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

ALİFATİK METİLSİLAN GRUBU İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Neşe ÇITAKOĞLU
Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduğu Tarih: 05/07/2012

Tez Danışmanı:
Prof. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE

YÜKSEK LİSANS TEZİ SINAV SONUÇ FORMU

NEŞE ÇITAKOĞLU tarafından **PROF. DR. İSMET KAYA** yönetiminde hazırlanan **"ALİFATİK METİLSİLAN GRUBU İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU"** başlıklı tez tarafımızdan okunmuş, kapsamı ve niteliği açısından bir Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Prof. Dr. İsmet KAYA

_____

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Fatih DOĞAN

_____

Jüri Üyesi

Yrd. Doç. Dr. Ahmet Lütfi UĞUR

_____

Jüri Üyesi

Sıra No:

Tez Savunma Tarihi: 05/07/2012

Prof. Dr. İsmet KAYA

_____

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI

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

Neşe ÇITAKOĞLU

TEŞEKKÜR

Kişiliği, başarısı ve çalışma azminden dolayı kendime örnek aldığım ve kendisi ile çalışmaktan onur duyduğum değerli hocam Prof. Dr. İsmet KAYA'ya sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam sürecinde tüm bilgi birikimlerini benimle paylaştıkları ve yardımlarından ötürü Arş. Gör. Dr. Mehmet YILDIRIM ve Uzm. Dr. Dilek ŞENOL BAHÇECİ'ye teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerim ve çalışmalarım sürecinde bana vermiş olduğu her türlü destek ve yardımlarından dolayı Dr. Aysel AYDIN KOCAEREN ve doktora öğrencisi Kevser TEMİZKAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Lisans ve yüksek lisans hayatım boyunca bana her türlü desteği sağlayan, zor günlerimde sürekli yanımda varlığını hissettiğim çok değerli yüksek lisans öğrencisi arkadaşım Fırat IŞIK'a teşekkürlerimi sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi her türlü konuda yanımda olan, beni destekleyen, üzerimde çok büyük emekleri olan çok sevdiğim annem Sebahat ÇITAKOĞLU ve babam Çetin ÇITAKOĞLU'na sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Neşe ÇITAKOĞLU

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

H_2O_2	Hidrojen Peroksit
NaOCl	Sodyum Hipoklorit
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
SEC	Molekül Ağırlıkları Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
TG-DTA	Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz
SEM	Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopu)
XPS	X-ışınları Fotoelektron Spektrometresi
DMA	Dinamik Mekaniksel Analiz
ATR	Attenuated Total Reflectance
DMF	N,N-dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
THF	Tetrahidrofuran
HCl	Hidroklorik Asit
KOH	Potasyum Hidroksit
3-HBA	3-hidroksibenzaldehit
4-HBA	4-hidroksibenzaldehit
3-APMS	3-aminopropil(dietoksi)metilsilan
3-DEMP	3-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol
P-3-DEMP	Poli-3-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol
4-DEMP	4-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol
P-4-DEMP	Poli-4-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol
P-2-DEMP	Poli-2-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol
SA	Salisilaldehit
PSA	Polisalisilaldehit
VAN	*o*-vanilinin
PVAN	Poli- *o*-vanilinin

P-2-DEMMP	Poli-2-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)-6-metoksifenol
HNA	2-hidroksi-1-naftaldehit
PHNA	Poli-2-hidroksi-1-naftaldehit
P-1-DEMN	Poli-1-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)naftalen-2-ol
TMS	Tetrametilsilan
HOMO	En yüksek enerjili dolu molekül orbitali
LUMO	En düşük enerjili boş molekül orbitali
RID	Refractive Index Detector (Kırılma indisi dedektörü)
λ_{max}	Maksimum Absorpsiyon Dalga Boyu
λ_{Em}	Emisyon pik dalga boyu
λ_{Ex}	Eksitasyon pik dalga boyu
λ_{onset}	Absorpsiyon onset (başlama) dalga boyu
$\Delta\lambda_{ST}$	Stoke Kayması
I_{Em}	Emisyon pik şiddeti
I_{Ex}	Eksitasyon pik şiddeti
E_g	Optik Bant Boşluğu
E'_g	Elektrokimyasal Bant Boşluğu
E_{ox}	Yükseltgenme pik potansiyeli
E_{Red}	İndirgenme pik potansiyeli
T_{on}	Bozunmaya başlama sıcaklığı
T_{max}	Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
M_w	Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
M_n	Sayıca ortalama molekül ağırlığı
PDI	Polidisperslik indeksi
T_{20}	%20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_{50}	%50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
ΔCp	Özısı değişimi

ÖZET

ALİFATİK METİLSİLAN GRUBU İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Neşe ÇITAKOĞLU
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi
Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA
05/07/2012, 82

3-hidroksibenzaldehit ve 4-hidroksibenzaldehit ile 3-aminopropil(dietoksi) metilsilanın kondenzasyon reaksiyonlarından Schiff bazları sentezlendi. Bu Schiff bazlarından, oksidatif polikondenzasyon yoluyla Schiff bazı polimerleri sentezlendi. 2-hidroksi-1-naftaldehit, 2-hidroksi benzaldehit ve 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehitten oksidatif polikondenzasyon yoluyla polimerler sentezlendi. Daha sonra bu sentezlenen polimerlere 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan eklenerek aşı imin polimerleri elde edildi. Oksidant olarak; sodyum hipoklorit (NaOCl) kullanıldı. Sentezlenen Schiff bazları ve poliiminlerin çözünürlük testleri; etanol, metanol, asetonitril, n-hekzan, etil asetat, aseton, THF, kloroform, DMF ve DMSO'da gerçekleştirildi. Schiff bazları ve poliiminlerin yapıları, FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve CV, XPS analizleriyle aydınlatıldı. Ayrıca Schiff bazları ve poliiminlerin termal özellikleri, TGA, DTA ve DSC teknikleri ile belirlendi. Polimerlerin DMA analizleri alındı. Elde edilen bileşiklerin fotolüminesans (PL) özellikleri DMSO'daki çözeltilerinden belirlendi. Floresans ölçümleri değişik konsantrasyonlardaki çözeltilerde maksimum PL şiddetini elde etmek için optimum konsantrasyonlarda uygulandı. Schiff bazı ve polimerlerin iletkenlik özellikleri incelendi. Elde edilen polimerlerin sayıca ortalama mol kütlesi, ağırlıkça ortalama mol kütlesi ve polidisperslik indeksi değerleri, büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ölçümlerinden belirlendi. Sentezlenen polimerlerin SEM görüntüleri alındı.

Anahtar sözcükler: Schiff bazları, Poliimin, Oksidatif Polikondenzasyon, Alifatik Silan Polimerler

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IMINE POLYMERS CONTAINING GROUP METHYL SİLANE ALİPHATİC

Neşe ÇITAKOĞLU

Canakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Sciences and Engineering

Department of Chemistry, Thesis of Master Science

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

05/07/2012, 82

A series of Schiff bases were synthesized by condensation reaction of 3-aminopropyl(diethoxy)methylsilane with 3-hydroxybenzaldehyde and 4-hydroxy benzaldehyde compounds. Polymers were synthesized from Schiff bases by oxidative polycondensation. Polymers were synthesized from 2-hydroxybenzaldehyde, 2-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde by oxidative polycondensation. Then, poly(imine)s obtained by adding 3-aminopropyl(diethoxy)methylsilane to this polymers. Sodium hypochlorite (NaOCl) was used as oxidant. Solubility tests of the synthesized Schiff bases and polymers were performed in acetonitril, ethanol, methanol, n-hexane, etylacetat, aceton, THF, chloroform, DMF, DMSO. All compounds were characterized by FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, CV and XPS analyses. In addition, thermal properties of Schiff bases and their polymers were determined by TGA, DTA and DSC techniques. DMA analyses of polymers were performed. Photoluminesans (PL) properties of the synthesized compunds were determined in solution forms in DMSO. Fluorescence measurements were carried out in various concentrated solutions to determine the optimum concentrations and obtain the maximal PL intensities. Conductivity properties of Schiff bases and polymers were examined. The number average molecular weight (M_n), weight average molecular weight (M_w) and polydispersity index (PDI) values of the synthesized compounds were determined by the size exclusion chromatography (SEC). SEM images of the synthesized polymers were obtained.

Keywords: Schiff bases, poly(imine), oxidative polycondensation, aliphatic silane polymers

İÇERİK

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……. 2
2.1. Schiff Bazları ve Schiff Bazlarıyla İlgili Yapılan Çalışmalar……. 2
2.2. Poliiminler ve Poliiminlerle İlgili Yapılan Çalışmalar……. 4
2.3. Oligofenoller ve Oligofenollerle İlgili Yapılan Çalışmalar……..... 6
2.4. Aşı Kopolimerleri ve Aşı Kopolimerleri İle İlgili Yapılan Çalışmalar….. 10
2.5. Polisilanlar ve Polisilanlar İle İlgili Yapılan Çalışmalar……. 12
2.6. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu ve Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonlarıyla İlgili Yapılan Çalışmalar……..... 15
BÖLÜM 3 – MATERYAL VE YÖNTEM……... 18
3.1. Materyal……. 18
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler……... 18
3.1.2. Kullanılan Aletler……..... 18
3.2. Yöntem……. 19
3.2.1. 3-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol (3-DEMP)'ün Sentezi……..... 19
3.2.2. 3-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu (P-3-DEMP)…….. 20
3.2.3. 4-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol (4-DEMP)'ün Sentezi…… 20
3.2.4. 4-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu (P-4-DEMP)……. 21
3.2.5. Aşılama Yöntemi İle Poli-2-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil) fenol'ün Sentez Polimerizasyonu (P-2-DEMP)…….. 22

3.2.6. Aşılama Yöntemi İle Poli-2-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)-6-metoksifenol'ün Sentez Polimerizasyonu (P-2-DEMMP)…… 23
3.2.7. Aşılama Yöntemi İle Poli-1-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil) naftalen-2-ol'ün Sentez Polimerizasyonu (P-1-DEMN)…….. 24
3.2.8. Çözünme Testi…….. 25
BÖLÜM 4 – ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA……..... 27
4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri……..... 27
4.1.1. 3-DEMP, P-3-DEMP ve Monomerlerinin FT-IR Spektrumları….. 27
4.1.2. 4-DEMP, P-4-DEMP ve Monomerlerinin FT-IR Spektrumları….. 27
4.1.3. SA, PSA ve P-2-DEMP' ün FT-IR Spektrumları……. 28
4.1.4. VAN, PVAN ve P-2-DEMMP' ün FT-IR Spektrumları…….. 29
4.1.5. HNA, PHNA ve P-1-DEMN' in FT-IR Spektrumları…….. 30
4.1.6. 3-DEMP'nin ^{1}H-NMR Spektrumu…….. 31
4.1.7. 4-DEMP'nin ^{1}H-NMR Spektrumu…….. 33
4.1.8. PSA'in ^{1}H-NMR Spektrumu……... 34
4.1.9. PVAN'in ^{1}H-NMR Spektrumu……... 35
4.1.10. PHNA'in ^{1}H-NMR Spektrumu……. 36
4.1.11. P-1-DEMN'in ^{1}H-NMR Spektrumu…….. 37
4.1.12. 3-DEMP'in ^{13}C-NMR Spektrumu……. 38
4.1.13. 4-DEMP'in ^{13}C-NMR Spektrumu……. 38
4.1.14. PSA ve PVAN'in ^{13}C-NMR Spektrumu……. 39
4.1.15. PHNA ve P-1-DEMN'in ^{13}C-NMR Spektrumu……... 41
4.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)……... 42
4.3. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi……..... 47
4.4. Sentezlenen Maddelerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi….. 49
4.5. Elde Edilen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri…….. 52
4.6. Sentezlenen Bileşiklerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi…..... 56
4.7. Termal Analizler……... 57
4.7.1. Sentezlenen Bileşiklerin TG-DTA Analizleri…… 57
4.7.2. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri……..... 62
4.8. Sentezlenen Bileşiklerin DMA Analizleri……..... 65
4.9. Polimerlerin Yüzey Morfolojisi……..... 68
4.10. Sentezlenen Polimerlerin SEC Analizleri…….. 76
BÖLÜM 5 – SONUÇLAR VE ÖNERİLER……..…… 77

KAYNAKLAR……. 79
Çizelgeler…….. I
Şekiller…….. II
Özgeçmiş……... VII

BÖLÜM 1
GİRİŞ

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir (Saçak, 2008).

Konjuge yapılı polimerler, elektronik, optoelektronik, elektrokimyasal ve lineer olmayan optik özelliklerinden dolayı son yirmi yıl içerisinde yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Bu kojuge yapılı polimerler içerisinde C=N bağının olmasıyla poliazometinler bir başka adıyla poli(Schiff bazları) oluşur (Iwan ve Sek, 2008). Poliazometinleri ilk olarak Adams ve çalışma arkadaşları sentezlemiştir. Yaptıkları çalışmada, terefatalaldehit, benzidin ve dianisididen poliimin sentezlemiştir (Wang ve ark., 1996). Bu tip polimerler termal kararlılıkları, mükemmel mekanik özellikleri ve optoelektronik özelliklerinden dolayı ilgi çekmiştir (Liou ve ark., 2007). Ayrıca metal iyonlarını bağlayabilme özellikleri de vardır. Ancak, organik çözücülerde az çözünmesinden dolayı değişik alanlarda uygulanması sınırlıdır. Bu yüzden polimer iskeletinde çözünürlüğü arttıracak yapılar (alkoksi, alkil grupları vs.) içeren, çözünebilen poli azometinler sentezlemiş ve bunların elektriksel iletkenliği, mekaniksel özellikleri gibi bazı özellikler incelenmiştir (Niu ve ark., 2004).

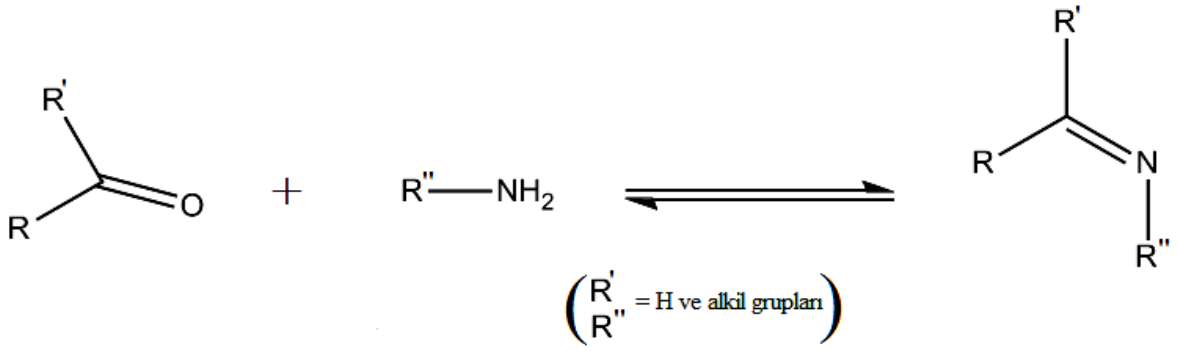
Yapılan bu çalışmada; 3-hidroksi benzaldehit ve 4-hidroksi benzaldehit ile 3-aminopropil(dietoksi)metilsilanın kondenzasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazları sentezlendi ve bu bileşiklerden oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu poliiminlerin sentezi gerçekleştirildi. Ayrıca 2-hidroksi benzaldehit, 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit oligofenolleri ve bu oligofenollerin 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan aracılığıyla Schiff bazı türevli üyelerinin sentezi gerçekleştirildi.

Sentezlenen monomer ve polimerlerin spektroskopik, termal ve yapı analizleri yapıldı.

BÖLÜM 2
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazları ve Schiff Bazlarıyla İlgili Yapılan Çalışmalar

Hugo Schiff tarafından adlandırılan Schiff bazları, bir aldehit veya ketonun primer amin reaksiyonu sonucu oluşur (Şekil 1).



Şekil 1. Schiff bazı oluşumu.

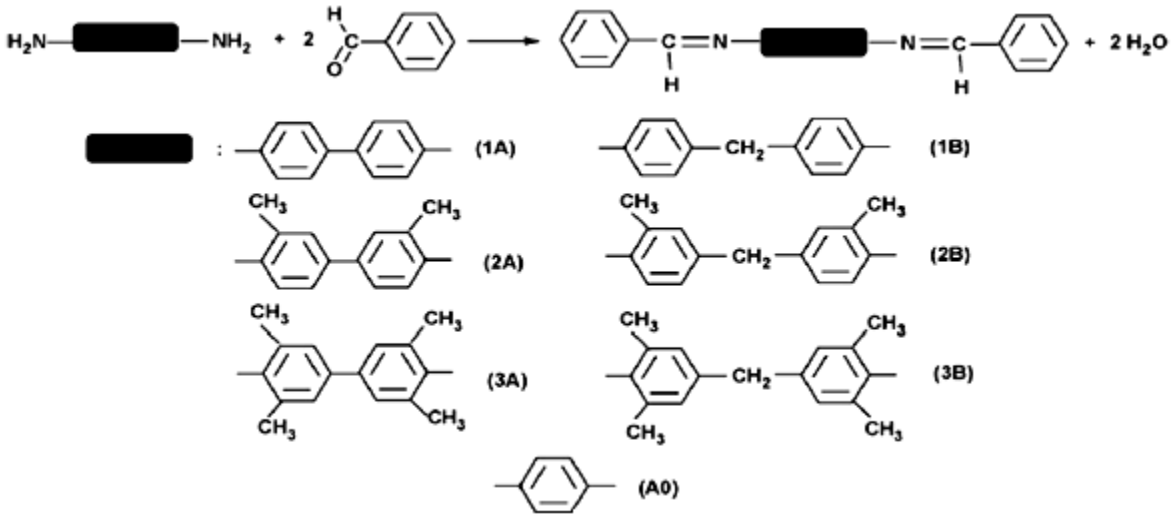
İminlerin ilk hazırlanması, Schiff tarafından 19. Yüzyılda (1864) oldu. Daha sonra imin sentezi için değişik metotlar ileri sürülmüştür. Schiff tarafından ileri sürülen klasik sentez, azeotropik destilasyon altında bir amin ile karbonil bileşiğinin kondenzasyonunu içerir. Örneğin moleküler elekler, oluşan suyu uzaklaştırmak için kullanılır. 1990'larda su eliminasyonu için bir metot geliştirilmiştir. Burada tetrametil ortosilikat ya da trimetil ortoformat gibi susuz çözücüler kullanılmıştır. 2004'te Chakraborti, bu metotların etkinliği güçlü nükleofilik bir amin ve yüksek elektrofilik bir karbonilin kullanılmasına bağlı olduğunu açıkladı (Cleiton M. Da Silva ve ark., 2011).

Schiff bazları boya maddesi, katalizör ve polimer stabilizörleri olarak kullanılır. Ayrıca Schiff bazları, biyolojik aktiviteler, antifungal, antibakteriyal, antimateriyal, antiprolifelatif gibi birçok alanda kullanılmaktadır (Cleiton M. Da Silva ve ark. 2011).

Schiff bazı bileşiklerinin, biyolojik aktivitelerinden başka, fotokromik, termokromik, optik sensör, moleküler hafıza saklama özellikleri, görüntü sistemleri ve optik bilgisayarlarda radyasyon yoğunluğunun ölçülmesi ve kontrolü gibi çeşitli alanlarda uygulanmaları önemli karakteristik özellikleridir (Kamacı, 2009).

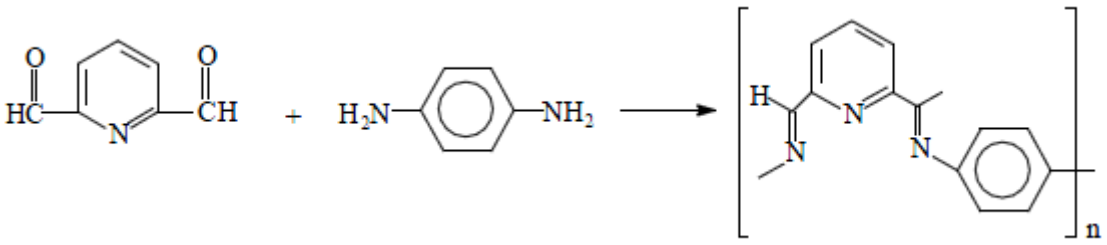
Schiff bazları iletken polimerler ve optik maddeleri elde etmede kullanılabilmektedir. Böylece, bu tür bileşikler ile yeni optik ve iletken maddeler sentezlenebilmektedir (Aly vd., 2004).

Jarzabek ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada farklı merkezi gruplara ve değişik yan grupları ile yer değiştiren konjuge aromatik iminlerin (Schiff bazı modelli bileşikler) iki serisi sentezlenmiştir (Şekil 2) ve elemental analiz, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FTIR, UV-Vis spektroskopisi ölçümleri ile karakterize edilmiştir (Jarzabek ve ark., 2009).



Şekil 2. Benzaldehit ile bazı amin bileşiklerinin reaksiyonu.

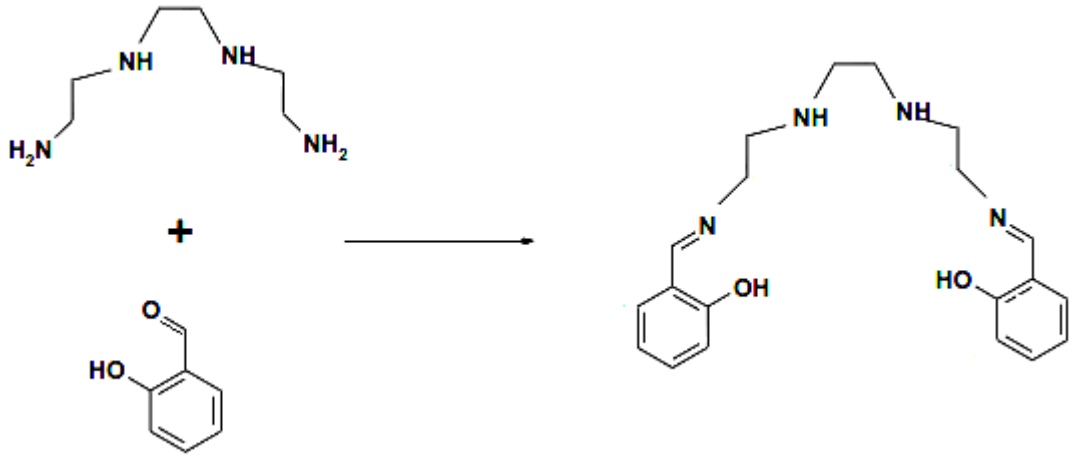
Banarjee ve Saxena (1996) yaptıkları araştırmada; Şekil 3'te gösterildiği gibi 2,6-pridin dikarboksialdehit ile p-fenil diamin ve m-fenil daiminin polikondenzasyonundan elde ettikleri polimerlerin elektriksel özelliği ile iyodun yük transferinden faydalanarak manyetik özelliğini incelemişlerdir. Oda sıcaklığındaki iletkenliğinin dopant görevini yapan iyodun konsantrasyonu arttıkça arttığını ifade etmişler ve maksimum iletkenliğinin 10^{-6}-10^{-8} S/cm arasında olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 3. Pridin dikarboksialdehit ile p-fenil diaminin polikondenzasyonu.

Henry ve arkadaşları (2008), N,N'-bis[(2-salisilidenamino)etil]etan-1,2-diamin ile yeni bir Er kompleksi, solvotermal sentezle gerçekleştirmiştir (Şekil 4). Bunun kristal yapısını $[Er(H_2L)(NO_3)]$ olarak göstermiştir. Burada Er atomu N_4O_2 ve NO_3^- ile çevrilidir.

Bu birimler sonsuz zincirleri kurmak için H_2O ile hidrojen bağları ile birbirine bağlı olduğu belirtilmiştir.



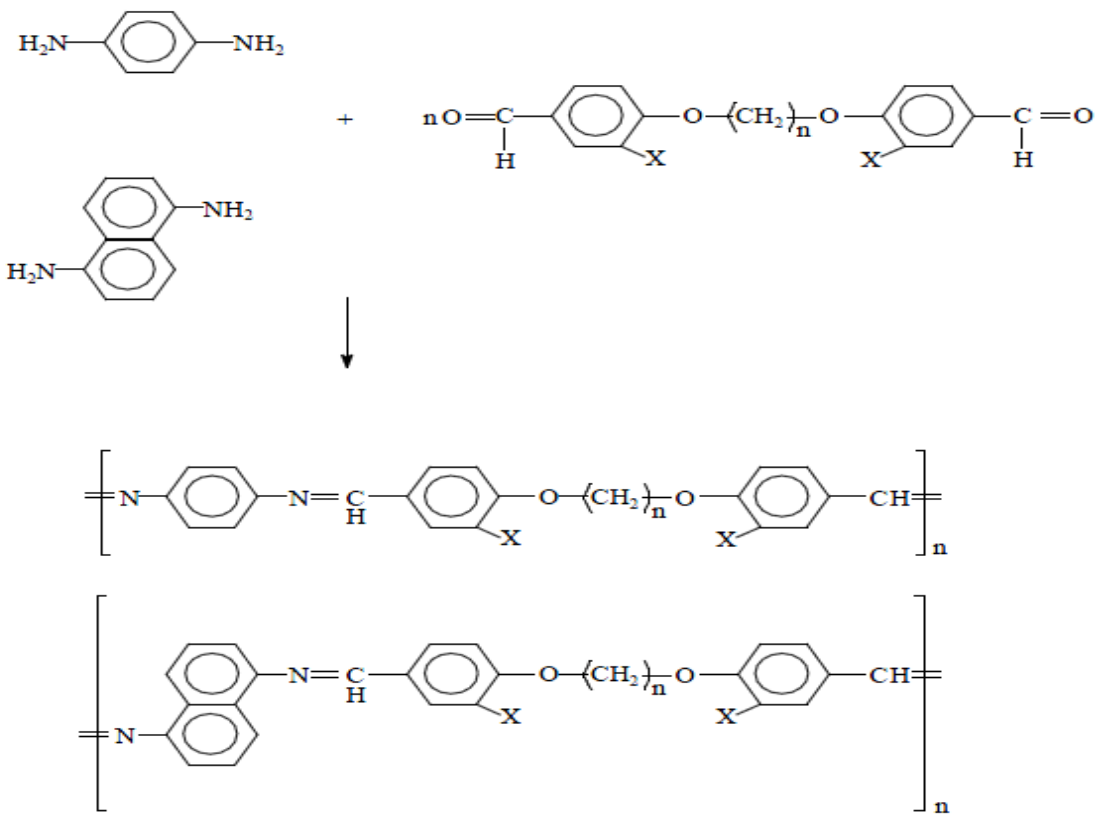
Şekil 4. Salisilaldehit ile trietilentetraminin Schiff bazı reaksiyonu.

2.2. Poliiminler ve Poliiminlerle İlgili Yapılan Çalışmalar

Bu polimerler sadece yüksek performanslı fiber, film haline getirilebilirlik, termal kararlılık ve yüksek dayanıklılıklarından değil aynı zamanda elektronik materyallerle birlikte ümit verici yarı iletkenliklerinden dolayı da cezbedici olmuştur. Bu polimerler genellikle dialdehitler ile diaminlerin katı veya çözelti polikondenzasyon reaksiyonlarıyla sentezlenirler. Poliminler yüksek aromatiklik ve ana zincirde konjuge yapıda heterosiklik sisteme sahiptirler (Kamal ve ark., 2004).

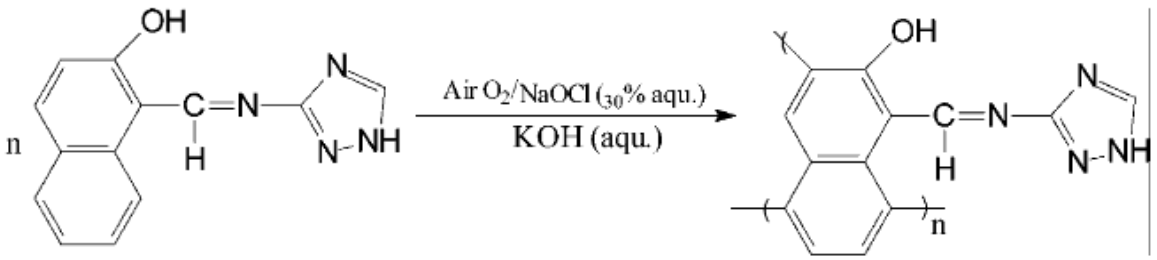
Poli(azometinler), PAMs bir başka adıyla poli(schiff bazı)'nın aromatik yapısı, mükemmel mekaniksel dayanımı, yüksek termal kararlılığı ve optoelektronik özelliklerinden dolayı yüksek performanslı polimerler olarak kabul edilir. Son yıllarda PAMs, ışık yayan materyaller, pH sensörleri ve metal bağlayıcı polimer gibi organik elektronik uygulamalar için araştırılmıştır (Yen ve Liou, 2010).

Catenescu ve ark. (2001), diamin ile dialdehitin p-toluen sülfonik asit katalizörü yardımıyla polikondenzasyonu sonucu polimer elde etmişlerdir **(**Şekil 5). IR ve NMR ile karakterize etmişlerdir. Termal davranışlarını ise termogravimetrik analizle incelemişlerdir.

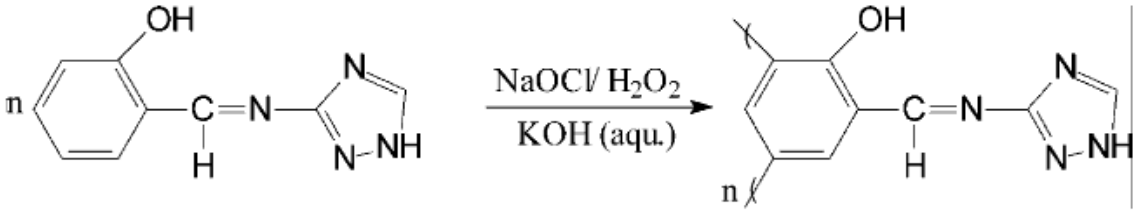


Şekil 5. 1,4-fenilendiamin ile 1,5-naftalindiamin'in dialdehit ile polikondenzasyon reaksiyonu.

Kaya ve ark. (2005), sulu alkali ortamda hava oksijeni, H_2O_2 ve NaOCl aracılığıyla oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile oligo-2-hidroksi naftaliden-3-amino-1, 2, 4-triazol ve oligo-salisiliden-3-amino-1, 2, 4-triazol'ü sentezlemişlerdir (Şekil 6 ve 7). Sentezlenen polimerlerin yapısını ^{1}H-NMR, FT-IR, UV-Vis, SEC ve elemental analiz teknikleriyle aydınlatmışlardır.

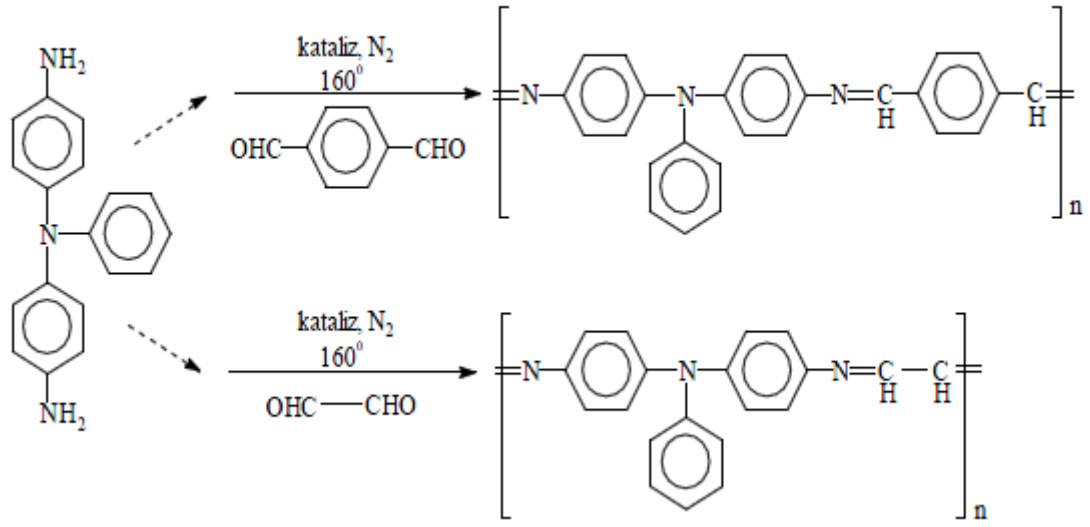


Şekil 6. Oligo-2-hidroksi naftaliden-3-amino-1, 2, 4-triazol'ün NaOCl ve hava oksijeniyle sentezi.



Şekil 7. Oligo-salisiliden-3-amino-1, 2, 4-triazol'ün NaOCl ve H_2O_2 ile sentezi.

Niu ve ark (2004), 4,4-diaminotrifenilamin içeren poliSchiff bazı elde etmişler (Şekil 8) ve bu polimerlerin polar çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip olduklarını ifade etmişlerdir. Elde ettikleri bu poli-Schiff bazlarının strech film halinde bulunduğunu ve iletkenliğinin $\mu=1,68.10^{-2}$ V^{-1} s^{-1} olduğunu belirtmişlerdir.



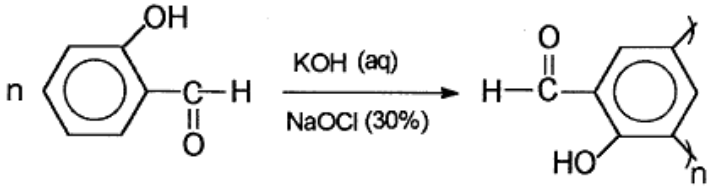
Şekil 8. Strech film özelliği gösteren poli-Schiff bazları.

2.3. Oligofenoller ve Oligofenollerle İlgili Yapılan Çalışmalar

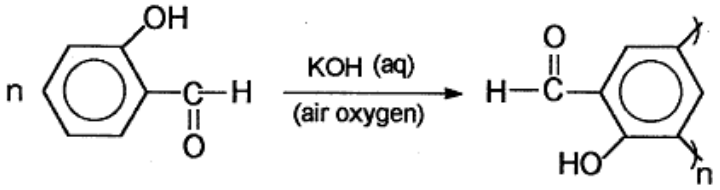
Konjuge bağ ve aktif hidroksi grubu içeren oligofenoller ve bunların türevleri birçok alanda kullanılmaktadır. Bu moleküller, paramanyetizm, yarıiletkenlik elektrokimyasal hücre ve yüksek enerji etkilerine dayanma gibi özellikleri vardır. Bu özelliklerinden dolayı oligofenoller; yüksek sıcaklığa dayanıklı inhibitör ve termostabilizatörlerin hazırlanmasında, grafit materyaller, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerin sentezinde, yapıştırıcı ve antistatik materyal olarak kullanılmıştır (Kaya ve ark., 2002).

Birçok fonksiyonel gruba sahip oligofenoller, endüstriyel atık sularında zehirli ağır metallerin temizlenmesi için kullanılabilir. Bu yüzden oligofenol-metal kompleksi sentezi analitik ve çevre kimyası için çok önemlidir (Kaya ve ark., 2004).

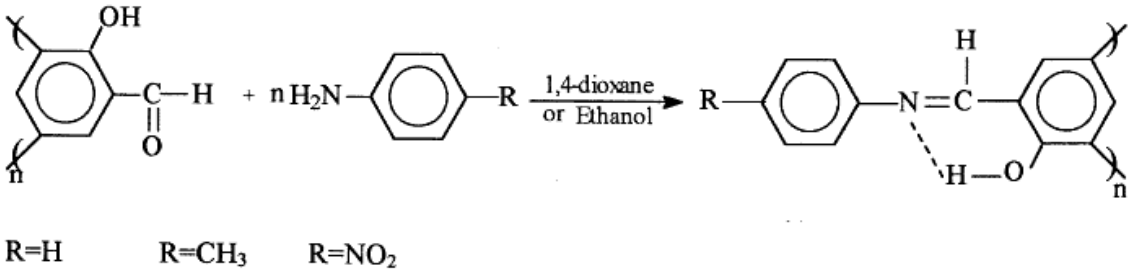
Kaya ve ark. (2001), oligosalisiladehiti, salisilaldehitin bazik ortamda NaOCl ve hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda sentezlemişlerdir. Oligosalisilaldehitin (NaOCl ile sentezlenen) sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıklarının 3700 $gmol^{-1}$ olduğunu tesbit etmişlerdir. Bu çalışmada oligosalisilaldehitin, p-nitroanilin, anilin ve p-toluidinle reaksiyonundan oligomer Schiff bazları sentezlenmiştir. Oligosalisilaldehit ve oligomer Schiff bazlarının termooksidatif bozunmaya dirençli oldukları termogravimetrik analizle tespit edilmiştir (Şekil 9, 10 ve 11).



Şekil 9. Oligosalisilaldehitin NaOCl ile sentezi.



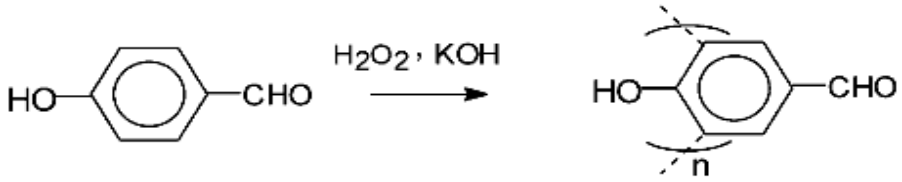
Şekil 10. Oligosalisilaldehitin hava oksijeniyle sentezi.



Şekil 11. OSA'nın Schiff bazı sentezi.

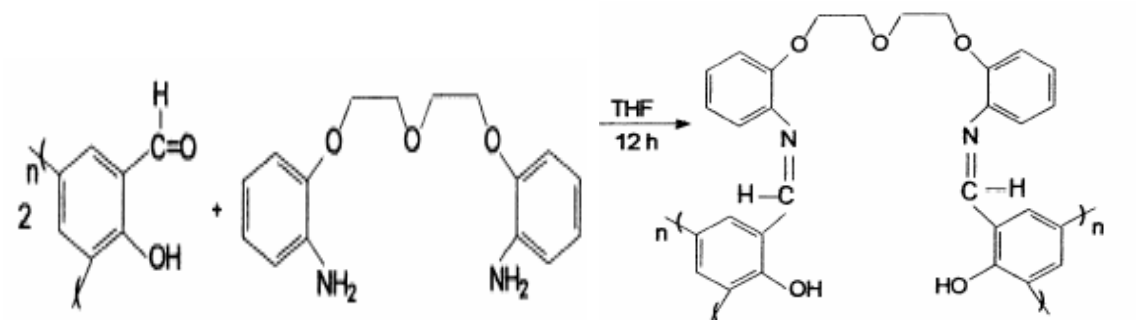
Mart ve ark. (2004), 4-hidroksibenzaldehitin bazik ortamda H_2O_2 ile reaksiyonundan oligo-4-hidroksibenzaldehit sentezlenmiştir. Bu çalışmada oligo-4-hidroksibenzaldehitin bazı aromatik aminlerle kondenzasyon reaksiyonundan oligomer

Schiff bazları sentezlenmiştir. Sentezlenen tüm bileşiklerin termal kararlılık özelliği, termogravimetrik analizle incelenmiştir (Şekil 12).

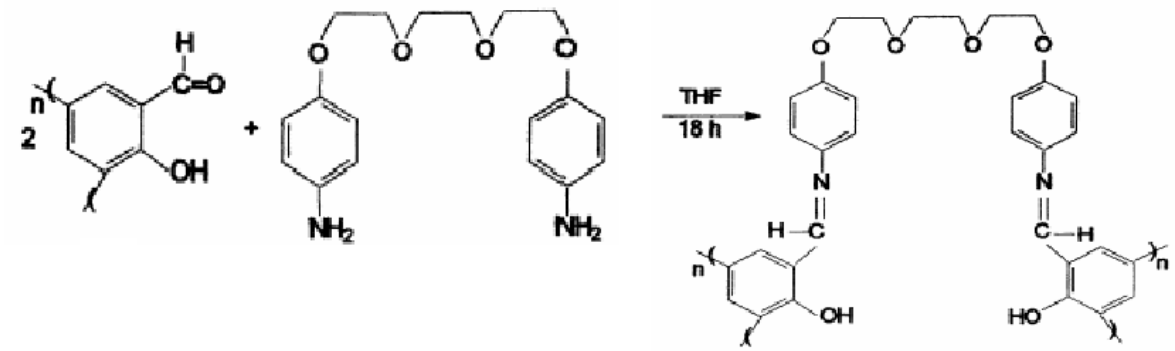


Şekil 12. Oligo-4-hidroksibenzaldehitin sentezi.

Yıldız ve ark. (2002), Dietilenglikol bis (2-aminofenil eter) ve trietilenglikol bis (4-aminofenil eter) in oligosalisilaldehit ile reaksiyonundan yeni Schiff bazı tipinde oligo (polieter) ligandlar sentezlenmiştir. Oligosalisilaldehit, salisilaldehitin 90 ^{o}C de sulu bazik ortamda hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Ürün, FT-IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ve elemental analizler ile karakterize edilmiştir. Graft oligo [1,5 –di (N-2-oksifenil-salisiliden)-3-oksapentan] (1) ve graft oligo [1,8 –di (N-4-oksifenil-salisiliden)-3,6-oksaoktan] (2) polimerleri sentezlenmiştir. TG ve DTA analizleri ile sentezlenen Schiff baz tipindeki ligandların termooksidatif bozunmaya karşı dirençli oldukları belirtilmiştir (Şekil 13 ve 14).

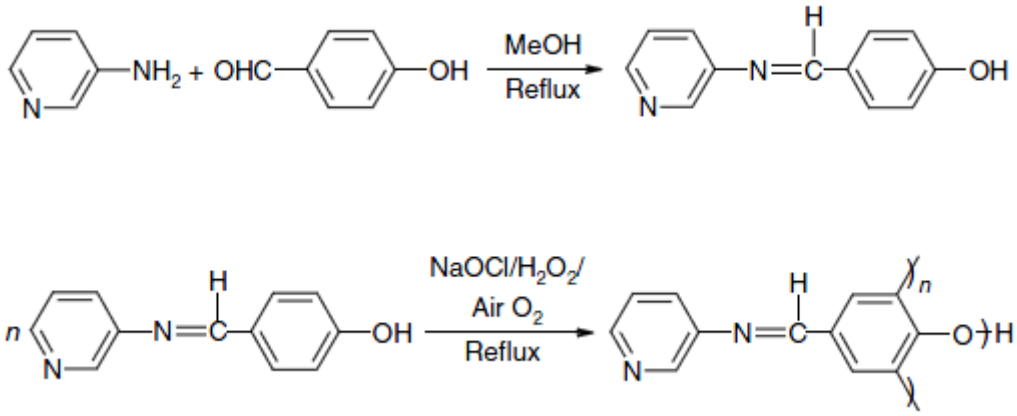


Şekil 13. Graft oligo [1,5 –di (N-2-oksifenil-salisiliden)-3-oksapentan] (1) sentezi.



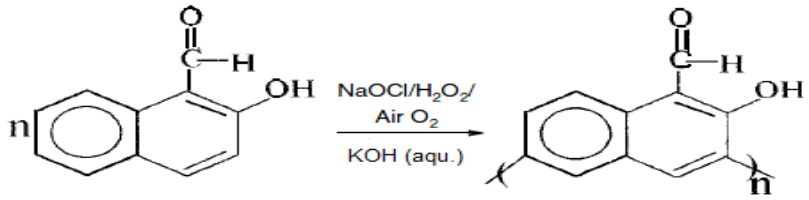
Şekil 14. Graft oligo [1,8 –di (N-4-oksifenil-salisiliden)-3,6-oksaoktan] (2) sentezi.

Kaya ve ark. (2007), oligo-4-[(piridin-3-ylimino)metil]fenol'ü bazik ortamda O_2, H_2O_2 ve NaOCl varlığında sentezlemişlerdir. Sentezlenen oligo-4-[(piridin-3-ylimino)metil]fenol ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, FT-IR, UV-VIS, büyüklükçe ayırma kromotografisi, elemental ve termal analiz teknikleriyle karakterize edilmiş ve optimum reaksiyon şartları çalışılmıştır (Şekil 15).

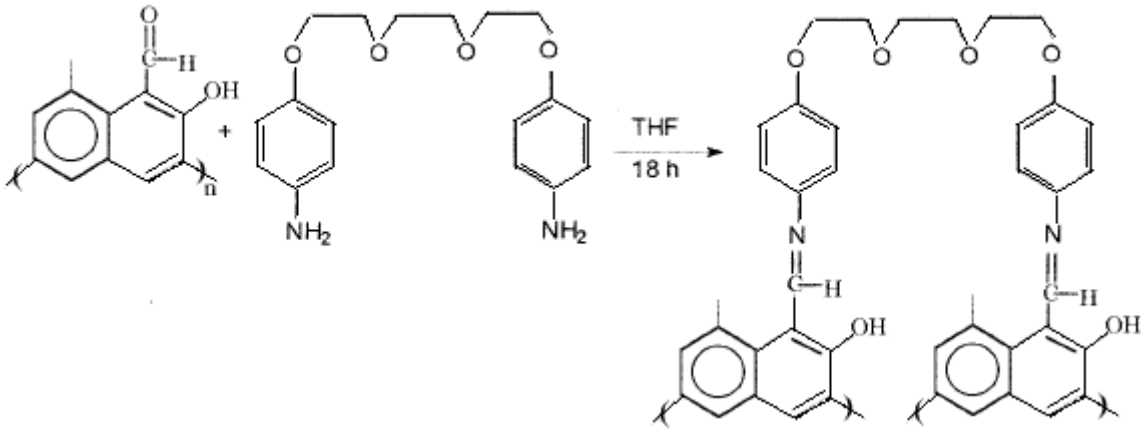


Şekil 15. Oligo-4-[(piridin-3-ylimino)metil]fenol'ün sentezi.

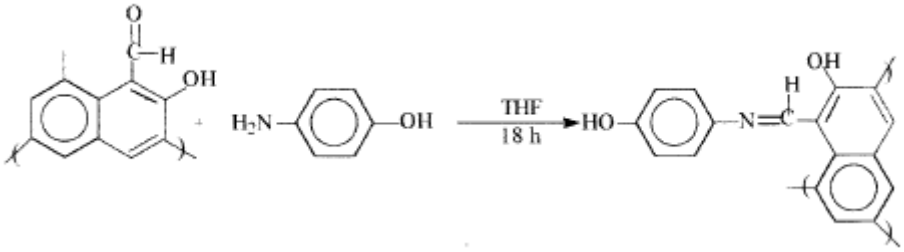
Kaya ve Şenol (2003), oligo (2-hidroksi-1-naftaldehit)'in ve onun Schiff bazı oligomerlerinin sentezini ve karakterizasyonunu yapmışlardır (Şekil 17, 18, 19). Oligo (2-hidroksi-1-naftaldehit)'i alkali ortamda H_2O_2, NaOCl ve hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu aracılığıyla sentezlemişlerdir (Şekil 16). 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.



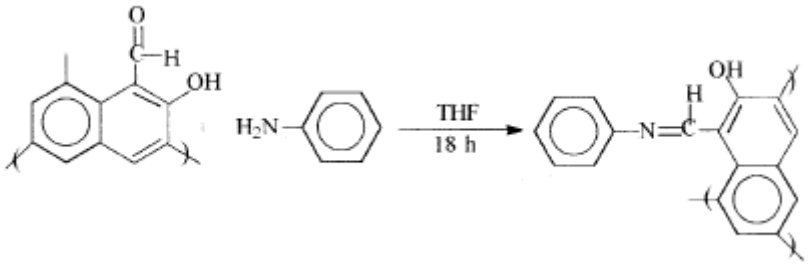
Şekil 16. Oligo (2-hidroksi-1-naftaldehit)'in sentezi.



Şekil 17. Oligo (2-hidroksi-1-naftaldehit)'in trietilenglikol bis(4-aminofenileter) ile sentezlenen Schiff bazı.



Şekil 18. Oligo (2-hidroksi-1-naftaldehit)'in p-aminofenol ile sentezlenen Schiff bazı.



Şekil 19. Oligo (2-hidroksi-1-naftaldehit) ile anilinin kondenzasyonundan sentezlenen Schiff bazı.

2.4. Aşı Kopolimerleri ve Aşı Kopolimerleri İle İlgili Yapılan Çalışmalar

Aşı kopolimerlerde bir polimerin ana zincirine farklı bir polimer zinciri, zincir sonları dışında bir yerden bağlanmıştır. İki ayrı tür polimer zincirinin, zincir sonlarından birleşmesi blok kopolimer yapısına yol açar (Saçak, 2006).

Aşı kopolimerler, bir polimerin üzerine başka bir tür monomerin polimerleşmesi ile elde edilir. Polimerizasyon sonunda ortamda aşı kopolimeri ile birlikte aşılanan monomerin homopolimeri de bulunur. Bu karışımdan homopolimer bir çözücü yardımıyla

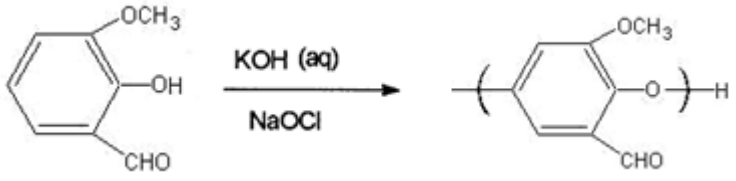
alınarak aşı kopolimer ayrılabilir. Aşı kopolimerin çöktürülerek ayrılması da kullanılan başka bir yöntemdir (Ristchel, 1989).

İlk kez Houtz ve Adkins bir polimer molekülünün, polimerleşmenin olduğu bir ortamda kendi molekül büyüklüğünü arttırabildiğini göstermişlerdir (Houtz ve diğ., 1933). Stiren monomer ve polimerinin birlikte bulunduğu polimerizasyon çalışmalarında, viskozite ölçümleri sonucu ilk polistiren üzerine yeni stiren birimlerinin katıldığı sonucuna varmışlardır.

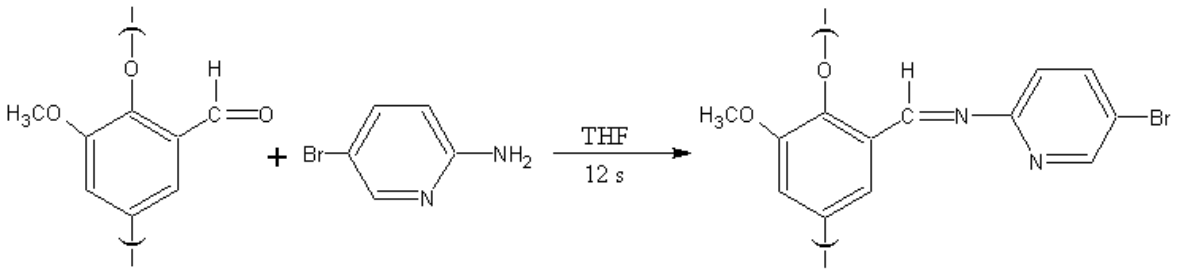
Polimerizasyon kinetiği üzerine önemli çalışmaları olan Flory, teorik olarak polimer molekülü ile büyüyen polimerler arasında meydana gelebilecek zincir transfer tepkimeleri sonucu dallanmış vinil polimerlerinin oluşabileceğini belirtmiştir (Flory, 1937).

Carlin ve Shakespeare ise daha sonraki yıllarda yaptıkları çalışmalarda, kesin olarak büyüyen bir polimer zinciri, hem aynı monomerden oluşan bir polimer zinciriyle hem de farklı monomerden oluşan bir polimer zinciri ile de zincir transferine girebileceğini göstermişlerdir (Carlin ve Shakespeare, 1946).

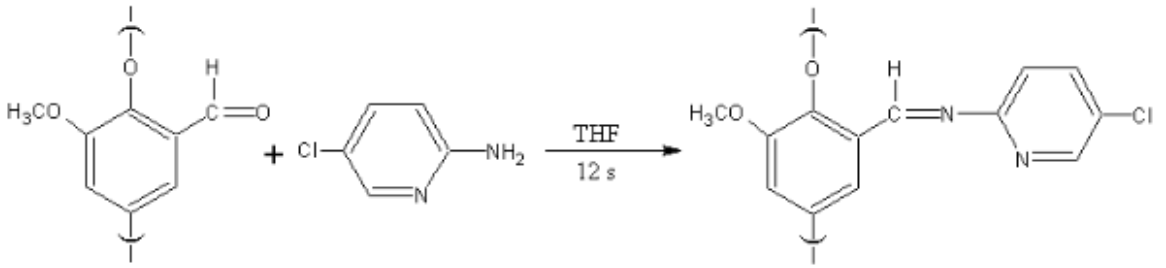
Daban (2010), *o*-vanilinin bazik ortamda yükseltgen olarak NaOCl kullanılarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile oligo-orto-vanilin sentezlemiştir (Şekil 20). Oligo-orto-vanilin ile 2-amino-5-brompiridin ve 2-amino-5-klorpiridinin aşılama tepkimesi sonucu oligo-[2-(5-brompiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol] ve poli-[2-(5-klorpiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol]'ün sentezini gerçekleştirmiştir (Şekil 21 ve 22). Sentezlenen bileşiklerin yapı ve özellikleri çeşitli spektral ve elektrokimyasal yöntemler ile karakterize edilmiş ve sentezlenen tüm bileşiklerin termal özellikleri TGA-DTA-DSC analizleri ile belirlenmiştir. Elde edilen oligomerlerin ve polimerin molekül ağırlığı SEC ölçümlerinden hesaplanmıştır.



Şekil 20. Oligo o-vanilinin sentezi.



Şekil 21. Oligo-[2-(5-brompiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol]'ün sentezi.



Şekil 22. Poli-[2-(5-klorpiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol] 'ün sentezi.

2.5. Polisilanlar ve Polisilanlar İle İlgili Yapılan Çalışmalar

İlk polisilan türevleri 1920' lerin başlarında Kipping tarafından difenildiklorasilan' ın sodyum metali ile kondenzasyonundan elde edilmişlerdir. Bu yüksek kristalin madde kolaylıkla eritilemediği ve işlenemediği , — zayıf çözünürlükleri dolayısıyla — yapıları tam anlamıyla aydınlatılmadığı için bilim çevrelerinde pek ilgi görmemiştir. Bu ilk çalışmalardan sonra Burkhard 'ın, benzer bir sentez yöntemi izleyerek, en basit dialkil türevi olan poli(dimetilsilan)'ı elde edişine kadar yirmibeş yıldan fazla bir süre bu alanda bir gelişme olmamıştır. Bu madde de poli(difenilsilan) gibi aynı problemlerle karşılaşmış, sonuç olarak çok az karakterize edilebilmiş ve üzerinde pek durulmamıştır. 1970 'lerin sonlarında birçok araştırmacının izlediği çok çeşitli sentez yöntemleriyle molekül ağırlıkları oldukça yüksek polisilan türevleri elde edilmiştir. Bu öncü çalışmaların yüksek molekül ağırlıklı polisilan polimerlerinin çözünmeyen, çalışılması zor malzemeler olmasının bir zorunluluk olmadığını, bu kuralın dışında özellikler taşıyan birçok türevin sentezlenebileceğini ortaya koymasıyla polisilanların sentezlenmesi ve karakterizasyonu üzerine büyük bir ilgi yoğunlaşmış takip eden yıllarda artarak günümüze dek gelmiştir.

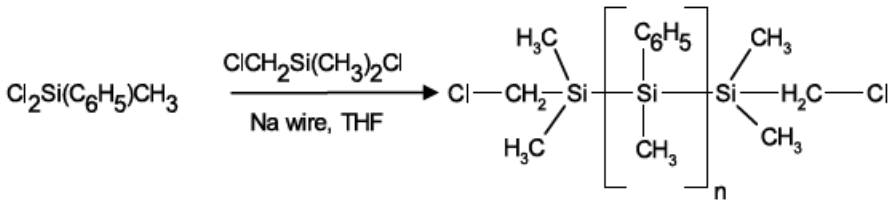
Sübstütiye silan polimerlerindeki silikon atomları düz zincirler oluştururlar ve bu zincirler birbirleriyle" katenat" (catenate) halde bulunurlar.

Elementler içinde silikon karbonunkine benzer yapıda, kararlı, uzun zincirler oluşturma yeteneği bakımından hemen hemen rakipsizdir. Bu özellik silikona, karbon

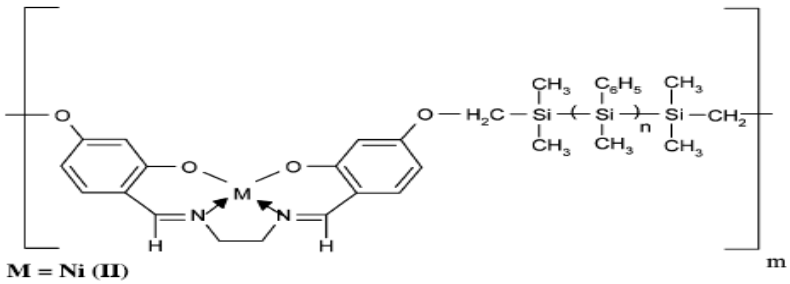
elementinin sınırsız çeşitlilikte yapılar oluşturabilme yeteneğini kazandırır. Günümüzde tek bir ana zincirde kırk bin monomer içeren kararlı silikon polimerleri üretilebilmektedir (Hoştoygar H., 1994).

Sacarescu ve ark. (2003), bis(salisiliden)etilendiamin(salen) Ni(II) kompleksiyle α,ω-bis(klorometil)-polimetilfenilsilanın polikondenzasyon reaksiyonu aracılığıyla hazırlanan yeni bir koordinasyon polimerinin sentezini yapmışlardır (Şekil 23 ve 24). Yeni kimyasal yapıları incelemek için IR, ^{1}H-NMR, UV-Vis spektral analizleri ve TGA kullanılmıştır.

Kimyasal modifiye elektrotların alanındaki uygulanabilirliği açısından redoks polimerlerine ilgi gösterilmiştir. Ni yüksek elektrokatalitik özelliğe sahiptir. Yani kolaylıkla indirgenip yükseltgenebilir ve böylece elektrot üzerinde gerçekleşen reaksiyonun çok hızlı bir şekilde gerçekleşmesini sağlar. Ayrıca sentezi yapılacak polimerdeki konjugasyon da elektron transfer hızını arttıracaktır.



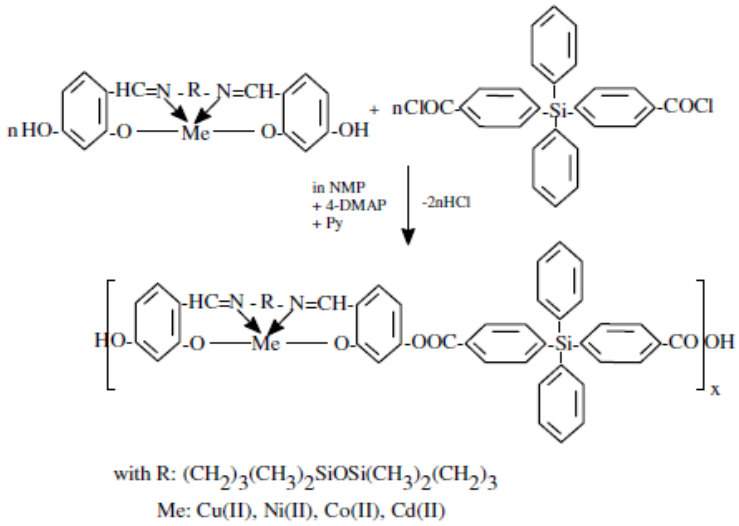
Şekil 23. α,ω-bis(klorometil)polisilanın sentezi.



Şekil 24. Polisilan-metal kompleksinin kimyasal yapısı.

Cazacu ve ark. (2004), esterik köprüler içeren metal şelat dizilerinin birbirini takip ettiği silanlı yeni kompleks polimerik yapılar elde etmişlerdir. 1,3-bis(aminopropil) tetrametildisiloksan ve 2,4-dihidroksibenzaldehit ile Schiff bazı sentezlenmiş ve bakır(II), nikel(II), kobalt(II) ve kadmiyum(II) ile kompleks edilmiştir. Elde edilen bis-fenolik şelatlar ile bir diasit klorür olan bis(p-klorokarbonil-fenil)difenilsilanın polikondenzasyon reaksiyonu tarafından düz zincirli polimerik yapılar elde etmişlerdir (Şekil 25). Elde edilen polimerlerin yapıları IR, UV, ^{1}H NMR ile doğrulanmıştır. DSC, TGA ve çözünürlük testleriyle karakterizasyonu yapılmıştır. Her şelat monomerlerinin ve onların

polimerlerinin elektriksel iletkenliği incelenmiştir (Çizelge 1). Tüm bileşikler tipik yarı iletken davranışlar göstermiştir.



Şekil 25. Kopolimer sentezi.

Çizelge 1. Şelatlar ve polimerlerinin elektriksel parametreleri

Örnek	d (μm)[a]	ΔT[b]	σ_T (Ω^{-1} cm^{-1})[c]	T_c (K)[d]	ΔE (eV)[e]
C_1	0.75	300–475	$8.55.10^{-8}$	385	1.82
C_2	0.55	300–460	$2.25.10^{-8}$	370	2.36
C_3	0.78	300–470	$6.67.10^{-7}$	355	1.40
C_4	0.66	300–480	$7.56.10^{-9}$	380	2.40
P_1	0.83	300–465	$8.10.10^{-7}$	355	1.50
P_2	1.36	300–450	$9.00.10^{-7}$	370	2.35
P_3	0.52	300–450	$4.17.10^{-7}$	370	1.80
P_4	1.25	300–455	$6.15.10^{-7}$	357	1.20

[a] Film kalınlığı, [b] İlgili numuneye ısı uygulandığı sıcaklık aralığı, [c] Isı uygulanması sonrasında oda sıcaklığındaki elektriksel iletkenliği, [d] Isı uygulanan numuneler için karakteristik sıcaklık(iyi bir iletime sahip olan $T>T_c$ numuneler için), [e] Elektriksel iletimin ısısal aktivasyon enerjisi

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/2kT),$$

ΔE ; Elektriksel iletimin termal enerjisi

k ; Boltzman sabiti

σ_o ; Yarı iletken yaradılışa bağlı bir parametre

σ ; İletkenlik

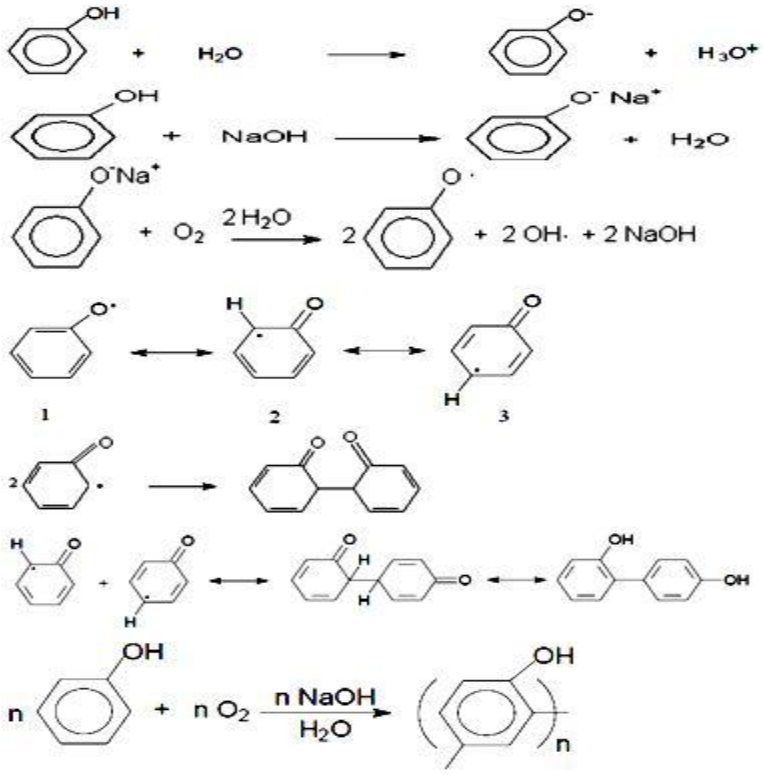
ΔE değerleri bileşiklerin moleküler yapılarına bağlıdır. Bulunan iletkenlikler 10^{-9}-10^{-7} Ω^{-1} cm^{-1} aralığındadır. Aromatik halkaların varlığının neden olduğu konjugasyon ve

yapıların silikon içermesi elektriksel iletkenliğin artmasına neden olmuştur. Kobalt hariç polimerlerdeki iletkenliğin şelatlarınkinden daha fazla olduğu görülmektedir.

2.6. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu ve Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonlarıyla İlgili Yapılan Çalışmalar

Oksidatif polikondenzasyon metodu, yapısında –OH, NH_2, -CHO ve -COOH içeren bileşiklerin NaOCl, H_2O_2, hava gibi oksidantlarla sulu bazik ortamda gerçekleştirilen basit bir reaksiyondur. Oksidatif polikondenzasyon metodunun başlıca avantajı, ucuz ve kolay olması ve basit yapıda oksidantların kullanılmasıdır (Mart ve ark., 2004).

Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarının mekanizması Şekil 26'da verilmiştir.



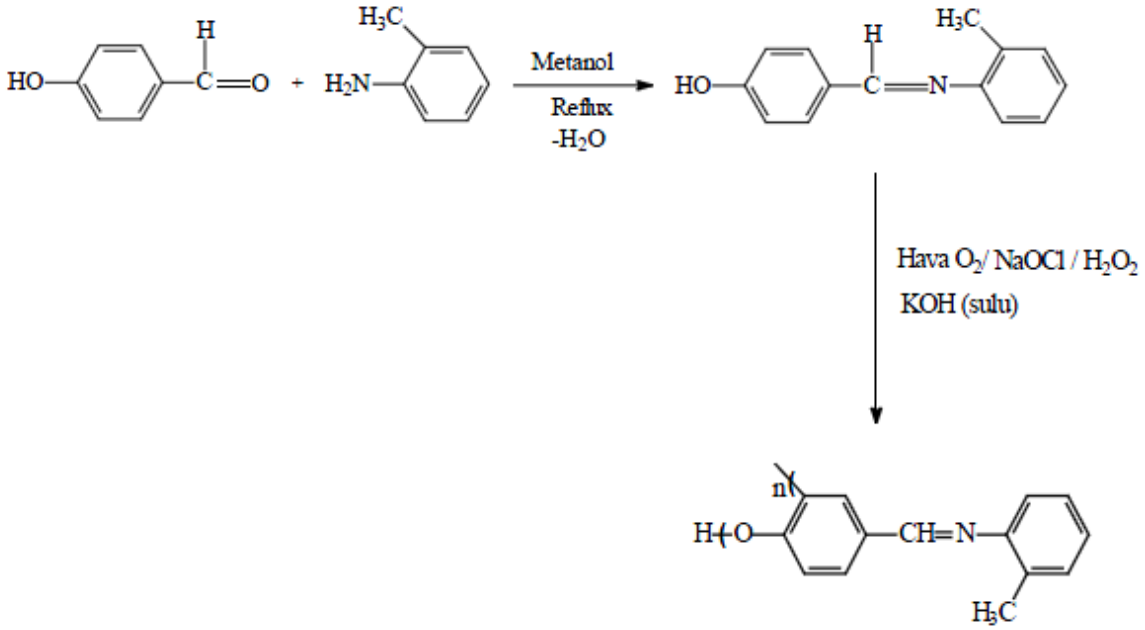
Şekil 26. Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarının mekanizması.

Fenoller polar çözücülerde, örneğin suda, çözünürken, çözücü moleküllerin etkisiyle iyonlaşırlar. Fenollerin iyonlaşması, bazik ortamda daha kuvvetli oluşur ve fenolat iyonu meydana gelir. Meydana gelen fenolat anyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşürler.

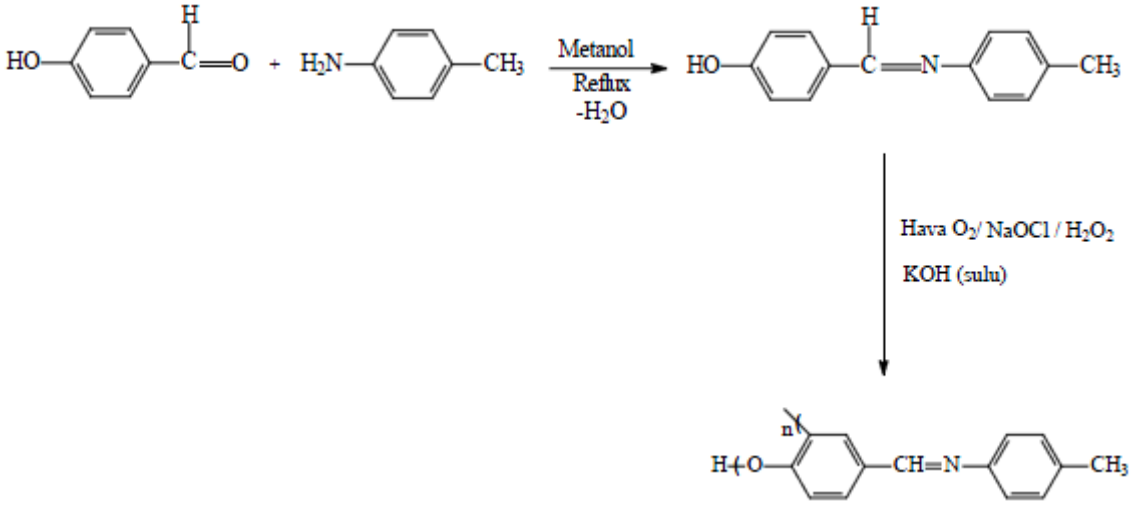
Fenoksi radikalleri üç mezomer şeklinde bulunurlar. Bu mezomerlerden 2 ve 3 daha kararlı olduklarından sonraki aşamada birbirleriyle katılarak dimer (difenol) oluştururlar. Üçüncü aşamada difenoller oksitlenerek, fenolilfenoksi radikallerine dönüşürler. Bu dimerik radikal, sonraki basamaklarda birbirleriyle ve ortamdaki fenoksi radikallerine

katılarak tri ve/veya tetramere dönüşürler. Son olarak oksidatif polikondenzasyon sonucu oligo/polifenoller meydana gelir.

Yıldırım (2007), 4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol ve 4-[(4 metilfenil)iminometil] fenol 'ün oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartlarını incelemiştir. Reaksiyonlarda oksidant olarak NaOCl, H_2O_2 ve hava oksijeni kullanmıştır (Şekil 27 ve 28). Elde edilen ürünlerin yapı ve özelliklerini FT-IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, SEC, DTA-TGA, elektrometre ve döngüsel voltametri ile karakterize etmiştir.

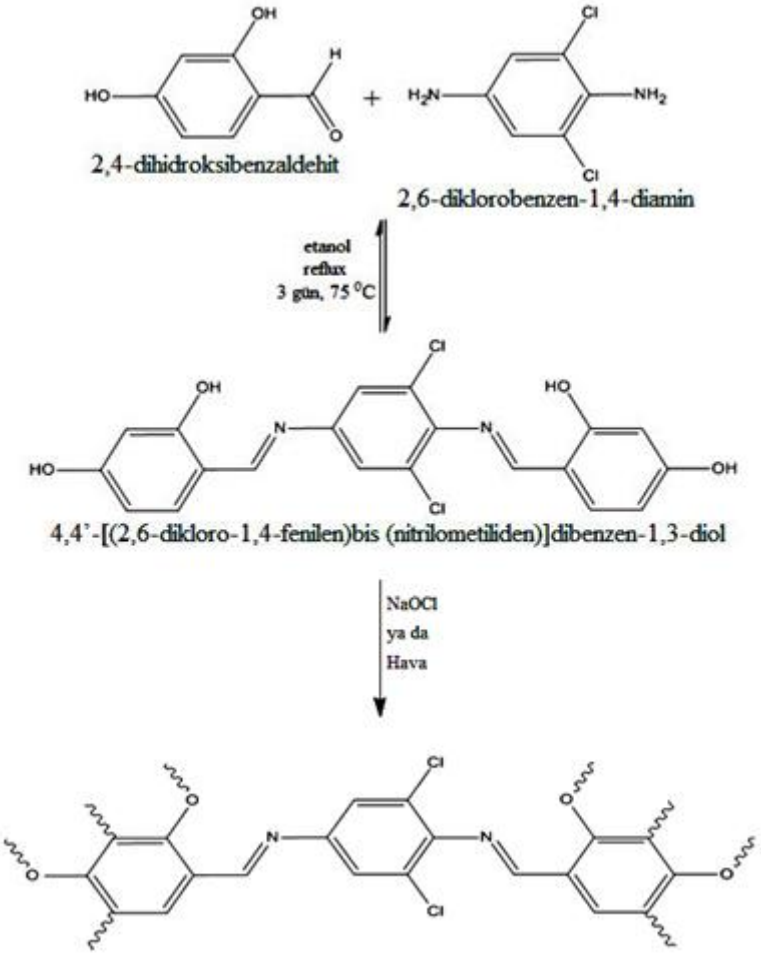


Şekil 27. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl, H_2O_2 ve hava oksijeni ile sentezi.



Şekil 28. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl, H_2O_2 ve hava oksijeni ile sentezi.

Keskin (2011), 2,4-Dihidroksibenzaldehit ve 2,6-diklorobenzen-1,4-diamin ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu Schiff bazı sentezlemiştir. Schiff bazından, oksidatif polikondenzasyon yoluyla Schiff bazı polimeri sentezlemiştir (Şekil 29). Oksidant olarak; sodyum hipoklor ve hava kullanmıştır. Polimerleşme tepkimesinin 40-90℃ arasındaki optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Sentezlenen Schiff bazı ve polimerin çözünürlük testleri gerçekleştirilmiş, yapıları FT-IR, UV-vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve CV spektrumlarıyla aydınlatılmıştır. Ayrıca ürünlerin termal özellikleri, TGA, DTG, DTA ve DSC teknikleri ile belirlenmiştir. Elde edilen bileşiklerin fotolüminesans özellikleri DMF'deki çözeltilerinden belirlenmiştir. Elde edilen polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı, kütlece ortalama molekül ağırlığı ve polidisperslik indeksi, büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ölçümlerinden belirlenmiştir.



Şekil 29. Poli-4,4'-[(2,6-dikloro-1,4-fenilen)bis(nitrilometiliden)]dibenzen-1,3-diol'ün sentezi.

BÖLÜM 3
MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2-Hidroksi-1-naftaldehit, 4-hidroksi benzaldehit Fluka firmasından, 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit, 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan, etanol, kloroform, heptan Sigma-Aldrich firmasından temin edildi. 2-hidroksi benzaldehit, 3-hidroksi benzaldehit, potasyum hidroksit, hidroklorik asit, %10'luk sodyum hipoklorit, metanol, n-hekzan, DMSO, DMF, THF, asetonitril, toluen, etil asetat ve aseton Merck firmasından temin edildi.

3.1.2. Kullanılan Aletler

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum one (ATR örnekleme aksesuarlı) ile, UV-Vis ölçümleri Specord 210 Plus ile, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumları Bruker AC FT-NMR ^{1}H-NMR (400 MHz, DMSO, $Si(Me)_4$ iç standart) ve ^{13}C-NMR (100,6 MHz, DMSO, $Si(Me)_4$ iç standart) kullanılarak alındı. XPS analizleri SPECS EA 200 sistemiyle Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuarında alınmıştır. Sistemdeki ölçüm 279 W Mg K_α X-ışın kaynağı kullanılarak elde edilmiştir.

Ayrıca aromatik Schiff bazı ve polimerinin floresans ölçümlerinde Shimadzu Spectrofluorophotometer RF-5301 PC cihazı kullanıldı. Elde edilen bileşiklerin ısısal analizleri Diamond sistem Perkin Elmer cihazı kullanılarak, DSC analizleri Pyris Sapphire sistem Perkin Elmer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi.

Sentezlenen bileşiklerin iletkenlik ölçümleri Keithley 2400 Electrometer cihazı kullanılarak, CV ölçümleri CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. Bileşiklerin sentezlenmesinde kullanılan cam malzemeler Memmert marka Etüv içerisinde kurutuldu. Sentezlenen bileşiklerin ve kimyasal maddelerin kurutulmasında ise Selecta marka vakum Etüvü kullanıldı.

Polimerlerin taramalı elektron mikroskop (SEM) görüntüleri Philips XL-305 FEG SEM cihazıyla elde edildi. Polimerlerin ortalama mol kütlesi tayini Shimadzu VP-10A cihazıyla GPC softwring programı kullanılarak gerçekleştirildi.

Schiff bazı monomerlerinin erime noktasını belirlemek için "Mettler Toledo MP70" erime noktası tayin cihazı kullanıldı. Bazı polimerlerin ısıyla mekaniksel özelliklerindeki değişim dinamik mekaniksel analiz (DMA, Perkin Elmer Pyris Diamond DMA 115V) yöntemiyle incelendi.

Deneyler esnasındaki karıştırma ve ısıtma işlemleri için Heidolph marka manyetik karıştırıcılı ısıtıcı kullanıldı.

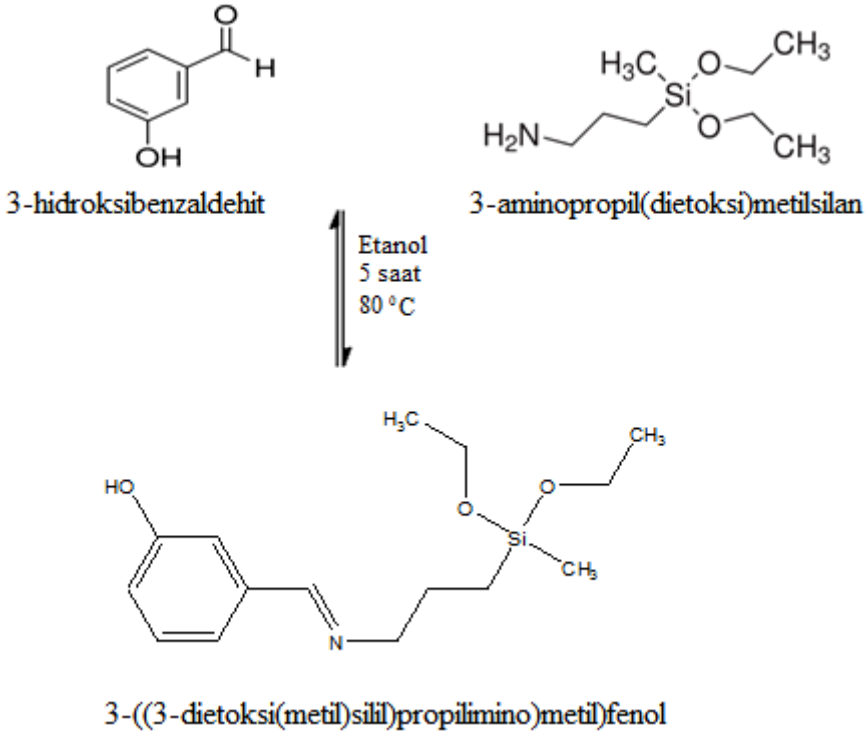
Tartım işlemleri için "AND GF600" markalı elektronik terazi kullanıldı.

NMR ölçümleri Fatih Üniversitesi NMR Analiz Laboratuarı'nda, SEM analizleri İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nde, XPS analizleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi'nde gerçekleştirildi. Diğer tüm analiz ve ölçümler Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Polimer Analiz Laboratuarı'nda gerçekleştirildi.

3.2. Yöntem

3.2.1. 3-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol (3-DEMP)'ün Sentezi

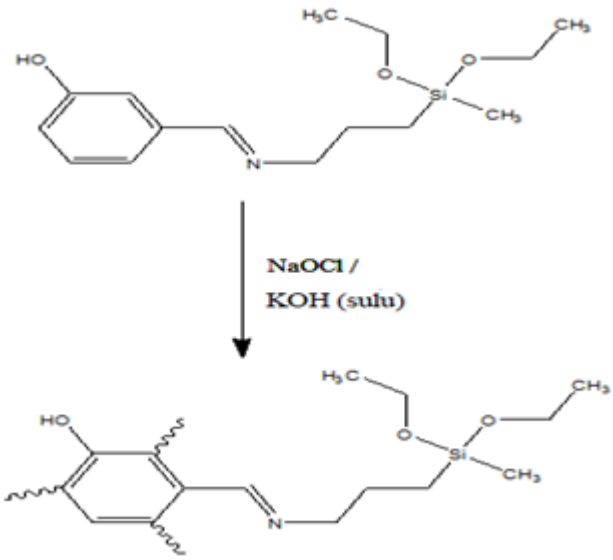
100 ml'lik bir balonda 50 ml etil alkol içerisinde 5 saat süre ile 80 °C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda, 3-hidroksibenzaldehit (3-HBA) (2,44 g) ile 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan (3-APMS) (3,82 g)'in kondenzasyon reaksiyonu sonucu 3-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol sentezi gerçekleştirildi (Şekil 30). Elde edilen ürünün viskoz özelliği metanol çözücüsüyle giderildi.



Şekil 30. 3-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol'ün sentezi.

3.2.2. 3-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu (P-3-DEMP)

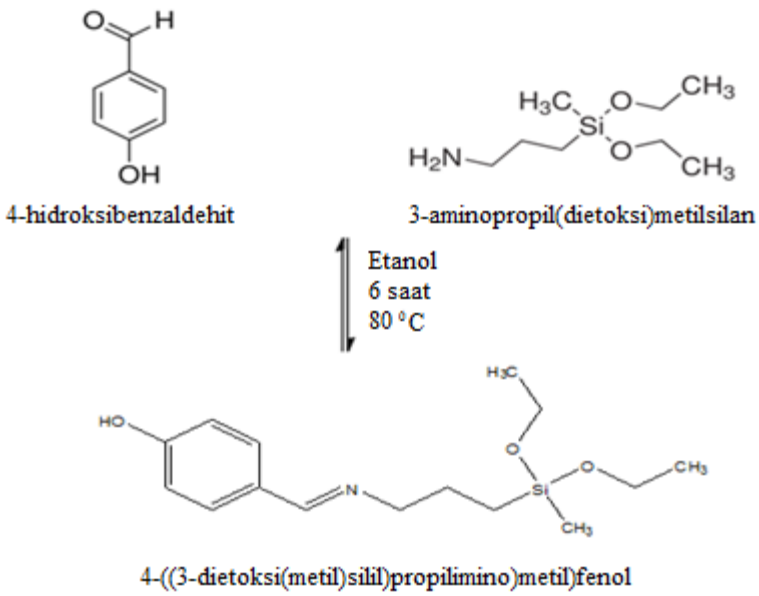
P-3-DEMP'nin polimeri, NaOCl (%10'luk) ile sulu bazik ortamda oksidatif polikondenzasyonu vasıtasıyla 24 saat süreyle 100˚C de sentezlendi. 0,1 g 3-DEMP, 50 ml'lik üç boyunlu bir balonda geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 14 ml saf su içerisinde ortama 2 ml KOH (1 M) eklenerek, 70 ℃'de çözüldü. Çözünme işlemi gerçekleştikten sonra balondaki çözelti rengi koyulaşana kadar ortama oksidant olarak kullandığımız NaOCl çözeltisi damla damla ilave edildi ve polimerizasyon işlemi 24 saat süreyle 100 ℃'de gerçekleştirildi. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve daha sonra çözeltiyi nötralleştirmek için HCl (1 M) çözeltisi kullanıldı. Çöken ürünler süzülerek ayrıldı. Ayrıca çöken polimer, mineral tuzlardan arındırılmak için sıcak suyla yıkandı. Reaksiyona girmeyen monomerleri ortamdan uzaklaştırmak için etanolle yıkandı. Oluşan polimer vakumlu etüvde 70˚C de kurutuldu (Şekil 31).



Şekil 31. Poli-3-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol'ün sulu ortamda NaOCl ile sentezi.

3.2.3. 4-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol (4-DEMP)'ün Sentezi

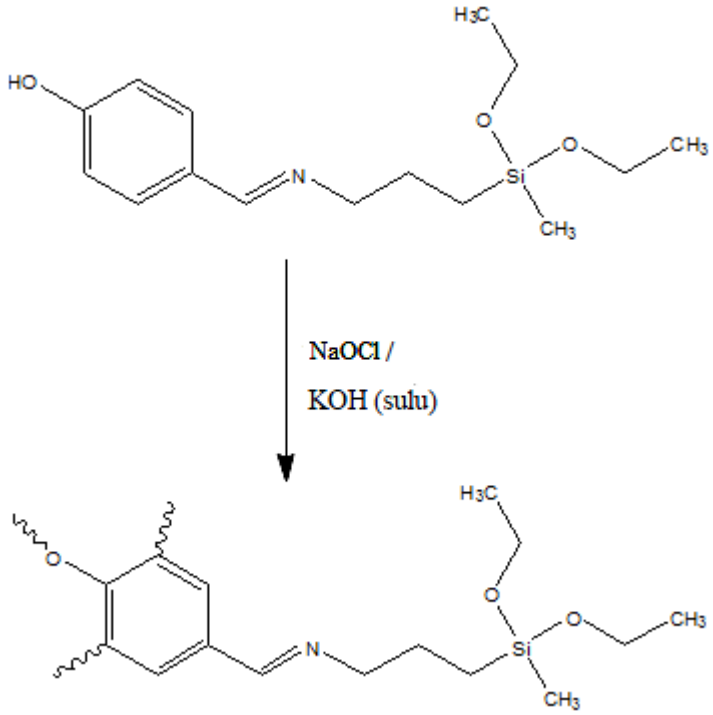
100 ml'lik bir balonda, 50 ml etanol içerisinde 6 saat süreyle 80˚C'de geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı bir ısıtıcı kullanılarak 4-hidroksibenzaldehit (4-HBA) (2,44 g) ile 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan (3-APMS) (3,82 g)'in kondenzasyon reaksiyonuyla 4-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol sentezlendi (Şekil 32). Elde edilen ürünün viskoz özelliği n-hekzan çözücüsüyle giderildi.



Şekil 32. 4-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol'ün sentezi.

3.2.4. 4-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu (P-4-DEMP)

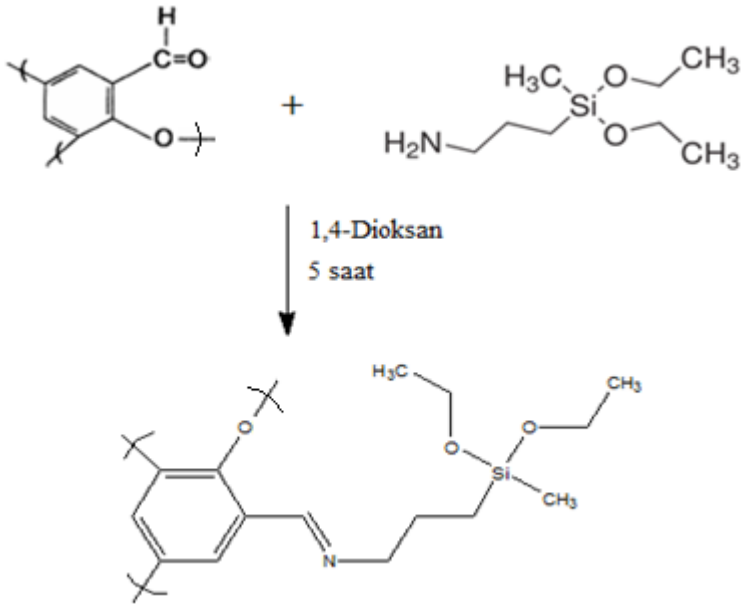
P-4-DEMP'nin polimeri, NaOCl (%10'luk) ile sulu bazik ortamda oksidatif polikondenzasyonu vasıtasıyla 24 saat süreyle 90˚C de sentezlendi. 1 g 4-DEMP, 50 ml'lik üç boyunlu bir balonda geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda 20 ml saf su içerisinde ortama 5 ml KOH (1 M) eklenerek, 70℃'de çözüldü. Çözünme işlemi gerçekleştikten sonra balondaki çözelti rengi koyulaşana kadar ortama oksidant olarak kullandığımız NaOCl çözeltisi damla damla ilave edildi ve polimerizasyon işlemi 24 saat süreyle 90℃'de gerçekleştirildi. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra çözelti oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve daha sonra çözeltiyi nötralleştirmek için HCl (1 M) çözeltisi kullanıldı. Çöken ürünler süzülerek ayrıldı. Çöken polimer, mineral tuzlardan arındırılmak için sıcak suyla yıkandı. Oluşan polimer vakumlu etüvde 70˚C de kurutuldu (Şekil 33).



Şekil 33. Poli-4-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol'ün sulu ortamda NaOCl ile sentezi.

3.2.5. Aşılama Yöntemi İle Poli-2-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil) fenol'ün Sentez Polimerizasyonu (P-2-DEMP)

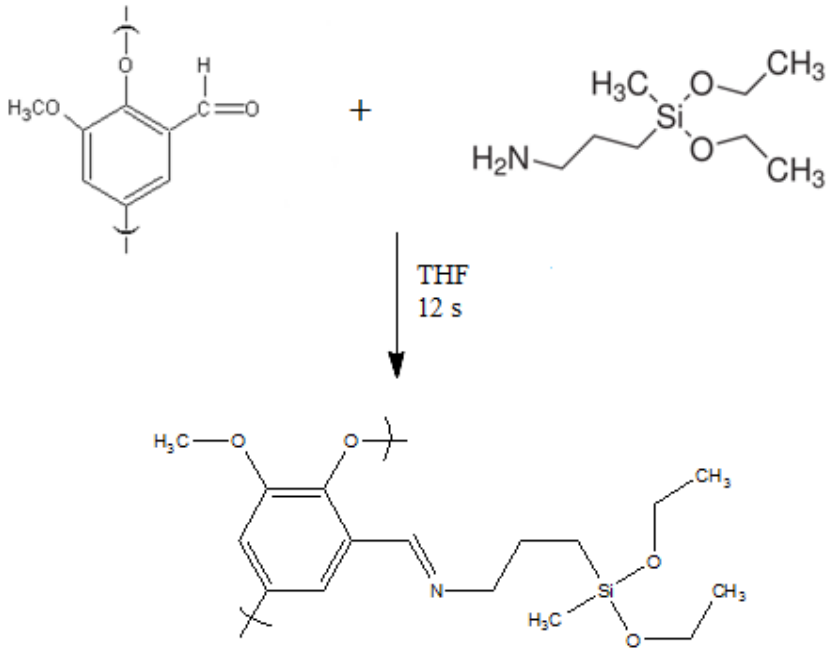
2-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol'ün polimerizasyonu aşılama yöntemi ile iki aşamada gerçekleştirildi. Birinci aşamada salisilaldehitin polimeri literatürde belirtilen şekilde sentezlendi (Kaya ve ark., 2001). İkinci aşamada, 50 ml'lik iki boyunlu bir balonda geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda PSA (0,01 mol/birim, 1,22 g) 1,4-dioksan'da çözüldü ve 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan (0,01 mol, 1,91 g) bu karışıma eklenerek aşılama yöntemi ile 5 saat süreyle 100˚C'de polimerizasyon işlemi gerçekleştirildi (Şekil 34). Çözücü uzaklaştırılarak ürünün çökmesi gerçekleştirildi.



Şekil 34. Poli-2-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol'ün aşılama yöntemi ile sentezi.

3.2.6. Aşılama Yöntemi İle Poli-2-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)-6-metoksifenol'ün Sentez Polimerizasyonu (P-2-DEMMP)

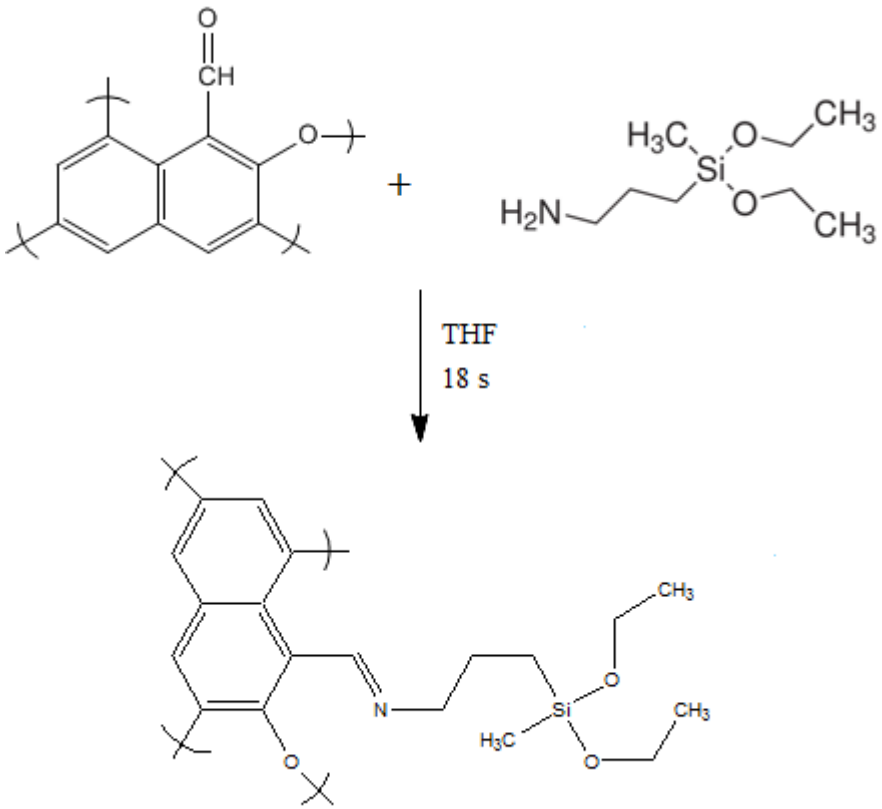
2-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)-6-metoksifenol'ün polimerizasyonu aşılama yöntemi ile iki aşamada gerçekleştirildi. Birinci aşamada *o*-vanilinin(VAN) polimeri literatürde belirtilen şekilde sentezlendi (Kaya ve ark., 2001). İkinci aşamada, 50 ml'lik iki boyunlu bir balonda geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda PVAN (0,01 mol/birim, 1,52 g) THF'de çözüldü ve 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan (0,01 mol, 1,91 g) bu karışıma eklenerek aşılama yöntemi ile 12 saat süreyle 70˚C de polimerizasyon işlemi gerçekleştirildi (Şekil 35). Çözücü uzaklaştırılarak ürünün çökmesi gerçekleştirildi.



Şekil 35. Poli-2-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)-6-metoksifenol'ün aşılama yöntemi ile sentezi.

3.2.7. Aşılama Yöntemi İle Poli-1-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil) naftalen-2-ol'ün Sentez Polimerizasyonu (P-1-DEMN)

1-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)naftalen-2-ol'ün polimerizasyonu aşılama yöntemi ile iki aşamada gerçekleştirildi. Birinci aşamada 2-hidroksi-1-naftaldehitin polimeri literatürde belirtilen şekilde sentezlendi (Kaya ve Şenol, 2003). İkinci aşamada, 50 ml'lik iki boyunlu bir balonda geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcıda PHNA (0,01 mol/birim, 1,72 g) THF'de çözüldü ve 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan (0,01 mol, 1,91 g) bu karışıma eklenerek aşılama yöntemi ile 18 saat süreyle 90˚ C de polimerizasyon işlemi gerçekleştirildi (Şekil 36). Çözücü uzaklaştırılarak ürünün çökmesi gerçekleştirildi.



Şekil 36. Poli-1-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)naftalen-2-ol'ün aşılama yöntemi ile sentezi.

3.2.8. Çözünme Testi

3-DEMP koyu sarı renkli, P-3-DEMP krem renkli, 4-DEMP açık sarı renkli, P-4-DEMP siyah renkli, PSA, P-2-DEMP, PVAN, P-2-DEMMP, PHNA, P-1-DEMN siyah renkli toz halinde bileşiklerdir. Sentezlenen maddelerin çözünme testleri 25˚C' de, deney tüplerinde 1 mg örnek ve 1 ml çözücü kullanılarak elde edildi ve bu veriler Çizelge 2'de verildi. Çizelgeye bakıldığında bileşiklerin çoğu DMSO içerisinde iyi çözündüğü görüldü. 3-DEMP ve 4-DEMP; DMSO, DMF, THF, metanol ve etanolde iyi çözünürken P-3-DEMP ve P-4-DEMP bu çözücülerin hiçbirinde çözünmedi. Sadece DMSO da kısmen çözündüler. PSA; metanol, etanol, etil asetat, THF ve asetonda kısmen çözünürken, DMF ve DMSO da iyi çözündü. PVAN; metanol, etanol, aseton, asetonitril, kloroform, etil asetat, THF de kısmen, DMF ve DMSO da iyi çözündü. Fakat n-hekzan da hiç çözünmedi. P-2-DEMP ve P-2-DEMMP; metanol, etanol ve DMSO da kısmen çözünürken asetonitril, n-hekzan, etil asetat, aseton, kloroform, DMF ve THF de ise hiç çözünmedi. PHNA ve P-1-DEMN; metanol, etanol, asetonitril, etil asetat, kloroform da kısmen, DMSO ve THF de ise tamamen çözündü.

Çizelge 2. Sentezlenen bileşiklerin çözünme testleri (1mg/1ml)

	3-DEMP	P-3-DEMP	4-DEMP	P-4-DEMP	PSA	P-2-DEMP	PVAN	P-2-DEMMP	PHNA	P-1-DEMN
Metanol	┼	—	┼	—	┴	┴	┴	┴	┴	┴
Etanol	┼	—	┼	—	┴	┴	┴	┴	┴	┴
Asetonitril	—	—	—	—	—	—	┴	—	┴	┴
n-Hekzan	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Etil asetat	—	—	—	—	┴	—	┴	—	┴	┴
Aseton	┼	—	—	—	┴	—	┴	—	┼	┴
Kloroform	—	—	—	—	—	—	┴	—	┴	┴
DMF	┼	—	┼	—	┼	—	┼	—	┼	┴
DMSO	┼	┴	┼	┴	┼	┴	┼	┴	┼	┼
THF	┼	—	┼	—	┴	—	┴	—	┼	┼

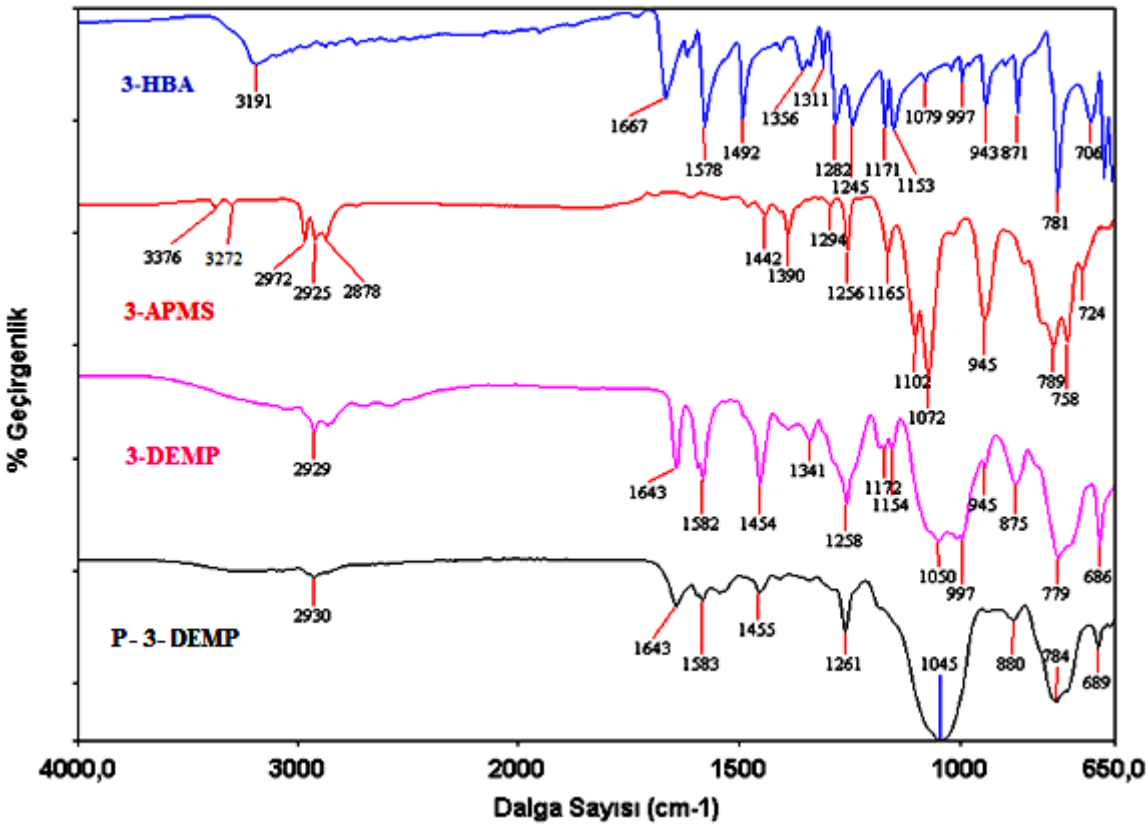
┼ ; çözünür — ; çözünmez ┴; kısmen çözünür

BÖLÜM 4
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

4.1.1. 3-DEMP, P-3-DEMP ve Monomerlerinin FT-IR Spektrumları

3-DEMP'ün oksidatif polikondenzasyonu sonucu oluşan P-3-DEMP'ün ATR sistemi kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumu Şekil 37'de verildi. 3-DEMP bileşiğinde amin ve aldehit gruplarına ait piklerin kaybolması ve 1643 cm $^{-1}$'de C=N bağı gerilme titreşiminin gözlenmesi Schiff bazının oluştuğunu kanıtladı. 3-DEMP monomerinin oksidatif polikondenzasyonu sonucu elde edilen polimerin (P-3-DEMP) FT-IR spektrumunda piklerde görülen yayvanlaşma, polimerin oluştuğunu kanıtladı.

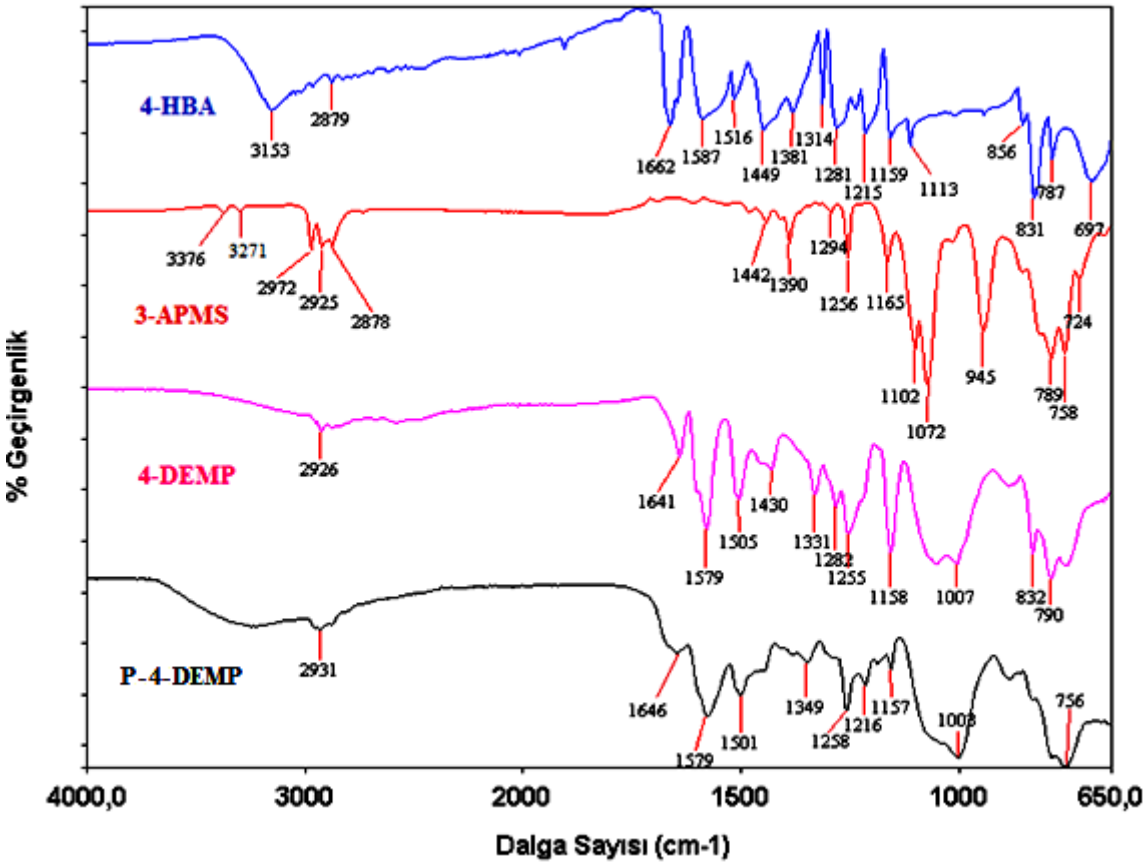


Şekil 37. 3-HBA, 3-APMS, 3-DEMP ve P-3-DEMP' ün FT-IR spektrumu.

4.1.2. 4-DEMP, P-4-DEMP ve Monomerlerinin FT-IR Spektrumları

4-DEMP'ün oksidatif polikondenzasyonu sonucu oluşan P-4-DEMP'ün FT-IR spektrumu Şekil 38'de verildi. Amin ve aldehitin kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazı bileşiğinde amin ve aldehite ait piklerin kaybolduğu ve 1641 cm^{-1} de C=N bağı gerilme titreşiminin gözlendiği görüldü. 4-DEMP monomerinin oksidatif

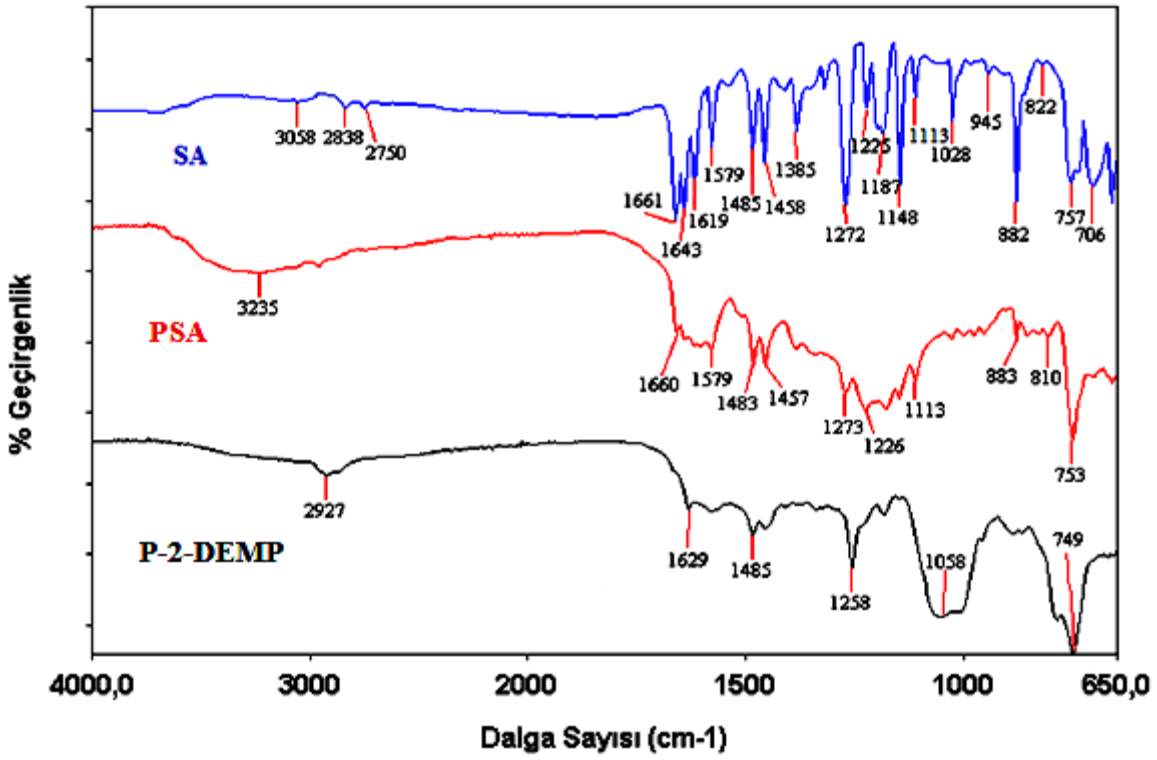
polikondenzasyonu sonuncu elde edilen polimerin (P-4-DEMP) FT-IR spektrumunda piklerde görülen yayvanlaşma, polimerin oluştuğunu kanıtladı.



Şekil 38. 4-HBA, 3-APMS, 4-DEMP ve P-4-DEMP' ün FT-IR spektrumu.

4.1.3. SA, PSA ve P-2-DEMP' ün FT-IR Spektrumları

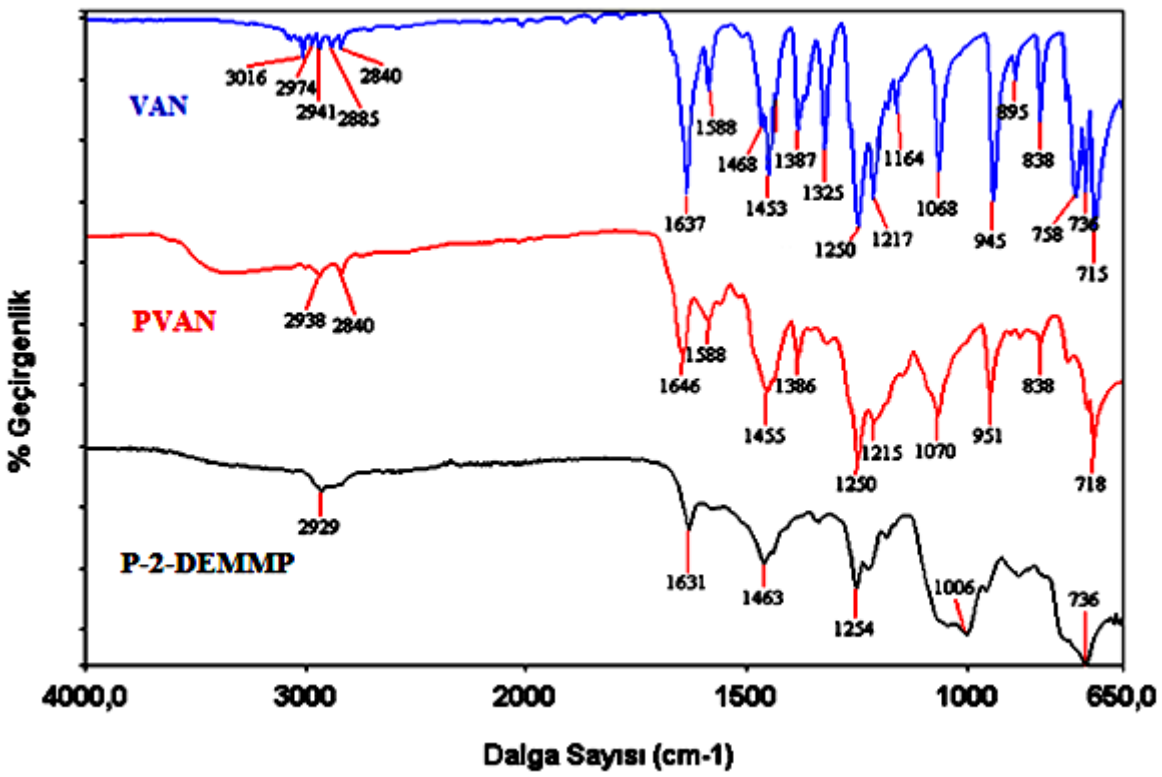
PSA ve 3-APMS' ın kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan P-2-DEMP'ün FT-IR spektrumu Şekil 39'da verildi. Polisalisilaldehitteki piklerin salisilaldehitinkine göre daha yayvan gelmesi salisilaldehitin polimerleştiğini gösterir. PSA' te 1660 cm^{-1} deki C=O gerilme titreşiminin P-2-DEMP' te kaybolduğu ve onun yerine 1629 cm^{-1} de C=N bağı gerilme titreşiminin gözlendiği görüldü. Bu da aşılama yöntemi ile Schiff bazı polimeri oluştuğunun bir kanıtıdır.



Şekil 39. SA, PSA ve P-2-DEMP' ün FT-IR spektrumları.

4.1.4. VAN, PVAN ve P-2-DEMMP' ün FT-IR Spektrumları

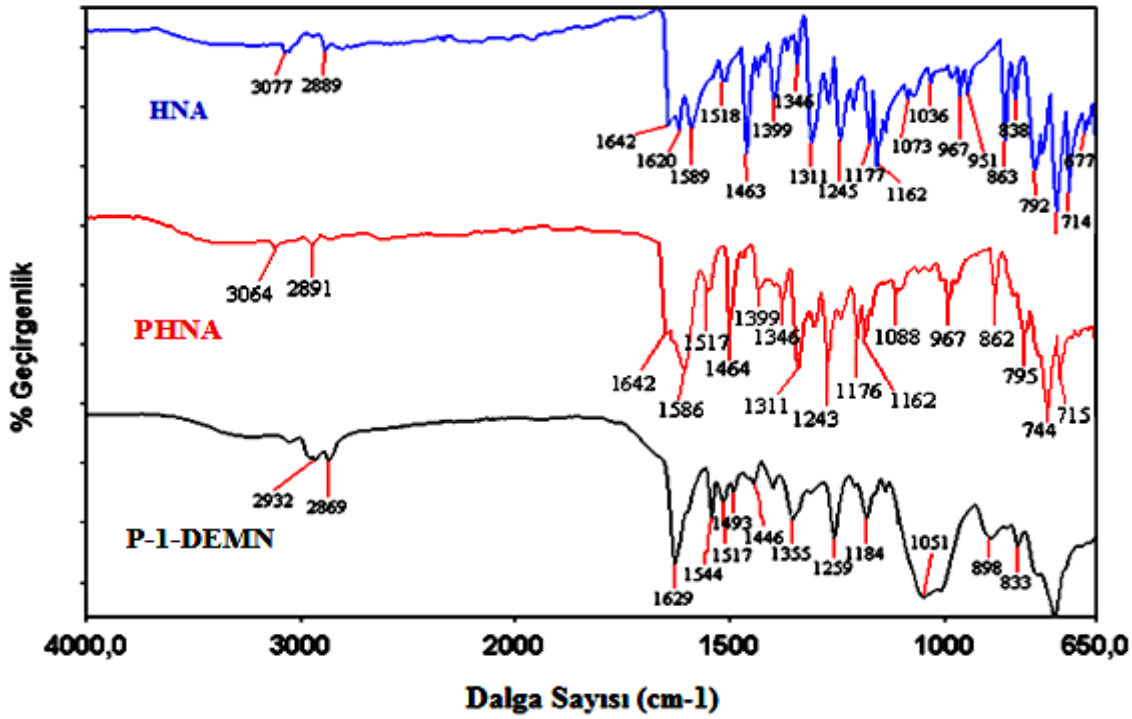
PVAN ve 3-APMS' ın kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan P-2-DEMMP'ün FT-IR spektrumu Şekil 40'ta verildi. PVAN'deki piklerin o-vaniline göre daha yayvan gelmesi o-vanilinin polimerleştiğini gösterir. PVAN' de 1646 cm^{-1} deki C=O gerilme titreşiminin P-2-DEMMP' de kaybolduğu ve onun yerine 1631 cm^{-1} de C=N bağı gerilme titreşiminin gözlendiği görüldü. Bu da aşılama yöntemi ile Schiff bazı polimeri oluştuğunun bir kanıtıdır.



Şekil 40. VAN, PVAN ve P-2-DEMMP' ün FT-IR spektrumları.

4.1.5. HNA, PHNA ve P-1-DEMN' in FT-IR Spektrumları

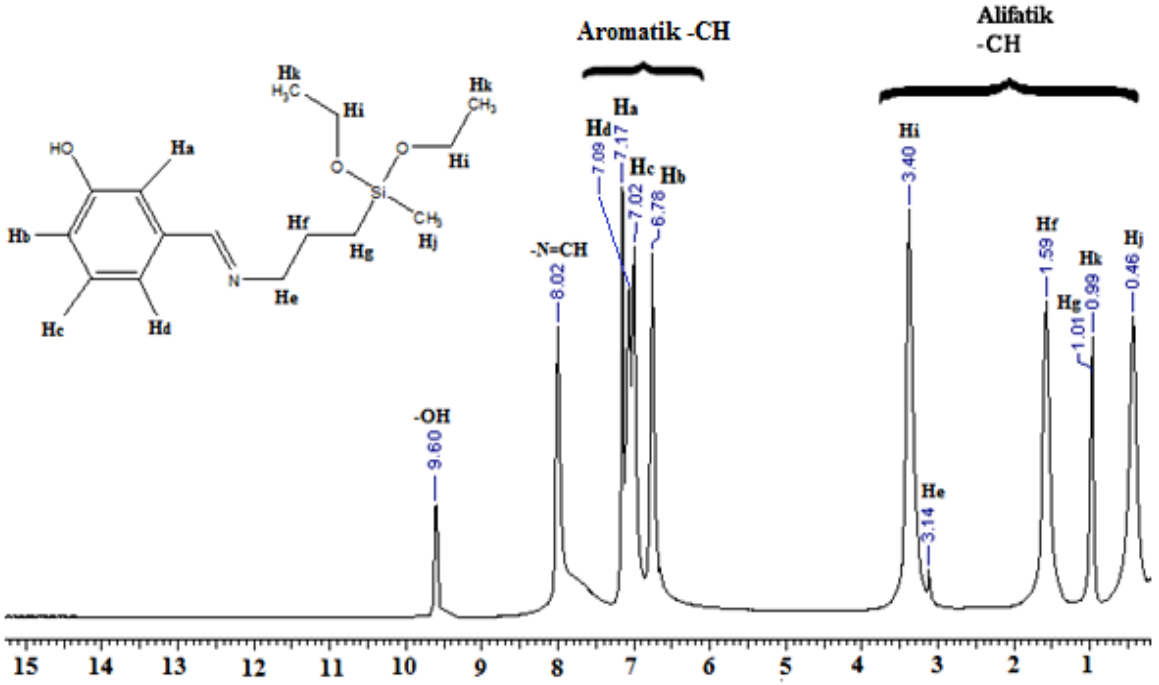
PHNA ve 3-APMS'ın kondenzasyon reaksiyonu sonucu oluşan P-1-DEMN'in FT-IR spektrumu Şekil 41'de verildi. PHNA'deki piklerin 2-hidroksi-1-naftaldehite göre daha yayvan gelmesi 2-hidroksi-1-naftaldehitin polimerleştiğini gösterir. PHNA' de 1642 cm^{-1} deki C=O gerilme titreşiminin P-1-DEMN' de kaybolduğu ve onun yerine 1629 cm^{-1} de C=N bağı gerilme titreşiminin gözlendiği görüldü. Bu da aşılama yöntemi ile Schiff bazı polimeri oluştuğunun bir kanıtıdır.



Şekil 41. HNA, PHNA ve P-1-DEMN' ün FT-IR spektrumları.

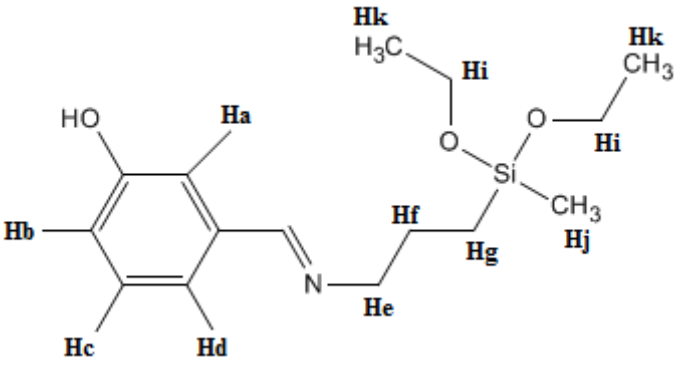
4.1.6. 3-DEMP'nin ^{1}H-NMR Spektrumu

Polimerlerin ^{1}H-NMR spektrumu Bruker AC FT-NMR cihazıyla 25˚C'de çözücü olarak DMSO-d_6 kullanılarak alındı. İç standart olarak ise Tetrametilsilan (TMS) kullanıldı. 3-DEMP'nin ^{1}H-NMR Spektrumu Şekil 42'de, değerleri ise Çizelge 3'te verildi. 3-DEMP'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki –OH grubuna ait bant 9,60 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N- grubuna ait bant 8,02 ppm'de (Tekli, 1H) olarak gözlendi. Aromatik protonlar 6,78-7,17 ppm arasında gözlendi. Alifatik protonlar ise 0,46 ila 3,40 ppm arasında gözlendi. 3-DEMP'nin ^{1}H-NMR spektrumundaki imin yapısını doğrulayan piklerin gözlenmesi ve Schiff bazının oluşumu sırasında kullanılan 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan'daki amine bağlı protonlara ait piklerin gözlenmemesi (~2 ppm) bileşiğin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 42. 3-DEMP'nin ^{1}H-NMR Spektrumu.

Çizelge 3. 3-DEMP'nin ^{1}H-NMR değerleri

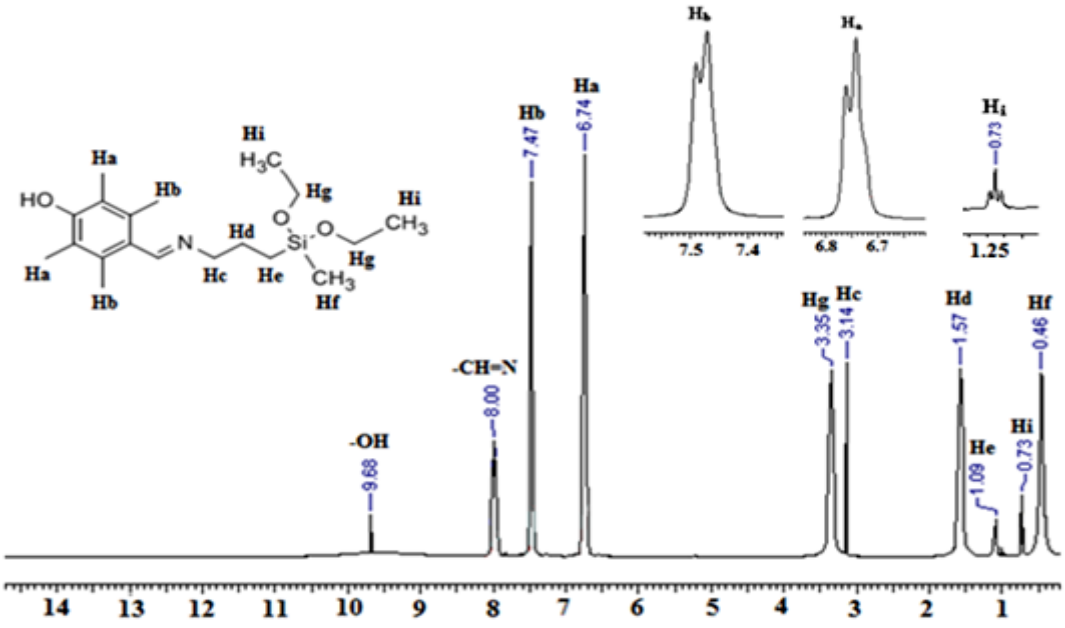


3-DEMP bileşiğinin protonlarının kimyasal kayma değerleri, ppm

Ar-OH	CH=N-	Aromatik protonlar	He	Hf	Hg	Hi	Hj	Hk
9,60 1H Tekli	8,02 1H Tekli	7,17 - 6,78 Çoklu	3,14 2H Tekli	1,59 2H Tekli	1,01 2H Tekli	3,40 4H Tekli	0,46 3H Tekli	0,99 6H Tekli

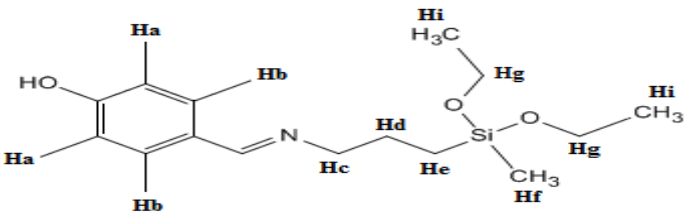
4.1.7. 4-DEMP'nin ^{1}H-NMR Spektrumu

4-DEMP'nin ^{1}H-NMR Spektrumu Şekil 43'te, değerleri ise Çizelge 4'te verildi. 4-DEMP'nin ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki –OH grubuna ait bant 9,68 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N- grubuna ait bant 8,00 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,47 ppm (İkili, 2H), 6,74 ppm (İkili, 2H) olarak gözlendi. Alifatik protonlar ise 0,46 ila 3,35 ppm arasında gözlendi. 4-DEMP'nin ^{1}H-NMR spektrumundaki imin yapısını doğrulayan piklerin gözlenmesi ve Schiff bazının oluşumu sırasında kullanılan 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan'daki amine bağlı protonlara ait piklerin gözlenmemesi (~2 ppm) bileşiğin oluştuğunu kanıtladı.



Şekil 43. 4-DEMP'nin ^{1}H-NMR Spektrumu.

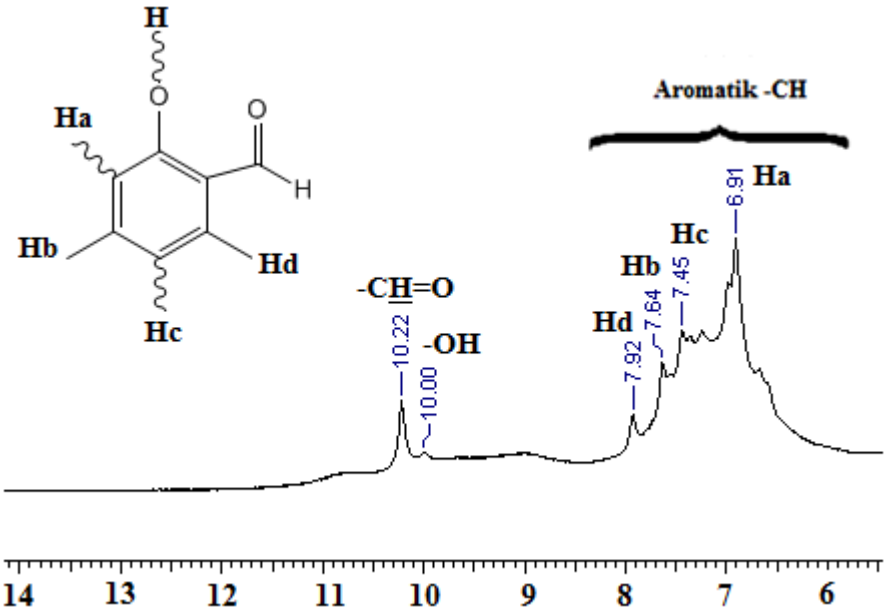
Çizelge 4. 4-DEMP'nin ^{1}H-NMR değerleri



4-DEMP bileşiğinin protonlarının kimyasal kayma değerleri, ppm									
Ar-OH	CH=N-	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf	Hg	Hi
9,68 1H Tekli	8,00 1H Tekli	6,74 2H İkili	7,47 2H İkili	3,14 2H Tekli	1,57 2H Tekli	1,09 2H Tekli	0,46 3H Tekli	3,35 4H Tekli	0,73 6H Üçlü

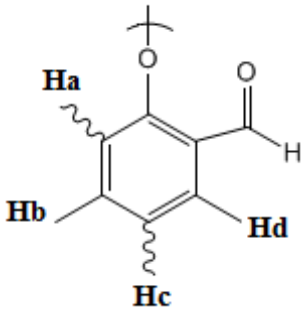
4.1.8. PSA'in ^{1}H-NMR Spektrumu

PSA'in ^{1}H-NMR Spektrumu Şekil 44'te, değerleri ise Çizelge 5'te verildi. PSA'in ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki –OH grubuna ait bant 10,00 ppm'de (Tekli, 1H), -CHO grubuna ait bant 10,22 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,92-6,91 ppm'de (Çoklu) olarak gözlendiler. Aromatik protonlar spektrumda aynı bölgede geldiklerinden dolayı üst üste çakışık olarak gözlenmişlerdir. 10,00 ppm de gözlenen –OH grubuna ait düşük şiddetli pik polimerleşmenin –OH üzerinden de ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 44. PSA'in ^{1}H-NMR Spektrumu.

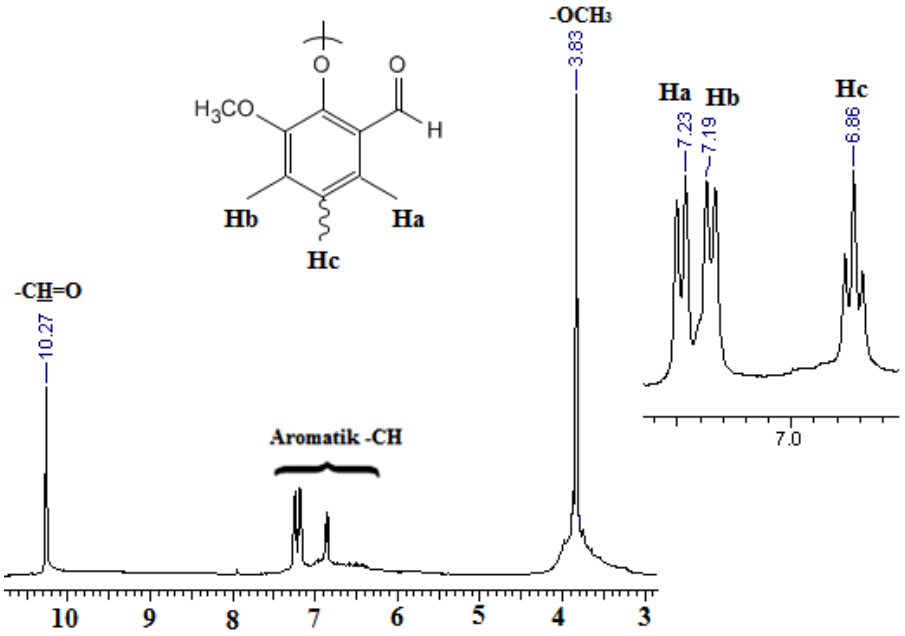
Çizelge 5. PSA'in ^{1}H-NMR değerleri



PSA bileşiğinin protonlarının kimyasal kayma değerleri, ppm		
Ar-OH	-CHO	Aromatik protonlar
10,00 1H Tekli	10,22 1H Tekli	7,92-6,91 Çoklu

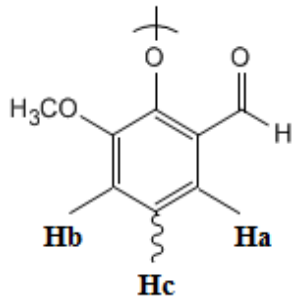
4.1.9. PVAN'in ^{1}H-NMR Spektrumu

PVAN'in ^{1}H-NMR Spektrumu Şekil 45'te, değerleri ise Çizelge 6'da verildi. PVAN'in ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki -CHO grubuna ait bant 10,27 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,23 ppm (İkili, 1H), 7,19 ppm (İkili, 1H) ve 6,86 ppm (Üçlü, 1H) olarak gözlendi. Yapıdaki –OCH_3 grubuna ait bant ise 3,83 ppm (Tekli, 3H) olarak gözlendi.



Şekil 45. PVAN'in ^{1}H-NMR Spektrumu.

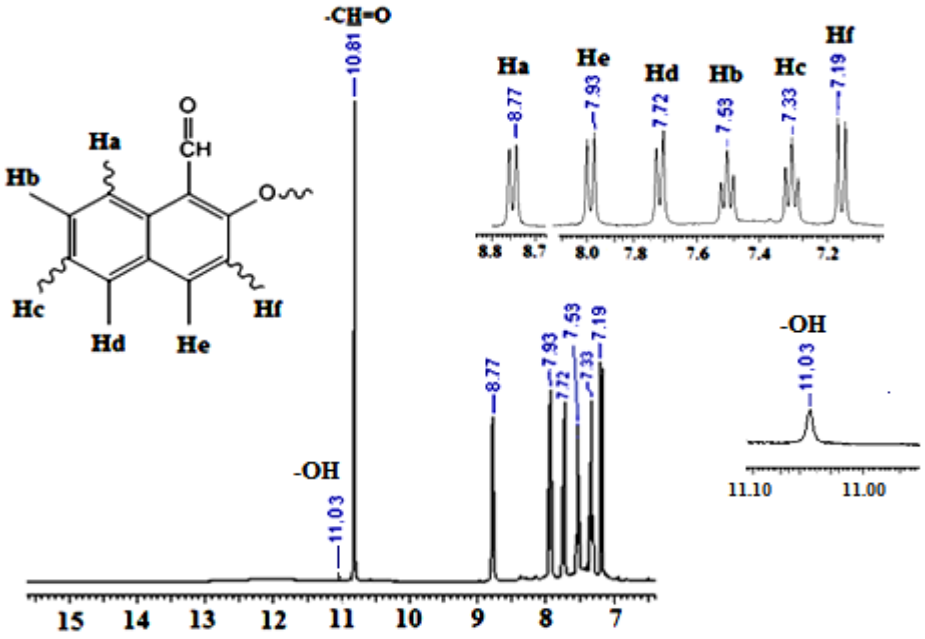
Çizelge 6. PVAN'in ^{1}H-NMR değerleri



PVAN bileşiğinin protonlarının kimyasal kayma değerleri, ppm				
-CHO	-OCH_3	Ha	Hb	Hc
10,27 1H Tekli	3,83 3H Tekli	7,23 1H İkili	7,19 1H İkili	6,86 1H Üçlü

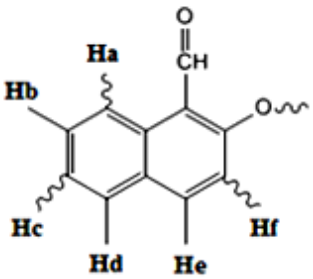
4.1.10. PHNA'in ^{1}H-NMR Spektrumu

PHNA'in ^{1}H-NMR Spektrumu Şekil 46'da, değerleri ise Çizelge 7'de verildi. PHNA'in ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki -CHO grubuna ait bant 10,81 ppm'de (Tekli, 1H), -OH grubuna ait bant 11,03 ppm (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 8,77 ppm (İkili, 1H), 7,93 ppm (İkili, 1H), 7,72 ppm (İkili, 1H), 7,53 ppm (Üçlü, 1H), 7,33 ppm (Üçlü, 1H), 7,19 ppm (İkili, 1H) olarak gözlendi. –OH grubuna ait bandın düşük şiddette gözlenmesi polimerleşmenin –OH üzerinden ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 46. PHNA'in ^{1}H-NMR Spektrumu.

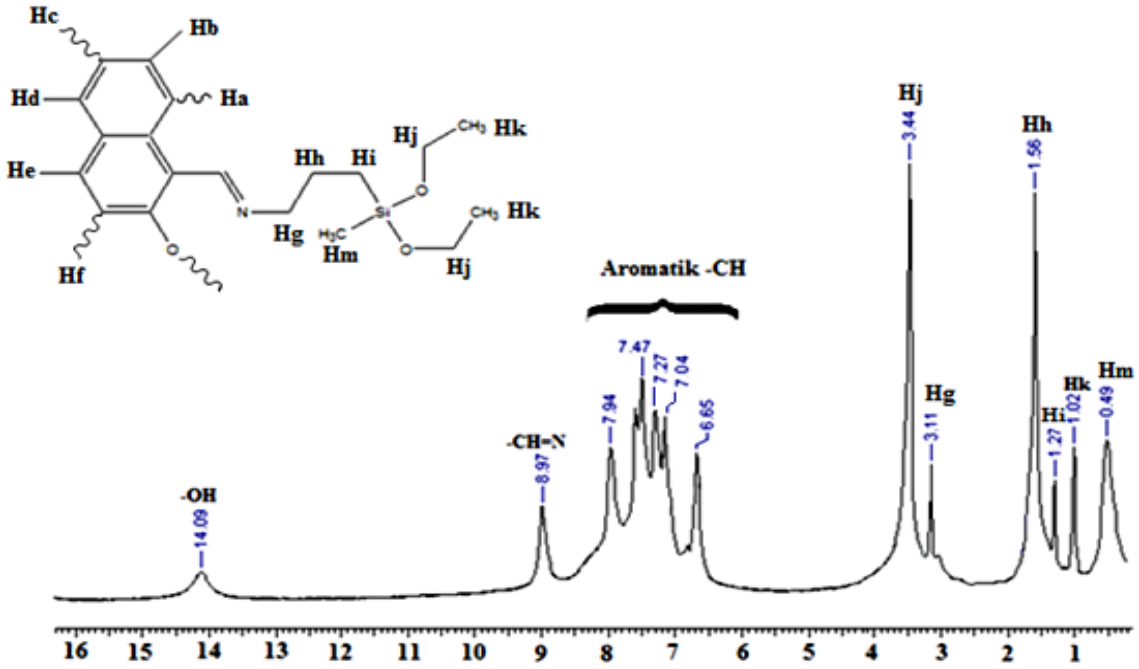
Çizelge 7. PHNA'in ^{1}H-NMR değerleri



	PHNA bileşiğinin protonlarının kimyasal kayma değerleri, ppm						
-CHO	-OH	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf
10,81 1H Tekli	11,03 1H Tekli	8,77 1H İkili	7,53 1H Üçlü	7,33 1H Üçlü	7,72 1H İkili	7,93 1H İkili	7,19 1H İkili

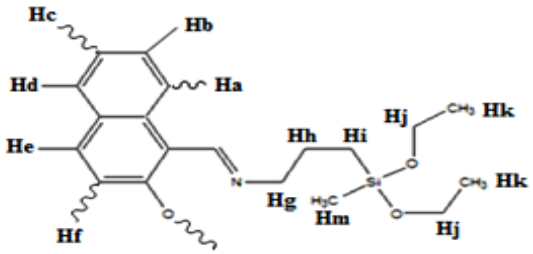
4.1.11. P-1-DEMN'in ^{1}H-NMR Spektrumu

P-1-DEMN'in ^{1}H-NMR Spektrumu Şekil 47'de, değerleri ise Çizelge 8'de verildi. P-1-DEMN'in ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki -CHO grubuna ait bandın (10,81 ppm) kaybolması aşılama yöntemiyle başarılı bir şekilde Schiff bazı sentezlendiğini gösterdi. P-1-DEMN'in ^{1}H-NMR spektrumunda yapıdaki terminal –OH grubuna ait bant 14,09 ppm'de (Tekli, 1H), -CH=N grubuna ait bant 8,97 ppm'de (Tekli, 1H), aromatik protonlar ise 7,94-6,65 ppm arasında gözlendi. Alifatik protonlar ise 0,49 ila 3,44 ppm arasında gözlendi.



Şekil 47. P-1-DEMN'in ^{1}H-NMR Spektrumu.

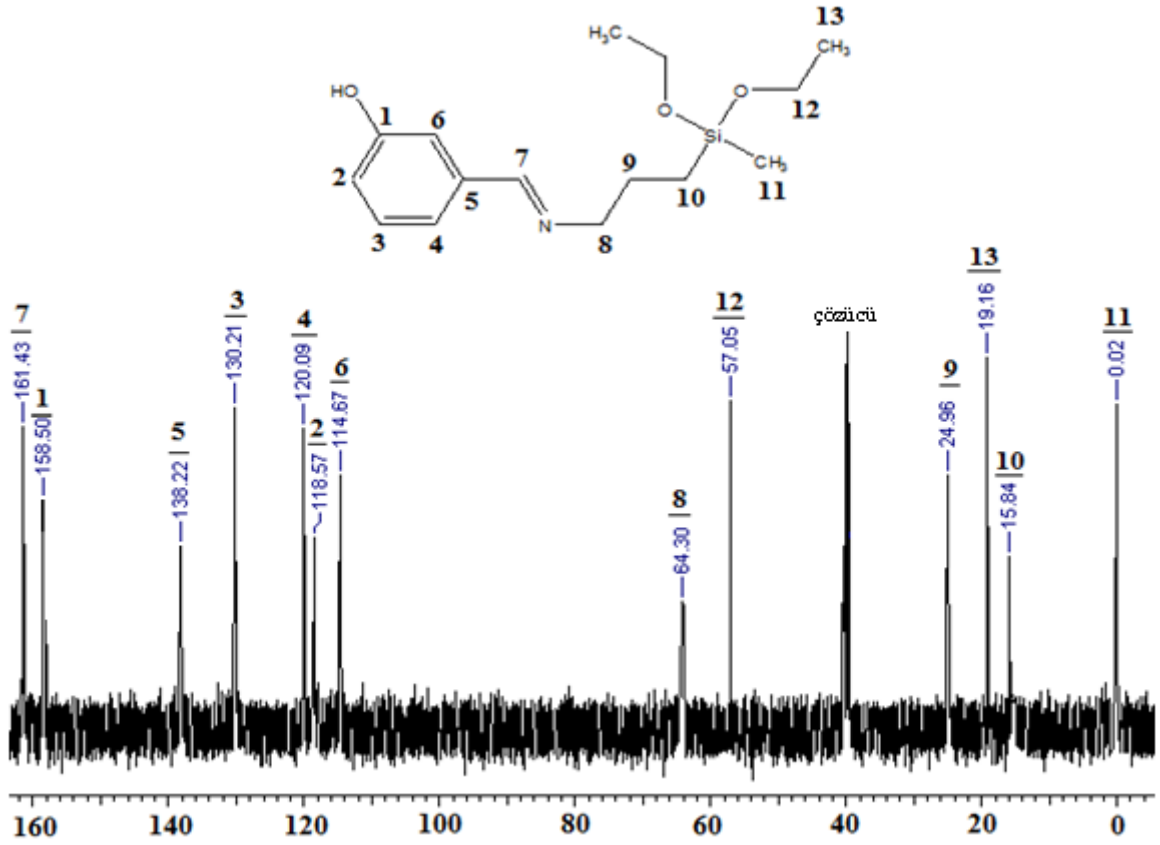
Çizelge 8. P-1-DEMN'in ^{1}H-NMR değerleri



Fonksiyonel gruplara bağlı protonların kimyasal kayma değerleri, ppm								
-OH	-CH=N	Aromatik protonlar	Hg	Hh	Hi	Hm	Hj	Hk
14,09 1H Tekli	8,97 1H Tekli	6,65 - 7,94 Çoklu	3,11 2H Tekli	1,56 2H Tekli	1,27 2H Tekli	0,49 3H Tekli	3,44 4H Tekli	1,02 6H Tekli

4.1.12. 3-DEMP'in ^{13}C-NMR Spektrumu

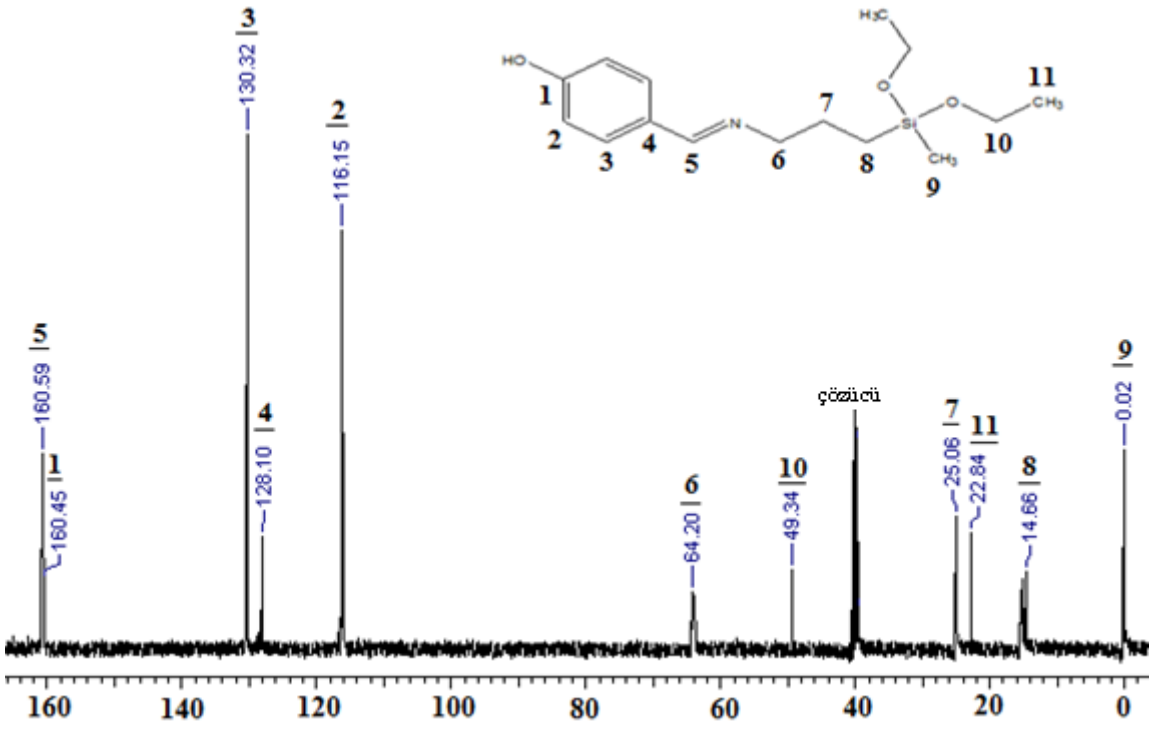
$SiMe_4$ (TMS)'in iç standart olarak kullanıldığı 100,6 MHz lik bir cihazla bileşiklerin ^{13}C-NMR spektrumları alındı. Çözücü olarak dötero DMSO-d_6 kullanıldı. 3-DEMP'in ^{13}C-NMR analizi gerçekleştirildi ve spektrum Şekil 48'de verildi. 3-DEMP'in ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (-HC=N) grubundaki karbona ait pik 161,43 ppm'de, aromatik karbonlara ait pikler 114,67-158,50 ppm arasında, alifatik karbonlara ait pikler ise 0,02-64,30 ppm arasında gözlendi. Schiff bazının oluşumunun gerçekleştiği, aldehit karbonuna ait (HC=O) pikinin spektrumda gözlenmemesidir.



Şekil 48. 3-DEMP'in ^{13}C-NMR Spektrumu.

4.1.13. 4-DEMP'in ^{13}C-NMR Spektrumu

4-DEMP'in ^{13}C-NMR analizi gerçekleştirildi ve spektrum Şekil 49'da verildi. 4-DEMP'in ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki imin (-HC=N) grubundaki karbona ait pik 160,59 ppm'de, aromatik karbonlara ait pikler 116,15-160,45 ppm arasında, alifatik karbonlara ait pikler ise 0,02-64,20 ppm arasında gözlendi. Schiff bazının oluşumunun gerçekleştiği, aldehit karbonuna ait (HC=O) pikinin spektrumda gözlenmemesidir.

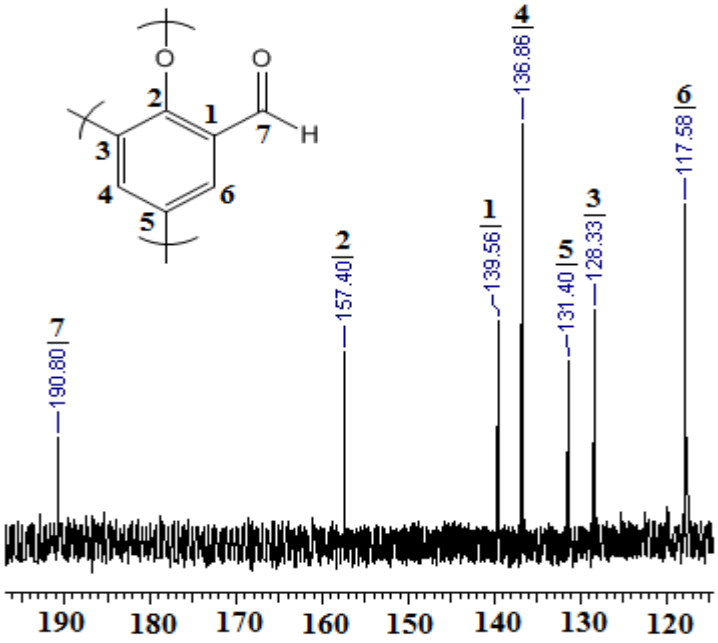


Şekil 49. 4-DEMP'in ^{13}C-NMR Spektrumu.

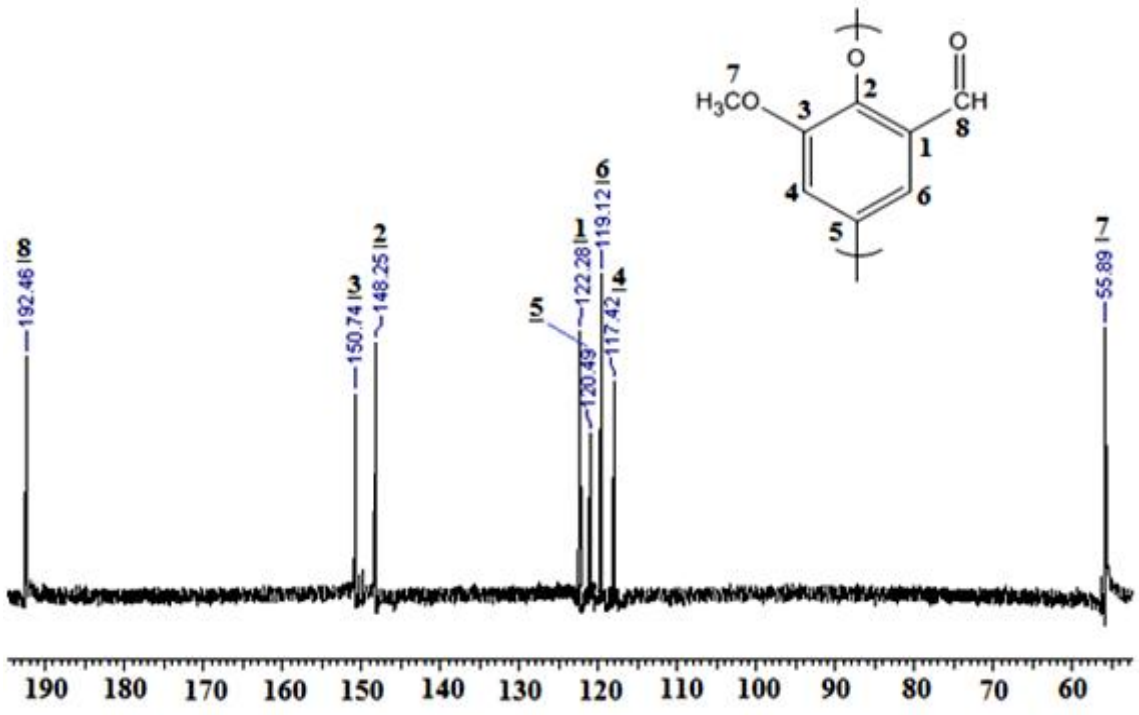
4.1.14. PSA ve PVAN'in ^{13}C-NMR Spektrumu

PSA ve PVAN'e ait ^{13}C-NMR analizleri gerçekleştirildi ve spektrumlar Şekil 50 ve 51'de verildi. PSA'in ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki aldehit karbonuna (-HC=O) ait pik 190,80 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait pikler ise 117,58-157,40 ppm arasında gözlendi.

PVAN'in ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki aldehit karbon (-HC=O) piki 192,46 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait pikler ise 117,42-150,74 ppm arasında gözlendi. Yapıdaki alifatik karbon ise 55,89 ppm'de gözlendi.



Şekil 50. PSA'in ^{13}C-NMR Spektrumu.

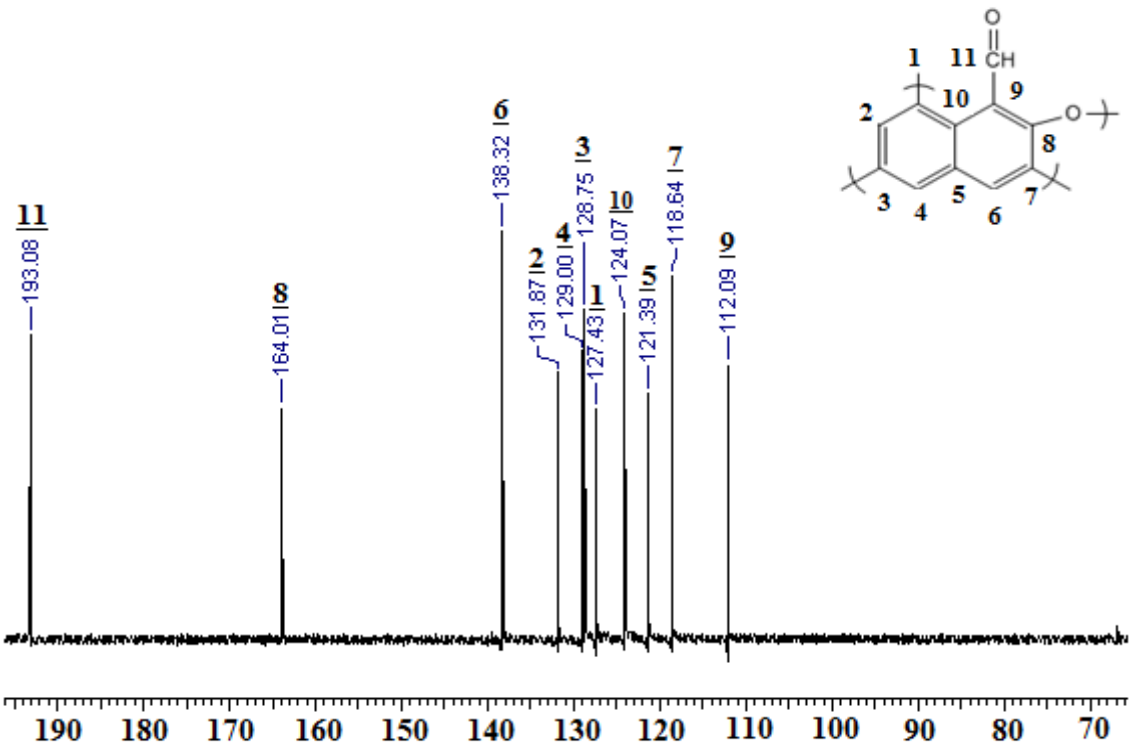


Şekil 51. PVAN'in ^{13}C-NMR Spektrumu.

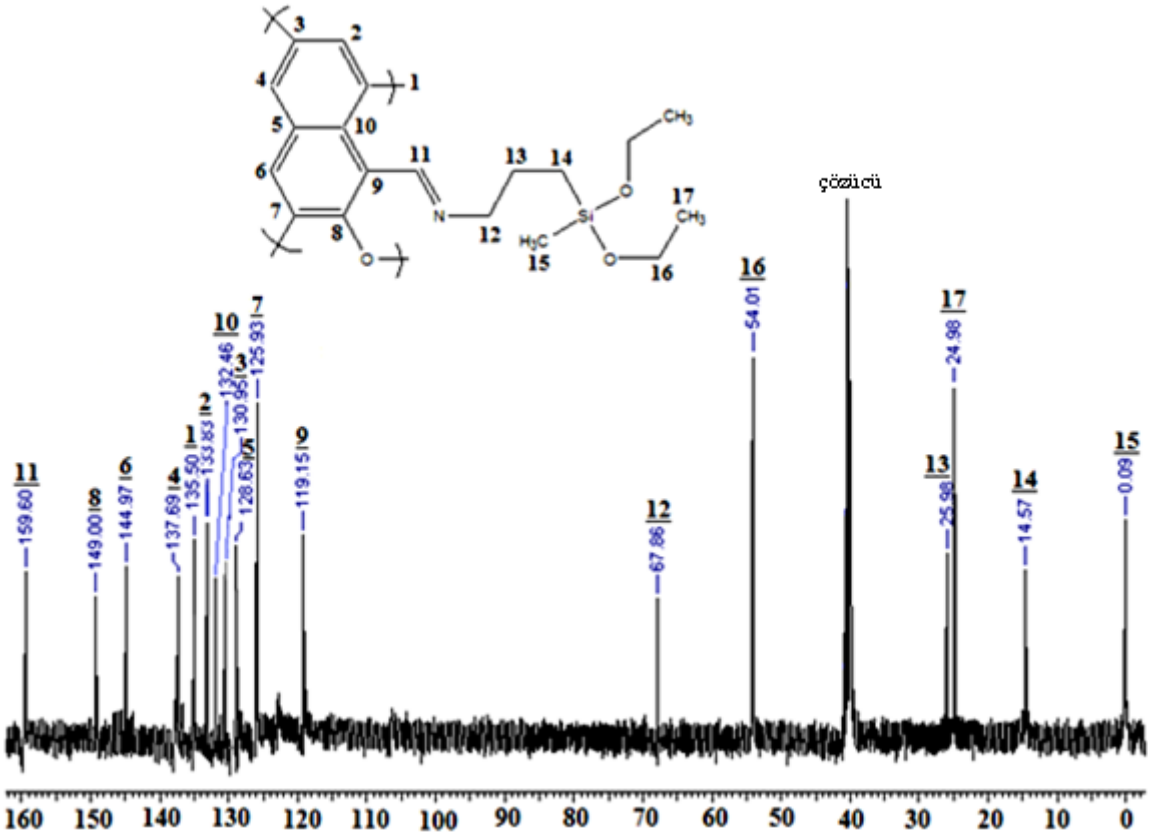
4.1.15. PHNA ve P-1-DEMN'in ^{13}C-NMR Spektrumu

PHNA ve P-1-DEMN'in ^{13}C-NMR analizi gerçekleştirildi ve spektrumlar Şekil 52 ve 53'te verildi. PHNA'in ^{13}C-NMR spektrumunda yapıdaki aldehit karbonuna (-HC=O) ait pik 193,08 ppm'de gözlendi. Aromatik karbonlara ait pikler ise 112,09-164,01 ppm arasında gözlendi.

P-1-DEMN'in ^{13}C-NMR spektrumunda aldehit olarak kullanılan 2-hidroksi-1-naftaldehitin aldehit karbonuna (-HC=O) ait pikin 193,08 ppm'de gözlenmemesi ve imin bağının 159,60 ppm'de gözlenmesi aşılama yöntemiyle Schiff bazı polimeri oluşumunun (P-1-DEMN) gerçekleştiğini gösterdi. Aromatik karbonlara ait pikler 119,15-149,00 ppm arasında gözlendi. Yapıdaki alifatik karbonlara ait pikler ise 0,09-67,86 ppm arasında gözlendi.



Şekil 52. PHNA'in ^{13}C-NMR Spektrumu.



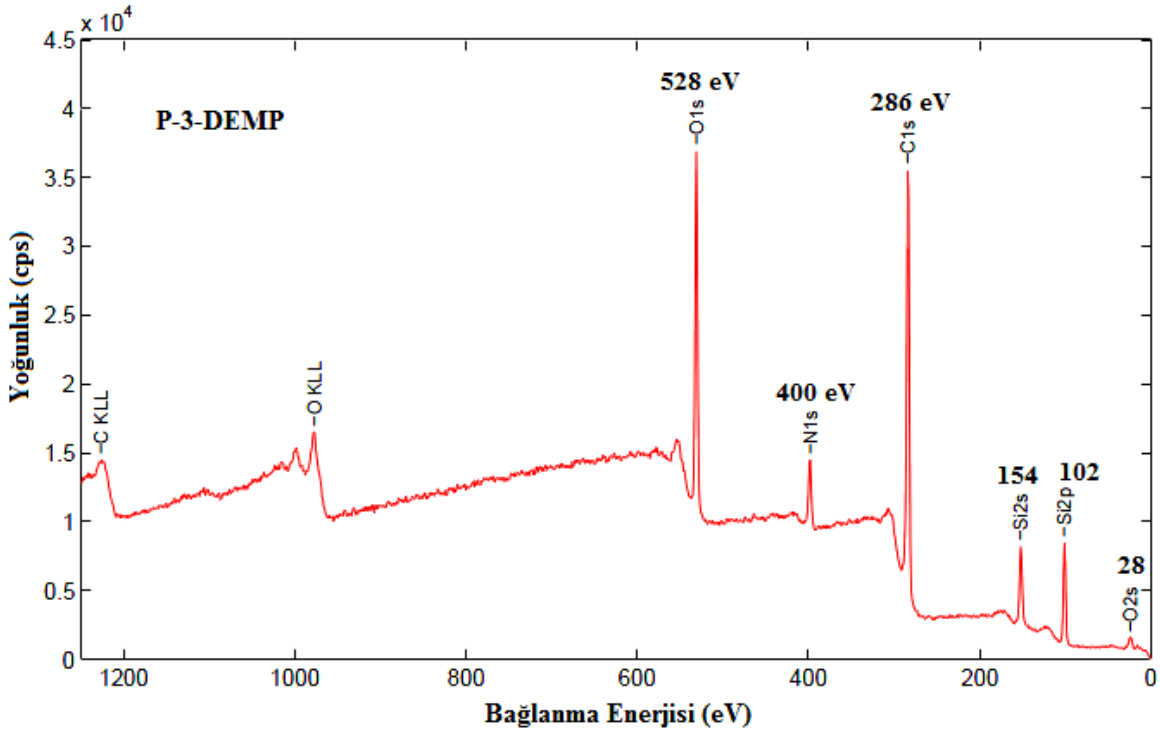
Şekil 53. P-1-DEMN'in ^{13}C-NMR Spektrumu.

4.2. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS)

P-3-DEMP, P-4-DEMP, P-2-DEMP ve P-2-DEMMP'in elementel birleşiminin karakterizasyonunu belirlemek için XPS spektroskopisi kullanıldı. XPS analizleri SPECS EA 200 sistemiyle Orta Doğu Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuarında alındı. Sistemdeki ölçüm 279 W Mg K_α X-ışın kaynağı kullanılarak elde edildi.

P-3-DEMP'e ait XPS spektrumu Şekil 54'te ve elementel atomik yüzdeler ise Çizelge 9'da verildi. XPS analizi, polimer içerisindeki elementlerin elementel atomik yüzdelerini verir. Kapalı formülü $C_{15}O_3NSi$ olan Schiff bazı 3-DEMP'teki C, O, N ve Si elementlerinin atomik yüzdeleri sırasıyla %75, %15, %5 ve %5'tir. XPS spektrumunda P-3-DEMP'in elementel atomik yüzdelerine bakıldığında C, %61.9; O, %21.3; Si, %9.7 ve N'un %7.1 olduğu görüldü. 3-DEMP'in polimerleşmesi gerçekleştiğinde oluşan polimer içerisindeki element yüzdeleri değişmeyecektir. Bu durumda polimer içerisinde %75 C gözlenmesi beklenirken %61,9 gözlendi. %15 O gözlenmesi beklenirken %21,3 gözlendi. Si ve N %5 gözlenmesi beklenirken sırasıyla %9,7 ve 7,1 olarak gözlendi. Oksijenin beklenenden yüksek oranda gözlenmesinin sebebi polimerin yapısına oksijen hapsetmesinden kaynaklanabilir. N'un fazla oranda gözlenmesinin sebebi havadaki azottan

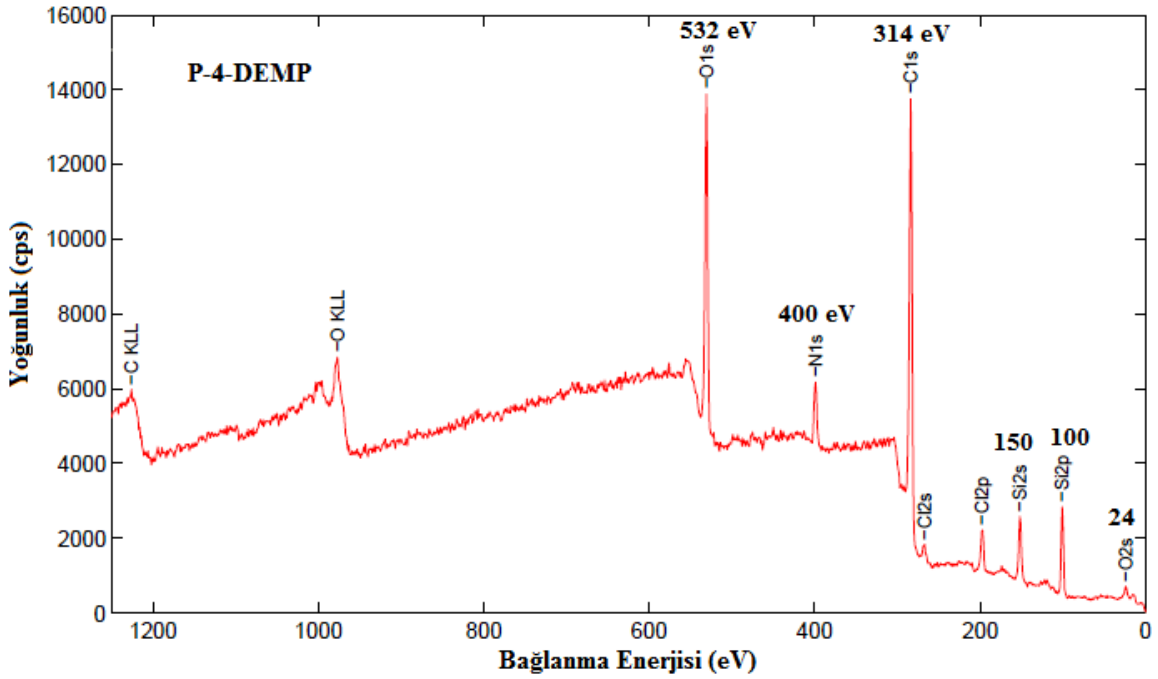
kaynaklandığı söylenebilir. Si'un fazla oranda gözlenmesinin sebebi ise analiz veya sentez sırasında kullanılan materyallerdeki kontaminasyonlardan kaynaklanabileceği söylenebilir. P-3-DEMP polimerinde Si ve N elementleri aynı sayıda bulunduğundan dolayı elementel yüzdeleri birbirine yakın gözlendi.



Şekil 54. P-3-DEMP'e ait XPS spektrumu.

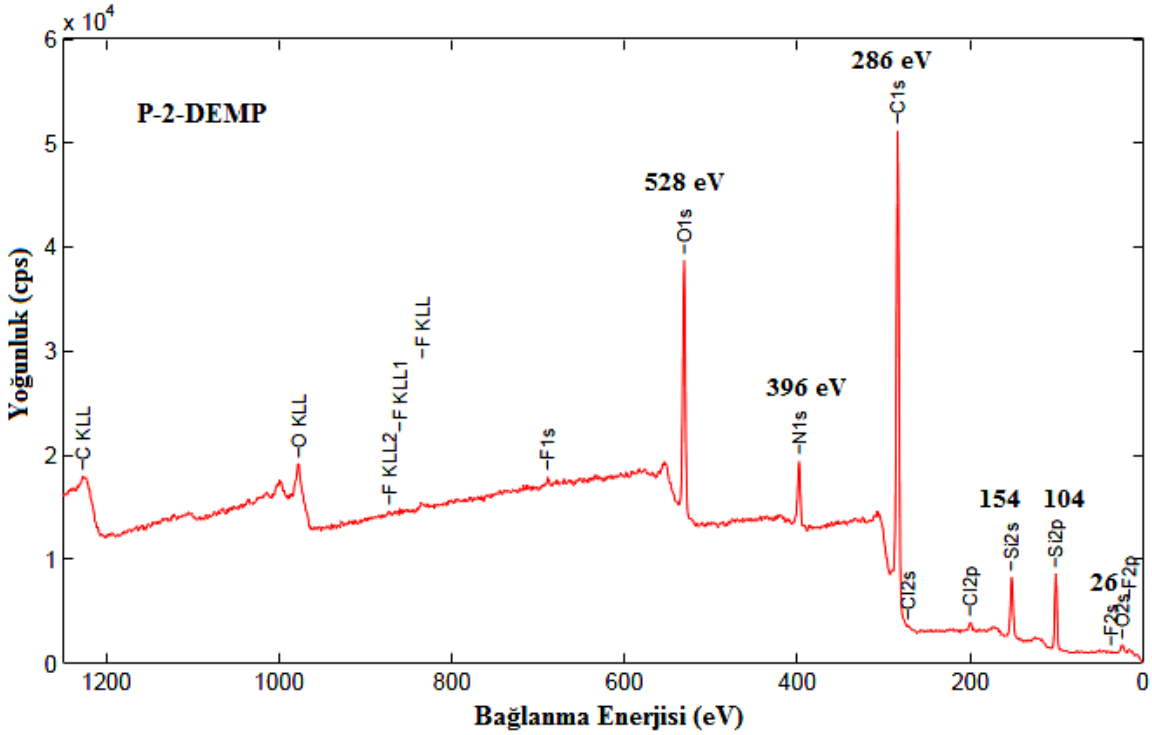
P-4-DEMP'e ait XPS spektrumu Şekil 55'te ve elementel atomik yüzdeler ise Çizelge 9'da verildi. Kapalı formülü $C_{15}O_3NSi$ olan Schiff bazı 4-DEMP'teki C, O, N ve Si elementlerinin atomik yüzdeleri sırasıyla %75, %15, %5 ve %5'tir. XPS spektrumunda P-4-DEMP'in elementel atomik yüzdelerine bakıldığında C, %65.5; O, %19.5; Si, %7.7 ve N'un %6.1 olduğu görüldü. 4-DEMP'in polimerleşmesi gerçekleştiğinde oluşan polimer içerisindeki element yüzdeleri değişmeyecektir. Bu durumda polimer içerisinde %75 C gözlenmesi beklenirken %65,5 gözlendi. %15 O gözlenmesi beklenirken %19,5 gözlendi. Si ve N %5 gözlenmesi beklenirken sırasıyla %7,7 ve 6,1 olarak gözlendi. Oksijenin ve azotun beklenenden yüksek oranda gözlenmesinin sebebi polimerin havadaki oksijen ve azottan etkilenmesinden kaynaklanabilir. Si'un fazla oranda gözlenmesinin sebebi ise analiz veya sentez sırasında kullanılan materyallerdeki kontaminasyonlardan kaynaklanabileceği söylenebilir. P-3-DEMP polimerinde Si ve N elementleri aynı sayıda bulunduğundan dolayı elementel

yüzdeleri birbirine yakın gözlendi. Spektrumda gözlenen Cl ortamda safsızlık olarak gözlenmiştir.



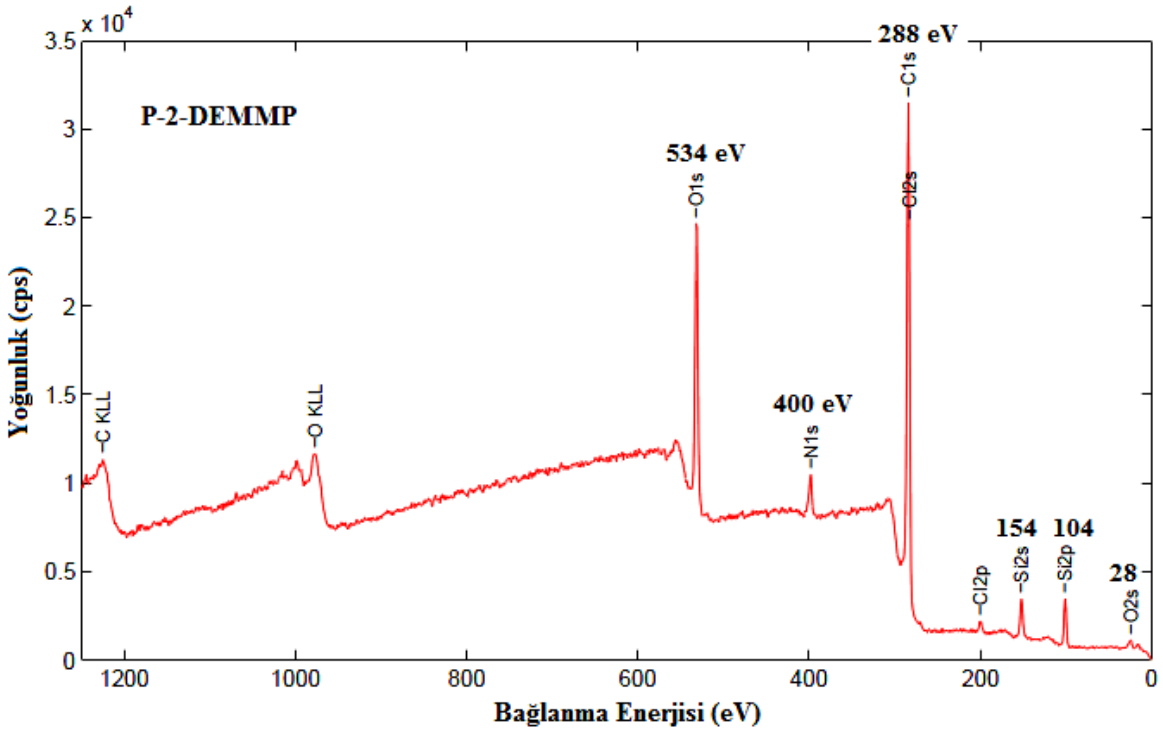
Şekil 55. P-4-DEMP'e ait XPS spektrumu.

P-2-DEMP'e ait XPS spektrumu Şekil 56'da ve elementel atomik yüzdeler ise Çizelge 9'da verildi. P-2-DEMP aşı imin polimerine ait XPS spektrumundan yararlanılarak polisalisilaldehite amin grubu ile ne oranda aşı yapılabildiği incelendi. Başlangıçta tüm aldehitlere aşı yapılmış olabileceği düşünülüp $C_{15}O_3NSi$ kapalı formülüne göre oluşmuş olacak Schiff bazı monomerinin elementel atomik yüzdeleri hesaplandı ve %75 C, %15 O, %5 N ve Si içerdiği görüldü. Bu değerler XPS analizi sonucu elde edilen P-2-DEMP'e ait elementel atomik yüzdelerle karşılaştırıldı ve %5'ten fazla Si ve N içerdiği görüldü. Buradan çıkarılabilecek sonuç polisalisilaldehitteki tüm aldehit grupları amin grubu ile aşılanmıştır. Spektrumda gözlenen Cl ve F ortamdaki safsızlıklar olarak gözlenmiştir. Ayrıca P-2-DEMP'in yapısında N ve Si atomlarının sayılarının birbirine eşit olduğu XPS spektrumundaki yüzde N ve Si değerlerinin yakınlığından da görüldü.



Şekil 56. P-2-DEMP'e ait XPS spektrumu.

P-2-DEMMP'e ait XPS spektrumu Şekil 57'de ve elementel atomik yüzdeler ise Çizelge 9'da verildi. P-2-DEMMP aşı imin polimerine ait XPS spektrumundan yararlanılarak poli-o-vaniline amin grubu ile ne oranda aşı yapılabildiği incelendi. Başlangıçta tüm aldehitlere aşı yapılmış olabileceği düşünülüp $C_{16}O_4NSi$ kapalı formülüne göre oluşmuş olacak Schiff bazı monomerinin elementel atomik yüzdeleri hesaplandı ve %72,72 C, %18,18 O, %4,54 N ve Si içerdiği görüldü. Bu değerler XPS analizi sonucu elde edilen P-2-DEMMP'e ait elementel atomik yüzdelerle karşılaştırıldı ve %4,54'e yakın oranda Si ve N içerdiği görüldü. Buradan çıkarılabilecek sonuç poli-o-vanilin, amin grubu ile yüksek oranda aşılanmıştır. Spektrumda gözlenen Cl ortamdaki safsızlık olarak gözlenmiştir. Ayrıca P-2-DEMMP'in yapısında N ve Si atomlarının sayılarının birbirine eşit olduğu XPS spektrumundaki yüzde N ve Si değerlerinin yakınlığından da görüldü.



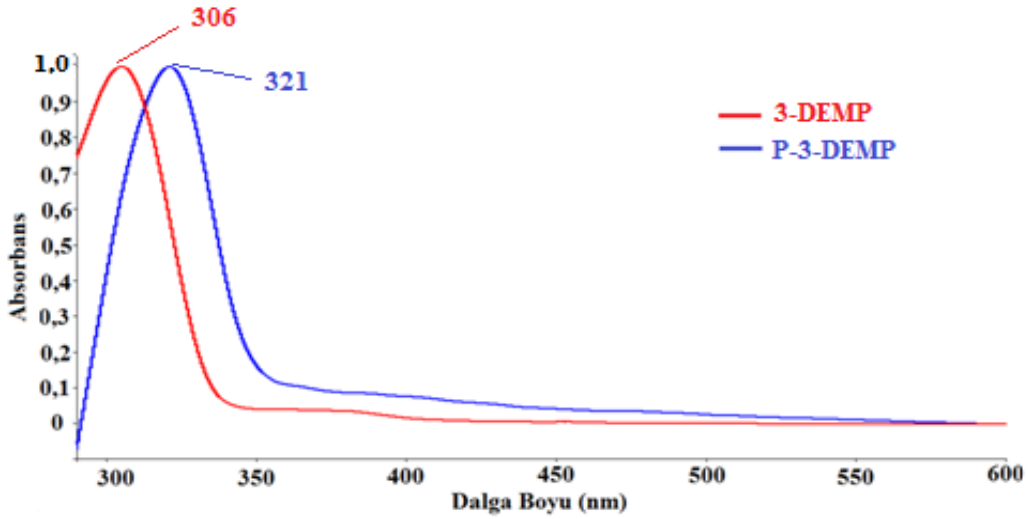
Şekil 57. P-2-DEMMP'e ait XPS spektrumu.

Çizelge 9. Polimerlere ait elementel atomik yüzdeler

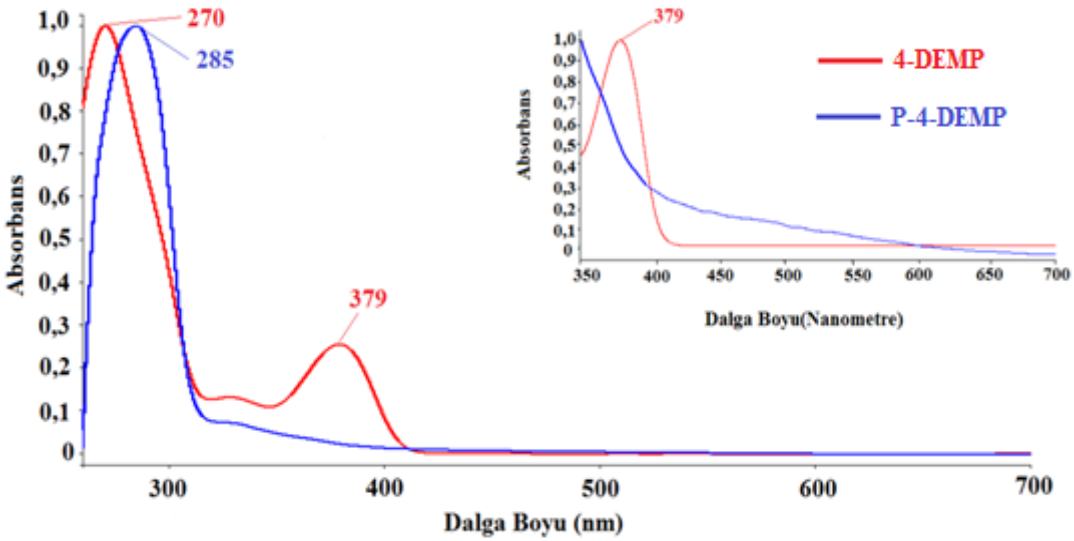
Polimer	C1s	O1s	Si2p	N1s	Cl2p	F1s
P-3-DEMP	61,9	21,3	9,7	7,1	—	—
P-4-DEMP	65,5	19,5	7,7	6,1	1,1	—
P-2-DEMP	69,5	16,7	6,8	6,0	0,5	0,4
P-2-DEMMP	71,9	19,2	4,3	4,1	0,5	—

4.3. Sentezlenen Maddelerin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

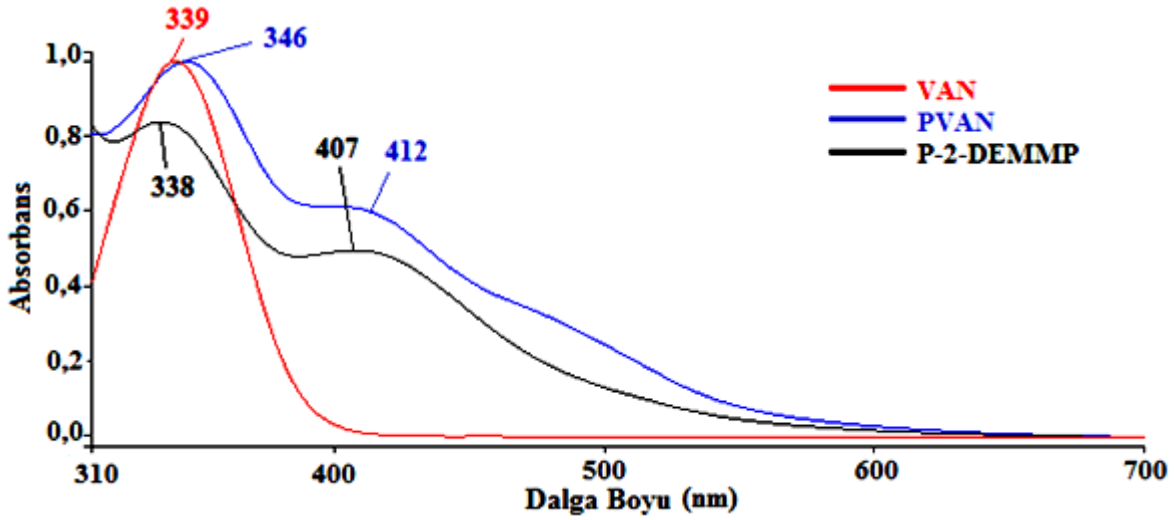
UV-vis spektral analizi 3-DEMP, 4-DEMP, o-vanilin ve 2-hidroksi-1-naftaldehit için metanol kullanılarak gerçekleştirildi. P-3-DEMP, P-4-DEMP, P-2-DEMMP ve P-1-DEMN için DMSO kullanılarak 25 °C' de gerçekleştirildi. UV spektrumları alınan bileşiklerin λ_{max} değerleri hesaplandı. 3-DEMP ve P-3-DEMP'e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 58'de, 4-DEMP ve P-4-DEMP'e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 59'da, VAN, PVAN ve P-2-DEMMP'e ait absorpsiyon spektrumu Şekil 60'ta, HNA, PHNA ve P-1-DEMN'e ait absorpsiyon spektrumu ise Şekil 61'de verildi.



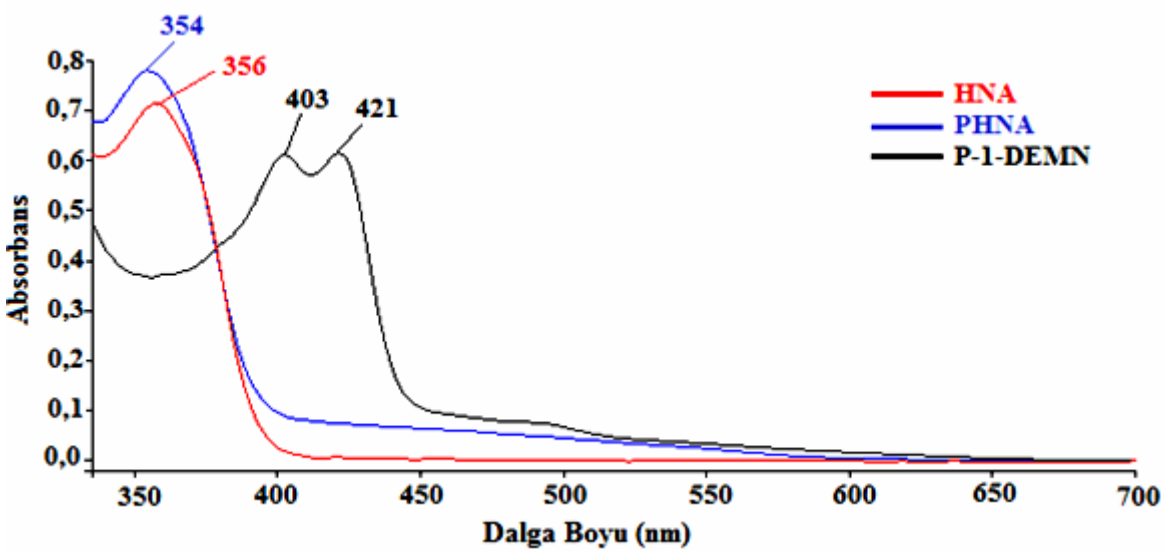
Şekil 58. 3-DEMP ve P-3-DEMP'e ait absorpsiyon spektrumları.



Şekil 59. 4-DEMP ve P-4-DEMP'e ait absorpsiyon spektrumları.



Şekil 60. VAN, PVAN ve P-2-DEMMP'e ait absorpsiyon spektrumları.



Şekil 61. HNA, PHNA ve P-1-DEMN'e ait absorpsiyon spektrumları.

Sentezlenen bileşiklere ait UV-vis spektrumlarında 270-400 nm civarında gözlenen absorpsiyon pikleri benzene ait π→π* geçişlerini, 300-450 nm civarında gözlenen absorpsiyon pikleri imin, hidroksi ve polimerde bulunan –C-O-C grubuna ait n→π* geçişlerini gösteren absorpsiyon pikleridir. Schiff bazlarından elde edilen polimerlerin absorpsiyon bantlarının genişlemesi, polimerleşmenin olduğunu ve molekül içinde konjugasyonun arttığını göstermektedir. Aşılama yöntemiyle sentezlenen Schiff bazı polimerlerinde Schiff bazı oluşumunu gösteren n→π* geçişleri görülmektedir.

o-Vanilinin polimerleşmesi ile oluşan PVAN'in absorpsiyon spektrumunda polimerleşme sonucu konjugasyonun artmasıyla absorpsiyon sırtının kırmızı bölgeye kaydığı görülmektedir.

P-1-DEMN'in UV-vis spektrumunda $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişinin 403 nm'ye kaydığı gözlendi. Bunun sebebi, yapıya amin grubu eklendiğinde polimerin molekül ağırlığı artacağından dolayı polimerdeki bant boşlukları azalır. Buna bağlı olarak daha yüksek dalga boyuna kayma gözlenebilir.

P-2-DEMP DMSO'da kısmen çözündüğünden dolayı UV-vis spektrumu alınamamıştır. Moleküllerin dalga boyu değerleri Çizelge 10'da verildi.

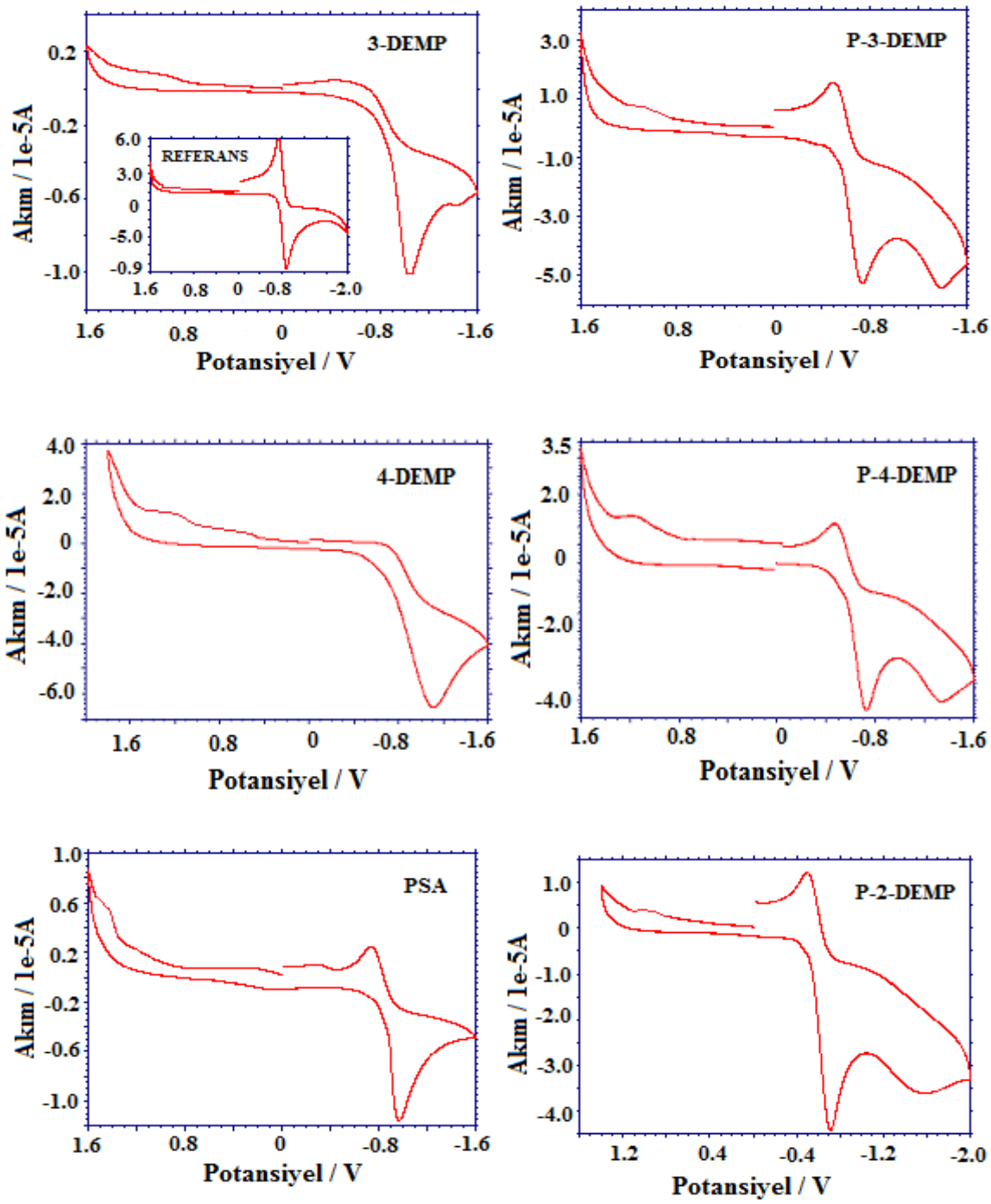
Çizelge 10. Sentezlenen bileşiklerin λ_{max}, λ_{onset} ve E_g değerleri

Bileşikler	λ_{max} (nm)	λ_{onset} (nm)	E_g (eV)
3-DEMP	306	342	3,63
P-3-DEMP	321	355	3,49
4-DEMP	270 ve 379	414	3,00
P-4-DEMP	285 ve 379	435	2,85
VAN	339	392	3,16
P-VAN	346 ve 412	556	2,23
P-2-DEMMP	338 ve 407	559	2,22
HNA	356	393	3,16
P-HNA	354	400	3,10
P-1-DEMN	403 ve 421	446	2,78

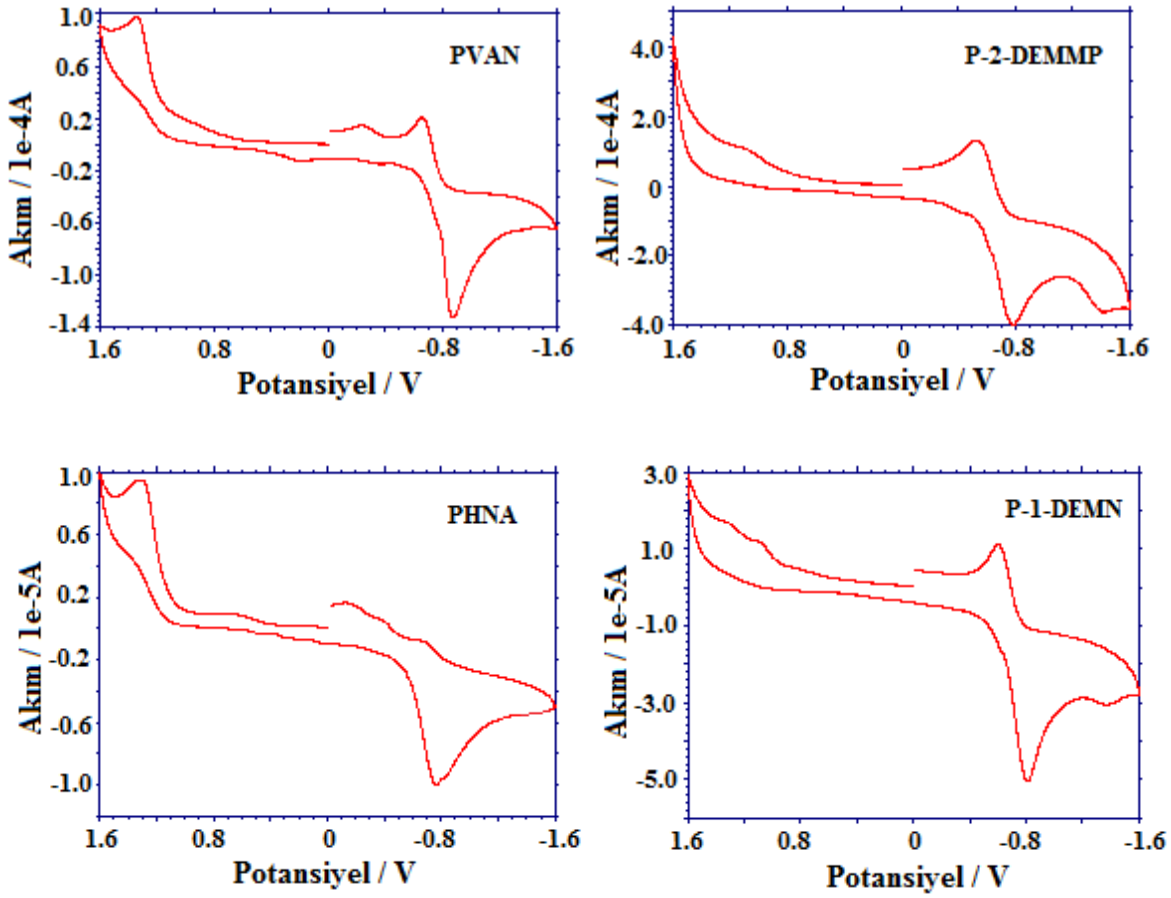
4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Schiff bazları ve polimerlerin voltammetrik ölçümleri, "CH instruments 660 C Electrochemical Analyzer" cihazında alındı. Çözücü olarak; Schiff bazları ve polimerler için, 0,1 M'lık asetonitril içerisinde tetrabütil amonyum hekzaflorofosfat ($TBAPF_6$) ve 1 ml DMSO ilavesi yapılarak kullanıldı. Çalışma elektrotu olarak camsı 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 (LUMO-HOMO arasındaki bant boşluğu) değerleri döngüsel voltammogramlarındaki yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden literatürde belirtilen şekilde hesaplandı (Li ve ark., 1999).

Alınan döngüsel voltammogramlara göre imin grubuna ait indirgenme piki ve OH grubuna ait yükseltgenme piki gözlendi. Sentezlenen moleküllerin döngüsel voltammogramları Şekil 62 ve 63'te, yükseltgenme-indirgenme, HOMO, LUMO ve E'_g değerleri Çizelge 11'de verildi.



Şekil 62. 3-DEMP, P-3-DEMP, 4-DEMP, P-4-DEMP, PSA ve P-2-DEMP'in döngüsel voltammogramları.



Şekil 63. PVAN, P-2-DEMMP, PHNA ve P-1-DEMN'in döngüsel voltammogramları.

Çizelge 11. Sentezlenen maddelerin indirgenme-yükseltgenme HOMO-LUMO değerleri

Madde	İndirgenme (V)	Yükseltgenme (V)	[a]LUMO (eV)	[b]HOMO (eV)	[c]E'g
3-DEMP	-1,47	1,17	-2,91	-5,56	2,65
P-3-DEMP	-1,39	0,99	-3,00	-5,38	2,38
4-DEMP	-1,33	1,29	-3,05	-5,68	2,63
P-4-DEMP	-1,34	1,17	-3,05	-5,56	2,51
P-2-DEMP	-1,57	0,91	-2,81	-5,30	2,49
P-2-DEMMP	-1,41	1,07	-2,97	-5,46	2,49
P-1-DEMN	-1,37	1,28	-3,01	-5,67	2,66

[a] En yüksek enerjili dolu molekül orbitali, [b] En düşük enerjili boş molekül orbitali,
[c] Elektrokimyasal band boşluğu

Polimerlerde belirgin bir yükseltgenme pikinin elde edilememesinin bir olası nedeni C-O-C bağlanması sonucu fenolik grupların elektroaktif yapısının kaybolmasıdır. Polimerleşme esnasında C-O-C bağlanması ağırlıklı olduğunda serbest fenol gruplarının sayısı azalacağından belirgin bir yükseltgenme piki elde edilememektedir.

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. 3-DEMP, P-3-DEMP, 4-DEMP, P-4-DEMP, P-2-DEMMP ve P-1-DEMN' in UV-vis spektral analizinden hesaplanan optik bant boşluğu (E_g) değerleri ve voltammetrik ölçümünden bulunan elektrokimyasal (E'_g) band boşluğu değerlerinin birbiri ile uyumlu olduğu gözlendi.

4.5. Elde Edilen Bileşiklerin Floresans Ölçümleri

Birçok kimyasal sistem elektromanyetik dalgalarla uyarıldığında sistem uyarıcı ışınlarla ya aynı dalga boyunda ya da daha uzun dalga boylarında ışınlar yayımlar. Yayımlanan ışınlar ışınlama kesildikten sonra da sürüyorsa oluşan yayıma fosforesans, ışınlama kesilir kesilmez bitiyorsa floresans adını alır. Bir başka deyişle singlet-singlet geçişleri, geçiş ömrü kısa olduğu için floresansı, singlet-triplet geçişleri ise fosforesansı oluşturur. Bir molekülün floresans gösterebilmesi için UV veya görünür alandaki ışımayı soğurması gerekir. Soğurumun yüksek oluşuna göre yayılan floresansın şiddeti de o kadar yüksek olur. Moleküllerin floresans yayma özelliklerinden geliştirilen moleküler floresans spektroskopisi yöntemi ile eser miktarlardaki birçok organik ve anorganik maddelerin kalitatif ve kantitatif analizi yapılabilmektedir. Floresansın uygulama alanlarını biyokimya, farmakoloji, fotofizik, fotokimya, analitik kimya, petrol araştırmaları ve çevresel araştırmalar oluşturmaktadır. Ayrıca floresanstan günümüzde ham petrol karakterizasyonunda, protein yapısı ve protein antikor etkileşimlerinin incelenmesi gibi konularda faydalanılmaktadır. Çözücünün polarlığı floresans şiddetinde çok önemlidir. Çünkü floresansa etki eden geçişlerin enerjileri çözücü polaritesiyle değişmektedir (Kamacı, 2010). Bu amaçla, Shimadzu Spektroflorofotometre RF-5301 PC cihazı kullanılarak sentezlenen 3-DEMP, PSA, PVAN, PHNA ve P-1-DEMN'in DMSO çözücüsündeki yayınım, uyarım ve floresans şiddet değerleri belirlendi ve Çizelge 12'de verildi.

Çizelge 12. 3-DEMP, PSA, PVAN, PHNA ve P-1-DEMN'in DMSO çözücüsündeki yayınım, uyarım ve floresans şiddeti değerleri

Bileşikler	**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]$\Delta\lambda_{ST}$**
3-DEMP	0,2	288	343	277	334	44	45	57
	0,1	288	343	278	330	184	233	52
	0,05	288	343	278	331	229	265	53
	0,025	288	343	280	331	259	313	51
	0,0125	288	343	282	325	227	288	43
PSA	0,1	351	387	351	380	68	71	29
	0,05	351	387	351	380	503	560	29
	0,025	351	387	350	380	842	925	30
	0,0125	351	387	350	380	765	847	30
PVAN	0,2	452	537	448	527	36	37	79
	0,1	452	537	445	510	85	101	65
	0,05	452	537	437	499	92	123	62
	0,025	452	537	440	499	45	133	59
	0,0125	452	537	443	519	27	38	76
PHNA	0,2	388	456	392	442	27	27	50
	0,1	388	456	389	440	53	58	51
	0,05	388	456	384	438	89	94	54
	0,025	388	456	380	440	122	102	60
	0,0125	388	456	344	440	229	87	96
P-1-DEMN	0,2	492	523	492	524	332	328	32
	0,1	492	523	492	522	335	344	30
	0,05	492	523	492	520	241	248	28
	0,025	492	523	492	519	160	158	27

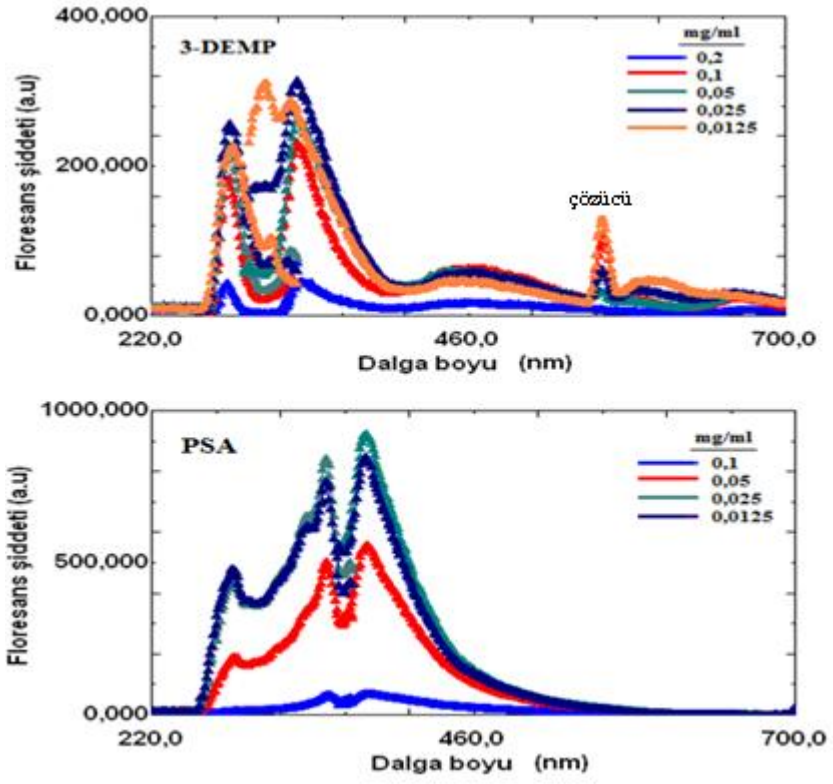
[a]Uyarım dalga boyu, [b]Yayınım dalga boyu, [e]Uyarım şiddeti, [f]Yayınım şiddeti, [g]Stoke's kayması, [c]Yayınım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu, [d]Uyarım dalga boyuna göre ayarlanarak bulunan yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu

Bütün sentezlenen bileşiklerin floresans ölçümleri DMSO çözücüsünde alındı. DMSO çözücüsünde her bir bileşiğin yayınım dalga boyları ve bu yayınım dalga boylarından yararlanarak da uyarma dalga boyunun spektrumu analizinden uyarmanın en yüksek olduğu dalga boyları belirlendi. Daha sonra uyarım dalga boylarından

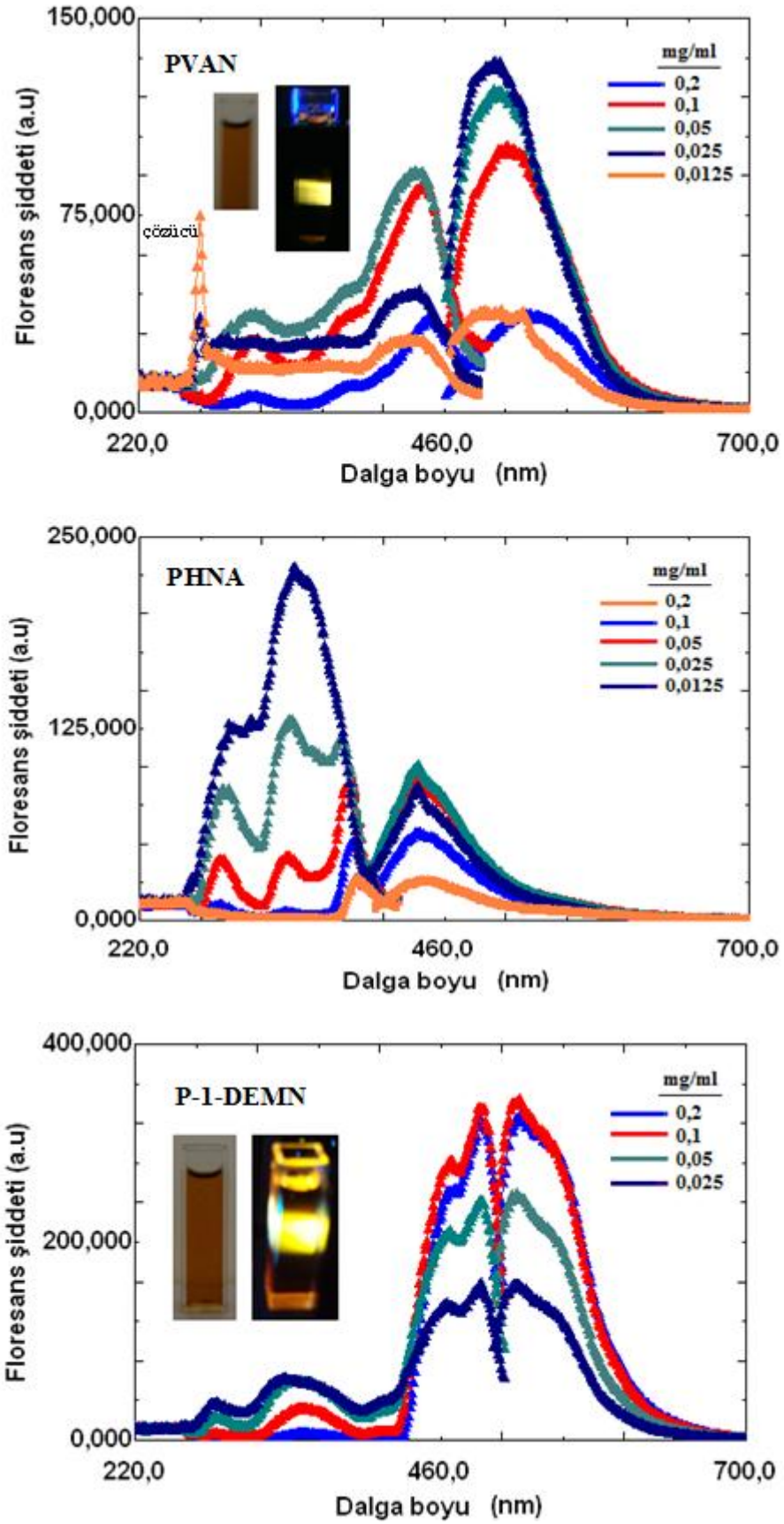
yararlanılarak yayınım dalga boyu spektrumu gözlemlendi ve yayınımın en yüksek olduğu dalga boyları bulundu. Yayınım ve uyarım floresans şiddetleri (I_{Em} ve I_{Ex}) belirlendi. Daha sonra uyarımın en yüksek olduğu dalga boyu ve yayınımın en yüksek olduğu dalga boyu değerleri farkı alınarak Stoke's kayma değerleri ($\Delta\lambda_{ST}$) hesaplandı.

Maddenin absorbladığı ışık enerjisiyle üst seviyeye geçen elektron temel haline geçerken enerjinin bir kısmını titreşim hareketi ya da ısı enerjisi olarak açığa çıkarır. Buna bağlı olarak absorbladığı ışığın enerjisinden daha düşük enerjide yani daha büyük dalga boyunda ışıma yapar. Dolayısıyla dalga boyunda meydana gelen değişimin büyüklüğü ısı enerjisi ya da titreşim hareketleri nedeniyle kaybolan enerjiyi ifade eder. Floresans şiddetinin yüksek oluşu, molekülün UV ya da görünür alandaki ışımayı soğurmasının yüksek olduğunu gösterir. Sentezlenen moleküllerin floresans spektrumları Şekil 64 ve 65'te verildi. Tüm bileşikler içerisinde PSA' in floresans şiddetinin en yüksek ve PVAN' in floresans şiddetinin en düşük olduğu belirlendi.

Yapılan analizde 4-DEMP floresans özelliği göstermedi. P-3-DEMP, P-4-DEMP, P-2-DEMP ve P-2-DEMMP DMSO'da kısmen çözündüklerinden dolayı floresans özellikleri incelenememiştir.



Şekil 64. Sentezlenen 3-DEMP ve PSA'in floresans spektrumları.

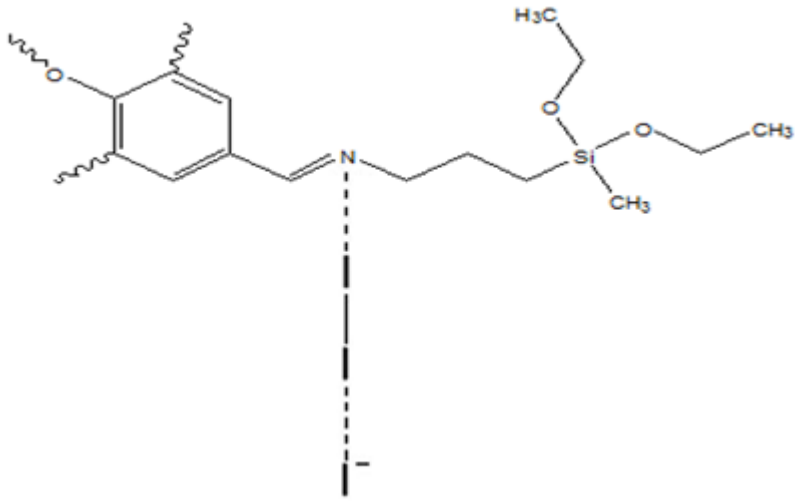


Şekil 65. Sentezlenen PVAN, PHNA ve P-1-DEMN'in floresans spektrumları.

4.6. Sentezlenen Bileşiklerin Elektriksel İletkenliklerinin İncelenmesi

3-DEMP, 4-DEMP, P-3-DEMP, P-4-DEMP, P-2-DEMP, P-2-DEMMP ve P-1-DEMN'in, iyot ile doplanmasına bağlı olarak zamanla iletkenliğindeki değişim, "Keithley 2400" model elektrometreyle ölçüldü. İletkenlik değerleri Çizelge 13'te, Şekil 67'de ise grafik şeklinde verildi.

İyotla yükleme başladıktan sonra ve polimerlerin iyotla temas süresi arttıkça iletkenlik değerlerinin 10^{-6} S/cm seviyesine kadar arttığı gözlendi. Yaklaşık 120 saat iyot ile yükleme yapıldıktan sonra iletkenlik sabit kaldı. Yükleme ajanı olarak kullanılan iyot miktarına bağlı olarak iletkenliğin artması, polimerler ile iyot molekülleri arasında yük-transfer olayının süreklilik kazanması ile açıklanabilir. Polimerlerin I_2 ile yükleme mekanizması Şekil 66'da verildi.



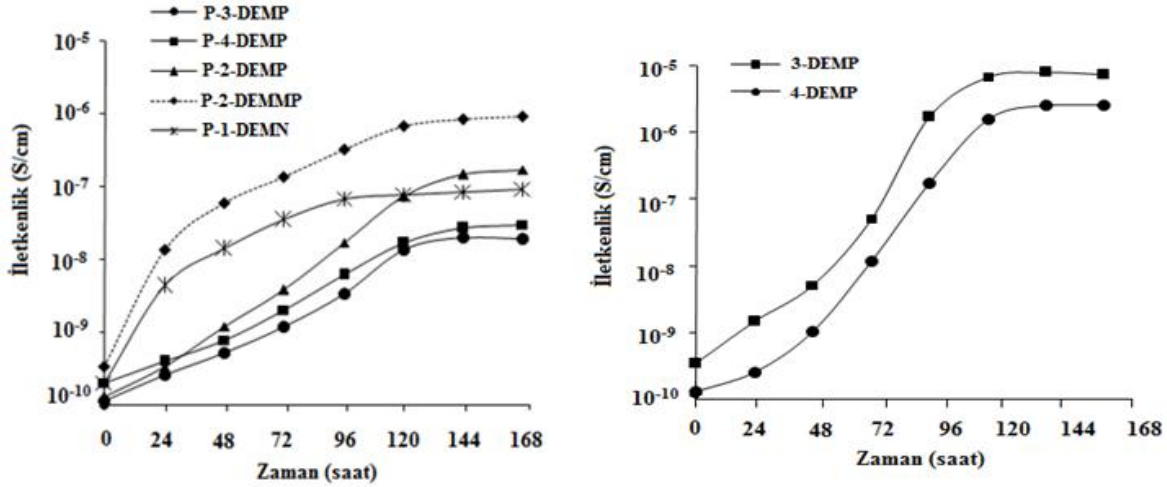
Şekil 66. Sentezlenen P-4-DEMP polimerinin I_2 ile doplanması.

3-DEMP ve 4-DEMP' in elektriksel iletkenliği ölçüldüğünde Şekil 67'de görüldüğü gibi iletkenliklerinin zamanla 10^{-6}-10^{-5} S/cm seviyesine kadar arttığı gözlendi. Yaklaşık 120 saat sonra ise iletkenliklerinin sabit kaldığı gözlendi.

Polimerlerin iletkenliği monomerlere göre daha fazla oranda sahip oldukları konjugasyondan dolayı daha yüksektir. Fakat burada 3-DEMP ve 4-DEMP' in 168 saat sonunda elektriksel iletkenliklerinin polimerlerininkine göre daha yüksek olduğu görüldü. Bunun sebebi monomerlerin polimerlere göre daha fazla oranda doplanmasıdır. Polimerlerin doplanmasının düşük olmasının sebebi, yumak halinde polimerleşme olduğu durumda iyot ile kompleks oluşturacak azotun bu yumağın iç kısımlarında kalıp iyot ile kompleks oluşturamaması olabilir. Ayrıca yüksek molekül ağırlıklı polimerlerde çok fazla oranda bulunan C-O-C bağlanmasının iletkenliği azalttığı da söylenebilir.

Çizelge 13. 3-DEMP, 4-DEMP, P-3-DEMP, P-4-DEMP, P-2-DEMP, P-2-DEMMP ve P-1-DEMN' in iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi

	İletkenlik ($S.cm^{-1}\times10^{-11}$)						
Zaman (saat)	**3-DEMP**	**P-3-DEMP**	**4-DEMP**	**P-4-DEMP**	**P-2-DEMP**	**P-2-DEMMP**	**P-1-DEMN**
0	30	11	12	20	12	30	20
24	140	25	25	38	30	1300	430
48	500	50	100	76	120	5900	1400
72	5100	115	1200	200	370	13500	3500
96	170000	330	17000	602	1700	32000	6700
120	670000	1300	155000	1600	7100	66000	7700
144	770000	1920	243000	2600	14300	83000	8300
168	710000	1890	248000	2900	17000	91000	9000



Şekil 67. Schiff bazları ve polimerlerin iletkenliklerinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi.

4.7. Termal Analizler

4.7.1. Sentezlenen Bileşiklerin TG-DTA Analizleri

Sentezlenen Schiff bazları ve polimerlerinin, TG-DTG-DTA termogramları Şekil 68-73'te verilmekte olup, analiz sonuçları Çizelge 14'te gösterilmektedir.

3-DEMP'in TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla; 118, 512 ve 678 °C olarak belirlendi (Şekil 68). 1000˚C'de toplam kütle kaybı %72 olarak bulundu. Bu da bileşiğin %28'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. 3-DEMP'in DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}), 150 ve 680 °C olarak bulundu (Şekil 71). DTA analizinde 433, 491 ve 664 ^{0}C'de üç ekzotermik pik gözlendi.

3-DEMP monomerinin oksidatif polikondenzasyonu yoluyla sentezlenen polimerinin (P-3-DEMP) ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla; 180, 440 ve 1000 °C olarak bulundu (Şekil 70). 1000 °C'de toplam kütle kaybının %50 olduğu bulundu. Bu bileşikte 20-150 °C arasındaki %3'lük kütle kaybı, ortamdaki suyun uzaklaştığını göstermektedir. DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}), 257, 441 °C'dir (Şekil 73). DTA analizi sonucu endotermik ve ekzotermik pik gözlenmemiştir. P-3-DEMP'in monomerine göre daha yüksek termal kararlılığa sahip olması, eterik bağların yanı sıra C-C bağı üzerinden polimerizasyonun daha fazla oranda gerçekleşmesinden kaynaklanabilir.

4-DEMP'in TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla; 194, 444 ve 670 °C olarak belirlendi. 1000˚C'de toplam kütle kaybı %75 olarak bulundu (Şekil 68). Bu da bileşiğin %25'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Bu bileşikte 20-150 °C arasındaki %3'lük kütle kaybı, ortamdaki etanolün uzaklaştığını göstermektedir. DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}), 200, 451, 753 °C olarak bulundu (Şekil 71). DTA analizi sonucu 585 ^{0}C'de bir endotermik pik, 187 ve 830 ^{0}C'de iki ekzotermik pik gözlendi.

4-DEMP monomerinin oksidatif polikondenzasyonu yoluyla sentezlenen polimerinin (P-4-DEMP) ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla; 110, 530 ve 990 °C olarak bulundu (Şekil 70). 1000 °C'de toplam kütle kaybı %58 olarak bulundu. DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}) 153, 378, 503, 679 °C'dir (Şekil 73). DTA analizi sonucu 603 ^{0}C'de bir endotermik pik, 496 ve 678 ^{0}C'de iki ekzotermik pik gözlendi. P-4-DEMP'in monomerine göre daha düşük termal kararlılığa sahip olması, polimerleşme esnasında C-C bağının yanı sıra daha fazla oranda oluşan eterik bağların varlığından kaynaklanabilir.

PSA'in TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla; 138, 278 ve 742 °C olarak belirlendi (Şekil 69). 1000˚C'de toplam kütle kaybı %58 olarak bulundu. Bu da bileşiğin %42'sinin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Bu bileşikte 20-100 °C arasındaki %3'lük kütle kaybı, ortamdaki suyun uzaklaştığını göstermektedir. DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}), 152, 548 °C olarak bulundu (Şekil 72). DTA analizinde endotermik ve ekzotermik pik gözlenmedi.

P-2-DEMP' in ilk bozunma ve %20 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla; 187, 425 °C olarak bulundu (Şekil 70). 1000 °C'de toplam kütle kaybı %54 olarak

bulundu. Fakat bu bileşikte 30-150 °C arasında ortamdaki 1,4-dioksanın uzaklaştığını gösteren %9'luk kütle kaybından dolayı 1000 °C' de yapıda %45 kütle kaybı olduğu görüldü. DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 454 °C'dir (Şekil 73). DTA analizinde endotermik ve ekzotermik pik gözlenmedi.

PVAN'in TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla; 157, 243 ve 493 °C olarak belirlendi (Şekil 69). 1000˚C'de toplam kütle kaybı %62 olarak bulundu. Bu da bileşiğin %38'inin kalıntı olarak kaldığını gösterdi. Bu bileşikte 20-100 °C arasındaki %1'lik kütle kaybı, ortamdaki suyun uzaklaştığını göstermektedir. DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}), 219, 254, 401 °C'dir (Şekil 72). DTA analizinde 404 ^{0}C'de bir ekzotermik pik gözlendi.

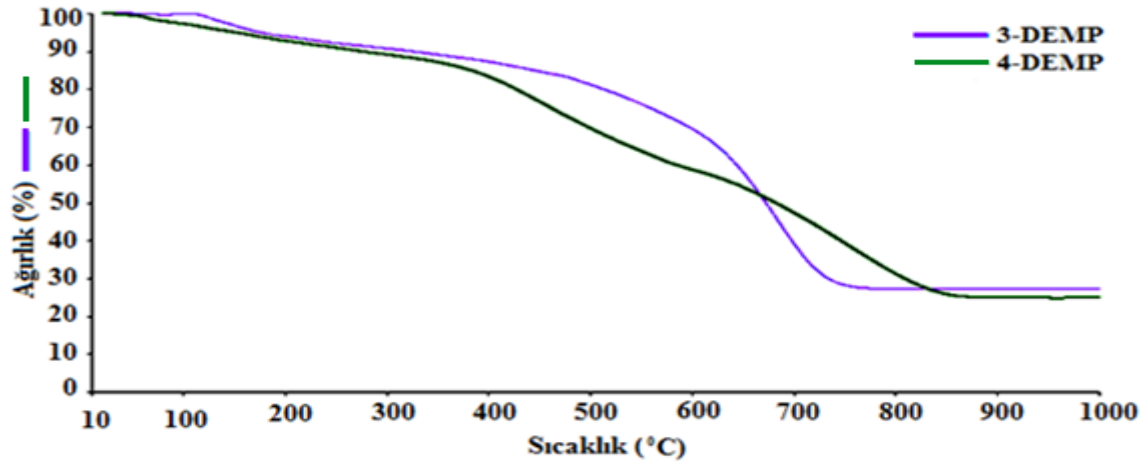
P-2-DEMMP'in ilk bozunma ve %20 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla; 90, 360 °C olarak bulundu (Şekil 70). 1000 °C'de toplam kütle kaybının %47 olduğu bulundu. Fakat bu bileşikte 20-90 °C arasında ortamdaki THF'nin uzaklaştığını gösteren %2'lik kütle kaybından dolayı 1000 °C' de yapıda %45 kütle kaybı olduğu görüldü. DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}), 121, 290, 388, 583 °C (Şekil 73). DTA analizinde endotermik ve ekzotermik pik gözlenmedi.

PHNA'in TGA eğrisinde gözlenen ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla; 186, 202 ve 237 °C olarak belirlendi (Şekil 69). 1000˚C'de toplam kütle kaybı %77 olarak bulundu. Bu bileşikte 20-100 °C arasındaki %3'lük kütle kaybı, ortamdaki suyun uzaklaştığını göstermektedir. DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklığı (T_{max}) 223 °C'dir (Şekil 72). PHNA'in DTA analizinde 235 ^{0}C'de bir endotermik pik gözlendi. P-HNA'in ilk bozunma sıcaklığının PSA'inkine göre daha yüksek olmasının sebebinin ısısal dayanımın yüksek olduğu bilinen aromatik halka sayısındaki fazlalık nedeniyle olduğu söylenebilir.

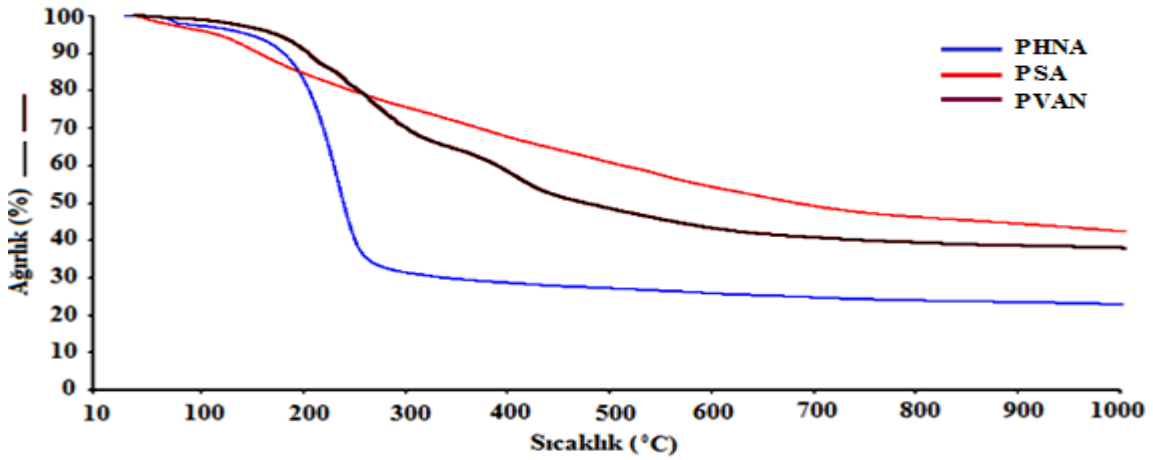
P-1-DEMN' in ilk bozunma, %20 ve %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla; 266, 380 ve 663 °C olarak bulundu (Şekil 70). 1000 °C'de toplam kütle kaybı %60 olarak bulundu. Fakat bu bileşikte 30-200 °C arasında ortamdaki THF'nin uzaklaştığını gösteren %10'luk kütle kaybından dolayı 1000 °C' de yapıda %50 kütle kaybı olduğu görüldü. DTG eğrisine göre maksimum bozunma sıcaklıkları (T_{max}), 314, 436 °C olarak bulundu (Şekil 73). DTA analizinde endotermik ve ekzotermik pik gözlenmedi.

P-1-DEMN'in ilk bozunma sıcaklığının PHNA'e göre daha yüksek olmasının sebebi yapıda keto-enol tautomerisinin varlığından kaynaklanabilir. Aynı durum PSA ve

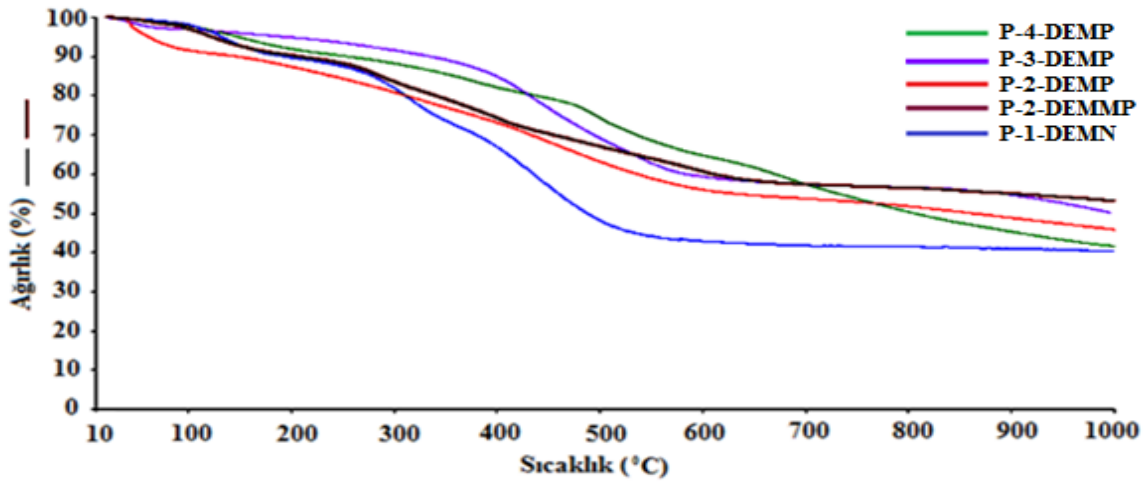
onun aşı polimeri olan P-2-DEMP için de geçerlidir. P-2-DEMP'in termal kararlılığı PSA'e göre daha yüksektir. Bilindiği gibi salisilaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehitten türetilen Schiff bazlarında imin karbonuna orto pozisyonda –OH bağlı bulunduğundan fenol-imin↔keto-amin tautomerisi gözlenebilmektedir. Bu gözlemle ilgili literatürde çalışmalar mevcuttur (Kaya ve ark., 2010). Bu tautomeri nedeniyle bu türlerin ısısal olarak daha kararlı olabileceği, ancak fenol grubu sabit olan diğer türlerde daha düşük sıcaklıkta bozunma gözlendiği bilinmektedir. P-2-DEMMP'te keto-enol tautomerisi gözlenemediğinden dolayı termal kararlılığı PVAN'e göre daha düşüktür.



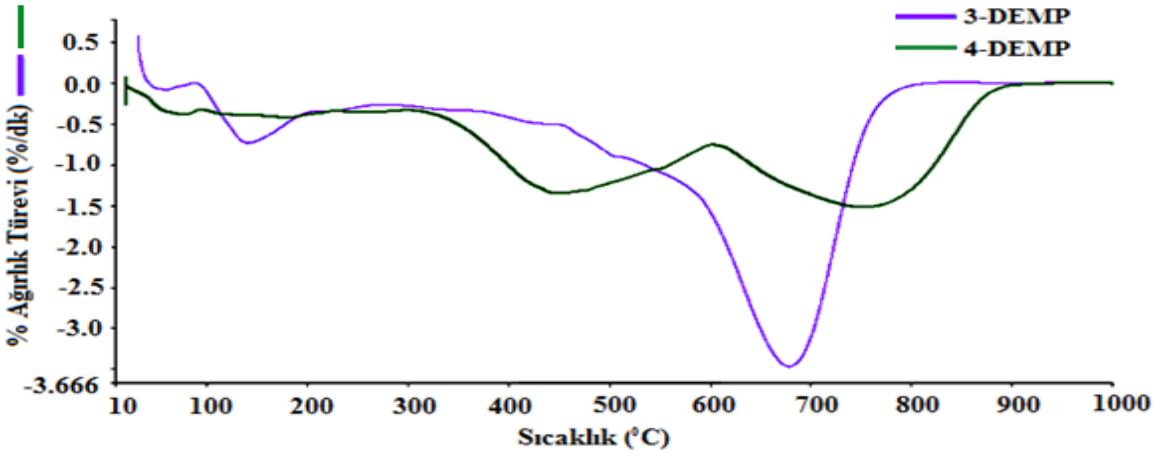
Şekil 68. Schiff bazlarına ait TGA eğrileri.



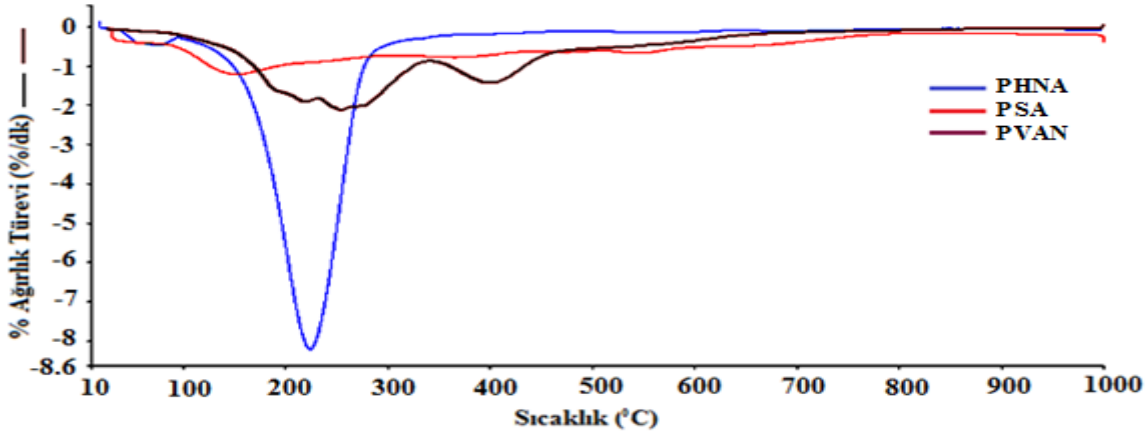
Şekil 69. PHNA, PSA ve PVAN'e ait TGA eğrileri.



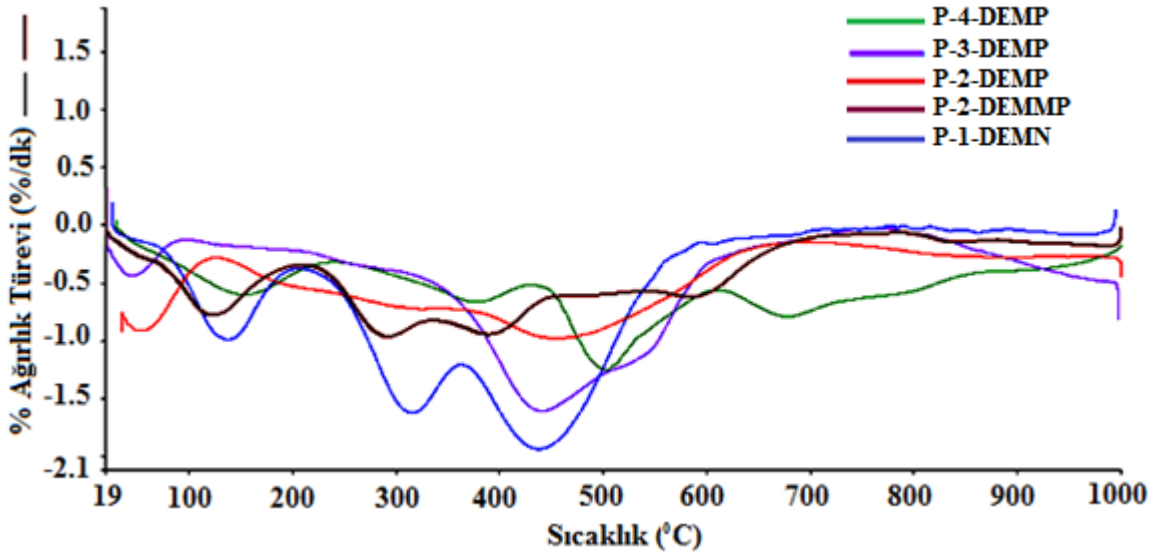
Şekil 70. Schiff bazı polimerlerine ait TGA eğrileri.



Şekil 71. Schiff bazlarına ait DTG eğrileri.



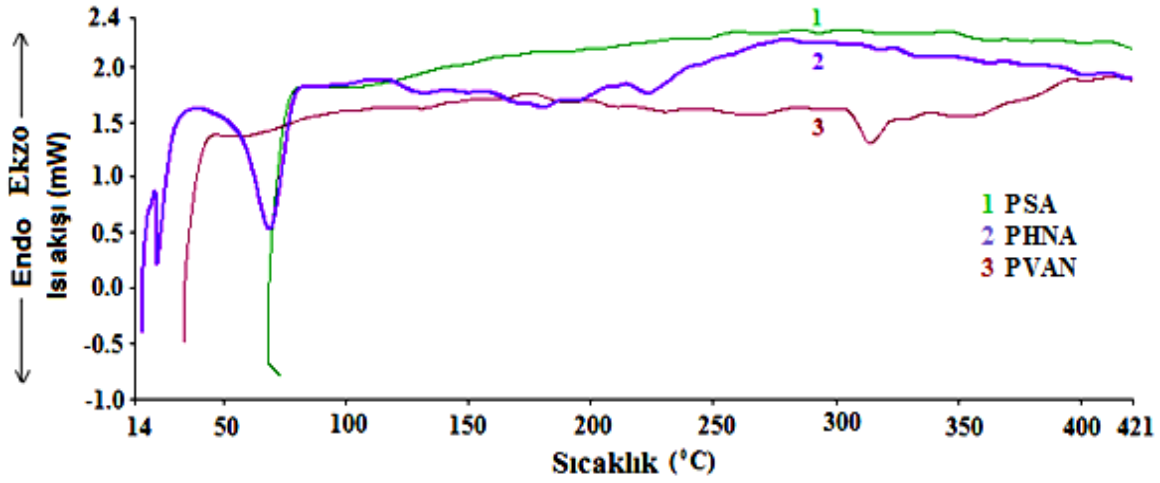
Şekil 72. PHNA, PSA ve PVAN'e ait DTG eğrileri.



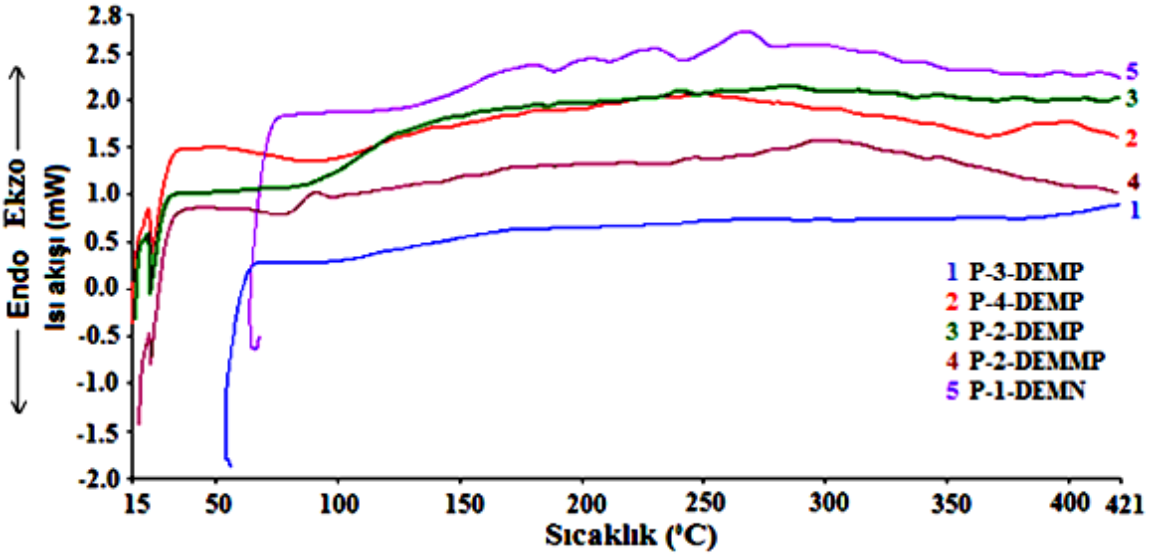
Şekil 73. Polimerlere ait DTG eğrileri.

4.7.2. Sentezlenen Bileşiklerin DSC Analizleri

Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının (T_g) ve bu geçiş esnasındaki spesifik ısı kapasitesi değişiminin (ΔCp) belirlenmesi için 0-450 ºC aralığında DSC termogramları alındı. Elde edilen termogramlar Şekil 74 ve 75'te, termogramlarından elde edilen sonuçlar ise Çizelge 14'te verildi. DSC eğrilerinde polimerlerin erime sıcaklıkları net olarak gözlenemediği sadece camsı geçiş sıcaklıkları gözlenebildiği için polimerlerin amorf bir yapıya sahip oldukları söylenebilir. P-2-DEMMP'in camsı geçiş sıcaklığının PVAN'inkine göre daha düşük olmasının ve P-2-DEMP'in camsı geçiş sıcaklığının PSA'inkine göre daha düşük olmasının sebebi; yapıya zincir esnekliğine sahip alifatik bir grubun bağlanmasından dolaydır. Zincir esnekliği, polimer zincirinin kimyasal bağlar etrafında dönme yeteneğinin bir ölçüsüdür ve camsı geçiş sıcaklığını etkiler. Esnek zincirlere sahip polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, sert zincirli polimerlerden daha düşüktür (Saçak, 2006).



Şekil 74. PSA, PHNA ve PVAN'in DSC eğrileri.



Şekil 75. Schiff bazı polimerlerinin DSC eğrileri.

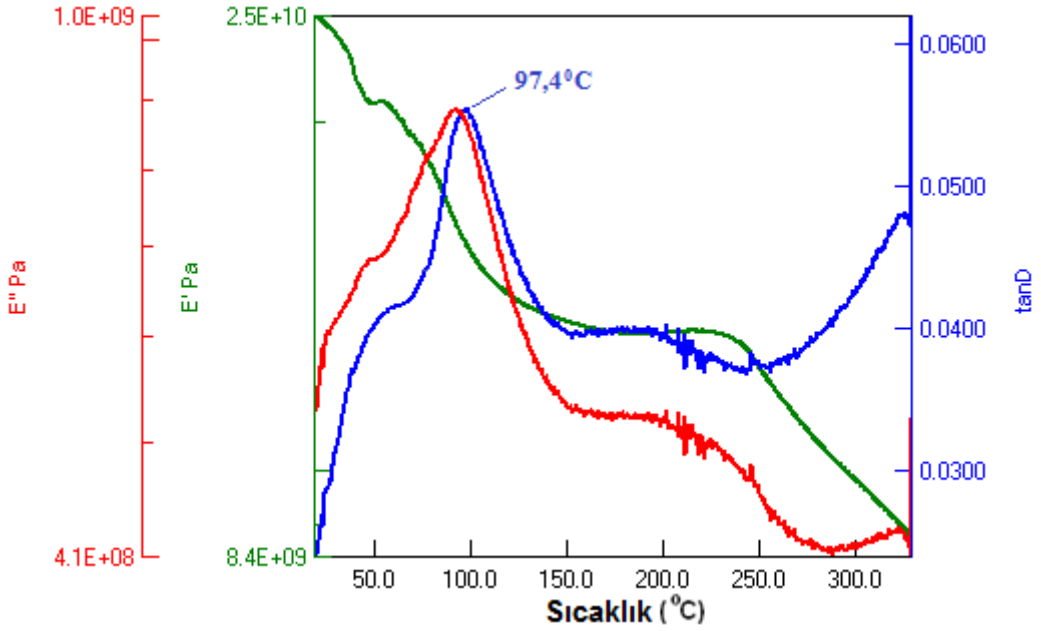
Çizelge 14. Sentezlenen bileşiklerin termal analiz sonuçları

Bileşikler	**[a]T_{onset} (^{0}C)**	**[b]T_{20} (^{0}C)**	**[c]T_{50} (^{0}C)**	**[d]W_{1000} (%)**	**DTG [e]Tmax (°C)**	**DTA Exo/Endo**	**DSC T_g (˚C) / ΔCp (J/g˚C)**
3-DEMP	118	512	678	72	150, 680	433, 491, 664 / —	— / —
4-DEMP	194	444	670	75	200, 451, 753	187, 830 / 585	— / —
P-3-DEMP	180	440	1000	50	257, 441	— / —	133,58 / 0,459
P-4-DEMP	110	530	990	58	153, 378, 503, 679	496, 678 / 603	67,57 / 0,199
P-2-DEMP	187	425	—	54	454	— / —	115,69 / 1,137
P-2-DEMMP	90	360	—	47	121, 290, 388, 583	— / —	67,88 / 0,095
P-1-DEMN	266	380	663	60	314, 436	— / —	150,66 / 0,459
PHNA	186	202	237	77	223	— / 235	123,57 / 0,104
PSA	138	278	742	58	152, 548	— / —	126,26 / 0,410
PVAN	157	243	493	62	219, 254, 401	404 / —	78,29 / 0,400

[a] Bozunmanın başladığı sıcaklık, [b] %20 kütle kaybının gözlendiği sıcaklık, [c] %50 kütle kaybının gözlendiği sıcaklık, [d] 1000^{o}C'deki toplam kütle kaybı, [e] Maksimum kütle kaybının gözlendiği sıcaklık

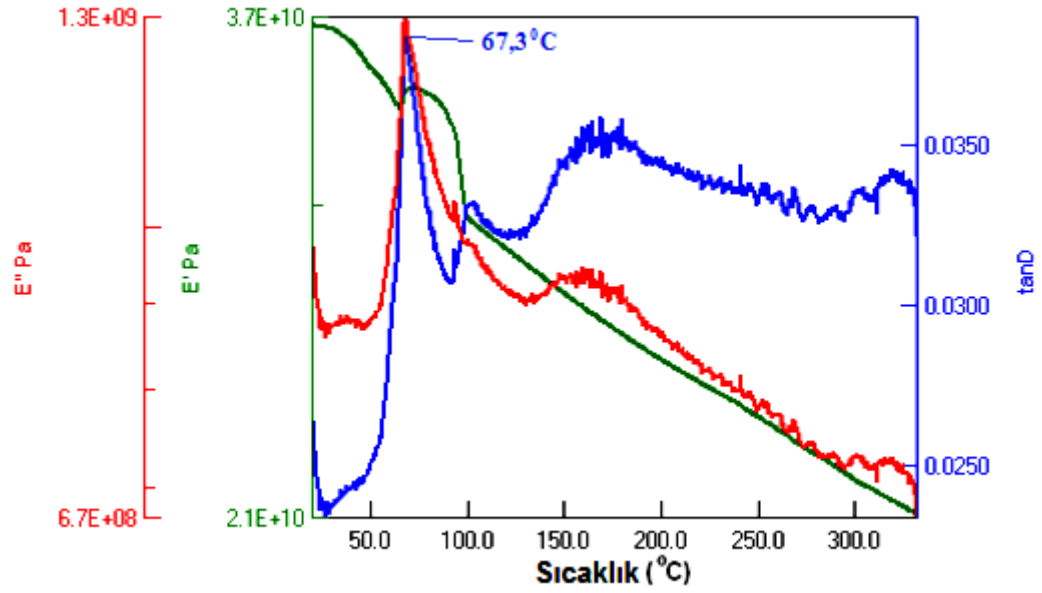
4.8. Sentezlenen Bileşiklerin DMA Analizleri

P-3-DEMP' in DMA eğrisi Şekil 76'da verildi. DMA taramalarında malzemede depolanan deformasyon enerjisinin ölçüsü depolama modülü (E')'dür ve malzemenin elastik karakteri hakkında bilgi verir. Malzemenin ısı biçiminde kaybettiği deformasyon enerjisinin ölçüsü kayıp modülü (E'')'dür. Kayıp modülün depolama modülüne oranlanmasıyla tanD tanımlı yeni bir ifade elde edilir. TanD pikinin maksimum değerinin göstermiş olduğu sıcaklık değeri malzemenin T_g değerini verir (Lu ve ark., 2003). TanD eğrisinden yararlanarak P-3-DEMP' in camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 97,4℃ olarak bulundu. Bu değer DSC ile elde edilen 133,58 °C'lik değeri destekleyerek alınan sonuçların doğruluğunu göstermektedir.



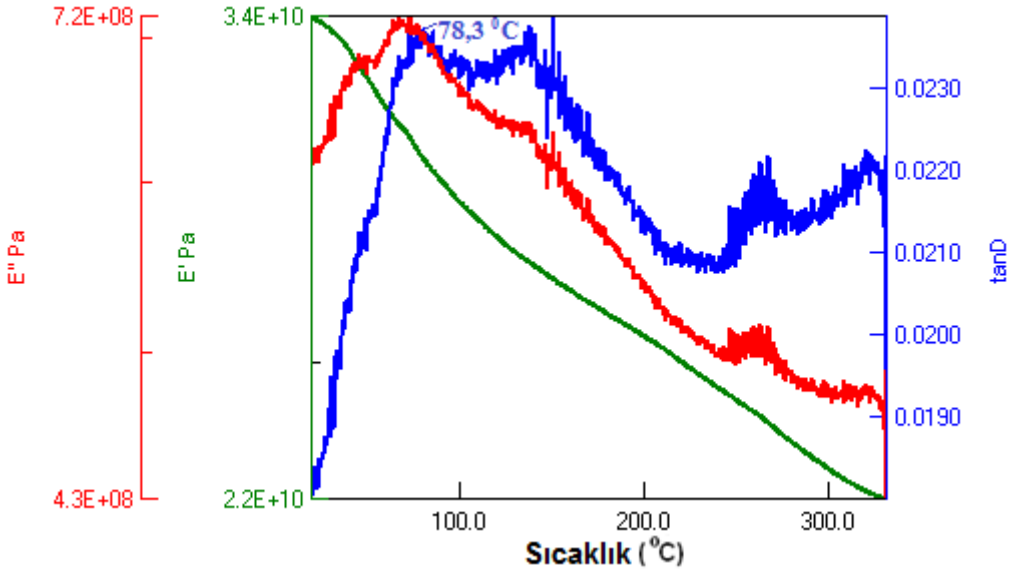
Şekil 76. P-3-DEMP'in DMA eğrisi.

P-4-DEMP' in DMA eğrisi Şekil 77'de verildi. TanD eğrisinden yararlanarak P-4-DEMP' in camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 67,3℃ olarak bulundu. Bu değer DSC ile elde edilen 67,57 ℃'lik değere oldukça yakın olup alınan sonuçların doğruluğunu göstermektedir.



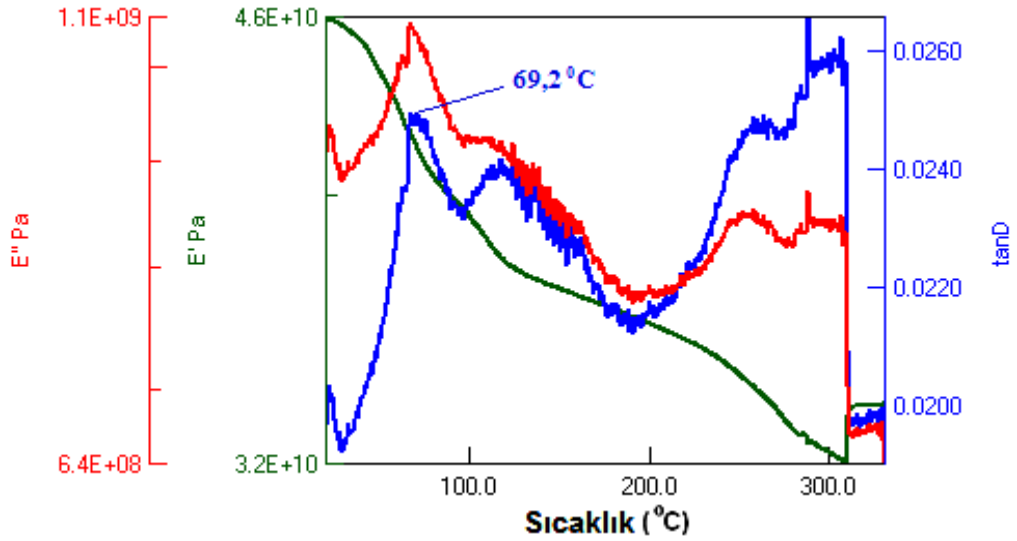
Şekil 77. P-4-DEMP'in DMA eğrisi.

P-2-DEMP'in DMA eğrisi Şekil 78'de verildi. TanD eğrisinden yararlanarak P-2-DEMP' in camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 78,3℃ olarak belirlendi. Bu değer DSC ile elde edilen 115,69 °C'lik değeri destekleyerek alınan sonuçların doğruluğunu göstermektedir.



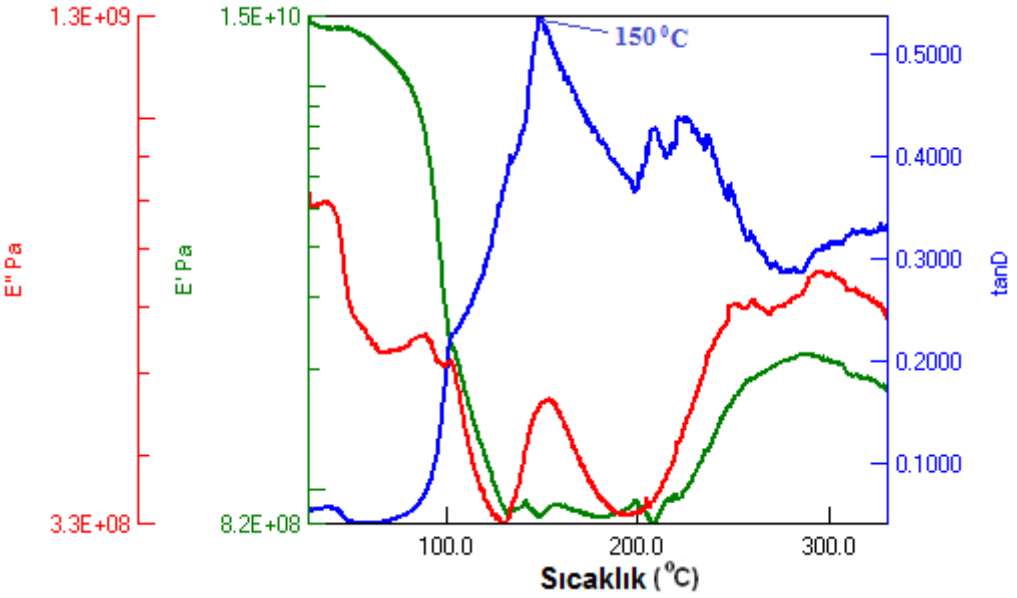
Şekil 78. P-2-DEMP'in DMA eğrisi.

P-2-DEMMP'in DMA eğrisi Şekil 79'da verildi. TanD eğrisinden yararlanarak P-2-DEMMP' in camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 69,2℃ olarak bulundu. Bu değer DSC ile elde edilen 67,88 °C'lik değeri destekleyerek alınan sonuçların doğruluğunu göstermektedir.



Şekil 79. P-2-DEMMP'in DMA eğrisi.

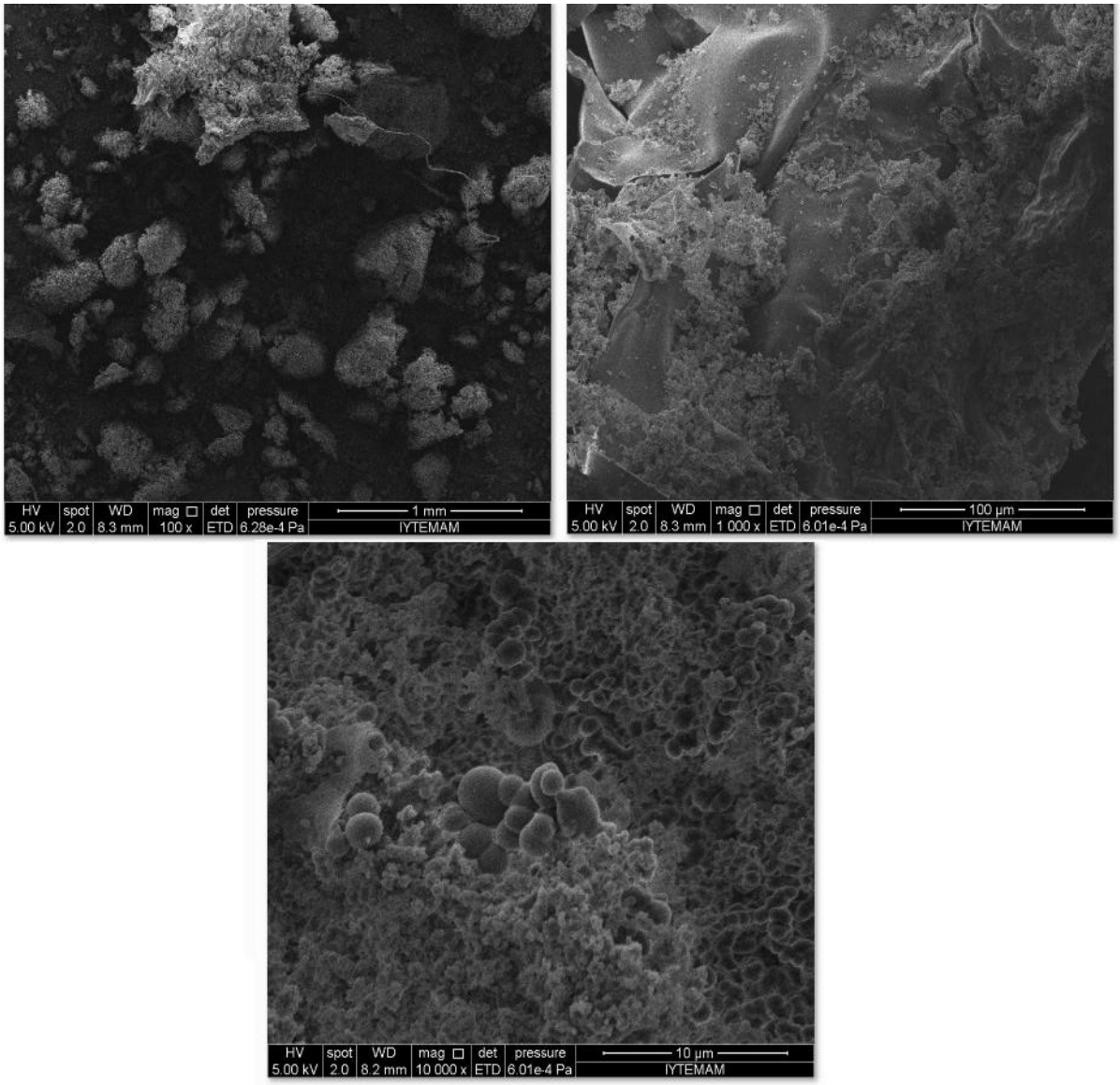
P-1-DEMN' in DMA eğrisi Şekil 80'de verildi. TanD eğrisinden yararlanarak P-1-DEMN' in camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 150℃ olarak bulundu. Bu değer DSC ile elde edilen 150,66 °C'lik değeri destekleyerek alınan sonuçların doğruluğunu göstermektedir.



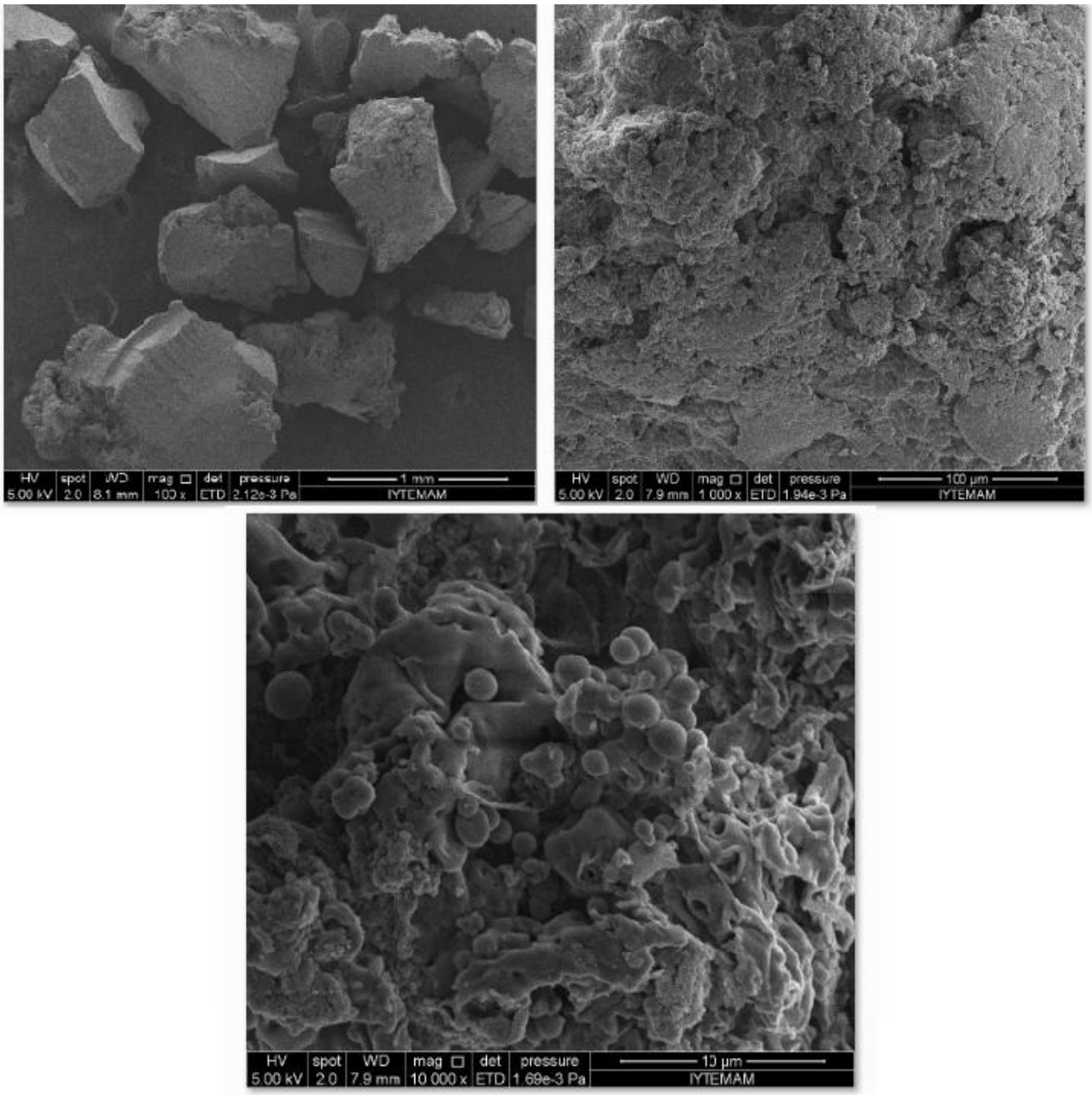
Şekil 80. P-1-DEMN'in DMA eğrisi.

4.9. Polimerlerin Yüzey Morfolojisi

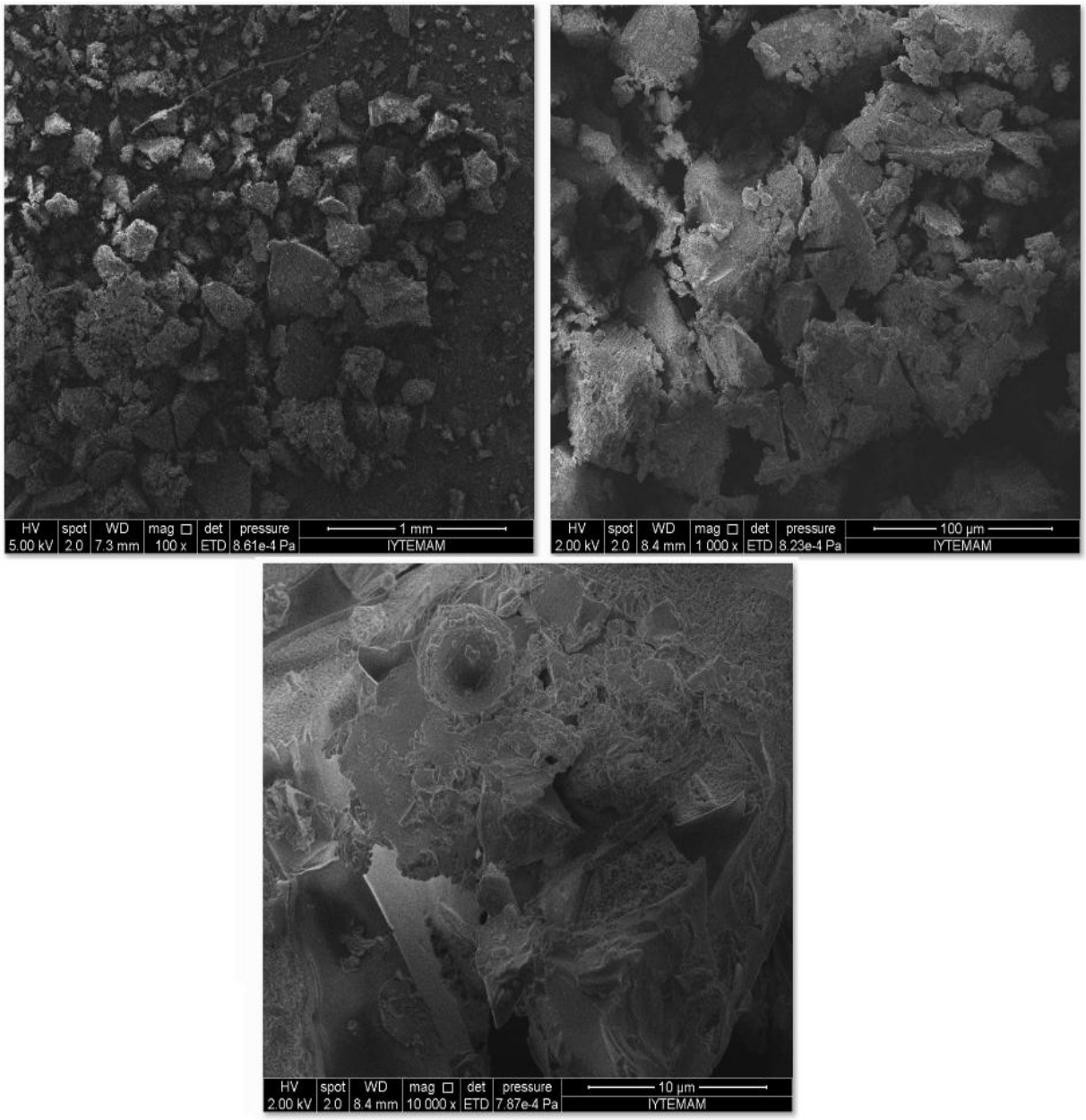
Oksidatif polikondenzasyonla sentezlenen polimerlerin yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile aydınlatıldı. Toz halindeki örnekler kullanılarak alınan SEM görüntüleri Şekil 81-88'de verilmektedir. SEM fotoğraflarına göre polimerler değişik boyutlu partiküllerden oluşmaktadır. Yapıları genellikle irili ufaklı kaya parçaları şeklinde görülmektedir. P-2-DEMP hariç diğer polimerler keskin yüzeylere sahip partiküllerden oluşmaktadır. P-3-DEMP, P-4-DEMP ve P-2-DEMP'in küçük kürecikli yapılara sahip olduğu görülmektedir. PSA polimerinin SEM görüntüsünden ise küçük gözenekli süngerimsi bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



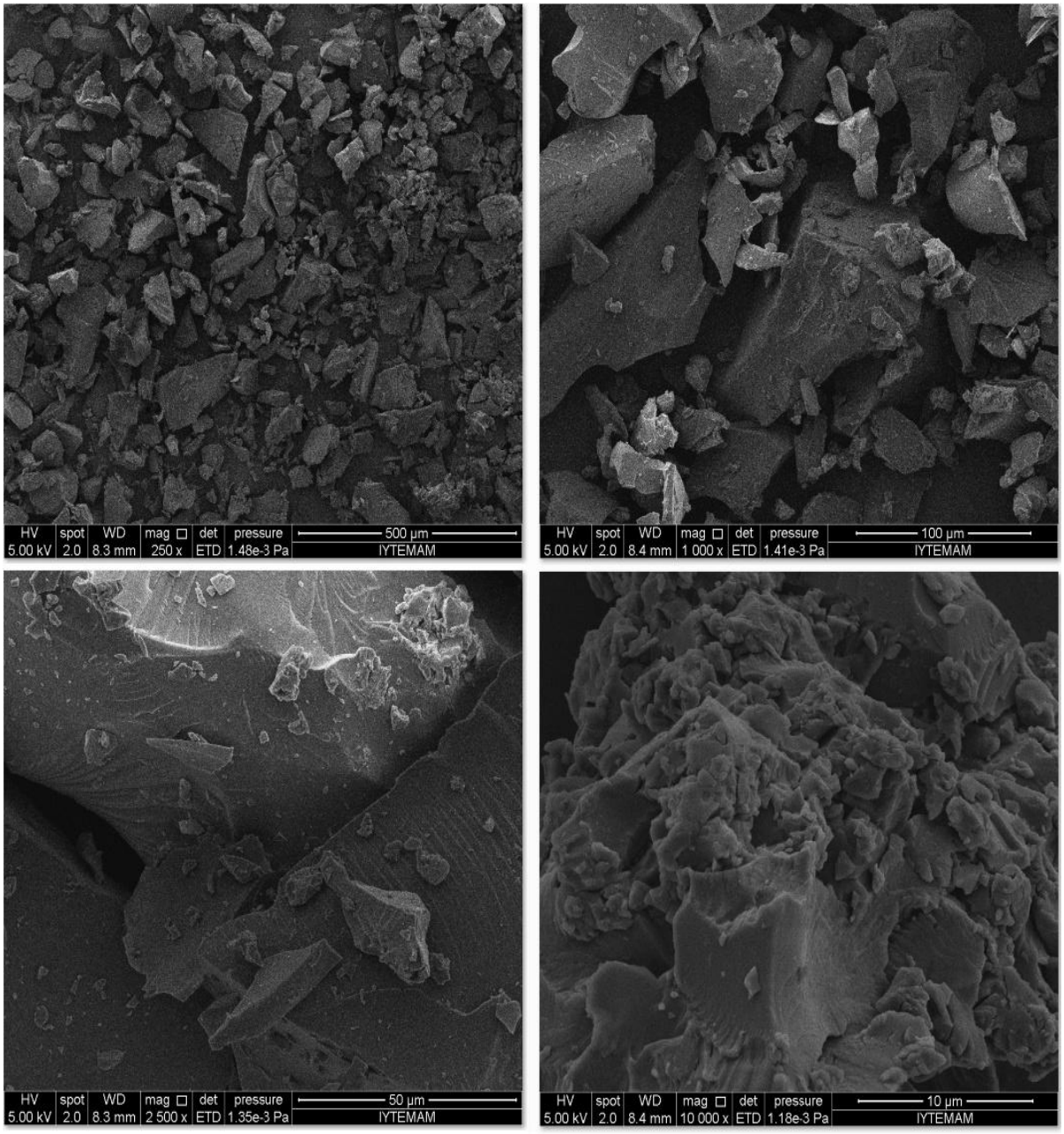
Şekil 81. P-3-DEMP'in SEM görüntüleri.



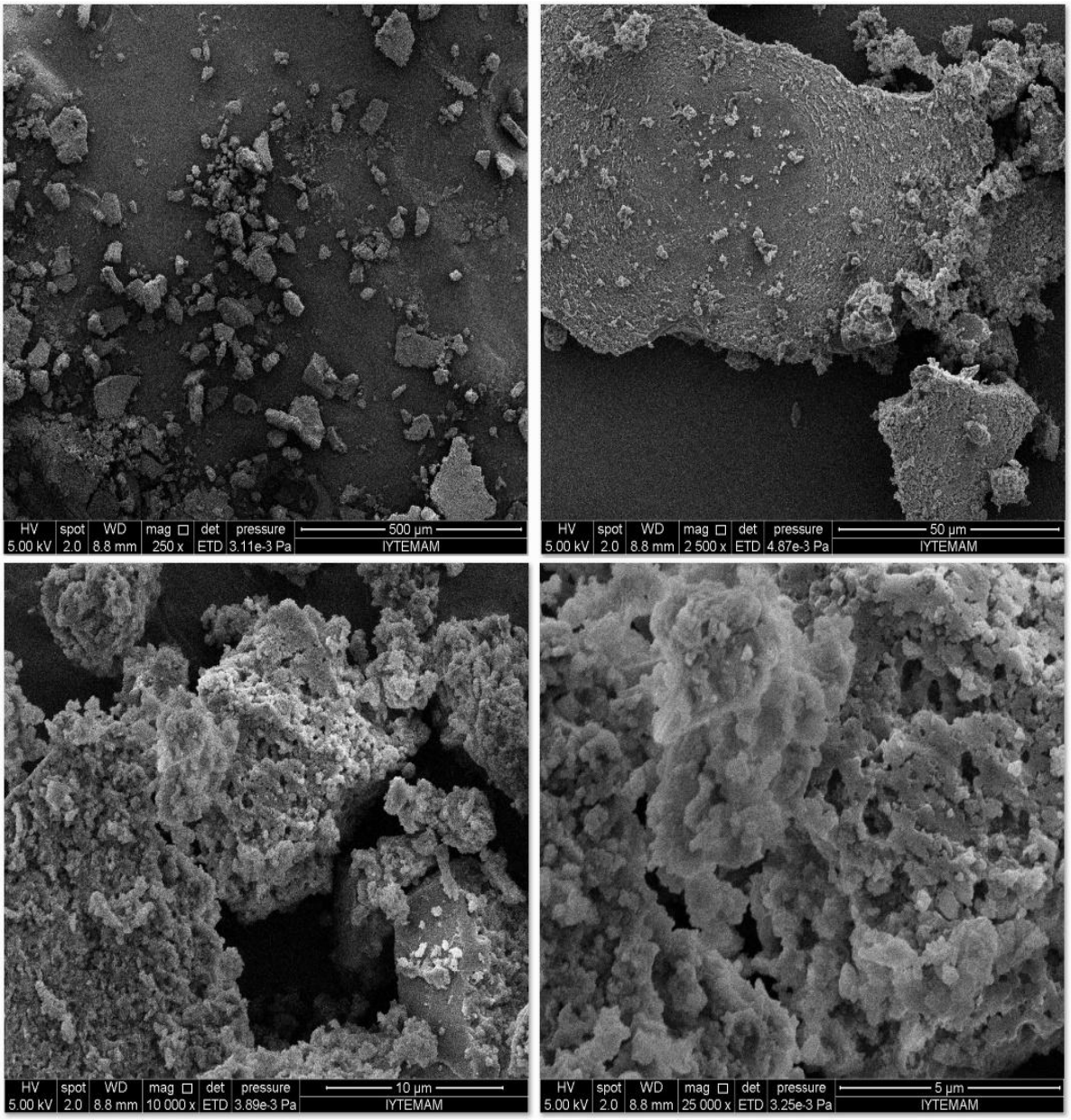
Şekil 82. P-4-DEMP'in SEM görüntüleri.



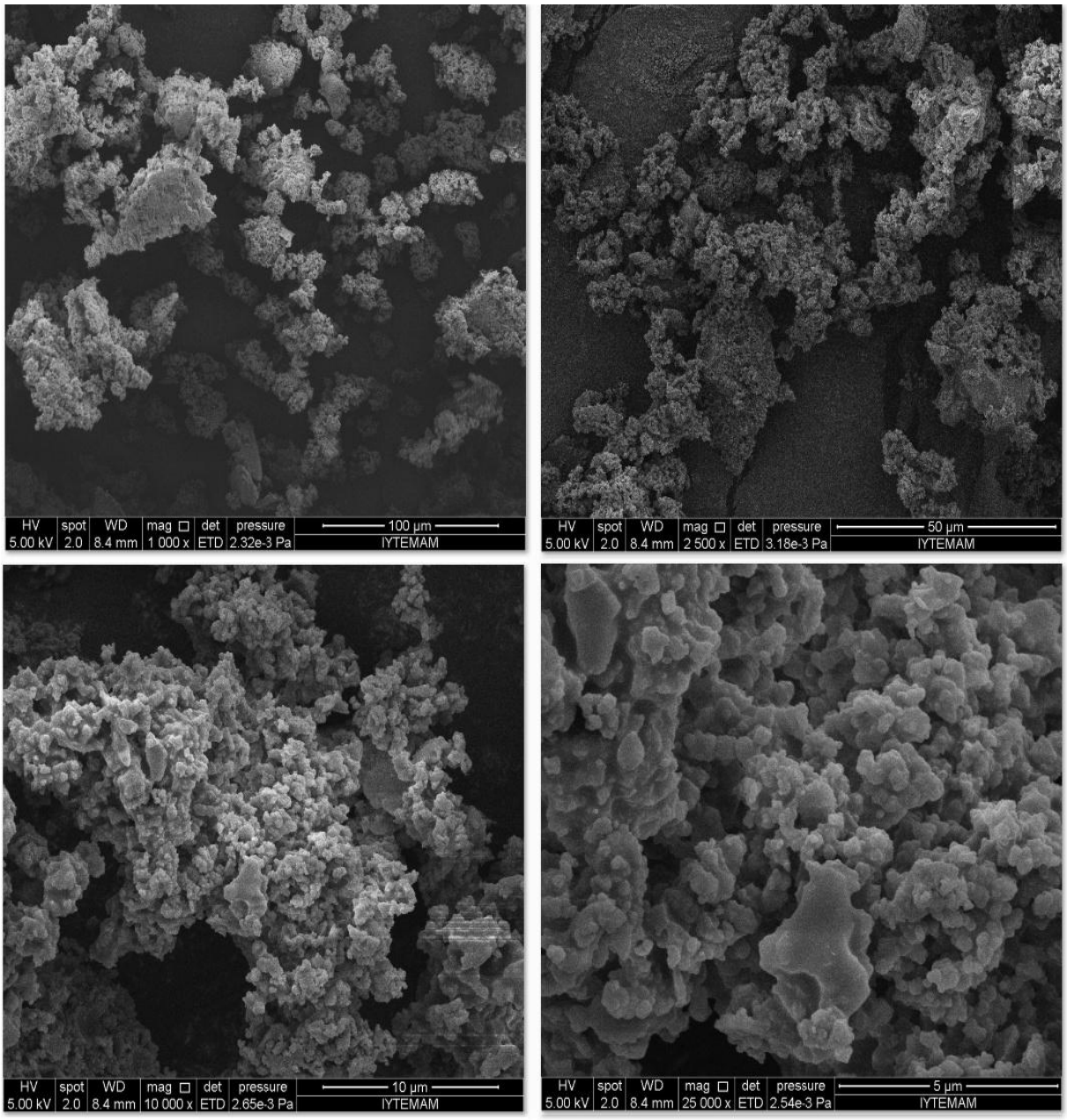
Şekil 83. PHNA'in SEM görüntüleri.



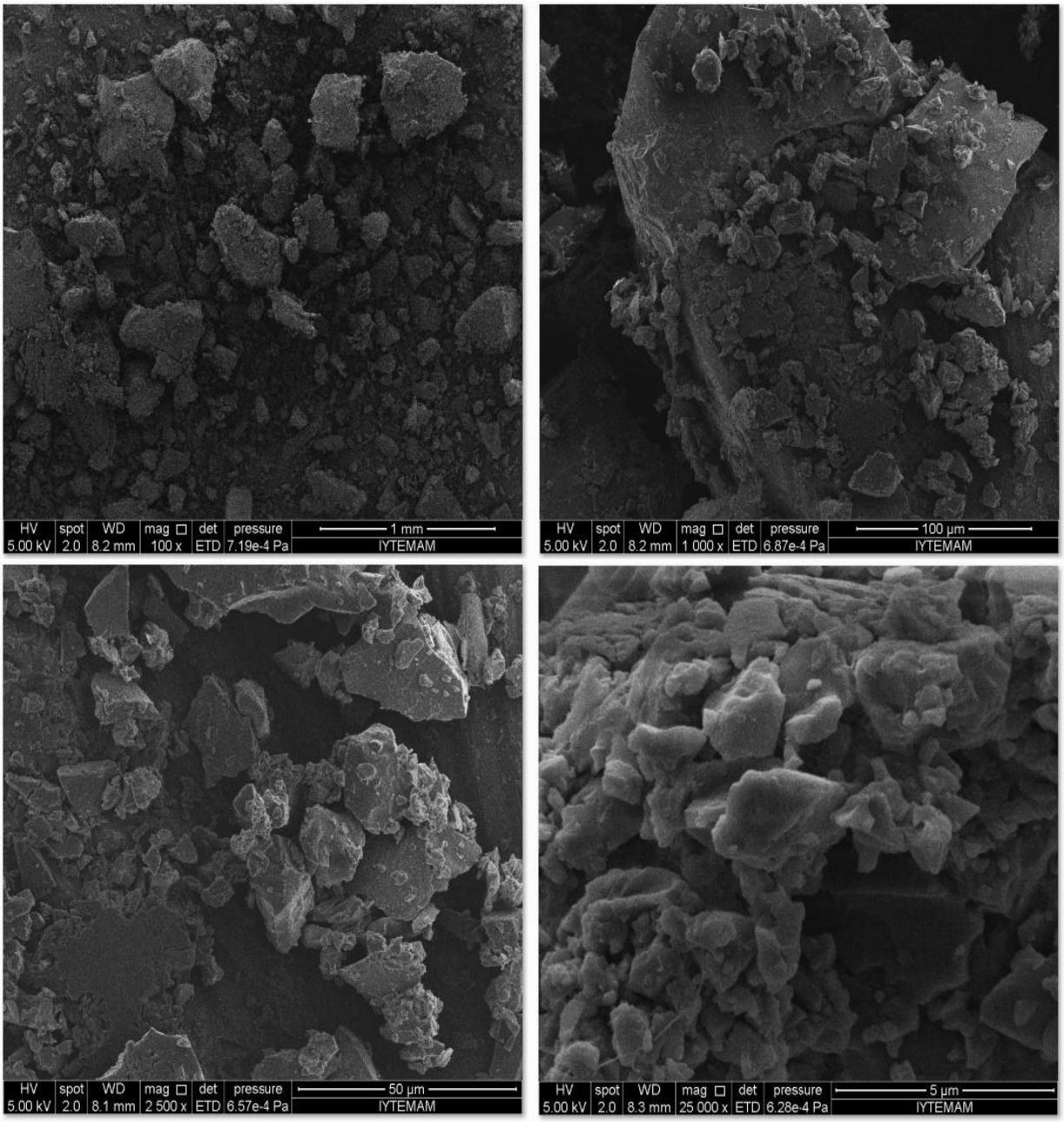
Şekil 84. P-1-DEMN'in SEM görüntüleri.



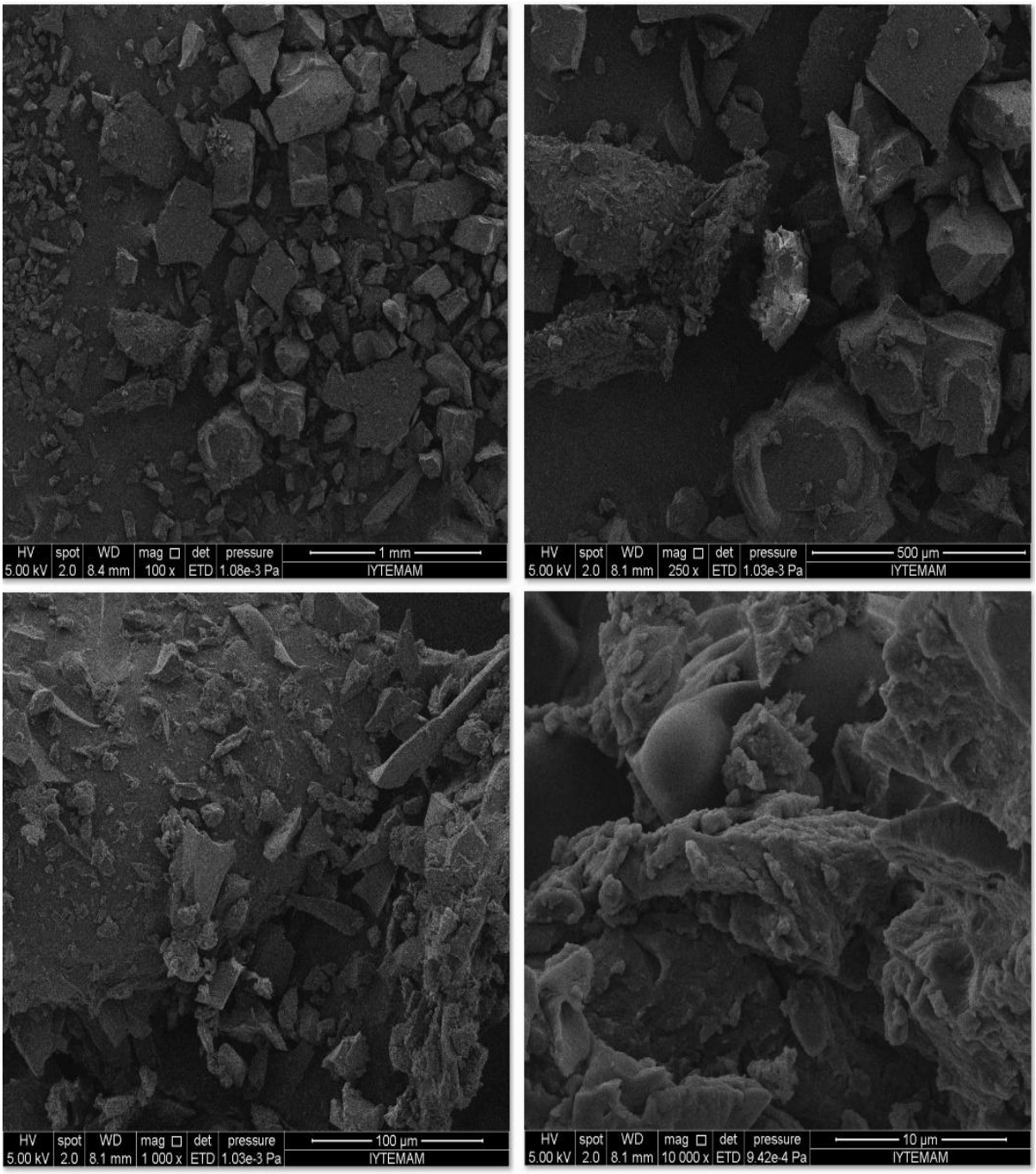
Şekil 85. PSA'in SEM görüntüleri.



Şekil 86. P-2-DEMP'in SEM görüntüleri.



Şekil 87. PVAN'in SEM görüntüleri.



Şekil 88. P-2-DEMMP'in SEM görüntüleri.

4.10. Sentezlenen Polimerlerin SEC Analizleri

Elde edilen polimerlerin SEC analizleri RID detektör kullanılarak gerçekleştirildi ve analiz verileri Çizelge 15'te verildi. Bu polimerlerin ağırlıkça ortalama mol kütlesi (Mw), sayıca ortalama mol kütlesi (Mn) ve polidisperslik indeksi (PDI) bulundu.

Sentezlenen PSA'in ağırlıkça ortalama mol kütlesi (Mw), sayıca ortalama mol kütlesi (Mn) ve polidisperslik indeksi (PDI) sırasıyla, 31100, 21000 ve 1,48 olarak bulundu. PVAN'in ağırlıkça ortalama mol kütlesi (Mw), sayıca ortalama mol kütlesi (Mn) ve polidisperslik indeksi (PDI) sırasıyla, 23500, 13700 ve 1,71 olarak bulundu. PHNA'in ağırlıkça ortalama mol kütlesi (Mw), sayıca ortalama mol kütlesi (Mn) ve polidisperslik indeksi (PDI) sırasıyla, 36900, 18800 ve 1,96 olarak bulundu. P-1-DEMN'in ağırlıkça ortalama mol kütlesi (Mw), sayıca ortalama mol kütlesi (Mn) ve polidisperslik indeksi (PDI) sırasıyla, 42100, 22200 ve 1,89 olarak bulundu.

Çizelge 15. Sentezlenen polimerlerin SEC analiz sonuçları

	Toplam			**Fraksiyon I**				**Fraksiyon II**			
Polimerler	[a]Mw	[b]Mn	[c]PDI	[a]Mw	[b]Mn	[c]PDI	%	[a]Mw	[b]Mn	[c]PDI	%
PSA	31100	21000	1,48	68400	51400	1,33	60	52800	27900	1,89	40
PVAN	23500	13700	1,71	57200	36700	1,55	65	28000	10200	2,74	35
PHNA	36900	18800	1,96	—	—	—	—	—	—	—	—
P-1-DEMN	42100	22200	1,89	—	—	—	—	—	—	—	—

[a] Ağırlıkça ortalama mol kütlesi (g mol^{-1}), [b] Sayıca ortalama mol kütlesi (g mol^{-1}),
[c] Polidisperslik indeksi değeri

BÖLÜM 5
SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Yapılan bu tez çalışmasında, 3-aminopropil(dietoksi)metilsilan ve beş farklı aldehit (3-hidroksi benzaldehit, 4-hidroksi benzaldehit, 2-hidroksi benzaldehit, 2-hidroksi-3-metoksi benzaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit) kullanılarak Schiff bazı polimerleri sentezlendi. Bu polimerlerden 2 tanesi Schiff bazı monomerinden sentezlenirken, diğer 3 tanesi aşı imin polimerleri olarak sentezlendi. Elde edilen Schiff bazlarından sulu bazik ortamda NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu vasıtasıyla poliiminler elde edildi. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu vasıtasıyla elde edilen aldehit polimerlerine (PSA, PVAN ve PHNA), amin grubu olan 3-aminopropil(dietoksi)metilsilanın bağlanmasıyla aşı imin polimerleri elde edildi.

Sentezlenen bileşiklerin yapıları UV-Vis, FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, XPS ve CV teknikleri ile karakterize edildi; Ayrıca bazı polimerlerin molekül ağırlıkları büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) ile belirlendi. Fakat P-3-DEMP, P-4-DEMP, P-2-DEMP ve P-2-DEMMP polimerleri DMSO ve DMF'de çözünmediğinden dolayı bu polimerlerin ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR ve SEC analizleri alınamamış ve floresans özellikleri de incelenememiştir. Bu polimerler çözücülerde çözünmediğinden dolayı XPS yapı analizi tekniğine başvurulmuştur. Buna ek olarak sentezlenen bileşikler için çözünürlük özellikleri, termal, optik ve iletkenlik özellikleri belirlendi. SEM görüntüleri alındı.

Polimerlerin FT-IR spektrumundaki piklerinin monomerin piklerine göre genişlemesi; UV-vis spektrometresinde alınan piklerde, monomerlere göre polimerlerinin absorpsiyon bantlarında gözlemlenen genişleme ile Schiff bazlarının polimerleştiği kanıtlandı. Oksidatif polikondenzasyon ile PSA, PVAN ve PHNA sentezlendikten sonra yapıya amin grubunun bağlanmasıyla aşı imin polimerlerinin oluşumu FT-IR, UV, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR analiz sonuçları ile kanıtlandı.

Yapılan termal çalışmalarda P-4-DEMP polimerinin monomerine göre termal dayanımının daha düşük olduğu görüldü. Bunun sebebinin polimerleşme esnasında oluşan zayıf bağlardan (C-O-C) kaynaklandığı söylenebilir. P-3-DEMP polimerinin monomerine göre termal dayanımı daha yüksek çıkmıştır. Bunun sebebinin de polimerleşme esnasında oluşan kuvvetli bağlardan (C-C) kaynaklandığı söylenebilir. P-1-DEMN'in ilk bozunma sıcaklığının 266℃ olduğu ve bu nedenle bu polimerin yüksek sıcaklık gerektiren uygulamalarda kullanılabileceği söylenebilir.

Sentezlenen bileşiklerin fotolüminesans özellikleri DMSO çözücüsünde konsantrasyon değişimine göre incelendi ve P-1-DEMN polimerinin floresans şiddetinin yüksek olduğu belirlendi. Ayrıca mavi renk dalga boylu ışın ile uyarıldığında sarı renkli emisyon verdiği görüldü. Dolayısıyla, bu molekül fotolüminesans özelliğinin uygulandığı biyokimya, fotokimya, fotofizik gibi alanlarda kullanılabilir.

Sentezlenen polimerlerin elektrokimyasal ve optik band boşluğu değerleri monomerlerine kıyasla daha düşük çıkmıştır. Bu da polimerlerin polikonjuge yapısından kaynaklanmaktadır.

Sentezlenen polimerlerin elektriksel iletkenlik ölçümleri sırasında iyot ile doplanması sonucu iletkenlik değerlerinde kayda değer bir artış görülmüş ve yarı iletken özellik göstermişlerdir. Dolayısıyla bu polimerlerin elektronik ve opto-elektronik gibi uygulamalarda kullanımı önerilebilir.

Sentezlenen polimerlerin SEC analiz sonuçlarına göre; P-1-DEMN'in sayıca ve ağırlıkça ortalama mol kütlesine bakıldığında sentezlenen diğer polimerlerden daha yüksek molekül ağırlığına sahip olduğu görüldü.

KAYNAKLAR

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

Banerjee S. ve Saxena C., 1996. Poly-Schiff Bases Synthesis and Characterization of Polyesterazomethines. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,* 34: 3565-3570.

Carlin B. ve Shakespeare N.E., 1946. The Polymerization of p-Chlorostyrene in the Presence of Polymethylacrylate. *Journal of the American Chemical Society*, 68 (5): 876–878.

Catanescu O., Grigoras M., Colotin G., Dobreanu A., Hurduc N. ve Simionescu C. I., 2001. Synthesis and Characterization of Some Aliphatic-Aromatic Poly(Schiff Base)s. *European Polymer Journal,* 37: 2213-2216.

Cazacu M., Marcu M., Vlad A., Rusu G.I. ve Avadanei M., 2004. Chelate polymers. VI. New Copolymers of the Some Siloxane Containing Bis(2,4-Dihydroxybenzaldehyde-İmine)Me^{2+} with Bis(p-Carboxyphenyl)Diphenylsilane. *Journal of Organometallic Chemistry,* 689: 3005–3011.

Daban S., 2010. Piridin Birimleri İçeren İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı. Çanakkale.

Da Silva C. M., Da Silva D. L., Modolo L. V., Alves R. B., De Resende M. A., Martins C.V.B. ve De Fatima A., 2011. Schiff Bases: A Short Review of their Antimicrobial Activities. *Journal of Advanced Research,* 2: 1-8.

Flory P.J., 1937. The Mechanism of Vinyl Polymerization, *Journal of the American Chemical Society*, 59: 241-253.

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,N'-Bis[(2-Salicylideneamino)Ethyl]Ethane- 1,2-Diamine Nitrato[O,O]Erbium(III) Hydrate. *Inorganic Chemistry Communications,* 11: 1071–1074.

Hoştoygar H., 1994. Polisilanların Kullanımıyla Fotokimyasal Blok Kopolimer Sentezi, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Mühendisliği Anabilim Dalı, İstanbul.

Houtz R. C., Adkins, H., 1933. Catalysis of Polymerization by Ozonides (II). *Journal of the American Chemical Society*, 55: 241-253.

Iwan A. ve Sek D., 2008. Processible Polyazomethines and Polyketanils: From Aerospace to Light-Emitting Diodes and other Advanced Applications. *Progress in Polymer Science,* 33: 289–345.

Jarzabek B., Kaczmarczyk B. ve Sek D., 2009. Characteristic and Spectroscopic Properties of the Schiff-Base Model Compounds. *Spectrochimica Acta,* 74: 949-954.

Kamacı M., 2010. Alifatik Diizosiyonat Bileşiğinden Türetilen Poli(Azometin-Üretan)ların Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Karamanoğlu Mehmetbey Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Karaman.

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

Kaya İ., Şenol D. ve Koyuncu S., 2005. Synthesis and Characterization of Oligo-Salicylidene-3-Amino-1, 2, 4-Triazole and Oligo-2-Hydroxy Naphthalidene-3-Amino-1, 2, 4-Triazole. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 44: 265-274.

Kaya İ., Ökkeş H., Demir ve Vilayetoğlu A.R., 2002. The Synthesis and Characterisation of Planar Oligophenol with Schiff Base Substitute. *Synthetic Metals,* 126: 183–191.

Kaya İ. ve Gül M., 2004. Synthesis, Characterization and Thermal Degradation of Oligo-2-[(4-Fluorophenyl) İmino Methylene] Phenol and Some of its Oligomer-Metal Complexes. *European Polymer Journal,* 40: 2025–2032.

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

Kaya İ., Yıldız M. ve Koyuncu S., 2002. The Synthesis and Characterization of New Oligo(Polyether)s with Schiff Base Type. *Synthetic Metals*, 128; 267–272.

Kaya İ., Çulhaoğlu S. ve Şenol D., 2007. Synthesis and Characterization of Oligo-4-[(Pyridin-3-Ylimino)Methyl]Phenol. *Chemical Papers*, 61 (3)199—205.

Kaya İ. ve Şenol D., 2003. Synthesis and Characterization of Oligo-2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde and its Schiff Base Oligomers. *Journal of Applied Polymer Science*, 90; 442‑450.

Kaya İ., Yıldırım M., Aydın A., 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. *Reactive & Functional Polymers*, 70: 815-826.

Keskin Ş., 2011. Bazı Aromatik Amin Bileşikleri ile 2,4-Dihidroksi-Benzaldehitin İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı, Çanakkale.

Li Y., Cao Y., Gao J., Wang D., Yu G. ve Heeger A. J., 1999. Electrochemical Properties of Luminescent Polymers and Polymer Light-emitting Electrochemical Cells. *Synthetic Metals*, 99: 243-248.

Liou G. S., Lin H. Y., Hsıeh Y. L. ve Yang Y. L., 2007. Synthesis and Characterization of wholly Aromatic Poly(azomethine)s Containing Donor–Acceptor Triphenylamine Moieties. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry,* 45: 4921-4932.

Lu, H., Obeng, Y. ve Richardson, K. A., 2003. Applicability of Dynamic Mechanical Analysis for CMP Polyurethane Pad Studies, *Materials Characterization*, 49: 177-186.

Mart H., Yürük H., Saçak M., Muradoğlu V. ve Vilayetoğlu A.R., 2004. The Synthesis, Characterization and Thermal Stability of Oligo-4-Hydroxybenzaldehyde. *Polymer Degradation and Stability*, 83: 395–398.

Niu H. J., Huang Y. D., Bai X. D. ve Li X., 2004. Novel Poly-Schiff Bases Containing 4,4'-Diamino-Triphenylamine as Hole Transport Material for Organic Electronic Device. *Materials Letters*, 58: 2979– 2983.

Ritschel W.A., 1989. Biopharmaceutic and Pharmacokinetic in the Design of Controlled Release Peroral Drug Delivery Systems. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 15: 1073-1103.

Sacarescu G., Ardeleanu R., Sacarescu L., Simionescu M., 2003. Synthesis of Polysilane-Bis(Salicyliden)Ethylenediamine Ni(II) Complex. *Journal of Organometallic Chemistry*, 685: 202-206.

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

Saçak M., 2008. *Polimer Kimyası* (4. Baskı). Gazi Kitabevi, Ankara. 2 ve 131 s.

Wang C., Shieh S., LeGoff E. ve Kanatzidis M. G., 1996. Synthesis and Characterization of A New Conjugated Aromatic Poly(Azomethine) Derivative Based on the 3',4'-Dibutyl-α-Terthiophene Building Block. *Macromolecules*, 29: 3147-3156.

Yen H. J. ve Liou G. S., 2010. Novel Blue and Red Electrochromic Poly(Azomethine ether)s Based on Electroactive Triphenylamine Moieties. *Organic Electronics*, 11: 299–310.

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.

ÇİZELGELER

Sayfa No

Çizelge 1. Şelatlar ve polimerlerinin elektriksel parametreleri..... 14

Çizelge 2. Sentezlenen bileşiklerin çözünme testleri..... 26

Çizelge 3. 3-DEMP'nin ^{1}H-NMR değerleri..... 32

Çizelge 4. 4-DEMP'nin ^{1}H-NMR değerleri ……..... 33

Çizelge 5. PSA'in ^{1}H-NMR değerleri ……..... 34

Çizelge 6. PVAN'in ^{1}H-NMR değerleri …… 35

Çizelge 7. PHNA'in ^{1}H-NMR değerleri …… 36

Çizelge 8. P-1-DEMN'in ^{1}H-NMR değerleri ……. 37

Çizelge 9. Polimerlere ait elementel atomik yüzdeler……. 46

Çizelge 10. Sentezlenen moleküllerin λ_{max}, λ_{onset} ve E_g değerleri…… 49

Çizelge 11. Sentezlenen maddelerin indirgenme-yükseltgenme HOMO-LUMO değerleri51

Çizelge 12. 3-DEMP, PSA, PVAN, PHNA ve P-1-DEMN'in DMSO çözücüsündeki yayınım, uyarım ve floresans şiddeti değerleri……... 53

Çizelge 13. 3-DEMP, 4-DEMP, P-3-DEMP, P-4-DEMP, P-2-DEMP, P-2-DEMMP ve P-1-DEMN' in iletkenliğinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi……... 57

Çizelge 14. Sentezlenen bileşiklerin termal analiz sonuçları……. 64

Çizelge 15. Sentezlenen polimerlerin SEC analiz sonuçları…….. 76

ŞEKİLLER

Sayfa No

Şekil 1. Schiff bazı oluşumu…….…….. 2

Şekil 2. Benzaldehit ile bazı amin bileşiklerinin reaksiyonu……..... 3

Şekil 3. Pridin dikarboksialdehit ile p-fenil daiminin polikondenzasyonu…… 3

Şekil 4. Salisilaldehit ile trietilentetraminin Schiff bazı reaksiyonu……. 4

Şekil 5. 1,4-fenilendiamin ile 1,5-naftalindiamin'in dialdehit ile polikondenzasyon reaksiyonu…….. 5

Şekil 6. Oligo-2-hidroksi naftaliden-3-amino-1, 2, 4-triazol'ün NaOCl ve hava oksijeniyle sentezi…… 5

Şekil 7. Oligo-salisiliden-3-amino-1, 2, 4-triazol'ün NaOCl ve H_2O_2 ile sentezi……. 6

Şekil 8. Strech film özelliği gösteren poli-Schiff bazları…….. 6

Şekil 9. Oligosalisilaldehitin NaOCl ile sentezi…… 7

Şekil 10. Oligosalisilaldehitin hava oksijeniyle sentezi……. 7

Şekil 11. OSA'nın Schiff bazı sentezi……... 7

Şekil 12. Oligo-4-hidroksibenzaldehitin sentezi……... 8

Şekil 13. Graft oligo [1,5 –di (N-2-oksifenil-salisiliden)-3-oksapentan] (1) sentezi……. 8

Şekil 14. Graft oligo [1,8 –di (N-4-oksifenil-salisiliden)-3,6-oksaoktan] (2) sentezi…… 8

Şekil 15. Oligo-4-[(piridin-3-ylimino)metil]fenol'ün sentezi…… 9

Şekil 16. Oligo (2-hidroksi-1-naftaldehit)'in sentezi……. 9

Şekil 17. Oligo (2-hidroksi-1-naftaldehit)'in trietilenglikol bis(4-aminofenileter) ile sentezlenen schiff bazı…… 10

Şekil 18. Oligo (2-hidroksi-1-naftaldehit)'in p-aminofenol ile sentezlenen schiff bazı…. 10

Şekil 19. Oligo (2-hidroksi-1-naftaldehit) ile anilinin kondenzasyonundan sentezlenen schiff bazı……... 10

Şekil 20. Oligo o-vanilinin sentezi……. 11

Şekil 21. Oligo-[2-(5-brompiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol]'ün sentezi…….. 12

Şekil 22. Poli-[2-(5-klorpiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol] 'ün sentezi…….. 12

Şekil 23. α,ω-bis(klorometil)polisilanın sentezi……..13

Şekil 24. Polisilan-metal kompleksinin kimyasal yapısı…… 13

Şekil 25. Kopolimer sentezi…… 14

Şekil 26. Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarının mekanizması…… 15

Şekil 27. Poli-4-[(2-metilfenil)iminometil]fenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl, H_2O_2 ve hava oksijeni ile sentezi…….. 16

Şekil 28. Poli-4-[(4-metilfenil)iminometil]fenol'ün bazik sulu ortamda NaOCl, H_2O_2 ve hava oksijeni ile sentezi…….. 16

Şekil 29. Poli-4,4'-[(2,6-dikloro-1,4-fenilen)bis(nitrilometiliden)]dibenzen-1,3-diol'ün sentezi……. 17

Şekil 30. 3-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol'ün sentezi…… 19

Şekil 31. Poli-3-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol'ün sulu ortamda NaOCl ile sentezi…… 20

Şekil 32. 4-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol'ün sentezi…… 21

Şekil 33. Poli-4-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol'ün sulu ortamda NaOCl ile sentezi…… 22

Şekil 34. Poli-2-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)fenol'ün aşılama yöntemi ile sentezi……. 23

Şekil 35. Poli-2-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)-6-metoksifenol'ün aşılama yöntemi ile sentezi…….. 24

Şekil 36. Poli-1-((3-(dietoksi(metil)silil)propilimino)metil)naftalen-2-ol'ün aşılama yöntemi ile sentezi…….. 25

Şekil 37. 3-HBA, 3-APMS, 3-DEMP ve P-3-DEMP' ün FT-IR spektrumu……. 27

Şekil 38. 4-HBA, 3-APMS, 4-DEMP ve P-4-DEMP' ün FT-IR spektrumu……. 28

Şekil 39. SA, PSA ve P-2-DEMP' ün FT-IR spektrumları……... 29

Şekil 40. VAN, PVAN ve P-2-DEMMP' ün FT-IR spektrumları……. 30

Şekil 41. HNA, PHNA ve P-1-DEMN' ün FT-IR spektrumları…… 31

Şekil 42. 3-DEMP'nin ^{1}H-NMR Spektrumu…….. 32

Şekil 43. 4-DEMP'nin ^{1}H-NMR Spektrumu…….. 33

Şekil 44. PSA'in ^{1}H-NMR Spektrumu…….. 34

Şekil 45. PVAN'in ^{1}H-NMR Spektrumu…….. 35

Şekil 46. PHNA'in ^{1}H-NMR Spektrumu…….. 36

Şekil 47. P-1-DEMN'in ^{1}H-NMR Spektrumu…… 37

Şekil 48. 3-DEMP'in ^{13}C-NMR Spektrumu…….. 38

Şekil 49. 4-DEMP'in ^{13}C-NMR Spektrumu…….. 39

Şekil 50. PSA'in ^{13}C-NMR Spektrumu…… 40

Şekil 51. PVAN'in ^{13}C-NMR Spektrumu……. 40

Şekil 52. PHNA'in ^{13}C-NMR Spektrumu……. 41

Şekil 53. P-1-DEMN'in ^{13}C-NMR Spektrumu…….. 42

Şekil 54. P-3-DEMP'e ait XPS spektrumu……. 43

Şekil 55. P-4-DEMP'e ait XPS spektrumu…… 44

Şekil 56. P-2-DEMP'e ait XPS spektrumu……. 45

Şekil 57. P-2-DEMMP'e ait XPS spektrumu…….. 46

Şekil 58. 3-DEMP ve P-3-DEMP'e ait absorpsiyon spektrumları…….. 47

Şekil 59. 4-DEMP ve P-4-DEMP'e ait absorpsiyon spektrumları…….. 47

Şekil 60. VAN, PVAN ve P-2-DEMMP'e ait absorpsiyon spektrumları…….. 48

Şekil 61. HNA, PHNA ve P-1-DEMN'e ait absorpsiyon spektrumları……. 48

Şekil 62. 3-DEMP, P-3-DEMP, 4-DEMP, P-4-DEMP, PSA ve P-2-DEMP'in döngüsel voltammogramları…….. 50

Şekil 63. PVAN, P-2-DEMMP, PHNA ve P-1-DEMN'in döngüsel voltammogramları……... 51

Şekil 64. Sentezlenen 3-DEMP ve PSA'in floresans spektrumları…….. 54

Şekil 65. Sentezlenen PVAN, PHNA ve P-1-DEMN'in floresans spektrumları……. 55

Şekil 66. P-4-DEMP polimerinin I_2 ile doplanması……..…….. 56

Şekil 67. Schiff bazları ve polimerlerin iletkenliklerinin iyot ile doplanma süresine bağlı olarak değişimi…… 57

Şekil 68. Schiff bazlarına ait TGA eğrileri……. 60

Şekil 69. PHNA, PSA ve PVAN'e ait TGA eğrileri……. 60

Şekil 70. Schiff bazı polimerlerine ait TGA eğrileri…….. 61

Şekil 71. Schiff bazlarına ait DTG eğrileri……. 61

Şekil 72. PHNA, PSA ve PVAN'e ait DTG eğrileri……... 61

Şekil 73. Polimerlere ait DTG eğrileri……..... 62

Şekil 74. PSA, PHNA ve PVAN'in DSC eğrileri…….. 63

Şekil 75. Schiff bazı polimerlerinin DSC eğrileri…….. 63

Şekil 76. P-3-DEMP'in DMA eğrisi…….. 65

Şekil 77. P-4-DEMP'in DMA eğrisi……..…. 66

Şekil 78. P-2-DEMP'in DMA eğrisi…….. 66

Şekil 79. P-2-DEMMP'in DMA eğrisi……... 67

Şekil 80. P-1-DEMN'in DMA eğrisi…….. 67

Şekil 81. P-3-DEMP'in SEM görüntüleri…….. 68

Şekil 82. P-4-DEMP'in SEM görüntüleri……... 69

Şekil 83. PHNA'in SEM görüntüleri…… 70

Şekil 84. P-1-DEMN'in SEM görüntüleri……..... 71

Şekil 85. PSA'in SEM görüntüleri…… 72

Şekil 86. P-2-DEMP'in SEM görüntüleri…….. 73

Şekil 87. PVAN'in SEM görüntüleri…… 74

Şekil 88. P-2-DEMMP'in SEM görüntüleri……... 75

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Neşe ÇITAKOĞLU

Doğum Yeri : İstanbul

Doğum Tarihi : 07.12.1988

EĞİTİM DURUMU

Lisans : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü
2006-2010

Yüksek Lisans : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim
Dalı 2010 - 2012

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

İLETİŞİM

E-posta Adresi: nese_ctkgl@hotmail.com