

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**DOKTORA TEZİ**

**PİRİDİLAZOMETİNFENOLLERİN POLİMERİZASYONU**

**Hacı Ökkeş DEMİR**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2006**

**Her hakkı saklıdır**

Prof. Dr. Mehmet SAÇAK danışmanlığında, Hacı Ökkeş DEMİR tarafından hazırlanan “**Piridilazometinfenollerin Polimerizasyonu**” adlı tez çalışması 25/12/2006 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Başkan: Prof. Dr. Yüksel SARIKAYA  
Ankara Üniv. Fen Fak. Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Mehmet SAÇAK  
Ankara Üniv. Fen Fak. Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Halil İbrahim ÜNAL  
Gazi Üniv. Fen-Edeb. Fak. Kimya Anabilim Dalı

Üye : Prof. Dr. Nuran PEKMEZ  
Hacettepe Üniv. Fen-Edeb. Fak. Kimya Anabilim Dalı

Üye : Doç. Dr. Meral ŞAHİN  
Ankara Üniv. Fen Fak. Kimya Anabilim Dalı

**Yukarıdaki sonucu onaylarım.**

**Prof. Dr. Ülkü MEHMETOĞLU**  
**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Doktora Tezi

### PİRİDİL AZOMETİNFENOLLERİN POLİMERİZASYONU

Hacı Ökkeş DEMİR

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

2- ve 4-[(4-piridilmetilen)-imino]fenol (2-PİF ve 4-PİF)'in polimerleri, 60-90°C arasında, bazik ortamda, yükseltgen olarak oksijen kullanılarak oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile sentezlendi. Prosesin temel değerleri ve optimum reaksiyon koşulları belirlendi. Polimerlerin verimleri sırasıyla, %50,1 ve %52,4 olarak bulundu. Sentezlenen monomer ve polimerlerin yapıları, FTIR, UV, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatıldı. <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR verilerine göre; polimerizasyon, 2-PİF'in -OH gruplarına göre, *orto*, *para* ve oksifenilen konumlarından gerçekleşmektedir. 4-PİF'in -OH gruplarına göre, *orto* ve oksifenilen konumlarından gerçekleşmektedir. Mol kütlesi dağılım değerleri ise SEC ölçümleri ile belirlenmiştir. Sayıca ortalama mol kütlesi ( $M_n$ ), kütlece ortalama mol kütlesi ( $M_w$ ) ve heterojenlik indisleri poli(2-PİF) ve poli(4-PİF) için sırasıyla 11358, 12624 g mol<sup>-1</sup>, 1,112 ve 2164, 3156 g mol<sup>-1</sup>, 1,46 olarak bulunmuştur. Termogravimetrik analiz (TG) değerlerine göre; 2-PİF, poli(2-PİF), 4-PİF ve poli(4-PİF) için 1000°C'deki karbon artık miktarı sırasıyla %18,17, %45,10, %33,68 ve %42,50 olarak bulunmuştur. Sentezlenen polimerlerin elektriksel iletkenlikleri ölçülmüş ve tipik yarı iletken özellik gösterdikleri tespit edilmiştir. Ayrıca antimikrobiyal aktiviteleri de incelenmiştir.

**2006, 115 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Moleküler oksijen, oksidatif polikondensasyon, 2-[(4-piridilmetilen)-imino]fenol, 4-[(4-piridilmetilen)-imino]fenol, polimer-Schiff bazı, polimer-şelat kompleksleri, termal analiz, iletkenlik ve antimikrobiyal aktivite.

## ABSTRACT

Ph.D. Thesis

### POLIMERIZATION OF PYRIDILAZOMETHINPHENOLS

Hacı Ökkeş DEMİR

Ankara University  
Faculty of Science  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr.Mehmet SAÇAK

The polymers of 2- and 4-[(4-pyridilmethylene)-imino] phenol (2-PIP and 4-PIP) have been synthesized from the oxidative polycondensation (OP) reaction by using molecular oxygen as oxidant in an aqueous alkaline medium between 60-90°C. Optimum reaction conditions and the main parameters of the process were determined. The yields of polymers were found to be 50.1% and 52.4% by using molecular oxygen as oxidant in an aqueous alkaline medium. The structures of the synthesized monomers and polymers were confirmed by FTIR, UV, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR and elemental analysis techniques. The characterizations were made by TG-DTA, size exclusion chromatography (SEC) and solubility tests. The <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR data shows that the polymerization proceeded with C-C and C-O-C coupling system of *ortho* and *para* positions and oxyphenylene according to -OH group of 2-PIP and *ortho* positions for 4-PIP. The molecular weight distribution values of the product were determined from SEC measurement. The number-average molecular weight ( $M_n$ ), weight-average molecular weight ( $M_w$ ) and polydispersity index (PDI) values of poly-2-[(4-pyridilmethylene)-imino]phenol (poly-2-PIP) and poly-4-[(4-pyridilmethylene)-imino]phenol (poly-4-PIP) were found to be 11358, 12624 g.mol<sup>-1</sup>, 1.112 and 2164, 3156 g mol<sup>-1</sup>, 1.46, respectively. According to thermo gravimetric analysis (TG), the carbon residues of 2-PIP, poly-2-PIP, 4-PIP and poly-4-PIP were found to be 18.17%, 45.10%, 33.68% and 42.50, %respectively, at 1000°C. Electrical conductivities of the polymers were measured, showing that the polymers are a typical semiconductor. Also, antimicrobial activities of the compounds were tested against some microorganisms.

**2006, 115 pages**

**Keywords:** Molecular oxygen, oxidative polycondensation, 2-[(4-pyridilmethylene)-imino] phenol, 4-[4-pyridilmethylene]-iminophenol, polymer-Schiff base, polymer-chelat complexes, thermal analyses, conductivity and antimicrobial activity.

## TEŞEKKÜR

Bu araştırmanın planlanmasında ve yürütülmesinde, çalışmalarım süresince benden bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek akademik ortamda olduğu kadar beşeri ilişkilerde de engin fikirleriyle yetişme ve gelişmeye katkıda bulunan danışman hocam sayın Prof. Dr. Mehmet SAÇAK'a, saygı ve şükranlarımı sunarım.

Ayrıca çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteğini gördüğüm değerli arkadaşlarım Arş. Gör. Cumali ÇELİK, Dr. Esin İSPİR, Ali BİLİCİ ve Ali ÇETİNER'e, antimikrobiyal aktivitelerin araştırmasını yapan Dr. Sevil TOROĞLU'na, tez çalışmam süresince desteğini esirgemeyen aileme, eşim Fatma ve oğlum Mehmet'e teşekkür ederim.

Hacı Ökkeş DEMİR  
Ankara, Aralık 2006

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	xi
1. GİRİŞ .....	1
1.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler .....	2
1.2 Polimerlerin Sentezi .....	2
1.2.1 Katılma (Zincir) polimerizasyonu .....	3
1.2.2 Basamaklı polimerizasyon .....	3
1.3 Polimerlerde Mol Kütlesi Türleri .....	9
1.3.1 Jel geçirgenlik kromatografisi .....	12
1.4 Polimerlerin Isıl Özellikleri .....	15
1.4.1 Termal analiz yöntemleri .....	17
1.5 Schiff Bazları .....	19
1.6 Fenollerin Oksidatif Polimerizasyonu .....	20
1.7 Polifenollerin Özellikleri .....	23
1.8 Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Teknikler .....	26
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	27
2.1 Polifenollerin Kullanım Alanları .....	43
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	45
3.1 Materyal .....	45
3.1.1 Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler .....	45
3.1.2 Kullanılan cihazlar .....	48
3.2 Yöntem .....	49
3.2.1 2-[4-piridilmetilen]iminofenolün sentezi .....	49
3.2.2 4-[4-piridilmetilen]iminofenolün sentezi .....	49
3.2.3 Poli(2-PİF)'in sentezi .....	50
3.2.4 Poli(4-PİF)'in sentezi .....	50

3.2.5 Monomer ve polimerlerin metal komplekslerinin sentezi .....	51
3.2.5.1 2-PİF'in metal komplekslerinin sentezi .....	51
3.2.5.2 Poli(2-PİF)'in metal komplekslerinin sentezi .....	51
3.2.5.3 4-PİF'in metal komplekslerinin sentezi .....	52
3.2.5.4 Poli(4-PİF)'in metal komplekslerinin sentezi .....	52
3.2.6 Sentezlenen maddelerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler .....	52
3.2.7 Antibiyotik disklerin ve mikroorganizma kültürlerinin hazırlanması .....	53
3.2.7.1 Antibiyotik disklerin hazırlanması .....	53
3.2.7.2 Mikroorganizma kültürlerinin hazırlanması .....	53
3.2.8 Elektriksel iletkenliklerin incelenmesi .....	54
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	55
4.1 Polimerizasyon Koşulları .....	55
4.1.1 Poli(2-PİF)'in sentezi .....	55
4.1.2 Poli(4-PİF)'in sentezi .....	59
4.2 Monomer ve Polimerlerin Karakterizasyonu .....	63
4.2.1 Monomer ve polimerlerin kimyasal bileşimi, erime noktası ve fiziksel görünümü .....	63
4.2.2 Çözünürlük .....	64
4.2.3 UV-Visible spektrumları .....	65
4.2.4 FTIR spektrumları .....	66
4.2.5 <sup>1</sup> H- ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumları .....	69
4.2.6 Reaksiyon Mekanizmaları .....	75
4.2.7 Mol kütlesi ve dağılım eğrileri .....	78
4.2.8 TG-DTA eğrileri .....	81
4.3 Metal Kompleksleri .....	86
4.4 Sentezlenen Maddelerin Antimikrobiyal Etkilerinin Araştırılması .....	94
4.5 Polimerlerin İletkenliği .....	99
4.6 3-Aminofenol ve 4-piridinaldehitten Schiff-Baz Monomer Sentezi ile İlgili Yapılan Çalışmalar .....	101
4.6.1 3-Aminofenol ve 4-piridinaldehitten Schiff-baz monomer sentezi .....	101
4.6.2 3-Aminofenol ve 4-piridinaldehitin kondensasyonu reaksiyonunda sentezlenen maddenin karakterizasyonu .....	101

<b>5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER</b> .....	104
<b>KAYNAKLAR</b> .....	106
<b>EK 1 2-<i>PİF</i> ve 4-<i>PİF</i>'in Polimerizasyon Koşullarına Ait Çizelgeler</b> .....	113
<b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....	115

## SİMGELER DİZİNİ

°A	Angstrom
°C	Derece Santigrad
g	Gram
$\lambda_{\max}$	Maksimum Dalga Boyu
mL	Mililitre
cm	Santimetre
nm	Nanometre
%	Yüzde
AcO	Asetat Kökü
Ar-	Aromatik
DMF	Dimetil formamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMSO-d <sub>6</sub>	Dötero Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
E.n.	Erime Noktası
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
H.I.	Heterojenlik İndeksi
IR	Infrared Spektroskopisi
M	Metal
MA	Molekül Ağırlığı
M <sub>n</sub>	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M <sub>w</sub>	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
MKD	Mol Kütle Dağılımı
M-O	Metal Oksijen Bağı
M-N	Metal Azot Koordine Kovalent Bağı
NLO	Non-lineer optik
OQ	Oligooksikinolin
PP	Polipropilen
ppm	Milyonda bir kısım
PPO	Poli(2,6-dimetil fenilen oksit)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskop
s	Saniye
S	Siemens
T <sub>e</sub>	Kristal Erime Noktası
T <sub>g</sub>	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TG	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofur
UV	Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
<sup>1</sup> H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>13</sup> C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
2-PİF	2-[4-piridilmetilen]iminofenol
4-PİF	4-[4-piridilmetilen]iminofenol

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Poliester oluşum tepkimesi .....	4
Şekil 1.2 Oligoester akrilatların oluşumu .....	6
Şekil 1.3 Poli- <i>p</i> -fenilenin sentezi .....	8
Şekil 1.4 Diferansiyel termal analizde a. $\Delta T$ ve $T$ sıcaklıklarının ölçülmesi, b. $\Delta T$ - $T$ grafiğinin şematik olarak gösterilmesi .....	17
Şekil 1.5 Schiff bazları oluşum mekanizması .....	19
Şekil 2.1 2,6-disübstitüye fenollerin oksidatif polimerizasyonu .....	27
Şekil 2.2 Bir azo oligomer (II) ile onun özelliklerini karşılaştırmak için sentezlenen bir model bileşik (I) .....	34
Şekil 2.3 Stiren-maleik anhidrit kopolimerinin tiyosemikarbazit ve salisil aldehit ile Schiff baz biçimine modifiye edilme tepkimesi .....	35
Şekil 2.4 Polistiren destekli iki yeni tür polimer, PSHQAD (I) ve PSOPD(II) .....	36
Şekil 2.5 ( $\omega$ -hidroksialkiloksi)anilinler ile 5-nitro-2-tiyofen-kaboksaldehitin kondensasyonu sonucu elde edilen Schiff bazı monomerler .....	36
Şekil 2.6 4( $\omega$ -metakriloiloksi)anilin ile 5-nitro-2-tiyofen-kaboksaldehitin metakrilatın polimerleşme reaksiyonu .....	36
Şekil 2.7 Schiff bazı monomer ile metil metakrilat ve etil akrilatın kopolimerizasyonu ile yeni tür polimer Schiff bazlarına örnek .....	37
Şekil 2.8 2,4-dihidroksi benzaldehit ve anilin ile akriloil klorürün kondensasyonu .....	38
Şekil 2.9 Poli(2-hidroksi-4-akriloiloksi-N-fenilbenzimidin)in metal kompleksleri .....	39
Şekil 2.10 $\alpha$ - ve $\beta$ -naftil aminin <i>p</i> -hidroksi benzaldehit ile kondensasyon ürünleri .....	40
Şekil 3.1 2-[4-piridilmetilen]iminofenolün sentezi .....	49
Şekil 3.2 4-[4-piridilmetilen]iminofenolün sentezi .....	50
Şekil 3.3 2-PİF'in oksidatif polimerizasyonu .....	50
Şekil 3.4 4-PİF'in oksidatif polimerizasyonu .....	51
Şekil 4.1 Poli(2-PİF) sentezinde, $O_2$ akış hızının % verim üzerine etkisi .....	56
Şekil 4.2 Poli(2-PİF) sentezinde, monomer derişiminin % verim üzerine etkisi .....	57
Şekil 4.3 Poli(2-PİF) sentezinde, sıcaklık ve sürenin % verim üzerine etkisi .....	58
Şekil 4.4 Poli(4-PİF) sentezinde, $O_2$ akış hızının %verim üzerine etkisi .....	59
Şekil 4.5 Poli(4-PİF) sentezinde, monomer derişiminin %verim üzerine etkisi .....	60

Şekil 4.6 Poli(4-PİF) sentezinde, sıcaklık ve sürenin %verim üzerine etkisi .....	61
Şekil 4.7.a. 2-PİF, b. poli(2-PİF)'in UV spektrumları .....	65
Şekil 4.8.a. 4-PİF, b. poli(4-PİF)'in UV spektrumları .....	66
Şekil 4.9.a. 2-PİF, b. poli(2-PİF)'in FTIR spektrumları .....	67
Şekil 4.10.a. 4-PİF, b. poli(4-PİF)'in FTIR spektrumları .....	68
Şekil 4.11 2-PİF'in açık yapısı .....	69
Şekil 4.12 2-PİF'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	70
Şekil 4.13 2-PİF'in <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	70
Şekil 4.14 Poli(2-PİF)'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	71
Şekil 4.15 Poli(2-PİF)'in <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	71
Şekil. 4.16 4-PİF'in açık yapısı .....	72
Şekil 4.17 4-PİF'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	73
Şekil 4.18 4-PİF'in <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	73
Şekil 4.19 Poli(4-PİF)'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	74
Şekil 4.20 Poli(4-PİF)'in <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	74
Şekil 4.21 Poli(2-PİF)'in oluşum mekanizması .....	76
Şekil 4.22 Poli(4-PİF)'in oluşum mekanizması .....	77
Şekil 4.23 a. Poli(2-PİF), b. poli(4-PİF)'in yapısal şeklinden bir kısım .....	78
Şekil 4.24 Poli(2-PİF)'in mol kütlesi dağılım eğrisi .....	78
Şekil 4.25 Poli(4-PİF)'in mol kütlesi dağılım eğrisi .....	79
Şekil 4.26 2-PİF'in TG-DTA eğrisi .....	84
Şekil 4.27 Poli(2-PİF)'in TG-DTA eğrisi .....	85
Şekil 4.28 4-PİF'in TG-DTA eğrisi .....	85
Şekil 4.29 Poli(4-PİF)'in TG-DTA eğrisi .....	86
Şekil 4.30 2-PİF'in metal komplekslerinin FTIR spektrumları .....	90
Şekil 4.31 Poli(2-PİF)'in metal komplekslerinin FTIR spektrumları .....	91
Şekil 4.32 4-PİF'in metal komplekslerinin FTIR spektrumları .....	92
Şekil 4.33 Poli(4-PİF)'in metal komplekslerinin FTIR spektrumları .....	93
Şekil 4.34 Mikroorganizmalara etki eden madde sayısı .....	97
Şekil 4.35 Sentezlenen maddelerinden bazılarının a. <i>Mycobacterium smegmatis</i> , b. <i>Pseudomonas aeroginasa</i> bakterileri üzerindeki inhibisyon zonları .....	98

Şekil 4.36 Sentezlenen maddelerinden bazılarının <i>Escherichia coli</i> bakterisi a. ve b. üzerindeki inhibisyon zonları .....	98
Şekil 4.37 Sentezlenen maddelerinden bazılarının a. <i>Bacillus megaterium</i> , b. <i>Pseudomonas aeruginosa</i> bakterileri üzerindeki inhibisyon zonları .....	99
Şekil 4.38 Polimerlerin iletkenliğinin iyot dop süresine bağlı değişimi grafiği .....	100
Şekil 4.39 3-Aminofenol ve 4-piridinaldehit kondensasyon reaksiyonunun ürünün IR spektrumu .....	102
Şekil 4.40 Elde edilen ürünün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	103

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Sentezlenen maddelerin elementel analiz, erime ve verim değerleri .....	63
Çizelge 4.2 Sentezlenen maddelerin çözünürlük testi .....	64
Çizelge 4.3 O <sub>2</sub> akış hızına göre 4-PİF'in mol kütlesi dağılım değerlerinin değişimi .....	80
Çizelge 4.4 Reaksiyon sıcaklığı ile 4-PİF'in mol kütlesi dağılım değerlerinin değişimi .....	80
Çizelge 4.5 Reaksiyon süresi ile 4-PİF'in mol kütlesi dağılım değerlerinin değişimi ...	80
Çizelge 4.6 Monomer ve polimerlerin TG değerleri .....	81
Çizelge 4.7 Monomer ve polimerlerin TG bozunma aşama parametreleri .....	82
Çizelge 4.8. Metal komplekslerinin bazı özellikleri .....	87
Çizelge 4.9 Sentezlenen metal komplekslerinin çözünürlük testi .....	88
Çizelge 4.10 Sentezlenen maddelerin bazı bakteri ve mantarlara karşı antibakteriyel ve antifungal etkileri .....	95
Çizelge 4.11 Polimerlerin iletkenlik değerlerinin iyot ile dop süresine bağlı olarak değişimi .....	102

## 1. GİRİŞ

Son yıllarda, konjuge bağ ve aktif hidroksil grupları(-OH) içeren Schiff bazı polimerler üzerine yapılan araştırmaların sayısı oldukça fazladır. Bu tip polimerler, paramagnetizm, yarı-iletkenlik, elektrokimyasal hücreler ve yüksek enerji etkilerinde kararlılık gibi kullanışlı özelliklere sahiptir (Mamedov *et al.* 1997, Suh and Shim 2000). Bu özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklıkta yüksek kararlılığa sahip kompozitlerin hazırlanmasında, termostabilizörlerde, grafit materyallerde, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerde, fotorezistlerde, antistatik ve aleve dayanıklı malzemelerin hazırlanmasında kullanılmıştır (Baughman *et al.* 1982, Ragimov *et al.* 1997, El-Shekeil *et al.* 1997, Diaz *et al.* 1999, Aly and Khalaf 2000, Grigoras and Catanescu 2004).

Bu polimerlere başka fonksiyonel grupların da katılmasıyla, yeni kullanışlı bir çok özellikler kazandırılabilir. Schiff bazı polimerler çeşitli bakteri, maya ve mantarlara karşı anti-mikrobiyal aktivite göstermiştir (Kaya *et al.* 2002a,b). Çeşitli fonksiyonel gruplara sahip polifenoller, endüstriyel atık suların içerdiği zehirli ağır metallerin temizlenmesi işleminde kullanılabilir. Bu nedenle polimer-metal komplekslerinin sentezi, analitik ve çevre kimyası açısından önemlidir. Bu avantajlar göz önüne alınarak polimer yapıları ligandlar hazırlanmış ve geçiş metallerinin bir çoğu ile kompleks formları denenmiştir. Böylece büyük oranda uygulama alanına sahip olmuştur (Kaya and Gül 2004).

Fenol türevlerinin yükseltgen polimerizasyonunda, monomer üniteleri arasında, iki tip bağlanma görülür. Bunlar, C-C ve C-O-C bağlanmalarıdır. Polimerizasyon süresince gerçekleşebilir. Bağlanma seçiciliği üzerine Kobayashi and Higashimura (2003) çalışmış ve C-C bağlanma seçiciliği için muhtemel üç farklı reaksiyon mekanizması önermiştir. Oligofenol (Patel and Patil 1981) ve poliazometin (Kaya 2004)'lerin polimerizasyonunda, bağlanmaların bölgesel seçiliğinin olduğu bulunmuştur.

Bu çalışmada, 2-aminofenol, 3-aminofenol ve 4-aminofenolün 4-piridinaldehit ile kondensasyonu ile bir seri Schiff bazı monomer hazırlanması, hazırlanan bu monomerlerin bazik ortamda oksidatif polimerizasyon reaksiyonunun

gerçekleştirilmesi, reaksiyon verimi üzerine çeşitli parametrelerin etkisinin incelenmesi ve FTIR, UV,  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -NMR, elementel analiz, TG-DTA ve GPC tekniklerinin kullanılarak ürünlerin karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca sentezlenen maddelerin metal asetat tuzları ile reaksiyonları, çeşitli mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteleri ve polimerlerin elektriksel iletkenlikleri gibi özelliklerinin araştırılması da amaçlanmıştır.

## **1.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler**

Polimer, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu iri molekülün adıdır. 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, bir çok alanda ilgi çeken materyaller olmuştur. Tıp, tekstil, makine gibi bir çok dalda geniş kullanım alanlarına sahiptir. Polimer kimyasında karşılaşılan en önemli sorun, küçük mol kütleli maddelere yönelik kimyasal ve fiziksel temel kuram veya tekniklerin, iri ve karmaşık yapıdaki polimer molekülleri üzerine uygulanmasındaki güçlütür.

Polimerler, çoğu noktada kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından küçük molekülü maddelerden ayrılırlar. Bu nedenle, polimerlerde gözlenen farklı davranışlar, küçük molekülü kimyasallar için zaman içerisinde geliştirilmiş ve kullanılagelmiş tanımlamalar ya da kavramlarla açıklanamaz. Ayrıca, yeni bir bilim dalı olarak sayılabilecek polimer kimyası alanında yeni kavram ve açıklamalara ihtiyaç duyulmaktadır. Monomer, polimer, mol kütle dağılımı v.b. tanımlamalar bunlara örnek olarak verilebilir (Saçak 2004).

## **1.2 Polimerlerin Sentezi**

Polimer sentezi, işleyiş mekanizmaları açısından bakıldığında; 1. Katılma (Zincir) polimerizasyonu, 2. Basamaklı polimerizasyon şeklinde başlıca iki gruba ayrılır.

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri aktif merkezlere ard arda katılarak zinciri büyütürler. Büyüme tepkimeleri her zaman aktif zincirlerle monomer molekülleri arasındadır. Polimerizasyonun ilk anlarında yüksek mol kütleli polimerler oluşur, tepkime süresince de ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve monomer bulunur.

Basamaklı polimerizasyon, fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer diğer bir monomerle etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerizasyon ortamında bulunan her büyüklükteki molekül birbirleriyle tepkimeye girebilir ve polimerin mol kütlesi yavaş yavaş, uzun bir zaman aralığında artar.

### **1.2.1 Katılma (Zincir) polimerizasyonu**

Bu tür polimerizasyonda monomerler, doğrudan birbirine katılarak makro molekül zincirini oluştururlar. Polimerleri oluşturmak üzere birleşen birimler, birbirlerinin tıpatıp aynısı olabileceği gibi, iki veya daha çok çeşitli moleküllerde olabilirler. Bu polimerizasyon türünde, genellikle doymamış bağlara sahip etilen, stiren, vinil klorür v.b. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur.

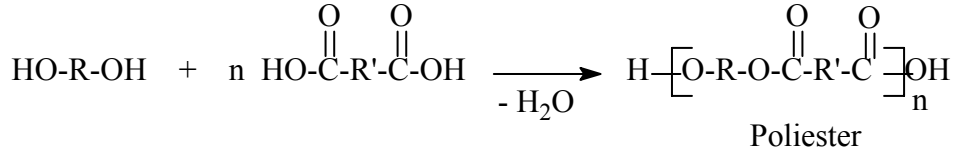
Zincir polimerizasyonu, serbest radikaller, iyonlar (anyon veya katyon) veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin 0,1 s gibi çok kısa sürede yüksek mol kütlelerine ( $10^5$ - $10^7$  gibi) ulaşmasıdır. Reaksiyonun başlamasından çok kısa bir süre sonra dahî, ortamda çok az fakat çok yüksek mol kütleli polimer ve çok sayıda monomer vardır. Zamanın ilerlemesiyle monomer-polimer dönüşümü artar, ancak oluşan polimerin mol kütlesi değişmez.

### 1.2.2 Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerler kondensasyon, Diels-Alder katılması, Friedel-Crafts katılması tepkimeleri gibi organik tepkimelerle sentezlenebilir. Sözü edilen tepkimelerin içerisinde kondensasyon, basamaklı polimer eldesine en uygunudur.

Kondensasyon tepkimeleri  $-OH$ ,  $-NH_2$ ,  $-COOH$  türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında gözlenir. Tepkimeye katılan moleküller, aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşirler, ayrılan küçük molekül çoğu kez sudur. Kondensasyon yöntemiyle polimer elde edilebilmesi için en az iki noktadan kondensasyona girebilecek kimyasal maddeler gereklidir. Kondensasyon tepkimelerinin bu noktalardan ard arda ilerlemesiyle (polikondensasyon) polimer zincirleri oluşur. Polikondensasyon yöntemiyle polimerik maddelerin sentezinde çok değişik kimyasal reaksiyonlardan yararlanır. Bunlar; esterleşme, amidleşme, üretan oluşması ve aromatik süstitüsyon gibi reaksiyonlardır.

Örneğin; poliesterler, diol ve dikarboksilik asit arasındaki kondensasyon tepkimelerinden sentezlenebilir (Şekil 1.1).

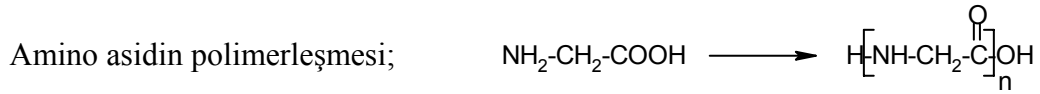


Şekil 1.1 Poliester oluşum tepkimesi

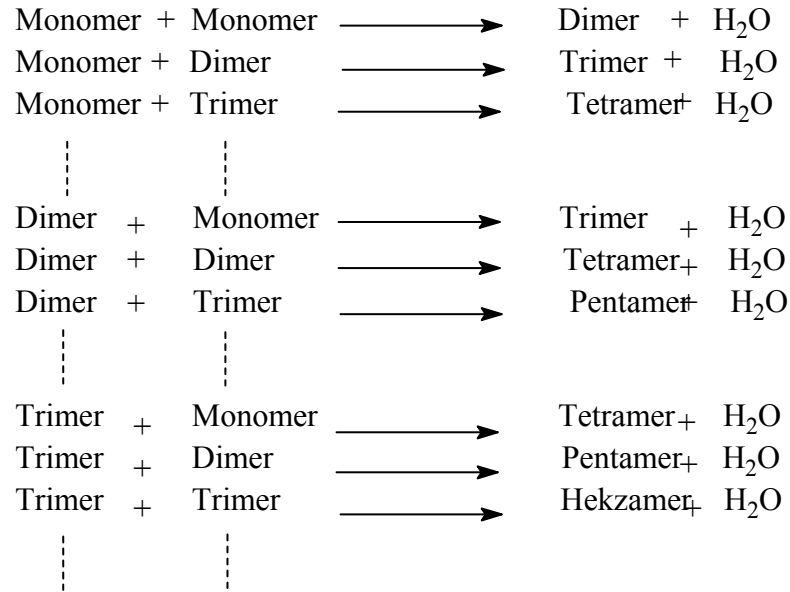
Kondensasyon polimerizasyonlarında maddelerin reaksiyona yatkın gruplarına *fonksiyonel grup* denir. Kondensasyon polimerizasyonlarında reaksiyona giren maddelerin  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  v.b. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıması gerekir. Bu tür reaksiyonlar genellikle  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  v.b. gibi küçük moleküller çıkararak kondensasyon polimerlerini oluştururlar. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve Naylon 6'nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi küçük molekül çıkışı olmadığı halde doğrudan monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerizasyon reaksiyonları da genellikle bu grupta değerlendirilir.

Polimerizasyon ortamına, gliserin (3 fonksiyonlu) yada pentaeritritol (4 fonksiyonlu) gibi çok fonksiyonlu grupları bulunan moleküllerin katılması ile dallanmış ve ağ yapılı polimerler meydana gelebilir.

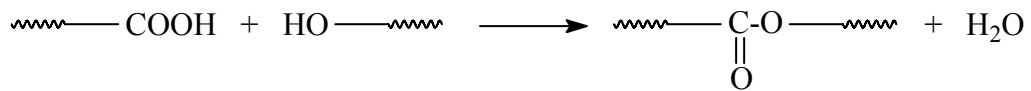
Çok fonksiyonlu monomer molekülleri birbirinden farklı olabileceği gibi değişik fonksiyonlu grupları bulunan bir tek monomer molekülü de olabilir. Polikondensasyon polimerlerinin oluşması için birbiriyle etkileşen grupların bir tek madde (örneğin; amino asit) olması da yeterlidir.



Polikondensasyon polimerizasyonları “basamaklı polimerizasyon” olarak da tanımlanır. Çünkü bu tür polimerizasyonda önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir, trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimer zincir boyu uzar. Bu, poliesterlerin oluşum mekanizması üzerinde gösterilirse;



Poliesterleşme tepkimesinin ilerlediği ortamda bulunan her boy zincir birbirleriyle kondensasyon tepkimesine girebilir ve bu tepkimeler,

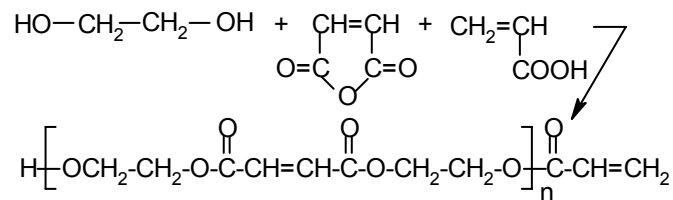


şeklinde genelleştirilir.

Zincir uçlarındaki –OH ve –COOH gruplarının tepkimeye girme hızının, bağlı buldukları zincirlerin büyüklüğünden etkileneceği düşünüldüğünde, polikondensasyon mekanizmasında yer alan her bir tepkimenin hız sabiti, dolayısıyla hızı da farklı olur. Bu koşullarda her adımın hızı, ayrı bir hız sabiti kullanılarak ayrı bir bağıntıyla verilmelidir. Sonuçta, kinetik inceleme olanaksızlaşır ve yararlı eşitlikler elde edilemez.

Bu özellik kondensasyon polimerizasyonu ile zincir polimerizasyonu arasındaki en önemli farktır. Bu türde, her uzunluktaki polimer zinciri boyunu uzatarak büyür. Polimerizasyonun başlatılmasından sonra, örneğin ortalama mol kütlesi yaklaşık 10.000'e ulaştığında, ortamdaki monomerlerin tamamına yakın bölümü reaksiyona girmiştir. Ancak polimerizasyonun sonuna doğru polimer zincirleri son boylarına ulaşabilir. Yukarıdaki örneklerde görüleceği gibi iki fonksiyonel grup taşıyan monomerlerin polikondensasyonu ile doğrusal polimerler sentezlenir.

Bu zamanda oluşan polimerlerin mol kütleleri 5.000-10.000 veya daha fazla olur. Bu polimerler reaktifliklerini korurlar. Polikondensasyon reaksiyonlarının bu özelliklerinden yararlanarak teknikte yararlı olan oligomerler elde edilir. Oligoester akrilatları bu oligomerlere örnek gösterilebilir. Oligomerleri elde etmek için di- ve poliglikolleri ftalik anhidritle ve akrilik asitlerle polikondensasyon reaksiyonlarına sokulurlar (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 Oligoester akrilatların oluşumu

Oligomerler, ester akrilatlar yapılarında reaktif doymamış bağlar içerdiklerinden ve sıvı yada düşük sıcaklıklarda eriyen ve çözünür maddeler olduklarından çok kolaylıkla üç boyutlu polimerlere çevrilebilirler. Yani bu oligomerler çok basit bir teknoloji ile gerekli malzemelere dönüştürülebilirler. Bu malzemeler üç boyutlu yapılarından dolayı yüksek mekaniksel, kimyasal ve ısıl dirence sahip olurlar.

### ***Polikondensasyon reaksiyonları***

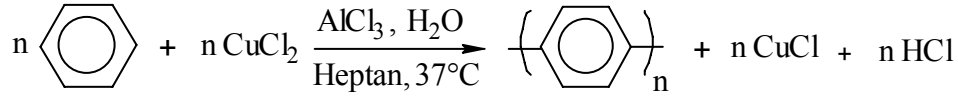
Polikondensasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarının mekanizmaları arasında önemli farklılıklar vardır. Bunlar;

1. Polikondensasyon reaksiyonlarında ortamda bulunan herhangi iki molekül türü reaksiyona sokulabilir.
2. Polikondensasyon reaksiyonlarının başlangıcında monomerler tükenir ve ortamda meydana gelen polimerlerin polimerleşme derecesi 10 olursa ortamda %1'den az monomer kalır.
3. Polikondensasyon reaksiyonlarında mol kütlesi sürekli olarak artar.
4. Bu reaksiyonlarda yüksek mol kütleli polimerler elde etmek için uzun reaksiyon süreleri gereklidir.
5. Polikondensasyon reaksiyonlarının herhangi bir anında sistemde her türlü moleküllerin bir karışımı bulunur.

Polikondensasyon yöntemi ile polimerler elde etmek için bir takım reaksiyonlar kullanılır.

### ***Oksidatif polikondensasyon reaksiyonları ve polimerleri***

Kovacic (1962), ilk kez Lewis asitleri varlığında, kuvvetli anorganik yükseltgenler yardımı ile aktif çift bağları ve katılma reaksiyonlarına yatkınlığı olmayan benzeni oksidatif polikondensasyona uğratarak poli-*p*-fenileni sentezlemiştir (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 Poli-*p*-fenilenin sentezi

Bu reaksiyon, benzenin aktif çift bağları ve katılma reaksiyonlarına yatkınlığı olmamasına rağmen yöntem ve elde edilen ürün açısından, polimer kimyası alanında önemli bir sentezdir. Muhtemelen bu reaksiyonda AlCl<sub>3</sub>, benzen ve suyla kompleks oluşturarak benzen halkasını aktifleştirmekte ve benzen molekülleri arasında katılmayı sağlamaktadır.

Benzen moleküllerinin oksidatif polikondensasyonu ile sentezlenen poli-*p*-fenilen, erime ve çözünme özelliği olmayan, tuğla renkli katı toz halinde bir maddedir. Yarı iletken özellik göstermekte ve bilinen polimerler arasında yüksek sıcaklıklara karşı en dayanıklı polimerlerdendir. Zor sentez koşullarına karşın, poli-*p*-fenilen hiçbir yerde kullanılmamaktadır. Bütün dezavantajlarına rağmen, ilk defa Kovacic (1962) tarafından gerçekleştirilen bu tepkime; oligo- ve poliarilenlerin onlarca çeşitlerinin sentezine ve özelliklerinin araştırılmasına öncülük etmiştir. Son yıllarda poliarilenlerin erime ve çözünme özellikleri gösterecek toluen, dimetoksi benzen ve naftalin gibi türevleri üzerinde yapılan araştırmaların sayısı oldukça dikkat çekicidir.

### ***Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarının özellikleri***

Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarının, polimerizasyon ve polikondensasyon reaksiyonlarına benzer ve bunlardan farklı yönleri bulunmaktadır. Bu reaksiyonların temel özellikleri şu şekilde sıralanmıştır.

1. Oksidatif polikondensasyon tepkimeleri, başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleşmektedir.
2. Oksidatif polikondensasyon tepkimelerinde yükseltgen kullanılması zorunluluğu vardır.

3. Bu reaksiyon aynı zamanda basamaklı polimerizasyon olup, polimerizasyon reaksiyonu ilerlerken yapıdan, su ve HCl gibi küçük moleküllü maddeler ayrılır.
4. Oksidatif polikondensasyon tepkimelerinde elektron verici yan gruplar monomerin aktifliğini ve polimerin verimini yükseltir.
5. Oksidatif polikondensasyon tepkimeleri tersinmezdir. Oluşan polimer zincirleri, fonksiyonel gruplu polimerlerle ve küçük moleküllü maddelerle etkileşmezler.
6. Polimerizasyonun ilerleyişi sırasında ortamda her zaman monomer mevcuttur.

Görüldüğü gibi oksidatif polikondensasyon tepkimeleri bazı yönleriyle katılma, bazı yönleriyle ise polikondensasyon reaksiyonlarına benzer özellikler göstermektedir. Bu nedenle reaksiyon bilimsel kaynaklarda, oksidatif polikondensasyon veya oksidatif polimerizasyon olarak iki şekilde de isimlendirilmektedir.

### **1.3 Polimerlerde Mol Kütlesi Türleri**

Bir polimerin mol kütlesi, onun eldesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem arz eder. Polimerik maddelerin ilginç ve faydalı mekanik özellikleri, bu tür maddelerin yüksek mol kütleli olmalarına dayanır. Mol kütlesi 5.000-10.000'in altında ise mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Bu büyüklüklerin üzerinde, polimerin mekanik dayanıklılığı, mol kütlesi ile hızla artar. Çok yüksek mol kütlelerinde ise mekanik davranışlarda fazla bir değişme gözlenmez.

Polimer zincirinin uzunluğu, basamaklı polimerizasyonlarda olsun, zincir reaksiyonu polimerizasyonlarında olsun tamamen rastgele olaylarla belirlenir. Her iki şekilde de elde edilen polimerik ürün çok çeşitli zincir uzunluklarındaki moleküllerden meydana gelebilir. Bir polimerin mol kütlesi sözünden küçük moleküllü bileşiklerinkinden bütünü değişik bir nicelik anlaşılmalıdır. Polimerik maddelerde makromolekül zincirleri mol kütlesi bakımından heterojen ya da polidisperstir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli mol kütlelerine sahip moleküllerin bir karışımı şeklindedir. Bu nedenle, polimerlerde ortalama mol kütlesi söz konusudur. Bir polimeri tam anlamıyla karakterize edebilmek için önce, ortalama mol kütlesi ile mol kütlesi dağılımını belirtmek gerekir.

Polimerlerde genellikle ortalama mol kütlesinden söz edilir. Bir polimer örneğinin ortalama mol kütlesini belirlemek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir.

### ***Sayıca-ortalama mol kütlesi ( $M_n$ )***

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

$$M_n = (\sum N_i \cdot M_i / \sum N_i) = (\text{Toplam kütle} / \text{Toplam sayı})$$

Burada  $N_i$  ve  $M_i$ : sırasıyla “i” ile gösterilen belli boydaki moleküllerin sayısı ve mol kütlesidir.  $M_n$  değerinin bulunması için, donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebülyoskopi), ozmotik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemler kullanılır.

### ***Kütlece-ortalama mol kütlesi ( $M_w$ )***

Bu ortalama değer her fraksiyonun mol kütlesi ile kütle kesrinin çarpılıp elde edilen değerlerin toplanması ve toplam kütleyle bölünmesi ile bulunur.

$$M_w = (\sum W_i \cdot M_i / \sum W_i) = (\sum N_i \cdot M_i^2 / \sum N_i \cdot M_i)$$

Burada  $W_i$ , “i” ile gösterilen fraksiyonun kütle kesridir.  $M_w$  değeri, ışığın saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı kütleyi yansıtan yöntemlerle bulunur.

### ***Viskozite-ortalama mol kütlesi ( $M_v$ )***

Bu ortalama değer, polimerin uygun bir çözücüdeki çözeltisinde viskozite sayısı ile mol kütlesi arasındaki ilişkiyi gösterir. Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada eşitliğinden yararlanılarak bu ortalama değer bulunur.

### ***z-Ortalama mol kütlesi ( $M_z$ )***

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

$$M_z = (\sum N_i \cdot M_i^3) / (\sum N_i \cdot M_i^2)$$

Ultrasantrifüjleme yöntemi kullanılmaktadır.

### ***Mol kütlesi dağılımı***

Mol kütlesi, dağılım gösteren bir polimer örneğinde, mol kütlesi dağılımını ifade etmek için heterojenlik indisi (*HI*) olarak tanımlanan  $M_w/M_n$  oranı kullanılır. ( $HI = M_w/M_n$ ). *HI*, monodispers bir polimer için 1 olup, dar mol kütlesi dağılımına sahip polimerlerde 2-5, geniş dağılımlarda ise 5-100 arasında değişir. Polimerik maddeyi karakterize etmek için, çok kez ortalama mol kütlesi ve heterojenlik indisi yeterli değildir. Mol kütlesi dağılımını kesin olarak bilmek gerekebilir.

Bilindiği gibi çeşitli ortalama mol kütleleri  $M_n < M_v < M_w < M_z$  şeklinde sıralanmaktadır. Burada sayıca ortalamanın küçük mol kütleli fraksiyonlardan çok fazla etkilendiği, dolayısıyla düşük mol kütle tarafına kaydığına dikkat edilmelidir.

Mol kütlesi dağılımının bulunması için bir çok yöntemler kullanılmaktadır. Polimerlerin ortalama mol kütleleri ve dağılımın bulunması için kolligatif özelliklerinin ölçülmesine dayanan yöntemler, uç grup analizi, ışık saçılması yöntemi, viskozite yöntemi, ultrasantrifüj yöntemi ve jel geçirgenlik kromatografisi gibi çeşitli yöntemler kullanılır.

### 1.3.1 Jel geçirgenlik kromatoğrafisi

Jel geçirgenlik kromatoğrafisi (GPC), temelde, polimerleri molekül büyüklüklerine göre kısımlara ayırma (fraksiyonlama) amacıyla kullanılan bir yöntemdir. İlk kez biyokimya alanında kullanılmış ve biyolojik makromoleküller küçük moleküllerden bu yöntemle ayrılmıştır. Jel geçirgenlik kromatoğrafisinin sentetik polimerlere uygulanması 1970'li yıllarda başlamıştır.

Jel geçirgenlik kromatoğrafisi, en basit anlamda, bir ayırma kolonundan oluşur ve uygulamada polimer çzelteleri bu kolondan geçirilir. Ayırma kolonu, belli büyüklüğün altındaki moleküllerin ilerine girmesine izin veren küçük gözeneklere sahip (rneğın 1000 Å çapında gözenekli) küresel taneciklerle doldurulmuştur. Polimer çözeltisi kolona verildiğinde, kre gözeneklerine girebilecek küçüklükteki polimer molekülleri (1000 Å'dan küçük boyutlu), gözeneklerin içerisinden dolaşarak ilerleyeceğinden daha uzun yol alarak kolonun altına ulaşır.

Küre gözeneklerine giremeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri (1000 Å'dan büyük boyutlular) ise küreler etrafından geçerler ve daha kısa bir yol izleyerek kolon dibine ulaşırlar. Bu nedenle, kolon altından önce iri polimer molekülleri ayrılır.

Uygulamada; polimer çzelteleri gözenek dağılımı farklı kürelerle doldurulmuş birden fazla kolondan ardışık geçirilerek fraksiyonlama aralığı genişletilir. Geniş mol kütlesi dağılımına sahip bir polimer rneğının tam fraksiyonu için;  $1 \cdot 10^6$ ,  $1 \cdot 10^5$ ,  $1 \cdot 10^3$  ve 500 Å gözenek çaplı taneciklerin bulunduğ dört kolon serisi yeterlidir.

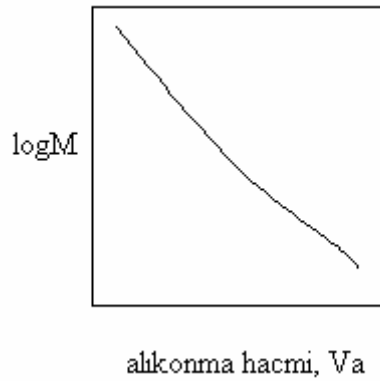
Ayırma kolonları genelde 1 cm çapında, uzunluğ dolgu maddesi türüne bağlı olarak 3-30 cm arasında değişen çelikten yapılmış tüplerdir. Kolonu doldurmada daha çok çapı 10-100 mm dolayında cam ya da çapraz bağlı polistiren küreler kullanılır.

lmler, kolondan ayrılan çözeltinin bir dedektörle izlenmesi şeklinde yapılır. Bu amaçla genelde iki tip dedektör kullanılır. Diferansiyel refraktometre yaygın kullanılan bir dedektör sistemidir ve çözücü ile çözeltinin kırılma indisi farkını ler. Kırılma indisi

farklarının zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle doğrudan polimerin mol kütle dağılım eğrisi elde edilir.

Dedektör olarak UV-spektrofotometresi de kullanılmaktadır. Bu durumda spektrofotometre uygun bir dalga boyuna ayarlanır (örneğin, fenil grubu içeren polimerlerde aromatik absorpsiyon bölgesine). Ölçümlerden elde edilen absorbans değerleri zamana karşı grafiğe alınarak mol kütle dağılım eğrisi çizilir.

Jel geçirgenlik kromatografisinde kullanılan ayırma kolonları, önceden belli bir polimer-çözücü sistemine karşı kalibre edilir. Kalibrasyonun yapılabilmesi için bir polimerin mol kütlesi açısından tek dağılımlı örneklerinin (fraksiyonlarının) hazırlanması (veya sağlanması) ve her bir fraksiyon çözeltisinin kolondan akıtılarak alıkonma hacimlerinin ( $V_a$ ) (veya alıkonma zamanının,  $t_a$ ) belirlenmesi gerekir. Alıkonma hacimleri mol kütlesine karşı grafiğe alınarak, aşağıdaki gibi bir kalibrasyon eğrisi çizilir.



Alıkonma hacmi, polimer çözeltisi kolondaki çözücü akışı içerisinde enjekte edildikten sonra kolondan ayrılan toplam çözücü hacmidir. Alıkonma zamanı ise polimer çözeltisi kolona verildikten sonra kolon çıkışına ulaşana kadar geçen süredir. Polimerlerin alıkonma hacimlerini (veya alıkonma zamanı) doğrudan mol kütlesine bağlayan kuramsal bir bağıntı henüz geliştirilememiştir. Bu nedenle yukarıdaki gibi bir kalibrasyon eğrisine ihtiyaç duyulur.

Kalibrasyon eğrisi yardımıyla yalnızca kalibrasyonda kullanılan polimerin başka örneklerinin veya kimyasal yapı açısından kendisine benzeyen polimerlerin mol kütleleri bulunabilir. Mol kütlesi bulunacak örnek polimer, kolondan geçirilir ve alıkonma hacmi bulunur. Daha sonra kalibrasyon eğrisi üzerinden alıkonma hacmine karşılık gelen mol kütlesi okunur.

Mol kütlesi bulunacak polimerin, kimyasal yapısının kalibrasyonda kullanılan polimere benzer olma koşulu, jel geçirgenlik kromatografisinin önemli bir sınırlaması olmuştur. Ayrıca kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında mol kütlesi açısından tek dağılımlı standart polimer örnekleri gereklidir. Kütlece-ortalama mol kütlesinin sayıca-ortalama mol kütlesine oranı ( $M_w/M_n$ ) 1,5'tan küçük olan polimer örnekleri standart olarak kullanıma uygundur. Birkaç polimer mol kütlesi dağılımı açısından bu koşulu sağlayabilmektedir. Ve bunlardan en önemlisi polistirendir.

Yukarıda sıralanan olumsuz nedenlerden dolayı, kalibrasyonda kullanılan polimerin kimyasal yapısından bağımsız sonuç alınabilen evrensel kalibrasyon yöntemi geliştirilmiştir. Polimerlerin intrinsik viskozite ve mol kütleleri çarpımını logaritması ( $\log[\eta]M$ ), alıkonma hacimlerine karşı grafiğe geçirilmiştir. Elde edilen grafiğe göre kolondan aynı  $V_a$  değeri ile geçen polimerlerin  $\log[\eta]M$  değerleri kimyasal yapıları farklı olsa da aynıdır.

Sabit sıcaklık ve belli bir çözücüde  $\log[\eta]M$  çarpımını polimer türünden etkilenmesi ve polimerlerin alıkonma hacmine eşit olması, standart olarak kullanılan polimer ve örnek polimer için,

$$\log[\eta]_x M_x = \log[\eta]_s M_s$$

ilişkinini yazma olanağı sağlar. Bağlantıda;  $x$ , örnek polimer;  $s$ , standart polimer için kullanılan indislerdir.

$[\eta] = KM_v^\alpha$  bağıntısı ile verilen Mark-Houwink eşitliğindeki intrinsik viskozitenin karşılığı yukarıdaki bağıntıda örnek ve standart polimer için yerine konursa,

$$\log K_x M_x^{\alpha_x} M_x = \log K_s M_s^{\alpha_s} M_s \quad \text{veya} \quad \log K_x M_x^{\alpha_x+1} = \log K_s M_s^{\alpha_s+1}$$

Bağıntısına ve  $\log M_x$ 'in çekilmesiyle de,

$$\log M_x = \left( \frac{1}{1+\alpha_x} \right) \log \frac{K_s}{K_x} + \frac{\alpha_s+1}{\alpha_x+1} \log M_s$$

ilişkinine geçilir.

Mark-Houwink sabitleri olan  $K_x$ ,  $K_s$ ,  $\alpha_x$  ve  $\alpha_s$  çoğu zaman uygun kaynaklardan sağlanabilir. Bu sabitlerin sayısal değerleri yukarıdaki eşitlik de kullanıldığında,

$$\log M_x = a + b \log M_s$$

şeklinde bir bağıntı elde edilir.

$\log M_s$  değeri, örnek polimerin jel geçirgenlik kromatografisinde verdiği pikin yerine karşılık gelen  $V_a$  kullanılarak kalibrasyon grafiğinden de okunur ve bu değer yukarıdaki bağıntıda kullanılarak örnek polimerin mol kütlesi hesaplanır.

#### 1.4 Polimerlerin Isıl Özellikleri

Katı haldeki polimerik yapılarda moleküller arası düzenin iki türüne yaygın olarak rastlanmaktadır. Bunlar amorf ve yarı kristalin yapılardır.

Doğrusal polimerik yapılar, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyik olup, zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde ve bir konformasyondan diğerine rasgele dönme ve bükülme evinimleri yaparlar. Yeterince düşük sıcaklıklarda ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman birbirinden büsbütün ayrı iki mekanizma ile katılaşabilir. Bunlardan biri kristallenme, diğeri ise camsılaşmadır. Bazı polimerlerde kristallenme önemli olduğu halde, bazılarında

camsılaşma öne geçer. Bir polimerik maddenin ne tür pratik uygulamaya elverişli olduğu, başlıca  $T_e$  (Kristal erime noktası) ve  $T_g$  (Camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir. Polimerlerin %2,5 serbest hacme ulaştıkları sıcaklık onların  $T_g$  değerlerini verir. Camsı geçiş sıcaklığındaki geçiş, bir faz geçişi değildir.

Polimerlerde geçiş sıcaklığı değerine etki eden parametrelerin başında mol kütlesi gelir. Polistiren örneğinde olduğu gibi mol kütesinin artmasıyla  $T_g$  önce hızla artmakta daha sonra artış yavaşlayarak  $T_g$  sabit bir değere ulaşmaktadır. Camsı geçiş sıcaklığı mol kütlesi ile önce artar, daha sonra mol kütlesi 12.000'den büyük değerlerde sabit hale gelir.

Camsı geçiş sıcaklığı polimerin yapısına da bağlıdır. Moleküler esnekliği düşüren tüm yapısal özellikler, polimerin  $T_g$  değerinin artmasına neden olur. Polarite ve diğer ikincil kuvvetlerin artmasıyla da  $T_g$  değeri artar.

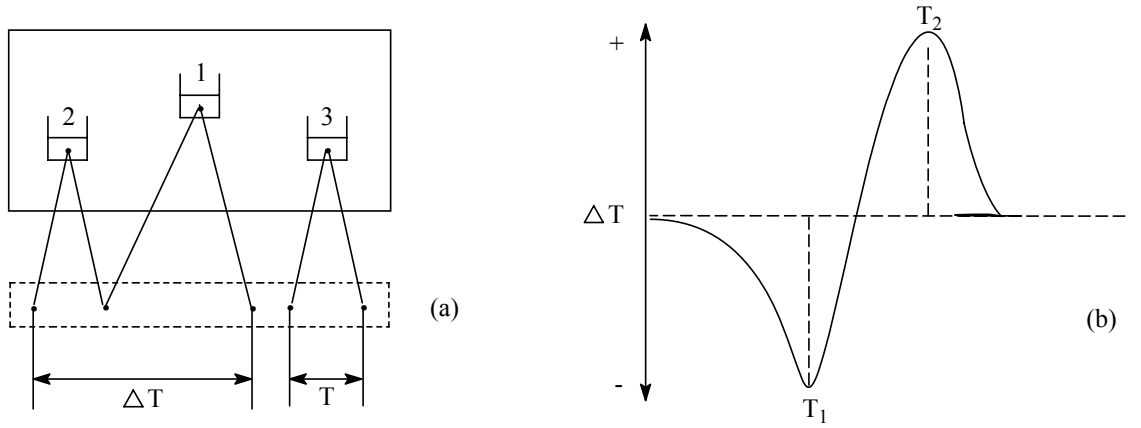
Bir polimerin  $T_g$ 'sinin düşürülmesi için yapıya  $T_g$ 'si düşük komonomerler veya plastikleştiriciler de eklenebilir. Diğer taraftan,  $T_g$  sıcaklığının üstünde ve altında kristallenmiş bir polimerin fiziksel özellikleri de farklıdır.  $T_g$ 'nin altında, polikristalin kütle, camsı amorf bir ortamda dağılmış küçük kristallerden oluşur.  $T_g$  ve  $T_e$  sıcaklıkları arasında ise kristaller yumuşak amorf bir ortamda bulunur. Amorf kütesinin kesri büyükse bu sistem yumuşak amorf bir matris içine daldırılmış kristaller görünümündedir. Böyle bir madde kırılğan olmaktan çok sağlam ve dayanıklıdır.

Bir polimerik yapının morfolojisine bağlı olarak termal geçişlerden her ikisinin yada bunlardan sadece birisini göstermesi mümkündür. Tümü ile amorf polimerler sadece  $T_g$ , tümüyle kristaller ise sadece  $T_e$  geçişi gösterirler. Polimerlerin çoğu  $T_e$  sıcaklığında bir miktar kristallendiği için, genellikle her iki geçiş sıcaklığı da gözlenmektedir. Yapı birimleri basit ve düzgün polimerlerde,  $T_e$  değeri düşük ise  $T_g$  değerinin de genellikle düşük olduğu;  $T_e$  yükseldikçe  $T_g$ 'ninde yükseldiği görülür.

### 1.4.1 Termal analiz yöntemleri

Sıcaklık değiştirilerek maddelerin özelliklerindeki değişimlerin belirlenmesi işlemine genel olarak termal analiz denir. Sıcaklığa bağlı olarak madde içinde fiziksel ve kimyasal dönüşümler olabilir. Bu dönüşümler ya ısı alan (endotermik) ya da ısı veren (ekzotermik) nitelik taşımaktadır. Örneğin sabit basınç altındaki saf maddelerin sabit sıcaklıktaki erime ve buharlaşmaları birer endotermik hal değişimi olduğu halde yoğunlaşma ve donmaları birer ekzotermik hal değişimidir.

Bir madde ile ortam arasındaki ısı alışverişi sırasında kütle değişiminin izobarik yada izotermik olarak izlenmesine genel olarak termogravimetri adı verilir ve kısaca TG şeklinde simgelenir. İzobarik yoldan belirlenen kütle değişiminin sıcaklığa bağlılığını veren TG eğrisinin sıcaklığa göre türevi alınarak yapılan incelemeye diferansiyel termogravimetri adı verilir ve kısaca DTG şeklinde simgelenir. Sıcaklıkla gaz vererek parçalanan katılar DTG ile incelenir. İzotermik termogravimetri ile katıların gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi belirlenebilmektedir.



Şekil 1.4 Diferansiyel termal analizde a.  $\Delta T$  ve  $T$  sıcaklıklarının ölçülmesi, b.  $\Delta T$ - $T$  grafiğinin şematik olarak gösterilmesi

Bir madde ile ortam arasındaki ısı alışverişi sırasında sıcaklığın zamanla değişiminin incelenmesine kısaca termal analiz adı verilir ve TA şeklinde simgelenir. Isıtılan ya da soğutulan bir maddenin sıcaklığı ile aynı koşullardaki bir inert maddenin sıcaklığı arasındaki farkın inert maddenin mutlak sıcaklığı ile değişiminin izlenmesine

diferansiyel termal analiz adı verilir ve kısaca DTA olarak simgelenir. İnerit madde, özellikleri sıcaklıkla değişmeyen bir madde olarak seçilir. Şekil 1.4'te şematik olarak çizilen bir DTA aygıtı ve yine şematik olarak çizilen bir DTA eğrisi görülmektedir.

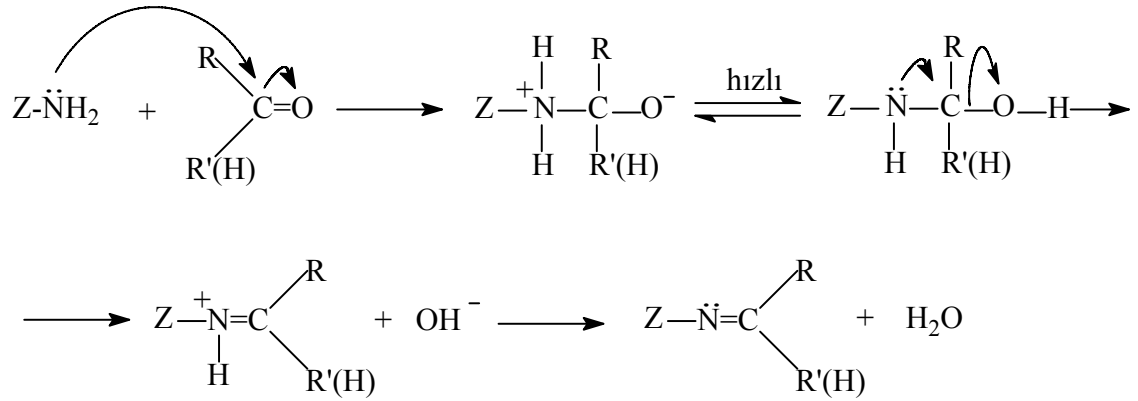
Şekil 1.4.a'da görülen 1 kapsülünde örnek, 2 ve 3 kapsüllerinde ise inerte madde bulunmaktadır. Örnek ile inerte maddenin sıcaklıkları arasındaki  $\Delta T$  farkı ile inerte maddenin  $T$  sıcaklığı termociftler yardımıyla ölçülür. Örnek içinde sıcaklıkla ne endotermik ne de ekzotermik hiçbir değişme olmasaydı  $\Delta T = T_{\text{örnek}} - T_{\text{inert}} = 0$  olurdu ve  $\Delta T - T$  grafiği Şekil 1.4.b'deki kesikli doğru çizgi olarak ortaya çıkardı. Denklemi  $\Delta T = 0$  olan bu çizgiye kıyaslama çizgisi denir. Bu kıyaslama çizgisinin altında ve üstünde görülen pikler sırayla örnek içindeki endotermik ve ekzotermik fiziksel ya da kimyasal olayları göstermektedir. Örnek sıcaklığının inerte madde sıcaklığından daha düşük olması minimum veren DTA pikinin oluşmasına, daha yüksek olması ise maksimum veren DTA pikinin oluşmasına yol açmaktadır. Isıtma sırasında örnek ve inerte maddeye aynı ölçüde ısı akmaktadır. Akan ısının büyük bir kısmı endotermik olayda kullanıldığından örneğin sıcaklığındaki yükselme inerte maddenin sıcaklığındaki yükselmeden daima küçük kalır ve bu nedenle de  $\Delta T = T_{\text{örnek}} - T_{\text{inert}}$  farkı daima eksi işaretli olur. Tersine, ısıtma sırasında akan ısıya ekzotermik olaydan açığa çıkan ısının eklenmesiyle örneğin sıcaklığındaki yükselme inerte maddenin sıcaklığındaki yükselmeden daima büyük kalır ve bu nedenle de  $\Delta T = T_{\text{örnek}} - T_{\text{inert}}$  farkı daima artı işaretli olur.

Şekil 1.4.b'de görülen  $T_1$  ve  $T_2$  değerleri sırasıyla endotermik ve ekzotermik olayın sıcaklıkları olarak alınır. Bir maddenin DTA eğrisinde birden fazla endotermik ve ekzotermik pikler gözlemlenebilir. DTA izleri standart izlerle kıyaslanarak incelenen katının nitel ve nicel minerolojik analizine geçilebilir. Ayrıca, pik alanlarından yola çıkılarak endotermik ve ekzotermik olaylar sırasındaki ısı alışverişleri yani entalpi değişimleri bulunabilir. Kil, zeolit, kömür, metal karbonatı, metal hidroksiti, metal oksalatı ve alaşım gibi katı maddeler yanında diğer bazı organik ve anorganik maddelerin sıcaklıkla değişimleri DTA tekniği ile incelenmektedir (Sarıkaya 2000).

## 1.5 Schiff Bazları

Aldehit ve ketonlar, primer aminlerle reaksiyona girerek *N*-süstitüe iminleri oluştururlar. *N*-süstitüe iminler kararsızdır. Fakat aromatik aldehit veya ketonlardan oluşan *N*-süstitüe iminlerde ikili bağ içeren karbon atomu üzerinde bir veya iki aril grubu olduğunda, bu bileşikler rezonans nedeniyle kararludur. Aromatik aldehit ve ketonlardan oluşan bu *N*-süstitüe iminlere azometin veya Schiff bazları denir. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril gurubu içeren azometinler daha da kararludur.

Azometin bileşikleri ilk kez 1864 yılında Schiff tarafından elde edilmiş ve o tarihten itibaren de Schiff bazları olarak anılmıştır. Schiff bazlarının oluşum mekanizması Şekil 1.5'te verilmiştir.



Şekil 1.5 Schiff bazları oluşum mekanizması

Bu mekanizmaya göre reaksiyon sonucu 1 mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle reaksiyon susuz ortamda gerçekleştirilmelidir.

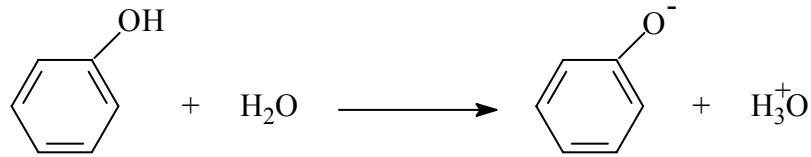
Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır. Ligandın yapısında azometin bağına komşu *orto* konumunda -OH, -SH gibi gruplar varsa bunlar metallerle birlikte altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler oluştururlar.

Aromatik aldehytlerin aromatik aminlerle kondensasyonunda, aldehitin *para* konumunda elektron-alıcı bir grubun bulunmasının reaksiyon hızını arttırdığı, aminlerde bulunması halinde ise reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır.

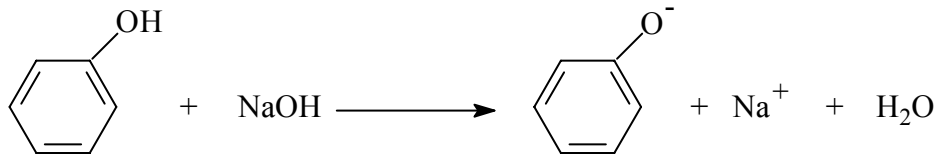
### 1.6 Fenollerin Oksidatif Polimerizasyonu

Fenoller ve aromatik amin bileşiklerinin yapılarında fonksiyonel grup olduğundan, yükseltgenlere karşı aromatik hidrokarbonlardan daha kolay oksidatif polimerizasyon reaksiyonu verirler. Bilindiği gibi; O-H bağı, aromatik C-H bağından daha az enerjili ve polaritesi daha fazladır. Bu nedenle fenollerdeki O-H bağıнын, yükseltgenlerin etkisiyle homolitik parçalanması daha kolay olmaktadır.

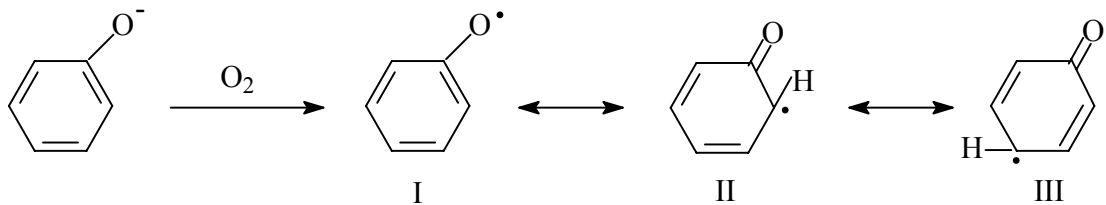
Fenoller, örneğin su gibi, polar çözücü ortamında çözücü moleküllerinin etkisiyle iyonlaşır.



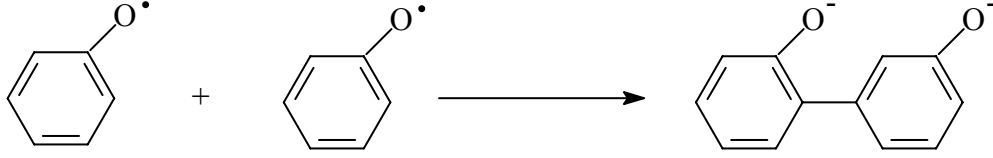
Bazık ortamda iyonlaşma daha fazla olmakta ve fenolat anyonları oluşmaktadır.



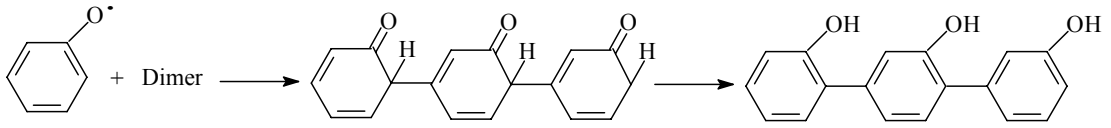
Fenolat anyonları, oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarında yükseltgenlerin varlığında kolay ve hızlı bir biçimde fenoksi-radikallere dönüşmektedir.



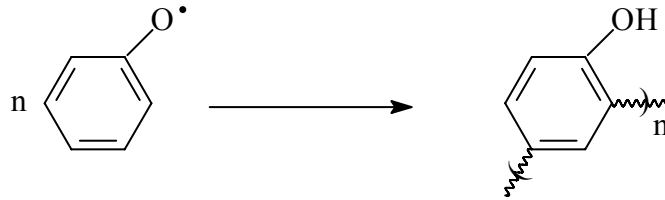
Fenoksi radikaller çok aktif ve kararsız yapıda moleküller olduklarından büyük bir hızla birbirleriyle birleşerek difenol yapısını oluştururlar.



İkinci basamakta difenolatlar ortamdaki yükseltgenlerin etkisiyle, yine fenol-fenoksi radikallere dönüşmekte ve bu yeni radikallerde birbirleriyle birleşerek trimer ve tetramer oluşturmaktadırlar.



Sonraki basamaklarda ise di-, tri-, tetra- ve polimerler meydana gelmektedir.



Günümüzde fenol, krezol,  $\alpha$ - ve  $\beta$ -naftoller, hidrokinon ve rezorsinol gibi bazı fenol türevleri kullanılarak oksidatif polimerizasyon yöntemiyle çeşitli polifenoller sentezlenmiştir. Yapılan bu çalışmalarda; aromatik alkollerdeki OH grubu sayısı ve aromatik halka sayısının artmasıyla oksidatif polikondensasyona girme yatkınlığının yükseldiği rapor edilmiştir. Bu aktiflik sırası aşağıda bazı moleküller üzerinde gösterilmiştir.

Fenol < *p*-krezol < oksininolin <  $\alpha$ -naftol <  $\beta$ -naftol < katekol < rezorsinol < hidrokinon

Bu moleküllerden dioksi bileşikleri, çok yüksek aktiviteye sahip olduklarından oda sıcaklığında bile  $H_2O_2$  ve  $NaOCl$  ile yüksek hızla ve ısı vererek oksidatif polikondensasyona girerler. Diğer fenol türevlerinin polikondensasyonu için ısıya gereksinim vardır. Fenollerin yüksek reaktivitesi sebebiyle polimerleşmelerinde, aromatik hidrokarbonlardaki gibi katalizöre ihtiyaç yoktur.

Fenollerin oksidatif polikondensasyonunda yükseltgen olarak başlıca  $H_2O_2$ ,  $NaOCl$  ve oksijen kullanılır.

Bu yükseltgenlerin pratikte bir çok kullanım avantajları vardır: Yaygın, ucuz ve teknolojik yönden elverişli olması bunlardan bazılarıdır.

$NaOCl$ , bu yükseltgenler arasında oksidatif polikondensasyon reaksiyonları için en aktifi olup aktivitesi düşük olan fenollerin oksidatif polikondensasyonunda kullanılır.  $NaOCl$  kullanımında yan ürün olarak  $NaCl$  oluşur, bu tuzu saflaştırılıp başka amaçlar için kullanmak mümkündür.

Hidrojen peroksitin yükseltgen olarak avantajı, reaksiyonda suya çevrilmesi ve yan ürün oluşturmamasıdır. Diğer taraftan da  $H_2O_2$ , bazı katalizörlerin çok küçük (%1-2) miktarları varlığında çok düşük sıcaklıklarda ( $20-50^{\circ}C$ ) bile fenollerin oksidatif polikondensasyona uğratmaktabilmektedir.  $H_2O_2$  diğer yükseltgenlere göre pahalıdır.

Hava oksijeni ise oksidatif polikondensasyon reaksiyonunun en uygun yükseltgeyici reaktifidir. Çünkü çok ucuz ve tükenmez bir kaynağa sahiptir. Ayrıca reaksiyon süresince suya çevrilerek hiçbir yan ürün oluşturmaması oksijenin en büyük avantajlarından birisidir.

Hava oksijeni, ılımlı bir yükseltgen olduğundan her türlü fenolün polimerizasyonunda kullanılamaz.

Aromatik hidrokarbonların oksidatif polikondensasyonunda aromatik ve alifatik çözücüler kullanılır.  $\text{AlCl}_3$  katalizörü, nitrobenzen bileşikleri dışında polar çözücülerle etkilendiğinden bu reaksiyonlar apolar organik sıvılarda yürütülür.

Fenollerin oksidatif polimerizasyonu katalizörsüz yürüdüğünden, reaksiyon polar çözücülerde (su, dioksan, THF, asetik asit, alkol v.b.) gerçekleştirilir. Bu bakımdan, polimerlerden kolay ayrılan, ucuz ve tehlikesiz olan en önemli çözücü sudur.

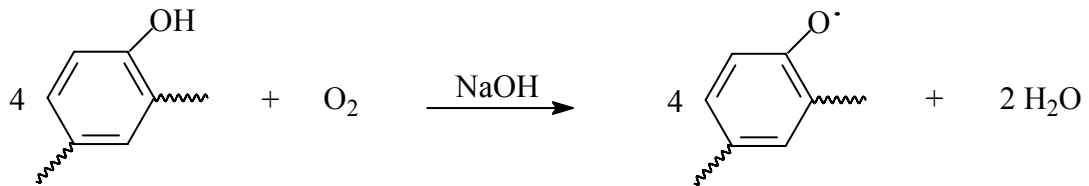
### 1.7 Polifenollerin Özellikleri

Polifenoller; genelde kahve bazen ise siyah renkli, katı toz halinde maddelerdir. Polifenoller, makromoleküllerini oluşturan birimlerin yapısal özellikleri ve mol kütesine bağlı olarak  $80\text{-}220^\circ\text{C}$ 'de eriyen, polar çözücülerde (bazik su, etanol, dioksan, THF, DMF v.b.) çözünen maddelerdir ve mol kütleleri  $450\text{-}40.000$  arasında değişebilmektedir.

Polifenoller, konjuge bağ düzenine sahip olduklarından  $\sigma$ -bağlı polimerlerden ve reçinelerden farklı özelliklere sahiptirler. Bu özellikleri; elektriksel yarı-iletkenlik, paramagnetizma, yüksek sıcaklığa, plazma ve radyasyona dayanıklılık, ısıya kararlı kılıcılık, inhibitör, elektron değiştiricilik v.b. şeklinde sıralayabiliriz.

Ayrıca polifenoller, poliarilenlerden ve fenol-formaldehit reçinelerinden farklı olarak çeşitli reaksiyonlara karşı yüksek derecede aktiflik gösterirler. Bu reaksiyonları şu şekilde sıralayabiliriz.

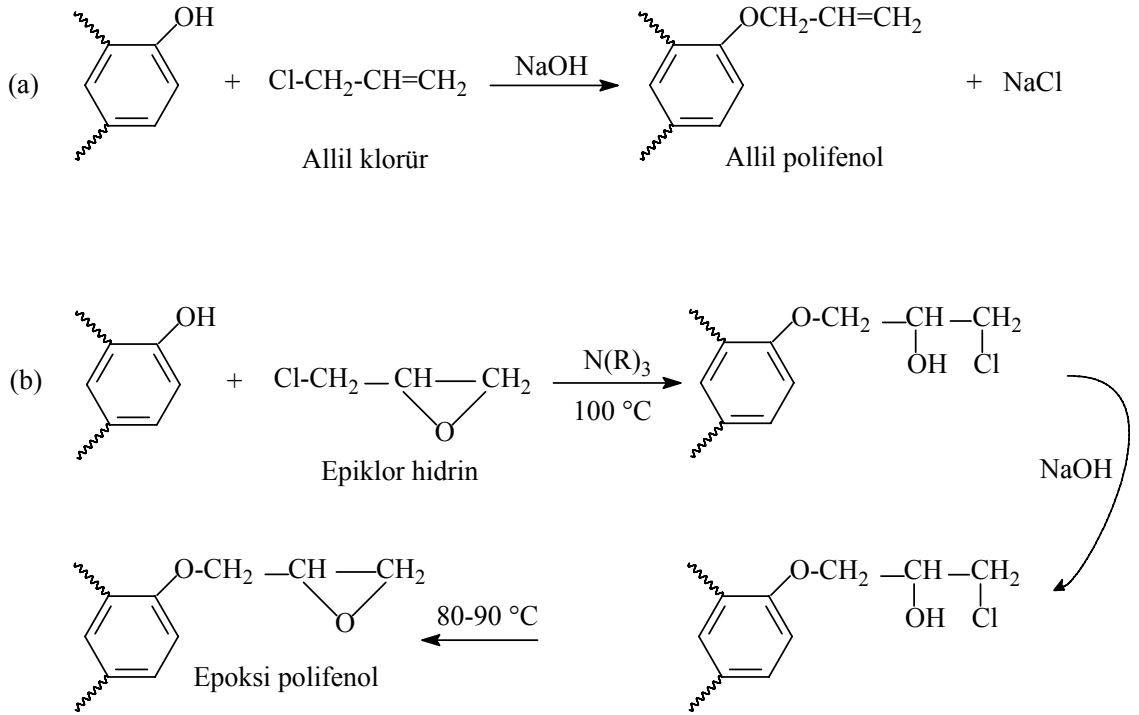
1. Bazik ortamda polifenoller hava ile yükseltgenerek makrofenoksi radikaller meydana getirirler (Mamedov 1984, 1987).



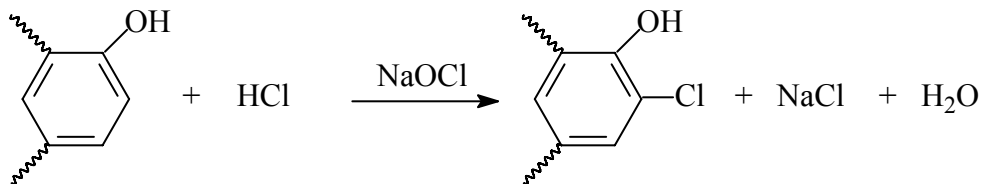
Bu radikallerin çiftleşmemiş elektronları, polimerin konjuge bağ düzeni ile etkileşerek yüksek kararlılık kazanırlar. Sonuçta oluşan polifenoksi radikaller katı halde aylarca sabit kalabilmektedir. Bunların elektriksel iletkenlikleri polifenollere oranla  $10^5$  kat artar (Ragimov 1997).

2. Polifenollerin  $-OH$  grupları, fenollerden daha aktiftir. Bu sebeple allil klorür ve epoksi türevleri ile bazık ortamda kolayca tepkime verebilirler (Ragimov 1985b,c, 1986).

Allil polifenoller ve epoksi polifenoller, termoset polimerler olup yüksek ısı ve mekanik özelliklere sahip plastik malzemeler oluştururlar.

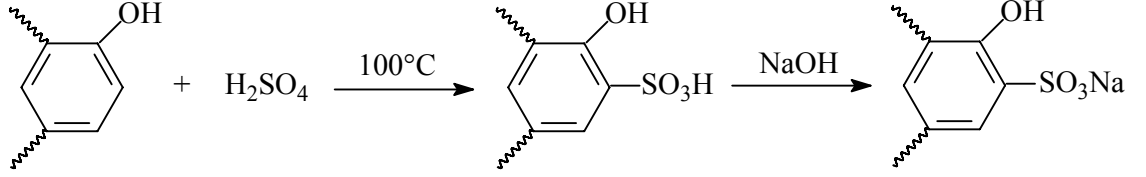


3. Polifenoller, halojenlenme reaksiyonu verebilirler (Ragimov 1975).



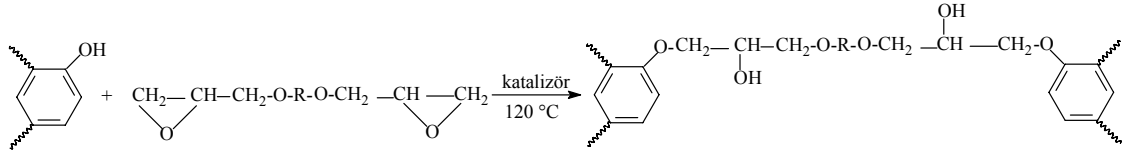
Polifenollerin halojenlenmesi sonucunda; çok değerli, aleve karşı dayanıklı maddeler elde edilir.

4. Polifenollerin önemli reaksiyonlarından biride sülfolanma reaksiyonudur (Ragimov 1985).



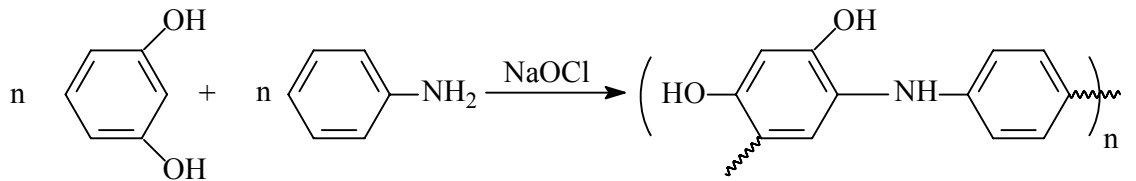
Bu reaksiyon süresince aktif deterjanlar elde edilir.

5. Polifenoller, katalizör varlığında epoksi reçinelere katılarak ağ yapılı polimerler oluştururlar (Mamedov 1976).



Bu polimerler, yüksek ısı ve mekaniksel özelliklere sahiptir.

6. Polifenollerin anilinle kopolimerleri elde edilmiştir. Bu amaçla fenoller anilinle beraber oksidatif polimerizasyona uğratılmıştır (Ragimov 1994).



Yapılan analizler sonucunda, anilinin polimer zincirine fenolden farklı olarak -NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-bağı ile bağlandığı tespit edilmiştir.

7. Yapısında -OH'den farklı olarak -CHO veya -NH<sub>2</sub> gibi aktif fonksiyonel grup bulunduran sırasıyla aminlerle ve aldehitlerle Schiff bazı verecek şekilde kondensasyona girebilir (Kaya *et al.* 2001, Mart 2004a).

### **1.8 Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Teknikler**

Polimerler; UV, IR, nükleer manyetik rezonans (NMR), jel geçirgenlik kromatografisi, kristal yapıya ise X-ışınları kırınımı, morfolojik özelliklerinin belirlenmesi amacıyla taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve termal özelliklerinin belirlenmesi için ise DSC, TG ve DTA metodları ile karakterize edilebilmektedir (Young 1981).

UV spektroskopisinin polimer yapı analizlerinde tek başına kullanımı yeterli değil ve sınırlıdır. Ancak, kesin ve karışık olmayan konjugasyon uzunluğunu bu teknikle belirlemek mümkündür. Polimerlerdeki benzen halkası  $\pi$ - $\pi^*$  geçişlerinin ve polimerlerin degradasyonunun incelenmesinde UV önemli bir analiz yöntemidir (Knowles 1984).

Yapı aydınlatılması sırasında polimerlerin taşıdığı fonksiyonel grupların absorpsiyon bandları IR spektroskopisinde, korelasyon tabloları ve referanslarla karşılaştırılarak tespit edilir (Maddams 1982).

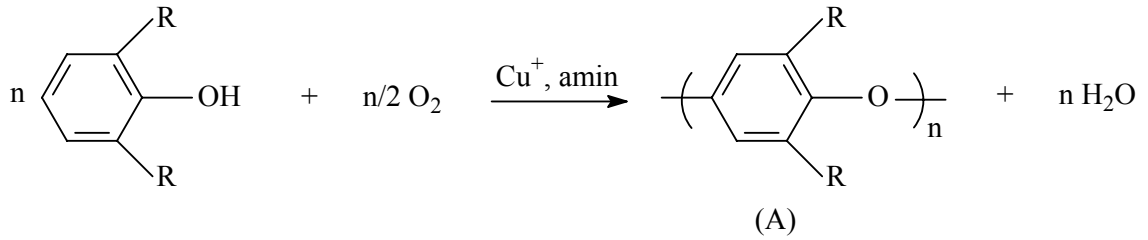
NMR spektroskopisi polimerik yapının aydınlatılmasında kullanılan en yararlı tekniklerden biridir. NMR, polimer moleküllerinin zincir yapısı, morfolojisi ve katı hal geçişlerini anlamada yardımcı olur. Polimer moleküllerinin yapılarının aydınlatılmasında NMR, çok az şüphe bırakabilecek bir methoddur (Campbell 1989).

Termal analizler polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesi, modifiye materyallerin analizi, kopolimer ve blend polimerlerin camsı geçiş sıcaklıklarının belirlenmesinde, erime noktası tayininde ve kristalinite belirlenmesinde kullanılır (McCrum 1967, Read 1978).

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

Fenollerin, poli(fenilen oksit) ya da poli(fenilen eter) olarak bilinen poli(oksi fenilen)lere oksidatif polimerizasyonunun keşfi tamamen yeni bir polimer sınıfının gelişmesine öncülük etmiştir (Polimer Ansiklopedisi).

Hay *et al.* (1959), bazı 2,6-disüstitüye fenollerin oksidatif polimerizasyonu sonucunda aromatik polieterlerin (A) sentezlendiğini rapor etmişlerdir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1 2,6-disüstitüye fenollerin oksidatif polimerizasyonu

Bu, yüksek mol kütleli aromatik poli(fenilen oksit)in sentezi ve polimerizasyon reaksiyonunun yeni bir tipinin temsili hakkında ilk rapordur.

2,6-Dimetil fenol (2,6-ksilenol)ün oksidatif olarak birbirine eklenmesiyle elde edilen polimer, ilk ticari materyal olarak 1964 sonunda resmen tanıtılmıştır ve PPO adını almıştır. PPO'nun tam ismi ise poli(2,6-dimetil fenilen oksit) veya poli[oksi-(2,6-dimetil-1,4-fenilen)] olarak söylenebilir. Bir ufak değişiklikle poli(fenilen oksit), 1966 ortalarında Noryl ticari markası olarak piyasaya sunulmuştur. 1967'de Noryl termoplastik reçinesinin cam sağlamaştırıcı türü takdim edildi. %20 ve %30 cama doldurulmuş Noryl 2 ve Noryl 3 reçineleri dizayn edildi. Yine bir poli(fenilen oksit) türevi olan Noryl SE-100; düşük fiyatlı, kendi kendine sönen bir termoplastik olarak, aleve dayanıklı ABS kopolimeri, polipropilen (PP) ve ABS-poli(vinil klorür) karışımları ile rekabet etmesi için dizayn edildi.

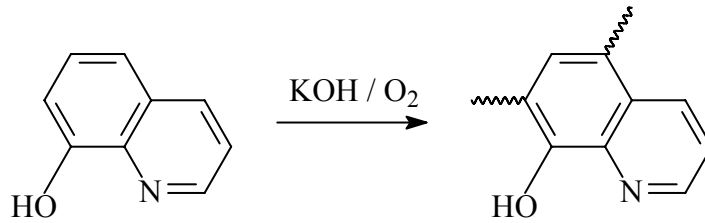
Genel olarak poliarilenler olarak adlandırılan poli(oksi fenilen)lerin aktif fonksiyonel gruplar bulunduran bir diğer türü ise polifenollerdir. Polifenoller, yapısal olarak konjuge bağ sistemine sahip makro moleküllerdir. Konjugasyon sebebiyle bu makromoleküllerin yapılarında bulunan  $\pi$ -elektronlarının zincir boyunca kayması

sonucunda rezonans enerjileri düşer (Berlin *et al.* 1972). Dolayısıyla bu durum onlara paramagnetiklik, elektriksel yarı-iletkenlik, yüksek enerji etkilerine karşı kararlılık v.b. özellikler kazandırır (Drago *et al.* 1980, Antony *et al.* 1998).

Bunun yanında yapılarında çeşitli reaksiyonlara yatkın  $-NH_2$ ,  $-CH=N-$ ,  $-CHO$  v.b. değişik fonksiyonel gruplar bulunduran polifenoller, formaldehitte, epoksi reçinelerle, izosiyanatlarla, hekzametilen tetraaminle kolayca sertleşerek yüksek sıcaklığa dayanıklılık gösterirler ve mekaniksel özelliklere sahip ağ yapılı polimer malzemelere dönüşebilirler (Parini *et al.* 1962).

Polifenoller değişik yöntemler kullanılarak sentezlenebilmektedir. Bu yöntemlerden başlıcaları ve en önemli olanları şunlardır: Kuvvetli anorganik yükseltgenler varlığında polimerizasyon (Arnautov and Kobryanskii 2000), enzimatik polimerizasyon (Kobayashi and Higashimura 2003) ve ılımlı yükseltgenler dediğimiz  $O_2$ ,  $NaOCl$ ,  $H_2O_2$  v.b. ile reaksiyonlardır.

Ragimov (1989) yaptığı çalışmada; moleküler oksijen ile 8-oksikinolin alkolatının oksidatif polikondensasyonu 323-371 K sıcaklıkta gerçekleştirmiştir. Ürün bileşenleri, yapıları ve mol kütleleri; elementel analiz ve kimyasal analizlerle, jel-geçirgenlik kromatoğrafisiyle, IR ve UV spektroskopisi ile belirlenmiştir. Proses, 8-oksikinolin birimlerinden oluşan oligomerin verimine göre kurulmuş, oksidatif polikondensasyon ve başlıca ana kinetik parametreler için optimum şartlar hazırlanmıştır. Oligo(oksikinolin) oluşumu için bir mekanizma önerilmiştir.

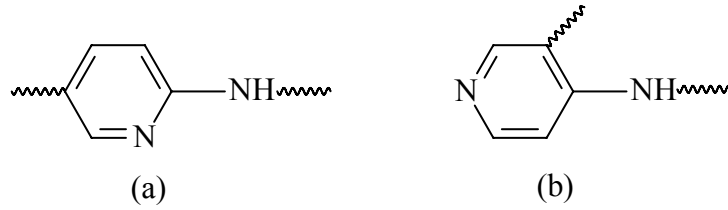


Oligooksikinolinin sentezi

Oligooksikinolin için maksimum verim elde edilen reaksiyon şartlarının  $[OQ]_0=[KOH]_0=1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , 7 saat,  $T= 371 \text{ K}$  ve hava akış hızı= $6,0 \text{ L.h}^{-1}$  olduğu

belirtilmiştir. Mol kütlesi değerleri ise  $M_n=920-1100$  ve  $M_w=4660-4920$  şeklinde bulunmuştur. Oligooksikinolinin; 573 K'den yukarı sıcaklıklara karşı termal olarak kararlı olduğu, paramanyetiklik ve yarı iletkenlik özelliklerinin incelendiği rapor edilmiştir. Ayrıca oligooksikinolin ve türevlerinin bazı bakterilere karşı yok edici etkiye sahip olduğu da saptanmıştır.

Ragimov *et al.* (1993); 2- ve 4-aminopiridinlerin sodyum hipokloritle asidik ve bazik ortamda oksidatif polimerizasyon reaksiyon şartlarını, düzenlerini ve ürünlerini araştırmışlardır. NaOCl:Aminopiridinlerin molar oranlarının 1:2-1:3'e varırken, asidik ve bazik ortamda, bir saatlik oligomerik ürünün veriminin 298 K'de sırasıyla %77 ve %90'a arttığını gözlemlemişlerdir. Optimum koşullarda, 2-aminopiridin 4-aminopiridinden daha fazla oligomerik ürün oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Oksidatif polimerizasyonun başlangıç evresinde yalnızca dimer ve trimer oluşumları elde edilmiştir.

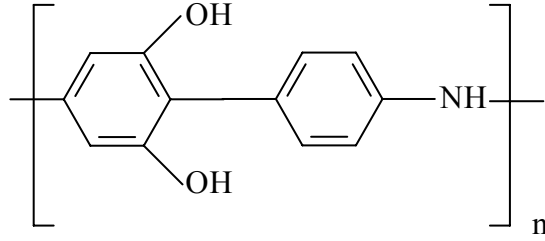


Oligo-2-aminopiridin (a) ve oligo-4-aminopiridin (b) yapısı

Reaksiyon süresi bir saati geçtikten sonra ise mol kütlesi dağılım eğrileri, mol kütleleri 7200'den 10050'ye değişen yüksek mol kütleli fraksiyonların karakteristik pikleri gözlenmiştir. Bu fraksiyonun, parça ve mol kütlelerinin asidik ortamda elde edilen oligomerlerden bariz şekilde daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. Oligoaminopiridinlerin mol kütlesi dağılım eğrilerinin bimodal karakterde olduğu gözlenmiştir.

Ragimov *et al.* (1994) yaptıkları bir diğer çalışmada; rezorsinol ve anilini birlikte 308-348 K sıcaklıkta sodyum hipoklorit ile oksidatif kopolikondensasyon reaksiyonuna uğratarak, kooligomer sentezlemeyi amaçlamışlardır. Reaksiyon sonucunda oluşan

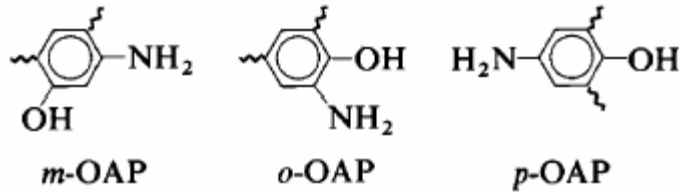
kooligomerin, anilin ve rezorsinol yapısal parçacıklarından ve rezorsinol homopolimerinden oluştuğunu tespit etmişlerdir.



Rezorsinol ve anilin kooligomeri

Yükseltgen: Monomer karışımı oranındaki artış ve sıcaklıktaki yükselmenin, oligomerik ürünlerin veriminde ve kooligomerin sonuç ürünün içeriğinde değişmeye yol açtığı belirlenmiştir. Hazırlanan kopolimer,  $M_n=1040-6680$  ve  $M_w=620-5540$  değerlerine sahip olduğu ve polimerlerin mol kütlesi dağılım eğrilerinin bimodal karakter gösterdiği tespit edilmiştir. Onların düşük mol kütleli fraksiyonlarının ise rezorsinolden dolayı yapısal fragmentlerle zenginleştirildiği belirtilmiştir.

Ragimov *et al.* (1997); aminofenollerin, yükseltgenler ( $H_2O_2$ ,  $NaOCl$ ,  $KOH+O_2$ ) varlığında oksidatif polikondensasyonu ile yeni polikonjuge oligomerler (oligoaminofenoller) sentezlemeyi amaçlamışlardır. Yapılan bu çalışmada, aminofenollerin reaktivlik sırasının *m*-<*o*-<*p*- izomer serisi şeklinde arttığını belirlemişlerdir.

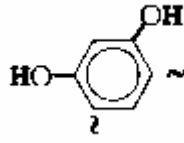


Oligoaminofenollerin yapısı

Sentezlenen oligomerin mol kütlesi dağılım eğrilerinin monomodal karakterde olduğu ve mol kütlesi değerlerin 800-1600 aralığında değiştiği bildirilmiştir.

Oligoaminfenollerin, epoksi reçinelerin ve epiklor hidrinin oksiran halkası ile reaksiyonlarında yüksek bir aktiflik gözlenmiştir. Ayrıca sentezlenmiş oligoaminofenollerin, polietilen ve polistirenin yapısına %10'luk bir katkısının, bunların elektrik yüklenmesini  $10^5$  kez azalttığı da rapor edilmiştir.

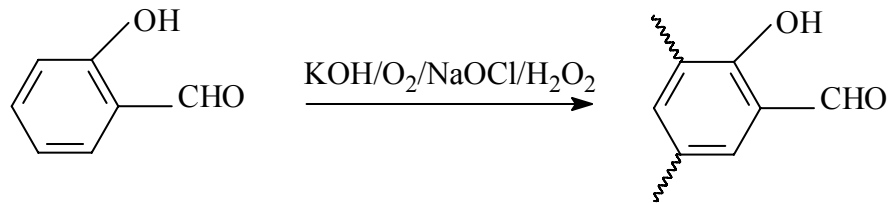
Mamedov *et al.* (1997) yaptıkları çalışmada; rezorsinolü hidrojen peroksit ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondensasyona uğratarak oligorezorsinolü sentezlemişlerdir.



Oligorezorsinolün yapısı

Sentezlenen oligorezorsinolün mol kütlesi değerlerini  $M_n=650$  ve  $M_w=1200$  olarak bulmuşlardır. Oligorezorsinolün yarı iletkenliğinin, kararlı fenoksi radikallerin artması ile yükseldiğini rapor etmişlerdir.

Kaya *et al.* (2001) yaptıkları bir çalışmada; salisilaldehitin hava oksijeni ve sodyum hipokloritle oksidatif polikondensasyon reaksiyonunu araştırmışlardır. Bu çalışmada her iki yükseltgen içinde optimum reaksiyon koşullarını tespit etmişler ve sodyum hipokloritin hava oksijeninden daha aktif olduğunu gözlemlemişlerdir. Oligosalisilaldehiti, salisilaldehitin bazik ortamda 85-100°C sıcaklıkları arasında sodyum hipoklorit ve hava oksijeni ile reaksiyonu sonucu sentezlemişlerdir.



Oligosalisilaldehitin sentezi

Sentezledikleri ürünlerin yapısını <sup>1</sup>H-NMR, FTIR, UV ve elementel analiz yöntemleri ile karakterize etmişlerdir. Sodyum hipoklorit ve hava oksijeni yardımıyla sentezlenen oligosalisilaldehitin  $M_n$ ,  $M_w$  ve  $HI$  değerlerinin sırasıyla 3700, 5990, 1,62 ve 1690, 5150, 3,05 olduğunu tespit etmişlerdir. Optimum reaksiyon koşullarında, reaksiyon ürünlerinin veriminin %65,5 (O<sub>2</sub>) ve %71,4 (NaOCl) olduğu tespit edilmiştir. TG analizleri sonucunda, oligosalisilaldehitin %5, %50 ve %89 kütle kaybının sırasıyla 217, 587 ve 1000°C’de olduğu bulunmuştur. Ayrıca oligosalisilaldehitin, anilin, *p*-toluidin ve *p*-nitroanilinle Schiff bazı sentezleri gerçekleştirilerek yapıları ve özellikleri belirlenmiştir.

Konjuge polimerler, elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklerinden dolayı büyük ilgi çekmektedir. Ana ve yan zincirlerinde kimyasal yönden aktif azometin grubu bulduran polimer Schiff bazları, konjuge polimerlerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır. Ana zincirlerinde azometin grubu içeren polimer Schiff bazları, poliazometinler (Niu 2004), Schiff bazı polimerler (Khuhawar 2004) veya poli(Schiff baz)ları şeklinde de isimlendirilmektedir. Aromatik poliazometinler veya Schiff baz polimerler, metal-şelat eldesi (Marvel *et al.* 1958), yarı iletkenlik (Kenney *et al.* 1960), fiber-forming (Morgan *et al.* 1983), iyi mekanik dayanıklılık (Morgan *et al.* 1987), ısı kararlılık (Catanescu *et al.* 2001), sıvı kristal (Ribera *et al.* 2002) ve nonlineer optik özellik (Dutta *et al.* 2003) gibi bir çok özelliklere sahiptirler.

Schiff bazı polimer sentezlemek için yapılan bir çok çalışmada; dialdehit olarak 5,5’-metilen-*bis*-salisilaldehit kullanılmış, bunun yanında *o*-fenilen diamin (Marvel *et al.* 1957), anilin (Karampurwala *et al.* 1981) ve diamino difenil eter (Patel and Patil 1981) gibi değişik amin türevleri kullanılmıştır. Bu çalışmalarda ayrıca elde edilen polimerlerin metal kompleksleri sentezlenerek termal özellikleri araştırılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin çoğunun genellikle çok bilinen organik çözücülerde çözünmediği ve iyi termal özelliklere sahip olduğu belirtilmiştir.

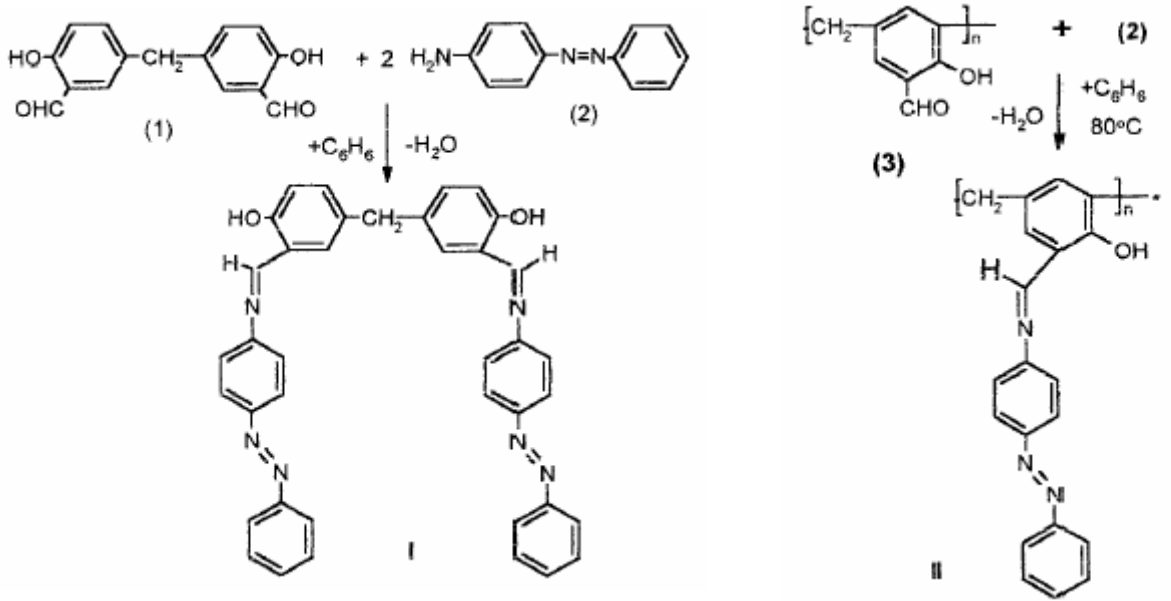
5,5’-metilen-*bis*-salisilaldehitten farklı maddeler kullanılarak ta bir çok çalışma yapılmıştır. Wilbur (1996)’da yaptığı çalışmasında iki farklı yöntemle asetilen bağlı polianilin sentezlemiştir. Yöntemlerden biri Manassen-Khalif Schiff base

modifikasyonu ile elde edilen bir yöntemdir. *p*-Fenilen diamin ve 1,4-sikloheksandionun kondensasyonu ile asetilen bağlı polianilin sentezlemiştir. Bu polimere Brønsted asidi dop edilmesiyle iletkenlik verdiği ( $>10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup>) rapor edilmiştir.

Mélares (1996) ise 2,5-furandikarboksaldehit ile hidrazin ve 1,4-fenilen diamin ile *o-o'*-(*bis*-2-aminopropil) polifenilen oksit gibi maddelerle çeşitli furanik poliazinler ve poliazometinler hazırlamıştır. Sentezlediği maddelerin termal ve fotokimyasal özelliklerini incelemiştir. Bu kararlı konjuge polimerlerin yazım teknolojisi veya elektrolüminesans için kullanışlı olabileceğini belirtmiştir.

Polimer Schiff bazlarının tiyofen esaslı türevleri de elde edilmiştir. Simionescu *et al.* (1998)'de, tiyofen esaslılar ve konjuge Schiff bazı yada fenilen-vinil köprülü beş monomer sentezlemiştir. Monomerlerin elektrokimyasal oksidatif polimerizasyonunu galvanostatik şartlarda yürütmüştür. Sentezlenen bileşiklerin termal kararlılıklarını da araştırmıştır.

Airinei *et al.* (2000), bazı polisülfonlar içeren aldehit grupları ile *p*-aminoazobenzenin polikondensasyon reaksiyonuyla azo yan gruplu modifiye kopolimerler sentezlemişlerdir. Aşağıdaki şekilde, bir azo oligomer (II) ile onun özelliklerini karşılaştırmak için sentezlenen bir model bileşik (I) verilmiştir (Şekil 2.2). Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, <sup>1</sup>H-NMR ve elementel analiz teknikleri ile yapıları aydınlatılmıştır. Polimerler, viskozite, TG ve DSC ile karakterize edilmiştir. Azoaromatik kromoforların fotokimyasal davranışları UV absorpsiyon spektroskopisi ile takip edilmiştir. Bu polimerlerde iki tür foto reaksiyonun (fotoizomerizasyon ve fotodekolorasyon) işlediği rapor edilmiştir.



Şekil 2.2 Bir azo oligomer (II) ile onun özelliklerini karşılaştırmak için sentezlenen bir model bileşik (I)

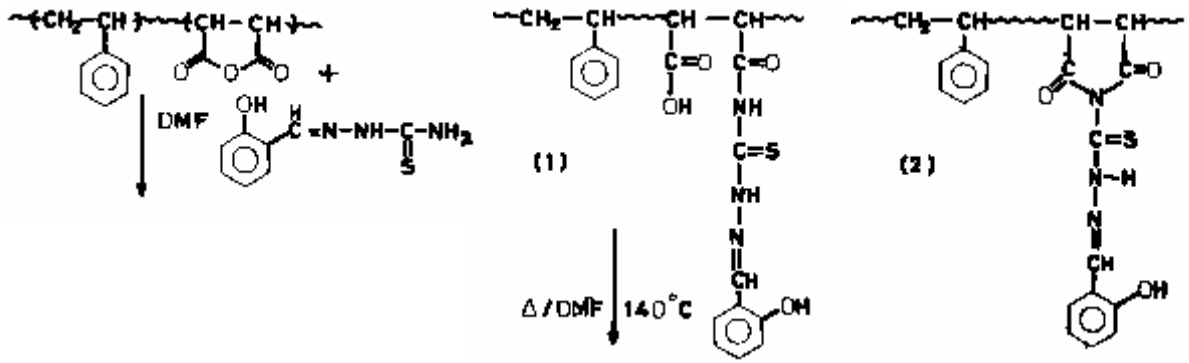
Gutch (2001)'da, yeni bir dialdehit monomer, 4,4'-(heksafloroizopropilidin)bis(*p*-fenoksi)benzaldehit, ile çeşitli diaminlerin reaksiyonu ile yeni poli-Schiff bazları sentezlemiştir. Bu poli-Schiff bazlarının iyi termal özellik gösterdiği ve camsı geçiş sıcaklığının  $215^\circ C$ 'den yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu polimerler organik çözücülerin bir çoğuyla çözülmektedir. Ayrıca bu polimerlerin DMF ile hazırlanan ince filmlerinin 38 MPa'dan yüksek gerilmelere dayandığı belirtilmiştir.

Khuhawar (2004)'da yaptığı çalışmada, 5,5'-metilenbis(2-hidroksiasetofenon) veya 6,6'-metilenbis(2-hidroksinaftaldehit) ile semikarbazit, tiyosemikarbazit, 1,2-propilendiamin, 1,3-propilendiamin veya üre gibi maddelerin polikondensasyonu ile çeşitli polimer Schiff bazları sentezlemiştir. Polimerlerin viskozite ölçüm sonuçları 0,32-0,63 dl/g aralığında bulunmuştur.

Konjuge ve iki yeni fonksiyonel poli-Schiff bazlarından trifenilamin üniteleri içeren türünü de Niu (2004) yaptığı çalışmasında sentezlemiştir. Bu polimerin eldesi için 4,4'-biamin trifenilamin ve dialdehitlerin polikondensasyonundan yararlanmıştır. Elde ettiği

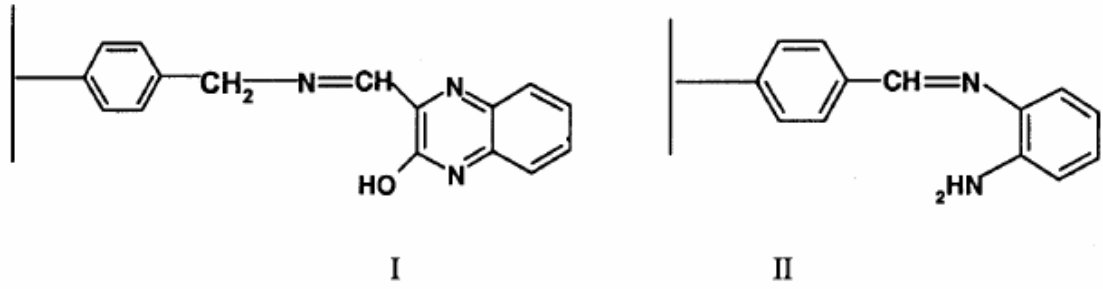
polimer Schiff bazlarının özelliklerini incelemiş ve Lazer yazıcılarda kullanılabilme potansiyelinden bahsetmiştir.

Bu çalışmada Dhathathreyan *et al.* (1996), stiren-maleik anhidrit kopolimeri, tiyosemikarbazit ve salisil aldehit ile Schiff baz biçimine modifiye edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları aydınlatılmış ve elektronik, tabaka yapımı ve materyal ayırımı gibi bir çok alanda kullanılabileceği belirtilmiştir (Şekil 2.3).



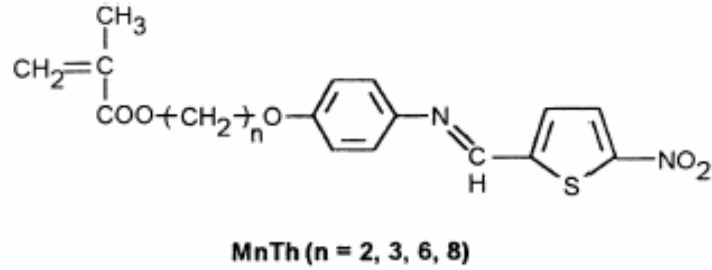
Şekil 2.3 Stiren-maleik anhidrit kopolimerinin tiyosemikarbazit ve salisil aldehit ile Schiff baz biçimine modifiye edilme tepkimesi

Bir diğer polimer Schiff bazı türü ise üzerinde amin veya aldehit gibi uygun gruplar bulunan bir polimer üzerine o grupla kondensleşerek azometin grubu oluşturacak maddelerin kondensasyonu ile elde edilmiştir. Buna örnek olarak Suja and Yusuf (2003)'un yaptığı çalışma verilebilir. Araştırmacılar yaptıkları çalışmalarında polistiren destekli iki yeni tür polimer, PSHQAD (I) ve PSOPD (II), sentezlemişlerdir (Şekil 2.4). PSOPD, bir aldehit bağlı polimerle *o*-fenilen diaminin kondensasyonu ile, PSHQAD ise bir amin bağlı polimerin 3-hidroksikinoksalin-2-karboksaldehitin kondensasyonu ile hazırlanmıştır. Polimer bağlı Schiff bazlarının ayrıca Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri de sentezlenmiştir. Araştırmacılar sentezlenen bileşiklerin katalitik aktiviteye sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

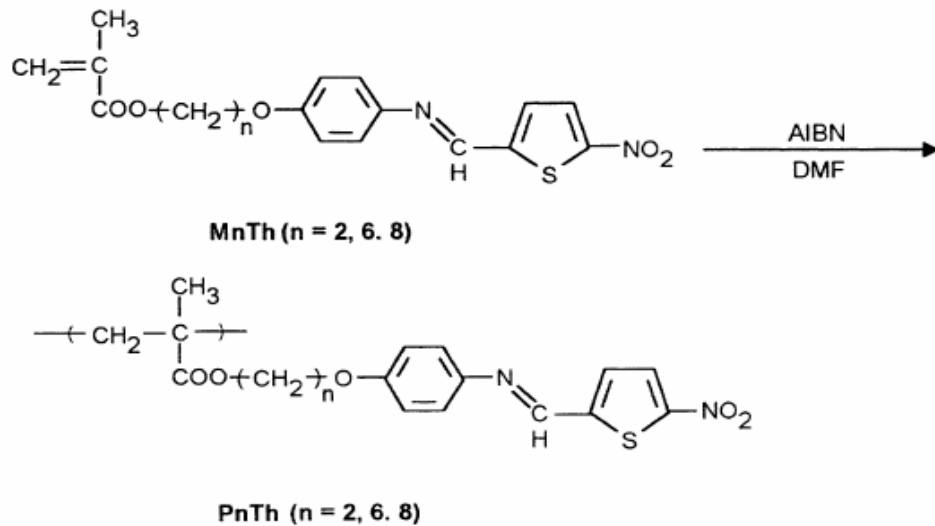


Şekil 2.4 Polistiren destekli iki yeni tür polimer, PSHQAD (I) ve PSOPD (II)

Bagheri *et al.* (2002), yaptıkları çalışmada öncelikle Schiff baz yan grupları sentezlemiş, daha sonra da bunları polimerleştirmiştir. ( $\omega$ -hidroksialkiloksi)anilinler ile 5-nitro-2-tiyofenkaboksaldehitin kondensasyonu ile çeşitli Schiff bazları sentezlemişlerdir (Şekil 2.5).



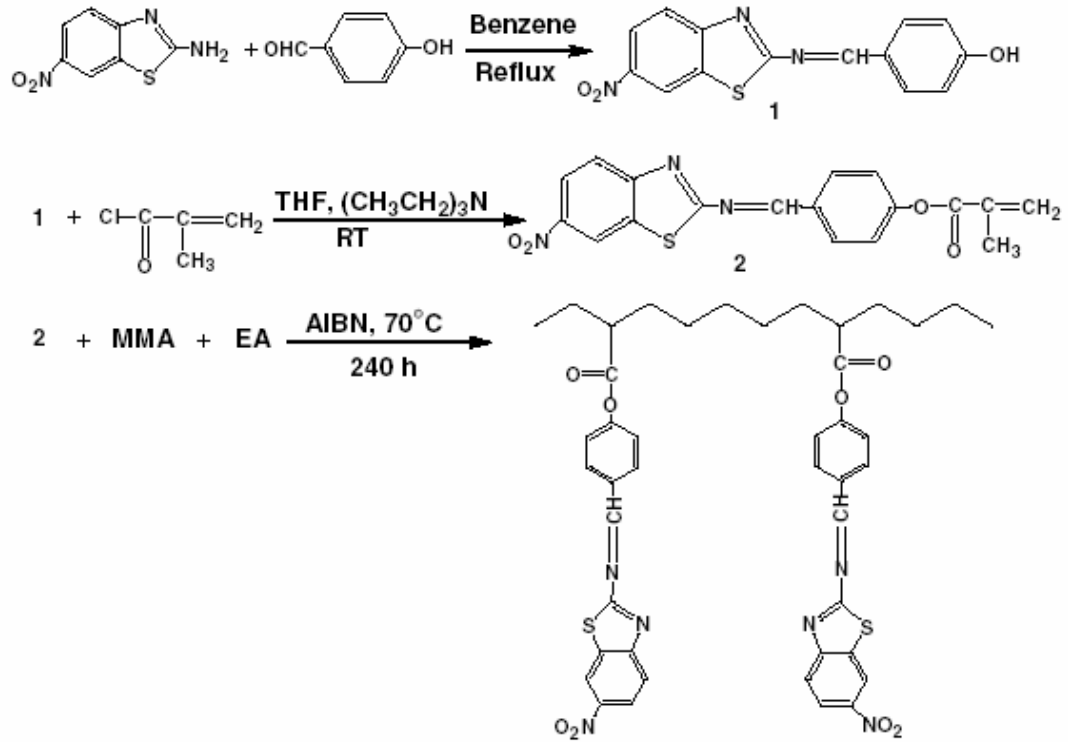
Şekil 2.5 ( $\omega$ -hidroksialkiloksi)anilinler ile 5-nitro-2-tiyofenkaboksaldehitin kondensasyonu sonucu elde edilen Schiff bazı monomerler



Şekil 2.6 4( $\omega$ -metakriloiloksi)anilin metakrilatın polimerleşme reaksiyonu

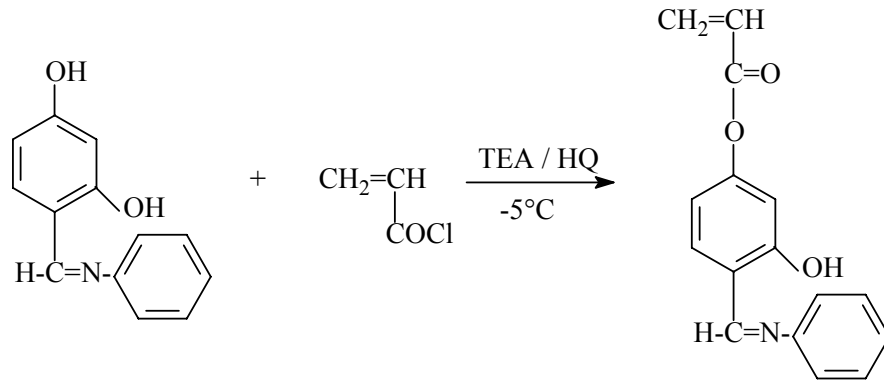
Farklı uzunluklardaki alkil grupları ile 4( $\omega$ -metakriloiloksialkiloksi)-N-(2-nitro-5-tiyenil)anilin metakrilat monomerleri iki farklı rotayla sentezlenmiş ve polimerleştirilmiştir. Polimerleştirmede nonlineer optikler için kullanışlı düşük mol kütleli ürün elde etmek için bir serbest radikal başlatıcı kullanılmıştır. Bütün elde edilen bileşikler alışlagelmiş spektroskopik yöntemlerle karakterize edilmiştir. Bileşiklerin optik özellikleri çalışılmıştır. Sentezlenen elektron alıcı ve verici gruplu bileşiklerin nonlineer optik cihazlardaki NLO materyalleri olarak uygulanabileceği rapor edilmiştir.

Benzer bir diğer çalışma ise Guo *et al.* (2006) tarafından gerçekleştirilmiştir. Guo ve diğerleri yaptıkları çalışmalarında, Schiff bazı monomer ile metil metakrilat ve etil akrilatın kopolimerizasyonu ile yeni tür polimer Schiff bazları elde etmişlerdir (Şekil 2.7). Ayrıca bu polimerlerin terbiyum(III) komplekslerini sentezleyerek bunların floresans özelliklerini incelemişlerdir. Araştırmalar sonucunda terbiyum kompleksi polimerlerin, terbiyum (III) iyonlarının karakteristik floresans özelliklerini daha da geliştirdiği tespit edilmiştir. Böylece yeni teknolojilerde geniş bir kullanım alanlarını olabileceği öngörülmüştür.



Şekil 2.7 Schiff bazı monomer ile metil metakrilat ve etil akrilatın kopolimerizasyonu ile yeni tür polimer Schiff bazlarına örnek

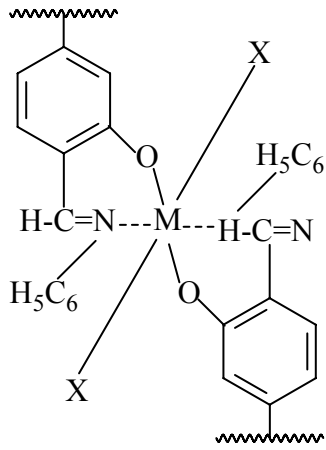
Diğer bir çalışmada ise, Kaliyappan *et al.* (2004); yeni bir polimerik Schiff bazı ve metal komplekslerini sentezlemiş ve karakterizasyonu ile ilgilenmişlerdir. Ayrıca metal merkezi çevresinde geometri tipi ve spektral, magnetik ve iletkenlik özelliklerini tartışmışlardır. Yeni polimerik Schiff bazı; 2,4-dihidroksi benzaldehyt ve anilin ile akriloil klorürden çıkılarak sentezlenmiştir. Reaksiyon 70°C sıcaklıkta ve metil etil keton ortamında sentezlenmiştir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8 2,4-dihidroksi benzaldehyt ve anilin ile akriloil klorürün kondensasyonu

Polimerizasyon reaksiyonunda serbest radikalik başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılmıştır. Polimer şelatlar, Cu(II), Ni(II), Co(II), Ca(II), Cd(II), Mn(II) ve Zn(II) gibi metal iyonlarının sulu çözeltileri ile poli(2-hidroksi-4-akriloioksi-N-fenilbenzilidin)in bazik çözeltilerinden elde edilmiştir. Polişelatların elementel analizlerinde metal-ligand oranı olarak 1:2 önerilmiştir. Polişelatların IR spektral değerlerinin analizi ile metallerin, azot ve fenolik -OH grubundaki oksijenden koordine olduğu gösterilmiştir (Şekil 2.9).

DRS, ESR ve magnetik moment çalışmaları, Cu(II) polişelatlarının kare düzlem, Ni(II), Mn(II) ve Co(II) kompleksleri oktahedral, Ca(II), Cd(II) ve Zn(II) kompleksleri ise tetrahedral yapıda olduğunu göstermiştir.



M: Cu, Ni, Mn, Co, Ca, Cd, Zr

X: H<sub>2</sub>O (Ni, Mn ve Co'da)

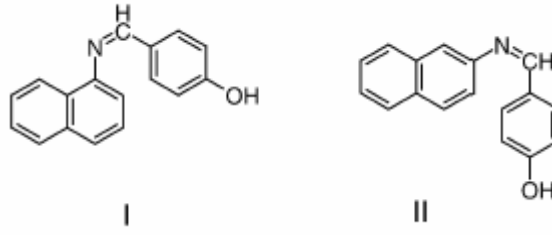
Şekil 2.9 Poli(2-hidroksi-4-akriloiksi-N-fenilbenzilidin)in metal kompleksleri

X-ray difraksiyonu çalışmaları polişelatların yüksek kristalin yapıda olduğunu göstermiştir. Schiff bazı ve polişelatların ısıl özellikleri de incelenmiştir.

Ayrıca bu polimer ve metal komplekslerinin su bakımında (özellikle Ca kompleksleri), hidrometalurji ve eser elementlerin tekrar kazanımı gibi alanlarda kullanılabileceği rapor edilmiştir.

Bunun yanında polifenollerin sentezi için başka reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Abbob *et al.* (2005),  $\alpha$ - ve  $\beta$ -naftil aminin *p*-hidroksi benzaldehitte kondensasyonu ile sırasıyla 4-(naftalen-1-il-iminometil)-fenol (I) ve 4-(naftalen-2-il-iminometil)-fenol (II) elde etmişlerdir (Şekil 2.10).

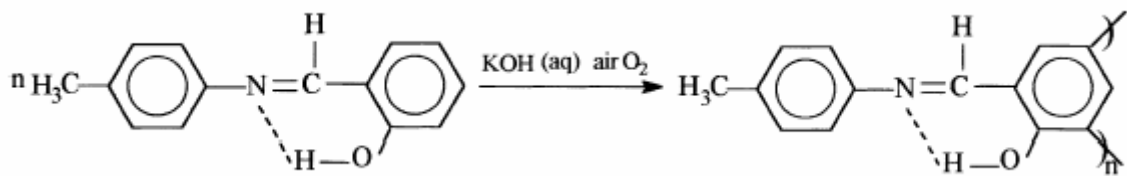
Bu 4-(naftalen-1-il-iminometil)-fenol (I) ve 4-(naftalen-2-il-iminometil)-fenol (II) şelatlarının sulu etanol ortamında Fe(NO)<sub>3</sub> ile reaksiyonundan yeni koordinasyon kompleks polimerizasyonu elde etmişlerdir. Bu polimerler sırasıyla poli[Fe(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-1-N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-O)<sub>3</sub>] (III) ve poli[Fe(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>-2-N=CH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-4-O)<sub>3</sub>] (IV) dir. Schiff bazlarını ve Fe(III) komplekslerini çeşitli tekniklerle karakterize etmişlerdir. Bu ligandların her ikisinin de bidentat olarak iş gördüğü belirlenmiş ve böylece çapraz bağlı hekza koordine polimerik kompleksler elde etmişlerdir.



Şekil 2.10  $\alpha$ - ve  $\beta$ -naftil aminin *p*-hidroksi benzaldehit ile kondensasyon ürünleri

Koordinasyon, ligandların ve komplekslerin FTIR,  $^1\text{H-NMR}$ , UV-vis verileri ile araştırılmıştır. 472 ve 466 nm'de d-d geçişlerinden kaynaklanan bir band gözlenmiştir. Schiff bazı I ve II'nin azometin proton sinyalleri 8,45-8,55 ppm aralığında gözlenmiştir. Koordinasyon polimerlerinin katalitik özellikleri, heterojen katalist olarak  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile fenolün sıvı fazda hidroksilasyonunda denenmiştir. Komplekslerin yüksek TOF değeri sağladığı bulunmuştur. % Fenol çevriminin  $\beta$ -Schiff bazı kompleksi (IV) ile daha yüksek olduğu, ancak ürün dağılımının diğer komplekslerle aynı olduğu tespit edilmiştir.

Yan zincirlerinde azometin grupları içeren konjuge polimerler de ana zincirlerinde azometin grupları içerenlerle benzer özellikler taşımaktadır. Demir (2000), yaptığı çalışmada, oksidatif polimerizasyon yöntemiyle ilk kez yan zincirlerinde azometin grubu bulunan oligo-*o*-tolilazometinfenolü sentezlemiştir. Demir bu çalışmada, *o*-tolilazometinfenolün bazik ortamda hava oksijeni ve NaOCl ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonunu incelemiştir.



Oligo-*o*-tolilazometinfenolün sentezi

Bu reaksiyon sonunda monomerin, %15-67 oranında dimer ve trimerlere ve  $M_n=6400$  g/mol ve  $M_w=7660$  g/mol değerlerine sahip oligo-*o*-tolilazometinfenole(%10-26)

dönüştüğü belirtilmiştir. Oligo-*o*-tolilazometinfenolün Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pb(II) ile oligomer-metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapılan TG analizleri sonucunda hava ortamında 1120°C'ye kadar dayanıklı olduğu belirtilmiştir. Ayrıca sentezlenen tüm maddelerin antimikrobiyal aktiviteleri araştırılmış ve özellikle metal komplekslerinin asit ve baz tuzlarının kuvvetli antimikrobiyal etkiye sahip olduğu rapor edilmiştir.

Kaya (2002b)'da yaptığı benzer çalışma ile *o*-fenilazometinfenolün bazik ortamda hava oksijeni ve NaOCl ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonunu incelemiştir.

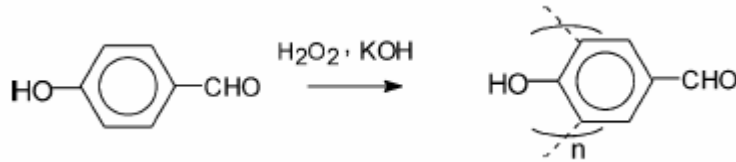


Oligo-*o*-fenilazometinfenolün sentezi

Çalışma sonucunda  $M_n=1180$  ve  $M_w=1930$  olan oligo-*o*-fenilazometinfenol sentezlenmiştir. Ayrıca bu çalışmada oligomer Schiff bazının Cu(II), Ni(II), Co(II) ve Pb(II) iyonları ile oligomer-metal kompleksleri sentezlenmiştir.

Sentezlenen oligomer ve oligomer-metal komplekslerinin antimikrobiyal özelliklerinin olduğu ve termooksidatif bozunmaya karşı dirençli oldukları saptanmıştır.

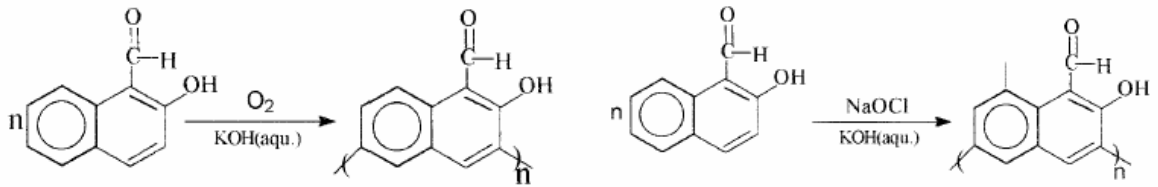
Mart *et al.* yaptıkları çalışmada; 4-hidroksibenzaldehitin (HBA) 85°C de bazik ortamda hidrojen peroksitle oksidatif polikondensasyonundan oligo-4-hidroksibenzaldehiti (OHBA) sentezlemiştir. Ürünün karakterizasyonu FTIR,  $^1\text{H-NMR}$ , UV ve elementel analizle yapılmıştır.



Oligo-4-hidroksibenzaldehitin sentezi

Oligomerin  $M_n$ ,  $M_w$  ve  $HI$  değerleri sırasıyla 5171, 8625 ve 1,668 olarak bulunmuştur. Hava atmosferi altında oligomerin termal kararlılığı TG ile incelenmiştir. TG analizleri sonucunda, OHBA'nın termooksidatif bozunmaya karşı kararlı olduğu gözlenmiştir. OHBA'nın %5, %50 ve %89'luk kütle kayıplarının sırasıyla 171, 845 ve 900°C'de gerçekleştiği tespit edilmiştir. TG sonuçlarına göre, OHBA'nın 900°C'deki karbon artı miktarının %49,29 olarak bulunduğu belirtilmiştir (Mart 2004a).

Kaya and Şenol (2003) yaptıkları çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaldehitin (HNA) 50-95°C arasında değişen sıcaklıklarda sulu bazik ortamda hava oksijeni ile oksidatif polikondensasyonundan oligo-2-hidroksi-1-naftaldehiti (OHNA) sentezlemişlerdir.



Oligo-2-hidroksi-1-naftaldehitin sentezi

Hava oksijeni, hidrojen peroksit ve sodyum hipoklorit gibi oksidantlarla 2-hidroksi-1-naftaldehitin oksidatif polikondensasyon reaksiyon şartları ve ürünleri araştırılmıştır. Bu reaksiyonda hidrojen peroksitin, sodyum hipoklorit ve hava oksijeninden daha aktif olduğu belirtilerek, optimum reaksiyon şartları araştırılmıştır. Ürünlerin karakterizasyonu FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, UV ve elementel analizle yapılmıştır. Aynı ayrı OHNA ve Schiff bazı oligomerlerinin  $M_n$ ,  $M_w$  ve  $HI$  değerleri incelenmiştir. Bu değerler sırasıyla 500, 1880 ve 3,75; 670, 2490 ve 3,71 (bileşik 1); 390, 1080 ve 2,77 (bileşik 2) ve 320, 670 ve 1,85 (bileşik 3) dir. Optimum koşullarda reaksiyon ürünlerinin verimi %77 (O<sub>2</sub>), %78 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ve %74,5 (NaOCl) olarak bulunmuştur.

Kaya and Koyuncu, 4-aminopiridin (4-AP) 25-60°C sıcaklıkları arasında asidik, bazik ve nötral ortamda oksidatif polikondensasyonundan oligo-4-aminopiridini (4-OAP) sentezlemişlerdir. 4-AP'nin yaklaşık olarak % 85'inin 4-OAP'a çevrildiği tespit edilmiştir. 4-OAP'nin  $M_n$ ,  $M_w$  ve  $HI$  değerleri sırasıyla 270, 850 ve 3,15 bulunmuştur (NaOCl). Schiff bazlarının ayrı ayrı değerleri ise sırasıyla 1721, 2256 ve 1,31 (O<sub>2</sub>);

2173, 2372 ve 1,09 (NaOCl); 2749, 6432 ve 2,33 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda oligo-2-[(piridin-4-il-imino)metil]fenol (OPMP)'nin verimi %86 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), %89 (NaOCl) ve %95 (O<sub>2</sub>) bulunmuştur. TG analizleri, 4-OAP'nin termooksidatif bozunmaya karşı kararlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca salisilaldehit ile 4-AP'nin kondensasyonu ile yeni oligomerik Schiff bazı sentezlenmiştir. Polikondensasyon reaksiyonu süresince, azometin gruplarının bir kısmının (~ %11) karboksilik gruba (-COOH) okside olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında bu bileşiklerin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) ile oligomer-metal kompleksleri çalışılmıştır (Kaya and Koyuncu 2003).

Kaya *et al.* (2004) daha sonraki yıllarda yaptıkları çalışmalarda, salisil aldehitin çeşitli aminlerle kondensasyonu sonucu değişik Schiff bazları elde etmiş ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOCl ve O<sub>2</sub> gibi yükseltgenler kullanarak bunları polimerleştirmiştir. 4-floroanilinle elde edilen Schiff bazının polimerizasyonu ile *oligo-2-[(4-florofenil)iminometil]fenolü* sentezlemiştir (Kaya and Gül 2004). 4-kloroanilinle elde edilen Schiff bazının polimerizasyonu ile *oligo-2-[(4-klorofenil)iminometil] fenolü* (Kaya and Koyuncu 2006), 4-aminobenzoik asitle elde edilen Schiff bazının polimerizasyonu ile *oligo-4-[(2-hidroksibenziliden)amino] benzoik asiti* (Kaya and Bilici 2006a) ve aminomorfolinle elde edilen Schiff bazının polimerizasyonu ile *oligo-2-(morfoliniminometil)fenolü* sentezlemiştir (Kaya and Bilici 2006b). Ayrıca yaptıkları tüm çalışmalarda sentezlenen maddelerin metal kompleksleri yapılmış ve termal özellikleri de araştırılmıştır.

## 2.1 Polifenollerin Kullanım Alanları

1. Polifenoller, yapısında polar -OH grupları içerdiklerinden, metaller ve anorganik yarı-iletkenler üzerinde kaliteli ince tabaka yapımında kullanılırlar. Bu tabakalar ısı ve plazma etkilerine çok dayanıklı olduklarından, polinaftoller mikroelektronik ve litoğrafide fotorezist üretiminde başarıyla uygulanmıştır.
2. Polifenollerin epoksi reçinelerle vermiş oldukları kopolimerler ise denizaltı ve vapurlarda bazı cihaz kaplamalarında kullanılmıştır.

3. Polifenollerin elektriksel iletkenliğinin, radikalik duruma geçtikçe arttığı tespit edilmiştir. Bu nedenle polifenoller, epoksi-kompozitlerin sürtünme sürecinde kazandıkları ve ayrıca insan sağlığı açısından da oldukça zararlı olan elektriksel yüklenmeyi ortadan kaldırmak için PE, PP, PS ve PVC gibi bir takım polimerin içerisine antistatik dopant olarak katılmıştır.

4. Polifenollerden kaliteli cam grafitler hazırlanmıştır.

5. Polifenoller indirgenmeye yatkındırlar. Polifenoller bu özelliğinden yararlanılarak, oksijen tutucu, ağır metalleri indirgeyici, stirenin kendi kendine polimerleşmesini önleyici, poliamit tutkalları ve poliimid filmlerini yüksek sıcaklıklarda oksitlenmeye karşı kararlı kılıcı maddeler gibi kullanılmıştır.

6. Polifenollerin sülfü gruplu türevleri, oligoesterakrilatların sentez prosesini kolaylaştırıcı katyon katalizörler olarak kullanılmıştır.

Polisülfonaftol, petrol eldesinde verimi artırmak için kullanılırken, beton üretimin de ise plastik özelliklerini iyileştirmek için kullanılmıştır.

Poli- $\alpha$ -naftol deterjanı, yüksek etkili kurşun katodların ve akülerin birkaç temel tekniksel parametrelerini artırır ve onların çalışma sürelerini uzatır.

7. Polioksikinolin ve polihidrokinonsülfon gibi bazı polifenoller yüksek antimikrobiyal etkiye sahiptirler.

8. Polioksikinolin ise atomal oksijen aküsü görevini yerine getirir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

##### 3.1.1 Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

2-Aminofenol (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO)	2-[4-piridilmetilen]iminofenolün sentezi için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 109,13 g.mol <sup>-1</sup> , e.n.: 173-176 °C.
3-Aminofenol (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO)	3-[4-piridilmetilen]-iminofenolün sentezi için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 109,13 g.mol <sup>-1</sup> , e.n.: 120-124 °C.
4-Aminofenol (C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NO)	4-[4-piridilmetilen]iminofenolün sentezi için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 109,13 g.mol <sup>-1</sup> , e.n.: 188-191 °C.
4-Piridinaldehit (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO)	2-, 3- ve 4-[4-piridilmetilen]iminofenolün sentezi için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 109,13 g.mol <sup>-1</sup> , d: 1,13 g/cm <sup>3</sup> , k.n.: 77-78 °C.
Hidroklorik asit (HCl)	Polimerizasyon sonrası reaksiyon ortamını nötralleştirmek için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 36,5 g.mol <sup>-1</sup> , d: 1,19 g/cm <sup>3</sup> , k.n.: 50 °C, %37 lik.
Potasyum hidroksit (KOH)	Polimerizasyon reaksiyonlarında kullanıldı. AnalaR B.D.H. Firmasından temin edildi. MA: 56,11 g.mol <sup>-1</sup> , e.n.: 210 °C.
Oksijen gazı (O <sub>2</sub> )	Polimerizasyon reaksiyonlarında kullanıldı. Müher A.Ş.'den alındı.

- Gümüş nitrat ( $\text{AgNO}_3$ ) Oksidatif polikondensasyon ürünlerinin temizlenmesinde klorür iyonu tespiti için kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.
- Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ) 2-, 3- ve 4-[4-piridilmetilen]iminofenolün sentezinde kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA:  $46,07 \text{ g.mol}^{-1}$ , d:  $0,79 \text{ g/cm}^3$ , k.n.:  $78 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Etil asetat ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ ) Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA:  $88,10 \text{ g.mol}^{-1}$ , d:  $0,9 \text{ g/cm}^3$ , k.n.:  $77^\circ\text{C}$ .
- DMF ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ ) Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA:  $73,10 \text{ g.mol}^{-1}$ , d:  $0,95 \text{ g/cm}^3$ , k.n.:  $153^\circ\text{C}$ .
- THF ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ ) Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA:  $72,11 \text{ g.mol}^{-1}$ , d:  $0,88 \text{ g/cm}^3$ , k.n.:  $66^\circ\text{C}$ .
- DMSO ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{SO}$ ) Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA:  $78,13 \text{ g.mol}^{-1}$ , d:  $1,10 \text{ g/cm}^3$ , k.n.:  $189^\circ\text{C}$ .
- Metanol ( $\text{CH}_4\text{O}$ ) Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA:  $32,04 \text{ g.mol}^{-1}$ , d:  $0,79 \text{ g/cm}^3$ , k.n.:  $64\text{-}65^\circ\text{C}$ .
- Aseton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ) Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA:  $58,08 \text{ g.mol}^{-1}$ , d:  $0,79 \text{ g/cm}^3$ , k.n.:  $56^\circ\text{C}$ .
- Kloroform ( $\text{CHCl}_3$ ) Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA:  $119,38 \text{ g.mol}^{-1}$ , d:  $1,47 \text{ g/cm}^3$ , k.n.:  $60\text{-}62^\circ\text{C}$ .
- Sülfürik asit ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA:  $98,08 \text{ g.mol}^{-1}$ , d:  $1,84 \text{ g/cm}^3$ , k.n.:  $330 \text{ }^\circ\text{C}$ , %95'lik.

n-Heksan (C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> )	Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 86,18 g.mol <sup>-1</sup> , d: 0,66 g/cm <sup>3</sup> , k.n.: 68°C.
Toluen (C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> )	Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 92,14 g.mol <sup>-1</sup> , d: 0,87 g/cm <sup>3</sup> , k.n.: 111°C.
2-[4-piridilmetilen]iminofenol (2-PİF)	Oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda Schiff bazı monomer olarak kullanıldı. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Araştırma Laboratuvarında sentezlendi.
4-[4-piridilmetilen]iminofenol (4-PİF)	Oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda Schiff bazı monomer olarak kullanıldı. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Araştırma Laboratuvarında sentezlendi.
Bakır Asetat	Sentezlenen maddelerin Cu kompleksinin sentezinde kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.
Kobalt Asetat	Sentezlenen maddelerin Co kompleksinin sentezinde kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.
Çinko Asetat	Sentezlenen maddelerin Zn kompleksinin sentezinde kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.
Kadmiyum Asetat	Sentezlenen maddelerin Cd kompleksinin sentezinde kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.
Nikel Asetat	Sentezlenen maddelerin Ni kompleksinin sentezinde kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.

**Mikroorganizmalar** Çalışmada kullanılan mikroorganizma suşları K.S.Ü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü Mikrobiyoloji Laboratuvarı Kültür Koleksiyonundan alınmıştır. Araştırmada; *Escherichia coli* DM, *Staphylococcus aureus* Cowan 1, *Klebsiella pneumoniae* FMC 5, *Mycobacterium smegmatis* CCM 2067, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Bacillus megaterium* DSM 32 bakteri türleri ile *Kluyveromyces fragilis* A 230, *Rhodotorula rubra* mantar türleri kullanılmıştır.

**Antibiyotik Diskler** Karşılaştırma amacıyla kullanılan standart antibiyotik diskler (Gentamicin ve Nystatin), K.S.Ü. Tıp Fakültesi Araştırma ve Uygulama Hastanesi'nden temin edilmiştir.

### **3.1.2 Kullanılan cihazlar**

**Ultraviyole Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometresi:** Shimadzu UV-1700, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, ANKARA.

**Infrared (FTIR) Spektrofotometresi:** Mattson 1000, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, ANKARA.

**Nükleer Magnetik Rezonans (<sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C- NMR) Spektrofotometresi:** Bruker DPX FT-NMR, TÜBİTAK Araştırma Merkezi, ANKARA.

**Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC):** Shimadzu VP-10A, Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE.

**DTA ve TG Analizleri:** Perkin Elmer Diamond Termal Analiz Cihazı, Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE.

**Elementel Analiz Cihazı:** Carlo Erba 1106 (C, H, N) TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi, Gebze/ KOCAELİ.

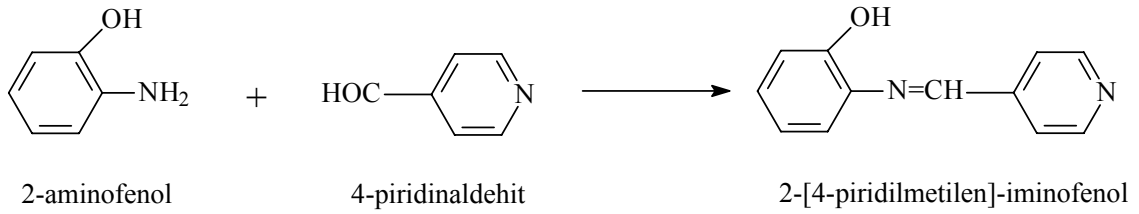
**İletkenlik Ölçüm Cihazı** : Keithley 2400 Electrometer, Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE

**Deney düzenekleri ve cam malzemeler:** Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, ANKARA.

### 3.2 Yöntem

#### 3.2.1 2-[4-piridilmetilen]iminofenolün sentezi

10,913 g (0,10 mol) 2-aminofenol 150 mL etanolde çözülerek üç boyunlu bir reaksiyon balonuna alındı. Balona geri soğutucu ve termometre bağlandı. Magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerindeki su banyosunun içerisinde karışmakta olan bu çözelti üzerine 10,711 g (0,10 mol) 4-piridinaldehitin 50 mL soğuk etanoldeki çözeltisi 30 dakika süreyle damla damla ilave edildi. Yaklaşık 4-5 saat sonra sarı renkli kristaller reaksiyon balonunda oluştu. Çözücünün bir kısmı ortamdaki uzaklaştırıldıktan sonra çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Çöken ürün süzülerek ayrıldı. Soğuk etanolle yıkandı. Vakum etüvünde kurutuldu ve tartıldı. Verim %89.

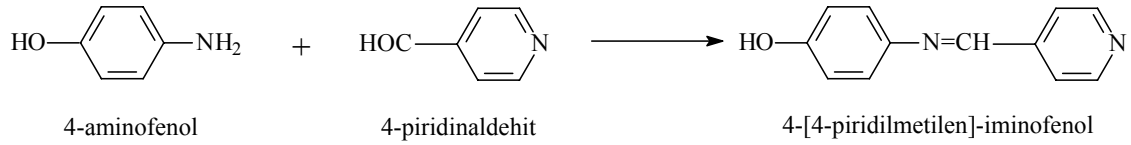


Şekil 3.1 2-[4-piridilmetilen]iminofenolün sentezi

#### 3.2.2 4-[4-piridilmetilen]iminofenolün sentezi

10,913 g (0,10 mol) 4-aminofenol 150 mL etanolde çözülerek üç boyunlu bir reaksiyon balonuna alındı. Balona geri soğutucu ve termometre bağlandı. Magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerindeki su banyosunun içerisinde karışmakta olan bu çözelti üzerine 10,711 g (0,10 mol) 4-piridinaldehitin 50 ml soğuk etanoldeki çözeltisi 30 dakika süreyle yavaş

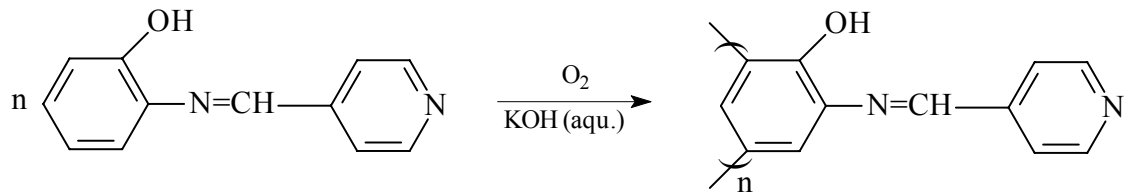
yavaş ilave edildi. Yaklaşık 4-5 saat sonra sarı renkli kristaller reaksiyon balonunda oluştu. Çözücünün bir kısmı uzaklaştırıldıktan sonra çözelti oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı ve çöken ürün süzülerek ayrıldı. Soğuk etanolle yıkandı. Vakum etüvünde kurutuldu ve tartıldı. Verim: % 93.



Şekil 3.2 4-[4-piridilmetilen]iminofenolün sentezi

### 3.2.3 Poli(2-PİF)'in sentezi

2-PİF (0,9912 g, 5 mmol), 14 mL KOH (5 mmol, su) çözeltisinde çözüldü. Karışım 50 mL'lik üç boyunlu balona alındı. Üç boyunlu reaksiyon balonuna geri soğutucu, termometre ve oksijenin ortama gönderildiği cam boru bağlandı. Oksijen reaksiyon ortamına 0,1-4,8 L/saat arasında değişen akış hızlarında gönderildi. Reaksiyon çeşitli sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra 0,41 mL (%37) HCl ile nötrleştirildi. Karışım sıcak su (3x25 mL) ile yıkanarak ortamdaki mineral tuzlar uzaklaştırıldı. Reaksiyona girmemiş monomer ise etil asetatla ekstrakte edilerek polimerik ürün elde edildi (Şekil 3.3).

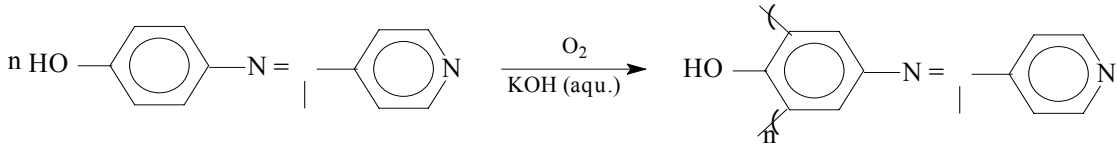


Şekil 3.3 2-PİF'in oksidatif polimerizasyonu

### 3.2.4 Poli(4-PİF)'in sentezi

4-PİF (0,9912 g, 5 mmol), 14 mL KOH (5 mmol, su) çözeltisinde çözüldü. Karışım 50 mL'lik üç boyunlu balona alındı. Üç boyunlu reaksiyon balonuna geri soğutucu,

termometre ve oksijenin ortama gönderildiği cam boru bağlandı. Oksijen reaksiyon ortamına 0,6-9,6 L/saat arasında değişen akış hızlarında gönderildi. Reaksiyon çeşitli sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra 0,41 mL (%37) HCl ile nötrleştirildi. Karışım sıcak su (3x25 mL) ile yıkanarak ortamdaki mineral tuzlar uzaklaştırıldı. Reaksiyona girmemiş monomer ise etil asetatla ekstrakte edilerek polimerik ürün elde edildi (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 4-PİF'in oksidatif polimerizasyonu

### 3.2.5 Monomer ve polimerlerin metal komplekslerinin sentezi

#### 3.2.5.1 2-PİF'in metal komplekslerinin sentezi

0,5947 g (0,003 mol) 2-PİF, 50 mL metanolde tamamen çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,0015 mol metal-asetat tuzu [Cu(AcO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O=0,299 g, Co(AcO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O=0,374 g Zn(AcO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O=0,329 g, Cd(AcO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O=0,399 g, Ni(AcO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O=0,373 g]'nın 10 mL metanoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karışım, bir su banyosu içerisinde 65°C'de 6 saat refluks edildikten sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Daha sonra süzülde. Metal tuzlarının ve reaksiyona girmeyen maddenin fazlası saf su ve çözücü ile yıkanarak temizlendi, kurutuldu ve tartıldı.

#### 3.2.5.2 Poli(2-PİF)'in metal komplekslerinin sentezi

0,5947 g (0,003 mol) Poli(2-PİF), 50 mL THF'de tamamen çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,0015 mol metal-asetat tuzu [Cu(AcO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O=0,299 g, Co(AcO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O=0,374 g Zn(AcO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O=0,329 g, Cd(AcO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O=0,399 g, Ni(AcO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O=0,373 g]'nın 10 mL metanoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karışım, bir su banyosu içerisinde 65°C'de 6 saat refluks edildikten sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Daha sonra

süzüldü. Metal tuzlarının ve reaksiyona girmeyen maddenin fazlası saf su ve çözücü ile yıkanarak temizlendi, kurutuldu ve tartıldı.

### **3.2.5.3 4-PİF'in metal komplekslerinin sentezi**

0,5947 g (0,003 mol) 4-PİF, 50 mL metanolde tamamen çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,0015 mol metal-asetat tuzu [Cu(AcO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O=0,299 g, Co(AcO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O=0,374 g Zn(AcO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O=0,329 g, Cd(AcO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O=0,399 g, Ni(AcO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O=0,373 g]'nun 10 mL metanoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karışım, bir su banyosu içerisinde 65°C'de 6 saat refluks edildikten sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Daha sonra süzüldü. Metal tuzlarının ve reaksiyona girmeyen maddenin fazlası saf su ve çözücü ile yıkanarak temizlendi, kurutuldu ve tartıldı.

### **3.2.5.4 Poli(4-PİF)'in metal komplekslerinin sentezi**

0,5947 g (0,003 mol) Poli(4-PİF), 50 mL THF'de tamamen çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,0015 mol metal-asetat tuzu [Cu(AcO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O=0,299 g, Co(AcO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O=0,374 g Zn(AcO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O=0,329 g, Cd(AcO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O=0,399 g, Ni(AcO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O=0,373 g]'nun 10 mL metanoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karışım, bir su banyosu içerisinde 65°C'de 6 saat refluks edildikten sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Daha sonra süzüldü. Metal tuzlarının ve reaksiyona girmeyen maddenin fazlası saf su ve çözücü ile yıkanarak temizlendi, kurutuldu ve tartıldı.

### **3.2.6 Sentezlenen maddelerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler**

Sentezlenmiş maddelerin UV spektrumları, çözücü olarak THF kullanılarak 225-1000 nm aralığında alındı. Metal kompleksleri çözünmediği için UV spektrumları alınamadı.

FTIR spektrumları ise KBr tuzundan pelet hazırlanarak 4000-400 cm<sup>-1</sup> aralığında alındı.

<sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları, 25°C'de çözücü olarak DMSO-d<sub>6</sub> ve standart olarak da tetrametilsilan kullanılarak kaydedildi.

TG-DTA analizleri, 100 mg'lık toz örnekler alınarak 20-1000°C aralığında ve 10°C/dak sıcaklık yükselme hızında yapıldı.

2- ve 4-[4-piridilmetilen]iminofenolün oksidatif polikondensasyon ürünlerinin mol kütleleri ( $M_n$ ,  $M_w$ ) ve mol kütlesi dağılımları (MKD); Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi metodu ile belirlendi. Bunun için 7,7 mm i.d. x 300 mm boyutunda ve gözenekleri 100 Å olan 7 nm'lik SGX markalı seperonla doldurulmuş iki adet kolon kullanıldı. Sürükleyici sıvı-DMFA 0,4 mL/dak hızı ile verildi ve 25°C'de kırma indisi dedektöründen yararlanıldı.

Elektriksel iletkenlikler, peletler hazırlanarak ölçüldü. Peletler, hidrolik preste 24.000 psi basınç uygulanarak hazırlandı.

### **3.2.7 Antibiyotik disklerin ve mikroorganizma kültürlerinin hazırlanması**

#### **3.2.7.1 Antibiyotik disklerin hazırlanması**

Sentezlenen maddelerin antimikrobiyal özelliklerini incelemek için bu maddelerin DMF'de (2,0 mg/5,0 mL) çözeltileri hazırlanmıştır. Bu maddelerin antimikrobiyal aktivitesi disk difüzyon metodu kullanılarak test edilmiştir. Bu çözeltilerden 25 µL mikropipet yardımıyla alınarak, 6 mm çapındaki boş steril antibiyotik disklere (Schleicher & Shüll No: 2668, Almanya) emdirilmiştir. Kontrol olarak da DMF emdirilmiş diskler kullanılmıştır. Karşılaştırma amacıyla Gentamicin (10 µg), Nystatin (30 µg) standart antibiyotik diskleri kullanılmıştır.

#### **3.2.7.2 Mikroorganizma kültürlerinin hazırlanması**

Bakteri suşları Nutrient Broth (Difco)'a aşılansak 37±0,1°C'de, mantar suşları da Sabouraud Dextrose Broth (Difco)'a aşılansak 25±0,1°C'de 24 saat süreyle inkübe edilmiştir. Sterilize edilmiş ve 45-50°C'ye kadar soğutulmuş Müller-Hinton Agar (MHA, Oxoid) ve Sabouraud Dextrose Agar (SDA) belirtildiği şekilde hazırlanan

bakteri (0,1 mL'de 108 adet/mL) ve maya (0,1 mL'de 108 adet/mL) suşlarının buyyonlardaki kültürleri ile aşılansarak (Anonymous 1999) Vortex tüp karıştırıcıda çalkalandıktan sonra 9,0 cm çapındaki steril petri kutularına yaklaşık 15 mL dağıtılmıştır. Katılaşılan agar üzerine hazırlanan numune çözeltisi emdirilmiş diskler hafifçe bastırılarak aralarında 2 cm kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan petri kutuları 4 °C'de 2 saat bekletildikten sonra bakteri aşılansan plaklar 37 ± 0,1°C'de 24 saat, maya aşılansan plaklar 25 ± 0,1°C'de 48 saat inkübe edilmiştir (Bradshaw 1992, Collins *et al.* 1989). Süre sonunda besiyeri üzerinde oluşansan inhibisyon zonları mm olarak değerlendirilmiştir. Yapılan deneyler 3 paralel olarak tekrarlanmış, sonuçlar ortalama değeri olarak verilmiştir.

### **3.2.8 Elektriksel iletkenliklerin incelenmesi**

Elektriksel özelliklerini incelemek için, sentezlenen maddelerin, 24.000 psi basınç altında peletleri hazırlandı. Peletler üzerine iyot dop edildi. İyotla dop işleminin, bir desikatörde oda sıcaklığında ve atmosferik basınç altında peletlerin iyot buharlarına maruz bırakılması şeklinde gerçekleştirildi.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1 Polimerizasyon Koşulları

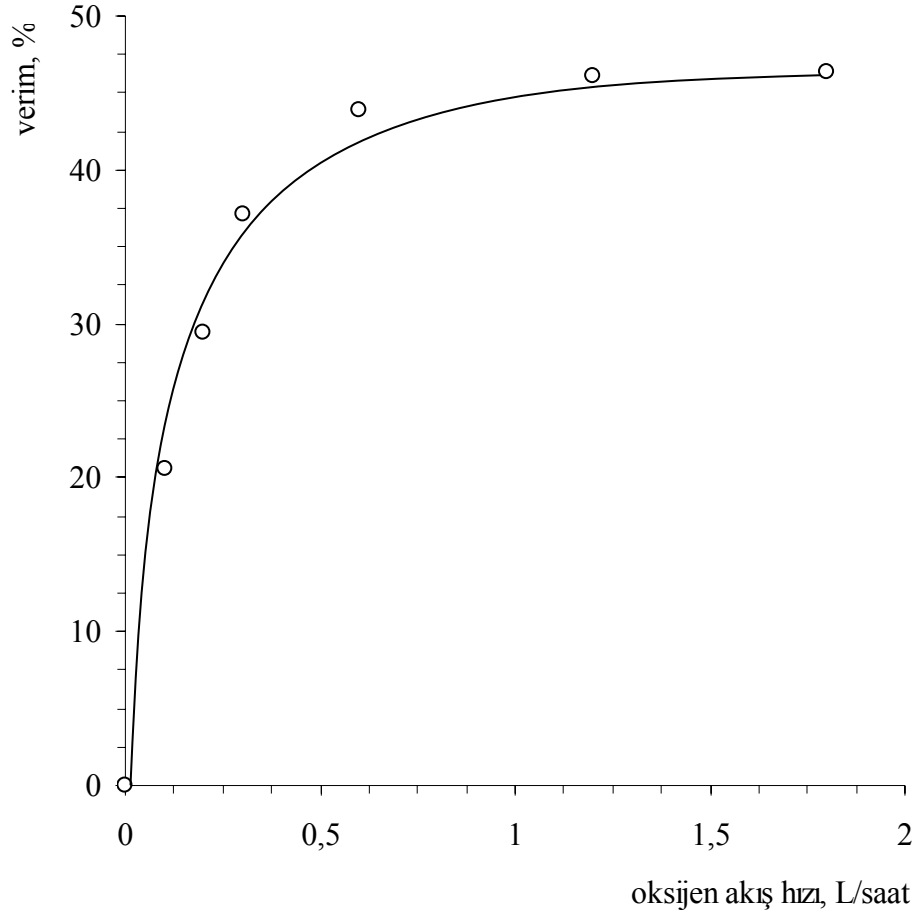
2-PİF ve 4-PİF Schiff bazları, bazik su ortamında çözünmektedir. Bazik çözeltilerinden oksijen geçirildiğinde fenoksi radikallerin rengi olan kahverengiye dönüşür. Ön denemelerle bazik sulu ortamda oksijen ile polimer elde edildiği belirlenmiş ve oksidatif polikondensasyon reaksiyonları sulu bazik ortamlarda gerçekleştirilmiştir. Yükseltgen olarak NaOCl ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'de denenmiştir. Ancak, NaOCl'le çok düşük verimde ürün elde edilmiş (%0,4) ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile polimer oluşumu gözlenmemiştir. Bu nedenle polimerizasyon için yükseltgen olarak oksijen seçilmiştir. O<sub>2</sub>, NaOCl ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi yükseltgenlerin aktiflik sırası H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>NaOCl>O<sub>2</sub> olarak bilinse de reaksiyona giren maddelerin özelliklerine göre etkilerinin değişebileceği belirtilmiştir (Kaya and Koyuncu 2003, Kaya and Gül 2004).

2-PİF ve 4-PİF'in sulu bazik ortamda oksijenle oksidatif polimerizasyonu; oksijen akış hızı, başlangıç derişimleri, reaksiyon süresi ve sıcaklık gibi parametrelerin değiştirilmesi ile incelenmiştir. Reaksiyon koşulları incelenirken; incelenen parametre değişken değer olarak, diğer parametreler ise sabit değer olarak alınmıştır.

Reaksiyon koşullarını araştırmaya başlamadan önce ilk olarak, monomerlerin oda sıcaklığında doygun çözeltileri hazırlanmış ve 0,34 mol/L derişim reaksiyon koşulları incelenirken esas alınmıştır.

#### 4.1.1 Poli(2-PİF)'in sentezi

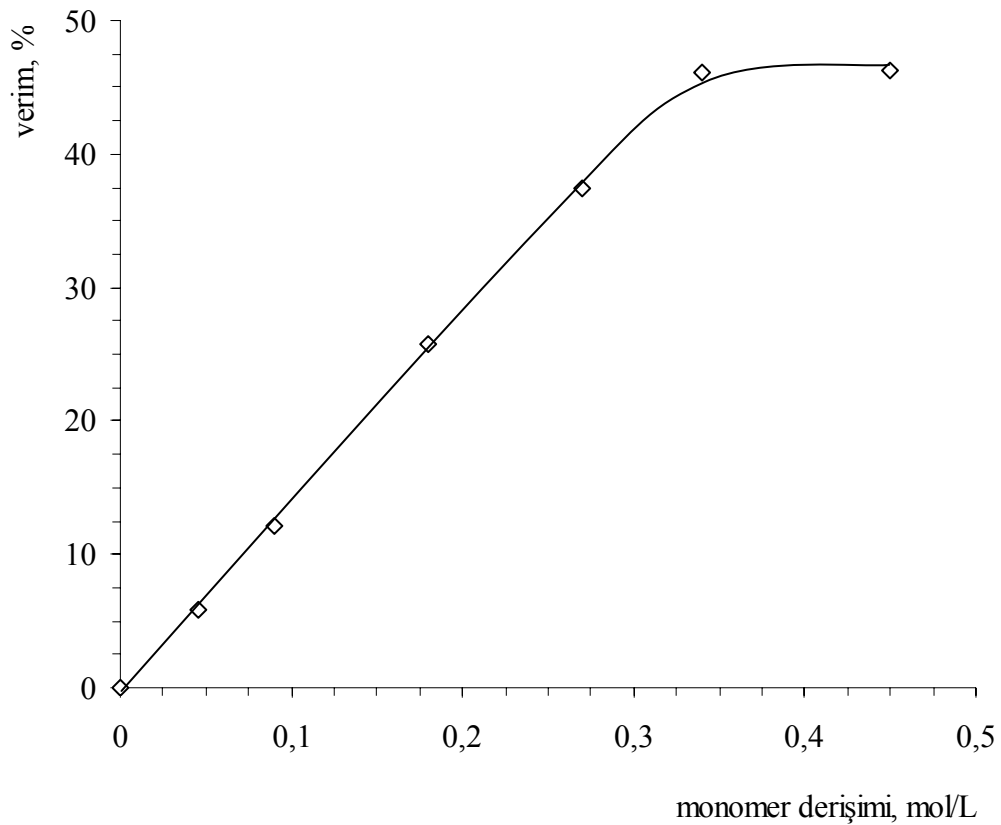
Oksijen akış hızının reaksiyon verimi üzerine etkisi Şekil 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.1 Poli(2-PİF) sentezinde, O<sub>2</sub> akış hızının % verim üzerine etkisi  
 {Sıcaklık: 80 °C, Süre: 2 saat ve [2-PİF]<sub>0</sub>=[KOH]<sub>0</sub>= 0,34 mol/L}

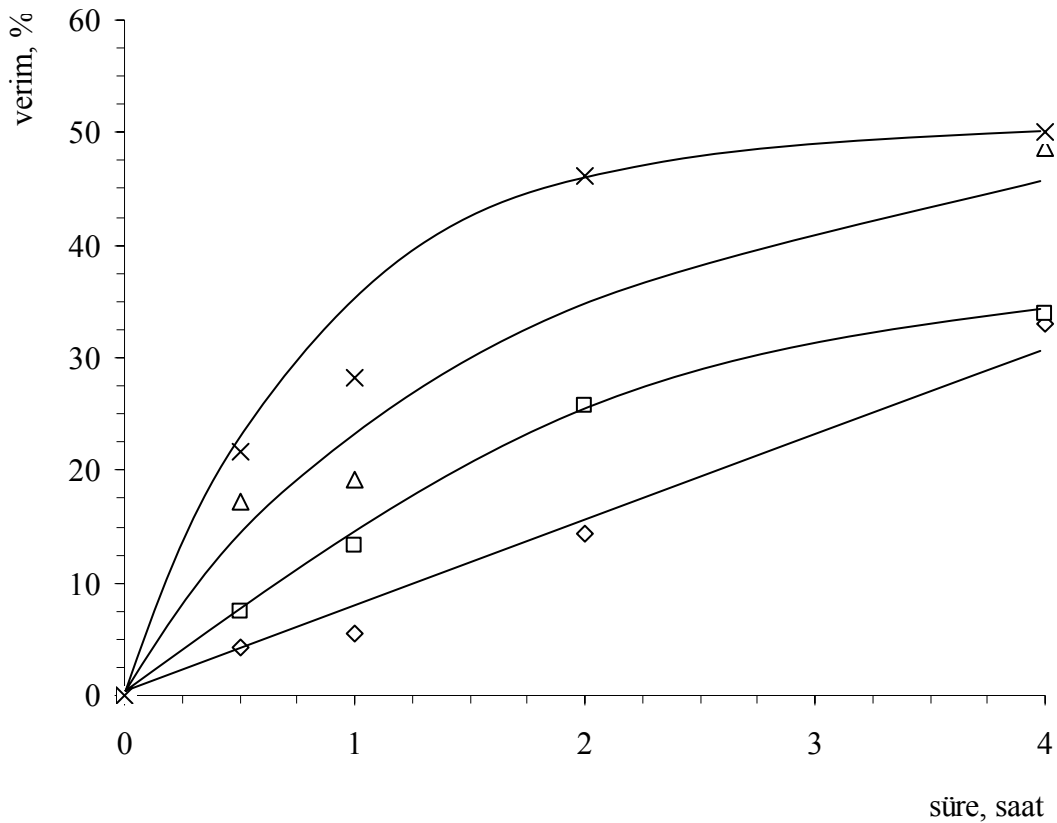
Polimerizasyon şartları; [2-PİF]<sub>0</sub>=[KOH]<sub>0</sub>=0,34 mol/L, O<sub>2</sub>=0,1 L/saat ve 2 saat iken verim %20,6 olarak elde edilmiştir. Poli(2-PİF)'in verimi, oksijen akış hızının değişmesinden etkilenmiştir. Oksijen akış hızı 0,1 L/saat'ten 1,8 L/saat'e doğru artırıldığında 2-PİF'in verimi %20,6'dan %46,6'ya kadar yükselmiştir (Şekil 4.1). 1,8 L/saat'ten daha yüksek akış hızlarında reaksiyon ortamına oksijen gönderildiğinde, reaksiyon veriminin %46'dan daha aşağı değerlere düştüğü görülmüştür (4,8 L/saat %28,2). Yükseltgen miktarının artmasıyla verimin azaldığı ve bunun nedenin de polimerin monomere depolimerizasyonunun olabileceği bazı çalışmalarda belirtilmiştir (Kaya and Koça 2004). Bunun sonucunda verim düşük olarak gerçekleşmiştir. 2-PİF'in fazla oksijenin etkisiyle kısmen başlangıç maddelerine hidroliz olduğu da düşünülebilir. Sonuçta en iyi akış hızı olarak 1,2 L/saat tespit edilmiştir. Diğer parametrelerin reaksiyon verimi üzerine etkileri incelenirken, bu akış hızı sabit değer olarak alınmıştır.

Poli(2-PİF)'in veriminin, monomerin başlangıç derişimi ( $[2\text{-PİF}]_0$ ) ile değişimi incelenmiş ve yapılan deneylerde verimin derişimle değiştiği gözlenmiştir (şekil 4.2). Sıcaklık, süre ve oksijen akış hızı gibi diğer parametreler sabit tutulup, monomer derişimi 0,045 mol/L alındığında verim çok düşük oranda gerçekleşmiştir (%5,8). Derişim iki katına çıkarıldığında verimde önemli ölçüde artış meydana gelmiştir (%25,8). Monomer derişimi 0,34 mol/L'de verim %46,1 olmuş, monomer derişimi daha da arttırıldığında (0,45 mol/L) verim fazlaca değişmemiş ve %46,3 değerine ulaşmıştır. Deneyler sonucunda 2-PİF için en iyi başlangıç derişimi 0,34 mol/L seçilmiştir. Bu derişim, diğer parametrelerin reaksiyon verimi üzerine etkileri incelenirken, sabit değer olarak alınmıştır (şekil 4.2).



şekil 4.2 Poli(2-PİF) sentezinde, monomer derişiminin % verim üzerine etkisi  
{Sıcaklık: 80 °C, Süre: 2 saat ve  $[O_2]$ : 1,2 L/saat}

Reaksiyon üzerine sıcaklık ve sürenin etkileri de incelenmiş ve Şekil 4.3’de verilen sonuçlar elde edilmiştir. Sıcaklık ve sürenin artmasıyla polimer veriminin yükseldiği gözlenmiştir. 25°C’de yapılan ilk incelemede verim çok düşük (%0,2) çıkmıştır. Bu nedenle sıcaklık yükseltilmiş ve 60°C’de 0,5 saat sonunda verim %4,3 olarak elde edilmiştir. Süre 1 saat’e arttırıldığında verimde çok az (%1,2) artış gözlenmiştir. Sürenin arttırılmasıyla verim artmaya devam etmiş ve 4 saatte %33,1’lik değerine ulaşılmıştır. Sıcaklık 70°C’ye yükseltildiğinde, 0,5 saatte %7,4 verimle ürün elde edilmiştir. Sürenin uzatılmasıyla daha yüksek verimler elde edilmiştir. Ancak yine de 10°C’lik bir sıcaklık artışında verimde sadece %0,8’lik bir artış meydana gelmiştir. Sıcaklığın 80°C’ye yükseltilmesiyle 0,5 saatte bile %13’lük bir artış olmuştur. 80°C’de sürenin 4 saate kadar uzatılması ile %48,7’lik bir verim elde edilmiştir. Sıcaklığın 90°C’ye çıkarılmasıyla 0,5 saatte verim %21,6 olarak elde edilmiştir.

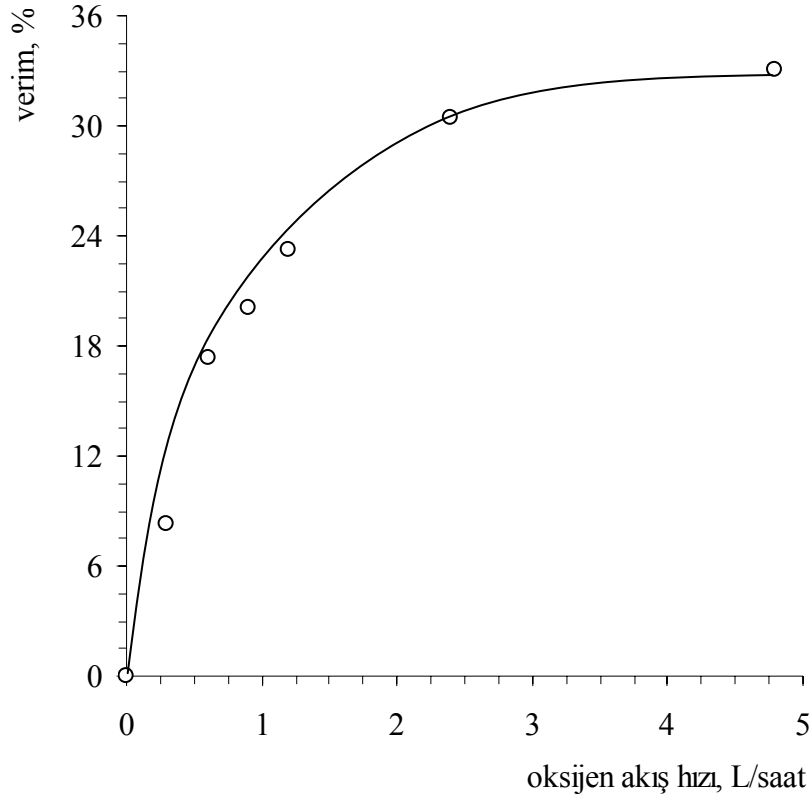


Şekil 4.3 Poli(2-PİF) sentezinde, sıcaklık ve sürenin % verim üzerine etkisi  
 {[O<sub>2</sub>]: 1,2 L/saat, [2-PİF]<sub>0</sub>=[KOH]<sub>0</sub>= 0,34 mol/L ve ◇: 60 °C, □: 70 °C, Δ: 80 °C, x: 90 °C}

Süre 4 saate çıkarıldığında ise %50,1 verim gerçekleşmiştir. 80°C ve 90°C arasında verimde %1,4'lük bir fark olmasına karşın yine de en iyi verim 90°C ve 4 saatte alınmıştır. Ayrıca, 4 saatten daha uzun reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda verimin %50'den daha aşağı düştüğü tespit edilmiştir (8 saatte %35,7). Yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon süresinin etkisiyle polimer, monomere depolimerize olabilmektedir (Kaya and Koça 2004).  $[2\text{-PİF}]_0=[\text{KOH}]_0=0,34$  mol/L,  $\text{O}_2=1,2$  L/saat, 90°C ve 4 saat koşullarındaki deneyde en yüksek verimle (%50,1) polimer sentezi gerçekleştirilmiştir.

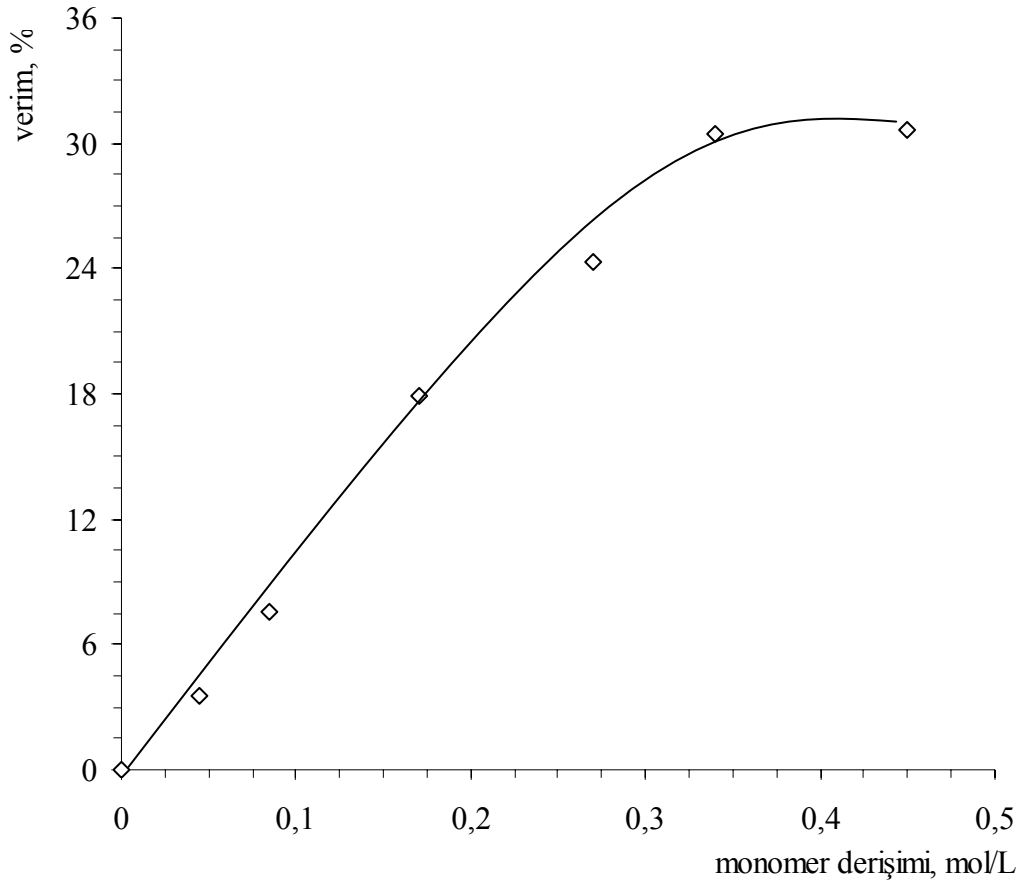
#### 4.1.2 Poli(4-PİF)'in sentezi

4-PİF'in oksidatif polimerizasyonu da sulu bazik ortamda gerçekleştirilmiştir. Oksijen akış hızının reaksiyon verimi üzerine etkisi Şekil 4.4'de verilmiştir.



Şekil 4.4 Poli(4-PİF) sentezinde, O<sub>2</sub> akış hızının % verim üzerine etkisi  
{Sıcaklık: 80 °C, Süre:2 saat ve  $[4\text{-PİF}]_0=[\text{KOH}]_0=0,34$  mol/L }

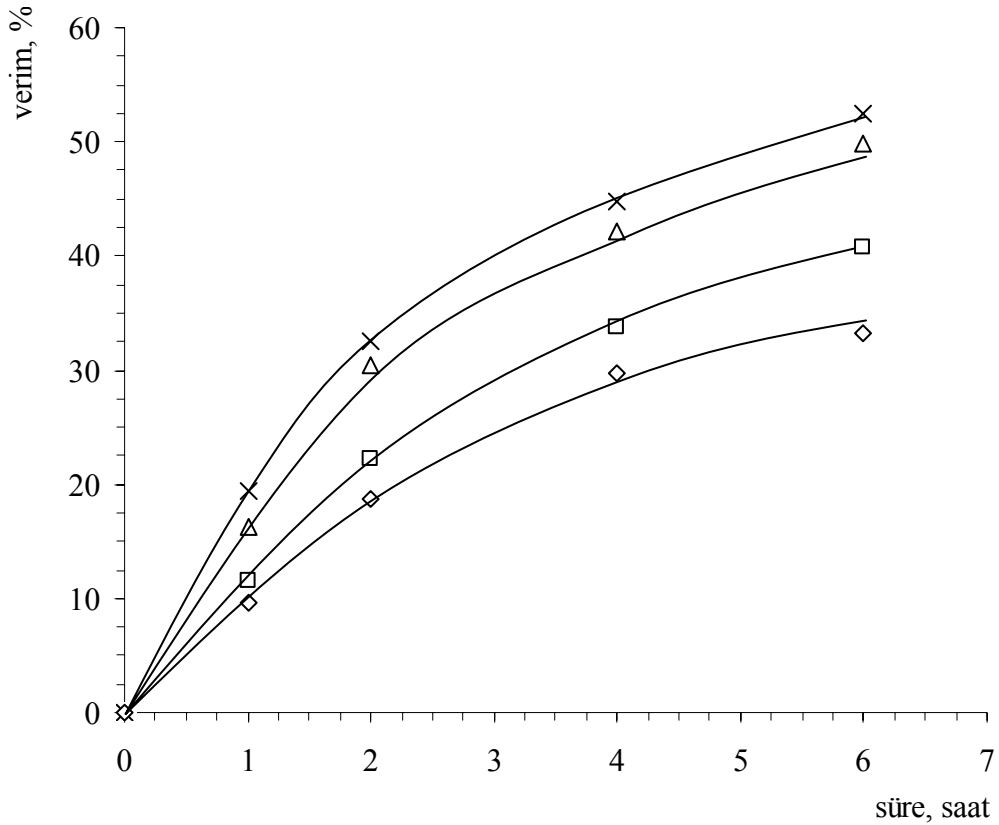
Polimerizasyon şartları;  $[4\text{-PİF}]_0=[\text{KOH}]_0=0,34$  mol/L,  $\text{O}_2=0,3$  L/saat ve 2 saat iken verim %8,3 olarak elde edilmiştir. Poli(4-PİF)'in verimi, oksijen akış hızının artmasıyla etkilenmiştir. Oksijen akış hızı 0,3 L/saat'ten 4,8 L/saat'e doğru arttırıldığında 4-PİF'in verimi %8,3'den %33,1'e kadar yükselmiştir. 4,8 L/saat'ten daha yüksek akış hızlarında reaksiyon ortamına oksijen gönderildiğinde, reaksiyon veriminin %33'den daha aşağı değerlere düştüğü görülmüştür (9,6 L/saat %11,9).Yükseltgen miktarının artmasıyla verimin azaldığı ve bunun nedenin de polimerin monomere depolimerizasyonununundan kaynaklanabileceği bilinmektedir (Kaya and Koça 2004). Bunun sonucunda verim düşük olarak gerçekleşmiştir. 4-PİF'in fazla oksijenin etkisiyle kısmen başlangıç maddelerine hidroliz olduğu da düşünülebilir. Sonuçta en iyi akış hızı olarak 2,4 L/saat tespit edilmiştir (Şekil 4.4).



Şekil 4.5 Poli(4-PİF) sentezinde, monomer derişiminin % verim üzerine etkisi  
{Sıcaklık: 80 °C, Süre: 2 saat ve  $[\text{O}_2]$ : 2,4 L/saat}

Poli(4-PİF)'in polimerizasyon veriminin, monomerin başlangıç derişimi ( $[4\text{-PİF}]_0$ ) ile değişimi incelendi ve yapılan deneylerde verimin derişimle değiştiği gözlenmiştir. Sıcaklık, süre ve oksijen akış hızı gibi diğer parametreler sabit tutulup, düşük monomer derişimlerinde (0,045 mol/L) verimin de düşük olduğu gözlendi (%3,5). Derişim arttırıldığında verimde önemli ölçüde artış meydana gelmiştir. Örneğin 0,180 mol/L değerinde %17,9 iken, 0,34 mol/L'de verim %30,4 olmuştur. Bu değerden yüksek monomer derişimlerinde (0,45 mol/L) verimin fazlaca değişmediği (%30,6) gözlenmiştir(Şekil 4.5). Sonraki deneylerde 4-PİF'in başlangıç derişimi olarak 0,34 mol/L seçildi.

Polimer verimi üzerine sıcaklık ve sürenin etkileri incelendi ve Şekil 4.6'da verilen sonuçlar elde edildi.



Şekil 4.6 Poli(4-PİF) sentezinde, sıcaklık ve sürenin %verim üzerine etkisi  
 $\{[O_2]: 2,4 \text{ L/saat}, [4\text{-PİF}]_0=[KOH]_0= 0,34 \text{ mol/L ve } \diamond: 60 \text{ }^\circ\text{C}, \square: 70 \text{ }^\circ\text{C}, \Delta: 80 \text{ }^\circ\text{C}, x: 90 \text{ }^\circ\text{C}\}$

Sıcaklık ve sürenin artmasıyla polimer veriminin yükseldiği gözlenmiştir. 25°C’de yapılan ilk incelemede verim çok düşük (%0,01) çıkmıştır. Bu nedenle sıcaklık yükseltilmiş ve 60°C denenmiştir. Sıcaklık 60°C alındığında 1 saat sonucunda verim %9,6 olarak gerçekleşmiştir. Sürenin artırılmasıyla verim artmış ve 6 saatte %32,2 verime ulaşılmıştır.

Sıcaklık 70°C’ye yükseltildiğinde, 1 saatte %11,5 verimle ürün elde edilmiştir. Sürenin uzatılmasıyla daha yüksek verimler elde edilmiştir. Sıcaklığın 80°C’ye yükseltilmesiyle 1 saatte bile %16,2’lik bir artış olmuştur. 80°C’de sürenin 6 saate kadar uzatılması sonucunda %49,9’luk bir verim elde edilmiştir. Sıcaklığın 90°C’ye çıkarılmasıyla 1 saatte verim %19,4 olarak gerçekleşmiştir. Süre 6 saate çıkarıldığında ise %52,4 verim gerçekleşmiştir. Ayrıca, 6 saatten uzun reaksiyon sürelerinde gerçekleştirilen reaksiyonlarda verimin %50’den daha aşağı düştüğü tespit edilmiştir (10 saatte %25,4). Yüksek sıcaklık ve uzun reaksiyon süresinin etkisiyle polimer, monomere depolimerize olabilmektedir (Kaya and Koça 2004).  $[4\text{-PİF}]_0=[\text{KOH}]_0=0,34$  mol/L,  $\text{O}_2=2,4$  L/saat, 90°C ve 6 saat koşullarındaki deneyde en yüksek verimle (%52,4) polimer sentezi gerçekleştirilmiştir.

2-PİF ve 4-PİF’in polimerizasyon koşulları karşılaştırıldığında, her iki monomer içinde en uygun derişimin 0,34 mol/L olduğu görülmektedir. Polimerizasyon verimlerinin; monomerin başlangıç derişimi, oksijen akış hızı, süre ve sıcaklık artışıyla arttığı gözlenmiştir. Ancak, 0,3 L/saat’lik bir oksijen akış hızında 4-PİF’de verim %8’lerde gerçekleşirken, 2-PİF’de %30’larda gerçekleşmektedir. 4-PİF’in polimerizasyonu için saatte 2,4 litre oksijen gerekirken, 2-PİF’in için saatte 1,2 litre oksijen gerekmektedir. 0,34 mol/L derişimde 4-PİF’den polimer verimi %30,4 olarak gerçekleşirken, 2-PİF polimerinin verimi %46,3 olarak gerçekleşmiştir. Aynı reaksiyon koşulları dikkate alındığında, 2-PİF’in polimerizasyon verimi, 4-PİF’e göre %10 daha fazla olarak gerçekleşmiştir. 90°C ve 4 saatte 2-PİF’te verim %50,1, 4-PİF’te ise %44,7 olmuştur. Yaklaşık olarak %50 verime ulaşmak, 2-PİF’in polimerizasyonu sırasında 4 saati bulurken, 4-PİF’te bu süre 6 saati bulmuştur. Bütün parametreler göz önüne alındığında, 2-PİF’in 4-PİF’e göre daha kolay polimerleştiği sonucuna ulaşıldı. Bu da 2-PİF’in yükseltgen polimerizasyona karşı 4-PİF’e göre daha aktif olduğunu göstermektedir.

Benzer özellikte sayılabilecek aminofenollerin polimerizasyonu ile 2-PİF ve 4-PİF'in yükseltgen polimerizasyonu kıyaslandığında; aminofenollerdeki polimerizasyon aktiflik sırası  $p>m>o$  şeklinde gerçekleşirken (Ragimov *et al.* 1997), 2- ve 4-PİF'de  $o>p$  olarak gerçekleşmiştir. Aminofenollerden farklı olarak ilaveten piridinaldehit grupları içeren 2- ve 4-PİF'de yapısal olarak aktiviteyi bu piridinaldehitlerin değiştirdiği söylenebilir. Sonuç olarak polimerlerin verimi sıcaklık, süre ve monomerin başlangıç derişimlerinin değişiminden etkilenmiştir.

## 4.2 Monomer ve Polimerlerin Karakterizasyonu

### 4.2.1 Monomer ve polimerlerin kimyasal bileşimi, erime noktası ve fiziksel görünümü

2-PİF ve 4-PİF monomerleri karakteristik Schiff bazı rengindedir. Her iki monomerde sarı renkli olup, kristal yapılıdır. Erime noktaları sırasıyla 193 °C ve 210 °C'dir. Yapı elementlerinin analiz sonuçları, teorik değerlerle uyumaktadır (Çizelge 4.1).

Çizelge 4.1 Sentezlenen maddelerin elementel analiz, erime ve verim değerleri

Madde adı/ Özellikler	Erime Noktaları, °C	Verim, %	Elementel Analiz Sonuçları					
			% C		% N		% H	
			Teorik	DeneySEL	Teorik	DeneySEL	Teorik	DeneySEL
2-PİF	193	89,0	72,72	72,53	14,14	14,25	5,05	5,13
Poli(2-PİF)	> 300	50,1	73,47	71,53	14,28	12,40	4,08	4,84
4-PİF	210	93,0	72,72	72,41	14,14	14,24	5,05	4,11
Poli(4-PİF)	>300	52,4	73,47	71,73	14,28	13,40	4,08	4,84

Poli(2-PİF) ve poli(4-PİF) polimerleri karakteristik polifenol renginde ve katı toz şeklindedir. Sentez koşullarına bağlı olarak polimerlerin rengi değişmekte ve açık kahve, koyu kahve ve siyah renkler alabilmektedir.

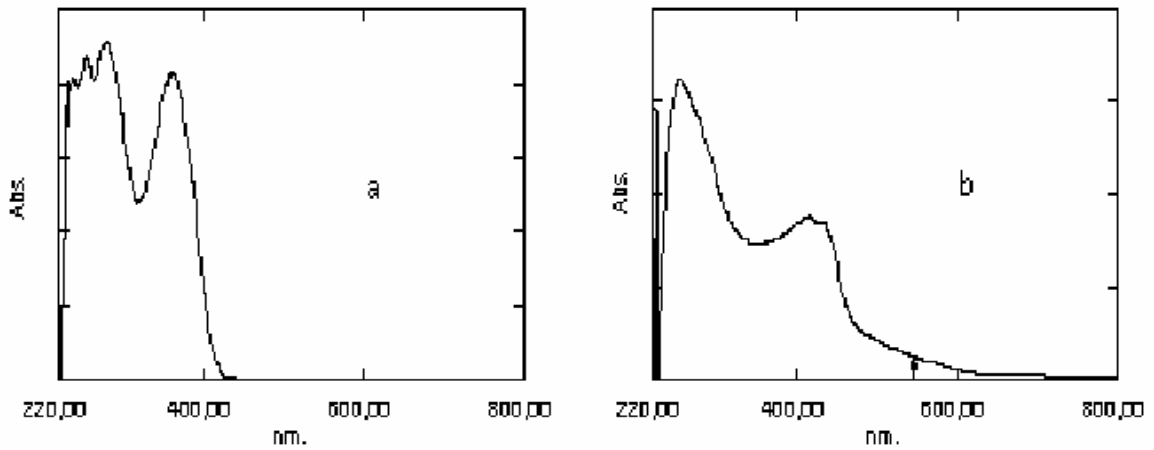
Sentezlenen maddelerin metal komplekslerinin rengi ise koyu kahve ve siyah renklidir.



Sentezlenen polimerlerin, reaksiyon sonunda reaksiyona girmeden kalan monomerlerden ayrılmasında çözünürlük farkından yararlanılmıştır. Reaksiyona girmeyen 2-PİF ve 4-PİF etil asetatla ortamdan uzaklaştırılmıştır. Monomerlerle polimerlerin farklı çözücülerde çözünmesi de polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.

#### 4.2.3 UV-Visible spektrumları

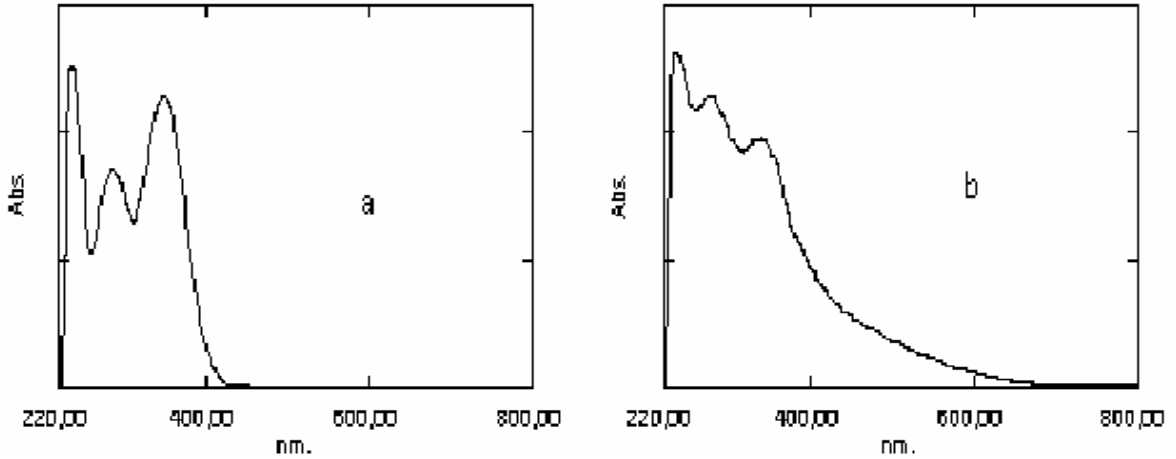
2-PİF ve poli(2-PİF)'in UV spektrumları THF'de alınmıştır. 2-PİF'in UV spektrumunda 237, 255, 280 ve 365 nm'de bandlar gözlenmiştir. Bu bandlardan OH ve CH=N gruplarına ait K bandları sırasıyla 255 ve 280 nm'de; B ve R bandları ise sırasıyla 237 ve 365 nm'de gözlenmiştir. Poli(2-PİF)'in UV spektrumu incelendiğinde; uzun konjuge bağ sistemi sebebiyle band sayısında azalma olduğu gözlemlendi. 254 ve 295 nm'de fonksiyonel gruplara (OH ve CH=N) ait K bandları, 415 nm'de ise CH=N gruplarına ait R bandlarıdır (Şekil 4.7).



Şekil 4.7.a. 2-PİF, b. poli(2-PİF)'in UV spektrumları

4-PİF ve poli(4-PİF)'in UV spektrumları THF'de alınmıştır. 4-PİF'in UV spektrumunda 240, 260, 310 ve 340 nm'de bandlar gözlenmiştir. 4-PİF'in, OH ve CH=N gruplarına ait K bandları sırasıyla 240 ve 310 nm'de; B ve R bandları sırasıyla 260 ve 340 nm'de

ortaya çıkmaktadır. Poli(4-PİF)'in UV spektrumunda da; uzun konjuge bağ sistemi sebebiyle bandlar genişlemektedir. 252 ve 313 nm'de fonksiyonel gruplara (OH ve CH=N) ait K bandları, 346 nm'de ise CH=N gruplarına ait R bandı gözlenmiştir (Şekil 4.8).

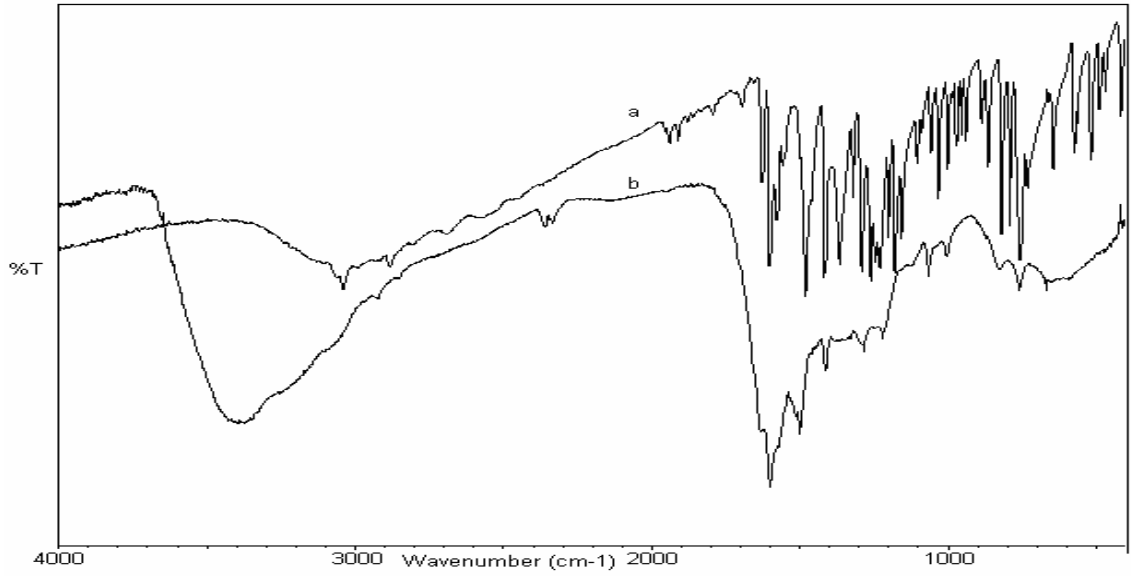


Şekil 4.8.a. 4-PİF, b. poli(4-PİF)'in UV spektrumları

2-PİF ve 4-PİF, UV ışını 450 nm kadar absorplarken, polimerin absorpsiyon piki 800 nm'ye dek uzanmaktadır (Şekil 4.7 ve 4.8). 450 nm'den yüksek değerlerde poli(2-PİF) ve poli(4-PİF)'in absorpsiyon şiddeti 2-PİF ve 4-PİF'in absorpsiyon şiddetlerinden oldukça kuvvetlidir. Polimerde,  $-\text{CH}=\text{N}-$  grup bandlarının görünür bölgeye doğru kayması, konjuge  $\pi$  sisteminden kaynaklanmaktadır (Cazacu *et al.* 2004).

#### 4.2.4 FTIR spektrumları

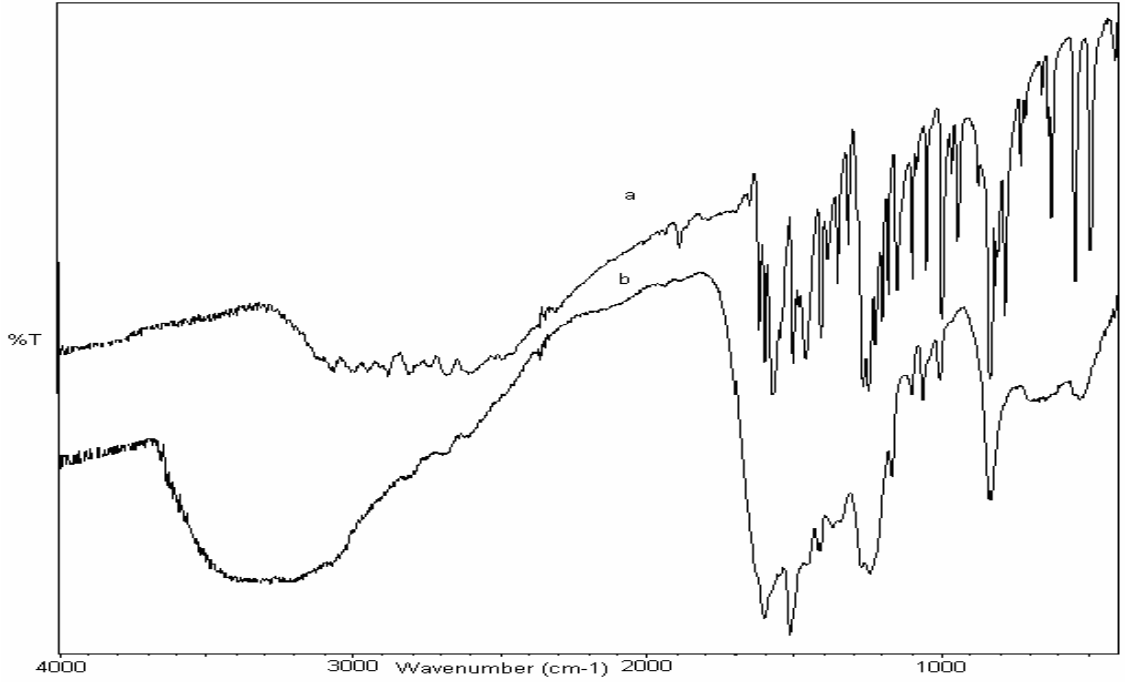
2-PİF, 4-PİF ve polimerlerinin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında fonksiyonel gruplara ait temel piklerin aynı olduğu görülmektedir (Şekil 4.9, Şekil 4.10).



Şekil 4.9.a. 2-PİF, b. poli(2-PİF)'in FTIR spektrumları

2-PİF'in FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.9.a); 1600  $\text{cm}^{-1}$ 'de azometin grupları için karakteristik olan keskin pik gözlenmektedir. Fenol OH gruplarının kısmen geniş bandları 3381  $\text{cm}^{-1}$  de, aromatik CH esneme titreşim gerilimleri 3053  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. 1504 ve 1417  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde ise benzen halkası ve C=C bağlarının şiddetli bandları gözlemlenmektedir. Fenol C-O ve aromatik -C=N titreşimleri ise 1217 ve 1159  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmakta (Şekil 4.9), ayrıca 2687  $\text{cm}^{-1}$ 'de molekül içi hidrojen bağı gözlenmektedir.

Poli(2-PİF)'in FTIR spektrumunun, monomerin spektrumuna karakteristik bandlar açısından benzemekte ancak, polimerin spektrumunda band sayıları azalmaktadır (Şekil 4.9.b). 1615  $\text{cm}^{-1}$ 'de azometin grupları için karakteristik olan keskin pike aittir. Bu da polimerik yapıda azometin yan gruplarının korunduğunu göstermektedir. Polimerin assosiyel fenol OH gruplarının geniş bandları 3400  $\text{cm}^{-1}$ 'de, aromatik CH esneme titreşim gerilimleri 3070  $\text{cm}^{-1}$ 'de ve C-H alifatik titreşimleri 2999  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. 1523-1421  $\text{cm}^{-1}$  bölgelerinde ise benzen halkası ve C=C bağlarının şiddetli bandları gözlenmektedir. Fenol C-O ve aromatik -C=N titreşimleri ise 1268  $\text{cm}^{-1}$  ve 1165  $\text{cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.9). Poli(2-PİF)'te ise 2855  $\text{cm}^{-1}$ 'de hidrojen bağı bandı yer almaktadır. Bu değer literatürlerdeki değerlerle uyumludur (Yıldız *et al.* 1998).



Şekil 4.10.a. 4-PİF, b. poli(4-PİF)'in FTIR spektrumları

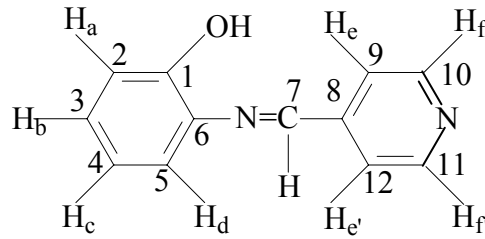
4-PİF'in FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.10.a);  $1600\text{ cm}^{-1}$ 'de azometin grupları için karakteristik olan keskin pik gözlenmektedir. Fenol OH gruplarının kısmen geniş bandları  $3452\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik CH esneme titreşim gerilimleri  $3064\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde ortaya çıkmaktadır.  $1523$ ,  $1472$  ve  $1421\text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde ise benzen halkası ve C=C bağlarının şiddetli bandları gözlenir. Fenol C-O ve aromatik  $\text{C}=\text{N}$  titreşimleri ise  $1268\text{ cm}^{-1}$  ve  $1165\text{ cm}^{-1}$  alanlarında ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.10).

Poli(4-PİF)'in FTIR spektrumunun, monomerin spektrumuna karakteristik bandlar açısından benzemekte ancak, polimerin spektrumunda band sayıları azalmaktadır (Şekil 4.10.b).  $1600\text{ cm}^{-1}$ 'de azometin grupları için karakteristik olan keskin pike aittir. Bu da polimerik yapıda azometin yan gruplarının korunduğunu göstermektedir. Fenol OH gruplarının kısmen geniş bandları  $3412\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik CH esneme titreşim gerilimleri  $2810\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır.  $1550$ - $1448\text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde ise benzen halkası ve C=C bağlarının şiddetli bandları gözlenmektedir. Fenol C-O ve aromatik  $\text{C}=\text{N}$  titreşimleri ise  $1240\text{ cm}^{-1}$  ve  $1166\text{ cm}^{-1}$  alanlarında ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.10).

Fenolik –OH grubuna ait bandlar ile –CH=N gruplarına ait bandların polimerde de ortaya çıkması, polimerleşme sonucunda yapının aynen korunduğunu göstermektedir. Polimerlerin IR bandlarının geniş çıkması da polimerleşmenin olduğunu göstermektedir. FTIR spektrumları polimerleşmenin hangi konumdan gittiğinden ziyade, polimerleşme sonucunda fonksiyonel yapının korunup korunmadığını göstermesi açısından önemlidir. Çünkü, bazı Schiff baz sübstitüentli polifenollerin polimerizasyonu (Kaya and Koyuncu 2003, Kaya and Gül 2004) sırasında –CH=N- gruplarının, reaksiyon sırasında kısmen (~%10) hidroliz olarak –CHO ve –COOH gruplarına dönüştüğü bilinmektedir.

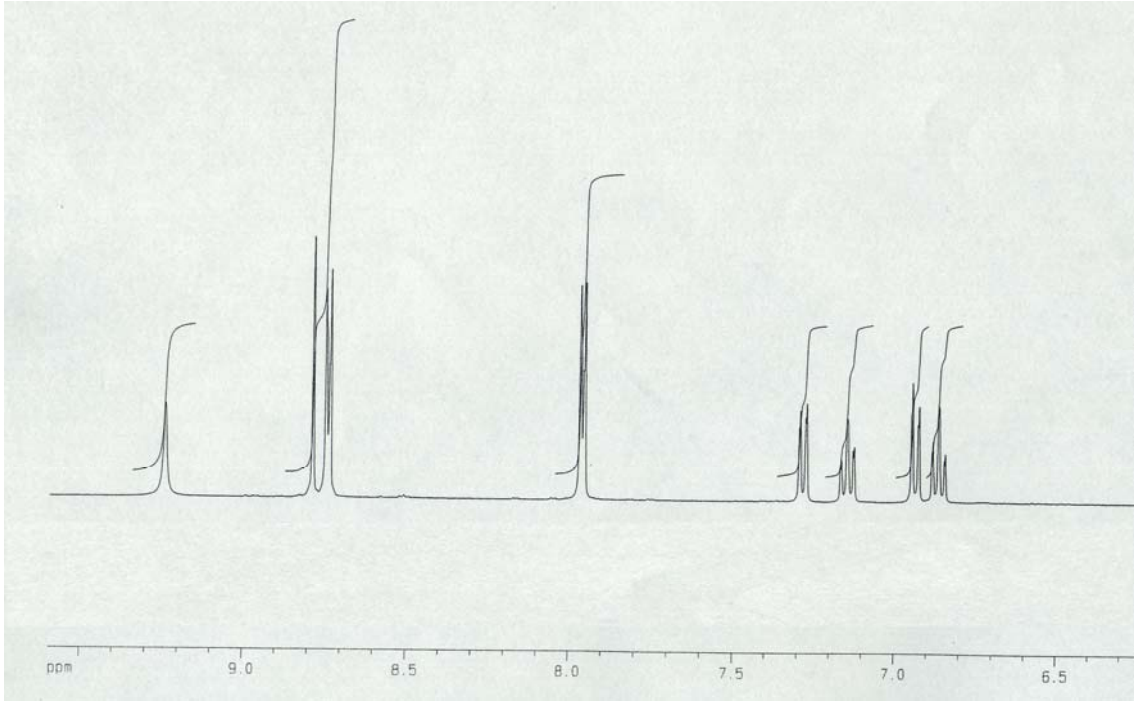
#### 4.2.5 <sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C-NMR spektrumları

2-PİF'in <sup>1</sup>H-NMR analizleri de FTIR spektrumunu desteklemektedir. DMSO-d<sub>6</sub> da kaydedilen spektrum değerleri; 9,24 (s, 1H, OH); 8,79(s, 1H, CH=N); 6,85 (d, 1H, Ar-Ha); 7,15 (t, 1H, Ar-Hb); 6,95 (t, 1H, Ar-Hc); 7,29 (d, 1H, Ar-Hd); 7,96 (d, 2H, Ar-Hee') ve 8,74 (d, 2H, Ar-Hff') ppm'de ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.11, Şekil 4.12).

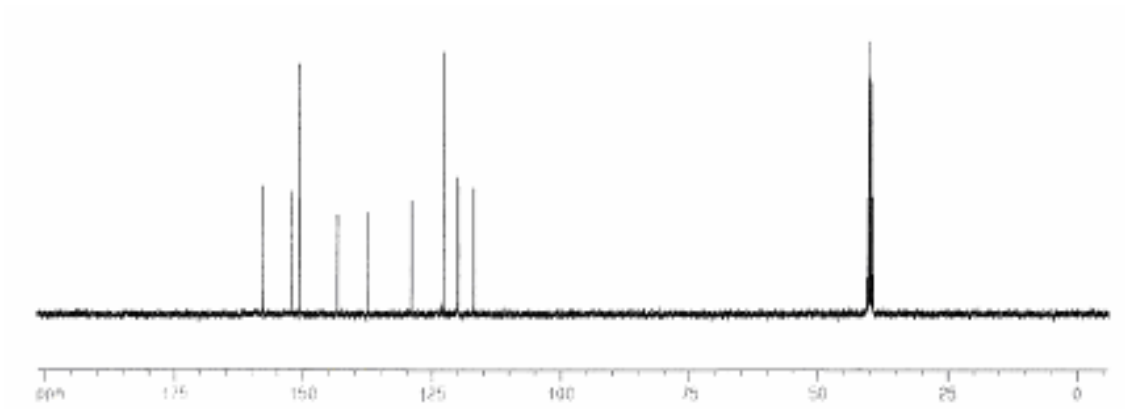


Şekil 4.11 2-PİF'in açık yapısı

2-PİF'in <sup>13</sup>C-NMR spektrumu ise 10 sinyal vermektedir. Bu sinyaller, 152,14 (C1-ipso-OH); 116,87 (C2-H); 129,03 (C3-H); 122,84 (C4-H); 119,91(C5-H); 137,32 (C6-ipso-N=); 157,82 (C7-N=); 143,36 (C8-ipso); 119,99 (C9, 12-H); 150,74 (C10, 11-H) ppm değerlerinde ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.11, Şekil 4.13).

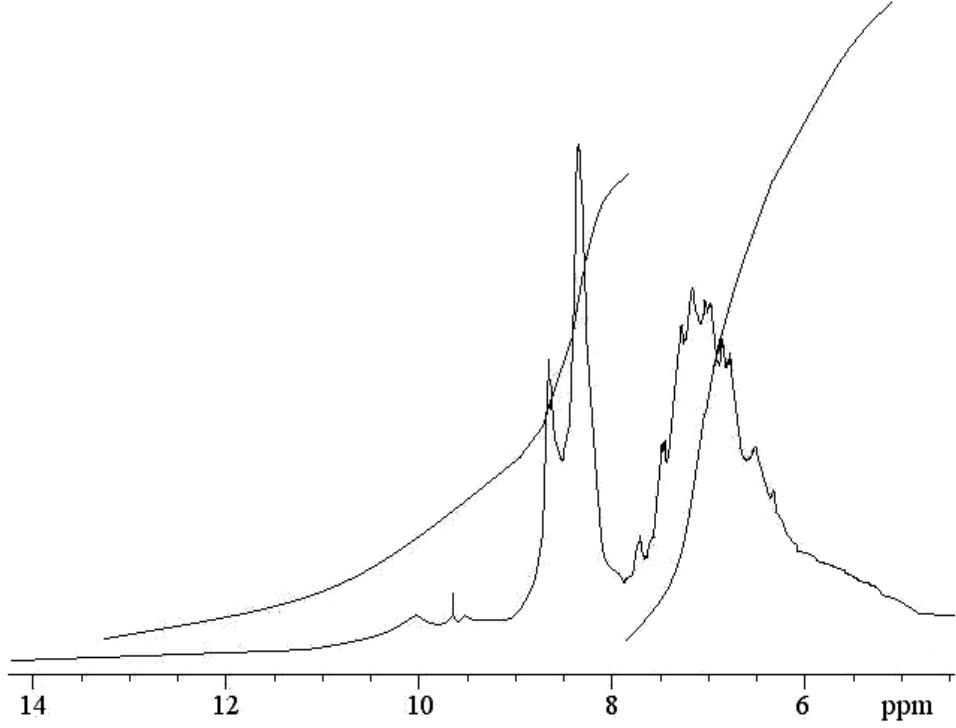


Şekil 4.12 2-PIF'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



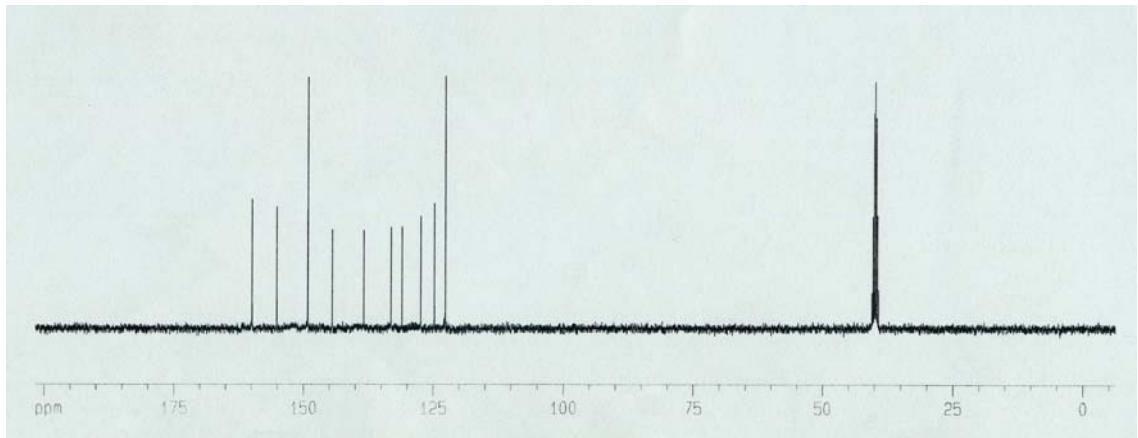
Şekil 4.13 2-PIF'in <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

Poli(2-PİF)'in DMSO-d<sub>6</sub>'da kaydedilen <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri; 10,03 (s, 1H, OH); 9,64 (s, 1H, CH=N); 6,86-7,75 (m, 1H, Ar-H<sub>b</sub> ve 2H, Ar-H<sub>ee'</sub>); 8,68 (s, 1H, Ar-H<sub>d</sub>); 8,38 (d, 2H, Ar-H<sub>ff'</sub>) ppm'de ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.11, Şekil 4.14)



Şekil 4.14 Poli(2-PİF)'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

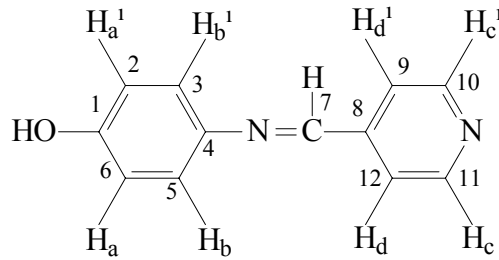
DMSO-d<sub>6</sub> da alınan poli(2-PİF) in <sup>13</sup>C-NMR spektrumu 10 sinyal vermektedir. Bunlar sırasıyla 155,10(C1-ipso-OH); 131,03 (C2-ipso); 124,84 (C3-H); 133,15 (C4-ipso); 127,32(C5-H); 138,23 (C6-ipso-N=); 160,01 (C7-N=); 144,63 (C8-ipso); 122,57 (C9, 12-H); 149,27 (C10, 11-H) şeklindedir (Şekil 4.11 , 4.15).



Şekil 4.15 Poli(2-PİF)'in <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

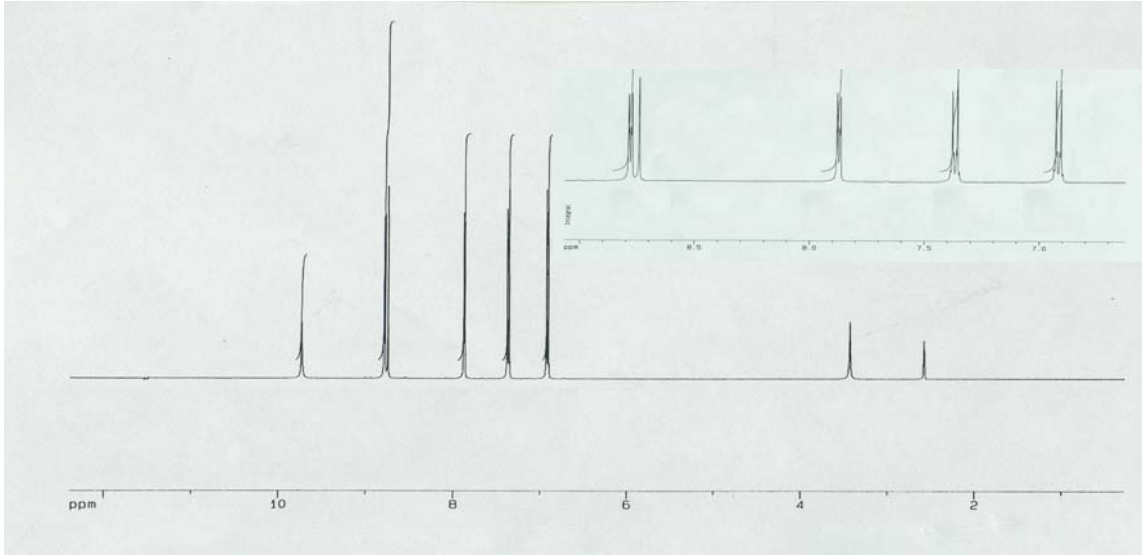
2-PİF ve poli(2-PİF)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumuna göre, monomerin C2 ve C4 pik değerleri 116,87 ve 122,84 ppm'de gözlenmiştir. Polimerininki ise sırasıyla 131,03 ve 133,15 ppm'de gözlenmiştir. Bu değerler, halka üzerinden *orto* ve *para* bağlanmaları için hesaplanan teorik pik konumları ile uyumludur. Oksifenilenlerinde bağlanmaya katıldığı gözlenmiştir. Böylece polimerdeki fenil halkasında, *orto*, *para* konumlarının yanı sıra oksifenilenden de bağlanmanın gerçekleştiği görülmüştür.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR sonuçları, bağlanmanın 2-PİF'in -OH grubuna göre *orto*, *para* konumlarından ve oksifenilen halkasından gerçekleştiğini ve C-C bağlanma şekli yanında C-O-C bağlanmasının da gerçekleştiğini göstermektedir (Ayyagari 1995). Spektral analizlere göre Poli(2-PİF) zincirinin bağlanma formları Şekil 4.23'de verilmiştir.

4-PİF'in  $^1\text{H}$ -NMR analizleri de FTIR spektrumunu desteklemektedir. DMSO- $d_6$ 'da kaydedilen spektrum değerleri; 9,73 (s, 1H, OH); 8,75(s, 1H, CH=N); 6,86 (d, 2H, Ar-Haa'); 7,37 (d, 2H, Ar-Hbb'); 8,78 (d, 2H, Ar-Hcc') ve 7,80 (d, 2H, Ar-Hdd') ppm'de ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.16, Şekil 4.17).

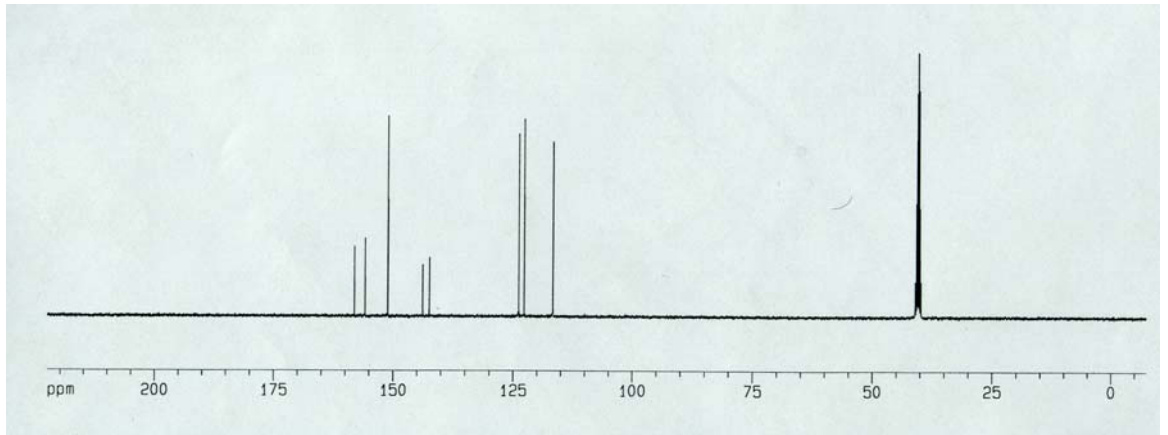


Şekil. 4.16 4-PİF'in açık yapısı

4-PİF'in,  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu da DMSO- $d_6$ 'da alınmıştır. Bunlar sırasıyla 155,92 (C1-*ipso*-OH); 116,70 (C2, 6-H); 123,92 (C3,5-H); 143,89 (C4-*ipso*-N=); 158,11 (C7-H); 142,48 (C8-*ipso*-C=) ve 122,73 (C9, 12-H); 151,19 (C10, 11-H) ppm'de ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.16, Şekil 4.18).

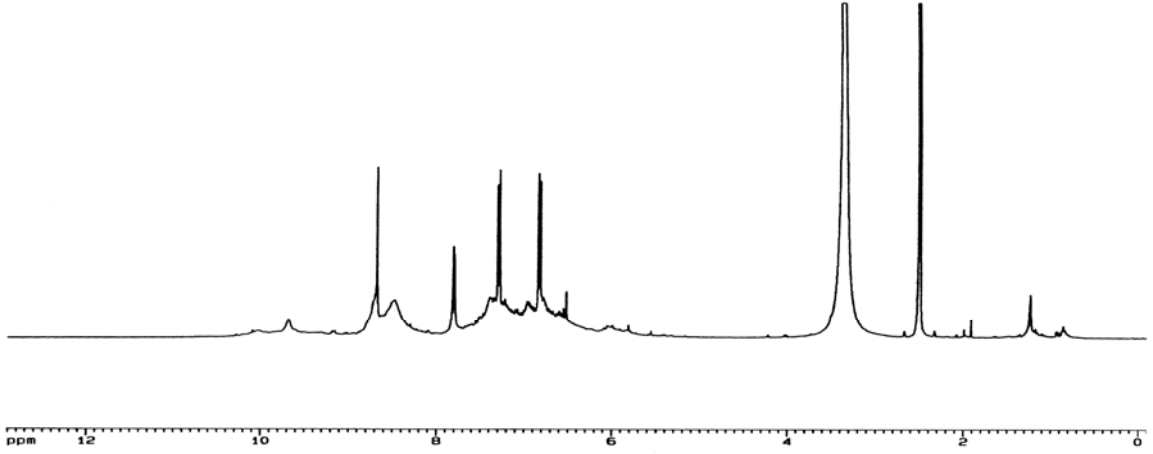


Şekil 4.17 4-PIF'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu



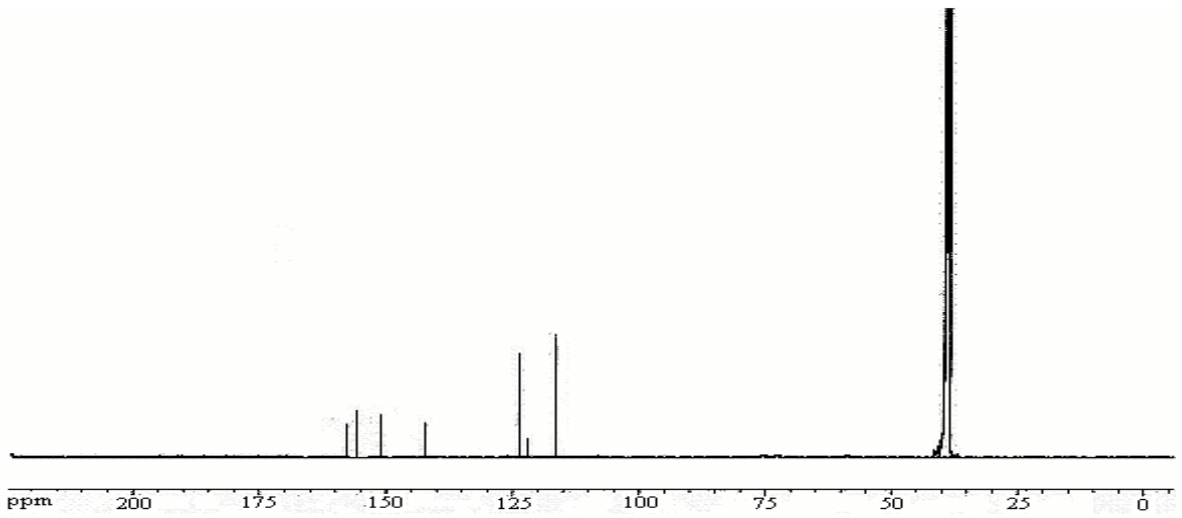
Şekil 4.18 4-PIF'in  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu

Poli(4-PİF)'in DMSO-d<sub>6</sub>'da kaydedilen <sup>1</sup>H-NMR spektrum değerleri; 9,68 (s, 1H, OH); 8,69 (s, 1H, CH=N); 8,71 (d, 2H, Ar-Hcc'); 7,80 (d, 2H, Ar-Hdd'); 6,83 (d, 2H, Ar-Haa') ve 7,30 (d, 2H, Ar-Hbb') ppm'de ortaya çıkmaktadır. Ayrıca, 6,53 ve 8,48 ppm'de iki yeni singlet pik ortaya çıkmıştır. Bu pikler, OH gruplarına göre *orto* pozisyonlarında polimerleşme sırasında oluşan C-C bağlanmalarından ileri gelmektedir (Şekil 4.16, Şekil 4.19).



Şekil 4.19 Poli(4-PİF)'in <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

DMSO-d<sub>6</sub> da alınan poli(4-PİF)'in <sup>13</sup>C-NMR spektrumu 8 sinyal vermektedir. Bunlar sırasıyla 156,97 (C1-ipso-OH); 117,39 (C2,6-H); 124,71 (C3,5-H); 144,70 (C4-ipso-N=); 159,07 (C7-H); 144,65 (C8-ipso-C=); 123,49 (C9,12-H); 152,15 (C10,11-H). (Şekil 4.16, Şekil 4.20).



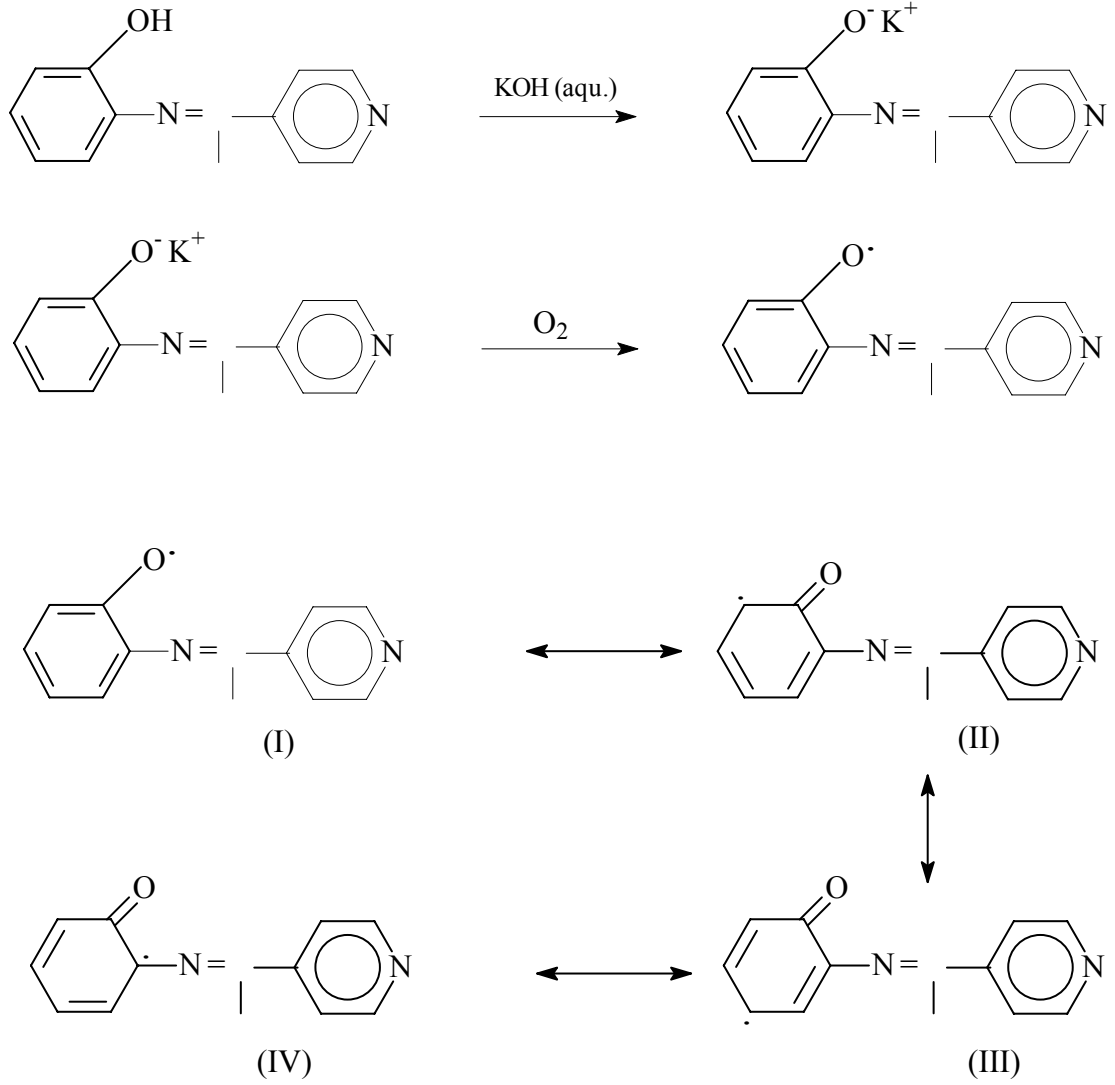
Şekil 4.20 Poli(4-PİF)'in <sup>13</sup>C-NMR spektrumu

4-PİF ve poli(4-PİF)'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu kıyaslandığında polimerin kimyasal kayma değerlerinin monomerinkinden 1 ppm kadar farklı olduğu görülmektedir. Bu değerler, halka üzerinden *orto* bağlanmaları için hesaplanan teorik pik konumları ile uyumludur. Oksifenilenlerinde bağlanmaya katıldığı gözlenmiştir. Böylece polimerdeki fenil halkasında, *orto* konumlarının yanı sıra oksifenilenden de bağlanma gerçekleşmektedir.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR sonuçları, bağlanmanın 4-PİF'in -OH grubuna göre *orto* konumlarından ve oksifenilen halkasından ilerlediğini ve C-C bağlanma şekli yanında C-O-C bağlanmasının (Ayyagari 1995) da etkin olduğunu gösterir. Spektral analizlere göre poli(4-PİF) zincirinin bağlanma formları Şekil 4.23'de verilmiştir.

#### 4.2.6 Reaksiyon Mekanizmaları

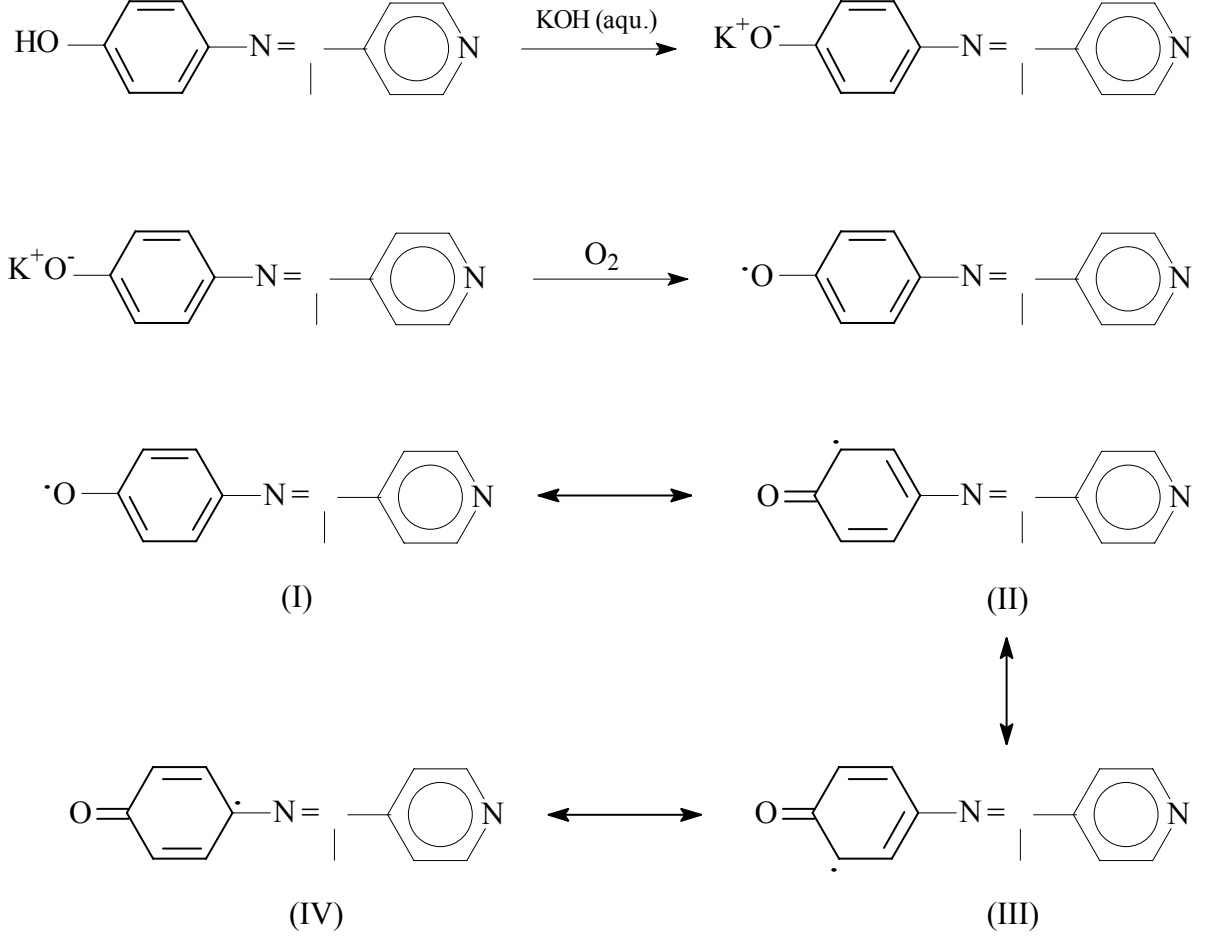
Polimerler yapısal analizleri, polimerizasyon sonucunda C-C ve C-O-C bağlanmalarından her ikisinin de olduğunu göstermektedir. Literatür verileri(Ragimov *et al.* 1989, 1997, Kaya 2006a,b), polimerlerin oksidatif polikondensasyonu için aşağıdaki mekanizmayı önermeye imkan verir.

*Poli(2-PİF)'in oluşum mekanizması*



Şekil 4.21 Poli(2-PİF)'in oluşum mekanizması

### *Poli(4-PİF)'in oluşum mekanizması*



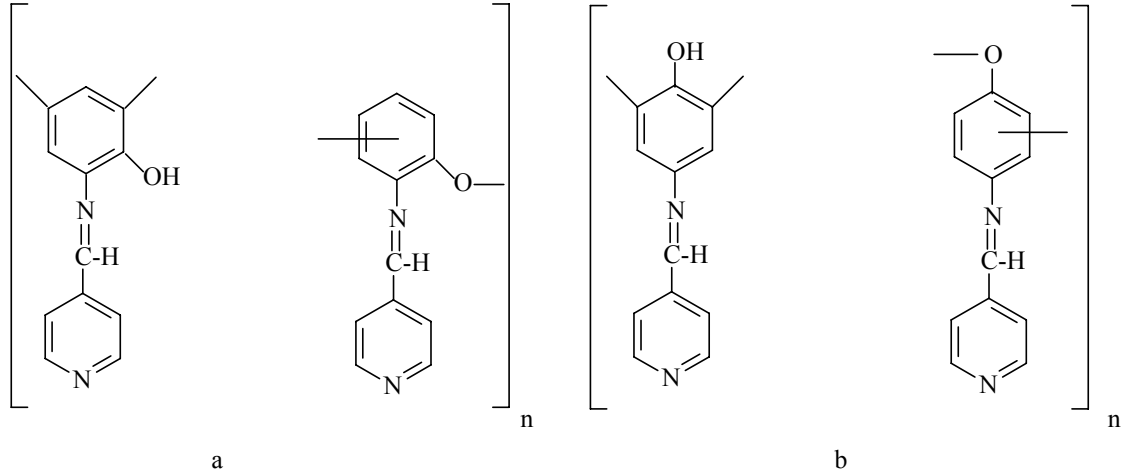
Şekil 4.22 Poli(4-PİF)'in oluşum mekanizması

Bu mezomerler, kendileri ve birbirleri ile katılarak uygun dimerik ketonlara çevrilir ve enolik forma dönüştürülür (Şekil 4.21 ve Şekil 4.22).

Sonraki aşamalarda meydana gelmiş dimerik fenoller, alkalilerle etkileşerek fenolatlara çevrilirler ve oksitlenerek uygun dimerik fenoksi radikaller oluştururlar. Dimerik

fenoksi radikaller ise benzerleri ve monofenoksi radikallerle katılarak tri- ve tetramerler oluştururlar. Sonra bu reaksiyon pentamer, hekzamer, oktamer ve polifenollerin meydana gelmesi ile sona erer.

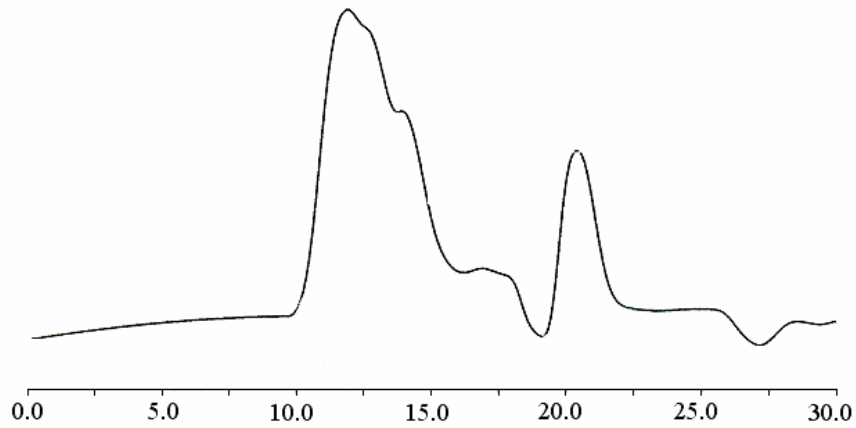
$^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR verilerine göre; polimerizasyon, 2-PİF'in -OH gruplarına göre, *orto*, *para* ve oksifenilen konumlarından gerçekleşmektedir. 4-PİF'in -OH gruplarına göre, *orto* ve oksifenilen konumlarından gerçekleşmektedir (Şekil 4.23).



Şekil 4.23.a. Poli(2-PİF), b. poli(4-PİF)'in yapısal şeklinden bir kısım

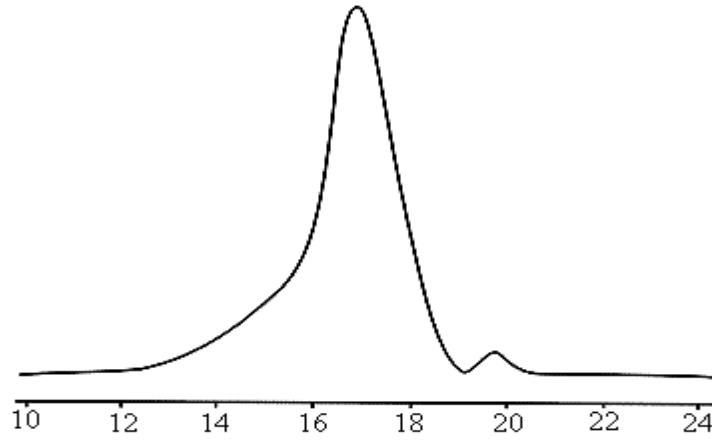
#### 4.2.7 Mol kütlesi ve dağılım eğrileri

Poli(2-PİF) ve poli(4-PİF) ait birer mol kütlesi dağılım eğrisi örnek olarak Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'de verilmiştir.



Şekil 4.24 Poli(2-PİF)'in mol kütlesi dağılım eğrisi  
 {Sıcaklık(°C): 80, Süre: 1 saat,  $[2\text{-PİF}]_0 = [\text{KOH}]_0 = 0,34 \text{ mol/L}$  ve  $\text{O}_2$ : 1,2 L/saat}

Poli(2-PİF)'in MKD kromatogramında iki pik gözlenmiştir. Bu değerlere göre polimer, %38'lik kısmı düşük mol kütleli ( $M_n=1990$ ,  $M_w=2320$ ,  $HI=1,179$ ), %62'lik kısmı ise yüksek mol kütleli ( $M_n=35420$ ,  $M_w=39300$ ,  $HI=1,110$ ) zincirlerden oluşmuştur. Poli(2-PİF)'e ait ortalama mol kütlesi değerleri ise şu şekilde bulunmuştur;  $M_n=11358$ ,  $M_w=12624$  ve  $HI=1,112$  (Şekil 4.24).



Şekil 4.25 Poli(4-PİF)'in mol kütlesi dağılım eğrisi  
{Sıcaklık(°C): 80, Süre: 2 saat,  $[4\text{-PİF}]_0=[\text{KOH}]_0=0,34$  mol/L ve  $\text{O}_2$ : 4,8 L/saat}

Şekil 4.25'deki poli(4-PİF)'e ait mol kütlesi dağılım eğrisinden  $M_n=2164$ ,  $M_w=3156$  ve  $HI=1,460$  değerleri bulundu.

Ayrıca, polimerlerin mol kütlesi değerlerinin sentez koşullarına bağlı olarak değiştiği tespit edilmiştir. Örneğin; 4-PİF'in oksidatif polikondensasyonu sonucu elde edilen poli(4-PİF)'in yinelenen birim sayısının sentez koşullarına bağlı olarak 9-193 arası değiştiği bulunmuştur. Polimerlerin polidispersliği de geniş dağılım aralığı göstermektedir (1,09-3,31). Mol kütlesi dağılımına, sıcaklık, süre ve yükseltgen türü ( $\text{NaOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{O}_2$ ) gibi bazı parametrelerin etki ettiği bilinmektedir (Kaya *et al.* 2006a). Çizelge 4.3, 4.4 ve 4.5'te, poli(4-PİF)'in reaksiyon şartları ile mol kütlesi dağılım değerlerinin değişimi verilmiştir.

Çizelge 4.3 O<sub>2</sub> akış hızına göre 4-PİF'in mol kütle değerlerinin değişimi

MKD	O <sub>2</sub> , L/saat		
	0,6	2,4	4,8
$M_n$	1718	1915	2164
$M_w$	2775	2816	3156
$HI$	1,62	1,47	1,46

Sıcaklık: 80°C, Süre: 2 saat, [4-PİF]<sub>0</sub>=[KOH]<sub>0</sub>= 0,34 mol/L

Çizelge 4.4 Reaksiyon sıcaklığı ile 4-PİF'in mol kütle değerlerinin değişimi

MKD	Sıcaklık, °C		
	70	80	90
$M_n$	1155	1915	2085
$M_w$	1688	2816	6900
$HI$	1,46	1,47	3,31

Süre: 2 saat, [4-PİF]<sub>0</sub>=[KOH]<sub>0</sub>= 0,34 mol/L ve [O<sub>2</sub>]=2,4 L.saat<sup>-1</sup>

Çizelge 4.5 Reaksiyon süresi ile 4-PİF'in mol kütle değerlerinin değişimi

MKD	Polimerizasyon süresi, saat		
	2	4	6
$M_n$	1915	4799	35286
$M_w$	2816	7245	38315
$HI$	1,47	1,51	1,09

Sıcaklık: 80°C, [4-PİF]<sub>0</sub>=[KOH]<sub>0</sub>= 0,34 mol/L, [O<sub>2</sub>]=2,4 L.saat<sup>-1</sup>

Poli(2-PİF) ve poli(4-PİF)'in MKD eğrileri bimodal karakter taşımaktadır. Yani polimerler, mol kütlesi bakımından birbirlerinden kesin olarak ayrılan bir veya birkaç fraksiyondan oluşmaktadır. Ancak, mol kütleleri farklı olan bu fraksiyonları birbirinden ayırarak fraksiyonlamak mümkün olmamıştır. Çünkü, sentez sonrası reaksiyona girmeyen monomerleri çözücü ile temizlerken, küçük mol kütleli fraksiyonların, yüksek mol kütleli fraksiyonlarla H-bağları yaparak, konjuge bağ sistemi ile çok kuvvetli kompleksler oluşturması ihtimali söz konusu olabilmektedir (Demir 2000). Fraksiyonların, DMF ile kromatografide ayrılması, ancak fraksiyonlamayla ayrılmaması bu durumu desteklemektedir.

#### 4.2.8 TG-DTA eğrileri

Poli(Schiff baz)larının yüksek sıcaklıklara karşı davranışları yapılan birçok çalışma ile incelenmiştir (Patel and Patil 1981, Karampurwala *et al.* 1981, Ragimov *et al.* 1989, Kaya *et al.* 2001, Cianga 2006). Bu nedenle, sentezlenen monomer ve polimerlerin azot ortamında termal dayanıklılıkları araştırılmıştır. Analizler, N<sub>2</sub> atmosferi altında 20-1000°C’de aralığında ve 10°C/dak ısıtma hızında yapılmıştır. Yapılan termogravimetrik analiz sonuçlarına göre; 2-PİF, 152°C’de bozunmaya başlamış ve 270-600°C arasında ise yüksek oranda bozunmaya uğramıştır. 2-PİF’in kütle kaybı 1000°C’de %81,83 olarak gerçekleşmiştir. 4-PİF, 195°C’de bozunmaya başlamıştır. 460 °C’ye gelindiğinde kütlelerinin %50’sini, 1000°C’ye gelindiğinde ise %66,32’sini kaybetmiştir. 4-PİF, 1000°C’de %37 karbon artık bırakmıştır (Şekil 4.26-Şekil 4.29, Çizelge 4.6 ve 4.7).

Çizelge 4.6 Monomer ve polimerlerin TG değerleri

	T <sub>baş.</sub> , (°C)	%50 Kütle kaybı, (°C)	Karbon artık, % (1000 °C de)
2-PİF	152	364	19,0
Poli(2-PİF)	145	594	44,3
4-PİF	195	444	37,0
Poli(4-PİF)	165	>1000	52,8

2-PİF ve 4-PİF’in yüksek miktarda artık bırakması, muhtemelen bu maddelerin bozunma prosesleri sırasında oluşmuş radikallerinin bir kısmının polimerleşmeye uğrayarak, sıcaklığa karşı daha dayanıklı makromoleküller oluşturmasından kaynaklanmış olabilir.

Poli(2-PİF)’in termogravimetrik analiz sonuçları incelendiğinde, bozunmanın 145°C’de başladığı görülmüştür (Şekil 4.27, Çizelge 4.6 ve 4.7). Poli(2-PİF), 10°C-250°C aralığında kütlelerinin %5’ini, 594°C’ye kadar ise kütlelerinin %50’sini kaybetmiştir. Poli(2-PİF)’in en yüksek parçalanma hızı ikinci aşamada gerçekleşmiştir (2,04 mg/dak). Poli(2-PİF), 1000°C’de %44,3 karbon artık bırakmıştır. Poli(4-PİF)’in termal bozunması üç aşamalı olarak gerçekleşmiştir (Şekil 4.29, Çizelge 4.6 ve 4.7). Poli(4-PİF) 165°C’de bozunmaya başlamıştır. 10°C-285°C aralığında kütlelerinin %5’ini kaybetmiştir, %50’lik kütle kaybı ise >1000°C olarak gerçekleşmiştir. Bozunma prosesi

oldukça yavaş bir hızda gerçekleşmiştir. En hızlı bozunma ise ikinci aşamada olmuştur (0,78 mg/dak). TG analiz eğrileri incelendiğinde; polimerlerin monomerlerden daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başladığı görülmüştür.

Schiff baz yan gruplu polifenollerde de benzer durumlar dikkati çekmektedir. Örneğin; OTAP 130°C'de (Kaya *et al.* 2002a), OPAP 128°C'de (Kaya *et al.* 2002b), OFPIMP 22°C'de (Kaya and Gül 2004) ve O-4-PMAP 65°C'de (Kaya *et al.* 2006b) bozunmaya başlarken, bunların monomerleri ise sırasıyla 184°C, 180°C, 85°C ve 195°C'de bozunmaya başlamaktadır. Bütün bu değerler, polimerlerin bozunma sıcaklıklarının kendi monomerlerinininkinden daha düşük olduğunu göstermektedir. Yani sıcaklığa karşı polimerler, monomerlerden daha kararsız gibi görünmektedir. Ancak, %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık değeri ile artık karbon miktarı, sıcaklığa karşı dayanıklılığın en iyi göstergeleri olarak bilinmektedir. TG analizlerine göre; bu polimerlere ait bozunma sıcaklıkları ve 1000°C'deki kalan madde miktarı monomerlerinininkinden oldukça yüksektir. Ayrıca, absorpsiyon halindeki su molekülleri 50-100°C arası sıcaklıklarda, kristal yapıdaki su molekülleri ise 100-150°C arası sıcaklıklarda yapıdan uzaklaştırılabilmektedir (Kaya *et al.* 2006). Bu durum da, polimerlerin, kendi monomerlerinden daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlıyor gibi görünmelerine sebep olmaktadır.

Poli(2-PİF) ve poli(4-PİF)'in TG eğrilerinde de 50-100°C arası sıcaklıkta gözlenen %3-4'lük kütle kaybının absorbe haldeki su moleküllerinin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

Çizelge 4.7 Monomer ve polimerlerin TG bozunma aşama parametreleri

Maddeler	I. Aşama				II. Aşama				III. Aşama			
	$\Delta T$ , °C	$T_{max}$ , °C	$W_{max}$ , mg/dak	m, %	$\Delta T$ , °C	$T_{max}$ , °C	$W_{max}$ , mg/dak	m, %	$\Delta T$ , °C	$T_{max}$ , °C	$W_{max}$ , mg/dak	m, %
2-PİF	152-275	245	2,13	97,2	275-365	325	3,64	48,9	365-585	455	1,32	19,0
Poli(2-PİF)	145-302	240	0,82	87,2	302-365	315	2,04	76,6	365-710	500	0,89	44,3
4-PİF	195-215	191	1,88	90,0	215-386	286	1,38	67,3	386-695	486	0,88	37,0
Poli(4-PİF)	165-260	200	0,52	95,1	260-480	337	0,78	78,4	480-777	633	0,59	52,8

Polifenollerin hidroksil gruplarının yükseltgenme ve katılma reaksiyonlarına karşı aktivasyon enerjilerinin fenollerinkinden düşük olduğu, buna konjugasyondan kaynaklanan elektron yoğunluğunun sebep olduğu bilinmektedir (Ragimov 1983). Bu da polimerlerin bozunma başlangıç sıcaklıklarının, monomerinkinden düşük olmasına sebep olmaktadır. Diğer taraftan bozunma sıcaklıkları düşük olsa da sıcaklığın yükselmesiyle polimerlerin monomere göre daha dayanıklı olduğu TG eğrilerinden görülmektedir.

Polimerlerin ısı bozunmaları sırasında oluşan makro polimerik radikallerin, birbirleriyle birleşerek daha uzun ve ağ yapılı polimerik moleküller oluşturarak, poli(2PİF) ve poli(4-PİF)'in daha yüksek sıcaklıklara karşı dayanmasını sağlamış olabilir. Ayrıca, polimerlerin monomere göre daha yavaş bir bozunma hızına sahip olması, onların konjuge bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Konjuge bağlı polifenoller, sigma bağlı polimerlere göre sıcaklığa karşı daha dayanıklılık göstermektedir (Berlin 1960).

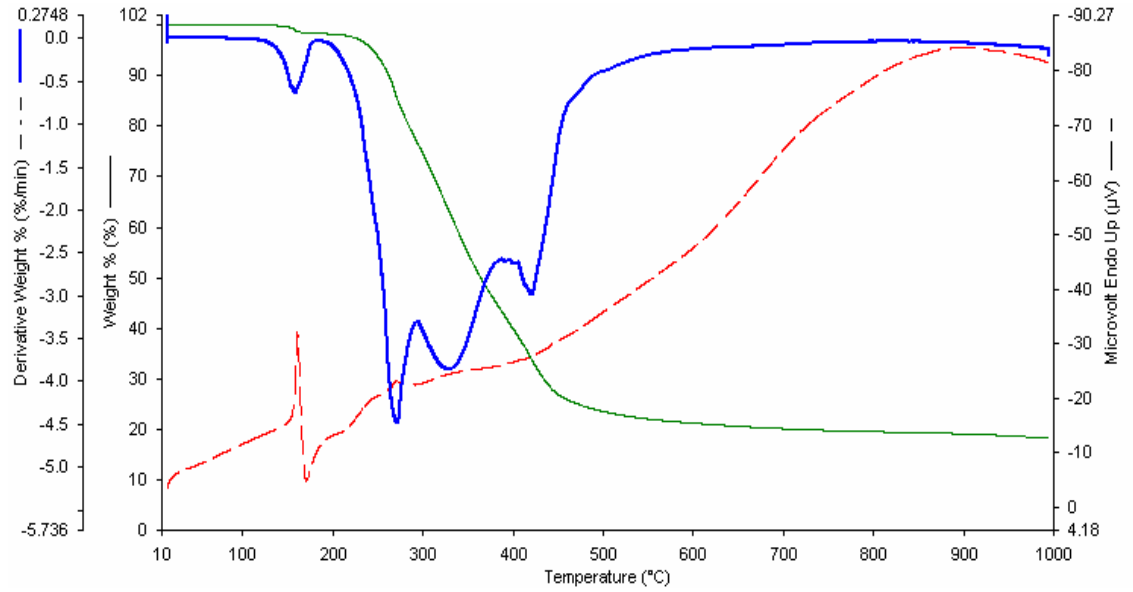
Ana zinciri sigma-bağları ile bağlanmış ve yan dallarında Schiff baz grupları içeren poli(2H4ABPI), 700°C'de kütlesinin tamamını kaybetmiştir (Kaliyappan *et al.* 2004). Ana zincirinde -CH=N- grubu bulunan poli(Schiff baz)ları ise 300-400°C gibi yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başlamalarına karşın, 700°C'ye ulaşıldığında kütlelerinin tamamını kaybetmektedir. Yüksek molekül kütlelerine sahip olmalarına rağmen, geride hiç karbon artık bırakmamaktadırlar. Ana zincirinde aromatik gruplar bulunduran -CH=N- köprülü poli(Schiff baz)ları, alifatik gruplar bulunduran poli(Schiff baz)larına göre daha kararlı yapıya sahiptir (Méaleres *et al.* 1996, Gutch *et al.* 2001).

Schiff baz sübstitüentli polifenollerin, türetildikleri polifenollere göre sıcaklığa karşı daha dayanıklı oldukları görülmektedir. Örneğin; OSA'dan türetilen Schiff baz sübstitüentli polifenoller, OSA'dan daha iyi termal özelliklere sahiptir (Mart *et al.* 2004a). Benzer durum OAHP (Kaya and Koça 2004), OHBA (Mart 2004b) ve OAP (Kaya and Koyuncu 2003) gibi bir çok oligofenol ve türevleri için de geçerlidir. Yani -CH=N- gruplarının -CHO ve -NH<sub>2</sub> gruplarına kıyasla yapıya daha karalılık kazandırdığı söylenebilir.

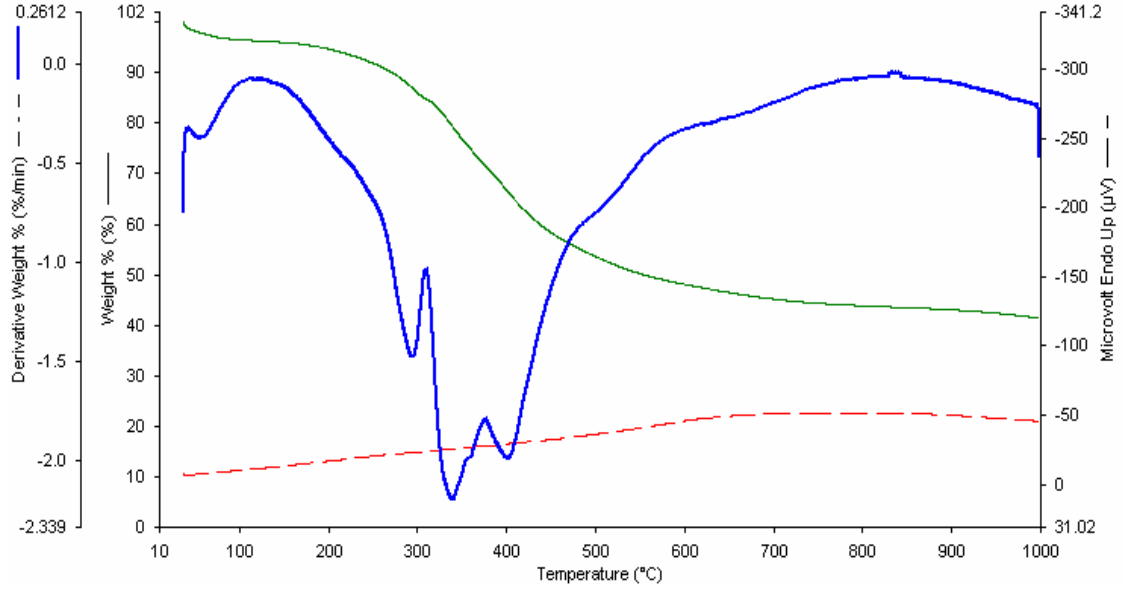
Poli(2-PİF) için %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık (594°C), diğer polifenollere göre oldukça yüksek bir değer iken, poli(4-PİF) için 1000°C'den daha yüksek bir değerdir. Bu ise bilinen Schiff baz süstitüentli polifenoller içerisinde en yüksek değerdir.

Sentezlenen maddelerin DTA analizler de N<sub>2</sub> atmosferi altında yapıldı. Şekil 4.26, 4.27, 4.28 ve 4.29'da DTA grafikleri verilmiştir. DTA eğrilerine göre 2-PİF'in T<sub>maks.</sub> değerleri, 158, 271, 330 ve 422°C olarak gözlenmiştir. 4-PİF'in ekzotermik prosesleri ise 204°C'de gözlenmiştir. TG ve DTA analizlerine göre; sentezlenen bileşikler sıcaklık ve bozunmaya karşı yüksek kararlılık göstermiştir.

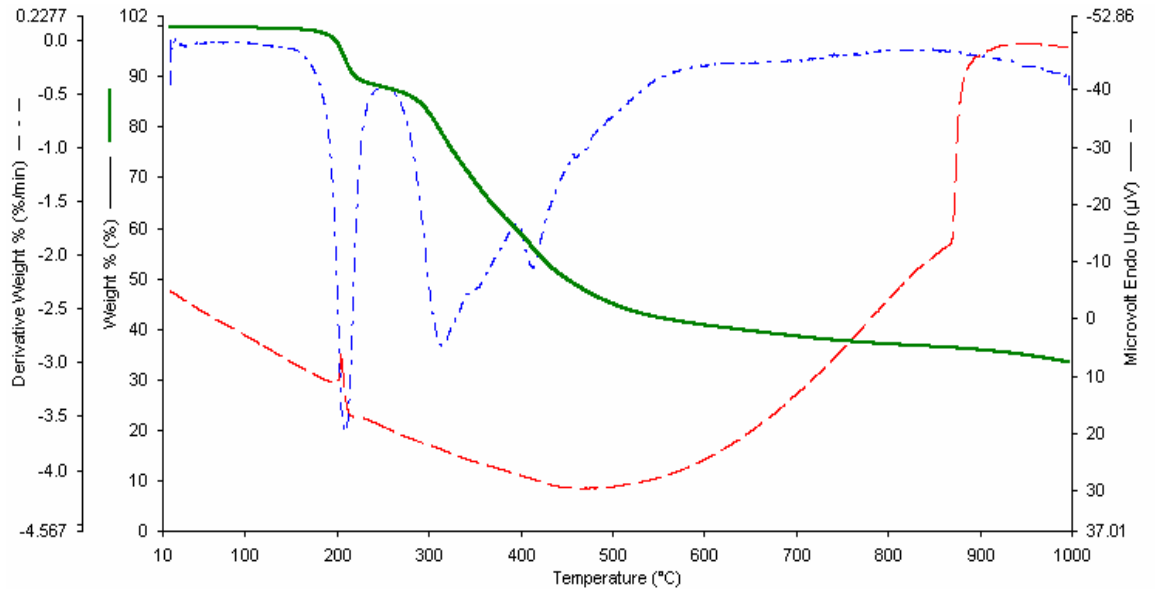
Bu sonuçlara göre; poli(2-PİF) ve poli(4-PİF), termal kararlılık ve grafit materyal özellikleri taşımaktadır. Bu özellikler teknolojik kullanım açısından önemlidir (Ionova 1981).



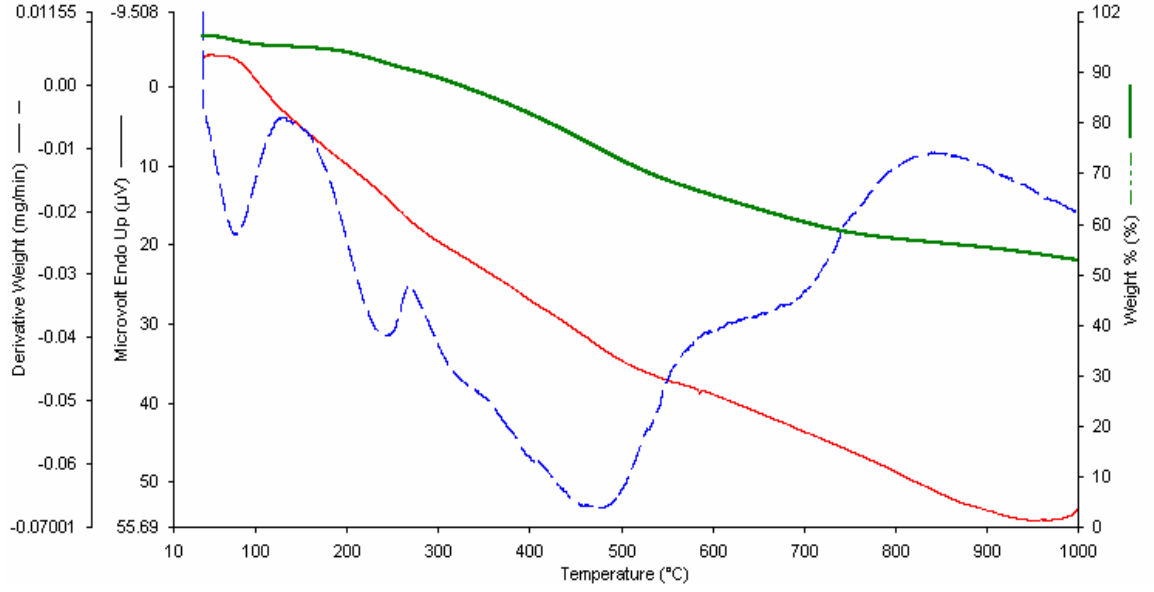
Şekil 4.26 2-PİF'in TG-DTA eğrisi



Şekil 4.27 Poli(2-PiF)'in TG-DTA eğrisi



Şekil 4.28 4-PiF'in TG-DTA eğrisi



Şekil 4.29 Poli(4-PİF)'in TG-DTA eğrisi

### 4.3 Metal Kompleksleri

Schiff-bazı polimerler, çeşitli metal iyonları ile polimerik kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler, kimyasal ve biyolojik proseslerde katalizör olarak ve başka amaçlarla kullanılmaktadır (Grigoras and Catanescu 2004, Gupta *et al.* 2003, Xiang-Dong Du and Xian-Da Yu 1997, De Clercq *et al.* 2003). Bu sebepten, bu çalışmada değişik metal asetat tuzları ile monomer ve polimerlerin metal kompleksleri sentezlenmiş ve yapısal özellikleri araştırılmıştır.

Araştırmalar sırasında, monomer ve polimerlerin THF çözeltileri ile metal-asetat tuzlarının çözeltilerinin oda sıcaklığında karıştırıldığında, gerçekleşen renk değişiminden, bile yüksek bir hızla reaksiyona girdiği gözlenmiştir. Bu proses de polimerlerin büyük bir kısmı reaksiyon sonunda ortamda çökelek oluşturmaktadır.

Reaksiyon, THF-metanol karışımında kaynatılarak yürütüldüğünde 2-PİF, Poli(2-PİF), 4-PİF ve Poli(4-PİF) bakır asetatla sırasıyla %86,7 %95,7 %82,9 %85,6 verimle metal-polimer kompleks oluşturur (Çizelge 4.8). Gerek poli(2-PİF), gerekse de poli(4-PİF) bakır iyonu ile monomerlerinden daha fazla miktarda kompleks verir. Polimerlerin bakır

iyonları ile monomerden daha kolay tepkime vermesini, sahip oldukları konjuge bağ sistemiyle ve fonksiyonel gruplardaki elektron yoğunluğunun artışı ile açıklamak mümkündür.

Çizelge 4.8 Metal komplekslerinin bazı özellikleri

	Erime noktası, °C	Verim, %	Metal Yüzdesi, %	
			Hesaplanan	Bulunan
2-PİF-Cu	>300	86,7	13,8	13,7
2-PİF-Co	>300	89,0	12,9	12,5
2-PİF-Zn	bozundu, 265	85,7	14,2	13,8
2-PİF-Cd	bozundu, 230	84,1	22,1	21,9
2-PİF-Ni	bozundu, 276	95,0	12,9	12,7
Poli(2-PİF)-Cu	>300	95,7	13,8	14,1
Poli(2-PİF)-Co	>300	97,1	12,9	13,4
Poli(2-PİF)-Zn	>300	95,3	14,2	13,6
Poli(2-PİF)-Cd	>300	84,9	22,1	22,5
Poli(2-PİF)-Ni	>300	97,6	12,9	12,8
4-PİF-Cu	>300	82,9	13,8	3,4
4-PİF-Co	bozundu, 220	96,6	12,9	3,1
4-PİF-Zn	bozundu, 235	96,1	14,2	3,5
4-PİF-Cd	bozundu, 243	87,1	22,1	5,6
4-PİF-Ni	bozundu, 250	98,2	12,9	3,2
Poli(4-PİF)-Cu	>300	85,6	13,8	7,6
Poli(4-PİF)-Co	>300	87,7	12,9	6,9
Poli(4-PİF)-Zn	>300	49,6	14,2	8,1
Poli(4-PİF)-Cd	>300	32,9	22,1	2,5
Poli(4-PİF)-Ni	>300	88,1	12,9	6,2

Çizelge 4.8'den de görüldüğü gibi; sentezlenen polimerler ve monomerlerin tümü, kullanılan metaller arasında en yüksek aktifliği nikel karşı gösterir. 4-PİF ve onun polimeri olan poli(4-PİF)'in reaksiyon verimlerinden de anlaşılacağı gibi metal



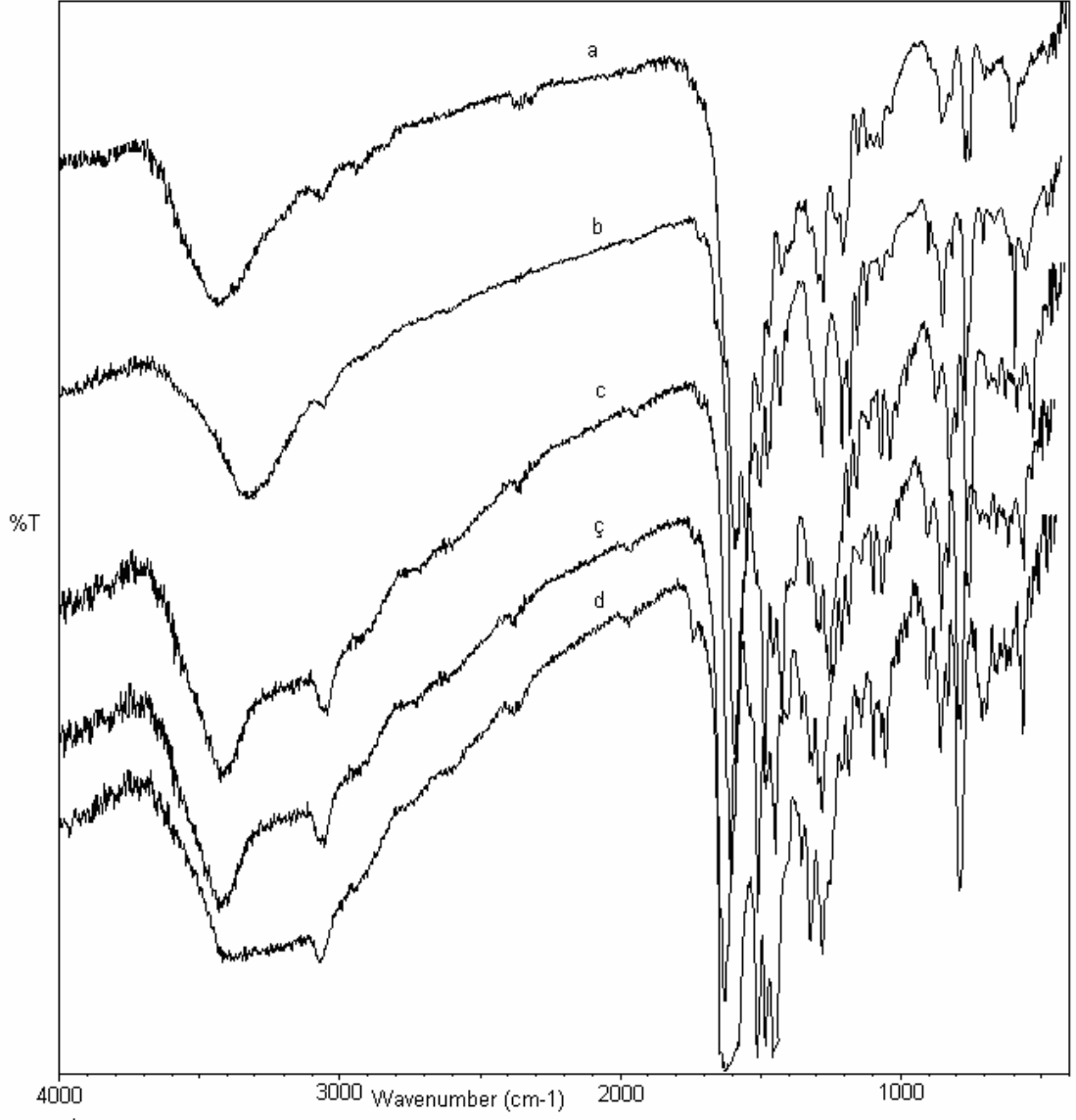
2-PİF ve 4-PİF'in metal kompleksleri bazı çözücülere karşı kısmen çözünürlük gösterse de genel olarak monomerler ve polimerler çözünmemektedir. Bu durum, ayrıca elektronik spektrumlarının alınmasını engellemektedir. Metal komplekslerinin çözünürlük özellikleri, onların molekülleri arasındaki metal bağlarının azlığı veya fazlalığı ile açıklanabilir (Çizelge 4.9).

Sentezlenmiş polimer-komplekslerindeki metal miktarlarının gravimetrik yöntemle tayini, monomer ve polimerlerdeki metal yüzdesinin teorik değerlerle uygunluk içindedir. Ancak, 4-PİF ve poli(4-PİF)'in komplekslerinde bulunan metallerin miktarı teorik miktara pek fazla uymamaktadır (Çizelge 4.8).

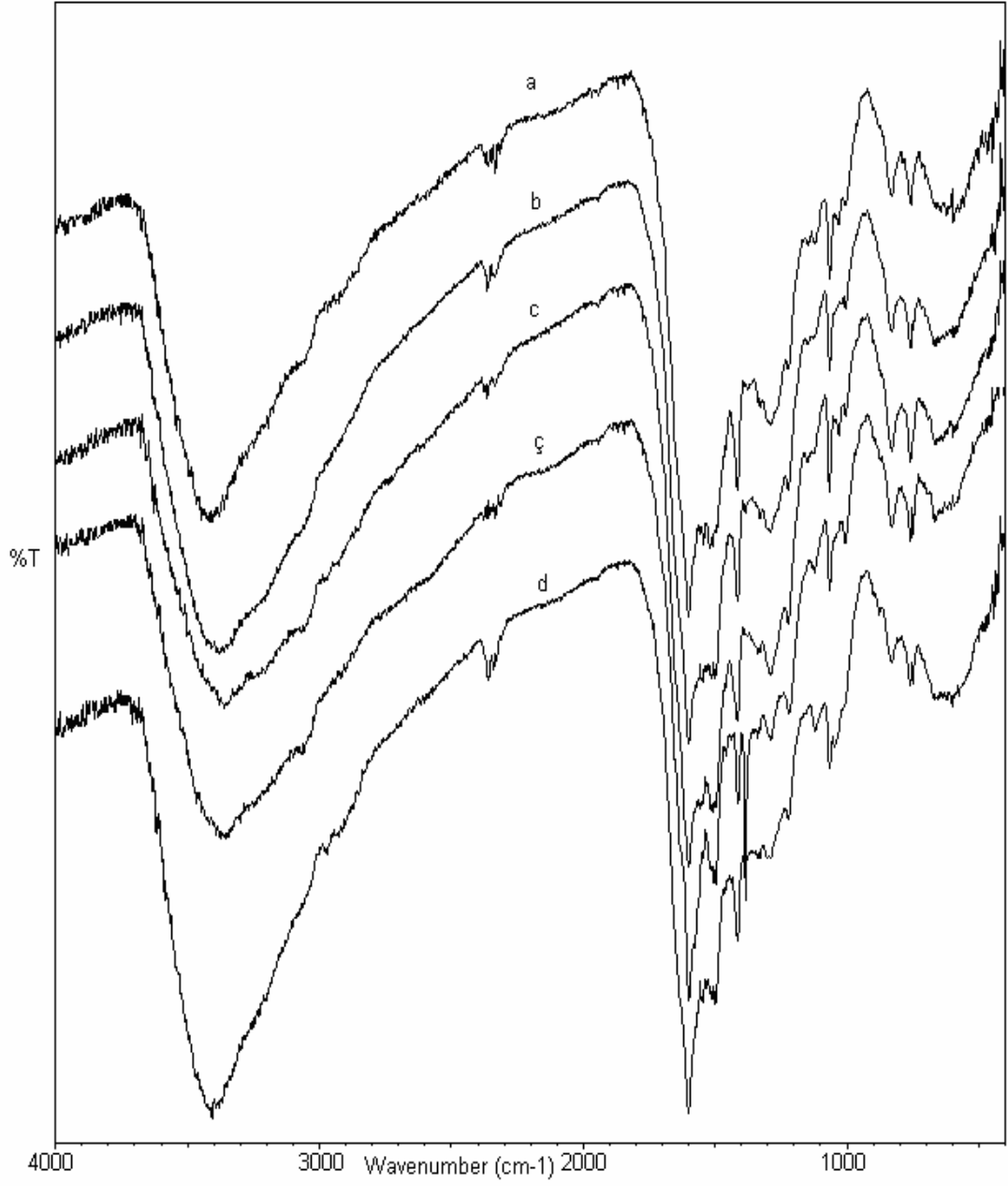
Sentezlenen metal komplekslerden 2-PİF ve 4-PİF'in Zn, Cd ve Ni kompleksleri, 300°C'den yüksek sıcaklıklarda herhangi bir erime belirtisi olmamakta, ancak yaklaşık bu sıcaklıklarda bozunmaktadır. Sentezlenen diğer kompleks bileşiklerin ise erime noktaları 300°C'den büyük olarak gerçekleşmektedir.

Monomer ve polimerlerin metal komplekslerinin FTIR spektrumları incelendiğinde; başlıca fark CH=N, M-O ve M-N bağlarının titreşimine ait bandlardır. 2- ve 4-PİF'in azometin gruplarının 1600 cm<sup>-1</sup>'deki şiddetli bandları, metal atomu ile koordine olduğundan metal-komplekslerinde 1590 cm<sup>-1</sup> bölgesine doğru kaymıştır. (Şekil 4.30-Şekil 4.33). Bu komplekslerin spektrumunda M-O ve M-N bağları titreşimleri ise 415-588 cm<sup>-1</sup> aralığında orta şiddette gözlenir. Hidroksil grubunun 3400 cm<sup>-1</sup>'lerdeki bandı, yine 3000 cm<sup>-1</sup>'lerde şiddetli bir şekilde görülür. Bu, metal iyonlarına su moleküllerinin de koordinasyonundan kaynaklanmaktadır (Freedman 1961). Diğer grupların (benzen halkası, C=C ve C-H, C-N, C-O v.b.) titreşim bandları ise monomer ve polimerlerin spektrumlarında olduğu gibi tekrarlanırlar.

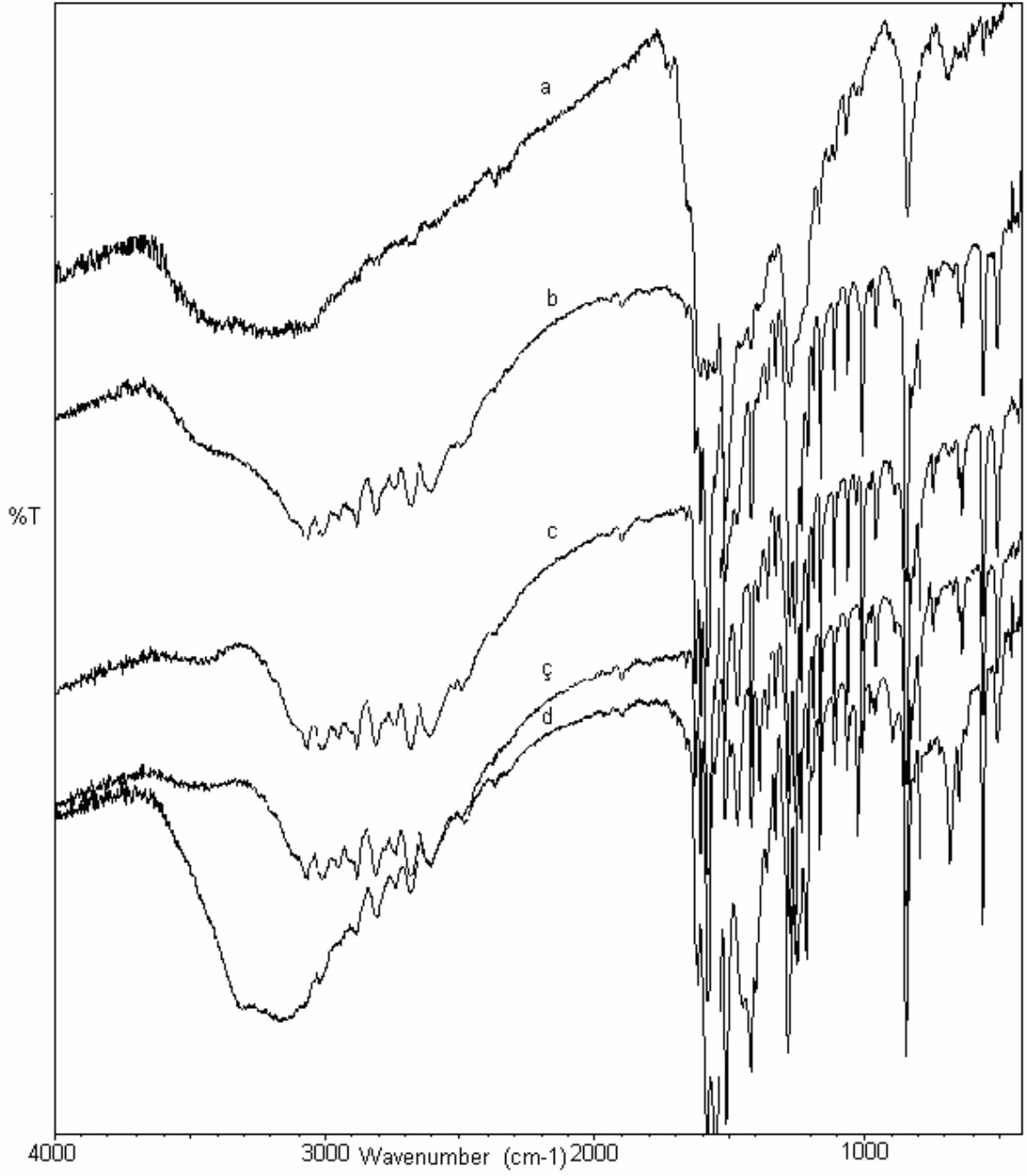
Sentezlenen kompleks maddeler, genel olarak hiçbir çözücüde çözünmediklerinden metal komplekslerinin elektronik spektrumları alınamamıştır.



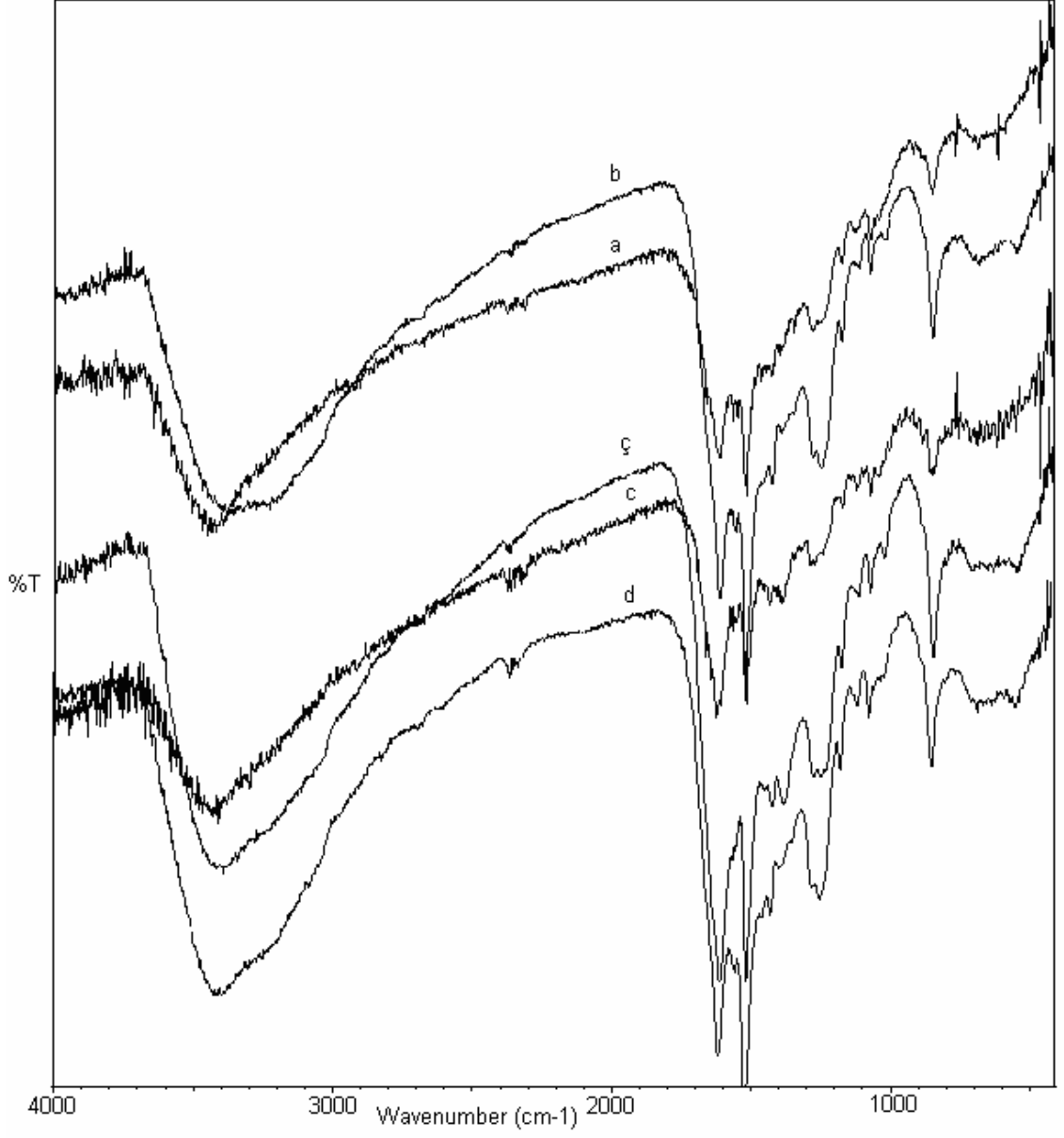
Şekil 4.30 2-PIF'in metal komplekslerinin FTIR spektrumları  
a) Cu b) Co c) Zn ç) Cd d) Ni kompleksleri



Şekil 4.31 Poli(2-PiF)'in metal komplekslerinin FTIR spektrumları  
a) Cu b) Co c) Zn ç) Cd d) Ni kompleksleri



Şekil 4.32 4-PiF'in metal komplekslerinin FTIR spektrumları  
a) Cu b) Co c) Zn ç) Cd d) Ni kompleksleri



Şekil 4.33 Poli(4-PIF)'in metal komplekslerinin FTIR spektrumları  
a) Cu b) Co c) Zn ç) Cd d) Ni kompleksleri

#### 4.4 Sentezlenen Maddelerin Antimikrobiyal Etkilerinin Araştırılması

Yapılarında kimyasal yönden aktif gruplar içeren (-CH=N-, -OH ve -COOH gibi) maddelerin biyolojik yönden de aktif oldukları bilinmektedir (Ragimov 1988, Mustafayeva 1992, Kaya 2002a,b, Kaya 2006b). Molekül yapılarında -OH ve -CH=N- grupları bulunduran 2-PİF, 4-PİF, polimerleri ve metal komplekslerinin de biyolojik açıdan aktif olması beklenebilir.

Bu sebeple çalışmada, sentezlenen maddelerin bir takım mikroorganizmalara (*E.coli*, *S.aureus*, *K.pneumoniae*, *M.smegmatis*, *P.aeruginosa*, *B.megaterium*, *K.fragilis*, *R.rubra*) karşı etkileri araştırılmıştır. Yapılan araştırmalarla, bu maddelerin yapısal özellikleri ve molekül kütleleri ile biyolojik aktivite arasında bir ilişki olup olmadığı ortaya konulmaya çalışılmıştır. Çalışmalar seçilen 4 tür bakteri ve 2 tür mantar üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Araştırmalar sonucunda 2-PİF'in, incelenen bütün bakteri ve mantarlara karşı yüksek etki gösterdiği, 4-PİF'in ise yalnızca *M.smegmatis* bakterisi ve *R.rubra* mantarına karşı etki gösterdiği tespit edilmiştir. Bunun yanında sentezlenen polimerlerden poli(2-PİF)'in *B.megaterium* bakterisi ve *K.fragilis* mantarı hariç diğer bakteri ve mantarlara karşı etkin olduğu bulunmuştur. Poli(4-PİF) ise monomeri gibi bakterilerden yalnızca *M.smegmatis*'e karşı etkili olurken, mantarlarda monomerinin aksine *R.rubra*'ya karşı hiçbir etki göstermemiş, *K.fragilis* mantarına karşı etki etmiştir.

Genel olarak 2-PİF ve onun polimeri olan poli(2-PİF), diğer monomer ve polimere kıyasla bakteri ve mantarlara karşı daha yüksek aktivite göstermiştir. İnhibisyon zonları dikkate alındığında en etkili olan madde 2-PİF olmuştur. Monomer ve polimerlerin Cu, Co, Zn, Cd, ve Ni-metal tuzları ile sentezlenen komplekslerinin de antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir. 2-PİF'in Cu kompleksi diğer komplekslerine göre daha yüksek antibakteriyel ve antifungal etki göstermiştir. Bu kompleks ayrıca sentezlenen tüm maddeler arasında en yüksek antimikrobiyal aktiviteyi gösteren maddedir. Tüm mikroorganizmalara karşı ortalama 21 mm inhibisyon zonu göstermiştir.

Çizelge 4.10 Sentezlenen maddelerin bazı bakteri ve mantarlara karşı antibakteriyel ve antifungal etkileri

Sıra Nu.	Maddenin Adı	Bakteriler (İnhibisyon Zonu, mm)						Mantarlar (İnhibisyon Zonu, mm)	
		<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>	<i>K. pneumoniae</i>	<i>M. smegmatis</i>	<i>P. aeruginosa</i>	<i>B. megaterium</i>	<i>K. fragilis</i>	<i>R. rubra</i>
1	2-PİF	9	13	20	22	20	18	18	24
2	2-PİF-Cu	17	20	20	25	22	20	42	42
3	2-PİF-Co	13	15	16	22	21	20	36	46
4	2-PİF-Zn	8	13	15	15	22	16	16	26
5	2-PİF-Cd	13	13	10	16	20	12	14	12
6	2-PİF-Ni	14	15	11	15	15	12	11	13
7	Poli(2-PİF)	7	7	8	10	8	0	0	8
8	Poli(2-PİF)-Cu	0	0	0	0	0	10	0	7
9	Poli(2-PİF)-Co	0	0	0	0	0	0	0	22
10	Poli(2-PİF)-Zn	0	0	0	0	0	0	0	14
11	Poli(2-PİF)-Cd	7	7	7	8	0	0	7	16
12	Poli(2-PİF)-Ni	0	8	7	7	0	0	8	14
13	4-PİF	0	0	0	10	0	0	0	15
14	4-PİF-Cu	7	18	7	10	0	0	0	10
15	4-PİF-Co	0	8	0	8	0	0	7	8
16	4-PİF-Zn	0	0	0	7	7	0	0	8
17	4-PİF-Cd	8	7	8	12	8	7	0	12
18	4-PİF-Ni	0	0	7	10	7	0	0	0
19	Poli(4-PİF)	0	0	0	8	0	0	7	0
20	Poli(4-PİF)-Cu	0	0	0	7	0	0	0	10
21	Poli(4-PİF)-Co	7	0	0	0	0	0	0	7
22	Poli(4-PİF)-Zn	0	7	0	0	7	8	0	10
23	Poli(4-PİF)-Cd	8	7	8	9	0	7	7	8
24	Poli(4-PİF)-Ni	7	7	0	0	0	0	0	7

4-PİF'in Cu ve Cd kompleksleri ise diğer komplekslerine göre daha etkindir. Cu kompleksi 5 mikroorganizmayı, Cd kompleksi 7 mikroorganizmayı etkilemiştir. Polimerlerden poli(2-PİF), metal komplekslerine göre daha yüksek aktivite göstermiştir.

Metal komplekslerinden Cd ve Ni kompleksleri diğerlerine oranla daha etkin olmuştur. Cd kompleksi 6 mikroorganizmayı, Ni kompleksi ise 5 mikroorganizmayı etkilemiştir. Poli(4-PİF)'in komplekslerinden ise Cd kompleksi en yüksek etkinliği göstermiştir.

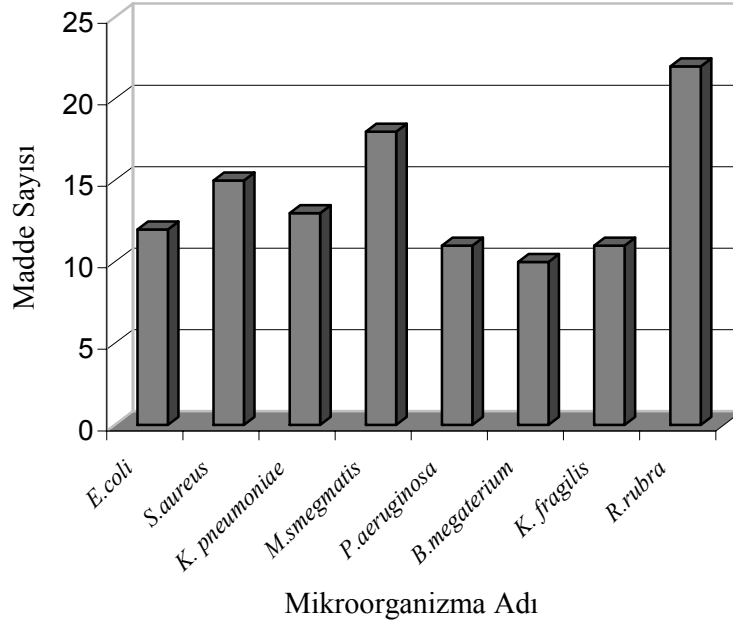
2-PİF ve komplekslerinde, hem monomer hem de kompleksleri, yüksek aktivite gösterirken diğer maddelerde ise kompleksler monomerlere göre daha yüksek etkinlik göstermiştir. Ayrıca bazı maddeler[poli(2-PİF)-Zn ve poli(2-PİF)-Co kompleksi] hiçbir antibakteriyel etki göstermezken, bazıları da (4-PİF-Ni kompleksi) hiçbir antifungal etki göstermemiştir.

Mikroorganizmalar tek tek ele alındığında; *E.coli*'ye karşı 17 mm inhibisyon zonu ile 2-PİF-Cu kompleksi, *S.aureus*'a karşı 20 mm inhibisyon zonu ile 2-PİF-Cu kompleksi, *K.pneumoniae*'ye karşı 20 mm inhibisyon zonu ile 2-PİF ve 2-PİF-Cu kompleksleri, *M.smegmatis*'e karşı 25 mm inhibisyon zonu ile 2-PİF-Cu kompleksi, *P.aeruginosa*'ya karşı 22 mm inhibisyon zonu ile 2-PİF-Cu ve 2-PİF-Zn kompleksleri ve *B.megaterium*'a karşı 20 mm inhibisyon zonu ile 2-PİF-Cu ve 2-PİF-Co kompleksleri en yüksek aktifliği gösteren maddeler olmuştur. Mantarlar tek tek ele alındığında ise *K.fragilis*'e karşı en etkili madde 2-PİF-Cu kompleksi, *R.rubra*'ya karşı en etkili maddede 2-PİF-Co kompleksi olmuştur.

Sentezlenen maddelerden *E.coli*'ye karşı 12 tanesi, *S.aureus*'a 15 tanesi, *K.pneumoniae*'ye 13 tanesi *M.smegmatis*'e 18 tanesi, *P.aeruginosa*'ya 11 tanesi ve *B.megaterium*'a da 10 tanesi etki etmiştir. Mantarlardan ise *K.fragilis*'a karşı 11 tanesi, *R.rubra*'ya karşı da 22 tanesi etkili olmuştur (Şekil 4.34).

2-PİF ve poli(2-PİF)'in, 4-PİF ve poli(4-PİF)'e göre mikroorganizmalara karşı daha etkin olmasını yapısal formülleri ile izah etmek mümkün olacaktır. Çünkü, her iki monomer ve polimerin kapalı formülleri birbirinin aynıdır. Yalnızca molekül yapılarında -OH gruplarının yerleri farklılık arz etmektedir. 2-PİF'de -OH grubu *orto* konumunda bulunurken, 4-PİF'de *para* konumunda bulunmaktadır. Bu yüzden -OH grubunun konumunun maddenin biyolojik aktivitesine etki ettiği ve böylece 2-PİF'in daha yüksek aktiviteye sahip olduğu düşünülebilmektedir. -OH grubunun kapatılması

sonucunda, yani metallerle komplekslerinin sentezlenmesiyle, biyolojik aktivitenin değişkenlik göstermesi de bu biyolojik aktifliğin fonksiyonel gruplardan ziyade molekülün geometrisi ile ilgili olduğu düşüncesini desteklemektedir.



Şekil 4.34 Mikroorganizmalara etki eden madde sayısı

Mikroorganizmalara karşı metal komplekslerinin aktiflikleri  $Cu > Cd > Ni > Co > Zn$ -kompleksleri şeklinde gerçekleşmiştir.

Böylece araştırmalar, 2-PİF'in 4-PİF'e göre poli(2-PİF)'in de poli(4-PİF)'e göre mikroorganizmalara karşı daha etkin olduğunu göstermiştir. Ayrıca, sentezlenen maddelerden en çok *R.rubra* mantarının etkilediği tespit edilmiştir. Yapılan çalışma göz önüne alındığında Schiff baz süstitüentli fenollerin ve polifenollerin sentezi, yeni antimikrobiyal maddelerin eldesi açısından önem taşımaktadır.



(a)

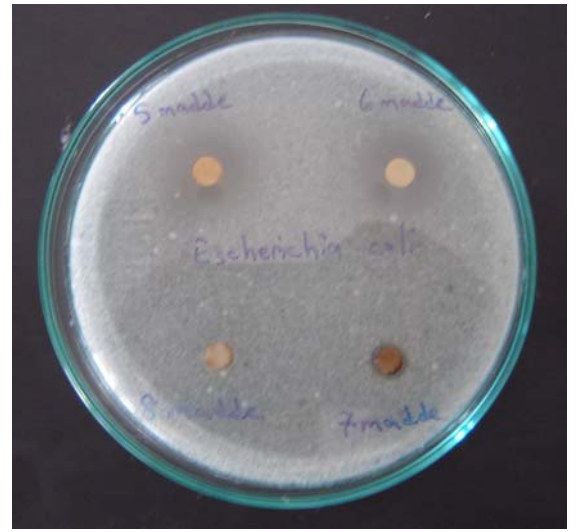


(b)

Şekil 4.35 Sentezlenen maddelerinden bazılarının a. *Mycobacterium smegmatis*, b. *Pseudomonas aeruginosa* bakterileri üzerindeki inhibisyon zonları {1.Madde: 2-PİF, 2. Madde: 2-PİF-Cu, 3. Madde: 2-PİF-Co, 4. Madde: 2-PİF-Zn}

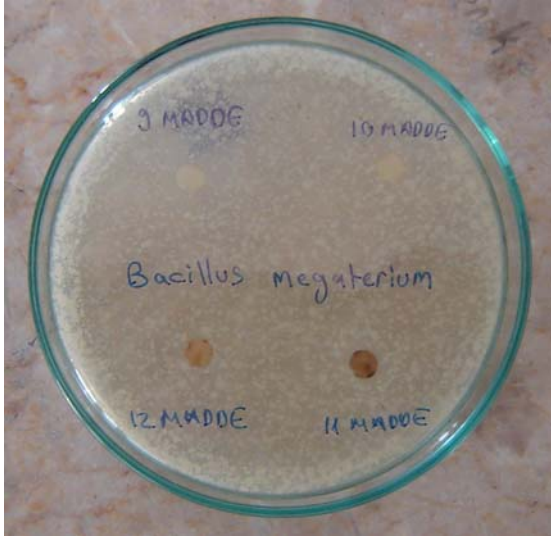


(a)

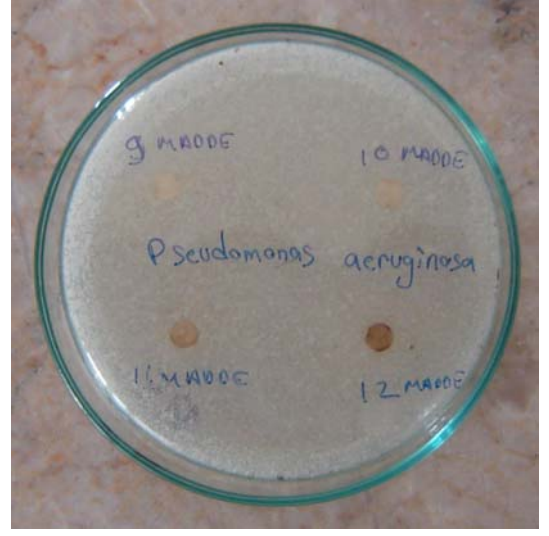


(b)

Şekil 4.36 Sentezlenen maddelerinden bazılarının *Escherichia coli* bakterisi a. ve b. üzerindeki inhibisyon zonları {1.Madde: 2-PİF, 2.Madde: 2-PİF-Cu, 3.Madde: 2-PİF-Co, 4.Madde: 2-PİF-Zn, 5.Madde: 2-PİF-Cd, 6.Madde: 2-PİF-Ni, 7.Madde: poli(2-PİF), 8.Madde: poli(2-PİF)-Cu}



(a)

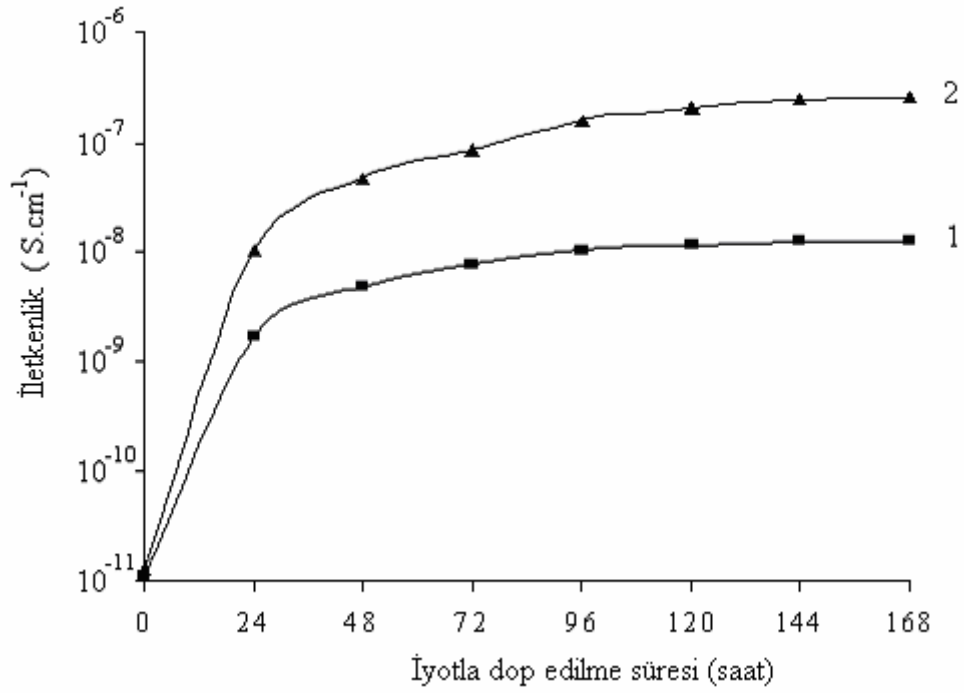


(b)

Şekil 4.37 Sentezlenen maddelerinden bazılarının a. *Bacillus megaterium*, b. *Pseudomonas aeruginosa* bakterileri üzerindeki inhibisyon zonları {9.Madde: poli(2-PİF)-Co, 10. Madde: poli(2-PİF)-Zn, 11. Madde: poli(2-PİF)-Cd, 12. Madde: poli(2-PİF)-Ni}

#### 4.5 Polimerlerin İletkenliği

Poli(2-PİF) ve poli(4-PİF)'in iyot ile dop edilmeden önceki iletkenlik değerleri  $10^{-12}$ - $10^{-11}$  S/cm arasında bulunmuştur (Şekil 4.38). İyotla dop edilmeye başladıktan sonra ve iyotla dop süresi arttıkça iletkenliği artmış ve  $10^{-7}$  S/cm iletkenlik seviyesine kadar çıkmıştır (Şekil 4.38 ve Çizelge 4.11).



Şekil 4.38 Polimerlerin iletkenliğinin iyot dop süresine bağlı değişimi grafiği  
(1) Poli(2-PİF), (2) poli(4-PİF)

Yaklaşık 90 saat doptan sonra iletkenlik sabit kalmıştır. En yüksek iletkenlik değerleri, poli(2-PİF) için  $1,2 \cdot 10^{-7}$  ve poli(4-PİF) için  $2,6 \cdot 10^{-7}$  S/cm olarak bulunmuştur. Dopant miktarına bağlı olarak iletkenliğin artması, polimerler ile dopant iyot molekülleri arasında yük-transfer olayının süreklilik kazanması ile açıklanabilir.

Çizelge 4.11 Polimerlerin iletkenlik değerlerinin iyot ile dop süresine bağlı olarak değişimi

Süre (Saat)	İletkenlik (S/cm) x 10 <sup>-13</sup>	
	Poli(2-PİF)	Poli(4-PİF)
0	111	129
24	17 238	104 552
48	48 950	466 198
72	77 527	849 053
96	1 064 169	1 592 904
120	1 173 806	2 093 654
144	1 250 687	2 451 010
168	1 274 893	2 603 872

Diaz *et al.* (1999), Schiff bazı polimerlerin iyotla dop edilmesi ile ilgili olarak bir iletkenlik mekanizması önermiştir. Azot molekülleri çok elektronegatif bir element olduğu için iyot molekülleri ile koordinasyona girme kapasitesine sahiptir. Polimerlerin iyotla dop edilmesi süresince iyot moleküllerinin yapıya koordine olduğu belirtilmiştir (Kaya and Bilici 2006a).

#### **4.6 3-Aminofenol ve 4-piridinaldehitten Schiff-Baz Monomer Sentezi ile İlgili Yapılan Çalışmalar**

##### **4.6.1 3-Aminofenol ve 4-piridinaldehitten Schiff-baz monomer sentezi**

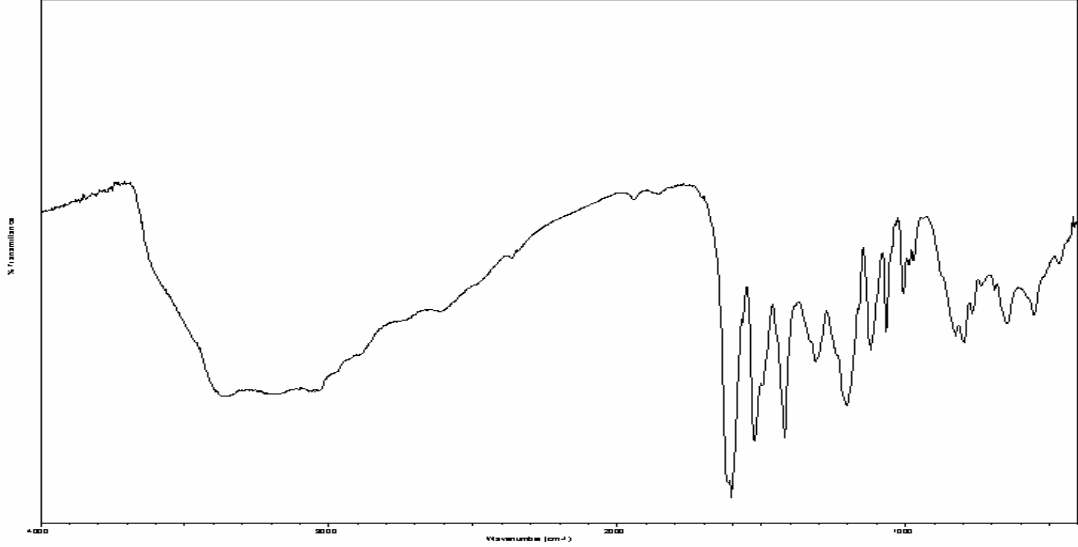
10,913 g (0,10 mol) 3-aminofenol 150 mL etanolde çözülerek üç boyunlu bir reaksiyon balonuna alındı. Balona geri soğutucu ve termometre bağlandı. Magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerindeki su banyosunun içerisinde karışmakta olan bu çözelti üzerine 10,711 g (0,10 mol) 4-piridinaldehitin 50 mL soğuk etanoldeki çözeltisi 30 dakika süreyle damla damla ilave edildi. 4-piridinaldehit çözeltisinin tamamı ilave edildikten sonra sarı renkli çökelek reaksiyon balonunda oluştu. Çöken ürün süzülerek ayrılırken renginin değiştiği ve kiremit rengine dönüştüğü gözlemlendi. Bu sonuç etanol içinde çözünmüş O<sub>2</sub>'nin polimerizasyonu başlattığı şeklinde değerlendirildi. Ancak ortama *p*-toluen sülfanilik asit katılmasının da renk değişimini engellemediği görüldü.

Bu sonuçtan sonra çözücü değiştirildi ve apolar çözücüler denemeye karar verildi. Ancak 3-amino fenol, benzen ve toluen gibi çözücülerde çözünmemesi nedeniyle monomerin sentezi gerçekleştirilemedi.

##### **4.6.2 3-Aminofenol ve 4-piridinaldehitin kondensasyonu reaksiyonunda sentezlenen maddenin karakterizasyonu**

Elde edilen ürün fiziksel olarak reaksiyon kabında sarı renkli ancak hava ortamında kiremit rengine dönüşmektedir. Hava ortamında çok hızlı bozunmaktadır. Yapı elementlerinin analiz sonuçları (C, % 63,42; N, % 11,20; H, % 4,13) ise teorik değerlerle (C, % 72,72; N, % 14,14; H, % 5,05) uyuşmamaktadır.

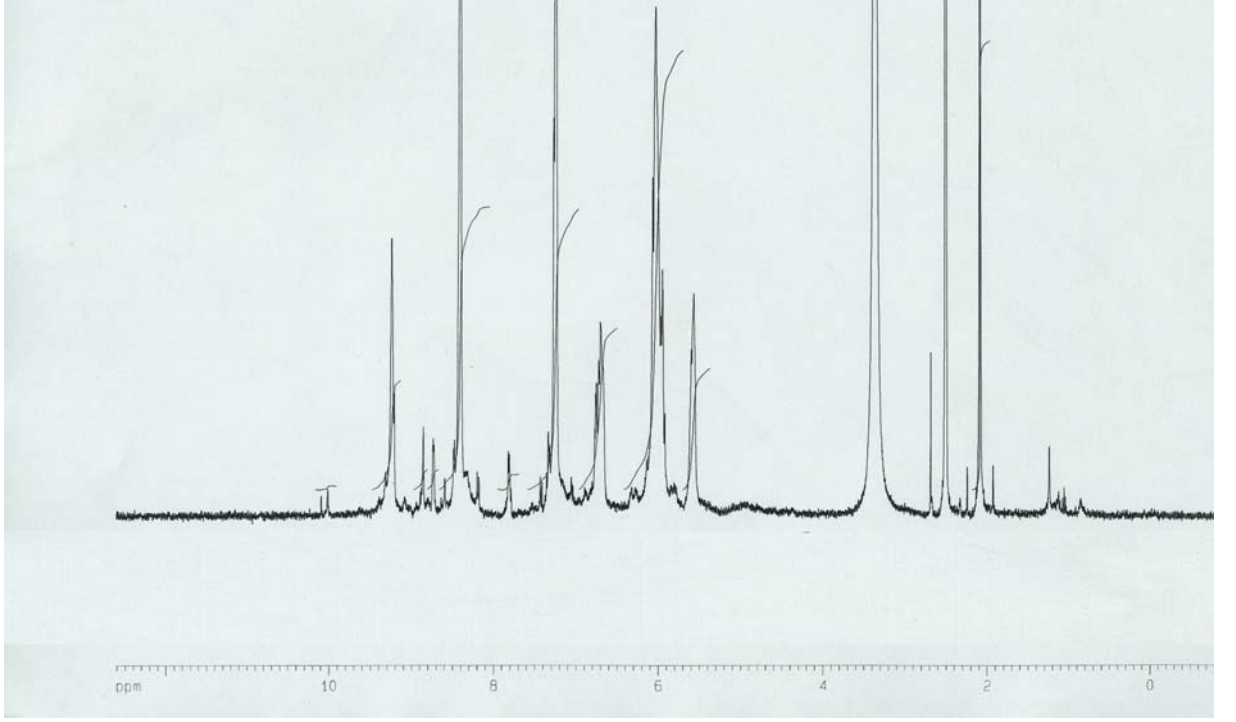
Ürünün FT-IR spektrumu incelendiğinde; titreşim bandları sayısı bakımından oldukça az olduğu ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.39).



Şekil 4.39 3-Aminofenol ve 4-piridinaldehit kondensasyon reaksiyonun ürünün IR spektrumu

Ürünün fiziksel olarak çabuk bozunduğu da göz önünde bulundurularak, <sup>1</sup>H-NMR analizlerinin yapılabilmesi için sentez bitir bitmez alınan numuneler kullanılmıştır. Şekil 4.40'da da görüldüğü gibi <sup>1</sup>H-NMR spektrumları ürünün yapısı hakkında tam bir bilgi vermemektedir.

Elde edilen ürün erimemekte ancak 250°C'de bozunmaya başlamaktadır. Ürün yalnızca DMF ve DMSO'da çözünmekte, baz çözeltilisinde 1:1 oranında ve diğer etanol, metanol, aseton ve etil asetat kloroform ve diklormetanda benzen, ksilen, n-hekzan, n-heptan gibi birçok çözücüde ise hiç çözünmemektedir.



Şekil 4.40 Elde edilen ürünün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Sonuç olarak; çeşitli çözücülerle denenen bütün reaksiyonlar sonucunda elde edilen ürün fiziksel olarak değişmemiştir. Kimyasal ve spektral yöntemlerle ürünün yapısı tam olarak karakterize edilememiş ve sentezlenmek istenen ürün elde edilememiştir.

## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

2-Aminofenol ve 4-aminofenolün, 4-piridinkarbaldehit ile kondensasyonu sonucu elde edilen 2-PİF ile 4-PİF'in bazik sulu ortamda oksidatif polimerizasyonu incelenmiştir. Yükseltgen olarak O<sub>2</sub>, NaOCl ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi yükseltgenler denenmiş ve bu reaksiyon için en uygun yükseltgenin O<sub>2</sub> olduğu tespit edilmiştir. Reaksiyon verimi üzerine oksijen akış hızının, monomer başlangıç derişiminin, sürenin ve sıcaklığın etkileri incelenmiş ve 2-PİF için [2-PİF]<sub>0</sub>=[KOH]<sub>0</sub>=0,34 mol/L, O<sub>2</sub>=1,2 L/saat, 90°C ve 4 saat koşullarında, en yüksek %50,1'lik verimle ürün elde edilmiştir. 4-PİF için ise [4-PİF]<sub>0</sub>=[KOH]<sub>0</sub>=0,34 mol/L, O<sub>2</sub>=2,4 L/saat, 90°C ve 6 saat koşullarında gerçekleştirilen polimerizasyonda en yüksek verime (%52,4) ulaşılmıştır.

2-PİF, 4-PİF, poli(2-PİF) ve poli(4-PİF)'in Cu(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) ve Ni(II) ile metal kompleksleri sentezlenmiş özellikleri incelenmiştir.

Polimerlerin yapısı, kimyasal ve spektral analizler (UV, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR) ile aydınlatılmıştır. Yapılan analizler, oksidatif polikondensasyon sonucunda oluşan polimerlerin, birbirleri ile fenol halkasının *o*-, *p*- karbonlarından ve oksifenilenden birleşmiş, piridilazometinfenol birimlerinden meydana geldiğini göstermektedir. Elde edilen polimerlerden poli(2-PİF), -OH grubuna göre *o*-, *p*- ve oksifenilen konumlarından birleşirken, poli(4-PİF), -OH grubuna göre *o*-konumlarından ve oksifenilenden birleşmektedir.

GPC analizinden, poli(2-PİF) için  $M_n=11358$ ,  $M_w=12624$  ve  $HI=1,112$ , poli(4-PİF) için  $M_n=2164$ ,  $M_w=3156$  ve  $HI=1,460$  sonuçları elde edilmiştir.

TG ve DTA analizlerine göre; sentezlenen bileşikler sıcaklık ve bozunmaya karşı yüksek kararlılık göstermiştir. Bu sonuçlara göre; poli(2-PİF) ve poli(4-PİF), termal kararlılık ve grafit materyal özellikleri taşımaktadır. 2-PİF, 4-PİF, poli(2-PİF) ve poli(4-PİF) kütlelerinin %50'sini sırasıyla 364°C, 444°C, 594°C ve >1000°C'de kaybetmiştir. 1000°C'de ise sırasıyla %19,0, %37, %44,3 ve %52,8 karbon artık bırakmıştır.

2-PİF, 4-PİF, poli(2-PİF) ve poli(4-PİF)'in antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi sonucunda, sentezlenen maddelerden 12 tanesi *E.coli*'ye, 15 tanesi *S.aureus*'a, 13 tanesi *K. pneumoniae*'ye, 18 tanesi *M.smegmatis*'e, 11 tanesi *P.aeruginosa*'ya, 10 tanesi *B.megaterium*'a, 11 tanesi *K.fragilis*'a ve 22 tanesi de *R.rubra*'ya karşı da etkili olmuştur. Buna göre, Schiff baz sübstitüentli fenollerin ve polifenollerin sentezi, yeni antimikrobiyal maddelerin eldesi açısından önem taşımaktadır.

Elektriksel iletkenlik sonuçları, polimerlerin tipik yarı iletken özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.

Yapısında, çeşitli kimyasal reaksiyonlara yatkın fonksiyonel gruplar bulunan ve konjuge bağ sistemine sahip, bu sentetik polifenol türevlerinin teknoloji ve sanayinin çeşitli alanlarda kullanılması beklenebilir. Bununla birlikte yüksek sıcaklıklarda kararlılık göstermekte ve çeşitli organik çözücülerde çözünebilmektedir.

## KAYNAKLAR

- Abbob, H.S., Titinchic, S.J.J., Prasada, R. and Chandc, S. 2005. Synthesis, characterization and study of polymeric iron(III) complexes with bidentate *p*-hydroxy Schiff bases as heterogeneous catalysts Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 225, 225–232.
- Airinei, A., Butuc, E. and Cozan, V. 2000. Pendant Functional Group Copolyether Sulfones. II. Modified Copolyether Sulfones with Aminoazobenzene Units. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 77, 2009–2016.
- Aly, K.I. and Khalaf, A.A. 2000. New Polymer Syntheses. IX. Synthesis and Properties of New Conducting Polyazomethine Polymers Containing Main Chain Cycloalkanone and Pyridine Moieties. Journal of Applied Polymer Science, 77 (6), 1218-1229.
- Anonymous. 1999. NCCLS (National Committe for Clinical Laboratory Standards) Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing, The 9<sup>th</sup> International Supplement: M100-S9, Villanova, PA.
- Antony, R., Tembe, G.L., Ravindranathan, M. and Ram, R.N. 1998. Synthesis and catalytic activity of Fe(III) anchored to a polystyrene–Schiff base support. Polymer, 39, 4327.
- Arnautov, S.A. and Kobryanskii, V.M. 2000. Study of new modifications of poly(*p*-phenylene) synthesis via oxidative polycondensation. Macromolecular Chemistry and Physics, 201, 809-814.
- Ayyagari, M.S., Marx, K.A., Tripathy, S.K., Akkara, J.A. and Kaplan, D.L. 1995. Macromolecules, 28, 5192.
- Bagheri, M. and Entezami, A. 2002. Synthesis of polymers containing donor-acceptor Schiff base in side chain for nonlinear optics. European Polymer Journal, 38, 317-326.
- Baughman, R.H., Bredas, J.L., Chance, R.R., Elsenbaumer, R.L. and Shacklette, L.W. 1982. Chem.Rev., 82, 209.
- Berlin, A.A. 1960. Kimiya-i Teknologiya Polimerov, N 7-8, p.134.
- Berlin, A.A., Ceyderik, M.A. and Davidov, B.E. 1972. Kimiya Polisoprjayennik Sistem, Moskva.
- Bradshaw, L.J. 1992. Laboratory of Microbiology, 4.Edition. Saunders College Publishing, USA, 435p.

- Campbell, D. and White, J.R. 1989. Polymer Characterisation-Physical Techniques. Chapman and Hall Publ. London.
- Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N. and Simionescu, C.L. 2001. Synthesis and characterisation of some aliphatic-aromatic poly(Schiff base)s. *European Polymer Journal*, 37, 2213-2216.
- Cazacu, M., Marcu, M., Vlad, A., Rusu, G.I., and Avadanei, M. 2004. *Journal of Organometallic Chemistry*, 689, 3005.
- Cianga, I. and Ivanoiu, M. 2006. Synthesis of poly(Schiff-base)s by organometallic processes. *European Polymer Journal*, *in press*.
- Clougherty, L.E., Sausa, J.E. and Wyman, G.E. 1957. *J.Org.Chem.* 22, 462.
- Collins, C.H., Lyne, P.M. and Grange, J.M. 1989. *Microbiological Methods*. Butterworths, London, 410p.
- De Clercq, B., Lefebvre, F. and Verpoort, F. 2003. Immobilization of multifunctional Schiff base containing ruthenium complexes on MCM-41. *Applied Catalysis A: General* 247, 345–364.
- Demir, H.Ö. 2000. Yüksek lisans tezi (basılmamış). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 93 s., Kahramanmaraş.
- Dhathathreyan, A., Mary, N.L., Radhakrishnan, G. and Collins, S.J. 1996. Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Schiff Base Modified Styrene-Maleic Anhydride Copolymers. *Macromolecules*, 29, 1827-1829.
- Diaz, F.R., Moreno, J., Tagle, L.H., East, G.A. and Radic, D. 1999. Synthesis, characterization and electrical properties of polyimines derived from selenophene. *Synthetic Metals*, 100, 187–193.
- Drago, R.S., Gaul, J., Zombeck, A. and Straub, D. K. 1980. *J.Am.Chem.Soc.*, 102, 1033.
- Dutta, P.K., Jain P., Sen, P., Trivedi, R., Sen, P.K. and Dutta, J. 2003. *Eur. Polymer J.*, 139, 1007.
- El-Shekeil, A.G., Al-Yusufy, F.A. and Saknidy, S. 1997. Synthesis and Characterization of Some Soluble Conducting Polyazomethine Polymers. *Polymer International*, 42, 39.
- Freedman, H.N. 1961. *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2900.
- Grigoras, M. and Catanescu, C.O. 2004. Imine Oligomers and Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C-Polymer Reviews*, Vol. C44, No. 2, pp. 131–173.

- Gupta, K.C., Abdulkadir, H.K. and Chand, S. 2003. Polymer-Immobilized *N,N*-Bis(acetylaceton)ethylenediamine Cobalt(II) Schiff Base Complex and Its Catalytic Activity in Comparison with That of Its Homogenized Analogue. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.90, 1398–1411.
- Guo, L., Wu, S., Zeng, F. and Zhao, J. 2006. Synthesis and fluorescence property of terbium complex with novel Schiff-base macromolecular ligand. *European Polymer Journal*, 42, 1670–1675.
- Gutch, P.K., Banerjee, S., Gupta, D.C. and Jaiswal, D.K. 2001. Poly-Schiff Bases. V. Synthesis and Characterization of Novel Soluble Fluorine-Containing Polyether Azomethines. *Journal of Polymer Science:Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 39, 383-388.
- Hay, A.S., Blanchard, H.S., Endres, G.F. and Eustance, J.W. 1959. *Journal of American Society*, 81, 6335.
- Ionova, E.D., Asaturov, S.A. and Ragimov, A.V. Composition for impregnation of carbon-graphite manufactures. Russian Patent 841-238, pages 10, 1981.
- Kaliyappan, T., Rajagopan, S. and Kannan, P. 2004. New Polymeric Schiff base and Its Metal Complexes. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 494-500.
- Karampurwala, A.M., Patel, R.P. and Shah, J.R. 1981. Synthesis and Physicochemical Studies of Chelate Polymers Obtained from the Schiff base of 5-5'-Methylenebis-salicylaldehyde with Aniline. *Journal of Macromolecular Science, Chem.*, A15(3), pp.439-446.
- Kaya, İ., Vilayetoğlu, A.R. and Mart, H. 2001. The Synthesis and properties of oligosalicylaldehyde and its Schiff base oligomers. *Polymer*, 42, 4859-4865.
- Kaya, İ., Demir, H.Ö. and Vilayetoğlu, A.R. 2002a. The synthesis and characterisation of planar oligophenol with Schiff base substitute. *Synthetics Metals*, 126 (2/3), 183-191.
- Kaya, İ., Vilayetoğlu, A.R. and Topak, H. 2002b. Synthesis of Oligo-*ortho*-azomethinephenol and its Oligomer–Metal Complexes:Characterization and Application as Anti-microbial Agents. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, 2004–2013.
- Kaya, İ. and Şenol, D. 2003. Synthesis and Characterization of Oligo-2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde and Its Schiff Base Oligomers. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, 442–450.
- Kaya, İ. and Koyuncu, S. 2003. The synthesis and characterization of oligo-N-4-aminopyridine, oligo-2-[(pyridine-4-yl-imino) methyl] phenol and its some oligomer–metal complexes. *Polymer*, 44, 7299-7309.

- Kaya, İ. and Koça, S. 2004. Synthesis, characterization and optimum reaction conditions of oligo-2-amino-3-hydroxypyridine and its Schiff base oligomer. *Polymer*, 45,1743-1753.
- Kaya, İ. and Gül, M. 2004. Synthesis, characterisation and thermal degradation of oligo-2-[(4-fluorophenyl) imino methylene] phenol and some of its oligomer-metal complexes. *European Polymer Journal*, 40, 2025-2032.
- Kaya, İ., Karayığitler, H. and Özdemir, E. 2006a. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 11 (4), 271.
- Kaya, İ., Bilici, A. and Saçak, M. 2006b. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Properties of Oligo-4-[(pyridine-3-yl-methylene) amino] Phenol. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 3327–3333.
- Kaya, İ. and Koyuncu, S. 2006. Conductivity and band gap of oligo-2-[(4-chlorophenyl) imino methylene]phenol and its oligomer–metal complexes. *Materials Letters*, 60, 1922–1926.
- Kaya, İ. and Bilici, A. 2006a. Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gap of oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]benzoic acid. *Synthetic Metals*, 156, 736–744.
- Kaya, İ. and Bilici, A. 2006b. Synthesis, Characterization, and Thermal Degradation of Oligo-2-(morpholinoiminomethyl)phenol and Its Pb(II) Complex Compound. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 3795–3804.
- Kenney, C.N. 1960. Co-ordination polymers: A review, *Chem. Ind.*, 880-4.
- Khuhawar, M.Y., Mughal, M.A. and Channar, A.H. 2004. Synthesis and characterization of some new Schiff base polymers. *European Polymer Journal*, 40, 805-809.
- Knowles, A. and Burgess, C. 1984. *Practical Absorbance Spectrometry*. Chapman and Hall Publ. New York.
- Kobayashi, S. and Higashimura, H. 2003. Oxidative polymerization of phenols revisited. *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1015.
- Kovacic, P. and Kyriakis, A. 1962. Polymerisation of benzene to *p*-polyphenyl. *Tetrahedron Letters*, No. 11, 467-469.
- Maddams, W.F. 1982. *Infrared and Raman Spectroscopy in Analysis of Polymer Systems*. Applied Science, London.
- Mamedov, A.G., Mirgeydarzade, S.M. and Ragimov, A.V. Method of preparation of epoxy-polyoxyphenylenes. Patent Russia, 515762, Bull. N 20, pages 2, 1976.

- Mamedov, B.A., Ragimov, A.V. and Guseinov, S.A. 1984. Regularities of oxidation of oligooxyarylenes in alkaline medium. *Zh. Vysokomolek. soed.*, A, v.25, N.4, p.776-780.
- Mamedov, B.A., Ragimov, A.V. and Liogonkiy, B.I. 1987. Regularities of formation and properties of phenoxyl polyradicals. *Zh. Kinetika i Kataliz*, v.28, N.4, p.796-800.
- Mamedov, B.A., Vidadi, Yu.A., Alieva, D.N. and Ragimov, A.V. 1997. Paramagnetism and Electrical Conductivity Centre Relation in Semiconductor Oligoresorcinol. *Polymer International*, 43 (2), 126-128.
- Mart, H., Saçak, M., Yürük, H., Şahmetlioğlu, E. and Vilayetoğlu, A.R. 2004a. Synthesis and Properties of Novel Schiff Base Oligomers Based on Oligo-4-Hydroxybenzaldehyde. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 42, 1120–1125.
- Mart, H., Yürük, H., Saçak, M., Muradoğlu, V. and Vilayetoğlu, A.R. 2004b. The synthesis, characterization and thermal stability of oligo-4-hydroxybenzaldehyde. *Polymer Degradation and Stability*, 83, 395–398.
- Marvel, C.S. and Tarköy, N. 1957. Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6000-6002.
- Marvel, C.S. and Tarköy, N. 1958. Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives-II. *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 832.
- McCrum, N.G., Read, B.E. and Williams, G. 1967. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, London and New York.
- Méaleres, C. and Gandini, A. 1996. Polymeric Schiff Bases Bearing Furan Moieties 2. Polyazines and Polyazomethines. *Polymer International*, 40, 33-39.
- Morgan, P.W., Pletcher, T.C. and Kwolek, S.L. 1983. *Polym. Prepr.* 24, 470.
- Morgan, P.W., Kwolek, S.L. and Pletcher, T.C. 1987. Aromatic Azomethine Polymers and Fibers. *Macromolecules*, 20, 729.
- Mustafayeva, Sh.I., Mamedov, B.A. and Ragimov, A.V. 1992. Synthesis and antimicrobial activity of oligooxyquinoline and its derivatives. *Izv. AN Azerb. Republic*, N.5, p.62.
- Niu, H.-J., Huang, Y.-D., Bai, X.-D. and Li, X. 2004. Novel poly-Schiff bases containing 4,4'-diamino-triphenylamine as hole transport material for organic electronic device. *Materials Letters*, *in press*.

- Parini, V.P., Kazakova, Z.S., Okarakova, M.N. and Berlin, A.A. 1962. Zh. Viskomolek. Soyed., V.4, N.4, p.510.
- Patel, M.N. and Patil, S.H. 1981. Journal of Macromolecular Science, Chem., A16(8), pp.1429-1440.
- Polimer Ansiklopedisi, Cilt 10, Sayfa 92-93.
- Ragimov, I.I. and Ragimov, A.V. 1975. Coll. "Modern state and production of epoxy resins" Donetsk, NPO "Plastik", p.30-32.
- Ragimov, A.V., Radzohabov, D.T. and Rybalka, K.V. Method of preparation of salts of oligo-naphthol derivative sulfoacids. Patent Russia 1181294, pages 4, 1985a.
- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A., Ismailova, Ch.O. 1985b. Kinetic parameters of phenols reaction with epichlorohydrin. Zh. Kinetika i Kataliz, v.26, N.1, p.75-78.
- Ragimov, A.V., Ismailova, Ch.O. and Liogonkiy, B.I. 1985c. Propylchlorohydrin ethers of oligo-naphthols and regulsrities of their synthesis. Zh. Vysokomolek. soed., A, v.27, N.2, p.289-294.
- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A. and Ismailova, Ch.O. 1986. Investigation of reaction products of oligooxyarylenes with epichlorohydrin. Azerb. Khim. Zhurnal, N.5, p.86.
- Ragimov, A.V., Nagiyev, A.Yu. and Mirzalieva, S.G. Method of preparation of bioantioxidant. Patent Russia 1408770, pages 4, 1988.
- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A. and Mustafaeva, Sh.I. 1989. Oxidative polycondensation of 8-oxyquinoline alcoholate. Polymer, Vol.60, p.1851-1855.
- Ragimov, A.V., Kuliev, R.E., Gadzhiev, G.G., and Bektashi, N.R. 1993. Synthesis and properties of oligoaminopyridines. Zh. Vysokomolek. Soed. B., Vol. 35, No.6, 606-610.
- Ragimov, A.V., Babaeva, Sh.B., and Mamedov, B. 1994. Oxidative Copolycondensation of Aniline with Resorcinol in the Presence of Sodium Hypochlorite. Zh. Vysokomolek. Soed. B., Vol. 36, No.1, 148-151.
- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A. and Gasanova, S.G. 1997. New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols. Polymer International, 43 (4), 343-346.
- Read, B.E. and Dean, G.D. 1978. The Determination of Dynamic Properties of Polymer and Composites, A Hilger, Bristol.

- Ribera, D., Mantecòn, A. and Serra, A. 2002. Synthesis and Crosslinking of a Series of Dimeric Liquid-Crystalline Diglycidylester Compounds Containing Imine Groups. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, 4344–4356.
- Sacconi, L., Ciampolini, M. and Campigli, U. 1965. *Inorg. Chem.*, 4, 407.
- Saçak, M. 2004. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sarıkaya, Y. 2000. *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, 361 s., Ankara.
- Sawodny, W. and Riedere, M. 1977. *Angew. Chem.*, 89, 897.
- Simionescu, C.I., Cianga, I., Ivanoiu, M., Duca, Al., Cocarla, I. and Grigoras, M. 1999. Synthesis and electrochemical polymerization of some monomers with Schiff base or vinylene structures and thiophene moieties. *European Polymer Journal*, 35, 587-599.
- Suh, S.C. and Shim, S.C. 2000. Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity. *Synthetic Metals*, 114 (1), 91-95.
- Suja, N.R. and Yusuff, K.K.M. 2004. Cobalt (II), Nickel (II), and Copper (II) Complexes of Polystyrene-Supported Schiff Bases. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 3710–3719.
- Xiang-Dong Du and Xian-Da Yu. 1997. Synthesis of Catalytically Active Polymer-Bound Schiff Base Manganese Complexes for Selective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 35, 3249–3254.
- Tao, S., Shijo, Y., Wu, L. and Lin, L. 1994. *Analyst*, 119, 1455.
- Tümer, M., Köksal, H. and Serin, S. 1997. *Inorg. Met. Org. Chem.*, 27, 775–786.
- Wilbur, J.M., Sandreczki, T.C., Brown, I.M., Leopold, D.J. and Mohite, S. 1996. A representative of a new class of conducting oligomer: acetylene-terminated polyaniline. *Synthetic Metals*, 82, 175-181.
- Yıldız, M., Kılıç, Z. and Hökelek, T. 1989. *Journal of Molecular Structure*, 441, p.1.
- Young, R.J. 1981. *Introduction to Polymers*. Chapman and Hall Publ. New York.

## EK 1 2-PİF ve 4-PİF'in Polimerizasyon Koşullarına Ait Çizelgeler

### 2-PİF'in Polimerizasyon Koşullarına Ait Çizelgeler

Çizelge 1 Poli(2-PİF) sentezinde, O<sub>2</sub> akış hızının % verim üzerine etkisi {Sıcaklık: 80 °C, Süre: 2 saat ve [2-PİF]<sub>0</sub>=[KOH]<sub>0</sub>= 0,34 mol/L}

Deney No	2-[PİF], mol.L <sup>-1</sup>	[KOH], mol.L <sup>-1</sup>	[O <sub>2</sub> ], L/saat	T, °C	t, saat	Verim, %
3.1.1	0,34	0,34	0,1	80	2	20,6
3.1.2	0,34	0,34	0,2	80	2	29,4
3.1.3	0,34	0,34	0,3	80	2	37,1
3.1.4	0,34	0,34	0,6	80	2	43,9
3.1.5	0,34	0,34	1,2	80	2	46,1
3.1.6	0,34	0,34	1,8	80	2	46,4
3.1.7	0,34	0,34	4,8	80	2	28,2

Çizelge 2 Poli(2-PİF) sentezinde, monomer derişiminin % verim üzerine etkisi {Sıcaklık: 80 °C, Süre: 2 saat ve [O<sub>2</sub>]: 1,2 L/saat}

Deney No	2-[PİF], mol.L <sup>-1</sup>	[KOH], mol.L <sup>-1</sup>	[O <sub>2</sub> ], L/saat	T, °C	t, saat	Verim, %
3.1.10	0,045	0,34	1,2	80	2	5,8
3.1.11	0,09	0,34	1,2	80	2	12,1
3.1.12	0,18	0,34	1,2	80	2	25,8
3.1.13	0,27	0,34	1,2	80	2	37,4
3.1.5	0,34	0,34	1,2	80	2	46,1
3.1.14	0,45	0,34	1,2	80	2	46,3

Çizelge 3 Poli(2-PİF) sentezinde, sıcaklık ve sürenin % verim üzerine etkisi {[O<sub>2</sub>]: 1,2 L/saat, [2-PİF]<sub>0</sub>=[KOH]<sub>0</sub>= 0,34 mol/L ve  $\diamond$ : 60 °C,  $\square$ : 70 °C,  $\Delta$ : 80 °C,  $\times$ : 90 °C}

Deney No	2-[PİF], mol.L <sup>-1</sup>	[KOH], mol.L <sup>-1</sup>	[O <sub>2</sub> ], L/saat	T, °C	t, saat	Verim, %
3.1.20	0,34	0,34	1,2	60	0,5	4,3
3.1.21	0,34	0,34	1,2	60	1	5,5
3.1.22	0,34	0,34	1,2	60	2	14,3
3.1.23	0,34	0,34	1,2	60	4	33,1
3.1.30	0,34	0,34	1,2	70	0,5	7,4
3.1.31	0,34	0,34	1,2	70	1	13,3
3.1.32	0,34	0,34	1,2	70	2	25,7
3.1.33	0,34	0,34	1,2	70	4	33,9
3.1.40	0,34	0,34	1,2	80	0,5	17,2
3.1.41	0,34	0,34	1,2	80	1	19,1
3.1.5	0,34	0,34	1,2	80	2	46,1
3.1.43	0,34	0,34	1,2	80	4	48,7
3.1.50	0,34	0,34	1,2	90	0,5	21,6
3.1.51	0,34	0,34	1,2	90	1	28,3
3.1.52	0,34	0,34	1,2	90	2	46,2
3.1.53	0,34	0,34	1,2	90	4	<b>50,1</b>
3.1.54	0,34	0,34	1,2	90	8	35,5

**EK 1 2-PİF ve 4-PİF'in Polimerizasyon Koşullarına Ait Çizelgeler (Devamı)**  
**4-PİF'in Polimerizasyon Koşullarına Ait Çizelgeler**

Çizelge 4 Poli(4-PİF) sentezinde, O<sub>2</sub> akış hızının % verim üzerine etkisi {Sıcaklık: 80 °C, Süre:2 saat ve [4-PİF]<sub>0</sub>=[KOH]<sub>0</sub>= 0,34 mol/L }

Deney No	4-[PİF], mol.L <sup>-1</sup>	[KOH], mol.L <sup>-1</sup>	[O <sub>2</sub> ], L/saat	T, °C	t, saat	Verim, %
4.1.1	0,34	0,34	0,3	80	2	8,3
4.1.2	0,34	0,34	0,6	80	2	17,4
4.1.3	0,34	0,34	0,9	80	2	20,3
4.1.4	0,34	0,34	1,2	80	2	23,2
4.1.5	0,34	0,34	2,4	80	2	30,4
4.1.6	0,34	0,34	4,8	80	2	33,1
4.1.7	0,34	0,34	9,6	80	2	11,9

Çizelge 5 Poli(4-PİF) sentezinde, monomer derişiminin % verim üzerine etkisi {Sıcaklık: 80 °C, Süre: 2 saat ve [O<sub>2</sub>]: 2,4 L/saat}

Deney No	4-[PİF], mol.L <sup>-1</sup>	[KOH], mol.L <sup>-1</sup>	[O <sub>2</sub> ], L/saat	T, °C	t, saat	Verim, %
4.1.10	0,0045	0,34	2,4	80	2	3,5
4.1.11	0,085	0,34	2,4	80	2	7,6
4.1.12	0,17	0,34	2,4	80	2	17,9
4.1.13	0,27	0,34	2,4	80	2	24,3
4.1.4	0,34	0,34	2,4	80	2	30,4
4.1.14	0,45	0,34	2,4	80	2	30,6

Çizelge 6 Poli(4-PİF) sentezinde, sıcaklık ve sürenin %verim üzerine etkisi {[O<sub>2</sub>]: 2,4 L/saat, [4-PİF]<sub>0</sub>=[KOH]<sub>0</sub>= 0,34 mol/L ve  $\diamond$ : 60 °C,  $\square$ :70 °C,  $\Delta$ : 80°C, x: 90 °C}

Deney No	4-[PİF], mol.L <sup>-1</sup>	[KOH], mol.L <sup>-1</sup>	[O <sub>2</sub> ], L/saat	T, °C	t, saat	Verim, %
4.1.20	0,34	0,34	2,4	60	1	9,6
4.1.21	0,34	0,34	2,4	60	2	18,8
4.1.22	0,34	0,34	2,4	60	4	29,7
4.1.23	0,34	0,34	2,4	60	6	32,2
4.1.30	0,34	0,34	2,4	70	1	11,5
4.1.31	0,34	0,34	2,4	70	2	22,2
4.1.32	0,34	0,34	2,4	70	4	33,7
4.1.33	0,34	0,34	2,4	70	6	40,7
4.1.40	0,34	0,34	2,4	80	1	16,2
4.1.4	0,34	0,34	2,4	80	2	30,4
4.1.41	0,34	0,34	2,4	80	4	42,1
4.1.42	0,34	0,34	2,4	80	6	49,9
4.1.50	0,34	0,34	2,4	90	1	19,4
4.1.51	0,34	0,34	2,4	90	2	32,5
4.1.52	0,34	0,34	2,4	90	4	44,7
4.1.53	0,34	0,34	2,4	90	6	<b>52,4</b>
4.1.54	0,34	0,34	2,4	90	10	25,4

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hacı Ökkeş DEMİR

Doğum Yeri : Kahramanmaraş

Doğum Tarihi : 01.05.1975

Medeni Hali : Evli

Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Kahramanmaraş İbrahim Çalık Lisesi (1990-1993)

Lisans : İnönü Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü  
(1993-1997)

Yüksek Lisans: Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen-Edebiyat  
Fakültesi, Kimya Bölümü (1997-2000)

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

1998-2000 Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen-Edebiyat  
Fakültesi Kimya Bölümü/Araştırma Görevlisi

2000- Millî Eğitim Bakanlığı/Öğretmen

### Yayımları (SCI ve diğer)

**Demir, H.Ö.**, Kaya, İ., and Saçak, M. 2006. Synthesis and characterization of pyridine containing Schiff base oligomer. Russian Chemical Bulletin, (*baskıda*).

**Demir, H.Ö.**, Kaya, İ., and Saçak, M. 2006. The oxidative polycondensation of 2-[(4-pyridilmethylene)-imino] phenol using oxygen at alkaline medium: Synthesis and characterization. Polymer Bulletin, (*yayına sunuldu*).