

150693

T.C.  
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
KİMYA ANABİLİM DALI

2-[(4-KLOROFENİL)İMİNOMETİL]FENOL'ÜN SENTEZİ,  
POLİMERİZASYONU ve BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hazırlayan : Bayram KIZILKAYA

Danışman : Prof.Dr. Eyüp ÖZDEMİR

ÇANAKKALE-2004

ı araştırma, jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul  
ilmiştir.

**Başkan : Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR**

**Üye : Doç Dr. İsmet KAYA**

**Üye : Yrd. Doç Dr. Mustafa YILDIZ**

*Ulu*  
*Mustafa Yıldız*  
*M. yıldız*

d No: 110

**karıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.**

**Enstitü Müdürü:**  
**Prof. Dr. Mehmet Emin ÖZEL**  
**Fen Bilimleri Enstitüsü**  
**Müdürü**  
*M. Özel*

## ZET

2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFİMF) hava oksijeni ve sodyumhipoklorit ile oksidatif polikondenzasyonu ve onun bazı özellikleri incelenmiştir. Bu reaksiyonlarda, hava oksijeni ve sodyumhipokloridin optimum reaksiyon şartları KFİMF'i için belirlenmiştir. 2-(4-klorofenil) imino metil fenol (OKFİMF) 50-90°C'de bazik ortamda hava oksijeni ve sodyumhipoklorid ile (KFİMF)'in oksidatif polikondenzasyonundan sentezlenmiştir. KFİMF'in NaOCl için sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ) 468 g mol<sup>-1</sup>, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) 892 g mol<sup>-1</sup> ve heterojenlik indeksi (HI) 1.91 olarak bulunmuştur. Optimum reaksiyon şartlarında KFİMF'in verimi sodyumhipoklorid için %87,50, hava oksijeni için %62,80 olarak bulunmuştur. TG analiz sonuçları göre KFİMF'in oksidatif bozunmaya karşı kararlı olduğunu göstermiştir. KFİMF'in Nükleer Magnetik rezonans (<sup>1</sup>H-NMR), Fourier-transfer-Infrared (FT-IR), Ultraviyole-Visible (UV-Vis) ile karakterizasyonu yapılmıştır. TG analizine göre OKFİMF 1000°C'de %88,06, OKFİMF'in Cu kompleksi %91,74, Ni kompleksi %89,40, Co kompleksi %93,65 kütle kaybı olarak bulunmuştur.

**Anahtar Kelimeler:** Oksidatif polikondenzasyon, 2-(4-klorofenil)iminometilfenol.

## **BSTRACT**

Properties of the products and the oxidative polycondensation reaction conditions of 2-(4-chlorophenyl) imino methyl phenol (CPIMP) with air O<sub>2</sub> and NaOCl were studied. In these reactions, optimum reaction conditions of air O<sub>2</sub> and NaOCl were determined for CPIMP. Oligo-2-(4-chlorophenyl) imino methyl phenol was synthesized from the oxidative polycondensation of CPIMP with air O<sub>2</sub> and NaOCl in alkaline medium at 50-90°C. The number average molecular weight, ( $M_n$ ) mass average molecular weight ( $M_w$ ) and polydispersity index (PDI) values of OCPIMP (as oxidant, NaOCl) were found to be 468 g mol<sup>-1</sup>, 892 g mol<sup>-1</sup> and 1,91, respectively. At the optimum reaction conditions, the yield of OCPIMP was found to be % 62.80 (for air O<sub>2</sub> oxidant) and % 87.50 (for NaOCl oxidant). TG analyses were shown to be stable of OCPIMP against thermo-oxidative decomposition. The OCPIMP was characterized by <sup>1</sup>H-NMR, FT-IR, UV-Vis and elemental analysis. The weight loss of OCPIMP and its complexes Cu, Ni, Co was found to be %88,06, %91,74, %89,40, %93,65 at 1000°C according to TG analyses, respectively.

**Keywords:** Oxidative polycondensation, oligo-2-(4-chlorophenyl) imino methyl phenol.

## **İMGELER VE KISALTMALAR**

<b><u>İmge</u></b>	<b><u>Acıklama</u></b>
2-KFMF	2-(4-Klorofenil)iminometilfenol
OKFMF	Oligo-2-(4-Klorofenil)iminometilfenol
DMF	N,N'-Dimetilformamid
THF	Tetrahidrofur
DMSO	Dimetilsülfoksit
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Hidrojen Peroksit
NaOCl	Sodyum Hipoklorit
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
H-NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
SEC	Büyükölçek Ayırma Kromatografisi
M <sub>n</sub>	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M <sub>w</sub>	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
M <sub>v</sub>	Vizkozite Ortalama Molekül Ağırlığı
M <sub>z</sub>	Z-Ortalama Molekül Ağırlığı
T <sub>m</sub>	Erime Sıcaklığı
T <sub>g</sub>	Yumuşama Sıcaklığı

## İZELGELER DİZİNİ

<b>İzgelge No</b>	<b>Çizelge Adı</b>	<b>Sayfa No</b>
İzgelge 4.1.1.	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Hava O <sub>2</sub> ortamında oksidatif polikondenzasyonu.....	40
İzgelge 4.2.1.	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün NaOCl ortamında oksidatif polikondenzasyonu .....	43
İzgelge 4.4.3.1.	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün FT-IR spektrumu verileri.	51
İzgelge 4.4.3.2	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Hava oksijeni ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu verileri.....	52
İzgelge 4.4.3.3.	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün NaOCl ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu verileri .....	53
İzgelge 4.4.5.1.	Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün metal komplekslerinin yapı değerlendirmesi .....	56
İzgelge 4.4.6.1.	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu verileri.....	57
İzgelge 4.4.6.2.	Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol FT-IR Spektrumları verileri.....	58
İzgelge 4.4.7.1.1.	Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol ve Cu, Ni, Co komplekslerinin TG ve DTA eğrilerinin değerlendirilmesi...	63
İzgelge 4.4.7.1.	Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (a <sub>1</sub> ) %34 Hava O <sub>2</sub> , (a <sub>2</sub> ) %66 Hava O <sub>2</sub> , (b <sub>1</sub> ) %34 NaOCl, (b <sub>2</sub> ) %66 NaOCl ortamındaki oksidatif polikondenzasyon ürünleri ile SEC Analiz sonuçları .....	65

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 3.2.1	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon düzeneği.....	36
Şekil 4.1.1.	KFMF'nin hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonunda sıcaklığın ürüne etkisi .....	41
Şekil 4.1.2	KFMF'nin hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonunda reaksiyon süresinin ürüne etkisi.....	41
Şekil 4.1.3	KFMF'nin hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonunda KOH konsantrasyonu'nun ürüne etkisi .....	42
Şekil 4.2.1	KFMF'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda sıcaklığın ürüne etkisi.....	44
Şekil 4.2.2.	KFMF'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda reaksiyon süresinin ürüne etkisi .....	44
Şekil 4.2.3.	KFMF'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda KOH derişimin ürüne etkisi .....	45
Şekil 4.4.1.1.	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün UV-Vis Spektrumu.....	46
Şekil 4.4.1.2.	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Hava oksijeni ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün UV-Vis Spektrumu.....	46
Şekil 4.4.1.3.	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün NaOCl ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün UV-Vis Spektrumu .....	47
Şekil 4.4.2.1.	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Cu(II) kompleksinin UV-Vis Spektrumu .....	48
Şekil 4.4.2.2.	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Co(II) kompleksinin UV-Vis Spektrumu .....	48
Şekil 4.4.2.3.	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Ni(II) kompleksinin UV-Vis Spektrumu.....	49
Şekil 4.4.3.1.	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün FT-IR Spektrumu.....	50
Şekil 4.4.3.2.	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Hava oksijeni ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu.....	51

---

ekil 4.4.3.3.	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün NaOCl ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu .....	53
ekil 4.4.4.1.	Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (a) Ni <sup>+2</sup> , (b) Co <sup>+2</sup> ve (c) Cu <sup>+2</sup> Komplekslerinin FT-IR Spektrumları.....	55
ekil 4.4.5.1	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	56
ekil 4.4.5.2.	2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu .....	56
ekil 4.4.5.3.	Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu....	58
ekil 4.4.5.4.	Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün <sup>1</sup> H-NMR spektrumu ...	58
ekil 4.4.6.1.	Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Sentezi'nin TG ve DTA eğrileri .....	60
ekil 4.4.6.2.	Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Cu kompleksinin TG ve DTA eğrilerinin değerlendirilmesi.....	61
ekil 4.4.6.3.	Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Ni kompleksinin TG ve DTA eğrilerinin değerlendirilmesi.....	62
ekil 4.4.6.4.	Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Co kompleksinin TG ve DTA eğrilerinin değerlendirilmesi.....	63
ekil 4.4.7.1.	Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün SEC Analizleri (a) OKFMF (NaOCl) (b) OKFMF (hava O <sub>2</sub> ).....	64



## İNDEKİLER

Sayfa No

Z.....	I
BSTRACT.....	II
İMGELER ve KISALTMALAR.....	III
İZELGELER DİZİNİ.....	IV
EKİLLER DİZİNİ.....	VI
İNDEKİLER.....	IX
<b>. GİRİŞ.....</b>	<b>1</b>
<b>. KAYNAK BİLGİSİ.....</b>	<b>2</b>
.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	2
.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	5
.3. Polimerleşme Reaksiyonları .....	6
2.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	6
2.3.2. Katılma Polimerizasyonu.....	8
2.3.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu.....	8
2.3.2.2. İyonik ve Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu.....	12
.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı.....	13
2.4.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı , $M_n$ .....	14
2.4.2. Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı, $M_w$ .....	14
2.4.3. Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı, $M_v$ .....	14
2.4.4. Z- Ortalama Molekül Ağırlığı, $M_z$ .....	15
.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	15
2.5.1. Termogravimetrik metod (TG).....	16
2.5.2. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	16
.6. Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyonu ve Konjuge Bağlı Oligofenoller...	16
.7. Schiff Bazı Oligomerlerinin Özellikleri ve Uygulama Alanları.....	21
2.7.1 Schiff Bazlarının Kararlılıkları.....	23
2.7.2 Schiff Bazlarının Tautomerleşmesi.....	26
2.7.3 Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı.....	27
2.7.4 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	27

2.7.5. Schiff Bazı Polimerleri.....	28
8. Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyonunun Temel Özellikleri.....	29
<b>. MATERYAL ve YÖNTEM.....</b>	<b>33</b>
.1. MATERYAL.....	33
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	33
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	34
.2. YÖNTEM.....	35
3.2.1. 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün Sentezi (Shiff Bazı).....	35
3.2.2. 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün Hava Oksijeni ile Oksidatif olikondenzasyonu .....	35
3.2.3. 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün NaOCl ile Oksidatif olikondenzasyonu .....	36
3.2.4. Oligo 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün Metal Komplekslerinin sentezi .....	37
<b>. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....</b>	<b>38</b>
4.1. 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün Hava Oksijeni ile Oksidatif olikondenzasyonu .....	39
4.2. 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün NaOCl ile Oksidatif olikondenzasyonu.....	42
4.3 Oligo 2-(4-Klorofenil)İminometilfenol'ün Metal Kompleksleri .....	45
4.4. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri.....	46
4.4.1. 2-(4-Klorofenil)İminometilfenol'ün (KFMF) ve oligomerinin OKFMF) UV-Vis Spektrumları .....	46
4.4.2. Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (OKFMF) metal komplekslerinin UV-Vis Spektrumları .....	48
4.4.3. 2-(4-Klorofenil)İminometilfenol'ün (KFMF) ve oligomerinin OKFMF) FT-IR Spektrumları .....	50
4.4.4. Oligo2-(4-Klorofenil)İminometilfenol'ün (OKFMF) Metal Komplekslerinin FT-IR Spektrumları.....	55
4.4.5. 2-(4-Klorofenil)İminometilfenol'ün (KFMF) ve oligomerinin OKFMF) <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları .....	56

4.4.6. Sentezlenen Bileşiklerin TG ve DTA Analizleri.....	60
4.4.6.1. Oligo 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol ve metal komplekslerinin TG DTA Analizi .....	60
4.4.7. Sentezlenen Oligomerlerin SEC Analizleri .....	64
4.5. 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün Sentezi Oksidatif Polikondenzasyon reaksiyonunun Mekanizması.....	66
<b>SONUÇ.....</b>	<b>67</b>
<b>ÖZET.....</b>	<b>68</b>
<b>SUMMARY.....</b>	<b>69</b>
<b>KAYNAKLAR.....</b>	<b>70</b>
<b>EŞEKKÜR.....</b>	<b>74</b>
<b>ZGEÇMİŞ.....</b>	<b>75</b>

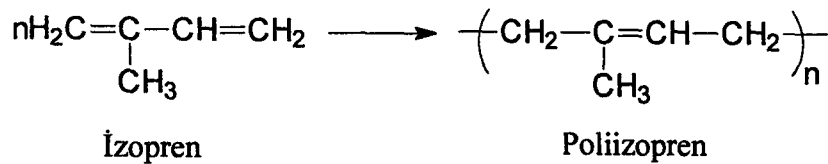
## 1.GİRİŞ

Polimerler, çevremizdeki çok yaygın olarak bulunan ve en çok kullanılan maddelerdir. Bu maddelerin tarihi yerkünün oluşumu, kullanımı ise insan toplumunun tarihi kadar eskidir. Çünkü, insanlar yüzyıllardır bu maddelerin bileşimi ve yapısı hakkında en basit bir bilgiye bile sahip olmadan onlardan çeşitli amaçlarla yararlanmışlardır. Yıllarca, yün, pamuk, deri ve ağaçlar insanların yaşamlarında temel gereksinimlerini karşılayan doğal maddeler olmuştur. Bunun yanı sıra insan, hayvan ve bitki organizmalarının yaşamında da önemli roller oynamaktadırlar.

Polimerlere göre daha az sayıda birim içeren oligomerlerin sentezi ve kullanımı polimer kimyasının gelişmesinde önemli etkenlerden bir tanesidir. Bu tür polimerlerden olan poli ve oligofenoller ile onların Schiff bazı sübstitüentleride günlük hayatta çok fazla kullanılmaktadır. Bunların kullanım yerleri arasında uzay ve uçak sanayii, makine yapımı, elektroteknik, radyoteknik, tutkal, boya, cam, grafit ve yapıştırıcı olarak kullanılması gösterilebilir. Poli ve oligofenoller ile bunların Schiff bazı sübstitüentli ürünleri yapılan çalışmalarla, plazmaya, gama ışınlarına, radyasyona ve daha yüksek sıcaklığa dayanıklı olma yanında anti-statik özelliği olan maddeler haline getirilmeye de çalışılmaktadır. Bu konularda 1960'lı yıllardan itibaren yürütülen düzenli ve temel araştırmalar (Berlin A.A., RAGIMOV AV.,1962) , konjuge bağlı oligo ve polifenoller ile onların çeşitli türevlerinin sentezlenmesine, sentez yöntemlerinin ve uygulama alanlarının geliştirilmesine katkısı olmuştur.

Polimerleşebilen küçük moleküllü bileşiklere monomer denir. Çeşitli yöntemlerle çok sayıda monomerin birleşerek polimer oluşturmasına polimerizasyon reaksiyonu denir. Polimer moleküllerini aynı tür gruplar veya benzer gruplar oluşturur ki bu polimer yapısı içinde tekrarlanan gruplara birim( veya mer) denir. Polimer birimleri monomerlerle eşdeğer veya hemen hemen aynıdır.

Buna örnek olarak izopren ile onun polimerleri olan doğal kauçuğu verebiliriz:



Poli ve oligofenollerin konjuge bağlı bileşiklerinin önemli özellikleri olmasına rağmen, bunların azometin (-HC=N-) grupları içerenlerin katalizör, kompleks oluşturucu ve antimikrobiyal olmaları gibi önemli niteliklere sahip oldukları günümüzde bilinmektedir. Schiff bazı sübstitüentli oligofenoller ve onların türevleri; etkin katalizörler, yarı-iletkenler, 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 amaçlarını;

I. Yapısında azometin grupları bulunduran oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol ve sentezi ve özelliklerinin incelenmesi,

II. Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün, Hava oksijeni, sodyum hipoklorit varlığında oksidatif polikondezasyon sentez şartlarının belirlenmesi, olarak belirtebiliriz.

## 2. KAYNAK BİLGİSİ

### 2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

“Polimer” kelimesi, yunanca çok anlamına gelen ”POLUS” ve parça anlamına gelen “MEROS” kelimelerinden türetilmiş bir kelimedir. Polimer, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanması sonucunda oluşan yapıya verilen isimdir. Monomer ise kısaca polimerleşebilen madde olarak tanımlanabilir. Polimer molekülleri bileşim ve yapı bakımından birbirlerinin aynı olan çok sayıda grupların kendi aralarında kovalent bağlarla bağlanması ile meydana gelirler. Polimerlere bazen “Yüksek molekülü bileşikler” yada “Makromoleküller” de denir. Bu tanım, polimerlerin molekül kütlelerinin çok büyük olmasıyla ilgilidir. Polimerlerin molekül kütleleri on binler, yüz binler hatta bazı hallerde milyonlarla ifade edilebilir.

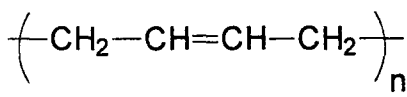
Polimerleşmenin gerçekleştiği reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir ve bu reaksiyonlar; aynı cins monomerlerin birbiri ile reaksiyonu sonucu oluşuyorsa, elde edilen polimerlere homopolimer, iki farklı monomerin birbiri ile reaksiyonu sonucu oluşuyorsa elde edilen polimere kopolimer, üç değişik monomerin birbiriyle reaksiyonu ile oluşuyorsa, elde edilen polimere de terpolimer denir.

Polimerlerin mikroskobik yapısıyla makroskobik özellikleri arasında varolan ilişkilerin bilinmesi çok önemlidir. Gerçekte kullanım alanları farklıdır. Farklılığı bu özelliklerin çeşitliliğinden kaynaklanır. Bu bilgi kesin uygulamalar için sipariş üzerine yeni polimerler üretilmek istendiğinde de çok büyük önem kazanır (BAĞDA 1976). Aslında bu yeni malzemelerin hazırlanması çok pahalıdır. Örneğin 1929 yılında bulunan ve 1938 yılında piyasaya sürülen naylonun ( Poliamid 6,6 ) geliştirilmesi 27 milyon dolara mal olmuştur. Naylon polimerin derişik ve viskoz çözeltisinden yola çıkarak üretilir; çözelti önce küçük deliklerden geçirilir sonra pıhtılaştırılır ve sonra temel lifi oluşturan flamanlar halinde soğutulur.

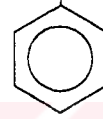
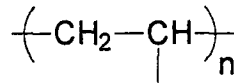
Büyük miktarlarda üretilen başka bir malzeme olan polistirenin sertlik, parlaklık, asit ve bazlara dayanıklılık, elektiriksel yalıtım, kolay biçimlendirme gibi özelliklerden kaynaklanan çok çeşitli kullanım alanları olmasına karşın darbeye dayanımı oldukça düşüktür. Bu sakınca polimerleşme öncesinde monomer içinde yüzde 5 oranında kauçuk çözündürerek giderilebilir. Darbeye dayanım; diğer özellikleri hiç etkilemeden 3-5 kat artmış olur ancak yeni malzeme artık opak (ışık geçirmez) olmuştur.

Polimerlerin yapılarını, özelliklerini, kimyasal reaksiyonlarını ve sentez yöntemlerini inceleyen bilim dalına polimer kimyası denir. Yüzyılımızın başında endüstrinin hızla gelişmesi doğal polimerlere olan ilgiyi arttırdı. Bu sebeple kimyacılar araştırmalarını yeni sentetik ve yapay polimerlerin sentezine yöneltmiştir. Bu çalışmalar 1907’de ilk sentetik polimerin (reçinenin sentezi) bulunmasına sebep olmuştur. Bu reçine “Bakalit” veya “Fenol-formaldehit” reçinesi olarak bilinmektedir.

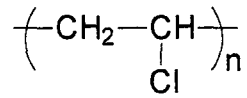
Bu reçinenin ve yan ürünlerinin kullanımı çok başarılı olduğu için yeni sentetik polimerlerin üretimi hızlandırılmıştır. Bu polimerlere polibütadien, polistiren ve polivinil klorür örnek verilebilir.



Polibütadien



Polistiren



Polivinil klorür

Polimerlerin sentetik olarak ilk kez elde edilebileceği, polimerik madde olan kauçuğun destilasyonundan elde edilen maddenin izopren molekülünün oluşmasından dolayı, polimerik maddelerin bazı küçük moleküllerden oluşabileceği gerçeği ortaya çıkmıştır.

Polimerler kimyasal ve fiziksel özellikleri açısından çoğu noktada küçük moleküllü maddelerden ayrılırlar. Bu sebepten polimerlerde gözlenen farklı davranışlar, küçük moleküllü kimyasallar için zaman içerisinde geliştirilmiş ve bilinen tanımlamalar yada kavramlarla her zaman açıklanamaz. Ayrıca yeni bir bilim dalı olan polimer kimyası alanında genel kimya kitaplarında bulunmayan yeni kavramlarla da karşılaşmak mümkündür.

Modern polimer kimyasının gelişmesinde önderlik yapan ve 1953 yılında kimya alanında nobel ödülü almış olan alman kimyacı Herman Staudinger, doğal ve sentetik polimerlerin o zamana kadar kabul edilen kolloidal yada halkalı yapıda moleküller olmadığını, zincire benzer uzun moleküllerden oluştuğunu ilk kez 1920 yılında öne sürmüştür. Staudinger’in bu buluşu, kendi çalışma grubu dahil olmak üzere çoğu bilim adamı tarafından destek görmemesine rağmen, gerçeğin bu şekilde olduğu 1930’larda anlaşılmaya başlanmıştır. Polimerlerin yapısının incelenmesinde, 1960’lardan sonra NMR’ın, 1980 de katı-hal NMR’ının ve FT-IR’ın, daha sonraları

Raman Spektroskopisi ve yüzey analiz tekniklerinin kullanılmasıyla polimer molekülünün yapısının ayrıntılı bir şekilde açıklanması mümkün olmuştur.

Dünyada yapay polimer üretimi 1978 yılında yaklaşık 60 milyon ton iken 1990'lı yıllarda yıllık ortalama üretim, 140 milyon ton civarına ulaşmıştır. Günümüzde ise çeşitli polimer maddelerinin yapısının ve özelliklerinin iyice araştırılması sonucu plastik endüstrisi oldukça gelişmiş ve hemen hemen her türlü ihtiyaca cevap verir duruma gelmiştir.

## 2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

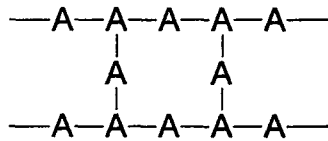
Polimerler çeşitli özelliklere sahip oldukları için sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir. Bunlardan en önemlileri aşağıda verilmiştir:

- 1) Sentez yöntemine göre;
  - a) Kondenzasyon polimerleri
  - b) Katılma polimerleri
- ii) Yapılarına göre;
  - a) Organik polimerler
  - b) İnorganik polimerler
- iii) Makromolekül zincirinin şekline göre;
  - a) Düz zincirli (Lineer) polimerler



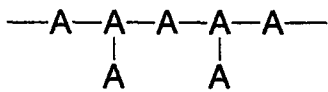
*Düz zincirli (Lineer) polimer birimi*

- b) Ağ yapılı polimerler



*Ağ yapılı polimer birimi*

- c) Dallanmış polimerler

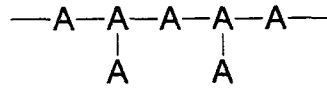


*Dallanmış polimer birimi*



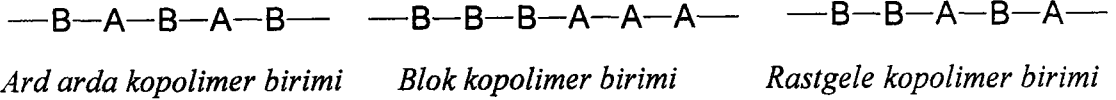
iv) Monomer çeşitlerine göre

a) Homopolimerler



*Homopolimer birimi*

b) Kopolimerler



v) Kaynağına göre polimerler

a) Doğal polimerler

b) Sentetik polimerler

vi) Isısal davranışlarına göre polimerler

a) Termoplastik polimerler

b) Termosetting polimerler

vii) Uzaydaki Yapılarına göre polimerler

a) İzotaktik Polimerler

b) Sindiyotaktik Polimerler

c) Ataktik Polimerler

### 2.3. Polimerleşme Reaksiyonları

Polimerizasyon reaksiyonları başlıca iki kategori altında incelenebilir:

1. Kondenzasyon polimerizasyonu

2. Katılma polimerizasyonu

a) Serbest radikal katılma polimerizasyonu

b) İyonik (anyonik ve katyonik) polimerizasyon

#### 2.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerizasyonuna genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonu da denir. Bu reaksiyonlarda iki yada daha fazla fonksiyonlu grup bulunduran moleküller, kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında su gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Burada en önemli şart monomerin polifonksiyonel olmasıdır. "-OH", "-COOH", "NH<sub>2</sub>" vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amitleşme

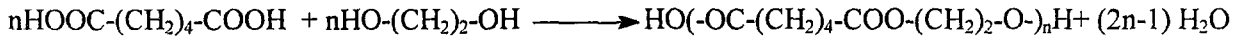
vb. reaksiyonlarla genellikle H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, vb. gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Poliüretanların elde edildiği üretan oluşumu, Naylon 6'nın elde edildiği kaprolaktam halka açılması gibi, küçük molekül çıkışı olmadan doğrudan monomerin katılması şeklinde yürüten polimerizasyon reaksiyonları da genellikle bu grup içinde değerlendirilir.

Bu tür polimerizasyonlarda;

a) Reaksiyon süresince polimerlerin molekül ağırlıkları sürekli olarak artar.

b) Yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde etmek için reaksiyon süresi uzun tutulmalıdır.

Örneğin, etilen glikol ile adipik asit arasındaki kondenzasyon reaksiyonunda polimer oluşumu aşağıdaki gibi olur:

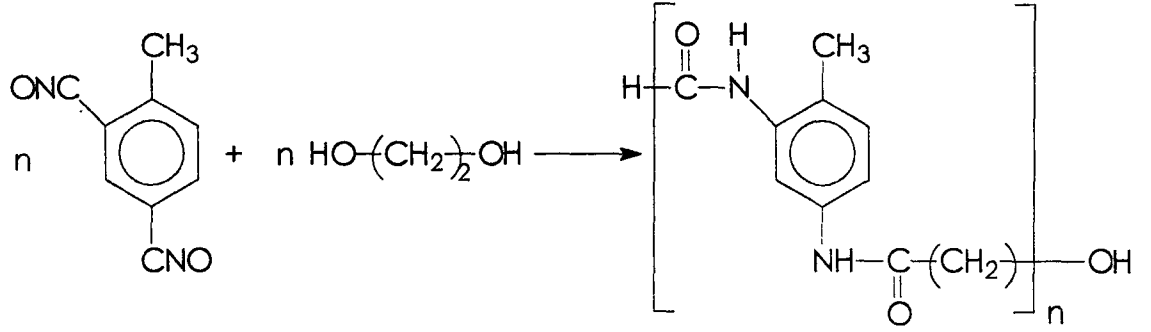


Kondenzasyon polimerizasyonuna başka bir örnek diaminlerle dikarboksilik asitlerin etkileşmesinden naylon66'nın elde edilmesidir. Buradaki "66" sayısı diaminle dikarboksilik asitte bulunan karbon atomlarının sayısını göstermektedir.

Naylon66, heksametilendiamin ile adipik asit'in kondenzasyonundan meydana gelir;



Poliüretan eldesine örnek olarak; 2,4-Toluendiizosiyonat ile etilen glikol arasındaki kondenzasyon reaksiyonu örnek verilebilir.



### 2.3.2. Katılma Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda; monomerler zincir reaksiyonları ile birbirine katılarak doğrudan doğruya makromolekül zincirlerini oluştururlar. Bu türde genellikle doymamış bağlar içeren etilen, stiren, vinilklorür vb. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu sözkonusudur. Zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon) olabileceği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve “serbest radikal” denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller genel olarak, katalizör yada başlatıcı denilen ve bazı koşullarda kararsız alan maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal, örneğin vinil monomerinin çifte bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektron bulunduran bir radikal verir. Çok kısa bir süre içinde (birkaç saniye) çok sayıda monomer molekülü büyümekte olan zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülü oluşur. Bu tür polimerizasyonda monomer konsantrasyonu, reaksiyon süresince giderek azalır. Reaksiyon süresi uzatılırsa verim artar, fakat molekül ağırlığı önemli bir değişim göstermez. Reaksiyon karışımında sadece monomer, yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok az miktarda (incelenen örneğin  $10^{-8}$  kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur.

#### 2.3.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

Serbest radikal, ortaklanmamış elektron içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetten dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilemeyen ara ürünlerdir.

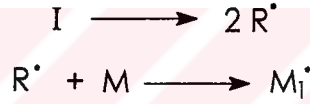
Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler, serbest radikal karakterindedir. Radikalik başlatıcılarla oluşturulan bu aktif merkezler,

birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak polimer zincirlerine dönüşürler. Polimerleşme üç ayrı aşamadan meydana gelir.

- I) Başlama basamağı
- II) Büyüme basamağı
- III) Sonlanma basamağı

### A. Başlama Basamağı

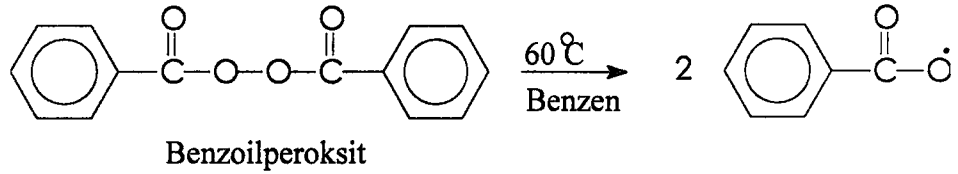
Bu tepkimede bir tek monomer taşıyan  $M_1^*$  radikali meydana gelir. Böyle bir radikal oluşturmanın çeşitli yolları vardır. Termal, fotokimyasal yolla radikal üretilebildiği gibi, monomer ile birleşebilecek özellikte radikaller veren "Başlatıcı" maddelerin monomere katılması ile de olur. [I] bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere, başlama tepkimesi;



şeklinde iki basamaklı bir tepkimedir.

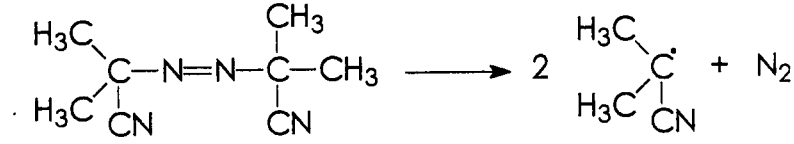
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir.

1) Peroksitlerden benzoilperoksit oldukça fazla kullanılmaktadır. Bu madde kendiliğinden serbest radikale parçalanır. Bu parçalanma olayı, yaklaşık 50 ile 140°C arasında, belli bir hızla cereyan eder. Benzoilperoksit 60°C'de benzen içinde, iki radikale ayrılır.



Oluşan benzoil-oksi radikali ya fenil radikali ile  $CO_2$ 'e parçalanır ya da çözücü ile yahut ortamdaki benzoil peroksit molekülleri ile tepkimeye girebilir.

1) Azo-bis-izobutironitril : Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılardan azo bileşiklerine örnek olarak Azobisizobütironitril verilebilir.



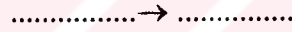
Azobisizobütironitril

reaksiyonuna göre oluşan radikal, monomer ile tepkimeye girer.

Kullanılan diğer başlatıcılar ise, NaOCl, Di-t-bütil peroksit, t-bütil hidroperoksit, trifenil metil azobenzen,  $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$  ve  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 'dir.

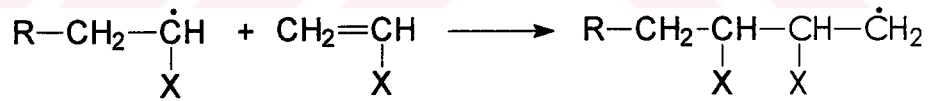
### B. Büyüme Basamağı

Polimerleşmede büyüme basamağı, başlama basamağında oluşan ilk polimerik  $\text{M}_1\cdot$  radikalının monomer katarak zincirin büyümesi biçiminde gelişir.

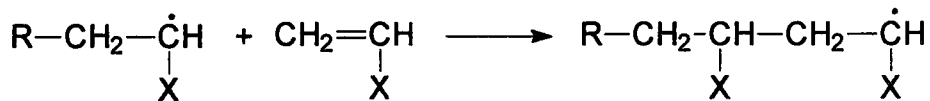


M: monomer,  $\text{M}_n$ : polime

Vinil halojenür türündeki bir monomer için ilk tepkime şöyle yazılabilir:

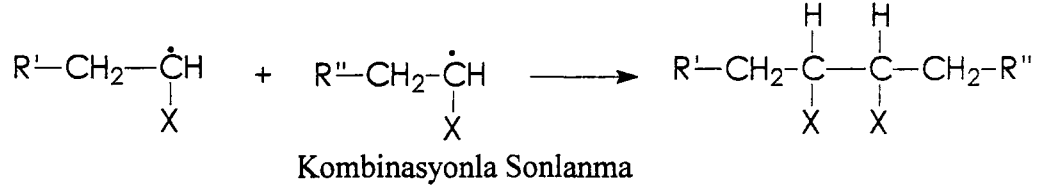


Bunu izleyen tepkimelerde aynı şekilde gösterilebilir. Tepkimenin yukarıda yazıldığı şekilde sürdürülmesine "baş- kuyruğa bağlanma" denir. Büyüme basamağında bu tür bağlanma yanında "baş- başa, kuyruk-kuyruğa" bağlanma da olabilir. Aşağıdaki şekilde gösterilen "kuyruk-kuyruğa" bağlanma şekli daha az gözlenir.

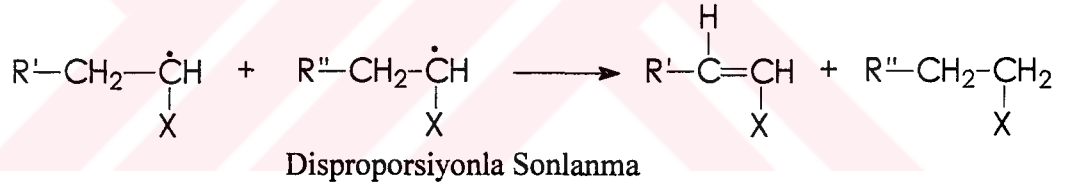


### C. Sonlanma Basamağı

Radikaller, bimolekül tepkime ile sonlanırlar. Çünkü radikallerin radikal karakterinin giderilmesi, ortaklanmamış elektronların başka bir elektronla ortaklanmasıyla sağlanır. Bu bakımdan sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gerekir. Radikallerin sonlanması yani iki tek elektronun ortaklanması ya "kombinasyonla" veya "disproporsiyonasyonla" olur.



Eğer bir hidrojen atomu bir radikalden ötekine geçer ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana gelirse disproporsiyonasyonla sonlanma olur. Bu tip sonlanma ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Burada R' ve R'' çok sayıda yinelenen birim içeren polimerik zinciridir.

Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülünün, başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşımasına karşı, disproporsiyonla sonlanmada, her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Genel olarak bir polimerleşme olayında her iki sonlanma da beraberce cereyan eder. Fakat bunlardan hangisinin daha baskın olduğu, her iki tepkimenin etkinleşme enerjileri farkı ve sıcaklık ile belirlenir.

Bunlardan farklı olarak aşağıdaki sonlanma çeşitleri de görülebilir:

a) Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikali ile reaksiyona girmesiyle olan sonlanma

b) Zincir transfer reaksiyonu ile olan sonlanmalar. Bunlar,

- Monomere transfer
- Polimer zincirine transfer
- Başlatıcıya transfer
- Çözücüye transfer şeklinde olabilir.

c) Safsızlıklarla sonlanma

### 2.3.2.2. İyonik ve Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu

Zincir reaksiyonlu polimerizasyonlar serbest radikal mekanizmasından başka yollarla da olabilir. Polimerizasyon sırasında, zincir taşıyıcılar karbonyum iyonları ise bu tür polimerizasyonlara “katyonik polimerizasyon”, zincir taşıyıcılar karbanyon iyonları ise bu tür polimerizasyona “anyonik polimerizasyon” denir. Bundan başka, koordinasyon bileşikleri, metaller yada metal oksitleri ile başlatılan zincir polimerizasyonları da genel olarak iyonik mekanizma ile gösterilirler. Monomerlerin ne zaman iyonik (anyonik ve katyonik) veya koordinasyon (kompleks) yapıcı başlatıcılar üzerinden polimerleştirilebileceği, monomerdeki süstitüye gruba bağlıdır. Alkoksi, fenil, vinil, 1,1-dialkil gibi elektron verici grup taşıyan monomerler katyonik mekanizma ile polimerleşirken ; nitril, karboksil gibi elektron çekici grupları bulunan monomerler anyonik polimerizasyona uğrayabilirler.

Doğrusal ve spektroskopik polimerler ise koordinasyon polimerizasyonu ile elde edilirler.

#### A. İyonik Polimerizasyon

İyonik polimerizasyon, genellikle katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyonlar radikal polimerizasyona göre son derece hızlı ve spesifiktir. Reaksiyon hızlarının kontrol edilmesi ve reaksiyonun polimer tarafına kaydırılması için  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$  veya daha düşük sıcaklıklarda çalışılır.

İyonik polimerizasyonda başlama ve sonlanma reaksiyonları çok çeşitli yollar üzerinden ilerler. Genellikle sonlanma, büyüyen zincirin makromoleküler bir katılma reaksiyonu veya çözücü transferi ile gerçekleşir.

### **a) Katyonik Polimerizasyon**

Bu çeşit iyonik polimerizasyonda büyüyen merkez, katyonik karakterdedir. Katyonik polimerik merkez, monomer moleküllerini katarak, polimerin oluşmasını sağlar. Katyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak halojenli asitler ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{CCl}_3\text{COOH}$  vb) ve Lewis asitleri ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_3$  vb) kullanılır.

### **b) Anyonik Polimerizasyon**

Bu tür polimerizasyonda aktif merkezler anyonik karakterdedir ve anyonik olan uca monomer ilavesi ile ilerleyen bir polimerizasyondur. Anyonik olarak polimerleşen maddelere örnek olarak; laktamlar, izopren, metilmetakritat ve akrilonitril gösterilebilir.

Anyonik polimerizasyonda başlatıcılar bazik özellik gösterirler. Bunlardan bazıları;  $\text{KNH}_2$ ,  $\text{Na}_{(k)}$ , siyanürler ve alkoksi bileşikleridir.

Anyonik polimerizasyonda katalizörler polar çözücüler varlığında aktiflik göstermezler. Su, alkol, ketonlar vb. gibi polar çözücüler ya katalizörü bozarlar veya kuvvetli kompleks bileşikler oluşturarak, başlatıcının aktivite göstermesini önlerler. Bu nedenle iyonik polimerizasyon reaksiyonları sulu ortamda yürüyen süspansiyon ve emülsiyon prosesleri ile yapılamazlar. Anyonik polimerizasyonda, metil klorür, etilen diklorür, pentan, nitrobenzen gibi apolar çözücüler kullanılır.

## **B. Koordinasyon (Kompleks) Polimerizasyonu**

Bu polimerizasyon türü Ziegler ve Natta tarafından geliştirilmiştir. Bu polimerizasyonda, radikal ve iyonik polimerizasyon yöntemleri ile kolay üretilmeyen polimerik yapılar (cis ve trans stereospesifik yapılar v.b.) çok daha ılımlı koşullarda elde edilmektedir.

### **2.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı**

Küçük moleküllü maddeler ve monomerlerin molekül ağırlıkları, tam ve kesin olarak bilinir. Aynı bir maddenin bütün molekülleri aynı molekül ağırlığına sahiptir. Örneğin, bir stiren şişesi içindeki bütün stiren moleküllerinin ağırlığı 104 g/mol dür.

Fakat stiren polimerleştiğinde polistiren (PS) içindeki PS' moleküllerinin ağırlıkları birbirine eşit değildir. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlıkları ortalama



olarak verilir. Molekül ağırlığı tayininde temel alınan özelliğe göre ortalama molekül ağırlıkları vardır. Bunlardan başlıcaları şunlardır:

#### 2.4.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_n$ )

Son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden faydalanılarak bulunur.

$N_x$ : Ağırlığı  $M_x$  olan moleküllerin sayısı,

$M_x$ : Herbir molekülün molekül ağırlığı olmak üzere sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_x M_x}{\sum N_x}$$

#### 2.4.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_w$ );

Işık saçılması yöntemi ile bulunan molekül ağırlığıdır. Sayıca ortalama molekül ağırlığına benzer şekilde ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı da,

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x}$$

şeklinde ifade edilir.

#### 2.4.3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı ( $\bar{M}_v$ )

Viskozite ölçümü ile bulunan molekül ağırlığıdır.  $\alpha$  sıcaklık, polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen bir sabit olmak üzere viskozite ortalama molekül ağırlığı, Kohn-Marck-Howing-Sakurada eşitliğinden hesaplanır.

$$|\eta| = M_v^\alpha \cdot K$$

Burada “ $|\eta|$ ” limit viskoziteyi gösterirken, “ $\alpha$  ve K” sabit olup polimer ve çözücüye bağlı olarak değişir. Bilinen polimerler için bu değerler “Polimer Handbook’tan” bulunur.

#### 2.4.4. Z- Ortalama Molekül Ağırlığı ( $\bar{M}_z$ )

Çok yaygın kullanılmayan bu ortalama değer aşağıdaki matematiksel ifade ile tanımlanabilir.

$$\bar{M}_z = \frac{(\sum N_x \cdot M_x^3)}{(\sum N_x \cdot M_x^2)}$$

Z-Ortalama molekül ağırlığını tayin etmek için ultrasantrifüj yöntemi kullanılmaktadır.

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, molekül dağılımını ifade etmek için heterojenlik indeksi (HI) olarak tanımlanan  $M_w/M_n$  oranı kullanılır. HI değeri monodispers bir polimer için 1 olup, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerde 2-5, geniş dağılımlarda ise 5-100 arasında değişir. Polimerik maddeyi karakterize etmek için, çoğu kez ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi yeterli değildir. Molekül ağırlığı dağılımını kesin olarak bilmek gerekebilir.

#### 2.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları  $T_g$  ve kristal erime sıcaklıkları  $T_m$  bu maddelerin kullanılabilirliklerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem  $T_g$  hem de  $T_m$ 'in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima  $T_g$ 'nin üzerinde  $T_m$ 'in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı  $T_m$ 'de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı  $T_g$ 'de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırma indisinin, dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek  $T_g$  gerekse  $T_m$ 'in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan (ve ek birtakım bilgilerin edinildiği) termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termal Gravimetrik Analiz (TG) en çok kullanılan iki tekniktir.

### **2.5.1. Termogravimetrik metod (TG)**

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TG eğrisinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

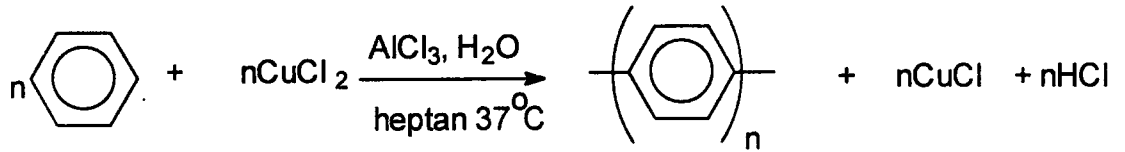
### **2.5.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)**

Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cerayan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir.

## **2.6. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu ve Konjuge Bağlı Oligofenoller**

Oligofenoller yapılarında konjuge bağ ve çeşitli reaksiyonlara girebilen fonksiyonel gruplar içermelerinden dolayı polimer kimyasında önemli bir yere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı oligofenoller, epoksi reçineleri, izosiyanatlar ve hegzametilentetraaminle kolaylıkla sertleşerek yüksek sıcaklığa dayanıklılık gösterirler ve böylece kimyasal ve mekaniksel özelliklere sahip ağ yapılı polimer materyallere dönüşebilirler.

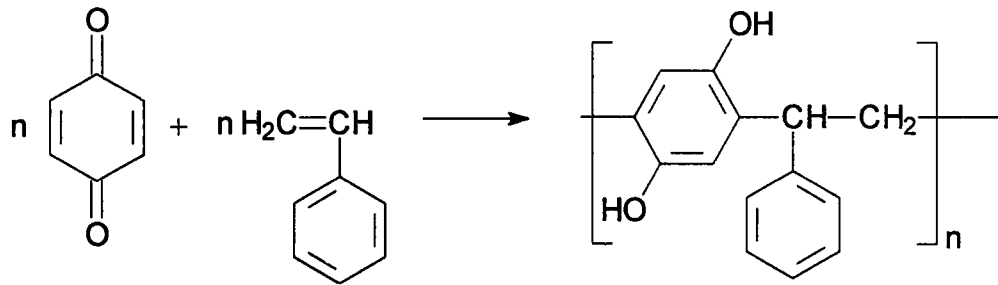
1962 yılında, kuvvetli anorganik oksitlendiriciler,  $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{FeCl}_3$  varlığında katalizör olarak  $\text{AlCl}_3$ 'ün etkisiyle katılma reaksiyonuna yatkınlığı olmayan benzen poliparafenilene dönüştürülmüştür. (Kovacic, 1962)



Poliparafenilenin tuğla renkli, toz şeklinde, katı bir madde olduğu belirlenmiştir. Poliparafenilen'in özellikleri incelendiğinde bilinen polimerler arasında sıcaklığa, plazmaya ve radyasyona en dayanıklı maddeler arasındadır. Poliparafenilen yarı-iletken bir polimer olmasına rağmen, hiçbir çözücüde çözünmediği için çok fazla kullanışlı değildir.

Oligofenoller ilk kez Rus bilim adamı Tryupina ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Tryupina ve arkadaşlarının sentezlediği oligofenollerrin molekül kütlesi, 4300-9700 olarak belirlenmiş ve fenol, p-krezol ve hidrokinonun di-terbütülperoksitle 200°C'de polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Oligofenolün sentezinde oksitleyici olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>' nin varlığında 80-100 °C'de 5 saat polimerizasyon süresi sonunda çok az miktar (%3) oligomer elde edilmiştir. Krezol, rezorsinol ve hidrokinonun sulu ortamda 70°C'de polimerizasyonu FeCl<sub>3</sub> ün varlığında gerçekleşmiştir. Oluşan oligomerin verimi %47-65 olmuş ve molekül kütleleri ise 300 ile 2160 arasında bulunmuştur (Tryupina, 1972).

Oligofenollerin diğer bir üyesi olan oligo hidrokinonların sentezi, ilk kez 1967 yılında Hauser ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, AlCl<sub>3</sub> varlığında kinonların, vinil monomerleri ile kopolimerleşmesi araştırılmış ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmiştir.

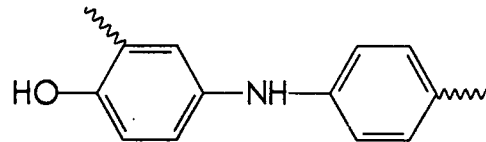


Örneğin yukarıdaki reaksiyonda stiren monomeri ile p-benzokineton'un kopolimerizasyonu oligofenol oluşumu ile sonuçlanmış, verim %85-93 olarak bulunmuş ve elde edilen oligomerin molekül kütlesinin 550-620 arasında olduğu, erime noktasının ise 80 °C olduğu belirlenmiştir (Hauser, 1967).

Fenollerin oksidatif polikondenzasyonu ve oligofenollerin sentezi alanında araştırmalar 1970'den sonra, A.A Berlin ve A.V. Ragimov'un çalışma grupları tarafından yürütülmüştür. Bu çalışmalarda fenol, *p*-krezol  $\alpha$ - ve  $\beta$ - naftol, hidrokinon, rezorsinol, katekol'un  $\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{-NO}_2/\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve hava oksijeni yardımıyla oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu şartları, mekanizma ve ürünleri, etraflıca araştırılarak, oligofenollerin yeni sentez yöntemleri bulunmuştur (Ragimov, 1983; 1982; 1976). Fenol, krezol, naftol ve hidrohidrokinonun,  $\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3$  ile oksidatif polikondenzasyonunda, çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. Diklorethan ortamında,  $80^\circ\text{C}$ 'de  $\text{CuCl}_2/\text{AlCl}_3$ 'n miktarı monomere göre başlangıçta iki kat fazla kullanıldığında, fenol ve *p*-krezol %55.4 verimle oligomere dönüşmüşlerdir. Monomer olarak  $\alpha$ -naftol ve hidrokinon kullanıldığında ise 15 saat sonunda %98 ve % 74.6 verimle oligomerler oluşmuş ve reaksiyon ortamının bu reaksiyonda oligomerin veriminde büyük etkisi olduğu saptanmıştır.

Ragimov ve arkadaşlarının 1983 yılında, kinon monomerleri üzerine yaptıkları çalışmada, kinonların özel elektron yapılarından dolayı diğer organik bileşiklerden farklı olarak, normal şartlarda çok düşük enerji ile tersinir yükseltgenme reaksiyonuna uğradıkları ve aromatik yapıya dönüştüğü saptanmıştır. (Ragimov, 1983)

Ragimov ve çalışma grubu  $\text{NaOCl}$  oksitleyicisini kullanarak rezorsinol ile anilin'in  $35\text{-}45^\circ\text{C}$ 'de oksidatif polikondenzasyona uğratılması sonucu anilin ile rezorsinol kalıntılarından ibaret kooligomer ve oligorezorsinol oluştuğunu belirtmişlerdir (Ragimov, 1994). Ortamda oksitleyici miktarının ve reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesi, reaksiyon ürünlerinin ve kooligomerlerin veriminin artmasına neden olmuştur. Yapılan GPC lmleri sonucu, elde edilen kooligomerlerin  $M_n$ : 620-5540 ve  $M_w$ : 1040-6680 molekül ktle ağırlıklarına ve

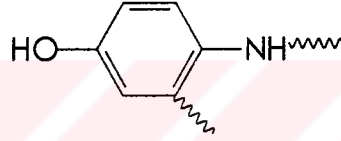


yapı birimlerine sahip oldukları saptanmıştır.

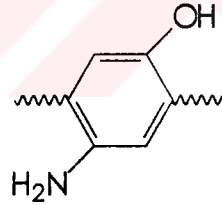
Mamedov ve çalışma grubu rezorsinoln  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve hava oksijeni ile etkileşmesinden, mol kütlesini 650-1200'e eşit olan oligorezorsinol elde etmiş ve yapısını aydınlanmışlardır (Mamedov, 1997). Bu oligomerlerin  $1,1 \cdot 10^{18}\text{-}2 \cdot 10^{19}$  spin/g paramagnetik parçacıklar içerdiği saptanmış ve elektrikçe yarı-iletken olarak davrandığı

bulunmuştur. Elektrik iletkenliğinin kararlı fenoksi radikallerinin artması ile yükseldiği gözlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda, oligorezorsinol'ün yapısında bu radikallerin miktarı  $1,1 \cdot 10^{18}$ 'den  $2 \cdot 10^{19}$  spin/g'a çıktığında elektrik direncinin  $10^{-11}$ 'den  $10^{-8}$  ohm'a düştüğü kanıtlanmıştır.

Ragimov ve çalışma grubunun yaptığı diğer bir çalışmada ise, *p*-, *o*-, *m*- aminofenollerin sulu bazik ortamda NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir (Ragimov, 1997). Oksitlendiricilerin değiştirilmesi ile farklı yapıya sahip oligoaminofenoller sentezlenmiştir. NaOCl ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında aminofenollerin oligomer yapılarında birbiri ile benzen halkası ve -NH bağları üzerinden polimerleştiği saptanmıştır.



Hava oksijeni varlığında ise yalnızca benzen halkaları üzerinden polimerleştiği yapılan spektroskopik ölçümler sonucu belirlenmiştir.



Son yıllarda ise oligofenollerin Schiff bazı sübstüentli üyelerinin sentezi ve karakterizasyonu İ.Kaya ve çalışma grubu tarafından incelenmektedir.

Kaya ve çalışma grubu, NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve hava oksijeni gibi oksidantlar kullanarak, bazik ortamda 2-*p*-tollilazometinfenol'ün oligomerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada en yüksek dönüşüm, 80 °C'de bazik ortamda oksitleyici olarak NaOCl kullanılması ile elde edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen oligomer iki fraksiyonlu olup, sayıca ( $M_n$ ) ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) değerleri sırasıyla; 625 g/mol ve 1850 g/mol olarak belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen oligomerin bazı metal kompleksleri sentezlenip onların termal kararlılık ve antimikrobiyal aktivite gibi özellikleri incelenmiştir (Kaya, 2002).

Kaya ve çalışma grubu tarafından yapılan diğer bir çalışmada, salisil aldehitin NaOCl ve hava oksijeni gibi oksidantların varlığında bazik ortamda oligomeri sentezlenmiş ve sentez şartları araştırılmıştır. Ayrıca oligosalisilaldehit'in anilin, *o*-toluidin ve nitroanilin ile Schiff bazı oligomerleri sentezlenip termal kararlılıkları incelenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda; en iyi oksitlendiricinin NaOCl olduğu belirlenmiş ve %70 civarında oligomer oluşumu gözlenmiştir (Kaya, 2001).

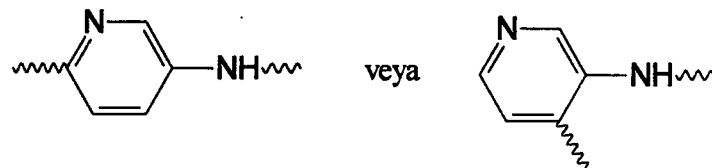
Kaya ve çalışma grubu, oligo-*o*-fenilazometinfenol'ü sentezleyip, bazı metal komplekslerini yaparak, termal ve antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir. En yüksek antimikrobiyal aktiviteyi ise oligomer metal komplekslerinin gösterdiği görülmüştür.

Kaya ve çalışma grubu oligosalisilaldehit ve oligoanilinin Schiff bazı graft oligomerini sentezleyip, yapı ve özelliklerini incelemişlerdir (Kaya, 2002).

Yapılan bir başka çalışmada oligosalisilaldehit'in dietilenglikol bis(2-aminofenil eter) ve trietilenglikol bis(4-aminofenil eter) ile reaksiyonu sonucu elde edilen yeni tür Schiff bazlarının sentezi yapılmış, sayıca ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları sırasıyla; dietilenglikol bis(2-aminofenil eter) için  $1690 \text{ g mol}^{-1}$  ve  $5150 \text{ g mol}^{-1}$ , trietilenglikol bis(4-aminofenil eter) için  $1100 \text{ g mol}^{-1}$  ve  $5400 \text{ g mol}^{-1}$  olarak bulunmuştur (Kaya, 2002).

2-Hidroksi-1-naftaldehit'in NaOCl,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondezasyon reaksiyonu yardımıyla oligo-2-hidroksi-1-naftaldehit sentezlenip optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Ayrıca oluşan ürünün termal özelliklerinin incelenmesi sonucu  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  de yaklaşık %40 oranında kalıntı bıraktığı ve termal kararlılığının oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. (Kaya, 2003)

3-Aminopiridinin oligomerinin sentezi ve reaksiyon şartları asidik ve nötr ortamda çalışılmış ve % 80 civarında dönüşüm elde edilmiştir. Yapılan  $^1\text{H-NMR}$  ölçümleri sonucu yapıların aşağıdaki gibi olduğu saptanmıştır (Kaya, 2003).





Yapılan çalışmalar sonucunda oligofenoller yapılarında konjuge  $\pi$  bağları içerdiklerinden dolayı yarı-iletkenlik özellik gösterdikleri gözlenmiştir. Yapılarında  $-\text{OH}$ ,  $-\text{C}=\text{N}-$  gibi grupların bulunması metaller ile ağ yapılı makromoleküller oluşmasına sebep olmaktadır. Ayrıca, olifenollerin ve onların metal komplekslerinin, antimikrobiyal aktivite, termal kararlılık, radyasyona ve yüksek enerjiye dayanım, kimyasal reaktivite, paramagnetizma, tekstil sanayinde boyar madde olarak kullanım gibi yararlı özelliklerinin olduğu yapılan çalışmalar sonucunda bulunmuştur.

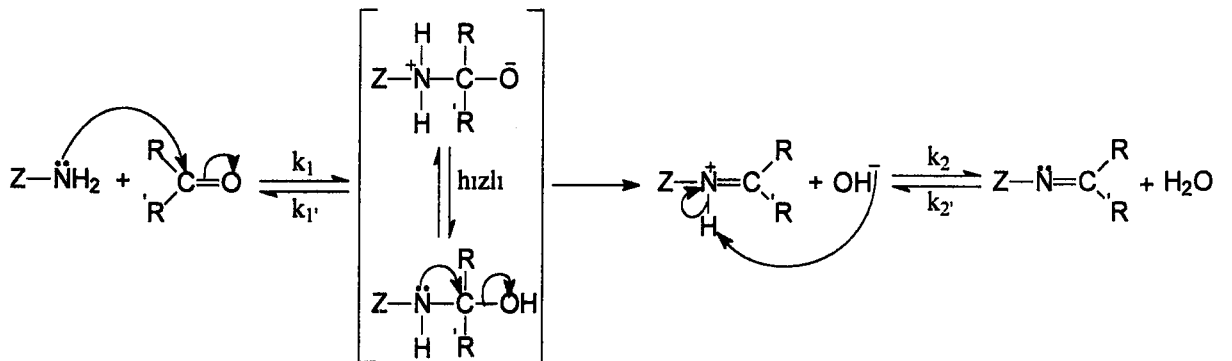
## 2.7. Schiff Bazlarının Özellikleri ve Uygulama Alanları

Primer aminlerle karbonil bileşiklerinin (aldehit ve ketonların) kondenzasyonu ile ilk kez 1864'de Schiff tarafından elde edilen ve o zamandan beri "Schiff Bazları" adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri, detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Nitekim salisil aldehitin stokiometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle alkollü veya sulu alkollü ortamda az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında transizyon metal iyonlarıyla geri soğutucu altında ısıtılmasıyla N-Alkil salisil aldiminlerin metal kompleksleri yine ilk kez Schiff tarafından elde edilmiştir (Schiff, 1869).

Daha sonra (1964'lerde) Holm ve arkadaşları, o zamana kadar bilinen çeşitli tipte Schiff bazlarının kompleks oluşturma özelliklerini, ayrıntılı bir şekilde incelemiştir (Holm, 1966).

Schiff bazlarının reaksiyonu başlıca iki kademede gerçekleşir. Birinci kademede, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonu ile bir karbonilamin ara bileşiği meydana gelir. İkinci kademede ise karbonilamin ara bileşiğinin dehidrasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur.





Bu mekanizma, hidrazonların (>C=N-NH<sub>2</sub>), semikarbazonların (>C=N-NH-CO-NH<sub>2</sub>) ve oksimlerin (>C=N-OH) oluşum mekanizmalarının benzeridir. Ancak oksimlerin, hidrazonların ve semikarbazonların aksine, Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları; yani dehidrasyon kademesinin hız belirleyen basamak olarak ortaya çıkmasıdır. Bu mekanizmaya göre reaksiyon kinetiğini şöyle ifade edebiliriz:

Karbinolamin ara ürününün konsantrasyonunun dengede kalacağı kabul edilerek,

$$\frac{d[\text{karbinolamin}]^*}{dt} = 0 \text{ alınırsa,}$$

$$\frac{d[\text{karbinolamin}]^*}{dt} = k_1 [\text{Amin}][\text{karbonil}] - (k_1 + k_2)[\text{karbinolamin}]^* + k_2' [\text{Schiff bazı}] = 0$$

$$[\text{karbinolamin}]^* = \frac{k_1 [\text{Amin}] [\text{karbonil}] + k_2' [\text{Schiff bazı}]}{k_1 + k_2}$$

olur.

Diğer taraftan;

$$\frac{d[\text{Schiff bazı}]}{dt} = k_2 [\text{karbinolamin}]^* - k_2' [\text{Schiff bazı}]$$

olduğundan;

$$\frac{d[\text{Schiff bazı}]}{dt} = k_2 \frac{k_1 [\text{Amin}][\text{karbonil}] + k_2' [\text{Schiff bazı}]}{k_1 + k_2} - k_2' [\text{Schiff bazı}]$$

bulunur. Zayıf bazik bir ortamda  $k_2' \ll 1$  alınabileceğinden,

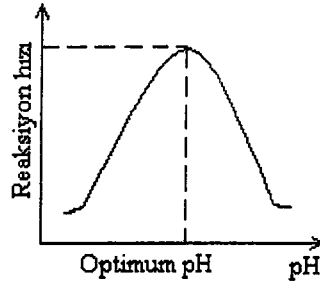
$$\frac{d[\text{Schiff bazı}]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1 + k_2} [\text{Amin}][\text{karbonil}]$$

elde edilir. Şu halde, zayıf bazik ortamda gözlenen hız sabiti;

$$K_a = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1 + k_2} \text{ olmalıdır.}$$

Reaksiyonun denge sabiti (K) incelendiği zaman, büyük değerler aldığı gözlenir. Bu da reaksiyonun ürünler yönünde ilerlediğini gösterir.

Bu tip kondenzasyon tepkimelerinde tepkime hızına pH'ın önemli etkileri olduğu gözlenmiştir. Reaksiyonda karbonil bileşiği elektrofil (karbokatyon), amonyak türevi ise nükleofildir. Reaksiyon hızı-pH grafiği çizildiğinde bir çan eğrisi elde edilir. Bu çan eğrisinde gözlenen maksimumun seçilen reaktife göre değiştiği görülür. Bu da her reaktif için belirli bir optimum pH değeri olduğunu gösterir.



Örneğin, fenilhidrazin için optimum pH, 4'tür.

Reaksiyon hızını, asidik ve bazik ortamlar içinde incelenirse asidik ortamda proton, karbonil grubunun oksijenine bağlanarak elektrofilik etkinliğini artırır; öte yandan reaktifin azotuna bağlanmasıyla  $H_3N^+—Z$  oluşturarak ortaklanmamış elektron çiftlerini bloke eder ve nükleofilik etkinliği azaltır. Bazik ortamda ise  $OH^-$  karbonile katılarak, elektrofilik gücün azalmasına sebep olur. Diğer taraftan nötral ortamda bile reaktifin azotuna bağlanabilen protonu tutarak, nükleofilik gücün artmasına neden olur.

Reaksiyon üzerindeki asit ve bazların bu zıt etkileri nedeniyle derişik asidik veya bazik ortamlarda reaksiyon yürümez ve optimum pH ortaya çıkar. Bu nedenle, karbonil kondenzasyon tepkimeleri, kullanılan reaktife göre belirlenen ve tamponlanan ortamlarda yapılır (Tüzün, 1999).

### 2.7.1 Schiff Bazlarının Kararlılıkları

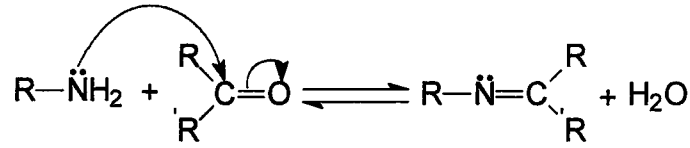
Yüklü ve yüksüz grupların meydana getirdiği ligandlar, merkez atomuna dönör atomlarla bağlanarak koordinasyon bileşiklerini meydana getirirler. Ligandlar, bir dönör atomu ile bağlanabildikleri gibi iki veya daha çok dönör atom ile de bağlanabilirler. Bu tür ligandlara, iki, üç, dört, .... dişli ligandlar denir. Koordinasyon kimyasında ligand olarak azometin bağına komşu, orto pozisyonunda  $-OH$ ,  $-SH$ ,  $-NH_2$  gibi gruplar bulunduran Schiff bazları kullanılır.

Schiff bazları ilk defa 1930'lu yıllarda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmışlardır. Pfeiffer çalışmalarında çoğunlukla *o*-hidroksiaromatik aldehidlerle çeşitli primer aminleri alkol ortamında reaksiyona sokarak Schiff bazı ligandlarını elde

etmiştir. Bu ligandları metal tuzları ile reaksiyona sokarak pek çok geçiş metali için Schiff bazı kompleksleri hazırlanmıştır (Salman, 1991)

Azot atomunda elektronegatif bir sübstituent bulunduğu takdirde, azometin bileşiğinin stabilitesi artmaktadır. Örneğin; azot atomunda -OH taşıyan oksimler, NH taşıyan fenil hidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil veya aril sübstitüenti taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı daha çok dayanıklıdır.

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan, N-alkil veya aril sübstitüe imin yapısındaki Schiff bazı hidrolize karşı pek dayanıklı değildirler. Özellikle düşük pH aralıklarında kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılırlar.



Reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir. Reaksiyon, azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (örneğin hidroksilaminle, semikarbazidle veya hidrazinle) yapıldığı takdirde, tam olarak tamamlanır. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek verimle izole edilebilir.

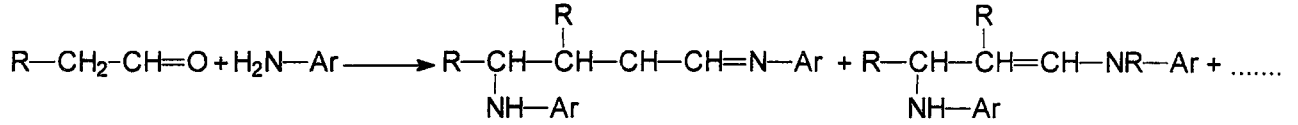
Hidrolize yatkın olmalarından dolayı, Schiff bazlarının elde edilmesinde susuz ortamda çalışılır ve reaksiyonda meydana gelen su, azeotrop karışım oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Diaril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehitlerden ve dialkil ketonlardan Schiff bazı elde edilmesinde gerekli değildir. Buradan diaril ve alkil-aril ketiminlerin hidrolize karşı aldiminlerden ve dialkil ketiminlerden daha az dayanıklı oldukları sonucuna varılır.

Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler.

Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyonu, para pozisyonunda elektron çekici bir sübstitüentin aldehitte bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise, reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır (Pratt ve Kamlet, 1961).

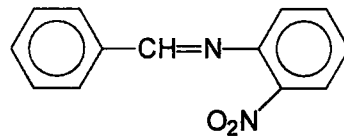
Ketonlardan, özellikle aromatik ketonlardan, Schiff bazı elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Ayrıca reaksiyon suyunun uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi problemleri ortaya çıkar.

Primer aldehytlerden türeyen ve  $-\text{CH}_2\text{-CH=N-}$  grubu taşıyan Schiff bazları kolaylıkla aldol tipi kondenzasyon yaparlar ve reaksiyon ürünleri olarak polimerler oluşur. Reaksiyon dimer veya trimer basamağında durdurulabilir (Wagner, 1954).

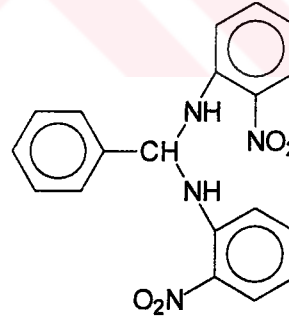


Ultraviyole ışığın aldehytlerden Schiff bazı sentezinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır (Reddelien, 1910). Daha sonraki araştırmalarda ultraviyole ışığın, eser miktarda aldehyti karboksilik aside yükseltgediği ve bunun esas katalizör görevi gördüğü ortaya konulmuştur (Reeves, 1966).

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının olduğu kadar, kullanılan reaktif oranlarının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin; *o*-nitroanilin aşırı benzaldehitte ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir (Formül 1). Aynı reaksiyon *o*-nitroanilin aşırısı ile yapıldığında Schiff bazı değil, aşağıdaki bileşik meydana gelmiştir. (Formül 2) (Stacy, 1964).

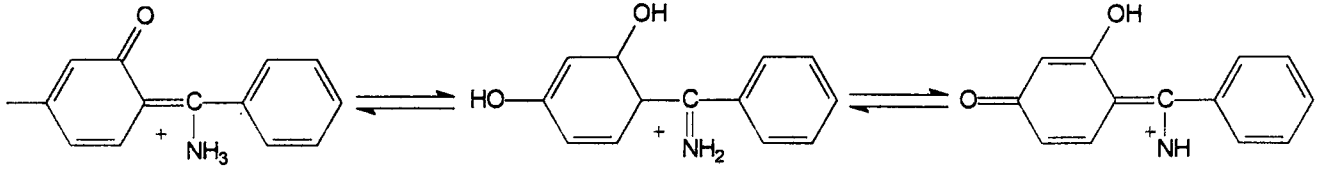


Formül 1. Schiff Bazı



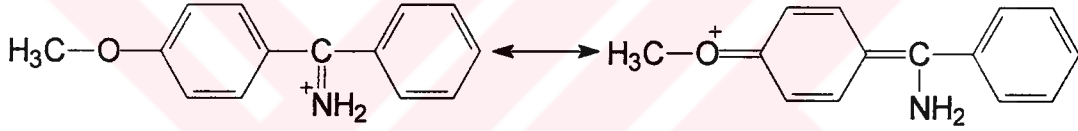
Formül 2.

Ayrıca, azometin grubunun reaktivitesinin indüktif etki ile değiştiği de belirlenmiştir. *Orto* ve *para* süstitüe di-aril ketiminler, hidrolize karşı daha dayanıklıdır. Bunun nedeninin fenol-imin, keto-amin tautomerizmi olduğu kabul edilir (Amaral, 1966).



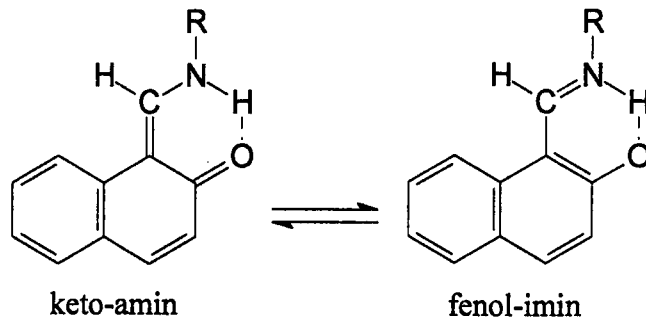
Keto-amin halindeki *orto* ve *para* süstitüe ketiminlerin hidrolizlerinin yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasındandır.

*Orto* ve *para* metoksi süstitüe di-aril ketiminler de oldukça yavaş hidroliz olurlar. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi olanaksızdır. Hidrolize karşı dayanıklı oluşlarının nedeni rezonans yapabilmeleridir.



### 2.7.2 Schiff Bazlarının Tautomerleşmesi

*Orto* hidroksi grubu içeren aldehytlardan elde edilen Schiff bazlarının, fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki şekli mevcuttur. Tautomerlik şeklinin varlığı,  $^{13}\text{C}$ -NMR,  $^1\text{H}$ -NMR, UV spektroskopisi ve X-ışınları kristallografisi yöntemleri ile belirlenebilir.



Bu bileşiklerdeki tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında 1-hidroksinaftaldimin bileşiklerinde gösterildi (Dudek, Holm, 1964). Daha sonra bazı alifatik ve aromatik Schiff bazları üzerinde yapılan çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın şeklinin kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu spektroskopik yöntemlerle bulunmuştur (Salman, 1990).

### 2.7.3 Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Orto pozisyonunda –OH grubu içeren aromatik aldehytlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H.....N veya O.....H-N) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi, molekülün stereokimyasına ve azot atomuna bağlanmış süstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehytin türüne bağlıdır (Gavranic, 1996).

Hidrojen bağının varlığı FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR spektroskopik yöntemleri ile bulunabilir.

Yapısında iki –OH grubu bulunduran Schiff bazlarında yukarıda verilenden farklı olarak O-H.....N arasında bir molekül içi hidrojen bağı ve yukarıdaki formülde görüldüğü gibi çift bağ ile hidrojen arasında yalancı (pseudo) altılı halka oluşturabilecek bir yapı da gözlenmiştir. Altılı halkanın, beşli olana nazaran daha kuvvetli olduğu, spektroskopik olarak bulunmuştur.

### 2.7.4 Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Azometin bağındaki azot atomunun çiftleşmemiş bir elektron taşıması, bu grubun elektron verici, dolayısıyla bazik karakterde olmasına neden olur. Böylece, Lewis bazı durumundaki azometin grubu, çiftleşmemiş elektronu metale vermek suretiyle koordinasyon bileşiği oluşturur.

Ancak genellikle azometin grubunun baziklik gücü, çiftleşmemiş elektronun metal iyonları ile basit şekilde koordinasyon yaparak kararlı kompleksler oluşturması için yeterli değildir. Azometin grubunun ligand olarak stabil kompleksler oluşturabilmesi için molekülde hidrojen atomunun kolay uzaklaştırılabildiği azometin bağına yakın bir fonksiyonel grup (tercihen, fenolik –OH grubu) bulunmalıdır. Böylece meydana gelen beşli veya altılı kararlı şelat halkaları ortaya çıkar. Bunlara en iyi örnek, salisilaldoksım kompleksleridir (Yüksel, 1975; Erol, 1975). Bu kompleksler suda çok az

çözünürler. Bundan dolayı bu tür bileşikler ,bazı metallerin aranmasında ve miktarlarının belirlenmesinde kullanılırlar.

### 2.7.5. Schiff Bazı Polimerleri

Polimerlerin, azometin (-C=N-) grupları içeren üyeleri “poliazometinler” veya “Schiff bazı polimerleri” olarak bilinirler ve karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondenzasyonu sonucu elde edilirler.

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; Patel,1986; Kaya,2002).

Delman ve çalışma grubunun yaptıkları araştırmadan, azometin grupları konjuge bağ sistemine girdikçe polimerlerin sıcaklığa karşı dayanıklılıkları artmakta ve yarı-iletken özellik gösterdikleri sonucuna varılmıştır (Delman,1967).

Mackay ve Walter ayrı ayrı yaptıkları çalışmalarda, polimer şelatların yüksek katalizör nitelikleri gösterdikleri sonucuna varmışlardır (Mackay,1994; Walter,1993). Anderson ve çalışma grubu çinko-porfirin monomerlerinden çıkarak şablon yöntemi ile siklik, dimer, trimer, tetramer ve doğrusal dimer, tetramer ve oktomer piridin ligantları sentezlemişlerdir (Anderson,1995).

Son yıllarda Schiff bazı polimerlerinin sentezi genellikle “elektrokimyasal polimerizasyon” yöntemiyle yapılmaktadır.

Sun ve çalışma grubunun yaptığı çalışmada, bistiyazol halkaları içeren poli Schiff bazları sentezlenmiş ve bunların bazı özellikleri incelenmiştir. Terftalaldehit ve 2,2'-diamino-4,4'-bistiyazol den elde edilen Schiff bazı, siklik voltametri ile film şeklinde polimerleştirilmiştir. Bu polimer filminin H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> ye karşı geçirgen olduğu bulunmuş ve azot içinde yüksek sıcaklıktaki prolizi sonucu, elektriksel olarak iletkenlik gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca Au(III), Pt(IV), Pd(II) ve Ag(I) gibi soy metaller için absorplayıcı olarak kullanılabilceği sonucuna da varılmıştır (Sun,1996).

Diaz ve çalışma grubunun yaptığı çalışmada, bir organoselenyum bileşiği olan 2,5-di-(oksofenil)selenofenin değişik diaminlerle kondenzasyonundan elde edilen poliiminlerin özellikleri FT-IR spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Dopingleyici ajan olarak I<sub>2</sub> ve AsF<sub>5</sub> kullanıldığında polimerin iletkenliğinde önemli artış



olduğu saptanmıştır. Bu artışın sebebinin, imin bağındaki azot'un yüksek elektronegativitesinden dolayı polimer zincirinin oksidasyonunu sağladığı sonucuna varılmıştır (Diaz,1999).

Li ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada, FeSO<sub>4</sub> ile oluşan Schiff bazı polimer komplekslerinin ferromanyetik özellikleri araştırılmış ve oda sıcaklığında yüksek ferromanyetiklik gösterdiği bulunmuştur (Li,1994).

Yapılan bir diğer çalışmada N-(3-izopentil)-3,6-diformkarbazol ve 4-[4-[bis(2-aminoetil)amino]fenilazo]nitrobenzen'in kondenzasyonu sonucunda elde edilen poliazometinin organik çözücülerde iyi çözünebildiği görülmüştür. Ayrıca elde edilen polimerin yüksek fotoilekenlik gösterdiği de saptanmıştır (Suh,2000).

## 2.8. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Temel Özellikleri

Aktif fonksiyonlu grup içerdiklerinden dolayı, Fenoller ve aromatik aminler, aromatik bileşiklerden daha kolay oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuna girebilirler. Fenoldaki –OH bağı aromatik –CH bağından daha az enerjili ve daha çok polardır. Bu sebepten, -OH grubu, oksitlenme reaksiyonlarında daha kolay homolitik parçalanmaya uğrar.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları, bazı özelliklerine göre katılma polimerzasyonuna, bazı özelliklerine göre de kondenzasyon polimerizasyonuna benzemeleri yanında farklı yönleri de vardır.

Bu özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- 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) oluşur.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında, elektron veren sübstitüentler, 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.



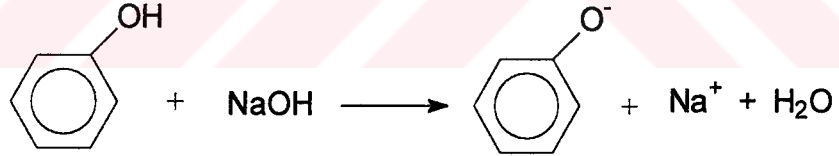
Görüldüğü gibi oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları, bazı özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna, diğer özelliklerine göre ise polikondenzasyon reaksiyonlarına benzerler. Bu sebepten bu prosese literatürde gerek oksidatif polikondenzasyon gerekse de oksidatif polimerizasyon olarak bakılmaktadır.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun mekanizması için aşağıdaki yol önerilebilir:

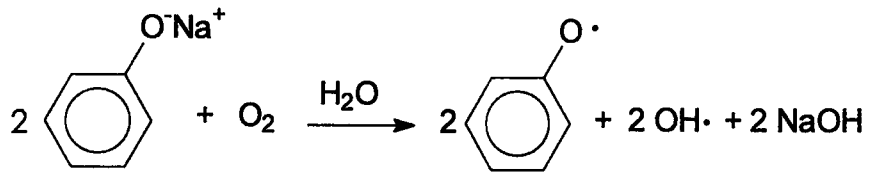
Fenoller polar çözücülerde, örneğin suda, çözünürken, çözücü moleküllerin etkisiyle iyonlaşırlar.



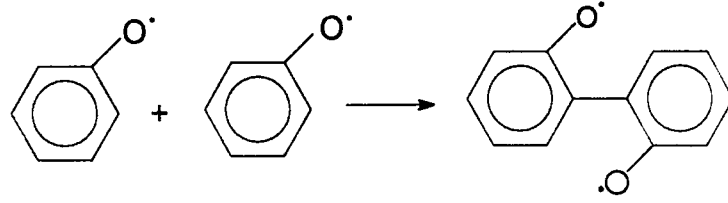
Fenoller, bazik ortamda daha kuvvetli iyonlaşarak fenolat anyonu oluştururlar.



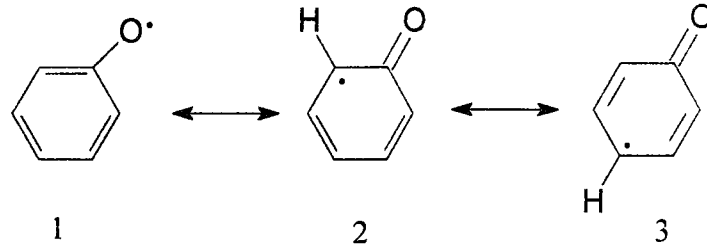
Meydana gelen fenolat anyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşürler.



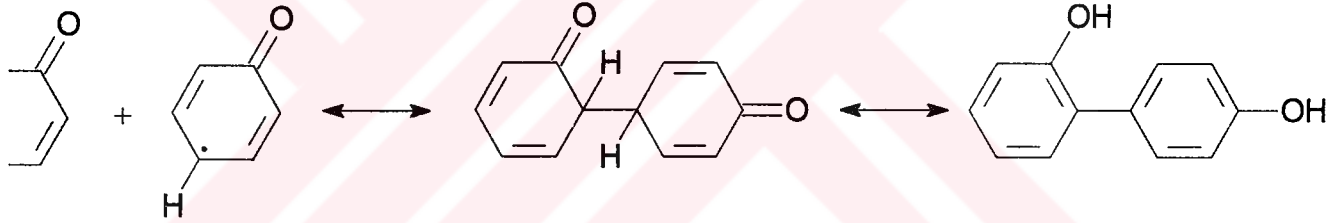
Fenoksi radikaller, birbirleri ile tepkimeye girerek di-fenoksi radikalleri meydana getirirler..



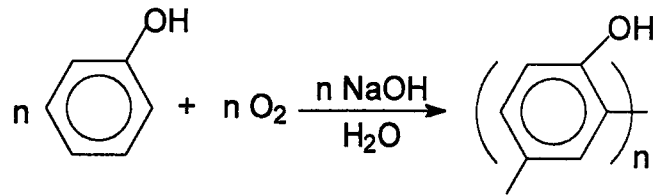
Fenoksi radikalleri, Smith ve Oterson' un hesaplamalarına göre birbirinin mezomeri olan 3 şekilde ortamda bulunabilirler.



Bu mezomer yapılarından 2 ve 3 daha kararlı olduklarından birbiriyle katılarak dimer yani di-fenol birimlerini meydana getirirler.



Üçüncü aşamada di-fenoller oksitlenerek, fenolilfenoksi radikallerine dönüşürler. Bu dimerik radikal, sonraki basamaklarda birbirleriyle ve ortamdaki fenoksi radikallerine katılmak suretiyle tri ve/veya tetramere dönüşürler. Son olarak oksidatif polikondenzasyon sonucu oligofenoller meydana gelir.



Yapılan araştırmalar sonucunda fenollerin, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında aşağıdaki sıraya göre aktiflik gösterirleri belirlenmiştir:

Fenol < p-kresol < oksikinolin < α-naftol < β-naftol < katekol < rezorsinol < hidrokinon

Fenolün yapısındaki halkaların ve hidroksil gruplarının sayısı arttıkça aktifliği de artar. Örneğin mono-fenollerin oksitlenmesi için ısıtmak (80-90 °C) gereklidir. Di-fenoller oda sıcaklığında ve büyük bir hızla ısının ayrılmasıyla oksitlenme reaksiyonu verirler. Fenoller yüksek aktivitelerinden dolayı, aromatik bileşiklerden farklı olarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunu katalizörsüz verirler.

Oksidatif polikondenzasyon 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.

Sodyum hipoklorit, (NaOCl) oligofenollerin sentezinde çok yararlı bir oksitlendiricidir. Çünkü onun varlığında yüksek verimle saf oligofenoller oluşur. Bu reaksiyonlar, 70-90°C' de gerçekleşir. Ancak sodyum hipoklorit reaksiyonunda atık NaCl oluşur.

Hidrojen peroksit varlığında en temiz ve saf yapılı oligomerler oluşur. Reaksiyonda hiçbir atık meydana gelmez. Bu reaksiyonun en büyük avantajlarından biri de %0.5 Fe (II) yanında reaksiyonun 35-40 °C'de yürüyebilmesidir.

Kullanılan oksitlendiricilerden en önemlisi hava oksijenidir. Hava ucuz ve tehlikesizdir. Havanın varlığında meydana gelen reaksiyonda atık meydana gelmez.

Fenollerin oksidatif polikondenzasyonunda çözücü olarak apolar çözücüler, dioksan, THF ve su kullanılır. En çok kullanılan çözücü sudur. Aromatik hidrokarbonların oksidatif polikondenzasyonunda ise temel olarak , aromatik ve alifatik hidrokarbonlar ve onların halojen türevleri kullanılır.

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

**4-Kloranilin:** Fluka firmasından temin edilerek 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol sentezinde kullanıldı.

**Salisilaldehit:** Fluka firmasından temin edilerek 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol sentezinde kullanıldı.

**Potasyum Hidroksit:** Oligo-2-(4-Klorofenil)iminometilfenol sentezinde kullanıldı. Merck firmasından temin edildi.

**Sodyum hipoklorit:** Oksitlendirici olarak kullanıldı.

**Hava oksijeni:** Oksitlendirici olarak kullanıldı

**Etil Alkol :** Merck firmasından temin edilerek 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün eldesi reaksiyonunda kullanıldı.

THF, 1,4-dioksan, N, N'-DMF, DMSO, Kloroform, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, n-Hegzan, n-Heptan, Toluen, CCl<sub>4</sub>, NaOH: Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri için kullanıldı.

**Kobalt (II), Bakır (II), Nikel (II) Asetat Tetrahidrat:** Merck firmasından temin edilerek Oligo 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün metal komplekslerinin sentezinde kullanıldı.

### 3.1.2. Kullanılan Aletler:

**Ultraviole-Visible (UV-Vis) Spektrofotometresi:** Shimadzu1208, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE

**Thermal Gravimetrik Analiz Cihazı (TG), Diferansiyal Termal Analiz Cihazı (DTA):** Netzsch STA 409 C, Çanakkale Seramik Fabrikası, ÇANAKKALE;

**İnfrared (FT-IR) Spektrofotometresi:** Perkin Elmer BX2, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE

**Büyükölçek Ayırma (SEC) Kromatografisi:** Shimadzu VP-10A, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE

**Nükleer Magnetik Rezonans (<sup>1</sup>H-NMR) Spektrometresi:** Bruker DPX FT-NMR (400 MHz, DMSO, SiMe<sub>4</sub> iç standart), TÜBİTAK Araştırma Merkezi, ANKARA

Kurutma işlemleri için Memmert marka Etüv, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE

Karıştırma ve ısıtma işlemleri için VELP marka manyetik karıştırıcı, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE

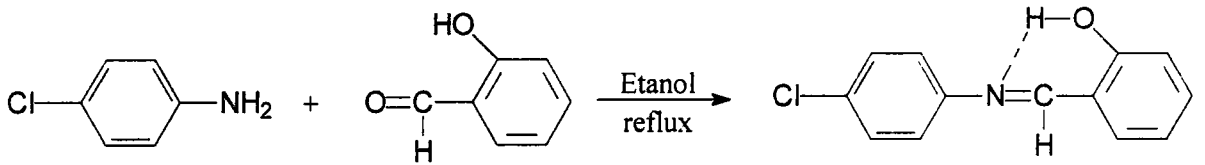
Tartımlar için Shimadzu Libror EB-330-HV markalı elektronik terazi, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE

Deney Düzenekleri ve Cam malzemeler, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE

## 3.2. YÖNTEM

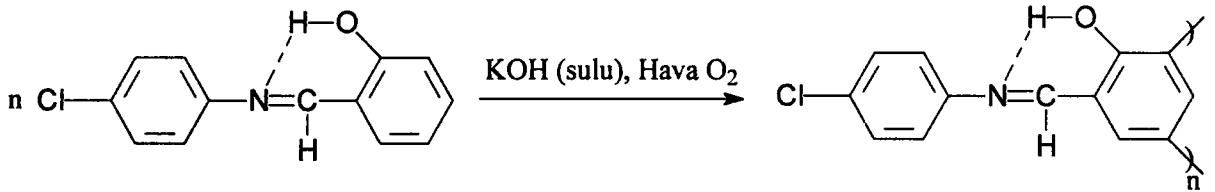
### 3.2.1. 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Sentezi (Shiff Bazı)

2-(4-klorofenil)iminometilfenol, salisil aldehit (0.025 mol) ve 4-kloranilin'in (0.025 mol) kondenzasyonundan elde edildi. Reaksiyon 50 mL lik balonda 15 mL etanol içinde 3 saat geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile ısıtılarak gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda çöken madde süzülerek etanolde tekrar kristallendirildi.



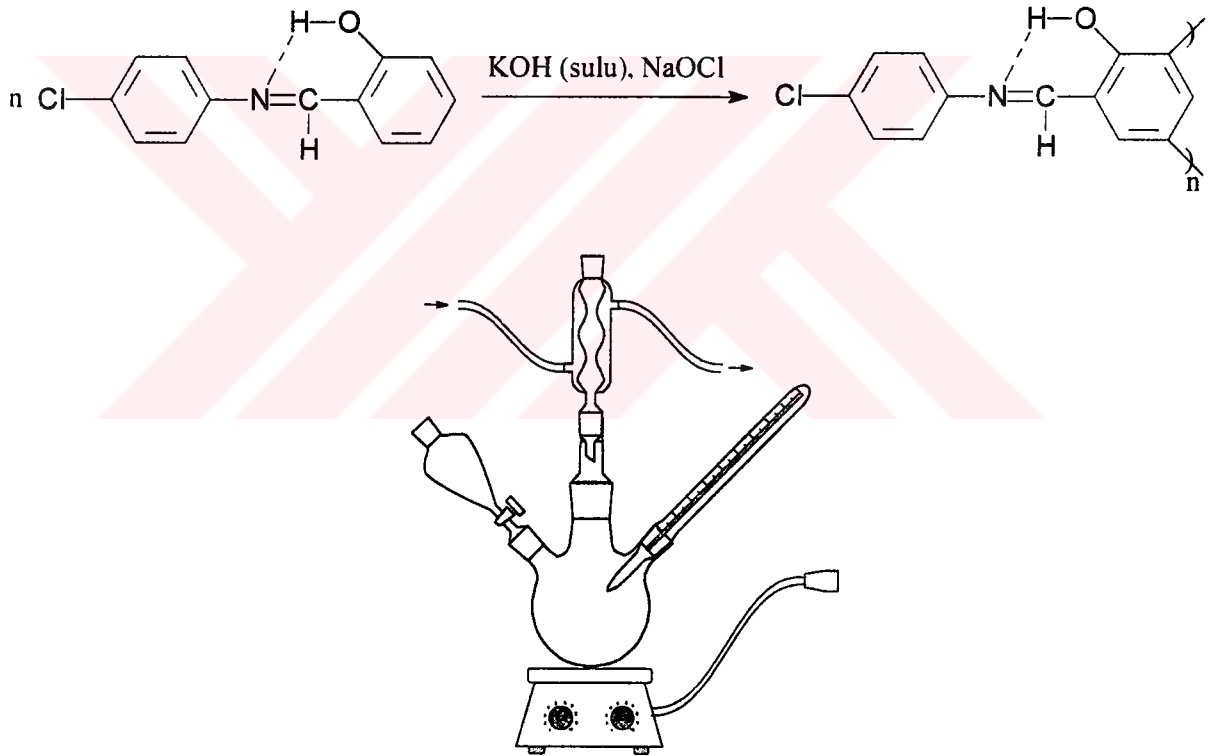
### 3.2.2. 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Hava Oksijeni ile Oksidatif Polikondenzasyonu

2-(4-klorofenil)iminometilfenol (KFMF) (1.58 g, 6.84 x 10<sup>-3</sup> mol), KOH (0.383 g 6.84 x 10<sup>-3</sup> mol) ile bazikleştirilen 25 mL destile suda çözüldü. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında su banyosunda manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılıp reaksiyon süresince içerisinde 8.5 L/saat hızında hava geçirildi. KOH'ın havadaki CO<sub>2</sub> ile nötralleşmemesi için, hava reaksiyon ortamına verilmeden önce % 20 lik NaOH çözeltisi içeren bir gaz tutucudan geçirildi. Reaksiyon sonunda ortamın nötralleşmesi için 0.5 ml HCl (% 37'lik) eklendi ve çöken kısım süzülerek ayrıldı. Katı kısım destile su ile yıkandıktan sonra, reaksiyona girmeyen monomer etanol ile yıkanarak üründen uzaklaştırıldı ve etüvde kurutuldu (110 °C). Elde edilen ürün miktarları ve reaksiyon şartları Çizelge 2.2.2'de verildi.



### 3.2.3. 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

2-(4-klorofenil)iminometilfenol (KFMF) ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu 50 mL'lik üç boyunlu bir balonda KOH (0.383 g  $6.84 \times 10^{-3}$  mol) ile bazikleştirilen 25 mL sulu çözeltide gerçekleştirildi (Şekil 3.2.1.). Reaksiyon karışımı manyetik karıştırıcı ile gerekli sıcaklığa kadar ısıtıldı ve ortama damla damla NaOCl (% 30'luk) ilave edildi. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 0.5 mL HCl (% 37 lik) ile nötrleştirildi. Çöken ürün süzülerek ayrıldı ve üzerinden sıcak su geçirilerek (3x50 mL) mineral tuzlardan arındırıldı. Oluşan ürün 110 °C lik etüvde kurutuldu. Elde edilen ürün miktarları ve reaksiyon şartları çizelge 4.1.3 de verildi.



**Şekil 3.2.1** 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Düzenegi

### 3.2.4. Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Metal Komplekslerinin Sentezi

#### Kobalt (II) Kompleksi

Co(AcO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O'in (0.250 g, 1 mmol) 10 mL metanoldeki çözeltisi ile Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (OKFMF) (0.4 g, 2 mmol/birim) 20mL DMF'deki çözeltisi karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 70 °C'de 5 saat ısıtıldı. Elde edilen ürün süzüldü ve soğuk DMF/metanol (1:1) karışımı ile yıkanarak 110 °C'de etüvde kurutuldu (verim:% 38, en:>400 °C )

#### Nikel (II) Kompleksi

Ni(AcO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O'in (0.250 g, 1 mmol) 10 mL metanoldeki çözeltisi ile oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (OKFMF) (0.4 g, 2 mmol/birim) 20mL DMF'deki çözeltisi karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 70 °C'de 5 saat ısıtıldı. Elde edilen ürün süzüldü ve soğuk DMF/metanol (1:1) karışımı ile yıkanarak 110 °C'de etüvde kurutuldu (verim:% 44, en:>400 °C ).

#### Bakır (II) Kompleksi

Cu(AcO)<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O'in (0.200 g, 1 mmol) 10 mL metanoldeki çözeltisi ile oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (OKFMF) (0.4 g, 2 mmol/birim) 20mL DMF'deki çözeltisi karıştırıldı. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında 70 °C'de 5 saat ısıtıldı. Elde edilen ürün süzüldü ve soğuk DMF/metanol (1:1) karışımı ile yıkanarak 110 °C'de etüvde kurutuldu (verim:% 35, en:>400 °C )



#### 4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Schiff bazı sübstitüentli fenollerin, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları ve ürünlerin özelliklerinin incelenmesi yeni yeni çalışılmaya başlanan bir konudur. İçerdikleri elektro-donör Schiff-baz sübstitüentlerinden dolayı bu maddelerin –OH grubu, homolitik oksitlenme reaksiyonlarında fenollerden daha yüksek aktiflik gösterirler. Diğer taraftan bu azometin fenollerin yapılarında bulunan azometin (-HC=N-) gruplarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında gösterdikleri değişim hep ilgi alanı olmuştur. Bu reaksiyon sürecinde –HC=N- grupları sabit 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 her ikisinde de çok aktif olan oligofenoller elde edilebilir.

Yapılan bu çalışmada 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün NaOCl ve hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve oluşan ürünlerin özellikleri incelenmiştir.

2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF) reaksiyon süresi, konsantrasyon ve sıcaklığın değişimine göre, NaOCl ve hava oksijeni ile etkileşerek açık ve koyu kahverengi radikaller oluşmuştur. Oksitleyicilerin türü, reaksiyon süresi , sıcaklık ve konsantrasyonlar değiştirildikçe KFMF'nin dönüşüm miktarlarının değiştiği görülmektedir. KFMF'nin polimerizasyonunda oksitlendirici olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin polimerizasyon ortamında ayrışması ile ortaya çıkan O<sub>2</sub>'nin yetersiz kalmasıyla bu Schiff bazı monomeri için çok zayıf bir oksidant olduğunu göstermektedir.

#### **4.1. 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Hava Oksijeni ile Oksidatif Polikondenzasyonu**

Oksitlendirici olarak hava oksijeni kullanılmasıyla yapılan deneylerde; 50°C ile 90°C, 1 ile 20 saat arasında ve farklı konsantrasyonlarda 28 deney yapıldı, polimerizasyon dönüşümünün 60 °C'de maksimum olduğu, sıcaklığın artmasıyla toplam dönüşümün azaldığı görüldü. 60 °C'de sürenin artırılması ile dönüşüm 7 saat'de maksimum olduğu ve aynı sıcaklık ve süre içerisinde KOH miktarının iki katına çıkarılması dönüşümün üzerinde olumlu etki yaptığı gözlemlendi.

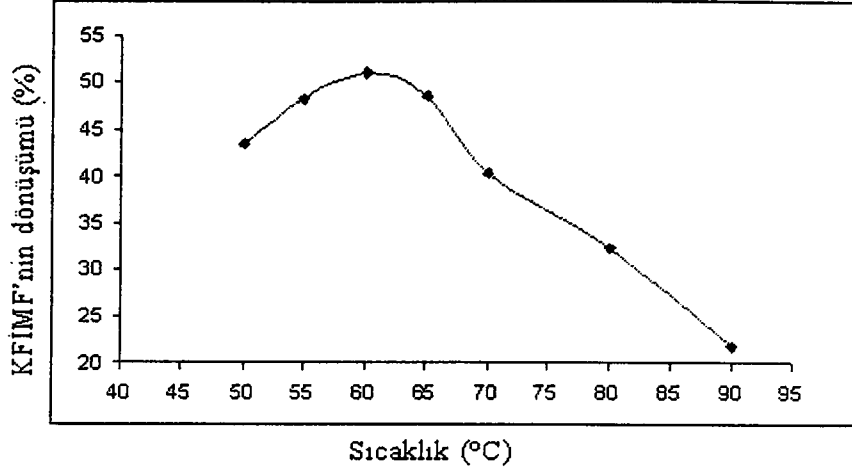
Buradan da anlaşılacağı gibi, 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonunda optimum reaksiyon süresi ve sıcaklığı 7 saat,60 °C olarak belirlenirken, sürenin uzatılmasının KFMMF'nin dönüşümünde olumsuz etki yaptığı görüldü.

2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün bazik ortamda hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları çizelge 4.1.1.'de verilmiştir. Çizelge 4.1.1.'e göre 60 °C'de, 8.5 L/saat hava geçirilerek,  $[KFMMF]_0=0.228$ ,  $[KOH]_0=0.456$  mol/l oranlarındaki reaksiyon şartlarında yüzde dönüşümü % 62.80 olarak bulunmuş ve optimum şart belirlenmiştir.

**Çizelge 4.1.1.** 2-(4-klorofenil)iminometilfenol (KFMF) ün Hava O<sub>2</sub> ortamında oksidatif polikondenzasyonu

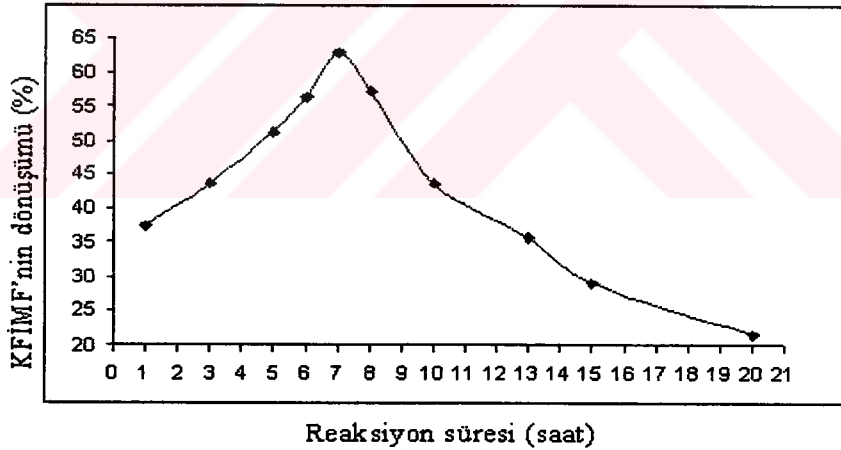
Deney No	[KFMF] <sub>0</sub> (mol/L)	[KOH] <sub>0</sub> (mol/L)	[Hava O <sub>2</sub> ] (L/saat)	Sıcaklık (°C)	Zaman, (Saat)	KFMF'nin Dönüşümü (%)
1	0.228	0.456	8.5	50	5	43.4
2	0.228	0.456	8.5	55	5	48.2
3	0.228	0.684	8.5	55	5	45.6
4	0.228	0.456	8.5	55	7	56.7
5	0.228	0.684	8.5	55	7	55.4
6	0.228	0.456	8.5	60	1	37.5
7	0.228	0.456	8.5	60	3	43.6
8	0.228	0.456	8.5	60	5	51.1
9	0.228	0.684	8.5	60	5	49.6
10	0.228	0.456	8.5	60	6	56.2
11	0.228	0.684	8.5	60	6	52.4
12	0.228	0.228	8.5	60	7	53.4
13	0.228	0.456	8.5	60	7	62.8
14	0.228	0.684	8.5	60	7	57.2
15	0.228	0.912	8.5	60	7	48.6
16	0.228	0.456	8.5	60	8	57.2
17	0.228	0.684	8.5	60	8	54.5
18	0.228	0.456	8.5	60	10	43.6
19	0.228	0.456	8.5	60	13	35.7
20	0.228	0.456	8.5	60	15	29.2
21	0.228	0.456	8.5	60	20	21.5
22	0.228	0.456	8.5	65	5	48.5
23	0.228	0.684	8.5	65	5	42.7
24	0.228	0.456	8.5	65	7	54.6
25	0.228	0.684	8.5	65	7	51.5
26	0.228	0.456	8.5	70	5	40.3
27	0.228	0.456	8.5	80	5	32.3
28	0.228	0.456	8.5	90	5	21.8

KFMF ile KOH'ın molar derişimleri ve reaksiyon süreleri sabit tutularak sıcaklık 50 °C'den 60 °C'ye kadar arttırıldığında KFMF'nin % dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık 60 °C'nin üzerine çıktığında ise sıcaklığın arttırılması, oligomerin dönüşümüne olumsuz yönde etkilemiştir (Şekil 4.1.1.). Bunun sebebi yüksek sıcaklıklarda oligomerin monomere depolimerizasyonu şeklinde ifade edilebilir.



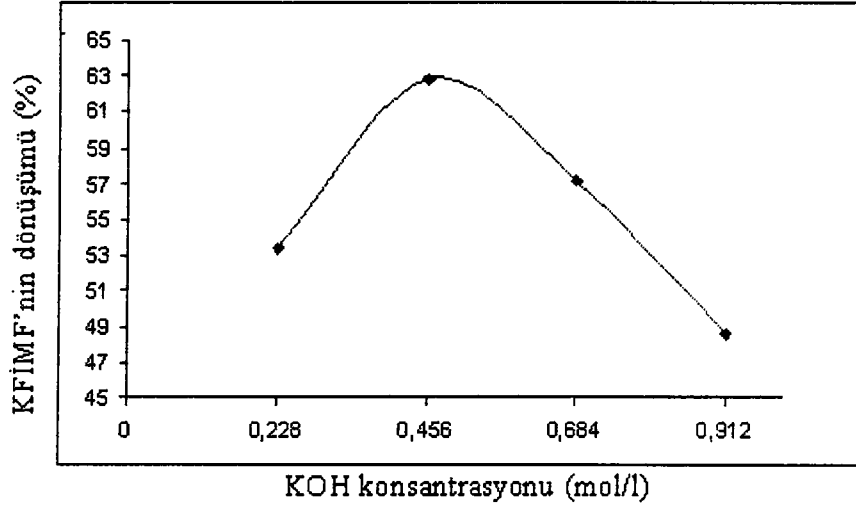
**Şekil 4.1.1** KFIMF'nin hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonunda sıcaklığın polimerizasyona etkisi

KFIMF ile KOH'ın molar derişimleri sıcaklık sabit tutularak reaksiyon süresi artırıldığında 7 saate kadar dönüşümün arttığı gözlenmiştir. 7 saatin üzerindeki sürelerde ise sürenin artması oligomerin dönüşümüne olumsuz yönde etkimiştir (Şekil 4.1.2.). Sürenin artmasıyla oligomerin monomere depolimerizasyona uğradığı sonucuna varılmıştır.



**Şekil 4.1.2** KFIMF'nin hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonunda reaksiyon süresinin polimerizasyona etkisi

KFIMF'nin molar derişimi, sıcaklık ve reaksiyon süresi sabit tutularak, KOH'ın molar derişimi değiştirildiğinde, optimum dönüşüm 0.456 mol/L KOH konsantrasyonu ile elde edilmiştir (Şekil 4.1.3.). Bu da KFIMF ile KOH arasında 1:2 mol oranına karşılık gelmektedir. KOH konsantrasyonunun 0.456 mol/L'den sonra bazikliğin artması ile KFIMF'de mevcut olan azometin bağına parçalayabilir ve bunun sonucu olarakta dönüşümün azalmasına neden olduğu söylenebilir.



**Şekil 4.1.3.** KFIMF'nin hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonunda KOH konsantrasyonu'nun polimerizasyona etkisi

#### 4.2. 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün NaOCl ile Oksidatif

##### Polikondenzasyonu

2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün Oksitleyici olarak NaOCl kullanılmasıyla yapılan Oksidatif Polikondenzasyonu deneylerde; 50°C ile 90°C. 1 ile 15 saatler arasında farklı konsantrasyonlarda yapılan 30 deneyde, polimerizasyon dönüşümünün 60 °C'de maksimum olduğu, sıcaklığın artmasıyla toplam dönüşümün azaldığı görüldü. 60 °C'de sürenin artırılması ile dönüşüm 5 saat'de maksimum olduğu ve aynı sıcaklık ve süre içerisinde KOH miktarının iki katına çıkarılması dönüşümün üzerinde olumlu etki yaptığı gözlemlendi.

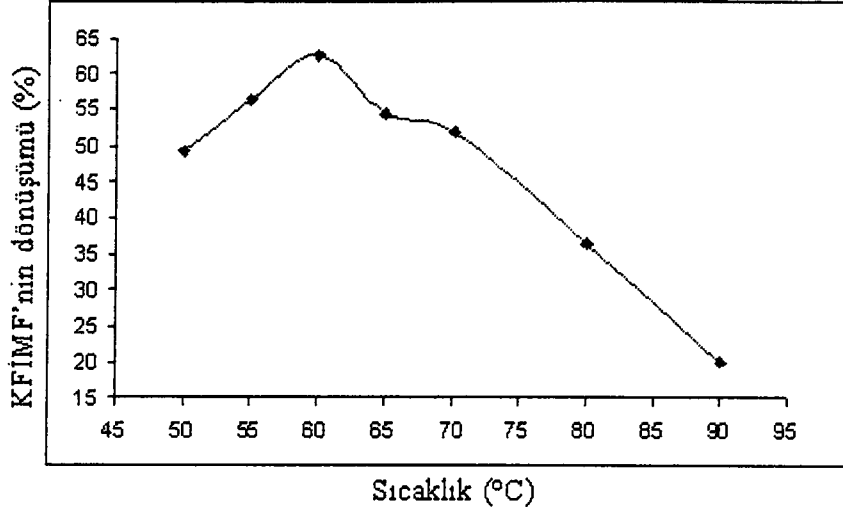
2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda  $[KFIMF]_0:2[KOH]_0$  (mol/L) konsantrasyonunda optimum reaksiyon süresi ve sıcaklığı 5 saat, 60 °C olarak belirlenirken, sürenin uzatılmasının KFIMF'nin dönüşümünde olumsuz etki yaptığı görüldü.

2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün bazik ortamda NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları çizelge 4.2.1.'de verilmiştir. Çizelge 4.2.1.'e göre 60 °C'de, 5 saatte  $[KFIMF]_0=[NaOCl]=0.228$ ,  $[KOH]_0=0.456$  mol/l oranlarındaki reaksiyon şartlarında yüzde dönüşümü %87.5 olarak bulunmuş ve optimum şart belirlenmiştir.

**Çizelge 4.2.1.** 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol (KFMF) ün NaOCl ortamında oksidatif polikondenzasyonu

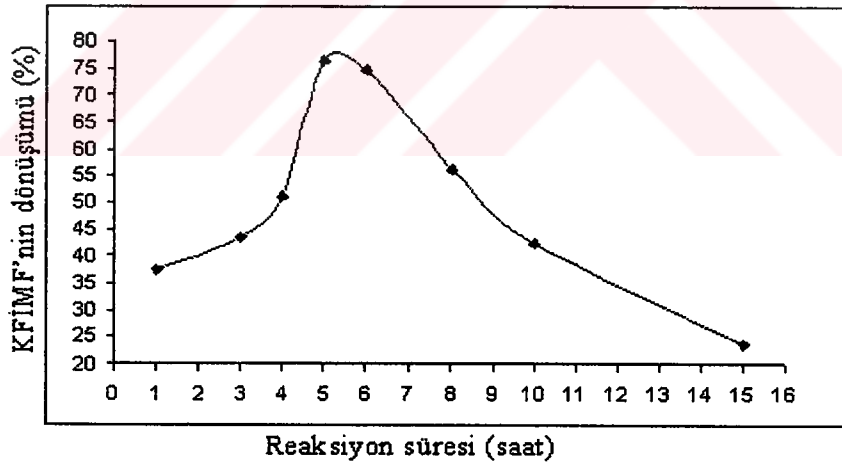
Deney No	[KFMF] <sub>0</sub> (mol/L)	[KOH] <sub>0</sub> (mol/L)	[NaOCl] (mol/L)	Sıcaklık (°C)	Zaman, (Saat)	KFMF'nin Dönüşümü (%)
1	0.228	0.456	0.228	50	3	49.3
2	0.228	0.456	0.228	55	3	56.6
3	0.228	0.684	0.228	55	3	51.4
4	0.228	0.456	0.228	55	5	78.3
5	0.228	0.684	0.228	55	5	67.5
6	0.228	0.456	0.228	60	1	54.7
7	0.228	0.456	0.228	60	3	62.7
8	0.228	0.684	0.228	60	3	56.2
9	0.228	0.228	0.228	60	5	55.3
10	0.228	0.456	0.228	60	5	87.5
11	0.228	0.684	0.228	60	5	71.2
12	0.228	0.912	0.228	60	5	52.6
13	0.228	0.456	0.456	60	5	58.1
14	0.228	0.684	0.456	60	5	65.6
15	0.228	0.684	0.684	60	5	55.6
16	0.228	0.228	0.456	60	5	39.4
17	0.228	0.456	0.228	60	4	76.3
18	0.228	0.684	0.228	60	4	64.1
19	0.228	0.456	0.228	60	6	74.7
20	0.228	0.684	0.228	60	6	68.4
21	0.228	0.456	0.228	60	8	56.1
22	0.228	0.456	0.228	60	10	42.3
23	0.228	0.456	0.228	60	15	23.6
24	0.228	0.456	0.228	65	3	54.5
25	0.228	0.684	0.228	65	3	47.2
26	0.228	0.456	0.228	65	5	74.6
27	0.228	0.684	0.228	65	5	63.3
28	0.228	0.456	0.228	70	3	51.8
29	0.228	0.456	0.228	80	3	36.4
30	0.228	0.456	0.228	90	3	20.0

KFMF, KOH ve NaOCl molar derişimleri ile reaksiyon süreleri sabit tutularak sıcaklık 50 °C'den 60 °C'ye kadar arttırıldığında KFMF'nin % dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. Sıcaklık 60 °C'nin üzerine çıktığında, sıcaklığın artması oligomerin dönüşümüne olumsuz yönde etki etmiştir (Şekil 4.2.1.). Bunun sebebi yüksek sıcaklıklarda oligomerin monomere depolimerizasyonudur.



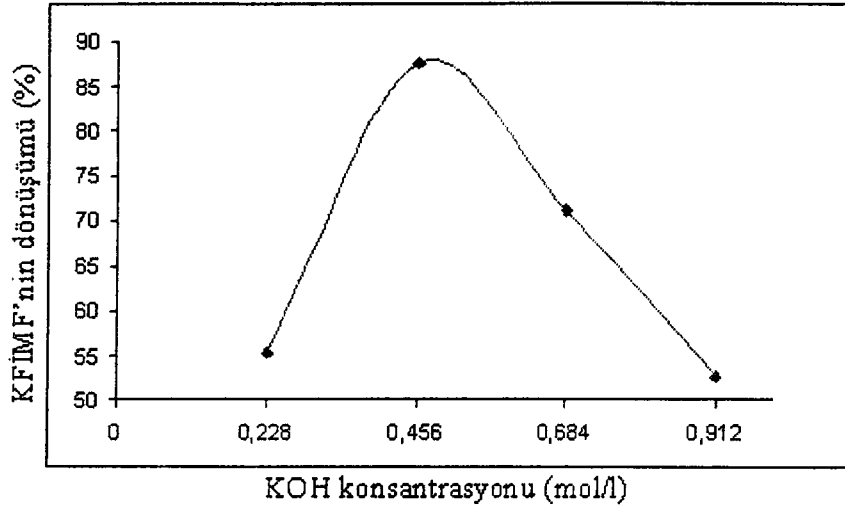
**Şekil 4.2.1** KFIMF'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda sıcaklığın polimerizasyona etkisi

KFIMF, NaOCl ve KOH'ın molar derişimleri ile sıcaklık sabit tutularak reaksiyon süresi arttırıldığında 5 saate kadar dönüşümün artığı gözlenmiştir. 5 saatin üzerindeki sürelerde ise sürenin artması oligomerin dönüşümüne olumsuz yönde etki etmiştir (Şekil 4.2.2.). Sürenin artmasıyla oligomerin monomere depolimerizasyona uğradığı sonucuna varılmıştır.



**Şekil 4.2.2.** KFIMF'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda reaksiyon süresinin polimerizasyona etkisi

KFIMF ile NaOCl'nin molar derişimi, sıcaklık ve reaksiyon süresi sabit tutularak, KOH'ın molar derişimi değiştirildiğinde, optimum dönüşüm 0.456 mol/l KOH konsantrasyonu ile elde edilmiştir (Şekil 4.2.3.). NaOCl'nin molar derişiminin arttırılması dönüşüm üzerinde olumsuz etki yaptığı gözlemlendi. Bu da KFIMF, NaOCl ve KOH arasında 1:1:2 mol oranına karşılık gelmektedir.



**Şekil 4.2.3.** KFMF'nin NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda KOH derişiminin polimerizasyona etkisi

#### 4.3. Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Metal Kompleksleri

Schiff bazı polimerleri bazı geçiş metalleri ile polimerik kompleksler oluştururlar. Kimyasal ve biyolojik proseslerde katalizör olarak kullanabilirler.

Yapılan çalışmada oligo 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün bakır (II), nikel (II) ve kobalt (II) asetat tuzlarının metanoldeki çözeltilerine Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün DMF'deki çözeltisi ilave edilerek 80 °C'de metal kompleksleri elde edildi.

Kompleksleşme reaksiyonu sonucunda oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün bakır (II) kompleksinin verimi %35, nikel (II) kompleksinin verimi %44 ve kobalt (II) kompleksinin verimi ise %38 olarak gerçekleşti.

Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün kullanılan metaller arasında en yüksek verimi Nikel'e karşı olduğu gözlemlendi. Elde edilen metal oligomer komplekslerinin tümü sıcak DMSO'da çözüldü.

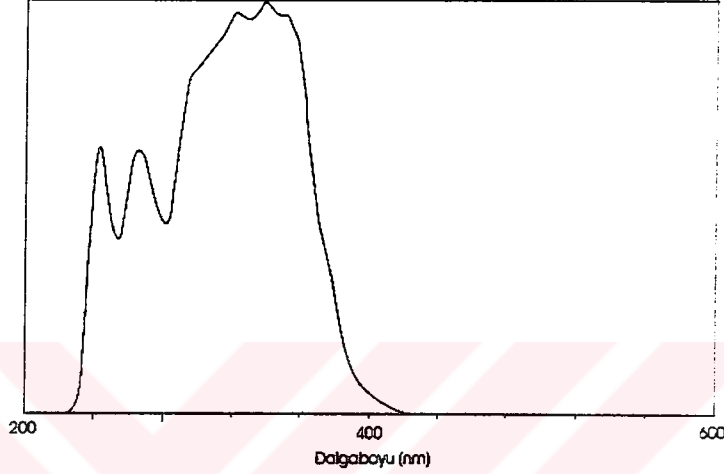


#### 4.4. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

##### 4.4.1. 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF) ve oligomerinin (OKFMF) UV-Vis Spektrumları

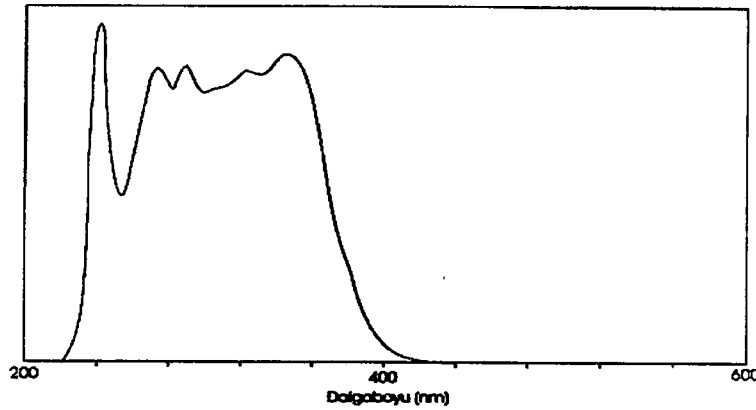
2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün ve oligomerinin UV-Vis Spektrumları DMSO ortamında kaydedildi.

KFMF'nin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; 243 nm'de K bandı, 265 nm'de B bandı, 323, 339, 351 nm'de ise R bandları gözlenmektedir (Şekil 4.4.1.1.).



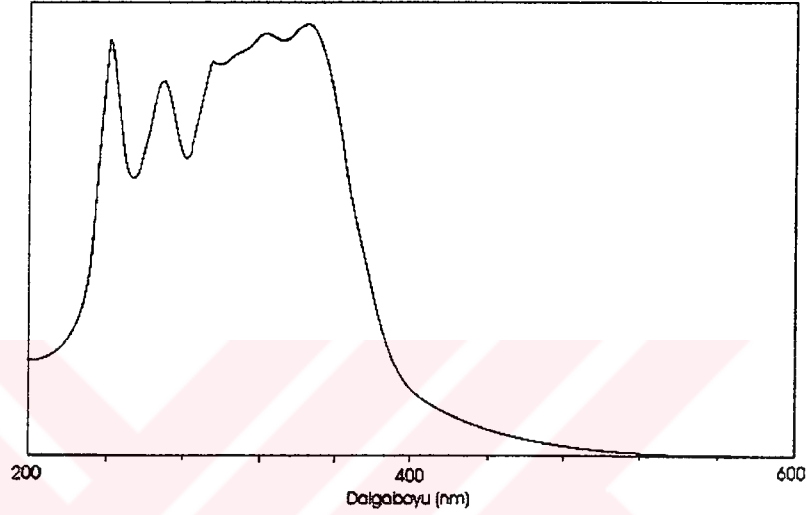
Şekil 4.4.1.1. 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF) UV-Vis Spektrumu

OKFMF'nin (Hava oksijeni) UV-Vis spektrumu incelendiğinde; 241 nm'de K bandı, 273 nm'de B bandı gözlenirken, 288, 324, 345 nm'de ise R bandları gözlenmektedir. OKFMF'nin ( hava oksijeni) UV-Vis spektrumu incelendiğinde; 243 K bandı 2nm'lik hipsokromik etki ile 241 nm'de K, 8 nm'lik batokromik etki ile 273 nm' de B bandı gözlenirken, 323, 339 ve 351 nm'deki R bandları ise sırasıyla 35, 15 ve 6 nm'lik hipsokromik etki ile 288, 324,345 nm de ise gözlenmektedir (Şekil 4.4.1.2.).



Şekil 4.4.1.2. 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF) Hava oksijeni ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün UV-Vis Spektrumu

OKFMMF'nin (NaOCl) UV-Vis spektrumu incelendiğinde; 241 nm'de K bandı, 266 nm'de B bandı gözlenirken, 300, 317, 342 nm'de ise R bandları gözlenmektedir. OKFMMF'nin ( hava oksijeni-NaOCl) UV-Vis spektrumu incelendiğinde; 243 K bandı 2 nm hipsokromik etki ile 241 nm'de, 1 nm'lik batokromik etki ile 266 nm'de B bandı gözlenirken, 323, 339 ve 351 nm'deki R bandları ise sırasıyla 23, 22 ve 9 nm'lik hipsokromik etki ile 300, 317, 342 nm'de ise gözlenmektedir (Şekil 4.4.1.3.).

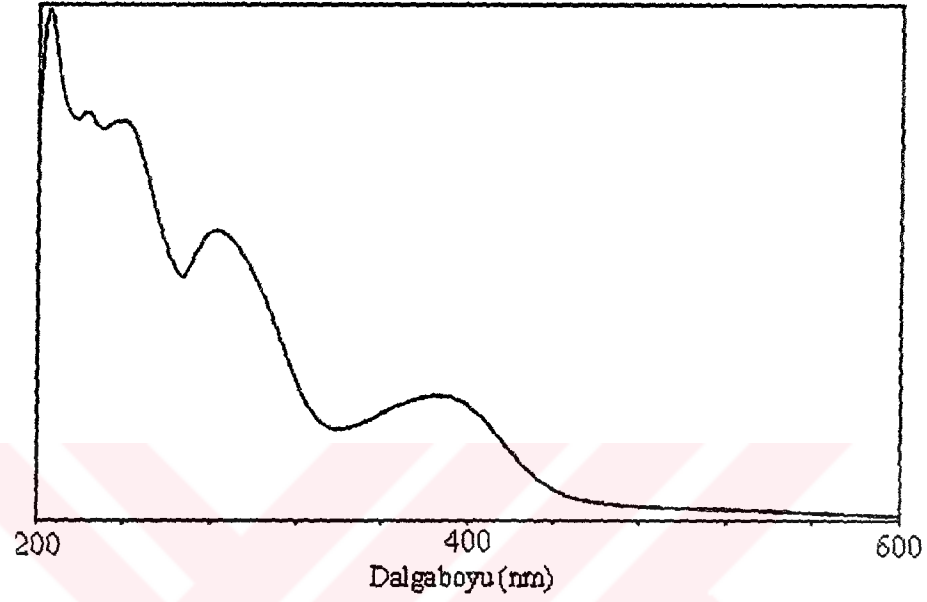


**Şekil 4.4.1.3.** 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF) NaOCl ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün UV-Vis Spektrumu

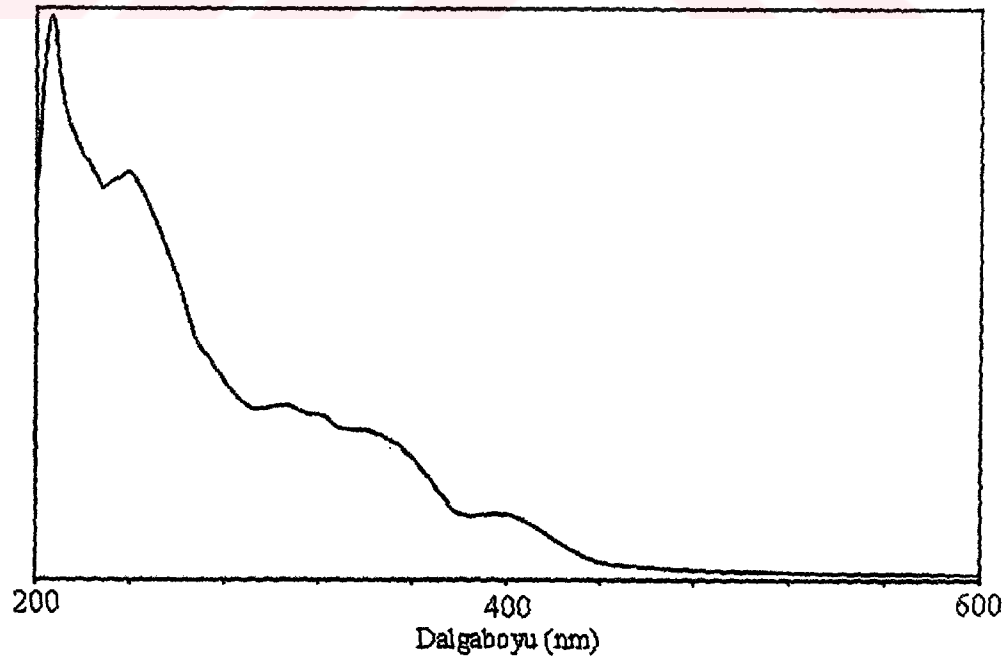
KFMF'nin hava oksijeni ve NaOCl'li polikondenzasyonundaki K ve R bandlarındaki hipsokromik düşüşler; sübstütientlerin ve oligomerin konformasyonundan ve konjugasyondan dolayı polimerin mor ötesi soğurmasına neden olan elektronik geçişin enerjisini arttırarak soğurmanın maviye kaymasını, B bandındaki batokromik kaymalar ise ortamda oluşan ortamda oluşan bileşiğin polikonjuge bağ düzeninde olmasındandır.

#### 4.4.2. Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (OKFMF) metal komplekslerinin UV-Vis Spektrumları

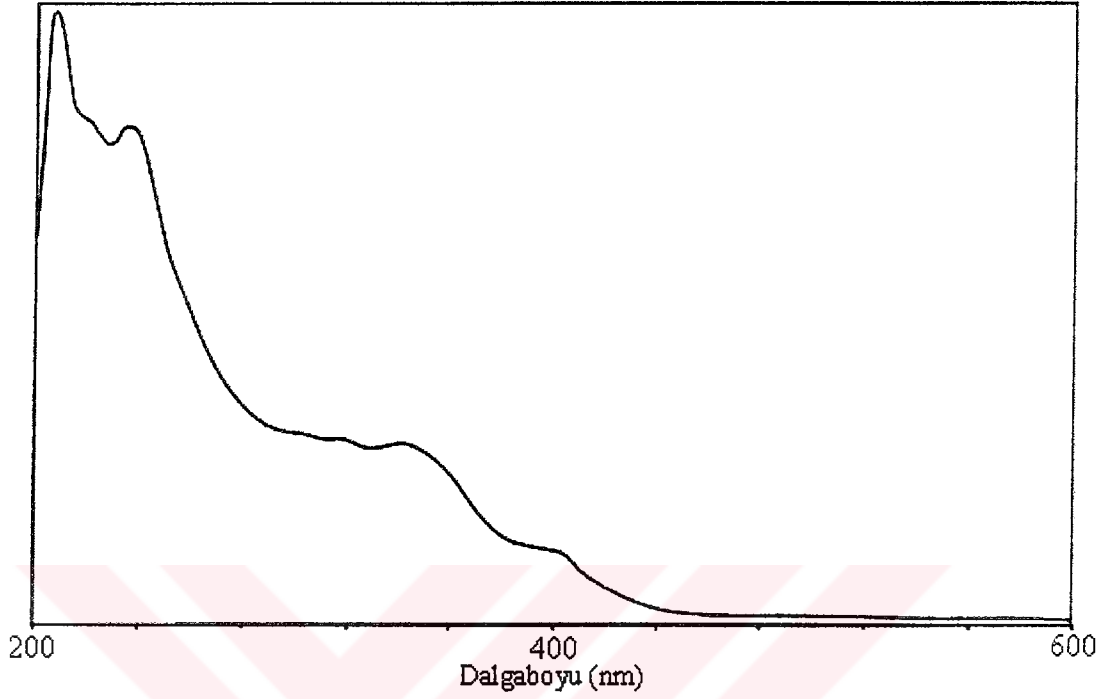
Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün metal komplekslerinin UV-Vis Spektrumları DMSO ortamında kaydedildi.



Şekil 4.4.2.1. 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF) Cu (II) kompleksinin UV-Vis Spektrumu



Şekil 4.4.2.2. 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Co(II) kompleksinin UV-Vis Spektrumu



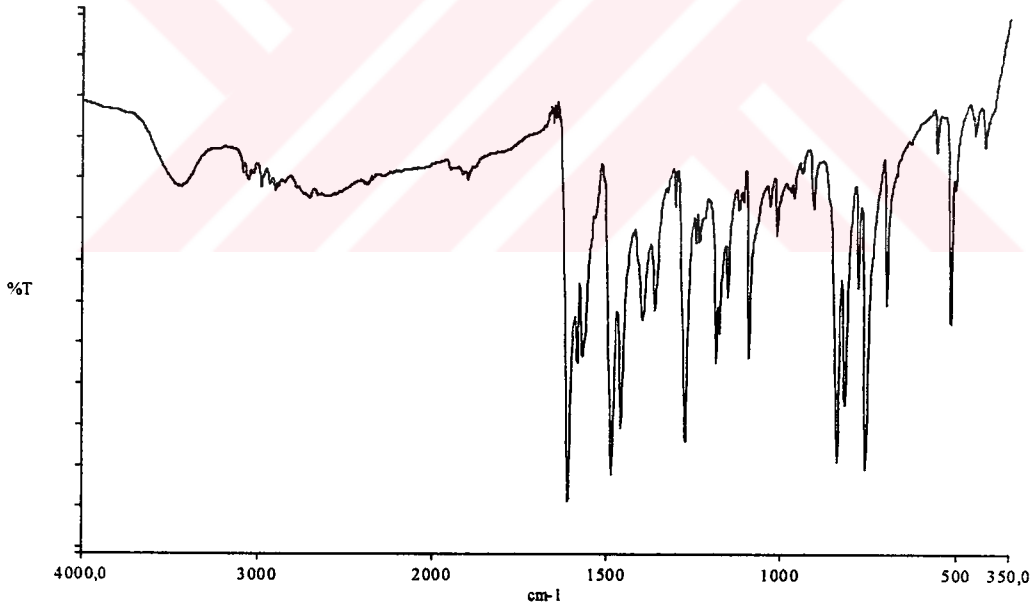
**Şekil 4.4.2.3.** 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün Ni(II) kompleksinin UV-Vis Spektrumu

OKFMF'nin Cu (II) (Şekil 4.4.2.1), Co (II) (Şekil 4.4.2.2.) ve Ni (II) (Şekil 4.4.2.3.) komplekslerinin UV-Vis spektrumu incelendiğinde; Cu (II) için K bandı 206, B bandı 238, R bandları 280,341,384 nm arasındadır, Co (II) için K bandı 206, B bandı 237, R bandları ise 281,343,383 nm, Ni (II) için ise K bandı 208, B bandı 232, R bandları 281,341,388 nm'de gözlenmektedir. Her üç kompleks için  $d \rightarrow d^*$  geçişi ise 400-450 nm arasındadır.

#### 4.4.3. 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF) ve oligomerinin (OKFMF) FT-IR Spektrumları

2-(4-klorofenil)iminometilfenol, oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol, 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün metal kompleksleri KBr disk kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumları aşağıda verilmiştir.

2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF) ve oligomerlerinin benzer titreşimler verdikleri gözlenmektedir. Aralarındaki fark ise oligomerin spektrumundaki piklerin daha geniş bir halde görülmesi ve KFMF'nin titreşimlerinin OKFMF'ye göre daha keskin olmasıdır. Bunun nedeni ise OKFMF'nin yapısının polikonjuge bağ düzeninde olmasıdır. KFMF (Şekil 4.4.3.1) ve OKFMF FT-IR spektrumları incelendiğinde, KFMF'de -OH gerilme titreşimi  $3435\text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken, OKFMF'de (hava oksijeni)  $3422\text{ cm}^{-1}$  de ve OKFMF (NaOCl)  $3435\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. Schiff bazları için spesifik olan -HC=N- grubu gerilmesi KFMF'de  $1611\text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken, KFMF'da (hava oksijeni ve NaOCl) ise  $1612\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir.

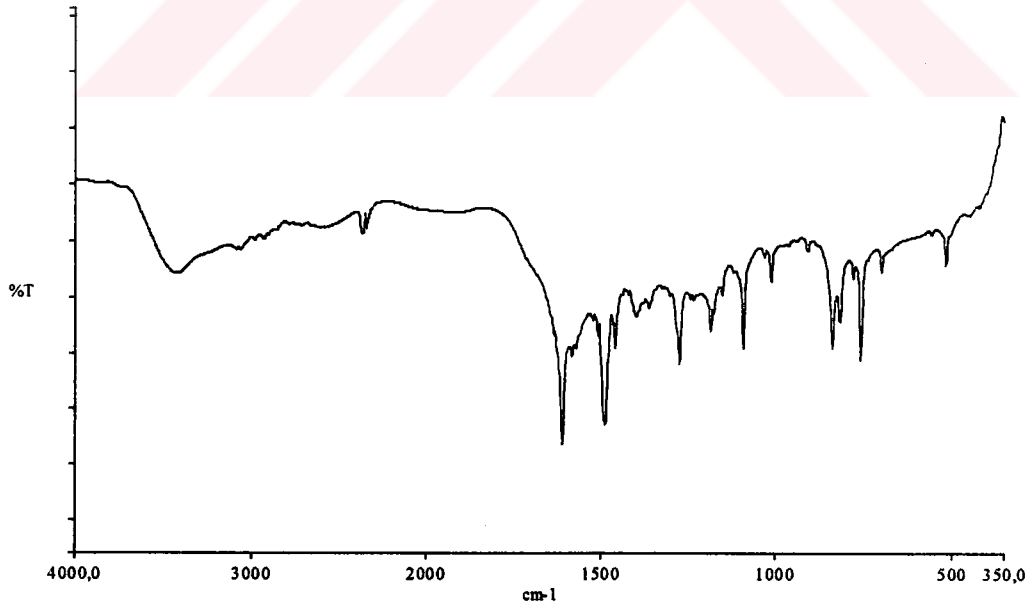


Şekil 4.4.3.1. 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF) FT-IR Spektrumu

2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün FT-IR spekturumu incelendiğinde (Şekil 4.4.3.1.)  $3435\text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik -OH gerilme titreşimi,  $1611\text{ cm}^{-1}$ 'de Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi,  $1272\text{ cm}^{-1}$ 'de Ar-O gerilme titreşimi,  $1360\text{ cm}^{-1}$ 'de O-H eğilme titreşimi,  $757\text{ cm}^{-1}$ 'de C-Cl gerilmesi gözlenmektedir. Çizelge 4.4.3.1.'de 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün FT-IR spektrum verileri verilmiştir.

**Çizelge 4.4.3.1.** 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF) FT-IR spektrumu verileri

<u>Frekans</u>	<u>Titreşim Türü</u>
3435	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3080	Aromatik C-H gerilme titreşimi
1611	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1584-1485-1457	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1272	Ar-O gerilme titreşimi
1360	O-H eğilme titreşimi
1150-1010	Aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimleri
757	C-Cl gerilmesi
816-698	Aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri

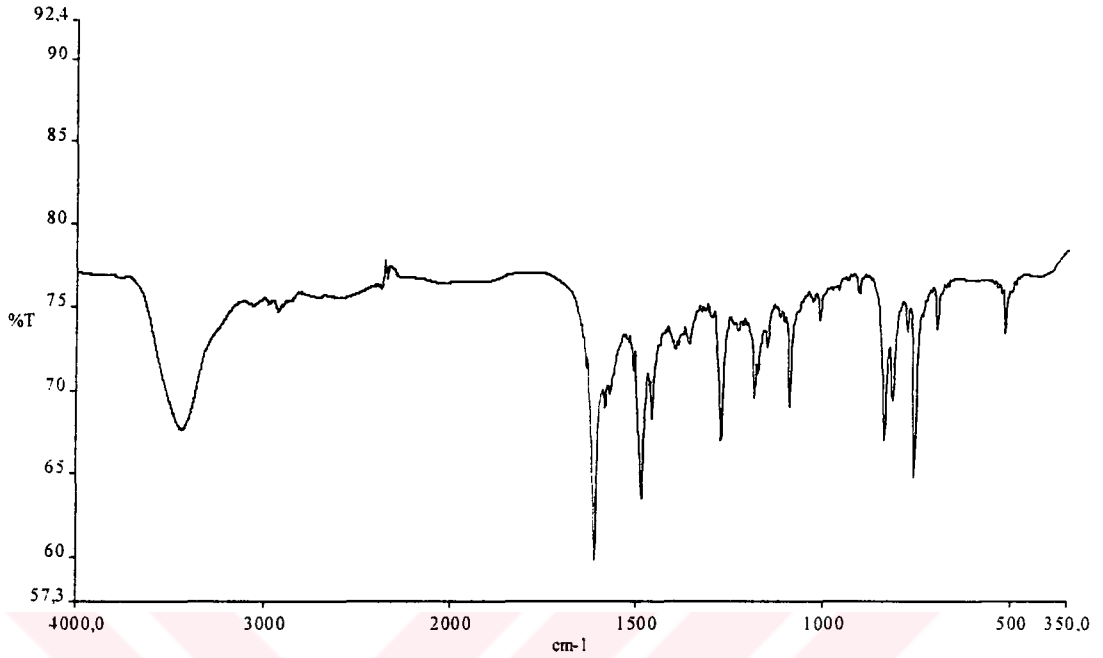


**Şekil 4.4.3.2.** 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF) Hava oksijeni ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu

Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (hava oksijeni) FT-IR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.4.3.2.) 3422  $\text{cm}^{-1}$ 'de karakteristik -OH gerilme titreşimi, 1612  $\text{cm}^{-1}$ 'de Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi, 1273  $\text{cm}^{-1}$ 'de Ar-O gerilme titreşimi, 1360  $\text{cm}^{-1}$ 'de O-H eğilme titreşimi, 756  $\text{cm}^{-1}$ 'de C-Cl gerilmesi gözlenmektedir. Çizelge 4.4.3.2.'de oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün FT-IR spektrum verileri verilmiştir

**Çizelge 4.4.3.2.** 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF) Hava oksijeni ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu verileri

<b><u>Frekans</u></b>	<b><u>Titreşim Türü</u></b>
3422	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3080	Aromatik C-H gerilme titreşimi
1612	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1584-1487-1458	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1273	Ar-O gerilme titreşimi
1360	O-H eğilme titreşimi
1184-1011	Aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimleri
756	C-Cl gerilmesi
838-699	Aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri



**Şekil 4.4.3.3.** 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF) NaOCl ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu

Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (NaOCl) FT-IR spekturumu incelendiğinde (Şekil 4.4.3.3.)  $3435\text{ cm}^{-1}$ 'de karakteristik  $\text{-OH}$  gerilme titreşimi,  $1612\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{Ar-CH=N}$  (Azometin) gerilme titreşimi,  $1273\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{Ar-O}$  gerilme titreşimi,  $1360\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{O-H}$  eğilme titreşimi,  $759\text{ cm}^{-1}$ 'de  $\text{C-Cl}$  gerilmesi gözlenmektedir. Çizelge 4.4.3.3.'de oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün FT-IR spektrum verileri verilmiştir



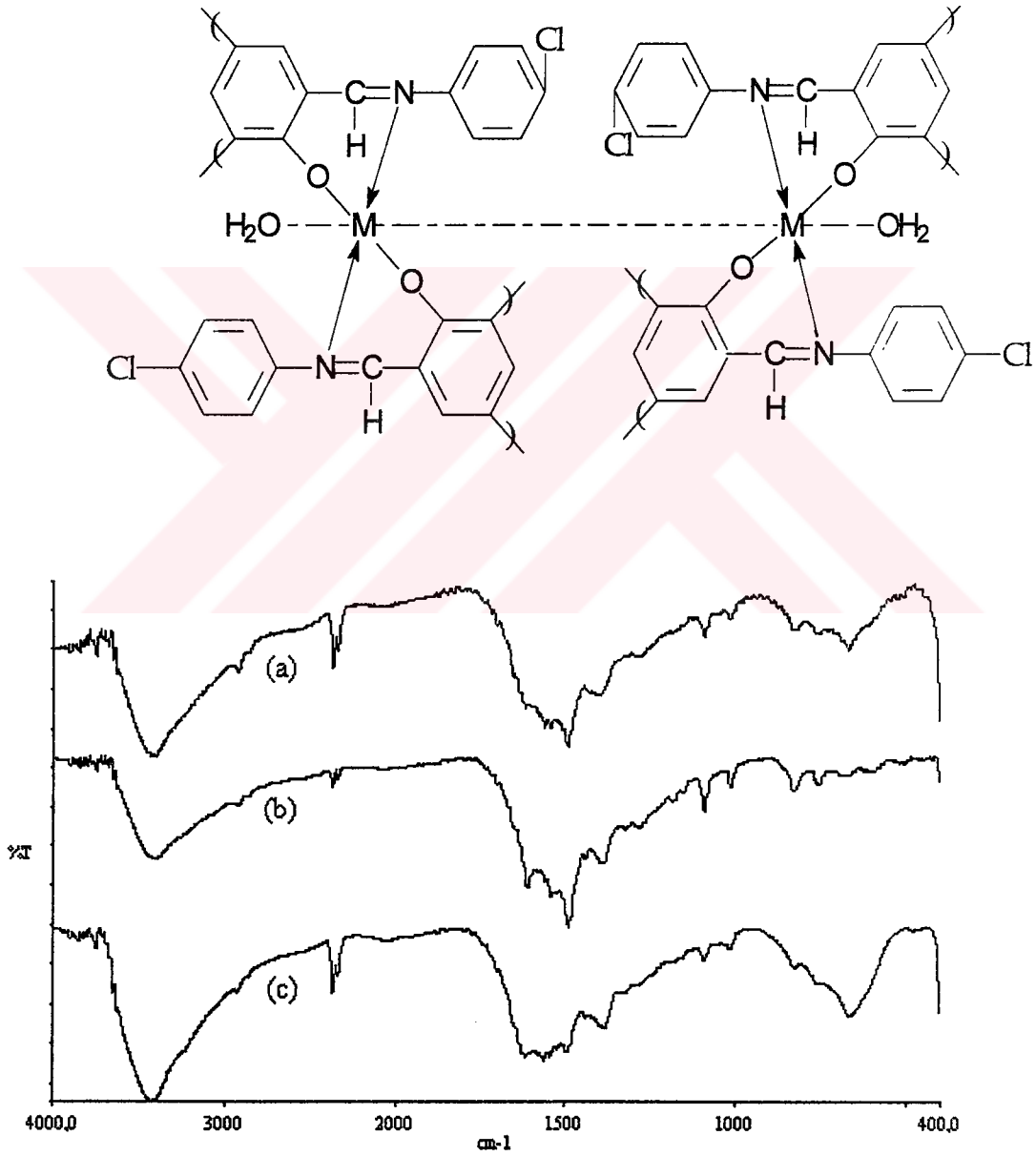
**Çizelge 4.4.3.3.** 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF) NaOCl ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu verileri

<u>Frekans</u>	<u>Titreşim Türü</u>
3435	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3067	Aromatik C-H gerilme titreşimi
1612	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1586-1485-1458	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1273	Ar-O gerilme titreşimi
1360	O-H eğilme titreşimi
1184-1091	Aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimleri
759	C-Cl gerilmesi
836	Aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri

2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF) ve oligomerlerinin benzer titreşimler verdikleri gözlenmektedir. Aralarındaki fark ise oligomerin spektrumundaki piklerin daha geniş bir halde olmasıdır. KFMF ve OKFMF FT-IR spektrumları incelendiğinde, titreşimlerde belirgin farklılıklar görülmemektedir. KFMF'de -OH gerilme titreşimi  $3435 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken, OKFMF'da ( $\text{O}_2$ )  $3422 \text{ cm}^{-1}$  de ve O KFMF (NaOCl)  $3435 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. Schiff bazları için spesifik olan -HC=N- grubu gerilmesi KFMF'da  $1611 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenirken, KFMF'da (hava ve NaOCl) ise  $1612 \text{ cm}^{-1}$  de gözlenmektedir. Bu kaymanın sebebi, yapının polikonjuge bağ düzenine geçmesinden dolayıdır. KFMF'nin titreşimlerinin OKFMF'ye göre daha keskin olması ve oligomerlerin spektrumundaki piklerin daha geniş bir halde görülmesi yapı için belirleyici olduğunu gösterir.

#### 4.4.4. Oligo2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (OKFMF) Metal Komplekslerinin FT-IR Spektrumları

OKFMF'nin Metal Komplekslerinin FT-IR Spektrumlarına baktığımızda OKFMF ile aralarındaki gözlenen temel farklar -CH=N- grubuna ait titreşimlerde meydana gelen kaymalar gözlenmiştir. Bu kaymalar ile OKFMF'nin metal komplekslerine ait M-O (Metal-Oksijen) ve M-N (Metal-Azot) bağlarına ait titreşimlerdir. Çizelge 4.4.4.1.'de verilmiştir.



Şekil 4.4.4.1. Oligo2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (a) Ni<sup>2+</sup>, (b) Co<sup>2+</sup> ve (c) Cu<sup>2+</sup> Komplekslerinin FT-IR Spektrumları

Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün  $Ni^{+2}$ ,  $Co^{+2}$  ve  $Cu^{+2}$  Komplekslerinin FT-IR Spektrumları incelendiğinde (Şekil 4.4.4.1.)  $3400\text{ cm}^{-1}$ 'de her üç kompleksin  $-OH$  gerilme titreşimleri ve oligomerin  $-OH$  gerilmesine göre daha geniş pikler verdiği gözlenmektedir.

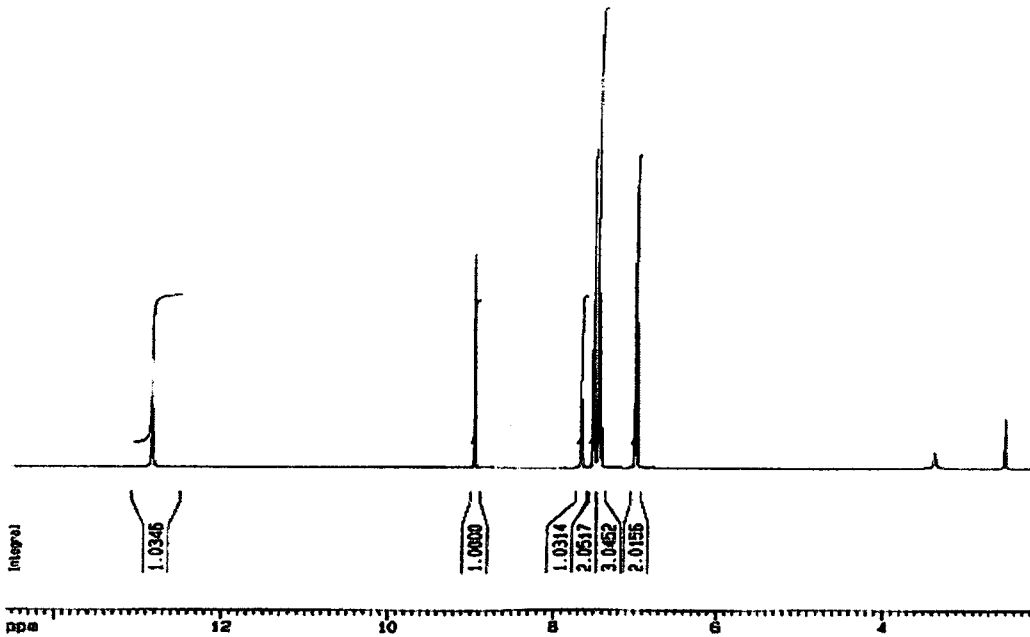
**Çizelge 4.4.4.1.** Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün metal komplekslerinin yapı değerlendirmesi

Yapı	M-O Bağ frekansı	M-N Bağ Frekansı	-CH=N-
OKFMF	-	-	1612
OKFMF $Ni^{+2}$	588	668	1625
OKFMF $Cu^{+2}$	595	669	1622
OKFMF $Co^{+2}$	586	672	1620

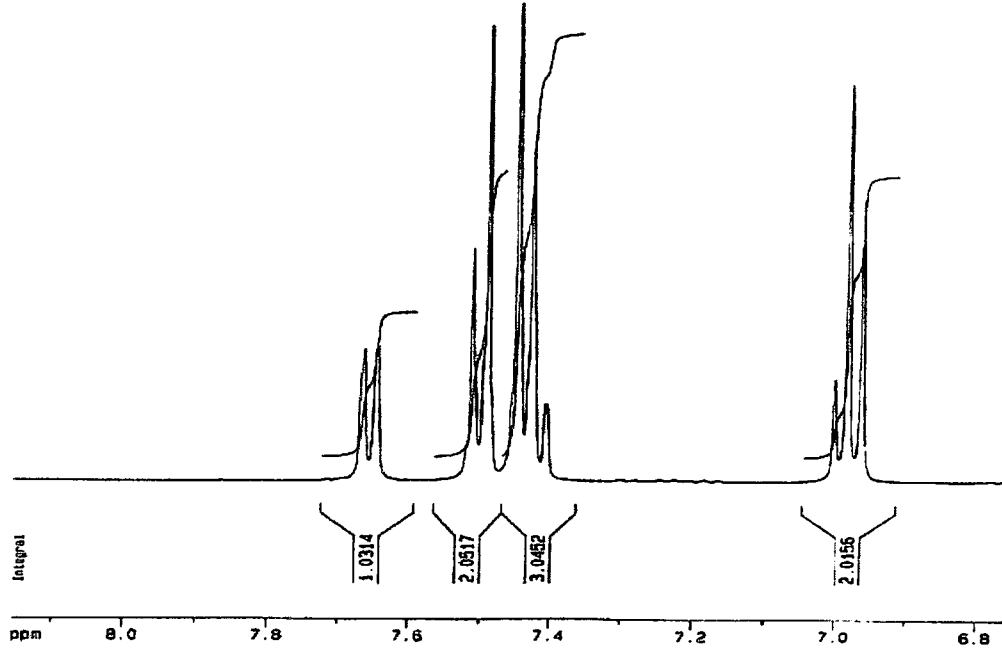
#### 4.4.5. 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF) ve oligomerinin (OKFMF)

##### $^1H$ -NMR Spektrumları

2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün ve oligomerinin  $^1H$ -NMR spektrumları DMSO da  $SiMe_4$ 'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz lik cihazla kaydedildi. (Şekil 4.4.5.1. ve Şekil 4.4.5.3.)



**Şekil 4.4.5.1.** 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'in  $^1H$ -NMR spektrumu

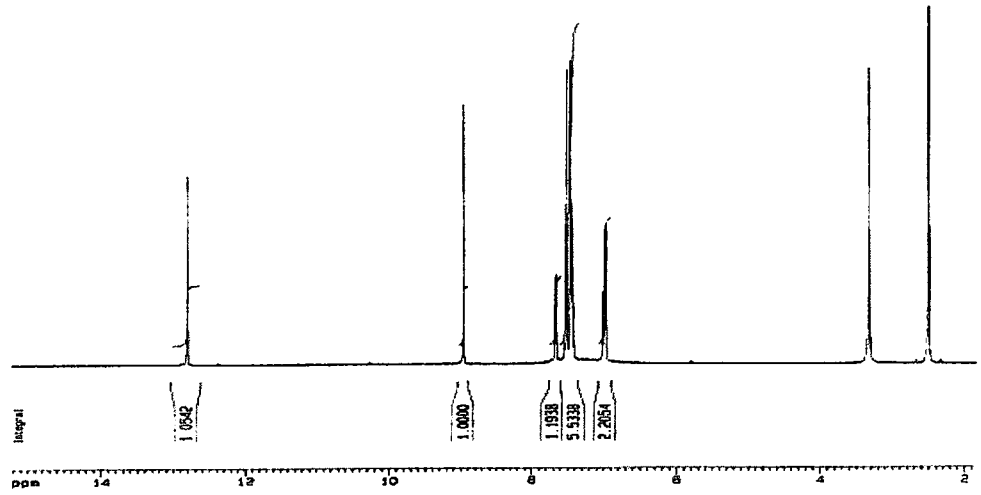


Şekil 4.4.5.2. 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu

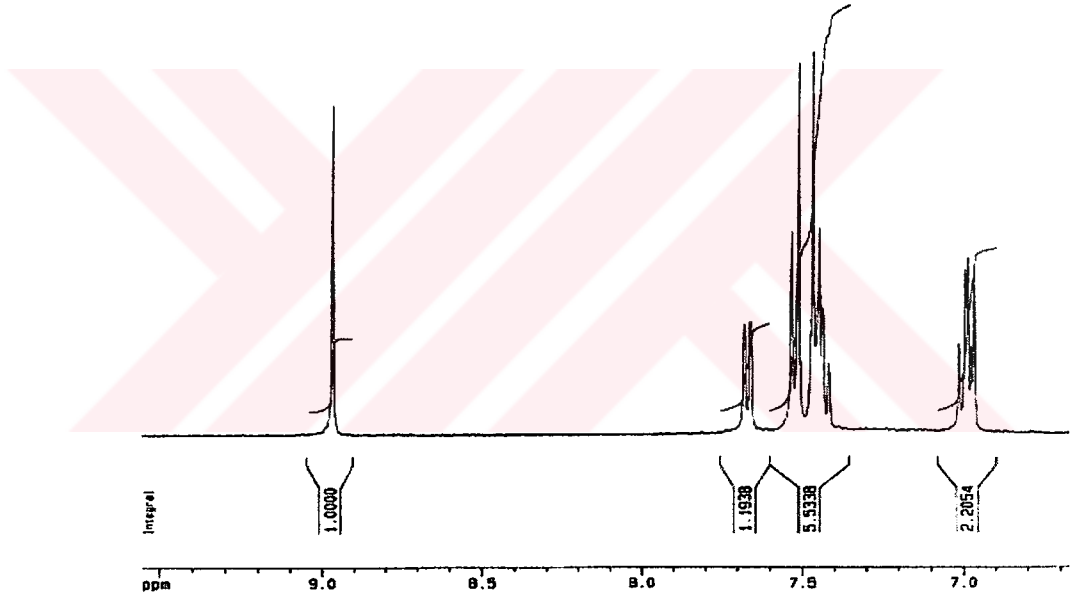
Çizelge 4.4.5.1. 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu verileri

Yapı Birimi	Fonksiyonel Gruplara Bağlı Hidrojenler			
	-OH	-CH=N-	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>
	12,80 ppm	8,94 ppm	7,66 ppm	7,42 ppm
	1H	1H	1H	1H
	Tekli	Tekli	İkili	Üçlü
	H <sub>c</sub>	H <sub>d</sub>	H <sub>f</sub> , H <sub>f'</sub>	H <sub>e</sub> , H <sub>e'</sub>
	7,45 ppm	7,40 ppm	6,98ppm	7,50 ppm
	1H	1H	2H	2H
	Üçlü	İkili	İkili	İkili

2-(4-klorofenil)iminometilfenol'in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumuna bakıldığında (Şekil 4.4.5.1.); spektrumdan beklenen karakteristik -OH, -CH=N- ve aromatik protonlar gözlemlendi. Buna göre; 12,80 ppm'de -OH (tekli, 1H), 8,94 ppm'de -CH=N- (tekli, 1H) gözlenirken, kloro bağlı aromatik halkadaki H<sub>e</sub>, H<sub>e'</sub> ve H<sub>f</sub>, H<sub>f'</sub> protonları sırasıyla 7,50 ppm (ikili, 2H) ve 6,98 ppm (ikili, 2H); OH grubunun bağlı olduğu aromatik halkadaki H<sub>a</sub>, H<sub>b</sub>, H<sub>c</sub> ve H<sub>d</sub> protonları ise 7,66 ppm (ikili, 1H), 7,42 ppm (üçlü, 1H), 7,45 ppm (üçlü, 1H) ve 7,40 (ikili, 1H) olarak görülmektedir (Çizelge 4.4.5.1.).



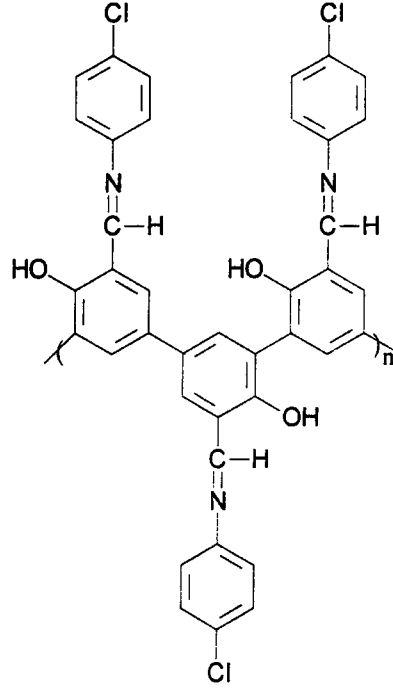
Şekil 4.4.5.3. Oligo 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu



Şekil 4.4.5.4. Oligo 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün <sup>1</sup>H-NMR spektrumu

Çizelge 4.4.5.2. Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün FT-IR Spektrumları verileri

Yapı Birimi	Fonksiyonel Gruplara Bağlı Hidrojenler					
	-OH	-CH=N-	H <sub>a</sub>	H <sub>b</sub>	H <sub>c</sub> , H <sub>c</sub> <sup>1</sup>	H <sub>d</sub> , H <sub>d</sub> <sup>1</sup>
	12,87 ppm	8,97 ppm	7,47 ppm	7,66 ppm	6,99 ppm	7,51 ppm
	1H	1H	1H	1H	2H	2H
	Tekli	Tekli	Tekli	İkili	İkili	İkili



Oligo 2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.4.5.3.); spektrumdan beklenen karakteristik  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CH}=\text{N}-$  ve aromatik protonlar gözlenmektedir. OKFMF'nin 7,5 ppm'deki bölgenin KFMF'ye göre daha karışık çıkması ve klorun bağlı olduğu aromatik halkadaki klorun meta pozisyonundaki  $\text{H}_c$ ,  $\text{H}_c'$  bölgesinin KFMF'nin  $\text{H}_e$ ,  $\text{H}_e'$ 'nin yapısına göre çoklu yarılama göstermesi yapının polikonjuge bağ düzeninde olduğunu göstermektedir. Buna göre; 12,87 ppm'de  $-\text{OH}$  (tekli, 1H), 8,97 ppm'de  $-\text{CH}=\text{N}-$  (tekli, 1H) gözlenirken, kloro bağlı aromatik halkadaki  $\text{H}_d$ ,  $\text{H}_d'$  ve  $\text{H}_c$ ,  $\text{H}_c'$  protonları sırasıyla 7,66 ppm (ikili, 2H) ve 6,99 ppm (ikili, 2H) gözlenmekte;  $-\text{OH}$  grubunun bağlı olduğu aromatik halkadaki  $\text{H}_a$  ve  $\text{H}_b$  protonları ise 7,47 ppm (tekli, 1H) ve 7,51 ppm (tekli, 1H) olarak bulunmuştur. Spektrumda 7,5 ppm'de beş proton görülmektedir, bu protonlardan ikisi  $\text{H}_d$ ,  $\text{H}_d'$ 'e (ikili, 2H) ait, bir proton  $\text{H}_a$  (tekli, 1H) ait olup geri kalan iki proton ise oligomerin son gruplarına ait  $-\text{OH}$  grubunun bağlı olduğu aromatik halkadaki azo-metin bağının meta konumundaki protonlara ait olduğu söylenebilir (Çizelge 4.4.5.2.).

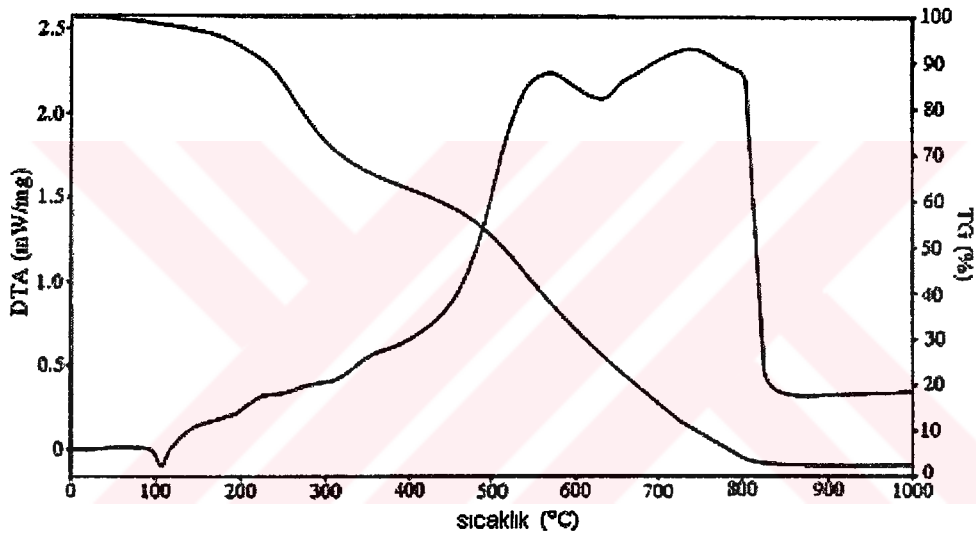
#### 4.4.6. Sentezlenen Bileşiklerin TG ve DTA Analizleri

Sentezlenen bileşiklerin DTA ve TG analizleri hava ortamında dakikada 10 °C artışla kaydedildi.

##### 4.4.6.1. Oligo 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün TG ve DTA Analizi

OKFMF'nin TG analizine göre (Şekil 4.4.6.1.1.); ilk bozunmanın 200 °C'de başladığı gözlemlendi. 1000 °C'de maddenin %88,06'sinin bozunmaya uğradığı tespit edildi. Bir başka deyişle 1000 °C'de maddenin %11,94'ün kalıntı olarak ortamda kaldığı tespit edildi. %50 kütle kaybı ise 540 °C'de meydana geldi (Çizelge 4.4.6.1.1.) .

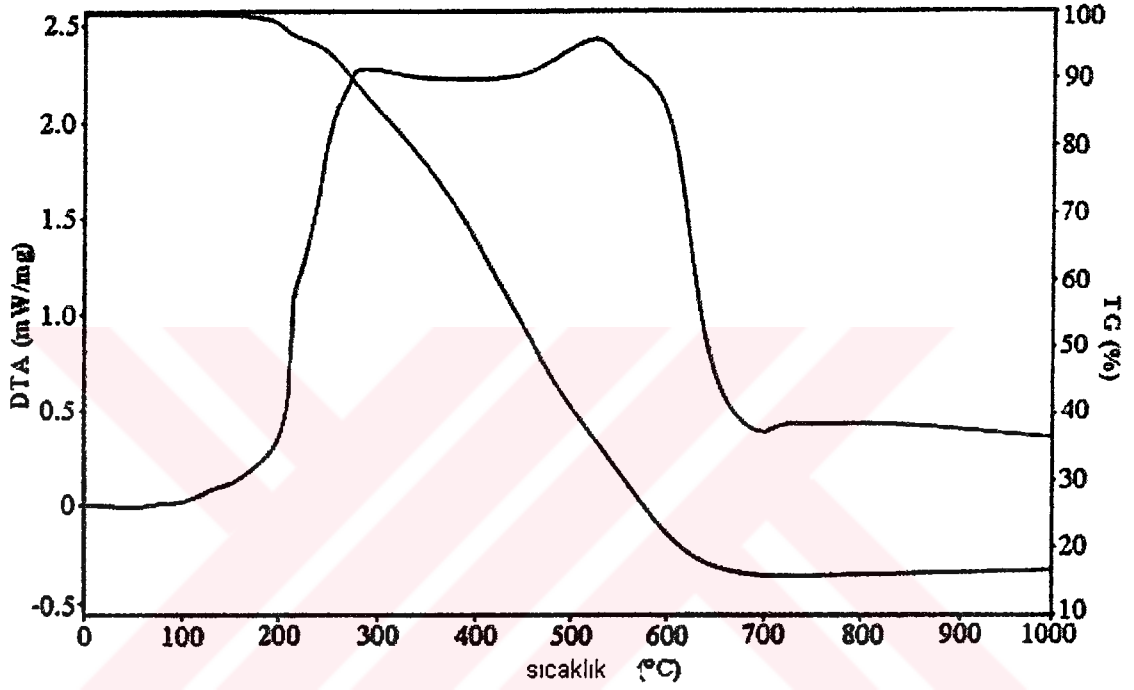
OKFMF'nin DTA analizine göre (Şekil 4.4.6.1.1.); 576°C ve 760°C'de iki ekzotermik pik gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4.6.1.1. Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün TG ve DTA eğrileri

OKFMF'nin Cu kompleksinin TG analizine göre (Şekil 4.4.6.1.2.); ilk bozunmanın 236 °C'de başladığı gözlemlendi. 1000 °C'de maddenin %91,74'ü bozunmaya uğradığı başka deyişle 1000 °C'de maddenin %8,26'sı kalıntı olarak ortamda kaldığı tespit edildi. %50 kütle kaybı ise 440 °C'de meydana geldi (Çizelge 4.4.6.1.1.).

OKFMF'nin Cu kompleksinin DTA analizine göre (Şekil 4.4.6.1.2.); 280°C ve 540°C'de iki ekzotermik pik gözlemlenmiştir.

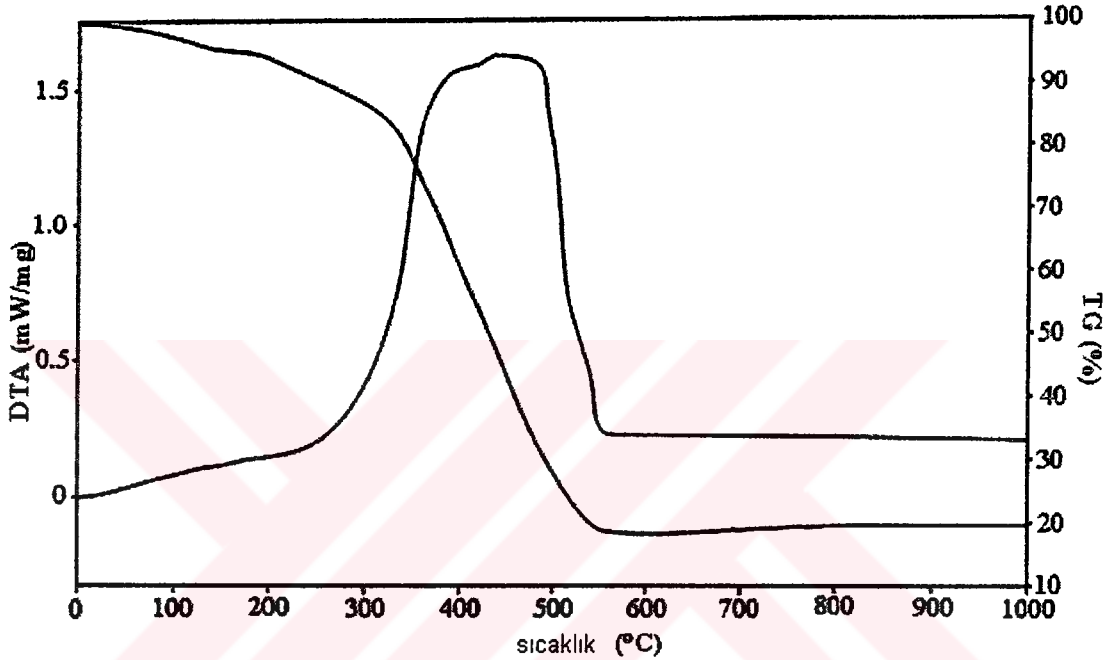


Şekil 4.4.6.1.2. Oligo-2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün Cu kompleksinin TG ve DTA eğrileri



OKFMF'nin Ni kompleksinin TG analizine göre (Şekil 4.4.6.1.3.); ilk bozunmanın 320 °C'de başladığı gözlemlendi. 1000 °C'de maddenin %89,40'i bozunmaya uğradığı başka deyişle 1000 °C'de maddenin %10,60'u kalıntı olarak ortamda kaldığı tespit edildi. %50 kütle kaybı ise 420 °C'de meydana geldi (Çizelge 4.4.6.1.1.).

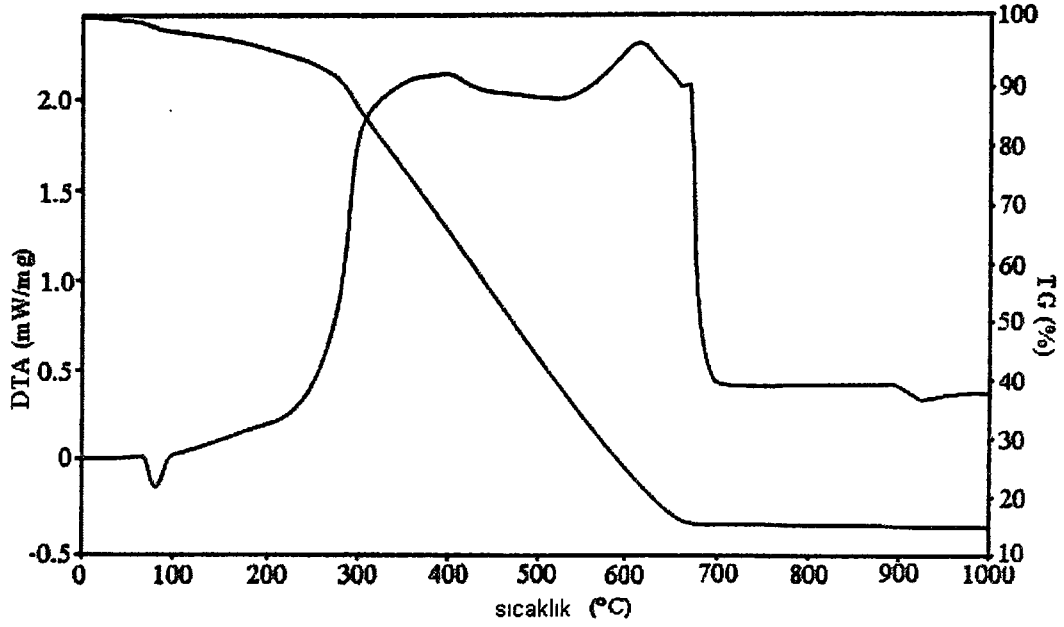
OKFMF'nin DTA analizine göre (Şekil 4.4.6.1.3.); 462°C'de ekzotermik pik gözlemlenmiştir.



Şekil 4.4.6.1.3. Oligo-2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün Ni kompleksinin TG ve DTA eğrileri

OKFMF'nin Co kompleksinin TG analizine göre (Şekil 4.4.6.1.4.); ilk bozunmanın 276 °C'de başladığı gözlemlendi. 1000 °C'de maddenin %93,65'ü bozunmaya uğradığı başka deyişle 1000 °C'de maddenin %6,35'i kalıntı olarak ortamda kaldığı tespit edildi. %50 kütle kaybı ise 420 °C'de meydana geldi (Çizelge 4.4.6.1.1.).

OKFMF'nin DTA analizine göre (Şekil 4.4.6.1.4.); 419°C ve 620°C'de iki ekzotermik pik gözlemlenmiştir.



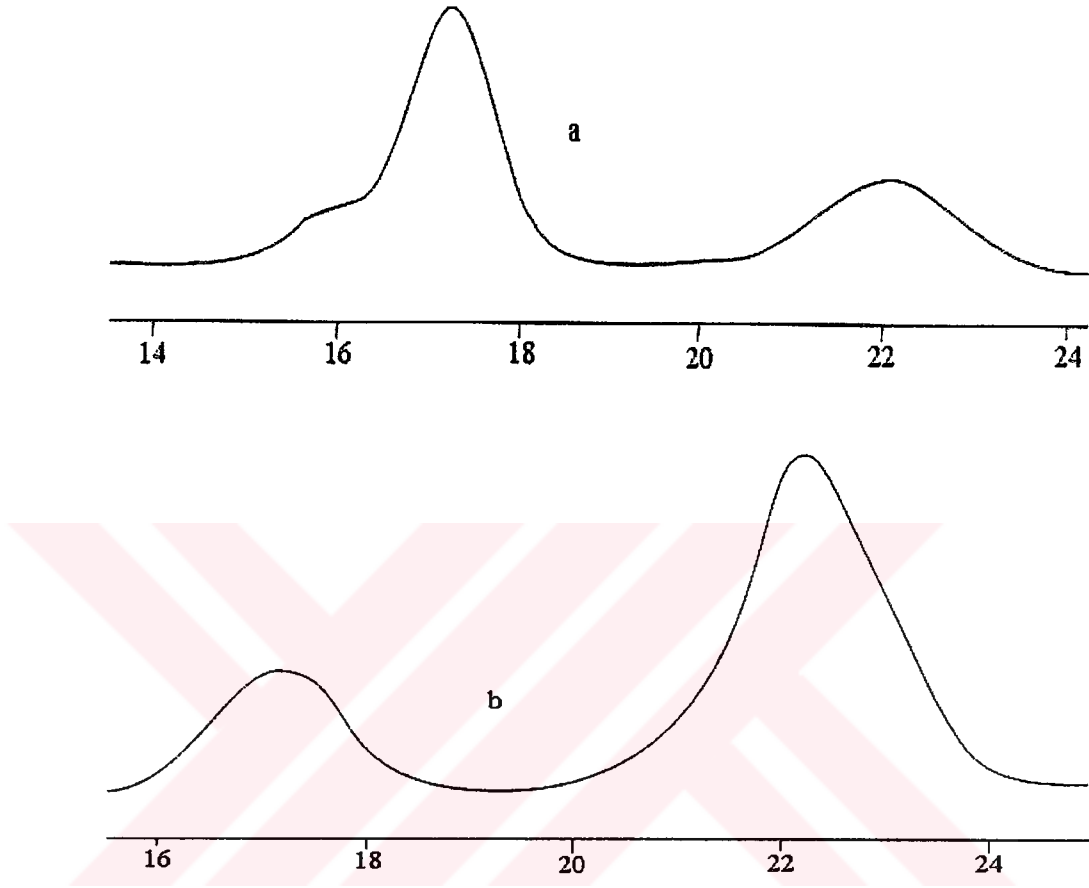
**Şekil 4.4.6.1.4.** Oligo-2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün Co kompleksinin TG ve DTA eğrileri

**Çizelge 4.4.6.1.1.** Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol ve komplekslerinin TG ve DTA eğrilerinin değerlendirilmesi

Bileşik	Bozunmaya Başlama Sıcaklığı, °C	1000 °C deki kütle kaybı, %	% 50 Bozunma Sıcaklığı °C)
OKFMF	200	88,06	540
OKFMF'in Ni kompleksi	320	89,40	420
OKFMF'in Cu kompleksi	236	91,74	440
OKFMF'in Co kompleksi	276	93,65	460

#### 4.4.7. Sentezlenen Oligomerlerin SEC Analizleri

O KFMF'nin SEC analizleri sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir (Şekil 4.4.7.1. ve Çizelge 4.4.7.1.)



Şekil 4.4.7.1. Oligo-2-(4-klorofenil)iminometilfenol'in SEC Analizleri

(a) OCPIMP (hava O<sub>2</sub>), (b) OCPIMP (NaOCl)

Hava oksijeni ortamında sentezlenen OKFMF'nin molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında, sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve Heterojenlik indeksi (HI) değerlerinin sırasıyla; 320, 715 ve 2,23 olarak bulundu. OKFMF'nin hava oksijeni ortamındaki kromotografisinde iki pik gözlenmiştir, bu iki pikten birincisi yüksek molekül ağırlıklıdır ve OKFMF'nin %66'sını oluşturur, ikincisi ise OKFMF'nin %34'ünü oluşturan düşük molekül ağırlıklı OKFMF'dir (Şekil 4.4.7.1.a.). Düşük molekül ağırlıklı OKFMF'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve Heterojenlik indeksi (HI) değerlerinin sırasıyla; 315, 398 ve 1,27, yüksek molekül ağırlıklı OKFMF'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve heterojenlik indeksi (HI) değerleri ise sırasıyla; 1245, 1716 ve 1,88 olarak bulunmuştur.

OKFMF'nin NaOCl ortamında sentezlenen sayıca ortalama molekül ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi sırasıyla; 468, 892 ve 1,91 olarak bulundu. OKFMF'nin NaOCl ortamında sentezlenen kromatografisinde de iki pik gözlenmiştir, yine bu iki pikten birincisi yüksek molekül ağırlıklıdır ve OKFMF'nin %34'ünü oluşturur, ikincisi ise OKFMF'nin %66'sını oluşturan düşük molekül ağırlıklı OKFMF'dir (Şekil 4.4.7.1.b.). Düşük molekül ağırlıklı OKFMF'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve Heterojenlik indeksi (HI) değerlerinin sırasıyla; 258, 283 ve 1,10, yüksek molekül ağırlıklı OKFMF'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı ( $M_n$ ), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ( $M_w$ ) ve heterojenlik indeksi (HI) değerleri ise sırasıyla; 1285, 1648 ve 1,28 olarak bulunmuştur.

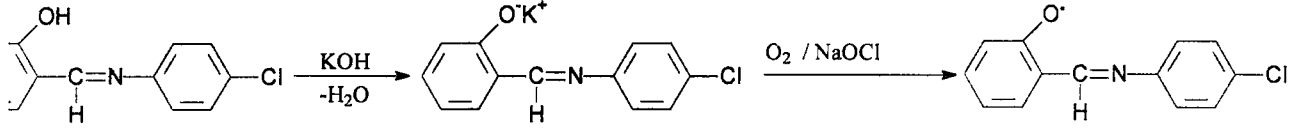
**Çizelge 4.4.7.1.** Oligo-2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'in a (Fraksiyon-I) %34 Hava O<sub>2</sub>, a (Fraksiyon-II) %66 Hava O<sub>2</sub>, b (Fraksiyon-I) %34 NaOCl, b (Fraksiyon-II) %66 NaOCl ortamındaki oksidatif polikondenzasyon ürünleri ile SEC Analiz sonuçları

<b>Bileşik</b>	<b><math>M_n</math></b>	<b><math>M_w</math></b>	<b>HI</b>
a (Fraksiyon-I)	1245	1716	1,88
a (Fraksiyon-II)	315	398	1,27
b (Fraksiyon-I)	258	283	1,10
b (Fraksiyon-II)	1285	1648	1,28

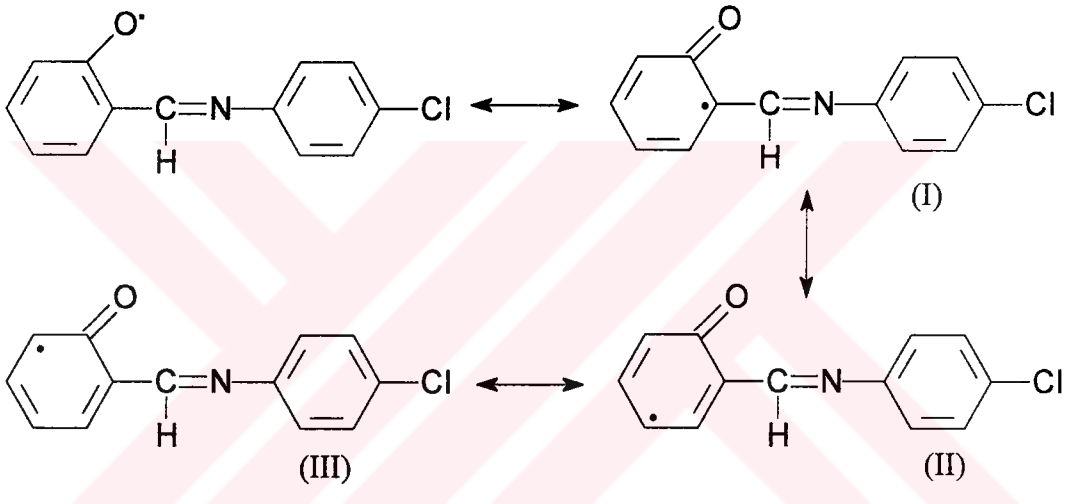
#### 4.5. 2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'ün Sentezi Oksidatif

##### Polikondenzasyon Reaksiyonunun Mekanizması

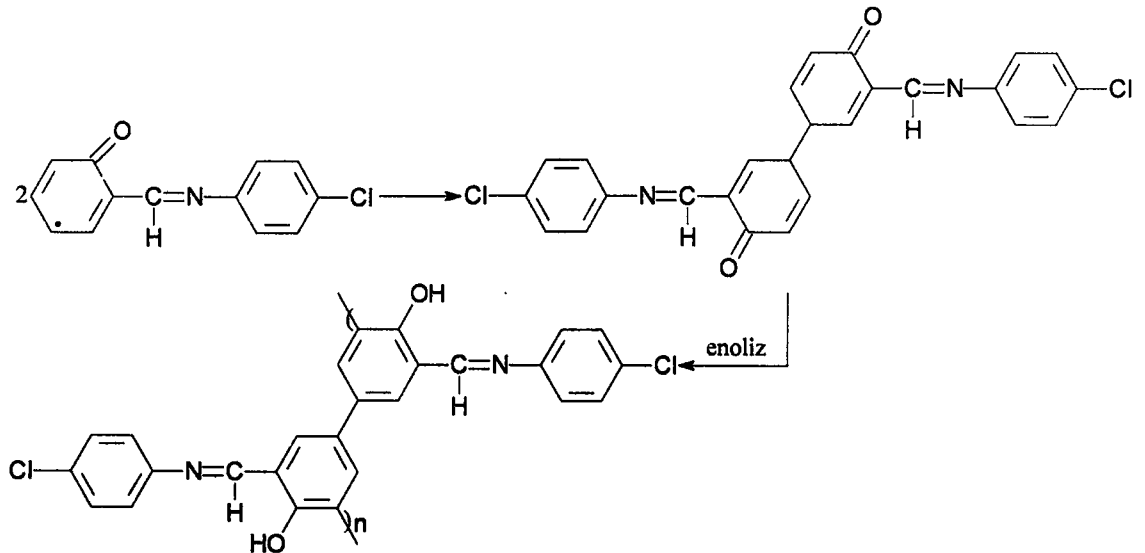
2-(4-Klorofenil)iminometilfenol'in bazik ortamda NaOCl, Hava (O<sub>2</sub>) oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu, radikal oluşumu ile başlar.



Oluşan bu radikallerin mezomerleri aşağıdaki şekilde yazılabilir.



II ve III, birbirleri ile katılarak uygun dimerik ve oligomerik yapılar dönüşürler.



## 5. SONUÇ

2-(4-klorofenil)iminometilfenol'ün (KFMF), NaOCl ve hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları belirlendi KFMF'nin maksimum dönüşümü, NaOCl kullanıldığında % 87,5 olarak belirlenirken, hava oksijeni ortamında ise % 62,8 olarak saptandı.

Sentezlenen OKFMF'nin NaOCl ve hava ortamında sentezlenen kromatografisinde iki pik gözlenmiştir; hava oksijeni ortamında sentezlenen OKFMF'nin sayıca ortalama molekül ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi sırasıyla; 320 g mol<sup>-1</sup>, 715 g mol<sup>-1</sup> ve 2,23; NaOCl ortamında sentezlenen OKFMF'nin ise sayıca ortalama molekül ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi sırasıyla; 468 g mol<sup>-1</sup>, 892 g mol<sup>-1</sup> ve 1,91 olarak bulundu.

Sentezlenen OKFMF'nin kimyasal ve spektral analizlerine bakıldığında, OKFMF'nin FT-IR spektrum verileri H-NMR sonuçlarını doğruladı. -OH grubunun bağlı olduğu aromatik halkanın o- ve p- pozisyonlarında polimerizasyonla oligomerik makromolekül oluştuğu gözlemlendi. Okisitletendirici olarak NaOCl kullanıldığında, en yüksek molekül ağırlığı ve molekül ağırlığı dağılımı elde edildi (M<sub>n</sub>: 468 g mol<sup>-1</sup>, M<sub>w</sub>: 892, HI: 1,91).

OKFMF'nin DTA ve TG analizlerine göre; oligomer 1000 °C de %11,94, oligomerin Co kompleksi %6,35, Ni %10,60, Cu %8,26 kalıntı bıraktıkları tespit edildi.

KFMF'nin polimerizasyonunda oksitletendirici olarak H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanıldığında oligomer elde edilemedi.

## 6. ÖZET

Bu çalışmada, 4-kloro anilinin (4-KA), Salisil aldehit ile kondenzasyonundan sentezlenen 2-(4-Klorofenil)İminometilfenol'ün (KFMF) değişik oksitleyiciler yanında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve ürünlerin özellikleri çalışıldı. KFMF'nin oksidatif polikondenzasyonunda oksitleyici olarak NaOCl ve hava oksijeni kullanıldı ve en iyi verim NaOCl (%87,5) ile elde edildi. Elde edilen ürünlerin yapıları UV-Vis, FT-IR ve <sup>1</sup>H-NMR ile karakterize edildi. Sentezlenen OKFMF'nin hava oksijeni ortamında sayıca ortalama molekül ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indeksi sırasıyla 320 g mol<sup>-1</sup>, 715 g mol<sup>-1</sup> ve 2,23; NaOCl ortamında ise 468 g mol<sup>-1</sup>, 892 g mol<sup>-1</sup> ve 1,91 olarak bulundu.

## 7. SUMMARY

In this study, properties of the products and the oxidative polycondensation reaction conditions of 2-(4-chlorophenyl) imino methyl phenol (CPIMP), synthesized from condensation of 4-chloroanilin and salicylaldehyde, were studied with various oxidants. NaOCl and Air (O<sub>2</sub>) were used as oxidant in polycondensation reaction of CPIMP and the most yield of CPIMP was obtained with NaOCl ( 87% ).

The products were characterized by UV-Vis, FT-IR and <sup>1</sup>H-NMR. The number average molecular weight (M<sub>n</sub>), mass average molecular weight (M<sub>w</sub>) and polydispersity index values (PDI) of 2-(4-chlorophenyl) imino methyl phenol (OCPIMP) synthesized using O<sub>2</sub> were found to be 320 g mol<sup>-1</sup>, 715 g mol<sup>-1</sup> and 2,23 respectively. On the other hand the number average molecular weight (M<sub>n</sub>), mass average molecular weight (M<sub>w</sub>) and polydispersity index values (PDI) of 2-(4-chlorophenyl) imino methyl phenol (OCPIMP) synthesized using NaOCl were found to be 468 g mol<sup>-1</sup>, 892 g mol<sup>-1</sup> and 1,91 respectively.



## 8.KAYNAKLAR

1. ANDERSON, S., ANDERSON,H.L, SANDERS, J.K., 1995, J. Chem.Soc. Perkin Trans.,1,2247-2254
2. AMARAL, L.DO.; SANDSTORM, W.A. and CORDES, E.H., 1966, J. Amer. Chem. Soc., 88, 2225-2233
3. BERLİN, A.A., RAHİMOV, A.V., 1962, İzvestia AN SSSR OKN, 1839
4. DELMAN, A.D., STEİN, A.A., SİMMS, B.B., 1967, J. Macromol. Sci., A1(1), 147
5. DIAZ, F.R., MORENO, J., TAGLE, L.H., EAST, G.A., RADİC, D., 1999, Synthetic Metals, 100, 187-193
6. EROL, E., 1975, 3-6-Diaza-2,7-diokso-1,8-bis(salisiliden imin)oktan'ın Muhtelif Transizyon Metalleriyle Kompleks Formasyonu ve Yapılarının Aydınlatılması. (Doktora Tezi) İ.T.Ü. MMF Anorganik ve Analitik Kimya Kürsüsü.
7. FESSENDEN, R.J., FESSENDEN J.S., 1992, Organik Kimya, Çeviri Ed. Tahsin Uyar, Güneş Kitabevi, ANKARA.
8. GAVRANIC, M.; KAITHER, B. and MESTROVIC, E., 1996, J. Chem. Cristallography, 26, No:1
9. HAUSER, M., 1967, J. Org. Chem., 32, 1479
10. HAYAT, A.S., ENDRESS, Y.F., 1965, Polym.Letter., 3, p.887
11. HOLM, R.H.; EVERET, G.W. and CHAKRAVORTY, A., 1966, Progress in Inorganic Chemistry, Vol:7, Newyork Interscience (Ed. Cotton, F.A.)
12. KAYA, İ., DEMİR, H.Ö. and VİLAYETOĞLU, A.R., 2002 Synthetic Metals, 126 (2,3) 183-191
13. KAYA, İ, and VİLAYETOĞLU, A.R., 2002, J. App. Polymer Science , 85(1), 218-226
14. KAYA, İ, VİLAYETOĞLU and TOPAK, H, 2002, J. Appl. Polymer Science, 85(9), 2004-2013

15. KAYA, İ., VİLAYETOĞLU, A.R, and MART, H, Polymer 42 (11) 4859-65, 2001
16. KAYA, İ., YILDIZ, M., KOYUNCU, S., 2002, Synthetic Metals, 128(3), 267-272
17. KAYA, İ., GÜLEL, R., ŞENOL, D., 2003, Poly. Anal. and Charact., accepted for publication, in press
18. KAYA, İ., ŞENOL, D., 2003, J. Appl. Poly. Sci., 90 (2) 442.
19. KURBANOVA, R. 1995, Polimer Kimyası, S.Ü. Fen edebiyat Fakültesi Ders Kitabı, N 15, KONYA.
20. KOVACIĆ, P., SPEIGHT, J.G., KOCH, F.W., 1971, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., C5(2), 295-386
21. LI, W., WAN, M., 1994, Solid State Com., 92(8), 629-633
22. MAMEDOV, B.A., RAGİMOV, A.V., LİOGONKY, B.I., 1987, Kinetika Kataliz, 28, N4, s.790
23. MACKAY, L., WYLİE, R.S., SANDERS, J.K., 1994, J. Am. Chem. Soc., 116, 3141
24. MARVEL, C.S., TORKOY, N., 1958, J. Am. Chem. Soc., 80, 232
25. PATEL, M., CASSİDY, P., FİTCH, J., 1986, Inorg. Chim. Acta., 118,33
26. PİŞKİN, E., 1987, Polimer Teknolojisine Giriş, Hacettepe Ün. Yayınları, Ankara
27. PRATT, E.F. and KAMLET, M.J., 1961, J. Org. Chem., 23, 535-539
28. RAGİMOV, A.V., NAGİEV, A.Y., KUZAEV, A.I., and LİOGANKY, B.I., 1388-1390, Polymer, 1982, Vol.23
29. RAGİMOV, A.V., MAMEDOV, B.A., HÜSEYİNOV, S.A., RAGİMOV, İ.İ., 1984, Visokomol.Soyed., 25A,N4,s.276.
30. RAGİMOV, A.V., İSMAYİLOVA, Ç.O., LİOGONKY, B.I., 1985, Visokomol.Soyed.,27A,N2, 289.

31. RAGİMOV, A.V., İSMAYİLOVA, Ç.O., MAMEDOV, B.A., 1987 Azerb. Chim. Jurnal, N1, 105.
32. RAGİMOV, A.V., MAMEDOV, B.A., 1988, Kinetika i Kataliz, 29, N 2, 316.
33. RAGİMOV, A.V., MUSTAFAEVA, S.I., MAMEDOV, B.A., 1989, Polymer, 60, N10, 1851
34. RAGİMOV, A.V., BABAYEVA, Ş. B., MAMEDOV, B.A., 1994, Visokomol. Soyed., b36, N1, 148-151
35. RAGİMOV, A.V., MAMEDOV, B.A., YASAMOVA, S. Y., 1997, Polymer, 43, 343-346.
36. REEVES, R.L., 1966, Chemistry of Carbonyl Group, Chapter 12, Bristol. Ed. Patai, S. Interscience Publishers
37. REDDELIEN, G., 1910, Chemische Berichte, 43, 2476-2480
38. SALMAN, S.R.; FARRANT, R.D.; LINDON, J.C., 1991, Spectroscopy Letters, 24(9), 1071-1078
39. SALMAN, S.R.; SHAWKAT, S.H. and AL-OBAIDI, G.M., 1990, Canadian Journal of Spectroscopy, 35, No:2, 25-27
40. SAÇAK M., 2002, Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, ISBN:975-8640-27-5
41. SUH, S.C., SHİM, S.C., 2000, Synthetic Metals, 114, 91-95
42. SUN, W., GAO, X., LU, F., 1997, J. Appl. Polym. Sci, 64, 2309-2315
43. SCHİFF, H., 1869, Annalen der Chemie, 150, 193-200
44. STACY, G.W.; ETTLİNG, B. and PAPA, A.J., 1964, J. Org. Chem., 29, 1537-1540
45. TRYUPİNA, V.M., BİKKULOV, A.Z., KOVALENKO, Y.N., 1972, Sbornik Trudov Enstituta, N9, 207

46. TÜZÜN, C., 1999, Organik Kimya, Ankara, Palme Yayın Dağıtım, 181-185
47. WALTER, C.J., ANDERSON, H.L., SANDERS, J.K., 1993, J. Chem. Soc., 458
48. WAGNER, E.C., 1954, J. Org. Chem., 19,1862-1879
49. YÜKSEL, M., 1975, N-(Glisil)- $\alpha$ -pikolilamin ve N-(salisiden imino aset)- $\alpha$ -pikililamin'in Transizyon Metalleri ile Kompleks Formasyonu ve Yapılarının Aydınlatılması, (Doktora tezi), İzmir Ege Üniversitesi Fen Fakültesi



## TEŞEKKÜR

Öğrencilik ve meslek hayatım boyunca benden destek, ilgi ve hoşgörüsünü esirgemeyen, bu çalışmanın her safhasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım Sayın Hocam Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR'e ve Doç. Dr. İsmet KAYA'ya hayat boyu saygı ve şükranlarımı sunarım.

Benim bu durumlara gelmemde büyük emeği olan Anne ve Babama teşekkür ederim.

Benden maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen arkadaşım Arş.Gör. Sermet KOYUNCU'ya teşekkür ederim

Ayrıca çalışmalarımda yardımcı olan ve desteğini esirgemeyen Arş.Gör.Süleyman ÇULHAOĞLU'na, maddelerimin GPC ölçümlerini yapan Arş. Gör. Dilek ŞENOL'a teşekkürler ederim.

## **ÖZGEÇMİŞ**

**Adı Soyadı: Bayram KIZILKAYA**

**Doğum Yeri ve Yılı: Malatya / Pütürge- 1977**

**Adres: İnönü Mh. Hakan Cad. Şirinler Sit. A Blk. 6/32 Sefaköy/İSTANBUL**

### **Eğitim durumu**

**1984-1989: İSTANBUL-Sancaktar Hayrettin İlkokulu**

**1989-1992: İSTANBUL-Kocamustafapaşa Lisesi**

**1992-1995: İSTANBUL-Bahçelievler Lisesi**

**1996-2000: ÇANAKKALE- Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat  
Fakültesi-Kimya Bölümü**