T.C.

DİCLE ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

PiRİDİN VE PiRİMİDİN GRUPLARI İÇEREN POLİFENOLLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Hatice KARAER

DOKTORA TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

DİYARBAKIR

Haziran - 2015

T.C

DİCLE UNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ

DİYARBAKIR

Hatice KARAER tarafından yapılan "Piridin ve Pirimidin Grupları İçeren Polifenollerin Sentezi ve Karakterizasyonu" konulu bu çalışma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

Başkan: Prof. Dr. Haluk AYDIN

Üye : Prof. Dr. İsmet KAYA

Üye : Prof. Dr. Fuat GÜZEL

Üye : Prof. Dr. Hasan Çetin ÖZEN

Üye : Doç. Dr. Zülfiye İLTER

Tez Savunma Sınavı Tarihi: 10/06/2015

Yukarıdaki bilgilerin doğruluğunu onaylarım.

.../...../2015

Doç.Dr. Mehmet YILDIRIM

ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

(MÜHÜR)

TEŞEKKÜR

Tez çalışmasında bilgisine başvurduğum, bunun yanısıra çalışmalarımı sürdürmem için gerekli her türlü desteği bana sağlayan değerli hocam Sayın Prof. Dr. Haluk AYDIN'a,

Tez çalışmalarımın araştırılması, tespit edilmesi ve yürütülmesi süresince bilimsel tecrübeleri ve önerileriyle beni destekleyip yönlendiren, çalışmam boyunca yardımlarını esirgemeyen, insani ve ahlaki değerleri ile de örnek edindiğim, ayrıca tecrübelerinden yararlanırken göstermiş olduğu sabır ve hoşgörüden dolayı değerli hocam Sayın Prof. Dr. İsmet KAYA'a,

Çalışmalarımın devamı için gerekli desteği veren Dicle Üniversitesi Fen Fakültesi Dekanı Sayın Prof. Dr. Berrin ZİYADANOĞULLARI, Kimya Bölüm Başkanı Sayın Prof. Dr. Recep ZİYADANOĞULLARI ve Sayın Prof. Dr. Yasemin BULUT'a,

Çalışmalarım sırasında bilgi ve deneyimleriyle çalışmama katkıda bulunan, fikir ve görüşlerinden faydalandığım Uzman Dr. Dilek BAHÇECİ'ye, Dr. Kevser TEMİZKAN'a,

Deneylerim esnasında bana yardımcı olanve tezimin daha kısa sürede bitmesinde büyük katkı sağlayan Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Polimer Sentez ve Analiz Laboratuvarı çalışanlarına ve birlikte çalışmaktan zevk aldığım Doktora öğrencisi Esra KILAVUZ'a, Yüksek Lisans öğrencileri Bahar AYTEN, Nilay TEZEL ve Fatma Zehra YENER'e,

NMR analizlerinin gerçekleştirilmesinde bana yardımcı olan Uzman Dr. Cezmi KAYAN'a, Arş. Gör. Dr. Nermin MERİÇ, Sevil ŞEKER AZİZOĞLU'na,

Tezimin yazımı sırasında verdiği destekten ötürü Doktora öğrencisi Veysi KIZMAZ'a,

Bu çalışmayı 13-FF-74 nolu proje ile kısmen destekleyen Dicle Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlügü'ne,

Eğitim hayatım boyunca, maddi ve manevi açıdan her türlü desteklerini esirgemeyen ve bu destekleri ile tez çalışmamın tamamlanmasını sağlayan aileme ve çok değerli teyzelerime tüm kalbimle teşekkür ediyorum.

Hatice KARAER

İÇİNDEKİLER

Sayfa

TEŞEKKÜR I
İÇİNDEKİLER II
ÖZET IV
ABSTRACT V
ÇİZELGE LİSTESİ VI
ŞEKİL LİSTESİ VII
KISALTMA VE SİMGELER X
1. GİRİŞ 1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR 15
3. MATERYAL ve METOD 25
3.1. Materyal 25
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler 25
3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Teknikleri 25
3.2. Metod 27
3.2.1. Polialdehit Bileşiklerinin Sentezi 27
3.1.2. Poli Schiff Bazlarının Sentezi 32
4. BULGULAR ve TARTIŞMA 39
4.1. Oksidatif Polikondenzasyon Metoduyla Sentezlenen Polimerlere Ait Analizler 39
4.1.1. FT-IR Analizleri 39
4.1.1.1. Oksidatif Polikondenzasyon Metoduyla Sentezlenen P-2HBA, P-4HBA ve P-2NAF Serilerine Ait Polimerlerin FT-IR Analizleri 39
4.1.2. NMR Analizleri 47
4.1.2.1. P-2HBA Seri Polimerlerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri 47
4.1.2.2. P-2NAF Seri Polimerlerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri 56
4.1.2.3. P-4HBA Seri Polimerlerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri 64
4.1.3. Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri 73
4.1.4. Polimerlerin Yüzey Morfolojisi (SEM Görüntüleri) 75
4.1.5. Optiksel Özellikler 78
4.1.5.1. UV-vis Analizleri 78
4.1.5.2. Floresans Analizleri 82
4.1.6. Elektrokimyasal Özellikler 89

4.1.7. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri 95
4.1.8. Isısal Analiz 100
4.1.8.1. Sentezlenen Polimerleri TG-DTA Analizleri 100
- P-2HBA Seri Polimerlerin TG-DTA Analizleri 100
- P-2NAF Seri Polimerlerin TG-DTA Analizleri 103
- P-4HBA Seri Polimerlerin TG-DTA Analizleri 106
4.1.6.2. Sentezlenen Polimerlerin DSC Analizleri 109
5. SONUÇ ve ÖNERİLER 115
6. KAYNAKLAR 117
ÖZGEÇMİŞ 123

ÖZET

PİRİDİN VE PİRİMİDİN GRUPLARI İÇEREN POLİFENOLLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

DOKTORA TEZİ

Hatice KARAER

DİCLE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

2015

Bu çalışmada üç farklı aldehit (2-hidroksibenzaldehit, 4-hidroksibenzaldehit ve 2-hidroksi-1-naftaldehit) monomerlerinden sulu bazik ortamda yükseltgeyici olarak NaOCl ve H_2O_2 oksidantları varlığında oksidatif polimerizasyon yöntemi kullanılarak üç farklı polialdehit (poli-2-hidroksibenzaldehit, poli-4-hidroksibenzaldehit ve poli-2-hidroksi-1-naftaldehit) bileşikleri sentezlendi. Sentezlenen polialdehit bileşiklerinin her birine pridin ve primidin grupları içeren altı farklı amin bileşikleri aşılanarak poli Schiff bazları sentezlendi. Sentezlenen bu polimerlerin yapıları FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, SEC ve SEM analizleri ile yapısal karakterizasyonu, optiksel özellikleri UV-vis ve floresans spektroskopisi yöntemleriyle, elektrokimyasal özellikleri CV analiziyle, katı hal iletkenlik ölçümleri dört nokta prob tekniğiyle, ısısal davranışları ise TG, DTA, DSC ölçümleriyle belirlendi. Sentezlenen polimerlerin elektriksel iletkenlikleri dörtlü prob tekniğiyle ölçüldü ve yarı iletken özellik gösterdikleri tespit edildi.

SEC analizine göre sentezlenen polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (Mn), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (Mw) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri bulundu. Mw, Mn ve PDI değerleri P-2HBA, P-2NAF ve P-4HBA polimerleri için sırasıyla; 46750, 35400 ve 1.32; 43400, 35600 ve 1.22; 24420 16805 ve 1.45 olarak bulundu. CV ile elektrokimyasal bant boşlukları (E'g), UV-Vis ölçümlerine göre ise optik bant boşlukları (Eg) hesaplandı. Polimerlerin Floresans analizleri DMF çözücü ortamında yapıldı ve piridin gruplarının pirimidin gruplarına göre floresans şiddetlerinin daha yüksek olduğu görüldü.

Anahtar Kelimeler: Poli(imin), Poli(azometin), oksidatif polikondenzasyon

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLYPHENOLS CONTAINING PYRIDINE AND PYRIMIDINE GROUPS

PhD THESIS

Hatice KARAER

DEPARTMENT OF CHEMİSTRY
INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES
UNIVERSITY OF DICLE

2015

In this study, three different polyaldehydes (poly-2-hydroxybenzaldehyde, poly-4-hydroxybenzaldehyde and poly-2-hydroxy-1-naphthaldehyde) have been synthesized from three aldehyde monomers(2-hydroxybenzaldehyde, 4-hydroxybenzaldehyde and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde) by using oxidative polymerization method in an aqueous alkaline medium in the presence of NaOCl and H_2O_2 oxidants. Then, six poly Schiff bases were prepared from the polyaldehydes by grafting each of them total six different amines containing pyridine and pyrimidine groups. The polymers were characterized by FT-IR, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR spectroscopy, SEC and SEM analyses, their optical properties were determined by UV-Vis and fluorescence spectroscopy, their electrochemical properties by CV analysis, solid state conductivity measurements by the four-point probe technique, their thermal behavior by TG, DTA, DSC measurements.The electrical conductivity of the polymers was also measured and it was found that they are semiconductive.

Average molecular weight of the polymers in number(Mn), average molecular weight in weight(Mw) and polydispersity index(PDI) values were found according to SEC analysis. Mw, Mn, and PDI values of P-2HBA, P-2NAF and P-4HBA polymers were found to be 46750, 35400 and 1.32; 43400, 35600 and 1.22; 24420 16805 and 1.45, respectively. Electrochemical energy gap(E'g) was found by CV, where as optical band gap(Eg) was determined by UV-Vis measurements. Fluorescence analysis of the polymers was performed in DMF solvent medium and it was observed that fluorescence intensity of the pyridine moieties was significantly higher than that of the pyrimidine groups.

Keywords: Poly (imines), poly (azomethine), oxidative polycondensation

ÇİZELGE LİSTESİ

Çizelge No		Sayfa
Çizelge 4.1.	Tüm seri polimerlerin SEC sonuçları	74
Çizelge 4.2.	Polimerlerin optiksel analiz sonuçları	82
Çizelge 4.3.	Polimerlerin DMF'deki çözeltilerinin uyarım, ışıma ve floresans şiddeti değerleri	88
Çizelge 4.4.	Polimerlerin elektrokimyasal analiz sonuçları	94
Çizelge 4.5.	Polimerlerin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değerleri	99
Çizelge 4.6.	Tüm seri polimerlerinin termal analiz sonuçları	113

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil No		Sayfa
Şekil 1.1.	Oligofenol oluşumu	8
Şekil 1.2.	Bir DTA termogramında ekzotermik ve endotermik pikler	10
Şekil 1.3.	Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımı	13
Şekil 2.1.	İlk poliazometinlerin sentez şeması	15
Şekil 2.2.	4-Aminofenol'ün oksidatif polimerizasyonu	15
Şekil 2.3.	Poli(4-{[(4-hidroksi-il-)imino]metil}benzen-1,2,3-triol)'ün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu	16
Şekil 2.4.	o-dianisidin ile hidroksibenzaldehit türevlerinden elde edilen Schiff bazı monomerlerinin sentez şeması	17
Şekil 2.5.	o-dianisidin ile hidroksibenzaldehit türevlerinden elde edilen Schiff bazı polimerlerinin sentez şeması	17
Şekil 2.6.	Oligo-4-[(piridin-3-ylimino)metil]fenol'ün sentezi	18
Şekil 2.7.	Oligo o-vanilinin sentezi	18
Şekil 2.8.	Oligo-[2-(5-brompiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol]'ün sentezi	18
Şekil 2.9.	Poli-[2-(5-klorpiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol] 'ün sentezi	19
Şekil 2.10.	4-[(4-fenilazo-fenilimino)-metil]-fenol'ün sentezi ve oksidatif polimerizasyon reaksiyonu	19
Şekil 2.11.	Poli-2-{[(6-aminopiridin-2-il)imino]metil}-fenol sentezi	20
Şekil 2.12.	Poli-2,3-dihidroksi-1,4-naftalenin sentezi	21
Şekil 2.13.	Oligo-2-[4 (florofenil)imino metilen] fenolün sentezi	21
Şekil 2.14.	Oligo 2-amino-3-hidroksipiridin (AHP) sentezi	22
Şekil 2.15.	Oligo-2-hidroksi naftaliden-3-amino-1, 2, 4-triazol'ün NaOCl ve hava oksijeniyle sentezi	23
Şekil 2.16.	Oligo-salisiliden-3-amino-1, 2, 4-triazol'ün NaOCl ve H_2O_2 ile sentezi	23
Şekil 2.17.	4-[(2-hidroksibenziliden)amino]benzoikasit'in NaOCl/H_2O_2 ve O_2 ile sentezi	23
Şekil 2.18.	$NaOCl_2$ oksidantı ile polianilin sentezi	24
Şekil 3.1.	2-HBAve 2-NAF'ın NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu	28
Şekil 3.2.	2-NAF'ın oksidatif polimerizasyon reaksiyon mekanizması	29
Şekil 3. 3.	2-HBA'nın oksidatif polimerizasyon reaksiyon mekanizması	30
Şekil 3.4.	4-HBA'nın H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyonu	31
Şekil 3.5.	4-HBA'nın oksidatif polimerizasyon reaksiyon mekanizması	31
Şekil 3.6.	Polimerleşmenin gerçekleştiği reaksiyon düzeneği	32
Şekil 3.7.	P-2HBA serisine ait Poli Schiff bazlarının sentez şeması ve kısaltmaları	33

Şekil 3.8.	P-2NAF serisine ait Poli Schiff bazlarının sentez şeması ve kısaltmaları	35
Şekil 3.9.	P-4HBA serisine ait Poli Schiff bazlarının sentez şeması ve kısaltmaları	37
Şekil 4.1.	2-HBA ve P-2HBA 'nın FT-IR spektrumları	42
Şekil 4.2.	P-2HBA seri polimerlerinin FT-IR spektrumları (A) ve (B)	42
Şekil 4.3.	2-NAF ve P-2NAF'ın FT-IR spektrumları	43
Şekil 4.4.	P-2NAF seri polimerlerinin FT-IR spektrumları (A) ve (B)	44
Şekil 4.5.	4-HBA ve P-4HBA'ın FT-IR spektrumları	45
Şekil 4.6.	P-4HBA seri polimerlerinin FT-IR spektrumları	45
Şekil 4.7.	P-2HBA polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu	49
Şekil 4.8.	P-2HBA3MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu	51
Şekil 4.9.	P-2HBA6MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu	52
Şekil 4.10.	P-2HBA4MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu	53
Şekil 4.11.	P-2HBA46MP polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu	54
Şekil 4.12.	P-2HBATAP polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu	54
Şekil 4.13.	P-2HBA2AP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu	55
Şekil 4.14.	P-2NAF polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu	57
Şekil 4.15.	P-2NAF3MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu	59
Şekil 4.16.	P-2NAF4MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu	60
Şekil 4.17.	P-2NAF6MP polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu	61
Şekil 4.18.	P-2NAF2AP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu	62
Şekil 4.19.	P-2NAF46MP polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu	63
Şekil 4.20.	P-2NAFTAP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu	63
Şekil 4.21.	P-4HBA polimerinin ^{13}C-NMR (A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu	65
Şekil 4.22.	P-4HBA3MP polimerinin ^{13}C-NMR (A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu	68
Şekil 4.23.	P-4HBA6MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu	69
Şekil 4.24.	P-4HBA4MP polimerinin^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR (B) spektrumu	69
Şekil 4.25.	P-4HBA46MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu	70
Şekil 4.26.	P-4HBA2AP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu	71
Şekil 4.27.	P-2HBA (A), P-2HBA3MP (B) ve P-2HBATAP (C) polimerlerinin SEM görüntüleri	76
Şekil 4.28.	P-4HBA (A), P-4HBA3MP (B) ve P-4HBA46MP (C) polimerlerinin SEM görüntüleri	77
Şekil 4.29.	P-2NAF (A), P-2NAF2AP (B) ve P-2NAF4MP (C) polimerlerinin SEM görüntüleri	78
Şekil 4.30.	P-2HBA seri poli Schiff bazlarının UV-vis spektrumları	80
Şekil 4.31.	P-2NAF seri poli Schiff bazlarının UV-vis spektrumları	81
Şekil 4.32.	P-4HBA seri poli Schiff bazlarının UV-vis spektrumları	81

Şekil 4.33. Elektromanyetik spektrum 83

Şekil 4.34. P-2HBA seri polimerlerinin DMF çözeltisindeki, floresans spektrumları (Slit aralığı: 5 nm, polimer kons.:100 mg L^{-1}) 85

Şekil 4.35. P-4HBA seri polimerlerinin DMF çözeltisindeki, floresans spektrumları (Slit aralığı: 5 nm, polimer kons.: 100 mg L^{-1}) 86

Şekil 4.36. P-2NAF seri polimerlerinin DMF çözeltisindeki, floresans spektrumları. (Slit aralığı: 5 nm, polimer kons.: 100 mg L^{-1}) 87

Şekil 4.37. P-2HBA serisine ait piridin grubu içeren polimerlerin döngüsel voltamogramları 91

Şekil 4.38. P-2HBA serisine ait pirimidin grubu içeren polimerlerin döngüsel voltamogramları 91

Şekil 4.39. P-2NAF serisine ait piridin grubu içeren polimerlerin döngüsel voltamogramları 92

Şekil 4.40. P-2NAF serisine ait pirimidin grubu içeren polimerlerin döngüsel voltamogramları 92

Şekil 4.41. P-4HBA serisine ait piridin grubu içeren polimerlerin döngüsel voltamogramları 93

Şekil 4.42. P-4HBA serisine ait pirimidin grubu içeren polimerlerin döngüsel voltamogramları 93

Şekil 4.43. P-4HBA4MP'nin iyot ile koordinasyon bileşiği 97

Şekil 4.44. P-2HBA seri polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değerlerinin değişimi 97

Şekil 4.45. P-2NAF seri polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değerlerinin değişimi 98

Şekil 4.46. P-4HBA seri polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değerlerinin değişimi 98

Şekil 4.47. P-2HBA seri polimerlerinin TG-DTG ve DTA termogramları 103

Şekil 4.48. P-2NAF seri polimerlerinin TG-DTG ve DTA termogramları 106

Şekil 4.49. P-4HBA seri polimerlerinin TG-DTG ve DTA termogramları 108

Şekil 4.50. P-2HBA seri polimerlerinin DSC termogramları 110

Şekil 4.51. P-2NAF seri polimerlerinin DSC termogramları 111

Şekil 4.52. P-4HBA seri polimerlerinin DSC termogramları 112

KISALTMA VE SİMGELER

2-HBA	:2-hidroksi benzaldehit
4-HBA	:4-hidroksi benzaldehit
2-NAF	:2-hidroksi-1-naftaldehit
P-2HBA	:Poli-(2-hidroksi benzaldehit)
P-4HBA	:Poli-(4-hidroksi benzaldehit)
P-2NAF	:Poli- (2-hidroksi-1-naftaldehit)
P-2HBA2AP	:Poli-(2-((pyrimidin-2-ylimino)methyl)phenol)
P-2HBA46MP	:Poli-(2-((4,6-dimethylpyrimidin-2-ylimino)methyl)phenol)
P-2HBATAP	:Poli-(2,2',2''-(pyrimidine-2,4,6-triyltris(azan-1-yl-1- ylidene)) tris(methan-1-yl-1-ylidene)triphenol)
P-2HBA3MP	:Poli -((3-methylpyridin-2-ylimino)methyl)phenol)
P-2HBA6MP	:Poli -((6-methylpyridin-2-ylimino)methyl)phenol)
P-2HBA4MP	:Poli-(2-((4-methylpyridin-2-ylimino)methyl)phenol)
P-2NAF2AP	:Poli-(1-((pyrimidin-2-ylimino)methyl)naphthalen-2-ol)
P-2NAF46MP	:Poli-(1-((4,6-dimethylpyrimidin-2-ylimino)methyl)naphthalen-2-ol)
P-2NAFTAP	:Poli-(1,1',1''-(1''E)-(pyrimidine-2,4,6-triyltris(azan-1-yl-1-ylidene)) tris(methan-1-yl-1-ylidene)trinaphthalen-2-ol)
P-2NAF3MP	:Poli-(1-((3-methylpyridin-2-ylimino)methyl)naphthalen-2-ol)
P-2NAF6MP	:Poli-(1-((6-methylpyridin-2-ylimino)methyl)naphthalen-2-ol)
P-2NAF4MP	:Poli-(1-((4-methylpyridin-2-ylimino)methyl)naphthalen-2-ol)
P-4HBA2AP	:Poli-(4-((pyrimidin-2-ylimino)methyl)phenol)
P-4HBA46MP	:Poli-(4-((4,6-dimethylpyrimidin-2-ylimino)methyl)phenol)
P-4HBATAP	:Poli-(4,4',4''-(1'Z,1''Z)-(pyrimidine-2,4,6-triyltris(azan-1-yl-1ylidene))tris(methan-1-yl-1-ylidene)triphenol)
P-4HBA3MP	:Poli-(4-((3-methylpyridin-2-ylimino)methyl)phenol)
P-4HBA6MP	:Poli-(4-((6-methylpyridin-2-ylimino)methyl)phenol)
P-4HBA4MP	:Poli-(4-((4-methylpyridin-2-ylimino)methyl)phenol)
THF	:Tetrahidrofuran
DMF	:N,N-dimetilformamit
DMSO	:Dimetilsülfoksit
MeOH	:Metanol
MeCN	:Asetonitril

$TBAPF_6$	:Tetrabutilamonyumhekzaflorofosfat
TMS	:Tetra Metil Silan
FT-IR	:Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
ATR	:Attenuated Total Reflectance (Azalan Tam Yansıma)
^{1}H-NMR	:Proton 1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
^{13}C-NMR	:Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
SEM	:Scanning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskopu)
UV-vis	:Ultraviyole Görünür Bölge Spektrofotometresi
CV	:Cyclic Voltammetry (Döngüsel voltametri)
HOMO	:Highest Occupied Molecular Orbital (En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali)
LUMO	:Lowest Unoccupied Molecular Orbital (En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali)
PL	:Fotolüminesans
λ_{Em}	:Işıma pik dalga boyu
λ_{Ex}	:Uyarım pik dalga boyu
λ_{max}	:Maksimum absorpsiyon dalga boyu
I_{Ex}	:Uyarım pik şiddeti
I_{Em}	:Işıma pik şiddeti
Eg	:Optik Bant Boşluğu
E'g	:Elektrokimyasal Bant Boşluğu
E_{ox}	:Yükseltgenme pik potansiyeli
E_{Red}	:İndirgenme pik potansiyeli
T_g	:Camsı geçiş sıcaklığı
T_{max}	:Maksimum kütle kaybı sıcaklığı
T_{on}	:İlk bozunma sıcaklığı
T_{20}	:% 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_{50}	:% 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
ΔC_P	:Özısı değişimi
PDI	:Polidisperslik İndeksi
Mw	:Ağırlıkça Ortalama Mol Kütlesi
Mn	:Sayıca Ortalama Mol Kütlesi
SEC	:Size Exclusion Chromatography (Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi)

HPLC	:High Pressure Liquid Chromatography (Yüksek Basınçlı Sıvı Kromatografisi)
TG	:Termogravimetrik Analiz
DTG	:Diferansiyel Termogravimetri
DTA	:Diferansiyel Termal Analiz
DSC	:Diferansiyel Taramalı Kalorimetri

1.GİRİŞ

Polimerler, çok sayıda aynı veya farklı atomik grupların kimyasal bağlarla az veya çok düzenli bir biçimde bağlanmasıyla oluşan uzun zincirli yüksek molekül ağırlıklı bileşiklerdir. Çok sayıda tekrarlanan 'monomer' veya 'mer' adı verilen birimlerden oluşur (Saçak 2002).

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi çalışanlarında ilgisini çeken materyallerdir (Saçak 2010).

Konjuge yapılı polimerler, elektronik, optoelektronik, elektrokimyasal ve lineer olmayan optik özelliklerinden dolayı son yıllarda yaygın bir şekilde çalışılmıştır. Bu konjuge yapılı polimerler içerisinde imin(C=N) bağının olmasıyla poliazometinler bir başka adıyla poli(Schiff bazları) oluşur (Iwan ve Sek 2008). Poliiminler, poliazometinler ya da Schiff bazı polimerleri olarak bilinirler ve konjuge polimerlerin bir örneğidirler (Adams ve ark.1923). Bu polimerler sadece yüksek performanslı termal kararlı, fiberler, yüksek dayanımlı ve film şekline getirilebilir olmasından değil aynı zamanda yarı iletkenliklerinden dolayı da ilgi çekmiştir (Kamal ve Alı 2000).

Yarı iletken özellikli konjuge polimerlerin kullanım alanlarından biri polimerik tabanlı sensörlerdir (Bai ve Shi 2007).Bu sensörlerin çalışma prensibi tayin edilecek analitle etkileşime giren polimerin iletkenlik, elektrokimyasalveya optiksel özelliklerinde meydana gelen değişimlerin belirlenmesine dayanmaktadır. Yarı iletken polimerler bu sayede iyon seçici sensör, gaz sensörü, biyosensör veya pH sensörü olarak kullanılmaktadır (Kaya ve ark. 2012). Konjuge yapılı poli(azometin)ler floresans özellik gösterdiklerinden polimerik ışık saçan diyotların (PLED) yapımında (Kaya ve ark. 2010) ve LCD ekran teknolojisinin temeli olan elektrokromik materyallerin üretilmesinde ve güneş pillerinde de kullanılabildiği bilinmektedir (Kaya ve ark. 2011). Bunun gibi birçok avantajlı özellikleri sebebiyle poli(azometin)ler araştırmacıların dikkatini çekmekte ve yeni tür çeşitleri sentezlenmektedir.

Bu tez çalışmasında öncelikle üç farklı aromatikaldehitten oksidatif polimerizasyon reaksiyonu ile polialdehitler sentezlendi ve daha sonra polialdehitler piridin ve pirimidin grupları içeren amin bileşikleri ile reaksiyona katılarak yeni tür Schiff bazı polimerleri elde edildi. Sentezlenen polimerlerin yapısal özelliklerinin incelenmesi ve morfolojik, ısısal, optiksel ve elektrokimyasal özelliklerindeki değişimlerin araştırılması hedeflendi.

Polimerlerin Sınıflandırılması

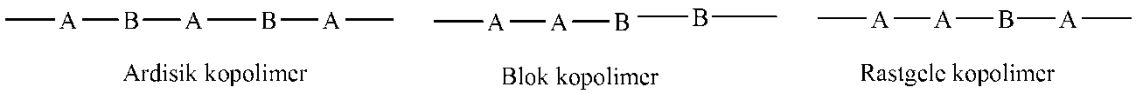
Polimerler çeşitli özelliklerine göre değişik şekillerde sınıflandırılabilirler. Bu sınıflandırma şekillerinin başlıcaları aşağıda verilmiştir.

Monomer Çeşitlerine Göre:

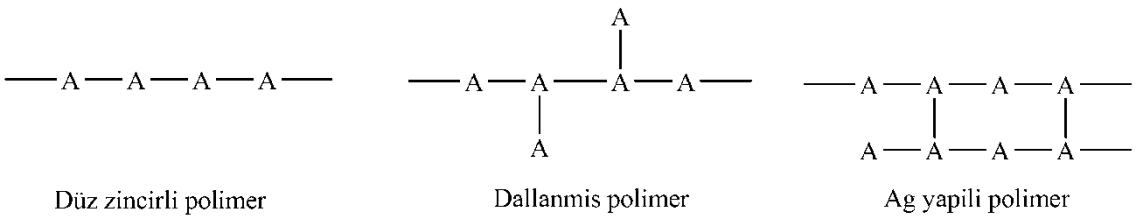
a) Homopolimerler: Tek bir monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler.



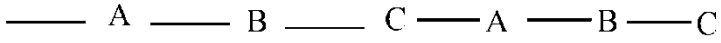
b) Kopolimerler: İki farklı monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler. Bunlar da üç çeşittir:



Zincir Şekillerine Göre:



c) Terpolimerler: Üç farklı monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler (Koça 2009).



Kaynağına Göre:

a) Doğal polimerler

b) Sentetik polimerler

Doğal polimerik maddeler, yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemesinin temel öğesi olup insanın günlük ihtiyaçları ya da yararlandığı maddeler, doğal organik ürünlerden sağlanır. Ağaç, et, ipek, kağıt, yün, pamuk, deri, kauçuk gibi günlük yaşantıda kullandığımız bu maddeler örnek verilebilir. Bu tür maddelerin temeli olan doğal organik polimerler: nişasta, selüloz, reçine, lignin, proteinler v.b. gibi bileşikler canlı evrenin ürünleri olup yapıları karmaşık moleküllerden oluşmuştur.

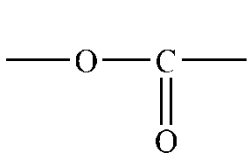
Sentetik (yapay) polimerlere örnek olarak; polistiren, poli(vinil klorür), fiberler, polietilen, plastikler, elastomerler, yapıştırıcılar, reçineler verilebilir.

Yapılarına Göre:

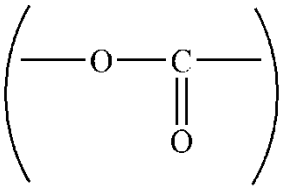
a) Organik polimerler

b) İnorganik polimerler

Organik polimerler, yapılarındaki organik maddelerin aldıkları adlara göre alt gruplara ayrılabilirler. Örneğin, aromatik ve alifatik gibi. Genellikle, aşağıdaki örneklerde olduğu gibi tekrarlanan grubun kimyasal adının önüne “poli” sözcüğü konularak ilgili polimerlerin adı türetilir.

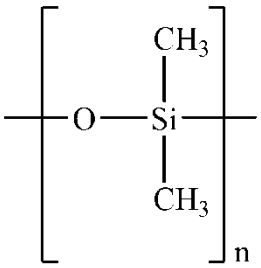


Ester

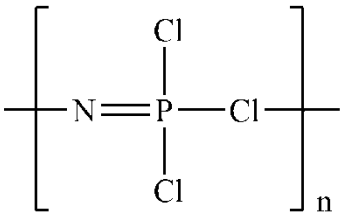


Poliester

Ana zincirinde karbon atomu bulunmayan, fosfor, silisyum, kükürt gibi atomlar bulunan polimerlere anorganik polimerler denir. Anorganik polimerlerde, ana zincirde karbon atomu yerine periyodik tablodaki IVA – VIA grup elementleri yer almaktadır; Ge, Si, B, P ve diğerleri homo ve hetero zincir yapısını oluşturmaktadır(Özbülbül 2006). Polifosfazenler ve polisiloksanlar örnek olarak verilebilir (Çetiner 2005).



Poli(dimetil siloksan)



Poli(diklor fosfazen)

Anorganik polimerlerde ana zincirde bağ enerjisi genellikle organik polimerlerden yüksektir. Bundan ötürü bu polimerler, daha yüksek mekanikveısılözelliklere sahip olabilmektedirler (Özbülbül 2006).

Sentez Yöntemine Göre:

a) Kondenzasyon polimerleri

b) Katılma polimerleri

Kondenzasyon (basamaklı) Polimerizasyon

Kondenzasyon tepkimeleri -NH_2, -COOH, -OH, -CHO türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gerçekleşir. Tepkimeye katılan moleküller arasında küçük bir molekülün ayrılmasıyla birleşirler. Ayrılan küçük molekül genellikle su olmaktadır. Kondenzasyon yöntemiyle polimer sentezi için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek kimyasal maddeler gereklidir. Polikondenzasyon yöntemiyle polimerik maddelerin sentezinde değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılır. Bunlar; amitleşme, esterleşme, üretan oluşması vearomatiksübstitüsyon gibi reaksiyonlardır (Çulhaoğlu 2010).

Katılma (zincir) Polimerizasyonu

Reaksiyon bir çift bağın açılması ve monomerlerin birbirine zincirin halkaları gibi katılmasıyla oluşuyorsa polimer zincir veya katılma polimerleri olarak adlandırılır (Özbülbül 2006). Bu tür polimerizasyonda monomerler, birbirine katılarak makro molekül zincirini oluştururlar. Polimerleri oluşturmak için birleşen birimler, birbirlerinin aynısı olabileceği gibi, iki veya daha çok çeşitli moleküllerde olabilirler. Bu polimerizasyon türünde, genellikle doymamış bağlara sahip stiren, etilen, vinil

klorür v.b. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede yüksek mol kütleli (10^5-10^7 gibi) bileşiklerin oluşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat çok yüksek mol kütleli polimer ve çok sayıda monomer vardır. Zamanın ilerlemesiyle monomer-polimer dönüşümü artar, fakat oluşan polimerin mol kütlesi değişmez (Çulhaoğlu 2010).

Isıya karşı gösterdikleri davranışlara göre:

a) Termoplastik polimerler

b) Termosetting pimerlerol

Termoplastikler; ısı ve basınç altında yumuşayıp, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Aynı zamanda uygun çözücülerde çözünebilir ve böylece "çözücü döküm" gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler(Özbülbül 2006).Termoplastik polimerlerin zincirleri arasında çapraz bağ görülmez, zincirler doğrusal veya dallanmış yapıdadır. Yoğun oranda çapraz bağ içeren, ısı etkisi ile eritilemeyen ve yeniden şekillendirilemeyen polimerlere ise termosetting polimerler adı verilir. Termosetting polimerler yüksek sıcaklıklarda bağların bozunması sonucu, eritilip yeniden şekillendirilemezler (Çetiner 2005).

Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonlarının Temel Özellikleri

Aktif fonksiyonlu grup içerdiklerinden dolayı, aromatik aminler ve fenoller aromatik bileşiklerden daha kolay oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuna girebilirler. Fenoldeki –OH bağı aromatik –CH bağından daha az enerjili ve daha çok polardır. Bu sebepten, -OH grubu, oksitlenme reaksiyonlarında daha kolay homolitik parçalanmaya uğrar.

• Bu reaksiyonlar başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleştirilir (Koça 2009).

•Organik polikondenzasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan oksitlendiriciler; hidrojen peroksit(H_2O_2), organik peroksitler, sodyum hipoklorit (NaOCl) ve hava oksijenidir(O_2). Organik peroksitler varlığında oluşan oligofenoller, düşük verimli ve karmaşık yapıya sahiptirler.

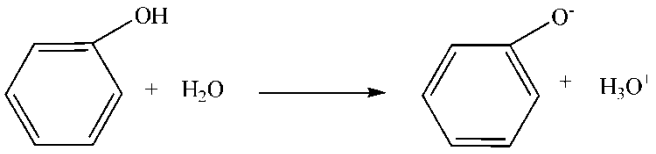
•Sodyum hipoklorit(NaOCl), oligofenollerin sentezinde çok iyi bir oksitlendiricidir. Çünkü NaOCl varlığında yüksek verimle saf oligofenoller oluşur. Bu reaksiyonlar 70- 90 ºC'de gerçekleşir. Fakat sodyum hipokloritin reaksiyonunda yan ürün NaCl oluşur. Hidrojen peroksit varlığında en temiz ve saf yapılı oligomerler oluşurken, reaksiyonda atık madde meydana gelmez. Bu reaksiyonun avantajlarından biri de % 5 Fe(II) tuzu varlığında reaksiyonun 35-40 ºC'de yürüyebilmesidir. Kullanılan oksitlendiricilerden en önemlisi hava oksijenidir. Hava oksijeninin tehlikesiz ve ucuz olması en önemli avantajıdır.

• Bu reaksiyonlar tersinmezdir ve oluşan polimer zinciri, diğer polimerler ve küçük moleküllü bileşiklerle etkileşmezler.

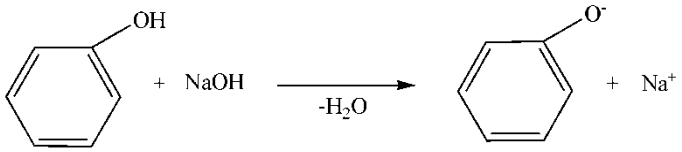
• Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında, elektron veren sübstitüentler, reaksiyonun verimini ve monomerlerin aktifliğini arttırır (Bahçeci 2012).

Oksidatif Polimerizasyon Yöntemiyle Sentezlenen Oligofenoller

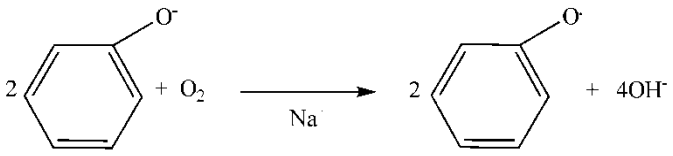
Oligofenoller, poliarilenlerin oksit türevleri olup, makromolekülleri konjüge bağ sistemine sahip moleküllerdir. Poliarilenlerde olduğu gibi π- bağ elektronlarının kayması sonucu rezonansenerjisinin azalmasıyla başlar. Bu sebepten oligofenoller poliarilenler gibi; paramagnetik, yarıiletkenlik, yüksek enerji etkilerine kararlılık gibi özel niteliklere sahiptirler. Fenoller polar çözücülerde, örneğin suda çözünürken, çözücü moleküllerin etkisiyle iyonlaşırlar.



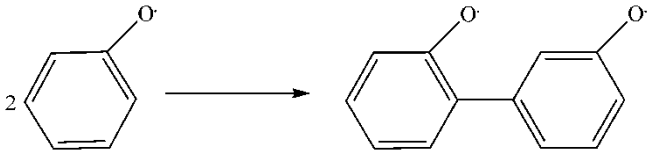
Fenollerin iyonlaşması, bazik ortamda daha kuvvetli oluşur ve fenolat iyonu oluşur.



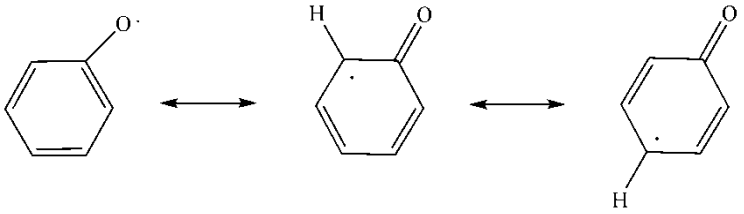
Fenolat iyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşür.



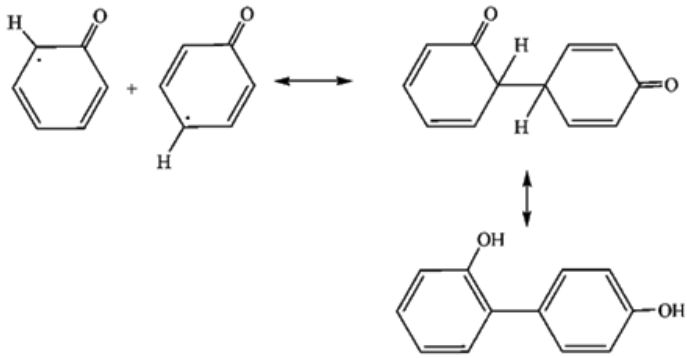
Fenoksi radikaller, birbirleri ile katılarak difenoksi radikalleri oluştururlar.



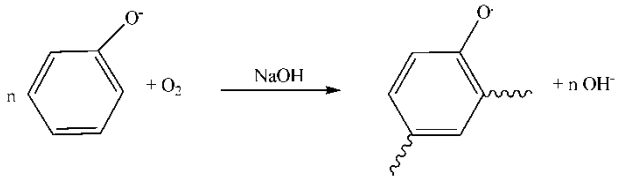
Fenoksi radikaller, Smith ve Oterson' un hesaplamalarına göre üç mezomer şeklinde olur.



Bu mezomerlerden iki ve üç daha kararlı olduğundan onlar birbiriyle katılarak dimer (difenol) bileşiğini oluşturular.



Difenoller oksitlenerek, fenolikfenoksi radikallere dönüşürler. Bu dimerik radikal, sonraki basamaklarda birbirleriyle ve fenoksi radikalleriyle katılarak trimer ve tetramere çevrilirler. Son olarak oksidatif polikondenzasyon prosesinin sonucu olarak oligofenoller oluşur (Şekil 1.1) (Özbülbül 2006).



Şekil 1.1. Oligofenol oluşumu

Fenoller, oksidatif polikondenzasyon tepkimelerinde aşağıdaki sıraya göre aktiflik gösterirler:

Fenol <p-kresol <oksikinolin <alfa-naftol<beta-naftol <katekol <rezorsinol <hidrokinon

Fenolün yapısındaki halkaların ve hidroksil gruplarının sayısı arttıkça aktifliği artar. Örneğin monofenollerin oksitlenmesi için ısıtmak (80-90 ºC) gereklidir. Difenoller oda sıcaklığında ve büyük bir hızla ısının ayrılmasıyla oksitlenme reaksiyonu verirler. Fenoller yüksek aktiflikten dolayı, aromatik bileşiklerden farklı olarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunu katalizörsüz verirler.

Fenollerin oksidatif polikondenzasyonunda çözücü olarak; apolar çözücüler ve dioksan, THF ve su kullanılır. En çok kullanılan çözücü sudur.

Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Katı haldeki polimerik yapılarda moleküller arası düzenin iki türüne yaygın olarak rastlanmaktadır. Bunlar yarı kristalin ve amorf yapılardır (Demir 2006). Amorf polimerler düşük sıcaklıklardacam gibi sert ve kırılgandırlar. Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığında(T_g) yumuşayarak kauçuk özelliği gösterir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması devam ettirilirse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak yavaş yavaş zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır (Özbülbül 2006). Polimerler kristal kısımları için erime noktasının (Te) yanında amorf kısımlar nedeniyle yumuşama sıcaklıklarına da (T_g) sahiptirler. Polimerlerin kristal erime sıcaklıkları Te ve yumuşama sıcaklıkları T_g bu maddelerin kullanılabilirliklerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de Te' nin altında olmalıdır. Bunun yanı sıra bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima T_g'nin üzerinde ve Te'nin altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı

Te'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı (T_g)'de ise katı halden elastik hale geçiş olur (Saçak 2002). Camsı geçiş sıcaklığındaki geçiş, bir faz geçişi değildir.

Yarı-kristal polimerler de amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılgandırlar. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına (Te) kadar termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler. Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler ve belli bir sıcaklıkta erirler (Özbülbül 2006). Polimerlerde geçiş sıcaklığı değerine etki eden parametrelerin başında mol kütlesi gelir. Camsı geçiş sıcaklığı mol kütlesi ile önce artar, daha sonra mol kütlesi 12.000'den büyük değerlerde sabit hale gelir. Camsı geçiş sıcaklığı polimerin yapısına da bağlıdır. Moleküler esnekliği düşüren tüm yapısal özellikler, polimerin T_g değerinin artmasına neden olur. Polarite ve diğer ikincil kuvvetlerin artmasıyla da T_g değeri artar. Tümü ile amorf polimerler sadece T_g, tümüyle kristaller ise sadece Te geçişi gösterirler. Polimerlerin çoğu Te sıcaklığında bir miktar kristallendiği için, genellikle her iki geçiş sıcaklığı da gözlenmektedir. Yapı birimleri basit ve düzgün polimerlerde, Te değeri düşük ise T_g değerinin de genellikle düşük olduğu; Te yükseldikçe T_g'ninde yükseldiği görülür.

Termal Analiz Yöntemleri

Sıcaklığın değiştirilmesiyle maddelerin özelliklerindeki değişimlerin belirlenmesi işlemine genel olarak termal analiz denir. Sıcaklığa bağlı olarak maddede fiziksel ve kimyasal dönüşümler olabilir. Bu dönüşümler ya ısı alan(endotermik) ya da ısı veren (ekzotermik) özellik taşımaktadır (Demir 2006).

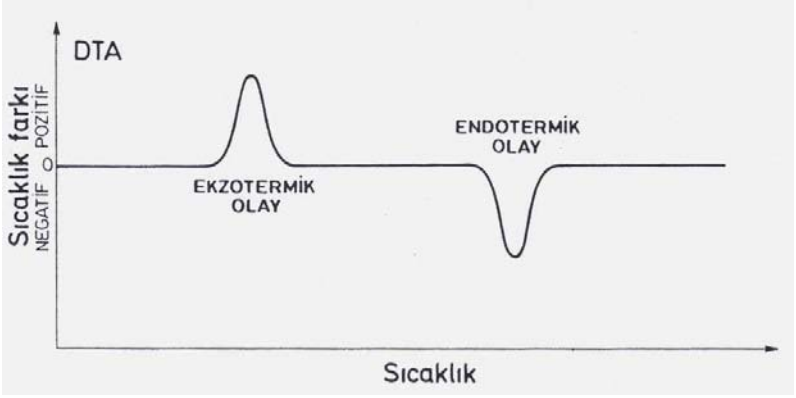
Termogravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA), Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) ve bunlardan bazılarının bir arada kullanıldığı eş zamanlı termal analiz sistemleridir (Aydın 2008).

Termogravimetrik Analiz (TGA)

Termogravimetrik analizlerde, örneğin sıcaklığın etkisiyle uğradığı ağırlık kayıplarını ölçen hassas bir terazi kullanılır (Uysal 2009). Bir TGA eğrisinde ölçülen değişkenler; zaman, kütle kaybı ve sıcaklıktır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin kütle kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir(Aydın 2008). İzobarik yoldan belirlenen kütle değişiminin sıcaklığa bağlılığını veren TG eğrisinin sıcaklığa göre türevi alınarak yapılan incelemeye diferansiyel termogravimetri adı verilir ve kısaca DTG şeklinde simgelenir (Çulhaoğlu 2010).

Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Isıtılan ya da soğutulan bir maddenin sıcaklığı ile aynı koşullardaki bir inert maddenin sıcaklığı arasındaki farkın inert maddenin mutlak sıcaklığı ile değişiminin izlenmesine diferansiyel termal analiz adı verilir ve kısaca DTA olarak simgelendirilir (Demir 2006). Bu yöntemde, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür (Koça 2009). Genellikle numune ve referans maddesi, numunenin sıcaklığı zamanla doğrusal olarak artacak şekilde ısıtılır (Yıldız ve ark.1997), (Skoog ve Leary 1991). Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay oluşursa numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir (Aydın 2008), (Uysal 2009).



Şekil 1.2. Bir DTA termogramında ekzotermik ve endotermik pikler

Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Bu metot DTA ile ölçüm tekniği ve elde edilen bulgular açısından benzeşmektedir. Aradaki en önemli teknik fark şudur: DTA tekniğinde referans maddeyle örnek madde aynı zamanda eşit hızda ısıtılırken iki madde arasındaki sıcaklık farkı sıcaklığın bir fonksiyonu olarak kaydedilir. DSC metodunda ise örnek maddeyle referans madde sıcaklıkları aynı olacak şekilde ısıtılır. Bu esnada meydana gelen egzotermik ve endotermik olaylar nedeniyle sıcaklıklar birbirinden farklılaşacağı için sıcaklığın azaldığı tarafa daha fazla ısı gönderilerek sıcaklığın eşit olması temin edilir. DSC yönteminde incelikle ölçülebilen bir nicelik olan elektrik akımı izlendiğinden daha güvenilir sonuçlar elde edilmektedir (Skoog ve ark. 1998).

Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

Bir polimerin mol kütlesi, onun eldesinde ve endüstride uygulanmasında önemlidir. Polimerik maddelerin ilginç ve yararlı mekanik özellikleri, bu tür maddelerin yüksek mol kütleli olmalarındandır. Mol kütlesi 5.000-10.000'in altında ise mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Bu büyüklüklerin üzerinde, polimerin mekanik dayanıklılığı mol kütlesiyle artar. Küçük moleküllü maddeler ve monomerlerin molekül ağırlıkları, tam olarak bilinir (Aydın 2008).

En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli mol kütlesine sahip moleküllerin bir karışımı şeklindedir. Bu nedenle, polimerlerde genellikle ortalama mol kütlesi söz konusudur. Bir polimeri tam anlamıyla karakterize edebilmek için önce, ortalama mol kütlesi ile mol kütlesi dağılımını belirtmek gerekir. Bir polimer örneğinin ortalama mol kütlesini belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir (Çulhaoğlu 2010).

Sayıca-ortalama mol kütlesi (Mn)

Sayıca-ortalama mol kütlesi her uzunluktaki polimer zincirlerin sayılarının mol kütleleri ile çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve yapıdaki tüm farklı moleküllerin sayılarının toplamına bölünmesi ile elde edilir.

Nx: Ağırlığı Mx olan moleküllerin sayısı,

Mx: Herbir molekülün molekül ağırlığı olmak üzere sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$Mn=(\sum Nx.Mx / \sum Nx) = (Toplam\ kütle/Toplam\ sayı)$

Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı (Mw)

Işık saçılması yöntemi ile bulunan molekül ağırlığıdır. Sayıca ortalama molekül ağırlığına benzer şekilde ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı da,

$Mw=\sum Nx.Mx^2 / \sum Nx.Mx)$ şeklinde ifade edilir.

Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı (Mv)

Viskozite ölçümü ile bulunan molekül ağırlığıdır. α sıcaklık, polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen bir sabit olmak üzere viskozite ortalama molekül ağırlığı, Kohn-Marck-Howing-Sakurada eşitliğinden hesaplanır.

$In\eta= M^{\alpha}_{v.} K$

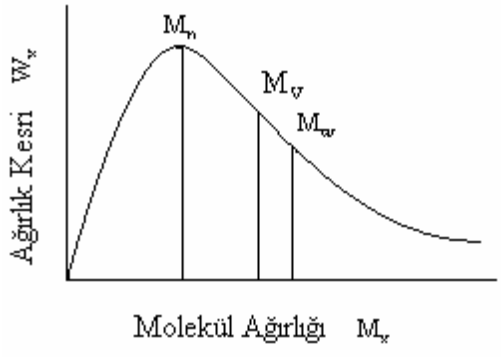
Burada ‘’$In\eta$‘’limit viskoziteyi gösterirken, “α” ve “K” polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen sabitlerdir (Demir 2006).

Z-Ortalama Molekül Ağırlığı (Mz)

Çok yaygın olarak kullanılmayan bu ortalama değer aşağıdaki matematiksel bağıntıyla tanımlanabilir.

$Mz= (\Sigma Nx.Mx^3) /(\Sigma Nx.Mx^2)$

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, molekül dağılımını ifade etmek için heterojenlik indeksi (HI) veya polidisperslik indeksi (PDI) olarak tanımlanan Mw/Mn oranı kullanılır. HI değeri monodispers bir polimer için 1 olup, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerde 2-5, geniş dağılımlarda ise 5-100 arasında değişir (Saçak 2002). Heterojen (polidispers) bir polimer için Mw > Mv > Mn olur. Molekül ağırlığı dağılımı genişlerse, çeşitli molekül ağırlıkları ortalamaları arasındaki farklar büyür (Özbülbül 2006).



Şekil 1.3. Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımı

Jel geçirgenlik kromatoğrafisi

Jel geçirgenlik kromatoğrafisi (GPC), polimerleri molekül büyüklüklerine göre kısımlara ayırmak (fraksiyonlama) için kullanılan bir yöntemdir. İlk kez biyokimya alanında kullanılmış ve biyolojik makromoleküller küçük moleküllerden bu yöntemle ayrılmıştır. Jel geçirgenlik kromatoğrafisinin sentetik polimerlere uygulanması 1970'li yıllarda başlamıştır. Jel geçirgenlik kromatoğrafisi, bir ayırma kolonundan oluşur ve uygulamada polimer çözeltileri bu kolondan geçirilir. Ayırma kolonu, belli büyüklüğün altındaki moleküllerin iç kısımlara girmesine izin veren küçük gözeneklere sahip (örneğin 1000 A° çapında gözenekli) küresel taneciklerle doldurulmuştur. Polimer çözeltisi kolona verildiğinde, küre gözeneklerine girebilecek küçüklükteki polimer molekülleri (1000 A°dan küçük boyutlu), gözeneklerin içerisinden ilerleyeceğinden dahauzun yol alarak kolonun altına ulaşır. Küre gözeneklerine giremeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri (1000 A°dan büyük boyutlular) ise küreler etrafından geçerler ve daha kısa bir yol izleyerek kolon dibine ulaşırlar. Bu sebeple, kolon altından önce yüksek polimer molekülleri ayrılır. Ölçümler, kolondan ayrılan çözeltinin bir dedektörle izlenmesi şeklinde yapılır. Bu amaçla genelde iki tip dedektör kullanılır. Diferansiyel refraktometre yaygın kullanılan bir dedektör sistemidir ve çözücü ile çözeltinin kırılma indisi farkını ölçer. Kırma indisi farklarının zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle doğrudan polimerin mol kütle dağılım eğrisi elde edilir. Dedektör olarak UV-spektrofotometresi de kullanılmaktadır. Bu durumda spektrofotometre uygun bir dalga boyuna ayarlanır (örneğin, fenil grubu içeren polimerlerde aromatik absorpsiyon bölgesine). Ölçümlerden elde edilen absorbans değerleri zamana karşı grafiğe alınarak

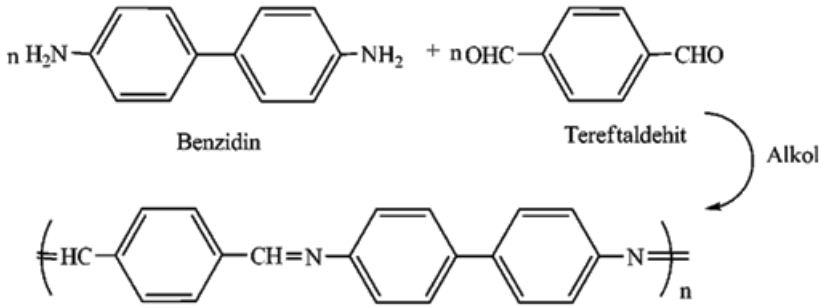
mol kütle dağılım eğrisi çizilir. Jel geçirgenlik kromatoğrafisinde kullanılan ayırma kolonları, önceden belli bir polimer-çözücü sitemine karşı kalibre edilir. Kalibrasyonun yapılabilmesi için bir polimerin mol kütlesi açısından tek dağılımlı örneklerinin (fraksiyonlarının) hazırlanması (veya sağlanması) ve her bir fraksiyon çözeltisinin kolondan akıtılarak alıkonma hacimlerinin (Va) (veya alıkonma zamanının, ta) belirlenmesi gerekir. Alıkonma hacimleri mol kütlesine karşı grafiğe alınarak, aşağıdaki gibi bir kalibrasyon eğrisi çizilir. Alıkonma hacmi, polimer çözeltisi kolondaki çözücü akışı içerisine enjekte edildikten sonra kolondan ayrılan toplam çözücü hacmidir. Alıkonma zamanı ise polimer çözeltisi kolona verildikten sonra kolon çıkışına ulaşana kadar geçen süredir. Polimerlerin alıkonma hacimlerini (veya alıkonma zamanı) doğrudan mol kütlesine bağlayan kuramsal bir bağıntı henüz geliştirilememiştir (Demir 2006).

Graft Kopolimerizasyon Metoduyla Schiff Bazı Oligofenol Türlerinin Sentezi

Schiff bazı sübstitüentli oligofenollerin sentezinde graft kopolimerizasyon (aşı kopolimerizasyonu) tekniği de kullanılmıştır. Bu metotta öncelikle aromatik hidroksi aldehitlerden (salisilaldehit, 3,4-dihidroksibenzaldehit,4-hidroksibenzaldehit, 3-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksi-1-naftaldehit v.b.) sulu bazik veya asidik ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla oligo(hidroksialdehit) türevleri sentezlenmekte, ikinci basamakta sentezlenen bu oligoaldehitler organik çözücü içerisinde amin grubu içeren bileşiklerle aşılanmaktadırlar. Aşılama esnasında oligo(hidroksialdehit)'in açık aldehit grupları ile amin bileşiği kondenzasyona girmekte ve imin bağı içeren oligofenol türü sentezlenmektedir.

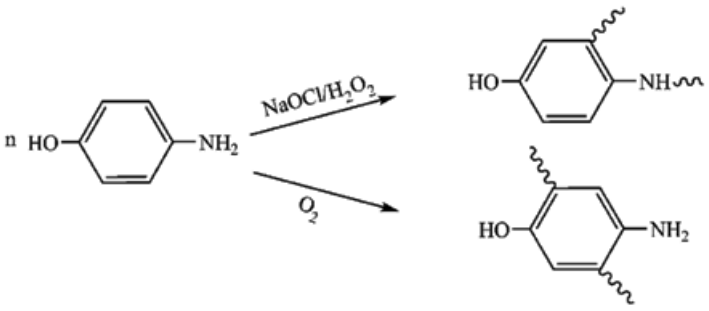
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Schiff bazı polimerleri veya poli(azometin)ler olarak da bilinen poli(imin)ler özellikle son yıllarda kullanışlı özellikleri ve geniş kullanım alanlarıyla dikkat çekmektedir. İlk poliazometinler tereftaldehit ile benzidin ve dianisidinin reaksiyonundan (Şekil 2.1) elde edilmiştir (Adams ve ark. 1923).



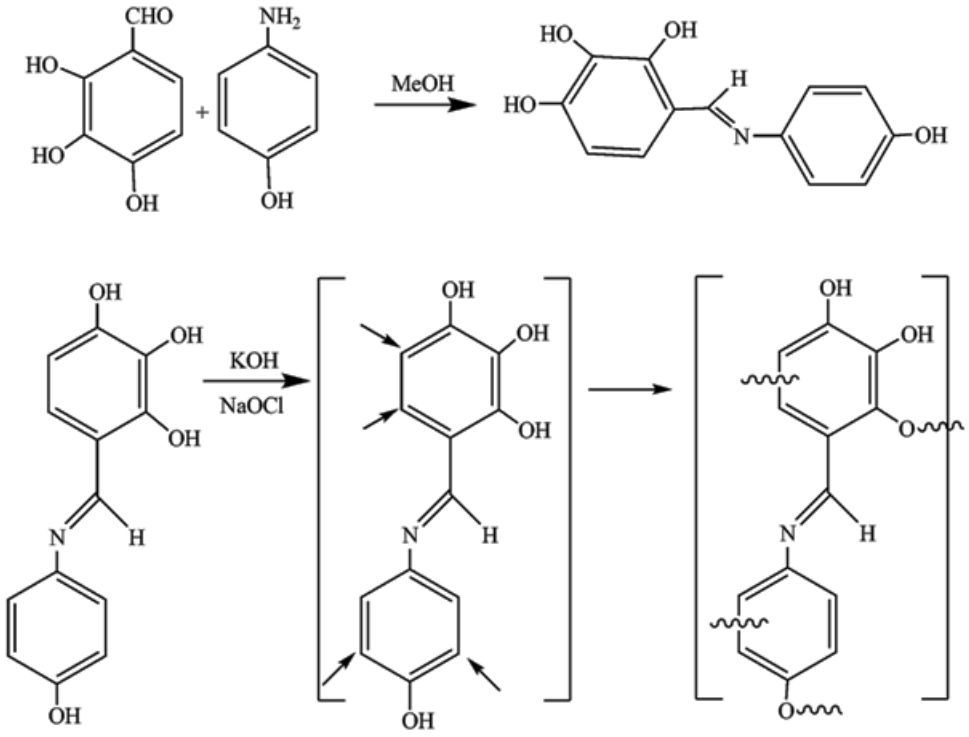
Şekil 2.1. İlk poli(azometin)lerin sentez şeması

Ragimov ve arkadaşları yaptıkları bir çalışmada(1997), 2,3 ve 4-aminofenollerin sulu bazik ortamda H_2O_2, NaOCl ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir (Şekil 2.2). Oksitlendiricilerin değiştirilmesi ile farklı yapıya sahip oligo(aminofenol)ler sentezlenmiştir. NaOCl ve H_2O_2 varlığında aminofenollerin oligomer yapılarında birbiri ile benzen halkası ve –NH bağları üzerinden C-C ve C-N-C bağlanma şekliyle polimerleştiği saptanmıştır. Hava oksijeni varlığında ise yalnızca benzen halkaları üzerinden polimerleştiği yapılan spektroskopik ölçümlerle belirlenmiştir (Ragimov ve ark. 1997).



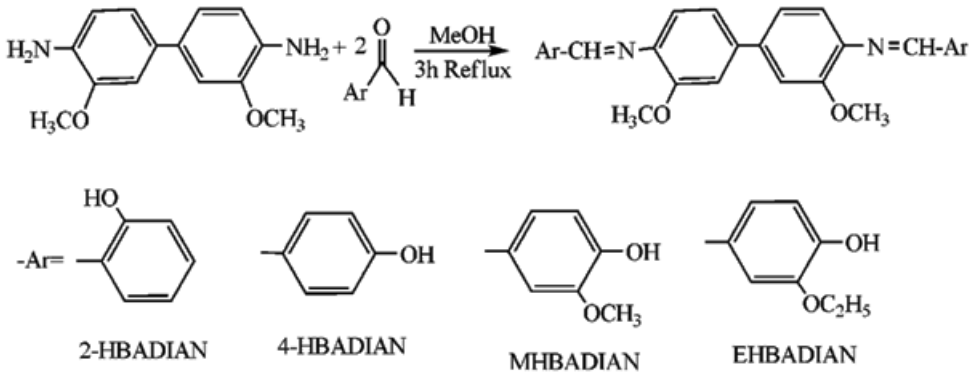
Şekil 2.2. 4-Aminofenol'ün oksidatif polimerizasyonu

Doğan ve arkadaşları yaptıkları çalışmada Schiff bazı pendant grup içeren poli(4-{[(4-hidroksi-il-)imino]metil}benzen-1,2,3-triol)'u [PHPIMB] sentezlemişler (Şekil 2.3). Elde edilen monomer ve polimerlerin UV–vis, FT-IR, ^{1}H -NMR, ^{13}C-NMR, TG/DTG-DTA, GPC, CV ve katı hal iletkenlik ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. PHPIMB'in termal bozunma basamakları Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Tang, Kissinger-Akahira Sunose (KAS), Friedman ve Kissinger metodları ile üç farklı kinetik hesaplama yöntemi ile hesaplanarak, elde edilen sonuçlar birbirleri ile karşılaştırılmıştır (Doğan ve ark. 2011).

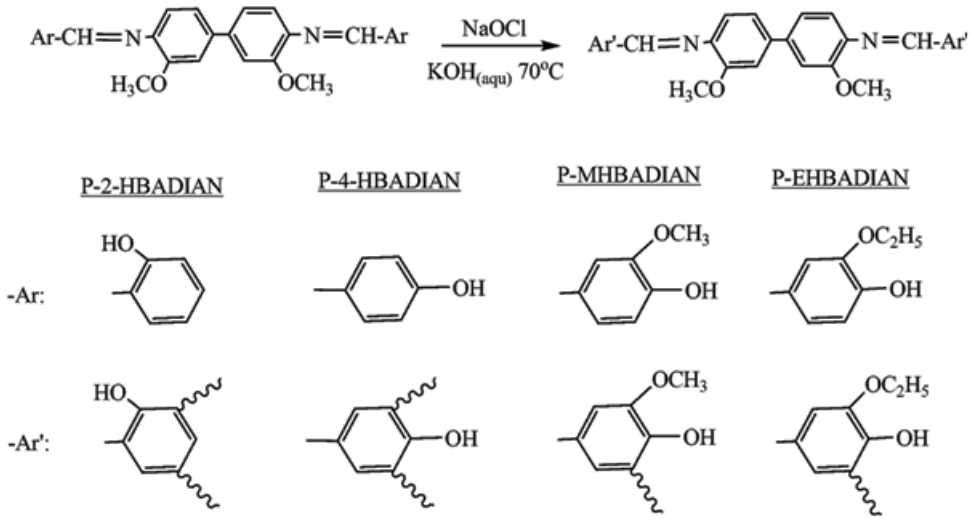


Şekil 2.3. Poli(4-{[(4-hidroksi-il-)imino]metil}benzen-1,2,3-triol)'ün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu

Kaya ve ark.(2009), tarafından yapılan bir çalışmada o-dianisidinin salisilaldehit, 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit, 3-metoksi-4-hidroksibenzaldehitve 4-hidroksibenzaldehit ile yeni tür Schiff bazları sentezlenmiştir (Şekil 2.4). Sentezlenen Schiff bazları sulu bazik ortamda oligofenol türlerine çevrilmiştir (Şekil 2.5).

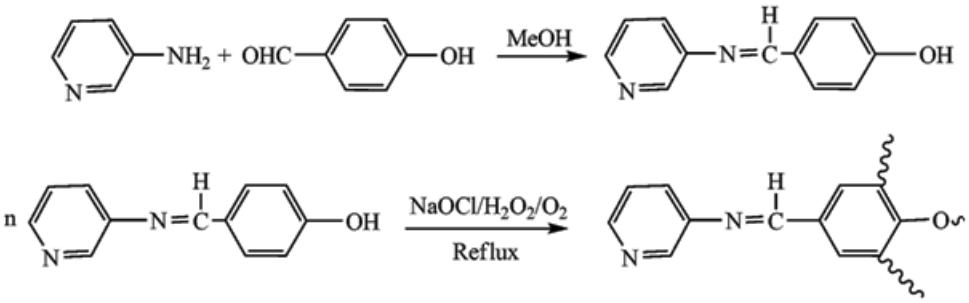


Şeki l 2.4. o-dianisidin ile hidroksi benzaldehit türevlerinden elde edilen Schiff bazı monomerlerinin sentez şeması



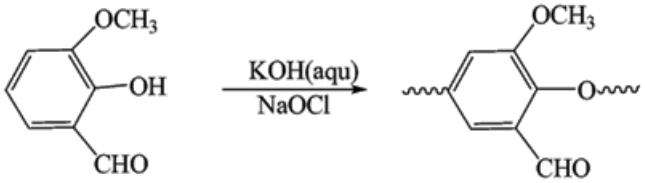
Şekil 2.5. o-dianisidin ile hidroksi benzaldehit türevlerinden elde edilen Schiff bazı polimerlerinin sentez şeması

Kaya ve ark. (2007), tarafından yapılan bir çalışmada, 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, SEC ve elemental ve termal analiz teknikleriyle karakterize edilmiş olup optimum reaksiyon koşulları incelenmiştir (Şekil 2.6).

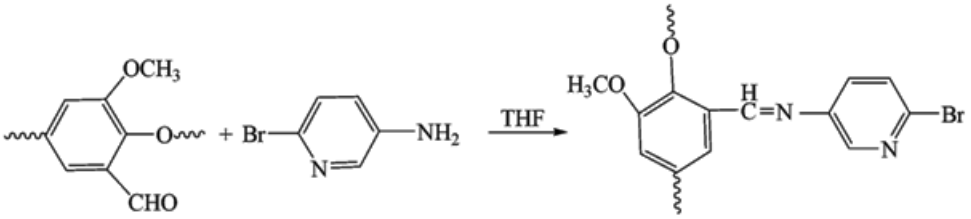


Şekil 2.6. Oligo-4-[(piridin-3-ylimino)metil]fenol'ün sentezi

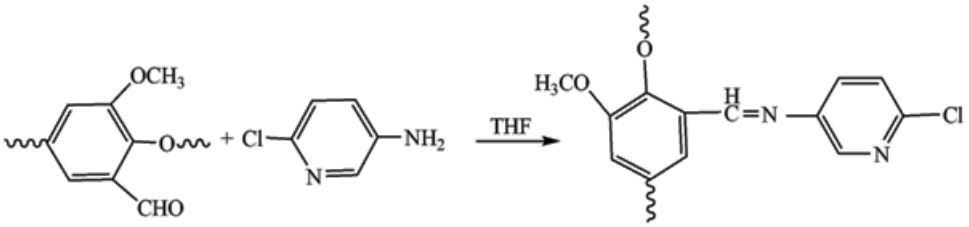
Daban (2010), *o*-vanilinin sulu bazik ortamda yükseltgen olarak NaOCl kullanılarak oksidatif polimerizasyon reaksiyonu ile oligo-*orto*-vanilin sentezlemiştir (Şekil2.7). Oligo-*orto*-vanilin ile 2-amino-5-klorpiridin ve 2-amino-5-brompiridinin aşılama tepkimesi sonucu oligo-[2-(5-brompiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol] vepoli-[2-(5-klorpiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol]'ü sentezlemişler (Şekil 2.8 ve Şekil 2.9). Sentezlenen bileşiklerin yapı ve özellikleri karakterize edilmiş ve termal özellikleri TGA-DTA-DSC analizleri ile belirlenmiştir.



Şekil 2.7. Oligo o-vanilinin sentezi

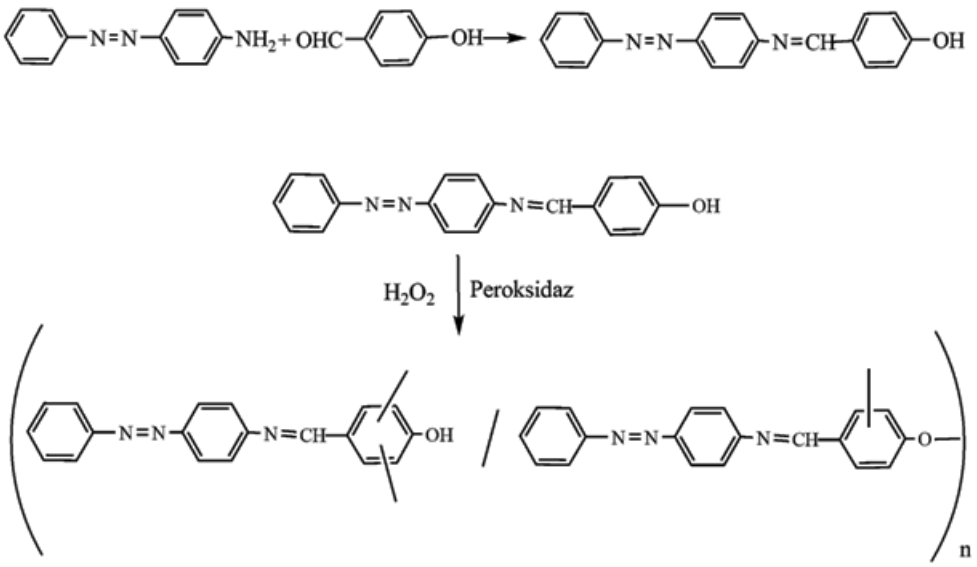


Şekil 2.8. Oligo-[2-(5-brompiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol]'ün sentezi



Şekil 2.9. Poli-[2-(5-klorpiridin-2-il-imino)metil-6-metoksifenol] 'ün sentezi

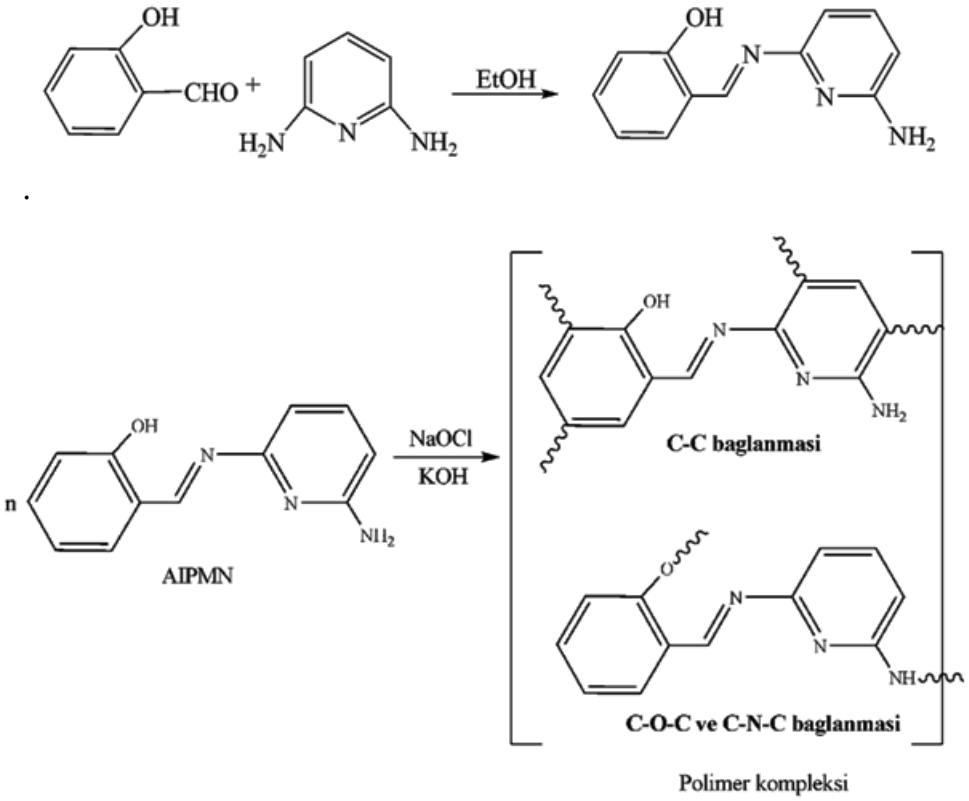
Turaç ve ark.(2010), tarafından yapılan bir çalışmada 4-[(4-fenilazo-fenilimino)-metil]-fenol (4-PPMP) monomeri, kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlenmiş olup (Şekil 2.10), bileşiği UV-vis, FT-IR, ^{1}H-NMR ile karakterize etmişlerdir. Oksitleyici ve katalizör olarak H_2O_2 varlığında horseradish peroksidaz (HRP) eşliğinde, bu Schiff bazının enzimatik oksidatif polimerizasyonu, fosfat tamponu kullanarak ve farklı çözücülerde (aseton, N,N-DMF, etanol, metanol ve 1,4-dioksan) oda sıcaklığında gerçekleştirmişlerdir. Oluşan polimeri UV-vis, FTIR, ^{1}HNMR, elemental analiz ve SEC ile karakterize etmişlerdir (Turaç ve ark., 2010).



Şekil 2.10. 4-[(4-fenilazo-fenilimino)-metil]-fenol'ün sentezi ve oksidatif polimerizasyon reaksiyonu

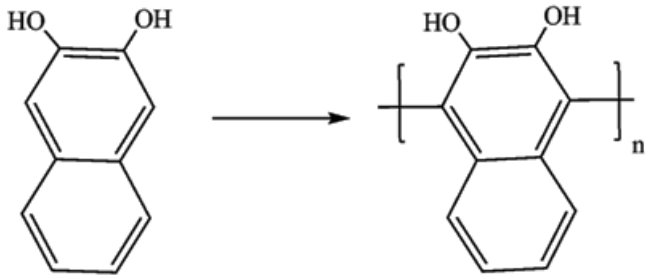
Doğan ve ark.(2011), tarafından, azometin içeren fenol polimerleri, poli-2-{[(6-aminopiridin-2-il)imino]metil}-fenol (PAPIMP), oksidatif polimerizasyon ve kondenzasyon reaksiyonu vasıtasıyla sentezlenmiş olup (Şekil 2.11), UV-vis, FT-IR,

NMR ve TG, SEC analizleri ile karakterize edilmiştir. PAPIMP'nin kütlece molekül ağırlığı (Mw), sayıca molekül ağırlığı (Mn) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla 78900, 33550 g mol^{-1} ve 2,35 olarak belirlenmiştir.



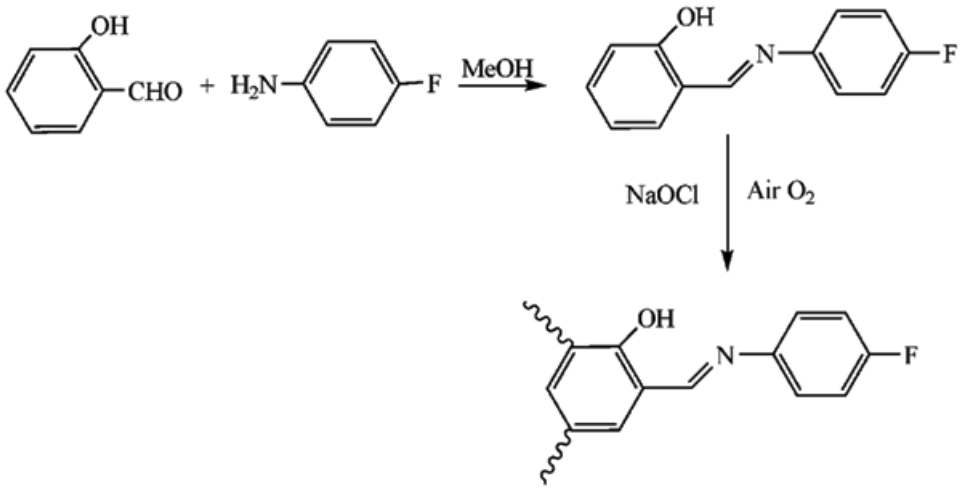
Şekil 2.11. Poli-2-{[(6-aminopiridin-2-il)imino]metil}-fenol sentezi

Habaue ve ark.(2005), yaptıkları bir çalışmada çift çekirdekli bakır katalizörleri eşliğinde oksijen atmosferinde ve oda sıcaklığında poli-2,3-dihidroksi naftaleni sentezlemişlerdir (Şekil 2.12). Bu çalışmada çözücü bileşiminin, kullanılan ligandın ve katalizörün yapısının ve miktarının, monomer dönüşümü ve mol kütlesi dağılımı üzerine olan etkisi incelenmiş olup ve sentez koşullarına bağlı olarak poli-2,3-dihidroksi-1,4-naftalenin mol kütlesinin (Mn) 1900 ile 5200 g/mol arasında değiştiği belirlenmiştir.



Şekil 2.12. Poli-2,3-dihidroksi-1,4-naftalenin sentezi

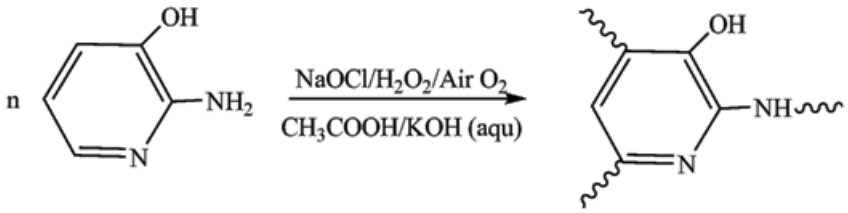
Gül ve ark.(2004), tarafından 2-[4 (florofenil)imino metilen] fenolün (FPIMP), NaOCl ve O_2 ile bazik ortamda 60-90 ^oC arasında gerçekleşen oksidatif polimerizasyon reaksiyonunun koşulları incelenmiş ve oligo-2-[4(florofenil)imino metilen] fenol sentezlenmiştir. Ürün ^{1}H-NMR, FT-IR, UV-Vis, SEC ve elemental analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir (Şekil 2.13).



Şekil 2.13. Oligo-2-[4 (florofenil)imino metilen] fenolün sentezi

Koça ve ark.(2004), tarafından yapılan bir çalışmada, 2-[benzildinimino]piridin-3-ol (BIP) ve 2-amino-3-hidroksipiridin(AHP)'nin O_2, NaOCl ve H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir. BIP; 2-amino-3-hidroksipiridin ile benzaldehitin kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. O-AHP ve O-BIP 40-90 ^oC arasında bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. BIP'in % 95 i OBIP ye; AHP'nin % 86 'sı OAHP ye dönüştüğü belirlenmiştir. OAHP

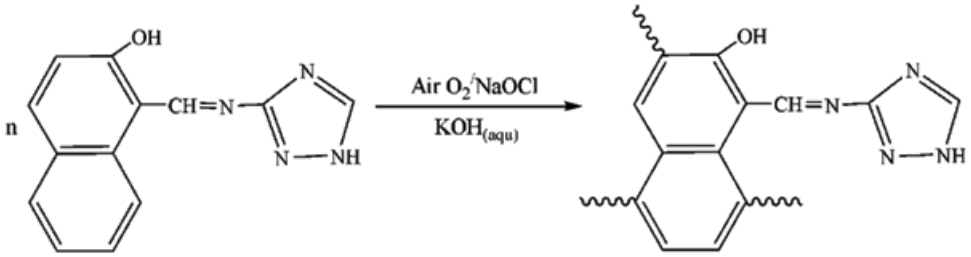
ve OBIP, FT-IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR ve elemental analizleri ile karakterize edilmiş olup Tg ve DTA analiz verilerine göre O-AHP ve O-BIP ün termooksidatif bozunmaya karşı dirençli olmadıkları yorumu yapılmıştır (Şekil 2.14).



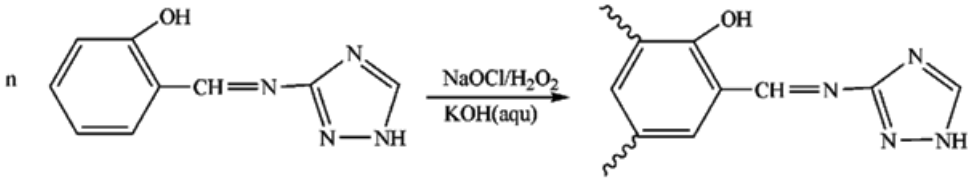
Şekil 2.14. Oligo 2-amino-3-hidroksipiridin (AHP) sentezi

Kaya ve Koyuncu (2003), yaptıkları bir çalışmada 4-aminopiridinin (4-AP) 25-60°C sıcaklıkları arasında asidik, bazik ve nötral ortamda oksidatif polikondensasyonundan oligo-4-aminopiridini (o-4AP) sentezlemişlerdir. 4-AP'nin yaklaşık olarak % 85'inin o-4AP'a çevrildiği tespit edilmiştir. o-4AP'nin Mw, Mn, ve PDIdeğerleri sırasıyla 850, 270, ve 3,15 olarak bulunmuştur (NaOCl). Schiff bazlarının ayrı ayrı değerleri ise sırasıyla 1721, 2256 ve 1,31 (O_2); 2173, 2372 ve 1,09 (NaOCl); 2749, 6432 ve 2,33 (H_2O_2) olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda oligo-2-[(piridin-4-il-imino)metil]fenol (OPMP)'nin verimi % 86 (H_2O_2), % 89 (NaOCl) ve % 95 (O_2) bulunmuştur. TG analizleri, 4-OAP'nin termooksidatif bozunmaya karşı kararlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca salisilaldehitle 4-AP'nin kondensasyonu ile yeni oligomerik Schiff bazı sentezlenmiştir. Polikondensasyon reaksiyonu süresince, azometin gruplarının bir kısmının (~ % 11) karboksilik gruba (-COOH) okside olduğu tespit edilmiştir.

Kaya ve ark.(2005), yaptıkları bir çalışmada sulu alkali ortamda O_2, H_2O_2 ve NaOCl oksidantlarını kullanarak 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 2.15 ve Şekil 2.16). Sentezlenen polimerlerin yapısını ^{1}H-NMR, UV-Vis, FT-IR, SEC ve elemental analiz ile karakterize etmişlerdir.

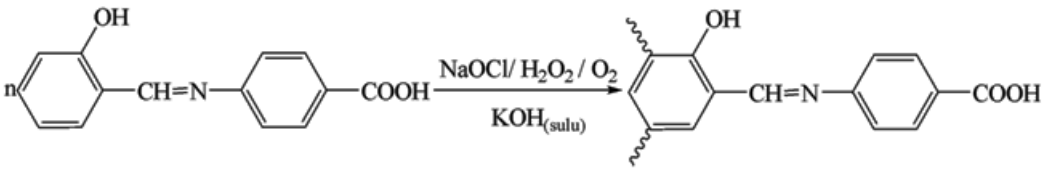


Şekil 2.15. Oligo-2-hidroksi naftaliden-3-amino-1,2,4-triazol'ün NaOCl ve hava oksijeniyle sentezi



Şekil 2.16. Oligo-salisiliden-3-amino-1,2,4-triazol'ün NaOCl ve H_2O_2 ile sentezi

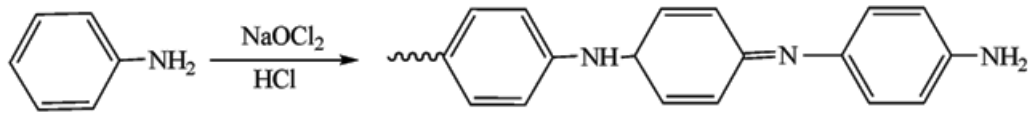
Kaya ve Bilici (2006), tarafından yapılan bir çalışmada 4-[(2-hidroksibenziliden)amino]benzoikasit'in hava oksijeni, H_2O_2 ve NaOCl ile sulu bazik ortamda 40-90 °C arasında polimerizasyon koşulları araştırılmış, karakterizasyon için FT-IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR, ^{13}C-NMR, elementel analiz ve SEC metotları kullanılmıştır. TG sonuçlarına göre 1000 °C'deki kütle kaybı oligomerde % 73 monomerde ise % 97 olarak belirlenmiş, böylece oligomerin termal bozunmaya karşı daha dirençli olduğu görülmüştür. Monomer ve oligomerin UV-Vis spektrumlarından optik band boşlukları sırasıyla 3,23 ve 3,09 eV olarak bulunmuştur. Döngüsel voltametri (CV) analizleri elektrokimyasal band boşluğu değerleri monomer için 3,89 oligomer için ise 3,72 olarak bulunmuştur (Şekil 2.17).



Şekil 2.17. 4-[(2-hidroksibenziliden)amino]benzoikasit'in NaOCl/H_2O_2 ve O_2 ile sentezi

Li ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, asidik ortamda $NaClO_2$ oksidantını kullanarak 50–60 nm çaplarına sahip polianilin sentezlemişlerdir.

Sentezlenen polimerin yapısını FTIR, UV-vis, XRD ve TEM kullanılarak karakterize etmişlerdir. Kolay, ucuz ve bir saatten daha az sürede gerçekleşen reaksiyonda oda koşullarında polyanilinin iletkenliği 2.76 S cm^{-1}olarak ölçülmüştür.



Şekil 2.18. $NaOCl_2$ oksidantı ile polianilin sentezi

3. MATERYAL ve METOD

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

4-hidroksi benzaldehit(4HBA), 2-hidroksi benzaldehit(2HBA), 2-hidroksi-1-naftaldehit(2NAF),2-amino-3-metil piridin(3MP), 2-amino-6-metil piridin(6MP), 2-amino-4-metil piridin(4MP), 2-amino-4,6-dimetil pirimidin(46MP), 2,4,6-triamino pirimidin(TAP), 2-amino pirimidin(2AP), etanol, metanol, KOH, HCl (% 37) polimerik Schiff bazı sentezlerinde kullanıldılar. GPC ölçümlerinde kullanılan kromatografik saflıkta N,N-dimetilformamit (DMF) Fluka'dan, % 30'luk sodyum hipoklorit (NaOCl) çözeltisi Paksoy Firması'ndan alınarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında yükseltgen olarak kullanıldı. Tetrabutilamonyumhekzaflorofosfat ($TBAPF_6$) Fluka'dan temin edilerek döngüsel voltametri(CV) ölçümlerinde destek elektrolit olarak kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar ve Ölçüm Teknikleri

Sentez işlemleri için IKA ve HEIDOLPH markalı manyetik karıştırıcılı ısıtıcılar, tartım işlemleri için ise "AND GF600" markalı elektronik terazi kullanıldı. Kimyasal maddelerin kurutma işlemleri için de, "Memmert" markalı etüv ve "J.P. Selecta" markalı vakum etüvü kullanıldı.

Sentezlenen maddelerin yapısal karakterizasyonları için Fourier Transform İnfrared (FT-IR) Spektrometresi (Perkin Elmer FT-IR Spectrum one, ATR örnekleme aksesuarlı), çift ışın yollu UV-vis Spektrofotometresi (Perkin Elmer Lambda 25) ve Nükleer Manyetik Rezonans (NMR) Spektrofotometresi (Bruker 400 MHz) kullanıldı. Yapısal karakterizasyon için sentezlenen tüm maddelerin FT-IR (Fourier Transform İnfrared Spektrometre) spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum one, ATR örnekleme aksesuarlı cihazı ile elde edilen bileşiklerin az miktarının kristal üzerine koyulması ile ölçüldü. Alınan spektrumlardan sentezlenen ürünlerin fonksiyonel gruplarına ait pikler ile çıkış maddelerinin pikleri karşılaştırıldı.

UV-vis Spektrofotometre cihazı ile elde edilen absorpsiyon spektrumlarından maksimum absorbansın gözlendiği dalga boyları (λ_{max}) optik band boşluklarının(Eg) hesaplanmasında kullanıldı. UV ölçümlerinde çözücü olarak metanol kullanıldı. Maddelerin optik band boşlukları absorpsiyon sırt bölgesinden literatürde verildiği

şekilde belirlendi. Bunun için öncelikle monomerlerle polimerlerin çakışık spektrumları normalize edildi. Normalize edilmiş bu spektrumların absorpsiyon sırtından elde edilen dalga boyuna (λ_{onset}) göre optik band boşluğu; $Eg(eV)=1242/\lambda_{onset}$ formülü kullanılarak hesaplandı (Colladet ve ark. 2004).

Sentezlenen maddelerin ısısal analizleri Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA, Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis system) ve Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC, Perkin Elmer Pyris Sapphire DSC) teknikleriyle gerçekleştirildi. Maddelerin TG-DTA ölçümleri 20-1000 °C arasında, dakikada 10 ^{o}C'lik artışla, N_2 atmosferinde gerçekleştirildi. DSC analizleri alüminyum kapsüller içerisinde 30-400 °C arasında, dakikada 10 ^{o}C'lik artışla, N_2 atmosferinde gerçekleştirildi.

Sentezlenen bileşiklerin mol kütlesinin belirlenmesi için, Shimadzu markalı yüksek basınçlı sıvı kromatografisi (HPLC) cihazı, dedektör olarak refraktif indeks dedektörü (RID) ve hareketli faz olarak DMF/metanol (4/1 hacim oranında) kullanıldı. 0,4 mL/dak'lık akış hızıyla, kolon sıcaklığı fırın sistemi içinde 300 ^{o}C sıcaklıkta sabit tutularak mol kütlelerine göre piklerin ayrımı gerçekleştirildi. Ayrılan piklerin mol kütlelerinin hesabı GPC'de oluşturulan software programına göre mol kütleleri 162 ile 500000 arasındaki polistiren standartları ile oluşturulan kalibrasyon eğrisine göre bağıl olarak hesaplama yaparak sayıca ortalama mol kütlesi (Mn), ağırlıkça ortalama mol kütlesi (Mw) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri belirlendi.

Elektrokimyasal özellikleri belirlemek için, sentezlenen bileşiklerin döngüsel voltamogramlarının alınması için, CHI 660C Electrochemical Analyzer (CH Instruments, Texas, USA) markalı voltametri cihazı kullanıldı. Ölçümler; 200 mV/s'lik tarama hızıyla argon atmosferi altında, oda sıcaklığında gerçekleştirildi. Döngüsel voltametri (CV) ölçümleri, çalışma elektrodu (karbon), karşıt elektrot (platin tel) ve referans elektrot gümüş telden oluşan üçlü elektrot sistemi ile gerçekleştirildi. Destek elektrolit çözeltisi olarak 0,1 M tetrabütilamonyumhekzaflorofosfat ($TBAPF_6$)'ın asetonitrildeki (MeCN) çözeltisi kullanıldı. Döngüsel voltamogramları alınan maddelerin spektrumlarından indirgenme ve yükseltgenme pik değerleri belirlenerek aşağıdaki eşitlikler ile HOMO-LUMO enerji seviyeleri hesaplandı. Aradaki farkdan elektrokimyasal band boşluğu (E'g) değerleri belirlendi (Cervini ve ark. 1997).

$E_{HOMO} = - (4.39 + E_{ox})$ (3.1)

$E_{LUMO} = - (4.39 + E_{red})$ (3.2)

$E'g = E_{LUMO} – E_{HOMO}$ (3.3)

İletkenlik ölçümleri Keithley 2400 Elektrometre cihazıyla dört nokta prob tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Sentezlenen toz halindeki polimerler 1687,2 kg/cm^2'lik basınç altında 10 dakika bekletilerek pelet haline getirildi. Hazırlanan polimer peletlerinin başlangıç iletkenliği ve desikatör içinde iyot buharına maruz bırakılarak 1, 24, 48, 72, 96 ve 120 saatlik doplama süreleri için ölçümler tekrar edildi.

Floresans ölçümleri sentezlenen polimerlerin DMF içinde $1x10^{-3}$ gL^{-1} derişimli çözeltileri hazırlanarak gerçekleştirildi. Uyarım ve ışıma slit aralığı 5 nm olarak ayarlandı. Ölçümler Shimadzu RF-5301PC spektroflorometre cihazında gerçekleştirildi.

Sentezlenen polimerlerin yüzey görüntüleri (morfolojisi) Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM-EDX) (JEOL, FSEM-7100-EDX model) ile toz örnekler kullanılarak analiz edildi. Diğer tüm analiz ve ölçümler Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Polimer Sentez ve Analiz Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi.

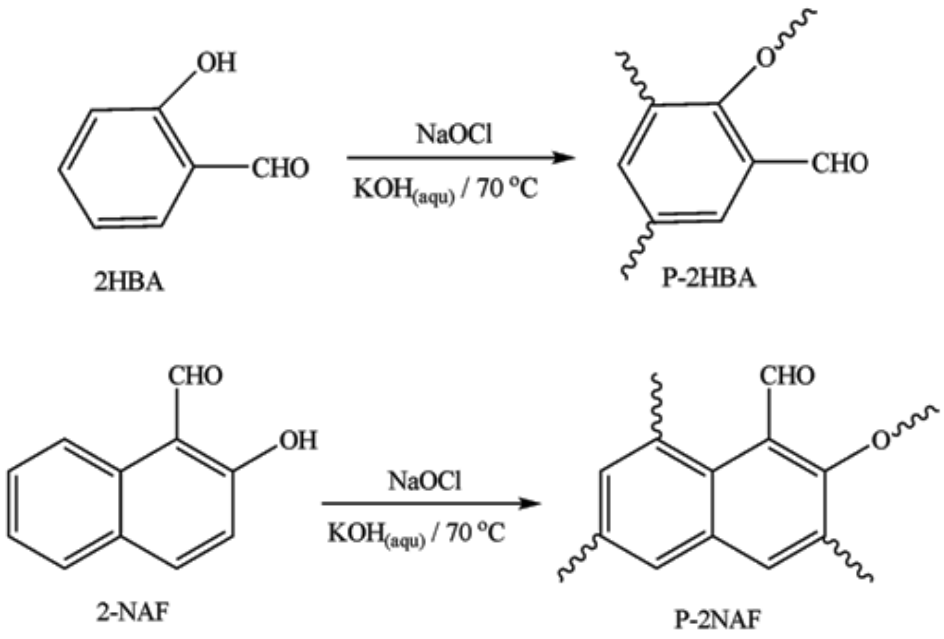
3.2. Metod

3.2.1. Polialdehit Bileşiklerinin Sentezi

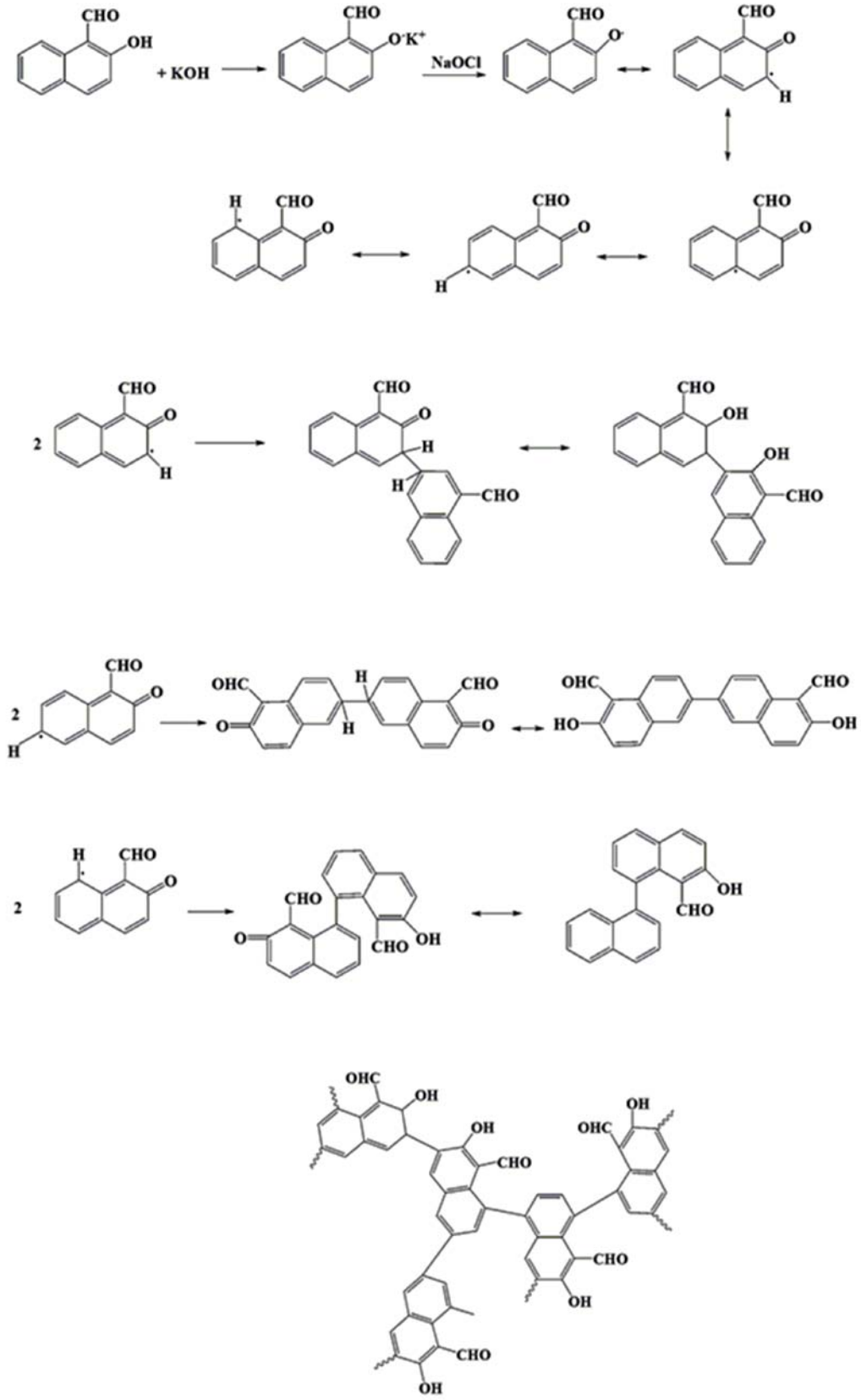
4-hidroksi benzaldehit (4-HBA) H_2O_2 oksidantı ile 2-hidroksi benzaldehit(2-HBA) ve 2 hidroksi-1-naftaldehit (2-NAF) bileşikleri ise NaOCl oksidantı varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile polialdehit bileşikleri sentezlendi. Şekil 3.6 polimerleşmenin gerçekleştiği reaksiyon mekanizmasını göstermektedir.

5g 2-HBA ($4x10^{-2}$ mol, 4.4 mL) ve 5 g 2-NAF ($3x10^{-2}$ mol) 10 mL saf su ile birlikte ayrı ayrı iki boyunlu balona alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. Çözünmesi için içerisine 2-HBA için 25 mL 2-NAF için ise 15 mL KOH (%10) ilave edildi. Karışım homojen hale geldikten sonra bir saat içinde belli aralıklarla damla damla NaOCl (% 30) ilave edildi. Yükseltgeyici ilavesiyle karışım koyu kahve veya siyah renklere dönüştü. Karışım 96 saat boyunca 70 ^oC sıcaklık altında reflaks edildi. Karışım bir behere alınarak oda sıcaklığında soğutuldu. Polimeri çöktürmek için HCl (% 10) damla damla ilave edildi. Oluşan çökelek süzüldükten sonra oluşan tuzları gidermek

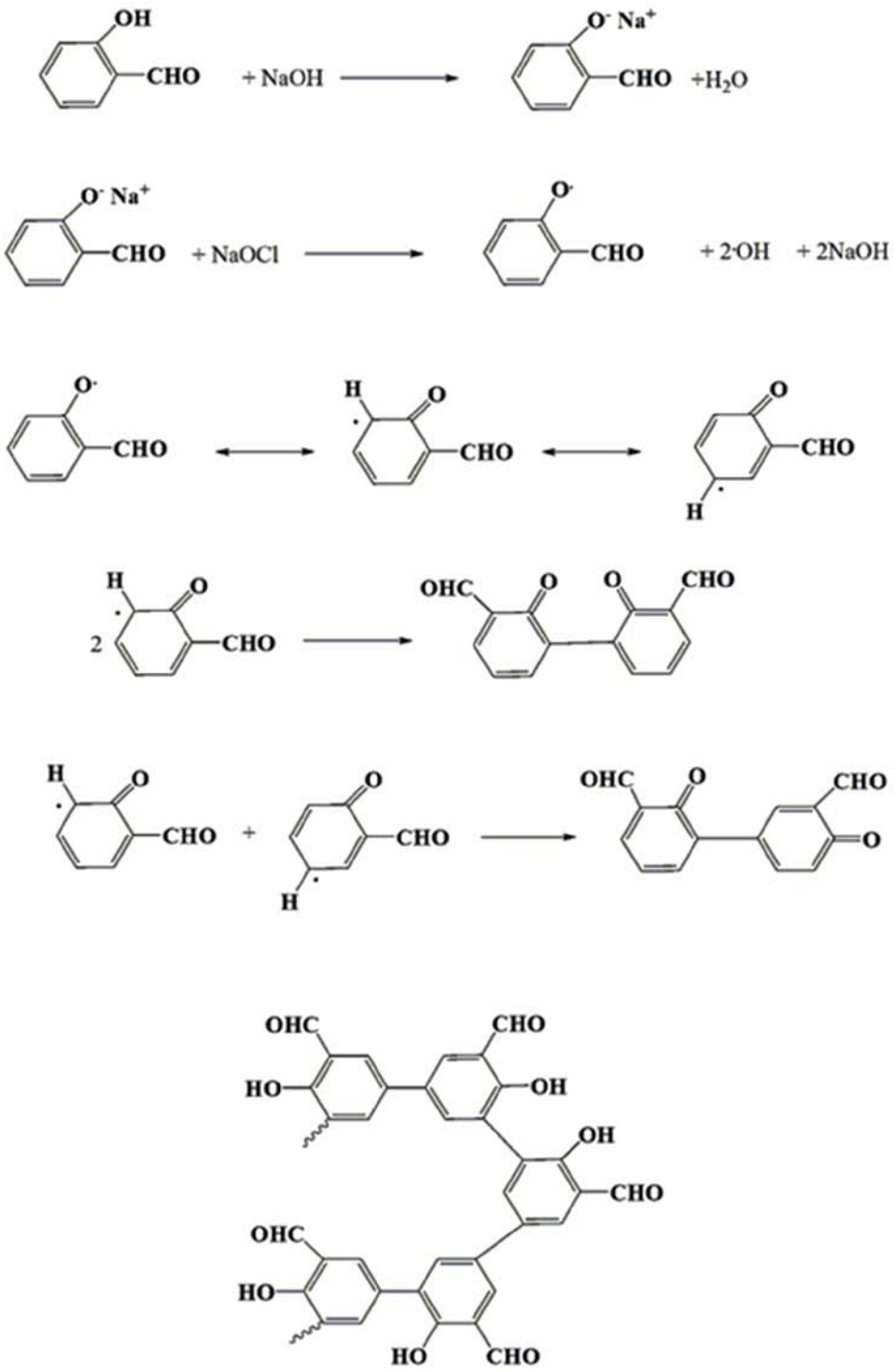
için birkaç kez ılık su ile yıkandı. Çökelek 1 gün boyunca 35 ^{o}C'de vakum etüvünde kurutuldu. Poli aldehit sentezlerine ait reaksiyon şeması Şekil 3.1'de gösterilmektedir (Kaya ve ark.2001, Kaya ve Şenol 2003). Şekil 3.2 ve Şekil 3.3 sırasıyla P-2NAF ve P-2HBA'nın oksidatif polimerizasyon reaksiyon mekanizmasını göstermektedir.



Şekil 3.1. 2-HBAve 2-NAF'ın NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu

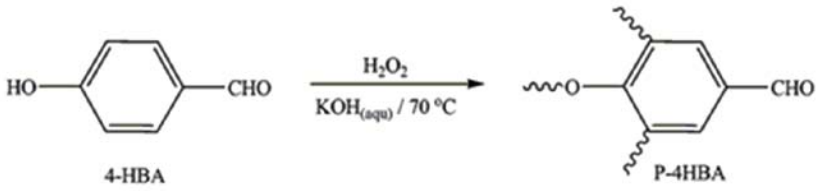


Şekil 3.2. 2-NAF'ın oksidatif polimerizasyon reaksiyon mekanizması

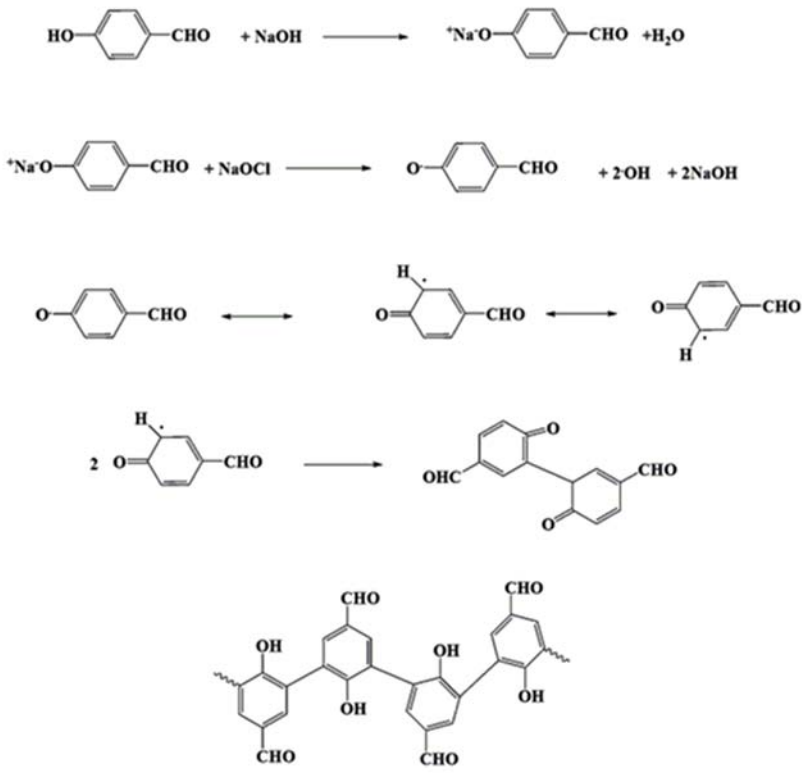


Şekil 3.3. 2-HBA'nın oksidatif polimerizasyon reaksiyon mekanizması

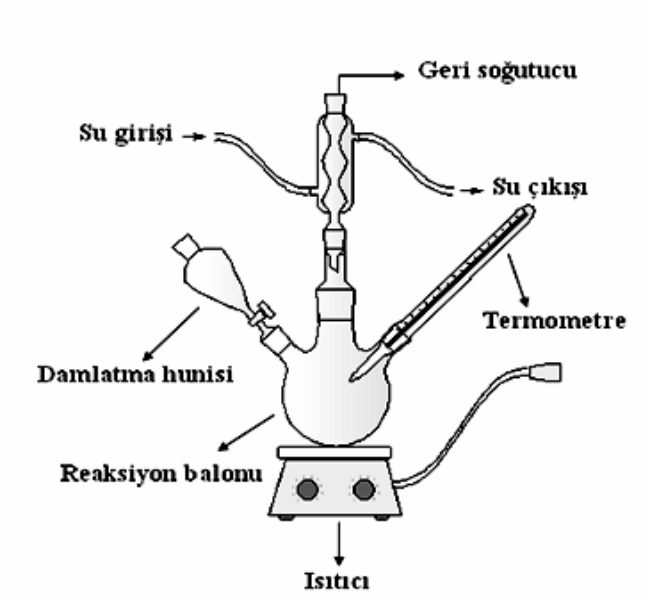
5g 4-HBA ($4x10^{-2}$ mol) 15 mL saf su ile birlikte iki boyunlu balona alındı. Balona geri soğutucu bağlandı. Çözünmesi için 25 mL KOH (% 10) ilave edildi. Karışım homojen hale geldikten sonra karışımın rengi kahverengi oluncaya bir saat içinde belli aralıklarla damla damla H_2O_2(% 30) ilave edildi. 96 saat boyunca 70 ^oC sıcaklık altında reflaks edildi. Karışım bir behere alınarak oda sıcaklığında soğutuldu. Polimeri çöktürmek için damla damla HCl (% 10) ilave edildi. Çöken madde süzüldükten sonra ortamda oluşan tuz ve safsızlıkları gidermek için birkaç kez ılık su ile yıkandı ve daha sonra vakum etüvünde 35 ^oC'de 1 gün boyunca kurutuldu. Poli aldehit sentezine ait reaksiyon şeması Şekil 3.4'de gösterilmektedir (Bahçeci 2012). Şekil 3.5 P-4HBA 'nın oksidatif polimerizasyon reaksiyon mekanizmasını göstermektedir.



Şekil 3.4. 4-HBA'nın H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyonu



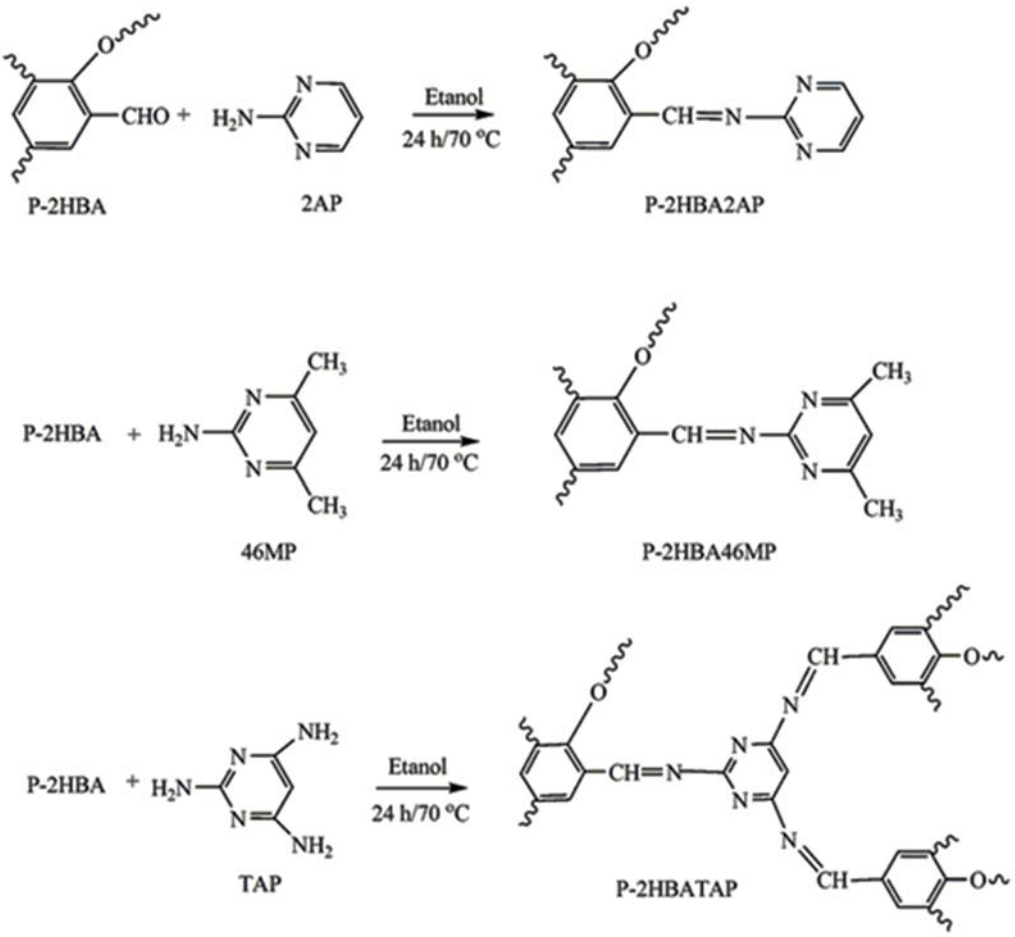
Şekil 3.5. 4-HBA'nın oksidatif polimerizasyon reaksiyon mekanizması



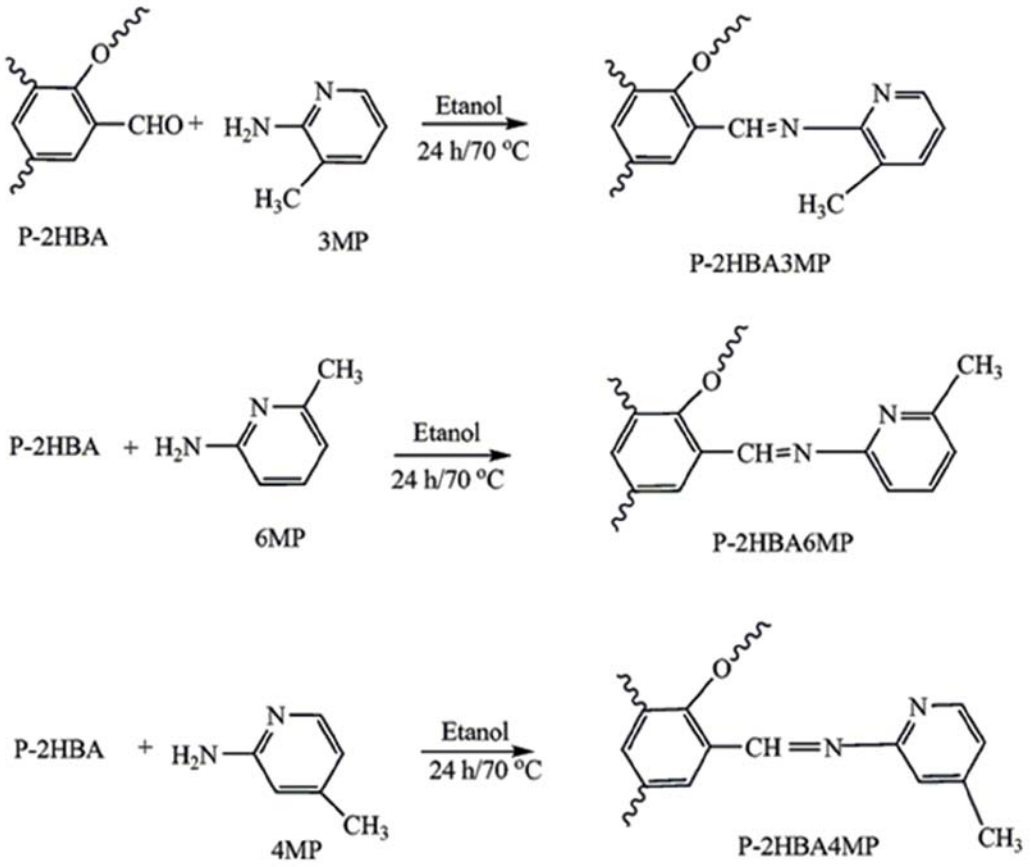
Şekil 3.6. Polimerleşmenin gerçekleştirildiği reaksiyon düzeneği

3.1.2.Poli Schiff Bazlarının Sentezi

1.seri poli Schiff bazı sentezlerinde; poli-2- hidroksibenzaldehitle (P-2HBA) (1.22 g, $1x10^{-2}$ mol) 6 farklı amin bileşiği; 2-amino-3-metil piridin (3MP) (1.08 g, $1x10^{-2}$ mol), 2-amino-6-metil piridin (6MP) (1.08 g, $1x10^{-2}$ mol), 2-amino-4-metil piridin (4MP) (1.08 g, 1x10-2 mol), 2-amino-4,6-dimetil pirimidin (46 MP) (1.2 g, $1x10^{-2}$ mol), 2,4,6-triamino pirimidin (TAP) (1,25 g $1x10^{-2}$ mol), 2-amino pirimidin (2AP) (0,95 g, $1x10^{-2}$ mol) ile ayrı ayrı 20 mL etanol içerisinde çözülerek 100 mL'lik iki boyunlu reaksiyon balonlarında 70 ^{o}C'de 24 saat boyunca geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile reflaks edilmek suretiyle gerçekleştirildi. Oluşan ürün petri kabına alınarak çözücünün uçması sağlandı ve ortamda oluşan safsızlıklar giderildi. Vakum etüvünde 24 saat 35 ^{o}C'de kurutuldu. Sentezlenen poli Schiff bazları ve reaksiyonları Şekil 3.7'de verildi.

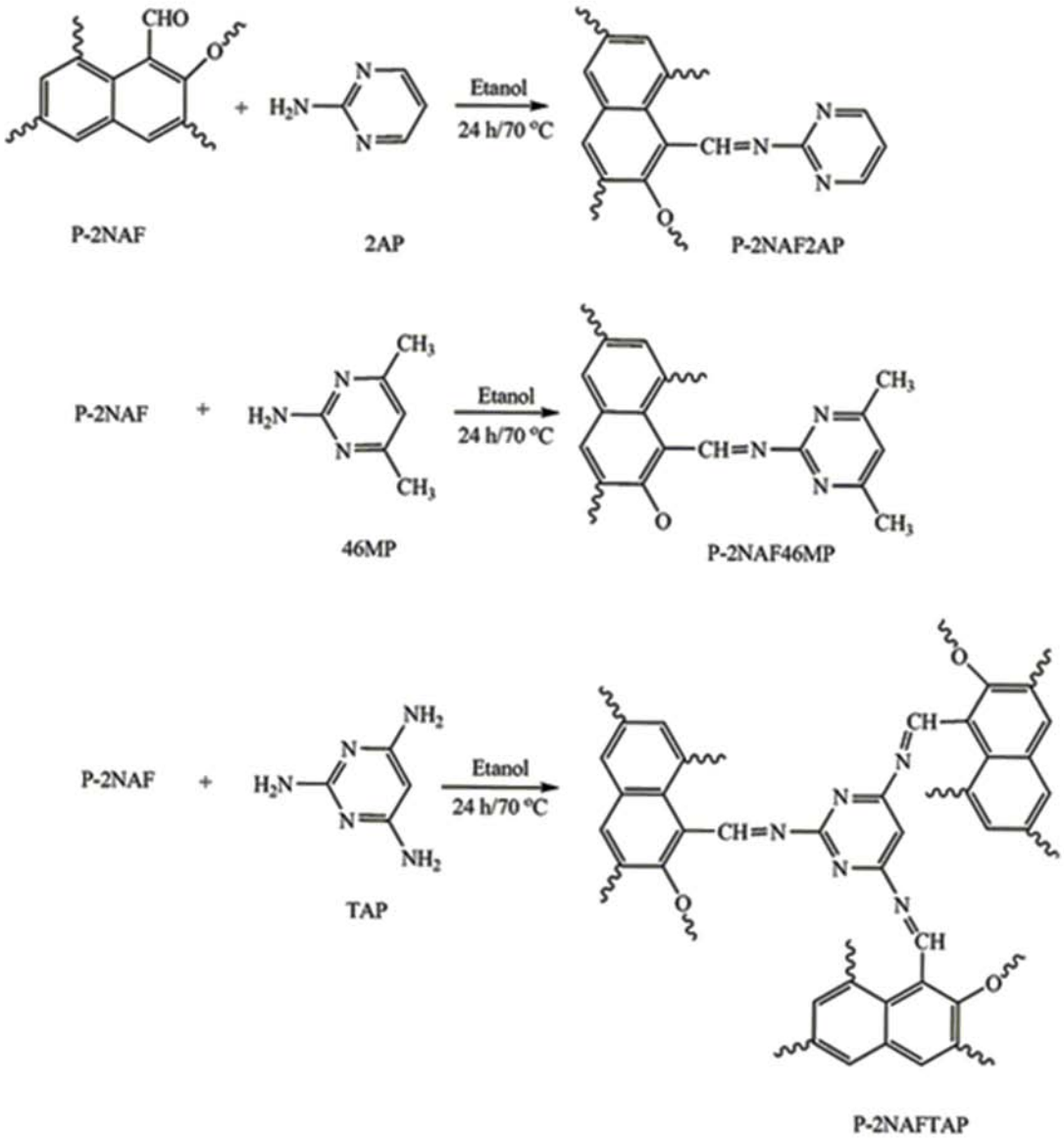


Şekil 3.7. P-2HBA serisine ait poli Schiff bazlarının sentez şemaları

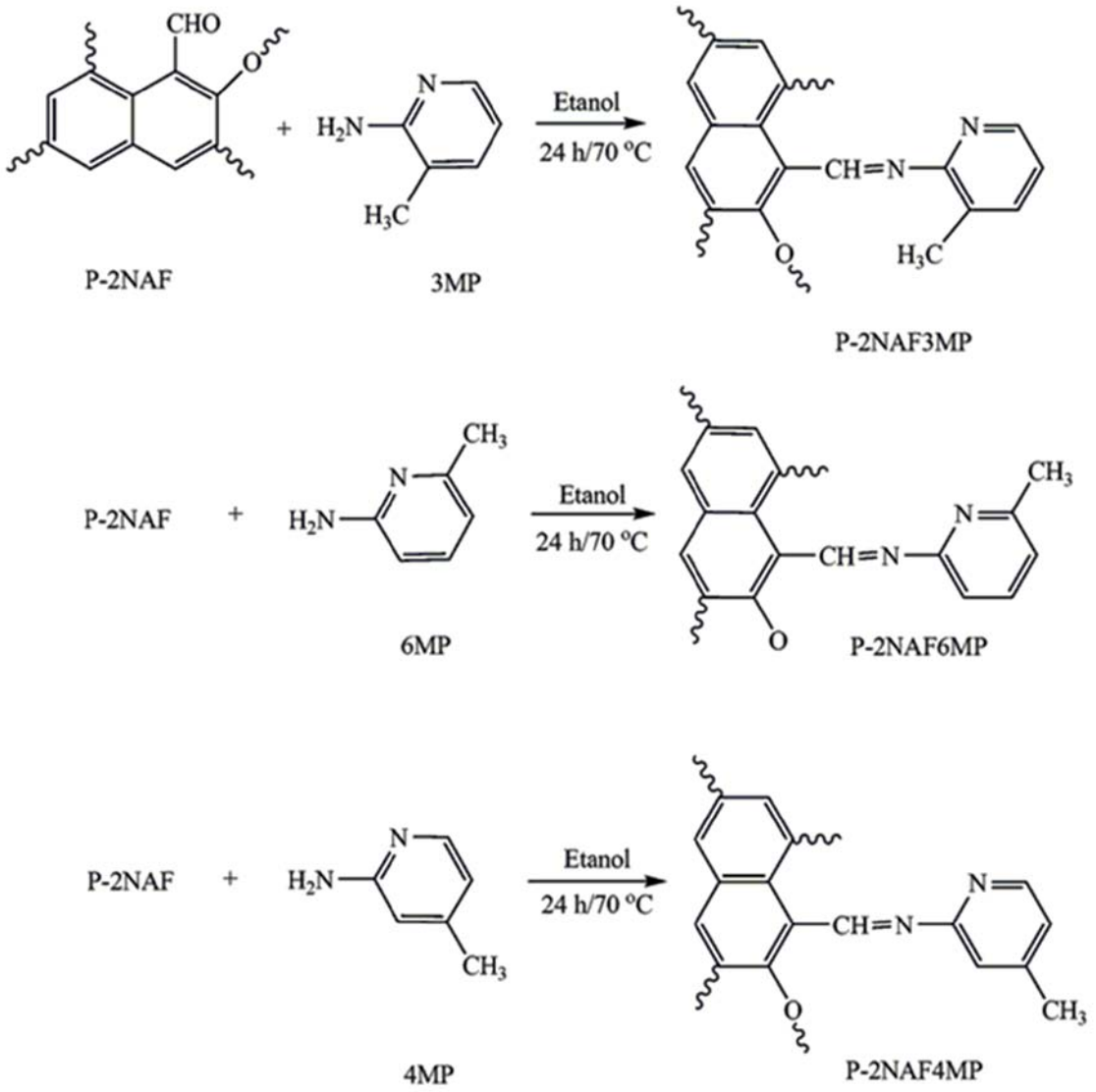


Şekil 3.7. P-2HBA serisine aitpoli Schiff bazlarının sentez şemaları(devamı)

2.seri Poli Schiff bazlarının sentezlerinde; P-2NAF (1.72 g, $1x10^{-2}$ mol) 6 farklı amin bileşiği; 2-amino-3-metil piridin(3MP) (1.08 g, $1x10^{-2}$ mol), 2-amino-6-metil piridin (6MP)(1.08 g, $1x10^{-2}$ mol), 2-amino-4-metil piridin (4MP)(1.08 g, $1x10^{-2}$ mol), 2-amino-4,6-dimetil pirimidin(46MP) (1.2 g, $1x10^{-2}$ mol), 2,4,6-triamino pirimidin (TAP) (1.25 g,$1x10^{-2}$ mol), 2-amino pirimidin (2AP) (0,95 g, $1x10^{-2}$ mol) ile 250 mL'lik farklı reaksiyon balonlarında 30 mL etanol içerisinde çözülerek 70 ^{o}C'de 24 saat boyunca reflaks edildi. Oluşan ürün petri kabına alınarak çözücünün uçması sağlandı ve ortamda oluşan safsızlıklar giderildi. Vakum etüvünde 35 ^{o}C'de 24 saat kurutuldu. Sentezlenen poli Schiff bazlarının reaksiyonları Şekil 3.8'de verildi.



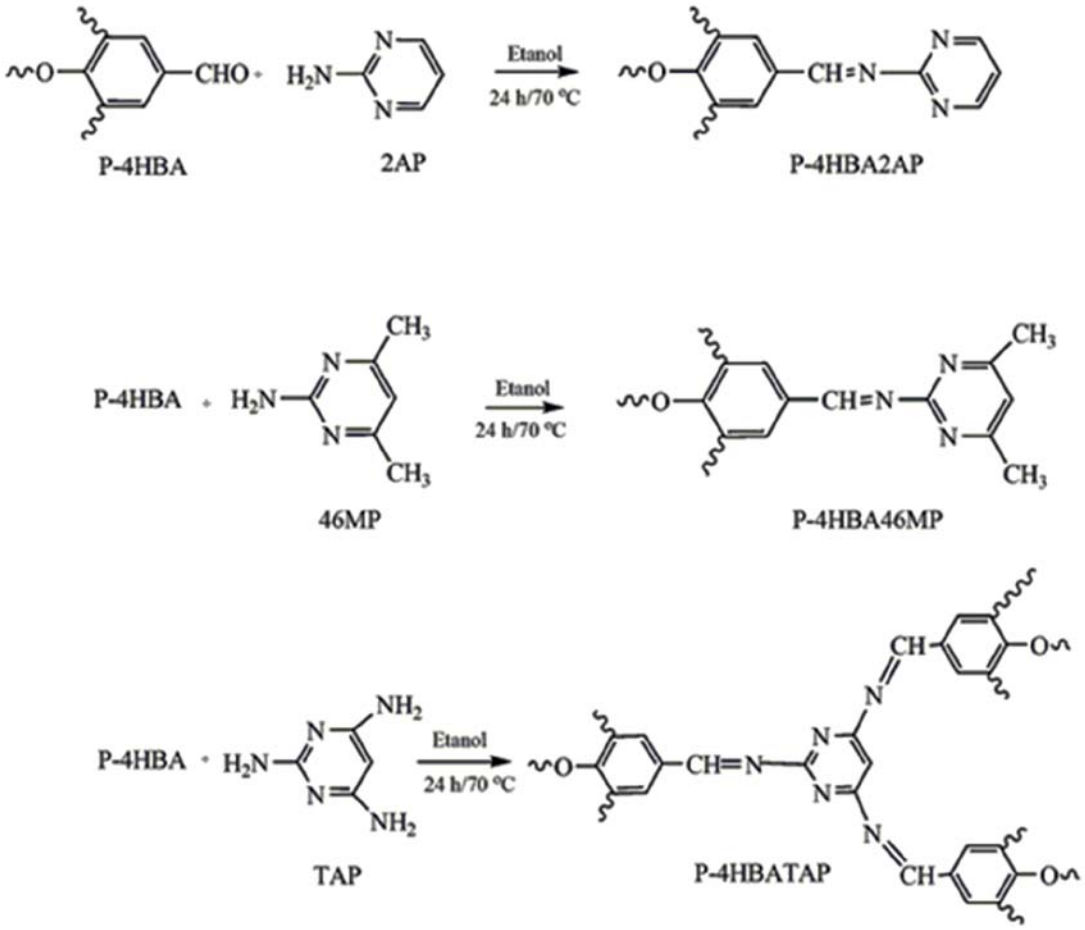
Şekil 3.8. P-2NAF serisine ait poli Schiff bazlarının sentez şemaları



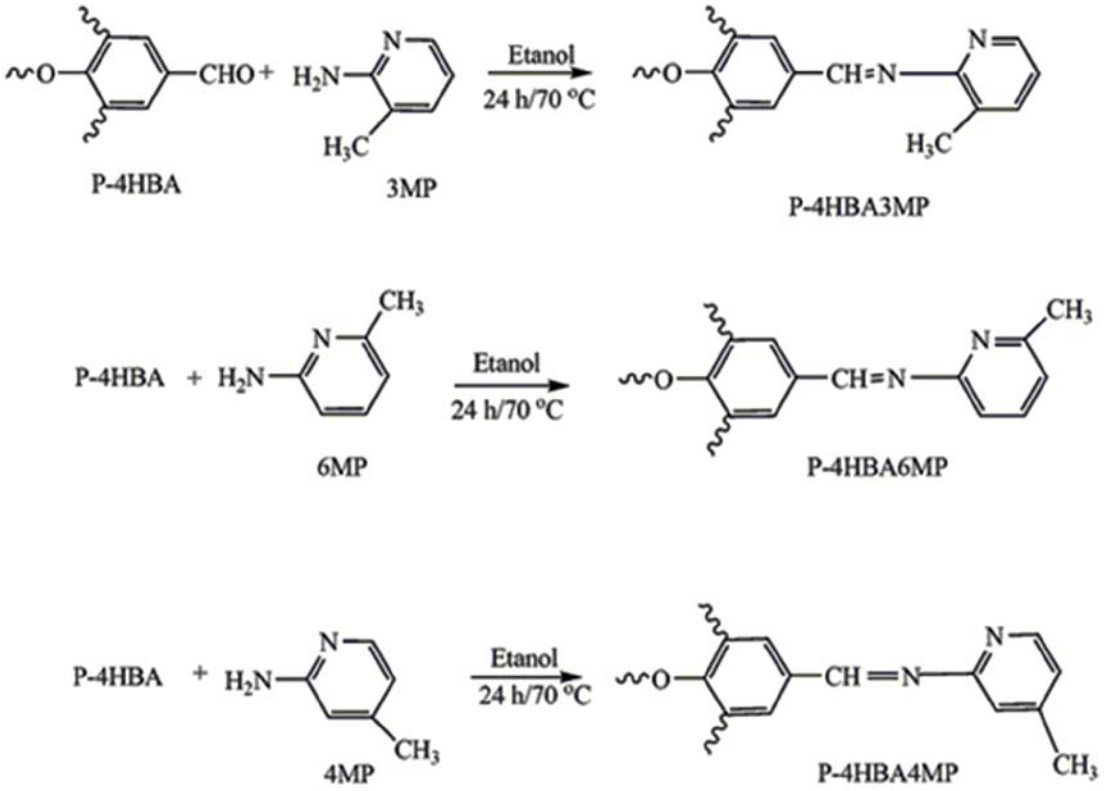
Şekil 3.8. P-2NAF serisine ait poli Schiff bazlarının sentez şemaları(devamı)

3.seri poli Schiff bazı sentezlerinde; poli-4-hidroksibenzaldehitle (P-4HBA) (1.22 g, $1x10^{-2}$ mol) 6 farklı amin bileşiği; 2-amino-3-metil piridin (3MP) (1.08 g, $1x10^{-2}$ mol), 2-amino-6-metil piridin (6MP) (1.08 g, $1x10^{-2}$ mol), 2-amino-4-metil piridin (4MP) (1.08 g, $1x10^{-2}$ mol), 2-amino-4,6-dimetil pirimidin (46 MP) (1.2 g, $1x10^{-2}$ mol), 2,4,6-triamino pirimidin (TAP) (1,25 g $1x10^{-2}$ mol), 2-amino pirimidin (2AP) (0,95 g, $1x10^{-2}$ mol) ile ayrı ayrı 30 mL etanol içerisinde çözülerek 250 mL.'lik iki boyunlu reaksiyon balonlarında 70 ^{o}C'de 48 saat boyunca geri soğutucu altında manyetik karıştırıcı ile reflaks

edilmek suretiyle gerçekleştirildi. Oluşan ürünler petri kabına alınarak çözücünün uçması sağlandı ve oluşan ürünler uygun çözücülerle yıkanarak safsızlıklardan giderildi. Vakum etüvünde 24 saat 35 ^{o}C'de kurutuldu. Sentezlenen poli Schiff bazlarının reaksiyonları Şekil 3.9'da verildi.



Şekil 3.9. P-4HBA serisine ait poli Schiff bazlarının sentez şemaları



Şekil 3.9. P-4HBA serisine ait poli Schiff bazlarının sentez şemaları(devamı)

4.BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Oksidatif Polikondenzasyon Metoduyla Sentezlenen Polimerlere Ait Analizler

4.1.1. FT-IR Analizleri

4.1.1.1. Oksidatif Polikondenzasyon Metoduyla Sentezlenen P-2HBA, P-4HBA ve P-2NAF Serilerine Ait Polimerlerin FT-IR Analizleri

Sentezi yapılan polimerlerin FT-IR spektrumlarına bakıldığında monomer spektrumları ile benzerlik gösterdiğini bu da oksidatif polimerizasyon işleminden sonra yapının bozulmadığını göstermektedir. Ayrıca monomere ait keskin piklerin polimerizasyon reaksiyonundan sonra genişlemiş (yayvanlaşması) ve sayıca azalmış olması molekül ağırlığının arttığını, dolayısıyla polimerleşmenin gerçekleştiğini göstermektedir. Polimerlerin FT-IR spektrumlarında ise bazılarında –OH gerilmesine ait pik daha belirgin iken bazılarında ise belirsiz bir şekilde gözlenmesi, polimerlerin -C-C- veya -C-O-C- zincirleri şeklinde farklı % oranlarında polimerleşmesine bağlıdır (Özbülbül, 2006). Polimerlerin FT-IR spektrumlarının bantlarca fakirleşmesi, onun uzun konjuge bağ düzenine bağlıdır (Karakaplan 2008).

Sentezlenen P-2HBA, P-4HBA ve P-2NAF'ın FT-IR spektrumlarına bakıldığında, monomeri temsil eden piklere nazaran yayvanlaşması polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğinin en belirgin ölçütlerinden biridir. Bazik sulu ortamda sentezlenen P-2HBA, P-4HBA ve P-2NAF polimerlerinin ve monomer olarak sırasıyla 2-HBA,4-HBA ve P-2NAF bileşiklerinin FT-IR spektrumları Şekil 4.1, Şekil 4.3 ve Şekil 4.5'de verildi.

Şekil 4.1'e göre**,** P-2HBA polimeri için 3320 cm^{-1}'de –OH gerilmesi, 3060 cm^{-1}'de aromatik –CH ve 2847 cm^{-1}'de aldehitin –CH gerilmesi gözlendi. P-2HBA'da bulunan 1658 cm^{-1}'deki pik aldehitteki –C=O gerilme titreşimini göstermektedir. FT-IR spektrumlarında 1450-1650 cm^{-1} arasında ise benzen halkası ve (C=C) grubuna ait titreşim pikleri, (C-O) gerilmesine ait pikler 1000–1400 cm^{-1} arasında gözlenmektedir (Erdik 1993).

1578 ve 1481 cm^{-1}'deki pikler aromatik -C=C ve fenolik gruba ait C-O eğilme titreşim pikleri 1273 cm^{-1}'de gözlendi. P-2HBA'daki piklerin 2-HBA'a göre daha yayvan gelmesi 2-HBA'nın polimerleştiğini gösterir (Çıtakoğlu 2012).

Şekil 4.3, 2-NAF ve P-2NAF'ın FT-IR spektrumlarını göstermektedir. 2-NAF ve P-2NAF için 3300 cm^{-1}'de –OH gerilmesi, 3070 cm^{-1}'de aromatik –CH gerilmesi ve 2900 cm^{-1}'de aldehit -CH gerilmesi, 1691-1700 cm^{-1}'de C=O gerilmesi, 1600 cm^{-1}, 1580 cm^{-1} ve 1464 cm^{-1}'de aromatik C=C gerilmesi ve 1300 cm^{-1}'de C-O gerilmesi gözlendi. P-2NAF'taki piklerin 2-NAF 'a göre daha yayvan gelmesi ve pik sayısının azalması 2-NAF'ın polimerleştiğini gösterir. Hidroksi grubuna (-OH) ait gerilme titreşimi polimerizasyonun sonlanması sonucunda polimerin terminal(uç) pozisyonlarında bulunan –OH fonksiyonel gruplarının varlığını göstermektedir (Yılmaz 2011).

4-HBA ve P-4HBA için 3200 cm^{-1} 'de –OH gerilmesi, 3040 cm^{-1}'de aromatik –CH gerilmesi ve 2892 cm^{-1}'de aldehit -CH gerilmesi, 1660 cm^{-1}'de C=O gerilmesi, 1590 cm^{-1} ve 1510 cm^{-1}'de aromatik C=C gerilmesi ve 1200 cm^{-1}'de C-O gerilmesi gözlendi (Şekil 4.5). P-4HBA'taki piklerin 4-HBA'a göre daha yayvan gelmesi 4-HBA'nın polimerleştiğini gösterir.

P-2HBA, P-4HBA ve P-2NAF'a ait poli Schiff bazlarının FT-IR spektrumlarında piridin ve pirimidin grupları ayrı ayrı verildi.- 3MP, -4MP ve -6MP kodlu polimerler piridin gubunu, -46MP, -TAP ve -2AP kodlular ise pirimidin gruplarını göstermektedir. Spektrumlarda 3500-3000 cm^{-1} arasında gözlenen yayvanlık yapılardaki hidroksil (-OH) gerilme titreşim bandının varlığını göstermektedir. 3000-2900 cm^{-1} aralığında aromatik -CH gerilme titreşimleri gözlendi. Ayrıca,-TAP ve -2AP kodlu polimerler hariç diğer polimerler için yapılarda metil ($-CH_3$) gruplarından kaynaklanan alifatik -CH gerilme titreşimleri 2950-2900 cm^{-1} aralığında gözlendi.

Poli Schiff bazlarının FT-IR spektrum sonuçlarına göre P-4HBA, P-2HBA ve P-2NAF polialdehitlerde bulunan sırasıyla 1669, 1658 ve 1691 cm^{-1}'deki karakteristik aldehit piklerinin kaybolduğu gözlenirken bu piklerin yerine imin(–CH=N) piklerinin oluştuğu görülmektedir.

Şekil 4.2(A) ve (B) P-2HBA serisine ait poli schiff bazlarının FT-IR spektrumlarını göstermektedir.

Şekil 4.2(A) spektrumuna göre(piridin grupları), 1602 cm^{-1}'de P-2HBA4MP' e, 1608 cm^{-1}' de P-2HBA3MP'e, 1610 cm^{-1}' de P-2HBA6MP'e ait –CH=N pikleri gözlendi.

Şekil 4.2(B) spektrumuna göre (pirimidin grupları), 1629 cm^{-1}'de P-2HBA46MP' e, 1610 cm^{-1}' de P-2HBATAP'a, 1633 cm^{-1}' de P-2HBA2AP'e ait –CH=N pikleri gözlendi.

Şekil 4.4(A) ve (B) P-2NAF serisine ait poli Schiff bazlarınınFT-IR spektrumlarını göstermektedir.

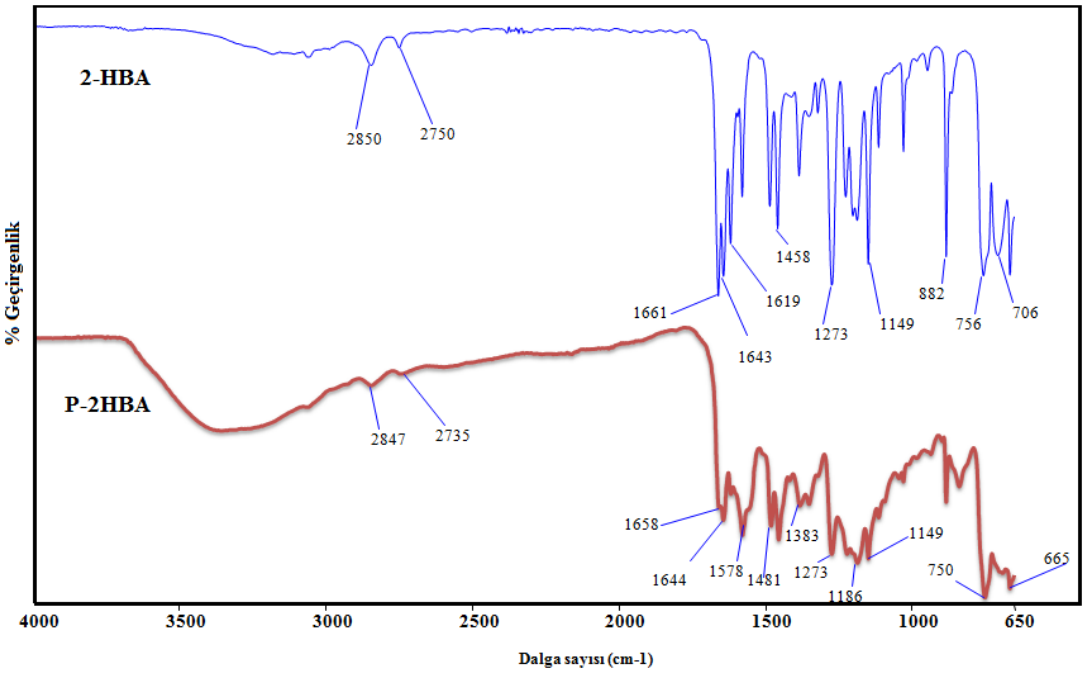
Şekil 4.4(A) spektrumuna göre(piridin grupları), 1616 cm^{-1}'de P-2NAF4MP' e, 1642 cm^{-1}' de P-2NAF3MP'e, 1633 cm^{-1}' de P-2NAF6MP'e ait –CH=N pikleri gözlendi.

Şekil 4.4(B) spektrumuna göre(pirimidin grupları), 1620 cm^{-1}'de P-2NAF46MP' e, 1618 cm^{-1}' de P-2NAFTAP'a, 1639 cm^{-1}' de P-2NAF2AP'e ait –CH=N pikleri gözlendi.

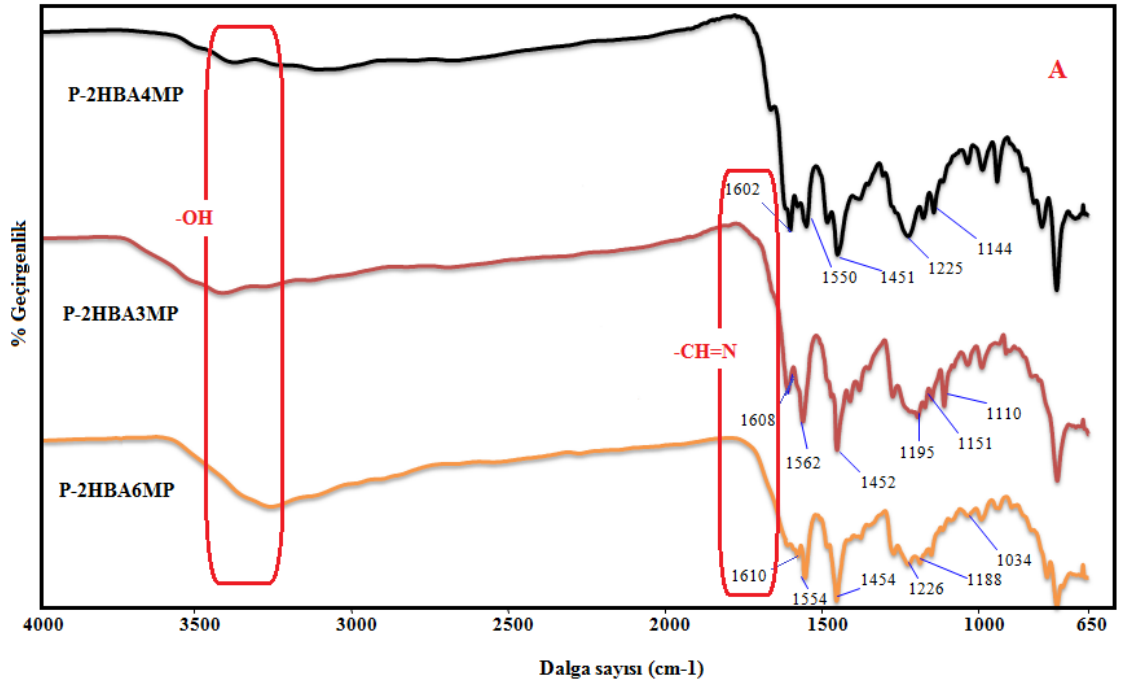
Şekil 4.6(A) ve (B) P-4HBA serisine ait poli Schiff bazlarının FT-IR spektrumlarını göstermektedir.

Şekil 4.6(A) spektrumuna göre(piridin grupları), 1626 cm^{-1}'de P-4HBA4MP' e, 1620 cm^{-1}' de P-4HBA3MP'e, 1639 cm^{-1}' de P-4HBA6MP'e ait –CH=N pikleri gözlendi.

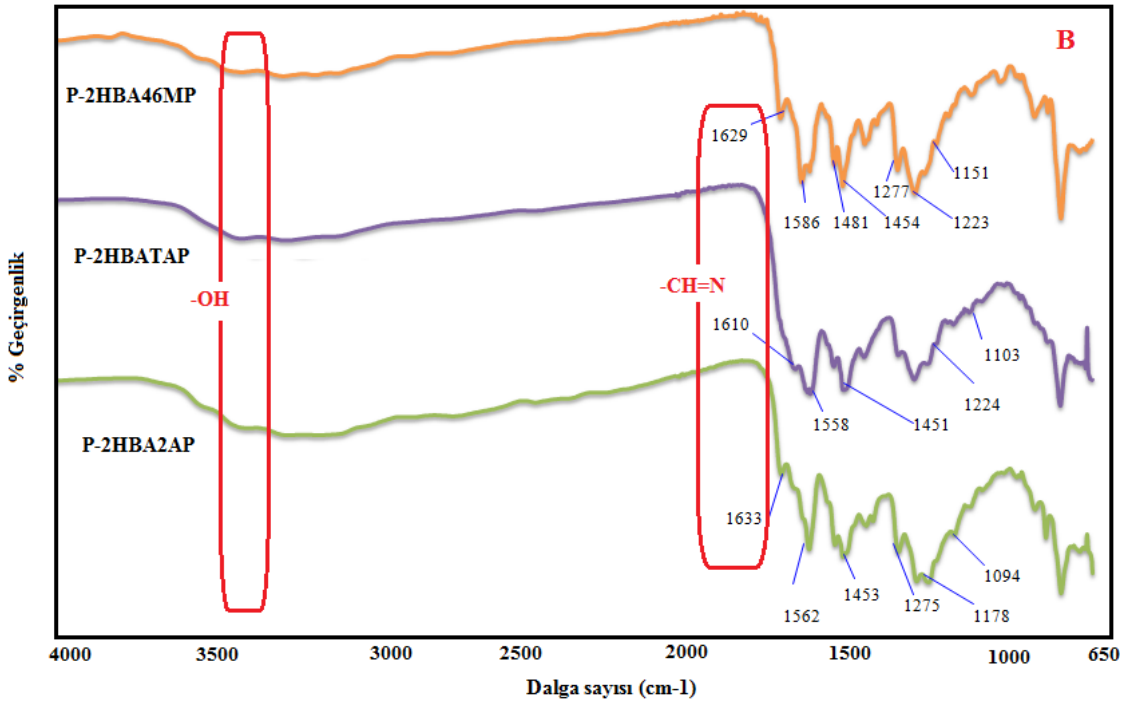
Şekil 4.6.(B) spektrumuna göre(pirimidin grupları), 1634 cm^{-1}'de P-4HBA46MP' e, 1601 cm^{-1}'de P-4HBATAP'a, 1623 cm^{-1}' de P-4HBA2AP'e ait –CH=N pikleri gözlendi.



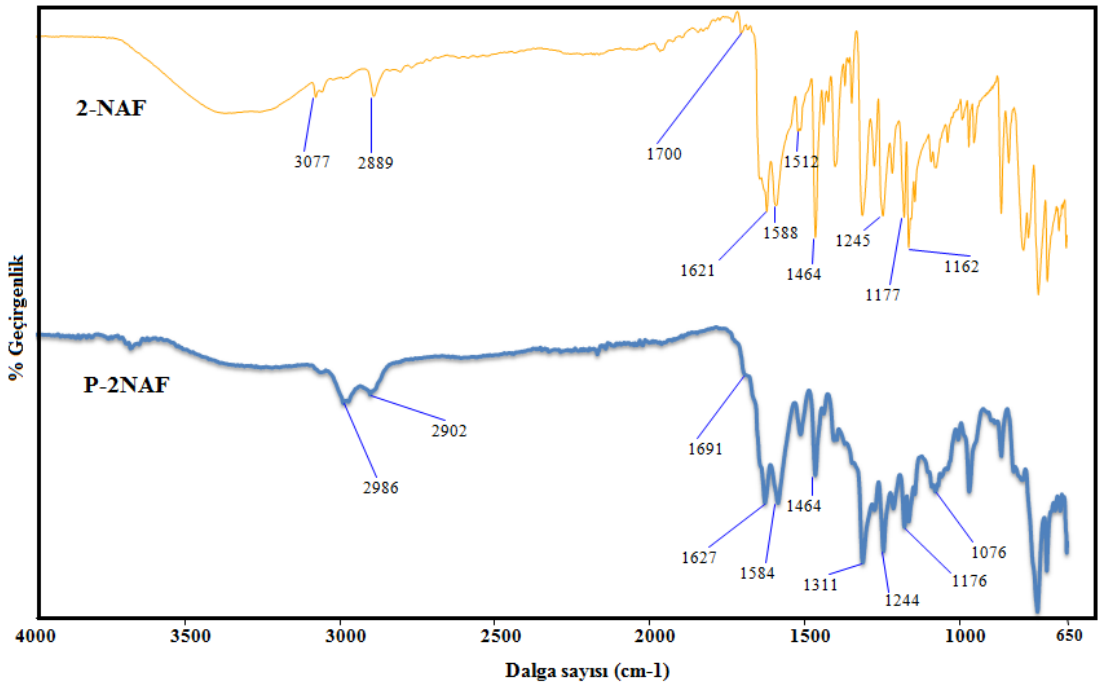
Şekil 4.1. 2-HBA ve P-2HBA ‘nın FT-IR spektrumları



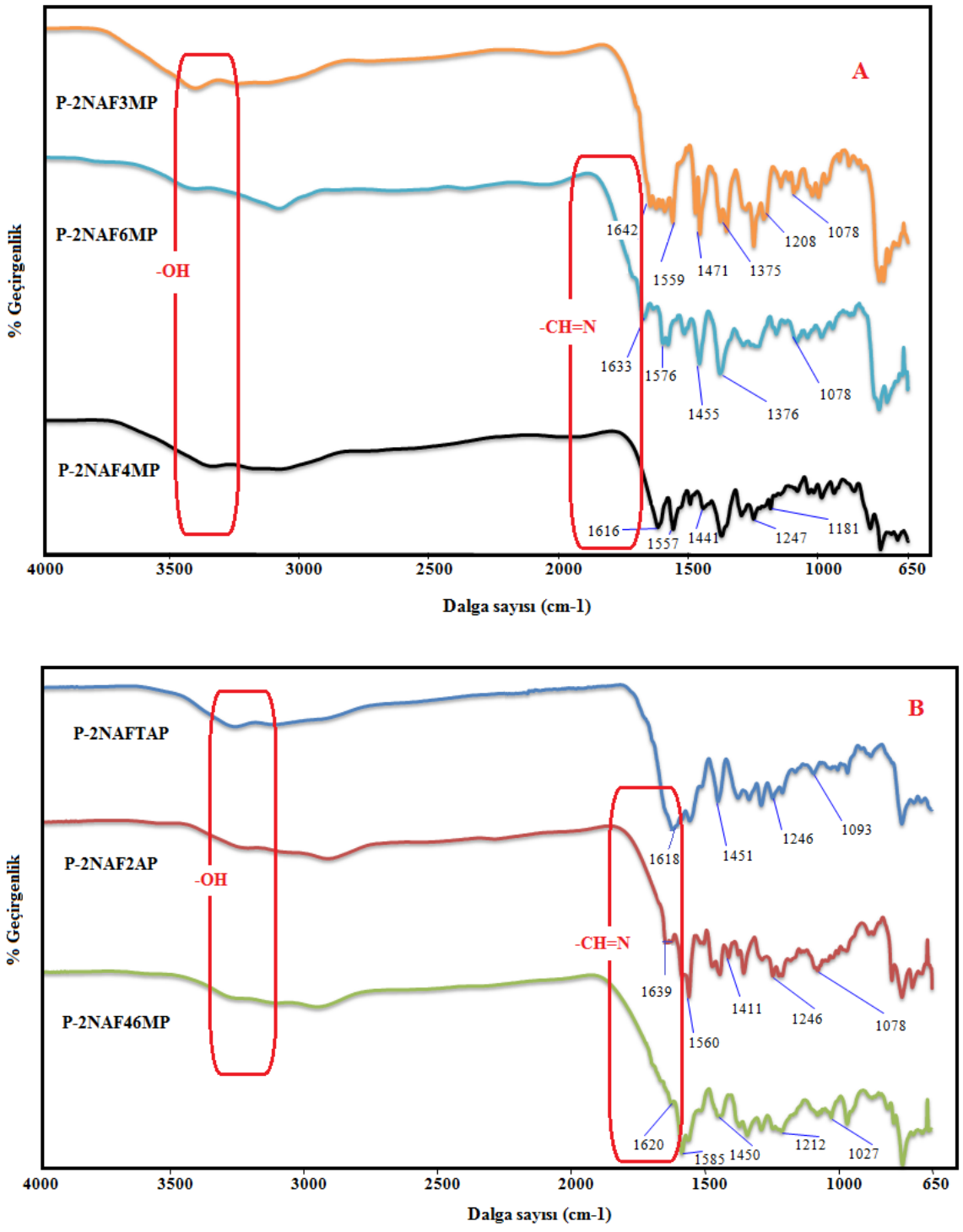
Şekil 4.2. P-2HBA seri polimerlerinin FT-IR spektrumları (A) ve (B)



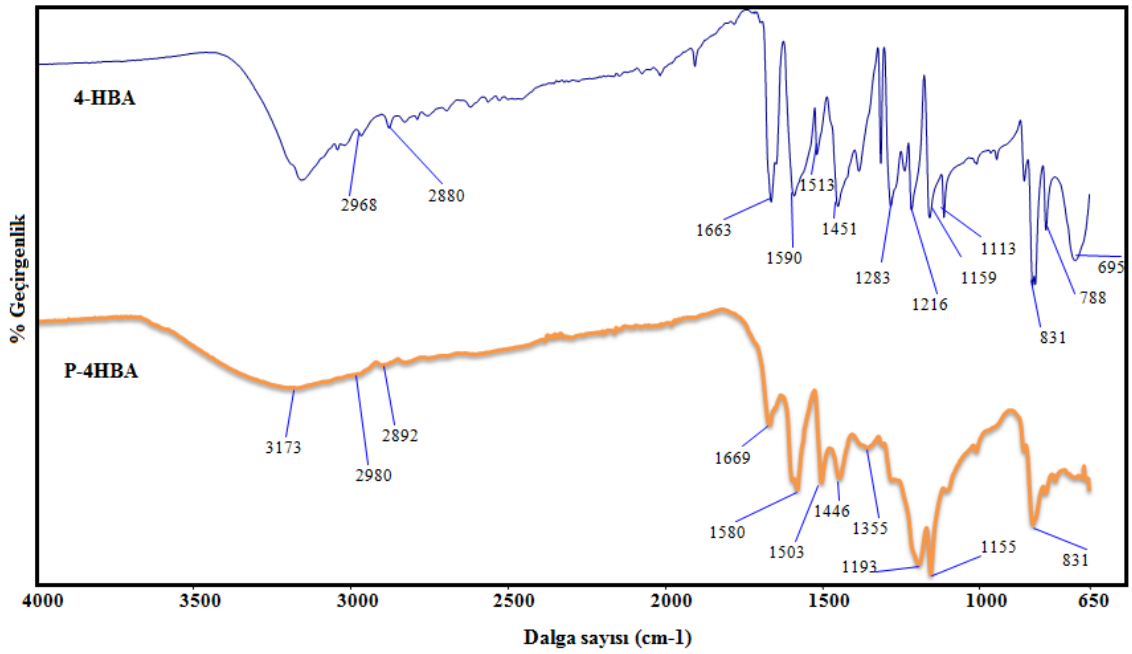
Şekil 4.2. P-2HBA seri polimerlerinin FT-IR spektrumları (A) ve (B)(devamı)



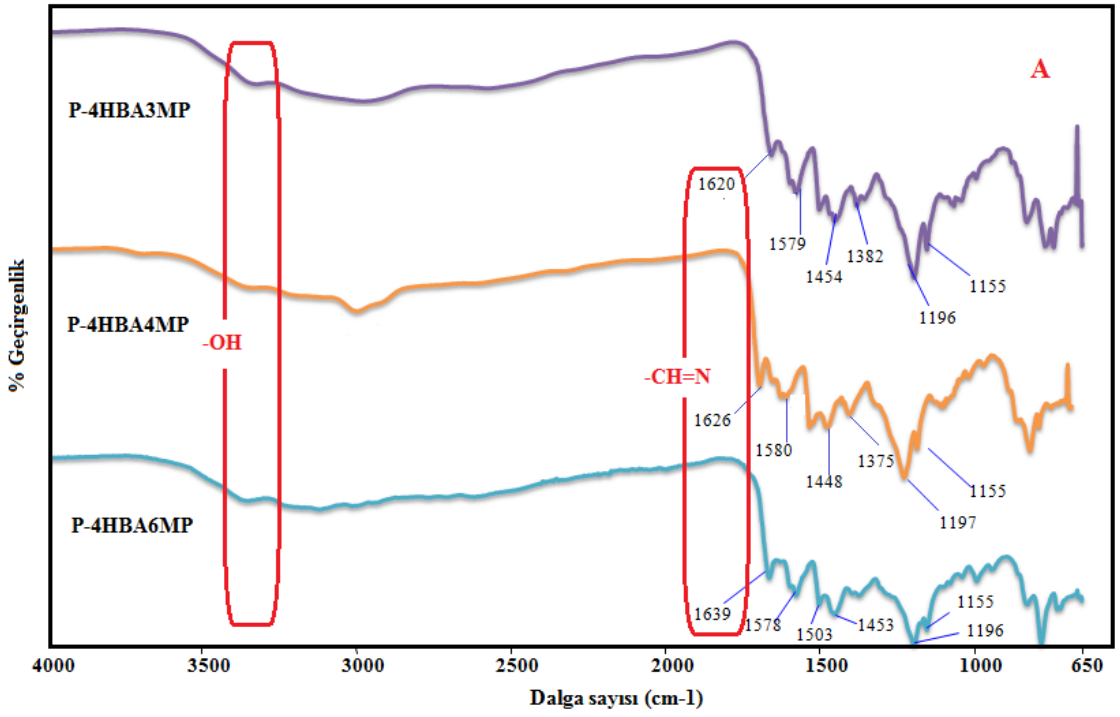
Şekil 4.3. 2-NAF ve P-2NAF'ın FT-IR spektrumları



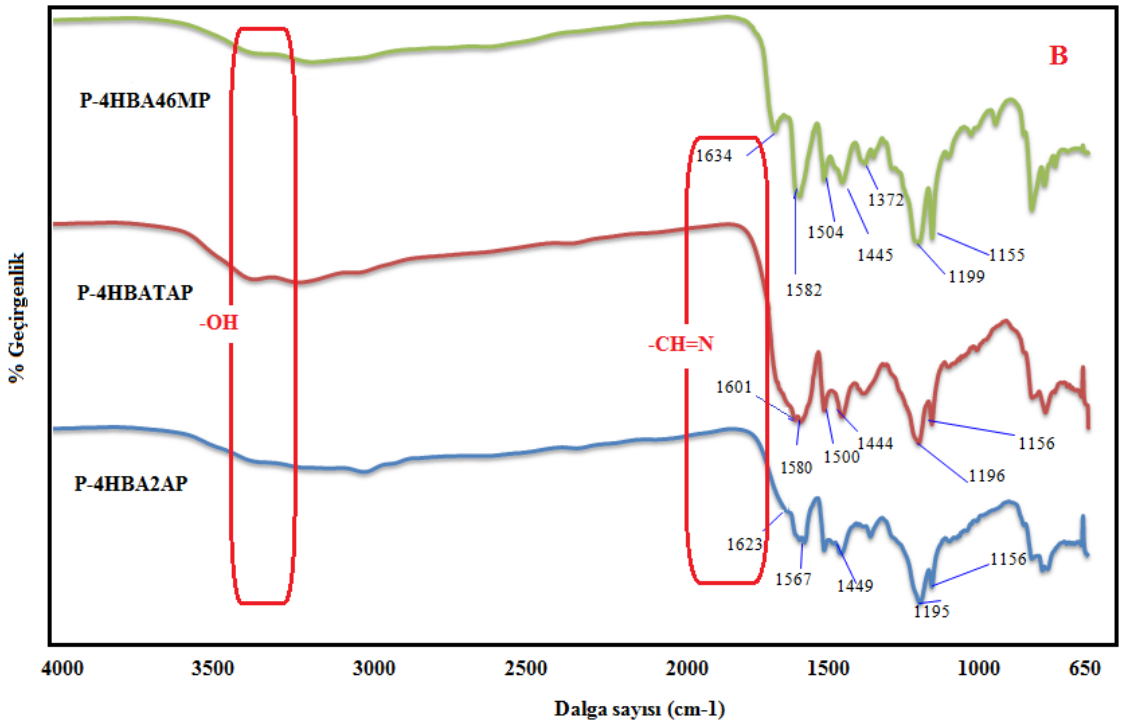
Şekil 4.4. P-2NAF seri polimerlerinin FT-IR spektrumları (A) ve (B)



Şekil 4.5. 4-HBA ve P-4HBA'nın FT-IR spektrumları



Şekil 4.6. P-4HBA seri polimerlerinin FT-IR spektrumları (A) ve (B)



Şekil 4.6. P-4HBA seri polimerlerinin FT-IR spektrumları (A) ve (B) (devamı)

4.1.2. NMR Analizleri

4.1.2.1. P-2HBA Seri Polimerlerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri

P-2HBA'nın ^{13}C-NMR spektrumları Şekil 4.7 (A)'da verilmektedir. Bileşiğin yapısına ait beş farklı karbon spektrumda gözlenmektedir. C6(ipso) ile belirtilen karbona ait –OH üzerinden meydana gelen fenoksi radikalinin polimerizasyona katılarak oksifenilen birimlerinden (C-O-C) oluşan polimer yapısını oluşturduğu azalan pik şiddetinden ve 145.87 ppm'de yeni oluşan pikten anlaşılmaktadır. 140.0-160.0 ppm bölgesinde -C-O-C- bağlanmasından kaynaklı yeni piklerin gözlenmiş olması polimerleşmenin -OH üzerinden gerçekleştiğini kanıtlamaktadır (Karakaplan 2008).

Daha önce yapılmış benzer çalışmalarda fenolik yapıdaki Schiff bazları polimerleşmeye -OH oksijeni üzerinden C-O-C bağlanmasıyla polimerleştiği gibi, OH grubuna göre *orto*, *para* konumundan da C-C bağlanmasıyla polimerleşmektedir (Özbülbül 2006).

Buna göre P-2HBA polimeri için (Şekil 4.7(A)), oluşan fenoksi radikalinin halkaya dağılması ile *orto* ve *para* köşelerinde meydana gelen radikal için, C1 ve C3 karbonları üzerinden polimerleştiğini, 119.62 ve 116.02 ppm'de gelen düşük şiddetli pikler C-C bağlanmasının oluştuğunu göstermektedir. Bilindiği gibi ipso karbonlarda pik şiddeti diğer karbon sinyallerine göre çok daha düşüktür. Yukarıda pik şiddetinin azalmasına bağlı olarak polimerleşmenin gerçekleştiği olası noktalar buna göre yorumlanmıştır. Çünkü polimerizasyonda monomer birimlerinin birbirine bağlandıkları noktalardaki karbonlar üzerlerindeki protoneliminasyonunedeniyle ipso karbona dönüşmekte ve bu da spektrumda yüksek oranda pik şiddetinin azalması olarak karşımıza çıkmaktadır (Bahçeci 2012). Bağlanma sonucu farklı kimyasal çevreli karbonlara ait yeni pikler gözlendi. Polimerleşmenin C1 ve C3 karbonları üzerinden gerçekleştiği görüldü ve bu karbonlara ait kimyasal kayma değerleri aşağıda verildi.

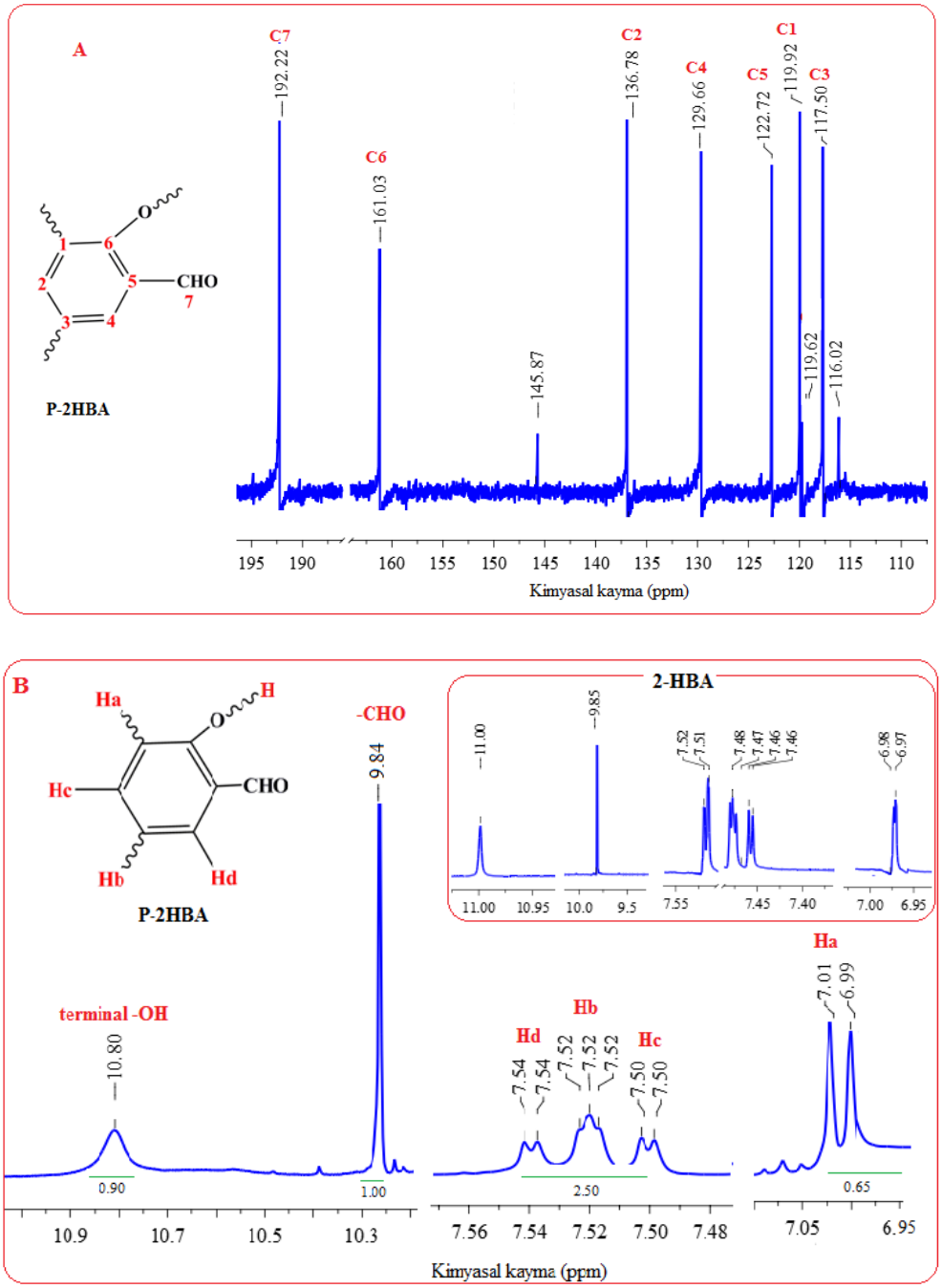
^{13}C-NMR (DMSO): ppm, 192.22(-CHO), 161.03 (C6-ipso), 136.78 (C2-H), 122.72 (C3-ipso), 129.66 (C4-ipso),119.62 (C5-ipso),119.92 (C1-H)

P-2HBA'ya ait ^{1}H-NMR spektrumu ve pik değerleri ve integrasyonları Şekil 4.7 (B)'de verildi. Literatürlerden bilindiği üzere fenol esaslı Schiff bazları oksidatif

polimerizasyon yöntemiyle -OH grubuna göre *orto* ve/veya *para* konumundan C-C ve -OH grubunun oksijeni üzerinden C-O-C bağlanmasıyla polimerleşmektedirler.

Şekil 4.7(B)'e göre, 10,80 ppm'deki –OH grubunun proton integrasyonunun, 10.26 ppm'deki –CHO'a göre düşme olması, tamamen kaybolmadığı, yani yapıda serbest halde de kaldığı görülmektedir. -OH'ın hidrojen integrasyon oranın polimerlerde azalması –OH hidrojeninin ayrıldığını ve polimerleşmenin oksijen üzerinden de gerçekleştiğini göstermektedir (% 10'u –OH üzerinden).

Poli Schiff bazına ait ^{1}H NMR spektrumunda; -OH grubuna göre *orto* ve *para* konumundaki hidrojenlerin integrasyon oranlarının polimerleşmeden sonra azalması, bu konumdaki hidrojenlerin yapıdaki diğer hidrojenlere oranla sayıca azaldığını göstermektedir (Karakaplan ve ark. 2008).–OH'ın integrasyon oranındaki düşmeye bağlı olarak, sentezlenen polimerde -C-O-C- bağlanmasının gerçekleştiği, yapıda C-C bağlanmasının ağırlıklı olduğu ve –Ha protonunun bulunduğu noktada meydana geldiği anlaşılmaktadır. Polimere ait ^{1}H NMR spektral piklerin oksidatif polimerizasyon sonrası genişlemiş olması monomerlerin yapıda tekrarlandığını göstermektedir.



Şekil 4.7. P-2HBA polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu

Şekil 4.8, P-2HBA3MP polimerinin, Şekil 4.9, P-2HBA6MP polimerinin, Şekil 4.10, P-2HBA4MP polimerinin, Şekil 4.13 ise P-2HBA2AP polimerlerinin sırasıyla ^{13}C-NMR ve ^{1}H-NMR spektrumlarını ve Şekil 4.11, P-2HBA46MP polimerinin Şekil 4.12, P-2HBATAP polimerlerinin ^{1}H-NMR spektrumlarını göstermektedir. Sentezlenen

polialdehit bileşiklerine altı farklı aminin aşılanmasıyla elde edilen tüm poli schiff bazlarının ^{1}H NMR spektrumundan beklenilen karakteristik, imin protonu (–CH=N-), aromatik protonlar ve yapıda serbest halde kalan teminal –OH protonu spektrumlarda görülmektedir. İmin protonu sırasıyla poli Schiff bazları için P-2HBA3MP için 8.13 ppm'de, P-2HBA6MP için 8.19 ppm'de, P-2HBA4MP için 8.22 ppm'de, P-2HBA46MP için 8.17 ppm'de, P-2HBATAP için 8.23 ve 8.33 ppm'de, P-2HBA2AP için 8.42 ppm'de pik verdiği ^{1}H NMR spektumlarında görülmektedir. Tüm poli Schiff bazlarına ait aromatik protonlar ve terminal –OH protonları ^{1}H NMR spektrumlarında gösterildi.

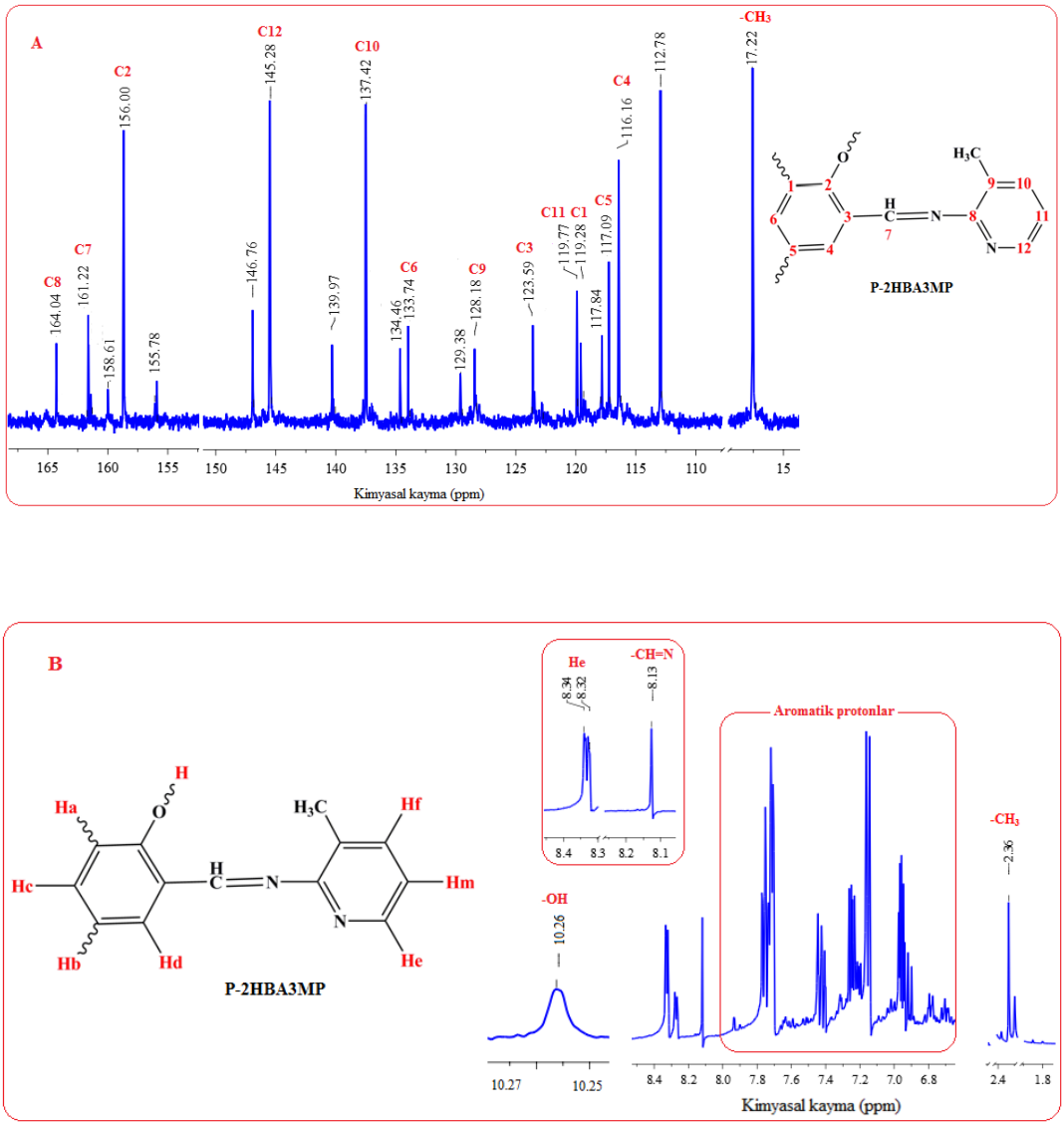
^{13}C-NMR spektrumlarına göre karakteristik pik imin(-CH=N) karbonu, aromatik karbonlar ve polimerizasyonun fenol halkası üzerinden yürüdüğünü gösteren oksifenilen (C-O-C) birimlerinin yanında (C-C) birleşmesini gösteren yeni pikler gözlendi.

P-2HBA3MP ^{13}C-NMR (DMSO): ppm, 119.77 (C1-ipso), 156.00 (C2-ipso), 123.59 (C3-ipso), 116.16 (C4-H), 117.09 (C5-ipso),133.74 (C6-H),161.22 (C7-H), 164.04 (C8-ipso), 128.18 (C9-ipso), 137.42 (C10-H), 119.77 (C11-H), 145.28 (C12-H).

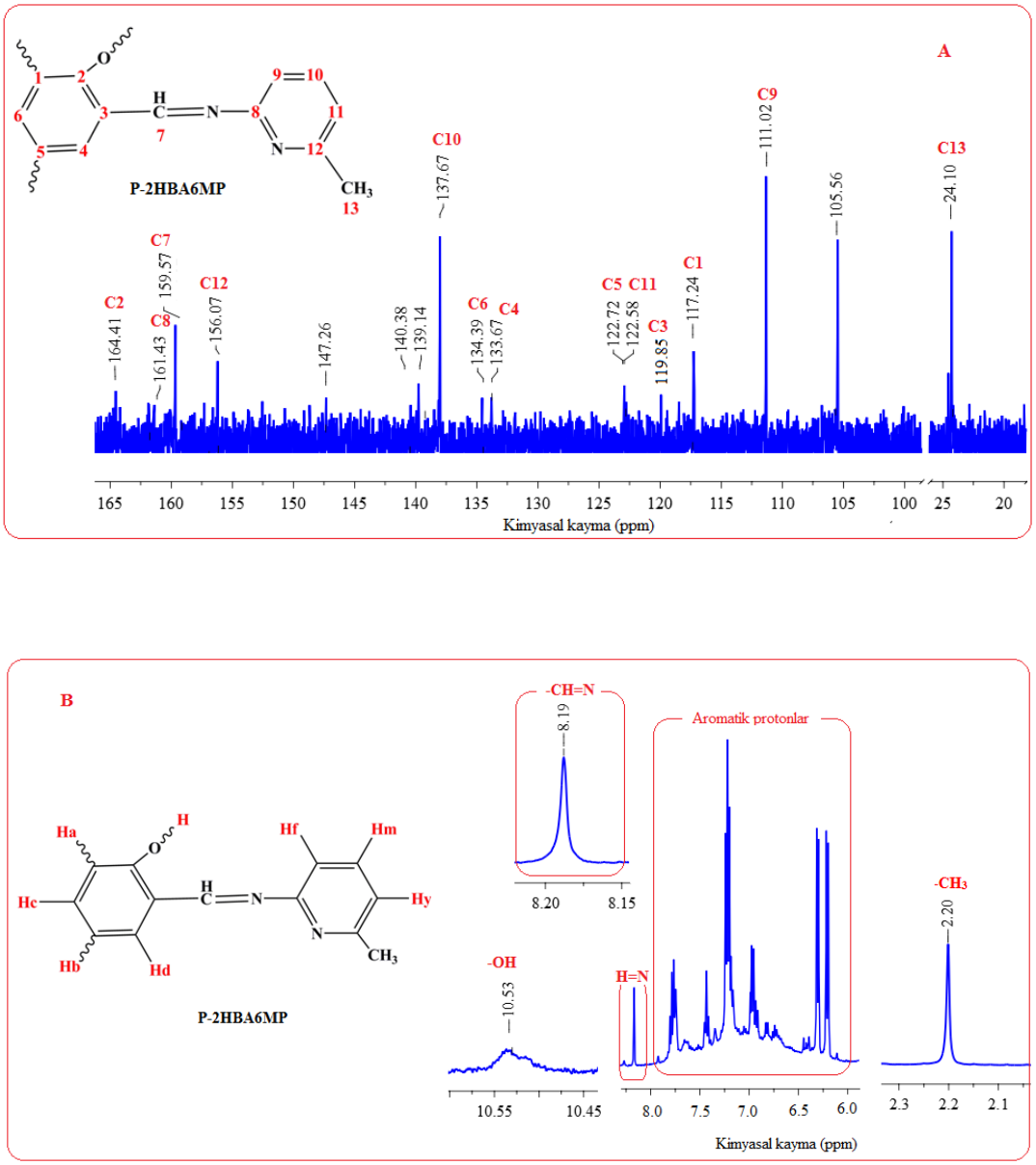
P-2HBA6MP ^{13}C-NMR (DMSO): ppm, 117.24 (C1-ipso), 164.41 (C2-ipso), 119.85 (C3-ipso), 133.67 (C4-H), 122.72 (C5-ipso), 134.39 (C6-H),159.57 (C7-H), 161.43 (C8-ipso), 111.02 (C9-ipso), 137.67 (C10-H), 122.58 (C11-H), 159.57 (C12-ipso), 24.10 (-CH_3).

P-2HBA4MP ^{13}C-NMR (DMSO): ppm, 117.79 (C1-ipso), 161.27 (C2-ipso), 120.79 (C3-ipso), 136.63 (C4-H), 122.54 (C5-ipso), 147.44 (C6-H),160.05 (C7-H), 164.81 (C8-ipso), 113.79 (C9-ipso), 129.63 (C10-H), 157.06 (C11-H), 21.01 (-CH_3).

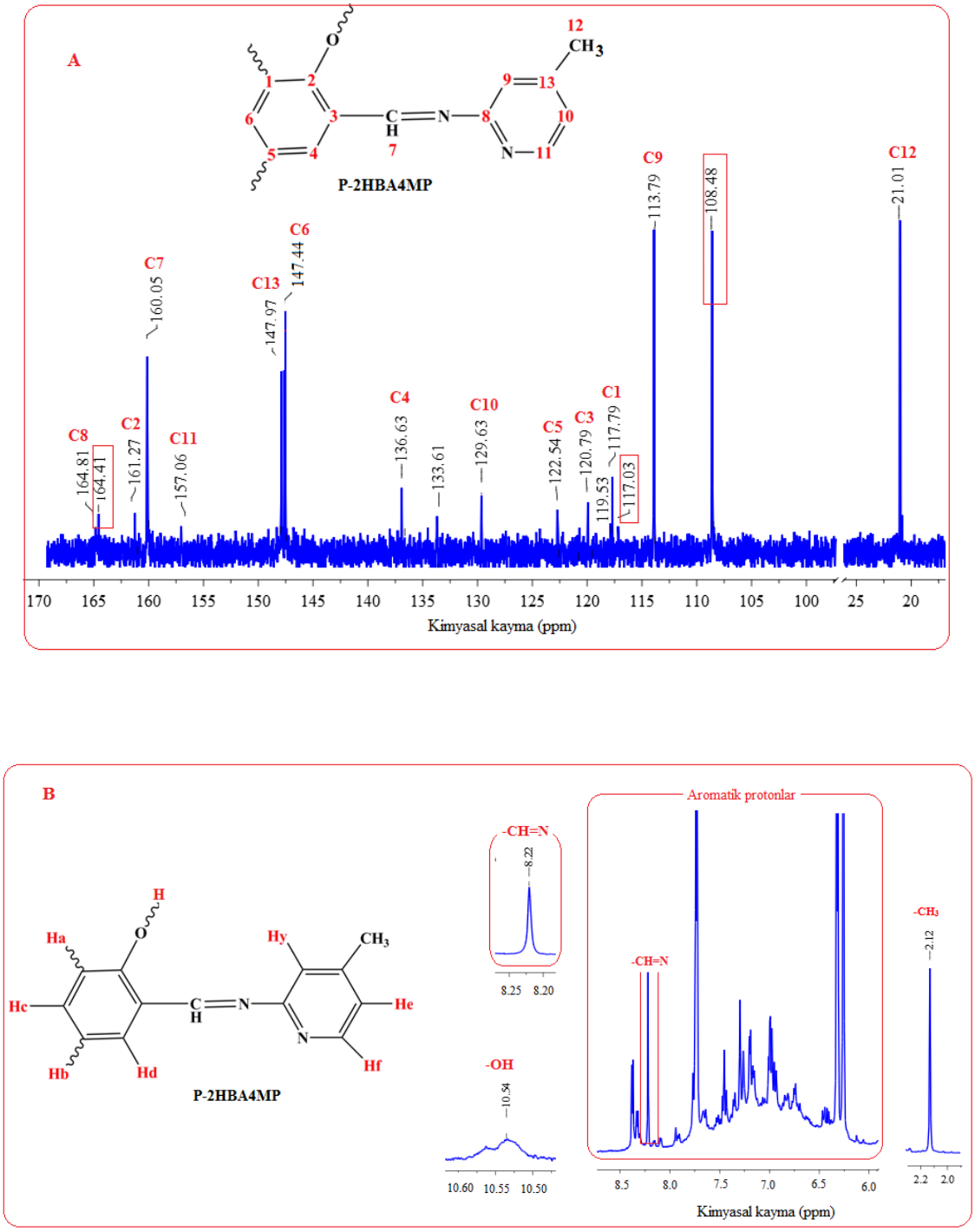
P-2HBA2AP ^{13}C-NMR(DMSO):ppm,118.16 (C1-ipso), 166.48 (C2-ipso), 119.92 (C3-ipso), 129.66 (C4-H), 122.42 (C5-ipso), 136.91 (C6-H),163.89 (C7-H), 171.67 (C8-ipso), 158.06 (C9-ipso), 117.43 (C10-H).



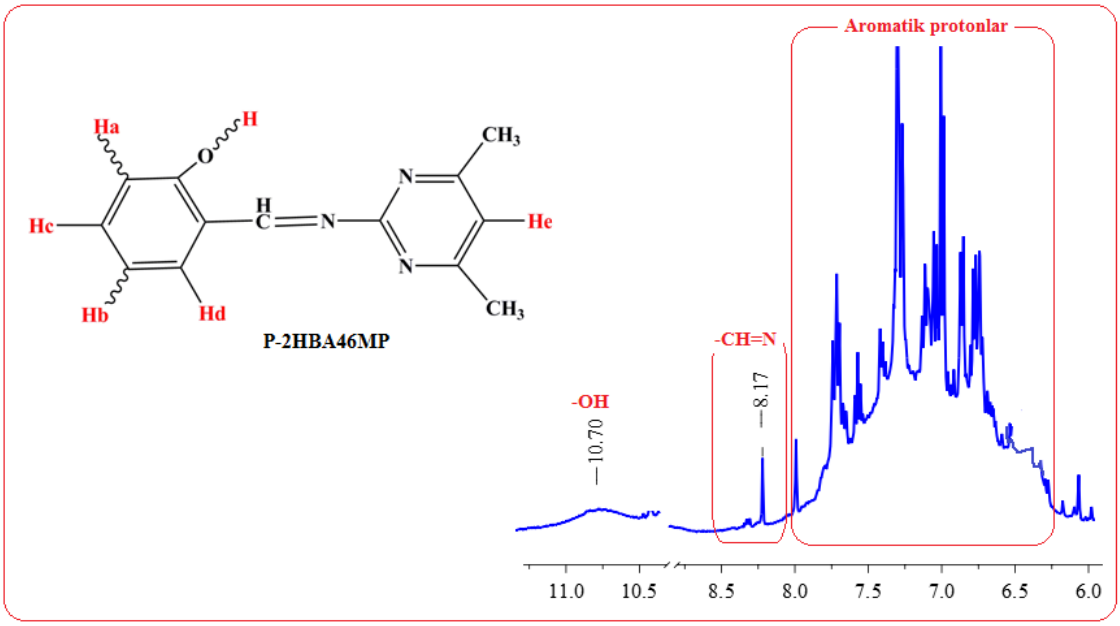
Şekil 4.8. P-2HBA3MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu



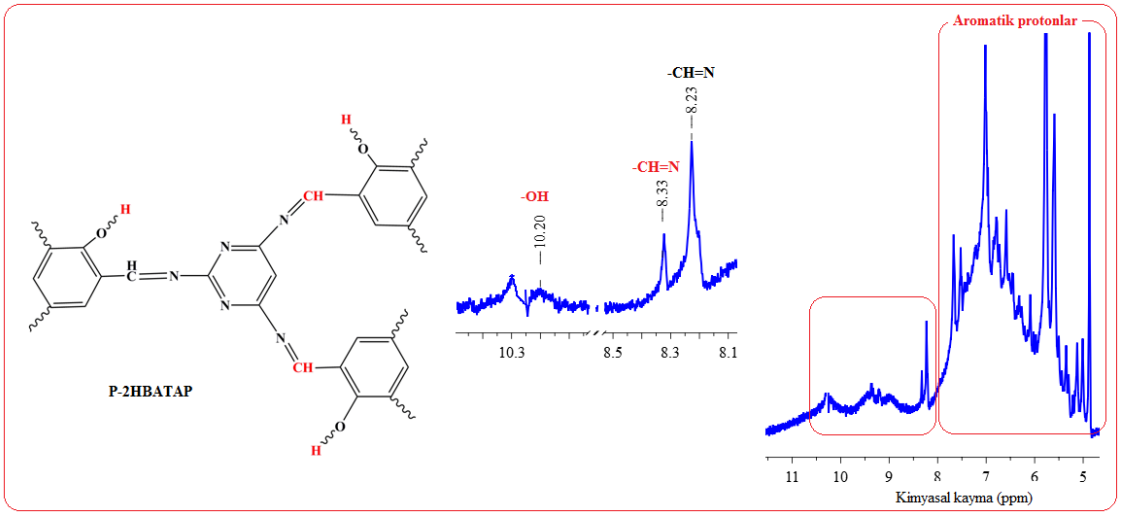
Şekil 4.9. P-2HBA6MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu



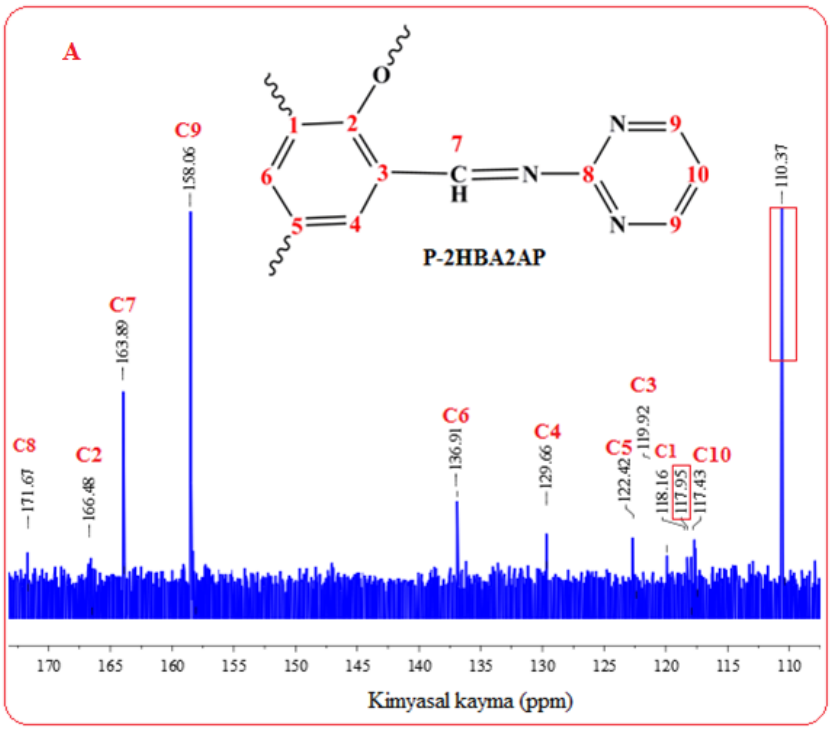
Şekil 4.10. P-2HBA4MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu

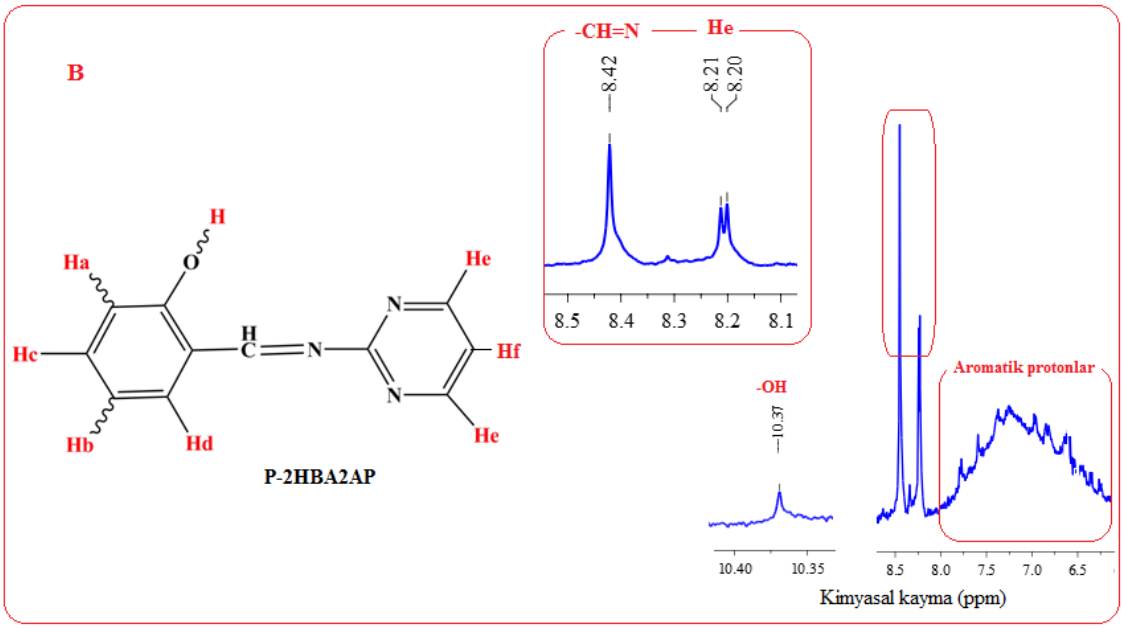


Şekil 4.11. P-2HBA46MP polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 4.12. P-2HBATAP polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu





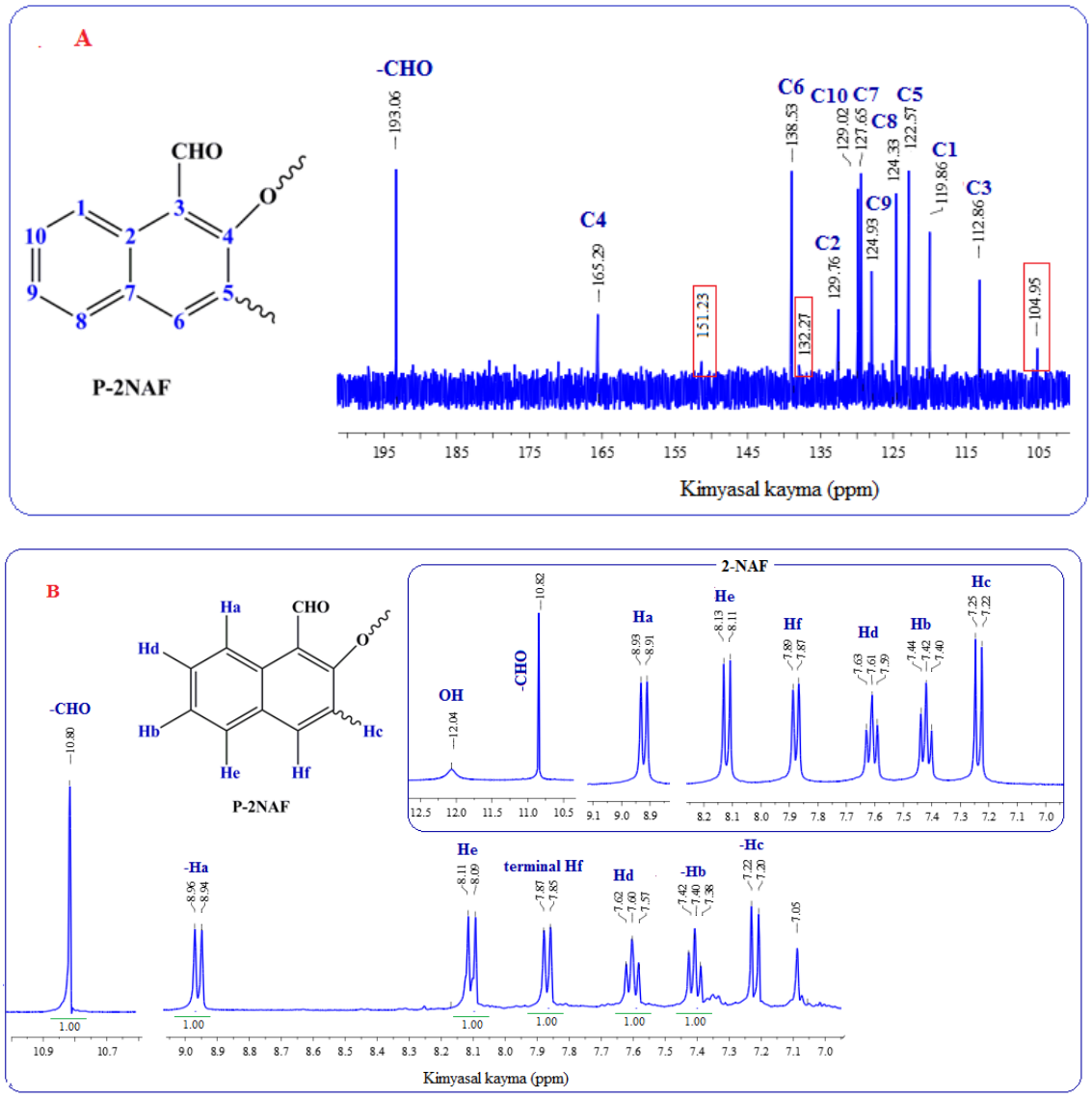
Şekil 4.13. P-2HBA2AP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu

4.1.2.2. P-2NAF Seri Polimerlerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri

P-2NAF'ın ^{13}C-NMR ve ^{1}H-NMR spektrumları Şekil 4.14(A) ve (B)'de verildi. ^{13}C-NMR spektrumuna göre bileşiğin yapısına ait onbir farklı karbon gözlenmektedir. C4(ipso) ile belirtilen karbona ait –OH üzerinden meydana gelen fenoksi radikalinin polimerizasyona katılarak oksifenilen birimlerinden (C-O-C) oluşan polimer yapısını oluşturduğu azalan pik şiddetinden anlaşılmaktadır. Ayrıca oluşan fenoksi radikalinin halkaya dağılması ile *orto* ve *para* köşelerinde meydana gelen radikal için, C1, C9 ve C5 karbonları üzerinden polimerleşerek C-C bağlanmasının oluştuğu spektrumda yeni oluşan piklerden anlaşılmaktadır. Bilindiği gibi ipso karbonlarda pik şiddeti diğer karbon sinyallerine göre çok daha düşüktür. Yukarıda pik şiddetinin azalmasına bağlı olarak polimerleşmenin gerçekleştiği olası noktalar buna göre yorumlandı. Çünkü polimerizasyonda monomer birimlerinin birbirine bağlandıkları noktalardaki karbonlar üzerlerindeki proton eliminasyonu nedeniyle ipso karbona dönüşmekte ve bu da spektrumda yüksek oranda pik azalması olarak karşımıza çıkmaktadır. Bağlanma sonucu farklı kimyasal çevreli karbonlara ait yeni pikler gözlendi (Yıldırım 2012).

P-2NAF'ın ^{13}C-NMR spektrumuna göre (Şekil 4.14(A)) 140.0-160.0 ppm bölgesinde monomerden farklı olarak 151.23 ppm'de C-O-C bağlanmasından kaynaklı yeni piklerin gözlenmiş olması polimerleşmenin -OH üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir.

P-2NAF'ın (Şekil 4.14(B)) ^{1}H-NMR spektrumuna göre, monomer (2-NAF) 12.04 ppm'de gorülen –OH protonuna ait pikin polimerde kaybolması polimerizasyonun yüksek oranda –OH üzerinden giderek C-O-C bağlanmasını gösterir. Ayrıca spektrumda dublet(ikili) pik olarak görülen –Hf protonu *orto* pozisyonları polimerizasyon sonrası kapandığından 7.05 ppm'de yeni bir tekli pik olarak görülmektedir. Ancak P-2NAF'ın ^{1}H-NMR spektrumunda 7.87 ve 7.85 ppm'de dublet(ikili) pik olarak görülen terminal -Hf protonlarına aittir. 7.22 ve 7.24 ppm'de görülen dublet pik terminal –Hc protonunu göstermektedir. –Ha ve –Hb protonlarına ait piklerin polimerizasyon sonrası şiddetlerinin fazla düşmemesi polimerleşmenin daha çok –OH üzerinden ve *orto* konumunda bulunan -Hc protonu üzerinden gerçekleştiğini desteklemektedir.



Şekil 4.14. P-2NAF polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu

Şekil 4.15, P-2NAF3MP polimerinin, Şekil 4.16, P-2NAF4MP polimerinin, Şekil 4.20, P-2NAFTAP polimerinin, Şekil 4.18, P-2NAF2AP polimerinin sırasıyla ^{13}C-NMR ve ^{1}H-NMR, Şekil 4.17, P-2NAF6MP polimerinin, Şekil 4.19, P-2NAF46MP polimerlerinin ^{1}H-NMR spektrumlarını göstermektedir. Sentezlenen polialdehit bileşiklerine altı farklı aminin aşılanmasıyla elde edilen tüm poli Schiff bazlarının ^{1}H NMR spektrumundan beklenilen karakteristik, imin protonu (–CH=N-), aromatik protonlar ve yapıda serbest halde kalan terminal –OH protonu spektrumlarda görülmektedir. İmin protonu sırasıyla poli Schiff bazları için P-2NAF3MP için 8.31 ppm'de, P-2NAF6MP için 8.14 ppm'de, P-2NAF4MP için 8.41 ppm'de, P-2NAF46MP

için 8.14 ppm'de, P-2NAFTAP için 8.16 ve 9.65 ppm'de, P-2NAF2AP için 8.47 ppm'de pik verdiği ^{1}H NMR spektumlarında görülmektedir. Tüm poli Schiff bazlarına ait aromatik protonlar ve terminal –OH protonları ^{1}H NMR spektrumlarında gösterildi.

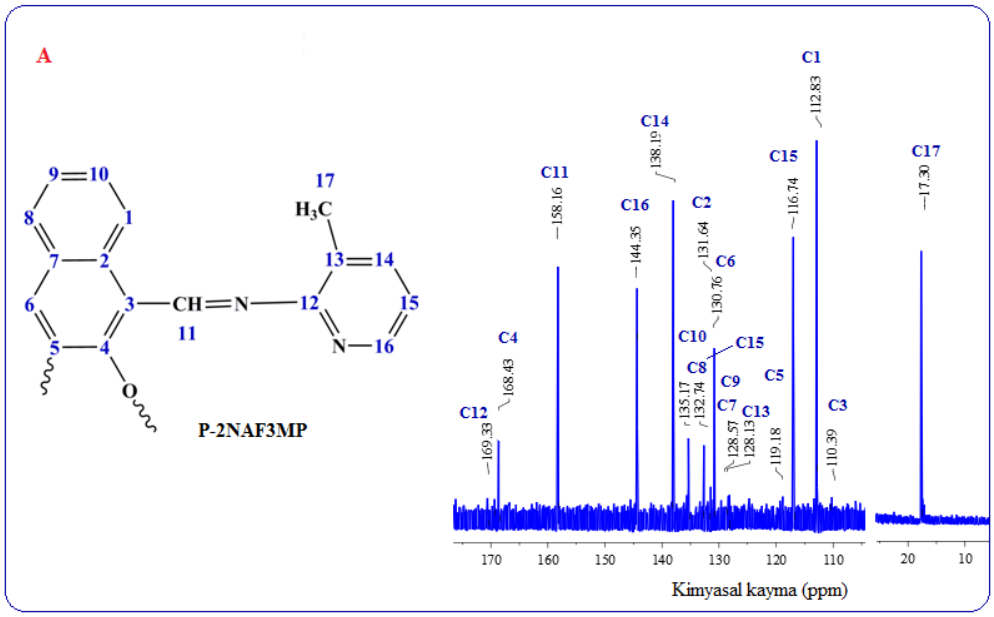
^{13}C-NMR spektrumlarına göre karakteristik pik imin(-CH=N) karbonu, aromatik karbonlar ve polimerizasyonun büyük oranda oksifenilen (C-O-C) birimlerinin yanında (C-C) üzerinden yürüdüğünü gösteren yeni bir pikler gözlendi.

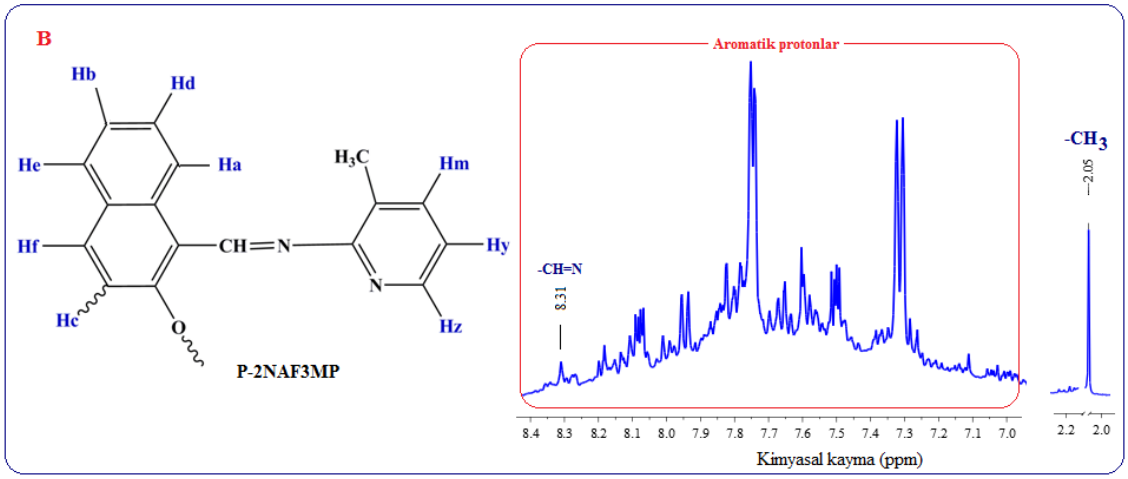
P-2NAF4MP ^{13}C-NMR (DMSO): ppm, 104.27 (C1-ipso), 132.77 (C2-ipso), 104.24 (C3 ve C1-ipso), 155.57 (C4-ipso), 128.48 (C5-ipso), 135.64 (C6-H),132.17 (C7-H), 130.51 (C8-ipso), 124.63 (C9-ipso), 108.35 (C10-H), 160.24 (C11-H), 167.11 (C12-ipso),113.84 (C13-H),148.04 (C14-ipso), 131.75 (C15-H), 147.22 (C16-H), 20.94 (C17-H)

P-2NAF2AP ^{13}C-NMR (DMSO): ppm, 117.50 (C1-ipso), 129.50 (C2-ipso), 104.01 (C3-ipso), 179.38 (C4-ipso), 123.55 (C5-ipso), 135.52 (C6-H),135.10 (C7-H), 128.56 (C8-H), 124.85 (C9-ipso), 130.83 (C10-H), 163.79 (C11-H), 167.16 (C12-ipso),158.48(C13-H),110.59 (C14-ipso)

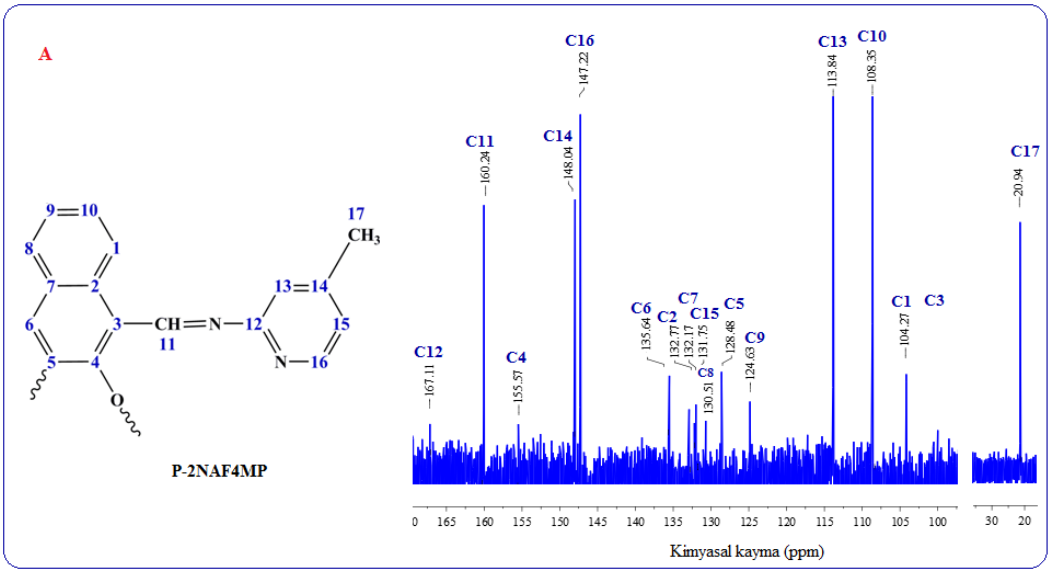
P-2NAFTAP ^{13}C-NMR (DMSO): ppm, 136.04-127.88 (Aromatik karbonlar), 180.94 (C13-ipso), 180.06 (C12-ipso), 172.23 (C4-ipso), 160.45 (C5-ipso)

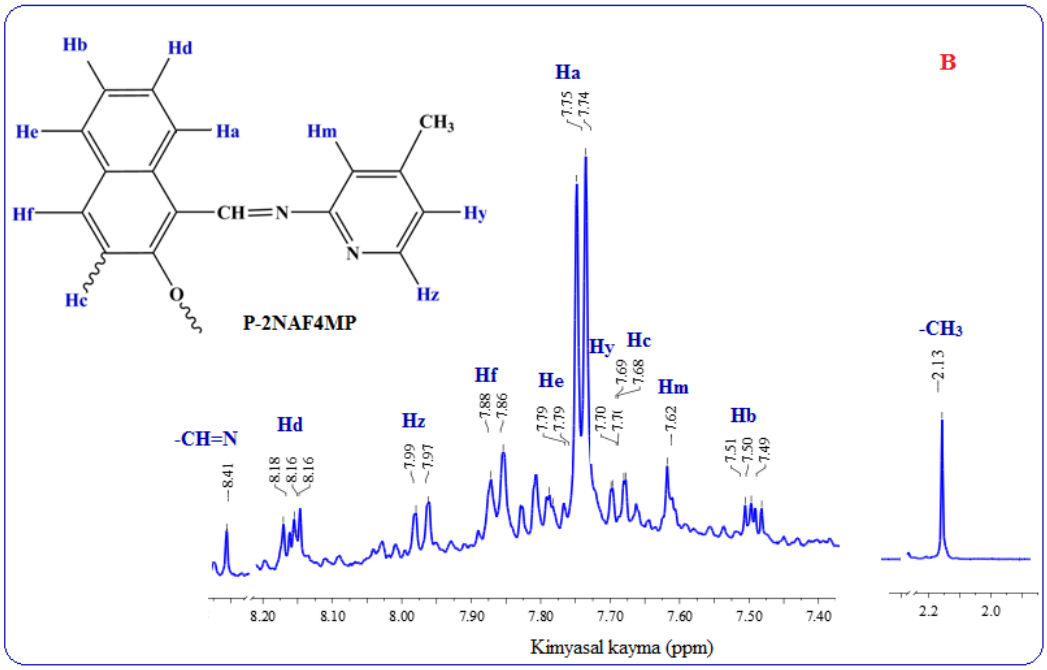
P-2NAF3MP ^{13}C-NMR (DMSO): ppm, 112.83 (C1-H), 131.64 (C2-ipso), 110.39 (C3-ipso), 168.43 (C4-ipso), 119.18 (C5-ipso), 130.36 (C6-H),128.57 (C7-ipso), 132.74 (C8-H), 128.57 (C9-H), 135.17 (C10-H), 158.16 (C11-H), 169.33 (C12-ipso),128.13 (C13-ipso),138.19 (C14-H), 116.74 (C15-H), 144.35 (C16-H), 17.30 (C17-H)



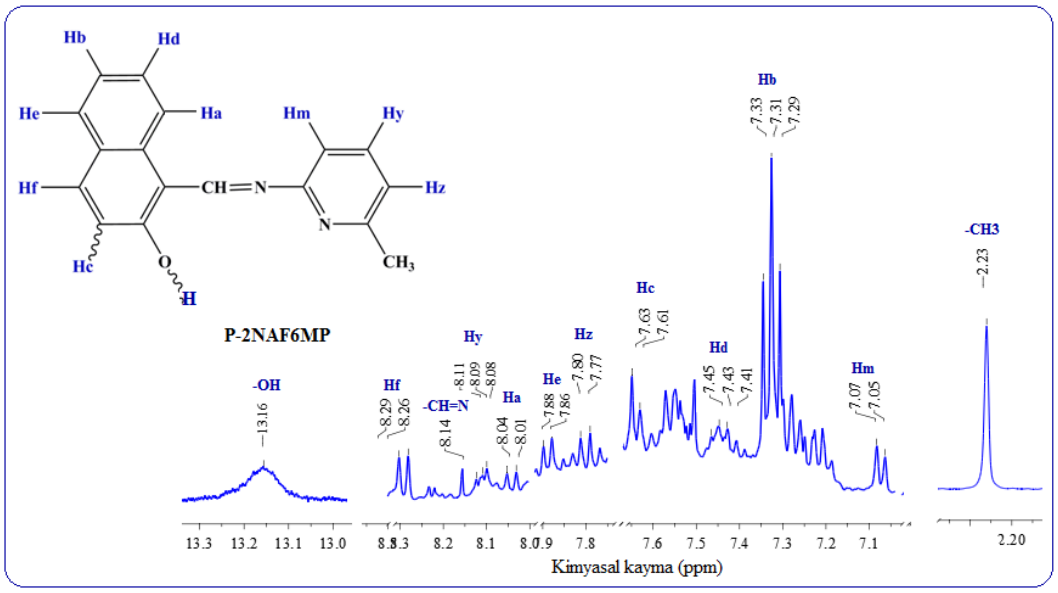


Şekil 4.15. P-2NAF3MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu

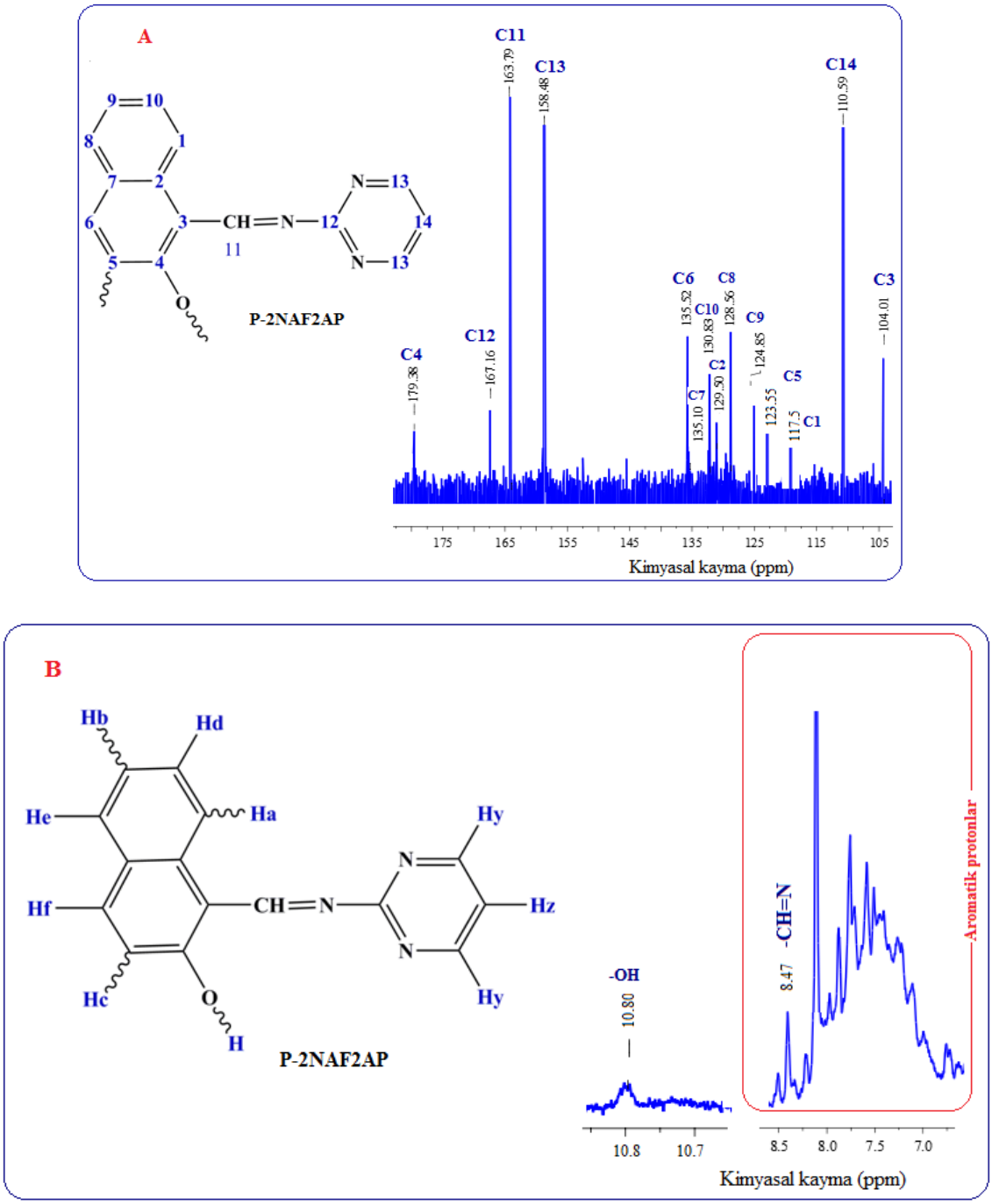




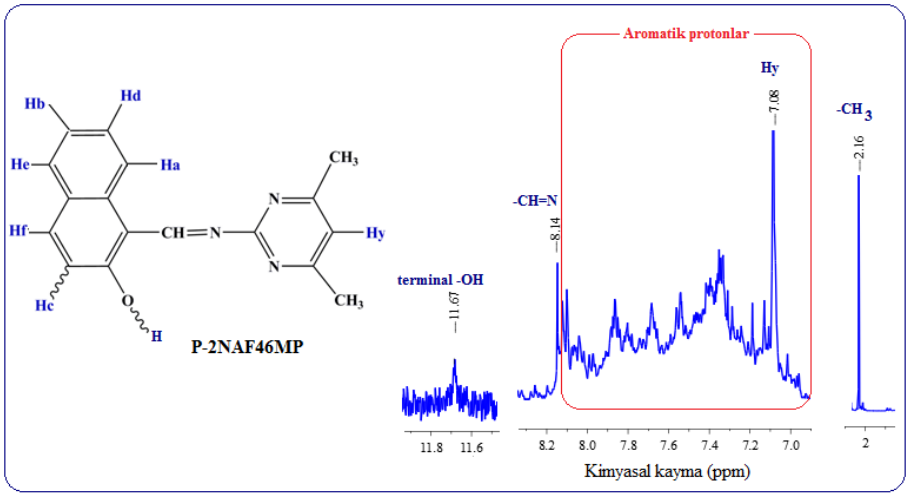
Şekil 4.16. P-2NAF4MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu



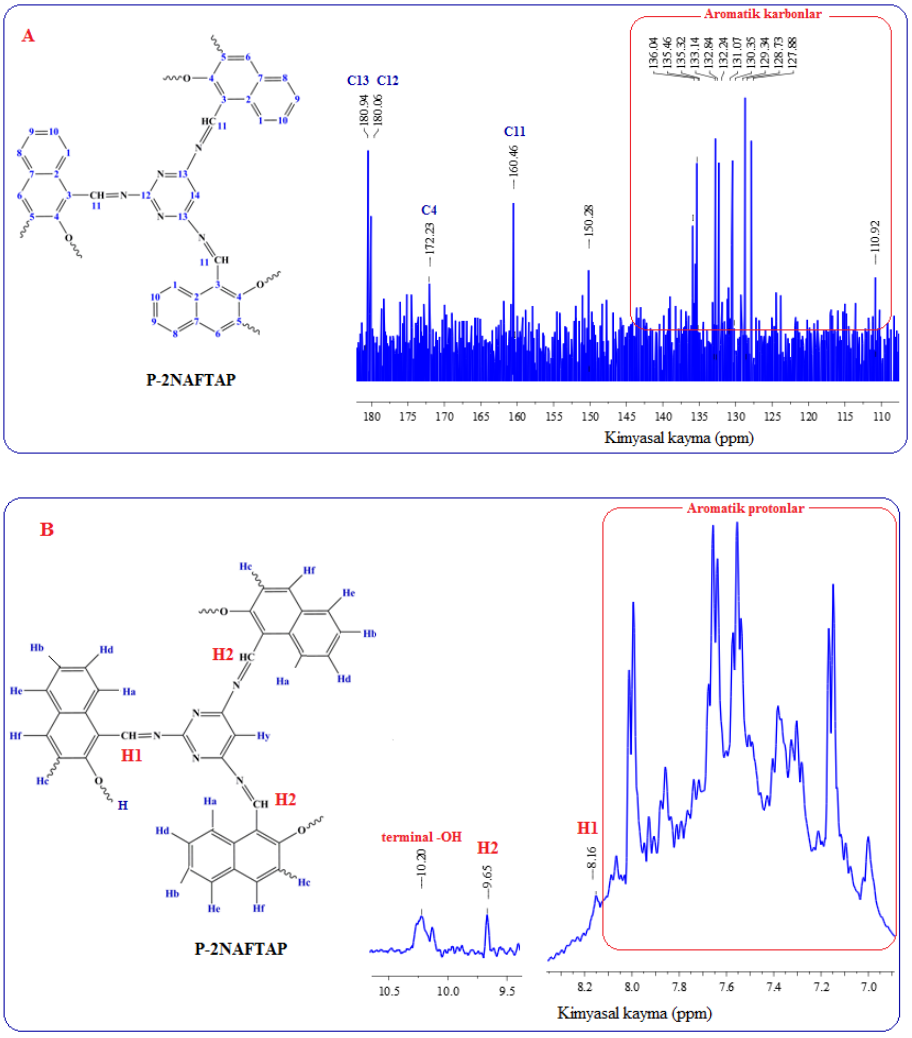
Şekil 4.17. P-2NAF6MP polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu



Şekil 4.18. P-2NAF2AP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu



Şekil 4.19. P-2NAF46MP polimerinin ^{1}H-NMR spektrumu



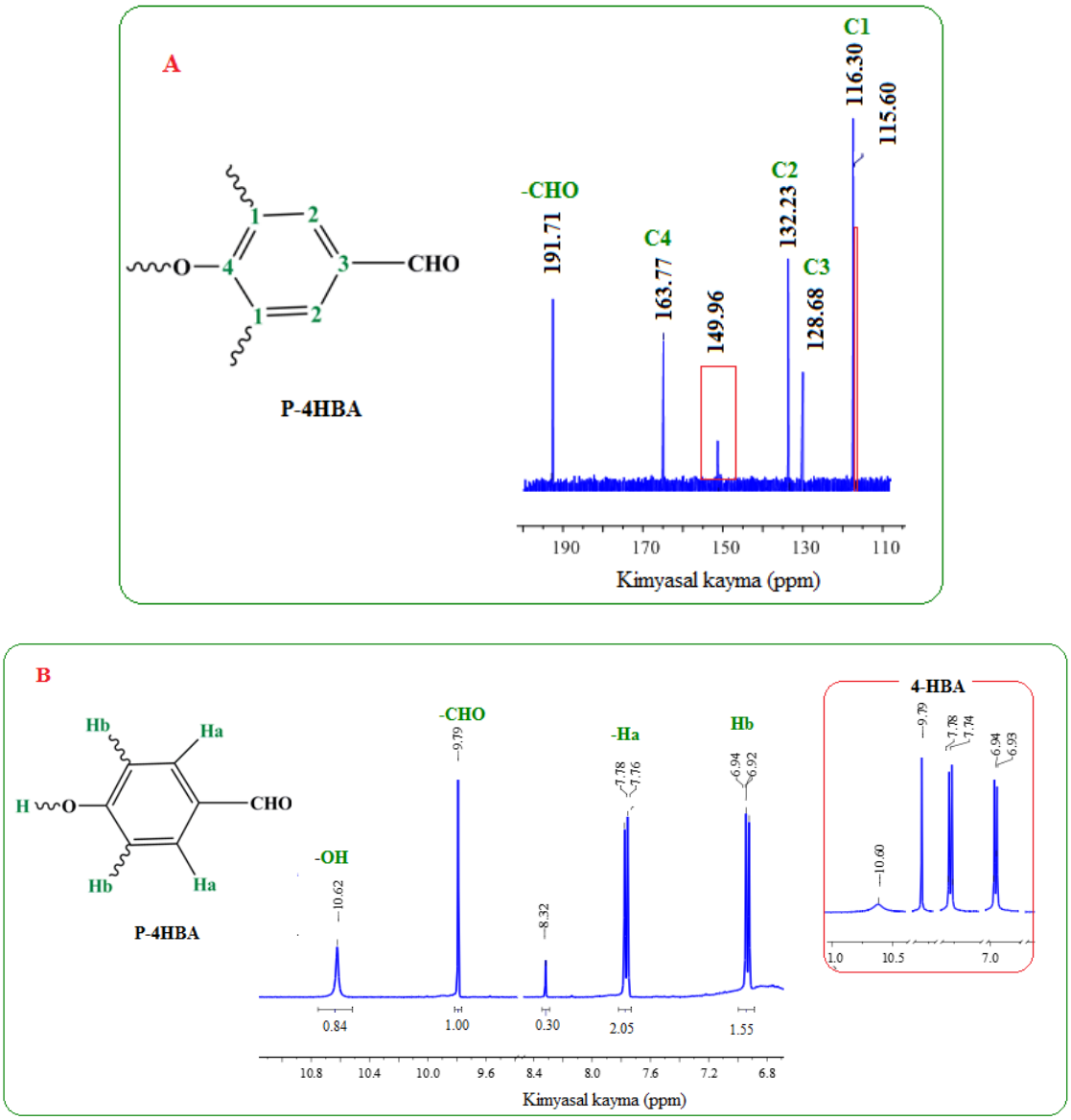
Şekil 4.20. P-2NAFTAP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu

4.1.2.3. P-4HBA Seri Polimerlerinin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR Analizleri

P-4HBA'nın ^{13}C-NMR spektrumları Şekil 4.21 (A)'da verildi. Bileşiğin yapısına ait beş farklı karbon spektrumda gözlenmektedir. C4(ipso) ile belirtilen karbona ait –OH üzerinde meydana gelen fenoksi radikalinin polimerizasyona katılarak oksifenilen birimlerinden (C-O-C) oluşan polimer yapısını oluşturduğu azalan pik şiddetinden ve 149.96 ppm'de yeni oluşan pikten anlaşılmaktadır. Ayrıca oluşan fenoksi radikalinin halkaya dağılması ile *orto* ve *para* köşelerinde meydana gelen radikal için, C1 karbonu üzerinden polimerleştiğini, 115.6 ppm'de, gelen düşük pik şiddetinin olması C-C bağlanmasının oluştuğunu göstermektedir. Bilindiği gibi ipso karbonlarda pik şiddeti diğer karbon sinyallerine göre çok daha düşüktür. Yukarıda pik şiddetinin azalmasına bağlı olarak polimerleşmenin gerçekleştiği olası noktalar buna göre yorumlanmıştır. Çünkü polimerizasyonda monomer birimlerinin birbirine bağlandıkları noktalardaki karbonlar üzerlerindeki proton eliminasyonu nedeniyle ipso karbona dönüşmekte ve bu da spektrumda yüksek oranda pik azalması olarak karşımıza çıkmaktadır.

P-4HBA'ya ait ^{1}H-NMR spektrumu Şekil 4.21(B)'de verildi. Pik değerleri ve proton integrasyonları spektrum üzerinde gösterildi. Polimere ait spektrum incelendiğinde, –OH grubunun proton integrasyonunun (0,84) aldehit protonuna (-CHO)(1.00) göre düşmesi, fenol halkasına ait –OH üzerinde meydana gelen fenoksi radikalinin, oksifenilen birimleri (C-O-C) üzerinden polimerizasyona katılarak oluştuğunu gösterir. Ancak –OH grubunun tamamen kaybolmaması yapıda serbest halde kaldığını göstermektedir. Ayrıca fenoksi radikalinin halkaya dağılması ile *orto* köşelerinde meydana gelen radikal için, polimerleşmenin gerçekleşebileceği –Ha protonuna yakın yerde 8.32 ppm'de tekli bir pikin olması,-Hb üzerinden polimerizasyonun gerçekleşmesine bağlı olarak tekli olan –Ha protonuna aittir ve polimerizasyonun fenilen birimlerinden (C-C) gerçekleştiğini göstermektedir. P-4HBA yapısında polimerizasyona katılabilecek olası rezonans yapılar daha önce Şekil 3.5'de verildi.

^{13}C-NMR (DMSO): ppm, 191.71 (-CHO), 163.77 (C4-ipso), 132.23 (C2-H), 128.68 (C3-ipso), 116.30 (C1-ipso)



Şekil 4.21. P-4HBA polimerinin ^{13}C-NMR (A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu.

Şekil 4.22(A)'da P-4HBA3MP polimerine ait ^{13}C-NMR spektrumları verilmektedir. Bileşiğin yapısına ait on bir farklı karbon spektrumda gözlenmektedir. P-4HBA3MP spektrumundan beklenilen karakteristik, imin karbonu(–CH=N-, C10) spektrumda görülmektedir. Sentezlenen P-4HBA'ya 3MP aminin aşılanmasıyla elde edilen poli Schiff bazına ait 157.49 ppm'de gözlenen yeni pik imin karbonunu (-CH=N) göstermektedir.

Şekil 4.22(B) P-4HBA3MP'nin ^{1}H-NMR spektrumuna aittir. P-4HBA3MP spektrumundan beklenilen karakteristik, –CH=N-, –OH ve aromatik protonlar gözlendi. Şekil 4.22'de 8.14 ppm'de –CH=N-(Tekli, 1H) grubuna ait sinyaller gözlenirken 9,78

ppm'de ise –OH(Tekli, 1H) grubuna ait sinyaller gözlendi. Aromatik protonların sinyalleri ise 6,4 ve 8,30 ppm arasında gözlendi. 9.78 ppm'deki –OH şiddetinin azaldığı ancak tamamen kaybolmadığı, yani yapıda serbest halde de kaldığı görülmektedir.

Şekil 4.23(A)'da P-4HBA6MP polimerine ait ^{13}C-NMR spektrumları verilmektedir. P-4HBA6MP Schiff bazı polimerine ait karekteristik imin karbonu(-CH=N, 158.49 ppm) spektrumda görülmektedir. Ayrıca P-4HBA6MP'nin ^{13}C-NMR spektrumunda C-O-C(147.08 ppm) ve C-C(114.68, 111.25, 106.08 ppm) birleşmesini gösteren yeni pikler gözlendi.

Şekil 4.23(B), P-4HBA6MP'nin ^{1}H-NMR spektrumuna aittir. P-4HBA4MP spektrumundan beklenilen karakteristik, –CH=N-, –OH ve aromatik ve alifatik protonlar gözlendi. P-4HBA6MP polimerine ait ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 6.85 ile 7.85 ppm arasında, alifatik protonlar ise 2.23 ppm 'de gözlendi. İmin protonu (-CH=N) 8.14 ppm' de ve terminal –OH protonu da 10.52 ppm' de gözlendi.

Şekil 4.24(A)'da P-4HBA4MP polimerine ait ^{13}C-NMR spektrumu verilmektedir. P-4HBA4MP'nin spektrumu incelendiğinde yapıdaki, -CH=N(163.84 ppm) ve -CH_3 (21.03 ppm) protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik karbonlar gözlendi. Spektrumdaki yeni pikler, -OH üzerinden gerçekleşen C-O-C ve –OH gruplarına göre *orto* pozisyonlarında polimerleşme sırasında oluşan C-C bağlanmalarından ileri gelmektedir.

Şekil 4.24(B), P-4HBA4MP'nin ^{1}H-NMR spektrumuna aittir. P-4HBA4MP spektrumundan beklenilen karakteristik, –CH=N-, –OH ve aromatik ve alifatik protonlar gözlendi. P-4HBA4MP polimerine ait ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 6.85 ile 8.30 ppm arasında, alifatik protonlar ise 2.15 ppm'de gözlendi. İmin protonu (-CH=N) 8.14 ppm' de ve terminal –OH protonu da 10.35 ppm' de gözlendi.

Şekil 4.25(A)'da P-4HBA46MP polimerine ait ^{13}C-NMR spektrumu verilmektedir. P-4HBA46MP'nin spektrumu incelendiğinde yapıdaki, -CH=N(162.94 ppm) ve -CH_3 (23.58 ppm) protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik karbonlar gözlendi.

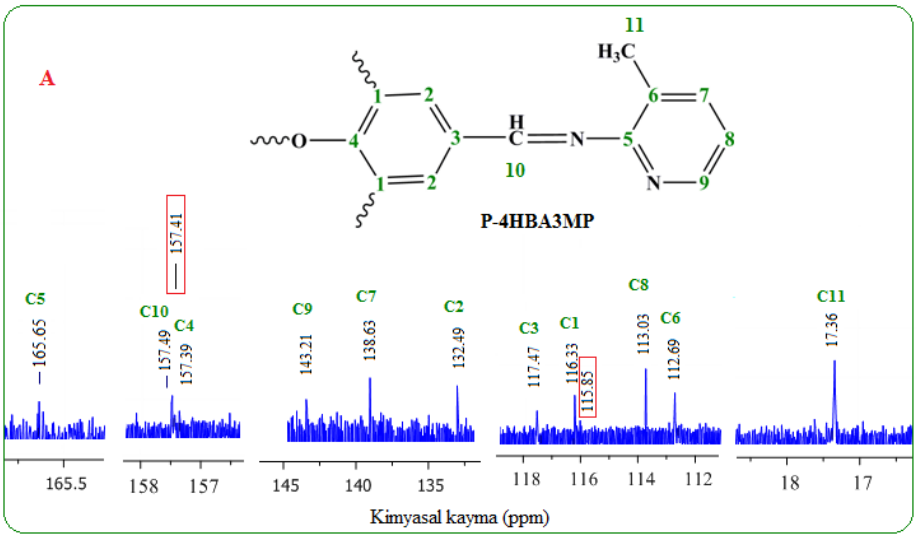
Şekil 4.25(B), P-4HBA46MP'nin ^{1}H-NMR spektrumuna aittir. P-4HBA46MP spektrumundan beklenilen karakteristik, –CH=N-, –OH ve aromatik ve alifatik protonlar gözlendi. P-4HBA46MP polimerine ait ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 6.50 ile7.73 ppm arasında, alifatik protonlar ise 2.12 ppm'de gözlendi. İmin protonu (-CH=N) 8.56 ppm'de ve terminal –OH protonu da 10.54 ppm'de gözlendi.

^{13}C-NMR (DMSO): ppm, 172.89 (C5-ipso), 167.56 (C8-ipso), 163.67 (C3-ipso), 162.94 (C6-H), 132.85 (C4-ipso), 132.14 (C7-H), 131.62 (C2-H), 116.06 (C1-ipso), 25.58 (C9-H)

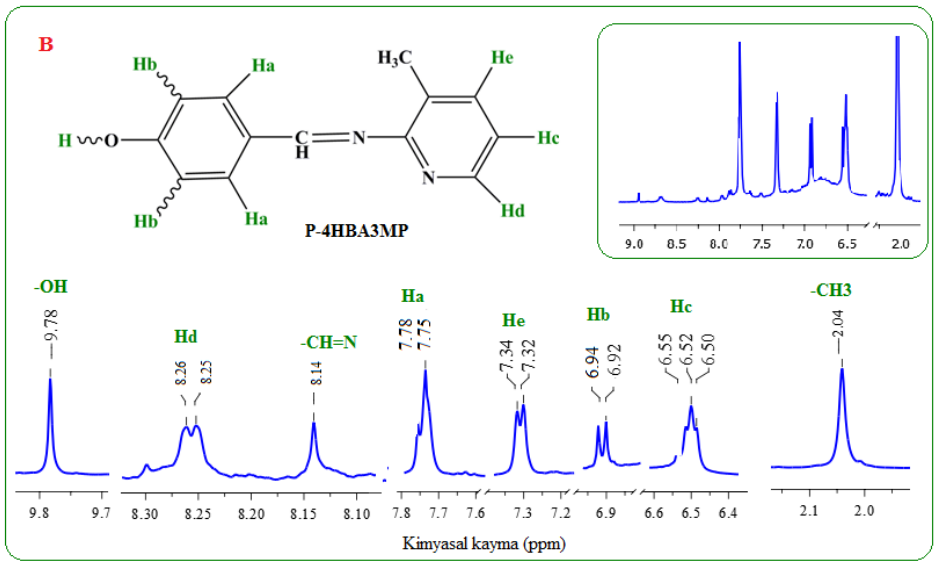
Şekil 4.26(A)'da P-4HBA2AP polimerine ait ^{13}C-NMR spektrumu verildi. P-4HBA2AP'nın spektrumu incelendiğinde yapıdaki, -CH=N(162.94 ppm) ve -CH_3 (23.58 ppm) protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik karbonlar gözlendi.

Şekil 4.26(B), P-4HBA2AP'nin ^{1}H-NMR spektrumuna aittir. P-4HBA2AP spektrumundan beklenilen karakteristik, –CH=N-, –OH ve aromatik ve alifatik protonlar gözlendi. P-4HBA2AP polimerine ait ^{1}H-NMR spektrumunda aromatik protonlar 6.87 ile 8.17 ppm arasında gözlendi. İmin protonu (-CH=N) 7.91 ppm' de ve terminal –OH protonu da 10.57 ppm' de gözlendi.

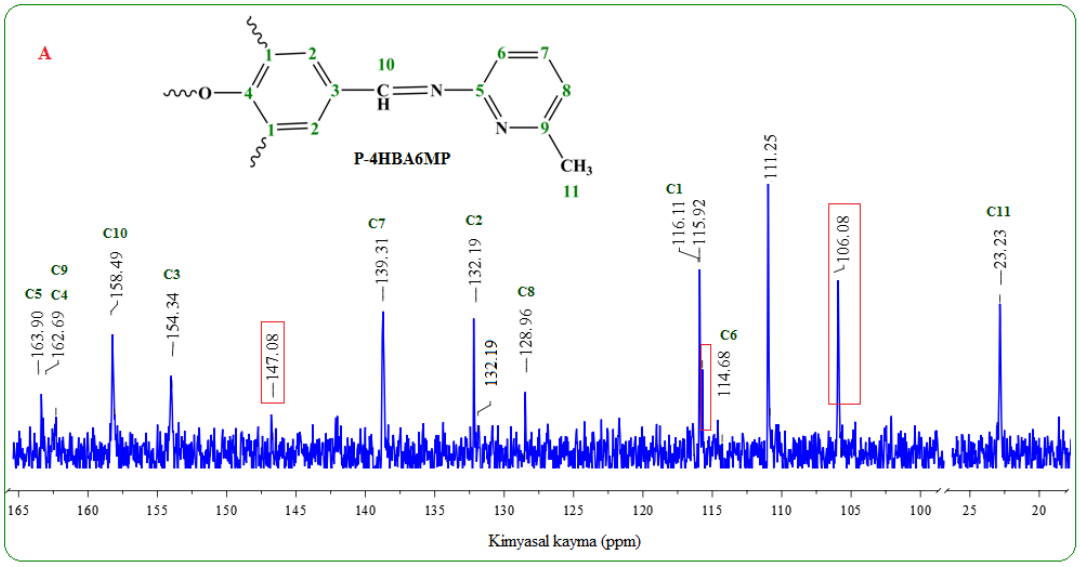
^{13}C-NMR (DMSO): ppm, 164.45 (C5-ipso), 164.34 (C8-H), 163,36 (C3-ipso), 158.40 (C6-H), 132.58 (C2-H), 128.87 (C4-ipso), 116.31 (C1-ipso), 115.66 (C7-H)



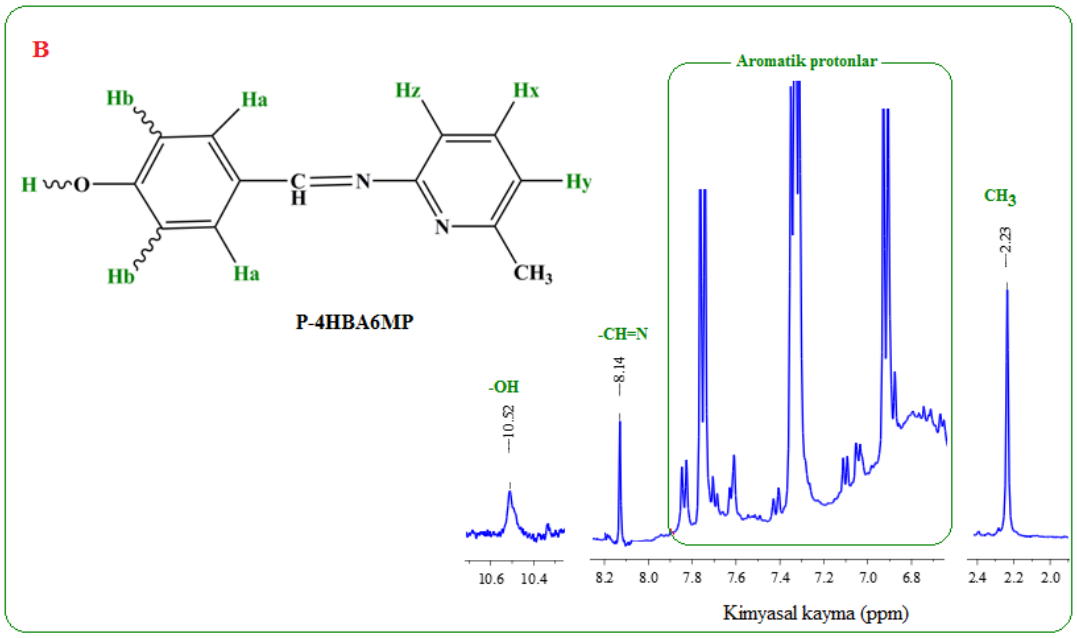
Şekil 4.22. P-4HBA3MP polimerinin ^{13}C-NMR (A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu



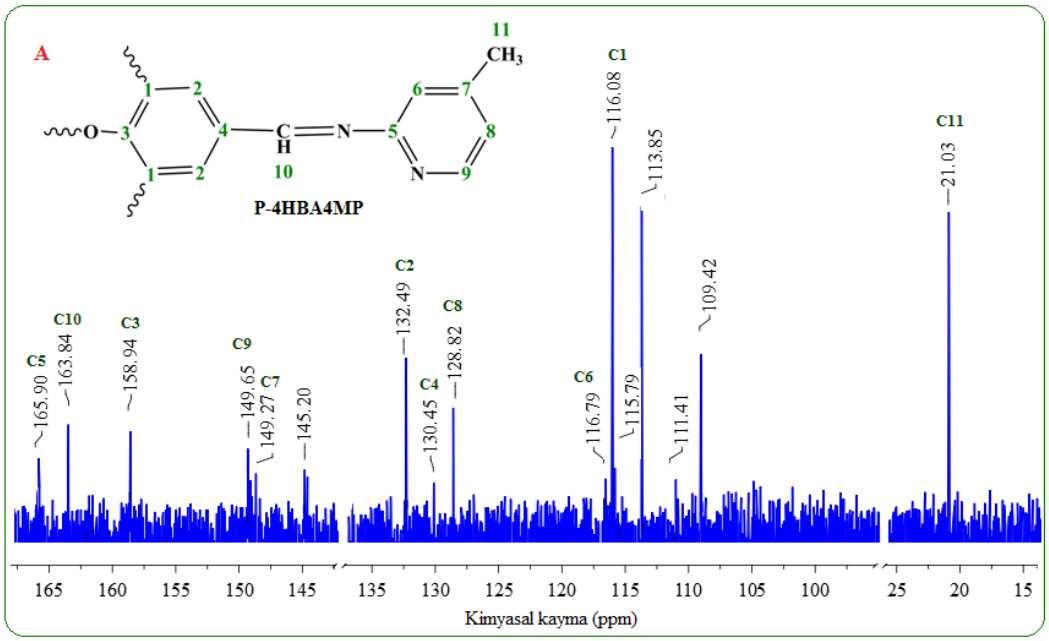
Şekil 4.22. P-4HBA3MP polimerinin ^{13}C-NMR (A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu(devamı)



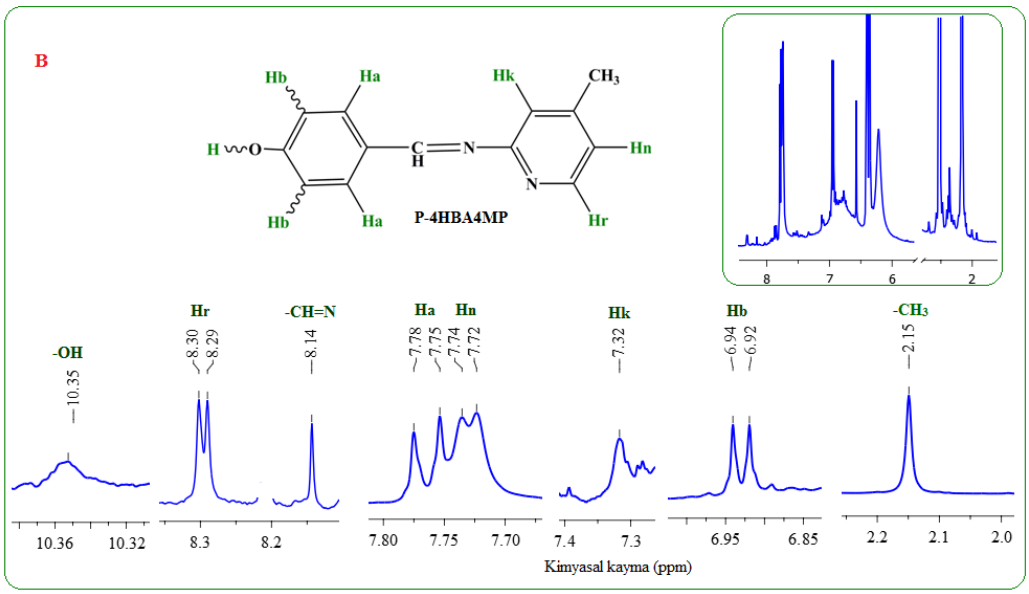
Şekil 4.23. P-4HBA6MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu



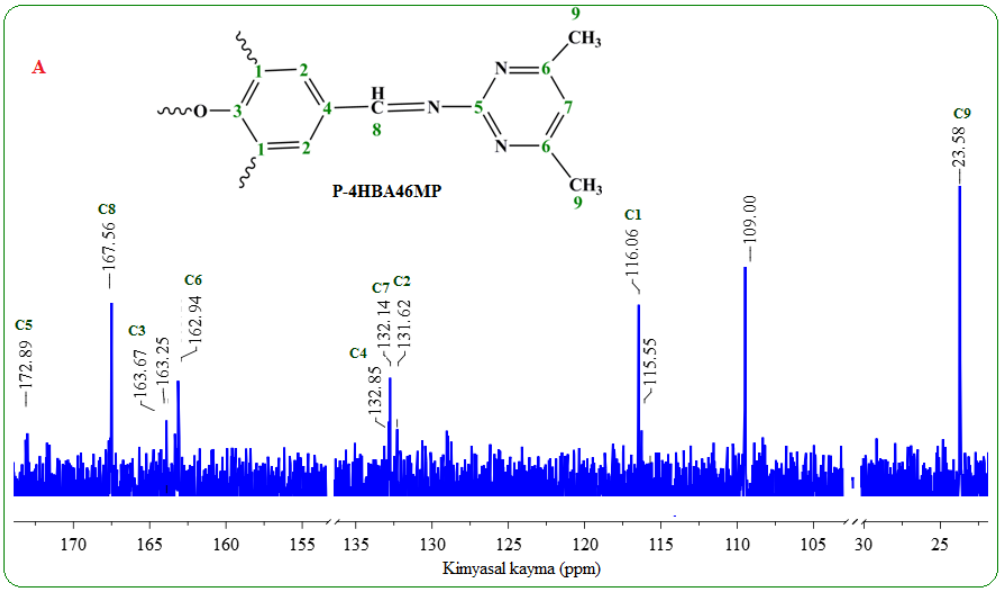
Şekil 4.23. P-4HBA6MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu(devamı)



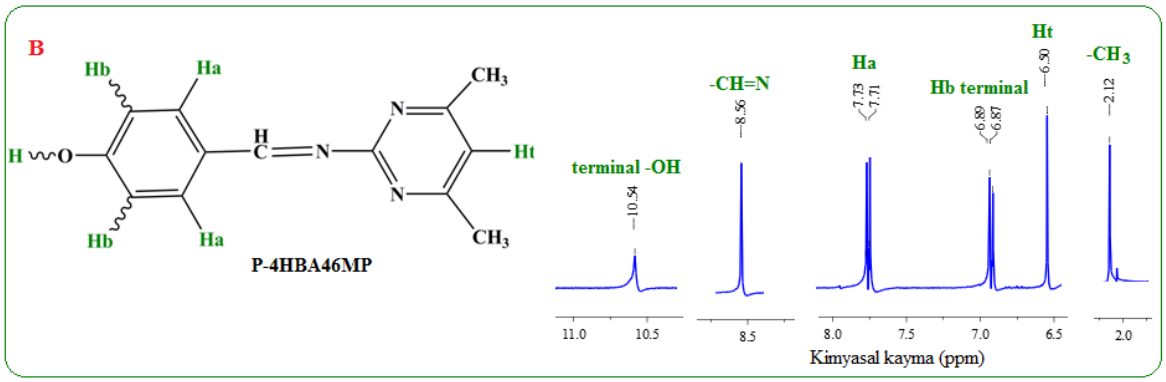
Şekil 4.24.P-4HBA4MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR (B) spektrumu



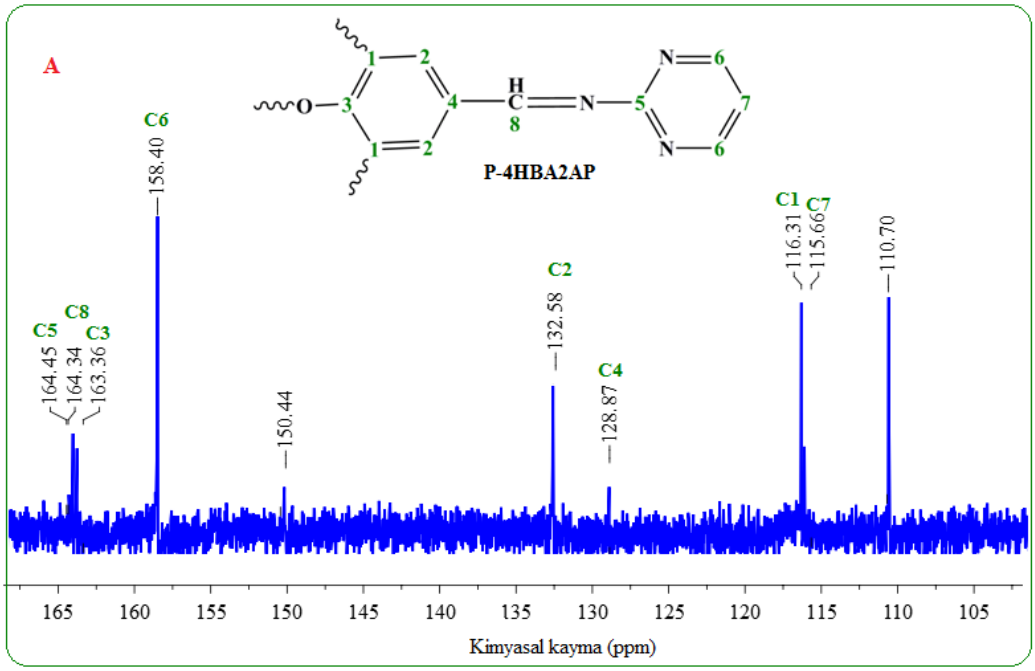
Şekil 4.24. P-4HBA4MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR (B) spektrumu (devamı)



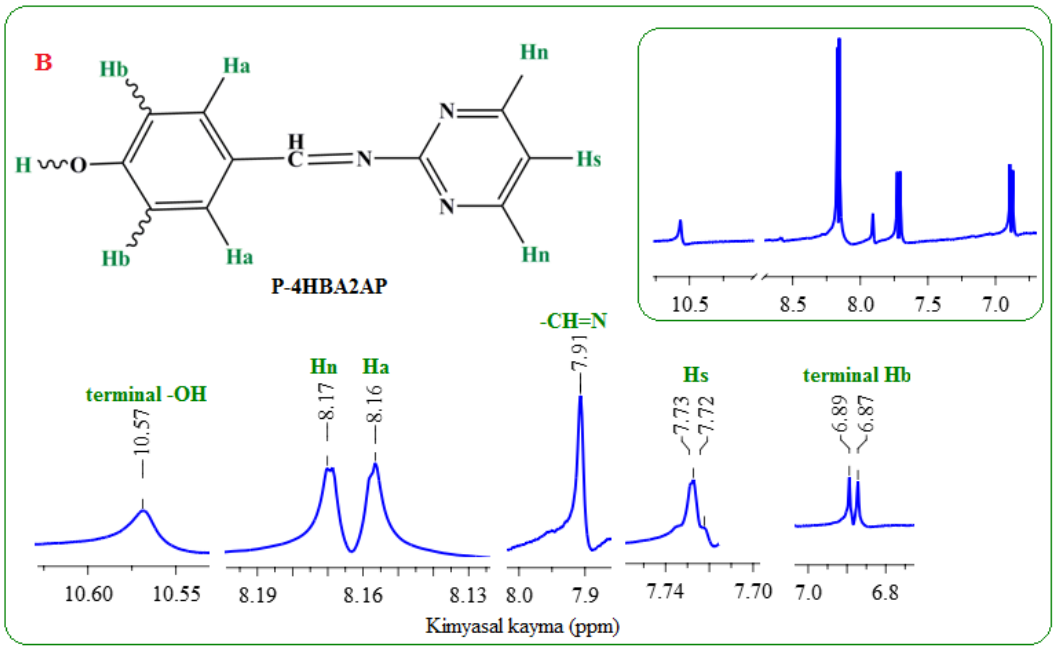
Şekil 4.25. P-4HBA46MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu



Şekil 4.25. P-4HBA46MP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu(devamı)



Şekil 4.26. P-4HBA2AP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu



Şekil 4.26. P-4HBA2AP polimerinin ^{13}C-NMR(A) ve ^{1}H-NMR(B) spektrumu(devamı)

4.1.3. Polimerlerin Ortalama Mol Kütleleri

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla elde edilen Schiff bazı polimerlerinin, SEC analizlerine göreortalama mol kütleleri ve heterojen indeks değerleri Çizelge 4.1'de verildi. Çizelge 4.1 incelendiğinde P-2HBA'a ait seri polimerleri arasından P-2HBA4MP ve P-2HBATAP, P-2NAF seri polimerleri için P-2NAF4MP ve P-2NAFTAP ve P-4HBA seri polimerleri arasından sadece P-4HBA'nın 2 farklı fraksiyona sahip olduğu belirlendi.

Mol kütleleri farklı olan bu fraksiyonları birbirinden ayırarak fraksiyonlamak mümkün olmamıştır. Çünkü, sentez sonrası reaksiyona girmeyen monomerleri çözücü ile temizlerken, yüksek mol kütleli fraksiyonların küçük mol kütleli fraksiyonlarla H-bağları yapması sonucu, konjuge bağ sistemi ile çok kuvvetli etkileşimler oluşturması ihtimali söz konusu olabilmektedir (Demir 2006). Fraksiyonların, DMF ile kromatoğrafide ayrılması, ancak fraksiyonlamayla ayrılmaması bu durumu desteklemektedir.

P-2HBA serisine ait polimerler içerisinde Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi P-2HBA2AP'nın ortalama molekül kütlesinin en yüksek olduğu (Mw:123600, Mn: 102000) görülmektedir. P-2NAF seri polimerleri içerisinde Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi P-2NAF46MP'nin ortalama mol kütlesinin en yüksek (Mw:90500, Mn:77750) olduğu görülmektedir. P-4HBA seri polimerleri içerisinde Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi P-4HBATAP'ın ortalama mol kütlesinin en yüksek (Mw:129300, Mn:112600) olduğu belirlendi.

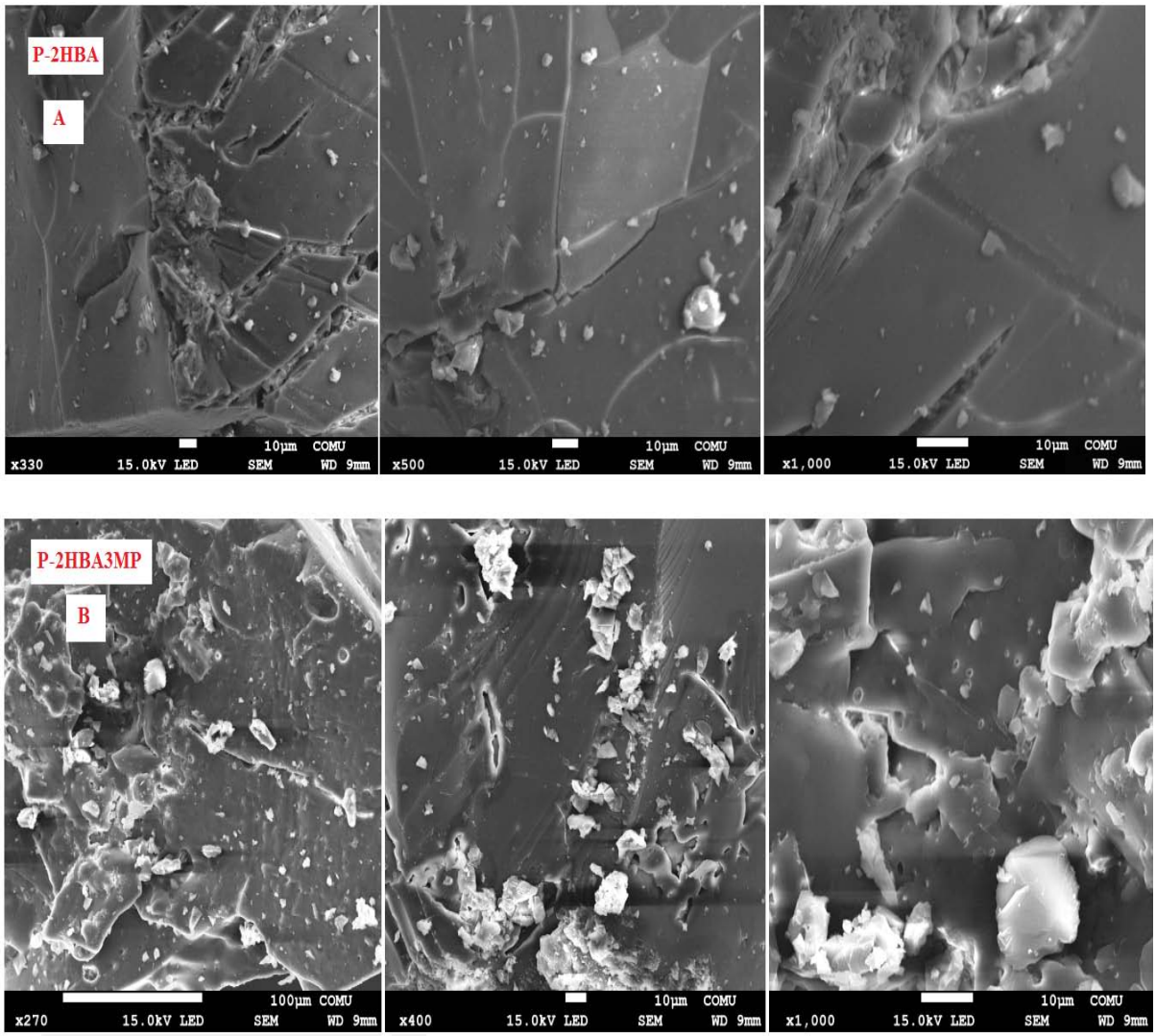
Çizelge 4.1. Tüm seri polimerlerin SEC analizlerinden hesaplanan Mn, Mw, PDI ve % değerleri

Polimer	Total			1.Fraksiyon				2.Fraksiyon			
	Mw	Mn	PDI	Mw	Mn	PDI	%	Mw	Mn	PDI	%
P-2HBA	46750	35400	1,321	-	-	-	-	-	-	-	-
P-2HBA3MP	74650	56500	1,321	-	-	-	-	-	-	-	-
P-2HBA6MP	76400	61350	1,245	-	-	-	-	-	-	-	-
P-2HBA4MP	33638	27314	1,232	87500	71300	1,227	68	24300	19200	1,266	32
P-2HBA46MP	96250	81100	1,187	-	-	-	-	-	-	-	-
P-2HBATAP	38900	33438	1,163	97100	83300	1,166	75	19900	17600	1,131	25
P-2HBA2AP	123600	102000	1,212	-	-	-	-	-	-	-	-
P-2NAF	43400	35600	1,219	-	-	-	-	-	-	-	-
P-2NAF3MP	71100	60300	1,179	-	-	-	-	-	-	-	-
P-2NAF6MP	73600	54200	1,358	-	-	-	-	-	-	-	-
P-2NAF4MP	30840	25515	1,209	68400	57200	1,196	80	34800	26350	1,321	20
P-2NAF46MP	90500	77750	1,164	-	-	-	-	-	-	-	-
P-2NAFTAP	29358	23208	1,265	77300	63200	1,223	55	36000	25900	1,390	45
P-2NAF2AP	79400	66900	1,187	-	-	-	-	-	-	-	-
P-4HBA	24420	16805	1,45	55800	39550	1,41	70	32600	19750	1,651	30
P-4HBA3MP	56200	44600	1,260	-	-	-	-	-	-	-	-
P-4HBA6MP	57250	45500	1,258	-	-	-	-	-	-	-	-
P-4HBA4MP	59100	48250	1,225	-	-	-	-	-	-	-	-
P-4HBA46MP	82800	67300	1,230	-	-	-	-	-	-	-	-
P-4HBATAP	129300	112600	1,148	-	-	-	-	-	-	-	-
P-4HBA2AP	98000	83700	1,171	-	-	-	-	-	-	-	-

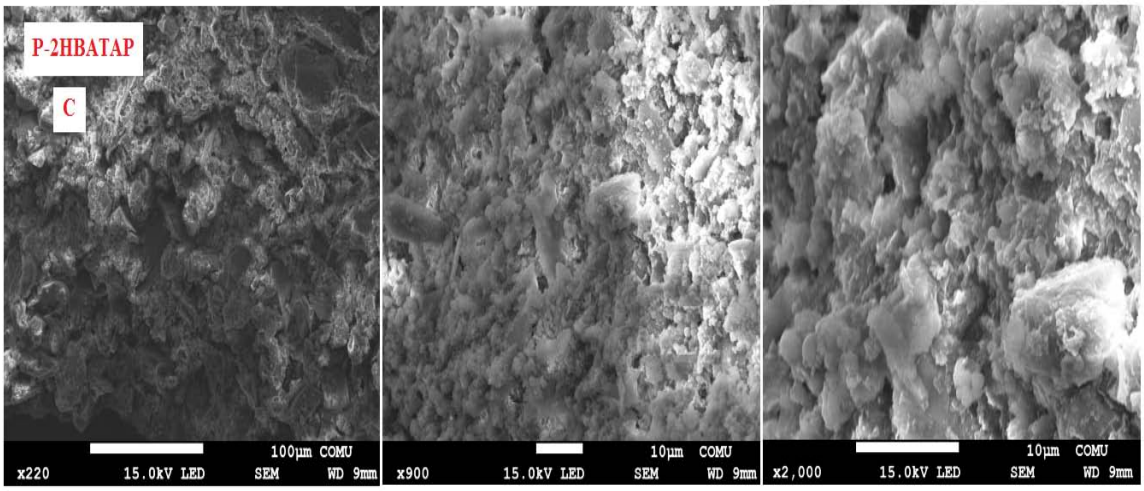
Mn: Sayıca ortalama mol kütlesi (g mol^{-1}), Mw: Ağırlıkça ortalama mol kütlesi g mol^{-1}),
PDI: Polidisperslik indeksi

4.1.4. Polimerlerin Yüzey Morfolojisi (SEM Görüntüleri)

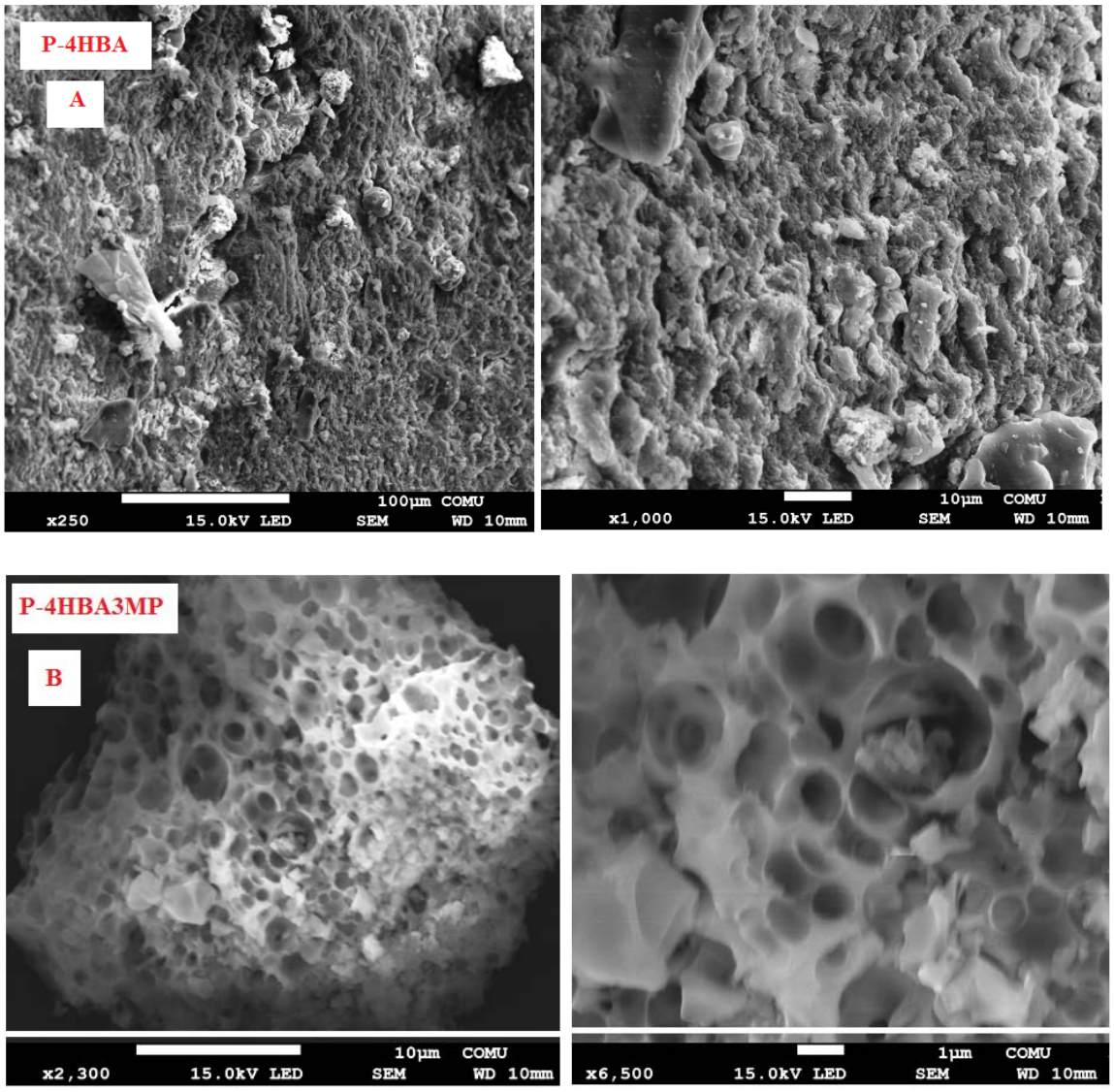
Sentezlenen poli Schiff bazlarına ait SEM görüntüleri Şekil 4.27, 4.28 ve 4.29'da verildi. Şekil 4.27'e göre P-2HBA (A) ve P-2HBA3MP(B) 'nin fotoğraf görüntülerinin düz yüzeylere sahip olduğu görülmektedir. P-2HBATAP(C), P-4HBA (A), P-4HBA46MP(C), P-2NAF2AP(B) ve P-2NAF4MP(C)'nin tane boyutu birbirinden farklı olan heterojen yüzeylere sahip partiküllerden oluştuğu, P-4HBA3MP (B)'nin ise süngerimsi morfolojiye ve P-2NAF (A)'nın ise gözenekli bir yapıya sahip olduğu gözlendi.



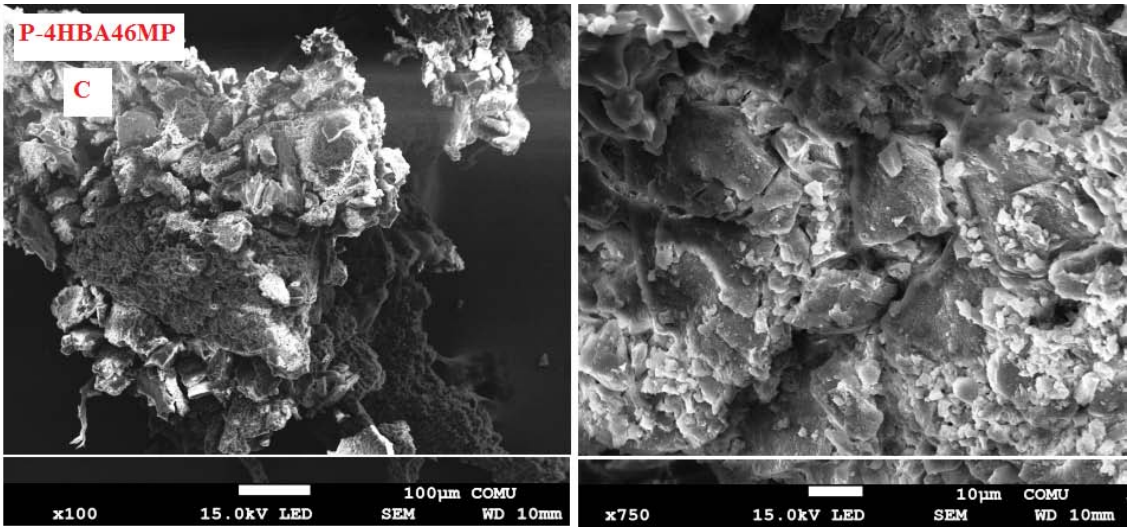
Şekil 4.27. P-2HBA (A), P-2HBA3MP (B) ve P-2HBATAP (C) polimerlerinin SEM görüntüleri



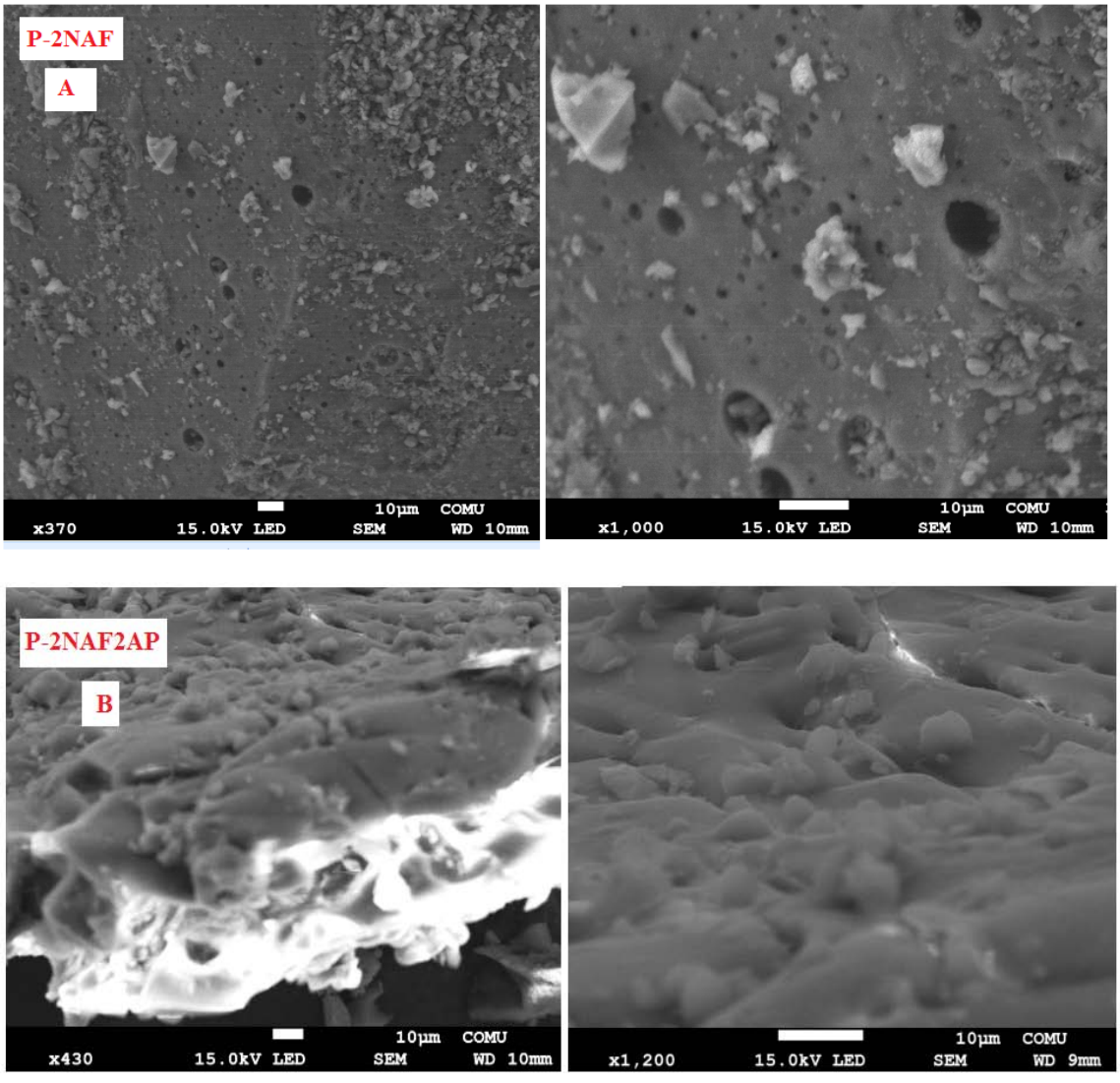
Şekil 4.27. P-2HBA (A), P-2HBA3MP (B) ve P-2HBATAP (C) polimerlerinin SEM görüntüleri(devamı)



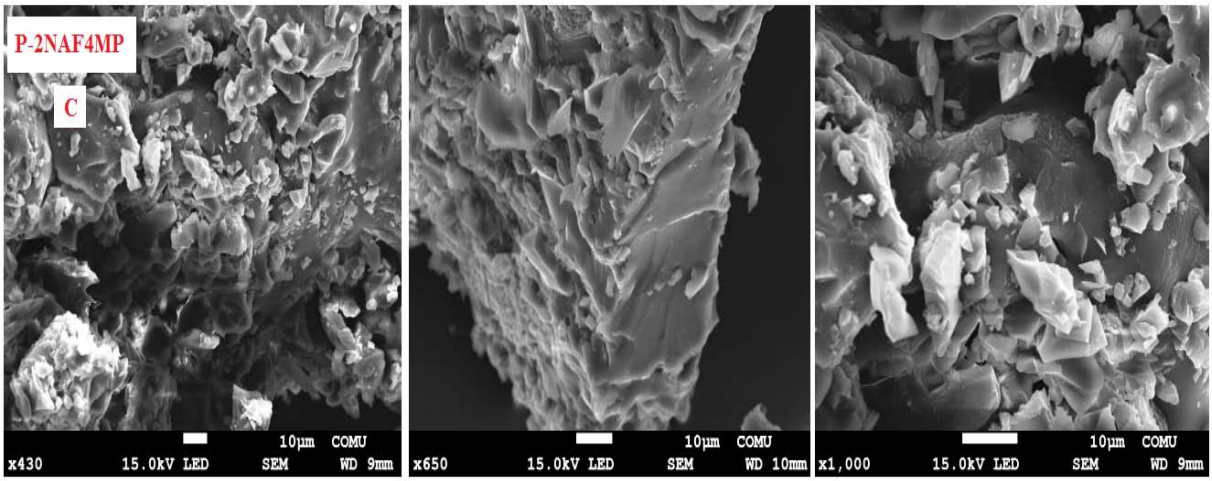
Şekil 4.28. P-4HBA (A), P-4HBA3MP (B) ve P-4HBA46MP (C) polimerlerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.28.P-4HBA (A), P-4HBA3MP(B) ve P-4HBA46MP (C) polimerlerinin SEM görüntüleri(devamı)



Şekil 4.29. P-2NAF (A), P-2NAF2AP (B) ve P-2NAF4MP (C) polimerlerinin SEM görüntüleri



Şekil 4.29. P-2NAF (A), P-2NAF2AP (B) ve P-2NAF4MP (C) polimerlerinin SEM görüntüleri(devamı)

4.1.5. Optiksel Özellikler

4.1.5.1. UV-vis Analizleri

Absorpsiyon spektrumları, polimerlerin metanol içerisinde çözülmesiyle elde edildi. Şekil 30, Şekil 31 ve Şekil 32 sırasıyla P-2HBA, P-2NAF ve P-4HBA seri polimerlerinin UV-vis spektrumlarını göstermektedir. Şekillerde verilen grafikler sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin normalize absorpsiyon spektrumlarını vermektedir. Normalizasyon işlemiλ_{onset} değerinin hesaplanmasında maksimum dalga boyu ve absorpsiyon sırtının daha iyi görülmesi için yapıldı (Bahçeci 2012).

Normalizasyon işleminde maksimum absorbans 1,0 olarak ayarlandı. Buna göre tüm polimerlerin λ_{onset} ve optik band boşluğu (Eg) değerleri Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelge 4.2 incelendiğinde Eg<3 olan polimerlerin düşük band boşluğuna sahip oldukları başka bir ifadeyle kırmızı bölgeye doğru kayma gösterdikleri görülmektedir. Band boşluğundaki düşme, artan konjugasyonun göstergesidir.

Şekil 4.31 ve Çizelge 4.2'e göre P-2NAF seri polimerlerinin optik bant boşluklarının sıralaması;

P-2NAFTAP > P-2NAF4MP > P-2NAF3MP > P-2NAF6MP > P-2NAF2AP > P-2NAF46MP şeklinde değişti.

P-2NAF seri polimerleri arasından sadece P-2NAF3MP, P-2NAF4MP ve P-2NAFTAP polimerlerinin optik bant boşlukları 3eV'un altında bulundu. Bunun nedeni -

C-C-bağlanması ile birbirine bağlanan fenil halkaları yüksek konjugasyon gösterirken, -C-O-C- bağlanması ile oluşan eter bağındaki oksijen atomu üzerinde bulunan ortaklanmamış elektron çiftleri, delokalize elektronların halkalar arasındaki serbest dolaşımını kısmen de olsa engellediğinden konjugasyonun azalmasına neden olmaktadır (Bahçeci 2012).

P-2NAF polimerinde –C-O-C- bağlanması –C-C- bağlanmasından fazla olduğundan molekül ağırlıkları büyük olan P-2NAF, P-2NAF46MP ve P-2NAF2AP polimerlerinin optik bant boşlukları 3eV'un üzerinde çıkması bunu destekler niteliktedir.

Şekil 4.30 ve Çizelge 4.2'e göre P-2HBA seri polimerlerinin optik bant boşluklarının sıralaması;

P-2HBA46MP > P-2HBA6MP=P-2HBA2AP > P-2HBA4MP > P-2HBA3MP > P-2HBATAP değiştiği gözlendi.

Şekil 4.32 ve Çizelge 4.2 'e göre P-4HBA seri polimerlerinin optik bant boşluklarının sıralaması;

P-4HBA6MP > P-4HBA46MP > P-4HBA4MP > P-4HBATAP > P-4HBA2AP > P-4HBA3MP bulundu.

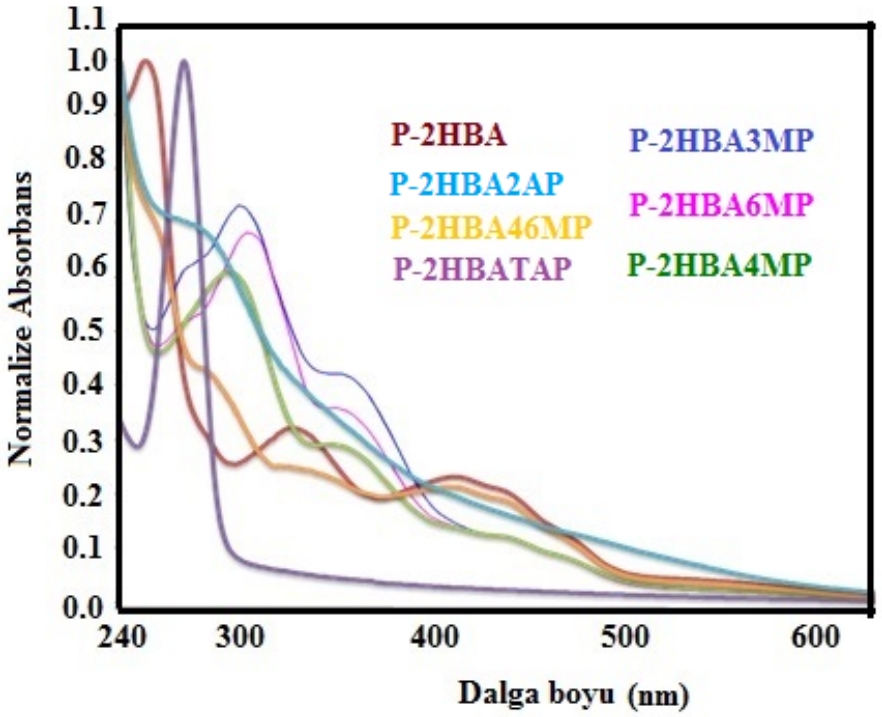
P-4HBA seri polimerleri arasından P-4HBATAP polimerinin Eg değerinin düşük çıkması –C-C- bağlanmasının –C-O-C- bağlanmasından yani artan konjugasyondan dolayıdır.

Polimerlerin UV spektrumunda 250–300 nm arasında ki bölgede görülen bantlar benzendeki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini, 295–380 nm arasında ki bantlar ise imin grubundaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerini temsil etmektedir (Cazacu ve ark.2004).

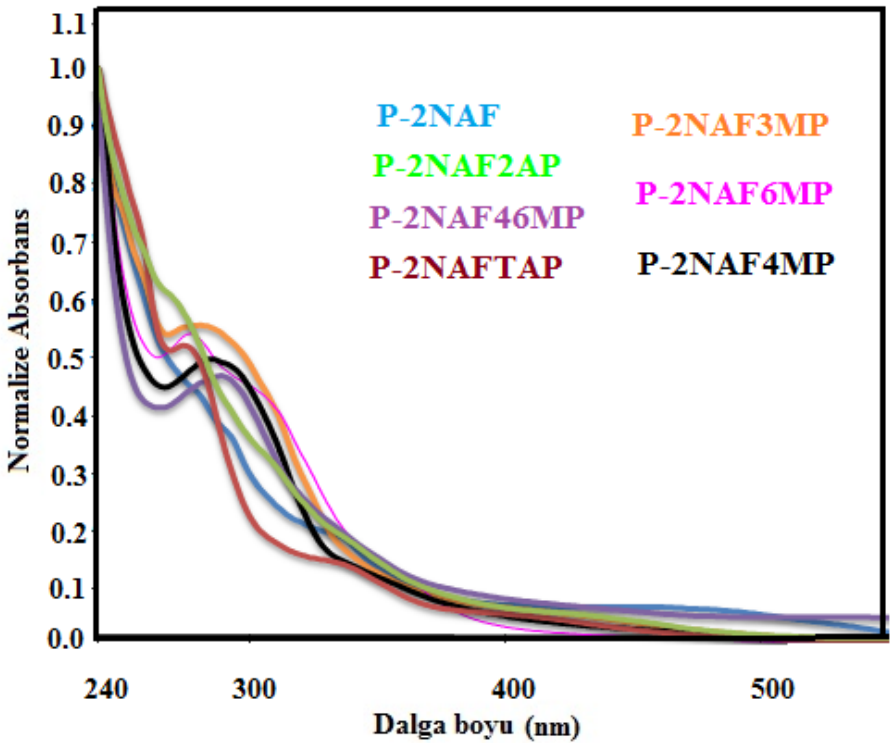
Büyük konjuge bağ sisteminde π elektronlarının yapı boyunca kayması ve yapının daha fazla rezonans forumları oluşturması π elektronlarının küçük değerli aktivasyon enerjileri ile uyarılmış duruma geçmesine neden olur. Bu sebepten, renksiz, küçük moleküllü aromatik bileşiklerden (benzen, 2-hidroksi benzaldehit, 4-hidroksi benzaldehit, 2-hidroksi-1-naftaldehit) farklı olarak onların polimerleri kahve ve siyah renge sahip olmaktadırlar (Özbülbül 2006).

Polimerlerin spektrumlarında gözlenen bantların aynı ve yakın bölgelerde oluşması, bu maddelerin yapı benzerliğini ve fonksiyonlu grupların (-OH ve –CH=N) aynı rezonans ve indüktif etkiye sahip olduklarını göstermektedir (Bilici 2009).

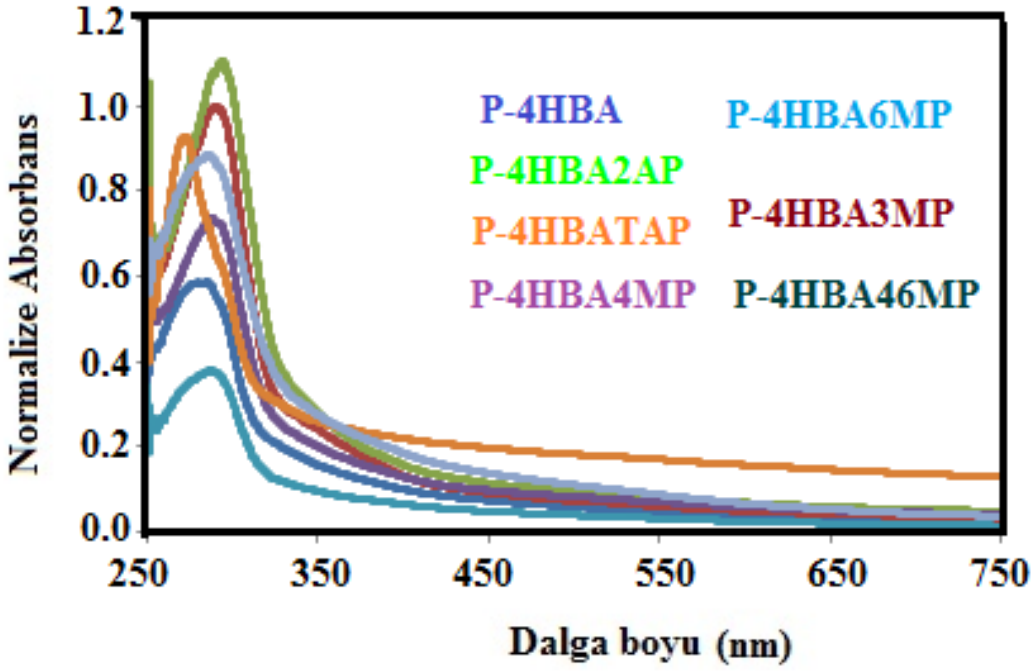
Eg ≤ 3eV olan polimerler yarı iletken, Eg > 3 eV olan polimerler yalıtkan olarak sayılır (Turton 2005). Buna göre; Çizelge 4.2'e göre P-2NAF seri polimerlerinden P-2NAF6MP, P-2NAF46MP ve P-2NAF2AP polimerlerinin optik bant boşlukları (Eg)>3 eV olduklarından bu polimerler yalıtkan, diğer tüm polimerlerin optik bant boşlukları (Eg) ≤ 3eV olduğundan yarı iletkendirler.



Şekil 4.30. P-2HBA seri poli Schiff bazlarının UV-vis spektrumları



Şekil 4.31. P-2NAF seri poli Schiff bazlarının UV-vis spektrumları



Şekil 4.32. P-4HBA seri poli Schiff bazlarının UV-vis spektrumları

Çizelge 4.2. Polimerlerin optiksel analiz sonuçları

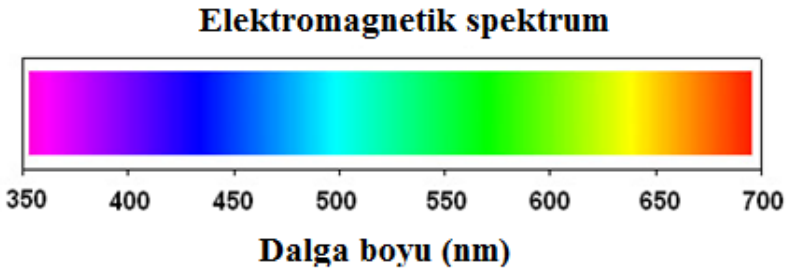
UV Hesaplamaları			
	λ_{max}	λ_{onset}	Eg
P-2HBA	252, 330, 437	500	2,48
P-2HBA3MP	301,361	492	2.52
P-2HBA6MP	307, 357	499	2.49
P-2HBA4MP	297, 358	496	2.50
P-2HBA46MP	257,290, 418	498	2.49
P-2HBATAP	273	420	2,96
P-2HBA2AP	281	567	2,19
P-2NAF	336	371	3.35
P-2NAF3MP	284	420	2.96
P-2NAF6MP	277	414	3.00
P-2NAF4MP	286	441	2.82
P-2NAF46MP	293	400	3.11
P-2NAFTAP	275, 339	472	2.63
P-2NAF2AP	272	407	3.05
P-4HBA	284	395	3.14
P-4HBA3MP	290	405	3.06
P-4HBA6MP	285	450	2.76
P-4HBA4MP	288	425	2.92
P-4HBA46MP	291	429	2.90
P-4HBATAP	275	418	2.97
P-4HBA2AP	294	415	2.99

Eg: Optik band boşluğu (eV)

4.1.5.2. Floresans Analizleri

Konjuge yapılı maddeler değişik şiddetlerde floresans özellik göstererek farklı dalga boylarında ışık yayarlar. Bir maddenin yaydığı ışığın dalga boyu elektromanyetik spektrumun görünür bölgesine düşmesi durumunda maddenin gözle görünür renkli ışıma yaptığı görülür. Elektromanyetik spektrumda ışığın dalga boyuna bağlı renk değişimleri aşağıda gösterilmektedir. Ancak genellikle maddeler dar dalga boyu aralığında keskin ışıma pikleri vermeyip geniş pikler vermektedirler. Elde edilen ışıma pikinin genişliğini ifade etmek için yarı pik genişliği (FWHM) değeri kullanılmakta ve bu değeri küçültmek için çeşitli çalışmalar yapılmaktadır. Fotolüminesans

spektrumundaki FWHM değeri kullanılan çözücüye bağlı olarak değişmektedir. Floresans spektrumunda elde edilen pikin dalga boyuna bağlı olarak maddenin ne renk ışıma yaptığı söylenebilmektedir. Görünür bölgenin tamamında ışıma yapan maddeler görünür renklerin karışımı olan beyaz renkli ışığı yansıtırlar. Floresans özellik gösteren maddeler özellikle ışık saçan diyotların (LED) yapımında kullanılırlar. LED'lerde kullanılan maddenin organik veya polimerik olması durumunda OLED ve PLED şeklinde isimlendirilirler (Yıldırım 2012).



Şekil 4.33. Elektromanyetik spektrum

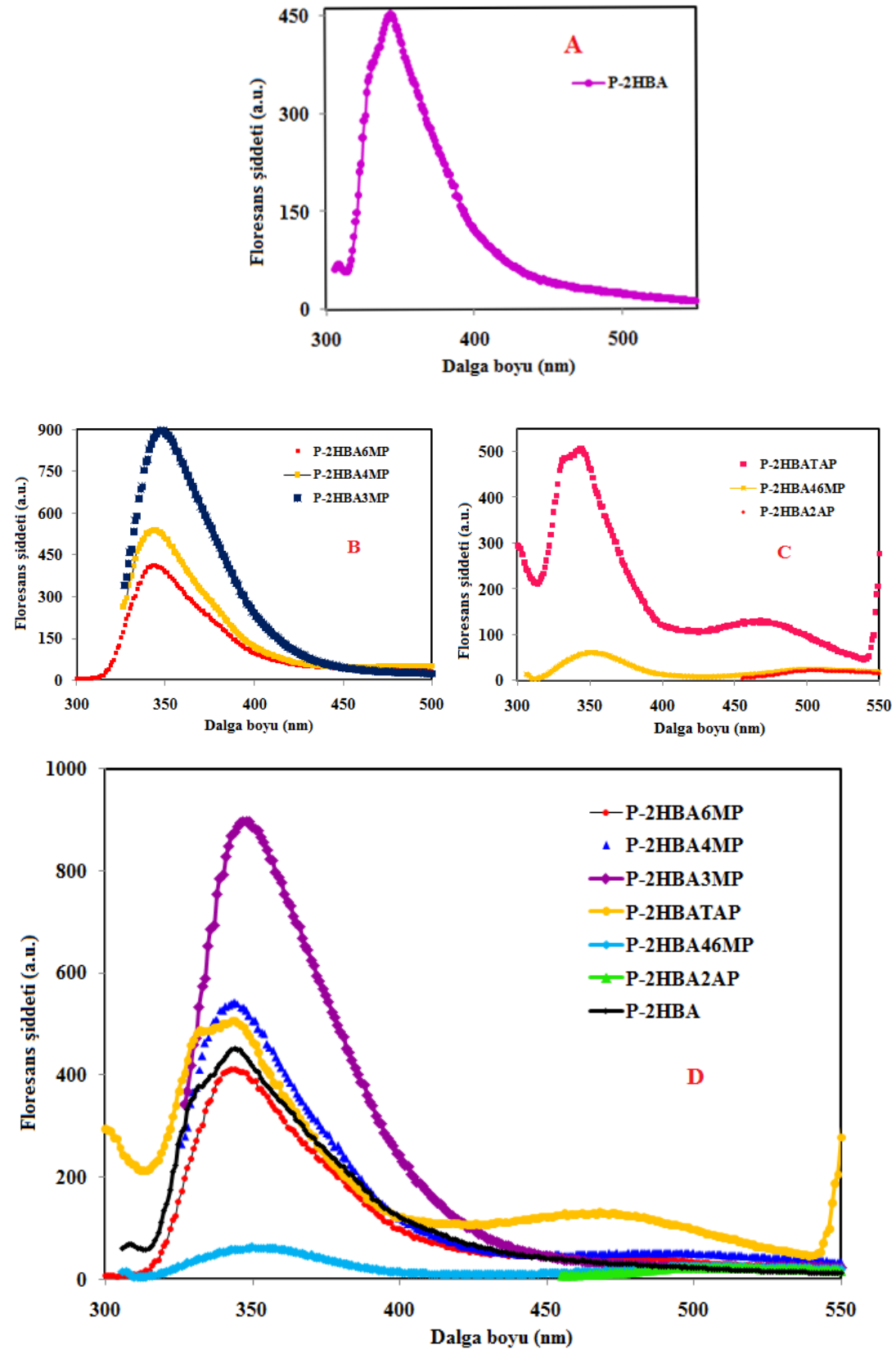
Sentezlenen polialdehit ve poli Schiff bazlarının floresans ölçümleri DMF içerisinde gerçekleştirildi. Yapılan tüm analizlerde ışıma ve uyarım slit aralığı 5 nm olarak ayarlandı.

Sentezlenen polimerlere ait floresans spektrumlarından hesaplanan değerler, verilen uyarım dalga boylarıyla (λ_{Ex}) uyarılan polimerlere ait gözlenen görünür bölgedeki ışıma piklerinin maksimum dalga boyları [$\lambda_{max(Em)}$] Çizelge 4.3'de verildi.

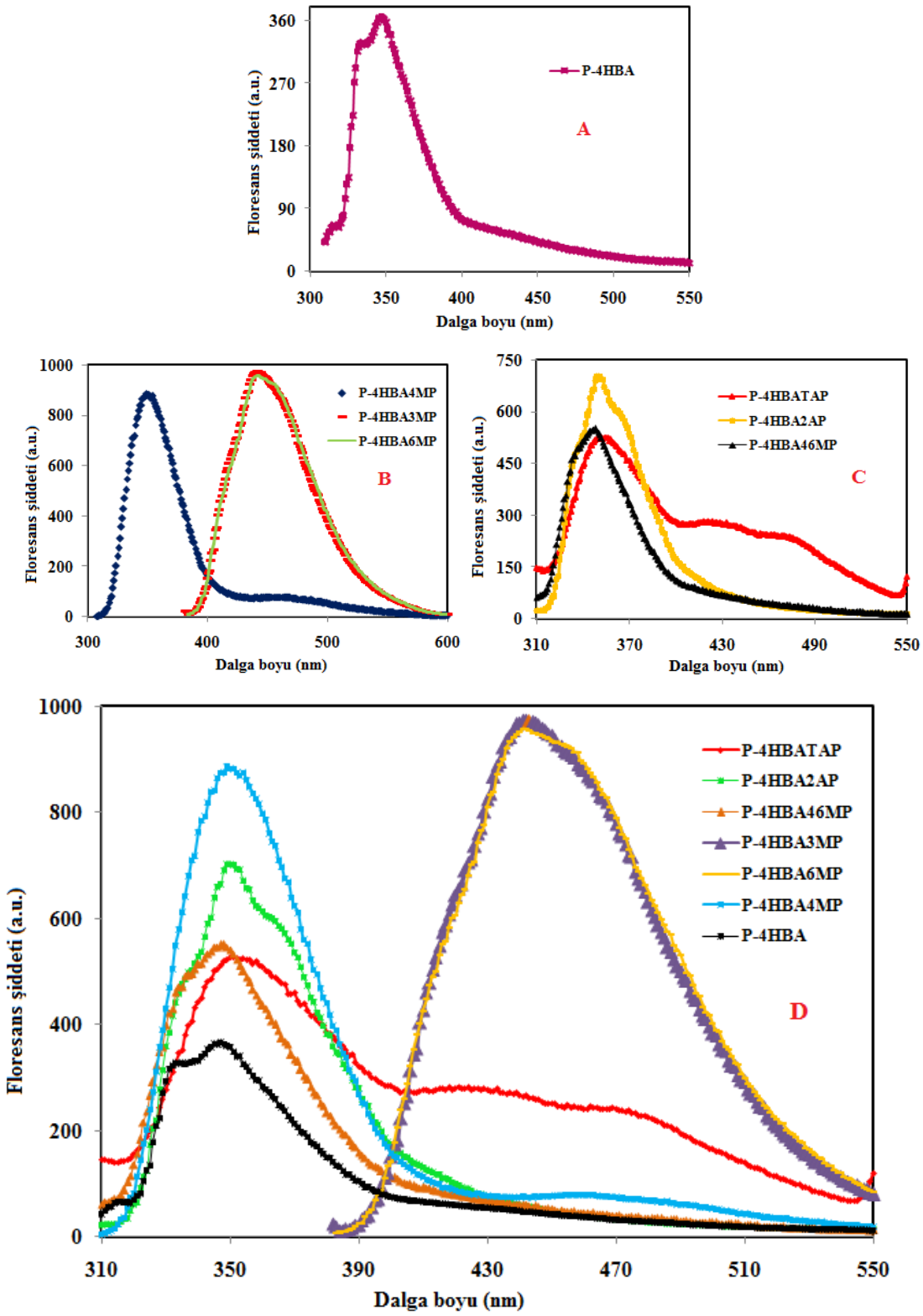
Şekil 4.34 ve Çizelge 4.3'de, P-2HBA ve piridin grupları içeren P-2HBA3MP, P-2HBA6MP ve P-2HBA4MP poli Schiff bazlarının DMF'deki çözeltisinde alınan floresans spektrumlarında, sırasıyla 296, 317, 276 ve 316 nm'lik uyarım dalga boyu ile uyarıldığında sırasıyla 345, 348, 343 ve 344 nm pik değerleriyle, pirimidin grupları içeren P-2HBA46MP, P-2HBATAP ve P-2HBA2AP poli Schiff bazlarının ise sırasıyla 305,277 ve 445 nm dalga boylu ışıklarla uyarılması sonucu sırayla 351, 344 ve 510 nm'de pik değerleriyle ışıma elde edilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre P-2HBA seri poli Schiff bazlarından P-2HBA3MP'nin yaydığı ışığın şiddeti en kuvvetli olup, floresans özellik gösterirken, P-2HBA2AP ve P-2HBA46MP nin ışıma şiddetleri çok zayıf olup, floresans özellik göstermemektedir.

Şekil 4.35 ve Çizelge 4.3'de, P-4HBA ve piridin grupları içeren P-4HBA3MP, P-4HBA6MP ve P-4HBA4MP poli Schiff bazlarının DMF'deki çözeltisinde alınan floresans spektrumlarında, sırasıyla 299, 372, 373 ve 298 nm'lik uyarım dalga boyu ile uyarıldığında sırasıyla 347,443,442 ve 351nm pik değerleriyle, pirimidin grupları içeren P-4HBA46MP, P-4HBATAP ve P-4HBA2AP poli Schiff bazlarının ise sırasıyla 295, 277 ve 294 nm'lik dalga boylu ışıklarla uyarılması sonucu sırayla 348, 353 ve 350 nm'de pik değerleriyle ışıma elde edilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre P-4HBA seri poli Schiff bazlarından P-4HBA3MP'nin yaydığı ışıma şiddetinin en kuvvetli olduğu görülmektedir.

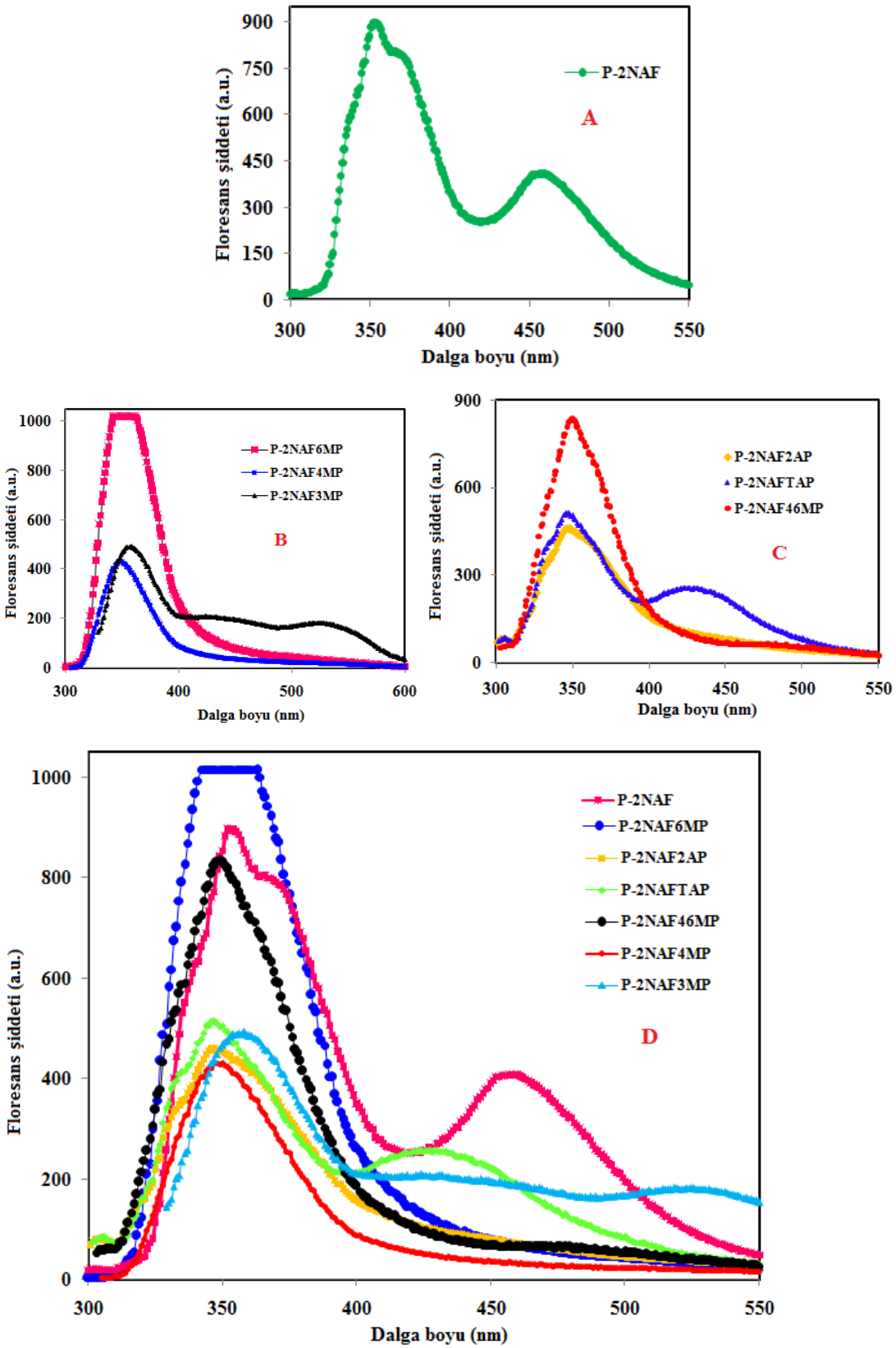
Şekil 4.36 ve Çizelge 4.3'de, P-2NAF ve piridin grupları içeren P-2NAF3MP, P-2NAF6MP veP-2NAF4MP poli Schiff bazlarının DMF'deki çözeltisinde alınan floresans spektrumlarında, sırasıyla 289, 319, 286 ve 295 nm'lik uyarım dalga boyu ile uyarıldığında sırasıyla 354,358, 355 ve 349 nm pik değerleriyle, pirimidin grupları içeren P-2NAF46MP, P-2NAFTAP ve P-2NAF2AP poli Schiff bazlarının ise sırasıyla 293, 292 ve 291 nm'lik dalga boylu ışıklarla uyarılması sonucu sırayla 350 ve 348 nm'de pik değerleriyle ışıma elde edilmektedir. Elde edilen sonuçlara göre P-2NAF seri poli Schiff bazlarından P-2NAF6MP'nin yaydığı ışıma şiddetinin en kuvvetli olduğu gözlendi.



Şekil 4.34. P-2HBA seri polimerlerinin DMF çözeltisindeki, floresans spektrumları (Slit aralığı: 5 nm, polimer kons.: 100 mg L^{-1})



Şekil 4.35. P-4HBA seri polimerlerinin DMF çözeltisindeki, floresans spektrumları (Slit aralığı: 5 nm, polimer kons.: 100 mg L^{-1})



Şekil 4.36. P-2NAF seri polimerlerinin DMF çözeltisindeki, floresans spektrumları (Slit aralığı: 5 nm, polimer kons.: 100 mg L^{-1})

Çizelge 4.3. Polimerlerin DMF'deki çözeltilerinin uyarım, ışıma ve floresans şiddeti değerleri

Polimer	λ_{Ex}	$\lambda_{max(Em)}$	I_{Em}
P-2HBA	296	345	450
P-2HBA2AP	445	510	25
P-2HBA46MP	305	351	62
P-2HBATAP	277	344	504
P-2HBA3MP	317	348	898
P-2HBA6MP	276	343	411
P-2HBA4MP	316	344	541
P-2NAF	289	354	895
P-2NAF2AP	291	348	459
P-2NAF46MP	293	350	831
P-2NAFTAP	292	348	510
P-2NAF3MP	319	358	491
P-2NAF6MP	286	355	1000
P-2NAF4MP	295	349	426
P-4HBA	299	347	364
P-4HBA2AP	294	350	701
P-4HBA46MP	295	348	545
P-4HBATAP	277	353	529
P-4HBA3MP	372	443	969
P-4HBA6MP	373	442	955
P-4HBA4MP	298	351	882

λ_{Ex}: uyarım dalga boyu (nm), $\lambda_{max(Em)}$: maksimum ışıma dalga boyu (nm), I_{Em}: ışıma şiddeti(a.u.)

4.1.6. Elektrokimyasal Özellikler

Tüm polimerlerin döngüsel voltametri(CV)'leri camsı karbon elektrot (GCE) kullanılarak ölçüldü. Çözücü olarak $TBAPF_6$'nın, asetonitrildeki çözeltisi kullanıldı. Sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin CV tekniği kullanılarak, elektrokimyasal özellikleri incelenmiş, potansiyel-akım voltamogramlarına ait yükseltgenme-indirgenme pik potansiyelleri piridin ve pirimidin grubu içeren polimerler için ayrı ayrı çakışık olarak verildi. HOMO (en yüksek enerjili dolu molekül orbitali), LUMO (en düşükenerjili boş molekül orbitali) ve E'g (elektrokimyasal band boşluğu / LUMO-HOMO) değerleri voltamogramlarda görülen yükseltgenme ve indirgenme piklerinin başlangıç değerlerinden yararlanılarak hesaplandı.

Şekil 4.37, Şekil 4.39 ve Şekil 4.41 sırasıyla P-2HBA, P-2NAF ve P-4HBA'a ait piridin grubu içeren, Şekil 4.38, Şekil 4.40 ve Şekil 4.42 ise pirimidin grubu içeren polimerlerin döngüsel voltamogramlarını göstermektedir. Voltamogramlardan bulunan yükseltgenme-indirgenme pik potansiyel değerleri daha önce verilen eşitlik (3.1), (3.2), (3.3)'e göre hesaplanarak, polimerlerin elektrokimyasal band boşluğu (E'g) değerleri, Çizelge 4.4'de verildi. Eg' değerleri;

$E_{HOMO} = - (4{,}39 + E_{ox})$ ifadesinden hesaplanırkenyükseltgenme pik potansiyeline ait değer,

$E_{LUMO} = - (4{,}39 + E_{red})$ ifadesinden hesaplanırkenindirgenme pik potansiyeline ait değer kullanıldı. Sonuç olarak $E'g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$ farkından bulundu (Cervini ve ark. 1997).

Polimerlerin döngüsel voltamogramında iki tersinmez pik gözlendi. Bu piklerden biri anodik diğeri ise katodik piktir. Spektrumda polimerler için pozitif bölgede (anodik pik) hidroksil grubuna ait yükseltgenme piki gözlenirken, negatif bölgede (katodik pik) ise imin (-HC=N) azotunun protonlanarak indirgenmesine ait pik değerini göstermektedir (Bilici2009), (Bahçeci 2012).

"Band kuramı"na göre dolu molekül orbitalleri ile boş molekül orbitalleri arasındaki enerji düzeyinin (E'g) artışı elektronların dolu molekül orbitallerinden boş molekül orbitallerine geçişini zorlaştırdığından iletkenliğin azalmasına neden olmaktadır (Yıldırım 2008).

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.37 ve Şekil 4.38‘e göre P-2HBA seri polimerlerinin elektrokimyasal bant boşluğu sıralaması;

P-2HBA2AP> P-2HBA46MP> P-2HBA4MP> P-2HBA3MP> P-2HBA6MP> P-2HBATAP şeklinde değişim gösterdi.

Çizelge 4.4 ve Şekil 4.39 ve Şekil 4.40‘a göre P-2NAF seri polimerlerinin elektrokimyasal bant boşluğu sıralaması;

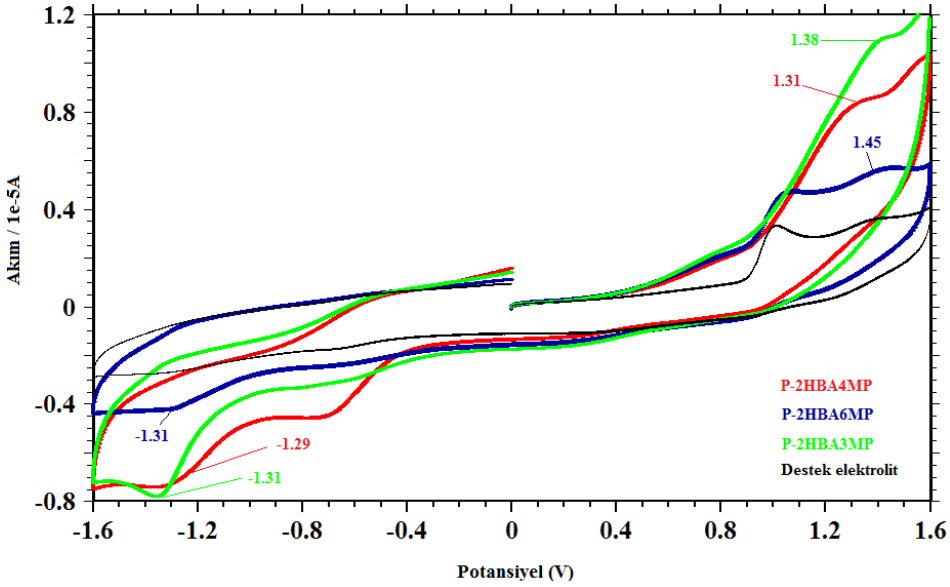
P-2NAF2AP > P-2NAF6MP > P-2NAFTAP > P-2NAF3MP > P-2NAF46MP > P-2NAF4MP şeklinde değişim gösterdi.

Bu sıralamaya göre optik bant boşluğu en düşük olan P-2NAF2AP (2.50 eV)’dir. Çünkü, P-2NAF polimeri için -C-O-C- bağlanması ağırlıklı olduğundan, serbest kalan fenolik –OH gruplarının sayısı az olacağı için –OH’a ait yükseltgenme piki sinyali daha zayıf gözlenir (Bahçeci 2012).

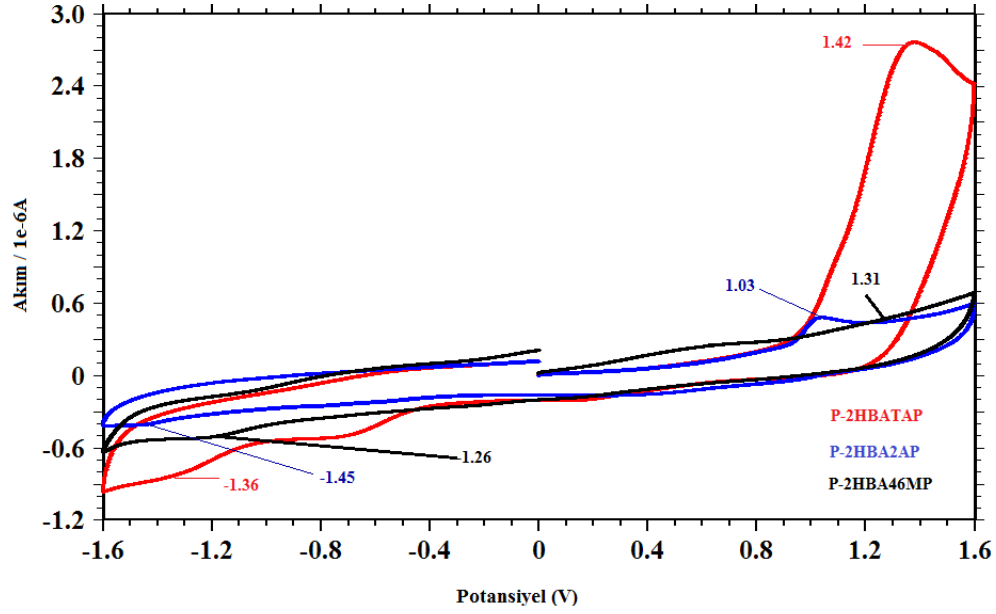
Çizelge 4.4 ve Şekil 4.41 ve Şekil 4.42‘e göre P-4HBA seri polimerlerinin optik bant boşluğu sıralaması

P-4HBA6MP > P-4HBA46MP > P-4HBA3MP > P-4HBATAP > P-4HBA4MP= P-4HBA2AP şeklinde değişim gösterdi.

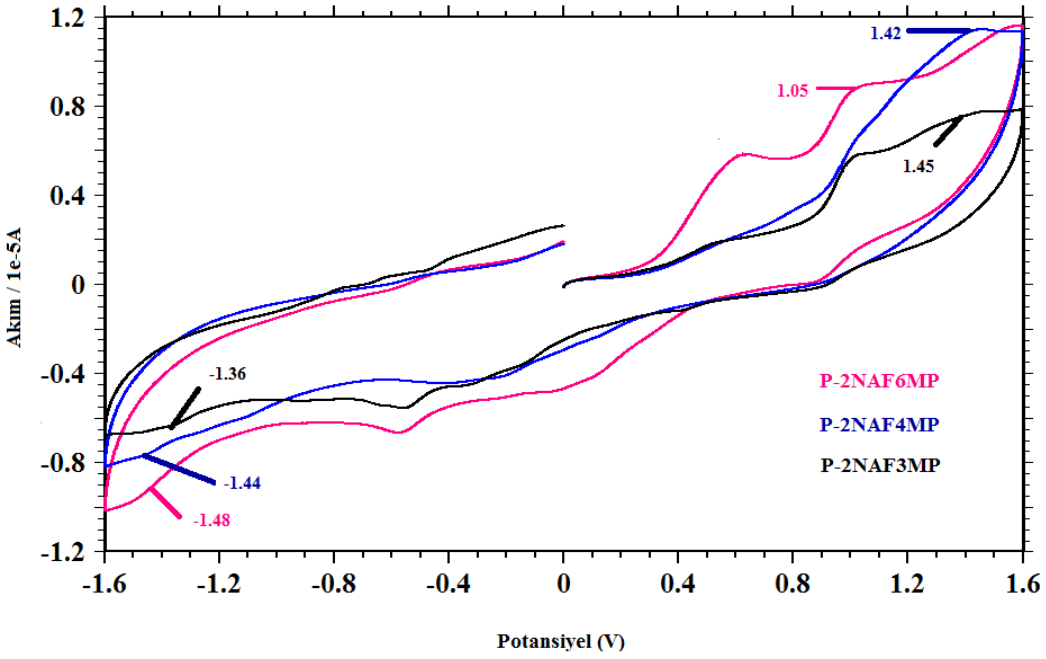
P-4HBA serisi için ise P-4HBA6MP (2.52 eV) ve P-2HBA serisi için ise P-2HBA2AP (2.48 eV) olarak hesaplandı. Bu, polimerlerin Eg’ değerlerinin düşük çıkması, polikonjuge bağ yapısından kaynaklanmakta ve onların elektriksel iletkenliklerinin daha yüksek olduğunu göstermektedir.



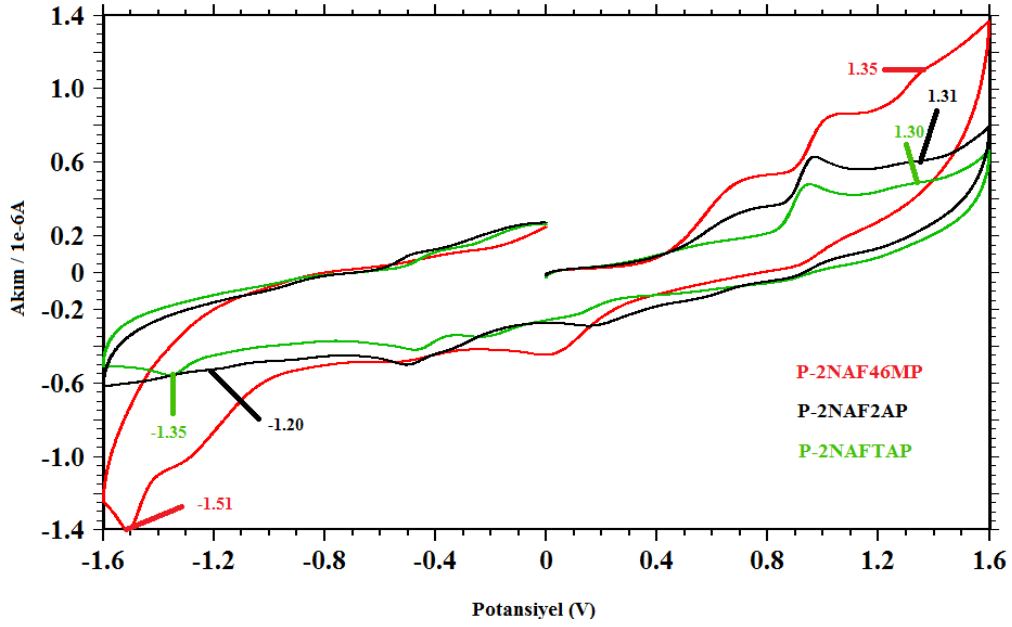
Şekil 4.37. P-2HBA serisine ait piridin grubu içeren polimerlerin döngüsel voltamogramları



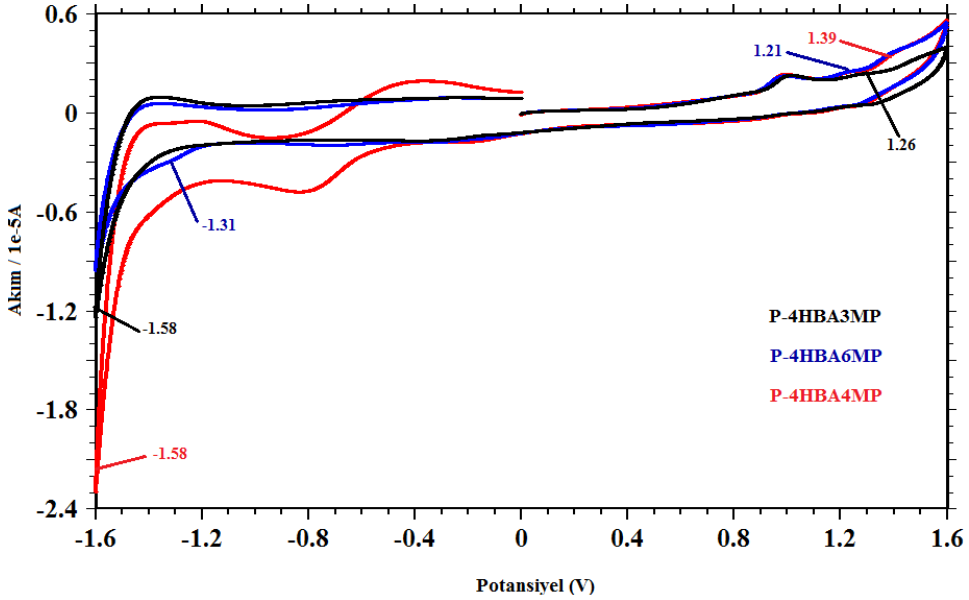
Şekil 4.38. P-2HBA serisine ait pirimidin grubu içeren polimerlerin döngüsel voltamogramları



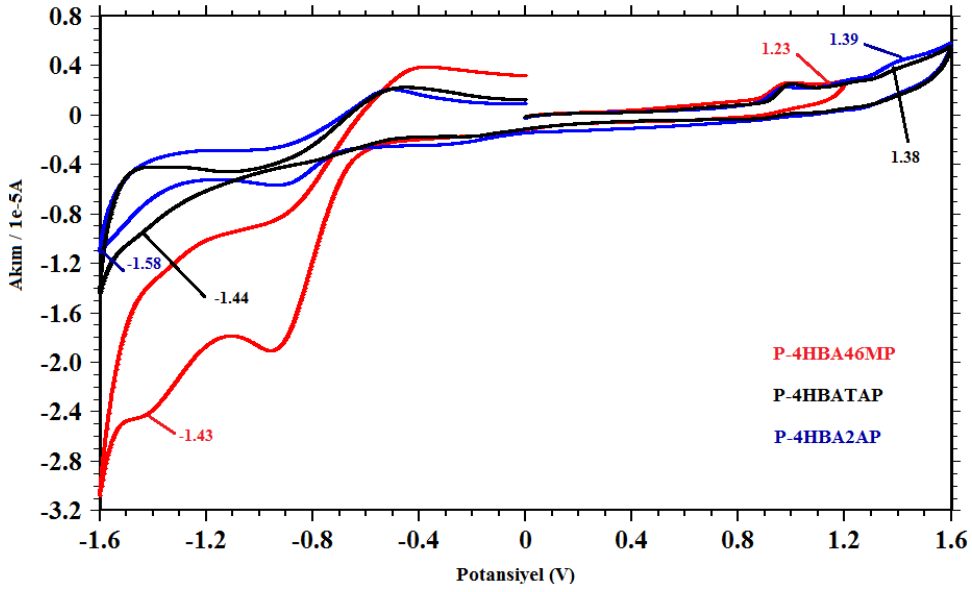
Şekil 4.39. P-2NAF serisine ait piridin grubu içeren polimerlerin döngüsel voltamogramları



Şekil 4.40. P-2NAF serisine ait pirimidin grubu içeren polimerlerin döngüsel voltamogramları



Şekil 4.41. P-4HBA serisine ait piridin grubu içeren polimerlerin döngüsel voltamogramları



Şekil 4.42. P-4HBA serisine ait pirimidin grubu içeren polimerlerin döngüsel voltamogramları

Çizelge 4.4. Polimerlerin elektrokimyasal analiz sonuçları

Polimer	$E_{yükseltgenme}$	$E_{indirgenme}$	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Eg’
P-2HBA3MP	1.38	-1.31	-5.77	-3.08	2.69
P2HBA6MP	1.45	-1.31	-5.84	-3.08	2.76
P-2HBA4MP	1.31	-1.29	-5.71	-3.10	2.61
P-2HBA46MP	1.31	-1.26	-5.70	-3.13	2.57
P-2HBATAP	1.42	-1.36	-5.81	-3.03	2.78
P-2HBA2AP	1.03	-1.45	-5.42	-2.94	2.48
P-4HBA3MP	1.26	-1.58	-5.62	-2.81	2.81
P-4HBA6MP	1.21	-1.31	-5.60	-3.08	2.52
P-4HBA4MP	1.39	-1.58	-5.78	-2.81	2.97
P-4HBA46MP	1.23	-1.43	-5.62	-2.96	2.66
P-4HBATAP	1.38	-1.44	-5.77	-2.95	2.82
P-4HBA2AP	1.39	-1.58	-5.78	-2.81	2.97
P-2NAF3MP	1.45	-1.36	5.84	-3.03	2.81
P-2NAF6MP	1.05	-1.49	5.44	-2.90	2.54
P-2NAF4MP	1.42	-1.45	5.81	-2.94	2.87
P-2NAF46MP	1.35	-1.51	5.74	-2.88	2.86
P-2NAFTAP	1.30	-1.35	5.69	-3.04	2.65
P-2NAF2AP	1.31	-1.19	5.70	-3.20	2.50

HOMO: Yüksek enerji seviyesi, LUMO: Düşük enerji seviyesi, E'g: Elektrokimyasal bant boşluğu (eV)

4.1.7. Elektriksel İletkenlik Ölçümleri

Sentezlenen polimerlerin iletkenlik ölçümleri, bu polimerlerden hazırlanan peletler kullanılarak, dört nokta prob tekniği ile ölçüldü. Saf haldeki iletkenlikleri ölçülen polimerler, bir desikatörde iyot buharlarına maruz bırakılarak, zamanla doplama ile iletkenliklerindeki değişim belli zaman aralıklarında takip edildi. Doplama öncesi polimerlerin iletkenlik ölçümlerinin çok düşük olduğu, ancak 120 saat doplama sonrasında da iletkenliklerinde artış olduğu Şekil 44-46'da zamana karşı çizilen iletkenlik grafiğinde verildi. Elde edilen sonuçlara göre sentezlenen polimerlerin saf halde düşük iletkenlik değerlerine sahip olmasına rağmen, uzun süreli doplama sonrası yarı-iletken karakterli polimerlere dönüştükleri anlaşılmaktadır.

Diaz *et al.* (1999) Schiff bazı polimerlerinin iyot ile doplanmasına ilişkin bir iletkenlik mekanizması önermişlerdir. Bu mekanizmaya göre polimerdeki imin gruplarında bulunan azot atomunun elektronegatifliğinin yüksek olmasından ötürü iyot molekülleriyle koordinasyona girerek, imin azotu üzerinde radikalik katyon (·+NH-) oluşmaktadır. Oluşan bu radikalik katyon (polaron) yapısıyla meydana gelen elektron boşluğu zincir boyunca elektron akışını kolaylaştırmaktadır. İmin azotu üzerindeki elektron yoğunluğu doplama reaksiyonunun verimini artıran bir etkendir. Yüksek elektron yoğunluğu polimerin iyotla daha fazla koordinasyona geçmesini sağlar (Şekil 4.43)(Bahçeci 2012).Bunun sonucunda molekül içi yük transferi daha kolay olacağından polimerin iletkenliğinde artış gözlenir. Ancak zamanla polimerle iyot molekülleri arasında artan koordinasyona bağlı olarak iletkenlik değeri hızla yükselirken, zamanla moleküldeki tüm azot atomları iyot molekülleriyle koordinasyona girdiğinden iletkenlik artışı yavaşlamakta ve sabit kalmaktadır (Bilici 2009). Ancak yapıda konjugasyonu bozan bir durum söz konusu ise o zaman iletkenlik değeri düşmektedir.

P-2HBA, P-2NAF ve P-4HBA polimerlerinin zamana bağlı olarak iletkenlik eğrileri sırasıyla Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Şekil 4.46'da verildi.

P-2HBA, P-4HBA ve P-2NAF seri polimerlerine ait zamana bağlı olarak ölçülen iletkenlik değerleri 10^{-9} S cm^{-1} olarak Çizelge 4.5'de verildi. P-2HBA seri polimerlerine ait iletkenlik sıralaması;

P-2HBA4MP > P-2HBA6MP > P-2HBA3MP > P-2HBA2AP > P-2HBA46MP > P-2HBATAP şeklinde bulundu.

Şekil 4.44 ve Çizelge 4.5 'e göre P-2HBA seri polimerleri içerisinde en yüksek iletkenliğin P-2HBA4MP bileşiği gösterdi. Sentezlenen poli Schiff bazlarının iletkenliğinin P-2HBA'a göre daha yüksek olduğu görülmektedir. P-2HBA seri polimerlerinde –C-C- bağlanması –C-O-C bağlanmasına göre daha fazla olduğundan, konjugasyondan dolayı iletkenliğinin iyi olması beklenen bir durumdur (Sarı ve ark.2006) , (Sarı ve Gürkan 2004).

Çizelge 4.5 ve Şekil 4.45'e göre P-2NAF seri polimerlerine ait iletkenlik sıralaması;

P-2NAF4MP > P-2NAF46MP> P-2NAF6MP > P-2NAF3MP > P-2NAF2AP > P-2NAFTAP şeklinde olup ortalama molekül ağırlığı sıralaması (Çizelge 4.1)

P-2NAF4MP > P-2NAF2AP > P-2NAF6MP > P-2NAF3MP > P-2NAF4MP > P-2NAFTAP şeklinde bulundu.

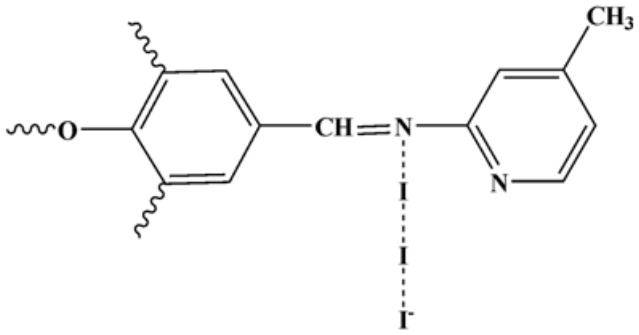
P-2NAF seri polimerleri içerisinde en yüksek iletkenliğin P-2NAF4MP bileşiği gösterdi. P-2NAF'da –C-O-C-(oksifenilen) bağlanması –C-C-(fenilen) bağlanmasından fazla olduğundan, eterik köprülerden dolayı konjugasyonda azalma olduğundan molekül ağırlığı büyük olan P-2NAF46MP polimerinin iletkenliği en düşük olarak bulundu.

Çizelge 4.5 ve Şekil 4.46'a göre P-4HBA seri polimerlerine ait iletkenlik sıralaması

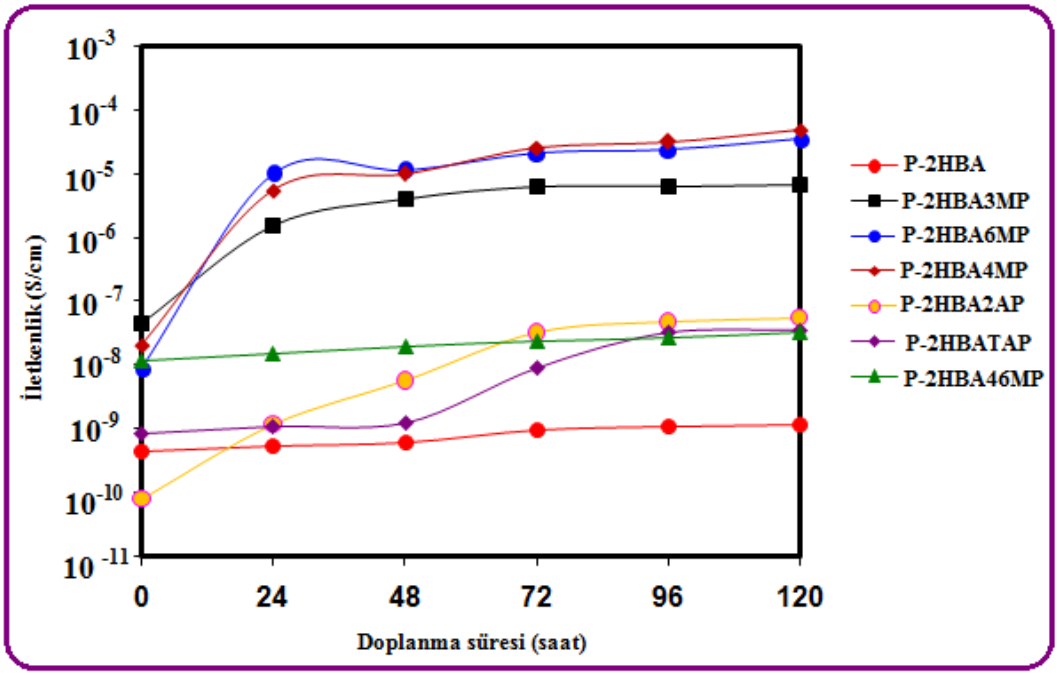
P-4HBATAP> P-4HBA2AP> P-4HBA46MP> P-4HBA4MP> P-4HBA6MP> P-4HBA3MP şeklinde belirlendi.

P-4HBA serisine ait polimerler içerisinde en yüksek iletkenliğin P-4HBATAP bileşiği gösterdi.

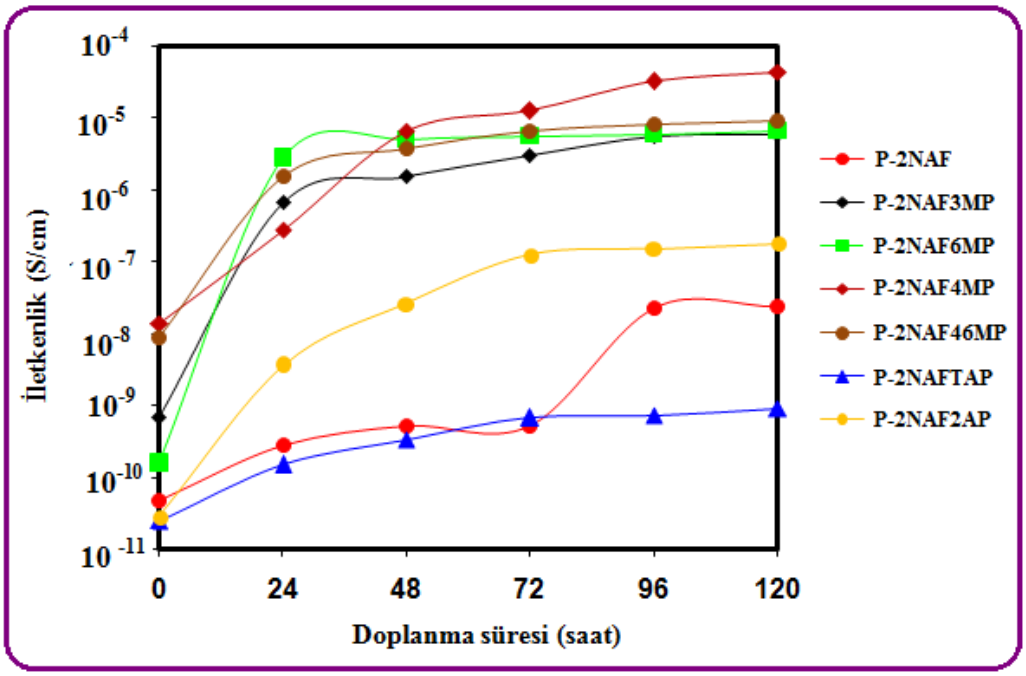
P-4HBA seri polimerlerinde –C-C- bağlanması –C-O-C bağlanmasına göre daha fazla olduğundan, artan konjugasyona bağlı olarak iletkenliğin iyi olması beklenen bir durumdur (Sarı ve ark.2006), (Sarı ve Gürkan 2004).



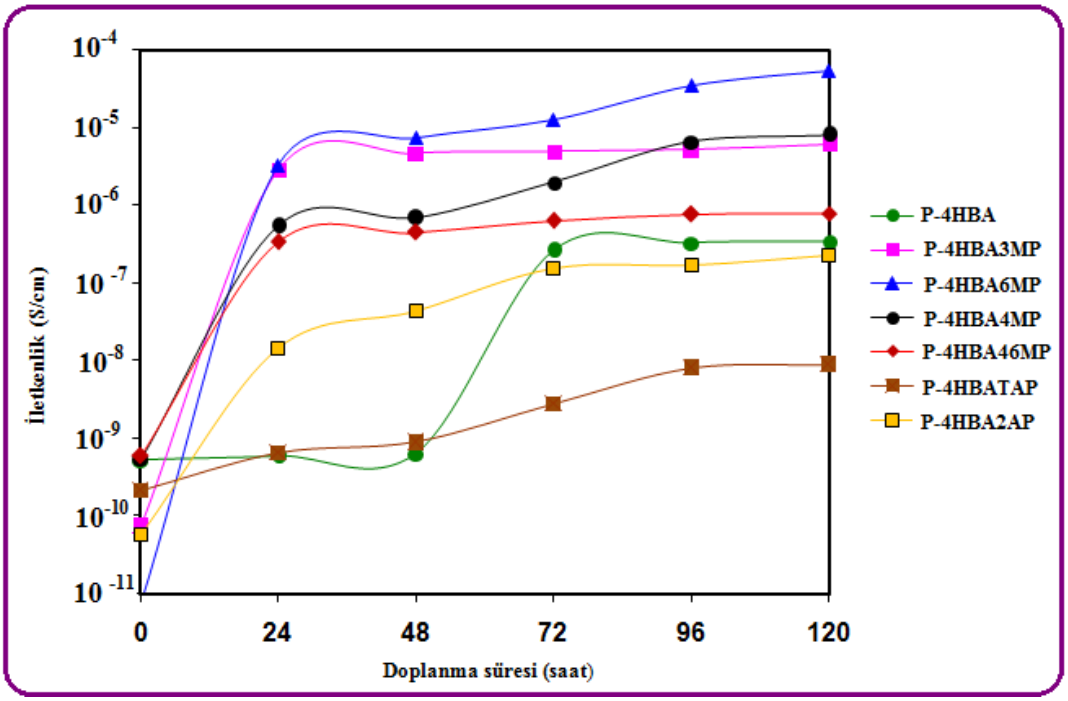
Şekil 4.43. P-4HBA4MP'nin iyot ile koordinasyon oluşum mekanizması



Şekil 4.44. P-2HBA seri polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değerlerinin değişimi



Şekil 4.45. P-2NAF seri polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değerlerinin değişimi



Şekil 4.46. P-4HBA seri polimerlerinin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değerlerinin değişimi

Oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen polimerin zamana bağlı olarak ölçülen iletkenlik değerleri Çizelge 4.5'de verildi.

Çizelge 4.5. Polimerlerin iyotla doplanma süresine bağlı iletkenlik değerleri

İletkenlik (x10 $^{-9}$ S cm^{-1})						
	Zaman (saat)					
Polimer	0	24	48	72	96	120
P-2HBA	0.226	1.85	1.62	1.05	92.9	86.4
P-2HBA2AP	880	680	510	430	380	300
P-2HBA46MP	0.13	0.85	17.6	310	210	180
P-2HBATAP	1.2	92	80.2	11	310	280
P-2HBA3MP	220	64300	24300	15700	15200	14700
P-2HBA6MP	11.1	990000	860000	460000	410000	2800000
P-2HBA4MP	490	17900	990000	390000	310000	200000
P-2NAF	0.21	3.71	1.91	1.91	430	410
P-2NAF2AP	0.36	27.8	380	8000	6500	5500
P-2NAF46MP	11.3	65300	26700	15000	12300	10500
P-2NAFTAP	0.41	6.8	3.0	1.5	1.4	1.1
P-2NAF3MP	1.51	1480	65100	32800	17600	16500
P-2NAF6MP	6.47	35400	19400	17300	16300	15000
P-2NAF4MP	720	3600	14900	780000	30000	220000
P-4HBA	0.186	1.68	1.56	3.72	2.97	2.90
P-4HBA2AP	0.134	34400	21100	20000	18800	16000
P-4HBA46MP	0.17	700	230	6480	5900	4450
P-4HBATAP	0.013	30900	13600	780000	280000	180000
P-4HBA3MP	4.65	1.52	1.11	35.2	12.1	11
P-4HBA6MP	1.67	2890	2200	1550	1280	1250
P-4HBA4MP	1.82	1820	1410	49800	15000	12100

4.1.8. Isısal Analiz

4.1.8.1. Sentezlenen Polimerleri TG-DTA Analizleri

4.1.8.1.1. P-2HBA Seri Polimerlerin TG-DTA Analizleri

P-2HBA seri polimerlerinin TG-DTG-DTA termogramları Şekil 4.47'de verilmekte olup, analiz sonuçları Çizelge 4.6'da gösterilmektedir. Polimerlerin T_{20} ve T_{50} sıcaklıkları, TG eğrilerinden; T_{on} sıcaklıkları ve bozunma basamak sayıları, TG'nin türevi olan DTG eğrilerinden yararlanılarak belirlendi. DTG eğrilerindeki pik değerleri, maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık (T_{max}) değerlerini ifade etmektedir. DTA eğrilerine göre, ekzotermik ve endotermik pikler belirlenmektedir.

P-2HBA'in ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 139 ^{o}C (T_{on}), 1. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 157 ^{o}C, 2. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 860 ^{o}C olup; % 20 ve % 50' lik kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 333 ve 866 ^{o}C olarak bulundu. İlk bozunmanın 100-450 ^{o}C arasında % 17, ikinci bozunmanın 500-1000 ^{o}C arasında % 34 olduğu hesaplandı. 1000 ^{o}C' deki kalıntı miktarı ise % 39 olarak bulundu. P-2HBA'in DTA eğrisinde 805 ^{o}C'de ekzotermik pik gözlendi.

P-2HBA2AP'ın ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 250 ^{o}C (T_{on}), 1. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 291 ^{o}C, 2. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 873 ^{o}C olup; % 20 ve % 50' lik kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 752 ve 866 ^{o}C olarak belirlendi. İlk bozunmanın 113-559 ^{o}C arasında % 10, ikinci bozunmanın 560-1000 ^{o}C arasında % 80'lik kütle kaybının olduğu ve 1000 ^{o}C' deki kalıntı miktarı ise % 10 olarak hesaplandı. DTA eğrisinde 306 ve 793 ^{o}C'de ekzotermik ve 879 ^{o}C' de ise endotermik bir pik gözlendi.

P-2HBA46MP'nin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 120 ^{o}C (T_{on}), 1. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 126 ^{o}C, 2. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 335 ^{o}C, 3. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 583 ^{o}C olup; % 20'lik kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklık 373^{o}C olarak hesaplandı. İlk bozunmanın 100-229 ^{o}C arasında % 8, ikinci bozunmanın 222-480 ^{o}C arasında % 17, üçüncü bozunmanın 480-1000 ^{o}C arasında % 23 kütle kaybının

olduğu ve 1000 ^{o}C' deki kalıntı miktarının % 52 olduğu görüldü. P-2HBA46MP'nin DTA eğrisinde ekzotermik ve endotermik pikler gözlenmedi.

P-2HBATAP'ın ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 203 ^{o}C (T_{on}), 1. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 235 ^{o}C, 2. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 836 ^{o}C, 3. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 868 ^{o}C ve 4. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 913 ^{o}C olup; % 20 ve % 50' lik kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 324 ve 820 ^{o}C 'dir. 1000 ^{o}C' deki kalıntı miktarının % 4 olduğu görüldü. DTA eğrisinde 318 ve 803 ^{o}C'de ekzotermik pikler gözlendi.

P-2HBA3MP'nin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 145 ^{o}C (T_{on}), maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 151 ^{o}C olup; % 20 ve % 50' lik kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 143 ve 535 ^{o}C olarak bulundu. 95-1000 ^{o}C arasında % 54'lik kütle kaybı gözlendi. 1000 ^{o}C' deki kalıntı miktarının % 36 olduğu görüldü.

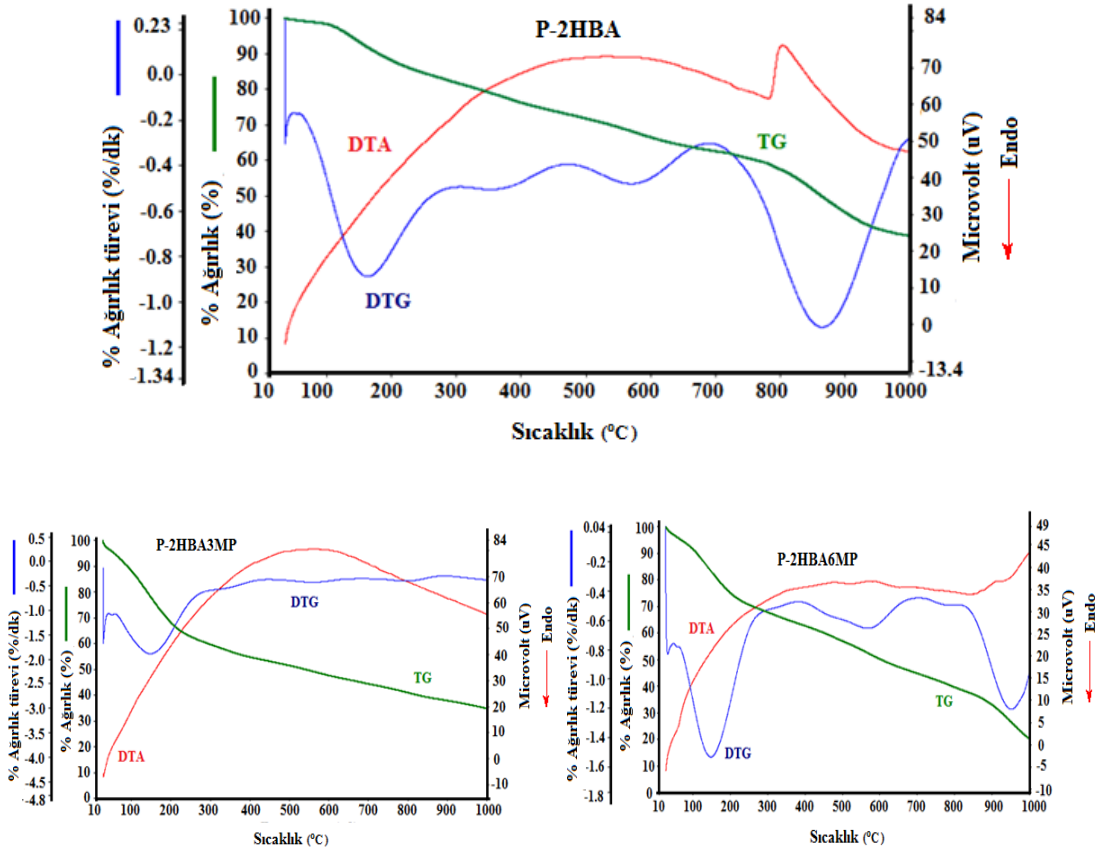
P-2HBA6MP için, T_{on} değeri 135 ^{o}C olup 1. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 148 ^{o}C, 2. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 567 ^{o}C, 3. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 953 ^{o}C olup; % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 170 ve 606 ^{o}C' dir. 100-378 ^{o}C arasında % 28'lik, 382-729 ^{o}C arasında % 20'lik, 729-1000 ^{o}C arasında % 23'lük kütle kayıpları belirlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 ^{o}C'deki kalıntı miktarı % 21 olarak hesaplandı.

P-2HBA4MP için, T_{on} değeri 122 ^{o}C olup 1. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 146 ^{o}C, 2. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 572 ^{o}C ve 3. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 803 ^{o}C olup; % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 171 ve 638 ^{o}C'dir. 101-441 ^{o}C arasında % 36'lık, 441-681^{o}C arasında % 10'luk, 681-1000 ^{o}C arasında % 11'lik kütle kayıpları gözlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 ^{o}C'deki kalıntı miktarı % 37 olarak hesaplandı. DTA eğrisinde 594 ^{o}C'de ekzotermik pik görüldü.

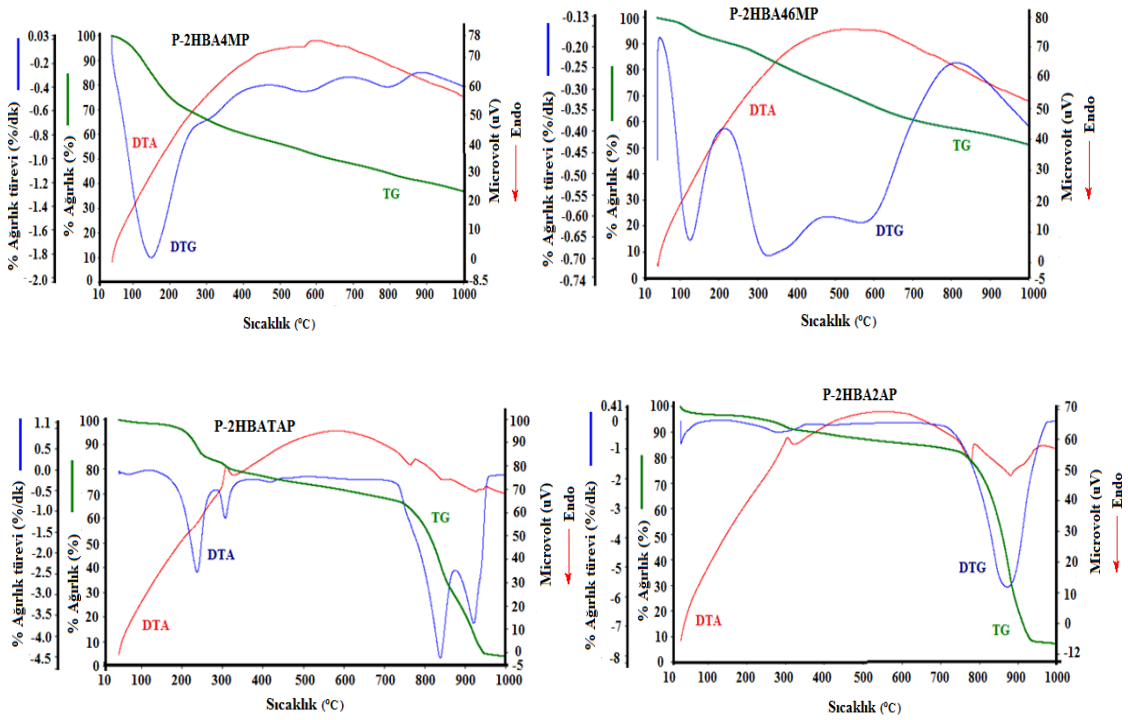
10-100 ^{o}C arasında gözlenen kütle kayıpları polimer yapısına adsorblanmış suyun uzaklaşmasını göstermektedir (Solmaz ve Kardaş 2009), (Kaya ve ark. 2006).

% 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık değeri ile kalıntı karbon miktarı, sıcaklığa karşı dayanıklılığın en iyi göstergeleri olarak bilinmektedir(Bilici 2009).TG eğrilerine göre 1000 ºC'deki kalıntı miktarları göz önüne alındığında P-2HBA seri polimerlerinin termal kararlılık sırası büyükten küçüğe doğru sırası ile(Çizelge 4.6):

P-2HBA46MP > P-2HBA4MP > P-2HBA6MP > P-2HBA3MP > P-2HBA2AP > P-2HBATAP şeklinde değiştiği bulundu. 4MP,6MP ve 3MP kodlu yani piridin grupları içeren polimerlerin, genel olarak 2AP, TAP yani pirimidin grubu içeren polimerlere göre termal açıdan daha kararlı oldukları gözlendi.



Şekil 4.47. P-2HBA seri polimerlerinin TG-DTG ve DTA termogramları



Şekil 4.47. P-2HBA seri polimerlerinin TG-DTG ve DTA termogramları(devamı)

4.1.6.1.2. P-2NAF Seri Polimerlerin TG-DTA Analizleri

Çizelge 4.6'da ve Şekil 4.48 incelendiğinde, P-2NAF'ın ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 162 ^{o}C (T_{on}), 1. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 217 ^{o}C, 2. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 565 ^{o}C ve 3. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 679 ^{o}C olup; % 20 ve % 50' lik kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 219 ve 546 ^{o}C olarak hesaplandı. İlk bozunmanın 101-354 ^{o}C arasında % 35, ikinci bozunmanın 355-613 ^{o}C arasında % 32 ve üçüncü bozunmanın 614-1000 ^{o}C arasında % 31 olduğu ve 1000 ^{o}C'deki kalıntı miktarının % 1 olarak hesaplandı. DTA eğrisinde 566 ve 683 ^{o}C'de ekzotermik ve 619 ^{o}C' de endotermik bir pik gözlendi.

P-2NAF2AP'ın ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 139^{o}C (T_{on}), maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 186 ^{o}C, % 20 ve % 50' lik kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 192 ve 576 ^{o}C 'dir. 101-998 ^{o}C arasında % 56 kütle kaybının olduğu ve 1000 ^{o}C'deki kalıntı miktarı % 41 olarak bulundu. DTA eğrisinde 285 ^{o}C'de ekzotermik bir pik gözlendi.

P-2NAF46MP'nin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 133 ^{o}C (T_{on}), maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 165 ^{o}C olup; % 20 ve % 50' lik kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 208 ve 650 ^{o}C olarak hesaplandı. 100-231 ^{o}C arasında % 21'lik, 231-1000 ^{o}C arasında % 31'lik kütle kaybının olduğu 1000 ^{o}C'deki kalıntı miktarının % 46 olduğu hesaplandı. P-2HNAF46MP'nin DTA eğrisinde 552 ^{o}C'de ekzotermik bir pik gözlendi.

P-2NAFTAP'ın ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 155 ^{o}C (T_{on}), 1. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 204 ^{o}C, 2. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 422 ^{o}C, olarak; % 20 ve % 50' lik kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar ise 340 ve 920 ^{o}C olarak hesaplandı. İlk bozunmanın 100-290 ^{o}C arasında % 13, ikinci bozunmanın 290-1000 ^{o}C arasında % 36 olduğu ve 1000 ^{o}C'deki kalıntı miktarının % 51 olduğu hesaplandı. DTA eğrisinde 575 ^{o}C'de ekzotermik bir pik görüldü.

P-2NAF3MP'nin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 178 ^{o}C (T_{on}), 1. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 204 ^{o}C, 2. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 286 ^{o}C olup; % 20 ve % 50' lik kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 240 ve 575 ^{o}C olarak hesaplandı. İlk bozunmanın 100-230 ^{o}C arasında % 17, ikinci bozunmanın 230-996 ^{o}C arasında % 37 olduğu ve 1000 ^{o}C' deki kalıntı miktarı ise % 45 olarak hesaplandı. DTA eğrisinde 568 ekzotermik ve 166 ^{o}C' de ise endotermik bir pik görüldü.

P-2NAF6MP'ın ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 163 ^{o}C (T_{on}), maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 223 ^{o}C olup; % 20 ve % 50' lik kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 207 ve 343 ^{o}C olarak bulundu. Bozunmanın 100-1000 ^{o}C arasında % 64 olduğu ve 1000 ^{o}C'deki kalıntı miktarı % 36 olarak hesaplandı. P-2NAF6MP'nin DTA eğrisinde 296 ^{o}C'de ekzotermik pik görüldü.

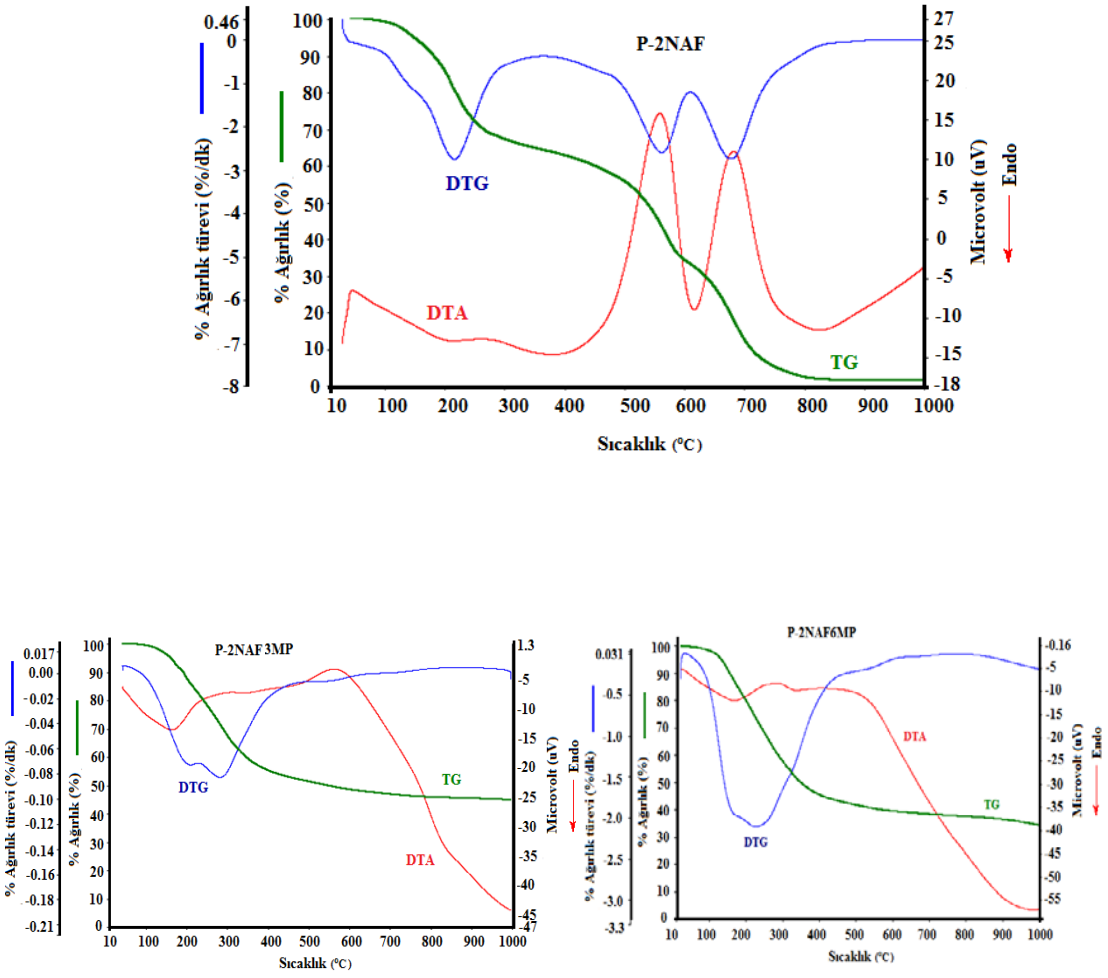
P-2NAF4MP'nin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık TG eğrisine göre 145 ^{o}C (T_{on}), 1. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 162 ^{o}C, 2. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 278 ^{o}C olup % 20 ve % 50' lik kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 199 ve 495 ^{o}C olarak hesaplandı. İlk bozunmanın 100-232 ^{o}C arasında % 23, ikinci bozunmanın 235-1000 ^{o}C arasında % 33 olduğu 1000

^{o}C'deki kalıntı miktarı ise % 41 olarak hesaplandı. P-2NAF4MP'nin DTA eğrisinde 331 ^{o}C'de ekzotermik bir pik görüldü.

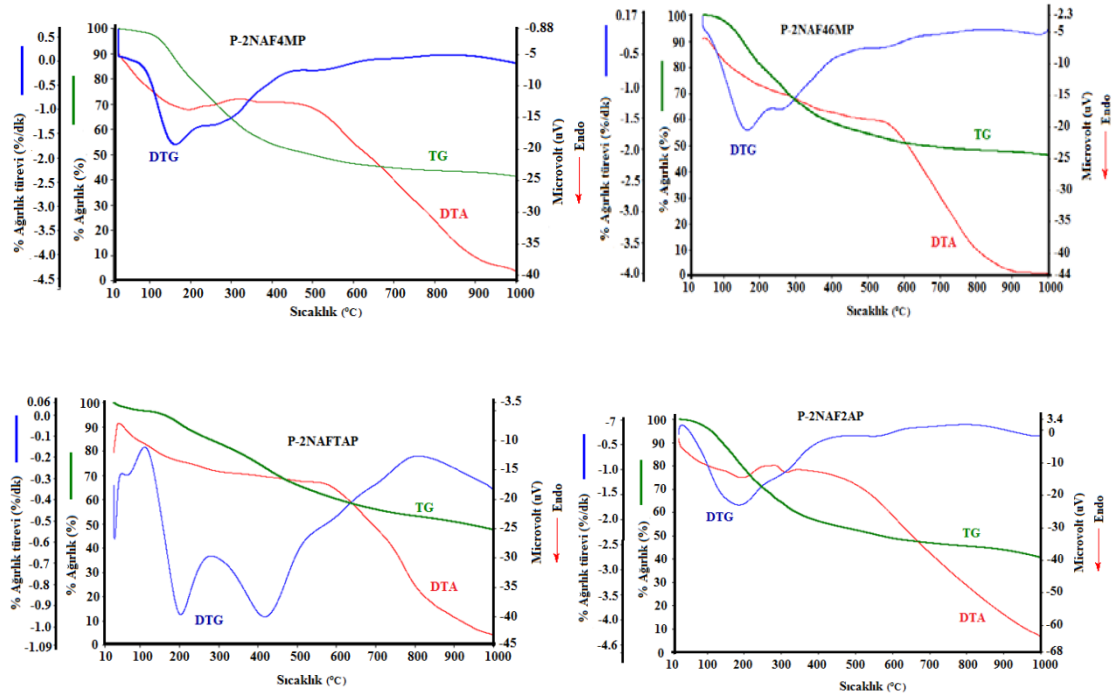
TG analizlerine göre 1000 ºC'deki kalıntı miktarı ve %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık değerleri dikkate alındığında P-2NAF seri polimerlerinin termal kararlılık sırası büyükten küçüğe doğru sırası ile:

P-2NAFTAP > P-2NAF46MP > P-2NAF2AP > P-2NAF4MP > P-2NAF3MP > P-2NAF6MP şeklinde değişti.

Sentezlenen poli Schiff bazlarının P-2NAF'a göre termal açıdan daha kararlı oldukları gözlendi (Çizelge 4.6).



Şekil 4.48. P-2NAF seri polimerlerinin TG-DTG ve DTA termogramları



Şekil 4.48. P-2NAF seri polimerlerinin TG-DTG ve DTA termogramları(devamı)

4.1.6.1.3. P-4HBA Seri Polimerlerin TG-DTA Analizleri

Çizelge 4.6 ve Şekil 4.49 incelendiğinde, P-4HBA polialdehit için, T_{on} değeri 146 ^{o}C olup T_{max} değerleri 185, 361 ve 548 olarak hesaplandı. 872 ^{o}C' deki pik ekzotermik bozunmayı göstermektedir. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 258 ve 670 ^{o}C olarak bulundu.100-285 ^{o}C arasında % 20'lik, 286-547 ^{o}C arasında % 20'lik, 548-1000 ^{o}C arasında % 13'lik kütle kayıpları gözlenmiştir. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 ^{o}C'deki kalıntı miktarı % 47 olarak bulundu.

P-4HBA2AP, poli Schiff bazı için, T_{on} değeri 123 ^{o}C olup T_{max} değerleri 152, 255, 489, 586 ^{o}C olarak belirlendi. 496 ve 589 ^{o}C' deki pikler ekzotermik bozunmayı göstermektedir. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 323 ve 476 ^{o}C olarak bulundu.103-202 ^{o}C arasında % 7'lik, 201-318^{o}C arasında % 10'luk, 319-536^{o}C arasında % 49'lik ve son olarak 536-1000 ^{o}C arasında % 26'lık kütle kayıpları belirlendi. Tüm bu kütle kayıplarına göre 1000 ^{o}C'deki kalıntı miktarı % 5 olarak bulundu.

P-4HBA46MP Poli Schiff bazı için, T_{on} değeri 148 ^{o}C olup T_{max} değerleri 136, 239, 351 ve 516 ^{o}C olarak bulundu. 537 °C'de pikler ekzotermik bozunmayı göstermektedir. % 20 ve %50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 254 ve 607°C olarak hesaplandı.100-180 °C arasında % 9'luk, 180-313 °C arasında % 16'luk, 313-454 °C arasında % 12' lik, 454-1000°C arasında % 13'lük kütle kayıpları gözlendi. Tüm bu kütle kayıplarından 1000 °C'deki kalıntı miktarı % 43 olarak bulundu.

P-4HBATAP için, T_{on} değeri 219 °C olup 1. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 294 ^{o}C, 2. maksimum bozunmanın gözlendiği sıcaklık (T_{max}) 526 ^{o}C olup; % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 340 ve 707°Colarak hesaplandı. 126-420 ^{o}C arasında % 23'lık, 420-1000 °C arasında % 29'lik kütle kayıpları gözlendi. 588'deki pik ekzotermik bozunmayı göstermektedir Tüm bu kütle kayıpları değerlerinden 1000 °C'deki kalıntı miktarı % 44 olarak bulundu.

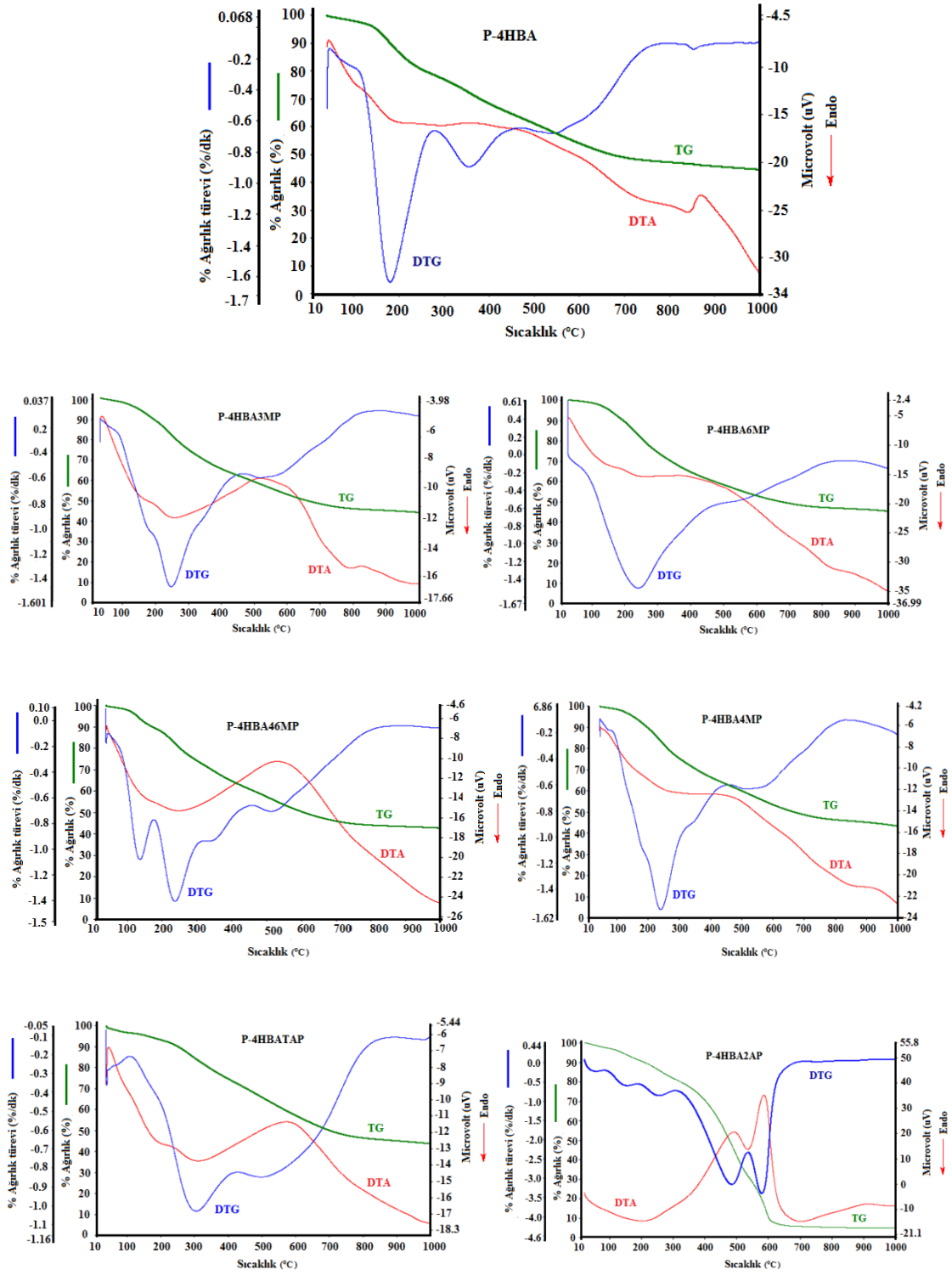
P-4HBA3MP, poli Schiff bazı için T_{on} değeri 173°C olup T_{max} değerleri 245 ve 534°C olarak gözlendi. 193 ve 821 °C' deki pikler ekzotermik bozunmayı göstermektedir. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 251 ve 651 °C olarak bulundu.100-461 °C arasında % 37'lik, 461-1000 °C arasında % 17'lik kütle kayıpları gözlenmiştir. Tüm bu kütle kayıplarından 1000 °C'deki kalıntı miktarı % 43 olarak bulundu.

P-4HBA6MP, poli Schiff bazı için, T_{on} değeri 167 °C olup T_{max} değeri 238 °C olarak gözlendi. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 261 ve 681 °C olarak bulundu.103-1000 °C arasında % 53'lük kütle kaybı gözlendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C'deki kalıntı miktarı % 46 olarak bulundu. Başlangıçtaki 48-159 °C arasındaki % 3'lik kütle kaybı adsorbe su ve organik çözücüden kaynaklanmaktadır.

P-4HBA4MP poli Schiff bazı için, T_{on} değeri 159 °C olup T_{max} değeri 243 °C olarak gözlendi. % 20 ve % 50 kütle kayıplarının gözlendiği sıcaklıklar sırasıyla 259 ve 674 °C olarak bulundu.103-460 °C arasında % 36'lık ve 461-1000 °C arasında % 19'luk kütle kayıpları gözlendi. 1000 °C'deki kalıntı miktarı % 43 olarak bulundu.

TG eğrilerine göre 1000 ºC'deki kalıntı miktarı ve % 50 kütle kaybının olduğu sıcaklık değerleri göz önüne P-4HBA seri polimerlerinin termal kararlılık sırası büyükten küçüğe doğru sırası ile (Çizelge 4.6):

P-4HBATAP> P-4HBA6MP > P-4HBA4MP> P-4HBA3MP> P-4HBA46MP> P-4HBA2AP şeklinde değişti.



Şekil 4.49. P-4HBA seri polimerlerinin TG-DTG ve DTA termogramları

Sentezlenen tüm Schiff bazı polimerlerine ait ısısal analiz ölçüm sonuçları Çizelge 4.6'da verildi.

4.1.6.2. Sentezlenen Polimerlerin DSC Analizleri

Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının (Tg) ve bu geçiş esnasındaki spesifikısı kapasitesi değişiminin (ΔC_p) belirlenmesi için 30-450 ^oC aralığında DSC termogramları alındı. Elde edilen termogramlar Şekil 4.50, Şekil 4.51 ve Şekil 4.52'de, termogramlardan elde edilen sonuçlar ise Çizelge 4.6'da verilmektedir.

Çizelge 4.6'a göre P-2HBA seri polimerlerinin DSC eğrilerinden bulunan camsı geçişsıcaklıklarının sırasıyla (Şekil 4.50);

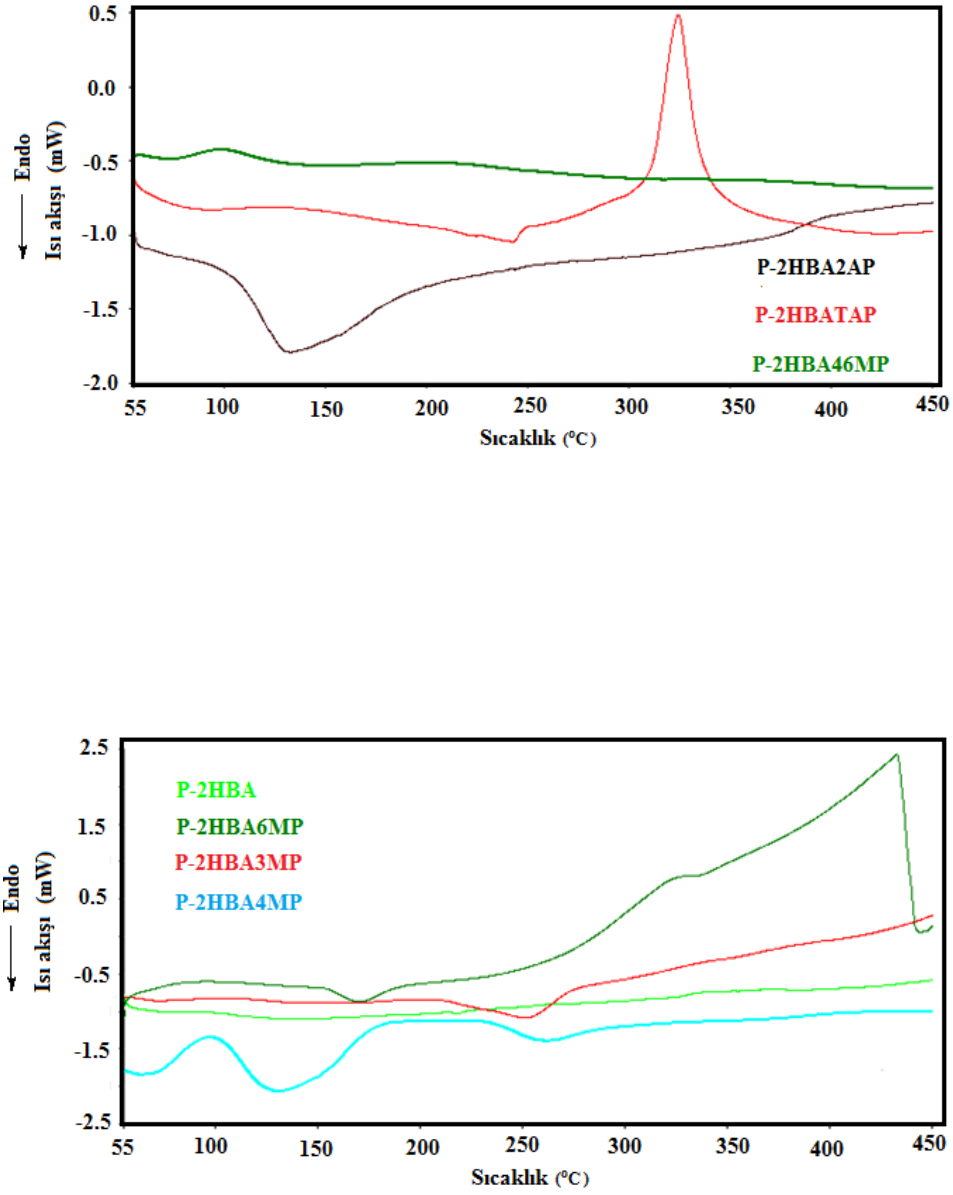
P-2HBATAP > P-2HBA3MP > P-2HBA6MP > P-2HBA2AP > P-2HBA46MP > P-2HBA4MP;

P-2NAF seri polimerlerinin camsı geçişsıcaklıkları sırasıyla (Şekil 4.51);

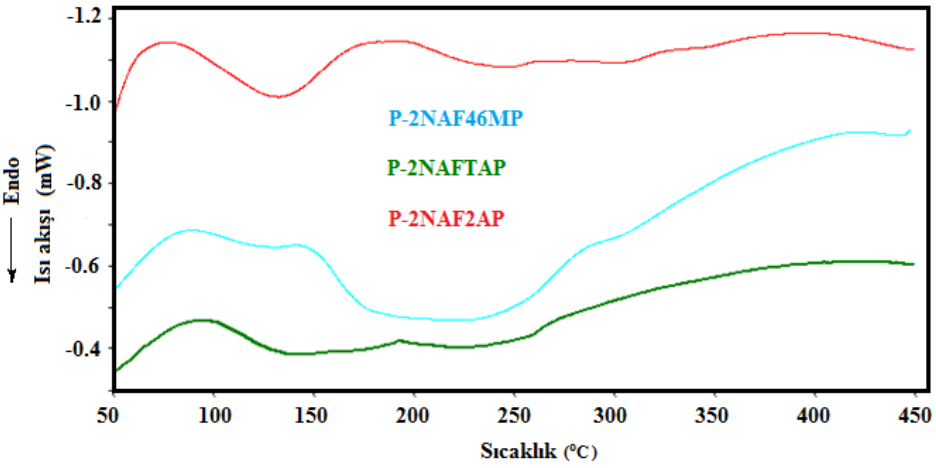
P-2NAF6MP > P-2NAF3MP > P-2NAF4MP > P-2NAFTAP > P-2NAF2AP > P-2NAF46MP

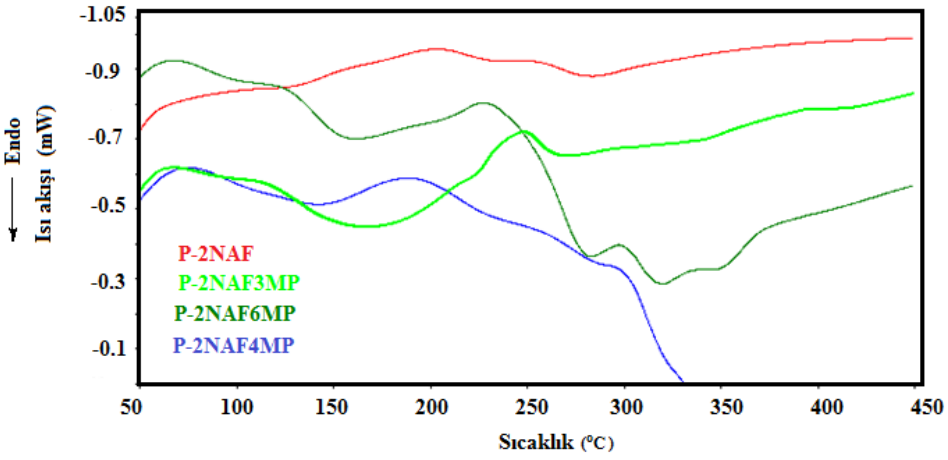
P-4HBA seri polimerlerinin camsı geçişsıcaklıkları sırasıyla (Şekil 4.52);

P-4HBA46MP > P-4HBATAP > P-4HBA4MP > P-4HBA3MP > P-4HBA2AP = P-4HBA6MP şeklinde değiştiği gözlendi.

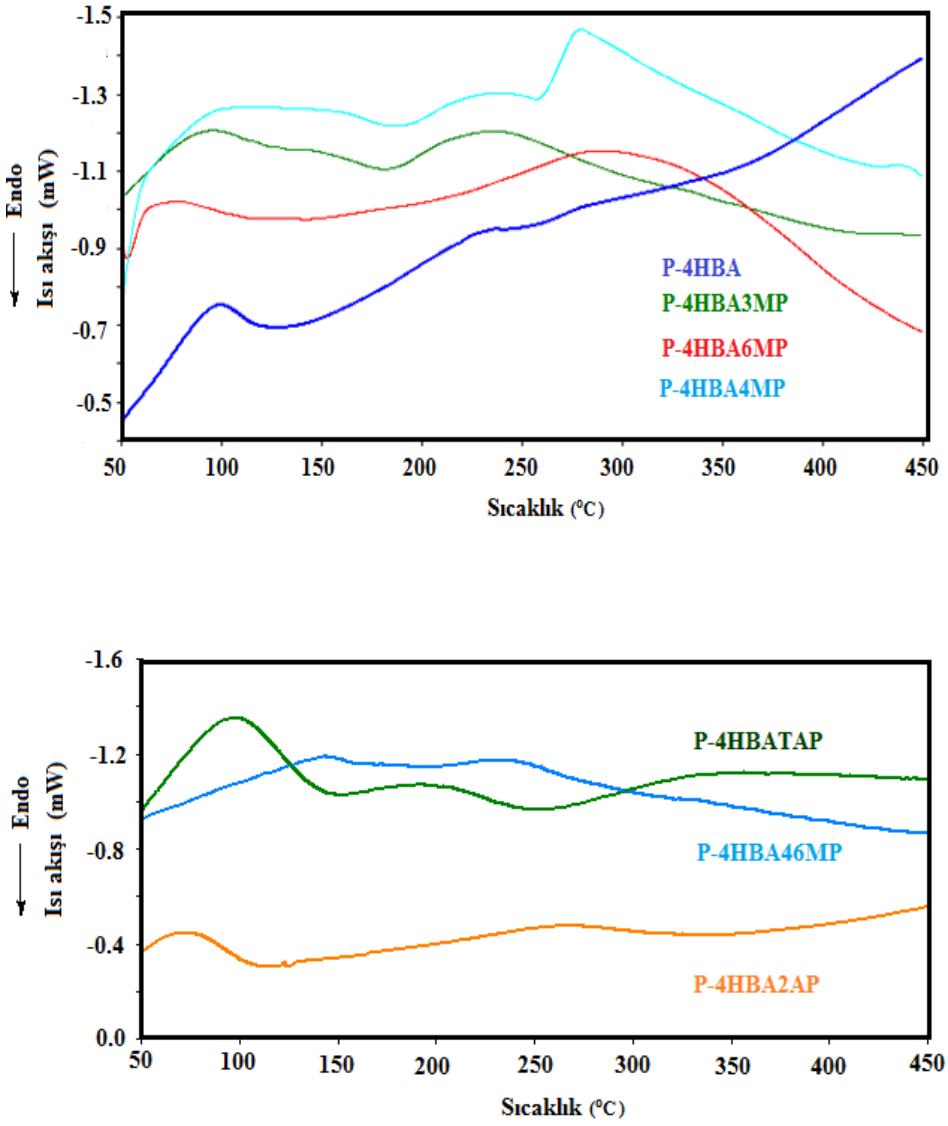


Şekil 4.50. P-2HBA seri polimerlerinin DSC termogramları





Şekil 4.51. P-2NAF seri polimerlerinin DSC termogramları



Şekil 4.52. P-4HBA seri polimerlerinin DSC termogramları

Çizelge 4.6. Tüm seri polimerlerinin termal analiz sonuçları

Polimer	T_{on} (^oC)	T_{max} (^oC)	T_{20} (^oC)	T_{50} (^oC)	Kalıntı (%) (1000 ^oC)	DTA Exo/Endo	DSC Tg(^oC) /ΔC_P(J/g ^oC)
P-2HBA	139	157, 860	333	866	39	805 / -	112 / 0.118
P-2HBA2AP	250	291, 873	752	866	10	306, 793 / 879	116 /0.855
P-2HBA46MP	120	126, 335, 583	373	-	52	- / -	114 / 0.215
P-2HBATAP	203	235, 836, 913	324	820	4.0	318, 803 / -	188 / 0.321
P-2HBA3MP	145	151	143	535	36	- /-	123 / 0.044
P-2HBA6MP	135	148, 567, 953	170	660	21	- /-	118 / 0.163
P-2HBA4MP	122	146, 572, 803	171	638	37	594 / -	113 / 1.246
P-2NAF	162	217, 565, 679	219	546	1.0	566,683 / 619	118 / 0.020
P-2NAF2AP	139	186	192	576	41	285 / -	111 / 0.173
P-2NAF46MP	133	165	208	650	46	552 / -	106 / 0.062
P-2NAFTAP	155	204, 422	340	920	51	575 / -	116 / 0.141
P-2NAF3MP	178	204, 286	240	575	45	568 / 166	127 / 0.165
P-2NAF6MP	163	223	207	343	36	296 / -	139 / 0.237
P-2NAF4MP	145	162, 278	199	495	41	331 / -	125 / 0.102
P-4HBA	146	185, 361, 548	258	670	47	872 /-	108/ 0.101
P-4HBA2AP	123	152, 255, 489, 586	323	456	5.0	496, 589 /-	115 / 0.221
P-4HBA46MP	148	136, 239,351, 516	254	607	43	537 / -	152 / 0.033
P-4HBATAP	219	294,526	340	707	44	588 /-	122 / 0.527
P-4HBA3MP	173	245, 534	251	651	43	193, 821 / -	110 / 0.046
P-4HBA6MP	167	238	261	681	46	- /-	102 / 0.052
P-4HBA4MP	159	243	259	674	43	- /-	111 / $5.62x10^{-3}$

T_{on}: İlk bozunma sıcaklığı, T_{mak}: Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık, T_{20}: % 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık, T_{50}: % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık, DTA: Diferansiyel Termal Analiz, DSC: Diferansiyel Taramalı Kalorimetri, Tg: yumuşama sıcaklığı,ΔC_P: Özısı değişimi

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında üç farklı aldehitten oksidatif polimerizasyon yöntemi kullanılarak sulu bazik ortamda NaOCl ve H_2O_2 oksidantları eşliğinde aldehit polimerleri sentezlendi. Sentezlenen aldehit polimerleri piridin ve pirimidin grupları içeren altı farklı amin bileşiği ile reaksiyona sokularak poli Schiff bazları sentezlendi.

Sentezlenen tüm polimerlerin yapısal karakterizasyonu FT-IR, UV-Vis, ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR teknikleri kullanılarak aydınlatıldı. Jel geçirgenlik kromatografisi(GPC) ile ortalama mol kütleleri ve heterojenlik indeksi değerleri hesaplandı. Optiksel özellikleri UV-vis ve floresans ölçümleriyle, elektrokimyasal özellikleri döngüsel voltamogramdan(CV) ölçümlerinden belirlendi. Sentezlenen polimerlerin iletkenlik ölçümleri katı halde dört nokta prob tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. TG-DTA ve DSC analizleriyle polimerlerin ısısal özellikleri incelendi.

Oksidatif polimerizasyon sonucu sentezlenen polialdehitlerin FT-IR spektrumları monomerleriyle karşılaştırıldığında polialdehitlerin piklerinde polimerizasyona bağlı olarak piklerde yayvanlaşmanın gözlenmesi polimerleşmenin gerçekleştiğinin göstergesidir. Poli Schiff bazlarının piklerinde ise polialdehitlerde gözlenen C=O gerilmesine ait pikin kaybolup yerine CH=N gerilme titreşim pikinin gözlenmesi bileşiklerin oluştuğunun açık bir göstergesidir.

Tüm polimerlerin ^{1}H-NMR ve ^{13}C-NMR spektrumlarına göre, polimerleşmenin C-O-C ya da C-C bağlanması üzerinden gerçekleştiği belirlendi. P-2HBA ve P-4HBA için polimerizasyonun ağırlıklı olarak C-C üzerinden, P-2NAF için ise daha ağırlıklı olarak C-O-C üzerinden gerçekleştiği belirlendi. P-2HBA46MP, P-2HBATAP, P-2NAF6MP, P-2NAF46MP ve P-4HBATAP polimerleri DMSO'da çözünemedikleri için NMR analizleri yapılmadı.

Sentezlenen polimerlerin SEC analizlerine göre P-2HBA serisinden P-2HBA2AP, P-4HBA serisinden P-4HBATAP ve P-2NAF serisinden P-2HBA46MP'nin en yüksek molekülağırlığına sahip polimerler olduğu belirlendi.

Sentezlenen polimerler içerisinde P-2HBA seri polimerleri arasından floresans şiddeti en yüksek olan P-2HBA3MP, P-2NAF seri polimerleri arasından P-2NAF6MP, P-4HBA seri polimerleri arasından P-4HBA3MP olup, P-2HBA2AP ve P-2HBA46MP ışıma şiddetleri çok zayıf olup floresans özellik göstermedi.

TG ve DTA analizlerine göre; sentezlenen bileşikler içerisinde P-2HBA seri polimerleri arasından P-2HBA46MP, P-4HBA seri polimerleri arasından P-4HBATAP ve P-2NAF seri polimerleri arasından P-2NAFTAP termal ve bozunmaya karşı yüksek kararlılık gösterdi. Polimerlerin bozunmaya başlama sıcaklıkları 120-250 °C arasında değişmektedir. P-4HBA seri polimerlerinin P-2NAF ve P-2HBA göre termal açıdan daha kararlı oldukları gözlendi. P-2NAF polialdehitinin yapısında daha fazla eterik bağ (C-O-C) bulunması nedeniyle P-2HBA ve P-4HBA polimerlerine göre termal bozunmaya karşı daha dirençsiz olduğu belirlendi. Sentezlenen poli Schiff bazlarının polialdehitlere göre termal açıdan daha kararlı oldukları bulundu. Termal açıdan dayanımlı malzemelerin üretiminde kullanma potansiyeline sahiptir.

DSC analizleri dikkate alındığında ΔCp(ısı kapasitesi) değeri en düşük olan P-2HBA serisinden P-2HBA3MP, P-4HBA serisinden P-4HBA4MP ve P-2NAF serisinden P-2NAF46MP polimerleri olup, ΔCp(ısı kapasitesi) değerlerinin küçük olması elde edilen polimerlerin yumuşaması için verilmesi gereken enerji miktarının da o derecede düşük olacağı şeklinde ifade edilebilir.

UV-vis spektrofotometresi ile ölçülen polimer spektrumlarının, absorpsiyon sırtından bulunan λ_{onset} değeri kullanılarak, hesaplanan optik bant boşluğu (Eg) değeri ile CV'de gözlenen yükseltgenme ve indirgenme pik değerleri kullanılarak hesaplanan elektrokimyasal bant boşluğu (E'g) değerlerinin birbiriyle uyumlu olduğu gözlendi. Konjugasyonun artmasıyla optiksel bant boşluklarının düştüğü gözlendi. P-2HBA seri polimerlerinden P-2HBA2AP, P-4HBA serisi için P-4HBA6MP ve P-2NAF serisi için P-2NAF2AP'nin Eg ve Eg' değerlerinin düşük bant boşluğuna sahip oldukları hesaplandı. Elde edilen düşük elektrokimyasal ve optik band boşluğu değerleri polimerlerin polikonjuge yapısını göstermektedir. Polimerlerin iletkenlikleri 10^{-8}-10^{-11} S cm^{-1} seviyesinde olup iyotla doplama sonucu yarı-iletkenlik seviyesine getirilebilmektedir. Elektriksel iletkenlik sonuçları, polimerlerin yarı iletken özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Literatürde yapısında piridin ve pirimidin birimleri içeren bileşiklerin güneş pili uygulaması yaygın bir şekilde gerçekleştirlmektedir. Dolayısıyla bu polimerlerin elektronik, güneş pili ve opto-elektronik gibi uygulamalarda kullanımı önerilebilir.

6. KAYNAKLAR

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

Aydın, A. 2008. Flor, Klor ve Metoksi Grupları İçeren Aromatik Amin Bileşiklerinin Oligomerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu, Termal ve İletkenlik Özellikleri. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 90.

Bai, H., Shi, G. 2007. Gas Sensors Based on Conducting Polymers.***Sensors-Basel,*** 7(3): 267-307.

Bahçeci, D.2012. İmin ve Amin Grupları İçeren Aromatik Bileşiklerin Katalitik/Oksidatif Polimerizasyonla Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 176.

Bilici, A. 2009. Oksidatif Polikondenzasyon İle Aromatik Halkalı Azometin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 125.

Cazacu, M., Marcu, M., Vlad, A., Rusu, G.I. and Avadanei, M. 2004. Chelate polymers. VI: new copolymers of the some siloxane containing dihydroxybenzaldehydimine)me2^{+} with bis(pcarboxyphenyl)diphenylsilane. ***J. Organometal.Chem***., 689, 3005-3011**.**

Cervini, R., Li X. C., Spencer G. W. C., Holmes A. B., Moratti S. C., Friend R. H., 1997. Electrochemical and Optical Studies of PPV Derivatives and Poly(Aromatic Oxadiazoles). ***Synthetic Metals***, 84: 359-360.

Colladet, K., Nicolas, M., Goris, L., Lutsen, L., Vanderzande, D. 2004. Low-Band Gap Polymers for Photovoltaic Applications. ***Thin Solid Films***, 451: 7-11.

Çetiner, A.2005. 8- Hidroksikinaldinin Yükseltgen Polimerizasyonu. Yüksek Lisans Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara,66.

Çıtakoğlu, N. 2012. Alifatik Metilsilan Grubu İçeren İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 82.

Çulhaoğlu, S. 2010. Fonksiyonel Poliazometinlerin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale,129.

Diaz, F.R., Moreno, J., Tagle, L.H., East, G.A. and Radic, D. 1999. Synthesis, characterization and electrical properties of polyimines derived from selenophene. ***Synthetic Metals***, 100(2):187–193.

Demir, H.Ö. 2006. Piridilazometinfenollerin Polimerizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara,128.

Doğan, F., Dilek, D., Bilici, A., Kaya, İ. 2011. Oxidative Synthesis of a Novel Polyphenol Having Pendant Schiff Base Group: Synthesis, Characterization, Non-İsothermal Decomposition Kinetics. ***Thermochimica Acta***, 518 (1-2): 72-81

Daban, S.2010. Piridin Birimleri İçeren İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 110.

Doğan, F., Kaya, İ., Bilici, A. 2011. Azomethine-based phenol polymer: Synthesis, characterization and thermal study. ***Synthetic Metals***161(1-2): 79–86.

Erdik, E.1993. Organik Kimyada Spektroskopik Yöntemler. Gazi Büro Kitabevi, 531,Ankara.

Habaue, S., Muraoka, R., Aikawa, A., Murakami, S., Higashimura, H. 2005. Oxidative coupling polymerization of 2,3-dihydroxynaphthalene with dinuclear-type copper (II) catalyst. ***Journal of Polymer Science Part A, Polymer Chemistry***, 43(8):1635–1640.

Iwan, A., Sek, D. 2008. Processible Polyazomethines and Polyketanils: From Aerospace to Light-Emitting Diodes and other Advanced Applications. ***Progress in Polymer Science,*** 33(3): 289–345.

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

Karakaplan, M., Demetgül,C., Serin, S. 2008. Synthesis And Thermal Properties Of A Novel Schiff Base Oligomer With A Double Azomethine Group And Its Co(Ii) And Mn(Ii) Complexes. ***Journal of Macromolecular Science Part A***: 45(5):406-414.

Karakaplan, M. 2008. YeniTip Oligomer Schıff Bazlarının Ve Metal Komplekslerinin SenteziVe Karakterizasyonu, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 102.

Kaya, İ., Aydın, A., Yıldırım, M. 2012. Syntheses and Spectrophotometric pH Sensing Applications of poly-2-[4-(diethylaminophenyl)imino]-5-nitro-phenol and its Schiff Base Monomer for Two Different pH Ranges.***Journal of Fluorescence,*** 22 (1): 495-504.

Kaya, İ., Bilici, A. 2006. Synthesis, Characterization, Thermal Stability, Conductivity of Oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]benzoicAcid. ***Synthetic Metals***, 156: 736-744.

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

Kaya, I., Gül, M., 2004. Synthesis,characterization and thermal degradation of oligo-2-[(4-Fluorophenyl)imino methylene]phenol and some of its oligomer metal complexes. ***European Polymer Journal,*** 40(9): 2025 -2032.

Kaya, İ., Yıldırım, M., 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(5): 1586-1598.

Kaya, İ., Yıldırım, M., Avcı, A. 2010. Synthesis and Characterization of Fluorescent Polyphenol Species Derived from Methyl Substituted Aminopyridine Based Schiff bases: The Effect of Substituent Position on Optical, Electrical, Electrochemical, and Fluorescence properties.***Synthetic Metals,*** 160(9-10): 911-920.

Kaya, İ., Yıldırım, M., Aydın, A. 2011. A new Approach to the Schiff base-substituted Oligophenols: The Electrochromic Application of 2-[3-thienylmethylene] aminophenol Based co-polythiophenes.***Organic Electronics,*** 12(1): 210–218.

Kaya, I., Koça, S. 2004. Synthesis, characterization and optimum reaction conditions of oligo-2-amino-3 hydroxypyridine and its Schiff base oligomer.***Polymer,*** 45; 1743–1753.

Kaya, İ.,Koyuncu, S. 2003. The synthesis and characterization of oligo-N-4-aminopyridine, oligo-2-[(pyridine-4-yl-imino) methyl] phenol and its some oligomer–metal complexes. ***Polymer***, 44(24): 7299-7309.

Kaya, İ., Şenol, D., 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., Şenol, D. 2003. Synthesis and Characterization of Oligo-2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde and Its Schiff Base Oligomers. ***Journal of Applied Polymer Science***, 90(2): 442–450.

Kaya, İ.,Vilayetoğlu, A.R., Mart, H. 2001. The Synthesis and proporties of oligosalicylaldehyde and its Schiff base oligomers. ***Polymer***, 42, 4859-4865.

Koça, S.2009.İmin İçeren Oligomer Bileşiklerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve BazıFiziksel Özellikleri. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 198.

Li,X., Li, X.(2007).Oxidative polymerization of aniline using $NaClO_2$ as an oxidant. ***Materials Letters*** 61 (10):2011–2014

Özbülbül, A.2006. Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schıff Bazlarının Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana,108.

Ragimov, A. V., Mamedov, B. A., Gasanova, S. G. 1997. New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols. ***Polymer International***, 43 (4): 343-346.

Saçak, M. 2002. Polimer Kimyası. Gazi Kitabevi, 59, Ankara.

Sarı, N. Gürkan, P. 2004. Some novel amino acid-schiff bases and their complexes synthesis, characterization, solid state conductivity behaviors and potentiometric studies. ***Zeitschrift für Naturforschung B***, 59b, 692-9**.**

Sarı, N., Kahraman, E., Sarı, B. and Özgün A. 2006. Synthesis of some polymer-metal complexes and elucidation of their structures. ***Journal of Macromolecular Science, Pure and Applied Chemistry***, A 43(8), 1227.

Skoog, D.A., Leary, J.J. 1991. Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Pub.,(4th ed.). 568-577.

Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. 1998. Enstrümantal Analiz İlkeleri, Birinci Baskı, Çeviri Ed: Esma Kılıç, Fitnat Köseoğlu, Hamza Yılmaz, Bilim Yayıncılık, 496, Ankara.

Solmaz, R., Kardas, G. 2009. Electrochemical Synthesis and Characterization of poly-2-aminothiazole. ***Proress in Organic Coatings***, 64(1): 81–88.

Turac,E., Sahmetlioglu, E.2010. Oxidative polymerization of 4-[(4-phenylazophenyimino)-methyl]-phenol catalyzed by horseradish peroxidase. ***Synthetic Metals***1, 60(1-2): 169–172.

Turton, R. 2005. Katıların Fiziği (Çeviri). Aktif Yayınevi, 98-154, İstanbul.

Uysal, S.2009. Alifatik Ve Aromatik Grup İçeren İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 95.

Yıldırım, M. 2012. Poli (Aminotiyazol)ler ve Azometin Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 180.

Yıldırım, M. 2007.4-[(o-tolilimino)metil]fenol ve 4-[(p-tolilimino)metil]fenol'ün azometin polimerlerinin sentezi ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 107.

Yıldız, A., Genç, O., Bektaş, S. 1997. Enstrümantal Analiz Yöntemleri. HacettepeÜniversitesi Yayınları, 273-284, Ankara.

Yılmaz, T.2011. Aromatik Birim İçeren Azometin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu, Yüksek Lisans, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 67.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Hatice KARAER

Doğum Tarihi ve Yeri: 14.09.1984
Yabancı Dili: İngilizce
e-mail: profhatice23@hotmail.com

EĞİTİM

Lisans Eğitimi: Dicle Üniversitesi Ziya Gökalp Eğitim Fakültesi Kimya Öğretmenliği Bölümü / 2002-2007

Yüksek Lisans: Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / 2008-2010

Doktora: Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı / 2011-2015