



T.C.

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

KİMYA ANABİLİM DALI

**BENZOTİYAZOL BİRİMLERİ İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EMİN DİNÇER

**Tez Danışmanı
PROF. DR. İSMET KAYA**

ÇANAKKALE – 2022



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**BENZOTİYAZOL BİRİMLERİ İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ
VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

EMİN DİNÇER

Tez Danışmanı
PROF. DR. İSMET KAYA

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
koordinasyon birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FYL-2021-3574

ÇANAKKALE – 2022



T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Emin DİNÇER tarafından Prof. Dr. İsmet KAYA yönetiminde hazırlanan ve **19/08/2022** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Benzotiyazol Birimleri İçeren İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

Prof. Dr. İsmet KAYA

(Danışman)

Doç.Dr. Diğdem ERDENER ÇIRALI

Dr. Öğr. Üyesi Erdal BAYIR

.....

.....

.....

Tez No : 10488638

Tez Savunma Tarihi : 19/08/2022

.....
DOÇ. DR. YENER PAZARCIK
Enstitü Müdürü

.. / .. /2022

ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez 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.

Emin DİNÇER
19/08/2022

TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleŐmesinde engin bilgi ve deneyimleri ile bana ışık tutan projenin gerçekleŐmesini mŐmkŐn kılan benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam olan Prof. Dr. İsmet KAYA' ya ayırdığı zaman, hoŐgŐrŐ ve sabrı için sonsuz teŐekkŐrlerimi sunarım.

Bu alıŐma sŐrecinde bilgisini ve deneyimlerini benden esirgemeyen Dr. Elif KARACAN YELDİR'e ve Doç. Dr. Diğdem ERDENER ÇINARLI'ya teŐekkŐrlerimi sunarım.

Hayatımın her anında yanımda dirayetli duruŐ sergileyen nazirsiz yŐreęiyle ve őzverili yardımlarıyla desteğini her zaman hissettiğim sevgili eŐime ve sŐrekli çalıŐmama izim verdikleri için kızlarım Asya ve Ayperi'ye en içten teŐekkŐrlerimi sunarım.

Emin DİNÇER
anakkale, Aęustos 2022

ÖZET

BENZOTİYAZOL BİRİMLERİ İÇEREN İMİN POLİMERLERİNİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Emin DİNÇER

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

19/08/2022, 75

Bu tez çalışmasında, Schiff bazılarını; 2-amino benzotiyazol ve 6-etoksi-2-aminobenzotiyazol ile 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehitin kondenzasyon tepkimesinden sentezlendi. Schiff bazlarından hem alkali ortamda yükseltgeyici olarak NaOCl oksidantı varlığında hem de THF ortamında yükseltgeyici olarak H₂O₂ oksidantı varlığında oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle poliazometinler sentezlendi. Kondenzasyon tepkimeleri sonucu elde edilen Schiff bazlarının ve poliazometinlerin yapıları; FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve CV analizleri ile aydınlatıldı. Poli(imin)lerin ayarlanabilir çok renkli davranışı ise UV-VİS ve floresans ölçümlerinden belirlendi. Sentezlenen bileşiklerin fotoluminesans özellikleri dimetilsülfoksit çözücüsü kullanılarak belirlendi. Bunlara ek olarak Monomer yapıların ve poliazometinlerin sahip oldukları termal özellikler TGA-DTA ve DSC ölçümlerinden belirlendi. Benzotiyazol ve izovanilin temelli Schiff bazları ve polimerlerinin iletkenlik, termal, morfolojik ve elektrokimyasal özellikleri de aydınlatıldı.

Anahtar Kelimeler: Schiff Baz, Poli(imin), Poliazometin, Benzotiyazol, İzovanillin, Oksidatif Polikondenzasyon.

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF IMINE POLYMERS CONTAINING BENZOTHAZOLE UNITS

Emin DİNÇER

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Chemistry Science

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

19/08/2022, 75

This study of the thesis, Schiff based compounds were synthesized from the condensation reactions of 2-amino benzothiazol and 6-epoxy-2-aminobenzothiazol with 4-hydroxy-3-methoxybenzaldehyde and 3-ethoxy-4-hydroxybenzaldehyde. Poly(azomethine)s were obtained in both NaOCl oxidant presence as an amplifier in the alkaline aqueous environment and in the presence of H₂O₂ oxidant as an amplifier in the THF environment using oxidative polycondensation method. The synthesized Schiff bases and the structures of their polymers were elucidated by FT-IR, CV, ¹H-NMR and ¹³C-NMR methods. The adjustable multicolor behavior of the poly(imin) was determined from UV-VIS and Fluorescence measurements. The photoluminescence properties of the synthesized compounds were determined by using dimethylsulfoxide solvent. In addition, the thermal properties of Schiff bases and polymers were determined from TGA-DTA and DSC measurements. The conductivity, thermal, morphological and electrochemical, properties of benzothiazole and isovanil-based Schiff bases and polymers were also elucidated.

Keywords: Schiff Base, Poly(imine), Polyazomethine, Benzothiazole, İsovanilline, 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

3

2.1. Schiff Bazları ve Polimerleri.....	3
2.1.1. Schiff Bazları.....	3
2.1.2. Schiff Bazı Polimerleri.....	4

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

7

3.1. Materyaller.....	8
3.1.1. Kimyasal Maddeler.....	8
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	8
3.2. Yöntem.....	9
3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi.....	9
3.2.2. Schiff Bazlarının Bazık Sulu Ortamda Oksidatif Polimerizasyonu.....	10
3.2.3. Schiff Bazlarının Organik Ortamda Oksidatif Polimerizasyonu.....	12

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM
ARAŞTIRMA BULGULARI

	15
4.1. Yapısal Karakterizasyon.....	15
4.1.1. FT-IR Spektrumları.....	15
4.1.2. Sentezlenen Bileşiklerin NMR Analizleri.....	19
4.2. Termal Analizler.....	32
4.2.1. Schiff Bazlarının TG, DTG ve DTA Analizleri.....	32
4.2.2. THF Ortamında Sentezlenen Polimerlerin TG, DTG ve DTA Analizleri.....	33
4.2.3. Alkali Ortamında Sentezlenen Polimerlerin TG, DTG ve DTA Analizleri	34
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri.....	37
4.3.1. Sentezlenen Schiff Bazları ve Polimerlerinin CV Analizleri.....	37
4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Fotoluminesans Özellikleri.....	40
4.4.1. Sentezlenen Schiff Bazları ve Polimerlerinin UV-VİS Analizleri.....	40
4.4.2. Sentezlenen Schiff Bazları ve Polimerlerinin Floresans Analizleri.....	43
4.5. Sentezlenen Polimerlerin Molekül Ağırlığı Dağılımları.....	45
4.5.1. Sulu Alkali Ortamda Sentezlenen Polimerlerin GPC Analizleri.....	45
4.5.2. THF Ortamda Sentezlenen Polimerlerin GPC Analizleri.....	47
4.6. Sentezlenen Polimerlerin Yüzey Morfolojisi Analizleri.....	51

BEŞİNCİ BÖLÜM
SONUÇ ve ÖNERİLER

54

KAYNAKÇA	56
EKLER	I
EK 1 VIII. Polimer Bilim ve Teknoloji Kongresinde sözlü sunum belgesi.....	I

SİMGELER VE KISALTMALAR

ABT	2-aminobenzotiyazol
AEBT	2-amino-6-etoksibenzotiyazol
HMB	3-hidroksi-4-metoksi benzaldehit
EHB	3-hidroksi-4-etoksi benzaldehit
EBİMMF	5-(((6-etoksibenzotiyazol-2-il)imino)metil)-2-metoksifenol
BİMMF	5-((benzotiyazol-2-ilimino)metil)-2-metoksifenol
BİMEF	5-((benzotiyazol-2-ilimino)metil)-2-etoksifenol
EEBİMF	2-etoksi-5-(((6-etoksibenzotiyazol-2-il)imino)metil)fenol
%	Yüzde oranı
MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
AcT	Aseton
MeCN	Asetonitril
DMSO	Dimetilsülfoksit
THF	Tetrahidofuran
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
SEM	Scaning Electron Microscopy (Taramalı Elektron Mikroskobu)
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
CV	Cyclic Voltammetry (Döngüsel Voltametri)
TG-DTA	Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTG	Diferansiyel Termogravimetri
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
¹ H-NMR	Proton 1 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹³ C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
λ_{Ex}	Eksitasyon pik dalga boyu
λ_{max}	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
λ_{onset}	Absorpsiyononset (başlama) dalga boyu
$\Delta\lambda_{ST}$	Stoke Kayması

M_w	Ağırlıkça Ortalama Mol Kütlesi
M_n	Sayıcı 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_5	%5 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_{10}	%10 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_{20}	%20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
T_{50}	%50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
GPC	Glassycarbon electrode (Camsı karbon elektrot)

TABLULAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 1	Schiff bazları ve poli(azometin)lerin FT-IR fonksiyonel grup titreşim bandları	19
Tablo 2	Schiff bazları ve farklı ortamda elde edilen polimerlerin TG-DTA ve DSC analiz sonuçları	37
Tablo 3	BIMMF ve Polimerlerinin CV analiz değerleri	38
Tablo 4	EBIMMF ve Polimerlerinin CV analiz değerleri	38
Tablo 5	BIMEF ve Polimerlerinin CV analiz değerleri	39
Tablo 6	EEBIMF ve Polimerlerinin CV analiz değerleri	40
Tablo 7	Schiff bazları ve iki farklı ortamda sentezlenen polimerlerin UV-Vis analiz sonuçları	43
Tablo 8	Sentezlenen bileşiklere ait Floresans ölçüm değerleri	45
Tablo 9	Farklı ortamda sentezlenen polimerlerin M_n , M_w ve PDI değerleri	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Schiff bazı sentezi genel reaksiyonu	3
Şekil 2	Schiff bazı monomerinin iki basamaklı sentez tepkimeleri	4
Şekil 3	Farklı oksitleyicilerin polimerizasyon üzerine etkileri	5
Şekil 4	Hidrojen peroksit oksitleyicisi ile polimerizasyon	5
Şekil 5	Oksidatif Polimerizasyon	6
Şekil 6	PHE ve MET bileşiklerinden Schiff bazı eldesi	6
Şekil 7	Vanilin ve Tiyazol bileşiklerinden Schiff bazları ve Poliazometin eldesi	7
Şekil 8	Schiff bazlarının reaksiyon şemaları	12
Şekil 9	Monomerlerin bazik sulu ortamda ve organik ortamda oksidatif polimerleşme reaksiyonlarının şemaları	14
Şekil 10	Schiff bazlarının FT-IR spektrumları	16
Şekil 11	Organik (THF) ortamda sentezlenen polimerlerin FT-IR spektrumları	17
Şekil 12	Bazik sulu ortamda sentezlenen polimerlerin FT-IR spektrumları	18
Şekil 13	BİMMF Schiff bazının ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	20
Şekil 14	EBİMMF Schiff bazının ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	21
Şekil 15	BİMEF Schiff bazının ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	22
Şekil 16	EEBİMF Schiff bazının ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	23
Şekil 17	P(BİMMF) (THF) polimerinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	24
Şekil 18	P(BİMMF) (Alkali) polimerin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	25
Şekil 19	P(EBİMMF) (THF) polimerinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	26

Şekil 20	P(EBİMMF) (alkali) Polimerinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	27
Şekil 21	P(BİMEF) (THF) polimerinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	28
Şekil 22	P(BİMEF) (alkali) polimerinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	29
Şekil 23	P(EEBİMF) (THF) polimerinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	30
Şekil 24	P(EEBİMF) (Alkali) polimerinin ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları	31
Şekil 25	Schiff bazlarının termal analiz eğrileri	33
Şekil 26	THF çözücü ortamında sentezlenen polimerlerinin termal analiz eğrileri	35
Şekil 27	Schiff bazların alkali ortamda sentezlenen polimerlerinin termal analiz eğrileri	36
Şekil 28	BIMMF Schiff Bazı ve Polimerlerinin CV Analizleri	38
Şekil 29	EBIMMF Schiff Bazı ve Polimerlerinin CV Analizleri	38
Şekil 30	BIMEF Schiff Bazı ve Polimerlerinin CV Analizleri	39
Şekil 31	EEBIMF Schiff Bazı ve Polimerlerinin CV Analizleri	40
Şekil 32	Schiff bazlarının UV-VİS analiz eğrileri	41
Şekil 33	THF çözücüsünde sentezlenen polimerlerinin UV-Vis analiz eğrileri	41
Şekil 34	Alkali ortamda sentezlenen polimerlerinin UV-VİS analiz eğrileri	42
Şekil 35	Schiff bazlarının Floresans spektrumları	43
Şekil 36	Polimerlerin Floresans spektrumları	44
Şekil 37	P(BIMMF) (Alkali) polimerinin GPC kromatogramı	46
Şekil 38	P(EBIMMF) (Alkali) polimerinin GPC kromatogramı	46
Şekil 39	P(BIMEF) (Alkali) polimerinin GPC kromatogramı	47
Şekil 40	P(EEBIMF) (Alkali) polimerinin GPC kromatogramı	47

Şekil 41	P(BIMMF) (THF) polimerinin GPC kromatogramı	48
Şekil 42	P(EBIMMF) (THF) polimerinin GPC kromatogramı	49
Şekil 43	P(BIMEF) (THF) polimerinin GPC kromatogramı	49
Şekil 44	P(EEBIMF) (THF) polimerinin GPC kromatogramı	50
Şekil 45	THF ortamında sentezlenen P(BIMMF)'in SEM görüntüleri	51
Şekil 46	THF ortamında sentezlenen P(EBIMMF)'in SEM görüntüleri	51
Şekil 47	THF ortamında sentezlenen P(BIMEF)'in SEM görüntüleri	52
Şekil 48	THF ortamında sentezlenen P(EEBIMF)'in SEM görüntüleri	52
Şekil 49	Alkali ortamında sentezlenen P(BIMMF)'in SEM görüntüleri	52
Şekil 50	Alkali ortamında sentezlenen P(EBIMMF)'in SEM görüntüleri	53
Şekil 51	Alkali ortamında sentezlenen P(BIMEF)'in SEM görüntüleri	53
Şekil 52	Alkali ortamında sentezlenen P(EEBIMF)'in SEM görüntüleri	53

BİRİNCİ BÖLÜM

GİRİŞ

Polimerler en basit tanımıyla, “mer” veya “monomer” olarak tanımlanan aynı veya farklı organik moleküllerin düzenli veya düzensiz bir biçimde kimyasal bağlarla oluşturduğu uzun zincirli yüksek molekül kütleli bileşiklerdir (Saçak, 2002). Polimerik yapıların moleküller arası çekim kuvvetlerinin monomerlerine göre büyük olması sebebiyle erime ve kaynama noktaları da daha yüksek olan yapılardır. Moleküller arası çekim kuvvetlerinin çok daha büyük olması polimerik yapılara korozatif etkilere dayanım, mukavemet ve sertlik gibi kıymetli özellikler kazandırır (Saçak, 2012). Polimerlerin bunlara ek olarak sanayi uygulamaların da cazip kılan en önemli özellikleri kolay şekil alabilmeleri, hafif olmaları, üretim maliyetlerinin diğer materyallere göre ucuz olması, kalıplama seri üretim kolaylığı, kimyasal olarak asal ve korozatif etkilere dayanımının yüksek oluşu yalnız kimya değil 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).

Polimerlerin elde yöntemlerini basamaklı, katılma, koordinasyon ve kondenzasyon polimerleşme tepkimeleri olarak sıralayabiliriz (Bailaar, 1998). Polimer yapıların üretim aşamaları çok önemlidir. Polimerlerin sentezlenmesi esnasında oluşan polimerik yapılar farklı molekül ağırlığına sahip olabilir. Farklı moleküler ağırlığa bağlı olarak; mekanik mukavemet, termal stabilizasyon, ışık hassasiyeti, iletkenlik veya yalıtkanlık kabiliyeti ve film oluşturma yeteneği gibi birçok özelliğinin değiştiği görülür.

Elektrokimyasal ve doğrusal olmayan optiksel özelliklerinden dolayı konjuge yapılı polimerler son yıllarda ilgi çeken bir çalışma alanı olmuştur. Konjuge yapılı polimerler imin (C=N) bağı içermesi sebebiyle poli(imin)ler, Schiff bazı polimerleri veya poli(azometin)ler adlarıyla da tanımlanırlar (Iwan ve ark., 2008). Poli(imin)ler mükemmel mekanik özellikleri, optoelektronik özellikleri ve ısı kararlılıklarından dolayı son yıllarda yaygın bir çalışma alanı bulmuştur (Liou vd., 2007).

İlk çalışmalarda sentezlenen poliazometinlerin organik çözücülerde az çözünmesinden dolayı polimer iskeletinde çözünürlüğü arttıracak yapılar (alkoksi ve benzeri) eklenerek çözünebilir poliazometinler elde edilmiş ve sentezlenen 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 vardır. Selüloz, kitin, keten, ipek, protein 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, çok sayıda aromatik yapılı halkaların birleşmesi sonucu meydana gelen uzun zincirlerdir. Bu zincirler üzerinde π - π bağı yer değiştirmesi sonucunda kimyasal reaktivlik açısından çok kararlı makro molekülleri ve radikalleri oluşturabilme özelliklerinden dolayı kompozit polimer ve yapıştırıcı yapımında kullanılabilme olanağı sağlar. Bunlara ek olarak polifenoller; termostabilizatör ve polimerleşme tepkime önleyici (inhibitör) özelliklere de sahiptirler. (Kaya vd., 2022)

Yapısında azometin (-N=CH-) karakteristik bağı içeren Schiff bazının polimerleri, poliazometinler (PAs) ve poliiminler (PIs) olarak adlandırılırlar (Adams, 1923). Bu polimerik yapılar ısıl dayanım, yüksek mekanik mukavemet, termal dayanıklılık, korozif dayanım fotoluminesans özelliklerden dolayı boya sanayi, metalürji, yapı malzemesi uygulamaları gibi geniş kullanım alanına sahiptir (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 kapsamında 2-amino benzotiyazol ve 6-etoksi-2-aminobenzotiyazol ile 4-hidroksi-3-metoksibenzaldehit ve 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehitin kondenzasyon reaksiyonlarından Schiff bazları sentezlendi. Sentezlenen bileşikler spektroskopik yöntemler ile aydınlatıldı. Elde edilen Schiff bazlarının hem alkali ortamda yükseltgeyici olarak NaOCl oksitleyicisi hem de THF ortamında yükseltgeyici olarak H₂O₂ oksidantı varlığında oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle polimer ürünleri elde edildi. Sentezlenen Schiff bazları ve iki farklı ortamda sentezlenen polimerlerinin yapılarının aydınlatılması için FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektrometreleri kullanılmıştır. Bu maddelerin termal özellikleri TG, DTG ve DTA analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Elde edilen maddelerin fotoluminesans özellikleri de UV-Vis, CV ve Floresans yöntemleri ile aydınlatıldı. Molekül ağırlıkları da GPC yöntemiyle belirlendi. Yüzey morfolojileri SEM görüntüleriyle aydınlatıldı.

İKİNCİ BÖLÜM

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Schiff Bazları ve Polimerleri

2.1.1. Schiff Bazları

İtalyan vatandaşlığına geçmiş kimyager Hugo Schiff'in en popüler keşfi olan iminler Schiff Bazları olarak da bilinir (Qin, 2013). Azometinler veya Schiff bazları olarak bilinen iminler, $R_2C=NR$ genel formülü gösterilirler. R grubu alkil, aril, heteroaril veya hidrojen olabilir (Shiff,1864). Schiff bazı sentez reaksiyonu Şekil 1'de verildi.

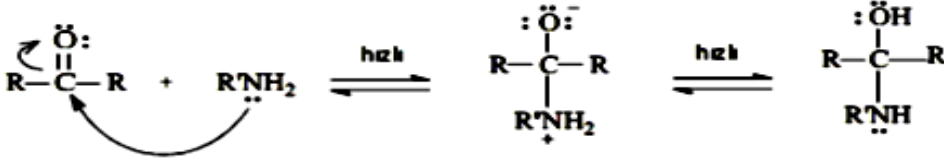


Şekil 1. Schiff bazı sentezi genel reaksiyonu

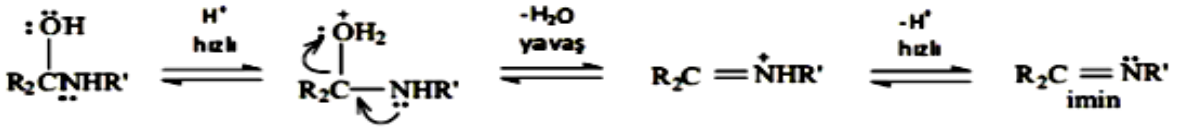
İminler fiziksel özellikleri ve reaktivitesi sebebiyle yüz yıldan fazla bir süredir araştırılmaktadır. Aktif karbonil grubu ile primer aminin dehidratasyon reaksiyonundan elde edilen imin (C=N) bağı içeren monomerler Schiff bazları olarak tanımlanır (Tüzün, 1996). Primer aminler ($R-NH_2$) ile aldehit ve ketonların kondenzasyon tepkimelerinden genel formülleri $RCH=NR$ olarak tanımlanan azometinler elde edilir (Park vd., 1998).

Schiff bazı monomerlerinin elde edilme tepkimeleri katılma ve ayrılma adımı olmak üzere iki ana basamaktan oluşan mekanizmalı tepkimelerdir. Birinci basamakta katılma tepkimesi karbonil grubu ve primer aminlerin kondenzasyonu ile kararsız ara bileşik olan 'karbonil amin' oluşur. İkinci basamakta ise birinci basamakta ayrılma tepkimesi ile oluşan kararsız karbonil aminin dehidratasyonu reaksiyonu sonucunda Schiff bazı oluşur (Sığa, 2011). Reaksiyon mekanizması Şekil 2'de gösterildi.

Basamak 1. Katılma:



Basamak 2. Ayrılma :

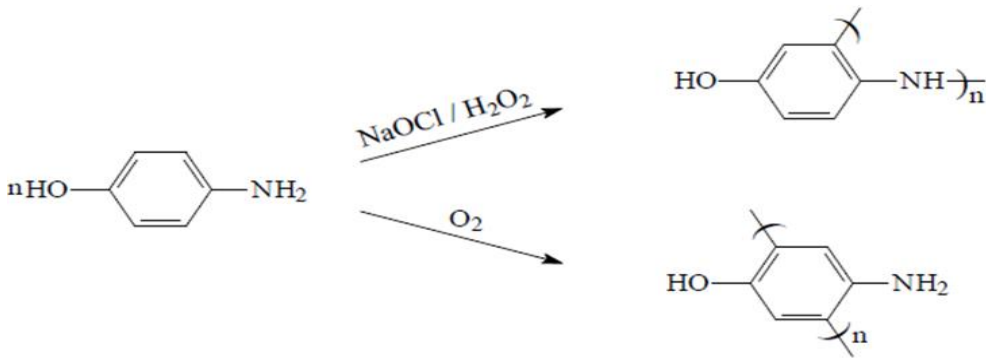


Şekil 2. Schiff bazı monomerinin iki basamaklı sentez tepkimeleri

Polimerlerin ilk örnekleri teraftaldehit ile E-diasidin ve benzidinden Adams ve arkadaşları tarafından 1923'de sentezlendi (Wang vd., 1996).

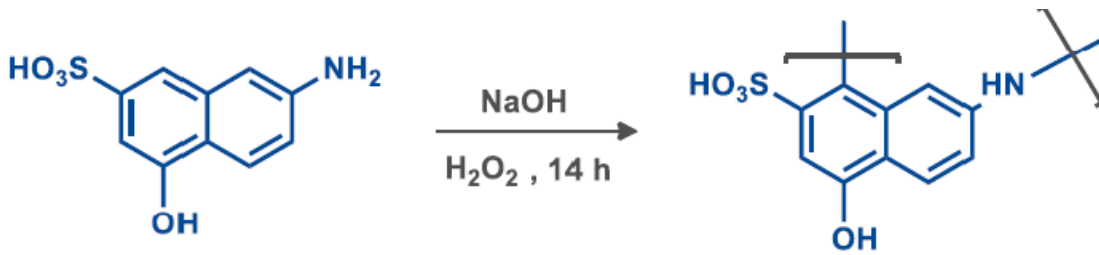
2.1.2. Schiff Bazı Polimerleri

Ragimov ve çalışma grubunun yaptığı çalışma Şekil 3'de verildi. Bu çalışmada oksitleyici katalizörün değiştirilmesi ile farklı yapıya sahip oligo(aminofenol)ler sentezlenmiştir. NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni varlığında 4-aminofenollerin alkali ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir. Aminofenollerin oligomer ve polimer yapılarının NaOCl ve H₂O₂ varlığında aromatik halkaların üzerinde C-C bağlanma ve NH üzerinden C-N-C bağlanma biçimleriyle polimerleştiği tespit edilmiştir. Hava oksijeni oksidantı varlığında C-N-C bağlanmasının görülmediği yalnız aromatik halka karbonları üzerinden polimerleştiği spektral ölçümlerle tespit edilmiştir (Yıldırım, 2012).



Şekil 3. Farklı oksitleyicilerin polimerizasyon üzerine etkileri

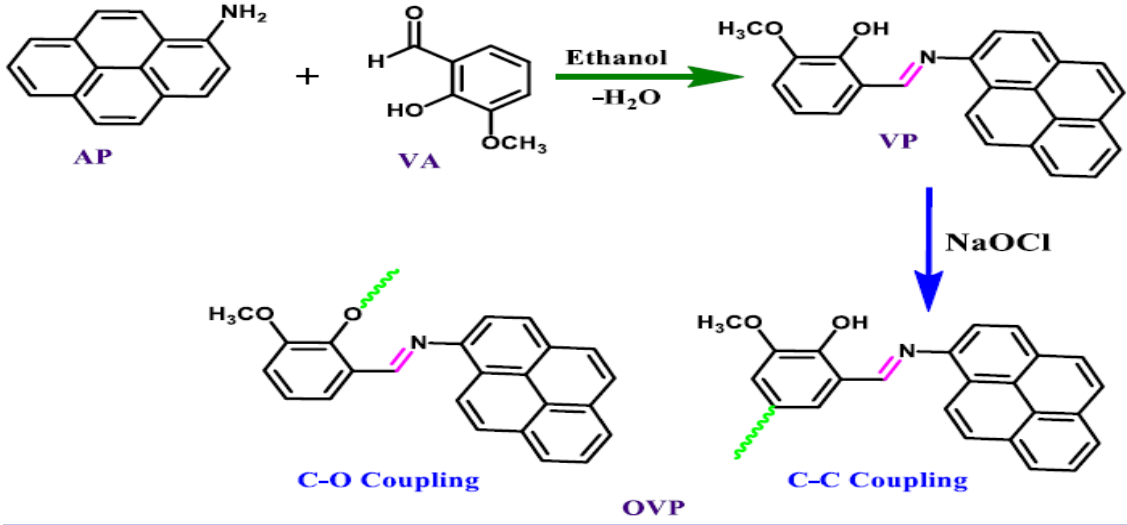
Kaya ve çalışma grubu Schiff bazlarından oluşan monomerleri hava oksijeni ile oksitleyerek radikalik yapılar ile polimerleşme yaptıkları gibi H_2O_2 oksitleyicisi varlığında polimerleşme tepkimesi gerçekleştirmişlerdir. Tepkime şartlarının polimerleşme üzerine etkisi, sentezlenen polimerik yapıların ortalama mol ağırlıkları dağılımları, ısıl kararlılıkları, fotoluminesans ve elektrokimyasal davranışları gibi özelliklerin aydınlatılması için spektral yöntemler kullanılmıştır (Kaya vd., 2022). Hidrojen peroksit oksitleyicisi ile yapılan polimerizasyon Şekil 4’de verildi.



Şekil 4. Hidrojen peroksit oksitleyicisi ile polimerizasyon

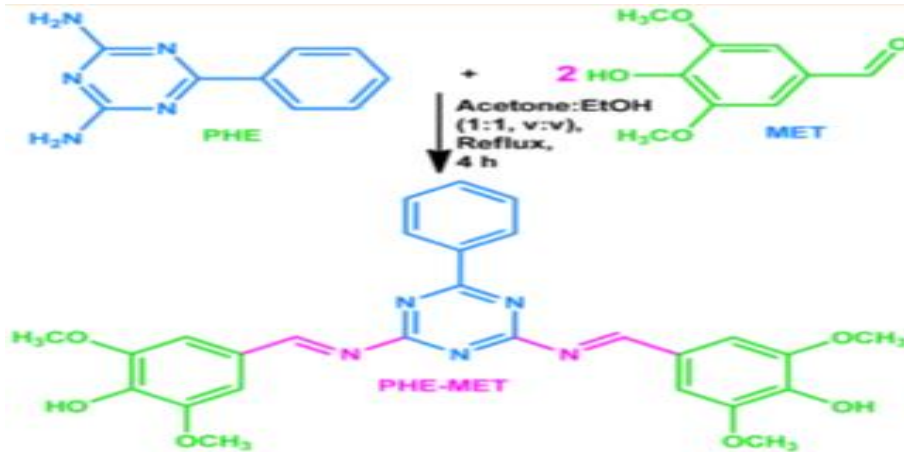
Kaya ve arkadaşları tarafından 2022 yılında yapılan bir çalışmada, salisilaldehit, 5-bromo salisilaldehit, 3-metoksialdehit, 2-hidroksi-1-naftaldehit, 4,4'-diyodobifenil bileşiklerinin tiyokarbhidrazid ile tepkimesi gerçekleştirilerek farklı konumlanmış Schiff bazı bileşikleri elde edilmiştir. Sentezlenen monomerlerden elde edilen Poliiminler ve Schiff bazlarının yapısal analizleri 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve FT-IR spektroskopi yöntemleriyle yapılmış. Döngüsel voltametre (CV) ile elektrokimyasal özellikleri belirlenmiştir. (Kaya vd., 2022).

Kaya İ. ve Yeldir E.K. tarafından 2022 yılında yapılan çalışmada oksidatif polimerleşme yöntemi uygulanarak poli(imin) sentezleri gerçekleştirilmiştir. 1-aminopiren (AP) ile o-Vanilin (2-hidroksi-3-metoksibenzaldehit) (VA) bileşiklerinin reaksiyonu ile imin bağı içeren Schiff bazları elde edilmiştir. Elde edilen monomerler NaOCl oksidantı kullanarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuyla polimerleştirmiştir. Schiff bazları ve polimerlerinin yapı ve özellikleri incelenmiştir (Kaya vd., 2022). Oksidatif polimerizasyon tepkimesi Şekil 5’de verildi.



Şekil 5. Oksidatif Polimerizasyon

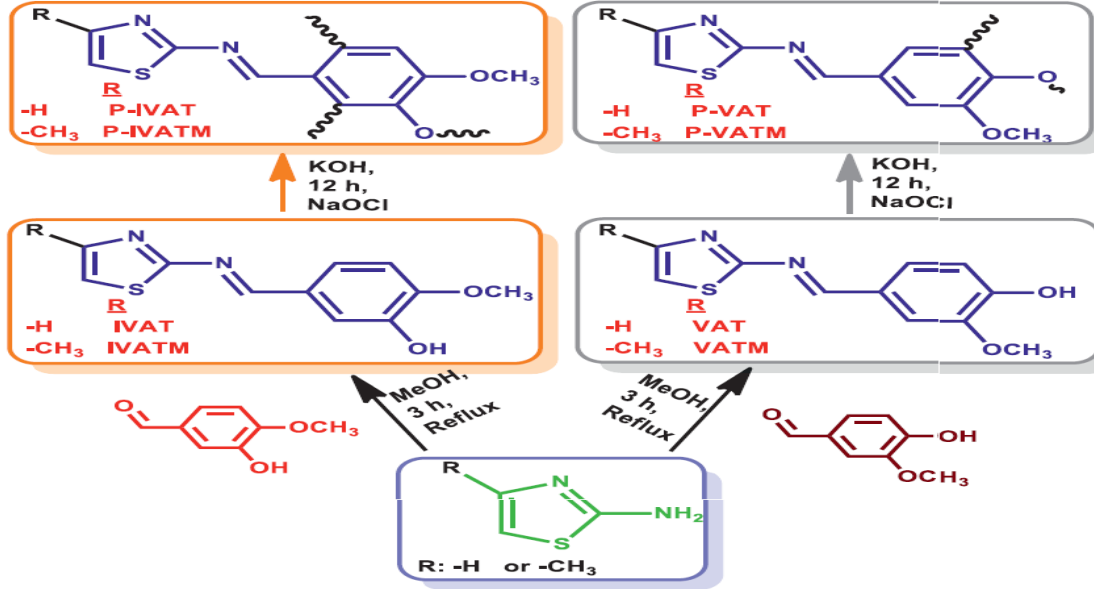
2022 yılında Kaya ve arkadaşları tarafından 2,4-Diamino-6-fenil-1,3,5-triazin (PHE) ve 3,5-dimetoksi-4-hidroksibenzaldehyt (MET) tepkimesinden poli(azometin) bileşiklerini sentezlenmiştir. Sentezlenen poli (azometin)in, hem termal kararlılık hem de kimyasal direnç nedeniyle sıcaklığın önemli olduğu endüstriyel alanlarda kullanılabilir olduğu görülmüştür. (Kaya vd., 2022). PHE ve MET bileşiklerinden Schiff bazı eldesi reaksiyon şeması Şekil 6'da verildi.



Şekil 6. PHE ve MET bileşiklerinden Schiff bazı eldesi

2021 yılında Kaya ve arkadaşları Tiazol ile vanilin ve izovanilin kondenzasyon tepkimesi ile Schiff bazı elde etmişlerdir. Elde edilen monomerlerin bazik sulu ortamda

NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile polimerleri elde edilmiştir. Tüm bileşiklerin yapı, termal ve fotofiziksel özellikleri spektral ve termal analiz teknikleri ile belirlenmiştir (Kaya, 2021). Reaksiyon şeması Şekil 7’de verildi.



Şekil 7. Vanilin ve Tiyazol bileşiklerinden Schiff bazları ve Poliazometin eldesi

ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

MATERYAL VE YÖNTEM

Schiff bazı elde tepkimelerinde bir monoamin veya diaminin aldehit ile çözelti ortamında, uygun atmosfer ve sıcaklık şartlarında 4-10 saatlik karıştırma tepkimeleri ile yapılır. Bu tepkime türünde kullanılan çözücüler; metanol, etanol, aseton, N,N-dimetilformamid (DMF), tetrahidrofuran (THF) ve benzeridir. Tepkime sonunda elde edilen Schiff bazlarını kristallendirme yöntemiyle saflaştırması önemli süreçtir. Soğutma ve çözücünün uzaklaştırılması çoğu zaman yeterli olmakla birlikte bazı durumlarda çözücünün hızlı buharlaştırılması da sonuca ulaştırabilir. Reaksiyona girememiş aldehit veya aminleri monomerden ayırmak için saf su, su-etanol karışımı, heksan, aseton-etanol karışımı, petrol eteri ve benzeri çözücüler ile yıkama işlemi yapılması gereklidir. Schiff bazı eldesinde HCl veya zayıf asitler katalizör olarak kullanılabilir.

Poliamin eldesi Schiff bazlarının %10 luk KOH, 1 M lık KOH veya %20 lik KOH gibi bazik sulu ortamda oksitleyici (O_2 , NaOCl veya H_2O_2) yardımıyla uygun atmosfer ve sıcaklık altında 6-16 saatlik karıştırarak reaksiyon gerçekleştirilebilir. Sulu ortamda çözünme zorluğu olan Schiff bazları için organik çözücüler (DMF, THF ve benzeri) kullanılabilir. Oksidatif polimerleşmede bazik sulu çözücü kullanıldıysa tepkime tamamlandıktan sonra nötralleşme yapılması gerekebilir.

3.1. Materyaller

3.1.1. Kimyasal Maddeler

Schiff bazı eldesi için kullanılan maddeler 3-hidroksi-4-metoksibenzaldehit (HMB), 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit (EHB) ve 2-aminobenzotiyazol (ABT) kimyasalları Alfa Aesar firmasından, 2-amino-6-etoksibenzotiyazol (AEBT) de Merck firmasından temin edildi. Bu çıkış maddelerini çözmek ve elde edilen Schiff bazlarını saflaştırmak için Merck firmasından temin edilen MeOH, EtOH, Heksan, Petrol Eteri, Aseton ve 1,2-dikloroetan çözücüler kullanıldı. Polimerleşme reaksiyonunda kullanmak için hazırlanan kütlece % 10'luk KOH çözeltisinde kullanılan % 98'lik KOH ve THF Merck firmasından alındı. Yükseltgeyici olarak kullanılan %6-14'luk sodyum hipoklorit ve %34,5-36,5'luk H_2O_2 Merck firmasında temin edildi. Alkali ortamda yapılan polimerleşme reaksiyonunun

çözücüsünü nötralleştirmek için kullanılan %10'luk HCl çözeltisini hazırlamak için kullanılan %35,5'luk HCl çözeltisi Merck firmasından alındı. Sentezlenen Schiff bazlarının ve Poliazometinlerin karakterizasyonunda çözücü olarak Merck firmasından alınan DMF ve DMSO kimyasalları kullanıldı.

3.1.2.Kullanılan Cihazlar

Kimyasalların tartımında elektronik terazi olarak "Santorious" marka kullanıldı. Sentez için "Heidolph ve IKA" marka ısıtıcılı karıştırıcılar kullanıldı. Sentezlenen maddeleri kurutmak için "Mommert" marka vakkumlu etüv kullanıldı. Sentezlenen Schiff bazları ve poli(imin)lerin yapılarını aydınlatılması 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.

Sentezlenen maddelerin karakterizasyonunun tayini için; Termogravimetrik Diferansiyel Termal Analiz (TG-DTA) ölçümlerini dakikada $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ısıtma hızıyla azot atmosferinde $20-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında gerçekleştirmek için Perkin Elmer firmasının "Diamond" adlı termal analiz cihazı kullanılarak, (DSC) Diferansiyel Taramalı Kalorimetre ölçümleri için $30-400\text{ }^{\circ}\text{C}$ arasında dakikada $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 de 5 nm 'ye ayarlı uyarım ve ışın slıt aralığa ayarlı "RF-5301 PC" marka spektrometre cihazı ile gerçekleştirildi.

3.2. Yöntem

3.2.1. Schiff Bazlarının Sentezi

Schiff bazları eldesi için 4 çift çözelti hazırlandı.

1. Reaksiyonu için; 3-hidroksi-4-metoksibenzaldehit (HMB) maddesinden 0.761 g (5 mmol) alınarak 10 mL etanolde çözülerek aldehit çözeltisi hazırlandı. 2-aminobenzotiyazol

(ABT) maddesinden 0,750 g (5mmol) alınarak 10 mL etanolde çözülerek amin çözeltisi hazırlandı.

2. Reaksiyonu için; 3-hidroksi-4-metoksibenzaldehit (HMB) maddesinden 0.761 g (5 mmol) alınarak 10 mL etanolde çözülerek aldehit çözeltisi hazırlandı. 2-amino-6-etoksibenzotiyazol (AEBT) maddesinden 0,970 g (5 mmol) alınarak 10 mL etanolde çözülerek amin çözeltisi hazırlandı.

3. Reaksiyonu için; 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit (EHB) maddesinden 0.830 g (5 mmol) alınarak 10 mL etanolde çözülerek aldehit çözeltisi hazırlandı. 2-aminobenzotiyazol (ABT) maddesinden 0,750 g (5 mmol) alınarak 10 mL etanolde çözülerek amin çözeltisi hazırlandı.

4. Reaksiyonu için; 3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit (EHB) maddesinden 0.830 g (5 mmol) alınarak 10 mL etanolde çözülerek aldehit çözeltisi hazırlandı. 2-amino-6-etoksibenzotiyazol (AEBT) maddesinden 0,970 g (5 mmol) alınarak 10 ml etanolde çözülerek amin çözeltisi hazırlandı.

Tepkimeler 100'er mL'lik reaksiyon balonlarında gerçekleştirildi. Reaksiyon kaplarında bulunan aldehit çözeltilerine karıştırma eşliğinde pipet yardımıyla yavaş yavaş amin çözeltilerini ilave ettim. Reaksiyon laboratuvar koşullarında manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak 8 saatte gerçekleştirildi. Tepkime sonunda çözeltiler petri kaplarına dökülerek -18 °C'de 1 gün dinlendirilirken çözücülerinin uçması ve oluşan Schiff bazlarının kristalize olması sağlandı. Schiff bazları, saflaştırmak için heksan ve petrol eteri ile yıkadım. Oluşan Schiff bazlarının açık turuncu renkte olduğunu gözlemledim. Bu reaksiyonlar sonunda sentezlenen Schiff bazları sırasıyla şu şekildedir;

3-hidroksi-4-metoksibenzaldehit (HMB) ile 2-aminobenzotiyazol (ABT) çıkış maddelerinden sentezlenen monomer 5-((benzotiyazol-2-ilimino)metil)-2-metoksifenol (BİMMF)'dir.

3-hidroksi-4-metoksibenzaldehit (HMB) ile 2-amino-6-etoksibenzotiyazol (AEBT) çıkış maddelerinden sentezlenen Schiff bazı 5-(((6-etoksibenzotiyazol-2-il)imino)metil)-2-metoksifenol (EBİMMF)'dir.

3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit (EHB) ile 2-aminobenzotiyazol (ABT) çıkış maddelerinden sentezlenen Schiff bazı 5-((benzotiyazol-2-ilimino)metil)-2-etoksifenol (BİMEF)'dir.

3-etoksi-4-hidroksibenzaldehit (EHB) ile 2-amino-6-etoksibenzotiyazol (AEBT) çıkış maddelerinden sentezlenen Schiff bazı 2-etoksi-5-(((6-etoksibenzotiyazol-2-ilimino)metil)fenol (EEBİMF)'dir. Elde edilen Schiff bazlarının tepkime şeması Şekil 8 de gösterilmiştir.

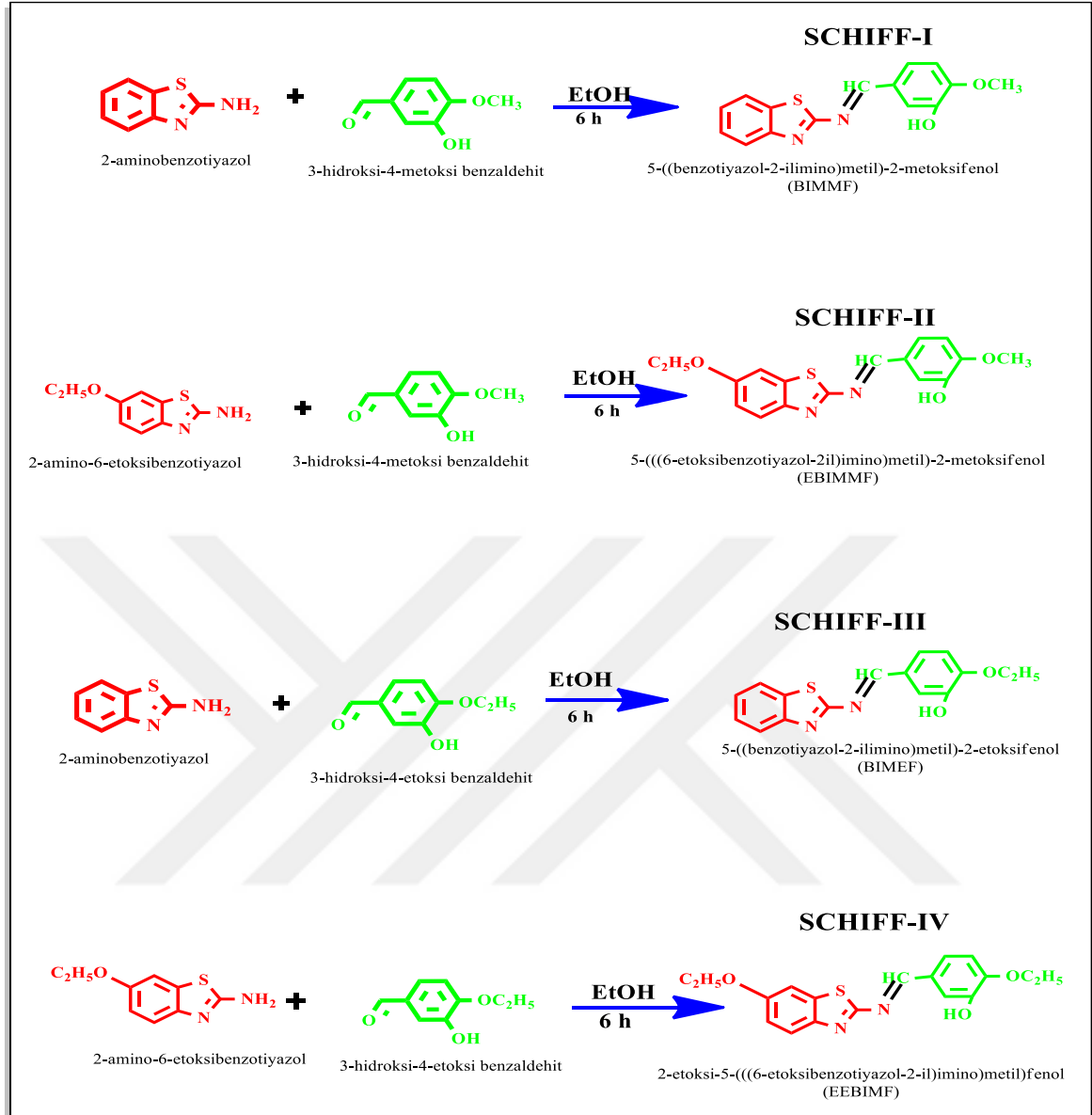
3.2.2. Schiff Bazlarının Bazik Sulu Ortamda Oksidatif Polimerizasyonu

Sentezlenen Schiff bazlarından 0,500'er g alınarak 100 mL'lik iki boyunlu reaksiyon balonlarına konuldu. Herbir reaksiyon balonuna 20'şer ml %10'luk KOH ilave edildi. Schiff bazlarının tamamı çözünen kadar karıştırma işlemi yapıldı. Çözünme işlemi tamamlandıktan sonra balonlara geri soğutucu takılıp sıcaklık 80 °C ye çıkarıldıktan sonra her yarım saatte bir 3 damla NaOCl ilave edildi. Toplam 12 damla NaOCl ilave edilerek 15 saat manyetik karıştırıcı ile karıştırılarak reaksiyon devam etti.

Yükseltgeyici madde ilavelerinden sonra çözeltilerin rengi koyulaşarak mavi-siyah renge dönüştü. Tepkime tamamlandıktan sonra %10'luk HCl ilavesi ile ortam nötrleştirildi. Ürün çöktürülerek ayrıldı, ve süzüldü. Çökelek vakumlu etüvde 50 °C'de 12 saat kurutuldu. Schiff bazlarının reaksiyon şemaları Şekil 8'de verildi.

5-((benzotiyazol-2-ilimino)metil)-2-metoksifenol (BİMMF) Schiff bazından sulu bazik ortamda elde edilen polimer Poli(5-((benzotiyazol-2-ilimino)metil)-2-metoksifenol)P(BİMMF)'dir.

5-(((6-etoksibenzotiyazol-2-ilimino)metil)-2-metoksifenol (EBİMMF) Schiff bazından sulu bazik ortamda elde edilen polimer Poli(5-(((6-etoksibenzotiyazol-2-ilimino)metil)-2-metoksifenol)P(EBİMMF)'dir.



Şekil 8. Schiff bazlarının reaksiyon şemaları

5-((benzotiazol-2-ilimino)metil)-2-etoksifenol (BİMEF) Schiff bazından sulu bazik ortamda elde edilen polimer Poli(5-((benzotiazol-2-ilimino)metil)-2-etoksifenol)P(BİMEF)'dir.

2-etoksi-5-(((6-etoksibenzotiazol-2-il)imino)metil)fenol (EEBİMF) Schiff bazından sulu bazik ortamda elde edilen polimer Poli(2-etoksi-5-(((6-etoksibenzotiazol-2-il)imino)metil)fenol)P(EEBİMF)'dir.

3.2.3. Schiff Bazlarının Organik Ortamda Oksidatif Polimerizasyonu

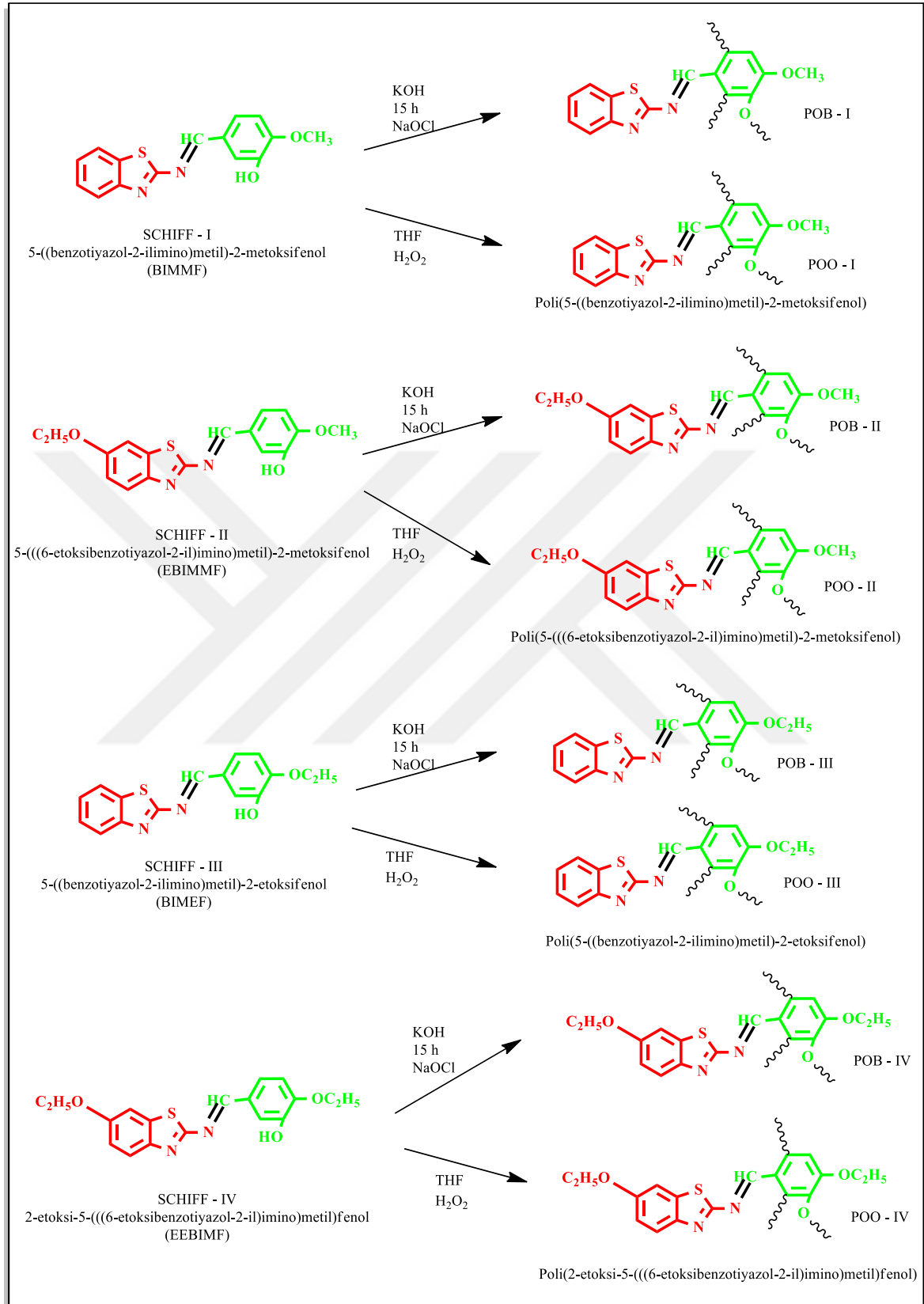
Elde edilmiş olan monomerlerden 0,500'er g alınarak 100 mL'lik iki boyunlu reaksiyon balonlarına konuldu. Reaksiyon balonlarına 20'şer mL THF ilave edilerek manyetik karıştırıcı ile karıştırma işlemi başlatıldı. Monomer olarak kullanılan Schiff bazlarının tamamı çözüldükten sonra geri soğutucu takılarak sıcaklık 60 °C ye çıkarıldı. Karışımın sıcaklığı 60°C' ye çıkarıldıktan sonra yükseltgen olarak 2 damla H₂O₂ ilave edildi. 15 saat sonunda çözeltinin rengi iyice koyulaşarak mavi-siyah oldu. Polimerik karışım petri kabına dökülerek vakumlu etüv de 50 °C'de 1 gün boyunca kurutuldu.

5-((benzotiyazol-2-ilimino)metil)-2-metoksifenol (BİMMF) Schiff bazından organik çözücü olan THF ortamında elde edilen polimer Poli(5-((benzotiyazol-2-ilimino)metil)-2-metoksifenol) P(BİMMF) (THF)'dir.

5-(((6-etoksibenzotiyazol-2-il)imino)metil)-2-metoksifenol (EBİMMF) Schiff bazından organik çözücü olan THF ortamında elde edilen polimer Poli(5-(((6-etoksibenzotiyazol-2-il)imino)metil)-2-metoksifenol) P(EBİMMF)(THF)'dir.

5-((benzotiyazol-2-ilimino)metil)-2-etoksifenol (BİMEF) Schiff bazından organik çözücü olan THF ortamında elde edilen polimer Poli(5-((benzotiyazol-2-ilimino)metil)-2-etoksifenol) P(BİMEF)(THF)'dir.

2-etoksi-5-(((6-etoksibenzotiyazol-2-il)imino)metil)fenol (EEBİMF) Schiff bazından organik çözücü olan THF ortamında elde edilen polimer Poli(2-etoksi-5-(((6-etoksibenzotiyazol-2-il)imino)metil)fenol) P(EEBİMF)(THF)'dir. Monomerlerin bazik sulu ortamda ve organik ortamda oksidatif polimerleşme reaksiyonlarının şemaları Şekil 9'da verildi.



Şekil 9. Monomerlerin bazık sulu ortamda ve organik ortamda oksidatif polimerleşme reaksiyonlarının şemaları

DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu çalışmada sentezlenen Schiff bazları ve iki farklı ortamda sentezlenen polimerlerinin yapılarının aydınlatılması için; öncelikle FT-IR spektrumları incelendi, sonra $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrometrik yöntemleriyle yapıların tayini yapıldı. Sentezlenen bu maddelerin termal özellikleri TG, DTG ve DTA analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Elde edilen maddelerin fotoluminesans özellikleri de UV-Vis, CV ve Floresans yöntemleri ile aydınlatıldı. Molekül ağırlıkları GPC yöntemiyle belirlendi. Yüzey morfolojileri ise SEM görüntüleriyle aydınlatıldı.

4.1. Yapısal Karakterizasyon

4.1.1. FT-IR Spektrumları

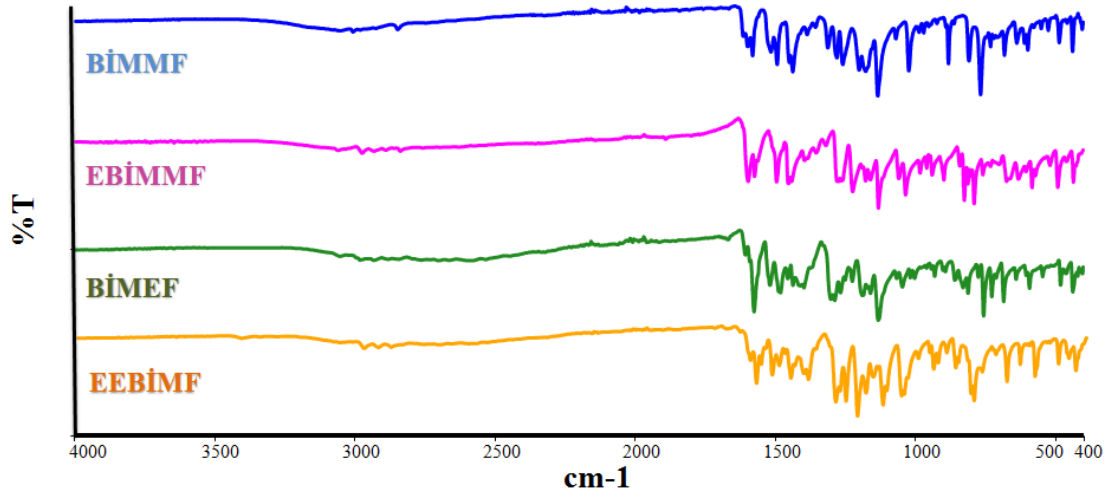
FT-IR spektrumları incelendiğinde; BİMMF Schiff bazında $3400-3500\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenmesi gereken -OH grubunun titreşim bandında herhangi bir pik değeri gözlenmemiştir. Enol-keto tautomerleşmesi ve -OH grubunun imin azotuyla yaptığını düşündüğüm H-bağı sebebiyle -OH pikinin gözlenmediği kanısına varıldı. İmin ($\text{CH}=\text{N}$) yapısının piki 1615 cm^{-1} 'de geldiği gözlenirken alifatik -CH titreşim bandı 2980 ve 3007 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik -CH yapısı 3057 cm^{-1} 'de, C-S yapısının titreşim bandı 768 cm^{-1} 'de, C-O yapısının piki 1131 cm^{-1} 'de ve son olarak C=C yapısının titreşim bandı 1583 ve 1598 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

EBİMMF monomerinin spektrumu incelendiğinde -OH grubunun titreşim bandı 3141 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. İmin ($\text{CH}=\text{N}$) yapısının piki 1596 cm^{-1} 'de geldiği gözlenirken alifatik -CH titreşim bandı 2935 ve 2979 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik -CH yapısı 3061 cm^{-1} 'de, C-S yapısının titreşim bandı 786 cm^{-1} 'de, C-O yapısının piki 1128 cm^{-1} 'de ve son olarak C=C yapısının titreşim bandı 1494 ve 1597 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

BİMEF Schiff bazının spektrumu incelendiğinde -OH grubunun titreşim bandı 3348 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. İmin ($\text{CH}=\text{N}$) yapısının piki 1608 cm^{-1} 'de geldiği gözlenirken alifatik -CH titreşim bandı 2974 ve 2989 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik -CH yapısı 3064 cm^{-1} 'de, C-S yapısının titreşim bandı 754 cm^{-1} 'de, C-O yapısının piki 1131 cm^{-1} 'de ve son olarak C=C yapısının titreşim bandı 1521 ve 1577 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

EEBİMF'e ait spektrumu incelendiğinde -OH grubunun titreşim bandı 3414 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. İmin ($\text{CH}=\text{N}$) yapısının piki 1601 cm^{-1} 'de geldiği gözlenirken alifatik -CH titreşim bandı 2882 ve 2974 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik -CH yapısı 3061 cm^{-1} 'de, C-S yapısının titreşim bandı 801 cm^{-1} 'de, C-O yapısının piki 1125 cm^{-1} 'de ve son olarak C=C yapısının titreşim bandı 1521 ve 1577 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Schiff bazlarının FT-IR spektrumları Şekil 10' da verildi.



Şekil 10. Schiff bazlarının FT-IR spektrumları

THF çözücü ortamında elde edilen P(BİMMF) polimerinin FT-IR spektrumu incelendiğinde -OH grubunun titreşim bandı 3176 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. İmin ($\text{CH}=\text{N}$) yapısının piki 1607 cm^{-1} 'de geldiği gözlenirken alifatik -CH titreşim bandı 2936 ve 2971 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik -CH yapısı 3063 cm^{-1} 'de, C-S yapısının titreşim bandı 753 cm^{-1} 'de, C-O yapısının piki 1122 cm^{-1} 'de ve son olarak C=C yapısının titreşim bandı 1514 ve 1589 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

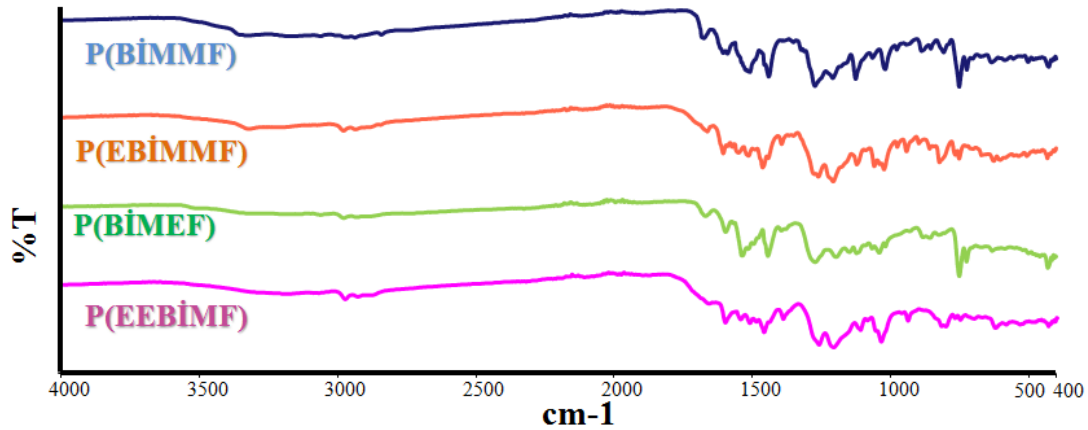
P(EBİMMF) polimerin FT-IR spektrumu incelendiğinde -OH grubunun titreşim bandı 3322 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. İmin ($\text{CH}=\text{N}$) yapısının piki 1604 cm^{-1} 'de geldiği gözlenirken alifatik -CH titreşim bandı 2935 ve 2980 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik -CH yapısı 3078 cm^{-1} 'de, C-S yapısının titreşim bandı 766 cm^{-1} 'de, C-O yapısının piki 1119 cm^{-1} 'de ve son olarak C=C yapısının titreşim bandı 1515 ve 1549 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

THF çözücü ortamında sentezlenen P(BİMEF) polimerinin spektrumu incelendiğinde -OH grubunun titreşim bandı 3182 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. İmin ($\text{CH}=\text{N}$) yapısının piki 1595 cm^{-1} 'de geldiği gözlenirken alifatik -CH titreşim bandı 2933 ve 2977

cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik $-\text{CH}$ yapısı 3061 cm^{-1} 'de, C-S yapısının titreşim bandı 748 cm^{-1} 'de, C-O yapısının piki 1196 cm^{-1} 'de ve son olarak C=C yapısının titreşim bandı 1440 ve 1536 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

P(EEBİMF)'in spektrumu incelendiğinde -OH grubunun titreşim bandı 3191 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. İmin (CH=N) yapısının piki 1604 cm^{-1} 'de geldiği gözlemlenirken alifatik $-\text{CH}$ titreşim bandı 2936 ve 2979 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik $-\text{CH}$ yapısı 3075 cm^{-1} 'de, C-S yapısının titreşim bandı 751 cm^{-1} 'de, C-O yapısının piki 1113 cm^{-1} 'de ve son olarak C=C yapısının titreşim bandı 1461 ve 1548 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Spektrumlar incelendiğinde THF çözümlü ortamda elde edilen polimerlerin titreşim bantlarının monomere nazaran daha yaygın olduğu gözlemlendi. Bu yaygınlaşma polimerlerin oluşumunda beklenen bir durumdur. Schiff bazlarından THF çözücü ortamında elde edilen Poli(imin)lere ait FT-IR spektrumları Şekil 11' de verildi.



Şekil 11. Organik (THF) ortamda sentezlenen polimerlerin FT-IR spektrumları

%10'luk KOH çözücü ortamında sentezlenen polimerin FT-IR spektrumları incelendiğinde; P(BİMMF) polimerinin spektrumu incelendiğinde -OH grubunun titreşim bandı 3215 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. İmin (CH=N) yapısının piki 1605 cm^{-1} 'de geldiği gözlemlenirken alifatik $-\text{CH}$ titreşim bandı 2977 ve 3010 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik $-\text{CH}$ yapısı 3060 cm^{-1} 'de, C-S yapısının titreşim bandı 768 cm^{-1} 'de, C-O yapısının piki 1074 cm^{-1} 'de ve son olarak C=C yapısının titreşim bandı 1432 ve 1536 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

P(EBİMMF) polimerinin spektrumu incelendiğinde -OH grubunun titreşim bandı 3283 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. İmin (CH=N) yapısının piki 1634 cm^{-1} 'de geldiği gözlemlenirken

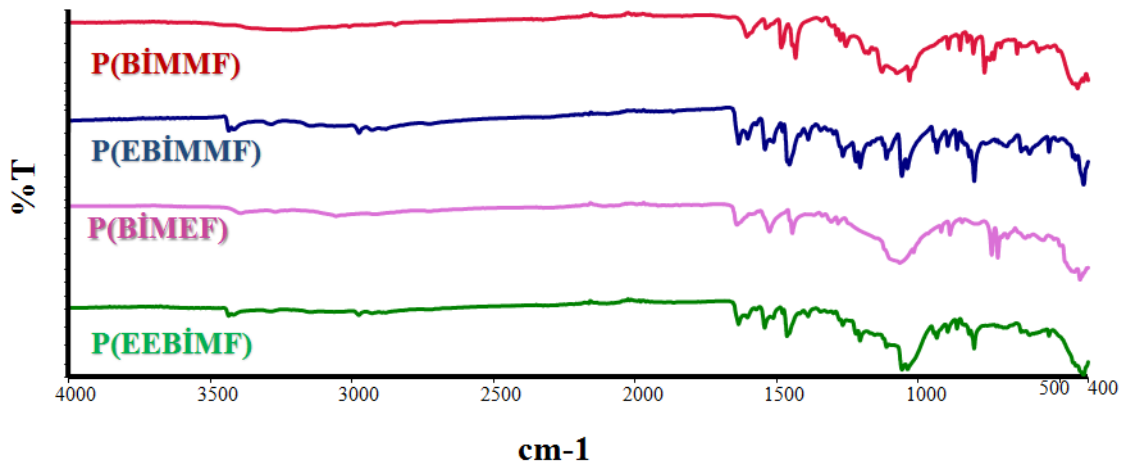
alifatik –CH titreşim bandı 2930 ve 2974 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik –CH yapısının titreşim bandı 3061 cm^{-1} 'de, C-S yapısının titreşim bandı 801 cm^{-1} 'de, C-O yapısının piki 1060 cm^{-1} 'de ve son olarak C=C yapısının titreşim bandı 1542 ve 1600 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

P(BİMEF) polimerinin spektrumu incelendiğinde -OH grubunun titreşim bandı 3265 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. İmin (CH=N) yapısının piki 1639 cm^{-1} 'de geldiği gözlemlenirken alifatik –CH titreşim bandı 2858 ve 2924 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik –CH yapısı 3061 cm^{-1} 'de, C-S yapısının titreşim bandı 718 cm^{-1} 'de, C-O yapısının piki 1065 cm^{-1} 'de ve son olarak C=C yapısının titreşim bandı 1443 ve 1524 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

P(EEBİMF) polimerinin spektrumu incelendiğinde -OH grubunun titreşim bandı 3286 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir. İmin (CH=N) yapısının piki 1634 cm^{-1} 'de geldiği gözlemlenirken alifatik –CH titreşim bandı 2927 ve 2974 cm^{-1} 'de gözlemlendi. Aromatik –CH yapısı 3075 cm^{-1} 'de, C-S yapısının titreşim bandı 804 cm^{-1} 'de, C-O yapısının piki 1057 cm^{-1} 'de ve son olarak C=C yapısının titreşim bandı 1464 ve 1542 cm^{-1} 'de gözlemlendi.

Spektrumlar incelendiğinde Schiff bazlarına kıyasla alkali ortamda elde edilen Poli(azometin)lerin titreşim bantları daha yayvandır. Monomerlerin %10'luk KOH çözücü ortamında sentezlenen Poli(azometin)lere ait FT-IR spektrumları Şekil 12' de verildi.

Literatüre göre; FT-IR spektrumlarında amin ($-\text{NH}_2$) fonksiyonel grubuna ait pikin 3430-3346 cm^{-1} de gelmesi gerekir. Schiff bazı sentezlendiğinde amin pikinin kaybolup 1590-1600 cm^{-1} aralığında azometin (HC=N) pikinin oluşması beklenir(Bahçeci, 2012). Bu tez çalışmasında elde edilen Schiff bazları ve poli(azometin)lere ait fonksiyonel grupların FT-IR titreşimleri Tablo 1' de verildi.



Şekil 12. Bazık sulu ortamda sentezlenen polimerlerin FT-IR spektrumları

Tablo 1

Schiff bazları ve poli(azometin)lerin FT-IR fonksiyonel grup titreşim bantları

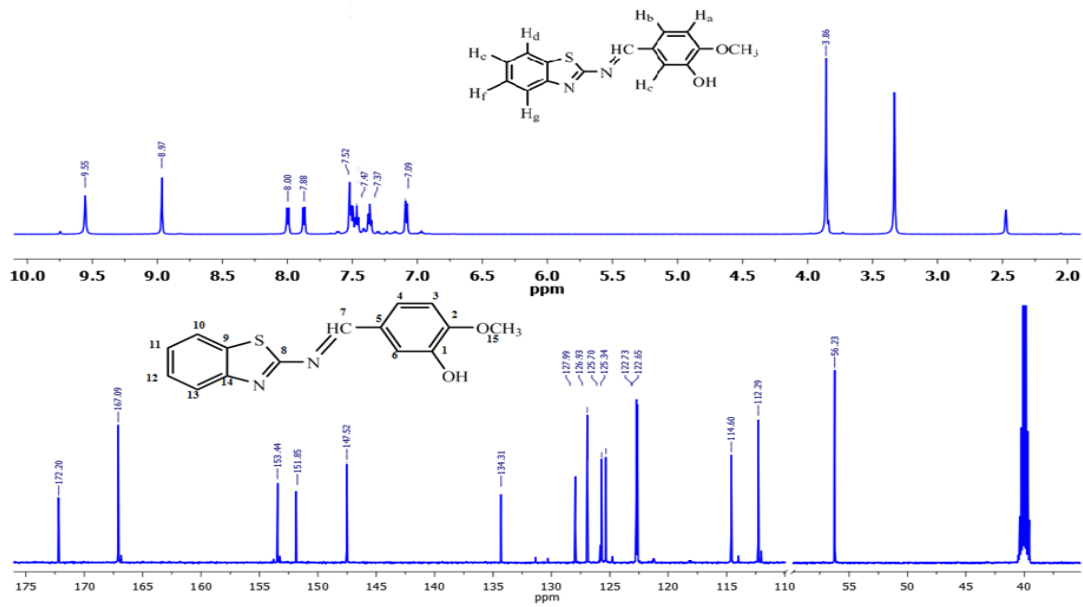
Madde	C-O-C	C-O	-OH	Alifatik -CH	Aromatik -CH	CH=N	C-S	C=C
BİMMF	1131	1256	-	2980, 3007	3057	1615	768	1583, 1598
EBİMMF	1128	1223	3141	2935, 2979	3061	1596	786	1494, 1597
BİMEF	1131	1285	3348	2974, 2989	3064	1608	754	1521, 1577
EEBİMF	1125	1219	3414	2882, 2979	3061	1601	801	1521, 1577
P(BİMMF) (THF)	1122	1271	3176	2971, 2936	3063	1607	753	1514, 1589
P(EBİMMF) (THF)	1119	1259	3322	2935, 2980	3078	1604	766	1515, 1549
P(BİMEF) (THF)	1196	1271	3182	2933, 2977	3061	1595	748	1440, 1536
P(EEBİMF) (THF)	1113	1265	3191	2936, 2979	3075	1604	751	1461, 1548
P(BİMMF) (Alkali)	1074	1256	3215	2971, 3010	3060	1605	768	1432, 1536
P(EBİMMF) (Alkali)	1060	1265	3283	2930, 2974	3061	1634	801	1542, 1600
P(BİMEF) (Alkali)	1065	1276	3265	2858, 2924	3061	1639	718	1443, 1524
P(EEBİMF) (Alkali)	1057	1268	3286	2927, 2974	3075	1634	804	1464, 1542

4.1.2. Sentezlenen Bileşiklerin NMR Analizleri

BİMMF monomerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 13'de verildi. BİMMF Schiff bazına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunun kimyasal kayma değerleri incelendiğinde hidroksil (-OH) fonksiyonel grubunun proton sinyalleri singlet olarak 9,55 ppm'de gözlemlendi. İmin (CH=N) grubuna ait protonun singlet olarak 8,97 ppm'de gözlemlendi. Aromatik protonlar H_a 7,09 ppm'de dublet olarak, H_b 7,51 ppm'de dublet olarak, H_c 7,52 ppm'de singlet, H_d 7,88 ppm'de dublet, H_e 7,37 ppm'de ve H_f 7,47 ppm'de triplet olarak ve H_g 8,00 ppm'de dublet olarak gözlemlendi. $-\text{OCH}_3$ grubuna ait protonlarının sinyali 3,86 ppm'de singlet olarak gözlemlendi.

$^{13}\text{C-NMR}$ spektrum sinyalleri incelendiğinde 168,09 ppm'de imin karbonun

kimyasal kayma sinyali gözlemlendi. Aromatik karbonlarının kimyasal kayma değerleri; 1 numaralı karbon 151,85 ppm'de, 2 numaralı karbon 153,44 ppm'de, 3 numaralı karbon 112,29 ppm'de, 4 numaralı karbon 122,73 ppm'de, 5 numaralı karbon 134,31 ppm'de, 6 numaralı karbon 114,60 ppm'de, 8 numaralı karbon 172,20 ppm'de, 9 numaralı karbon 127,99 ppm'de, 10 numaralı karbon 122,65 ppm'de, 11 numaralı karbon 125,70 ppm'de, 12 numaralı karbon 126,93 ppm'de, 13 numaralı karbon 125,34 ppm'de, 14 numaralı karbon 147,52 ppm'de, 15 numaralı karbona ait pik 56,23 ppm'de gözlemlendi.

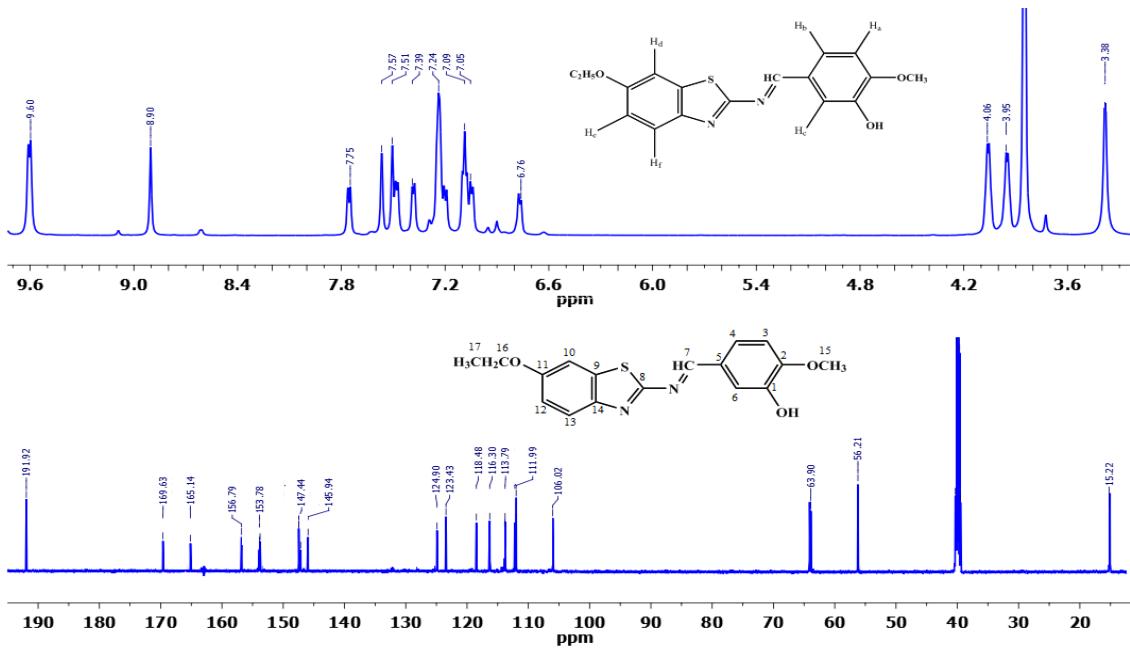


Şekil 13. BİMMF Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

EBİMMF Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları Şekil 14'de verildi. BİMMF Schiff bazına ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda kimyasal kayma değerleri incelendiğinde hidroksil (-OH) fonksiyonel grubunun protonun sinyali singlet olarak 9,60 ppm'de gözlemlendi. İmin (CH=N) grubuna ait protonun sinyali singlet olarak 8,90 ppm'de gözlemlendi. Aromatik protonlar H_a 6,76 ppm'de dublet olarak, H_b 7,24 ppm'de dublet olarak, H_c 7,51 ppm'de, H_d 7,57 ppm'de singlet olarak gözlenirken H_e 7,09 ppm'de ve H_f 7,75 ppm'de dublet olarak görüldü. Etoksi protonlarından metilin (-CH₃) protonlarının sinyali triplet olarak 3,38 ppm'de ve -OCH₂'nin protonları sinyali 4,06 ppm'de kuarted olarak gözlemlendi. -OCH₃ grubuna ait proton piki 3,95 ppm'de singlet olarak gözlemlendi.

$^{13}\text{C-NMR}$ spektrumundaki sinyaller incelendiğinde 169,63 ppm'de imin karbonuna ait pik gözlemlendi. Aromatik karbonların sinyalleri 1 numaralı karbon 156,79 ppm'de, 2

numaralı karbon 165,14 ppm’de, 3 numaralı karbon 111,99 ppm’de, 4 numaralı karbon 124,90 ppm’de, 5 numaralı karbon 145,94 ppm’de, 6 numaralı karbon 118,48 ppm’de, 8 numaralı karbon 191,92 ppm’de, 9 numaralı karbon 147,44 ppm’de, 10 numaralı karbon 106,02 ppm’de, 11 numaralı karbon 165,14 ppm’de, 12 numaralı karbon 116,30 ppm’de, 13 numaralı karbon 123,43 ppm’de, 14 numaralı karbon 153,78 ppm’de, 15 numaralı karbon 56,21 ppm, 16 numaralı karbon 63,90 ppm ve 17 numaralı karbona ait pik 15,22 ppm’de gözlemlendi.

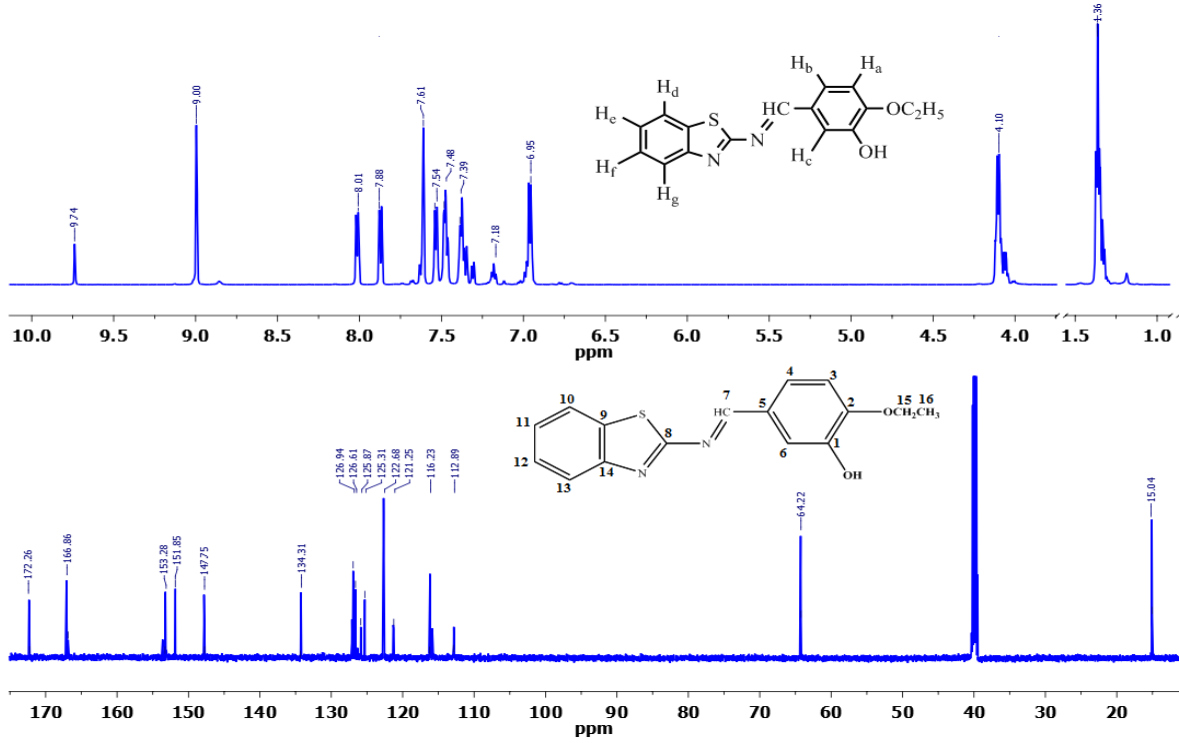


Şekil 14. EBİMMF Schiff bazının ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

BİMEF monomerinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 15’de verildi. BİMEF Schiff bazının ^1H -NMR spektrumundaki kimyasal kaymaları incelendiğinde hidroksil (-OH) fonksiyonel grubu protonlarının sinyali singlet olarak 9,74 ppm’de gözlemlendi. İmin (CH=N) grubunun protonu singlet olarak 9,00 ppm’ de gözlemlendi. Aromatik protonlar H_a 6,95 ppm’de dublet olarak, H_b 7,54 ppm’de dublet olarak, H_c 7,61 ppm’de singlet olarak, H_d 7,88 ppm’de dublet olarak, H_e 7,39 ppm’de, H_f 7,48 ppm’de triplet olarak ve H_g 8,01 ppm’de dublet olarak gözlemlendi. O-CH₂-CH₃ grubunun -CH₃ protonlarının sinyali 1,36 ppm’de gözlemlenirken, -CH₂’nin kimyasal kayması 4,10 ppm’de gözlemlendi.

^{13}C -NMR spektrumundaki sinyaller incelendiğinde 166,86 ppm’de imin karbonunun piki tespit edildi. Aromatik karbonlarının sinyalleri sırasıyla; 1 numaralı karbon 147,75 ppm’de, 2 numaralı karbon 151,85 ppm’de, 3 numaralı karbon 116,23 ppm’de, 4 numaralı karbon 122,68 ppm’de, 5 numaralı karbon 125,31 ppm’de, 6 numaralı karbon 121,25

ppm'de, 8 numaralı karbon 172,26 ppm'de, 9 numaralı karbon 124,90 ppm'de, 10 numaralı karbon 116,23 ppm'de, 11 numaralı karbon 126,94 ppm'de, 12 numaralı karbon 112,89 ppm'de, 13 numaralı karbon 116,30 ppm'de, 14 numaralı karbon 126,61 ppm'de, 15 numaralı karbon 64,22 ppm ve 16 numaralı karbon 15,04 ppm'de gözlemlendi.

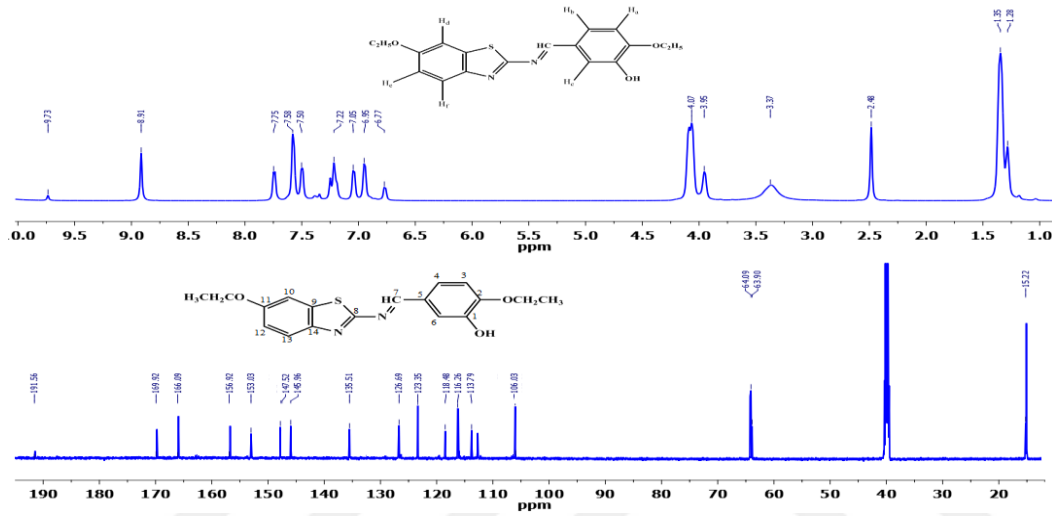


Şekil 15. BİMEF Schiff bazının ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları

EEBİMF Schiff bazına ait ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 16'de verildi. EEBİMF Schiff bazının ait ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde hidroksil (-OH) fonksiyonel grubuna ait proton piki singlet olarak 9,73 ppm'de sinyali görüldü. İmin (CH=N) grubu protonuna ait pik singlet olarak 8,91 ppm'de gözlemlendi. Aromatik protonlar H_a 6,77 ppm'de dublet olarak, H_b 7,22 ppm'de dublet olarak, H_c 7,50 ppm'de singlet olarak, H_d 7,58 ppm'de singlet, H_e 6,95 ppm'de dublet olarak ve H_f 7,75 ppm'de dublet olarak kimyasal kayma sinyalleri görüldü. Aromatik grubun etoksinin (-O-CH₂-CH₃) metil (-CH₃) protonlarının sinyali 1,28 ppm'de triplet olarak gözlenirken, -O-CH₂ yapısının protonları 3,95 ppm'de kuarted olarak gözlemlendi. Tiazol bağlı etoksinin (-O-CH₂-CH₃) metil (-CH₃) protonlarının sinyali 1,35 ppm'de triplet olarak gözlenirken, -O-CH₂ yapısının protonları 4,07 ppm'de kuarted olarak gözlemlendi.

¹³C-NMR spektrum sinyalleri incelendiğinde 169,82 ppm'de imin karbonunun sinyali tespit edildi. Aromatik karbonlara ait pikler sırasıyla; 1 numaralı karbon 156,74

ppm'de, 2 numaralı karbon 153,03 ppm'de, 3 numaralı karbon 113,79 ppm'de, 4 numaralı karbon 122,68 ppm'de, 5 numaralı karbon 118,28 ppm'de, 6 numaralı karbon 116,26 ppm'de, 8 numaralı karbon 191,56 ppm'de, 9 numaralı karbon 147,19 ppm'de, 10 numaralı karbon 132,41 ppm'de, 11 numaralı karbon 135,57 ppm'de, 12 numaralı karbon 126,69 ppm'de, 13 numaralı karbon 146,01 ppm'de, 14 numaralı karbon 147,87 ppm'de, 15 numaralı karbon 64,24 ppm, 16 numaralı karbon 15,22 ppm'de, 17 numaralı karbon 63,74 ppm ve 18 numaralı karbon 15,04 ppm değerlerinde gözlemlendi.

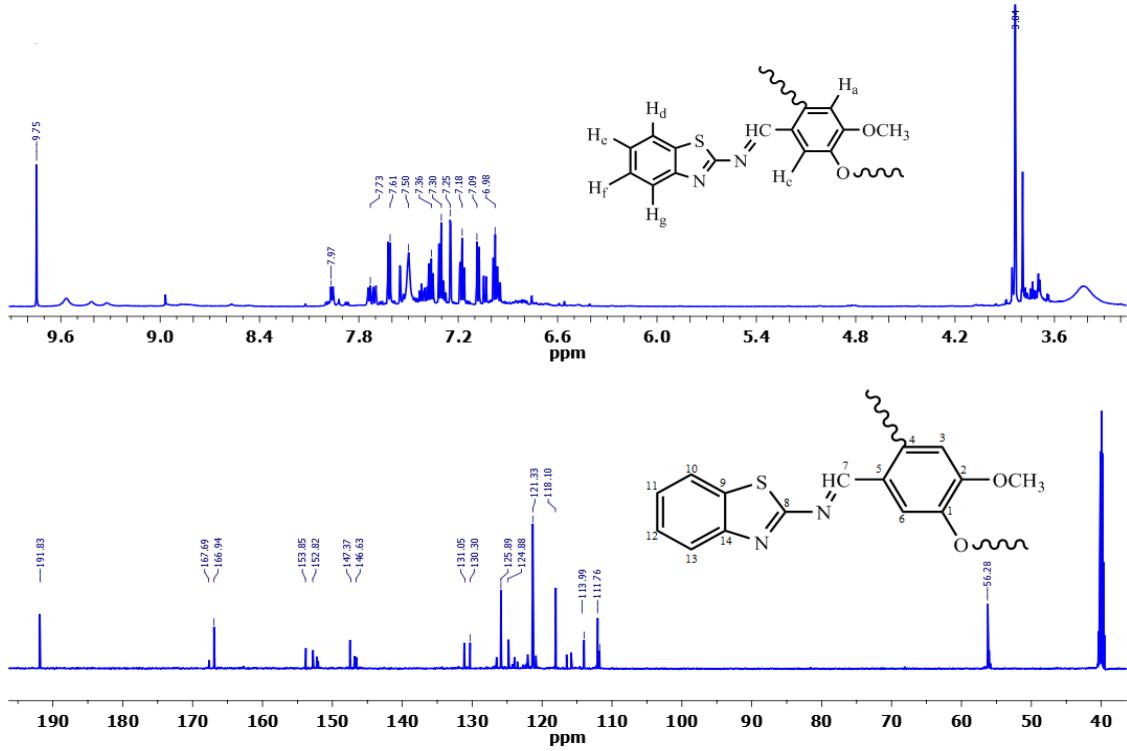


Şekil 16. EEBİMF Schiff bazının ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

P(BİMMF) polimerinin ^{13}C -NMR ve ^1H -NMR spektrumları Şekil 17'de verildi. BİMMF'in ^1H -NMR spektrumunda 9,55 ppm'de gözlenen hidroksil (-OH) grubu protonuna ait pik P(BİMMF) (THF) polimerinin spectrumunda 9,75 ppm'de gözlemlendi. Böylece polimerleşmenin C-O-C yapısı ile tamamında gerçekleşmediği anlaşıldı. İmin(-CH=N) fonksiyonel grubundaki protonun sinyali 8,97 ppm'de görüldü. Aromatik protonların kimyasal kayma değerleri 6,98 ile 7,97 ppm arasında gözlemlendi. Metoksi (-OCH₃) grubunun protonlarının sinyali 3,86 ppm'e singlet olarak belirlendi.

^{13}C -NMR spektrumu analiz edildiğinde imin(-CH=N) grubunun karbonuna ait pik 166,94 ppm'e kaydı gözlemlendi. Aromatik karbonlar sırasıyla; 1 numaralı karbon 146,63 ppm'de, 2 numaralı karbon 147,37 ppm'de, 3 numaralı karbon 111,76 ppm'de, 4 numaralı karbon 118,10 ppm'de, 5 numaralı karbon 131,05 ppm'de, 6 numaralı karbon 113,99 ppm'de, 8 numaralı karbon 191,83 ppm'de, 9 numaralı karbon 124,88 ppm'de, 10 numaralı karbon 121,33 ppm'de, 11 numaralı karbon 125,89 ppm'de, 12 numaralı karbon 130,30 ppm'de, 13 numaralı karbon ise 125,34 ppm'de ve 14 numaralı karbon ise 146,63 ppm'de

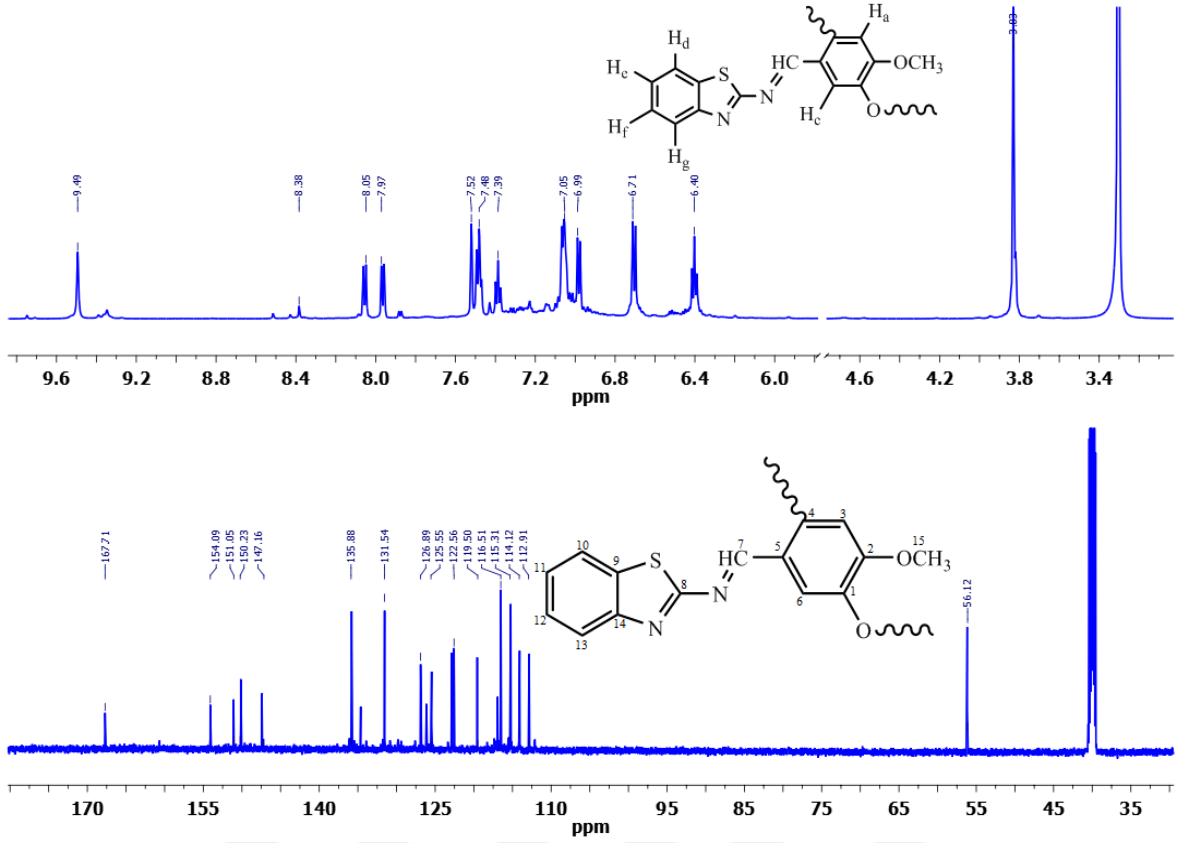
kimyasal kayma sinyalleri gözlemlendi. 15 numaralı metoksi karbonun sinyali 56,28 ppm değerlerinde gözlemlendi.



Şekil 17. P(BİMMF) (THF) polimerinin $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları

Alkali ortamda sentezlenen P(BİMMF) polimerinin $^{13}\text{C-NMR}$ ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumları Şekil 18’de gösterildi. BİMMF Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda 9,55 ppm’de gözlenen hidroksil (-OH) grubuna ait pik P(BİMMF) (Alkali) polimerinin spectrumunda 9,49 ppm’de gözlemlendi. Azometin(-CH=N) protonu 8,38 ppm’ de tespit edildi. Aromatik yapı protonlarının kimyasal kayma değerleri 6,40 ile 8,05 ppm aralığında gözlemlendi. -OCH₃ grubuna ait protonları 3,83 ppm’e kaydığı belirlendi.

$^{13}\text{C-NMR}$ spektral analizinde imin (-CH=N) fonksiyonel grubu karbon atomu 154,09 ppm’de kaydığı gözlemlendi. Aromatik karbonlarına ait sinyaller incelendiğinde; 1 nolu karbon 150,23 ppm’de, 2 nolu karbon 151,05 ppm’de, 3 numaralı karbon 114,12 ppm’de, 4 nolu 126,05 ppm’de, 5 numaralı karbon 138,55 ppm’de, 6 numaralı karbon 116,51 ppm’de, 8 numaralı karbon 167,71 ppm’de, 9 numaralı karbon 126,89 ppm’de, 10 numaralı karbon 119,50 ppm’de, 11 numaralı karbon 131,54 ppm’de, 12 numaralı karbon 122,86 ppm’de, 13 numaralı karbon 116,93 ppm’de, 14 numaralı karbon 147,16 ppm’de, 15 numaralı karbon 56,12 ppm’de sinyali gözlemlendi.

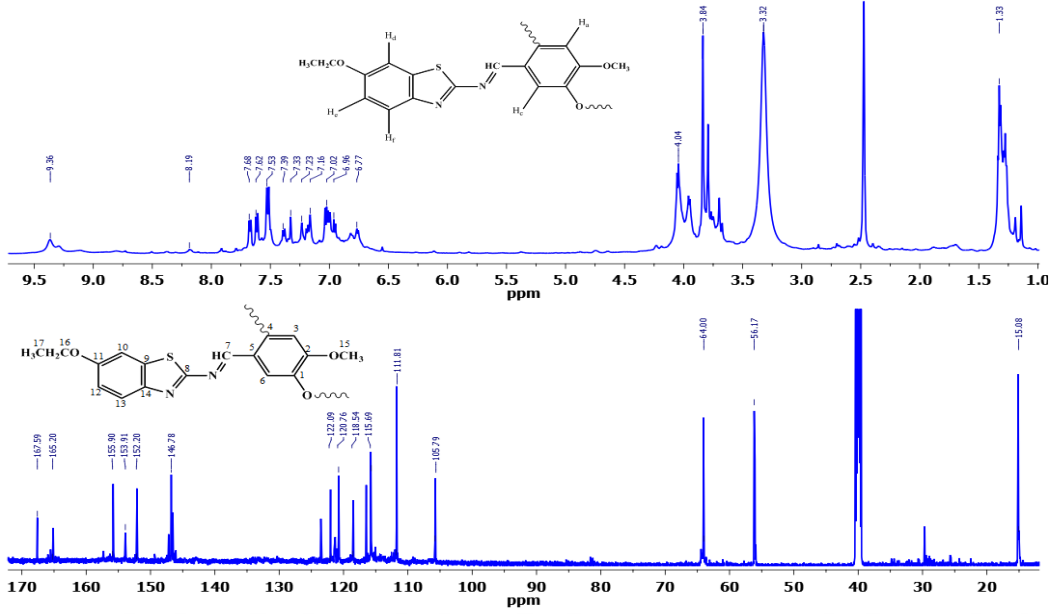


Şekil 18. P(BİMMF) (Alkali) polimerin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

THF çözücü ortamında sentezlenen P(EBİMMF) polimerinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları gösterimleri Şekil 19’de verildi. EBİMMF Schiff bazının ^1H -NMR spektrumunda 9,55 ppm’de gözlenen hidroksil (-OH) protonlarıyla P(EBİMMF) (THF) polimerinde hidroksil (-OH) protonu 9,36 ppm’de gözlenmektedir. Bu sebeple polimerleşme tepkimesinde C-O-C bağlanmanın yüksek oranda gerçekleştiği düşünüldü. Literatüre göre hidroksil (OH) ve imin (CH=N) fonksiyonel gruplarına ait sinyallerin 10,0 ve 9,0 ppm civarında geldiği ifade edilmektedir (Yıldırım, 2012). EBİMMF Schiff bazının 8,97 ppm’de görülen -CH=N grubunun protonunun sinyalinin P(EBİMMF) polimerinde 9,36 ppm’de gözlemlendi. Aromatik protonların kimyasal kayma sinyalleri 6,77 ile 7,68 ppm aralığında gözlemlendi. Metoksi (-OCH₃) protonlarının sinyali 3,32 ppm’de singlet olarak gözlemlendi. Etoksil (-OCH₂CH₃) grubunun -CH₃ protonları 1,33 ppm’de triplet olarak ve -OCH₂ protonları 3,64 ppm’de kuartet olarak sinyalleri gözlemlendi.

^{13}C -NMR spektrumu analiz edildiğinde imin (CH=N) grubunun karbon atomu sinyali 165,20 ppm’de gözlemlendi. Aromatik karbonların sinyalleri; 1 nolu karbon 152,20 ppm’de, 2 numaralı karbon 153,91 ppm’de, 3 numaralı karbon 106,67 ppm’de, 4 numaralı

karbon 118,54 ppm'de, 5 numaralı karbon 120,76 ppm'de, 6 numaralı karbon 113,84 ppm'de, 8 numaralı karbon 167,59 ppm'de, 9 numaralı karbon 122,09 ppm'de, 10 numaralı karbon 105,79 ppm'de,11 numaralı karbon 155,90 ppm'de,12 numaralı karbon 111,81 ppm'de,13 numaralı karbon 116,30 ppm'de, 14 numaralı karbon 146,78 ppm'de,15 numaralı karbon 56,17 ppm, 16 numaralı karbon 64,00 ppm ve 17 numaralı karbon ise 15,08 ppm gözlemlendi.

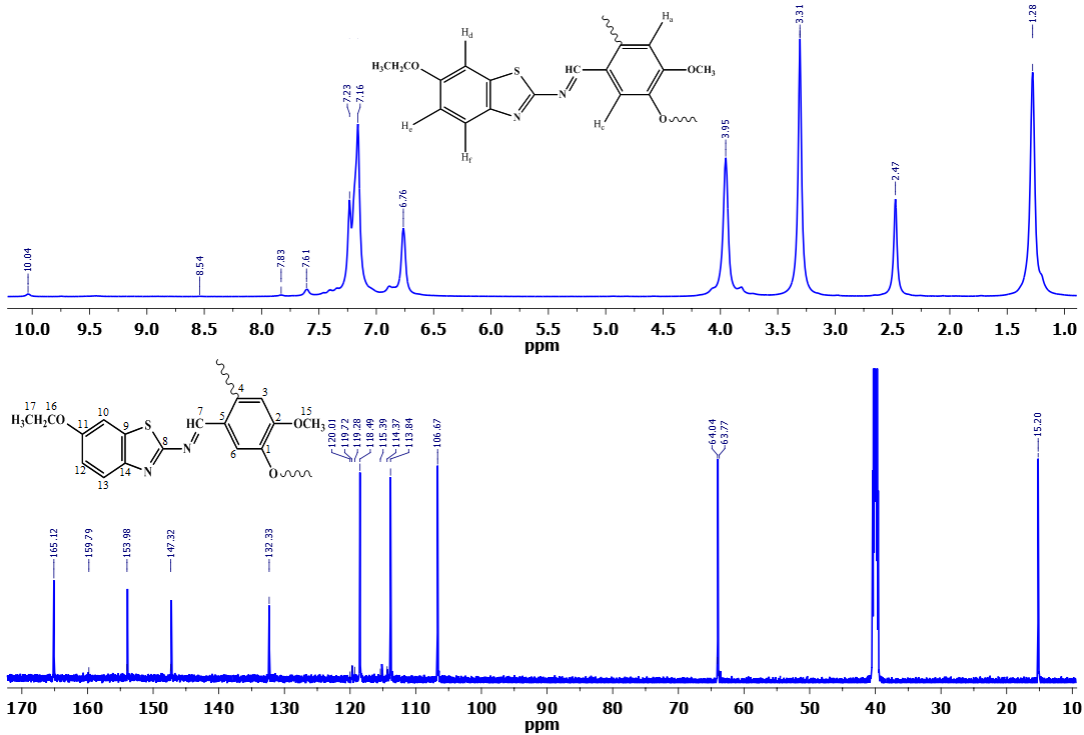


Şekil 19. P(EBİMMF) (THF) polimerinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları

Sulu %10'luk KOH çözücü ortamında sentezlenen P(EBİMMF) polimerinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 20'de verildi. EBİMMF Schiff bazının ¹H-NMR spektrumunda 9,55 ppm'de gözlenen hidroksil (-OH) grubunun proton atomu sinyali P(EBİMMF) (Alkali) polimerinde de 10,04 ppm değerinde görülmüş fakat pik şiddetinin çok düşük olması C-O-C bağı oluşturarak polimerleşmenin büyük oranda gerçekleşmiştir. EBİMMF Schiff bazının 8,97 ppm' de görülen -CH=N grubundaki proton sinyali P(EBİMMF) polimerinde 8,54 ppm'de geldiği görüldü. Aromatik protonların kimyasal kayma sinyalleri 6,76 ile 7,83 ppm arasında gözlemlendi. Metoksil (-OCH₃) protonları 3,31 ppm'de singlet olarak gözlemlendi. Etoksil (-OCH₂CH₃) grubunun -CH₃ protonları 1,28 pmm'de triplet olarak ve -OCH₂ protonları 3,95 ppm'de kuarted olarak sinyalleri gözlemlendi.

¹³C-NMR'ı analiz edildiğinde -CH=N grubunun karbon atomu 159,79 ppm'de sinyali gözlemlendi. Aromatik karbonların sinyalleri; 1 numaralı karbon 120,01 ppm'de, 2 numaralı karbon 147,32 ppm'de, 3 numaralı karbon 106,67 ppm'de, 4 numaralı karbon

132,33 ppm'de, 5 numaralı karbon 120,01 ppm'de, 6 numaralı karbon 114,37 ppm'de, 8 numaralı karbon 165,12 ppm'de, 9 numaralı karbon 118,49 ppm'de, 10 numaralı karbon 106,42 ppm'de, 11 numaralı karbon 153,98 ppm'de, 12 numaralı karbon 114,37 ppm'de, 13 numaralı karbon 115,39 ppm'de, 14 numaralı karbon 119,72 ppm'de, 15 numaralı karbon 63,77 ppm, 16 numaralı karbon 64,04 ppm ve 17 numaralı karbon ise 15,20 ppm değerlerinde gözlemlendi.

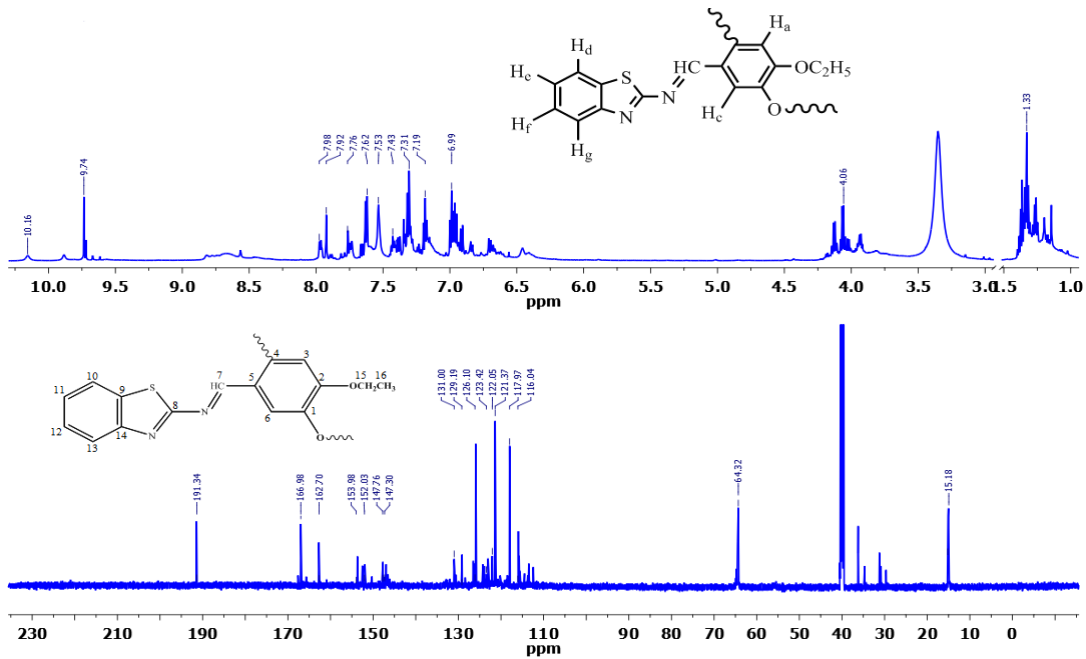


Şekil 20. P(EBİMMF) (alkali) polimerinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

THF ortamında sentezlenen P(BİMEF) polimerinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 21'de verildi. BİMEF Schiff bazının 9,74 ppm'de gözlenen hidroksil (-OH) grubuna ait sinyal ile P(BİMEF) (Alkali) polimerin sinyali 9,74 ppm'de gözlemlendi. Polimerdeki pik şiddeti monomeri ile aynı değerlerde olduğundan C-O-C yapısı üzerinden polimerleşme olmadığı kanısına varıldı. Azometin (-CH=N) grubunun protonun sinyali P(BİMEF) polimerinde 7,98 ppm'de gözlemlendi. Aromatik protonların kimyasal kayma sinyalleri 6,99 ile 7,98 ppm aralığında gözlemlendi. Etoksil (-OCH₂CH₃) grubunun -CH₃ protonları 1,33 ppm'de triplet olarak ve -OCH₂ protonları 4,06 ppm'de kuartet olarak sinyalleri gözlemlendi.

P(BİMEF) polimerinin ^{13}C -NMR spektral analizi yapıldığında imin (CH=N) grup

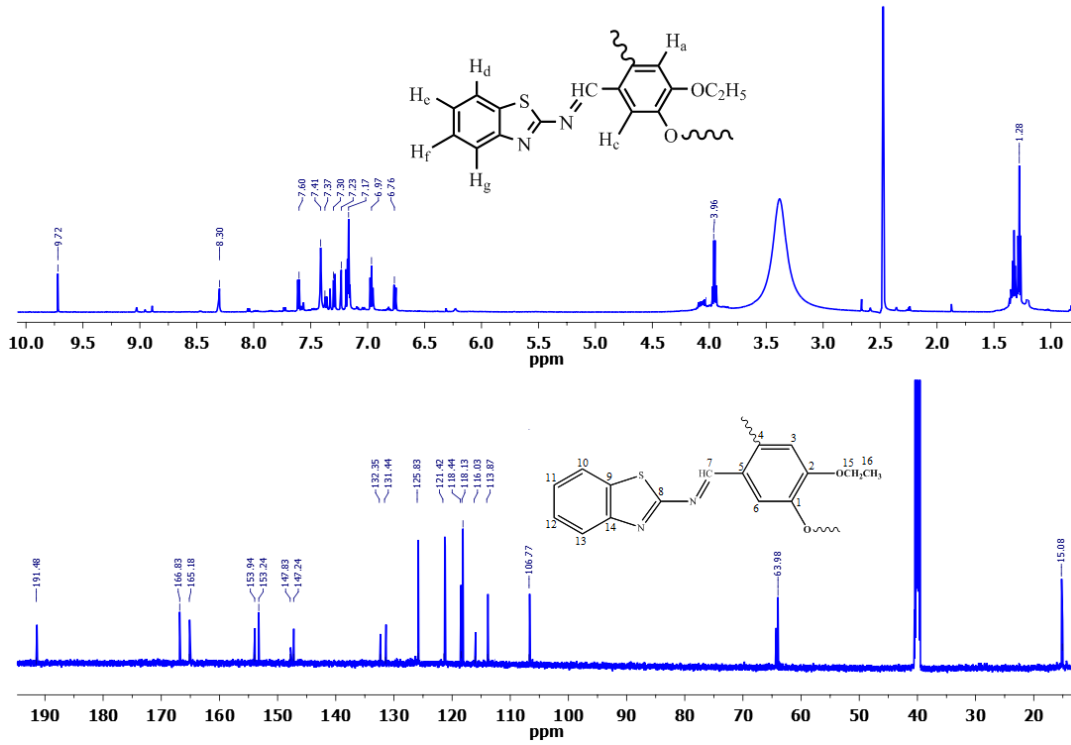
karbonu 167,08 ppm'de görüldü. Aromatik yapının karbonlarının sinyalleri; 1 numaralı karbon 152,03 ppm'de, 2 numaralı karbon 153,98 ppm'de, 3 numaralı karbon 113,72 ppm'de, 4 numaralı karbon 124,25 ppm'de, 5 numaralı karbon 147,76 ppm'de, 6 numaralı karbon 115,75 ppm'de, 8 numaralı karbon 191,34 ppm'de, 9 numaralı karbon 147,30 ppm'de, 10 numaralı karbon 121,37 ppm'de, 11 numaralı karbon 122,05 ppm'de, 12 numaralı karbon 125,83 ppm'de, 13 numaralı karbon 118,17 ppm'de, 14 numaralı karbon 162,70 ppm'de, 15 numaralı karbon 64,32 ppm ve 16 numaralı karbon 15,18 ppm değerlerinde gözlemlendi.



Şekil 21. P(BİMEF) (THF) polimerinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları

Bazık sulu ortamda sentezlenen P(BİMEF) polimerinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları Şekil 22'de verildi. BİMEF Schiff bazının 9,74 ppm'de gözlenen hidroksil (-OH) grubunun sinyali P(BİMEF) (Alkali) polimerinde de 9,72 ppm'de gözlemlendi. Polimerdeki bu protonun proton integrasyon değeri 7,92 olması C-O-C yapısı üzerinden polimerleşmenin daha az olduğunu göstermektedir. Monomerin (CH=N) grubundaki protonun 9,00 ppm'de gözlenen sinyali P(BİMEF) polimerinde 7,98 ppm'de gözlemlendi. Aromatik protonların kimyasal kayma sinyalleri 6,76 ile 7,60 ppm aralığında geldiği gözlemlendi. Metoksi protonları sinyali 3,96 ppm'de gözlemlendi. Etoksinin metil (-CH₃) protonları 1,28 ppm'de triplet olarak ve -OCH₂ protonları 3,96 ppm'de kuartet olarak gözlemlendi.

P(BİMEF) polimerinin ^{13}C -NMR spektrumunda imin ($\text{CH}=\text{N}$) grubunun karbon atomu 165,18 ppm'de görüldü. Aromatik karbonlarının sinyalleri 1 numaralı karbon 147,83 ppm'de, 2 numaralı karbon 153,24 ppm'de, 3 numaralı karbon 113,72 ppm'de, 4 numaralı karbon 125,83 ppm'de, 5 numaralı karbon 131,44 ppm'de, 6 numaralı karbon 118,44 ppm'de, 8 numaralı karbon 166,83 ppm'de, 9 numaralı karbon 132,35 ppm'de, 10 numaralı karbon 106,77 ppm'de, 11 numaralı karbon 153,94 ppm'de, 12 numaralı karbon 113,87 ppm'de, 13 numaralı karbon 121,42 ppm'de, 14 numaralı karbon 147,24 ppm'de, 15 numaralı karbon 63,98 ppm ve 16 numaralı karbon 15,08 ppm değerlerinde gözlemlendi.

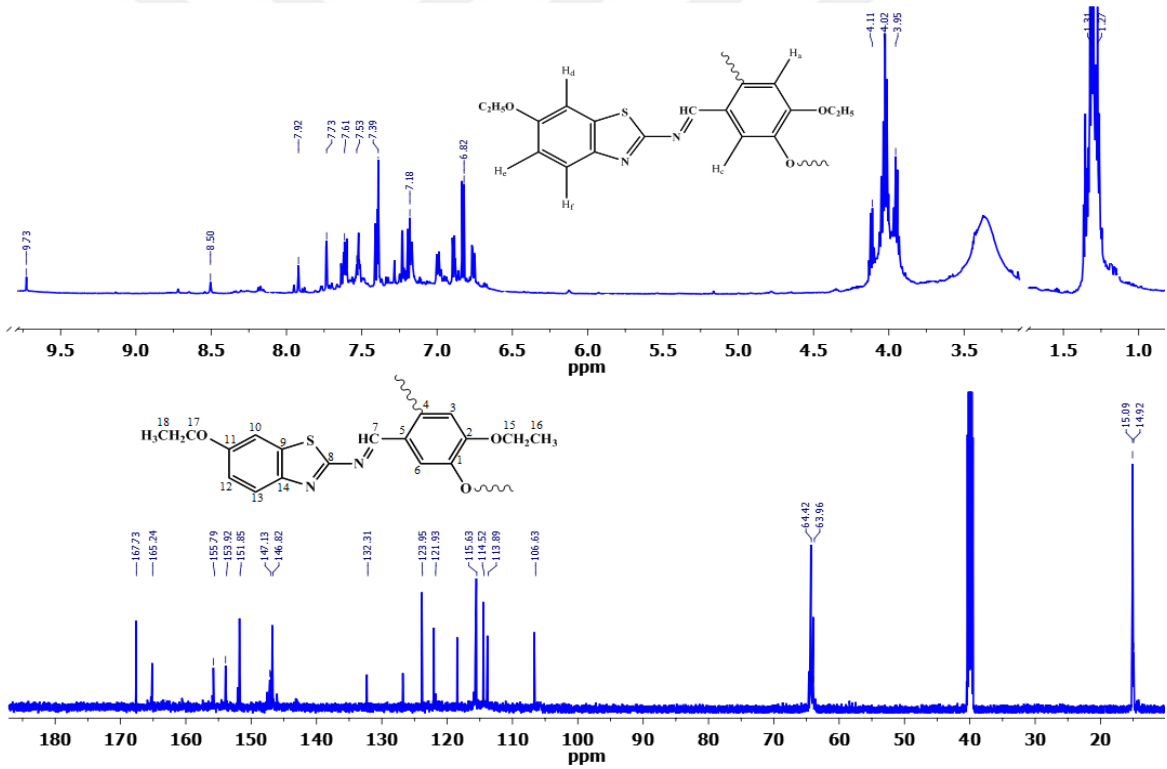


Şekil 22. P(BİMEF) (alkali) polimerinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

THF ortamında sentezlenen P(EEBİMF) polimerinin ^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 23'te verildi. EEBİMF Schiff bazının ^1H -NMR'da 8,91 ppm'de gözlenen hidroksil ($-\text{OH}$) grubu protonunun piki P(EEBİMF) polimerinde 9,73 ppm'de gözlemlendi. Polimerindeki $-\text{OH}$ protonunun integrasyon değerinin düşük olması C-O-C bağlanması yanında C-O bağlanmasının da olduğunu gösterir. İmin($\text{CH}=\text{N}$) grubundaki proton sinyali P(EEBİMF) polimerinde 8,50 ppm'de gözlemlendi. Aromatik protonların sinyalleri 6,82 ile 7,92 ppm aralığında gözlemlendi. Aromatik yapıya bağlı olan etoksil grubunun metil ($-\text{CH}_3$) protonları 1,27 ppm'de triplet olarak ve $-\text{OCH}_2$ protonları 3,95 ppm'de kuartet olarak

gözlemlendi. Tiyazol yapısına bağlı olan etoksil grubunun metil ($-CH_3$) protonları 1,31 ppm’de triplet olarak ve $-OCH_2$ protonları 4,02 ppm’de kuartet olarak gözlemlendi.

P(EEBİMF) polimerinin ^{13}C -NMR spektrumu incelendiğinde $-CH=N$ grubu karbon atomunun sinyali 165,24 ppm’de görüldü. Aromatik karbonların sinyalleri ise 1 numaralı karbon 151,85 ppm’de, 2 numaralı karbon 153,92 ppm’de, 3 numaralı karbon 114,52 ppm’de, 4 numaralı karbon 123,95 ppm’de, 5 numaralı karbon 132,31 ppm’de, 6 numaralı karbon 121,93 ppm’de, 8 numaralı karbon 167,73 ppm’de, 9 numaralı karbon 146,82 ppm’de, 10 numaralı karbon 106,63 ppm’de, 11 numaralı karbon 155,79 ppm’de, 12 numaralı karbon 115,63 ppm’de, 13 numaralı karbon 123,95 ppm’de, 14 numaralı karbon 147,13 ppm’de, 15 numaralı karbon 64,90 ppm’de, 16 numaralı karbon 15,09 ppm’de, 17 numaralı karbon 63,96 ppm’de ve 18 numaralı karbon 14,92 ppm değerlerinde gözlemlendi.

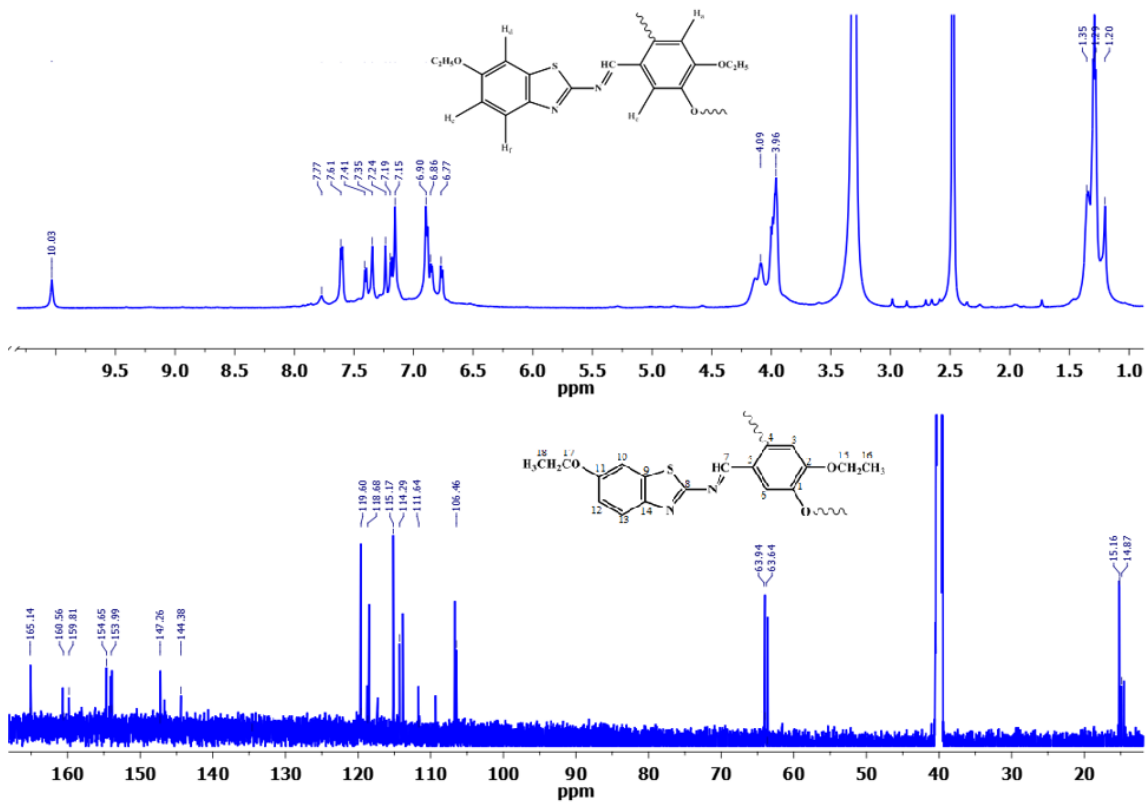


Şekil 23. P(EEBİMF) (THF) polimerinin 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları

Bazık sulu ortamda sentezlenen P(EEBİMF) polimerinin 1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları Şekil 24’de verildi. EEBİMF Schiff bazının proton NMR’ında tespit edilen 8,96 ppm’deki hidroksil ($-OH$) grubuna ait proton sinyalinin P(EEBİMF) %10’luk KOH sulu çözelti ortamında elde edilen polimerinde 10,03 ppm’de gözlemlendi. Böylece C-O-C yapısı üzerinden de polimerleşmenin gerçekleştiği kanısına varıldı. EEBİMF Schiff bazının 7,75

ppm' de görülen -CH=N grubundaki proton sinyali P(EEBİMF) polimerinde 7,77 ppm'de gözlemlendi. Aromatik yapı protonlarının kimyasal kayma sinyalleri 6,77 ile 7,77 ppm aralığında gözlemlendi. Aromatik yapıya bağlı olan etoksil grubunun metil (-CH₃) protonları 1,29 ppm'de triplet olarak ve -OCH₂ protonları 3,96 ppm'de kuartet olarak gözlemlendi. Tiyazol yapısına bağlı olan etoksil grubunun metil (-CH₃) protonları 1,35 ppm'de triplet olarak ve -OCH₂ protonları 4,09 ppm'de kuartet olarak gözlemlendi.

P(EEBİMF) polimerinin ¹³C-NMR spektrumunda imin (CH=N) grubunun karbon atomu 165,14 ppm'de görüldü. Aromatik karbonların sinyalleri ise 1 numaralı karbon 153,99 ppm'de, 2 numaralı karbon 159,81 ppm'de, 3 numaralı karbon 115,17 ppm'de, 4 numaralı karbon 133,69 ppm'de, 5 numaralı karbon 134,56 ppm'de, 6 numaralı karbon 119,60 ppm'de, 8 numaralı karbon 182,78 ppm'de, 9 numaralı karbon 144,38 ppm'de, 10 numaralı karbon 106,46 ppm'de, 11 numaralı karbon 160,56 ppm'de, 12 numaralı karbon 118,68 ppm'de, 13 numaralı karbon 131,38 ppm'de, 14 numaralı karbon 147,26 ppm'de, 15 numaralı karbon 63,94 ppm'de, 16 numaralı karbon 15,16 ppm'de, 17 numaralı karbon 63,64 ppm'de ve 18 numaralı karbon 14,87 ppm değerlerinde gözlemlendi.



Şekil 24. P(EEBİMF) (Alkali) polimerinin ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları

4.2. Termal Analizler

4.2.1. Schiff Bazlarının TG, DTG ve DTA Analizleri

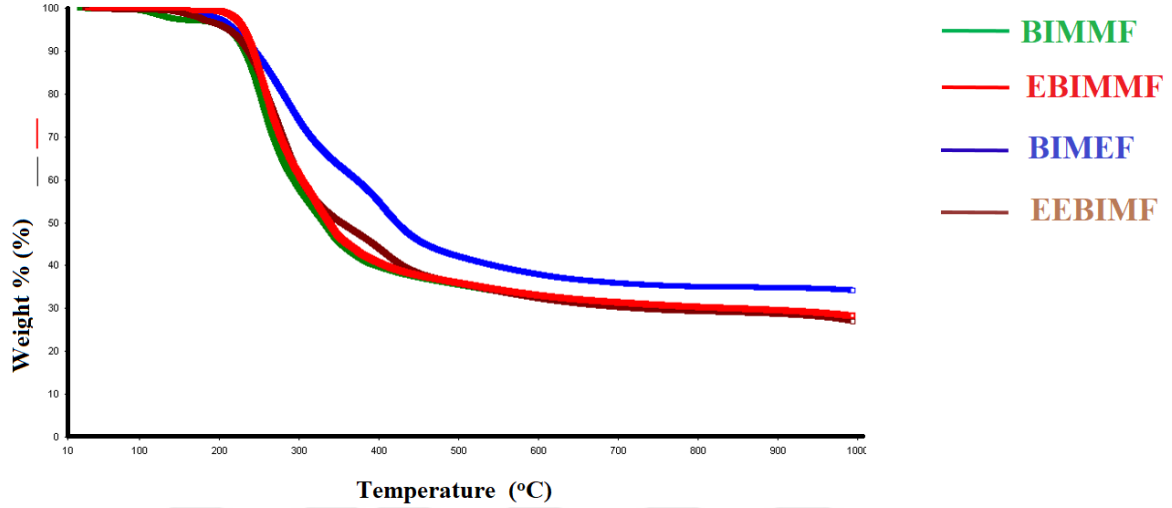
Schiff bazlarının termal analiz eğrileri Şekil 25’de verildi. BIMMF monomerinin bozunma sıcaklığı 220°C iken gözlenen T_{max} değerleri 254 °C’dir. %5’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 227 °C olarak bulundu. %10’luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 239 °C olarak bulundu. %20’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık da 252 °C olarak bulundu. %50’lik kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklık ise 341 °C olarak tespit edildi. 1000°C’de hesaplanan kalıntı miktarı %30 olarak saptandı. 150°C’ye kadar nem ve organik çözücünün uzaklaşmasından kaynaklanan kütle kaybı %2,5 olarak tespit edildi. Endotermik erime sıcaklığı 164 °C olarak tespit edildi.

EBIMMF monomerinin bozunma sıcaklığı 226°C iken gözlenen T_{max} değeri 257 °C’ydi. %5’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 232 °C olarak bulundu. %10’luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık da 241 °C olarak bulundu. %20’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 261 °C olarak bulundu. %50’lik kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklık ise 336 °C olarak tespit edildi. 1000°C’de hesaplanan kalıntı miktarı %28,04 olarak belirlendi. Endotermik erime sıcaklığı 170 °C olarak belirlendi.

BIMEF Schiff bazının bozunma sıcaklığı 216°C iken gözlenen T_{max} değerleri 282 ve 407 °C idi. %5’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 220 °C olarak bulundu. %10’luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık da 243 °C olarak bulundu. %20’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 279 °C olarak bulundu. %50’lik kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklık ise 422 °C olarak tespit edildi. 1000°C’de hesaplanan kalıntı miktarı % 34,19 olarak belirlendi. DTA eğrisinde BIMEF monomerinin endotermik erime noktası sinyal 196 °C’de görüldü. BIMEF Schiff bazının bozunmasının iki adımda gerçekleştiği gözlemlendi. I. adım 160-360 °C arası olup hesaplanan kütle kaybı % 38,11 ve II adım ise 360-1000°C arası olup kütle kaybı % 27,62 belirlendi.

EEBIMF Schiff bazının bozunma sıcaklığı 214 °C iken gözlenen T_{max} değerleri 271 ve 403 °C idi. %5’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 217 °C olarak bulundu. %10’luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 242 °C olarak bulundu. %20’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 258 °C olarak bulundu. %50’lik kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklık ise 357 °C olarak belirlendi. 1000°C sıcaklıkta hesaplanan kalıntı miktarı % 26,97 olarak belirlendi. DTA eğrisinde EEBIMF Schiff bazının endotermik erime noktası sinyal 183 °C’de görüldü. Monomerin bozunmasının iki adımda gerçekleştiği gözlemlendi. I. adım

150-370 °C arası olup hesaplanan kütle kaybı % 51,58 ve II adım 370-1000°C arası olup kütle kaybı % 20,92 olarak hesaplandı.



Şekil 25. Schiff bazlarının termal analiz eğrileri

4.2.2. THF Ortamında Sentezlenen Polimerlerin TG, DTG ve DTA Analizleri

Schiff bazlarının THF çözeltisi ortamında elde edilen polimerlerinin termal analiz eğrileri Şekil 26'de verildi. Organik çözücü ortamında sentezlenen P(BIMMF) polimerinin ilk bozunma sıcaklığı 194°C iken gözlenen T_{max} değerleri 247 ve 310 °C idi. %5'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 199 °C olarak bulundu. %10'luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 224 °C olarak bulundu. %20'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 246 °C olarak bulundu. %50'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise 319 °C olarak tespit edildi. 1000°C'de kalıntı miktarı % 24,44 olarak hesaplandı. P(BIMMF) polimerinin 110°C ye kadar oluşan kayıp oranı % 0,85 idi. Bozunmanın iki adımda gerçekleştiği gözlemlendi. I. adım 110-273 °C arası olup hesaplanan kütle kaybı % 29,36 ve II adım ise 273-1000°C arası olup hesaplanan kütle kaybı % 46,20 olarak bulundu. DSC analizlerinden P(BIMMF) polimerinin camısı geçiş sıcaklığı (T_g) 134 °C olarak ve ısı değişimide (ΔC_p) 0,049 J/g °C olarak hesaplandı.

THF organik çözücü ortamında sentezlenen P(EBIMMF) polimerinin ilk bozunma sıcaklığı 220°C iken gözlenen T_{max} değeri 315 °C idi. %5'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 202 °C olarak bulundu. %10'luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 249 °C olarak bulundu. %20'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 256 °C olarak bulundu. %50'lik kütle

kayıplarının gerçekleştiği sıcaklık ise 321 °C olarak tespit edildi. 1000°C’de kalıntı miktarı % 18,65 olarak hesaplandı. P(EBIMMF) polimerinin ekzotermik bozunma sıcaklığı 173 °C ve endotermik değişimleri 243 ve 279 °C olarak belirlendi. DSC analizlerinden P(EBIMMF) polimerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 115°C ve ısı değişimide (ΔC_p) 0,013 J/g °C olarak hesaplandı.

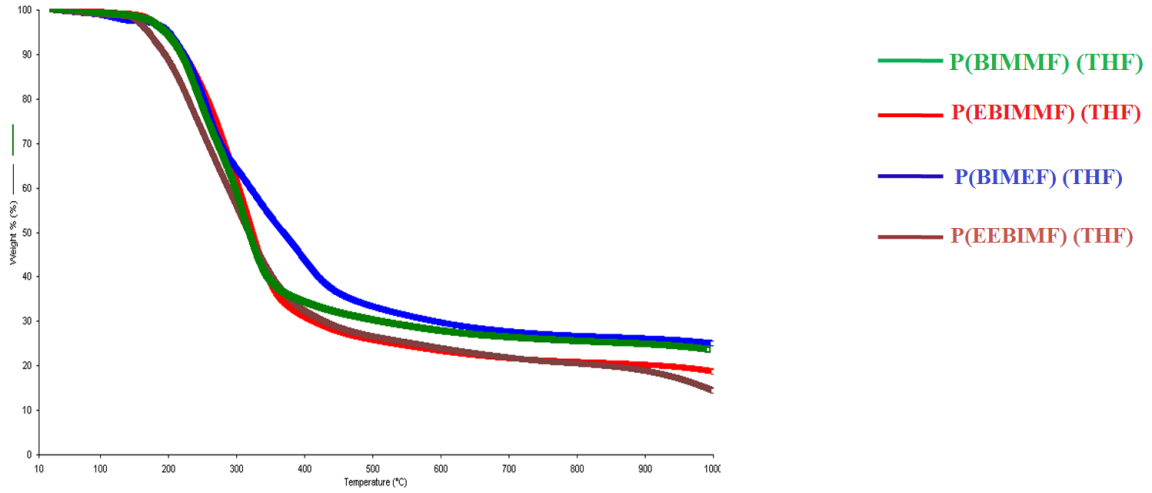
Organik çözücü olan THF ortamında sentezlenen P(BIMEF) polimerinin ilk bozunma sıcaklığı 206 °C iken belirlenen T_{max} değerleri 254, 332 ve 394 °C idi. %5’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 212 °C olarak bulundu. %10’luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 233 °C olarak bulundu. %20’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 56 °C olarak bulundu. %50’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise 383 °C olarak tespit edildi. 1000°C’de kalıntı miktarı % 27,44 olarak hesaplandı. P(BIMEF) polimerinin 140°C ye kadar nemden kaynaklı kütle kayıp oranı % 2,35 idi. Bozunma üç adımda gerçekleştiği gözlemlendi. I. adım 140-311 °C arası hesaplanan kalıntı % 35,49, II. adımda ise 311-375 °C arası olup hesaplanan kütle kaybı % 12,86 ve III. adım 375-1000 °C arası olup hesaplanan kütle kaybı % 23,73 olarak bulundu. DSC analizlerinden P(BIMEF) polimerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 118°C ve ısı değişimide (ΔC_p) 0,070 J/g °C olarak belirlendi.

THF ortamında sentezlenen P(EEBIMF) polimerinin bozunma sıcaklığı 170 °C olmasıyla birlikte belirlenen T_{max} değerleri 246 ve 307 °C idi. %5’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 171 °C olarak bulundu. %10’luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 196 °C olarak bulundu. %20’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 229 °C olarak bulundu. %50’lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise 320 °C olarak tespit edildi. 1000°C’de kalıntı miktarı % 14,37 olarak belirlendi. P(EEBIMF) polimerinin bozunması üç adımda gerçekleştiği görülmüştür. I. adım 140-280 °C arası olup hesaplanan kütle kaybı % 35,93, II. adım 280-548 °C arası olup hesaplanan kütle kaybı % 37,41 ve III. adım ise 548-1000 °C arası olup hesaplanan kütle kaybı % 10,91 olarak bulundu. P(EEBIMF) polimerinin ekzotermik bozunma sıcaklığı 173 °C ve endotermik erime noktaları 186, 263, 348 ve 349 °C olarak belirlenmiştir. DSC analizlerinden P(EEBIMF) polimerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 111°C ve ısı değişimide (ΔC_p) 0,105 J/g °C olarak hesaplandı.

4.2.3. Alkali Ortamda Sentezlenen Polimerlerin TG, DTG ve DTA Analizleri

Schiff bazlarının sulu Alkali ortamda elde edilen polimerlerin termal analiz eğrileri Şekil 27’de verildi. KOH alkali bazının %10’luk sulu KOH çözeltisi ortamında sentezlenen

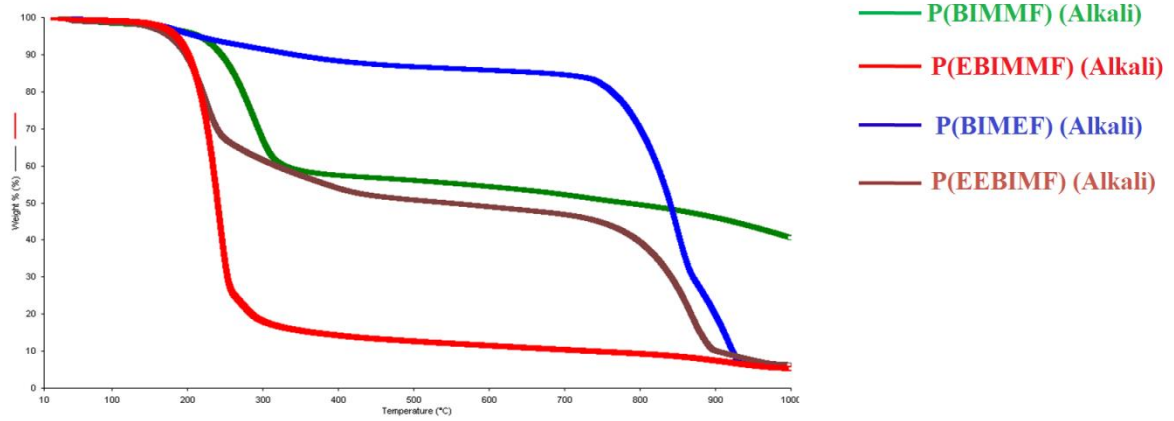
P(BIMMF) polimerinin ilk bozunma sıcaklığı 233 °C olarak gözlemlendi. %5'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 232 °C olarak bulundu. %10'luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 251 °C olarak bulundu. %20'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 274 °C olarak bulundu. %50'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise 836 °C olarak tespit edildi. 1000°C'de kalıntı miktarı % 42,19 olarak belirlendi. P(BIMMF) polimerinin 100°C ye kadar oluşan nemden kaynaklı kayıp oranının ise % 1,28 olduğu tespit edildi. Polimerin ekzotermik bozunma sıcaklığı 162 °C ve endotermik bozunma sıcaklığı 321 °C olarak belirlendi. DSC analizlerinden P(BIMMF) polimerinin camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 105°C olarak ve ısı değişimide (ΔC_p) 0,054 J/g °C olarak belirlendi.



Şekil 26. THF çözücü ortamında sentezlenen polimerlerinin termal analiz eğrileri

Alkali ortamda sentezlenen P(EBIMMF) polimerinin ilk bozunma sıcaklığı 200 °C olarak gözlemlendi. %5'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 189 °C olarak bulundu. %10'luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 201 °C olarak bulundu. %20'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 216 °C olarak bulundu. %50'lik kütle kayıplarının gerçekleştiği sıcaklık ise 243 °C olarak tespit edildi. 1000°C'de kalıntı miktarı % 5,17 olarak hesaplandı. Polimerin endotermik geçişleri 158, 160, 244 ve 247 °C olarak belirlendi. P(EBIMMF) polimerinin DSC analizlerinden elde edilen camsı geçiş sıcaklığı (T_g) 102°C olarak ve ısı değişimide (ΔC_p) 0,112 J/g °C olarak tespit edildi. Sulu bazik ortamda sentezlenen P(BIMEF) polimerinin ilk bozunma sıcaklığı 150 °C olmasıyla birlikte gözlenen T_{max} sıcaklık değerleri 190, 845 ve 907 °C idi. %5'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 205 °C olarak bulundu. %10'luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 346 °C olarak bulundu.

%20'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 765 °C olarak bulundu. %50'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık ise 839 °C olarak belirlendi. 1000°C'de kalıntı miktarı % 6,10 olarak tespit edildi.



Şekil 27. Schiff bazların alkali ortamda sentezlenen polimerlerinin termal analiz eğrileri

P(BIMEF) polimerinin bozunması üç adımda gerçekleştiği gözlemlendi. I. adım 100-595 °C arası olup hesaplanan kütle kaybı % 13,36, II. adım 595-887 °C arası olup hesaplanan kütle kaybı % 61,28 ve III. adım 887-1000 °C arası olup hesaplanan kütle kaybı % 18,40 olarak bulundu. Polimerin endotermik geçiş değerleri 748, 857 ve 918 °C olarak belirlendi. DSC analizlerinden P(BIMEF) polimerinin camısı geçiş sıcaklığı (T_g) 121°C olarak ve ısı değişimide (ΔC_p) 0,043 J/g °C olarak tespit edildi.

Alkali ortamda sentezlenen P(EEBIMF) polimerinin ilk bozunma sıcaklığı 181 °C iken gözlenen T_{max} değerleri 220 ve 862 °C idi. 5'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 185 °C olarak bulundu. %10'luk kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 203 °C olarak bulundu. %20'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 221 °C olarak bulundu. %50'lik kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık 610 °C olarak belirlendi. 1000°C'de kalıntı miktarı % 7,75 olarak belirlendi. P(EEBIMF) polimerinin bozunması iki adımda gerçekleştiği gözlemlendi. I. adım 110-607 °C arası olup hesaplanan kütle kaybı % 49,78 ve II. adım ise 607-1000 °C arası olup hesaplanan kütle kaybı % 42,48 olarak bulundu. Polimerin endotermik erime noktaları 741, 878 ve 934 °C olarak belirlendi. Polimerin 110 °C'ye kadar nemden kaynaklı kaybı %1,28 olarak tespit edildi. P(BIMEF) polimerinin DSC analizlerinden elde edilen camısı geçiş sıcaklığı (T_g) 128°C olarak ve ısı değişimi ise (ΔC_p) 0,077 J/g °C olarak tespit edildi. Sentezlenen bileşiklerin termal analiz sonuçları Tablo 2'de verildi.

Tablo 2

Schiff bazları ve farklı ortamda elde edilen polimerlerin TG-DTA ve DSC analiz sonuçları

Maddeler	T _{on} (°C)	T _{max} (°C)	%5 Bozunma Sıcaklığı	%10 Bozunma Sıcaklığı	%20 Bozunma Sıcaklığı	%50 Bozunma Sıcaklığı	1000 °C'deki Kalıntı Miktarı	DTA		DSC	
								Ekzotermik (°C)	Ekzotermik (°C)	T _g (°C)	ΔC _p
BIMMF	220	254	227	239	252	341	30	–	164	–	–
EBIMMF	226	257	232	241	261	336	28,04	–	170	–	–
BIMEF	216	282, 407	220	243	279	422	34,19	–	196	–	–
EEBIMF	214	271, 403	217	242	258	357	26,97	–	183	–	–
P(BIMMF) (THF)	194	247, 310	199	224	246	319	24,44	–	–	134	0,049
P(EBIMMF) (THF)	220	315	202	249	256	321	18,65	173	243, 279	115	0,013
P(BIMEF) (THF)	206	254, 332, 394	212	233	256	383	27,44	–	–	118	1,07
P(EEBIMF) (THF)	170	246, 307	171	196	229	320	14,37	173	186, 263, 348, 349	111	1,105
P(BIMMF) (Alkali)	233	–	232	251	274	836	42,19	162	321	105	0,054
P(EBIMMF) (Alkali)	200	–	189	201	216	243	5,17	–	158, 160, 244, 247	102	0,112
P(BIMEF) (Alkali)	150	190, 845, 907	205	346	765	839	6,1	–	748, 857, 918	121	0,043
P(EEBIMF) (Alkali)	181	220, 862	185	203	221	610	7,75	–	741, 878, 934	128	0,077

Beklendiği gibi T_{on} sıcaklıkları, T_g sıcaklıklarının üstündedir. Organik ortamda elde edilen P(BIMMF) polimerinde camsı geçiş sıcaklığı (T_g) değerlerinin daha yüksek olduğu gözlemlendi. Sentezlenen polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının sırasıyla P(BIMMF) (THF) > P(EEBIMF) (Alkali) > P(BIMEF) (Alkali) > P(BIMEF) (THF) > P(EBIMMF) (THF) > P(EEBIMF) (THF) > P(BIMMF) (Alkali) > P(EBIMMF) (Alkali) olarak değiştiği gözlemlendi.

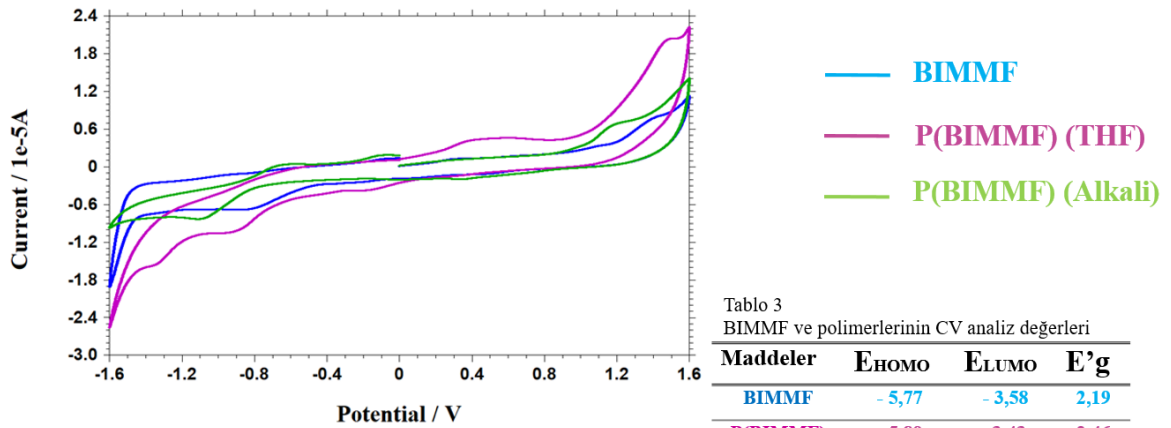
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Özellikleri

4.3.1. Sentezlenen Schiff Bazları ve Polimerlerinin CV Analizleri

Sentezlenen Schiff bazları ve Poli(imin)lerin elektrokimyasal özelliklerini belirlemek için Döngüsel Voltometri (CV) yöntemi kullanıldı. Çözücü olarak ölçümlerde TBAPF₆'nın

asetonitril ile hazırlanmış 0,1 M'lik çözeltisi ve platin elektrot kullanıldı. Monomer ve polimerleri CV analiz diyagramları Şekil 28, 29, 30 ve 31'de 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 Tablo 3, 4, 5 ve 6'da verildi.



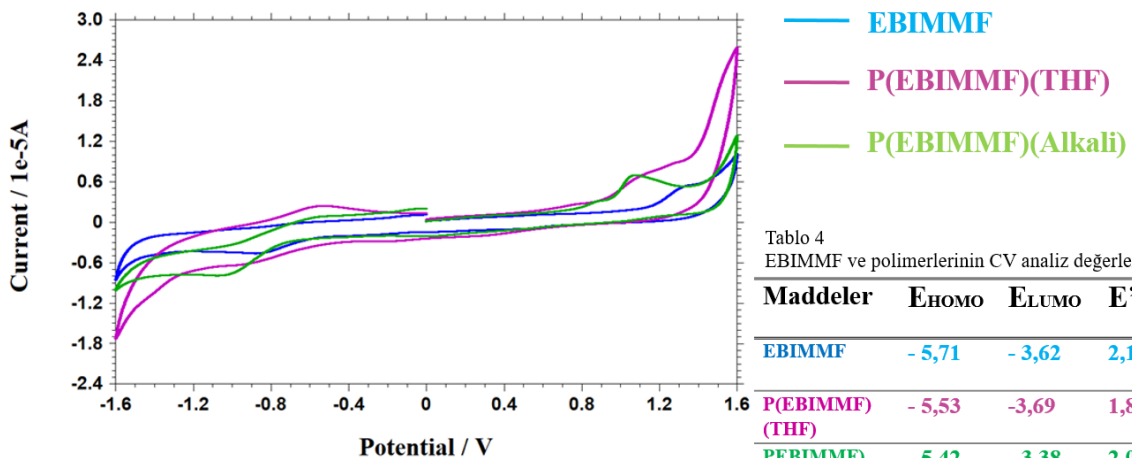
Şekil 28. BIMMF Schiff bazı ve polimerlerinin CV analiz eğrileri

Tablo 3

BIMMF ve polimerlerinin CV analiz değerleri

Maddeler	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E'_g
BIMMF	-5,77	-3,58	2,19
P(BIMMF) (THF)	-5,89	-3,43	2,46
P(BIMMF) (Alkali)	-5,57	-3,34	2,23

BIMMF ve Polimerlerinin Döngüsel Voltametri ölçümünden bulunan bant boşluğu (E'_g) değerleri kıyaslandığında birbirleriyle uyumlu olduğu tespit edildi. Bant boşluğu (E'_g) değerleri incelendiğinde 2.10 den büyük 2.50 dan küçük olduğu görülmektedir.



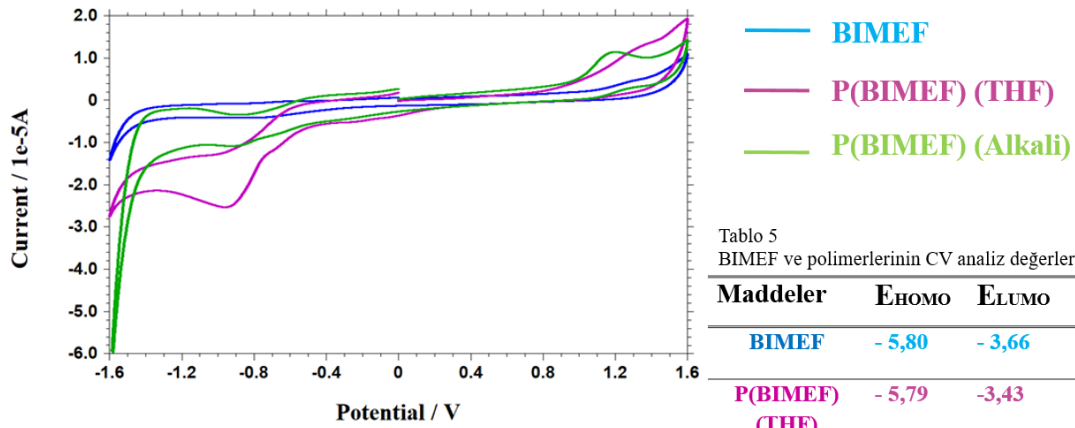
Şekil 29. EBIMMF Schiff bazı ve polimerlerinin CV analiz eğrileri

Tablo 4

EBIMMF ve polimerlerinin CV analiz değerleri

Maddeler	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E'_g
EBIMMF	-5,71	-3,62	2,10
P(EBIMMF) (THF)	-5,53	-3,69	1,84
PEBIMMF (Alkali)	-5,42	-3,38	2,04

EBIMMF ve Polimerlerinin Döngüsel Voltametri ölçümünden bulunan elektrokimyasal bant boşluğu (E'_g) değerleri kıyaslandığında birbirleriyle uyumlu olduğu tespit edildi. Bant boşluğu (E'_g) değerleri incelendiğinde 1.80 den büyük 2.10 dan küçük olduğu görülmektedir. THF çözücü ortamında sentezlenen P(EBIMMF) elektrokimyasal bant boşluğu değerinin küçük olmasından dolayı yarı iletken uygulamaları olan OLET ve DİYOT yapımında kullanılabilir.



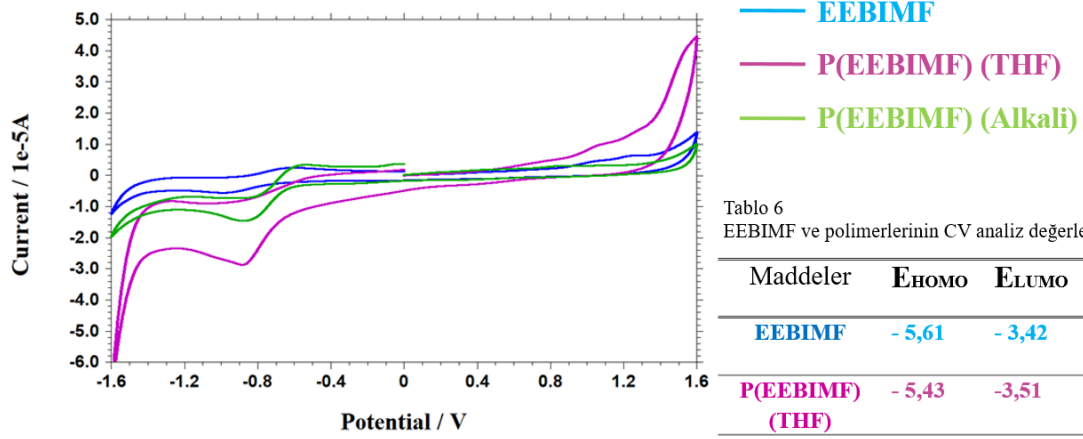
Şekil 30. BIMEF Schiff bazı ve polimerlerinin CV analiz eğrileri

Tablo 5

BIMEF ve polimerlerinin CV analiz değerleri

Maddeler	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E'_g
BIMEF	-5,80	-3,66	2,14
P(BIMEF) (THF)	-5,79	-3,43	2,36
P(BIMEF) (Alkali)	-5,49	-3,50	1,99

BIMEF ve Polimerlerinin Döngüsel Voltametri ölçümünden bulunan bant boşluğu (E'_g) değerleri kıyaslandığında birbirleriyle uyumlu olduğu tespit edildi. Bant boşluğu (E'_g) değerleri incelendiğinde 1.90 den büyük 2.40 dan küçük olduğu görülmektedir. Alkali çözücü ortamında sentezlenen P(BIMEF) değerinin küçük olmasından dolayı yarı iletken uygulamaları olan OLET ve DİYOT uygulamalarında kullanılabilir.



Tablo 6
EEBIMF ve polimerlerinin CV analiz değerleri

Maddeler	E_{HOMO}	E_{LUMO}	E'_g
EEBIMF	-5,61	-3,42	2,19
P(EEBIMF) (THF)	-5,43	-3,51	1,92
P(EEBIMF) (Alkali)	-5,24	-3,55	1,69

Şekil 31. EEBIMF Schiff bazı ve polimerlerinin CV analiz eğrileri

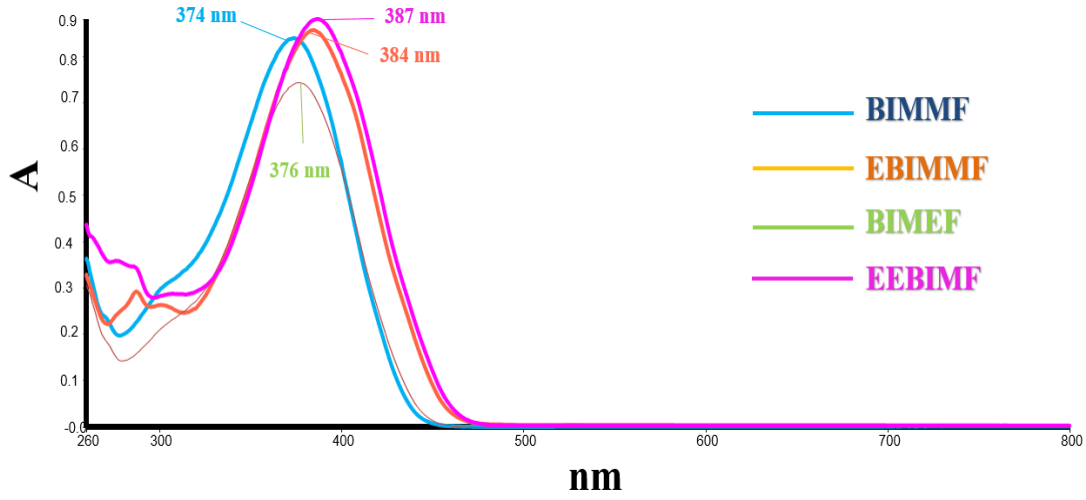
EEBIMF ve Polimerlerinin Döngüsel Voltametri ölçümünden bulunan elektrokimyasal bant boşluğu (E'_g) değerleri kıyaslandığında birbirleriyle uyumlu olduğu tespit edildi. Bant boşluğu (E'_g) değerleri incelendiğinde 1.60 den büyük 2.20 dan küçük olduğu görülmektedir. Alkali ortamda sentezlenen P(EEBIMF) polimerinin değerinin küçük olmasından dolayı yarı iletken uygulamaları olan OLET ve DİYOT yapımında kullanılabilir.

4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Fotoluminesans Özellikleri

4.4.1. Sentezlenen Schiff Bazları ve Polimerlerinin UV-Vis Analizleri

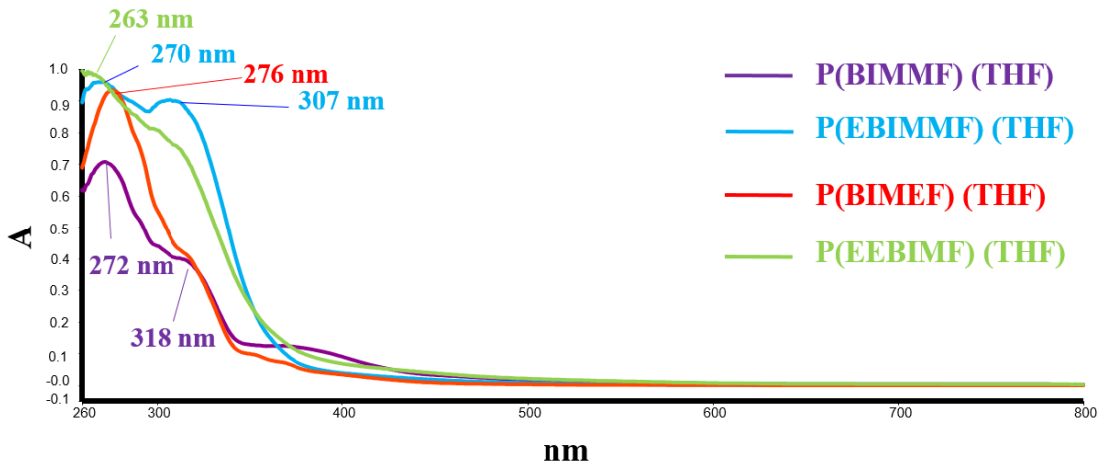
Schiff bazlarına ait UV-Vis spektrumları Şekil 32'de verildi. Spektrumlarının alımında çözücü olarak DMSO kullanıldı. Ayrıca bileşiklerin optik bant boşluğu değerleri, $E_g = 1242/\lambda_{onset}$ eşitliği ile hesaplandı.

BIMMF monomerinin absorpsiyon onset (başlama) dalga boyu $\lambda_{onset} = 433$ nm ve optik bant boşluğu da $E_g = 2,87$ eV olarak hesaplandı. EBIMMF için ise $\lambda_{onset} = 449$ nm ve $E_g = 2,27$ eV olarak, BIMEF Schiff bazı için $\lambda_{onset} = 435$ nm ve $E_g = 2,86$ eV olarak, EEBIMF için ise $\lambda_{onset} = 457$ nm ve $E_g = 2,72$ eV olarak hesaplandı.



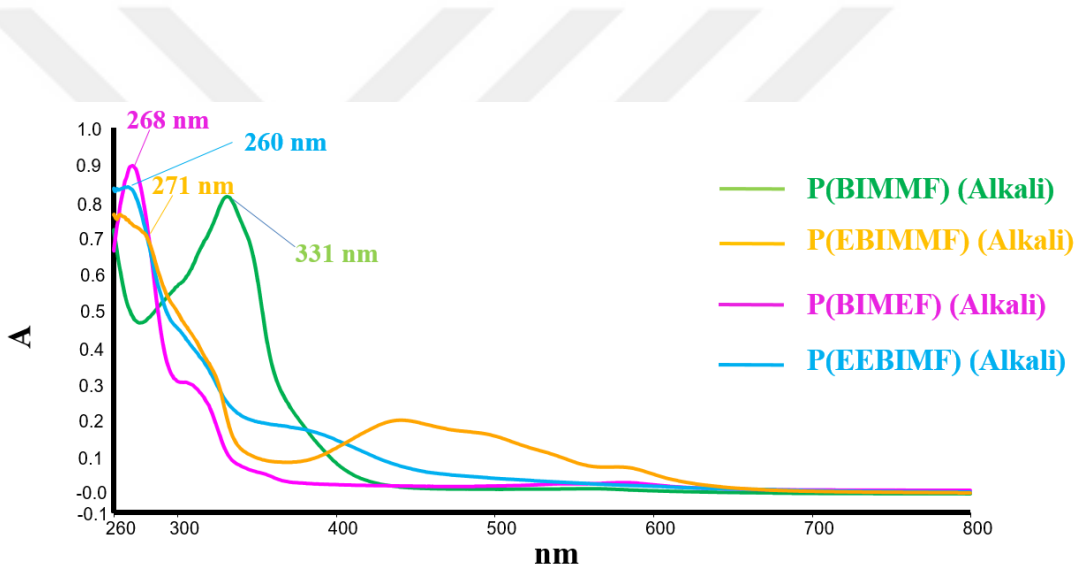
Şekil 32. Schiff bazlarının UV-Vis spektrumları

THF ortamında sentezlenen polimerlerin UV-Vis spektrum analizleri Şekil 33'de gösterildi. Spektrumların ölçümünde çözücü olarak DMSO kullanıldı. P(BIMMF) polimeri için absorpsiyononset (başlama) dalga boyu $\lambda_{onset} = 443$ nm ve optik bant boşluğu da $E_g = 2,80$ eV olarak hesaplandı. P(EBIMMF) için ise $\lambda_{onset} = 354$ nm ve $E_g = 3,50$ eV olarak, P(BIMEF) monomeri için $\lambda_{onset} = 392$ nm ve $E_g = 3,17$ eV olarak ,ve P(EEBIMF) için ise $\lambda_{onset} = 356$ nm ve $E_g = 3,49$ eV olarak hesaplandı.



Şekil 33. THF çözücüsünde sentezlenen polimerlerinin UV-Vis analiz eğrileri

KOH'ın %10'luk sulu çözeltisi ortamında sentezlenen polimerlerin UV-Vis spektrumları Şekil 34'de gösterildi. Spektrumların çekiminde çözücü olarak DMSO kullanıldı. P(BIMMF) polimeri için absorpsiyononset (başlama) dalga boyu $\lambda_{onset} = 417$ nm ve optik bant boşluğu $E_g = 2,98$ eV olarak hesaplandı. P(EBIMMF) için ise $\lambda_{onset} = 370$ nm ve $E_g = 3,36$ eV olarak, P(BIMEF) monomeri için $\lambda_{onset} = 457$ nm ve $E_g = 2,72$ eV olarak ve P(EEBIMF) için ise $\lambda_{onset} = 616$ nm ve optik bant boşluğu $E_g = 2,02$ eV olarak hesaplandı. P(EEBIMF) polimerinin absorpsiyon sırtında kırmızı bölgeye kayma olduğu gözlemlendi. Bunun sebebi de polimerik yapıdaki konjugasyon artışının bir göstergesi olarak değerlendirildi. Sentezlenen bileşiklerin λ_{max} , λ_{onset} ve optik bant boşluğu Tablo 7'de verildi.



Şekil

34. Alkali ortamda sentezlenen polimerlerinin UV-VİS analiz eğrileri

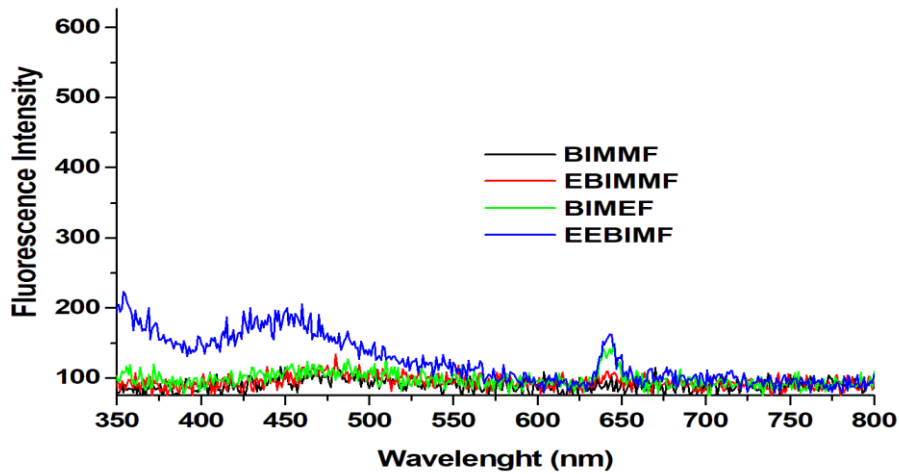
Tablo 7

Schiff bazları ve farklı ortamda sentezlenen polimerlerin UV-Vis analiz sonuçları

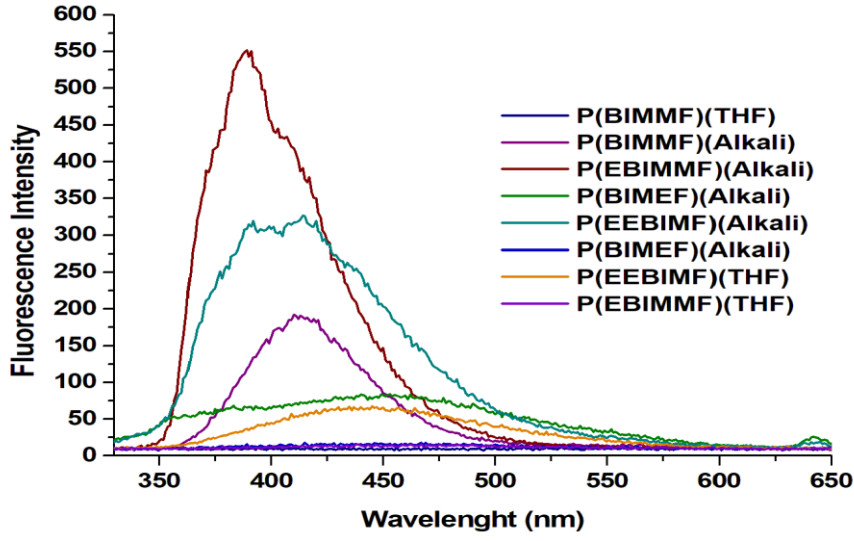
Maddeler	λ_{\max} (nm)	λ_{onset} (nm)	E_g (eV)
BIMMF	374	433	2,87
EBIMMF	384	449	2,77
BIMEF	376	435	2,86
EEBIMF	387	457	2,72
P(BIMMF) (THF)	318	443	2,80
P(EBIMMF) (THF)	307	354	3,51
P(BIMEF) (THF)	276	392	3,17
P(EEBIMF) (THF)	263	356	3,49
P(BIMMF) (Alkali)	331	417	2,98
P(EBIMMF) (Alkali)	271	370	3,36
P(BIMEF) (Alkali)	268	456	2,72
P(EEBIMF) (Alkali)	260	616	2,02

4.4.2. Sentezlenen Schiff Bazları ve Polimerlerinin Floresans Analizleri

Schiff bazlarının ve polimerlerinin Floresans spektrumları Şekil 35 ve 36'da gösterildi. Sentezlenen bileşiklerin Floresans ölçümlerinde silit 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



Şekil 36. Polimerlerin Floresans spektrumları

P(EEBIMF) (THF), P(BIMMF) (Alkali), P(EBIMMF) (Alkali), P(BIMEF) (Alkali) ve P(EEBIMF) (Alkali) için derişime göre $0,05 \text{ g L}^{-1}$ konsantrasyonunda maksimum emisyon dalga boyları sırasıyla 448, 415, 362, 452 ve 419 nm'de gözlemlendi. Diğer monomer ve polimerler fotoluminesans özellik göstermediler. P(EBIMMF) (Alkali)'nın floresans yoğunluğunun diğer polimerlerden daha fazla olduğu görüldü.

Tablo 8

Sentezlenen bileşiklere ait Floresans ölçüm değerleri

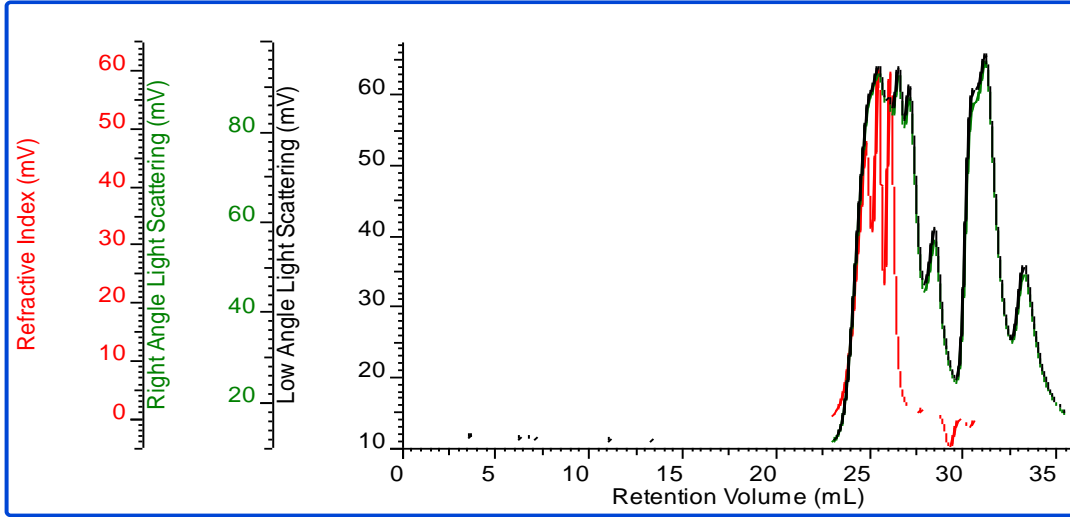
Maddeler	Kons	$\lambda_{\max}(\text{Ex})$	λ_{mam}	I_{Em}
EEBIMF	0,05	453	440	225
P(EEBIMF) (THF)	0,05	448	487	58
P(BIMMF) (Alkali)	0,05	415	468	187
P(EBIMMF) (Alkali)	0,05	362	453	559
P(BIMEF) (Alkali)	0,05	452	530	74
P(EEBIMF) (Alkali)	0,05	419	483	323

4.5. Sentezlenen Polimerlerin Molekül Ağırlığı Dağılımları

Sentezlenmiş polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları GPC analizleri sonucu tayin edildi. Tabi M_w/M_n kesrinin değeri 1'e ne kadar yakınsa sentezlenmiş polimerlerin uzunlukları da birbirine o kadar yakın anlamına gelmektedir. Alkali ve THF ortamda sentezlenen Schiff bazı polimerleri için GPC analiz sonuçları Tablo 9' da verildi.

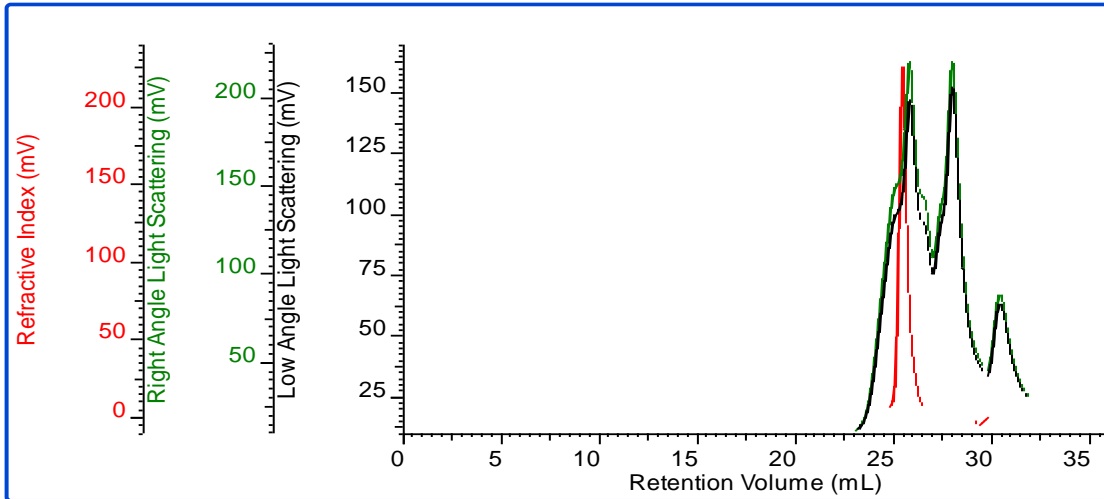
4.5.1. Sulu Alkali Ortamda Sentezlenen Polimerlerin GPC Analizleri

Alkali sulu ortamda NaOCl oksitleyicisi varlığında polikondenzasyon tepkimesiyle sentezlenen P(BIMMF)'in jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) diyagramı Şekil 37'de gösterildi. P(BIMMF)'in sayıca ortalama mol kütlesi değeri (M_n): 24200 olarak ve ağırlıkça ortalama mol kütle değeri de (M_w): 33100 olarak belirlendi. Polidispersite indeksini (PDI) belirleyen molekül ağırlık dağılımları ise (M_w/M_n): 1,368 olarak hesaplandı.



Şekil 37. P(BIMMF) (Alkali) polimerinin GPC kromatogramı

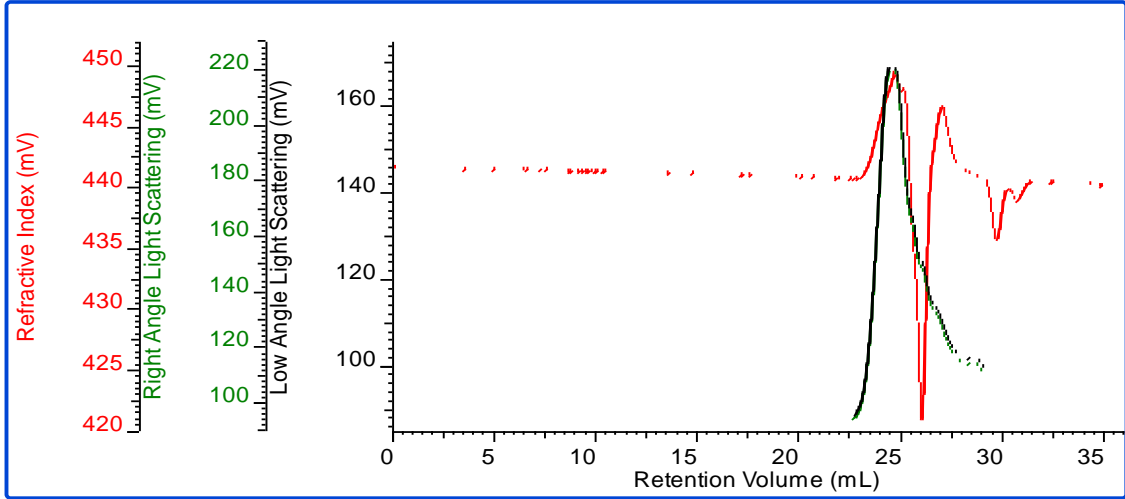
KOH'in % 10'luk çözeltisi ortamında NaOCl oksitleyicisi varlığında polikondenzasyon tepkimesiyle sentezlenen P(EBIMMF)'in jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) diyagramı Şekil 38'de gösterildi. P(EBIMMF)'in sayıca ortalama mol kütlesi değeri (M_n): 15500 olarak ve ağırlıkça ortalama mol kütle değeri (M_w): 26000 olarak belirlendi. Polidispersite indeksini (PDI) belirleyen molekül ağırlık dağılımları ise (M_w/M_n): 1,677 olarak hesaplandı.



Şekil 38. P(EBIMMF) (Alkali) polimerinin GPC kromatogramı

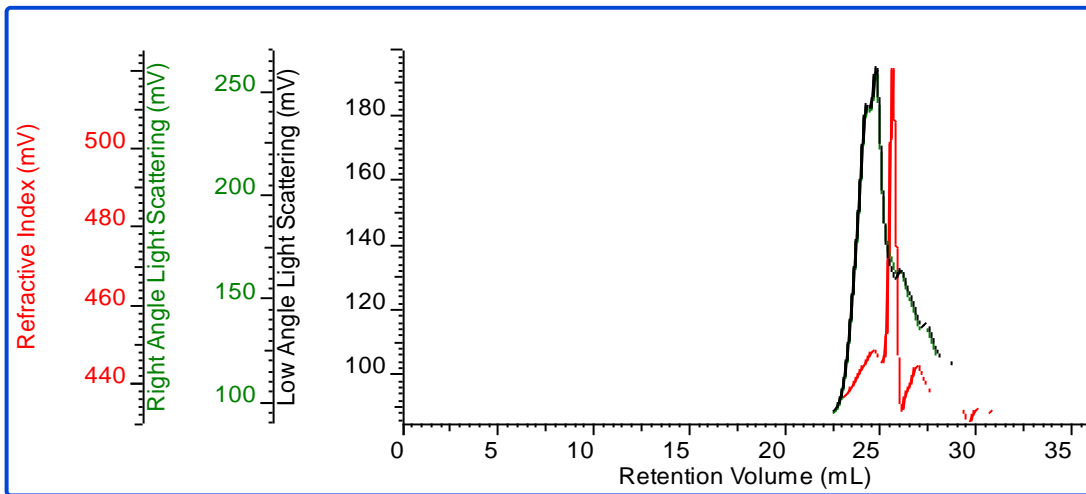
KOH'in % 10'luk derişimli çözeltisi ortamında NaOCl oksitleyicisi varlığında polikondenzasyon tepkimesiyle sentezlenen P(BIMEF)'in jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) diyagramı Şekil 39'de gösterildi. P(BIMEF)'in sayıca ortalama mol kütlesi değeri

(Mn): 10500 olarak ve ağırlıkça ortalama mol kütle değeride (Mw): 19100 olarak belirlendi. Polidispersite indeksini (PDI) belirleyen molekül ağırlık dağılımları ise (Mw/Mn): 1,819 olarak hesaplandı.



Şekil 39. P(BIMEF) (Alkali) polimerinin GPC kromatogramı

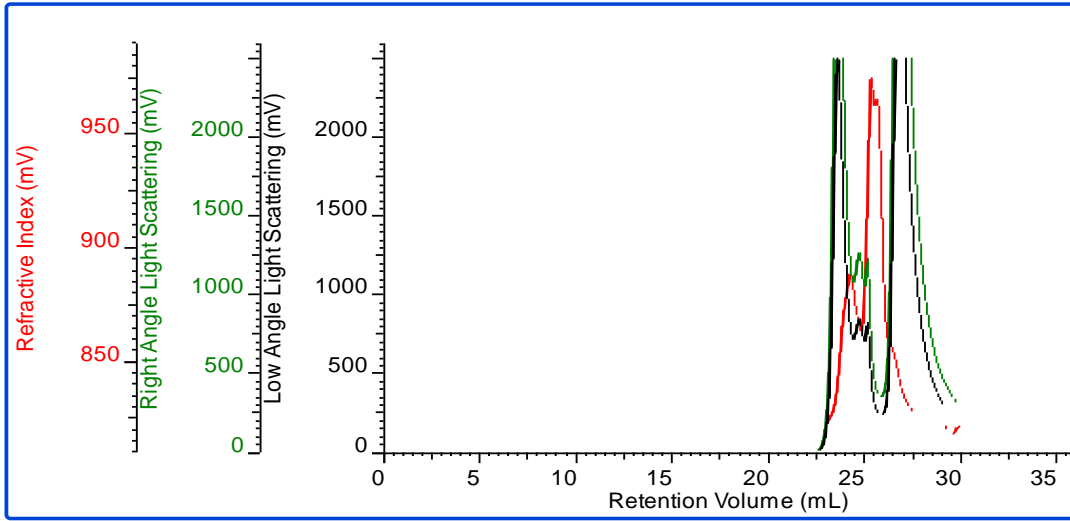
Alkali sulu ortamda NaOCl oksitleyicisi varlığında polikondenzasyon tepkimesiyle sentezlenen P(EEBIMEF)'in jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) diyagramı Şekil 40'de gösterilmiştir. P(EEBIMF)'in sayıca ortalama mol kütlesi değeri (Mn): 9400 olarak ve ağırlıkça ortalama mol kütle değeri (Mw): 17300 olarak belirlendi. Polidispersite indeksini (PDI) belirleyen molekül ağırlık dağılımları ise (Mw/Mn): 1,840 olarak hesaplandı.



Şekil 40. P(EEBIMF) (Alkali) polimerinin GPC kromatogramı

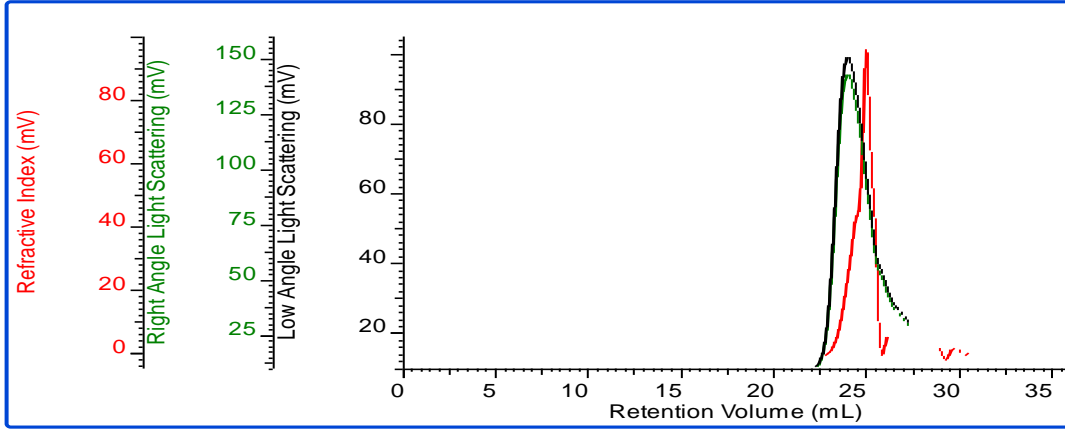
4.5.2. THF Ortamında Sentezlenen Dolimerlerin GPC Analizleri

THF ortamında H_2O_2 oksitleyicisi varlığında polikondenzasyon tepkimesiyle sentezlenen P(BIMMF)'in jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) diyagramı Şekil 41'de gösterildi. P(BIMMF)'in sayıca ortalama mol kütlesi değeri (M_n): 5600 olarak ve ağırlıkça ortalama mol kütle değeri (M_w): 7400 olarak belirlendi. Polidispersite indeksini (PDI) belirleyen molekül ağırlık dağılımları ise (M_w/M_n): 1,321 olarak hesaplandı.



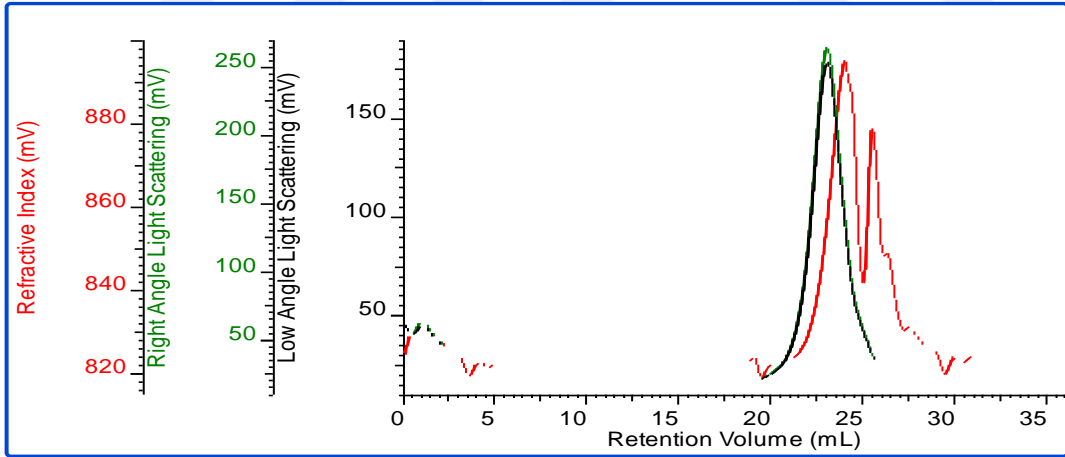
Şekil 41. P(BIMMF) (THF) polimerinin GPC kromatogramı

THF ortamında H_2O_2 oksitleyicisi varlığında polikondenzasyon tepkimesiyle sentezlenen P(EBIMMF)'in jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) diyagramı Şekil 42'de gösterildi. P(EBIMMF)'in sayıca ortalama mol kütlesi değeri (M_n): 5800 olarak ve ağırlıkça ortalama mol kütle değeri (M_w): 7900 olarak belirlendi. Polidispersite indeksini (PDI) belirleyen molekül ağırlık dağılımları ise (M_w/M_n): 1,362 olarak hesaplandı.



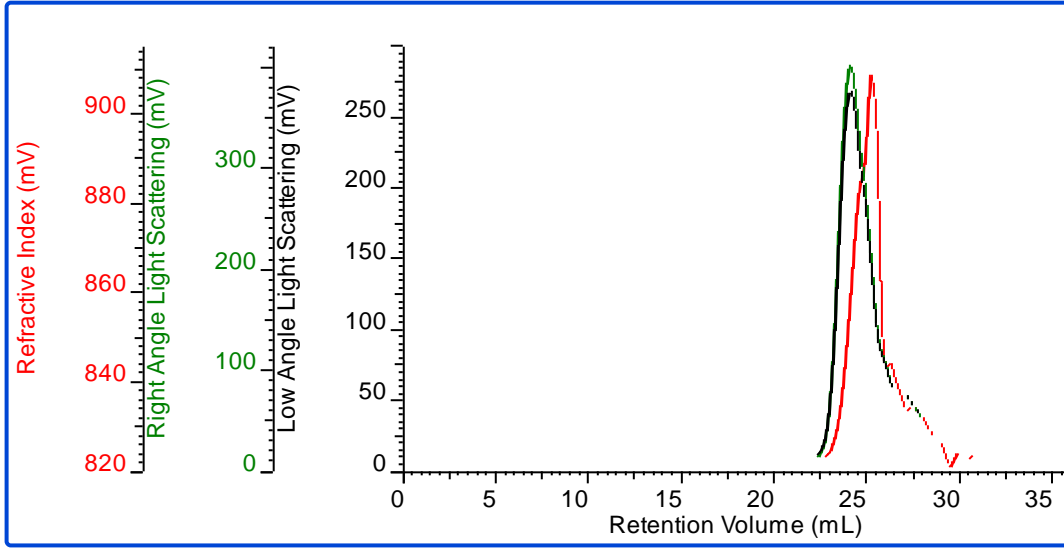
Şekil 42. P(EBIMMF) (THF) polimerinin GPC kromatogramı

THF ortamında H_2O_2 oksitleyicisi varlığında polikondenzasyon tepkimesiyle sentezlenen P(BIMEF)'in jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) diyagramı Şekil 43'de gösterildi. P(BIMEF)'in sayıca ortalama mol kütlesi değeri (M_n): 6550 olarak ve ağırlıkça ortalama mol kütle değeri (M_w): 8400 olarak belirlendi. Polidispersite indeksini (PDI) belirleyen molekül ağırlık dağılımları ise (M_w/M_n): 1,282 olarak hesaplandı.



Şekil 43. P(BIMEF) (THF) polimerinin GPC kromatogramı

THF ortamında H_2O_2 oksitleyicisi varlığında polikondenzasyon tepkimesiyle sentezlenen P(EEBIMF)'in jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) diyagramı Şekil 44'de gösterildi. P(EEBIMF)'in sayıca ortalama mol kütlesi değeri (M_n): 5600 olarak ve ağırlıkça ortalama mol kütle değeri (M_w): 7600 olarak belirlendi. Polidispersite indeksini (PDI) belirleyen molekül ağırlık dağılımları ise (M_w/M_n): 1,357 olarak hesaplandı.



Şekil 44. P(EEBIMF) (THF) polimerinin GPC kromatogramı

Sentezlenen poli(imin)lerin M_n değerleri 5600-24200 aralığında değişmektedir. M_w değerleri 7400-33100 aralığında değişmektedir. PDI değerleri 1,282-1,677 aralığında değişmektedir. Polimerlerin zincir uzunluklarının birbirine yakın olduğunu gösteren PDI değerleridir. PDI değerinin 1'e yakın olması sentezlenmiş polimer zincir uzunluklarının birbirine yakın olduğu anlamına gelir.

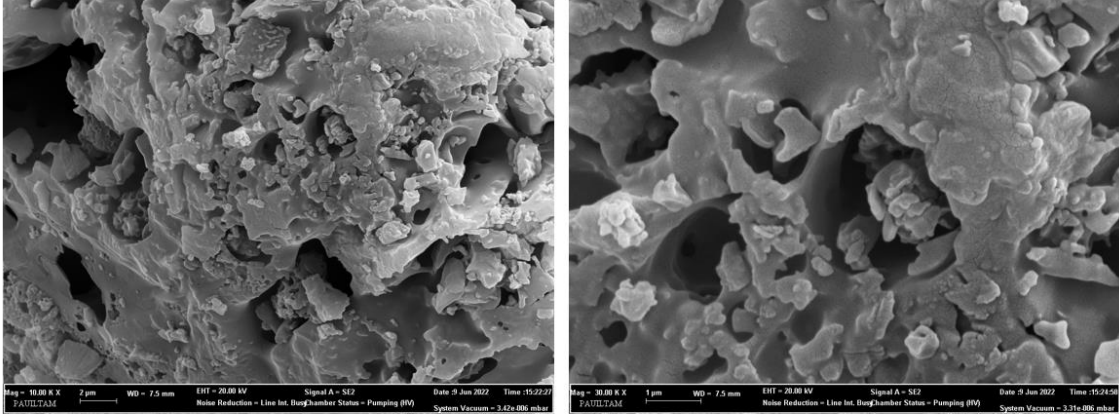
Tablo 9

Farklı ortamda sentezlenen polimerlerin M_n , M_w ve PDI değerleri

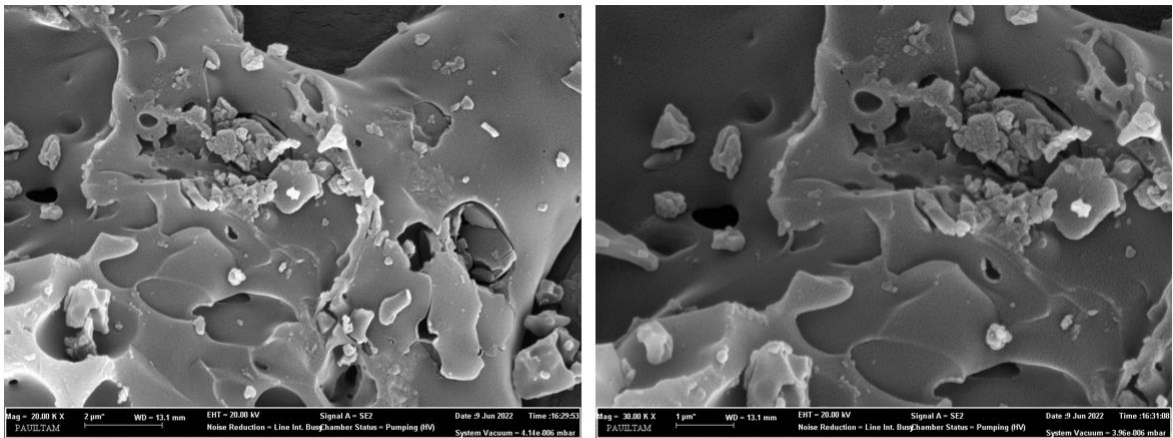
Polymer	M_n	M_w	PDI
P(BIMMF) (THF)	5600	7400	1.321
P(EBIMMF) (THF)	5800	7900	1.362
P(BIMEF) (THF)	6550	8400	1.282
P(EEBIMF) (THF)	5600	7600	1.357
P(BIMMF) (Alkali)	24200	33100	1.368
P(EBIMMF) (Alkali)	15500	26000	1.677
P(BIMEF) (Alkali)	10500	19100	1.819
P(EEBIMF) (Alkali)	9400	17300	1.840

4.6. Sentezlenen Polimerlerin Yüzey Morfolojisi Analizleri

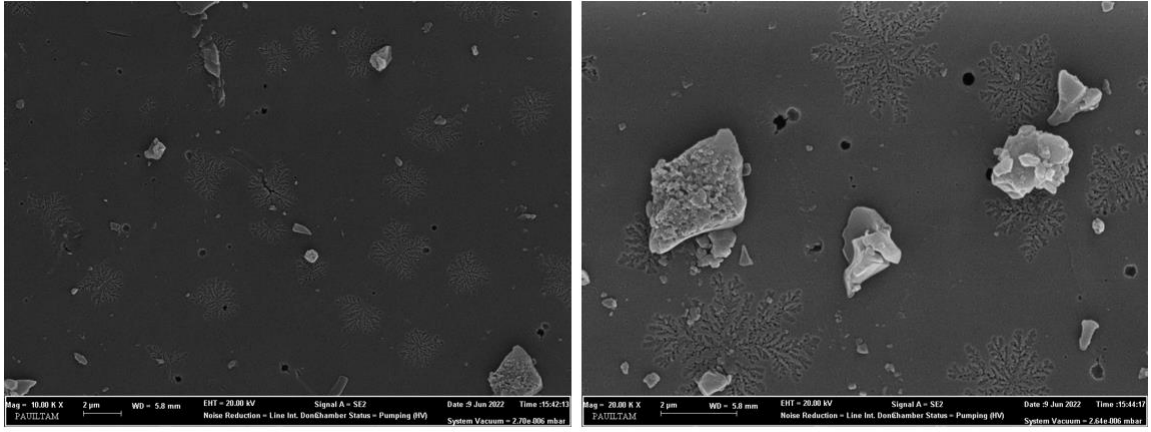
Sentezlenen polimerin yüzey morfolojileri SEM görüntüleri ile aydınlatıldı. Sentezlenen polimerlerin SEM görüntüleri Şekil 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51 ve 52’ de verildi. Bu görüntüler incelendiğinde bileşiklerin pürüzlü yüzey şekil morfolojisine sahip olduğu görüldü. Polimerlerin SEM görüntüleri değerlendirildiğinde Poli(imin)lerin kristal yapıda olmadığı düşünülmektedir. Alkali ortamda elde edilen P(BIMMF) polimerinin yüzey görüntülerinden katmanlı bir yapıya sahip olduğu gözlemlendi.



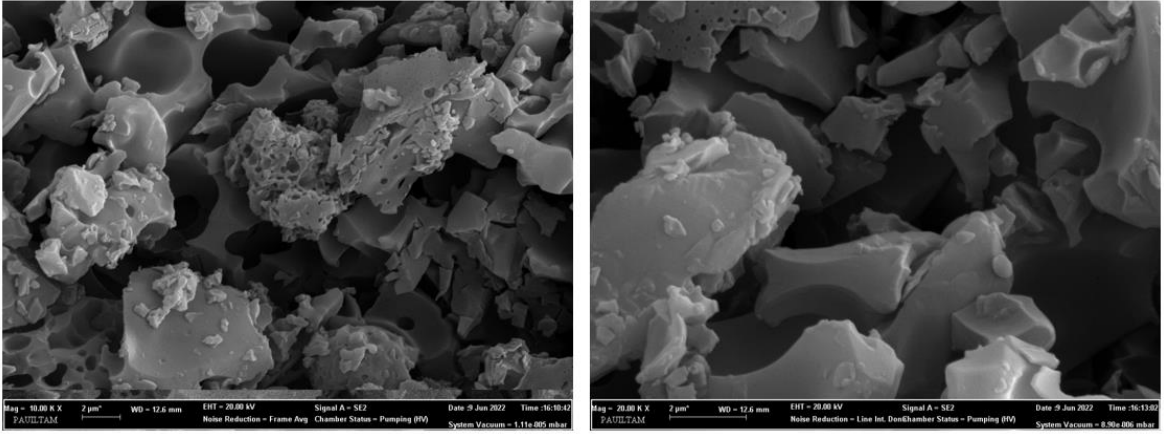
Şekil 45. THF ortamında sentezlenen P(BIMMF)’in SEM görüntüleri



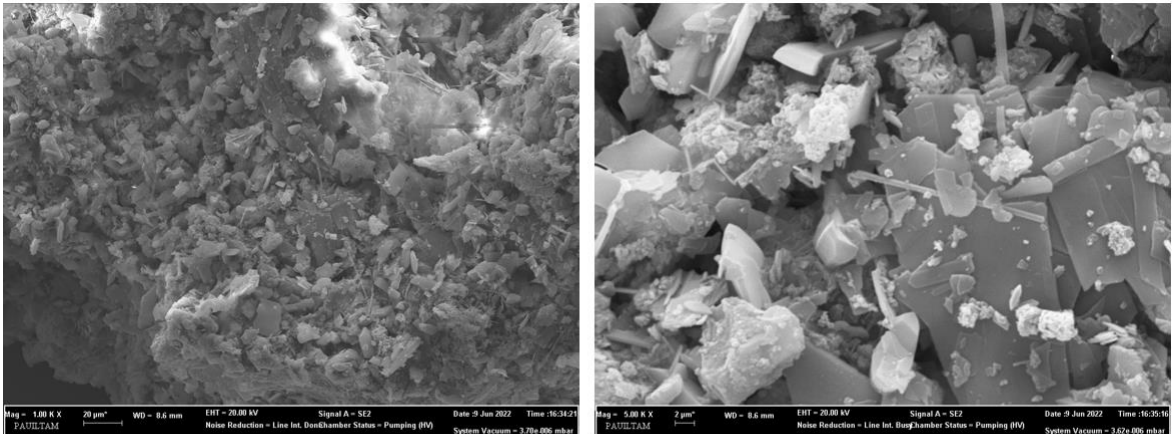
Şekil 46. THF ortamında sentezlenen P(EBIMMF)’in SEM görüntüleri



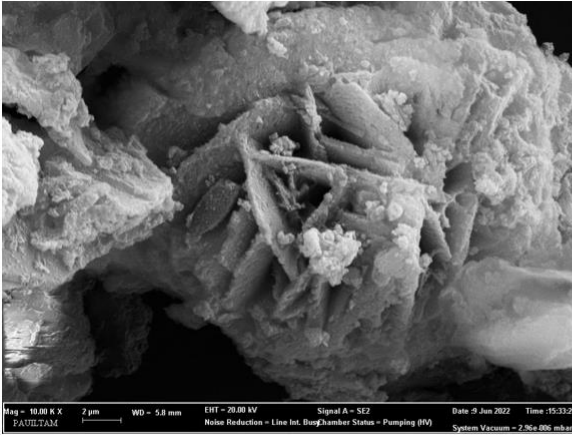
Şekil 47. THF ortamında sentezlenen P(BIMEF)'in SEM görüntüleri



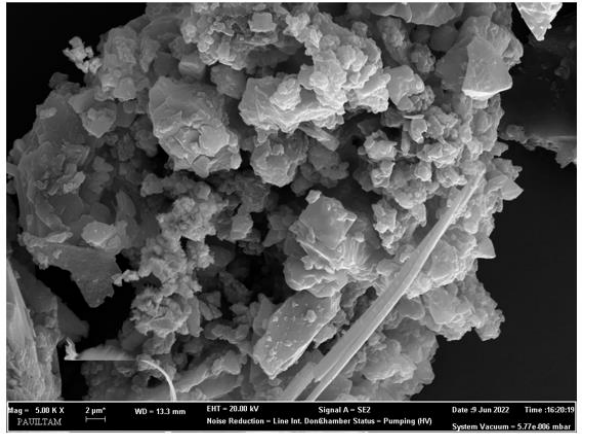
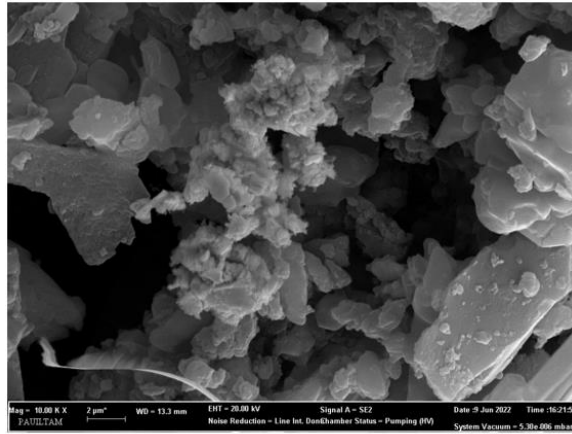
Şekil 48. THF ortamında sentezlenen P(EEBIMF)'in SEM görüntüleri



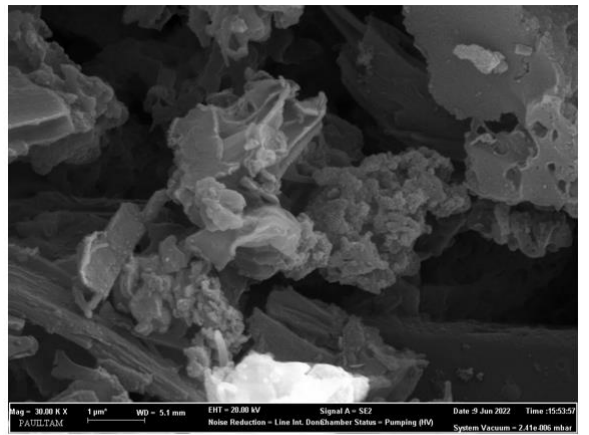
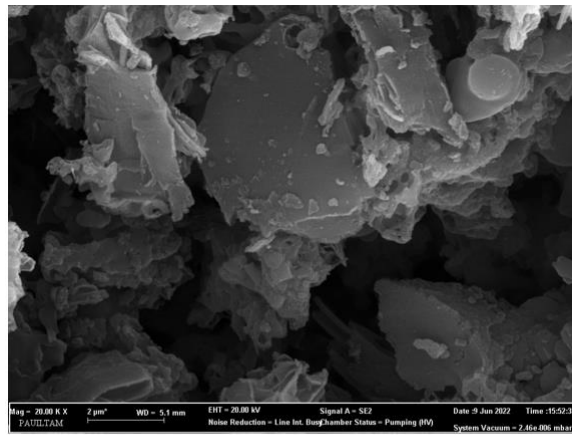
Şekil 49. Alkali ortamında sentezlenen P(BIMMF)'in SEM görüntüleri



Şekil 50. Alkali ortamında sentezlenen P(EBIMMF)'in SEM görüntüleri



Şekil 51. Alkali ortamında sentezlenen P(BIMEF)'in SEM görüntüleri



Şekil 52 Alkali ortamında sentezlenen P(EEBIMF)'in SEM görüntüleri

BEŞİNCİ BÖLÜM BÖLÜM

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada İzovanillin ve izovanilinin yapısının etoksili türevi ile iki farklı benzotiyazol türevinin tepkimesinde 4 farklı Schiff bazı kondenzasyon yöntemi ile sentezlendi. Elde edilen imin bağı içerikli monomerler hem sulu alkali ortamda NaOCl oksidantı katalizörlüğünde hem de THF organik çözücü ortamında H₂O₂ oksidantı katalizörlüğünde oksidatif polimerizasyon yöntemiyle dört farklı poliazometin polimerlerine dönüştürüldü.

Schiff bazları ve iki farklı ortamda sentezlenen polimerlerin yapılarının aydınlatılması için FT-IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopisi yöntemleri ile aydınlatıldı. Elde edilen maddelerin termal özellikleri TG, DSC ve DTA analiz yöntemleriyle aydınlatıldı. Elde edilen maddelerin fotoluminesans özellikleri de UV-Vis, CV ve Floresans yöntemleriyle belirlendi. Polimerlerin molekül kütlesi tayini için jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) yöntemi kullanıldı. Yüzey morfolojileri de SEM görüntüleriyle incelendi. Proton NMR'ı ve FT-IR spektrum analizleri sonucunda karbonil (CHO) pikinin kaybolup imin (CH=N) pikinin oluşmasından Schiff bazlarının oluştuğu doğrulandı. FT-IR analiz diyagramları incelendiğinde polimerlerin spektrumlarının monomerlerine nazaran daha yayvanlaştığı gözlenmiştir. Bu yayvanlaşma polimerlerin oluştuğunu göstermektedir.

Floresans spektrumları incelendiğinde polimerlerin belirgin floresans özellik gösterdiği görüldü. Polimerlerin floresans özellik göstermelerinden dolayı multikromik malzeme olarak kullanılabilirler kanısına varıldı.

Döngüsel Voltammogramları analizlerinden polimerlerin band boşluğunun (E'g) Schiff bazlarına nispeten belirgin bir miktarda düştüğü belirlendi. Polimerlerin yarı iletken özellik gösterdiği E'g değerlerinden belirlendi. Bu sebeple sentezlenen polimerlerin OLED ve DİYOT uygulamalarında kullanılabilirliği düşünüldü.

TGA analizlerinin termal değerlere göre BİMEF monomeri ve P(BIMMF) (Alkali) polimerinin ısı dayanımının yüksek olduğu ayrıca 1000 °C de oldukça fazla kalıntı bırakmalarından dolayı mühendislik plastikleri olarak bilinen PP, PE, PVC, PTFE (Teflon), POM (Delrin) gibi malzemelerin mukavemetini arttırmak için katkı maddesi olarak kullanılabilirler.

Sentezlenmiş olan poli(imin)lerin (M_w/M_n) PDI değerleri ise 1,282-1,677 arasında bulunması yani 1'e yakın olması sentezlenmiş polimer zincirlerin ve molekül ağırlığında birbirine yakın olduğu anlamına gelir. Sentezlenen bu poli(imin)lerin endüstriyel polimer ile katkılama onların özelliklerini iyileştireceği yönde katkı sağlayacağı düşünülmektedir.



KAYNAKÇA

- Adams R., Bullock J.E. ve Wilson W.C. (1923). Contribution to the Structure of Benzidine. *Journal of American Chemical Society*, 45 (2), s. 521-527.
- 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, s. 2977-2981.
- Grigoras, M., Catanescu, C.O. (2004). Imine Oligomers and Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44 (2), s. 131-173
- Iwan A., Kaczmarczyk B., Janeczek H., Sek D. ve Ostrowski S. (2007). Similarities and differences between azomethines and ketimines: Synthesis, materials characterization and structure of novel imines compounds. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc*, 66, s. 1030-1041
- 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, s. 289–345.
- Kamacı M., Kaya I. (2022). Fabrication of biodegradable hydrogels based on chitosan and poly(azomethine-urethane) containing phenyl triazine for drug. *Polym Adv Technol*, 33, s. 2645–2655.
- Kaya I., 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 I, Solaka E., Kamaci M.(2021). Synthesis and multicolor, photophysical, thermal, and conductivity properties of poly(imine)s. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Vol 123, s. 328-337.
- Kaya I., 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, s. 1-13 (11578).
- Kaya I. ve Yağmur H.K. (2022). Synthesis of poly(4-aminosalicylic acid) through enzymatic and oxidative polycondensation by H₂O₂ oxidant. *Iranian Polymer Journal*, 31, s.199-214.
- Kaya, I., 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*, Vol 12 (1), s. 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, s. 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, s.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, s. 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. (2002). 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.

Tüzün C. (1996). Organik Kimya (9. baskı). Palme Yayınevi, Ankara, 545-547

Yeldir E.K., Kaya I. (2022). Synthesis, characterization and investigation of fluorescent Sn²⁺ probe potential of pyrene-derived monomer and its oligo(azomethine) compound. European Polymer Journal, 172 (111229)

Yıldırım M.; Kaya I., 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- α -terthiophene building block. Macromolecules, 29, s. 3147-3156.

EKLER

EK 1



Dear Emin DİNÇER,

Title: Benzotiyazol Birimleri İçeren İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu

Author: Emin DİNÇER

Submission Type: Oral

Topic: Polimer sentez ve karakterizasyonu

I would like to confirm that your submission entitled "Benzotiyazol Birimleri İçeren İmin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu" has been accepted for a Oral Presentation in PBT2022, to be held in Malatya, Türkiye, 20-06-2022 - 23-06-2022.

Please conform to the deadlines given on the conference website for the registration-related matters. You can check the session you will be presenting from the conference program to be announced on the website soon.

We are looking forward to welcoming you to Malatya. Please do not hesitate to contact us should you require further information and/or guidance.

Yours Sincerely,

Turgay Seçkin

Prof. Dr.

The Chair of the 8th Polymer Science and Technology Congress