

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**2-[(PRİDİN-3-İL-METİLEN)AMİNO]FENOLÜN YÜKSELTGEN  
POLİMERİZASYONU**

**Derya EMDİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**ANKARA  
2007**

**Her hakkı saklıdır**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

### 2-[(PRİDİN-3-İL-METİLEN)AMİNO]FENOLÜN YÜKSELTGEN POLİMERİZASYONU

Derya EMDİ

Ankara Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Mehmet SAÇAK

2-[(Pridin-3-İl-Metilen)Amino]Fenol (2-PMAP)'ün polimeri, bazik ortamda, yükseltgen olarak hava oksijeni kullanılarak oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile sentezlendi. Prosesin temel değerleri ve optimum reaksiyon koşulları belirlendi. Polimerin verimi %71,38 olarak bulundu. Sentezlenen monomer ve polimerin yapıları, FTIR, UV, <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C-NMR ve elementel analiz yöntemleri ile aydınlatıldı. FTIR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR verilerine göre; polimerizasyon, 2-PMAP'ın -OH gruplarına göre, *orto* ve *para* konumlarından gerçekleşmektedir. Mol kütlesi dağılım değerleri ise GPC ölçümleri ile belirlenmiştir. Poli-2-PMAP'ın sayıca ortalama mol kütlesi (M<sub>n</sub>), kütlece ortalama mol kütlesi (M<sub>w</sub>) ve heterojenlik indisi sırasıyla 7150, 8000 g mol<sup>-1</sup> ve 1,119 olarak bulunmuştur. 2-PMAP, 2-PMAP-Cd, 2-PMAP-Co, 2-PMAP-Cu, 2-PMAP-Zn, Poli-2-PMAP, Poli-2-PMAP-Cd, Poli-2-PMAP-Co, Poli-2-PMAP-Cu ve Poli-2-PMAP-Zn monomer/polimer-metal komplekslerinin termal analizleri 15-1000°C arasında N<sub>2</sub> atmosferinde incelenmiştir. Sentezlenen maddelerin antimikrobiyal aktiviteleri incelenmiştir.

**2007, 112 sayfa**

**Anahtar Kelimeler:** Oksidatif polikondensasyon, 2-[(Pridin-3-İl-Metilen)Amino]fenol, monomer ve metal kompleksleri, termal analiz.

## ABSTRACT

Master Thesis

### OXIDATIVE POLYMERIZATION OF 2-[(PYRIDINE-3-YL-METHYLENE)AMINO]PHENOL

Derya EMDİ

Ankara University  
Graduate School of Science  
Department of Chemistry

Supervisor: Prof.Dr.Mehmet SAÇAK

The oxidative polycondensation of 2-[(pyridine-3-yl-methylene)amino]phenol (2-PMAP) has been accomplished by using air O<sub>2</sub> oxidant in aqueous alkaline medium. Optimum reaction conditions of the oxidative polycondensation and the main parameters of the process were established. At optimum reaction conditions, yield of the products was found to be 71.38%. The structures of the obtained monomer and polymer were confirmed by FT-IR, UV-vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR and elemental analysis. The characterization was made by TGA-DTA, using gel permeation chromatography (GPC) and solubility tests. The FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR and <sup>13</sup>C-NMR data show that the polymerization proceeded by the C-C coupling of *ortho* and *para* positions according to -OH group of 2-[(pyridine-3-yl-methylene) amino]phenol. The molecular weight distribution values of the product were determined by GPC. The number-average molecular weight (M<sub>n</sub>), weight-average molecular weight (M<sub>w</sub>) and polydispersity index (PDI) values of Poli-2-PMAP were found to be 7150, 8000 g mol<sup>-1</sup> and 1,119 for air O<sub>2</sub> oxidant, respectively. Thermal analysis results of Poli-2-PMAP demonstrated to be stability against thermal decomposition. Thermal analyses of 2-PMAP, 2-PMAP-Cd, 2-PMAP-Co, 2-PMAP-Cu, 2-PMAP-Zn, Poli-2-PMAP, Poli-2-PMAP-Cd, Poli-2-PMAP-Co, Poli-2-PMAP-Cu and Poli-2-PMAP-Zn monomer/polymer-metal complex compounds were investigated in a N<sub>2</sub> atmosphere between 15-1000°C. Antibacteria and antifungal activities of synthesized compounds were examined against some selected bacteria and fungus.

**2007, 112 pages**

**Key words:** Oxidative polycondensation, 2-[(pyridine-3-yl-methylene) amino]phenol, monomer and metal complexes, thermal degradation.

## TEŞEKKÜR

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

Ayrıca çalışmalarım sırasında maddi ve manevi desteğini gördüğüm Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumuna (TÜBİTAK), Doç. Dr. Meral KARAKIŞLA, Doç. Dr. İsmet Kaya ve antimikrobiyal aktivitelerin araştırmasını yapan Dr. Sevil TOROĞLU'na, tez çalışmam süresince desteğini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Derya EMDİ  
Ankara, Eylül 2007

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
SİMGELER DİZİNİ .....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ .....	x
1. GİRİŞ .....	1
1.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler .....	3
1.2 Polimerlerin Sentezi .....	4
1.2.1 Basamaklı polimerizasyon .....	5
1.2.2 Katılma polimerizasyonu .....	6
1.2.3 Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonun karşılaştırılması ..	8
1.3 Polimerlerizasyon Teknikleri .....	9
1.4 Polimerlerde Mol Kütlesi .....	11
1.4.1 Mol kütlesi dağılımı .....	13
1.5 Polimerlerin Isıl Özellikleri .....	17
1.5.1 Termal analiz yöntemleri .....	19
1.6 Schiff Bazları .....	21
1.7 Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyonları ve Polimerleri .....	23
1.8 Fenollerin Oksidatif Polimerizasyonu .....	25
1.9 Polifenollerin Özellikleri .....	29
1.10 Polifenollerin Kullanım Alanları .....	32
2. KAYNAK ÖZETLERİ .....	34
3. MATERYAL VE YÖNTEM .....	56
3.1 Materyal .....	56
3.1.1 Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler .....	56
3.1.2 Kullanılan cihazlar .....	59
3.2 Yöntem .....	60
3.2.1 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün sentezi .....	60

3.2.2 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonu .....	61
3.2.3 Monomer ve polimerlerin metal komplekslerinin sentezi .....	61
3.2.3.1 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün metal komplekslerinin sentezi .....	61
3.2.3.2 Poli(2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenol)'ün metal komplekslerinin sentezi .....	62
3.2.4 Antibiyotik disklerin ve mikroorganizma kültürlerinin hazırlanması .....	63
3.2.4.1 Antibiyotik disklerin hazırlanması .....	63
3.2.4.2 Mikroorganizma kültürlerinin hazırlanması .....	63
4. BULGULAR VE TARTIŞMA .....	64
4.1 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün oksidatif polikondenzasyonu üzerine reaksiyon şartlarının etkisi .....	64
4.1.1 Poli(2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenol)'ün sentezinde monomer derişiminin etkisi .....	65
4.1.2 Poli(2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenol)'ün sentezinde sıcaklığın etkisi .....	66
4.1.3 Poli(2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenol)'ün sentezinde sürenin etkisi .....	67
4.2 Monomer ve Polimerlerin Karakterizasyonu .....	68
4.2.1 FTIR spektrumları .....	68
4.2.2 <sup>1</sup> H- ve <sup>13</sup> C-NMR spektrumları .....	70
4.2.3 Reaksiyon Mekanizmaları .....	74
4.2.4 Mol kütlesi .....	76
4.2.5 UV-Visible spektrumları .....	77
4.2.6 Monomer ve polimerlerin kimyasal bileşimi, erime noktası ve fiziksel görünümü .....	78
4.2.7 Çözünürlük .....	79
4.2.8 TG-DTA eğrileri .....	80
4.3 Metal Kompleksleri ve Karakterizasyonu .....	84
4.4 Antimikrobiyal Etki .....	94
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER .....	102
KAYNAKLAR .....	104
ÖZGEÇMİŞ .....	112

## SİMGELER DİZİNİ

°A	Angstrom
°C	Derece Santigrad
g	Gram
$\lambda_{\max}$	Maksimum Dalga Boyu
mL	Mililitre
cm	Santimetre
nm	Nanometre
%	Yüzde
Ar-	Aromatik
DMF	Dimetil formamid
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMSO-d <sub>6</sub>	Dötero Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel Tarama Kalorimetresi
DTA	Diferansiyel Termik Analiz
E.n.	Erime Noktası
FTIR	Fourier Transform Infrared Spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
H.I.	Heterojenlik İndeksi
IR	Infrared Spektroskopisi
M	Metal
MA	Molekül Ağırlığı
M <sub>n</sub>	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M <sub>w</sub>	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
MKD	Mol Kütle Dağılımı
M-O	Metal Oksijen Bağı
M-N	Metal Azot Koordine Kovalent Bağı
NLO	Non-lineer optik
OQ	Oligooksikinolin
PP	Polipropilen
ppm	Milyonda bir kısım
PPO	Poli(2,6-dimetil fenilen oksit)
s	Saniye
T <sub>e</sub>	Kristal Erime Noktası
T <sub>g</sub>	Camsı Geçiş Sıcaklığı
TG	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofur
UV	Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
<sup>1</sup> H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
<sup>13</sup> C-NMR	Karbon 13 Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
2-PMAP	2-[(Pridin-3-İl-Metilen)Amino]fenol

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Diferansiyel termal analizde a. $\Delta T$ ve T sıcaklıklarının ölçülmesi, b. $\Delta T$ -T grafiğinin şematik olarak gösterilmesi.....	19
Şekil 1.2 Schiff bazları oluşum mekanizması.....	21
Şekil 1.3 Poli- <i>p</i> -fenilenin sentezi .....	23
Şekil 2.1 2,6-disübstitüye fenollerin oksidatif polimerizasyonu .....	34
Şekil 2.2 Kinonların vinil monomerleriyle kopolimerleşmesi .....	36
Şekil 2.3 Oligooksikinolinin sentezi .....	37
Şekil 2.4 Oligo-2-aminopiridin (a) ve oligo-4-aminopiridin (b) yapısı .....	38
Şekil 2.5 Rezorsinol ve anilin kooligomeri.....	38
Şekil 2.6 Oligoaminofenollerin yapısı .....	39
Şekil 2.7 Oligorezorsinolün yapısı .....	40
Şekil 2.8 Oligosalisilaldehitin sentezi .....	40
Şekil 2.9 Bir azo oligomer (II) ile onun özelliklerini karşılaştırmak için sentezlenen bir model bileşik (I) .....	43
Şekil 2.10 Stiren-maleik anhidrit kopolimerinin tiyosemikarbazit ve salisil aldehit ile Schiff baz biçimine modifiye edilme tepkimesi .....	45
Şekil 2.11 Polistiren destekli iki yeni tür polimer, PSHQAD (I) ve PSOPD (II) .....	45
Şekil 2.12 ( $\omega$ -hidroksialkiloksi)anilinler ile 5-nitro-2-tiyofenkaboksaldehitin kondensasyonu sonucu elde edilen Schiff bazı monomerler .....	46
Şekil 2.13 4( $\omega$ -metakriloiloksi)anilin(-nitro-2-tiyenil)anilin metakrilatın polimerleşme reaksiyonu .....	46
Şekil 2.14 Schiff bazı monomer ile metil metakrilat ve etil akrilatın kopolimerizasyonu ile yeni tür polimer Schiff bazlarına örnek .....	47
Şekil 2.15 2,4-dihidroksi benzaldehit ve anilin ile akriloil klorürün kondensasyonu....	48
Şekil 2.16 Poli(2-hidroksi-4-akriloiloksi-N-fenilbenzilidin)in metal kompleksleri .....	48
Şekil 2.17 $\alpha$ - ve $\beta$ -naftil aminin <i>p</i> -hidroksi benzaldehit ile kondensasyon ürünleri .....	49
Şekil 2.18 Oligo-2-hidroksi-1-naftaldehitin sentezi .....	51
Şekil 2.19 Oligo-4-hidroksibenzaldehitin sentezi .....	53
Şekil 3.1 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün sentezi .....	60
Şekil 3.2 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün oksidatif polimerizasyonu .....	61
Şekil 3.3 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün metal komplekslerinin sentezi .....	62



Şekil 3.4 Poli(2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenol)'ün metal komplekslerinin sentezi .....	62
Şekil 4.1 Poli-2-PMAP sentezinde, monomer derişiminin % verim üzerine etkisi .....	65
Şekil 4.2 Poli-2-PMAP sentezinde, sıcaklığın % verim üzerine etkisi .....	66
Şekil 4.3 Poli-2-PMAP sentezinde, sürenin % verim üzerine etkisi .....	67
Şekil 4.4 2-PMAP'ın FTIR spektrumu .....	68
Şekil 4.5 Poli-2-PMAP'ın FTIR spektrumu .....	69
Şekil 4.6 2-PMAP'ın açık yapısı .....	71
Şekil 4.7 2-PMAP'ın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	71
Şekil 4.8 2-PMAP'ın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	72
Şekil 4.9 Poli-2-PMAP'ın <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	73
Şekil 4.10 Poli-2-PMAP'ın <sup>13</sup> C-NMR spektrumu .....	73
Şekil 4.11 Poli-2-PMAP'ın oluşum mekanizması .....	75
Şekil 4.12 Poli-2-PMAP'ın yapısal şeklinden bir kısım .....	76
Şekil 4.13 1) 2-PMAP, 2) poli-2-PMAP'ın UV spektrumları .....	77
Şekil 4.14 2-PMAP'ın TG-DTA eğrisi .....	83
Şekil 4.15 Poli-2-PMAP'ın TG-DTA eğrisi .....	83
Şekil 4.16 2-PMAP-Cd metal kompleksinin FTIR spektrumu .....	85
Şekil 4.17 2-PMAP-Co metal kompleksinin FTIR spektrumu .....	85
Şekil 4.18 2-PMAP metal kompleksinin FTIR spektrumu .....	86
Şekil 4.19 2-PMAP-Zn metal kompleksinin FTIR spektrumu .....	86
Şekil 4.20 Poli-2-PMAP-Cd metal kompleksinin FTIR spektrumu .....	87
Şekil 4.21 Poli-2-PMAP-Co metal kompleksinin FTIR spektrumu .....	87
Şekil 4.22 Poli-2-PMAP-Cu metal kompleksinin FTIR spektrumu .....	88
Şekil 4.23 Poli-2-PMAP-Zn metal kompleksinin FTIR spektrumu .....	88
Şekil 4.24 Monomer-metal komplekslerinin UV spektrumu .....	89
Şekil 4.25 Polimer-metal komplekslerinin UV spektrumu .....	89
Şekil 4.26 2-PMAP-metal komplekslerinin TGA eğrisi .....	91
Şekil 4.27 P-2-PMAP-metal komplekslerinin TGA eğrisi .....	92
Şekil 4.28 2-PMAP-metal komplekslerinin DTA eğrisi .....	93
Şekil 4.29 Poli-2-PMAP-metal komplekslerinin DTA eğrisi .....	93
Şekil 4.30 Mikroorganizmalara etki eden madde sayısı .....	97

Şekil 4.31 Sentezlenen maddelerinden bazılarının a. <i>Escherichia coli</i> bakterisi üzerinde, b. <i>Kluyveromyces fragilis</i> mantarı üzerindeki inhibisyon zonları .....	98
Şekil 4.32 Sentezlenen maddelerinden bazılarının a. <i>Kluyveromyces fragilis</i> mantarı üzerinde, b. <i>Staphylococcus aureus</i> bakterisi üzerindeki inhibisyon zonları .....	99
Şekil 4.33 Sentezlenen maddelerinden bazılarının <i>Klebsiella pneumoniae</i> bakterisi a. ve b. üzerindeki inhibisyon zonları .....	99
Şekil 4.34 Sentezlenen maddelerinden bazılarının <i>Mycobacterium smegmatis</i> bakterisi a. ve b. üzerindeki inhibisyon zonları .....	100
Şekil 4.35 Sentezlenen maddelerinden bazılarının a. <i>Pseudomonas aeruginosa</i> , b. <i>Enterococcus cloaca</i> mantarları üzerindeki inhibisyon zonları .....	100
Şekil 4.36 Sentezlenen maddelerinden bazılarının <i>Bacillus megaterium</i> bakterisi a. ve b. üzerindeki inhibisyon zonları .....	101
Şekil 5.1. Poli-2-PMAP'nin yapısal şeklinden bir kısım .....	102

## ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Poli-2-PMAP'nin mol kütlesi değerleri .....	76
Çizelge 4.2 Sentezlenen maddelerin elementel analiz ve erime noktası değerleri .....	78
Çizelge 4.3 Sentezlenen maddelerin çözünürlük testi .....	79
Çizelge 4.4 Monomer ve polimerin TGA değerleri .....	80
Çizelge 4.5 Polimer ve monomer metal komplekslerinin UV spektrum değerleri .....	90
Çizelge 4.6 Monomer ve polimer metal komplekslerinin TGA değerleri .....	91
Çizelge 4.7 Sentezlenen maddelerin bazı bakteri ve mantarlara karşı anti-bakteriyel ve anti-fungal etkileri .....	95

## 1.GİRİŞ

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar; giyinme veya dokunma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, jüt, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta kullandıkları çoğu malzemeyi ise çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddelerden yapmışlardır. Daha sonraları ‘plastik poşet’, ‘plastik tabak’, ‘sentetik kumaş’, ‘suni deri’ türü adlandırmaların yapıldığı bazı ürünler kullanılmaya başlanmıştır. Sözü edilen yollarla elde edilen polimerlerden yapılır. Yün, pamuk, jüt, keten türü doğal lifler ve doğal kauçuğun temel yapısı da polimerdir.

Polimerler, iri moleküllü kimyasallardır. Bazı maddelerin (polimerlerin) moleküllerinin, geleneksel kimyasal maddelerin moleküllerinden çok büyük olabileceğine yönelik ilk görüş 1920 de Staudinger tarafından ortaya atılmıştır. Staudinger’in bu önerisi 10 yıl sonra 1930 da kabul edilmiş ve polimer kelimesi de 1930 lardan sonra bilimsel alanda kullanılmaya başlanmıştır (Saçak 2005).

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, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür. Bu değerlendirmeler ışığında polimer kimyası, kimya yanında yukarıda sözü edilen çoğu bilim alanını kapsayan ayrı bir bilim disiplini olarak gözükmektedir (Saçak 2004).

Reaktif (reaksiyona giren) polimer ve oligomerlerin sentezi ve kullanımı, polimer kimyasının gelişmesinin en önemli nedenlerinden biridir. Son yıllarda, konjuge bağ ve aktif hidroksil grupları (-OH) içeren schiff bazı polimerler üzerine yapılan araştırmaların sayısı oldukça fazladır (El-Shekeil *et al.* 1997). Bu tip polimerler, paramagnetizm, yarı-iletkenlik, elektrokimyasal hücreler ve yüksek enerji etkilerinde kararlılık gibi kullanışlı özelliklere sahiptir (Mamedov *et al.* 1997, Suh and Shim 2000).

Bu özelliklerinden dolayı yüksek sıcaklıkta yüksek kararlılığa sahip kompozitlerin hazırlanmasında, grafit materyallerde, fotorezistlerde, termostabilizözlerde, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerde, antistatik ve aleve dayanıklı malzemelerin hazırlanmasında kullanılmıştır (Baughman *et al.* 1982, Ragimov *et al.* 1997, Diaz *et al.* 1999, Aly and Khalaf 2000, Grigoras and Catanescu 2004).

Bu polimerlere başka fonksiyonel gruplarında katılmasıyla, yeni kullanışlı birçok özellikler kazandırılabilir. Bu tür polimerlerden biri olan poli ve oligofenoller ile onların Schiff bazı süstitüentli ürünleri birçok sanayi ve teknik alanlarda geniş çaplı olarak kullanılmaktadır. Schiff bazı polimerler çeşitli bakteri, maya ve mantarlara karşı anti-mikrobiyal aktivite göstermiştir (Kaya *et al.* 2002a,b). Polifenoller başlıca uçak ve uzay sanayinde, makine yapımı ve roket tekniklerinde, elektroteknik, radyoteknik ve elektroniğin gelişmesi alanlarında kullanıldığı gibi, bağlayıcı, tutkal, boya, cam, grafit kullanımları da mümkündür. Polifenoller ayrıca, endüstriyel atık suların içerdiği zehirli ağır metallerin temizlenmesi işleminde de kullanılabilir. Bu nedenle polimer-metal komplekslerinin sentezi, analitik ve çevre kimyası açısından da önemlidir. Bu avantajlar göz önüne alınarak polimer yapılı ligandlar hazırlanmış ve geçiş metallerinin birçoğu ile kompleks formları denenmiştir. Böylece büyük oranda uygulama alanına sahip olmuştur (Kaya and Gül 2004).

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

Poli ve oligofenollerin azometin (-HC=N-) grupları içeren üyelerinin katalizör, antimikrobiyal ve kompleks oluşturucu gibi önemli niteliklere sahip oldukları günümüzde bilinmektedir. Schiff bazı süstitüentli oligofenoller ve onların türevleri; yarı-iletkenler, etkin katalizörler, sıcaklığa dayanıklı bileşikler ve yeni metal-polimer

komplekslerinin eldesi gibi, birçok bilimsel ve teknik problemlerin çözümünde uygun maddeler olarak kullanılmaktadır. Bunlar göz önüne alındığında bu çalışmanın amaçları aşağıdaki gibi sıralanabilir.

I. Yapısında azometin grupları bulunduran 2-[(pridin-3-il-metilen)amino]fenolün ve poli-2-[(pridin-3-il-metilen)amino]fenolün sentezi, yapı ve özelliklerinin incelenmesi,

II. Poli-2-[(pridin-3-il-metilen)amino]fenolün hava oksijeni varlığında oksidatif polikondenzasyon sentez şartlarının belirlenmesi,

III. 2-[(pridin-3-il-metilen)amino]fenolün ve poli-2-[(pridin-3-il-metilen) amino]fenolün metallerle komplekslerinin oluşturulması ve antimikrobiyal özelliklerinin incelenmesi.

## **1.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler**

İnsanoğlu varoluşundan beri polimer türü maddelerle ilgilenmektedir. Öyle ki, ağacın temelini teşkil eden selüloz, patatesin yapısındaki nişasta vb. polimer maddeleridir. Günümüzde ise, süngerinden diş fırçasına, gömlekten yapıştırıcıya kadar yaşantımıza giren sentetik polimerler ülke ekonomisi için de büyük önem taşımaktadır.

Polimerler, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturduğu çok yüksek mol kütesine sahip maddelerdir. Birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddelere de 'monomer' denir. Polimerde birbirini tekrar eden birimlereyse 'mer (yinelenen birim)' denir.

Polimerler, monomer adı verilen maddelerin uygun reaksiyon şartlarında birbirleriyle reaksiyonları sonucu oluşurlar. Bu reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir. Tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere homopolimer, kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer biriminin bulunduğu polimere de kopolimer denir.

## ***Doğrusal, Dallanmış, Çapraz Bağlı Polimerler, Termoset ve Termoplastik Polimerler***

Polimer zincirlerinin fiziksel şekli göz önüne alınarak kendi içlerinde,

- a) Doğrusal polimerler: Ana zincirleri üzerindeki atomlara yalnız yan grupların bağlı olduğu polimerlerdir. Uygun çözücülerde çözünürler ve eritilerek defalarca yeniden şekillendirilebilirler.
- b) Dallanmış polimerler: Ana zincirler üzerinde kendi kimyasal yapısıyla özdeş, kovalent bağlarla bağlı ve dal görüntüsünde başka zincirler bulunur. Doğrusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünebilirler.
- c) Çapraz bağlı polimerler: Ana zincirler birbirlerine değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla kovalent bağlar üzerinden bağlıdır. Çapraz bağın yoğun olması halinde 'ağ yapılı polimer' yapısı elde edilir. Bu tür polimerler çözünmezler, ancak uygun çözücülerde belli oranda şişebilirler.

Termoplastik, ısı etkisiyle eritilerek yeniden şekillendirilebilen polimerler için kullanılan genel bir kavramdır. Termoplastik polimerlerin zincirleri doğrusal veya dallanmış yapıda olabilir, zincirler arası çapraz bağ gözlenmez. Polietilen, polistiren, polipropilen termoplastik davranışlı ticari polimerlerden bazılarıdır.

Termosetler, zincirleri arasında yoğun çapraz bağ bulunan (ağ-yapı), ısı ile eritemeyen polimerlerdir. Çapraz bağlı yapıları nedeniyle serttirler, çözücülerde çözünmezler, yeterince yüksek sıcaklıklarda bozunurlar. Fenol-formaldehit, üre-formaldehit, elamin-formaldehit polimerleri termosetlere örneklerdir.

### **1.2 Polimerlerin Sentezi**

Polimerlerin sentezinde farklı kimyasal tepkimelerden yararlanılır. Bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından;

Basamaklı polimerizasyon

Katılma polimerizasyonu

adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Polimerleşmeye yatkın kimyasal maddeler, bu iki mekanizmadan birisini izleyerek polimer zincirlerine katılırlar. Polimerizasyon mekanizmasının, özellikle polimerizasyonun zamanla davranışının bilinmesi, aranılan karakteristikleri taşıyan ve istenilen türde polimer üretimi açısından önemlidir.

### **1.2.1 Basamaklı polimerizasyon**

Basamaklı polimerler; kondensasyon, Micheal katılması, Friedel-Crafts, Diels-Alder katılması, üretan oluşumu türü organik tepkimelerle hazırlanabilir. Bu tepkimeler içinde en sık kullanılan ve laboratuvar da endüstride basamaklı polimer üretimine en uygunu kondensasyon tepkimeleridir. Bu nedenle, basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez ‘kondensasyon polimerizasyonu’, basamaklı polimer yerine ‘kondensasyon polimeri’ kavramları kullanılmaktadır.

Kondensasyon tepkimelerinin genel tanımı, fonksiyonel grupları bulunan iki molekülün aralarından küçük bir molekül ayrılarak birleşmesi şeklinde yapılır. Fonksiyonel grup, bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar. Kondensasyon tepkimelerine katılan moleküllerde genelde  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $-NH_2$  türü fonksiyonel gruplar bulunur ve kondensasyon sırasında  $H_2O$ ,  $HCl$ ,  $NH_3$  gibi küçük moleküller ayrılır.

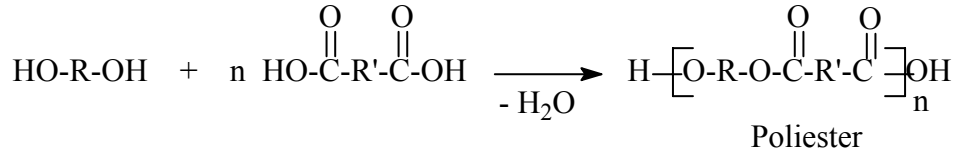
Çıkış maddelerinin her ikisinin de bifonksiyonel seçilmesi halinde (diol ve dikarboksilik asit gibi) her tepkime adımında oluşan yeni molekül iki fonksiyonel grup taşıyacaktır. Bu fonksiyonel grupların her ikisi  $-OH$  veya  $-COOH$  olabileceği gibi, birisi  $-OH$  diğeri  $-COOH$  da olabilir. Böyle bir molekül kondensasyonu sürdürebilir ve sonuçta aşağıda verilen genel tepkimeye uygun olarak yüksek mol kütleli polimer (poliester) sentezlenir.

Poliamitler, bir başka önemli basamaklı polimer grubunu oluşturur. Naylon geleneksel adıyla bilinen poliamitler, diaminler ile dikarboksilik asitlerin kondensasyonundan



sentezlenebilirler. Nylon 6-6, heksametilen diamin ve adipik asit arasındaki polikondensasyondan elde edilen poli(heksametilen adipamit) polimeridir.

Poliester ve poliamit sentez tepkimelerinde, farklı fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekülden çıkılarak polimere geçilmiştir. Polikondensasyon tepkimeleri, kondensasyon tepkimesine girebilecek iki fonksiyonel grubu birlikte taşıyan bir molekülde gerçekleştirilebilir. Bir amino asit olan glisin üzerinde  $-NH_2$  ve  $-COOH$  grupları bulunur. Glisin, bu grupların katıldığı kondensasyon tepkimeleriyle polimerleşerek poliglisin verir.



Bu ana kadar incelenen polikondensasyon tepkimelerinden görülebileceği gibi, polimer zincirlerinin büyümeleri adım adım ve yavaş bir şekilde ilerler. Örneğin, glisin polikondensasyonundaki ilk tepkimede, iki glisin molekülü birleşir ve daha sonra bu yeni molekül, glisin molekülü veya kendisi gibi bir başka molekül ile tepkimeye girebilir. Polimerizasyon benzer tepkimelerin yinelenmesiyle ard arda ilerleyerek zincirler büyümeyi sürdürür. Polimerizasyonun başlamasından sonra belli bir aşamada monomer, dimer türü küçük moleküller kalmaz, yüksek mol kütleli polimer ise ancak polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir. Ayrıca, polimerizasyonun her aşamasında ortamda farklı boylarda zincirler bulunur. Sözü edilen davranışlar, basamaklı polimerizasyonun tipik özellikleridir.

### 1.2.2 Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri, büyümekte olan polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı

polimerizasyonun her aşamasında, yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Katılma polimerizasyonunu başlatma yöntemlerinden birisi, serbest radikallerden yararlanmaktır (radikalik katılma polimerizasyonu). Kimyasal maddeler kullanılarak veya fiziksel etkenlerden yararlanılarak polimerizasyon ortamında serbest radikaller oluşturulabilir. Örneğin; benzoil peroksit (BPO), azobisisobütironitril (AIBN) türü bazı organik bileşikler ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar.

Benzoil oksid radikali (kısaca R $\cdot$ ) daha sonra, monomerin  $\pi$ - elektronlarının birisi üzerinden monomerle birleşerek ilk monomerik radikali oluşturur. Bu yeni radikalik aktif merkez ikinci bir monomeri benzer şekilde katar ve polimerizasyon, monomerlerin radikalik aktif zincire ard arda katılmasıyla ilerler. Basamaklı polimerizasyonda, polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirleriyle tepkimeye girerek zinciri büyütebilir iken, katılma polimerizasyonunda büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır.

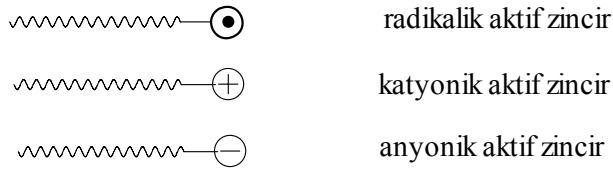
Aktif polimer zincirleri sonlama tepkimeleri adı verilen tepkimelerle aktifliklerini yitirirler. Polimerizasyon ortamındaki değişik tepkimeler, aktif zincirlerin sonlamasına neden olabilir. Örneğin aktif iki zincir, uçlarındaki radikaller üzerinden birleşerek sonlanabilir ve monomer katma yeteneği olmayan kendilerinden daha uzun bir ölü polimer zincirine dönüşebilir. Aktif zincirlerin birisinden diğerine bir atomun aktarılması, bir başka sonlanma türüdür.

Doymamış bağlar taşıyan olefinler, asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşmeye yatkın kimyasallardır. Özellikle vinil klorür, akrilonitril gibi vinil bileşikleri (CH<sub>2</sub>=CRR veya CH<sub>2</sub>=CRR') bu yöntemle polimerleşebilirler.

Katılma polimerizasyonu radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden de gerçekleştirilebilir (iyonik katılma polimerizasyonu). İyonik katılma

polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre ayrıca katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir.

Katyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden katyonik merkezlerin (genellikle karbonyum) sorumlu olduğu iyonik polimerizasyon türüdür. Anyonik polimerizasyonda zincir büyümesi anyonik merkezler üzerinden ilerler (genellikle karbanyon). İyonik polimerizasyon tepkimesine giren monomer molekülleri katyonik ve anyonik aktif merkezlere ard arda katılırlar ve aşağıda basitçe gösterilen aktif polimer zincirlerine dönüşürler.



### 1.2.3 Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonun karşılaştırılması

basamaklı polimerizasyon

katılma polimerizasyonu

ortamda bulunan herhangi iki molekül tepkimeye girerek zinciri büyütür.

yalnız aktif polimer zincirleri katarsa zincir büyür.

önce iki molekül tepkimeye girer ve dimer oluşturur; dimer, monomerle tepkimeye girerek trimer ya da bir başka dimerle tepbu şekilde büyümeyi sürdürür.

monomerler hızla aktif merkezlere ard arda katılırlar

polimerizasyon belli bir süre ilerledikten sonra ortamda çıkış maddesi (veya monomer) kalmaz,  $D_p = 10$  olduğunda başlangıçta alınan çıkış maddesinin %99 u harcanır.

monomer her zaman ortamda bulunur ve derişimi tepkime süresince azalır

basamaklı polimerizasyon

katılma polimerizasyonu

---

polimerizasyon süresince polimerin mol kütlesi sürekli artar.

yüksek mol kütleli polimer polimerizasyonun ilk anlarında oluşur ve tepkime boyunca da polimerin mol kütlesi fazla değişmez

yüksek mol kütleli polimer eldesi için uzun polimerizasyon süresi gerekir

yüksek dönüşümler için uzun polimerizasyon süresi gerekir, ancak bu sürenin polimerin mol kütlesi üzerinde etkisi önemsizdir

polimerizasyon ortamındaki her molekül türü birbirleriyle tepkimeye girebilir.

yalnız radikal türler birbirleriyle veya diğer moleküllerle tepkimeye girebilir

polimerizasyon süresince polimerizasyon ortamında her büyüklükte polimer zinciri vardır.

polimerizasyon süresince ortamda monomer, yüksek mol kütleli polimer ve büyüyen aktif zincirler bulunur

### 1.3 Polimerizasyon Teknikleri

Polimerlerin üretiminde kullanılan endüstriyel teknikler, polimerizasyon ortamının özelliklerine bağlı olarak kendi içlerinde,

a. Yığın Polimerizasyonu:

Monomerlerin doğrudan başlatıcı, ısı, ışın vb. polimerizasyonu başlatıcı etkenler yardımıyla polimerleştirildiği tekniktir.

b. Çözelti Polimerizasyonu:

Polimerizasyon ortamında monomer, çözücü ve başlatıcı vardır. Kullanılan çözücü hem monomeri hem de başlatıcıyı çözdüğü için, başlangıçta sistem homojendir. Çözücünün polimerizasyon sırasında polimeri de çözmesi halinde, polimerizasyon homojen ortamda başlar, ilerler ve sonlanır (homojen çözelti polimerizasyonu).

Çözücünün monomeri çözmesi, polimeri çözmemesi durumunda; ortamda oluşan polimer toz veya tanecikler halinde çökerek ayrılır. Bu tür çözelti polimerizasyon sistemlerine ayrıca heterojen çözelti polimerizasyonu ( çökelti polimerizasyonu) adı da verilir.

Monomer çözücüde çözüldüğünde konsantrasyonu zamanla azalır, dolayısıyla karıştırma ve sıcaklık kontrolü kolaylaşır. Bu sebepten elde edilen polimerlerin molekül ağırlığı artar. Çözelti polimerleştirilmesinin kütle polimerleşmesine üstün gelen bu yönlerine karşılık çözücünün polimerleşme reaksiyonundan sonra ortamdan uzaklaştırılması gibi sorunlarla karşılaşılır. Bu yüzden çözelti polimerizasyonunda meydana gelen polimeri çözeltiden ayırmak zor olduğu için sanayiide bu metot çok kullanılmaz.

c. Süspansiyon Polimerizasyonu:

Polimerizasyon ortamı sudur. Çoğu monomer suda çözünmediği için, su ile karıştırıldıklarında su ve monomer ayrı fazlar halinde ayrılırlar. Başlatıcı organik fazda çözünür türdendir.

d. Emülsiyon Polimerizasyonu:

Süspansiyon polimerizasyonu gibi su ortamında gerçekleştirilen bir polimerizasyon tekniğidir. Tek farkı, emülsiyon polimerizasyonunda organik değı su fazında çözünen bir başlatıcı kullanılmasıdır.

e. Arayüzey Polimerizasyonu:

İki fazlı sistemlerde yürütülen polimerizasyon tekniğidir. Arayüzey polimerizasyonunda karıştırma yapılmaz ve iki faz arayüzeyleri üzerinden temas ederler.

#### **1.4 Polimerlerde Mol Kütlesi**

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

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

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

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

Sayıca-ortalama mol kütlesi, Avogadro sayısı ( $N_A$ ) olan  $6,02 \times 10^{23}$  tane molekülün kütlesine karşılık gelir. Bu ortalama değer her uzunluktaki polimer zincirlerin sayılarının molekül ağırlıkları ile çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve yapıdaki tüm farklı moleküllerin sayılarının toplamına bölünmesi ile elde edilir.

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

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

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

$M_w$  değeri, ışığın saçılması, ultrasantrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımında büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle bulunur. Sayıca ortalama mol kütlesine benzer şekilde ağırlıkça ortalama mol kütlesi de, her fonksiyonun molekül ağırlığı ile ağırlık kesrinin çarpılıp elde edilen değerlerin toplanması ve toplam ağırlığa bölünmesi ile bulunur.

$$M_w = \left( \frac{\sum W_i \cdot M_i}{\sum W_i} \right) = \left( \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \right)$$

Burada  $W_i$ , 'i' ile gösterilen fraksiyonun ağırlık kesridir.

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

Viskozite ölçümü ile bulunan mol kütlesidir. Sıcaklık, polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen bir sabit olmak üzere viskozite ortalama mol kütlesi,

$$[\eta] = M^{\alpha} \cdot K$$

şeklinde ifade edilir. Burada “[η]” mutlak viskoziteyi gösterirken, “α ve K ” sabit olup “Polymer Handbook”tan veya deneysel yöntemle bulunması gerekir.

### ***z-Ortalama mol kütlesi (M<sub>z</sub>)***

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

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

z-ortalama mol kütlesini tayin etmek için ultrasentrifüj yöntemi kullanılmaktadır.

### **1.4.1 Mol kütlesi dağılımı**

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

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

Mol kütlesi dağılımının bulunması için bir çok yöntemler kullanılmaktadır. Polimerlerin ortalama mol kütleleri ve 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.

### ***Jel geçirgenlik kromatografisi***

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

Jel geçirgenlik kromatografisi, 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 (1000 Å'dan küçük boyutlu), gözeneklerin içerisinden dolaşarak ilerleyeceğinden daha uzun yol alarak kolonun altına ulaşır.

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

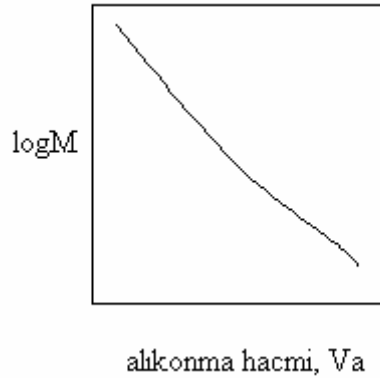
Uygulamada; polimer çözeltileri gözenek dağılımı farklı kürelerle doldurulmuş birden fazla kolondan ardışık geçirilerek fraksiyonlama aralığı genişletilir. Geniş mol kütlesi dağılımına sahip bir polimer örneğinin tam fraksiyonu için;  $1 \cdot 10^6$ ,  $1 \cdot 10^5$ ,  $1 \cdot 10^3$  ve 500 Å gözenek 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 UV-spektrofotometresi de kullanılmaktadır. Bu durumda spektrofotometre uygun bir dalga boyuna ayarlanır (örneğin, fenil grubu içeren polimerlerde aromatik absorpsiyon bölgesine). Ölçümlerden elde edilen absorbans değerleri zamana karşı grafiğe alınarak mol kütle dağılım eğrisi çizilir.

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



Alıkonma hacmi, polimer çözeltisi kolondaki çözücü akışı 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, jel geçirgenlik kromatografisinin önemli bir sınırlaması olmuştur. Ayrıca kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında mol kütlesi açısından tek dağılımlı standart polimer örnekleri gereklidir. Kütlece-ortalama mol kütlesinin sayıca-ortalama mol kütlesine oranı ( $M_w/M_n$ ) 1,5'tan küçük olan polimer örnekleri standart olarak kullanıma uygundur. Birkaç polimer mol kütlesi dağılımı açısından bu koşulu sağlayabilmektedir. Ve bunlardan en önemlisi polistirendir.

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

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

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

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

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

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

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

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

ilişkinine geçilir.

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

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

şeklinde bir bağıntı elde edilir.

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

## 1.5 Polimerlerin Isıl Özellikleri

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

Doğrusal polimerik yapılar, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyik olup, zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde ve bir konformasyondan diğerine rasgele dönme ve bükülme 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 noktası) ve  $T_g$  (Camsı geçiş sıcaklığı) ile belirlenir. Polimerlerin %2,5 serbest hacme ulaştıkları sıcaklık onların  $T_g$  değerlerini verir. Camsı geçiş sıcaklığındaki geçiş, bir faz geçişi değildir.

Polimerlerde geçiş sıcaklığı değerine etki eden parametrelerin başında mol kütlesi gelir. Polistiren örneğinde olduğu gibi mol 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 moleköl ağırlığı 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.

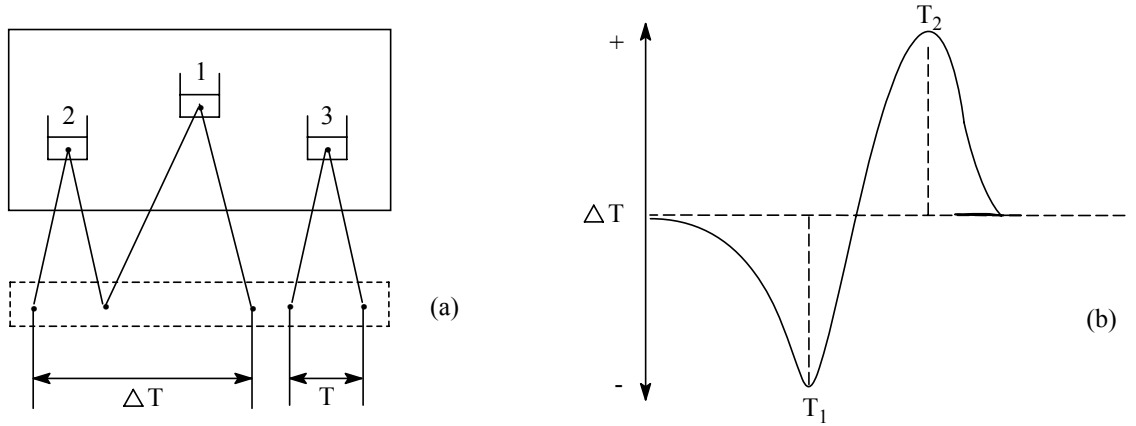
Bir polimerin  $T_g$ 'sinin düşürölmesi için yapıya  $T_g$ 'si düşük komonomerler veya plastikleştiriciler de eklenebilir. Diğer taraftan,  $T_g$  sıcaklığının üstünde ve altında kristallenmiş bir polimerin fiziksel özellikleri de farklıdır.  $T_g$ 'nin altında, polikristalin kütle, camsı amorf bir ortamda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

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

### 1.5.1 Termal analiz yöntemleri

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

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



Şekil 1.1 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. İntert madde, özellikleri sıcaklıkla değişmeyen bir madde olarak seçilir. Şekil 1.1'te şematik olarak çizilen bir DTA aygıtı ve yine şematik olarak çizilen bir DTA eğrisi görülmektedir.

Şekil 1.1.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 termociftler yardımıyla ölçülür. Örnek içinde sıcaklıkla ne endotermik ne de ekzotermik hiçbir değişme olmasaydı  $\Delta T = T_{\text{örnek}} - T_{\text{inert}} = 0$  olurdu ve  $\Delta T - T$  grafiği Şekil 1.1.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.

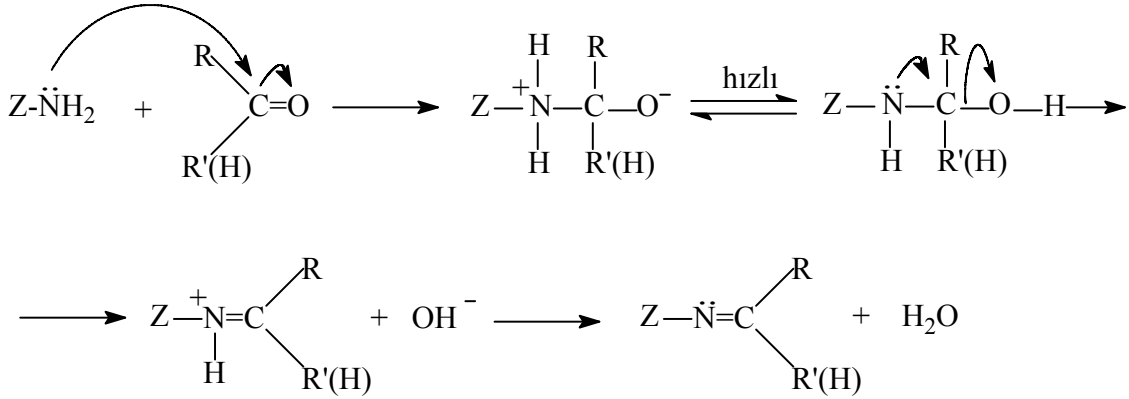
Şekil 1.1.b'de görülen  $T_1$  ve  $T_2$  değerleri sırasıyla endotermik ve ekzotermik olayın sıcaklıkları olarak alınır. Bir maddenin DTA eğrisinde birden fazla endotermik ve ekzotermik pikler gözlenebilir. DTA izleri standart izlerle kıyaslanarak incelenen katının nitel ve nicel minerolojik analizine 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 oksalatı ve alaşım gibi katı maddeler yanında diğer bazı organik ve anorganik maddelerin sıcaklıkla değişimleri DTA tekniği ile incelenmektedir (Sarıkaya 2000).

## 1.6 Schiff Bazları

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

Azometin bileşikleri ilk kez 1864 yılında Alman kimyacı H. Schiff tarafından elde edilmiş ve o tarihten itibaren de Schiff bazları olarak anılmıştır. 1937 yılında ise Pfeiffer tarafından koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılmıştır.

Schiff bazlarının oluşum mekanizmaları aşağıdaki gibidir:



Şekil 1.2 Schiff bazları oluşum mekanizması

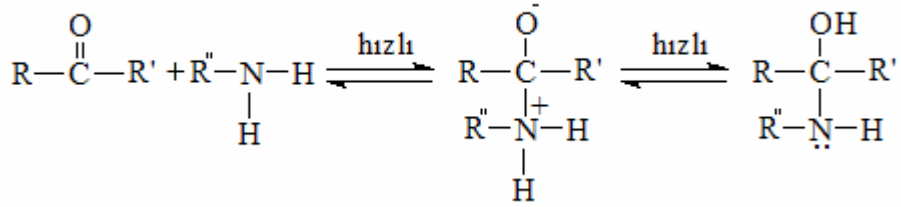
Bu mekanizmaya göre reaksiyon sonucunda su çıkışının gözlenmesi nedeniyle reaksiyonun susuz ortamda olması gerekmektedir. Bunun sebebi ise reaksiyon ortamında su bulunması ile reaksiyonun sola kaymasıdır.



Birisi organik molekül olmak üzere iki molekül arasından küçük ve polar bir molekül ayrılarak yeni bir molekül meydana gelmesine kondensasyon reaksiyonu denir. Schiff bazlarının elde edildiği reaksiyon yukarıdaki tepkimeden de anlaşılacağı gibi bir kondensasyon tepkimesidir.

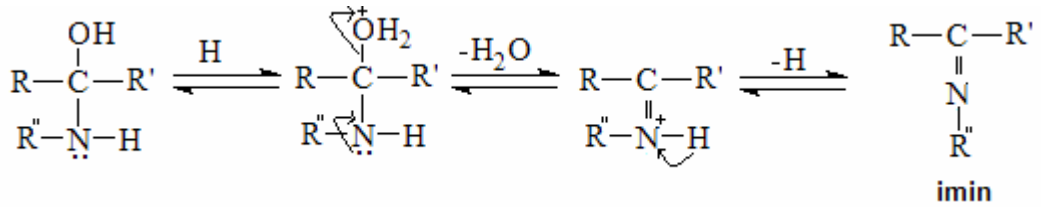
İki basamaktan meydana gelen kondensasyon reaksiyonlarının ilk basamağında, nükleofilik amin kısmı pozitif yük taşıyan karbonil grubuna katılır ve azotun bir proton kaybetmesi ve oksijene bir proton bağlanması ile devam eder.

### I. Basamak



İkinci basamakta ise protonlanmış olan hidroksil grubu (-OH) su olarak ayrılır.

### II. Basamak



Bu reaksiyondaki imin oluşumu pH'a bağlı olarak yürümektedir. Protonlanmış serbest aminin karbonil grubuna katılması ile başlayan tepkimede çözelti çok asidik olursa amin değişimi ihmal edilecek kadar azalır. Bu durumda normalden hızlı olan ilk basamak yavaşladığından dolayı tepkimede hızı belirleyen basamaktır. Bu durum ilk basamağın aksine ikinci basamağın hızının artmasına sebep olur.

Azometin gruplarının (-HC=N-) kimyasal aktifliğinin yüksek olmasından dolayı, ana ve yan zincirde bu grupları içeren polimerler kimyacıların ilgisini çekmektedir. Bu çeşit

polimerler metallerle kompleks oluşturmalarından dolayı polimer şelatların eldesinde büyük önem kazanmıştır (Marvel 1958, Kaya 2002).

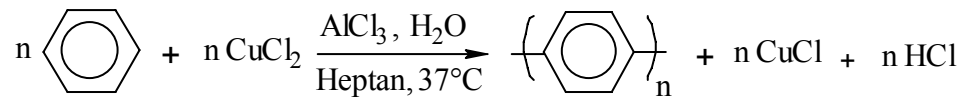
Delman vd (1967) yaptıkları çalışmadan, azometin grupları konjuge bağ sistemine sokuldukça polimerlerin ek olarak sıcaklığa dayanıklılık ve elektriksel yarı-iletkenliğine sahip oldukları sonucuna varmışlardır.

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

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

### 1.7 Oksidatif polikondensasyon reaksiyonları ve polimerleri

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



Şekil 1.3 Poli-*p*-fenilenin sentezi

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

oluşturarak benzen halkasını aktifleştirmekte ve benzen molekülleri arasında katılmayı sağlamaktadır.

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

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

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

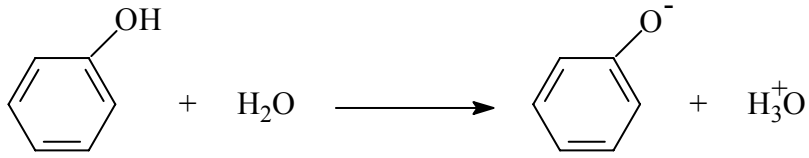
1. Oksidatif polikondensasyon tepkimeleri, başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleşmektedir.
2. Oksidatif polikondensasyon tepkimelerinde yükseltgen kullanılması zorunluluğu vardır.
3. Bu reaksiyon aynı zamanda basamaklı polimerizasyon olup, polimerizasyon reaksiyonu ilerlerken yapıdan, su ve HCl gibi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

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

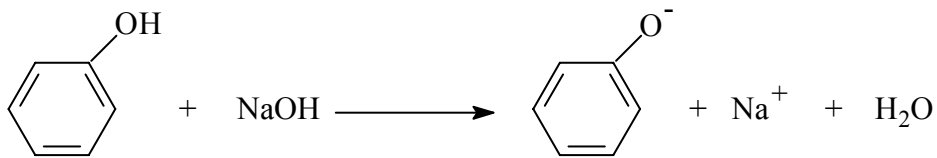
### 1.8 Fenollerin Oksidatif Polimerizasyonu

Fenoller ve aromatik aminler aktif fonksiyonlu grup içerdiklerinden, aromatik hidrokarbonlardan daha kolay oksidatif polikondensasyon reaksiyonuna katılırlar. Fenoldeki 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.

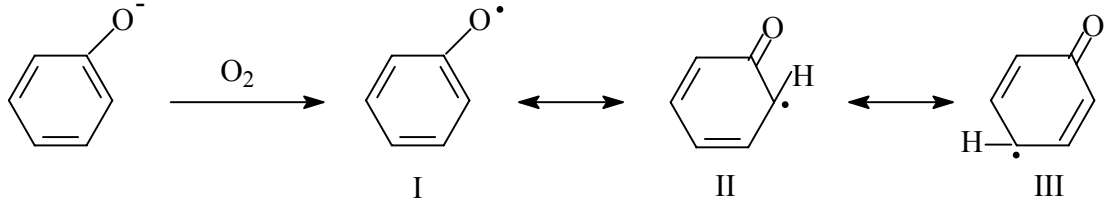
Fenoller polar çözücülerde, örneğin suda, kısmen çözünürken çözücü moleküllerinin etkisiyle iyonlaşırlar.



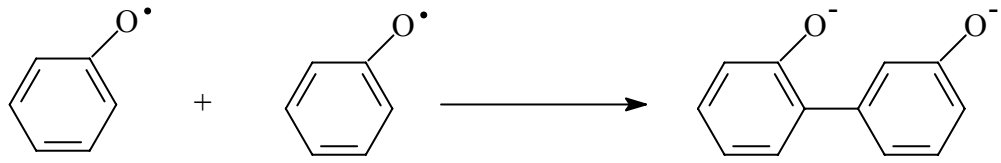
Bazık ortamda fenollerin iyonlaşması daha kuvvetli olmakta ve fenolat anyonları oluşmaktadır.



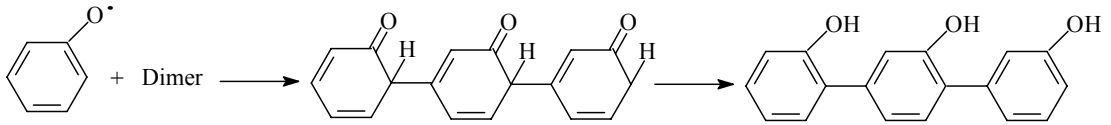
Fenolat anyonları, oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarında yükseltgenlerin varlığında kolay ve hızlı bir biçimde fenoksi-radikallere dönüşmektedir.



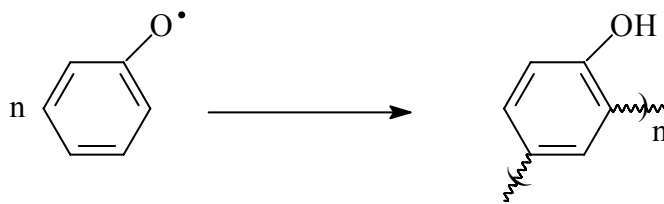
Fenoksi radikaller çok aktif ve kararsız yapıda moleküller olduklarından büyük bir hızla birbirleriyle birleşerek difenol yapısını oluştururlar.



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



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



Günümüzde fenol, krezol,  $\alpha$ - ve  $\beta$ -naftoller, hidrokinon ve rezorsinol gibi bazı fenol türevleri kullanılarak oksidatif polimerizasyon yöntemiyle çeşitli polifenoller sentezlenmiştir. Yapılan bu çalışmalarda; aromatik alkollerdeki OH grubu sayısı ve aromatik halka sayısının artmasıyla oksidatif polikondensasyona girme yatkınlığının

yükseldiği rapor edilmiştir. Bu aktiflik sırası aşağıda bazı moleküller üzerinde gösterilmiştir.

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

Bu moleküllerden dioksi bileşikleri, çok yüksek aktiviteye sahip olduklarından oda sıcaklığında bile H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NaOCl ile yüksek hızla ve ısı vererek oksidatif polikondensasyona girerler. Diğer fenol türevlerinin polikondensasyonu için ısıya gereksinim vardır. Fenollerin yüksek reaktivitesi sebebiyle polimerleşmelerinde, aromatik hidrokarbonlardaki gibi katalizöre ihtiyaç yoktur.

Yukarıdaki reaksiyonlar aşağıdaki özelliklerine göre, katılma polimerizasyonuna ve kondenzasyon polimerizasyonuna benzer ve farklı yönleri vardır.

- Bu reaksiyonlar başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleştirilir.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında, oksitlendiricilerin varlığı önemlidir.
- Bu reaksiyon basamaklı polimerizasyon olup, polimerlerle birlikte küçük moleküllü maddelerde (H<sub>2</sub>O, HCl) oluşturur.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında, elektron veren süstitüentler, reaksiyonun verimini ve monomerlerin aktifliğini artırır.
- Bu reaksiyonlar tersinmezdir ve oluşan polimer zinciri, diğer polimerler ve küçük moleküllü bileşiklerle etkileşmezler.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu süresince ortamda her zaman monomer olur.

Görüldüğü gibi oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları, bazı özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna, diğer özelliklerine göre ise polikondenzasyon reaksiyonlarına benzerler. Bu sebepten bu prosese literatürde hem oksidatif polikondenzasyon hem de oksidatif polimerizasyon denir.

Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan oksitlendiriciler, organik peroksitler, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve hava oksijenidir. Organik peroksitler varlığında oluşan oligofenoller, düşük verimli karmaşık bir yapıya sahiptir.

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

NaOCl, bu yükseltgenler arasında oksidatif polikondensasyon reaksiyonları için en aktifi olup aktivitesi düşük olan fenollerin oksidatif polikondensasyonunda kullanılır. NaOCl'in varlığında yüksek verimle saf oligofenoller oluşur. Bu reaksiyonlar 70-90°C'de gerçekleşir. Ancak NaOCl kullanımında yan ürün olarak NaCl oluşur, bu tuzu saflaştırılıp başka amaçlar için kullanmak mümkündür.

Hidrojen peroksitin yükseltgen olarak avantajı, reaksiyonda suya çevrilmesi ve yan ürün oluşturmamasıdır. Diğer taraftan da H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, bazı katalizörlerin çok küçük (%1-2) miktarları varlığında çok düşük sıcaklıklarda (20-50°C) bile fenolleri oksidatif polikondensasyona uğratmaktabilmektedir. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> diğer yükseltgenlere göre pahalıdır.

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

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

Aromatik hidrokarbonların oksidatif polikondensasyonunda aromatik ve alifatik çözücüler kullanılır. AlCl<sub>3</sub> katalizörü, nitrobenzen bileşikleri dışında polar çözücülerle etkilendiğinden bu reaksiyonlar apolar organik sıvılarda yürütülür.

Fenolün yapısındaki halkaların ve hidroksil gruplarının sayısı arttıkça aktifliği de artar. Örneğin monofenollerin oksitlenmesi için ısıtmak (80-90°C) gereklidir. Difenoller oda sıcaklığında ve büyük bir hızla ısının açığa çıkmasıyla oksitlenme reaksiyonu verirler. Fenoller yüksek aktivitelerinden dolayı, aromatik bileşiklerden farklı olarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunu katalizörsüz verirler. Bu yüzden reaksiyon polar çözücülerde (su, dioksan, THF, asetik asit, alkol v.b.) gerçekleştirilir. Bu bakımdan, polimerlerden kolay ayrılan, ucuz ve tehlikesiz olan en önemli çözücü sudur.

### 1.9 Polifenollerin Özellikleri

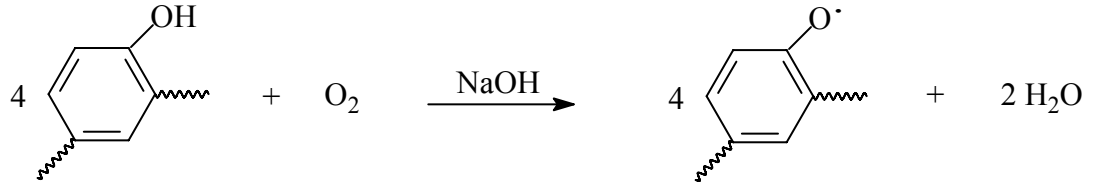
Polifenoller; genelde kahve bazen ise siyah renkli, katı toz halinde maddelerdir. Polifenoller, makromoleküllerini oluşturan birimlerin yapısal özellikleri ve mol kütesine bağlı olarak 80-220°C'de eriyen, polar çözücülerde (bazik su, etanol, dioksan, THF, DMF v.b.) çözünen maddelerdir ve mol kütleleri 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 değiştiricilik 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.

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

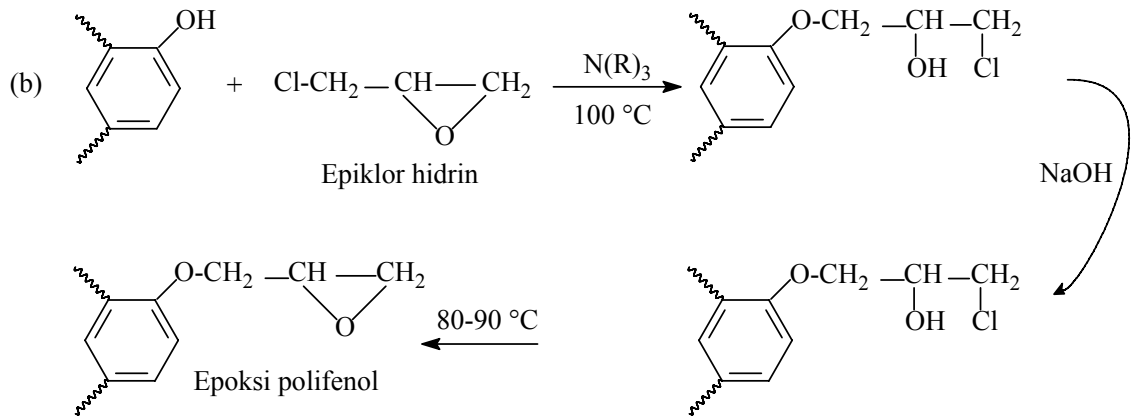
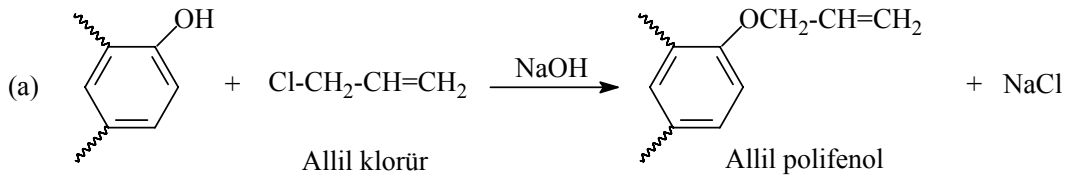




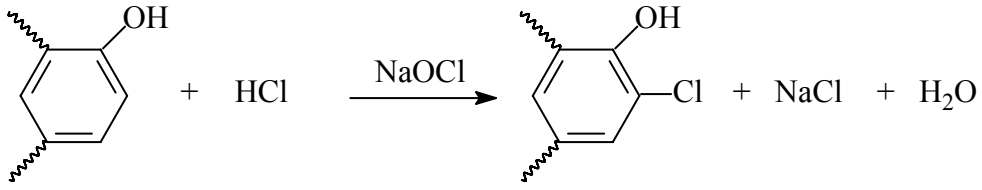
Bu radikallerin çiftleşmemiş elektronları, polimerin konjuge bağ düzeni ile etkileşerek yüksek kararlılık kazanırlar. Sonuçta oluşan polifenoksi radikaller katı halde aylarca sabit kalabilmektedir. Bunların elektriksel iletkenlikleri polifenollere oranla  $10^5$  kat artar (Ragimov 1997).

2. Polifenollerin  $-\text{OH}$  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.

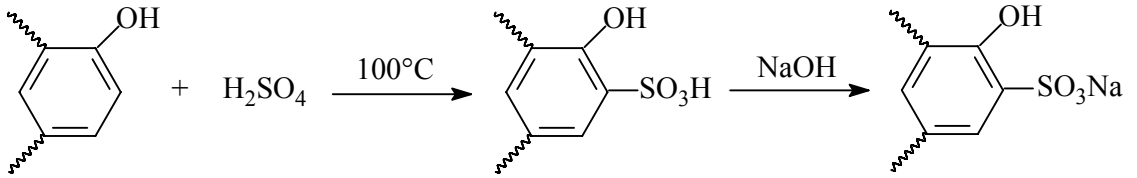


3. Polifenoller, halojenlenme reaksiyonu verebilirler (Ragimov 1975).



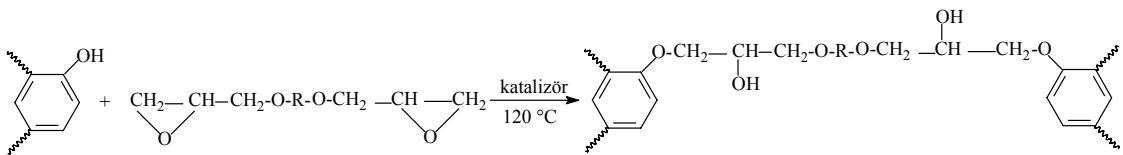
Polifenollerin halojenlenmesi sonucunda; çok değerli, aleve karşı dayanıklı maddeler elde edilir.

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



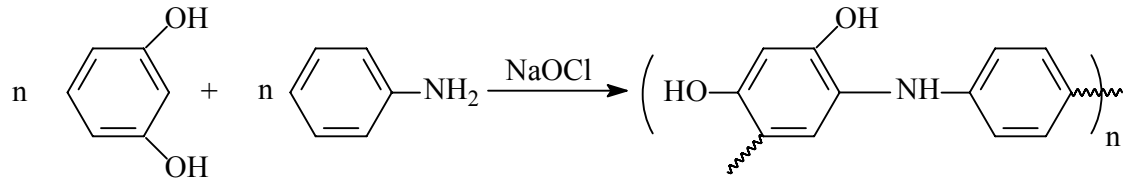
Bu reaksiyon süresince aktif deterjanlar elde edilir.

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



Bu polimerler, yüksek ısı ve mekaniksel özelliklere sahiptir.

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



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

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

### 1.10 Polifenollerin Kullanım Alanları

1. Polifenoller, yapısında polar -OH grupları içerdiklerinden, metaller ve anorganik yarı-iletkenler üzerinde kaliteli ince tabaka yapımında kullanılırlar. Bu tabakalar ısı ve plazma etkilerine çok dayanıklı olduklarından, polinaftoller mikroelektronik ve litoğrafide fotorezist üretiminde başarıyla uygulanmıştır.

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

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

4. Polifenollerden kaliteli cam grafitler hazırlanmıştır.

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

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

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

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

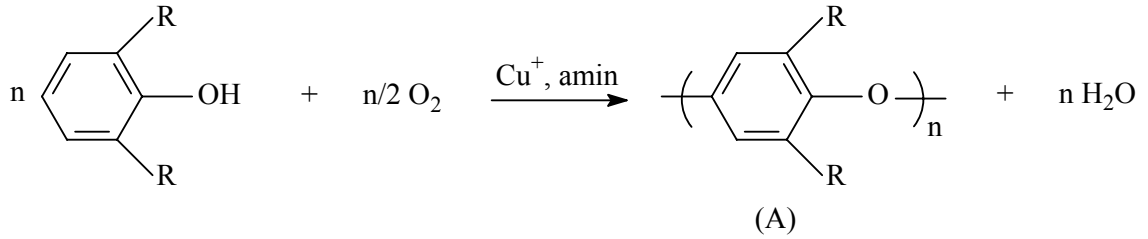
7. Polioksikinolin ve polihidrokinonsülfon gibi bazı polifenoller yüksek antimikrobiyal etkiye sahiptirler.

8. Polioksikinolin ise atomal oksijen aküsü görevini yerine getirir.

## 2. KAYNAK ÖZETLERİ

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

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



Şekil 2.1 2,6-disübstitüye fenollerin oksidatif polimerizasyonu

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

İlk kez 1962 yılında katılma reaksiyonuna yatkınlığı olmayan benzen, kuvvetli anorganik yükseltgenler,  $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{FeCl}_3$  varlığında katalizör olarak  $\text{AlCl}_3$ 'ün etkisiyle ilginç bir polimer olan poliparafenilene dönüştürülmüştür (Kovacic 1962).

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

aleve dayanıklı ABS kopolimeri, polipropilen (PP) ve ABS-poli(vinil klorür) karışımları ile rekabet etmesi için dizayn edildi.

Oligofenoller poliarilenlerin oksitürevleri olup, makromolekülleri konjuge bağ sistemine sahip moleküllerdir. Konjugasyon sebebiyle bu makromoleküllerin yapılarında bulunan  $\pi$ -elektronlarının zincir boyunca kayması sonucunda rezonans enerjileri düşer (Berlin *et al.* 1972). Dolayısıyla bu durum onlara paramagnetiklik, elektriksel yarı-iletkenlik, yüksek enerji etkilerine karşı kararlılık v.b. özellikler kazandırır (Drago *et al.* 1980, Antony *et al.* 1998).

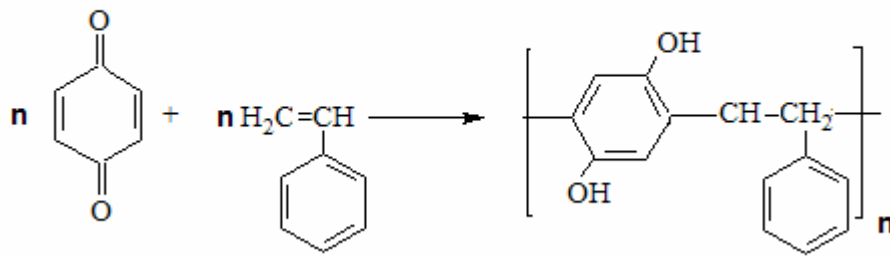
Bunun yanında yapılarında çeşitli reaksiyonlara yatkın  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$ ,  $-\text{CHO}$  v.b. değişik fonksiyonel gruplar bulunduran polifenoller, formaldehitte, epoksi reçinelerle, izosiyanatlarla, heksametilen tetraaminle kolayca sertleşerek yüksek sıcaklığa dayanıklılık gösterirler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

Oligofenollerin ilk kez sentezi, rus bilim adamı Korşak ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Korşak ve arkadaşları, molekül kütlesi 4300-9700 olan oligofenollerini fenol, p-krezol ve hidrokinonun di-terbutilperoksitle  $200^\circ\text{C}$ 'de elde etmişlerdir (Korşak 1964). Oligofenolün sentezinde oksitlendirici olarak  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin varlığında  $80-100^\circ\text{C}$ 'de uygulanması sonucu 5 saat süresinde çok az miktar (%3) oligomer oluşumu mümkün olmuştur. Krezol, rezorsinol ve hidrokinonun su ortamında  $70^\circ\text{C}$ 'de polimerizasyonu  $\text{FeCl}_3$  ün varlığında gerçekleşmiştir (Etlers 1969, Tryupina 1972). Oluşan oligomerin verimi %47-65 olmuş ve molekül kütleleri ise 300 ile 2160 arasında meydana gelmiştir.

Polifenoller değişik yöntemler kullanılarak sentezlenmektedir. Bu yöntemlerden başlıcaları ve en önemlileri şunlardır: Kuvvetli anorganik yükseltgenler varlığında polimerizasyon (Arnautov and Kobryanski 2000), enzimatik polimerizasyon (Kobayashi and Higashimura 2003) ve yumuşak yükseltgenler dediğimiz  $\text{O}_2$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  v.b. ile reaksiyonlardır.

Fenollerin oksidatif polikondansasyonu, oligofenollerin sentezi alanında araştırmalar 1970'den sonra özellikle A.A Berlin ve A.V Ragimov ve çalışma arkadaşları tarafından yürütülmüştür. Fenolün, p-krezolün  $\alpha$ - ve  $\beta$ - naftollerin, hidrokinonun, rezorsinoln, katekol v.b nin  $\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-NO}_2/\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve hava oksijeni yardımıyla oksidatif polikondensasyon reaksiyonunun şartlarını, mekanizma ve ürünlerini, geniş bir şekilde araştırarak, oligofenollerin sentez yöntemlerini hazırlamışlardır (Ragimov 1976, Ragimov 1982, Ragimov 1983).  $\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3$ 'n, fenolün, krezolün, naftollerin ve hidrokinonun, oksidatif polikondensasyonda çok etkili olduğu belirlenmiştir. Dikloreten ortamında,  $80^\circ\text{C}$ 'de  $\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3$ 'n miktarı monomere göre başlangıçta iki kat fazla kullanıldığında, fenol ve p-krezolün, %55,4 çevrilmeleri gözlenmiştir. Naftol ve hidrokinonda ise 15 saat süresinde sırasıyla %98 ve %74,6 verimle oligomerler oluşmuştur ve reaksiyon ortamının bu reaksiyonda oligomerin veriminde büyük etkisi olduğu saptanmıştır.

Oligofenollerin diğer bir yesi olan hidrokinonların sentezi, ilk kez 1967 yılında Hauser ve çalışma arkadaşları tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada,  $\text{AlCl}_3$  varlığında kinonların, vinil monomerleri ile kopolimerleşmesi araştırılmış ve yüksek molekül ağırlıklı polimer elde edilmiştir.

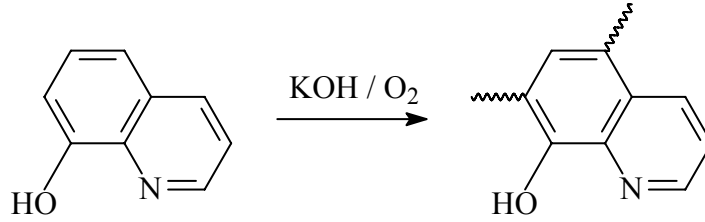


şekil 2.2 Kinonların vinil monomerleriyle kopolimerleşmesi

Ragimov (1983) kinon monomerleri üzerine yaptıkları çalışmada, kinonların özel elektron yapılarından dolayı diğer organik bileşiklerden farklı olarak, normal şartlarda

çok düşük enerji ile tersinir yükseltgenme reaksiyonuna uğrayarak aromatik yapıya dönüştüğünü saptamışlardır.

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



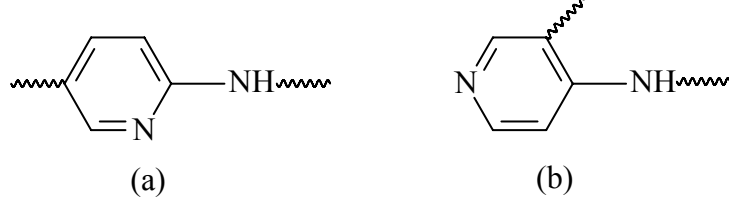
Şekil 2.3 Oligooksikinolinin sentezi

Oligooksikinolin için maksimum verim elde edilen reaksiyon şartlarının  $[OQ]_0=[KOH]_0=1,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , 7 saat,  $T= 371 \text{ K}$  ve hava akış hızı= $6,0 \text{ L.h}^{-1}$  olduğu belirtilmiştir. Mol kütlesi değerleri ise  $M_n=920-1100$  ve  $M_w=4660-4920$  şeklinde bulunmuştur. Oligooksikinolinin; 573 K'den yukarı sıcaklıklara karşı termal olarak kararlı olduğu, paramanyetiklik ve yarı iletkenlik özelliklerinin incelendiği rapor edilmiştir. Ayrıca oligooksikinolin ve türevlerinin bazı bakterilere karşı yok edici etkiye sahip olduğu da saptanmıştır.

Ragimov *et al.* (1993); 2- ve 4-aminopiridinlerin sodyum hipokloritle asidik ve bazik ortamda oksidatif polimerizasyon reaksiyon şartlarını, düzenlerini ve ürünlerini araştırmışlardır. NaOCl:Aminopiridinlerin molar oranlarının 1:2-1:3'e varırken, asidik ve bazik ortamda, bir saatlik oligomerik ürünün veriminin 298 K'de sırasıyla %77 ve %90'a arttığını gözlemlemişlerdir. Optimum koşullarda, 2-aminopiridin 4-



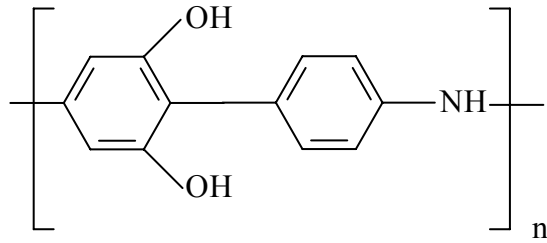
aminopiridinden daha fazla oligomerik ürün oluşturduğunu tespit etmişlerdir. Oksidatif polimerizasyonun başlangıç evresinde yalnızca dimer ve trimer oluşumları elde edilmiştir.



Şekil 2.4 Oligo-2-aminopiridin (a) ve oligo-4-aminopiridin (b) yapısı

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

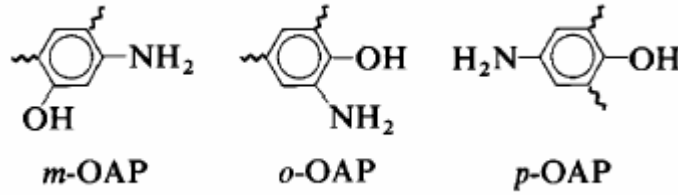
Ragimov *et al.* (1994) yaptıkları bir diğer çalışmada; rezorsinol ve anilini birlikte 308-348 K sıcaklıkta sodyum hipoklorit ile oksidatif kopolikondensasyon reaksiyonuna uğratarak, kooligomer sentezlemeyi amaçlamışlardır. Reaksiyon sonucunda oluşan kooligomerin, anilin ve rezorsinol yapısal parçacıklarından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



Şekil 2.5 Rezorsinol ve anilinin kooligomeri

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

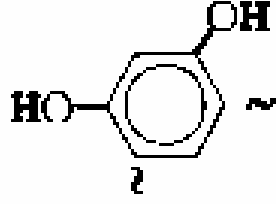
Ragimov *et al.* (1997); aminofenollerin, yükseltgenler ( $H_2O_2$ ,  $NaOCl$ ,  $KOH+O_2$ ) varlığında oksidatif polikondensasyonu ile yeni polikonjuge oligomerler (oligoaminofenoller) sentezlemeyi amaçlamışlardır. Yapılan bu çalışmada, aminofenollerin reaktivlik sırasının *m*-<*o*-<*p*- izomer serisi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



Şekil 2.6 Oligoaminofenollerin yapısı

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  $10^5$  kez azalttığı da rapor edilmiştir.

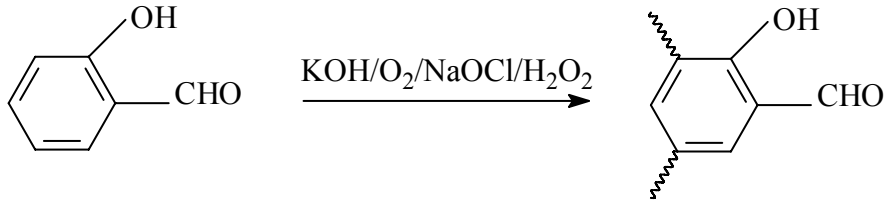
Mamedov *et al.* (1997) yaptıkları çalışmada; rezorsinolu hidrojen peroksit ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondensasyona uğratarak oligorezorsinolu sentezlemişlerdir.



Şekil 2.7 Oligoresorsinolün yapısı

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

Kaya *et al.* (2001) yaptıkları bu çalışmada salisilaldehitin hava oksijeni ve NaOCl varlığında bazik ortamda oligomerini sentezlemiş ve oluşan oligomerin sentez şartlarını araştırmışlardır. Bununla birlikte, oligosalisilaldehitini anilin, p-toluidin ve nitroanilinle schiff bazı oligomerlerini sentezleyip termal kararlılıkları incelemişlerdir. Tüm bu çalışmaların sonucunda; en iyi oksitleyicinin NaOCl olduğu belirlenmiş ve %71 civarında oligomer oluşumu gözlemişlerdir.



Şekil 2.8 Oligosalisilaldehitin sentezi

Kaya (2002) tarafından yapılan bir başka çalışmada schiff bazı olarak önce 2-p-tollilazometinfenol, sonra TAP'nin oligomerini NaOCl ve hava oksijeni oksitleyicileri kullanarak bazik ortamda 50-90° C aralığında sentezlemişlerdir. En yüksek dönüşüm 80° C'de bazik ortamda yükseltgen olarak NaOCl kullanarak elde etmişlerdir. Ayrıca elde ettikleri oligomerin metal komplekslerini incelemişlerdir.  $Pb^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  metalleriyle yapılan kompleksler  $Co^{+2}$  ve  $Zn^{+2}$  metalleriyle yapılan komplekslere göre ısıya karşı

daha dirençli olduklarını gözlemlemişlerdir ve metal komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri gibi özelliklerini incelemişlerdir.

Kaya (2004) yapılan bu çalışmada 2-amino-3-hidroksi pridin oksitleyici olarak NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve hava oksijeni kullanılarak bazik ve asidik ortamda oligomerlerini sentezlemişlerdir. NaOCl yükseltgeni kullanıldığında hem asidik hem bazik ortamda oligomer sentezlenmiş. Her iki çalışmada karşılaştırıldığında asidik ortamda sentezlenen oligomerin veriminin daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Hava oksijeninin yükseltgen olarak daha aktif olduğu belirlenmiştir. Schiff bazı olarak 2-[benzilidenimino]pridin 3-ol (BIP)'ü ve bu schiff bazının oksitleyici olarak NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve hava oksijeni kullanarak bazik ortamda oligomerlerini sentezlemişlerdir. NaOCl'in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>'ne göre daha aktif olduğu gözlenmiştir.

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

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

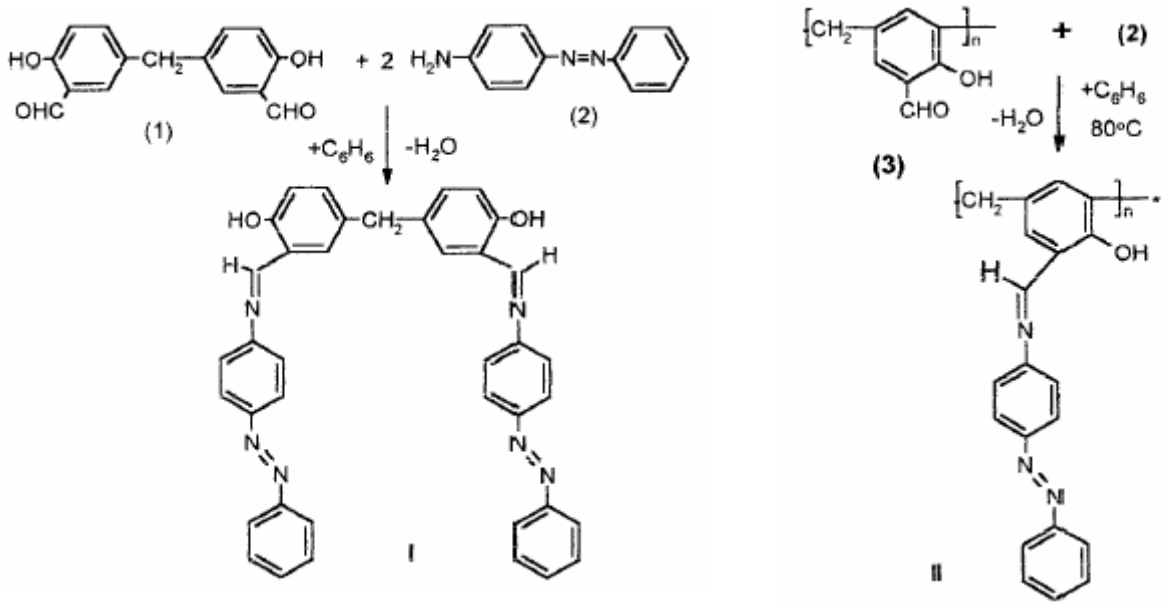
Vasiliu *et al.* (2005) yaptıkları bir çalışmada 4- hidroksibenzaldehit ve 3,3'- dimetoksibenzidin (o-anisidin)'i 50 ml'lik metanol içerisinde çözmüşlerdir ve 9 saat reflüks ettikten sonra shiff bazı makromeri oluşturmuşlardır. Sentezledikleri ürünün yapısını FTIR, <sup>1</sup>H-NMR ve UV yöntemleriyle karakterize etmişlerdir. Azometin makromer ile 1,3-bis-(klorometil)-1,1,3,3-tetrametildisiloksan veya α,w,- bis(klorometil)oligometilsiloksan ve susuz K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> DMF ile çözüp ve gerekli şartları sağlayıp kopolimer oluşturmuşlardır. Oluşan yapının karakteristik özelliklerini ve farklı çözücülerde çözünürlüklerini incelemiştir (<sup>1</sup>H-NMR, FTIR, UV-vis, GPC ve TGA). Azometin- siloksan kopolimerlerinin GPC ile molekül ağırlıklarını bulmuşlardır. Bulunan molekül ağırlıkları bileşiklerin oligomer olduğunu göstermiştir.

5,5'-metilen-bis-salisilaldehitten farklı maddeler kullanılarak ta bir çok çalışma yapılmıştır. Wilbur (1996)'da yaptığı çalışmasında iki farklı yöntemle asetilen bağlı polianilin sentezlemiştir. Yöntemlerden biri Manassen-Khalif Schiff bazı modifikasyonu ile elde edilen bir yöntemdir. *p*-Fenilen diamin ve 1,4-sikloheksandionun kondensasyonu ile asetilen bağlı polianilin sentezlemiştir. Bu polimere Brønsted asidi dop edilmesiyle iletkenlik verdiği (>10<sup>-2</sup> S.cm<sup>-1</sup>) rapor edilmiştir.

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

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

Airinei *et al.* (2000), bazı polisülfonlar içeren aldehit grupları ile *p*-aminoazobenzenin polikondensasyon reaksiyonuyla azo yan gruplu modifiye kopolimerler sentezlemiştir. Aşağıdaki şekilde, bir azo oligomer (II) ile onun özelliklerini karşılaştırmak için sentezlenen bir model bileşik (I) verilmiştir (Şekil 2.8). Sentezlenen bileşiklerin yapıları IR, <sup>1</sup>H-NMR ve elementel analiz teknikleri ile yapıları aydınlatılmıştır. Polimerler, viskozite, TG ve DSC ile karakterize edilmiştir. Azoaromatik kromoforların fotokimyasal davranışları UV absorpsiyon spektroskopisi ile takip edilmiştir. Bu polimerlerde iki tür foto reaksiyonun (fotoizomerizasyon ve fotodekolorasyon) işlediği rapor edilmiştir.



Şekil 2.9 Bir azo oligomer (II) ile onun özelliklerini karşılaştırmak için sentezlenen bir model bileşik (I)

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

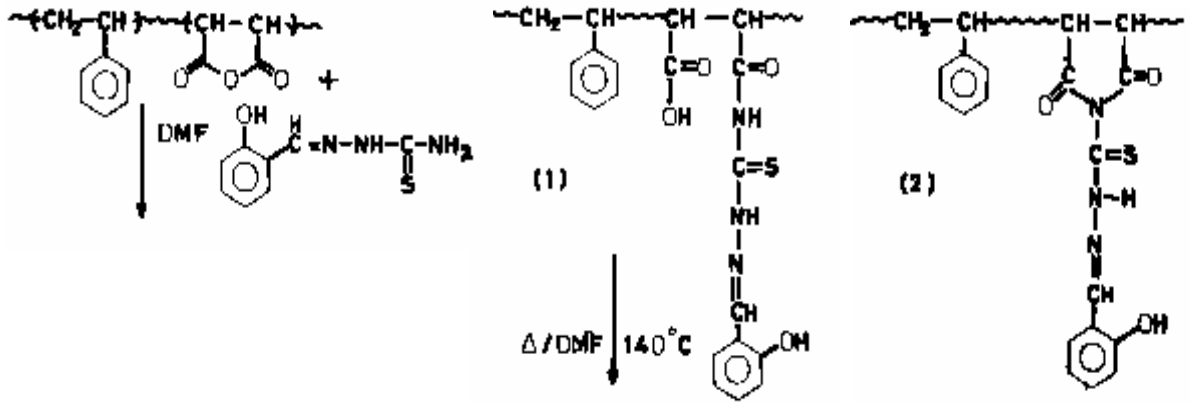
M.Marcu *et al.* (2003) yaptıkları çalışmada 2,4-dihidroksibenzaldahit(AR); 1,3-bis(aminopropil)tetrametildisiloksan (AP<sub>0</sub>) veya  $\alpha$ , $\omega$ -bis (3-aminopropil)

oligometilsiloksan (AP) 50 ml metanol içerisinde çözülüp, 9 saat gerisoğutucu altında karıştırılmıştır. Koordinasyon polimerleri 2 farklı yöntemle üretilmiştir. Elde ettikleri schiff bazlarının karakteristik özelliklerini incelemişlerdir (<sup>1</sup>H-NMR, FTIR, UV-vis). Farklı çözücülerde çözünürlüklerini incelemişlerdir. Çift değerli metallerin (bakır, nikel, kobalt, çinko ve kadminyum) şelatlarına schiff bazları dönüştürülmüştür(<sup>1</sup>H-NMR, FTIR, UV-vis). Şelat polimerleri sentezlemişlerdir.

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

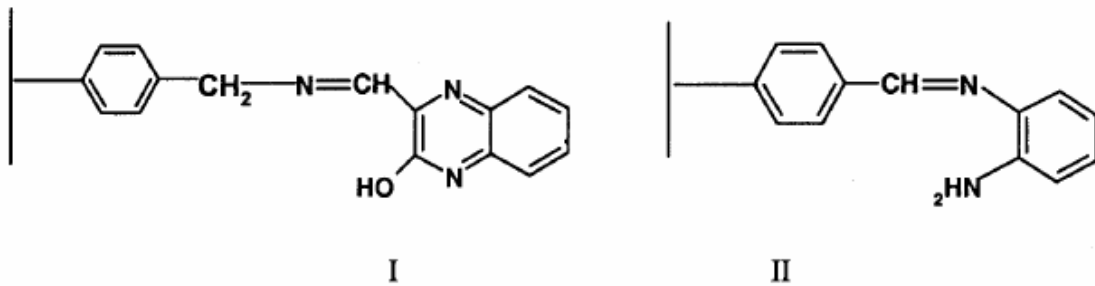
Konjuge ve iki yeni fonksiyonel poli-Schiff bazlarından trifenilamin üniteleri içeren türünü de Niu (2004) yaptığı çalışmasında sentezlemiştir. Bu polimerin eldesi için 4,4'-biamin trifenilamin ve dialdehitlerin polikondensasyonundan yararlanmıştır. Elde ettiği polimer Schiff bazlarının özelliklerini incelemiş ve Lazer yazıcılarda kullanılabilme potansiyelinden bahsetmiştir.

Bu çalışmada Dhathathreyan *et al.* (1996), stiren-maleik anhidrit kopolimeri, tiyosemikarbazit ve salisil aldehit ile Schiff baz biçimine modifiye edilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin yapıları aydınlatılmış ve elektronik, tabaka yapımı ve materyal ayırımı gibi bir çok alanda kullanılabilceği belirtilmiştir (Şekil 2.10).



Şekil 2.10 Stiren-maleik anhidrit kopolimerinin tiyosemikarbazit ve salisil aldehit ile Schiff baz biçimine modifiye edilme tepkimesi

Bir diğer polimer Schiff bazı türü ise üzerinde amin veya aldehit gibi uygun gruplar bulunan bir polimer üzerine o grupla kondensleşerek azometin grubu oluşturacak maddelerin kondensasyonu ile elde edilmiştir. Buna örnek olarak Suja and Yusuf (2003)'un yaptığı çalışma verilebilir. Araştırmacılar yaptıkları çalışmalarında polistiren destekli iki yeni tür polimer, PSHQAD (I) ve PSOPD (II), sentezlemişlerdir (Şekil 2.11). PSOPD, bir aldehit bağlı polimerle *o*-fenilen diaminin kondensasyonuyla, PSHQAD ise bir amin bağlı polimerin 3-hidroksikinoksalin-2-karboksaldehitin kondensasyonuyla hazırlanmıştır. Polimer bağlı Schiff bazlarının ayrıca Co(II), Ni(II) ve Cu(II) kompleksleri de sentezlenmiştir. Araştırmacılar sentezlenen bileşiklerin katalitik aktiviteye sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

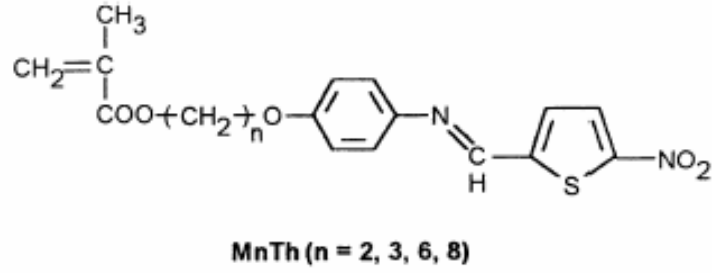


Şekil 2.11 Polistiren destekli iki yeni tür polimer, PSHQAD (I) ve PSOPD (II)

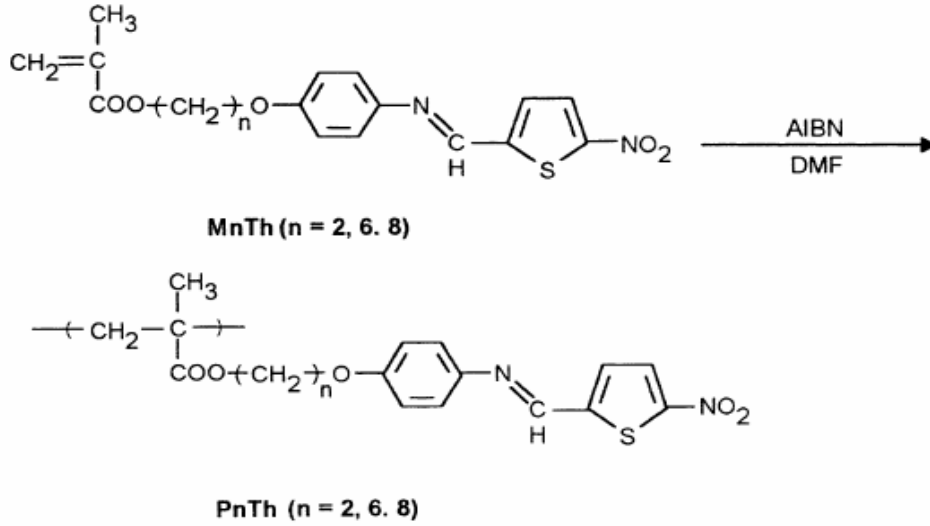
Bagheri *et al.* (2002), yaptıkları çalışmada öncelikle Schiff baz yan grupları sentezlemiş, daha sonra da bunları polimerleştirmiştir. ( $\omega$ -hidroksialkiloksi)anilinler ile 5-nitro-2-



tiyofenkaboksaldehitin kondensasyonu ile çeşitli Schiff bazları sentezlenmiştir (Şekil 2.12).



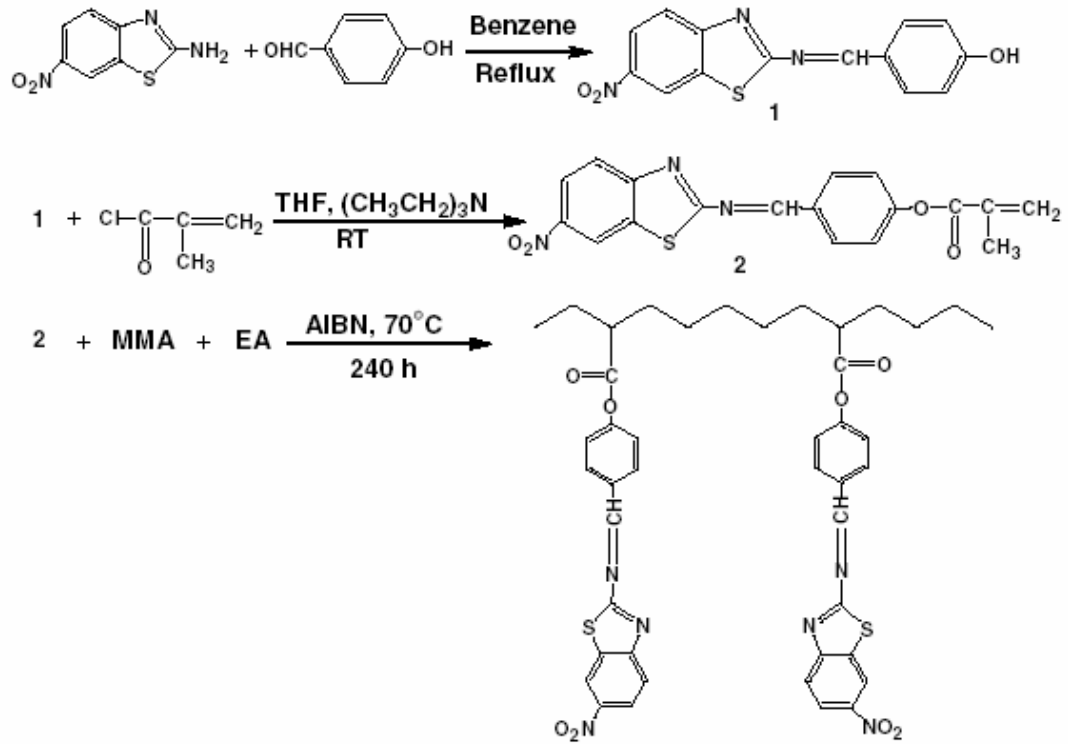
Şekil 2.12 ( $\omega$ -hidroksialkiloksi)anilinler ile 5-nitro-2-tiyofenkaboksaldehitin kondensasyonu sonucu elde edilen Schiff bazı monomerler



Şekil 2.13 4( $\omega$ -metakriloiloksi)anilin metakrilatın polimerleşme reaksiyonu

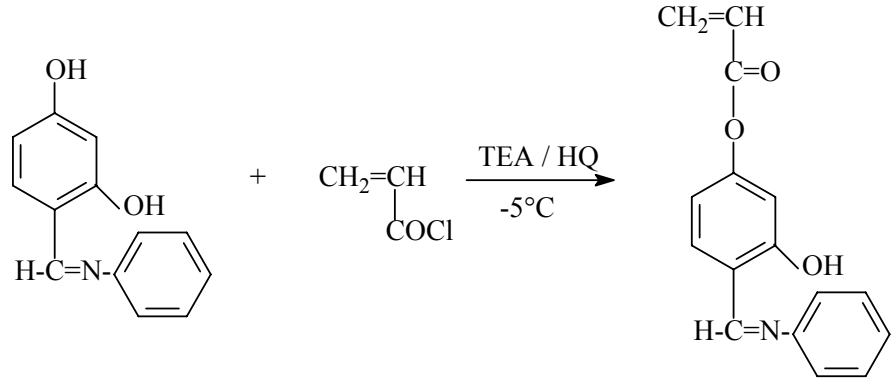
Farklı uzunluklardaki alkil grupları ile 4( $\omega$ -metakriloiloksi)-N-(5-nitro-2-tiyenil)anilin metakrilat monomerleri iki farklı rotayla sentezlenmiş ve polimerleştirilmiştir. Polimerleştirmede nonlineer optikler için kullanışlı düşük mol kütleli ürün elde etmek için bir serbest radikal başlatıcı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

Benzer bir diğerk çalışma ise Guo *et al.* (2006) tarafından gerçekleştirilmiştir. Guo ve diğerkleri yaptıkları çalışmalarında, Schiff bazı monomer ile metil metakrilat ve etil akrilatın kopolimerizasyonu ile yeni tür polimer Schiff bazları elde etmişlerdir (Şekil 2.14). Ayrıca bu polimerlerin terbiyum(III) komplekslerini sentezleyerek bunların floresans özelliklerini incelemişlerdir. Araştırmalar sonucunda terbiyum kompleksi polimerlerin, terbiyum (III) iyonlarının karakteristik floresans özelliklerini daha da geliştirdiği tespit edilmiştir. Böylece yeni teknolojilerde geniş bir kullanım alanlarını olabileceği öngörülmüştür.



Şekil 2.14 Schiff bazı monomer ile metil metakrilat ve etil akrilatın kopolimerizasyonu ile yeni tür polimer Schiff bazlarına örnek

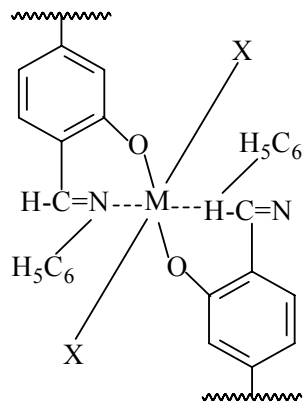
Diğerk bir çalışmada ise, Kaliyappan *et al.* (2004); yeni bir polimerik Schiff bazı ve metal komplekslerini sentezlemiş ve karakterizasyonu ile ilgilenmişlerdir. Ayrıca metal merkezi çevresinde geometri tipi ve spektral, magnetik ve iletkenlik özelliklerini tartışmışlardır. Yeni polimerik Schiff bazı; 2,4-dihidroksi benzaldehit ve anilin ile akriloil klorürden çıkılarak sentezlenmiştir. Reaksiyon 70°C sıcaklıkta ve metil etil keton ortamında sentezlenmiştir (Şekil 2.15).



Şekil 2.15 2,4-dihidroksi benzaldehit ve anilin ile akrilolil klorürün kondensasyonu

Polimerizasyon reaksiyonunda serbest radikalik başlatıcı olarak benzoil peroksit kullanılmıştır. Polimer şelatlar, Cu(II), Ni(II), Co(II), Ca(II), Cd(II), Mn(II) ve Zn(II) gibi metal iyonlarının sulu çözeltileri ile poli(2-hidroksi-4-akriloioksi-N-fenilbenzilidin)in bazik çözeltilerinden elde edilmiştir. Polişelatların elementel analizlerinde metal-ligand oranı olarak 1:2 önerilmiştir. Polişelatların IR spektral değerlerinin analizi ile metallerin, azot ve fenolik –OH grubundaki oksijenden koordine olduğu gösterilmiştir (Şekil 2.16).

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



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

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

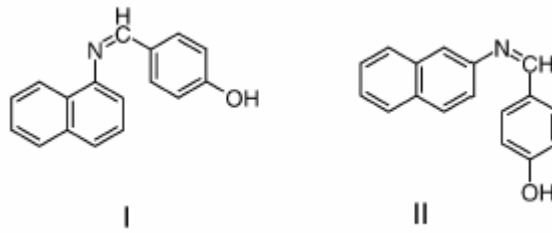
Şekil 2.16 Poli(2-hidroksi-4-akriloioksi-N-fenilbenzilidin)in metal kompleksleri

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

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

Bunun yanında polifenollerin sentezi için başka reaksiyonlarda kullanılmaktadır. Abbob *et al.* (2005),  $\alpha$ - ve  $\beta$ -naftil aminin *p*-hidroksi benzaldehitle kondensasyonu ile sırasıyla 4-(naftalen-1-il-iminometil)-fenol (I) ve 4-(naftalen-2-il-iminometil)-fenol (II) elde etmişlerdir (Şekil 2.17).

Bu 4-(naftalen-1-il-iminometil)-fenol (I) ve 4-(naftalen-2-il-iminometil)-fenol (II) şelatlarının sulu etanol ortamında  $\text{Fe}(\text{NO})_3$  ile reaksiyonundan yeni koordinasyon kompleks polimerizasyonu elde etmişlerdir. Bu polimerler sırasıyla poli[ $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-1-N}=\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-4-O})_3$ ] (III) ve poli[ $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{-2-N}=\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-4-O})_3$ ] (IV) dir. Schiff bazlarını ve Fe(III) komplekslerini çeşitli tekniklerle karakterize etmişlerdir. Bu ligandların her ikisinin de bidentat olarak iş gördüğü belirlenmiş ve böylece çapraz bağlı hekza koordine polimerik kompleksler elde etmişlerdir.



Şekil 2.17  $\alpha$ - ve  $\beta$ -naftil aminin *p*-hidroksi benzaldehitle kondensasyon ürünleri

Koordinasyon, ligandların ve komplekslerin FTIR,  $^1\text{H-NMR}$ , UV-vis verileri ile araştırılmıştır. 472 ve 466 nm'de d-d geçişlerinden kaynaklanan bir band gözlenmiştir. Schiff bazı I ve II'nin azometin proton sinyalleri 8,45-8,55 ppm aralığında gözlenmiştir.

Koordinasyon polimerlerinin katalitik özellikleri, heterojen katalist olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile fenolün sıvı fazda hidroksilasyonunda denenmiştir. Komplekslerin yüksek TOF değeri sağladığı bulunmuştur. % Fenol çevriminin β-Schiff bazı kompleksi (IV) ile daha yüksek olduğu, ancak ürün dağılımının diğer komplekslerle aynı olduğu tespit edilmiştir.

Huang *et al.* (2001); o-fenildiamin (PDA) ve 2-pridilamin (MA)'nin oksidatif polimerizasyonu 3 farklı oranda yükseltgen olarak amonyumpersülfat kullanarak asidik ortamda sentezlemişlerdir. PDA'nın polimerizasyon reaktifliğinin MA'ya göre fazla olduğu belirlenmiştir. Polimerlerin karakterizasyonu, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, geniş açılı X ışınları difraksiyonu (dağılma) ve termogravimetri ile yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre, polimer şekilsizdir ve termal bozunma sıcaklığı 560°C'den fazladır. Maximum kütle kaybı %3,5/min'den azdır. 700°C'de kömür hale gelen ürün azot ve hava ortamında 17 wt%'den fazladır. Kopolimerler için azot ve hava içinde termal bozunmanın aktivasyon enerjisinin 43-53 kJ/mol olduğu bulunmuştur. Kopolimerler için aktivasyon enerjisi ve termal bozunma faktörü azotta havaya göre daha fazladır.

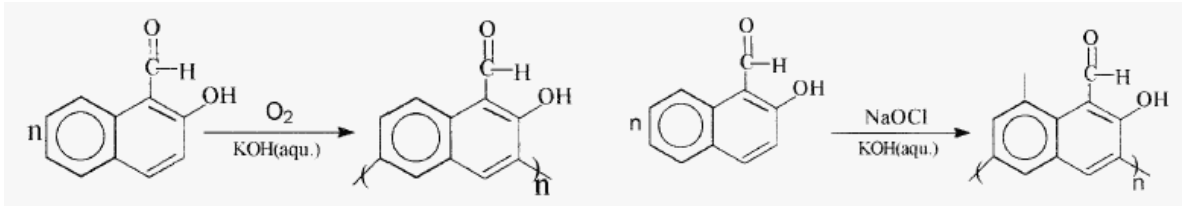
Higashimura *et al.* (2000), fenollerin radikal kontrollü oksidatif polimerizasyonu tirozinaz model kompleksi tarafından [(1,4,7-triisopropil-1,4,7-triazosiklononane) bakır(II)diklorür] katalizlenmiştir. 4-fenoksifenolün polimerizasyonu poli(1,4-fenilenoksit)'i vermiştir. Buda erime noktasında ısı dönüşümlü kristallik göstermiştir. Bu polimerizasyon için katalizör ligandların süstituentlerinin sterik engellemesi artmış ve para pozisyonundan bağlanma seçiciliği daha fazla olmuştur. Bu çalışmada; fenol monomerlerinin radikal kontrollü oksidatif polimerizasyonlarında reaksiyon hızına süstituent etkisi incelenmiştir. Fenol süstituentlerinin sterik etkisi(özellikle o-konumunda) reaksiyon hızına elektronik olanlardan daha çok etkilenmiştir.

Kaya and Cihangiroğlu yaptıkları bu çalışmada N-2-aminopridin salisilaldimin'den NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu yardımıyla oligo-2-N-aminopridinsalisilaldimin sentezlemişler ve optimum reaksiyon şartlarını belirlemişlerdir. Bazı metal komplekslerini yaparak, termal ve antimikrobiyal

özelliklerini incelemişlerdir. Bu şartlarda elde edilen oligomerin sayıca ortalama mol kütlesi ( $M_n$ ), kütlece ortalama mol kütlesi ( $M_w$ ) sırayla,  $7487 \text{ g mol}^{-1}$  ve  $7901 \text{ g mol}^{-1}$  bulunmuştur.

Kaya vd. (2002) oligosalisilaldehit ve oligoanilinin schiff bazı graft oligomerini sentezlemişlerdir. Oluşan oligomerin yapısında, -OH, -NH ve -CH=N fonksiyonel grupları bulunmaktadır ve oluşan yapının özelliklerini incelemişlerdir.

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



Şekil 2.18 Oligo-2-hidroksi-1-naftaldehitin sentezi

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

Kaya *et al.* (2002) yaptıkları çalışmada o-fenilazometinfenolün bazik ortamda hava oksijeni ve NaOCl ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonunu ve bazı metal

komplekslerini yaparak, termal ve antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir. En yüksek antimikrobiyal aktiviteyi oligomer metal komplekslerinin gösterdiği görülmüş ve termooksidatif bozunmaya karşı dirençli olduklarını saptamışlardır.

Kaya and Çulhaoğlu (2006) yaptıkları bu çalışmada 4-NBAP'nin oligomerini hava oksijeni, NaOCl ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi oksidantlar kullanarak bazik ortamda 50-90°C aralığında sentezlemişlerdir. Oluşan yapının karakteristik özelliklerini incelemişlerdir (<sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, FTIR, UV-vis, SEC ve elementel analiz). Farklı çözücülerde çözünürlüklerini incelemişlerdir.

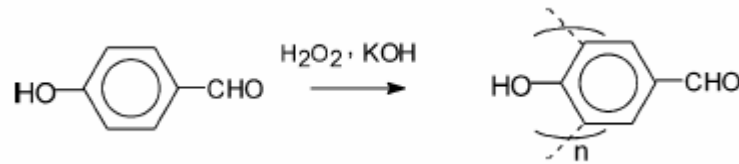
Kaya and Koyuncu (2003), 4-aminopiridinin (4-AP) 25-60°C sıcaklıkları arasında asidik, bazik ve nötral ortamda oksidatif polikondensasyonundan oligo-4-aminopiridini (4-OAP) sentezlemişlerdir. 4-AP'nin yaklaşık olarak % 85'inin 4-OAP'a çevrildiği tespit edilmiştir. 4-OAP'nin *M<sub>n</sub>*, *M<sub>w</sub>* ve *HI* değerleri sırasıyla 270, 850 ve 3,15 bulunmuştur (NaOCl). Schiff bazlarının ayrı ayrı değerleri ise sırasıyla 1721, 2256 ve 1,31 (O<sub>2</sub>); 2173, 2372 ve 1,09 (NaOCl); 2749, 6432 ve 2,33 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) olarak bulunmuştur. Optimum koşullarda oligo-2-[(piridin-4-il-imino)metil]fenol (OPMP)'nin verimi %86 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), %89 (NaOCl) ve %95 (O<sub>2</sub>) bulunmuştur. TG analizleri, 4-OAP'nin termooksidatif bozunmaya karşı kararlı olduğunu göstermiştir. Ayrıca salisilaldehitte 4-AP'nin kondensasyonu ile yeni oligomerik Schiff bazı sentezlenmiştir. Polikondensasyon reaksiyonu süresince, azometin gruplarının bir kısmının (~ %11) karboksilik gruba (-COOH) okside olduğu tespit edilmiştir. Bunun yanında bu bileşiklerin Cu(II), Ni(II) ve Co(II) ile oligomer-metal kompleksleri çalışılmıştır.

Kaya and Gül (2004), 4-floranilinin 60-90°C sıcaklıkları arasında bazik ortamda yükseltgen olarak NaOCl ve hava oksijeni kullanılarak oksidatif polikondensasyonundan oligo-2-[(4-florofenil)iminometilen]fenolü sentezlenmiştir. Bu reaksiyonda NaOCl'in hava oksijeninden daha aktif olduğu belirtilerek optimum reaksiyon şartları araştırılmıştır. Ürünlerin karakterizasyonu FTIR, UV-Vis, SEC, <sup>1</sup>H-NMR ve elementel analizle yapılmıştır. SEC analizlerine göre; NaOCl yükseltgeni kullanıldığında oligomerin *M<sub>n</sub>*=1370 gmol<sup>-1</sup>, *M<sub>w</sub>*=1979 gmol<sup>-1</sup> ve *HI*=1,45 hava oksijeni

kullanıldığında  $M_n=2105 \text{ gmol}^{-1}$ ,  $M_w=2557 \text{ gmol}^{-1}$  ve  $HI=1,22$  olarak bulunmuştur. Sentezlenen oligomerin metal kompleksleri sentezlenmiştir (Co(II), Ni(II), Cu(II)). Polikondensasyon reaksiyonu süresince azometin gruplarının bir kısmının (~ %2,88) karboksilik gruba (-COOH) okside olduğu tespit edilmiştir. TG-DTA analizleri sonucunda oligo-2-[(4-florofenil)iminometilen]fenolün ve oligomer-metal komplekslerinin monomere göre termooksidatif bozunmaya karşı kararlı olduğu gözlenmiştir.

Kaya *et al.* (2004) daha sonraki yıllarda yaptıkları çalışmalarda, benzaldehitin çeşitli aminofenollerle kondensasyonu sonucunda değişik schiff bazları elde etmiş ve  $H_2O_2$ , NaOCl ve  $O_2$  gibi yükseltgenler kullanarak bunları polimerleştirmiştir. 2 aminofenolle elde edilen schiff bazının polimerizasyonu ile oligo-2-hidroksifenilbenzaldimini sentezlemiştir (Kaya and Şenol 2004). 3 aminofenolle elde edilen schiff bazının polimerizasyonu ile oligo-benziliden-3'-hidroksianilin sentezlemiştir. Ayrıca yaptıkları tüm çalışmalarda sentezlenen maddelerin termal özellikleri araştırılmıştır.

Mart *et al.* (2004a) yaptıkları çalışmada; 4-hidroksibenzaldehitin (HBA)  $85^\circ\text{C}$  de bazik ortamda hidrojen peroksitle oksidatif polikondensasyonundan oligo-4-hidroksibenzaldehiti (OHBA) sentezlemiştir. Ürünün karakterizasyonu FTIR,  $^1\text{H-NMR}$ , UV ve elementel analizle yapılmıştır.



Şekil 2.19 Oligo-4-hidroksibenzaldehitin sentezi

Oligomerin  $M_n$ ,  $M_w$  ve  $HI$  değerleri sırasıyla 5171, 8625 ve 1,668 olarak bulunmuştur. Hava atmosferi altında oligomerin termal kararlılığı TG ile incelenmiştir. TG analizleri sonucunda, OHBA'nın termooksidatif bozunmaya karşı kararlı olduğu gözlenmiştir. OHBA'nın %5, %50 ve %89'luk kütle kayıplarının sırasıyla 171, 845 ve  $900^\circ\text{C}$ 'de



gerçekleştiği tespit edilmiştir. TG sonuçlarına göre, OHBA'nın 900°C'deki karbon artık miktarının %49,29 olarak bulunduğu belirtilmiştir.

Kaya *et al.* (2004) yaptıkları çalışmada 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]fenolün (2-PMAP) 60-90°C sıcaklıkları arasında sulu bazik ortamda hava oksijeni, peroksit ve NaOCl ile oksidatif polikondensasyonundan oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]fenolü sentezlenmiştir. NaOCl'in; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub>'e göre daha iyi bir yükseltgen olduğunu tespit edilmiştir. Optimum reaksiyon şartları araştırılmıştır. Ürünlerin karakterizasyonu FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, UV ve elementel analizle yapılmıştır. SEC'ye göre her bir yükseltgen için ayrı M<sub>n</sub>, M<sub>w</sub> ve HI değerlerini tespit etmişlerdir. TG analizleri sonucunda, O-2-PMAP'in termooksidatif bozunmaya karşı kararlı olduğu gözlenmiştir.

Kaya and Gülel (2005) yaptıkları çalışmada 3-aminopridinin asidik ortamda 25-90°C sıcaklıkları arasında NaOCl ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidatif polikondensasyonundan oligo-3-aminopridini sentezlemişlerdir. NaOCl'in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'ten daha aktif olduğunu belirterek optimum reaksiyon şartları araştırılmıştır. Ürünlerin karakterizasyonu FTIR, <sup>1</sup>H-NMR, UV ve elementel analizle yapılmıştır. AP'nin %90'ı OAP'ye dönüşmüştür. AP ile salisilaldehit reaksiyona sokularak schiff bazı sentezlenmiştir. Sentezlenen schiff bazıyla bazik ortamda 70-95°C sıcaklıkları arasında NaOCl ile oksidatif polikondensasyonundan oligo-aminopridinazometinfenol (OAPAP) sentezlemişlerdir. AP'nin aktivitesi fenollere göre daha yüksek aktiflik göstermektedir. Ayrı ayrı OAP ve OAPAP oligomerlerinin M<sub>n</sub>, M<sub>w</sub> ve HI değerleri incelenmiştir.

Kaya *et al.* (2004) daha sonraki yıllarda yaptıkları çalışmalarda, salisil aldehitin çeşitli aminlerle kondensasyonu sonucu değişik Schiff bazları elde etmiş ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOCl ve O<sub>2</sub> gibi yükseltgenler kullanarak bunları polimerleştirmiştir. 4-floroanilinle elde edilen Schiff bazının polimerizasyonuyla *oligo-2-[(4-florofenil)iminometilen]fenolü* sentezlemiştir (Kaya and Gül 2004). 4-kloroanilinle elde edilen Schiff bazının polimerizasyonuyla *oligo-2-[(4-klorofenil)iminometilen] fenolü* (Kaya and Koyuncu 2006), 4-aminobenzoik asitle elde edilen Schiff bazının polimerizasyonuyla *oligo-4-[(2-hidroksibenziliden)amino] benzoik asiti* (Kaya and Bilici 2006a) ve aminomorfolinle

elde edilen Schiff bazının polimerizasyonuyla *oligo-2-(morfoliniminometil)fenolü* sentezlemiştir (Kaya and Bilici 2006b). Ayrıca yaptıkları tüm çalışmalarda sentezlenen maddelerin metal kompleksleri yapılmış ve termal özellikleri de araştırılmıştır.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1 Materyal

##### 3.1.1 Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

###### 2-Aminofenol (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NO)

2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün sentezi için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 109,13 g.mol<sup>-1</sup>, e.n.: 173-176 °C.

###### 3-Piridinaldehit (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO)

2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün sentezi için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 109,13 g.mol<sup>-1</sup>, d: 1,13 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 77-78°C.

###### Hidroklorik asit (HCl)

Polimerizasyon sonrası reaksiyon ortamını nötralleştirmek için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 36,5 g.mol<sup>-1</sup>, d: 1,19 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 50 °C, %37 lik.

###### Potasyum hidroksit (KOH)

Polimerizasyon reaksiyonlarında kullanıldı. Analar B.D.H. Firmasından temin edildi. MA: 56,11 g.mol<sup>-1</sup>, e.n.: 210 °C.

###### Hava oksijeni (O<sub>2</sub>)

Polimerizasyon reaksiyonlarında yükseltgen olarak kullanıldı.

###### Metanol (CH<sub>4</sub>O)

2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün sentezi için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 32,04 g.mol<sup>-1</sup>, d: 0,79 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 64-65°C.

**Etil asetat (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)**

Reaksiyon sonunda ortamda kalan monomeri uzaklaştırmak için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 88,10 g.mol<sup>-1</sup>, d: 0,9 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 77°C.

**Dimetilformamit (DMF)**

Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 73,10 g.mol<sup>-1</sup>, d: 0,95 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 153°C.

**Tetrahidrofuran (THF)**

Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 72,11 g.mol<sup>-1</sup>, d: 0,88 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 66°C.

**Dimetilsülfoksit (DMSO)**

Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 78,13 g.mol<sup>-1</sup>, d: 1,10 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 189°C.

**Etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)**

Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 46,07 g.mol<sup>-1</sup>, d: 0,79 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 78 °C.

**Aseton (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O)**

Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 58,08 g.mol<sup>-1</sup>, d: 0,79 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 56°C.

**Kloroform (CHCl<sub>3</sub>)**

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

**Sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)**

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

**Heptan (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>)**

Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 100.2 g.mol<sup>-1</sup>, d: 0,684 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 98°C.

**Toluen (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>)**

Çözünürlük testleri için kullanıldı. Merck Firmasından temin edildi. MA: 92,14 g.mol<sup>-1</sup>, d: 0,87 g/cm<sup>3</sup>, k.n.: 111°C.

**1,4 Dioksan**

Çözünürlük testleri için kullanıldı. BDH Firmasından temin edildi. MA: 88.11 g.mol<sup>-1</sup>

**Karbontetraklorür (CCl<sub>4</sub>)**

Çözünürlük testleri için kullanıldı. BDH Firmasından temin edildi. MA: 153.82 g.mol<sup>-1</sup>, d: 1,592 g/cm<sup>3</sup>, k.n: 76°C.

**2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenol (2-PMAP)**

Oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda Schiff bazı monomer olarak kullanıldı. Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, Polimer Araştırma Laboratuvarında sentezlendi.

**Bakır asetat**

Sentezlenen maddelerin Cu kompleksinin sentezinde kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.

**Kobalt asetat**

Sentezlenen maddelerin Co kompleksinin sentezinde kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.

**Çinko asetat**

Sentezlenen maddelerin Zn kompleksinin sentezinde kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.

### **Kadmiyum asetat**

Sentezlenen maddelerin Cd kompleksinin sentezinde kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.

### **Mikroorganizmalar**

Çalışmada kullanılan mikroorganizma suşları K.S.Ü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü Mikrobiyoloji Laboratuvarı Kültür Koleksiyonundan alınmıştır. Araştırmada; *Escherichia coli* DM, *Staphylococcus aureus* Cowan 1, *Klebsiella pneumoniae* FMC 5, *Mycobacterium smegmatis* CCM 2067, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Enterococcus cloacae* ATCC 13047, *Bacillus megaterium* DSM 32, *Micrococcus luteus* LA 2971 bakteri türleri ile *Kluyveromyces fragilis* A 230, *Rhodotorula rubra*, *Saccharomyces cerevisiae* WET136 mantar türleri kullanılmıştır.

### **Antibiyotik diskler**

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

### **3.1.2 Kullanılan cihazlar**

#### **Ultraviyole Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometresi:**

Shimadzu 1208, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE.

#### **Infrared (FTIR) Spektrofotometresi:**

Mattson 1000, Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi, Kimya Bölümü, ANKARA.

#### **Nükleer Magnetik Rezonans (<sup>1</sup>H- ve <sup>13</sup>C- NMR) Spektrofotometresi:**

Bruker DPX FT-NMR, TÜBİTAK Araştırma Merkezi, ANKARA.

### Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC):

Shimadzu VP-10A, Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi,  
Kimya Bölümü, ÇANAKKALE.

### DTA ve TG Analizleri:

Perkin Elmer Diamond Termal Analiz Cihazı, Onsekiz Mart  
Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE.

### Elementel Analiz Cihazı:

Carlo Erba 1106 (C, H, N) TÜBİTAK Marmara Araştırma Merkezi,  
Gebze/ KOCAELİ.

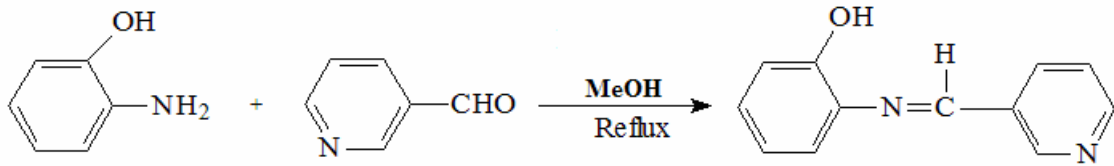
### Deney düzenekleri ve cam malzemeler:

Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, ANKARA.

## 3.2 Yöntem

### 3.2.1 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün sentezi

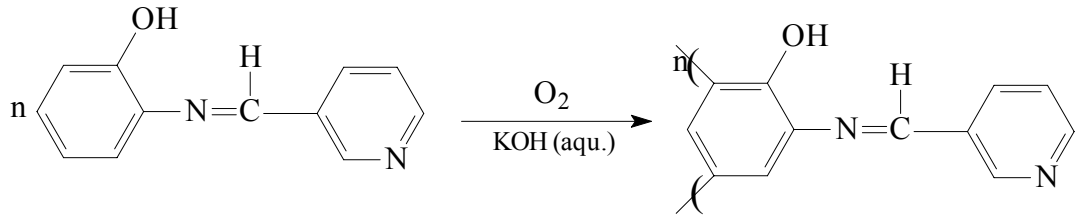
1,0913 g (0,01 mol) 2-aminofenol 17 mL metanolde çözülerek, 50 mL'lik tek ağızlı bir reaksiyon balonuna alındı ve magnetik karıştırıcı kullanılarak homojen karışım sağlandı. Oda sıcaklığında (25°C) karışmakta olan bu çözelti üzerine 1 mL (0,01 mol) 3-piridinkarbaldehitin 5 mL soğuk metanoldeki çözeltisi 5 dakika aralıklarla 1'er mL damla damla ilave edildi. Yaklaşık 4-5 saat karıştırıldıktan sonra çözelti buzdolabına konuldu ve buzdolabında 1 gün bekletildikten sonra su ilave edilerek çöktürüldü. Çöken ürün süzülerek ayrıldı. Vakum etüvünde kurutuldu ve tartıldı.



Şekil 3.1 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün sentezi

### 3.2.2 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonu

0,396 g (0.002 mol) 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenol, 12 mL suda KOH (0.002 mol) çözeltisinde çözüldü. Karışım 50 mL'lik üç boyunlu balona alındı. Üç boyunlu reaksiyon balonuna geri soğutucu, termometre ve oksijenin ortama gönderildiği cam boru bağlandı. Oksijen reaksiyon ortamına 4 L/saat akış hızında gönderildi. Reaksiyon çeşitli sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra 0,164 mL (%37) HCl ile nötrleştirildi. Karışım sıcak su (3x25 mL) ile yıkanarak ortamdaki mineral tuzlar uzaklaştırıldı. Reaksiyona girmemiş monomer ise etil asetat ile ekstrakte edilerek polimerik ürün elde edildi (Şekil 3.2).



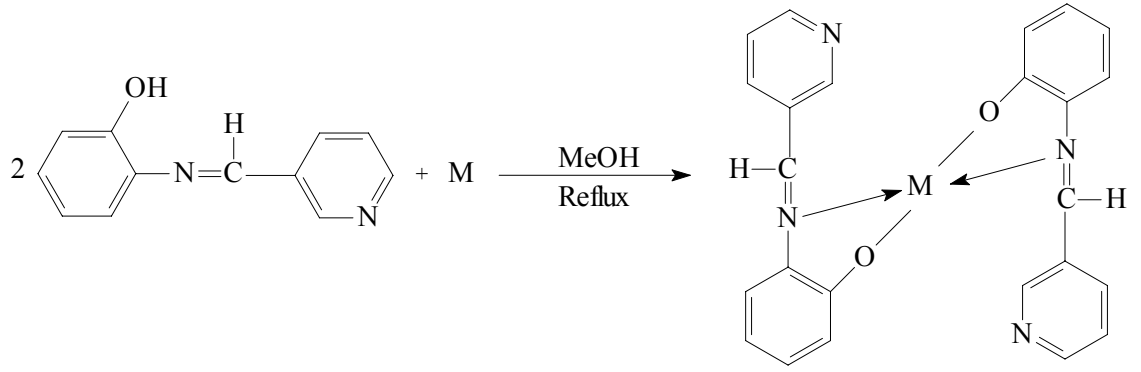
Şekil 3.2 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün oksidatif polimerizasyonu

### 3.2.3 Monomer ve polimerlerin metal komplekslerinin sentezi

#### 3.2.3.1 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün metal komplekslerinin sentezi

0,5947 g (0,003 mol) 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenol, 20 mL metanolde tamamen çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,0015 mol metal-asetat tuzu [Cu(AcO)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O=0,299 g, Co(AcO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O=0,3736 g, Zn(AcO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O=0,3293 g, Cd(AcO)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O=0,399 g]'nın 10 mL metanoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karışım, bir su banyosu içerisinde 65°C'de 6 saat geri soğutucu altında tutulduktan sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Daha sonra süzüldü. Metal tuzlarının ve reaksiyona girmeyen maddenin fazlası saf su ve metanol ile yıkanarak temizlendi, kurutuldu ve tartıldı.

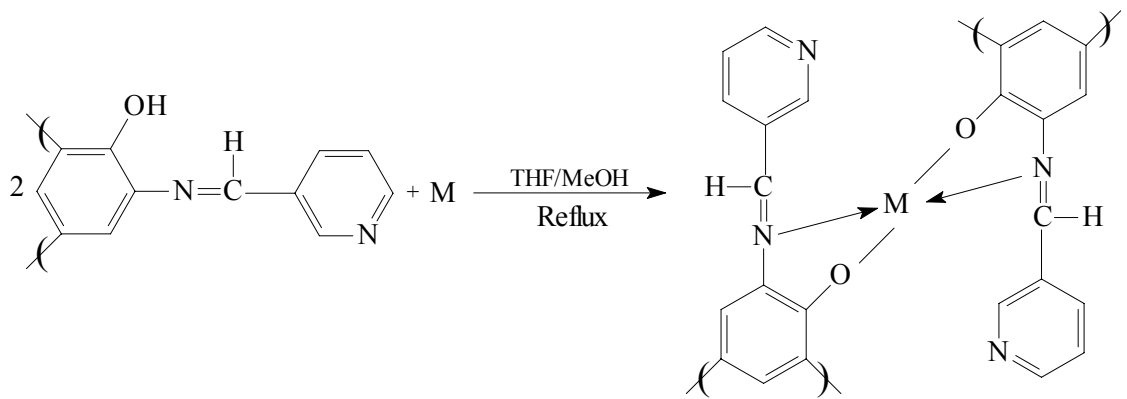




Şekil 3.3 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün metal komplekslerinin sentezi

### 3.2.3.2 Poli(2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenol)'ün metal komplekslerinin sentezi

0,5947 g (0,003 mol) Poli-2-PMAP, 20 mL THF'de tamamen çözüldü. Bu çözelti üzerine 0,0015 mol metal-asetat tuzu [ $\text{Cu}(\text{AcO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = 0,299$  g,  $\text{Co}(\text{AcO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} = 0,3736$  g,  $\text{Zn}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,3293$  g,  $\text{Cd}(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 0,399$  g]'nın 30 mL metanoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karışım, bir su banyosu içerisinde  $65^\circ\text{C}$ 'de 6 saat geri soğutucu altında tutulduktan sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı. Daha sonra süzüldü. Metal tuzlarının ve reaksiyona girmeyen maddenin fazlası saf su ve çözücü ile yıkanarak temizlendi, kurutuldu ve tartıldı.



Şekil 3.4 Poli(2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenol)'ün metal komplekslerinin sentezi

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

#### **3.2.4.1 Antibiyotik disklerin hazırlanması**

Sentezlenen maddelerin antimikrobiyal özellikleri test edilmeden önce son konsantrasyon 2000 ppm olacak şekilde DMF içinde çözülmüştür. Kontrol amacıyla sadece 50 µL DMF emdirilmiş disk kullanılmıştır. Bu maddelerin antimikrobiyal aktivitesi disk diffüzyon metodu kullanılarak test edilmiştir. Bu çözeltilerden 25 µL mikropipet yardımıyla alınarak, 6 mm çapındaki boş steril antibiyotik disklere (Schleicher & Shüll No: 2668, Almanya) 50 µL emdirilmiştir (Collins ve ark., 1989; Bradshaw, 1992). Karşılaştırma amacıyla Gentamicin (10 µg), Nystatin (30 µg) standart antibiyotik diskleri kullanılmıştır.

#### **3.2.4.2 Mikroorganizma kültürlerinin hazırlanması**

Bakteri suşları Nutrient Broth (Difco)'a aşılarak 37±0,1°C'de, maya suşları da Sabouraud Dextrose Broth (Difco)'a aşılarak 25±0,1°C'de 24 saat süreyle inkübe edilmiştir. Sterilize edilmiş ve 45-50°C'ye kadar soğutulmuş Müller-Hinton Agar (MHA, Oxoid) ve Sabouraud Dextrose Agar (SDA) belirtildiği şekilde hazırlanan bakteri (0,1 mL'de 108 adet/mL) ve maya (0,1 mL'de 108 adet/mL) suşlarının buyyonlardaki kültürleri ile aşılarak (Anonymous 1999) Vortex tüp karıştırıcıda çalkalandıktan sonra 9,0 cm çapındaki steril petri kutularına yaklaşık 15 mL dağıtılmıştır. Katılaştıran agar üzerine hazırlanan numune çözeltisi emdirilmiş diskler hafifçe bastırılarak aralarında 2 cm kalacak şekilde yerleştirilmiştir. Bu şekilde hazırlanan petri kutuları 4 °C'de 2 saat bekletildikten sonra bakteri aşılama plaklar 37 ± 0,1°C'de 24 saat, maya aşılama plaklar 25 ± 0,1°C'de 48 saat inkübe edilmiştir (Bradshaw 1992, Collins *et al.* 1989). Süre sonunda besiyeri üzerinde oluşan inhibisyon zonları mm olarak değerlendirilmiştir. Yapılan deneyler 3 paralel olarak tekrarlanmış, sonuçlar ortalama değer olarak verilmiştir.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

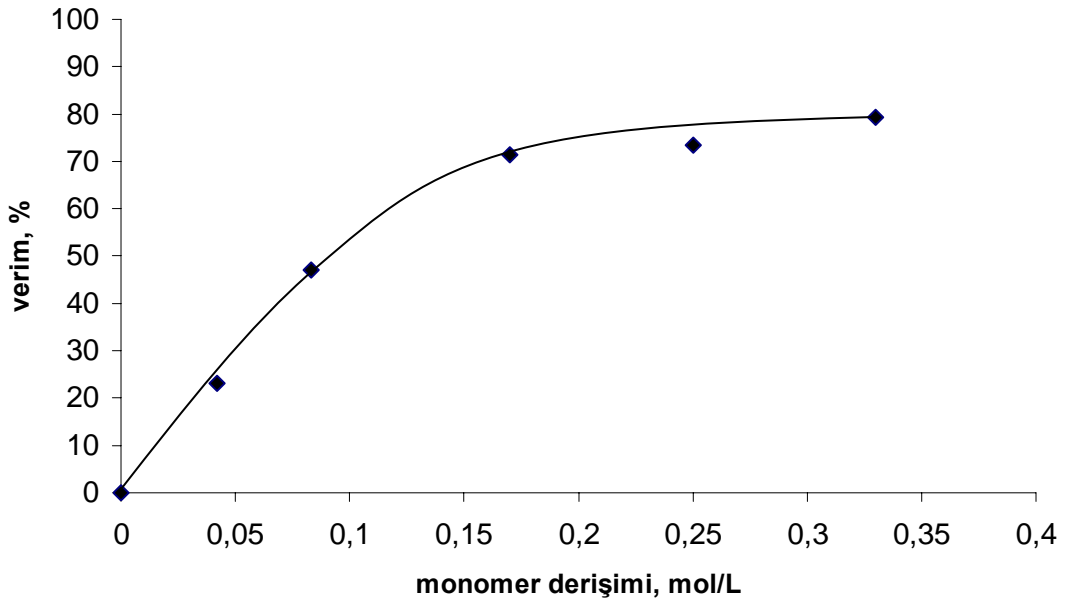
### 4.1 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün oksidatif polikondenzasyonu üzerine reaksiyon şartlarının etkisi

Schiff bazı süstitüentli fenollerden, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları ile polifenollerin hazırlanması ve özelliklerinin incelenmesi yeni bir araştırma alanıdır. İçerdikleri elektron verici schiff baz süstitüentlerinden dolayı bu maddelerin –OH grubu, homolitik yükseltgenme reaksiyonlarında fenollerden daha yüksek aktiflik gösterirler. Diğer taraftan bu fenollerin yapılarında bulunan azometin (-HC=N-) gruplarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında gösterdikleri değişim hep merak konusu olmuştur. Bu reaksiyon süresince –HC=N-grupları değişmeden kalırsa, yüksek molekül kütleli ve kimyasal olarak aktif Schiff baz grupları içeren oligofenoller elde edilebilir. Schiff baz grupları oksidatif bozunmaya uğrarsa oluşacak oligofenollerin aktif olan –CHO, -COOH grupları içermeleri beklenebilir. Bu tip durumların herikisinde de çok aktif olan oligofenoller elde edilebilir. Yapılan bu çalışmada Schiff bazının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve oluşan ürünlerin özellikleri incelenmiştir. 2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenol Schiff bazı, bazık su ortamında çözünmektedir. Bazık çözeltilerden oksijen geçirildiğinde çözeltilerin rengi fenoksi radikallerin rengi olan kahverengiye dönüşür.

2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenolün sulu bazık ortamda oksijenle oksidatif polimerizasyonu; başlangıç derişimlerinin, reaksiyon süresinin ve sıcaklık gibi parametrelerin değiştirilmesi ile incelenmiştir. Reaksiyon koşulları incelenirken; incelenen parametre değişken değer olarak, diğer parametreler ise sabit değer olarak alınmıştır.

#### 4.1.1 Poli(2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenol)'ün sentezinde monomer derişiminin etkisi

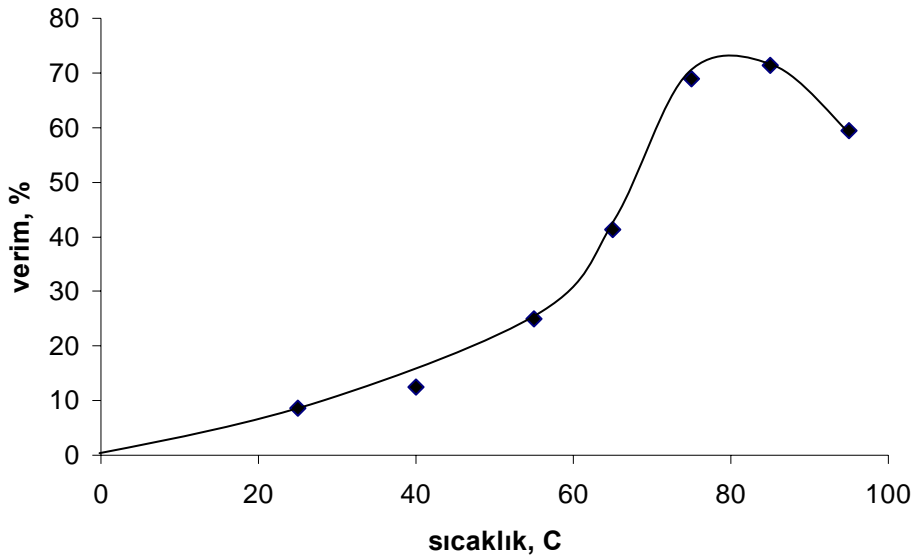
Poli-2-PMAP'ın veriminin, monomerin başlangıç derişimi ( $[2\text{-PMAP}]_0$ ) ile değişimi incelenmiş ve yapılan deneylerde verimin derişimle değiştii gözlenmiştir (Şekil 4.1). Sıcaklık, süre ve oksijen akış hızı gibi diğer parametreler sabit tutulup, monomer derişimi 0,042 mol/L alındığında verim %23,03 oranında gerçekleşmiştir. Derişim iki katına çıkarıldığında verimde artış meydana gelmiştir (%47,03). Monomer derişimi 0,17 mol/L'de verim %71,38 olmuş, monomer derişimi (0,25 mol/L) verim fazlaca değişmemiş ve %73,45 değerine, monomer derişimi daha da arttırıldığında (0,33 mol/L) %79,28 değerine ulaşmıştır. Deneyler sonucunda 2-PMAP için en iyi başlangıç derişimi 0,17 mol/L seçilmiştir. Bu derişim, diğer parametrelerin poli-2-PMAP'ın verimi üzerine etkileri incelenirken, sabit değer olarak alınmıştır (Şekil 4.1).



Şekil 4.1 Poli-2-PMAP sentezinde, monomer derişiminin % verim üzerine etkisi  
{Sıcaklık: 85 °C, Süre: 6 saat ve  $[O_2]$ : 4 L/saat}

#### 4.1.2 Poli(2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenol)'ün sentezinde sıcaklığın etkisi

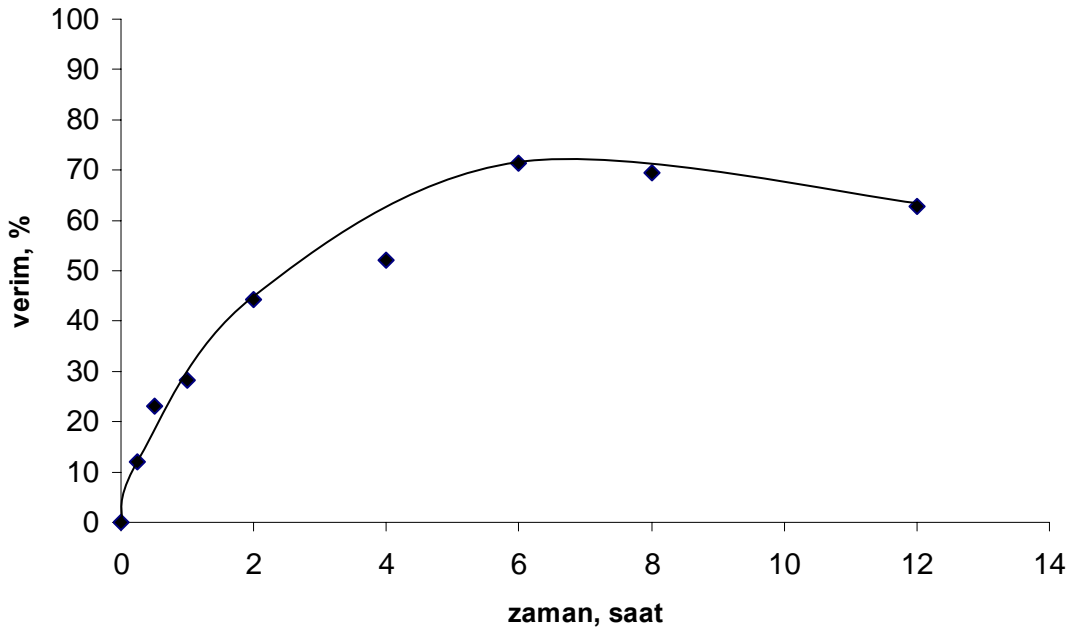
Poli-2-PMAP'ın veriminin, sıcaklığın başlangıç derişimi ( $[2\text{-PMAP}]_0$ ) ile değişimi incelenmiş ve yapılan deneylerde verimin sıcaklıkla değiştii gözlenmiştir (Şekil 4.2). Sıcaklık incelemeleri öncelikle oda sıcaklığında (25 °C) yapılmıştır. Verimin çok düşük (%8,7) çıkması nedeniyle yüksek sıcaklıklarda deneylerin gerçekleştirilmesine karar verilmiştir. Sıcaklık 40 °C'den 55 °C'ye doğru arttırıldığında poli-2-PMAP'nin verimi %12,47'den % 25,02'e kadar yükselmiştir. Daha sonra 65 °C, 75 °C, 85 °C ve 95 °C'deki verimleri incelenmiştir. Sıcaklık 75 °C'den 85 °C'ye ve 85 °C'den 95 °C'ye doğru arttırıldığında verimlerin sırasıyla %68,92, %71,38 ve %59,42 olduğu gözlenmiştir. 85 °C'den sonra sıcaklığın artmasıyla verimin azaldığı ve bunun nedeninin de monomerin difüzyon hızının yavaşlaması, oluşan polimerin difüzyon bariyeri teşkil etmesi ve ortam viskozitesinde artış meydana gelmesi olarak sıralanmaktadır. Polimer ve monomer arasında sterik etki oluşur. Bunun sonucunda verim düşük olarak gerçekleşmiştir. Sonuçta en iyi sıcaklık 85 °C olarak tespit edilmiştir (Şekil 4.2).



Şekil 4.2 Poli-2-PMAP sentezinde, sıcaklığın % verim üzerine etkisi  
{ $[2\text{-PMAP}]_0=[\text{KOH}]_0=0,17$  mol/L, Süre: 6 saat ve  $[\text{O}_2]: 4$  L/saat}

#### 4.1.3 Poli(2-[(Pridin-3-il-metilen)amino]fenol)'ün sentezinde sürenin etkisi

Poli-2-PMAP'ın verimi üzerine polimerizasyon süresinin etkisi de incelenmiş ve Şekil 4.3'de verilen sonuçlar elde edilmiştir. Sürenin artmasıyla polimer veriminin yükseldiği gözlenmiştir. Süre 0,25 saat iken yapılan ilk incelemede verim düşük (%12,02) çıkmıştır. Bu nedenle süre 0,25 saatten 0,5 saate; 0,5 saatten 1 saate arttırılmış ve verimler sırasıyla %23,08; %28,3 olarak bulunmuştur. Sürenin arttırılmasıyla verim artmaya devam etmiş ve 6 saatte %71,38'lik değerine ulaşmıştır.. Ancak süre 6 saatin üzerine çıkarıldığında, reaksiyonlarda verimin sabit kaldığı tespit edilmiştir (8 saatte %69,4; 12 saatte %62,76). Uzun reaksiyon sürelerinin etkisiyle monomerin difüzyon hızı yavaşlar, oluşan polimer difüzyon bariyeri teşkil eder, ortam viskozitesinde artış meydana gelir. Polimer ve monomer arasında sterik etki oluşur.



Şekil 4.3 Poli-2-PMAP sentezinde, sürenin % verim üzerine etkisi

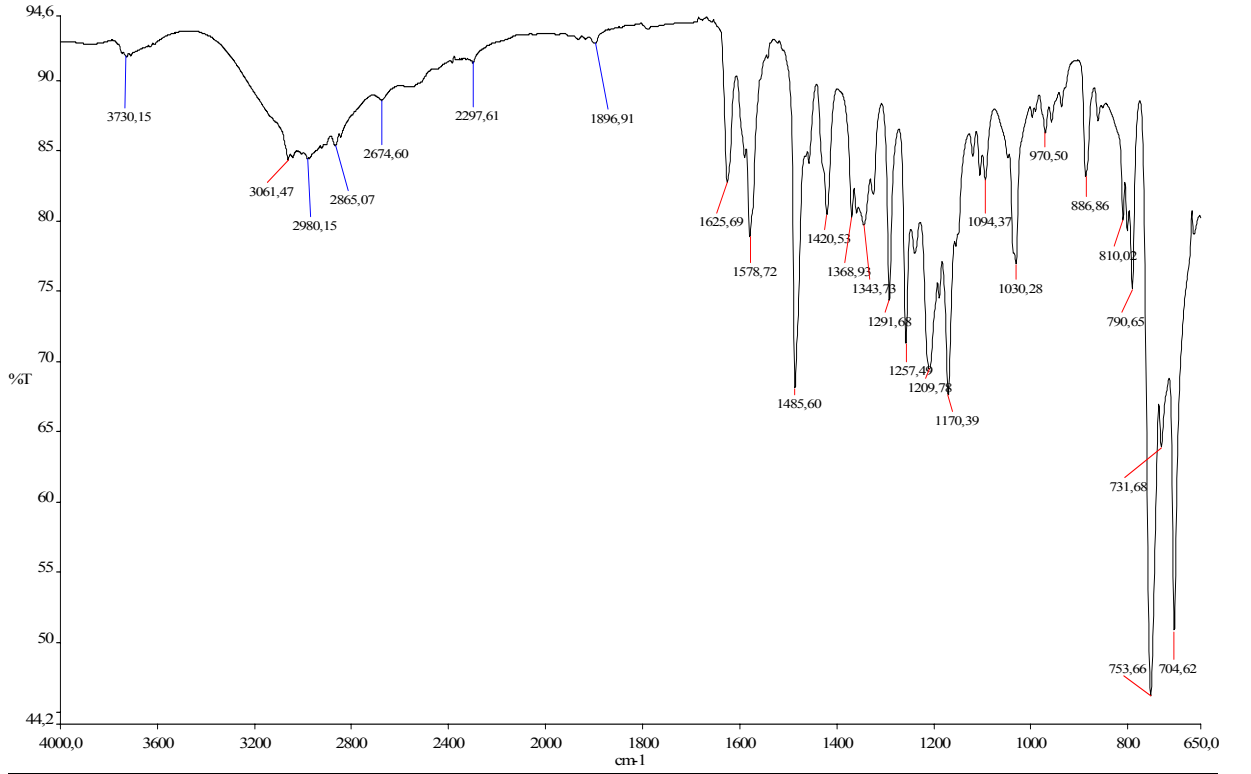
{[2-PMAP]<sub>0</sub>=[KOH]<sub>0</sub>=0,17 mol/L, Sıcaklık: 85 °C ve [O<sub>2</sub>]: 4 L/saat}

[2-PMAP]<sub>0</sub>=[KOH]<sub>0</sub>=0,17 mol/L, O<sub>2</sub>=1 L/saat, 85°C ve 6 saat koşullarındaki deneyde en yüksek verimle (%71,38) polimer sentezi gerçekleştirilmiştir. Sonuç olarak polimerin verimi sıcaklık, süre ve monomerin başlangıç derişimlerinin değişiminden etkilenmiştir.

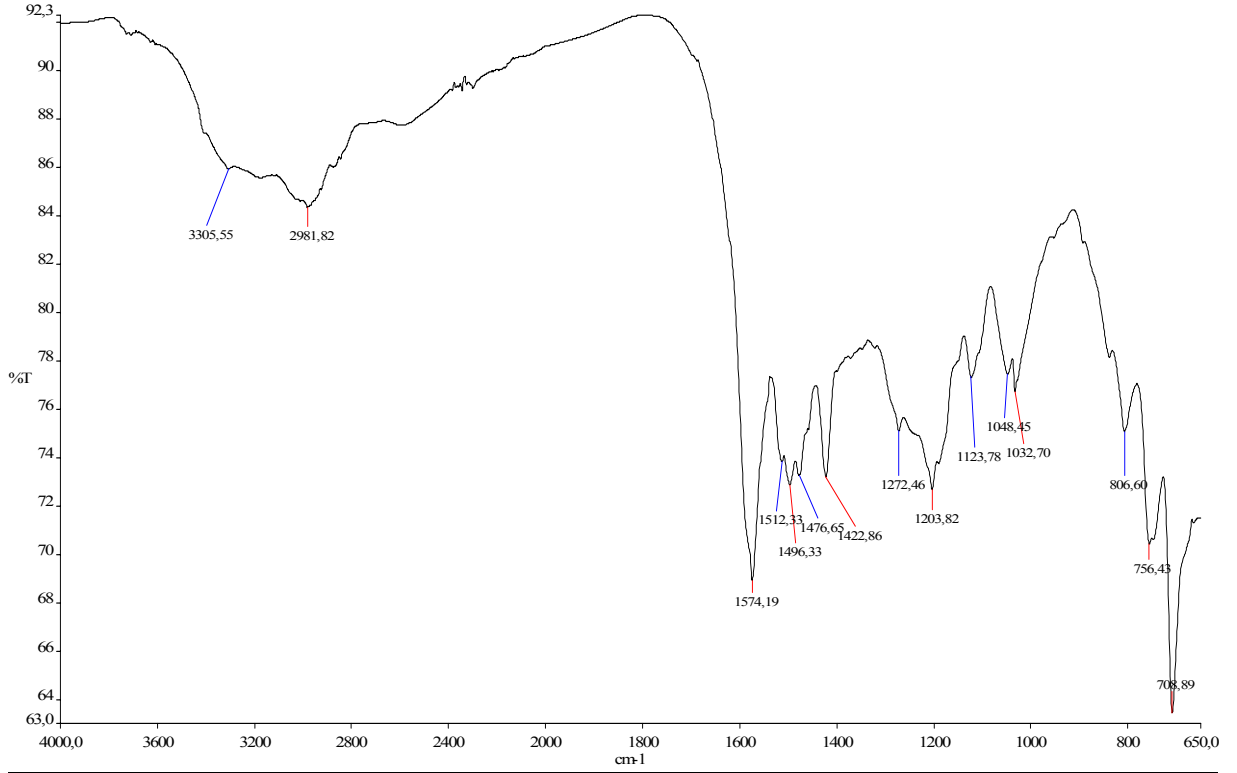
## 4.2 Monomer ve Polimerlerin Karakterizasyonu

### 4.2.1 FTIR spektrumları

2-PMAP ve poli-2-PMAP'ın KBr ile pelletleri hazırlandıktan sonra FTIR spektrumları çekilmiştir. Elde edilen FTIR spektrumları aşağıda verilmiştir (Şekil 4.4, Şekil 4.5).



Şekil 4.4 2-PMAP'ın FTIR spektrumu



Şekil 4.5 Poli-2-PMAP'in FTIR spektrumu

2-PMAP'in FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.4);  $1626\text{ cm}^{-1}$ 'de azometin grupları için karakteristik olan keskin pik gözlenmektedir. Fenol OH gruplarının kısmen geniş bandları  $3318\text{ cm}^{-1}$  de, aromatik CH esneme titreşim gerilimleri  $3062\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır.  $1579$  ve  $1486\text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde ise benzen halkası ve C=C bağlarının şiddetli bandları gözlenmektedir. Fenol C-O ve aromatik -C=N titreşimleri ise  $1292$  ve  $1380\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.4).

Poli-2-PMAP'in FTIR spektrumunun, monomerin spektrumuna karakteristik bandlar açısından benzemekte ancak, polimerin spektrumunda band sayıları azalmaktadır (Şekil 4.5).  $1589\text{ cm}^{-1}$ 'deki keskin pik azometin grupları için karakteristik olan pike aittir. Bu değer literatürdeki değerlerle uyumludur (Kaya *et al.* 2004). Bu da polimerik yapıda azometin yan gruplarının korunduğunu göstermektedir. Fenol OH gruplarının kısmen geniş bandları  $3432\text{ cm}^{-1}$ 'de, aromatik CH esneme titreşim gerilimleri  $2982\text{ cm}^{-1}$ 'de ortaya çıkmaktadır. Bu değer de literatürlerdeki değerlerle uyumludur (Yıldız *et al.* 1998).  $1512\text{-}1422\text{ cm}^{-1}$  bölgelerinde ise benzen halkası ve C=C bağlarının şiddetli



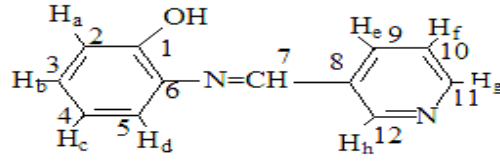
bandları gözlenmektedir. Fenol C-O ve aromatik  $-C=N$  titreşimleri ise  $1267\text{ cm}^{-1}$  ve  $1382\text{ cm}^{-1}$  alanlarında ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.5).

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

#### 4.2.2 $^1H$ - ve $^{13}C$ -NMR spektrumları

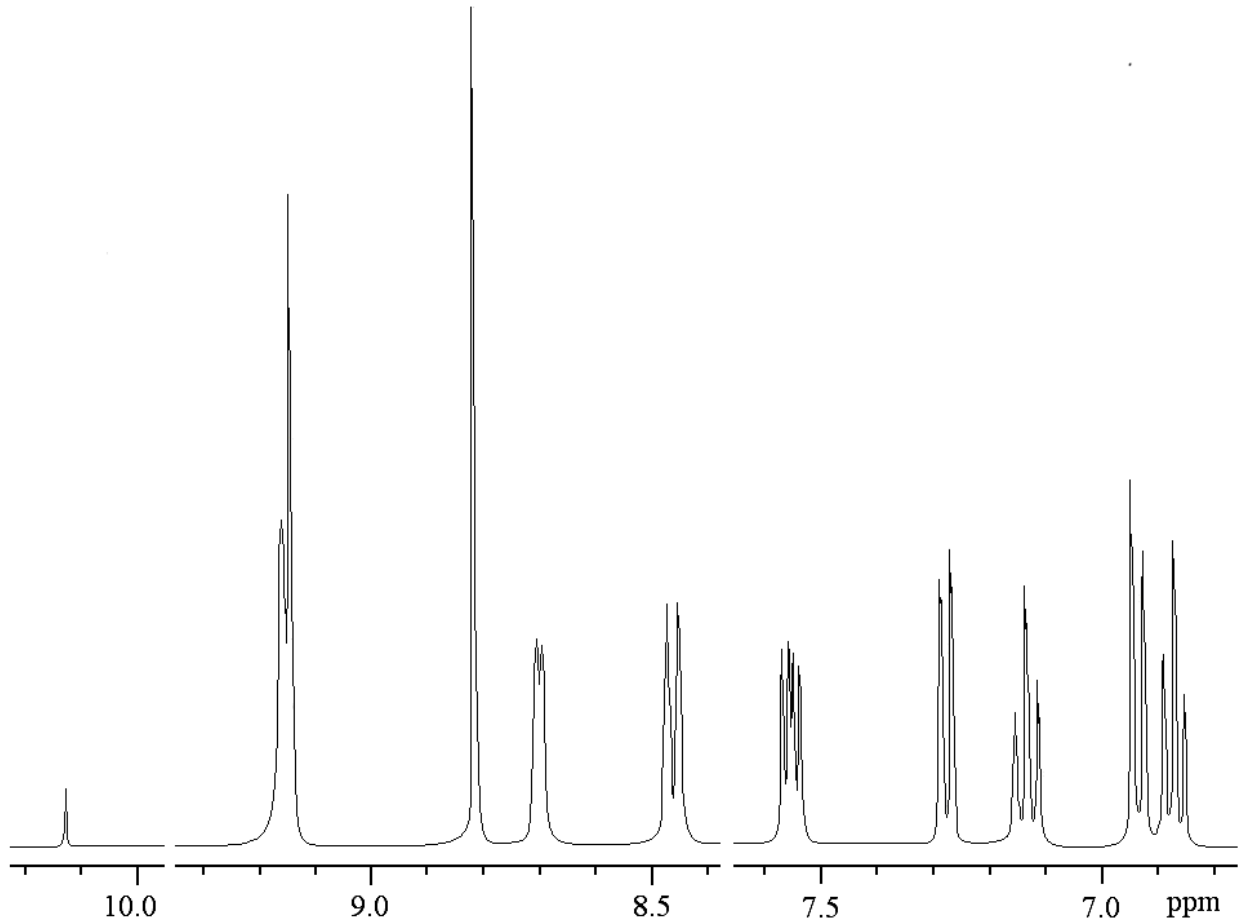
NMR spektroskopisi polimerik yapının aydınlatılmasında kullanılan en yararlı tekniklerden biridir. NMR, polimer moleküllerinin zincir yapısı, morfolojisi ve katı hal geçişlerini anlamada yardımcı olmaktadır. Polimer moleküllerinin yapılarının aydınlatılmasında NMR, çok az şüphe bırakabilecek bir metoddur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

2-PMAP'ın  $^1H$ -NMR analizleri de FTIR spektrumunu desteklemektedir. DMSO- $d_6$  da kaydedilen spektrum değerleri; 10,13 (s, 1H, OH); 9,14 (s, 1H, CH=N); 6,94 (d, 1H, Ar-Ha); 7,12 (t, 1H, Ar-Hb); 6,88 (t, 1H, Ar-Hc); 7,27 (d, 1H, Ar-Hd); 8,46 (d, 1H, Ar-He); 7,54 (d, 1H, Ar-Hf); 8,70 (d, 1H, Ar-Hg) ve 9,16 (d, 1H, Ar-Hh) ppm'de ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.6, Şekil 4.7).

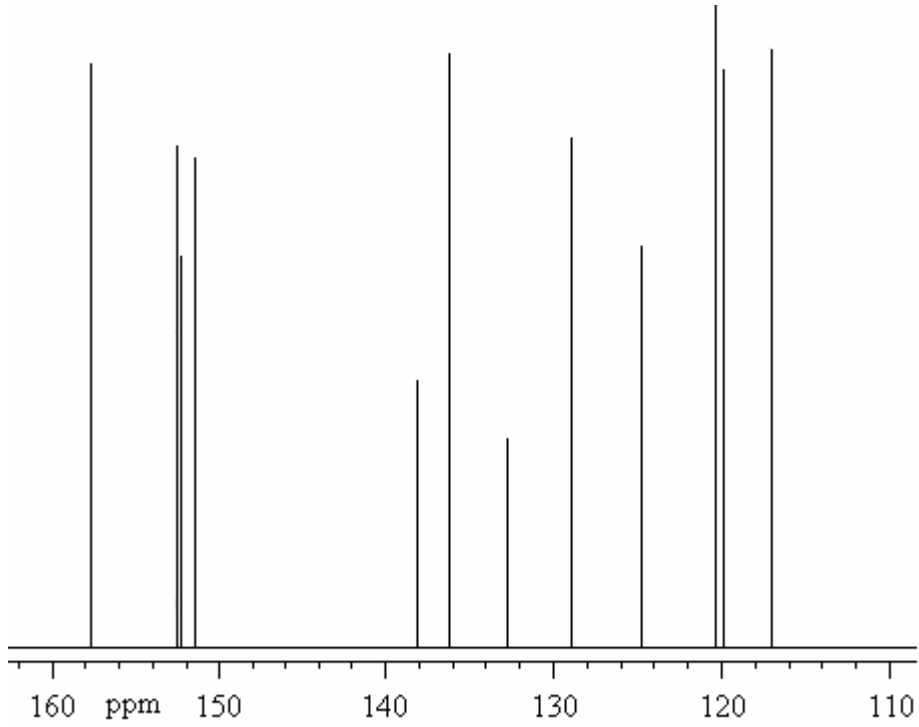


Şekil 4.6 2-PMAP'in açık yapısı

2-PMAP'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu ise 12 sinyal vermektedir. Bu sinyaller, 152,35 (C1- ipso-OH); 116,87 (C2-H); 128,66 (C3-H); 124,58 (C4-H); 119,75 (C5-H); 138,04 (C6- ipso-N=); 157,49 (C7-N=); 132,60 (C8-ipso); 135,99 (C9-H); 120,18 (C10-H); 152,13 (C11-H); 151,23 (C12-H) ppm değerlerinde ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.6, Şekil 4.8).



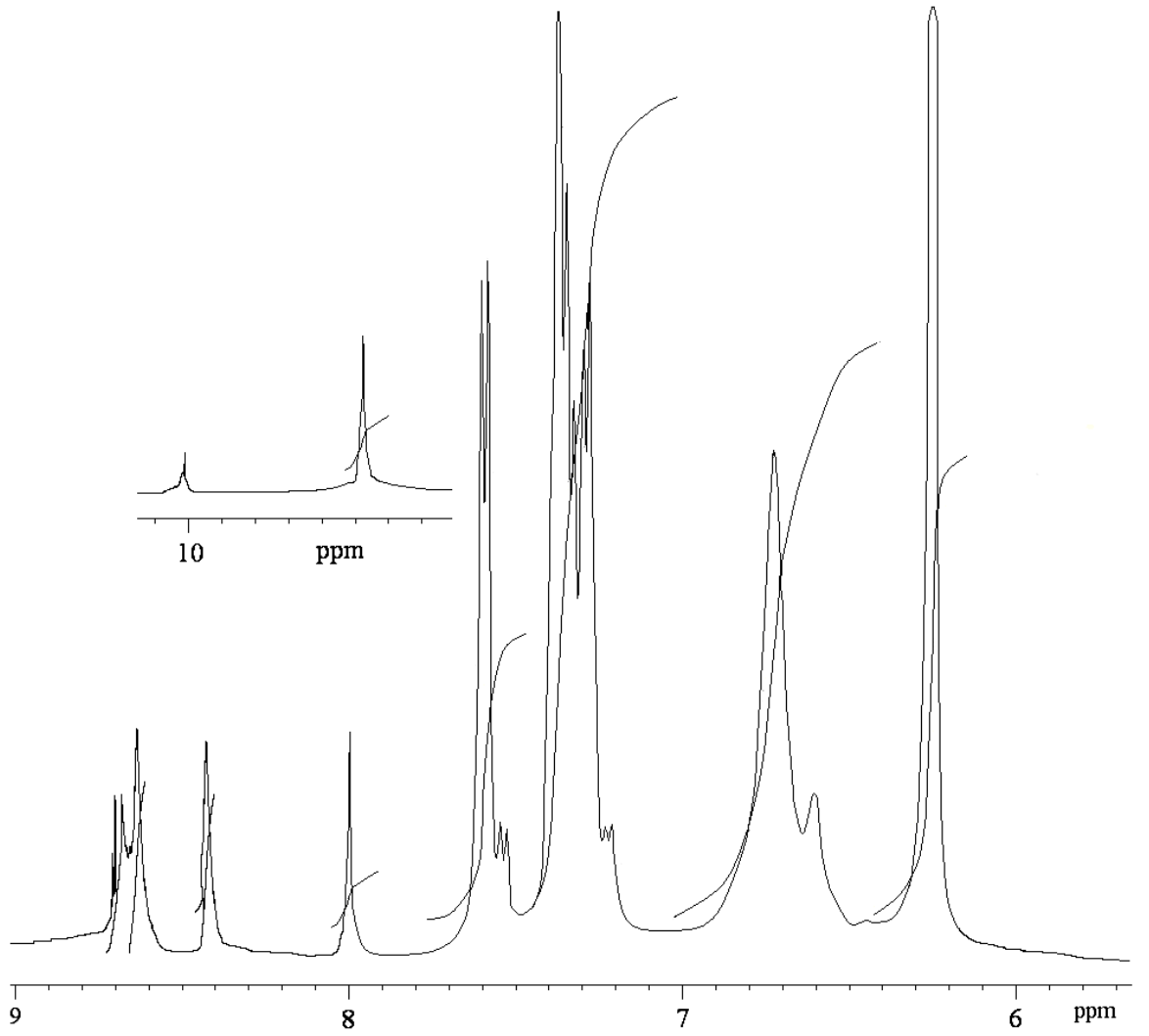
Şekil 4.7 2-PMAP'in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



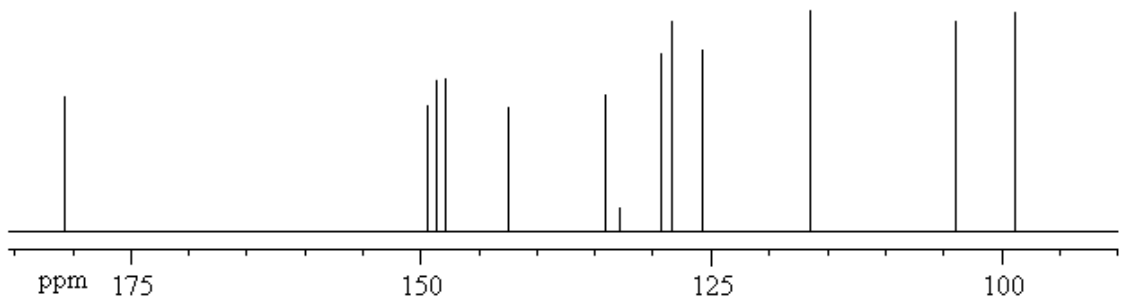
Şekil 4.8 2-PMAP'ın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

Poli-2-PMAP'ın DMSO- $d_6$ 'da kaydedilen  $^1\text{H}$ -NMR spektrum değerleri; 9.48 (s, 1H, -CH=N-), 10.02 (s, 1H, -OH), 6.27 (s, 1H, Ar-Ha veya Ar-Hc), 7.38 (d, 1H, Ar-Hb), 7.29 (t, 1H, Ar-Hb), 6.74 (d, 2H, Ar-Ha-terminal ve Ar-Hc-terminal), 7.60 (d, 1H, Ar-Hd), 8.63 (d, 1H, Ar-He), 8.42 (t, 1H, Ar-Hf), 8.70 (d, 1H, Ar-Hg) ve 8.00 (s, 1H, Ar-Hh) ppm'de ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.6, Şekil 4.9).

DMSO- $d_6$  da alınan poli-2-PMAP'ın  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu 12 sinyal vermektedir. Bunlar sırasıyla 149,33 (C1-*ipso*-OH); 98,80 (C2-*ipso*); 128,41 (C3-H); 125,72 (C4-*ipso*); 103,89 (C5-H); 142,37 (C6-*ipso*-N=); 180,68 (C7-N=); 129,54 (C8-*ipso*); 134,16 (C9-H); 116,39 (C10-H); 148,68 (C11-H) ve 147,84 (C12-H) ppm şeklindedir (Şekil 4.6, 4.10).



Şekil 4.9 Poli-2-PMAP'in  $^1\text{H}$ -NMR spektrumu



Şekil 4.10 Poli-2-PMAP'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumu

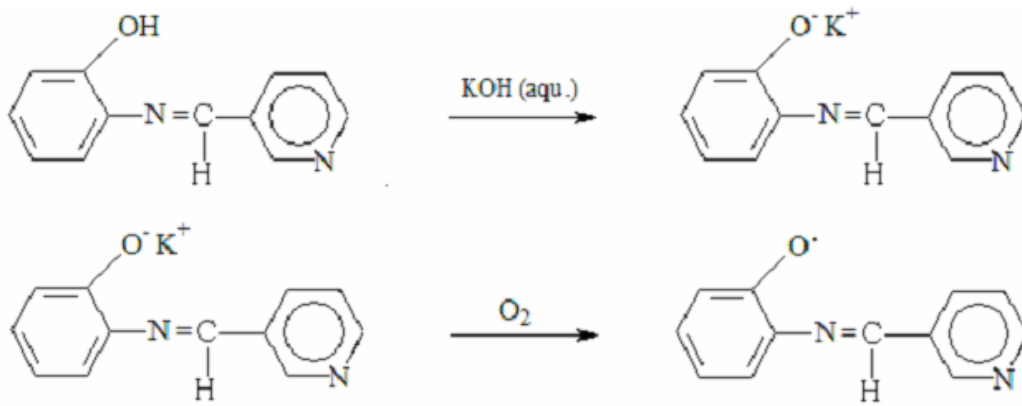
2-PMAP ve poli-2-PMAP'in  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrumuna göre, monomerin C2 ve C4 pik değerleri 116,87 ve 124,58 ppm'de gözlenmiştir. Polimerininki ise sırasıyla 98,80 ve

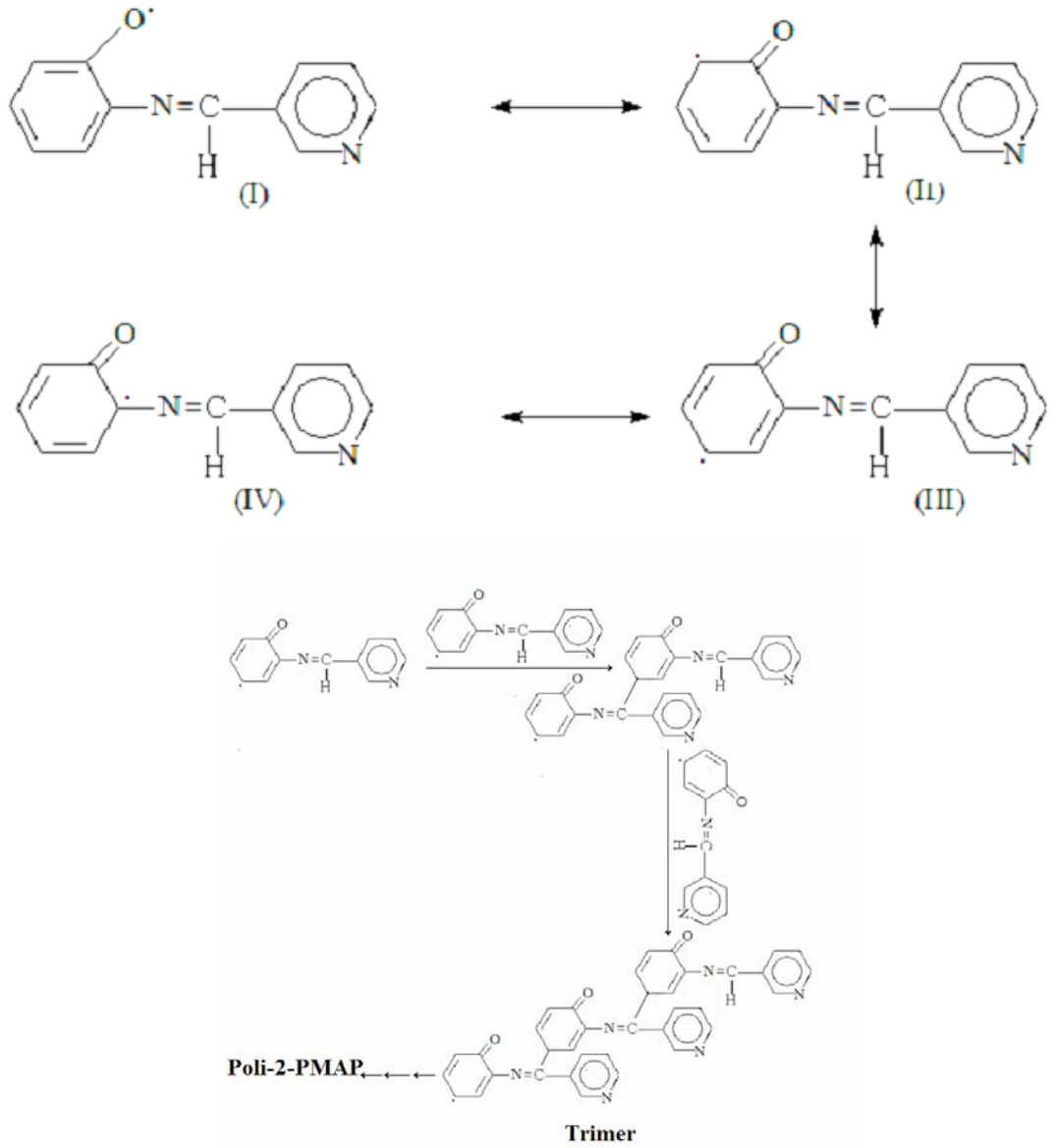
125,72 ppm'de gözlenmiştir. Bu değerler, halka üzerinden *orto* ve *para* bağlanmaları için hesaplanan teorik pik konumları ile uyumludur.  $^1\text{H}$  ve  $^{13}\text{C}$ -NMR sonuçları, bağlanmanın 2-PMAP'ın  $-\text{OH}$  grubuna göre *orto* ve *para* konumlarından C-C bağlanma şekli gerçekleştiğini göstermektedir (Ayyagari 1995). Spektral analizlere göre Poli-2-PMAP zincirinin bağlanma formları Şekil 4.12'de verilmiştir.

#### 4.2.3 Reaksiyon mekanizması

Polimerlerin yapısal analizleri, polimerizasyon sonucunda C-C bağlanma olduğunu göstermektedir. Literatür verileri (Ragimov *et al.* 1989, 1997, Kaya 2006a,b), polimerlerin oksidatif polikondensasyonu için aşağıdaki mekanizmayı önermeye imkan verir.

##### *Poli-2-PMAP'in oluşum mekanizması*





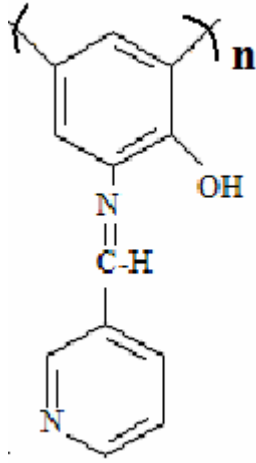
Şekil 4.11 Poli-2-PMAP'ın oluşum mekanizması

Bu mezomerler, kendileri ve birbirleri ile katılarak uygun dimerik ketonlara çevrilir ve enolik forma dönüşürler (Şekil 4.11).

Sonraki aşamalarda meydana gelmiş dimerik fenoller, alkalilerle etkileşerek fenollara çevrilirler ve oksitlenerek uygun dimerik fenoksi radikaller oluştururlar. Dimerik fenoksi radikaller ise benzerleri ve monofenoksi radikallerle katılarak tri- ve tetramerler

oluştururlar. Sonra bu reaksiyon pentamer, hegzamer, oktamer ve polifenollerin meydana gelmesi ile sona erer.

$^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR verilerine göre; polimerizasyon, 2-PMAP'ın -OH gruplarına göre, *orto* ve *para* konumlarından gerçekleşmektedir (Şekil 4.12).



Şekil 4.12 Poli-2-PMAP'ın yapısal şeklinden bir kısım

#### 4.2.4 Mol kütlesi

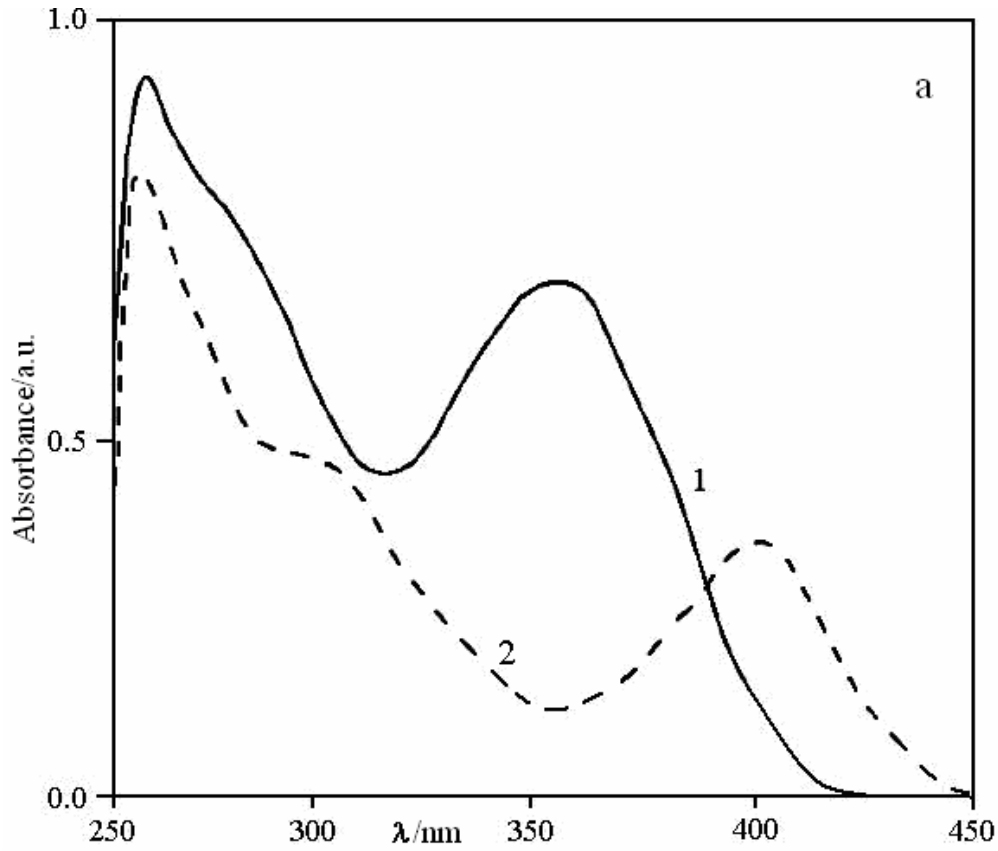
Poli-2-PMAP'ın GPC analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

Çizelge 4.1 Poli-2-PMAP'nin mol kütlesi değerleri

Bileşik	Toplam			Fraksiyon I				Fraksiyon II			
	Mn	Mw	PDI	Mn	Mw	PDI	%	Mn	Mw	PDI	%
Poli-2-PMAP	7150	8000	1.119	80100	86400	1.079	15	2700	3600	1.333	85

#### 4.2.5 UV-Visible spektrumları

2-PMAP ve poli-2-PMAP'ın UV spektrumları THF'de alınmıştır. 2-PMAP'ın UV spektrumunda 257 ve 357 nm'de bandlar gözlenmiştir. Bu bandlardan OH grubuna ait K bandı 257 nm'de;  $C_6H_5-N=$  grubuna ait K bandı ise 357 nm'de gözlenmiştir. Poli-2-PMAP'ın UV spektrumu incelendiğinde; 256 nm'de K bandı, 303 nm'de R bandı ve 401 nm'de ise  $CH=N$  gruplarına ait band gözlenmiştir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13 1) 2-PMAP, 2) poli-2-PMAP'ın UV spektrumları

Poli-2-PMAP'ın UV-Vis spektrumunda gözlenen K bandı fenolik OH'ın bağ yapmamış elektronları ile halka arasındaki konjugasyonun tamamlanmasından kaynaklanmaktadır. Poli-2-PMAP ile monomerinin UV-Vis spektrumundaki karakteristik K bandının değerinin birbirine çok benzemesi, maddelerdeki yapı benzerliğinin ve fonksiyonlu



grubun (-OH) her iki bileşikte de aynı rezonans ve indüktif etkiye sahip olduklarını göstermektedir (Kaya *et al.* 2006b). Polimerde, -CH=N- grup bandlarının görünür bölgeye doğru kayması, konjuge  $\pi$  sisteminden kaynaklanmaktadır (Cazacu *et al.* 2004).

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

2-PMAP monomeri karakteristik Schiff bazı rengindedir. Monomer sarı renkli olup, kristal yapılıdır. Monomerin erime noktası 87-89°C aralığındadır. Polimerin erime noktası ise 330°C'den fazla çıkmıştır. Yapı elementlerinin analiz sonuçları, teorik değerlerle uyumaktadır (Çizelge 4.2).

Çizelge 4.2 Sentezlenen maddelerin elementel analiz ve erime noktası değerleri

Madde adı/ Özellikler	Erime Noktası °C	Elementel Analiz Sonuçları							
		% C		% N		% H		% Metal	
		Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
2-PMAP	87-89	72,72	72,51	14,14	14,34	5,05	4,89	-	-
P-2-PMAP	> 330	73,47	72,95	14,28	13,9	4,08	5,15	-	-
2-PMAP-Cu	-	62,95	62,7	12,24	12	3,93	3,76	13,88	13,65
2-PMAP-Zn	-	62,69	62,55	12,19	12,05	3,92	3,8	14,24	14,02
2-PMAP-Co	-	63,58	63,41	12,36	12,2	3,97	3,83	13,02	12,88
2-PMAP-Cd	-	56,87	56,75	11,06	10,84	3,55	3,38	22,2	22,03
P-2-PMAP-Cu	-	63,51	63,41	12,35	12,24	3,09	2,92	14	13,86
P-2-PMAP-Zn	-	63,24	63,05	12,3	12,15	3,07	2,94	14,36	14,25
P-2-PMAP-Co	-	64,14	64	12,47	12,33	3,12	3	13,14	13
P-2-PMAP-Cd	-	57,32	57,19	11,15	11	2,79	2,61	22,37	22,23

Poli-2-PMAP polimeri karakteristik polifenol renginde ve katı toz şeklindedir. Sentez koşullarına bağlı olarak polimerin rengi değişmekte ve açık kahve, koyu kahve ve siyah renkler alabilmektedir.

Sentezlenen polimerin metal komplekslerinin rengi ise koyu kahve ve siyah renkli iken monomerin metal komplekslerinin rengi ise kullanılan metal kompleksine göre

değişmektedir. Elementel analiz çizelgesindeki % metal sonuçlarına göre  $ML_{(n)}$ 'deki (n) değeri tayin edilmiştir. (n) iki olarak bulunmuştur. Yani yapının gösterimi  $ML_2$  şeklindedir.

#### 4.2.7 Çözünürlük

2-PMAP'ın çözünürlük testleri çeşitli çözücüler içerisinde yapılmıştır. Çözünürlük test sonuçları Çizelge 4.3'de verilmiştir. 2-PMAP; DMF, THF, DMSO, etanol, etil asetat, metanol,  $CCl_4$ , heksan, aseton, kloroform, toluen, dioksan, der. $H_2SO_4$  ve  $KOH(aq)$ 'da çok iyi çözünmektedir. Heptanda ise çözünmemektedir, sıcakta ise heptan ile çözünmektedir.

Poli-2-PMAP; DMF, THF, DMSO, der. $H_2SO_4$  ve sey. $H_2SO_4$ 'de çözünmektedir.  $CCl_4$ , heptan, etanol, etil asetat, metanol, aseton, kloroform, toluen, dioksan da ise çözünmemektedir. Metanol ve  $KOH(aq)$  ise sıcakta çözünmektedir.

Çizelge 4.3 Sentezlenen maddelerin çözünürlük testi

	DMF	DMSO	THF	Etanol	Metanol	Aseton	Kloroform	Toluen	Dioksan	Der. $H_2SO_4$	$KOH(aq)$	Heptan	$CCl_4$	Etil asetat
2-PMAP	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	$\Delta+$	+	+
Poli-2-PMAP	+	+	+	-	$\Delta+$	-	-	-	-	+	$\Delta+$	-	-	-
+ : <i>çözünmekte</i> <span style="margin-left: 150px;"><math>\Delta+</math> : <i>sıcaklık etkisi ile çözünmekte</i></span> - : <i>çözünmemekte</i>														

Sentezlenen polimerin, reaksiyon sonunda reaksiyona girmeden kalan monomerden ayrılmasında çözünürlük farkından yararlanılmıştır. Bu yüzden reaksiyona girmeyen maddenin fazlası saf su ve etil asetat ile yıkanarak temizlendi. Reaksiyona girmeyen etil asetatla ortamdaki uzaklaştırılmıştır. Monomerlerle polimerlerin farklı çözücülerde çözünmesi de polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.

#### 4.2.8 TG-DTA eğrileri

Poli(Schiff baz)larının yüksek sıcaklıklara karşı davranışları yapılan birçok çalışma ile incelenmiştir (Patel and Patil 1981, Karampurwala *et al.* 1981, Ragimov *et al.* 1989, Kaya *et al.* 2001, Cianga 2006). Bu nedenle, sentezlenen monomer ve polimerlerin azot ortamında termal dayanıklılıkları araştırılmıştır. Analizler, N<sub>2</sub> atmosferi altında 10-1000°C’de aralığında ve 10°C/dak ısıtma hızında yapılmıştır. Yapılan termogravimetrik analiz sonuçlarına göre; 2-PMAP, 140°C’de bozunmaya başlamış ve 241-600°C arasında ise yüksek oranda bozunmaya uğramıştır. 2-PMAP’in kütle kaybı 1000°C’de %73.60 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 4.14, Çizelge 4.4).

Çizelge 4.4 Monomer ve polimerin TGA değerleri

	T <sub>baş.</sub> , (°C)	%50 Kütle kaybı, (°C)	Karbon artık, % (1000 °C de)
2-PMAP	140	392	26,40
Poli-2-PMAP	237	>1000	52,46

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

Poli-2-PMAP’in termogravimetrik analizine göre; ilk bozunmanın 237°C’de başladığı görülmüştür (Şekil 4.15 ve Çizelge 4.4). %50 kütle kaybı ise 1000°C’den fazla olarak belirlenmiştir. 1000°C’deki karbon artık ise %52,46 olarak gözlenmiş ve madde 280-758°C arasında ise yüksek oranda bozunmaya uğramıştır. TG analiz eğrileri incelendiğinde; monomer 140°C de bozunmaya başlarken polimer 237°C’de bozunmaya başlamıştır. Buda polimerlerin monomerlerden daha yüksek sıcaklıklarda bozunmaya başladığının bir göstergesidir.

Schiff baz yan gruplu polifenollerde de benzer durumlar dikkati çekmektedir. Örneğin; OTAP 130°C’de (Kaya *et al.* 2002a), OPAP 128°C’de (Kaya *et al.* 2002b), OFPIMP 22°C’de (Kaya and Gül 2004) ve O-4-PMAP 65°C’de (Kaya *et al.* 2006b) bozunmaya

başlarken, bunların monomerleri ise sırasıyla 184°C, 180°C, 85°C ve 195°C’de bozunmaya başlamaktadır. Bütün bu değerler, polimerlerin bozunma sıcaklıklarının kendi monomerlerinininkinden daha düşük olduğunu göstermektedir. Yani sıcaklığa karşı polimerler, monomerlerden daha kararsız gibi görünmektedir. Ancak, %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık değeri ile artık karbon miktarı, sıcaklığa karşı dayanıklılığın en iyi göstergeleri olarak bilinmektedir. TG analizlerine göre; bu polimerlere ait bozunma sıcaklıkları ve 1000°C’deki kalan madde miktarı monomerlerinininkinden oldukça yüksektir. Ayrıca, absorpsiyon halindeki su molekülleri 50-100°C arası sıcaklıklarda, kristal yapıdaki su molekülleri ise 100-150°C arası sıcaklıklarda yapıdan uzaklaştırılabilmektedir (Kaya *et al.* 2006). Bu durum da, polimerlerin, kendi monomerlerinden daha düşük sıcaklıklarda bozunmaya başlıyor gibi görünmelerine sebep olmaktadır.

Poli-2-PMAP’ın TG eğrisinde de 50-100°C arası sıcaklıkta gözlenen %3-4’lük kütle kaybının absorbe haldeki su moleküllerinin uzaklaşmasından kaynaklanmaktadır.

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

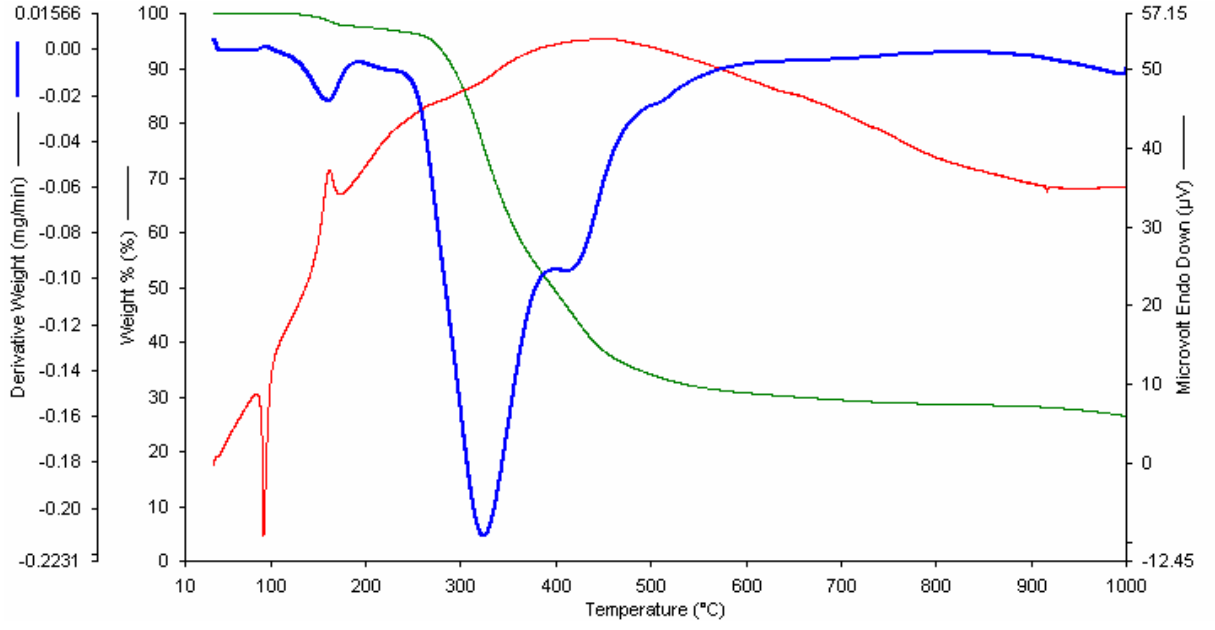
Polimerlerin ısı bozunmaları sırasında oluşan makro polimerik radikallerin, birbirleriyle birleşerek daha uzun ve ağ yapılı polimerik moleküller oluşturarak, poli-2-PMAP’ın daha yüksek sıcaklıklara karşı dayanmasını sağlamış olabilir. Ayrıca, polimerlerin monomerlere göre daha yavaş bir bozunma hızına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

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

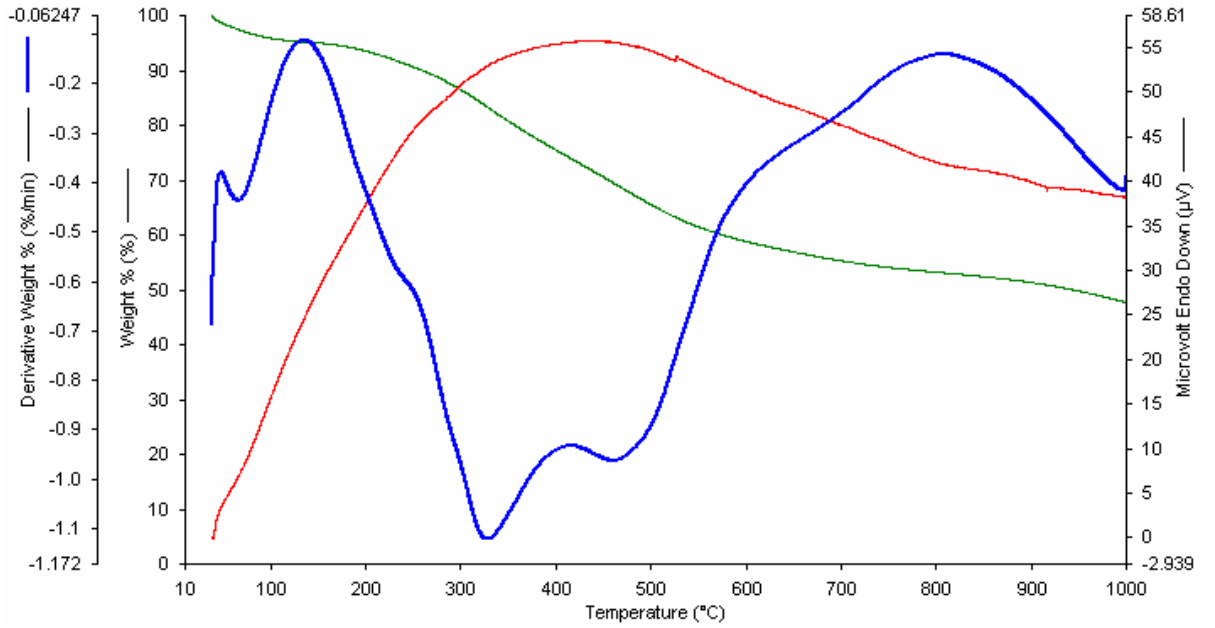
Schiff baz sübstitüentli polifenollerin, türetildikleri polifenollere göre sıcaklığa karşı daha dayanıklı oldukları görülmektedir. Örneğin; OSA’dan türetilen Schiff baz sübstitüentli polifenoller, OSA’dan daha iyi termal özelliklere sahiptir (Mart *et al.* 2004a). Benzer durum OAHP (Kaya and Koça 2004),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

Poli-2-PMAP için %50 kütle kaybının gerçekleştiği sıcaklık, diğer polifenollere göre oldukça yüksek bir değerdir.

Sentezlenen maddelerin DTA analizler de N<sub>2</sub> atmosferi altında yapıldı. Şekil 4.14 ve 4.15’da DTA grafikleri verilmiştir. DTA eğrilerine göre 2-PMAP’in endotermik prosesleri 92°C’de, ekzotermik prosesleri ise 159°C’de gözlenmiştir. TG ve DTA analizlerine göre; sentezlenen bileşik sıcaklık ve bozunmaya karşı yüksek kararlılık göstermiştir. Bu sonuçlara göre; poli-2-PMAP termal kararlılık ve grafit materyal özellikleri taşımaktadır. Bu özellikler teknolojik kullanım açısından önemlidir (Ionova 1981).



Şekil 4.14 2-PMAP'in TG-DTA eğrisi



Şekil 4.15 Poli-2-PMAP'in TG-DTA eğrisi

### 4.3 Metal Kompleksleri ve Karakterizasyonu

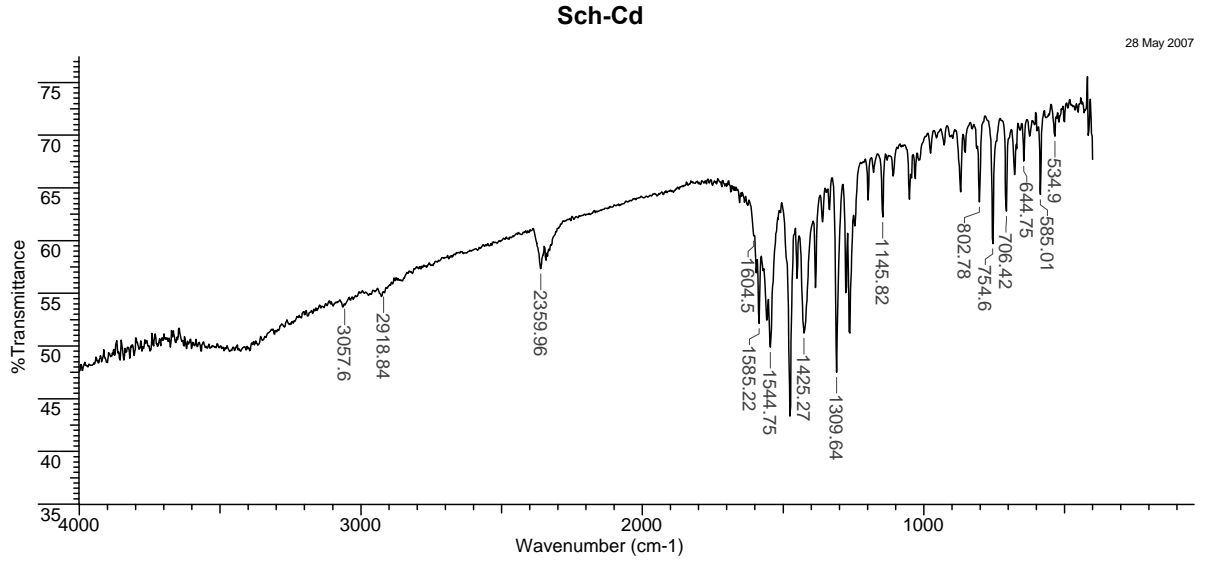
Schiff-bazı polimerler, çeşitli metal iyonları ile polimerik kompleksler oluştururlar. Bu kompleksler, kimyasal ve biyolojik proseslerde katalizör olarak ve başka amaçlarla kullanılmaktadır (Grigoras and Catanescu 2004, Gupta *et al.* 2003, Xiang-Dong Du and Xian-Da Yu 1997, De Clercq *et al.* 2003).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

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

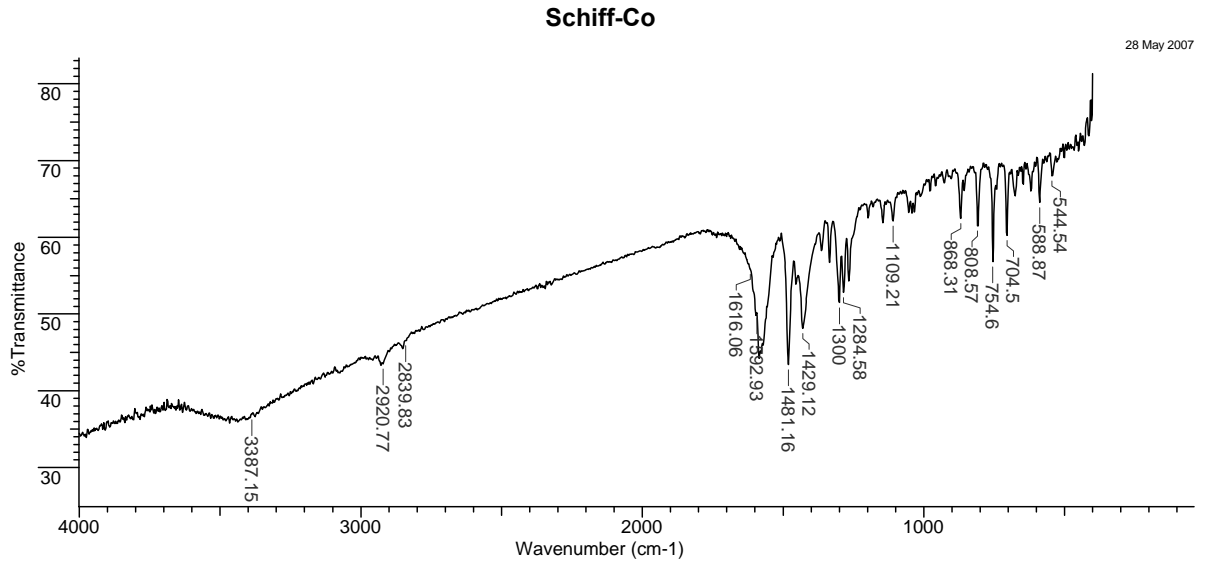
Reaksiyon, THF-metanol karışımında bakır, kobalt, kadminyum ve çinko asetat tuzları kullanılarak yürütüldüğünde poli-2-PMAP'ın metal asetat tuzları oluşmuştur. Aynı işlem monomer için yapıldığıdaysa metanol karışımında reaksiyon yürütülmüştür. Poli-2-PMAP, bakır iyonu ile monomerden daha fazla miktarda kompleks verir. Polimerin bakır iyonları ile monomerden daha kolay tepkime vermesini, sahip oldukları konjuge bağ sistemiyle ve fonksiyonel gruplardaki elektron yoğunluğunun artışı ile açıklamak mümkündür.

Monomer ve polimerlerin metal komplekslerinin FTIR spektrumları incelendiğinde; başlıca fark CH=N, M-O ve M-N bağlarının titreşimine ait bandlardır. 2-PMAP'ın azometin grubunun  $1625\text{ cm}^{-1}$ 'deki şiddetli bandı, metal atomu ile koordine olduğundan metal-komplekslerinde  $1589\text{ cm}^{-1}$  bölgesine doğru kaymıştır (Şekil 4.16-4.23). Bu komplekslerin spektrumunda M-O ve M-N bağları titreşimleri ise  $530-680\text{ cm}^{-1}$  aralığında orta şiddette gözlenir. Hidroksil grubunun  $3432\text{ cm}^{-1}$ 'lerdeki bandı, en düşük olarak  $3000\text{ cm}^{-1}$ 'lerde şiddetli bir şekilde görülür. Bu, metal iyonlarına su moleküllerinin de koordinasyonundan kaynaklanmaktadır (Freedman 1961). Diğer

grupların (benzen halkası, C=C ve C-H, C-N, C-O v.b.) titreşim bandları ise monomer ve polimerlerin spektrumlarında olduğu gibi tekrarlanırlar.

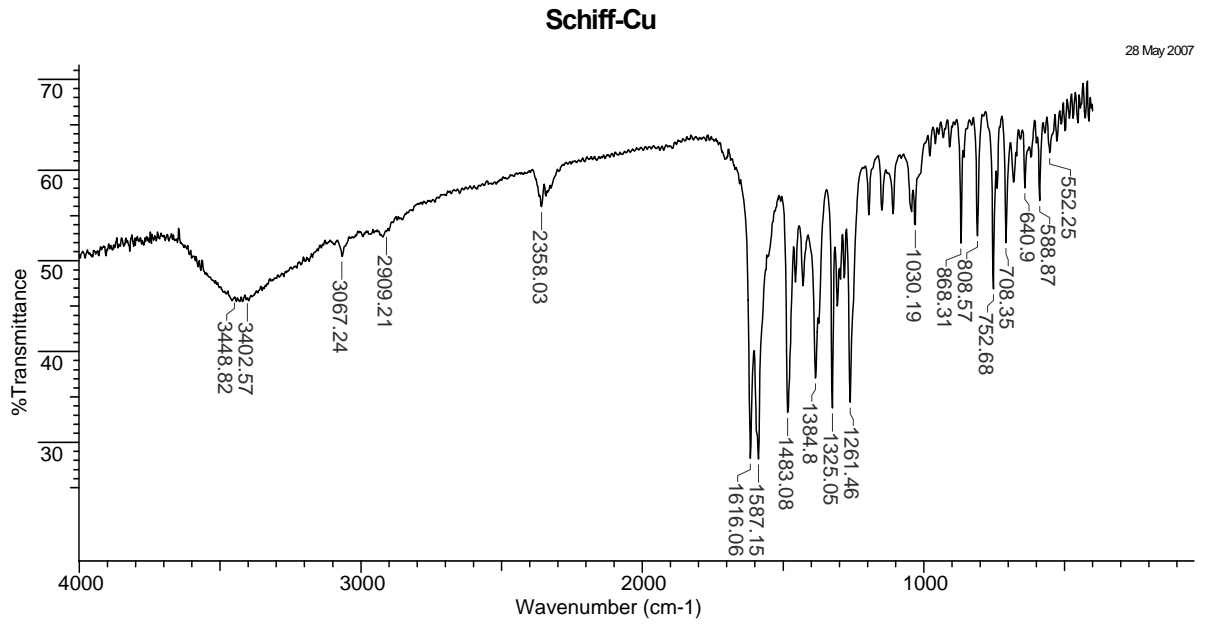


Şekil 4.16 2-PMAP-Cd metal kompleksinin FTIR spektrumu

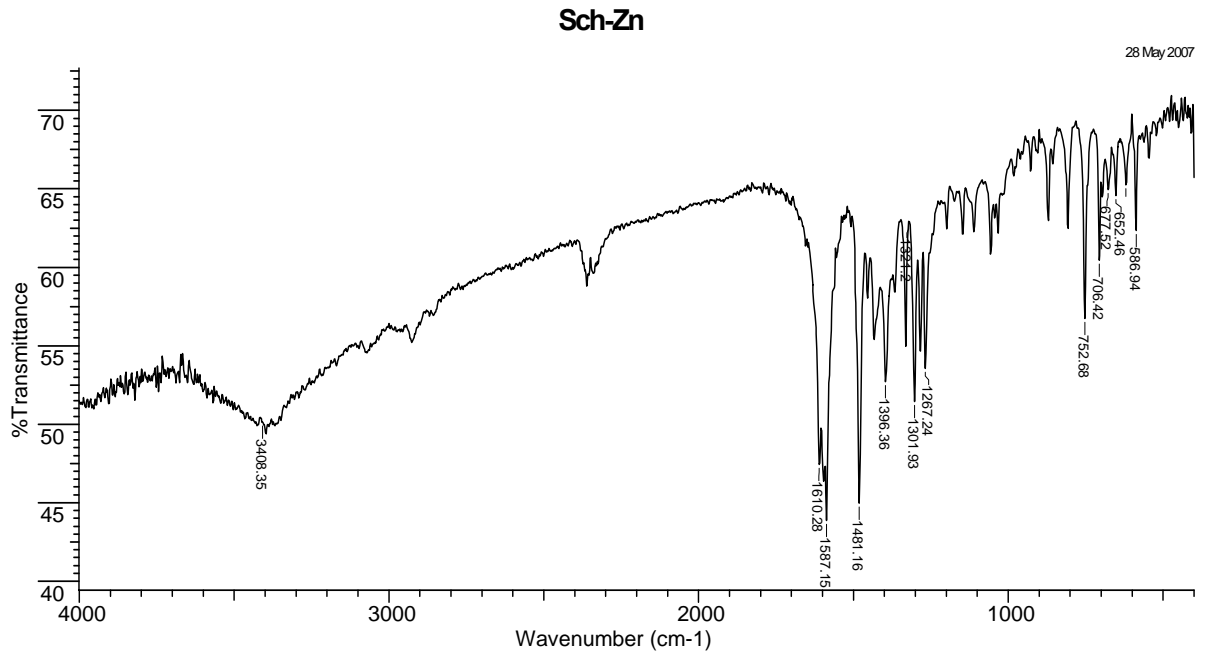


Şekil 4.17 2-PMAP-Co metal kompleksinin FTIR spektrumu

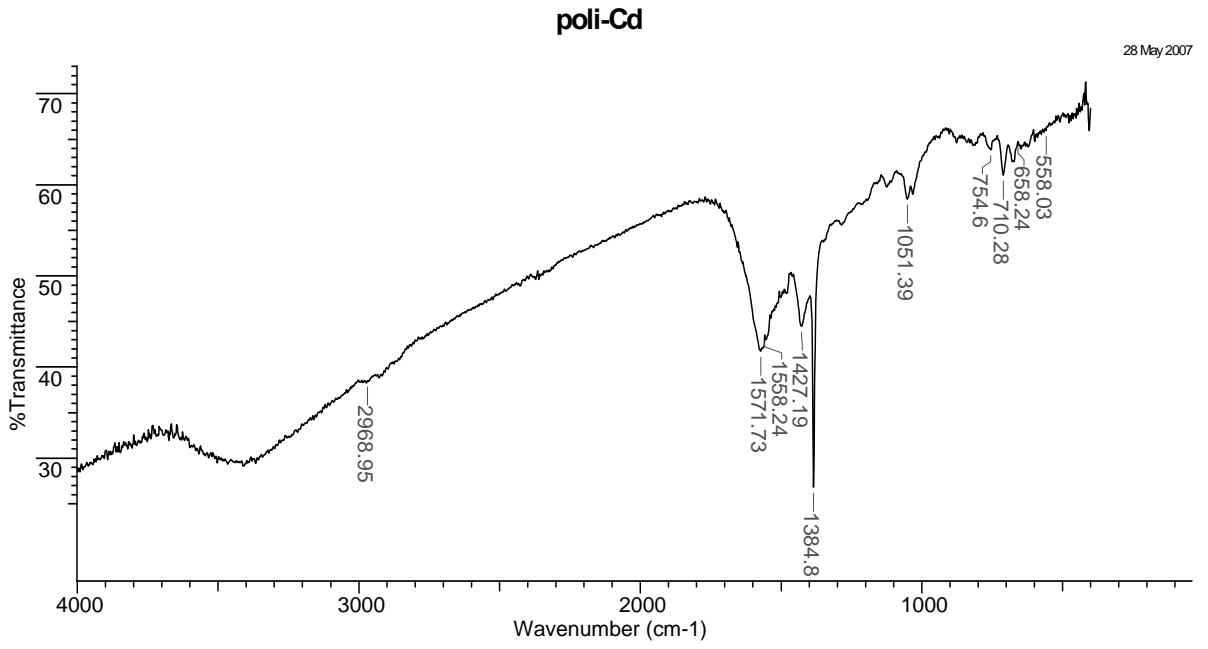




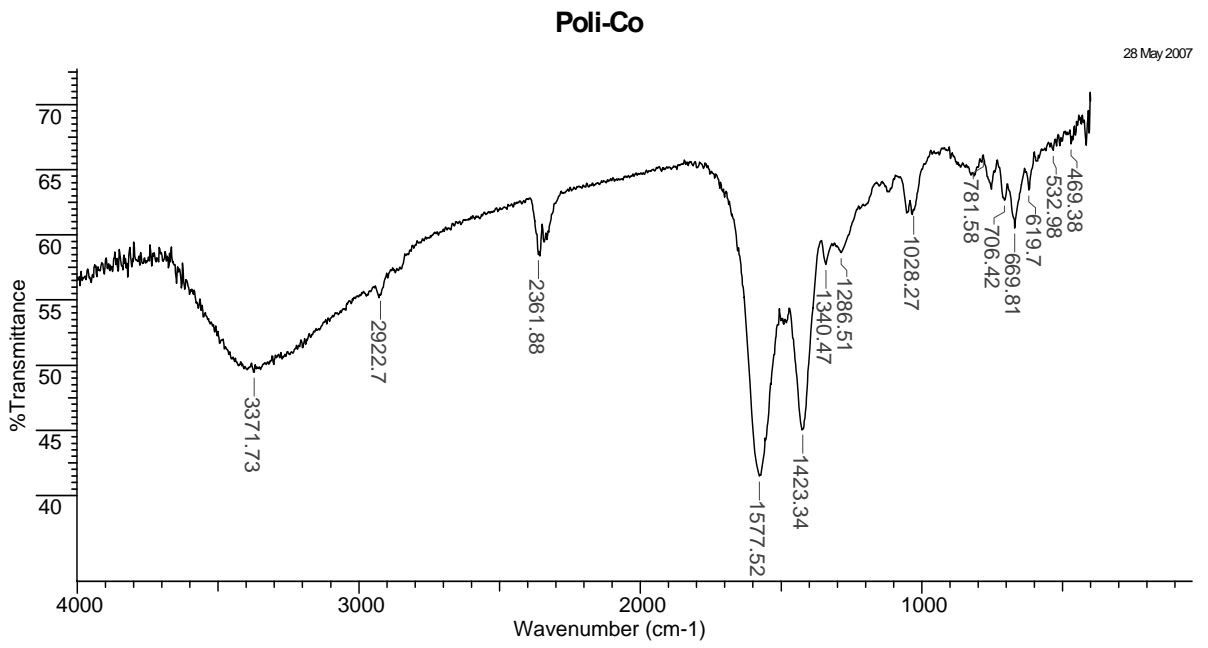
Şekil 4.18 2-PMAP metal kompleksinin FTIR spektrumu



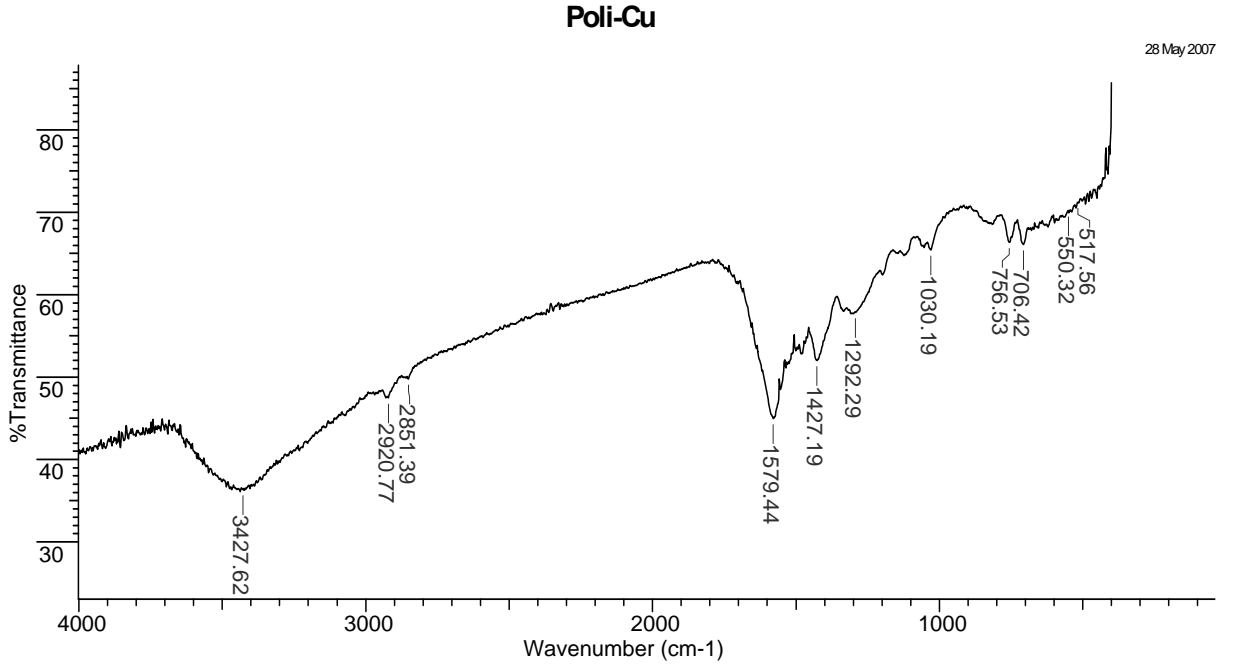
Şekil 4.19 2-PMAP-Zn metal kompleksinin FTIR spektrumu



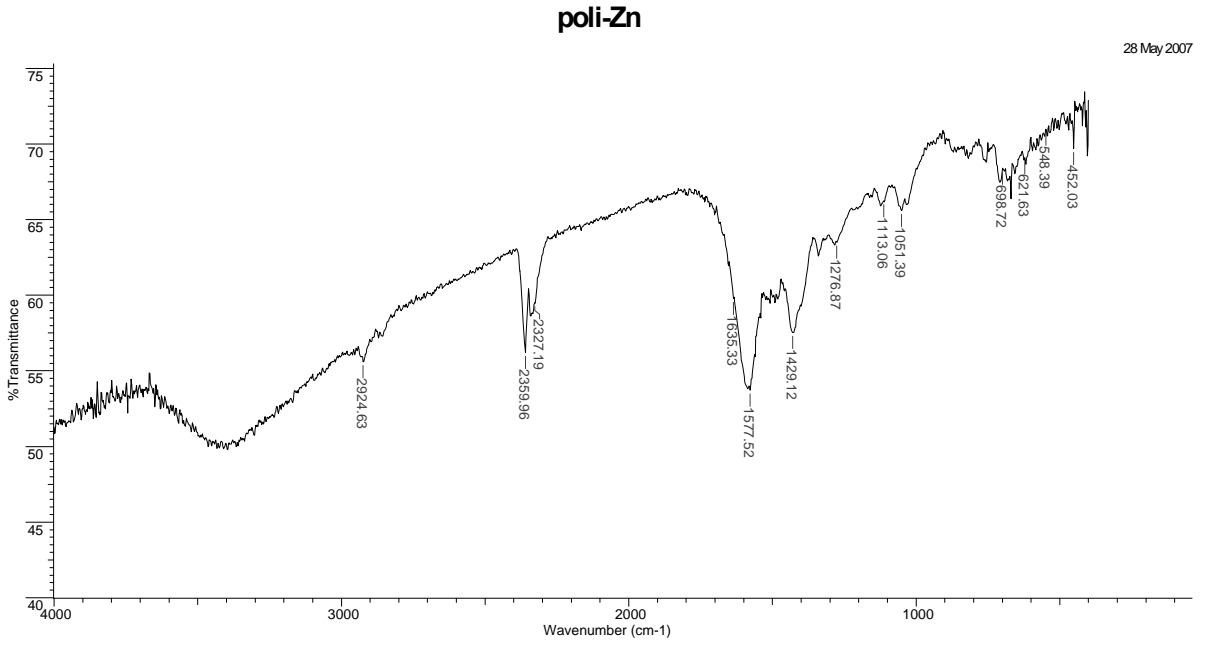
Şekil 4.20 Poli-2-PMAP-Cd metal kompleksinin FTIR spektrumu



Şekil 4.21 Poli-2-PMAP-Co metal kompleksinin FTIR spektrumu

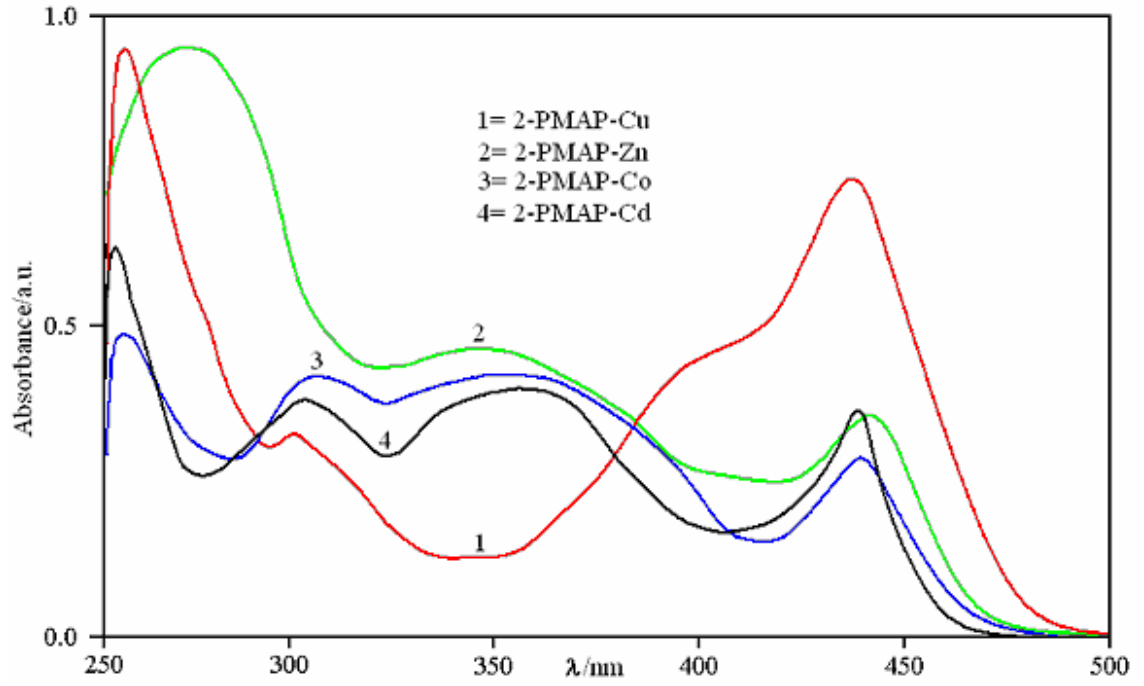


Şekil 4.22 Poli-2-PMAP-Cu metal kompleksinin FTIR spektrumu

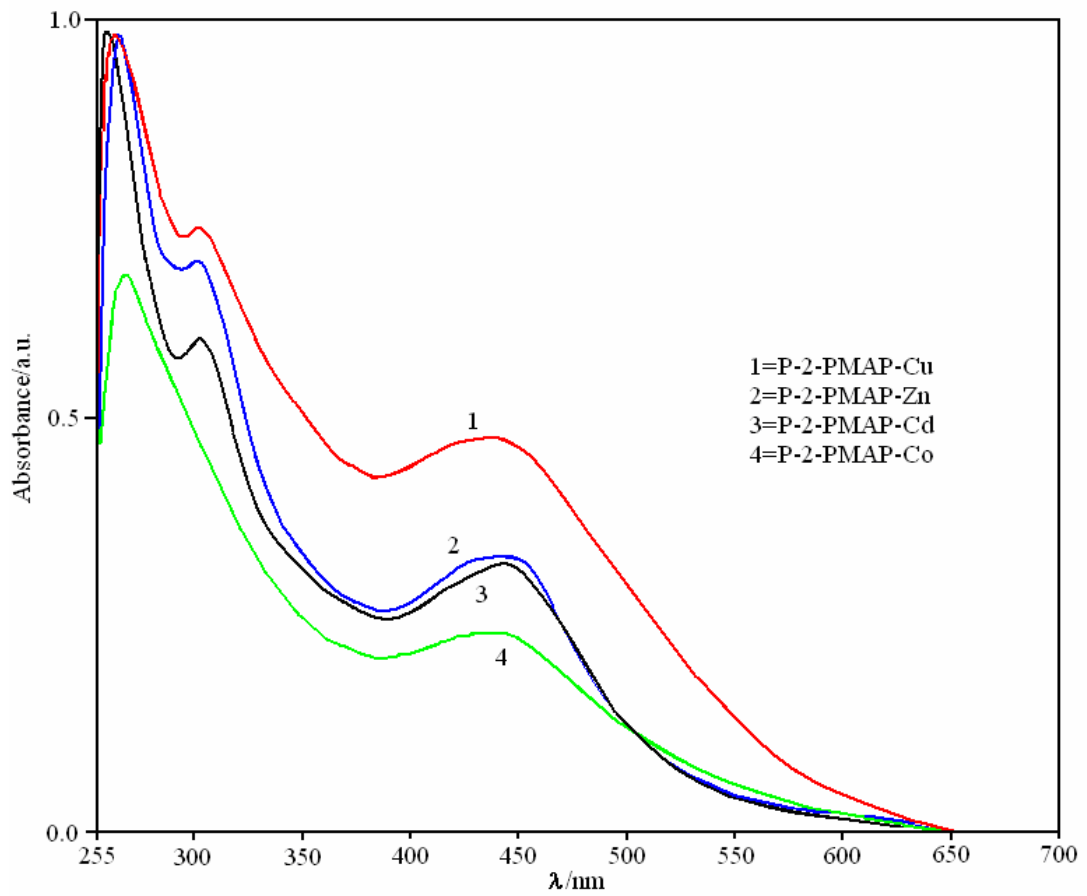


Şekil 4.23 Poli-2-PMAP-Zn metal kompleksinin FTIR spektrumu

2-PMAP ve poli-2-PMAP'in metal komplekslerinin UV spektrumları THF'de alınmıştır. Monomer ve polimerin metal komplekslerinin UV spektrumlarının değerleri aşağıdaki çizelgedeki gibidir (Çizelge 4.5, Şekil 4.24 ve Şekil 4.25).



Şekil 4.24 Monomer-metal komplekslerinin UV spektrumu



Şekil 4.25 Polimer-metal komplekslerinin UV spektrumu

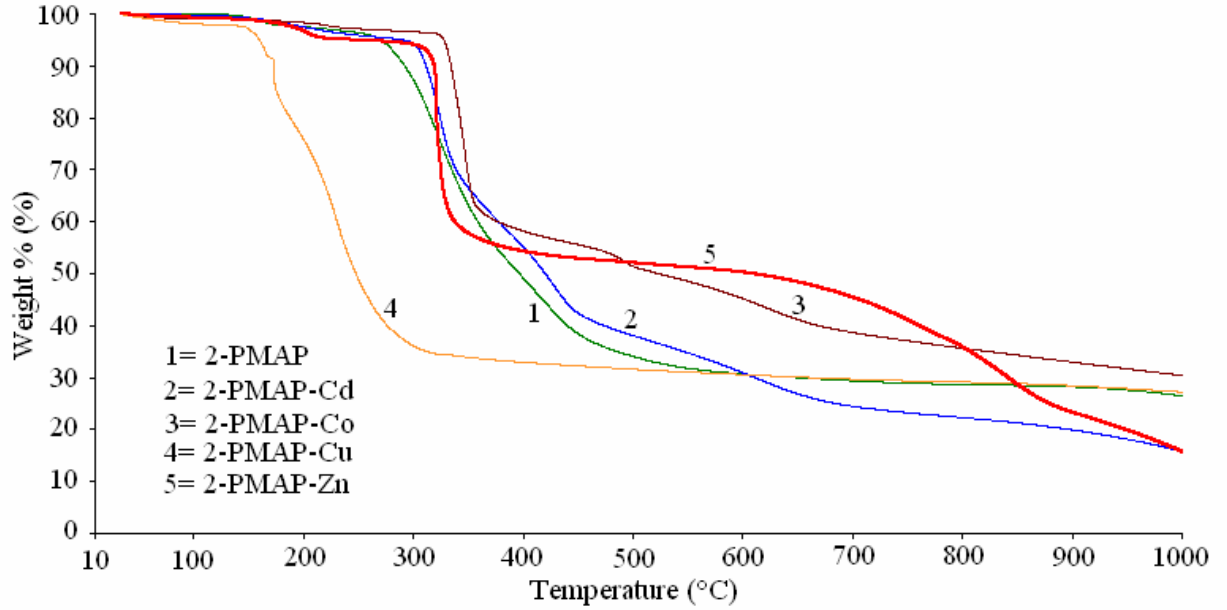
Çizelge 4.5 Polimer ve monomer metal komplekslerinin UV spektrum değerleri

Ürünler	$\lambda_{\max}$ (nm)
2-PMAP-Cu	255, 301, 437
2-PMAP-Zn	269, 346, 442
2-PMAP-Co	255, 307, 353, 440
2-PMAP-Cd	256, 304, 352
P-2-PMAP-Cu	263, 302, 439
P-2-PMAP-Zn	265, 300, 444
P-2-PMAP-Co	268, 437
P-2-PMAP-Cd	258, 302, 444

Monomer ve polimerin metal komplekslerinin TGA-DTA eğrileri incelendiğinde; 2-PMAP-Cd kompleksi 303°C’de bozunmaya başlamıştır. 350-750°C arasında ise yüksek oranda bozunmaya uğramıştır. 2-PMAP-Cd kompleksinin kütle kaybı 1000°C’de %80,1 olarak gerçekleşmiştir. 2-PMAP-Zn kompleksi 313°C’de bozunmaya başlamıştır. 350-700°C arasında ise yüksek oranda bozunmaya uğramıştır. 2-PMAP-Zn kompleksinin kütle kaybı 1000°C’de %79,15 olarak gerçekleşmiştir. 2-PMAP-Co kompleksi 331°C’de bozunmaya başlamıştır. 567°C’de kütleinin %50’sini, 1000°C’de ise %66,64’ini kaybetmiştir. 400-600°C arasında ise yüksek oranda bozunmaya uğramıştır. 2-PMAP-Cu kompleksi 161°C’de bozunmaya başlamıştır. 250°C’de kütleinin %50’sini, 1000°C’de ise %70,75’ini kaybetmiştir. 300-500°C arasında ise yüksek oranda bozunmaya uğramıştır (Şekil 4.26, Çizelge 4.6).

Poli-2-PMAP-Cu metal kompleksi 145°C’de bozunmaya başlamıştır. 920°C’de kütleinin %50’sini, 1000°C’de ise %54,87’ini kaybetmiştir. 200-800°C arasında ise yüksek oranda bozunmaya uğramıştır. Poli-2-PMAP-Zn kompleksi 236°C’de bozunmaya başlamıştır. 295-800°C arasında ise yüksek oranda bozunmaya uğramıştır.

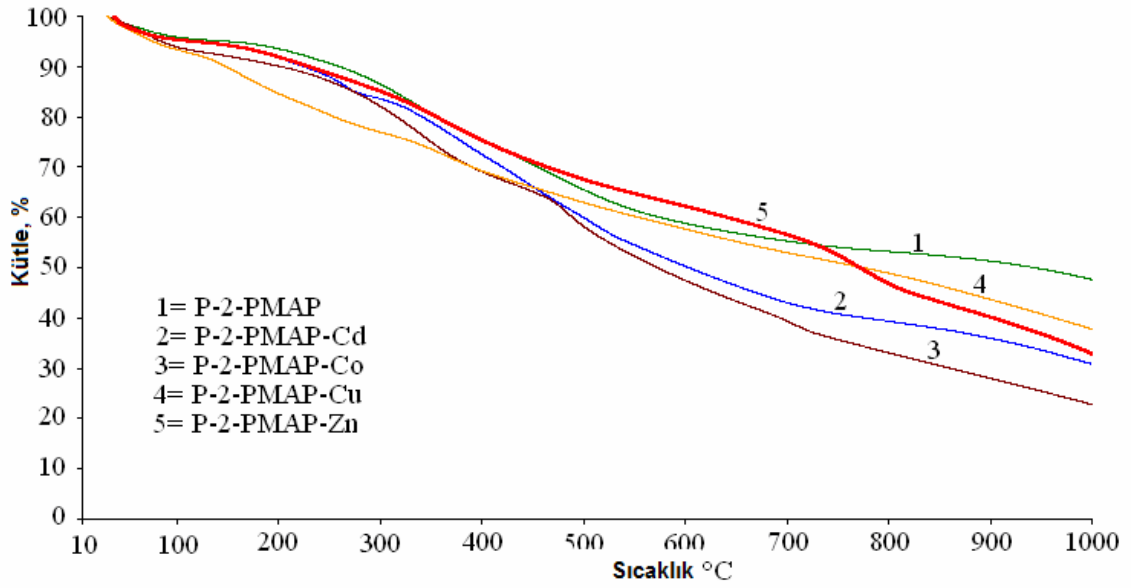
Poli-2-PMAP-Zn kompleksinin kütle kaybı 1000°C'de %61,97 olarak gerçekleşmiştir. Poli-2-PMAP-Cd metal kompleksi 212°C'de bozunmaya başlamıştır. 660°C'de kütesinin %50'sini, 1000°C'de ise %64,24'ini kaybetmiştir. 300-800°C arasında ise yüksek oranda bozunmaya uğramıştır. Poli-2-PMAP-Co metal kompleksi ise 260°C'de bozunmaya başlamıştır. Poli-2-PMAP-Co kompleksinin kütle kaybı 1000°C'de %69,88; 653°C'de ise %50 olarak gerçekleşmiştir (Şekil 4.27, Çizelge 4.6).



Şekil 4.26 2-PMAP-metal komplekslerinin TGA eğrisi

Çizelge 4.6 Monomer ve polimer metal komplekslerinin TGA değerleri

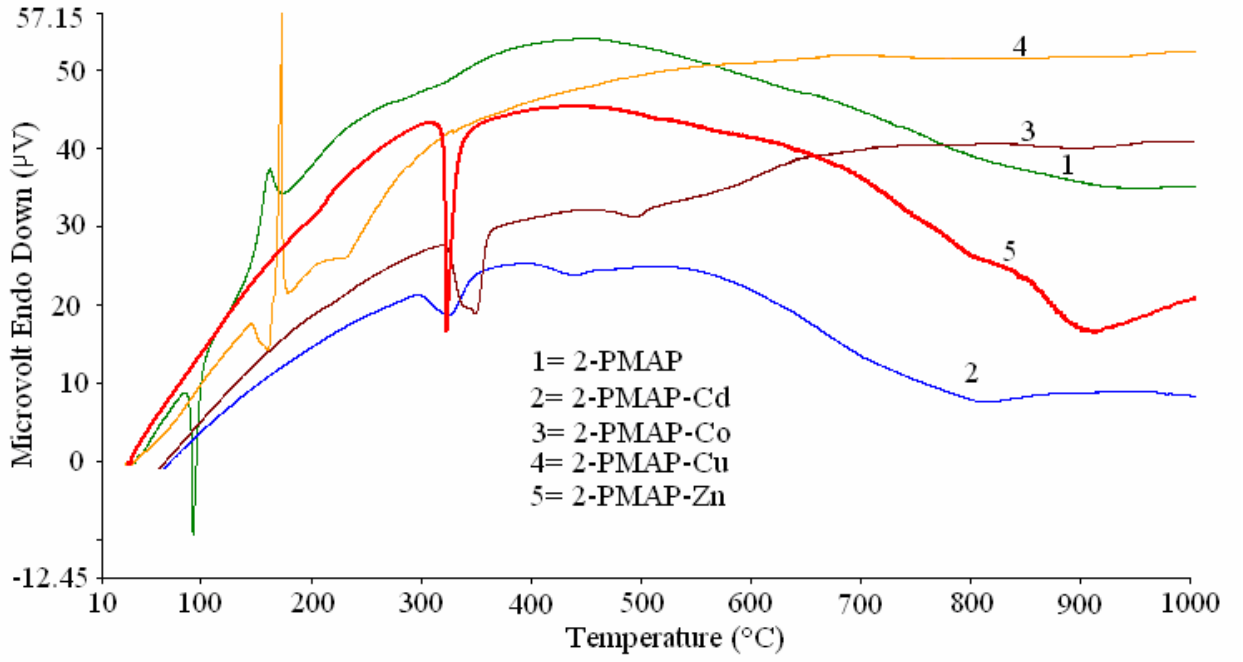
	$T_{baş}$ (°C)	%50 Kütle kaybı (°C)	Karbon artık,% (1000°C de)
2-PMAP-Co	331	567	33,36
2-PMAP-Cu	161	250	29,25
2-PMAP-Zn	313	700	20,85
2-PMAP-Cd	303	440	19,90
Poli-2-PMAP-Co	260	653	30,12
Poli-2-PMAP-Cu	145	920	45,13
Poli-2-PMAP-Zn	236	815	38,03
Poli-2-PMAP-Cd	212	660	35,76



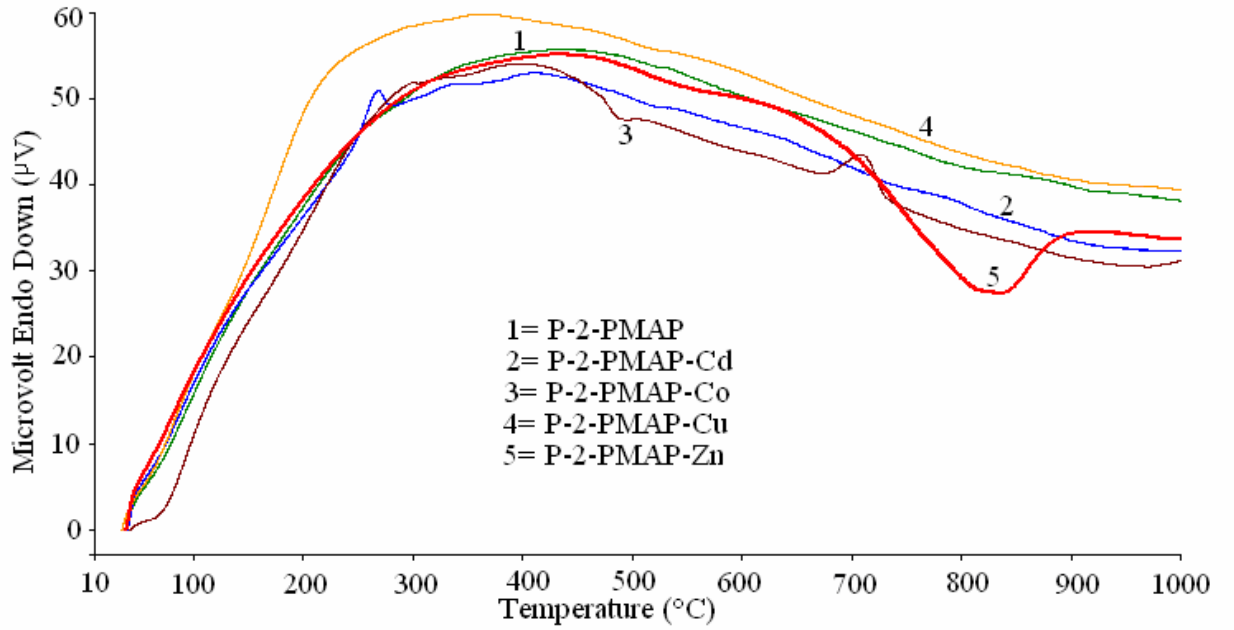
Şekil 4.27 P-2-PMAP-metal komplekslerinin TGA eğrisi

Sentezlenen maddelerin DTA analizleri de N<sub>2</sub> atmosferi altında yapıldı. Şekil 4.28 ve 4.29’da DTA grafikleri verilmiştir. DTA eğrilerine göre 2-PMAP-Cu kompleksinin endotermik prosesleri 158°C’de, ekzotermik prosesleri ise 172°C’de gözlenmiştir. 2-PMAP-Zn kompleksinin endotermik prosesi 322°C’de gözlenmiştir. 2-PMAP-Co kompleksinin endotermik prosesleri ise 347 ve 490°C’de gözlenmiştir. 2-PMAP-Cd kompleksinin ise endotermik prosesi 324°C’de gözlenmiştir.

P-2-PMAP-Zn kompleksinde endotermik proses 829°C’de gözlenmiştir. P-2-PMAP-Co ve P-2-PMAP-Cd komplekslerinin ekzotermik prosesleri ise sırayla 708 ve 266°C’de gözlenmiştir. TG ve DTA analizlerine göre; sentezlenen bileşikler sıcaklık ve bozunmaya karşı yüksek kararlılık göstermiştir.



Şekil 4.28 2-PMAP-metal komplekslerinin DTA eğrisi



Şekil 4.29 Poli-2-PMAP-metal komplekslerinin DTA eğrisi



#### 4.4 Antimikrobiyal Etki

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

Bu sebeple çalışmada, sentezlenen maddelerin bir takım mikroorganizmalara (*E.coli*, *S.aureus*, *K.pneumoniae*, *M.smegmatis*, *P.aeruginosa*, *E.cloacae*, *B.megaterium*, *M.luteus*, *K.fragilis*, *R.rubra*, *S.cerevisiae*) karşı etkileri araştırılmıştır. Yapılan araştırmalarla, bu maddelerin yapısal özellikleri ve molekül kütleleri ile biyolojik aktivite arasında bir ilişki olup olmadığı ortaya konulmaya çalışılmıştır. Çalışmalar seçilen 8 tür bakteri ve 3 tür mantar üzerinde gerçekleştirilmiştir.

Araştırmalar sonucunda 2-PMAP'ın, incelenen bütün bakteri ve mantarlara karşı yüksek etki gösterdiği tespit edilmiştir. En fazla aktiviteye bakterilerden *S.aureus*'da, daha sonrada *M.smegmatis* ve *E.cloacae*'da, mantarlarda ise *K.fragilis* ve *S.cerevisiae*'da rastlanmıştır. Bunun yanında poli-2-PMAP monomerinden farklı olarak mantarlardan *R.rubra*'ya karşı aktivite göstermemiştir. En fazla aktiviteye monomerinde olduğu gibi *S.aureus*'da rastlanmıştır. Mantarlardaysa en fazla aktiviteye *K.fragilis*'de rastlanmıştır.

Monomer ve polimerlerin Cu, Co, Zn ve Cd-metal tuzları ile sentezlenen komplekslerinin de antimikrobiyal özellikleri incelenmiştir. 2-PMAP'ın Cd kompleksi diğer komplekslerine göre daha yüksek antibakteriyel ve antifungal etki göstermiştir. Çünkü bütün bakteri ve mantarlara karşı aktivite göstermiştir. En fazla aktiviteye bakterilerden *Staphylococcus aureus*'a, daha sonrada sırasıyla *Enterococcus cloacae*, *Mycobacterium smegmatis*, *Klebsiella pneumoniae*, *Bacillus megaterium*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Micrococcus luteus*'a aktivite gösterir iken, mantarlarda

ise *Saccharomyces cerevisiae*'a, daha sonra sırasıyla *Kluyveromyces fragilis* ve *Rhodotorula rubra*'a karşı aktivite göstermiştir.

2-PMAP'ın Zn kompleksi en fazla *Staphylococcus aureus*'a olmak üzere daha sonrada *Mycobacterium smegmatis* ve *Enterococcus cloacae*'a olmak üzere deneyde kullanılan tüm bakterilere aktivite gösterir iken, mantarlardanda *Kluyveromyces fragilis*'e aktivite göstermiş olup, diğerlerine karşı aktivite göstermemiştir.

2-PMAP'ın Co kompleksi bakterilerden *Enterococcus cloacae* ve mantarlardan *Saccharomyces cerevisiae* haricinde deneyde kullanılan bütün bakteri ve mantarlara karşı aktivite göstermiştir. En fazla aktiviteye bakterilerde *Escherichia coli*'de, mantarlarda ise *Kluyveromyces fragilis*'de rastlanmıştır.

Çizelge 4.7 Sentezlenen maddelerin bazı bakteri ve mantarlara karşı anti-bakteriyel ve anti-fungal etkileri (Konsantrasyon: 2000 ppm. 50 µL/ disk).

Sıra Nu.	Maddenin Adı	Bakteriler (İnhibisyon Zonu, mm)								Mantarlar (İnhibisyon Zonu, mm)		
		<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Klebsiella pneumoniae</i>	<i>Mycobacterium smegmatis</i>	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	<i>Enterococcus cloacae</i>	<i>Bacillus megaterium</i>	<i>Micrococcus luteus</i>	<i>Kluyveromyces fragilis</i>	<i>Rhodotorula rubra</i>	<i>Saccharomyces cerevisiae</i>
1	Schiff bazı	16	42	20	27	20	27	26	15	10	7	10
2	Polimer	20	28	17	16	16	20	27	10	16	0	15
3	Schiff bazı + Zn	16	28	20	23	21	23	20	9	11	0	0
4	Polimer + Zn	13	19	10	11	7	10	11	7	0	0	0
5	Schiff bazı + Cd	20	35	22	25	16	26	21	10	26	10	27
6	Polimer + Cd	12	8	30	8	12	11	7	20	16	0	23
7	Polimer +Co	7	9	8	13	0	7	10	11	0	0	0
8	Schiff bazı+Co	28	7	16	23	11	0	17	20	20	11	0
9	Polimer +Cu	0	7	10	9	0	10	10	8	0	0	0
10	Schiff bazı+Cu	25	7	15	20	16	18	15	20	20	0	7

2-PMAP'in Cu kompleksi ise mantarlardan *Rhodotorula rubra* haricinde deneyde kullanılan bütün bakteri ve mantarlara karşı aktivite göstermiştir. En fazla aktiviteye bakterilerde *Escherichia coli*'de, mantarlarda ise *Kluyveromyces fragilis*'de rastlanmıştır.

Poli-2-PMAP'in Cd kompleksi schiff bazında da olduğu gibi diğer polimer-metal komplekslerine göre daha yüksek antibakteriyel ve antifungal etki göstermiştir. Bu kompleksde mantarlardan *Rhodotorula rubra* haricinde deneyde kullanılan bütün bakteri ve mantarlara karşı aktivite göstermiştir. En fazla aktiviteye bakterilerde *Klebsiella pneumoniae*'de, mantarlarda ise *Saccharomyces cerevisiae*'da rastlanmıştır.

Poli-2-PMAP'in Cu kompleksi mantarların hepsine, bakterilerde *Escherichia coli* ve *Pseudomonas aeruginosa*'ya karşı aktivite göstermemiştir. En fazla aktiviteye bakterilerde *Klebsiella pneumoniae*, *Enterococcus cloacae* ve *Bacillus megaterium*'a karşı aktivite göstermiştir.

Poli-2-PMAP'in Co kompleksi en fazla *Mycobacterium smegmatis*'e olmak üzere *Pseudomonas aeruginosa* haricinde bütün bakterilere aktivite gösterir iken, mantarlara karşı aktivite göstermemiştir.

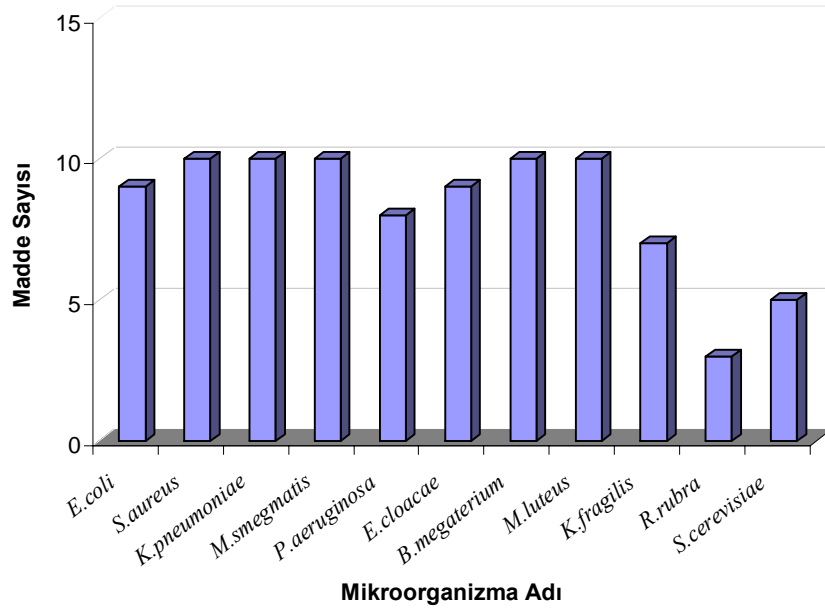
Poli-2-PMAP'in Zn kompleksi ise en fazla *Staphylococcus aureus*'a olmak üzere deneyde kullanılan bütün bakterilere karşı aktivite gösterir iken, poli-2-PMAP-Co kompleksinde de olduğu gibi mantarlara karşı aktivite göstermemiştir.

Mikroorganizmalar tek tek ele alındığında; *E.coli*'ye karşı 28 mm inhibisyon zonu ile 2-PMAP-Co kompleksi, *S.aureus*'a karşı 42 mm inhibisyon zonu ile 2-PMAP, *K.pneumoniae*'ye karşı 30 mm inhibisyon zonu ile Poli-2-PMAP-Cd kompleksi, *M.smegmatis*'e karşı 27 mm inhibisyon zonu ile 2-PMAP, *P.aeruginosa*'ya karşı 21 mm inhibisyon zonu ile 2-PMAP-Zn kompleksi, *E.cloacae*'ya karşı 27 mm inhibisyon zonu ile 2-PMAP, *B.megaterium*'a karşı 27 mm inhibisyon zonu ile poli-2-PMAP, *M.luteus*'a karşı 20 mm inhibisyon zonu ile poli-2-PMAP-Cd, 2-PMAP-Co ve 2-

PMP-Cu kompleksleri en yüksek aktifliği gösteren maddeler olmuştur. Mantarlar tek tek ele alındığında ise *K.fragilis*'e karşı en etkili madde 26 mm inhibisyon zonu ile 2-PMP-Cd kompleksi, *R.rubra*'ya karşı en etkili madde 11 mm inhibisyon zonu ile 2-PMP-Co ve *S.cerevisiae*'ye karşı en etkili madde 27 mm inhibisyon zonu ile 2-PMP-Cd kompleksi olmuştur.

Sentezlenen maddelerden *E.coli*'ye karşı 9 tanesi, *S.aureus*'a 10 tanesi, *K.pneumoniae*'ye 10 tanesi *M.smegmatis*'e 10 tanesi, *P.aeruginosa*'ya 8 tanesi, *E.cloacae*'ya 9 tanesi, *B.megaterium*'a 10 tanesi ve *M.luteus*'a karşı da 10 tanesi etki etmiştir. Mantarlardan ise *K.fragilis*'a karşı 7 tanesi, *R.rubra*'ya karşı da 3 tanesi ve *S.cerevisiae*'ye karşı 5 tanesi etkili olmuştur (Şekil 4.30).

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



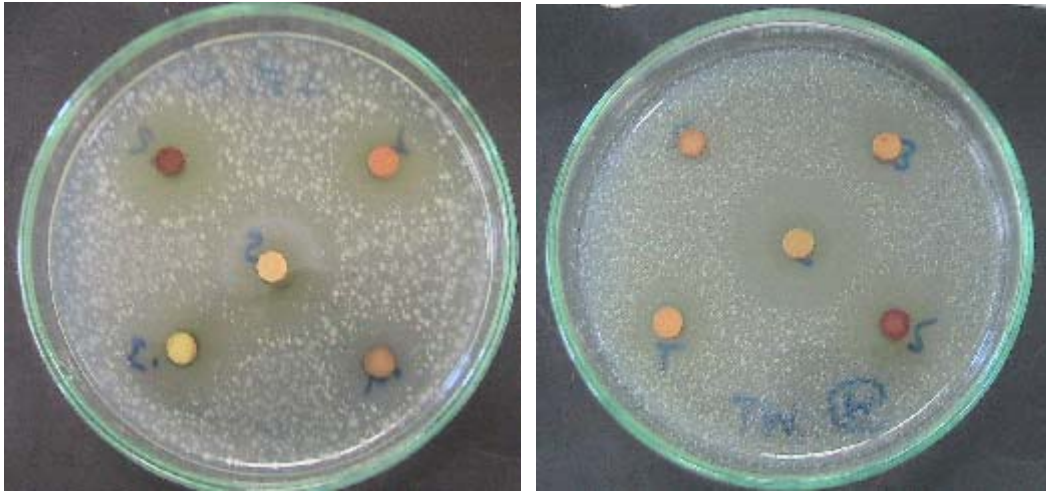
Şekil 4.30 Mikroorganizmalara etki eden madde sayısı

Polimer ve schiff bazı metal komplekslerinin mikroorganizmalara karşı farklılık gösterir. N ve O donör sistemi enzim üretimini engelleyebilir. Çünkü enzimler serbest hidroksil gruplarına gereksinim duyarlar (Kaya 2002). -OH grubunun kapatılması

sonucunda, yani metallerle komplekslerinin sentezlenmesiyle, biyolojik aktivitenin değişkenlik göstermesine neden olurlar. Yapılan çalışma göz önüne alındığında Schiff baz sübstitüentli fenollerin ve polifenollerin sentezi, yeni antimikrobiyal maddelerin eldesi açısından önem taşımaktadır.

Farklı maddelerin komplekslerinin farklı mikroorganizmalara karşı gösterdiği aktivitesindeki bu değişiklik, mikroorganizmaların hücrelerinin impermeabilitesine veya mikrobiyal hücrelerin ribosomlarındaki farklılıklarına bağlıdır (Sengupta *et al.*, 1998).

Hemoglobilin ve klorofilin birer koordinasyon bileşiği olduğu düşünülürse koordinasyon bileşiklerinin canlı yapılar için ne kadar önemli olduğu anlaşılmaktadır. Ayrıca günlük yaşam da endüstride, eczacılıkta ve kimyasal analizlerde çeşitli kullanım özelliğine sahip bu tür bileşiklerin sentezlenmesi, yapılarının aydınlatılması ve biyolojik özelliğinin araştırılması hem yapı ve hem de bilimsel açıdan önemlidir.



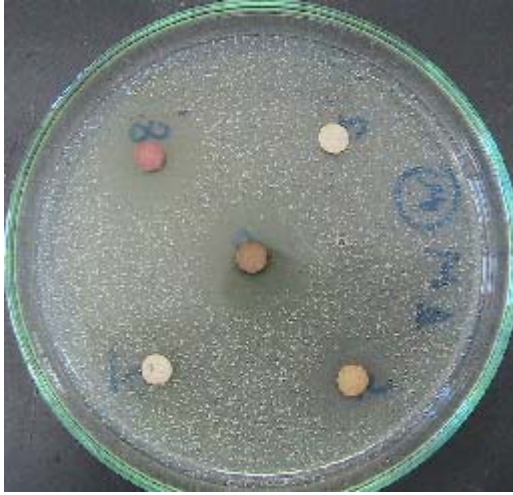
(a)

(b)

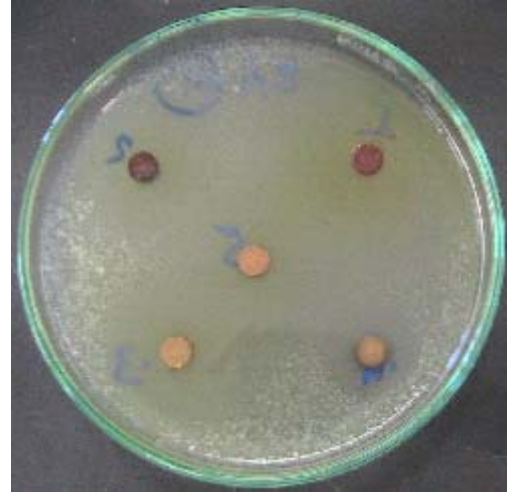
Şekil 4.31 Sentezlenen maddelerinden bazılarının a. *Escherichia coli* bakterisi üzerinde,

b. *Kluyveromyces fragilis* mantarı üzerindeki inhibisyon zonları

{1.Madde: 2-PMAP, 2. Madde: Poli-2-PMAP, 3. Madde: 2-PMAP-Zn, 4. Madde: Poli-2-PMAP-Zn, 5.Madde: 2-PMAP-Cd}

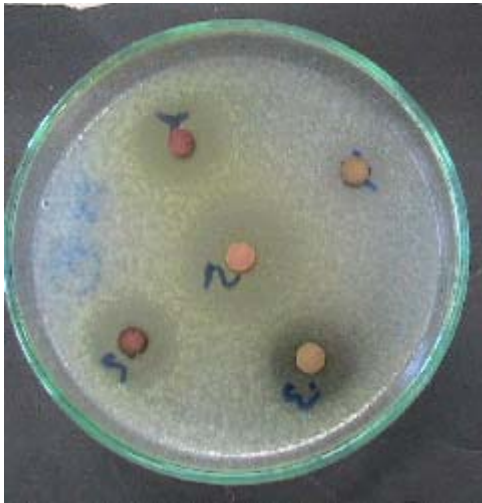


(a)



(b)

Şekil 4.32 Sentezlenen maddelerinden bazılarının a. *Kluyveromyces fragilis* mantarı üzerinde, b. *Staphylococcus aureus* bakterisi üzerindeki inhibisyon zonları {1.Madde: 2-PMAP, 2. Madde: poli-2-PMAP, 3. Madde: 2-PMAP-Zn, 4. Madde: poli-2-PMAP-Zn, 5.Madde: 2-PMAP-Cd, 6.Madde: poli-2-PMAP-Cd, 7.Madde: poli-2-PMAP-Co, 8.Madde: 2-PMAP-Co, 9.Madde: poli-2-PMAP-Cu, 10.Madde: 2-PMAP-Cu }



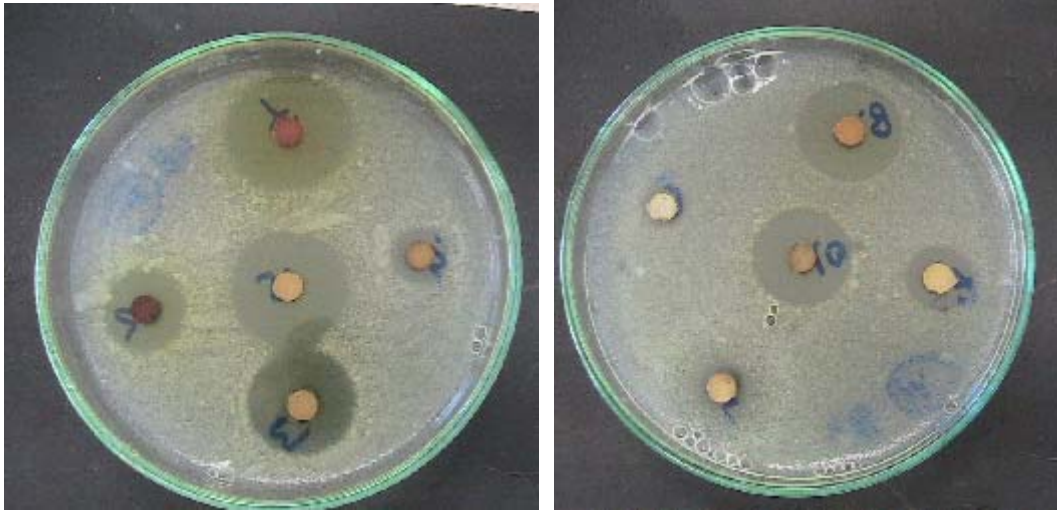
(a)



(b)

Şekil 4.33 Sentezlenen maddelerinden bazılarının *Klebsiella pneumoniae* bakterisi a. ve b. üzerindeki inhibisyon zonları {1.Madde: 2-PMAP, 2. Madde: poli-2-PMAP, 3. Madde: 2-PMAP-Zn, 4. Madde: poli-2-PMAP-Zn, 5.Madde: 2-PMAP-Cd, 6.Madde: poli-2-PMAP-Cd, 7.Madde: poli-2-PMAP-Co, 8.Madde: 2-PMAP-Co, 9.Madde: poli-2-PMAP-Cu, 10.Madde: 2-PMAP-Cu }



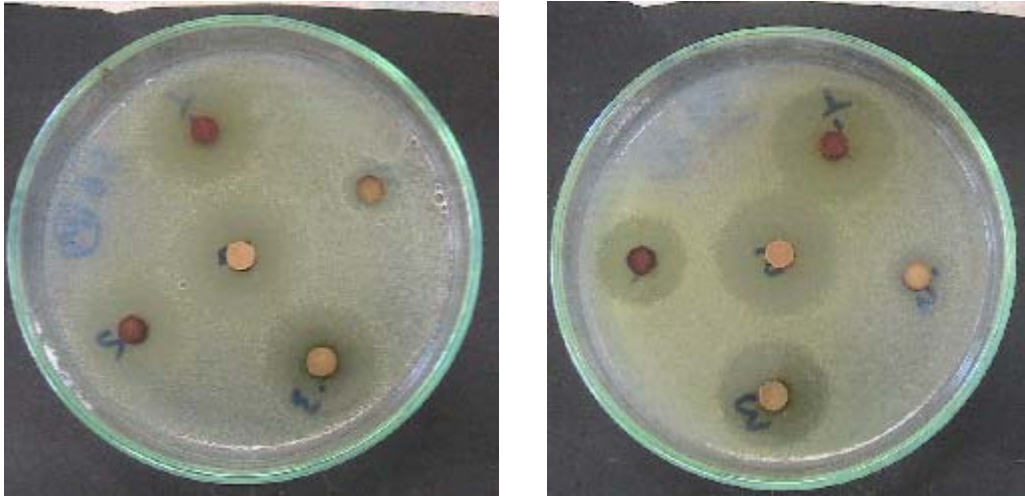


(a)

(b)

Şekil 4.34 Sentezlenen maddelerinden bazılarının *Mycobacterium smegmatis* bakterisi a. ve b. üzerindeki inhibisyon zonları

{1.Madde: 2-PMAP, 2. Madde: poli-2-PMAP, 3. Madde: 2-PMAP-Zn, 4. Madde: poli-2-PMAP-Zn, 5.Madde: 2-PMAP-Cd, 6.Madde: poli-2-PMAP-Cd, 7.Madde: poli-2-PMAP-Co, 8.Madde: 2-PMAP-Co, 9.Madde: poli-2-PMAP-Cu, 10.Madde: 2-PMAP-Cu }

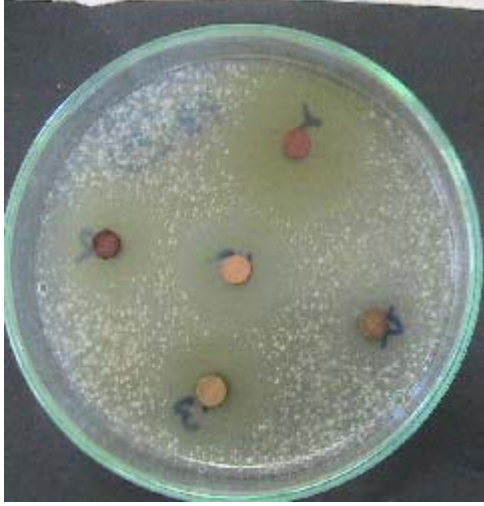


(a)

(b)

Şekil 4.35 Sentezlenen maddelerinden bazılarının a. *Pseudomonas aeruginosa*, b. *Enterococcus cloaca* mantarları üzerindeki inhibisyon zonları

{1.Madde: 2-PMAP, 2. Madde: Poli-2-PMAP, 3. Madde: 2-PMAP-Zn, 4. Madde: Poli-2-PMAP-Zn, 5.Madde: 2-PMAP-Cd}



(a)



(b)

Şekil 4.36 Sentezlenen maddelerinden bazılarının *Bacillus megaterium* bakterisi a. ve b. üzerindeki inhibisyon zonları

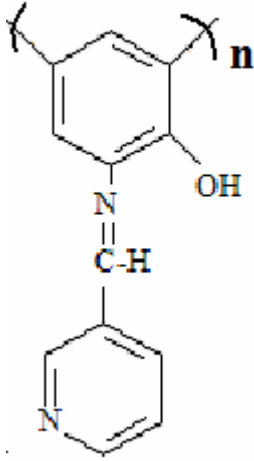
{1.Madde: 2-PMAP, 2. Madde: poli-2-PMAP, 3. Madde: 2-PMAP-Zn, 4. Madde: poli-2-PMAP-Zn, 5.Madde: 2-PMAP-Cd, 6.Madde: poli-2-PMAP-Cd, 7.Madde: poli-2-PMAP-Co, 8.Madde: 2-PMAP-Co, 9.Madde: poli-2-PMAP-Cu, 10.Madde: 2-PMAP-Cu }



## 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

2-Aminofenolün, 3-piridinkarbaldehit ile kondensasyonu sonucu elde edilen 2-PMAP'ın bazik sulu ortamda oksidatif polimerizasyonu incelenmiştir. Yükseltgen olarak O<sub>2</sub> kullanılmıştır. Reaksiyon verimi üzerine monomer başlangıç derişiminin, sürenin ve sıcaklığın etkileri incelenmiştir. Optimum reaksiyon şartları ise; 2-PMAP için [2-PMAP]<sub>0</sub>=[KOH]<sub>0</sub>=0,17 mol/L, O<sub>2</sub>=4 L/saat, 85°C ve 6 saat olarak belirlenmiştir. Bu koşullarında, %71,38'lik verimle ürün elde edilmiştir.

Polimerlerin yapısı, kimyasal ve spektral analizler (UV-Vis, FTIR, <sup>1</sup>H-NMR ve <sup>13</sup>C-NMR) ile aydınlatılmıştır. Yapılan analizler, oksidatif polikondensasyon sonucunda oluşan poli-2-PMAP'ın, birbirleri ile fenol halkasının *o*- ve *p*- karbonlarından birleşmiş, piridilazometinfenol biriminden meydana geldiğini göstermektedir (Şekil 5.1).



Şekil 5.1. Poli-2-PMAP'nin yapısal şeklinden bir kısım

GPC analizinden, poli-2-PMAP için  $M_n=7150$ ,  $M_w=8000$  ve  $HI=1,119$  sonuçları elde edilmiştir.

2-PMAP ve poli-2-PMAP'ın Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Cd(II) ile metal kompleksleri sentezlenmiş özellikleri incelenmiştir.

TG ve DTA analizlerine göre; sentezlenen bileşik sıcaklık ve bozunmaya karşı yüksek kararlılık göstermiştir. Bu sonuçlara göre; poli-2-PMAP termal kararlılık ve grafit materyal özellikleri taşımaktadır. 2-PMAP kütlelerinin %50'sini 392°C'de kaybetmiştir. Poli-2-PMAP ise kütlelerinin %50'sini 1000°C'nin üzerinde kaybetmiştir. 1000°C'de ise sırasıyla %26,40 ve %52,46 karbon artık bırakmıştır.

2-PMAP-Cu, 2-PMAP-Zn, 2-PMAP-Co, 2-PMAP-Cd, poli-2-PMAP-Cu, poli-2-PMAP-Zn, poli-2-PMAP-Co ve poli-2-PMAP-Cd kütlelerinin %50'sini sırasıyla 250°C, 700°C, 567°C, 440°C, 920°C, 815°C, 653°C ve 660°C'de kaybetmiştir. 1000°C'de ise sırasıyla %29.25, %20.85, %33.36, %19.90, %45.13, %38.03, %30.12 ve % 35,76 karbon atık bırakmıştır.

2-PMAP, poli-2-PMAP ve bunların metal komplekslerinin antimikrobiyal aktivitelerinin incelenmesi sonucunda, sentezlenen maddelerden *E.coli*'ye karşı 9 tanesi, *S.aureus*'a 10 tanesi, *K. pneumoniae*'ye 10 tanesi *M.smegmatis*'e 10 tanesi, *P.aeruginosa*'ya 8 tanesi, *E.cloacae*'ya 9 tanesi, *B.megaterium*'a 10 tanesi ve *M.luteus*'a karşı da 10 tanesi etki etmiştir. Mantarlardan ise *K. fragilis*'a karşı 7 tanesi, *R.rubra*'ya karşı da 3 tanesi ve *S.cerevisiae*'ye karşı 5 tanesi etkili olmuştur. Buna göre, Schiff baz süstitüentli fenollerin, polifenollerin ve metal komplekslerinin sentezi, yeni antimikrobiyal maddelerin eldesi açısından önem taşımaktadır.

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

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

## KAYNAKLAR

- Abbob, H.S., Titinchic, S.J.J., Prasada, R. and Chandc, S. 2005. Synthesis, characterization and study of polymeric iron(III) complexes with bidentate *p*-hydroxy Schiff bases as heterogeneous catalysts *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 225, 225–232.
- Airinei, A., Butuc, E. and Cozan, V. 2000. Pendant Functional Group Copolyether Sulfones. II. Modified Copolyether Sulfones with Aminoazobenzene Units. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 77, 2009–2016.
- Aly, K.I. and Khalaf, A.A. 2000. New Polymer Syntheses. IX. Synthesis and Properties of New Conducting Polyazomethine Polymers Containing Main Chain Cycloalkanone and Pyridine Moieties. *Journal of Applied Polymer Science*, 77 (6), 1218-1229.
- Anonymous. 1999. NCCLS (National Committee for Clinical Laboratory Standards) Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing, The 9<sup>th</sup> International Supplement: M100-S9, Villanova, PA.
- Antony, R., Tembe, G.L., Ravindranathan, M. and Ram, R.N. 1998. Synthesis and catalytic activity of Fe(III) anchored to a polystyrene–Schiff base support. *Polymer*, 39, 4327.
- Arnautov, S.A. and Kobryanskii, V.M. 2000. Study of new modifications of poly(*p*-phenylene) synthesis via oxidative polycondensation. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201, 809-814.
- Ayyagari, M.S., Marx, K.A., Tripathy, S.K., Akkara, J.A. and Kaplan, D.L. 1995. *Macromolecules*, 28, 5192.
- Bagheri, M. and Entezami, A. 2002. Synthesis of polymers containing donor-acceptor Schiff base in side chain for nonlinear optics. *European Polymer Journal*, 38, 317-326.
- Baughman, R.H., Bredas, J.L., Chance, R.R., Elsenbaumer, R.L. and Shacklette, L.W. 1982. *Chem.Rev.*, 82, 209.
- Berlin, A.A. 1960. *Kimiya-i Teknologiya Polimerov*, N 7-8, p.134.
- Berlin, A.A., Ceyderik, M.A. and Davidov, B.E. 1972. *Kimiya Polisoprijayennik Sistem*, Moskva.
- Bradshaw, L.J. 1992. *Laboratory of Microbiology*, 4.Edition. Saunders College Publishing, USA, 435p.
- Campbell, D. and White, J.R. 1989. *Polymer Characterisation-Physical Techniques*. Chapman and Hall Publ. London.

- Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N. and Simionescu, C.L. 2001. Synthesis and characterisation of some aliphatic-aromatic poly(Schiff base)s. *European Polymer Journal*, 37, 2213-2216.
- Cazacu, M., Marcu, M., Vlad, A., Rusu, G.I., and Avadanei, M. 2004. *Journal of Organometallic Chemistry*, 689, 3005.
- Cianga, I. and Ivanoiu, M. 2006. Synthesis of poly(Schiff-base)s by organometallic processes. *European Polymer Journal*, *in press*.
- Collins, C.H., Lyne, P.M. and Grange, J.M. 1989. *Microbiological Methods*. Butterworths, London, 410p.
- De Clercq, B., Lefebvre, F. and Verpoort, F. 2003. Immobilization of multifunctional Schiff base containing ruthenium complexes on MCM-41. *Applied Catalysis A: General* 247, 345–364.
- Dhathathreyan, A., Mary, N.L., Radhakrishnan, G. and Collins, S.J. 1996. Langmuir and Langmuir-Blodgett Films of Schiff Base Modified Styrene-Maleic Anhydride Copolymers. *Macromolecules*, 29, 1827-1829.
- Diaz, F.R., Moreno, J., Tagle, L.H., East, G.A. and Radic, D. 1999. Synthesis, characterization and electrical properties of polyimines derived from selenophene. *Synthetic Metals*, 100, 187–193.
- Drago, R.S., Gaul, J., Zombeck, A. and Straub, D. K. 1980. *J.Am.Chem.Soc.*, 102, 1033.
- Dutta, P.K., Jain P., Sen, P., Trivedi, R., Sen, P.K. and Dutta, J. 2003. *Eur. Polymer J.*, 139, 1007.
- El-Shekeil, A.G., Al-Yusufy, F.A. and Saknidy, S. 1997. Synthesis and Characterization of Some Soluble Conducting Polyazomethine Polymers. *Polymer International*, 42, 39.
- Freedman, H.N. 1961. *J. Am. Chem. Soc.* 93, 2900.
- Grigoras, M. and Catanescu, C.O. 2004. Imine Oligomers and Polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C-Polymer Reviews*, Vol. C44, No. 2, pp. 131–173.
- Gupta, K.C., Abdulkadir, H.K. and Chand, S. 2003. Polymer-Immobilized *N,N*-Bis(acetylaceton)ethylenediamine Cobalt(II) Schiff Base Complex and Its Catalytic Activity in Comparison with That of Its Homogenized Analogue. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol.90, 1398–1411.

- Guo, L., Wu, S., Zeng, F. and Zhao, J. 2006. Synthesis and fluorescence property of terbium complex with novel Schiff-base macromolecular ligand. *European Polymer Journal*, 42, 1670–1675.
- Gutch, P.K., Banerjee, S., Gupta, D.C. and Jaiswal, D.K. 2001. Poly-Schiff Bases. V. Synthesis and Characterization of Novel Soluble Fluorine-Containing Polyether Azomethines. *Journal of Polymer Science:Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 39, 383-388.
- Hay, A.S., Blanchard, H.S., Endres, G.F. and Eustance, J.W. 1959. *Journal of American Society*, 81, 6335.
- Huang, M.R, Gui-Li, X. and Yang, Y. 2001. *Polymer Degradation and Stability*, 71, 31-38
- Higashimura, H., Fujisawa, K., Moro-oka, Y., Nameskawa, S., Kubata, M., Shiga, A., Uyama, H. and Kobayashi, S. 2000. "Radical-controlled" Oxidative polymerization of phenols. Substituent Effect of phenol monomers on the reaction rate. *Polymers for Advanced Technol.*, 11, 733-738
- Ionova, E.D., Asaturov, S.A. and Ragimov, A.V. Composition for impregnation of carbon-graphite manufactures. Russian Patent 841-238, pages 10, 1981.
- Kaliyappan, T., Rajagopan, S. and Kannan, P. 2004. New Polymeric Schiff base and Its Metal Complexes. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 494-500.
- Karampurwala, A.M., Patel, R.P. and Shah, J.R. 1981. Synthesis and Physicochemical Studies of Chelate Polymers Obtained from the Schiff base of 5-5'-Methylene-bis-salicylaldehyde with Aniline. *Journal of Macromolecular Science, Chem.*, A15(3), pp.439-446.
- Kaya, İ., Vilayetoğlu, A.R. and Mart, H. 2001. The Synthesis and properties of oligosalicylaldehyde and its Schiff base oligomers. *Polymer*, 42, 4859-4865.
- Kaya, İ., Demir, H.Ö. and Vilayetoğlu, A.R. 2002a. The synthesis and characterisation of planar oligophenol with Schiff base substitute. *Synthetics Metals*, 126 (2/3), 183-191.
- Kaya, İ., Vilayetoğlu, A.R. and Topak, H. 2002b. Synthesis of Oligo-*ortho*-azomethinephenol and its Oligomer–Metal Complexes:Characterization and Application as Anti-microbial Agents. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, 2004–2013.
- Kaya, İ. and Cihangiroğulları, N. 2003. Synthesis, Characterization and anti-microbial activity of oligo-N-2-aminopyridin salicylalimine and some oligomer-metal complexes. *Journal of Polymer Research*, 11 (1); 37-42.

- Kaya, İ. and Şenol, D. 2003. Synthesis and Characterization of Oligo-2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde and Its Schiff Base Oligomers. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 90, 442–450.
- Kaya, İ. and Koyuncu, S. 2003. The synthesis and characterization of oligo-N-4-aminopyridine, oligo-2-[(pyridine-4-yl-imino) methyl] phenol and its some oligomer–metal complexes. *Polymer*, 44, 7299-7309.
- Kaya, İ., Moral, E. and Erdener, D. 2004. Synthesis, characterizatina and optimum reaction conditions of oligo-2-[(pyridine-2-yl-methylene)amino]phenol. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 42, 2717-2724.
- Kaya, İ. and Koça, S. 2004. Synthesis, characterization and optimum reaction conditions of oligo-2-amino-3-hydroxypyridine and its Schiff base oligomer. *Polymer*, 45,1743-1753.
- Kaya, İ. and Gül, M. 2004. Synthesis, characterisation and thermal degradation of oligo-2-[(4-fluorophenyl) imino methylene] phenol and some of its oligomer-metal complexes. *European Polymer Journal*, 40, 2025-2032.
- Kaya, İ. and Gülel, R. 2005. Synthesis, Characterization, optimum reaction conditions of oligo-3-aminopyridine and its schiff base oligomer. *International Journal of Polymer Anal. Charact.*, 10, 109-122.
- Kaya, İ. and Çulhaoğlu, S. 2006. Synthesis, Characterization, optimization reaction conditions and molecular weight distribution of Poly(4-(4-nitrobenzylideneamino)phenol). *Iranian Polymer Journal*, 15 (6), 487-495.
- Kaya, İ., Karayiğitler, H. and Özdemir, E. 2006a. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 11 (4), 271.
- Kaya, İ., Bilici, A. and Saçak, M. 2006b. Synthesis, Characterization, and Antimicrobial Properties of Oligo-4-[(pyridine-3-yl-methylene) amino] Phenol. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 3327–3333.
- Kaya, İ. and Koyuncu, S. 2006. Conductivity and band gap of oligo-2-[(4-chlorophenyl) imino methylene]phenol and its oligomer–metal complexes. *Materials Letters*, 60, 1922–1926.
- Kaya, İ. and Bilici, A. 2006a. Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gap of oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]benzoic acid. *Synthetic Metals*, 156, 736–744.
- Kaya, İ. and Bilici, A. 2006b. Synthesis, Characterization, and Thermal Degradation of Oligo-2-(morpholinoiminomethyl)phenol and Its Pb(II) Complex Compound. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 102, 3795–3804.
- Kenney, C.N. 1960. Co-ordination polymers: A review, *Chem. Ind.*, 880-4.

- Khuhawar, M.Y., Mughal, M.A. and Channar, A.H. 2004. Synthesis and characterization of some new Schiff base polymers. *European Polymer Journal*, 40, 805-809.
- Kılıç, E., Köseoğlu, F. ve Yılmaz, H. 2000. *Enstrümantal Analiz İlkeleri*, Bilim Yayıncılık, Ankara.
- Kobayashi, S. and Higashimura, H. 2003. Oxidative polymerization of phenols revisited. *Prog. Polym. Sci.*, 28, 1015.
- Kovacic, P. and Kyriakis, A. 1962. Polymerisation of benzene to *p*-polyphenyl. *Tetrahedron Letters*, No. 11, 467-469.
- Maddams, W.F. 1982. *Infrared and Raman Spectroscopy in Analysis of Polymer Systems*. Applied Science, London.
- Mamedov, A.G., Mirgeydarzade, S.M. and Ragimov, A.V. Method of preparation of epoxy-polyoxyphenylenes. Patent Russia, 515762, Bull. N 20, pages 2, 1976.
- Mamedov, B.A., Ragimov, A.V. and Guseinov, S.A. 1984. Regularities of oxidation of oligooxyarylenes in alkaline medium. *Zh. Vysokomolek. soed.*, A, v.25, N.4, p.776-780.
- Mamedov, B.A., Ragimov, A.V. and Liogonkiy, B.I. 1987. Regularities of formation and properties of phenoxyl polyradicals. *Zh. Kinetika i Kataliz*, v.28, N.4, p.796-800.
- Mamedov, B.A., Vidadi, Yu.A., Alieva, D.N. and Ragimov, A.V. 1997. Paramagnetism and Electrical Conductivity Centre Relation in Semiconductor Oligoresorcinol. *Polymer International*, 43 (2), 126-128.
- Marcu, M., Cazacu, M., Vlad, A. and Racles, C. 2003. *Appl. Organometal. Chem.*; 17, 693-700.
- Mart, H., Saçak, M., Yürük, H., Şahmetlioğlu, E. and Vilayetoğlu, A.R. 2004a. Synthesis and Properties of Novel Schiff Base Oligomers Based on Oligo-4-Hydroxybenzaldehyde. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 42, 1120–1125.
- Mart, H., Yürük, H., Saçak, M., Muradoğlu, V. and Vilayetoğlu, A.R. 2004b. The synthesis, characterization and thermal stability of oligo-4-hydroxybenzaldehyde. *Polymer Degradation and Stability*, 83, 395–398.
- Marvel, C.S. and Tarköy, N. 1957. Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.*, 79, 6000-6002.

- Marvel, C.S. and Tarköy, N. 1958. Heat Stability Studies on Chelates from Schiff Bases of Salicylaldehyde Derivatives-II. *J.Am.Chem. Soc.*, 80, 832.
- McCrum, N.G., Read, B.E. and Williams, G. 1967. *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, Wiley, London and New York.
- Méaleres, C. and Gandini, A. 1996. Polymeric Schiff Bases Bearing Furan Moieties 2. Polyazines and Polyazomethines. *Polymer International*, 40, 33-39.
- Morgan, P.W., Pletcher, T.C. and Kwolek, S.L. 1983. *Polym. Prepr.* 24, 470.
- Morgan, P.W., Kwolek, S.L. and Pletcher, T.C. 1987. Aromatic Azomethine Polymers and Fibers. *Macromolecules*, 20, 729.
- Mustafayeva, Sh.I., Mamedov, B.A. and Ragimov, A.V. 1992. Synthesis and antimicrobial activity of oligooxyquinoline and its derivatives. *Izv. AN Azerb. Republic*, N.5, p.62.
- Niu, H.-J., Huang, Y.-D., Bai, X.-D. and Li, X. 2004. Novel poly-Schiff bases containing 4,4'-diamino-triphenylamine as hole transport material for organic electronic device. *Materials Letters*, *in press*.
- Parini, V.P., Kazakova, Z.S., Okarakova, M.N. and Berlin, A.A. 1962. *Zh. Viskomolek. Soyed.*, V.4, N.4, p.510.
- Patel, M.N. and Patil, S.H. 1981. *Journal of Macromolecular Science, Chem.*, A16(8), pp.1429-1440.
- Polimer Ansiklopedisi, Cilt 10, Sayfa 92-93.
- Ragimov, I.I. and Ragimov, A.V. 1975. Coll. "Modern state and production of epoxy resins" Donetsk, NPO "Plastik", p.30-32.
- Ragimov, A.V., Radzohabov, D.T. and Rybalka, K.V. Method of preparation of salts of oligo-naphthol derivative sulfoacids. Patent Russia 1181294, pages 4, 1985a.
- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A. and Ismailova, Ch.O. 1985b. Kinetic parameters of phenols reaction with epichlorohydrin. *Zh. Kinetika i Kataliz*, v.26, N.1, p.75-78.
- Ragimov, A.V., Ismailova, Ch.O. and Liogonkiy, B.I. 1985c. Propylchlorohydrin ethers of oligo-naphthols and regularities of their synthesis. *Zh. Vysokomolek. soed.*, A, v.27, N.2, p.289-294.
- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A. and Ismailova, Ch.O. 1986. Investigation of reaction products of oligooxyarylenes with epichlorohydrin. *Azerb. Khim. Zhurnal*, N.5, p.86.



- Ragimov, A.V., Nagiyev, A.Yu. and Mirzalieva, S.G. Method of preparation of bioantioxidant. Patent Russia 1408770, pages 4, 1988.
- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A. and Mustafaeva, Sh.I. 1989. Oxidative polycondensation of 8-oxyquinoline alcoholate. *Polymer*, Vol.60, p.1851-1855.
- Ragimov, A.V., Kuliev, R.E., Gadzhiev, G.G., and Bektashi, N.R. 1993. Synthesis and properties of oligoaminopyridines. *Zh. Vysokomolek. Soed. B.*, Vol. 35, No.6, 606-610.
- Ragimov, A.V., Babaeva, Sh.B., and Mamedov, B. 1994. Oxidative Copolycondensation of Aniline with Resorcinol in the Presence of Sodium Hypochlorite. *Zh. Vysokomolek. Soed. B.*, Vol. 36, No.1, 148-151.
- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A. and Gasanova, S.G. 1997. New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols. *Polymer International*, 43 (4), 343-346.
- Read, B.E. and Dean, G.D. 1978. *The Determination of Dynamic Properties of Polymer and Composites*, A Hilger, Bristol.
- Ribera, D., Mantecòn, A. and Serra, A. 2002. Synthesis and Crosslinking of a Series of Dimeric Liquid-Crystalline Diglycidylester Compounds Containing Imine Groups. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 40, 4344-4356.
- Saçak, M. 2004. *Polimer Kimyası*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Saçak, M. 2004. *Polimer Teknolojisi*, Gazi Kitabevi, Ankara.
- Sarikaya, Y. 2000. *Fizikokimya*, Gazi Kitabevi, 361 s., Ankara.
- Sengupta, S. K., Pandey, O. P., Srivastava, B. K. and Sharma, V. K. 1998. *Transition Met. Chem.* 23, 349.
- Simionescu, C.I., Cianga, I., Ivanoiu, M., Duca, Al., Cocarla, I. and Grigoras, M. 1999. Synthesis and electrochemical polymerization of some monomers with Schiff base or vinylene structures and thiophene moieties. *European Polymer Journal*, 35, 587-599.
- Suh, S.C. and Shim, S.C. 2000. Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity. *Synthetic Metals*, 114 (1), 91-95.
- Suja, N.R. and Yusuff, K.K.M. 2004. Cobalt (II), Nickel (II), and Copper (II) Complexes of Polystyrene-Supported Schiff Bases. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 91, 3710-3719.

- Xiang-Dong Du and Xian-Da Yu. 1997. Synthesis of Catalytically Active Polymer-Bound Schiff Base Manganese Complexes for Selective Epoxidation of Unfunctionalized Olefins *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 35, 3249–3254.
- Wilbur, J.M., Sandreczki, T.C., Brown, I.M., Leopold, D.J. and Mohite, S. 1996. A representative of a new class of conducting oligomer: acetylene-terminated polyaniline. *Synthetic Metals*, 82, 175-181.
- Yıldız, M., Kılıç, Z. and Hökelek, T. 1989. *Journal of Molecular Structure*, 441, p.1.
- Young, R.J. 1981. *Introduction to Polymers*. Chapman and Hall Publ. New York.

## ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Derya EMDİ

Doğum Yeri : GÖLCÜK

Doğum Tarihi : 27.01.1983

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

### Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Burak Bora Anadolu Lisesi (1997-2001)

Lisans : Ankara Üniversitesi, Fen Fakültesi Kimya Bölümü (2001-2005)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı (2005-2007)

### Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Kimetsan Kimya Maden Metalurji Endüstrileri, İç ve Dış Ticaret, Mühendislik Ltd. Şti. (2007)

### Yayınları (SCI ve diğer)

**Emdi, D.**, Kaya, İ., and Saçak, M. 2007. Synthesis, characterization and antimicrobial properties of polymer and monomer/polymer metal complex compounds of 2-[(pyridine-3-yl-methylene) amino]phenol (yayına sunuldu).