



**T.C.**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**KARBAZOL VE PİROL BİRİMLERİ İÇEREN İLETKEN  
POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**DOKTORA TEZİ**

**AYSEL ÇAĞLAR DALYAN**

**TEZ DANIŞMANI  
PROF. DR. İSMET KAYA**

**ÇANAKKALE – 2025**





T.C.

ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

**KARBAZOL VE PİROL BİRİMLERİ İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN  
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

AYSEL ÇAĞLAR DALYAN

TEZ DANIŞMANI

PROF. DR. İSMET KAYA

ÇANAKKALE – 2025



T.C.  
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ



Aysel ÇAĞLAR DALYAN tarafından Prof. Dr. İsmet KAYA yönetiminde hazırlanan ve **28/01/2025** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Karbazol ve Pirel Birimleri İçeren İletken Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **DOKTORA TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**İmza**

Prof. Dr. İsmet KAYA  
(Danışman)

.....

Prof. Dr. Yusuf DİLGİN

.....

Doç. Dr. Fatih DOĞAN

.....

Prof. Dr. Mehmet DOĞAN

.....

Prof. Dr. Kamil ŞİRİN

.....

Tez No : 10706704

Tez Savunma Tarihi : 28/01/2025

Doç. Dr. Melis ULU DOĞRU

Enstitü Müdürü

../../2025

## 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.

(İmza)

Aysel ÇAĞLAR DALYAN

28/01/2025

## TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleştirilmesinde, çalışmalarım boyunca benden yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Prof. Dr. İsmet KAYA'ya,

Çalışmalarım esnasında her ihtiyaç duyduğumda bilgi birikiminden ve tecrübelerinden faydalandığım kıymetli hocam Doç. Dr. Feyza KOLCU'ya,

Tezimi tamamlayabilmem için tüm zorlukları benimle birlikte göğüsleyen sevgili eşime ve en yoğun zamanlarımda bile enerjisiyle yorgunluğumu unutturan sevimli kıızıma,

Hayatımın her evresinde desteklerini hissettiğim kıymetli aileme sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

Aysel AğLAR DALYAN

anakkale, Ocak 2025

## ÖZET

### KARBAZOL VE PİROL BİRİMLERİ İÇEREN İLETKEN POLİMERLERİN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Aysel ÇAĞLAR DALYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Doktora Tezi

Danışman: Prof. Dr. İsmet KAYA

28/01/2025, 126

Bu tez çalışmasında karbazol ve pirol birimi içeren iki farklı amin türevi ile beş farklı aromatik yapılı hidroksialdehit bileşikleri kullanılarak kondenzasyon reaksiyonu ile Schiff bazı monomerleri sentezlendi. Elektroaktif karbazol ve pirol birimleri içeren Schiff bazı monomerleri sırasıyla 1. Grup ve 2. Grup Schiff bazı monomerleri olarak adlandırıldı. Sentezlenen Schiff bazı monomerleri MeOH/THF (v/v:4/1) ortamında oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile polimerlerine dönüştürüldü. Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapıları FT-IR ve NMR analizleriyle, optiksel ve floresans özellikleri UV-vis ve floresans spektroskopisi yöntemleriyle, elektrokimyasal özellikleri ise dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile karakterize edildi. Termogravimetrik analiz (TGA) ile termal stabilite ve DSC ölçümleri ile polimerlerin Tg sıcaklıkları belirlendi. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile polimerlerin ortalama molekül ağırlığı tayin edildi. Sentezlenen polimerlerin yüzey morfolojileri SEM görüntüleriyle incelendi. Ayrıca elektrokimyasal yöntemle PET-ITO üzerine karbazol birimi içeren 1.Grup Schiff bazı monomerlerinin polimer filmleri oluşturuldu. Oluşturulan polimer filmlerin spektroeletrokimyasal ölçümleri yapılarak elektrokromik özellikleri incelendi. Bazı Schiff bazı monomerlerinin iyon seçici floresans sensör olarak kullanılabilirliği araştırıldı.

**Anahtar Kelimeler:** Schiff bazı, Poli(azometin), Oksidatif polimerizasyon, Elektrokimyasal polimerizasyon, Floresans iyon sensör.

## ABSTRACT

### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CONDUCTIVE POLYMERS CONTAINING CARBAZOLE AND PYRROLE UNITS

Aysel ÇAĞLAR DALYAN

Çanakkale Onsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Doctoral Dissertation in Chemistry

Advisor: Prof. Dr. İsmet KAYA

28/01/2025, 126

In this thesis study, Schiff base monomers were synthesised by condensation reaction using two different amine derivatives containing carbazole and pyrrole units and five different aromatic hydroxyaldehyde compounds. Schiff base monomers containing electroactive carbazole and pyrrole units were named as Group 1 and Group 2 Schiff base monomers, respectively. The synthesised Schiff base monomers were converted to their polymers by oxidative polycondensation in MeOH/THF (v/v:4/1). The structures of the synthesised monomers and polymers were characterized by FT-IR and NMR analyses, optical and fluorescence properties by UV-vis and fluorescence spectroscopy methods, and electrochemical properties by alternating voltammetry (CV) technique. Thermal stability was determined by thermogravimetric analysis (TGA) and Tg temperatures of the polymers were determined by DSC measurements. The average molecular weight of the polymers was determined by gel permeation chromatography (GPC). The surface morphologies of the synthesised polymers were investigated by SEM images. In addition, polymer films of 1st group Schiff base monomers containing carbazole unit were formed on PET-ITO by electrochemical method. The electrochromic properties of the polymer films were examined by spectroelectrochemical measurements. The usability of some Schiff base monomers as ion selective fluorescence sensors were investigated.

**Keywords:** Schiff base, Poly(azomethine), Oxidative polymerization, Electrochemical polymerization, Fluorescence ion sensor.

# İÇİNDEKİLER

	Sayfa No
JÜRİ ONAY SAYFASI.....	i
ETİK BEYAN.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
ÖZET .....	iv
ABSTRACT .....	v
İÇİNDEKİLER .....	vi
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	ix
TABLolar DİZİNİ.....	xii
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii

## BİRİNCİ BÖLÜM

### GİRİŞ

1

1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	2
1.1.1. Polimerlerin Sentezi .....	4
1.1.2. İletken Polimerler.....	5
1.1.3. İletkenlik Bandı Kuramı.....	6
1.1.4. İletken Polimerlerin Sentezi.....	8
1.2. Schiff Bazları.....	10
1.3. Schiff Bazı Polimerleri Poli(azometinler).....	12
1.4. Schiff Bazı Temelli Florsans İyon Sensörler.....	13

## İKİNCİ BÖLÜM

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

15

2.1. Schiff Bazları ve Poli(azometinler)'in Uygulama Alanları.....	15
--	----

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### MATERYAL VE YÖNTEM

25

3.1. Materyaller.....	25
-----------------------	----

3.2	Schiff Bazı Monomerlerinin Sentezi.....	25
3.2.1	1.Grup Schiff Bazı Monomerlerinin Sentezi.....	26
3.2.2.	2.Grup Schiff Bazı Monomerlerinin Sentezi.....	27
3.3.	Schiff Bazı Monomerlerinin Polimerizasyonu.....	29
3.3.1.	Oksidatif Polikondenzasyon Yöntemiyle 1.Grup Schiff Bazı Polimerlerinin Sentezi.....	29
3.3.2.	Elektropolimerizasyon Yöntemiyle 1.Grup Schiff Bazı Polimerlerinin Hazırlanması.....	32
3.3.3.	Elektrokopolimerizasyon Yöntemiyle Poli(M2-ko-EDOT) Filminin Hazırlanması.....	33
3.3.4.	2.Grup Schiff Bazı Polimerlerinin Oksidatif Polikondenzasyon Yöntemi ile Sentezi.....	34
3.4.	Kullanılan Cihazlar ve Analiz Yöntemleri.....	38
3.4.1.	FT-IR Analizleri.....	38
3.4.2.	<sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Analizleri.....	38
3.4.3.	UV-vis Analizleri.....	38
3.4.4.	Floresans Ölçümleri.....	38
3.4.5.	Elektrokimyasal Analizler.....	39
3.4.6.	Spektroelektrokimyasal Analizler.....	39
3.4.7.	TG-DTA ve DSC Analizleri.....	39
3.4.8.	GPC Analizleri.....	40
3.4.9.	SEM Analizleri.....	40

#### DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

41

#### ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1.	Schiff Bazı Monomerleri ve Polimerlerinin Yapısal Karakterizasyonu.....	42
4.1.1.	Schiff Bazı Monomerleri ve Polimerlerinin FT-IR Spektrumları.....	42
4.1.2.	Schiff Bazı Monomerleri ve Polimerlerinin <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR Analizleri.....	47
4.1.3.	Schiff Bazı Monomerleri ve Polimerlerinin UV-Vis Spektrumları.....	63
4.1.4.	Schiff Bazı Monomerleri ve Polimerlerinin Floresans Spektrumları.....	66
4.1.5.	Schiff Bazı Monomerleri ve Polimerlerinin Elektrokimyasal Analizleri.....	70
4.1.6.	Schiff Bazı Polimerlerinin GPC Analizleri.....	74

4.1.7.	Schiff Bazı Monomerlerinin ve Polimerlerinin TG/DTA ve DSC Analizleri.....	77
4.1.8.	Schiff Bazı Polimerlerinin SEM Analizleri.....	86
4.2.	M2 Monomerinin Floresans İyon Sensör Özelliklerinin İncelenmesi.....	87
4.2.1.	M2-Cr <sup>3+</sup> Kompleksinin Kararlılık Çalışması.....	88
4.2.2.	M2'nin Cr <sup>3+</sup> Varlığında UV-Vis Spektrumunda Meydana Gelen Değişimler.....	89
4.2.3.	M2' nin Diğer Metal İyonlarına Göre Cr <sup>3+</sup> İyonuna Toleransı.....	90
4.2.4.	Cr <sup>3+</sup> Konsantrasyonuna Bağlı Floresans Çalışmaları.....	91
4.2.5.	Job's Plot Çalışmaları ve LOD için Hesaplamalar.....	91
4.2.6.	M2, M2-Cr <sup>3+</sup> nın Elektrokimyasal Özellikleri ve ECBA-Cr <sup>3+</sup> Kompleksinin Tersinirlik Çalışmaları.....	94
4.3.	P1-E, P2-E, P3-E'nin Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	95
4.3.1.	Kop-1 ve Kop-2 Polimer Filmlerinin Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi.....	99
4.3.2.	P2-E ve Kop-1 ve Kop-2 Filmlerinin SEM Görüntüleri ve EDX Analizi.....	102
4.4.	M7 Monomerinin Floresans İyon Sensör Özelliklerinin İncelenmesi.....	105
4.4.1.	M7 - Hg <sup>2+</sup> Kompleksinin Ölçüm Kararlılığı.....	106
4.4.2.	M7'nin Hg <sup>2+</sup> İyonu Varlığında UV-Vis Spektrumunda Meydana Gelen Değişimler.....	107
4.4.3.	M7' nin Diğer Metal İyonlarına Göre Hg <sup>2+</sup> İyonuna Toleransı.....	108
4.4.4.	M7nin Hg <sup>2+</sup> Bağlayıcılığı ile LOD için Floresans Çalışmaları.....	109
4.4.5.	M7- Hg <sup>2+</sup> Kompleksi için EDTA ile Tersinirlik Çalışmaları.....	112
<b>BEŞİNCİ BÖLÜM</b>		
<b>SONUÇ ve ÖNERİLER</b>		113
<b>KAYNAKÇA</b> .....		116

## SİMGELER VE KISALTMALAR

AEC	3-amino-9-etil karbazol
AP	1-(2-aminofenil) pirol
HMBA	3-hidroksi-4-metoksi benzaldehit
DHBA	2,4-dihidroksi benzaldehit
EHBA	3-etoksi-4-hidroksi benzaldehit
HNPT	2-hidroksi-1-naftaldehit
HBA	2-hidroksibenzaldehit
M1	(Z)-5-(((9-etil-9H-karbazol-3-il)imino)metil)-2-metoksifenol
M2	(Z)-4-(((9-etil-9H-karbazol-3-il)imino)metil)benzen-1,3-diol
M3	(Z)-2-etoksi-4-(((9-etil-9H-karbazol-3-il)imino)metil)fenol
M4	(E)-5-(((2-(1H-pirol-1-il)fenil)imino)metil)-2-metoksifenol
M5	(E)-4-(((2-(1H-pirol-1-il)fenil)imino)metil)benzen-1,3-diol
M6	4-(((2-(1H-pirol-1-il)fenil)imino)metil)-2-etoksifenol
M7	1-(((2-(1H-pirol-1-il)fenil)imino)metil)naftalen-2-ol
M8	2-(((2-(1H-pirol-1-il)fenil)imino)metil)fenol
P1-O	Poli((Z)-5-(((9-etil-9H-karbazol-3-il)imino)metil)-2-metoksifenol)
P2-O	Poli((Z)-4-(((9-etil-9H-karbazol-3-il)imino)metil)benzen-1,3-diol)
P3-O	Poli((Z)-2-etoksi-4-(((9-etil-9H-karbazol-3-il)imino)metil)fenol)
P4	Poli((E)-5-(((2-(1H-pirol-1-il)fenil)imino)metil)-2-metoksifenol)
P5	Poli((E)-4-(((2-(1H-pirol-1-il)fenil)imino)metil)benzen-1,3-diol)
P6	Poli(4-(((2-(1H-pirol-1-il)fenil)imino)metil)-2-etoksifenol)
P7	Poli(1-(((2-(1H-pirol-1-il)fenil)imino)metil)naftalen-2-ol)
P8	Poli(2-(((2-(1H-pirol-1-il)fenil)imino)metil)fenol)
Kop-1	CV yöntemiyle hazırlanan poli(M2-ko-EDOT)
Kop-2	Bulk elektroliz ile hazırlanan poli(M2-ko-EDOT)
MeOH	Metanol
EtOH	Etanol
THF	Tetrahidrofur
DMSO	Dimetilsülfoksit
DMF	N, N-Dimetilformamit
TBAF <sub>6</sub> P	Tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat

EDOT	3,4-Etilendioksitiyofen
EDTA	Etilendiamin tetraasetikası
PI	Poli(imin)
PAZ	Poli(azometin)
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
NMR	Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
TG-DTA	Termogravimetri-Diferansiyel Termal Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
CV	Döngüsel Voltametri
GCE	Camımsı Karbon Elektrot
ITO	İndiyum Kalay Oksit
$E_g$	Optik Bant Boşluğu
$E'_g$	Elektrokimyasal Bant Boşluğu
$E_{ox}$	Yükseltgenme Pik Potansiyeli
$E_{red}$	İndirgenme Pik Potansiyeli
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbitali
LUMO	En Düşük Enerjili Boş Molekül Orbitali
$T_g$	Camı Geçiş Sıcaklığı
$T_{max}$	Maksimum bozunma hızına karşılık gelen sıcaklık
$T_{on}$	Bozunmanın başladığı sıcaklık
$T_{20}$	%20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
$T_{50}$	%50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık
$\Delta C_p$	Öz ısı değişimi
$\lambda_{onset}$	Absorpsiyon onset (başlama) dalga boyu
$\lambda_{max}$	Maksimum absorpsiyon dalga boyu
$\lambda_{Em}$	Emisyon pik dalga boyu
$\lambda_{Ex}$	Eksitasyon pik dalga boyu
HI	Heterojenlik İndeksi
Mn	Sayıca ortalama mol kütlesi

Mw	Kütlece ortalama mol kütlesi
LOD	Tespit Sınırı
Ka	Bağlanma Sabiti



## TABLULAR DİZİNİ

<b>Tablo No</b>	<b>Tablo Adı</b>	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo 1</b>	Sentezlenen Schiff bazı monomerlerinin UV-Vis analiz sonuçları	65
<b>Tablo 2</b>	Elde edilen Schiff bazı polimerlerinin UV-Vis analiz sonuçları	66
<b>Tablo 3</b>	M1, M2, M3 ve P1-O, P2-O, P3-O'ya ait elektrokimyasal analiz sonuçları	71
<b>Tablo 4</b>	M4, M5, M6, M7, M8 ve P4, P5, P6, P7 ve P8'e ait elektrokimyasal analiz sonuçları	73
<b>Tablo 5</b>	P1-O,P2-O, P3-O, P4, P5, P6, P7, P8 için GPC analiz verileri	74
<b>Tablo 6</b>	Sentezlenen Schiff bazı monomerlerinin TG-DTA analiz sonuçları	79
<b>Tablo 7</b>	Elde edilen Schiff bazı polimerlerinin TG-DTA analiz sonuçları	82
<b>Tablo 8</b>	Elde edilen Schiff bazı polimerlerinin DSC analiz sonuçları	84

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	İletken polimer uygulamalarının şematik gösterimi (Namsheer ve Rout, 2021)	6
Şekil 2	Bant teorisinin şekilsel gösterimi	7
Şekil 3	Elektrokimyasal çalışma ünitesi	9
Şekil 4	Elektrokimyasal yöntemle iletken polimerlerin klasik sentez mekanizması	9
Şekil 5	Shiff bazı genel sentez şeması	11
Şekil 6	Benzidin ve tereftaldehitin polikondenzasyon reaksiyonu ile poli(imin) sentezi	12
Şekil 7	Schiff bazı komplekslerinin ana uygulamalarının şematik gösterimi (Boulechfar vd, 2023).	15
Şekil 8	Fe <sup>2+</sup> iyonu için benzofenon içeren Schiff bazı kemosensörünün kimyasal yapısı ve bağlanma mekanizması (Kouser vd, 2021).	17
Şekil 9	(a1,a2) CoP1.3 ve (b1,b2) CoP1.5'in 0.1 M NaClO <sub>4</sub> -LiClO <sub>4</sub> /Asetonitril çözeltilisinde -0.5 V/1.0 V arasında kademeli yükseltgenmesi üzerine nötr, yükseltgenmiş ve ara durumlara karşılık gelen renklerle spektroeletrokimyasal çalışmaları.	18
Şekil 10	Schiff bazı (CrbPy2) kemosensörünün şematik özeti (Jebnoui vd, 2022)	20
Şekil 11	PDEAHP (a), PHB (b) 'nin floresans spektrumları ( $\lambda_{EX}=277$ nm, Slit: Ex: 1.5, Em: 5 nm, PEAHDP için ve $\lambda_{EX}=292$ nm, Slit: Ex: 5 nm, Em: 5 nm PHB için)	21
Şekil 12	1.Grup Schiff bazı monomerlerinin (M1, M2, M3) sentez şemaları	26
Şekil 13	2.Grup Schiff bazı monomerlerinin (M4, M5, M6, M7, M8) sentez şemaları	28
Şekil 14	P1-O, P2-O, P3-O için oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şemaları	30
Şekil 15	M1 monomerinden oluşabilecek radikallerin rezonans yapıları	30
Şekil 16	M2 monomerinden oluşabilecek radikallerin rezonans yapıları	31

<b>Şekil 17</b>	M3 monomerinden oluşabilecek radikallerin rezonans yapıları	32
<b>Şekil 18</b>	P1-E, P2-E, P3-E için elektropolimerizasyon reaksiyon şemaları	33
<b>Şekil 19</b>	Poli (M2-ko-EDOT) kopolimerinin sentez şeması	34
<b>Şekil 20</b>	M4 monomerinden oluşabilecek radikallerin rezonans yapıları	35
<b>Şekil 21</b>	M5 monomerinden oluşabilecek radikallerin rezonans yapıları	35
<b>Şekil 22</b>	M6 monomerinden oluşabilecek radikallerin rezonans yapıları	35
<b>Şekil 23</b>	M7 monomerinden oluşabilecek radikallerin rezonans yapıları	36
<b>Şekil 24</b>	M8 monomerinden oluşabilecek radikallerin rezonans yapıları	36
<b>Şekil 25</b>	P4, P5, P6, P7 ve P8 için olası oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şemaları	37
<b>Şekil 26</b>	M1, M2, M3 monomerlerine ait FT-IR spektrumları	42
<b>Şekil 27</b>	P1-O, P2-O, P3-O polimerlerine ait FT-IR spektrumları	43
<b>Şekil 28</b>	M4, M5, M6, M7 ve M8 monomerlerine ait FT-IR spektrumları	44
<b>Şekil 29</b>	P4, P5, P6, P7 ve P8 polimerlerine ait FT-IR spektrumları	46
<b>Şekil 30</b>	M1 monomerine ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	48
<b>Şekil 31</b>	M2 monomerine ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	49
<b>Şekil 32</b>	M3 monomerine ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	50
<b>Şekil 33</b>	P1-O polimerine ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	51
<b>Şekil 34</b>	P2-O polimerine ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	52
<b>Şekil 35</b>	P3-O polimerine ait $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	54
<b>Şekil 36</b>	M7 monomerine ait a) $^1\text{H-NMR}$ , b) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	55
<b>Şekil 37</b>	P7 polimerine ait a) $^1\text{H-NMR}$ , b) $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumu	56
<b>Şekil 38</b>	M4, M5, M6 ve M8'e ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları	58
<b>Şekil 39</b>	M4, M5, M6 ve M8'e ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	59
<b>Şekil 40</b>	P4, P5, P6 ve P8'e ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumları	61
<b>Şekil 41</b>	P4, P5, P6 ve P8'e ait $^{13}\text{C-NMR}$ spektrumları	62

<b>Şekil 42</b>	a) M1, M2, M3'ün b) P1-O, P2-O, P3-O'nun UV-Vis spektrumları	63
<b>Şekil 43</b>	a) M4, M5, M6, M7, M8'in b) P4, P5, P6, P7, P8'in UV-Vis spektrumları	65
<b>Şekil 44</b>	a)M1 ve P1-O, b) M2 ve P2-O c) M3ve P3-O'nun florsans spektrumları	67
<b>Şekil 45</b>	a) M4 ve P4, b) M5 ve P5, c) M6 ve P6, d) M7 ve P7 e) M8 ve P8'in floresans spektrumları	69
<b>Şekil 46</b>	0,1M TBAF <sub>6</sub> P/Asetonitril ortamında a) M1 ve P1-O, b) M2 ve P2-O, c) M3 ve P3-O'nun döngüsel voltomogramları. Tarama hızı: 200mV/s.	70
<b>Şekil 47</b>	0,1M TBAF <sub>6</sub> P/Asetonitril ortamında a) M4, M5, M6, M7 ve M8'in b) P4, P5, P6, P7 ve P8'in döngüsel voltomogramları. Tarama hızı: 200mV/s.	72
<b>Şekil 48</b>	a)P1-O, b)P2-O, c)P3-O'nun GPC grafikleri	75
<b>Şekil 49</b>	a)P4, b)P5, c)P6 d)P7 ve e)P8'in GPC grafikleri	76
<b>Şekil 50</b>	M1, M2, M3'ün ve P1-O, P2-O, P3-O'nun a) TG, b)DTA eğrileri	78
<b>Şekil 51</b>	M4, M5, M6, M7 ve M8'in a) TG, b)DTA eğrileri	81
<b>Şekil 52</b>	P4, P5, P6, P7 ve P8'in a) TG, b)DTA eğrileri	83
<b>Şekil 53</b>	a) ve b) P1-O c) ve d) P2-O e) ve f) P3-O polimerlerinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri	85
<b>Şekil 54</b>	a) ve b) P4, c) ve d) P5, e) ve f) P6, g) ve h) P7, ı) ve i) P8 polimerlerinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri	86
<b>Şekil 55</b>	Çeşitli metal iyonlarının ( $1,5 \times 10^{-4}$ M) varlığında M2'nin (15 $\mu$ M) floresans spektrumları ( $\lambda_{ex}$ :320, Slit aralığı: 5nm).	87
<b>Şekil 56</b>	366 nm UV ışığı altında metal iyonlarının varlığında M2'nin dijital kamera fotoğrafı	88
<b>Şekil 57</b>	DMSO/deiyonize su (1:1, v:v, $\lambda_{ex} = 320$ nm, $\lambda_{em} = 445$ nm, uyarma ve emisyon yarı genişlikleri = 5 nm) içinde M2-Cr <sup>3+</sup> sisteminin fotostabilitesi için zamana bağlı fotolüminesans spektrumu	89
<b>Şekil 58</b>	M2(15 $\mu$ M) ile M2(15 $\mu$ M) +Cr <sup>3+</sup> ( $1,5 \times 10^{-4}$ M) (1:1, v:v)'un UV-Vis spektrumları	90

<b>Şekil 59</b>	1.0 eşdeğer metal iyonunun eklenmesiyle M2+Cr(III) 'nın floresans yoğunluğundaki değişimi	90
<b>Şekil 60</b>	M2 monomerinin 15 µM derişimli DMSO çözelti üzerine artan Cr <sup>3+</sup> iyon konsantrasyonu (1,5x10 <sup>-4</sup> M, 1,25x10 <sup>-4</sup> M, 1,0x10 <sup>-4</sup> M, 7,5x10 <sup>-5</sup> M, 5x10 <sup>-5</sup> M, 3,75x10 <sup>-5</sup> M 2,5x10 <sup>-5</sup> M, 1,25x10 <sup>-5</sup> M, 5x10 <sup>-6</sup> M) varlığında floresans ışım spektrumları	91
<b>Şekil 61</b>	a) Cr <sup>3+</sup> konsantrasyonuna karşı M2'nin 445 nm'deki ışım şiddeti eğrisi, b) 445 nm'de DMSO/deiyonize su (1:1, v:v) içindeki M2-Cr <sup>3+</sup> kompleksinin Job's analiz eğrisi c) 1/I-I <sub>0</sub> 'a karşı 1/[Cr <sup>3+</sup> ]'nın Benesi-Hildebrand grafiği.	93
<b>Şekil 62</b>	M2'nin Cr <sup>3+</sup> ile bağlanması için önerilen mekanizma	94
<b>Şekil 63</b>	0,1M TBAF <sub>6</sub> P/Asetonitril ortamında M2, M2+Cr <sup>3+</sup> ve (1eqv.) EDTA+M2+Cr <sup>3+</sup> 'nın döngüsel voltomogramları. Tarama hızı: 200mV/s.	95
<b>Şekil 64</b>	+2/-2V aralığında 250mV tarama hızıyla 20 döngü ve 60 döngü uygulanarak hazırlanan (a) P1-E, (b) P2-E, (c)P3-E filmlerinin UV-Vis spektrumları	96
<b>Şekil 65</b>	0.1 M TBAF <sub>6</sub> P/Asetonitril elektrolit çözeltisinde uygulanan potansiyele bağlı olarak P1-E filminde meydana gelen spektroeletrokimyasal değişiklikler: (a) 2D görüntüsü, (b) 3D görüntüsü	97
<b>Şekil 66</b>	0.1 M TBAF <sub>6</sub> P/Asetonitril elektrolit çözeltisinde uygulanan potansiyele bağlı olarak P2-E filminde meydana gelen spektroeletrokimyasal değişiklikler: (a) 2D görüntüsü, (b) 3D görüntüsü	97
<b>Şekil 67</b>	0.1 M TBAF <sub>6</sub> P/Asetonitril elektrolit çözeltisinde uygulanan potansiyele bağlı olarak P3-E filminde meydana gelen spektroeletrokimyasal değişiklikler: (a) 2D görüntüsü, (b) 3D görüntüsü	98
<b>Şekil 68</b>	PET-ITO yüzeye yapılan a) Kop-1 filminin b) Kop-2 filminin UV-Vis spektrumu ve fotoğraf görüntüsü.	99
<b>Şekil 69</b>	0.1 M TBAF <sub>6</sub> P/Asetonitril ortamında poli(M2-ko-EDOT) ve poli(EDOT) 10 döngüsü. Tarama hızı: 200 mV s <sup>-1</sup>	100
<b>Şekil 70</b>	Kop-1 filminde 0.1 M TBAF <sub>6</sub> P/Asetonitril elektrolit çözeltisinde uygulanan potansiyele bağlı olarak meydana gelen spektroeletrokimyasal değişiklikler: (a) 2D görüntüsü, (b) 3D görüntüsü ve spektroeletrokimyasal harita, (c) Kop-1 filminin 400 ve 575 nm'de gözlenen elektrokromik kararlılığı	101

<b>Şekil 71</b>	Kop-2 filminde 0.1 M TBAF <sub>6</sub> P/Asetonitril elektrolit çözeltisinde uygulanan potansiyele bağlı olarak meydana gelen spektroeletrokimyasal değişiklikler: (a) 2D görüntüsü, (b) 3D görüntüsü ve spektroeletrokimyasal harita, (c) Kop-2 filminin 550 nm ve 750 nm’de gözlenen elektrokromik kararlılığı	102
<b>Şekil 72</b>	CV metoduyla sentezlenen P2-E homopolimerinin a)5000 büyütme b)10000 büyütme, Kop-1 filmi için c)500 d)5000 büyütme, Kop-2 filmi için e)5000 f)10000 büyütmedeki SEM görüntüleri g) Kop-2 film yüzeyine ait EDX spektrumları	104
<b>Şekil 73</b>	Çeşitli metal iyonlarının (20 µM) varlığında M7’nin (2 µM) floresans spektrumları (λ <sub>ex</sub> :360, Slit:5).	105
<b>Şekil 74</b>	366 nm UV ışığı altında çeşitli metal iyonlarının varlığında M7’nin dijital kamera fotoğrafı	106
<b>Şekil 75</b>	DMF/deiyonize su (1:1, v:v, λ <sub>ex</sub> = 360 nm, λ <sub>em</sub> = 412 nm, uyarma ve emisyon yarık genişlikleri=5 nm) içinde M7- Hg <sup>2+</sup> sisteminin fotostabilitesi için zamana bağlı fotolüminesans spektrumu	107
<b>Şekil 76</b>	M7 (2µM) ve M7+Hg <sup>2+</sup> (20µM) ‘a ait UV-Vis spektrumları	107
<b>Şekil 77</b>	M7 sensörünün metal iyonu seçicilik grafiği (2 µM); (sarı çubuk): +20 µM Hg <sup>2+</sup> (1:1, v:v) sensör emisyonundaki değişiklik; (pembe çubuk): 20 µM Hg <sup>2+</sup> ardından 20 µM M <sup>n+</sup> ; (mavi çubuk) 412 nm’de sensör emisyonundaki değişiklik.	108
<b>Şekil 78</b>	M7’nin 2µM derişimli DMF çözeltisi üzerine artan Hg <sup>2+</sup> iyon konsantrasyonu (20 µM, 17.5 µM, 15 µM, 12.5 µM, 10 µM, 7.5 µM, 5 µM, 2.5 µM, 1.0 µM ve M7) varlığında floresans ışınma spektrumları.	109
<b>Şekil 79</b>	a) Hg <sup>2+</sup> konsantrasyonuna karşı M7’nin 412 nm deki floresan şiddet eğrisi, b) 1/I-I <sub>0</sub> ’a karşı 1/[Hg <sup>2+</sup> ]’nın Benesi-Hildebrand grafiği.	110
<b>Şekil 80</b>	a) 412 nm’de M7-Hg <sup>2+</sup> kompleksinin bağlanma sitokiyometrisini belirlemek için çizilen Job’s analiz eğrisi, b)M7 ile Hg <sup>2+</sup> iyonunun bağlanması için önerilen mekanizma	111
<b>Şekil 81</b>	0.1 M EDTA çözeltisinin kullanılmasıyla floresans ışınma şiddetinde meydana gelen değişim.	112

## BİRİNCİ BÖLÜM

### GİRİŞ

Günlük hayatımızda kullanılan plastikler, yapay elyaflar, kauçuklar ve boya kaplamaları gibi malzemeler geleneksel polimerler olarak bilinir. Modern toplumun gelişmesiyle birlikte, geleneksel polimerlerin tüm ihtiyaçları karşılayamadığı için belirli alanlarda özel işlemlere ihtiyaç duyulmakta, bu nedenle belirli işlemlere sahip yeni polimerlerin geliştirilmesi teşvik edilmektedir.

Polimerler, ihtiyaca yönelik belirli özel hazırlama yöntemleri kullanılarak veya yapılarına fonksiyonel gruplar ya da dolgu maddeleri eklenerek işlevsel özellikleri değiştirilebilir. Polimerlere kazandırılan bu işlevler sayesinde iletken polimerler, polimer jeller, ilaç ve gen aktarımında kullanılan polimer miseller, organik güneş pillerinde kullanılan polimer alıcı ve vericiler, biyomedikal polimerler, şekil hafızalı polimerler, polimerik membranlar, lüminesans polimerler olarak pek çok alanda kullanılmaktadır (Wang vd, 2020).

Son yıllarda sahip oldukları yarı iletken özelliklerle çeşitli kullanım alanlarında tercih edilen konjuge yapı polimerler polimer bilimcilerin ilgi odağı olmuştur. Özellikle aromatik yapı monomerlerden sentezlenen konjuge  $\pi$  bağları yapısına sahip polimerler yarı iletken özellik göstermektedirler. Günümüzde oldukça ilgi gören bu iletken polimerler poli(pirrol)ler poli(karbazol)ler, poli(tiyofen)ler, poli(3,4-etilendioksitiyofen)ler, poli(p-fenilen)ler, poli(p-fenilen vinilen)ler gibi polimerlerdir.

İletken polimerlerin bir türevidir olan ve yapılarında karakteristik  $-C=N-$  bağları içeren Schiff bazı polimerleri olarak bilinen poli(imin)ler (PI'ler) veya poli(azometin)ler (PAZ) konjuge bağ yapısına sahip olmalarından dolayı yarı iletken özellik göstererek, iyi mekanik dayanım, termal kararlılık (Hirosawa vd, 2023; Baran ve Saçak, 2018) ve yarı iletken ve optik özellikler (Sobarzo vd, 2022; Garbay vd, 2017) sergilemekte ayrıca elektrokromik uygulamalar (Hu vd, 2023), floresan kemosensör uygulamaları (Kamacı vd, 2021) optik ve elektrokimyasal uygulamalar (Nitschke vd, 2020) gibi çeşitli uygulama alanlarında

kullanılmaktadır. Schiff bazı polimerlerinin bu çeşitli uygulamalarının yanısıra Schiff bazı monomerleri de çeşitli metallerle kompleks oluşturabilmeleri yönüyle kimyanın tüm alanlarında ve biyoloji, fizik gibi ilgili alanlarda büyük ilgi ve dikkat çekmektedir. Schiff bazıları ve metal kompleksleri kantitatif analizde, fotometrik analizde, flouometride, potansiyometrik sensör olarak, çözücü ekstraksiyonunda, katı faz ekstraksiyon sorbenti olarak, yüksek performanslı sıvı kromatografisinde, antimikrobiyal çalışmalarda, bitki büyütme düzenleyicisi olarak, insektisit olarak, katalizör olarak, antifertilite ve enzimatik aktivitede, boya, polimer ve diğer çeşitli uygulamalarda kullanılmaktadır (Nworie vd, 2016).

Bu tez çalışmasında elektroaktif karbazol ve pirol birimleri içeren Schiff bazı monomerleri sırasıyla 1. Grup ve 2. Grup Schiff bazı monomerleri olarak adlandırıldı ve alkol ortamında kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlendi. Daha sonra NaOCl oksidantı ile organik ortamda oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile polimerleri oluşturuldu. Elde edilen monomer ve polimerlerin kimyasal yapıları UV-Vis, FT-IR, NMR ölçümleri ile aydınlatıldı. Monomer ve polimerlerin termal, elektrokimyasal ve floresans analizleri sırasıyla TG-DTA, CV ve floresans ölçümlerinden gerçekleştirildi. Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ve yüzey morfolojileri sırasıyla GPC ve SEM ile karakterize edildi. 1.Grup Schiff bazı monomerleri kullanılarak elektrokimyasal polimerizasyon yöntemiyle PET-ITO yüzeyde polimerik filmler oluşturuldu ve spektroeletrokimyasal özellikleri incelendi. Ayrıca 1.Grup Schiff bazı monomerlerinden M2, 2.Grup Schiff bazı monomerlerinden M7 ile Floresans iyon sensör çalışmaları yapıldı.

### **1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler**

Polimerler, küçük moleküllü monomer yapıların birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak oluşturdukları uzun zincirli makromoleküllü yapılardır. Tek tip monomerin bir araya gelmesiyle homopolimerler, en az iki farklı monomerin bir araya gelmesiyle kopolimerler elde edilir.

Polimer içerisinde tekrarlanan birim sayısına polimerizasyon derecesi adı verilir. Tekrarlanan birimin mol kütlesi ile polimerizasyon derecesinin çarpımı sonucu, elde edilen

polimerin mol kütesini verir. Polimerleri diğer malzemelerden ayıran en önemli özellikleri yüksek mol kütlelerine sahip olmalarıdır.

Polimer zincirlerinin biçimleri polimerlerin özelliklerine etki eder. Polimer molekülleri doğrusal, dallanmış veya çapraz bağlı yapılarda olabilir. Çapraz bağ oranı arttıkça ađ yapılı polimerler oluşur. Doğrusal ya da dallanmış zincirlere sahip polimerler eritilebilir ya da uygun çözücülerde çözünebilirken ađ yapılı polimerler için bu durum olası değildir. Bu şekilde zincir biçimlerinden kaynaklanan özelliklere göre polimerler kendi içlerinde termoplastikler, elastomerler ve termosetler olmak üzere üç ana gruba ayrılırlar (Saçak, 1998).

Termoplastikler, ısıtma altında şekillendirilebilen malzemelerdir. Doğrusal ya da dallanmış zincirler içerirler. Bu malzemeler sıcaklık arttıkça yumuşarlar ve erirler soğutulduklarında ise sertleşirler, yeniden ısıtıldıklarında yumuşayarak şekillendirilebilirler. Termoplastikler amorf ya da kristalin yapıda olabilirler. Amorf polimerlerde zincirler arasında bir düzen yoktur rastgele dizilmiştir. En önemli termoplastikler poli(etilen) poli(propilen), poli (vinil klorür) ve poli(stiren)'dir.

Elastomerler veya kauçuklar esnek ve elastik malzemelerdir. Malzemelerin sertliklerini arttırdığı düşük sıcaklıklarda bile darbeye karşı yüksek direnç gösterirler. Yaygın elastomerlere örnek olarak poli(bütadien-ko-stiren), akrilonitril ve bütadien kopolimeri verilebilir.

Öte yandan termosetler, akışkan haldeki hammaddelerin bir kalıp içinde karıştırılması ve kimyasal reaksiyona girmesiyle oluşan, yoğun çapraz bağ içeren sert polimerlerdir. İçerdikleri çapraz bağlar nedeniyle termoset polimerler gibi ısıtıldıklarında erimez ve yeniden şekillendirilemezler. Çok yüksek sıcaklıklarda bağ kırılmaları nedeniyle bozunurlar. Yaygın termosetlere örnek olarak bazı polyesterler, fenol-formaldehit reçineleri, epoksi reçineleri ve poliüretanlar verilebilir (Saldivar-Guerra ve Vivaldo-Lima, 2013; Saçak, 1998).

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu üstün özellikleri ile polimerler, yalnız kimya alanında değil, birçok alanda ilgi çeken materyaller olmuştur. Tıp, biyokimya, biyofizik, moleküler biyoloji gibi birçok alanda geniş kullanım alanlarına sahiptir (Bilici, 2009).

### 1.1.1. Polimerlerin Sentezi

Polimerler genel işleyiş mekanizmaları açısından incelenmek istendiğinde temelde iki farklı şekilde sentezlenebilirler

1. Katılma (Zincir) polimerizasyonu,
2. Basamaklı (Kondenzasyon) polimerizasyon

Katılma polimerizasyonunda monomerler serbest radikaller veya iyonlar üzerinden doğrudan birbirine bağlanarak büyük-moleküller içeren zincirler oluştururlar. Serbest radikal katılma polimerizasyonu başlama, büyüme ve sonlanma basamakları olmak üzere üç basamakta gerçekleşir (Saçak, 2018). Başlama basamağında fiziksel veya kimyasal yollarla monomerler üzerinde aktif merkezler oluşturulur. Genellikle, reaksiyon ortamına benzoil peroksit, 2,2'-azobis bütironitril veya amonyum persülfat gibi redoks başlatıcıların eklenmesiyle serbest radikal polimerleşme tepkimesi başlatılır. Başlama basamağının ardından aktif merkezlerin yayılmasıyla aktif merkezler ve monomerler birbirine bağlanarak uzun zincirli moleküller oluşturur ve bu basamak büyüme basamağı olarak adlandırılır. Bir noktada polimer zincirlerinin büyümesi durarak aktif merkezler pasifleşir ve kararlı moleküler halini alırlar. Polimerizasyon sırasında herhangi bir zamanda yüksek molekül ağırlıklı polimer mevcuttur. Bu nedenle herhangi bir zamanda reaksiyonun içeriği reaksiyona girmemiş monomer, reaksiyona girmemiş başlatıcı ve yüksek molekül ağırlıklı polimerdir (Saldivar-Guerra ve Vivaldo-Lima, 2013).

Basamaklı kondenzasyon polimerizasyonu yapılarında  $-OH$ ,  $-COOH$  ve  $-NH_2$  gibi fonksiyonel gruplar bulunduran en az iki ya da daha çok monomerin reaksiyona girerek birbirlerine ester ve amit bağlarıyla bağlanması sonucu aralarından  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  veya  $NH_3$

gibi küçük bir molekülün açığa çıkmasıyla gerçekleşen reaksiyonlardır (Saçak, 2018). Basamaklı kondenzasyon polimerizasyonunda zincir büyümesi adımlarla gerçekleşir; her adımda iki monomer veya zincire ait fonksiyonel gruplar arasında bir reaksiyon meydana gelir. Zincir büyüklüğü nispeten yavaş ve kademeli olarak artar. (Saldivar-Guerra ve Vivaldo-Lima, 2013).

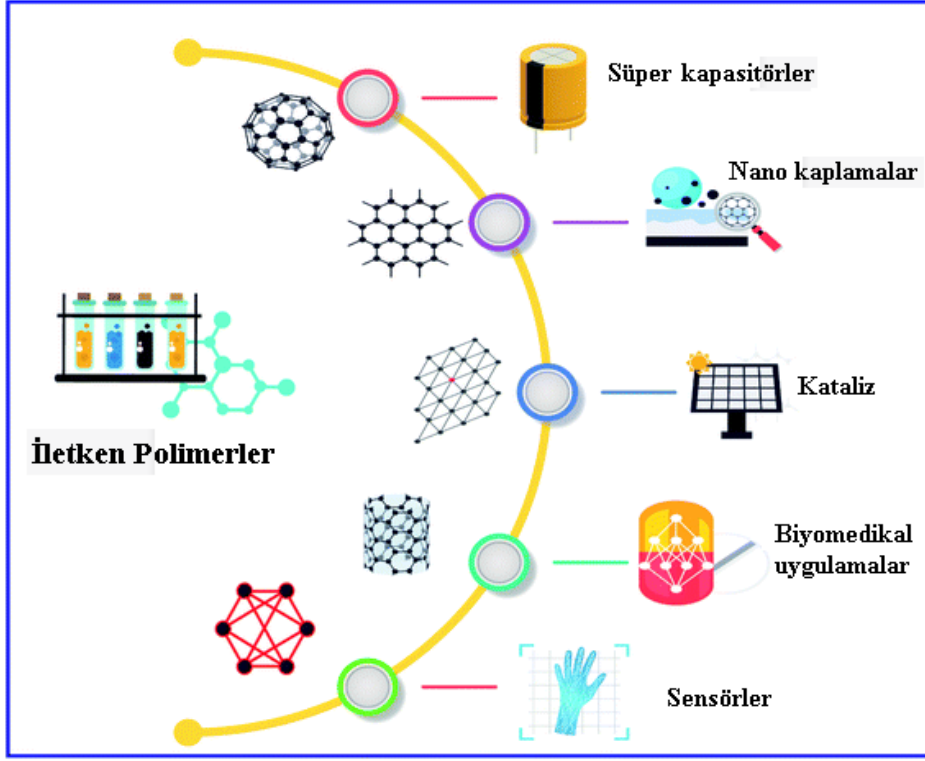
### 1.1.2. İletken Polimerler

1976 yılında Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa ve Alan J. Heeger, yetenekli bir grup lisansüstü öğrenci ve doktora sonrası araştırmacıyla birlikte, iletken polimerleri ve bu polimerlerin yalıtkandan metale kadar tüm aralıkta katkılanabilme yeteneğini keşfetmiştir (Shrikawa vd, 1977). Bu keşif metallerin veya yarı iletkenlerin elektriksel ve optik özelliklerini sergileyen ve polimerlerin üstün mekanik özelliklerini ve işleme avantajlarını taşıyan malzemeler olan yeni nesil polimerlerin elde edilmesine imkan sağlamıştır (Heeger, 2021).

Konjuge karbon zinciri, elektriksel ve optik davranışın sağlanmasından sorumlu yüksek oranda delokalize, polarize ve elektron yoğunluklu  $\pi$  bağlarının olduğu birbirini takip eden tek ve çift bağlardan oluşur. Delokalize  $\pi$ -elektronları, hareketli yük taşıyıcıları için bir elektriksel yol oluşturmak üzere doymamış omurga içerisinde serbestçe hareket ederek elektriksel iletkenliği sağlar (Namsheer ve Rout, 2021; Nezakati vd, 2018). Tipik iletken polimerlere poli(asetilen), poli(anilin), poli(pirol), poli(karbazol) poli(tiyofen), poli(para-fenilen), poli(fenilevinilen) ve poli(furan) örnek olarak verilebilir.

İletken polimerler elektriksel iletkenlik özelliğinin (doplama yeteneği), kolay sentez yöntemlerinin, düşük maliyetin, çevresel kararlılığın ve nanometre ölçeğinde farklı morfolojinin yanı sıra esnek mekanik özellikler, ıslanabilirlik, optik özellikler, manyetik özellikler, mikrodalga emici özellik sergiler. Bu benzersiz ve olağanüstü özellikler sayesinde sensörler, elektronik cihaz, enerji depolama, kataliz, biyomedikal uygulamalar gibi pek çok alanda ilgiyle çalışılmaktadır (Poddar vd, 2021).

İletken polimerlerin bazı uygulama alanlarının şematik gösterimi Şekil 1.'de yer almaktadır.

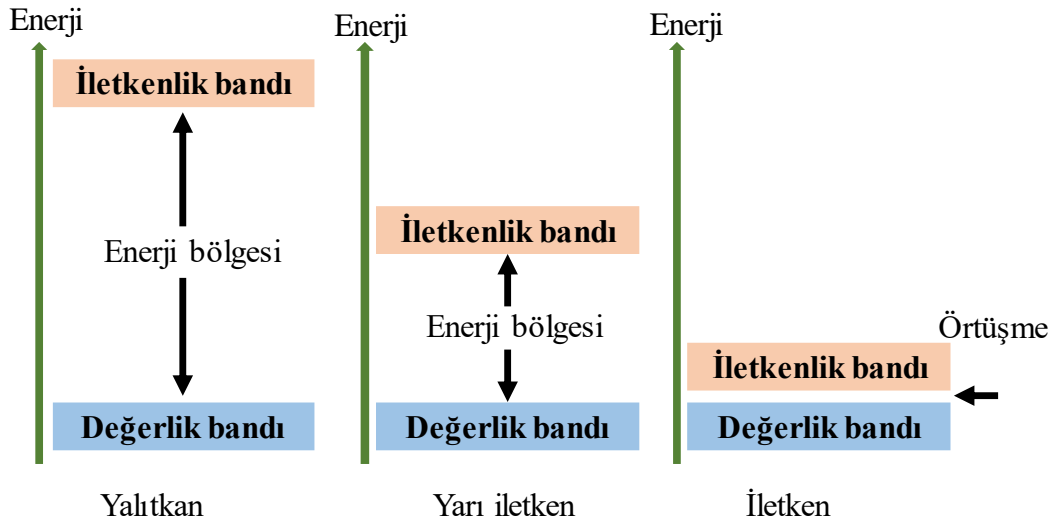


Şekil 1. İletken polimer uygulamalarının şematik gösterimi (Namsheer ve Rout, 2021)

### 1.1.3. İletkenlik Bandı Kuramı

Bant teorisine göre bir molekülün elektriksel özelliklerini değerlik bandı ve iletkenlik bandı arasındaki bant aralığı belirler. Değerlik bandı, bir veya daha çok elektron tarafından işgal edilen en yüksek enerji düzeyi olarak tanımlanırken bu bandın yukarısında yer alan elektronik seviyelerin bir araya gelmesiyle de iletkenlik bandı oluşur. Değerlik bandından iletkenlik bandı düzeyine geçişin sağlanması için gereken enerjiye ise bant eşik enerjisi ( $E_g$ ) denir (Ladik, 2012; Ayrancı, 2017).

Bağ uzunluğunun değişmesi, zincir uzunluğu, yapının düzlemselliği gibi çeşitli durumlar ile aromatik halkaların rezonans kararlılıkları ve elektron alıcı- verici bileşenlerin varlığı lineer  $\pi$  konjuge sistemlerin arasındaki bant boşluğuna etki eden faktörlerdendir. (Roncali, 2005).



Şekil 2. Bant teorisinin şekilsel gösterimi

Bant boşluğunun matematiksel olarak hesaplanması ile bir maddenin iletkenlik özelliği hakkında bilgi edinilebilir. Bant boşluğu hesabında UV-Vis analizlerinden ve elektrokimyasal ölçümlerden faydalanılabilir. Optik bant boşluğunun belirlenebilmesi için absorpsiyon sırt bölgesinden belirlenen  $\lambda_{\text{onset}}$  değeri kullanılarak ( $E_g$ ),

$$E_g = 1242 / \lambda_{\text{onset}} \quad (1.1)$$

Formülü ile literatürdeki gibi hesaplanabilir (Colladet vd, 2004).

Elektrokimyasal bant boşluğunun hesaplanabilmesi için döngüsel voltametri ile alınan voltomogramlardan yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyeli değerleri kullanılarak HOMO ve LUMO değerleri ayrı ayrı belirlenir. Hesaplamalar için;

$$E_{\text{HOMO}} = -(4.39 + E_{\text{ox}}) \quad (1.2)$$

$$E_{\text{LUMO}} = -(4.39 + E_{\text{red}}) \quad (1.3)$$

$$E'_g = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}} \quad (1.4)$$

formülleri kullanılmaktadır. Burada  $E_{ox}$  ve  $E_{red}$  sırasıyla yükseltgenme ve indirgenme pik potansiyellerini göstermektedir.  $E'_g$  ise elektrokimyasal bant boşluğunu ifade etmektedir.

#### 1.1.4. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerlerin sentezi kimyasal veya elektrokimyasal olarak yapılabilir.

Kimyasal polimerizasyon, amonyum peroksidisülfat (APS), ferrik iyonlar, permanganat veya bikromat anyonları veya hidrojen peroksit gibi nispeten güçlü kimyasal yükseltgeyici ajanlar ile sağlanır. Bu yükseltgeyici ajanlar monomerleri uygun çözeltide yükseltgeyerek kullanılan monomerlerin kimyasal olarak aktif katyon radikallerinin oluşmasına neden olur. Bu şekilde oluşan katyon radikalleri monomer molekülleri ile reaksiyona girerek oligomerler veya çözünmeyen polimerler meydana getirir (Malinauskas, 2001).

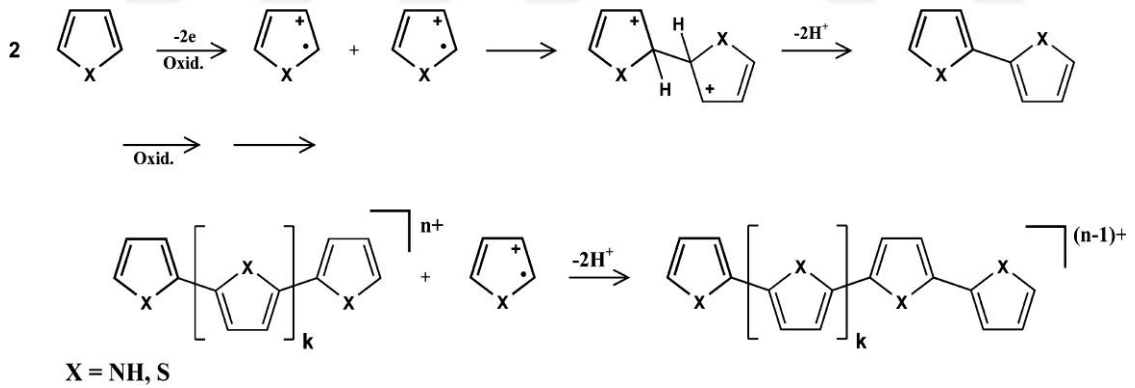
Elektrokimyasal polimerizasyon veya elektropolimerizasyon, polimerin katı bir elektrot malzemesinin yüzeyinde biriktirilmesine dayanır. Polimerizasyon işlemi karşıt elektrot, referans elektrot ve bir çalışma elektrotunun bulunduğu bir elektrokimyasal hücrede bir monomerin oksidasyonu ile başlatılır ve ardından karbonlu, metalik veya iletken bir cam malzeme olabilen çalışma elektrotunun yüzeyinde polimer filminin büyümesi ile devam eder (Fomo vd, 2019).

Özetle bu yöntemde monomer ve elektrolit çözeltisi içeren bir elektrokimyasal hücreye (Şekil 3) daldırılan bir çalışma elektrotuna bir potansiyel uygulanır. Böylece monomer, serbest radikaller oluşturmak üzere elektrokimyasal olarak oksitlenerek polimerizasyon sürecini ve iletken polimer filmin çalışma elektrotu yüzeyinde birikmesini başlatır.



Şekil 3. Elektrokimyasal çalışma ünitesi

Literatürde yaygın olarak kabul gören iletken polimerlerin elektrokimyasal yöntemle sentezine ait mekanizma Şekil 4’te örnek olarak gösterilmektedir (Heinze vd, 2010; İnzelt, 2012; Guimard vd, 2007).



Şekil 4. Elektrokimyasal yöntemle iletken polimerlerin klasik sentez mekanizması

Polimerizasyon işlemi için daha çok sabit potansiyel (potansiyostatik), sabit akım (galvanostatik) veya döngüsel voltametri (potansiyodinamik) metotları kullanılmaktadır (Bard ve Faulkner, 1983).

Sabit akım yönteminde polimerizasyon süresi belirlenerek polimerizasyon işlemi sırasında polimer filminin kalınlığı kontrol edilebilir (Gupta ve Miura, 2005).

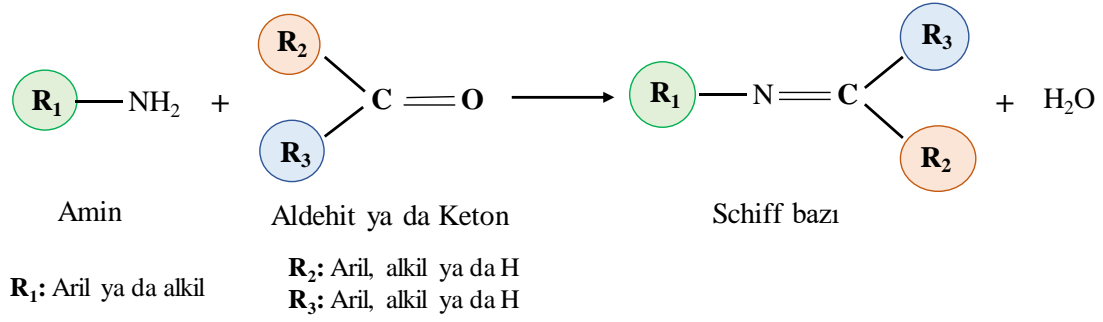
Sabit potansiyelde gerçekleştirilen polimerizasyon süreci monomerin oksidasyonu ile başlatıldığından, potansiyelin büyüklüğü monomeri oksitleyecek şekilde olmalıdır (Heinze vd, 2010).

CV metodunda elektrot yüzeyindeki monomer, bir elektrokimyasal çalışma hücresi içinde uygulanan potansiyelin döngüsel (yükseltgeyici ve indirgeyici taramalar arasında geçiş) düzenli değişikliklerine maruz kalır. Bu durum döngüsel taramanın yönüne bağlı olarak nötr (katkısız) ve iletken (katkılı) formlar arasında değişen iletken bir polimer filmin oluşmasıyla sonuçlanır. CV yöntemi ile polimerizasyon, polimerizasyon süresince reaksiyon mekanizmasına bağlı olarak birkaç karakteristik pike sahip döngüsel voltamogramların (CV'ler) oluşmasına neden olur. Bu yöntemde filmin kalınlığı, gerçekleşen CV taramalarının sayısına bağlıdır (Fomo vd, 2019).

Elektropolimerizasyon sırasında kullanılan yöntem, potansiyel, çözücü ve sıcaklık gibi deneysel parametreler elde edilen polimerlerin kalitesi ve özellikleri için önemlidir. Elektrokimyasal polimerizasyonda polimerin doğrudan elektrot yüzeyine biriktirilmesi, kimyasal yöntemle polimerin sentezlenmesine kıyasla bazı avantajlar sağlar. Elektropolimerizasyon çözünmeyen polimerin düzgün bir yüzey üzerinde biriktirilmesini veya ince bir film olarak kaplanabilmesine olanak tanır ayrıca uygulanan potansiyel, polimerleşme zamanı ve tarama hızı yardımıyla film kalınlığı, morfolojisi ve iletkenliği kısmen kontrol edilebilir (Guimard vd, 2007; Karaönder, 2013).

## **1.2. Schiff Bazları**

Schiff bazları, ketonların veya aldehitlerin primer aminlerle kondenzasyon reaksiyonlarının ürünleri olup bir azometin grubu (-HC=N-) içeren bileşiklerdir ve ilk olarak 1864 yılında Hugo Schiff tarafından rapor edilmiştir (Kumari vd, 2023). Schiff bazları birincil amin ile aldehit ya da ketonun kondenzasyon reaksiyonu sonucu Şekil 5.'te verildiği gibi sentezlenir.



Şekil 5. Schiff bazı genel sentez şeması

Schiff bazının oluşumu genellikle asit veya baz katalizörlüğünde veya ısı ile gerçekleşir. Schiff bazı, amino asitlerin sentezi için ara ürün olarak veya bir dizi farklı yapıya sahip metal komplekslerinin hazırlanması için ligand olarak kullanılır (Xavier ve Srividhya, 2014).

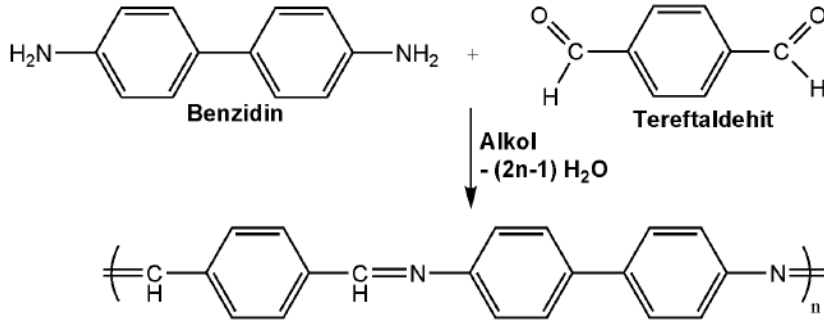
Bir Schiff bazı esnek dişli ligand gibi davranır ve genellikle protonu uzaklaştırılmış fenolik grubun O atomu ve azometin grubunun N atomu aracılığıyla koordine olur. Schiff bazında azometin azotu ve oksijen gibi diğer donör atomlar koordinasyon kimyasında hayati bir rol oynar (Worku vd, 2002).

Schiff bazlarındaki imin grubu, anti-enflamatuar, antibakteriyel, antiproliferatif, antifungal, antipiretik ve antiviral özellikler gibi çok çeşitli biyolojik aktivitelere sahip moleküllerin üretiminde farklı bir işlev sağlamaktadır (Boulechfar vd, 2023).

Ayrıca, Schiff bazları yapısındaki imin grubu sayesinde çeşitli metal iyonları ile koordine olur ve kararlı kompleksler oluşturarak ölçülebilir analitik sinyaller verebilir (Khan vd, 2021). Reseptör bölgesi olarak güçlü azot-oksijen koordinasyonu sağlayan Schiff bazı türevleri, fark edilebilir renk değişimi ile ışımaya şiddeti tespiti için sağlam bir temel oluşturur (Udhayakumari ve Inbaraj, 2020).

### 1.3. Schiff Bazı Polimerleri Poli(azometinler)

Poli(imin)ler olarak da bilinen poli(azometin)ler konjuge polimerlerin bir örneğidir. Yapısında  $-HC=N-$  bağlarının varlığı ile karakterize edilen Schiff bazı polimerleri oldukça ilgi çekicidir ve diaminlerin çeşitli dikarbonil bileşikleri ile polikondenzasyon reaksiyonu sonucu elde edilirler (Mighani, 2020). Poli(imin)lerden ilk polimer aşağıda verilen şekildeki gibi tereftaldehit ile benzidin ve dianisidinin polikondenzasyon reaksiyonu sonucu 1923 yılında Adams ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir (Adams, 1923).



Şekil 6. Benzidin ve tereftaldehitin polikondenzasyon reaksiyonu ile poli(imin) sentezi

$\pi$ -Konjuge poli(azometin)ler önemli derecede ısısal kararlılık gösterirler. Poli(p-fenilen vinilen) (PPV) ile benzer elektronik özelliklere sahiptirler. Katkılandıklarında yüksek floresans ve kuantum verimi gösterecek şekilde ayarlanabilirler ve iyi bir kimyasal ve elektrokimyasal direnç sergilerler (Garbay vd, 2020).

Ayrıca yapısında fenol veya naftol grupları içeren Schiff bazı monomerleri, hava oksijeni, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NaOCl gibi oksidanların kullanılmasıyla oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile kolayca polimerleşerek poliazometinler elde edilebilmektedir (Kaya ve Bilici, 2006).

#### 1.4. Schiff Bazı Temelli Floresans İyon Sensörler

Toksik iyonların çoğu gıda endüstrisi, ilaç, kağıt, tekstil endüstrisi, rafineri, su arıtma, pil üretimi ve elektronik alan gibi çeşitli endüstriyel işlemlerde önemli bir rol oynamaktadır (Gale ve Caltagirone, 2018; Upadhyay vd, 2019). Ayrıca, toksik iyonlara su kirliliği, sanayileşme, kentleşme ve doğal olaylar (volkanik patlamalar, kaya aşınması, deniz tuzu püskürtmeleri, orman yangınları, biyogenik kaynaklar vb.) nedeniyle maruz kalınması hem çevreyi hem de insan vücudunu etkiler. Literatürde, bu metal iyonlarını tespit edilebilmesi için, sıyırma voltametri, atomik absorpsiyon spektroskopisi (AAS), elektrokimyasal yöntemler, X-ışını floresan spektroskopisi ve alev absorpsiyon spektroskopisi gibi birçok spektroskopik yöntem bulunmaktadır. Ancak bu yöntemlerin pratik olmaması, yüksek cihaz maliyeti, karmaşık süreçler, karmaşık prosedürler ve düşük hassasiyet gibi dezavantajları vardır (Kumar vd, 2022). Çevredeki, biyolojik organlardaki ve dokulardaki toksik analitlerin çok yönlü tespitine yönelik bu zorluklar floresans sensörlerin geliştirilmesine olan ilgiyi arttırmıştır (Liu vd, 2020; Shamsipur vd, 2019)

Özellikle, Schiff bazlarına dayalı floresans sensörler, kolay ve ucuz sentezleri ve neredeyse tüm metal iyonlarıyla koordine olma ve onları çeşitli oksidasyon durumlarında kararlı olma yetenekleri sayesinde çeşitli katyonların belirlenmesinde mükemmel performans göstermiştir (Khan vd, 2021). Ayrıca Schiff bazlarının antikanser, antibakteriyel, analjezik, antifungal, anti-inflamatuar, antiviral, antioksidan, antimalaryal, antiglikasyon ve anti-ülserojenik özellikler dahil olmak üzere geniş bir biyolojik uygulama yelpazesi sergilediği bilinmektedir (Antony vd, 2019). Tüm bu özelliklerinden dolayı son yıllarda, Schiff bazına dayalı floresans sensörler çeşitli toksik analitlerin tespiti ve biyolojik sistemlerdeki çeşitli analitlerin görüntülenmesi için geliştirilmiştir (Carter vd, 2014; Udhayakumari, 2020).

Genel olarak, metal iyon tespiti sensör ve iyon arasındaki etkileşimleri içerir. Schiff bazlı sensörlerdeki bağlayıcı fonksiyonel birim analit ile etkileşime girer ve çıplak gözle görülebilen kolorimetrik ve floresan renk değişimine neden olur (Kumar vd, 2022). Reseptör bölgesi olarak azot-oksijen bakımından zengin koordinasyon içeren Schiff bazı türevleri fark edilebilir renk değişimi ile floresan algılama için güçlü bir ortam hazırlamaktadır. (Udhayakumari ve Inbaraj, 2020).

Schiff bazı kemosensörlerinin seçiciliğini ve yüksek hassasiyetini metal iyonlarının yarıçapı, metal iyonu üzerindeki yük, hem ligandın hem de metal iyonunun elektron konfigürasyonu, Schiff bazı kemosensörünün yapısal kararlılığı ve metal iyonu ile bağlanma yeteneği gibi çeşitli faktörler belirler (Berhanu vd, 2019; Lin vd, 2014). Bunun sonucunda, metal iyonları ile çeşitli kemosensörler arasındaki etkileşim için şelasyonla güçlendirilmiş floresan (CHEF), foto-indüklenmiş elektron transferi (PET), molekül içi/moleküller arası yük transferi (ICT), hidroliz, şelasyonla güçlendirilmiş söndürme etkisi (CHEQ) ve halka açma mekanizmaları gibi farklı mekanizmalar önerilmiştir (Khan vd, 2021; Kumar vd, 2022).

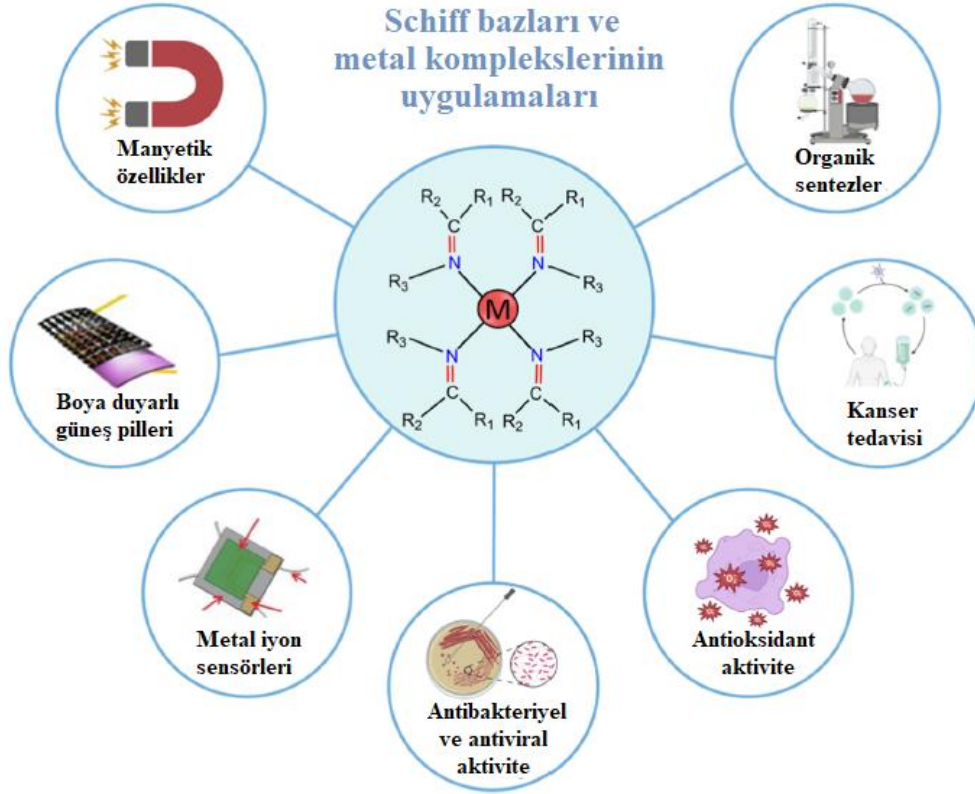
Schiff bazlı kemosensörlerin bu algılama mekanizmaları, katyonlar, anyonlar, pH, küçük moleküller ve biyomoleküller dahil olmak üzere çeşitli analitlerin algılanmasını ve izlenmesini sağlar. Bu mekanizmalardan yararlanarak, Schiff bazlı kemosensörler yüksek seçicilik, hassasiyet ve yanıt verebilirlik sergileyecek şekilde tasarlanabilir ve bu da onları çeşitli analitik, çevresel ve biyomedikal uygulamalarda değerli araçlar haline getirmektedir (Musikavanhu vd, 2023).

## İKİNCİ BÖLÜM

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2.1. Schiff Bazları ve Poli(azometinler)'in Uygulama Alanları

Schiff bazı bileşiklerinin ondokuzuncu yüzyılda keşfedilmelerinden bu yana antibakteriyel antifungal antitümör antikanser gibi biyolojik aktivitelerinin yanında mükemmel termal dayanıklılık, mekanik, elektriksel, optik özelliklere sahip olmaları, çeşitli metal iyonlarıyla kompleks oluşturarak ölçülebilir sinyaller vermeleri ve polimerizasyon yetenekleri gibi pek çok özelliklerinden dolayı büyük ilgi görmektedir (Boulechfar vd, 2023; Baran ve Saçak, 2017). Schiff bazı ve metal komplekslerinin çoğunlukla kullanıldığı uygulama alanları Şekil 7'de özetlenmektedir.



Şekil 7. Schiff bazı komplekslerinin ana uygulamalarının şematik gösterimi (Boulechfar vd, 2023).

Bayeh ve arkadaşları salisilaldehit ile 4-aminoantipirin, etilendiamin ve 2-aminofenol kimyasallarını kullanarak üç farklı Schiff bazı elde etmiştir. Her üç bileşik de gram pozitif bakteri olan *Staphylococcus aureus* (SA), *Staphylococcus epidermidis* (SE) ve gram negatif bakteri olan *Klebsiella pneumoniae* (KP) ve *Pseudomonas aeruginosa* (PA)'ya karşı *in vitro* antibakteriyel aktiviteleri açısından agar difüzyon yöntemi ile incelenmiştir. Elde edilen sonuçlardan, Siprofloksasin ve Kloramfenikol gibi ticari olarak satılan antibiyotiklerin aktivitesi ile karşılaştırıldığında, yeni sentezlenen bileşiklerin de benzer antibakteriyel aktiviteler gösterdiği tespit edilmiştir (Bayeh vd, 2020).

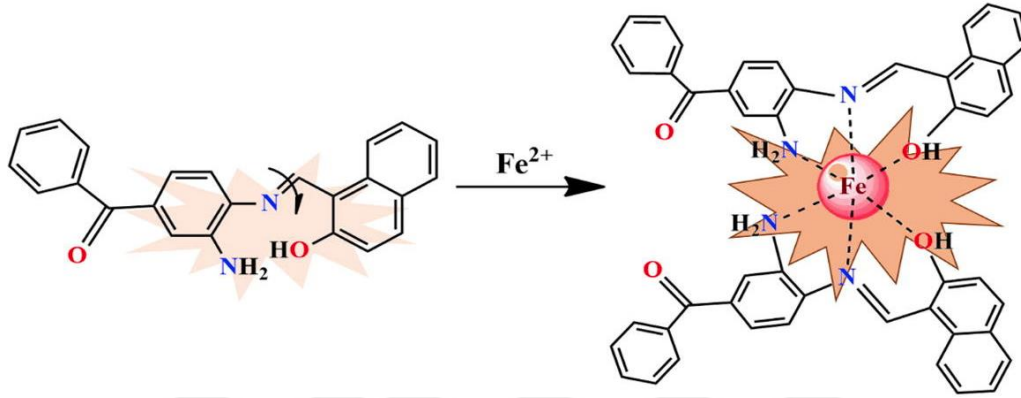
2022 yılında Alharti ve ekibi gümüş nanopartikülleri içeren Kitosan-salisilaldehit Schiff bazını sentezleyerek E-Coli ve *Pseudomonas* türleri için antibakteriyel, *Penicillium notatum* için antifungal aktiviteye ve anti larvisit aktiviteye sahip olduğunu tespit etmişlerdir (Alharti vd, 2022).

Yeni bir Schiff baz ligandı 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 2-amino-piridin kullanılarak aldol kondensasyon reaksiyonu ile sentezlenmiş ve sentezlenen ligand farklı spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Sentezlenen Schiff bazı ligandının insan akciğer (H-460) ve meme (MCF-7) hücrelerine karşı antikanser ajanı olarak ve antidepresan ajan olarak kullanılma potansiyelinin olduğu rapor edilmiştir (Sadia vd, 2021).

Günümüzde, Schiff bazı sensörleri ve bunların metal iyonları ile kompleksleri, çevresel izleme ve hücreler, dokular ve organeller içindeki hedef iyonların biyolojik hücre görüntülemesi gibi çok sayıda bilimsel alanda pratik uygulamaları nedeniyle yeni bir araştırma konusu haline gelmiştir (Goshisht vd, 2022).

Kouser ve arkadaşları benzofenon türevi yeni bir Schiff bazı kemosensörünü (Şekil 8) sentezlemişler ve ayrıntılı olarak karakterize etmişlerdir. Farklı metal iyonlarına karşı kemosensörün seçiciliği, absorpsiyon ve floresans ışımaya şiddetinde gerçekleşen değişimler incelenerek araştırılmış ve yaptıkları çalışmalar sonucunda elde ettikleri probun diğer metal iyonları arasında  $Fe^{2+}$  iyonuna karşı seçici floresan algılama davranışı sergilediğini tespit

etmişlerdir. Job'un çalışmalarından LOD 0,0363  $\mu\text{M}$ , bağlanma stokiyometrisi ise 2:1 olarak rapor edilmiştir.  $\text{Fe}^{2+}$  eklenmesi ortam rengini açık sarıdan kahverengiye değiştirmiştir. Bu durumda, floresan artışının C=N izomerizasyon süreçlerinin ve PET süreçlerinin kısıtlanmasından kaynaklandığı belirlenmiştir. Uygulama için test edildiğinde ise çeşitli su örneklerinde  $\text{Fe}^{2+}$  iyonunun tespit edildiği kaydedilmiştir.



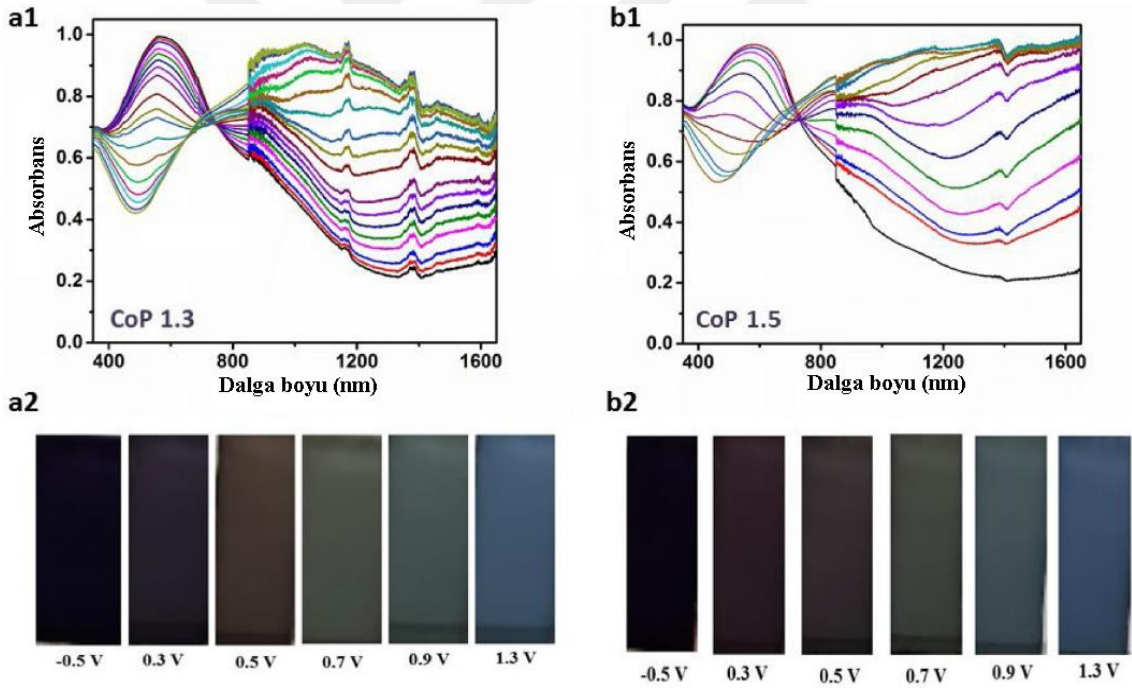
Şekil 8.  $\text{Fe}^{2+}$  iyonu için benzofenon içeren Schiff bazı kemosensörünün kimyasal yapısı ve bağlanma mekanizması (Kouser vd, 2021).

Graebe ve Glaser tarafından ondokuzuncu yüzyılda 9H-karbazolün tanımlanmasından bu yana karbazol bileşiği araştırmacıların dikkatini çekmiştir. Güçlü bir  $\pi$ -konjuge sistemine ek olarak, karbazolün yük taşıma ve elektronik özellikleri ve çeşitli fonksiyonel grupların karbazol halkasına kolayca bağlanması, karbazolün birçok alandaki kullanılabilirliğini artırmıştır (Kasim vd, 2022) Karbazoller ve türevleri, organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) (Li vd, 2019; Oner ve Bryce 2023), organik güneş hücreleri (Xie vd, 2023), organik alan etkili transistörler (OFET'ler) (Chen vd, 2020) gibi temel çalışmalarda kullanılmıştır. Ayrıca karbazol bileşiği elektrokromik polimerlerin sentezinde de sıklıkla tercih edilmiştir (Elkhydr vd, 2020; Xu vd, 2019).

Karbazol bazlı kemosensörler, metal iyonları, organik moleküller veya çevre kirlenmeleri gibi belirli analitleri tespit etmek ve bunlara yanıt vermek üzere tasarlanabilir ve sentezlenebilir. Bu kemosensörler, hedef analitle etkileşime girdiğinde floresan yoğunluğunu, emisyon dalga boyunu veya diğer spektroskopik özellikleri değiştirerek çalışır. Karbazol bazlı kemosensörlerin belirli tasarım stratejileri ve uygulamaları, istenen

algılama amacına bağlı olarak değişebilir (Musikavanhu vd, 2023). Literatürde bazı karbazol bazlı Schiff bazlarının  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$  gibi iyonlara karşı seçici floresan iyon sensörü özellikleri gösterdiği belirlenmiştir (Yin vd, 2018; Kolcu vd, 2023; Mahapatra vd, 2017; Mumthaj ve Umadevi, 2024).

2020 yılında Kalay ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada karbazol içeren monomerin 1: 3 ve 1: 5 olmak üzere iki farklı oranlarda 3,4-etilendioksitiyofen (EDOT) ile kopolimerizasyonu yapılarak elektrokimyasal ve elektrokromik davranışlardaki etkileri incelenmiştir. Elektrokimyasal olarak elde edilen kopolimerlerin elektrokimyasal ve spektroeletrokimyasal karakterizasyonları döngüsel voltametri (CV) ve UV-vis spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir.



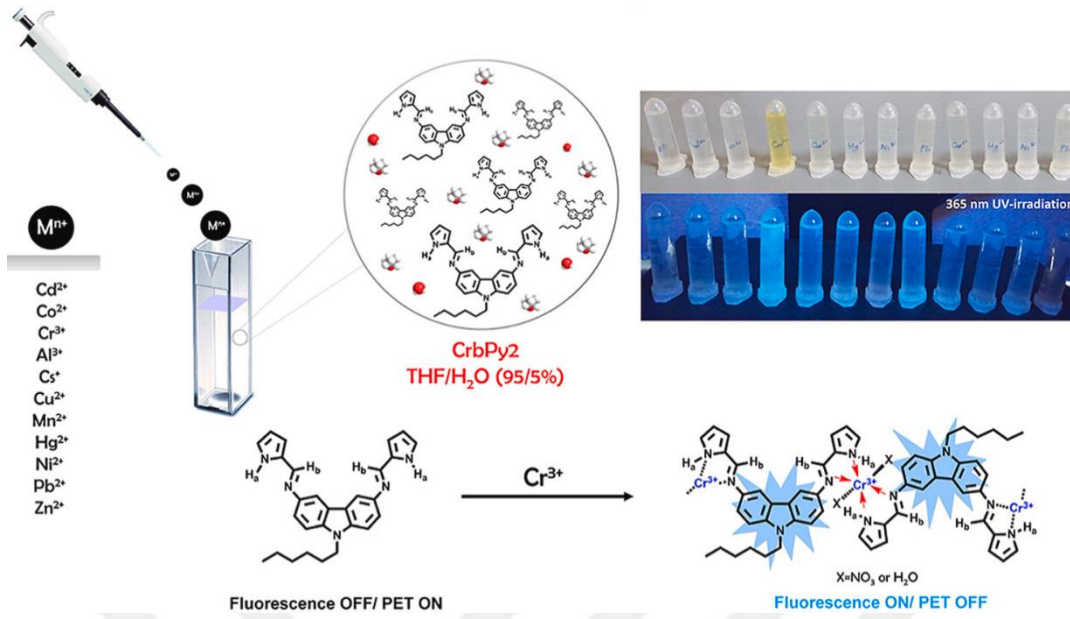
Şekil 9. (a1, a2) CoP1.3 ve (b1, b2) CoP1.5'in 0.1 M  $NaClO_4-LiClO_4$ /Asetonitril çözeltisinde -0.5 V/1.0 V arasında kademeli yükseltgenmesi üzerine nötr, yükseltgenmiş ve ara durumlara karşılık gelen renklerle spektroeletrokimyasal çalışmaları.

Her iki kopolimer de CoP1.3 için 0.23 V/0.93 V ve CoP1.5 için 0.30 V/0.98 V'da beliren geri dönüşümlü oksidasyon potansiyelleri tespit edilmiştir. Optik bant boşluğu

değerleri nötral durum absorpsiyonlarından CoP1.3 ve CoP1.5 için sırasıyla 1.21 eV ve 1.18 eV olarak hesaplanmıştır. Kopolimer omurgasındaki daha yüksek EDOT miktarı nedeniyle, CoP1.5 için bant aralığı CoP1.3'e göre daha düşük olduğu düşünülmüştür. Her iki kopolimer (CoP1.3 ve CoP1.5) nötr durumda mor renk sergilerken, uygulanan potansiyeller üzerine renkler mavi renge dönüşmüştür. Ayrıca, EDOT biriminin kopolimer omurgasına eklenmesi elektrokimyasal, optik, elektrokromik ve kinetik özelliklerde belirgin iyileşmelerle sonuçlanmıştır. Kopolimerler, kırmızıya kaymış nötr hal absorpsiyonu ile tam görünür absorpsiyon homopolimerlere kıyasla daha düşük optik bant aralığı değerleri sergilemiştir. Çalışmaya ait şematik görünüm Şekil 9'da verilmektedir (Kalay vd, 2020).

Suganti ve ekibi 3-amino-9-etil karbazol ve 3,5-diiyodo salisilaldehit kullanarak kondenzasyon yoluyla elde ettikleri Schiff bazı probunun %90 sulu asetonitril ortamında çeşitli metal iyonları varlığında  $Al^{3+}$  iyonlarının tespit edilmesine karşı yüksek hassasiyet gösterdiğini tespit etmişlerdir. Probonun metal iyonlarına karşı bağlanma etkinliği absorpsiyon ve floresan spektral teknikler yoluyla araştırılmıştır. Sentezlenen karbazol temelli schiff bazının floresan yoğunluğu yalnızca  $Al^{3+}$  iyonunun varlığında gözlenmiş, ayrıca  $Al^{3+}$  ile bağlanma stokiometrisinin 1:1 olarak bulunurken Ka değerinin  $5,44 \times 10^4$  L/mol ve tespit sınırının 0,403 mg/ $\mu$ L kadar düşük olduğu belirlenmiştir (Suganti vd, 2024).

Achref Jebnoui ve grubu şematik özeti Şekil 10'da verilen yeni bir karbazol bazlı Schiff bazı (CrbPy2) kemosensörü tasarlamış ve sentezlemiştir. Elde edilen Schiff bazının yapısı ayrıntılı bir şekilde karakterize edilmiş ve THF/H<sub>2</sub>O (95/5%) çözelti ortamında Cr (III) iyonlarına karşı yüksek seçicilik gösterdiği ve LOD değerinin 1,08  $\mu$ M olduğu rapor edilmiştir. Schiff bazı çözeltisine Cr (III) eklenmesi ile çıplak gözle renksizden sarıya doğru bir renk değişimi meydana geldiği ve floresansta bir artışa neden olduğu belirtilmiştir. Kompleksin stokiometri oranı 1:1 olup bağlanma sabiti  $3 \times 10^5 M^{-1}$  olarak tespit edilmiş ve sentezlenen karbazol bazlı iminin içme suyundaki güvenli olmayan krom konsantrasyonlarını tespit etmek için başarıyla kullanılabileceği vurgulanmıştır (Jebnoui vd, 2022).

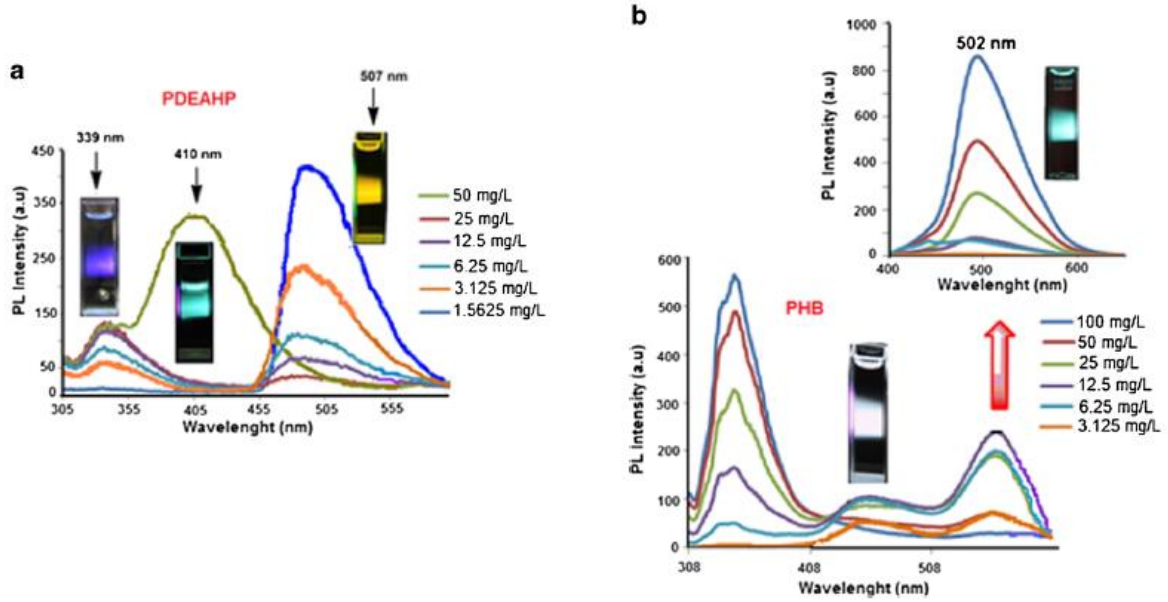


Şekil 10. Schiff bazı (CrbPy2) kemosensörünün şematik özeti (Jebnoui vd, 2022)

Kaya ve grubunun yapmış olduğu bir çalışmada fosfor, silan ve karbazol içeren poli (azometin)ler çok aşamalı olarak elde edilmiştir. İlk adımda şu maddeler N-hekzil-karbazol (CH) ve N-hekzil karbazolaldehit (CHDA), argon ortamında eliminasyon reaksiyonu ile sentezlenmiş ve daha sonra CHDA'nın 4-aminofenol ile kondenzasyon reaksiyonu ile N-hekzil-karbazol azometin (CHA) elde edilmiştir. Ayrıca silan ve fosfor içeren poli (azometin)ler (P-Si-CHA, PP-CHA), eliminasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları kapsamlı olarak karakterize edilmiştir. Fotokimyasal davranışları araştırmak için floresan ölçümleri kullanılmıştır. CHA bileşiğinin şaşırtıcı bir şekilde çok renkli emisyon davranışı gösterdiği tespit edilmiştir. 370, 420, 480, 540 ve 580 nm'de uyarıldığında, çözelti sırasıyla mavi, yeşil, sarı, turuncu ve kırmızı ışıklar yaymıştır ve DMF çözücüsünde nispeten yüksek kuantum verimi (%19,9) elde edilmiştir. Ek olarak, tüm bileşiklerin termal davranışları TG ve DSC teknikleriyle belirlenmiş, polimerlerin yüzey morfolojileri (SEM) ile görüntülenmiştir. Sentezlenen üç bileşiğin de elektrokromik cihaz ve organik ışık yayan diyotlar (OLED'ler) için yararlı ve iyi bir aday olabileceği vurgulanmıştır (Kaya vd, 2020).

Kaya ve Kılavuz 2015 yılında yapmış oldukları bir çalışmada oksidatif polikondenzasyon tekniği ile yeni çok renkli Schiff bazı polimerleri sentezlemiştir.

Bileşiklerin floresans ölçümleri çeşitli çözücülerde yapılarak çözücü konsantrasyonunun floresans spektrumları üzerindeki etkileri araştırılmış ve 5-(dietilamino)-2-(bifenilmetilen) hidrazonometilfenol (PDEAHP) polimeri için kuantum verimi DMF çözeltisinde %16 olarak hesaplanmıştır.



Şekil 11. PDEAHP (a), PHB (b) 'nin floresans spektrumları ( $\lambda_{EX} = 277$  nm, Slit: Ex: 1.5, Em: 5 nm, PEAHDP için ve  $\lambda_{EX} = 292$  nm, Slit: Ex: 5 nm, Em: 5 nm PHB için)

PDEAHP ve PHB'nin floresans ölçümleri, DMF'deki optimum konsantrasyonlarını belirlemek için farklı konsantrasyonlarda yapılmıştır. Konsantrasyonun emisyon spektrumunun hem yoğunluğu hem de dalga boyu üzerindeki etkisi Şekil 11'da gösterilmiştir. PDEAHP ve PHB konsantrasyonlarının artmasıyla floresans spektrumlarında maksimum emisyon yoğunluğunun da arttığı gözlenmiştir. PDEAHP ve PHB emisyon dalga boyu maviden kırmızıya değişmiştir. PHB çözeltisi belirli konsantrasyonlarda beyaz emisyon yayması beyaz ışık yayan diyotlar için kullanılabilirliğini göstermiştir (Kaya ve Kılavuz 2015).

Liu ve çalışma ekibi karbazol ve triflormetil birimleri içeren yeni trifenilamin poliazometinler sentezlemiş ve elde ettikleri polimerlerin elektrokromik davranışlarını incelemiştir. Bu polimerlerin çok yüksek camsı geçiş sıcaklıklarına ( $T_g$ , 237-271 °C) sahip olduğu diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) ile test edilmiştir. Termogravimetrik analiz

(TGA) bu serideki tüm PAM'lerin azot atmosferinde (444 °C -483 °C) %5 ağırlık kaybı ile kararlı olduğunu göstermiştir. PAM filmlerinin rengi 0.0-1.3 V aralığında elektrooksidasyon yoluyla ilk nötr durumda sarıdan kırmızıya değiştirilebilir ve ardından voltaj 1.5 V'a yükseldikçe mor olduğu tespit edilmiştir. Çeşitli pH ve kimyasal katkılamaya duyarlı renk değişimleri de gözlemlenmiştir. PAM'lerin hassas özellikleri dikkate alındığında, bu PAM'ler kimyasal sensörler, OLED'ler ve güneş pilleri gibi geniş uygulama olanaklarına sahip olabileceği bildirilmiştir (Liu vd, 2020).

Kamacı ve Kaya kontrollü ilaç salınımı uygulamaları için biyolojik olarak parçalanabilir ve antibakteriyel poli(azometin-üretan) (PAMU) ve kitosan (CS) bazlı hidrojelleri hazırlamıştır. Hidrojellerin yapısal ve morfolojik karakterizasyonları FT-IR ve SEM analizleri ile gerçekleştirilmiştir. Ayrıca PAMU ve CS bazlı hidrojellerin termal kararlılığı, hidrofilitesi, şişmesi, mekanik, biyolojik parçalanma, protein emilim özellikleri ve ilaç salınımı uygulamaları da incelenmiştir. Hidrojellerin şişme performansı asidik, nötr ve alkali ortamlarda incelenmiştir. Şişme sonuçları hidrojellerin asidik ve alkali ortamlarda nötr ortama göre daha yüksek şişme kapasitesine sahip olduğunu göstermiştir. Hidrojellerin biyolojik parçalanma deneyleri ayrıca hidrolitik ve enzimatik deneyler ile incelenmiştir. Hidrojelin ilaç salım özelliği 5-florourasil (5-FU) kullanılarak gerçekleştirilmiş ve hidrojellerin 5-FU salım kapasitesinin 3 gün sonunda %40,10 ile %58,40 aralığında olduğu bulunmuştur (Kamacı ve Kaya, 2020).

Pilicode ve arkadaşları tarafından güçlü elektron çeken siyanopiridin iskeleti taşıyan dört yeni Schiff-bazı tipi konjuge polimer Py<sub>1-4</sub>, PLED cihazları için potansiyel yayıcılar olarak tasarlanmış, sentezlenmiş ve ayrıntılı olarak karakterize edilmiştir. Sentezlenen polimerler yaklaşık 300-372 °C'ye kadar termal kararlılık göstermiş ve daha sonra sıcaklık arttıkça kademeli olarak bozunduğu tespit edilmiştir. Ayrıca, fotofiziksel ve elektrokimyasal çalışmalar, 368-392 nm mertebesinde güçlü ışık emiliminin yanı sıra 430-461 nm aralığında mavi emisyon ve 2.54-2.68 eV'lik beklenen bir bant aralığı sergilediklerini ortaya koymuştur. Ayrıca, gerekli HOMO-LUMO enerjilerine sahip oldukları gösterilmiş ve ardından ITO/PEDOT: PSS/ Py<sub>1-4</sub>/Al temelli yeni cihazlar oluşturulurken, Py<sub>1-4</sub> polimerleri mavi ışık yayıcı katman olarak kullanılmıştır. İlginç bir şekilde, tüm polimerler 12 V çalışma voltajında 4.04-5.77 eV'lik daha düşük bir eşik voltajı ile belirgin bir mavi elektrolüminesans

sergilemiştir. Çalışmalar neticesinde bu polimerlerin potansiyel mavi ışık yayıcı malzeme olarak kullanması için gerekli ön koşullara sahip olduğu sonucuna varılmıştır (Pilicade vd, 2021).

Opto-elektronik cihazlarda kullanılmak üzere bir makromolekül olan poli (p-fenilen azometin) (PPAM), polimeri Hamnas ve çalışma ekibi tarafından yeni bir metod ile sentezlenmiştir. Geliştirilen PPAM, UV-Visible ve FTIR teknikleri kullanılarak kapsamlı bir şekilde karakterize edilmiştir. X-ışını çalışmaları PPAM'ın kristal yapısını doğrularken, DMSO kullanılarak alınan UV-Vis ölçümleri sentezlenen polimerin umut verici optik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir. PPAM'ın, 510 °C'ye kadar sıcaklığa dayanabilen iyi termal kararlılık sergilediği bulunmuştur. PPAM'ın organik güneş pilleri gibi optoelektronik cihazlarda elektron taşıma malzemesi olarak önemli bir umut vaat ettiği ve renk filtreleme için çok uygun olduğu belirtilmiştir. Bu çalışmada kullanılan döküm tekniği, boyaya duyarlı güneş pilleri ve organik ışık yayan diyotlar için kararlı ve uygun maliyetli polimer elektrolitlerin geliştirilmesinin yolunu açmaktadır. Hem deneysel hem de hesaplamalı olarak doğrulanan optik özellikler, PPAM'ın farklı optoelektronik uygulamalar için ideal olduğunu göstermektedir (Hamnas vd, 2024).

Pirol, yapısındaki azot atomuna ait yalnız çift elektronlarının pirolün aromatikliğine dahil olması nedeniyle uygun grupla birleştirildiğinde mükemmel bir elektron verici yapı haline gelen heterosiklik beş üyeli, halkalı bir bileşiktir. Pirol, organik alan etkili transistörler için yarı iletkenlerin tasarımı, organik fotovoltailer için aktif katmanlar, solvatokromik özelliklere sahip boyaların tasarımı ve elektrokromik uygulamalar için organik elektronikte yaygın olarak kullanılmaktadır (Dumur, 2022).

Literatürde yer alan bir çalışmada O-aminofenol ve pirol-2-karboksilaldehitin kondensasyon ürünü olarak sentezlenen Schiff bazı moomeri  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  ve  $\text{Cr}^{3+}$  gibi metal iyonlarına kıyasla sulu ortamda  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Sn}^{2+}$  iyonları için floresans sensör olarak davranmıştır. Sulu çözeltide,  $\text{Fe}^{3+}$  ve  $\text{Sn}^{2+}$  iyonları, NON bağlanma bölgesi aracılığıyla reseptöre koordine olarak güçlü bir floresan artışına neden olmuştur. Reseptörün, foto-indüklenmiş elektron transferi (PET) mekanizmasının inhibisyonu

nedeniyle geçiş metal iyonları için floresan ile gçlenirilmiş probler olarak uygulanabileceği vurgulanmıştır (Udhayakumari, 2023).

Kaya ve arkadaşları tarafından 2014 yılında yayınlanan bir çalışmada Schiff bazı sübstitüe edilmiş fenol monomeri, 2- [(1H-pirol-2-il-metilen) amino] fenol (2-PMAP), sulu alkali ortamda oksidant olarak NaOCl kullanılarak oligomere dönüştürülmüş ve O-2-PMAP' nin Th, Py ve EDOT ile kopolimerleri elektrokimyasal olarak hazırlanmıştır. Hem pirol hem de EDOT ile hazırlanan kopolimer filmlerin kararlılık ölçümleri sonucunda elektrokromik özelliklerinin 600 s boyunca stabil olduğu, O-2-PMAP-ko-Th filmininse elektrokromik özelliklere sahip olsa da film stabilitesinin iyi olmadığı bildirilmiştir. Kopolimerin kısa cevap sürelerine sahip olmalarından dolayı bu bileşiğin yeni elektrokromik cihazların yapımında ideal olarak kullanılabileceği belirtilmiştir (Kaya vd, 2014).

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde karbazol ve pirol birimleri içeren monomer ve polimerlerin sentezlenmesi ve karakterizasyonunda kullanılan materyaller ve yöntemler yer almaktadır.

#### 3.1. Materyaller

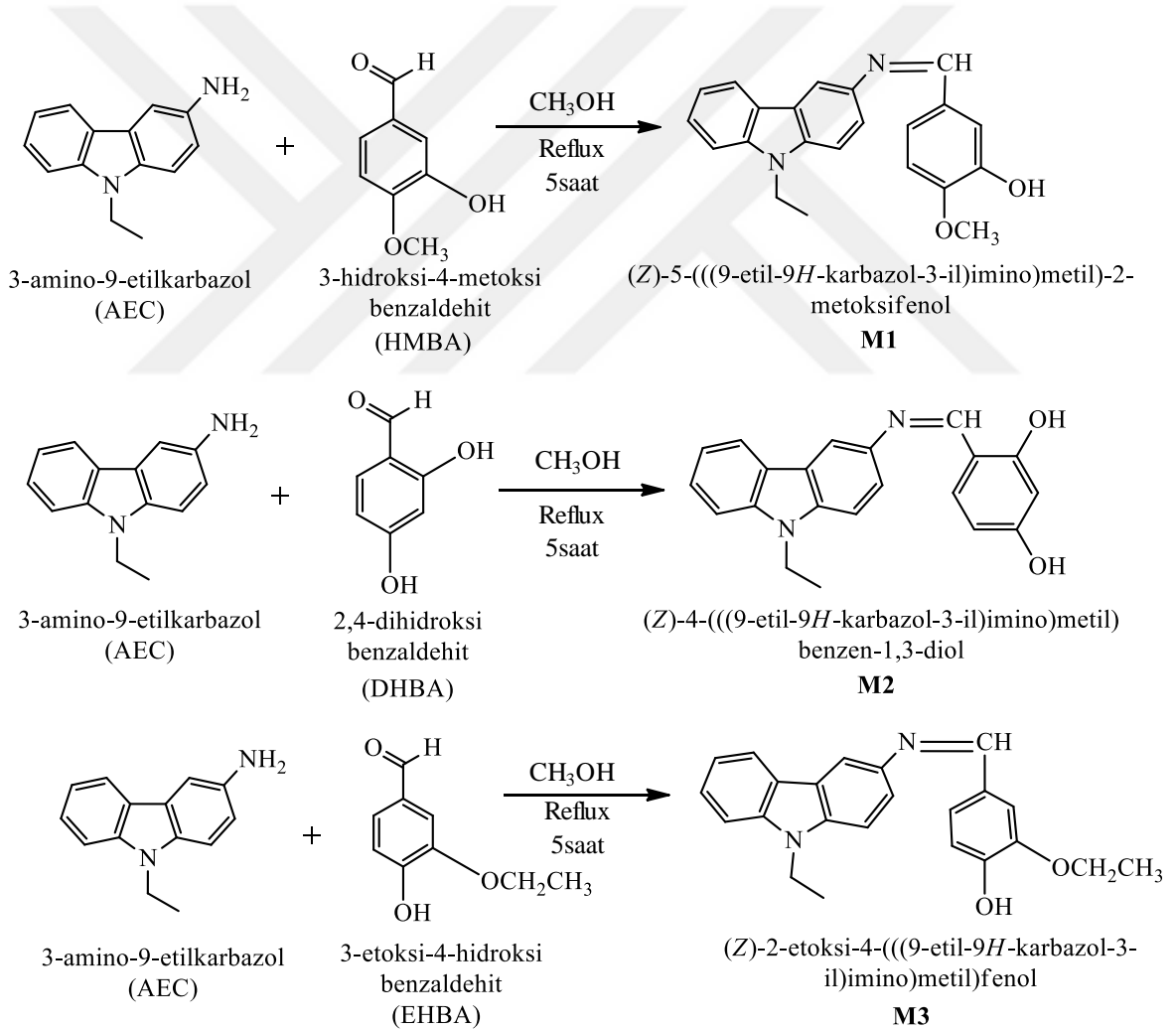
Schiff bazı monomerlerinin sentezlenmesinde 3-amino 9-etil karbazol (AEC,  $\geq$ %95, Sigma-Aldrich), 1-(2-aminofenil) pirol (AP, %98, Alfa Aesar), 3-hidroksi 4-metoksi benzaldehit (HMBA, %98, Alfa Aesar), 2,4-dihidroksi benzaldehit (DHBA, %98, Acros Organics), 3-etoksi 4-hidroksi benzaldehit (EHBA, %98, Alfa Aesar), 2-hidroksibenzaldehit (HBA, %99, Merck), 2-hidroksi-1-naftaldehit, (HNPT,  $>$ %99.8 Fluka) kimyasalları, polimerizasyon çalışmaları boyunca Tetrahidrofuran (Sigma Aldrich), metanol (MeOH, %99.7, Sigma-Aldrich) Sodyum hipoklorit (NaOCl, %6-14), asetonitril (CH<sub>3</sub>CN, %99.9, Sigma-Aldrich), Tetrabütülamonyum hekza florofosfat (TBAF<sub>6</sub>P %98, Sigma-Aldrich), 3,4 Etilendioksitiyofen (EDOT, %97, Sigma-Aldrich) kimyasalları kullanıldı. Ayrıca analiz çalışmaları boyunca dimetilsülfoksit (DMSO, %99.9), N, N'-dimetilformamit (DMF, %99) ve bidistile saf su kullanıldı.

#### 3.2. Schiff Bazı Monomerlerinin Sentezi

Bu tez çalışması kapsamında iki grup M1, M2, M3, M4, M5, M6, M7, M8 olarak kodlanan Schiff bazı monomerlerinin sentezlenmesi için aromatik amin grubu içeren AEC ve AP ile beş farklı hidroksibenzaldehit türeviden olan HMBA, DHBA, EHBA, HNPT ve HBA kullanıldı. Burada 3-amino-9-etil karbazolden elde edilen Schiff bazları 1. Grup, 1-(2-Aminofenil) pirol'den elde edilen Schiff bazları ise 2.grup olarak adlandırıldı.

### 3.2.1. 1.Grup Schiff Bazı Monomerlerinin Sentezi

1.Grup Schiff bazı monomerlerinin (M1, M2, M3) sentezi için sırasıya 20 mL metanolde hazırlanan 4 mmol HMBA, DHBA, EHBA çözeltileri ile 30 mL metanolde hazırlanan 3-amino-9-etil karbazol (4 mmol) çözeltileri 100 mL reaksiyon balonunda karıştırılarak bu karışım 5 saat boyunca reflux edildi. Reaksiyonun sonunda çözücü uzaklaştırıldı ve Schiff bazı elde edildi. Sentezlenen monomerler saflaştırma için asetonitrilden kristallendirildi. Reaksiyon sonunda M1 ve M3 kırmızı, M2 turuncu tonlarında elde edildi. Reaksiyon verimleri M1, M2, M3 için sırasıyla %81, %88, %91 olarak hesaplandı. 1.grup Schiff bazı sentezlerine ait reaksiyon şemaları Şekil 12’de yer almaktadır.

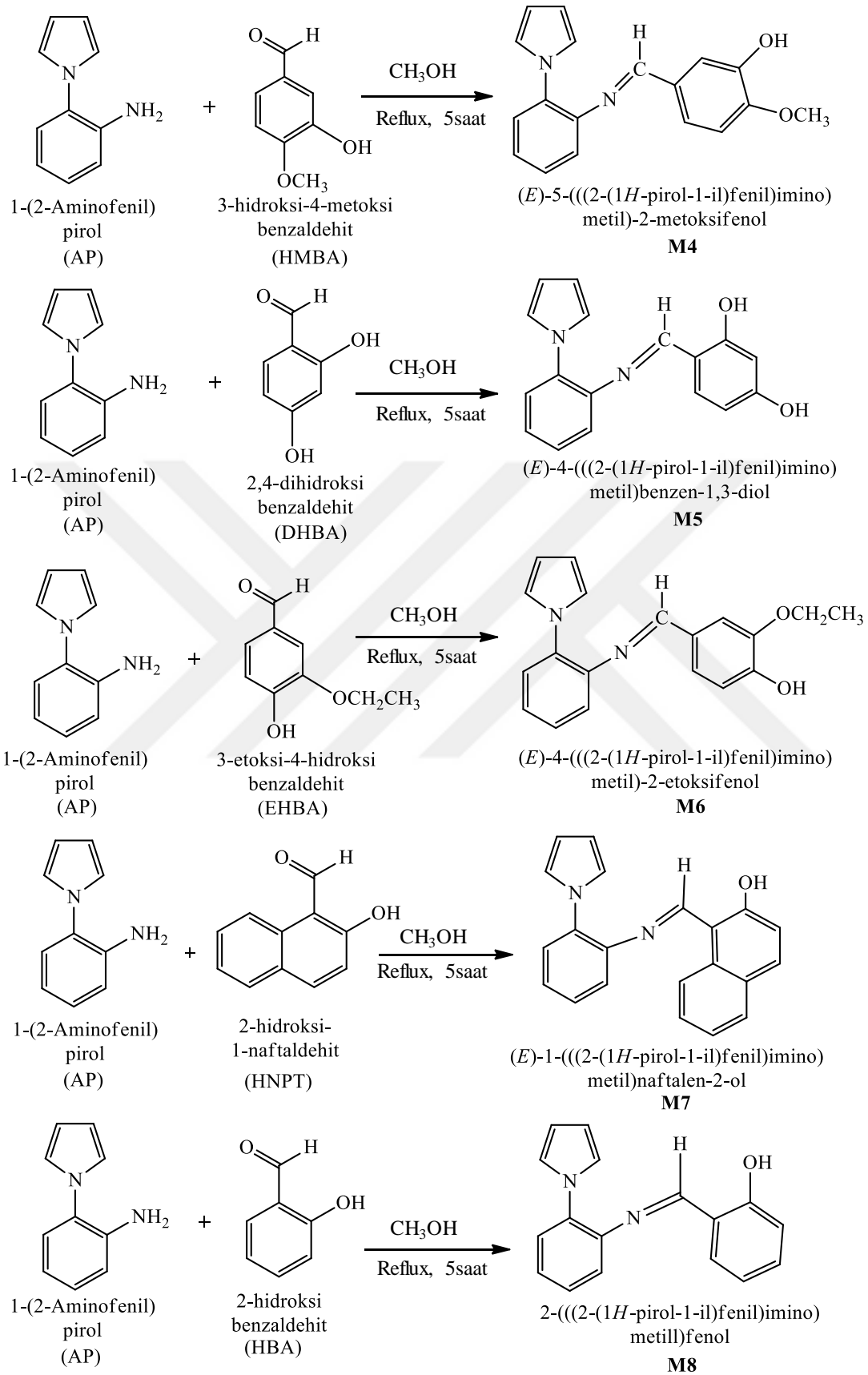


Şekil 12. 1.Grup Schiff bazı monomerlerinin (M1, M2, M3) sentez şemaları

### 3.2.2. 2.Grup Schiff Bazı Monomerlerinin Sentezi

2.Grup Schiff bazı monomerlerinin (M4, M5, M6, M7, M8) setezi için sırasıyla 20 mL metanolde hazırlanan 2.5 mmol HMBA, DHBA, EHBA, HNPT ve HBA çözeltileri ile 30 mL metanolde hazırlanan 1-(2-Aminofenil)pirol (2.5 mmol) çözeltileri 100 mL reaksiyon balonunda karıştırılarak bu karışım 5 saat boyunca reflux edildi. Sentezlenen monomerler saflaştırma için asetonitrilden kristallendirildi. Raksiyon sonunda M4, M5, M6 turuncu tonlarında, M8 sarı ve M7 açık sarı tonlarında elde edildi. Reaksiyon verimleri sırasıyla M4, M5, M6, M7, M8 için sırasıyla %86, %80, %87, %90 ve %85 olarak hesaplandı. 2.grup Schiff bazı sentezlerine ait reaksiyon şemaları Şekil 13'te verildi.





Şekil 13. 2.Grup Schiff bazı monomerlerinin (M4, M5, M6, M7, M8) sentez şemaları

### **3.3. Schiff Bazı Monomerlerinin Polimerizasyonu**

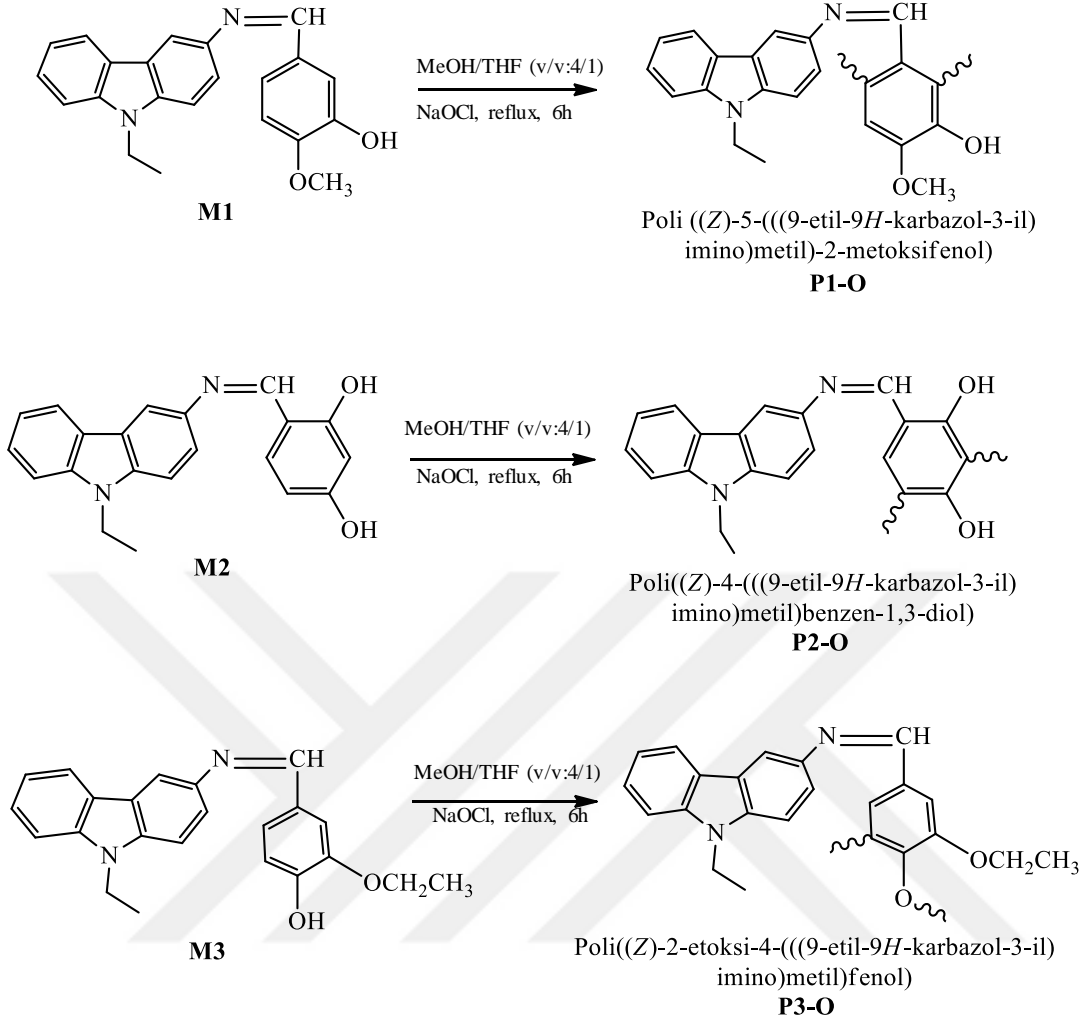
#### **3.3.1. Oksidatif Polikondenzasyon Yöntemiyle 1.Grup Schiff Bazı Polimerlerinin Sentezi**

Aromatik amin grubu içeren 3-Amino 9-Etil karbazol (AEC) ve hidroksibenzaldehit türevi olan HMBA, DHBA, EHBA kullanılarak hazırlanmış olan 1.grup Schiff bazı monomerleri (M1, M2, M3)'nin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu daha önce literatürde verilen çalışmalara benzer şekilde organik çözücü ortamında gerçekleştirildi (Kaya vd, 2012; Yeldir vd, 2025).

Sentezlenen 1.Grup Schiff bazı monomerlerinden 1 mmol alınarak 100 cm<sup>3</sup>'lük iki ağızlı reaksiyon balonlarına alındı. 24 mL MeOH ve 6 mL THF den oluşan çözücü karışımları reaksiyon balonlarına ilave edildi. Balonlar geri soğutucu düzenek altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile kaynama sıcaklığına kadar ısıtıldı. Reaksiyon balonlarına damla damla 1.5 cm<sup>3</sup> 6-14% 'lük NaOCl çözeltisi ilave edilerek 6 saat boyunca reflüks edildi. Yükseltgen ilavesiyle reaksiyon karışımları kahverengi-siyah renklere dönüştü. Reaksiyon sonrası çözücü karışımları petri kaplarına alındı ve laboratuvar ortamında yaklaşık 2 gün bekletilerek çözücülerinin tamamen uzaklaşması sağlandı.

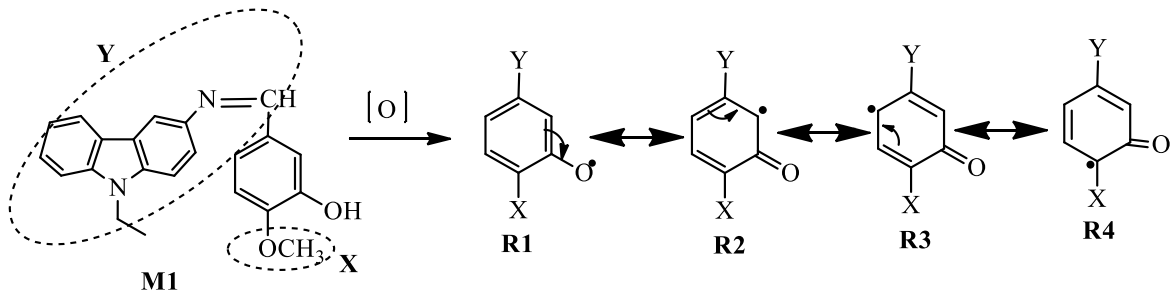
Elde edilen polimerik ürünler mineral tuzlarından arındırılmak için sıcak saf suyla 3 kez yıkanarak 50 °C'de en az 24 saat boyunca kurutuldu. M1, M2, M3 monomerleri kullanılarak oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerler sırasıyla P1-O, P2-O, P3-O olarak kodlandı.

1.Grup Schiff bazlarının elde edilen polifenol türevlerinin olası yapıları ve sentez şemaları kısaltılmış isimleriyle birlikte Şekil 14'te gösterilmektedir.

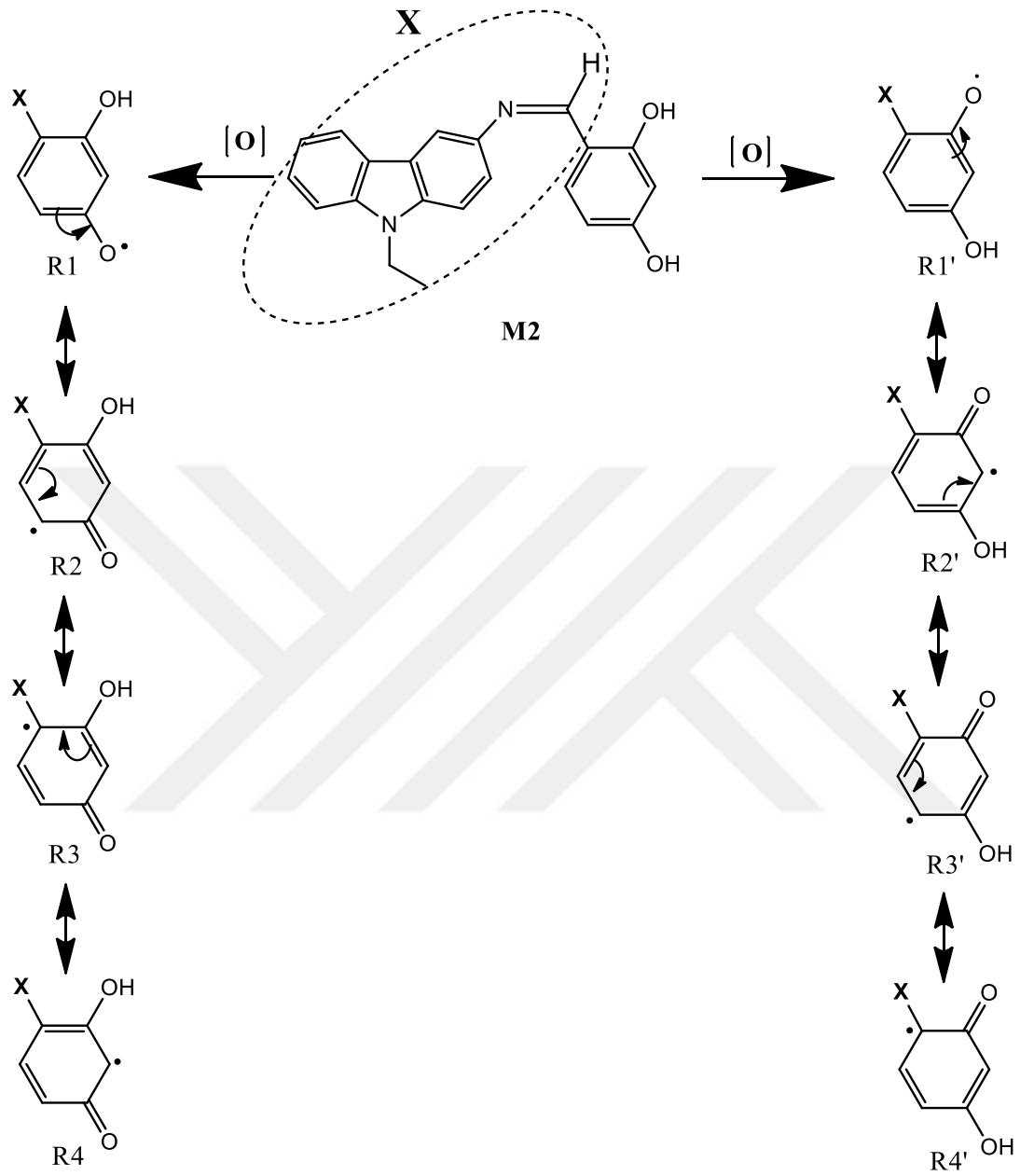


Şekil 14. P1-O, P2-O, P3-O için oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şemaları

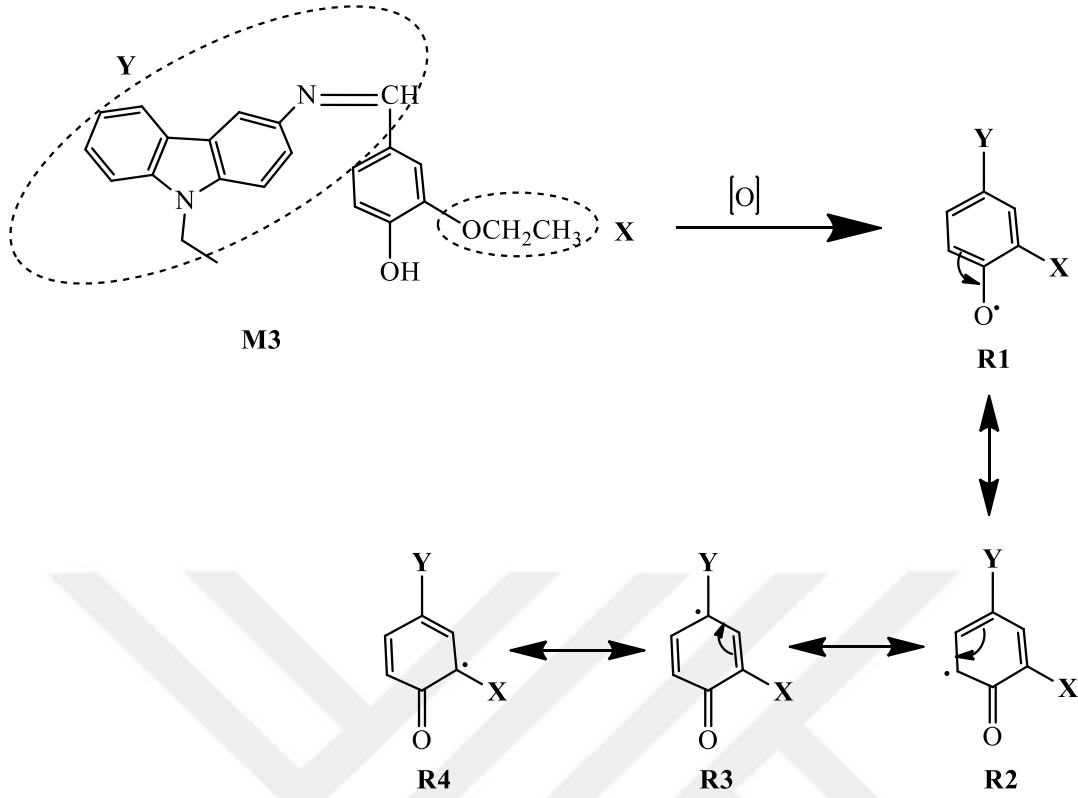
Sentezlenen Schiff bazı monomerlerinden M1, M2 ve M3 kullanılarak gerçekleştirilen oksidatif polikondenzasyon esnasında oluşabilecek radikal yapıları sırasıyla Şekil 15, Şekil 16 ve Şekil 17’de verildi.



Şekil 15. M1 monomerinden oluşabilecek radikallerin rezonans yapıları



Şekil 16. M2 monomerinden oluşabilecek radikallerin rezonans yapıları



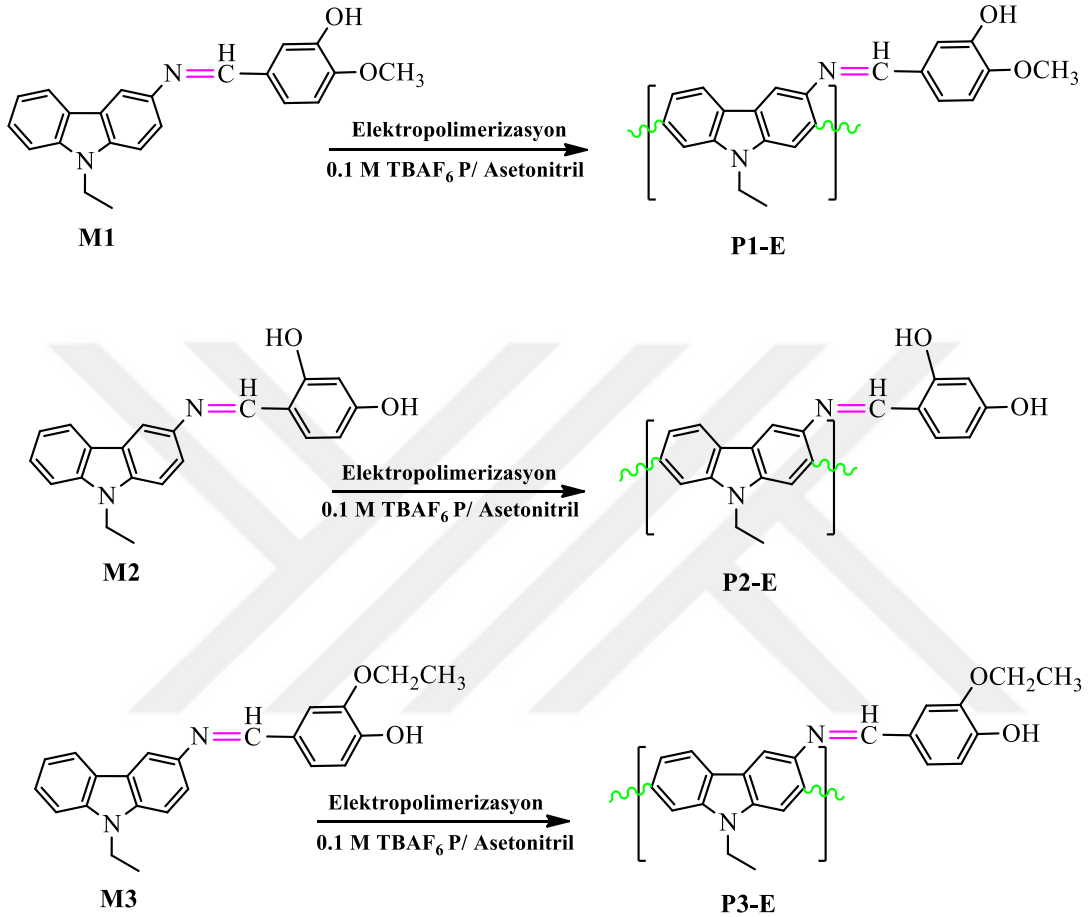
Şekil 17. M3 monomerinden oluşabilecek radikallerin rezonans yapıları

### 3.3.2. Elektropolimerizasyon Yöntemiyle 1.Grup Schiff Bazı Polimerlerinin Hazırlanması

Tez çalışmasının bu kısmında elektropolimerizasyon yöntemiyle 1.Grup Schiff bazı monomerlerinin polimerleri hazırlandı. Elektropolimerizasyon işlemi için bir CV hücresinde 20 mg monomer 20ml 0.1 M TBAF<sub>6</sub>P / Asetonitril elektrolit ortamında çözündürülerek +2/-2V aralığında 250 mV tarama hızıyla 20 döngü ve 60 döngü uygulanarak ITO plakalar üzerinde gerçekleştirildi. İletken indiyum kalay oksit (ITO) kaplı PET plaka çalışma elektrotu olarak, gümüş tel referans elektrot ve platin tel karşıt elektrot olarak kullanıldı. ITO yüzeyine kaplanan polimerler safsızlık ve monomer kalıntılarında arındırılmak üzere asetonitril ile yıkandı. Elektropolimerizasyon yöntemiyle 1.Grup Schiff bazı monomerlerinden hazırlanan homopolimer filmler sarı tonlarında elde edildi ve P1-E, P2-E, P3-E olarak adlandırıldı. Elektropolimerizasyon reaksiyon şemaları Şekil 18' de verildi.

Elde edilen polimer filmler için yapılan spektroeletrokimyasal çalışmalarda en kararlı filmin M2 monomerinden elde edilen P2-E olmasından dolayı M2 monomeri ve

elektroaktif EDOT monomeri, kullanılarak elektrokopolimerizasyon yöntemiyle poli(M2-ko-EDOT) filmi hazırlanarak elektrokromik özellikleri incelendi.



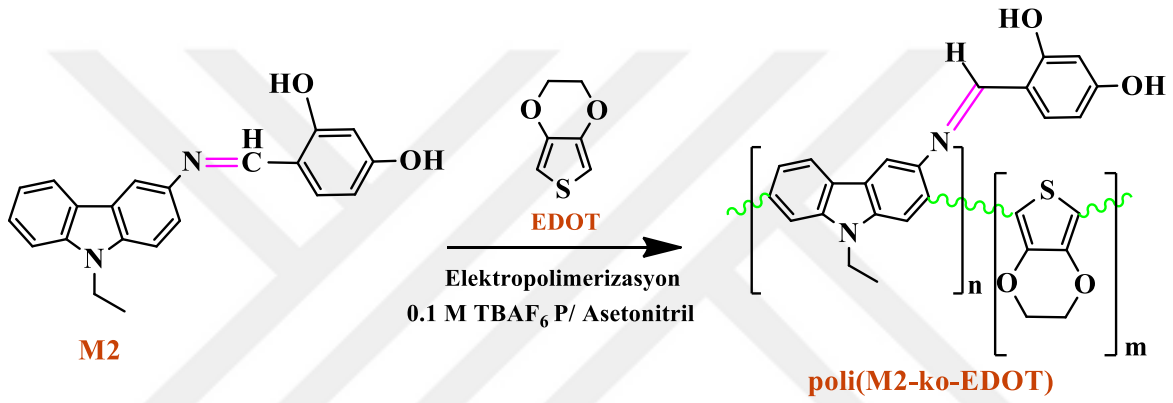
Şekil 18. P1-E, P2-E, P3-E için elektropolimerizasyon reaksiyon şemaları

### 3.3.3. Elektrokopolimerizasyon Yöntemiyle Poli(M2-ko-EDOT) Filminin Hazırlanması

Kopolimer sentezinde 20 mL 0.1 M TBAF<sub>6</sub>P / Asetonitril elektrolit ortamında bulunan 20 mg M2 monomer çözeltisine 1 damla ( $9.4 \times 10^{-6}$ M) EDOT monomeri ilave edildi. Elektrokopolimerizasyon oda sıcaklığında, ITO çalışma elektrotu, Pt tel karşıt elektrot ve referans elektrot olarak Ag tel kullanıldığı üçlü elektrot sistemiyle öncelikle CV metodu kullanılarak +2, -2V aralığında 250 mV tarama hızıyla 20 döngüde gerçekleştirildi. Bu

yöntemle yapılan kaplama sonucu zeytinyağı yeşili rengide kopolimer filmi elde edildi. Elde edilen film Kop-1 olarak kodlandı.

İkinci olarak bulk elektroliz yöntemi ile 2V potansiyel uygulanarak ( $85 \text{ mC cm}^{-2}$  yük miktarı ) PET-ITO yüzeyine kaplama yapıldı. Bulk elektroliz sonucu yapılan kaplama ile elde edilen polimer rengi PEDOT'un rengine daha yakın mavi tonlarında olduğu görüldü ve Kop-2 olarak kodlandı. Elektrokopolimerizasyon sentez şeması Şekil 19'da verildi.

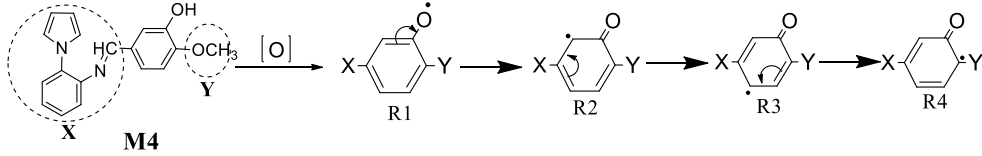


Şekil 19. Poli (M2-ko-EDOT) kopolimerinin sentez şeması

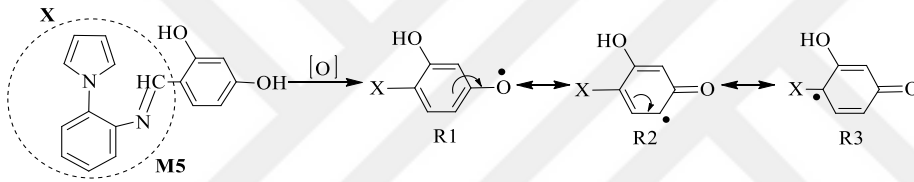
### 3.3.4. 2.Grup Schiff Bazı Polimerlerinin Oksidatif Polikondenzasyon Yöntemi ile Sentezi

Aromatik amin grubu içeren 1-(2-Aminofenil) pirol (AP) ile hidroksibenzaldehit türevleri olan HMBA, DHBA, EHBA, HNPT ve HBA kullanılarak elde edilen (Şekil 13) 2.grup Schiff bazı monomerlerinin polimerleri de 1.Grup Schiff bazı polimerlerinin hazırlandığı şekilde oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle MeOH/THF (4/1:v/v ) çözücü ortamında elde edildi. Schiff bazı monomerlerinden 1mmol alınarak 24 mL MeOH ve 6 mL THF den oluşan çözücü karışımları reaksiyon balonlarına ilave edildi. Reaksiyon ortamına damla damla  $1.5 \text{ cm}^3$  6-14% 'lük NaOCl çözeltisi ilave edilerek 6 saat boyunca reflüks edildi. 2.Grup Schiff bazı polimerleri sentezlenirken yükseltgen ilavesiyle reaksiyon karışımları kahverengi tonlarına dönüştü. Reaksiyon sonrası çözücü karışımları petri kaplarına alınarak çözücülerinin tamamen uzaklaşmasını sağlamak amacıyla laboratuvar ortamında yaklaşık 2

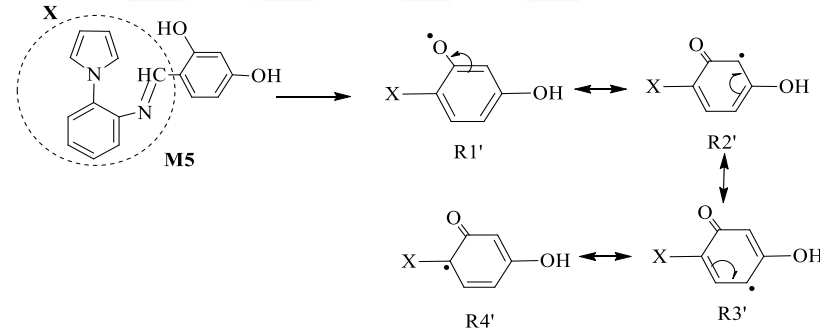
gün bekletildi. Elde edilen polimerik ürünler mineral tuzlarından arındırılmak için sıcak saf suyla 3 kez yıkanarak 50 °C'de yaklaşık 24 saat boyunca kurutuldu. M4, M5, M6, M7 ve M8 monomerleri kullanılarak gerçekleştirilen oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu esnasında oluşabilecek radikal yapıları sırasıyla Şekil 20, Şekil 21, Şekil 22, Şekil 23 ve Şekil 24'te verildi.



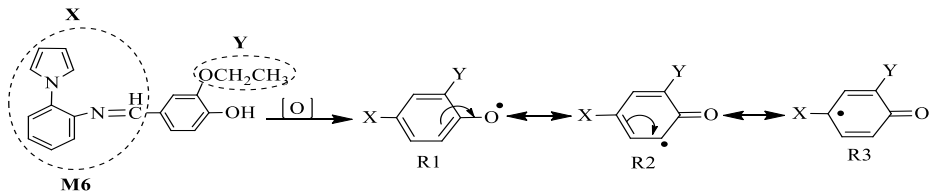
Şekil 20. M4 monomerinden oluşabilecek radikallerin rezonans yapıları

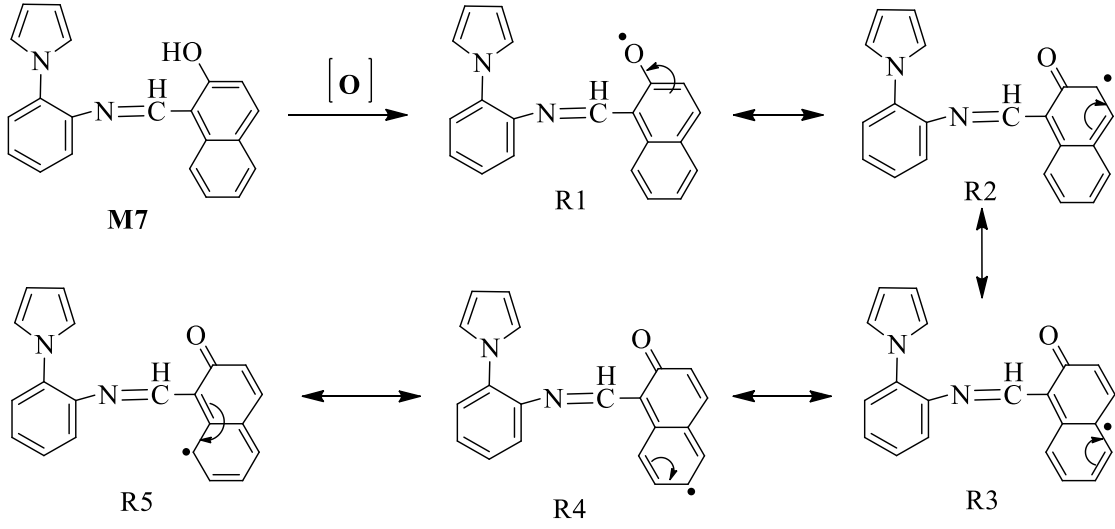


Şekil 21. M5 monomerinden oluşabilecek radikallerin rezonans yapıları

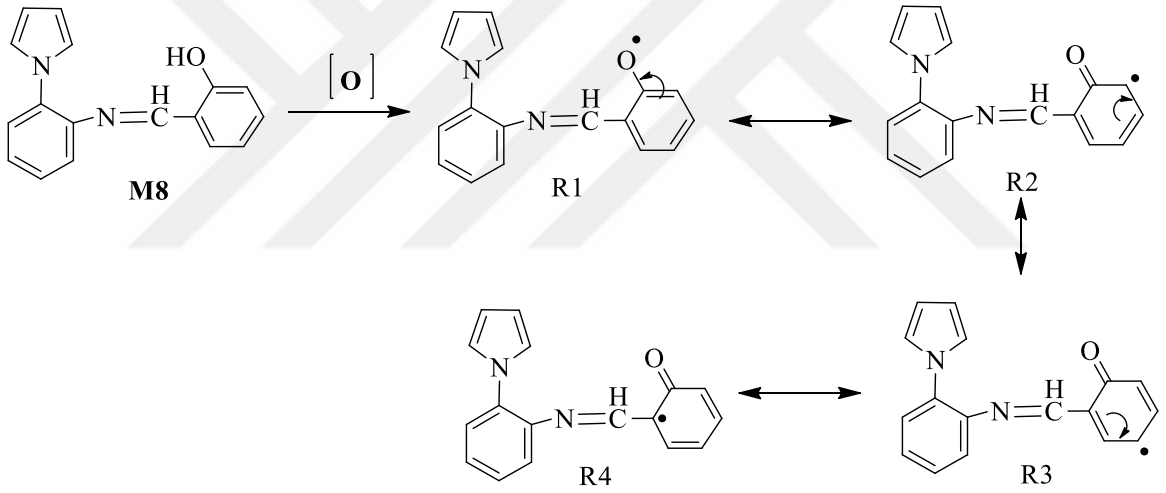


Şekil 22. M6 monomerinden oluşabilecek radikallerin rezonans yapıları



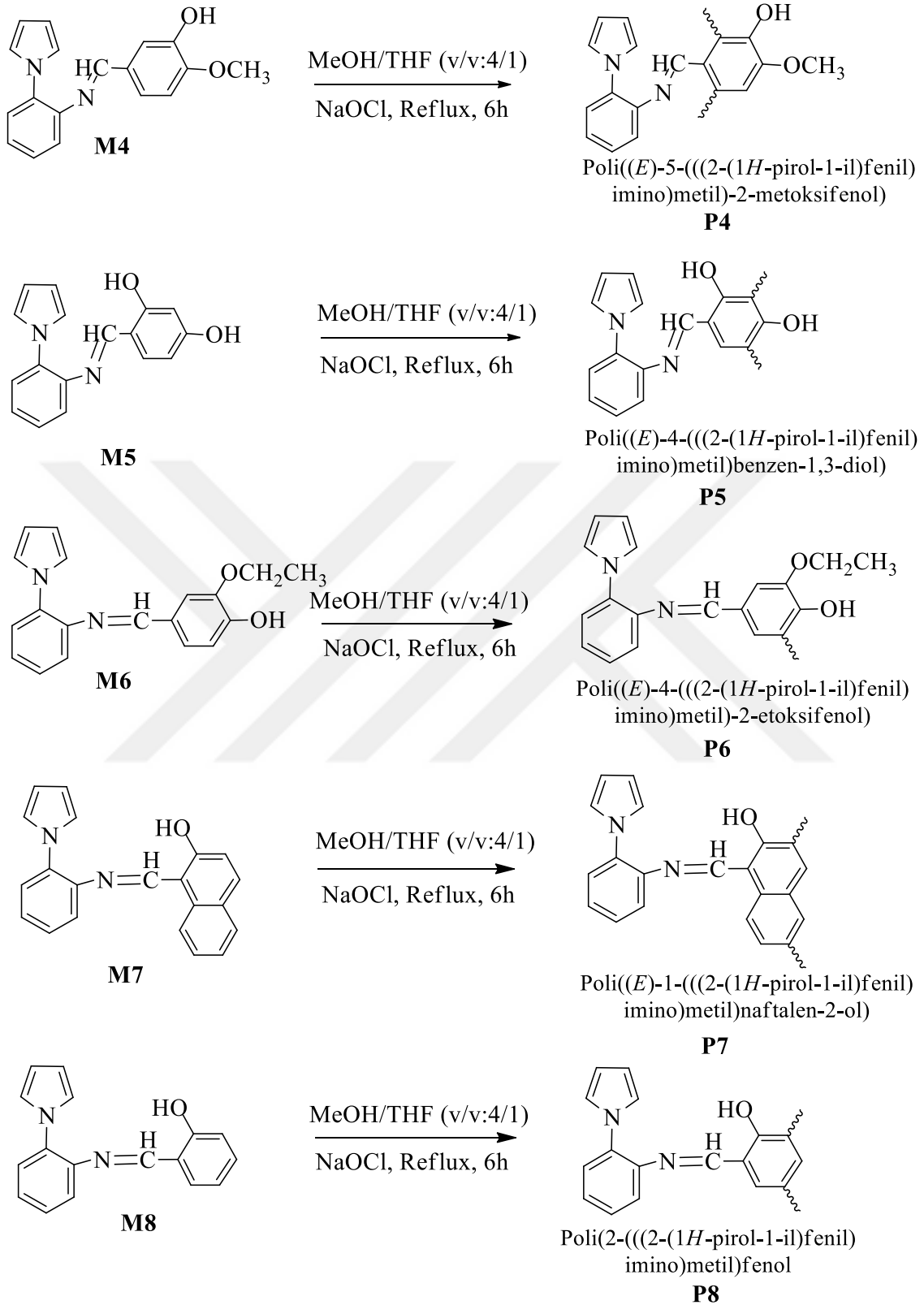


Şekil 23. M7 monomerinden oluşabilecek radikallerin rezonans yapıları



Şekil 24. M8 monomerinden oluşabilecek radikallerin rezonans yapıları

Şekil 24'te verilen radikalik yapılar dikkate alınarak 2. Grup Schiff bazı monomerlerinin polimerizasyona gidebilecek uçları belirlendi. Olası polimerizasyon şemaları Şekil 25'te verildi.



Şekil 25. P4, P5, P6, P7 ve P8 için oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şemaları.

### **3.4. Kullanılan Cihazlar ve Analiz Yöntemleri**

#### **3.4.1. FT-IR Analizleri**

Sentezlenen Schiff bazı monomer ve polimerlerinin yapısal karakterizasyonu için FT-IR analizleri 4000-400 cm<sup>-1</sup> dalga boyu aralığında PIKE technologies Gladi Zayıflatılmış Toplam Yansıma (ATR) aksesuarlı Perkin Elmer FT-IR/FIR spektrometresi Frontier (ABD) kullanılarak gerçekleştirildi.

#### **3.4.2. <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Analizleri**

Sentezlenen Schiff bazı monomer ve polimerlerinin yapı analizleri için <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları 600 MHz ve 150 MHz, Agilent marka Premium Compact NMR cihazı ile analizlerde çözücü olarak DMSO-d<sub>6</sub>, referans olarak tetrametilsilan (TMS) kimyasalları kullanıldı.

#### **3.4.3. UV-Vis Analizleri**

Sentezlenen Schiff bazı monomer ve polimerlerinin yapısını aydınlatmak için UV-vis analizleri, yapıldı. Analizler, 3 mL kuartz küvetler içerisinde DMSO kullanılarak çift ışın yollu AnalytikJena Specord 210 Plus (İngiltere) spektrofotometresi ile 270-800 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirildi.

#### **3.4.4. Floresans Ölçümleri**

Fotoluminesans özelliklerini ve metal sensör özelliklerini araştırmak için DMSO veya DMF çözücüleri ile Shimadzu RF-5301PC spektrofotometre (Japonya) cihazı kullanıldı.

### 3.4.5. Elektrokimyasal Analizler

Sentezlenen Schiff bazı monomerlerinin ve polimerlerinin elektrokimyasal analizleri ve elektrokimyasal yöntemle polimerizasyon işlemleri için CH Instruments 660 C (Texas, ABD) Elektrokimyasal Analiz sistemi kullanıldı. Analizler döngüsel voltametri tekniği ile 0,1M tetrabutil amonyum hekzaflorofosfat (TBAF<sub>6</sub>P)/Asetonitril elektrolit ortamında, çalışma elektrotu olarak GCE elektrot kullanılarak gerçekleştirildi. Elektropolimerizasyon işlemleri için ise çalışma elektrotu olarak PET-ITO yüzey kullanıldı.

### 3.4.6. Spektroelektrokimyasal Analizler

Spektroelektrokimyasal karakterizasyon için bir potansiyostat ve tek ışın yollu diyot dizi dedektörlü bir UV-Vis spektrofotometreden (Analitikjena Specord S600, Almanya) oluşan ikili bir sistem kullanıldı. Ölçümler, CV ölçüm yöntemiyle polimerik filme +2/-2 V aralığında 0,1 V s<sup>-1</sup> tarama hızıyla potansiyel değişimi uygulanarak üç elektrotlu bir sistemde 0,1 M TBAF<sub>6</sub>P/ Asetonitril elektrolit çözeltisi içinde spektrofotometrenin hücre tutucusuna yerleştirilen bir kuvars UV-Vis küvette gerçekleştirildi.

### 3.4.7. TG-DTA ve DSC Analizleri

Tez kapsamında elde edilen monomer ve polimerler'in termal davranışları TG-DTA tekniği ve Perkin Elmer Diamond (ABD) termal analiz sistemleri kullanılarak incelendi. Analizler N<sub>2</sub> atmosferinde (200ml dk<sup>-1</sup>) 20-1000 °C arasında gerçekleştirildi. Schiff bazı polimerlerinin Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC) analizi Perkin Elmer Sapphire (ABD) cihazı ile 25 °C ile 450 °C arasında, N<sub>2</sub> atmosferi altında (100 mL dk<sup>-1</sup>), 10 °C dk<sup>-1</sup> ısıtma hızı ile yapıldı. TG-DTA ve DSC ölçümleri sırasıyla seramik ve alüminyum tavalara kullanılarak alındı ve ölçümler için yaklaşık 8 mg numune kullanıldı.

### **3.4.8. GPC Analizleri**

Elde edilen polimerin GPC ölçümü, sayıca ortalama mol kütlesi ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama mol kütlesi ( $M_w$ ) ve heterojenlik indeksi (HI) değerleri Malvern Viscotek GPC Dual 270 max. marka Jel geçirgenlik kromatografisi-Işık Saçılımı (GPC-LS) sistemi (Birleşik Krallık) kullanılarak gerçekleştirildi.

### **3.4.9. SEM Analizleri**

Hazırlanan polimerlerin yüzey morfolojileri JSM-7100F Alan Emisyon SEM (JEOL, Japonya) ve Carl Zeiss Sigma 300 VP (Almanya) cihazları kullanılarak incelendi. Polimer yüzeylerin iletkenlik özelliklerinin artırılması amacıyla numuneler üzerine püskürtme yöntemiyle ince bir altın/paladyum filmi kaplandı.

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

### ARAŞTIRMA BULGULARI

Bu tez çalışması kapsamında Schiff bazlarının sentezi için çıkış maddesi olarak karbazol ve pirol gibi elektroaktif grup içeren 3-amino-9-etil karbazol ve 1-(2-aminofenil)pirol aromatik amin bileşikleri ile farklı konumlandırılmış -OH grubu içeren aromatik aldehit bileşikleri kullanıldı. Sentezlenen Schiff bazı monomerleri kullanılarak oksidatif polikondenzasyon ve elektropolimerizasyon yöntemleri ile Schiff bazı polimerleri elde edildi. Elde edilen monomer ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle hazırlanan polimerlerin yapıları Fourier Dönüşümlü Kızılötesi Spektroskopisi (FT-IR), Nükleer Manyetik Rezonans Spektroskopisi (NMR) analizleri ile optiksel özellikleri UV-Vis ve floresans spektroskopisiyle elektrokimyasal özellikleri dönüşümlü voltametri (CV) tekniği ile karakterize edildi. Ayrıca Döngüsel Voltametri ve UV-Vis spektrofotometresi kullanılarak monomer ve polimer bileşikleri için HOMO (En Yüksek Enerjili Dolu Molekül Orbital), LUMO (En Düşük Enerjili Bos Molekül Orbital) enerji seviyeleri, elektrokimyasal ( $E'_g$ ) ve optik bant boşluğu ( $E_g$ ) değerleri hesaplandı. Yüzey morfolojisi SEM ile ısısal davranışları DTA-TG, DSC, ortalama mol kütleleri Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) analizleri ile tespit edildi.

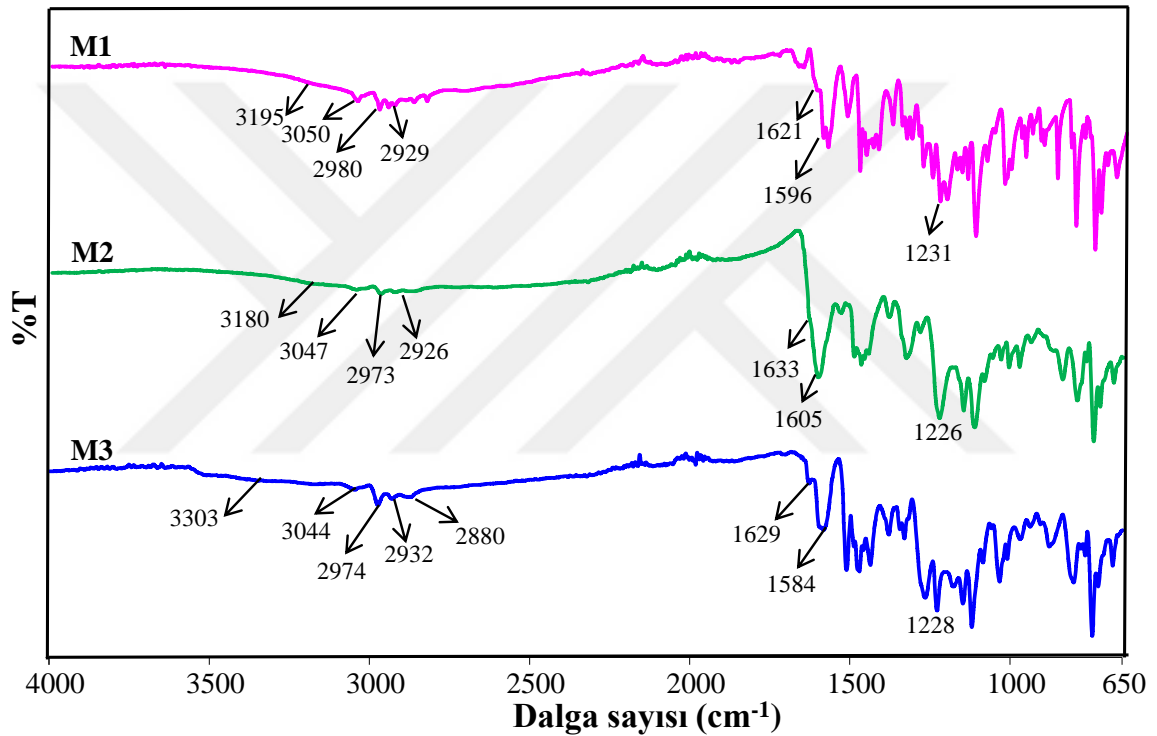
Ayrıca 1.Grup Schiff bazı monomerlerinden M2 ve 2. Grup Schiff bazı monomerlerinden M7 kullanılarak çeşitli metal iyonlarına karşı floresans sensör özellikleri incelendi.

1.Grup ve 2.Grup Schiff bazı monomerleri kullanılarak elektropolimerizasyon yöntemiyle polimerlerinin elde edilmesi amaçlandı. Elektropolimerizasyon metoduyla elde edilen homopolimer ve kopolimerlerin spektroeletrokimyasal teknikler kullanılarak elektrokromik özellikleri incelendi.

#### 4.1. Schiff Bazı Monomerleri ve Polimerlerinin Yapısal Karakterizasyonu

##### 4.1.1. Schiff Bazı Monomerleri ve Polimerlerinin FT-IR Spektrumları

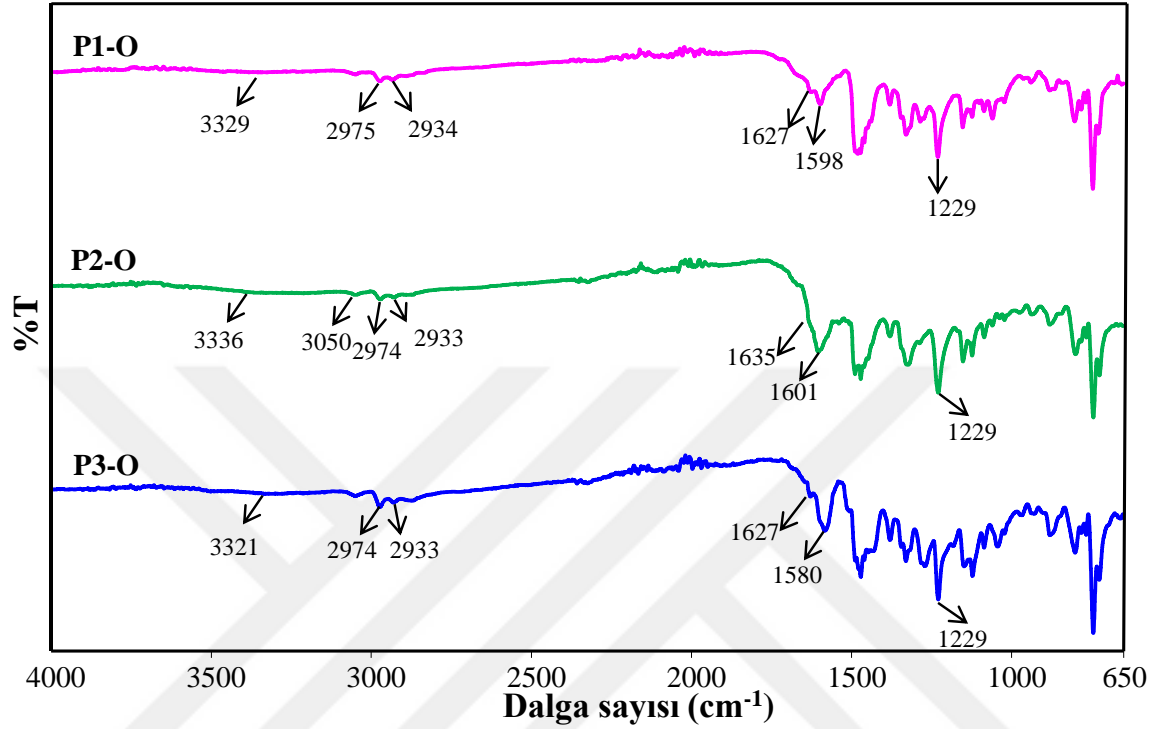
Aromatik amin grubu içeren AEC ve hidroksibenzaldehit türevi olan HMBA, DHBA, EHBA kullanılarak hazırlanan 1.grup Schiff bazı monomerleri (M1, M2, M3)'ne ait FT-IR Spektrumları Şekil 26'da ve polimerleri (P1-O, P2-O, P3-O)'ne ait FT-IR Spektrumları da Şekil 27'de verildi.



Şekil 26. M1, M2, M3 monomerlerine ait FT-IR spektrumları

Schiff bazı monomerlerine ait FT-IR spektrumları incelendiğinde 3180-3303  $\text{cm}^{-1}$  aralığında gözlenen yayvan pikler monomerlerin yapısında bulunan  $-\text{OH}$  grubunun gerilme titreşimlerine aittir. 3044-3050  $\text{cm}^{-1}$  aralığında aromatik  $-\text{CH}$  gerilme titreşimleri gözlenirken alifatik  $-\text{CH}$  gerilme titreşimlerine ait pikler 2880-2974  $\text{cm}^{-1}$  aralığında tespit edildi. Schiff bazı monomerlerinin sentezinde kullanılan başlangıç monomerlerine ait karakteristik aldehit ve amin pikleri monomerlerin FT-IR spektrumunda görülmezken bu piklerin yerine M1 monomerinde 1621  $\text{cm}^{-1}$  de, M2 monomerinde 1633  $\text{cm}^{-1}$  de, M3 monomerinde 1629  $\text{cm}^{-1}$  de imin ( $-\text{C}=\text{N}$ ) grubunun gerilme titreşimlerine ait pikler gözlemlendi.

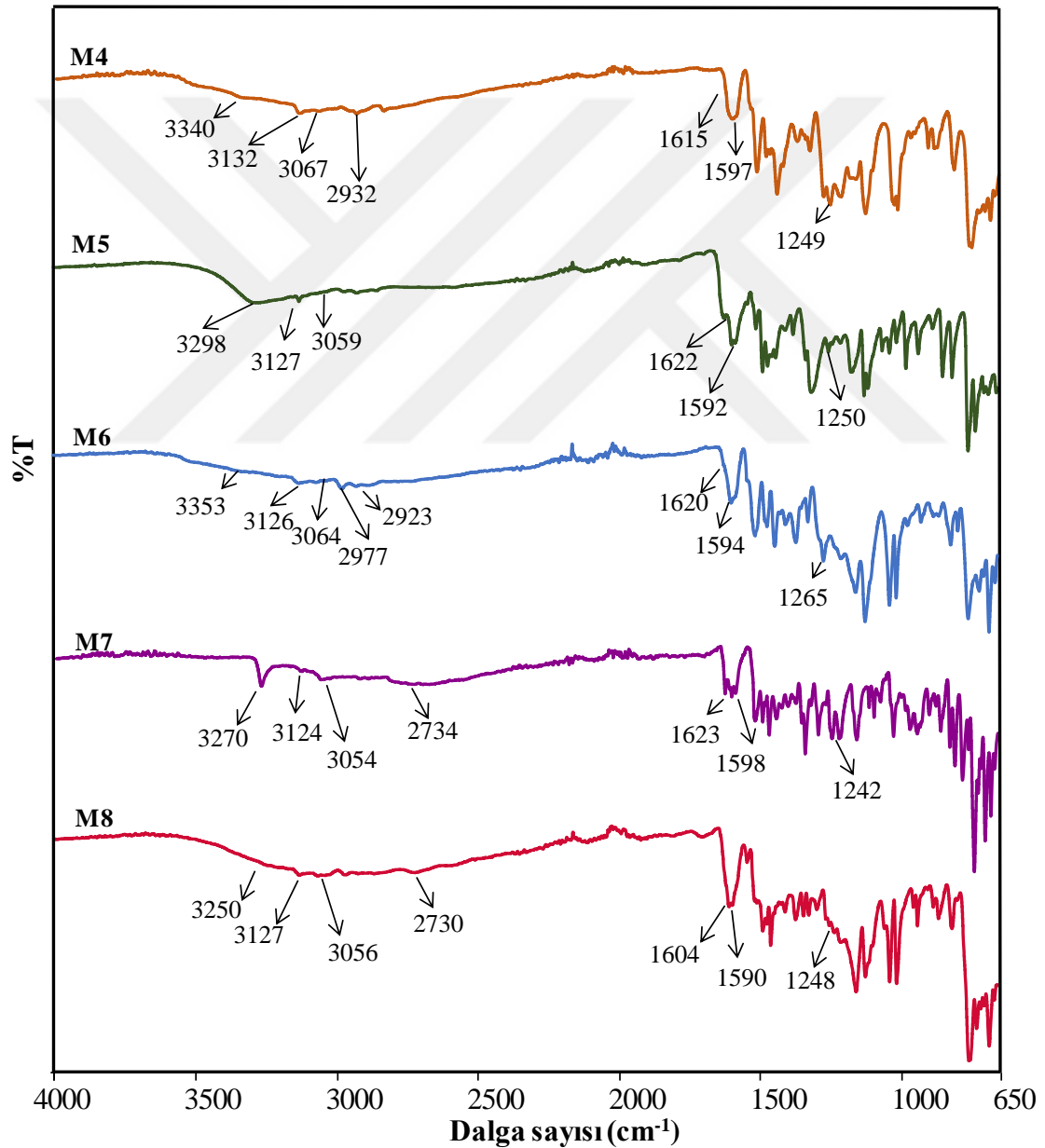
Monomerlere ait aromatik  $-C=C$  gerilme titreşimleri  $1584-1605\text{ cm}^{-1}$  aralığında, fenolik gruba ait  $=C-O$  eğilme titreşimleri ise  $1226-1231\text{ cm}^{-1}$  aralığında gözlemlendi.



Şekil 27. P1-O, P2-O, P3-O polimerlerine ait FT-IR spektrumları

1. Grup Schiff bazı polimerlerine ait spektrumlar incelendiğinde  $3321-3336\text{ cm}^{-1}$  aralığında  $-OH$  grubunun gerilme titreşimlerine ait pikler gözlenirken,  $3044-3050\text{ cm}^{-1}$  aralığında aromatik  $-CH$  gerilme titreşimleri ve  $2933\text{ cm}^{-1}-2975\text{ cm}^{-1}$  aralığında alifatik  $-CH$  gerilme titreşimlerine ait pikler tespit edildi. Elde edilen polimerlere ait imin pikleri P1, P2, P3 için sırasıyla  $1627\text{ cm}^{-1}$ ,  $1635\text{ cm}^{-1}$ ,  $1627\text{ cm}^{-1}$  de gözlemlendi. İmin gruplarının titreşimlerine ait bu değerler literatürle uyumlu olduğu belirlendi (Suganthi vd, 2024). Ayrıca artan konjugasyonun etkisiyle imin grubuna ait piklerde monomerlere oranla genişleme olduğu görülmektedir. Polimerlere ait aromatik  $-C=C$  gerilme titreşimleri  $1580\text{ cm}^{-1}-1601\text{ cm}^{-1}$  aralığında gelirken fenolik gruba ait  $=C-O$  eğilme titreşimleri  $1229\text{ cm}^{-1}$  de gözlemlendi.

Şekil 28’de verilen 2.Grup Schiff bazı monomerlerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde M4 monomerinin yapısında bulunan –OH grubuna ait gerilme titreşimleri  $3340\text{ cm}^{-1}$ ’de görülürken aromatik =CH gerilme titreşimleri ile pirol grubuna ait =CH gerilme titreşimleri sırasıyla  $3067\text{ cm}^{-1}$  ve  $3132\text{ cm}^{-1}$ ’de geldiği tespit edildi (Srikanth vd, 2020).  $2932\text{ cm}^{-1}$ ’de görülen pik –OCH<sub>3</sub> grubuna ait alifatik –CH gerilmesini temsil etmektedir.  $1615\text{ cm}^{-1}$ ’deki omuz –HC=N- titreşimlerine aittir. Aromatik halka ya ait C=C titreşimleri  $1597\text{ cm}^{-1}$ ’de ve =C-O-eğilme titreşimleri  $1249\text{ cm}^{-1}$ ’de görüldü.



Şekil 28. M4, M5, M6, M7 ve M8 monomerlerine ait FT-IR spektrumları

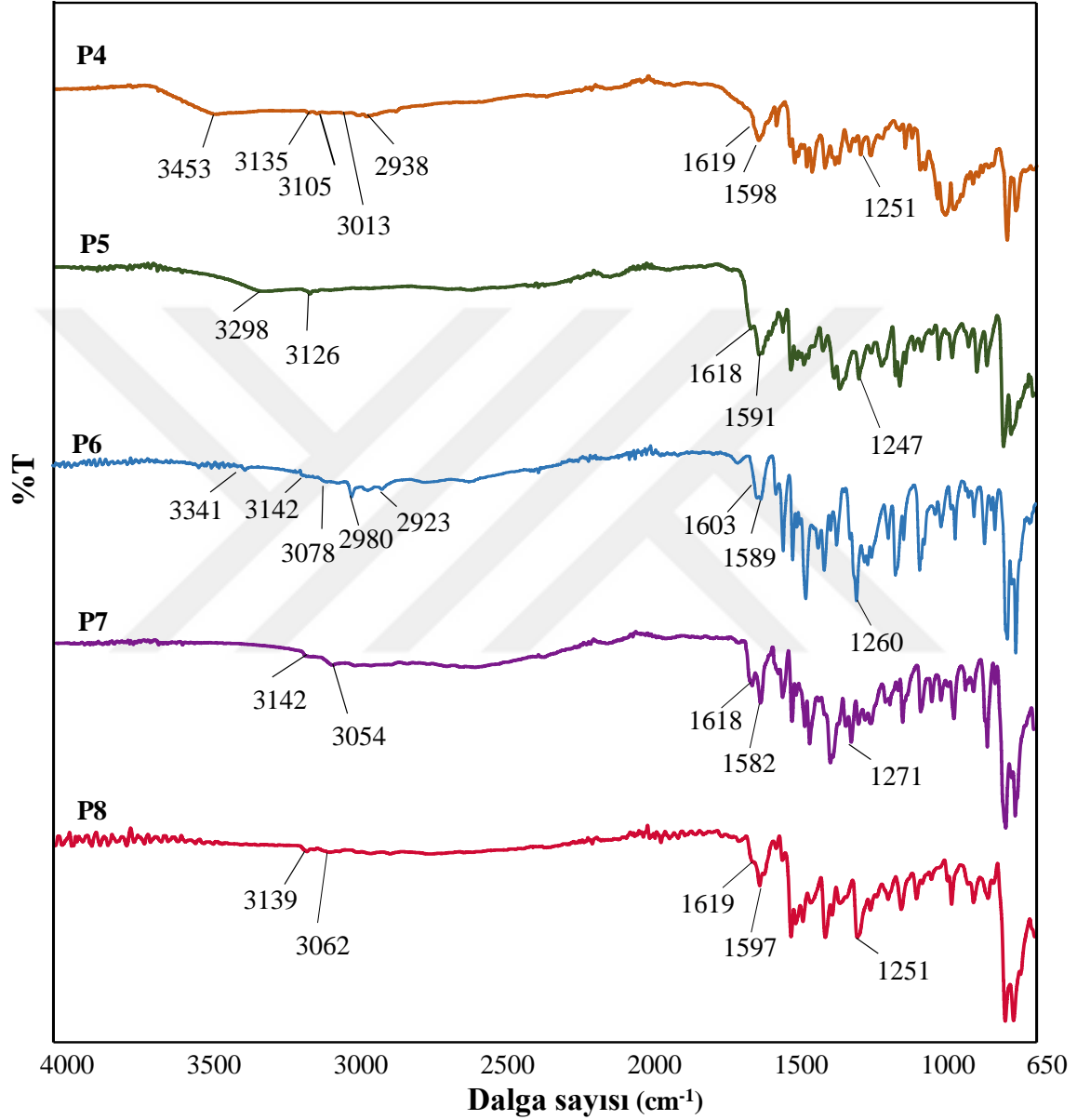
M5 monomerine ait FT-IR spektrumunda  $3298\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen yayvan pik yapıdaki iki -OH birimine aittir. Aromatik =CH gerilme titreşimleri ile pirol grubuna ait =CH gerilme titreşimleri sırasıyla  $3059\text{ cm}^{-1}$  ve  $3127\text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.  $1622\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen omuz -HC=N- titreşimlerini temsil etmektedir.  $1592\text{ cm}^{-1}$ 'de C=C titreşimlerine ait pik görülürken =C-O-eğilme titreşimlerini gösteren pik  $1250\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.

M6 monomerine ait FT-IR spektrumunda -OH birimine ait pik  $3353\text{ cm}^{-1}$ 'de gelirken aromatik =CH gerilme titreşimleri ile pirol grubuna ait =CH gerilme titreşimleri sırasıyla  $3064\text{ cm}^{-1}$  ve  $3126\text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.  $1620\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen omuz -HC=N- titreşimlerini temsil etmektedir. C=C titreşimlerine ait pik  $1594\text{ cm}^{-1}$ 'de görülürken =C-O-eğilme titreşimlerini gösteren pik  $1265\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlendi.

M7 monomerinin FT-IR spektrumunda  $3270\text{ cm}^{-1}$ 'de -OH grubunun gerilme titreşimlerine ait pik yer almaktadır.  $3124\text{ cm}^{-1}$ 'de pirol grubunun =CH gerilme titreşimleri görülürken  $3054\text{ cm}^{-1}$ 'de aromatik halkanın =CH gerilme titreşimlerine ait pik gözlemlendi. Ayrıca  $2734\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenen gerilme frekansı, literatürde bildirilen değerlerle uyumlu olup O-H...N (fenol-imin tautomeri) molekül içi hidrojen bağının varlığını göstermektedir (Yıldız vd, 1998).  $1623\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik -HC=N- gerilme frekansına aittir.  $1598\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen sinyal C=C titreşimlerine ait olup =C-O- eğilme titreşimlerini temsil eden pik  $1242\text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. FT-IR spektrumlarından alınan veriler literatürde yer alan çalışmalarla uyumludur (Amer vd 2017).

M8 monomeri için FT-IR spektrumu incelendiğinde daha önceki monomere benzer şekilde -OH birimine ait pik  $3250\text{ cm}^{-1}$ 'de gelirken aromatik =CH gerilme titreşimleri ile pirol grubuna ait =CH gerilme titreşimleri sırasıyla  $3056\text{ cm}^{-1}$  ve  $3127\text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü.  $1604\text{ cm}^{-1}$ 'de ve  $1590\text{ cm}^{-1}$ 'de gelen pikler sırasıyla C=C ve -HC=N- titreşimlerini temsil etmektedir. =C-O-eğilme titreşimlerini gösteren pik  $1248\text{ cm}^{-1}$ 'de görüldü. FT-IR spektrumlarından alınan veriler literatürde yer alan çalışmalarla uyumludur (Amer vd 2017). Literatürde 2-Hidroksi benzaldehit ve 2-Hidroksi-1-Naftaldehit kullanılarak sentezlenen Schiff bazlarında genellikle imin grubu azotu ile hidroksil grubunun hidrojeni molekül içi etkileşmesiyle oluşan (O-H...N) fenol-imin tautomerine ait pikin  $2748\text{ cm}^{-1}$  civarı geldiği

rapor edilmiştir (Yıldız vd, 1998). 2-Hidroksi benzaldehit kullanılarak sentezlenen M8 monomeri için  $2730\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pik fenol-imin tautomerine ait gerilme frekansını temsil etmektedir.



Şekil 29. P4, P5, P6, P7 ve P8 polimerlerine ait FT-IR spektrumları

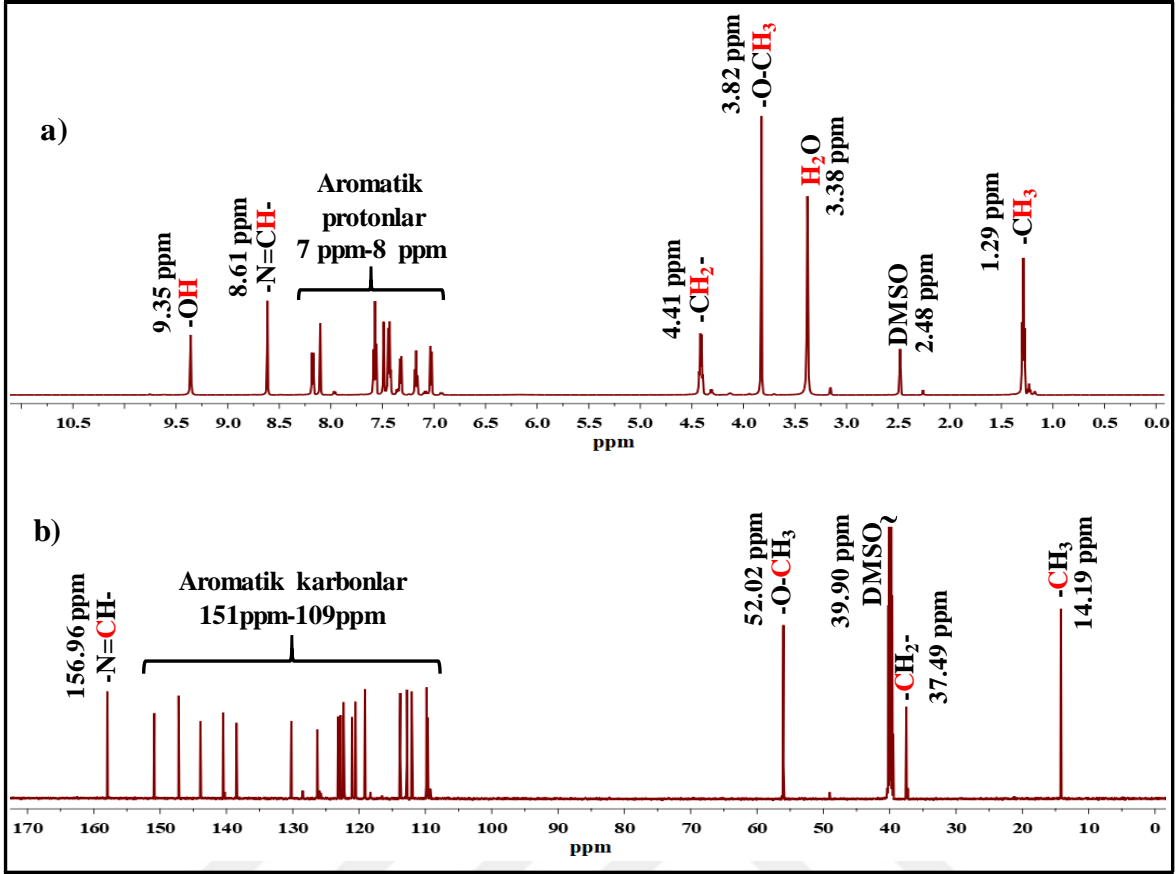
Şekil 29'da verilen 2.Grup Schiff bazı polimerlerinin FT-IR spektrumları incelendiğinde  $-\text{OH}$  grubuna ait gerilme titreşimleri  $3298\text{-}3453\text{ cm}^{-1}$  aralığında iken aromatik  $-\text{CH}$  gerilme titreşimleri ile alifatik  $-\text{CH}$  gerilme titreşimlerinin sırasıyla  $3054\text{-}3143\text{ cm}^{-1}$  ve  $2854\text{-}3013\text{ cm}^{-1}$  aralığında olduğu görülmektedir. Ayrıca polimerlere ait

imin pikleri 1616-1619 cm<sup>-1</sup> aralığında, -C=C- grubuna ait gerilme titreşimleri 1585-1597 cm<sup>-1</sup> aralığında ve =C-O- eğilme titreşimleri 1247-1271 cm<sup>-1</sup> aralığında tespit edildi. Polimerlerin FT-IR spektrumları incelendiğinde monomerlere kıyasla -OH gerilme titreşimlerine ait pik şiddetlerinin belirgin bir şekilde azaldığı görülmektedir. Bu durum <sup>1</sup>H-NMR sonuçlarıyla da uyumlu olup radikalik uçların -OH grubu üzerinden de oluştuğunu göstermektedir.

#### **4.1.2. Schiff Bazı Monomerleri ve Polimerlerinin <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR Analizleri**

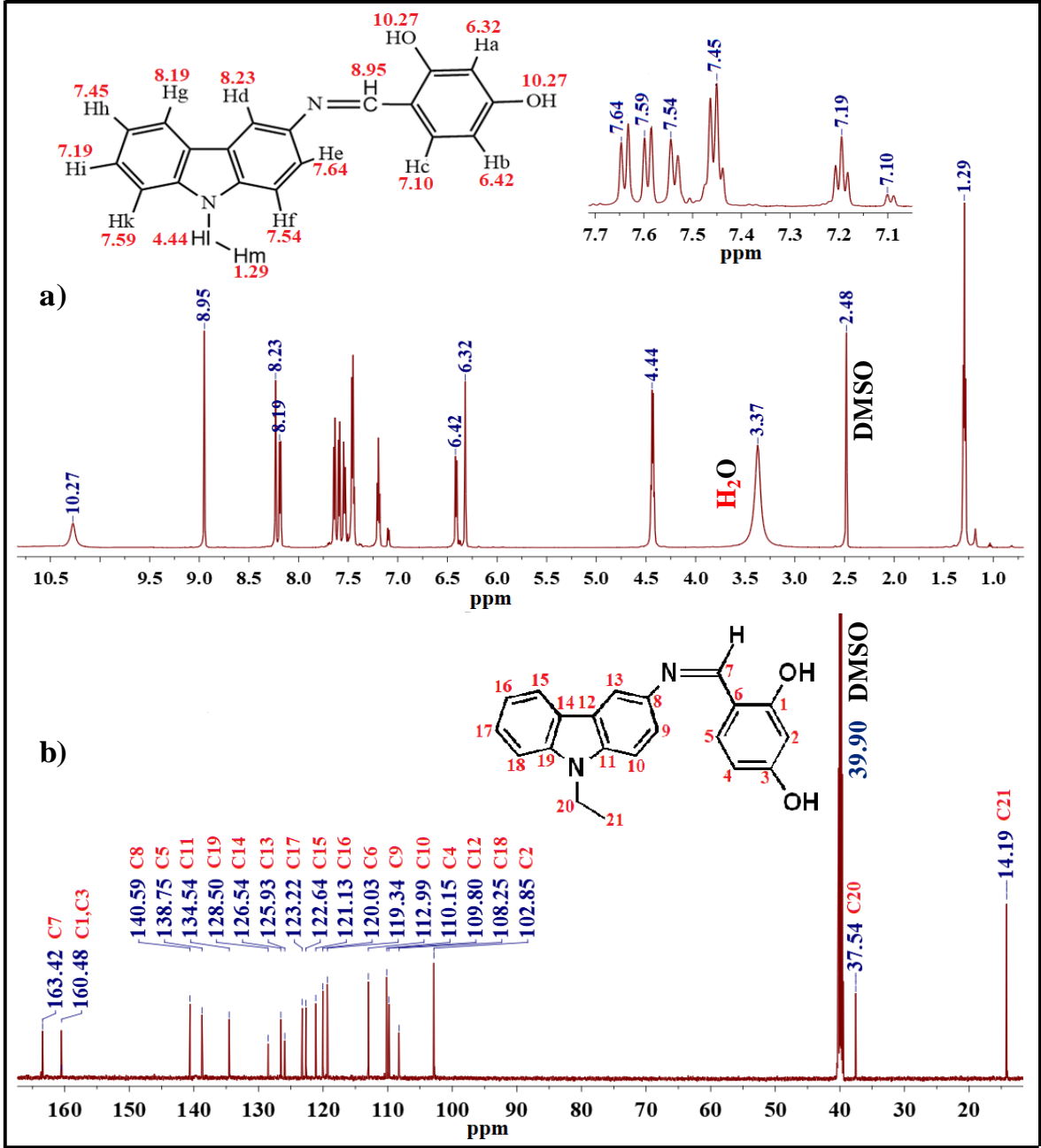
Sentezlenen 1.Grup Schiff bazı monomerleri olan M1, M2, M3'e ait <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları sırasıyla Şekil 30, Şekil 31 ve Şekil 32'te verildi. Ayrıca M2 monomeri ve P2-O polimeri için <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR detaylı olarak açıklandı.

Monomerlere ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumları incelendiğinde -OH grubuna ait protonların kimyasal kayma değeri 9.35-10.27 ppm aralığında, -N=CH- grubuna ait protonların kimyasal kayma değeri 8.61-8.95 ppm aralığında, karbazol ve fenol halkalarına ait aromatik protonların kimyasal kayma değeri 6.32-8.23 ppm aralığında gelirken -CH<sub>2</sub> ve -CH<sub>3</sub> gruplarına ait protonların kimyasal kayma değerleri 4.44ppm ve 1.27 ppm civarında gözlemlendi. Çözücü DMSO-d<sub>6</sub> ve H<sub>2</sub>O 'ya ait kimyasal kayma değerleri ise sırasıyla 2.48 ppm ve 3.37 ppm civarında görülmektedir.



Şekil 30. M1 monomerine ait a)  $^1\text{H}$  NMR, b)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

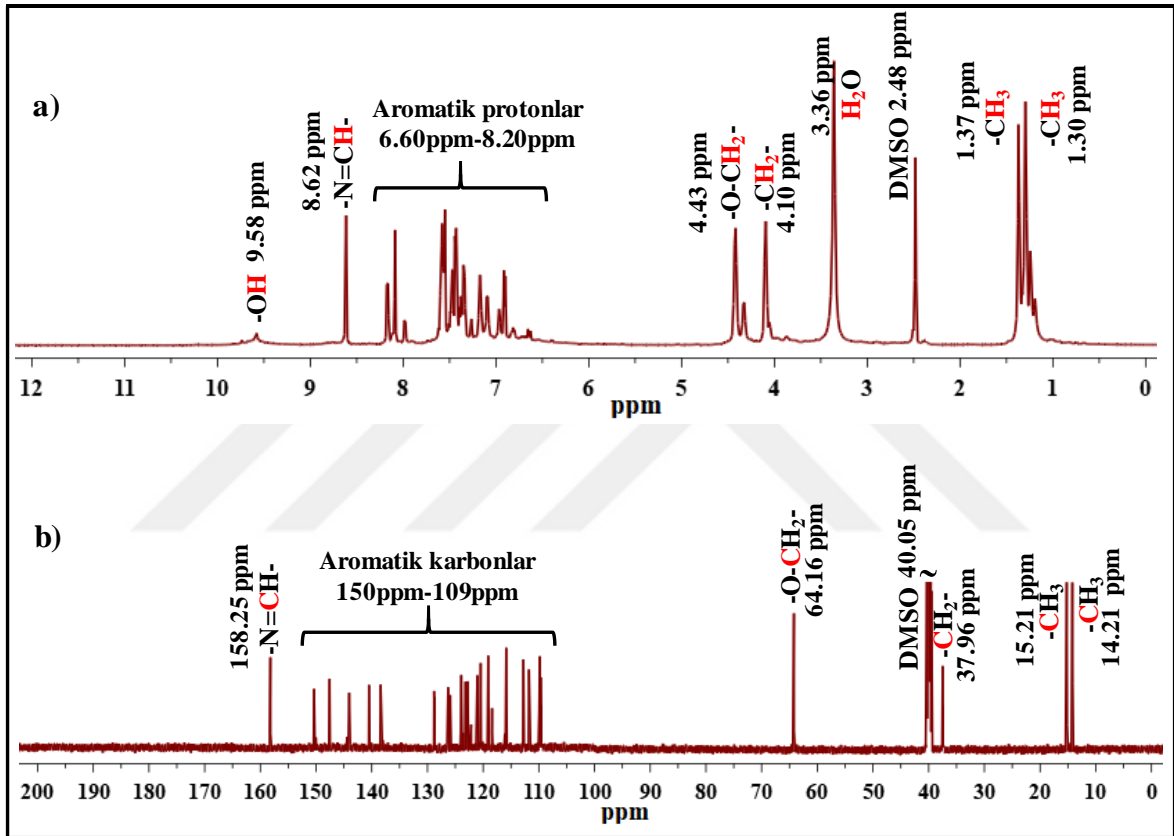
Sentezlenen Schiff bazı monomerlerinin  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrumlarına ait kimyasal kayma değerleri -N=CH- grubu için 158-163 ppm aralığında, karbazol ve fenol halkarındaki karbonlara ait kimyasal kayma değerleri 102-151 ppm aralığında gözlemlendi. Alifatik karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri 14-64 ppm aralığında olduğu görüldü. Çözücü olarak DMSO-d<sub>6</sub>'ya ait kimyasal kayma değeri ise 39.80-40.05 ppm aralığındadır.



Şekil 31. M2 monomerine ait a) <sup>1</sup>H NMR, b) <sup>13</sup>C NMR spektrumu

M2 nin <sup>1</sup>H-NMR spektrumunda -OH ve imin protonlarına ait pikler sırasıyla 10.27 ve 8.95 ppm'de görülmektedir. 6.32 (tek) ve 6.42 (çift) ppm'deki pikler sırasıyla fenil halkasındaki Ha ve Hb protonlarına aittir. Hd, He, Hf, Hg, Hh, Hi, Hk protonlarına ait pikler sırasıyla 8.23, 7.64, 7.54, 8.19, 7.45, 7.19, 7.59 ppm'de gözlemlendi. Karbazol grubuna bağlı -CH<sub>2</sub> protonlarının kuartet piki 4.44 ppm'de, etil grubunun -CH<sub>3</sub> protonlarının triplet piki ise 1.29 ppm'de tespit edildi.

M2'nin  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu incelendiğinde, imin grubundaki azot atomuna bağlı C7'ye ait pik 163.42 ppm'de ortaya çıkmıştır. 160.48 ppm'deki pik, bağlı -OH gruplarının etkisi nedeniyle imin bağına göre *orto* ve *para* pozisyonlarındaki C1 ve C3 karbonlarını temsil etmektedir. Ayrıca, C2, C4, C5, C6 karbonlarının sinyalleri sırasıyla 102.85, 110.15, 138.75, 120.03 ppm'de gözlemlendi. Karbazol grubuna ait 14 karbon atomunun sinyalleri 102.85-140.59 ppm arasında görüldü.



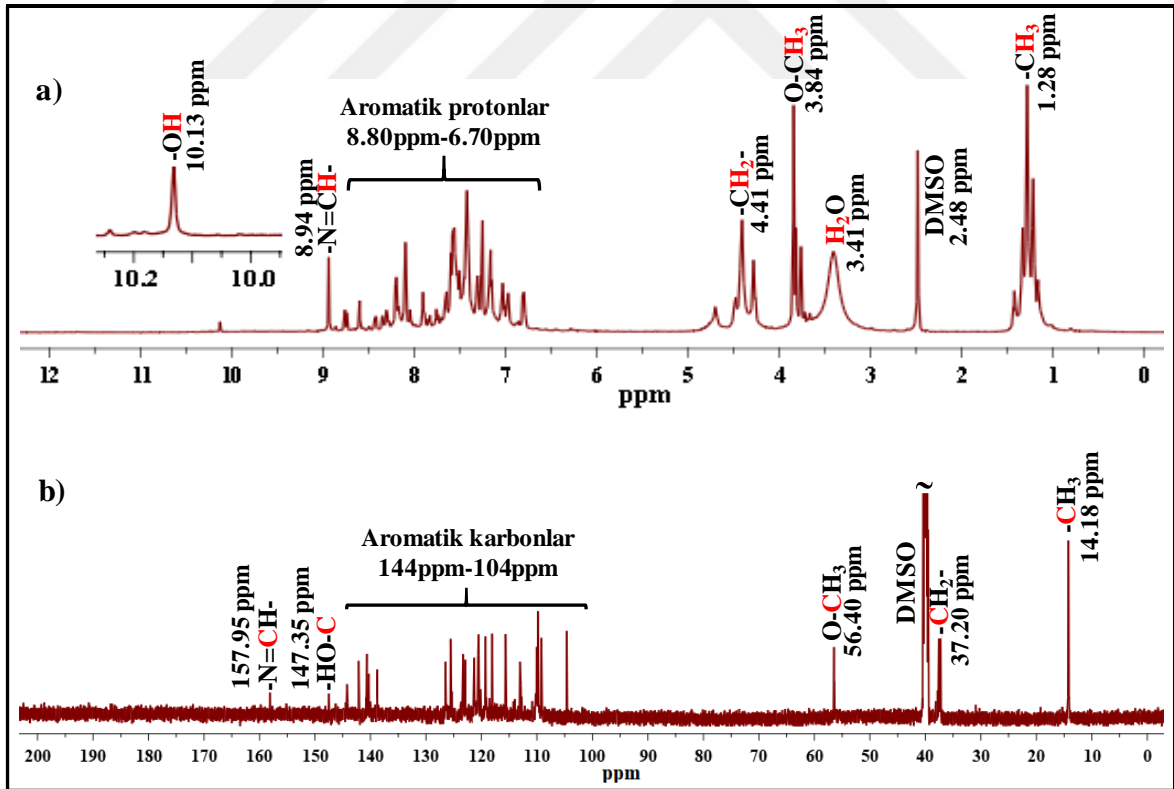
Şekil 32. M3 monomerine ait a)  $^1\text{H}$  NMR, b)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilen 1.Grup Schiff bazı polimerleri P1-O, P2-O, P3-O'ya ait  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları sırasıyla Şekil 33, Şekil 34 ve Şekil 35'te verildi.

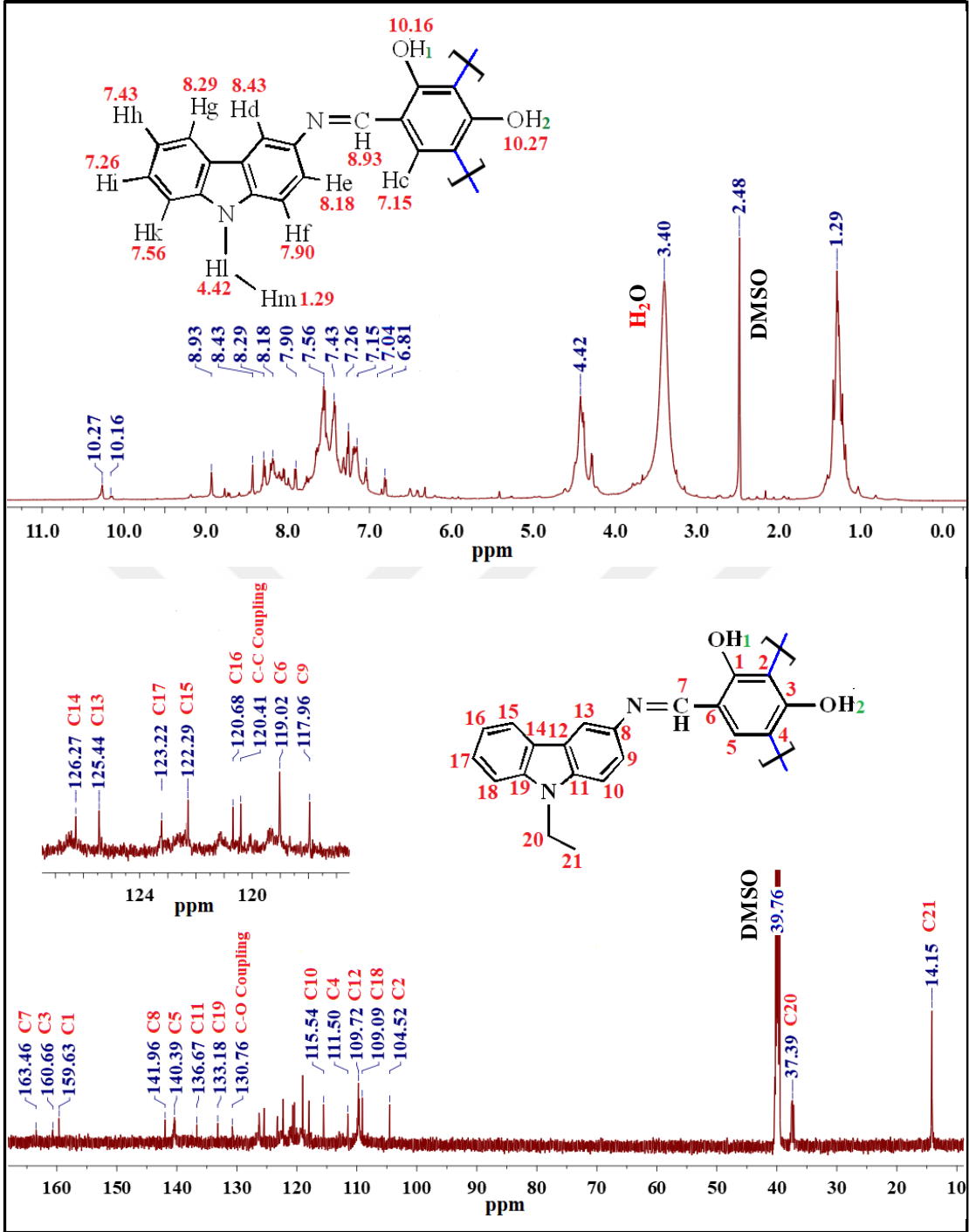
Polimerlere ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumları incelendiğinde -OH grubu protonlarının kimyasal kayma değeri 10.13-10.27 ppm aralığında, -N=CH- grubuna ait protonların

kimyasal kayma değerleri 8.61-8.94 ppm aralığında, karbazol ve fenol halkalarına ait aromatik protonların kimyasal kayma değerleri 6.80-8.76 ppm aralığında gelirken –CH<sub>2</sub> ve –CH<sub>3</sub> protonlarının kimyasal kayma değerleri 4.42 ppm ve 1.28 ppm civarında gözlemlendi. Çözücü DMSO-d<sub>6</sub> ve H<sub>2</sub>O ‘ya ait kimyasal kayma değerleri de sırasıyla 2.48 ppm ve 3.40 ppm civarında görülmektedir.

Oksidatif polikondenzasyon metoduyla sentezlenen 1.Grup polimerlere ait <sup>13</sup>C-NMR Spektrumlarına göre -N=CH- grubu için kimyasal kayma değerleri 157-164 ppm aralığında, karbazol ve fenol halkalarındaki karbonlara ait kimyasal kayma değerleri 104-150 ppm aralığında gözlemlendi. Alifatik karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri yine 14-64 ppm aralığında gözlemlendi. Çözücü olarak d<sub>6</sub>-DMSO’ya ait kimyasal kayma değeri ise 39.76 ppm civarındadır.



Şekil 33. P1-O polimerine ait a) <sup>1</sup>H-NMR, b) <sup>13</sup>C-NMR spektrumu



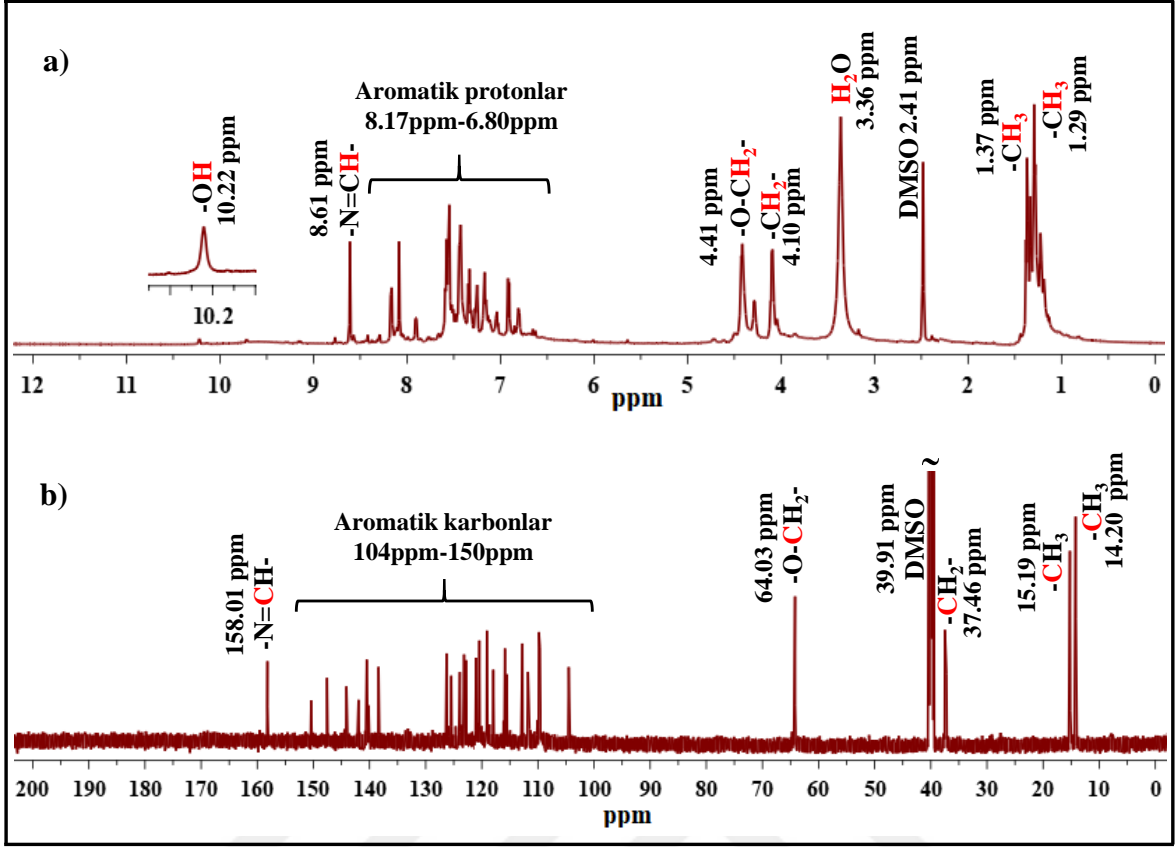
Şekil 34. P2-O polimerine ait a)  $^1\text{H}$  NMR, b)  $^{13}\text{C}$  NMR spektrumu

P2-O polimerine ait N=CH hidrojeninin singlet piki 8.93 ppm'de ve -OH gruplarının hidrojen pikleri 10.27 ppm ve 10.16 ppm'de gözlemlendi. Fenolik grubun orto ve para yönlendirmesi nedeniyle, polimerizasyon için en uygun pozisyonların orto ve para pozisyonlarındaki karbon atomları olması beklenir (Yeldir ve Kaya, 2022). Polimerizasyon sonucunda, fenil halkası üzerindeki Ha ve Hb terminal protonlarının sinyalleri, M2'ye

kıyasla daha düşük bir yoğunluğa sahip olarak sırasıyla 6.81 ppm ve 7.04 ppm'de ve Hc'nin sinyali ise 7.15 ppm'de gözlemlendi.

Karbazol ve fenolik gruba ait olan aromatik protonlar 6.81ppm ile 8.93 ppm arasındadır. Ayrıca, P2-O'nun <sup>1</sup>H-NMR spektrumuna göre, -OH-1, -OH-2 ve -CH=N protonlarının proton integrasyonları sırasıyla 0.30, 0.55 ve 1.0 olarak tespit edildi. Bu durumda, P2-O polimerinin C-C ve C-O bağlanma oranları -OH-1 için sırasıyla %30 ve %70 ve -OH-2 için %55 ve %45 olarak hesaplandı.

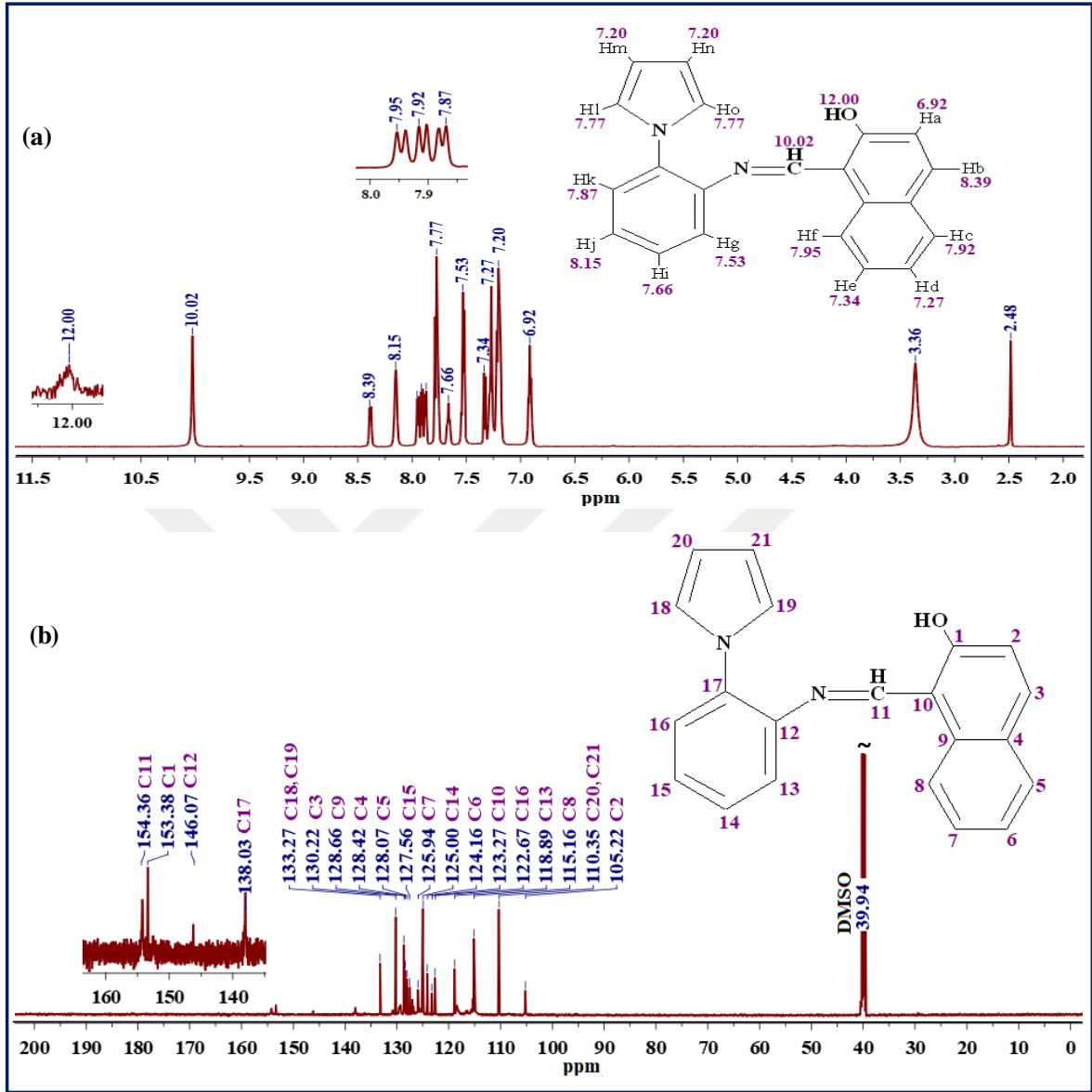
P2-O'nun <sup>13</sup>C-NMR spektrumundaki en belirgin değişiklikler sırasıyla C-C ve C-O bağlanmasından kaynaklanan 120.41 ppm ve 130.76 ppm'deki sinyallerdir. İmin grubundaki azot atomuna bağlı C7'ye ait sinyal 163.46 ppm'de görüldü. Fenil halkasındaki -OH'a bağlı C1 ve C3 karbon atomlarına ait pikler sırasıyla 159.63 ve 160.06 ppm'de gözlemlendi. Ayrıca, C2, C4, C5 ve C6 karbonlarının sinyalleri sırasıyla 104.52, 111.50, 140.39 ve 119.02 ppm'de görüldü. Karbazol grubuna ait 14 karbon atomunun sinyalleri 104.52-141.96 ppm arasında tespit edildi. Genel olarak, tüm karbon sinyallerinin yeri polimerizasyon nedeniyle yapıya katılan aromatik grupların büyümesiyle değişmiştir.



Şekil 35. P3-O polimerine ait a)  $^1\text{H}$ -NMR, b)  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

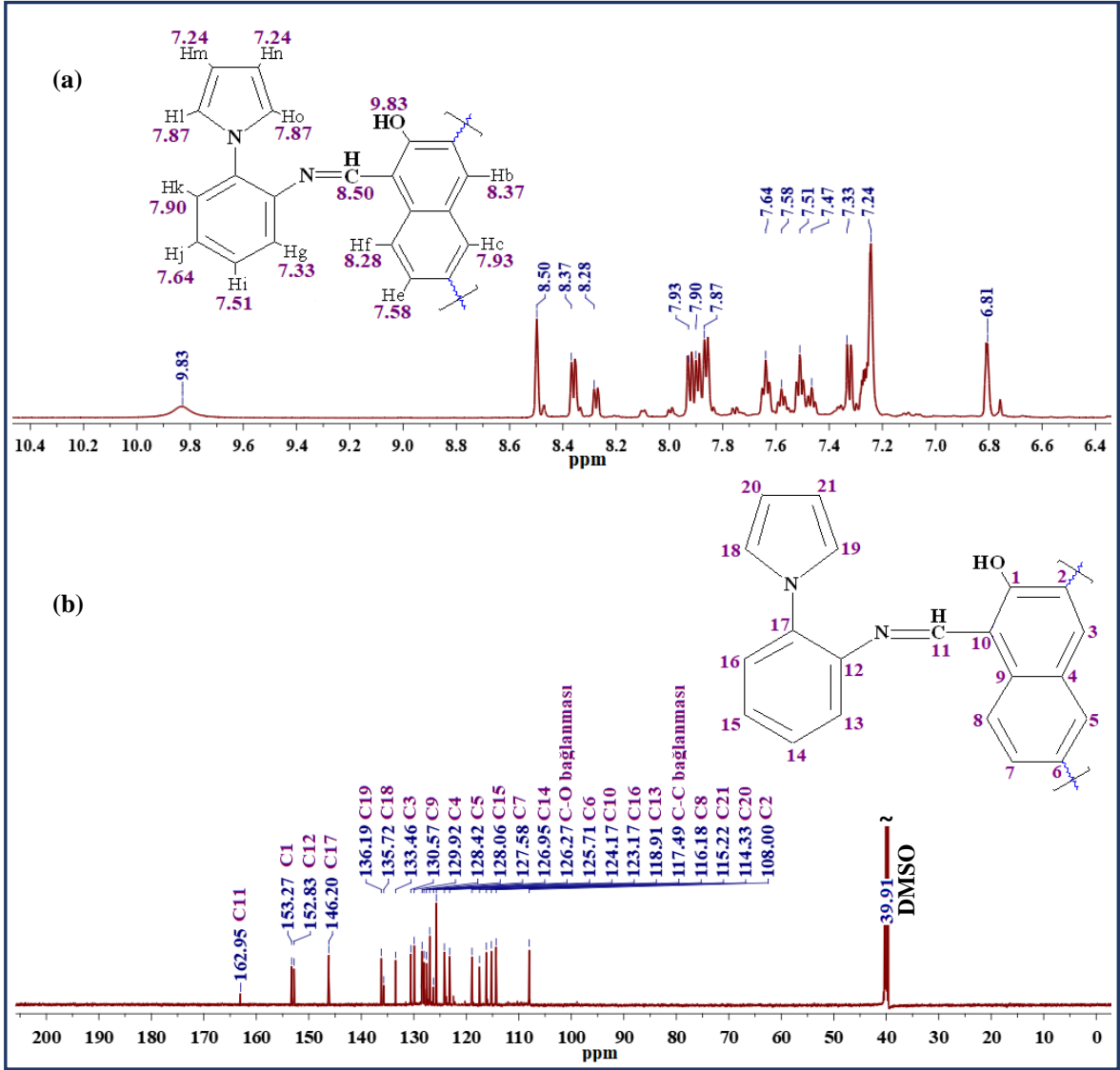
2.Grup monomerlerinden M7 ve polimerlerinden P7 için  $^1\text{H}$ -NMR ve  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları ayrıntılı olarak sırasıyla Şekil 36 ve Şekil 37 'de gösterilmektedir. Şekil 36'da verilen M7 monomerine ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu incelendiğinde 10.02 ppm'de imin grubu protonuna ait sinyal ile 12.00 ppm'de -OH protonunu temsil eden pikin varlığı ve 6.92 ve 8.39 ppm aralığında yayılan aromatik protonlara ait sinyaller yapıyı doğrulamaktadır. FT-IR Spektrumunda daha net görülen O-H...N etkileşimi nedeniyle -OH ve imin grubu protonlarına ait sinyallerin daha aşağı alanda geldiği söylenebilir. Şekil 37'de yer alan P7'ye ait  $^1\text{H}$ -NMR spektrumundan imin protonunun 8.50 ppm'de, -OH protonunun ise 9.83 ppm'de olduğu aromatik protonlara ait piklerin 6.81- 8.37 ppm aralığında geldiği görülmektedir. M7'de 6.92 ppm'de görülen Ha protonuna ait sinyal yoğunluğu P7'de azalarak 6.81 ppm'de geldiği gözlemlendi. Yine 7.27 ppm'de triplet yarılmış Hd protonuna ait sinyal yoğunluğu belirgin şekilde azalarak 7.47 ppm'de geldiği tespit edildi. Bu durum polimerizasyonun -OH protonuna göre orto ve para köşelerinden C-C bağlanması ile gerçekleştiğini göstermektedir. Ayrıca P7'de -OH protonu integrasyonunda -CH=N proton

integrasyonuna göre %35 düşüş gözlenmektedir. Bu durum polimerizasyonun %35 oranında fenoksi radikali üzerinden C-O-C bağlanması ile ilerlediğini göstermektedir.



Şekil 36. M7 monomerine ait a) <sup>1</sup>H-NMR, b) <sup>13</sup>C-NMR spektrumları

M7 ve P7 için <sup>13</sup>C-NMR spektrumları incelendiğinde M7 monomerinde imin karbonu 154.36 ppm'de görülürken P7 polimerinde konjugasyonun etkisiyle aşağı alana kayarak 162.95 ppm'de gözlendi. P7 için <sup>13</sup>C-NMR spektrumlarında M7'ye kıyasla en belirgin fark 126.7 ppm'de C-O bağlanmasını temsil eden pik ile 117.49 ppm'de gözlenen C-C bağlanmasını temsil eden piktir.



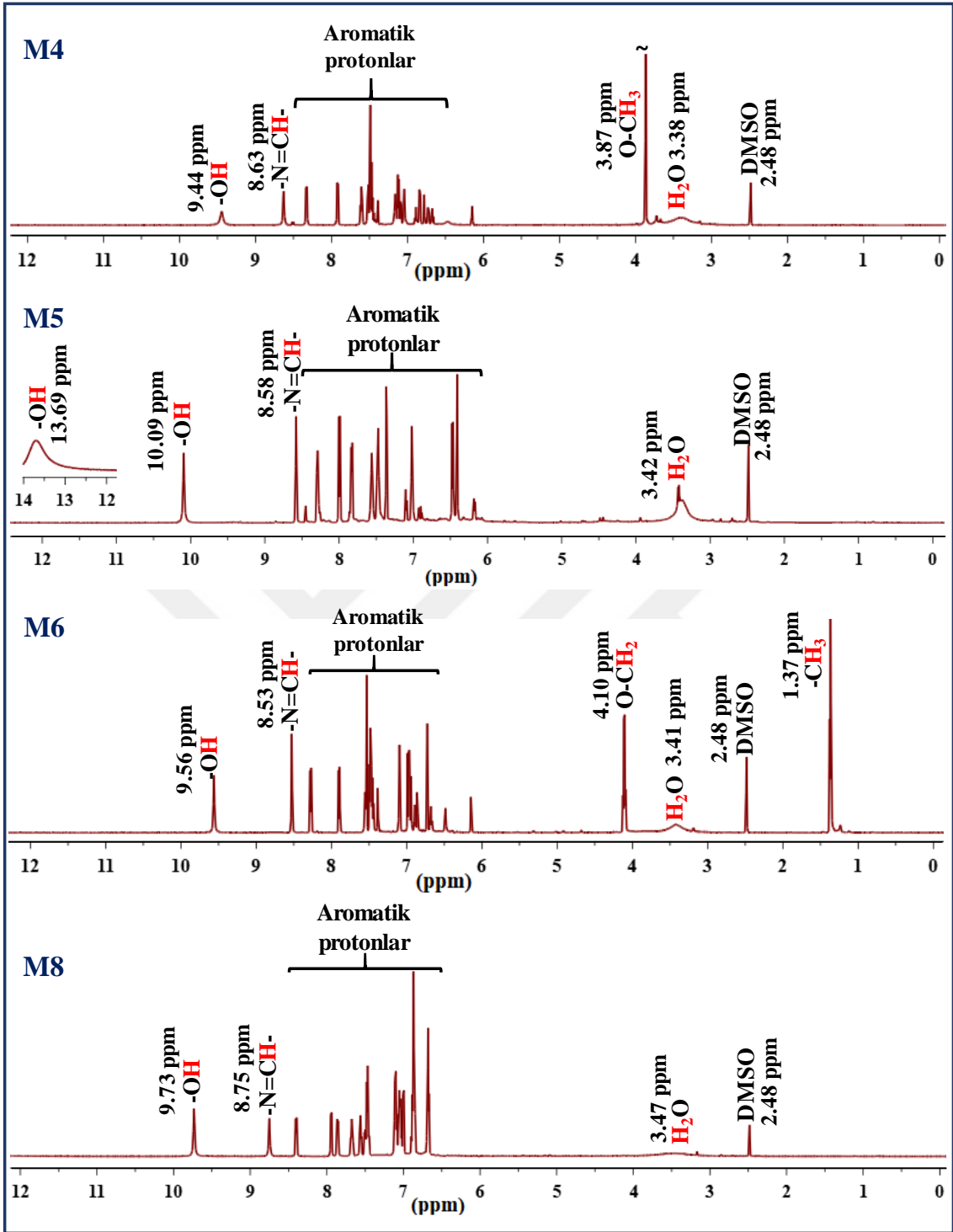
Şekil 37. P7 polimerine ait a) <sup>1</sup>H-NMR, b) <sup>13</sup>C-NMR spektrumları

2.Grubun diğer monomerleri olan M4, M5, M6 ve M8 için <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Şekil 38’de <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Şekil 39’da ve diğer polimerleri P4, P5, P6 ve P8 için <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Şekil 40’ta, <sup>13</sup>C-NMR spektrumları Şekil 41’de verildi.

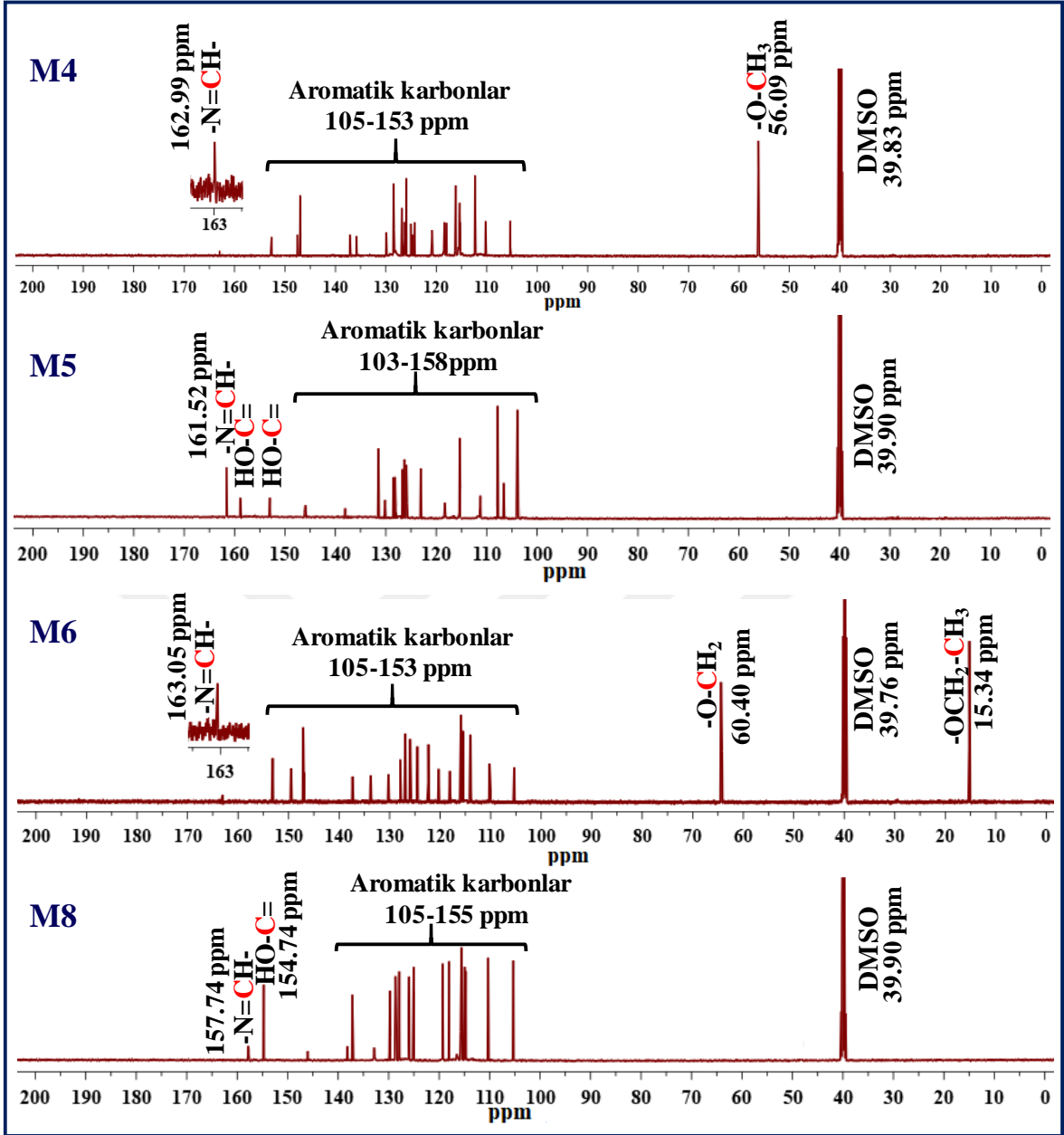
M4, M5, M6 ve M8’e ait <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları incelendiğinde -OH grubu protonlarının kimyasal kayma değerleri 9.44-10.09 ppm aralığında ve M5 monomerinin iki hidroksil grubundan birine ait pikin 13.69 ppm de geldiği görülmektedir. -N=CH- grubuna ait protonların kimyasal kayma değerleri 8.53-8.75 ppm aralığında iken aromatik protonların kimyasal kayma değeri 6.10-8.40 ppm aralığında görüldü. M4 monomerinin yapısında

bulunan metoksi grubunun protonlarına ait singlet pik 3.87 ppm'de görülürken M6 monomerinde bulunan etoksi grubunun -O-CH<sub>2</sub>- protonlarını temsil eden kuartet pikin 4.10 ppm'de, -CH<sub>3</sub> protonlarına ait triplet haldeki pikin 1.37 ppm'de geldiği tespit edildi. Monomerlerin <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarında çözücü DMSO-d<sub>6</sub> ve H<sub>2</sub>O 'ya ait kimyasal kayma değerleri de sırasıyla 2.48 ve 3.40ppm civarında görülmektedir.

M4, M5, M6 ve M8'e ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumları incelendiğinde kimyasal kayma değerleri -N=CH- grubu için 157-163 ppm aralığında, aromatik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri ise 103-158 ppm aralığında gözlendi. Alifatik karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerleri 15.34-60.40 ppm aralığında olduğu görüldü. Çözücü olarak DMSO-d<sub>6</sub>'ya ait kimyasal kayma değerleri ise 39.76-39.90 ppm aralığında gözlendi.



Şekil 38. M4, M5, M6 ve M8'e ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumları

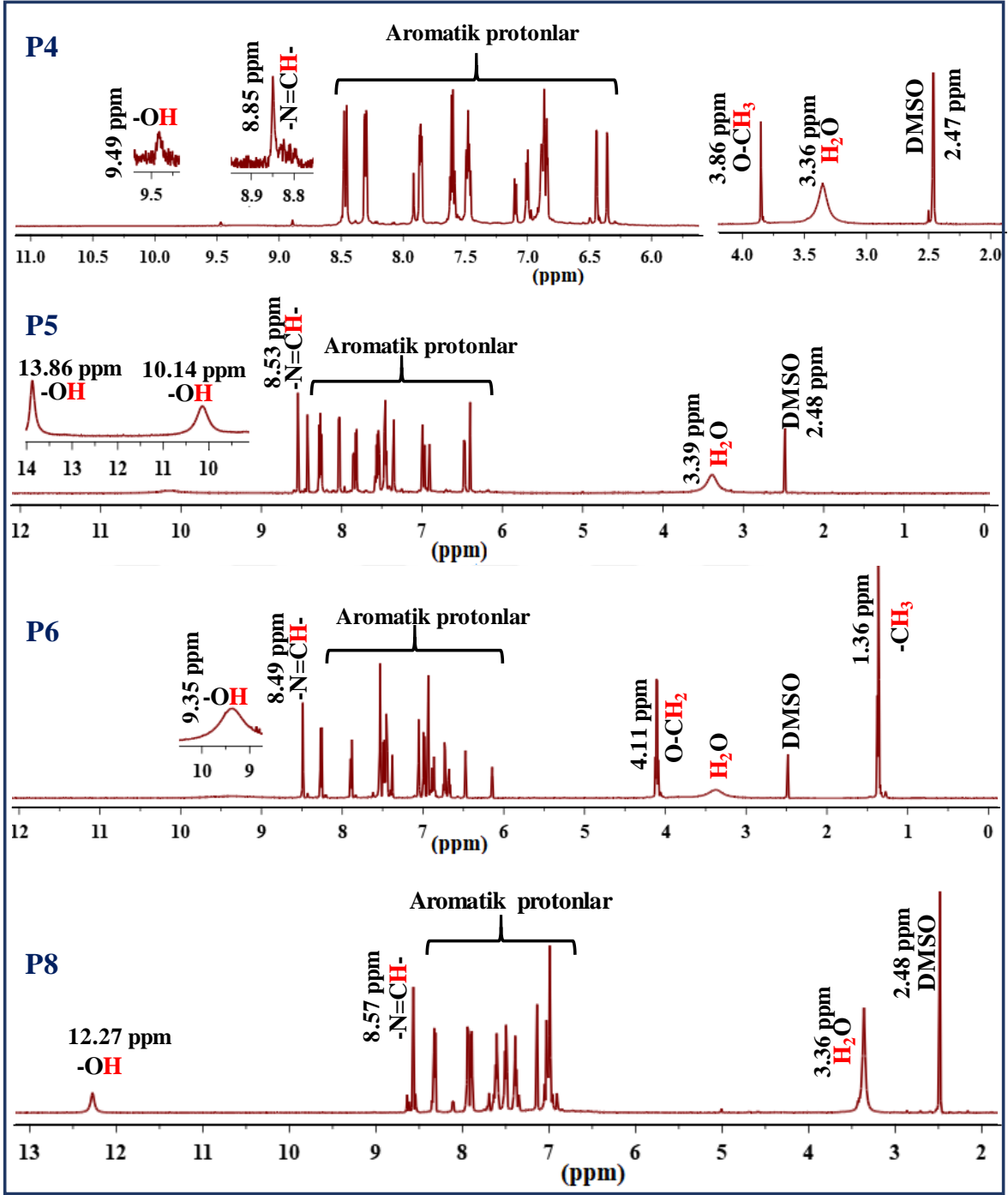


Şekil 39. M4, M5, M6 ve M8'e ait <sup>13</sup>C-NMR spektrumları

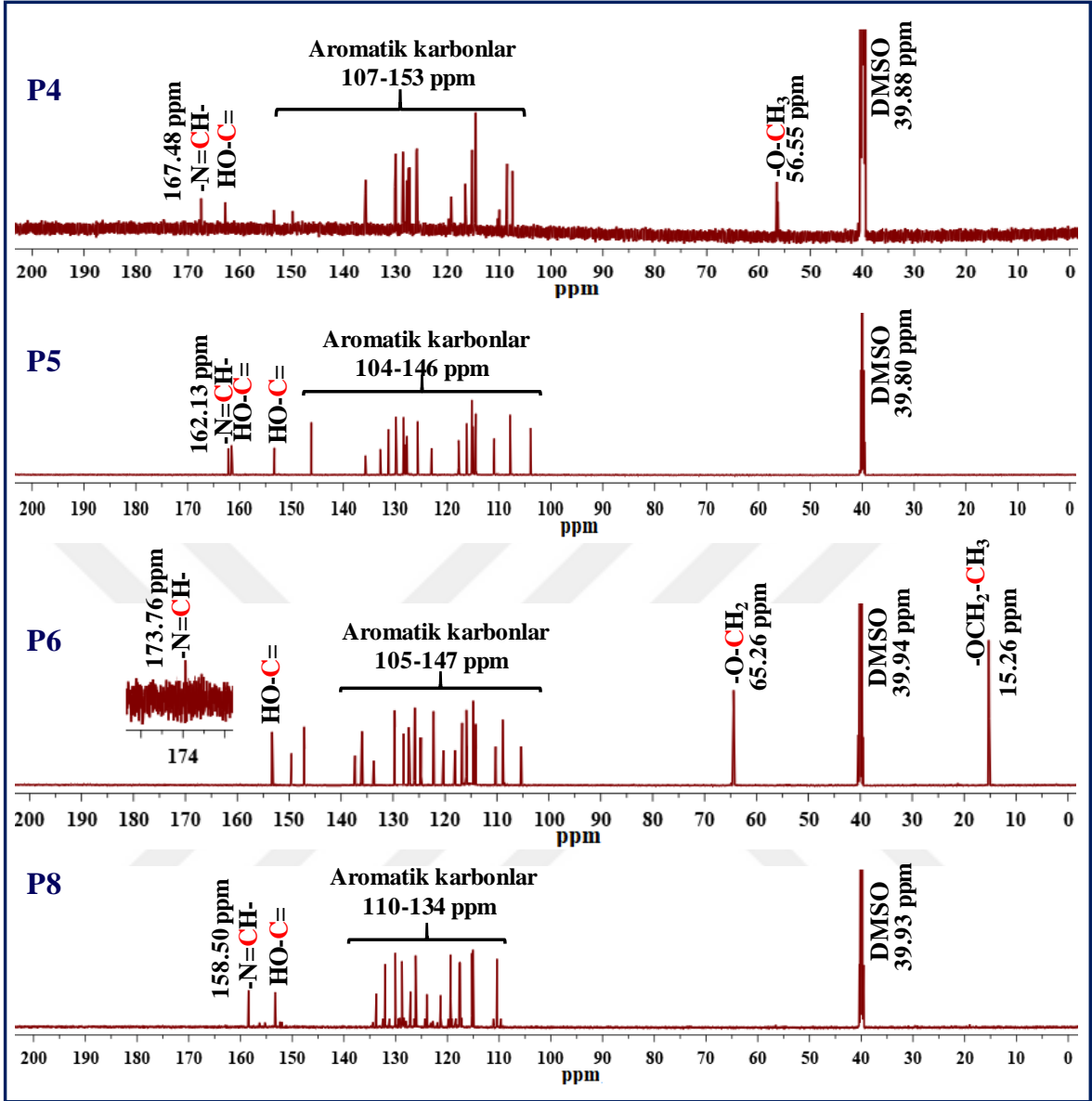
2.Grup polimerlerin Şekil 40'ta verilen <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarına bakıldığında -OH grubu protonlarının kimyasal kayma değerlerinin 9.35-13.86 ppm aralığında olduğu M5 monomerinin iki hidroksil grubundan birine ait pikin 10.14ppm de geldiği görülmektedir. -N=CH- grubuna ait protonların sinyalleri 8.49-8.85 ppm aralığındadır. Aromatik protonların sinyalleri genel olarak 6-8 ppm aralığında gözlemlendi. P4 polimerinin yapısında bulunan metoksi grubunun protonlarına ait singlet pik 3.86 ppm'de görülürken P6 polimerinde bulunan etoksi grubunun -O-CH<sub>2</sub>- protonlarını temsil eden kuartet pikin 4.11 ppm'de, -CH<sub>3</sub> protonlarına ait triplet haldeki pikin 1.36 ppm'de geldiği tespit edildi.

Polimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumlarında çözücü DMSO-  $d_6$  ve  $\text{H}_2\text{O}$  'ya ait kimyasal kayma değerleri de sırasıyla 2,48 ve 3,30 ppm civarındadır. Ayrıca polimerlerin  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumlarından -OH ve -CH=N gruplarının proton integrasyonlarına bakıldığında -OH'ın şiddetinde P4'te % 10, P5'te her iki -OH pik şiddetinde de %26, P6'da %20 ve P8'de %5 oranında azalma olduğu tespit edildi. Bu durum polimerizasyon sırasında monomer birimleri arasında C-C bağlanmalarının yanı sıra C-O-C bağlanmalarının da gerçekleştiğini göstermektedir.

Şekil 41'de verilen P4, P5, P6 ve P8'e ait  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları incelendiğinde kimyasal kayma değerleri -N=CH- karbonları için 158-173 ppm aralığında, aromatik karbonlara ait kimyasal kayma değerleri ise 104-153 ppm aralığında gözlemlendi. Alifatik karbon atomlarına ait kimyasal kayma değerlerinin 15.26-65.26 ppm aralığında olduğu görüldü. Çözücü olarak DMSO- $d_6$ 'ya ait kimyasal kayma değerleri ise 39.80-39.94 ppm aralığındadır.



Şekil 40. P4, P5, P6 ve P8'e ait <sup>1</sup>H-NMR spektrumları



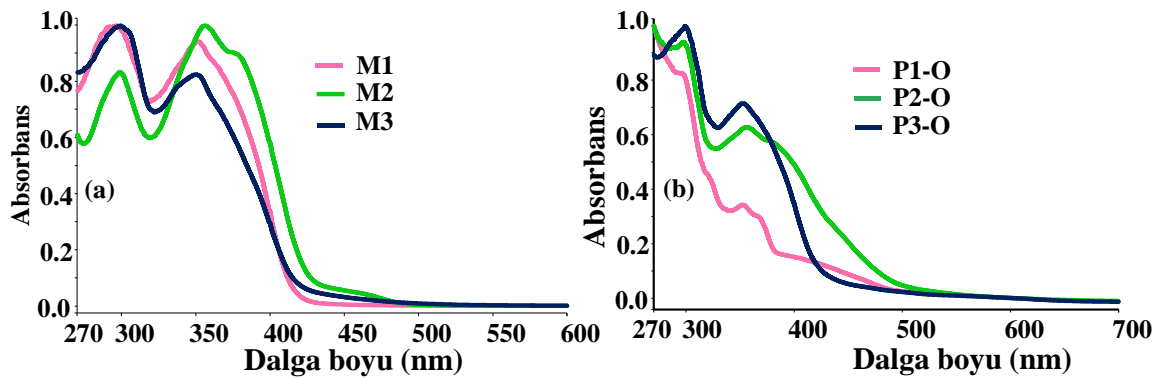
Şekil 41. P4, P5, P6 ve P8'e ait  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumları

#### 4.1.3. Schiff Bazı Monomerleri ve Polimerlerinin UV-Vis Spektrumları

Sentezlenen Schiff bazı monomerleri ve polimerleri için UV-Vis analizleri DMSO çözücüsü kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi. UV-Vis Spektrumlarından  $\lambda_{\max}$  ve  $\lambda_{\text{onset}}$  değerleri belirlendi. Schiff bazı monomerleri ve polimerleri için optik bant boşluğu ( $E_g$ ) değerleri denklem 1.1'e göre hesaplandı (Bougossa vd, 2020).

Sentezlenen monomere ait UV-Vis Spektrumlarında 270-300 nm civarlarında gözlenen absorpsiyon pikleri fenil halkasındaki  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerini, 300-500 nm aralığında görülen absorpsiyon pikleri ise imin ve hidroksi gruplarındaki  $n \rightarrow \pi^*$  elektronik geçişlerine karşılık gelmektedir. (Ourari vd, 2014).

1.Grup Schiff bazı monomerleri ve oksidatif polikondenzasyon yöntemi ile elde edilen polimerleri için normalize absorpsiyon spektrumları Şekil 42'de verilmektedir. Normalizasyon işlemi maksimum dalga boyu ve absorpsiyon sırtının daha net görülmesi ve böylece optik bant boşluğu hesabında kullanılan  $\lambda_{\text{onset}}$  değerinin daha doğru olarak belirlenebilmesi amacıyla gerçekleştirildi. Maksimum absorbans 1,0 olarak ayarlandı ve  $\lambda_{\text{onset}}$  değeri literatürde verildiği gibi hesaplandı (Wallace vd, 2021).



Şekil 42. a) M1, M2, M3'ün b) P1-O, P2-O, P3-O'nun UV-Vis spektrumları

$\lambda_{\text{onset}}$  değerlerinde M1 için 430 nm'den 498 nm'ye, M2 için 424 nm'den 506 nm'ye, M3 için 435 nm'den 448 nm'ye kayma gözlemlendi. P1, P2, P3 polimerlerine ait optik bant boşluğu değerleri sırasıyla 2,49, 2,45 ve 2,77 eV olarak hesaplandı.

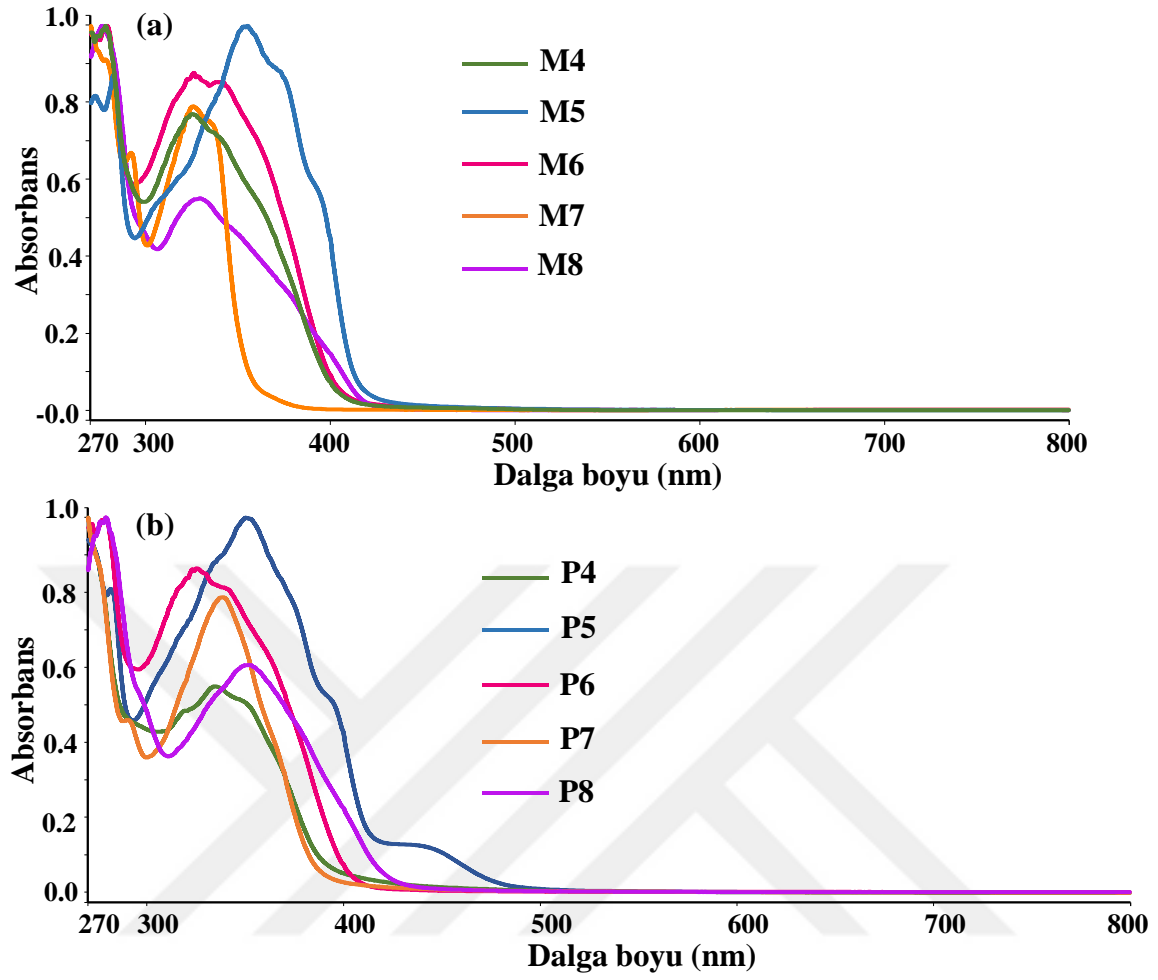
2.Grup Schiff bazı monomerleri ve polimerleri için normalize absorpsiyon spektrumları Şekil 43'te verildi. Bu spektrumlardan  $\lambda_{\text{onset}}$  hesaplanarak 2. Grup Schiff bazı monomer ve polimerleri için optik bant boşluğu değerleri belirlendi.

1.Grup ve 2.Grup Schiff bazı monomeri ve polimerlerine ait belirlenen  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $\lambda_{\text{onset}}$  ve optik bant boşluğu ( $E_g$ ) değerleri sırasıyla Tablo 1 ve Tablo 2'de verildi.

P4, P5, P6, P7 ve P8 polimerleri için optik bant boşluğu değerleri sırasıyla 2.94, 2.86, 2.99, 3.08, 2.81 eV olarak hesaplandı ve Tablo 2'de verildi.

UV-Vis spektrumları ve hesaplanan değerler incelendiğinde  $\lambda_{\text{onset}}$  değerlerinde monomerlerine kıyasla kırmızı bölgeye kayma gözlenir. Bu durum polimerizasyon esnasında yapıdaki konjugasyonun artışının bir kanıtıdır (Qiu vd, 2007).

1.Grup Schiff bazı polimerlerine ait optik bant boşluğu değerleri ile 2.Grup Schiff bazı polimerlerine ait optik bant boşluğu değerleri kıyaslandığında 1.Grup polimerlerin daha düşük  $E_g$  değerlerine sahip olduğu görülür. Bu durum 1.Grupta monomer ve polimer yapılarında yer alan ve konjuge bağların çok olduğu karbazol birimlerinin varlığından kaynaklanır. 2.Grup monomer ve polimerler içerdikleri pirol ve fenol gruplarında bulunan konjuge  $\pi$  bağı sayısı karbazole göre daha azdır.



Şekil 43. a) M4, M5, M6, M7, M8'in b) P4, P5, P6, P7, P8'in UV-Vis spektrumları

Tablo 1.

Sentezlenen Schiff bazı monomerlerinin UV-Vis analiz sonuçları

Monomerler	$\lambda_{maks}$ (nm)	$\lambda_{onset}$ (nm)	$E_g$ (eV)
M1	295, 351	430	2,89
M2	298,354	424	2,93
M3	299, 350	435	2,86
M4	278, 324	408	3,04
M5	272, 353	425	2,92
M6	278, 324	410	3,03
M7	278, 325	395	3,14
M8	276, 328	427	2,91

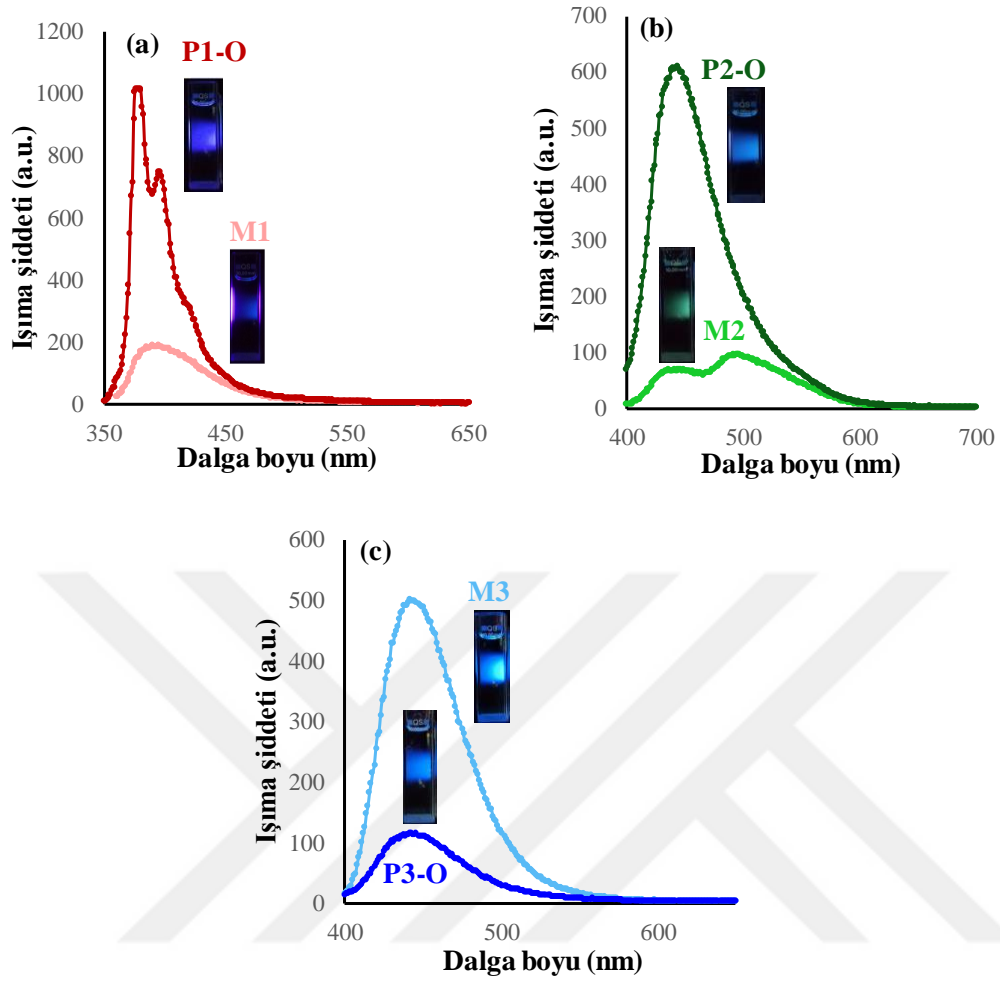
Tablo 2.

Elde edilen Schiff bazı polimerlerinin UV-Vis analiz sonuçları

<b>Polimerler</b>	<b><math>\lambda_{maks}</math> (nm)</b>	<b><math>\lambda_{onset}</math> (nm)</b>	<b>Optik Bant Boşluğu (eV)</b>
P1	297, 352	498	2,49
P2	298,354	506	2,45
P3	299, 352	448	2,77
P4	275, 333	422	2,94
P5	273, 351	430	2,89
P6	278, 323	416	2,99
P7	276, 291, 338	402	3,08
P8	279, 350	438	2,84

#### **4.1.4. Schiff Bazı Monomerleri ve Polimerlerinin Floresans Spektrumları**

Schiff Bazı monomerlerinin ve polimerlerin DMF çözeltilerine ait fotoluminesans spektrumları 1. ve 2. Grup Schiff bazı monomer ve polimerleri için sırasıyla Şekil 44 ve Şekil 45'te verilmektedir. Tüm ölçümler için başlangıçta 1000 mg/L derişiminde polimer ve monomer çözeltileri DMF'de hazırlandı. Bu çözeltilerden seyreltmeler yapılarak her bir polimerin ve monomerin maksimum ışımaya şiddeti verdiği dalga boyu belirlendi.



Şekil 44. a) M1 ve P1-O, b) M2 ve P2-O c) M3ve P3-O'nun floresans spektrumları

M1 için 167 ppm'de uyarım dalga boyu 350 nm ve slit aralığı 3 iken 389 nm'de maksimum ışıma şiddeti gözlenirken P1 için 42 ppm derişimde uyarım dalga boyu 340 nm ve slit aralığı 3 alındığında 377 nm'de max. ışıma şiddeti gözlendi.

M2 ve P2 için uyarım dalga boyu 380 nm ve slit aralığı 5 iken M2 için 20 ppm derişimde 435 ve 496 nm de maksimum ışıma şiddeti, P2 için ise 10 ppm derişimde 444 nm'de maksimum ışıma şiddeti gözlendi.

M3 için 25 ppm derişimde uyarım dalga boyu 390 nm ve slit aralığı 3 iken 445 nm'de maksimum ışıma şiddeti gözlenirken P3 için ise 20 ppm derişiminde uyarım dalga boyu 380 nm ve slit aralığı 3 iken maksimum ışıma şiddeti 442 nm'de gözlendi.

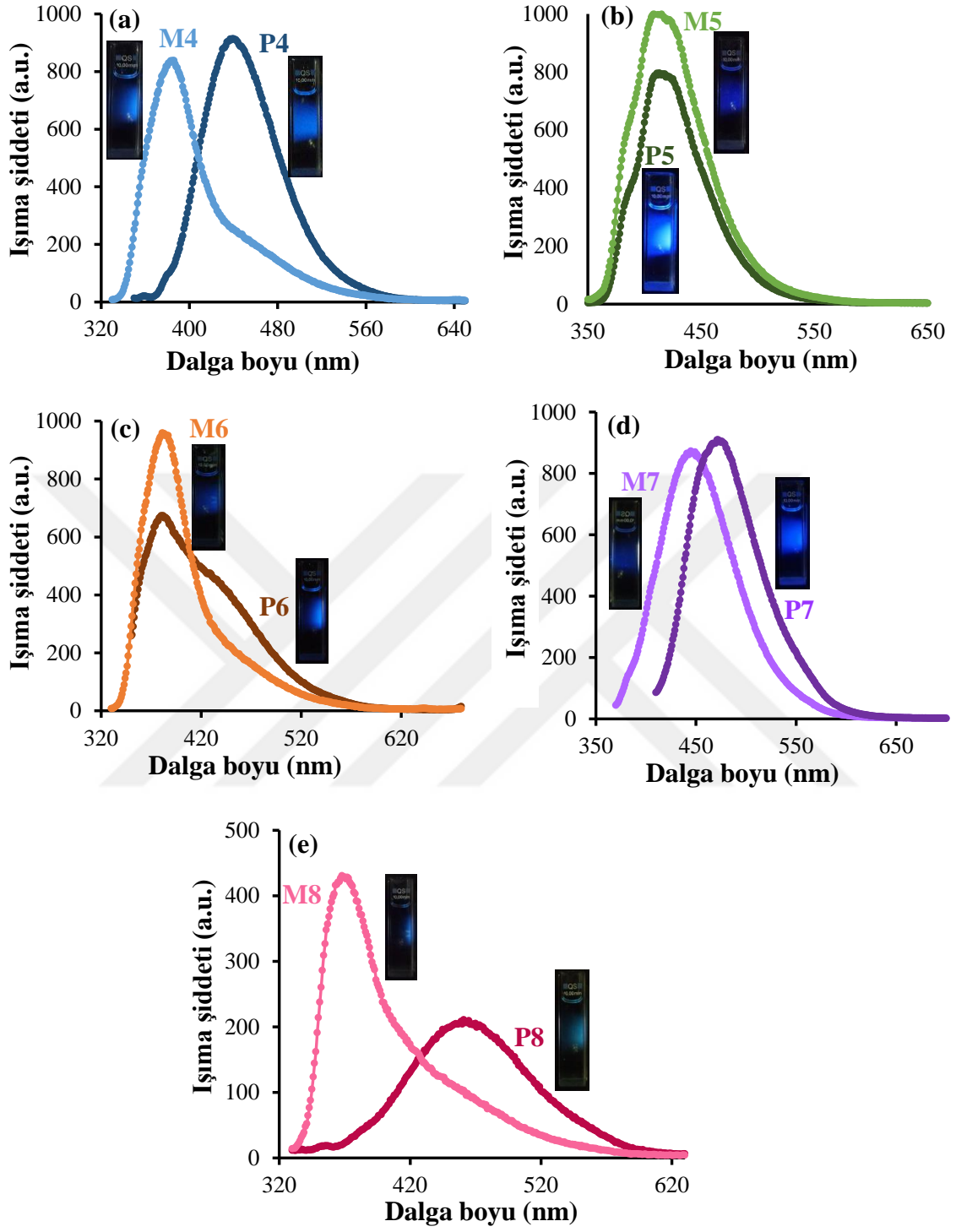
M4 için 25 ppm derişiminde uyarım dalga boyu 320 nm ve slit aralığı 5 iken 384 nm'de maksimum ışıma şiddeti 839 a.u. gözlenirken P4 için 1.2 ppm'de uyarım dalga boyu 340 nm ve slit aralığı 5 alındığında 439 nm'de max. Işıma şiddeti 918 a.u. gözlendi.

M5 için 2 ppm derişimde uyarım dalga boyu 340 nm ve slit aralığı 5 iken 410 nm'de maksimum ışıma şiddeti 1007 a.u. gözlenirken P5 için 10ppm derişimde uyarım dalga boyu 340 nm ve slit aralığı 3 alındığında 416 nm'de max. Işıma şiddeti 795 a.u. gözlendi.

M6 için 25 ppm derişimde uyarım dalga boyu 320 nm ve slit aralığı 5 iken 380 nm'de maksimum ışıma şiddeti 962 a.u. gözlenirken P6 için 20 ppm derişimde uyarım dalga boyu 340 nm ve slit aralığı 5 alındığında 382 nm'de max. Işıma şiddeti 675 a.u. gözlendi.

M7 için 20 ppm derişimde uyarım dalga boyu 360 nm ve slit aralığı 5 iken 445 nm'de maksimum ışıma şiddeti 873 a.u. gözlenirken P7 için 75 ppm'de uyarım dalga boyu 400 nm ve slit aralığı 5 alındığında 472 nm'de max. Işıma şiddeti 912 a.u. gözlendi.

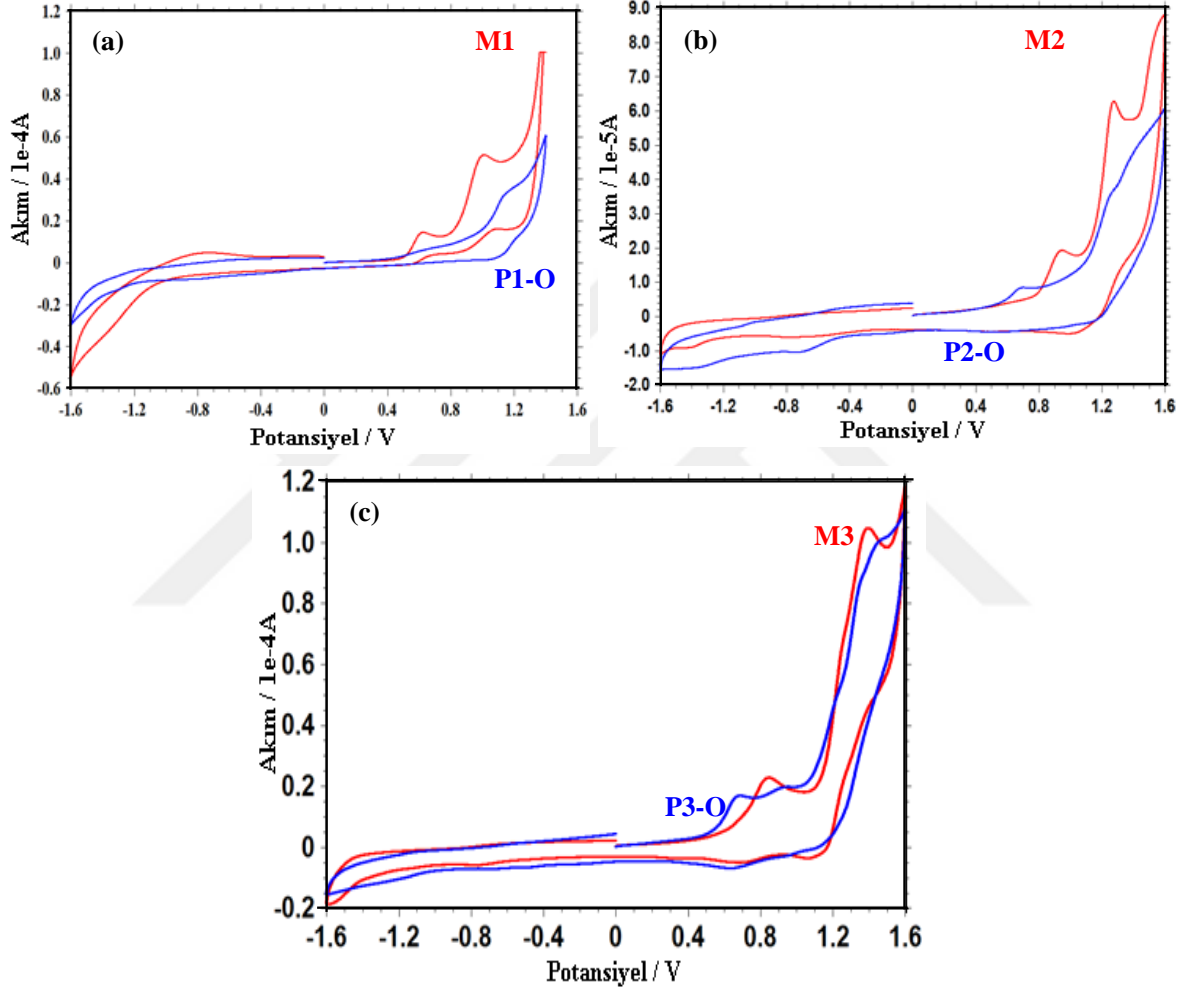
M8 için 20 ppm derişimde uyarım dalga boyu 320 nm ve slit aralığı 5 iken 369 nm'de maksimum ışıma şiddeti 432 a.u. gözlenirken P8 için 20 ppm derişimde uyarım dalga boyu 320 nm ve slit aralığı 5 alındığında 460 nm'de max. Işıma şiddeti 211 a.u. gözlendi.



Şekil 45. a) M4 ve P4, b) M5 ve P5, c) M6 ve P6, d) M7 ve P7 e) M8 ve P8 'in floresans spektrumları

#### 4.1.5. Schiff Bazı Monomerleri ve Polimerlerinin Elektrokimyasal Analizleri

Sentezlenen Schiff bazları ve polimerlerinin elektrokimyasal analizleri döngüsel voltametri tekniği ile elektrolit olarak 0,1M (TBAF<sub>6</sub>P)/Asetonitril, çalışma elektrotu olarak camimsi karbon elektrot (GCE) kullanılarak gerçekleştirildi.



Şekil 46. 0,1M TBAF<sub>6</sub>P/Asetonitril ortamında a) M1 ve P1-O, b) M2 ve P2-O, c) M3 ve P3-O'nun döngüsel voltomogramları. Tarama hızı: 200 mV/s.

1.Grup Schiff bazı monomer ve polimerlerine ait voltomogramlar Şekil 46'da, 2.Grup Schiff bazı monomer ve polimerlerinin voltomogramları ise Şekil 47'de verildi. Voltamogramlardan elde edilen yükseltgenme-indirgenme pik potansiyelleri ile HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve elektrokimyasal bant boşlukları 1. Grup Schiff bazı monomer ve polimerleri için Tablo 3'te, 2. Grup Schiff bazı monomer ve polimerleri için ise Tablo 4'te

gösterildi. Bu çizelgelerde verilen  $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ,  $E'_g$  değerleri sırasıyla denklem (1.2), (1.3) ve (1.4) kullanılarak hesaplandı.

Tablo 3.

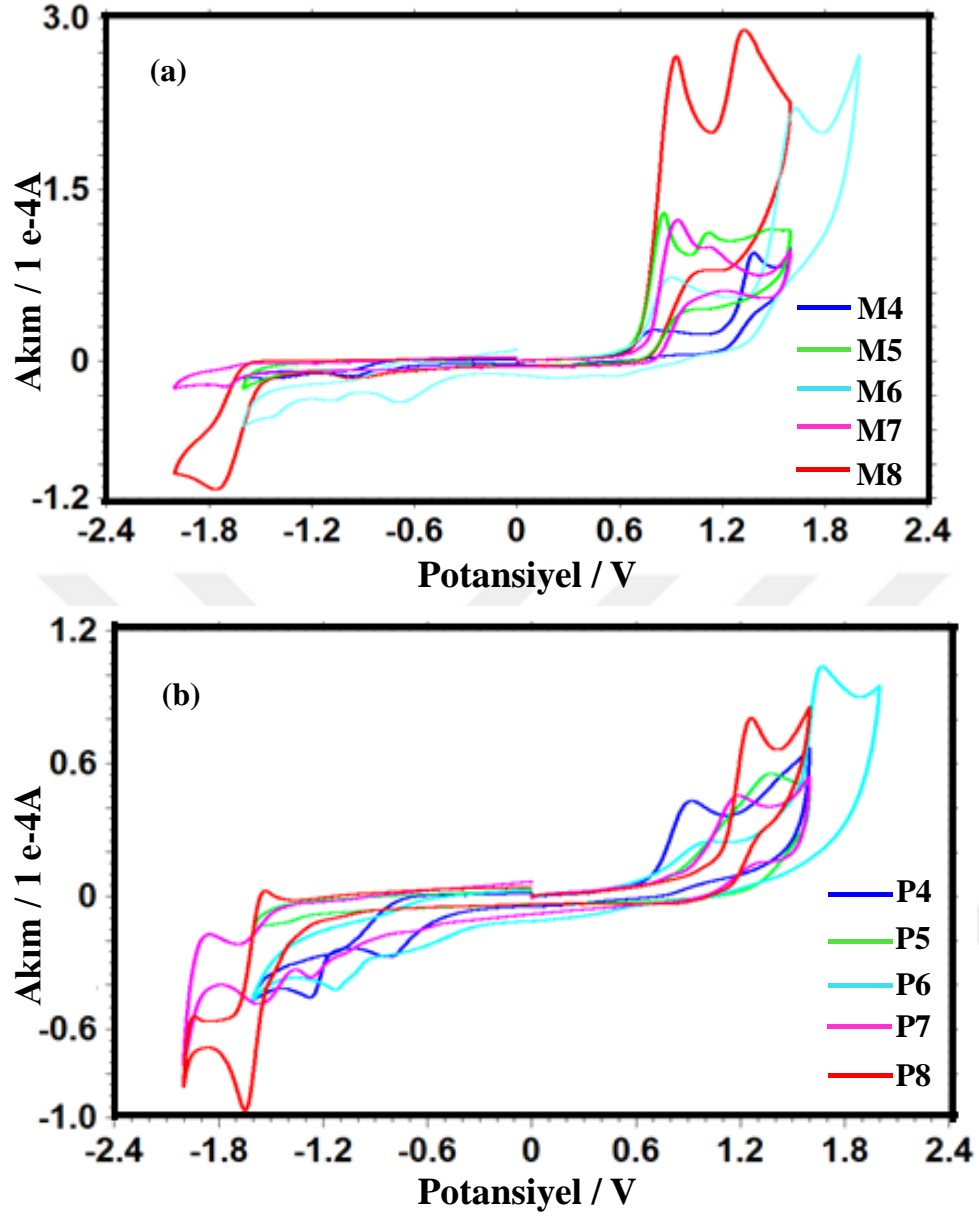
M1, M2, M3 ve P1-O, P2-O, P3-O'ya ait elektrokimyasal analiz sonuçları

Bileşikler	$E_{\text{ox}}$ (V)	$^a\text{HOMO(eV)}$	$E_{\text{red}}$ (V)	$^b\text{LUMO(eV)}$	$^cE'_g$ (eV)
<b>M1</b>	1,010	5,400	-1,430	2,960	2,44
<b>M2</b>	1,275	5,667	-1,421	2,969	2,70
<b>M3</b>	1,391	5,780	-1,495	2,895	2,88
<b>P1-O</b>	1,112	5,502	-1,236	3,154	2,35
<b>P2-O</b>	1,233	5,620	-1,358	3,032	2,59
<b>P3-O</b>	1,421	5,811	-1,263	3,127	2,68

<sup>a</sup> En yüksek enerjili dolu moleküler orbital

<sup>c</sup> Elektrokimyasal bant boşluğu

<sup>b</sup> En düşük enerjili boş moleküler orbital



Şekil 47. 0,1M TBAF<sub>6</sub>P /Asetonitril ortamında a) M4, M5, M6, M7 ve M8'in b) P4, P5, P6, P7 ve P8'ün döngüsel voltomogramları. Tarama hızı: 200 mV/s.

Tablo 4.

M4, M5, M6, M7, M8 ve P4, P5, P6, P7 ve P8'e ait elektrokimyasal analiz sonuçları

Bileşikler	$E_{ox}$ (V)	<sup>a</sup> HOMO(eV)	$E_{red}$ (V)	<sup>b</sup> LUMO(eV)	<sup>c</sup> $E'_g$ (eV)
<b>M4</b>	1,397	-5,787	-1,440	-2,950	2,84
<b>P4</b>	1,475	-5,865	-1,286	-3,104	2,76
<b>M5</b>	1,485	-5,875	-1,477	-2,913	2,96
<b>P5</b>	1,381	-5,771	-1,423	-2,967	2,80
<b>M6</b>	1,652	-6,042	-1,398	-2,992	3,05
<b>P6</b>	1,698	-6,088	-1,198	-3,192	2,90
<b>M7</b>	1,171	-5,561	-1,692	-2,698	2,86
<b>P7</b>	1,193	-5,583	-1,528	-2,863	2,72
<b>M8</b>	1,308	-5,698	-1,689	-2,702	3,00
<b>P8</b>	1,239	-5,629	-1,643	-2,748	2,88

<sup>a</sup>En yüksek enerjili dolu moleküler orbital<sup>c</sup>Elektrokimyasal bant boşluğu<sup>b</sup>En düşük enerjili boş moleküler orbital

Elektrokimyasal analiz sonuçlarının verildiği monomer ve polimerlere ait tablolar incelendiğinde polimerlerin hesaplanan bant boşluğu değerlerinin monomerlerden daha düşük olduğu görülmektedir. Bant boşluğunun düşük olması HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasında elektronik geçişleri kolaylaştırmakta ve elektriksel iletkenliğin artmasına neden olmaktadır.

Literatürde doplanmamış polipirol için ölçülen  $E'_g$  değeri 3.16 eV olarak rapor edilmiştir. 2.Grup Schiff bazı monomer ve polimerleri için ölçülen  $E'_g$  değerleri literatür ile uyumludur (Namsheer ve Rout, 2021).

2. Grup Schiff bazı polimerlerinin yapısında bulunan pirol halkasının karbazol halkasına göre daha küçük olması dolayısıyla konjugasyon yoğunluğunun daha az olması ve 2. Grup Schiff bazı polimerlerinin daha düşük mol kütlelerine sahip olmalarından dolayı zincirler arası konjugasyonun daha kısıtlı olması nedeniyle 2.Grup Schiff bazı monomer ve

polimerlerine ait  $E'_g$  değerlerinin 1.Grup Schiff bazı monomer ve polimerlerine ait  $E'_g$  değerlerinden daha yüksek olduğu tespit edildi.

#### 4.1.6. Schiff Bazı Polimerlerinin GPC Analizleri

Oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerin ortalama mol kütlelerinin belirlenmesi amacıyla GPC analizleri yapıldı. DMF çözücüsü kullanılarak elde edilen GPC grafikleri P1-O, P2-O, P3-O için Şekil 48'de P4, P5, P6, P7, P8 için Şekil 49'da verildi. Sayıca ortalama mol kütlesi ( $M_n$ ) ağırlıkça ortalama mol kütlesi ( $M_w$ ),  $M_p$ ,  $M_z$  ve heterojenlik indeksi (HI), değerleri ise P1-O, P2-O, P3-O, P4, P5, P6, P7, P8 için Tablo 5'te verildi.

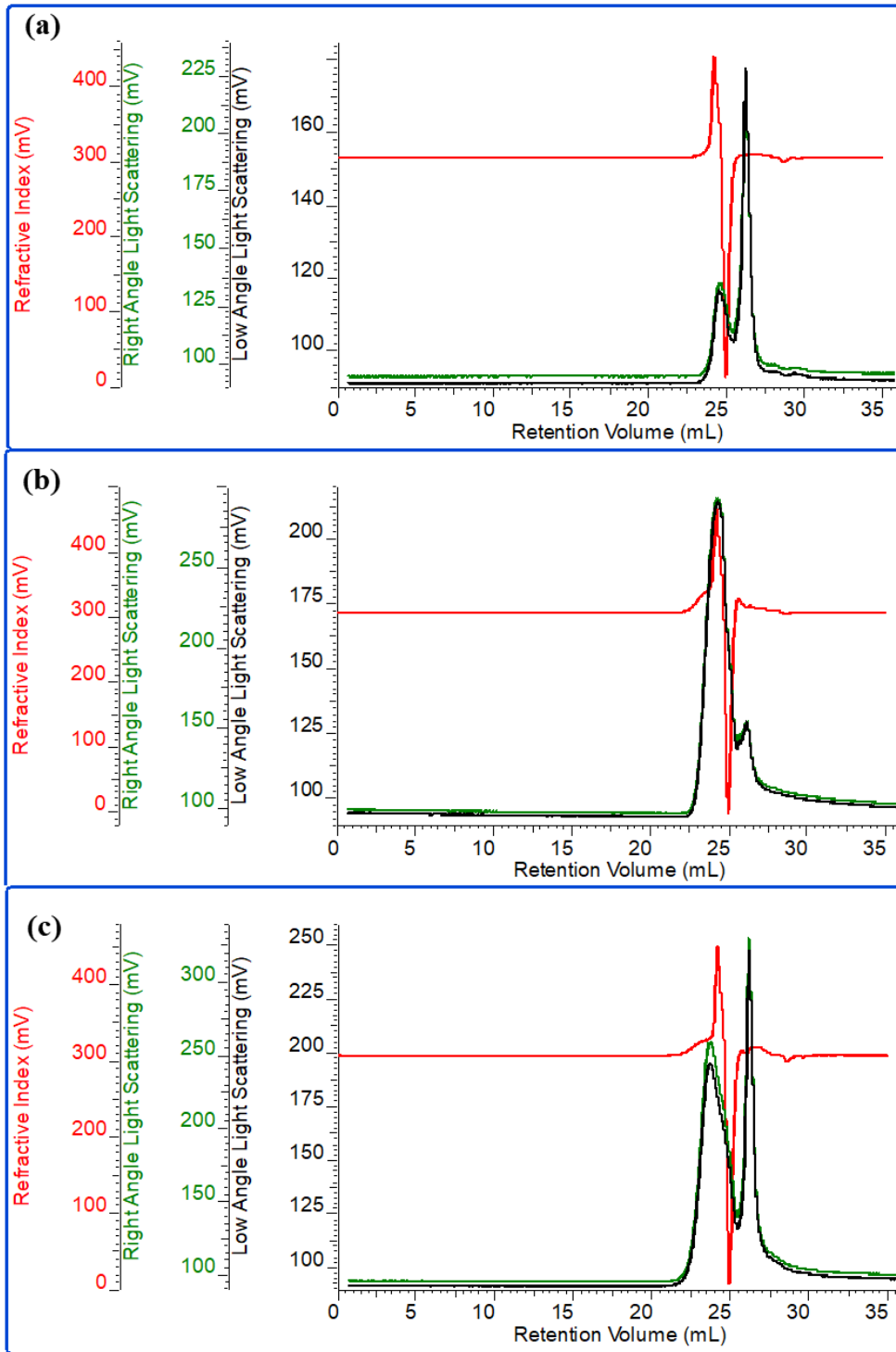
Ağırlıkça ortalama mol kütlesi değerlerine göre tekrarlanan birim sayıları hesaplandığında P-O için tekrarlanan birim sayısı yaklaşık 21, P2-O için 30, P3-O için 25; P4, P5 ve P8 için 17; P6 ve P7 için ise 16 olarak tespit edildi.

Organik ortamda polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerin ağırlıkça ortalama mol kütlelerinin 4000-10000 arasında değiştiği görülmektedir. Bu tez çalışmasından elde edilen ortalama mol kütlesi değerleri literatürle uyumludur (Yeldir vd, 2025; Yıldırım, 2012).

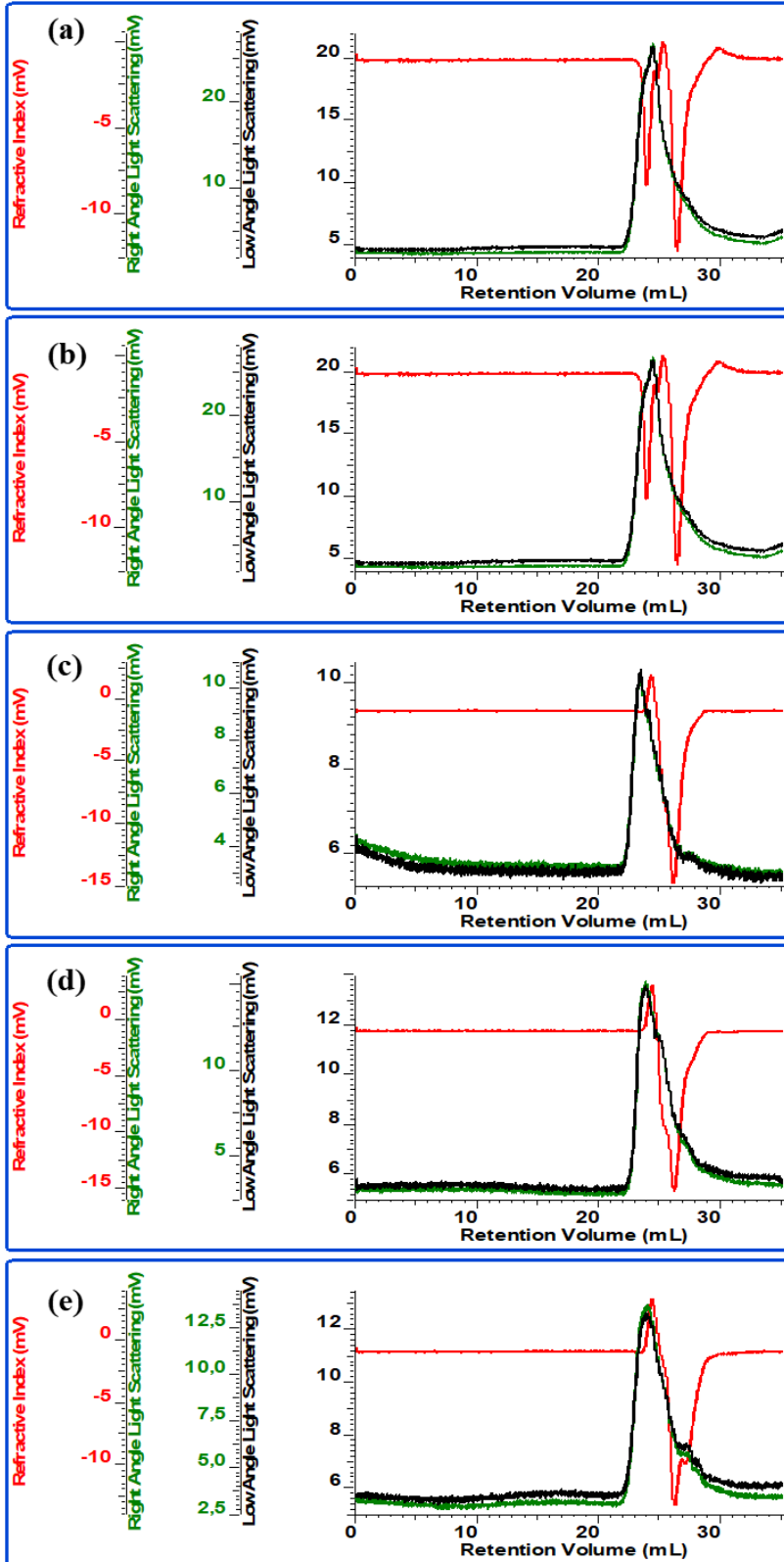
Tablo 5.

P1-O, P2-O, P3-O, P4, P5, P6, P7, P8 için GPC analiz verileri

<b>Polimer</b>	<b>M<sub>n</sub></b>	<b>M<sub>w</sub></b>	<b>M<sub>p</sub></b>	<b>M<sub>z</sub></b>	<b>HI</b>
<b>P1-O</b>	6400	7200	2500	3950	1.125
<b>P2-O</b>	8400	9900	12300	7700	1.179
<b>P3-O</b>	6750	8800	5600	9400	1.304
<b>P4</b>	3800	4900	3250	5200	1.290
<b>P5</b>	3600	4650	2950	5050	1.292
<b>P6</b>	4200	4850	3600	5400	1.155
<b>P7</b>	4150	4800	3700	5500	1.157
<b>P8</b>	3850	4350	3200	5000	1.130



Şekil 48. a)P1-O, b)P2-O, c)P3-O'nun GPC grafikleri



Şekil 49. a)P4, b)P5, c)P6 d)P7 ve e)P8'in GPC grafikleri

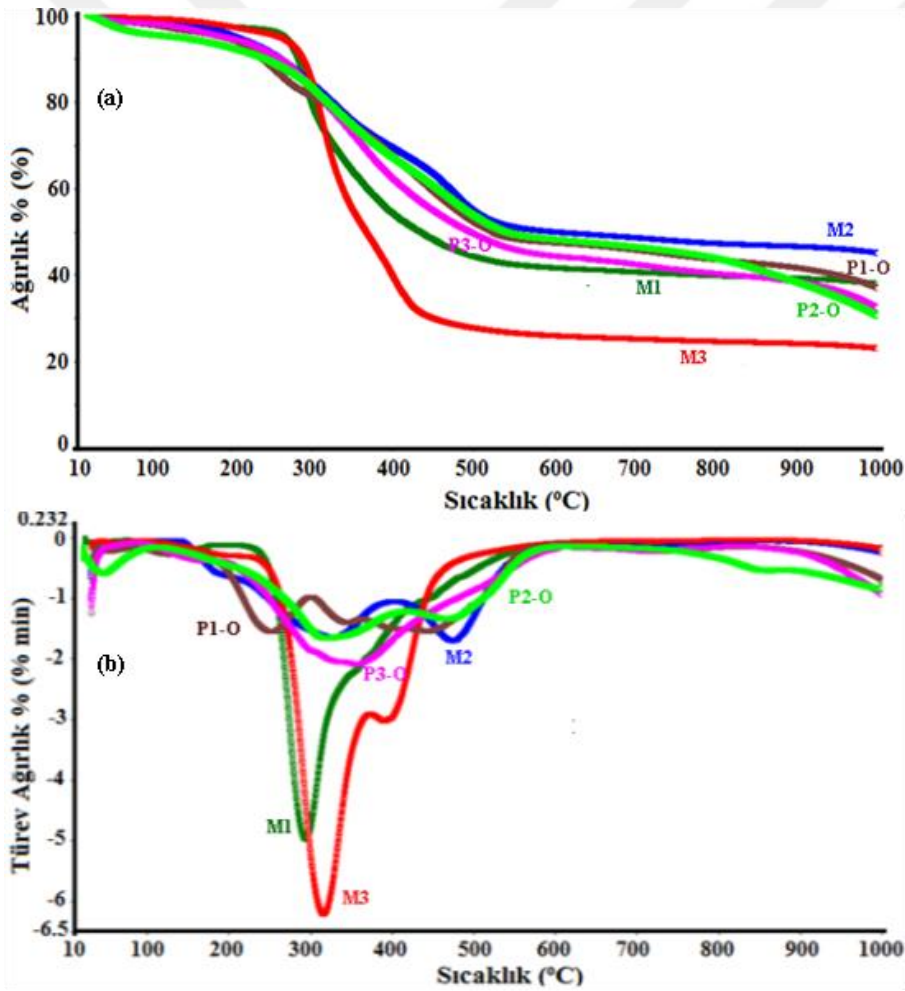
#### 4.1.7. Schiff Bazı Monomerlerinin ve Polimerlerinin TG/DTA ve DSC Analizleri

Schiff Bazı monomerlerinin ve polimerlerinin ısısız davranışları TG-DTA tekniği kullanılarak aydınlatıldı. 1.Grup Schiff bazı monomer ve polimerlerinin TG ve DTA eğrileri sırasıyla Şekil 50 'de 2.Grup Schiff bazı monomerlerinin TG ve DTA eğrileri Şekil 51 'de verilirken, 2.Grup Schiff bazı polimerlerinin TG ve DTA eğrileri Şekil 52 'de verilmektedir. TG-DTA termogramlarından elde edilen sonuçlar Schiff bazı monomerleri ve polimerleri için sırasıyla Tablo 6 ve Tablo 7 'de özetlendi.

M1 Schiff bazının ilk bozunmaya başladığı sıcaklık ( $T_{on}$ ) TG eğrisine göre 271 °C, maksimum bozunmanın gözleendiği sıcaklık ( $T_{max}$ ) 293 °C olarak belirlendi. 164 °C 'de görülen pik erime sıcaklığını göstermektedir. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 300 °C ve 436 °C 'dir. 1000 °C 'deki kalıntı miktarı %38 olarak bulundu. P1 polimeri için  $T_{on}$  200 °C olup,  $T_{max}$  değerleri 251, 445, 737 °C olarak belirlendi. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 343 °C ve 675 °C 'dir. Bu polimer üç basamakta bozundu. 150- 300 °C arasında %14,99 luk kütle kaybı, 300-605 °C arasında %33,92 lik kütle kaybı, 605-1000 °C arasında %10,36 lik kütle kaybı gözlenmiştir. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C 'deki kalıntı miktarı %39,76 olarak bulundu. 150 °C 'e kadar meydana gelen %3,4 lük kütle kaybı nem ve organik çözücüden kaynaklanmaktadır.

M2 Schiff bazının ilk bozunmaya başladığı sıcaklık ( $T_{on}$ ) 278 °C olarak,  $T_{max}$  değerleri ise 327 ve 474 °C olarak belirlendi. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 335 °C ve 689 °C 'dir. 110 °C 'e kadar meydana gelen %1,5 lik kütle kaybının nem ve organik çözücüden kaynaklandığı düşünöldü. 110-405 °C arası %29,16 lik kütle kaybı, 405-1000°C arası %23,89 luk kütle kaybı gözleendi. 1000 °C 'deki kalıntı miktarı %47 olarak bulundu. P2 polimeri için  $T_{on}$  226°C olup,  $T_{max}$  değerleri 321, 468, 849 °C olarak belirlendi. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 350 °C ve 752 °C 'dir. 105 °C 'e kadar nem ve organik çözücüden kaynaklı %4,5 lik kütle kaybı gözleendi. Bu polimer üç basamakta bozundu. 105-420 °C arasında %30,73 lük kütle kaybı, 420-615 °C arasında %16,82 lik kütle kaybı, 615-1000 °C arasında %17,32 lik kütle kaybı gözleendi. Tüm bu kütle kayıplarının neticesinde 1000 °C 'deki kalıntı miktarı %35,16 olarak bulundu.

M3 Schiff bazı için  $T_{on}$  278 °C olup,  $T_{max}$  değerleri 315, 390 °C olarak belirlendi. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 307 °C ve 368 °C'dir. 30-373 °C arası kütle kaybı %51,65 olarak, 373-1000 °C arası kütle kaybı %25,30 olarak bulundu. 1000 °C'deki kalıntı miktarının ise %23,05 olduğu gözleendi. P3 polimeri için  $T_{on}$  233 °C olup,  $T_{max}$  değerleri 355 ve 717 °C olarak belirlendi. %20 ve %50 kütle kayıplarının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 325 °C ve 523 °C'dir. 100 °C'e kadar nem ve organik çözücüden kaynaklı %2 lik kütle kaybı gözleendi. 100-625 °C arası %54,04 lük kütle kaybı, 625-1000 °C arası %11,55 lik kütle kaybı gözleendi. Tüm kütle kayıpları neticesinde 1000 °C'deki kalıntı miktarı %34,42'dir.



Şekil 50. M1, M2, M3'ün ve P1-O, P2-O, P3-O'nun a) TG, b)DTA eğrileri

Tablo 6.

Sentezlenen Schiff bazı monomerlerinin TG-DTA analiz sonuçları

Bileşikler	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	
<b>1.Adım</b>	<sup>a</sup> T <sub>on</sub>	271	206	278	285	215	244	181	251
	<sup>b</sup> T <sub>max</sub>	293	327	315	336	351	330	205	312
	<sup>c</sup> T <sub>son</sub>	1000	405	373	1000	1000	1000	259	1000
	<sup>d</sup> %	38	29.16	51.65	13.93	23.05	0	75.06	4.96
<b>2.Adım</b>	<sup>e</sup> T <sub>baş</sub>	-	405	373	-	-	-	259	-
	T <sub>max</sub>	-	474	390	-	-	-	300	-
	T <sub>son</sub>	-	1000	1000	-	-	-	320	-
	%	-	23.89	25.30	-	-	-	24.94	-
<sup>f</sup> T <sub>20</sub>	300	335	307	310	326	293	194	277	
<sup>g</sup> T <sub>50</sub>	436	689	368	348	362	322	214	313	
Kalıntı(%)	38	47	23.05	13.93	23.05	0	0	4.96	
Absorbe nem kaybı(%)	-	1,5	-	2.65	2	-	-	-	

<sup>a</sup> Bozunmaya başlama sıcaklığı<sup>b</sup> Maksimum bozunma hızı sıcaklığı<sup>c</sup> Bozunma adımının bittiği sıcaklık<sup>d</sup> Belirtilen adımdaki % kütle kaybı<sup>e</sup> Bozunma adımının başladığı sıcaklık<sup>f</sup> % 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık<sup>g</sup> % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık

M4 Schiff bazının ilk bozunmaya başladığı sıcaklık (T<sub>on</sub>) TG eğrisine göre 285 °C, maksimum bozunmanın gözlemlendiği sıcaklık (T<sub>max</sub>) 336 °C olarak gözlemlendi. %5, %10, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 275 °C, 289 °C, 310 °C ve 348 °C'dir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı %13,93 olarak bulundu. P4 polimeri için T<sub>on</sub> 235 °C olup, T<sub>max</sub> değerleri 313 °C ve 814 °C olarak belirlendi. %5, %10, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 256 °C, 281 °C, 306 °C ve 393 °C'dir. 170 °C ye kadar nem veya organik çözücünden kaynaklandığı düşünülen %2,5 luk kütle kaybı tespit edildi. 170-524 °C arasında %51,65; 524 °C -1000 °C arasında meydana gelen kütle kaybı ise %40.55olarak hesaplandı. Tüm bu kütle kayıpları sonrası 1000 °C'deki kalıntı miktarı %7,80

olarak bulundu. 252 °C de meydana gelen pik endotermik bozunmayı gösterirken 320 °C de meydana gelen pik ekzotermik bozunmayı göstermektedir.

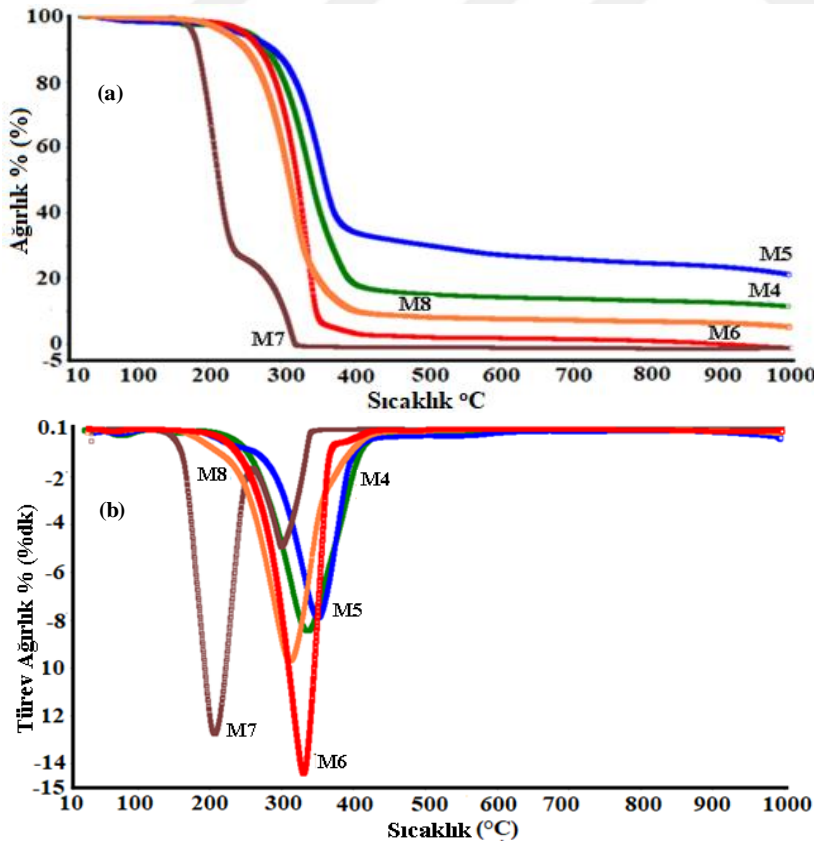
M5 Schiff bazı monomerinin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık ( $T_{on}$ ) ve  $T_{max}$  değerleri sırasıyla 215 °C ve 351°C dir. %5, %10, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 271 °C, 301°C, 326°C ve 362°C olarak tespit edildi. 170 °C ye kadar meydana gelen kütle kaybı %2 iken 1000 °C'deki kalıntı miktarı %23,05 olarak bulundu. P5 polimeri için  $T_{on}$  153 °C olup  $T_{max}$  değerleri 313 °C, 340 °C ve 798 °C olarak belirlendi. %5, %10, %20 ve %50 kütle kayıpları sırasıyla 165 °C, 186 °C, 218 °C ve 335 °C sıcaklıklarında gözlemlendi. 115-262 °C arasında %27, 262-649 °C arasında %50,73 ve 649-1000 °C arasında %11,84 kütle kaybı meydana geldi. 1000 °C deki kalıntı miktarı %10,43 olarak tespit edildi. 115 °C ye kadar meydana gelen %1,75'lik kütle kaybı nem veya organik çözücüden kaynaklanmaktadır.

M6 Schiff bazı monomeri için  $T_{on}$  244 °C olup  $T_{max}$  330 °C olarak tespit edildi. %5, %10, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 253 °C 273 °C 293 °C ve 322 °C olarak belirlendi. 1000 °C de kalıntı miktarı gözlenmedi. 155 °C ve 340 °C de meydana gelen pikler endotermik bozunmayı göstermektedir. P6 polimeri için  $T_{on}$  215 °C olup  $T_{max}$  değerleri sırasıyla 247 °C, 320 °C ve 886 °C olarak tespit edildi. %5, %10, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 223 °C, 240 °C, 264 °C ve 319 °C dir. 1000 °C deki kalıntı miktarı %1.30' dur. 326 °C de meydana gelen pik endotermik bozunmayı göstermektedir. 135-271 °C arasında %21,58'lik kütle kaybı gözlenirken 271-672 °C arasında meydana gelen kütle kaybı %58,33 ve 672-1000 °C arasındaki kütle kaybı ise %18,30 olarak tespit edildi.

M7 Schiff bazı monomeri için  $T_{on}$  181°C olup  $T_{max}$  değerleri 205 °C ve 300 °C olarak belirlendi. %5, %10, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözlemlendiği sıcaklıklar sırasıyla 180 °C, 186 °C, 194 °C ve 214 °C'dir. 180 °C ve 318 °C de iki adet endotermik bozunma piki gözlemlendi. 1000 °C de kalıntı miktarı gözlenmedi. 150-259 °C arasında %75.06'lık kütle kaybı oluşurken 259-320 °C arasında %24,94 lük kütle kaybı tespit edildi. Bozunma 320 °C de tamamlandı. P7 polimeri için  $T_{on}$  145 °C olup  $T_{max}$  değerleri sırasıyla 202 °C, 335 °C ve 784

°C'dir. %5, %10, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 164 °C, 189 °C, 240°C ve 321°C dir. 100 -246 °C arası kütle kaybı %20,92; 246-579 °C arası kütle kaybı %73,70; 579-1000 °C arası kütle kaybı %5,38 olarak belirlendi. 1000 °C de kalıntı miktarı gözlenmedi. 345 °C de meydana gelen pik endotermik bozunmayı göstermektedir.

M8 Schiff bazı monomeri için  $T_{on}$  251°C olup  $T_{max}$  değeri 312 °C olarak belirlendi. %5, %10, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 332 °C, 252 °C, 277 °C, 313 °C'dir. 132 °C ve 320 °C'de görülen pikler endotermik bozunma pikleridir. 1000 °C'deki kalıntı miktarı %4,96 olarak bulundu. P8 polimeri için  $T_{on}$  263 °C olup  $T_{max}$  değerleri 303 °C ve 758 °C dir. %5, %10, %20 ve %50 kütle kayıplarının gözleendiği sıcaklıklar sırasıyla 244 °C, 265 °C, 278 °C, 304 °C olarak tespit edildi. 170-608 °C arasında belirlenen kütle kaybı %84,59 iken 608-1000 °C arasında belirlenen kütle kaybı %7,75 olarak hesaplandı. 170 °C'ye kadar meydana gelen %1,90 kütle kaybının nem veya organik çözücünden kaynaklanmaktadır.



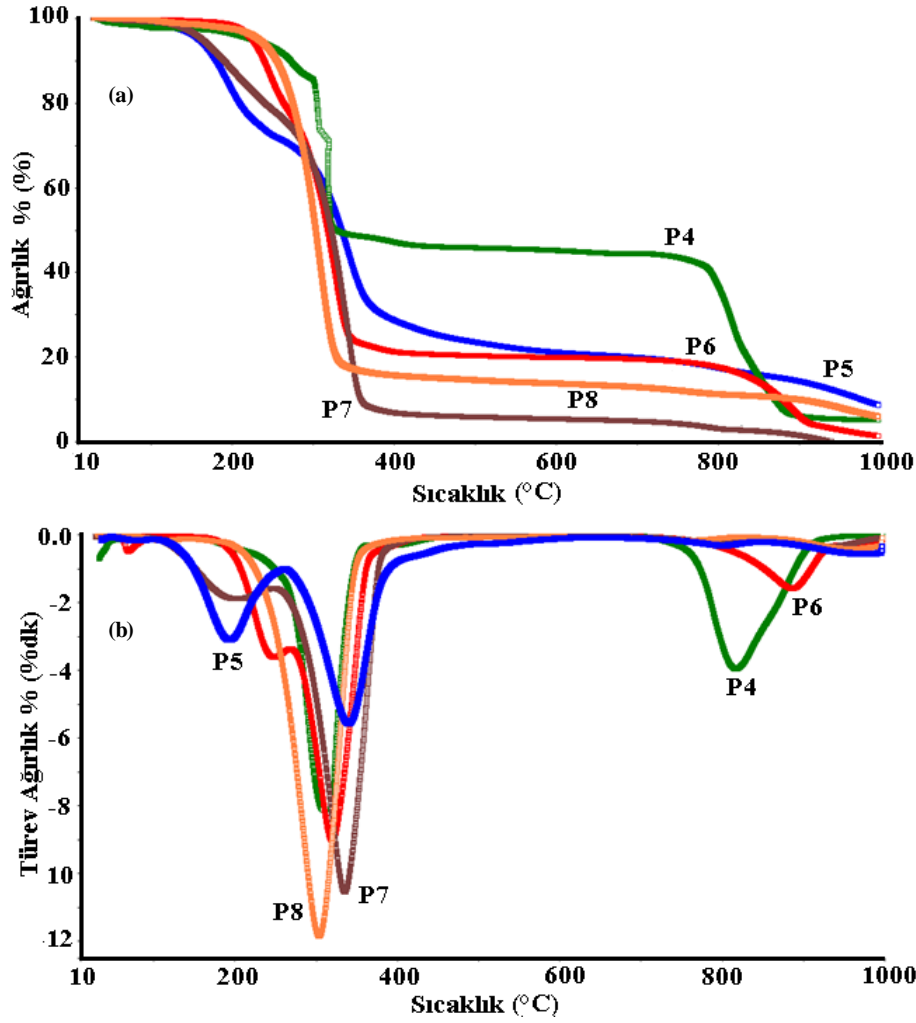
Şekil 51. M4, M5, M6, M7 ve M8'in a) TG, b)DTA eğrileri

Tablo 7.

Elde edilen Schiff bazı polimerlerinin TG-DTA analiz sonuçları

Bileşikler	P1-O	P2-O	P3-O	P4	P5	P6	P7	P8	
<b>1.Adım</b>	<sup>a</sup> T <sub>on</sub>	200	226	233	235	153	215	145	263
	<sup>b</sup> T <sub>max</sub>	251	321	355	313	193	247	202	303
	<sup>c</sup> T <sub>son</sub>	300	420	625	524	262	271	246	608
	%	14.99	30.73	54.04	51.65	27	21.58	20.92	84.59
<b>2.Adım</b>	<sup>e</sup> T <sub>baş</sub>	300	420	625	524	262	271	246	608
	T <sub>max</sub>	445	468	717	814	340	320	335	758
	T <sub>son</sub>	605	615	1000	1000	449	672	579	1000
	%	33.92	16.82	11.55	40.55	50.73	58.33	73.70	7.75
<b>3.Adım</b>	T <sub>baş</sub>	605	615	-	-	649	672	579	-
	T <sub>max</sub>	737	849	-	-	798	886	784	-
	T <sub>son</sub>	1000	1000	-	-	1000	1000	1000	-
	%	10.36	17.32	-	-	11.84	18.30	5.38	-
<sup>f</sup> T <sub>20</sub>	343	350	325	306	218	264	240	278	
<sup>g</sup> T <sub>50</sub>	675	752	523	393	335	319	321	304	
Kalıntı(%)	39.76	35.16	34.42	7.80	10.43	1.30	0	7.63	
Absorbe nem kaybı(%)	3.4	4.5	2	2.5	1.75	-	-	1.9	

<sup>a</sup> Bozunmaya başlama sıcaklığı<sup>b</sup> Maksimum bozunma hızı sıcaklığı<sup>c</sup> Bozunma adımının bittiği sıcaklık<sup>d</sup> Belirtilen adımdaki % kütle kaybı<sup>e</sup> Bozunma adımının başladığı sıcaklık<sup>f</sup> % 20 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık<sup>g</sup> % 50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık



Şekil 52. P4, P5, P6, P7 ve P8'in a) TG, b)DTA eğrileri

TG/DTA analiz sonuçları incelendiğinde  $T_{on}$  sıcaklıklarının genel olarak polimerlerde daha düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni polimer yapılarında C-O-C eterik bağlarının da bulunmasıdır (Kaya vd, 2010).

Sentezlenen Schiff bazı polimerlerinin camsı geçiş sıcaklığının ( $T_g$ ) ve bu sıradaki spesifik ısı kapasitesinde ( $\Delta C_p$ ) meydana gelen değişimin belirlenmesi için 25-450 °C aralığında DSC termogramları alındı. Polimerlere ait DSC analiz sonuçları Tablo 8'de özetlendi. Değerler incelendiğinde camsı geçiş sıcaklıklarının beklenen şekilde bozunmanın başladığı ilk sıcaklıklara göre daha düşük olduğu görülmektedir.

Tablo 8.

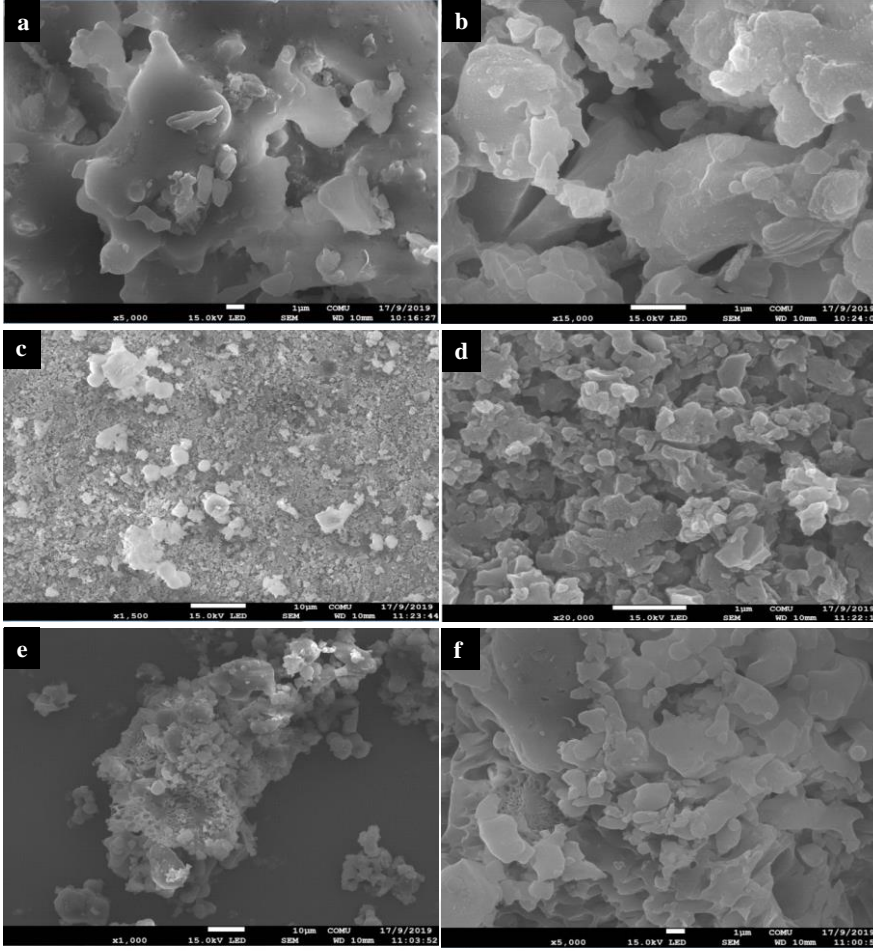
Elde Edilen Schiff bazı polimerlerinin DSC analiz sonuçları

	<b>Polimerler</b>	<b>Tg (°C)</b>	<b><math>\Delta C_p</math> (J/g °C)</b>
1. Grup	P1-O	150	0,04
	P2-O	124	0,135
	P3-O	139	0,158
2. Grup	P4	154	0,365
	P5	112	0,051
	P6	130	0,634
	P7	118	0,084
	P8	141	0,370

#### 4.1.8. Schiff Bazı Polimerlerinin SEM Analizleri

Oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen 1. Grup ve 2. Grup Schiff bazı polimerlerinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 53 ve Şekil 54'te verildi.

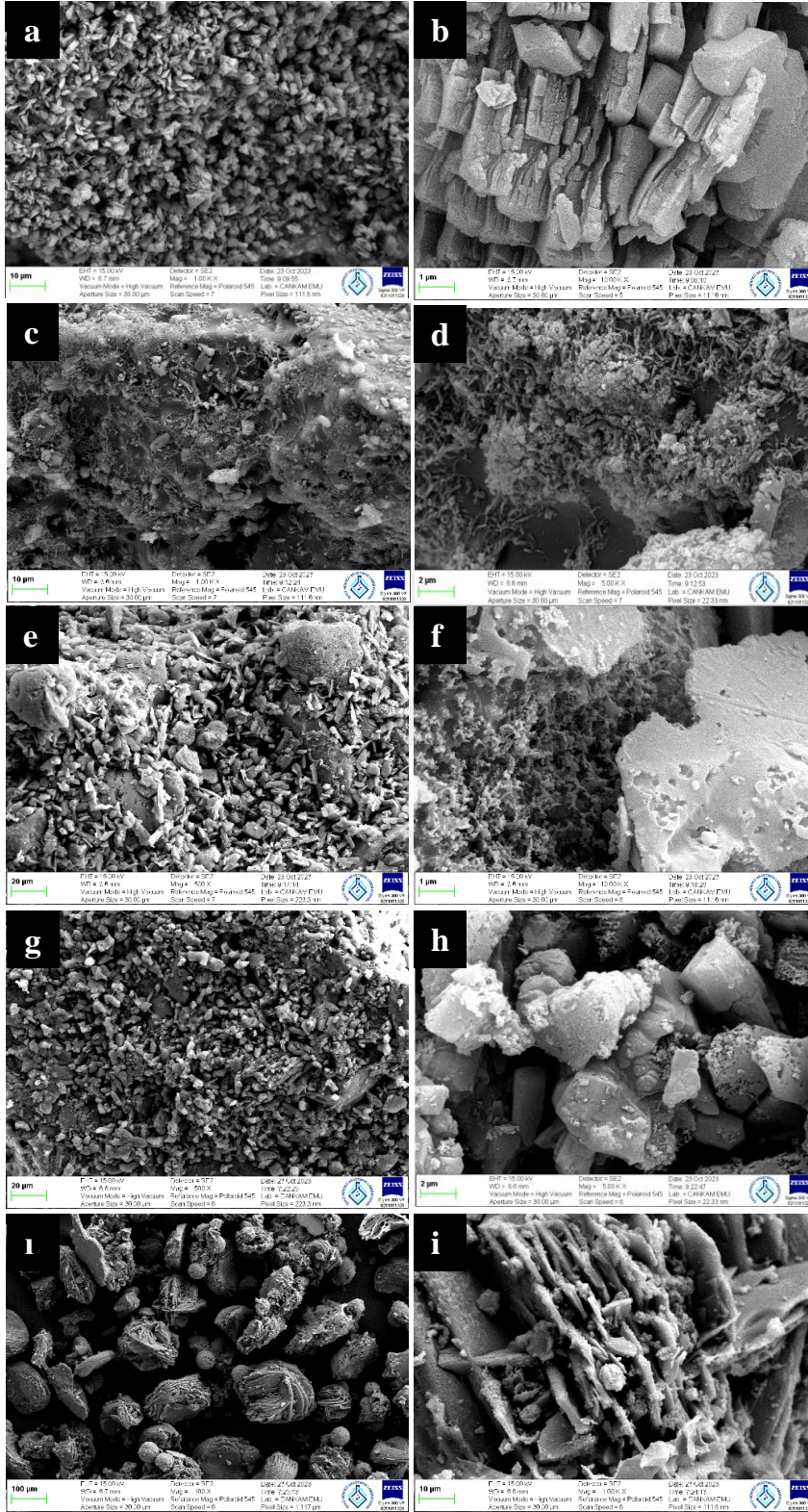
Şekil 53'te yer alan 1. Grup Schiff bazı polimerlerinin SEM görüntüleri incelendiğinde P1-O ve P2-O polimerinin morfolojik yapılarının sert ve tabakalı bir görüntüye sahip olduğu anlaşılmaktadır. P3-O polimerinin ise morfolojik yapısının bazı bölgelerde tabakalı bazı bölgelerde ise süngerimsi ve gözenekli olduğu görülmektedir.



Şekil 53. (a) ve (b) P1-O, (c) ve (d) P2-O (e) ve (f) P3-O polimerlerinin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüleri

Şekil 54’de verilen SEM görüntülerinden 2. Grup Schiff bazı polimerlerinin genel olarak morfolojik yapılarının parçacıklı ve tabakalı yapıda görüntüye sahip oldukları anlaşılmaktadır.

P4’e ait farklı büyütmelerdeki SEM görüntülerinden P4’ün farklı boyutlarda parçacıklı ve tabakalı bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. P5 polimerinin morfolojik yapısının genel olarak iğnemsî yapıda bir görüntüye sahip olduğu bazı bölgelerde ise gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. P6 ve P7’ye ait SEM görüntüleri morfolojik yapının farklı boyutlarda parçacıklı ve yer yer gözenekli süngerimsi görüntüde olduğunu göstermektedir. P8 polimerinin SEM görüntüsü ise morfolojik yapının küre şeklinde parçacıklı ve tabakalı bir görüntüde olduğunu yüksek büyütmelerde ise bu tabakaların iğnemsî bir yapıya sahip olduğu anlaşılmaktadır.

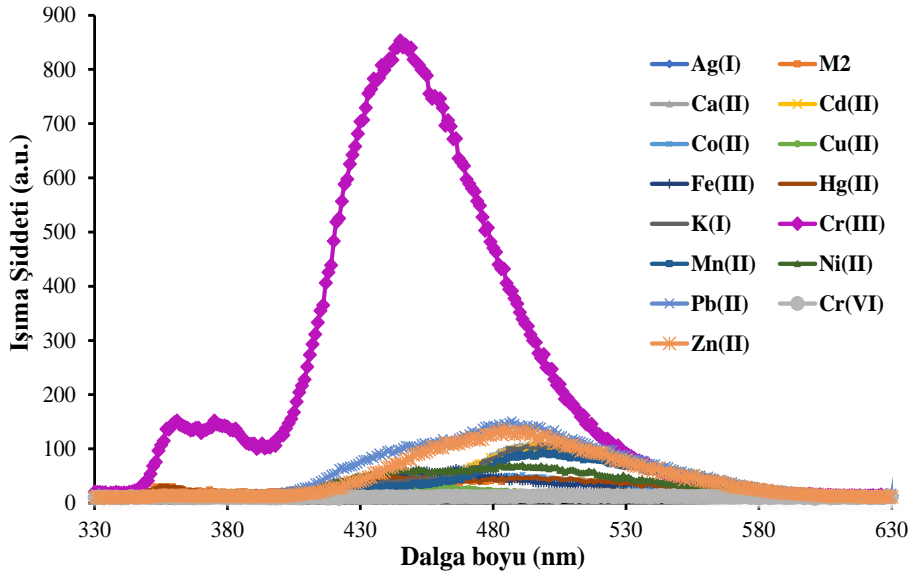


Şekil 54. a) ve b) P4, c) ve d) P5, e) ve f) P6, g) ve h) P7, i) ve j) P8 polimerlerinin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri

## 4.2. M2 Monomerinin Floresans İyon Sensör Özelliklerinin İncelenmesi

Çalışmanın bu aşamasında Floresans özellikleri kıyaslandığında diğerlerine oranla daha düşük ışığa şiddeti veren M2 Schiff bazının çeşitli metal iyonlarının varlığında floresans iyon sensörü olarak kullanılabilirliği araştırıldı. Bunun için çeşitli metal iyonlarına karşı M2'nin ışığa şiddetinde meydana gelen değişimler incelendi.

Tüm floresans ölçümleri, M2 ve metal iyonlarından ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ) hazırlanan stok çözeltiler kullanılarak yapıldı. M2'nin stok çözeltisi DMSO içerisinde  $1 \times 10^{-3}$  M konsantrasyonda hazırlandı ve metallerin stok çözeltileri su içerisinde  $1 \times 10^{-3}$  M konsantrasyonda metal tuzları kullanılarak hazırlandı.  $\text{Ag}^+$  iyonu çözeltisi için  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  iyonu çözeltisi için  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , diğer metal iyonu çözeltileri için klorürlü metal tuzları kullanıldı. DMSO içinde  $15 \mu\text{M}$  olarak hazırlanan M2'nin  $\text{H}_2\text{O}$ 'da  $1.5 \times 10^{-4}$  M çözeltileri olarak hazırlanan  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  metal iyonlarına karşı seçiciliğini gösteren değişimler Şekil 55'te verildi.

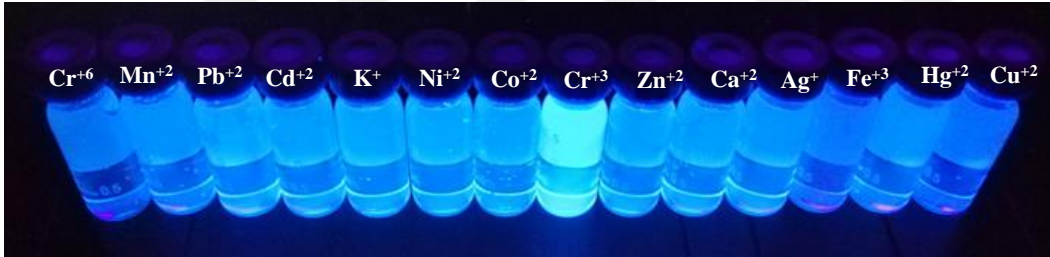


Şekil 55. Çeşitli metal iyonlarının ( $1,5 \times 10^{-4}$  M) varlığında M2'nin ( $15 \mu\text{M}$ ) floresans spektrumları ( $\lambda_{\text{ex}}:320$ , Slit aralığı:5nm).

320 nm dalga boyundaki ışıkla uyarılan M2'nin maksimum emisyon yoğunluğu, 445 nm emisyon dalga boyunda 50aU olarak tespit edildi. Şekil 55'te yer alan spektrumlarda DMSO çözeltisi içindeki M2 çok düşük bir floresans özelliğine sahip olduğu görülmektedir.

Şekil 55'ten görüldüğü gibi  $1,5 \times 10^{-4}$  M  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$  metal iyonlarının varlığında M2'nin ( $15 \mu\text{M}$ ) floresans ışına şiddetinde önemli bir değişiklik olmazken  $\text{Cr}^{3+}$  varlığında M2 monomerinin 445 nm'deki ışına şiddetinde belirgin bir şekilde artış meydana geldiği belirlendi.

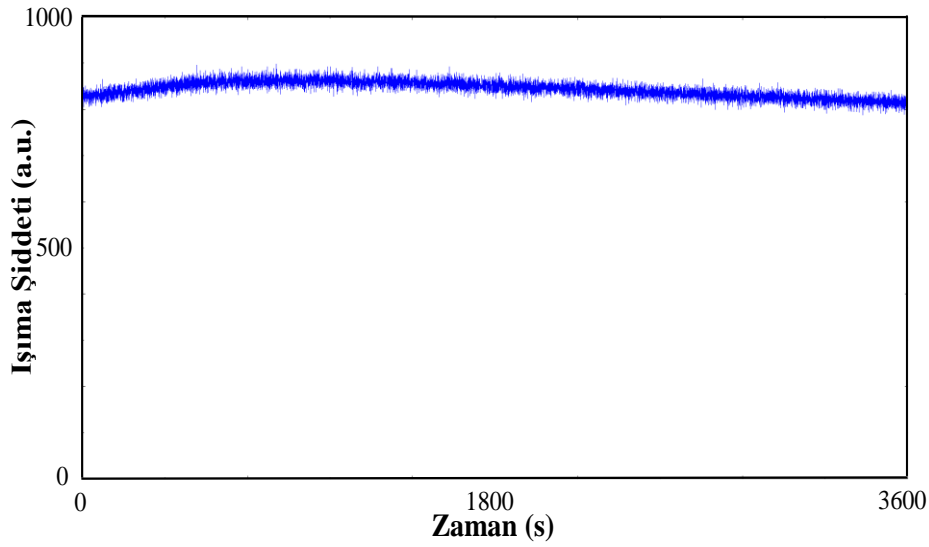
M2'nin gün ışığında açık sarı olan çözeltisi 366 nm UV ışığı altında  $\text{Cr}^{3+}$  varlığında M2'den  $\text{Cr}^{3+}$  ya yük aktarımı nedeniyle parlak mavi renk geliştirdi (Şekil 56). Diğer metal iyonları ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ) varlığında 366 nm altında M2 çözeltisinde hiçbir renk değişimi gözlemlenmedi bu durum M2 ile diğer metal iyonlarının metal kompleks oluşturmadığını göstermektedir.



Şekil 56. 366 nm UV ışığı altında metal iyonlarının varlığında M2'nin dijital kamera fotoğrafı

#### 4.2.1. M2- $\text{Cr}^{3+}$ Kompleksinin Kararlılık Çalışması

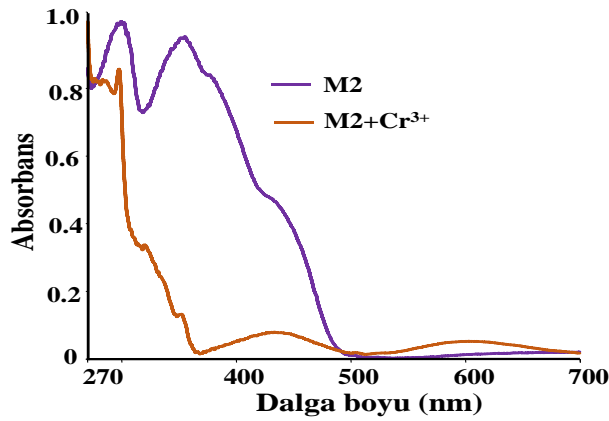
M2 monomerinin  $\text{Cr}^{3+}$  iyonuna karşı seçici özellikte olduğu floresans çalışmalarından görülmektedir. M2 monomerinin sensör olarak kullanılabilirliğinin incelenmesi amacıyla ideal bir sensörde seçiciliğin yanında aranan diğer özellikler de araştırıldı. Öncelikle ölçüm kararlılığı incelendi ve zamana bağlı (0-3600 s) floresans ölçümü, aynı koşullar altında 3600 s içinde önemli bir floresans değişikliğinin olmadığını gösterdi (Şekil 57).



Şekil 57. DMSO/deiyonize su (1:1, v:v,  $\lambda_{ex} = 320$  nm,  $\lambda_{em} = 445$  nm, uyarma ve emisyon yarı genişlikleri = 5 nm) içinde M2-Cr<sup>3+</sup> sisteminin fotostabilitesi için zamana bağlı fotoluminesans spektrumu

#### 4.2.2. M2'nin Cr<sup>3+</sup> Varlığında UV Vis Spektrumunda Meydana Gelen Değişimler

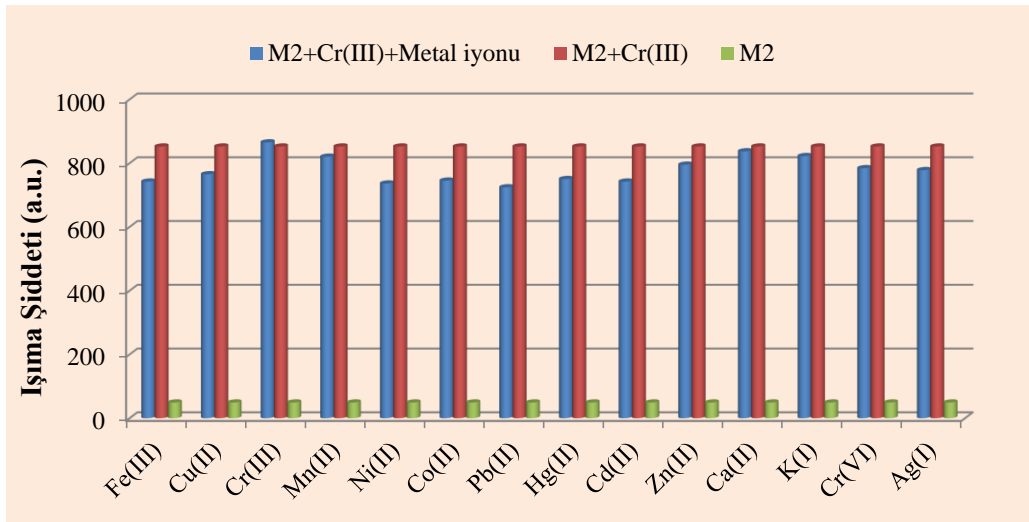
M2'nin Cr<sup>3+</sup> varlığında UV-Vis spektrumunda meydana gelen değişimleri incelemek için UV-Vis analizleri yapıldı. M2 (15 $\mu$ M) ve M2+Cr<sup>3+</sup> (1,5 $\times 10^{-4}$  M) için UV-Vis spektral ölçümleri 260–800 nm aralığında, DMSO ve H<sub>2</sub>O (1:1;v:v) kullanılarak oda sıcaklığında gerçekleştirildi (Şekil 58). İlk olarak 1,5 mL ligant ve 1,5 mL saf su kuartz hücrede karıştırılarak UV-Vis ölçümleri alındı. Ardından 1,5 mL ligand solüsyonu ve 1,5ml metal çözeltisi karıştırılarak UV-Vis ölçümü yapıldı. M2 monomeri 298 nm ve 354 nm dalga boylarında iki absorpsiyon piki verirken Cr<sup>3+</sup> ile kompleks oluşturduğunda 354 nm deki  $n \rightarrow \pi^*$  geçişine karşılık gelen absorpsiyon pikinin önemli ölçüde zayıfladığı ve 435 nm de yeni bir bant ortaya çıktığı gözlemlendi. Ayrıca M2-Cr<sup>3+</sup> kompleksinin d-d geçişlerine atfedilen karakteristik bant, 597 nm'de görüldü (Bougossa vd, 2020). M2-Cr<sup>3+</sup> kompleksine ait Eg değeri de 1,83eV olarak hesaplandı.



Şekil 58. M2(15 µM) ile M2(15 µM)+Cr<sup>3+</sup> (1,5x10<sup>-4</sup> M) (1:1, v:v)'un UV-Vis spektrumları

#### 4.2.3. M2' nin Diğer Metal İyonlarına Göre Cr<sup>3+</sup>'ya Toleransı

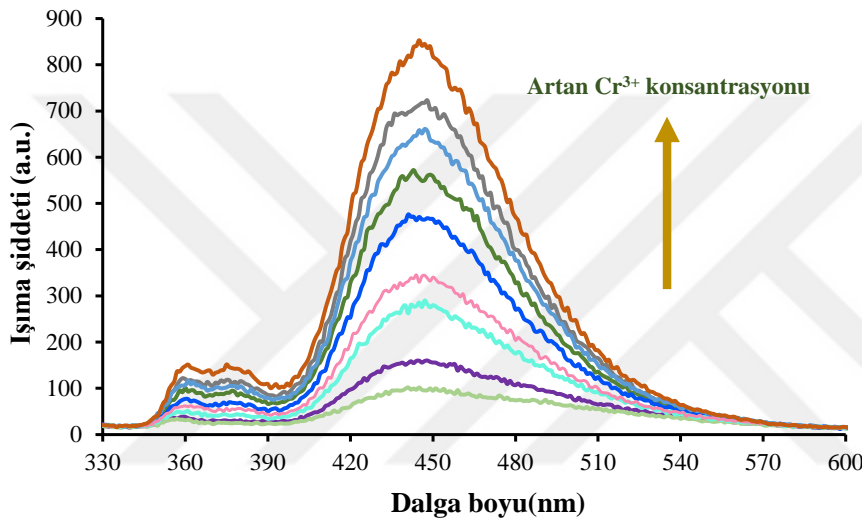
Diğer metal iyonlarının (Ag<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cr<sup>6+</sup>) girişim etkisini incelemek için M2(1,5 x 10<sup>-5</sup> M) + Cr<sup>3+</sup> (1,5x10<sup>-4</sup> M) ve diğer metal iyonları 1:1 oranında karıştırılarak ışınma şiddeti değerleri belirlendi ve diğer metal iyonlarının girişim etkisi incelendi. Ortamda diğer metal iyonlarının varlığı M2'nin Cr<sup>3+</sup> ile oluşturduğu kompleksin floresans ışınma şiddetini önemli ölçüde değiştirmedii.



Şekil 59. 1.0 eşdeğer metal iyonunun eklenmesiyle M2+Cr(III)'nin floresans yoğunluğundaki değişimi.

#### 4.2.4. Cr<sup>3+</sup> Konsantrasyonuna Bağlı Floresans Çalışmaları

Floresans titrasyon çalışması 320 nm uyarım dalga boyu ile artan Cr<sup>3+</sup> derişimlerine karşı gözlenen 445 nm'deki floresans spektrumlarının incelenmesiyle gerçekleştirildi. Şekil 60 incelendiğinde Cr<sup>3+</sup> konsantrasyonunun 1,5 x 10<sup>-4</sup> M ile 5,0 x 10<sup>-6</sup> M arasında değiştirilmesiyle elde edilen floresans yoğunluğu, Cr<sup>3+</sup> konsantrasyonunun artmasıyla doğrusal olarak arttığı görülmektedir.



Şekil 60. M2 monomerinin 15 µM derişimli DMSO çözelti üzerine artan Cr<sup>3+</sup> iyon konsantrasyonu (1,5x10<sup>-4</sup> M, 1,25x10<sup>-4</sup> M, 1,0x10<sup>-4</sup> M, 7,5x10<sup>-5</sup> M, 5x10<sup>-5</sup> M, 3,75x10<sup>-5</sup> M, 2,5x10<sup>-5</sup> M, 1,25x10<sup>-5</sup> M, 5x10<sup>-6</sup> M) varlığında floresans ışma spektrumları.

#### 4.2.5. Job's Plot ve M2'nin Cr<sup>3+</sup> Bağlayıcılığı ile LOD için Floresans Çalışmaları

Cr<sup>3+</sup> iyonları için sensör görevi görebilen M2'nin tespit limiti (LOD) ve kompleks bağlanma sabitini (K<sub>a</sub>) hesaplamak için floresans titrasyon çalışmasından faydalanıldı. Floresans titrasyonu sonucunda elde edilen verilerden yararlanarak

$$LOD = \frac{3\sigma}{k} \quad (4.1)$$

denklemini ile tespit sınırı hesaplandı (Rana vd, 2017).

$\sigma$  : M2 nin boş ölçümlerin standart sapma değeridir (10 ölçüm için 1,01).

k; floresans şiddeti ile metal konsantrasyonu arasındaki eğimdir. Şekil 61a'da verilen grafikten  $k=4,9903$  olarak belirlendi.

$Cr^{3+}$  için LOD değeri  $6,07 \times 10^{-7} M$  olarak hesaplandı. Bu çalışmada sentezlenen M2 monomerinin  $Cr^{3+}$  seçiciliği için hesaplanan LOD değeri literatürde yapılan diğer çalışmalarla karşılaştırıldığında M2'nin  $Cr^{3+}$  iyonu için yüksek seçicilikte olduğunu ve bu monomerin floresans iyon sensörü olarak kullanılabilirliğini göstermektedir (Yeldir ve Kaya, 2022; Kolcu vd, 2023).

M2'nin  $Cr^{3+}$  ile kompleks bağlanma sabiti (Ka) aşağıda verilen Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak hesaplandı (Mahata vd, 2021).

$$\frac{1}{(I-I_0)} = \frac{1}{Ka(I_{max}-I_0)[M^n]} + \frac{1}{[I_{max}-I_0]} \quad (4.2)$$

$I_0$ ; sadece M2'nin floresans şiddeti,

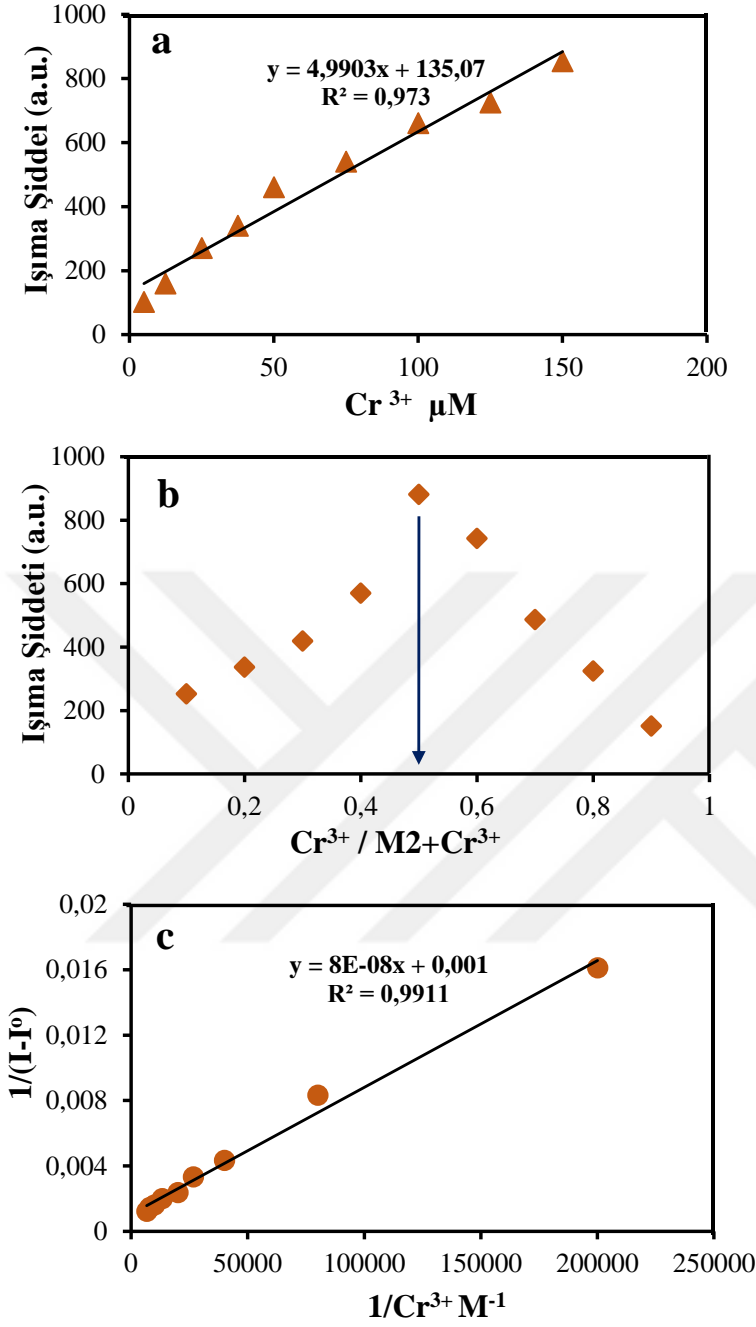
$I$ ;  $Cr^{3+}$  iyonu varlığında M2'nin floresans şiddeti

$I_{max}$ ;  $Cr^{3+}$  iyonu varlığında M2'nin maksimum floresans şiddeti

Ka; bağlanma sabiti ( $M^n$ ) değerini göstermektedir.

$1/(I-I_0)$  değerlerinin  $1/[Cr^{3+}]$  değerine karşı çizilen grafik Şekil 61c'de görüldüğü gibi doğrusaldır ve M2- $Cr^{3+}$  kompleksi için bağlanma sabiti (Ka) =  $1.25 \times 10^4$  olarak hesaplandı.

$Cr^{3+}$ 'nın M2'ye bağlanmasının stokiyoimetrik oranını tespit edebilmek Job's Plot grafik yöntemi kullanılarak bağlanma stokiyoimetrisi tespit edildi (Köse vd, 2015). Mol oranlarına karşı floresans yoğunlukları grafiği çizildiğinde, M2 monomeri ve  $Cr^{3+}$  iyonunun 1:1 stokiyoimetrik oranda birleşerek kompleks oluşturduğu belirlendi ve grafik Şekil 61b'de verildi.

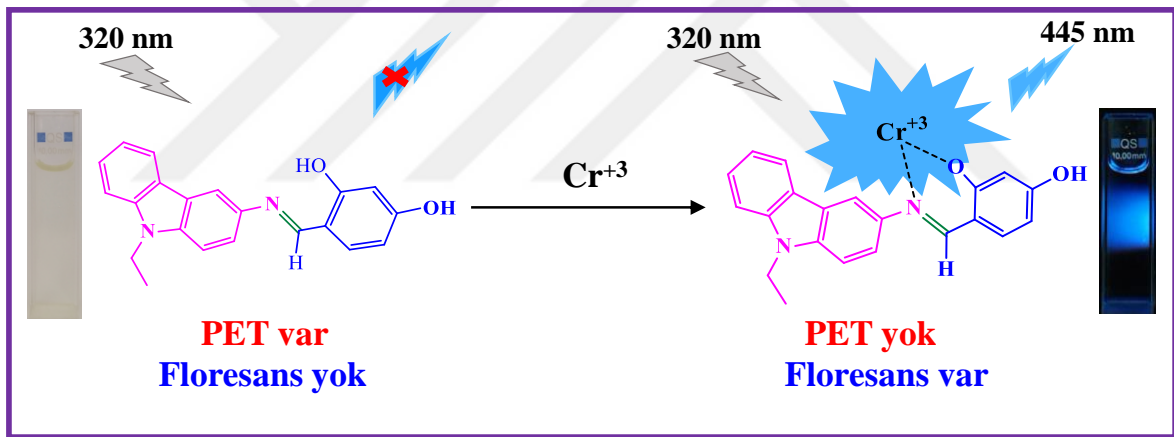


Şekil 61. a)  $\text{Cr}^{3+}$  konsantrasyonuna karşı M2'nin 445 nm'deki ışıma şiddeti eğrisi, b) 445 nm'de DMSO/deiyonize su (1:1, v:v) içindeki M2- $\text{Cr}^{3+}$  kompleksinin Job's analiz eğrisi c)  $1/I - I_0$ 'a karşı  $1/[\text{Cr}^{3+}]$ 'nın Benesi-Hildebrand grafiği.

Foto-indüklenmiş elektron transferi (PET) mekanizmasına dayanan floresan kemosensörler, yüksek hassasiyet ve seçiciliğe sahip olma eğilimindedir, bu nedenle en yaygın kimyasal yapı tasarımlarından biridir (Sun vd, 2019). PET, elektron vericisinin veya elektron alıcısının ışıkla uyarılmasından sonra elektron vericisinin uyarılmış hali ile elektron

alıcısı arasında elektron transferinin gerçekleştiği ve floresan söndürme ile sonuçlanan bir süreçtir (Sushma vd, 2024). Bu nedenle, reseptör alıcıya bağlanana kadar sensör molekülü floresan vermez veya çok zayıf floresan verir. Reseptör alıcıya bağlandıktan sonra, uyarma üzerine ışık kaynaklı elektron transferinin engellenmesi floresan yoğunluğunun büyük ölçüde artmasına neden olur. Son zamanlarda,  $Cr^{3+}$  iyonu tespiti için floresan açma sensörleri giderek daha önemli hale gelmektedir

Bu çalışmada M2, foto-indüklenmiş floresan elektron transferi nedeniyle zayıf floresans özellik göstermektedir.  $Cr^{3+}$  varlığı, O ve N atomları arasındaki şelasyon yoluyla M2'nin floresansını arttırmış ve PET sürecini engellemiştir. M2 çözeltisine  $Cr^{3+}$  ilavesiyle  $\lambda_{ex}$ :320 nm'de önemli derecede mavi renk artışı gözlemlendi. M2'nin  $Cr^{3+}$  ile bağlanması için önerilen mekanizma Şekil 62'de verildi.

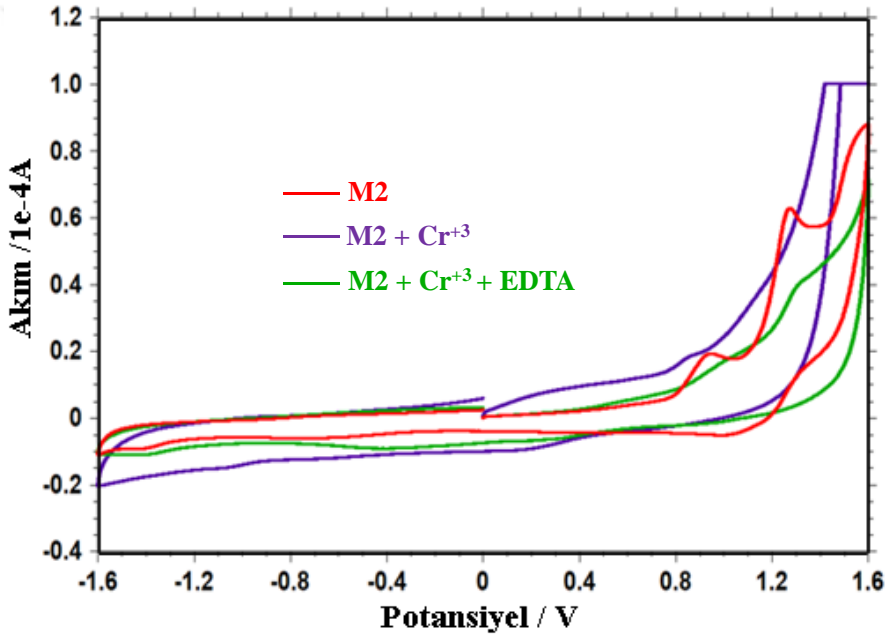


Şekil 62. M2'nin  $Cr^{3+}$  ile bağlanması için önerilen mekanizma

#### 4.2.6. M2, M2- $Cr^{3+}$ 'nın Elektrokimyasal Özellikleri ve M2- $Cr^{3+}$ Kompleksinin Tersinirlik Çalışmaları

M2- $Cr^{3+}$  kompleksinin tersinirlik çalışmaları döngüsel voltametri tekniği ile elektrolit olarak 0.1 M tetrabutyl amonyum hekzaflorofosfat (TBAF<sub>6</sub>P), çalışma elektrotu olarak camimsi karbon elektrot (GCE) kullanılarak gerçekleştirildi. Şekil 63'te verilen voltomogramlarda M2 için imin (-N=CH) grubuna ait -1,421 V'da bir indirgenme piki gözlenirken, -OH gruplarına ait 1,275 V ve 0,947 V'ta iki yükseltgenme piki gözlemlendi. M2-

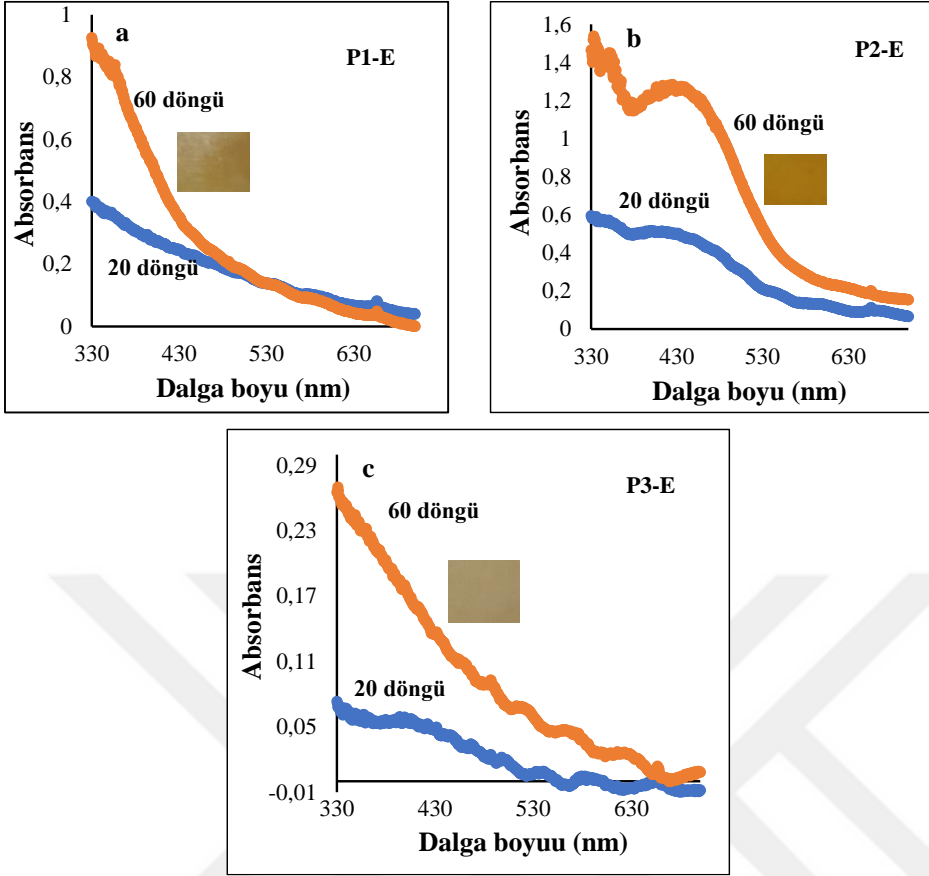
$\text{Cr}^{3+}$  kompleksine ait voltomogram incelendiğinde M2 voltomogramında görülen -OH gruplarına ait iki yükseltgenme pikinden biri (1.275V) ve imin (-N=CH) grubuna ait indirgenme pikinin önemli ölçüde sönümlendiği görülmektedir. Bu durum  $\text{Cr}^{3+}$  metal iyonunun M2 üzerindeki imin ve hidroksil grubuyla etkileşerek kompleks oluşturduğunun göstergesidir. Bu kompleks karışımına EDTA ilavesiyle alınan voltomogram incelendiğinde -1.313V da imin grubuna ait bir indirgenme piki ve hidroksil gruplarına ait 1,041V ve 1.3628V'da iki yükseltgenme piki görülmektedir. Dolayısıyla M2'nin sensör özelliğinin tersinir olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 63. 0.1M TBAF<sub>6</sub>P / Asetonitril ortamında M2, M2+Cr<sup>3+</sup>, ve (1eqv.) EDTA+M2+Cr<sup>3+</sup>,nın döngüsel voltomogramları. Tarama hızı: 200mV/s.

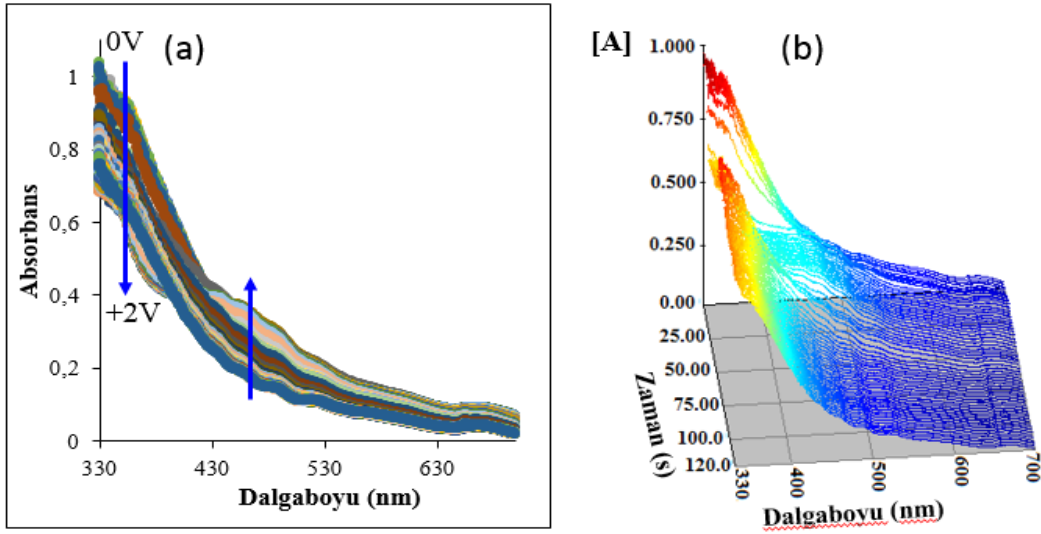
#### 4.3. P1-E, P2-E, P3-E'nin Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

Tez çalışmasının bu kısmında elektropolimerizasyon yöntemiyle ITO PET plaka yüzeyine kaplanarak hazırlanan 1.Grup Schiff bazı polimerlerinin spektrokimyasal özellikleri incelendi. Bunun için homopolimer filmlerin öncelikle UV-Vis spektrumları alındı ve Şekil 64'te verildi.



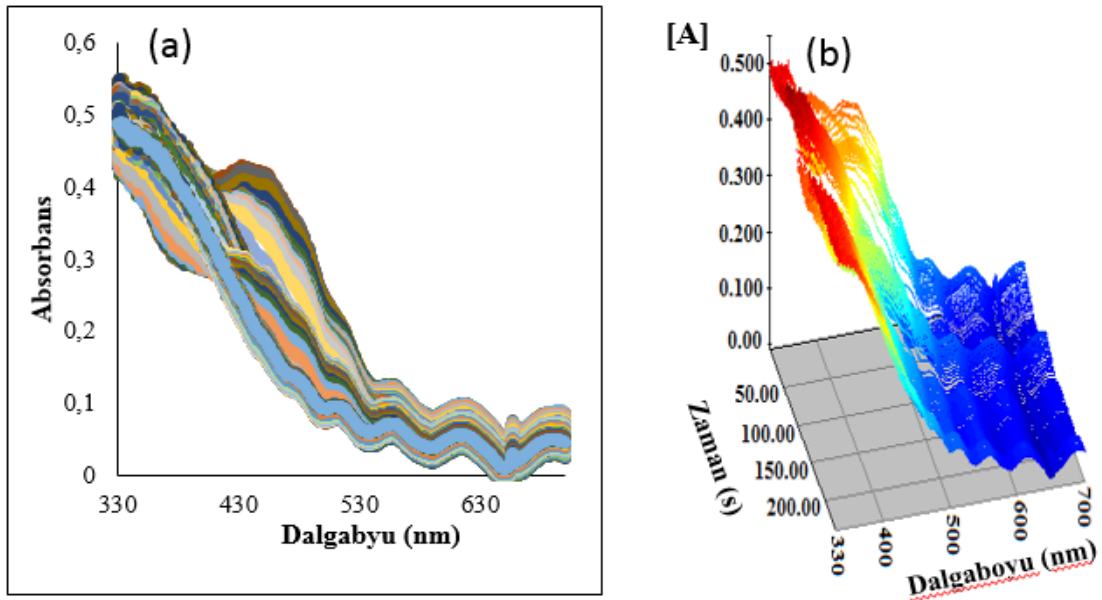
Şekil 64. +2/-2V aralığında 250mV tarama hızıyla 20 döngü ve 60 döngü uygulanarak hazırlanan (a) P1-E, (b) P2-E, (c)P3-E filmlerinin UV-Vis spektrumları

Tüm polimerik filmler üzerine +2/-2 V aralığında potansiyel tarama uygulandı ve eş zamanlı olarak 2 saniyede bir spektral değişimler kaydedildi. P1-E, P2-E, P3-E polimerik filmleri için yapılan spektrokimyasal analizler sırasıyla Şekil 65, Şekil 66 ve Şekil 67'de verildi. Analiz için potansiyostat ile tek ışın yollu diyot dizi dedektörlü UV-vis spektrofotometreden oluşan ikili sistem kullanıldı. Ölçümler spektrofotometrenin hücre tutucusuna yerleştirilen quartz UV-vis küvet içerisinde 0.1 M TBAF<sub>6</sub>P/Asetonitril elektrolit çözeltisi kullanılarak üç elektrotlu sistemle polimerik filme CV ölçüm yöntemiyle +2/-2 V aralığında 0.1 V s<sup>-1</sup>'lik tarama hızıyla potansiyel değişimi uygulanarak gerçekleştirildi. Böylece filme uygulanan potansiyel değişiminin görünür bölge spektrumunda meydana getirdiği değişim, dolayısıyla polimer filmin rengindeki değişim tayin edildi. Farklı redoks durumları arasında absorpsiyon bantlarında değişimin meydana gelmesi hazırlanan filmlerin elektrokromik karakterlerinin bir göstergesi olarak not edildi.



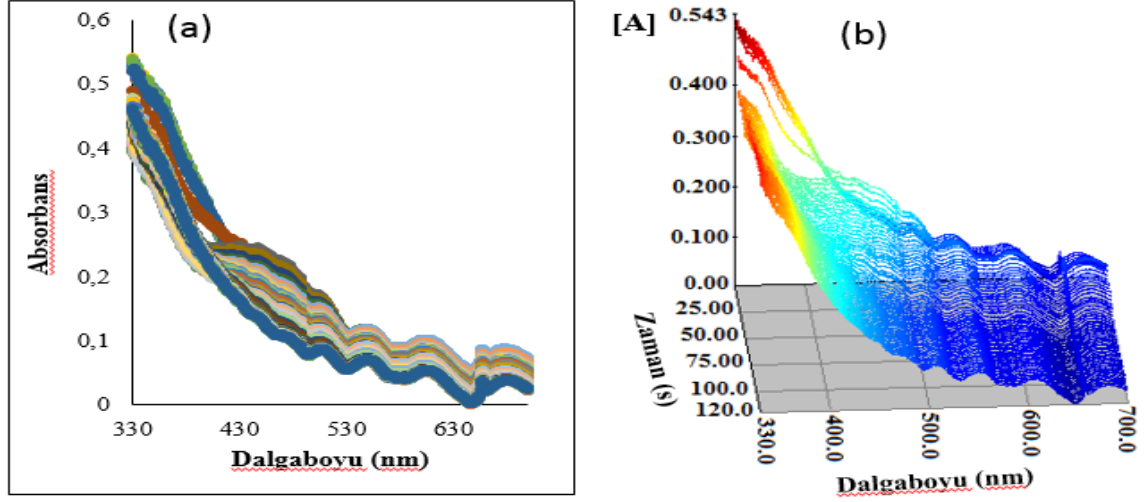
Şekil 65. 0.1 M TBAF<sub>6</sub>P/Asetonitril elektrolit çözeltisinde uygulanan potansiyele bağlı olarak P1-E filmde meydana gelen spektroeletrokimyasal değişiklikler: (a) 2D görüntüsü, (b) 3D görüntüsü

Nötral ve yükseltgen durumlar arası potansiyel değişim sonucu 350 nm’de ve 460 nm’de P1-E filminin temel spektrumları kaydedildi.



Şekil 66. 0.1 M TBAF<sub>6</sub>P/Asetonitril elektrolit çözeltisinde uygulanan potansiyele bağlı olarak P2-E filmde meydana gelen spektroeletrokimyasal değişiklikler: (a) 2D görüntüsü, (b) 3D görüntüsü

Nötral ve yükseltgen durumlar arası potansiyel değişim sonucu 437 nm’de P2-E filminin temel spektrumları kaydedildi.



Şekil 67. 0.1 M TBAF<sub>6</sub>P/Asetonitril elektrolit çözeltisinde uygulanan potansiyele bağlı olarak P3-E filminde meydana gelen spektroeletrokimyasal değişiklikler: (a) 2D görüntüsü, (b) 3D görüntüsü

Nötral ve yükseltgen durumlar arası potansiyel değişim sonucu 450 nm’de P3-E filminin temel spektrumları kaydedildi.

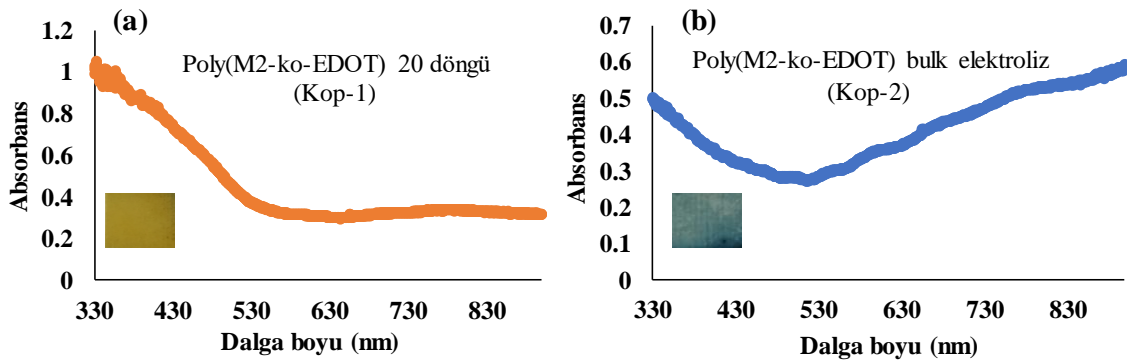
Polimerik filmlerin UV-Vis Spetrumlarından absorban değerleri incelendiğinde ITO kaplı plaka üzerine elektropolimerizasyon sonucu en iyi P2-E polimerinin kaplandığı görülmektedir. Ancak P2-E de dahil olmak üzere P1-E ve P3-E polimerlerinin spektroeletrokimyasal özelliklerinin incelenmesi sırasında polimer filmin elektrolit içerisinde çözünerek absorbanın giderek düşmesi nedeniyle hazırlanan polimerler için kararlılık çalışmaları yapılamadı.

M1, M2, M3 Schiff bazı monomerleri için elektroaktif grup karbazol grubu olduğundan elektropolimerizasyon yöntemiyle her bir monomerden hazırlanan polimerlerin spektroeletrokimyasal dalgalanmaları birbirine benzemekte olup her üç polimer film için de spektroeletrokimyasal kararlılık ölçümleri sırasında elektrolit ortamda çözünme sorun olmuştur. Literatürde bu tür problemlerin üstesinden gelebilmek ve elektrokromik özellikleri

geliştirmek amacıyla kopolimer çalışmaları yapılmıştır (Taşkın vd, 2010; Kalay vd, 2023). Bu nedenle içlerinden en iyi kaplamanın gerçekleştiği M2 monomerinin polimeri olduğundan M2 monomeri seçilerek ITO kaplı PET yüzey üzerine EDOT ile elektrokopolimerizasyon çalışmaları yapıldı.

#### 4.3.1. Kop-1 ve Kop-2 Polimer Filmlerinin Spektroelektrokimyasal Özelliklerinin İncelenmesi

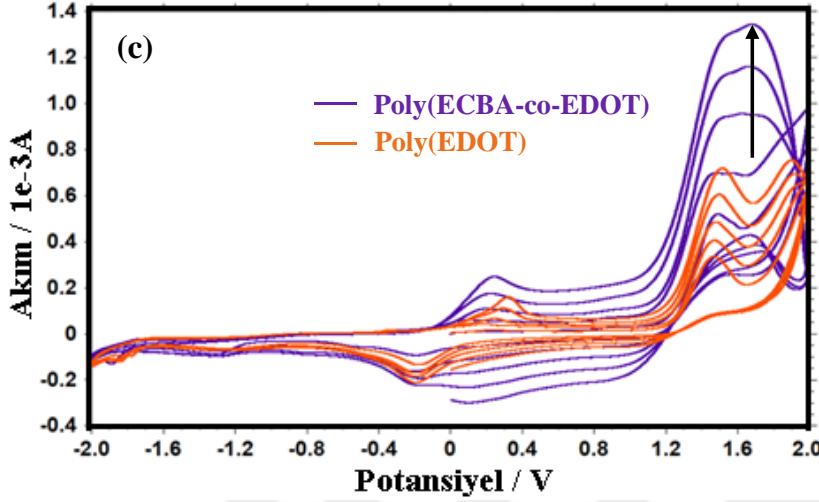
Kopolimer çalışması için M2 ve EDOT monomeri kullanılarak ITO kaplı PET yüzey üzerine öncelikle CV metodu ile 20 döngü kaplama yapıldı bu yöntemle yapılan kaplama sonucu zeytinyağı yeşili renğinde kopolimer filmi elde edildi ve Kop-1 olarak adlandırıldı (Şekil 68a). Yapılan spektroelektrokimyasal analizlerde film kararlılığının iyi olmadığı görülünce bulk elektroliz yöntemi ile  $85 \text{ mC cm}^{-2}$  yük uygulanmasıyla elde edilen kopolimer (Kop-2) için de spektroelektrokimyasal ölçümler alındı (Şekil 71) Bulk elektroliz sonucu yapılan kaplama ile elde edilen kopolimer rengi PEDOT'un rengine daha yakın mavi tonlarında olduğu görüldü (Şekil 68b). Kop-2 filmi için yapılan kararlılık çalışmasından filmin kararlı yapıda olduğu bunun da ortamda PEDOT birimlerinin daha fazla olmasından kaynaklandığı düşünüldü. Bu durum SEM-EDX sonuçları ile desteklendi.



Şekil 68. PET-ITO yüzeye yapılan a) Kop-1 filminin b) Kop-2 filminin UV-Vis spektrumu ve fotoğraf görüntüsü.

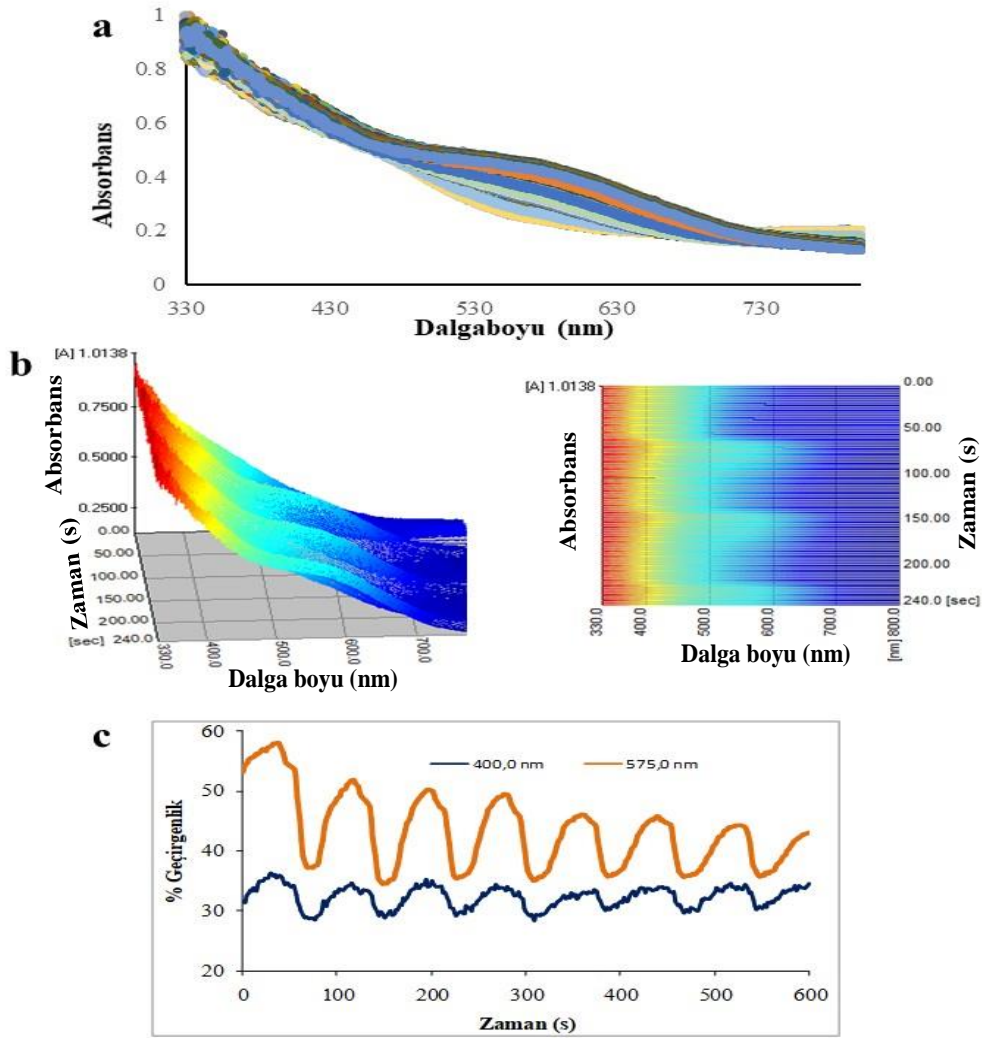
Ayrıca poli(EDOT) ve poli(M2-ko-EDOT) voltomogramları CV yöntemi ile 10 döngüde GCE çalışma elektrotu kullanılarak elde edildi. Şekil 69'da verilen voltomogramlar incelendiğinde poli(EDOT) için 1,52 V'daki oksidasyon pikinin artan döngü sayısı ile

birlikte arttığı görülürken, poli(M2-ko-EDOT) için 1,52 V'daki pikin hemen yanında 1,65 V'ta kopolimere ait yeni bir oksidasyon piki tespit edildi (Şekil 69). Bu durum bu iki konjuge yapının kopolimerleşebileceği anlamına gelmektedir (Carbaş vd, 2023).



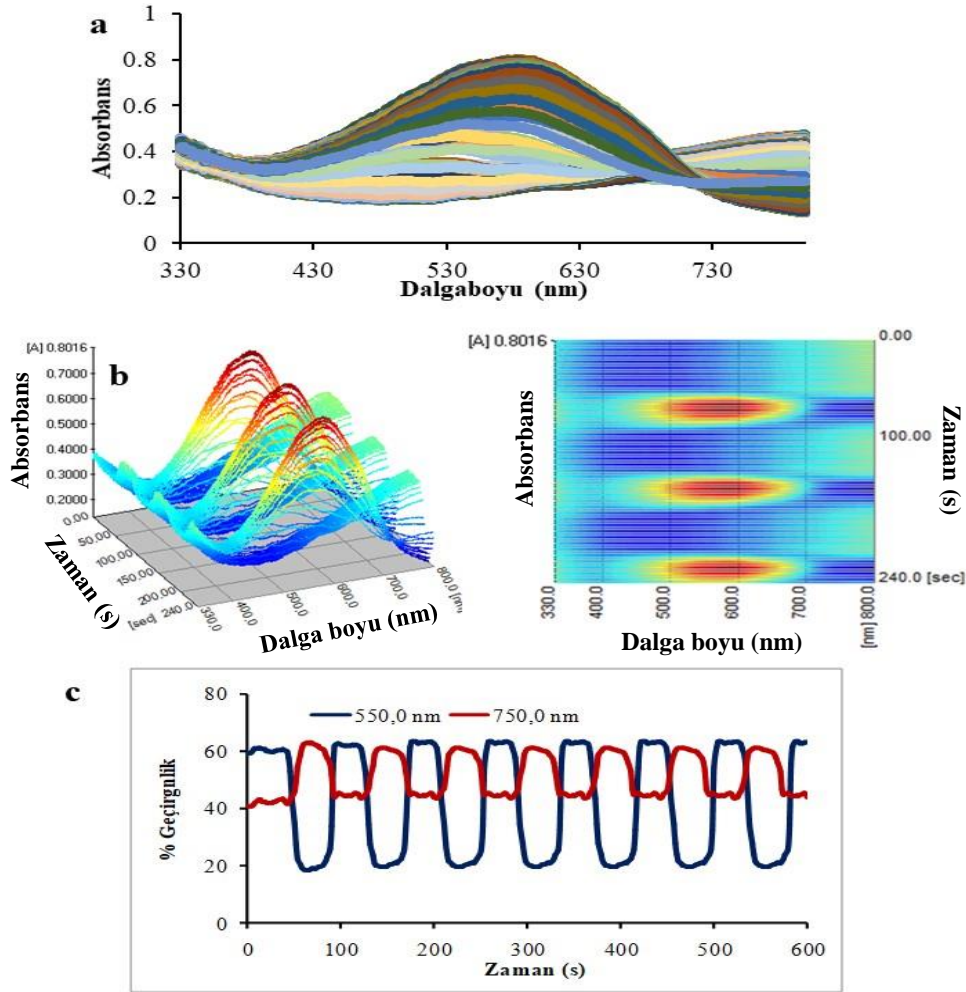
Şekil 69. 0.1 M TBAF<sub>6</sub>P/Asetonitril ortamında poli(M2-ko-EDOT) ve poli(EDOT) 10 döngüsü. Tarama hızı: 200 mV s<sup>-1</sup>

P2-E'nin ve PEDOT'un özelliklerini içeren ancak değişen potansiyel ile kendine özgü spektrumlar vererek elektrokromik özellik gösteren yeni bir kopolimer filmi elde edildi. Kop-1 ve Kop-2 filmlerinin spektroeletrokimyasal analizleri ve kararlılık ölçümlerine ait spektrumlar Şekil 70 ve Şekil 71'de verildi. Her iki şekilde yeni kopolimere ait spektroeletrokimyasal ölçümler tek başına PEDOT filminin spektroeletrokimyasal davranışından farklı olduğu görüldü. Literatürde bulk elektroliz ile hazırlanan PEDOT filminin temel spektrumları nötral ve yükseltgen durumlar arası potansiyel değişim sonucu 585 nm'de (Çağlar vd, 2015), CV metodu ile hazırlanan PEDOT filminin temel spektrumları 635 nm'de (Poverenov vd, 2010) kaydedilmiştir. Bu tez çalışmasında hazırlanan yeni kopolimer filmin +2, -2V arası potansiyel değişim sonucu temel spektrumu Kop-1 için 400 nm ve 575 nm'de, Kop-2 için ise 550 nm'de olduğu tespit edildi.



Şekil 70. Kop-1 filminde 0.1 M TBAFP/Asetonitril elektrolit çözeltisinde uygulanan potansiyele bağlı olarak meydana gelen spektroeletrokimyasal değişiklikler: (a) 2D görüntüsü, (b) 3D görüntüsü ve spektroeletrokimyasal harita, (c) Kop-1 filminin 400 ve 575 nm’de gözlenen elektrokromik kararlılığı

Kop-1 filminin 400 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişimi %8 iken 575 nm’deki % geçirgenlik değişimi %20’den başlayarak 600 s sonra %10 değerlerine düşmesi elde edilen kopolimer filmin uzun süreli ölçümlerde tersinir renk değişimini sürdüremediği dolayısıyla kararlılığının iyi olmadığını göstermektedir. Kop-2 için 550 nm dalga boyundaki % geçirgenlik değişiminin ise ~%40 civarında olduğu tespit edildi. Kop-2 için yapılan kararlılık çalışmalarından filmin 600 s sonra bile +2, -2V arası potansiyel tarama sonrası kararlı absorpsiyon geri kazanımına sahip olduğu dolayısıyla Kop-2 filminin daha iyi kararlılık sergilediği görülmektedir.



Şekil 71. Kop-2 filminde 0.1 M TBAF<sub>6</sub>P/Asetonitril elektrolit çözeltisinde uygulanan potansiyele bağlı olarak meydana gelen spektroeletrokimyasal değişiklikler: (a) 2D görüntüsü, (b) 3D görüntüsü ve spektroeletrokimyasal harita, (c) Kop-2 filminin 550 nm ve 750 nm’de gözlenen elektrokromik kararlılığı

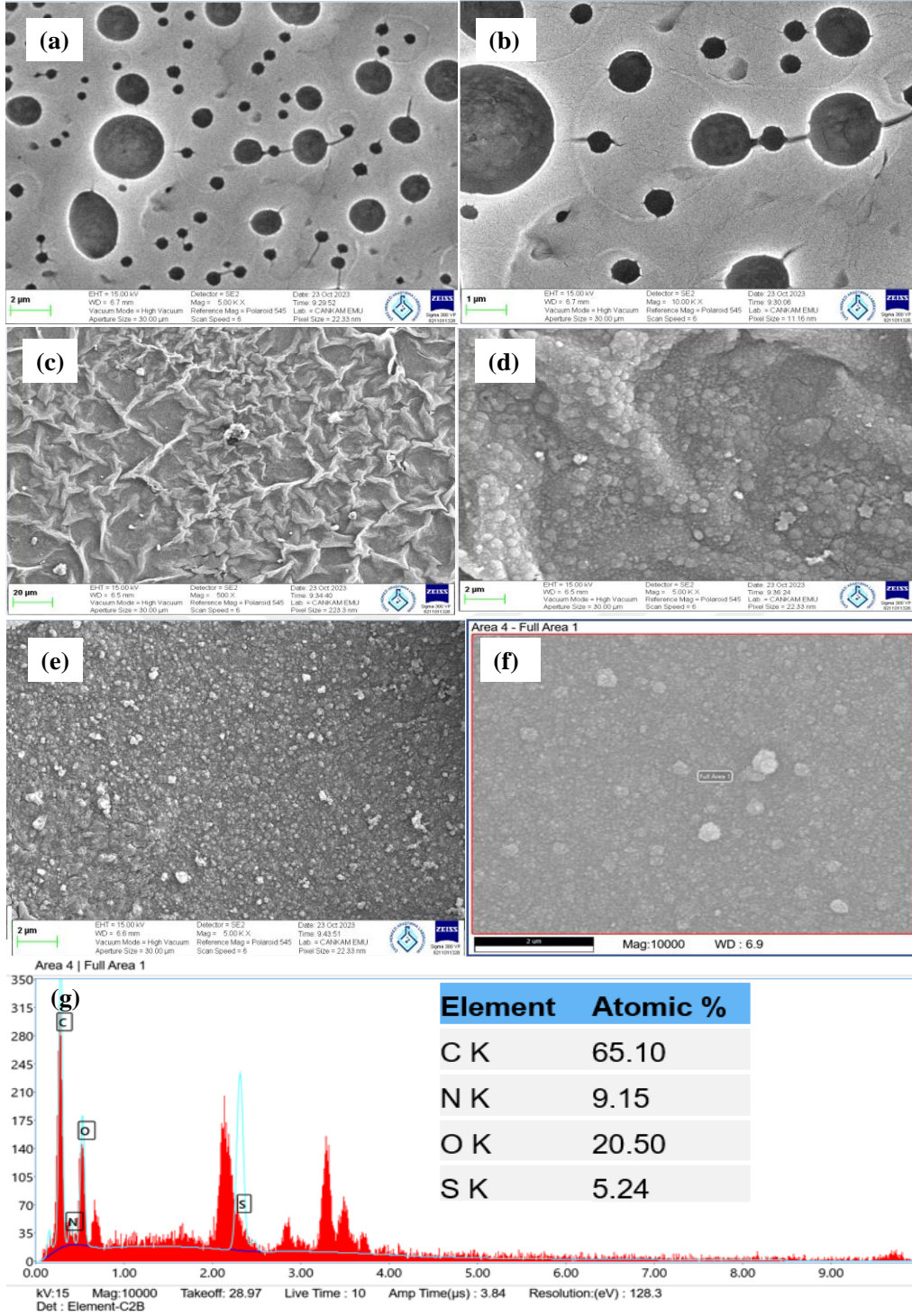
#### 4.3.2. P2-E ve Kop-1 ve Kop-2 Filmlerinin SEM Görüntüleri ve EDX Analizi

Elektrokimyasal yöntemlerden CV metodu kullanılarak hazırlanan P2-E homopolimerinin, Kop-1 ve Kop-2 filmlerinin yüzey morfolojilerinin incelenmesi amacıyla SEM analizleri yapıldı. Ayrıca Kop-2 filminin yüzeyindeki kopolimer bileşimi hakkında bilgi edinebilmek amacıyla SEM-EDX analizi yapıldı.

Şekil 72a ve b'deki SEM görüntüleri incelendiğinde P2-E homopolimerinin düz ve gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Şekil 72c ve d incelendiğinde Kop-1 filminin düzenli ve pürüzlü bir yapıya sahip olduğu, Şekil 72e ve f 'de verilen SEM görüntüleri incelendiğinde ise Kop-2 filminin daha düzensiz ve pürüzlü bir yapıya sahip olduğu görülmektedir. Kopolimerin pürüzlü yapısının EDOT birimlerinden kaynaklandığı söylenebilir (Zhou vd, 2010).

Kopolimer filmdeki EDOT birimlerinin S atomu içeriğini ve M2 birimlerinin N atomu içeriğini belirlemek için SEM-EDX analizleri yapıldı. SEM-EDX analizlerinden kopolimer filmin azot atomu içeriği %9,15 kükürt atomu içeriği ise %5,24 olarak belirlendi ve sonuçlar Şekil 72g'de verildi.

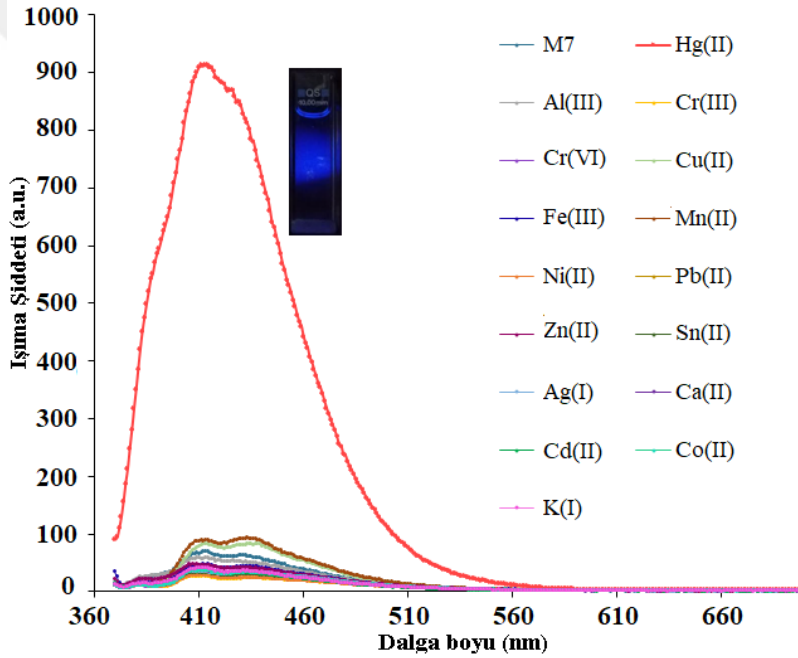
M2 ve EDOT monomerlerinin bire bir bağlandığı düşünüldüğünde, yüzde sülfür atomunun yüzde azot atomuna oranının 0,5 olması beklenirken, SEM-EDX sonuçlarından bu oran yaklaşık 0,573 olarak hesaplandı. Bu durumda, M2 ve EDOT monomerlerinin polimerdeki bağlanma oranları dikkate alındığında, EDOT'un M2 molekülünden %14,6 daha fazla bağlandığı söylenebilir.



Şekil 72. CV metoduyla sentezlenen P2-E homopolimerinin a)5000 büyütme b)10000 büyütme, Kop-1 filmi için c)500 d)5000 büyütme, Kop-2 filmi için e)5000 f)10000 büyütmedeki SEM görüntüleri g) Kop-2 film yüzeyine ait EDX sektrumları

#### 4.4. M7 Monomerinin Floresans İyon Sensör Özelliklerinin İncelenmesi

2.Seri monomerlerinden floresans şiddetini sönmüleyen iyon sensör özelliği gösterebilecek DMF ortamında 20 ppm derişimde 873 a.u. floresans ışımaya şiddeti veren M7 monomeri seçilerek 16 farklı metal iyonu ile (1:1, v:v) etkileştirilerek floresans şiddetinde meydana gelen değişimler incelendi. Sadece Hg<sup>2+</sup> iyonu ile etkileşim sonrası floresans şiddetinde cihazın üst sınırını (1000 a.u.) aşan şiddetli bir artış gözlemlendi. M7+Hg<sup>2+</sup> için maksimum ışımaya şiddeti cihazın üst sınırını geçmeyecek şekilde 2x10<sup>-6</sup>M M7 + 2x10<sup>-5</sup>M Hg<sup>2+</sup> derişiminde çözeltiler kullanılarak iyi bir sensörde olması istenen özellikler incelendi.

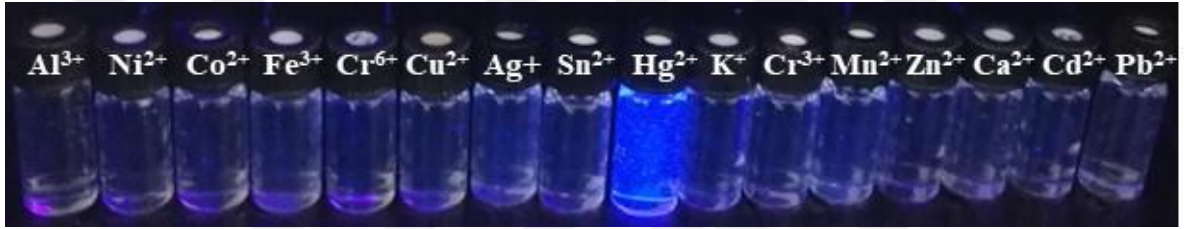


Şekil 73. Çeşitli metal iyonlarının (20 µM) varlığında M7'nin (2 µM) floresans spektrumları (λ<sub>ex</sub>:360, Slit:5).

DMF içerisinde hazırlanan 2x10<sup>-6</sup>M M7 çözeltisi 1:1 oranında saf su ile karıştırıldığında uyarım dalga boyu 360 nm slit aralığı 5 iken maksimum ışımaya şiddeti 412 nm'de 38 a.u. olarak tespit edilirken 2x10<sup>-6</sup>M M7 1:1 oranında 2x10<sup>-5</sup>M Hg<sup>2+</sup> çözeltisi ile karıştırıldığında ise uyarım dalga boyu 360 nm slit aralığı 5 iken maksimum ışımaya şiddeti 412 nm'de 926 a.u. olarak tespit edildi. Yani M7 monomerinin Hg<sup>2+</sup> iyonu ile oluşturduğu kompleks ışımaya şiddetinde yaklaşık 24 kat artışa neden oldu. Bu artış M7 monomerinin Hg<sup>2+</sup> iyonuna karşı yüksek seçicilikte olduğunu göstermektedir. Uyarım dalga boyu 360 nm slit

aralığı 5 iken 20  $\mu\text{M}$  derişimde çeşitli metal iyonlarının varlığında 2  $\mu\text{M}$  M7'nin floresans spektrumları Şekil 73'te yer almaktadır.

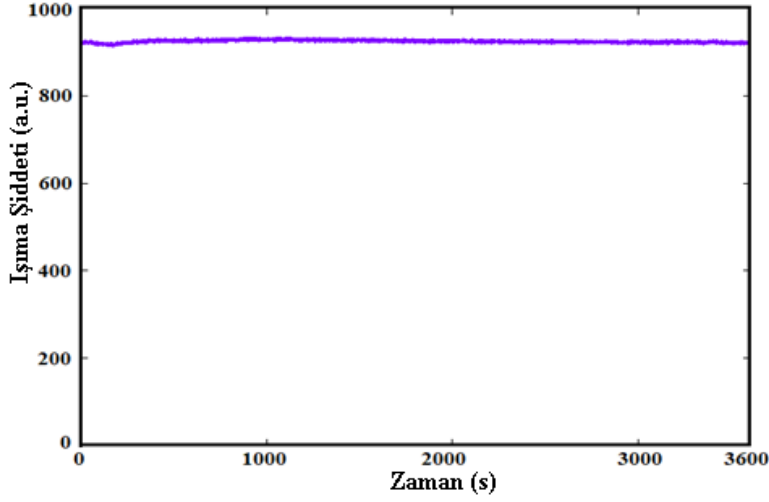
M7'nin gün ışığında renksiz olan çözeltisi 366nm UV ışığı altında  $\text{Hg}^{2+}$  iyonu varlığında M7'den  $\text{Hg}^{2+}$  ya yük aktarımı nedeniyle şiddetli mavi renk geliştirdi (Şekil 74). Diğer metal iyonları ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) varlığında 366 nm altında M7 çözeltisinde herhangi bir renk değişimi gözlenmedi bu durum  $\text{Hg}^{2+}$  iyonu dışında diğer metal iyonlarının M7 ile metal kompleks oluşturmadığını göstermektedir.



Şekil 74. 366 nm UV ışığı altında çeşitli metal iyonlarının varlığında M7'nin dijital kamera fotoğrafı

#### 4.4.1. M7- $\text{Hg}^{2+}$ Kompleksinin Ölçüm Kararlılığı

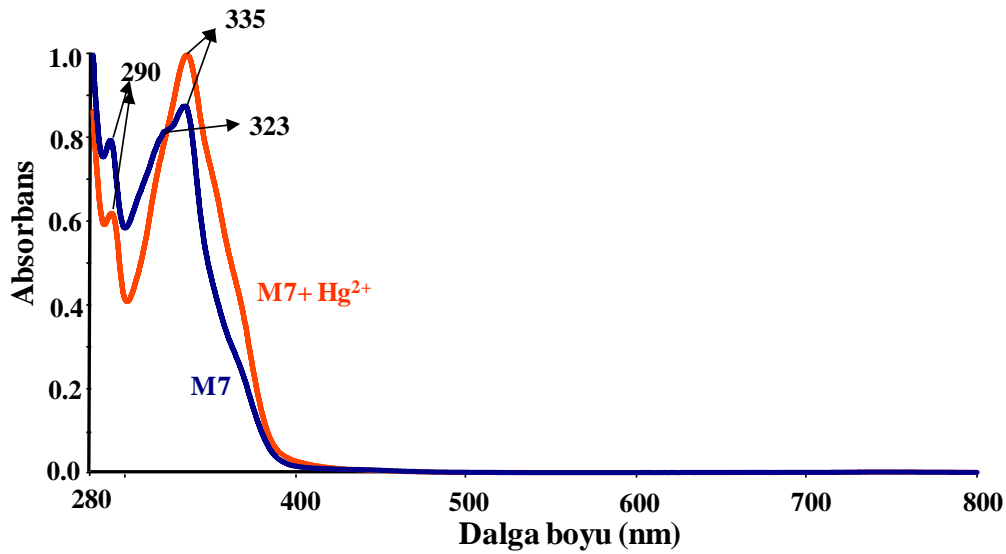
Şekil 73 ve Şekil 74 incelendiğinde M7 monomerinin  $\text{Hg}^{2+}$  iyonu için yüksek seçici özellikte olduğu görülmektedir. Bu verilere göre ideal bir sensörde seçiciliğin yanında aranan diğer özellikler de incelendi. Öncelikle ölçüm kararlılığı incelendi. Zamana bağlı (0-3600 s) floresan ölçümü, Şekil 75'te görüldüğü gibi aynı şartlar altında 3600 s içinde önemli bir floresan değişikliği meydana gelmedi.



Şekil 75. DMF/deiyonize su (1:1, v:v,  $\lambda_{ex} = 360$  nm,  $\lambda_{em} = 412$  nm, uyarma ve emisyon slit aralığı=5 nm) içinde M7- $Hg^{2+}$  sisteminin fotostabilitesi için zamana bağlı fotoluminesans spektrumu

#### 4.4.2. M7'nin $Hg^{2+}$ İyonu Varlığında UV-Vis Spektrumunda Meydana Gelen Değişimler

M7'nin  $Hg^{2+}$  varlığında UV vis spektrumunda meydana gelen değişimleri incelemek için UV-Vis ölçümleri alındı.  $2\mu M$  M7 ve  $20\mu M$  M7+ $Hg^{2+}$  için UV-vis spektral ölçümleri 280–800 nm aralığında, DMF:  $H_2O$  (v:v, 1:1) kullanılarak oda sıcaklığında yapıldı.

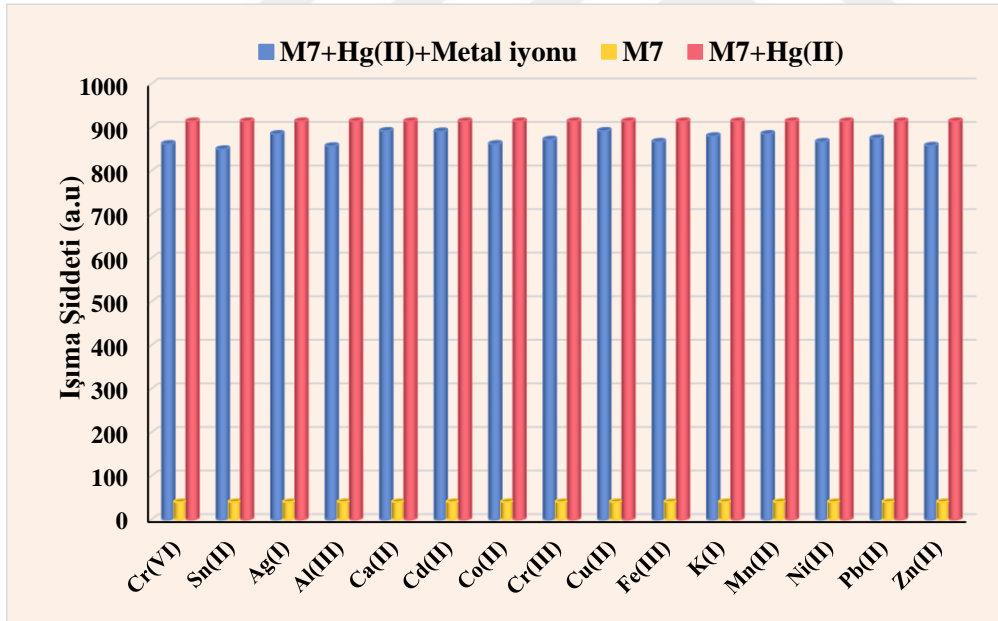


Şekil 76. M7 ( $2\mu M$ ) ve M7+ $Hg^{2+}$  ( $20\mu M$ ) 'a ait UV-Vis spektrumları

M7 ligandı 1:1 oranında saf su ile karıştırıldığında 290 nm, 323 nm ve 335 nm dalga boylarında üç absorpsiyon piki verdiği  $\text{Hg}^{2+}$  ile kompleks oluşturduğunda ve 323 nm deki absorpsiyon piki görülmezken M7 de 335 nm de görülen  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ait olduğu düşünülen pik  $\text{M7}+\text{Hg}^{2+}$  da 335 nm de absorbans şiddeti artarak belirginleştiği görüldü. (Şekil 76)

#### 4.4.3. M7' nin Diğer Metal İyonlarına Göre $\text{Hg}^{2+}$ İyonuna Toleransı

DMF/ $\text{H}_2\text{O}$  (1:1, v/v) çözeltisi içinde çeşitli metal iyonlarının varlığında  $\text{Hg}^{2+}$  iyonu için M7'nin seçiciliğinin incelenmesi için  $2 \mu\text{M}$  M7; deiyonize su (1:1, v:v) için floresans spektrumu,  $2 \mu\text{M}$  M7:  $20 \mu\text{M}$   $\text{Hg}^{2+}$  (1:1, v:v) için floresans spektrumu ve M7 +  $\text{Hg}^{2+}$  ve diğer metal iyonları hacimce 1:1 oranında karıştırılarak floresans spektrumları alındı ve diğer metal iyonlarının girişim etkisi incelendi ve değişimler Şekil 77'de verildi.

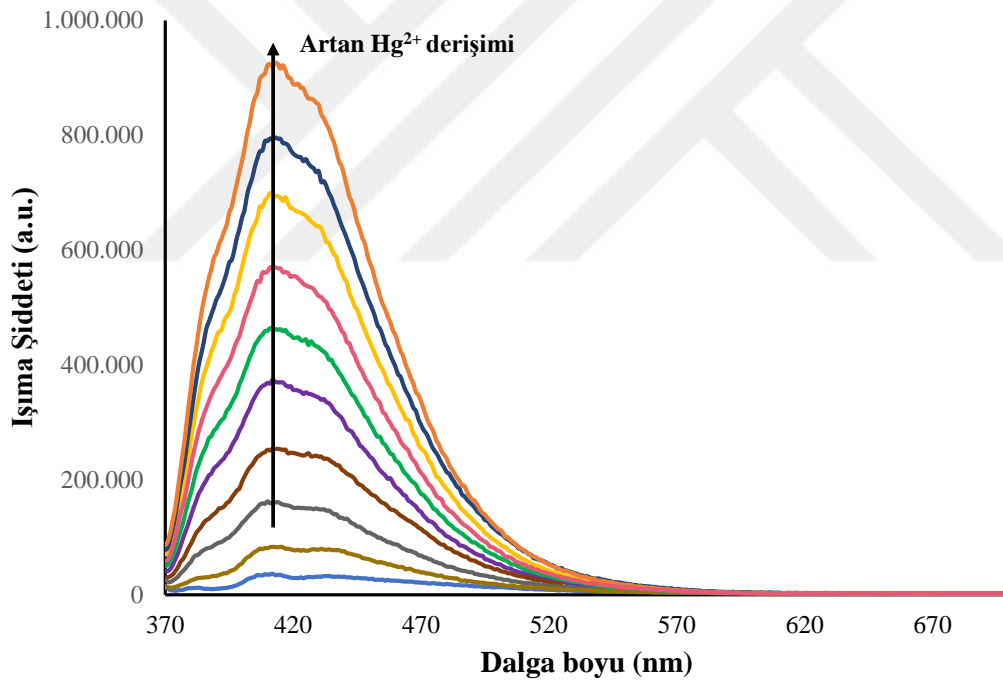


Şekil 77. M7 sensörünün metal iyonu seçicilik grafiği ( $2 \mu\text{M}$ ); (sarı çubuk):  $+20 \mu\text{M}$   $\text{Hg}^{2+}$  (1:1 v:v) sensör emisyonundaki değişiklik; (pembe çubuk):  $20 \mu\text{M}$   $\text{Hg}^{2+}$  ardından  $20 \mu\text{M}$   $\text{M}^{n+}$ ; (mavi çubuk)  $412 \text{ nm}$ 'de sensör emisyonundaki değişiklik.

Şekil 77 incelendiğinde ortamda diğer metal iyonları varlığında M7 monomerinin  $Hg^{2+}$  ile oluşturduğu kompleksin floresans ışına şiddetinde belirgin bir düşüş meydana gelmediği görülmektedir.

#### 4.4.4. M7nin $Hg^{2+}$ Bağlayıcılığı ile LOD için Floresans Çalışmaları

DMF içinde hazırlanan 2  $\mu M$  M7 monomeri ile 20  $\mu M$   $Hg^{2+}$  1:1 v:v oranında karıştırıldığında gün ışığında şeffaf ve renksiz iken 360 nm dalga boyu ile uyarıldığında 412 nm dalga boyuna denk gelen şiddetli mavi renk ışınması yapmaktadır. 360 nm uyarım dalga boyu ile artan  $Hg^{2+}$  derişimlerine karşı gözlenen 412 nm'deki floresans spektrumları Şekil 78'de verildi.

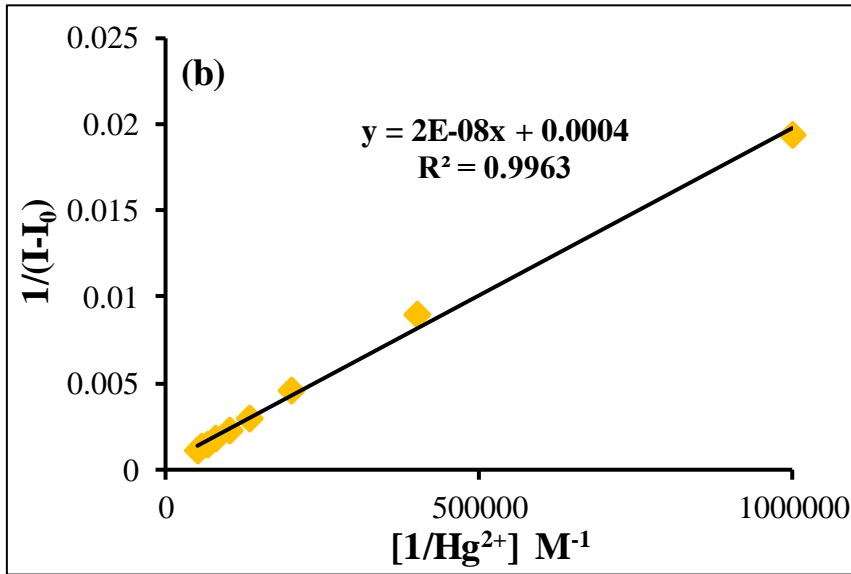
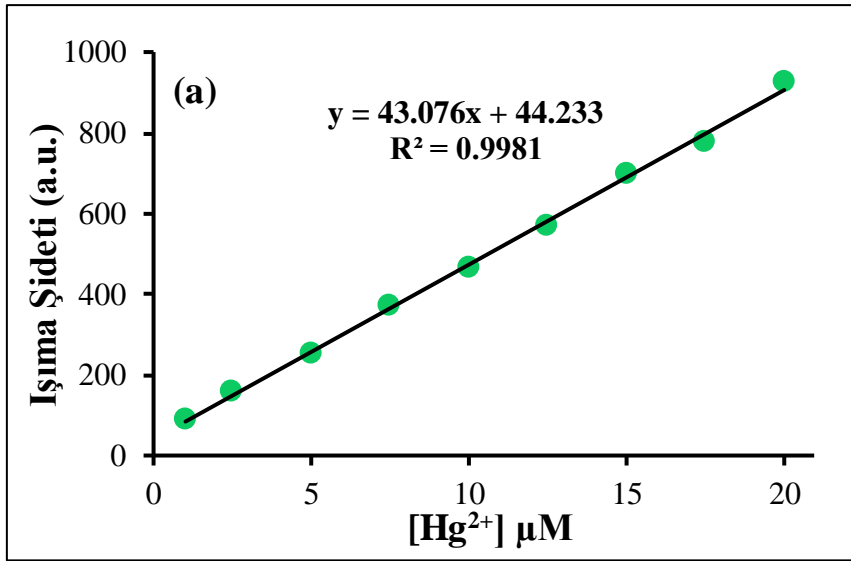


Şekil 78. M7'nin 2 $\mu M$  derişimli DMF çözeltisi üzerine artan  $Hg^{2+}$  iyon konsantrasyonu (20  $\mu M$ , 17.5  $\mu M$ , 15  $\mu M$ , 12.5  $\mu M$ , 10  $\mu M$ , 7.5  $\mu M$ , 5  $\mu M$ , 2.5  $\mu M$ , 1.0  $\mu M$  ve M7) varlığında floresans ışına spektrumları.

M7 nin  $Hg^{2+}$  iyonu ile kompleks bağlanma sabiti ( $K_a$ ) denklem 4.2'de verilen Benesi-Hildebrand eşitliği kullanılarak hesaplandı.

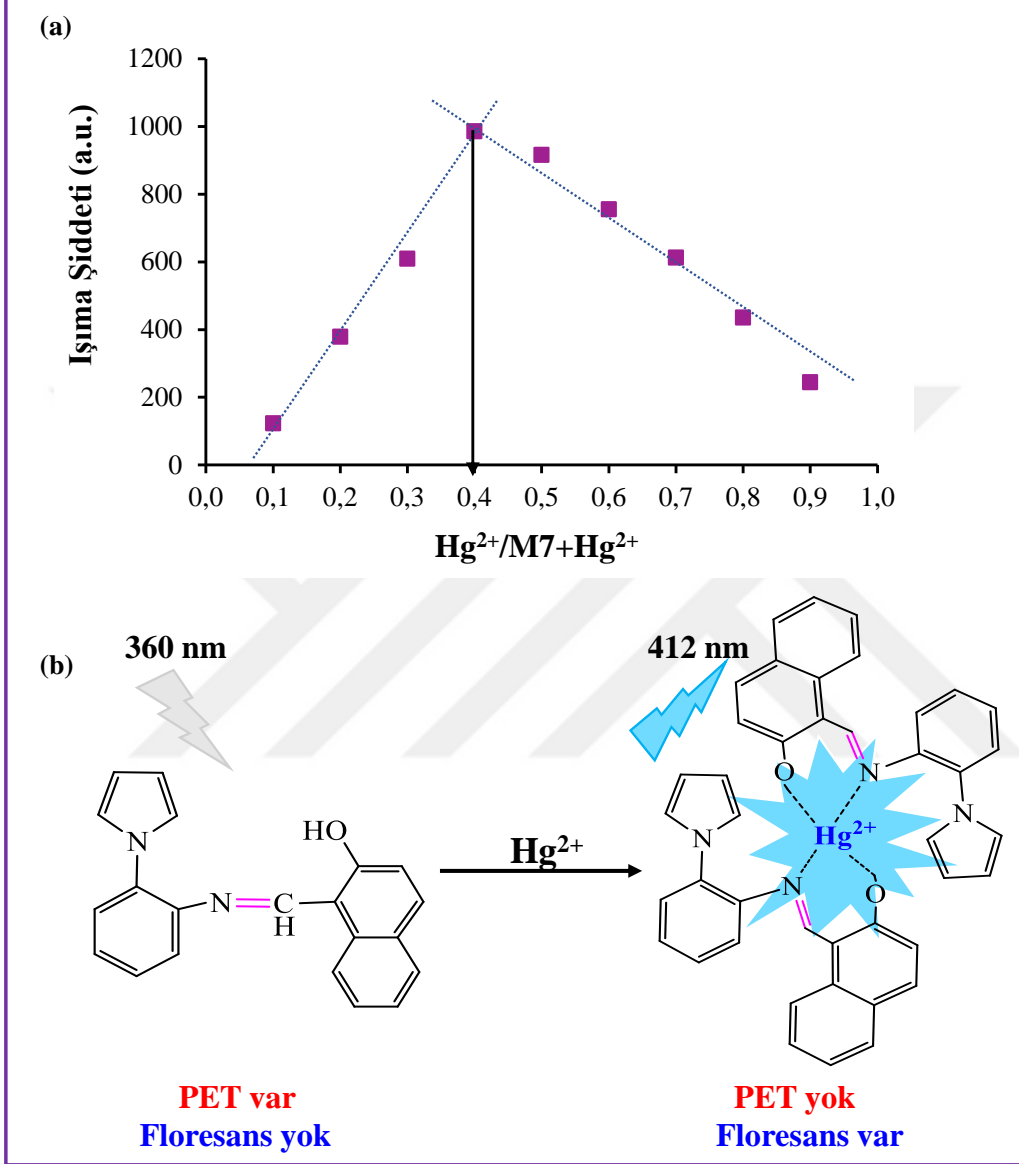
$1/(I-I_0)$  değerlerinin  $1/[Hg^{2+}]$  değerine karşı çizilen grafik Şekil 79b’de görüldüğü gibi doğrusaldır ve  $M7+Hg^{2+}$  kompleksi için bağlanma sabiti ( $K_a$ ) =  $2 \times 10^4$  olarak hesaplandı.

Şekil 79a’daki grafikten belirlenen  $k=43,076$  değeri kullanılarak LOD değeri denklem 4.1’e göre  $2,67 \times 10^{-8}$  M olarak hesaplandı.



Şekil 79. a)  $Hg^{2+}$  konsantrasyonuna karşı M7'nin 412 nm deki floresan şiddet eğrisi, b)  $1/I-I_0$ 'a karşı  $1/[Hg^{2+}]$ 'nin Benesi-Hildebrand grafiği.

Şekil 80 incelendiğinde M7 ve  $Hg^{2+}$  2:1 stokiyometrik oranda birleşerek kompleks oluşturduğu söylenebilir (Davut vd, 2022; Shellaiah vd, 2015).

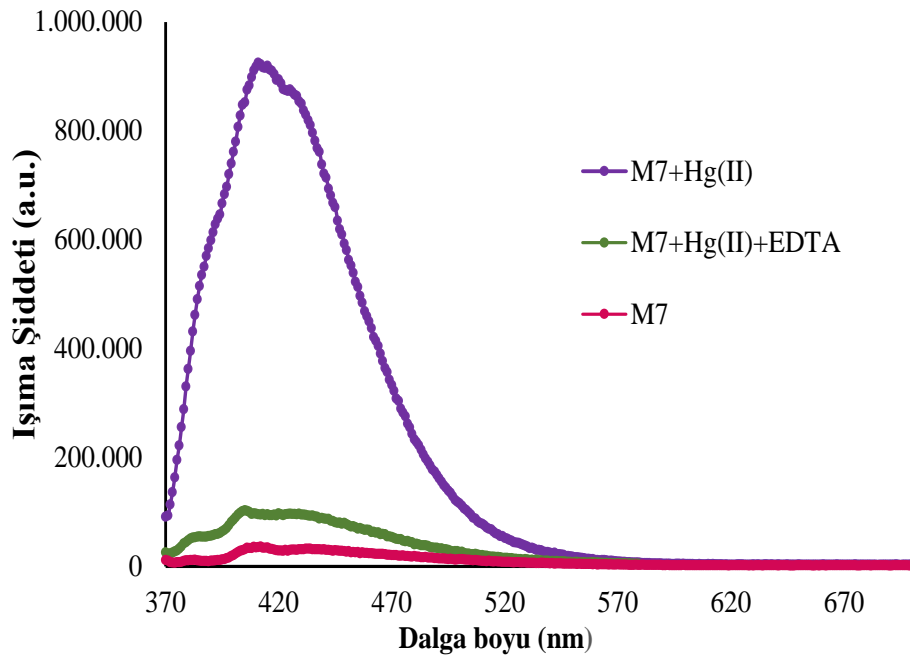


Şekil 80. a) 412 nm'de M7- $Hg^{2+}$  kompleksinin bağlanma stokiyometrisini belirlemede kullanılan Job's analiz eğrisi, b) M7 ile  $Hg^{2+}$  iyonunun bağlanması için önerilen mekanizma

Bu çalışmada M7  $2 \times 10^{-6} M$  derişimde, foto-indüklenmiş floresan elektron transferi (PET) nedeniyle zayıf floresans özellik göstermiştir.  $Hg^{2+}$  varlığı, O ve N atomları arasındaki şelasyon yoluyla PET sürecini engellemiş ve M7'nin ışıma şiddetinde belirgin bir artışa neden olmuştur.

#### 4.4.5. M7- Hg<sup>2+</sup> Kompleksi için EDTA ile Tersinirlik Çalışmaları

M7 'nin geri kazanımı EDTA kullanımıyla Floresans şiddetinde meydana gelen değişimin incelenmesiyle değerlendirildi (Xu vd, 2021). M7+ Hg<sup>2+</sup> kompleksi içeren çözeltiye 0,1M EDTA çözeltisi (1:2, v:v) eklendiğinde floresans şiddetinde belirgin bir düşüş gözlemlendi ve floresans şiddetinin Hg<sup>2+</sup> iyonunun bulunmadığı başlangıç seviyelerine geri döndüğü görüldü. Çalışmaya ait floresans spektrumları Şekil 81'de verildi.



Şekil 81. 0,1 M EDTA çözeltisinin kullanılmasıyla floresans ışıma şiddetinde meydana gelen değişim.

## BEŞİNCİ BÖLÜM

### SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında karbazol ve pirol birimleri içeren iki amin bileşiği ve farklı konumlarda OH grubu bulunduran beş ayrı aromatik aldehit kullanarak iki grup Schiff bazı monomeri ve bu monomerlerin oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle polimerleri sentezlendi. Ayrıca karbazol içeren amin bileşiğinden sentezlenen 1.Grup Schiff bazı monomerleri kullanılarak elektrokimyasal yöntemle PET-ITO yüzeye polimer filmleri oluşturuldu. Sentezlenen monomerlerin ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle elde edilen polimerlerin yapıları FT-IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR gibi çeşitli spektral yöntemler kullanılarak karakterize edildi.

GPC analizleri incelendiğinde organik ortamda oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle sentezlenen polimerlerin literatürle uyumlu olarak düşük mol kütlesine sahip oldukları belirlendi. 2.grup Schiff bazı polimerlerinin 1.grup Schiff bazı polimerlerine kıyasla daha düşük mol kütlesine sahip oldukları bulundu. 1-(2-aminofenil) pirol bileşiğinin yapısı incelendiğinde moleküldeki pirol grubunun reaksiyon ortamında sterik engel oluşturabileceğinden oksidatif polimerizasyonun daha yavaş gerçekleşmesinin sonucu olarak 2.grup Schiff bazı polimerlerinin daha düşük mol kütlesinde oldukları tespit edildi.

Optik ve elektrokimyasal bant boşluğu değerlerine bakıldığında 1.Grup Schiff bazı monomer ve polimerlerinin 2.Grup Schiff bazı monomer ve polimerlerine göre daha düşük değerlerde olduğu anlaşılmaktadır. 1.Grupta bulunan karbazol birimi 2. Grupta yer alan pirol birimine göre daha yoğun konjuge bağlar içermekte ve elektronların hareketi karbazol halkası boyunca boyunca kesintiye uğramazken fenil halkasından pirol grubuna geçişte kesintiye uğramaktadır. Bu durum 1.Grup Schiff bazı monomer ve polimerlerinin daha düşük bant boşluğuna sahip olmalarına neden olmaktadır. Ayrıca polimerlerin monomere kıyasla daha düşük bant boşluğu değerlerine sahip olması polimerizasyon etkisiyle yapıdaki konjugasyon artışından kaynaklanmaktadır.

1.Grup Schiff bazı polimerlerinden optik bant boşluğu en düşük olan polimer P2-O polimeridir. Ayrıca GPC sonuçlarına göre de en yüksek mol kütesine sahip olan polimer de P2-O'dur. M2 yapısında bulunan iki hidroksi grubu nedeniyle polimerizasyon sırasında daha fazla radikal merkez oluşturma ihtimali olduğundan ortalama mol kütesinin de daha yüksek olduğu belirlendi. Bu monomerin polimerinin  $\pi$ -bağı konjugasyon yoğunluğu nedeniyle en düşük bant boşluğuna sahip olduğu belirlendi.

TG/DTA analiz sonuçları incelendiğinde  $T_{on}$  sıcaklıklarının genel olarak polimerlerde daha düşük olduğu görülmektedir. Bunu nedeni polimer yapılarında C-O-C eterik bağlarının da bulunmasıdır. Bu durum polimerlerin  $^1H$ -NMR analizinde imin ve hidroksil gruplarının proton integrasyon alanları hesaplanarak doğrulandı.

1.Grup Schiff bazı monomerlerinden en düşük ışımaya şiddeti veren M2 monomeri seçilerek floresans iyon sensörü olarak kullanılabilirliği incelendi. Yapılan çalışmalar sonucunda çeşitli iyonlar arasından  $Cr^{3+}$  iyonuna karşı yüksek seçici özellik gösterdiği tespit edildi ve  $Cr^{3+}$  iyonu için LOD değeri  $6.07 \times 10^{-7} M$  ;  $K_a$  değeri  $1.25 \times 10^4 M^{-1}$  olarak hesaplandı. Bulunan değerlerin literatürle uyumlu olduğu görüldü.

Ayrıca 1.Grup monomerleri kullanılarak yapılan elektrokimyasal polimerizasyon sonucu PET-ITO üzerine kaplanarak elde edilen P1-E, P2-E ve P3-E'nin elektrokromik özellikleri incelendi. Spektroelektrokimyasal kararlılık ölçümleri boyunca her üç polimer için de yüzeyden sıyrılarak çözelti ortamına geçmeleri nedeniyle kararlılık ölçümleri yapılamadı. P2-E polimerinin spektral dalgalanmalarının diğer polimer filmlere kıyasla daha iyi olduğu görüldü. Çözünme sorununun üstesinden gelebilmek için EDOT ile M2 monomeri kullanılarak CV yöntemi ve Bulk Elektroliz yöntemleri ile kopolimer çalışmaları yapıldı. Bulk Elektroliz ile elde edilen kopolimer KOP-2'nin CV yöntemi ile hazırlanan polimer KOP-1'e göre daha kararlı yapıda olduğu gözlemlendi. KOP-2'de EDOT birimlerinin daha fazla olması nedeniyle daha kararlı yapıda olduğu belirlendi ve SEM-EDX analiziyle bu durum desteklendi. EDX element analizi sonuçlarına göre EDOT'un M2 molekülünden %14,6 daha fazla bağlandığı belirlendi.

Yapısında pirol birimi bulunan 2.Seri monomerlerinden floresans şiddetini sönümleyen iyon sensör özelliği gösterebilme ihtimali olabileceği düşünülen floresans şiddeti 20 ppm'de 873 a.u tespit edilen M7 monomeri seçilerek  $Al^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ag^{+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  metal iyonları ile etkileşimi sağlandı. Bu metal iyonları arasından sadece  $Hg^{2+}$  iyonu ile etkileşimi sonucu M7'nin floresans şiddetinde belirgin bir artış olduğu ve diğer iyonlar arasından hiçbir iyonun floresans şiddetini sönümleyen bir etki göstermediği tespit edildi. Uygun derişimler hazırlanarak  $Hg^{2+}$  iyonuna karşı seçici özellik gösteren M7 monomeri için iyi bir sensörde olması istenen özellikler incelendi. Çalışmaların sonucunda  $Hg^{2+}$  iyonu için LOD değeri  $2,67 \times 10^{-8}$  M, Ka değeri  $2 \times 10^4$  M<sup>-1</sup> olarak hesaplandı.

Sonuç olarak bu tez çalışmasında sentezlenen monomer ve polimerler özellikle  $Cr^{3+}$  ve  $Hg^{2+}$  iyonları olmak üzere çeşitli metal iyonlarına karşı seçici özellik gösteren floresans iyon sensör çalışmalarında kullanılabileceği belirlendi. Ayrıca 1.grup bileşiklerinin incelenen elektrokromik özellikleri bu monomerlerin elektrokromik malzeme uygulamalarında da kullanılabileceğini göstermektedir.

## KAYNAKÇA

- Adams, R., Bullock, J. E. and Wilson, W. C. (1923). "Contribution to the structure of benzidine." *Journal of the American Chemical Society*, 45(2), 521-527.
- Alharthi, S. S., Gomathi, T., Joseph, J. J., Rakshavi, J., Florence, J. A. K., Sudha, P. N., ... and Thiruvengadam, M. (2022). "Biological activities of chitosan-salicylaldehyde Schiff base assisted silver nanoparticles." *Journal of King Saud University-Science*, 34(6), 102177.
- Amer, A. A., Ilikti, H., and Maschke, U. (2017). "Synthesis and characterisation of new Schiff base monomers containing N-(alkyl and phenyl) pyrrole moieties." *Journal of Molecular Structure*, 1147, 177-184.
- Antony, R., Arun, T. and Manickam, S. T. D. (2019). "A review on applications of chitosan-based Schiff bases." *International journal of biological macromolecules*, 129, 615-633.
- Ayrancı, R. (2017). Floresans grup içeren iletken polimerlerin sentezi, elektrokromik ve sensör uygulamaları. Pamukkale Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli.
- Baran, N. Y. ve Saçak, M. (2018). "Preparation of highly thermally stable and conductive Schiff base polymer: Molecular weight monitoring and investigation of antimicrobial properties." *Journal of Molecular Structure*, 1163, 22-32.
- Bard, A. J. and Faulkner, L. R. (1983). "Electrochemical methods: fundamentals and applications." *Surf. Technol*, 20(1), 91-92.
- Bayeh, Y., Mohammed, F., Gebrezgiabher, M., Elemo, F., Getachew, M. and Thomas, M. (2020). "Synthesis, characterization and antibacterial activities of polydentate Schiff bases, based on salicylaldehyde." *Advances in Biological Chemistry*, 10(05), 127-139.
- Berhanu, A. L., Mohiuddin, I., Malik, A. K., Aulakh, J. S., Kumar, V. and Kim, K. H. (2019). "A review of the applications of Schiff bases as optical chemical sensors." *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 116, 74-91.

- Bilici, A. (2009). Oksidatif Polikondenzasyon ile Aromatik Halkalı Azometin Polimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bougossa, I., Aggoun, D., Ourari, A., Berenguer, R., Bouacida, S. and Morallon, E. (2020). "Synthesis and characterization of a novel non-symmetrical bidentate Schiff base ligand and its Ni (II) complex: electrochemical and antioxidant studies." *Chemical Papers*, 74, 3825-3837.
- Boulechfar, C., Ferkous, H., Delimi, A., Djedouani, A., Kahlouche, A., Boubli, A., Darwish A.S., Lemaoui t., Verma R. and Benguerba, Y. (2023). Schiff bases and their metal Complexes: A review on the history, synthesis, and applications. *Inorganic Chemistry Communications*, 150, 110451.
- Carbas, B. B., Özbakır, S. ve Kaya, Y. (2023). "A comprehensive overview of carbazole-EDOT based electrochromic copolymers: A new candidate for carbazole-EDOT based electrochromic copolymer." *Synthetic Metals*, 293, 117298.
- Carter, K. P., Young, A. M., and Palmer, A. E. (2014). "Fluorescent sensors for measuring metal ions in living systems." *Chemical reviews*, 114(8), 4564-4601.
- Chen, C. H., Wang, Y., Michinobu, T., Chang, S. W., Chiu, Y. C., Ke, C. Y. and Liou, G. S. (2020). "Donor–acceptor effect of carbazole-based conjugated polymer electrets on photoresponsive flash organic field-effect transistor memories." *ACS applied materials & interfaces*, 12(5), 6144-6150.
- Colladet, K., Nicolas, M., Goris, L., Lutsen, L. and Vanderzande, D. (2004). "Low-band gap polymers for photovoltaic applications." *Thin Solid Films*, 451, 7-11.
- Çağlar, A., Cengiz, U., Yıldırım, M. ve Kaya, I. (2015). "Effect of deposition charges on the wettability performance of electrochromic polymers." *Applied Surface Science*, 331, 262-270.
- David, C. I., Prabakaran, G., Karuppasamy, A., Veetil, J. C., Kumar, R. S., Almansour, A. I., ... and Nandhakumar, R. (2022). "A single carbazole based chemosensor for multiple targets: Sensing of Fe<sup>3+</sup> and arginine by fluorimetry and its applications." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 425, 113693.

- Dumur, F. (2022). "Recent advances on visible light pyrrole-derived photoinitiators of polymerization." *European Polymer Journal*, 173, 111254.
- Elkhdr, H. E., Ertekin, Z., Udum, Y. A. and Pekmez, K. (2020). "Electrosynthesis and characterizations of electrochromic and soluble polymer films based on N-substituted carbazole derivates." *Synthetic Metals*, 260, 116253.
- Fomo, G., Waryo, T., Feleni, U., Baker, P. and Iwuoha, E. (2019). "Electrochemical polymerization." *Functional polymers*, 105-131.
- Gale, P. A. and Caltagirone, C. (2018). "Fluorescent and colorimetric sensors for anionic species." *Coordination Chemistry Reviews*, 354, 2-27.
- Garbay, G., Giraud, L., Gali, S. M., Hadziioannou, G., Grau, E., Grelier, S., ... and Brochon, C. (2020). "Divanillin-based polyazomethines: toward biobased and metal-free  $\pi$ -conjugated polymers." *ACS omega*, 5(10), 5176-5181.
- Garbay, G., Muccioli, L., Pavlopoulou, E., Hanifa, A., Hadziioannou, G., Brochon, C. and Cloutet, E. (2017). "Carbazole-based  $\pi$ -conjugated polyazomethines: Effects of catenation and comonomer insertion on optoelectronic features." *Polymer*, 119, 274-284.
- Goshisht, M. K., Patra, G. K. and Tripathi, N. (2022). "Fluorescent Schiff base sensors as a versatile tool for metal ion detection: strategies, mechanistic insights, and applications." *Materials Advances*, 3(6), 2612-2669.
- Guimard, N. K., Gomez, N. and Schmidt, C. E. (2007). "Conducting polymers in biomedical engineering." *Progress in polymer science*, 32(8-9), 876-921.
- Gupta, V. and Miura, N. (2005). "Large-area network of polyaniline nanowires prepared by potentiostatic deposition process." *Electrochemistry Communications*, 7(10), 995-999.
- Hamnas, A., Radhakrishnan, A. and Panicker, U. G. (2024). "Design and fabrication of high-performance poly (p-phenylene azomethine) films for advanced organic photovoltaic applications." *Journal of Polymer Research*, 31(9), 272.
- Heeger, A. J. (2001). "Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials." *The Journal of physical chemistry B*, 105(36), 8475-8491.

- Heinze, J., Frontana-Urbe, B. A. and Ludwigs, S. (2010). "Electrochemistry of Conducting Polymers- Persistent Models and New Concepts." *Chemical reviews*, 110(8), 4724-4771.
- Hirosawa, Y., Kamitani, T., Imoto, H. ve Naka, K. (2023). "Thermal and mechanical behaviors of beads-on-string-shaped poly (azomethine) s based on their linker structures." *Polymer Journal*, 55(8), 849-858.
- Hu, Y., Guo, D., He, Z., Dong, L., Hou, Y. and Ma, D. (2023). "Polyschiff bases containing triphenylamine groups as novel bifunctional materials for electrochromic and photodetector devices." *Organic Electronics*, 120, 106830.
- Inzelt, G. (2012). *Conducting polymers: a new era in electrochemistry*. Springer Science & Business Media.
- Jebnoui, A., Teka, S., Bahrouni, Y., Jaballah, N. S., Bechambi, O. and Majdoub, M. (2022). "Highly selective turn-on fluorescent chemosensor for the detection of Cr (III) ion in drinking water." *Optical Materials*, 134, 113091.
- Kalay, I., Yiğit, D., Güllü, M., Depci, T., Toppare, L. ve Hacıoglu, S. O. (2020). "Enhancing electrochemical and electrochromic performances of carbazole comprising monomer via copolymerization with 3, 4-ethylenedioxythiophene (EDOT)." *Synthetic Metals*, 267, 116449.
- Kamaci, M., ve Kaya, İ. (2020). "Biodegradable and antibacterial poly (azomethine-urethane) -chitosan hydrogels for potential drug delivery application." *Polymers for Advanced Technologies*, 31(4), 898-908.
- Kamaci, U. D., Kamaci, M. ve Peksel, A. (2021). "A dual responsive colorimetric sensor based on polyazomethine and ascorbic acid for the detection of Al (III) and Fe (II) ions." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 254, 119650.
- Karaönder, A. (2013). Karbazol İçeren Kinoksalin Köprülü Yeni Bir İşlenebilir Elektrokromik Polimer Sentezi. Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale.

- Kasim, S. M., Al-Dabbagh, B. M. and Mustafa, Y. F. (2022). "A review on the biological potentials of carbazole and its derived products." *Eurasian Chemical Communications*, 4(6), 495-512.
- Kaya, İ., Yıldırım, M., Aydın, A., ve Şenol, D. (2010). "Synthesis and characterization of fluorescent graft fluorene-co-polyphenol derivatives: the effect of substituent on solubility, thermal stability, conductivity, optical and electrochemical properties." *Reactive and Functional Polymers*, 70(10), 815-826.
- Kaya, İ. ve Kılavuz E. (2015). "Novel Multicolor Schiff Base Polymers Prepared via Oxidative Polycondensation." *J Fluoresc*, 25:663–673.
- Kaya, İ., Bora E. ve Aydın A. (2014). "Synthesis and characterization of Schiff base derivative with pyrroloering and electrochromic applications of its oligomer." *Progress in Organic Coatings*, 77:463– 472.
- Kaya, İ., Kılavuz, E. ve Temizkan, K. (2020). "Synthesis, characterization and quantum yields of multichromic poly (azomethine) s containing carbazole unit." *Arabian Journal of Chemistry*, 13(1), 1335-1344.
- Kaya, İ., ve Bilici, A. (2006). "Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gap of oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene) amino] benzoic acid." *Synthetic metals*, 156(9-10), 736-744.
- Khan, S., Chen, X., Almahri, A., Allehyani, E. S., Alhumaydhi, F. A., Ibrahim, M. M. and Ali, S. (2021). "Recent developments in fluorescent and colorimetric chemosensors based on Schiff bases for metallic cations detection: A review." *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(6), 106381.
- Kolcu, F., Çulhaoğlu, S. ve Kaya, İ. (2023). "Synthesis and investigation of bis (phenyl) fluorene and carbazole appended dipodal Schiff base for fluorescence sensing towards Sn (II) ion and its regioselective polymerization." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 441, 114665.
- Kouser, R., Zehra, S., Khan, R. A., Alsalmeh, A., Arjmand, F. and Tabassum, S. (2021). "Turn-on" benzophenone based fluorescence and colorimetric sensor for the selective detection of Fe<sup>2+</sup> in aqueous media: Validation of sensing mechanism by

- spectroscopic and computational studies.” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *247*, 119156.
- Köse, M., Purtaş, S., Güngör, S. A., Ceyhan, G., Akgün, E. and McKee, V. (2015). “A novel Schiff base: Synthesis, structural characterization and comparative sensor studies for metal ion detections.” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *136*, 1388-1394.
- Kumar, A., Saini, M., Mohan, B. and Kamboj, M. (2022). “Colorimetric and fluorescent Schiff base sensors for trace detection of pollutants and biologically significant cations: A review (2010–2021).” *Microchemical Journal*, *181*, 107798.
- Kumari, N., Singh, S., Baral, M. and Kanungo, B. K. (2023). Schiff bases: a versatile fluorescence probe in sensing cations. *Journal of Fluorescence*, *33*(3), 859-893.
- Li, G., Zheng, J., Klimes, K., Zhu, Z. Q., Wu, J., Zhu, H. and Li, J. (2019). “Novel carbazole/fluorene-based host material for stable and efficient phosphorescent OLEDs.” *ACS applied materials & interfaces*, *11*(43), 40320-40331.
- Lin, Q., Yang, Q., Sun, B., Wei, T. and Zhang, Y. (2014). “A Novel Highly Selective" Turn-On" Fluorescence Sensor for Silver Ions Based on Schiff Base.” *Chinese Journal of Chemistry*, *32*(12), 1255-1258.
- Liu, Q., Liu, T. and Fang, Y. (2020). “Perylene bisimide derivative-based Fluorescent film sensors: From sensory materials to device fabrication.” *Langmuir*, *36*(9), 2155-2169.
- Liu, Y., Pang, L., Liu, T., Guo, J., Wang, J., & Li, W. (2020). “Novel triphenylamine polyazomethines bearing carbazole and trifluoromethyl substituents: Preparation and electrochromic behavior.” *Dyes and Pigments*, *173*, 107921.
- Mahapatra, A. K., Maji, R., Maiti, K., Mondal, S., Ali, S. S., Manna, S. K. and Sahoo, P. (2017). “Carbazole-driven ratiometric fluorescence turn on for dual ion recognition of Zn<sup>2+</sup> and Hg<sup>2+</sup> by thiophene-pyridyl conjugate in HEPES buffer medium: spectroscopy, computational, microscopy and cellular studies.” *Supramolecular Chemistry*, *29*(3), 215-228.
- Mahata, S., Janani, G., Mandal, B. B. and Manivannan, V. (2021). “A coumarin based visual and fluorometric probe for selective detection of Al (III), Cr (III) and Fe (III) ions

- through “turn-on” response and its biological application.” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 417, 113340.
- Malinauskas, A. (2001). “Chemical deposition of conducting polymers.” *Polymer*, 42(9), 3957-3972.
- Mighani, H. (2020). “Schiff Base polymers: synthesis and characterization.” *Journal of Polymer Research*, 27, 1-18.
- Mumthaj, A. and Umadevi, M. (2024). “A selective and sensitive probes of chalcone derivative as a fluorescent chemosensor for the detection of Cr<sup>3+</sup> ion.” *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 308, 123741.
- Musikavanhu, B., Liang, Y., Xue, Z., Feng, L. and Zhao, L. (2023). “Strategies for improving selectivity and sensitivity of Schiff base fluorescent chemosensors for toxic and heavy metals.” *Molecules*, 28(19), 6960.
- Namsheer, K. and Rout, C. S. (2021). “Conducting polymers: a comprehensive review on recent advances in synthesis, properties and applications.” *RSC advances*, 11(10), 5659-5697.
- Nezakati, T., Seifalian, A., Tan, A. and Seifalian, A. M. (2018). “Conductive polymers: opportunities and challenges in biomedical applications.” *Chemical reviews*, 118(14), 6766-6843.
- Nitschke, P., Jarzabek, B., Vasylieva, M., Honisz, D., Małcki, J. G., Musioł, M., Janeczek, H. and Chaber, P. (2021). “Influence of chemical structure on thermal, optical and electrochemical properties of conjugated azomethines.” *Synthetic Metals*, 273, 116689.
- Nworie, F., Nwabue, F., Elom, N. and Eluu, S. (2016). “Schiff bases and Schiff base metal complexes: from syntheses to applications.” *Journal of Basic and Applied Research in Biomedicine*, 2(3), 295-305.
- Oner, S. and Bryce, M. R. (2023). “A review of fused-ring carbazole derivatives as emitter and/or host materials in organic light emitting diode (OLED) applications.” *Materials Chemistry Frontiers*.

- Ourari, A., Ouennoughi, Y., Aggoun, D., Mubarak, M. S., Pasciak, E. M. and Peters, D. G. (2014). "Synthesis, characterization, and electrochemical study of a new tetradentate nickel (II)-Schiff base complex derived from ethylenediamine and 5'-(N-methyl-N-phenylaminomethyl)-2'-hydroxyacetophenone." *Polyhedron*, 67, 59-64.
- Pilicode, N., Naik, P., Nimith, K. M., Acharya, M., Satyanarayan, M. N. and Adhikari, A. V. (2021). "New cyanopyridine-based  $\pi$ -conjugative poly (azomethine) s: Synthesis, characterization and electroluminescence studies." *Polymers for Advanced Technologies*, 32(1), 131-141.
- Poddar, A. K., Patel, S. S. and Patel, H. D. (2021). "Synthesis, characterization and applications of conductive polymers: A brief review." *Polymers for Advanced Technologies*, 32(12), 4616-4641.
- Poverenov, E., Li, M., Bitler, A. and Bendikov, M. (2010). "Major effect of electropolymerization solvent on morphology and electrochromic properties of PEDOT films." *Chemistry of Materials*, 22(13), 4019-4025.
- Qiu, X., Lu, R., Zhou, H., Zhang, X., Xu, T., Liu, X. and Zhao, Y. (2007). "Synthesis of linear monodisperse vinylene-linked phenothiazine oligomers." *Tetrahedron Letters*, 48(43), 7582-7585.
- Rana, S., Mittal, S. K., Singh, N., Singh, J. and Banks, C. E. (2017). "Schiff base modified screen printed electrode for selective determination of aluminium (III) at trace level." *Sensors and Actuators B: Chemical*, 239, 17-27.
- Saçak M., (2018). *Polimer Kimyası*. Gazi Kitabevi: Ankara.
- Saldivar-Guerra, E. and Vivaldo-Lima, E. (2013). *Handbook of polymer synthesis, characterization, and processing*. John Wiley & Sons.
- Shamsipur, M., Barati, A. ve Nematifar, Z. (2019). "Fluorescent pH nanosensors: Design strategies and applications." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 39, 76-141.
- Shellaiah, M., Rajan, Y. C., Balu, P. and Murugan, A. (2015). "A pyrene based Schiff base probe for selective fluorescence turn-on detection of  $Hg^{2+}$  ions with live cell application." *New Journal of Chemistry*, 39(4), 2523-2531.

- Shirakawa, H., Louis, E. J., MacDiarmid, A. G., Chiang, C. K. and Heeger, A. J. (1977). "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>." *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (16), 578-580.
- Sidana, N., Kaur, M., Kaur, H., & Devi, P. (2020). "Pyrrole-Based Schiff-Base Sensor for Copper Ions." *Chemistry Select*, 5(46), 14776-14782.
- Sobarzo, P. A., González, A., Jessop, I. A., Hauyon, R. A., Medina, J., Garcia, L. E., Zarate X., González-Henríquez, C., Schott, E., Tundidor-Camba, A. and Terraza, C. A. (2022). "Tetraphenylsilane-based oligo(azomethine)s containing 3,4-ethylenedioxythiophene units along their backbone: Optical, electronic, thermal properties and computational simulations." *European Polymer Journal*, 181, 111712.
- Srikanth, K. E., Veeraiyah, A., Pooventhiran, T., Thomas, R., Solomon, K. A., Raju, C. J. S., and Latha, J. N. L. (2020). "Detailed molecular structure (XRD), conformational search, spectroscopic characterization (IR, Raman, UV, fluorescence), quantum mechanical properties and bioactivity prediction of a pyrrole analogue." *Heliyon*, 6(6).
- Suganthi, G., Ajitha, R., Babu, A. A., Kamalesu, S., Subramanian, R., Arun, T., Godlyn, A. and Nagaraj, K. (2024). "Highly efficient fluorescence sensing of Al<sup>3+</sup> ions using a sensitive carbazole based Schiff base." *Inorganic Chemistry Communications*, 161, 112150.
- Sun, W., Li, M., Fan, J. and Peng, X. (2019). "Activity-based sensing and theranostic probes based on photoinduced electron transfer." *Accounts of Chemical Research*, 52(10), 2818-2831.
- Taskin, A. T., Balan, A., Udum, Y. A. ve Toppare, L. (2010). "Improving electrochromic properties via copolymerization." *Smart Materials and Structures*, 19(6), 065005.
- Udhayakumari, D. (2020). "Detection of toxic fluoride ion via chromogenic and fluorogenic sensing. A comprehensive review of the year 2015–2019." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 228, 117817.

- Udhayakumari, D. (2023). "Pyrrole Based Schiff Base as a Highly Sensitive Fluorescent Sensor for Fe<sup>3+</sup> and Sn<sup>2+</sup> Ions." *Current Chemistry Letters*, 12(2), 369-374.
- Udhayakumari, D. and Inbaraj, V. (2020). "A review on Schiff base fluorescent chemosensors for cell imaging applications." *Journal of fluorescence*, 30, 1203-1223.
- Upadhyay, S., Singh, A., Sinha, R., Omer, S. and Negi, K. (2019). "Colorimetric chemosensors for d-metal ions: A review in the past, present and future prospect." *Journal of Molecular Structure*, 1193, 89-102.
- Wallace, A. M., Curiac, C., Delcamp, J. H. and Fortenberry, R. C. (2021). "Accurate determination of the onset wavelength ( $\lambda_{\text{onset}}$ ) in optical spectroscopy." *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 265, 107544.
- Wang, K., Amin, K., An, Z., Cai, Z., Chen, H., Chen, H.. ... and Tang, B. Z. (2020). "Advanced functional polymer materials." *Materials Chemistry Frontiers*, 4(7), 1803-1915.
- Worku, D., Negussie, M., Raju, V. J. T. and Negussie, R. (2002). "Synthesis and study of Schiff base ligands." *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 17, 30.
- Xavier, A., Srividhya, N. (2014). "Synthesis and study of Schiff base ligands." *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 7(11), 06-15.
- Xie, B., Yin, L., Liu, C., Fan, J., Wang, X. and Li, Y. (2023). "Tunable molecular structure and optoelectronic property for narrow-bandgap triphenylamine/carbazole-BODIPY dyes in organic solar cells." *Organic Electronics*, 122, 106913.
- Xu, W., Hao, X., Li, T., Dai, S. and Fang, Z. (2021). "Dual-mode fluorescence and visual fluorescent test paper detection of copper ions and EDTA." *Acs Omega*, 6(43), 29157-29165.
- Xu, Z., Zhang, Y., Wang, B., Liu, Z., Zhao, J. and Xie, Y. (2019). "Yellow-to-blue switching of indole [3, 2-b] carbazole-based electrochromic polymers and the corresponding electrochromic devices with outstanding photopic contrast, fast switching speed, and satisfactory cycling stability." *Electrochimica Acta*, 302, 373-384.

- Yeldir, E. K. ve Kaya, İ. (2022). "Synthesis, characterization and investigation of fluorescent Sn<sup>2+</sup> probe potential of pyrene-derived monomer and its oligo (azomethine) compound." *European Polymer Journal*, 172, 111229.
- Yeldir, E. K., Kaya, İ. ve Tutluel, O. (2025). "Schiff bases and oligomers derived from trifluoromethylaniline-based monomers: Thermal, optical, electrochemical properties and applications as fluorescent probes for Sn<sup>2+</sup>." *Reactive and Functional Polymers*, 106133.
- Yıldırım, M. (2012). Poli(Aminotiyazol)ler ve Azometin Türevlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale
- Yıldız, M., Kılıç, Z., ve Hökelek, T. (1998). "Intramolecular hydrogen bonding and tautomerism in Schiff bases. Part I. Structure of 1, 8-di [N-2-oxyphenyl-salicylidene]-3, 6-dioxaoctane." *Journal of Molecular Structure*, 441(1), 1-10.
- Yin, J., Bing, Q., Wang, L. and Wang, G. (2018). "Ultrasensitive and highly selective detection of Cu<sup>2+</sup> ions based on a new carbazole-Schiff." *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 189, 495-501.
- Zhou, C., Liu, Z., Du, X. and Ringer, S. P. (2010). "Electrodeposited PEDOT films on ITO with a flower-like hierarchical structure." *Synthetic Metals*, 160(15-16), 1636-1641.