farkında olmasak bile doğal ve yapay polimerlerle iç içe yaşamaktayız. Canlılar için büyük öneme sahip olan nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, enzim gibi polipeptitler ve dioksiribonükleik asit (DNA) yanında pamuk, yün, doğal kauçuk ve benzeri biyolojik kökenli maddeler doğal polimerlerdir. Bunun yanında, naylon, polietilen, polistiren, yapay kauçuk ve benzeri polimerler ise yapay polimerlerdir (Sarıkaya, 2004).

Bu çalışmada aktif hidroksi grubu içeren aromatik aldehitler (4-dietil amino salisilaldehit), (2,4-dihidroksi benzaldehit), (3,4-dihidroksibenzaldehit) ile aromatik amin bileşiği (3-amino-9-etilkarbazol) ile Schiff bazları sentezlendi. Elde edilen Schiff bazlarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla da imin polimerleri sentezlendi.

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve C=N grubu içeren bileşikler, ilk defa 1864 yılında Schiff tarafından sentezlendiği için "Schiff Bazları" olarak bilinmektedir. Schiff bazları RCH=NR genel formülüyle gösterilebilir. Schiff bazları aminotiyoller, amino fenoller ve amino alkollere asetil aseton veya salisilaldehitin katılmasından türetilebilir.

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı (>C=N-) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur (Köksal, 1996).

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubun kondenzasyonundan bir karbonil amin ara bileşiği meydana gelir. İkinci basamakta ise bu karbonil amin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff

bazı oluşur. Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir.

Karbonil bileşikleri ile primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan N-alkil veya aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazlarının kondenzasyonunda reaksiyon dengesi kısmen sulu çözeltilerde büyük ölçüde hidrolize kaymaya yatkındır. Kondenzasyon tepkimeleri genellikle suyun azeotrop teşkili ile destilasyon yoluyla ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılır. α-Pozisyonunda bir sübstitüent taşımayan aldehitler çoğu zaman aminlerle başarılı kondenzasyon yapamazlar. Çünkü bu durumlarda başlangıçta teşekkül etmiş olan iminler daha sonra dimerizasyon veya polimerizasyon reaksiyonlarına meyledebilirler. Tersiyer alkil gruplarına sahip aminlerle alifatik aldehitler başarılı kondenzasyona uğrarlar.

α-Pozisyonunda dallanmış bulunan alifatik aldehitler aminlerle iyi bir verimle kondense olurlar. Tersiyer alifatik aldehitler oda sıcaklığında hemen hemen kantitatif miktarlarda imin verirler. Aromatik aldehitler, reaksiyonda teşekkül eden suyun çoğu kez uzaklaştırılması gerekmeksizin bile çok kolay kondenzasyon yapabilirler.

İmin bağı oluşumu hususunda ketonlar aldehitlerden daha az reaktiftirler. Asit katalizi kullanarak yüksek reaksiyon sıcaklığında ve çok uzun reaksiyon süresinde teşekkül eden suyun uzaklaştırılmasıyla iyi verimle Schiff bazları elde edilebilir. Ketonların daha az reaktif oluşları, aldehitlere nazaran sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıyla açıklanabilir. İminlerin hidroliz ve kondenzasyon hızlarına asitin etkisinden, mekanizma hakkında çok sayıda ipucu çıkarılmıştır. Genel olarak kondenzasyon, hidroliz ve aldol kondenzasyonundan sakınmak için orta bazik çözeltilerde (katalizsiz) pH'dan bağımsız bir reaksiyon gösterir. Nötral ve hafif asidik çözeltilerde ise asit katalizli bir reaksiyon gösterir. Orta derecede asidik çözeltilerde hem hidroliz hem de kondenzasyon hızı asiditenin artmasıyla artar. İminlerin teşekkülünde kuvvetli asitlerden kaçınılmalıdır. Ancak zayıf asitlerde daha iyi sonuçlar alınabilir.

Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici sübstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı teşkil edebilirler. Azometinler *syn* ve *anti* izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkânsız kılar. Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanı

oldukça geniştir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu (Şener, 1999) tespit edilmiştir.

Aromatik aminlerin Schiff bazları kemoterapi alanında, bazı kimyasal tepkimelerde oksijen taşıyıcı olarak, polimer teknolojisinde antistatik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özellikleri nedeniyle boyarmadde endüstrisinde kullanılmaktadır (Serin ve ark., 1988).

Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanı oldukça geniştir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu (Şener, 1999) tespit edilmiştir. Jack-Bean üreaz enzimi ve bazı hidrojenaz enzimleri içerisinde çok az miktarda Schiff bazı Ni(II) komplekslerine rastlanmıştır (Costmagna, 1992).

Ana zincirinde imin (–CH=N-) grubu içeren polimerler ilk kez 1923 yılında Adams ve çalışma grubu tarafından tereftaldehit ile o-anisidin ve benzidinin polikondenzasyon reaksiyonları sonucu sentezlenmiştir (Adams, 1923). 1950'ler boyunca Marvel ve arkadaşları hidrazin ve o-fenilendiaminin çeşitli dialdehit bileşikleriyle, benzen, asetik asit ve dimetilasetamit gibi çözücüler içerisinde polikondenzasyon reaksiyonunu gerçekleştirmişler fakat Marvel ve arkadaşlarının gerçekleştirdiği reaksiyonda ise ürün reaksiyon ortamında çok hızlı bir şekilde çöktüğü için çok düşük molekül ağırlıklı materyaller elde etmişlerdir (Marvel, 1950-1959). Elde edilen bileşiklerin molekül ağırlıkları çok düşük düzeyde olduğu için, yeterli termal ve mekaniksel dayanıma sahip olmadıkları belirlenmiştir. Poliiminler konusunda en büyük atılımı 1960'lar boyunca ve 1970'lerin başındaki çalışmalarıyla D'Alelio ve arkadaşları gerçekleştirmişlerdir (D'Alelio, 1967-1969). D'Aleonun sentezlediği imin polimerlerinin termal dayanımları çok yüksek olduğu için uçak teknolojisinde kullanımları mümkün olmuştur. Günümüze kadar gelen çalışmalarda, birçok imin polimeri literatüre girmiştir (D'Sa, 1978; Suematsu, 1983; Yong, 1995). Günümüzde ise imin polimerleri Grigoras ve Catanescu tarafından yaygın olarak çalışılmaktadır. Grigoras ve Catanescu imin polimerlerini hem kimyasal hem de elektrokimyasal yolla sentezlemişlerdir (Simionescu, 1994-1988; Grigoras, 2004).

Fenolik (Ar-OH) grup içeren imin polimerleri oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile Kaya ve çalışma grubu tarafından çalışılmaktadır. Kaya ve araştırma grubu tarafından yapılan çalışmalarda NaOCl, H_2O_2 ve hava gibi oksidantlar kullanılarak bazik ortamda imin oligomerleri ve polimerleri sentezlenmekte, bu polimerlerin Termal

özellikleri, elektriksel iletkenlikleri, elektrokimyasal davranışları ve antibakteriyel özellikleri incelenmiştir (Kaya, 2001, 2002, 2003).

İmin polimerleri yüksek termal dayanımından dolayı, yüksek performanslı fiber (Morgan, 1987) ve film oluşturma (Weaver, 1996) gibi özelliklerinin yanında yarı-iletken özelliklerinden dolayı elektronik materyallerde (Li, 1993), nonlinear optik özelliklerinden dolayı fotoelektronik teknolojide (Yang, 1991) ve metallerle şelat oluşturabilme özelliğinden dolayı da endüstriyel metal atıklarının temizlenmesinde (Samal, 2002) yaygın olarak kullanılmaktadırlar (Chantarasini) . Fenolik grup içeren imin polimerleri ise yapılarında –OH ve –CH=N- gruplarını içerdiklerinden termostabilizatör, sıcaklığa dayanıklı yapışkanlar ve epoksi reçinelerin sertleştirilmesinde kullanılabilmektedirler. Hidroksi-azo metin grubu içeren azo ligandlar (Schiff bazları) kimyasal sensör geliştirmede oldukça çok kullanılmaktadır.

Schiff bazı grubu bileşiklerin spektrofotometrik sensörlerde oldukça geniş kullanılmasının sebebi, bu tür bileşiklerin yapısındaki elektron verici O ve N atomlarının, elektron alıcı metal iyonlarıyla etkileşerek kuvvetli kompleks oluşturması ve oluşan kompleksin çözelti rengini ve dolayısıyla maksimum absorbans yaptığı dalga boyunu değiştirmesidir. Ayrıca oluşan kompleksin Schiff bazının floresans şiddetinde sebep olduğu sönümleme bu metal iyonlarının florimetrik olarak da tayin edilebilmesine olanak sağlamaktadır.

Polimerler sahip oldukları kullanışlı fiziksel ve kimyasal özellikleriyle ve bu özelliklerin çeşitli modifikasyonlarla değiştirilebilmesiyle hemen her alanda kullanılmaktadırlar. Özellikle sensör uygulamalarındaki kullanımları ve bu alana getirdikleri yenilikler araştırmacıların yoğun ilgisini çekmektedir.

Sensörler; algılayıcı ya da duyarga da denmektedir. Fiziksel ortam ile endüstriyel amaçlı elektrik- elektronik cihazları birbirine bağlayan bir köprü görevi görürler. Kimyasal sensörler, analiz edilen bileşene karşı özel hazırlanmış bir numunenin derişiminden yararlanarak elde edilen kimyasal bilgiyi analitiksel olarak yararlı bir sinyale dönüştüren sistemlerdir.

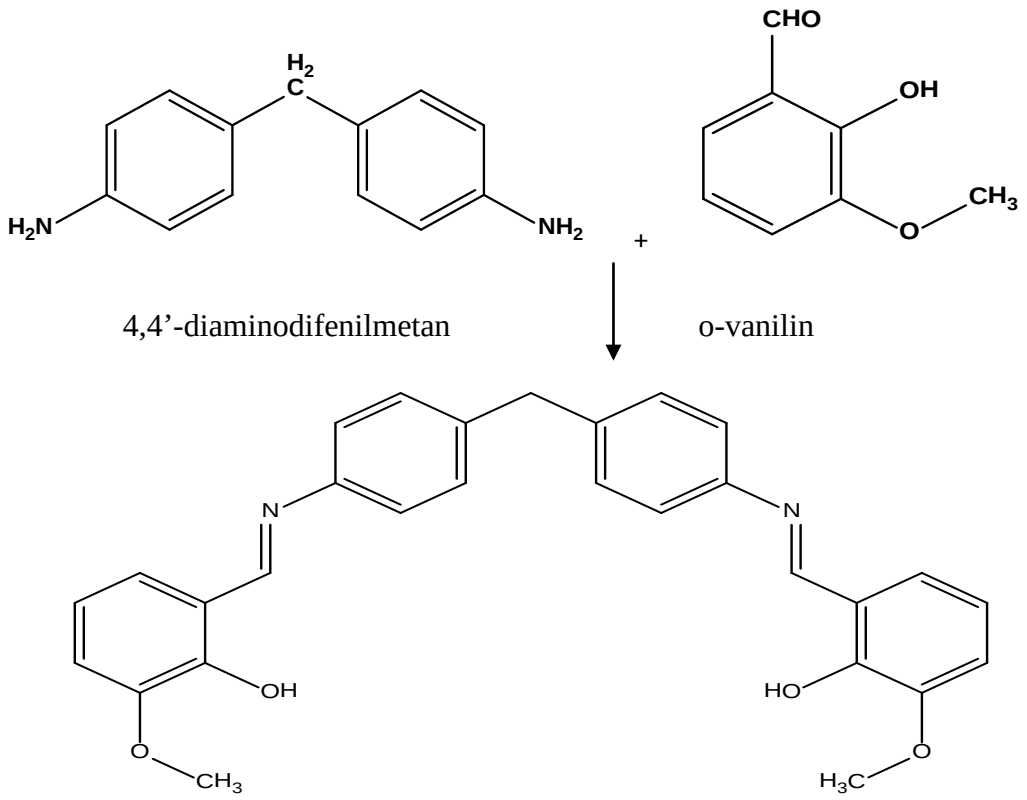
BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazları

Liu ve çalışma arkadaşları, 4,4'-diaminodifenilmetan ve o-vanilin ile bir Schiff bazı bileşiği sentezlenmiştir (Şekil 1). Sentezlenen schiff bazı bileşiği, elementel analiz, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, IR, elektronik absorpsiyon spektrumu ve tek kristal X-ray kırınımı analizi ile karakterize edilmiştir.

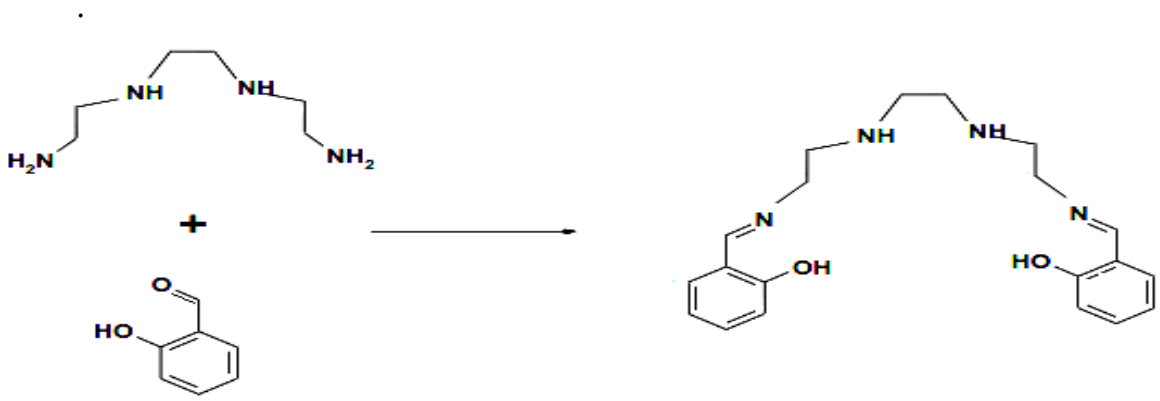
Bileşik 450-650 nm aralığında hiçbir floresans özelliği göstermemiş fakat bileşiğin floresans spektrumu pH 6'dan 14'e çinko katyonu ile bağlayıcı üzerinde 372 nm'de sinyalin yoğunluğunda artış gözlenmiştir. Bu ciddi değişiklik diğer metal iyonları içinde gözlenmiştir. Floresans şiddeti 1 x 10^{-7} mol/L'den 1,2 x 10^{-5} mol/L aralığında Zn (II) katyonunun konsantrasyonu ile doğru orantılıdır. Schiff bazı bileşiği Zn (II) katyonunun tayininde yeni floresan probların gelişimi için umut verici bir sistemdir (Liu ve ark., 2011).



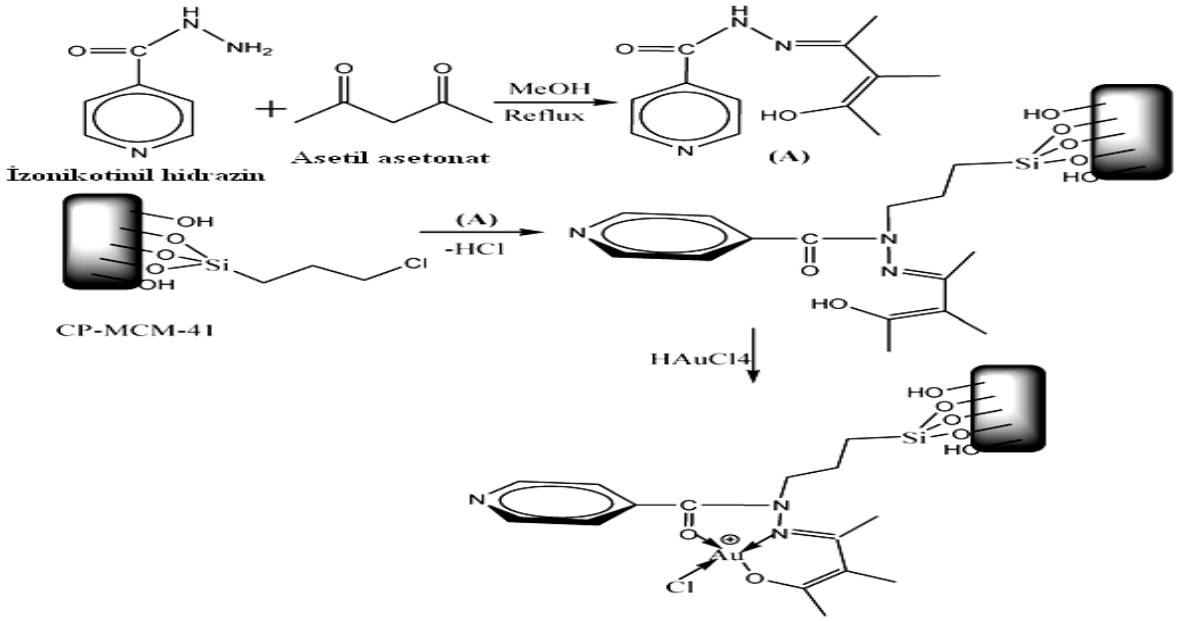
Şekil 1. 4,4'-diaminodifenilmetan ve o-vanilin ile sentezlenen Schiff bazı bileşiği.

Henry ve arkadaşları, N,N'-bis[(2-salisilidenamino)etil]etan-1,2-diamin ile yeni bir Er kompleksini, solvotermal sentezi ile gerçekleştirmiştir (Şekil 6) Bunun kristal yapısını [Er(H_2L)(NO_3)] olarak göstermiştir. Burada Er atomu N_4O_2 ve NO_3^- ile çevrilidir. Bu birimler sonsuz uzun zincirleri kurmak için H_2O ile hidrojen bağlarıyla birbirine bağlı olduğu belirtilmiştir (Henry ve ark., 2008).

Parida ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada Schiff bazının (Şekil 2) Au(III) ile kompleksini tespit etmek için destek olarak klor fonksiyonel gruplu gözenekli silika kullanmış ve aril boronik asitin homo bağlanması için heterojen katalizör olarak bu kompozit malzemeyi kullanmışlardır (Şekil 3). Katalizör XRD, FT-IR, UV-vis, TG - DTA ile karakterize edilmiştir. Katalizör başlangıçta çözücü olarak K_2CO_3 varlığında bromobenzen ile fenil boronik asitin bağlanması kullanılarak ve ksilen ile test edilmiştir. Reaksiyon K_2CO_3 ve aril halojenürün yokluğunda da test edilmiştir. Sonuçlar sistemin bazı olan katalizörün fenil boronik asitin aktivasyonu için gerekli olmadığını gösterir ve onun rolü sadece borik asiti nötralize etmektir. Optimize edilmiş katalizör ayrıca aril boronik asitin bir dizi bağlanmasıyla faaliyet göstermiştir ve dört katalizör çalıştıktan sonra onların aktivitesi neredeyse hiç düşüş göstermemiştir (2011).



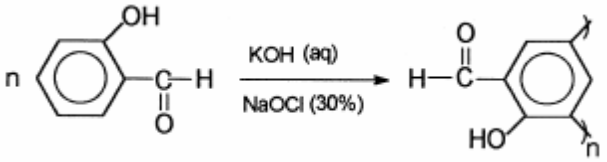
Şekil 2. Salisilaldehit ile trietilentetraminin Schiff bazı reaksiyonu



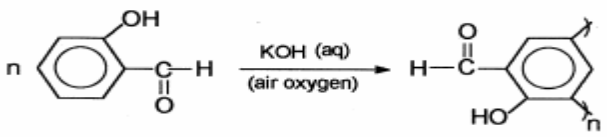
Şekil 3. Gözenek kanalları içinde Schiff bazı ile Au (III) kompleksinin oluşumu.

2.2. Oksidatif Polikondenzasyon

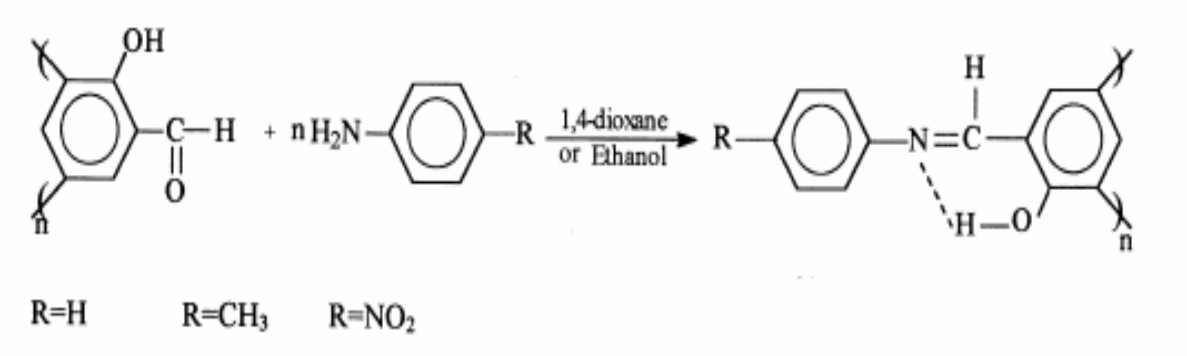
Kaya ve araştırma grubu, oligosalisilaldehiti, salisil aldehitin bazik ortamda NaOCl ve hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda sentezlemişlerdir (Şekil 4 ve Şekil 5). Oligosalisilaldehitin (NaOCl ile sentezlenen) sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarının 3700 g mol^{-1} olduğunu tesbit etmişlerdir. Bu çalışmada oligosalisilaldehitin, p-nitroanilin, anilin ve p-toluidinle reaksiyonundan oligomer Schiff bazları sentezlenmiştir (Şekil 6). Oligosalisilaldehit ve oligomer Schiff bazlarının termooksidatif bozunmaya dirençli oldukları termogravimetrik analizle tespit edilmiştir (Kaya ve ark., 2001)



Şekil 4. Oligosalisilaldehit sentezi

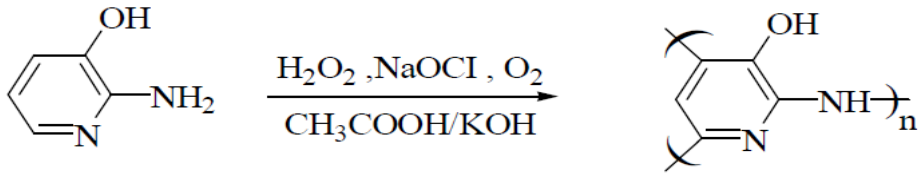


Şekil 5. Oligosalisilaldehit sentezi



Şekil 6. OSA'nın Schiff bazı sentezi

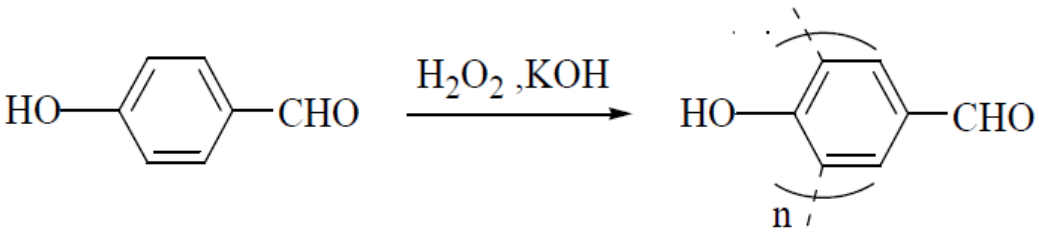
2-amino-3-hidroksipridin ve 2-(benzilidenimino)pridin-3-ol'ün bazik ortamda, 30-90^{o}C'de oksidatif polikondensasyon reaksiyonları gerçekleştirilmiştir (Kaya ve ark., 2004).



2-amino-3-hidroksipridin Oligo-2-amino-3-hidroksipridin

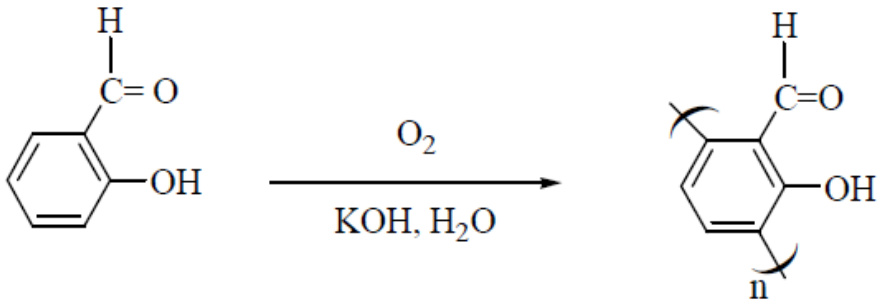
Şekil 7. Oligo-2-amino-3-hidroksipridin sentezi

Bazik ortamda ve 85 ^{o}C'de 4- hidroksibenzaldehid'in H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyon polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ürünün karakterizasyonunda ^{1}H-NMR, FT-IR, UV-Vis ve Elementel analiz kullanılmıştır.Termal kararlılığı TG ile incelenmiştir (Mart ve ark., 2004).



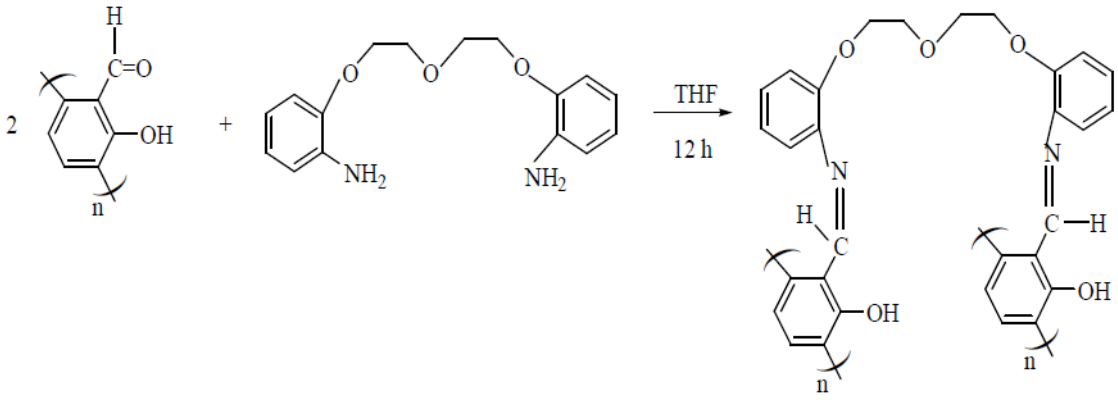
Şekil 8. Oligo-4-hidroksibenzaldehitin sentezi.

Salisilaldehit'in bazik ortamda ve 90 ^{o}C'de oksidatif polikondeasyon reaksiyonu gerçekleştirilmiştir. Oluşan ürünün dietilenglikol bis(2-aminofenileter) ve trietilenglikol bis(4-aminofenileter) ile reaksiyonu sonucu Schiff bazı tipi yeni oligo-polieterler elde edilmiştir (Kaya ve ark., 2003).



Salisilaldehit Oligo-salisilaldehit

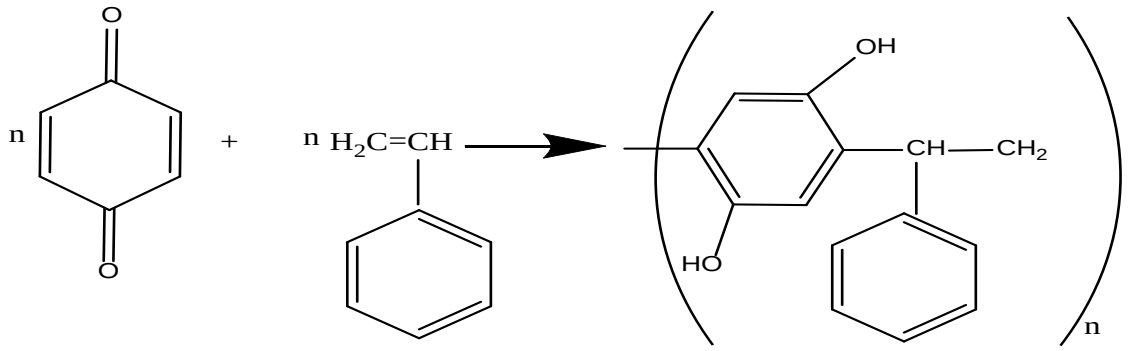
Şekil 9. Oligo-salisilaldehit sentezi



Şekil 10. Oligo-salisilaldehit ile dietilenglikol bis(2-aminofenileter) ‘ in reaksiyonu

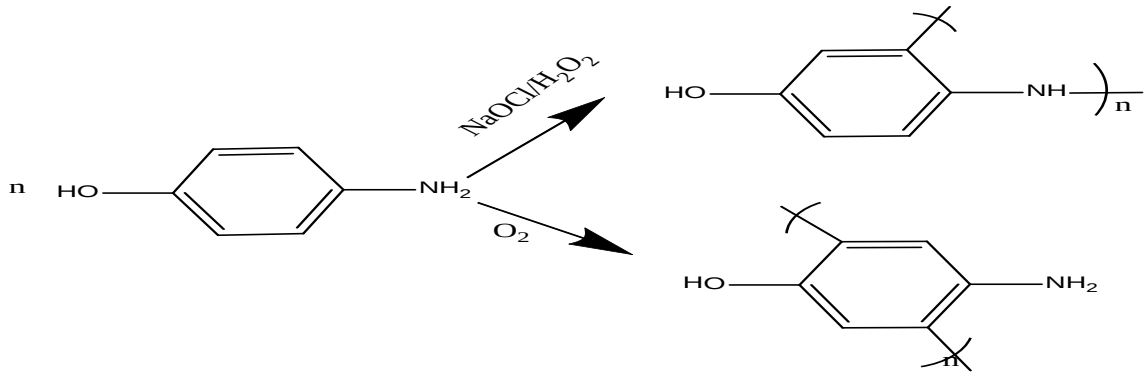
2.3.POLİFENOLLER / OLİGOFENOLLER

Klein ve Hauser tarafından yapılan bir çalışmada $AlCl_3$ varlığında kinonların vinil monomerleriyle kopolimerizasyonu üzerine çalışmış ve oligohidrokinonlar sentezlenmiştir. Klein’in yaptığı bu çalışmada p-benzokinon’un stiren ile kopolimerizasyonu sonucu %85-93 verimle, molekül kütlesi 550-620 g mol^{-1} olan oligo fenol türevi bileşikleri Şekil 11'de gösterildiği gibi sentezlenmiştir (Klein ve Hauser, 1967).



Şekil 11. Oligofenol sentezi

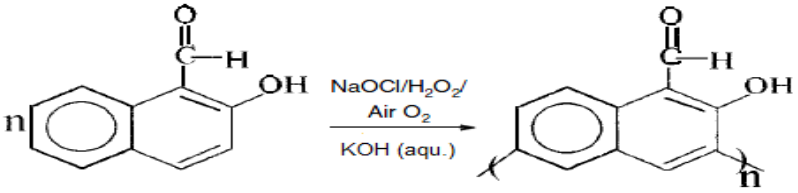
Ragimov ve araştırma grubunun yaptığı bir çalışmada, 2, 3 ve 4-Aminofenollerin sulu bazik ortamda NaOCl, H_2O_2 ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir. NaOCl ve H_2O_2 varlığında aminofenollerin oligomer yapılarında birbiri ile benzen halkası ve –NH bağları üzerinden C-C ve C-N-C birleşme şekliyle polimerleştiği belirlenmiştir . Hava oksijeni varlığında ise yalnızca benzen halkaları üzerinden polimerleştiği yapılan spektroskopik ölçümler sonucunda saptanmış ve Şekil 12'de gösterilmiştir (Ragimov ve ark., 1997).



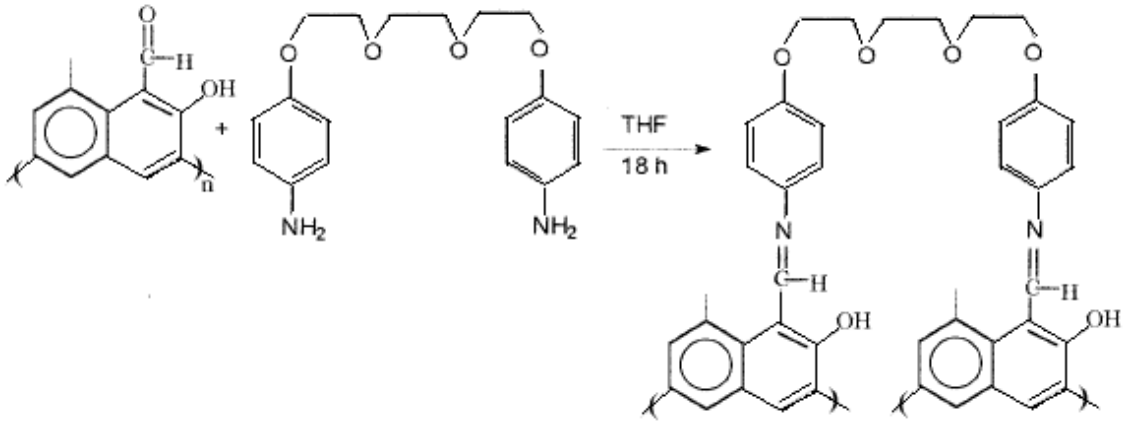
Şekil 12. Oksidatif Polikondenzasyon

Son yıllarda oligofenoller ve oligofenollerin Schiff bazı türevli üyelerinin sentezi ve karakterizasyonu Kaya ve çalışma grubu tarafından incelenmektedir. Kaya ve grubu yaptığı çalışmalarda fenol veya naftol grubu içeren monomerleri hava oksijeni, H2O2 ve NaOCl gibi oksidantlar kullanarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla polimerleştirip, reaksiyon koşullarının polimerizasyon üzerine etkisi, elde edilen polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları, termal kararlılıkları, elektriksel iletkenlikleri, optik ve elektrokimyasal özellikleri gibi bir çok parametreyi içine alan kapsamlı çalışmalara imza atmışlardır (Yıldırım, 2007).

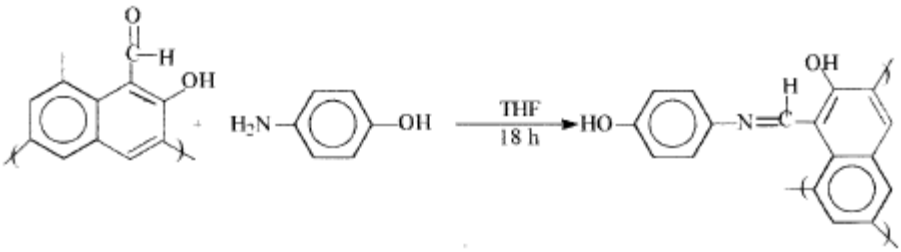
Kaya ve Şenol, oligo 2-hidroksi-1-naftaldehitin ve onun shiff bazı oligomerlerinin sentezini ve karakterizasyonu üzerine çalışmışlar. Oligo 2-hidroksi-1-naftaldehiti alkali ortamda H_2O_2, NaOCl ve hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu aracılığıyla sentezlemişlerdir (Şekil 13). Oligo 2-hidroksi-1-naftaldehitin, trietilenglikol bis(4-aminofenileter), p-aminofenol ve anilin ile sentezlenen schiff bazı oligomerlerini ^{1}H-NMR, FTIR, UV-vis ve elemental analiz ile karakterize etmişlerdir (Kaya ve Şenol, 2003).



Şekil 13. Oligo 2-hidroksi-1-naftaldehitin sentezi.



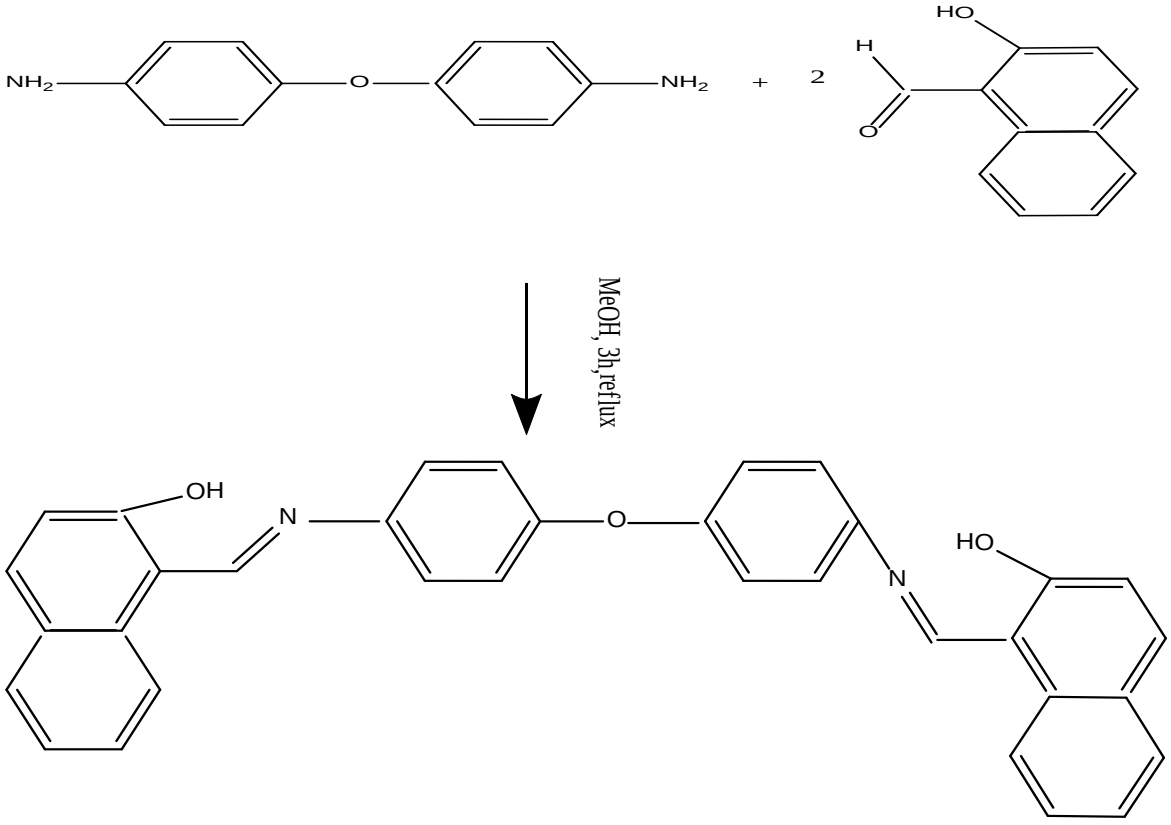
Şekil 14. Oligo 2-hidroksi-1-naftaldehitin trietilenglikol bis(4-aminofenileter) ile sentezlenen Schiff bazı.



Şekil 15. Oligo 2-hidroksi-1-naftaldehitin p-aminofenol ile sentezlenen Schiff bazı.

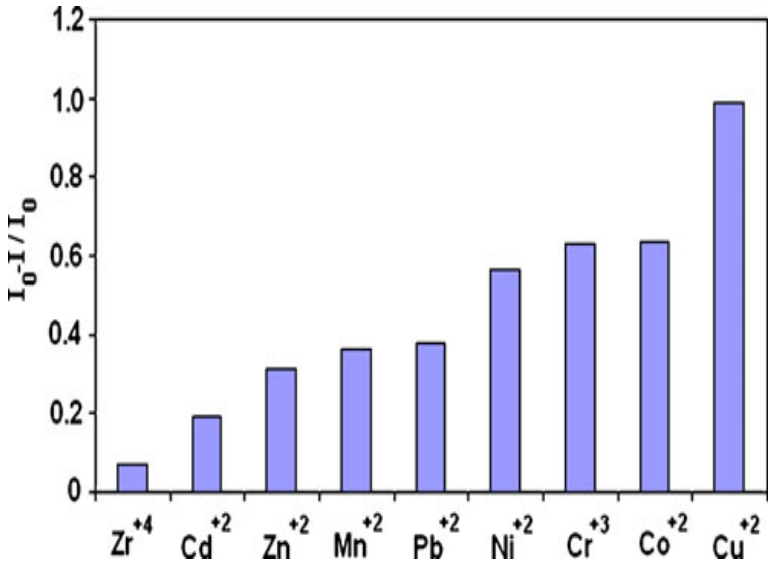
2.4. İYON SENSÖRLERİ

Son yıllarda Kaya ve çalışma grubunun çalıştığı konulardan biri de kimyasal sensörlerdir. Yıldırım ve Kaya 2010 yılında yaptığı çalışmada Cu (II) iyonuna seçici sensör olarak davranan floresans özellikli Schiff bazı sentezlemişlerdir. Biyolojik ve çevresel önemi için dikkate değer bir ilgi ile Cu (II) iyonunu belirlemeye odaklanmışlardır. Bu alanda geliştirilen çalışmalar genellikle kullanılan sensör malzemelerin floresans sinyalinin sönümlenmesine bağlıdır. Bu, Cu(II) iyonunun paramagnetik yapısı nedeniyledir.Sentezlenen bileşiğin (Şekil16) Cu(II) iyonun seçiciliği, hassaslığı ve ayrıca diğer olası ağır metal çeşitlerinin girişim etkisi araştırılmıştır.

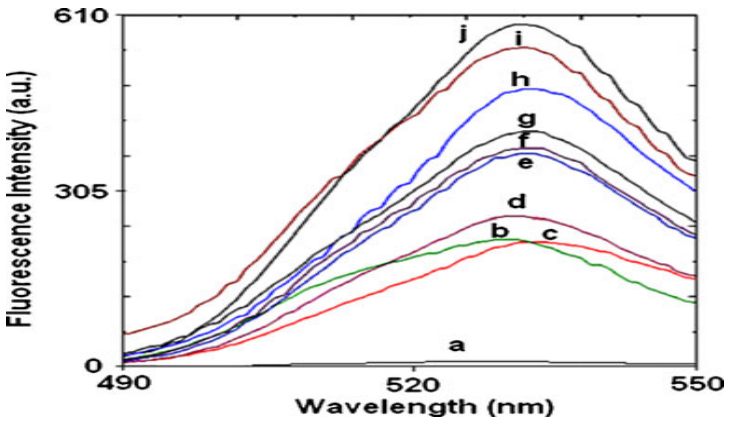


Şekil 16. 2-HNA Sentezi

Bu çalışmada floresans özellik gösteren yeni bir Schiff bazı sentezlenmiş ve Cu(II) türü için seçici optiksel sensör olarak geliştirilmiştir. Önerilen Cu(II) sensörünün önemli bir avantajı duyarlı ve seçici bir sensör olmanın yanında tek basamaklı bir reaksiyonla hazırlanmış düşük maliyetli bir sensör olmasıdır. 2-HNA Cu(II) ile oluşturduğu seçici kompleks yapı nedeniyle Cu(II) varlığında floresans şiddetinde ciddi bir düşüş gözlenmiştir. Ayrıca mevcut Cu(II) sensörün tayin limiti 10^{-6} mol/L dolaylarında oldukça düşük bir değer olarak bulunmuştur.



Şekil 17. 2-HNA çözeltisinin farklı iyonlarla etkileştirildikten sonraki bağıl floresans şiddetleri

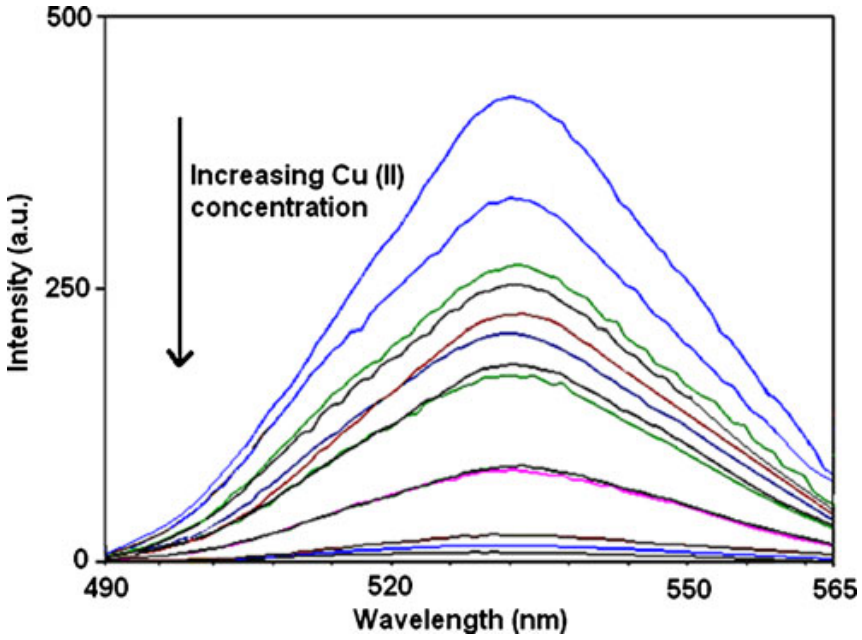


Şekil 18. 2-HNA ile farklı metalleri etkileştirdikten sonraki floresans şiddetleri

((a) Cu^{+2}, (b) Cr^{+3}, (c) Co^{+2}, (d) Ni^{+2}, (e) Pb^{+2}, (f) Mn^{+2},(g) Zn^{+2}, (h) Cd^{+2}, (i) Zr^{+4} ve (j) 2-HNA .)

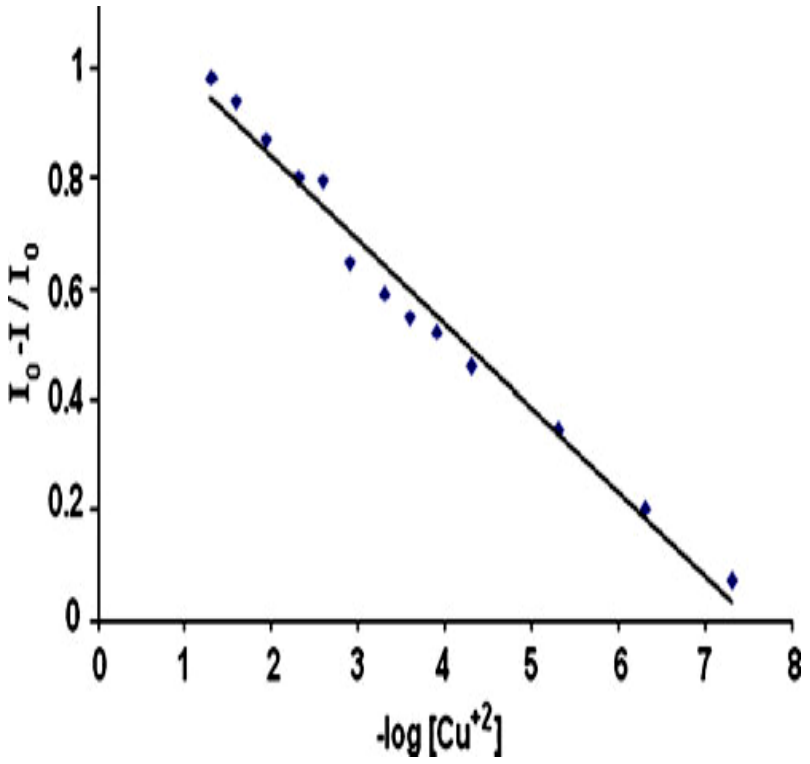
Şekil 17 ve 18'deki grafiklere göre 2-HNA bileşiğinin farklı metallerle etkileşimi incelenmiştir. Yapılan çalışmalar sonucundaki verilere göre 2-HNA için bakır metali floresansta çok iyi bir sönümleme yapmıştır.

Yani Cu^{+2} iyonu için 2-HNA bileşiği iyi bir seçici sensördür. Grafiklerde de görüldüğü gibi Cu^{+2} iyonu bileşikle etkileştiği durumda bileşik floresans özelliği kaybetmiş çünkü metal sönümleme yapmıştır.



Şekil 19. Cu^{+2} iyonunun 2-HNA çözeltisi içerisi içindeki farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin floresans şiddetleri ölçümlerinin değerleri.

Şekil 19'da Cu^{+2} iyonunun 2-HNA çözeltisi içerisi içindeki farklı konsantrasyonlardaki (5×10^{-2}, $2{,}5\times10^{-2}$, 1.25×10^{-2}, 5×10^{-3}, 2.5×10^{-3}, 1.25×10^{-3}, 5×10^{-4}, 2.5×10^{-4}, 1.25×10^{-4}, 5×10^{-5}, 5×10^{-6}, 5×10^{-7}, (mol/L)) çözeltilerinin floresans şiddetleri ölçümlerinin değerleri verilmiş. En fazla floresans özelliği gösteren çözeltide Cu^{+2} iyon derişimi en azdır. Buradan da bileşikte ne kadar fazla Cu^{+2} varsa o kadar az floresans özelliği gösterdiği yorumunu çıkarıyoruz. Yani 2-HNA Cu^{+2} için iyi bir floresans sensördür.



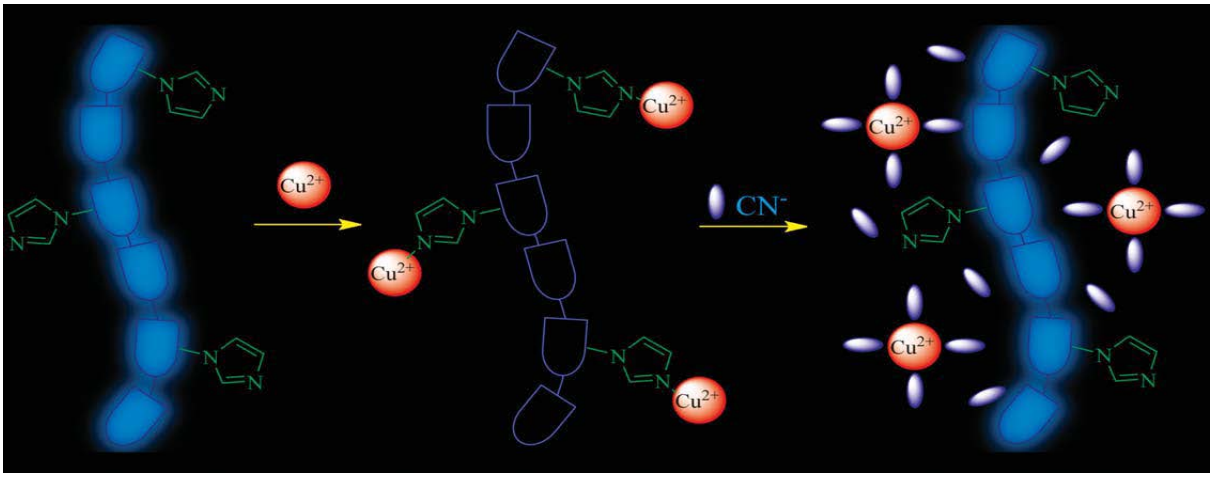
Şekil 20. 2-HNA'nın Cu^{+2} iyonuna karşı doğrusal grafiği.

Şekil 20'de Cu^{+2} nin kantitatif tayini için bir alternatif yöntem geliştirildiğinin kanıtıdır. –log(Cu^{+2}) ile bağıl floresans değişimlerinin grafiğe alınmasıyla şiddetle derişim değişiminin doğrusal olduğu görülmektedir. Doğrudan faydalanarak çözeltimizin içerisindeki iyonun tayinin yaparken floresans şiddetleri ölçülerek grafik yardımıyla iyonun derişiminin ne olduğunu da bulabiliriz.

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = 1.1449 + 0.1522 \ \log[Cu^{+2}]$$

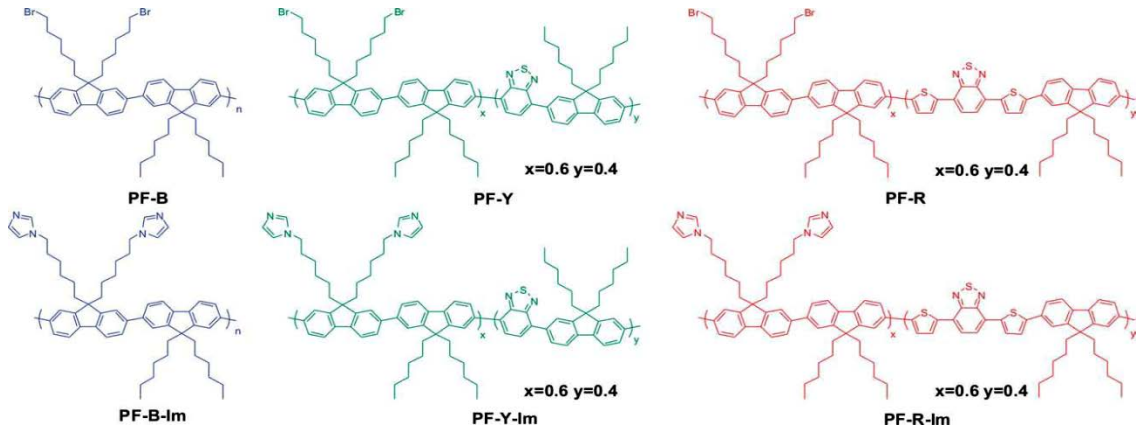
Yapılan çalışmalar sonucunda bu formül elde edilmiş ve bu formül sayesinde Cu^{+2} için alternatif bir derişim tayini elde ediliştir. (Formüldeki I_0 değeri 2-HNA bileşiğinin içerisinde iyon olmadığı durumdaki floresans şiddeti, I değeri ise içerisinde Cu^{+2} varken oluşturduğu çözeltinin floresans şiddetine aittir.

Dong ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada 2,1,3-benzotiadiazol (BTDZ) ve 4,7-bis(tiyofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazo (BTBTDZ)'ün polifloren iskeleti üzerine bağlanmasıyla yan gruplarda imidazol kısımları bulunan üç yeni polimer sentezlenmiş ve bu polimerler Cu^{2+} ve siyanür türleri için floresans sensörü olarak tasarlanmıştır. Polimerlerin Cu^{2+} varlığında mavi renkli floresansı kaybettiği, sonra ortama siyanür eklendiğinde ise floresansın geri kazanıldığı bulunmuştur. Farklı floresans renkleri ile iki polimer ortaklaşa kullanılarak, karışık renk sisteminde birisi imidazol-içeren polimerler ve diğeri imidazol içermeyen polimerler olacak şekilde, bakır ve siyanür eklendiğinde çıkış floresans sinyal yoğunluğuna göre konsantrasyonları belirlenmiştir (2011).



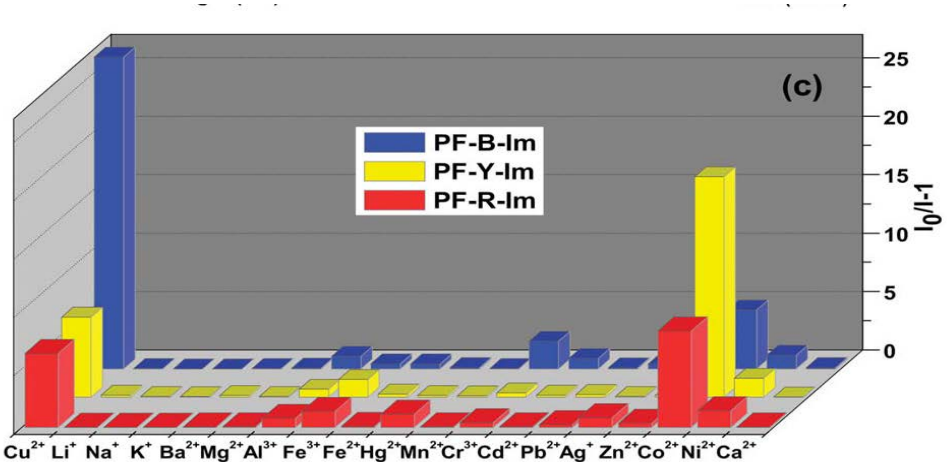
Şekil 21. Polifloren iskeleti üzerine imidazol grupları bağlı olduğu durumda Cu^{+2} ve CN^- iyonlarına göre değişen floresans renkleri.

Şekil 21'de yapılan çalışmalar sonucunda imidazol bağlı olan bileşeğin floresans özelliğinin çok iyi olduğu görülmektedir. Fakat ikinci durumda ortama Cu^{+2} eklediğimizde bileşiğin floresans özelliğini kaybettiği gözlenmiştir. Daha sonra ortama eklenen CN^- iyonları ise Cu^{+2} ile etkileşerek katyonun gruptan uzaklaşarak floresans özelliğinin geri kazanılmasını sağlamıştır.



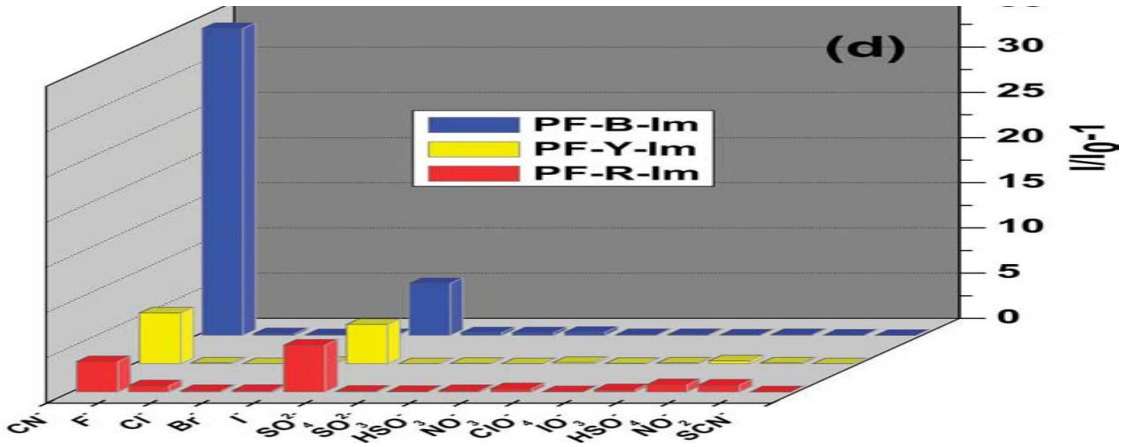
Şekil 22. Polimer yapıları. İmidazol sübsitüentli PF-B-Im, PF-Y-Im, PF-R-Im ve imidazol fonksiyonel olmayan PF-B, PF-Y ve PF-R.

Şekil 22'de sentezlenen altı farklı polimerin yapıları verilmiştir. PF ile gösterilen polimer polifloren zincirlerinden oluşmuştur. PF-B-Im ile gösterilen polimer ise ana zincirinde polifloren içerip zincir üzerine imidazol grupları bağlanmıştır. PF-Y ile gösterilen polimer ana zincirde floren ve benzotiadiazol monomerleri vardır. PF-Y-Im ile gösterilen polimerde floren ve benzotiadiazol monomerlerinden oluşan ana zincire sahip olup ana zincire bağlı imidazol gruplardan oluşmaktadır. PF-R ile gösterilen polimer ise ana zincirde floren, benzotiadiazol ve tiyofen gruplarından oluşur. PF-R-Im ise PF-R ile aynı ana zincirde olup zincire imidazol grupları bağlanmıştır. Sentezlenen polimerlerin floresans ölçümlerine bakılmış ve deneysel verilen sonuçlarından imidazol grup içeren bildiklerin floresans şiddetlerinin çok iyi olduğu ispat edilmiştir.

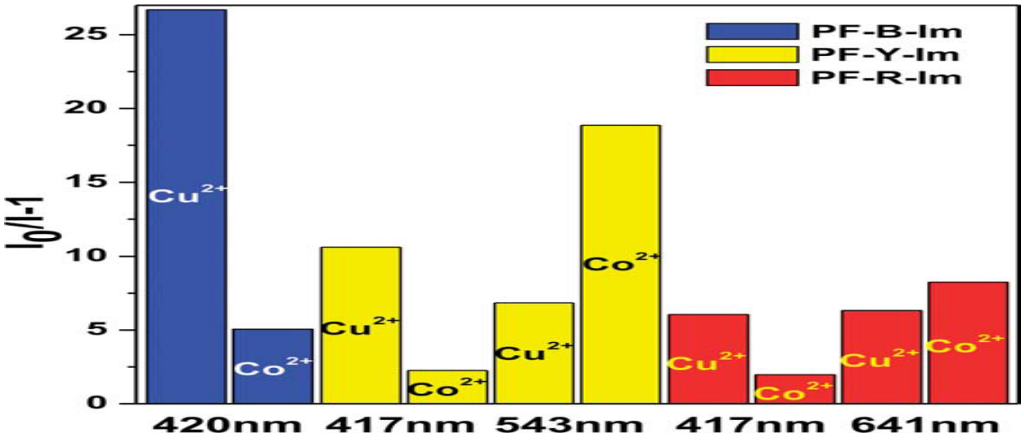


Şekil 23. Floresans özellik gösteren PF-B-Im, PF-Y-Im ve PF-R-Im bileşiklerinin metallerle etkileştirildiği durumdaki bağıl floresans değişimleri.

Şekil 23'deki grafik imidazol içeren 3 farklı polimerin birçok metalle etkileştirildikten sonraki floresans değişimlerini içermektedir. Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bu grafikten çıkaracağımız yorum; PF-B-Im içeren polimerin Cu^{+2} metali varlığında sönümleme gerçekleştirmiş ve floresans özelliğini kaybetmiştir. En fazla sönümleme yapan metal Cu^{+2} metali olduğundan PF-B-Im polimeri bakır için iyi bir iyon sensörü diyebiliriz. PF-Y-Im polimeri ise Co^{+2} iyonu ile sönümleme gerçekleşmiş ve bu polimer kobalt varlığında floresans özelliğini kaybetmiştir. Yani PF-Y-Im polimeri Co^{+2} için iyi bir iyon sensörüdür.



Şekil 24. PF-B-Im, PF-Y-Im ,PF-R-Im polimerlerinin farklı anyonlar varlığında bağıl floresans değişimleri.



Şekil 25. PF-B-Im, PF-Y-Im ve PF-R-Im polimerlerinin kobalt ve bakır varlığındaki florens şiddetlerindeki değişimler.

Yapılan çalışmalar sonucunda elde edilen bu grafiklere göre Cu^{+2} varlığında normalde floresans özelliği iyi olan polimerler, floresans özelliğini artan Cu^{+2} derişimiyle kaybetmiştir. Ortama ne kadar fazla Cu^{+2} iyonu eklenirse o kadar fazla sönümleme gerçekleşir ve floresans özelliği o derece azalır. Ortama CN^- iyonu eklendiğinde ise anyonun derişimi artıkça Cu^{+2} ile floresans özelliğini kaybetmiş olan polimerler floresans özelliğini geri kazanmıştır.

Yani ortama ne kadar fazla siyanür anyonu gönderilirse o kadar fazla bakır katyonuyla etkileşir ve gruptan ayrılan bakırlar sayesinde normalde floresan özelliğini kaybetmiş olan polimerler tekrar floresans özelliği kazanmış olur. Buraya kadar yapılan çalışmalardan da görüldüğü gibi imidazol içeren bu iki bileşik Cu^{+2}, CN^- ve Co^{+2} iyonları için iyi bir iyon seçici sensördür.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

3-Amino -9-etilkarbazol Merck firmasından, 4-dietilaminosalisilaldehit Alfa Aesar firmasından, 3,4-dihidroksibenzaldehit Fluka firmasından, 2,4-dihidroksibenzaldehit Acros firmasından, sodyum hipoklorit (NaOCl %10'luk), etilalkol, etilasetat, kloroform, dimetil sülfoksit, N,N-dimetilformamid, N,N-dimetilasetamid, tetrahidrofuran, aseton ve asetonitril Merck firmasından temin edildi.

3.1.2. Kullanılan Aletler

İnfrared (FT-IR) Spektrofotometresi: Perkin Elmer FT-IR Spectrum one (ATR örnekleme aksesuarlı), **UV-vis Spektrofotometres**i: Analytikjena Specerd S600, **Floresans Spektrofotometresi**: Shimadzu Spectrofluorophotometer RF-5301 PC cihazı, **Kondüktometre**: Keithley 2400 Electrometer, **Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyal Termal Analiz (DTA):** Perkin Elmer Diamond sistem, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE. **Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi**: Bruker AC FT-NMR 1H-NMR (400 MHz, DMSO, SiMe4 iç standart), 13C-NMR (100,6 MHz, DMSO,MSiMe4 iç standart), Fatih Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Laboratuvarı, İSTANBUL.

Kurutma işlemlerinde cam malzemeler için Memmert marka Etüv, kimyasal maddelerin kurutulması için Selecta marka Etüv, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE

Tartımlar için "AND GF600" markalı elektronik terazi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE

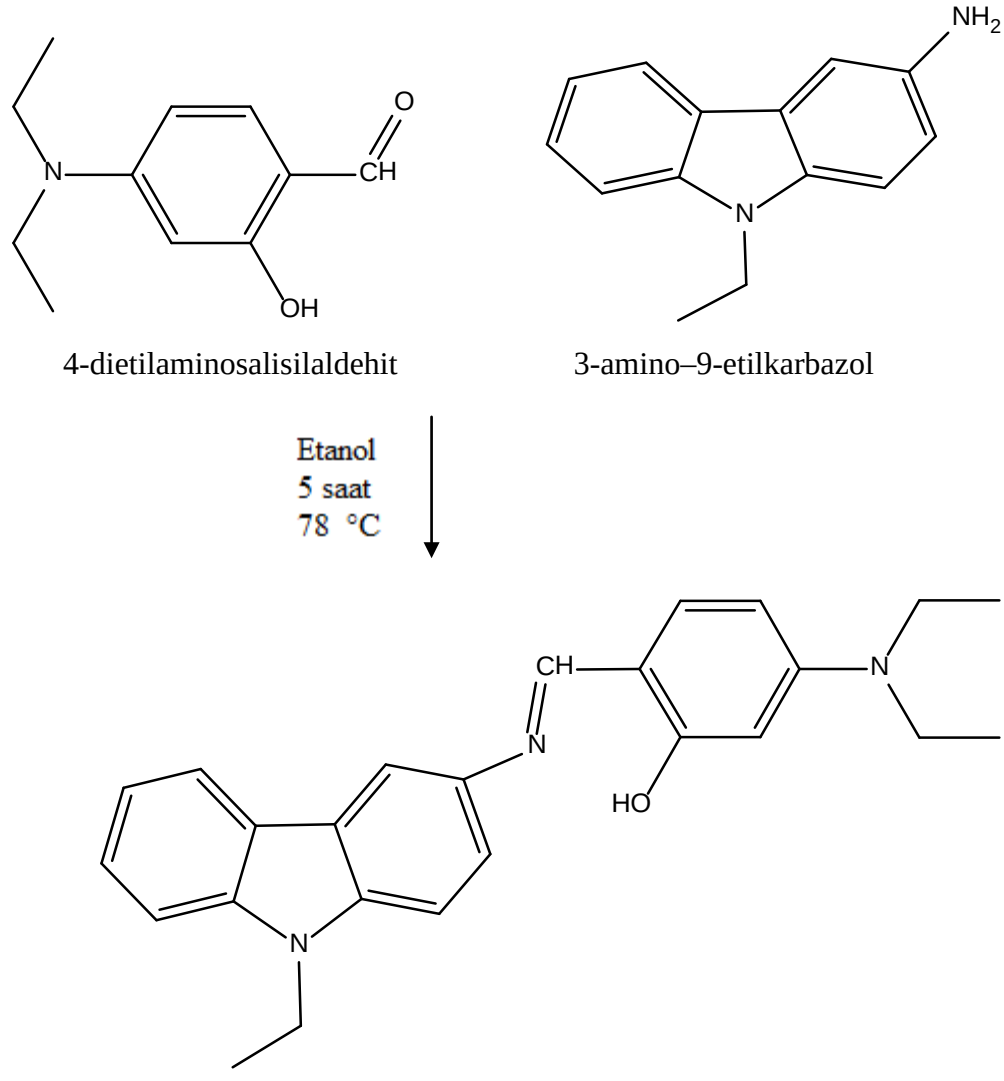
Deney Düzenekleri ve Cam malzemeler, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE

Karıştırma ve ısıtma işlemleri için VELP marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Fizikokimya Anabilim Dalı, ÇANAKKALE.

3.2.YÖNTEM

3.2.1. 5-(dietilamin)-2-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometil)fenol (DEACIM) ‘ın Sentezi

4-dietilaminosalisilaldehit(1,77 g) 100 ml’lik iki ağızlı bir balonda etil alkol ile geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda tamamen çözünmesi için 1 saat karıştırıldı. 3-amino-9-etiilkarbazol (1.95 g) bir beherde etil alkol ile çözülerek balondaki çözeltiye ilave edildi. Karışım 5 saat refluks yapılarak 5-(dietilamin)-2-((3-amino–9-etilkarbazol)iminometil)fenol ‘ün sentezi gerçekleştirildi. (Şekil 26)

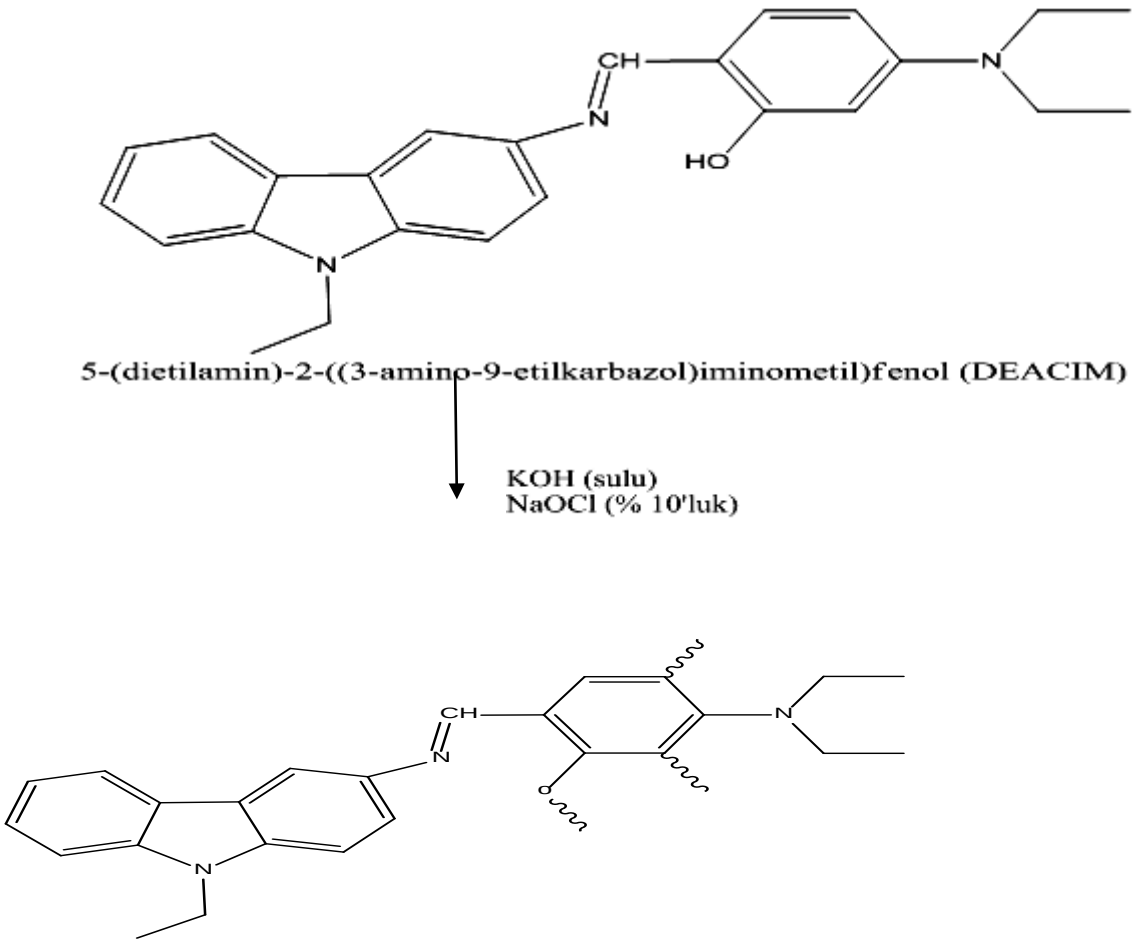


Şekil 26. 5-(dietilamin)-2-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometil)fenol’un Sentezi

3.2.2. 5-(dietilamin)-2-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometil)fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu

5-(dietilamin)-2-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometil)fenol'un polimeri NaOCl (%10'luk) ile alkali ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla sentezlendi. . 5-(dietilamin)-2-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometil)fenol (0,385 g) iki ağızlı bir balonda 25 ml saf su ile çözünene kadar manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 100 °C'de karıştırıldı. 1 M KOH karışım tamamen homojen olana kadar ilave edilip karıştırıldı. 10'ar dakika arayla 3'er damla NaOCl (% 10'luk) eklendi (renk değişimi gözlendi.) ve 24 saat refluks edildi.

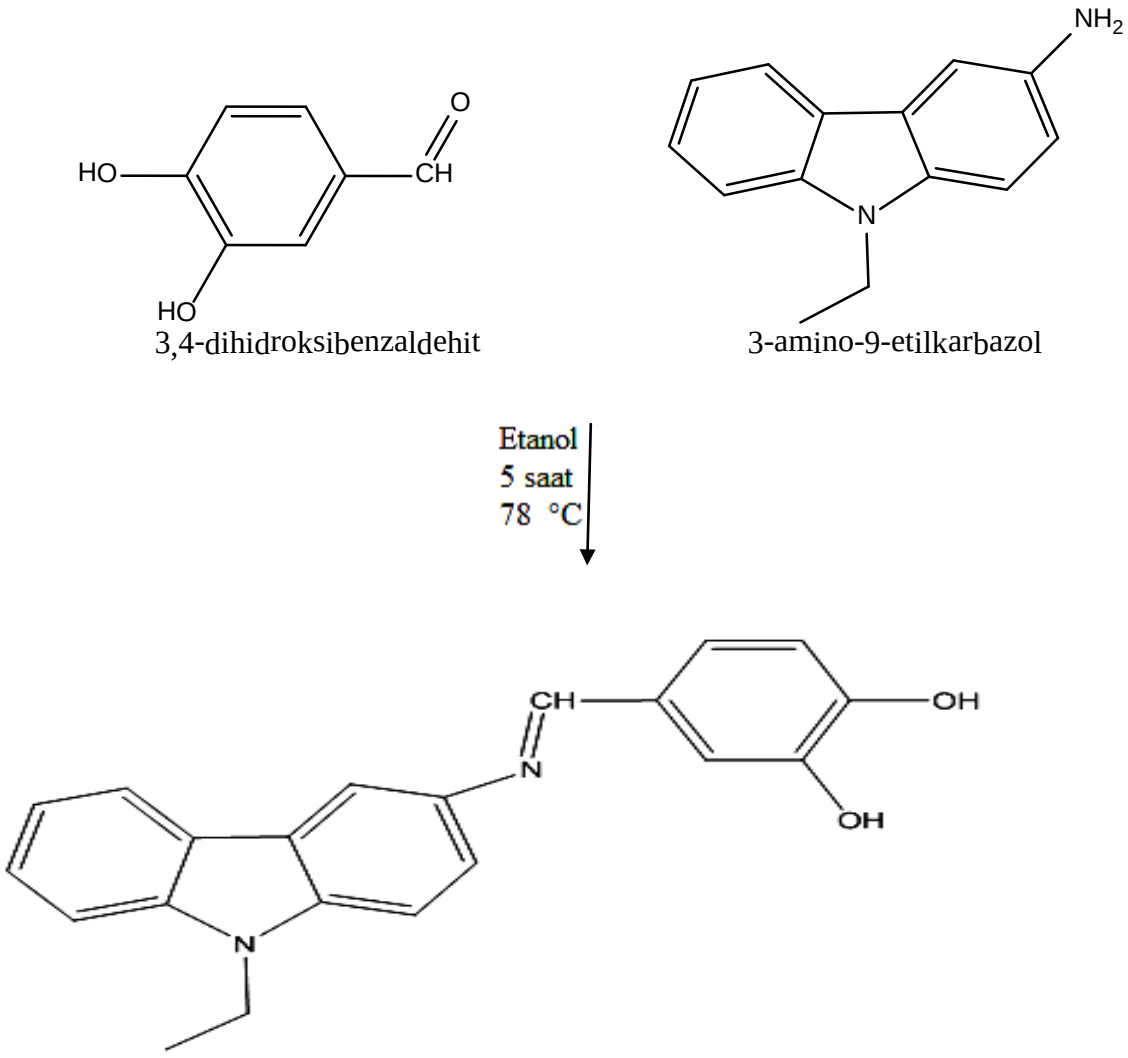
Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve bazik ortamı nötürleştirmek için HCl (1 M) ilave edildi. Karışım süzülerek ayrıldı ve süzgeç kağıdı üzerinde kalan madde saflaştırılarak sentezlenen polimer vakumlu etüvde 50 °C'de kurutuldu. (Şekil 27)



Şekil 27. Poli-[5-(dietilamin)-2-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometil)fenol] (PDEACIM)'ın Sentezi

3.2.3. 4-((3-amino–9-etilkarbazol)iminometilbenzen–1,2-diol (CIMOB)'un Sentezi

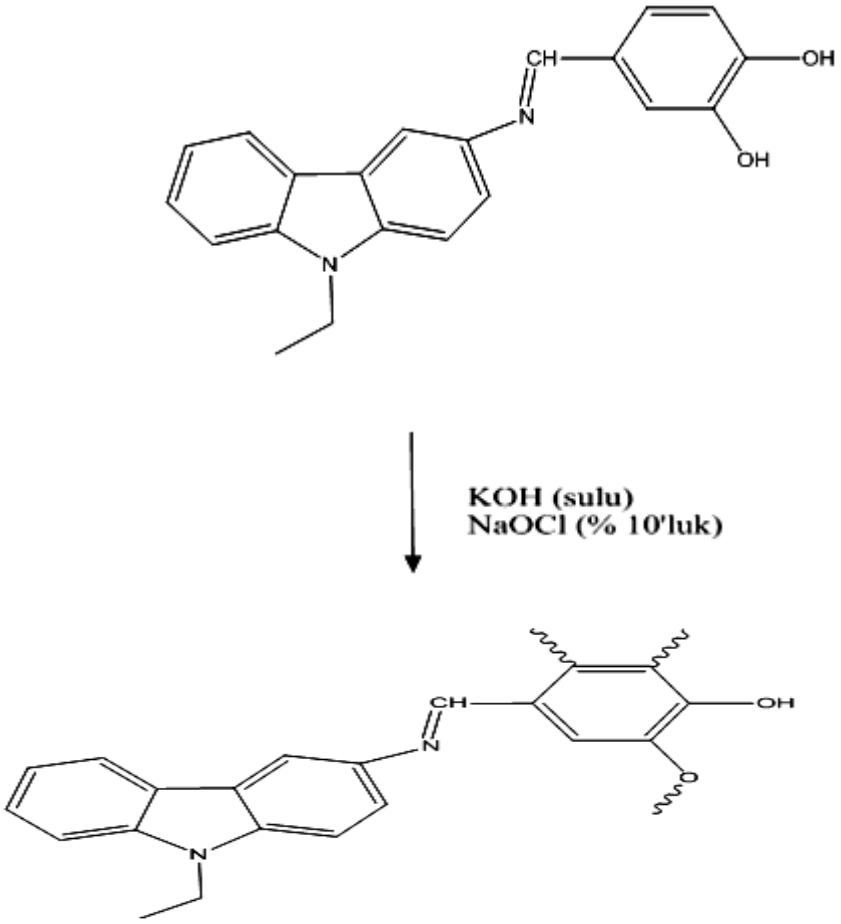
3,4-dihidroksibenzaldehit (1.38 g) 100 ml'lik iki ağızlı bir balonda etil alkol ile geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda tamamen çözünmesi için 1 saat karıştırıldı. 3-amino-9-etilkarbazol (1.95 g) bir beherde etil alkol ile çözülerek balondaki çözeltiye ilave edildi. Karışım 5 saat refluks yapılarak, 4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,2-diol 'un sentezi gerçekleştirildi. (Şekil 28)



Şekil 28. 4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen)-1,2-diol (CIMOB)'un Sentezi

3.2.4. 4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen)-1,2-diol (CIMOB)'un Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu

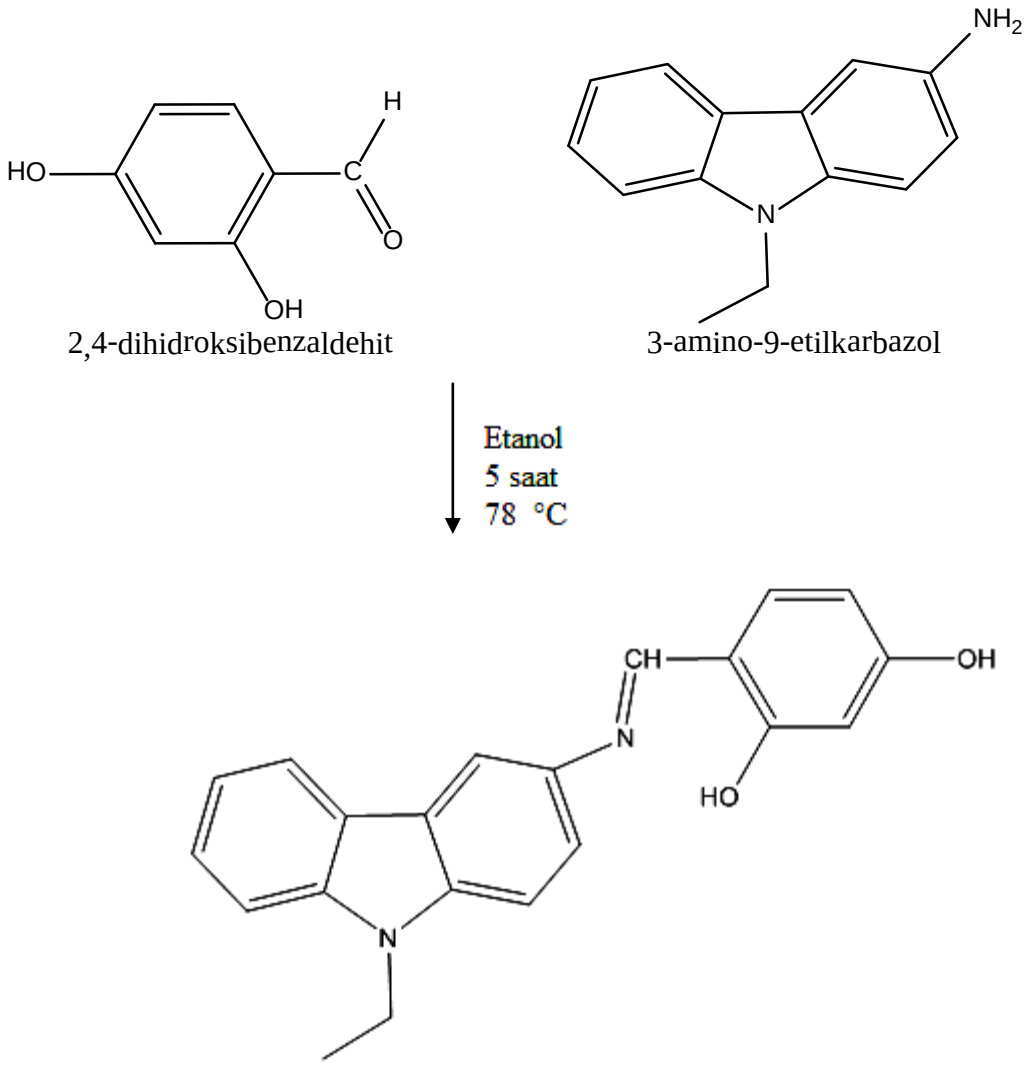
4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,2-diol polimeri NaOCl (%10'luk) ile alkali ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla sentezlendi. 4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,2-diol (0.33 g) iki ağızlı bir balonda 25 ml saf su ile çözünene kadar manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 100 °C'de karıştırıldı. 1 M KOH karışım tamamen homojen olana kadar ilave edilip karıştırıldı. 10'ar dakika arayla 3'er damla NaOCl (% 10'luk) eklendi ve 24 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve bazik ortamı nötürleştirmek için HCl (1 M) ilave edildi. Karışım süzülerek ayrıldı ve süzgeç kağıdı üzerinde kalan madde saflaştırılarak sentezlenen polimer vakumlu etüvde 50 °C'de kurutuldu. (Şekil 29)



Şekil 29. Poli-[4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen)-1,2-diol] (PCIMOB) Sentezi

3.2.5. 4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen)-1,3-diol (CIMMB)'un Sentezi

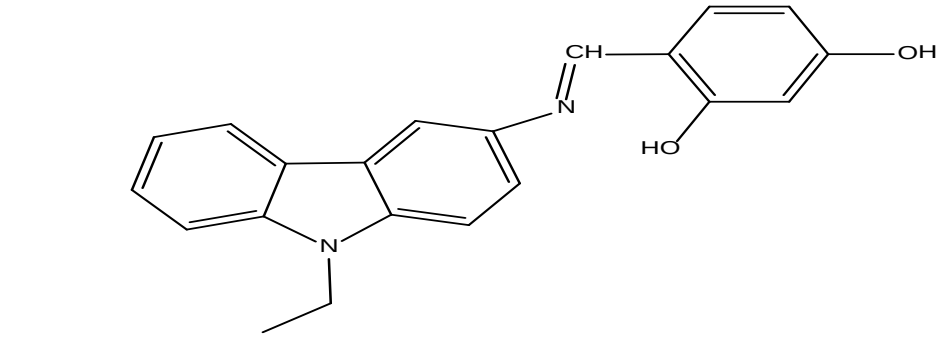
2,4-dihidroksibenzaldehit (1.38 g) 100 ml'lik iki ağızlı bir balonda etil alkol ile geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda tamamen çözünmesi için 1 saat karıştırıldı. 3-amino-9-etilkarbazol (1.95 g) bir beherde etil alkol ile çözülerek balondaki çözeltiye ilave edildi. Karışım 5 saat refluks yapılarak, 4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,3-diol 'un sentezi gerçekleştirildi. (Şekil 30)



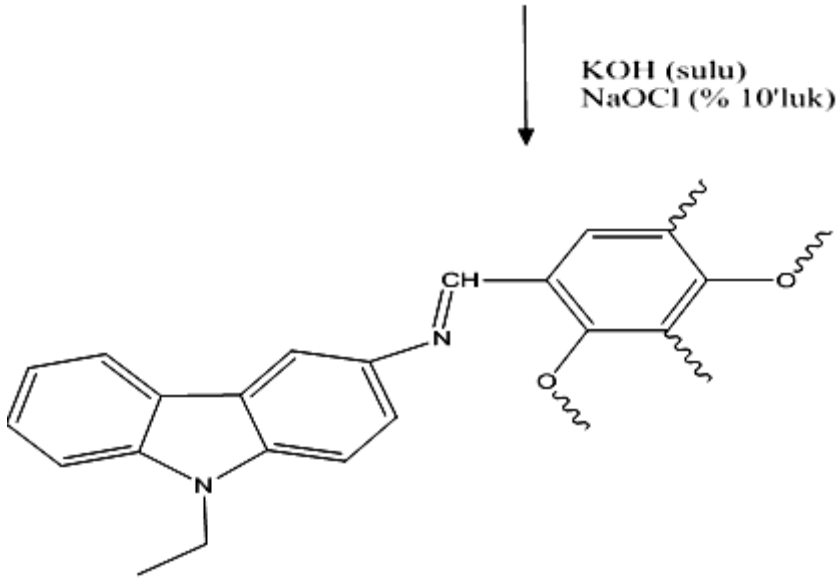
Şekil 30. 4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen)-1,3-diol (CIMMB) 'un Sentezi

3.2.6. 4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen)-1,3-diol (CIMMB)'un Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu

4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,3-diol polimeri NaOCl (%10'luk) ile alkali ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla sentezlendi. 4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,3-diol (0.33 g) iki ağızlı bir balonda 25 ml saf su ile çözünene kadar manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 100 °C'de karıştırıldı. 1 M KOH karışım tamamen homojen olana kadar ilave edilip karıştırıldı. 10'ar dakika arayla 3'er damla NaOCl (% 10'luk) eklendi ve 24 saat refluks edildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve bazik ortamı nötürleştirmek için HCl (1 M) ilave edildi. Karışım süzülerek ayrıldı ve süzgeç kağıdı üzerinde kalan madde saflaştırılarak sentezlenen polimer vakumlu etüvde 50 °C'de kurutuldu. (Şekil.31)



4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,3-diol



Şekil 31. Poli-[4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen)-1,3-diol] (PCIMMB) sentezi.

3.2.7.Çözünme Testi

Sentezlenen maddelerin çözünme testleri oda sıcaklığında (25 °C) deney tüplerin 1 mg örnekler alınarak faklı çözücülerden 1'er ml kullanarak çözünme testi gerçekleştirilmiştir. Sonuçlar Çizelge 1'de verildi.

Çizelge 1. Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testleri (1 mg/ 1 ml)

	DEACIM	CIMOB	CIMMB	PDEACIM	PCIMOB	PCIMMB
DMF	┼	┼	┼	┼	┼	┼
DMA	┼	┼	┼	┼	┼	┼
DMSO	┼	┼	┼	┼	┼	┼
THF	┼	┼	┼	┼	┼	┼
Etilasetat	┼	┼	┼	⊥	–	–
Kloroform	┼	┼	┼	⊥	⊥	⊥
Aseton	┼	┼	┼	⊥	⊥	⊥
Etanol	┼	┼	┼	⊥	⊥	⊥
Asetonitril	┼	┼	┼	⊥	⊥	┼

(┼,çözünür; ⊥,kısmen çözünür; –, çözünmez)

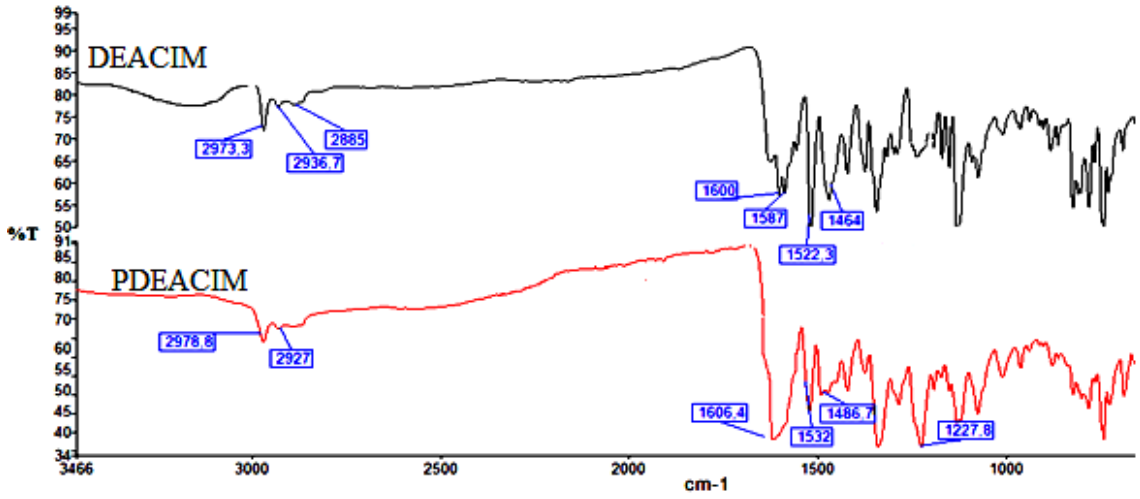
BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

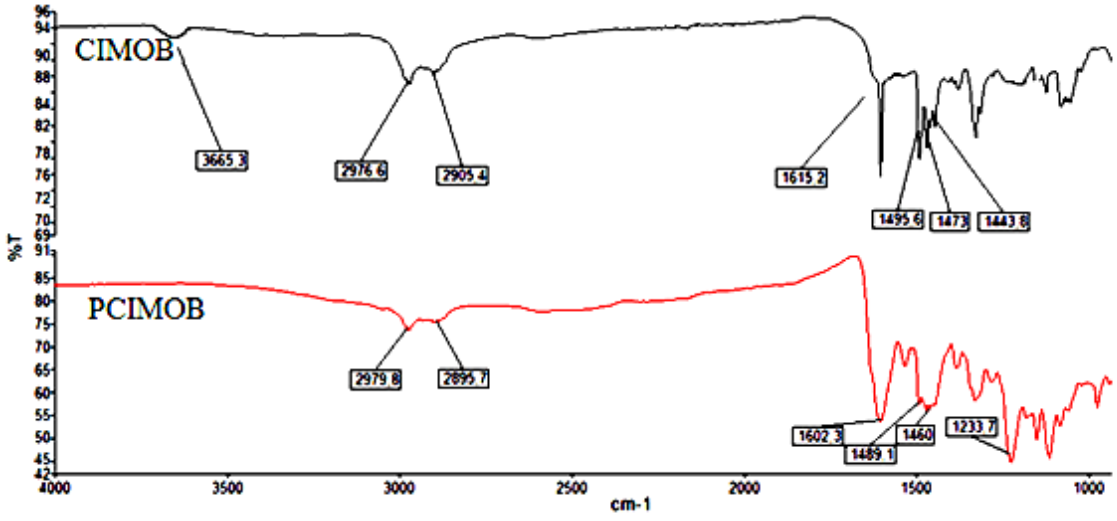
4.1. Sentezlenen Bileşiklerin Yapı Analizleri

4.1.1. Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumu

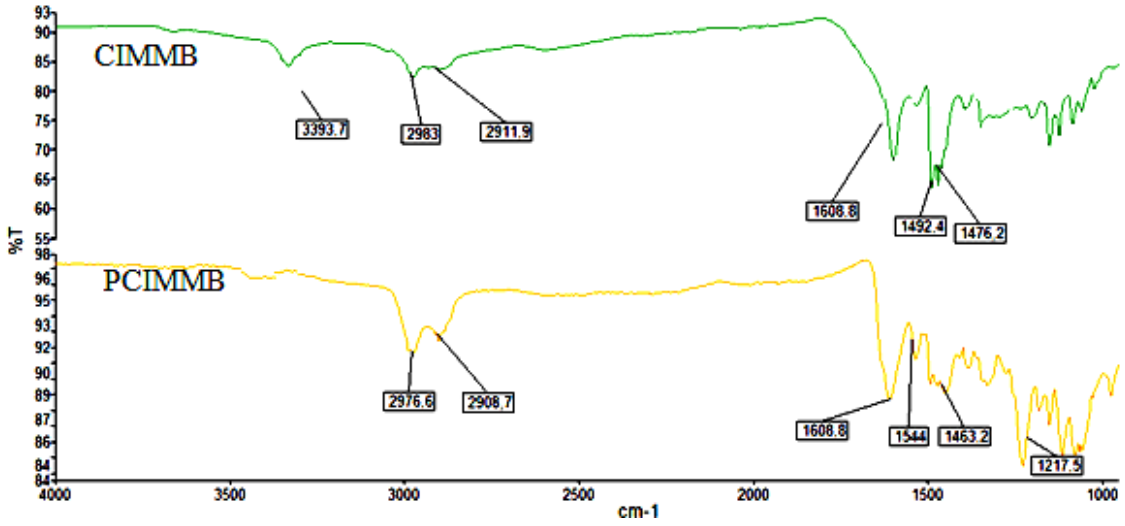
DEACIM ve PDEACIM bileşiklerinin FT-IR spektrumları Şekil 32'de, CIMOB ve PCIMOB bileşiklerinin FT-IR spektrumları Şekil 33'te, CIMMB ve PCIMMB bileşiklerinin FT-IR spektrumları Şekil 34'te verildi titreşim bantlarından Schiff bazı ve polimerlerin yapıları aydınlatıldı. DEACIM, PDEACIM, CIMOB, PCIMOB, CIMMB ve PCIMMB'ın fonksiyonel gruplarına ait değerler Çizelge 2'de verildi.



Şekil 32. DEACIM ve PDEACIM bileşiklerinin FT-IR spektrumları



Şekil 33. CIMOB ve PCIMOB bileşiklerinin FT-IR spektrumları



Şekil 34. CIMMB ve PCIMMB bileşiklerinin FT-IR spektrumları

Çizelge 2. Sentezlenen maddelerin fonksiyonel gruplarına ait pik değerleri.

Bileşikler	Fonksiyonel gruplar (cm^{-1})					
	-OH	C-H (aromatik)	C-H (alifatik)	-C=N	C=C (aromatik)	Ar-O
DEACIM	3300	2973	2936	1600	1587,1522	-
PDEACIM	-	2978	2927	1604	1532,1486	1227
CIMOB	3665	2976	2905	1615	1495,1473	-
PCIMOB	-	2979	2895	1602	1489,1460	1233
CIMMB	3393	2983	2911	1608	1492,1476	-
PCIMMB	-	2976	2908	1608	1544,1463	1217

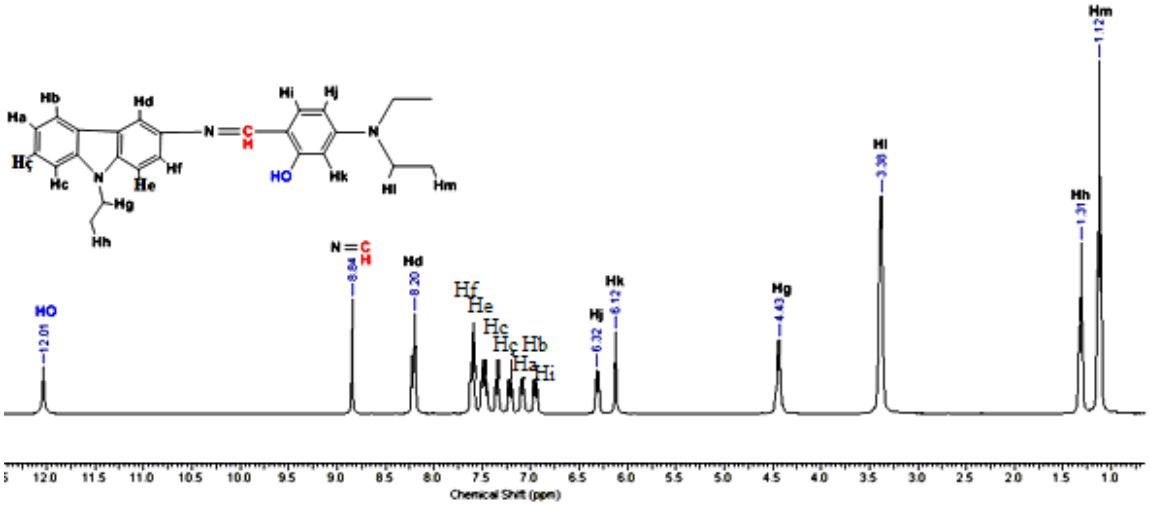
Amin ve aldehitin kondenzasyon reaksiyonlarından oluşan Schiff bazı bileşiklerinde amin ve aldehit piklerinin kaybolduğu ve 1600, 1615, 1608'de C=N bağı titreşim gerilmeleri gözlemlendi ve Schiff bazı bileşiklerinin yapıları aydınlatıldı.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla elde edilen polimerlerdeki piklerdeki yayvanlaşma polimerleşmenin gerçekleştiğini ve 1227, 1233, 1217'deki belirgin Ar-O pikleri polimerin -OH gruplarından gerçekleştiğini göstermektedir.

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

DEACIM, PDEACIM, CIMMB, PCIMMB. CIMOB, PCIMOB 'nin ^{1}H-NMR spektrumları Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25˚C'de çözücü olarak DMSO-d6 kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. Maddelere ait ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 35, 36, 37, 38, 39, 40'ta verildi.

4.1.2.1. DEACIM'in ^{1}H-NMR Spektrumu



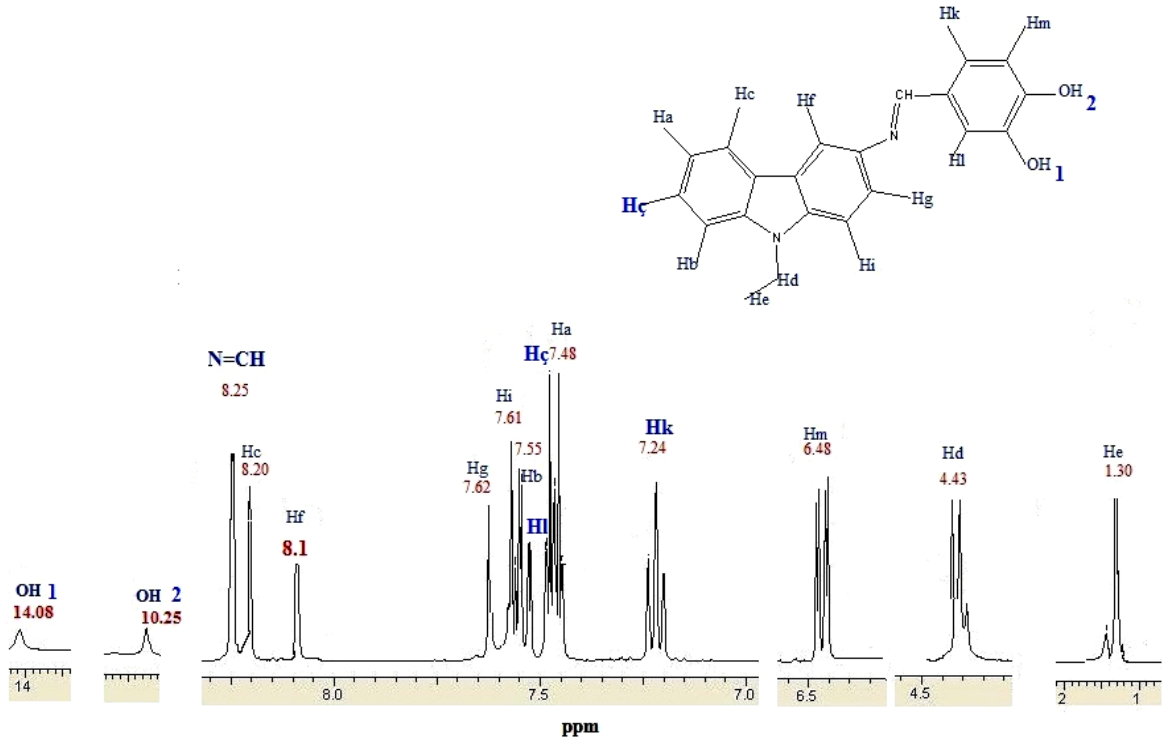
Şekil 35. DEACIM'in ^{1}H-NMR spektrumu.

DEACIM'in ^{1}H-NMR spektrumunda görüldüğü gibi yapıdaki –O<u>H</u> grubuna ait bant 12,01 ppm'de , -C<u>H</u>=N grubuna ait bant 8,84 ppm'de, metil gruplarına ait bantlar 1,12 ppm; 1,31 ppm; 3,38 ppm ve 4,43 ppm'de, aromatik protonlar ise 6,12 ppm ile 8,20 ppm arasında gözlendi. DEACIM'in ^{1}H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 3'te verildi.

Çizelge 3. DEACIM'in ^{1}H-NMR değerleri

hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm						
-O<u>H</u>	-C<u>H</u>=N	Hm	Hh	Hl	Hg	Ar-H
12,01	8,84	1,12	1,31	3,38	4,43	6,12-8,20
1H	1H	6H	3H	4H	2H	
Tekli	Tekli	Üçlü	Üçlü	Dörtlü	Dörtlü	Çoklu

4.1.2.2. CIMOB 'nin ^{1}H-NMR Spektrumu



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

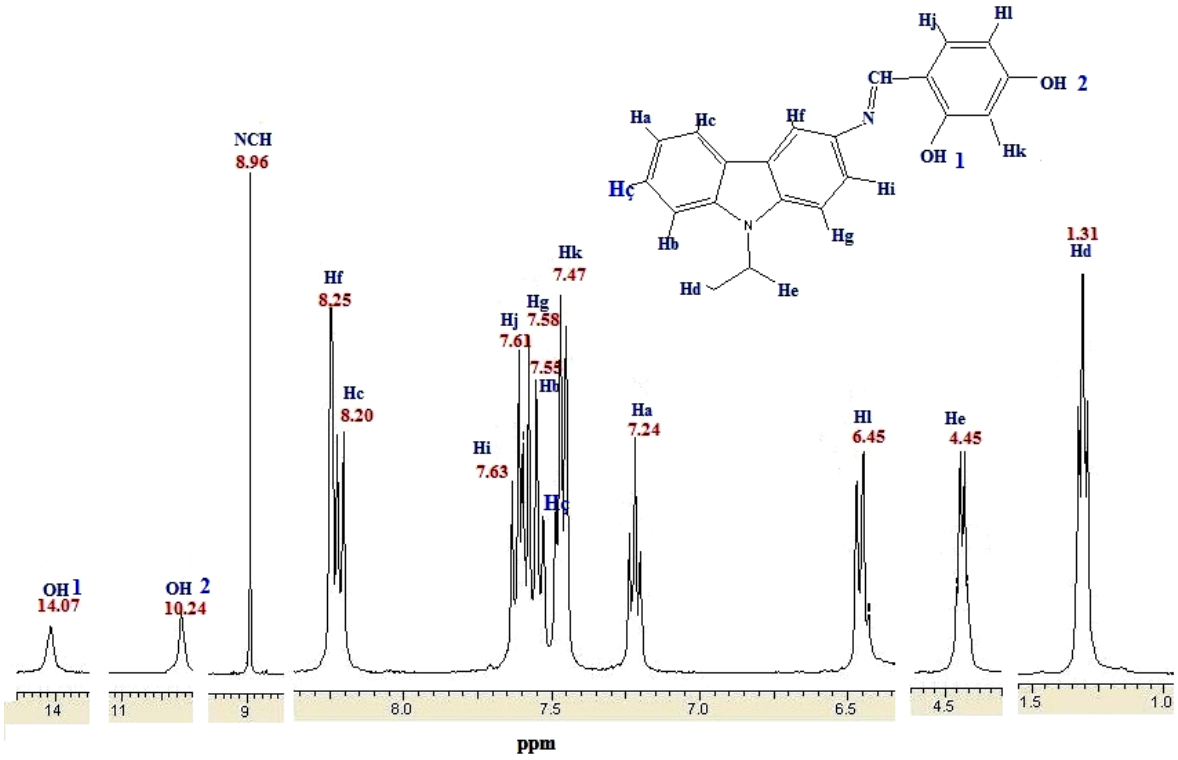
CIMOB'nin ^{1}H-NMR spektrumunda şekilde görüldüğü gibi O<u>H</u> grubuna ait pik meta ve para konumuna ait pikler sırasıyla 10,25 ve 14,08 ppm'de ,-C<u>H</u>=N grubuna ait pik 8,25 ppm'de, metil gruplarına ait pikler 1,30 ppm ve 4,43 ppm'de aromatik protonlar ise 6,48 ppm ile 8,20 ppm arasında gözlendi. CIMOB'nin ^{1}H-NMR verileri ayrıntılı olarak çizelge 4'te verildi.

Çizelge 4. CIMOB'nin ^{1}H-NMR değerleri.

hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm

-O<u>H</u> (meta)	-O<u>H</u> (para)	-C<u>H</u>=N	He	Hd	Ar-<u>H</u>
10,25	14,08	8,25	1,30	4,43	6,48-8,20
1H	1H	1H	3H	2H	
Tekli	Tekli	Tekli	Üçlü	Dörtlü	Çoklu

4.1.2.3 CIMMB' nin ^{1}H-NMR Spektrumu



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

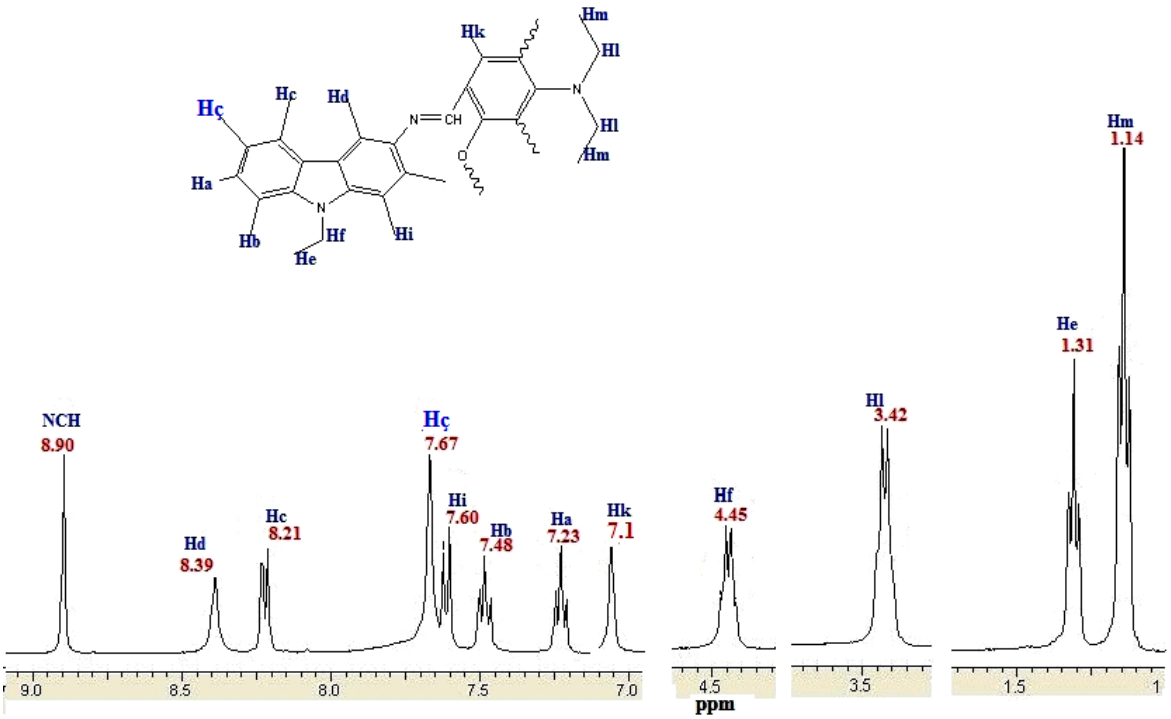
Şekil 37'de CIMMB'nin ^{1}H-NMR spektrumunda görüldüğü gibi O<u>H</u> grubuna ait bant orto ve para konumuna ait pikler sırasıyla 10,24 ve 14,07 ppm'de ,-C<u>H</u>=N grubuna ait pik 8,96 ppm'de, metil gruplarına ait pikler 1,31 ppm ve 4,45 ppm'de aromatik protonlar ise 6,45 ppm ile 8,25 ppm arasında gözlendi. CIMMB'nin ^{1}H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 5'te verildi.

Çizelge 5.CIMMB'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları

hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm

-O<u>H</u> (orto)	-O<u>H</u> (para)	-C<u>H</u>=N	He	Hd	Ar-<u>H</u>
10,24	14,07	8,96	4,45	1,31	6,48-8,20
1H	1H	1H	2H	3H	
Tekli	Tekli	Tekli	Dörtlü	Üçlü	Çoklu

4.1.2.4 PDEACIM' nin ^{1}H-NMR Spektrumu



Şekil 38. PDEACIM'nin ^{1}H-NMR Spektrumu.

Şekil 38'deki PDEACIM'in ^{1}H-NMR spektrumunda görüldüğü gibi yapıdaki , -CH=N grubuna ait pik 8,90 ppm'de, metil gruplarına ait pikler 1,14 ppm; 1,31 ppm; 3,42 ppm ve 4,45 ppm'de, aromatik protonlar ise 7,1 ppm ile 8,39 ppm arasında gözlendi. PDEACIM'in ^{1}H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 6'da verildi.

Monomerinde gözlemlenen 12,01 ppm'deki aromatik halkaya bağlı hidroksi protonunun piki polimerleşme reaksiyonu sonucu kayboldu. Polimerleşmenin aromatik halka üzerinden yürüyüp yürümediğine bakıldığında; 6,12 ve 6,32'deki pikleri çok zayıfladığından hidroksi gruplarına göre polimerizasyonun orto ve meta konumundan da gittiği anlaşıldı.

Sonuç olarak oksidadif polikondenzasyon reaksiyonunun orto konumunda bulunan hidroksi protonu ve bu gruba göre orto ve para pozisyonundaki karbonlardan yürüdüğü belirlendi.

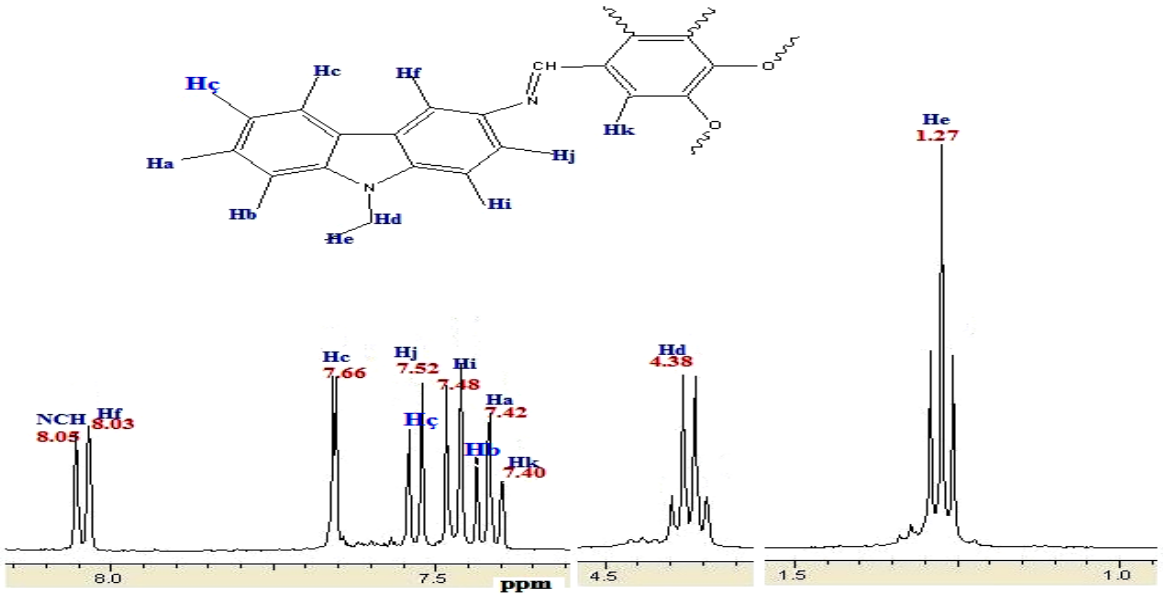
Çizelge 6. PDEACIM'in ^{1}H-NMR değerleri.

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm					
-CH=N	Hm	He	Hl	Hf	Ar-H
8,90	1,14	1,31	3,42	4,43	7,1-8,20
1H	6H	3H	4H	2H	
Tekli	Üçlü	Üçlü	Dörtlü	Dörtlü	Çoklu

4.1.2.5. PCIMOB 'nin ^{1}H-NMR Spektrumu

PCIMOB'nin ^{1}H-NMR spektrumun da Şekil 39'da verildiği gibi ,-CH=N grubuna ait pik 8.05 ppm'de, metil gruplarına ait pikler 1,30 ppm ve 4,38 ppm'de aromatik protonlar ise 7,46 ppm ile 8,03 ppm arasında gözlendi. PCIMOB'nin ^{1}H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 7'de verildi.

Monomerinde gözlemlenen meta ve para konumundaki 10,25 ve 14,08 ppm'deki aromatik halkaya bağlı hidroksi protonunun piki polimerleşme reaksiyonu sonucu kayboldu. Polimerleşmenin aromatik halka üzerinden yürüyüp yürümediğine bakıldığında; 6,48 ve 7,24'deki pikleri çok zayıfladığından polimerizasyonun bu karbonlardan da gittiğini göstermektedir.



Şekil 39. PCIMOB'nin ^{1}H-NMR Spektrumu

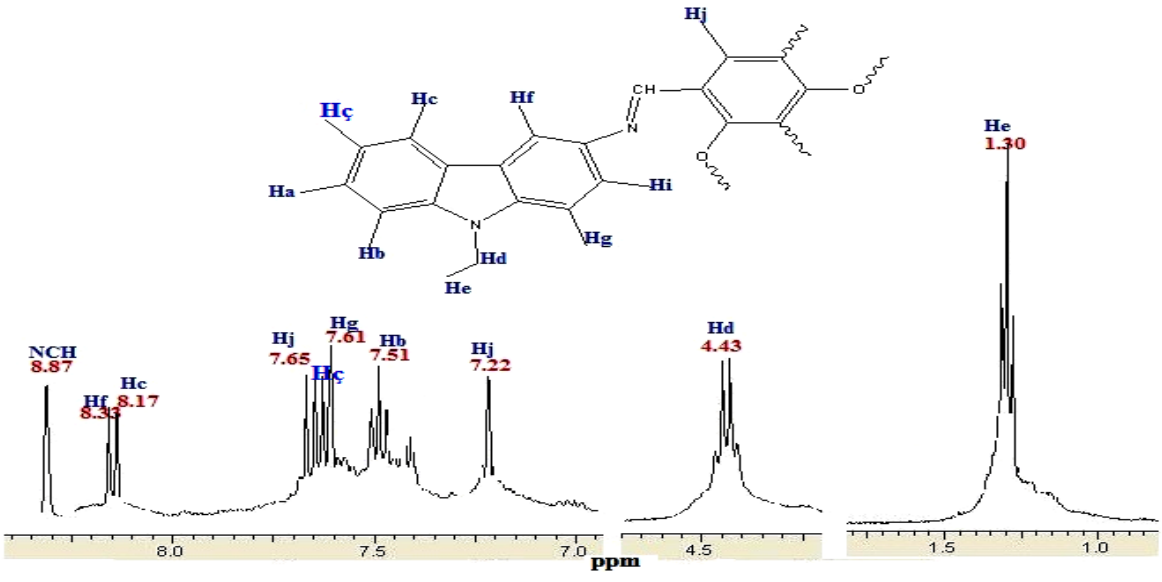
Çizelge 7. PCIMOB' nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm			
-CH=N	He	Hd	Ar-H
8,05	1,27	4,38	7,40-8,03
1H	3H	2H	
Tekli	Üçlü	Dörtlü	Çoklu

4.1.2.6. PCIMMB 'nin ^{1}H-NMR Spektrumu

PCIMMB'nin ^{1}H-NMR spektrumunda şekil 40'ta verildiği gibi ,-CH=N grubuna ait bant 8.87 ppm'de, metil gruplarına ait bantlar 1.30 ppm ve 4.43 ppm'de aromatik protonlar ise 7,22 ppm ile 8,33 ppm arasında gözlendi. PCIMMB'nin ^{1}H-NMR verileri ayrıntılı olarak Çizelge 8'de verildi.

Monomerinde gözlemlenen meta ve para konumundaki 10,24 ve 14,07 ppm'deki aromatik halkaya bağlı hidroksi protonunun piki polimerleşme reaksiyonu sonucu kayboldu. Polimerleşmenin aromatik halka üzerinden yürüyüp yürümediğine bakıldığında; 6,45 7,47'deki pikleri çok zayıfladığından polimerizasyonun bu karbonlar üzerinden gittiği anlaşıldı.



Şekil 40. PCIMMB 'nin ^{1}H-NMR Spektrumu

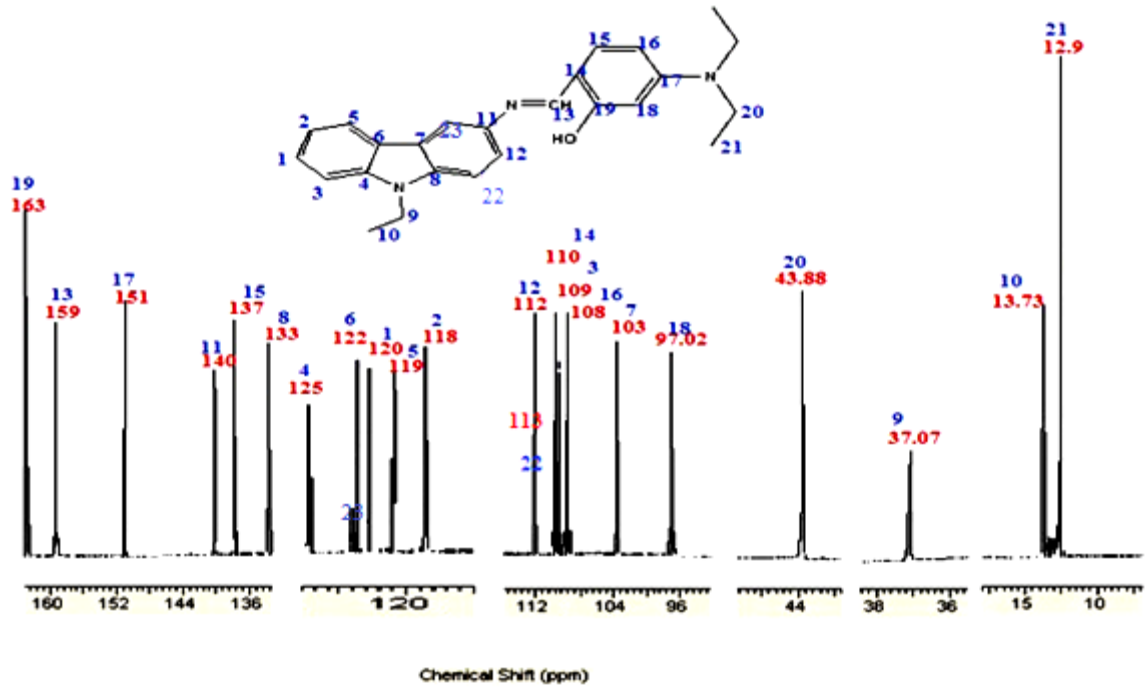
Çizelge 8. PCIMMB' nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları

Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojen atomlarının kimyasal kayma değerleri, δ ppm			
-CH=N	He	Hd	Ar-H
8,87	1,30	4,43	7,22-8,33
1H	3H	2H	
Tekli	Üçlü	Dörtlü	Çoklu

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

SiMe4 (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla bileşiklerin ^{13}C-NMR spektrumları alındı. Çözücü olarak dötero DMSO-d_6 kullanıldı.

4.1.3.1. DEACIM 'nin ^{13}C-NMR Spektrumu

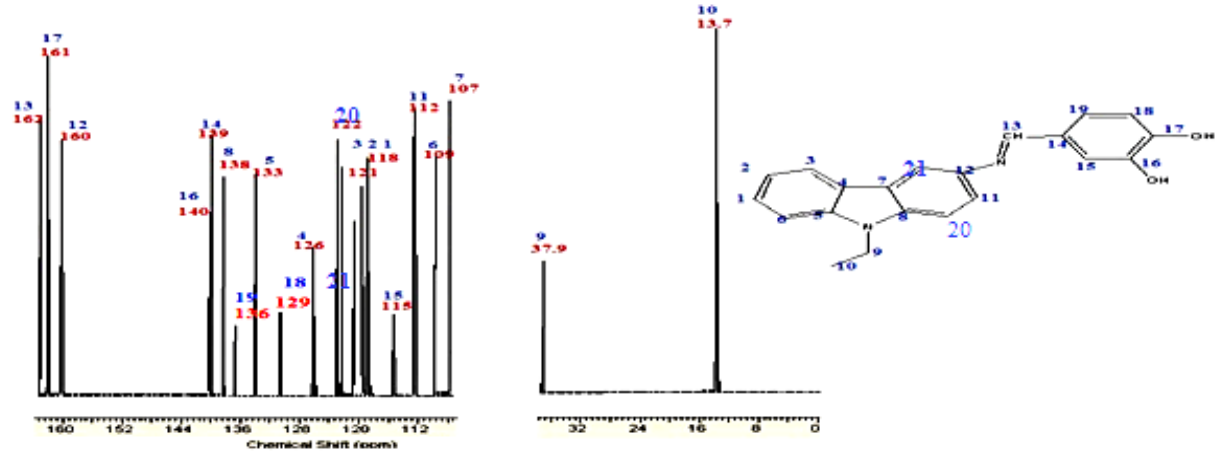


Şekil 41. DEACIM 'nin ^{13}C-NMR Spektrumu

DEACIM'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (-HC=N) grubundaki karbona ait pik 159 ppm'de, aromatik karbona ait pikler 97-163 ppm arasında, metil gruplarındaki karbonlara ait pikler ise 12,9, 13.73, 37.07 ve 43.88 ppm'de gözlendi.

Schiff bazının oluşumunun gerçekleştiği, aldehit karbon (HC=O) pikinin olmaması (~190 ppm) ile belirlendi.

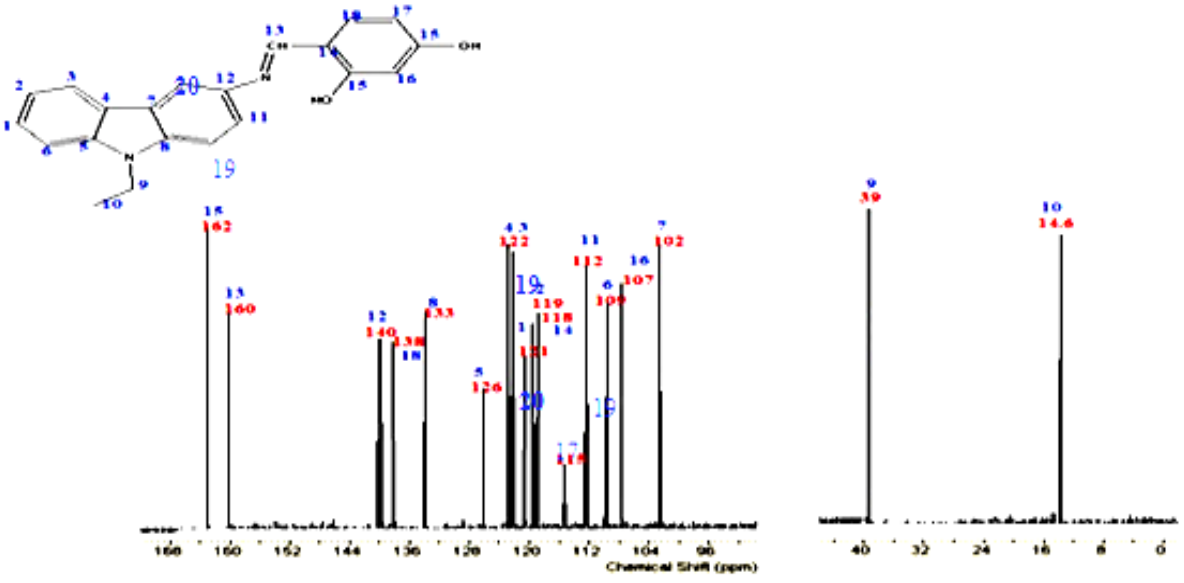
4.1.3.2 CIMOB'nin ^{13}C-NMR Spektrumu



Şekil 42. CIMOB'nin ^{13}C-NMR Spektrumu

CIMOB'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (-HC=N) grubundaki karbona ait pik 162 ppm'de, aromatik karbona ait pikler 107-161 ppm arasında, metil gruplarındaki karbonlara ait pikler ise 13,7 ve 37,9 ppm'de gözlendi. Schiff bazının oluşumunun gerçekleştiği, aldehit karbon (HC=O) pikinin olmaması (~190 ppm) ile belirlendi.

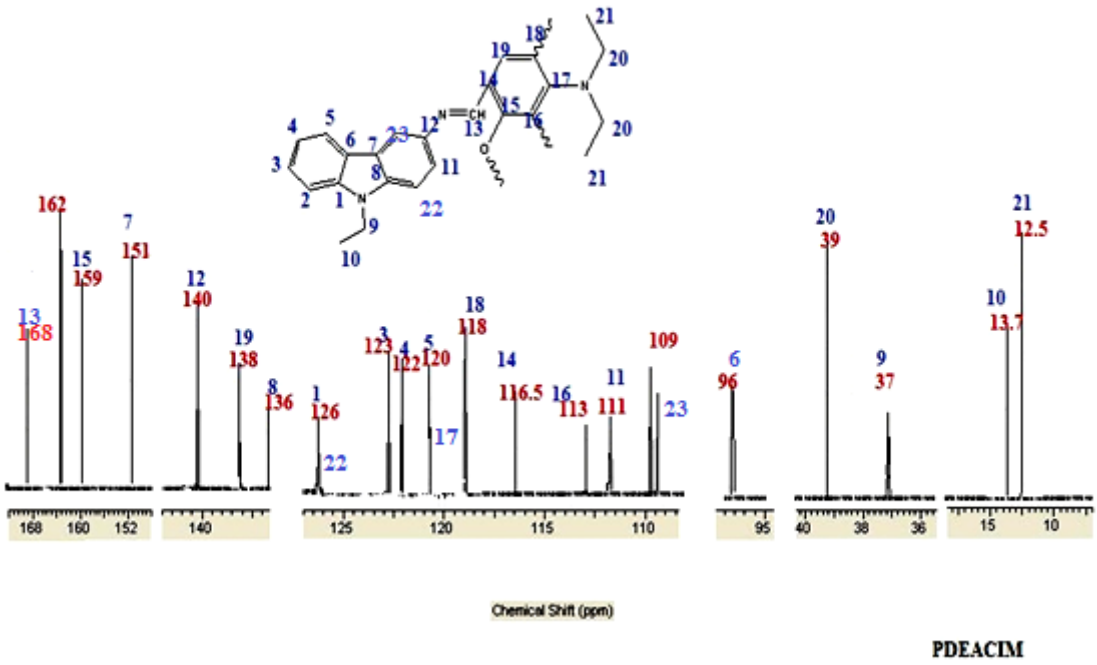
4.1.3.3 CIMMB'nin ^{13}C-NMR Spektrumu



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

CIMMB'nin ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (-HC=N) grubundaki karbona ait pik 160 ppm'de, aromatik karbona ait pikler 102-162 ppm arasında, metil gruplarındaki karbonlara ait pikler ise 14,6 ve 39 ppm'de gözlendi. Schiff bazının oluşumunun gerçekleştiği, aldehit karbon (HC=O) pikinin olmaması (~190 ppm) ile belirlendi.

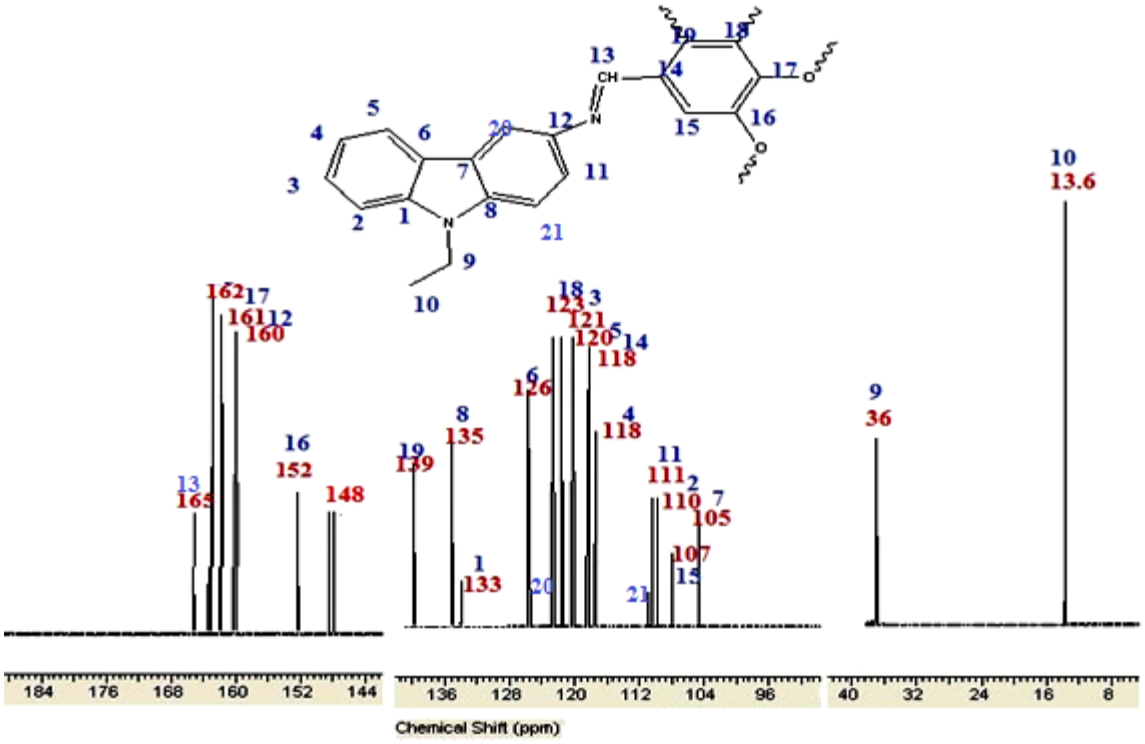
4.1.3.4 PDEACIM'nin ^{13}C-NMR Spektrumu



Şekil 44. 4 PDEACIM'nin ^{13}C-NMR Spektrumu

Şekilde görüldüğü üzere 169 ve 109 ppm'de polimerleşme olduktan sonra yeni pikler gözlendi. 162 ppm'deki pik orto konumunda bulunan hidroksi grubunun polimerleşme sonrası oluşan C-O-C bağındaki karbonlara ait olduğu, 109 ppm'deki gözlenen pikler ise orto ve meta (hidroksi gruplarına göre) konumundaki karbondan polimerleşme olduğu anlaşıldı.

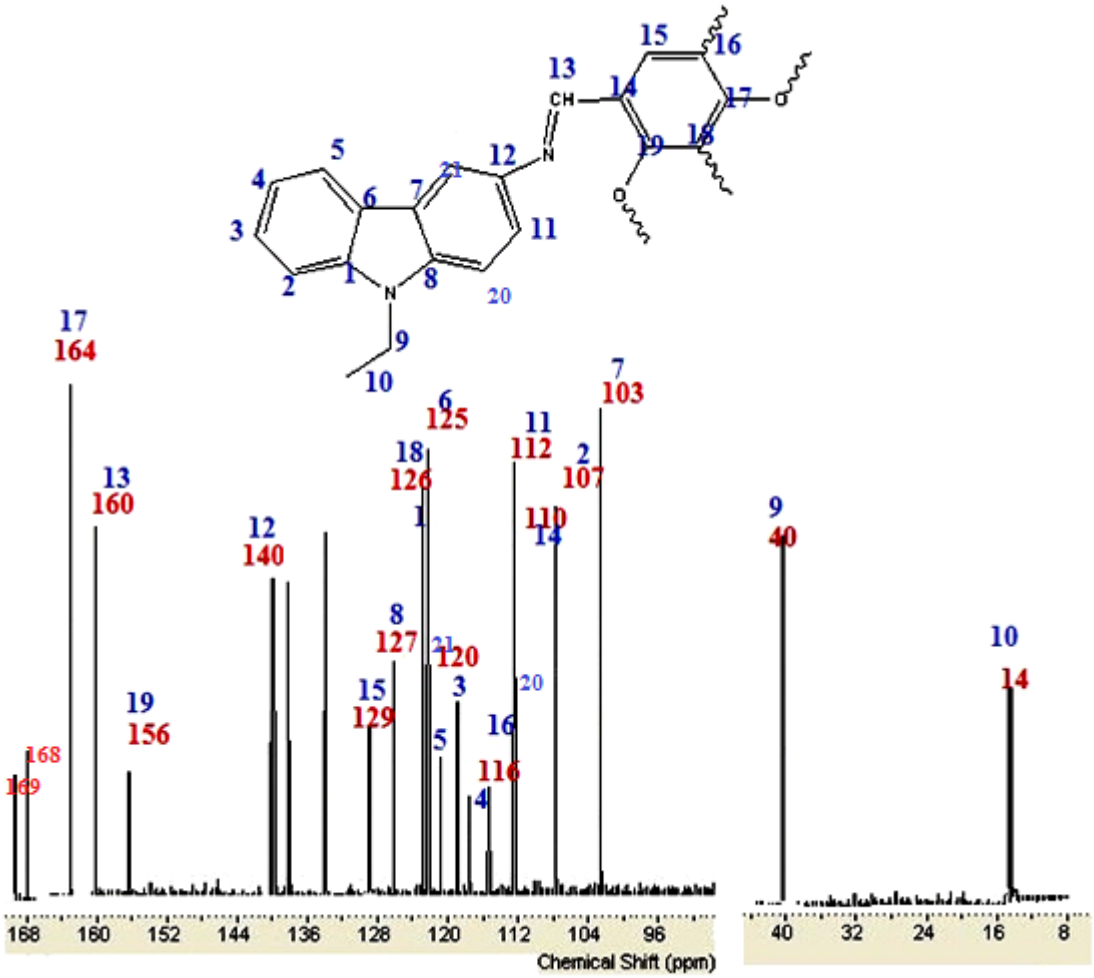
4.1.3.5 PCIMOB'nin ^{13}C-NMR Spektrumu



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

Şekilde görüldüğü üzere 162, 148 ppm'de polimerleşme olduktan sonra yeni pikler gözlendi. 162 ppm'deki piklerin meta ve para konumundaki hidroksi grubunun polimerleşme sonrası oluşan C-O-C bağındaki karbonlara ait olduğu, 148 ppm'deki gözlenen pikler ise orto (para hidroksi grubuna göre) konumundaki karbon ve para (meta hidroksi grubuna göre) konumundaki karbondan polimerleşme olduğu anlaşıldı.

4.1.3.6 PCIMMB'nin ^{13}C-NMR Spektrumu



Şekil 46 PCIMMB'nin ^{13}C-NMR Spektrumu

Şekilde görüldüğü üzere 168, 69, 135,139 ppm'de polimerleşme olduktan sonra yeni pikler gözlendi. 168 ppm'deki pik para konumunda bulunan hidroksi grubunun, 169 ppm'deki pik ise para konumundaki hidroksi grubunun polimerleşme sonrası oluşan C-O-C bağındaki karbonlara ait olduğu, 135 ve 139 ppm'deki gözlenen pikler ise orto (orto hidroksi grubuna göre) konumundaki karbon ve para (orto hidroksi grubuna göre) konumundaki karbondan polimerleşme olduğu anlaşıldı.

4.2.Termal Analizler

4.2.1. Sentezlenen Schiff Bazları ve Polimerlerinin TG-DTA Analizleri

Schiff bazları ve polimerlerinin, TG-DTG-DTA termogramları Şekil 47, 48, 49'da verilmekte olup, analiz sonuçları Çizelge 9'de gösterilmektedir. Monomer ve polimerlerinin T20 ve T50 sıcaklıkları, TG eğrilerinden; Ton sıcaklıkları ve bozunma basamak sayıları, TG'nin türevi olan DTG eğrilerinden yararlanılarak belirlenmiştir. DTG eğrilerindeki pik değerleri, maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{max}) değerlerini ifade etmektedir. DTA eğrilerine göre, ekzotermik ve endotermik pikler belirlenmektedir.

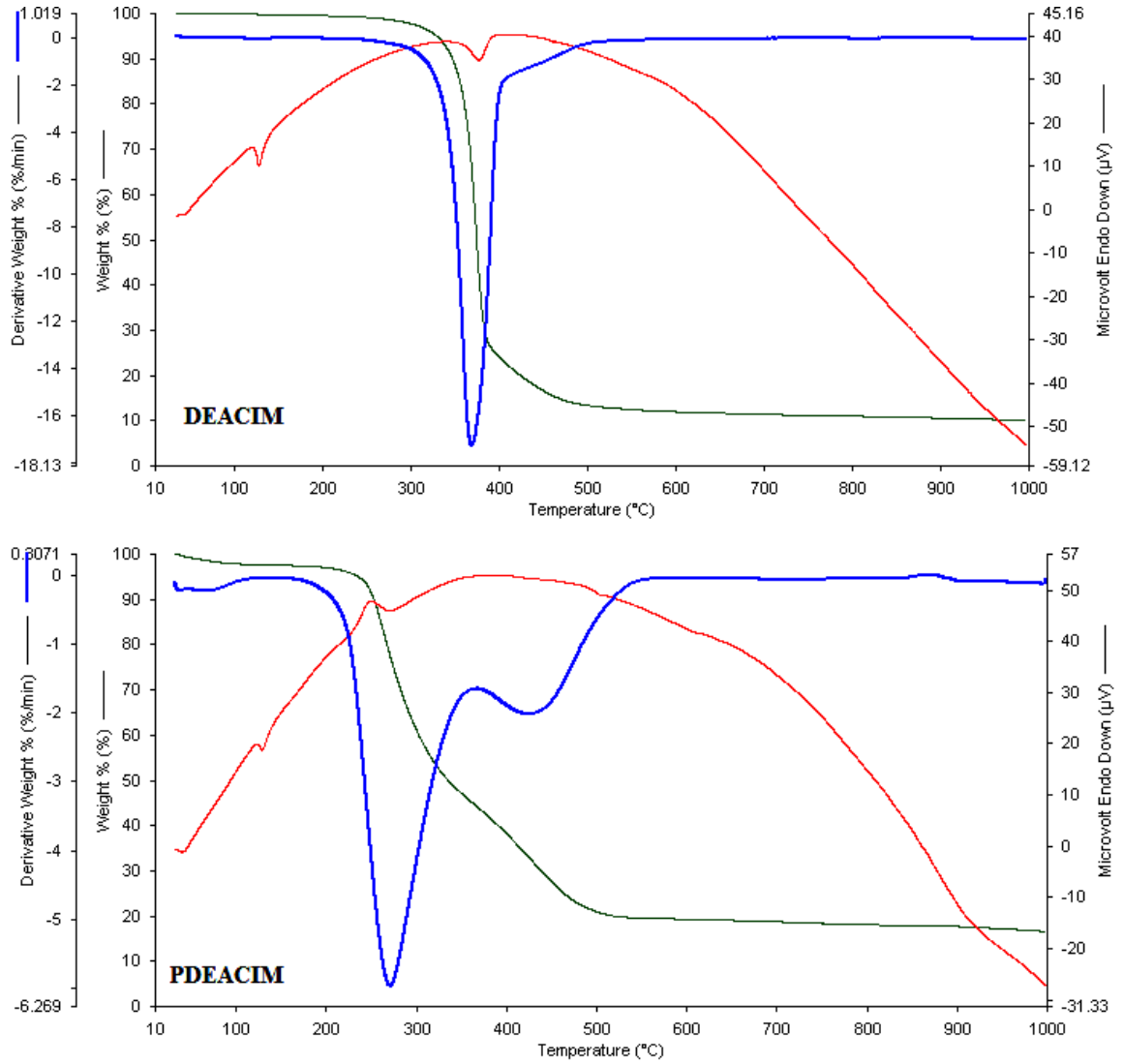
Çizelge 9. DEACIM, PDEACIM, CIMMB, PCIMMB, CIMOB, PCIMOB'nin TG ve TDA verileri.

	T_{on} (°C)	T_{max} (°C)	%20 lik Bozunma Sıcaklığı (°C)	%50 lik Bozunma Sıcaklığı (°C)	1000°C'deki Kütle Kaybı (%)	Endo (°C)	Ekzo (°C)
DEACIM	350	367	359	376	90,5	127	376
PDEACIM	243	270	269	345	80	130	250
CIMOB	255	303	351	-	46	419	480
PCIMOB	254	316	298	418	78	438	320
CIMMB	217	244	315	514	57	419	224
PCIMMB	300	344,865	380	783	60	416	865

Sentezlenen Schiff bazları ve polimerlerine ait, ısısal analiz ölçümlere göre monomerlere ve polimerlerine ait termogramlardan ölçülen ilk bozunma sıcaklıklarına aynı türden monomer ve polimer arasında bakıldığında PCIMMB polimerinin monomerine göre daha kararlı olduğu diğer polimerlerin ise monomere kıyasla daha kararlı olduğu anlaşılır.

4.2.1.1. DEACIM ile PDEACIM'nin TG-DTA Analiz

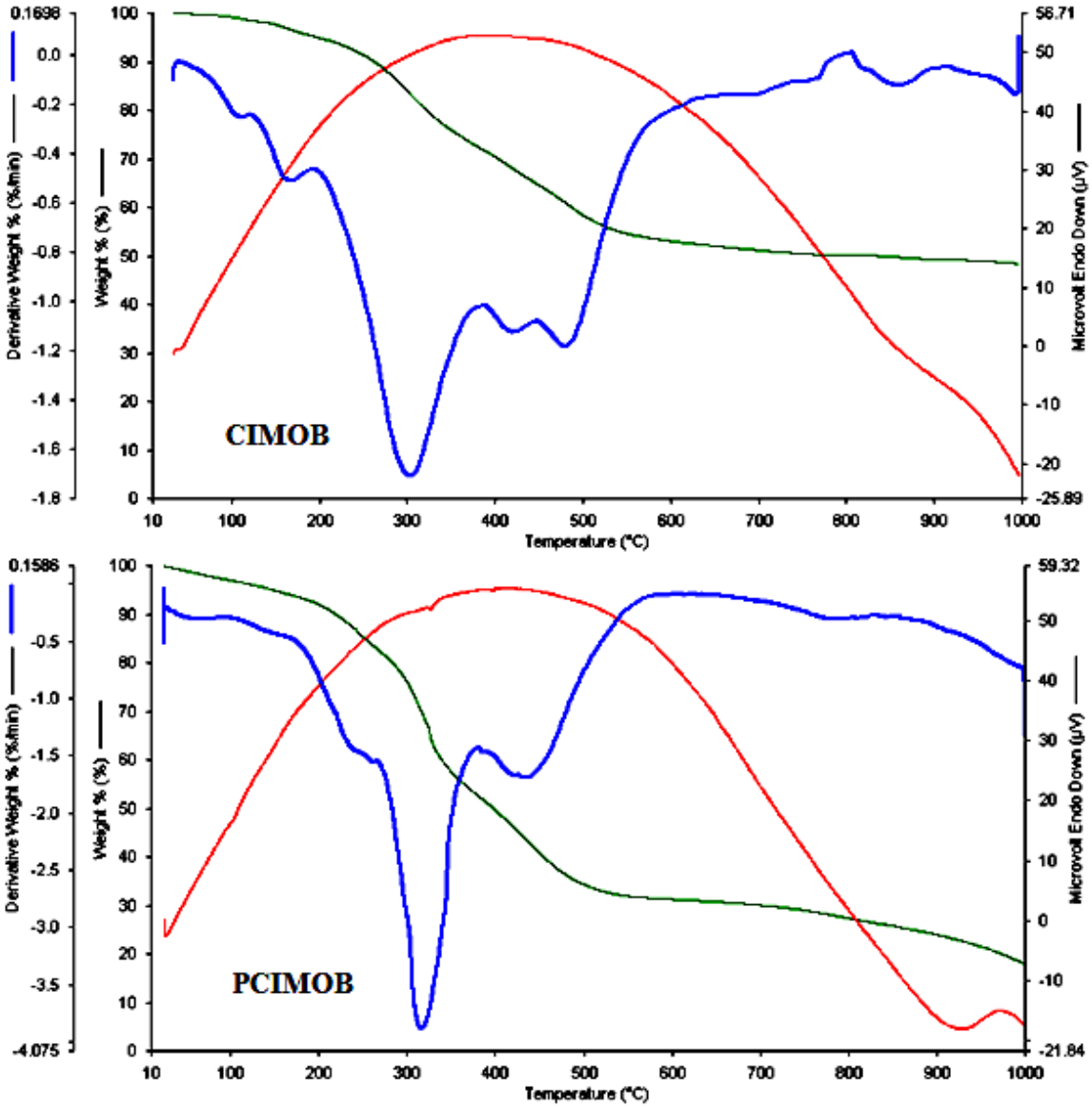
Çizelge 9 incelendiğinde, DEACIM ile PDEACIM'nın Ton sıcaklıklarının sırasıyla 350 ve 243 °C olduğu görülmektedir. Monomer için T20 ve T50 sıcaklıklarının 359 ve 376 °C iken, polimeri için 269 ve 345 °C'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 9,5, polimerde % 20 olarak hesaplandı. Şekil 47.'deki DTG eğrilerine göre, monomer termal olarak maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değeri Tmax 367 °C, polimerin ise Tmax 270°C olarak bulundu. DTA eğrisinde monomer için 127 °C'de endotermik ve 376 °C de ekzotermik pikler; polimeri için ise 130 °C'de endotermik ve 250 °C'de ekzotermik pikler gözlendi.



Şekil 47. DEACIM ve PDEACIM'nin TG, DTG ve DTA termogramları.

4.2.1.2. CIMOB ile PCIMOB'nin TG-DTA Analizi

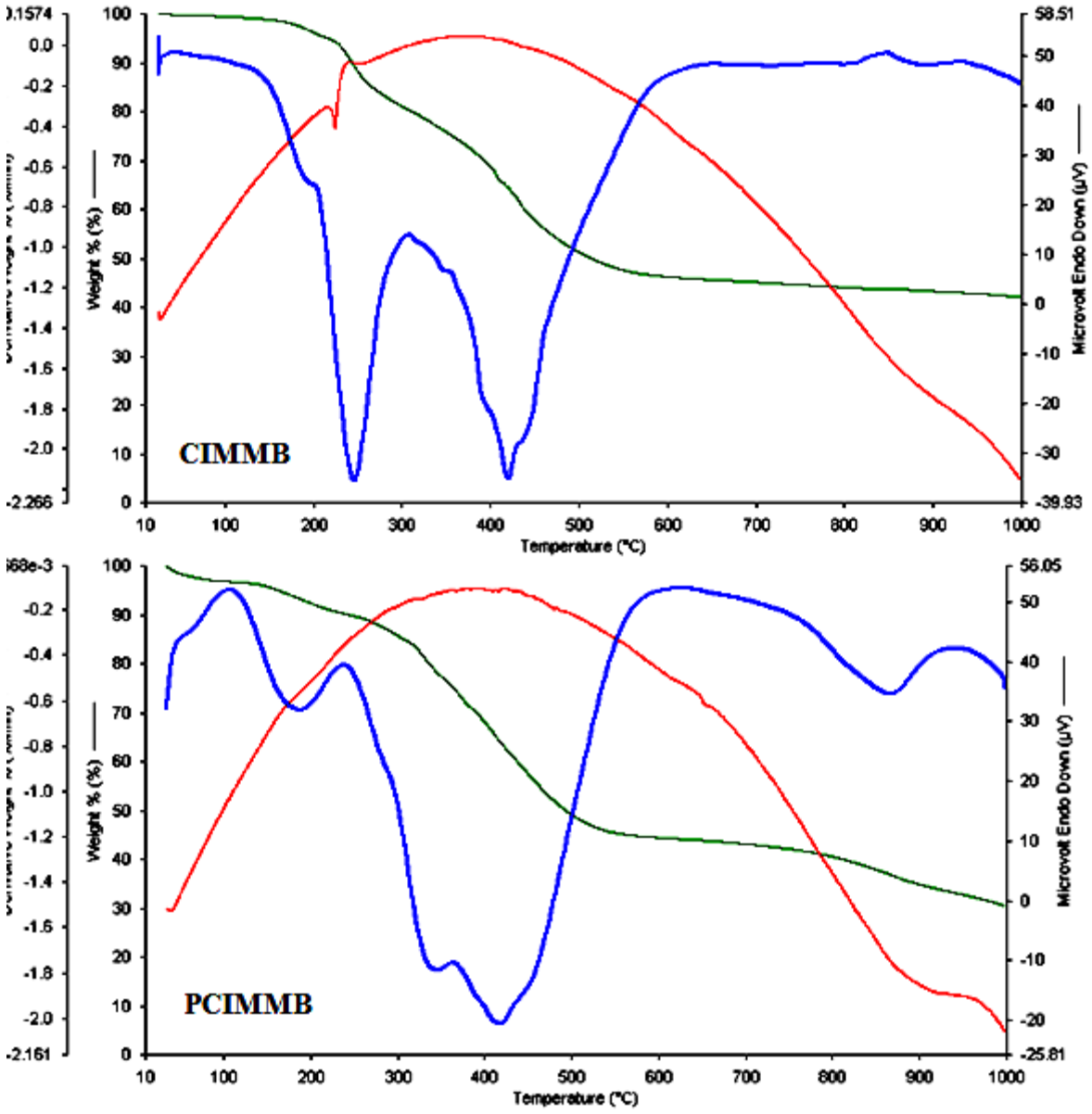
Çizelge 9 incelendiğinde, CIMOB ile PCIMOB'nin Ton sıcaklıklarının sırasıyla 255 ve 254 °C olduğu görülmektedir. Momomer için T20 sıcaklığının 351°C iken, polimeri için T_{20} ve T_{50} sıcaklıkları 298 ve 418 °C'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 54, polimerde % 22 olarak hesaplandı. Şekil 48'deki DTG eğrilerine göre, monomer termal olarak maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değeri Tmax 303 °C, polimerin ise Tmax 316 olarak bulundu. DTA eğrisinde monomer için 419 °C'de endotermik ve 480 °C de ekzotermik pikler; polimeri için ise 438 °C'de endotermik ve 320 °C'de ekzotermik pikler gözlendi.



Şekil 48. CIMOB ile PCIMOB'nin TG, DTG ve DTA termogramları.

4.2.1.3. CIMMB ile PCIMMB'nin TG-DTA Analizi

Çizelge 9 incelendiğinde, CIMMB ile PCIMMB'nın Ton sıcaklıklarının sırasıyla 217 ve 300°C olduğu görülmektedir. Momomer için T_{20} ve T_{50} sıcaklıkları 315, 514, polimeri için T_{20} ve T_{50} sıcaklıkları 380 ve 783 °C'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı monomerde % 43, polimerde % 40 olarak hesaplandı. Şekil 49'daki DTG eğrilerine göre, monomer termal olarak maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık değeri Tmax 244 °C polimerin için ise Tmax değerleri 344, 416 ve 865°C olarak bulundu. DTA eğrisinde monomer için 419 °C'de endotermik ve 224 °C de ekzotermik pikler; polimeri için ise 416 °C'de endotermik ve 865 °C'de ekzotermik pikler gözlendi.

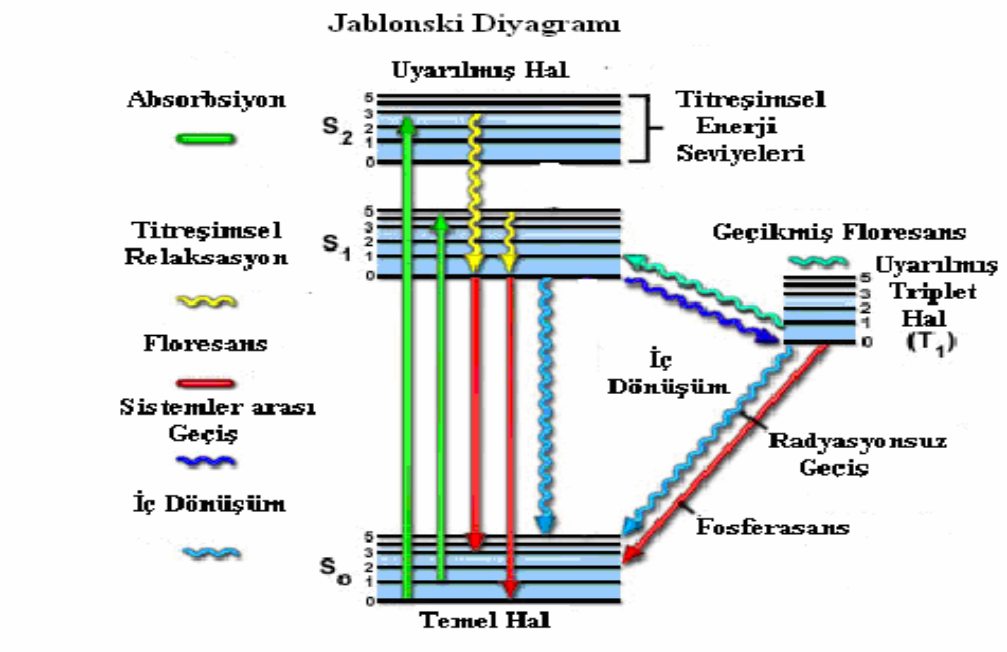


Şekil 49. CIMMB ile PCIMMB'nin TG, DTG ve DTA termogramları.

4.3. DEACIM, PDEACIM, CIMOB, PCIMOB, CIMMB, PCIMMB'ın Floresans Ölçümleri

Elektromanyetik radyasyonun madde ile etkileşimini inceleyen bilim dalı Spektroskopi olarak adlandırılır. Bir molekülün elektromanyetik radyasyonu absorplaması sonucu ilgili molekülün öteleme, dönme, titreşim ve elektronik uyarılma hallerinin oluşmasına sebep olur. Fakat her molekül her dalga boyundaki ışıkla etkileşmez. Elektromanyetik radyasyonun molekül ile etkilenmesi için ışığın elektrik alan vektörüyle ilgili molekülün dipol moment vektörünün çakışması gerekir. Şayet ışığın elektrik alan vektörü ile ilgili molekülün dipol momenti örtüşürse bunun sonucunda bir absorbsiyon gerçekleşir. Absorbsiyon sonucu molekülün Valens elektronu temel halden uyarılmış elektronik enerji seviyesine geçer. Bu uyarılmış enerji seviyeleri titreşim enerji seviyelerine; titreşim enerji seviyeleri de rotasyonel enerji seviyelerine yarıldığından, bu uyarılma herhangi bir titreşim ya da rotasyonel enerji seviyesine olabilir.

Elektromanyetik radyasyon absorbsiyonu sonucu uyarılmış hale geçen molekülün, uyarılmış halden temel hale geçmesi için takip edeceği iki yol vardır. Bunlardan birincisi ışımasız bir geçiş olup, sistem uyarılma enerjisini çevresiyle etkileşmesi sonucu ısı seklinde verir. Bu ısı ortamın sıcaklığını arttıracak kadar olmayıp sadece moleküllerin kinetik enerjilerini arttırır. İkincisi ise uyarılma enerjisinin dışarıya ısıma seklinde verilmesi olarak bilinen lüminesans olayıdır. Lüminesans, temel halin ve uyarılmış halin elektronik yapısına göre floresans ve fosferasans olarak gerçekleşir. Floresans, singlet uyarılmış halden singlet temel hale, fosferesans ise triplet uyarılmış halden singlet temel hale olan ışımalı geçişleri temsil etmektedir.



Şekil 50. Jablonski Diyagramı

Diyagramda; S_0 singlet temel hali, S_1 uyarılmıs1. singlet elektronik enerji seviyesini, S_2 singlet ikinci uyarılmış hali ve T_1 ise triplet uyarılmış hali temsil etmektedir. Temel ve Uyarılmış halde 0, 1, 2, 3 ile tanımlanan çizgiler titreşimsel enerji seviyelerini göstermektedir. Jablonski diyagramında gösterilen basamaklar kısaca özetlenecek olursa:

Absorbsiyon, singlet temel halden (S_0) singlet uyarılmış herhangi bir hale ((S_1*) veya (S_2*)) olan elektronik bir geçiştir. Bu olay yaklaşık 10-15 s gibi kısa bir zaman diliminde gerçekleşmektedir. Franck-Condon prensibine göre bu süre içerisinde çekirdeğin yer değiştirmesi önemsenmeyecek kadar az olduğundan, molekülün temel halinin geometrik yapısı yaklaşık olarak ilk uyarılmış halin geometrik yapısıyla aynıdır. Bu geçiş spektroskopik olarak müsaade edilen geçiştir. Singlet temel halden triplet uyarılmış hale elektronik geçiş ise fotofiziksel olarak yasaklı bir geçiştir. Sistem triplet uyarılmış hale ancak singlet uyarılmış halden geçiş yapar.(Toprak, 2006)

Floresans: Bu olay müsaade edilen bir elektronik geçiş basamağı olup, sistem singlet uyarılmış halden singlet temel hale döner ve ışımalı bir geçiştir. Floresans 10-8 s veya 10-9 s gibi kısa bir sürede meydana gelmektedir. Sentezlenen bileşiklerin DMF çözücüsünde, farklı konsantrasyonlardaki yayınım, uyarım ve floresans şiddeti değerleri, Shimadzu Spektroflorofotometre RF-5301 PC cihazı kullanılarak ölçüldü. Sentezlenen monomer ve polimerlerin floresans spektrumları Şekil 51, 52, 53, 54, 55, 56'da; floresans şiddeti, uyarım ve yayınım değerleri Çizelge 3'te verildi.

Sentezlenen bileşiklerin floresans ölçümleri DMF çözücüsünde alındı. DMF çözücüsünde sentezlenen bileşiğin uyarım ve yayınım dalga boyları belirlendi. Bu yayınım dalga boylarından yararlanarak da uyarma dalga boyunun spektrumu analizinden uyarmanın en yüksek olduğu dalga boyları belirlendi. Uyarım dalga boylarından yararlanılarak yayınım dalga boyu spektrumu gözlemlendi ve yayınımın en yüksek olduğu dalga boyları bulundu. Yayınım ve uyarım floresans şiddetleri (I_{Em} ve I_{Ex}) belirlendi. Uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu ve yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu değerleri farkı alınarak Stoke's kayma değerleri ($\Delta\lambda ST$) hesaplandı. Maddenin absorbladığı ışık enerjisiyle üst seviyeye geçen elektron temel haline geçerken enerjinin bir kısmını titreşim hareketi ya da ısı enerjisi olarak açığa çıkarır. Buna bağlı olarak absorbladığı ışığın enerjisinden daha düşük enerjide yani daha büyük dalga boyunda ışıma yapar. Dolayısıyla dalga boyunda meydana gelen değişimin büyüklüğü ısı enerjisi ya da titreşim hareketleri nedeniyle kaybolan enerjiyi ifade eder. Floresans şiddetinin yüksek oluşu, molekülün UV ya da görünür alandaki ışımayı soğurmasının yüksek olduğunu gösterir. Çözücünün polaritesine bağlı olarak Schiff bazları ve polimerlerinin floresans şiddetlerinde değişimler gözlendi. Sentezlenen bileşiklerin içinde Schiff bazı bileşikleri arasında Stoke's kayma değeri en yüksek maddeler CIMOB ve CIMOB'dir. Stoke's kayma değerinin artması bileşiğin sensör yapımında daha hassas bir kullanıma sahip olduğunu gösterir. Poliamin bileşiklerinin üçü de (PDEACIM, PCIMMB, PCIMOB) iyi floresans göstermiştir. Özellikle PCIMMB çok iyi bir floresans maddedir ve kimyasal sensör yapımında kullanımı önerilebilir. Floresans şiddetinin yüksek oluşu, molekülün UV ya da görünür alandaki ışımayı soğurmasının yüksek olduğunu gösterir.

Çizelge 10. Monomer ve Polimerlerin floresans analiz verileri

BİLEŞİKLER	Kons. (mg/ml)	[a]λ_{ex} (nm)	[b]λ_{em} (nm)	[c]$\lambda_{max(ex)}$ (nm)	[d]$\lambda_{max(em)}$ (nm)	[e]I_{ex} (nm)	[f]I_{em} (nm)	[g]$\Delta\lambda_{ST}$
DEACIM	5x 10-4	460	496	473	495	412	140	35
	2.5x 10-4	460	496	467	495	378	332	35
	6.25x 10-5	460	496	450	495	305	260	35
PDEACIM	3.25x 10-4	513	555	532	561	247	34	48
	1.56x 10-4	513	555	512	561	264	258	48
	7.81x 10-5	513	555	498	561	272	200	48
CIMOB	1.25x 10-3	475	514	475	515	243	117	60
	6.25x 10-4	475	514	474	515	237	241	60
	3.125x 10-4	475	514	460	515	233	204	60
PCIMOB	3.9x 10-5	416	478	385	447	574	302	31
	1.95x 10-5	416	478	-	447	>1000	338	31
	9.76x 10-6	416	478	-	447	>1000	317	31
CIMMB	2.5x 10-3	528	568	526	561	243	117	33
	1.25x 10-3	528	568	519	561	237	241	33
	6.25x 10-4	528	568	518	561	233	204	33
PCIMMB	7.8x 10-4	384	449	381	445	224	589	61
	3.9x 10-4	384	449	380	445	602	586	61
	1.95x 10-4	384	449	379	445	572	558	61

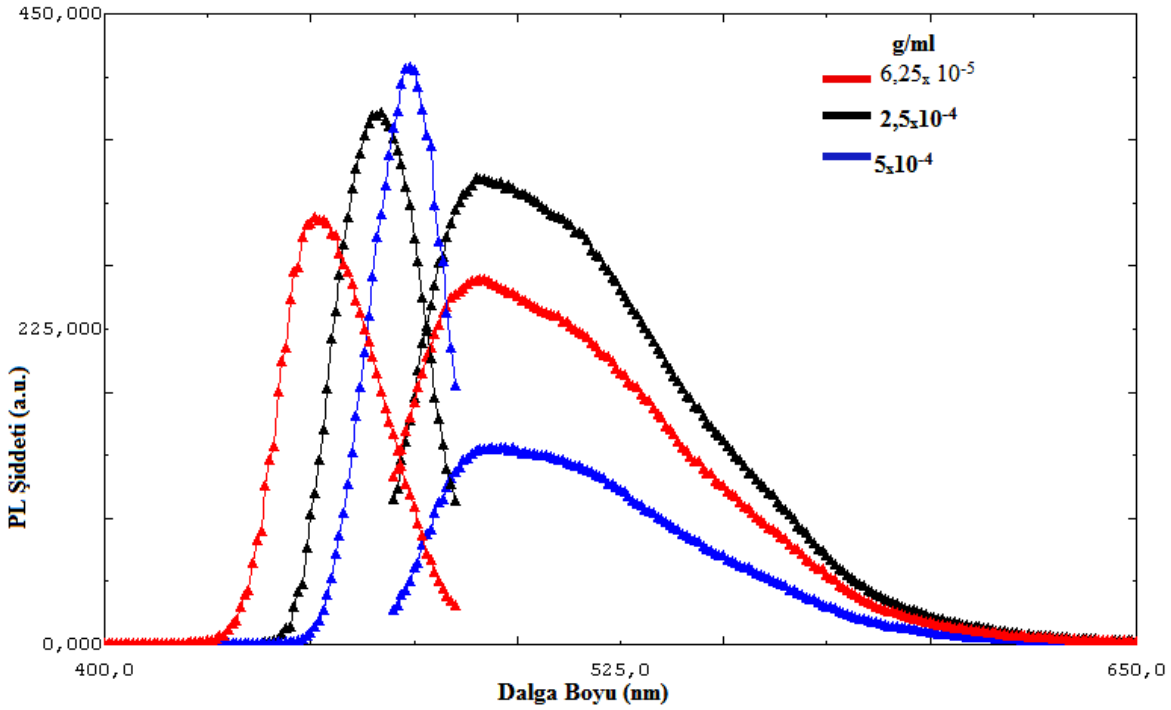
[a]Uyarım dalga boyu, [b]Yayınım dalga boyu

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

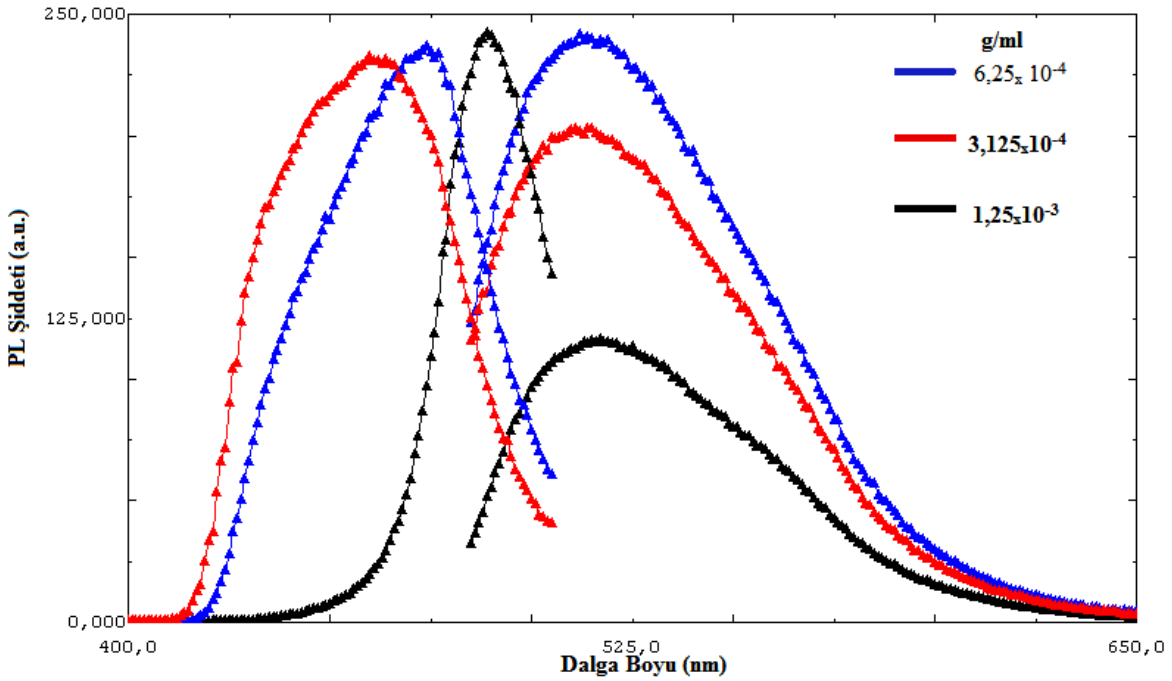
[d] Yayınım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu

[e]Uyarım şiddeti, [f]Yayınım şiddeti

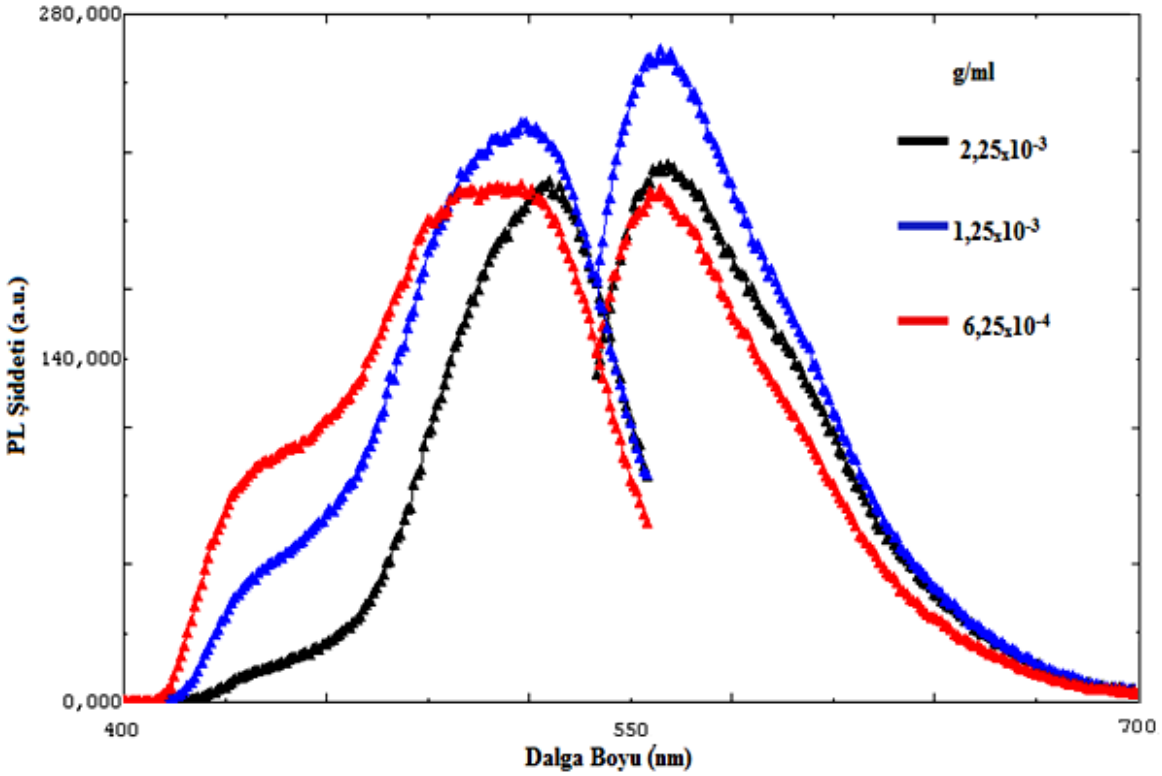
[g]Stoke's kayması



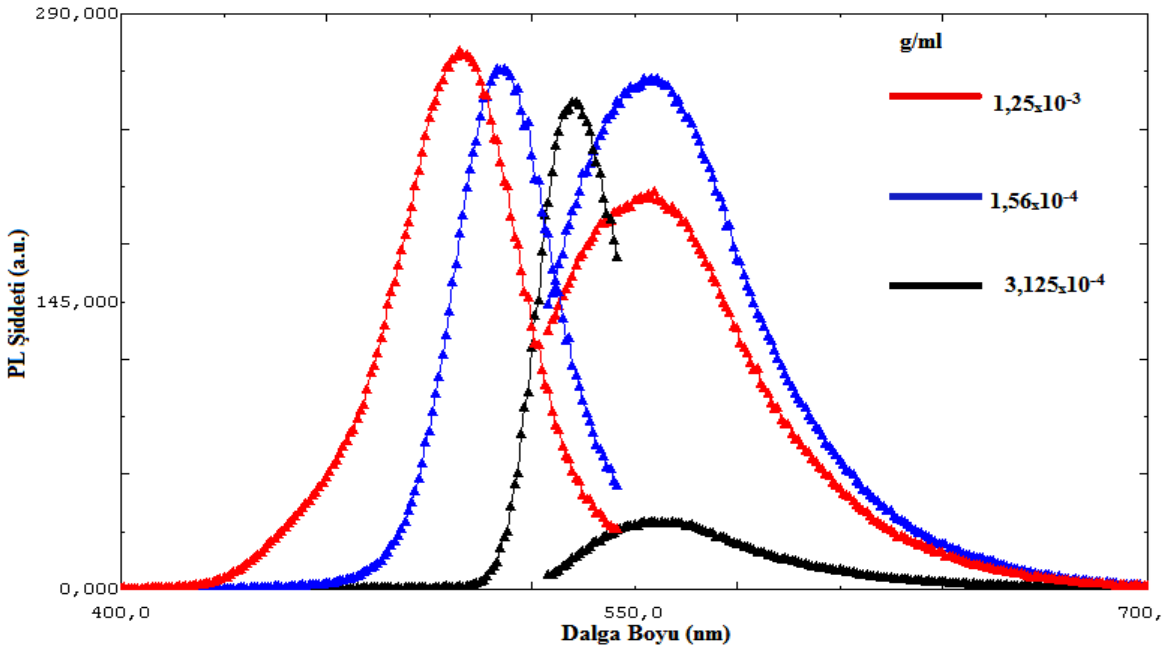
Şekil 51. DEACIM'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları



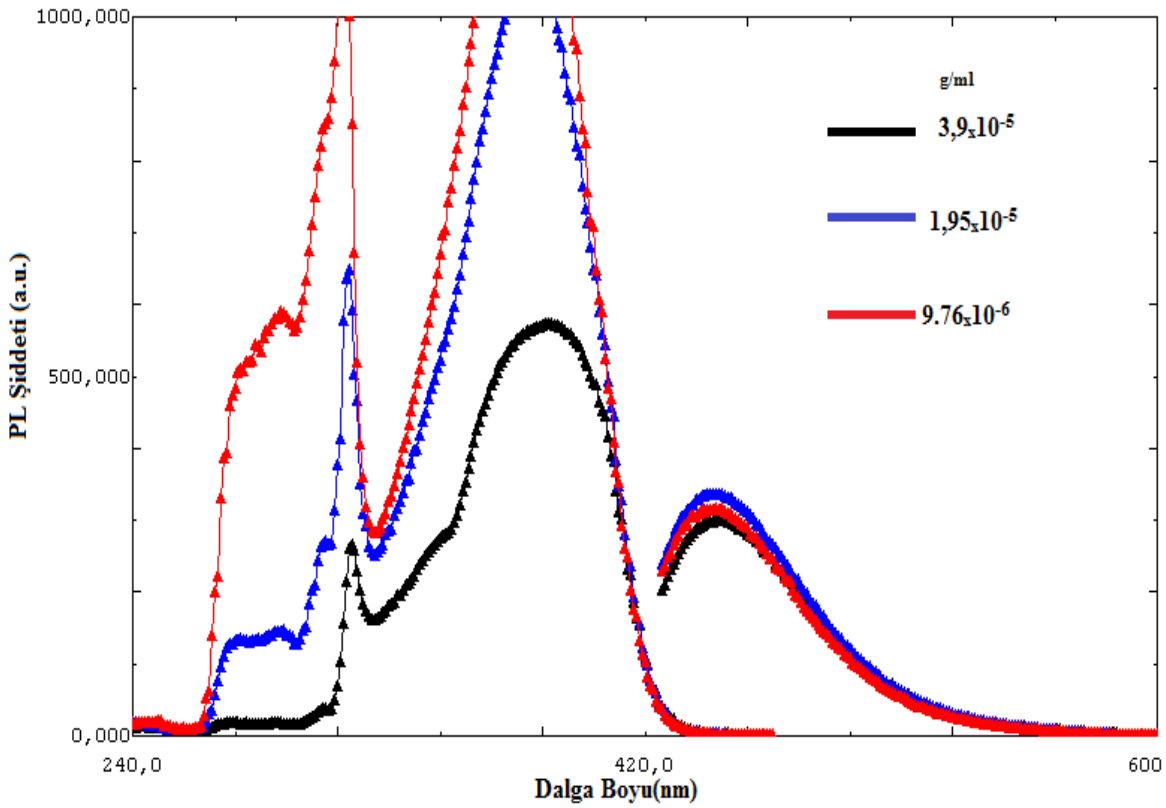
Şekil 52. CIMOB'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları



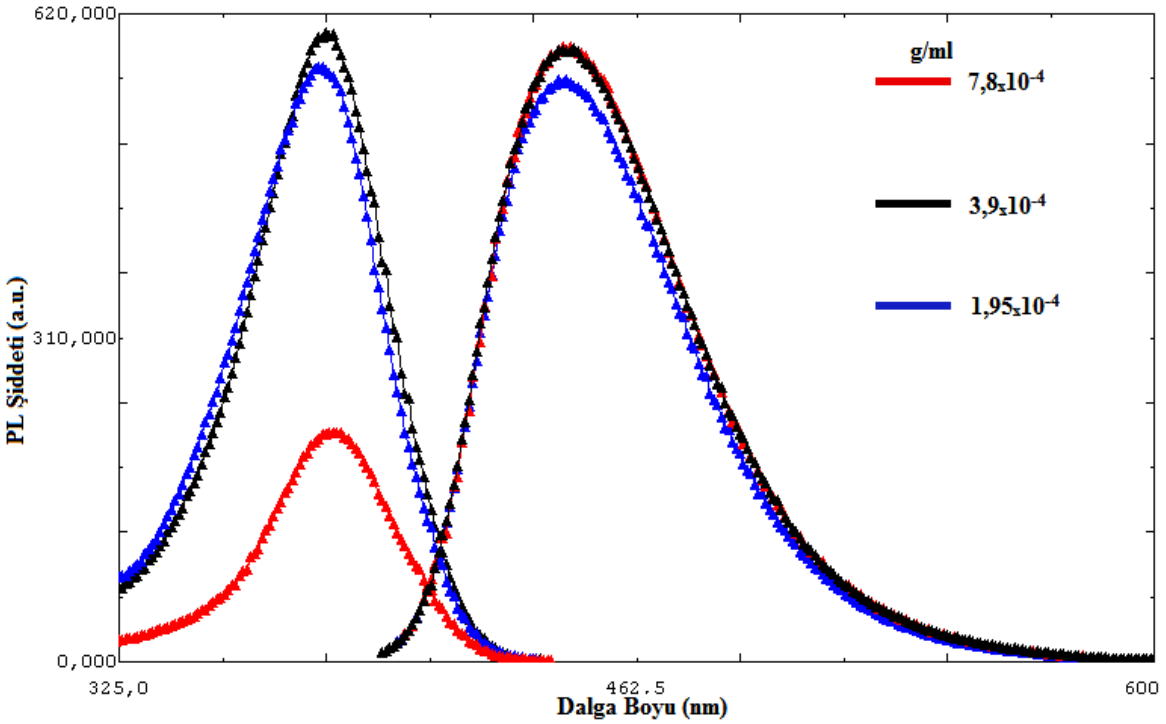
Şekil 53. CIMMB'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları



Şekil 54. PDEACIM'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları



Şekil 55. PCIMOB'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları



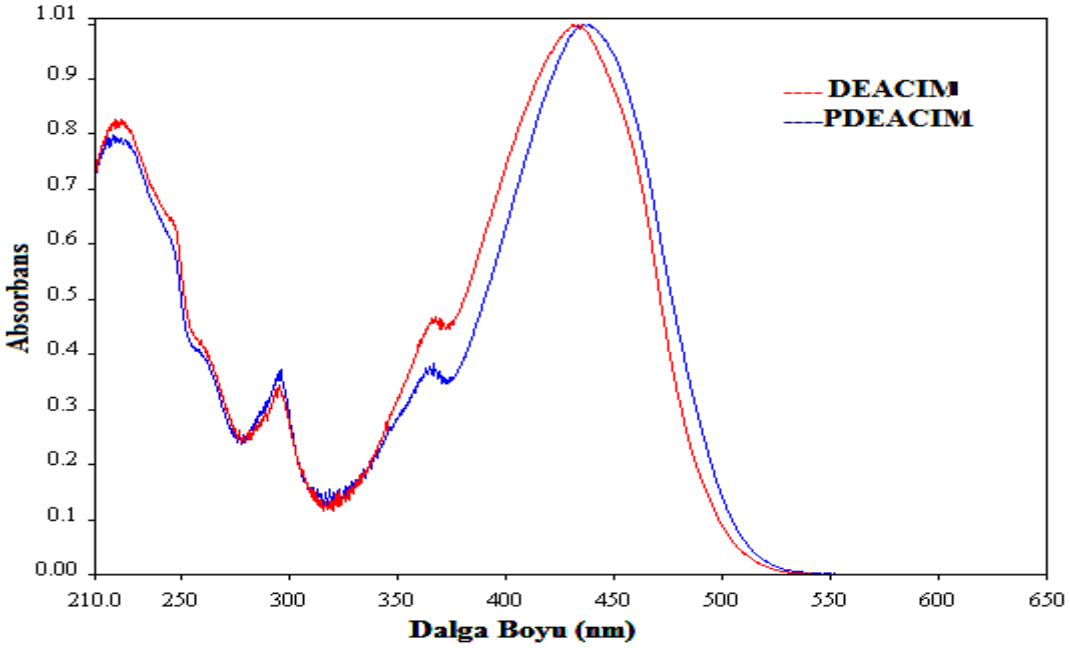
Şekil 56. PCIMMB'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları

4.4.Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

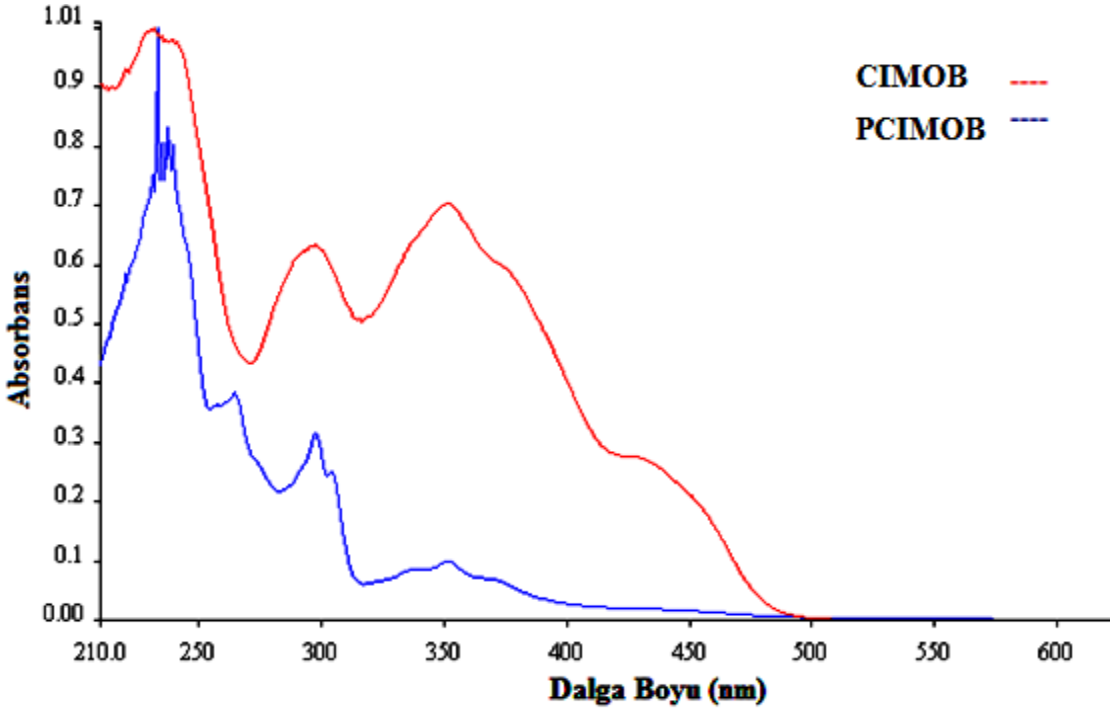
4.4.1. Elde Edilen Bileşiklerin UV-vis Ölçümleri

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

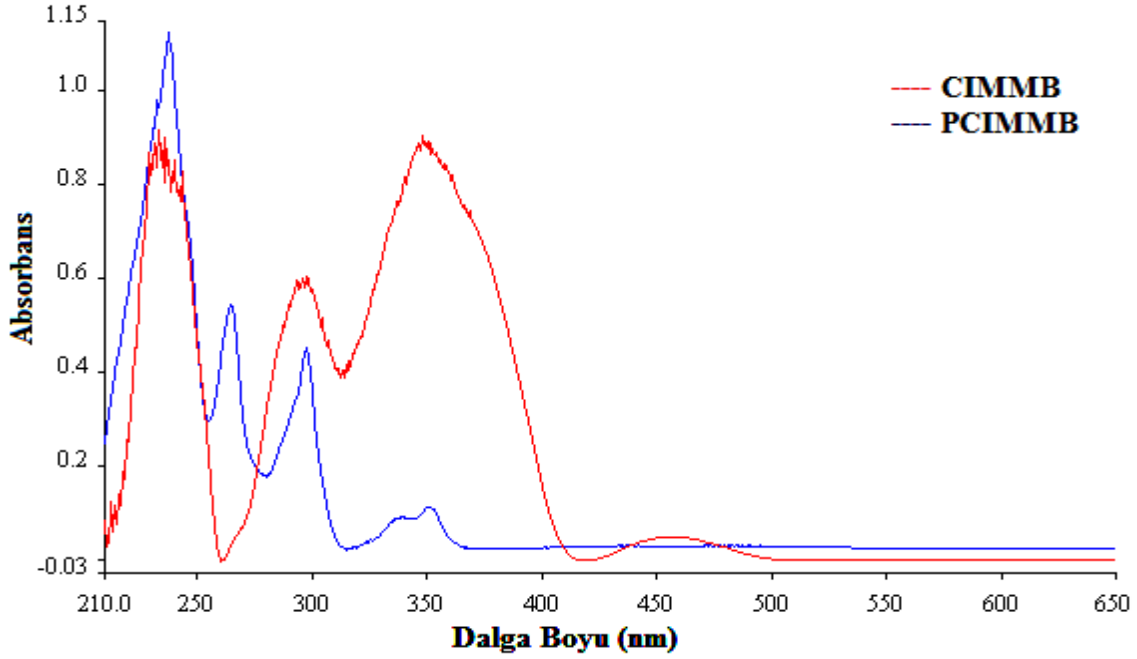
Sentezlenen bileşiklerin λ_{max}, λ_{onset} ve optik band boşluğu (E_g) değerleri Çizelge 11 'de gösterildi. DEACIM ve PDEACIM'e ait absorbsiyon spektrumları Şekil 57'de, CIMOB ve PCIMOB'a ait absorbsiyon spektrumları Şekil 58 'de ve CIMMB ve PCIMMB'e ait absorbsiyon spektrumları da Şekil 59'da verildi.



Şekil 57. DEACIM ve PDEACIM'e ait absorbsiyon spektrumları.



Şekil 58. CIMOB ve PCIMOB'e ait absorbsiyon spektrumları.



Şekil 59. CIMMB ve PCIMMB'e ait absorbsiyon spektrumları.

Çizelge 11. Sentezlenen maddelerin λ_{max}, λ_{onset} ve optik bant boşluğu (E_g) değerleri.

Bileşikler	**[a]λ_{max} (nm)**	**[b]E_g (eV)**	**[c]λ_{onset} (nm)**
DEACIM	223-295-365-432	2,43	510
PDEACIM	219-295-365-438	2,41	515
CIMOB	231-296-352-429	2,60	478
PCIMOB	233-264-297-353	3,13	396
CIMMB	233-296-348-456	3,05	406
PCIMMB	237-265-297-339-352	3,01	412

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

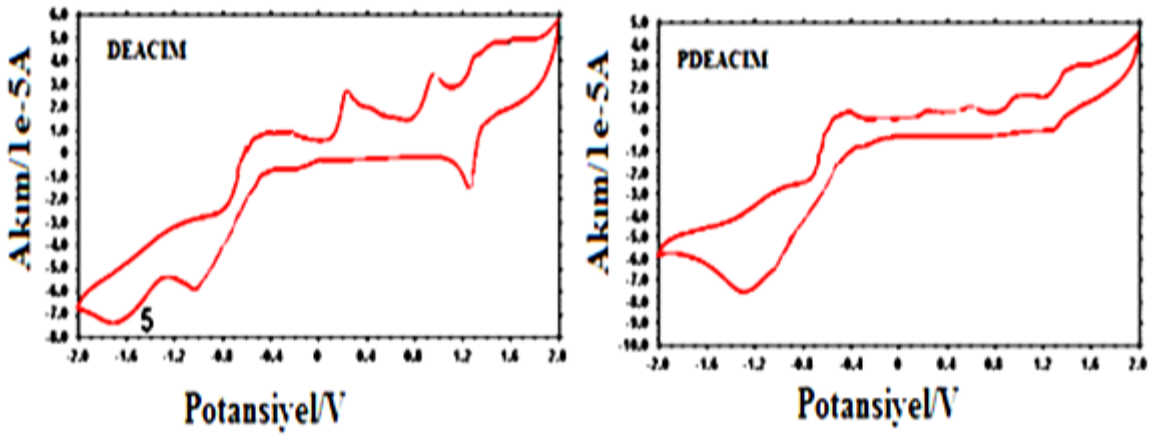
4.5.Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Schiff bazları ve polimerlerin voltametrik ölçümleri , "CH Instruments 660 C Electrochemical Analyzer" cihazında alındı. Çözücü olarak; monomerler için asetonitril kullanıldı. Polimerler için ise çözücüye 1 ml DMF eklendi. Çalışma elektrotu olarak karbon, referans elektrotu olarak gümüş ve yardımcı elektrot olarak da platin tel kullanıldı. Sentezlenen moleküllerin HOMO (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali), LUMO (en düşük enerjili boş molekül orbitali) ve E'g (LUMOHOMO arasındaki bant boşluğu) değerleri döngüsel voltagramlarındaki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden literatürde belirtilen şekilde hesaplandı (Li ve ark.,1999).Sentezlenen maddelere ait döngüsel voltagramlar Şekil 60 , Şekil 61 , Şekil 62 'de ; elektrokimyasal analiz sonuçları ise Çizelge 12'de verildi.

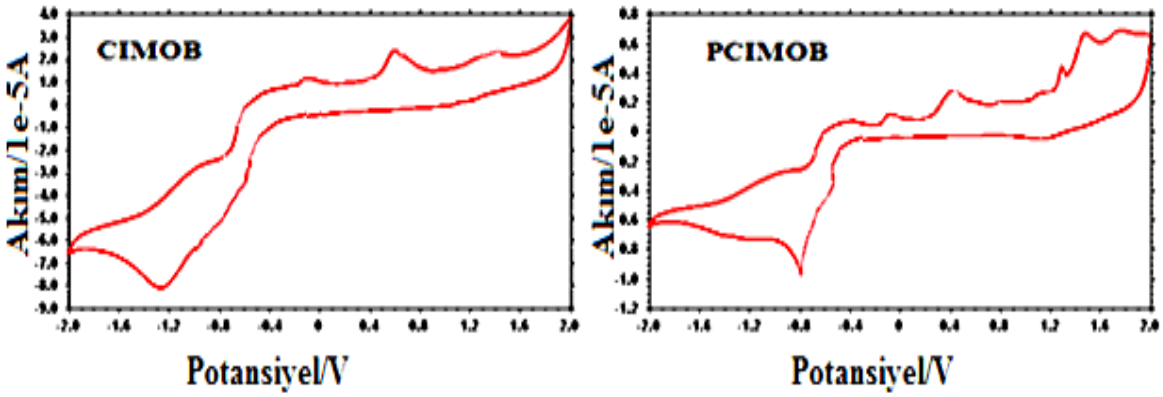
Çizelge 12. Sentezlenen maddelere ait elektrokimyasal analiz sonuçları.

Bileşik	LUMO($_e$V)	HOMO($_e$V)	E'$_g$ ($_e$V)
DEACIM	-2,66	-5,83	3,17
PDEACIM	-3,09	-5,67	2,58
CIMOB	-3,10	-5,71	2,60
PCIMOB	-3,16	-5,68	2,51
CIMMB	-3,06	-5,31	2,25
PCIMMB	-3,65	-5,19	1,54

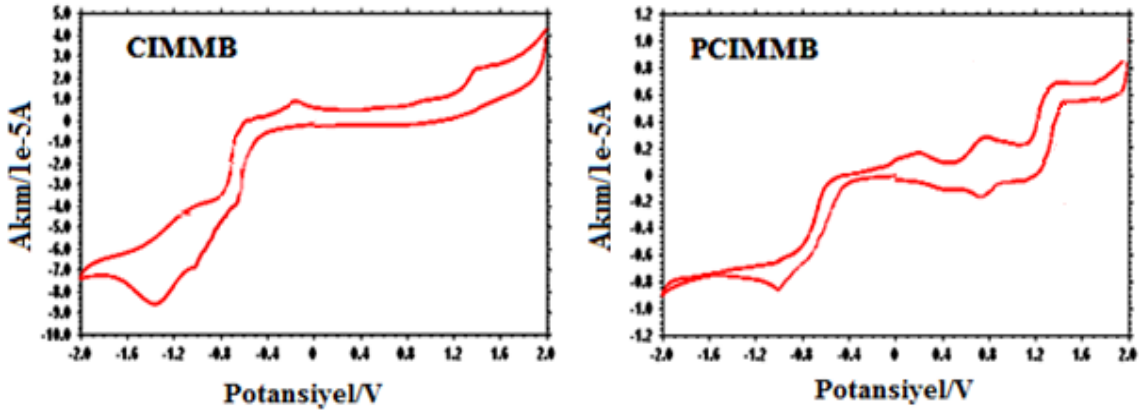
Bulunan değerlere göre polimerlerin bant boşluğunun monomerlerine kıyasla daha düşük olduğu görüldü. Polimerlerin düşük E'g değerinin HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişi kolaylaştırdığı ve böylece polimerlerin monomerlerine göre daha iletken hale geldiği anlaşıldı.



Şekil 60. DEACIM ve PDEACIM'e ait döngüsel voltagramlar



Şekil 61. CIMOB ve PCIMOB'ye ait döngüsel voltagramlar



Şekil 62. CIMOB ve PCIMOB'ye ait döngüsel voltagramlar

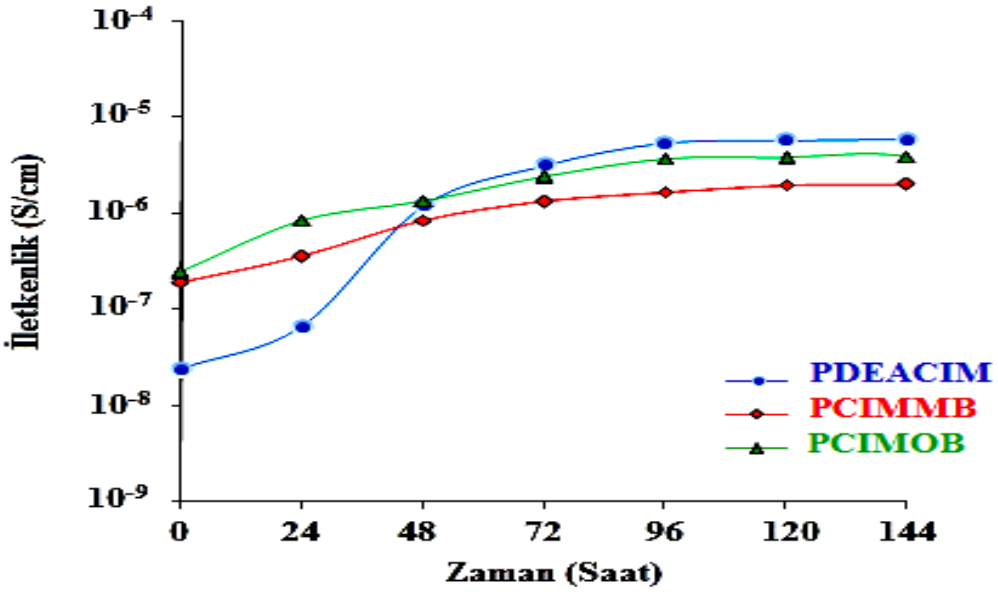
4.6. Sentezlenen Polimerlerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi

PDEACIM, PCIMMB ve PCIMOB'nin iyot ile doplanmasına bağlı olarak zamanla iletkenliğindeki değişim, "Keithley 2400" model elektrometreyle ölçüldü. İletkenlik değerleri Çizelge 13 ve Şekil 63'de ise grafik şeklinde verildi.

Çizelge 13.Sentezlenen polimerlerin elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplama süresine bağlı olarak değişimi.

İletkenlik ($S.cm^{-1}x10^{-10}$)

Zaman (saat)	PDEACIM	PCIMMB	PCIMOB
0	435	53000	42000
24	1560	29000	12000
48	86700	12000	750000
72	328900	764000	424000
96	192000	612000	272000
120	178000	513000	265000
144	175000	509000	261000

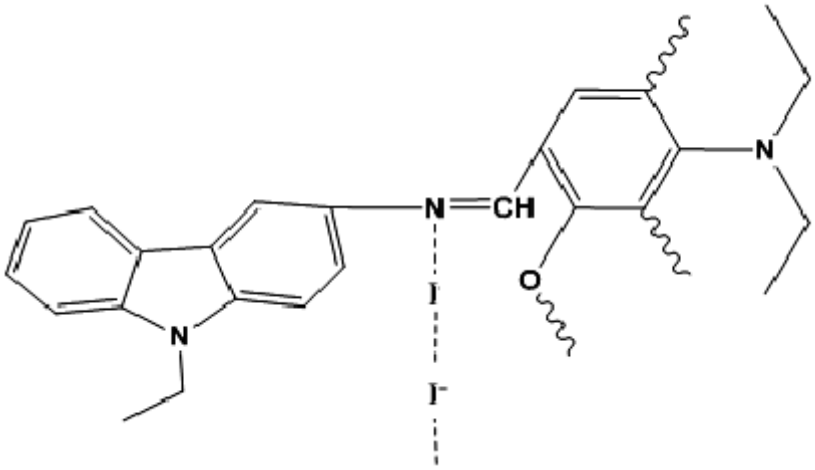


Şekil 63. PDEACIM , PCIMMB, PCIMOB'nin iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.

Şekil 63'e bakıldığında başlangıçta 10^{-8},10^{-6} S.cm^{-1} değerleri arasında iletkenlik gösteren polimerlerin 25°C'de iyot buharıyla doplanması ile iletkenliğinin hızla artış gösterdiği görülür. Ancak ilk zamanlar çok hızlı olan bu artışın zamanla ivmesinin düştüğü ve bir süre sonra sabit kaldığı grafikten görülmektedir. 96 saat sonra polimerin iletkenlik değerinin başlangıca göre yaklaşık 10^{3} kat artarak 10^{-6} S.cm^{-1} değerine yükseldiği, bu andan itibaren ise çok az artış gösterdiği görülmektedir. Bu grafikler iletkenlik/doplanma süresi arasındaki ilişkiyi açıklamanın yanında doplama reaksiyonunun ne kadar hızlı gerçekleştiği hakkında da bilgi verir. Elde edilen bu sonuçlar maksimum iletkenliğin elde edilmesi için doplama süresinin uzun tutulması gerektiğini göstermektedir.

Diaz ve diğ. (1999) tarafından yapılan bir çalışmada Schiff bazı polimerlerinin iyotla doplanmasına bağlı iletkenlik mekanizması önerilmiştir. Bu mekanizmaya göre polimerdeki imin gruplarında yer alan azot atomu yüksek elektronegatifliği nedeniyle iyot molekülüyle koordinasyona girer. Bunun sonucu olarak molekül içi yük transferi daha kolay olacağından polimerin iletkenliğinde artış gözlenir. Ancak ilk zamanlar polimerle iyot molekülleri arasında bu artan koordinasyona bağlı olarak iletkenlik değeri hızla yükselirken zamanla moleküldeki tüm azot atomları iyot molekülleriyle koordinasyona girdiği için iletkenlik artışı yavaşlamakta ve durmaktadır.

Yapılan farklı çalışmalarda iyotun Schiff bazı polimerleri ilk baştaki hızlı iletkenlik artışının zamanla yavaşlaması ve durması polimerde iyot ile koordinasyona girecek azot atomu sayısının azaldığının göstergesidir.



Şekil 64..PDECIM'nin iyot ile koordinasyonu.

BÖLÜM 5
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, oksidatif polikondenzasyon yöntemi kullanılarak, aldehit ve imin bileşiklerinden elde edilen Schiff bazlarının sulu bazik ortamda sentezi gerçekleştirildi.

Sentezlenen tüm bileşiklerin yapısal karakterizasyonu FT-IR, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ölçümleri ile belirlendi. UV-vis ve floresans ölçümleri ile optiksel, CV ile elektrokimyasal özellikleri incelendi. Ayrıca elektriksel iletkenlik özellikleriyle konjugasyonuna, termal analiz ölçümleriyle ısısal özelliklerine bakıldı.

Tüm monomer ve polimerlerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR pikleri çakışık olarak karşılaştırılarak, piklerdeki yayvanlaşma ve kaymalara bağlı olarak polimerleşmenin C-O-C ya da C-C bağlanması üzerinden gerçekleştiği belirlendi. UV-vis spektrofotometresi ile ölçülen monomer ve polimer spektrumlarının, absorpsiyon sırtından bulunan λ_{onset} değeri kullanılarak, hesaplanan optik bant boşluğu (Eg) değeri ile döngüsel voltamogramdan gözlenen yükseltgenme ve indirgenme pik değerleri kullanılarak hesaplanan elektrokimyasal bant boşluğu (E'g) değerlerinin uyumlu olduğu görüldü. Sulu bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen Schiff bazı polimerinin artan konjugasyon sonucu en düşük band boşluğuna sahip olduğu UV-vis spektrofotometresinden alınan spektrumdan hesaplanarak görüldü. Floresans şiddeti bakımından sulu bazik ortamda PCIMMB ve PCIMOB polimerlerin daha iyi olduğu ve kimyasal sensör olarak kullanılabileceği görüldü.

İletkenlik özelliklerine bakıldığında PDEACIM'nin iyi olduğu belirlendi. Termal olarak PCIMMB polimerinin monomerine kıyasla daha kararlı olduğu, PCIMOB ve PDEACIM polimerlerinin ise monomerlerine kıyasla daha kararsız olduğu anlaşıldı. Bunun sebebi ise polimerleşmenin –OH grupları üzerinden olup C-O-C bağının C-C bağından daha az dayanıklı olmasıyla açıklanabilir (Kaya, 2009). Termal kararlılığı en yüksek ve en kararlı monomerin DEACIM polimerin ise PCIMMB olduğu anlaşıldı. Sonuç olarak, termal kararlılığı yüksek olan PCIMMB'nin dayanımlı malzemelerin üretiminde kullanma potansiyeline sahiptir. Floresans şiddeti iyi olan PCIMMB ve PCIMOB'nin maddeler ışık yayan diyotların yapımı için önerilebileceği gibi farklı geçiş metal iyonlarıyla kompleks oluşturularak iyon sensörü olarak kullanılabilir. İletkenlik özelliği iyi olan PDEACIM polimerinin elektronik ve opto-elektronik gibi uygulamalarda kullanılabileceği önerilebilir.

KAYNAKLAR

Adams R., Bullock R.E., Wilson W.C., 1923. Contribution to The Structure of Benzidine. *J. Am. Chem. Soc.,* 45: 521-527

D'Alelio G.F., Crivello J.V., Schoenig R.K, Huemmer T.F., 1967. The Synthesis and Evaluation of Polymeric Schiff Bases Prepared by Schiff Base Exchange Reactions. *J Macromol Sci Chem,* 7: 1161-249.

D'Alelio G.F., Strazik W.F., Feigl D.M., Schoenig R.K., 1968. Azomethine Copolymers. *J. Macromol. Sci. Chem.,* 8: 1457-1490.

D'Alelio G.F., 1969. Polyazomethines. *Encyclopedia Polymer Science Technology*, 10: 659-670.

D'sa J.T., Patel K.C. ve Patel R.D., 1978. Magnetic and Electrical Properties of Chelate Polymers. *Angew. Makromol. Chem.*, 68: 17–21.

Derinkuyu S., Ertekin K., Öter Ö., Denizaltı S., Çetinkaya E., 2006. Emission Based Fiber Optic pH Sensing with Schiff Bases Bearing Dimethylamino Groups. *Elsevier*, 76: 133-14.

Diaz F.R., Moreno, J., Tagle, L.H.;East, G.A.; Radic D., 1999. Synthesis, Characterization and Electrical Properties of Polyimines Derived from Selenophene. *Synt. Met.,* 100: 187-193.

Henry N., Lagrenée M. ve Abraham F., 2008. Solvothermal Synthesis, a New Preparative Route to Mononuclear Lanthanid Complexes with in Situ Built N_4O_2 Hexadendate Schiff Base Synthesis and Crystal Structure of N,N0-bis[(2-salicylideneamino)ethyl]ethane- 1,2-diamine nitrato[O,O]Erbium(III) hydrate. *Inorganic Chemistry Communications* 11: 1071–1074.

Mart H. ve ark., 2004. Electrochemical Polymerization of Naphthols in Aqueosus Medium. *International Journal of Polymeric Materials*, 54: 151-159.

Toprak M., 2006. Metanol Ortamında Kumarin 35 ile Pyronin Bileşikleri Arasındaki Floresans Enerji Transferlerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Atatürk Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Erzurum, 2-4 s.

Marvel C.S., Hill H.W., 1950. Polyazines. *J. Am. Chem.,* 72: 4819-4820.

Marvel C.S., Tarkoy N., 1957. Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives. *J Am Chem Soc* 79:6000-6002.

Marvel C.S., Bonsignore P.V., 1959. Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases and Polyazines of Salicylaldehyde Derivatives. *Journal of the American Chemical Society* 81: 2668-2670.

Kaya İ., Yıldırım M., Aydın A. ve Şenol D., 2010. Synthesis and Characterization of Fluorescent Graft Fluorene-Co-Polyphenol Derivatives: The Effect of Substituent on Solubility, Thermal Stability, Conductivity, Optical and Electrochemical Properties. *Reactıve & Functıonal Polymers*, 70: 815-826.

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

Kaya İ. ve Şenol D., 2003. The Synthesis and Characterization of oligo-2-hydroxy-1-naphthaldehyde and some of its Schiff Base Oligomers. *J.Applied Polymer Science*, 90 (2) 442-450.

Kaya İ., Vilayetoglu A.R. ve Mart H. 2001. The Synthesis and Properties of Oligosalicylaldehyde and its Schiff Base Oligomers. *Polymer*, 42; 4859–4865.

Klein K.P. ve Hauser C.R. 1967. Ortho Metalations of Ring-Substituted Benzyldimethylamines by Butyllithium and Condensations with Benzophenone. *J. Org. Chem*., 32: 1479-148

Köksal H., Tümer M., Serin S., 1996. Synthesis and Characterization of Binuclear Cu(II), Ni(II) and Co(II) Chelates with Tetradentate Schiff Base Ligands Derived from 1,5-diaminophthalene. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 26:1577-1589.

Liu S.B., Bi C., Fan Y., Zhao Y., Zhang P., Luo Q. ve Zhang D., 2011. Synthesis, Characterization and Crystal Structure of a New Fluorescent Probe Based on Schiff Base for the Detection of Zinc (II). *Chemistry Communications*., DOI:10.1016/j.inoche.2011.05.015.

Parida K.M., Singha S., Sahoo P.C. ve Sahu S., 2011. A Fascinating Suzuki Homo-Coupling Reaction over Anchored Gold Schiff Base Complexes on Mesoporous Host. *Journal of Molecular Catalysis A.,* DOI: 10.1016/j.molcata.2011.04.002.

Ragimov A. V., Mamedov B. A., Gasanova S. G. 1997. New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols. *Polymer International,* 43: 343-346.

Sarıkaya Y., 2004. *Fizikokimya Kitabı* (5.Baskı). Gazi Kitabevi, Ankara, 756-757 s.

Saçak M., 2008. *Polimer Kimyası* (4.Baskı). Gazi Kitabevi, Ankara, 525 p.

Shou Cheng Dong, Daxin Ou, Jingui Qin ve Zhen Li, 2011. New Imidazole-Functionalized Polyfluorene Derivatives: Convenient Postfunctional Syntheses, Sensitive Probes for Metal Ions and Cyanide, and Adjustable Output Signals with Diversified Fluorescence Color. Department of Chemistry, Hubei Key Lab on Organic and Polymeric Opto-Electronic Materials, Wuhan University,Wuhan 430072.

Serin S. ve Gök Y., 1988. Hidroksi Schiff Bazı Metal Komplekslerinin Tekstil Boyamacılığında Kullanabilirliğinin İncelenmesi. *Doğa,* 12: 325-331.

Suematsu K., Nakamura K., Takeda J., 1983. Polyimine, a C=N Double Bond-Containing Polymer: Synthesis and Properties. *Polym. J.*, 15: 71–79.

Şener M.K., 1999. Bazı Tridentat Schiff Bazları ve Geçiş Metal Şelat Komlekslerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antimikrobiyal Özelliklerinin İncelenmesi (Yüksek Lisans Tezi). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Kahramanmaraş.

Yang C.J., Jenekhe S.A., 1995. Conjugated Aromatic Polyimines. 2. Synthesis, Structure, and Properties of New Aromatic Polyazomethines. *Macromolecules*, 28: 1180-1196.

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

Yıldırım M. 2007. 4-[(o-tolilimino)metil]fenol ve 4-[(p-tolilimino)metil]fenol'ün Azometin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi). Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, Çanakkale, 107 p.

ÇİZELGELER

		Sayfa No
Çizelge 1	Sentezlenen bileşiklerin çözünürlük testleri…….	29
Çizelge 2	DEACIM, PDEACIM, CIMOB, PCIMOB, CIMMB, PCIMMB'ın fonksiyonel gruplarına ait pik değerleri…….....	30
Çizelge 3	DEACIM'in ^{1}H-NMR analiz sonuçları…….…...	31
Çizelge 4	CIMOB'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları…….	32
Çizelge 5	CIMMB'nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları……...	33
Çizelge 6	PDEACIM'in ^{1}H-NMR analiz sonuçları……..	35
Çizelge 7	PCIMOB' nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları……..…	36
Çizelge 8	PCIMMB' nin ^{1}H-NMR analiz sonuçları…….	37
Çizelge 9	DEACIM, PDEACIM, CIMMB, PCIMMB, CIMOB, PCIMOB'nin TG ve TDA verileri.……..	42
Çizelge 10	Monomer ve Polimerlerin floresans analiz verileri……..	49
Çizelge 11	Sentezlenen maddelerin λ_{max}, λ_{onset} ve optik band boşluğu (E_g) değerleri.....	55
Çizelge 12	Sentezlenen maddelere ait elektrokimyasal analiz sonuçları…..….	56
Çizelge 13	Sentezlenen polimerlerin elektriksel iletkenliğinin iyot ile doplama süresine bağlı olarak değişimi.....	57

ŞEKİL **SAYFA NO**

Şekil 1: 4,4'-diaminodifenilmetan ve o-vanilin ile sentezlenen Schiff bazı bileşiği..... 6

Şekil 2. Salisilaldehit ile trietilentetraminin Schiff bazı reaksiyonu…….....…. 7

Şekil 3.Gözenek kanalları içinde Schiff bazı ile Au (III) kompleksinin oluşumu..... 8

Şekil 4. Oligosalisilaldehit Sentzi..... 8

Şekil 5. Oligosalisilaldehit Sentzi..... 8

Şekil 6. OSA'nın Schiff bazı sentezi..... 9

Şekil 7. Oligo-2-amino-3-hidroksipridin sentezi……..... 9

Şekil 8. Oligo-4-p-toliazometilenfenol'ün sentezi……..... 9

Şekil 9. Oligo-salisilaldehit sentezi……..... 10

Şekil 10. Oligo-salisilaldehit ile dietilenglikol bis(2-aminofenileter) ' in reaksiyonu..... 10

Şekil 11. Oligofenol sentezi……..... 11

Şekil 12. Oksidatif Polikondenzasyon……..... 11

Şekil 13. Oligo 2-hidroksi-1-naftaldehitin sentezi.……..... 12

Şekil 14. Oligo 2-hidroksi-1-naftaldehitin trietilenglikol bis(4-aminofenileter) ile sentezlenen schiff bazı..... 12

Şekil 15. Oligo 2-hidroksi-1-naftaldehitin p-aminofenol ile sentezlenen schiff bazı..... 12

Şekil 16 2-HNA Sentezi……..... 13

Şekil 17. 2-HNA çözeltisinin farklı iyonlarla etkileştirildikten sonraki bağıl floresans şiddetler..... 14

Şekil 18. 2-HNA ile farklı metalleri etkileştirdikten sonraki floresans şiddetleri..... 14

Şekil 19. Cu^{+2} iyonunun 2-HNA çözeltisi içerisi içindeki farklı konsantrasyonlardaki çözeltilerinin floresans şiddetleri ölçümlerinin değerleri..... 15

Şekil 20. 2-HNA'nın Cu^{+2} iyonuna karşı doğrusal grafiği..... 16

Şekil 21. Polifloren iskeleti üzerine imidazol grupları bağlı olduğu durumda Cu+2 ve CN- iyonlarına göre değişen floresans renkleri..... 17

Şekil 22. Polimer yapıları. İmidazol sübsitüentli PF-B-Im, PF-Y-Im, PF-R-Im ve imidazol fonksiyonel olmayan PF-B, PF-Y ve PF-R..... 18

Şekil 23. Floresans özellik gösteren PF-B-Im, PF-Y-Im ve PF-R-Im bileşiklerinin metallerle etkileştirildiği durumdaki bağıl floresans değişimleri..... 18

Şekil 24. PF-B-Im, PF-Y-Im ,PF-R-Im polimerlerinin farklı anyonlar varlığında bağıl floresans değişimleri..... 19

Şekil 25. PF-B-Im, PF-Y-Im ve PF-R-Im polimerlerinin kobalt ve bakır varlığındaki florens şiddetlerindeki değişimler..... 19

Şekil 26. 5-(dietilamin)-2-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometil)fenol'un Sentezi……..….. 23

Şekil 27. poli-5-(dietilamin)-2-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometil)fenol (PDEACIM) 'ın Sentezi……..... 24

Şekil 28 . 4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,2-diol (CIMOB) 'un Sentezi……..... 25

Şeki 29. Poli-4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,2-diol (PCIMOB) Sentezi……..... 26

Şekil 30. 4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,3-diol (CIMMB) 'un Sentezi……..... 27

Şekil 31. Poli- 4-((3-amino-9-etilkarbazol)iminometilbenzen-1,3-diol (PCIMMB) sentezi……..... 28

Şekil 32. DEACIM ve PDEACIM bileşiklerinin FT-IR spektrumları……..... 29

Şekil 33. CIMOB ve PCIMOB bileşiklerinin FT-IR spektrumları……..... 29

Şekil 34. CIMMB ve PCIMMB bileşiklerinin FT-IR spektrumları ……..... 30

Şekil 35. DEACIM'in ^{1}H-NMR spektrumu……..... 31

Şekil 36. CIMOB'nin ^{1}H-NMR Spektrumu……..…….. 32

Şekil 37. CIMMB'nin ^{1}H-NMR Spektrumu……..…….. 33

Şekil 38. PDEACIM'nin ^{1}H-NMR Spektrumu……... 34

Şekil 39. PCIMOB'nin ^{1}H-NMR Spektrumu……..……... 35

Şekil 40. PCIMMB 'nin ^{1}H-NMR Spektrumu…… 36

Şekil 41. DEACIM 'nin ^{13}C-NMR Spektrumu……..... 37

Şekil 42. CIMOB'nin ^{13}C-NMR Spektrumu……..…….. 38

Şekil 43. CIMMB'nin ^{13}C-NMR Spektrumu…….. 38

Şekil 44.PDEACIM'nin ^{13}C-NMR Spektrumu……... 39

Şekil 45. PCIMOB'nin ^{13}C-NMR Spektrumu……...…… 40
Şekil 46. PCIMMB'nin ^{13}C-NMR Spektrumu……...…… 41
Şekil 47. DEACIM ve PDEACIM'nin TG, DTG ve DTA termogramları…….…… 43
Şekil 48. CIMOB ile PCIMOB'nin TG, DTG ve DTA termogramları.....…… 44
Şekil 49. CIMMB ile PCIMMB'nin TG, DTG ve DTA termogramları..…… 45
Şekil 50. Jablonski Dyagramı……..…… 47
Şekil 51. DEACIM'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları…..…… 50
Şekil 52.CIMOB'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları…..……..... 50
Şekil 53. CIMMB'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları…..…….. 51
Şekil 54.PDEACIM'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları…..….... 51
Şekil 55. PCIMOB'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları…..…… 52
Şekil 56. PCIMMB'nin farklı konsantrasyonlardaki floresans spektrumları…..…… 52
Şekil 57. DEACIM ve PDEACIM'e ait absorpsiyon spektrumları……..….. 53
Şekil 58. CIMOB ve PCIMOB'e ait absorpsiyon spektrumları……..……..... 54
Şekil 59. CIMMB ve PCIMMB'e ait absorpsiyon spektrumları……..….. 54
Şekil 60. DEACIM ve PDEACIM'e ait döngüsel voltagramlar…….…..….. 56
Şekil 61.CIMOB ve PCIMOB'ye ait döngüsel voltagramlar……...…..……. 57
Şekil 62. CIMOB ve PCIMOB'ye ait döngüsel voltagramlar…….…..….. 57
Şekil 63. PDEACIM , PCIMMB, PCIMOB'nin iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi…….…..……..… 58
Şekil 64..PDECIM'nin iyot ile koordinasyonu……..…. 59

ÖZGEÇMİŞ

Doğum Tarihi	*10.03.1989*
Doğum Yeri	*Demirözü / BAYBURT*
Yüksek Lisans	***Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi*** *Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Bölümü, Fizikokimya A.B.D.*
Lisans	***Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi*** [*Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya – Türkçe*]
Yabancı Dil	*İngilizce*
İş Tecrübesi	*Simge Tıbbi Laboratuvarı*
E-Posta	*sebracopur@gmail.com*