



T.C.

KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

2,4-DİHİDROKSİ ASETOFENONDAN TÜRETİLMİŞ

YENİ BİR POLİ(FENOKSİ-KETİMİN)İN

SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

FATMA GÜL YEŞİLBAYRAK

YÜKSEK LİSANS TEZİ

KİMYA ANABİLİM DALI

KAHRAMANMARAŞ 2014

**T.C.**  
**KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**2,4-DİHİDROKSİ ASETOFENONDAN TÜRETİLMİŞ**  
**YENİ BİR POLİ(FENOKSİ-KETİMİN)İN**  
**SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

**FATMA GÜL YEŞİLBAYRAK**

**Bu tez**  
**Kimya Anabilim Dalında**  
**YÜKSEK LİSANS**  
**derecesi için hazırlanmıştır.**

**KAHRAMANMARAŞ 2014**

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Fatma Gül YEŞİLBAYRAK tarafından hazırlanan “2,4-Dihidroksi asetofenondan türetilmiş yeni bir poli(fenoksi-ketimin)in sentezi ve karakterizasyonu” adlı bu tez, jürimiz tarafından 17/10/2014 tarihinde oy birliği ile Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Doç. Dr. H. Ökkeş DEMİR (BAŞKAN) .....

Kimya Anabilim Dalı, K.S.Ü

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. İsmet KAYA (ÜYE) .....

Kimya Anabilim Dalı, K.S.Ü

Çanakkale 18 Mart Üniversitesi

Prof. Dr. Ferhat TÜMER (ÜYE) .....

Kimya Anabilim Dalı,

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.

Doç. Dr. Mustafa ŞEKKELİ .....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

## 2,4-DİHİDROKSİ ASETOFENONDAN TÜRETİLMİŞ YENİ POLİ(FENOKSİ - KETİMİN)İN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

### ÖZET

4-[1-(2-fenilhidrazono)etil]benzen-1,3-diol'ün oksidatif polikondenzasyonu ile ferromanyetik özelliklere sahip bir polifenol başarı ile sentezlendi, 2,4-PHEB şeklinde kısaltıldı. Sentezlenen bileşikler UV-Vis, NMR ve X-ray diffraction yöntemleri kullanarak karakterize edildi. Sentezlenen bileşiklerin optik, elektrokimyasal, floresans, manyetik ve termal özellikleri detaylı bir şekilde belirlendi. Elde edilen sonuçlar; poli(2,4-PHEB)'in yarı iletken (1.59 S/cm) ve ferromanyetik özelliğe sahip olduğunu gösterdi. Ayrıca poli(2,4-PHEB)/*p*-Silikon diyot uygulamaları çalışıldı. Poli(2,4-PHEB)/*p*-Silikon diyotun iyi özelliklere sahip olduğu gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Ferromagnetizma, Yarı İletken Polimerler, Konjuge Polimerler, Oksidatif Polikondenzasyon, Shottky Diyot.

Kahramanmaraş Sütçü İmam üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Ekim/2014

Danışman: Doç. Dr. H. Ökkeş DEMİR

Sayfa Numarası: 87

# DERIVED FROM 2,4-DIHYDROXY ACETOPHENONENOVEL POLY ( PHENOXY- KETIMINE ) IN THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION

## ABSTRACT

A polyphenol derivative ferromagnetic polymer was successfully synthesized from oxidative polycondensation of 4-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)benzene-1,3-diol abbreviated as 2,4-PHEB, and the obtained materials were fully characterized by using UV-Vis absorption spectroscopy, Fourier transform infrared (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR) and single crystal X-ray diffraction techniques. The optical, electrochemical, fluorescence, magnetic and thermal properties of the newly synthesized compounds were investigated in detail. The results revealed that the poly(2,4-PHEB) had ferromagnetic and semi-conductive (1.59 S/cm) properties. Additionally, the poly(2,4-PHEB)/*p*-type Si junction device is fabricated, and it was determined that the poly(2,4-PHEB)/*p*-type Si junction device showed good rectifying behavior.

**KEYWORDS:** Ferromagnetism, Semiconductive Polymers, Conjugated Polymers, Oxidative Polycondensation, Schottky Diode.

Kahramanmaraş Sütçü Imam University

Graduate School of Natural and Applied Science

Department of Chemistry October / 2014

Supervisor: Assis. Prof. Dr. H. Ökkeş DEMİR

Page Numbers: 87

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimin ve tez çalışmalarım süresince ilgisini ve desteğini esirgemeyen, mesleki bilgi ve tecrübeleriyle eğitimimde ve çalışmalarımda beni yönlendiren saygıdeğer hocam, tez danışmanım Sayın Doç.Dr. Hacı Ökkeş DEMİR'e şükranlarımı sunarım.

Ayrıca iletkenlik ölçümlerimi yapan ve yorumlamamda yardımcı olan sayın Yrd.Doç.Dr. İlkay ÖZAYTEKİN'e, kristalografi konusunda yardımcı olan sayın Doç.Dr. Mehmet ASLANTAŞ, Doç.Dr. Ömer ÇELİK ve Dr. Akif ARSLAN'a teşekkür ederim. Ferromanyetik özelliklerin incelenmesinde yardımcı olan sayın Doç.Dr. Şükrü ÇAKMAKTEPE, Shottky diyot uygulamalarını yapan sayın Prof.Dr. Şakir AYDOĞAN'a ve ESR değerlerini yorumlamamda yardımlarını esirgemeyen sayın Dr. Melek FİDAN'a teşekkür ederim.

Son olarak yaşam kaynağım olan, maddi ve manevi hiçbir desteği benden esirgemeyen, varlıklarını her zaman yanımda hissettiğim ailemve sevgili eşim Muhammet KARA'ya sonsuz teşekkür ederim.

Fatma Gül YEŞİLBAYRAK

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	I
ABSTRACT .....	II
TEŞEKKÜR .....	III
İÇİNDEKİLER .....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	IX
SİMGELER ve KISALTMALAR .....	X
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler .....	2
1.1.1. Polimerlerin Özellikleri .....	3
1.2. Polimerlerin Sentezi .....	3
1.2.1. Katılma (Zincir) Polimerizasyonu .....	4
1.2.2. Basamaklı Polimerizasyon .....	4
1.3. Polimerlerde Mol Kütlesi Türleri .....	9
1.4. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEM) .....	12
1.5. Polimerlerin Termal Özellikleri .....	15
1.6. Termal Analiz Yöntemleri .....	16
1.7. Schiff Bazları .....	18
1.8. Fenollerin Oksidatif polikondenzasyonu .....	19
1.9. Polifenollerin Özellikleri .....	22
1.10. Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Teknikler .....	24

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	26
2.1. Polifenollerin Kullanım Alanları.....	30
3. MATERYAL VE METOT.....	32
3.1. Materyal .....	32
3.1.1. Kimyasallar.....	32
3.1.2. Mikroorganizmalar.....	33
3.1.3. Cihazlar.....	33
3.2. Metot.....	35
3.2.1. 4-[1-(2-fenilhidrazono)etil]benzen-1,3-diol'ün Sentezi.....	35
3.2.2. 2,4-PHEB'in Hava Oksijeni Yükseltgeniyle Oksidatif Polikondenzasyonu .....	36
3.2.3. (2,4-PHEB)'in NaOCl Yükseltgeniyle Oksidatif polikondenzasyonu.....	37
3.2.4. (2,4-PHEB)'in H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Yükseltgeniyle Oksidatif polikondenzasyonu.....	37
3.2.5. Sentezlenen Maddelerin Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler.....	37
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR .....	39
4.1. 2,4-PHEB'in Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi .....	39
4.1.1. 2,4-PHEB'in Hava Oksijeni ile Oksidatif Polikondenzasyon Koşullarının İncelenmesi.....	39
4.1.2. 2,4-PHEB'in NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyon Koşullarının İncelenmesi .....	42
4.2. Sentezlenen Maddelerin Karakterizasyonu.....	44
4.2.1. Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri.....	44
4.2.2. 2,4-PHEB'in X-RAY Görüntüsü .....	45
4.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları.....	49
4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları.....	50



4.2.5. Sentezlenen Bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	52
4.2.6. Poli(2,4-PHEB)'in Mol Kütlesi Dağılım Değerleri .....	54
4.2.7. Sentezlenen Bileşiklerin Çözünürlük Testleri .....	55
4.2.8. Polikondenzasyon Mekanizması.....	55
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Özelliklerinin İncelenmesi.....	57
4.3.1. Ferromagnetik Özellikleri.....	57
4.3.2. Elektrokimyasal Özellikleri .....	60
4.3.3. Poli(2,4-PHEB)'in İletkenlik Ölçümleri .....	62
4.3.4. Floresans Özellikleri .....	62
4.3.5. Termal Özellikleri .....	65
4.3.6. Antimikrobiyal Aktiviteleri .....	67
4.3.7. SEM Görüntüleri.....	68
4.4. Poli(2,4-PHEB)/ <i>p</i> -Silikon Diyot'un Elektriksel Karakterizasyonu .....	69
5. SONUÇ VE ÖNERİLER .....	75
6. KAYNAKLAR .....	77
EKLER .....	80
ÖZGEÇMİŞ.....	87

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1. Poli(fenoksi-ketimin) ve Poli(fenoksi-imin) yapısı .....	2
Şekil 1.2. Diferansiyel termal analizde; a. $\Delta T$ ve $T$ sıcaklıklarının ölçülmesi, b. $\Delta T-T$ grafiğinin şematik olarak gösterilmesi .....	17
Şekil 2.1. Poli- <i>p</i> -fenilenin sentezi .....	26
Şekil 2.2. Fenolik bileşiklerin oksidatif polikondenzasyonu .....	27
Şekil 2.3. Oligorezorsinolün yapısı .....	28
Şekil 2.4. Poli(4-[benzilideni-amino]-fenol) (PBP) ve poli(4-[(antirasen-9-ilmetlen)-amino]-fenol) (PAP) polifenollerin yapısı .....	29
Şekil 2.5. Poli(4-[(4-fenilazo-fenilimino)-metil]-fenol)ün yapısı .....	29
Şekil 2.6. Poli-4-[(piridin-2-il-imino)metil]benzen-1,3-diol (P-4-PIMBD)'ün yapısal şekli .....	30
Şekil 2.7. P-3-MAPDHB, P-4-MAPDHB ve P-6-MAPDHB'in yapısal şekilleri.....	30
Şekil 3.1. 4-[1-(2-fenilhidrazono)etil]benzen-1,3-diol'ün sentezi (2,4-PHEB) .....	35
Şekil 3.2. Poli 2,4-PHEB sentezi .....	36
Şekil 4.1. Polimer verimi üzerine KOH derişiminin etkisi .....	40
Şekil 4.2. Polimer verimi üzerine yükseltgen derişiminin etkisi .....	40
Şekil 4.3. Polimer verimi üzerine sıcaklığın etkisi .....	41
Şekil 4.4. Polimer verimi üzerine sürenin etkisi .....	42
Şekil 4.5. Polimer verimi üzerine KOH derişiminin etkisi .....	43
Şekil 4.6. Polimer verimi üzerine NaOCl derişiminin etkisi .....	43
Şekil 4.7. Polimer verimi üzerine sıcaklığın etkisi .....	44
Şekil 4.8. Polimer verimi üzerine sürenin etkisi .....	45
Şekil 4.9. Arıtımı yapılmış 2,4-PHEB'in %30 olasılıkla ORTEP III çizimi .....	48
Şekil 4.10. 2,4-PHEB kristallerinin "a" yönünde birim hücre paketlenmesi .....	50
Şekil 4.11. 2,4-PHEB ve Poli(2,4-PHEB) in UV-Vis spektrumları .....	51
Şekil 4.12. 2,4-PHEB ve Poli(2,4-PHEB)'in FT-IR spektrumları .....	52
Şekil 4.13. 2,4-PHEB'e ait H atomlarının simgelenmesi .....	52
Şekil 4.14. 2,4-PHEB'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	53
Şekil 4.15. Poli(2,4-PHEB)'in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	54
Şekil 4.16. Dihidroksi fenollerin reaksiyon mekanizması .....	58
Şekil 4.17. Poli(2,4-PHEB)'in EDX spektrumu.....	59
Şekil 4.18. Magnetik alana bağlı magnetizasyon değişimi .....	60

Şekil 4.19. 2,4-PHEB'in döngüsel voltamogramları .....	62
Şekil 4.20. Poli(2,4-PHEB)'in döngüsel voltamogramları .....	63
Şekil 4.21. Poli(2,4-PHEB)'in farklı konsantrasyonlardaki çözeltisinin absorpsiyon spektrumu .....	64
Şekil 4.22. Poli(2,4-PHEB)'in farklı konsantrasyonlardaki çözeltisinin uyarma spektrumu .....	65
Şekil 4.23. Poli(2,4-PHEB)'in farklı konsantrasyonlardaki çözeltisinin floresans spektrumu .....	66
Şekil 4.24. 2,4-PHEB'in TGA, DTG, DTA eğrileri .....	67
Şekil 4.25. Poli(2,4-PHEB)'in TGA, DTG, DTA eğrileri .....	67
Şekil 4.26. Sentezlenen maddelerin <i>E.coli</i> , <i>B.subtilis</i> , <i>B.megaterium</i> bakterileri ve <i>C.albican</i> , mantarı üzerindeki inhibisyon zonları .....	68
Şekil 4.27. Poli(2,4-PHEB)'in SEM görüntüsü .....	70
Şekil 4.29. Oda sıcaklığında poli(2,4-PHEB)/ <i>p</i> -Si doğrultucu eklemnin akım-gerilim eğrisi.....	71
Şekil 4.30. Poli(2,4-PHEB)/ <i>p</i> -Si doğrultucu eklemnin A F(V)-V eğrisi .....	72
Şekil 4.31. Frekansa bağlı poli(2,4-PHEB)/ <i>p</i> -Si doğrultucu eklemnin ileri-geri besleme kapasitans-gerilim eğrisi .....	73
Şekil 4.32. Frekansa bağlı poli(2,4-PHEB)/ <i>p</i> -Si doğrultucu eklemnin geri besleme-kapasitans eğrisi .....	74
Şekil 4.33. Frekansa bağlı $1/C^2$ -V eğrisi .....	75

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1. 2,4-PHEB ( $C_{14}H_{14}N_2O_2$ ) kristaline ait kristalografik deneysel sonuçlar .....	43
Çizelge 4.2. 2,4-PHEB kristali için olası molekül içi ve moleküller arası etkileşimler .....	45
Çizelge 4.3. Poli(2,4-PHEB)'in mol kütlesi dağılım değerleri parametreleri .....	51
Çizelge 4.4. Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri .....	52
Çizelge 4.5. Poli(2,4-PHEB)'in atom yüzdeleri .....	60
Çizelge 4.6. Monomer ve polimer için elektrokimyasal veriler .....	61
Çizelge 4.7. 2,4-PHEB ve poli(2,4-PHEB)'in antimikrobiyal aktiviteleri .....	63



## SİMGELER ve KISALTMALAR

$^{\circ}\text{A}$	Angstrom
$^{\circ}\text{C}$	Derece Santigrad
$\lambda_{\text{max}}$	Maksimum Dalga Boyu
cm	Santimetre
%	Yüzde
$E_g'$	Elektrokimyasal Band Boşlukları
$E_{\text{ox}}$	Oksidasyon Onset
$E_{\text{red}}$	Redüksiyon Onset
e.n.	Erime Noktası
emu	Manyetik Moment
g	Gram
K	Kelvin
mL	Mililitre
mmol	Milimol
$M_n$	Sayıca Ortalama Molekül Kütlesi
$M_w$	Ağırlıkça Ortalama Molekül Kütlesi
nm	Nanometre
ppm	Milyonda Bir
s	Saniye
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DTG	Diferansiyel Termogravimetrik Analiz

DMF	Dimetil Formamid
DMSO	Dimetil Sülfoksit
DMSO-d <sub>6</sub>	Dötero Dimetilsülfoksit
DPPH	2,2-Difenil-1-pikrilhidrazil
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
HI	Heterojenlik İndeksi
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
LUMO	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M <sub>A</sub>	Molekül Kütlesi
PE	Polietilen
PP	Polipropilen
PVC	Poli(vinil-klorür)
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SEC	Büyükölçü Ayırma Kromatografisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofur
UV-Vis	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
<sup>1</sup> H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
2,4-PHEB	4-[1-(2-fenilhidrazono)etil]benzen-1,3-diol
Poli(2,4-PHEB)	Poli{4-[1-(2-fenilhidrazono)etil]benzen-1,3-diol}

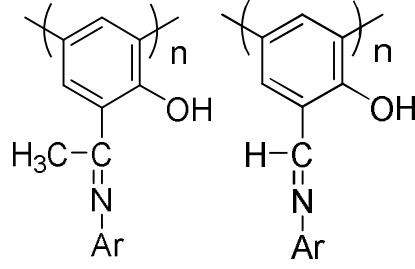
## 1. GİRİŞ

İnsanoğlu, yüzyıllardır yeni ve geliştirilmiş özellikleri bulunan malzemelerin hayali ve özlemi içindedir. Bu malzemelerin, çelikten hafif ve dayanıklı olması; gerektiğinde bakırdan çok daha iyi iletkenlik göstermesi beklenmektedir. Yapılan çalışmalar sonunda böyle mükemmel yakın özelliklere sahip olabilecek malzemelerin polimerler olduğu anlaşılmıştır.

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

Son yıllarda, konjuge bağ ve aktif hidroksil grupları (-OH) içeren 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 ve ark., 1997; Suh ve Shin 2000). Bu özelliklerinde dolayı yüksek sıcaklıkta yüksek kararlılığa sahip kompozitlerin hazırlanmasında, termostabilizatörlerde, grafit materyallerde, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerde, fotorezistlerde, antistatik ve aleve dayanıklı malzemelerin hazırlanmasında kullanılmıştır (Baughman ve ark., 1982; Ragimov ve ark., 1997; El-Shekeil ve ark., 1997; Diaz ve ark., 1997; Aly ve Khalaf 2000).

Oksidatif polikondenzasyon yöntemi; sübstitüe fenoller ve anilin türevlerinin polimerleştirilmesinde kullanılan bir metot olup, birçok araştırma grubu tarafından yaygın olarak kullanılmaktadır (Mamedov ve ark., 1997; Ragimov ve ark., 1997; Kaya ve Koyuncu 2003; Kaya ve ark., 2005; Mart 2005; Demir ve ark., 2006; Vural ve ark., 2006). Polifenollerin sübstitüe türevlerinden olan poli(fenoksi-imin) ve/veya poli(fenoksi-ketimin)ler elektriksel, termal, elektrokimyasal ve optik özellikleri sebebiyle son yıllarda oldukça dikkat çekmektedirler.



**Şekil 1.1.**Poli(fenoksi-ketimin) ve Poli(fenoksi-imin) yapısı

Fenol türevlerinin yükseltgen polimerizasyonunda, yinelenen birimler arasında, iki tip bağlanma görülür. Bunlar, fenilen (C-C) ve oksifenilen (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 (Karampurwala ve ark., 1981) ve poli(azometin)lerin polimerizasyonunda, bağlanmaların bölgesel seçiliğinin olduğu bulunmuştur.

Bu çalışmayla, ilk kez yapısında iki hidroksi grubu (-OH) ile birlikte ketimin (- $(\text{CH}_3)\text{C}=\text{N}-$ ) grubu bulunduran fenol türevlerinin “4-[1-(2-fenilhidrazono)etil]benzen-1,3-diol” (2,4-PHEB)) monomerinin hazırlanması ve hazırlanan bu monomerin sulu bazik ortamda, NaOCl, atmosferik oksijen ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  yükseltgenleriyle oksidatif polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesi, ayrıca sentezlenen bileşiklerin çeşitli spektral analizlerle (FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$  ve UV-Vis, TG-DTA-DTG, GPC, VSM gibi.) karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Bunlara ek olarak; sentezlenen maddelerin iletkenlik optik magnetik ve floresansözelliklerinin incelenmesi hedeflenmiştir.

### 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, birçok alanda ilgi çeken materyaller olmuştur. Tıp, tekstil, makine gibi birçok 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 güçlüktür.



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

### **1.1.1. Polimerlerin Özellikleri**

Polimerler büyük moleküllü oldukları için katı ve genellikle serttirler.

Polimerler hem zor çözünürler, hem de çözünme şekilleri küçük moleküllü bileşiklerden tamamen farklıdır.

Polimer maddelerin çözeltilerinde ışığın dağılması gözlenir.

Küçük moleküllü bileşiklerin çözeltilerinin kristalleşmesi genellikle kolay ve belli bir sıcaklıkta olduğu halde, yüksek moleküllü birleşmeler için kristalleşme prosesi çok zor ve geniş bir sıcaklık aralığında olmaktadır.

Küçük moleküllü bileşiklerden farklı olarak, yüksek moleküllü çözeltilerin birleşmelerinden veya eriyik halinden ince tabakalar meydana getirilebilir (Saçak, 2004).

Polimerler, sertliğine, yüksek sıcaklığa ve darbeye dayanıklılığına, yüksek dielektrikliğine, korozyona karşı dayanıklılığına göre geniş kullanım sahalarına sahiptir.

### **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 art 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.

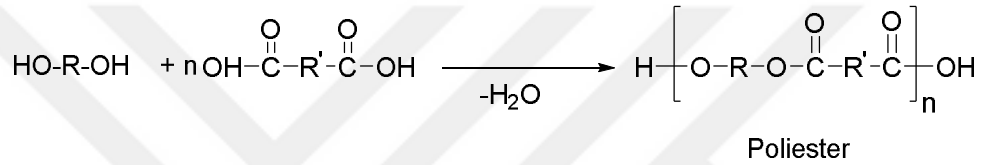
Zincir polimerizasyonu, serbest radikaller, iyonlar (anyon veya katyon) veya koordinasyon kompleks sistemler üzerinden yürüyebilir. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin 0,1 s gibi çok kısa sürede yüksek mol kütlesine ( $10^5$ - $10^7$  gibi) ulaşmasıdır.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

### **1.2.2. Basamaklı Polimerizasyon**

Basamaklı polimerler kondenzasyon, Diels-Alder katılması, Friedel-Crafts katılması tepkimeleri gibi organik tepkimelerle sentezlenebilir. Sözü edilen tepkimelerin içerisinde kondenzasyon, basamaklı polimer eldesine en uygundur. Kondenzasyon tepkimeleri -OH, -NH<sub>2</sub>, -COOH türü fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında

gözlenir. Tepkimeye katılan moleküller, aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşirler, ayrılan küçük molekül çoğu kez sudur. Kondenzasyon yöntemiyle polimer elde edilebilmesi için en az iki noktadan kondenzasyona girebilecek kimyasal maddeler gereklidir. Kondenzasyon tepkimelerinin bu noktalardan art arda ilerlemesiyle (polikondenzasyon) polimer zincirleri oluşur. Polikondenzasyon 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 kondenzasyon tepkimelerinden sentezlenebilir.

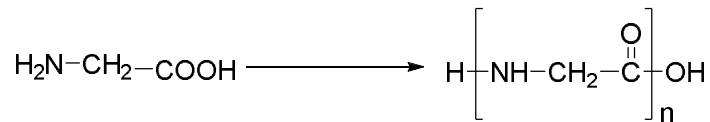
Poliester oluşum tepkimesi;



Kondenzasyon polimerizasyonlarında maddelerin reaksiyona yatkın gruplarına *fonksiyonel grup* denir. Kondenzasyon polimerizasyonlarında reaksiyona giren maddelerin -OH, -COOH, -NH<sub>2</sub> v.b. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşınması gerekir. Bu tür reaksiyonlar genellikle H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> vb. gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu ve Nylon 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.

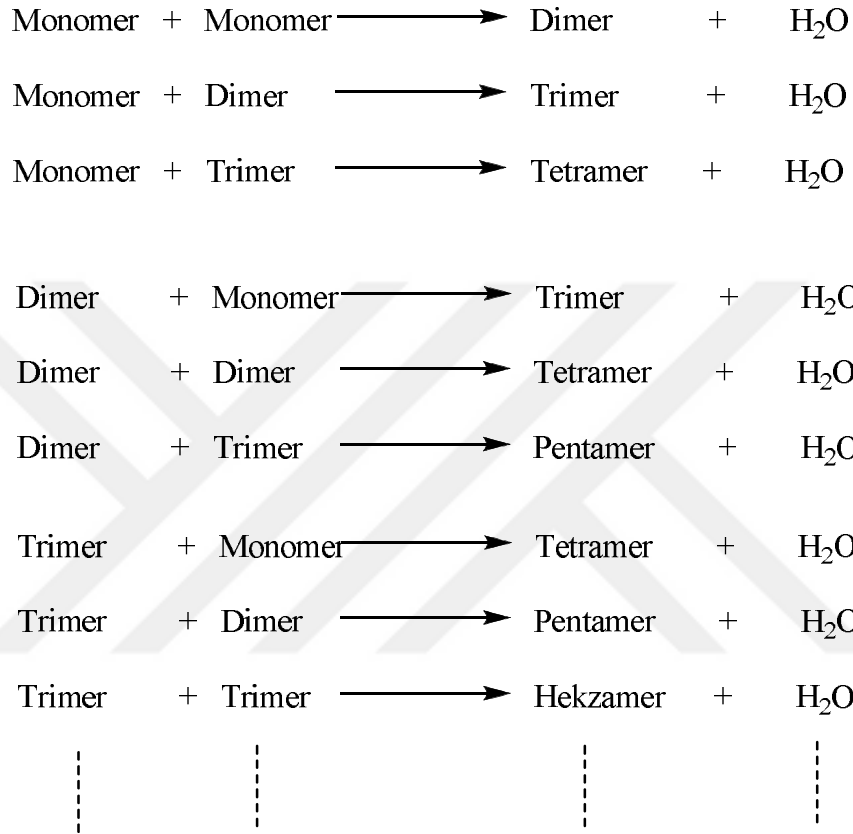
Polimerizasyon ortamına, gliserin (3 fonksiyonlu) ya da pentaeritritol (4 fonksiyonlu) gibi çok fonksiyonlu grupları bulunan moleküllerin katılması ile dallanmış ve ağ yapılı polimerler meydana gelebilir. Çok fonksiyonlu monomer molekülleri birbirinden farklı olabileceği gibi değişik fonksiyonlu grupları bulunan bir tek monomer molekülü de olabilir. Polikondenzasyon polimerlerinin oluşması için birbiriyle etkileşen grupların bir tek madde (örneğin; aminoasit) olması da yeterlidir.

Aminoasidin polimerleşmesi;

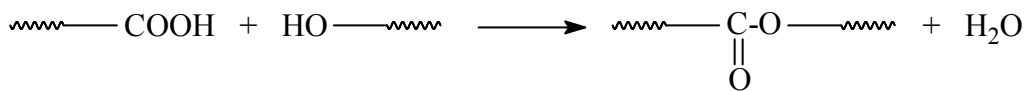


Polikondenzasyon polimerizasyonları “basamaklı polimerizasyon” olarak da tanımlanır. Çünkü bu tür polimerizasyonda önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir, trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimer zincir boyu uzar.

Bu, poliesterlerin oluşum mekanizması üzerinde gösterilirse;



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



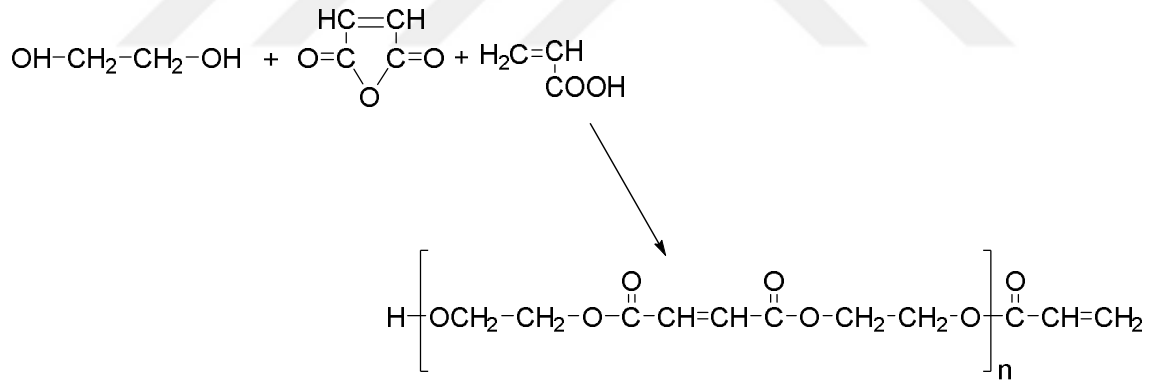
şeklinde genelleştirilir.

Zincir uçlarındaki –OH ve –COOH gruplarının tepkimeye girme hızının, bağlı buldukları zincirlerin büyüklüğünden etkileneceği düşünüldüğünde, polikondenzasyon 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 kondenzasyon 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 ulaşıncaya, 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 polikondenzasyonu ile doğrusal polimerler sentezlenir.

Bu zamanda oluşan polimerlerin mol kütleleri 5.000-10.000 veya daha fazla olur. Bu polimerler reaktifliklerini korurlar. Polikondenzasyon reaksiyonlarının bu özelliklerinden yararlanarak teknikte yararlı olan oligomerler elde edilir. Oligoester akrilatları bu oligomerlere örnek gösterilebilir. Oligomerleri elde etmek için di- ve poliglikoller, ftalik anhidritle ve akrilik asitlerle polikondenzasyon reaksiyonlarına sokulurlar. Örneğin oligoester akrilatların oluşumu aşağıdaki gibi gösterilebilir.



Oligomerler, ester akrilatlar yapılarında reaktif doymamış bağlar içerdiklerinden ve sıvı ya da 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.

### ***Polikondenzasyon Reaksiyonları***

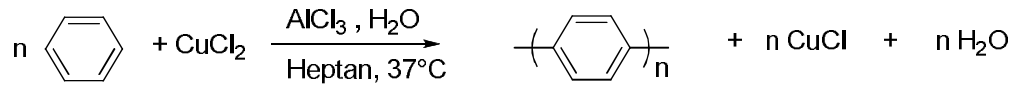
Polikondenzasyon ve polimerizasyon reaksiyonlarının mekanizmaları arasında önemli farklılıklar vardır. Bunlar;

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

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

### ***Oksidatif Polikondenzasyon 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 polikondenzasyona uğratarak poli-*p*-fenileni sentezlemiştir.



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 aktive etmekte ve benzen molekülleri arasında katılmayı sağlamaktadır.

Benzen moleküllerinin oksidatif polikondenzasyonu 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 Polikondenzasyon Reaksiyonlarının Özellikleri***

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

1. Oksidatif polikondenzasyon tepkimeleri, başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleşmektedir.
2. Oksidatif polikondenzasyon tepkimelerinde yükseltgen kullanılma zorunluluğu vardır.
3. Bu reaksiyon aynı zamanda basamaklı polimerizasyon olup, polimerizasyon reaksiyonu ilerlerken yapıdan, su ve HCl gibi küçük moleküllü maddeler ayrılır.
4. Oksidatif polikondenzasyon tepkimelerinde elektron verici yan gruplar monomerin aktifliğini ve polimerin verimini yükseltir.
5. Oksidatif polikondenzasyon 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 polikondenzasyon tepkimeleri bazı yönleriyle katılma, bazı yönleriyle ise polikondenzasyon reaksiyonlarına benzer özellikler göstermektedir. Bu nedenle reaksiyon bilimsel kaynaklarda, oksidatif polikondenzasyon veya oksidatif polimerizasyon olarak iki şekilde de isimlendirilmektedir.

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

Bir polimerin molekül ağırlığı ve dağılımı, kullanımını karakterize edebilmesi ve sınıflandırılabilmesi açısından büyük önem taşır. Polimerik maddelerin özellikle mekanik

davranışları ile molekül ağırlıkları arasında yakın bir ilgi vardır. Hangi yöntemle elde edilirse edilsin, bir polimer sisteminde bulunan polimer zincirlerinin hepsi aynı uzunlukta-boyda olamazlar. Kullanılan yönteme bağlı olarak farklı boydaki zincirlerin bulunabildiği sistemlerin yanında, nispeten daha sınırlı bir dağılımla belli bir boydaki zincirlerin çoğunlukta olduğu sistemler elde edilebilir. Bunların ilkinde çok dağılımlı anlamında heterodisperse, ikincisine ise monodisperse veya tek dağılımlı denir.

Polimer sistemlerinin çeşitli molekül ağırlıklı zincirlerin bir karışımı olduğu bilindiğine göre, polimerlerde molekül ağırlığı için bir ortalama değerden bahsedilebilir. Polimerik malzemenin, kullanıma uygun olup olmadığı araştırılırken öncelikle malzemenin mekanik veya ısısal olarak kullanılma yerinde yeterli dayanımının olup olmadığı araştırılır. Polimer zincir yapısı ile polimer malzemenin mekanik davranışı arasında bir paralellik vardır.

Örneğin, PVC; normal şartlarda sert ve kırılkan iken; kauçuk esnek ve elastikidir. Zincirden zincire farklılık gösteren mekanik davranışı; aynı tür içinde zincir boyuna bağlı olarak bazı değişimler gösterir (Saçak, 2004)

Polimerlerin mol kütleleri, polimer çözeltilerinin herhangi bir özelliği uygun bir yöntemle izlenerek bulunur. Mol kütlelerini bulmada elde edilen sonuçlar, polimer çözeltinin hangi özelliği ile ilgili ise, mol kütlesi türü de incelenen özelliğe bağlı olarak verilir. Bu nedenle polimerde,

1. Sayıca-ortalama mol kütlesi ( $M_n$ ),
2. Kütlece-ortalama mol kütlesi ( $M_w$ ),
3. Viskozite-ortalama mol kütlesi ( $M_v$ ),
4. Z-ortalama mol kütlesi ( $M_z$ ),

#### ***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.

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



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

### ***Kütle-ortalama mol kütesi ( $M_w$ )***

Bu ortalama değer her fraksiyonun mol kütesi 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 kütleyle yansıtan yöntemlerle bulunur.

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

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

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

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

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

Ultra santrifüjleme yöntemi kullanılmaktadır.

### ***Mol Kütesi Dağılımı***

Mol kütesi, dağılım gösteren bir polimer örneğinde, mol kütesi 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 kütesi dağılımına sahip polimerlerde 2-5, geniş dağılımlarda ise 5-100 arasında değişir. Polimerik maddeyi karakterize etmek için, çok kez ortalama mol kütesi ve heterojenlik indisi yeterli değildir. Mol kütesi 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 dağılımının 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.

#### **1.4. Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEM)**

Büyüklükçe ayırma kromatografisi; temelde, polimerleri molekül büyüklüklerine göre kısımlara ayırma (fraksiyonlama) amacıyla kullanılan bir yöntemdir. İlk kez biyokimya alanında kullanılmış ve biyolojik makro moleküller küçük moleküllerden bu yöntemle ayrılmıştır. Bu yöntemin sentetik polimerlere uygulanması 1970'li yıllarda başlamıştır.

SEM, en basit anlamda, bir ayırma kolonundan oluşur ve uygulamada polimer çözeltileri bu kolondan geçirilir. Ayırma kolonu, belli büyüklüğün altındaki moleküllerin içlerine girmesine izin veren küçük gözeneklere sahip (örneğin 1000 Å çapında gözenekli) küresel taneciklerle doldurulmuştur. Polimer çözeltisi kolona verildiğinde, küre gözeneklerine girebilecek küçüklükteki polimer molekülleri (1000Å'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.

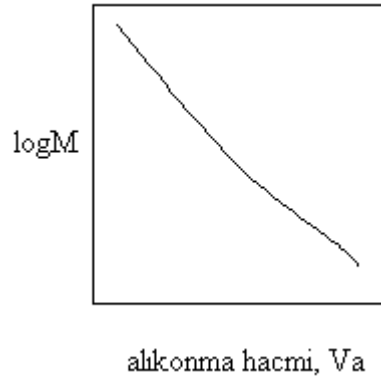
Uygulamada; polimer çözeltileri gözenek dağılımı farklı kürelerle doldurulmuş birden fazla kolondan ardışık geçirilerek fraksiyonlama aralığı genişletilir. Geniş mol kütlesi dağılımına sahip bir polimer örneğinin tam fraksiyonu için;  $1 \cdot 10^6$ ;  $1 \cdot 10^5$ ;  $1 \cdot 10^3$  ve 500 Å gözenek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

Ayırma kolonları genelde 1 cm çapında, uzunluğu 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. Ölçümler, kolondan ayrılan çözeltinin bir dedektörle izlenmesi şeklinde yapılır. Bu amaçla genelde

iki tip dedektör kullanılır. Diferansiyel refraktometre yaygın kullanılan bir dedektör sistemidir ve çözücü ile çözeltinin kırılma indisi farkını ölçer. Kırılma indisi farklarının zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle doğrudan polimerin mol kütle dağılım eğrisi elde edilir.

Dedektör olarak ultraviyole 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.

Büyükölçek ayırma 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 içerisine enjekte edildikten sonra kolondan ayrılan toplam çözücü hacmidir. Alıkonma zamanı ise polimer çözeltisi kolona verildikten sonra kolon çıkışına ulaşana kadar geçen süredir. Polimerlerin alıkonma hacimlerini (veya alıkonma zamanı) doğrudan mol kütlesine bağlayan kuramsal bir bağıntı henüz geliştirilememiştir. 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, büyüklükçe ayırma 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 çarpımının 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,

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

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

$[\eta] = KMV_a$  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;

$$\log M_x = \frac{1}{\alpha_x+1} \log \frac{K_s}{K_x} + \frac{\alpha_s+1}{\alpha_x+1} \log M_s$$

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 büyüklükçe ayırma kromatografisinde verdiği pikin yerine karşılık gelen  $V_a$  kullanılarak kalibrasyon grafiğinden de okunur ve bu değer yukarıdaki bağıntıda kullanılarak örnek polimerin mol kütlesi hesaplanır.

### 1.5. Polimerlerin Termal 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 rastgele dönme ve bükülme evrimleri 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 sıcaklığı) 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 kütlesinin 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.

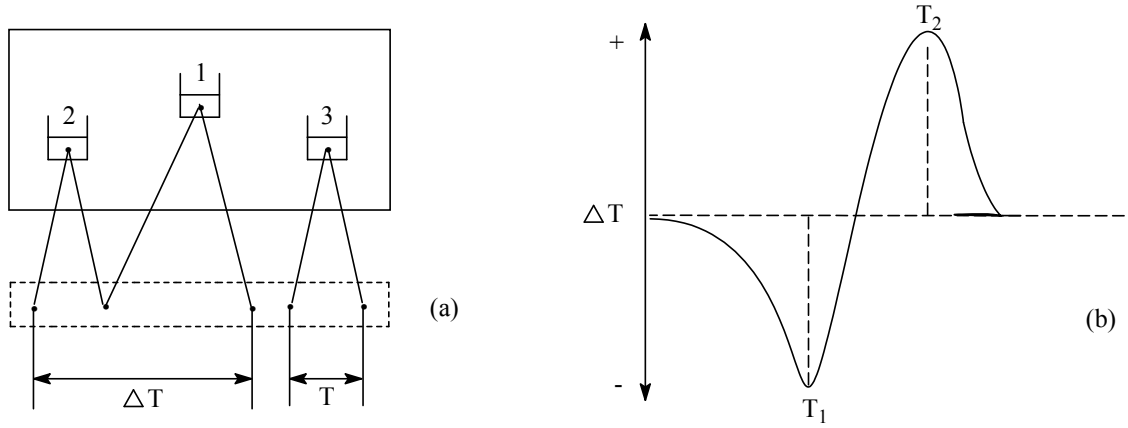
Camsı geçiş sıcaklığı polimerin yapısına da bağlıdır. Moleküler esnekliği düşüren tüm yapısal özellikler, polimerin  $T_g$  değerinin artmasına neden olur. Polarite ve diğer ikincil kuvvetlerin artmasıyla da  $T_g$  değeri artar.

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 kütlelerinin 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 ya da 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  $T_g$ 'nin de yükseldiği görülür.

#### **1.6. 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 ya da izotermik olarak izlenmesine genel olarak termogravimetri adı verilir ve kısaca T 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 parçalanmış katılar DTG ile incelenir. İzotermik termogravimetri ile katıların gaz ya da buhar fazından adsorpsiyon ve desorpsiyon izotermi belirlenebilmektedir.



**Şekil 1.2.** 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. İncert madde, özellikleri sıcaklıkla değişmeyen bir madde olarak seçilir. Şekil 1.2' de şematik olarak çizilen bir DTA aygıtı ve yine şematik olarak çizilen bir DTA eğrisi görülmektedir.

Şekil 1.2 a'da görülen 1 kapsülünde örnek, 2 ve 3 kapsüllerinde ise inert madde bulunmaktadır. Örnek ile inert maddenin sıcaklıkları arasındaki  $\Delta T$  farkı ile inert maddenin  $T$  sıcaklığı termocouple (termalçiftler) 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 1.2.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 inert 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 inert maddeye aynı ölçüde ısı akmaktadır. Akan ısının büyük bir kısmı endotermik olayda kullanıldığından örneğin sıcaklığındaki yükselme inert 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

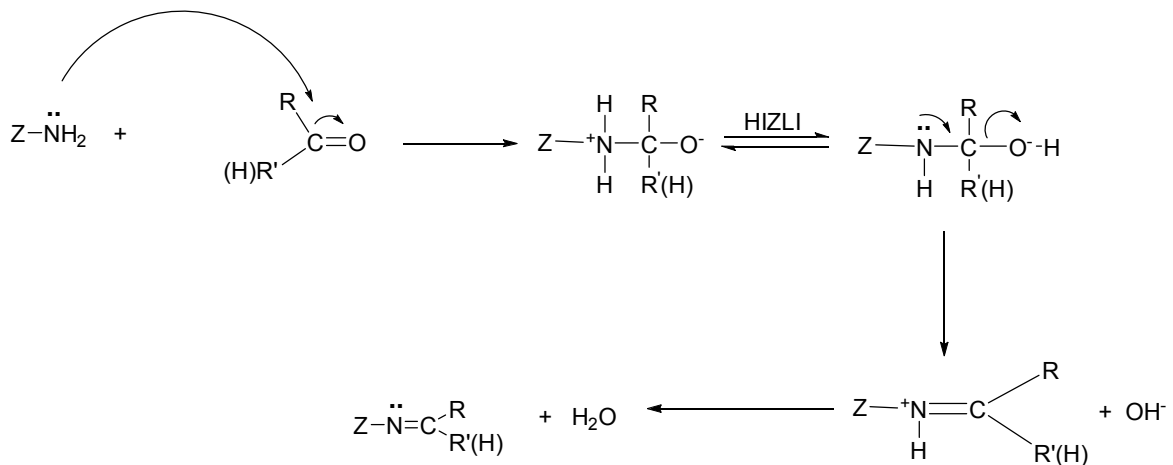
yükselme inert maddenin sıcaklığındaki yükselmeden daima büyük kalır ve bu nedenle de  $\Delta T = T_{\text{örnek}} - T_{\text{inert}}$  farkı daima artı işaretli olur.

Şekil 1.2.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 gözlenebilir. 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 okzalıtı ve alaşım gibi katı maddeler yanında diğer bazı organik ve anorganik maddelerin sıcaklıkla değişimleri DTA tekniği ile incelenmektedir (Sarıkaya 2000).

### 1.7. 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 kararlıdır. Aromatik aldehit ve ketonlardan oluşan bu *N*-süstitüe iminlere azometin veya Schiff bazları denir. Azot atomu üzerinde alkil grubu yerine aril grubu içeren azometinler daha da kararlıdır.

Azometin bileşikleri ilk kez 1864 yılında Schiff tarafından elde edilmiş ve o tarihten itibaren de Schiff bazları olarak anılmıştır. Schiff bazlarının oluşum mekanizması;



şeklinde gösterilebilir.



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

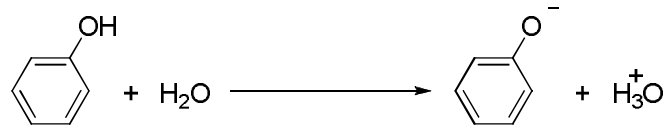
Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır. Ligandın yapısında azometin bağına komşu *orto* konumunda -OH, -SH gibi gruplar varsa bunlar metallerle birlikte altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler oluştururlar.

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

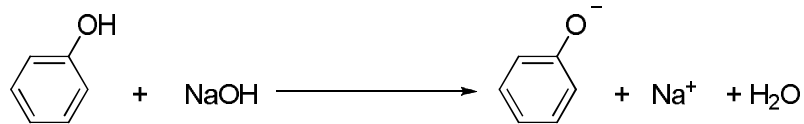
### 1.8. Fenollerin Oksidatif Polimerizasyonu

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 bağının, yükseltgenlerin etkisiyle homolitik parçalanması daha kolay olmaktadır.

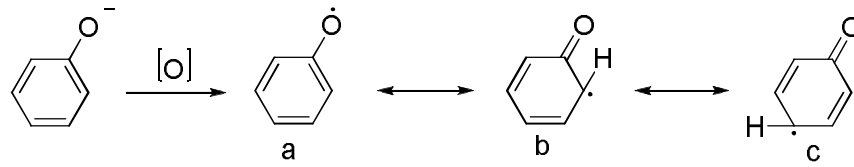
Fenoller, örneğin su gibi, polar çözücü ortamında çözücü moleküllerinin etkisiyle iyonlaşır.



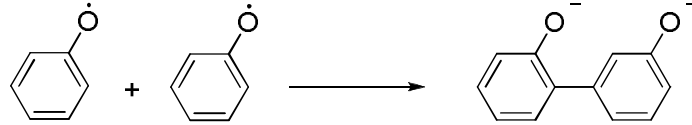
Bazık ortamda iyonlaşma daha fazla olmakta ve fenolat anyonları oluşmaktadır.



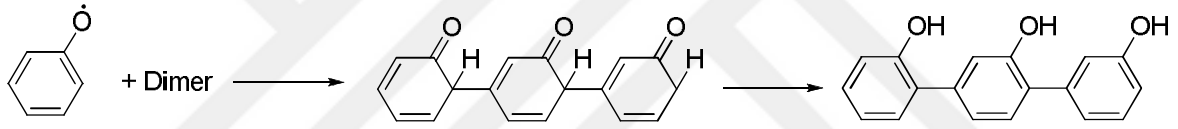
Fenolat anyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında yükseltgenlerin varlığında kolay ve hızlı bir biçimde fenoksi-radikallere dönüşmektedir.



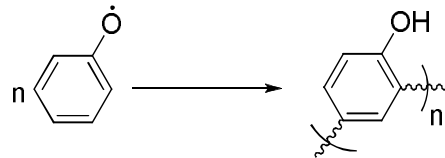
Fenoksi radikaller çok aktif ve kararsız yapıda moleküller olduklarından büyük bir hızla birbirleriyle birleşerek difenol yapısını oluştururlar.



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 polikondenzasyona girme yatınlığının 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

polikondenzasyona girerler. Diğ er fenol t u evlerinin polikondenzasyonu i ç in ısıya gereksinim vardır. Fenollerin y u ksek reaktivitesi sebebiyle polimerleşmelerinde, aromatik hidrokarbonlardaki gibi katalizöre ihtiya ç yoktur.

Fenollerin oksidatif polikondenzasyonunda y u kseletgen olarak başlıca  $H_2O_2$ , NaOCl ve oksijen kullanılır.

Bu y u kseletgenlerin pratikte bir ç ok kullanım avantajları vardır: Yaygın, ucuz ve teknolojik y u nden elverişli olması bunlardan bazılarıdır.

NaOCl, bu y u kseletgenler arasında oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları i ç in en aktifi olup aktivitesi d u ş u k olan fenollerin oksidatif polikondenzasyonunda kullanılır. NaOCl kullanımında yan u r u n olarak NaCl oluşur, bu tuzu saflaştırılıp başka ama ç lar i ç in kullanmak m u m k u n d u r .

Hidrojen peroksitin y u kseletgen olarak avantajı, reaksiyonda suya ç evrilmesi ve yan u r u n oluşturmamasıdır. Diğ er taraftan da  $H_2O_2$ , bazı katalizörlerin ç ok k u ç u k (%1-2) miktarları varlığına ç ok d u ş u k sıcaklıklarda (20-50°C) bile fenolleri oksidatif polikondenzasyona uğratabilmektedir.  $H_2O_2$  diğ er y u kseletgenlere göre pahalıdır.

Hava oksijeni ise oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun en uygun y u kseletgeyici reaktifidir. Ç u n k u ç ok ucuz ve t u k enmez bir kaynağ a sahiptir. Ayrıca reaksiyon s u resince suya ç evrilerek hi ç bir yan u r u n oluşturmaması oksijenin en b u y u k avantajlarından birisidir. Hava oksijeni, ılımlı bir y u kseletgen olduğundan her t u r l u fenol u n polimerizasyonunda kullanılamaz.

Aromatik hidrokarbonların oksidatif polikondenzasyonunda aromatik ve alifatik ç o z u c u l e r kullanılır.  $AlCl_3$  katalizörü, nitrobenzen bileşikleri d u ş u nda polar ç o z u c u l e r le etkilendiğ inden bu reaksiyonlar apolar organik sıvılarda y u r u t u l u r .

Fenollerin oksidatif polimerizasyonu katalizörsüz y u r u d u ğ undan, reaksiyon polar ç o z u c u l e r de (su, dioksan, THF, asetik asit, alkol v.b.) ger ç ekleştirilir. Bu bakımdan, polimerlerden kolay ayrılan, ucuz ve tehlikesiz olan en o n e m l i ç o z u c u sudur.

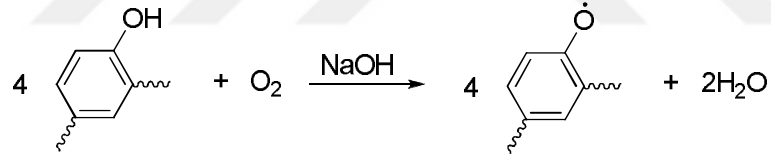
## 1.9. Polifenollerin Özellikleri

Polifenoller, makromoleküllerini oluşturan birimlerin yapısal özellikleri ve mol kütesine bağlı olarak 80-220°C'de eriyen, polar çözücülerde (bazık su, etanol, dioksan, THF, DMF v.b.) çözünen maddelerdir ve mol kütleleri 450-40.000 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 değıştiricilik v.b. şekilde sıralayabiliriz.

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

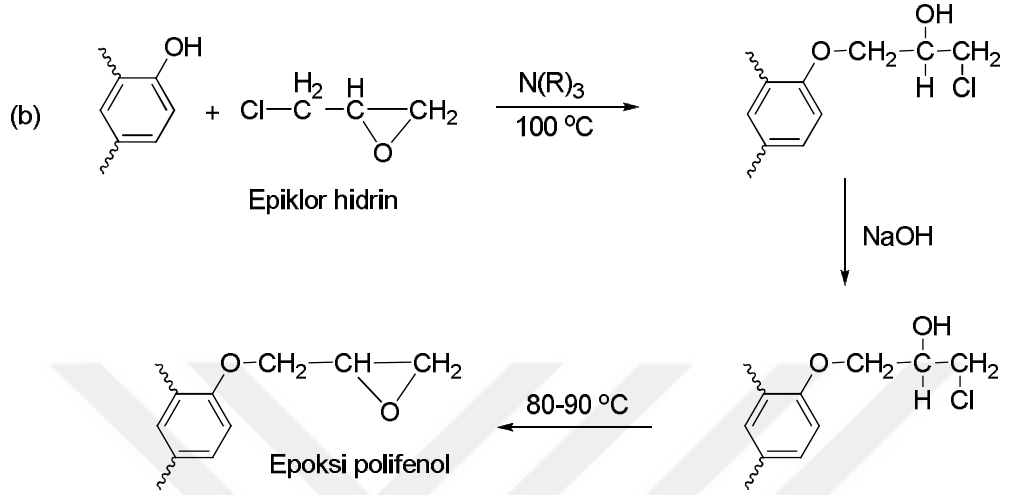
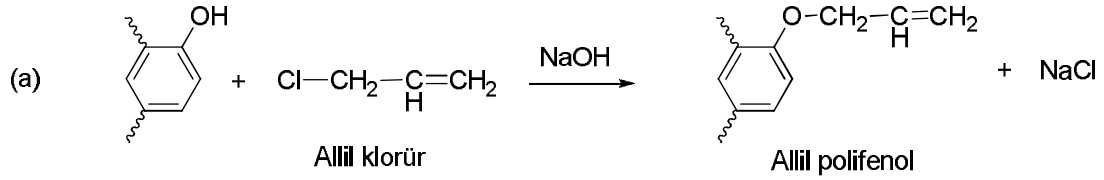
Bazık ortamda polifenoller hava ile yükseltgenerek makrofenoksi radikaller meydana getirirler (Mamedov 1984, 1987).



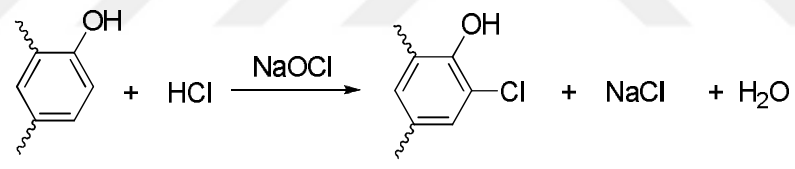
Bu radikallerin çiftleşmemiş elektronları, polimerin konjuge bağ düzeni ile etkileşerek yüksek kararlılık kazanırlar. Sonuçta oluşan polifenoksi radikaller katı halde aylarca sabit kalabilmektedir. Bunların elektriksel iletkenlikleri polifenollere oranla 105 kat artar (Ragimov 1997).

Polifenollerin  $-\text{OH}$  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 ısıl ve mekanik özelliklere sahip plastik malzemeler oluştururlar.

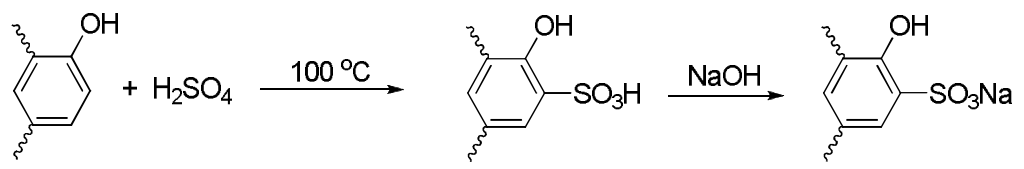


Polifenoller, halojenlenme reaksiyonu verebilirler (Ragimov 1975).



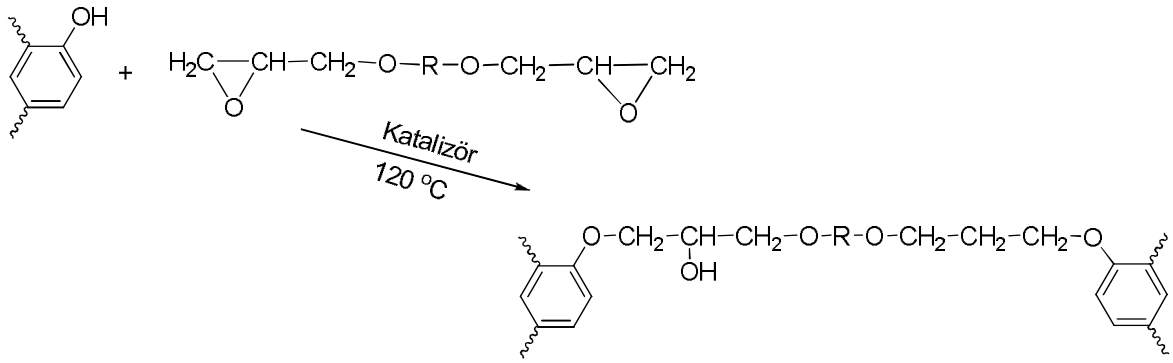
Polifenollerin halojenlenmesi sonucunda; çok değerli, aleve karşı dayanıklı maddeler elde edilir.

Polifenollerin önemli reaksiyonlarından biride sülfolanma reaksiyonudur (Ragimov 1985).



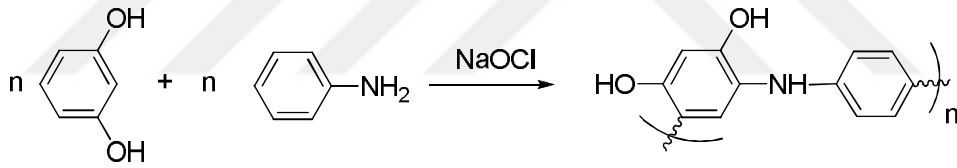
Bu reaksiyon süresince aktif deterjanlar elde edilir.

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



Bu polimerler, yüksek ısı ve mekaniksel özelliklere sahiptir.

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



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

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

### 1.10. Polimerlerin Karakterizasyonunda Kullanılan Bazı Teknikler

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

UV spektroskopisinin polimer yapı analizlerinde tek başına kullanımını 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).

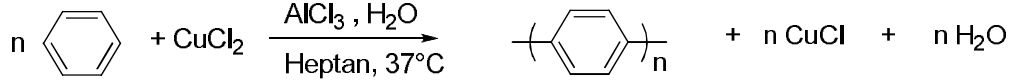
Yapı aydınlatılması sırasında polimerlerin taşıdığı fonksiyonel grupların absorpsiyon bantları IR spektroskopisinde, korelasyon tabloları ve referanslarla karşılaştırılarak tespit edilir (Maddams 1982).

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 metottur (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. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

İlk kez Lewis asitleri varlığında, kuvvetli anorganik yükseltgenler yardımıyla aktif çift bağları ve katılma reaksiyona yatkınlığı olmayan benzeni oksidatif polikondenzasyona uğratarak poli-*p*-fenilen Kovacic (1962) tarafından sentezlenmiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Poli-*p*-fenilenin sentezi

Sentezlenen bu polimerin hiçbir çözücünde çözünmemesi ve erimemesi kullanım dışı kalmasına sebep olmuş; çözünebilme ve erime özelliğine sahip polimerlerin sentezlenmesine ihtiyaç duyulmuştur. °

İlerleyen yıllarda yapılan çalışmalarda, poli-*p*-fenilenin bu dezavantajlarını ortadan kaldırmak amacıyla, fonksiyonel gruplu türevlerinin sentezlenmesi yönünde birçok bilimsel çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu fonksiyonel gruplu türevlerinden birisi de polifenollerdir (Mart, 2006).

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 ve ark.,1972). Dolayısıyla bu durum onlara paramagnetiklik, elektriksel yarı-iletkenlik, yüksek enerji etkilerine karşı kararlılık v.b. özellikler kazandırır (Drago ve ark., 1980, Antony ve ark., 1998).

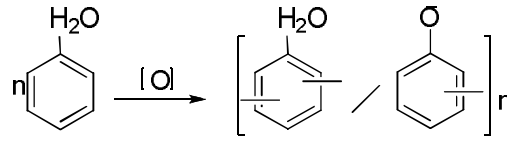
Bunun yanında yapılarında çeşitli reaksiyonlara yatkın  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ,  $-\text{CHO}$  vb. değişik fonksiyonel gruplar bulunduran polifenoller, formaldehitte, epoksi reçinelerle, izosiyanatlarla, heksametilen tetraaminle kolayca sertleşerek yüksek sıcaklığa dayanıklılık gösterirler ve mekaniksel özelliklere sahip ağ yapılı polimer malzemelere dönüşebilirler (Parini ve ark., 1962).

Polifenoller, fenollerin çeşitli fonksiyonel gruplu türevlerinden yola çıkılarak enzimatik, altın iyonlarının altın atomuna indirgenmesi, veya oksidatif polikondenzasyon gibi yöntemlerle sentezlenebilmektedir.

Oksidatif polikondenzasyon en basit ifade ile  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CHO}$ ,  $-\text{COOH}$  gibi fonksiyonel gruba sahip aromatik bileşiklerin (polifenoller, polianilinler, Schiff bazları,



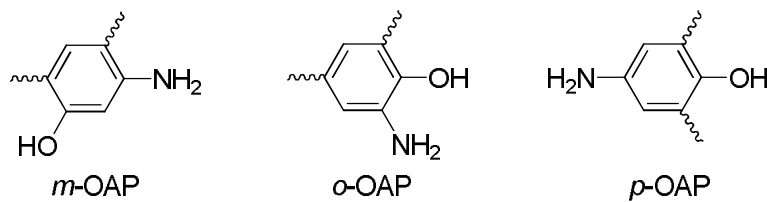
azofenol ve azobenzen bileşikleri, aminopridinler ve naftoller vb.) çeşitli yükseltgenler yardımıyla polimerizasyonu esasına dayanır (Mart, 2006).



**Şekil 2.2.** Fenolik bileşiklerin oksidatif polimerizasyonu

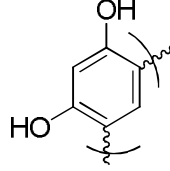
Polifenoller değişik yöntemler kullanılarak sentezlenebilmektedir. Bu yöntemlerden başlıcaları ve en önemli olanları şunlardır: Kuvvetli anorganik yükseltgenler varlığında polimerizasyon (Arnautov ve Kobryanskii 2000), enzimatik polimerizasyon (Kobayashi ve Higashimura 2003) ve ılımlı yükseltgenler dediğimiz hava oksijeni, NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> v.b. ile reaksiyonlardır. Bu metodu diğerlerinden avantajlı kılan en önemli özellikleri *i*) hava oksijeni, NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi masrafsız ve bol bulunur yükseltgenler kullanılması *ii*) reaksiyon sıcaklığında çevreye zararsız ve basit yapılı H<sub>2</sub>O ve KCl gibi yan ürünlerin oluşması *iii*) bu yan ürünlerin reaksiyon ortamında kolayca uzaklaştırılabilmeleri şeklinde sıralanabilir.

Ragimov ve ark., (1997); aminofenollerin, yükseltgenler (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOCl, KOH+O<sub>2</sub>) varlığında oksidatif polikondenzasyonu ile yeni polikonjuge oligomerler (oligoaminofenoller) sentezlemeyi amaçlamışlardır. Yapılan bu çalışmada, aminofenollerin reaktiflik sırasının *m*-<*o*-<*p*- izomer serisi şeklinde arttığını belirlemişlerdir.



Sentezlenen oligomerin mol kütlesi dağılım eğrilerinin monomodal karakterde olduğu ve mol kütlesi değerlerin 800-1600 aralığında değiştiği bildirilmiştir. Oligoaminofenollerin, 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<sup>5</sup> kez azalttığı da rapor edilmiştir.

Mamedov ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; rezorsinolü  $H_2O_2$  ve hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyona uğratarak mol kütlesi  $M_n:650$   $M_w:1200$  olan oligorezorsinolü sentezlemişlerdir. Oligomerlerin elektriksel yarı iletkenliğinin kararlı fenoksi radikallerin artması ile yükseldiği belirtilmiştir (Mamedov ve ark., 1997).



**Şekil 2.3.** Oligorezorsinolün yapısı

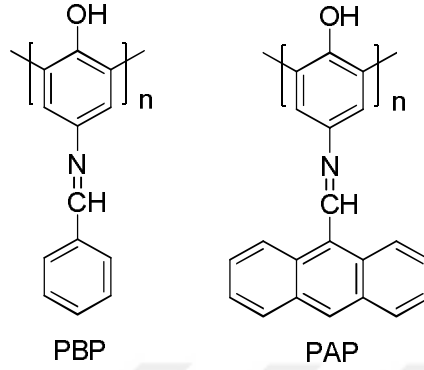
Azometin ( $-HC=N-$ ) gruplarının kimyasal aktifliğinden dolayı, ana ve yan zincirinde bu grupları içeren bu polimerler ilgi çekmektedir. Bu çeşit polimerlerin metallere kompleks oluşturmalarından dolayı, polimer şelatların eldesinde, metallerin ayrılmasında ve enzimlerin kopyalanmasında büyük önem kazandığı rapor edilmiştir.

Kaya ve Vilayetoğlu yaptıkları çalışmada; konjuge bağlı ve yapısında  $-NH$ ,  $OH$ ,  $-CH=N-$  fonksiyonel gruplarını içeren, oligosalisilaldehit-graft-oligoanilini sentezlemişlerdir. Graft kooligomerin etanolde çözünen ve toluende çözünen olmak üzere iki fraksiyondan ibaret olduğu ve molekül kütlelerinin sırasıya  $M_n: 990-1300$  ve  $M_w: 2770-4100$  olduğu rapor edilmiştir. Yapılan termogravimetrik analiz sonucu,  $1000^\circ C$ 'deki karbon kalıntılarının fraksiyon I ve fraksiyon II'de sırasıyla %23 ve %40 olduğu tespit edilmiştir.

Chantarasiri ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarında, Schiff baz metal kompleksleri ile bisfenol A'nın reaksiyonundan yeni epoksi polimerler sentezlemişlerdir. Schiff bazları 2,4-dihidroksibenzaldehit ile 1,3-diaminopropanın kondensleşme reaksiyonu ile sentezlenmiştir. Metal içeren epoksi polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, termal stabilitesi ve gerilme dirençleri belirlenmiştir (Chantarasiri ve ark., 2000).

Kasumov yaptığı çalışmada, redoks aktif Schiff baz metal komplekslerinin UV-Vis, FT-IR ve ESR yöntemleriyle karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir. Schiff bazlarının UV spektrumunda 230, 250-289 nm bölgelerinde benzen halkası  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerinin olduğu; 308-314 ve 362-365 nm bölgelerinde ise  $n \rightarrow \pi^*$  yük transfer geçişlerinin olduğu belirlenmiştir (Kasumov, 2001).

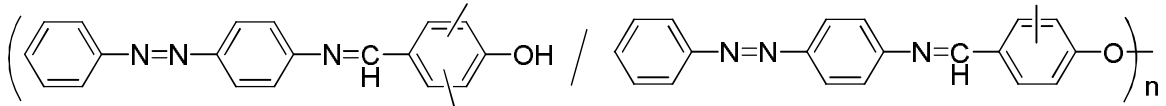
2010 yılında Cui ve diğerleri yan gruplarında imin fonksiyonel grubu bulunduran, poli(4-[benzilidene-amino]-fenol) (PBP) ve poli(4-[(antrasen-9-ilmtilene)-amino]-fenol) (PAP) polifenolleri HRP enzimi katalizörlüğünde sentezlemiş, sentezlenen polifenollerin karakterizasyonunu gerçekleştirmiştir.



**Şekil 2.4.** Poli(4-[benzilidene-amino]-fenol) (PBP) ve poli(4-[(antirasen-9-ilmtilene)-amino]-fenol) (PAP) polifenollerin yapısı

Sentezlenen bu polifenollerin, sahip oldukları özellikler sebebiyle elektro-optik alanlarda kullanım alanı bulabileceği ifade edilmiştir.

Benzer şekilde, yine enzimatik polimerizasyon yöntemiyle Turaç ve diğerleri 2010 yılında, Poli(4-[(4-fenilazo-fenilimino)-metil]-fenol)'ü HRP enzimi ile sentezleyerek, karakterizasyonunu gerçekleştirmişlerdir.



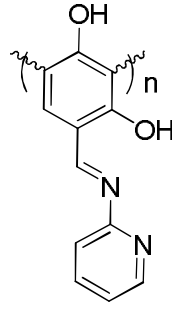
**Şekil 2.5.** Poli(4-[(4-fenilazo-fenilimino)-metil]-fenol)ün yapısı

Sentezlenen polimerin mol kütle değerleri;  $M_n$ : 7970,  $M_w$ : 8146 ve HI ise 1,02 olarak bulunmuştur. Ayrıca, UV yardımıyla, monomer ve polimerin optik band boşlukları sırasıyla 3,69 ve 3,36 eV olarak hesaplanmıştır.

Bunların dışında, son yıllarda yapısında dihidroksi grubu bulunduran Schiff baz süstitüentli polifenollerin sentezine yönelik çalışmalarda gerçekleştirilmeye başlanmıştır.

Kaya ve diğerleri 2008 yılında yaptığı çalışmada; Poli-4-[(piridin-2-ilimino)metil]benzen-1,3-diol (P-4-PIMBD)'ü oksidatif polikondensasyon yöntemiyle

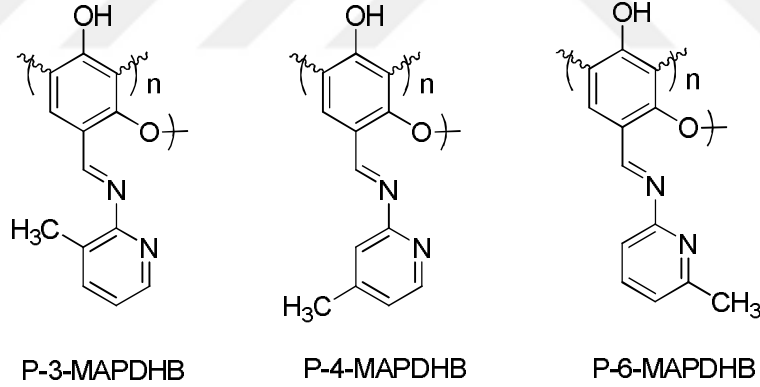
sentezlemiştir. Sentezlenen bu polimerin yüksek termal kararlılık gösterdiğini rapor etmişlerdir.



P-4-PIMBD

**Şekil 2.6.** Poli-4-[(piridin-2-il-imino)metil]benzen-1,3-diol (P-4-PIMBD)'ün yapısal şekli

Yine 2010 yılında yapılan bir çalışmada; metil grubunun piridin halkasındaki konumlarının farklılığında yararlanarak, bir seri piridin temelli Schiff bazı sentezlemiş ve oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle NaOCl varlığında polimerleştirmiştir.



**Şekil 2.7.** P-3-MAPDHB, P-4-MAPDHB ve P-6-MAPDHB'nin yapısal şekilleri

Sentezlenen bu polimerlerin elektronik, opto-elektronik ve güneş pilleri gibi birçok alanda kullanılabilme potansiyeline vurgu yapılmıştır.

## 2.1. Polifenollerin Kullanım Alanları

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 litografide fotorezist üretiminde başarıyla uygulanmıştır.

Polifenollerin epoksi reçinelerle vermiş oldukları kopolimerler ise denizaltı ve vapurlarda bazı cihaz kaplamalarında kullanılmıştır.

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 ve PVC gibi bir takım polimerin içerisine antistatik dopant olarak katılmıştır.

Polifenollerden kaliteli cam grafitler hazırlanmıştır.

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.

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.

Polioksikinolin ve polihidrokinonsülfon gibi bazı polifenoller yüksek antimikrobiyal etkiye sahiptirler.

Polioksikinolin ise atomal oksijen aküsü görevini yerine getirir.

### 3. MATERYAL VE METOT

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kimyasallar

**2,4-dihidroksi asetofenon:** Monomerin sentezi için kullanıldı. Merck firmasından temin edildi. MA: 152,14 g/mol, e.n.: 140-143°C.

**Fenilhidrazin:** Monomer sentezi için kullanıldı. Sigma Aldrich firmasından temin edildi. MA: 108,14 g/mol.

**Etil alkol:** Monomerin sentezinde için kullanıldı. Merck firmasından temin edildi. MA: 46,07 g/mol, d: 0,79 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 78 °C.

**Sodyum hipoklorit:** Polimerizasyon reaksiyonunda yükseltgen olarak kullanıldı (%11).

**Hidrojen peroksit:** Polimerizasyon reaksiyonunda yükseltgen olarak kullanıldı,. Merck firmasından temin edildi (%30). d: 1,11 g/cm<sup>3</sup>.

**Hava oksijeni:** Polimerizasyon reaksiyonunda yükseltgen madde olarak kullanıldı.

**Potasyum hidroksit:** Polimerizasyon reaksiyonlarında kullanıldı. Merck firmasından temin edildi. MA: 56,11 g/mol, e.n.: 210 °C.

**Hidroklorik asit:** Polimerizasyon sonrası reaksiyon ortamını nötralleştirmek için kullanıldı. Sigma Aldrich firmasından temin edildi. MA: 36,5 g/mol, d: 1,19 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 50 °C, %37 lik.

**Gümüş nitrat:** Oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin temizlenmesinde klorür iyonu tespiti için kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.

**Etil asetat:** Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck firmasından temin edildi. MA: 88,10 g/mol, d: 0,9 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 77°C.

**Tetra hidro furan(THF):** Çözünürlük testleri için kullanıldı. Panreac firmasından temin edildi. MA: 72,11 g/mol, d: 0,88 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 66°C.

**Dimetil sülfoksit (DMSO):** Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck firmasından temin edildi. MA: 78,13 g/mol, d: 1,10 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 189°C.

**Metanol:** Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck firmasından temin edildi. MA: 32,04 g/mol, d: 0,79 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 64-65°C.

**Dietil eter:**Çözünürlük testleri için kullanıldı. Tekkim firmasından temin edildi. MA: 74,12 g/mol, d: 0,71 g/cm<sup>3</sup>.

**Kloroform:** Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck firmasından temin edildi. MA: 119,38 g/mol, d: 1,47 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 60-62°C.

**Sülfürik asit:** Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck firmasından temin edildi. MA: 98,08 g/mol, d: 1,84 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 330 °C, %95'lik.

**n-Heksan:** Çözünürlük testleri için kullanıldı. Tekkim firmasından temin edildi. MA: 86,18 g/mol, d: 0,66 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 68°C.

**Asetonitri:** Çözünürlük testleri için kullanıldı. MA: 41,05 g/mol, d: 0,86 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 82°C

**Diklor metan:**Çözünürlük testleri için kullanıldı. MA: 84,93 g/mol, k.n.: 40°C.

**Dimetil furan:**Çözünürlük testleri için kullanıldı. MA: 86,18 g/mol, k.n.: 265, °C.

### 3.1.2. Mikroorganizmalar

Çalışmada kullanılan mikroorganizma suşları Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi mikrobiyoloji laboratuvarında elde edilmiştir.Araştırmada; *B.megaterium*, *K.pneumoniae* *E.coli*, *S.aureu*, *E.aerogenes*, *P.aeroginosa* *B.subtilis* bakterileri ve *C.albicans* *Y.lipolytica* *S.cereviciae* mantarları kullanılmıştır. (Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, KAHRAMANMARAŞ)

### 3.1.3. Cihazlar

**Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometresi:** Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis ölçümleri Perkin Elmer Lambda 25 cihazı kullanılarak yapıldı. (Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, ÇANAKKALE)

***Infrared (FT-IR) Spektrofotometresi:*** Sentezlenen bileşiklerin FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrum one (ATR örnekleme aksesuarlı) cihazı ile alındı. (Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, ÇANAKKALE)

***Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi (NMR):*** Sentezlenen bileşiklerin, <sup>1</sup>H-NMR spektrumları Bruker AC <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO, SiMe<sub>4</sub> İç Standart) kullanılarak alındı. (İnönü Üniversitesi, İBTAM, MALATYA)

***Büyükölçek Ayırma Kromatografisi (SEC):***Sentezlenen bileşiklerin mol kütlesi dağılım parametreleri, Shimadzu VP-10A cihazı ile ölçüldü. (Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, ÇANAKKALE)

***Voltametri:***Sentezlenen bileşiklerin döngüsel voltammogramlarının alınması için CH Instruments 660C Electrochemical Analyzer cihazı kullanılarak gerçekleştirildi. (Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, ÇANAKKALE)

***Termal Gravimetrik Analiz (TGA), Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Termogravimetrik Analiz(DTG):***Sentezlenen bileşiklerin termal özellikleri, Diamond sistem Perkin Elmer cihazı kullanılarak incelendi. (Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, ÜSKİM, KAHRAMANMARAŞ)

***İletkenlik Ölçümü:***Sentezlenen bileşiklerin iletkenlik ölçümleri, FPP 470 cihazı kullanılarak yapıldı. (Selçuk Üniversitesi, KONYA)

***Floresans Spektrofotometresi:***Sentezlenen bileşiklerin floresans ölçümleri Shimadzu Spectrofluorophotometer RF-5301 PC cihazı kullanıldı. (Atatürk Üniversitesi, ERZURUM)

***EPR Spektrumları:*** Varian E-104 X bant EPR spektrometresi kullanılarak kaydedildi. DPPH standart alan bir işaretleyici olarak kullanılmaktadır.(Atatürk Üniversitesi, Erzurum)

***X-RAY:*** Kristal yapının çözümü ve arıtımı WinGX paket programı altında çalışan SHELXS-97 ve SHELXL-97 (Sheldrick. 1997) programları kullanılarak yapılmıştır. Yapı analizinde direkt yöntem kullanılmıştır.(Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, ÜSKİM, KAHRAMANMARAŞ)



**SEM-EDX:** Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, ÜSKİM, KAHRAMANMARAŞ

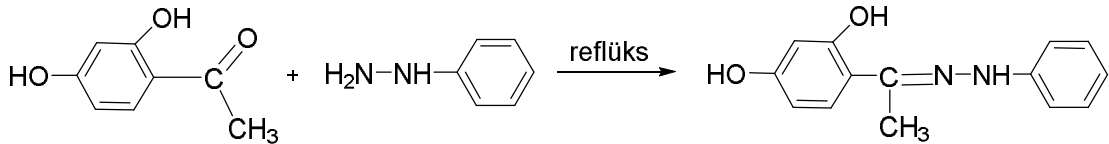
**Deney Düzenekleri ve Cam Malzemeler:**Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi ,Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, KAHRAMANMARAŞ.

### 3.2. Metot

#### 3.2.1. 4-[1-(2-fenilhidrazono)etil]benzen-1,3-diol'ün Sentezi

0,76 g (5 mmol) 2,4-dihidroksi asetofenon tartılarak 50 mL'lik balona alındı. 4 mL etanol içerisinde çözünmesi sağlandı. Sarı renkli şeffaf bir çözelti elde edildi.. Reaksiyon balonu geri soğutucu düzeneğine bağlanarak kaynama sıcaklığında sistem kuruldu. Üzerine 0,54 g (5 mmol) fenilhidrazin eklendi. Belirli aralıklarla ince tabaka kromatografisi (TLC) yardımı ile reaksiyonun ne kadar sürede sonlandığı belirlendi. Reaksiyon sona erdikten sonra, bir miktar su ilave edilerek kristallenmeye bırakıldı. Oluşan kristaller süzülüp kurutuldu. Reaksiyona girmemiş fenilhidrazinin fazlası benzenle yıkanarak uzaklaştırıldı. Yaklaşık 1,19 g açık sarı renkte kristaller elde edildi. Sentezlenen maddenin saflığı TLC ile kontrol edildi, tek spot görüldü.

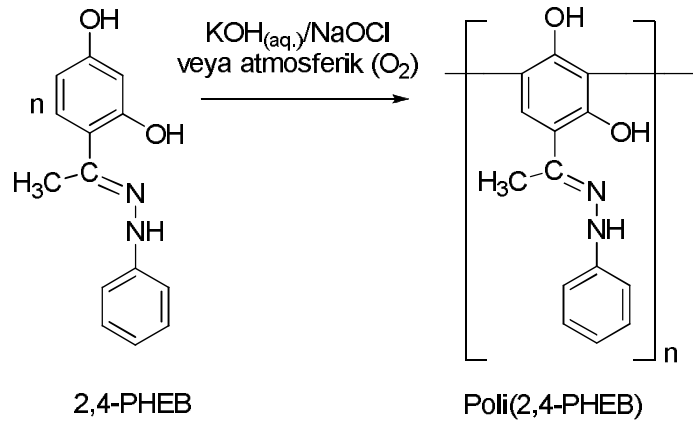
2,4-PHEB: Verim: %98.  $R_f=0,54$  ( $\text{SiO}_2$ ,  $n$ -heksan/etilasetat, v/v, 3/1). Erime noktası  $158^\circ\text{C}$ .  $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 13,07 (1H, s,  $\text{OH}$ ), 9,68 (1H, bs,  $\text{NH}$ ), 9,28 (1H, s,  $\text{OH}$ ), 7,40-7,34 (1H, d,  $\text{ArH}$ ), 7,31-7,24 (2H, t,  $\text{ArH}$ ), 7,02 (2H, dd,  $J = 8,63$ , 1,00 Hz,  $\text{ArH}$ ), 6,81 (1H, t,  $\text{ArH}$ ), 6,33 (1H, dd,  $J = 8,64$ , 2,48 Hz,  $\text{ArH}$ ), 6,29 (1H, d,  $J = 2,47$  Hz,  $\text{ArH}$ ), 3,37 ( $\text{H}_2\text{O}$ ), 2,51 (DMSO), 2,33 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ). FTIR ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3633 (O–H), 3328 (N–H), 3053 (C–H aril), 2983-2883 (C–H alifatik), 1596 (C=N), 1509-1431 (C=C), 1243 (C–N), 1184 (C–O), 1075 (N–N). UV-Vis ( $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ): 307 ve 344.



**Şekil 3.1.** 4-[1-(2-fenilhidrazono)etil]benzen-1,3-diol'ün sentez reaksiyonu (2,4-PHEB)

### 3.2.2. 2,4-PHEB'in Hava Oksijeni Yükseltgeniyle Oksidatif Polimerizasyonu

0,60 g (2,5 mmol) 2,4-PHEB tartılıp içerisinde magnetik karıştırıcı olan iki boyunlu 50 mL'lik balona alındı. Üzerine 2,5 mmol KOH ihtiva eden 5 mL KOH çözeltisi eklendi. Reaksiyon balonu, kontak termometreli ısıtıcı karıştırıcı üzerinde geri soğutucuya bağlanarak su banyosu düzeneği kuruldu. Reaksiyon ortamına 0,60 L/sa akış hızına sahip hava verildi. Suyun reaksiyon karışımında kaybolmaması ve KOH'un havanın CO<sub>2</sub>'si ile nötrleşmemesi için hava, reaksiyon balonundan önce reaksiyon%20'lik 200mL KOH'un sulu çözeltisi içeren gaz tutucudan geçirildi. Reaksiyon sona erince HCl ile ortam nötrleştirildi. Çökelti oda sıcaklığındaki su ile yıkanarak nötrleşme esnasında oluşan tuzlarından arındırıldı. AgNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılarak nötrleşme esnasında oluşan tuzlardan arındığı test edildi. Reaksiyona girmemiş monomerler ise dietil eter/*n*-heksan (12mL/ 7,5mL) karışımı ile yıkanarak ortamdan uzaklaştırıldı. Sentezlenen polimer koyu kahverenkli, katı toz halinde olup 105°C etüv içerisinde kurutuldu. Polimerin saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası tayini ile kontrol edildi. Poli(2,4-PHEB):  $R_f=0$  (SiO<sub>2</sub>, *n*-heksan/etil asetat, v/v, 3:1) ve  $R_f=0.80$  (SiO<sub>2</sub>, metanol).  $T_m > 250$  °C. <sup>1</sup>H-NMR (600 MHz, DMSO,  $\delta$ , ppm): 13.26-12.34 (1H, s, OH), 11.54-10.40 (1H, bs, NH), 10.19-9.15 (1H, bs, OH), 8.45-5.88 (6H, m, ArH), 3.36 (H<sub>2</sub>O), 2.51 (DMSO), 2.42-1.20 (3H, bs, CH<sub>3</sub>). FTIR ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ): 3566 (O-H), 3383 (N-H), 3066 (C-H aril), 2988-2916 (C-H alifatik), 1599 (C=N), 1496-1366 (C=C), 1251 (C-N), 1166 (C-O), 1066 (N-N). UV-Vis ( $\lambda_{max}/nm$ ): 306 ve 346.



Şekil 3.2. Poli 2,4-PHEB sentezi

### 3.2.3. (2,4-PHEB)'in NaOCl Yükseltgeniyle Oksidatif Polimerizasyonu

0,60 g (2,5 mmol) 2,4-PHEB tartılıp içerisinde magnetik karıştırıcı olan iki boyunlu 50 mL'lik balona alındı. Üzerine 2,5 mmol KOH ihtiva eden 5 mL KOH çözeltisi eklendi. Reaksiyon balonu kontak termometreli ısıtıcı karıştırıcı üzerinde geri soğutucuya bağlanarak su banyosu düzeneği kuruldu. Aynı mol miktarındaki NaOCl çözeltisi ise 30 dakika içerisinde damla damla balona ilave edildi. Reaksiyon sona erince HCl ile nötrleştirme yapıldı. Çözelti oda sıcaklığındaki su ile yıkanarak nötrleşme esnasında oluşan tuzlarından arındırıldı. AgNO<sub>3</sub> çözeltisi kullanılarak test edildi. Reaksiyona girmemiş monomerler ise dietil eter/heksan (12mL/ 7,5mL) karışımı ile yıkanarak ortamdan uzaklaştırıldı. Sentezlenen polimer koyu kahverenkli, katı toz halinde olup 105°C etüv içerisinde kurutuldu. Polimerin saflığı ince tabaka kromatografisi ve erime noktası tayini ile kontrol edildi.

### 3.2.4. (2,4-PHEB)'in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Yükseltgeniyle Oksidatif Polimerizasyonu

0,60 g (2,5 mmol) 2,4-PHEB tartılıp içerisinde magnetik karıştırıcı olan iki boyunlu 50 mL'lik balona alındı. Üzerine 2,5 mmol KOH ihtiva eden 5 mL KOH çözeltisi eklendi. Balon kontak termometreli ısıtıcı karıştırıcı üzerinde geri soğutucuya bağlanarak su banyosu düzeneği kuruldu. Aynı mol miktarındaki H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> çözeltisi ise 30 dakika içerisinde damla damla reaksiyon ortamına ilave edildi. 2,4-PHEB'in sulu bazik ortamda hidrojen peroksit ile herhangi bir polimerizasyon reaksiyonu vermediği gözlemlenmiştir.

### 3.2.5. Sentezlenen Maddelerin Karakterizasyonunda Kullanılan Teknikler

Sentezlenmiş maddelerin UV-Vis spektrumları, çözücü olarak THF kullanılarak 260-800 nm aralığında alındı.

FT-IR spektrumları ATR aksesuarlı cihaz ile 4000-650 cm<sup>-1</sup> aralığında alındı.

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

TG-DTA-DTG ise, 100 mg'lık toz örnekler alınarak 20-1150°C ve 20-1050°C aralığında ve 10°C/dak sıcaklık yükselme hızında yapıldı.

2,4-PHEB'in oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin mol kütleleri ( $M_n$ ,  $M_w$ ) ve mol kütlesi dağılımları ( $MKD$ ); Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) yöntemiyle belirlendi. Bunun için 3,3 mm i.d  $\times$  300mm boyutunda ve gözenekleri 100Å olan 7 nm'lik SGX markalı seperonla doldurulmuş iki adet kolon kullanıldı. Yürütücü faz olarak DMF 0,4 mL/dak hızıyla sisteme gönderildi. Ve 25°C'de kırma indisi dedektöründen yararlanıldı.

Polimerin elektriksel özellikleri FPP 470 Four Point Prob sistemi kullanılarak, atmosferik basınç altında, oda sıcaklığında, dört nokta prob tekniği ile ölçüldü. Pelet, hidrolik preste 100 bar/cm<sup>2</sup> basınç uygulanarak hazırlandı.

Sentezlenen maddelerin döngüsel voltametri ölçümleri (CV) bir 'CH Instruments 660C Electrochemical Analyzer' cihazı kullanılarak 20 mV/s'lik hızla alındı. Ölçümler Argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında elde edildi. Çalışma elektrodu olarak 2 mm çapında platin (camsı karbon) elektrot, platin tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanıldı. Monomerlerin döngüsel voltametrik ölçümleri için 0,1 M tetrabutylamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF<sub>6</sub>) içeren asetonitril (CH<sub>3</sub>CN) çözeltisi, polimerler için ise; 0,1 M'lük TBAPF<sub>6</sub> içeren DMSO çözeltisi kullanıldı. Elektrokimyasal HOMO ve LUMO enerji boşlukları ( $E_g$ ) yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden hesaplandı.

Uyarma ve floresans spektrumları Shimadzu RF-5301 PC Spectrofluorophotometer ile alınmıştır. Polimer numuneleri DMF içinde çözüldü ve ölçümler 1,0 cm  $\times$  1,0 cm boyutlarında bir kuvars küvet kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Floresans yarılanma ömrü için Floresans Bozunmaları Lazer Strobe Model Uluslar Arası Foton Teknolojisi TM-3 florometre ile yürütülmüştür.

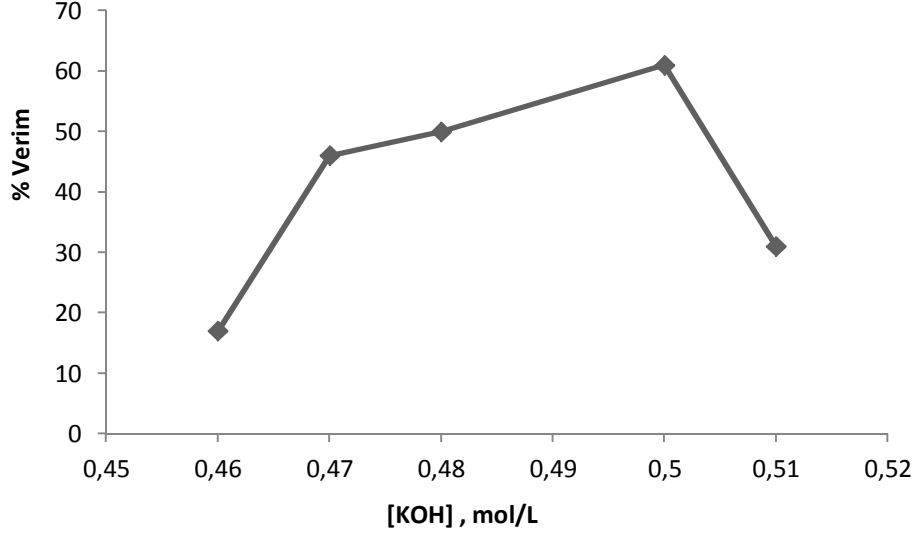
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMALAR

### 4.1. 2,4-PHEB'in Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi

2,4-PHEB'in oksidatif polikondenzasyonu asidik, bazik, nötr ve organik çözücü ortamları gibi çeşitli ortamlarda araştırıldı. Bazik ortamda yükseltgen ilavesiyle birlikte; fenoksi radikallerin karakteristik rengi olan kahverengi renk gözlemlendi. Bununla birlikte 2,4-PHEB'in bazik ortamda, NaOCl ve hava oksijeni ile polimerleşirken; aynı koşullarda H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile polimerizasyon reaksiyonları gerçekleşmemiştir. Buna ilave olarak KOH ve NaOCl'nin derişimleri, hava oksijen akış hızı, reaksiyon süresi ve sıcaklığı gibi parametrelerin oksidatif polikondenzasyon reaksiyon verimi üzerine etkileri çalışıldı. Elde edilen sonuçlar Bölüm 4.1.1 ve 4.1.2'de verilmiştir.

#### 4.1.1. 2,4-PHEB'in Hava Oksijeni ile Oksidatif Polikondenzasyon Koşullarının İncelenmesi

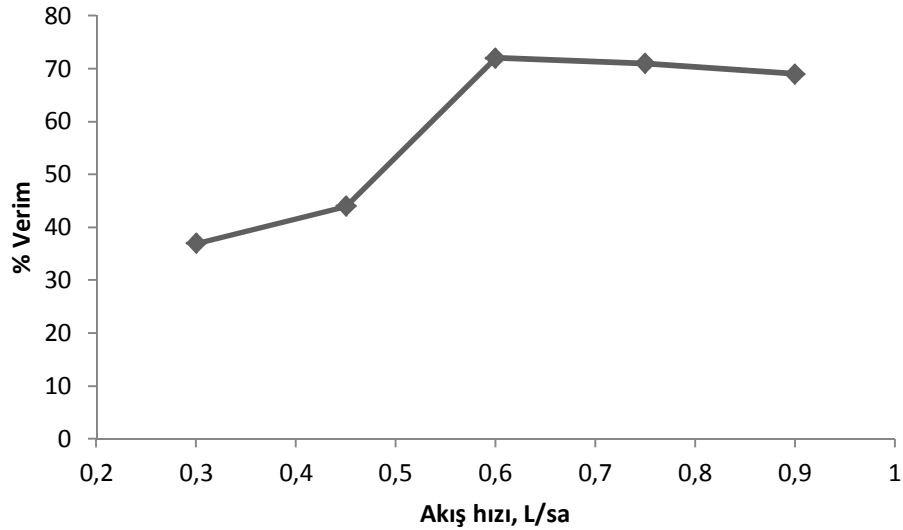
Reaksiyon derişiminin polimerizasyon verimi üzerine etkisi, farklı derişimlerde KOH çözeltisi kullanılarak çalışılmıştır. 0,46 M ile 0,51 M'lik KOH çözeltileri kullanılmıştır. Şekil 4.1'den de görüldüğü gibi %61'lik verim 0,50 mol/L'lik KOH Çözeltisi ile elde edilmiştir. Bir sonraki şart incelenirken, elde edilen bu değer sabit alınıp, bir sonraki reaksiyon koşulunu geçilmiştir.



**Şekil 4.1.**Polimerizasyon verimi üzerine KOH derişiminin etkisi

{Atmosferik O<sub>2</sub> akış hızı= 0,5 L.sa<sup>-1</sup>; Sıcaklık 70°C; Süre 4 saat}

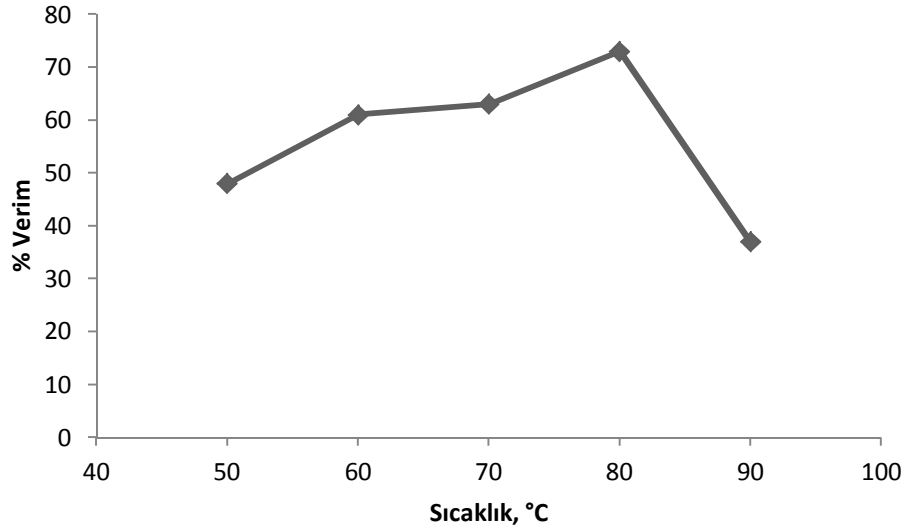
Reaksiyon verimi üzerine yükseltgen derişiminin etkisi incelendiğinde; hava oksijeninin akış hızı 0,30 L/sa olduğunda verimin %36 olduğu, akış hızı arttıkça verimin de arttığı gözlemlenmiştir. Ancak, akış hızı 0,60 L/sa değerinden fazla olduğunda reaksiyon veriminin artmadığı aksine düştüğü gözlenmiş ve optimum değer olarak 0,60 L/sa tespit edilmiştir.



**Şekil 4.2.**Polimerizasyon verimi üzerine oksijen akış hızının etkisi

{[KOH]=0.50 mol.L<sup>-1</sup>; Sıcaklık 70°C; Süre 4 saat}

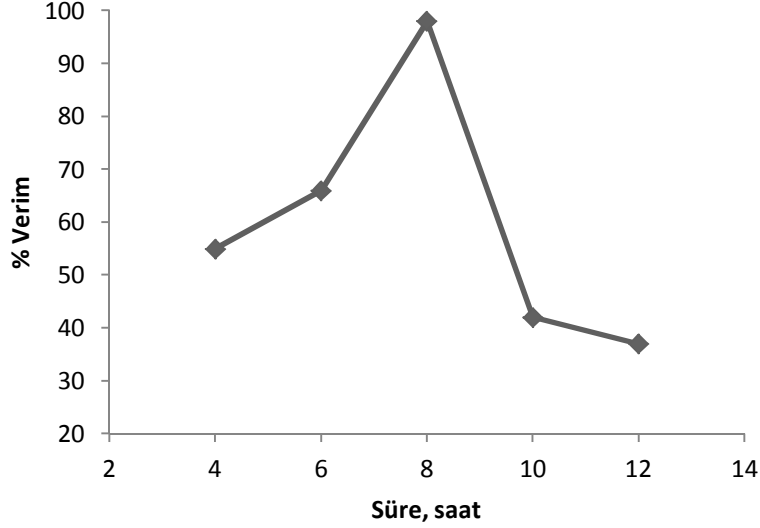
Polimerizasyon verimi üzerine sıcaklığın etkisi Şekil 4.3'teki grafikte gösterilmiştir. Grafikten de görüldüğü üzere; polimerizasyon 50°C-90°C sıcaklıkları arasında gerçekleştirilmiş olup; en yüksek verim 80°C sıcaklıkta elde edilmiştir. Bu sıcaklık değeri en iyi sıcaklık değeri olarak alınmıştır.



Şekil 4.3. Polimerizasyon verimi üzerine sıcaklığın etkisi

{[KOH]=0.50 mol.L<sup>-1</sup> ;Atmosferik O<sub>2</sub> akış hızı= 0,6 L.sa<sup>-1</sup>; Süre 4 saat}

Son olarak reaksiyon süresinin polimer verimine etkisi incelendiğinde ise 8 saatlik reaksiyonda en yüksek verim gerçekleşmiştir. Belli bir süreden sonra reaksiyon süresinin artmasının verimi etkilemediği gözlemlenmiştir.



**Şekil 4.4.**Polimerizasyon verimi üzerine sürenin etkisi

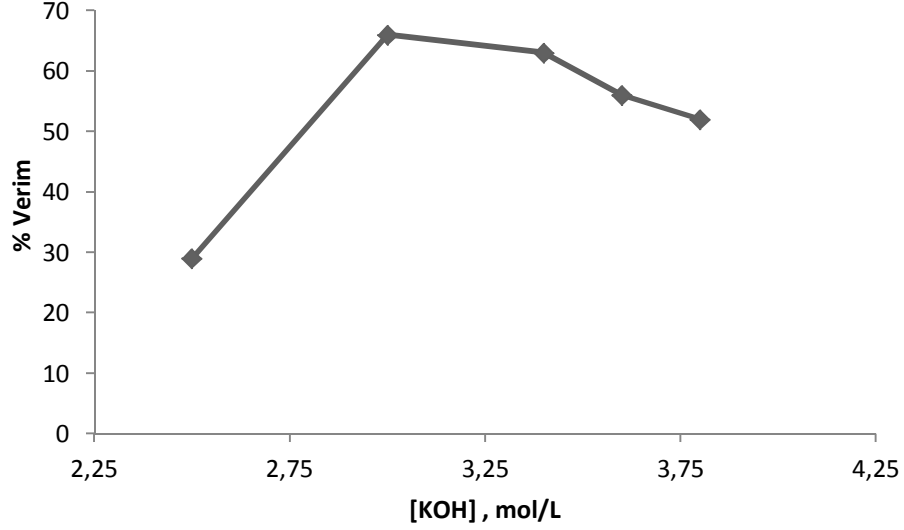
{[KOH]=0.50 mol.L<sup>-1</sup> ;Atmosferik O<sub>2</sub> akış hızı= 0,6 L.sa<sup>-1</sup>; Sıcaklık 80°C}

Buna göre; hava oksijeni ile yürütülen deneylerde 2,4-PHEB'in oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun optimum reaksiyon şartları; [KOH]=0.50 mol.L<sup>-1</sup> ;O<sub>2</sub>= 0,6 L.sa<sup>-1</sup>, 80°C sıcaklıkta ve 8 saat koşullarındaki deneyde en yüksek verimle (%98) polimer sentezi gerçekleşmiştir.

#### 4.1.2. 2,4-PHEB'in NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyon Koşullarının İncelenmesi

Reaksiyonda kullanılan maddelerin derişiminin polimerizasyon verimi üzerine etkisi farklı derişimlerde KOH çözeltisi kullanılarak belirlenmiştir. Şekil 4.5'ten de görüldüğü gibi polimer veriminin en yüksek olduğu (%66) KOH derişimi 0,30 mol/L'dir. Bu değerin altındaki ve üstündeki derişimlerde verimin azaldığı gözlemlenmiştir.

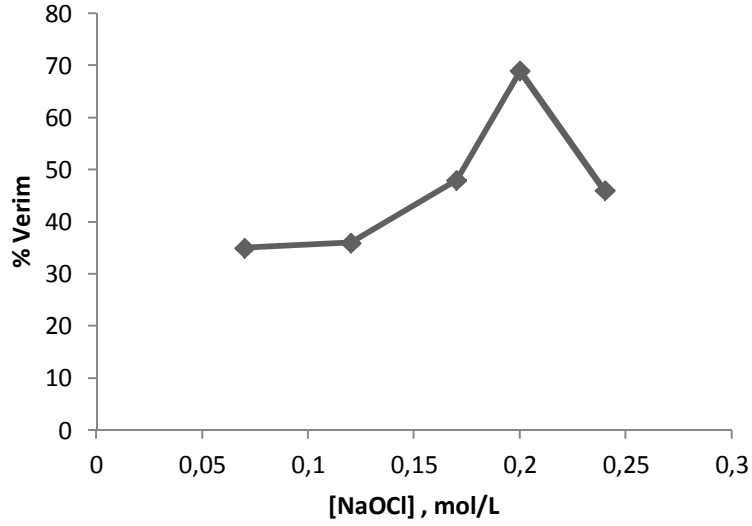




**Şekil 4.5.**Polimerizasyon verimi üzerine KOH derişiminin etkisi

{[NaOCl]=0,30 mol.L<sup>-1</sup>; Sıcaklık 70°C; Süre 4 saat}

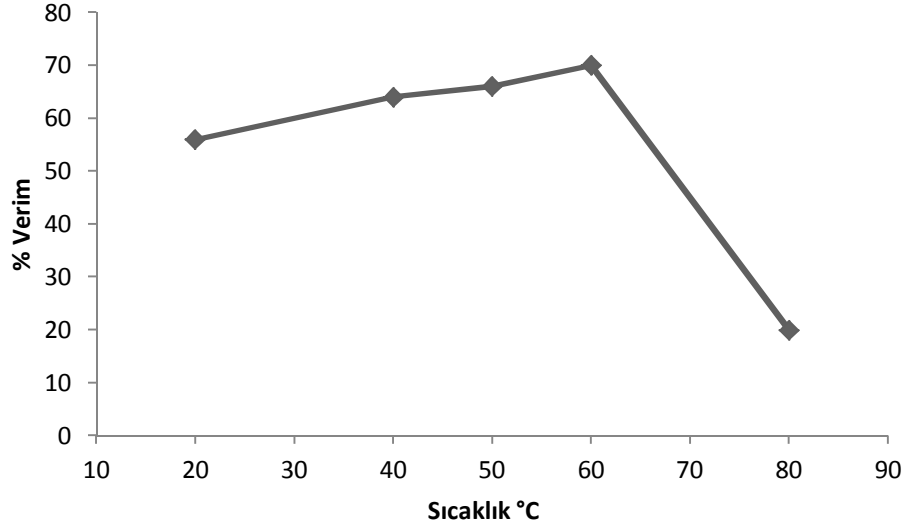
Polimerizasyon verimi üzerine NaOCl'nin etkisi incelendiğinde; 0,20 M'lık NaOCl çözeltisi kullanıldığı zaman en yüksek verimin %69olarak gerçekleştiği gözlemlenmiştir. Bir sonraki reaksiyon koşulu incelenirken; bu değer sabit alınıp, bir sonraki koşul belirlenmiştir (Şekil4.6).



**Şekil 4.6.**Polimerizasyon verimi üzerine NaOCl derişiminin etkisi

{[KOH]=0,30 mol.L<sup>-1</sup> ; Sıcaklık 70°C; Süre 4 saat}

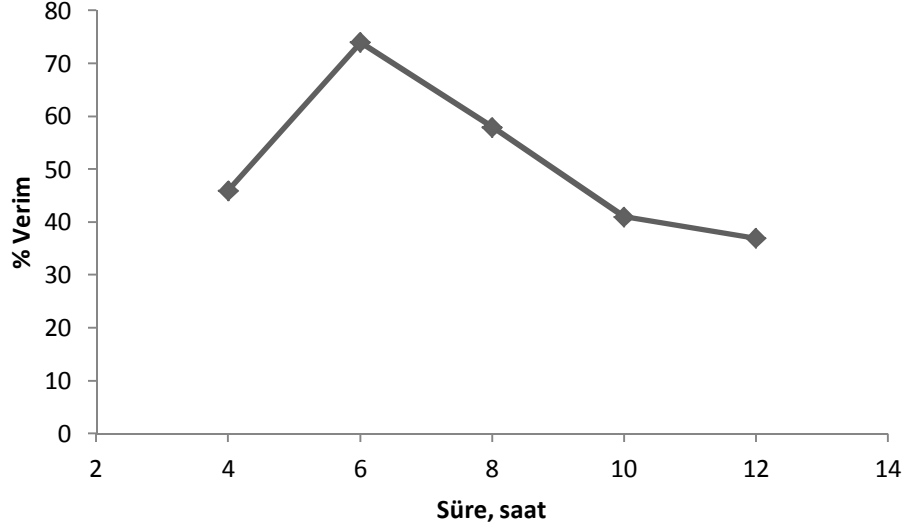
Reaksiyon sıcaklığının polimerizasyon verimine etkileri, Şekil 4.7'deki grafikte gösterilmiştir. 20°C'de gerçekleşen polimerizasyon reaksiyonunun verimi %54 olarak bulunmuştur. Sıcaklığın artması ile verimin arttığı belirlenmiş olup; 60°C'de en yüksek verim olan %70'e ulaşılmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise verimin azaldığı gözlemlenmiştir.



**Şekil 4.7.**Polimerizasyon verimi üzerine sıcaklığın etkisi

{[KOH]=0,30 mol.L<sup>-1</sup> ; [NaOCl]=0,20 mol.L<sup>-1</sup>; Süre 4 saat}

Polimerizasyon verimi üzerine etki eden son parametre olarak reaksiyon süresinin etkisi incelenmiş ve elde edilen veriler Şekil 4.8'deki grafikte gösterilmiştir. 6 saatlik sürenin en yüksek verim için yeterli olduğu gözlemlenmiş olup, sürenin artmasının verimi azalttığı belirlenmiştir.



**Şekil 4.8.** Polimer verimi üzerine sürenin etkisi

{[KOH]=0,30 mol.L<sup>-1</sup> ; [NaOCl]=0,20 mol.L<sup>-1</sup>; Sıcaklık 60°C}

NaOCl yükseltgen olarak kullanıldığında; 2,4-PHEB'in oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun optimum reaksiyon şartları; [KOH]=0,30 mol.L<sup>-1</sup> ; [NaOCl]=0,20 mol.L<sup>-1</sup>, 60°C sıcaklıkta ve 6 saat koşullarındaki deneyde en yüksek verimle (%74) polimer sentezi gerçekleştirilmiştir.

## 4.2. Sentezlenen Maddelerin Karakterizasyonu

### 4.2.1. Sentezlenen Bileşiklerin Fiziksel Özellikleri

2,4-PHEB monomeri açık sarı renkte kristal yapıdadır. Erime noktası 158°C'dir.

Poli(2,4-PHEB) polimeri ise koyu kahverenkli olup katı toz haldedir. Erime noktası 250°C'nin üzerindedir. Sentez koşullarına bağlı olarak rengi koyu kahverenginden siyaha doğru değişmektedir.

### 4.2.2. 2,4-PHEB'in X-RAY Görüntüsü

X-ışınları kırınım yöntemiyle tek kristal yapı analizi için ilk adım olarak 0.15x0.10x0.05 mm boyutlarında ve uygun kalitede tek kristal örneği polarizasyon mikroskobu altında seçilerek gonyometre başlığına takıldı. BRUKER kırınım metresinde (difraktometre)  $M_oK_\alpha$  X-ışını kaynağı ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) kullanılarak 3-boyutlu kırınım

verisi toplandı. Toplanan veri sayısı 9099 olup 3762 bağımsız yansımadan  $I/\sigma_1 \geq 2$  şartını sağlayan 219 yansıma arıtım işleminde kullanılmıştır.

Kristal yapının çözümü ve arıtımı WinGX paket programı altında çalışan SHELXS-97 ve SHELXL-97(SHELDRICK, 1997) programları kullanılarak yapılmıştır. Yapı analizinde direkt yöntem kullanılmıştır. 2,4-PHEB'e ait kristalografik yapısal bilgiler ve deneysel sonuçlar Çizelge 4. 1'de verilmiştir.

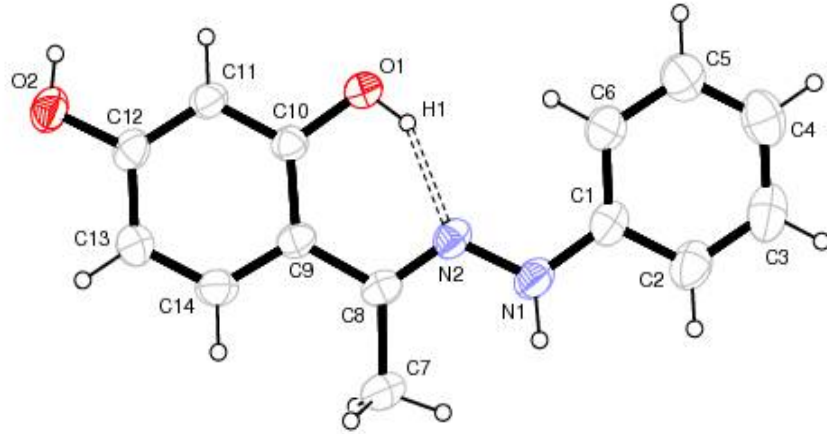


**Çizelge 4.1.** 2,4-PHEB (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) kristaline ait kristalografik deneysel sonuçlar

Molekül Formülü	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
Molekül Kütlesi	242,27	
Sıcaklık	293(2) K	
Dalgaboyu	0,71073 Å	
Kristal Sistemi, Uzay grubu	ortorombik, P 2 <sub>1</sub>	
Birim Hücre Parametreleri	a = 5,3078(3)Å	á = 90°
	b = 14,3756(8)Å	â = 90°
	c = 16,1397(8)Å	ã = 90°
Hacim	1231.50(12)Å <sup>3</sup>	
Z, Hesaplanmış Yoğunluk	4, 1,307 mg/m <sup>3</sup>	
Soğurma Katsayısı	0,089 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	512	
Kristal Boyutları	0,15x0,10x0,05 mm	
Data Toplama Aralığı (2θ°)	1,90 – 30,53	
İndis Aralıkları	-1≤h≤7, -15≤k≤20, -23≤l≤23	
Ölçülen Yansıma Sayısı / Kullanılan	9099/3762 [R(int) = 0,0265]	
Aritılan Parametre Sayısı	219	
GOF	0,995	
Aritım Metodu	Tam Matris En Küçük Kareler Metodu	
Son R Aritım Değeri	[I>2sigma(I)] R1 = 0,0469, wR2 = 0,1021	
R Aritım Değeri (Tüm Verideki)	R1 = 0,0914, wR2 = 0,1161	
Atık Pik Değerleri (Åñ)	0,156 ve -0,098eÅ <sup>-3</sup>	

SHELXL-97 programı ile gözlenen yapı faktörlerine en uygun atomik parametreleri bulmak üzere arıtım işlemi gerçekleştirildi. 2,4-PHEB kristali ile ilgili olarak 3762 yansıma (kırınım verisi) için tam matris en küçük kareler ve Fark Fourier yöntemleri kullanılmıştır. Bu arıtım işlemi sonucunda güvenilirlik değerleri (wR ve R) sırasıyla 0,1021 ve 0,0469 olarak elde edilmiştir.

2,4-PHEB kristalinin isimlendirilmiş ORTEP III (Farrugia 1997) görünümü Şekil 4.9.'da verilmiştir. Termal elipsoidler %30 olasılıkla çizilmiştir.



**Şekil 4.9.** Arıtımı yapılmış 2,4-PHEB'in %30 olasılıkla ORTEP III çizimi

Fenil halkasına bağlı hidrojen atomlarının koordinatları serbest olarak hesaplandı (Fenil C-H=0,90-1,03Å). Diğer taraftan moleküldeki oksijen(O) ve hidrojen (H) atomların koordinatları serbest olarak hesaplandı (O-H= 0,86–0,98 Å). Hidrojen atomları dışındaki diğer tüm atomların arıtım işlemi anizotropik olarak gerçekleştirildi. Fark Fourier sentezinden elde edilen en büyük  $\Delta\rho_{\max}$  ve en küçük  $\Delta\rho_{\min}$  elektron yoğunluk değerleri sırasıyla 0,156 ve -0,098 eÅ<sup>-3</sup> olarak hesaplandı. Arıtım işlemine ait ulaşılan bu değerler yapı analizinin ve arıtım sonuçlarının doğru değerlerde olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.2.** 2,4-PHEB kristali için olası molekül içi ve moleküller arası etkileşimler.

D-H...A	D-H (Å)	H...A (Å)	D...A (Å)	D-H...A (°)
O1-H5...N2 <sup>(0)</sup>	0,98(2)	1,67(2)	2,552(2)	147(2)
C7-H20...O2 <sup>(1)</sup>	0,87(3)	2,55(3)	3,296(3)	145(3)
N1-H17...O2 <sup>(1)</sup>	0,92(2)	2,45(2)	3,356(2)	168(2)
O2-H3...O1 <sup>(2)</sup>	0,86(2)	1,99(2)	2,850(2)	178(2)
C11-H4...O1 <sup>(2)</sup>	0,96(2)	2,56(2)	3,301(2)	134(2)

**Simetri Kodları:**

(0) x,y,z

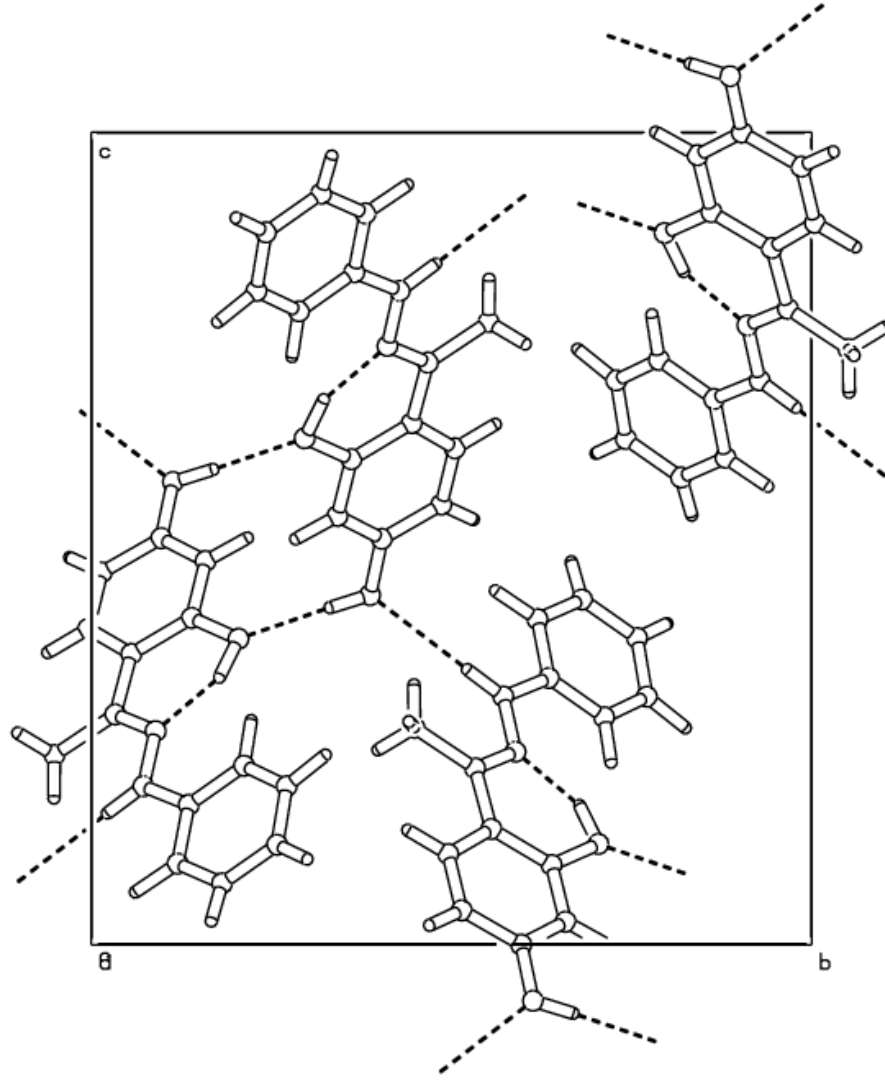
(1) 1/2-x,-y,-1/2+z

(2) -1/2+x,1/2-y,1-z

2,4-PHEB molekülünde C-N bağ uzunluğu 1,287(2) Å–1,385(2) Å değerleri arasında olup, literatürdeki C-N bağ uzunlukları 1,3223(4)-1,3858(4) Å (Overgaard ve ark., 2004) ile uygunluk göstermektedir. Diğer taraftan N-N bağ uzunlukları da literatürde 1,3403 Å (Abood ve ark., 2013) değerinde olup moleküldeki N-N [1,364(2) Å] değeriyle kıyaslanabilir değerdedir.

C(8)-N(2)-N(1), N(2)-N(1)-C(1) ve N(2)-N(1)-H(17) bağ açıları sırasıyla 120,71(13)°, 119,70(14)° ve 117,9(13)° değerlerini almaktadır. C(8)-N(2)-N(1)-C(1), N(1)-N(2)-C(8)-C(9) ve N(2)-N(1)-C(1)-C(6) torsiyon açıları sırasıyla 177,44°, 178,74° ve 6,1° değerlerindedir.

Molekülün birim hücre içerisinde istiflenmesini (paketlenmesi) destekleyen, molekül içi O<sub>1</sub>-H<sub>5</sub>...N<sub>2</sub>=1,67(2) Å güçlü hidrojen bağı etkileşimi ve moleküler arası C<sub>7</sub>-H<sub>2</sub>O...O<sub>2</sub>=2,55(3) Å, N<sub>1</sub>-H<sub>17</sub>...O<sub>2</sub>=2,45(2) Å ve O<sub>2</sub>-H<sub>3</sub>...O<sub>1</sub>=1,99(2) Å güçlü hidrojen bağları etkileşimleri belirlenmiştir (Çizelge 4.2). Molekül ve kristal yapı bu hidrojen bağlarıyla daha kararlı hale gelmiştir (Şekil 4.10).



Şekil 4.10. 2,4-PHEB kristallerinin “a” yönünde birim hücre paketlenmesi

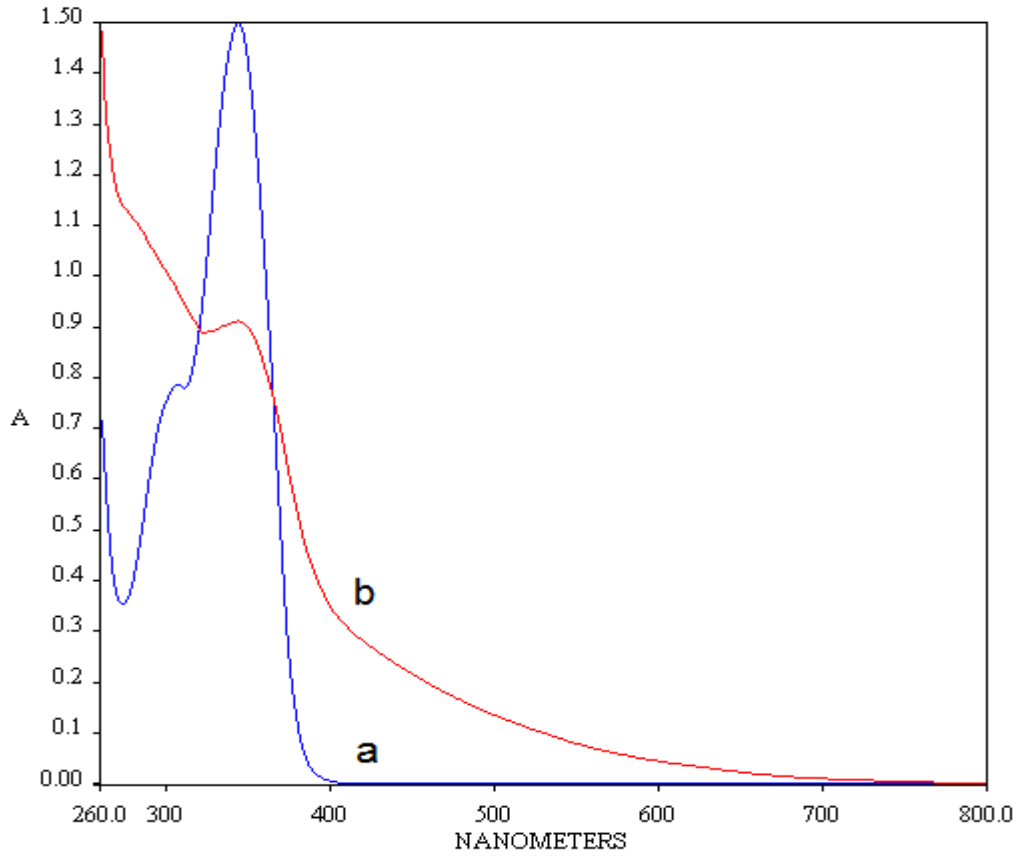
#### 4.2.3. Sentezlenen Bileşiklerin UV-Vis Spektrumları

2,4-PHEB ve poli(2,4-PHEB) için elektronik absorpsiyon spektrumları; oda sıcaklığında DMSO çözücüsü içerisinde alındı ve spektral veriler Bölüm 3.2.1 ve Bölüm 3.2.2’de verilmiştir.

2,4-PHEB’in UV-Vis spektrumu incelendiğinde 308 nm ve 347 nm’de iki band gözlemlendi (Şekil 4.11). Bu bandlar sırasıyla benzen (-C=C-) ve azometin (-C=N-)  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine ve fenolik -OH ve azometin gruplarındaki  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine yorumlanabilir (Mart, 2005). Aynı zamanda poli(2,4-PHEB)’de 273 nm ve 348 nm’de omuz şeklinde benzer geçişler gözlemlenmiştir. Monomer ve polimerin UV-Vis spektrumlarının benzerliği, polimerizasyon süresince monomerden gelen yinelenen birim yapısının korunduğunu



göstermektedir. Ayrıca polimerin spektrumunda gözlenen 780 nm'ye kayma, polimerik yapıdaki konjuge  $\pi$  sisteminden kaynaklanmaktadır (Demir, 2013).



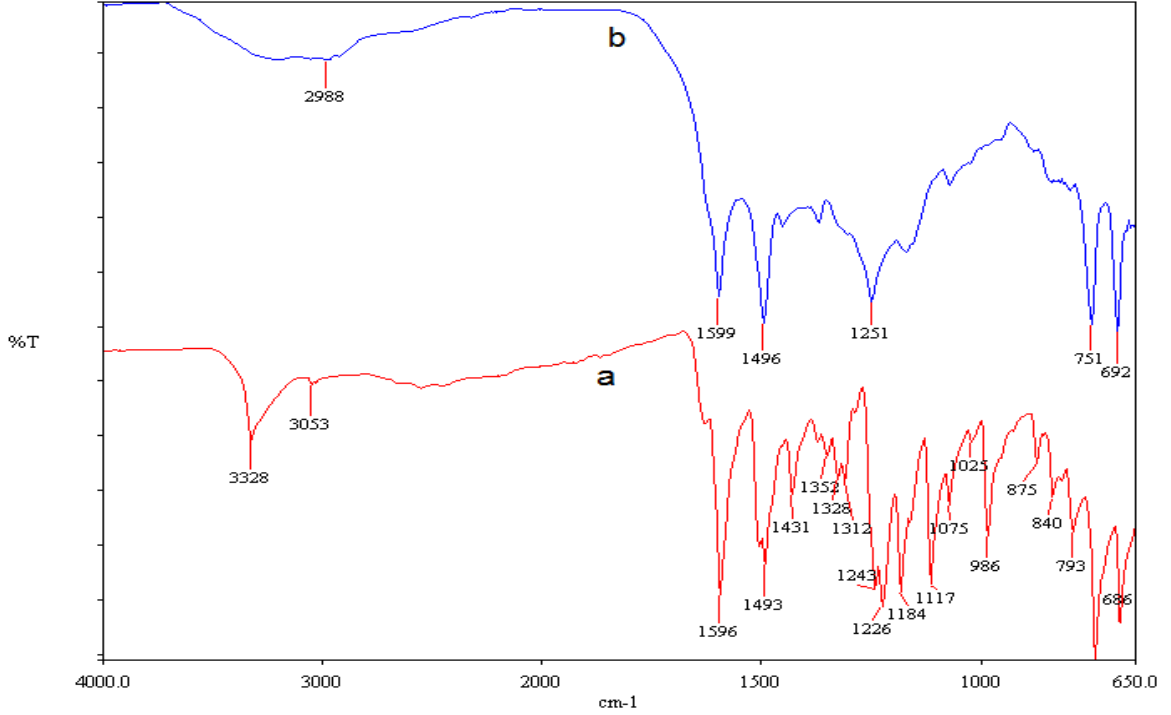
Şekil 4.11.2,4-PHEB (a) ve Poli(2,4-PHEB) (b)'in UV-Vis spektrumları

#### 4.2.4. Sentezlenen Bileşiklerin FT-IR Spektrumları

Sentezlenen monomer ve polimerin FT-IR spektrumları Şekil .12'de verilmiştir. Monomer için kaydedilen spektrum değerleri; FTIR ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3633 (O-H), 3328 (N-H), 3053 (C-H aril), 2983-2883 (C-H alifatik), 1596 (C=N), 1509-1431 (C=C), 1243 (C-N), 1184 (C-O), 1075 (N-N). UV-Vis ( $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ): 307 ve 344 olarak; polimer için kaydedilen spectrum değerleri; FTIR ( $\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$ ): 3566 (O-H), 3383 (N-H), 3066 (C-H aril), 2988-2916 (C-H alifatik), 1599 (C=N), 1496-1366 (C=C), 1251 (C-N), 1166 (C-O), 1066 (N-N). UV-Vis ( $\lambda_{\max}/\text{nm}$ ): 306 ve 346 olarak ortaya çıkmaktadır.

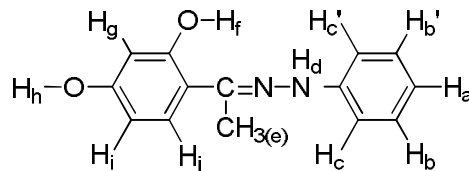
2,4-PHEB'in FT-IR spektrumu incelendiğinde;  $1596 \text{ cm}^{-1}$ 'de azometin grupları (-C=N-) için karakteristik olan pik gözlemlenmektedir (Şekil 4.12). Aromatik -C-H esneme titreşimleri  $3053 \text{ cm}^{-1}$  bölgesinde ortaya çıkmaktadır.  $1493 \text{ cm}^{-1}$ 'de görülen pikte ise

benzen halkası ve C=C bağlarının şiddetli bandları gözlemlenmektedir. Fenol C-O, C-N ve N-N pikleri sırasıyla  $1184\text{ cm}^{-1}$ ,  $1243\text{ cm}^{-1}$  ve  $1075\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Monomerin FT-IR spektrumları Şekil 4.13'teki yapıyı destekler niteliktedir.



**Şekil 4.12.** 2,4-PHEB (a) ve Poli(2,4-PHEB) (b)'in FT-IR spektrumları

Poli(2,4-PHEB)'in FT-IR spektrumu, monomerin spektrumuna karakteristik bandlar açısından benzemekte, ancak polimerin spektrumunda band sayıları azalmaktadır (Şekil 4.12).  $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  arasında görülen band polimerik yapıdaki OH gruplarının gerilme titreşimlerini göstermektedir.  $1599\text{ cm}^{-1}$ 'de ise azometin grupları için karakteristik olan pik gözlenmektedir. Bu da polimerik yapıda, azometin yan gruplarının korunduğunu göstermektedir. Fenol C-O, C-N, ve N-N pikleri ise sırasıyla  $1166\text{ cm}^{-1}$ ,  $1251\text{ cm}^{-1}$  ve  $1066\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır.



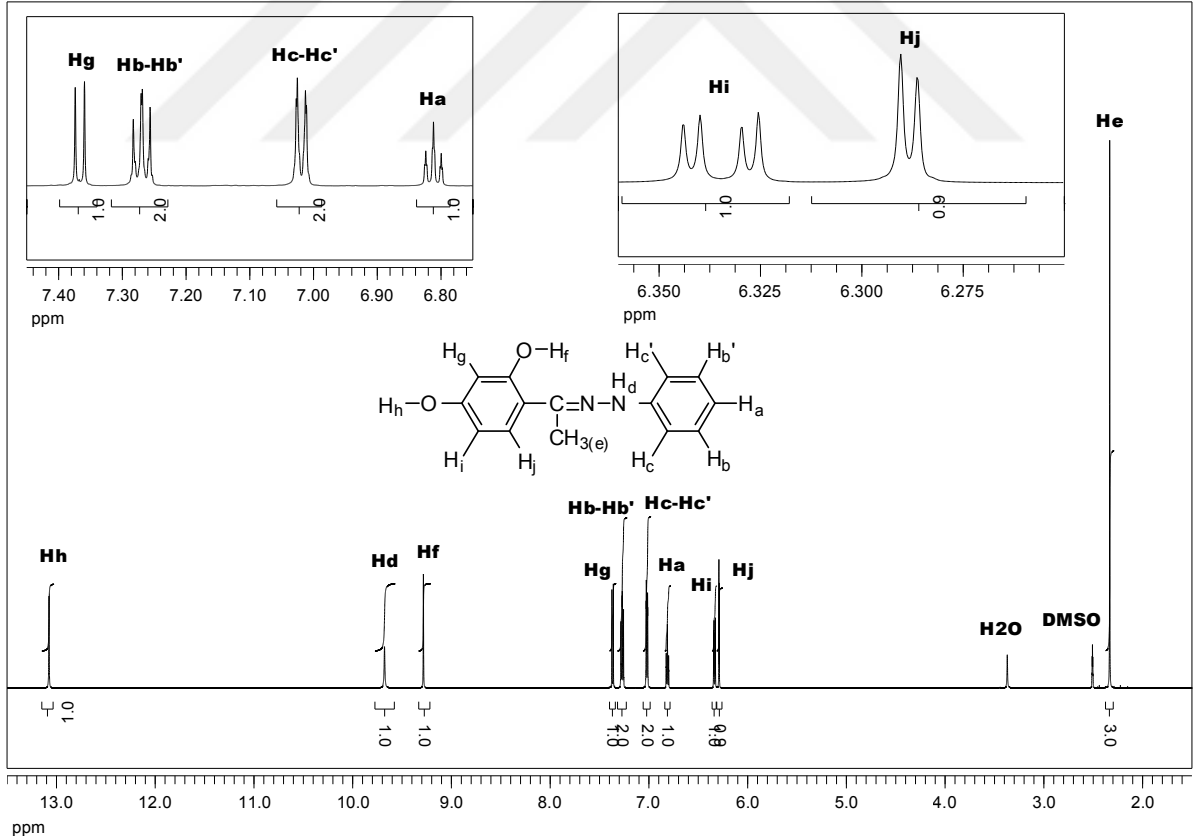
**Şekil 4.13.** 2,4-PHEB molekülündeki H atomlarının simgelenmesi

Ayrıca aromatik benzen halkasında süstitüsyon türlerine bağlı olarak  $900\text{--}690\text{ cm}^{-1}$  bölgesinde bulunan piklerin kırmızı ötesi frekansları (Erdik, 1998) değerlendirildiğinde;

monomerin FT-IR spektrumunda  $751$  ve  $692\text{ cm}^{-1}$ 'de benzil halkasındaki 5 komşu hidrojen atomuna ait eğilme titreşimleri (Şekil 4.13'teki  $H_a$ ,  $H_b-H_b'$  ve  $H_c-H_c'$  hidrojenleri);  $875\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik izole  $H_g$  hidrojenine ait eğilme titreşimlerine ve  $840\text{ cm}^{-1}$ 'deki pik ise  $H_i$  ve  $H_j$  ile simgelenmiş iki komşu hidrojen atomuna karşılık gelmektedir. Monomerde görülen bu piklerin ( $H_i$  ve  $H_g$ ) polimerde kaybolması polimerleşme reaksiyonunun buradaki  $H_i$  ve  $H_g$  hidrojenlerinin bağlı olduğu C atomları üzerinden yürüdüğünü destekler niteliktedir.

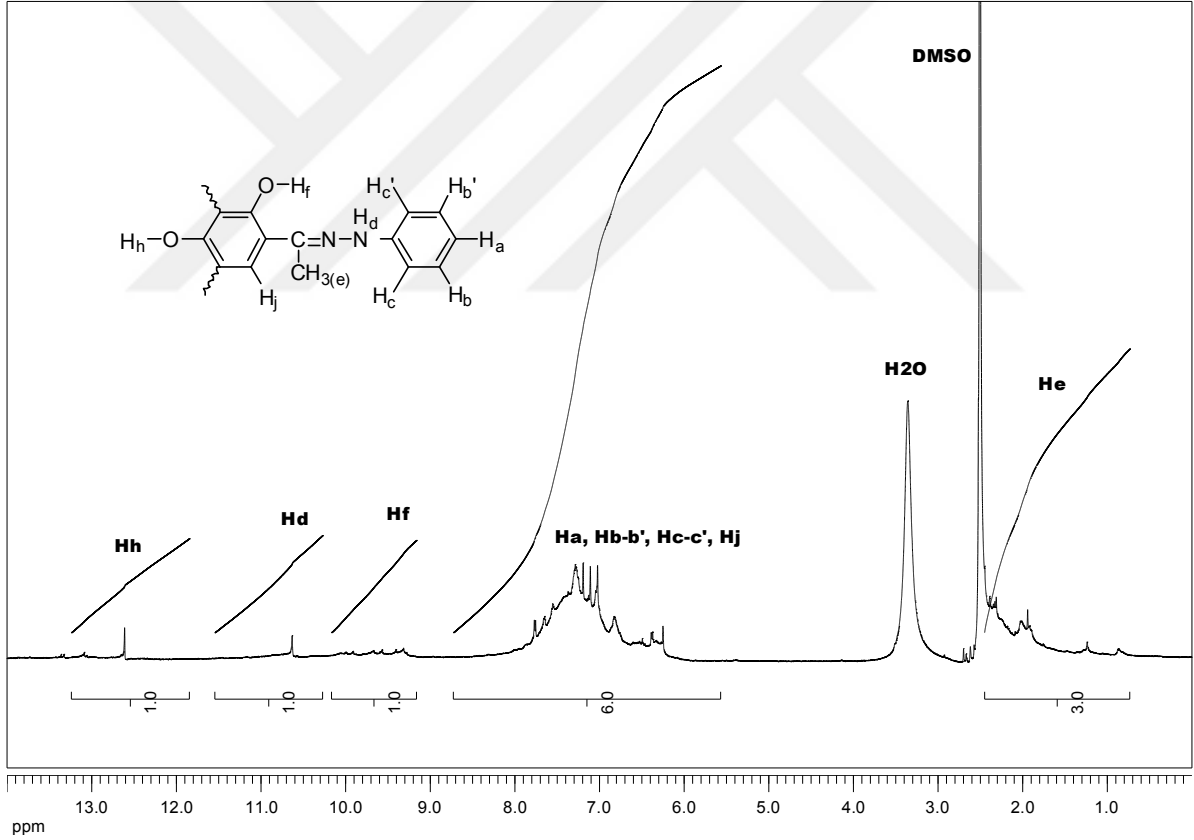
#### 4.2.5. Sentezlenen Bileşiklerin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

Sentezlenen monomer ve polimerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları, Şekil 4.14 ve 4.15'te verilmiştir. Monomer için  $\text{DMSO-}d_6$  çözücüsünde kaydedilen spektrum değerleri;  $13,07$  (1H, s,  $\text{OH}$ ),  $9,68$  (1H, bs,  $\text{NH}$ ),  $9,28$  (1H, s,  $\text{OH}$ ),  $7,40-7,34$  (1H, d,  $\text{ArH}$ ),  $7,31-7,24$  (2H, t,  $\text{ArH}$ ),  $7,02$  (2H, dd,  $J = 8,63, 1,00$  Hz,  $\text{ArH}$ ),  $6,81$  (1H, t,  $\text{ArH}$ ),  $6,33$  (1H, dd,  $J = 8,64, 2,48$  Hz,  $\text{ArH}$ ),  $6,29$  (1H, d,  $J = 2,47$  Hz,  $\text{ArH}$ ),  $3,37$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ),  $2,51$  ( $\text{DMSO}$ ),  $2,33$  (3H, s,  $\text{CH}_3$ ) ppm olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.14 ve 4.15).



Şekil 4.14. 2,4-PHEB'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Monomere ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde; 13,07 ppm'de görülen pikin yapıda hidroksil grubuna bağlı  $\text{H}_h$  hidrojenine; 9,68 ppm'deki pikin diğer hidroksil grubuna bağlı  $\text{H}_d$  hidrojenine ait olduğu görülmektedir. 9,28 ppm'deki pik ise yapıdaki N atomuna bağlı  $\text{H}_d$  hidrojenine ait olarak ortaya çıkmaktadır. 7,40-7,34 ppm aralığında  $\text{H}_g$  hidrojenine ait pikin singlet olası beklenirken, meta etkileşmesi sebebiyle dublete yarıldığı gözlemlenmiştir (Hamamoto, 2009). 7,31-6,81 ppm aralığında görülen pikler ise benzil halkasındaki 5 komşu hidrojene ( $\text{H}_a$ ,  $\text{H}_b$ - $\text{H}_b'$  ve  $\text{H}_c$ - $\text{H}_c'$ ) ait piklerdir. 6,33 ppm'de dubletin dubleti olarak yarılan pik  $\text{H}_i$ , 6,29 ppm'de dublete yarılan pikin ise  $\text{H}_j$  hidrojenine ait olduğu söylenebilir. 2,51 ve 3,37 ppm'de görülen piklerin ise sırasıyla çözücü olarak kullanılan DMSO ve içerisindeki  $\text{H}_2\text{O}$ 'ya ait piklerdir. 2,33 ppm'de gözlemlenen keskin pikin yapıdaki metil grubunun üç adet  $\text{H}_e$  ile simgelenen eş hidrojenine ait olduğu anlaşılmaktadır.



**Şekil 4.15.** Poli(2,4-PHEB)'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

Polimerin  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde; monomerde bulunan karakteristik piklerin varlığını koruması ve piklerin yayvanlaşması polimerizasyonun gerçekleştiğini destekler niteliktedir (Şekil 4.15).  $\text{H}_f$  ve  $\text{H}_h$  hidrojenlerine ait piklerin görülmesi polimerizasyonun fonksiyonel gruplar üzerinden yürümediği ve yapıdaki  $-\text{OH}$  gruplarının

korunduğunu göstermektedir. İntegrasyon alanları da bu durumu doğrular niteliktedir. Monomerde bulunan  $H_i$  ve  $H_g$  ile simgelenen hidrojenlere ait piklerin polimerde kaybolması, polimerleşmenin buradaki karbon atomları üzerinden gerçekleştiğine kanıt olarak gösterilebilir.

#### 4.2.6. Poli(2,4-PHEB)'in Mol Kütlesi Dağılım Değerleri

SEC analizine göre; sentezlenen polimerin, sayıca ortalama mol kütlesi ( $M_n$ ), kütlece ortalama mol kütlesi ( $M_w$ ) ve heterojenlik indeksi ( $HI$ ) değerleri Çizelge 4.3'te verilmiştir. NaOCl çözeltisi kullanılarak sentezlenen polimerin trimodal karakterde ve mol kütlesi bakımından üç fraksiyona sahip olduğu, atmosferik oksijen kullanılarak sentezlenen polimerin ise bimodal karakterde ve mol kütlesi bakımından iki fraksiyona sahip olduğu görülmektedir. Ortalama değerlere göre, sentezlenen poli(fenoksi-ketimin) oldukça yüksek mol kütlesine sahiptir. Elde edilen bu sonuçlar, polimerik yapının oluştuğuna bir başka kanıt olarak gösterilebilir.

Çizelge 4.3. Poli(2,4-PHEB)'in mol kütlesi dağılım değerleri

Ürün	Toplam			Fraksiyon I				Fraksiyon II				Fraksiyon III			
	$M_n$	$M_w$	HI	$M_n$	$M_w$	HI	%	$M_n$	$M_w$	HI	%	$M_n$	$M_w$	HI	%
Poli(2,4-PHEB) <sub>a</sub>	48.680	50.140	1,03	76.300	77.000	1,01	20	56.700	60.000	1,06	20	36.800	37.900	1,03	60
Poli(2,4-PHEB) <sub>b</sub>	20.500	27.200	1,33	56.800	75.400	1,33	70	4.300	5.670	1,32	30	-	-	-	-

#### 4.2.7. Sentezlenen Bileşiklerin Çözünürlük Testleri

Sentezlenen polimerin, reaksiyona girmeyen monomerlerden ayrılmasında çözünürlük farkından yararlanılmıştır. Monomer ve polimerin farklı çözünürlüklere sahip olması polimerizasyonun gerçekleştiğinin kanıtıdır. Reaksiyona girmeyen 2,4-PHEB, dietil eter/ *n*-heksan (12,5 mL / 7,5 mL) karışımıyla ortamdan uzaklaştırılmıştır.

2,4-PHEB ve poli(2,4-PHEB)'nin çözünürlük testleri çeşitli çözücüler içerisinde oda sıcaklığında yapılmıştır. Çizelge 4.4'te verilen test sonuçlarına göre 2,4-PHEB; asetonitril, dietil eter, diklor metan, DMF, DMSO, etanol, metanol ve THF çözücülerin tam olarak çözünmekte; kloroformda kısmen çözünmekte ve *n*-heksanda çözünmemektedir.

Poli(2,4-PHEB) ise DMF, DMSO ve THF çözücülerinde tam olarak çözünmekte; asetonitril, diklor metan, etanol, kloroform, metanol de kısmen çözünmekte; dietil eter ve heksanda ise hiç çözünmemektedir.

**Çizelge 4.4.** Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri

Bileşikler	Asetonitril	Dietil Eter	Diklor Metan	DMF	DMSO	Etanol	<i>n</i> -Heksan	Kloroform	Metanol	THF	KOH(aq)	Der (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
2,4-PHEB	+	+	+	+	+	+	-	±	+	+	+	+
Poli (2,4-PHEB)	±	-	±	+	+	±	-	±	±	+	+	+

+:Çözünmekte

±Kısmen çözünmekte

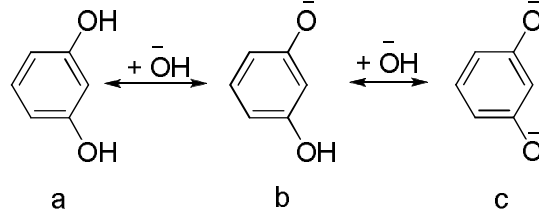
-:Çözünmemekte

#### 4.2.8. Polikondenzasyon Mekanizması

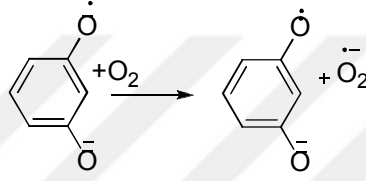
Polifenollerin yapısal analizleri, polimerizasyon sonrasında C-C bağlanması oluşurken; C-O-C bağlanmasının olmadığını, yani yapıdaki hidroksil gruplarının korunduğunu göstermektedir.

Literatür verileri polimerlerin oksidatif polikondenzasyonu için aşağıdaki mekanizmayı önermeye imkan verir (Şekil 4.16).

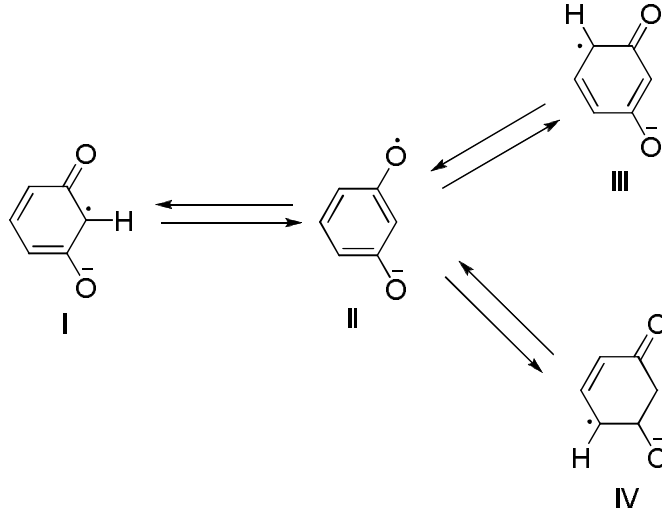
Fenol halkasının bazik ortamda fenolat anyonu haline gelmesi;



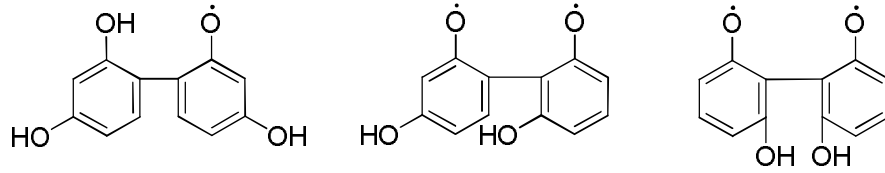
Şeklinde gösterilebilir. Fenolat anyonunun çeşitli yükseltgen ilavesi ile radikal hale dönüşmesi;



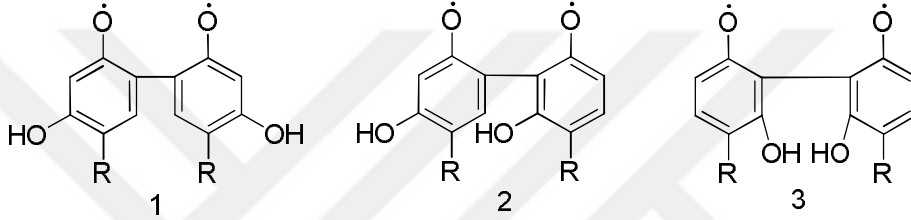
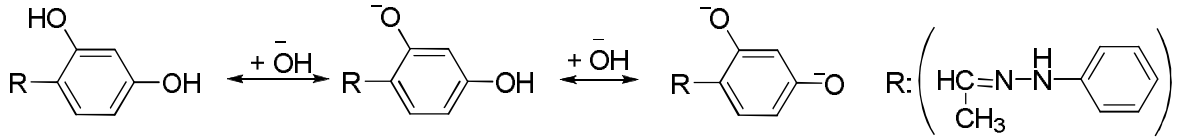
Şeklinde ifade edilir. Ortamdaki radikaller aşağıdaki gibi farklı rezonans halinde bulunabilirler.



Radikal hale gelen fenolatlar birleşerek dimer, trimer şeklinde uzayarak uzun zincirli polimerler elde edilir.



Literatürden yola çıkarak poli(2,4-PHEB)'e ait polimerzasyon mekanizması aşağıdaki gibi önerilebilir.



Şekil 4.16. Poli(2,4-PHEB) için beklenen polimerleşme reaksiyonu

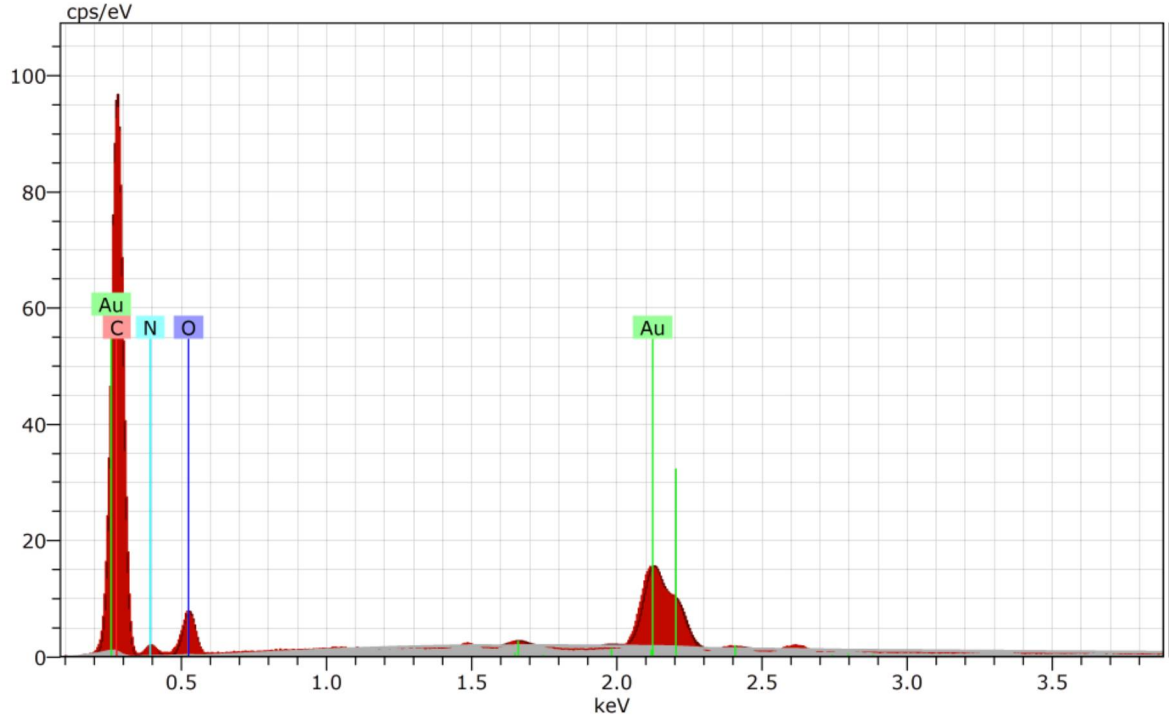
### 4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Özelliklerinin İncelenmesi

#### 4.3.1. Ferromagnetik Özellikleri

Bu çalışma ile oksidatif polikondenzasyon metodu ile üretilmiş poli(2,4-PHEB)'de ferromagnetik davranış keşfedilmiştir. Şimdiye kadar iletken polimerlerde ferromagnetizm izlenmiş olmasına rağmen, poli(fenoksi-ketimin)ler için ferromagnetizm özelliği ilk kez bu çalışma ile ortaya konulmuştur.

Bu bağlamda sentezlenen polimerin EDX ölçümleri yapılmış ve yapıda C, N, O atomları dışında herhangi bir metal atomuna raslanmamıştır (Şekil 4.17).





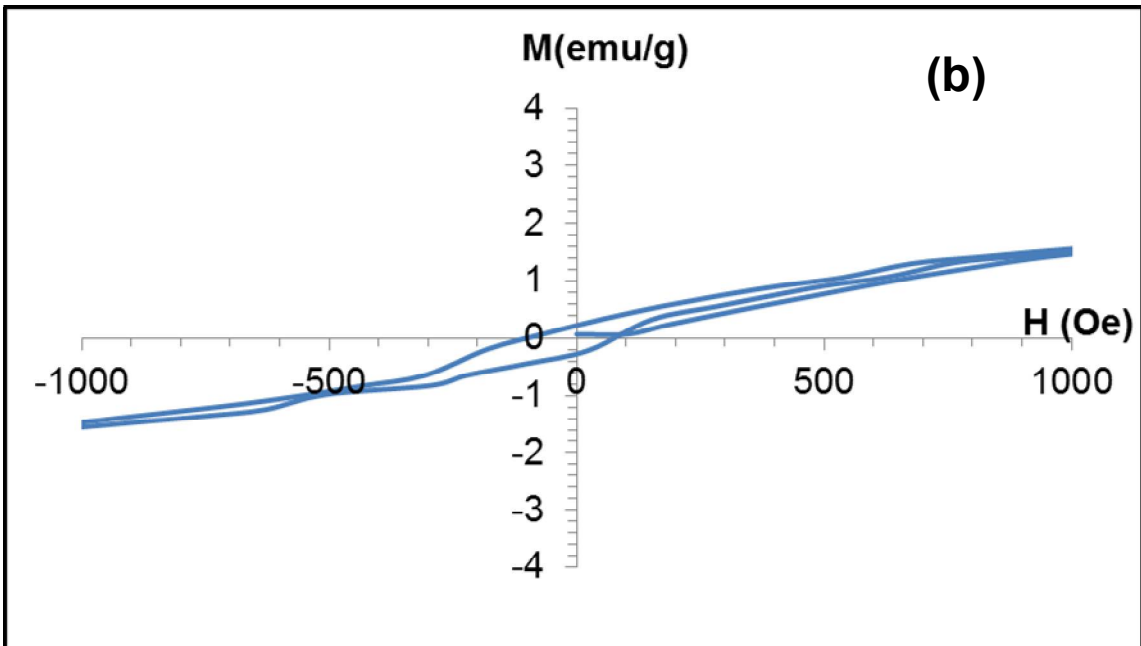
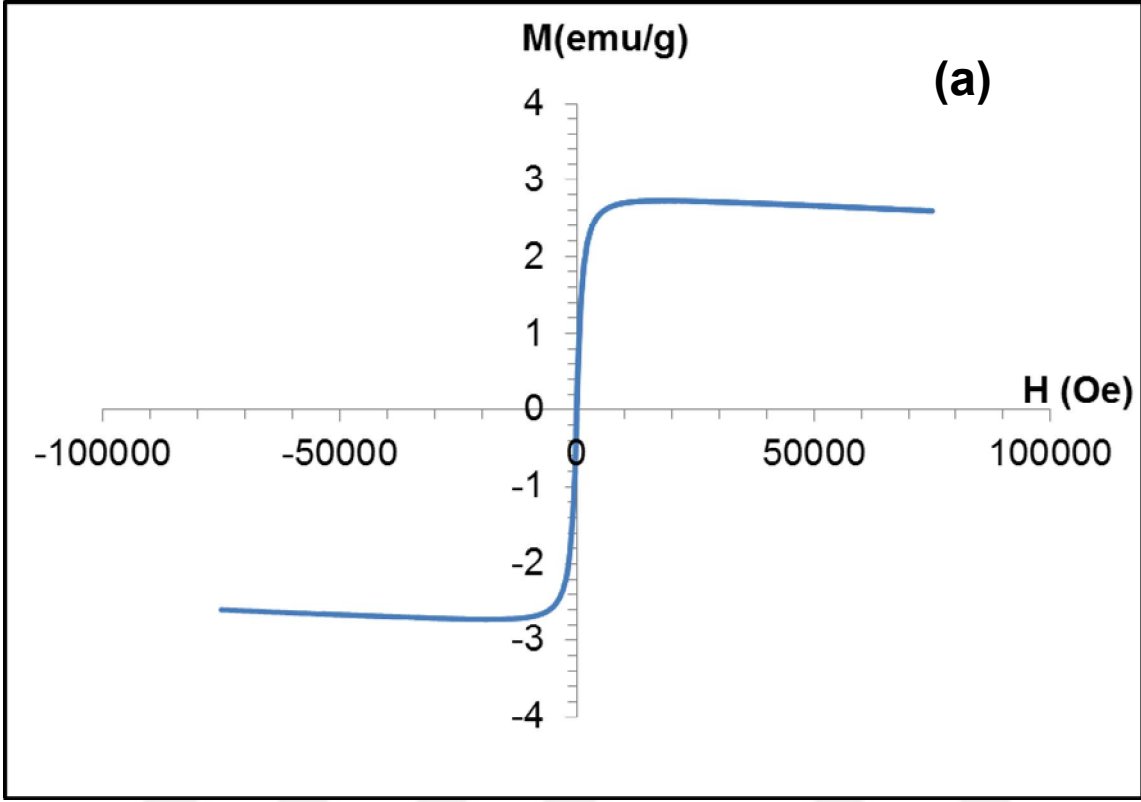
**Şekil 4.17.** Poli(2,4-PHEB)'in EDX spektrumu

Şekil 4.18'de, poli(2,4-PHEB) için 300 K sıcaklıkta alınmış magnetik alana bağlı magnetizasyon değişimi verilmektedir. Histeresiz eğrisindeki davranış, küçük koersivite değerine sahip yumuşak mıknatıslarla benzerlik göstermektedir. Histeresiz eğrisinden doyum mıknatıslanma değerinin 2,6 emu/g, kalıcı mıknatıslanma değerinin  $M_R = 0,39$  emu/g ve koersivite değerinin  $H_c = 140$  Oe olduğu anlaşılmaktadır. Şekil 4.18(b)'de ise daha detaylı bir görüntüsü resmedilmektedir.

**Çizelge 4.5.** Poli(2,4-PHEB)'e ait atom oranları

Element	Seriler	Unn. C Wt. %	Norm. C Wt. %	Atom C At. %	Hata Wt. %
Karbon	K serisi	82,00	64,58	80,55	8,9
Altın	L serisi	21,59	17,00	1,29	0,7
Oksijen	K serisi	14,66	11,54	10,81	1,9
Azot	L serisi	8,73	6,87	7,35	1,3
Toplam : 126,97		100,00	100,00		

Sonuç olarak polimerin sahip olduğu ferromagnetik özelliğin yapıda bulunan radikal gruplarından kaynaklandığı anlaşılmıştır(Çizelge 4.5).



#### Şekil 4.18. Magnetik alana bağlı magnetizasyon değişimi

a) -1000 ve 1000 H(Oe) arası b) -100000 ve 100000 H(Oe) arası

Polimer zinciri boyunca sürekli çakışan  $\pi$ - $\pi$  ve  $\pi$ -p orbitallerindeki elektronların delokalizasyonuna bağlı olarak, bazı konjuge polimer yapılar ilginç optik ve magnetik özellikler sergilerler. Poli(2,4-PHEB)'de gözlenen ferromagnetizmin kaynağı şu şekilde tanımlanabilir; başlangıç zincirinde radikaller antiparallel olarak yönelmiş ve böylelikle spin yönelimleri birbirini dengelemiş olabilir. Eğer bir radikal, zincirin her bir ikinci radikali ile kimyasal bağ yaparsa radikallerin etkileşmesi ferromagnetikliğe neden olabilir. Böylelikle tüm moleküle bakıldığında spin yukarı elektronların sayısı spin aşağı elektronların sayısından daha fazla olacaktır ve molekül uzunluğuyla orantılı olarak net bir magnetik moment meydana gelecektir. Dolayısıyla, poli(2,4-PHEB) de keşfedilen ferromagnetikliğın, uzun  $\pi$  elektron konjugasyonundan kaynaklandığı düşünölmektedir.

#### 4.3.2. Elektrokimyasal Özellikleri

Şekil 4.19 ve 4.20'de monomer ve polimerin CV eğrileri gösterilmektedir. HOMO ve LUMO seviyeleri ve elektrokimyasal band boşlukları ( $E_g'$ ), aşağıda gösterildiği gibi; oksidasyon onset ( $E_{ox}$ ) ve redüksiyon onset ( $E_{red}$ ) değerleri kullanılarak hesaplanmıştır (Cervini ve ark., 1997).

$$E_{HOMO} = - (4,39 + E_{ox})$$

$$E_{LUMO} = -(4,39 + E_{red})$$

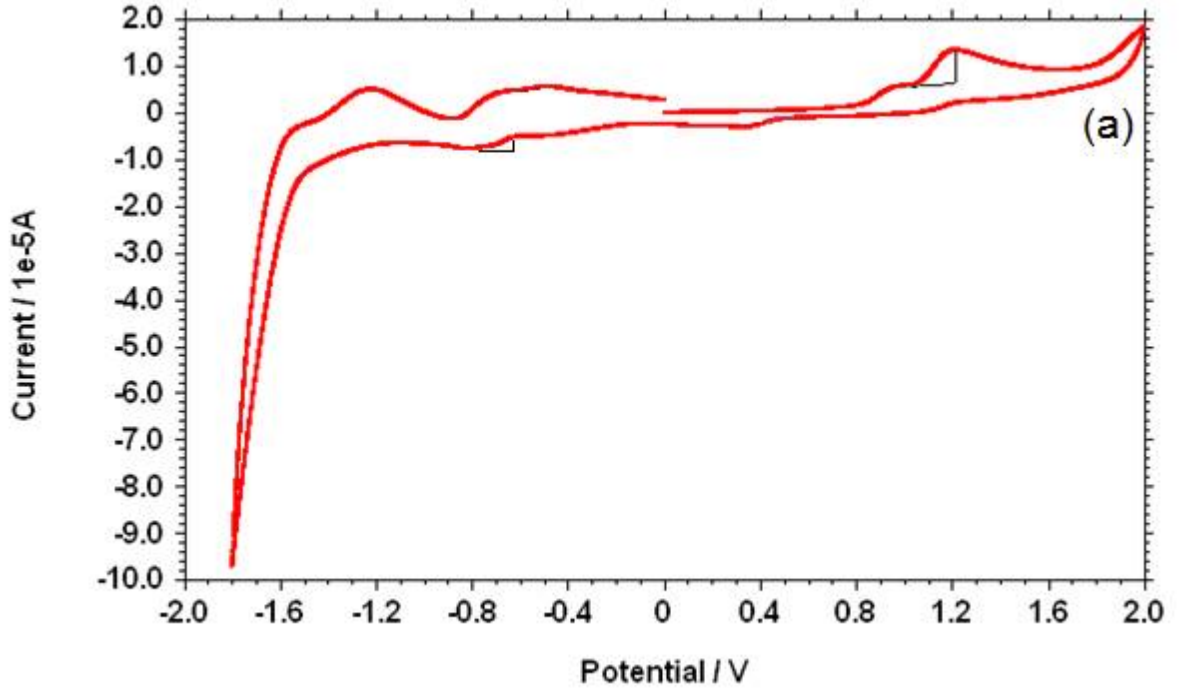
$$E_g' = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

2,4-PHEB ve poli(2,4-PHEB), oksidasyon ve redüksiyon bölgelerinin her birinde elektrokimyasal olarak aktiftir. Monomer ve polimerin elektrokimyasal verileri Çizelge 4.6'da verilmiştir.

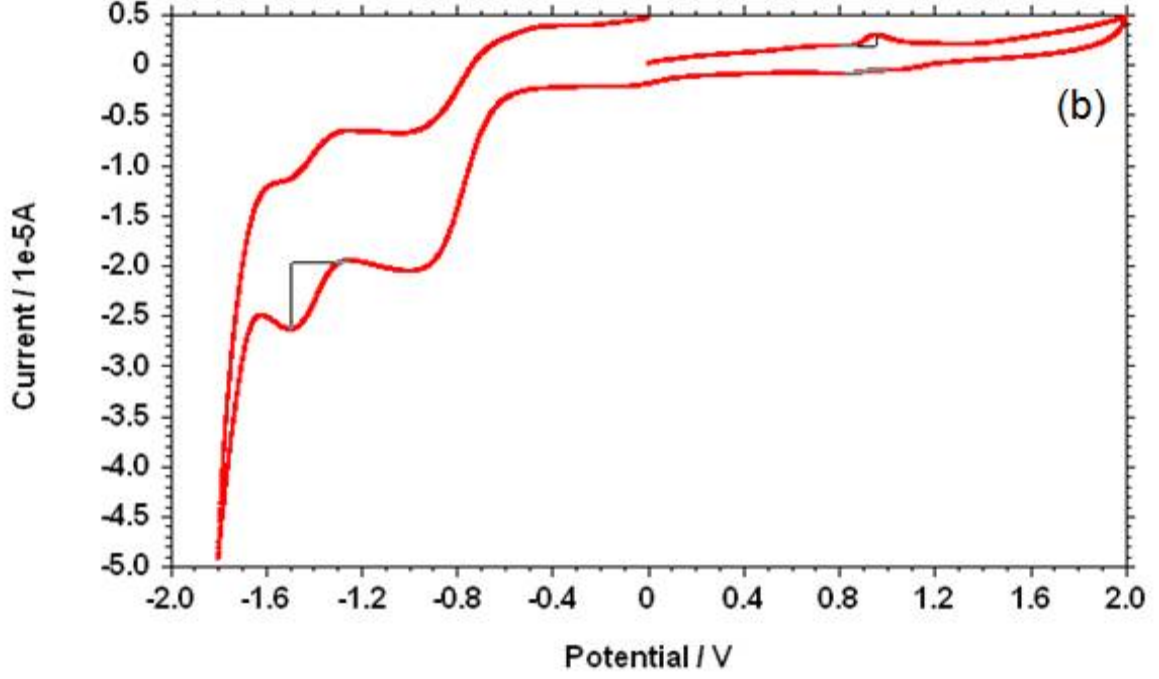
Çizelge 4.6. Monomer ve polimer için elektrokimyasal veriler

Bileşikler	$E_{ox}(V)$	$E_{red}(V)$	$HOMO(eV)$	$LUMO(eV)$	$E_g'(eV)$
<b>2,4-PHEB</b>	1,212	-0,813	-5,602	-3,577	2,025
<b>Poli(2,4-PHEB)</b>	0,953	-0,814	-5,343	-3,576	1,767

Çizelge 4.6’da görüldüğü gibi poli(2,4-PHEB), yapısındaki konjugasyondan dolayı monomerle kıyaslandığında daha düşük band boşluğuna sahiptir. HOMO enerji seviyesinin artması ve LUMO enerji seviyesinin azalması sonucu daha düşük band boşlukları gerçekleşir. Düşük bant boşluğu, HOMO-LUMO enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişleri kolaylaştırır ve polimerlerin monomere nazaran elektriksel olarak daha iletken bir özelliğe sahip olmasını sağlar.



Şekil 4.19. 2,4-PHEB’in döngüsel voltamogramı



Şekil 4.20. Poli(2,4-PHEB)'in döngüsel voltamogramı

Poli(2,4-PHEB) için ölçülen  $E_g$  değeri diğer NO (Kaya ve Yıldırım, 2007), N<sub>2</sub>O (Demir, 2012; 2013) ve N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Kaya ve ark., 2010) türü Schiff bazlı polifenollere nazaran daha düşüktür. Bu polifenoller arasında en düşük band boşluğu 1,52 eV olarak bulunmuştur (Demir, 2012). Yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar önceki literatür değerleri ile uyumludur. Daha düşük band boşluklarının HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişleri kolaylaştırdığı bilinmektedir. Aynı zamanda polimerin monomerden daha elektro aktif olmasını sağlar.

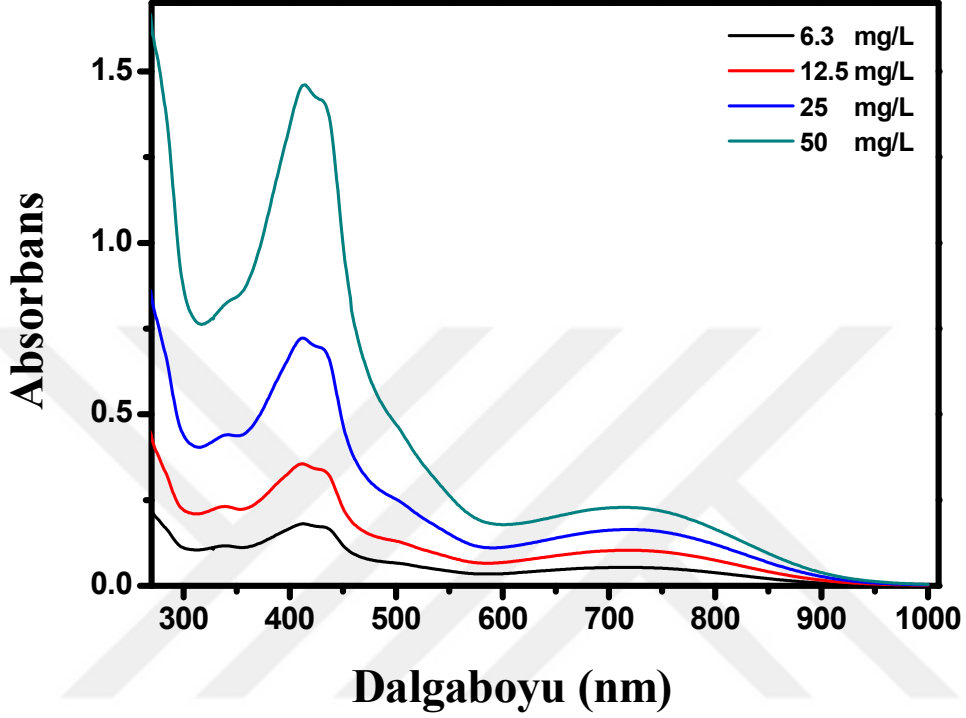
#### 4.3.3. Poli(2,4-PHEB)'in İletkenlik Ölçümleri

Poli(2,4-PHEB)'in iletkenlik ölçümleri; dört nokta prob tekniğiyle bir elektrometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Poli(2,4-PHEB)'in iletkenlik değeri 1,59 S/cm olarak bulunmuştur. Elde edilen iletkenlik değeri literatürle uyum içerisindedir.

#### 4.3.4. Floresans Özellikleri

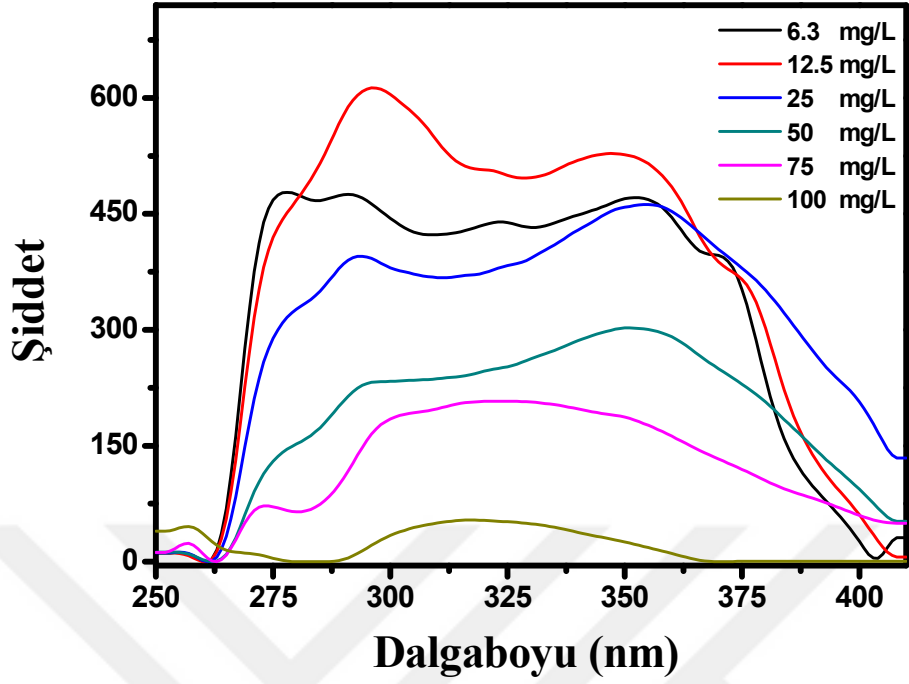
Farklı polimer konsantrasyonlarında alınan absorpsiyon spektrumları dikkate alındığında görünür bölgede bir absorpsiyonun olduğu görülmektedir. Bu spektrumlar

dikkate alındığında 414 nm ve 715 nm’de absopsiyon en yüksekine sahip olduğu görülmektedir (Şekil 4.21). Bu bantların absorpsiyon şiddeti artan polimer konsantrasyonu ile artmaktadır. Yüksek dalga boylarında herhangi bir değişiklik olmamıştır.



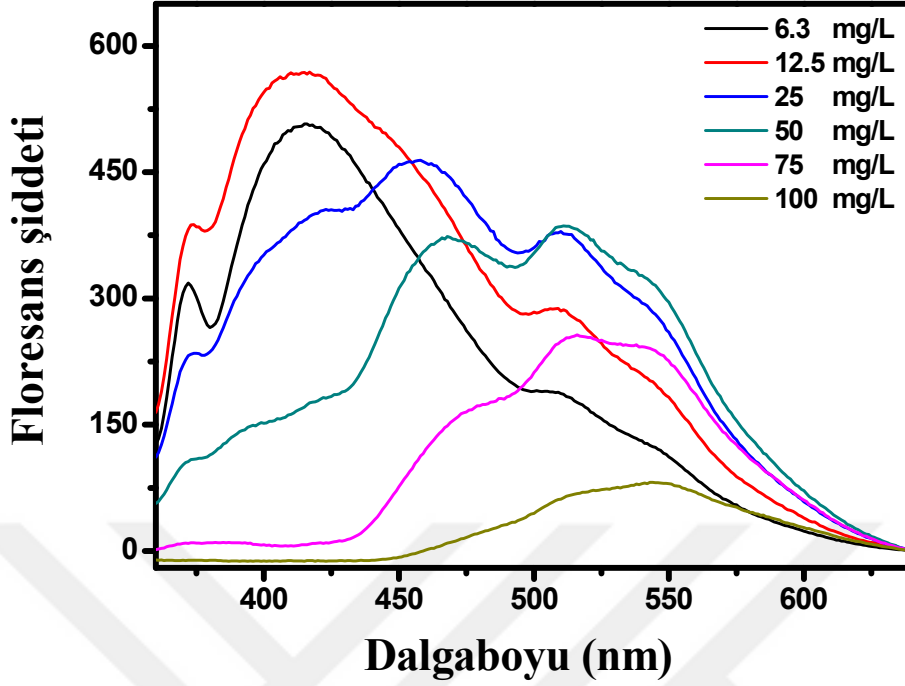
Şekil 4.21. Poli(2,4-PHEB)’in farklı konsantrasyonlardaki çözeltisinin absorpsiyon spektrumu

Farklı polimer konsantrasyonlarında 250-410 nm aralığında uyarma spektrumları alınmıştır. Spektrumların şiddeti konsantrasyon artışıyla azalmıştır (Şekil 4.22).



**Şekil 4.22.** Poli(2,4-PHEB)'in farklı konsantrasyonlardaki çözeltisinin uyarma spektrumu

Farklı polimer konsantrasyonlarda ve 337 nm uyarma dalga boyunda alınan emisyon (Floresans) spektrumları dikkate alındığında; seyreltik polimer konsantrasyonlarında dalga boyu en yüksek 416 nm de olan tek bir bant elde edilmiştir. Konsantrasyon artışıyla hem floresans şiddeti azalmış hem de dalga boyu en yüksek 546 nm'ye kaymıştır.



Şekil 4.23. Poli(2,4-PHEB)'in farklı konsantrasyonlardaki çözeltisinin floresans spektrumu

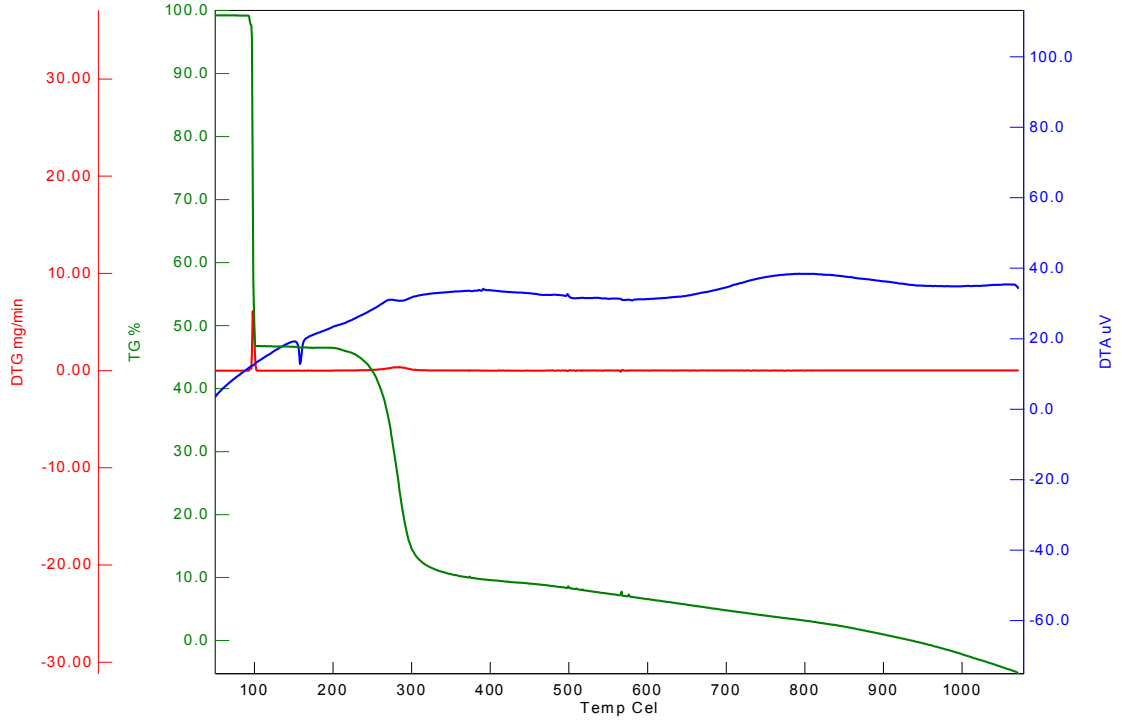
Bu polimerin 337 nm uyarma dalga boyunda seyreltik çözeltileri için yapılan zamana bağlı çalışma neticesinde floresans yaşam ömrü (lifetime) 2,46 ns olarak hesaplandı (Şekil 4.23).

#### 4.3.5. Termal Özellikleri

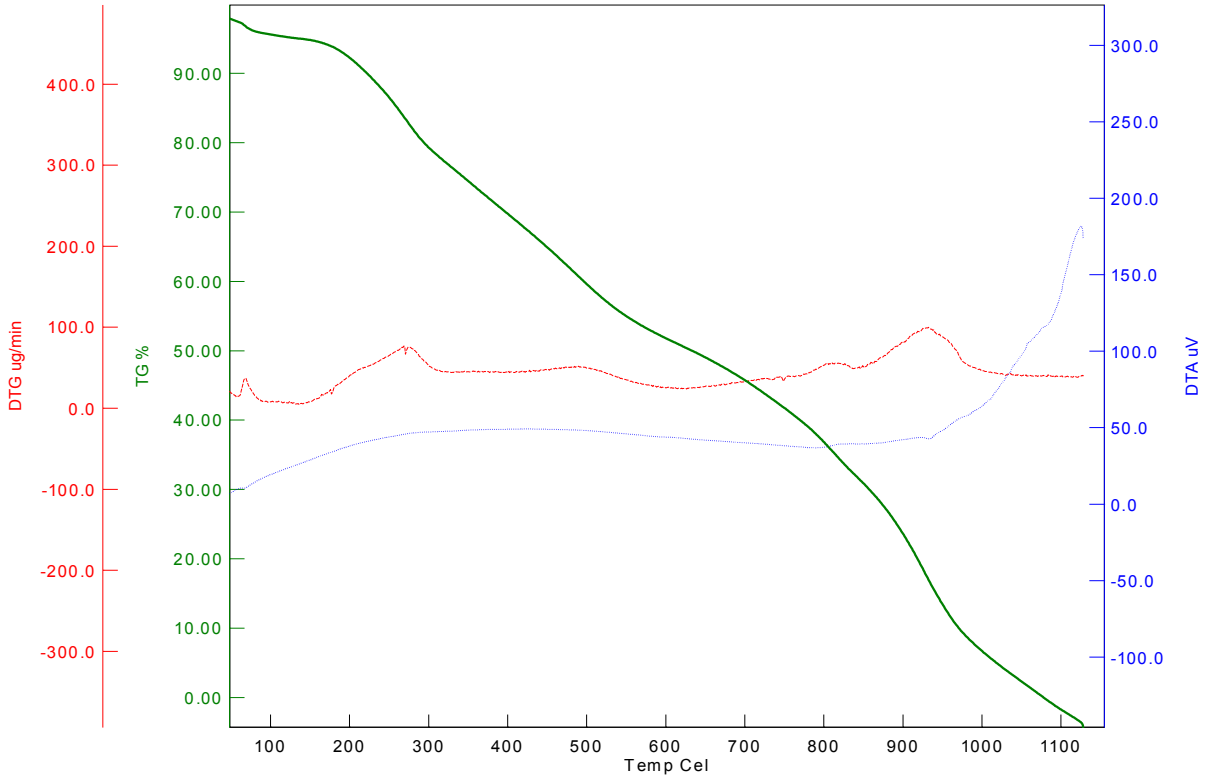
2,4-PHEB ve poli(2,4-PHEB)'in TGA, DTG, DTA eğrileri Şekil 2.24 ve 2.25'te verilmiştir.

Polifenoller hidrofilik özelliklere sahip oldukları için yapısında absorbe su molekülleri bulundurlar (Brunove ark., 2006). Hem monomerin hem de polimerin yapısında bulunun absorplanmış su, sıcaklığın yaklaşık 100 °C'ye ulaşmasıyla yapıdan uzaklaşmıştır. Monomerin %50 oranında absorplanmış su bulundurması; yapıda bulunan hidroksil gruplarının fazlalığından kaynaklanmaktadır. DTA eğrisinde görünen 158 °C deki endotermik pik monomerin erime noktasına denk gelmektedir. Monomerin termooksidatif bozunması 3 aşamada gerçekleşmektedir.





Şekil 4.24. 2,4-PHEB'in TGA, DTG, DTA eğrileri



Şekil 4.25. Poli(2,4-PHEB)'in TGA, DTG, DTA eğrileri

Poli(2,4-PHEB)'in TGA eğrilerine bakıldığında yaklaşık %2 oranında absorplanmış su olduğu görülmektedir. Absorplanan su, sıcaklığın yaklaşık 105°C'ye ulaşmasıyla yapıdan ayrılmıştır.

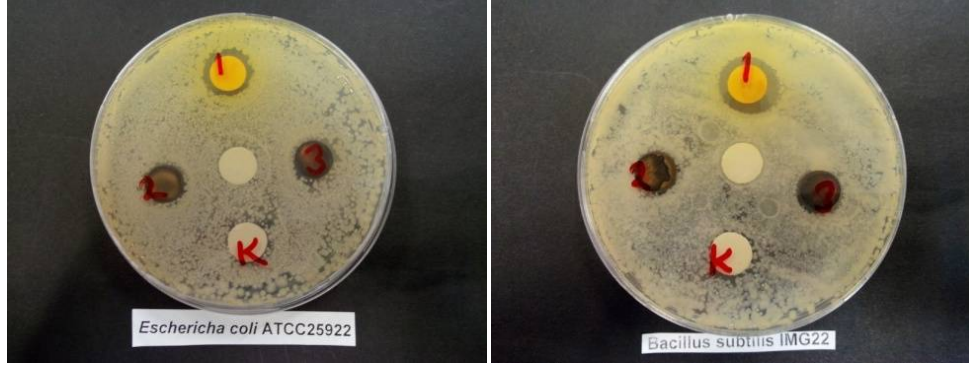
#### 4.3.6. Antimikrobiyal Aktiviteleri

Sentezlenen monomer ve polimerin geleneksel disk difüzyon yöntemi ile bazı standart suşlara göre antimikrobiyal aktiviteleri test edilmiştir. Maddelerin antimikrobiyal aktiviteleri Çizelge 4.7'de sunulmuştur.

**Çizelge 4.7.** 2,4-PHEB ve poli(2,4-PHEB)in antimikrobiyal aktiviteleri

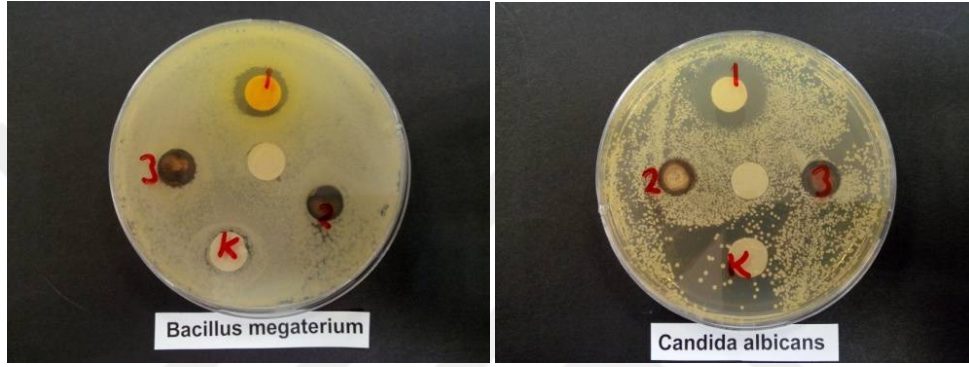
Mikroorganizmalar	2,4-PHEB	Poli (2,4-PHEB)	THF	Boş disk
<i>B.megaterium</i> *	15	0	0	0
<i>K.pneumoniae</i> *	13	0	0	0
<i>E.coli</i> *	14	12	0	0
<i>S.aureu</i> *	13	0	0	0
<i>E.aerogenes</i> *	13	0	0	0
<i>P.aeruginosa</i> *	15	0	0	0
<i>B.subtilis</i> *	17	12	0	0
<i>C.albicans</i> **	21	0	0	0
<i>Y.lipolytica</i> **	22	0	0	0
<i>S.cereviciae</i> **	16	12	0	0

\*: Bakteri      \*\*:Mantar



(a)

(b)



(c)

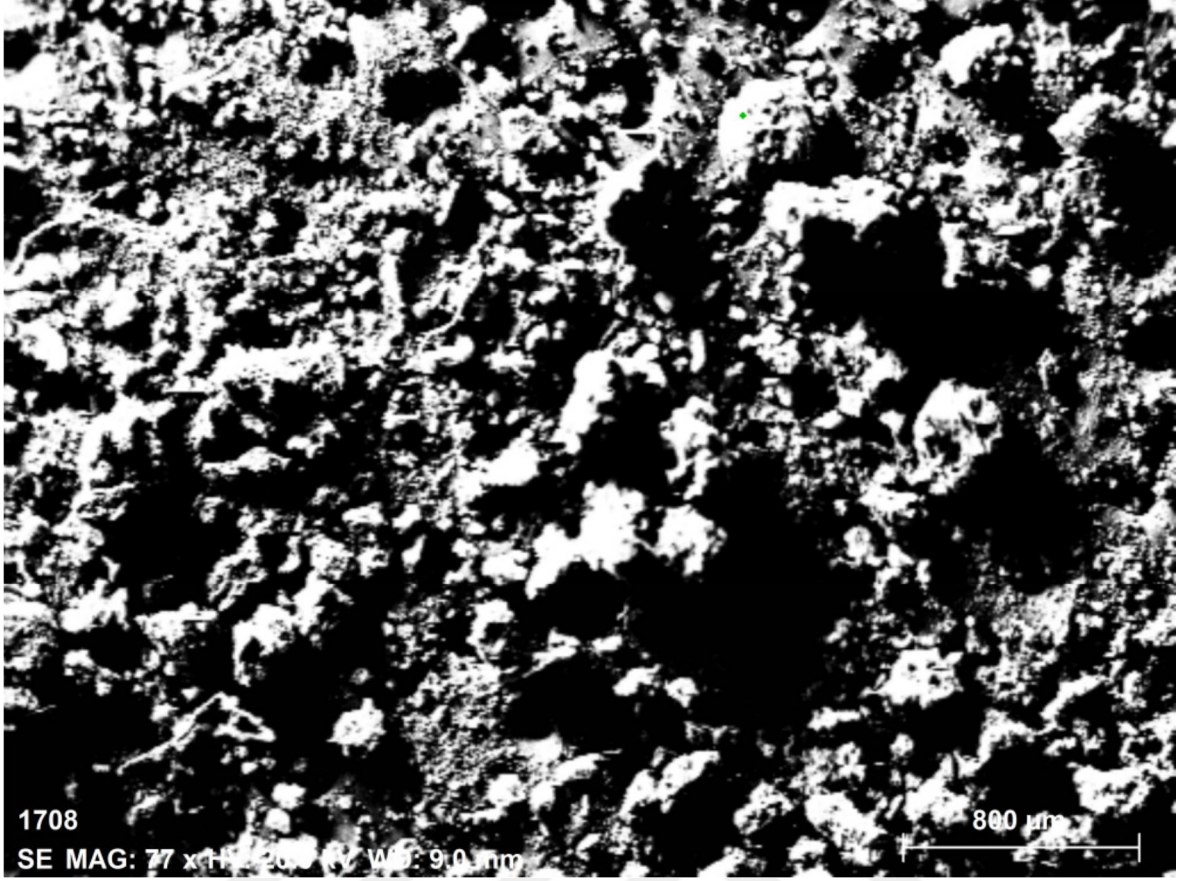
(d)

**Şekil 4.26.** Sentezlenen maddelerin *E.coli*(a), *B.subtili*(b) s, *B.megaterium* bakterileri(c) ve *C.albican*(d) mantarı üzerindeki inhibisyon zonları

Elde edilen sonuçlar monomerin test edilen tüm mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteye sahip olduğunu göstermiştir. Buna karşılık polimer ise sadece *E.coli*, *B.sübtilis* bakterilerine ve *S.cereviciae* mantarına karşı inhibitör etkisi gösterdiği gözlemlenmiştir. Monomerin birçok bakteri ve mantara karşı inhibitör etkiye sahipken polimerin aktivite göstermemesi uzun zincir yapısına sahip olması ve bu yüzden hücre içerisine girememesi şeklinde yorumlanabilir.

#### 4.3.7. SEM Görüntüleri

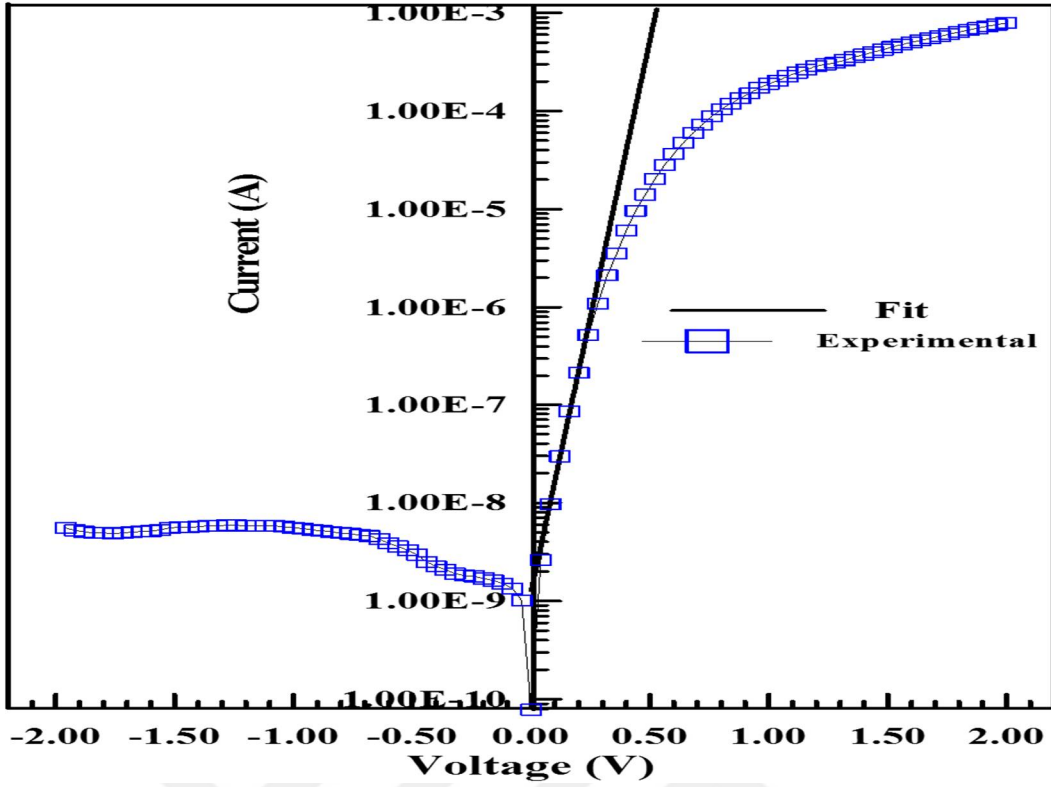
Sentezlenen polimerin SEM görüntüsü Şekil 4.28'de verilmiştir.



Şekil 4.28. Poli(2,4-PHEB)'in SEM görüntüsü

#### 4.4. Poli(2,4-PHEB)/*p*-Silikon Diyot'un Elektriksel Karakterizasyonu

Şekil 4.29'da oda sıcaklığında poli(2,4-PHEB)/*p*-Si doğrultucu eklemnin akım-gerilim eğrisi verilmiştir. Termo iyonik emisyon teorisi geçerli bir mekanizmadır. Bu teoriye göre; akım akışı, bariyer bağlantısı üzerinde elektronların emisyonundan kaynaklanmaktadır (Schrode D.K. 2006).



Şekil 4.29. Oda sıcaklığında poli(2,4-PHEB)/p-Si doğrultucu eklemnin akım-gerilim eğrisi

Burada poli(2,4-PHEB)/p-Silikon diyot'un elektriksel karakterizasyonu için kullanıldı. Ters akım sırasıyla  $1.45 \cdot 10^5$  ve  $1.27 \cdot 10^{-9}$  A olarak hesaplanmıştır (Cervini, 1997)

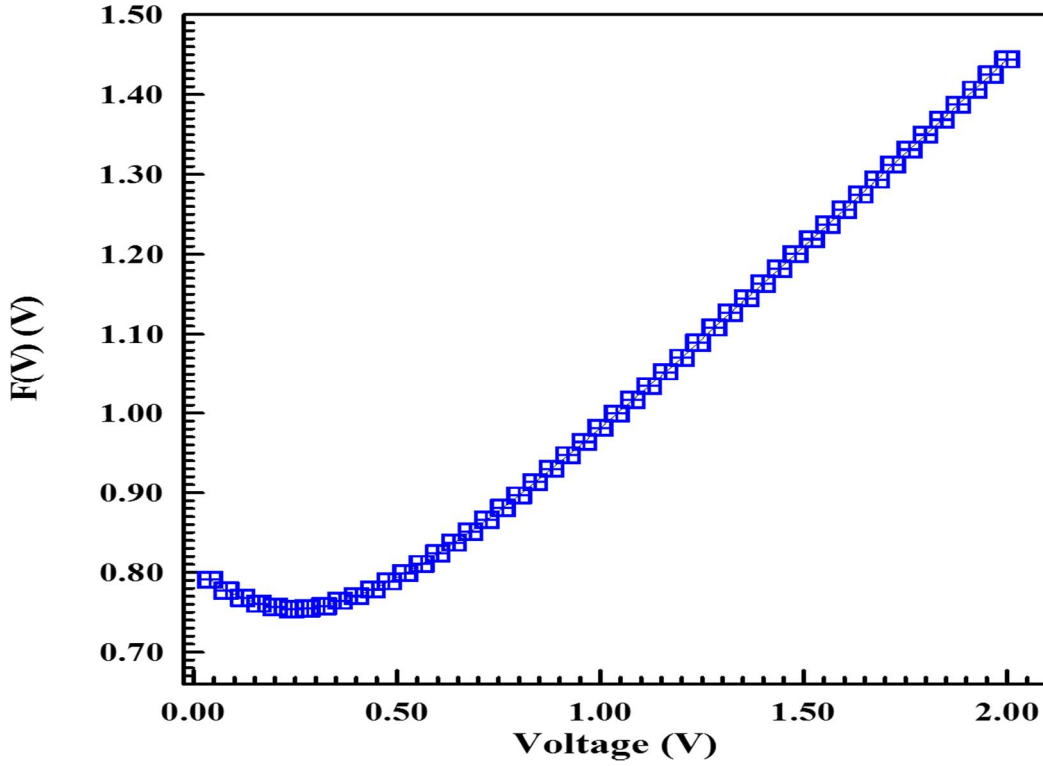
$$I = AA \cdot T^2 \exp[-(q\Phi_b)/kT] \quad (1)$$

Burada; T (Kelvin) sıcaklıktır ve A \* yarı iletken Richardson sabiti ve p-tipi Si için bir  $32/\text{cm}^2\text{K}^2$  eşittir ( $7.85 \times 10^{-3}\text{m}^2$ )  $\Phi_b$  sıfır önyargı en etkili bariyer yüksekliği, elektron yükü, V gerilim, k Boltzmann sabitini ifade etmektedir.

$$n = (q/kT)[dV/d(\ln I)] \quad (2)$$

$\Phi_b$  ve n Schottky kontaklar için çok önemli parametrelerdir.  $\Phi_b$  yüksek olmalıdır ve n, mümkün olduğu kadar düşük olması istenilir. 'n' değeri ideal doğrultucu eklemler için 1'e eşittir. Burada; doğrultucu eklem ideal bir davranış gösteriyor, n değeri arttıkça ideal olmayan davranışlar gösterecektir. Diğer yandan, bariyer yüksekliği homojen olmaması, bağlantı malzeme arasında bir oksit tabakası ya da yönü olarak, yüksek dizi direnci nedeniyle, daha düşük değerleri,  $\Phi_b$  elektrik alanını alçaltacaktır. Bu çalışmada,  $\Phi_b$  ve n değerleri sırasıyla 0.85 eV ve 1.49 olarak hesaplanmıştır. Bulunan değerler p tipi-Si için kabul edilebilir değerlerdir (Roderick E.H, 1988).

Seri direnç 'Rs' cihazların performansını etkileyen önemli bir parametredir. Nötr bölge direnci ve ohmik bölge direniş oluşur ve ileri I-V eğrilerinin eğimleri daha yüksek görünür. Bu bağlamda, değiştirilmiş Norde yöntemi ile  $\Phi_b$  ve  $R_s$  değerleri kullanılmıştır.



Şekil 4.30. Poli(2,4-PHEB)/p-Si doğrultucu eklem A F(V)-V eğrisi

Modifiye Norde yöntemi aşağıdaki denklemin hesaplamasıyla bulunur.

$$F(V) = (V/2) - (kT/q) \ln[I(V)/(AA * T^2)] \quad (3)$$

$F(V)$  değerinin minimum değeri denkleme yazılarak denklem çözülür.

$$\Phi_b = F(V_0) + (V_0/2) - (kT/q) \quad (4)$$

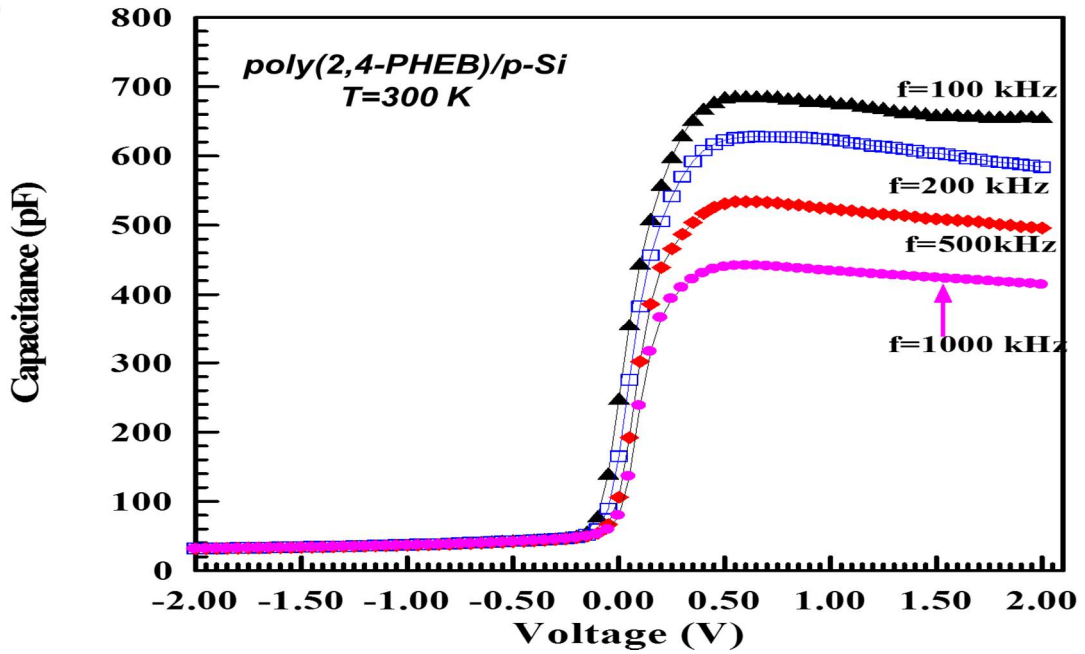
$F(V_0)$ ;  $F(V)$  ve  $V_0$ 'ın minimum olduğu değere karşılık gelen bir yanlılıktır. Şekil 4.29'da  $F(V)$  poli(2,4- PHEB )/p-tipi Si doğrultucu eklem A  $F(V)$ - $V$  eğrisi gösterildi.  $\Phi_b$  değeri denklem 4 ile 0,85 eV olarak hesaplanmıştır. Bundan başka, değiştirilmiş Norde yöntemi,  $R_s$  değeri, denklem 5 ile hesaplanabilir.

$$R_s = [kT(\gamma - n)]/qI \quad (5)$$

Poli(2,4- PHEB )/p-tipi Si doğrultucu eklemi için  $\gamma$  tam sayıdır ve  $n$  ile  $I$ 'dan daha yüksektir.  $V_0$  değeri poli(2,4- PHEB )/p-tipi Si doğrultucu eklemi için  $5.19 * 10^{-7}$  A olarak

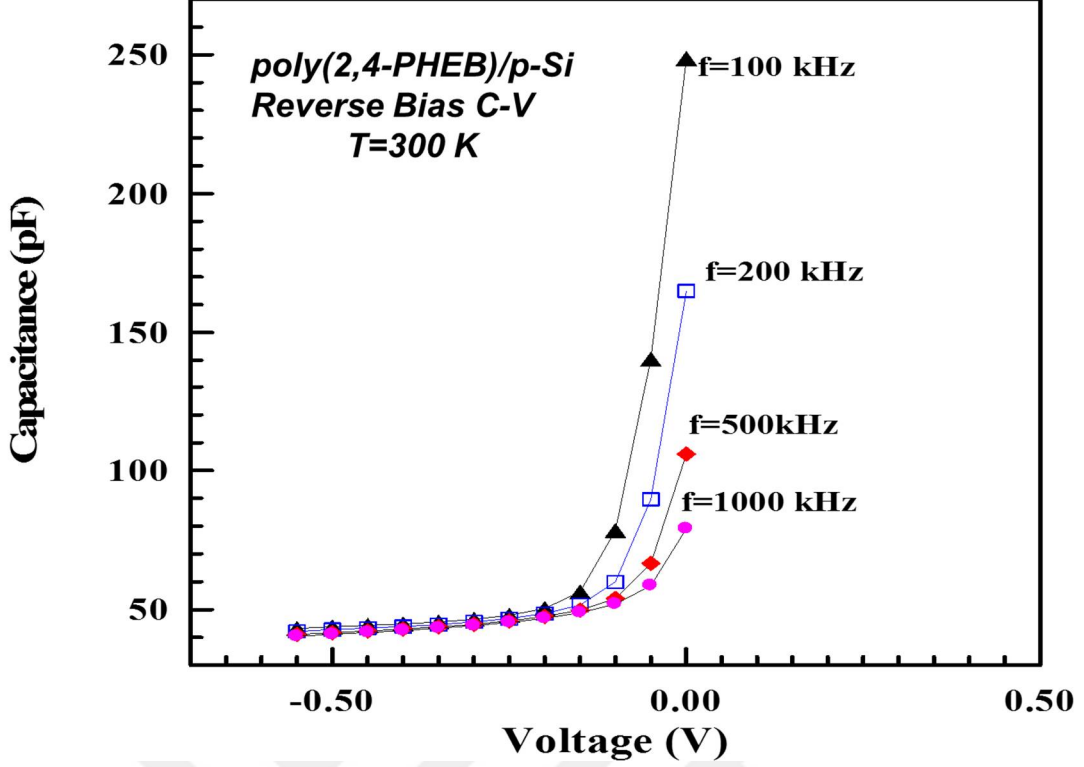
bulunmuştur.  $R_s$  değeri deneysel değiştirilmiş Norde yöntemi kullanılarak, yaklaşık  $25 \text{ k}\Omega$  olarak hesaplanmıştır (Norde H, 1979).

(C-V) eğrisine bağlı kapasitans ölçümleri Schottky bariyer olarak yabancı madde konsantrasyonunu belirlemek için kullanılabilir. Bu, cihazın tüketim bölgesinde sığasının ölçülmesiyle gerçekleştirilir. Kapasitans ölçümü için bir AC geriliminin bir DC magnetik alana aktarılması ile ölçülmektedir. Şekil 4.30'da Frekansa bağlı poli(2,4-PHEB)/p-Si doğrultucu eklem ileri-geri besleme kapasitans-gerilim eğrisi Frekansa bağlı poli(2,4-PHEB)/p-Si doğrultucu eklem ileri-geri besleme kapasitans-gerilim eğrisi gösterilmiştir. Şekil 4.31'de de görüldüğü üzere kapasitans değerleri ileri besleme için artan frekans değerleriyle azalmıştır. Bu poli(2,4-PHEB) ile p- tipi Si arasında yer alan ara yüzey durum tepkisi daha yüksek frekanslara doğru azalır anlamına gelir. (Bruno F.F. ve ark., 2002).



Şekil 4.31. Frekansa bağlı poli(2,4-PHEB)/p-Si doğrultucu eklem ileri-geri besleme kapasitans-gerilim eğrisi





Şekil 4.32. Frekansa bağlı poli(2,4-PHEB)/p-Si doğrultucu eklemnin geri besleme-kapasitans eğrisi

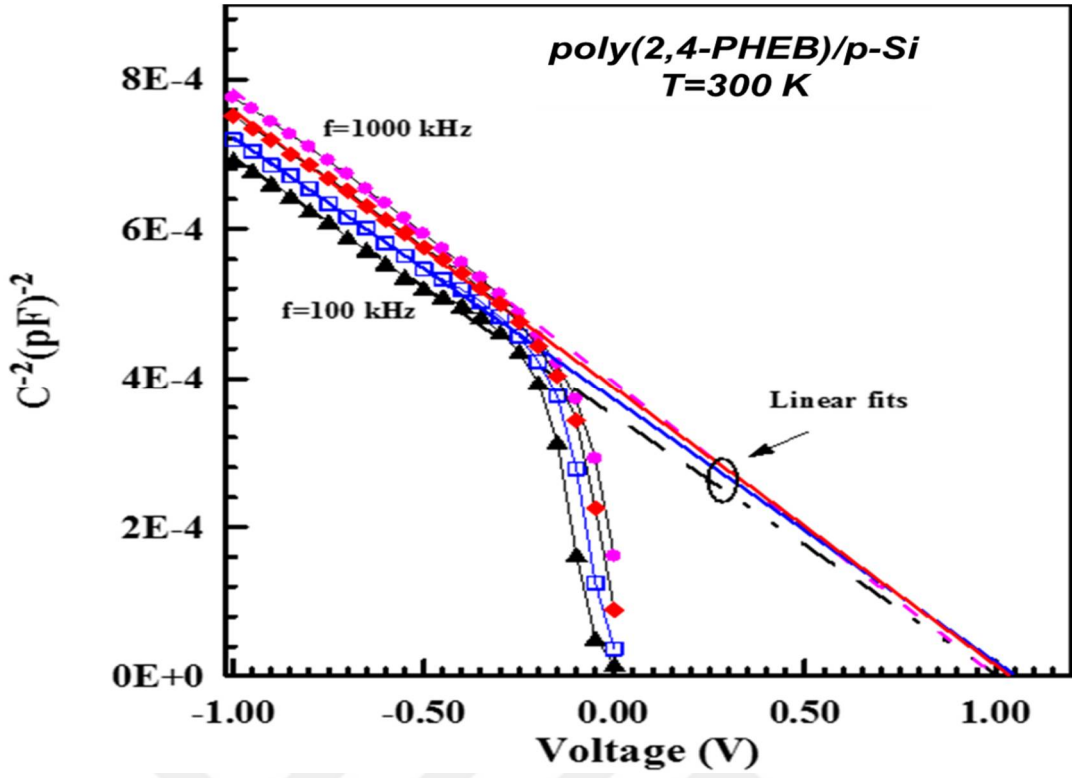
Şekil 4.32’de görülen geri besleme kapasitans-gerilim eğrisi frekanstan hemen hemen bağımsız olmuştur. Geri besleme  $1/C^2-V$  değerleri yabancı madde konsantrasyonunu belirlemek ve ortalama doğrultucu cihaz bariyer yüksekliğini hesaplamak için kullanılabilir (Norde H, 1979).

Frekansa bağlı  $1/C^2-V$  eğrisi şekil 4.33’te verilmiştir.  $\Phi_b$  değeri aşağıdaki denklemle hesaplanır. Burada da  $\Phi_b$  değerinin uygulanan frekanstan bağımsız olduğu görülmektedir.

$$\Phi_b = V_{bi} + V_n \quad (6)$$

Burada, uygulanan frekans 500 kHz ve  $\Phi_b$  değeri 1.04 eV olarak hesaplanmıştır. Bu değer, I-V arası belirgin bir şekilde daha yüksektir. Bu, geçmiş özellikleri yerine düşük ya da yüksek engelleyici bölümlerin sadece ortalama engel yüksekliğini ölçer ve ideal olmayan bir düzeltici bağlanması beklenen bir durumdur. Bununla birlikte, elde edilen I-V özelliklerine engel yüksekliği taşıyan bariyer yüksekliğini ölçer (Norde H, 1979).





Şekil 4.33. Frekansa bağlı  $1/C^2$ -V eğrisi

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

2,4-dihidroksi asetofenon ve fenilhidrazin varlığında 2,4-PHEB başarıyla sentezlenmiştir. Kristal halde elde edilen 2,4-PHEB; X-ışınları kırınımı yöntemiyle ilk kez karakterize edilmiştir. 2,4-PHEB'in farklı yükseltgenler eşliğinde oksidatif polikondenzasyonu çalışılmış; derişim, sıcaklık ve süre gibi parametrelerin polimer verimine etkisi olduğu saptanmıştır. Yapılan bu çalışma sonucunda (2,4-PHEB)'in hem NaOCl yükseltgeni hem de hava oksijeni yükseltgeni kullanıldığında polimerleştiği gözlemlenirken; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yükseltgeni kullanıldığında polimerleşmenin gerçekleşmediği gözlemlenmiştir. Yapılan bu çalışma ile ilk kez ferromagnetik özelliğe sahip bir poli(fenoksi-ketimin) elde edilmiştir.

Yapısında hidroksil ve ketimin grubu bulunduran poli(2,4-PHEB); açık havada kararlı olup, işlenebilirlik açısından çözünebilirlik özelliğine sahiptir Bu özelliği sayesinde kopolimer sentezi ve film oluşturma gibi kullanım alanları bulabilecektir.

Polimerlerin yapısı; çeşitli spektral analizlerle (<sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, UV-Vis) aydınlatılmıştır. Yapılan analizler, oksidatif polikondenzasyon sonucunda oluşan polimerin birbirleri ile fenol halkasının *o*-, *p*- karbonlarından birleşmiş, yapıda her iki hidroksil grubunun varlığını devam ettirdiği görülmüştür.

SEC analizi sonuçlarına göre; hava oksijeni yükseltgen kullanılarak sentezlenen polimerde %70 oranındayüksek mol kütleli polimerik ürün elde edilirken; NaOCl ile %60 oranında düşük mol kütleli polimerik ürün elde edilmiştir. Her iki yükseltgenle sentezlenen polimerin verimlerini de dikkate aldığımızda fraksiyonlama yaparak hem yüksek verim, hem de yüksek mol kütleli ürün eldesi için atmosferik oksijenin NaOCl'ye karşı daha aktif olduğunu söyleyebiliriz. 20.500 g.mol<sup>-1</sup>; 27.200 g.mol<sup>-1</sup> ve 1,33 NaOCl yükseltgen kullanılarak sentezlenen polimer için 46.680 g.mol<sup>-1</sup>; 50.140 g.mol<sup>-1</sup> ve 1,03 olarak hesaplanmıştır.

Termal analiz sonuçları incelendiğinde monomer ile polimerin bozunma sıcaklıklarının farklı olduğu belirlenmiştir. Ayrıca sentezlenen polimerin hidrofilik özelliğe sahip olduğu ve yapısında absorbe su bulundurduğu görülmüştür.

Gözlemlenen band boşlukları (1,76 eV), polimerin yarı iletken özelliğe sahip olduğunu göstermekte ve güneş pili uygulamaları için ümit verici nitelikte olduğu anlaşılmaktadır.

İlk kez bir poli(fenoksi-ketimin), Shottky diyot materyal olarak uygulanmıştır ve iyi sonuçlar elde edilmiştir.

Bu veriler neticesinde; poli(2,4-PHEB), elektronik cihaz uygulamalarında kullanılabilmesi bakımından umut verici niteliktedir.



## 6. KAYNAKLAR

- Aboud N. A. and Hilban S. H. Theoretical study of structures, IR and NMR of some aliphatic hydrazones derived from aliphatic aldehydes and hydrazine by DFT method. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 5(5):324-331(2013).
- Ağırçötüren, T. 2013. Yüksek lisans tezi (basılmamış). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 50 s., Kahramanmaraş.
- 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.
- Akkara J. A., Senecal, D.L. Kaplan, *J Polym Sci Pol Chem*, 29 (1991) 1561-1574.
- 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.
- Baughman, R.H., Bredas, J.L., Chance, R.R., Elsenbaumer, R.L. and Shacklette, L.W. 1982. *Chem.Rev.*, 82, 209.
- C. Coskun, S. Aydoğan, H. Efeoglu, *Semicond Sci Tech*, 19 (2004) 242-246.
- Campbell, D., White J.R., 1989. *Polymer Characterization-Physical Techniques*. Chapman and Hall Publ. London
- Cui Y., Han X., Ding Y., Lu Z., Enzymatic synthesis of polyphenols with longer conjugation lengths, *Polymer Bulletin*, 64:647–656 (2010).
- Schroder D.K., *Semiconductor Material and Device Characterization*, in, Wiley-IEEE Press, New York, 2006.
- Demir, H.Ö. 2000. Yüksek lisans tezi (basılmamış). Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, 93 s., Kahramanmaraş.
- Mart, H. 2002. Doktora tezi (basılmamış). Niğde Üniversitesi, 75s., Niğde.
- 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.
- E.H. Rhoderick, R.H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, 2nd ed., Clarendon, Oxford, 1988.

- 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.
- F.F. Bruno, R. Nagarajan, J. Kumar, L.A. Samuelson, *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, A39 (2002) 1061-1068.
- Farrugia, L.J. ORTEP III for Windows-a version of ORTEP III with a graphical user interface(GUI). *Journal of Applied Crystallography*, 30,565 (1997).
- H. Norde, *Journal of Applied Physics*, 50 (1979) 5052-5053.
- Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 1998.
- Hamamoto K., H. Kawakita, K. Ohto, K. Inoue, *Reactive & Functional Polymers*, 69 (2009) 694-697
- 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'-Methylene-bis-salicylaldehyde with Aniline. *Journal of Macromolecular Science, Chem.*, A15(3), pp.439-446.
- Kaya, İ. and Bilici, A. 2006a. *Synthetic Metals*, 156, 736–744.
- Kaya, İ. and Bilici, A. 2006b. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 3795–3804.
- 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 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 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., Vilayetoğlu, A.R. and Mart, H. 2001. The Synthesis and properties of oligosalicylaldehyde and its Schiff base oligomers. *Polymer*, 42, 4859-4865.
- Knowles, A., Burgess c., 1984. *Practical Absorption 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.
- McCrum, N.G., Read, B.E., Williams G., 1967. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids, Wiley , London and New York.
- Maddams, W.F., 1982. Infrared and Raman Spectroscopy in analysis of Polymer Systems. Applied Science. London.
- Mart, H. 2002. Doktora tezi (basılmamış). Niğde Üniversitesi, 75s., Niğde.
- 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 phenoxy radicals. Zh. Kinetika i Kataliz, v.28, N.4, p.796-800.
- 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.
- Overgaard J. and Hibbs E. D., The experimental electron density in polymorphs A and B of the anti ulcer drug famotinate. Acta Crystallographica A60 480-487(2004).
- Parini, V.P., Kazakova, Z.S., Okarakova, M.N. and Berlin, A.A. 1962. Zh. Viskomolek. Soyed., V.4, N.4, p.510.
- R. Cervini, X.C. Li, G.W.C. Spencer, A.B. Holmes, S.C. Moratti, R.H. Friend, Synthetic Met, 84 (1997) 359-360.
- 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., Ismailova, Ch.O. and Liogonkiy, B.I. 1985c. Propylchlorohydrin ethers of oligo-naphthols and regularities of their synthesis. Zh. Vysokomolek. soed., A, v.27, N.2, p.289-294.

- 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.
- 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., Radzohabov, D.T. and Rybalka, K.V. Method of preparation of salts of oligo-naphthol derivative sulfoacids. Patent Russia 1181294, pages 4, 1985a.
- Saçak, M. 2004. *Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara.*
- Sarıkaya, Y. 2000. *Fizikokimya, Gazi Kitabevi, 361 s., Ankara.*
- SHELDRICK, G. M. SHELXL-97. Program for refinement of crystal structures. Göttingen, Germany: University of Göttingen(1997).
- SHELDRICK, G. M. SHELXS-97. Program for crystal structure solution. Göttingen (1997).
- 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.
- Turac, E., Sahmetlioglu E., Oxidative polymerization of 4-[(4-phenylazo-phenylimino)-methyl]-phenol catalyzed by horseradish peroxidase, *Synthetic Metals*, 160, 169–172, (2010).
- Young, R.J., 1981. *Introduction to Polymers. Chapman and Hall Publ. New York.*

biological

Kıyak<sup>4</sup>,niye  
University,

pus,

between 4-  
) sulfate, and  
ion methods.  
clinic system,  
s a distorted  
ter-molecular  
an infinite 3-  
ed and found  
of the metal  
and the results

biotechnology  
staff for their

l, Enzymatic

## Crystal Structure Analysis of 4-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)benzene-1,3-diol and Its Electrochemical Properties

Akif Arslan<sup>1</sup>, Fatma Gül Yeşilbayrak<sup>2</sup>, Hacı Ökkeş Demir<sup>2</sup>, Ömer Çelik<sup>3</sup>,  
Mehmet Aslantaş<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Düziçi Vocational School, Osmaniye Korkut Ata University, Osmaniye

<sup>2</sup>Chemistry Department, KSÜ, Avsar Campus, Kahramanmaraş

<sup>3</sup>Physics Education Department, Ziya Gökalp Education Faculty, Dicle University,  
Diyarbakır

<sup>4</sup>Physics Department, KSÜ, Avsar Campus, Kahramanmaraş

\*akifarslan@hotmail.com

The 4-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)benzene-1,3-diol, (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), was prepared by the reaction of 2,4-dihydroxy acetophenon with phenylhydrazine and characterized by single crystal X-ray diffraction, and its electrochemical properties studied using Cyclic Voltammetry (CV) technology. The title compound crystallizes in the orthorhombic system, space group *P*2<sub>1</sub>, *a*=5.3078(3), *b*=14.3756(8), *c*=16.1397(8)Å and *Z*=4. The crystal structure is stabilized by O-H···O strong intramolecular (Fig.1) and C-H···O, N-H···O and O-H···O intermolecular hydrogen-bond interactions. According to the CV measurement, the highest occupied molecular orbital-lowest unoccupied molecular orbital energy levels and the electrochemical band gap (*E<sub>g</sub>*) of 4-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)benzene-1,3-diol were found to be -5.602, -3.577 and 2.025 eV, respectively.

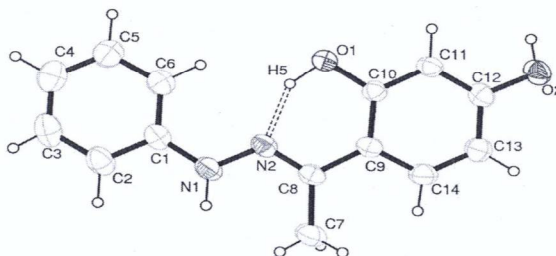


Figure 1. Molecular structure of the title compound.

We would like to thank DÜBTAM, University of Dicle, staff for their assistance without which this work could not have been accomplished.

**Keywords:** Crystallography, Hydrogen-Bond Interactions, Electrochemistry.



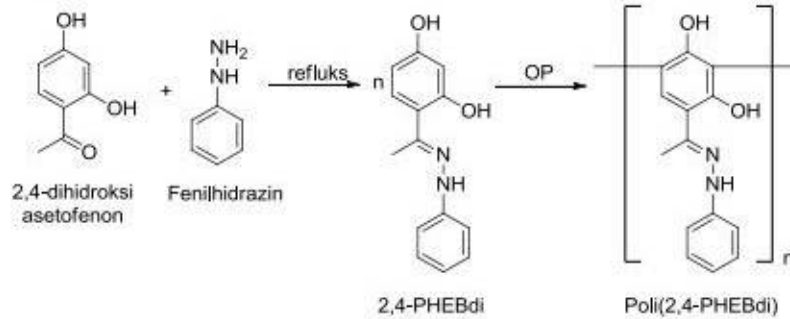


## 2,4-DİHİDROKSİASETOFENONDAN TÜRETİLMİŞ YENİ TÜR POLİ(FENOKSİ-KETİMİN) SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Fatma Gül Yeşilbayrak<sup>a</sup>, Hacı Ökkeş Demir<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü,  
Kahramanmaraş  
yslbyrk\_11@hotmail.com

Polifenoller paramagnetiklik, elektriksel yarı iletkenlik, elektrokimyasal hücrelerde kullanım ve yüksek enerji etkilerine dayanıklılık gibi kullanışlı özelliklere sahiptir. Bu özelliklerinden dolayı polifenoller, yüksek sıcaklıkta yüksek kararlılığa sahip malzemelerin, termostabilizatörlerin, grafit malzemelerin, epoksi oligomerlerin ve blok kopolimerlerin, fotorezistlerin, antistatik ve alev dayanıklı malzemelerin yapımında kullanılmıştır. Polifenollerin birçok fonksiyonel gruplu türevi sentezlenmiş olmasına rağmen, yeni özellikteki malzemelerin elde edilmesi bakımından farklı fonksiyonel gruplara sahip polifenollerin sentezi, günümüzde ki güncelliğini korumaktadır. Bu çalışmada, yapımda iki hidroksi grubu (-OH) ile birlikte ketimin (-CH<sub>3</sub>C=N) yan gruplu fenol türevi olan 4-[1-(2-fenilhidrazono)etil]benzen-1,3-diolün (2,4-PHEBdi) NaOCl, hava oksijeni ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> yükseltgenleriyle sulu bazik ortamda oksidatif polikondenzasyon (OP) reaksiyon şartları çalışıldı. Optimum reaksiyon şartları belirlendi. Ürünler UV-Vis, FTIR ve <sup>1</sup>H-NMR gibi spektroskopik yöntemlerle ve GPC (Jel Geçirgenlik Kromatografisi) tekniğiyle karakterize edildi.



Ayrıca elde edilen ürünlerin termal, elektriksel iletkenlik, floresans, magnetik ve antimikrobiyal özellikleri araştırıldı. Optimum reaksiyon şartlarına göre en yüksek dönüşüm hava oksijeniyle gerçekleşti.



# V. ULUSAL POLİMER BİLİM VE TEKNOLOJİSİ KONGRESİ

**TOKAT 2014**

## Crystal Structure Analysis of 4-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)benzene-1,3-diol and Its Electrochemical Properties

Akif Arslan<sup>1</sup>, Fatma Gül Yeşilbayrak<sup>2</sup>, Hacı Ökkeş Demir<sup>2</sup>, Ömer Çelik<sup>3</sup>,  
Mehmet Aslantaş<sup>4</sup>

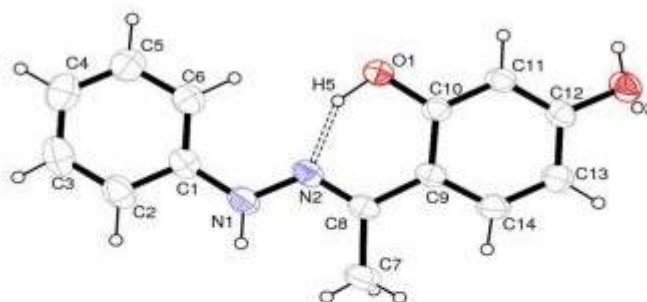
<sup>1</sup>*Dizici Vocational School, Osmaniye Korkut Ata University, Osmaniye*

<sup>2</sup>*Chemistry Department, KSÜ, Avsar Campus, Kahramanmaraş*

<sup>3</sup>*Physics Education Department, Ziya Gökalp Education Faculty, Dicle University, Diyarbakır*

<sup>4</sup>*Physics Department, KSÜ, Avsar Campus, Kahramanmaraş*  
\*akifarslan@hotmail.com

The 4-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)benzene-1,3-diol, (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), was prepared by the reaction of 2,4-dihydroxy acetophenon with phenylhydrazine and characterized by single crystal X-ray diffraction, and its electrochemical properties studied using Cyclic Voltammetry (CV) technology. The title compound crystallizes in the orthorhombic system, space group *P*2<sub>1</sub>, *a*=5.3078(3), *b*=14.3756(8), *c*=16.1397(8)Å and *Z*=4. The crystal structure is stabilized by O-H···O strong intramolecular (Fig.1) and C-H···O, N-H···O and O-H···O intermolecular hydrogen-bond interactions. According to the CV measurement, the highest occupied molecular orbital-lowest unoccupied molecular orbital energy levels and the electrochemical band gap (*E<sub>g</sub>*) of 4-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)benzene-1,3-diol were found to be -5.602, -3.577 and 2.025 eV, respectively.



**Figure 1.** Molecular structure of the title compound.

We would like to thank DÜBTAM, University of Dicle, staff for their assistance without which this work could not have been accomplished.

**Keywords:** Crystallography, Hydrogen-Bond Interactions, Electrochemistry.





**TUCr2014**  
**4th NATIONAL CRYSTALLOGRAPHIC**  
**MEETING**  
**With International Participation**

**ABSTRACT BOOK**

**17-19 May 2014**  
**Dicle University, Diyarbakır / Turkey**

## **ÖZGEÇMİŞ**

### **Kişisel Bilgiler**

Adı, soyadı : Fatma Gül YEŞİLBAYRAK

Uyruğu : T.C.

Doğum tarihi ve yeri : 10.04.1990 / Kahramanmaraş

Medeni hali : Bekar

Tel : 0530 799 35 97

E-posta : fgykara@gmail.com

### **Eğitim**

<b>Derece</b>	<b>Eğitim Birimi</b>	<b>Mezuniyet tarihi</b>
Yüksek lisans	KSÜ / Kimya Bölümü	2014
Lisans	Selçuk Üniversitesi/ Kimya Mühendisliği	2012
Lise	Çukurova Elektrik Anadolu Lisesi	2008

### **Yabancı Dil**

İngilizce