



**T.C.**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**TRİAZİN BİRİMİ İÇEREN POLİ(AZOMETİN)LERİN SENTEZİ VE  
KARAKTERİZASYONU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Melike CİCİGÜL**

**Tez Danışmanı**

**PROF. DR. İSMET KAYA**

**ÇANAKKALE – 2023**





T.C.  
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Melike CİCİGÜL tarafından Prof. Dr. İsmet KAYA yönetiminde hazırlanan ve 28/08/2023 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “Triazin Birimi İçeren Poli(Azometin)lerin Sentezi ve Karakterizasyonu” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS YETERLİK TEZİ olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. İsmet KAYA

(Danışman)

Prof. Dr. Hakan SÖYÜT

Doç. Dr. Feyza KOLCU

Tez No : .....

Tez Savunma Tarihi : 28/08/2023

.....  
Prof. Dr. Ahmet Evren ERGİNAL

Enstitü Müdürü

.././2023

## ETİK BEYAN

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

**Melike CİCİGÜL**

## TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleŐme aŐamasında çalıŐmalarımı en iyi Şartlarda yürütebilmem için hiçbir fedakarlıktan kaçınmayan, çalıŐmalarımın her aŐamasında değerli bilgi ve tecrübesiyle bana yön veren, hoŐgörü ve anlayıŐı ile desteğini esirgemeyen saygı değer danışman hocam **Prof. Dr. İsmet KAYA**'ya sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Bu alıŐma boyunca bana birçok yardımı olan **Doç. Dr. Feyza KOLCU** ve **Dr. Elif KARACAN YELDİR**'e teŐekkürlerimi sunarım.

ÇalıŐmalarım sırasında gösterdikleri anlayıŐ, verdikleri maddi ve manevi destek ve yardımlarından dolayı aileme çok teşekkür ederim.

**Melike CİCİGÜL**  
anakkale, Ađustos 2023

## ÖZET

### TRİAZİN BİRİMİ İÇEREN POLİ(AZOMETİN)LERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Melike CİCİGÜL

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

28/08/2023, 85

Bu tez çalışmasında, 4-hidroksibenzaldehit, 5-bromsalisilaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksi-1-naftaldehit bileşikleri ile 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazin bileşiğinin beş farklı kondenzasyon tepkimeleri sonucunda beş farklı Schiff bazı bileşikleri elde edildi. Elde edilen Schiff bazları alkali ortamda yükseltgeyici olarak oksijen oksidantı varlığında oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle poli(azometin) bileşikleri sentezlendi. Kondenzasyon tepkimeleri sonucunda elde edilen Schiff bazlarının ve poliazometin bileşiklerinin yapılarının aydınlatılması işlemleri; FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve UV-VİS analizleri sonucunda sağlandı. Sentezlenen poli(azometin) bileşiklerinin ayarlanabilir renkli davranışları ise UV-VİS ve floresans ölçümlerinden belirlendi. Bu bağlamda monomer yapıların ve poli(azometin) bileşiklerinin sahip oldukları ısı davranışları TGA-DTA ve DSC ölçümleri sonucunda belirlendi. Elektrokimyasal özellikleri CV yöntemi ile aydınlatıldı. Triazin temelli sentezlenen tüm bileşiklerin fotoluminesans, termal, iletkenlik, morfolojik ve optik özellikleri de aydınlatıldı. Oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile sentezlenen bileşiklerin mol kütleleri GPC ölçümleri ile belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Schiff Baz, Poliazometin, Triazin, Oksidatif Polikondenzasyon.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(AZOMETHINE)S CONTAINING TRIAZINE UNIT

Melike CİCİGÜL

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Chemistry

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

28/08/2023, 85

During this thesis, some of the Schiff bases, five different condensation reactron productr of 4-hydroxybenzaldehyde, 5-bromsalicylaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde, 2-hydroxybenzaldehyde, 2-hydroxy-1-naphthaldehyde compounds and 2,4-diamino-6-phenyl-1,3,5-triazine compounds were obtained. The obtained Schiff bases were used to synthesize polyazomethines via oxidative polycondensation in the presence of oxygen as oxidant in alkaline medium. The processes of elucidating the structures of Schiff bases and polayzomethines were carriedout using FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR analyses. The tunable multicolor behavior of the synthesized polyazomethine compounds was determined from UV-VIS and fluorescence measurements. In this context, the thermal behaviors of monomer and polyazomethine compounds were determined as a result of TGA-DTA and DSC measurements. Electrochemical properties were elucidated using CV method. Photoluminescence, thermal, conductivity, morphological and electrochemical properties of all synthesized compounds based on triazine were also enlightened.

**Keywords:** Schiff Base, Polyazomethine, Triazine, Oxidative Polycondensation.

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa No

JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xii

## BİRİNCİ BÖLÜM

### GİRİŞ

1

## İKİNCİ BÖLÜM

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

4

2. Schiff Bazları ve Polimerleri.....	4
2.1. Schiff Bazları.....	4
2.2. Schiff Bazı Polimerleri.....	5

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### MATERYAL VE YÖNTEM

10

3. Materyaller.....	10
3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	10
3.1.2 Kullanılan Cihazlar.....	11
3.2 Yöntem.....	12
3.2.2 Schiff Bazlarının Sentezi.....	11
3.2.2. Schiff Bazlarının Oksijen Oksidantı ile Oksidatif Polimerizasyonu.....	14



DÖRDÜNCÜ BÖLÜM  
ARAŞTIRMA BULGULARI

	16
4. Yapısal Karakterizasyon.....	16
4.1. FT-IR Spektrumları.....	16
4.1.2. Schiff Bazlarının FT-IR Spektrumları.....	16
4.1.3 Oksijen Oksidantı ile Sentezlenen Polimer ve Oligomerlerin FT-IR Spektrumları.....	18
4.2.2. Sentezlenen Monomer ve Polimer ve Oligomerlerin NMR Spekturumları.....	20
4.2.1 FAMD Monomerine ait <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları.....	20
4.2.2. FAMB Monomerine ait <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları.....	22
4.2.3 FAMB Monomerine ait <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları.....	24
4.2.4 FAMDF Monomerinin ait <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları.....	26
4.2.5 FAMN Monomerine ait <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları.....	28
4.2.6 O(FAMD) Oligomerine ait <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları...	30
4.2.7 P(FAMB) Polimerine ait <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları.....	32
4.2.8. O(FAMB) oligomerine <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları.....	34
4.2.9. O(FAMD) Oligomerine ait <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu.....	36
4.2.10. O(FAMN) Oligomerine ait <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Spektrumları	37
4.3. Termal Analizler.....	39
4.3.1. Sentezlenen Schiff Bazlarının TG, DTG ve DTA Analizleri.....	39
4.3.2. Polimer ve Oligomerlerin TG, DTG ve DTA Analizleri.....	41
4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri.....	44
4.4.1. Sentezlenen Bileşiklere ait CV Analizleri.....	44
4.5. Sentezlenen Bileşiklerin Fotoluminesans Özellikleri.....	50
4.5.1. Sentezlenen Bileşiklerin UV-VİS Analizleri.....	50
4.5.2. Monomerlerin UV-Vis Analizleri .....	50
4.5.3. Oksijen Atmosferinde Sentezlenen Oligomere ait UV-VİS Analizleri.....	51
4.6 Sentezlenen Bileşiklerin Floresans Verileri.....	52
4.7 Polimer ve Oligomerlerin Yüzey Morfolojisi Görüntüleri.....	56
4.8. Sulu bazik ortamda sentezlenen bileşiklerin GPC Analizleri.....	59

BEŞİNCİ BÖLÜM  
SONUÇ ve ÖNERİLER

62

KAYNAKÇA .....	64
EKLER .....	I
EK 1 4.Uluslararası ICASEM Uygulamalı Bilimler, Mühendislik ve Matematik Kongresi Katılım Belgesi .....	I
ÖZGEÇMİŞ .....	II



## SİMGELER VE KISALTMALAR

DAFT	2,4 diamino-6-fenil-1,3,5-triazin
4HBA	4-hidroksibenzaldehit
BSA	5-bromsalisilaldehit
HMBA	4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit
2HBA	2-hidroksibenzaldehit
HNA	2-hidroksi-1-naftaldehit
FAMD	4-((6-fenil-1,3,5triazin-2,4-diil)bis(azaneliliden))bis(metanililiden))difenol
FAMB	2-((6-fenil-1,3,5triazin-2,4-diil)bis(azaneliliden))bis(metanililiden))bis (4-bromofenol)
FAMM	4-((6-fenil-1,3,5triazin-2,4-diil)bis(azaneliliden))bis(metanililiden))bis(2-metoksifenol)
FAMDF	2-((6-fenil-1,3,5triazin-2,4-diil)bis(azaneliliden))bis(metanililiden))difenol
FAMN	2-((6-fenil-1,3,5-triazin-2,4-diil)bis(azaneliliden))bis(metanililiden))bis (naftalen-1-ol)
%	Yüzde oranı
MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
MeCN	Asetonitril
Ac	Aseton
DMSO	Dimetilsülfoksit
THF	Tetrahidofuran
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
SEM	Scaning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
TG-DTA	Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	Diferansiyel Termogravimetri

GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
<sup>1</sup> H-NMR	Proton 1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>13</sup> C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
$\lambda_{Ex}$	Eksitasyon pik dalga boyu
$\lambda_{max}$	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
$\lambda_{onset}$	Absorpsiyononset (başlama) dalga boyu
$\Delta\lambda_{ST}$	Stoke Kayması
$M_w$	Ağırlıkça Ortalama Mol Kütlesi
$M_n$	Sayıca Ortalama Mol Kütlesi
$I_{Em}$	Emisyon pik şiddeti
$E_g$	Optik Bant Boşluğu
$E_{ox}$	Yükseltgenme pik potansiyeli
$E_{red}$	İndirgenme pik potansiyeli
$T_g$	Camsı geçiş sıcaklığı
$T_{max}$	Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık
$T_{on}$	Bozunmaya başlama sıcaklığı
$T_{10}$	% 10 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
$T_{20}$	% 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
$T_{50}$	% 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
GCE	Glassycarbon electrode (Camsı karbon elektrot)

## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo No</b>	<b>Tablo Adı</b>	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo 1</b>	Schiff bazları ve sentezlenen polimer ve oligomerlerin FT-IR fonksiyonel grup titreşim bandları	18
<b>Tablo 2</b>	Schiff bazları ve sentezlenen polimer ve oligomerlerin TG-DTA ve DSC analiz sonuçları	44
<b>Tablo 3</b>	Monomer, Polimer ve Oligomerlerin CV analiz verileri	49
<b>Tablo 4</b>	Schiff bazları ve sentezlenen polimer ve oligomerlere ait UV-Vis analiz sonuçları	52
<b>Tablo 5</b>	Polimer ve Oligomer bileşiklerine ait Floresans değerleri	56
<b>Tablo 6</b>	Sentezlenen Bileşiklerin Mn, Mw ve PDI değerleri	61

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Schiff bazı sentezi genel reaksiyonu	4
Şekil 2	Schiff bazı monomerine ait iki aşamalı sentez mekanizması	5
Şekil 3	Farklı oksitleyicilerin polimerizasyon tepkimesi üzerine etkileri	6
Şekil 4	Oksijen varlığında sentezlenen oksidatif polimerizasyon reaksiyonu	6
Şekil 5	Schiff bazı ve 2 farklı oksidant ile polimer sentezi	7
Şekil 6	Schiff bazı ve hidrojen peroksit oksidantıyla polimer sentezi	8
Şekil 7	Schiff bazı ve Poli(azometin) sentezi	9
Şekil 8	Schiff bazlarının renkleri	12
Şekil 9	Schiff bazlarının reaksiyon şemaları	13
Şekil 10	Polimerleşme reaksiyonu sonucunda oluşan polimerin rengi	14
Şekil 11	Schiff bazlarının hava ortamında oksidatif polimerleşme reaksiyon şemaları	15
Şekil 12	Schiff bazlarının FT-IR spektrumları	17
Şekil 13	Oksijen oksidantı ile sentezlenen polimer ve oligomerlerin FT-IR spekturumları	19
Şekil 14	FAMD Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	22
Şekil 15	FAMB Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	23
Şekil 16	FAMM Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	25
Şekil 17	FAMDF Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	27
Şekil 18	FAMN Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	29
Şekil 19	O(FAMD) Oligomerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	31
Şekil 20	P(FAMB) Polimerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	33
Şekil 21	O(FAMM) Oligomerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	35
Şekil 22	O(FAMDF) Oligomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu	36

<b>Şekil 23</b>	O(FAMN) Oligomerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	38
<b>Şekil 24</b>	Schiff bazlarının termal analiz eğrileri	40
<b>Şekil 25</b>	Schiff bazlarının DTG eğrileri	41
<b>Şekil 26</b>	Bazık sulu ortamda sentezlenen polimer ve Oligomerlerin termal analiz eğrileri	43
<b>Şekil 27</b>	Bazık sulu ortamda sentezlenen polimer ve Oligomerlerin DTG eğrileri	44
<b>Şekil 28</b>	FAMD Schiff Bazı, Polimer ve Oligomerlerinin CV Analizleri	45
<b>Şekil 29</b>	FAMB Schiff Bazı, polimer ve Oligomerlerinin CV Analizleri	46
<b>Şekil 30</b>	FAMM Schiff Bazı, Polimer ve Oligomerlerinin CV Analizleri	46
<b>Şekil 31</b>	FAMD Schiff Bazı ve Oligomerinin CV Analizleri	47
<b>Şekil 32</b>	Schiff bazlarının UV-VİS analiz eğrileri	48
<b>Şekil 33</b>	Oksijen katalizöründe sentezlenen polimer ve Oligomerlerin UV-Vis analiz eğrileri	50
<b>Şekil 34</b>	Sentezlenen polimer ve Oligomerlerin UV-VİS analiz eğrileri	51
<b>Şekil 35</b>	Schiff bazlarının Floresans spektrumları	52
<b>Şekil 36</b>	P(FAMD) Oligomerinin floresans spekturumu	53
<b>Şekil 37</b>	P(FAMB) Polimerinin floresans spekturumu	53
<b>Şekil 38</b>	P(FAMM) Oligomerinin floresans spekturumu	54
<b>Şekil 39</b>	P(FAMDF) Oligomerinin floresans spekturumu	56
<b>Şekil 40</b>	P(FAMN) Oligomerinin floresans spekturumu	56
<b>Şekil 41</b>	Oksijen katalizör ortamında sentezlenen O(FAMD)'nin SEM görüntüsü	57
<b>Şekil 42</b>	Oksijen katalizör ortamında sentezlenen P(FAMB)'nin SEM görüntüsü	57
<b>Şekil 43</b>	Oksijen katalizör ortamında O(FAMM)'nin SEM görüntüsü	58
<b>Şekil 44</b>	Oksijen katalizör ortamında O(FAMDF)'nin SEM görüntüsü	58
<b>Şekil 45</b>	Oksijen katalizör ortamında sentezlenen O(PAMN)'in SEM görüntüsü	59

<b>Şekil 46</b>	O(FAMD) oligomerinin GPC kromatogramı	60
<b>Şekil 47</b>	P(FAMB) polimerinin GPC kromatogramı	60





# BİRİNCİ BÖLÜM

## GİRİŞ

Polimerler, küçük mol kütleli çok sayıdaki molekülün kovalent bağlarla ardarda bir araya gelerek oluşturduğu makromolekül yapılarıdır. Polimer kelimesi çok anlamına gelen poly- ve tanecik küçük parça anlamına gelen meros kelimelerinin bir araya gelmesi ile türemiştir. (Saçak, 2014). Polimer molekülleri arasındaki çekim kuvvetleri monomerlerine göre daha güçlüdür. Bu nedenle polimerlerin erime ve kaynama noktaları monomerlerine göre daha yüksektir. Moleküller arası çekim kuvvetlerinin çok daha büyük olması polimerik malzemelere korozyona karşı direnç, mukavemet ve sertlik gibi özellikler kazandırır (Saçak, 2012). Polimerlerin hafif olmaları, şekillendirebilme, kalıplama seri üretim kolaylığı, esnek yapıları, düşük yoğunluklu olmaları, anti-korozyon özellik göstermeleri, kimyasal olarak inert oluşları, elde edilmiş maliyetlerinin düşük olması, istenilen ısısal ve mekanik özelliklere sahip olarak sentezlenebilir oluşları ticari uygulamalardaki en önemli özellikleridir. Bu özellikler sayesinde geniş uygulama alanlarına sahiptirler (Özdemir, Y., 2010). Bu özellikler kimya, makine, metalurji, tekstil ve endüstri gibi çok çeşitli bilim ve uygulama alanlarında kullanılabilme imkanı sağlar. Bunlara ek olarak polimerler; biyofizik, biyokimya, tıp ve moleküller biyoloji gibi alanlar için de büyük bir öneme sahiptir (Kesim, 2002).

Polimerler birçok farklı yöntemle sentezlenebilir. Ancak polimerleşme tepkimeleri kondenzasyon ve katılma (zincir) gibi başlıca iki yoldan sentezlenebilir. Kondenzasyon tepkimeleri, yapılarında fonksiyonel grup bulunan iki büyük molekülden küçük bir molekül ayrılarak geriye kalan yapıların birbirine bağlanarak oluştuğu tepkimelerdir. Pek çok yapılarında fonksiyonel gruplar bulunduran moleküllerin bu yöntem sayesinde birbirleri ile birleşerek makromoleküllü büyük yapılar oluşturması sonucunda oluşan tepkimelere kondensasyon polimerisasyonu denir. Poliamit, poliester, poliüretan gibi polimerler kondensasyon polimerisasyonu yöntemi ile sentezlenen polimerlere örnektir. Zincir polimerisasyonu ise yapılarında çift bağ bulunduran bileşiklerin etilen, vinil bileşikleri ve bütadien gibi dienlerin açılan bağlarla birbirlerine bağlanarak makromoleküller verdiği polimerizasyon tepkimelerine denir. Poli(vinil klorür), polistren, bu yöntem ile sentezlenen polimerleşme tepkimelerine örnek olarak verilebilir. Zincir polimerizasyon tepkimeleri ya serbest radikal mekanizması ya da iyonik mekanizma

üzerinden yürümektedir. Zincir polimerizasyon tepkimesi radikal oluşumu ile başlıyorsa radikal polimerizasyonu bir iyon ile başlıyorsa iyonik polimerizasyonu adını alır (Bailaar, 1998). Polimerik maddelerin üretim basamakları büyük öneme sahiptir. Polimerlerin sentezlenmesi sırasında oluşan değişik molekül ağırlığına sahip olan pek çok polimerik madde elde edilebilir. Polimer molekülleri hep aynı boyutta taneciklerden oluşmadığından dolayı mol kütleleri ortalama olarak verilir. Bu polimerik maddelerin moleküler ağırlıklarının farklı olması durumu ısıl kararlılık, mekanik dayanıklılık, optik özellik, iletken ve ya yalıtkan olup olamam durumu ve film oluşturma özelliği gibi pek çok özelliğinin değişmesine neden olur.

Konjuge polimerler optiksel özellikleri, bant aralığı ( $E_g$ ), elektrokimyasal özellikleri, iletkenlik, tersinir uyarılara cevap verebiliyor olması nedeniyle son yıllarda geniş yelpazede ilgi uyandıran çalışma konuları arasındadır. Yapısında imin ( $C=N$ ) bağı bulunduran konjuge polimerler poli(imin)ler, Schiff bazı polimerleri veya poli(azometin)ler gibi adlara da sahiptir.(Iwanve vd., 2008). Poli(azometin)ler mekanik dayanımları, elektronik, optoelektronik, fotonik özellikleri ve ısıl kararlılıklarından dolayı gelecek vaat eden önemli çalışma alanlarından (Liou vd., 2007).

İlk çalışmalar esnasında elde edilmiş olan poliazometin bileşiklerinin organik çözücülerde az çözüldüğü görülmüştür. Bu nedenle poliazometin bileşiklerinin polimer iskeletinde çözünürlüğü arttırmak amacıyla (alkoksi ve benzeri) yapılar eklenerek organik çözücülerde çözünebilir poliazometinler elde edilmiştir. Bu poliazometinlerin mekaniksel özellikleri, kimyasal özellikleri ve elektriksel iletkenliği, gibi birçok özelliği incelenmiştir (Niu vd.,2004).

Polimerler laboratuvar ortamında üretilebildiği gibi doğada da hazır bulunan polimerler de vardır. Selüloz, kitin, nişasta, ipek, proteini, yumurta albümini, keten ve benzeri yaygın görülen doğal polimeri örnek olarak söyleyebiliriz. Doğada hazır bulunmalarına bağlı, molekül büyüklüğüne, moleküller arası bağlanma şekillerine, ısıl davranışlarına, saçaklanma ve oluşturdukları köprülere, sentez metoduna, kimyasal ve elektriksel davranışlarına göre polimerler kategorize edilebilirler (Pişkin, 1987).

Polifenoller, pek çok miktarda aromatik yapıli halkaların birbirleri ile birleşmesi

sonucunda ortaya çıkan uzun zincirli yapılardır. Bu zincirler üzerinde  $\pi$ - $\pi$  bağı yer değiştirmesi sonucunda konjügasyon özelliği kimyasal reaktivlik açısından çok kararlı makro molekülleri ve radikalleri oluşturabilme özelliği sağlar. Bu nedenle kompozit polimer ve yapıştırıcı yapımında kullanılabilme olanakları vardır. Bunlara ek olarak polifenoller; termostabilizatör ve polimerleşme tepkime önleyici (inhibitör) özelliklere de sahiptirler (Kaya vd., 2022).

Yapısında azometin (-N=CH-) fonksiyonel bağı içeren Schiff bazının polimerleri, poliazometinler (PAs) ve poliiminler (PIs) olarak adlandırılırlar (Adams, 1923). Bu polimerik yapılar ısı dayanım, yüksek mekanik mukavemet, termal dayanıklılık, korozif dayanım fotoluminesans özelliklerden dolayı endüstri, tekstil, metalürji, boya yapı malzemesi, ambalaj malzemesi uygulamaları gibi çok farklı kullanım sahaları bulunmaktadır. (Grigoras ve Catanescu, 2004). Konjuge poli(imin)ler fotoluminesans özelliklerinden dolayı güneş pillerinde, ışık saçan OLED ve DİYOT uygulamalarında kullanılabilirler. (Kaya vd, 2011).

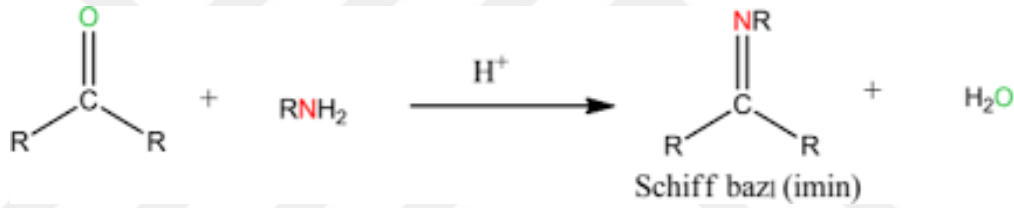
Bu tez çalışması kapsamında 4-hidroksibenzaldehit, 5-bromsalisilaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksi-1-naftaldehit bileşikleri ile 2,4 amino-6-fenil-1,3,5-triazin bileşiğinin kondensasyon reaksiyonu sonucunda beş tane schiff bazı monomeri elde edilmiştir. Bu elde edilen schiff bazı monomerleri sulu bazik ortamda oksijen katalizörü varlığında reaksiyona sokularak oksidatif polimerizasyon reaksiyonu sonucunda dört oligomer ve bir polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Tüm bu elde edilen schiff bazı monomerleri ve bileşiklerinin yapılarını belirlemek amacıyla FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ ,  $^{13}\text{C-NMR}$ , UV-Vis spektrometreleri kullanılmıştır. Bu maddelerin ısı kararlılıklarını ve termal özellikleri TG, DTG ve DTA analiz metodları ile belirlenmiştir. Tüm bu maddelerin optik, elektrokimyasal ve fotoluminesans özellikleri de UV-Vis, CV ve Floresans yöntemleri ile bulunmuştur. Molekül ağırlıkları GPC analiz metoduyla belirlendi. Yüzey morfolojik yapıları SEM görüntüleri ile tespit edilmiştir.

## İKİNCİ BÖLÜM ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 2. Schiff Bazları ve Polimerleri

#### 2.1. Schiff Bazları

Alman kimyacı Hugo Schiff'in 1864 yılında laboratuvar ortamında karbonil bileşikleri ile primer aminlerin dehidratasyon reaksiyonu sonucunda keşfettiği iminler schiff bazları olarak bilinir. (Ashraf vd. 2011). Reaksiyon sonucunda oluşan (C=N) karbon-azot bağı azometin veya imin olarak adlandırılır. R grubu alkil, aril, heteroaril veya hidrojen gibi süstitüentler olabilir.(Shiff,1864). Schiff bazı sentez reaksiyonu Şekil 1'de verildi.

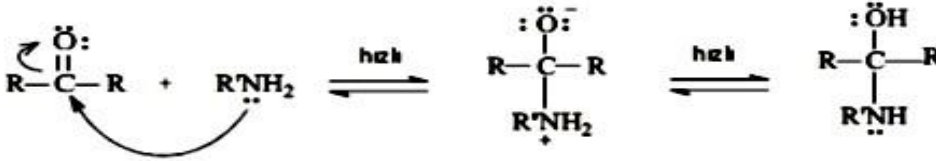


Şekil 1. Schiff bazı sentezi genel reaksiyonu

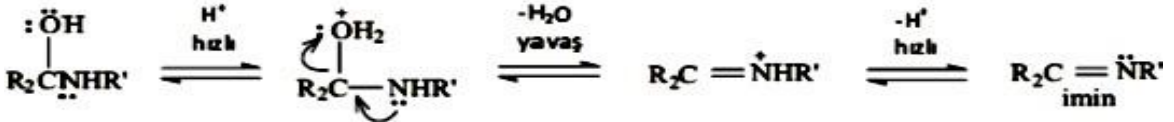
Schiff bazı sentezi amonyak ile yapıldığında dayanıksızdır ve bir süre beklenildiğinde polimerleşebilir. Daha dayanıklı ve kararlı bileşikler elde etmek için amonyak yerine primer aminler kullanılır (Fessenden 1990). Ayrıca formüldeki R ne kadar elektron çekici ve rezonansa katılan gruplar ise imin bileşiği de o kadar kararlı olur. Schiff bazı sentezi sırasında alifatik aldehytlerin kullanılması durumunda oluşan Schiff bazı nispeten kararsız olduğundan kolaylıkla polimere dönüşebilir. Ancak aromatik aldehytler ile oluşan Schiff bazı reaksiyonu etkili konjugasyona sahip olmaları nedeniyle daha kararlıdır (Hussain vd. 2016). Primer aminler (R-NH<sub>2</sub>) ile aldehyt ve ketonların kondenzasyon tepkimelerinden genel formülleri RCH=NR olarak tanımlanan azometinler elde edilir (Park vd., 1998).

Schiff bazı sentezi katılma ve ayrılma olmak üzere 2 aşamadan oluşur. Birinci aşamada nükleofil özelliğine sahip amin karbonil karbonuna katılarak dipolar bir ara ürün meydana gelir. Daha sonra azot atomundan oksijene molekül içi proton aktarımı sonucunda ‘aminoalkol’ adında kararsız bir ara bileşik elde edilir. 2. Aşamada ise amino alkol asit katalizörlü ortamdan bir proton alarak protonlanmış aminoalkol yapısını oluşturur ve bu yapıdan bir su molekülünün ayrılması ile schiff bazı sentezi gerçekleşir. (Sığa, 2011). Reaksiyon mekanizması Şekil 2’de gösterildi.

**Basamak 1. Katılma:**



**Basamak 2. Ayrılma :**



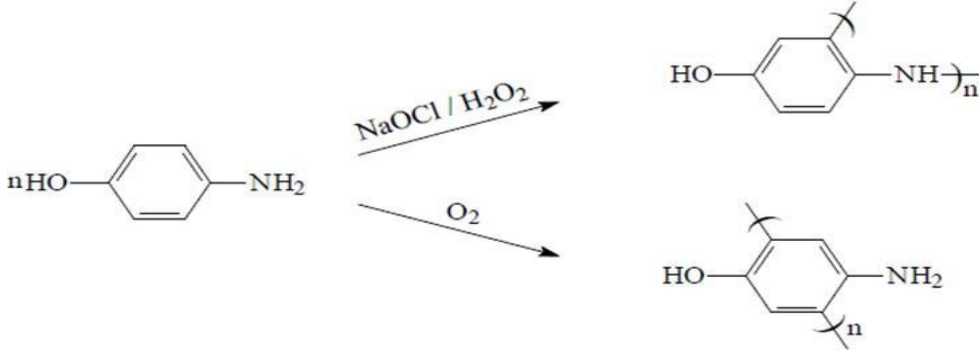
Şekil 2. Schiff bazı monomerine ait iki aşamalı sentez mekanizması

Bu reaksiyon tersinir bir reaksiyondur ve ortamın asitliği Schiff bazı sentezi sırasında önemli bir rol oynar. Ortam fazla asidik olursa amin protonlanarak nükleofilik özelliğini kaybeder böylece reaksiyon sol tarafa kayar ve aminoalkol oluşumu gerçekleşmez. Asitliğin artması 1. aşamada reaksiyon hızını azaltırken 2. aşamada ise reaksiyon hızını artırır. Bu reaksiyon için uygun PH aralığı genellikle 4-5 civarındadır (Hussain vd. 2016).

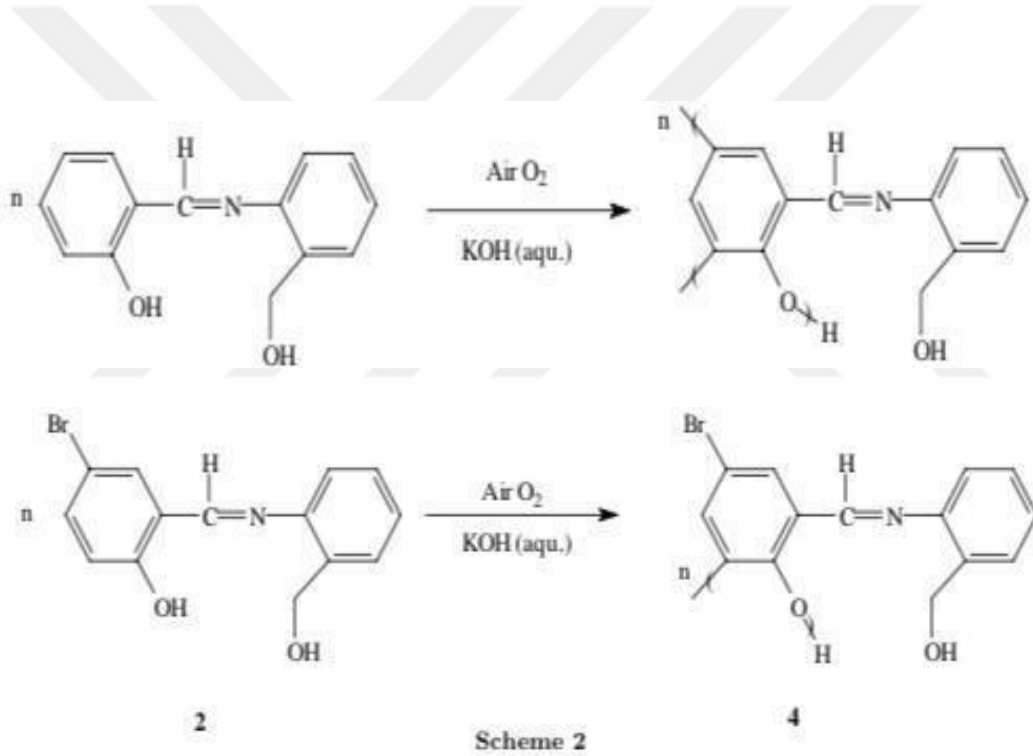
## 2.2. Schiff Bazı Polimerleri

Ragimov ve çalışma arkadaşlarının sulu ve bazik ortamda 4-aminofenoller ile yaptığı çalışmada farklı katalizörler kullanması sonucu sentezlenen oligo(aminofenol) yapılarının birbirinden farklı olduğunu gözlemlemiştir. Bu oksidatif polikondensasyon reaksiyonu çalışmasında oksitleyici olarak NaOCl ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullandığında aminofenollerin polimer yapılarının aromatik halka üzerinden C-C bağlanma ve NH yapısı üzeinden C-N-C şeklinde polimerleştiği görülmüştür. Hava oksijeni kullanıldığında ise C-N-C bağlanmasının görülmediği yalnız aromatik halka karbonları üzerinden polimerleştiği

spektral ölçümler sonucunda tespit edilebilmiştir (Yıldırım, 2012 ). Polifenollerin reaksiyon şemaları Şekil 3’te verildi.



Şekil 3. Farklı oksitleyicilerin polimerizasyon tepkimesi üzerine etkileri

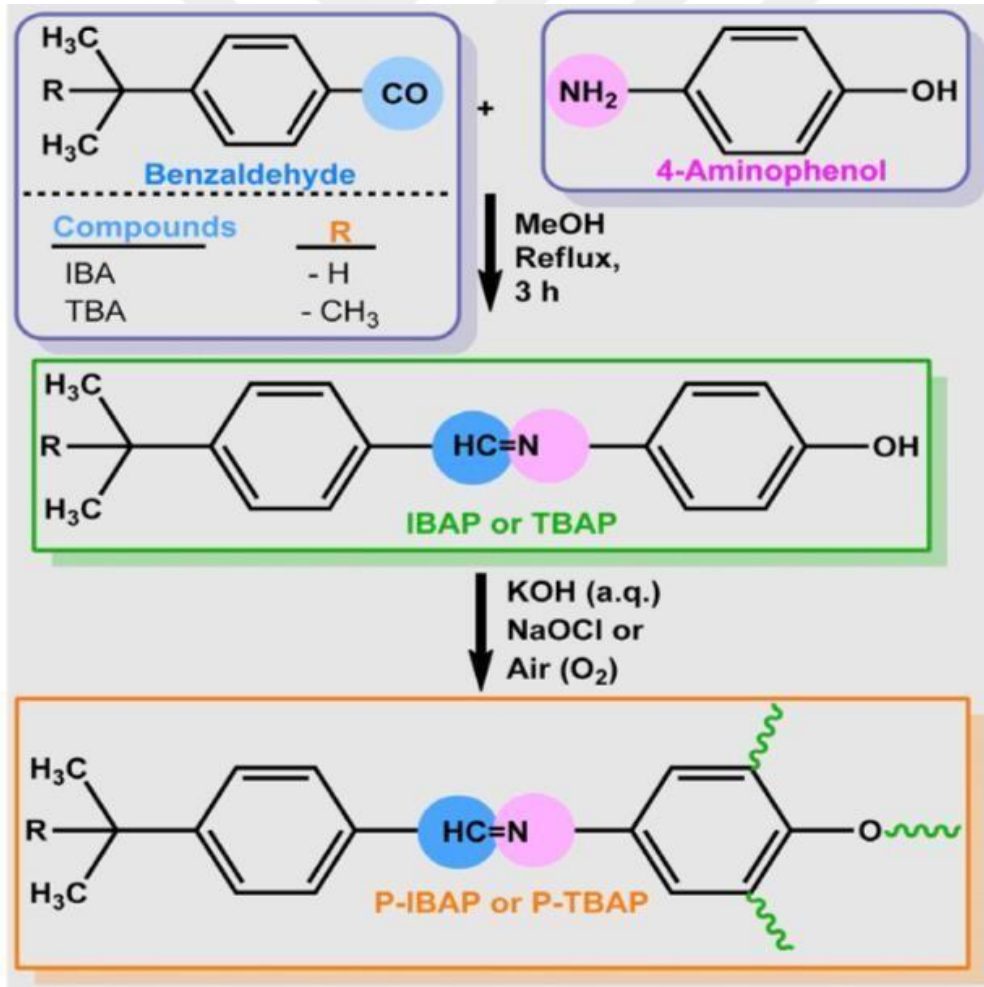


Şekil 4. Oksijen katalizörlüğünde sentezlenen oksidatif polimerizasyon reaksiyonu

Kaya ve ekibi tarafından 2007 yılında Oligo-2-[(2-hidroksimetilfenilimino) metil] fenol O-(2-HMPIMP) ve oligo-2-[(2-hidroksimetilphenylimino) metil]-5-bromo-fenol bileşikleri oksijen katalizörlüğünde oksidatif polimerizasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Reaksiyon şeması Şekil 4’te verilmiştir. Daha sonra sentezlenen bu bileşiklerin yapılarını belirlemek için <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR analizleri kullanılmıştır. Elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için UV-VİS spektroskopik yöntemi kullanılmıştır.

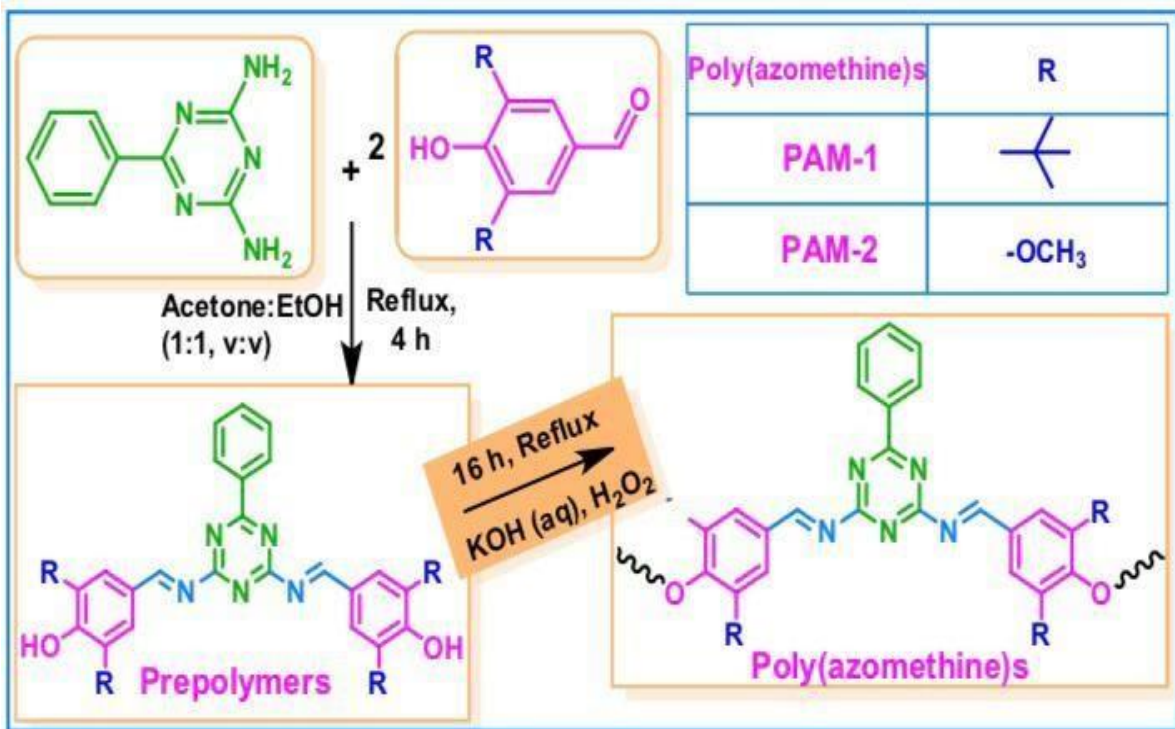
Termal kararlılıklarının belirlenmesi için TG, boyut dışlama kromatografisi (SEC) ve element analizi karakterize edilmiştir (Kaya, 2007).

Kaya ve çalışma arkadaşları 2017 yılında benzaldehit türevleri ile 4-aminofenolün kondenzasyon reaksiyonu sonucunda Schiff bazı sentezlemiş ve bu sentezlenen Schiff bazından NaOCl, oksijen gibi katalizörlüğünde polimer sentezi gerçekleştirmiştir. Reaksiyon şeması Şekil 5'te verilmiştir. Bu çalışmada amaç polimerizasyon verimini etkileyen faktörleri incelemektir. Bu nedenle polimerizasyon koşulları zaman sıcaklık oksitleyici madde gibi deneysel parametreler değiştirilerek sentezlenmiştir. Elde edilen bu Schiff bazı ve polimerin yapılarının belirlenmesi FT-IR <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve SEM analizleri ile belirlenmiştir. Fotofiziksel özellikleri UV-VİS ve floresans spektroskopisi yöntemleri ile belirlenirken termal özellikleri TG-DTA ve DSC teknikleri ile belirlenmiştir. İletkenlik ölçümleri ise 4 noktalı prob tekniği ile incelenmiştir (Kaya, 2017).



Şekil 5. Schiff bazı ve 2 farklı katalizör ile polimer sentezi

2021 yılında Kaya ve çalışma arkadaşları ile kitosan ve poliazometin bazlı hidrojel sentezi gerçekleştirmişlerdir. 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazin bileşiği ile 4-hidroksibenzaldehyt türevlerinin kondenzasyon reaksiyonu sonucunda Schiff bazı elde edilmiş daha sonra H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalizörü ile oksidatif polimerizasyon sonucunda poliazometin bileşiği sentezlenmiş ve reaksiyon Şeması Şekil 6'da verilmiştir. Ayrıca kitosan bazlı jel sentezlenip sentezlenen polimer ve kitosan bazlı jellerin FT-IR, <sup>13</sup>C-NMR, <sup>1</sup>H-NMR gibi spektroskopi yöntemleri ile yapıları belirlenmiştir. SEM analizi ile yüzey morfolojileri tespit edilip, TG, DTA, DSC metotlarıyla ısıl karalılıkları belirlenmiştir. Ayrıca mekanik, şişme, biyobozunurluk, antibakteriyal gibi özellikleri de incelenmiştir (Kaya, 2021).

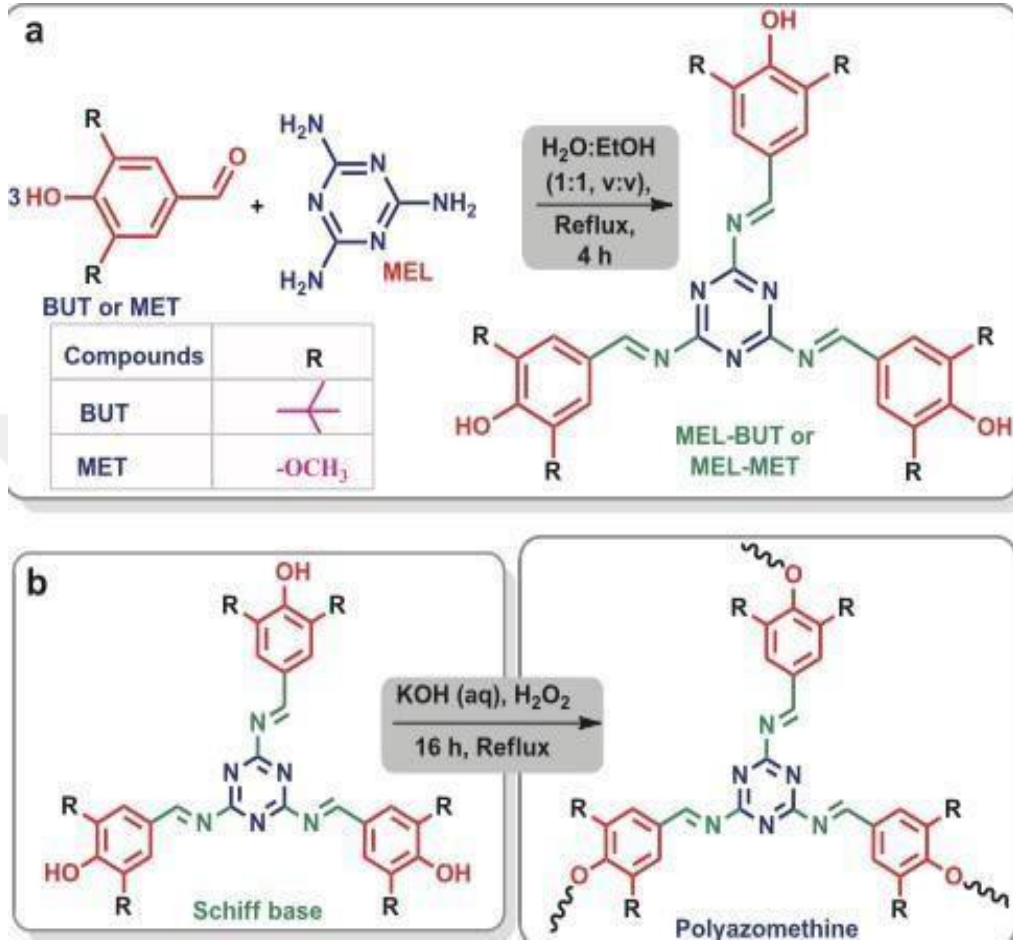


Şekil 6. Schiff bazı ve peroksit katalizörlü polimer sentezi

2018 yılında Kaya ve çalışma ekibi ile 2,4,6-triamino-1,3,5-triazine bileşiği ile 4-hidroksi benzaldehyt türevlerinin kondenzasyon sentezi ile Schiff bazları sentezlenmiştir. Bu sentezlenen Schiff bazları H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> katalizörü ile oksidatif polimerizasyon sonucunda poliazometin bileşiği elde edilmiştir ve reaksiyon şeması Şekil 7'de verilmiştir. Daha sonra ise melamin bazlı hidrojel sentezi gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen poliazometinlerin ve hidrojjelerin yapısı FT-IR <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR ve SEM analizleri ile belirlenmiştir. Termal davranışları ise TG-DTA ve DSC yöntemleri ile belirlenmiştir. Mekanik özellik testi,



biyobozunurluk ilaç yükleme ve salınım performansı gibi özelliklerde incelenmiştir (Kaya, 2018).



Şekil 7. Schiff bazı ve Poli(azometin) sentezi

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### MATERYAL VE YÖNTEM

Schiff bazı bileşikleri genellikle aminler ile aldehytlerin uygun şartlarda kondensasyon tepkimesi ile gerçekleşir. Genellikle schiff bazı reaksiyonları aromatik yapıli aminler ve aldehytlerin uygun çözücüler ile çözünererek uygun atmosfer ve sıcaklık koşullarında geri soğutucu altında 4-10 saatlik karıştırma işlemi sonucunda gerçekleşir. Bu reaksiyon için kullanılan uygun çözücüler, etanol, aseton, metanol, asetonitril, kloroform N,N-dimetilformamid (DMF), tetrahidrofuran (THF) çözücüleridir. Tepkime sonucunda çözücüü ortamdan uzaklaştırmak için soğutma işleminin yapılması ve ardından oluşan schiff bazındaki safsızlıkları ayırmak için yıkama işleminin yapılması çoğu zaman yeterli olabilirken bazende reaksiyon sırasında çöken schiff bazı bileşiklerini safsızlıklardan uzaklaştırmak için kristallendirme yöntemi ile saflaştırma yapılır. Reaksiyona girememiş aldehyt ve aminleri oluşan schiff bazı bileşiğinden ayırmak için saf su, hekzan su-etanol karışımı, petrol eteri gibi çözücüler ile yıkama işlemi yapılabilir. Aromatik yapıli aldehytler ile aminlerin kondensasyon reaksiyonunda aldehytin para konumunda elektron çekici bir süstitüent bulunması reaksiyon hızını artırırken aminin para konumunda elektron çekici bir süstitüent bulundurması reaksiyon hızını azaltıcı etki yaptığı görülür.

Schiff bazı polimerlerinin sentezi schiff bazlarının %10 luk, %20 lik ya da 1 M lik KOH gibi bazik sulu çözücü ortamda oksitleyici (O<sub>2</sub>, NaOCl veya H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) yardımıyla uygun koşullardaki atmosfer ve sıcaklık ile 6-24 saatlik geri soğutucu altında karıştırma işlemi sonucunda reaksiyon gerçekleştirilebilir. Sulu ortamda çözünmesi gerçekleşmeyen Schiff bazları için alternatif olarak DMF, THF ve benzeri gibi çözücüler kullanılabilir. Bazik sulu çözücüde gerçekleşen polimerleşme tepkimesi sonrasında nötrleşme işlemi gerçekleştirilir.

### 3. Materyaller

#### 3.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Schiff bazı tepkimesi için 4-hidroksibenzaldehit (4HBA), 5-Bromsalisilaldehit (BSA) 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (HMBA) 2-hidroksibenzaldehit (2HBA), 2-hidroksi-1- naftaldehit (HNA) kimyasalları Merck 2,4 diamino-6- fenil-1,3,5-triazin

kimyasalı ise Alfa Aesar firmasından temin edildi. Schiff bazı reaksiyonu sonucunda oluşan bileşikler çözme ve saflaştırma amacıyla etil alkol aseton ve heksan çözücülerini Merck firmasından temin edildi. Polimer reaksiyonu için hazırlanan çözücüde % 98'lik KOH Merck firmasından temin edildi. Polimer reaksiyonunu nötrleştirmek için kullanılan %10'luk HCl çözeltisi Merck firması tarafından temin edildi. Tüm sentezlenen maddelerin karakterizasyon işlemleri için çözücü olarak Merck firması tarafından sentezlenen DMF ve DMSO kimyasalları kullanıldı.

### **3.1.2.Kullanılan Cihazlar**

Deneysel çalışma esnasında kullanılan tüm kimyasal maddelerin tartımında Sartorius marka elektronik terazi kullanıldı. Isıtma ve manyetik karıştırma işleminde "Heidolph ve IKA" marka ısıtıcı karıştırıcılar kullanıldı. Reaksiyon sonucu oluşan maddeleri kurutmak için "Mettler" marka vakumlu etüv kullanıldı. Elde edilen Schiff bazları ve polimerlerin yapılarının belirlenmesi ve karakterizasyon işlemleri için FT-IR (Fourier Transform İnfrared Spektrometre) spektrumları için "Perkin Elmer FT-IR" marka spektrum cihazı, proton ve karbon-13 Nükleer Magnetik Rezonans ( $^{13}\text{C-NMR}$  ve  $^1\text{H-NMR}$ ) spektrumları için 600 MHz'lik NMR "Agilent" marka cihaz kullanıldı.

Termogravimetrik Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) ölçümlerini dakikada 10  $^{\circ}\text{C}$  ısıtma hızıyla azot atmosferinde 20-1000  $^{\circ}\text{C}$  arasında gerçekleştirmek için Perkin Elmer firmasının "Diamond" adlı termal analiz cihazı kullanılarak, (DSC) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ölçümleri için 30-400  $^{\circ}\text{C}$  arasında dakikada 10  $^{\circ}\text{C}$  artışla azot gazı atmosferinde Perkin Elmer firmasının "Sapphire" markalı DSC cihazı kullanılarak, Ultraviyole ve görünür bölge ışık absorpsiyon spektrumları (UV-Vis spektrofotometre) ise çift ışın yollu spektrofotometre olan "Analytik Jena 210 Plus" marka cihaz kullanılarak yapıldı. Floresans ölçümleri "RF-5301 PC" marka spektrometre cihazı ile gerçekleştirildi.

## **3.2. Yöntem**

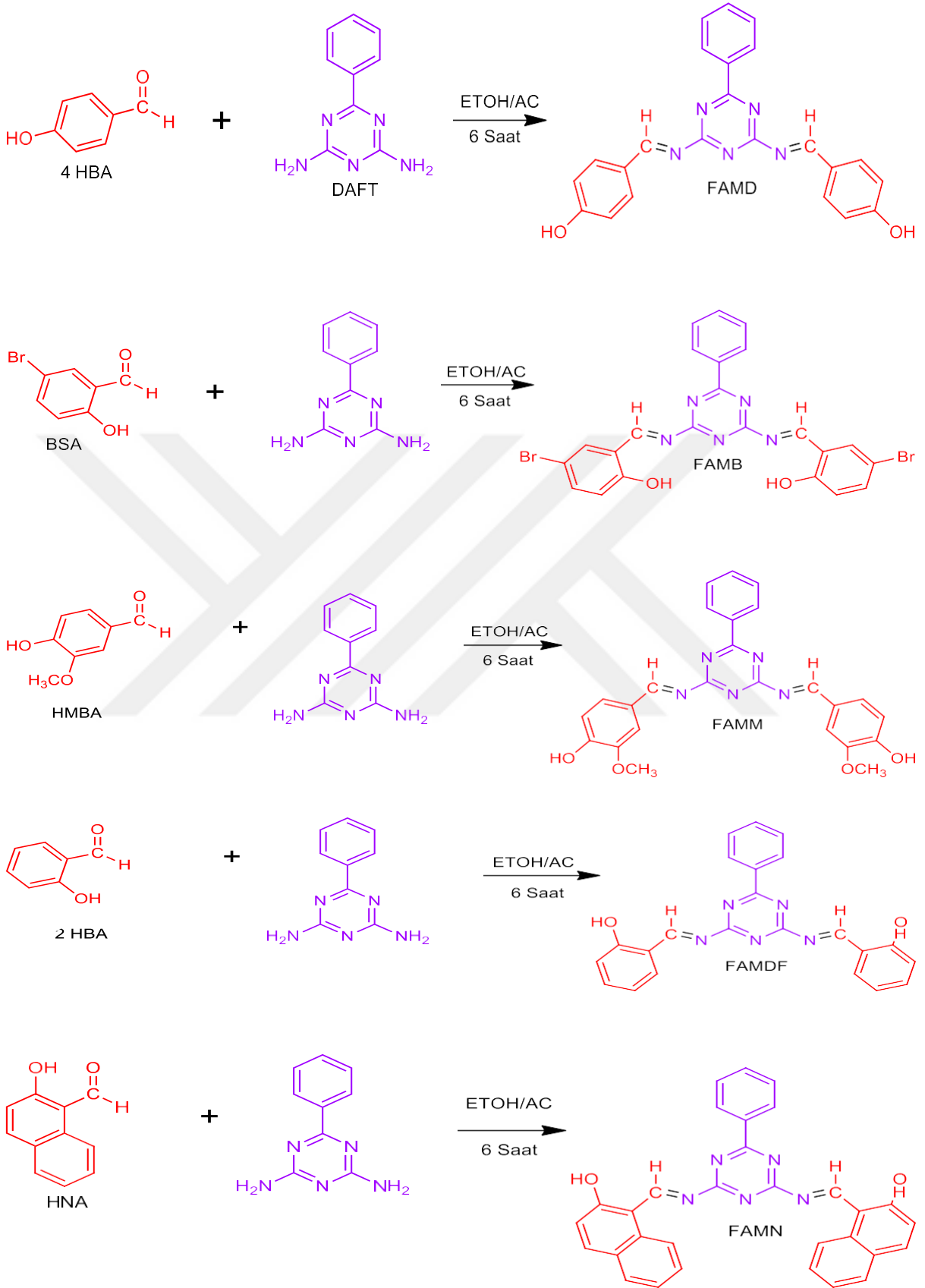
### **3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi**

Beş farklı aldehit ve bir çeşit aminin kondenzasyon reaksiyonu ile beş farklı Schiff bazı sentezi gerçekleştirildi. Schiff bazı reaksiyon şemaları Şekil 9'da verilmiştir. Schiff

bazı sentezlemek amacıyla kullanılan aldehitler 4-hidroksibenzaldehiten (4HBA) 0.122 g (1mmol), 5-Bromsalisilaldehit (BSA) maddesinden 0,187 g (1 mmol), 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit (HMBA) maddesinden 0.152 g (1 mmol) 2-hidrosibenzaldehit (2HBA) maddesinden 0.287 ml (2mmol), 2-hidroksi-1- naftaldehit (HNA) maddesinden 0.174 g (1mmol) alınarak her biri ayrı ayrı 5 ml etonol içerisinde çözülerek hazırlandı. 5 ml etil alkol içerisinde çözülerek hazırlandı. 0.0945 g (0.5 mmol) 2,4 diamino-6- fenil-1,3,5-triazin (DAFT) maddesi alınarak 5 ml aseton içerisinde çözülerek hazırlandı. 2-hidroksibenzaldehit çözeltisi için DAFT maddesinden 0,189 g (1mmol) alınıp 5ml aseton içerisinde çözüldü. Her bir aldehit için DAFT maddesi 100 ml'lik reaksiyon balonlarında hazırlandı. Geri soğutucu altındaki amin çözeltilerine pipet yardımı ile iki dakika aralıklarla damla damla aldehit çözeltisi ilave edildi. Reaksiyon 60°C sıcaklıkta ve 6 saat süreyle gerçekleştirildi. Reaksiyon sonucunda oluşan çözeltiler petri kaplarına dökülerek laboratuvar koşullarında 1 gün dinlendirilip çözücülerinin uçması ve oluşan Schiff bazlarının kristalendirilmesi sağlandı. Oluşan Schiff bazları saflaştırmak için heksan ile yıkandı. Bu reaksiyonlar sonunda oluşan Schiff bazları sırayla Şekil 8'de verilmiştir. Schiff bazları reaksiyon şemaları ise Şekil 9'da gösterilmiştir.



**Şekil 8.** Schiff Bazlarının Renkleri

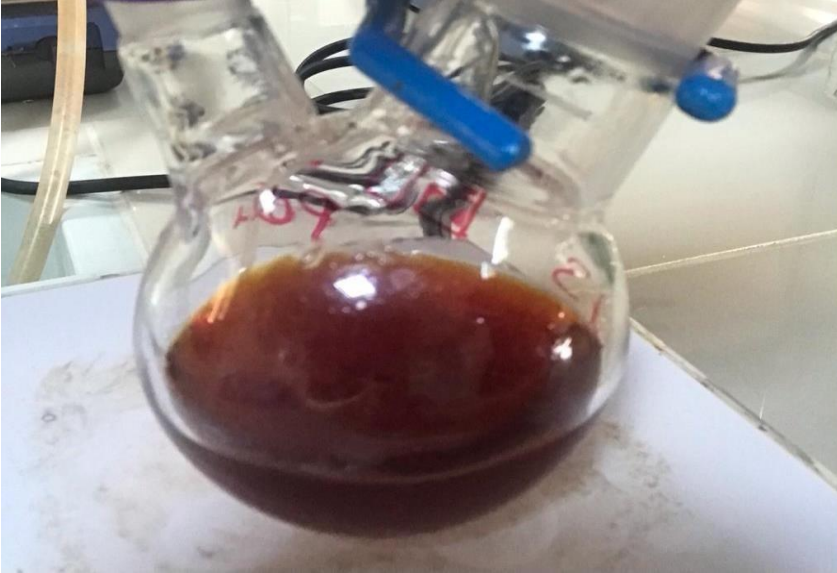


Şekil 9. Schiff bazlarının reaksiyon şemaları

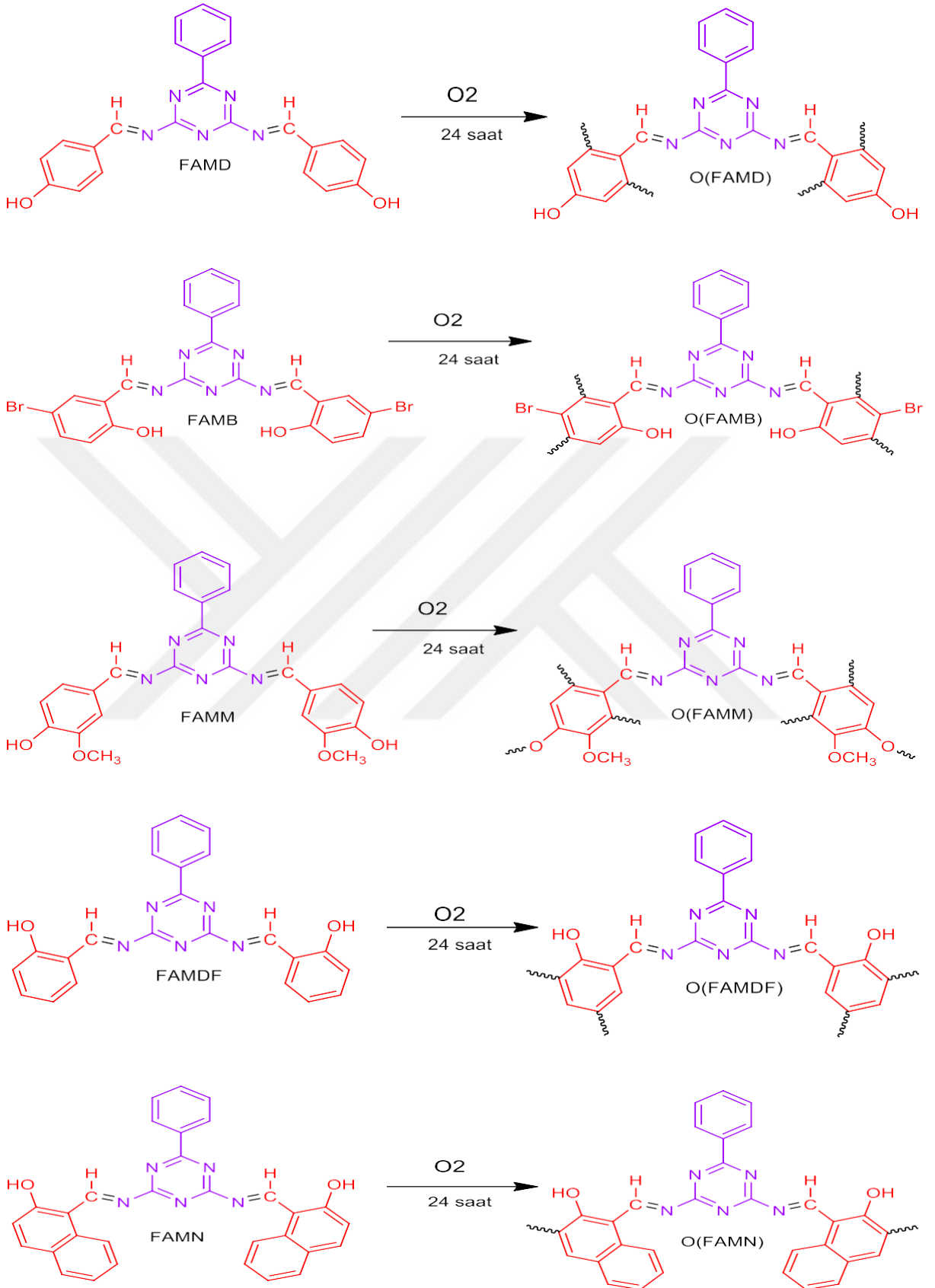
### 3.2.2. Schiff Bazlarının Oksijen Atmosferinde Oksidatif Polimerizasyonu

Sentezlenmiş olan schiff bazı monomerlerinden 0,3'er g alınıp, her biri 100 mL'lik iki ağızlı reaksiyon balonlarına konuldu. Herbir reaksiyon balonuna 25'er ml %10'luk KOH çözeltisi ilave edildi. Schiff bazı monomerlerinin tamamen çözünene kadar karıştırma işlemi yapıldı. Çözünme işlemi tamamen gerçekleştiğinde gerisoğutucu altındaki 2 ağızlı balona oksijen gazı doldurulmuş balon takıldı. Geri soğutucunun üzeri kapatıldı. 70 °C sıcaklıkta oksijen atmosferinde reaksiyon başlatıldı. Oksitleyici olarak oksijen gazı kullanıldı. 24 saat boyunca manyetik karıştırıcı ile karıştırılıp ısıtılarak reaksiyon devam etti.

Reaksiyon tamamlandıktan sonra çözeltinin rengi koyulaşarak koyu kahverengine dönüştü. Daha sonra gerisoğutucu altından çıkartılan çözelti beherlere alınarak soğuması beklendi. %10'luk HCl ilavesi ile nötralize edildi.Çökme gözleninceye kadar %10'luk HCl ilave edilmeye devam edildi ve süzüldü.Kalan çökelek etil alkolde çözülüp heksanda çöktürülüp vakumlu etüvde 50 °C'de 12 saat kurutuldu. Polimerleşme reaksiyonu sonucunda oluşan polimerin rengi Şekil 10'da verilmiştir. Schiff bazlarının hava ortamında oksidatif polimerleşme reaksiyonu ise Şekil 11'de gösterilmiştir.



**Şekil 10.** Polimerleşme reaksiyonu sonucunda oluşan polimerin rengi



Şekil 11. Schiff bazlarının hava ortamında oksidatif polimerleşme reaksiyon şemaları

## **DÖRDÜNCÜ BÖLÜM**

### **ARAŞTIRMA BULGULARI**

Bu tez çalışmada elde edilen Schiff bazları ve oksijen atmosferinde sentezlenen schiff bazı polimerlerinin yapılarının belirlenmesi için; ilk olarak FT-IR spektrumu ile çalışıldı. daha sonra <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrometrik yöntemleriyle yapıları aydınlatıldı. Elde edilen maddelerin termal analizleri TG, DTG ve DTA yöntemleri ile belirlendi. Bu maddelerin fotoluminesans ve floresans yöntemleri ile belirlendi. Elektrokimyasal bant boşlukları ve HOMO-LUMO seviyeleri CV metodu ile optik özellikleri ise UV-VİS spektrumu ile hesaplandı. Molekül ağırlıkları jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) yöntemiyle belirlendi. Yüzey morfolojileri ise SEM görüntüleriyle aydınlatıldı.

#### **4. Yapısal Karakterizasyon**

##### **4.1. FT-IR Spektrumları**

##### **4.1.2. Schiff Bazlarının FT-IR Spektrumları**

FAMD Schiff bazı bileşiğinin FT-IR spektrum verileri incelendiğinde –OH fonksiyonel grubuna ait pik değeri 3182 cm<sup>-1</sup>'de gözlenmiştir. İmin (HC=N) fonksiyonel grubuna ait pik değeri 1616 cm<sup>-1</sup>'de görülürken, alifatik (-CH) gerilme pik değeri 2985 cm<sup>-1</sup>'de geldiği gözlendi. Aromatik(-CH) fonksiyonel grubuna ait pik değeri ise 3055 cm<sup>-1</sup>'de geldiği gözlenir. C=C fonksiyonel grubuna ait pik değerleri ise 1587 cm<sup>-1</sup>'de ve 1592 cm<sup>-1</sup>'de geldiği gözlemlenmiştir.

FAMB Schiff bazı bileşiğinin FT-IR spektrum verileri incelendiğinde –OH fonksiyonel grubuna ait pik değeri 3192 cm<sup>-1</sup>'de geldiği görülür. İmin (HC=N) fonksiyonel grubuna ait pik değeri 1616 cm<sup>-1</sup>'de görülürken, alifatik (-CH) fonksiyonel grubuna ait pik değeri 2978 cm<sup>-1</sup>'de geldiği gözlemlenmiştir. Aromatik (-CH) fonksiyonel grubuna ait pik değeri ise 3063 cm<sup>-1</sup>'de geldiği gözlenir. C=C fonksiyonel grubuna ait pik değerleri ise 1498 cm<sup>-1</sup>'de ve 1599 cm<sup>-1</sup>'de geldiği gözlemlenmiştir.

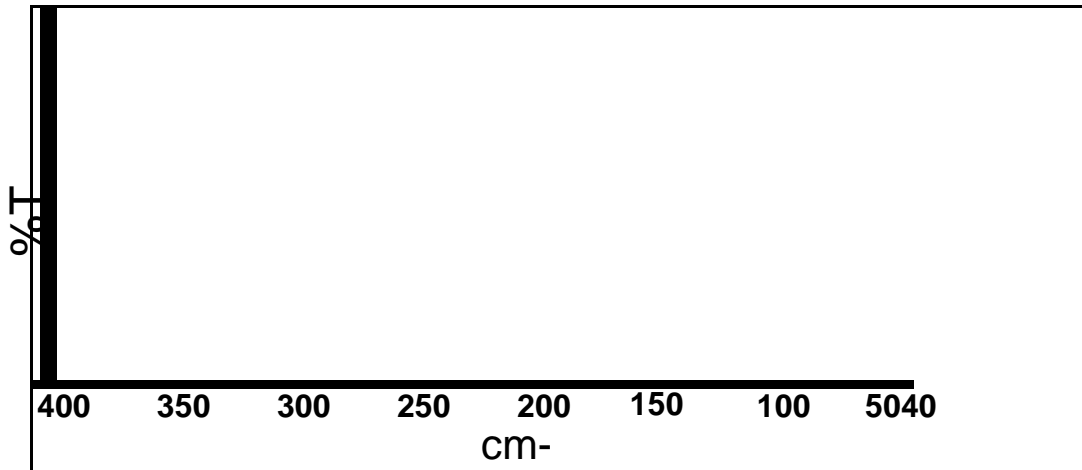
FAMM Schiff bazı bileşiği için spektrum verileri incelendiğinde –OH fonksiyonel grubuna ait pik değeri 3215 cm<sup>-1</sup>'de olduğu görülürken, imin ( HC=N) fonksiyonel grubuna ait pik değeri 1637 cm<sup>-1</sup>'de geldiği görülür. Alifatik –CH fonksiyonel grubuna ait



pik değeri 2979 ve 2987  $\text{cm}^{-1}$ 'de geldiği, aromatik -CH fonksiyonel grubunun pik değeri ise 3067  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiş olup, C-O fonksiyonel grubunun pik değeri 1134  $\text{cm}^{-1}$ 'de görülür. Son olarak C=C fonksiyonel grubunun pik değeri 1523 ve 1574  $\text{cm}^{-1}$ 'de olduğu görüldü.

FAMDF Schiff bazı monomeri için spektrum verileri incelendiğinde -OH fonksiyonel grubuna ait pik değerinin 3285  $\text{cm}^{-1}$  olduğu görülür. İmin ( HC=N) fonksiyonel grubu için incelenen pik değerinin ise 1615  $\text{cm}^{-1}$  olduğu belirlendi. Alifatik ve aromatik (-CH) fonksiyonel gruplarının pik değerleri sırasıyla 2935  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve 3061  $\text{cm}^{-1}$ 'de olup, C=C fonksiyonel grubunun pik değerleri 1535  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve 1579  $\text{cm}^{-1}$ 'de gözlenmiştir.

FAMN monomeri için spektrum değerleri incelendiğinde -OH fonksiyonel grubuna ait pik değerleri 3565  $\text{cm}^{-1}$  olduğu gözlemlendi. İmin (HC=N) fonksiyonel grubu için pik değeri 1616  $\text{cm}^{-1}$  olduğu gözlenmiş olup, Alifatik ve aromatik (-CH) fonksiyonel gruplarının pik değerleri sırasıyla 2935  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve 3061  $\text{cm}^{-1}$ 'tir. Son olarak C=C fonksiyonel grubuna ait pik değerleri ise 1521  $\text{cm}^{-1}$  ve 1543  $\text{cm}^{-1}$  olarak gözlemlendi. Sentezlenen monomerlerin FT-IR spektrumları Şekil 12'de verilmiştir.



— FAMD — FAMB —FAMM —FAMDF —FAMN

Şekil 12. Schiff bazlarının FT-IR spektrumları

Sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinin ve bu Schiff bazı bileşiklerinin başlangıç maddelerinin FT-IR spektrumları alınmıştır. Alınan bu spektrumda DAFT maddesine ait -

NH<sub>2</sub> pikin 3296 cm<sup>-1</sup>'de geldiği görülmüştür. Diğer başlangıç maddelerinin FT-IR spektrumları alınmıştır ve onlara ait –CHO pikleri sırayla Tablo 1’de verilmiştir İlk olarak başlangıç maddelerinden gelen pikler ile yeni oluşan Schiff bazı bileşiklerinin pikleri karşılaştırılmıştır. Bu karşılaştırma sonucunda başlangıç maddelerinden gelen –NH<sub>2</sub> ve -CHO piklerinin kaybolduğunu göze çarparken amin ve aldehitlerin bileşiklerinin kondensasyon tepkimesi sonucunda oluşan Schiff bazlarından, yeni piklerin meydana geldiği görülmüştür. Bu yeni piklerin kondensasyon tepkimesi sonucunda oluşan imin (-N=CH) bağına ait olduğu belirlenmiştir ve Schiff bazı reaksiyonunun başarıyla gerçekleştiği sonucuna ulaşılmıştır.

**Tablo 1.**

Schiff bazları ve oksijen atmosferinde sentezlenen polimer ve oligomerlerin FT-IR titreşim bantları

Bileşik	Aldehit -CHO	Amin -NH <sub>2</sub>	Hidroksil -OH	İmin
DAFT	-	3269	-	-
4HBA	1664	-	3419	-
5Br2HBA	1670	-	3348	-
HMBA	1664	-	3414	-
2HBA	1661	-	3176	-
HNA	1632	-	3322	-
FAMD	-	-	3182	1616
FAMB	-	-	3192	1616
FAMM	-	-	3215	1637
FAMDF	-	-	3285	1615
FAMN	-	-	3265	1616

#### 4.1.3. Oksijen Katalizörlüğünde Sentezlenen Polimerlerin FT-IR Spektrumları

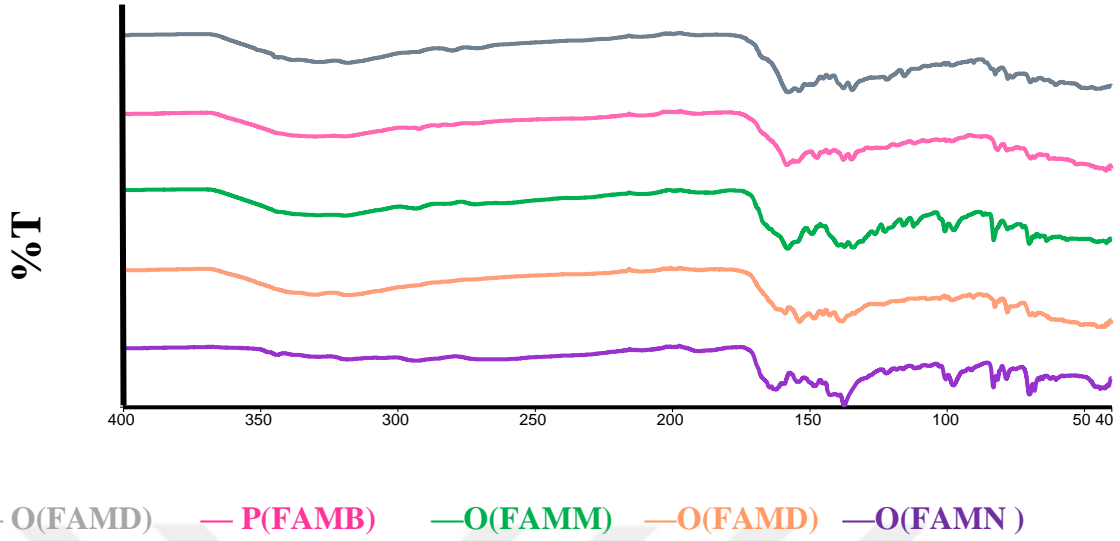
O<sub>2</sub> atmosfer ortamında sentezlenen O(FAMD) oligomerinin FT-IR spektrum verileri incelendiğinde –OH fonksiyonel grubuna ait pik değeri 3125 cm de gözlenmiş olup, imin (HC=N) fonksiyonel grubuna ait pik değeri 1618 cm de geldiği görülmüştür. Alifatik ve aromatik –CH fonksiyonel gruplarının değerleri sırasıyla 2977 ve 3060 cm<sup>-1</sup> olarak gözlenmiştir. C=C fonksiyonel grubuna ait sayısal pik değerleri ise 1453 ve 1536 cm<sup>-1</sup> olarak gözlenir.

Sentezlenen P(FAMB) polimerine ait FT-IR spektrum verileri incelendiğinde –OH fonksiyonel grubuna ait pik değeri 3343 cm<sup>-1</sup> olarak belirlendi. İmin (HC=N) fonksiyonel grubuna ait pik değeri 1596 cm<sup>-1</sup> olup, alifatik ve aromatik –CH fonksiyonel gruplarının sayısal pik değerleri sırasıyla 1445 ve 1526 cm<sup>-1</sup> olarak gözlemlendi. Son olarak C=C fonksiyonel grubuna ait pik değerleri 1515 ve 1539 cm<sup>-1</sup> dir.

O(FAMM) oligomerine ait FT-IR spektrum verileri incelendiğinde –OH fonksiyonel grubuna ait pik değeri 3215 cm<sup>-1</sup>'de olduğu görülürken, imin ( HC=N) fonksiyonel grubuna ait pik değeri 1624 cm<sup>-1</sup>'de geldiği görülür. Alifatik –CH fonksiyonel grubuna ait pik değeri 2979 ve 2987 cm<sup>-1</sup>'de geldiği, aromatik –CH fonksiyonel grubunun pik değeri ise 3067 cm<sup>-1</sup>'de geldiği gözlemlenmiş olup, C-O fonksiyonel grubunun pik değeri 1134 cm<sup>-1</sup>'de görülür. Son olarak C=C fonksiyonel grubunun pik değeri 1523 ve 1574 cm<sup>-1</sup>'de olduğu görülür.

O(FAMDF) oligomeri için FT-IR spektrum verilerine bakıldığında –OH fonksiyonel grubuna ait olan pik değerinin 3245cm<sup>-1</sup>'de geldiği görülür. İmin (HC=N) fonksiyonel grubuna ait pik değeri ise 1619 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmiştir. Alifatik –CH pik değerleri 1524 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenirken, aromatik –CH pik değeri 3062 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmiştir. C=C fonksiyonel grubuna ait pik değerleri ise 1492 ve 1512 cm<sup>-1</sup>'de olduğu belirlendi.

O(FAMN) oligomeri için FT-IR spektrum verileri incelendiğinde –OH fonksiyonel grubuna ait pik değerinin 3323 cm de geldiği görülürken imin İmin (HC=N) fonksiyonel grubuna ait pik değeri ise 1618 cm de gözlemlenmiştir. Alifatik ve aromatik –CH fonksiyonel gruba ait sayısal değerler sırasıyla 1412 ve 3057 cm<sup>-1</sup>'de gözlemlenmiştir. C=C fonksiyonel grubuna ait sayısal pik değerleri 1412 ve 1513 cm<sup>-1</sup> olarak gözlemlendi. Sentezlenen polimer ve oligomerlerin FT-IR spektrumları Şekil 13'te verildi.



**Şekil 13.** Oksijen katalizörlüğünde sentezlenen polimer ve oligomerlerin FT-IR spektrumları

Sonuç olarak sentezlenen Schiff bazı bileşiklerinin FT-IR spektrum pikleri ile polimer ve oligomer FT-IR spektrum pikleri üst üste konulup karşılaştırıldığında piklerin yayvanlaştığı ve bazı pik değerlerinde kaymaların olduğu görülür. Schiff bazları monomerlerinin pikleriyle polimerlerinin piklerinin birbiri ile örtüşmesi ve polimer piklerinin yayvan şeklinde olduğunun görülmesi polimerlerin başarılı bir şekilde sentezlendiğinin bir göstergesidir.

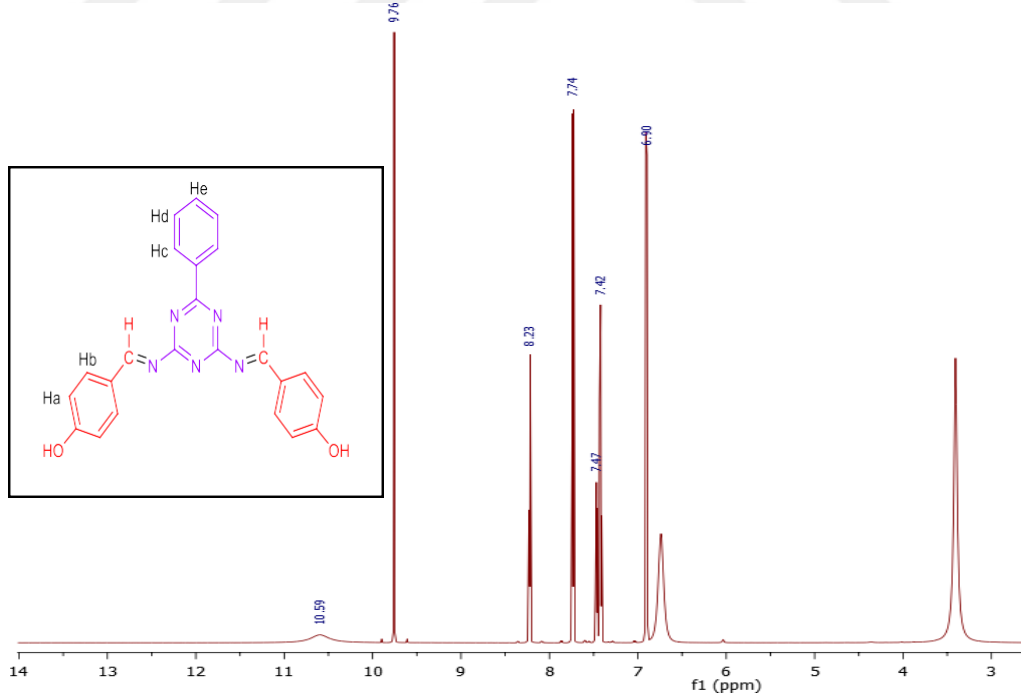
#### 4.2.2. Sentezlenen Monomer ve Polimerlerin NMR Analizleri

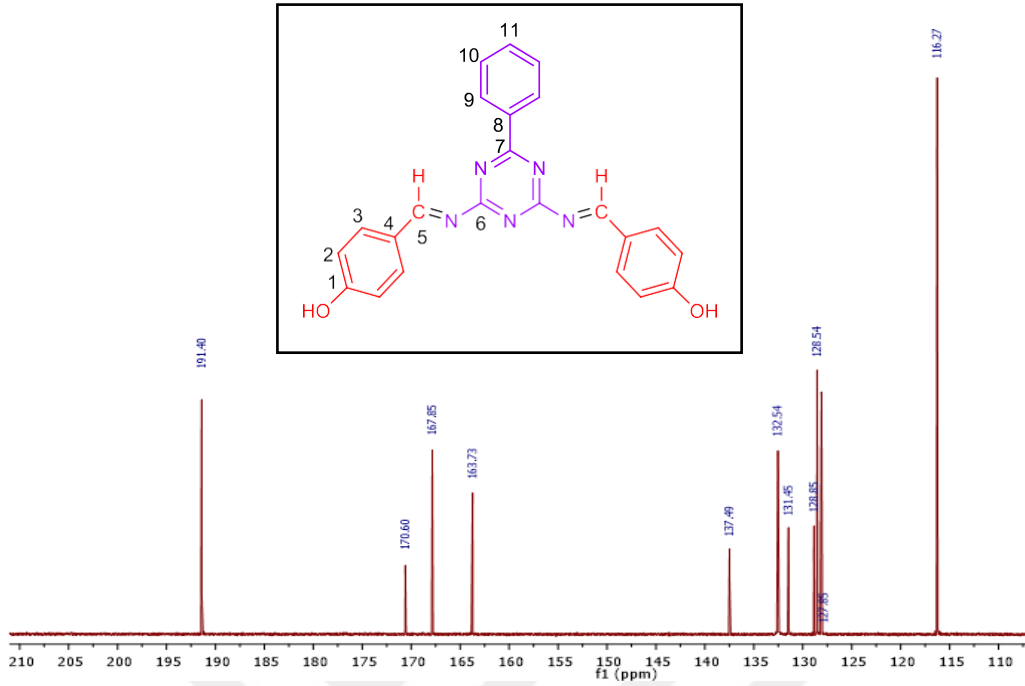
##### 4.2.1. FAMD Monomerine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları

FAMD monomerine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri Şekil 14’de gösterildi. FAMD Schiff bazı için <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri incelendiğinde hidroksil (-OH) fonksiyonel grubuna ait proton sinyalleri singlet olarak 10,59 ppm’de gözlenirken, imin (CH=N) yapısına ait proton sinyali ise 9,76 ppm’ de gözlendiği tespit edilmiştir. Aromatik gruba ait proton değerleri ise H<sub>a</sub> 6.90 ppm’de dublet, H<sub>b</sub> 7,74 ppm’de dublet, H<sub>c</sub> 8,23 ppm’de dublet, H<sub>d</sub> 7,47 ppm’de ve H<sub>e</sub> 7,42 ppm’de triplet olarak gözlenmiştir. Tüm protonlar için yarılmalar incelendiğinde komşu karbon atomundaki protonun bir fazlasına yarılabacaklarından H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub> ve H<sub>c</sub> protonları ikiye yarıldığı gözlenirken H<sub>d</sub> ve H<sub>e</sub> protonlarında üçe yarıldığı gözlenmiştir. Hidroksit (-OH) fonksiyonel grubunun elektron

salıcı özelliği sayesinde Ha protonunun çevresindeki elektron yoğunluğu daha fazla iken Hb protonunun çevresindeki elektron yoğunluğu daha azdır. Ha protonu için yukarı alana kayma gözlenirken, Hb protonunda aşağı alana kayma gözlenir. Bu nedenle Ha'nın pik sinyali Hb'nin pik sinyal değerinden daha düşüktür. Hd protonunun He protonundan pik sinyal değerinin yüksek gelmesinin nedeni ise He protonunun perdeleme bölgesine düşmesinden kaynaklanır. FAMD monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde aldehit (-CHO) fonksiyonel grubuna ait pikin görülmemesi ve imin bağına ait yeni bir pikin gözlenmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

<sup>13</sup>C-NMR spektrum verileri değerlendirildiğinde imin yapısına ait karbon atomunun kimyasal kayma değeri 167.73 ppm'de tespit edildi. Aromatik gruba ait karbonların kimyasal kayma değerleri sırasıyla; 1 numaralı karbon 163,71 ppm'de, 2 numaralı karbon 116,27 ppm'de, 3 numaralı karbon 131,45 ppm'de, 4 numaralı karbon 128,85 ppm'de, 6 numaralı karbon 191,40 ppm'de, 7 numaralı karbon 170,60 ppm'de, 8 numaralı karbon 137,40 ppm'de, 9 numaralı karbon 127,65 ppm'de, 10 numaralı karbon 128,54 ppm'de ve 11 numaralı karbon 132,54 ppm'de gözlemlendi.





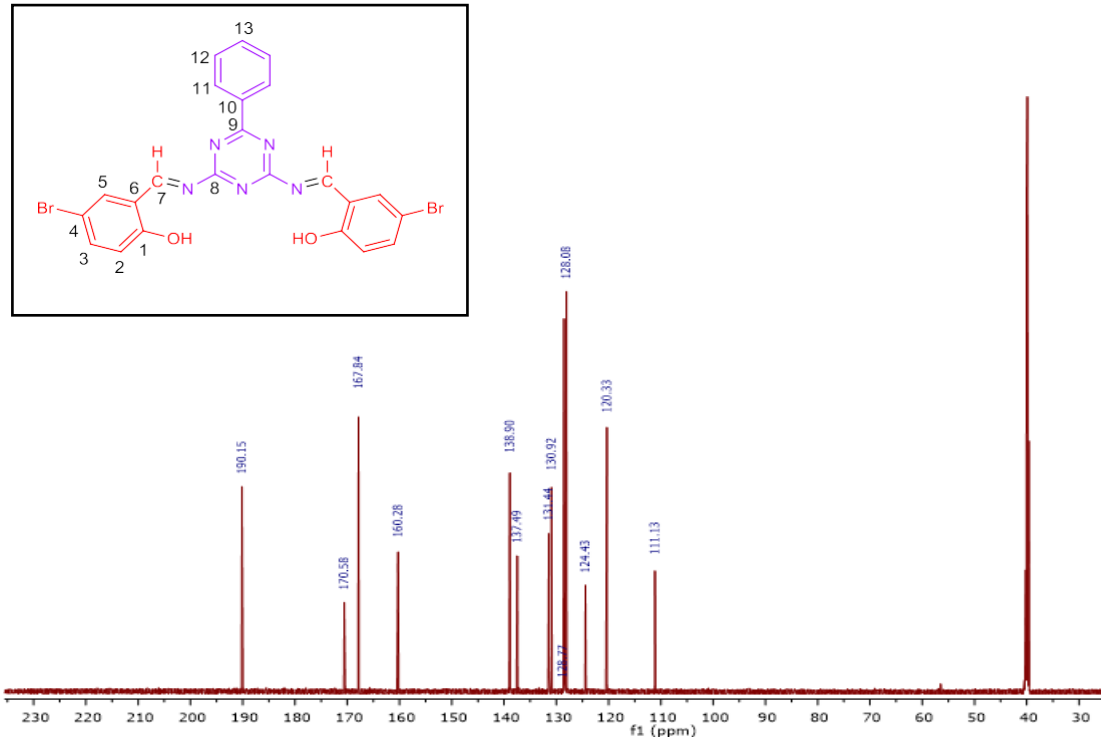
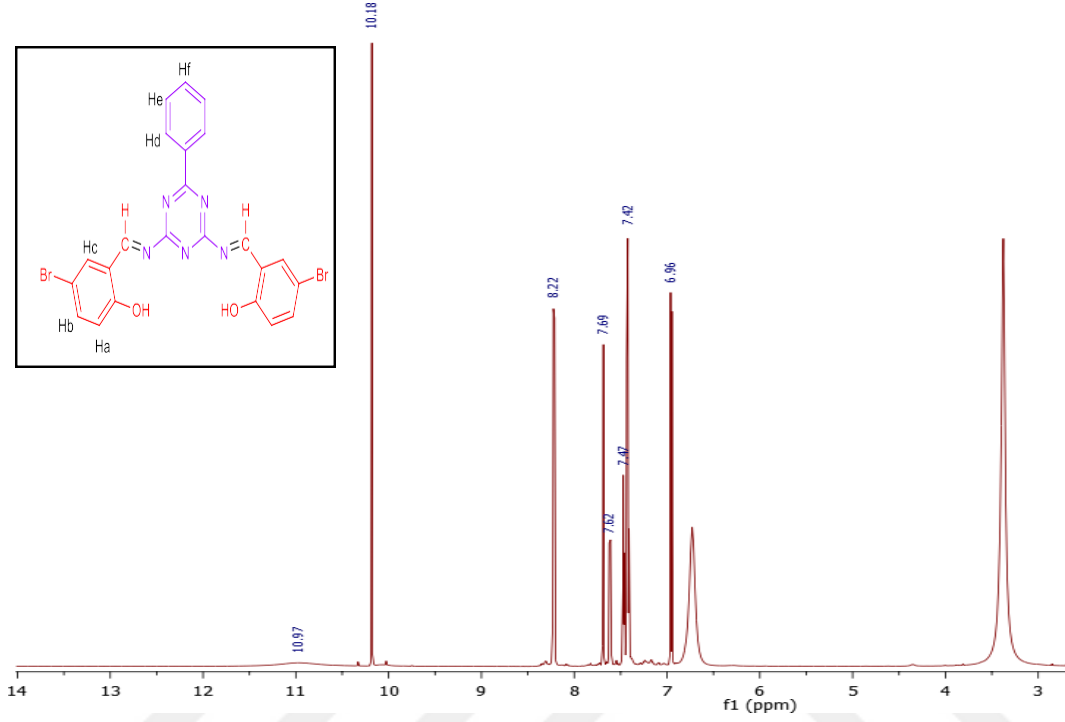
Şekil 14. FAMD Schiff bazına ait  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları

#### 4.2.2. FAMB Monomerine ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumları

FAMB Schiff bazının  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları Şekil 15’de verildi. FAMB Schiff bazına ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda kimyasal kayma değerleri incelendiğinde hidroksil (-OH) fonksiyonel grubuna ait protonun sinyali singlet olarak 11,97 ppm’de gözlemlendi. İmin (CH=N) grubuna ait protonun sinyali singlet olarak 10,18 ppm’ de gözlemlendi. Aromatik protonlar  $\text{H}_a$  6,96 ppm’de dublet,  $\text{H}_b$  7,61 ppm’de dublet,  $\text{H}_c$  7,80 ppm’de, singlet olarak  $\text{H}_d$  8,23 ppm’de dublet olarak gözlenirken  $\text{H}_e$  7,47 ppm’de ve  $\text{H}_f$  7,42 ppm’de triplet olarak görüldü. PAMB monomerinin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde aldehit (-CHO) fonksiyonel grubuna ait pikin görülmemesi ve imin bağına ait yeni bir pik oluşumunun gözlenmesi sonucunda Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

$^{13}\text{C-NMR}$  spektrumundaki sinyaller incelendiğinde 167,24 ppm’de imin karbonuna ait pik gözlemlendi. Aromatik karbonların sinyalleri 1 numaralı karbon 160,28 ppm’de, 2 numaralı karbon 120,33 ppm’de, 3 numaralı karbon 138,90 ppm’de, 4 numaralı karbon 113,13 ppm’de, 5 numaralı karbon 131,02 ppm’de, 6 numaralı karbon 124,43 ppm’de, 8

numaralı karbon 191,15 ppm'de, 9 numaralı karbon 170,58 ppm'de, 10 numaralı karbon 133,44 ppm'de, 11 numaralı karbon 128,06 ppm'de, 12 numaralı karbon 128,31 ppm'de, 13 numaralı karbon 130,92 ppm'de gözlemlendi.



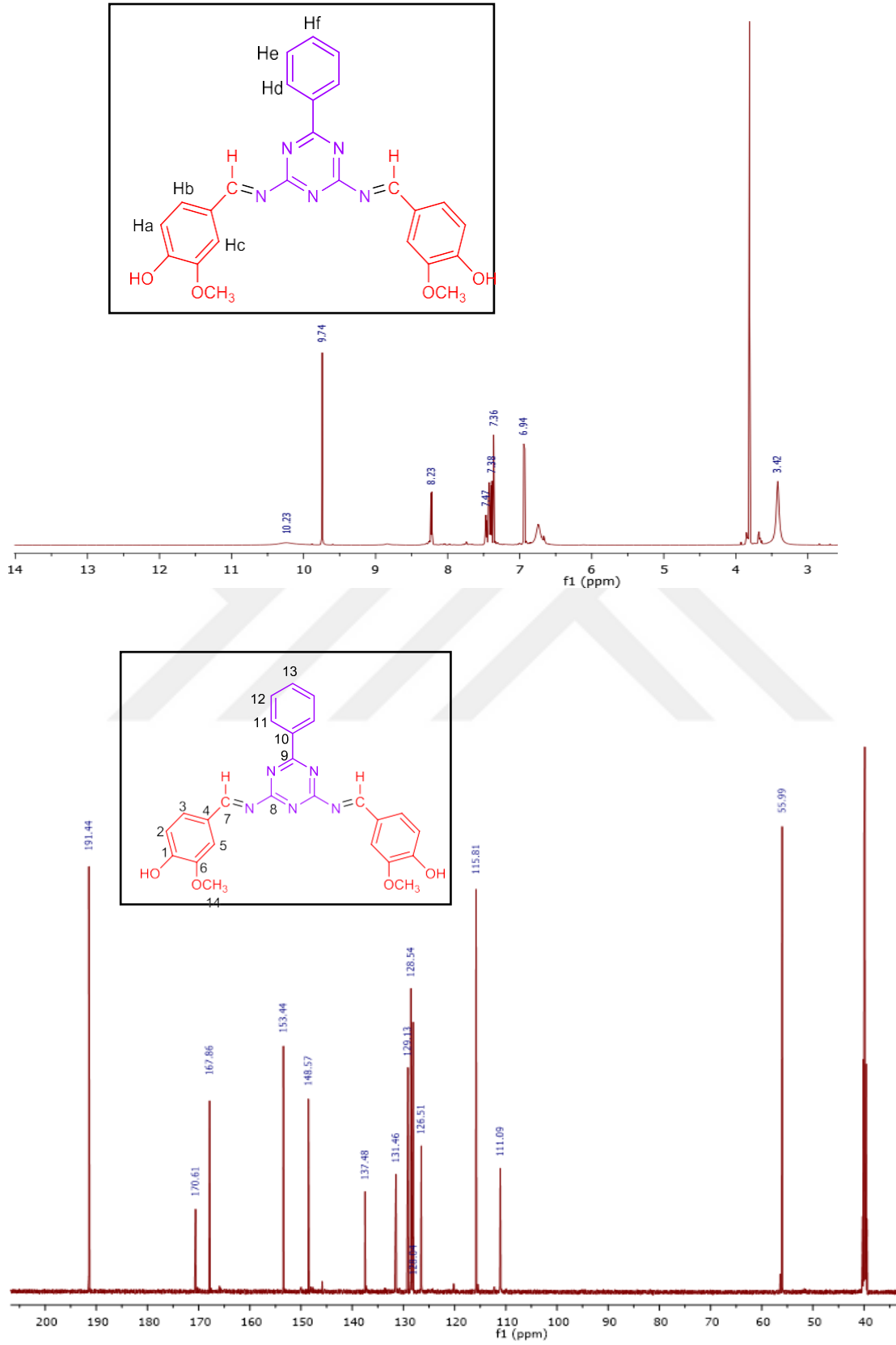
Şekil 15. FAMB Schiff bazına ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları

#### 4.2.3. FAMM Monomerine ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ Spektrumları

FAMM monomerinin  $^1\text{H-NMR}$  ve  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları Şekil 16'da verildi. FAMM ait olduğu  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki kimyasal kaymaları incelendiğinde, hidroksil (-OH) fonksiyonel grubu protonlarının sinyali singlet halde 10,23 ppm'de gözlemlendi. İmin (CH=N) fonksiyonel grubunun protonu singlet halde 9,74 ppm'de gözlemlendi. Aromatik protonlar  $\text{H}_a$  6,64 ppm'de dublet,  $\text{H}_b$  7,34 ppm'de dublet,  $\text{H}_c$  7,38 ppm'de singlet halde,  $\text{H}_d$  8,23 ppm'de dublet,  $\text{H}_e$  7,47 ppm'de,  $\text{H}_f$  7,42 ppm'de triplet halde gözlemlendi. Metoksi (-OCH<sub>3</sub>) grubunun protonlarının sinyali 3,42 ppm'de singlet olarak gözlemlendi. FAMM monomerine ait  $^1\text{H-NMR}$  spekturumu incelendiğinde aldehit (-CHO) fonksiyonel grubuna ait pikin görülmemesi ve imin bağına ait yeni bir pik oluşumunun gözlenmesi sonucunda Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

$^{13}\text{C-NMR}$  spektrumundaki sinyaller incelendiğinde, 167,86 ppm'de imin karbonunun piki tespit edildi. Aromatik karbonlarının sinyalleri sırasıyla; 1 numaralı karbon 153,44 ppm'de, 2 numaralı karbon 115,81 ppm'de, 3 numaralı karbon 126,5, ppm'de, 4 numaralı karbon 133,46 ppm'de, 5 numaralı karbon 111,09 ppm'de, 6 numaralı karbon 148,57 ppm'de, 8 numaralı karbon 191,44 ppm'de, 9 numaralı karbon 170,61 ppm'de, 10 numaralı karbon 137,48 ppm'de, 11 numaralı karbon 126,64 ppm'de, 12 numaralı karbon 128,54, ppm'de, 13 numaralı karbon 129,13 ppm'de ve 14 numaralı karbon 55,99 ppm'de gözlemlendi.



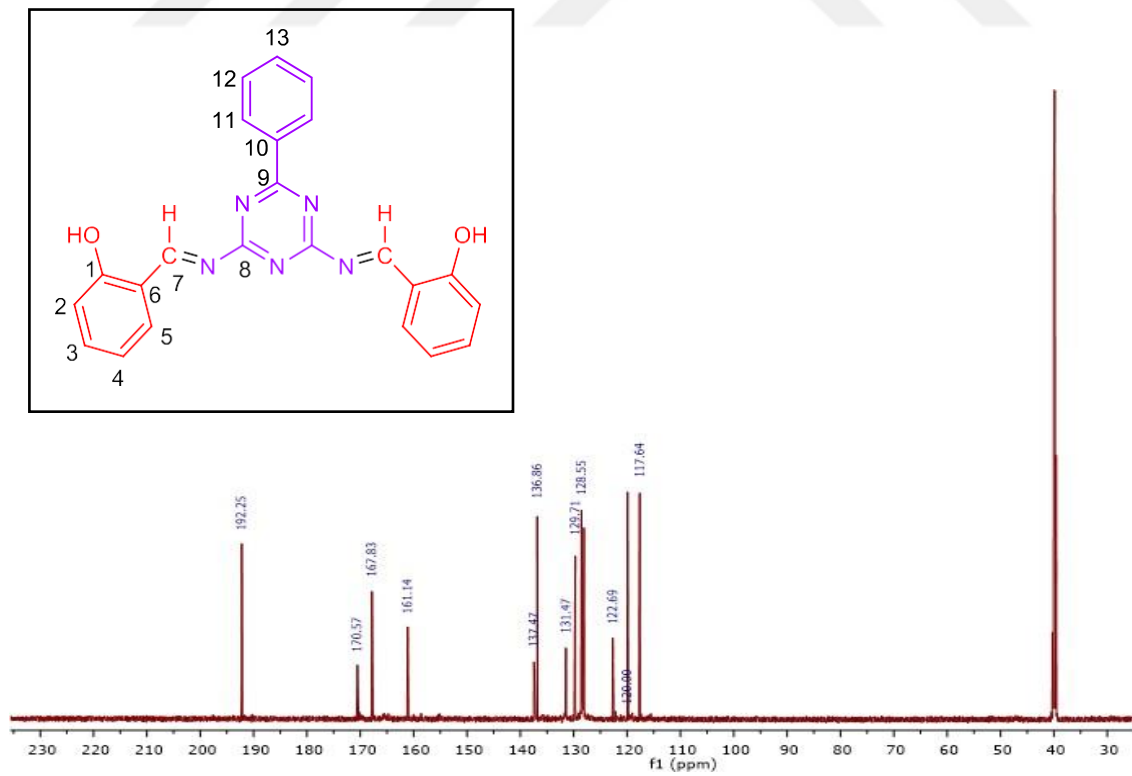
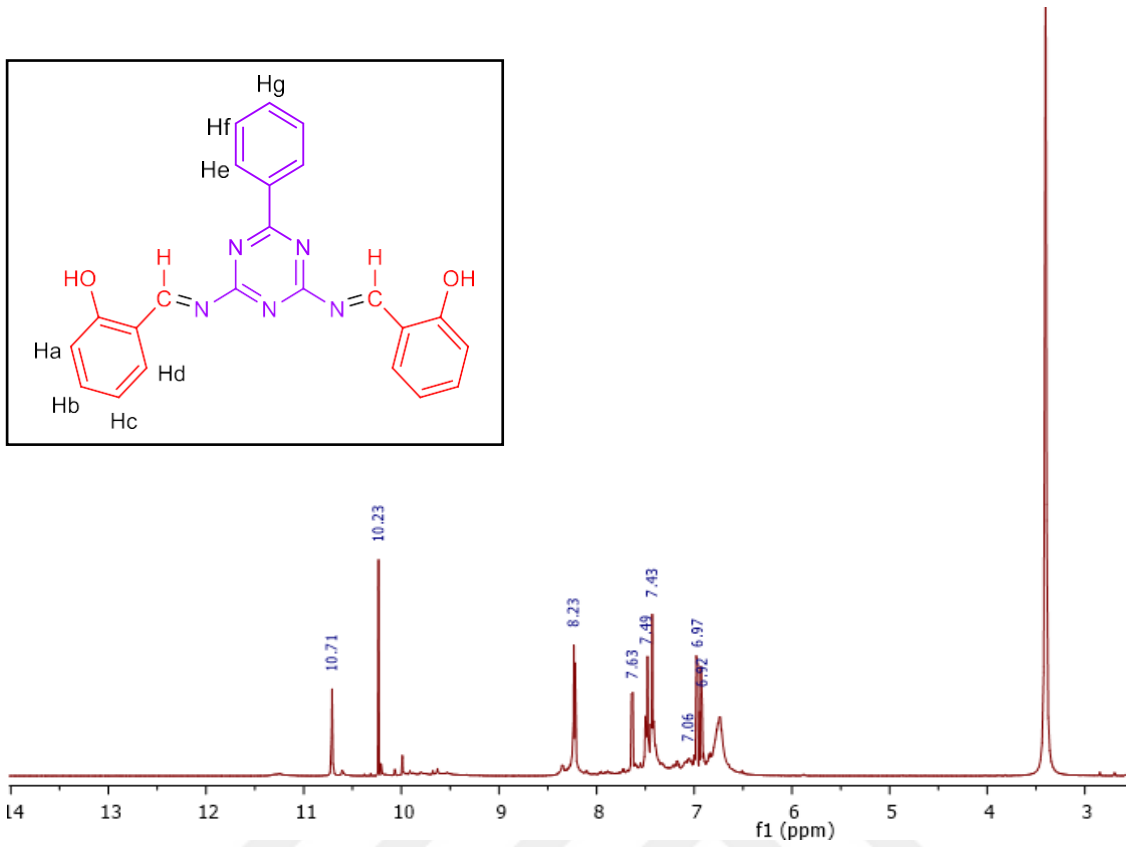


Şekil 16. FAMM Schiff bazına ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları

#### 4.2.4. FAMDF Monomerine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları

FAMDF Schiff bazına ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Şekil 17’de verildi. FAMDF Schiff bazının ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde hidroksil (-OH) fonksiyonel grubuna ait proton piki singlet olarak 10,71 ppm’de sinyali görüldü. İmin (CH=N) grubu protonuna ait pik singlet olarak 10,23 ppm’ de gözlemlendi. Aromatik protonlar H<sub>a</sub> 6,93 ppm’de dublet, H<sub>b</sub> 7,50 ppm’de triplet, H<sub>c</sub> 6,97 ppm’de triplet, H<sub>d</sub> 7,63 ppm’de dublet, H<sub>e</sub> 8,23 ppm’de dublet olarak ve H<sub>f</sub> 7,47 ppm’de triplet H<sub>g</sub> ise 7,43 ppm’de triplet halde gözlemlendi. FAMDF monomerinin <sup>1</sup>H-NMR spektrumu incelendiğinde aldehit (-CHO) fonksiyonel grubuna ait pikin görülmemesi ve imin bağına ait yeni bir pikin meydana gelmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.

<sup>13</sup>C-NMR spektrum sinyalleri incelendiğinde, 167,43 ppm’de imin karbonunun ait olduğu sinyal piki tespit edildi. Aromatik karbonlara ait pikler sırasıyla; 1 numaralı karbon 161,14 ppm’de, 2 numaralı karbon 117,64 ppm’de, 3 numaralı karbon 136,16 ppm’de, 4 numaralı karbon 122,68 ppm’de, 5 numaralı karbon 131,44 ppm’de, 6 numaralı karbon 120,00 ppm’de, 8 numaralı karbon 192,25 ppm’de, 9 numaralı karbon 170,57 ppm’de, 10 numaralı karbon 137,47 ppm’de, 11 numaralı karbon 128,08 ppm’de, 12 numaralı karbon 128,55 ppm’de ve 13 numaralı karbon 129,71 ppm’de gözlemlendi.

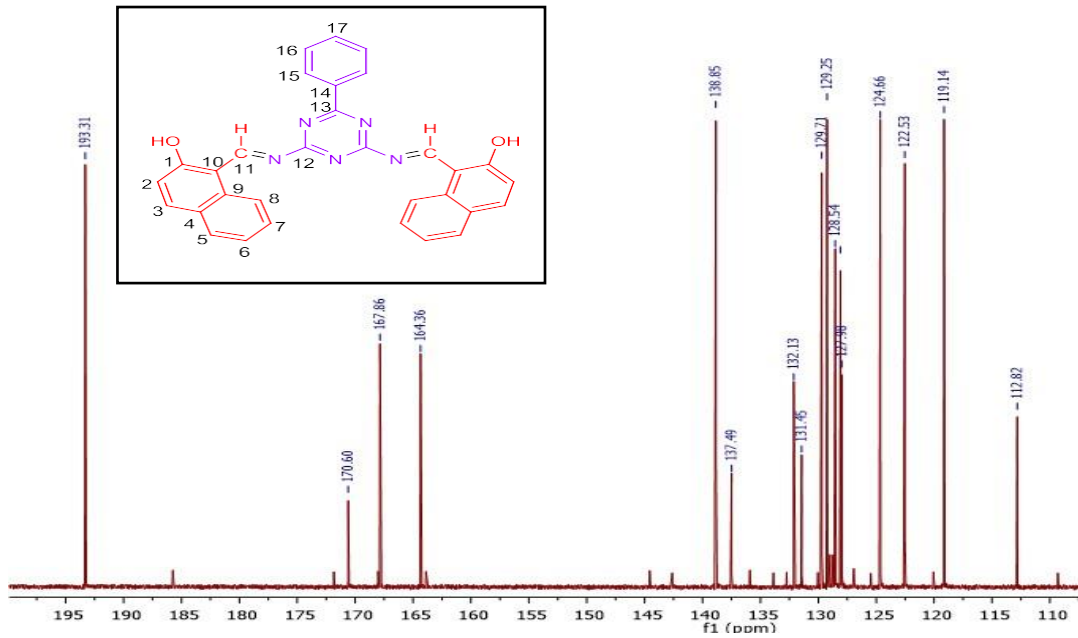
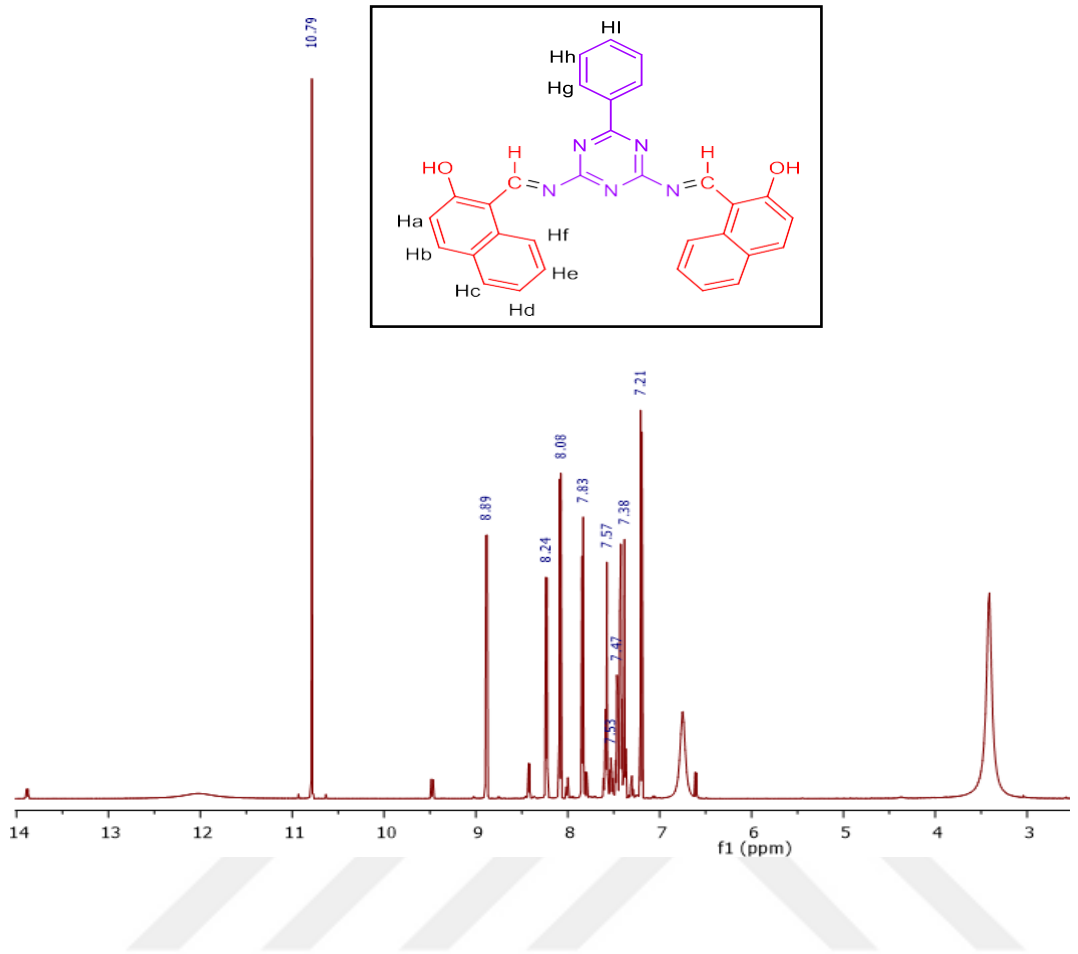


Şekil 17. FAMDF Schiff bazına ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları

#### 4.2.5. FAMN Monomerine ait $^1\text{H}$ -NMR ve $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumları

FAMN Schiff bazına ait  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları Şekil 18’de verildi. FAMN Schiff bazının ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde hidroksil (-OH) fonksiyonel grubuna ait proton piki singlet olarak 10,79 ppm’de sinyali görüldü. İmin (CH=N) grubu protonuna ait pik singlet olarak 8,89 ppm’ de gözlemlendi. Aromatik protonlar  $\text{H}_a$  7,20 ppm’de  $\text{H}_b$  8,07 ppm’de dublet,  $\text{H}_c$  7,53 ppm’de dublet olarak,  $\text{H}_d$  7,38 ppm’de dublet,  $\text{H}_e$  7,57 ppm’de triplet halde ve  $\text{H}_f$  7,83 ppm’de dublet,  $\text{H}_g$  ise 8,23 ppm’de dublet,  $\text{H}_h$  7,46 ppm’de triplet,  $\text{H}_i$  ise 7,42 ppm’de triplet olarak gözlemlendi. FAMN monomerine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde aldehit fonksiyonel grubuna ait pikin kaybolması ve imin bağına ait yeni bir pik meydana gelmesi Schiff bazı bileşiğinin oluştuğunu gösterir.,

$^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu analiz edildiğinde imin(-CH=N) grubunun karbonuna ait pik 167,76 ppm’e kaydığı gözlemlendi. Aromatik karbonlar sırasıyla; 1 numaralı karbon 122,53 ppm’de, 2 numaralı karbon 132,13 ppm’de, 3 numaralı karbon 127,97 ppm’de, 4 numaralı karbon 128,54 ppm’de, 5 numaralı karbon 124,65 ppm’de, 6 numaralı karbon 129,71 ppm’de, 7 numaralı karbon 119,16 ppm’de, 8 numaralı karbon 137,49 ppm’de, 9 numaralı karbon 112,82 ppm’de, 10 numaralı karbon 164,36 ppm’de, 12 numaralı karbon 193,31 ppm’de, 13 numaralı karbon ise 170,60 ppm’de ve 14 numaralı karbon ise 138,85 ppm’de kimyasal kayma sinyalleri gözlemlendi, 15 numaralı karbon 128,09 ppm’de 16 numaralı karbon 129,71 ppm’de ve 17 numaralı karbon ise 131,45 ppm’de gözlemlendi.

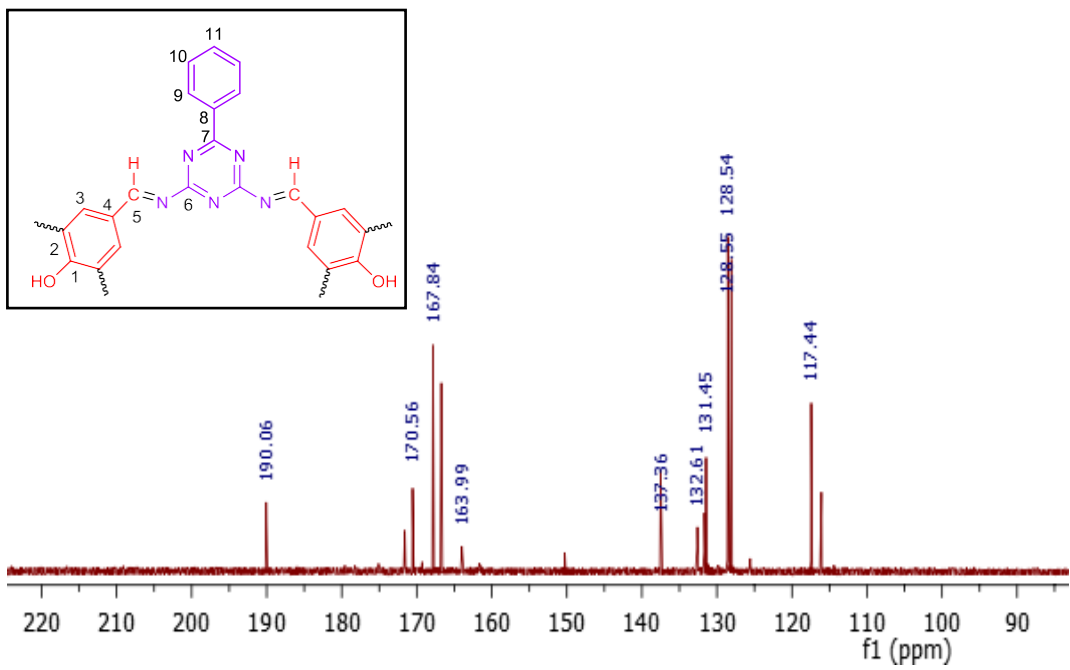
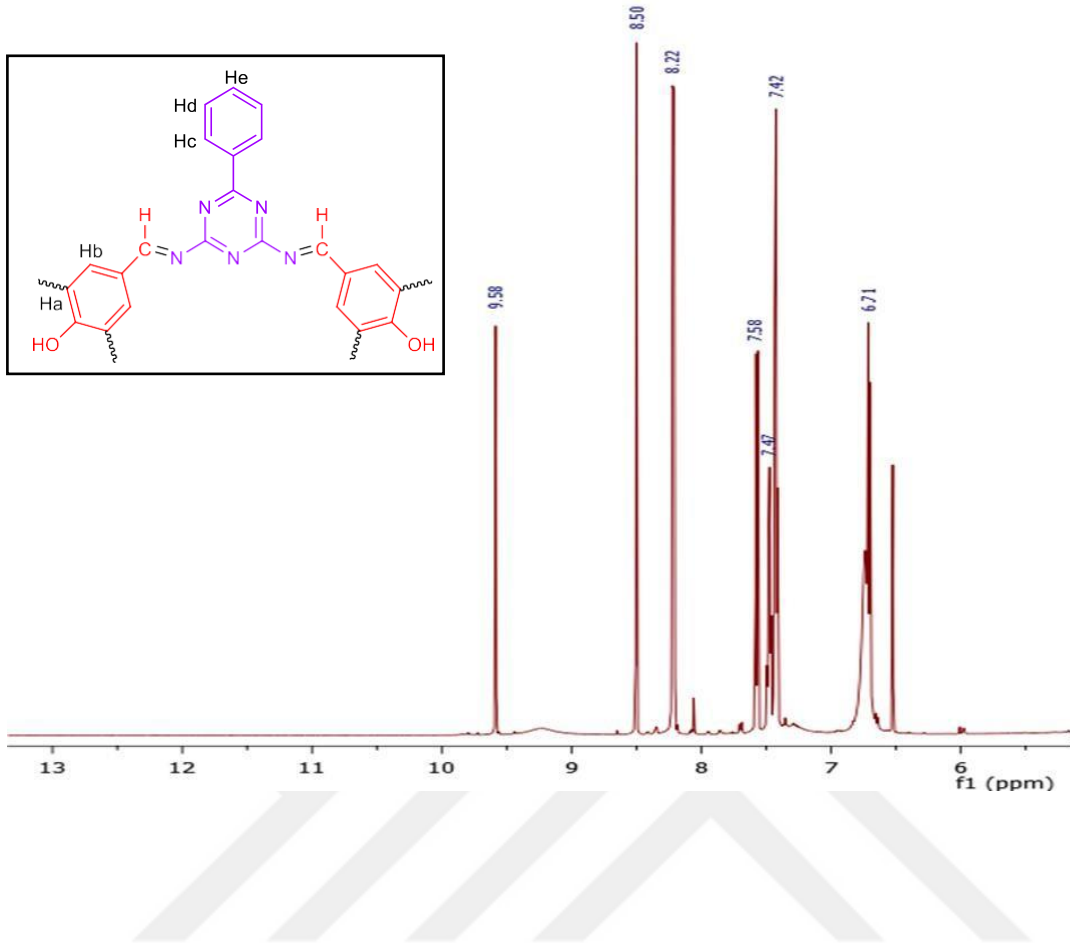


Şekil 18. FAMN Monomerine ait  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları

#### 4.2.6. O(FAMD)Oligomerine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları

Bazık sulu ortamda oksijen katalizörlüğünde sentezlenen O(FAMD) oligomerinin <sup>13</sup>C-NMR ve <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Şekil 19’da gösterildi. FAMD Schiff bazının <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 9,36 ppm’de gözlenen hidroksil (-OH) grubuna ait pik O(FAMD) oligomerinin spektrumunda 9,58 ppm’de gözlemlendi. Bu nedenle oligomerleşmenin tamamının C-O-C yapısı üzerinden gerçekleşmediği anlaşıldı. Hidroksit (-OH) fonksiyonel grubunun FAMD Schiff bazına kıyasla O(FAMD) oligomerinde pik şiddetinin daha yüksek gelmesi de oligomerleşmenin C-C bağı üzerinden daha fazla gerçekleştiğinin göstergesidir. Ayrıca O(FAMD) için <sup>1</sup>H-NMR spektrumundaki aromatik bölgeye ait olan pik sinyallerinin PAMD Schiff bazına kıyasla daha geniş bir alanda yayılması (-OH) fonksiyonel grubuna göre orto ve para konumlarında C-C bağlanmasının gerçekleştiğini gösterir. Proton integrasyonu değerlendirildiğinde, %10 hidroksit (-OH) üzerinden oligomere gittiği görülmüştür. İmin fonksiyonel grubunun (-CH=N) protonu 8,50 ppm’ de tespit edildi. Aromatik protonlar H<sub>a</sub> 6,71 ppm’de dublet, H<sub>b</sub> 7,58 ppm’de dublet, H<sub>c</sub> 8,22 ppm’de dublet halde, H<sub>d</sub> 7,47 ppm’de ve H<sub>e</sub> 7,42 ppm’de triplet olarak gözlenmiştir.

<sup>13</sup>C-NMR spektrum analizi değerlendirildiğinde imin(-CH=N) grubunun karbonuna ait pik 167,84 ppm’e kaydığı gözlemlendi. Aromatik karbonlar sırasıyla; 1 numaralı karbon 163,99 ppm’de, 2 numaralı karbon 117,44 ppm’de, 3 numaralı karbon 131,45 ppm’de, 4 numaralı karbon 128,55 ppm’de, 6 numaralı karbon 190,06 ppm’de, 7 numaralı karbon 170,56 ppm’de, 8 numaralı karbon 137,36 ppm’de, 9 numaralı karbon 127,07 ppm’de, 10 numaralı karbon 128,54 ppm’de, 11 numaralı karbon 132,61 ppm’de gözlemlendi. FAMD Schiff bazı ve O(FAMD) oligomerine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumu kimyasal kayma değerleri karşılaştırıldığında hidroksit (-OH) fonksiyonel grubuna göre orto ve para konumlarında bulunan C atomlarının kimyasal kayma değerlerindeki değişim C-C bağlanmasının gerçekleştiğini gösterir.



Şekil 19. O(FAMD) Oligomerine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları

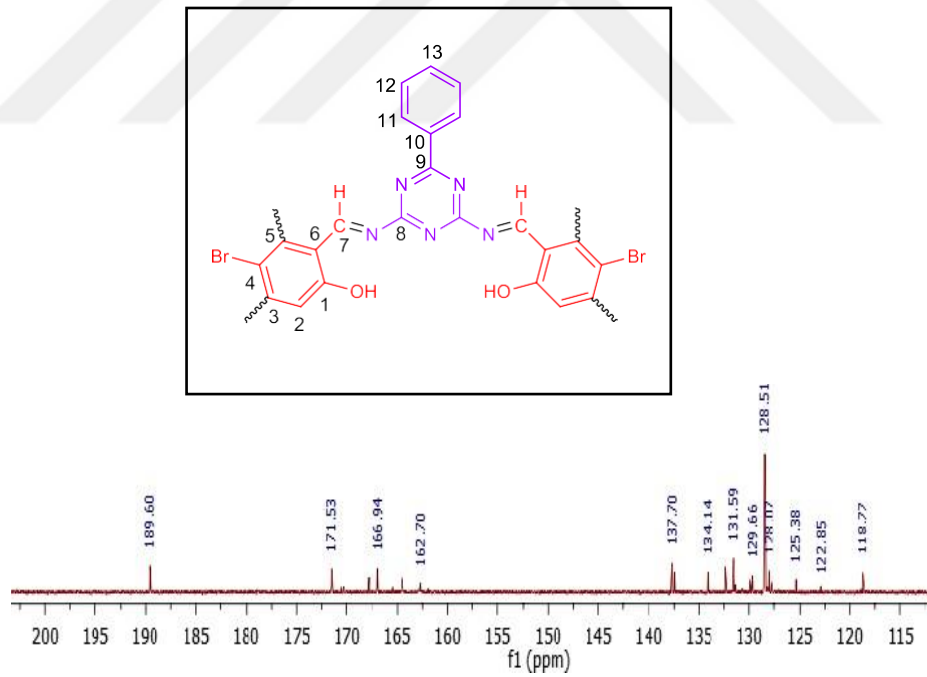
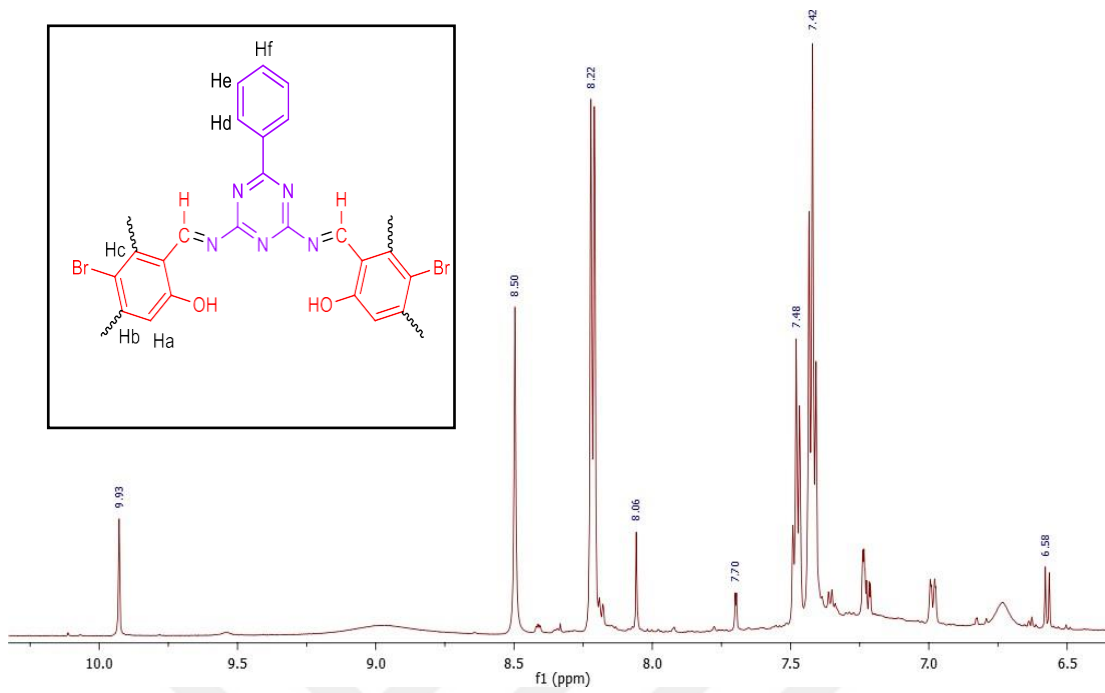
#### 4.2.7. P(PAMB) Polimerine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları

Bazık sulu ortamda ve oksijen katalizörlüğünde sentezlenen P(FAMB) polimerinin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları gösterimleri Şekil 20’de verildi. FAMB Schiff bazının <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 10,18 ppm’de gözlenen hidroksil (-OH) protonlarıyla P(FAMB) polimerinde hidroksil (-OH) protonu 9,93 ppm’de ve 8,99 ppm’de singlet olarak gözlenmektedir. Proton integrasyon değerleri incelendiğinde hidroksit (-OH) üzerinden oligomere gitmediği gözlemlendi. Literatüre göre hidroksil (OH) ve imin (CH=N) fonksiyonel gruplarına ait sinyallerin 10,0 ve 9,0 ppm civarında geldiği ifade edilmektedir (Yıldırım, 2012). PAMB Schiff bazının 8,22 ppm’ de görülen -CH=N grubunun protonunun sinyalinin P(PAMB) polimerinde 8,50 ppm’de gözlemlendi. Aromatik protonların kimyasal kayma sinyalleri protonlar H<sub>a</sub> 6,58 ppm’de dublet, H<sub>b</sub> 7,70 ppm’de dublet, H<sub>c</sub> 8,06 ppm’de singlet olarak, H<sub>d</sub> 8,22 ppm’de dublet, H<sub>e</sub> 7,48 ppm’de triplet, H<sub>f</sub> 7,42 ppm’de triplet olarak gözlenmiştir.

<sup>13</sup>C-NMR spektrum analizi değerlendirildiğinde imin(-CH=N) fonksiyonel grubunun karbonuna ait pik 166,94 ppm’e kaydığı gözlemlendi. Aromatik karbonlar sırasıyla; 1 numaralı karbon 162,70 ppm’de, 2 numaralı karbon 122,85 ppm’de, 3 numaralı karbon 137,70 ppm’de, 4 numaralı karbon 118,17 ppm’de, 5 numaralı karbon 129,06 ppm’de, 6 numaralı karbon 125,38 ppm’de, 8 numaralı karbon 189.60 ppm’de, 9 numaralı karbon 171,53 ppm’de, 10 numaralı karbon 134,14 ppm’de, 11 numaralı karbon 128,07 ppm’de, 12 numaralı karbona 128.51, 13 numaralı karbona ait sinyal değeri ise 131,59 ppm’ de gözlemlendi.

PAMB Schiff bazı ve P(PAMB) polimerine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumları karşılaştırıldığında Hidroksit (-OH) fonksiyonel gruplarının bağlı olduğu karbon atomlarına ait sinyal pik değerlerinin birbirlerine yakın olduğu görüldü. Bu nedenle polimerleşmenin büyük oranının C-O-C üzeinden gerçekleşmediği görülür. Hidroksit (-OH) fonksiyonel grubuna göre orto ve para konumunda bulunan C atomlarının kimyasal kayma değerlerindeki değişim C-C bağlanmasının gerçekleştiğini de gösterir.



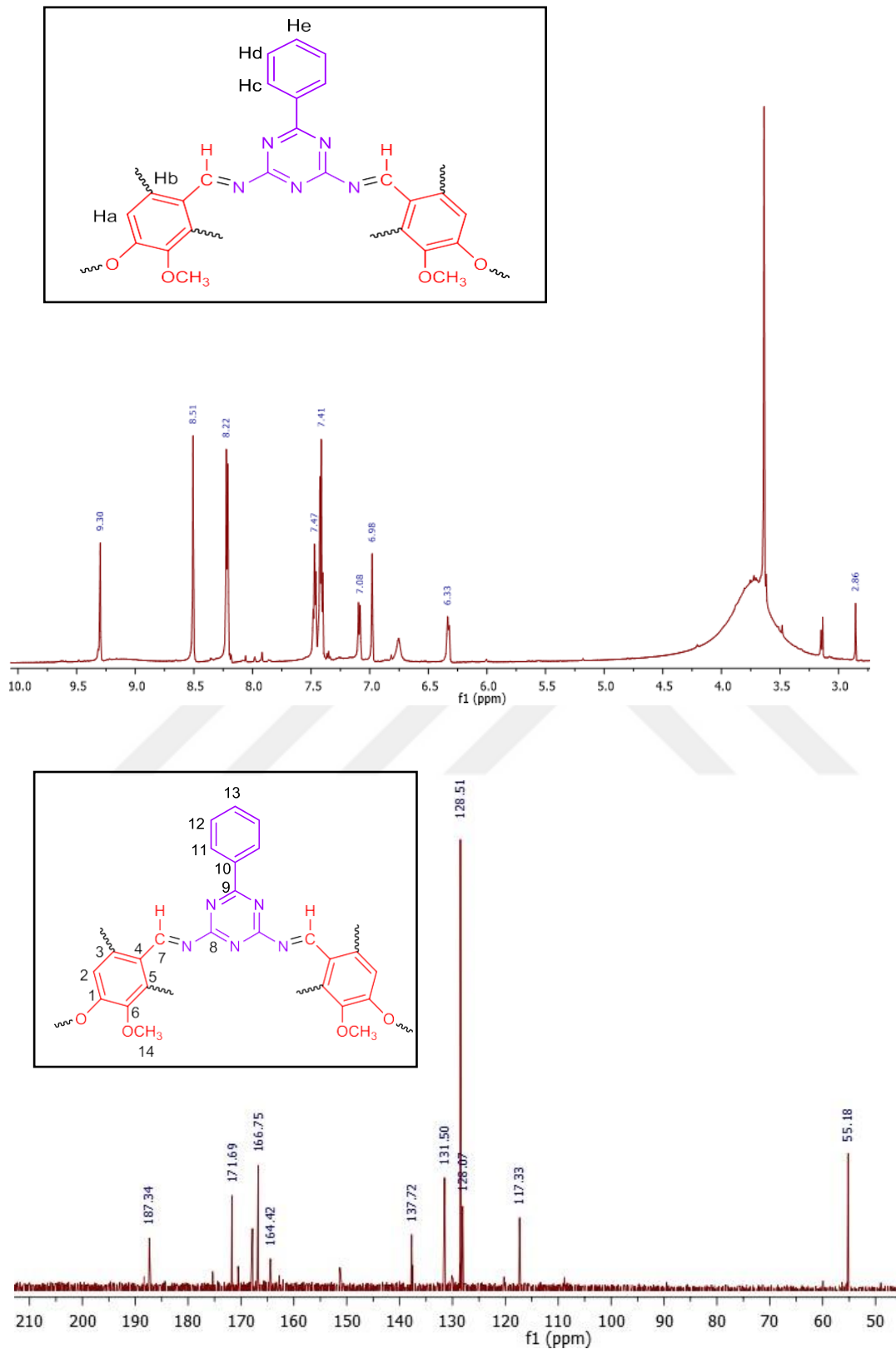


Şekil 20. P(PAMB) Polimerine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları

#### 4.2.8. O(FAMM) Oligomerine ait $^1\text{H}$ -NMR ve $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumları

Oksijen katalizörlüğünde sentezlenen O(FAMM) oligomerinin  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları Şekil 21’de verildi. FAMM Schiff bazının  $^1\text{H}$ -NMR spektrumunda 10,23 ppm’de gözlenen hidroksil (-OH) grubunun proton atomu sinyali O(FAMM) oligomerinde de 9,30 ppm ve 9,21 ppm’de singlet olarak görülmüştür. Proton integrasyon değeri alındığında %35 oranında hidroksit (-OH) üzerinden oligomere gittiği görülür. O(FAMM) oligomerinde -CH=N grubundaki proton sinyali 8,51 ppm’de geldiği görüldü. Aromatik protonların sinyalleri ise protonlar H<sub>a</sub> 6,33 ppm’de dublet olarak, H<sub>b</sub> 7,08 ppm’de dublet, H<sub>c</sub> 6,98 ppm’de singlet, H<sub>d</sub> 8,22 ppm’de dublet halde, H<sub>e</sub> 7,47 ppm’de ve H<sub>f</sub> 7,41 ppm’de triplet olarak gözlemlendi. Metoksi (-OCH<sub>3</sub>) grubunun protonlarının sinyali 2,96 ppm’de singlet olarak görüldü.

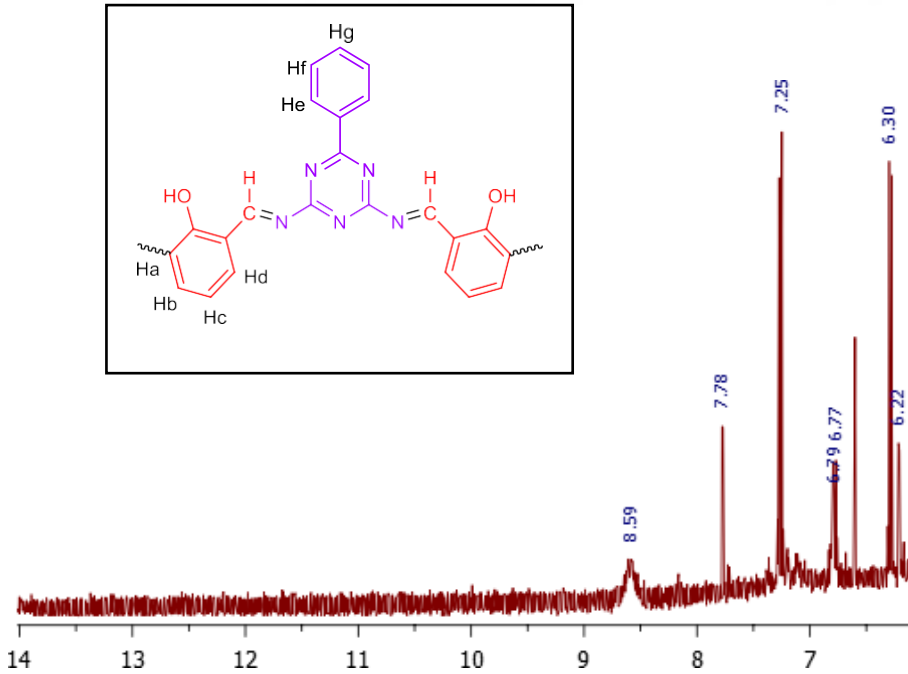
$^{13}\text{C}$ -NMR’ı spektrum analizi değerlendirildiğinde imin(-CH=N) fonksiyonel grubunun karbonuna ait pik 166,75 ppm’de sinyal verdiği gözlemlendi. Aromatik karbonlar sırasıyla; 1 numaralı karbon 164,42 ppm’de, 2 numaralı karbon 128,07 ppm’de, 3 numaralı karbon 128,42 ppm’de, 4 numaralı karbon 131,44 ppm’de, 5 numaralı karbon 117,33 ppm’de, 6 numaralı karbon 137,72 ppm’de, 8 numaralı karbon 187,34 ppm’de, 9 numaralı karbon 171,69 ppm’de, 10 numaralı karbon 137,49 ppm’de, 11 numaralı karbon 128,51 ppm’de, 12 numaralı karbon 128,60 ppm’de 13 numaralı karbon 131,50 ppm’ de ve 14 numaralı karbon atomu sinyali 55,18 ppm’de gözlemlendi. FAMM Schiff bazı ve O(FAMM) Oligomerine ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları karşılaştırıldığında Hidroksit (-OH) fonksiyonel gruplarının bağlı olduğu karbon atomlarına ait sinyal pik değerlerinin birbirlerine pekte yakın olmadığı görüldü. Bu nedenle polimerleşmenin küçük bir oranının C-O-C üzerinden gerçekleştiği düşünülür. Hidroksit (-OH) fonksiyonel grubuna göre orto ve para konumunda bulunan C atomlarının kimyasal kayma değerlerindeki değişim C-C bağlanmasının gerçekleştiğini de gösterir.



Şekil 21. O(PAMM) Oligomerine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları

#### 4.2.9. O(FAMDF) Oligomerine ait $^1\text{H}$ -NMR Spektrumu

Oksijen katalizörlüğünde sentezlenen O(FAMDF) oligomerinin  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları Şekil 22’de verildi. O(FAMDF) oligomerinde hidroksil (-OH) grubunun proton atomu sinyali 8,58 ppm’de singlet olarak gözlenmiştir. O(FAMDF) oligomeri için integrasyon değeri incelendiğinde (-OH) üzerinden oligomere gitmediği görülmüştür. O(FAMDF) oligomerinde -CH=N grubundaki proton sinyali 7,78 ppm’de singlet olarak geldiği görüldü. Aromatik protonların sinyalleri ise protonlar  $\text{H}_a$  7,25 ppm’de dublet,  $\text{H}_b$  6,80 ppm’de dublet,  $\text{H}_c$  6,22 ppm’de triplet halde,  $\text{H}_d$  7,27 ppm’de dublet,  $\text{H}_e$  7,78 ppm’de dublet,  $\text{H}_f$  6,30 ppm’de triplet  $\text{H}_g$  6,22 ppm’de triplet olarak gözlendi. O(FAMDF) oligomeri için  $^1\text{H}$ -NMR spektrumundaki aromatik bölgedeki protonlara ait sinyallerin monomere kıyasla daha geniş bir alana yayılması (-OH) fonksiyonel grubuna göre orto ve para konumundan C-C bağlanması gerçekleştiğini gösterir.

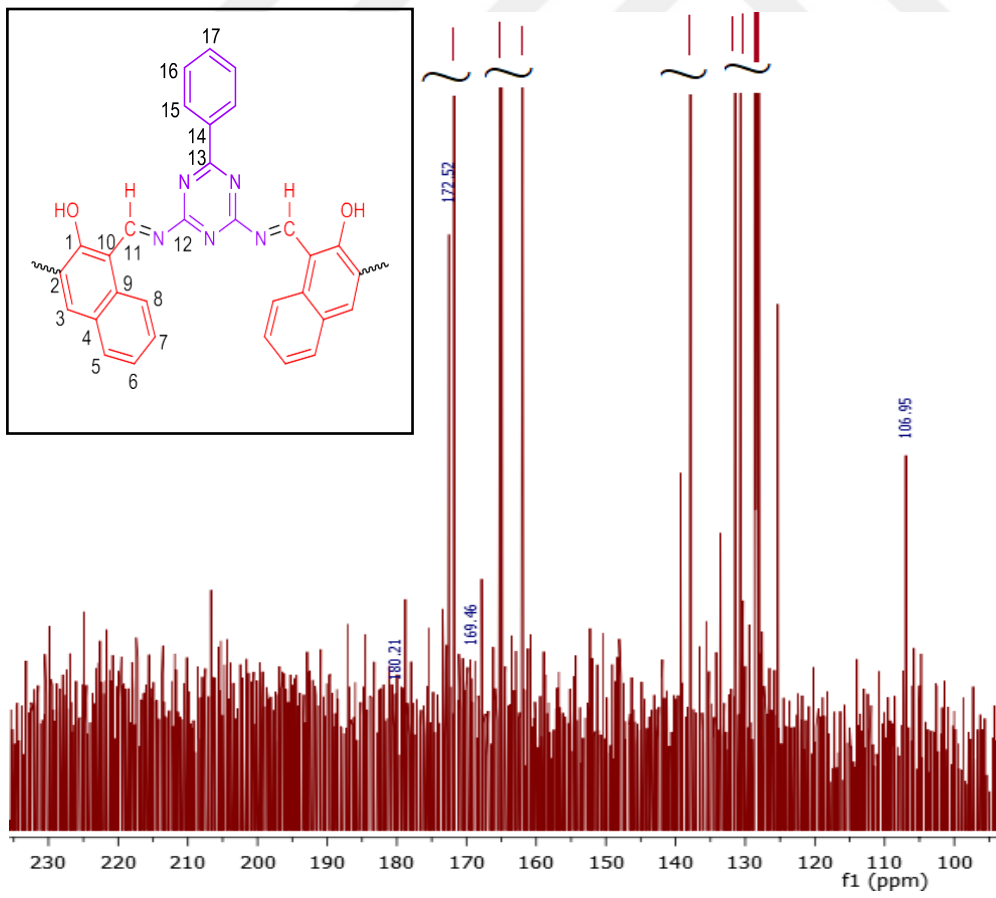
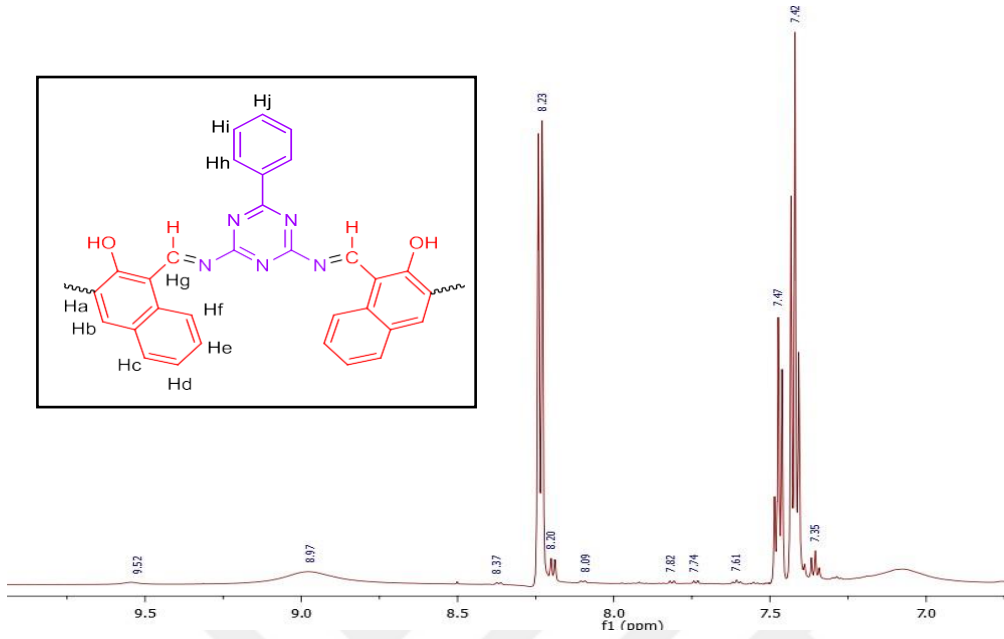


Şekil 22. O(PAMD) Oligomerine  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu

#### 4.2.10. O(FAMN) Oligomerine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Spektrumları

Oksijen katalizörlüğünde bazik sulu ortamında sentezlenen O(FAMN) oligomerinin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Şekil 23'te verildi. FAMN Schiff bazının <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda 10,79 ppm'de gözlenen hidroksil (-OH) grubunun proton atomu sinyali O(FAMN) oligomerinde 9.52 ppm'de singlet olarak gözlemlendi. Proton integrasyon değerlerine göre hidroksit (-OH) üzerinden oligomere gitmediği görüldü. İmin(CH=N) grubundaki proton sinyali O(PAMN) oligomerinde 8,97 ppm'de gözlemlendi. Aromatik protonların sinyalleri H<sub>a</sub> 7,74 ppm'de dublet, H<sub>b</sub> 8,09 ppm'de dublet, H<sub>c</sub> 8,20 ppm'de dublet, H<sub>d</sub> 7,35 ppm'de triplet, H<sub>e</sub> 7,61 ppm'de triplet, H<sub>f</sub> 8,23 dublet H<sub>h</sub> 8,37 ppm'de dublet, H<sub>i</sub> 7,47 ppm'de triplet, H<sub>j</sub> 7,42 ppm'de triplet olarak gözlenmiştir.

O(PAMN) oligomerinin <sup>13</sup>C-NMR spektrum analizi değerlendirildiğinde imin(-CH=N) fonksiyonel grubunun karbonuna ait pik 169,46 ppm'de sinyal verdiği gözlemlendi. Aromatik karbonlar sırasıyla; 1 numaralı karbon 120,05 ppm'de, 2 numaralı karbon 131,42 ppm'de, 3 numaralı karbon 128,42 ppm'de, 4 numaralı karbon 120,18 ppm'de, 5 numaralı karbon 123,63 ppm'de, 6 numaralı karbon 127,98 ppm'de, 7 numaralı karbon 118,65 ppm'de, 8 numaralı karbon 133,93 ppm'de, 9 numaralı karbon 106,94 ppm'de, 10 numaralı karbon 165,21 ppm'de, 12 numaralı karbon 180,21 ppm'de, 13 numaralı karbon ise 172,52 ppm'de ve 14 numaralı karbon ise 137,84 ppm'de kimyasal kayma sinyalleri gözlemlendi. 15 numaralı karbon 128,07 ppm'de, 16 numaralı karbon 128,47 ppm'de ve 17 numaralı karbon ise 131,22 ppm'de gözlemlendi. FAMN Schiff bazı ve O(FAMM) oligomerine ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumları karşılaştırıldığında Hidroksit (-OH) fonksiyonel gruplarının bağlı olduğu karbon atomlarına ait sinyal pik değerlerinin birbirlerine yakın olduğu görüldü. Bu nedenle polimerleşmenin büyük oranının C-O-C üzerinden gerçekleşmediği düşünülür. Hidroksit (-OH) fonksiyonel grubuna göre orto ve para konumunda bulunan C atomlarının kimyasal kayma değerlerindeki değişim C-C bağlanmasının gerçekleştiğini de gösterir.



Şekil 23. O(FAMN) Polimerine ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları

### 4.3. Termal Analizler

#### 4.3.1. Sentezlenen Schiff Bazlarına ait TG, DTG ve DTA Analizleri

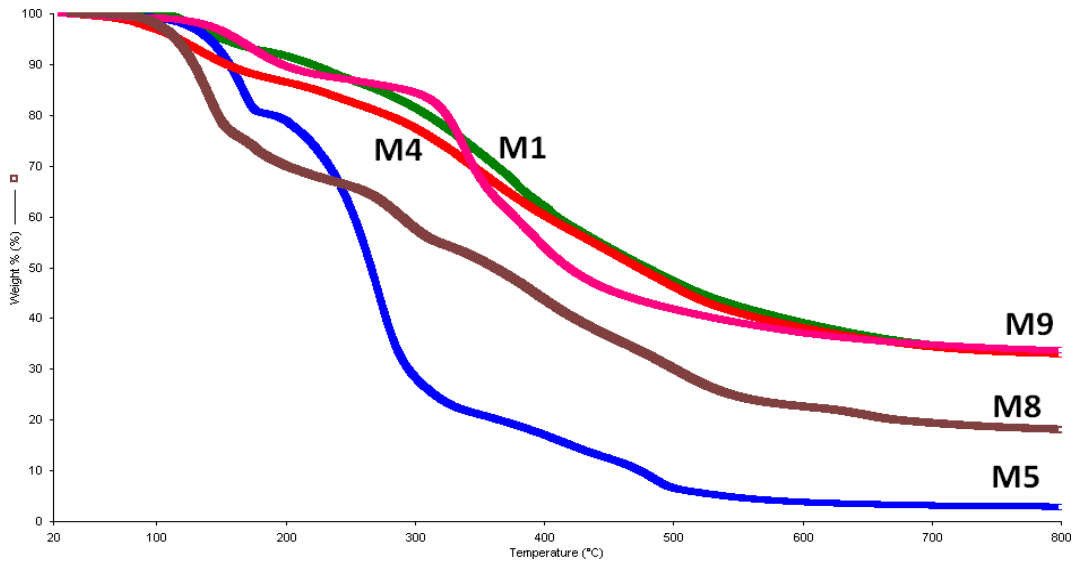
Tüm Schiff bazları için termal analiz eğrileri Şekil 24 ve 25’de verildi. FAMD monomeri için bozunma sıcaklığı 113 °C gözlenmiş olup  $T_{max}$  değerleri 113 °C ve 336 °C’dir. %10’luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 223 °C olarak bulundu. %20’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise 310 °C olarak gözlenmiştir. %50’lik kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklık ise 482 °C olarak tespit edildi. 800 °C’de hesaplanan kalıntı miktarı %33.45 olarak saptandı. FAMD monomerinin bozunma basamaklarının 2 adımda gerçekleştiği gözlenmiş olup, I. adımda 100-253 °C’de ki kütle kaybı %13.42 olarak hesaplanırken II adımda 253-800 °C’aralığındaki kütle kaybı %53.46 olarak hesaplanmıştır. DTA eğrisinde 155 °C’de bir endotermik pik görülmüştür.

FAMB monomerinin bozunma sıcaklığı 108 °C olarak bulunmuştur.  $T_{max}$  değerleri sırasıyla 236, 284 ,477°C’olarak gözlendi. %10luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 129 °C olup %20’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise 148 °C olarak gözlendi. %50’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 361 °C olarak bulundu. FAMB monomerinin bozunma basamakları üç adımda gerçekleştiği gözlenmiş olup, I. adımda 50-273 °C aralığında hesaplanan kütle kaybı %33,00 iken II adımda 273-457 °C aralığında hesaplanan kütle miktarı ise %17.63’tür. III. adımda ise 475-800 °C aralığında ki kütle kaybı %17,63 olarak hesaplanmıştır. DTA eğrisine göre endotermik bozunma sıcaklığı değeri 104 °C olarak tespit edilmiştir. 800 °C’deki kalıntı miktarı ise %28 olarak hesaplanmıştır.

FAMM monomeri için bozunma sıcaklığı 135 °C olduğu gözlenmiş olup  $T_{max}$  değerleri 171 ve 339 °C olarak tespit edilmiştir.800 °C de hesaplanan kalıntı miktarı %33.61 olarak saptanmıştır.%10’lik kütle kaybı 196 °C de gerçekleşirken %20’lik kütle kaybı ise 321 °C sıcaklıkta gerçekleştiği görülmüştür. %50’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise 422 °C olarak tespit edildi. DTA eğrisi için bakıldığında FAMM Schiff bazının endotermik erime sıcaklık değeri 79 °C’de görüldü. FAMM monomerinin bozunmasının iki adımda gerçekleştiği saptanmış olup, I. adımda 50-248 °C arasındaki kütle kaybı % 12.74 olarak hesaplanırken II adımda ise 248-800 °C arası olup kütle kaybı % 53,36 olarak hesaplandı.

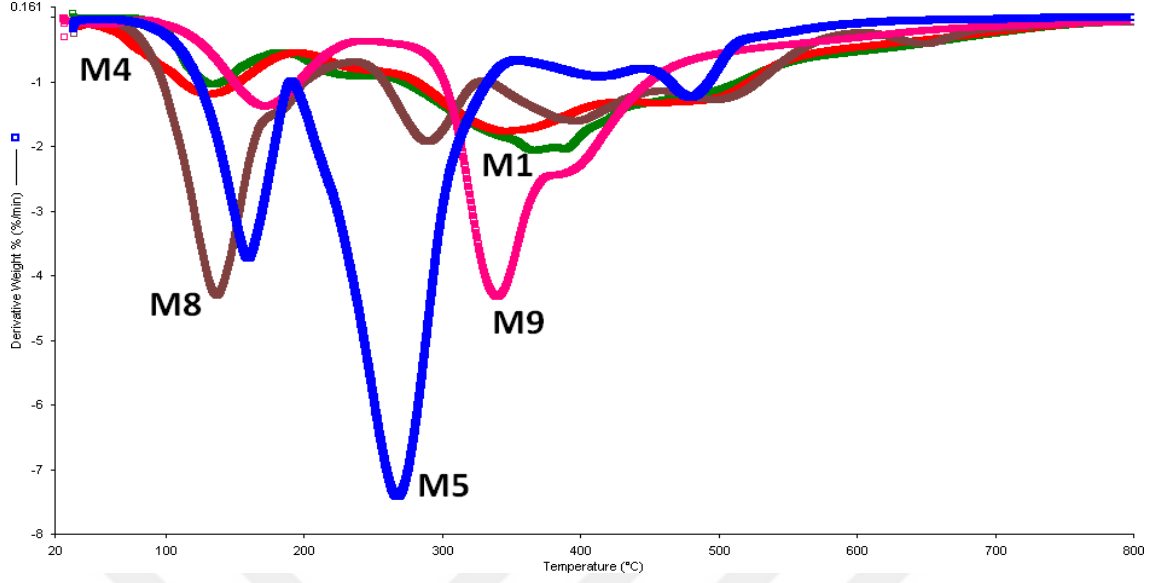
FAMDF Schiff bazı için bozunma sıcaklığı 85 °C olarak gözlenmiştir.  $T_{max}$  değerleri ise 132 ve 347 °C olarak saptanmıştır. %10'luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 154 °C olarak saptanmış olup, 20'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 227 °C olarak bulundu. %50'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise 472 °C olarak tespit edilmiştir 800 °C sıcaklıktaki kalıntı miktarı %32.89 olarak hesaplanmıştır. FAMDF monomeri için bozunma basamaklarının iki adımda gerçekleştiği görülür. I. Adımda 50-200 °C arasındaki sıcaklıkta kütle kaybı % 13,42 olarak hesaplanmıştır. II adımda ise 200-800 °C arasındaki sıcaklıkta kütle kaybı 53.66 olarak saptanmıştır. III. adımda ise 355-800 °C aralığındaki sıcaklıkta kütle kaybı %17,84 olarak hesaplanmıştır.

FAMN schiff bazı için bozunma sıcaklığı 130 °C olarak belirlenmiştir.  $T_{max}$  değerleri ise 159,268 ve 480 °C olarak saptanmıştır. %10'luk kütle kaybının gerçekleştiği 156 °C olarak teyit edilmiş olup %20'lik kütle kaybının olduğu sıcaklık ise 190 °C'dir. %50'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise 264 °C olarak belirlenmiştir. DTA eğrisinde FAMN monomerinin endotermik erime sıcaklığı değeri 83,206 °C' olarak tespit edildi. PAMN monomerinin bozunma basamaklarının üç adımda gerçekleştiği belirlenmiş olup, I. adımda 50-192 °C arası sıcaklıkta %19,95 kütle kaybının gerçekleştiği hesaplanmıştır. II adımda ise 192-335 °C arasındaki sıcaklıkta %59.08 kütle kaybının olduğu saptanmıştır. III. adımda ise 355-800 °C aralığındaki sıcaklıkta kütle kaybı %17,84 olarak hesaplanmıştır. (M1=FAMD, M8=FAMB, M9=FAMM, M4=FAMDF, M5=FAMN monomerlerine aittir.)



Şekil 24. Schiff bazlarının termal analiz eğrileri





Şekil 25. Schiff bazlarının DTG eğrileri

#### 4.3.2. Oksijen Atmosferinde Sentezlenen Bileşiklerin TG, DTG ve DTA Analiz Değerlendirmesi ve Grafikleri

Schiff bazlarının THF çözültisi ortamında elde edilen polimerlerinin termal analiz eğrileri Şekil 26 ve 27’de verildi. Oksijen atmosferinde sentezlenen O(FAMD) oligomerine ait bozunma sıcaklığı 196 °C gözlenmiş olup  $T_{max}$  değerleri 185 ve 503 °C dir. %10’luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 221 °C olarak teyit edildi. %20’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 270 °C iken %50’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise 674 °C olarak bulundu. 800 °C sıcaklıktaki kalıntı miktarı %39.90 olarak hesaplandı. O(FAMD) oligomeri için için 100 °C sıcaklığa kadar olan kütle kaybı oranı % 14 olarak teyit edildi. O(FAMD) oligomeri için bozulma aşamasının 2 adımda gerçekleştiği görüldü. I. adım 100-492 °C arası sıcaklıkta olup kütle kaybı % 46.30 olarak hesaplanmıştır. II adım ise 492-800 °C arası sıcaklıkta olup hesaplanan kütle kaybı % 13.87 olarak bulundu. DSC analizi sonucunda O(FAMD) oligomeri için camısı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 97 °C olarak hesaplanmış olup ve ısı değişimi de ( $\Delta C_p$ ) 0,235 J/g °C olarak bulundu.

Oksijen atmosferinde sentezlenen P(FAMB) polimerine ait ilk aşamadaki bozunma sıcaklığı 155 °C gözlenmiş olup  $T_{max}$  değerleri sırasıyla 248 ve 362 °C dir. %10’luk kütle kaybı 249 °C sıcaklıkta gerçekleşirken, %20’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise

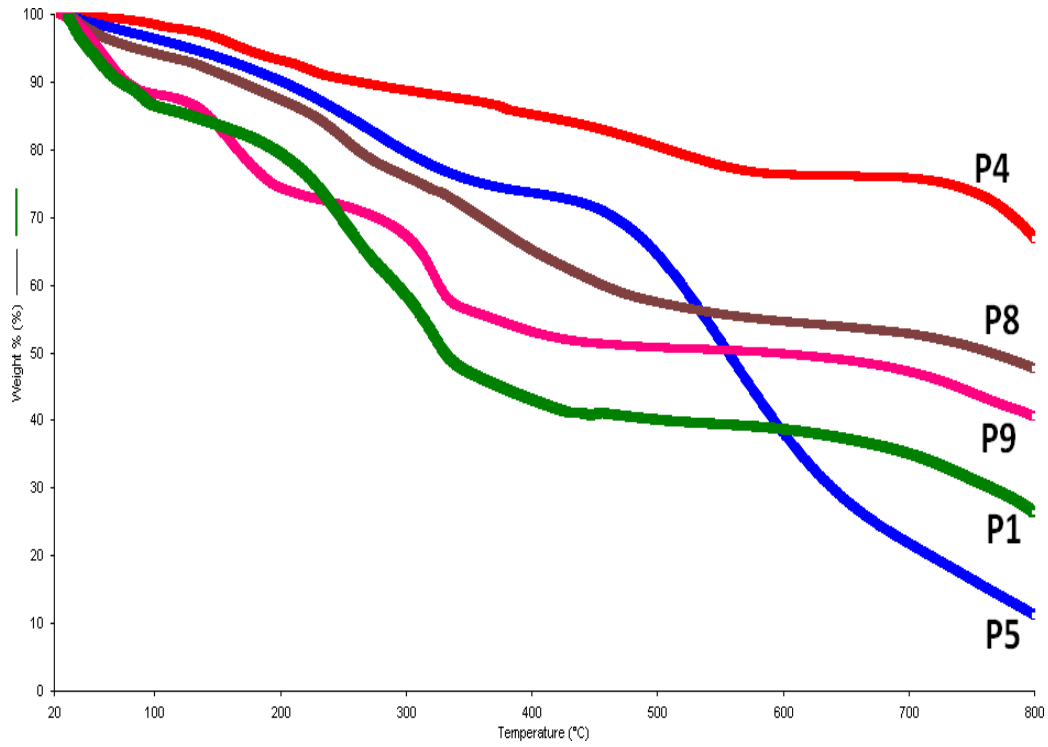
319 °C olarak gözlenmiştir. 800 °C’de kalıntı miktarı %53.37 olarak saptandı. DSC analizi sonucunda P(FAMB) polimeri için camısı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 113 °C olduğu bulunmuştur ve ısı değişimi de ( $\Delta C_p$ ) 0,0253 J/g °C olarak hesaplandı.

Oksijen katalizörlüğünde sentezlenen O(FAMM) oligomeri için ilk bozulmaya başladığı sıcaklık değeri 132 °C olduğu gözlenmiştir.  $T_{max}$  değerleri sırasıyla 163, 316 ve 749 °C dir. %10’luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 165 °C olarak belirlenirken %20’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise 289 °C olarak bulundu. 800 °C sıcaklıktaki kalıntı miktarı % 52.13 olarak hesaplandı. O(FAMM) oligomeri için 140 °C sıcaklığa kadar oluşan kütle kayıp oranı % 11.20 olarak belirlendi 100 °Cye kadar olan kütle kaybı %10.21 olarak belirlendi. Termal bozunma üç basamakta gerçekleşmiştir. I. adım 100-232 °C arası sıcaklıktaki kalıntı miktarı % 35.49 olup II. Adımdaki 232-396 °C arası sıcaklıkta hesaplanan kütle kaybı % 12,86 ve III. adım 375-1000 °C arası olup hesaplanan kütle kaybı % 17.54 olarak tespit edildi. DSC analizi sonucunda P(PAMM) polimeri için camısı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 93 °C ve ısı değişimi de ( $\Delta C_p$ ) 0,173 J/g °C olarak bulundu.

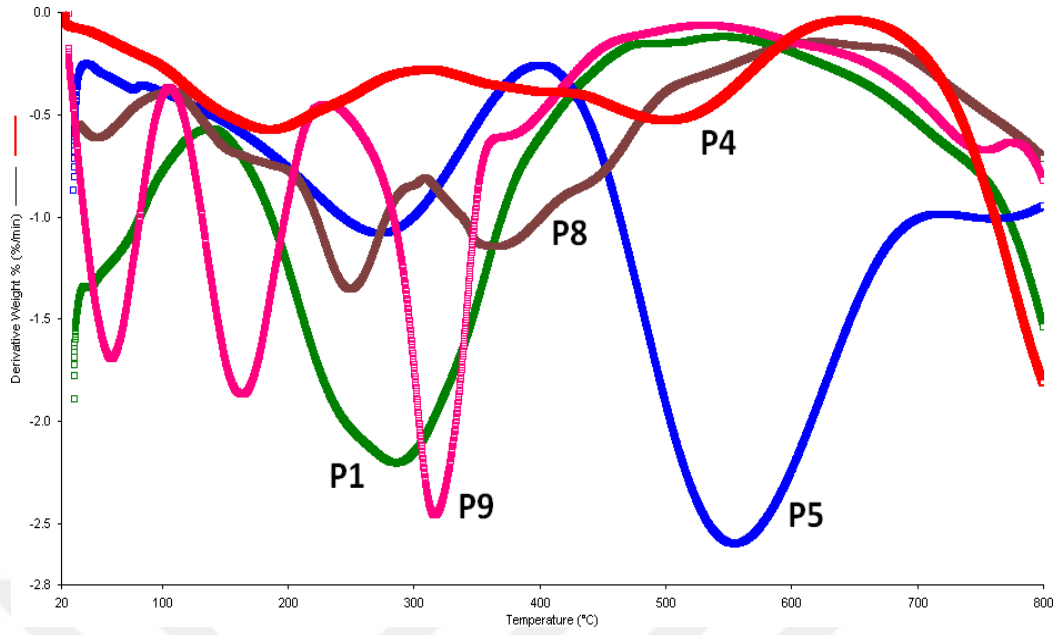
Oksijen katalizörlüğünde sentezlenen O(FAMDF) oligomeri için ilk bozulmaya başladığı sıcaklık değeri 133 °C olduğu belirlenmiştir.  $T_{max}$  değerleri için belirlenen sıcaklık değerleri sırasıyla 185 ve 503 °C olarak teyit edilmiştir. O(FAMDF) oligomerinin %10’luk kütle kaybının 310 °C sıcaklıkta gerçekleşirken %20’lik kütle kaybı ise gerçekleştiği sıcaklık 538 °C olarak teyit edilmiştir.800 °C sıcaklıktaki kalıntı miktarı % 67.32 olduğu tespit edilmiştir. P(FAMDF) oligomeri için bozunma basamakları iki adımda gerçekleşir. I. adım için 100-315 °C arası sıcaklıktaki kütle kaybı % 10.25 olarak belirlenmiştir. II. Adım da ise 315-800 °C arası sıcaklıkta gerçekleşip kütle kaybı % 21.55 olarak hesaplanmıştır. DSC analizi sonucunda O(FAMDF) oligomeri için camısı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 127 °C ve ısı değişimi de ( $\Delta C_p$ ) 0,0253 J/g °C olarak hesaplandı.

Oksijen katalizli ortamda elde edilen O(PAMN) oligomeri için ilk kez termal olarak bozunmaya başladığı sıcaklık değeri 154 °C olarak gözlendi.  $T_{max}$  değerleri için belirlenen sıcaklık değerleri sırasıyla 273 ve 553 °C olarak teyit edilmiştir. %10’luk kütle kaybı 239 °C sıcaklık değerinde gerçekleşirken %20’lik kütle kaybının 340 °C sıcaklık değerinde gerçekleşmiştir. %50’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise 566 °C olarak

tespit edildi. 800 °C'de kalıntı miktarı % 14.90 olarak belirlendi. O(FAMN) oligomerinin 100 °C sıcaklığa kadar oluşan kayıp oranının ise % 2,28 olduğu belirlendi. O(FAMN) oligomerinin için bozunma basamakları iki adımda gerçekleşir. I. adım da 100-402 °C sıcaklıkları arasında %22.86 kütle kaybının gerçekleştiği gözlenirken II. Adım da ise 402-800 °C sıcaklıkları arasında %62.22 kütle kaybının yaşandığı gözlenmiştir. DSC analizleri sonucunda polimer ve oligomerler için camsı geçiş sıcaklığı ( $T_g$ ) 113 °C olarak ve ısı değişimi de ( $\Delta C_p$ ) 0,089 J/g °C olarak bulunmuştur. Schiff bazları ve oksijen atmosferinde sentezlenen polimer ve oligomerlerin TG-DTA ve DSC analiz sonuçları Tablo 2'de verilmiştir. (P1=O(FAMD), P8=P(FAMB), P9=O(FAMM), P4=O(FAMDF) P5=P(FAMN))



Şekil 26. Bazık sulu ortamda sentezlenen polimer ve oligomerlerin termal analiz eğrileri



Şekil 27. Bazik sulu ortamda sentezlenen polimer ve Oligomerlerin DTG eğrileri

Tablo 2.

Schiff bazları ve oksijen atmosferinde sentezlenen polimer ve oligomerlerin TG-DTA ve DSC analiz sonuçları

Maddeler	T <sub>on</sub> (°C)	T <sub>max</sub> (°C)	%10 Bozunma Sıcaklığı	%20 Bozunma Sıcaklığı	%50 Bozunma Sıcaklığı	800 °C'deki Kalıntı Miktarı	DTA		DSC	
							Ekzotermik (°C)	Endotermik (°C)	T <sub>g</sub> (°C)	ΔC <sub>p</sub>
FAMD	113	133 336	223	310	482	33,45	-	115	-	-
FAMB	108	236 284 477	129	148	361	28	-	104	-	-
FAMM	135	171, 339	196	321	420	33,61	-	79	-	-
FAMDF	85	132, 347	154	227	472	32,92	-	-	-	-
FAMN	130	159 268 480	156	190	264	2,88	-	83,206	-	-
O(FAMD)	196	287	221	270	674	39,90	--	--	97	0,235
P(FAMB)	155	248, 362	234	319	-	53,37	-	190,229 417	113	0,0253
O(FAMM)	132	163 316 749	165	289	-	52,32	--	-	93	0,173
O(FAMDF)	133	185 503	310	538	836	68,40	--	--	127	0,0253
O(FAMN)	154	273 553	239	340	566	14,90	-	--	113	0,089

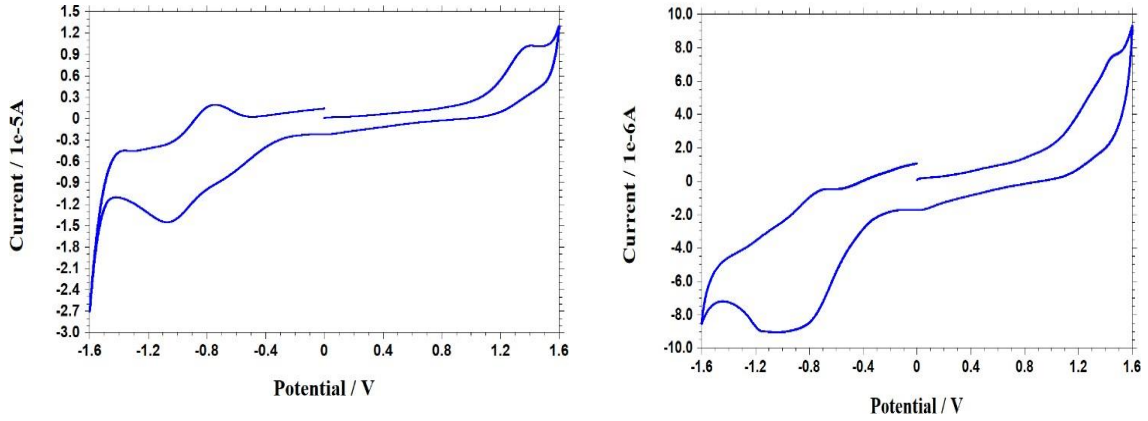
Sonuç olarak  $T_{on}$  sıcaklık değerleri ile  $T_g$  sıcaklık değerleri karşılaştırıldığı zaman beklenildiği üzere  $T_{on}$  sıcaklık değerlerinin  $T_g$  sıcaklık değerlerinden daha yüksek olduğu görülür. Oksijen katalizörlüğünde elde edilen bileşiklerin camsı geçiş sıcaklıklarının sırasıyla  $O(FAMDF) > P(FAMB) = O(FAMN) > O(FAMD) > O(FAMM)$  şeklinde değiştiği görülür.

#### **4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri**

##### **4.4.1. Sentezlenen Bileşiklere ait CV Analizleri**

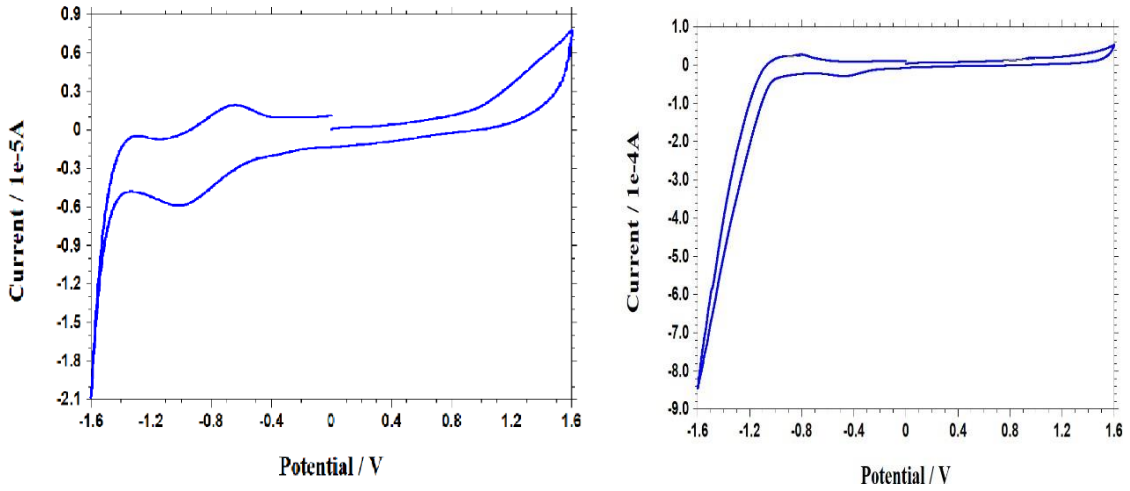
Volimetri indikatör yada indikatör elektrodunun polarize olduğu ortama potansiyel uygulanarak akımın ölçülmesi sonucunda analit hakkında bilgi edinilebilen elektroanalitik uygulama alanlarından biridir. Döngüsel volimetri ise hücrede oluşan, akıma uygulanan potansiyelin fonksiyonel olarak kaydedildiği akım potansiyel eğrileridir. Tüm sentezlenen Schiff bazı monomerleri ve polimerlerinin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek amacı ile Döngüsel Voltametri (CV) yöntemi kullanıldı. Bu analizde çözücü olarak TBAPF<sub>6</sub>'nın asetonitril ile hazırlanmış 0,1 M'lik çözeltisi ve platin elektrot kullanıldı. Monomer ve polimerleri için CV analiz diyagramları Şekil 28, 29, 30, 31 ve 32'de verildi. Sentezlenen monomerlerin polimer ve oligomerlerin cv analiz değerleri Tablo 3'te verildi.

En yüksek enerjili dolu molekül orbitalin enerjisi  $E_{HOMO} = - (4.39 + E_{ox})$  eşitliğinden en düşük enerjili boş molekül orbitali enerjisi  $E_{LUMO} = - (4.39 + E_{red})$  eşitliğinden ve son olarak Elektrokimyasal bant boşluğu da  $E'_g = E_{LUMO} - E_{HOMO}$  eşitliğinden hesaplanarak bulunmuştur.



Şekil 28. FAMD Schiff bazı ve oligomerinin CV analiz eğrileri

FAMD Schiff bazı ve oligomeri için döngüsel voltametri yöntemi ile gerçekleştirilen ölçümlerin sonucunda, hesaplanmış olan elektrokimyasal bant boşluğu ( $E'_g$ ) verileri birbirleri ile kıyaslandığında uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal bant boşluğu ( $E'_g$ ) verileri incelendiğinde 2.50'den büyük 3.00'ten küçük olduğu görülmektedir.

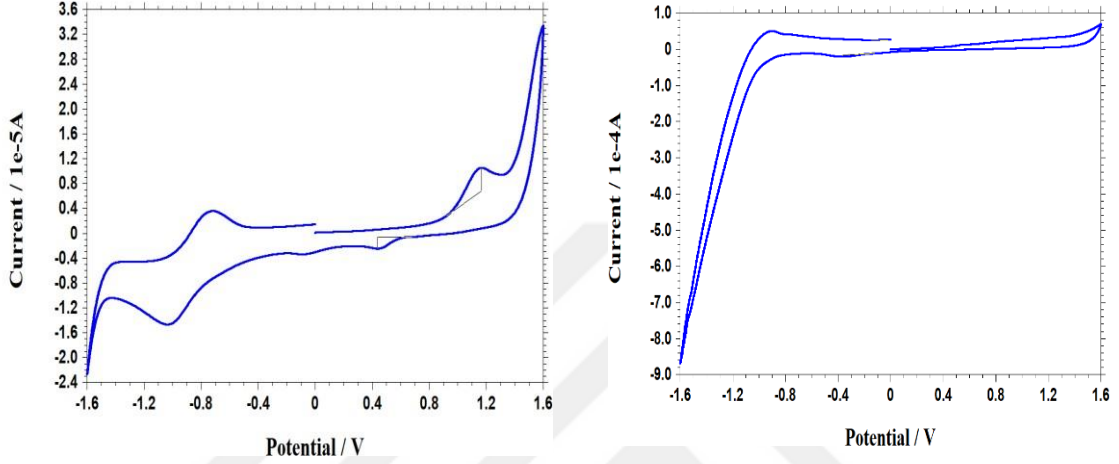


Şekil 29. FAMB Schiff bazı ve polimerinin CV analiz eğrileri

FAMB Schiff bazı ve polimeri için döngüsel voltametri yöntemi ile gerçekleştirilen ölçümlerin sonucunda, hesaplanmış olan elektrokimyasal bant boşluğu ( $E'_g$ ) verileri birbirleri ile kıyaslandığında uyumlu olduğu gözlemlenmiştir. Elektrokimyasal bant boşluğu

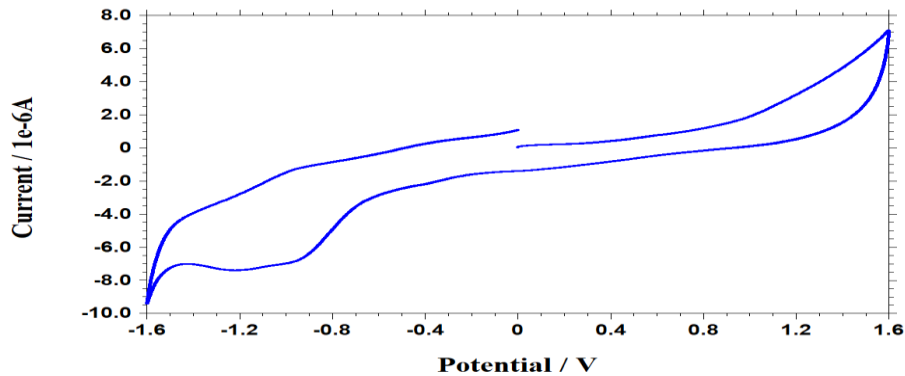
( $E'_g$ ) verileri incelendiğinde 2.45 ten büyük 2.70 ten küçük olduğu göze çarpmaktadır.

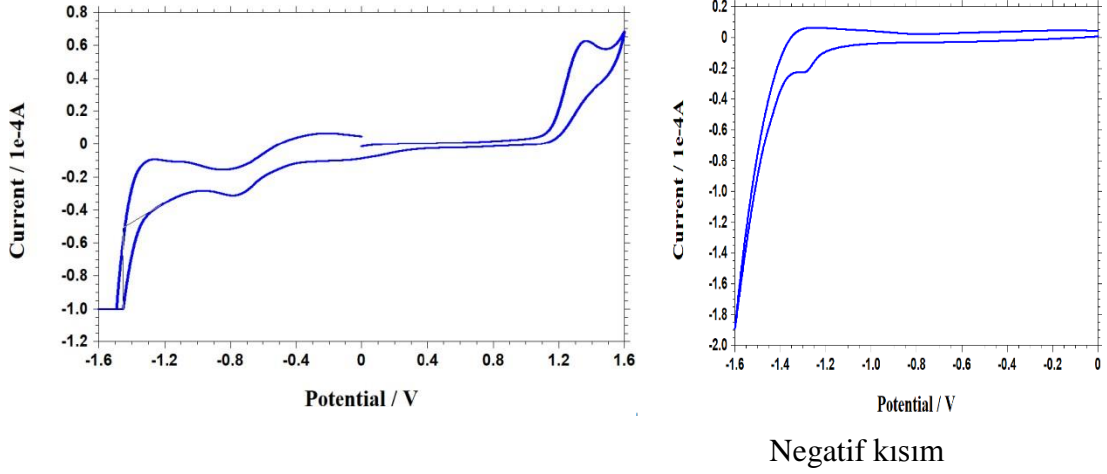
Oksijen katalizörlüğünde ve sulu bazik çözücü ortamında elde edilen P(FAMB) elektrokimyasal bant boşluğu değerinin küçük olmasından dolayı yarı iletken özelliği gösterir. Bu nedenle OLED ve DİYOT yapımında kullanılabilir.



Şekil 30. PAMM Schiff bazı ve oligomerinin CV analiz eğrileri

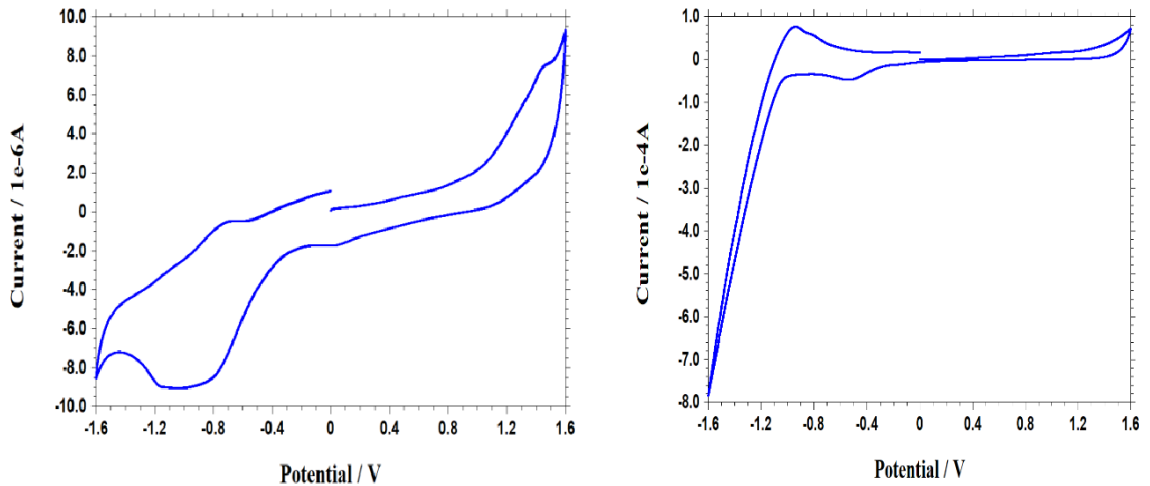
FAMM Schiff bazı ve oligomeri için döngüsel voltametri yöntemi ile gerçekleştirilen ölçümlerin sonucunda, hesaplanmış olan elektrokimyasal bant boşluğu ( $E'_g$ ) verileri birbirleri ile kıyaslandığında uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Elektrokimyasal bant boşluğu ( $E'_g$ ) değerleri incelendiğinde 2.40 tan büyük 2.55 ten küçük olduğu göze çarpmaktadır Oksijen katalizörlüğünde ve sulu bazik çözücü ortamında elde edilen O(FAMM) elektrokimyasal bant boşluğu değerinin küçük olmasından dolayı yarı iletken özelliği gösterir. Bu nedenle OLED ve DİYOT yapımında kullanılabilir.





**Şekil 31.** FAMD Schiff bazı ve polimerinin CV analiz eğrileri

FAMD Schiff bazı ve oligomeri için döngüsel voltametri yöntemi ile gerçekleştirilen ölçümlerin sonucunda, hesaplanmış olan elektrokimyasal bant boşluğu ( $E'_g$ ) verileri birbirleri ile kıyaslandığında uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Elektrokimyasal bant boşluğu ( $E'_g$ ) değerleri incelendiğinde 2.50 den büyük 2.80 den küçük olduğu göze çarpmaktadır. Oksijen katalizörlüğünde ve sulu bazik çözücü ortamında elde edilen O(FAMDF) elektrokimyasal bant boşluğu değerinin küçük olmasından dolayı yarı iletken özelliği gösterir. Bu nedenle OLED ve DİYOT yapımında kullanılabilir.



**Şekil 32.** FAMN Schiff bazı ve Oligomerinin CV analiz eğrileri

FAMN Schiff bazı ve polimeri için döngüsel voltametri yöntemi ile gerçekleştirilen ölçümlerin sonucunda, hesaplanmış olan elektrokimyasal bant boşluğu ( $E'_g$ ) verileri



birbirleri ile kıyaslandığında uyumlu olduğu anlaşılmıştır. Elektrokimyasal bant boşluğu ( $E'_g$ ) değerleri incelendiğinde 2.05 den büyük 2.15 ten küçük olduğu göze çarpmaktadır. Oksijen katalizörlüğünde ve sulu bazik çözücü ortamında elde edilen O(FAMN) elektrokimyasal bant boşluğu değerinin küçük olmasından dolayı yarı iletken özelliği gösterir. Bu nedenle OLED ve DİYOT yapımında kullanılabilir.

**Tablo 3.**

Sentezlenen Monomer Polimer ve Oligomerlerin CV Analiz Verileri

MADDELER	E Homo (eV)	E Lumo (eV)	E'g (eV)
FAMD	-5,82	-3,02	2,80
O(FAMD)	-5,78	-3,21	2,57
FAMB	5,86	-3,23	2,63
P(FAMB)	-5,62	-3,13	2,49
FAMM	-5,79	-3,27	2,52
O(FAMM)	-5,72	-3,28	2,44
FAMDF	-5,62	-3,13	2,76
O(FAMDF)	-5,77	-3,26	2,51
FAMN	-5,43	-3,31	2,12
O(FAMN)	-5,52	-3,45	2,07

Cv analizi sonucuna bakıldığında polimer ve oligomerler için hesaplanan elektrokimyasal bant boşluğu değerlerinin monomerlerine göre daha düşük bir değere sahip olduğu gözlemlendi. Polimer ve oligomerler için gözlenen düşük elektrokimyasal bant boşluğu değerinin HOMO ile LUMO seviyeleri arasındaki elektronik geçişi kolaylaştırdığı bu nedenle polimer ve oligomerlerin monomerlerine göre daha iletken bir hale geldiği görüldü. Bu durumun Cv analiz ölçüm sonucunda elde edilen iletkenlik değerleri ile de uyum gösterdiği görüldü.

Litaretürde  $E_g$  değeri 3 eV'dan büyük olan polimer ve oligomerler yalıtkan olarak ifade edilirken  $E_g$  değeri 3 eV'dan küçük olan polimer ve oligomerler ise yarı iletken olarak tanımlanır. Bu nedenle  $E_g \leq 3$  eV olan polimer ve oligomerler elektriği ilettiği görülür (Turuton 2005). O(FAMD), P(FAMB), O(FAMM),O(FAMDF), O(FAMN) Polimer ve oligomerlerinin yarı iletken olduğu sonucuna varıldı.

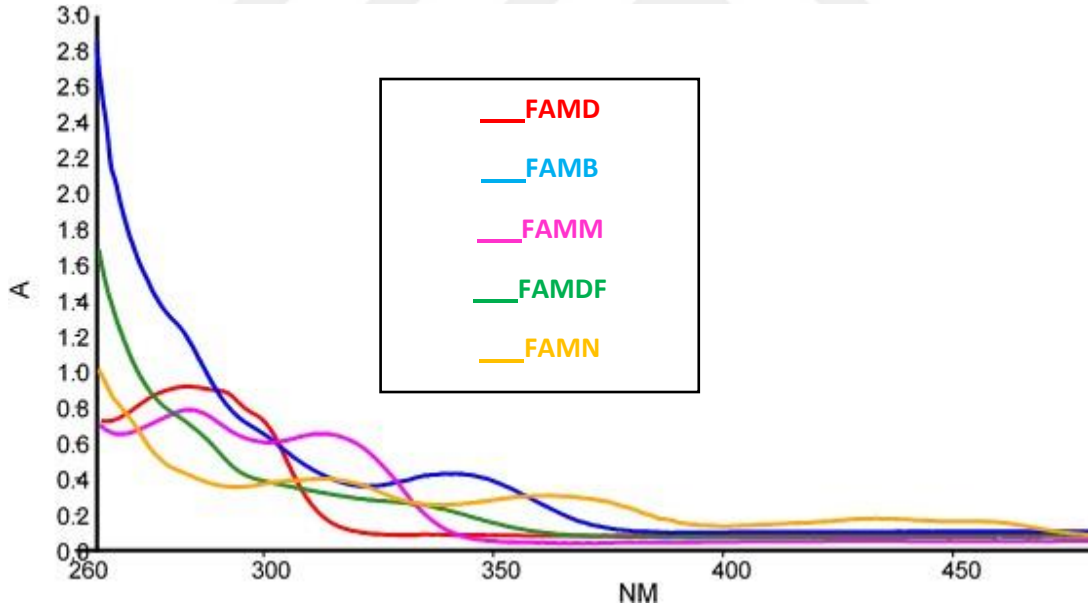
## 4.5. Sentezlenen Bileşiklerin Fotolüminesans Özellikleri

### 4.5.1. Sentezlenen Bileşiklere ait UV-Vis Analizleri

#### 4.5.2. Monomerlere ait UV-Vis Analizleri

Schiff bazlarına ait UV-Vis spektrumları Şekil 33'de verildi. Sentezlenen tüm Schiff bazı monomerleri DMSO çözücüsü ile çözüldükten sonra UV-Vis spektrofotometresiyle ölçümleri alındı. Bu Schiff bazı monomerlerinin optik bant boşluğu sayısal değerleri ise  $E_g = 1242/\lambda_{\text{onset}}$  formülü ile hesaplandı.

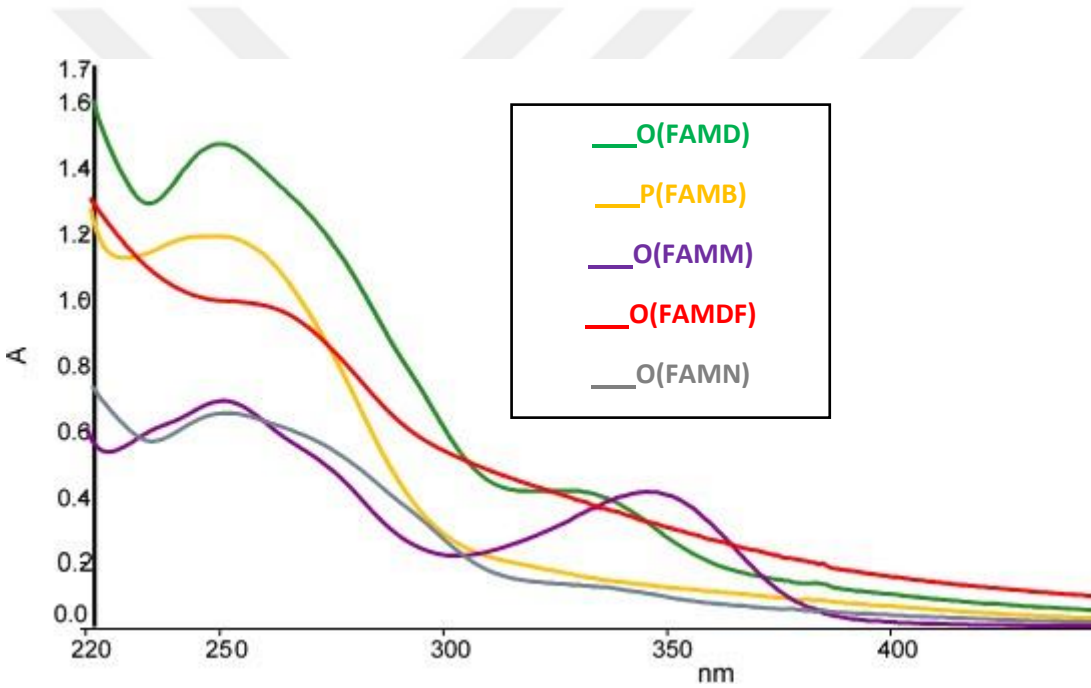
FAMD Schiff bazı monomeri için absorpsiyon onset (başlama) dalga boyu  $\lambda_{\text{onset}} = 432$  nm ve optik bant boşluğu da  $E_g = 2,88$  eV olarak hesaplandı. FAMB için ise  $\lambda_{\text{onset}} = 455$  nm ve  $E_g = 2,72$  eV olarak, FAMM Schiff bazı için  $\lambda_{\text{onset}} = 470$  nm ve  $E_g = 2,64$  eV olarak, FAMDF için ise  $\lambda_{\text{onset}} = 438$  nm ve  $E_g = 2,83$  eV olarak hesaplandı. FAMN monomeri için ise  $\lambda_{\text{onset}} = 553$  nm ve  $E_g = 2,24$  eV olarak hesaplandı.



Şekil 33. Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları

### 4.5.3. Oksijen Atmosferinde Sentezlenen Polimer ve Oligomerlerin ait UV-Vis Analizleri

Oksijen atmosferinde sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrum analizleri Şekil 34'de gösterildi. Sentezlenen tüm polimer ve oligomerler su ile çözüldükten sonra UV-Vis spekturumunda ölçümleri alınmıştır. O(FAMD) oligomeri için absorpsiyon onset (başlama) dalga boyu  $\lambda_{\text{onset}} = 474$  nm ve optik bant boşluğu da  $E_g = 2,62$  eV olarak hesaplandı. P(FAMB) polimeri için  $\lambda_{\text{onset}} = 485$  nm ve  $E_g = 2.56$  eV olarak, O(FAMM) oligomeri için  $\lambda_{\text{onset}} = 491$  nm ve  $E_g = 2,52$  eV olarak ve O(FAMD) için ise  $\lambda_{\text{onset}} = 478$  nm ve  $E_g = 2,60$  eV ,O(FAMDF) değeri ise için  $\lambda_{\text{onset}} = 570$  nm ve  $E_g = 2.18$  eV olarak hesaplandı.



Şekil 34. Oksijen katalizörlüğünde sentezlenen polimer ve oligomerlerin UV-Vis analiz eğrileri

Sentezlenen bileşiklerin  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\lambda_{\text{onset}}$  ve optik bant boşluğu değerleri Tablo 4'de verildi. Uv-vis spekturum eğrileri incelendiğinde polimer ve oligomerlerin absorpsiyon bantlarının Schiff bazlarının absorpsiyon bantlarına kıyasla daha büyük ve daha geniş dalga boylarında olduğu görülür. Polimer ve oligomerlerin absorpsiyon bantlarının daha geniş olması nedeniyle polimerleşme ve oligomerleşmenin gerçekleştiği sonucunu doğrulamaktadır. Ayrıca polimerlerin monomerlere göre absorpsiyon sırtında kırmızı

bölgeye kayma olduğu gözlemediği tespit edilmiştir, bu durumun nedeni ise polimer ve oligomerlerin yapısındaki konjugasyon artışı olduğu gösterilmektedir.

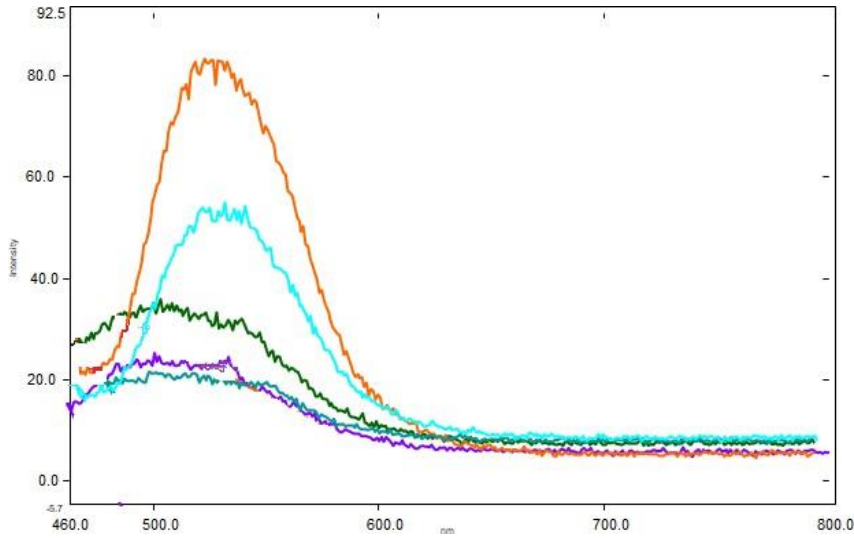
**Tablo 4.**

Schiff bazları ve oksijen atmosferinde sentezlenen polimer ve oligomere ait UV-Vis analiz sonuçları

Maddeler	$\lambda_{\max}$ (nm)	$\lambda_{\text{onset}}$ (nm)	$E_g$ (eV)
FAMD	296	432	2,88
FAMB	355	455	2,72
FAMM	337	470	2,64
FAMDF	334	438	2,83
FAMN	378	553	2,24
O(FAMD)	328	474	2,62
P(FAMB)	251	485	2,56
O(FAMM)	350	491	2,52
O(FAMDF)	256	478	2,60
O(FAMN)	255	570	2.18

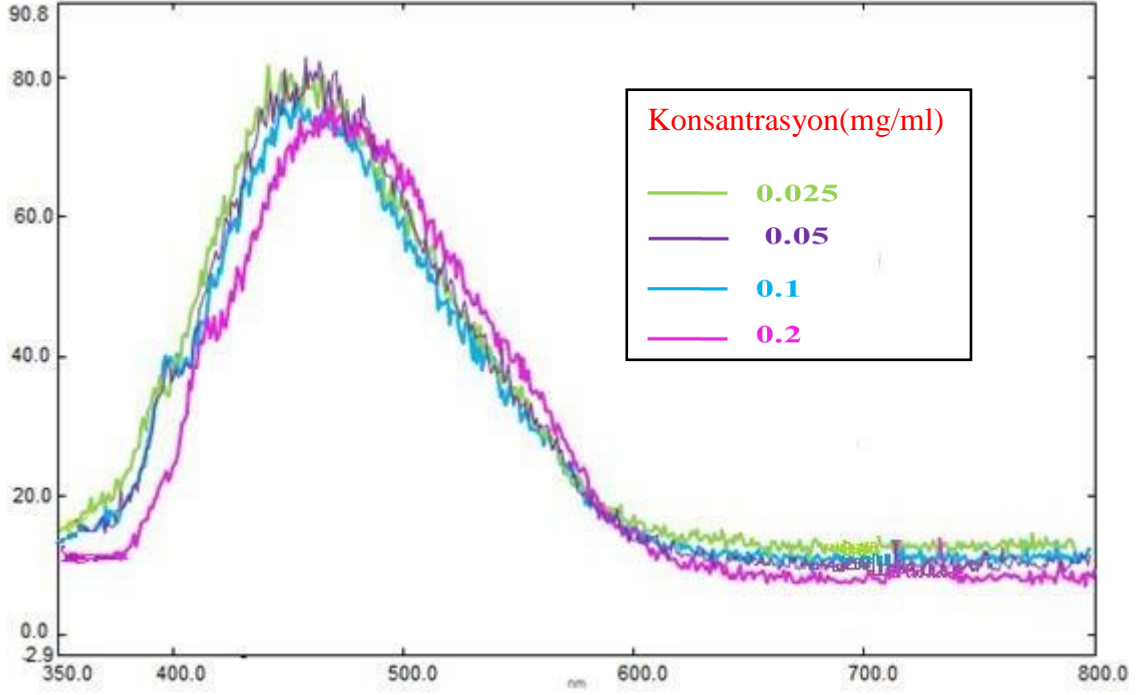
#### 4.6. Sentezlenen Bileşiklere ait Floresans Verileri

Schiff bazlarının ve polimerlerinin Floresans spektrumları Şekil 35, 36, 37, 38, 39 ve 40'da gösterildi. Sentezlenen bileşiklerin Floresans ölçümlerinde slit aralığı 5 nm olarak ayarlandı. Ayrıca numunelerin seyreltik farklı derişimli çözeltilerini hazırlamak için DMF çözücüsü kullanıldı. Sentezlenen bileşiklerin floresans analiz sonuçları Tablo 8'de verildi.



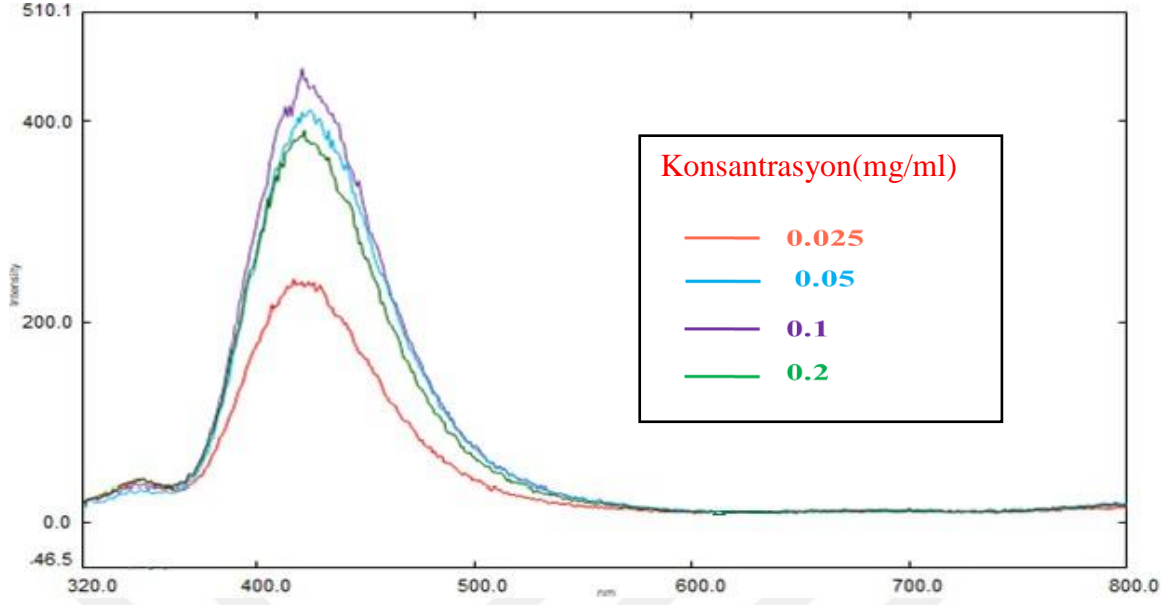
**Şekil 35.** Schiff bazlarının Floresans spektrumları

Schiff bazları floresans özelliği göstermemiştir.



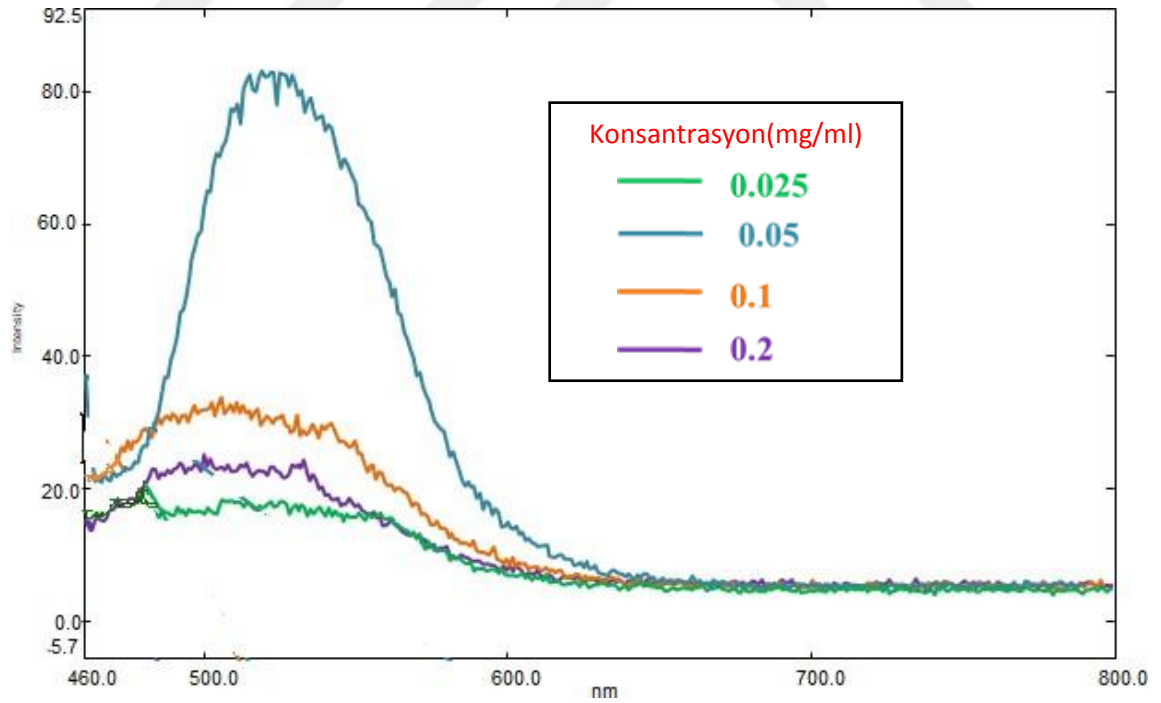
Şekil 36. O(FAMD) Oligomeri Floresans Spektrumu

O(FAMD) oligomerinin farklı konsantrasyonlardaki derişimi için floresans özelliği gözlenmemiştir.



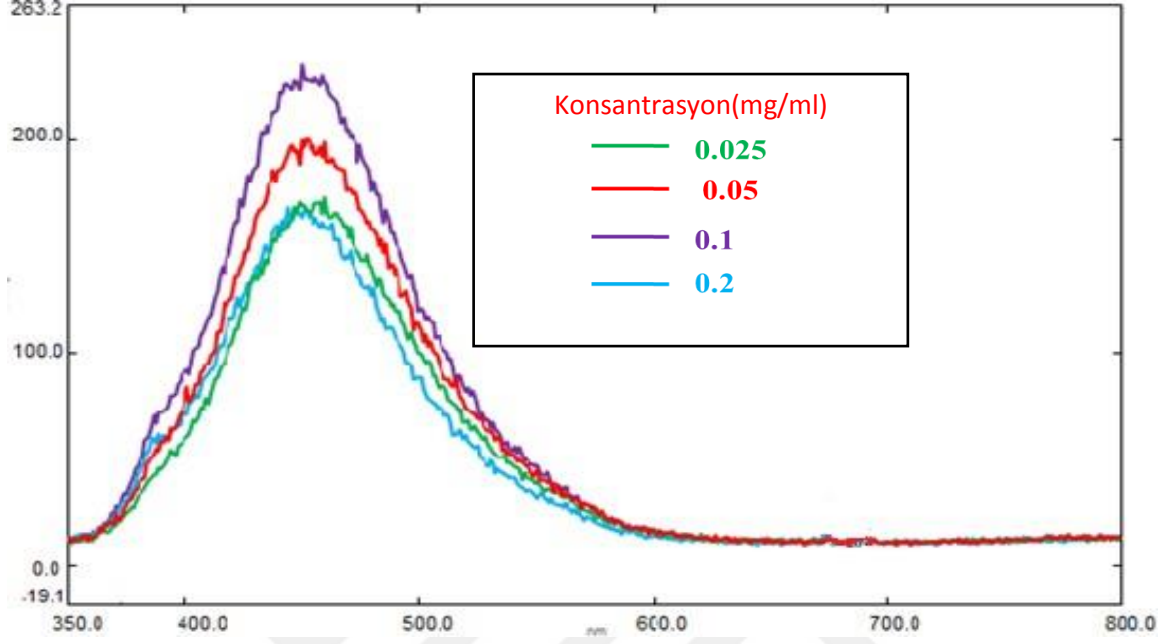
Şekil 37. P(FAMB) Polimerinin Floresans Spektrumu

P(FAMB) polimeri için floresans spektrumunun gözlemlendiği 0.1 mg/ml konsantrasyonunda 510 nm’de maksimum emüsyon dalga boyu yaptığı görülür.



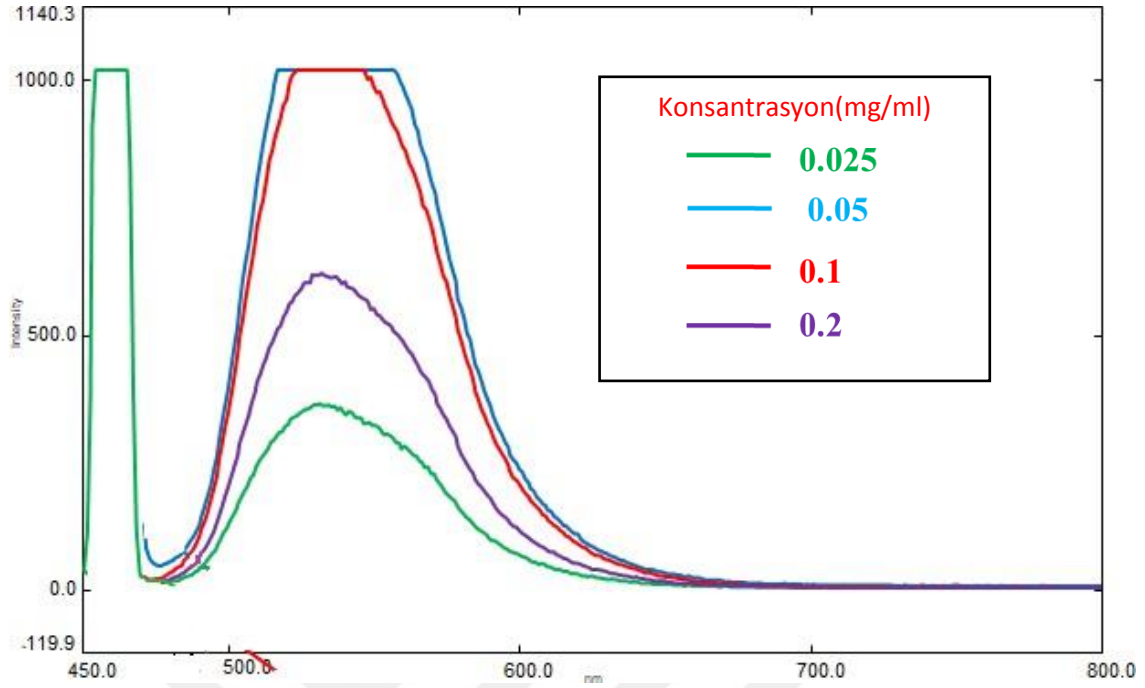
Şekil 38. O(FAMM) Oligomerinin Floresans Spektrumu

O(FAMM) oligomerinin farklı konsantrasyonlardaki derişimi için floresans özelliği gözlenmemiştir.



Şekil 39. O(FAMDF) Oligomerinin Floresans Spektrumu

P(FAMDF) oligomeri için floresans spektrumunun gözlendiği 0.1 mg/ml konsantrasyonunda 263.2 nm'de maksimum emüsyon dalga boyu yaptığı görülür.



**Şekil 40.** O(FAMN) Oligomerinin Floresans spektrumları

O(FAMN) Oligomeri için floresans spektrumunun gözleendiği 0.05 mg/ml konsantrasyonunda 1140.3 nm'nin üzerinde maksimum emisyon dalga boyu yaptığı görüldü.

Floresans spektrum ölçümlerine bakıldığında P(FAMN) polimerinin 0.1 mg/ml konsantrasyonunda 510 nm'de maximum emisyon dalga boyunda floresans yaptığı gözlenirken, O(FAMDF) ve O(FAMN) oligomerleri ise 0.5 mg/ml konsantrasyonunda sırasıyla 263 nm ve 1140.3 nm'nin üstü maksimum emisyon dalga boyunda floresan yaptığı görülür. Bu ölçümler sonucunda en yüksek floresans şiddetinin O(PAMN) birleşğinde olduğu görülmektedir. Bunun nedeni en fazla konjugasyona sahip bileşik olmasıdır. Ayrıca O(PAMN) oligomerinin floresans şiddetinin yüksek olması UV yada görünür alandaki ışımayı soğurmasının yüksek olduğu anlamına gelir.



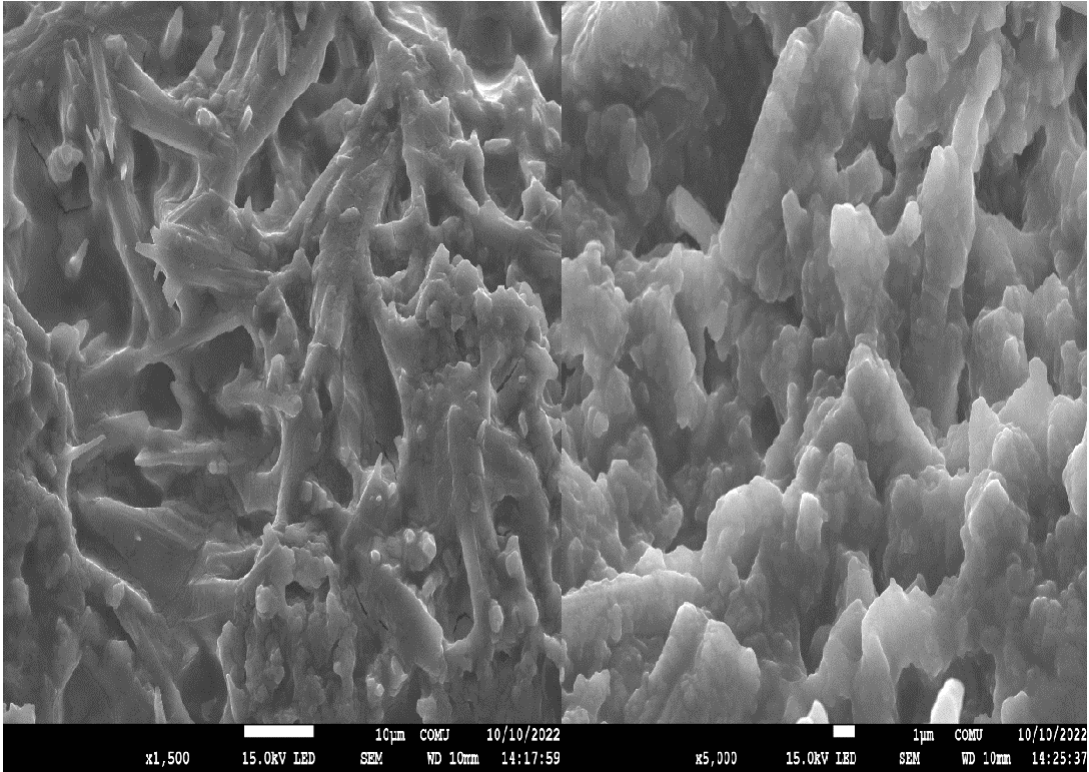
**Tablo 5.**

Polimer ve Oligomer bileşiklerine ait Floresans ölçüm verileri

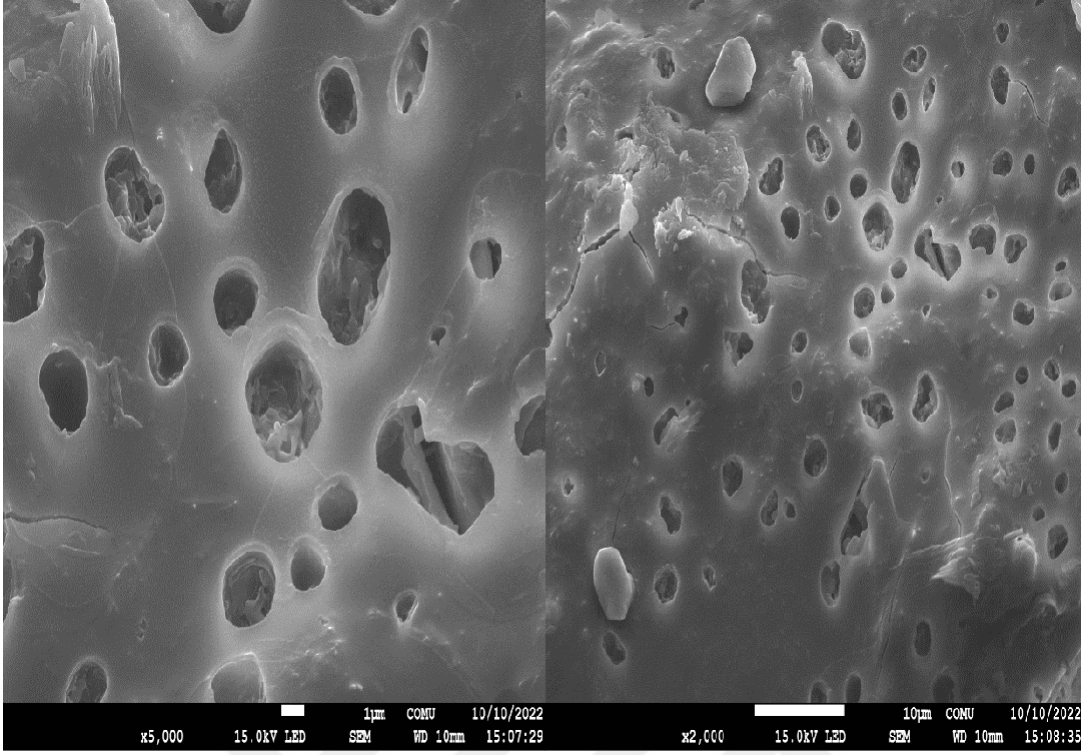
Maddeler	Kons	$\lambda_{\max}(\text{Ex})$	$I_{\text{Em}}$
P(FAMB)	0,1	310	510.1
O(FAMDF)	0,1	340	263.2
O(FAMN)	0,05	440	1140.03 (üstü)

#### 4.7. Polimer ve Oligomerlerin Yüzey Morfolojisi Görüntüleri

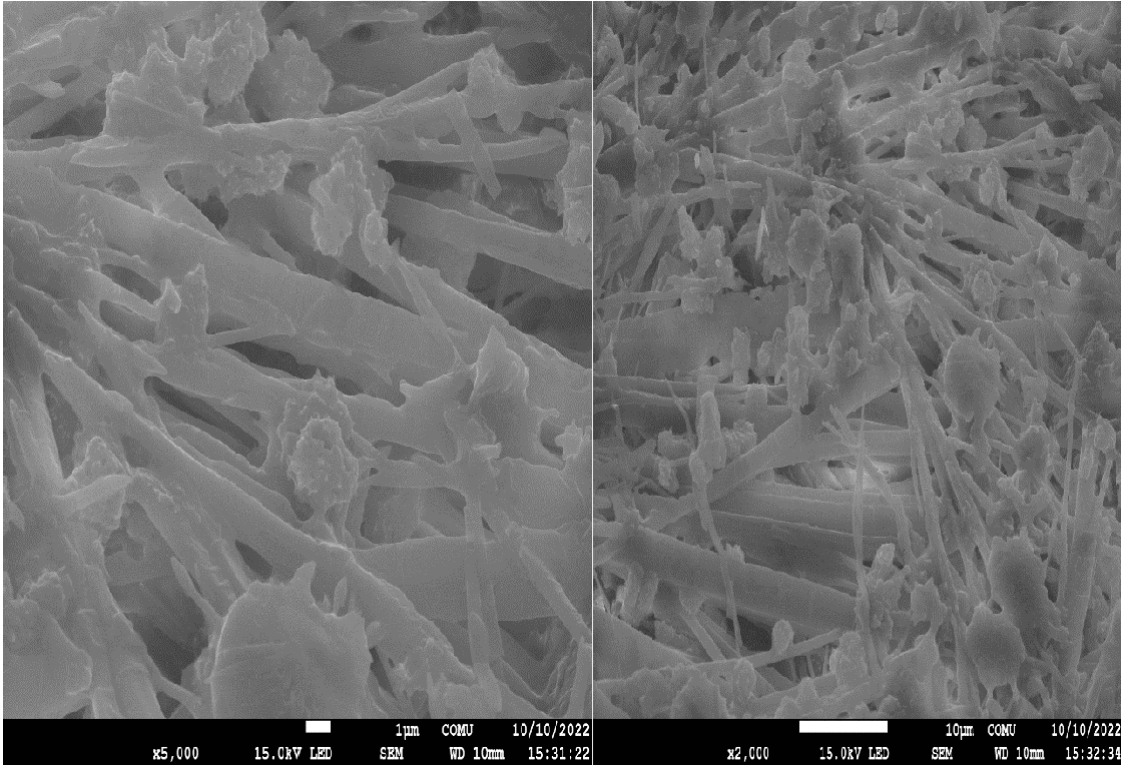
Sentezlenen polimerin ve oligomerlerin yüzey morfolojileri SEM analizi ile görüntüldü. Polimer ve oligomere ait SEM görüntüleri Şekil 41, 42, 43, 44 ve 45’de verildi. Bu polimerlere ait SEM görüntüleri değerlendirildiğinde polimer ve oligomerlerin pürüzlü yüzey şekil morfolojisine sahip oldukları ve gözenekli bir yapıda oldukları belirlendi. Bu görüntülerde bileşiklerin heterojen yapıda oldukları çeşitli boyutlarda ve çubuk şeklinde yapılardan oluştuğu görüldü.



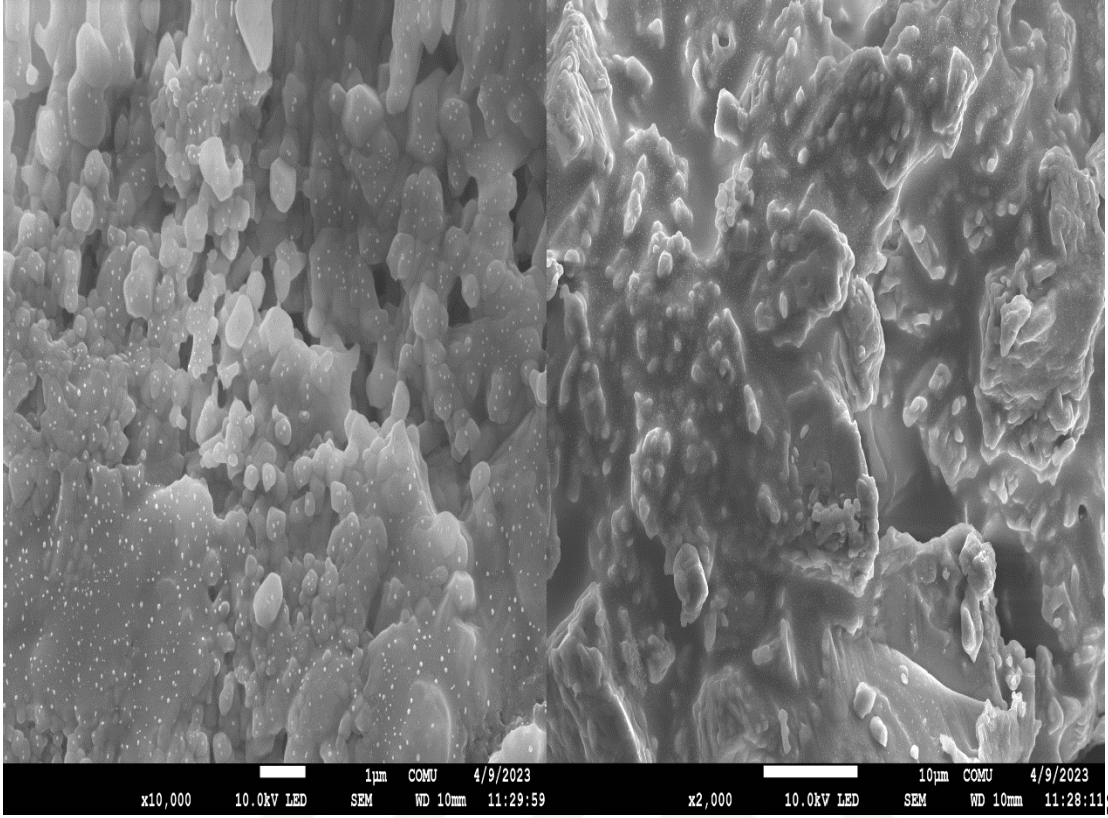
**Şekil 41.** Oksijen katalizörlüğünde sentezlenen O(FAMD)’nin SEM görüntüsü



Şekil 42. Oksijen katalizörlüğünde sentezlenen P(FAMB)'nin SEM görüntüsü

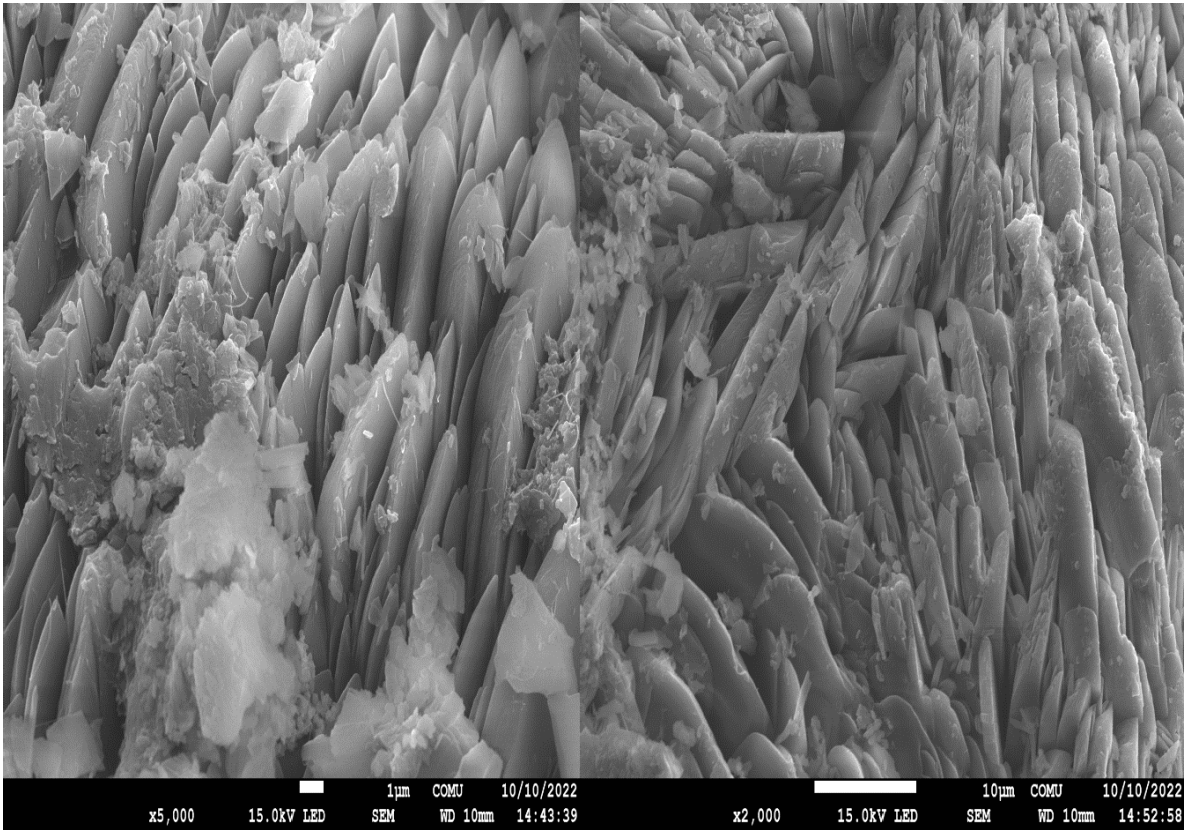


Şekil 43. Oksijen katalizörlüğünde sentezlenen O(FAMM)'nin SEM görüntüsü



Şekil

44. Oksijen katalizörlüğünde sentezlenen O(FAMDF)'nin SEM görüntüsü



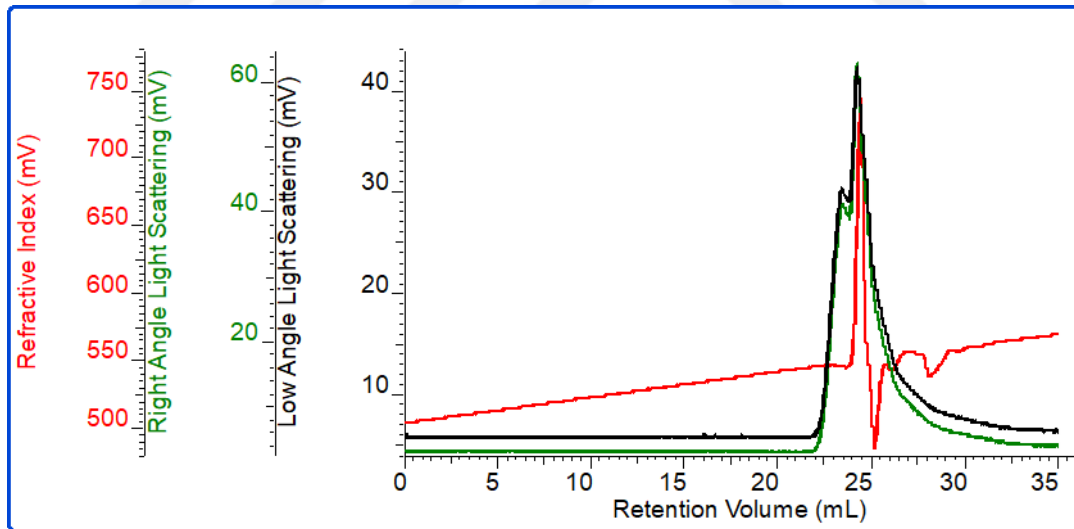
Şekil 45. Oksijen katalizörlüğünde sentezlenen O(FAMN)'nin SEM görüntüsü

#### 4.8. Sentezlenen Polimer ve Oligomerlerin Molekül Ağırlığı Dağılımları

GPC analizi ile sulu bazik ortamda oksijen katalizörlüğünde sentezlenen bileşiklerin molekül ağırlıkları belirlendi. Sentezlenen bileşiklerin uzunluklarının birbirine yakın olup olmadığını anlamak için  $M_w/M_n$  değerinin sonucunun 1'e yakın olması gerekmektedir. Schiff bazı polimer ve oligomerler için GPC analiz sonuçları Tablo 6' da verildi.

##### 4.8.1. Bazik Sulu Ortamda Sentezlenen Polimer ve Oligomerlerin GPC Analizleri

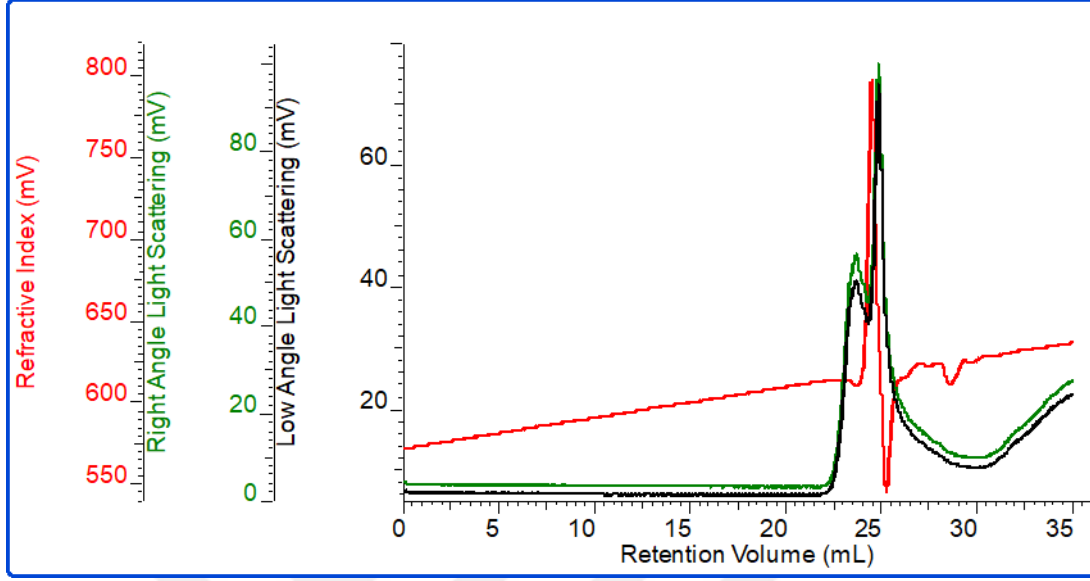
Bazik sulu ortamda oksijen oksitleyicisi ile sentezlenen O(FAMD)'nin jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) diyagramı Şekil 46'da gösterildi. O(FAMD)'nin sayıca ortalama mol kütle değeri ( $M_n$ ): 2000 Da ve ağırlıkça ortalama mol kütle değeri de ( $M_w$ ): 2300 Da olarak belirlendi. Polidispersite indeksini (PDI) belirleyen molekül ağırlık dağılımları ise ( $M_w/M_n$ ): 1.150 olarak hesaplandı.



Şekil 46. O(FAMD) polimerinin GPC kromatogramı

Sulu bazik ortamda oksijen katalizörlüğünde sentezlenen P(FAMB)'nin jel geçirgenlik kromatografisine ait diyagram Şekil 47' de gösterildi. P(FAMB) için sayıca ortalama mol kütle değeri ( $M_n$ ): 7300 Da olarak ve ağırlıkça ortalama mol kütle değeri de

(Mw): 745 0Da olarak belirlendi. Polidispersite indeksini (PDI) belirleyen molekül ağırlık dağılımları ise (Mw/Mn) 1.021 olarak hesaplandı.



Şekil 47. P(FAMB) polimerinin GPC kromatogramı

Bazık sulu çözelti ortamda sentezlenen O(FAMM) bileşiğinin sayıca ortalama mol kütlesi değeri (Mn): 2200 Da olarak ve ağırlıkça ortalama mol kütle değeri de (Mw): 2350 Da olarak belirlendi. Polidispersite indeksini (PDI) belirleyen molekül ağırlık dağılımları ise (Mw/Mn) 1.068 olarak hesaplandı.

Oksijen katalizörlüğünde ve %10'luk KOH sulu çözelti ortamında sentezlenen O(FAMDF) bileşiğinin sayıca ortalama mol kütlesi değeri (Mn): 1200 olarak ve ağırlıkça ortalama mol kütle değeri de (Mw): 1700 olarak belirlendi. Polidispersite indeksini (PDI) belirleyen molekül ağırlık dağılımları ise (Mw/Mn) 1.417 olarak hesaplandı.

%10'luk KOH sulu çözeltisinde ve oksijen katalizörlüğünde sentezlenen O(FAMN) bileşiği için sayıca ortalama mol kütlesi değeri (Mn): 2150 olarak ve ağırlıkça ortalama mol kütle değeri de (Mw): 2400 olarak belirlendi. Polidispersite indeksini (PDI) belirleyen molekül ağırlık dağılımları ise (Mw/Mn) 1.116 olarak hesaplandı.

**Tablo 6.**

Sentezlenen Bileşiklerin Mn, Mw ve PDI değerleri

<b>Polymer</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>PDI</b>	<b>Mz</b>	<b>PDI</b>	<b>(dn/dc)mL/mg</b>
O(FAMD)	2000	2300	1.150	2350	1.175	0.1299
O(FAMDF)	1200	1700	1.417	1800	1.500	0.1449
O(FAMN)	2150	2400	1.116	2600	1.209	0.1563
P(FAMB)	7300	7450	1.021	7550	1.034	0.1587
O(FAMM)	2200	2350	1.068	2500	1.136	0.1471

Sentezlenen bileşiklerin Mn değerlerinin GPC analizi sonucunda 1200 Da ile 7300 Da aralığında değiştiği görülmektedir. Mw değerlerine bakıldığında ise 1700 Da ile 7450 Da bandında değiştiği gözlenmiştir. PDI değerlerinin 1'e yakın olması sonucu ise sentezlenen bileşiklerin zincir uzunluklarının birbirlerine yakın olduğu anlamına gelir. PDI değerlerinin 1.021 ile 1.417 bandında değiştiği göze çapmaktadır. Sentezlenen bileşiklerde sayıca ortalama mol kütlesi değeri (Mn) değerinin 5000 altında olması sentezlenen bileşiklerin oligomer yapıda olduğunu gösterir. Bu nedenle O(PAMD), O(PAMM), O(PAMDF), O(PAMN) bileşikleri oligomer yapısındayken P(PAMB) bileşiğinin sayıca ortalama mol kütlesi değeri (Mn) değerinin 7300 olması nedeniyle sentezlenen P(PAMN) polimer yapısındadır.

## BEŞİNCİ BÖLÜM

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında 4-hidroksibenzaldehit, 5-bromsalisilaldehit, 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit, 2-hidroksibenzaldehit, 2-hidroksi-1-naftaldehit ile 2,4-diamino-6-fenil-1,3,5-triazin bileşiğinin kondenzasyon tepkimesi sonucunda beş farklı imin bağı içeren Schiff bazı sentezlenmiştir. Bu sentezlenen Schiff bazları bazik sulu ortamda oksijen katalizörlüğünde polikondenzasyon reaksiyonu sonucunda beş farklı poliazometin bileşiğine dönüştürülmüştür.

Sentezlenen Schiff bazları ve polimer ve oligomerlerin yapılarının tayin edilmesi amacıyla FT-IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektroskopisi yöntemleri kullanılmıştır. Sentezlenen tüm maddelerin ısıl kararlılıkları ve termal özellikleri TG, DSC ve DTA analiz yöntemleriyle belirlendi. Elde edilen tüm maddelerin elektrokimyasal ve fotoluminesans özellikleri sırasıyla CV, UV-Vis, floresans yöntemleri sayesinde aydınlatıldı. Yüzey morfolojik yapıları SEM analizi sonucunda görüntülendi. Proton NMR'ı ve FT-IR spektrum değerlendirmesi sonucunda aldehite ait (-CHO) fonksiyonel yapısının ve amin bileşiğine ait (-NH<sub>2</sub>) fonksiyonel yapının kaybolduğu ve imin bağı adı verilen yeni bir fonksiyonel yapının meydana geldiği belirlenmiştir. Bu değerlendirme sonucunda Schiff bazı reaksiyonlarının başarı ile gerçekleştiği doğrulanmıştır. Polimer ve Oligomerler için FT-IR spektrumu değerlendirildiğinde Schiff bazı FT-IR spektrum pikleri ile polimer ve oligomerleri için FT-IR spektrum pikleri üst üste karşılaştırıldığında pik değerlerinin birbirleri ile örtüşmesi, ayrıca polimer ve oligomer piklerinin yayvanlaşması sonucunda polimer ve oligomerlerin sentezinde başarılı bir şekilde gerçekleştiği doğrulanmıştır.

Floresans spektrumları verileri değerlendirildiğinde Schiff bazlarında floresans özellik görülmediği O(FAMN) oligomerlerin ise belirgin bir şekilde floresans özellik gösterdiğinden dolayı monokromik malzeme olarak kullanılabilirleri teyit edildi.

Döngüsel Voltametri yöntemi kullanılarak Schiff bazlarının ve polimerlerin ( $E'_g$ ) değerlerinden yarı iletken ve yalıtkan olan Schiff bazları ve polimer ve oligomerler belirlendi. Yarı iletkenlik gösteren Schiff bazları, polimer ve oligomerler OLED ve DİYOT uygulama alanlarında kullanılabilir olduğu tespit edildi.

UV-VIS spektroskopisi analizi sonucunda ( $E_g$ ) bant boşluğu değerleri hesaplanmış olup,  $E_g$  bant boşluğu değerlerinin 2,5 değerine eşit veya küçük olması sonucunda Schiff bazı ve polimer ve oligomerlerin güneş pili yapımında kullanılabileceği tespit edilmiştir.

TGA analizlerinin değerlendirilmesi sonucunda FAMN monomeri ve O(FAMN) oligomerinin ısıya karşı dayanımının yüksek olmasından dolayı ve ayrıca 800 °C'de oldukça az kalıntı bırakmasından dolayı mühendislik plastikleri olarak bilinen PP, PVC, PE, PTFE (Teflon), gibi malzemelerin daha da dayanıklı bir yapıda olmasını sağlamak amacı ile katkı malzemesi olarak kullanılabilme alanı mevcuttur.

Sentezlenmiş olan polimer ve oligomerlerin ( $M_w/M_n$ ) PDI değerlerinin 1'e yakın olması sentezlenmiş polimer zincirlerin ve molekül ağırlığında birbirine yakın olduğunu gösterir. Böylece sentezlenen bu polimer ve oligomerlerin endüstriyel alanda polimer malzeme yapısında kullanılabilme alanı mevcuttur.

Sentezlenen polimer ve oligomerlerin suda çözünmesinden dolayı kanser hücresi tedavisinde ve hem suda çözünmesinden hem de oksijen ortamında polimerleşmesinden dolayı ilaç salınım sistemlerinde kullanılabilme alanı mevcuttur.



## KAYNAKÇA

- Adams R., Bullock J.E. ve Wilson W.C. (1923). Contribution to the structure of benzidine. *Journal of American Chemical Society*, 45 (2), 521-527.
- Ashraf, M.A., Mahmood, K. and Wajid, A. (2011). Synthesis, Characterization and Biological Activity of Schiff Bases. *International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering*, 10, 1-7.
- Bahçeci, D. (2012). İmin ve amin grupları içeren aromatik bileşiklerin katalitik/oksidatif polimerizasyonla sentezi ve karakterizasyonu. Yayınlanmış Doktora Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı, Çanakkale.
- Bailar, J. C., Zin, W. C. (1998). "Solubilization of n-alkanes into polyazomethines having flexible (n-alkyloxy)methyl side chains: 2. Theoretical model for the estimation of solubility limit", *Polym. J.* 39, 2977-2981.
- Fessenden, R.J. 1990. Uyar, T. Amonyak ve Birincil Aminlerle Tepkimesi. Güneş Kitapevi, ss 610-629, Ankara.
- Görür, M., Yılmaz, F., Çelik, A., Demirci, M., Özdemir, Y., Kosemen, A., San, S. E. (2010). *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 48, 16, 3668–3682.
- Grigoras, M., Catanescu, C.O. (2004). Imine oligomers and polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44 (2), 131-173.
- Hussain, Z., Khalaf, M., Adil, H., Zageer, D., Hassan, F., Mohammed, S., and Yousif, E. Metal Complexes of Schiff's Bases Containing Sulfonamides Nucleus: A Review. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 7, 1008-1025.
- Iwan A., Kaczmarczyk B., Janeczek H., Sek D. ve Ostrowski S. (2007). Similarities and differences between azomethines and ketimines: Synthesis, materials characterizat

- Iwan A. ve Sek D. (2008). Processible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications. *Progress in Polymer Science*, 33, 289–345.
- Kamacı M., Kaya İ. (2022). Fabrication of biodegradable hydrogels based on chitosan and poly(azomethine-urethane) containing phenyl triazine for drug. *Polym Adv Technol*, 33, 2645–2655.
- Kamacı M. Kaya İ. Preparation of biodegradable, and pH-sensitive poly(azomethine)-chitosan hydrogels for potential application of 5-fluoro uracil delivery. *European Polymer Journal*, 158 Makale No.110680.
- Kamacı M. Kaya İ. (2022). Melamine-based poly(azomethine) hydrogels: Mechanical, biodegradability, drug loading and antibacterial properties. *European Polymer Journal* 108 (2018). 107-115
- Kaya İ., Akyüz B., Kolcu F. ve Söğüt H. (2022). Facile one-pot synthesis of water-soluble conjugated polymers derived from 7-amino-4-hydroxy-2-naphthalenesulfonic acid: Synthesis and photoluminescence properties. *Reactive and Functional Polymers*, 175 (105281)
- Kaya, İ; Erçağ, A; and Çulhaoğlu S. (2007). "Synthesis and Characterization of Oligo-2-[(2-hydroxymethylphenylimino) methyl] phenol and Oligo-2-[(2-hydroxymethylphenylimino) methyl]-5-bromo-phenol," *Turkish Journal of Chemistry*:Vol. 31: No. 1, Article 7.
- Kaya İ, Gokpınar M, Kamacı M, (2017). Reaction conditions, photophysical, electrochemical, conductivity, and thermal properties of polyazomethines, *Macromol. Res.* 25 739–748
- Kaya İ, Solaka E., Kamacı M.(2021). Synthesis and multicolor, photophysical, thermal, and conductivity properties of poly(imine)s. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 123, 328-337.
- Kaya İ., Temizkan K., Kaya Y., Erçağ A. (2022). The monomers and polymers of azomethine-based thiocarbohydrazones: Fluorescent activities, fluorescence quantum yields of polymers in water and DMF solutions. *Materials Science and Engineering B*, 282, 1-13 (11578).

- Kaya İ. ve Yağmur H.K. (2022). Synthesis of poly(4- aminosalicyclic acid) through enzymatic and oxidative polycondensation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidant. Iranian Polymer Journal, 31, 199-214.
- 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.
- Kesim, H. (2002). “Poli(N-İzopropilakrilamid/Maleik Anhidrit)/polietilen glikol /polietilenimin esaslı suda çözünür polimerik taşıyıcıların sentezi ve karakterizasyonu”, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, s. 4-6, Ankara.
- Liou G. S., Lin H. Y., Hsieh Y. L. ve Yang Y. L. (2007). Synthesis and characterization of wholly aromatic poly(azomethine)s containing donor–acceptor triphenylamine moieties. Wiley Inter Science, 45, 4921-4932.
- Niu H., Cai J., Zhao P., Wang C., Bai X., Wang W. (2012). Simple approach to regulate the spectra of novel kinds of polyazomethines containing bulky triphenylamine: Electrochemistry, electrochromism and photophysical responsive to environment. Dyes and Pigments, 96, 158-169.
- Park, S., Mathur, V.K., Planalp, R.P. (1998). Synthesis, solubilities and oxygen absorption properties of new Cobalt (II) Schiff base complexes, Polyhedron, 17(2-3), 325-330 Synthetic Metals, 159, 1572–1582.
- Pişkin, E. (1987). “Polimer Teknolojisine Giriş, 2. baskı”, İnkılap Kitapevi, s. 1-199, Ankara.
- Qin W., Long S., Panunzio M. ve Biondi S. (2013). Schiff Bases: A Short Survey on an Evergreen Chemistry Tool. Molecules, 18, s. 12264-12289.
- Saçak, M. (2014). Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, s.2.
- Saçak, M. (2012). Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, s.2-3.
- Sığa, F.(2011). “Yeni polimerik ligandlı metal komplekslerinin sentezi, karakterizasyonu, katalitik etkisi ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesi”, Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yayınlanmış Yüksek Lisans Tezi, s.1, Diyarbakır.

- Turton R. 2005 Katıların Fiziği (çeviri). Aktif Yayınevi, 98-154, İstanbul
- Tüzün C. (1996). Organik Kimya (9. baskı). Palme Yayınevi, Ankara, 545-547
- Yeldir E.K., Kaya İ. (2022). Synthesis, characterization and investigation of fluorescent Sn<sup>2+</sup> probe potential of pyrene-derived monomer and its oligo(azomethine) compound. European Polymer Journal, 172 (111229)
- Yıldırım M.; Kaya İ., 2012. A comparative study of aminothiazole-based polymers synthesized chemical oxidative polymerization. Synth. Met., 162, 436–443
- Wang C., Shieh S., LeGoff E. ve Kanatzidis M. G. (1996). Synthesis and characterization of a new conjugated aromatic poly(azomethine) derivative based on the 3',4'-dibutyl- $\alpha$ -terthiophene building block. Macromolecules, 29, 3147-3156.

## EKLER

