

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

OLİGO 2-HİDROKSİ-1-NAFTALDEHİTİN SCHİFF BAZI  
OLİGOMERLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ

114252

YÜKSEK LİSANS TEZİ

T.C. YÜKSEKÖĞRETİM KURULU  
DOKÜMANTASYON MERKEZİ

Dilek ŞENOL

114252

ÇANAKKALE-2001

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

**OLİGO 2-HİDROKSİ-1-NAFTALDEHİTİN SCHİFF BAZI  
OLİGOMERLERİNİN SENTEZİ VE ÖZELLİKLERİNİN  
İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**






**Dilek ŞENOL**

**ÇANAKKALE-2001**

**Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Araştırma Fonu tarafından  
desteklenmiştir. (Proje No:2000/04)**


Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğüne,

Bu araştırma jürimiz tarafından Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans Tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan :  Prof. Dr. Cemil ÖĞRETİR  
Üye :  Prof. Dr. Eyyüp Özdemir  
Üye :  Yrd. Doç. Dr. İsmet KAYA  
Üye :  Yrd. Doç. Dr. Şirin GÜLTEN  
Üye :  Yrd. Doç. Dr. Cahit AKBÜL

Kod No : 43

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylıyorum.


## ÖZ

Bu çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaldehitin, hava oksijeni, sodyumhipoklorit ve  $H_2O_2$  ile oksidatif polikondensasyon reaksiyon koşulları ve ürünleri incelendi.  $NaOCl$ 'nin  $O_2$  ve  $H_2O_2$ 'den daha aktif olduğu gözlemlendi. Optimum reaksiyon şartları belirlendi. OHNA, HNA'nın hava oksijeni,  $H_2O_2$  ve  $NaOCl$ 'nin 50-95°C arasında, bazik sulu çözelti ortamında, oksidatif polikondensasyonundan sentezlendi. Ürünler,  $^1H-NMR$ , FT-IR, UV-Vis, elementel analiz ve TGA ile karakterize edildi. HNA'nın yaklaşık % 67'si OHNA'ya dönüştüğü anlaşıldı. TGA, OHNA'nın termo-oksidatif bozunmaya dirençli olduğunu gösterdi. OHNA'nın kütle kaybı 500°C'de %30.56 olarak bulundu. Ayrıca OHNA'nın anilin, *p*-aminofenol ve trietilenglikol-*bis*-(4-aminofenileter) ile kondensasyonundan yeni oligomerik Schiff bazları sentezlendi bunların yapı özellikleri belirlendi.

**Anahtar Kelimeler:** Oligo 2-hidroksi-1-naftaldehitin sentezi ve karakterizasyonu, oksidatif polikondensasyon, oligomer schiff bazları.

## ABSTRACT

In this study, oxidative polycondensation reaction conditions and the products of 2-hydroxy-1-naphtaldehyde with air oxygen sodium hypochloride and  $H_2O_2$  were studied. NaOCl was observed to be more active than  $O_2$  and  $H_2O_2$  and their optimum reaction conditions were determined. OHNA was synthesized from the oxidative polycondensation of HNA with air oxygen,  $H_2O_2$ , NaOCl in an aqueous alkaline medium between 50-95°C, the products were characterized by  $^1H$ -NMR, FT-IR, UV-Vis, elemental analysis and TGA. About 67% HNA was observed to be converted into OHNA. TGA analysis showed that the OHNA resistant to thermo-oxidative decomposition. The weight loss of OHNA were found to be % 38 at 500°C. New oligomeric Schiff-bases were synthesized from condensation of OHNA with aniline, *p*-aminophenol and triethyleneglycol-*bis*-(4-aminophenyleter) and their the structures and properties were determined.

**Key words:** Synthesis and characterization of oligo-2-hydroxy-1-naphtaldehyde, oxidative polycondensation, oligomer-Schiff bases.

## **SİMGELER VE KISALTMALAR**

<b><u>Simge</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
TGA	Termal Gravimetrik Analiz
$M_n$	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
$M_w$	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
$M_v$	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı
$M_z$	Ortalama Molekül Ağırlığı
IR	Infrared Spektrometresi
UV-VIS	Ultraviyole Görünür Bölge Spektrometresi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
GPC	Jel Permatasyon Kromatografisi
HNA	2-hidroksi-1-naftaldehit
OHNA	Oligo-2-hidroksi-1-naftaldehit
OHNA-1	Oligo-2-hidroksi-1-naftaldehit'in suda çözünmeyen kısmı
OHNA-2	Oligo-2-hidroksi-1-naftaldehit'in suda çözünen kısmı

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge No</u>	<u>Cizelge Adı</u>	<u>Sayfa No</u>
Çizelge 4.1.1.	2-hidroksi-1-naftaldehit'in bazik sulu çözelti ortamında hava oksijeni ile oksidatif polikondensasyon şartlarının, oligomerlerinin verimine etkisi.....	35
Çizelge 4.1.2.	2-hidroksi-1-naftaldehit'in bazik sulu çözelti ortamında sodyum hipoklorit ile oksidatif polikondensasyon şartlarının, oligomerlerinin verimine etkisi.....	36
Çizelge 4.1.3.	2-hidroksi-1-naftaldehit'in bazik sulu çözelti ortamında hidrojen peroksit ile oksidatif polikondensasyon şartlarının, oligomerlerinin verimine etkisi.....	37
Çizelge 4.3.1.3.	Bileşiklerin <sup>1</sup> H-NMR değerleri.....	47

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 4.3.1.	2-hidroksi-1-naftaldehitin UV-Vis spektrumu .....	40
Şekil 4.3.2.	2-hidroksi-1-naftaldehitin hava O <sub>2</sub> ile olan UV-Vis Spektrumu.....	41
Şekil 4.3.2.1.	Oligo-naftaldehitten oluşan Schiff bazlarının (Anilin, p-aminofenol, Trietilenglikol- <i>bis</i> -(4-aminofenileter)) UV-Vis Spektrumu.....	44
Şekil 4.3.1.4.	OHNA'nın Termogravimetrik Analiz Eğrileri .....	48
Şekil 4.3.1.5.	Schiff Bazlarının Termogravimetrik Analiz Eğrileri.....	49
Şekil 4.3.1.2.1	2-hidroksi-1-naftaldehitin FT-IR spektrumu.....	58
Şekil 4.3.1.2.2.	2-hidroksi-1-naftaldehitin NaOCl ile olan FT-IR spektrumu.....	59
Şekil 4.3.1.2.3.	2-hidroksi-1-naftaldehitin hava O <sub>2</sub> ile olan FT-IR spektrumu.....	60
Şekil 4.3.1.2.4.	2-hidroksi-1-naftaldehitin H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile olan FT-IR spektrumu.....	61
Şekil 4.3.1.3.1.	Oligo-2-hidroksi-1-naftaldehitin (0-14 ppm) <sup>1</sup> H-NMR. spektrumu.....	62
Şekil 4.3.1.3.2.	Oligo-2-hidroksi-1-naftaldehitin (6-10ppm) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	63
Şekil 4.3.1.3.3.	Oligo-2-hidroksi-1-naftaldehitin (11-15 ppm) <sup>1</sup> H-NMR spektrumu.....	64



# İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	III
ÇİZELGELER.....	IV
ŞEKİLLER .....	V
İÇİNDEKİLER .....	VI

## 1. GİRİŞ.....1

1.1.Yüksek Moleküllü Polimerlerin Küçük Moleküllü Monomerlerden Farkları.....	1
1.2.Polimerlerin Sınıflandırılması .....	2
1.2.1.Kaynağına Göre Polimerler.....	2
1.2.2.Yapılarına Göre Polimerler .....	3
1.2.3.Zincirin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına Göre Polimerler.....	4
1.2.4.Sentezleme Tepkisine Göre Polimerler.....	4
1.2.5.Zincir Yapısına Göre Sınıflandırma.....	5
1.2.6.Uzaydaki Yapılarına Göre Polimerler .....	5
1.2.7.Isısal Davranışlarına Göre Polimerler.....	5
1.3.Polimerizasyon Reaksiyonları.....	5
1.3.1.Katılma Polimerizasyonu.....	6
1.3.1.1.Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu ..	6
1.3.1.2.İyonik Polimerizasyon (Anyonik-Katyonik).....	10
1.4.Homopolimerler.....	12
1.5.Kopolimerler.....	12
1.6.Polimerlerin Bazı Termal Özellikleri.....	13
1.6.1 Diferansiyel Termal Analiz.....	13
1.6.2 Termogravimetrik Metod.....	13
1.7.Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı.....	14
1.7.1.Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı( $M_n$ ).....	14
1.7.2.Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı( $M_w$ ) .....	15
1.7.3.Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı( $M_v$ ).....	15
1.7.4.z- Ortalama Molekül Ağırlığı( $M_z$ ).....	15

1.8.Molekül Ağırlığı Dağılımı .....	15
1.9. Molekül Ağırlığı Dağılımının Bulunmasında Kullanılan Yöntemler .....	16
<b>2.ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....</b>	<b>17</b>
2.1.Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları ve Konjuge Bağlı Oligofenoller.....	17
2.2. Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyonları .....	22
2.2.1.Temel Özellikleri ve Uygulama Alanları.....	22
2.2.2.Polifenollerin Temel Özellikleri ve Kullanım Alanları.....	25
2.2.3.Polieteler .....	28
2.2.4 Schiff Bazları.....	29
2.2.4.1 Oligomer Schiff Bazları.....	30
<b>3.MATERYAL VE YÖNTEM.....</b>	<b>31</b>
3.1.MATERYAL.....	31
3.1.1.Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	31
3.1.2.Kullanılan Aletler.....	32
3.2.YÖNTEM .....	33
3.2.1.2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in Hava Oksijeni ile Oksidatif Polikondensasyonu.....	33
3.2.2.2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in NaOCl ile Oksidatif Polikondensasyonu.....	33
3.2.3. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile Oksidatif Polikondensasyonu.....	33
3.2.4.Oligo-2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in Schiff Bazlarının Sentezi.....	34
3.2.5.Kullanılan Analiz Yöntemleri.....	34
<b>4.ARAŞTIRMA BULGULARI.....</b>	<b>35</b>
4.1.2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in Bazık Sulu Çözelti Ortamında Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyon Şartlarının Araştırılması.....	35
4.1.1. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in Hava Oksijeni ile Oksidatif Polikondensasyonu.....	35
4.1.2. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in NaOCl ile Oksidatif Polikondensasyonu	36

4.1.3. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ile Oksidatif Polikondensasyonu	37
4.2.2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyon	
Ürünlerinin Yapı ve Özelliklerinin Araştırılması.....	38
4.2.1.Fiziksel Özellikleri.....	38
4.2.2.Kimyasal Özellikleri.....	38
4.3.Sentezlenen Maddelerin Yapılarının Aydınlatılması	40
4.3.1.UV-Vis Spektrumları.....	42
4.3.1.2. FT-IR Spektrumları.....	42
4.3.2.Oligo Naftaldehitten Oluşan Schiff Bazlarının Yapı Analizi.....	43
4.3.2.1.UV-Vis Spektrumları.....	44
4.3.2.2.Oligo 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Schiff Bazlarının Sentezi ve Özelliklerinin Araştırılması.....	45
4.3.1.3. <sup>1</sup> H-NMR Spektrumları.....	46
4.3.1.4.Oligo 2-Hidroksi-1-Naftaldehit ve Onun Schiff Bazlarının Termal Analizi.....	48
4.4. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in Oksidatif Polikondensasyon	
Reaksiyon Mekanizması	49
<b>5.TARTIŞMA VE SONUÇ.....</b>	<b>52</b>
<b>6.ÖZET.....</b>	<b>53</b>
<b>7.SUMMARY.....</b>	<b>54</b>
<b>8.KAYNAKLAR.....</b>	<b>55</b>
EKLER.....	
TEŞEKKÜR.....	
ÖZGEÇMİŞ.....	

## 1. GİRİŞ

Konjuge bağı oligofenoller ve türevleri, elektron yapı özelliklerinden dolayı paramagnetizme, yarı iletkenliğe, radyasyon, ve sıcaklığa karşı dayanıklılık gösterirler. -OH gruplarının, kimyasal aktifliğinden dolayı oligofenoller, sıcaklığa dayanıklı yapışkanların, poliepoksitlerin, hazırlanmasında kullanılırlar. Oligofenollerin yapılarında diğer fonksiyonlu grupların bulunması onların kimyasal özelliklerini ve kullanım alanlarını genişletir.

Polifenoller, uzay ve uçak sanayinde makine yapımı ve roket teknolojisinde elektroteknik, radyoteknik tutkal, boya, cam, grafit yapımında kullanılırlar. Bu yönde 1960'lı yıllardan itibaren yürütülen düzenli ve temel araştırmalar ( RAGIMOV AV.,1962) konjuge bağı oligo ve polifenollerin, onların çeşitli türevlerinin sentez yöntemlerinin hazırlanması ve geniş alanda uygulanmasına neden olmuştur. Bu polifenoller yapı birimleri birbirleriyle aromatik konjuge bağlarla bağlandıklarından ve  $\pi$  elektronlarının zincir boyu kayması sonucu iç enerjileri düşer ve büyük kararlılık kazanılır.(BERLIN A.A., 1960 ) Hidroksil grupları polifenollere yüksek reaktivlikle birlikte bir takım ek avantajlarda sağlarlar. Böylece imal ve uygulamada gerekli olan çözünürlük ve erime niteliği kazandırılırlar.

Yapısında iki farklı nitelikli, örneğin; -OH -CHO grupları içeren maddeler farklı ve zengin kimyasal reaksiyonlara sahip olduklarından çeşitli modifikasyonlarla birçok tür yeni polimerler ve polimer malzemeler elde edilebilir. Bu polimerlerden sentezlenen schiff bazları ile birçok değişken valanslı metallerin gerekli kompleks oluşumları sağlanabilir. Ve epoksi maddelerinin polimerleşmesini kataliz eder.

### 1.1. Yüksek Moleküllü Polimerlerin Küçük Moleküllü Monomerlerden Farkları

Polimerik maddelerin kimyasal ve fiziksel özellikleri basit maddelerden tamamen farklıdır. Mesela, küçük moleküllü monomerler genellikle gaz veya sıvı halde bulunurken, polimerler ise büyük moleküllü oldukları için katı ve serttirler. Küçük moleküllü monomerler genellikle çözücülerde kolay çözünürler. Yüksek

moleküllü polimerler hem zor çözünürler, hemde çözüme şekilleri küçük moleküllerden tamamen farklıdır. Çünkü çözücü molekülleri, polimer molekülünden çok küçük olduğu için önce polimerin içine difüzenirler, bu sebeple polimer hacmi 1000 kat daha artarak şişer. Sonuçta moleküller arasındaki bağ kuvvetleri zayıflar ve moleküller birbirinden ayrılarak çözeltiliye geçerler. Küçük molekülü bileşiklerin çözeltileri şeffaf oldukları halde yüksek molekülü polimerlerin çözeltilerinde ışığın dağılması gözlenir. Küçük molekülü bileşiklerin kristalleşmesi genellikle kolay ve belli bir sıcaklıkta olduğu halde yüksek molekülü polimerler için kristalleşme prosesi çok zor ve geniş bir sıcaklık aralığında olmaktadır. Makro molekülü bileşikler için sıcaklık azaldıkça sistemin viskozitesi artar ve makro moleküller kendi hallerini zor değiştirirler. Bunun için polimerlerin, eriyik halden katı haline dönüştüklerinde camsılaşma hali görülür. Yüksek molekülü polimerlerin camlaşma hali geniş sıcaklık aralığında olur. Polimerik maddeler küçük molekülü monomerlerden farklı olarak yüksek elastiklik kabiliyetine sahiptirler. Yine polimer maddeler küçük molekülü monomerlerden farklı olarak, yüksek molekülü polimerlerin çözeltilerinden veya eriyik halinden ince tabakalar meydana getirebilirler.

Polimerik maddeler yukarıda sayılan özelliklere sahip oldukları için teknikte büyük önem kazanmışlardır. Sanayiinin bütün sahalarında polimer maddeler kullanılmaktadır. Polimerler; sertliğine, yüksek sıcaklığa ve darbeye karşı dayanıklılığına, yüksek dielektrikliğine, korozyona karşı dayanıklılığına ve adhezyon kabiliyetine göre geniş kullanım alanına sahiptirler.

## **1.2. Polimerlerin Sınıflandırması**

### **1.2.1. Kaynağına Göre Polimerler**

Polimerler elde edildiği kaynağına göre sentetik ve doğal olmak üzere ikiye ayrılırlar.

Doğal Polimerler; Tabiattaki canlı varlıkların bünyelerinde oluşmuş ürünlerdir. Mesela, doğada bulunan ve yaşamın temel maddelerinden olan selüloz, proteinler ve nişasta gibi örneklere ek olarak; zambak, lignin ve doğal kauçuklar polimerlere örnek olarak verilebilir.

Yapay Polimerler; Monomerlerden sentezlenen polimerlerdir. Bunlar, monomerlerden başlayarak endüstride sentez edilen polipropilen, polietilen, polistiren gibi polimerlerdir.

### 1.2.2. Yapılarına Göre Polimerler

Organik ve inorganik polimerler olarak genel iki gruba ayrılabilir. Bu gruplar kendi içlerinde de;

#### A) İnorganik polimerler

- Yapay inorganik polimerler
- Doğal inorganik polimerler

#### B) Organik polimerler

- Yapay organik polimerler
- Doğal organik polimerler

şeklinde de kısımlara ayırmak mümkündür.

Organik Polimerler; organik moleküllerden oluşmuş polimerlerdir. Organik polimerler, zincir yapısına göre organik-doğal polimerlerle organik-yapay polimerler olmak üzere ikiye ayrılabilir. Organik-yapay polimerlerin yapılarında karbon atomlarından başka, hidrojen, oksijen, kükürt atomları bulunabilir. Oysaki organik-doğal polimerlerin zincirlerinin temelini karbon atomları oluşturur. Bu polimerlere, yüksek molekülü, doymuş, doymamış ve aromatik hidrokarbonlar örnek verilebilir. Organik-yapay polimerlerin temel zincirinde karbon ve hidrojen atomlarının yanında azot, oksijen, kükürt, fosfor, flor, klor gibi heteroatomlar da bulunabilir. Bunların isimleri zinciri ihtiva eden heteroatoma göre okunur. Polioksimetilen, Poliamid gibi.

İnorganik Polimerler; Bu polimerlerin yapısında karbon atomu bulunmaz, onun yerine silisyum, germanyum, arsenik vs. elementler olabilir. Polifosforik asitler örnek olarak verilebilir.

### 1.2.3. Zincirin Fiziksel ve Kimyasal Yapısına göre Polimerler

Zincirin fiziksel ve kimyasal yapısına göre polimerleri üçe ayırarak sınıflandırmak mümkündür.

- a) Doğrusal düz (Lineer) zincirli polimerler.
- b) Dallanmış polimerler.
- c) Çapraz (Ağ Örgülü) bağlı polimerler.

Organik yapay polimerler dikkate alınır, polimer zincirinde karbon atomları bulunur ve [-C-C-C-C-] şeklinde bir temel yapı vardır. Zincir üzerinde dallanma ve çapraz bağlanma yoktur. Yalnız lineer zincirin fiziksel anlamda alınmaması gerekmektedir. Çünkü, tarif olarak lineer zinciri, zincirdeki her karbon atomunun diğer iki karbon ve hidrojen atomları ile dört bağ yapması anlamında kimyasal bir tanımlamadır. Dallanmış polimerlerde ise, karbon atomu en az diğer üç karbon atomu ve bir hidrojen atomu ile bağ yapmaktadır ve dallanmanın her dalı bir zincire aittir. Eğer dallar birden fazla zincire ait ise (zincirler arasında ise) çapraz bağlar oluşur. Çapraz bağların çok veya az olması, dallanma miktarı veya dallanmanın hiç bulunmaması polimerlerde mekanik özellikleri çok etkileyen faktörlerdir.

### 1.2.4. Sentezleme Tepkisine Göre Polimerler

Sentezleme tepkimesine göre polimerlere, basamaklı (kondensasyon) polimerler ve zincir (katılma) polimerleri olarak iki genel grupta toplanır. Basamaklı polimerlerde, iki veya daha fazla fonksiyonlu moleküllerin kondensasyon sonucu bağlanması söz konusudur.

Zincir-katılma polimerlerinde ise; iyon (anyon ve katyon) veya bir elektronun bulunması (serbest radikal) içeren etkin bir madde konumundaki zincirlerin doğrudan tepkimesi ile polimerler oluşur.

Gerek basamaklı, gerekse zincir polimerlerinde, uygun fonksiyonlu grup veya grupların varlığı esastır (BAYSAL, 1981).

### **1.2.5. Zincir Yapısına Göre Sınıflandırma**

Polimerler tek bir monomerden veya birkaç çeşit monomerden meydana gelişlerine göre homopolimerler ve kopolimerler olarak ikiye ayrılır. Polimerler, tek tür birimlerden oluşuyorsa homopolimer, birden fazla sayıda farklı birimden oluşuyorsa kopolimer adını alır. Polietilen, polisitiren, polivinilklorür homopolimerlere, epoksit ile glikolün katılma reaksiyonu sonucu oluşan polimerler de kopolimerlere örnek olarak verilebilir.

### **1.2.6. Uzaydaki Yapılarına Göre Polimerler**

Polimerler grubunun uzaydaki yönelişlerine göre polimerler izotaktik, sindiotaktik ve ataktik olmak üzere üçe ayrılır. Mesela propilen polimerinin stereospesifikliğı üzerinde inceleme yapıldığında polimere bağlanan metil gruplarının üç şekilde düzenlendiğı görülür.

- a. Bağlanan metil grupları uzayda polimer zincirinin bir tarafında yani altta veya üstte dizildiklerinde izotaktik , polimer .
- b. Bağlanan metil grupları uzayda polimer zincirinin bir altında bir üstünde dizildiklerinde sindiotaktik , polimer .
- c. Bağlanan metil grupları uzayda polimer zinciri boyunca altta ve üstte dağınık halde dizildiklerinde ataktik polimer adını alır.

### **1.2.7. Isısal Davranışlarına Göre Polimerler**

Polimerler ısısal davranışlarına göre termoplastik ve termoset olmak üzere ikiye ayrılırlar. Termoplastikler düz zincirli polimerlerdir. Isıtıldıklarında önce yumuşarlar, sonra erirler. Isıtılarak kalıplarda şekillendirilebilirler. Mesela, polietilen, polisitiren gibi. Termosetler çapraz bağlı polimerlerdir. Isıtıldıklarında yumuşamazlar, şekil değıştirmezler ve kalıplanamazlar. Daha fazla ısıtıldıklarında ise yanarlar.

## **1.3. Polimerizasyon Reaksiyonları**

Polimerizasyon reaksiyonları, kondensasyon reaksiyonları veya katılma reaksiyonlarıdır. Kondensasyon polimerizasyonunda polimer oluşumu adım adım



ilerler, bir sonraki reaksiyon adımı için dayanıklı moleküller var oluncaya kadar dimer, trimer vs. çeşitli ara ürünler oluşur.

Katılma reaksiyonu esnasında ara ürün oldukça kısa ömürlü radikaller veya iyonlar olduğu için dayanıklı bileşikler meydana gelmez. Polimer zincirinin oluşumu bir saniyeden daha az bir süre içerisinde ve birden bire meydana gelir. Çift bağda polimerizasyon tipik bir katılma reaksiyonudur.

Monomerlerin polimere dönüşü iki şekilde yapılır.

1.Kondensasyon polimerizasyonu.

2.Katılma polimerizasyonu.: Katılma polimerizasyonu iki şekilde yapılır.

a) Serbest radikal zincir polimerizasyonu.

b)İyonik (Anyonik-kasyonik) polimerizasyon.

### **1.3.1 Katılma Polimerizasyonu**

Bu tür polimerizasyonda monomerler doğrudan birbirine katılarak makromolekül zincirini oluştururlar. Bu türde, genellikle doymamış bağlar içeren bütadien, etilen, sitiren vb. gibi dien veya vinil monomerlerinin polimerizasyonu söz konusudur.

Katılma polimerizasyonu serbest radikaller, iyonlar (kasyon veya anyon) veya koordinasyon kompleks sistemleri üzerinden yürüyebilir. Bütün bu zincir polimerizasyon yöntemlerinin en önemli ortak özelliği, polimer zincirinin çok kısa sürede yüksek molekül ağırlığına ulaşmasıdır. Reaksiyon başlamasından çok kısa bir süre sonra dahi, ortamda çok az fakat yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok sayıda monomer vardır. Zamanın ilerlemesiyle monomerin polimere dönüşümü artar ancak oluşan polimerin molekül ağırlığı genellikle değişmez.

#### **1.3.1.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu**

Serbest radikal, ortaklanmamış elektron içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktedden dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü, izole edilmeyen ara ürünlerdir (FESSENDEN, 1992).

Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler, serbest radikal karakterindedir. Radikalik başlatıcılarla oluşturulan bu aktif merkezler, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak polimer zincirlerine dönüştürler. Aktif merkezlerin meydana gelişi monomer katarak büyümesi ve sonlanması temel tepkimesi yanında transfer tepkimelerde radikal zincir polimerleşmesi mekanizmasında yer alır. Polimerleşme üç ayrı basamakta meydana gelir.

1. Başlama basamağı
2. Büyüme basamağı
3. Sonlanma basamağı

**a) Başlama Basamağı**

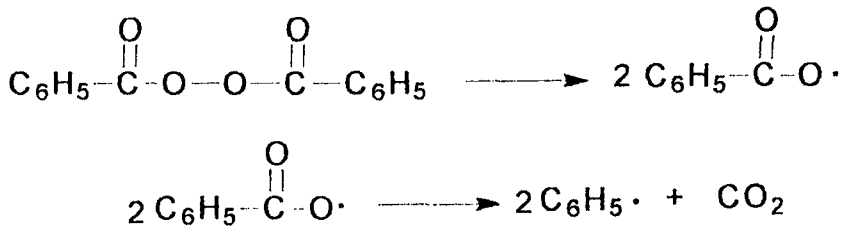
Bu tepkimede bir tek monomer taşıyan  $M_1 \cdot$  radikalleri meydana gelir. Böyle bir radikal oluşturmanın çeşitli yolları vardır. Termal, fotokimyasal yolla radikal üretilebildiği gibi, monomer ile birleşebilecek özellikte radikaller veren "Başlatıcı" maddelerin monomere katılması ile de olur. [I]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



Şeklinde iki basamaklı bir tepkimedir.

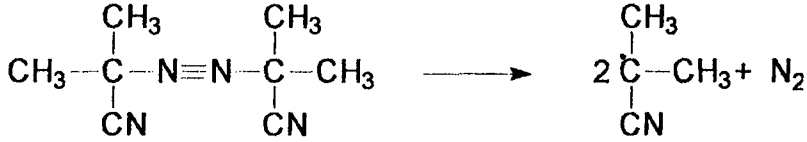
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azobileşikleridir. Radikalik başlatıcılar şunlardır :

a) Peroksitlerden benzoil peroksit oldukça fazla kullanılmaktadır. B Yaklaşık 50 °C ile 140 °C arasında, bu parçalanma olayı belli bir hızla cereyan eder. Benzoil peroksit 60 °C'de iki radikale ayrılır.



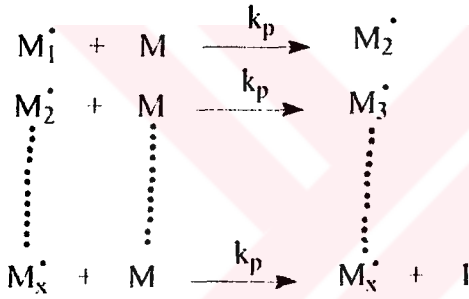
Oluşan benzoil oksid radikali ya fenil radikali ile CO<sub>2</sub>' ye parçalanır ya çözücü ile ya da ortamdaki benzoil peroksit molekülleri ile tepkimeye girebilir.

a. Azo-bis-izobutironitril :

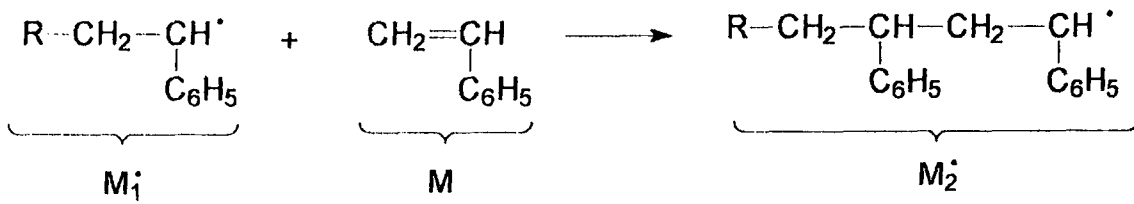


### b) Büyüme Basamağı

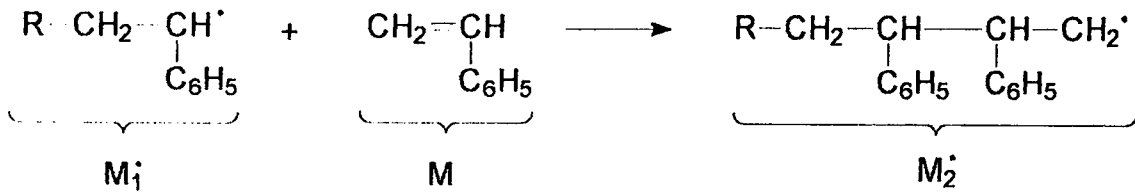
Polimerleşmede büyüme basamağı, başlama basamağında oluşan ilk polimerik M<sub>1</sub>' radikalinin monomer katarak zincirin uzaması biçiminde gelişir.



İki tepkime stiren üzerinden yazılırsa;



Tepkimenin yukarıda yazıldığı şekilde sürdürülmesine “baş-kuyruğa bağlanma” denir. Büyüme basamağında bu tür bağlanma yanında “baş-başa, kuyruk-kuyruğa” bağlanma da olabilir. Aşağıda gösterilen “kuyruk-kuyruğa” bağlanma daha az gözlenir.



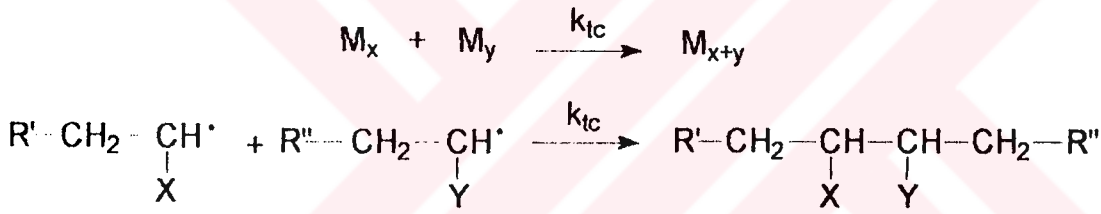
### c) Sonlanma Basamağı

Bu nedenle sonlanma olayına iki aktif merkezin katılması gerekir. Yani iki tek elektronun ortaklanması iki şekilde olur.

Radikallerin sonlanması genellikle ya “kombinasyonla” ya da “orantısız sonlanma” ile olur.

### Kombinasyonla (birleşmeyle) Sonlanma

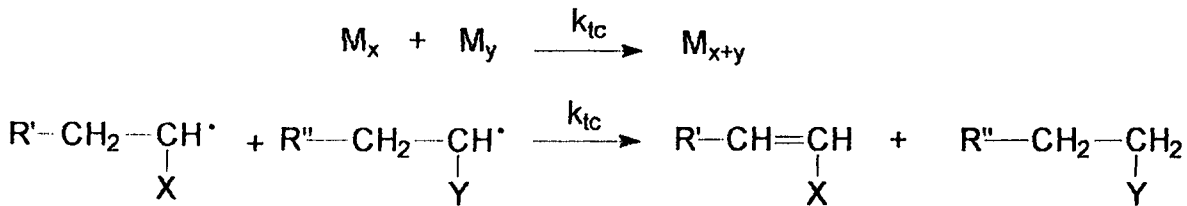
Kombinasyonla sonlanmada oluşan her polimer molekülü başlatıcıdan gelen iki tane son grup taşır.



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

### Dispropersiyonla (Orantısız) Sonlanma

Orantısız sonlanmada, her polimer molekülü başlatıcıdan bir tane son grup bulundurur. Bir hidrojen atomu bir radikalden diğerine geçip ve iki polimer zincirinden birinin ucunda olefinik çift bağ, ötekinde de doymuş bir bağ meydana geliyorsa bu tür sonlanmaya Dispropersiyonla Sonlanma denir.



Genel olarak bir polimerleşme olayında her iki sonlanma da beraber cereyan eder. Fakat bunlardan hangisinin daha baskın olduğu, her iki tepkimenin aktifleşme enerjileri ve sıcaklık ile belirlenir.

Sonlanma basamağı, kombinasyonla ve orantısız sonlanma dışında ;

1. Bir aktif büyüyen zincirin, başlatıcı radikaliyle reaksiyona girmesiyle olan sonlanma,

2. Zincir transfer reaksiyonu ile olan sonlanma; Polimerleşme ortamında aktif zincirler, aktifliklerini, ilk radikalın sonlanmaya girmesiyle yitirdikleri gibi, monomere, başlatıcıya, çözücüye ve ölü polimer moleküllerine aktararak da yitirebilir. Bu tür olaylara “Zincir Transfer Tepkimeleri” denir. Transfer tepkimeleriyle radikal yok olurken, yeni bir radikal meydana gelir. Yeni oluşan radikalın de monomer katmaya aynı derecede yatkın olduğu düşünülürse, transfer tepkimelerinin polimerleşme hızını etkilemediği söylenebilir. Öte yandan büyümekte olan polimerik radikaller yeni aktif merkezler transfer tepkimesine girerse, sayıları ortalama polimerleşme derecesi küçülür. Transfere çok yatkın bir çözücünün bulunduğu ortamda büyük molekül ağırlıklı polimer elde ederiz.

3. Safsızlıkla sonlanmada olabilir

### 1.3.1.2 İyonik (Anyonik-Katyonik)Polimerizasyon

Zincir reaksiyonlu polimerizasyonlar, serbest radikal mekanizmasından başka, iyonik yollarla da olabilir. Polimerizasyon sırasında, zincir taşıyıcılar karbonyum iyonları ise bu tür polimerizasyonu “katyonik polimerizasyon” zincir taşıyıcıları karbanyum ise, bu tür polimerizasyonlara da “anyonik polimerizasyon” denir. Bundan başka koordinasyon bileşikleri, metaller ya da metal oksitleri ile başlatılan zincir polimerizasyonlarında genel olarak iyonik mekanizma gösterirler. Monomerin ne zaman iyonik veya koordinasyon kompleks yapıcı başlatıcılar üzerinden polimerleştirilebileceği, monomerdeki substitue gruba bağlıdır. Alkoksi, fenil, vinil gibi elektron verici gruplar taşıyan monomerler katyonik polimerizasyonla polimerleşirken nitril, karboksil gibi elektron çekici grupları bulunan monomerler ise anyonik polimerizasyona uğrayabilirler. 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 çalışılmalıdır.

İyonik polimerizasyonlarda başlama sonlanma reaksiyonları çok çeşitli yollar üzerinden ilerler. Genellikle sonlanma, büyüyen zincirin monomoleküler bir reaksiyonu veya çözücüye transferi ile gerçekleşir (BAYSAL, 1981).

### **Katyonik Polimerizasyon**

Bu çeşit iyonik polimerizasyonda büyüyen merkez katyonik karakterdedir. Katyonik, polimerik merkez, monomer moleküllerini katarak polimerin oluşmasını sağlar. Katyonik polimerizasyonda başlatıcılar asidiktir ; Halojenli asitler ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{Cl}_3\text{CCOOH}$ ...), Friedel-Crafts katalizörleri ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{SnCl}_3$ ...) ve diğer Lewis asitleri veya bunlarla birlikte alkil halojenürler kullanılır. Bu bileşiklerin tümü kuvvetli elektron alıcıdır ve monomer bir elektron verici olduğu zaman etkili olurlar. Polimerizasyon düşük sıcaklıkta hızlı bir şekilde ilerler (TOPRAK, 1999).

### **Anyonik Polimerizasyon**

Bu tür polimerizasyonda aktif merkezler anyonik karakterlidir ve anyonik son uca monomer ilavesiyle ilerleyen bir polimerizasyondur. Anyonik olarak polimerleşen monomerler olarak ; laktamlar, izopren, metilmetakrilat ve akrilonitril gösterilebilir.

Anyonik polimerizasyonlarda, başlatıcı olarak ; metallerin alkileri (bütil lityum vb.) arilleri (sodyum naftalit vb.) alkoksitleri, hidroksitleri, siyanürleri kullanılır.

İyonik polimerizasyonda katalizörler polar çözücüler varlığında aktivite göstermezler. Su, alkol, ketonlar gibi polar çözücüler ya katalizörü bozarlar ya da kuvvetli kompleksler yaparak aktivite göstermesini önlerler. Bu nedenle iyonik polimerizasyon reaksiyonları su ortamında yürütülen süspansiyon ve emüzyon

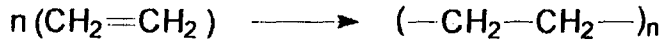
prosesleriyle yapılmaz. Metil klorür, etilen diklor, pentan, nitrobenzen gibi apolar çözücülerin kullanıldığı çözücü prosesleri uygulanır.

#### 1.4. Homopolimer

Bir tek monomer türünden oluşan (- A-A-A-A-) polimerlere homopolimer denir.

Bir homopolimer doğrusal olabileceği gibi, dallanabilir ya da üç boyutlu bir ağ yapıda gösterebilir. Üç boyutlu yapının oluşması için monomerin ikiden fazla fonksiyonlu grubu olması gerekir.

Örneğin; polietilen bir homopolimerdir.



Şeklinde gösterilebilir. Burada “n” polimerdeki mer sayısını gösterir ve polimerizasyon derecesi olarak adlandırılır.

#### 1.5. Kopolimer

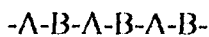
İki veya daha çok monomerden meydana gelen yani tekrarlanan birimi birden fazla olan polimerlere kopolimer denir (BAYSAL, 1981).

Reaksiyon ortamına serbest radikal oluşturan başlatıcı ilave edildiği zaman her monomer kendine özgü ilk polimerik radikali meydana getirir. Meydana gelen bu radikaller ya kendi monomerleriyle veya diğer monomer ile reaksiyona girerler. Monomerlerin diziliş sırasına göre 4 çeşit kopolimer elde edilir. Reaksiyon ortamında A ve B gibi iki ayrı cins monomer olsun.

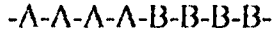
1. İki ayrı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşmuş rastgele kopolimer.



2. A ve B monomerlerinin, polimer zinciri boyunca ardarda sıralanarak oluşturduğu kopolimer.



3. A monomerlerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerlerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlanmasıyla meydana gelen blok kopolimer.



4. B monomerlerinden oluşan makromoleküldeki zincirine, A monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılmasıyla elde edilen dallı kopolimerler



### 1.6. Polimerlerin Bazı Termal Özellikleri

Maddelerin ısıtılması veya soğutulması; erime, kristallenme, dehidratasyon, bozunma, genleşme veya büzülme gibi çeşitli değişikliklere neden olur. Bu değişiklikler maddenin türüne göre sabit bir sıcaklıkta meydana gelir. Uluslar arası Termal Analiz Konfederasyonuna göre termal analiz; maddenin kontrollü bir sıcaklık programına maruz bırakılması halinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak maddenin fiziksel özelliklerindeki değişimi ölçen bir seri teknik olarak tanımlanır.

#### 1.6.1. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

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

#### 1.6.2. Termogravimetrik Metod (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesiyle ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TGA deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde de genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır.



Termogravimetrik analiz sonunda bu polimerin bozunmaya başladığı , sıcaklık ve %50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık , yarı ömür kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca uygun değerlendirme tekniklerinden yararlanılarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklüklerde hesaplanabilir.

### **1.7. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı**

Bir polimerin molekül ağırlığı, onun eldesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem taşır. Polimerik maddelerin ilginç ve faydalı mekanik özellikleri, bu tür maddelerin yüksek molekül ağırlıklı olmalarına dayanır. Molekül ağırlığı 5000-10000'in altında ise mekanik kuvvet belirtisi yoktur. Bu büyüklüklerin üzerinde, polimerin mekanik dayanıklılığı, molekül ağırlığı ile hızla artar. Çok yüksek molekül ağırlıklarında ise mekanik davranışlarda fazla bir değişme gözlenmez.

Her iki şekilde de elde edilen polimerik ürün çok çeşitli zincir uzunluklarındaki moleküllerden meydana gelebilir. Polimerik maddelerde makromolekül zincirleri molekül ağırlığı bakımından heterojen ya da polidisperstir. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımı şeklindedir. Bu nedenle, polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Bir polimeri tam anlamıyla karakterize edebilmek için önce, ortalama molekül ağırlığıyla molekül ağırlığı dağılımını belirlemek gerekir. Küçük moleküllü polimerler ve monomerlerin molekül ağırlıkları, tam ve kesin olarak bilinir. Büyük moleküllü polimerlerde ise molekül ağırlığı ortalama olarak verilir. Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını belirtmek için çeşitli fiziksel yöntemler geliştirilmiştir (BAYSAL, 1981).

#### **1.7.1. Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı ( $\bar{M}_n$ )**

Son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden faydalanarak bulunur. Donma noktası alçalması (Kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (Ebülyoskopi), ozmatik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi koligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemler kullanılır.

Bu ortalama değer her uzunluktaki polimer zincirlerin sayılarını molekül ağırlıklarıyla çarpılıp, elde edilen değerlerin toplanması ve yapıdaki tüm farklı moleküllerin sayılarının toplamına bölünmesiyle elde edilir (AKOVALI, 1984).

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

### 1.7.2 Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı ( $\bar{M}_w$ )

Bu ortalama değer her fonksiyonun molekül ağırlığı ile ağırlık kesrinin çarpılıp elde edilen değerlerin toplanması ve toplam ağırlığa bölünmesiyle bulunur. Buradaki  $W_i$  "i" ile gösterilen fonksiyonun ağırlık kesiridir.

$$M_w = \frac{\sum W_i \cdot M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

### 1.7.3. Vizkozite Ortalama Molekül Ağırlığı ( $\bar{M}_v$ )

Bu ortalama değer, polimerin uygun bir çözücüdeki çözeltisinde vizkozite sayısıyla molekül ağırlığı arasındaki ilişkiyi gösterir .

$$M_v = \left[ \frac{\sum W_i \cdot M_i}{\sum N_i \cdot M_i} \right]^2$$

### 1.7.4. Z-Ortalama Molekül Ağırlığı ( $M_z$ )

Çok yaygın olarak kullanılmayan bu ortalama değer şöyle ifade edilir :

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

## 1.8. Molekül Ağırlığı Dağılımı

Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımının genişliği, heterojenlik indisi (H.I) olarak tanımlanan  $M_w/M_n$  oranıyla verilir. H.I monodispers bir polimer için 1 olup, dar molekül ağırlığı dağılımına sahip polimerlerde 2-5, geniş dağılımında ise 5-100 arasında değişir. Polimerik maddeyi karakterize etmek için,

çok kez ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi yeterli değildir. Molekül ağırlığı dağılımını kesin olarak bilmek gerekebilir.

Bilindiği gibi çeşitli ortalama molekül ağırlıkları  $M_n < M_v < M_w < M_z$  şeklinde sıralanmaktadır. Buradan sayıca ortalamanın küçük molekül ağırlıklı fraksiyonlardan çok fazla etkilendiği, dolayısıyla düşük molekül ağırlığı tarafına kaydığına dikkat edilmelidir (AKOVALI, 1984).

### **1.9. Molekül Ağırlığı ve Dağılımının Bulunmasında Kullanılan Yöntemler**

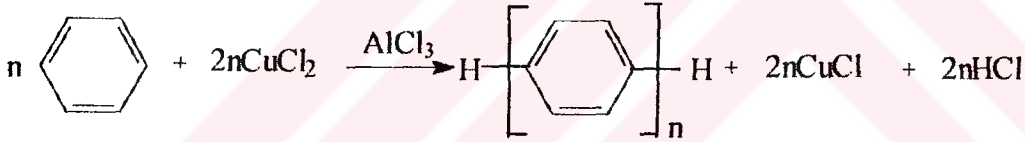
Polimerlerin ortalama molekül ağırlıkları ve dağılımının bulunması için koligatif özelliklerinin ölçülmesine dayanan yöntemler, uç grup analizi, ışık saçılması yöntemi, vizkozite yöntemi, büyüklükçe ayırma kromatografisi gibi çeşitli yöntemler kullanılır.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

### 2.1. Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyonları ve Konjuge Bağlı Oligofenoller

Oligofenoller poliarilenlerin okse türevleri olup, makromolekülleri konjuge bağ sistemine sahip moleküllerdir. Poliarilenlerde olduğu gibi,  $\pi$  bağ elektronlarının zincir boyunca kayması sonucu rezonans enerjileri azalmaya başlamaktadır. Bu sebepten dolayı oligofenoller, poliarilenler gibi; paramagnetiklik, elektrik yarı-iletkenlik, yüksek enerji etkilerine karşı dayanıklılık gibi özel niteliklere sahip olmaktadır. Poliarilenlerden farklı olarak oligofenoller çeşitli kimyasal reaksiyonlara yatkınlık ve sanayi için önemli olan erime ve çözünme özelliğine sahiptirler. Oligofenollerin yapışkanlık özelliği de onların teknikte kullanımını için çok önemlidir (BERLİN, 1972 ).

1962 yılında ilk kez katılma reaksiyonuna yakınlığı olmayan benzen, kuvvetli anorganik oksitleyiciler,  $\text{CuCl}_2$  ve  $\text{FeCl}_3$  varlığında katalizör olarak  $\text{AlCl}_3$ 'ün etkisiyle çok ilginç bir polimer olan poliparafenilene dönüştürülmüştür.



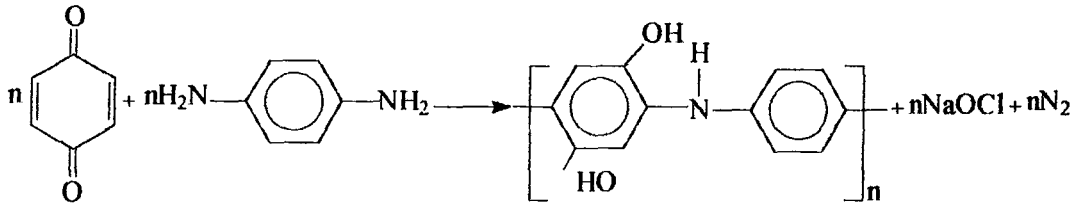
Poliparafenilen tuğla renkli toz şeklinde katı bir madde olduğu görülmüş, bu polimerin bilinen polimerler arasında sıcaklığa, plazmaya ve radyasyona en dayanıklı madde olduğu saptanmıştır. Poliparafenilen yarı-iletken bir polimerdir. Bunlara rağmen, poliparafenilen çözülmez ve erimez olduğu için kullanıma uygun. Kullanıma uygun olmadığı saptanmıştır ( KOVACIC, 1962 ).

Yapılarında çeşitli reaksiyonlara sokulabilen fonksiyonel gruplar içermelerinden dolayı oligofenoller fenol-formaldehit ve epoksi reçinelerle, izosiyonatlarla, hegzametilen tetraaminle kolaylıkla sertleşerek yüksek sıcaklığa dayanıklı, kimyasal ve mekaniksel özelliklere sahip, ağ yapılı polimer materyallere dönüşebilmektedirler.

Oligofenoller günümüzde başlıca üç yöntemle sentezlenirler:

- a. Kinonların polimerizasyonu ve polikondensasyon reaksiyonu ile,
- b. Fenollerin polikondensasyon reaksiyonu ile,
- c. Fenollerin oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile

Oligofenollerin ilk örneklerinden olan poliaminohidrokinonlar, kinonlar ve hegzametildiamin, polifenilendiamin, benzidin ve benzidindikarboksilik asitin polikondensasyon reaksiyonu sonucunda sentezlenmiştir.



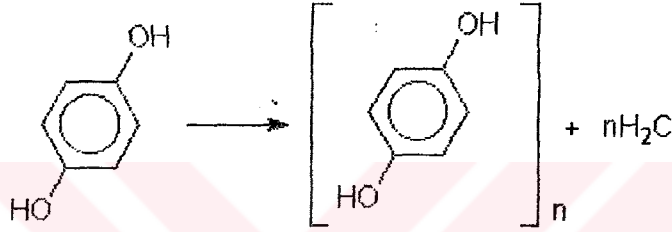
Bu oligofenoller, kötü çözünürlüğe sahip olup, erimeyen katı yapıdaki maddelerdir. Poliaminokinonlar ayrıca benzidin, hegzametildiamin ve tetraklorbenzokinonun bazik ortamda alkol-DMFA ile ısıtılmasıyla da elde edilmiştir (BERLIN, 1960).

Oligofenolün sentezinde oksitleyici olarak  $H_2O_2$ 'nin asidik katalizörlerin varlığında 80-100 °C'de uygulanması sonucu 5 saat süresinde çok az miktar (%3) oligomer oluşmasına sebep olmuştur. Fenollerin  $FeCl_3$  ile oksitlenme reaksiyonu, fenolün, krezolün, rezorsinol ve hidrokinonun su ortamında 70°C'de uygun oligofenollerin sentezinde kullanılmıştır. Bu reaksiyonda ise oligomerlerin verimi % 47-65 olmuş, molekül kütleleri ise 300'den 2160'a erişmiştir (TRYUPINA, 1972; EHLERS, 1969).

Aromatik hidrokarbonların eriyen ve çözünür türevlerini elde etmek için fenol ve naftollarla  $AlCl_3/CuCl_2$  varlığında oksidatif polikondensasyon reaksiyonu yardımı ile kooligomerleri sentezlenmiştir. Aynı katalitik sistemde fenol ve p-krezolün oksidatif polikondensasyon reaksiyonunda polimerisasyon derecesi 4-12'ye eşit olan oligofenoller (verim %33-34) elde edilmiştir (TRYUPINA, 1971)

Mukherjen naftolü  $\text{CuCl}_2$ -nitrobenzen-pridin ortamında  $40^\circ\text{C}$ 'de hava oksijeni ile oksitleyerek polinaftolü sentezlemiştir. Bu proseste küçük miktar polinaftilenoksit'in oluştuğu gözlenmiştir (MUKHERJEN,1977).

Oligofenollerin sentezi için başka reaksiyonlar da uygulanmıştır, Örneğin; sülfolanmış oligofenilen bazla birlikte eritildiğinde çözünür oligofenol sentezlenmiştir. Çok atomlu fenoller, hidrokinon, katekol ve rezorsinolü  $150-250^\circ\text{C}$ 'de  $0,1-0,3$  mol  $\text{ZnCl}_2$  varlığında polidehidrotasyona uğratarak molekül kütlesi  $350-2000$ 'e eşit olan oligofenoller elde edilmiştir. (PAUŞKİN, 1967).



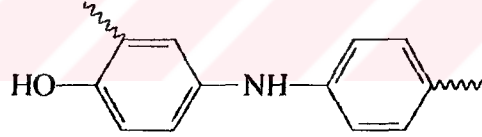
Bu tür oligofenoller %25-75 verimle katalizör olarak  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  ve arilsülfoasitlerin varlığında  $250-300^\circ\text{C}$  sıcaklıkta sentezlenmiştir. Oligofenollerin sentez yöntemlerinin hazırlanmasında ve sentezinde en önemli reaksiyon fenollerin bazik ortamda gerçekleşen oksidatif polikondensasyon reaksiyonudur. Bu reaksiyon fenollerden hidrojenin oksitlendiricilerle kopması sonucu oluşan mono- ve di-radikallerin katılması ile yürümektedir. Yapılarında yüksek aktifliğe sahip  $-\text{OH}$  grubu içermelerinden dolayı Fenoller; aromatik hidrokarbonlarından farklı olarak hayli yumuşak şartlarda oksidatif polikondensasyon reaksiyonuna uğrarlar. Örneğin; benzen, toluen gibi oksidatif polikondensasyona uğraması için çok aktif Lewis asit katalizörleri ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ) ve yüksek oksidatif polikondensasyona sahip oksitlendiricilerden  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{MoCl}_5$  kullanımı gerekmesine rağmen fenollerin oksidatif polikondensasyonu  $\text{O}_2$  gibi yumuşak oksitlendirici ile de mümkündür (HAY, 1965).

Oksiaromatik bileşiklerin oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarında denenen oksitlendiriciler arasında hava oksijeni özel bir yer almaktadır. Molekül oksijen çok ucuz ve bitmez rezerve sahip olup çok yumuşak bir oksitlendiricidir.

Bu nedenle onun kullanım teknolojisi kolay ve tehlikesizdir. Bir tarafta oksijen bu reaksiyonlarda suya çevrilir atık oluşturmaz ama diğer oksitlendiricilerden farklı olarak moleküler oksijen fenollerle yalnızca bazik su ortamında etkileşir .Bu şartlarda hava oksijeninin etkisiyle 95 °C'de naftoller ve hidrokinon %89-96 oranında oligofenollere çevrilirler (RAGIMOV, 1982).

Alkifenollerikuvvetli bazik ortamda  $K_3Fe(CN)_6$  ile oksitlendirildiğinde başlıca olarak polimer ürünlere, zayıf bazik ortamda ise polimer ürünlerin yanısıra di- ve tri-fenollere çevrilmiştir (HAYNES, 1956)

Rahimov A.V. ve arkadaşları rezorsinolle anilin'in NaOCl etkisi ile 308-408 K'de oksidatif polikondensasyona uğratarak, anilin ile rezorsinol kalıntılarından ibaret kooligomer ve oligorezorsinol oluştuğu belirtilmiştir. Ortamda oksitlendirici miktarının artırılması ve reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesi reaksiyon ürünlerinin ve kooligomerlerin veriminin artmasına neden olmuştur. Analizler elde edilen kooligomerlerin  $M_n = 620-5540$  ve  $M_w = 1040-6680$  molekül kütle ağırlıklarına ve yapı birimlerine sahip olduklarını göstermiştir (RAGIMOV,1994).

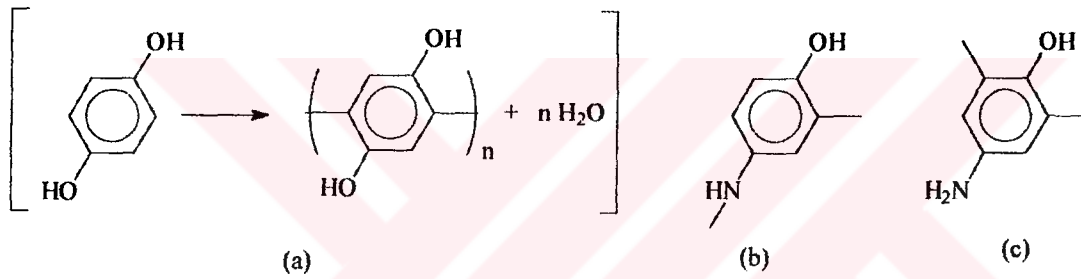


Araştırmalar konjuge bağlı oligofenollerin, fenolden daha fazla reaktifliğe sahip olduğunu göstermiştir. Onlar epiklorhidrin'le amin katalizörlerin varlığında 80-100 °C'de kondensasyon reaksiyonu gerçekleştirerek uygun polipropilenklorhidrineter'lerine çevrilirler. Oligofenollerin polipropilen hidrin eterlerini bazların yardımı ile 60-70°C'de dehidrolaştıkça oligofenolpoliepsitleri meydana gelir (RAHİMOV, 1985,1987).

Ehlers ABD'de, Pauşkin ise SSCB'de aynı zamanda fenolü, p-krezolü,  $FeCl_3$ 'ün aşırı miktarı ile 150-210 °C'de oksidatif polikondensasyona uğratarak %60-65 verimle oligofenoller sentezlemişlerdir. Bu reaksiyonda rezorsinol ve

hidrokinon %47 verimle molekül kütleleri 300-2160'a eşit olan, çözünen ama erimeyen oligofenoller meydana gelmiştir.(EHLERS, 1969).

Sonraki araştırmalarda, Ragimov ve elemanları yapısında H- ve NH<sub>2</sub>- gibi tek ve ikili fonksiyonel gruplar bulunduran oligofenoller elde etmek için p-, o- ve m- aminofenoller; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bazlı su ortamında hava oksijeni ile 80-100 °C'de 8-10 saat süresinde oksidatif polikondensasyona uğratılmışlardır. Bu reaksiyonda en yüksek aktifliği p-, en düşük aktifliği ise m-aminofenol göstermiştir. Bu reaksiyonlarda, O<sub>2</sub> ve NaOCl varlığında oluşan oligomerler H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> etkisiyle meydana gelen oligomerler türünü değiştirmekle monomerden farklı yapıya sahip oligofenoller sentezlemişlerdir ( RAGIMOV,1997).



Oligorezorsinol (M<sub>n</sub>=850-1200) sentezlemek için rezorsinol, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> varlığında 100 °C'de oksitlendirilmiştir. Elde edilmiş oligomerin yarı-iletkenliğe ve paramagnetliğe sahip olduğu belirtilmiştir (MAMEDOV,1997).

Oligofenollerin en önemli reaksiyonlarından biri onların bazik ortamda oksitlenmesidir. Bu reaksiyonun normal şartlarda yüksek hızla yürüdüğü ve ortamda sabit monosemikinon ve fenoksi radikalinin meydana geldiği belirtilmiştir. Bu monoradikaller normal şartlarda ve katı halde aylarca kararlıdır. Onlar 100 °C'de bile kararlı kalırlar (MAMEDOV,1987).

Oligofenoller konjuge bağ ve paramagnetik tanecikler içerdiklerinden dolayı yarı-iletkenlik gösterirler. Makroradikallerin elektrik iletkenliği uygun oligofenollerden 10<sup>5</sup>-10<sup>7</sup> kat daha yüksek olur. Bu sebepten makrofenoksiradikalleri, polimer kompozitlere karıştırıldıkça çok iyi antistatik özellikler elde edilirler (VIDADI,1982,1987).



Vidadi Yu. A. ve arkadaşları oksidatif polikondensasyonla sentezlenmiş oligonaftolü özel şartlarda bazik ortamda oksitlendirerek yüksek sıcaklığa kararlı oligonaftoksil tipte polimer radikaller elde etmişlerdir. Bu radikallerin içerdiği paramagnetik merkezle oligomerin yarı-iletkenliği arasındaki ilişki belirtilmiştir (VIDADI, 1983).

## 2.2. Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyonları

### 2.2.1. Temel Özellikleri ve Uygulama Alanları

Oksidatif polikondensasyon reaksiyonları, aşağıdaki özelliklerine göre, katılma ve kondensasyon polimerizasyonundan benzer ve farklı yönleri vardır.

Bu reaksiyonlar başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleştirilir.

Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarında, oksitlendiricilerin varlığı önemlidir.

Bu reaksiyon basamaklı polimerizasyon olup, polimerlerle birlikte küçük moleküllü maddelerde ( $H_2O$ ,  $HCl$ ) oluşturur.

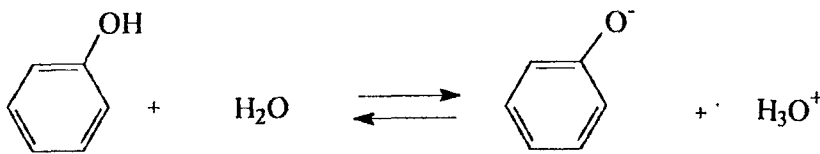
Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarında, elektron veren sübstitüentler, reaksiyonun verimini ve monomerlerin aktifliğini artırır.

Bu reaksiyonlar tersinmezdir ve oluşan polimer zinciri, diğer polimerler ve küçük moleküllü bileşiklerle etkileşmezler.

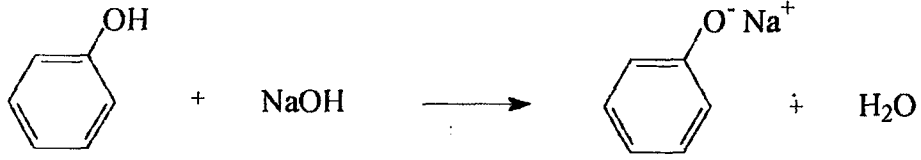
Oksidatif polikondensasyon reaksiyonu süresince ortamda her zaman monomer olur.

Fenoller ve aromatik aminler aktif fonksiyonlu grup içerdiklerinden, aromatik hidrokinonlardan daha kolay, oksidatif polikondensasyon reaksiyonuna katılırlar. Fenoldaki  $-OH$  bağı aromatik  $-CH$  bağından daha az enerjili ve daha çok polardır. Bu sebepten,  $-OH$  grubu, oksitlenme reaksiyonlarında daha kolay homolitik parçalanmaya uğrarlar (MART, 1999).

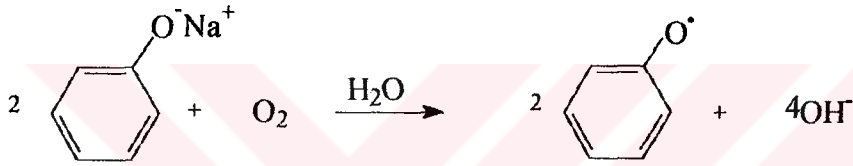
Fenoller polar çözücülerde, örneğin suda çözünürken, çözücü moleküllerinin etkisiyle iyonlaşırlar.



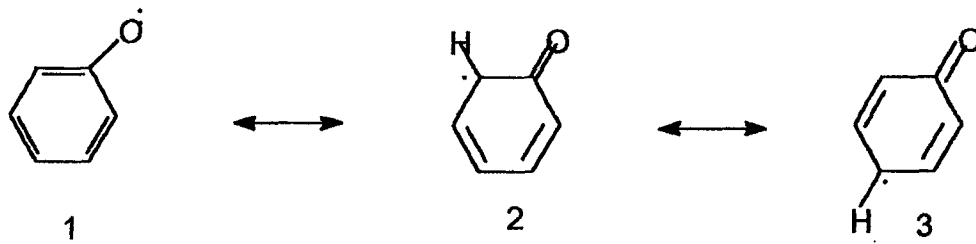
Fenollerin iyonlaşması, bazik ortamda daha kuvvetli olur ve fenolat iyonu meydana gelir.



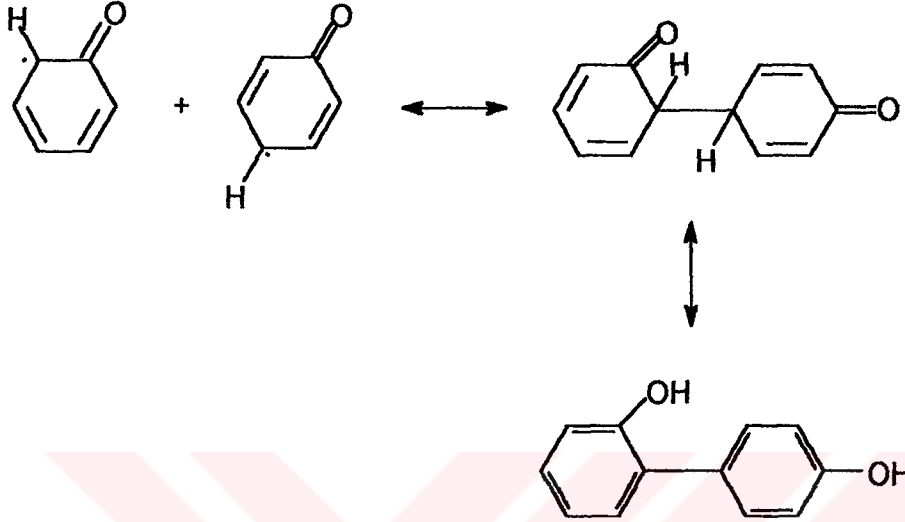
Fenolat iyonları, oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşür.



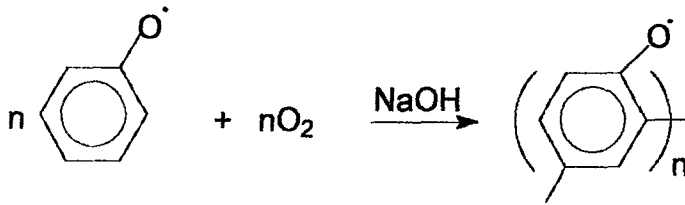
Fenoksi radikaller, Smith ve Oterson' un özelliklerine göre 3 mezomer şekilde bulunabilirler.



Bu mezomerlerden 2 ve 3 daha kararlı olduğundan onlar birbirlerine katılarak dimer (difenol) verirler.



Üçüncü aşamada difenoller oksitlenerek, fenolifenoksi radikallere dönüşürler. Bu dimerik radikal, sonraki basamaklarda birbirleriyle ve fenoksi radikalleriyle katılarak tri ve tetramere çevrilirler. Son olarak oksidatif polikondensasyon prosesinin sonucu olarak oligofenoller oluşur.



Günümüzde fenolün, krezolün, naftollerin, aminofenollerin, hidrokinon, katekol, rezorsinol ve oksikinolinin oligomerleri sentezlenmiştir. Fenoller, oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarında aşağıdaki sıraya göre aktiflik gösterirler. Fenol < p-kresol < oksikinolin <  $\alpha$ -naftol <  $\beta$ -naftol < katekol < rezorsinol < hidrokinon

Oligofenolün yapısındaki halkaların ve hidroksil gruplarının sayısı arttıkça aktifliği de artar. Örneğin monofenollerin oksitlenmesi için ısıtmak (80-90

°C) gereklidir. Difenoller, oda sıcaklığında ve büyük bir hızla ısı çıkışıyla oksitlenme reaksiyonu verirler (MART, 1999).

### 2.2.2. Polifenollerin Temel Özellikleri ve Kullanım Alanları

Polifenoller,  $\pi$ -elektronlarının makromolekül boyunca kaymasından dolayı elektriksel yarı-iletkenlik gösterirler. Onların yarı iletkenlik değerleri sıcaklıkla doğru orantılıdır. Polifenollerin yapılarını değiştirmekle yarı-iletkenlik özelliklerini düzenlemek (ayarlamak) mümkün olmuştur. Polifenollerin yüksek elektrik iletkenliğine sahip türevleri polistiren, polietilen, polipropilen gibi polimerlere katılarak antistatik dopantlar hazırlanmıştır (RAGIMOV,1982).

Hidroksil gruplarının oksijene karşı yüksek aktifliği ve poliaromatik sistemin sıcaklığa kararlılığından dolayı polifenoller birçok polimerlerin termostabilizörü olarak görev yapmaktadır. Örneğin; oligofenilenhidrokinon katkıları, polikarbonatları ve poliakrilatları yüksek sıcaklıklara karşı kararlı kılarlar. Oligohidrokinon ise Fenol-formaldehit kompozitlerinin sıcak hava akımına karşı dayanıklılığını bir hayli arttırır. Son olarak oligonaftol katkısının ise polikaproamitin termooksidatif bozunmasını önlediği saptanmıştır. Örneğin; polikaproamit 160°C'de 96 saatten sonra mekaniksel karakterinin %70'ini kaybeder fakat onun içeriğine %3-5 oligo- $\beta$ -naftol eklendiğinde mekaniksel özellik 380 saatten sonra düşer(ANYUNENE, 1981).

Polifenollerin en önemli özelliklerinden birisi de onların bazı temsilcilerinin biyolojik olarak aktif olmalarıdır. Polifenollerden oligofenilenhidrokinonun kanın leykoz (Kanser) hastalığını önleme özelliği de belirtilmiştir (BERLİN, 1971). Oligohidrokinonsülfon biyoantioksidant özelliği göstermektedir. ve üzüm bitkisinin bazı hastalıklarını (mantar) önlemek için kullanılmıştır(RAGIMOV,1988).

DTA ve TGA analizleri göstermiştir ki, polifenoller özellikle de poli  $\alpha$ -ve  $\beta$ -naftoller ısıya karşı yüksek derecede kararlılık gösterirler.  $\sigma$ -bağlı belli polimerlerden farklı olarak onların hava ve inert ortamda degradasyonu 350-400 °C'den sonra başlar.  $\sigma$ -bağlı polimerler depolimerizasyona eğimli olup 200-250

°C'de % 90-100 değerde olmalarına rağmen, polifenoller 600-700 °C'de de tamamen parçalanmazlar ve grafitleşirler. Bu önemli özellik gözönüne alınarak, poli-β-naftol'den çok önemli cam grafit elde edilmiştir. Polifenoller epoksi bileşiklere ve epoksi reçinelere katılma tepkimelerinde çok aktif olduklarından, onlardan yüksek ısıya kararlı ve iyi mekaniksel özelliklere sahip yeni ve kendiliğinden sertleşen tek komponentli epoksi bileşikler hazırlanmıştır. Bu malzemeler bilinen epoksi bileşenlerinden 60-100 °C daha yüksek termomekaniksel özelliğe sahiptirler. Bu bileşenlerden değerli cam plastikler ve tabakalar elde edilmiştir. Onların hepsi, sıcak ve soğuğa dayanıklı tabakalar olup, denizaltı ve vapurlarda bazı cihazları kaplamakta kullanılmıştır. Konjuge bağlı polifenollerin yapısına bir sülfö grubu bağladığımızda değerli nitelikler elde edilebilir. Bu polimerler (polisülföfenoller) birçok önemli teknik ve sanayi alanında kullanılırlar. Örneğin; poliari lensülföhidrokinon, polieterleşme reaksiyonlarında etkili bir hetero katalizör olarak kullanılmıştır. Bu tip katalizörlerin kullanılması da üretim prosesini çok basitleştirdiği gözlenmiştir. Polisülfö-β-naftol bir deterjen madde gibi petrolün yerin altından elde etme verimini artırır (RİBALKA, 1984).

Salisil aldehitin bazık ortsamda, hava oksijeni ve sodyum hipoklorit varlığında oksidatif polikondensasyon ürünleri sentezlenmiş yapı ve özellikleri incelenmiştir (KAYA, 2001).Yapılan analizler sonucu elde edilen oligomerin sayıca ortalama molekül ağırlığı, kütlece ortalama molekül ağırlığı ve polidisperslik dereceleri sırasıyla; 3.700, 5.990 g mol<sup>-1</sup>, 1.62 ve 1.690, 5.150 g mol<sup>-1</sup>, 3.05 olarak bulunmuştur.Yaklaşık % 80 salisilaldehit oligosalisilaldehite dönüşmüştür. Ayrıca, oligosalisilaldehitin TG analizleri thermo-oksidatif bozunmaya dayanıklı olduklarını göstermiştir. Elde edilen oligomerin anilin, *p*-toluidin ve *p*-nitro anilin ile yaptığı Schiff bazları sentezlenmiş yapı ve özellikleride incelenmiştir (KAYA, 2001a, 2001b). Ayrıca planar oligofenol ile schiff bazı sentezlenmiş, yapı ve özellikleri incelenmiştir (KAYA, 2001c).

Polifenolik maddeler gıda sektöründe antioksidan ve antimikrobiyal reaktif olarak kullanılırlar.

Antioksidan: Bir çok gıdada ürünü oluşturan bileşenler ile havanın oksijeni arasında kendiliğinden ortaya çıkan ve “otoksidasyon” adı verilen tepkimeler oluşur. Oksidasyon, gıdaları oluşturan temel öğeler karbohidrat, protein ve yağ üçlüsüdür. Vitamin ve mineraller bu kapsamın dışındadır. Bunların tümü gıdanın önemli bir kısmını oluşturan suyun içinde düşünülmelidir. Bu konuyla ilgili en önemli kusur, yağ ve yağlı gıdalardaki oksidatif bozunmadan kaynaklanan kötü tat ve kokunun gelişmesidir. Her zaman az ya da çok hissedilebilir kalite düşmesine neden olan bu tür tepkimeler gıda endüstrisi açısından istenmeyen olaylardır. Burada sözü edilen kalite düşmesi renk, koku ve tatda meydana gelen değişmeler ile bazı besin öğelerindeki parçalanmalar ve hatta toksik bileşik oluşması biçiminde ortaya çıkmaktadır. Yağ ve yağlı gıdalardaki oksidasyon olayı, hem beslenme fizyolojisi açısından hemde teknolojik ekonomik açıdan büyük önem taşımaktadır.

Antioksidan grubu katkı maddeleri, gıda sanayinde bitkisel ve hayvansal yağ içeren maddeleri üretimi depolanması, taşınması ve pazarlanması sırasında meydana gelecek otoksidasyondan kaynaklanan zararları önlemede en önemli katkı maddeleridir. Antioksidanlar, gıdalarda meydana gelebilecek bozulma ve acımayı da engellerler.

Antioksidanlar düşük kaliteli gıda maddesinin kalitesini arttırmak ve gıdalara herhangi bir yabancı tat ve koku da vermezler. Ancak bu maddeler iyi kalitede ham madde, uygun bir imalat tekniği, elverişli ambalajlama ve depolama yöntemleri ile birlikte kullanıldığında ürünün kalitesini artırırlar ( SALDAMLI, 1985, 1998 ).

Antimikrobiyal reaktif olarak: Gıda endüstrisinde uygulanan gıda işleme ve saklama yöntemleri zamanla birbirini izleyen sürekli bir gelişim göstermişlerdir. Dondurma, kurutma gibi tekniklerin ortaya çıkışı bu gelişmelerin örneklerindedir.

Antibiyotikler, gıda sektöründe antimikrobiyal olarak, tıp alanında da patojen mikroorganizmaları yok etmek amacı ile kullanılmaktadır. Ancak gıda katkısı olarak kullanılan bu tür antimikrobiyallerden bazıları şüpheli konumlarını halen sürdürmektedirler. Örneğin  $\beta$ -propiomolakton bi antimikrobiyal olarak

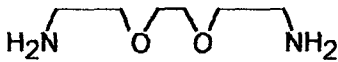
gerçekten etkili bir madde olmasına karşın kanserojen etkileri üzerindeki kuşku halen ortadan kalkmış değildir.

Çok eski yıllardan beri gıda muhafazasında mikroorganizmalara karşı kullanılan asitler, tuzlar, şeker ve odun içlerinin (tütüsü) yerini bugün antimikrobiyal maddeler almıştır. Bu grup maddelerin görevi gerçekte, gıdalarda istenmeyen ancak herhangi bir nedenle bozunma olasılığı olan küf, maya, patojen veya patojen olmayan her türlü mikroorganizmayı ortamdan yoketmek veya onları çoğalma ve çatışmalarını önlemektir. Bu maddelerin kendilerinden beklenen görevleri yapabilmeleri ise ortamın PH'sı bileşimi ve kullanılma miktarına bağlıdır. Ayrıca belirli bir saflıkta olmaları bileşimlerinde selen arsenik, kurşun gibi maddelerin bulunması da önemli bir noktadır ( SALDAMLI, 1985, 1998 ).

### 2.2.3. Polieterler

Polieterler düz zincirli ve halkalı bileşiklerdir. Düz zincirli olanlar podand, halkalı olanlar ise makrosiklik eter olarak bilinirler. Podandlar; düz zincirde iki veya daha fazla heteroatom (O,N,S) ihtiva eden eter bileşikleridir. Zincirde fonksiyonel ve bifonksiyonel gruplar (NH<sub>2</sub>, OH) bulunabilir. İki uçta da OH grubu bulunanlar oligoetilenglikoller olarak da bilinirler (PEDERSEN, 1988).

Düz zincirli polieterleri adlandırılmada, sübstitüentin bağlı olduğu karbondan başlanıp, heteroatomlara da numara verilmek sureti ile ikinci sübstitüentin bulunduğu karbona kadar numaralanır. Sübstitüentin bağlı olduğu karbonun numarası ile sübstitüentin sayısı ve adı belirtildikten sonra, hetero atomların numarası ve sayısı verilir. Son numaraya tekabül eden karbon latince olarak ifade edilir. Örnek olarak (V) , (VI) ve (VII) bileşikleri adlandırılmıştır (KING; KRESPAN, 1974).



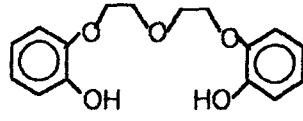
(V)

1,10-Diamino-4,7-dioksadekan



(VI)

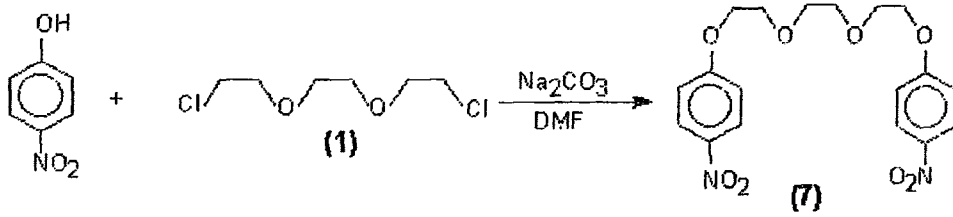
1,8-Diamino-3,6-ditiyooktar



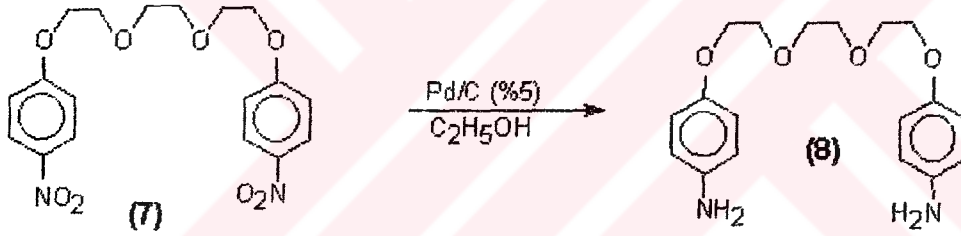
(VII)

Bis[2-(o-hidroksifenoksietil)]eter

Podand (7), 2-nitrofenolün ve bileşik (1) in  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ile DMF ortamında reaksiyonundan sentezlenir.

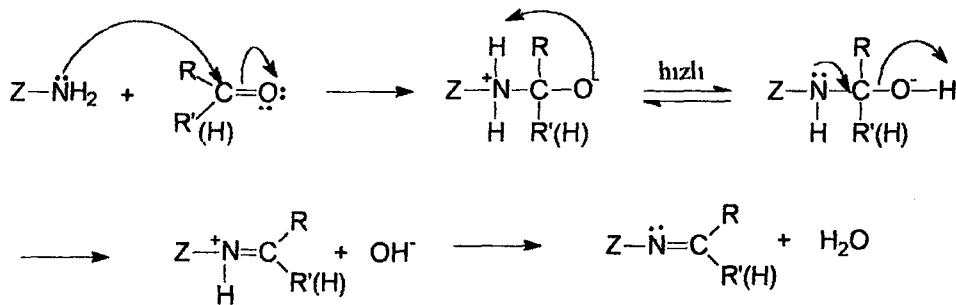


Bileşik (7) nin Pd-C(%5) ve hidrazinhidrat ile etanolde indirgenmesi sonucu podand (8) elde edilir.



#### 2.2.4. Schiff Bazları

Karbonil bileşiklerinin pirimer aminlerle kondensasyonu sonucu yapısında imin grubu ( $\text{C}=\text{N}$ ) oluşan maddeler Schiff bazı olarak bilinir.





Bu mekanizmaya göre, reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle, ortamın susuz olması gerekmektedir.

#### 2.2.4.1. Oligomer Schiff Bazları

Azometin gruplarının ( $HC=N$ ) yüksek kimyasal aktifliğinden dolayı ana ve yan zincirinde bu grupları içeren polimerler kimyacıların ilgisini çekmektedir. Bu çeşit polimerler metallerle kompleksler oluşturmalarından dolayı polimer şelatların eldesinde (MARVEL, 1958; REITZLE, 1985; PATEL, 1986) metallerin ve diğer maddelerin ayrılmasında (SAWANDNY, 1977, 1978), enzimlerin kopyalanmasında (SHEA, 1980; WUL, 1978, 1982; NISHIDE, 1977) büyük önem kazanmıştır.

Azometin grupları konjuge bağ sistemine sokuldukça, polimerler, sıcaklığa dayanıklılık (DELMAN, 1967) ve elektrik yarı iletkenliğine (KENNEY, 1960) sahip olurlar.

Polimer şelatlar yüksek katalizör nitelikleri de gösterirler (MACKAY, 1994).  $H_2O_2$ , Polifitalosiyeninler, benzaldehit, siklohegzan oleinasitin oksitlenmesi reaksiyonlarını aktif olarak katalize ederler (Raginski, 1963). Hidrazinin parçalanması ve kümerin hava oksijeni ile oksitlenmesi reaksiyonunda polimer metal şelatların katalizör reaktifliğinin araştırması gösterdi ki, onların aktifliği ve seçiciliği metallerin ligantların ve polimer birimlerinin yapı özellikleri ile ilgilidir (KEYER, 1961, 1965).

Polimer metal şelatların gösterilen avantajlarını gözönüne alarak Rus kimyacıları, p-fenilendiamini ve 2-6-diaminopiridini, tetraftalik asitle kondensleştirerek uygun konjuge bağ sistemli polimer Schiff bazları sentezlemişler. Ve onların yüksek sıcaklığa dayanıklılıklarını belirtmişlerdir. Örneğin, alifatik diaminler bazında sentezlenmiş polimer Schiff bazları  $350\text{ }^\circ\text{C}$ 'de %25-32 kütle kaybettiği halde konjuge aromatik bağ sistemli polimer Schiff bazları bu sıcaklıkta toplam %5-7 kütle kaybına maruz kalırlar (POPOV, 1965).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

#### 3.1. MATERYAL

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

**2-Hidroksi-1-Naftaldehit:** Oligo-2-Hidroksi-1-Naftaldehit sentezinde kullanıldı.

**Sodyum Hipoklorit:** Oksitlendirici olarak kullanıldı (%34, d=1,15).

**Hidroklorik Asit:** Oligo-2-Hidroksi-1-Naftaldehit sentezi sonrası ortamı nötürleştirmek için kullanıldı (%37, d=1,186).

**Sodyum Hidroksit:** Oligo-2-Hidroksi-1-Naftaldehit sentezinde ortamı bazikleştirmek için kullanıldı. Ayrıca hava oksijeni ile oligo-2-Hidroksi-1-Naftaldehit sentezinde reaksiyon karışımındaki KOH'in havadaki CO<sub>2</sub> ile nötürleşmemesi için, %20'lik NaOH çözeltisi bulunan gaz tutucudan geçirildi.

**Hidrojen Peroksit:** Oksitlendirici olarak kullanıldı. Merck firmasından temin edildi (%35, d=1,13).

**Hava Oksijeni:** Oksitlendirici olarak kullanıldı.

**p-Aminofenol:** Schiff bazı sentezinde kullanıldı.

**n-Hegzan, CHCl<sub>3</sub>, Toluen, THF, 1-4-Dioksan, n-Heptan:** Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri için kullanıldı.

### 3.1.2. Kullanılan Aletler:

Element Analiz Cihazı: LECO-932 Microelemental Analiz Cihazı, Fırat Üniversitesi, ELAZIĞ.

IR Spektrofotometresi: MATTSON-1000 FT-IR spektrofotometre ELAZIĞ.

<sup>1</sup>H-NMR Broker (400 MHz, DMSO, SiMe<sub>4</sub> iç standart) spektrumları Bruker DPX FT-NMR Spektrometresi, TÜBİTAK Araştırma Merkezi, ANKARA.

TGA Analizleri: Shimadzu marka DSC-50 Fırat Üniversitesi, ELAZIĞ.

UV-Vis Spektrofotometresi: Shimadzu 160A, Tarım ve Köy İşleri İl Müdürlüğü, ÇANAKKALE.

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

Kurutma işlemleri için, Mewmert marka etüv, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, ÇANAKKALE.

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

## 3.2. YÖNTEM

### 3.2.1. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit Hava Oksijeni ile Oksidatif

#### Polikondensasyonu

Geri soğutucu ve hava bırakmak için cam boru ile bağlanmış 50 ml'lik üç boyunlu reaksiyon balonuna 1,075 g ( $6,25 \cdot 10^{-3}$  mol) 2-hidroksi-1-naftaldehit ve 3,75 ml destile su içinde çözülmüş 0,35 g ( $6,25 \cdot 10^{-3}$  mol) KOH kondu. Reaksiyon karışımı 70°C su banyosunda ısıtılıp içerisinden 8,5 L/saat hızla hava geçirildi. Suyun reaksiyon karışımından kaybolması ve KOH'ın havadaki CO<sub>2</sub> ile nötrleşmemesi için hava reaksiyon ortamına verilmeden önce %20 KOH çözeltisi içeren bir gaz tutucudan geçirildi. Belirli bir zamandan sonra reaksiyon karışımı 50 °C'ye soğutulup, ortamın nötrleşmemesi için 0,5 ml HCl (%37) eklendi. Reaksiyona girmeyen 2-hidroksi-1-naftaldehit "su buharı destilasyonu" yöntemiyle damıtıldı. Sonra oksidatif polikondensasyon ürünü KCl'den arındırmak için destile su ile yıkandı, süzgeç kağıdı ile süzüldü, etüvde sabit tartıma kadar kurutuldu ve tartıldı (% 26.2).

### 3.2.2. 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin NaOCl ile Oksidatif

#### Polikondensasyonu

Bu reaksiyonda da yukarıda belirtilen düzenek kullanıldı. Yalnızca oksitlendirici olarak da hava oksijeninin yerine %30'luk NaOCl çözeltisi reaksiyon karışımına gerekli sıcaklıkta 15-20 dakika süresince damla damla eklendi. Belirli bir zamandan sonra 50 °C'de reaksiyon karışımı HCl (%37) ile nötrleştirildi ve reaksiyonun ana ürünü su buharı destilasyonu ile damıtıldı, destile su ile yıkandı, süzüldü, kurutuldu ve tartıldı (% 36.8).

### 3.2.3. 2-Hidroksi-1-Naftaldehitin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Oksidatif

#### Polikondensasyonu

1,075 g ( $6,25 \cdot 10^{-3}$  mola) 2-hidroksil-1-naftaldehit ve 3,75 ml destile su içinde çözülmüş 0,35 g ( $6,25 \cdot 10^{-3}$  mola) KOH, iki boğazlı 50ml'lik balona konuldu ve karışım su banyosunda geri soğutucu altında 70 °C'ye kadar ısıtıldı. 1,53 ml H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> karışım üzerine dikkatli bir şekilde damla damla eklendi. 4 saat

sonra karışım 0,5 ml HCl (%37) ile nötrleştirildi. Elde edilen koyu kahve renkli ürün sıcak destile su ile yıkandı ve etüvde kurutuldu (% 47.6).

#### 3.2.4. Oligo-2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Schiff Bazlarının Sentezi

OHNA'dan 0,02839g ve trietilenglikol-*bis*-(4-aminofenileter)'den 0,0274 g alınıp 50 ml'lik iki boyunlu bir balonda 35 ml THF'de çözüldü. Balona geri soğutucu ve termometre takılarak 20 saat su banyosunda 90°C 'de kaynatıldı. Daha sonra THF ve reaksiyona girmeyen trietilenglikol-*bis*-(4-aminofenileter) kondensasyon ürününden destilasyon ile ayrıldı ve etüvde kurutuldu.

Aynı şartlarda ve düzenekte 0,09625 g OHNA ve 0,061 g *p*-aminofenol 35 ml THF'de çözülüp 10 saat su banyosunda 90°C 'de kaynatıldı. Daha sonra THF ve reaksiyona girmeyen *p*-aminofenol kondensasyon ürününden destilasyon ile ayrıldı ve etüvde kurutuldu.

Aynı şartlarda ve düzenekte 0,09625 g OHNA ve 0,061 g anilin 35 ml THF'de çözülüp 10 saat su banyosunda 90°C 'de kaynatıldı. Daha sonra THF ve reaksiyona girmeyen anilin kondensasyon ürününden destilasyon ile ayrıldı ve etüvde kurutuldu.

#### 3.2.5. Kullanılan Analiz Yöntemleri

2-hidroksi-1-naftaldehitin Schiff bazı oligomerlerinin sentezi ve özellikleri incelendi. Bu çalışmada 2-hidroksi-1-naftaldehit'in NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve hava oksijeni ile oksidatif polikondensasyon reaksiyon şartları ve ürünleri incelendi. Sentezlenen bileşiklerin yapıları elementel analiz, FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, ve UV-Vis spektrumları ve TGA ile karakterize edildi. Ayrıca oligo-2-hidroksi-1-naftaldehit'in trietilenglikol-*bis*-(4-aminofenileter), anilin ve *p*-aminofenol ile kondensasyonunda yeni oligomer Schiff bazları ve onların yapı ve özellikleri de belirlendi.

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

##### 4.1. 2-hidroksi-1-naftaldehit'in Bazik Sulu Çözelti Ortamında Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyon Şartlarının Araştırılması

###### 4.1.1. 2-hidroksi-1-naftaldehitin Hava Oksijeni ile Oksidatif Polikondensasyonu

2-hidroksi-1-naftaldehit sulu ortamda hava oksijeni ile oksitlenme reaksiyonunun araştırılması gösterdi ki  $[NAF]_0=[KOH]_0=1,29$  mol/L konsantrasyonunda 4 saat süresince 8,5 L/saat hızla hava bıraktıkça monomerin dönüşüm yüzdesinin sıcaklıkla nasıl değiştiği (Çizelge-4.1.1) de verilmiştir.

**Çizelge 4.1.1** : 2-hidroksi-1-naftaldehit'in bazik sulu çözelti ortamında hava oksijeni ile oksidatif polikondensasyonun şartlarının, oluşan ürünlerin verimine etkisi.

Deney No	[HNA] <sub>0</sub> (mol/L)	[KOH] <sub>0</sub> (mol/L)	V hava (L/saat)	T (°C)	Zaman (saat)	HNA'nın Çevrilmesi (%)	Oligomer % suda	
							(çözünmez)	(çözünür)
1	1,29	1,29	8,5	50	5	20,7	12,9	7,8
2	1,29	1,29	8,5	60	5	23,0	15,1	7,9
3	1,29	1,29	8,5	70	5	26,2	17,8	8,4
4	1,29	1,29	8,5	70	10	37,5	37,5	-
5	1,29	1,29	8,5	70	25	54,3	54,3	-
6	1,29	1,29	8,5	70	50	62,0	62,0	-
7	1,29	1,29	8,5	80	5	28,1	17,2	10,9
8	1,29	1,29	8,5	90	5	31,1	19,5	11,6
9	1,29	1,29	8,5	95	5	35,2	21,4	13,8

Bu şartlarda meydana gelen ürünlerinin miktarı da düşüktür. 50 °C'de içerisinde 5 saat süresince 8,5 L/saat hızla hava bıraktıkça monomerin dönüşüm miktarı % 20,7 olup reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesi ve özellikle zamanın uzatılması 2-hidroksi-1-naftaldehitten oluşan oligomerlerin verimini etkiler. Örneğin; sıcaklık 10 °C yükseltildikçe diğer aynı diğerleri aynı şartlarda 2-hidroksi-1-naftaldehit'in dönüşüm yüzdesi 50 °C için %20,7, 60 °C için %23,0,

70 °C için %26,2 olarak artıyor ancak 70 °C'den sonra yine 5 saatte 8,5 L/saat hava bırakmakla dönüşüm yüzdesi 80 °C için % 28,1 oluyor. 80 °C'den sonra tekrar artış gösteriyor. Bu süreçte suda çözünmeyen reaksiyon ürünlerinin de verimi uygun oranlarda artar. Aynı eğilim monomerin konsantrasyonunun yükseltilmesinde de gözlenir. Yani 2-hidroksi-1-naftaldehit'in hava ile oksidatif polikondensasyonunun optimum şartları elde edilir.

#### 4.1.2. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in NaOCl ile Oksidatif Polikondensasyonu

2-Hidroksi-1-naftaldehit'in potasyum tuzu su ortamında NaOCl ile aktif bir şekilde etkileşir fakat bu oksitleyici de hava gibi 2-hidroksi-1-naftaldehit'i yalnızca uzun zaman süresinde yeteri derecede oksidatif polikondensasyona uğratabilir. Örneğin; bazik ortamda  $[NAF]_0$  ve  $[NaOCl]_0$ , (1,153 mL) oranında 70 °C'de monomer 5 saat'te % 36,8 çevrildiği halde, 2,306 ml ilavesinde % 41,3, 3,459 mL ilavesinde de % 53,3 çevrilir (Çizelge 4.1.2.).

**Çizelge 4.1.2.** 2-Hidroksi-1-naftaldehit'in bazik sulu çözelti ortamında sodyum hipokloritle oksidatif polikondensasyonun oligomerlerin verimine etkisini göstermektedir.

Deney No	[HMA] (Mol/L)	[KOH] <sub>0</sub> (Mol/L)	[NaOCl] <sub>0</sub> (Mol/L)	T (°C)	Zaman (saat)	[HMA]'nın Çevrilmesi, (%)	Oligomer % suda	
							(çözünmez)	(çözünür)
1	1,05	1,05	1,05	50	5	19,3	7,5	11,8
2	1,05	1,05	1,05	60	5	22,0	11,3	10,7
3	1,05	1,05	1,05	70	5	36,8	28,0	8,8
4	1,05	1,05	1,05	80	5	39,6	30,6	9,0
5	1,05	1,05	1,05	90	5	42,8	36,3	6,5
6	1,05	1,05	1,05	95	5	50,3	46,7	3,6
7	1,05	1,05	2,1	70	5	41,3	26,4	14,9
8	1,05	1,05	2,1	70	25	47,4	35,1	12,3
9	1,05	1,05	3,15	70	5	53,3	37,6	15,7
10	1,05	1,05	3,15	70	10	58,9	48,4	10,5
11	1,05	1,05	3,15	70	15	67,0	56,8	10,2
12	1,05	1,05	3,15	70	50	60,2	60,2	-

Bu reaksiyonda 2-hidroksi-1-naftaldehit'in oksidatif polikondensasyonu NaOCl'in molar konsantrasyonunun artması ile de kuvvetlenir. Oksitlendiricinin ortamda monomere göre miktarının 3 kez artması oksidatif polikondensasyon ürünlerinin verimini arttırır.

#### 4.1.3. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile Oksidatif

##### Polikondensasyonu

2-Hidroksi-1-naftaldehit bazik sulu çözelti ortamda 60 °C'den başlayarak yüksek hızla H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonuna girer. Bu reaksiyonda patlama olayını önlemek için reaksiyonun 60-90 °C arasında 4 saat süresince [NAF]<sub>0</sub> = [KOH]<sub>0</sub> 1,05 mol/L oranında H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ilavesi araştırıldı. Çizelge 4.1.3.'de görüldüğü gibi 2-hidroksi-1-naftaldehitin bazik sulu çözelti ortamında %36,5-65,4 çevrilmeye uğramaktadır. Bu reaksiyonda 2-hidroksi-1-naftaldehit suda çözünmeyen oligomerlere çevrilir.

**Çizelge 4.1.3.** 2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in hidrojen peroksitle bazik sulu çözelti ortamında oksidatif polikondensasyonun oligomerlerin verimine etkisini göstermektedir.

Deney No	[HNA] <sub>0</sub> (Mol/L)	[KOH] <sub>0</sub> (Mol/L)	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> (Mol/L)	T (°C)	Zaman (Saat)	[HNA] <sub>0</sub> Çevrilmesi, (%)
1	1,05	1,05	1,05	60	4	36,5
2	1,05	1,05	1,05	65	4	40,1
3	1,05	1,05	1,05	70	4	47,6
4	1,05	1,05	1,05	75	4	51,2
5	1,05	1,05	1,05	80	4	54,0
6	1,05	1,05	1,05	85	4	60,3
7	1,05	1,05	1,05	90	4	65,4

Denenen şartlara bağlı olarak suda çözünmeyen tek faz halinde en fazla fraksiyon 90 °C'de (%76,21) 4 saatte meydana gelir. 2-Hidroksi-1-naftaldehit'in oksidatif polikondensasyonunda suda çözünen fraksiyon oluşmaması burada -



CHO gruplarının oksitlenmesini gösterir. Sonuçta bu oligomerlerin yapısında -COOH grupları meydana gelmez.

2-Hidroksi-1-naftaldehit'in oksidatif polikondensasyon reaksiyonunun araştırılması sonucu bu reaksiyonun optimum şartları ve bazı kuralları belirlenmiştir. 2-hidroksi-1-naftaldehit bazlı su ortamında Hava O<sub>2</sub>'i, NaOCl ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile reaksiyona girer. Denenen oksitlendiricilerin aktiflik sırası; NaOCl>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>>O<sub>2</sub> şeklindedir. 2-Hidroksi-1-naftaldehit, oksidatif polikondensasyon reaksiyonunda CHO grubunun etkisiyle daha düşük aktiflik göstermektedir.

## **4.2. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in Oksidatif Polikondensasyon Reaksiyon Ürünlerinin Yapı ve Özelliklerinin Araştırılması**

### **4.2.1. Fiziksel Özellikleri**

2-Hidroksi-1-naftaldehit'in oksidatif polikondensasyon ürünleri nötürleştirildikten ve reaksiyona girmeyen monomer, su buharı destilasyonu ile damıtıldıktan sonra suda çözünmeyen fraksiyon (OHNA-1) ve suda çözünür (OHNA-2) olmak üzere 2 fraksiyona ayrıldı. Reaksiyon süresinin uzatılması, sıcaklığın ve oksitlendiricinin miktarının artırılmasıyla oluşan OHNA su ile yıkanarak tuzlardan ayrıldı ve süzüldü. Süzgeç kağıdı üstünde kalan OHNA-1' in koyu kahve renkli toz şeklinde süzüntüde kalan OHNA-2'in ise daha açık kahve renkli katı madde olduğu görüldü. Oluşan OHNA'in THF, 1,4-dioksan, DMFA ve DMSO'da tamamen, CHCl<sub>3</sub>, toluende ise kısmen çözünürken n-hegzan ve n-heptanda hiç çözünmedi. Elde edilen bu fraksiyonlar çok yüksek sıcaklıklarda erir.

### **4.2.2. Kimyasal Özellikleri**

2-Hidroksi-1-naftaldehit'in oksidatif polikondensasyon ürününün, suda çözünmediği halde kuvvetli bazlarla etkileştikçe (NaOH, KOH) suda tamamen çözüldüğü görüldü. Bu da oksidatif polikondensasyon ürününün potasyum tuzunun oluştuğunu gösterir. Bu tuzun suda çözünmesi ve CO<sub>2</sub> ile nötralleşerek sudan çökelek halinde ayrılması onun yapısında -OH grubunun olduğunu ispatlar.

2-Hidroksi-1-naftaldehit'in oksidatif polikondensasyon ürünü *p*-aminofenol ve trietilenglikol-*bis*-(4-aminofenileter) THF'de kaynama noktasına

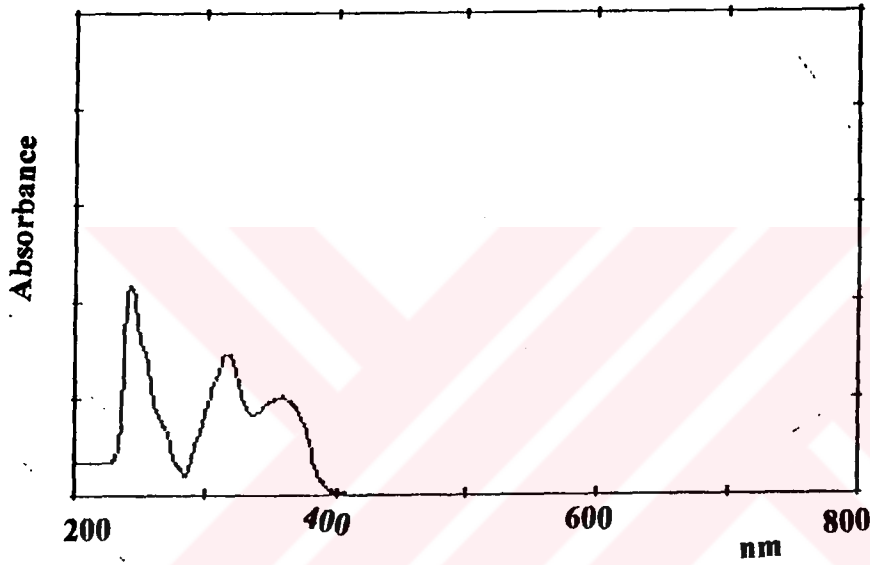
kadar ısıtıldığında reaksiyona girdiği görüldü. Reaksiyona girmeyen aminlerden temizledikten sonra çöken miktarının ağırlığı reaksiyona giren oligo-2-hidroksi-1-naftaldehitten büyük olduğu ve çözücülerinin de farklı olduğu gözlenir. Burada 2-hidroksi-1-naftaldehit'in oksidatif polikondensasyon ürününün yapısında -OH grubu ile birlikte -CHO gruplarının bulunduğu ve çöken maddenin oligo-2-hidroksi-1-naftaldehit'in Schiff bazı olduğu söylenebilir.



### 4.3.SENTEZLENEN MADDELERİN YAPI ANALİZLERİ

#### 4.3.1. Oligo Naftaldehitin UV-Vis Spektrumları

2-Hidroksi-1-naftaldehit ve onun oksidatif polikondensasyon ürününün UV-Vis spektrumları THF ortamında kaydedildi. 2-hidroksi-1-naftaldehit'in UV-Vis spektrumunda 247nm'de gözlenen şiddetli pik K, 317 nm'de orta kuvvette B ve 365 nm'de orta kuvvette R bantları gözlemlendi. Spektrumda 365 nm'de R bandı olarak gözlenen pik bileşikteki karbonil grubuna aittir.

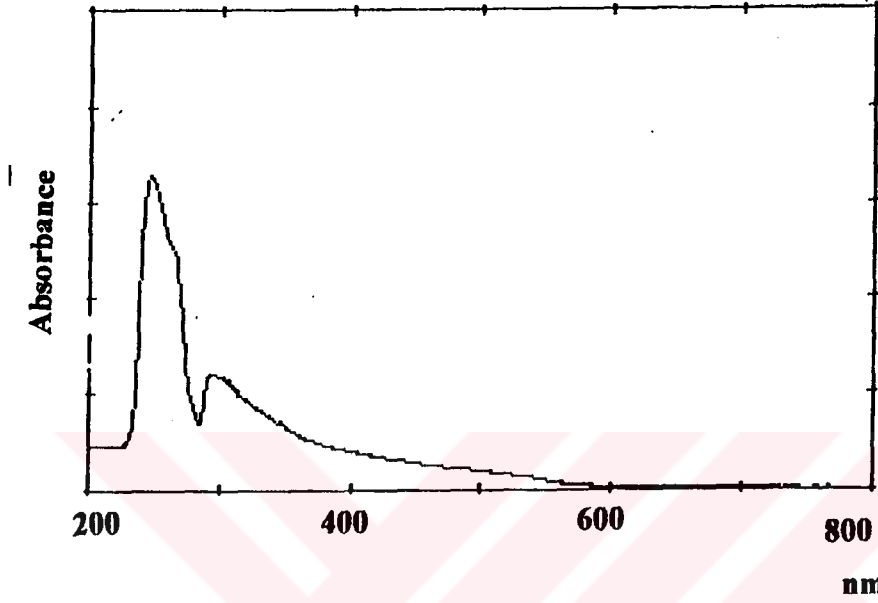


Şekil 4.3.1. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in UV-Vis Spektrumu

2-Hidroksi-1-naftaldehit'in hava oksijeni ile elde edilen oksidatif polikondensasyon ürünü oligo (2-hidroksi-1-naftaldehit ) in UV-Vis spektrumunda K, B ve R bantları sırasıyla 247 nm, 260 nm ve 294 nm'de gözlemlendi. Ayrıca  $H_2O_2$  ve NaOCl ile sentezlenen oligomerlerin spektrum verileri, hava oksijeni ile elde edilen oligomer ile benzerlik gösterir. Gözlenen piklerden 247 nm'deki K bandı fenolik -OH ile rezonans etkileşmesinde olan benzenin konjuge bağları arasında meydana gelir.

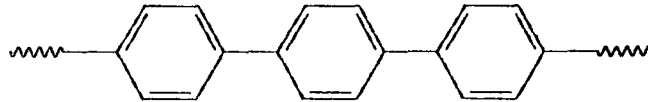
B Bandı olarak gözlenen 260 nm'deki pik, oligomer biçimindeki benzen halkalarından dolayı meydana gelir. R bandının (294nm) gözlenmesi oligomerde karbonil ( $C=O$ ) grubunun bulunduğunu göstermektedir. Oksidatif

polikondensasyon ürününde gözlenen B ve R bantlarının, monomerini (2-hidroksi-1-naftaldehit) göre 52 nm ve 71 nm kadar düşük dalga boyuna kaydığı gözlemlendi (Şekil 4.3.2.).



Şekil 4.3.2. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit 'in Hava Oksijeni ile olan UV-Vis Spektrumu

Oligomer bileşiğinde B bandının kayması, oligomer molekülünde aromatik halkaların birbiri ile bağlanması sonucu poliaromatik konjuge bağ sistemini oluşturmasıdır



Oligo (2-hidroksi-1-naftaldehit) ile monomeri 2-hidroksi-1-naftaldehit'in UV-Vis spektrumlarında karakteristik bantlarının aynı (247 K) ve yakın

bölgelerde oluşması, maddelerdeki yapı benzerliğinden ve fonksiyonlu (-OH ve -CHO) gruplarının her iki bileşikte de aynı rezonans yapı ve indüktif etkiye sahip olduklarını gösterir.

Farklı üç tür yükseltgen ( hava oksijeni, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NaOCl ) kullanılarak elde edilen oligomerlerin UV-Vis spektrumlarının benzerliğinden oligomerleri aynı yapıya sahip oldukları söylenebilir. Bir başka deyişle her üç oksitlendirici polikondensasyon reaksiyonunu aynı mekanizma üzerinden gerçekleştirmiştir. Oksitlendiricilerden NaOCl çok aktif olduğu için daha kısa sürede ve daha düşük sıcaklıklarda oldukça etkilidir.

#### 4.3.1.2. FT-IR Spektrumları

Monomer (2-hidroksi-1-naftaldehit) ve oligomerlerin KBr disk kullanılarak IR spektrumları kaydedildi. Monomer için 3458 cm<sup>-1</sup>'de (zayıf) O-H gerilmesi, 3074 cm<sup>-1</sup> de (orta) aomatik C-H gerilmesi ile 2888 cm<sup>-1</sup> de (orta) ise aldehitin C-H gerilmesi gözlemlendi. 1644 cm<sup>-1</sup> de (şiddetli) karbonil C=O gerilmesi ,1600 cm<sup>-1</sup> ve 1594 cm<sup>-1</sup> de (şiddetli) aromatik C=C gerilmesi ve 1315 cm<sup>-1</sup> de (şiddetli) C-O gerilmesi (Şekil 4.3.1.2.1) .

NaOCl ile oluşmuş olan oligomeri için 3350 cm<sup>-1</sup> de (orta) O-H gerilmesi, 3050 cm<sup>-1</sup> de (zayıf) aromatik C-H ve 2850 cm<sup>-1</sup> de (zayıf) aldehit'in C-H gerilmesi gözlemlendi. 1737 cm<sup>-1</sup> de (şiddetli) aldehit karbonili, 1670 cm<sup>-1</sup> de (şiddetli) asitin karbonil C=O gerilmesi, 1600 cm<sup>-1</sup> ve 1592 cm<sup>-1</sup> de (şiddetli) aromatik C=C gerilmesi bulundu. (Şekil 4.3.1.2.2).

Hava oksijeni ile elde edilen oligomerde 3414 cm<sup>-1</sup> de (orta) O-H gerilmesi, 3080 cm<sup>-1</sup> de (zayıf) aromatik C-H, 2924 cm<sup>-1</sup>(orta) aldehit C-H gerilmesi gözlemlendi. 1720 cm<sup>-1</sup> (şiddetli) aldehit karbonili C=O, 1675 cm<sup>-1</sup> de (şiddetli) asit karbonili C=O gerilmesi, 1600 cm<sup>-1</sup> ve 1594 cm<sup>-1</sup> (şiddetli) aromatik C=C gerilmesi bulundu (Şekil4.3.1.2.3).

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> kullanarak sentezlenen oligomerin IR verilerinde 3350 cm<sup>-1</sup> de (kuvvetli) O-H gerilmesi, 3060 cm<sup>-1</sup> (zayıf ) aromatik C-H, 2820cm<sup>-1</sup> de (zayıf) aldehit C-H gerilmesi bulundu. 1706 cm<sup>-1</sup> (şiddetli) aldehit, 1648 cm<sup>-1</sup>(şiddetli)

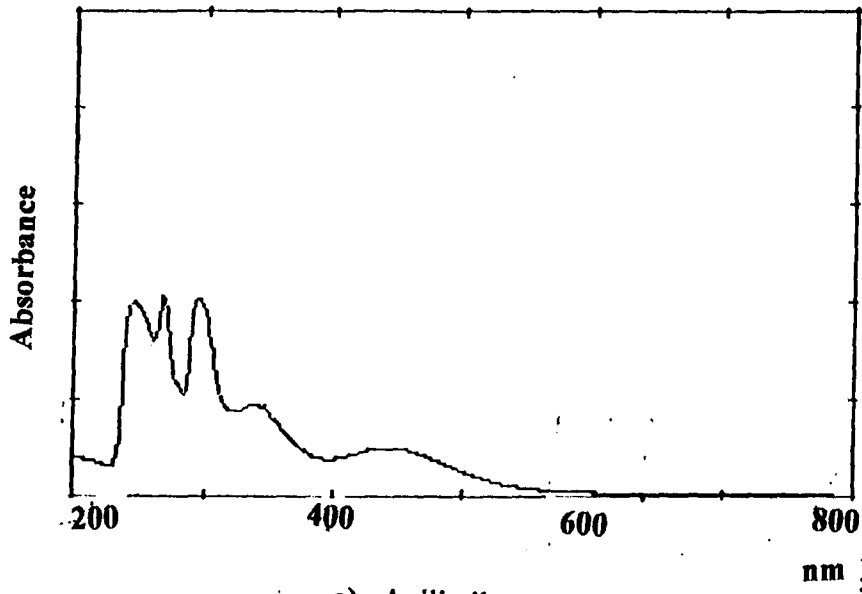
asit karbonil C=O, 1600 cm<sup>-1</sup> (şiddetli) aromatik C=C gerilmesi gözlenmiştir Şekil 4.3.1.2.4). Spektrumları sayfa 68,69,70,71 verildi.

IR spektrumları incelendiğinde monomerde gözlenen karakteristik aldehit C-H ve karbonil C=O gerilme titreşimlerinin küçük dalga boyuna yüksek cm<sup>-1</sup> değerlerine kaydığı görüldü. Monomerdeki 1644 cm<sup>-1</sup> de ki karbonil C=O pikinin oligomerde NaOCl ile sentezlenilende 1737 cm<sup>-1</sup>, O<sub>2</sub> ile 1720cm<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile 1706 cm<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ,de oldukları bulundu .NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve O<sub>2</sub> ile sentezlenen oligomerlerde sırasıyla 1658 cm<sup>-1</sup>(şiddetli), 1648 cm<sup>-1</sup> (şiddetli) 1648 cm<sup>-1</sup> (şiddetli) ve 1675 cm<sup>-1</sup> de (şiddetli) gözlenen pikler aldehitin yükseltgenmesi ile oluşan karboksilik asitin karbonil C=O gurubuna aittir.Bu sonuçlara bakıldığında her üç oksitleyici ile yapılan deneylerde oluşan ürünlerin benzer olduğu, ayrıca oligomerin oluşmuş olduğu bazı aldehit birimlerinin asite yükseltgendiği söylenebilir.

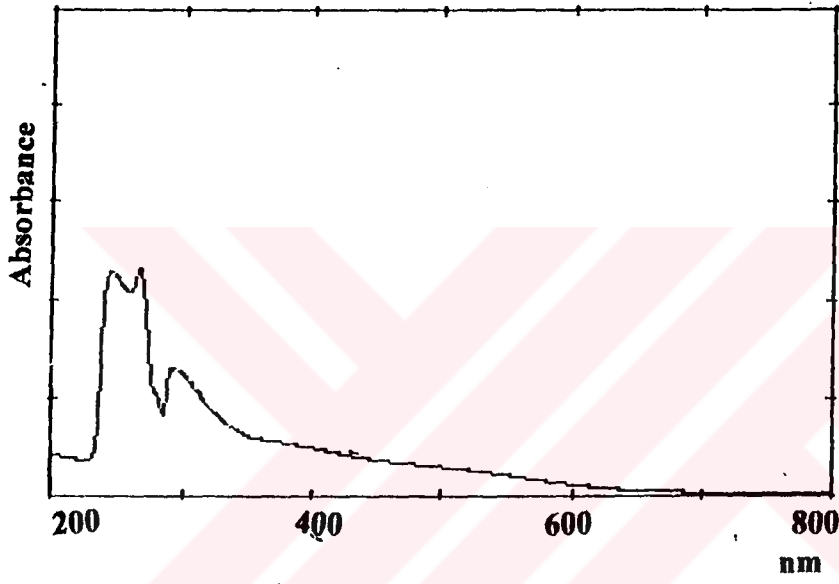
## **4.3.2. OLİGO NAFTALDEHİTTEN OLUŞAN SCHİFF BAZLARININ YAPI ANALİZİ**

### **4.3.2.1 UV-Vis Spektrumları**

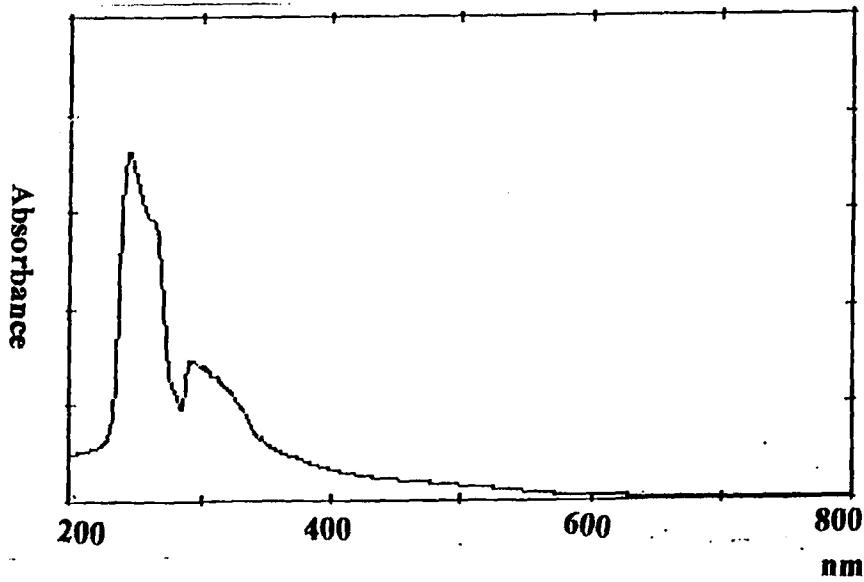
2-Hidroksi-1-naftaldehitten oluşan Schiff bazları tautomerliği gösterirler. Tautomeri UV spektrumlarında 400 nm'nin üstünde gözlenen pikler Schiff bazlarındaki tautomerinden (keto-amin) oluştuğu bilinmektedir. Anilin ile oligo naftaldehitin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazının UV-Vis spektrumunda, 400 nm'nin üstünde bir pik gözlenmiştir. Bu sonuca göre Schiff bazının oluştuğu ve sentezlenen oligomerin, oligonaftaldehit olduğu söylenebilir. Çünkü naftaldehit monomeri ve oligomerinin UV-Vis spektrumunda 300 nm'nin üstünde herhangi bir pike rastlanmamıştır. 400 nm'nin üstündeki pik Schiff bazı ve tautomerinden kaynaklanmaktadır. *p*-aminofenol ve oligonaftaldehitten oluşan Schiff bazının UV-Vis spektrumunda 400nm'nin üstünde absorpsiyon olmasına karşı, keto formundan kaynaklanan belirgin bir band gözlenmedi. Spektrumda 275 nm'de gözlenen band Schiff bazındaki imin -C=N- den kaynaklanmaktadır. oligo aldehit'te gözlenmeyen bandın Schiff bazı bileşiğinde gözlenmesi ürünün oluştuğunu göstermektedir



a) Anilin ile



b) p-aminofenol ile



c) Trietilenglikol-bis-(4-aminofenileter) ile

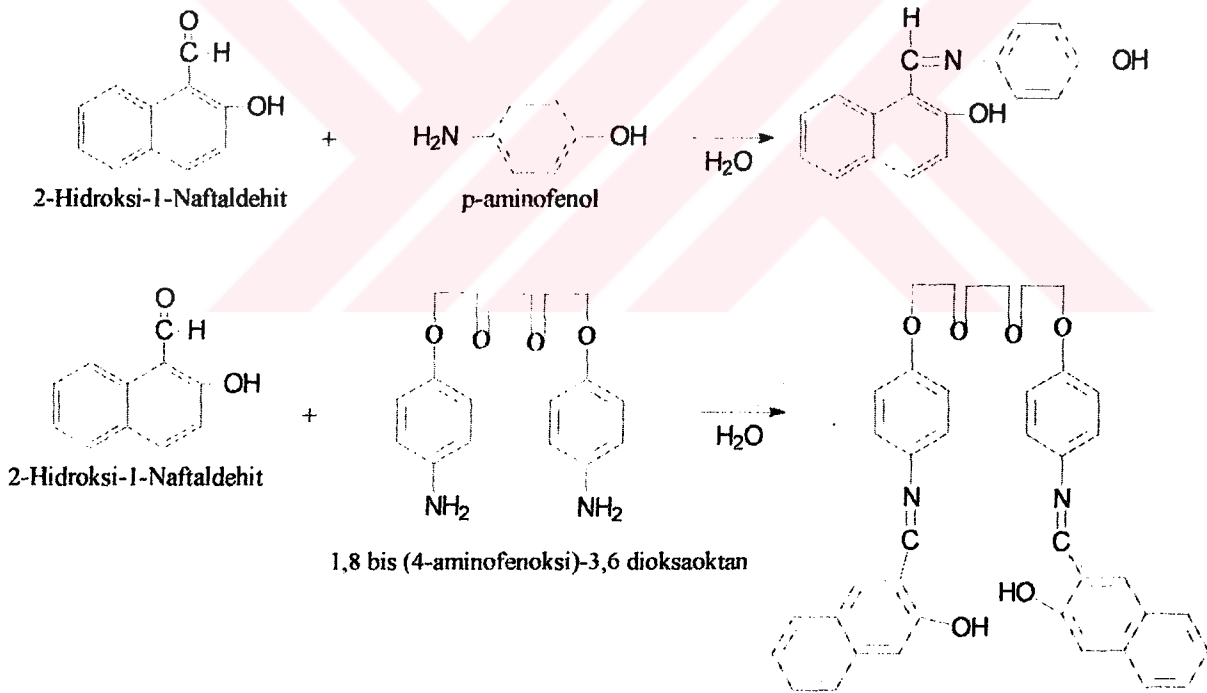
Şekil: 4.3.2.1 Oligo-naftaldehitten oluşan Schiff bazlarının UV spektrumu

#### 4.3.2.2. Oligo-2-Hidroksi-1-Naftaldehitin Schiff Bazlarının Sentezi

##### ve Özelliklerinin Araştırılması

Hava oksijeni ile elde edilen oligo-2-hidroksi-1-naftaldehit'i *p*-aminofenol ve trietilenglikol-*bis*-(4-aminofenileter) ile THF ortamında ısıtarak uygun Schiff bazları sentezlendi. Elde edilen polimer-Schiff bazları oligo-2-hidroksi-1-naftaldehit gibi koyu kahve renkli, 320 °C'ye kadar erimeyen, THF, 1-4,dioksanda ve DMSO'da tamamen çözünürken, CHCl<sub>3</sub> ve toluen'de kısmen, n-hekzan ve n-heptan'da hiç çözünmedi.

Oligomer Schiff bazlarının yapısında *p*-aminofenol % 4,04 N( % 5,38 teorik), trietilenglikol-*bis*-(4-aminofenileter) % 3,395 N (% 4,41 teorik) bulunmuştur. Deneysel sonuçların teorik değerlerden az olmasının nedeni reaksiyon süresince oligo-2-hidroksi-1-naftaldehitin Schiff bazının makromolekülleri şeklinde oluştuğunu göstermektedir.



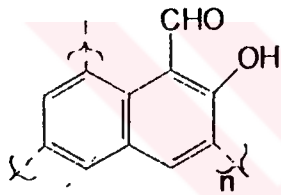
Oligo-2-hidroksi-1-naftaldehiti'in aromatik aminlerle kondensleşme süresinde tüm -CHO gruplarının reaksiyona girmemesinin sebebi oligomerin kanjuge bağ sistemli makromoleküllerindeki yoğun sterik engelden kaynaklanmaktadır.



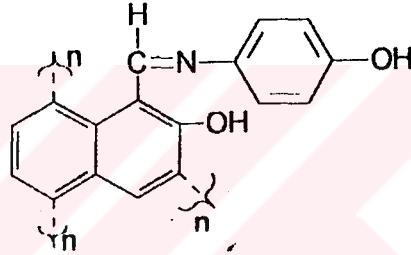
#### 4.3.1.3. <sup>1</sup>H-NMR Spektrumları

Sentezlenen oligo-2-hidroksi-1-naftaldehitlerin DMSO'da SiMe<sub>4</sub> iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz lik aletle <sup>1</sup>H-NMR spektrumları kaydedildi. Spektrumlarda yapıdan beklenen karakteristik CHO, COOH ve OH protonları ve aromatik protonlar gözlemlendi.

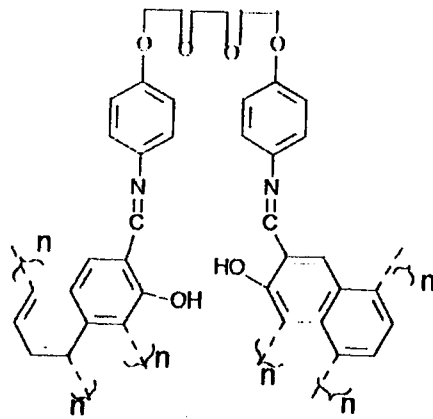
O<sub>2</sub> ve NaOCl ile elde edilen oligo naftaldehit bileşiğinde asit protonu sırasıyla 15,12 ppm ve 14,75 ppm de gözlenirken, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile elde edilen oligomerde gözlenmedi. Bileşikler için diğer karakteristik (OH ve CHO) pikler O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve NaOCl için 12,04 ppm ve 10,85, 12,07 ve 9,36 ile 14,75 ve 12,08 ppm de gözlemlendi. Diğer protonlar çizelge 4.3.1.3.da, spektrumlar sayfa 72, 73, 74 verildi.



Oligo 2-hidroksi-1-naftaldehit  
Bileşik 1



N-4-hidroksi-naftaliden  
Bileşik 2



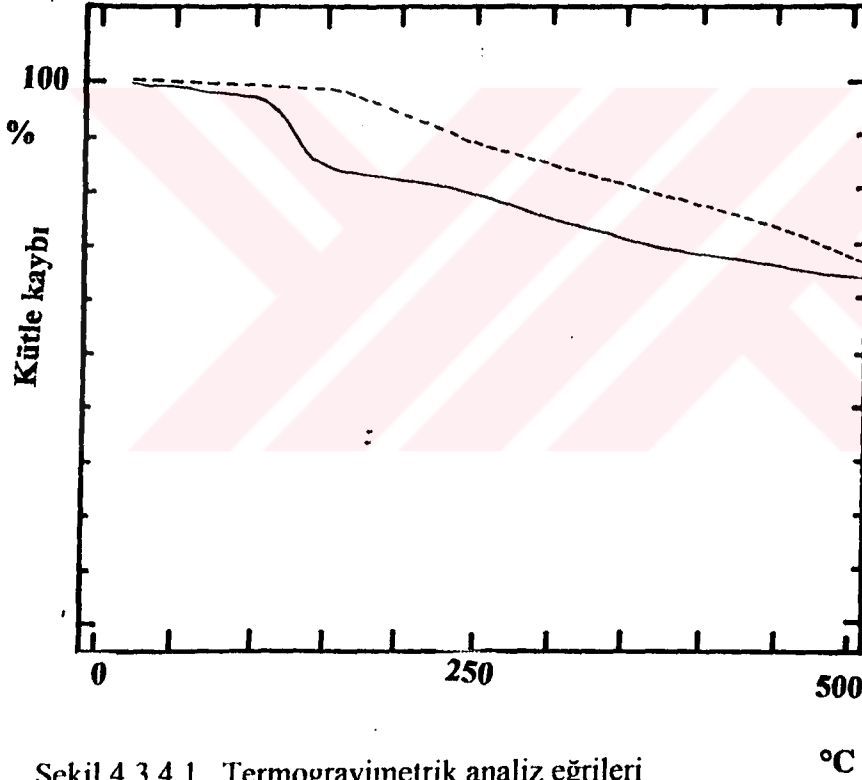
Graftoligo[1,8-di(N-4-oksifenil-naftaliden)-3,6-dioksaoktan]  
Bileşik 3

Çizelge 4.3.1.3. Bileşiklerin <sup>1</sup>H-NMR Verileri(δ, ppm)

Bileşik No	Sentezlendiği Yükseltgeyici	-COOH	-OH	-CHO	-CH=N-	Aromatik protonlar	ArOCH <sub>2</sub>	ArOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>	OCH <sub>2</sub>
1	O <sub>2</sub>	15.12 (1H Tekli)	12.04 (1H Tekli)	10.85 (1H Tekli)	-	6.40-9.69 (18H Çoklu)	-	-	-
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-	12.07 (1H Tekli)	9.36 (1H Tekli)	-	6.39-8.18 (18H Çoklu)	-	-	-
	NaOCl	14.75 (1H Tekli)	12.08 (1H Tekli)	10.52 (1H Tekli)	-	6.40-9.57 (18H Çoklu)	-	-	-
2		-	9.90 (1H Tekli)	-	9.02 (1H Tekli)	6.64-8.30 (26H Çoklu)	-	-	-
		-	-	-	-	6.54-8.11 (26H Çoklu)	3.96 (4H Üçlü, <sup>3</sup> JHH: 5ppm)	3.71 (4H, Üçlü, <sup>3</sup> JHH: 5ppm)	3.64 (4H Üçlü, <sup>3</sup> JHH: 5ppm)
3		-	-	-	-	-	-	-	-

#### 4.3.1.4.Oligo 2-hidroksi-1-naftaldehit Ve Onun Schiff Bazlarının Termal Analizi

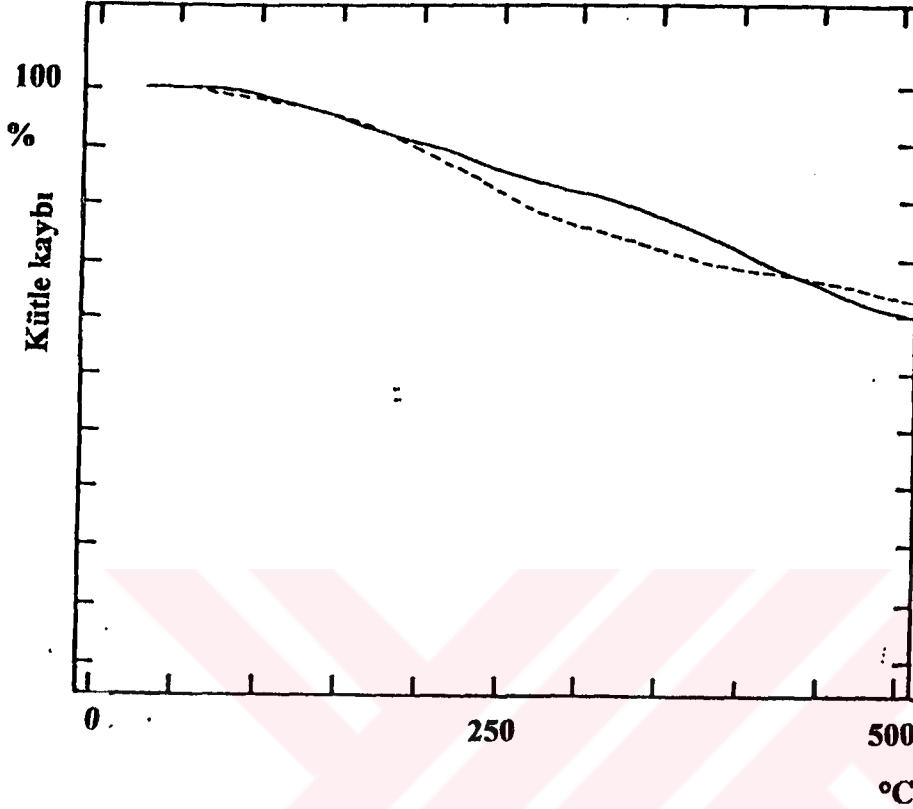
TG eğrilerinde görüldüğü gibi 70°C'de NaOCl ile 5 saatte elde edilen OHNA 165°C'de bozunmaya başladı. OHNA 500 C° 165°C'de %30,56 kütle kaybına uğramaktadır. Buda elde edilen ürünün termal dayanıklılığının oldukça yüksek olduğunu göstermektedir. 70°C'de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında 3 saatte elde edilen OHNA 115°C'de bozunmaya başladı OHNA 500°C'de %30 kütle kaybına uğramaktadır. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ortamında bozunma sıcaklığının düşük olma sebebi reaksiyon süresinin kısa oluşu ürünlerin dimer veya trimer şeklinde olduklarından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4.3.4.1. Termogravimetrik analiz eğrileri  
(----- OHNA 5 saat kataliz NaOCl, \_\_\_\_\_OHNA 3 saat kataliz H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

TG eğrilerinde görüldüğü gibi 70°C'de hava O<sub>2</sub> ile 5 saatte elde edilen OHNA ile trietilenglikol-*bis*-(4-aminofenileter)'in Schiff bazı ürünü 125°C'de bozunmaya başladı. ve 500 °C'de yaklaşık kütlelerinin %34'ünü kaybetti. 70°C'de

hava O<sub>2</sub> ile 5 saatte elde edilen OHNA ile *p*-aminofenol'ün Schiff bazı ürünü 155 °C'de bozunmaya başladı ve 500 °C'de yaklaşık kütesinin %30'unu kaybetti.



Şekil 4.3.4.2. Schiff bazlarının termogravimetrik analiz eğrileri

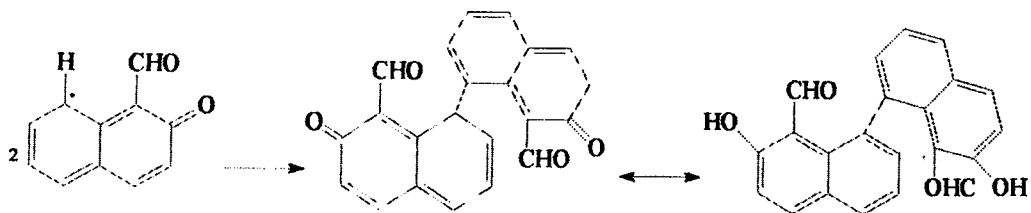
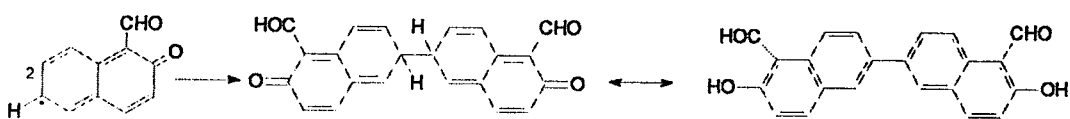
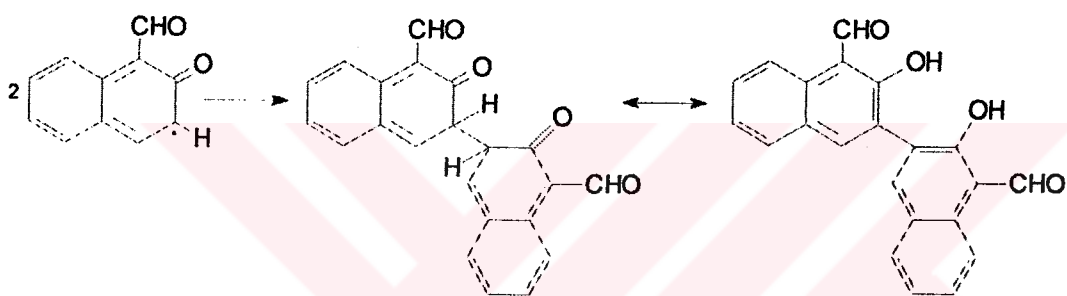
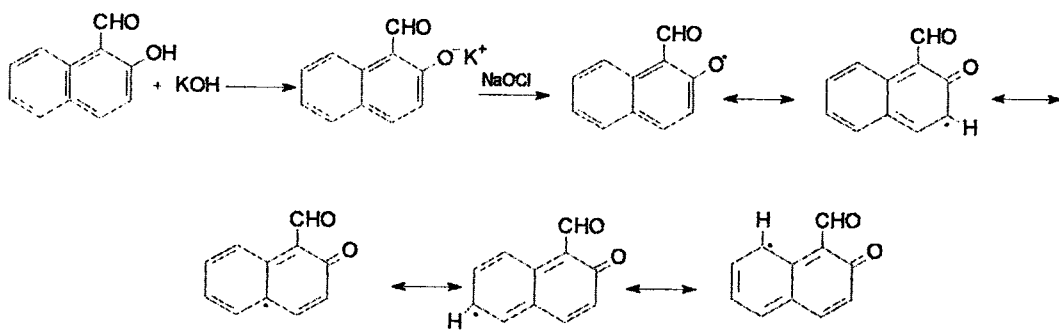
( — *p*-aminofenol ile Hava O<sub>2</sub>(oksitletirici)ile elde edilen OHNA'nın Schiff bazı)

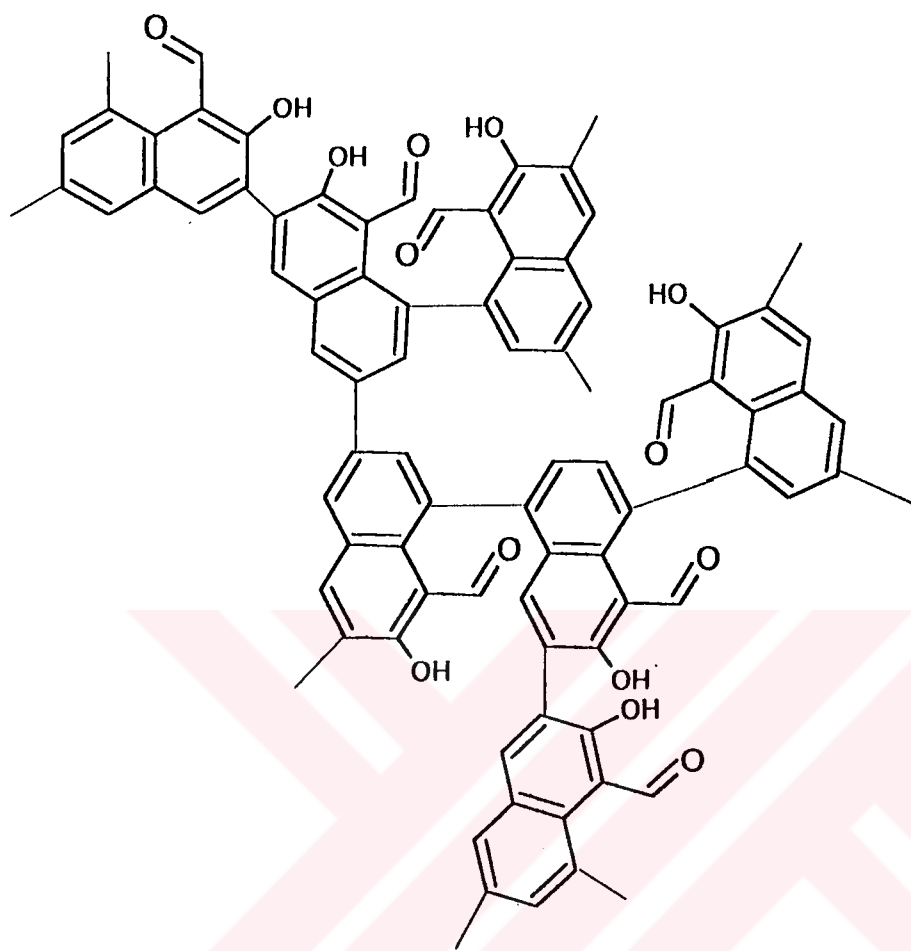
(---- Trietilenglikol-*bis*-(4-aminofenileter) ile hava O<sub>2</sub> ile elde edilen OHNA'nın Schiff bazı)

#### 4.4. 2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in Oksidatif Polikondensasyon

##### Reaksiyonunun Mekanizması

2-Hidroksi-1-naftaldehit'i, hava oksijeni, NaOCl ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonunun gidişi ve ürünlerinin yapı ve özellikleri ile ilgili elde ettiğimiz sonuç ve bilgiler bu reaksiyon için aşağıdaki mekanizmanın sunulmasına imkan verir.





## 5.TARTIŞMA VE SONUÇ

2-Hidroksi-1-naftaldehit'in oksidatif polikondensasyon reaksiyonunun araştırılması aşağıdaki sonuçlarla belirtilmiştir:

2-Hidroksi-1-naftaldehit'in bazlı su ortamında 50-90 °C arasında hava oksijeni, NaOCl ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oksitlendiricilerinin etkisi ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonuna girerler. 2-Hidroksi-1-naftaldehit aldehit grubunun etkisi ile bilinen fenollere göre daha düşük aktiflik gösterir. Belirlenmiş optimum şartlarda NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve hava O<sub>2</sub> varlığında 2-hidroksi-1-naftaldehit'in maksimum dönüşümü sırasıyla %67, %65 ve %60 şeklindedir. Denenen oksitlendiriciler için 2-hidroksi-1-naftaldehit'in oksidatif polikondensasyonunda NaOCl > H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> > O<sub>2</sub> aktiflik sırası saptandı.

2-Hidroksi-1-Naftaldehit'in oksidatif polikondensasyon reaksiyonunda rengi kahverengi olanlar dimer veya trimer olabilirler rengi siyah olanlar ise molekül ağırlığı diğerine göre daha yüksek olan oligomer birimlerinden ibaret olabilir. Bu reaksiyonda oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile 2-hidroksi-1-naftaldehit'in -CHO gruplarının kısmen oksitlenerek -COOH grublarına çevrildiği gözlemlendi. Bu sebepten yapısında -CHO grubu ile birlikte asidik grup içeren suda çözünür oligomerler de oluştuğu saptandı.

Oligo-2-Hidroksi-1-Naftaldehit zamana bağlı olarak 165 °C ve 115°C'de bozunmaya başladı. 500 °C'de %30 kütle kaybı gözlemlendi. OHNA'nın Schiff bazı oligomerlerinde *p*-aminofenol için 155°C'de %30'luk kütle kaybı gözlenirken trietilenglikol-*bis*-(4-aminofenileter) 125°C'de %34'lük kütle kaybına uğradığı gözlemlendi. Bu da onların termo oksidatif bozunmaya karşı yüksek dayanıklılık gösterdiğini ispatlamaktadır.

## 6.ÖZET

Bu çalışmada, 2-hidroksi-1-naftaldehitin, hava oksijeni, sodyumhipoklorit ve  $H_2O_2$  ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun şartları ve ürünleri incelendi . HNA'nın hava oksijeni,  $H_2O_2$  ve NaOCl'nin 50-95°C arasında , sulu alkali ortamda, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonundan oligo 2-hidroksi-1-naftaldehit sentezlendi. Ürünlerin yapıları  $^1H$ -NMR, FT-IR, UV-Vis, TGA ve element analizi ile karakterize edildi. Reaksiyon ürünlerinin verimi optimum şartlarda % 67 (NaOCl), % 65 ( $H_2O_2$ ), % 62 (hava  $O_2$ ) olarak bulundu. TGA analizleri oligo 2-hidroksi-1-naftaldehit ve Schiff bazının termooksidatif bozunmaya yeteri kadar dayanıklı olduğunu gösterdi. Ayrıca OHNA'nın anilin, *p*-aminofenol ve trietilenglikol-*bis*-(4-aminofenileter) ile kondensasyonundan yeni oligomerik Schiff bazları sentezlendi, bunların da yapı ve özellikleri incelendi.



## 7.SUMMARY

In this study, the conditions and products of oxidative polycondensation reaction of 2-Hydroxy-1-Naphtaldehyde with air oxygene, sodium hypochloride and  $H_2O_2$  were studied. OHNA was synthesized from the oxidative polycondensation reaction of HNA with air oxygene,  $H_2O_2$ , NaOCl in an aqueous alkaline medium between 50-95°C ,the products were characterized by  $^1H$ -NMR, FT-IR,UV-Vis, TGA and element analysis.At the optimum reaction conditions, the yield of the reaction products were found to be 67 % (NaOCl), 65 % ( $H_2O_2$ ), 62 % (air oxygene). TGA analyses had indicatet the stability of OHNA against the thermooxidative decomposition. Also new oligomeric Schiff-bases were synthesized from condensation of OHNA with aniline, *p*-aminophenol and triethyleneglycol-*bis*-(4-aminophenyleter) their structures and properties were determined.

## 8.KAYNAKLAR

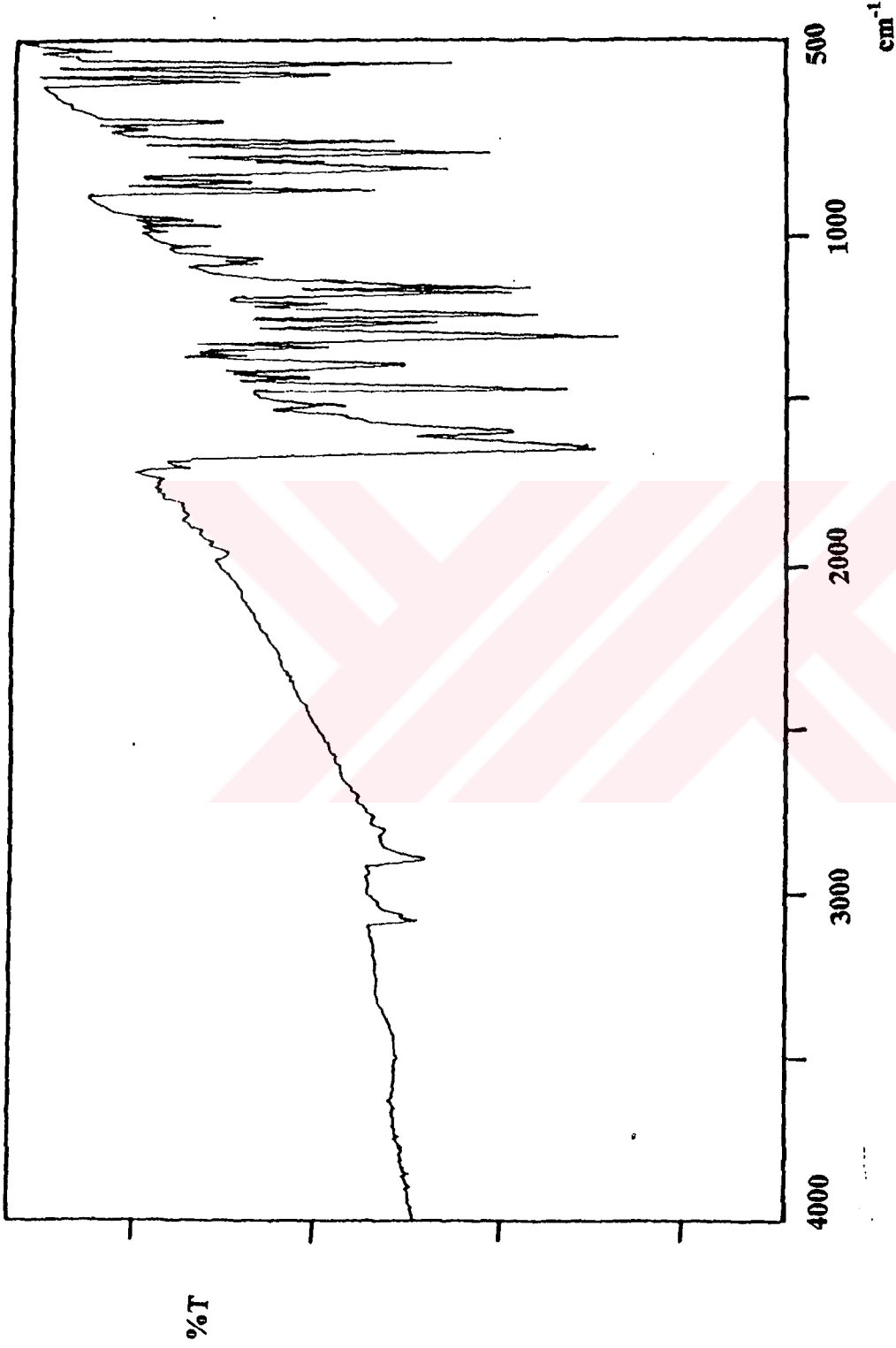
- AKOVALI, G., 1984, Yaz Okulu Notları, ODTÜ Yay., Ankara.
- ANYUNENE I.A., BALTUSHNİKAS A.N., LİOGONKİY B.I., RAGİMOV A.V., 1981, Abstact of 26 Republic. Conf. Polym. Materials and their investigation, P.56, Vulnus , Litvaniya.
- BAYSAL, B., 1981, Polimer Kimyası, ODTÜ Yayınları.
- BERLİN, A.A., CEYDERİK, M.A., DAVIDOV, B.E. and et.all., 1972, Kimiya polisopryajennik sistem, Kimiya, Moskova.
- BERLİN A.A., 1960, Kimiya i teknologia polimerov, N 7-8, s.134.
- DELMAN, A.D., STEİN, A.A., SİMMS, B.B., 1967, J. Macromol. Sci., A1(1), 147.
- EHLERS, Y.L., TISCH, K.R., POWELL, W.R., 1969, J. Polymer. Sci., A1, N 7, p.2931.
- HAY, A.S., ENDRESS, Y.F., 1965, Polym. Letter., 3, p. 887
- HAYENS, C., TURNER, A.H., WATERS, W.A., 1956, J. Chem. Soc. (London), p.2823
- KAYA, I., VİLAYETOĞLU, A.R., and MART, H., 2001d, The Synthesis and Characterization of Oligosalicylaldehyde and Its Schiff Base Oligomers, Polymer, 42, 4859-65
- KAYA, I., DEMİR, H. Ö., VİLAYETOĞLU, A.R., 2001a, The Synthesis and Characterization of Planar Oligophenol with Schiff base Substituat Synthetic Metals, Submitted for Publication.
- KAYA, I., VİLAYETOĞLU, A.R., and TOPRAK, H., 2001b, The Synthesis and Properties of oligo-ortho-Phenylazomethinephenol, Polymer, Submitted for Publication
- KAYA, I. and VİLAYETOĞLU, A.R., 2001c, The Synthesis and Characterization of Oligosalicylaldehyde-Graft-Oligoaniline and Its Beginning Oligomers, J. of Appl. Polymer Science, Submitted for Publication.
- KENNEY, C.N., 1960, Chem and Industry, 880.

- KEYER, N.P., BARESKOV, Y.K., RODE, V.V., 1961, *Kinetika i Kataliz*, 2, 509.; 1962, 144, 1069.
- KEYER, N.P., MAMAYEVA, E.K., ALİKİNA, Y., RUHADZE, E., 1965, *Kinetika i Kataliz*, 6, 849.
- KING, A.P., and KRESPAN, C.G., 1974 Secondary Amines from Trifluoroacetamides, *J. Org. Chem.*, 39.9, 1915.
- KOVACIC,P.,KYRĪAKIS,A.,1962,Tetrahedron Letters,467
- MACKAY,L.,WYLIE,R.S.,SANDERS,J.K.,1994,J.Amer.Chem.Soc.,116,3141
- MAMEDOV,B.A., RAHIMOV,A.V,LİOGONKY B.I.,1987,Kinetika i kataliz,28,N 4,s.790
- MAMEDOV,B.A.,VİDADİ,Y.A.,ALİEVA,D.N.,RAHIMOV,A.V.,1997,Paramagnetizm and electrical Conductivity Centre, *Polymer Int.*,43,p.126-128
- MART, H., 1999, Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, K.Maraş.
- MARVEL, C.S., TORKOY, N., 1958, *J. Amer.Chem.Soc.*, 80, 232.
- MUKHERJEN,R.N.,1977,J.Polym.Sci.,18,N 10, p.108
- NISHIDE, H., DEGUCHI, J., TSUCHIDA, E., 1977, *J.Polymer. Sci.*, 20, 1609.
- PATEL, M., CASSIDEY, P., FITCH, J., 1986, *Inorg.Chim. Acta.*, 118, 33.
- PEDERSEN, C.J., 1988, The Discovery of Crown Ethers, *Science*, 241, 536-540.
- RAGİMOV,A.V., BABAYEVA, Ş.B., MAMEDOV,B.A., 1994, B 36, N 1, s. 148-151
- RAGİMOV,A.V., İSMAYİLOVA, Ç.O., LİOGONKY,B.I., 1985, visokomol . soyed, 27 A, N2,s.289
- RAGİMOV, A.V., ISMAİLOVA, Ç.O., MAMEDOV, B.A., 1987,*Azerb. chim. Jurnal*, N1, s.105
- RAGİMOV, A.V., LİOGONKY, B.I.,RAGİMOV, I.I., 1985,*DAN SSSR*, 282,N6, s.1429.
- RAGİMOV, A.V.,MAMEDOV, B.A., İSMAYİLOVA, Ç.O.,1985, *Kinetika i Kataliz*, 26, N1,s.75
- RAGİMOV, A.V., MAMEDOV, B.A., YASOMOVA, S.Y., 1997, *polym. Int .*, 43, p.343-346

- RAGINSKI, S.Z., BERLIN, A.A., YALOVINE, O.A., 1963, *Kinetika i Kataliz*, 4, 431.
- REITZLE, H., SAWODNY, W., 1985, *Inorg.Chim.Acta.*, 103, 53
- RIBELKA K.V., RADZHABOV D.T., RAGIMOV A.V., 1984, *Sborn. Elektrotekhnich. Promishl*, 2, N 95.
- SALDAMLI, I.B., 1985, 1998, *Gıda Katkı Maddeleri Ingreyenler, Hacettepe Yayınları.*
- SAWODNY, W., RIEDERE, M., 1977, *Angew. Chem.*, 89, 897.
- SAWODNY, W., RIEDERE, M., 1978, *Angew. Chem.*, 29, 63.
- SHEA, K.J., THOMPSON, E.A., PANDY, S.D., BEAUCHAMP, P., 1980, *J.Amer. Chem. Soc.*, 102, 3149.
- TOPRAK, H., 1999, *Yüksek Lisans Tezi, S.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, K.Maraş.*
- TRYUPINA, V.M., 1972, *Dokl. Neftekim. Seksü. Başkırıskaza, provl wko in. D.J. Mendeva*, N 8, s. 26
- TRYUPINA, V.M., BİKKULOV, A.Z., KOVALENKO, Y.N., 1971, *Sbornik trudov uflimskozo neftekim enstituka*, n 9, s. 207
- VİDADİ, Y.A., RAHİMOV, A.V., MAMEDOV, B.A. and et al., 1983, on the contribution of naphtoxy type paramagnetic, *Phys. Stos. Sol.*, A 79, p. 645-650
- VİDADİ, Y.A., RAHİMOV, A.V., MAMEDOV, B.A., 1982, *Visokomol. Soyed.*, 246, N 12, s. 883
- VIDADI, Y.A., RAGIMOW, A.V., MAMEDOW, B.A., MAMEDOV, F.Ş., 1987, *Kimiçeskaya Fizika*, 6, N 10, s. 1389.
- WULF, Y., VERER, W., 1978, *J Chromatogr.*, 167, 171.
- WULF, Y., KEMMERER, R., VIETMEIEV, J., 1982, *Nouv. J. Chim.*, 6, 681.

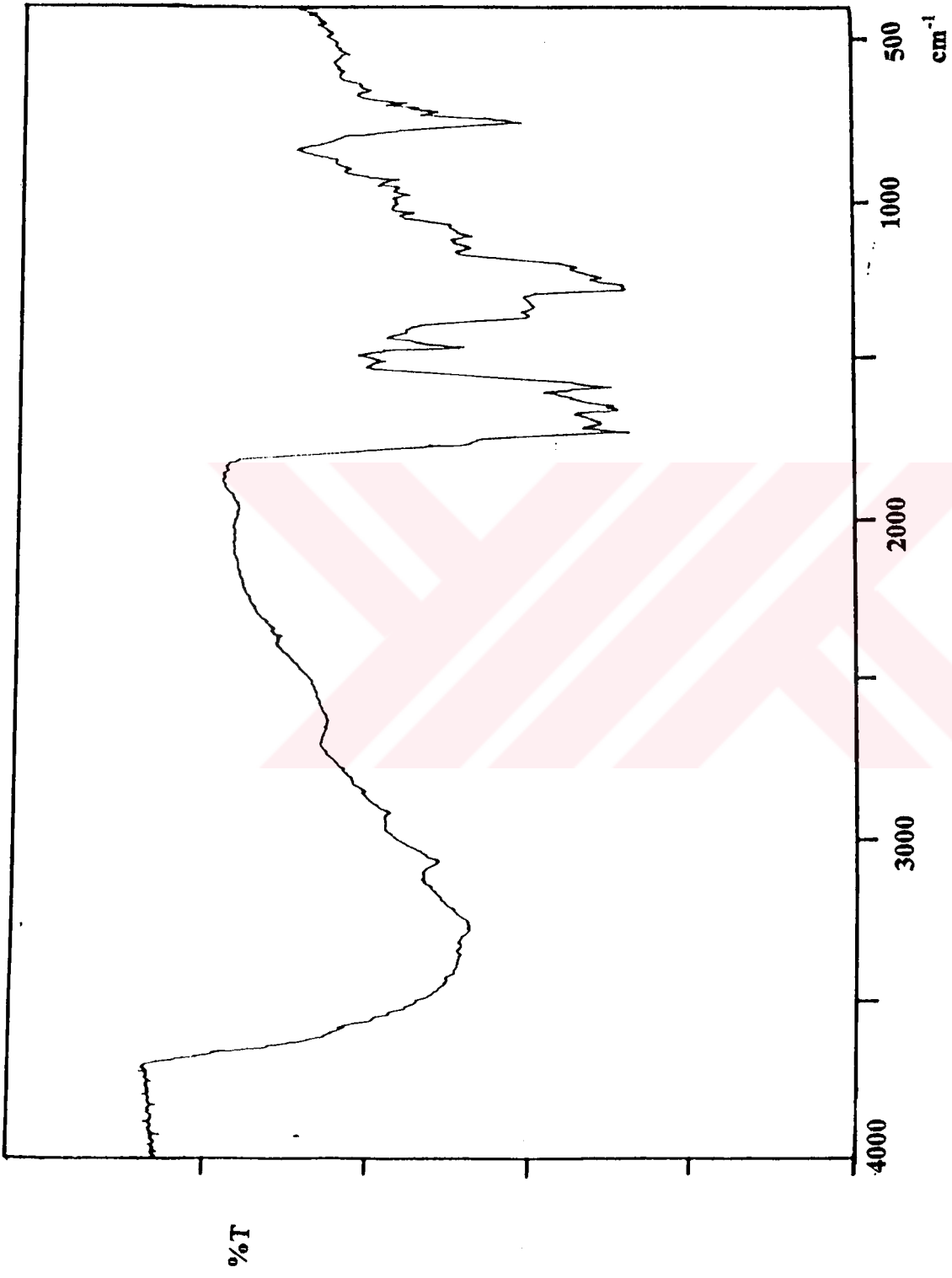
EKLER

EK-1.



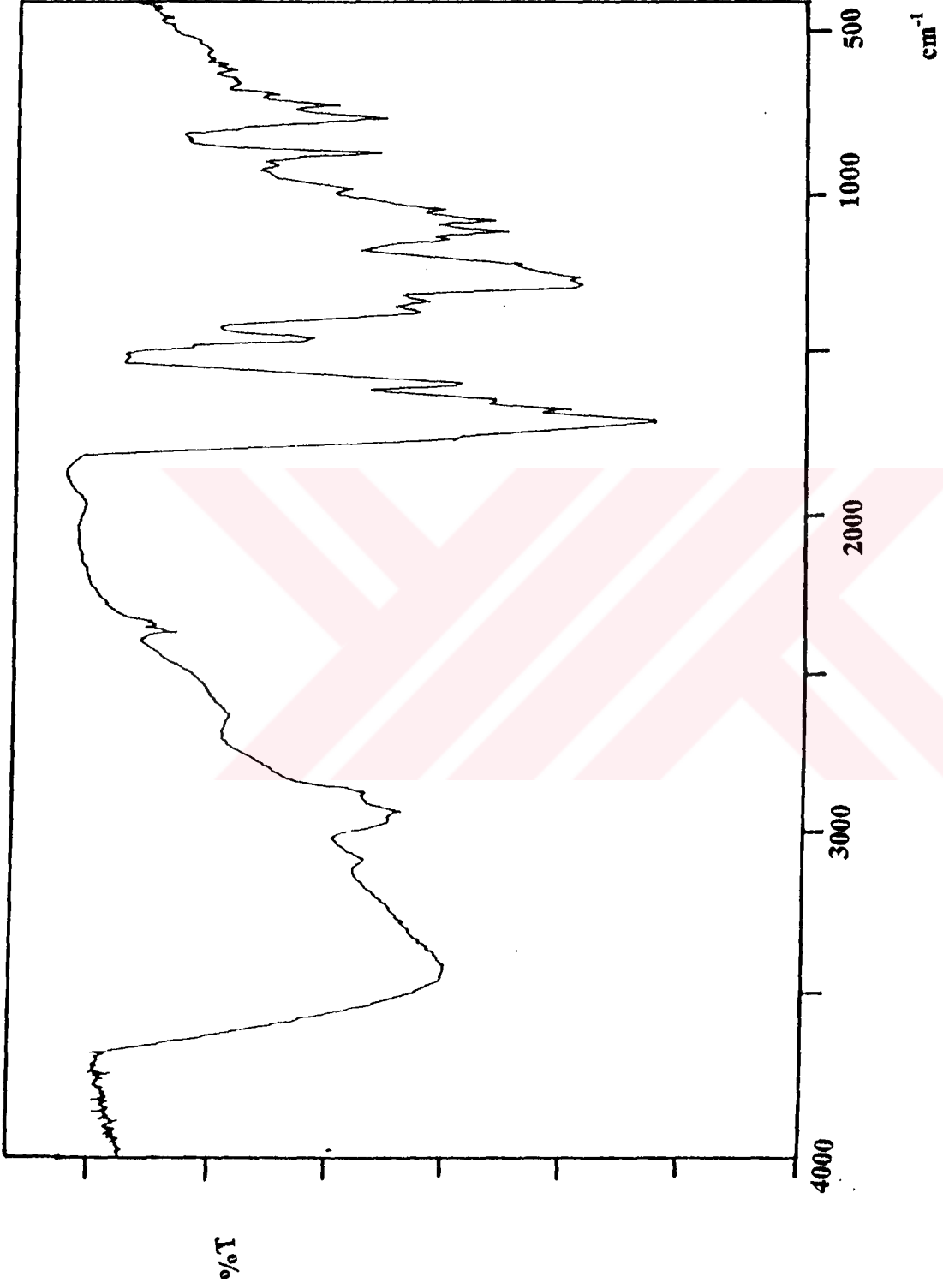
Şekil: 4.3.1.2.1. 2-Hidroxi-1-Naftaldehitin FT-IR spektrumu

EK-2.



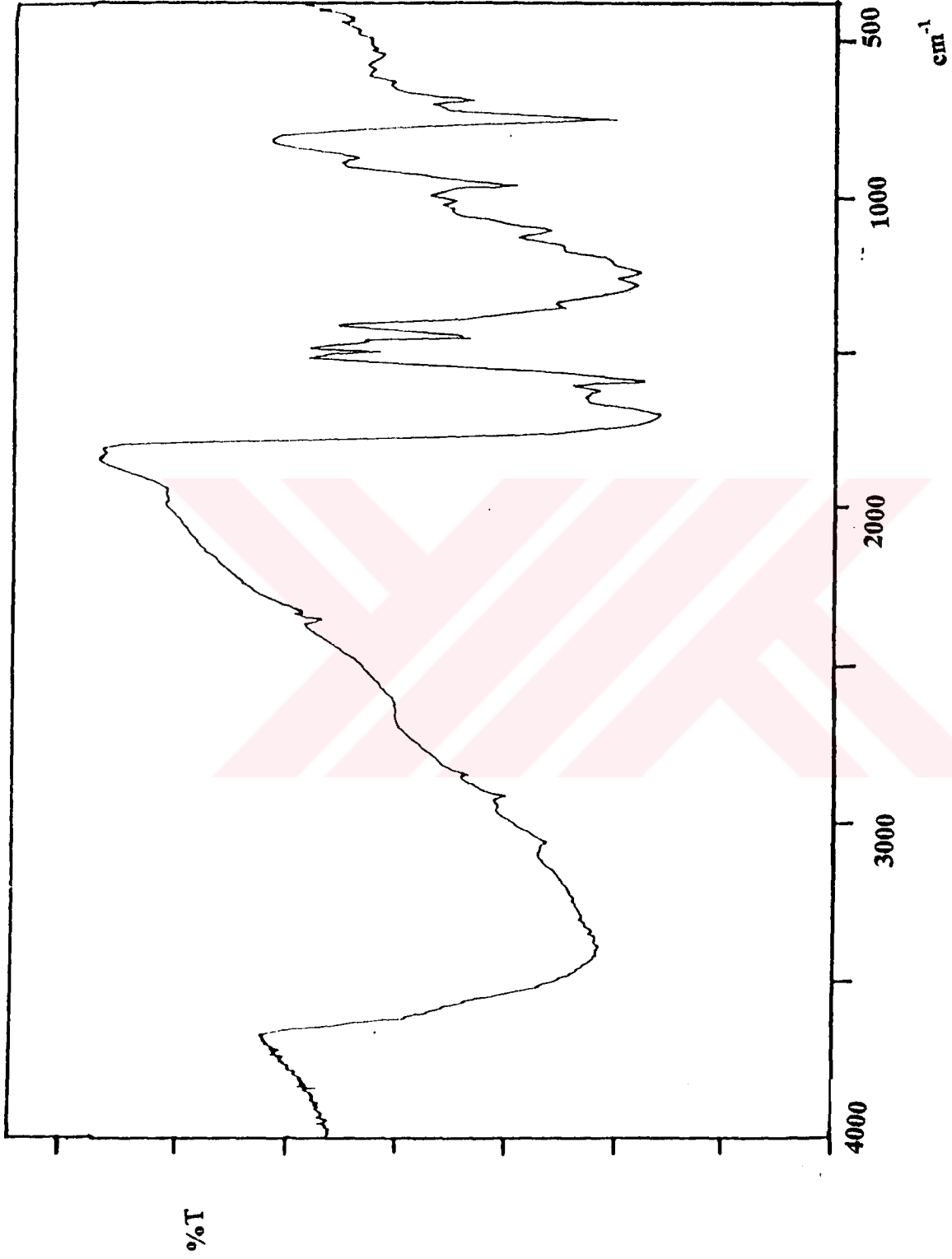
Şekil: 4.3.1.2.2. 2-Hidroxi-1-Naftaldehitin NaOCl ile olan FT-IR Spektrumu

EK-3.



Şekil: 4.3.1.2.3. 2-Hidroxi-1-Naftaldehitin hava O<sub>2</sub> ile olan FT-IR Spektrumu

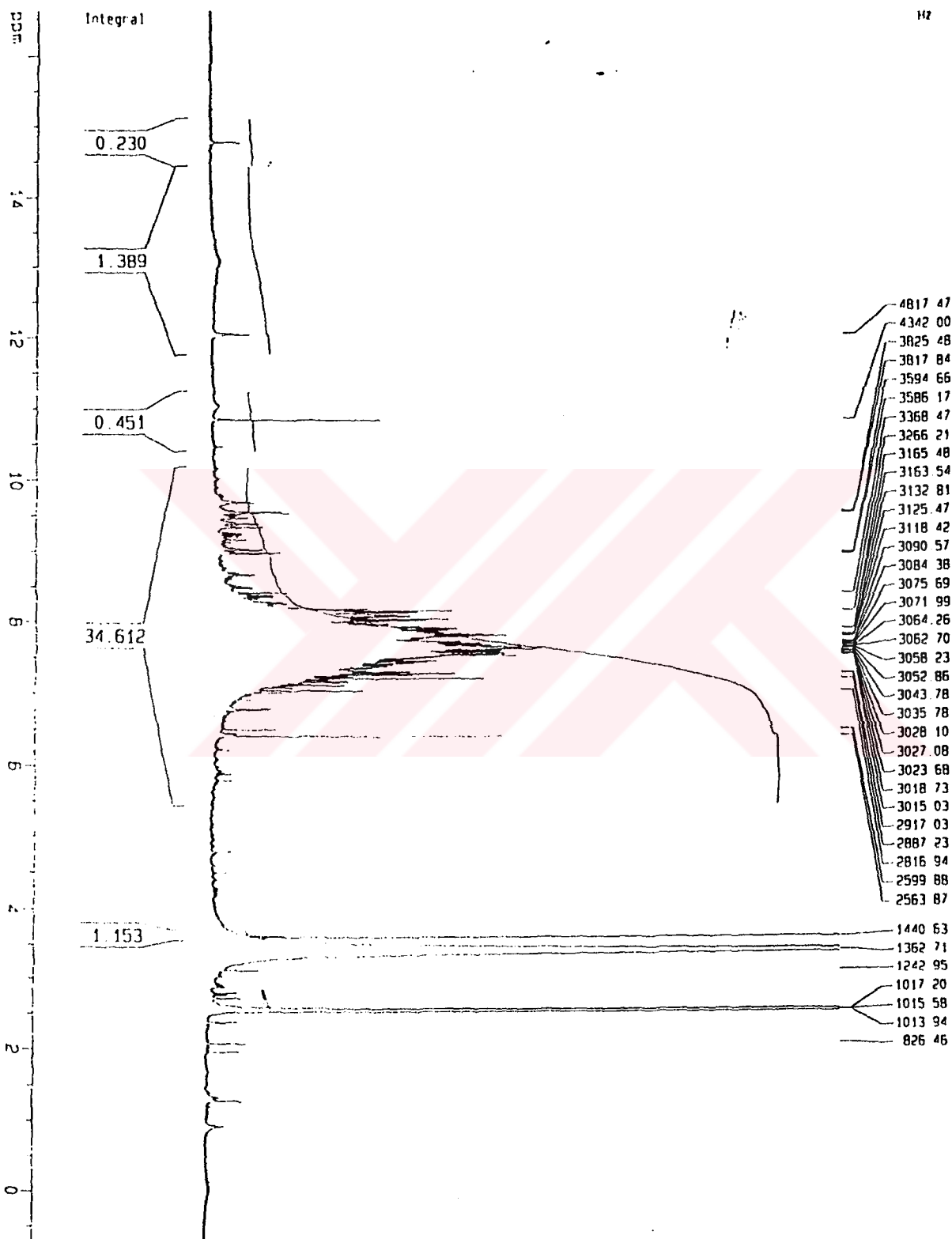
EK-4.



Şekil: 4.3.1.2.4. 2-Hidroxi-1-Naftaldehitin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ile olan FT-IR Spektrumu

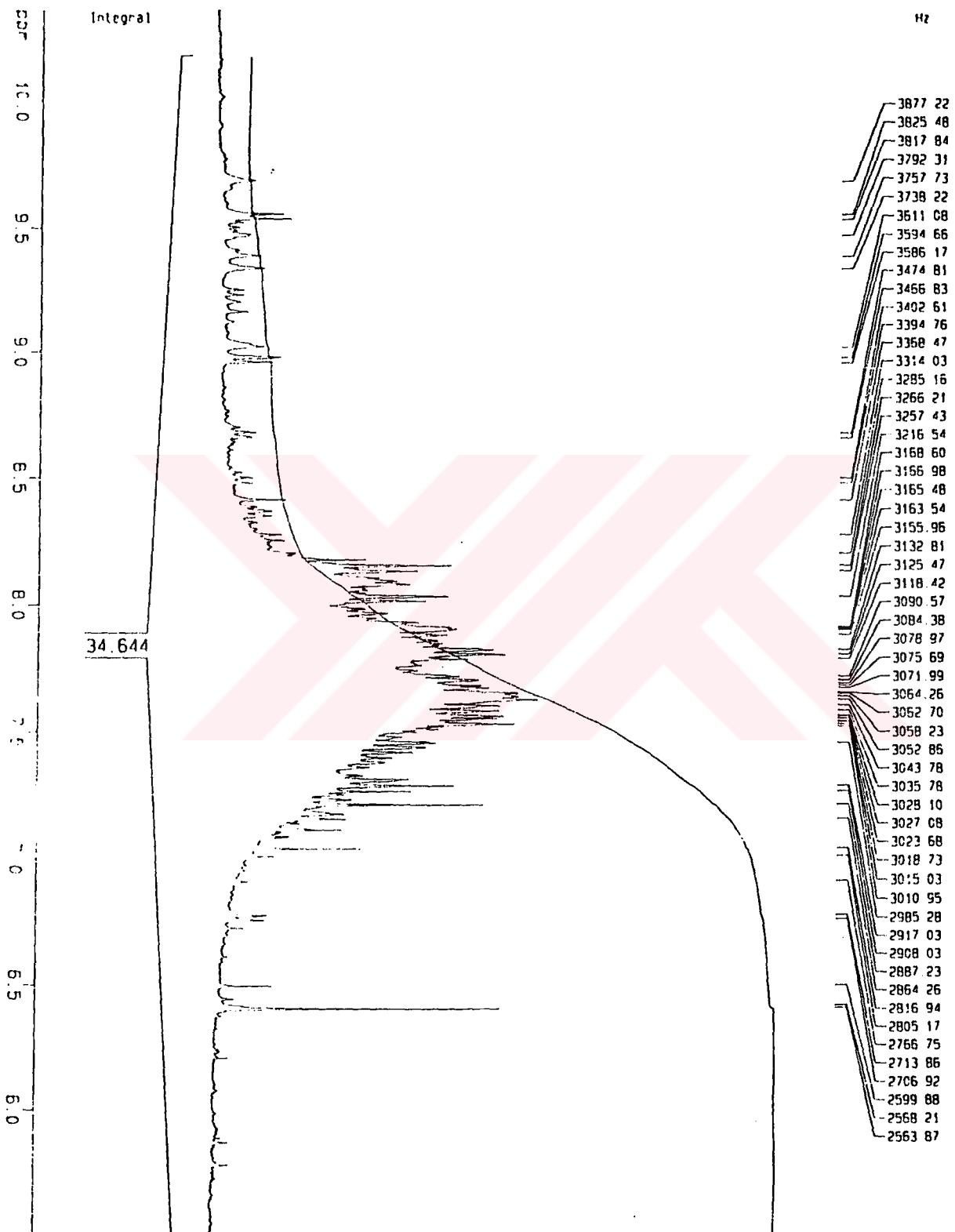


EK-5.



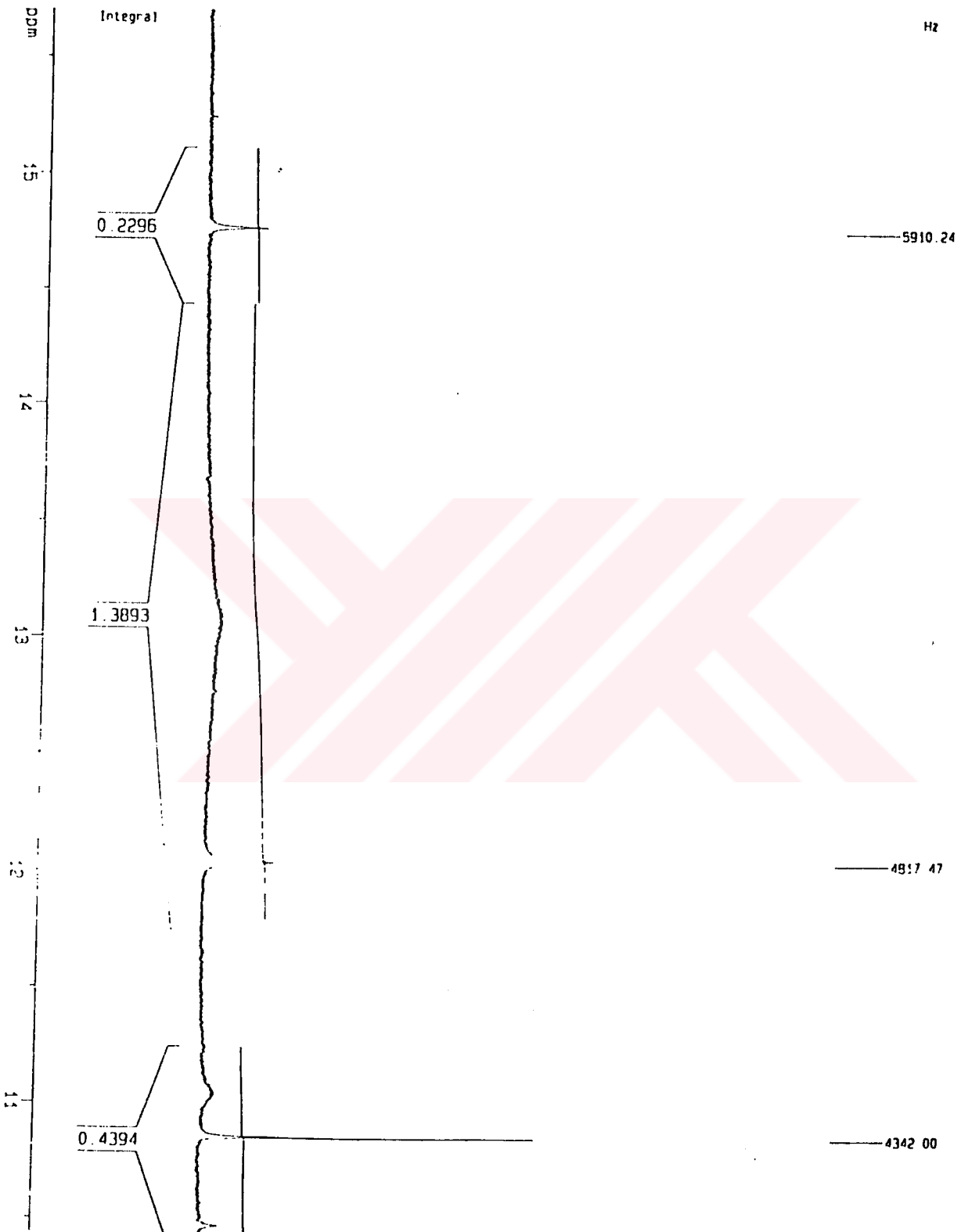
EK-6.

Şekil:4.3.1.3.2. Oligo-2-Hidroksi-1-Naftaldehidin (6-10ppm) <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



EK-7.

Şekil: 4.3.1.3.3. Oligo-2-Hidroksi-1-Naftaldehitin (11-15 ppm) <sup>1</sup>H-NMR Spektrogramu



## TEŐEKKÖR

Yüksek lisans tezi olarak sunduğum bu çalıőmamda her an desteğini ve teőviklerini gÖrdüğüm, bilgi ve hoőgörüsünden yararlandığım saygıdeğer hocam, tez danıőmanım Yrd. Doç. Dr. İsmet KAYA'ya teőekkÖr ederek hayat boyu saygı ve őükranlarımı sunarım.

Çalıőmalarım süresince yakın ilgi ve yardımlarından dolayı Çanakkale Onsekiz Mart Üniöersitesi Fen-Edebiyat Faköltesi Kimya Bölüm Baőkanımız Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR'e ve kimya bölümünde öğretim üyesi Yrd. Doç. Dr. Mustafa YILDIZ'a ve tez yazımında bana yardımcı olan yüksek lisans öğrencisi Sermet KOYUNCU'ya teőekkÖr ederim.

Tez çalıőmam süresince benden desteğini esirgemeyen niőanlıma ve beni bugünlere kadar getiren, benden maddi ve manevi her türlü yardımlarını esirgemeyen aileme sonsuz őükranlarımı sunarım.

## **ÖZGEÇMİŞ**

1973 yılında İstanbul'da doğdu. İlk ,orta, ve lise öğrenimini yine bu ilde tamamladı. 1974 yılında Fırat Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 1998 yılında mezun oldu. 1998 yılında Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında yüksek lisans programına kayıt oldu. 1999 yılında Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde Araştırma görevlisi olarak çalışmaya başladı. Halen aynı yerde çalışmaktadır.

