

**T.C.
ADYAMAN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**TİYAZOL GRUBU İÇEREN POLİMERLERİN SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Yeşim GÜR

Yüksek Lisans Tezi

Kimya Anabilim Dalı

Bu tez / /2019 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Gamze BARIM

Danışman

Prof. Dr. Hülya TUNCER

Üye

Prof. Dr. Adnan KURT

Üye

Prof. Dr. Refet KARADAĞ

Enstitü Müdürü

Not: Bu tezde kullanılan özgün ve başka kaynaktan yapılan bildirişlerin, çizelge ve fotoğrafların kaynak gösterilmeden kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunu'ndaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

TİYAZOL GRUBU İÇEREN POLİMERLERİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE TERMAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yeşim GÜR

Adıyaman Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Gamze BARIM
Yıl : 2019, Sayfa sayısı:55

Jüri : Doç. Dr. Gamze BARIM (Danışman)
Prof. Dr. Hülya TUNCER
Prof. Dr. Adnan KURT

Bu çalışmada, 2-aminobenzotiyazolün 4- hidroksi benzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu schiff bazı sentezlendi. Sentezlenen schiff bazının metakriloil klorür ile reaksiyonundan N-(1,3-benzotiyazol-2-il)-1-(4-metakriloiloksifenil)metanimin monomeri elde edildi. Bu monomerin homopolimerizasyonu ve etil metakrilat ile farklı yüzdelerdeki kopolimerlerizasyonu 1,4-dioksan çözücüsü içerisinde AIBN başlatıcısı varlığında 70 °C'de serbest radikalik yolla gerçekleştirildi. Ayrıca elde edilen schiff bazının, bazik sulu ortamda NaOCl oksidantı kullanılarak oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle de polimeri elde edildi.

Schiff bazı ve polimerlerin yapısal karakterizasyonları FT-IR ve ¹H-NMR teknikleri kullanılarak yapıldı, termal kararlılıkları ise TGA ile belirlendi. Metilen mavisi boyasıyla katkılanan kopolimerlerin ince filimleri daldırma kaplama yöntemiyle hazırlandı. Hazırlanan ince film numunelerinin UV ölçümleri UV-VIS-NIR cihazıyla alınarak optik özellikleri araştırıldı. Sentezlenen bileşiklerin antibakteriyal aktiviteleri onaltı bakteri türü üzerinde farklı konsantrasyonlarda incelendi.

Anahtar Kelimeler: Tiyazolamin; Schiff bazı; Radikal polimerizasyon; Termal özellik; Biyolojik aktivite

ABSTRACT

MSc Thesis

SYNTHESIS OF POLYMERS CONTAINING THIAZOLE GROUP, THEIR CHARACTERIZATION AND INVESTIGATION OF THEIR THERMAL PROPERTIES

Yeşim GÜR

Adıyaman University
Institute of Science and Technology
Department of Chemistry

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gamze BARIM
Year : 2019 , Number of pages: 55

Jury : Assoc. Prof. Dr. Gamze BARIM
Prof. Dr. Hülya TUNCER
Prof. Dr. Adnan KURT

In this study, as a result of condensation reaction of 2-aminobenzothiazole with 4-hydroxy benzaldehyde, a schiff base was synthesized. From the reaction of the synthesized schiff base with methacryloyl chloride, the monomer of N- (1,3-benzothiazol-2-yl) -1- (4-methacryloxyloxyphenyl) methanimine was obtained. Homopolymerization of this monomer and copolymerization of ethyl methacrylate with different percentages were carried out by free radical at 70 °C in the presence of AIBN initiator in 1,4-dioxane solvent. In addition, the polymer obtained was obtained by oxidative polycondensation using NaOCl oxidant in basic aqueous medium.

Structural characterizations of Schiff base and polymers were made by using FT-IR and ¹H-NMR techniques, and their thermal stability was determined by TGA. Thin films of the copolymers doped with methylene blue dye were prepared by immersion coating method. UV measurements of the prepared thin film samples were taken with UV-VIS-NIR device and optical properties were investigated. The antibacterial activities of the synthesized compounds were examined at different concentrations on sixteen bacterial species.

Key Words: Thiazoleamine, Schiff base, Radical polymerization, Thermal properties, Biological activity

BEYAN

“Tiyazol grubu içeren polimerlerin sentezi, karakterizasyonu ve termal özelliklerinin incelenmesi” başlıklı tezimde çalışmaların tamamen akademik kurallara ve etik değerlere sadık kalınarak yürütüldüğünü ve yazımda yararlandığım eserlerin kaynakçada gösterilenlerden oluştuğunu ayrıca alıntılardan bilimsel etiğe uygun atıf yaparak yararlanmış olduğumu beyan ederim.

Yeşim GÜR
imza

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam sırasında değerli bilgi, birikim ve tecrübeleri ile bana yol gösteren ve destek olan değerli danışman hocam sayın Doç. Dr. Gamze BARIM' a sonsuz teşekkür ve saygılarımı sunarım. Yüksek lisans eğitimim boyunca yardım, bilgi ve tecrübelerini esirgemeyen sayın Doç. Dr. Cumhur KIRILMIŞ' a teşekkür ederim. Ayrıca sentezlediğim polimerlerin optik ölçümlerini alan Uzm. Dr. Ayşegül DERE ve biyolojik aktivitelerini inceleyen Doç. Dr. Hesna YİĞİT'e çalışmalarına yaptıkları katkıdan dolayı teşekkür ederim.

Çalışmam süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen, hayatımın her evresinde yanımda olan değerli aileme ve hayatımı paylaştığım, yüreğiyle ve yardımlarıyla desteğini sürekli hissettiğim sevgili eşim Yunus GÜR' e en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yeşim GÜR

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
BEYAN.....	III
TEŞEKKÜR.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VIVII
TABLOLAR DİZİNİ.....	VIVIII
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	IXX
1. GİRİŞ.....	1
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	3
2.1. Monomer ve Polimer Tanımı.....	3
2.2. Polimerin Sınıflandırılması.....	3
2.3 Homopolimer ve Kopolimer.....	4
2.4. Polimerleşme Reaksiyonları.....	5
2.4.1. Basamaklı Polimerizasyon.....	5
2.4.2. Katılma Polimerizasyonu.....	6
2.4.2.1. Radikalik Katılma Polimerizasyonu.....	6
2.4.2.2. Radikalik Katılma Polimerizasyonu Başlatıcıları.....	8
2.4.2.3. İyonik Katılma Polimerizasyonu.....	9
2.5. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	9
2.6. Polimerizasyon Sistemleri.....	12
2.6.1. Yığın Polimerizasyonu.....	12
2.6.2. Süspansiyon Polimerizasyonu.....	13
2.6.3. Emülsiyon Polimerizasyonu.....	13
2.6.4. Çözelti Polimerizasyonu.....	144

2.7. Polimerlerin Termal Özellikleri	14
2.7.1. Termogravimetrik Analiz	155
2.7.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	15
2.7.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)	15
2.8. Schiff Bazları.....	166
2.8.1. Schiff Bazlarının Elde Edilişi	18
2.9. Tiyazol.....	19
2.9.1. Benzotiyazol	20
2.9.2. Tiyazol ve Türevleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	22
2.9.3. Tiyazol Grubu İçeren Schiff Bazlarının Oksidatif Polimerizasyonu ile İlgili Çalışmalar	23
2.9.4. Tiyazol Grubu İçeren Metakrilat Polimerleri İle İlgili Çalışmalar	25
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	26
3.1. Materyal.....	26
3.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler	26
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler	27
3.2. Yöntem	28
3.2.1. N-(1,3-benzotiyazol-2-il)-1-(4-hidroksifenil)metanimin Bileşiğinin Sentezi (Schiff Bazı)	28
3.2.2. Schiff Bazının NaOCl ile Oksidatif Polimerizasyonu	28
3.2.3. N-(1,3-benzotiyazol-2-il)-1-(4-metakriloiloksifenil)metanimin Monomerinin Sentezi.....	29
3.2.4. N-(1,3-benzotiyazol-2-il)-1-(4-metakriloiloksifenil)metanimin Homopolimerinin Sentezi	30
3.2.5. P(NBMM-ko-EMA) Kopolimerlerinin Hazırlanması	30
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	33
4.1. Schiff Bazı ve Oksidatif Yolla Elde Edilen Polimerin Karakterizasyonu	33
4.2. NBMM Monomerinin ve Homopolimerinin Karakterizasyonu.....	34
4.3. NBMM-ko-EMA Kopolimerlerinin Karakterizasyonu	36
4.4. P(NBMM), P(NBMM-ko-EMA) Polimerlerinin TGA Ölçümleri.....	38
4.5. NBMM-ko-EMA Kopolimer Filimlerinin Optik Özellikleri	39

4.6.	Bileşiklerin	Çözünürlük	Testleri
.....41			
4.7.	Sentezlenen Bileşiklerin Antibakteriyel Aktiviteleri42	
5.	SONUÇLAR	ve	ÖNERİLER
.....45			
KAYNAKLAR 498		
KİŞİSEL BİLGİLER 565		

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 Benzoilperoksit (BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu.....	8
Şekil 2.2 AIBN'nin parçalanma reaksiyonu	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.
Şekil 2.3 Schiff bazının sentez şeması	16
Şekil 2.7 Schiff bazının sentez şeması	19
Şekil 2.4 Poliparafenilenin sentezi.....	17
Şekil 2.5 Schiff bazlarının sentezi.....	19
Şekil 2.6 Tiyazol ve izotiyazol bileşiklerinin kimyasal yapısı.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.0
Şekil 2.7 Benzotiyazol'ün kimyasal yapısı.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.0
Şekil 2.8 Politiyazolün yapısı.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.1
Şekil 2.9 FeCl ₃ varlığında 2AT'nin oksidatif polimerizasyonu.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.2
Şekil 2.10 Aminofenol'ün oksidatif polimerizasyonu.....	23
Şekil 2.11 Oligo-1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilen diamin'in sentezi.....	24
Şekil 3.1 Schiff bazının sentezi.....	28
Şekil 3.2 N-(1,3-benzotiyazol-2-il)-1-(4-metakriloiloksifenil)metanimin monomerinin(NBMM) sentezi.....	29
Şekil3.3N-(1,3-benzotiyazol-2-il)-1-(4-metakriloiloksifenil)metanimin homopolimerin sentezi	30
Şekil 3.4 P(NBMM-ko-EMA) kopolimeri.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.1
Şekil 4.1 Schiff bazının ¹ H-NMR spektrumu.....	33
Şekil 4.2 Schiff bazının oksidatif yolla elde edilen polimerin ¹ H-NMR spektrumu..	34
Şekil 4.3 NBMM monomerinin (a) ve P(NBMM)'nın (b) IR spektrumu	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.5
Şekil 4.4 NBMM monomerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.5
Şekil 4.5 P(NBMM)'nın ¹ H-NMR spektrumu.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.6
Şekil 4.6 P(NBMM%35-ko-EMA) kopolimerinin IR spektrumu.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.7
Şekil 4.7 P(NBMM%35-ko-EMA) kopolimerinin ¹ H-NMR spektrumu.....	Hata! Yer işareti tanımlanmamış.8

Şekil 4.8 (NBMM-ko-EMA) kopolimerlerinin TGA eğrileri a: P(EMA) b: NBMM 0.30 c: NBMM 0.73 d:P(NBMM)	Hata! Yer işareti tanımlanmamış. 9
Şekil 4.9 Metilen mavisi katkılı polimer ince filimlerinin soğrulma eğrileri.....	40
Şekil 4.10 Metilen mavisi katkılı polimer ince filimlerinin geçirgenlik eğrileri	40
Şekil 4.11 Metilen mavisi katkılı polimer ince filimlerinin yansıma eğrileri.....	41

TABLULAR DİZİNİ

Tablo 3.1 P(NBMM-ko-EMA) sistemi için alınan monomer ve başlatıcı miktarları	Hata! Yer işareti tanımlanmamış. 1
Tablo 4.1 Bileşiklerin çözünürlük testleri	Hata! Yer işareti tanımlanmamış. 2
Tablo 4.2 Sentezlenen bileşikler için test edilen bakteriler.....	43
Tablo 4.3 Sentezlenen bileşikler için farklı konsantrasyonlarda antibakteriyel aktiviteler	44

SİMGELER ve KISALTMALAR

2ABT	2-aminobenzotiyazol
AIBN	Azobisisobütironitril
2AT	2-aminotiyazol
BPO	Benzoil peroksit
DMSO	Dimetil Sülfoksit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetre
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
EMA	Etil Metakrilat
¹ H-NMR	¹ H Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
HPMPDA	1,4-bis[(2-hidroksifenil) metilen]fenilen diamin
IR	Infrared Spektroskopisi
MB	Metilen mavisi
MgSO ₄	Magnezyum Sülfat
NaOH	Sodyum Hidroksit
NaOCl	Sodyum Hipoklorid
NBMM	N-(1,3-benzotiyazol-2-il)-1-(4-metakriloiloksifenil)metanimin

SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
TGA	Termogravimetrik Analiz
T _g	Camsı Geçiş Sıcaklığı
THF	Tetrahidrofur
T _m	Erime Sıcaklığı
UV	Ultraviyole Görünür Bölge Spektroskopisi



1. GİRİŞ

Kimyanın en önemli alanlarından biri polimer kimyasıdır. Polimer kimyasındaki ilk çalışmalar 19. yüzyılda başlamıştır. Polimerlerin üstün özellikleri üzerine makromoleküler yapılarının katkısı çoktur. Endüstride üretilen maddelerin büyük çoğunluğunu polimer maddeler oluşturur. Günümüzde kullandığımız teflon tava, gözlük camı, lens, diş dolgusu, pet şişe gibi eşyalar polimerlerden elde edilmektedir. Polimerlerin kullanılmasının pek çok avantajları vardır. Polimerlerin avantajlarına hafif olmaları, korozyona dayanıklı olmaları, kolay işlenebilmeleri ve ucuz olmaları söylenebilir. Dünyada üretilen polimerlerin yaklaşık olarak %30'u yapı endüstrisi ve inşaat mühendisliğinde kullanılmaktadır. Doğal kaynakların hızla tükenmesinden dolayı polimer maddelerin kullanımına ilişkin eğilim giderek artmaktadır. Son yıllarda bilim insanlarının ilgi alanı polimer maddelerin sentezlenmesinden daha çok polimerin termal dayanıklılığı, çözücülere karşı dirençli olması ve endüstride kolay işlenebilme gibi fiziksel ve kimyasal özelliklerini iyileştirme şeklindedir [1]. Polimerleri diğer kimyasal maddelerden ayıran en önemli özellik moleküllerinin çok büyük olmasıdır. Polimer zincirleri doğrusal, dallanmış ya da çapraz bağlı olabilir. Çapraz bağı fazla olan polimer ağ yapılı polimere dönüşür. Doğrusal veya dallanmış zincirli polimerler eritilip çözücüde çözünürken, ağ yapılı polimerler eritilmez ve çözücüde çözünmezler [2].

Doğal polimerlerin işlenmesindeki sorunlar, fiziksel ve mekanik özelliklerinin yetersiz olması sonucu doğal polimerlere katkı, dolgu maddesi ilave edilerek yarı sentetik polimerler elde edilmiştir.1839 yılında Goodyear doğal kauçuğu kükürt ile vulkanize ederek daha kullanışlı hale getirmiş ve doğal kauçuktan su geçirmez bot, araba lastiği yağmurluk gibi ürünler elde etmiştir. 1868 yılında Amerika'da önemli bir polimer olan plastikten selüloit elde edildi. Doğal polimer olan pamuk selülozu nitrik asitte ve kamfor ile etkileştirilerek yarı sentetik selüloz elde edildi. Bundan fotoğraf filmi ve bilardo topu gibi maddeler üretildi. Sentetik ilk polimer olan bakalitte denilen fenol-formaldehit reçineleri 1907 yılında Amerikalı Leo Hendrick Baekeland tarafından üretilmiştir. Bu polimerden de telefon ahizesi, bowling topları yapılmıştır [2].

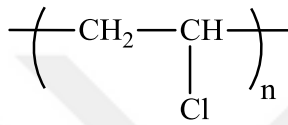
Azometin (-CH=N-) gruplarını içeren bileşiklere Schiff bazı denir. Schiff bazları karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondenzasyonu sonucunda oluşur [3]. Schiff bazları termal, elektronik, mekanik ve optik özelliklerinden dolayı çok fazla sentezlenmiş ve incelenmiştir [4]. Son yıllarda antikanser aktivite özelliğinden dolayı tıpta önemi giderek artmıştır [5].

1,3 konumunda azot ve kükürt atomlarını bulunduran beşli halka yapısındaki bileşiklere tiyazol denir. Tiyazol türevleri son yıllarda ilgi duyulan bir bileşik olmuştur. Çünkü ilaç kimyasında çok önemli biyolojik aktivitelere sahiptir. Çoğu antibakteriyel, antifungal [6], [7], anti-HIV [8], hipertansiyon [9], anti-inflamatuar [10], antikanser [11], anti-konvülsant [12], antideprasan özellik gösterir. Tiamin denilen B1 vitamininin bir bileşeni de tiyazol halkasıdır. Doğal ürünlerde de tiyazol halkası bulunur.

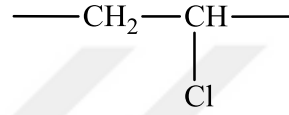
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

2.1. Monomer ve Polimer Tanımı

Çok sayıda küçük molekülün birbirine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan makro moleküle polimer denir. Polimerler, birbirine kovalent bağlarla bağlı çeşitli birimlerden oluşurlar. Polimerlerde tekrar eden bu birimlere “mer” veya “segment” denir.



PVC



mer

Polimeri meydana getiren küçük molekül kütleli maddelere monomer denir. Monomer denilen bu küçük moleküllerin uygun şartlarda polimerizasyonu sonucu polimer oluşur [13].

2.2. Polimerin Sınıflandırılması

Polimerler sahip olduğu özelliklere çeşitli şekillerde sınıflandırılabilir.

- a. Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makro molekül)
- b. Polimerler kaynağına göre (doğal polimer, sentetik polimer)
- c. Polimerler yapılarına göre (organik polimer, anorganik polimer)
- d. Polimerler ısısal davranışlarına göre (termoplastikler, termosetler)
- e. Polimerler monomer çeşidine göre (homopolimer, kopolimer)
- f. Polimerler zincir şekillerine göre (düz zincirli, dallanmış, çapraz bağlı polimer)
- g. Polimerler sentez şekline göre (katılma polimerleri, kondenzasyon polimerleri)
- h. Polimerler yapılarındaki mer çeşidine göre (poliolefin, poliester, poliamid vb.) [14].

2.3. Homopolimer ve Kopolimer

Molekülleri aynı kimyasal bileşime sahip tekrarlanan birimlerden meydana gelen polimerlere homopolimer denir. Polietilen, polistiren, poli(vinil klorür) vb. homopolimere örnek olarak verilebilir..

Molekülünde iki farklı kimyasal bileşime sahip tekrarlanan birim içeren polimerlere de kopolimer denir [15].

A ve B gibi farklı kimyasal bileşime sahip iki monomerden sentezlenen bir kopolimerde, monomer moleküllerinin zincir boyunca diziliş biçimini, uygulanan polimerizasyon yöntemi ve polimerizasyonun mekanizması etkileyebilmektedir. Polimer ana zincirleri üzerinde A ve B birimlerinin diziliş şekline göre kopolimerler; rastgele, ardışık, blok ve aşırı kopolimer olmak üzere dört grupta incelenir.

Rastgele kopolimerde, monomerlerin ikisinde zincir boyunca düzensiz olarak dağılırlar. Her iki monomer zincir büyümesi esnasında, reaktivitelerine göre birleşirler.

Blok kopolimerde, monomerler homopolimerlerin zincir uçlarından birbirlerine bağlanması ile meydana gelir. Blok kopolimerler, her bloktaki homopolimerin özelliklerini gösterebilir. Bu blok kopolimerler birbirleriyle karışmadığında mikro-faz ayırımı gösterebilirler [16].

Ardışık kopolimerde, monomerler polimer zincirinde sıralı bir şekilde bulunurlar. Bu tür kopolimerlerin özellikleri, homopolimerlerin özelliklerinden farklıdır.

Aşırı kopolimerler, kimyasal yapıları farklı iki polimer zincirinin, zincir sonları dışında bir yerden birbirine bağlanmasıyla oluşur. Bağlanma noktalarının sayısı az ya da çok olabilir.

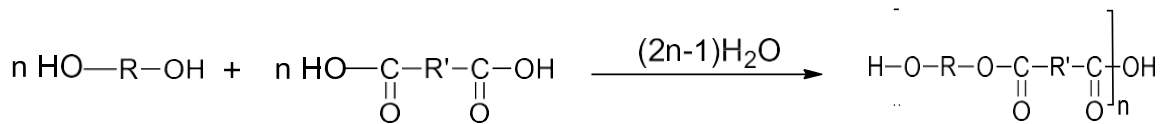
2.4. Polimerleşme Reaksiyonları

Monomerlerin polimerizasyon reaksiyonları ile polimere dönüşmesine polimerizasyon (polimerleşme) denir. Polimer sentezlenirken başlıca iki yöntem kullanılır. Bunlar basamaklı polimerizasyon (kondenzasyon polimerizasyonu) ve katılma polimerizasyonudur. Katılma polimerizasyonu kendi içinde radikalik katılma polimerizasyonu ve iyonik polimerizasyon diye ikiye ayrılır. Aktif merkezin özelliğine göre iyonik polimerizasyon, katyonik ve anyonik polimerizasyon olmak üzere iki alt gruba ayrılır. Monomer molekülleri katyonik polimerizasyonda katyonik merkeze, anyonik polimerizasyonda da anyonik merkezlere ardarda bağlanarak aktif polimer zincirleri oluştururlar [13].

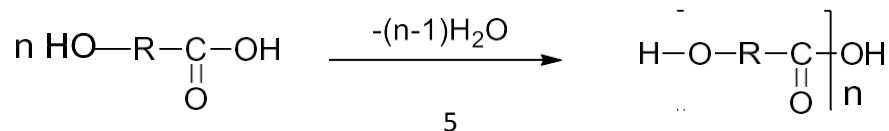
2.4.1. Basamaklı Polimerizasyon

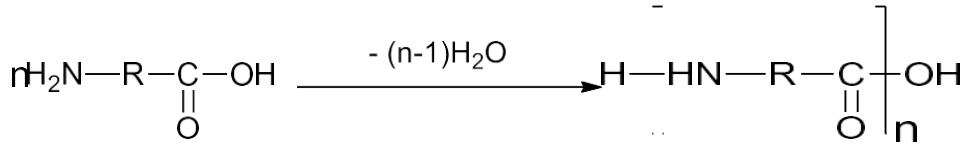
Fonksiyonel grupları olan iki molekülün, aralarından H_2O , HCl , NH_3 gibi küçük moleküllerin ayrılarak, birleşmesiyle oluşan polimerizasyon şeklidir. Molekülün kimyasal tepkimeye giren kısmına fonksiyonel grup denir. Bu polimerizasyonda moleküllerdeki fonksiyonel gruplar genellikle $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ şeklindedir [17]. Kondenzasyon tepkimelerine örnekler şunlardır:

- Diol ve dikarboksilik asitin kondenzasyon tepkimesi sonucu poliesterler oluşur.

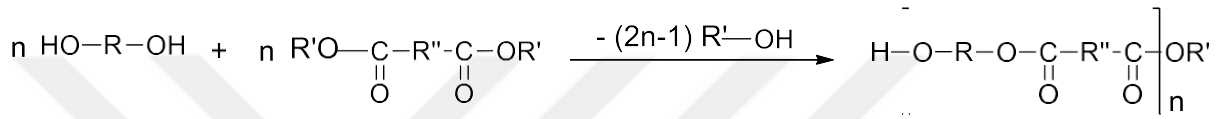


- Kondenzasyon tepkimesiyle $-OH$ ve $-COOH$ gruplarını taşıyan bifonksiyonel moleküller poliester, $-NH_2$ ve $-COOH$ gruplarının her ikisini taşıyan bifonksiyonel moleküller de poliamit oluştururlar.

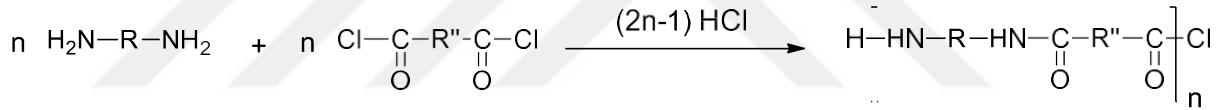




- Dikarboksilik asit esterleri ile dioller arasında alkol grubu ayrılarak kondenzasyon tepkimesi gerçekleşir.



- Diiminler ile dikarboksilik asitklorürler arasında HCl molekülünün ayrılmasıyla gerçekleşen kondenzasyon tepkimesi sonucunda da poliamit oluşur [18].

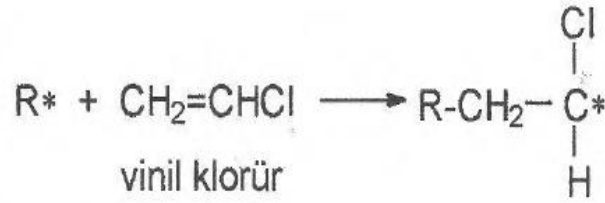


2.4.2. Katılma Polimerizasyonu

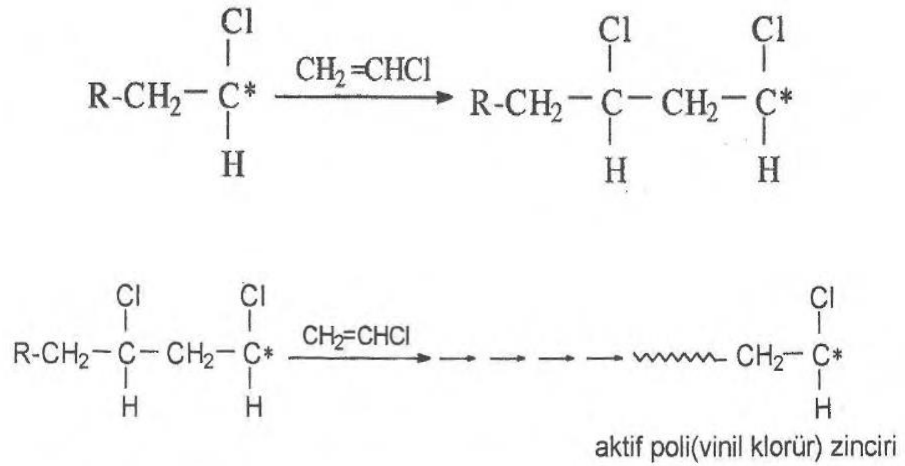
2.4.2.1. Radikalik Katılma Polimerizasyonu

Monomer moleküllerinin büyüyen polimer zincirine teker teker hızla eklenmesiyle oluşan polimerizasyondur. Polimer zinciri hızla büyüdüğünden polimerizasyon ortamında sadece yüksek molekül kütleli polimer ve tepkimeye girmeyen monomerler vardır [17]. Bu polimerizasyon için en uygun monomerler yapısında çift bağ içeren etilen, stiren gibi vinil bileşikleridir. Doymamış yapıdaki vinil bileşikleri serbest radikalik başlatıcılarla ya da iyonik başlatıcılarla etkileşip polimerizasyonu gerçekleştirecek aktif merkezler oluştururlar. Katılma polimerizasyonunda zincir oluşum tepkimeleri başlama, büyüme ve sonlanma

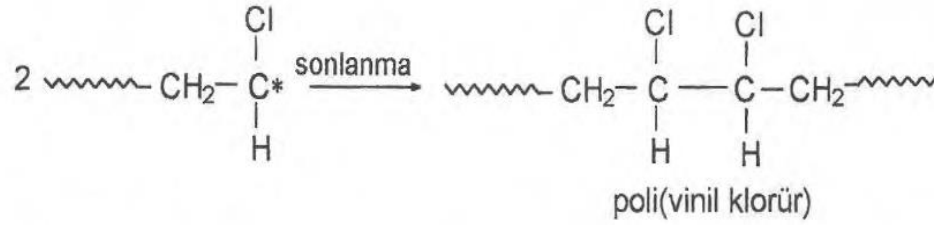
şeklinde gerçekleşir. Seçilecek olan başlatıcı monomerin kimyasal yapısıyla uyumlu olmalıdır. Başlatıcı monomerdeki pi bağının açılmasını sağlar. Örneğin başlatıcı olarak kullanılan benzoil peroksit ısının etkisiyle parçalanıp benzoil oksid radikali oluşturur. Oluşan radikal vinil klorür monomerlerine katılarak aktif monomer merkezleri oluştururlar.



Aktif merkezler vinil klorür monomerlerini arka arkaya ekleyerek polimer zincirini büyütürler [13].



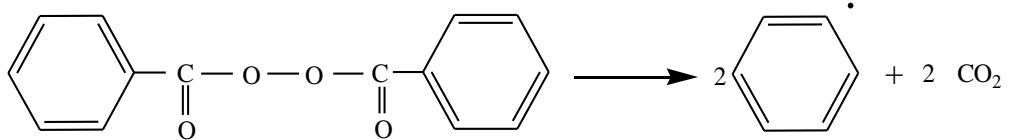
Aktif poli(vinil klorür) zinciri sonlanma tepkimesiyle monomer ekleyemeyeceği için polimer oluşturur.



2.4.2.2. Radikalik Katılma Polimerizasyon Başlatıcıları

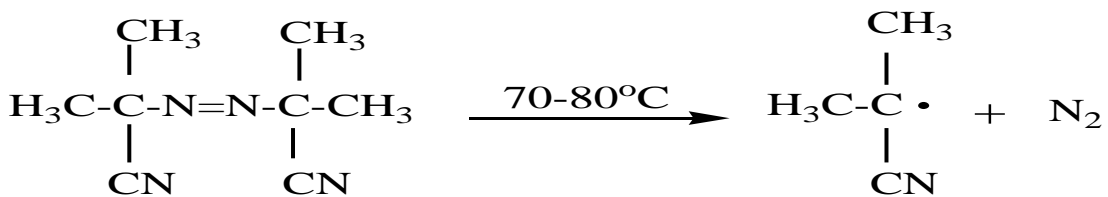
Radikalik katılma polimerizasyonu radikaller üzerinden yürür. Bu polimerizasyonda başlangıçta monomerler ısı, fotokimyasal, radyasyon ya da çeşitli başlatıcılarla radikale dönüşür. Radikal oluşturmak için polimerizasyon ortamına dışarıdan başlatıcı eklemek en yaygın olanıdır. Başlatıcılar vinil bileşiklerindeki çift bağı kırarak radikal oluşturur ve böylece polimerizasyon başlar. Başlatıcı olarak genellikle peroksitler, redoks çiftleri, diazobileşikler tercih edilir. En yaygın kullanılan başlatıcı benzoil peroksittir [19].

Benzoilperoksit 60-70 °C'de parçalanarak fenil radikallerini oluşturur.



Şekil 1.1 Benzoilperoksit (BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

Azobisisobütironitril (AIBN): 60-70 °C aralığında ısıtıldığında iki eşdeğer radikal oluşturur.



Şekil 2.2 AIBN'nin parçalanma reaksiyonu

Oluşan bu radikaller ortamdaki monomerlerle tepkimeye girerek polimer zincirini büyütürler. Bu işlem devam ettikçe polimer zinciri giderek büyür ve polimerin molekül ağırlığı artar. Bu aşamada ortamda monomer azaldığı için radikaller sönmeye başlar ve polimerizasyon bitmiş olur [19].

2.4.2.3. İyonik Katılma Polimerizasyonu

İyonik katılma polimerizasyonu katyonik ve anyonik polimerizasyon diye ikiye ayrılır. Vinil bileşikleri ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) iyonik başlatıcılarla tepkimeye girerek karbanyon ya da karbokasyon oluşturur. Vinil bileşiğindeki R elektron verici ise yapının elektron yoğunluğunu artırır ve böylece katyonik başlatıcı kolayca saldırır. R elektron çekici ise yapının elektron yoğunluğu azalır ve anyonik başlatıcı kolayca saldırır. İyonik tepkimede + ve – şeklindeki iyon çiftleri birbirinden ayrılırsa tepkime daha kolay gerçekleşir. Bundan dolayı reaksiyon polar çözücülerde daha kolay devam eder [20].

2.5. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları

Oksidatif polikondenzasyon, yapısında -OH grubu ve - NH_2 , -CHO, -COOH gibi fonksiyonel gruplar bulunduran bileşiklerin NaOCl, H_2O_2 , hava oksijeni gibi yükseltgen maddelerle sulu bazik ortamda gerçekleştirdiği reaksiyonlardır. Oksidatif polikondenzasyonun ucuz, kolay olma, basit yapıda oksidant kullanılması gibi avantajları vardır. Bu reaksiyonların katılma ve polikondenzasyon reaksiyonlarına benzer ve farklı yönleri vardır. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarının özellikleri şunlardır :

- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları aromatif bileşiklerle meydana gelir.
- Bu reaksiyonlarda yükseltgen madde kullanılmak zorundadır.

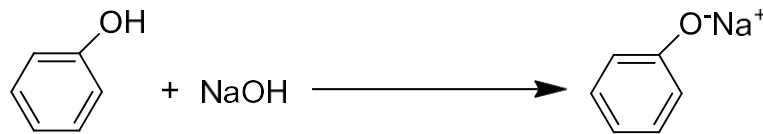
- Oksidatif polikondenzasyon bir basamaklı polimerizasyon olup polimerizasyon sırasında su ve HCl gibi küçük moleküller yapıyı terk eder.
- Bu reaksiyonlarda elektron verici yan gruplar polimerin verimini ve monomerin aktifliğini artırır.
- Bu reaksiyonlar tersinmezdir. Reaksiyon sonucu elde edilen polimer, fonksiyonel grubu bulunan polimer veya küçük moleküllerle tepkimeye girmezler.
- Polimerizasyon sırasında ortamda sürekli monomer bulunur .

Aromatik hidrokarbonlara göre aktif fonksiyonel grubu bulunan fenol ve aromatik aminlerin oksidatif polikondenzasyonu daha kolay gerçekleşir. Çünkü fenolün O-H bağı aromatik bileşiklerdeki C-H bağına göre polaritesi fazladır ve enerjisi daha azdır. Bundan dolayı fenoldeki O-H bağı yükseltgenlerle daha kolay homolitik olarak parçalanır. Fenolün oksidatif polikondenzasyon reaksiyon mekanizması şu şekilde gerçekleşir .

Su gibi polar çözücülerde fenol çözülür ve çözücü sayesinde iyonlarına ayrılır.

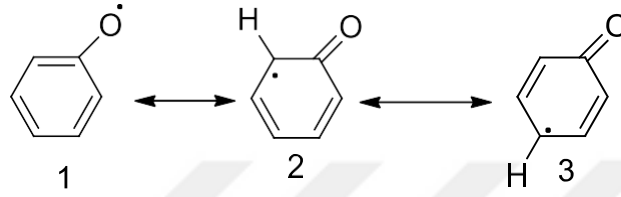
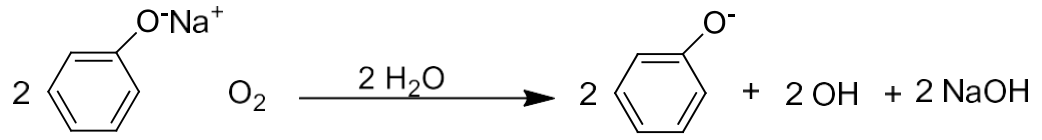


Fenoller bazik ortamda daha iyi iyonlaşır ve fenolat iyonuna dönüşür.

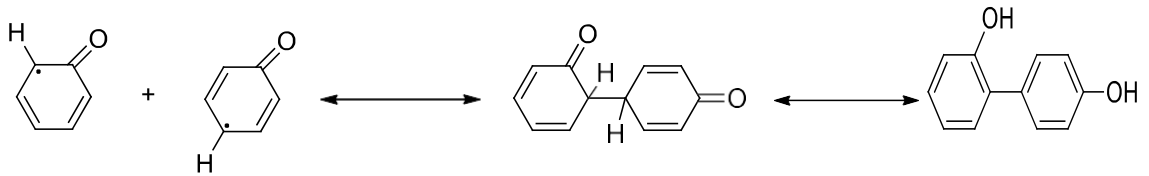


Oluşan fenolat iyonu oksidantlarla oksidatif polikondenzasyon reaksiyon sonucu fenoksi radikallerine dönüşür.

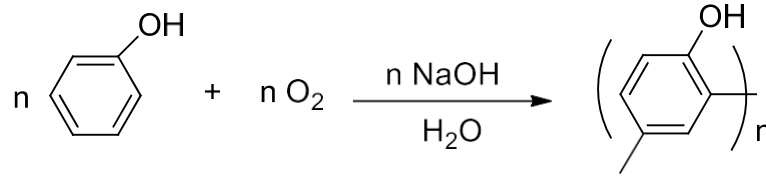
+



Üç mezomer şekilde bulunan fenoksi radikallerinden 2 ve 3 daha kararlı olduğu için birleşerek dimer (difenol) meydana getirirler.



Son olarak difenoller oksitlenip fenolilfenoksi radikali oluştururlar. Oluşan bu radikal, birbirleri ile ya da ortamda bulunan fenoksi radikalleriyle birleşerek trimer ve/veya tetramer meydana getirirler. En sonunda da oksidatif polimerizasyon ile oligofenoller elde edilir [21].



Oksidatif polikondenzasyonda genellikle organik peroksitler, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve hava oksijeni gibi oksitleyiciler kullanılır. Bunlardan organik peroksit kullanılmasıyla oluşan oligofenollerin verimi düşüktür ve karmaşık bir yapı şeklindedir. NaOCl bunlar arasında en aktif olanıdır ve düşük aktiviteli fenollerin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında kullanılır. NaOCl'nin kullanılmasıyla elde edilen oligofenollerin verimi yüksektir. NaOCl kullanıldığında yan ürün olarak oluşan NaCl saflaştırılıp başka yerlerde kullanılabilir. Yükseltgen olarak hidrojen peroksit kullanıldığında, reaksiyonda suya dönüşür ve yan ürün oluşturmaz. H₂O₂'nin diğer bir avantajı da çok küçük miktarda katalizörlerde (%1-2) ve çok düşük sıcaklıklarda (20-50 °C) bile fenollerin oksidatif polikondenzasyon

reaksiyonlarını gerçekleştirebilirler. H₂O₂'nin dez avantajı ise diğer yükseltgenlere göre pahalı olmasıdır. Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu için en uygun yükseltgenlerden biride hava oksijenidir. Nedeni çok ucuz ve tükenmez bir kaynağa sahip olmasıdır. Diğer avantajı da reaksiyonda suya dönüşüp yan ürün oluşturmamasıdır.

2.6. Polimerizasyon Sistemleri

Polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleştirildiği ortamlara polimerizasyon sistemleri denir. [22]

2.6.1. Yığın Polimerizasyonu

Bu yöntemde çözücü kullanmaksızın monomerin üzerine uygun başlatıcı ilave edilerek belli sıcaklık ve basınçta doğrudan polimerleşmesi sağlanır. Yığın polimerizasyonunda elde edilen polimer oldukça saftır. Bu nedenle elde edilen polimer herhangi bir işleme tabi tutulmadan doğrudan piyasada satılabilir. Bu işlemde kullanılan makine ve aletler ucuz olduğu için düşük maliyetli bir yöntemdir. Bu yöntemin dezavantajı ise ortamın ısısının yüksek olması ve kolayca soğutulmamasıdır [19]. Bu yöntem kondenzasyon polimerizasyonu ile monomeri polimerleştirmek için uygundur. Çünkü bu polimerizasyonda polimer zinciri yavaş yavaş artar ve yüksek mol kütleli polimer zincirleri son aşamada meydana gelir. Böylece ortam viskozitesi hemen artmayacağı için reaktanlar karışabilir [17].

2.6.2. Süspansiyon Polimerizasyonu

Sanayide fazla miktarda polimer elde etmek için kullanılan bir yöntemdir. Süspansiyon polimerizasyonunda oluşturulan şartlara göre gözenekli ya da gözeneksiz, 50-1000 mikrometre çapında parçalar meydana gelir. Bu polimerizasyonda monomer fazı ve dağıtma fazı şeklinde iki faz vardır. Süspansiyon polimerizasyonunda dikkat edilmesi gereken şey monomerin dağıtma fazında çözünürlüğünün düşük olmasıdır. Dağıtma fazı olarak hidrofilik monomerlerde yağ, petrol eteri gibi sıvılar hidrofobik monomerlerde de su kullanılır. Isı gibi etkenlerle polimerizasyon başlar ve sonuçta monomerin her bir damlası bir polimer parçacığı oluşturur. Bu yöntemin dezavantajı parçacıkların birbirine yapışmasıdır. Bunu önlemek için dağıtma fazına stabilizör madde konulmalıdır. Kullanılan stabilizör ve karıştırma hızına göre parçacıkların çapı ayarlanabilir [19].

2.6.3. Emülsiyon Polimerizasyonu

Bu polimerizasyon yönteminde birbirleriyle karışmayan iki faz vardır. Dağıtma fazının içinde monomer fazı emülsiyon şeklinde dağıtılır. Bu yöntemde başlatıcı dağıtma fazında çözünür. Emülsiyonlaştırıcılar kullanılarak monomerin dağıtma fazında emülsiyon halinde kalması sağlanır. Sodyumdodesilsülfat en yaygın

kullanılan emülsiyonlaştırıcıdır. Bu işlem sonucunda 1 mikrometre çapında küresel partiküller oluşur [19]. Bu yöntemin diğerlerinden üstün olduğu özellikler polimerizasyonun hızlı olması ve yüksek molekül kütleli polimerler oluşmasıdır [23].

2.6.4. Çözelti Polimerizasyonu

Bu polimerizasyonda ortamda monomer, başlatıcı ve çözücü bulunur. Seçilen çözücünün hem monomeri hem de polimeri iyi çözmesi gerekir. Bu polimerizasyonun en önemli avantajı çözücü yardımıyla ortam viskozitesinin düşük olması ve bunun sonucunda da sıcaklığın kolayca kontrol edilebilmesidir. Bu yöntemde çözücü kullanılması polimerizasyon hızının yavaş olması, polimerin molekül ağırlığının düşmesi gibi dezavantajlara neden olur. Çözelti polimerizasyonu ile akrilonitril, etilen gibi monomerler polimerleştirilebilir [23].

2.7. Polimerlerin Termal Özellikleri

Polimerlerde kristal ve amorf bölgeler bulunur. Polimerdeki kristal bölgeler ürüne kırılganlık ve sertlik amorf bölgeler ise tokluk kazandırır. Bu nedenle ürünün kristalitesi mekanik özelliklerde önemlidir. Polimerlerin doğrusal olması, moleküller arası çekim kuvvetleri kristal bölgelerin oluşmasını artırır. Polimerlerde termal özellikler camsı geçiş sıcaklığı (T_g) ve erime sıcaklığıyla (T_m) ile ifade edilir. Camsı geçiş sıcaklığın (T_g) altında polimer katı, sert yapıdayken T_g 'nin üstünde kauçuğumsu yapıdadır. Yüksek sıcaklıkta doğrusal polimerler amorf, kauçuğumsu yapıdadır. Aynı polimer düşük sıcaklıkta ise sert ve katıdır.

Polimerler soğutulduklarında kristallenme ve camsılaşma durumları gözlenir. Polimerlerin çeşidine göre her iki durumda önemlidir. Polimerlerin hangi alanda daha kullanışlı oldukları kristal erime noktası (T_m) ve camsı geçiş sıcaklığına (T_g) bağlıdır. Eğer katı bir polimer kullanılacaksa çalışma esnasında sıcaklığın hem T_g 'nin hem de T_m 'nin altında olması gerekir. Ama plastik şeklinde polimer kullanılacaksa

sıcaklığın T_g 'nin üstünde, T_m 'nin altında olması gerekmektedir. Polimerler camı geçiş sıcaklığına ulaştığında elastik hale geçerken, erime sıcaklığına ulaştığında katı halden sıvı hale geçer. [19]. Termal özellikleri belirleme yöntemleri şunlardır.

2.7.1. Termogravimetrik Analiz

Termogravimetri maddelerin sıcaklıkları değiştirilerek ağırlığındaki değişimin ölçülmesidir. Bu yöntemde ölçülen değişkenler; ağırlık, sıcaklık ve zamandır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde daha çok termogravimetrik analiz kullanılır. Termogravimetri polimer numunesinin ağırlık kaybını sıcaklık veya zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder. Isıtma hızının sabit olması durumunda sıcaklıkla ağırlık kaybını belirlemeye dinamik termogravimetri; sabit sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaybı belirleniyorsa buna da izotermal termogravimetri adı verilir. Bu yöntemde polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve %50 ağırlık kaybının oluşturduğu sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) rahatlıkla tespit edilebilir [19].

2.7.2. Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

Bu yöntemde numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı uygulanan sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülür. Sıcaklık programı uygulanırken, numune sıcaklığının zamanla artacağı şekilde, referans madde ve numune ısıtılır ve referans madde ve numune arasındaki sıcaklık farkının numune sıcaklığına karşı grafiği çizilir, bir DTA eğrisi elde edilir. Bu yöntemde ısıtma veya soğutma sırasında, numune ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı belirlenir. DTA doğal ve sentetik ürünlerin bileşimlerini ve termal özelliklerini tayin etmede çok sık kullanılır [24].

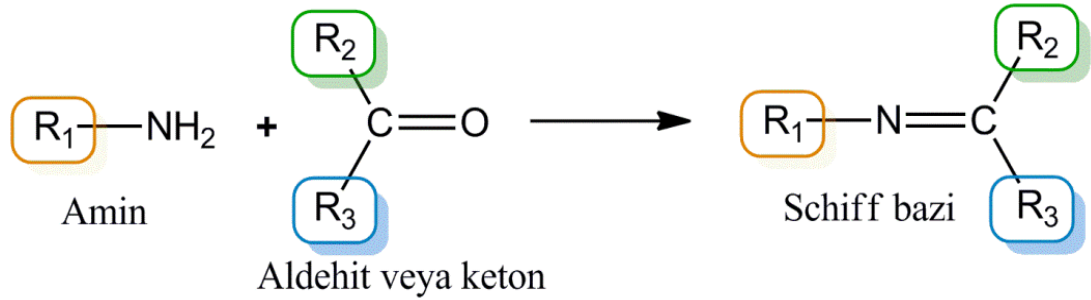
2.7.3. Diferansiyel Taramalı Kalorimetri (DSC)

Bu yöntem numune ile referans maddeye ısı akışı arasındaki farkı kontrollü bir sıcaklık programı uygulayarak sıcaklığın bir fonksiyonu olarak inceler. DSC ile DTA arasındaki en önemli fark DSC yönteminde enerji farkı ölçülürken DTA yönteminde sıcaklık farkı ölçülür. Diferansiyel termal analiz yönteminde numunenin ısıtılması, soğutulması veya sabit bir sıcaklıkta tutulması sırasında soğurulan ya da salıverilen enerji miktarı hesaplanır. DSC ve DTA yönteminde ölçüm prensipleri aynıdır. Her iki yöntemde de numune ve referans madde vardır. Aralarındaki fark diferansiyel taramalı kalorimetride numune sıcaklığı ile referans maddenin sıcaklığının aynı olması sağlanır. Numune ile referans madde arasında bir sıcaklık farkı belirlenirse sıcaklığı aynı yapmak için numunenin güç miktarını değiştirmeliyiz [24].

2.8. Schiff Bazları

Schiff bazları ilk defa 1864'te Alman kimyager Hüge Schiff tarafından sentezlenmiştir. Aminlerin aldehit veya ketonlarla nükleofilik katılma tepkimesi sonucu oluşurlar. [25]. Koordinasyon kimyasında 1933 yılında Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmıştır [26]. Schiff bazları azometin (-CH=N-) grubu içerir ve iyi bir azot donör ligandır. Koordinasyon bileşiği oluşurken bu ligandlar metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti verir. Schiff bazları oldukça kararlı 4, 5 ya da 6 halkalı bileşikler meydana getirmek için azometin grubuna yakın ve yer değiştiren hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun olması gerekir. Genellikle hidroksil grubu tercih edilir [27]. İmin grubu (-HC=N-) içeren oligofenoller akademik ve teknik problemleri çözmede, etkin katalizörler, yarı iletkenler, antistatik dopantlar, metal-polimer komplekslerini elde etmede, karışım ile sudaki ağır metal iyonlarını temizlemede, sıcaklığa dayanıklı bileşikler elde etmede ve analitik amaçlı tercih edilirler [17].

Schiff bazları primer amin ile aldehit ya da ketonun kondenzasyonu sonucu oluşur [28].

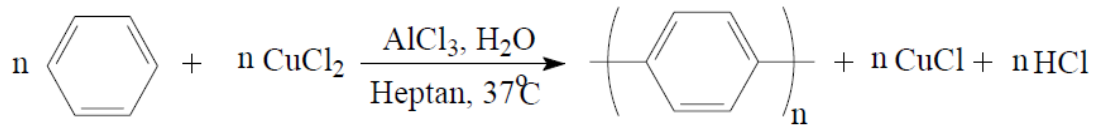


R₁: Aril veya alkil R₂: Aril, alkil veya H R₃: Aril, alkil veya H
 Şekil 2.3 Schiff bazının sentez şeması

Schiff bazlarının aldehit tepkimesi sonucu oluşan bileşik azometin ya da alimin diye adlandırılırken, ketonlarla tepkimesi sonucu oluşan bileşik imin veya ketimin olarak adlandırılır. Değişken ve çok esnek özellikte olmalarından dolayı Schiff bazı ve kompleksleri çok fazla sentezlenmiş ve incelenmiştir [29]. Schiff bazları termal ve yarı iletkenlik özellikleri ile kararlılık gösterirler [30].

1923 yılında Adams ve arkadaşları tarafından teraftaldehit ile benzidin ve E-diasidinin tepkimesi ile schiff bazlarından ilk polimer sentezlenmiştir [31].

Benzen 1962 yılında, CuCl₂, FeCl₃ gibi kuvvetli anorganik oksitleyicilerin varlığında ve AlCl₃'ün katalizörlüğünde poliparafenilenin elde edilmiştir.



Şekil 2.4 Poliparafenilenin sentezi

Sentezlenen poliparafenilenin sıcaklığa, radyasyona ve plazmaya karşı dayanıklıdır. Yarı iletken olmasına rağmen çoğu çözücüde çözünmemesinden dolayı tercih edilmemektedir.

Poliimin bileşikleri ısı yönünden kararlıdır. Teraftaldehit ile alifatik di iminden sentezlenen konjuge olmayan poliiminler azotta yaklaşık 300 °C, havada da 250°C kadar kararlıdır. Aromatik poliiminler azotta 500-550°C havada ise 430-4800°C kadar kararlıdır [32].

Schiff bazlarının çalışma alanı oldukça geniştir. Schiff bazlarının metal kompleksleri renkli olduğundan boya sanayisinde özellikle de tekstil endüstrisinde

boyar madde olarak yararlanılır [33]. Aynı zamanda ilaç endüstrisinde, tıpta, polimer teknolojisinde, plastik sanayisinde, tarımda, roket yakıtı hazırlamada, biyolojik olayların açıklanmasında vb. pek çok alanda schiff bazları kullanılır ve yeni sentezler yapılmaya çalışılmaktadır [34], [35]. Schiff bazları kompleksleri son yıllarda antikanser aktivite özelliğinden dolayı tıpta önemi artmaya başlamıştır. Kansere mücadele etmede reaktif olarak kullanılıp kullanılmayacağı araştırılmaktadır [5]. Aynı zamanda AIDS ve diabeti tedavi etmede kullanılır [36], [37].

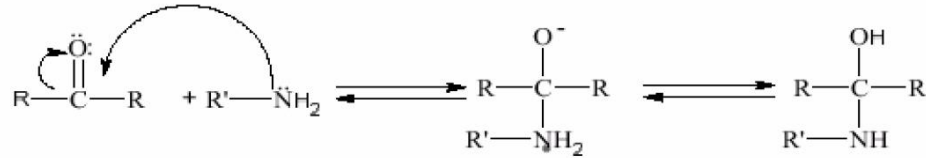
Salisilaldehitin çok dişli ligandları kullanılarak elde edilen schiff bazları geçiş metalleri ile çok kararlı kompleks bileşikler oluşturur. Bu özelliğinden dolayı iyon seçici elektrot yapımında kullanılır [38]. Karbonil bileşiklerin primer aminlerle reaksiyonu sonucu oluşan N-alkil ya da aril süstitüe imin şeklindeki schiff bazlarının sentezinde reaksiyon sulu çözeltide çoğunlukla hidroliz olur. Sentezler suyun destilasyon ile ortamdan uzaklaştırılabildiği çözücülerde yapılması tercih edilir. Aldehitler α konumunda süstitüent taşımazsa aminlerle çoğunlukla başarılı kondenzasyon gerçekleşmezler. Bunun nedeni, başlangıçta oluşan iminlerin daha sonra dimerizasyon ya da polimerleşmeye dönüşebilmeleridir. Alifatik aldehitler tersiyer alkil grupları içeren aminlerle başarılı kondenzasyonlar oluştururlar. Alifatik aldehitlerin α konumunda dallanmış olanları aminlerle çok verimli sonuçlar oluştururlar. Oda sıcaklığında tersiyer alifatik aldehitler hemen hemen kantitatif miktarda imin oluştururlar. Aromatik aldehitler, çoğu zaman reaksiyonda oluşan suyu uzaklaştırmadan kolaylıkla kondenzasyona uğrarlar. Ketonlar aldehitlere göre imin oluşturmada daha az reaktiftir. Aldehitlere göre ketonların daha az reaktif olmasının nedeni sterik bakımdan engelli bir yapıda olmasıdır. Katalizör olarak asit kullanıp reaksiyonu yüksek sıcaklık ve çok uzun sürede gerçekleştirerek elde edilen suyu uzaklaştırdığımızda Schiff bazları daha iyi verimde oluşturulabilir [39].

2.8.1. Schiff Bazlarının Elde Edilişi

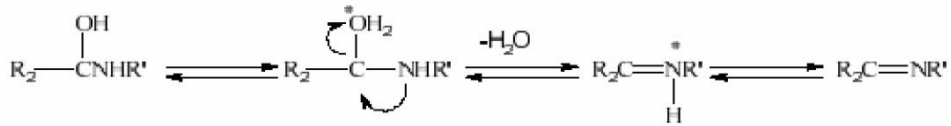
Karbonil bileşiklerin primer aminlerle reaksiyonu sonucu oluşan schiff bazları iki basamakta sentezlenir. İlk basamakta, karbonil grubunun primer aminle

kondenzasyonu sonucu karbinolamin ara bileşiği, ikinci basamakta oluşan ara bileşiğin dehidratasyonu sonucu schiff bazları elde edilir.

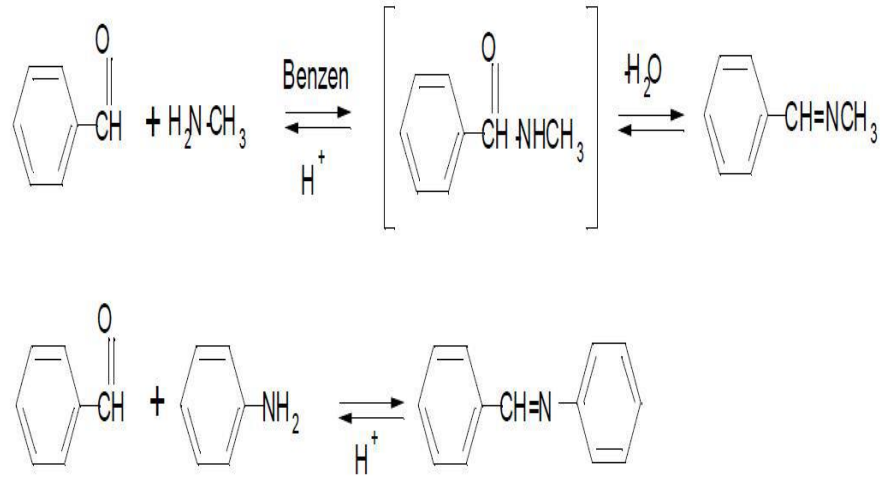
1. Basamak : katılma



2. Basamak: ayrılma



Schiff bazlarının amonyakla elde edilenleri dayanıklı olmayıp beklediklerinde polimerleşirler. Daha dayanıklı bileşikler elde etmek için aminler kullanmak gerekir. İmin oluşurken pH önemlidir [39].



Şekil 2.5 Schiff bazlarının elde edilişi

2.9. Tiyazol

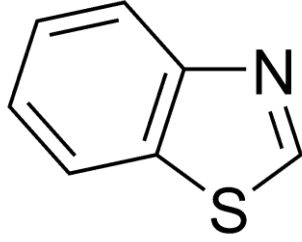
Tiyazol 1 ve 3 konumunda azot ve kükürt bulunduran beşli halka yapısında aromatik bir bileşiktir. 1,2-konumunda bulunduran bileşiklere de izotiyazol denir. Doğada tiyazolün kendisi bulunmaz ama peptit alkaloidler, siklopeptitler gibi pek çok doğal üründe tiyazol halkası bulunur [40]. Tiyazoller 1990 yılından itibaren organik elektroniklerde kullanılan yarı iletken organikler arasında bulunmaktadır. Aminotiyazol ve türevleri sülfür ve nitrojen alt grubu içerdiğinden ağır metal iyonlarını absorbe eder. Buna en güzel örnek aminotiyazol modifiyeli silikajellerdir. B₁ vitamininin (tiyamin) etkin bir halkasıdır. Piyasada tiyazol halkası içeren birçok ilaç üretilmiştir. Antibiyotik gibi biyomoleküllerin biyolojik yönden önemli olmasının nedeni tiyazol ve türevleri içermeleridir. Bir sülfonamid olan sülfatitiazol ile antibiyotik olan penisilinin yapısında tiyazol halkası vardır [41], [42]. Tiyazol halkası içeren ilaçlardaki etken maddeler, değişik biyolojik aktivite sergilemektedir. Örneğin analjezik, antikonvülzan, antimikrobiyal, hipolipidemik, antioksidan, osteoporoz inhibitörü ve anti Alzheimer bilinen aktivitelerdendir. Yapılan son çalışmalar göstermiştir ki anti kanser etkileri de vardır [43], [44], [45]. Birçok yeni bileşiğin sentezinde başlangıç maddesi olarak tiyazol halkası kullanılır. Tiyazol kaynama noktası 117°C, erime noktası 250°C olup toz şeklindedir. Ayrıca renksiz, suda çözünür ve kristal yapıya sahiptir [46].

**Tiyazol****izotiyazol**

Şekil 2.6 Tiyazol ve izotiyazol bileşiklerinin kimyasal yapısı

2.9.1. Benzotiyazol

Benzotiyazol kapalı formülü C₇H₅NS olan, benzen ve tiyazol halkalarının birleşmesiyle oluşan aromatik bileşiklerdir [47].



Şekil 2.7 Benzotiyazol'un kimyasal yapısı

Benzotiyazoller yapısında kükürt ve azot atomlarını bulunduran antifungal, antibakteriyel, antitüberküler, analjezik, antiobezite, antiviral gibi biyolojik aktivitelere sahip bileşiklerdir [47], [48], [49]. Benzotiyazol bileşikler antikanser ilaç üretiminde etkin rol oynamaktadır. Fonksiyonel grupların ilave edilmesiyle oluşan modifiyeli benzotiyazol türevlerinin genellikle biyolojik aktiviteleri arttırılmaktadır [50].

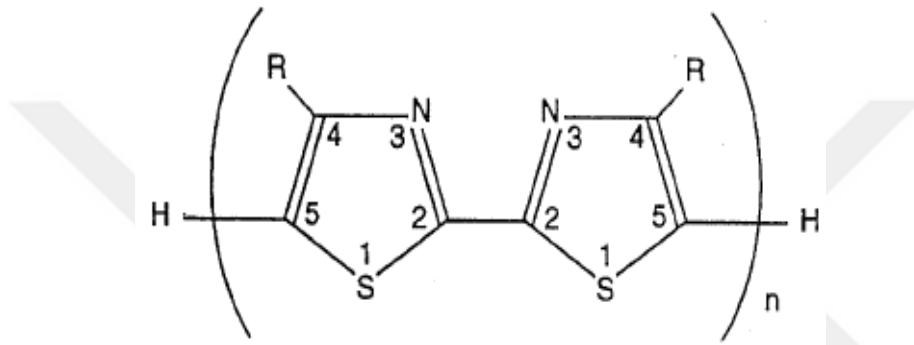
Stevens ve arkadaşları benzotiyazolün antitümör aktivitesiyle ilgili ilk çalışmayı gerçekleştirmişlerdir. Benzotiyazol antitümör özelliğinden dolayı çok fazla araştırılan bir bileşik olmuştur [51]. Benzotiyazollerin antitümör aktivitesini arttırmak için günümüzde benzotiyazol modifikasyon çalışması yapılmış ve çok farklı farmakolojik özelliklere sahip benzotiyazol türevleri sentezlenmiştir [52], [53]. Yapılan araştırmalar benzotiyazolün en çok 2. Konumda süstitüe edildiğini göstermiştir [54], [55], [56]. A. Wilhelm Hofmann 1887 yılında ilk kez 2. Süstitüe benzotiyazol sentezlemiştir. Daha sonra da biyolojik aktivitelerinin çeşitli olması ve siklizasyon mekanizmasının basit olmasından dolayı türevleri elde edilmiştir [57].

2-aminobenzotiyazolün yapısında bulunan tiyazol halkası ve amino grupları ile kimyasal özellikleri tespit edilir. Mesela 2-aminobenzotiyazolde 2 konumunda bulunan amino grubu sayesinde bazik özellik gösterir ve halkanın kapanmasına neden olur [58].

2-aminobenzotiyazollerin diyabet tedavisi, epilepsi, ilaç uygulamaları, amyotrofik lateral skleroz, analjezik tüberküloz tedavisi ve virüs enfeksiyon gibi aktiviteleri bulunur [59].

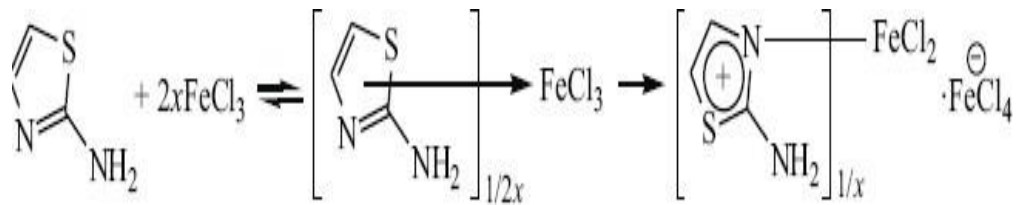
2.9.2. Tiyazol ve Türevleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

Curtis ve arkadaşları 1996 yılında tiyazol monomerlerini kullanarak çeşitli politiyazol türevleri elde etmişlerdir. Tiyazol monomerinin 2 ve 5. karbon atomlarının radikalik birleşerek bağ yaptığını, böylece polimerizasyonun başladığını söylemişlerdir [46].



Şekil 2.8 Politiyazolun yapısı

2007 yılında Dubrovskii ve Aksiment'eva 2-aminotiyazol(2AT)'ün FeCl_3 katalizörlüğünde polimerizasyonu sonucu poli (2-aminotiyazol) elde etmiştir. Daha sonra poli (2-aminotiyazol), 2-aminotiyazol monomeri ve FeCl_3 'ün Elektrokimyasal davranışlarını incelediklerinde polimerin FeCl_3 ile kompleks oluşturduğunu ispatlamışlar. Ayrıca poli(2-aminotiyazol)'ün bir yarı iletken olduğunu da ispatlamışlar [60].

Şekil 2.9 FeCl_3 varlığında 2AT'nin oksidatif polimerizasyonu

Tiyöre ile 2-asetilnaftalin, 4-metil-asetofenon, 4-nitroasetofenon ve 4-hidroksiasetofenonun elementel iyot varlığında tepkimesi sonucunda 2-amino-4-sübstitüe tiyazol bileşikleri elde edilmiştir. Elde edilen bu tiyazollerin 2-

hidroksibenzaldehit, teraftalaldehit ve izonitroasetofenon ile tepkimesinden çeşitli Schiff bazları sentezlenmiş ve NiCl₂, CoCl₂ gibi bazı geçiş metal tuzlarıyla meydana getirdikleri koordinasyon bileşikleri incelenmiştir. Elde edilen bileşiklerin yapısal analizleri ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve IR spektroskopi teknikleriyle gerçekleştirilmiştir [61].

Tiyazol halkası içeren yeni bir Schiff bazı türü olan 2-[(benzotiyazol-2-ylimino)metil]fenol (2HBABT) sentezlenmiş ve oligomere dönüşümü sağlanmıştır. (O-2HBABT) Yapı analizinde FT-IR, NMR, SEC ve SEM teknikleri kullanılmıştır. Optik özellikleri UV-vis ve ışık analizleri ile incelenmiştir. Termal özellikler TG, DTA ve DSC yöntemleriyle incelenmiştir [62].

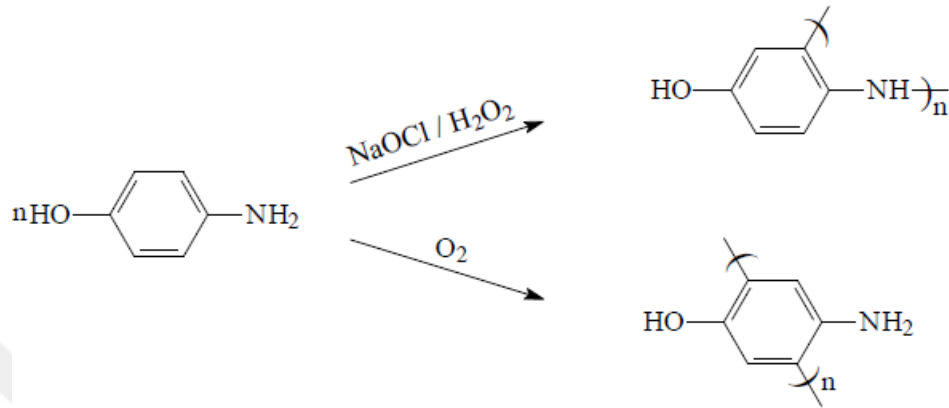
Aminobenzotiyazol(2ABT) ve 6-etoksi-2-aminobenzotiyazol(EtO2ABT) monomerlerinin elektropolimerizasyon tekniği ile poli(2-aminobenzotiyazol) elde edilmiştir. Yapı analizleri FT-IR, MNR ve SEC teknikleri ile incelenmiştir. Optik özellikleri UV-vis ve floresan analizleri ile incelenmiştir. Katı hal elektrik iletkenlikleri bir elektrometre kullanarak dört nokta probe tekniği ile ölçülmüştür. Ayrıca, morfolojik karakterizasyonlar da taramalı elektron mikroskobu (SEM) tekniği kullanılmıştır [63].

Tiyazol halkası ihtiva eden metakrilat monomeriyle (TMA) ile ticari bir monomer olan glisidil metakrilatın değişik yüzdelerde kopolimerleri elde edilmiştir. Kopolimerler 65°C de benzoil peroksit başlatıcısı kullanılarak radikalik çözültü polimerizasyonu yoluyla sentezlenmiştir. Elementel analiz yardımıyla kopolimer bileşimi tespit edilmiştir. Finemann-Ross ve Kelen Tudos yöntemleri kullanılarak monomer reaktivite oranları belirlenmiştir [64].

2.9.3.Tiyazol Grubu İçeren Schiff Bazlarının Oksidatif Polimerizasyonu İlgili Çalışmalar

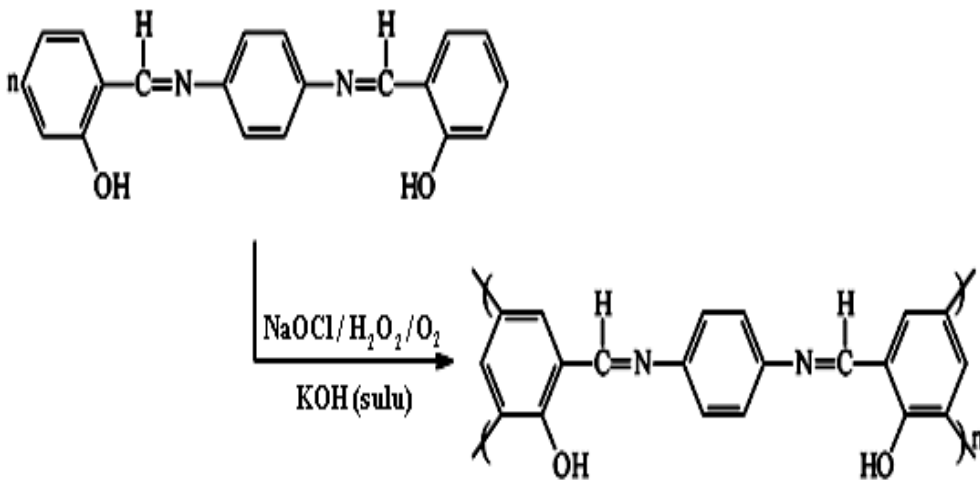
Ragimov ve arkadaşları tarafından 2, 3 ve 4 aminofenollerin sulu bazik ortamda H₂O₂, NaOCl ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondenzasyonu gözlemlenmiş ve oksitleyicilerin değiştirildiği zaman farklı yapıdaki oligomerler (aminofenol) elde edilmiştir. Aminofenollerin H₂O₂ ve NaOCl ile tepkimesinden

meydana gelen oligomer yapıların birbirileri ile benzen halkası ve N-H bağları üzerinden C-C ve C-N-C şeklinde polimerler elde edildiği gözlenmiştir. Hava oksijeni ile sadece benzen halkası üzerinden polimer elde edilmiştir [65].



Şekil 2.10 Aminofenol'ün oksidatif polimerizasyonu

Kaya ve arkadaşları bazik ortamda NaOCl, H₂O₂, ve hava oksijeni gibi oksidantlar kullanarak oksidatif polimerizasyon ile 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilen diammin (HPMPDA) elde etmişlerdir. Ayrıca 1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen]fenilen diammin (HPMPDA) ve oligo-1,4-bis[(2-hidroksi fenil)metilen]fenilen diammin (OHPMPDA) yapıları incelendiğinde aromatik imin ve metal komplekslerinin konjuge bileşiklerinin elektronik yapı ve başka özelliklerinin farklı oksidatif maddelerle ayarlanabileceği görülmüştür [66].



Şekil 2.11 Oligo-1,4-bis[(2-hidroksifenil)metilen] fenilen diamin'in sentezi

2.9.4.Tiyazol Grubu İçeren Metakrilat Polimerleri İle İlgili Çalışmalar

Guo ve arkadaşları benzotiyazol halkası içeren bir schiff bazını önce metakrilolil klorür ile etkileştirerek schiff bazı içeren bir metakrilat monomeri sentezlemiştir. Elde ettikleri monomerin etil akrilat ve metil metakrilat ile kopolimerleri elde edilmiştir. Sentezlenen kopolimeri terbiyum nitrat penta hidrat ile etkileştirip terbiyum kompleks polimerini sentezlediler. Bu polimerin floresans özellikleri incelenmiştir [67].

Erol ve arkadaşları 2-metil-en-1,3-tiyazol-2-yl akrilamid monomerini sentezleyerek glisidil metakrilat ile kopolimerini elde ettiler. Polimerin termal özelliklerini, monomer reaktiflik oranlarını, termal bozunma aktivasyon enerjilerini ve bakteriler ile mantarlara karşı antibakteriyel ve antifungal özelliklerini incelediler [68].

3. MATERYAL ve YÖNTEM**3.1. Materyal****3.1.1. Deneylerde Kullanılan Kimyasal Maddeler**

2-aminobenzotiyazol: Reaktif olarak kullanıldı (%97'lik) Genova Grup Genetik ve Laboratuvar Malzemeleri Tic. firmasından temin edildi. M= 150g/mol

4-hidroksibenzaldehit: Reaktif olarak kullanıldı. $C_7H_6O_2$ kapalı formülüne sahip olup molekül ağırlığı, M=122,12g/mol'dür.

Metakriloil klorür: Reaktif olarak kullanıldı. Alfa Aesar firmasından temin edildi. (% 97'lik). Kapalı formülü C_4H_5ClO 'dur.

Trietilamin: Reaktif olarak kullanıldı (% 37'lik). $C_6H_{15}N$ kapalı formülüne sahip olup molekül ağırlığı, M=101,19g/mol'dür. Sigma Aldrich firmasından temin edildi.

Sodyum Hidroksit: Reaktif olarak kullanıldı. M=40,00 g/mol'dür. Delta Kimya firmasından temin edildi.

Tetrahidrofuran: Reaktif olarak kullanıldı. Kapalı formülü C_4H_8O olup molar kütlesi 72,11g/mol'dür.

Etil alkol: Polimeri çöktürmek amacıyla kullanıldı. Sigma Aldrich firmasından temin edildi. M=46,07g/mol'dür.

Diklormetan: Polimeri çözmek amacıyla kullanıldı. Sigma Aldrich firmasından temin edildi. M= 84,93g/mol'dür.

2, 2' Azobisizobütironitril (AIBN): Serbest radikal polimerizasyon için başlatıcı olarak kullanıldı. Moleküler ağırlığı 164,21g/mol olup beyaz kristal şeklindedir. Erime sıcaklığı 103-104 °C'dir.

Susuz magnezyum sülfat ve susuz kalsiyum klorür, kurutucu olarak kullanıldı.

N-(1,3-benzotiyazol-2-il)-1-(4-metakriloiloksifenil)metanimin monomeri laboratuvarında sentezlendi. Etil metakrilat ticari olarak satın alındı. %5 lik NaOH çözeltisiyle yıkanarak saflaştırıldı.

THF, 1,4-dioksan, asetonitril, n-Hekzan, DMSO, etanol, metanol, benzen, aseton ve kloroform sentezlenen maddelerin çözünürlük testlerinde kullanıldı.

Argon Gazı: Polimerizasyon reaksiyonlarında ortamdaki oksijeni uzaklaştırmak için kullanıldı.

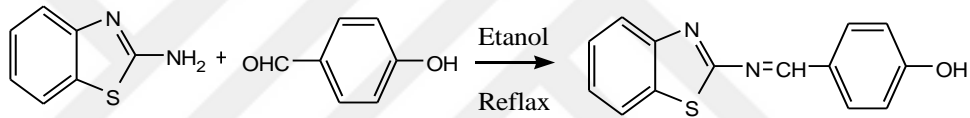
3.1.2. Kullanılan Araç ve Gereçler

- Tartımlar için Elektronik Terazi: Ohaus Corporation PA214C, Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- ¹H-NMR spektrumları için JEOL FX 90Q MHz ve Bruker 400 MHz AVIII 400. Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Elazığ.
- IR spektrumları için MATTSON 1000 FT-IR ve Perkin Elmer Spectrum 100 model FT IR Spektrometre, Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- Polimerlerin TGA eğrileri için SHIMADZU marka TGA-50.
- Kurutma işlemi için Elektro-Mag M 50 model Etüv, Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- Karıştırma işlemi için Velp Scientific HSC marka magnetik karıştırıcı, Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- Polimerizasyon için yağ banyosu, sıvı yağ (motor yağı) ve termostat, Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- Cam malzeme olarak; değişik ebatlardaki polimerizasyon tüpleri, termometre, havan, mezür, huni, erlen, beher, baget, pipet, piset, damlalık, petri kabı, süzgeç kağıdı ve küçük numune şişeleri, Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- Sentezlenen maddelerin çözücülerini uzaklaştırmak için Heidolph marka evaporatör, Adıyaman Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adıyaman.
- UV ölçümleri için UV3600 Shimadzu UV-VIS-NIR Spektrofotometre, Fırat Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Elazığ.

3.2. Yöntem

3.2.1. N-(1,3-benzotiyazol-2-il)-1-(4-hidroksifenil)metanimin Bileşiğinin Sentezi (Schiff Bazı)

0,026 mol 2-amino benzotiyazol alınarak 25 mL benzende çözüldü. Bu karışım üzerine 0,026 mol 4-hidroksi benzaldehit çözeltisi damla damla ilave edildi. İlaveler tamamlandıktan sonra karışım bir süre daha karıştırılıp 24 saat reflaks edildi. Reaksiyon sonunda elde edilen ürün süzülerek etanolde kristallendirilip oda sıcaklığında kurutuldu. Reaksiyon şeması aşağıdaki gibidir.



Şekil 3.1 Schiff bazının sentezi

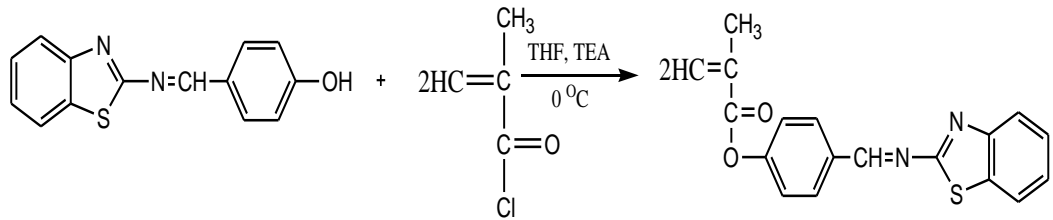
3.2.2. Schiff Bazının NaOCl ile Oksidatif Polimerizasyonu

0,612 g Schiff bazı üç boyunlu bir reaksiyon balonuna alındı. Üzerine 5 mL THF ve 20 mL metil alkol ilave edildi. Balona geri soğutucu ve termometre bağlandı. 60 °C'ye kadar ısıtılarak çözünmesi sağlandı. 0,5 mL NaOCl 30 dakikada damla damla ilave edildi. NaOCl damlatılırken Schiff bazının rengi giderek koyulaşarak koyu kahverengi ve siyaha döndü. Manyetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde 12 saat daha karıştırılmaya devam edildi. Elde edilen polimer çözeltisindeki bazik ortam 0,1 M lık HCl çözeltisi ile nötrleştirildi ve süzülerek katı elde edildi. Elde edilen polimer önce sıcak asetonitrille yıkandı. Bu şekilde reaksiyona girmeyen Schiff bazı polimerden uzaklaştırıldı. Sonrada polimer içerisinde oluşan tuzları çözmek için 3 kez sıcak sudan geçirilip süzüldü.

3.2.3.N-(1,3-benzotiyazol-2-il)-1-(4-metakriloiloksifenil)metanimin

Monomerinin Sentezi

250 mL' lik bir reaksiyon balonuna, bir termometre ve bir damlatma hunisi takıldı. Balona 0.012 mol schiff bazının 100 mL THF' de ki çözeltisi ile 0.012 mol trietilamin konuldu. Balon manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandı. Çözelti ortamı tuz-buz banyosunda 0-5 °C'ye soğutuldu. Bu şartlar altında damlatma hunisine konan 0.012 mol metakriloilklorür'ün 40 mL THF' deki çözeltisi damla damla ilave edildi. Damlatma işlemi bittikten sonra reaksiyona 24 saat daha oda sıcaklığında devam edildi. Oluşan trietilamin tuzu süzüldü. Çözücü dönerli buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Elde edilen monomer kloroform fazına alınarak önce %5 lik NaOH çözeltisiyle sonra saf suyla yıkanarak nötrleştirildi. Kloroform fazındaki monomer bir gece MgSO₄ üzerinde kurutuldu, çözücüsü döner buharlaştırıcıda uzaklaştırıldı. Monomer tetrahidrofuranda kristallendirildi. 55 °C' de vakum altında kurutuldu. N-(1,3-benzotiyazol-2-il)-1-(4-metakriloiloksifenil)metanimin monomeri (NBMM) IR, ¹H-NMR yöntemleriyle spektroskopik olarak karakterize edildi. Çalışmalarımızda IR spektrumları ATR başlıkla katı olarak alındı.

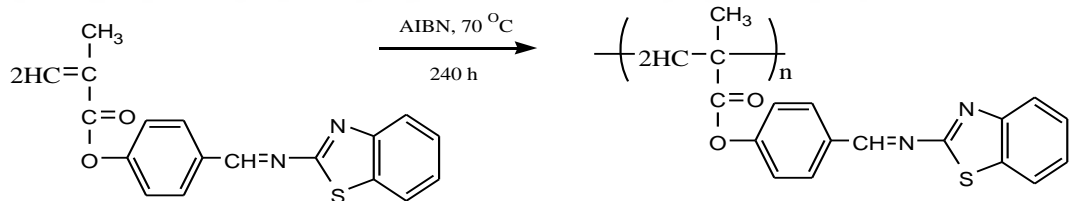


Şekil3.2 N-(1,3-benzotiyazol-2-il)-1-(4-metakriloiloksifenil)metanimin monomerinin (NBMM) sentezi

3.2.4.N-(1,3-benzotiyazol-2-il)-1-(4-metakriloiloksifenil)metanimin

Homopolimerin Sentezi

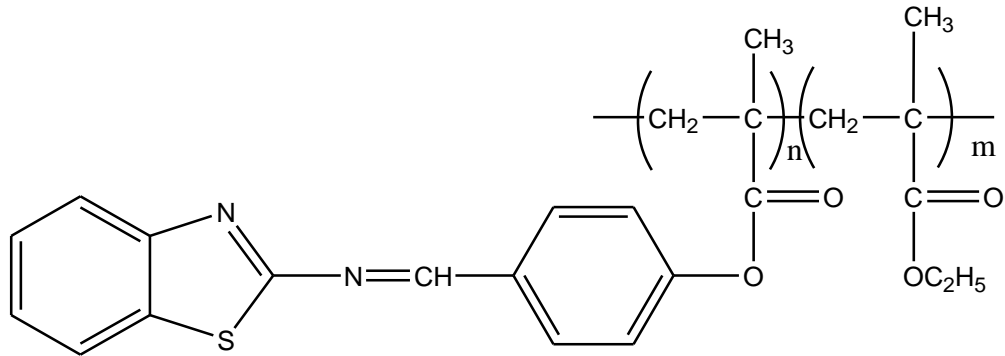
Bir polimerizasyon tüpüne 1 g N-(1,3-benzotiyazol-2-il)-1-(4-metakriloiloksifenil)metanimin monomeri bırakıldı. Üzerine 0.01g (monomere göre %1) AIBN başlatıcısı ve 5 mL 1,4-dioksan çözücüsü eklendi. Polimer çözeltisi argon gazından geçirilerek ağzı kapatıldı. Polimerleşme 70 °C’de ayarlı bir yağ banyosunda 240 saatte gerçekleştirildi. Polimerizasyon tüpünün ağzı kesildikten sonra viskoz olan karışıma akıcılık kazandırmak için 1,4-dioksan çözücüsü tekrar ilave edildi. Bu karışımın yaklaşık 10 katı kadar soğuk etil alkol çöktürücüsü bir behere konuldu ve polimer çözeltisi damla damla ilave edilip sürekli karıştırılarak çöktürüldü. Çöktürme işlemi iki kez tekrarlandı. Elde edilen polimer önce açık havada, sonra vakumlu etüvde 40 °C’de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu. Homopolimer IR, ¹H-NMR yöntemleriyle spektroskopik olarak, TGA yöntemi ile termal olarak karakterize edildi. Çalışmalarımızda IR spektrumları ATR başlıkla katı olarak alındı.



Şekil3.3N-(1,3-benzotiyazol-2-il)-1-(4-metakriloiloksifenil)metanimin homopolimerin sentezi

3.2.5. P(NBMM-ko-EMA) Kopolimerlerinin Hazırlanması

%5 lik NaOH çözeltisiyle yıkanarak saflaştırılan etil metakrilat (EMA) monomeri ile sentezlenen NBMM monomerinden molca değişik yüzdelerde kopolimerler hazırlandı. Alınan monomer miktarı, kullanılan çözücü ve başlatıcı miktarı Tablo 3.1’ de verilmiştir.



Şekil 3.4 P(NBMM-ko-EMA) kopolimeri

Tablo 3.1’ de verilen miktarlar kullanılarak dört değişik oranda kopolimer hazırlandı. Bir polimerizasyon tüpüne hesaplanan miktarlarda NBMM ve EMA monomeri konuldu. Üzerine sırasıyla AIBN başlatıcısı (toplam monomer miktarının %1’i kadar) ve 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon çözeltisinin içinden argon gazı geçirildikten sonra ağzı kapatıldı. Polimerleşme 70 °C’ye ayarlı termostatlı yağ banyosunda gerçekleştirildi. Polimerizasyon süreleri 48-240 saat arasında değişti.

Tablo 3.1 P(NBMM-ko-EMA) sistemi için alınan monomer ve başlatıcı miktarları

Başlangıçtaki NBMM/EMA yüzdeleri (molca)	NBMM (g)	EMA (g)	NBMM+EMA (g)	AIBN (%1) (g)
20/80	0,324	0,457	0,78	0,0078
35/65	0,567	0,371	0,94	0,0094
50/50	0,81	0,29	1,1	0,011
80/20	1,296	0,114	1,41	0,0014

Polimerizasyonları gerçekleştirilen kopolimerler öncelikle 1,4-dioksan çözücüsüyle seyreltildi. Kopolimerler için çöktürücü olarak soğuk etil alkol kullanıldı. Polimer çözeltisinin hacimce yaklaşık 10 katı kadar çöktürücü bir behere kondu ve bir manyetik karıştırıcı ile karıştırılmaya başlandıktan sonra polimer çözeltisi damla damla ilave edilerek çöktürüldü. Çöktürme işlemi iki defa

tekrarlandı. Çöktürülen kopolimerler önce açık havada, sonra vakumlu etüvde 40 °C’de sabit tartıma gelinceye kadar kurutuldu.



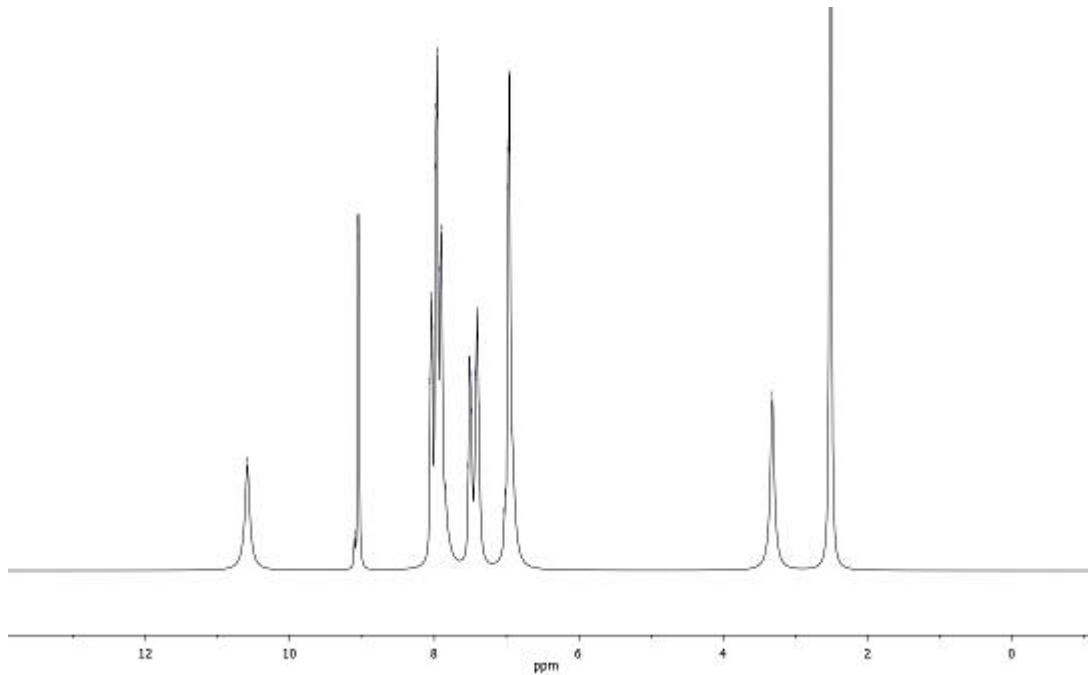
4. BULGULAR ve TARTIŞMA

4.1. Schiff Bazı ve Oksidatif Yolla Elde Edilen Polimerin Karakterizasyonu

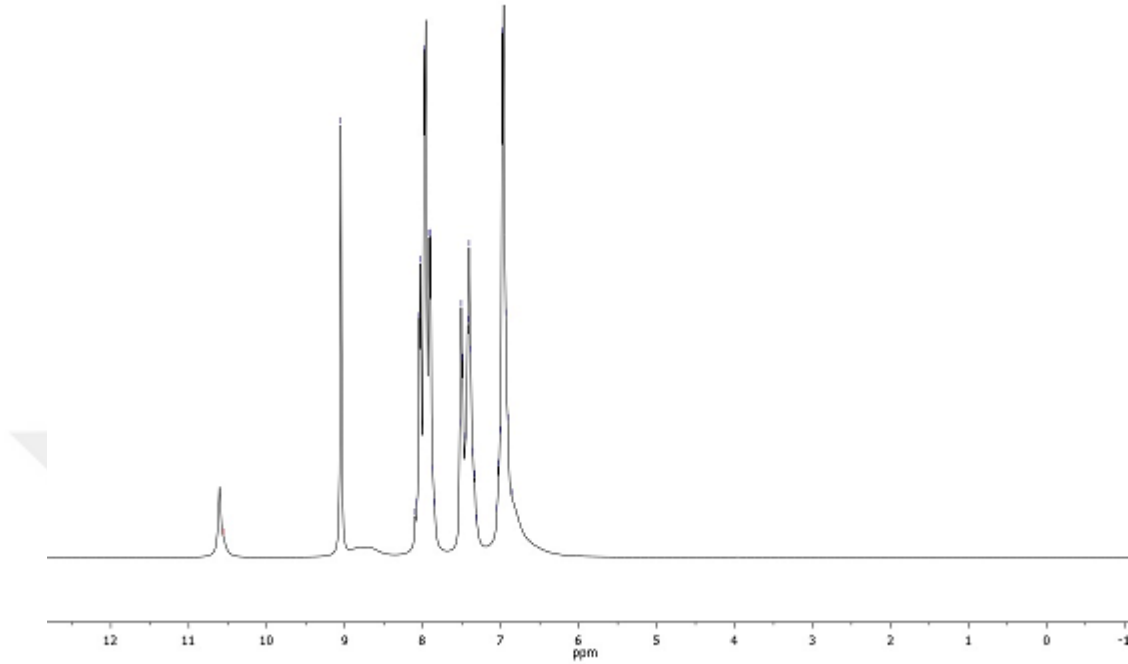
Sentezlenen schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu ise sırasıyla Şekil 4.1' de verilmiştir ve spektrum $d_6\text{-DMSO}$ çözücüsünde alınmıştır.

Şekil 4.1' de ki $^1\text{H-NMR}$ spekturumu incelendiğinde 2,5 ile 3,35 ppm de $d_6\text{-DMSO}$ çözücüsüne ait pikler, 6,98-7,89 ppm aralığında aromatik proton pikleri, 9,05 ppm de $-\text{CH}=\text{N}$ grubuna pikler ve 10,59 ppm de ise $-\text{OH}$ grubuna ait pikler gözlenmektedir.

Şekil 4.2 de schiff bazının oksidatif yolla elde edilen polimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu incelendiğinde 6,90-8,00 ppm aralığında aromatik proton pikleri, 9,05 ppm de $-\text{CH}=\text{N}$ grubuna pikler ve 10,6 ppm de ise $-\text{OH}$ grubuna ait pikler gözlenmektedir.



Şekil 4.1 Schiff bazının $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

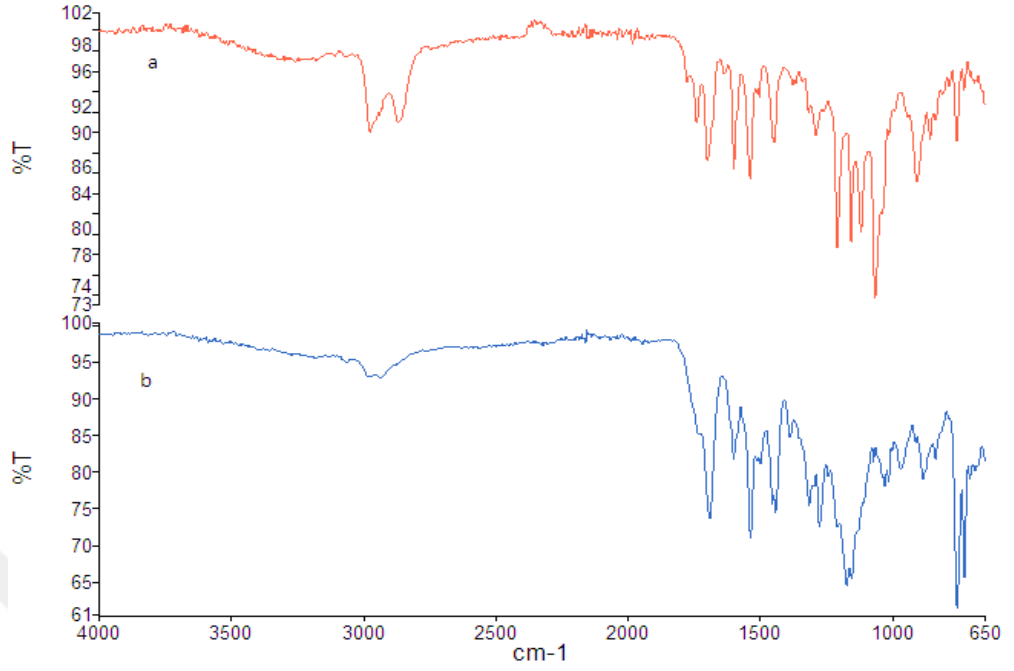


Şekil 4.2 Schiff bazının oksidatif yolla elde edilen polimerinin ¹H-NMR spektrumu

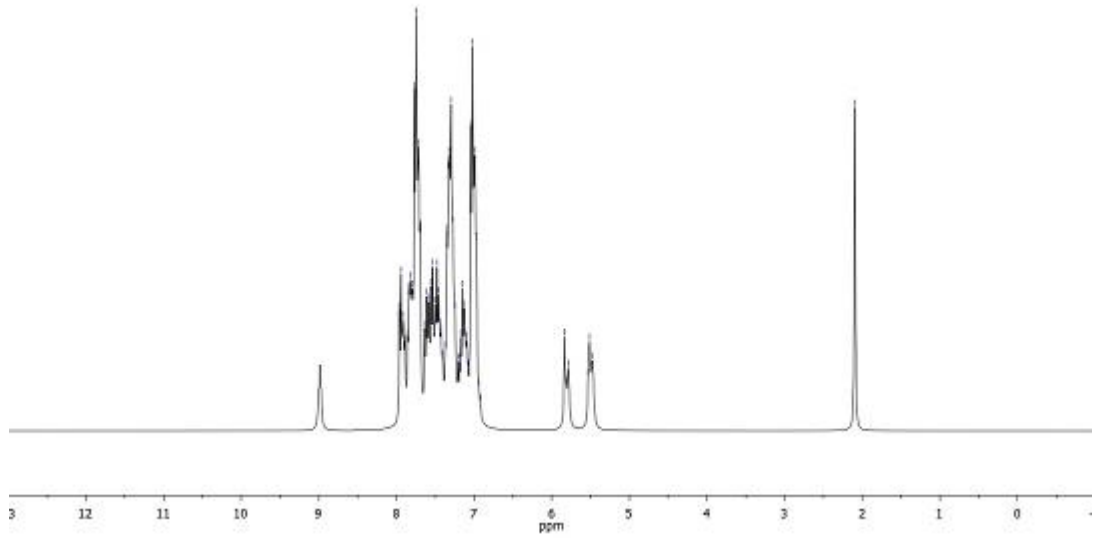
4.2. NBMM Monomerinin ve Homopolimerinin Karakterizasyonu

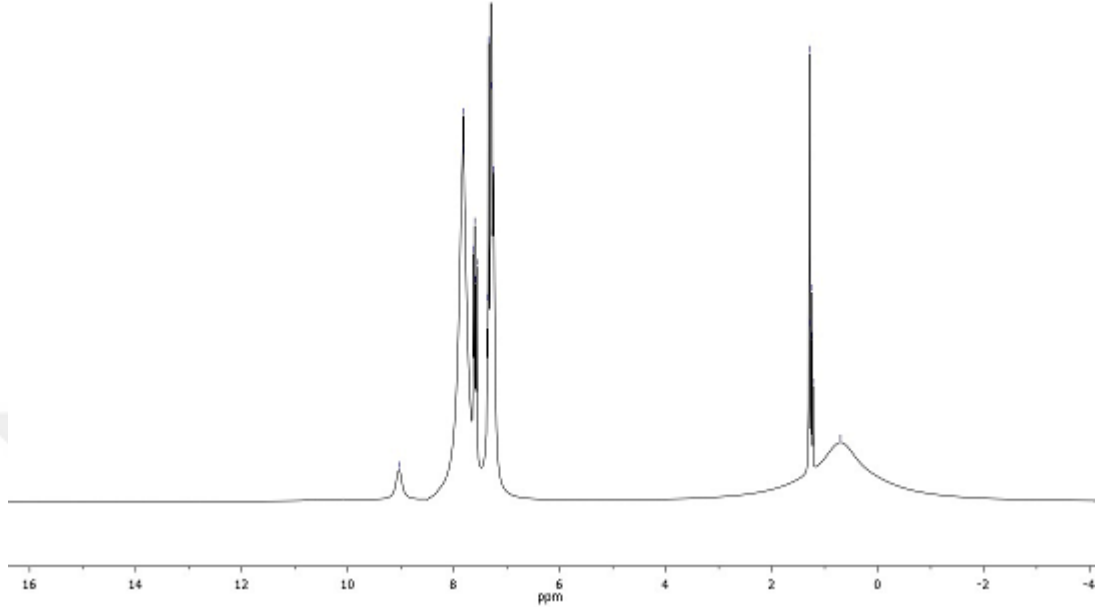
Sentezlenen NBMM monomerinin ve homopolimerinin P(NBMM) IR spektrumu Şekil 4.3’ de, ¹H-NMR spektrumu ise sırasıyla Şekil 4.4 ve 4.5’ de verilmiştir. IR spektrumu ATR başlıkla katı olarak alınmıştır.

Şekil 4.3 incelendiğinde 3037-3080 cm⁻¹ aralığında görülen pikler NBMM de ki aromatik C-H gerilme titreşimine, 2864-2974 cm⁻¹ de ki pikler alifatik C-H gerilme titreşimlerine, 1733 cm⁻¹ de ki pikler ester grubuna ait karbonil gerilme titreşimine, 1629 cm⁻¹ de ki pik monomerde ki C=C gerilme titreşimine, 1605 cm⁻¹ de ki pik CH=N gerilme titreşimine aittir. 1596, 1500 and 1455 cm⁻¹ de ki pikler aromatik C=C gerilme titreşimlerine, 1200 ve 1165 cm⁻¹ deki pikler ise sırasıyla O=C=O ve O-C-C gerilme titreşimlerine ait monomerin oluşumunu karakterize eden piklerdir.



Şekil 4.3 NBMM monomerinin (a) ve P(NBMM)'nın (b) IR spektrumu

Şekil 4.4 NBMM monomerinin ¹H-NMR spektrumu



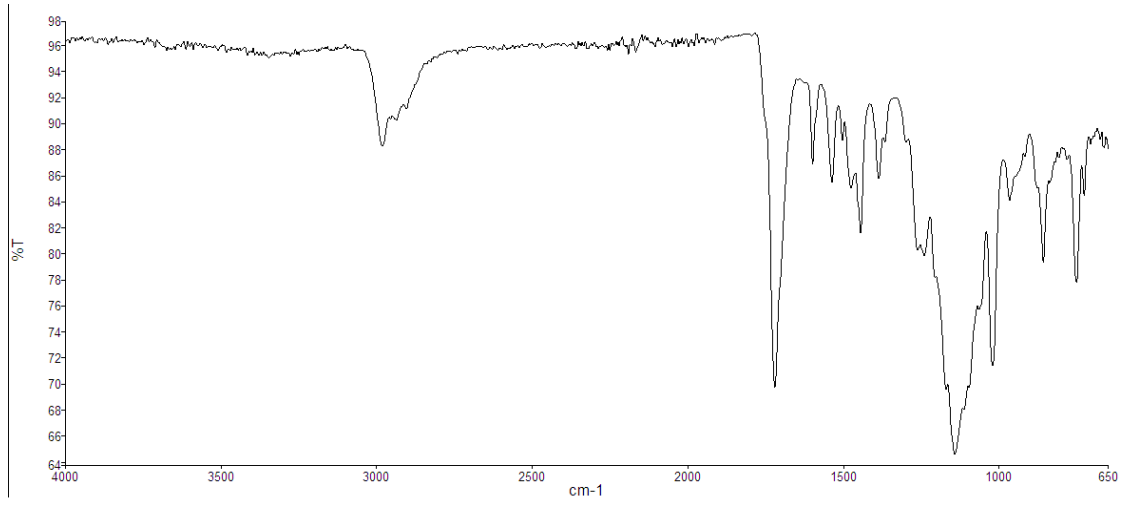
Şekil 4.5 P(NBMM)'nin ¹H-NMR spektrumu

Şekil 4.4'de monomerin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (ppm, CDCl₃): 9,10 ppm de schiff bazına ait CH=N protonu, 6,97-7.96 ppm de benzotiyazole ait aromatik CH protonlar, 5,52 ve 5.82 ppm de CH₂=C protonları, 2.10 ppm de ise monomerin ana yapısındaki metil protonları görülmektedir.

Şekil 4.5' da homopolimerin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (ppm, CDCl₃): 9,10 ppm de schiff bazına ait CH=N protonu, 6,75-8,10 ppm de aromatik CH protonları ve benzotiyazole ait protonlar, 1.95 ppm civarında ise polimer ana zincirindeki alifatik protonlar görülmektedir.

4.3. NBMM-ko-EMA Kopolimerlerinin Karakterizasyonu

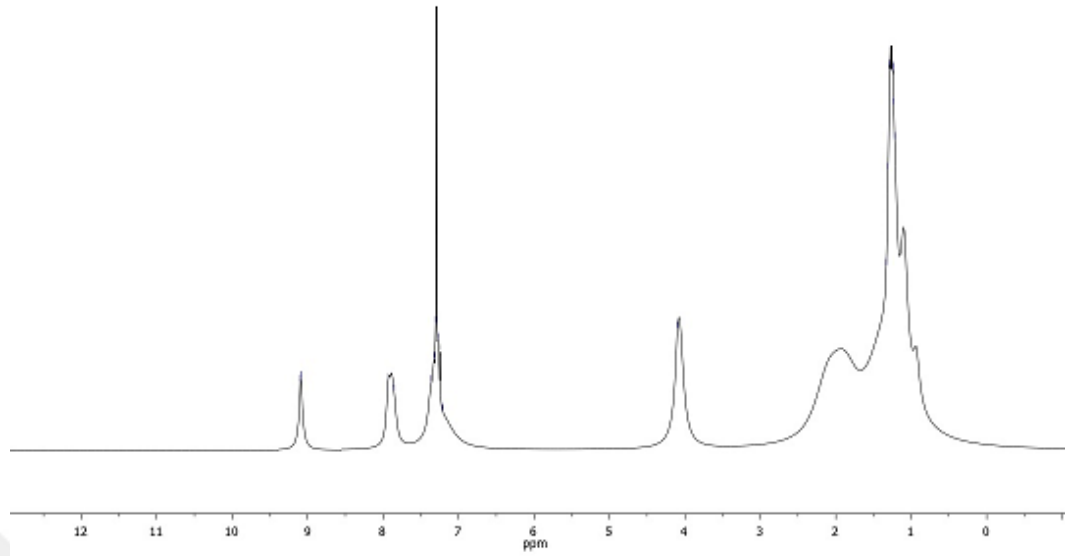
Dört farklı oranda sentezlenen P(NBMM-ko-EMA) kopolimerlerinden P(NBMM%35-ko-EMA) kopolimerinin IR spektrumu Şekil 4.6' de, ¹H-NMR spektrumu da Şekil 4.7' de verilmiştir. Çalışmalarımızda IR spektrumları ATR başlık kullanılarak katı olarak alındı.



Şekil 4.6 P(NBMM%35-ko-EMA) kopolimerinin IR spektrumu

Şekil 4.6 incelendiğinde 3050 cm^{-1} deki pik aromatik halkaya ait CH gerilme titreşimleridir. $2865, 2940\text{ cm}^{-1}$ de görülen pikler simetrik ve asimetrik metil ve metilen gruplarına ait gerilme titreşimleridir. 1749 ve 1725 cm^{-1} deki pikler sırasıyla NBMM ve EMA monomerlerin de ki ester karbonil gruplarına, 1605 cm^{-1} deki pik CH=N gerilme titreşimine aittir

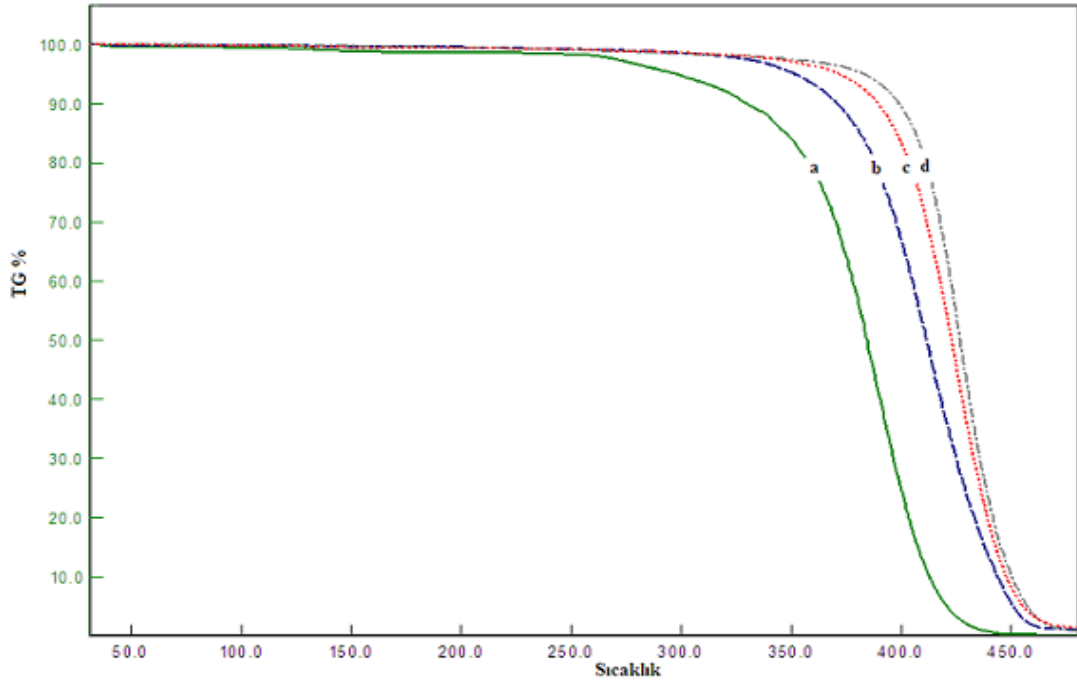
Şekil 4.7' de P(NBMM%35-ko-EMA) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumuna bakıldığında (ppm, CDCl_3) : 9.10 ppm de schiff bazına ait CH=N protonu, $8.10-6.9$ ppm de aromatik CH protonları ve benzotiyazole ait protonlar, 4.1 ppm de kopolimer içerisindeki EMA birimlerinden gelen OCH_2 protonları, $2.5-1.60$ ppm de ise polimerin ana zincirindeki metil protonları, $1.5-0.8$ ppm de ise polimerin ana zincirindeki CH_2 protonlarının absorpsiyon yaptığı görülmektedir.



Şekil 4.7 P(NBMM%35-ko-EMA) kopolimerinin ¹H-NMR spektrumu

4.4. P(NBMM), P(NBMM-ko-EMA) Polimerlerinin TGA Ölçümleri

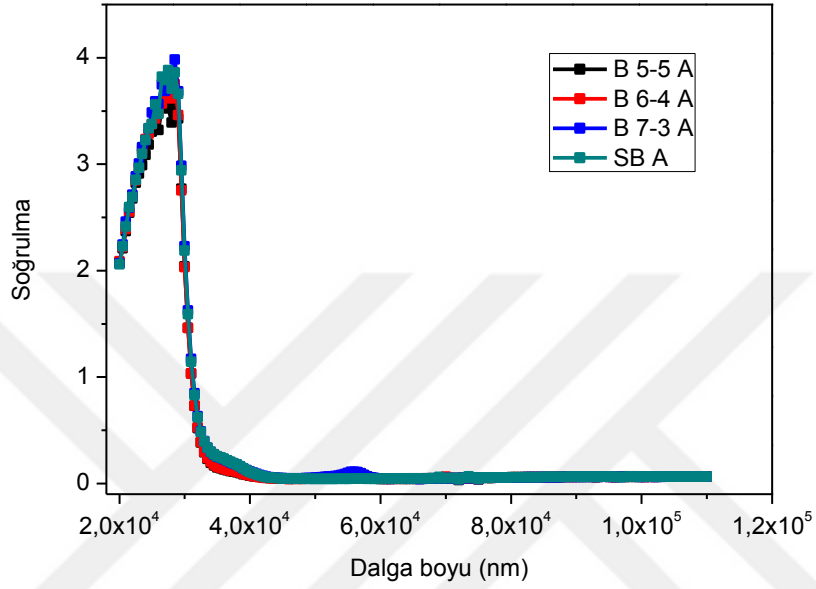
P(NBMM), P(NBMM-ko-EMA) polimerlerinin bozunma sıcaklıkları TGA eğrilerinden belirlendi. Bu amaçla alınan belirli miktardaki polimer örnekleri azot atmosferi altında 10 °C/dakika ısıtma hızıyla oda sıcaklığından 500 °C'ye kadar ısıtıldı. Elde edilen termogramlar aşağıda verilmiştir.



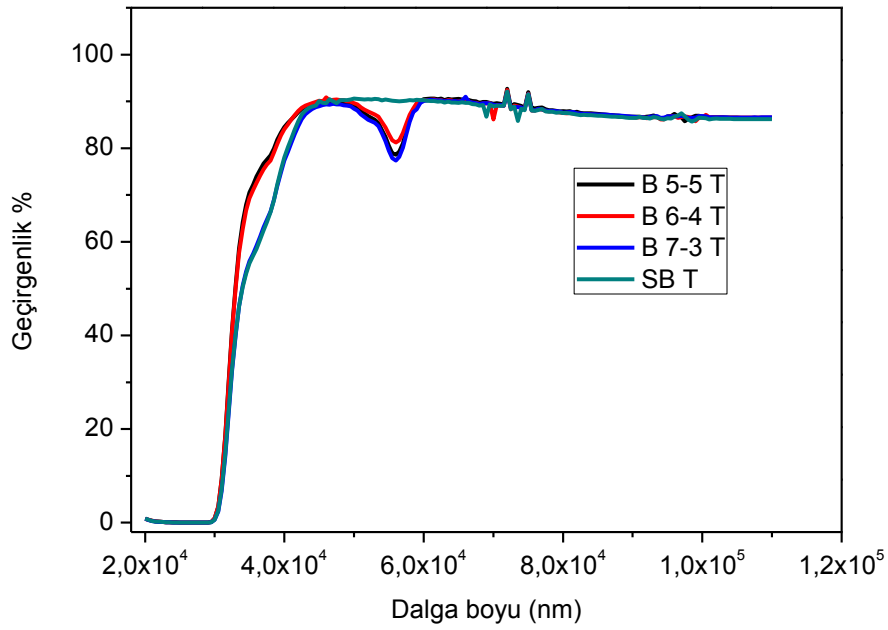
Şekil 4.8 (NBMM-ko-EMA) kopolimerlerinin TGA eğrileri a: P(EMA) b: NBMM 0.30 c: NBMM 0.40 d: P(NBMM)

4.5. NBMM-ko-EMA Kopolimer Filimlerinin Optik Özellikleri

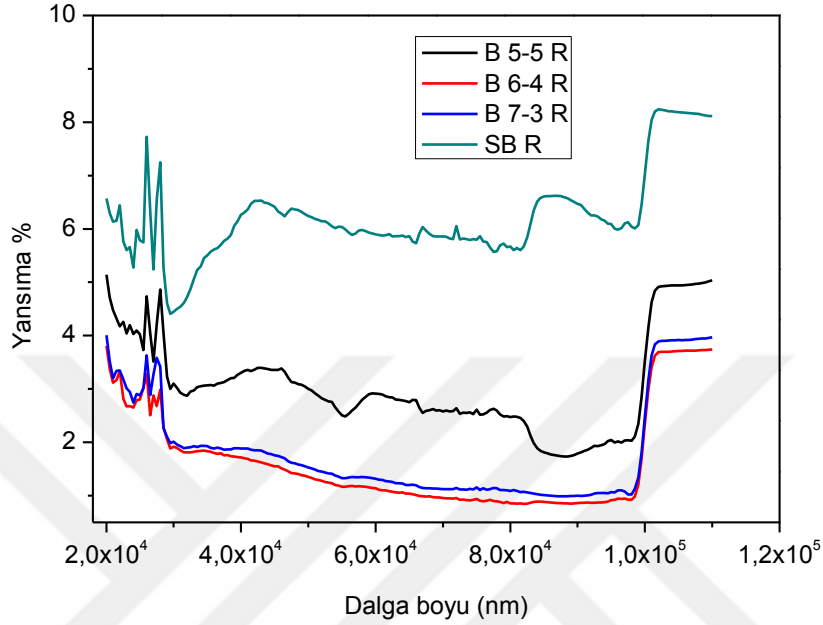
Metilen mavisi katkıli NBMM-ko-EMA kopolimerinin optik özelliklerini incelemek için daldırma kaplama yöntemiyle saydam polimer ince filimleri hazırlandı. Bu amaçla belli miktardaki kopolimer P(NBMM-ko-EMA) ve metilen mavisi (MB) bileşiği ayrı ayrı kaplarda 20 mL kloroform çözücünde çözüldü. Hazırlanan P(NBMM-ko-EMA) ve metilen mavisi (MB) çözeltilerden hacimsel olarak Poli(NBMM-ko-EMA)_{1-x}: (MB)_x formülasyonuna göre 5:5; 6:4; 7:3 oranında çözeltiler alınarak spin kaplama yöntemiyle mikroskop camı üzerine 2000 rpm de 30 sn'de kaplandı. Hazırlanan ince film numunelerinin UV ölçümleri UV3600 Shimadzu UV-VIS-NIR Spektrofotometre cihazı ile yapıldı. UV ölçümleri sonucunda elde edilen veriler kullanılarak ince filimlerin soğrulma, geçirgenlik ve yansıma grafikleri çizildi. Metilen mavisi katkıli kopolimer ince filimlerinin soğrulma eğrileri Şekil 4.9'da, geçirgenlik eğrileri Şekil 4.10'da, yansıma eğrileri Şekil 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.9 Metilen mavisi katkılı polimer ince filimlerinin soğrulma eğrileri



Şekil 4.10 Metilen mavisi katkılı polimer ince filimlerinin geçirgenlik eğrileri



Şekil 4.11 Metilen mavisi katkılı polimer ince filimlerinin yansımaya eğrileri

4.6. Bileşiklerin Çözünürlük Testleri

2-aminobenzotiyazol bej renkli, 4-hidroksibenzaldehit ise beyaz renkli yapılardır. Schiff bazı ise sarı renklidir. Maddelerin çözünürlük testleri 25°C'de deney tüplerinde 1 mg örnek ve 1mL çözücü kullanılarak yapıldı. Yapılan çözünürlük sonuçları Tablo 4.1'de verildi.

2-aminobenzotiyazol ile 4-hidroksibenzaldehit THF, n-Hekzan, asetonitril, etil alkol ve dioksanda çözünürken benzende çözünmedi. Schiff bazı ise THF, DMSO, dioksanda oda sıcaklığında çözünürken, kloroform ve benzende çözünmedi. Schiff bazı n-Hekzan, asetonitril ve etil alkolde ısıtılınca çözündü.

Tablo 4.1 Bileşiklerin çözünürlük testleri

BİLEŞİKLER	THF	n-Hekzan	Asetonitril	Etil Alkol	Dioksan	Benzen	Kloroform	DMSO
2-aminobenzotiyazol	+	+	+	+	+	-	+	+
4-hidroksibenzaldehit	+	+	+	+	+	-	+	+
Schiff bazı	+	⊥	⊥	⊥	+	-	-	+
Oksidatif polimerizasyona uğrayan Schiff bazı	+	-	-	+	-	-	-	+
P(NBMM)	+	-	-	-	+	+	+	+
P(NBMM-ko-EMA)	+	-	-	-	+	+	+	+

+ : çözüldü - : çözünmedi ⊥ : ısı ile çözüldü

4.7. Sentezlenen Bileşiklerin Antibakteriyel Aktiviteleri

Sentezlenen bileşiklerin antibakteriyel aktiviteleri farklı konsantrasyonlarda Tablo 4.2’ de verilen bakteriler için incelenmiştir. Tablo 4.3’ de ise farklı konsantrasyonlarda hazırlanan bu bileşiklerden sadece aktif olanları ve aktivite gösterdikleri bakterilere yer verilmiştir.

Tablo 4.2 Sentezlenen bileşikler için test edilen bakteriler

Test edilen bakterilerin kodları ve açık isimleri
EC25922: <i>Echerichiacoli</i> ATCC 25922
EC35218: <i>Echerichiacoli</i> ATCC 35218
EC-CTX-M15: <i>Echerichiacoli</i> CTX-M15
PA27853: <i>Pseudomonasaeruginosa</i> ATCC 27853
PA-MDR: <i>Pseudomonasaeruginosa</i> MDR
PA-PER: <i>Pseudomonasaeruginosa</i> PER
ENH700323: <i>Enterobacterhormaechei</i> ATCC 700323
ENAR: <i>Enterobacteraerogenes</i> ATCC 13048
KP700603: <i>Klebsiellapenumoniae</i> ATCC 700603
MRSA: <i>Metisiline dirençli Staphylococcus aureus</i>
SA29213: <i>Staphylococcus aureus</i> ATCC 29213
VAN-A: <i>Vankomisin dirençli Enterococcus faecalis</i>
VAN-B: <i>Vankomisin dirençli Enterococcus faecalis</i>
EF29212: <i>Enterococcus faecalis</i> ATCC 29212
AB-MDR: <i>Acinetobacterbaumannii</i> MDR
KP-DEU: <i>Klebsiellapenumoniae</i> DEU

Tablo 4.3 Sentezlenen bileşikler için farklı konsantrasyonlarda antibakteriyel aktiviteler

Bakteri Kodu	Bileşik Kodu									
	P(NBMM%80-ko-EMA)		P(NBMM%35-ko-EMA)		P(NBMM%50-ko-EMA)		Schiff Bazı		P(NBMM)	
	konst. µg/ml	% ölüm	konst. µg/ml	% ölüm	konst. µg/ml	% ölüm	konst. µg/ml	% ölüm	konst. µg/ml	% ölüm
SA29212	5	53±8	5	22±4	5	36±6	yok	yok	5	1±7
	6,25	80±5	6,25	65±6	6,25	45±4	yok	yok	yok	yok
MRSA	5	82±4	5	64±5	5	72±8	100	55±8	6,25	67±6
VANA	yok	yok	yok	yok	yok	yok	yok	yok	25	28±6
EF29213	6,25	96±3 (MİK)	6,25	98±4 (MİK)	6,25	94±7 (MİK)	yok	yok	25	93±4 (MİK)
AB-MDR	yok	yok	yok	yok	25	56±3	yok	yok	yok	yok
KP700603	25	28±4	6,25	25±5	25	40±8	100	46±7	25	92±6 (MİK)
KP-DEU	25	20±4	yok	yok	25	29±8	100	27±5	25	33±4



5. SONUÇLAR ve ÖNERİLER

Gelişen teknolojiye bağlı olarak istenilen özelliklerde ürünler elde etmek için yeni polimerlere gereksinim duyulmaktadır. Varolan polimerlerin ya da yeni sentezlenen monomerlerin fonksiyonel gruplarla modifiye edilmesiyle birlikte yeni kullanım alanları oluşmuştur. Tiyazol grubu geniş bir biyolojik aktivite spektrumuna sahip olduğundan dolayı son yıllarda ilgi duyulan bir bileşik grubudur. Gerek endüstri gerekse tıp alanında geniş bir uygulamaya sahip olan metakrilat türü polimerler üzerine de oldukça çalışmalar yapılmaktadır.

Literatürde tiyazol grubu içeren birçok schiff bazı sentezlenmiş ve bunların bazı özellikleri incelenmiştir. Ancak tiyazol grubu içeren metakrilat türü polimerlere az rastlanmıştır. Bu sebeple çalışmada tiyazol grubu içeren yeni polimerler sentezlendi, bunların termal ve optik özellikleri, biyolojik aktivitelerini araştırıldı.

Bu amaçla çalışmada ilk önce benzotiyazol grubu içeren bir schiff bazı sentezlendi. Sentezlenen schiff bazı ^1H NMR yöntemiyle karakterize edildi. Schiff bazına ait en karakteristik pik olan $\text{CH}=\text{N}$ pikinin 9,05 ppm de gözlenmesi schiff bazı oluştuğunu doğrulamaktadır. Elde edilen schiff bazı metakriloil ile reaksiyona sokularak N-(1,3-benzotiyazol-2-il)-1-(4-metakriloiloksifenil)metan imin monomeri sentezlendi. Monomer FT-IR ve ^1H -NMR teknikleriyle karakterize edildi. IR spektrumunda 1733 cm^{-1} de ester karbonili, 1629 cm^{-1} de monomere ait alifatik $\text{C}=\text{C}$ gerilme titreşimi, 1605 cm^{-1} de $\text{CH}=\text{N}$ gerilme titreşimine ait pikler ile ^1H -NMR spekturumunda 9,10 ppm de schiff bazına ait $\text{CH}=\text{N}$ protonu, 5,52 ve 5.82 ppm de $\text{CH}_2=\text{C}$ protonları monomeri karakterize eden en önemli piklerdir.

Polimerin IR spektrumunda vinilik çift bağa ait 1629 cm^{-1} de ki pikin ve ^1H -NMR spektrumunda 5,52 ve 5.82 ppm deki piklerin kaybolması polimerizasyonun gerçekleştiğini gösterir.

P(NBMM-ko-EMA) nin IR spektrumunda sırasıyla 1749 ve 1725 cm^{-1} deki NBMM ve EMA monomerlerine ait ester karbonil grupları, 1605 cm^{-1} de $\text{CH}=\text{N}$

piki, ¹H-NMR spektrumunda 4.10 ppm deki OCH₂ sinyali kopolimer oluşumunu gösteren karakteristik piklerdir.

Çalışmada dört farklı oranda kopolimerler hazırlanmış, hazırlanan homo ve kopolimerlerin termogravimetrik analiz yöntemiyle termal kararlılıkları incelenmiştir. P(NBMM) ve P(NBMM-ko-EMA) sistemleri için Şekil 4.8 'de verilen TGA eğrilerine bakıldığında hem homopolimerlerin hem de kopolimerlerin tek basamaklı bir bozunma eğrisi verdiği görülmektedir. Ayrıca kopolimerlerin maksimum bozunma sıcaklıkları, NBMM ve EMA' nın homopolimerleri arasında çıkmıştır ve sistemdeki NBMM' a miktarı arttıkça maksimum bozunma sıcaklık değerleri de artmıştır. TGA verilerinde %50 kütle kaybının olduğu sıcaklıklar dikkate alındığında ise, kopolimerlerdeki NBMM oranı arttıkça termal kararlılığın arttığı sonucuna ulaşılmaktadır. Şekil 4.8'e göre P(NBMM) polimerinin termal kararlılığı P(EMA) polimerine göre daha yüksek bulunmuştur. Kopolimerlerin termal kararlılığı ise homopolimerlerin termal kararlılığı arasında bulunmuştur.

Sentezlenen kopolimerlerden P(NBMM%35-ko-EMA) polimerine metilen mavisi katılarak polimerin optik özellikleri incelenmiştir. Bu amaçla farklı hacim oranlarında bir seri metilen mavisi katılı polimerlerin daldırma kaplama yöntemiyle ince filimleri hazırlandı. Hazırlanan ince film numunelerinin UV ölçümleri sonucunda farklı dalga boylarında soğrulma, geçirgenlik ve yansıma grafikleri çizildi.

Ayrıca çalışmamızda; sentezlenen bileşiklerin antibakteriyel aktiviteleri farklı konsantrasyonlarda on altı bakteri için test edilmiş ve aktivite gösteren bileşikler ile aktivite gösterdikleri bakteriler için sonuçlar Tablo 4.3' de incelenmiştir. Bu sonuçlara göre bu bileşikler için yedi bakteri türü üzerinde antibakteriyel aktivite tespit edilmiştir. % ölüm oranlarına bakıldığında P(NBMM%80-ko-EMA)' nın MRSA üzerinde % 82±4 etki göstermesi önemlidir. Ayrıca P(NBMM)' nin KP700603 üzerinde 25 µg/mL ile % 92±6 ölüme neden olmuştur. Bu bakteri genişlemiş spektrumlu beta laktamazlardan SHV-18' i ürettiği için bu sonuç da önemlidir. Denenen polimerlerden P(NBMM%80-ko-EMA), P(NBMM%35-ko-EMA), P(NBMM%50-ko-EMA) ve P(NBMM)' nin EF 29213 üzerinde etkili olduğu da tespit edilmiştir. Özellikle NBMM içerikli polimerlerin 6.25 µg/mL gibi düşük

konsantrasyonlarda $\%>90$ ölüm oranı vermesi önemli bir sonuçtur. Daha önemli olabilecek bir diğer gözlem ise P(NBMM%50-ko-EMA)'nın AB-MDR üzerinde $\% 56\pm 3$ gibi bir ölüme neden olmasıdır. AB-MDR son yıllarda özellikle yoğun bakım servislerinde problem yaratan patojenlerden biridir [69].



KAYNAKLAR

- [1] T. Soğancı, «Ferrosenil Ditiyofosfonat İçeren İletken Polimerlerin Sentezi Ve Biyosensör Uygulamaları,» Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 2014.
- [2] Meb, Plastik Teknolojisi Polimerlerin Fiziksel Özellikleri 2, Ankara: Milli Eğitim Bakanlığı, 2006.
- [3] P. Morgan, S. Kwolek Ve T. Pletcher, «Aromatic Azomethine Polymers And Fibers,» *Macromolecules*, 20, Pp. 729-739, 1987.
- [4] M. Grigoras Ve C. Catanescu, «Imine Oligomers And Polymers,» *Journal Macromolecular Science Partc*, 44, Pp. 131-173, 2004.
- [5] E. L. Mutteties, T. N. Rhodin, E. Band, G. F. Brucker Ve W. R. Pretzar, *Chemical Reviews*, Pp. 79-91, 1979.
- [6] N. Ulusoy, M. Kiraz Ve Ö. Küçükbasmacı, «“New 6-(4-Bromophenyl)-İmidazo[2,1-B]Thiazole Derivatives: Synthesis And Antimicrobial Activity”,» *Monatshefte Fur Chemie*, Vol.133, Pp. 1305-1315, 2002.
- [7] Z. A. Kaplancikli, G. T. Zitouni, G. Reval Ve K. Güven, «“Synthesis And Study Of Antibacterial And Antifungal Activities Of Novel 2-[[(Benzoxazole/Benzimidazole-2-Yl)Sulfanyl] Acetylamino]Thiazoles”,» *Pharmacal Research*, Vol.27, Pp. 1081-1085, 2004.
- [8] M. S. Al-Saddi, H. M. Faidallah Ve S. A. Rostom, «“Synthesis And Biological Evaluation Of Some 2,4,5- Trisubstituted Thiazole Derivatives As Potential Antimicrobial And Anticancer Agents”,» *Arch Pharm Chemistry In Life Sciences*, Vol.341, Pp. 424-434, 2008.
- [9] K. D. Tripathi, *Essential Of Medical Pharmacology*, India: Jaypee, 2003.

- [10] K. A. Karpov, A. V. Nazarenko, B. V. Pekarevskii Ve V. M. Potekhin, «“Synthesis And Characterization Of New Compounds Containing 2-Amino Thiazole Ring From Amino Benzoic Acid”»,» *Russian Journal Of Applied Chemistry*, Vol.74, Pp. 998-1001, 2001.
- [11] T. Baselt Ve K. Rehse, «“New 2- Amino- Thiazole- 4- Acetamides With Antiplatelet Activity”»,» *Archived Der Pharmazie*, Vol.341, Pp. 645-654, 2008.
- [12] H. N. Karade, B. N. Acharya, S. Manisha Ve M. P. Kaushik, «“Design, Synthesis, And Antimalarial Evaluation Of Thiazole-Derived Amino Acids”»,» *Medicinal Chemistry Research*, Vol.17, Pp. 19-29, 2008.
- [13] M. Saçak, Polimer Kimyasına Giriş, Ankara: A.Ü.F.F. Döner Sermaye İşletmesi Yayınları, 1998.
- [14] Kurbanova R. Ve Vd., Polimer Kimyası, Konya: Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Ders Kitabı No:15, 1995.
- [15] S. Basan, Polimer Kimyası, Sivas: Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, 2001.
- [16] G. Chambard, Control Of Monomer Sequence Distribution : Strategic, Eindhoven: Technische Universiteit Eindhoven, 2000.
- [17] M. Saçak, Polimer Teknolojisi, Ankara: Gazi Kitabevi, 2004.
- [18] M. Saçak, Polimer Kimyası (3), Ankara: Gazi Kitabevi, 2006.
- [19] A. Kazancı, «Polimer Schiff Bazları Ve Metal Komplekslerinin Sentezi Ve Katalizör Özelliklerinin İncelenmesi»,» Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2010.
- [20] H. Kocaokutgen, Polimer Kimyası Ve Endüstrisine Giriş, 2012.
- [21] Z. F. Yetgin, «Metil Ve Hidroksil Grupları İçeren İmin Polimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu»,» Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 2014.
- [22] E. Pişkin, Polimer Teknolojisine Giriş, İstanbul: İnkılap Kitapevi, 1987.
- [23] Ö. Altun, «Kalgon Esaslı Metakrilat Monomerinin, Homo Ve Kopolimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu»,» Adıyaman Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adıyaman, 2013.

- [24] F. J. H. T. A. N. D. A. Skoog, Malzeme Karakterizasyon Termal Analiz Yöntemleri, Bilim Yayıncılık, 1998.
- [25] H. Schiff, «“Untersuchungen Über Salicin Derivate,» *Eur. J. Org. Chem.*, Pp. 150,193-200, 1869.
- [26] P. Pfeiffer, E. Breith, E. Lübbe Ve T. Tsumaki, «Tricyclische Orthokondensierte Nebenvolenzringe.,» *Annalen Der Chemie*, Pp. 503,84-127, 1933.
- [27] S. Patai, «The Chemistry Of Carbon-Nitrogen Double Bond.,» *Interscience Publisher*, P. 360, 1970.
- [28] A. El-Sherif Ve M. Aljahdali, «Complex-Formation Equilibria, And Metal–Ligand Interaction Of Salicylaldehyde Schiff Bases.,» *Journal Of Coordination Chemistry*, Pp. 3423-3468., 2013.
- [29] N. Raman, V. Muthuraj, S. Ravichandran Ve A. Kulandaisamy, «Synthesis, Characterisation And Electrochemical Behaviour Of Cu(I), Co(I), Ni(I) And Zn(I) Complexes Derived From Acetylacetone And P-Anisidine And Their Antimicrobial Activity.,» *Indian Academy Of Sciences*, Pp. 115-161, 2003.
- [30] A. Iwan, B. Kaczmarczyk, H. Janeczek, D. Sek Ve S. Ostrowski, «Similarities And Differences Between Azomethines And Ketimines: Synthesis, Materials Characterization And Structure Of Novel İmines Compounds,» *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc*, Pp. 1030-1041, 2007.
- [31] R. Adams, J. E. Bullock Ve W. C. Wilson, «Contribution To The Structure Of Benzidine,» *Journal Of American Chemical Society*, 45(2), Pp. 521-527, 1923.
- [32] G. D'alelio, J. Crivello, R. Schoeing Ve T. Huemmer, «Polymeric Schiff Bases. I. The Synthesis And Evaluation Of Polymeric Schiff Bases Prepared By Schiff Base Exchange Reactions,» *Macromolecular Science Chemistry*, Pp. 1161-1249, 1967.
- [33] S. Serin Ve Y. Gök, «Polymeric Schiff Bases. I. The Synthesis And Evaluation Of Polymeric Schiff Bases Prepared By Schiff Base Exchange Reactions,» *Doğa*, 12, Pp. 325-331, 1988.
- [34] W. Zeishen, W. Huixia, Y. Zherhuan Ve H. Changhai, %1 İçinde *Book Of Abstracts*, 1987, P. 663.

- [35] M. Dığrak, S. Selvi, M. Ahmedov Ve E. Bağcı, «1,5-Dien-3ol'lerin Antimikrobiyal Etkilerinin İncelenmesi,» %1 İçinde *Kongre Özetler Kitabı*, Van, Y.Y. Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 1997, P. 677.
- [36] W. Rehman, M. K. Baloch, B. Muhammad, A. Badshah Ve K. M. Khan, «Characteristic Spectral Studies And İn Vitro Antifungal Activity Of Some Schiff Bases And Their Organotin (Iv) Complexes,» *Chin. Sci. Bull*, 49, Pp. 119-122, 2004.
- [37] A. Golcu, M. Tümer, H. Demirelli Ve R. Wheatley, «Cd(Ii) And Cu(Ii) Complexes Of Polydentate Schiff Base Ligands: Synthesis, Characterization, Properties And Biological Activity,» *Inorganica Chimica Acta* , Cilt 358, No. 6, Pp. 1785-1797, 2005.
- [38] A. Abbaspour, A. R. Esmailbeig, A. A. Jarrahpour, B. Khajeh Ve R. Kia, *Talanta*, 58(2), Pp. 397-403, 2002.
- [39] A. Özbülül, «Oligofenol Esaslı Yeni Tip Oligomer Schiff Bazlarının Sentezi Ve Karakterizasyonu,» Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 2006.
- [40] D. Kikelj Ve U. Urleb, *Urleb U. Science Of Synthesis; 11*, Pp. 627-833, 2002.
- [41] A. L. Demain Ve S. Sanchez, «Microbial Drug Discovery: 80 Years Of Progress,» *The Journal Of Antibiotics* 62(1), Pp. 5-16, 2009.
- [42] A. Kryshchyshyn, D. Atamanyuk Ve R. Lesyk, «Fused Thiopyrano [2, 3- D] Thiazole Derivatives As Potential Anticancer Agents,» *Scientia Pharmaceutica* 80(3), P. 509, 2012.
- [43] R. V. V. Budriesi, «Imidazo[2,1- B]Thiazole System: A Scaffold Endowing Dihydropyridines With Selective Cardiodepressant Activity,» *Journal Of Medicinal Chemistry* 51(6), Pp. 1592-1600, 2008.
- [44] C. B. V. V. Vu, «Discovery Of Imidazo[1,2- B]Thiazole Derivatives As Novel Sirt1 Activators,» *Journal Of Medicinal Chemistry* 52(5), P. 1275- 1283, 2009.
- [45] S. V. V. Zheng, «Modification And Biological Evaluation Of Thiazole Derivatives As Novel Inhibitors Of Metastatic Cancer Cell Migration And Invasion,» *Journal Of Medicinal Chemistry* 57(15), P. 6653- 6667, 2014.

- [46] E. Solak, «Tiyazol Birimleri İçeren İmin Polimerlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu,» Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 2017.
- [47] E. Brantley, V. Trapani, M. C. Alley, C. D. Hose, T. D. Bradshaw, M. F. G. Stevens, E. A. Sausville Ve S. F. Stinson, «Fluorinated 2- (4-Amino-3-Methylphenyl) Benzothiazoles Induce Cyp1a1 Expression, Become Metabolized, And Bind To Macromolecules İn Sensitive Human Cancer Cells,» *Drug Metabolism And Disposition*, 32, Pp. 392-1401, 2004.
- [48] C. G. Mortimer, G. Wells, J. P. Crochard, E. L. Stone, T. D. Bradshaw, M. F. G. Stevens Ve A. D. Westwell, «Antitumor Benzothiazoles. 26. 2-(3,4-Dimethoxyphenyl)-5-Fluorobenzothiazole (Gw 610, Nsc 721648), A Simple Fluorinated 2-Arylbenzothiazole, Shows Potent And Selective Inhibitory Activity Against Lung, Colon, And Breast Cancer Cell Lines,» *Journal Of Medicinal Chemistry*, 49, 1, Pp. 179-185, 2006.
- [49] A. Kamal, M. N. A. Khan, K. S. Reddy, Y. V. Srikanth Ve B. Srdhar, «Synthesis, Structural Characterization And Biological Evaluation Of Novel (1,2,4) Triazolo (1,5-B) (1,2,4) Benzothiadiazine-Benzothiazole Conjugates As Potential Anticancer Agents,» *Chemical Biology & Drug Design*, 71, Pp. 78-86, 2008.
- [50] K. M. Khan, F. Rahim, S. A. Halim, M. Taha, M. Khan, S. Perveen, Z. Haq, M. A. Mesaik Ve M. I. Choudhary, «Synthesis Of Novel İnhibitors Of B-Glucuronidase Based On Benzothiazole Skeleton And Study Of Their Binding Affinity By Molecular Docking,» *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 19, Pp. 4286-4294, 2011.
- [51] A. Kamal, M. A. Syed Ve S. M. Mohammed, «Therapeutic Potential Of Benzothiazoles: A Patent Review (2010 - 2014),» *Expert Opin Ther Pat.*, 25(3), Pp. 335-349, 2015.
- [52] M. Gonzalez-Alvarez, G. Alzuet, J. Borrás, L. Castillo Agudo, J. M. Montejó-Bernardo Ve S. Garcia-Granda, «Development Of Novel Copper (I) Complexes Of Benzothiazole- N- Sulfonamides As Protective Agents Against Superoxide Anion. Crystal Structures Of [Cu(N-2-(4-Methylbenzothiazole) Benzenesulfonamidate) (2) (Py) (2)] And [Cu(N-2-(6-Nitrobenzothiazole) Naphth,» *J Biol Inorg Chem*, 8(1-2), Pp. 112-120, 2003.

- [53] D. A. Ibrahim, D. S. Lasheen, M. Y. Zaky, A. W. Ibrahim, D. Vullo, M. Ceruso, C. T. Supuran Ve D. A. Abou El Ella, «Design And Synthesis Of Benzothiazole-6-Sulfonamides Acting As Highly Potent Inhibitors Of Carbonic Anhydrase Isoforms I, II, IX And XI,» *Bioorganic & Medicinal Chemistry*,23,15, Pp. 4989-4999, 2015.
- [54] R. L. Mayer, «Investigations On The Chemotherapy Of Mycoses And Of Tuberculosis,» *Rev. Me'dicale France*, 3-19, Pp. 36-51993, 1942.
- [55] G. Yalçın, G. Ören, E. Gener, A. Akın Ve N. Uçartürk, «., The Synthesis And The Structure-Activity Relationships Of Some Substituted-Benzoxazoles, Oxazolo (4,5-B) Pyridines, Benzothiazoles And Benzimidazoles As Antimicrobial Agents,» *European Journal Of Medicinal Chemistry*,27, Pp. 401-406, 1992.
- [56] G. Ören, Ö. Temiz, G. Yalçın, E. Gener Ve N. Altanlar, «Synthesis And Antimicrobial Activity Of Some Novel 2-, 5-And/Or 6-Substituted Benzoxazole And Benzimidazole Derivatives,» *European Journal Of Pharmaceutical Sciences*,7, Pp. 153-160, 1998.
- [57] A. Gupta Ve S. Rawat, «Synthesis And Cyclization Of Benzothiazole: Review,» *Journal Of Current Pharmaceutical Research*,3,1, Pp. 13-23, 2010.
- [58] A. D. Towns, «Developments İn Azo Disperse Dyes Derived From Heterocyclic Diazo Components,» *Dyes And Pigments*, Vol.42,1, Pp. 3-28, 1999.
- [59] L. Zhang-Gao, X. Jian-Ping, R. Huo-Yu Ve Y. Min, «One-Pot Synthesis Of 2-Aminobenzothiazoles Using A New Reagent Of [Bmim]Br₃ İn [Bmim]Bf₄,» *Journal Of Heterocyclic Chemistry*,43, Pp. 1123-1124, 2006.
- [60] R. A. Dubrovskii Ve E. I. Aksiment'eva, «Features Of The Oxidative Polymerization Of Aminothiazole İn The Presence Of Iron (II) Chloride.,» *Theoretical And Experimental Chemistry*,43: No:2, 2007.
- [61] H. C. Söyleyici, *Tiyazollerin Türevlerinin Ve Komplekslerinin Sentezi*, Aydın: Adnan Menders Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2006.
- [62] M. Yıldırım Ve İ. Kaya, «Synthesis And Characterization Of İminothiazole Bearing Polyphenol With Adjustable White–Yellow Photoluminescence Color,» *Synthetic Metals* 162, Pp. 2443-2450, 2012.

- [63] M. Yıldırım Ve İ. Kaya, «Electrochemical Syntheses And Characterizations Of Poly(2-Aminobenzothiazole)S,» *Synthetic Metals* 162, Pp. 834-842, 2012.
- [64] B. Boyraz, İ. Erol Ve C. Çifçi, «N-1,3-Tiyazol Metakrilat – Glisidil Metakrilat Monomerlerinin Kopolimerizasyonu,» Ankara, 2006.
- [65] M. Yıldırım, *Poli (Aminotiyazol)Ler Ve Azometin Türevlerinin Sentezi Ve Karakterizasyonu*, Çanakkale: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, 2012.
- [66] İ. Kaya, A. Bilici Ve M. Saçak, «New Conjugated Azomethine Oligomers Obtained From Bis-(Hydroxyphenyl) Methylendiamine Via Oxidative Polycondensation And Their Complexes With Metals,» *Synthetic Metals*, 159, Pp. 1414-1421, 2009.
- [67] L. Guo, S. Wu, F. Zeng Ve J. Zhao, «Synthesis And Xuorescence Property Of Terbium Complex With Novel Schiff-Base Macromolecular Legend,» *European Polymer Journal*, Cilt 42, No. 7, Pp. 1670-75, 2006.
- [68] I. Erol Ve M. Uygun, «Synthesis, Characterization, Thermal And Biological Properties Of A New Methacrylate Polymer And Its Derivatives,» *Journal Of Polymer Engineering*, Cilt 28, No. 9, Pp. 577-596, 2008.
- [69] V. Manchanda, S. Sanchaita Ve N. Singh, «Multidrug Resistant Acinetobacter,» *Journal Of Global Infectious Diseases*, Pp. 291-304, 2010; 2.
- [70] S. Basan, *Polimer Kimyası*, Sivas: Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları No: 88, 2001.
- [71] V. Manchanda, S. Sanchaita Ve N. Singh, «Multidrug Resistant Acinetobacter,» *Journal Of Global Infectious Diseases*, Pp. 291-304, 2010; 2.

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Yeşim GÜR
Doğum Yeri :Kahta
Doğum Tarihi :10.02.1979
Medeni Hali :Evli
Yabancı Dili :İngilizce
E-posta :yesimyapici023@gmail.com

Eğitim Durumu

Derece	Alan	Üniversite	Mezuniyet Yılı
Yüksek Lisans	Kimya	Adıyaman Üniversitesi	2019
Lisans	Kimya	Fırat Üniversitesi	2001
Lise		Kahta Lisesi	1997

YAYINLAR

[1] G. Barim, Y. Gür “Synthesis and optical properties of dye doped polymeric nanofilms by dip coating method” (MSNG-2018), 4-6.10.2018, Kapadokya, TÜRKİYE (Oral presentation)