

170 473

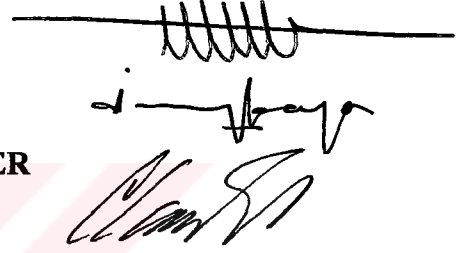
Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürlüğü'ne,

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

Başkan : Prof. Dr. Eyüp ÖZDEMİR

Üye : Doç. Dr. İsmet KAYA

Üye : Yrd. Doç. Dr. Cengiz CANER



Kod No: 203

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.



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

170473

**2-[(PRİDİN-2-İL-METİLEN) AMİNO] PRİDİN-3-OL'ÜN SENTEZİ,
POLİMERİZASYONU ve BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hazırlayan : Süleyman ÇULHAOĞLU

Danışman : Doç. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE-2005

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Komisyon Başkanlığı tarafından desteklenmiştir (Proje No: 2004 / 28).

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

**2-[(PRİDİN-2-İL-METİLEN) AMİNO] PRİDİN-3-OL'ÜN SENTEZİ,
POLİMERİZASYONU ve BAZI FİZİKSEL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Hazırlayan : Süleyman ÇULHAOĞLU
Danışman : Doç. Dr. İsmet KAYA

ÇANAKKALE-2005

ÖZ

2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve ürünlerin özellikleri incelendi. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu bazik ortamda 50-90 °C arasında yapıldı. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda oksitleyici olarak NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni kullanıldı. Ürünlerin yapı ve özellikleri FT-IR, ¹H-NMR, DTA-TG, SEC teknikleri kullanılarak belirlendi.

Anahtar Kelimeler: Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol, Oksidatif polikondenzasyon, Schiff Bazı.



ABSTRACT

The oxidative polycondensation reaction conditions of 2-[(pyridine-2-yl-methylene)amino]pyridine-3-ol and properties of its products were investigated. The oxidative polycondensation reaction of 2-[(pyridine-2-yl-methylene)amino]pyridine-3-ol was made in alkaline medium between 50-90 °C. NaOCl, H₂O₂ and air O₂ were used to be oxidants at the oxidative polycondensation reaction of 2-[(pyridine-2-yl-methylene)amino]pyridine-3-ol. The structure and properties of products were determined by using FT-IR, ¹H-NMR, DTA-TG, SEC techniques.

Keywords: Oligo-2-[(pyridine-2-yl-methylene)amino]pyridine-3-ol, Oxidative polycondensation, Schiff Base.



SİMGELER ve KISALTMALAR

<u>SİMGE</u>	<u>ACIKLAMA</u>
2-PMAP	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol
O-2-PMAP	Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pyridin-3-ol
DMSO	Dimetilsülfoksit
THF	Tetrahidrofuran
DMF	Dimetilformamit
NaOCl	Sodyum Hipoklorit
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
SEC	Büyükölçek Ayırma Kromatografisi
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
$\bar{M}_w$	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
$\bar{M}_n$	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
$\bar{M}_w$	Vizkozite Ortalama Molekül Ağırlığı
T _m	Erime Sıcaklığı
T _g	Yumuşama Sıcaklığı

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge No	Çizelge Adı	Sayfa No
Çizelge 4.1.1.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün Hava O ₂ ortamında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	37
Çizelge 4.2.1.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün NaOCl ortamında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	40
Çizelge 4.3.1.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün H ₂ O ₂ ortamında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları.....	42
Çizelge 4.4.1.1.	Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol (O-2-PMAP)'ın Hava Oksijeni, (b) H ₂ O ₂ ve (c) NaOCl ortamındaki oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC Analiz sonuçları.....	46
Çizelge 4.6.1.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün FT-IR Spektrum verileri.....	51
Çizelge 4.6.2.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün (2-PMAP) NaOCl ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu verileri.....	52
Çizelge 4.6.3.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün (2-PMAP) H ₂ O ₂ ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu verileri.....	53
Çizelge 4.6.4.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün (2-PMAP) hava oksijeni ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu verileri.....	54
Çizelge 4.7.1.	2-PMAP'ın ¹ H-NMR spektrum değerleri.....	55
Çizelge 4.8.1.	O-2-PMAP'ın ¹ H-NMR spektrum değerleri.....	56

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil No	Sekil Adı	Sayfa No
Şekil 3.2.1	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Düzenegi.....	34
Şekil 4.1.1.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonunda sıcaklığın polimerizasyona etkisi.....	38
Şekil 4.1.2.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonunda sürenin polimerizasyona etkisi.....	38
Şekil 4.2.1.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda sürenin polimerizasyona etkisi.....	41
Şekil 4.2.2.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda sıcaklığın polimerizasyona etkisi.....	41
Şekil 4.3.1.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün H ₂ O ₂ ile oksidatif polikondenzasyonunda sürenin polimerizasyona etkisi.....	43
Şekil 4.3.2.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün H ₂ O ₂ ile oksidatif polikondenzasyonunda sıcaklığın polimerizasyona etkisi.....	43
Şekil 4.4.1.1.	O-2-PMAP'ın oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC Analizleri a- (Hava O ₂) b- (H ₂ O ₂) c- (NaOCl).....	44
Şekil 4.4.2.1.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün DTA ve TG eğrileri.....	47
Şekil 4.4.2.2.	Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün TG ve DTA eğrileri.....	48
Şekil 4.6.1.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün FT-IR Spektrumu.....	50
Şekil 4.6.2.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün (2-PMAP) NaOCl ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu....	51
Şekil 4.6.3.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün (2-PMAP) H ₂ O ₂ ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu....	52
Şekil 4.6.4.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün hava oksijeni ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu.....	53
Şekil 4.7.1.	2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	55
Şekil 4.8.1.	Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün ¹ H-NMR Spektrumu.....	56

İÇİNDEKİLER	SAYFA NO
ÖZ.....	I
ABSTRACT.....	II
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI

GİRİŞ

2. KAYNAK BİLGİSİ.....	2
2.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgi.....	2
2.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	3
2.3. Polimerleşme Reaksiyonları.....	4
2.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu.....	5
2.3.2. Katılma Polimerizasyonu.....	6
2.3.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu.....	6
2.3.2.2. İyonik ve Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu.....	9
2.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı.....	12
2.4.1. Sayıca ortalama molekül ağırlığı, $\bar{M}_n$	12
2.4.2. Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, $\bar{M}_w$	12
2.4.3. Viskozite ortalama molekül ağırlığı, $\bar{M}_v$	13
2.4.4. Z - Ortalama Molekül Ağırlığı, $\bar{M}_z$	13
2.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi.....	13
2.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA).....	14
2.5.2. Diferansiyel termal analiz (DTA).....	14
2.6. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu ve Konjuge Bağlı Oligofenoller.....	14
2.7. Schiff Bazlarının Özellikleri ve Uygulama Alanları.....	22
2.7.1 Schiff Bazlarının Kararlılıkları.....	23
2.7.2 Schiff Bazlarının Tautomerleşmesi.....	25
2.7.3 Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı.....	26
2.7.4. Schiff Bazı Polimerleri.....	26

2.8. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Temel Özellikleri.....	27
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	31
3.1. MATERYAL.....	31
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	31
3.1.2. Kullanılan Aletler.....	31
3.2. YÖNTEM.....	32
3.2.1. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün Sentezi.....	32
3.2.2. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün Hava Oksijeni ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	32
3.2.3. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	33
3.2.4. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol H ₂ O ₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	34
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA.....	35
4.1. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün Hava Oksijeni ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	36
4.2. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	38
4.3. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün H ₂ O ₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	41
4.4. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri.....	44
4.4.1. Sentezlenen Oligomerlerin SEÇ Analizleri.....	44
4.4.2. Sentezlenen Bileşiklerin TG ve DTA Analizleri.....	47
4.4.2.1. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün DTA ve TG Analizi.....	47
4.4.2.2. Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün DTA ve TG Analizi.....	47
4.5. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Mekanizması.....	48
4.6. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol (2-PMAP) ve oligomerinin (O-2-PMAP) FT-IR Spektrumları.....	49
4.7. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün	

¹ H-NMR Spektrumu.....	55
4.8. Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün	
¹ H-NMR Spektrumu.....	56
5. SONUÇ.....	57
6. ÖZET.....	58
7. SUMMARY.....	59
8. KAYNAKLAR.....	60
ÖZGEÇMİŞ.....	62
TEŞEKKÜR.....	63

GİRİŞ

Özellikle 1800'lü yıllarda başlayan ve alabildiğine hızla gelişen hızlı bir teknoloji dönemi ile birlikte yaşamımıza giren yepyeni maddeler arasında polimerler, önemli bir yer tutmaktadır. 1980 yılında, hacimce üretilen ve tüketilen polimer miktarının toplam metal üretim ve kullanımından daha fazla olduğunun anlaşılması ile, polimerlerin hayatımıza ne denli karıştığı kolaylıkla anlaşılmaktadır. Bu nedenle, bir çok bilim adamı gibi çağımıza polimer çağı demek pek yanlış olmayacaktır.

Polimerik malzemelerin yoğunluğunun az olması, hacim bazında düşünüldüğünde diğer materyallere karşı önemli üstünlükler sağlar. Bu nedenle ağırlığın kritik olduğu sektörlerde olduğu gibi, uzay ve otomotiv sanayilerinde de polimerik malzemeler vazgeçilmez eleman olarak kullanılmaktadır. Her kilogram ağırlık azalmasının yakıt tüketiminde önemli düşüslere yol açtığı bilinen bu sektörlerden biri olan otomotiv için 1975 yılında ortalama ağırlıkların 900 kg'dan 1985 yılında 760 kg ve 1992 yılında ise 720 kg değerlerine inmesi şüphesiz polimerik malzemelerin kullanımının artması ile mümkün olmuştur.

Bu tür polimerlerden olan polifenoller ve oligofenoller ürünleri bir çok sanayi alanında geniş ölçüde kullanılmaktadır. Bunlar arasında başlıca yukarıda değinildiği gibi uzay, elektronik, roket teknolojisinin gelişmesi sahalarında kullanıldığı gibi boya, tutkal gibi plastiklere katkı maddesi olarak da kullanılmaktadır. Ayrıca, polifenoller ve oligofenollerin azometin grupları ($-HC=N-$) içeren konjuge bağlı üyeleri kompleks oluşturuvcu ligandlar, katalizör ve antimikrobiyal ajan olarak ta günümüzde sıklıkla kullanılmaktadır. 1960 yıllarından sonra yapılan düzenli çalışmalar sayesinde konjuge sistemli oligofenoller ve polifenoller ile bunların türevlerinin sentezlenmesine ve uygulama alanlarının gelişmesine yardımcı olmuştur (Berlin ve Ragimov., 1962).

Bunlar dikkate alındığında bu çalışmanın amaçlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

1. Yapısında azometin grubu içeren Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino] pridin-3-ol'ün sentezi ve karakterizasyonu.
2. Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün sodyum hipoklorit, hava oksijeni ve hidrojen peroksit gibi oksidantlar ile oksidatif polikondenzasyon sentez şartlarının incelenmesi.

2. KAYNAK BİLGİSİ

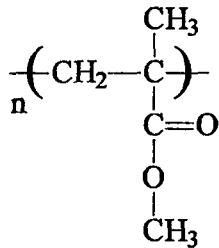
2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgi

Polimer kelimesi, uygun reaksiyon şartlarında farklı birimlerle birleşerek büyük moleküller oluşturmaya yatkın fonksiyonlu grupları bulunan basit moleküllerin reaksiyonu ile oluşan yapılara verilen isimdir. Monomer birbirine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturan küçük mol kütleli birimlerdir. Polimerleşmenin olduğu reaksiyonlara polimerizasyon reaksiyonları denir ve bu reaksiyonlar; aynı cins monomerin birbiri ile reaksiyonu sonucu oluşuyorsa homopolimer, iki değişik monomerin birbiri ile reaksiyonu sonucu oluşuyorsa kopolimer, üç değişik monomerin birbiri ile reaksiyonu sonucu oluşuyorsa terpolimer adını alırlar.

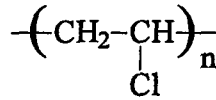
Büyük miktarlarda üretilen bir malzeme olan polistirenin parlaklık, asit ve bazlara dayanıklılık, elektrikselsel yalıtımı, kolay biçimlendirme gibi özelliklerden kaynaklanan farklı kullanım alanları olmasına rağmen darbeye karşı dayanımı düşüktür. Bu engel, polimerleşme öncesinde monomer içine %5 oranında kauçuk ilave etmek sureti ile giderilebilir. Darbeye dayanım; diğer özellikleri etkilemeden 3-5 kat artmasına karşın yeni malzeme ışık geçirmez bir özellik arz eder.

Polimerlerin yapılarını, özelliklerini, kimyasal reaksiyonlarını ve sentez yöntemlerini inceleyen bilim dalına polimer kimyası denir. Yirminci yüzyılın başında endüstrinin hızla gelişmesi doğal polimerlere olan ilgiyi arttırmıştır. Bu nedenle kimyacılar yeni sentetik ve yapay polimerlerin sentezine yönelmiştir. Bu çalışmalar 1907 yılında ilk sentetik polimerin (reçinenin sentezi) bulunmasına sebep olmuştur. Bu reçine "Bakalit" veya "Fenol-Formaldehit" reçinesi olarak bilinmektedir.

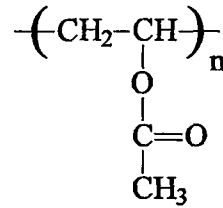
Bu reçinenin ve yan ürünlerinin kullanımı çok başarılı olduğu için yeni sentetik polimerlerin üretimi hızlandırılmıştır. Bu tip polimerlere polimetilmetakrilat, polivinilklorür ve polivinilasetat, örnek olarak verilebilir.



Polimetilmetakrilat



Polivinilklorür



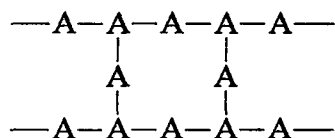
Polivinilasetat

Dünyada 150 milyon tonun üzerinde bir üretim kapasitesi bulunduğu bilinen polimer endüstrisi vardır. Uygulamaların giderek çeşitlenmesi ve gereksinimlerin artması nedeniyle; bu kapasitede devamlı bir artış olmaktadır. Günümüzde doğal ve yapay olarak toplam 30.000 civarında değişik polimer türü mevcudiyeti eklenirse; kullanım yerleri ve özellikleri farklı ne kadar büyük bir polimer ailesinin bulunduğunu ve bunların ne kadar geniş bir özellik yelpazesine sahip oldukları anlaşılabacaktır. Bu kadar zengin bir özellikler yelpazesine, başka bir malzemede rastlanmamaktadır.

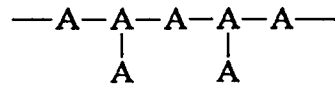
Polimerler çeşitli özelliklere sahip oldukları için sınıflandırma farklı şekillerde yapılabilir. Bunlardan en önemlileri aşağıda verilmiştir:

- II) Yapılarına göre;
- a) Organik polimerler
 - b) İnorganik polimerler

- a) Düz zincirli (Linear) polimerler: Burada belirtilen lineer kelimesi düzgün doğru şeklinde anlaşılmamalıdır. Bahsedilen lineer ifadesi, zincirdeki her karbon atomunun dört bağ yapması anlamında kullanılan ve karbon atomlarının sp^3 hibrit yapması anlamında kullanılan kimyasal bir ifadedir.

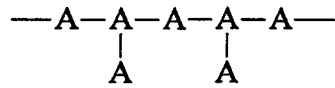


c) Dallanmış polimerler

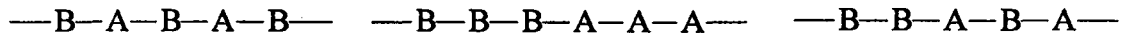


IV) Monomer çeşitlerine göre

a) Homopolimerler



b) Kopolimerler



Ard arda kopolimer birimi

Blok kopolimer birimi

Rastgele kopolimer birimi

V) Kaynağına göre polimerler

a) Doğal polimerler

b) Sentetik polimerler

VI) Isısal davranışlarına göre polimerler

a) Termoplastik polimerler

b) Termosetting polimerler

VII) Molekül ağırlığına göre

a) Oligomer

b) Polimer

c) Makromolekül

Staudinger, molekül ağırlığı 5000'e kadar olanlar oligomer, molekül ağırlığı 5000-10000'e kadar olanlar polimer, molekül ağırlığı 10000'den fazla olanlara ise makromolekül olarak ifade etmiştir.

2.3. Polimerleşme Reaksiyonları

Polimerizasyon reaksiyonları başlıca iki kategori altında incelenebilir:

1. Kondenzasyon polimerizasyonu

2. Katılma polimerizasyonu

a) Serbest radikal katılma polimerizasyonu

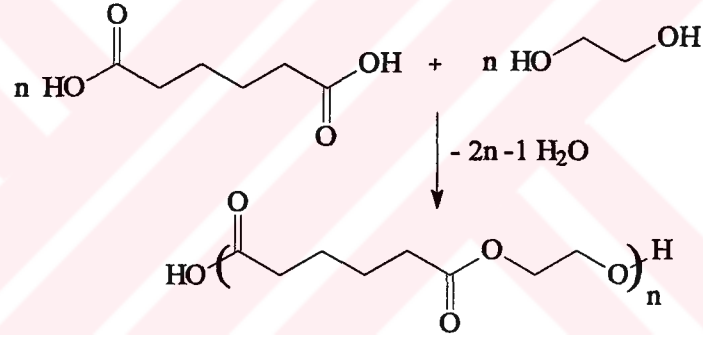
b) İyonik (anyonik ve katyonik) polimerizasyon

2.3.1. Kondenzasyon Polimerizasyonu

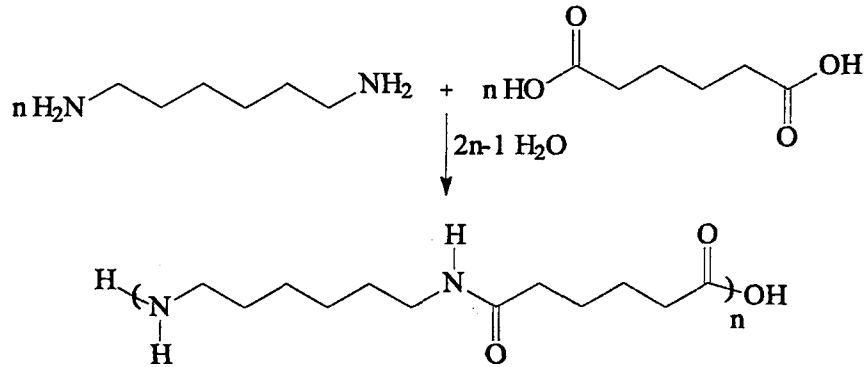
Kondenzasyon polimerizasyonuna basamaklı polimerizasyon reaksiyonu adı da verilir. Bu reaksiyonlarda iki yada daha fazla fonksiyonlu grup bulunduran moleküller, kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar. Reaksiyon sırasında su gibi küçük bir molekülün ayrıldığı görülür. Burada en önemli şart monomerin çok fonksiyonel bir yapıya sahip olmasıdır. -OH, -COOH, -NH₂ vb. gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amitleşme vb. reaksiyonlarla genellikle H₂O, NH₃, CO₂, N₂, vb. gibi küçük moleküller çıkararak kondenzasyon polimerlerini oluştururlar.

Bu tür polimerizasyonlarda; reaksiyon boyunca polimerlerin molekül ağırlıkları sürekli artar.

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



Kondenzasyon polimerizasyonuna başka bir örnek diaminlerle dikarboksilik asitlerin etkileşmesinden naylon 66'nın elde edilmesidir. Buradaki "66" sayısı diaminle dikarboksilik asitte bulunan karbon atomlarının sayısını göstermektedir. Bu tepkime aşağıdaki şekilde gösterilebilir.



2.3.2. Katılma Polimerizasyonu

Bu tür polimerizasyonda; monomerler zincir reaksiyonları ile birbirine katılarak doğrudan doğruya makro molekül zincirlerini meydana getirirler. Bu tür polimerizasyonun olabilmesi için monomerde çift bağın bulunması zorunludur. Zincir taşıyıcı bir iyon (anyon veya katyon) olabileceği gibi, çiftleşmemiş bir elektronu bulunan ve “serbest radikal” denilen etkin bir madde de olabilir. Serbest radikaller genel olarak, katalizör yada başlatıcı denilen ve bazı şartlarda kararsız olan maddelerin parçalanması ile oluşur. Bu serbest radikal, örneğin stiren monomerinin çift bağı ile reaksiyona girerek monomere katılır ve yeniden çiftleşmemiş elektron bulunduran bir radikal verir. Kısa bir sürede çok sayıda monomer molekülü büyümekteki zincire katılır. En sonunda iki serbest radikal birbiri ile reaksiyona girer ve polimer molekülü oluşur. Bu tür polimerizasyonda monomer konsantrasyonu, reaksiyon süresince giderek azalır. Reaksiyon süresi arttırılırsa verim artar, ama molekül ağırlığı önemli bir değişiklik göstermez. Reaksiyon karışımında sadece monomer, yüksek molekül ağırlıklı polimer ve çok az miktarda (incelenen örneğin 10^{-8} kadar) büyümekte olan radikal zincirleri bulunur.

2.3.2.1. Serbest Radikal Katılma Polimerizasyonu

Serbest radikal, ortaklanmamış elektron içeren atom ya da atom gruplarına verilen isimdir. Radikaller, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktetlerinden dolayı çok aktif gruplardır. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin, kısa ömürlü ve izole edilemeyen ara ürünlerdir.

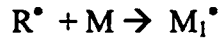
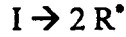
Radikal zincir polimerleşmesinde monomer katan aktif merkezler, serbest radikal karakterindedir. Radikalik başlatıcılarla oluşturulan bu aktif merkezler, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak polimer zincirlerine dönüşürler. Polimerleşme üç ayrı aşamadan oluşur.

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

I. Başlama Basamağı

Bu tepkimede bir tek monomer taşıyan $M_1^{\bullet}$ radikali oluşur. Böyle bir radikal oluşturmanın farklı metotları vardır. Termal veya fotokimyasal yollarla radikal üretilbildiği gibi, monomer ile birleşebilecek özellikte radikaller veren başlatıcı olarak

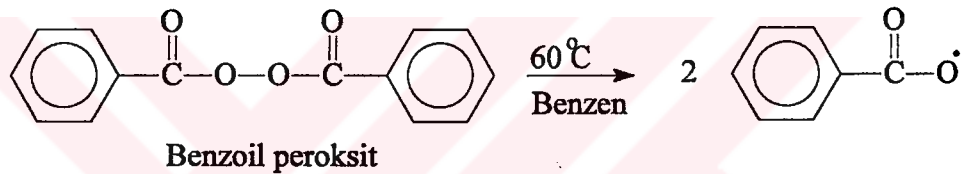
isimlendirilen maddelerin monomere katılması ile de olabilir. [I] bir başlatıcı molekülünü göstermek üzere, başlama tepkimesi;



şeklinde iki basamaklı bir tepkimedir.

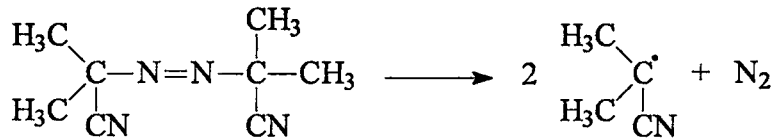
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir.

1) Benzoil peroksit: Başlatıcı olarak sıklıkla kullanılır. Reaksiyonlarda aktif olduklarından dolayı patlayıcı özellik gösterir ve bu yüzden monomerin ağırlığının %1'i oranında kullanılır. Bu madde kendiliğinden serbest radikale parçalanır. Bu parçalanma olayı, 50 ile 140°C arasında, belli bir hızla meydana gelir. Benzoil peroksit 60°C'de benzen içinde, iki benzoil-oksi radikale ayrılır.



Oluşan benzoil-oksi radikali ya fenil radikali ile CO₂'e parçalanır veya çözücü ile yahut ortamdaki benzoil peroksit molekülleri ile tepkimeye girebilir.

2) Azo-bis-izobutironitril (AIBN): Serbest radikal polimerizasyonunda kullanılan başlatıcılardan bir diğeri ise Azobisisobütironitril'dir.



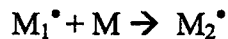
Azobisisobütironitril

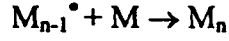
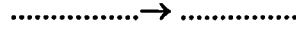
reaksiyonuna göre oluşan radikal, monomer ile tepkimeye girer.

Kullanılan diğer başlatıcılar arasında ise, NaOCl, Di-t-bütil peroksit, t-bütil hidroperoksit, trifenil metil azobenzen, ve K₂S₂O₈ sayılabilir.

II. Büyüme Basamağı

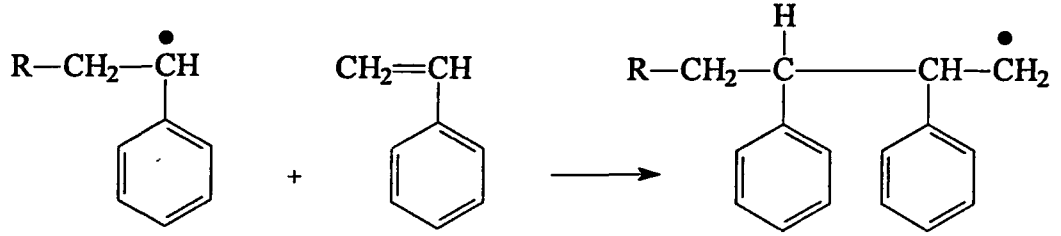
Polimerleşmede büyüme basamağı, başlama basamağında oluşan ilk M₁[•] radikalının başka bir monomer katarak zincirin büyümesi biçiminde ilerler.



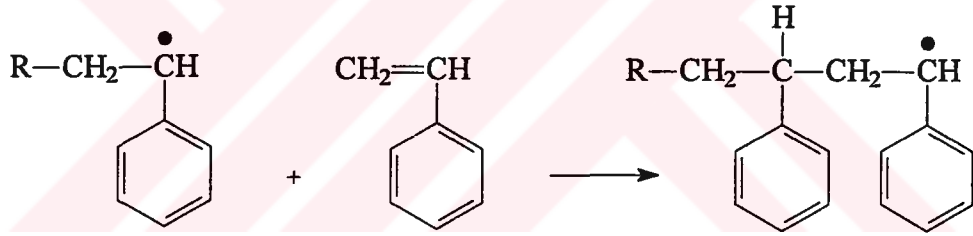


M: monomer, M_n : polimer

Stiren monomeri için ilk tepkime şöyle yazılabilir.

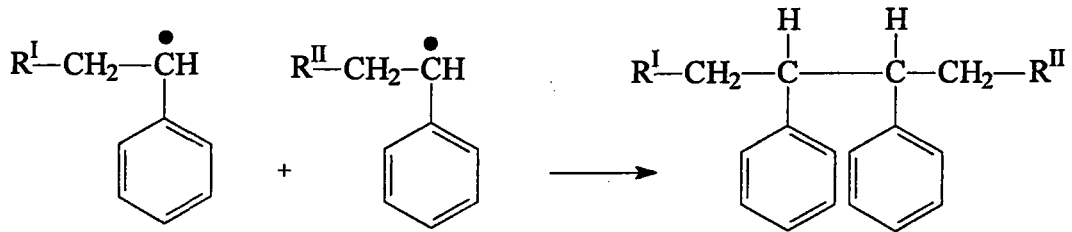


Bunu izleyen tepkimelerde aynı şekilde gösterilebilir. Tepkimenin yukarıda yazıldığı şekilde sürdürülmesine "kuyruk-kuyruğa bağlanma" denir. Büyüme basamağında bu tür bağlanma yanında "baş-baş, kuyruk-kuyruğa" bağlanma da olabilir. Aşağıdaki şekilde gösterilen "baş-kuyruğa" bağlanma şekli daha az gözlenir.



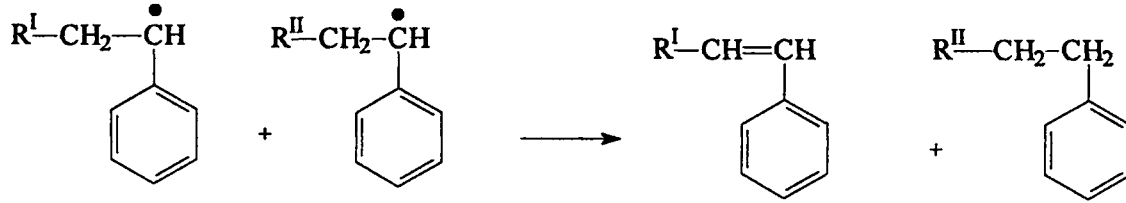
III. Sonlanma Basamağı

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



Kombinasyonla Sonlanma

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



Disproporsiyonla Sonlanma

Burada R' ve R" çok sayıda tekrarlanan birim içeren polimerik zinciri ifade etmektedir.

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

Bunlardan farklı olarak aşağıdaki sonlanma çeşitleri de görülebilir:

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

b) Zincir transfer reaksiyonu ile olan sonlanmalar. Bunlar,

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

c) Safsızlıklarla sonlanma

2.3.2.2. İyonik ve Koordinasyon Kompleks Polimerizasyonu

Zincir reaksiyonlu polimerizasyonlar serbest radikal mekanizmasından farklı yollarla da olabilir. Polimerizasyon esnasında, zincir taşıyıcılar karbokasyon iyonları ise bu tür polimerizasyonlara "katyonik polimerizasyon", zincir taşıyıcılar karbanyon iyonları ise bu tür polimerizasyona "anyonik polimerizasyon" denir. Bundan başka, koordinasyon bileşikleri, metaller yada metal oksitleri ile başlatılan zincir polimerizasyonları da genel olarak iyonik mekanizma ile gösterilirler. Monomerlerin ne

zaman iyonik (anyonik ve katyonik) veya koordinasyon (kompleks) yapıcı başlatıcılar üzerinden polimerleştirilebileceği, monomerdeki süstitüe gruba bağlıdır. Alkoks, fenil, vinil gibi elektron verici grup taşıyan monomerler katyonik mekanizma ile polimerleşir; nitril, karboksil gibi elektron çekici grupları bulunan monomerler anyonik polimerizasyona uğrayabilirler.

Doğrusal ve spektroskopik analizlerin kalibrasyonunda kullanılacak polimerler ise koordinasyon polimerizasyonu ile elde edilirler.

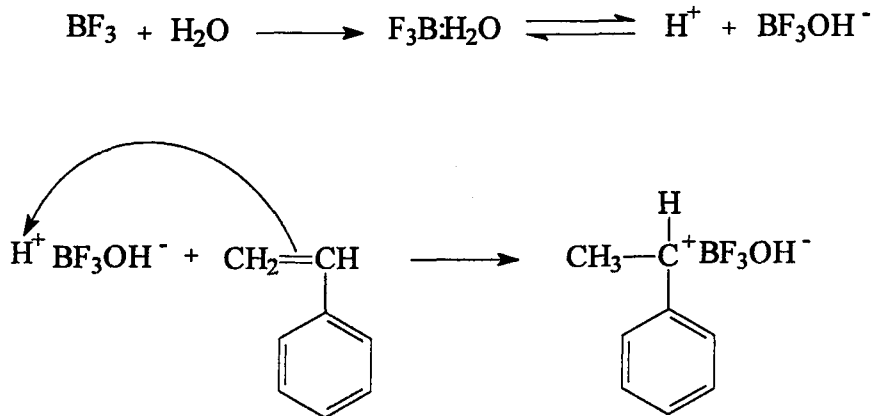
A. İyonik Polimerizasyon

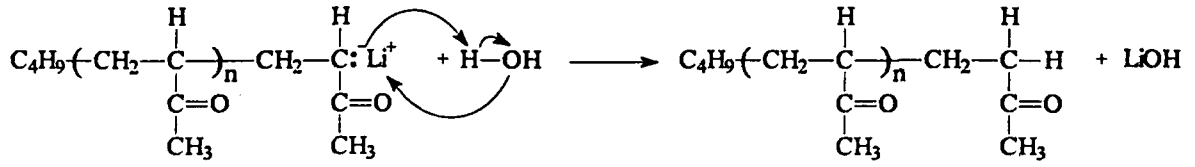
İyonik polimerizasyon, genelde katalizörlerin ayrı bir fazda bulunduğu heterojen sistemleri içerir. Reaksiyonlar radikal polimerizasyona göre oldukça hızlı ve özeldir. Reaksiyon hızlarının kontrol edilmesi ve reaksiyonun polimer tarafına kaydırılması için $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ veya daha düşük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

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

a) Katyonik Polimerizasyon

Bu çeşit iyonik polimerizasyonda büyüyen merkez, katyonik karakterdedir. Katyonik polimerik merkez, monomer moleküllerini katarak, polimerin oluşmasını sağlar. Katyonik polimerizasyonda başlatıcı olarak halojenli asitler (HClO_4 , CCl_3COOH vb) ve Lewis asitleri (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 vb) kullanılır. Stirenin katyonik polimerizasyonu Lewis asidi varlığında aşağıdaki gibi gerçekleşir.





B. Koordinasyon (Kompleks) Polimerizasyonu

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

2.4. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

Küçük moleküllü maddelerin molekül ağırlıkları tam ve kesin olarak belirlenebilir. Aynı bir maddenin bütün molekülleri aynı molekül ağırlığına sahiptir. Molekül ağırlığı tayininde temel alınan özelliğe göre ortalama molekül ağırlıkları vardır. Bunlardan başlıcaları şunlardır:

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

Polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden aşağıdaki bağıntıdan faydalanılarak bulunur.

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

Burada N_x , Ağırlığı M_x olan moleküllerin sayısı, M_x ise her bir molekülün molekül ağırlığını gösterir.

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

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

$$\bar{M}_w = \frac{\sum N_x M_x^2}{\sum N_x M_x} \text{ şeklinde ifade edilir.}$$

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

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

$$|\eta| = M^{\alpha_v} \cdot K$$

Burada $|\eta|$ limit viskoziteyi gösterirken, α ve K birer sabit değerler olup polimer, çözücü ve sıcaklığa bağlı olarak değişir.

2.4.4. Z - Ortalama molekül ağırlığı ($\bar{M}_z$)

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

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

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

2.5. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

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

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Örneğin spesifik hacmin, kırma indisinin,

dielektrik sabitinin sıcaklıkla değişimi, camlaşma ve erime sıcaklıklarında kesiklikler olarak ortaya çıkar ve böylece bu iki büyüklük bulunmuş olur. Ancak, gerek T_g gerekse T_m 'in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan ve ek birtakım bilgilerin edinildiği termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) en çok kullanılan iki tekniktir.

2.5.1. Termogravimetrik Analiz (TGA)

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

2.5.2. Diferansiyel termal analiz (DTA)

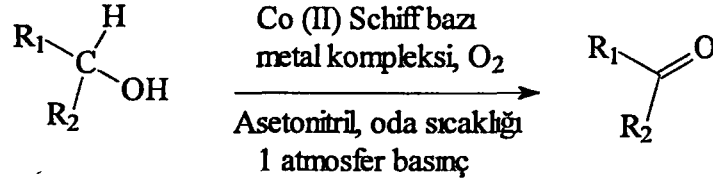
Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olayda ise ters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

2.6. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu ve Konjuge Bağlı Oligofenoller

Oligofenoller yapılarında konjuge bağ ve çeşitli reaksiyonlara girebilen fonksiyonel gruplar içerdiklerinden dolayı polimer kimyasında önemli bir yere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı oligofenoller, epoksi reçineleri, izosiyanatlar ve hegzametilentetraaminle kolaylıkla sertleşerek yüksek sıcaklığa dayanıklılık gösterirler

ve böylece kimyasal ve mekaniksel özelliklere sahip ağ yapılı polimer materyallere dönüşebilirler.

2004 yılında Co (II) Schiff bazı metal kompleksi varlığında sekonder alkoller ketonlara yükseltgenmiştir.



Yükseltgenme ürünleri olan ketonların % dönüşümlerinin yüksek verimde gerçekleştiği belirlenmiştir. α pozisyonunda karbonil grubu taşıyan sekonder alkollerin daha fazla reaktif olduğu saptanmış ve bu alkollerin yükseltgenme sürelerinin diğer sekonder alkollere göre daha kısa olduğu anlaşılmıştır. Bu Schiff Bazı komplekslerinin tiyolleri, fenolleri, aldehitleri ve hidrokarbonları gibi pek çok organik maddenin reaksiyonlarını katalizlediği anlaşılmıştır. Farklı Co (II) Schiff Bazı komplekslerinin katalitik özelliklerini değerlendirmek için 4,4'-dimetilbenzoinin oksidasyonu temel alınmıştır. Reaksiyon süreleri 45, 90, 100 ve 240 dakikalarda reaksiyonların verimi %100 gerçekleşirken, reaksiyon süresi 12 saate çıkarıldığında ise yükseltgenme olayının gerçekleşmediği görülmüştür (Sain ve diğ., 2004a).

Oligofenoller ilk kez Rus bilim adamı Tryupina ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Tryupina ve arkadaşlarının sentezlediği oligofenollerrin molekül ağırlığı, 4300-9700 g/mol arasında değiştiği belirlenmiş ve fenol, *p*-krezol ve hidrokinonun di-terbütülperoksitle 200°C'de polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Oligofenolün sentezinde oksitleyici olarak H₂O₂' nin varlığında 80-100°C'de 5 saat polimerizasyon süresi sonunda çok az miktar (%3) oligomer elde edilmiştir. Krezol, rezorsinol ve hidrokinonun sulu ortamda 70°C'de polimerizasyonu FeCl₃ ün varlığında gerçekleşmiştir. Oluşan oligomerin verimi %47-65 olduğu ve molekül kütlelerinin ise 300 ile 2160 arasında değiştiği bulunmuştur (Tryupina ve diğ., 1972).

Oligofenollerin diğer bir üyesi olan oligo hidrokinonların sentezi, son yıllarda büyük bir hız kazanmıştır.

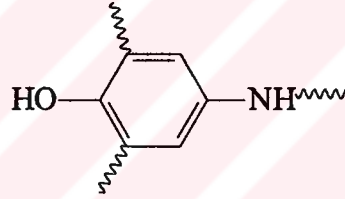
2005 yılında çift dişli *p*-hidroksi Schiff Bazı yapısındaki polimerik Fe (III) kompleksleri sentezlenmiş ve bu kompleksler, fenollerin hidroksillenmesinde

Fenollerin oksidatif polikondenzasyonu ve oligofenollerin sentezi alanında çalışmalar 1975 yılından sonra, B.M.Khlebnikov ve B.I. Yudkin'in çalışma grupları tarafından incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada 2,6-dimetilfenolün oksidatif polikondenzasyonunda, katalitik bakır kompleksinin aktivitesi üzerinde elektron salıcı yada elektron alıcı ligand oluşumlarının etkileri ve mekanizmaları etraflıca araştırılıp oligofenollerin yeni sentez yöntemleri bulunmuştur (Khlebnikov ve diğ., 1975).

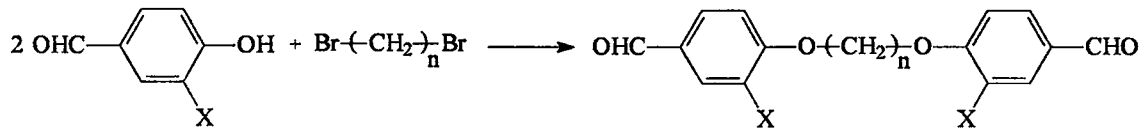
16

Ragimov, moleküler oksijenini kullanarak 8-oksikinolinin 50-100°C'de oksidatif polikondenzasyona uğratılması sonucu oligo-oksikinolin oluştuğunu belirtmiştir. Oluşan ürünlerin yapısı ve molekül ağırlıkları element, IR, ¹H-NMR ve GPC analizleri ile açıklanmıştır. Oksidatif polikondenzasyonunun optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. Ortamda oksitleyici miktarının ve reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesi ile reaksiyon ürününün verimini arttırdığı saptanmıştır (Ragimov ve diğ., 1989).

Ragimov ve çalışma grubunun yaptığı diğer bir çalışmada ise, *p*-, *o*-, *m*- amino fenollerin sulu bazik ortamda NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir. Oksitlendiricilerin değiştirilmesi ile farklı yapıya sahip oligo-aminofenoller sentezlenmiştir. NaOCl ve H₂O₂ varlığında amino fenollerin oligomer yapılarında birbiri ile benzen halkası ve -NH bağları üzerinden polimerleştiği saptanmıştır.

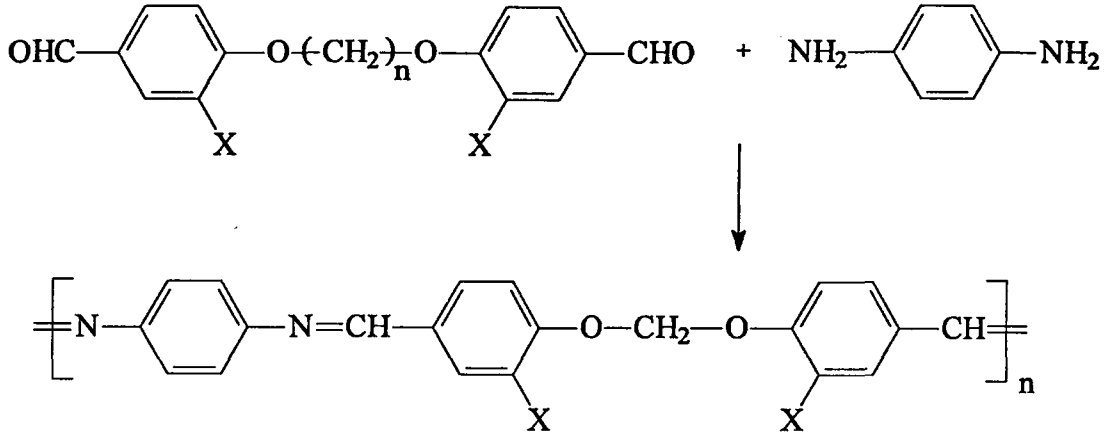


Yeni alifatik-aromatik poli(Schiff bazı) sentezini ve karakterizasyon çalışmalarını sürdüren bilim adamlarından biri ise Otilica Catanescu'dur. Catanescu ve çalışma grubu, diamin grupları ile dialdehit gruplarının çözücü ortamında kondenzasyonu ile polimerler elde etmiştir. Amin grubu olarak 1,4-fenilendiamin ve 1,5-naftalendiamin grupları kullanmıştır. Alifatik-aromatik dialdehitlerin sentezi için aşağıdaki yöntemi geliştirmiştir.

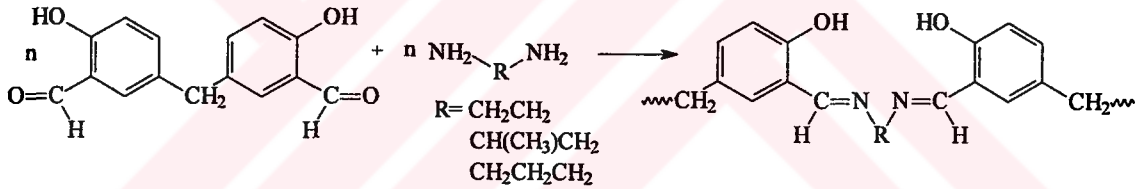


X	H	H	OCH ₃
n	2	4	4
Monomer	M ₁	M ₂	M ₃

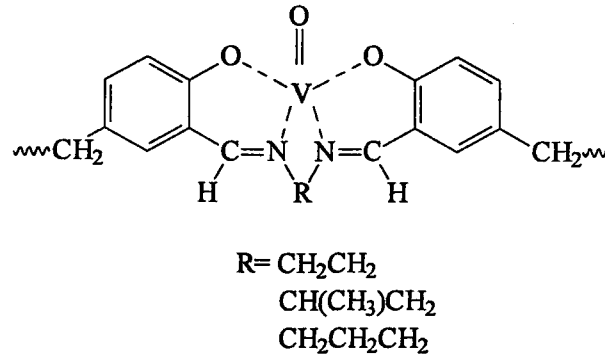
Elde edilen polimerlerin 400°C' ye kadar dayanıklı olduğu yapılan DTA analizleri sonucunda anlaşılmıştır. Daha yüksek sıcaklıklarda ise $-\text{CH}=\text{N}$ çift bağının ortadan kırıldığı belirlenmiştir. Sentezlenen polimerlerin % verim miktarlarının 70-95 arasında değiştiği görülmüştür (Catanescu ve diğ., 2001).



Maurya 2004 yılında metilen köprüsüne sahip Schiff bazlarının okso-vanadyumlu koordinasyon polimerlerini sentezlemiş ve sentezlenen maddelerin katalitik özelliklerini incelemiştir.

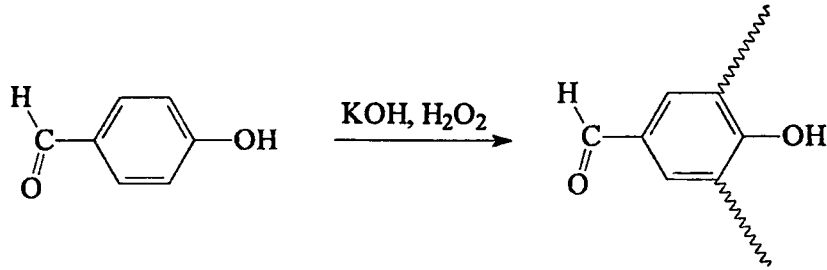


Yapılan çalışmalar sonucunda tüm komplekslerin paramanyetik olduğu ve fenollerin hidroksillenmelerine karşı iyi bir aktivite gösterdikleri anlaşılmıştır. Vanadyum metali ile yapılan kompleks aşağıdaki gibidir.



Substrat, katalizör, oksitleyici konsantrasyonları ile beraber reaksiyon süresi ve sıcaklık üzerinde değişiklikler yapılarak fenollerin optimum hidroksillenme şartları belirlenmiştir (Maurya ve diğ., 2004).

Mart ve çalışma grubunun yapmış olduğu bir çalışmada 4-hidroksi benzaldehitin H_2O_2 varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile oligo-4-hidroksi benzaldehit sentezlemişlerdir.

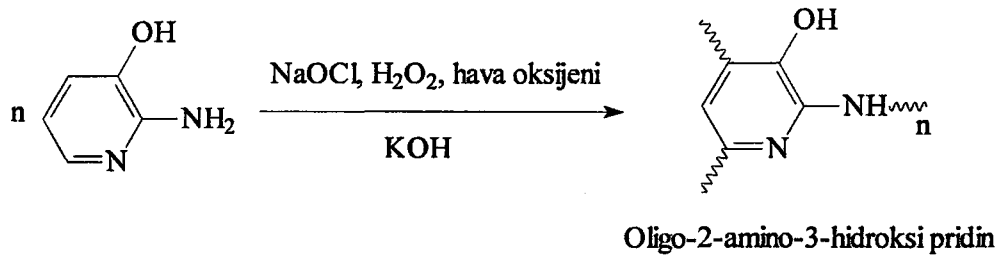


Yapılan 1H -NMR analiz sonucunda polimerizasyonun $-OH$ grubunun bağlı olduğu karbonun *-orto* pozisyonundan gerçekleştiği anlaşılmıştır. Oligo-4-hidroksi benzaldehit'in GPC analizleri sonucunda sayıca ortalama molekül ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi değerleri sırasıyla 5171 g/mol, 8625 g/mol ve 1,668 olarak bulunmuştur. Ayrıca oligo-4-hidroksi benzaldehitin termo-oksidatif bozunmaya karşı dayanıklı olduğu saptanmıştır (Mart ve diğ., 2004).

Panneerselvam, 4-(4-aminofenil)-morfolin Schiff bazlarını sentezlemiş ve bunları antimikrobiyal ajan olarak kullanılabileceğini önermiştir. Sentezlenen Schiff bazlarının *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, *Bacillus cereus*, *Micrococcus luteus* ve *Escherichia coli* bakterileriyle birlikte *Candida albicans* ve *Aspergillus niger* mantarlarına karşı aktivite gösterdiği bulunmuştur (Panneerselvam ve diğ., 2005).

Son yıllarda Schiff bazı sübstüentli oligofenollerin sentezi ve yapı aydınlatma çalışmaları İ. Kaya ve çalışma grubu tarafından incelenmektedir.

Kaya ve çalışma grubu, $NaOCl$, H_2O_2 ve hava oksijeni gibi oksidantlar kullanarak, bazik ortamda 2-amino-3-hidroksipridin ve 2-[benzilidenimino]pridin-3-ol'ün oligomerini sentezlemişlerdir. 2-[benzilidenimino]pridin-3-ol'ün %95'inin oligo-2-[benzilidenimino]pridin-3-ol'e dönüştüğü belirlenmiştir.



Hava oksijeni kullanılarak elde edilen oligo-2-amino-3-hidroksi pridin ve oligo-2-[benzilidenimino]pridin-3-ol'ün sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve heterojenlik indisi değerleri sırasıyla 1433 g/mol, 1912 g/mol, 1,33 ve 2637 g/mol, 5106 g/mol, 1,94 olarak bulunmuştur. Sentezlenen oligomerlerin DTA analizleri termo-oksidatif bozunmaya karşı dayanıksız olduğunu göstermiştir (Kaya ve diğ., 2004a).

Kaya ve çalışma grubu tarafından yapılan diğer bir çalışmada, salisil aldehitin NaOCl ve hava oksijeni gibi oksidantlar varlığında bazik ortamda oligo salisilaldehit sentezlenmiş ve oligo salisilaldehitin özellikleri araştırılmıştır. NaOCl oksidantının hava oksijenine göre daha aktif olduğu görülmüştür.



NaOCl oksitleyicisi varlığında elde edilen oligo salisilaldehitin sayıca ortalama molekül ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi değerleri sırasıyla 3700 g/mol, 5990 g/mol ve 1,62 olarak bulunmuştur. Ayrıca oligo salisilaldehitin anilin, *o*-toluidin ve nitroanilin ile Schiff bazı oligomerleri sentezlenip termal kararlılıkları incelenmiştir (Kaya ve diğ., 2001).

Kaya ve çalışma grubu, oligo-salisiliden-3-amino-1,2,4-triazol ve oligo-2-hidroksi-naftaliden-3-amino-1,2,4-triazol'ü 80°C'de sentezlemişlerdir.



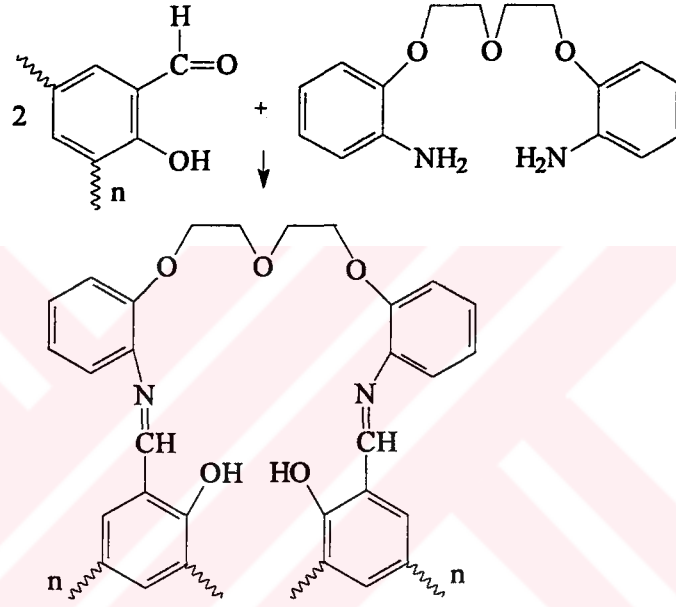
Oligo-2-hidroksi-naftaliden-3-amino-1,2,4-triazol

Sentezlenen oligomerin 900°C'de %98'lik kısmının bozunmaya uğradığı görülmüştür (Kaya ve diğ., 2005).

Kaya ve çalışma grubu bir başka çalışmada 2-*p*-tolilazomatinfenol'ün bazik ortamda 50-90°C arasında oksidatif polikondenzasyonunu çalışmışlardır. Elde edilen oligomerik yapıları kimyasal analizler ile karakterize edilmiştir. Polikondenzasyon

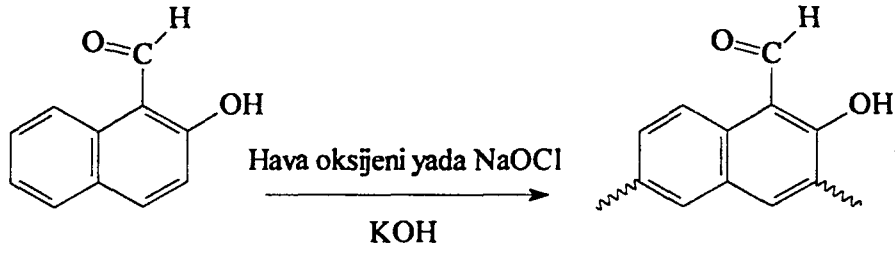
sırasında bir kısım azometin bağının kırılıp karboksilik grubuna yükseltgendiği anlaşılmıştır. Oligo-2-*p*-tolilazometinfenol'ün Cu (II), Zn (II), Co (II) ve Ni (II) metal kompleksleri sentezlendikten sonra komplekslerin özellikleri incelenmiştir. Oligomerin ve metal-oligomer komplekslerinin mikroorganizmalar üzerindeki antimikrobiyal aktiviteleri araştırılmıştır. Ayrıca DTA analizi, oligo-2-*p*-tolilazomatinfenol'ün termooksidatif bozunmaya karşı dayanıklı olduğunu göstermiştir (Kaya ve diğ., 2002a).

Yapılan bir başka çalışmada oligosalisilaldehit'in köprülü aminler ile reaksiyonu sonucu elde edilen yeni tür Schiff bazlarının sentezi yapılmıştır.



Sayıcı ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlıkları sırasıyla; dietilenglikol bis(2-aminofenil eter) için 1690 g mol^{-1} ve 5150 g mol^{-1} , trietilenglikol bis(4-aminofenil eter) için 1100 g mol^{-1} ve 5400 g mol^{-1} olarak bulunmuştur (Kaya ve diğ., 2002b).

2-Hidroksi-1-naftaldehit'in NaOCl, H_2O_2 ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondezasyon reaksiyonu yardımıyla oligo-2-hidroksi-1-naftaldehit sentezlenip optimum reaksiyon şartları belirlenmiştir. H_2O_2 'nin diğer oksidantlardan daha aktif olduğu anlaşılmıştır. Oligo-2-hidroksi-1-naftaldehit'in sayıcı ortalama molekül ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi değerleri sırasıyla 500 g/mol , 1880 g/mol ve 3,75 olarak bulunmuştur.



Optimum reaksiyon şartlarında reaksiyon verimleri hava oksijeni ortamında %77, H_2O_2 ortamında %78 ve NaOCl ortamında ise %75,4 olarak bulunmuştur. Ürünün termal özelliklerinin incelenmesi sonucu $1000^\circ C$ de yaklaşık %40 oranında kalıntı bıraktığı ve termal kararlılığının oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir (Kaya ve diğ., 2003).

Kaya ve çalışma grubu oligo-N-2-aminopridinilsalisilaldimin'in metal komplekslerinin bakterilere karşı aktivitelerini incelemişlerdir (Kaya ve diğ., 2004b).

Yapılan çalışmalar sonucunda oligofenoller yapılarında konjuge π bağları içerdiklerinden dolayı yarı-iletkenlik özellik gösterdikleri gözlenmiştir. Yapılarında $-OH$, $-C=N-$ gibi grupların bulunması metaller ile ağ yapılı makromoleküller oluşturmaktadır. Ayrıca, olifenollerin ve onların metal komplekslerinin, termal kararlılık, antimikrobiyal aktivite, antifungal aktivite, yüksek sıcaklığa dayanım, gibi yararlı özelliklerinin olduğu yapılan çalışmalar sonucunda bulunmuştur.

2.7. Schiff Bazlarının Özellikleri ve Uygulama Alanları

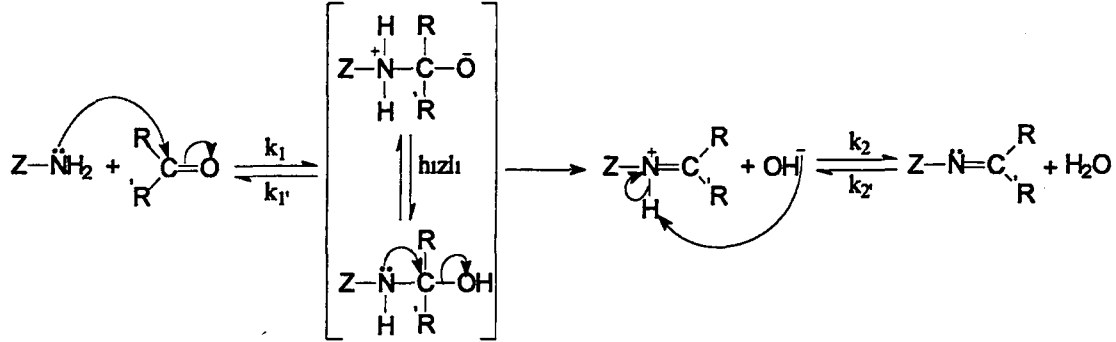
Primer aminlerle karbonil bileşiklerinin (aldehit ve ketonların) kondenzasyonu ilk kez 1864'de Schiff tarafından elde edilmiştir. O tarihten itibaren "Schiff Bazları" adı olarak bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir.

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

Daha sonra bilim adamları tarafından Schiff bazlarının metallerle kompleks oluşturma özellikleri ayrıntılı bir şekilde incelemişlerdir.

Schiff bazlarının reaksiyonu başlıca iki kademe de gerçekleşir. Birinci kademe de, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonu ile bir karbonilamin ara

bileşiği meydana gelir. İkinci kademedede ise karbonilamin ara bileşiğinin dehidrasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur.



Bu mekanizma, hidrazonların ($>\text{C}=\text{N}-\text{NH}_2$), semikarbazonların ($>\text{C}=\text{N}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$) ve oksimlerin ($>\text{C}=\text{N}-\text{OH}$) oluşum mekanizmalarının benzeridir. Ancak oksimlerin, hidrazonların ve semikarbazonların aksine, Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları; yani dehidrasyon kademesinin hız belirleyen basamak olarak ortaya çıkmasıdır.

Kondenzasyon tepkimelerinde tepkime hızına pH'nın önemli etkileri olduğu gözlenmiştir. Reaksiyonda karbonil bileşiği elektrofil, amin grubu ise nükleofil karakter özelliktedir.

Reaksiyon hızı asidik ve bazik ortamlar içinde incelenirse asidik ortamda proton, karbonil grubunun oksijenine bağlanarak elektrofilik etkinliğini artırır. Öte yandan reaktifin azotuna bağlanmasıyla $\text{H}_3\text{N}^+-\text{Z}$ oluşturarak ortaklanmamış elektron çiftlerini bloke eder ve nükleofilik etkinliği azaltır. Bazik ortamda ise OH^- karbonile katılarak, elektrofilik gücün azalmasına sebep olur. Diğer taraftan nötral ortamda bile reaktifin azotuna bağlanabilen protonu tutarak, nükleofilik gücün artmasına neden olur.

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

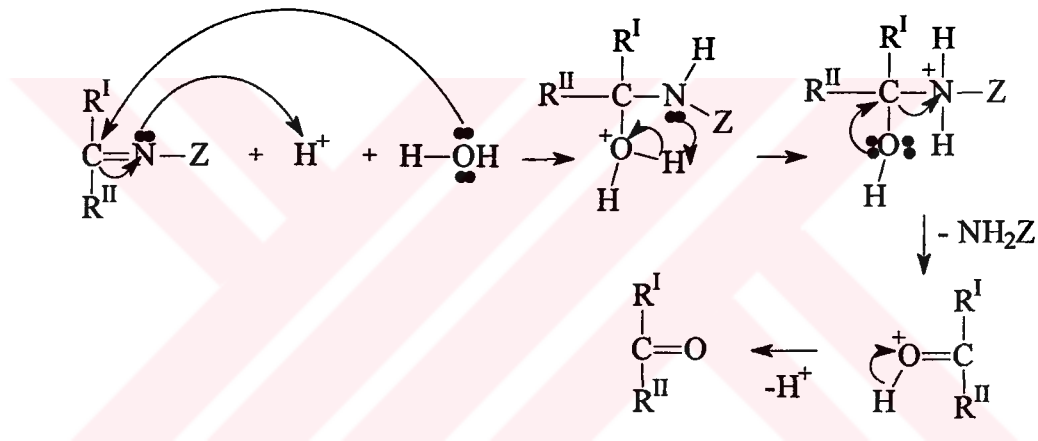
2.7.1 Schiff Bazlarının Kararlılıkları

Yüklü ve yüksüz grupların meydana getirdiği ligandlar, merkez atomuna donör (elektron veren) atomlarla bağlanarak koordinasyon bileşiklerini meydana getirirler. Ligandlar, bir dönör atomu ile bağlanabildikleri gibi iki veya daha çok donör atom ile de bağlanabilirler. Bu tür ligandlara, iki, üç, dört, dişli ligandlar denir. Koordinasyon

kimyasında ligand olarak azometin bağına komşu, orto pozisyonunda $-OH$, $-SH$, $-NH_2$ gibi gruplar bulunduran Schiff bazları kullanılır.

Schiff bazları ilk defa 1930'lu yıllarda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmışlardır. Pfeiffer çalışmalarında çoğunlukla *o*-hidroksiaromatik aldehytlerle çeşitli primer aminleri alkol ortamında reaksiyona sokarak Schiff bazı ligandlarını elde etmiştir. Bu ligandları metal tuzları ile reaksiyona sokarak pek çok geçiş metali için Schiff bazı kompleksleri hazırlanmıştır (Salman ve diğ., 1991)

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



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

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

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

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

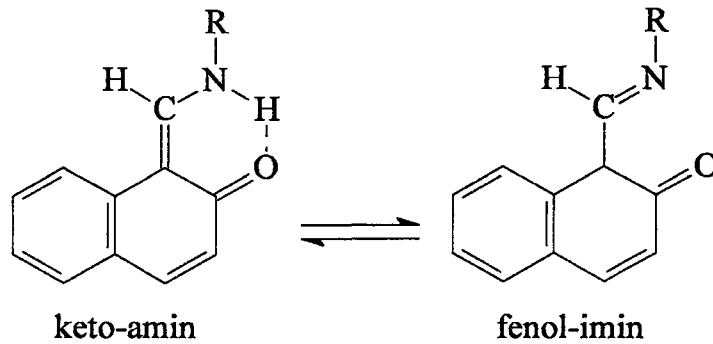
Primer aldehitlerden türeyen ve $-\text{CH}_2\text{-CH=N-}$ grubu taşıyan Schiff bazları kolaylıkla aldol tipi kondenzasyon yaparlar ve reaksiyon ürünleri olarak polimerler oluşur. Reaksiyon dimer veya trimer basamağında durdurulabilir (Wagner, 1954).

Yousef, Schiff bazı polimerlerinin elde edilmesinde asidik çözeltilerin de kullanılabileceğini belirtmiştir. Yousef'in çalışmasında 3-[1,2-(aminofenilimino)etil]-6-metilpiran-2,4-dion elektro-oksidatif polikondenzasyonu ile polimerleştirilmiş ve bu çalışma ile ilgili sonuçları rapor etmiştir (Yousef, 2000).

Ayrıca, Dutta ve çalışma grubunun yaptığı çalışmada 4-hidroksi benzaldehit ile 4-nitro anilinın kondenzasyonundan Schiff bazı sentezlemiş ve bu Schiff bazlarını uygun reaktifler varlığında polimerik hale getirmiştir. Elde edilen polimerlerin yapısal özelliklerini ve reaksiyon parametrelerini incelemiştir (Dutta ve diğ., 2003).

2.7.2 Schiff Bazlarının Tautomerleşmesi

Tautomerlik karbon atomuy ile çift bağ yapan bir hetero atom üzerinde hidrojen varsa ve bunlar bir alkenik gruba bağlı ise C=C çift bağı doğrudan karbon ile hetero atom arasına kayarken hetero atom üzerindeki hidrojen çift bağı diğer karbonu üzerine geçer ve farklı bir molekül oluşur. Bu tautomerlik şeklin varlığı, $^{13}\text{C-NMR}$, $^1\text{H-NMR}$, UV spektroskopisi ve X-ray yöntemleri ile karakterize edilir.



Bazı alifatik ve aromatik Schiff bazları üzerinde yapılan çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın şeklinin polar çözücülerde keto formunun, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu kimyasal metotlar ile bulunmuştur (Salman ve diğ., 1990).

2.7.3 Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Orto pozisyonunda –OH grubu içeren aromatik aldehitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı (O-H.....N) veya Schiff bazlarındaki azometin bağının indirgenmesi sonucunda (O.....H-N) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi, molekülün stereo kimyasına ve azot atomuna bağlanmış süstitüe grubun türüne değil sadece kullanılan aldehitin türüne bağlıdır (Gavranic ve diğ., 1996).

Yapısında iki –OH grubu bulunduran Schiff bazlarında molekül içi hidrojen bağı O-H.....N arasında gerçekleşir. Bunun sebebi altılı halkanın, beşli olana nazaran daha kuvvetli olduğu, spektroskopik olarak bulunmuştur.

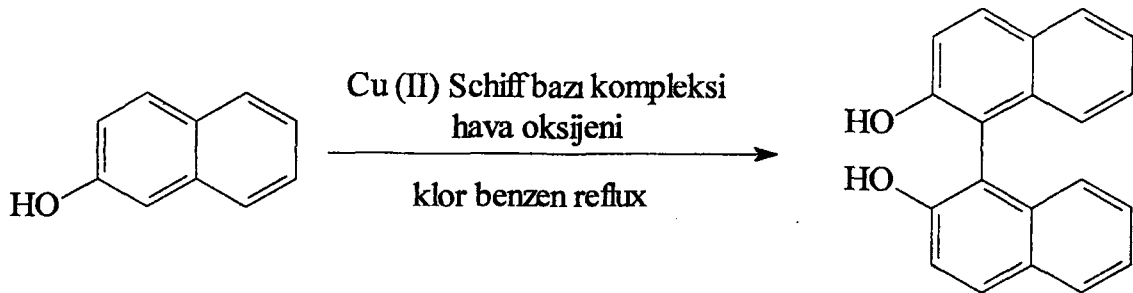
2.7.4. Schiff Bazı Polimerleri

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

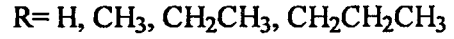
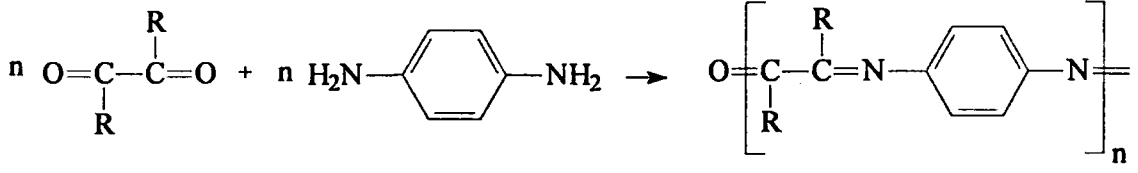
Azometin gruplarının ($-HC=N-$) kimyasal aktifliğinin yüksek olmasından dolayı, ana ve yan zincirde bu grupları içeren polimerler kimyacıların ilgisini çekmektedir. Bu çeşit polimerler, metallerle kompleks oluşturmalarından dolayı polimer şelatların elde edilmesinde önemlidir (Marvel ve diğ, 1958; Patel ve diğ, 1986; Kaya ve diğ, 2002).

Ahmed A. Kassem ve çalışma grubunun yaptıkları çalışmada, kükürt taşıyan Schiff bazı polimerlerinin termal kararlılıklarının Schiff bazının yapısına bağlı olduğunu belirtmişler. Aromatikliğin, konjugasyonun ve güçlü polar grupların artışıyla termal kararlılığın da doğru orantılı olarak arttığı sonucuna varmışlardır (Kasem ve diğ., 1992).

Bir Sain, Schiff bazı Cu(II) kompleksi varlığında 2-naftolün binaftole dönüşümü için oksidatif coupling yöntemi geliştirmiştir (Sain ve diğ, 2004b).



Xiaochang Li ve çalışma grubu dialdehit ve diamin grupları içeren poli Schiff bazları sentezlemişlerdir ve sentezlenen Schiff bazlarının elektriksel iletkenliklerini hesaplamışlardır.



Schiff bazı polimerlerinin iletkenliğin ölçülmesi işlemi iyot ile doping yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. Doping işlemi uygulandıktan sonra polimerlerin iletkenliğinin 10^7 - 10^9 kat arasında arttığı görülmüştür (Xiaochang Li ve diğ., 1993).

Li ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada, FeSO_4 ile oluşan Schiff bazı polimer komplekslerinin ferromanyetik özellikleri araştırılmış ve oda sıcaklığında yüksek ferromanyetiklik gösterdiği bulunmuştur (Li ve diğ., 1994).

B.I. Yudkin ve çalışma grubunun yapmış olduğu bir çalışmada 2,6-dimetilfenol'ün oksidatif polikondenzasyonu üzerinde çözücünün etkisi araştırılmıştır (Yudkin ve diğ., 1975).

V.V. Kopylov ve çalışma grubu halojen sübstitüeli anilinlerin polikondenzasyon reaksiyon şartlarını incelemiş ve ürünlerin belirli özelliklerini araştırmışlardır. Polikondenzasyon reaksiyonu ile yapılan deneyler sonucunda molekül ağırlığı 3900 g/mol'e kadar olan ürünler elde edilmiştir. Yaptıkları bu çalışmada tüm polimerlerin 400-550 °C arasında termo-oksidatif bozunmaya uğradığı ve bu polimerlerin yüksek sıcaklığa dayanıklı olmadıkları anlaşılmıştır (Kopylov ve diğ., 1973).

2.8. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Temel Özellikleri

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

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

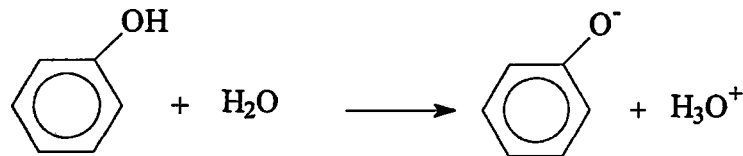
Bu özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Bu reaksiyonlar başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleştirilir.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında, oksitlendiricilerin varlığı önemlidir.
- Bu reaksiyon basamaklı polimerizasyon olup, polimerlerle birlikte küçük moleküllü maddelerde (H_2O , HCl) oluşturur.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında, elektron veren sübstituentler, reaksiyonun verimini ve monomerlerin aktifliğini artırır.
- Bu reaksiyonlar tersinmezdir ve oluşan polimer zinciri, diğer polimerler ve küçük moleküllü bileşiklerle etkileşmezler.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu süresince ortamda her zaman monomer olur.

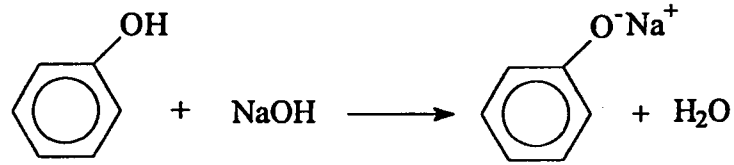
Görüldüğü gibi oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları, bazı özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna, diğer özelliklerine göre ise polikondenzasyon reaksiyonlarına benzerler. Bu sebepten bu prosese literatürde bazen oksidatif polikondenzasyon bazen de oksidatif polimerizasyon olarak bakılmaktadır.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun mekanizması için aşağıdaki yol önerilebilir:

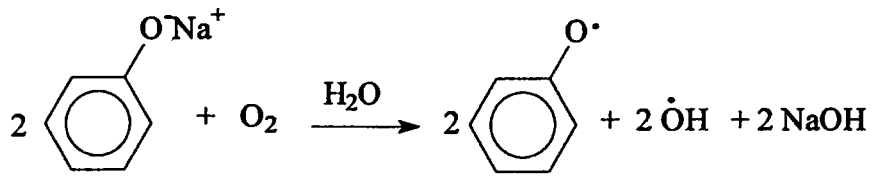
Fenoller polar çözücülerde, örneğin suda, çözünürken, çözücü moleküllerin etkisiyle iyonlaşırlar.



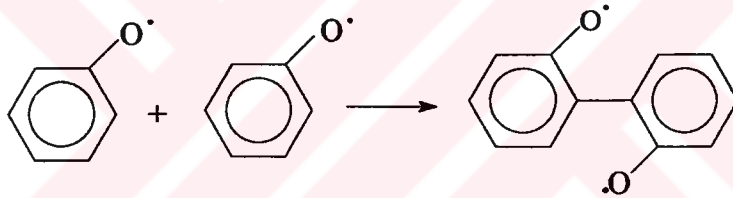
Fenoller, bazik ortamda daha kuvvetli iyonlaşarak fenolat anyonu oluştururlar.



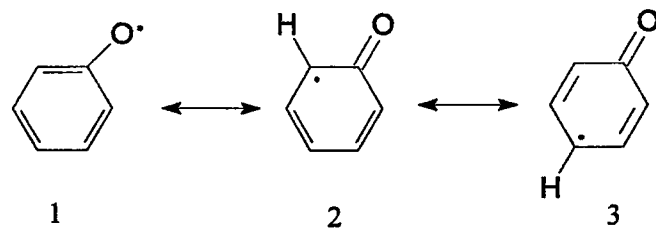
Meydana gelen fenolat anyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüştürler.



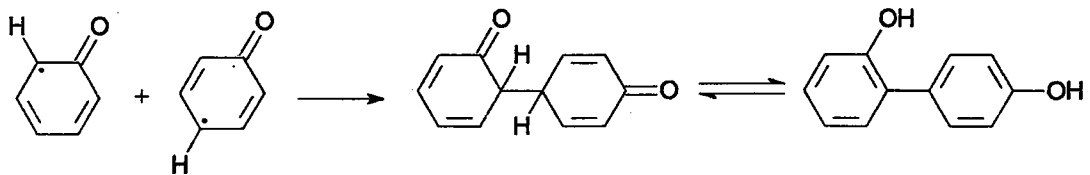
Fenoksi radikaller, birbirleri ile tepkimeye girerek di-fenoksi radikalleri meydana getirirler.



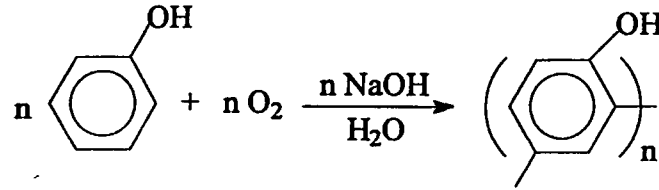
Fenoksi radikalleri, Smith ve Otersen' un hesaplamalarına göre birbirinin mezomeri olan 3 şekilde ortamda bulunabilirler.



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



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



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

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

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

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

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

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

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. MATERYAL

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

2- Amino- 3-Hidroksi Pridin: Merck firmasından temin edilerek 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol sentezinde kullanıldı.

2-Pridin-Karbaldehit: Merck firmasından temin edilerek 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol sentezinde kullanıldı.

Potasyum Hidroksit: Merck firmasından temin edilerek Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol sentezinde kullanıldı.

Sodyum hipoklorit: Oksitlendirici olarak kullanıldı.

Hava oksijeni: Oksitlendirici olarak kullanıldı.

Hidrojen Peroksit: Oksitlendirici olarak kullanıldı.

Etil Alkol : Merck firmasından temin edilerek 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün eldesinde kullanıldı.

THF, DMF, DMSO, Kloroform, n-Hegzan, Toluen, Karbontetraklorür, Metil Alkol, Etil Alkol, Aseton, Etil Asetat, NaOH, pridin, H₂SO₄: Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri için kullanıldı.

3.1.2. Kullanılan Aletler:

Termal Gravimetrik Analiz Cihazı (TGA), Diferansiyal Termal Analiz Cihazı (DTA): Perkin Elmer Diamond System cihazı. Sentezlenen maddelerin termal kararlılıklarını incelemek için kullanıldı. (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE).

Fourier Transform İnfrared Spektrofotometresi (FT-IR): Perkin Elmer BXII. Sentezlenen maddelerin yapısındaki fonksiyonel grupların belirlenmesi amacı ile kullanıldı. (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE).

Büyükölçek Ayırma Kromatografisi (SEC): Shimadzu VP-10A cihazı. Farklı başlatıcılarla sentezlenen O-2-PMAP'ın molekül ağırlıklarının tayini için kullanıldı. (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE).

Nükleer Magnetik Rezonans (¹H-NMR) Spektrometresi: Bruker DPX FT-NMR cihazı. Hem monomerin hem de oligomerin yapısındaki hidrojenlerin kayma

değerlerini belirlemek için kullanıldı. (400 MHz, d_6 DMSO, $SiMe_4$ iç standart), (TÜBİTAK Araştırma Merkezi, ANKARA).

Selecta marka Etüv. Sentezlenen monomerlerin kurutulma işlemleri için kullanıldı. (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE).

VELP ve IKA marka manyetik karıştırıcı ısıtıcı. Karıştırma ve ısıtma işlemleri için kullanıldı. (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE).

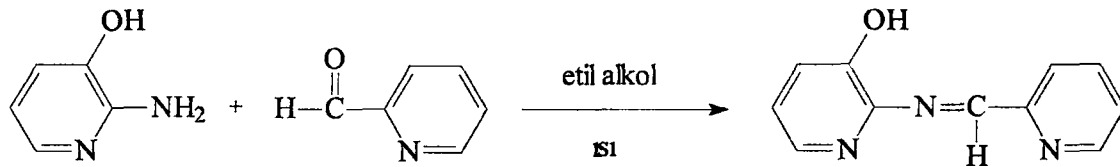
AND GF-600 model markalı elektronik terazi. Tartımlar için kullanıldı. (Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, ÇANAKKALE).

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

3.2. YÖNTEM

3.2.1. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün Sentezi (Schiff Bazı)

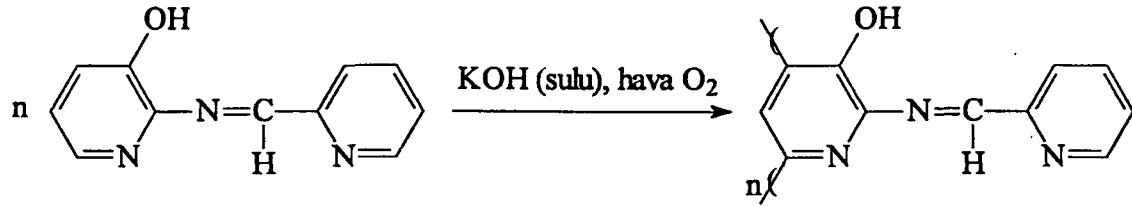
2-amino-3-hidroksi-pridin (2.75 g, 0.025 mol) ve 2-pridin karbaldehit (2.675 g, 0.025 mol) 50 mL'lik bir balona konuldu. Üzerine 25 mL etil alkol ilave edildi. 2 saat geri soğutucu altında kaynatıldı. Karışım süzülerek kristallenmeye bırakıldı (Verim %89).



3.2.2. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün Hava Oksijeni ile Oksidatif Polikondenzasyonu

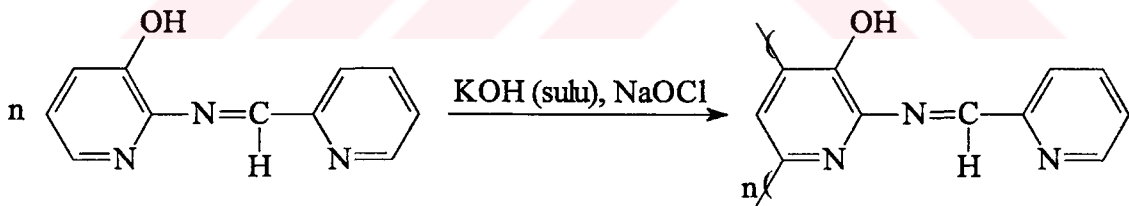
2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol (2-PMAP) (0.198g, 1×10^{-3} mol), üzerine KOH çözeltisi (0.056g 1×10^{-3} mol) ilave edildi. Karışım, geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılıp reaksiyon süresince içerisinde 8.5 L/saat hızında hava geçirildi. KOH'un havadaki CO_2 ile nötralleşmemesi için, hava reaksiyon ortamına verilmeden önce %20'lik NaOH çözeltisi içeren bir gaz tutucudan geçirildi. Reaksiyon sonucunda ortamın nötralleşmesi için 0.087 ml HCl (% 37'lik) eklendi ve çöken kısım süzülerek ayrıldı. Katı kısım sıcak saf su ile

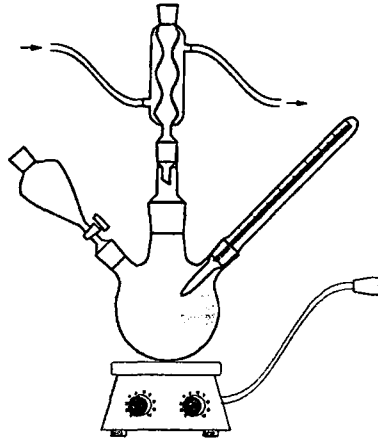
yıkandıktan sonra, reaksiyona girmeyen monomer pridin ile yıkanarak üründen uzaklaştırıldı ve etüvde kurutuldu (110°C). Elde edilen ürün miktarları ve reaksiyon şartları çizelge 4.1.1.'de verildi.



3.2.3. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol (2-PMAP) (0.198g, 1×10^{-3} mol)'ın NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu 50 mL'lik üç boyunlu bir balonda gerçekleştirildi. 2-PMAP'ın üzerine KOH (0.056g 1×10^{-3} mol) çözeltici ilave edildi. (Şekil 3.2.1.). Karışımı manyetik karıştırıcı ısıtıcı ile gerekli sıcaklığa kadar ısıtıldı ve ortama damla halinde NaOCl (%30'luk) ilave edildi. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 0.087 mL HCl (%37'lik) ile nötrleştirildi. Çöken ürün süzülerek ayrıldı ve üzerinden sıcak saf su geçirilerek mineral tuzlardan uzaklaştırdıktan sonra ürün etüvde (110°C) kurutuldu. Elde edilen ürün miktarları ve reaksiyon şartları çizelge 4.2.1. de verildi.

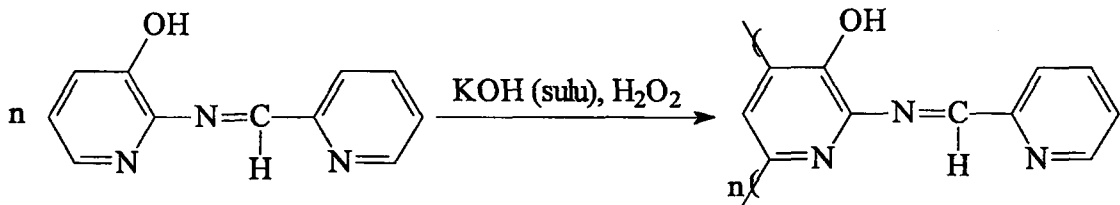




Şekil 3.2.1 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Düzenegi

3.2.4. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol H_2O_2 ile Oksidatif Polikondenzasyonu

2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol (2-PMAP) ($0.198g$, 1×10^{-3} mol)'ın H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyonu 50 mL'lik üç boyunlu bir balonda gerçekleştirildi. 2-PMAP'ın üzerine KOH ($0.056g$ 1×10^{-3} mol) çözeltisi ilave edildi. Karışım, manyetik karıştırıcı ile gerekli sıcaklığa kadar ısıtıldı ve ortama damla halinde H_2O_2 (%35'lik) ilave edildi. Reaksiyon süresi tamamlandıktan sonra, reaksiyon karışımı oda sıcaklığında 0.087 mL HCl (%37 lik) ile nötrleştirildi. Çöken ürün süzülerek ayrıldı ve üzerinden sıcak saf su geçirilerek mineral tuzlardan uzaklaştırıldıktan sonra ürün etüvde ($110^\circ C$) kurutuldu. Elde edilen ürün miktarları ve reaksiyon şartları çizelge 4.3.1 de verildi.



4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

Schiff bazı sübstitüentli fenollerin, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları ve ürünlerin özelliklerinin incelenmesi yeni çalışılmaya başlanan bir konudur. İçerdikleri elektron veren Schiff-baz sübstitüentlerinden dolayı bu maddelerin –OH grubu, homolitik oksitlenme reaksiyonlarında fenollerden daha yüksek aktiflik gösterirler. Diğer taraftan bu azometin fenollerin yapılarında bulunan azometin ($-HC=N-$) gruplarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında gösterdikleri değişim hep ilgi alanı olmuştur. Bu reaksiyon sürecinde $-HC=N-$ grupları sabit kalırsa, yüksek molekül kütleli ve kimyasal olarak aktif Schiff baz grupları içeren oligofenoller elde edilebilir. Schiff-baz grupları oksidatif bozunmaya uğrarsa oluşacak oligofenollerin aktif olan $-CHO$, $-COOH$ grupları içermeleri beklenebilir. Bu tip durumların her ikisinde de çok aktif olan oligofenoller elde edilebilir.

Yapılan bu çalışmada 2-PMAP'ın $NaOCl$, H_2O_2 ve hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve oluşan ürünlerin özellikleri incelenmiştir.

2-PMAP'ın reaksiyon süresi, konsantrasyonu ve sıcaklığı değiştirilip $NaOCl$, H_2O_2 ve hava oksijeni ile etkileştirildiğinde açık ve koyu kahverengi oligomerler oluşmuştur. Oksitleyicilerin türü, reaksiyon süresi, sıcaklık ve konsantrasyonlar değiştirildikçe 2-PMAP'ın dönüşüm miktarlarının değiştiği görülmektedir.

4.1. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün Hava Oksijeni ile Oksidatif Polikondenzasyonu

Oksitlendirici olarak hava oksijeni kullanılarak yapılan deneylerde; 50°C ile 90°C sıcaklıklarda, 5 ile 25 saat arasında ve farklı konsantrasyonlarda 16 deney yapıldı. Polimerizasyon dönüşümünün 80°C'de maksimum olduğu, sıcaklığın artmasıyla toplam dönüşümün azaldığı görüldü. 80°C'de sürenin değiştirilmesi ile dönüşümün 5 saatte maksimum olduğu anlaşıldı.

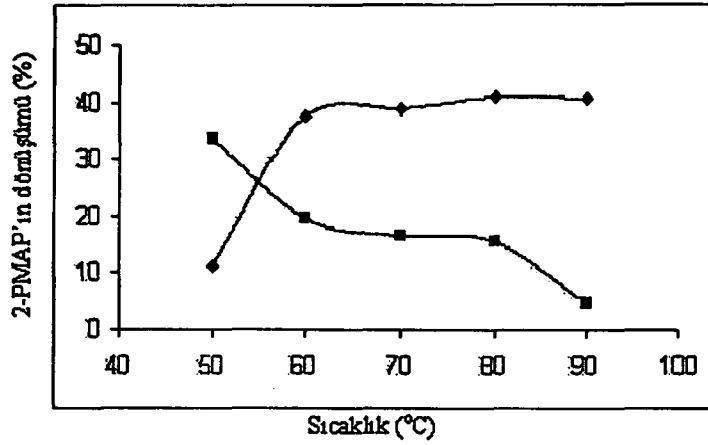
Buradan da anlaşılabacağı gibi, 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonunda optimum reaksiyon süresi ve sıcaklığı 5 saat, 80°C olarak belirlenmiştir.

2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün bazık ortamda hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları çizelge 4.1.1.'de verilmiştir. Çizelge 4.1.1.'e göre 80°C'de, 8.5 L/saat hava geçirilerek, $[2\text{-PMAP}]_0=0.033$, $[\text{KOH}]_0=0.033$ oranlarındaki reaksiyon şartlarında yüzde dönüşümü % 47.0 olarak bulunmuş ve optimum şart belirlenmiştir.

Çizelge 4.1.1. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün Hava O₂ ortamında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	[2-PMAP] ₀ mol/L	[KOH] ₀ mol/L	Hava O ₂ (L/s)	2-PMAP'ın Dönüşümü (%)
1	50	10	0.033	0.033	8.5	11.0
2	60	10	0.033	0.033	8.5	37.5
3	70	10	0.033	0.033	8.5	39.0
4	80	10	0.033	0.033	8.5	41.0
5	90	10	0.033	0.033	8.5	40.5
6	50	10	0.066	0.066	8.5	33.5
7	60	10	0.066	0.066	8.5	19.5
8	70	10	0.066	0.066	8.5	16.5
9	80	10	0.066	0.066	8.5	15.5
10	90	10	0.066	0.066	8.5	4.8
11	80	5	0.033	0.033	8.5	47.0
12	80	15	0.033	0.033	8.5	40.5
13	80	25	0.033	0.033	8.5	38.5
14	50	5	0.066	0.066	8.5	36.5
15	50	15	0.066	0.066	8.5	19.5
16	50	25	0.066	0.066	8.5	18.0

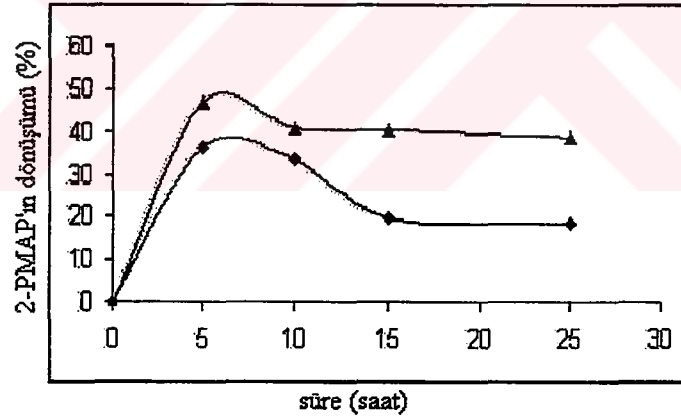
2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol ile KOH'un konsantrasyonları ve reaksiyon süreleri sabit tutularak sıcaklık 50°C'den 80°C'ye kadar arttırıldığında 2-PMAP'ın % dönüşümünün arttığı gözlenmiştir. 80°C sıcaklığın üzerine çıkılması ise, oligomer dönüşümünü olumsuz yönde etkilemiştir. Ayrıca 2-[(pridin-2-il-metilen) amino] pridin-3-ol'ün ile KOH'un konsantrasyonları iki katına çıkarılıp reaksiyon süreleri sabit tutularak sıcaklık 50°C'den 90°C'ye kadar arttırıldığında ise 2-[(pridin-2-il-metilen) amino] pridin-3-ol'ün % dönüşümünün azaldığı gözlenmiştir. Bunun sebebi yüksek sıcaklıklarda oligomerin monomere parçalanmasıdır (Şekil 4.1.1.).



Şekil 4.1.1. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonunda sıcaklığın polimerizasyona etkisi

♦: $[KOH]_0=0.033$ ■: $[KOH]_0=0.066$

2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün ile KOH'un konsantrasyonları ve sıcaklık sabit tutularak reaksiyon süresi arttırıldığında dönüşümün azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.1.2.). Sürenin artmasıyla oligomerin monomere parçalanması sonucu elde edilmiştir.



Şekil 4.1.2. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonunda sürenin polimerizasyona etkisi ♦: 50 °C ▲: 80 °C

4.2. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün oksitlendirici olarak NaOCl kullanılmasıyla yapılan oksidatif polikondenzasyonu deneylerinde; 50°C ile 90°C sıcaklıklarda, 3 ile 25 saatler arasında farklı konsantrasyonlarda yapılan deneylerde, polimerizasyon dönüşümünün 60°C'de maksimum olduğu, sıcaklığın artmasıyla

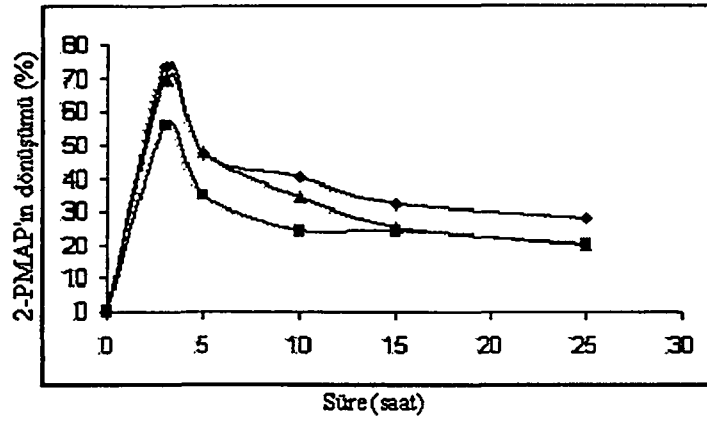
toplam dönüşümün azaldığı görüldü. 60°C’de sürenin attırılması ile dönüşüm 3 saatte maksimum olduğu ve aynı sıcaklık ve süre içerisinde KOH miktarının iki katına çıkarılmasında ise dönüşüm % 54 olarak bulundu.

2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol’ün bazik ortamda NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları çizelge 4.2.1.’de verildi. Çizelge 4.2.1.’e göre 60°C’de, 5 saatte $[2\text{-PMAP}]_0=0.033$ ve $[\text{NaOCl}]_0=0.168$, $[\text{KOH}]_0=0.033$ oranlarındaki reaksiyon şartlarında yüzde dönüşümü %73.5 olarak bulunarak optimum reaksiyon şartları belirlendi.

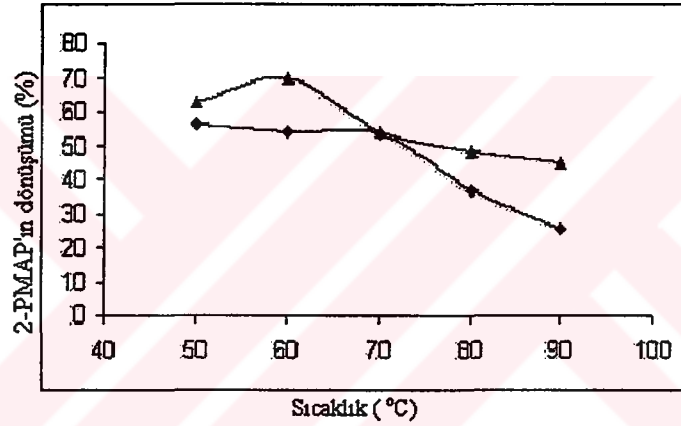


Çizelge 4.2.1. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün NaOCl ortamında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	Sıcaklık °C	Süre (saat)	[2-PMAP] ₀ mol/L	[KOH] ₀ mol/L	[NaOCl] ₀ mol/L	2-PMAP'ın Dönüşümü (%)
1	50	3	0.033	0.033	0.084	62.5
2	60	3	0.033	0.033	0.084	55.5
3	70	3	0.033	0.033	0.084	66.0
4	80	3	0.033	0.033	0.084	60.0
5	90	3	0.033	0.033	0.084	73.5
6	50	3	0.033	0.066	0.084	56.0
7	60	3	0.033	0.066	0.084	54.0
8	70	3	0.033	0.066	0.084	53.5
9	80	3	0.033	0.066	0.084	36.5
10	90	3	0.033	0.066	0.084	25.5
11	50	3	0.033	0.033	0.168	62.5
12	60	3	0.033	0.033	0.168	70.0
13	70	3	0.033	0.033	0.168	54.0
14	80	3	0.033	0.033	0.168	48.0
15	90	3	0.033	0.033	0.168	45.0
16	90	5	0.033	0.033	0.084	47.5
17	90	10	0.033	0.033	0.084	40.5
18	90	15	0.033	0.033	0.084	32.3
19	90	25	0.033	0.033	0.084	28.0
20	50	5	0.033	0.066	0.084	35.0
21	50	10	0.033	0.066	0.084	24.3
22	50	15	0.033	0.066	0.084	24.0
23	50	25	0.033	0.066	0.084	20.5
24	60	5	0.033	0.033	0.168	47.8
25	60	10	0.033	0.033	0.168	34.5
26	60	15	0.033	0.033	0.168	25.0
27	60	25	0.033	0.033	0.168	20.0



Şekil 4.2.1. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda sürenin polimerizasyona etkisi $[NaOCl]_0$: 0.084 mol/L ♦ = 50 °C ▲ = 60 °C ■ = 90 °C



Şekil 4.2.2. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonunda sıcaklığın polimerizasyona etkisi (♦: $[NaOCl]_0$ = 0.084 mol/L $[KOH]_0$ =0.066mol/L ▲: $[NaOCl]_0$ = 0.168 mol/L $[KOH]_0$ =0.033 mol/L)

4.3. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün H_2O_2 ile Oksidatif Polikondenzasyonu

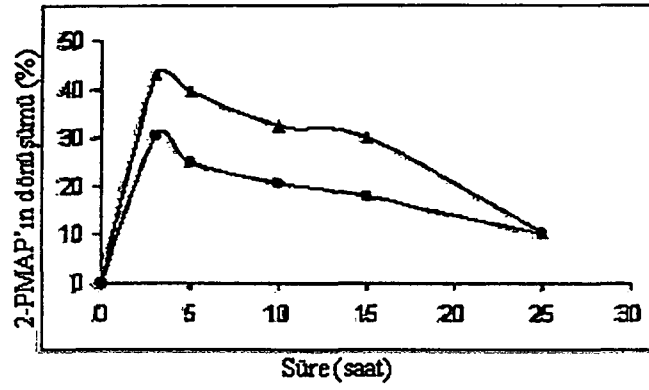
2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün oksitleyici olarak H_2O_2 kullanılmasıyla yapılan oksidatif polikondenzasyonu deneylerinde; 50°C ile 90°C sıcaklıklarda, 3 ile 25 saatler arasında farklı konsantrasyonlarda yapılan deneylerde, polimerizasyon dönüşümünün 50°C'de maksimum olduğu, sıcaklığın artmasıyla toplam dönüşümün azaldığı görüldü. 50°C'de sürenin artırılması ile dönüşümün azaldığı belirlendi.

2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün bazik ortamda H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları çizelge 4.3.1.'de verildi. Çizelge 4.3.1.'e göre 50

°C’de, 3 saatte $[2\text{-PMAP}]_0=0.033$ ve $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0.326$, $[\text{KOH}]_0=0.033$ oranlarındaki reaksiyon şartlarında yüzde dönüşümü %43.0 olarak bulundu.

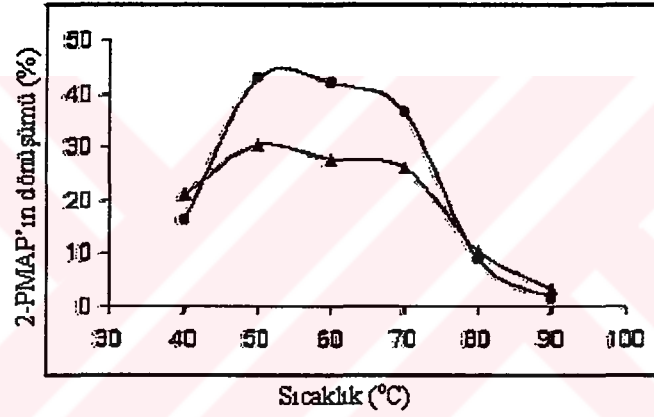
Çizelge 4.3.1. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol’ün H_2O_2 ortamında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları

Deney No	Sıcaklık °C	Zaman (saat)	[2-PMAP] mol/L	[KOH] mol/L	[H_2O_2] mol/L	2-PMAP’ın Dönüşümü (%)
1	50	3	0.033	0.033	0.326	43.0
2	60	3	0.033	0.033	0.326	42.0
3	70	3	0.033	0.033	0.326	36.5
4	80	3	0.033	0.033	0.326	9.0
5	90	3	0.033	0.033	0.326	1.5
6	50	3	0.033	0.066	0.326	12.5
7	60	3	0.033	0.066	0.326	6.5
8	70	3	0.033	0.066	0.326	3.0
9	80	3	0.033	0.066	0.326	1.5
10	90	3	0.033	0.066	0.326	0.9
11	50	3	0.033	0.033	0.652	30.5
12	60	3	0.033	0.033	0.652	27.5
13	70	3	0.033	0.033	0.652	26.0
14	80	3	0.033	0.033	0.652	10.5
15	90	3	0.033	0.033	0.652	3.5
16	50	5	0.033	0.033	0.326	39.5
17	50	10	0.033	0.033	0.326	32.3
18	50	15	0.033	0.033	0.326	30.0
19	50	25	0.033	0.033	0.326	10.5
20	50	5	0.033	0.033	0.652	25.0
21	50	10	0.033	0.033	0.652	20.5
22	50	15	0.033	0.033	0.652	18.0
23	50	25	0.033	0.033	0.652	10.2
24	40	3	0.033	0.033	0.326	16.2
25	40	3	0.033	0.033	0.652	21.3



Şekil 4.3.1. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün H₂O₂ ile oksidatif polikondenzasyonunda sürenin polimerizasyona etkisi

▲ = [KOH]₀=0.033 [H₂O₂]₀=0.326, ● = [KOH]₀=0.033 [H₂O₂]₀=0.652



Şekil 4.3.2. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün H₂O₂ ile oksidatif polikondenzasyonunda sıcaklığın polimerizasyona etkisi

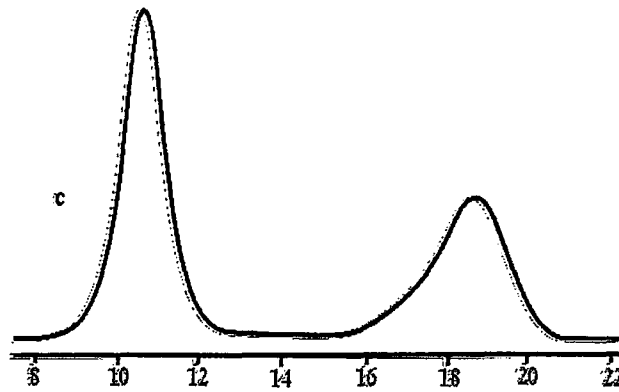
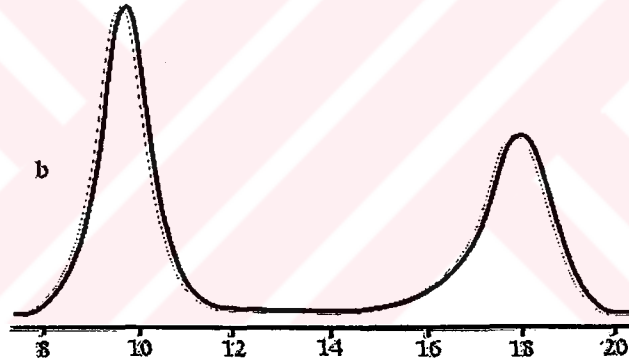
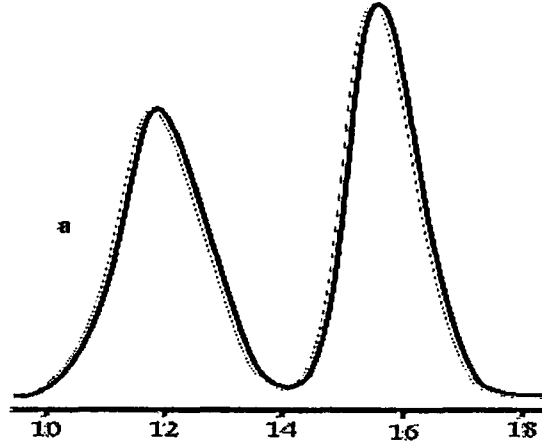
▲ = [KOH]₀=0.033 [H₂O₂]₀=0.652 ● = [KOH]₀=0.033 [H₂O₂]₀=0.326

4.4. Sentezlenen Maddelerin Yapı Analizleri

4.4.1. Sentezlenen Oligomerlerin SEC Analizleri

O-2-PMAP'ın SEC analizleri sonucunda aşağıdaki spektrumlar elde edildi.

Yukarıdaki spektrumlardan elde edilen değerler Çizelge 4.4.1.1.'de verildi.



Şekil 4.4.1.1. O-2-PMAP'ın oksidatif polikondenzasyon ürünlerinin SEC Analizleri

a- (Hava O₂) b- (H₂O₂) c- (NaOCl)

Hava oksijeni ortamında sentezlenen O-2-PMAP'ın molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve heterojenlik indeksi (HI) değerlerinin sırasıyla; 3476 gmol^{-1} , 4126 gmol^{-1} ve 1.187 olarak bulundu. O-2-PMAP'ın hava oksijeni ortamındaki kromatografisinde iki pik gözlemlendi, bu iki pikten birincisi yüksek molekül ağırlıklı olup O-2-PMAP'ın % 48'ini oluşturmakta, ikincisi ise O-2-PMAP'ın % 52'sini oluşturan düşük molekül ağırlıklı O-2-PMAP'tır (Şekil 4.4.1.1.a.). Düşük molekül ağırlıklı O-2-PMAP'ın sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve heterojenlik indeksi (HI) değerlerinin sırasıyla; 4044 gmol^{-1} , 4146 gmol^{-1} ve 1.025, yüksek molekül ağırlıklı O-2-PMAP'ın sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve heterojenlik indeksi (HI) değerleri ise sırasıyla; 9635 gmol^{-1} , 12041 gmol^{-1} ve 1.250 olarak bulundu.

H_2O_2 ortamında sentezlenen O-2-PMAP'ın molekül ağırlığı dağılımına bakıldığında, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve Heterojenlik indeksi (HI) değerlerinin sırasıyla; 18466 gmol^{-1} , 22318 gmol^{-1} ve 1.209 olarak bulundu. O-2-PMAP'ın H_2O_2 ortamındaki kromatografisinde iki pik gözlemlendi, bu iki pikten birincisi yüksek molekül ağırlıklıdır ve O-2-PMAP'ın % 60'ını oluşturur, ikincisi ise O-2-PMAP'ın % 40'ını oluşturan düşük molekül ağırlıklı O-2-PMAP'tır (Şekil 4.4.1.1.b.). Düşük molekül ağırlıklı O-2-PMAP'ın sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve heterojenlik indeksi (HI) değerlerinin sırasıyla; 1485, 3007 ve 2.025, yüksek molekül ağırlıklı O-2-PMAP'ın sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve heterojenlik indeksi (HI) değerleri ise sırasıyla; 60562 gmol^{-1} , 65036 gmol^{-1} ve 1.074 olarak bulundu.

NaOCl ortamında sentezlenen O-2-PMAP'ın sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve heterojenlik indeksi (HI) sırasıyla; 9708 gmol^{-1} , 12235 gmol^{-1} ve 1.260 olarak bulundu. O-2-PMAP'ın NaOCl ortamında sentezlenen kromatografisinde de iki pik gözlemlendi, yine bu iki pikten birincisi yüksek molekül ağırlıklıdır ve O-2-PMAP'ın % 58'ini oluşturur, ikincisi ise O-2-PMAP'ın % 42'sini oluşturan düşük molekül ağırlıklı O-2-PMAP'tır (Şekil 4.4.4.1.c.). Düşük molekül ağırlıklı O-2-PMAP'ın sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve heterojenlik indeksi (HI) değerlerinin sırasıyla; 2065 gmol^{-1} , 4408 gmol^{-1} ve 2.135, yüksek molekül ağırlıklı O-2-PMAP'ın sayıca ortalama

moleköl ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama moleköl ağırlığı (M_w) ve heterojenlik indeksi (HI) değerleri ise sırasıyla; 31980 g mol^{-1} , 32015 g mol^{-1} ve 1.001 olarak bulundu.

Çizelge 4.4.1.1. Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol (O-2-PMAP)'ın (a) Hava Oksijeni, (b) H_2O_2 ve (c) NaOCl ortamındaki oksidatif polikondenzasyon ürünleri ile SEC Analiz sonuçları

Bileşik	M_n	M_w	HI
a (Fraksiyon-I)	4044	4146	1.025
a (Fraksiyon-II)	9635	12041	1.250
b (Fraksiyon-I)	1485	3007	2.025
b (Fraksiyon-II)	60562	65036	1.074
c (Fraksiyon-I)	2065	4408	2.135
c (Fraksiyon-II)	31980	32015	1.001

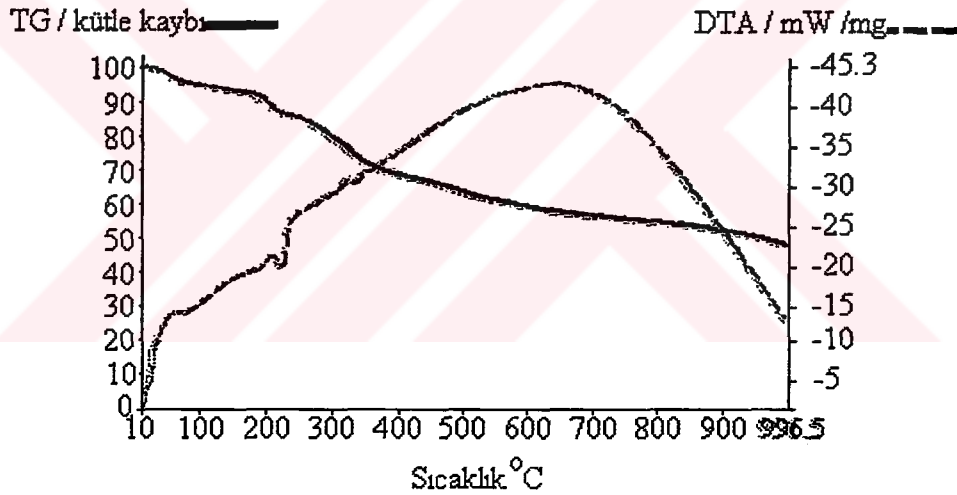
4.4.2. Sentezlenen Bileşiklerin DTA ve TG Analizleri

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

4.4.2.1 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün DTA ve TG Analizi

2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün TG analizine göre (Şekil 4.4.2.1.1.); % 5'lik ve % 50'lik bozunma sıcaklıkları sırasıyla 100°C ve 963 °C olarak gözlemlendi. 996.5°C'de 2-PMAP'ın %51.59'unun bozunmaya uğradığı tespit edildi. Bir başka ifade ile 1000 °C'de 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün % 48.41'inin kalıntı olarak ortamda kaldığı tespit edildi.

2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün DTA analizine göre (Şekil 4.4.2.1.); 209°C ve 325°C'de iki tane ekzotermik pik gözlemlenmiştir.

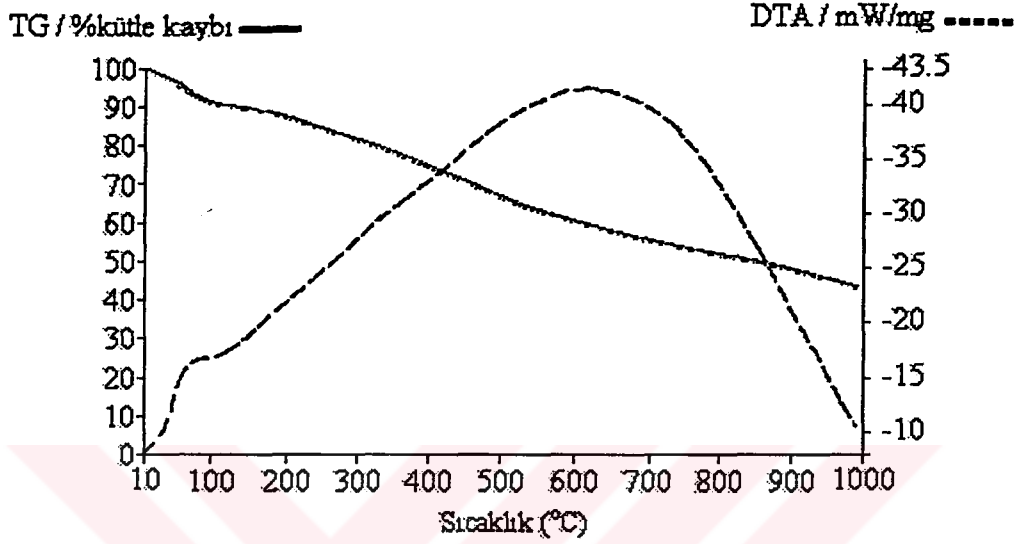


Şekil 4.4.2.1. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün DTA ve TG eğrileri

4.4.2.2. Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün DTA ve TG Analizi

Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün TG analizine göre (Şekil 4.4.2.2.1.); % 10'luk ve % 50'lik bozunmaları sırasıyla 138°C ve 854 °C olarak gözlemlendi. 1000°C'de Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün %57.14'ünün bozunmaya uğradığı tespit edildi. Bir başka ifade ile 1000 °C'de Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün % 42.86'sinin kalıntı olarak ortamda kaldığı tespit edildi.

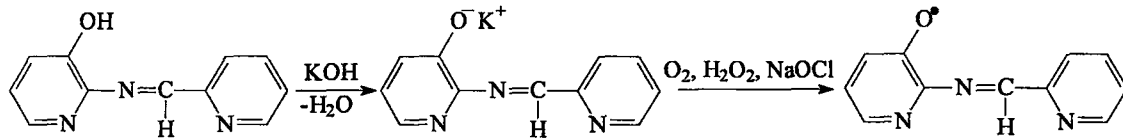
Hem 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün hem de Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün DTA analizleri bu maddelerin sıcaklığa karşı oldukça dayanıklı olduğunu göstermektedir.



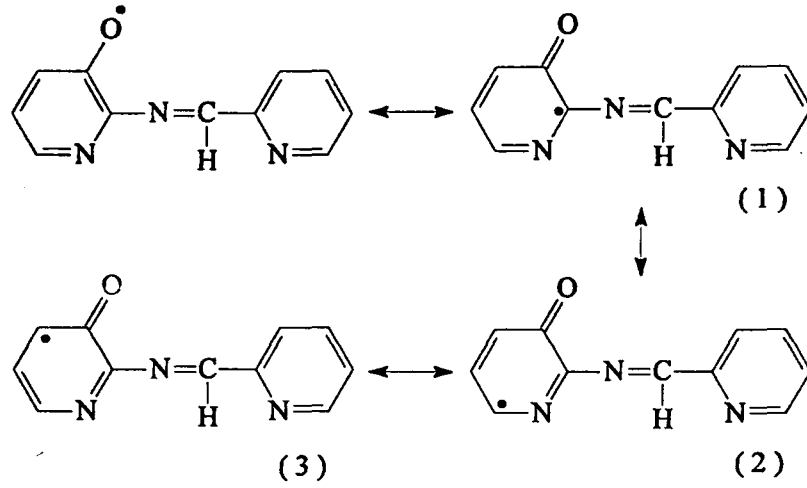
Şekil 4.4.2.2. Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün DTA ve TG eğrileri

4.5. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Mekanizması

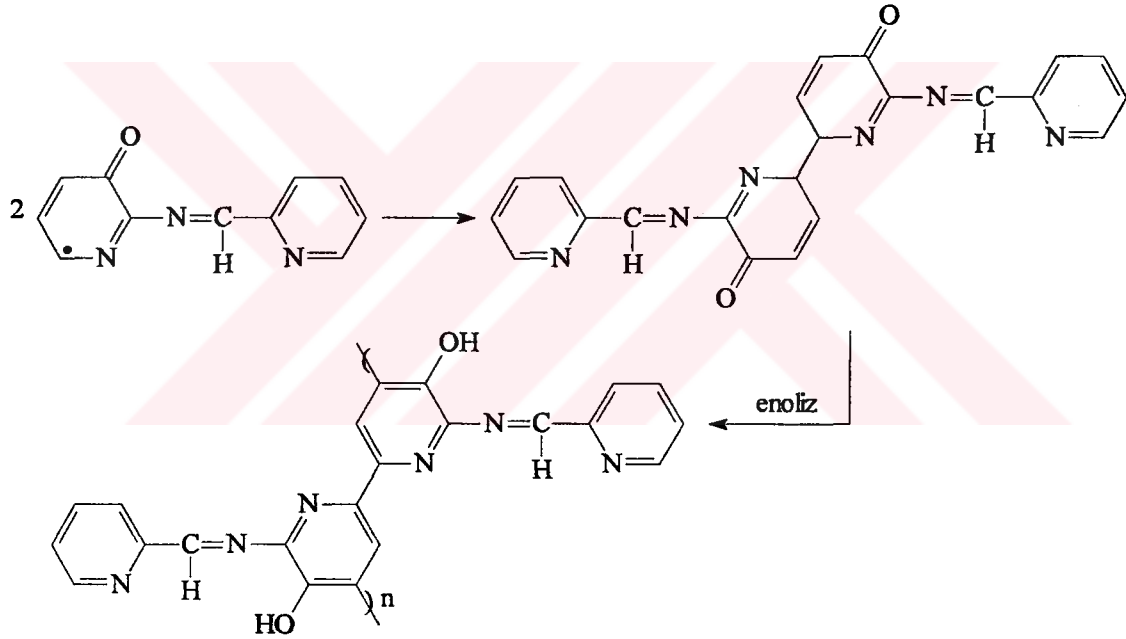
2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün bazik ortamda NaOCl, Hava Oksijeni ve H_2O_2 ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu, radikal oluşumu ile başlar.



Oluşan bu radikalın rezonans formları aşağıdaki şekilde yazılabilir.



2 ve 3, birbirlerine katılarak uygun dimer, trimer veya oligolimer yapılar dönüşürler.

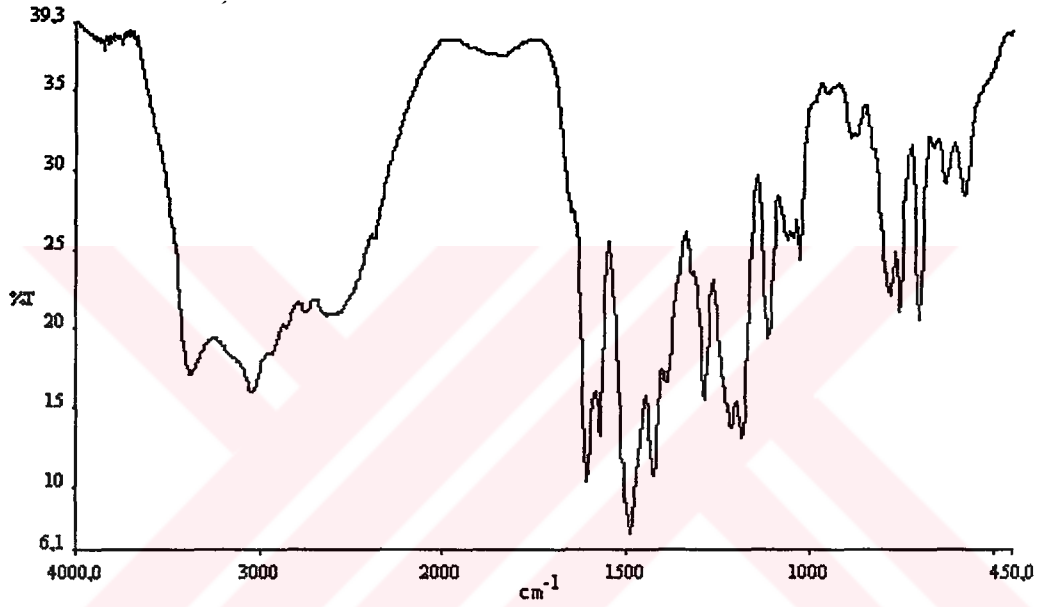


4.6. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol (2-PMAP) ve oligomerinin (O-2-PMAP) FT-IR Spektrumları

2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol ve oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün KBr (potasyum bromür) disk kullanılarak elde edilen FT-IR spektrumları aşağıda verilmektedir.

2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol ve oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün benzer titreşimler verdikleri gözlenmektedir. Aralarındaki fark ise oligomerin spektrumundaki piklerin daha geniş bir halde görülmesi ve 2-PMAP'ın titreşimlerinin O-2-PMAP'a göre daha keskin olmasıdır. Bunun nedeni O-2-PMAP'ın

yapısının polikonjuge bağ düzeninde olmasıdır. 2-PMAP ve O-2-PMAP'ın FT-IR spektrumları incelendiğinde, 2-PMAP'ın –OH gerilme titreşimi 3369 cm^{-1} 'de gözlenirken, O-2-PMAP'ın –OH gerilme titreşimleri sırasıyla; NaOCl ortamında 3393 cm^{-1} 'de, H_2O_2 ortamında 3398 cm^{-1} de, hava oksijeni ortamında ise 3380 cm^{-1} 'de görülmektedir. Schiff bazları için spesifik olan $-\text{HC}=\text{N}-$ (Azometin) grubu gerilmesi 2-PMAP'ta 1609 cm^{-1} 'de gözlenirken, O-2-PMAP'ta sırasıyla; NaOCl ortamında 1618 cm^{-1} 'de, H_2O_2 ortamında 1616 cm^{-1} 'de, hava oksijeni ortamında ise 1623 cm^{-1} 'de, gözlenmektedir.

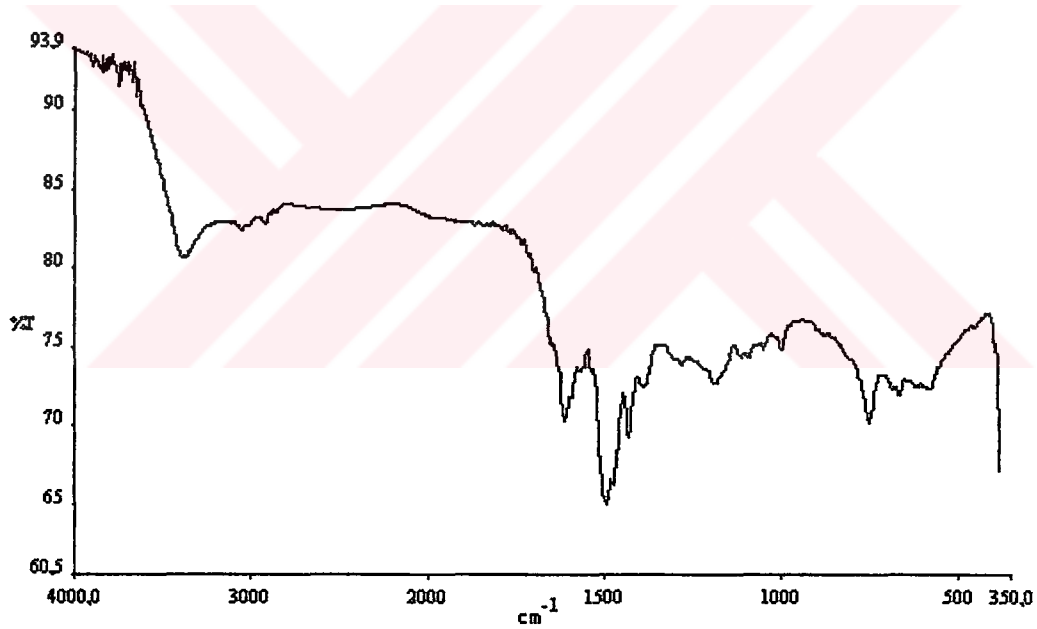


Şekil 4.6.1. 2-[(pridin-2-il-metilen) amino] pridin-3-ol'ün FT-IR Spektrumu

2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün FT-IR Spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.6.1.) 3369 cm^{-1} 'de karakteristik –OH gerilme titreşimi, 1609 cm^{-1} 'de $\text{Ar}-\text{CH}=\text{N}$ (Azometin) gerilme titreşimi, 1284 cm^{-1} 'de $\text{Ar}-\text{O}$ gerilme titreşimi, 1389 cm^{-1} 'de halka içi $\text{C}=\text{N}=\text{C}$ gerilme titreşimi gözlenmektedir. Çizelge 4.6.1.'de 2-[(pridin-2-il-metilen) amino] pridin-3-ol'ün FT-IR spektrum verileri verildi.

Çizelge 4.6.1. 2-[(pridin-2-il-metilen) amino] pridin-3-ol'ün FT-IR Spektrum verileri

Frekans (cm^{-1})	Titreşim Türü
3369	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3043	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2920	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1609	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1573-1483-1425	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1284	Ar-O gerilme titreşimi
1389	Halka içindeki C-N=C gerilme titreşimi
1111-1028	Aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimleri
782-702	Aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri



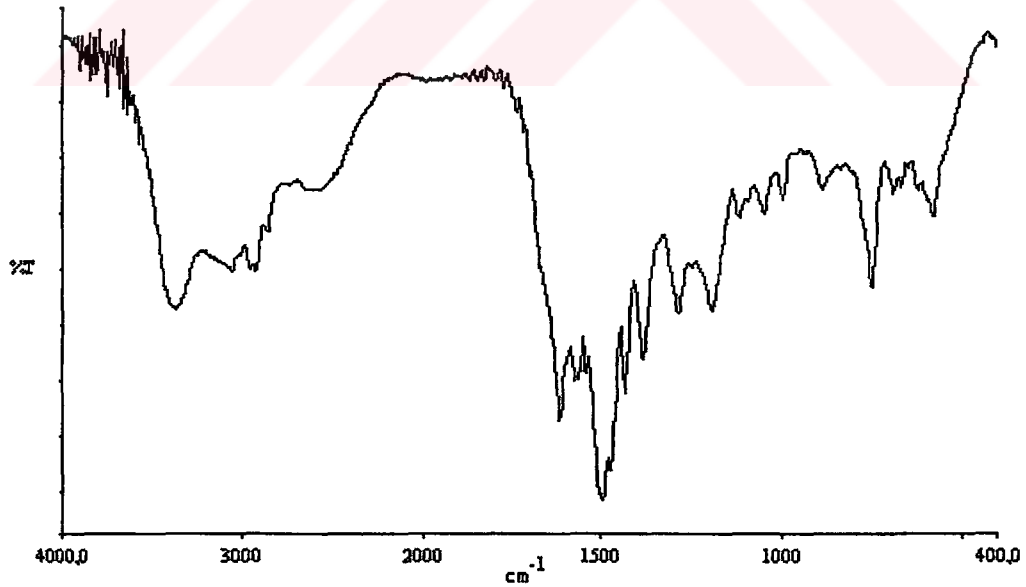
Şekil 4.6.2. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün (2-PMAP) NaOCl ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu

Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün (NaOCl) FT-IR spekturumu incelendiğinde (Şekil 4.6.2.) 3393 cm^{-1} 'de karakteristik -OH gerilme titreşimi, 1618 cm^{-1} 'de Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi, 1387 cm^{-1} 'de halka içi C-N=C gerilme titreşimi, 1285 cm^{-1} 'de Ar-O gerilme titreşimi gözlenmektedir. Çizelge

4.6.2.'de oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün FT-IR spektrum verileri verildi.

Çizelge 4.6.2. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün (2-PMAP) NaOCl ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu verileri

Frekans (cm^{-1})	Titreşim Türü
3393	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3060	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2924	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1618	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1496	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1285	Ar-O gerilme titreşimi
1387	Halka içindeki C-N=C gerilme titreşimi
1192	Aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi
752-669	Aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimleri

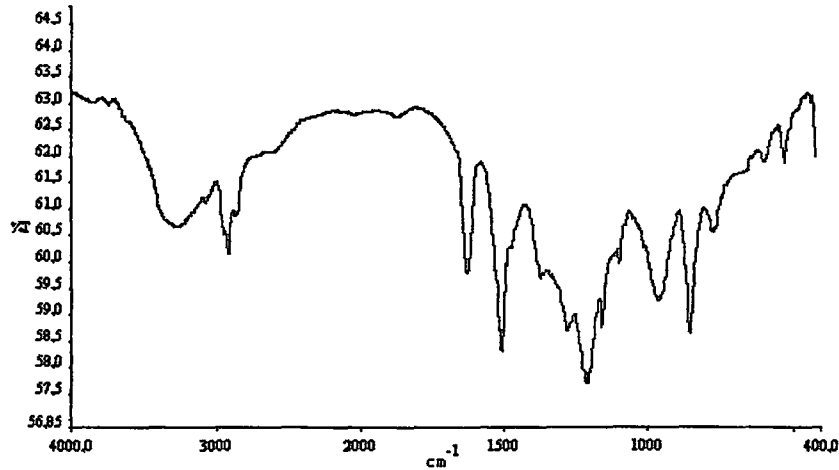


Şekil 4.6.3. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün (2-PMAP) H_2O_2 ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu

Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün FT-IR spekturumu incelendiğinde (Şekil 4.6.3.) 3398 cm^{-1} 'de karakteristik –OH gerilme titreşimi, 1617 cm^{-1} 'de Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi, 1289 cm^{-1} 'de Ar-O gerilme titreşimi, 1387 cm^{-1} 'de halka içi C-N=C gerilme titreşimi, gözlenmektedir. Çizelge 4.6.3.'de oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün FT-IR spektrum verileri verilmiştir.

Çizelge 4.6.3. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün (2-PMAP) H_2O_2 ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu verileri

Frekans (cm^{-1})	Titreşim Türü
3398	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3062	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2922	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1616	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1496-1436	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1289	Ar-O gerilme titreşimi
1387	Halka içindeki C-N=C gerilme titreşimi
1196	Aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi
753	Aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimi



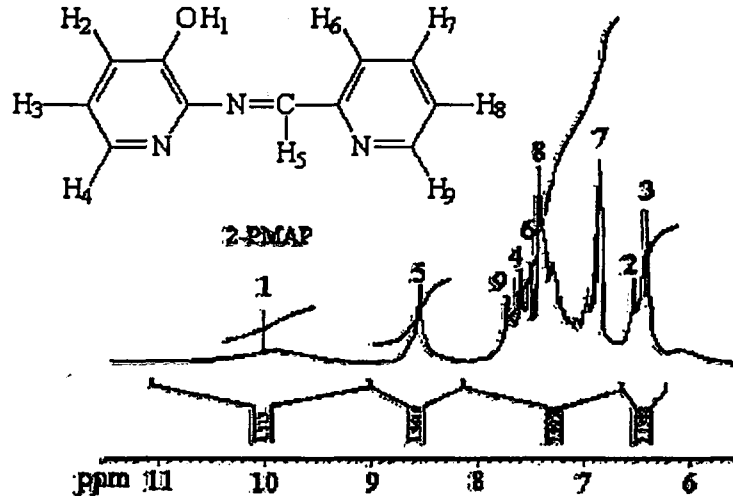
Şekil 4.6.4. 2-[(pridin-2-il-metilen) amino] pridin-3-ol'ün (2-PMAP) hava oksijeni ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu

Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün FT-IR spekturumu incelendiğinde (Şekil 4.6.4.) 3380 cm^{-1} 'de karakteristik –OH gerilme titreşimi, 1623 cm^{-1} 'de Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi, 1281 cm^{-1} 'de Ar-O gerilme titreşimi, 1373 cm^{-1} 'de halka içi C-N=C gerilme titreşimi, gözlenmektedir. Çizelge 4.6.4.'de oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün FT-IR spektrum değerleri verildi.

Çizelge 4.6.4. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün (2-PMAP) hava oksijeni ortamında oksidatif polikondenzasyon ürününün FT-IR Spektrumu verileri

Frekans (cm^{-1})	Titreşim Türü
3380	-OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi
3084	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2918	Alifatik C-H gerilme titreşimi
1623	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1506	Aromatik C=C gerilme titreşimi
1281	Ar-O gerilme titreşimi
1373	Halka içindeki C-N=C gerilme titreşimi
1155	Aromatik C-H düzlem içi eğilme titreşimi
828	Aromatik C-H düzlem dışı eğilme titreşimi

4.7. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün ¹H-NMR Spektrumu



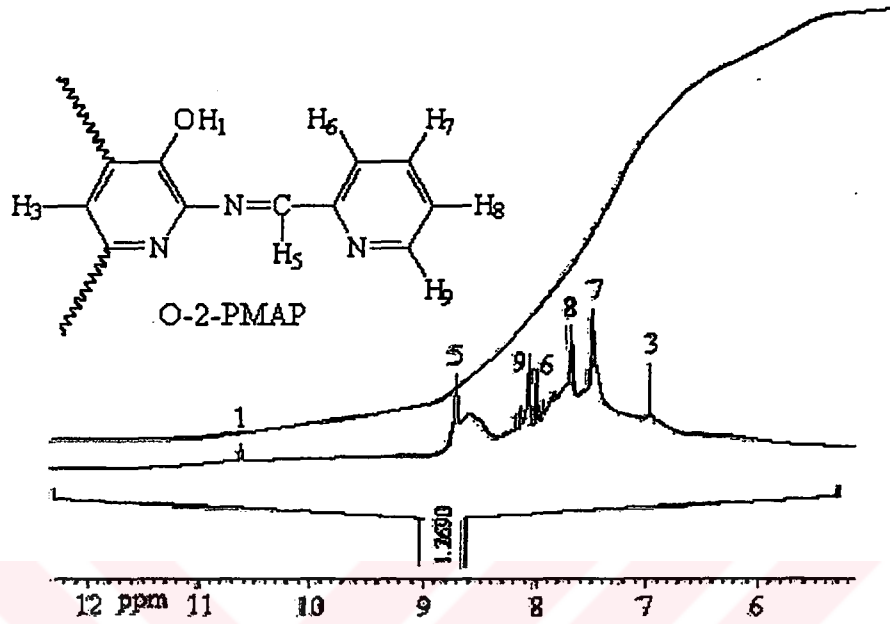
Şekil 4.7.1. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün ¹H-NMR Spektrumu

2-PMAP'ın ¹H-NMR spektrumu DMSO'da SiMe₄'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik cihaz ile kaydedildi. 2-PMAP'ın ¹H-NMR spektrumu incelenecek olursa; spektrumdan beklenen karakteristik -OH ve -CH=N ve aromatik protonlar görülmektedir. -OH grubundaki 1 numaralı proton 10.0 ppm'de (tekli, 1H), -CH=N grubundaki 5 numaralı proton 8.57 ppm'de (tekli, 1H), pridin halkalarındaki 2 numaralı aromatik proton 6.54 ppm'de (ikili, 1H), 3 numaralı aromatik proton 6.43 ppm'de (üçlü, 1H), 4 numaralı aromatik proton 7.62 ppm'de (ikili, 1H), 6 numaralı aromatik proton 7.52 ppm'de (ikili, 1H), 7 numaralı aromatik proton 6.86 ppm'de (ikili 1H), 8 numaralı aromatik proton 7.43 ppm'de (üçlü, 1H), 9 numaralı aromatik proton ise 7.74 ppm'de (ikili, 1H) gözlenmiştir. 2-PMAP'ın ¹H-NMR spektrum değerleri Çizelge 4.7.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.7.1. 2-PMAP'ın ¹H-NMR spektrum değerleri

1. proton	2. proton	3. proton	4. proton	5. proton	6. proton	7. proton	8. proton	9. proton
10	6.54	6.43	7.62	8.57	7.52	6.86	7.43	7.74
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
tekli 1H	ikili 1H	üçlü 1H	ikili 1H	tekli 1H	ikili 1H	üçlü 1H	üçlü 1H	ikili 1H

4.8. Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün ¹H-NMR Spektrumu



Şekil 4.8.1. Oligo-2-[(pridin-2-il-metilen) amino] pridin-3-ol'ün ¹H-NMR Spektrumu

O-2-PMAP'ın ¹H-NMR spektrumu DMSO'da SiMe₄'in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz'lik cihaz ile kaydedildi. O-2-PMAP'ın ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde; spektrumdan beklenen karakteristik -OH ve -CH=N ve aromatik protonların polimerizasyondan dolayı kaydı olduğu görülmektedir. -OH grubundaki 1 numaralı proton 10.6 ppm'de (tekli, 1H), -CH=N grubundaki 5 numaralı proton 8.70 ppm'de (tekli, 1H), pridin halkalarındaki 3 numaralı aromatik proton 6.93 ppm'de (tekli, 1H), 6 numaralı aromatik proton 7.99 ppm'de (ikili, 1H), 7 numaralı aromatik proton 7.48 ppm'de (üçlü, 1H), 8 numaralı aromatik proton 7.67 ppm'de (üçlü, 1H), 9 numaralı aromatik proton ise 8.06 ppm'de (ikili 1H) gözlenmiştir. O-2-PMAP'ın ¹H-NMR spektrum değerleri Çizelge 4.8.1.'de verilmiştir.

Çizelge 4.8.1. O-2-PMAP'ın ¹H-NMR spektrum değerleri

1. proton	3. proton	5. proton	6. proton	7. proton	8. proton	9. proton
10.6 ppm	6.93 ppm	8.70 ppm	7.99 ppm	7.48 ppm	7.67 ppm	8.06 ppm
tekli 1H	tekli 1 H	tekli 1H	ikili 1 H	üçlü 1 H	üçlü 1 H	ikili 1 H

5. SONUÇ

2-PMAP'ın NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni ile oksidatif ploikondenzasyon reaksiyon şartları belirlendi. 2-PMAP'ın maksimum dönüşüm değerleri H₂O₂ ortamında %43.0, NaOCl ortamında %73.5 ve hava oksijeni ortamında ise %47.0 olarak belirlendi.

Hava oksijeni, H₂O₂ ve NaOCl ortamında sentezlenen O-2-PMAP'ın sayıca ortalama molekül ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi değerleri sırasıyla 9635 g mol⁻¹, 12041 g mol⁻¹, 1.250; 60562 g mol⁻¹, 65036 g mol⁻¹, 1.074; 31980 g mol⁻¹, 32015 g mol⁻¹ ve 1.001 olarak bulundu.

2-PMAP'ın DTA-TG analizine göre %5'lik ve %50'lik bozunma sıcaklıkları 100°C ve 963°C olarak belirlenirken; O-2-PMAP'ın DTA-TG analizine göre ise %5'lik ve %50'lik bozunma sıcaklıkları sırasıyla 138°C ve 854°C olduğu anlaşılmıştır.

Hem 2-PMAP'ın hem de O-2-PMAP'ın DTA-TG analizleri bu maddelerin termal kararlılıklarının oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

Sentezlenen O-2-PMAP'ın spektral analizlerine bakıldığında polimerizasyonun -OH grubuna göre -*orto* ve -*para* pozisyonlarından gerçekleştiği saptandı.

6. ÖZET

Bu çalışmada 2-Amino-3-hidroksi pridin'in 2-pridin karbaldehit ile kondenzasyonundan sentezlenen 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün değişik oksitleyiciler kullanılarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve ürünlerin özellikleri çalışıldı. 2-[(pridin-2-il-metilen)amino]pridin-3-ol'ün oksidatif polikondenzasyonu, NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni kullanılarak bazik ortamda gerçekleştirildi. Maksimum verim NaOCl oksidantı kullanılarak elde edildi.

Elde edilen ürünlerin yapıları FT-IR, DTA-TG, ¹H-NMR ve büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) yöntemleriyle aydınlatıldı.

O-2-PMAP'ın sayıca ortalama molekül ağırlığı, ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi değerleri büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) teknikleri ile aydınlatıldı.

O-2-PMAP'ın hava oksijeni ortamındaki kromatografisinde iki pik gözlemlendi, bu iki pikten birincisi yüksek molekül ağırlıklı olup O-2-PMAP'ın % 48'ini oluşturduğu, ikincisinin ise düşük molekül ağırlıklı olup O-2-PMAP'ın % 52'sini oluşturduğu belirlendi.

O-2-PMAP'ın H₂O₂ ortamındaki kromatografisinde iki pik gözlemlendi, bu iki pikten birincisi yüksek molekül ağırlıklı olup O-2-PMAP'ın % 60'ını oluşturduğu, ikincisinin ise düşük molekül ağırlıklı olup O-2-PMAP'ın % 40'ını oluşturduğu görüldü.

O-2-PMAP'ın NaOCl ortamında sentezlenen kromatografisinde de iki pik gözlemlendi, bu iki pikten birincisi yüksek molekül ağırlıklı olup O-2-PMAP'ın % 58'ini oluşturduğu, ikincisinin ise düşük molekül ağırlıklı olup O-2-PMAP'ın % 42'sini oluşturduğu anlaşıldı.

2-PMAP'ın DTA-TG analizine göre %5'lik ve %50'lik bozunma sıcaklıkları 100°C ve 963°C olarak belirlenirken; O-2-PMAP'ın DTA-TG analizine göre ise %5'lik ve %50'lik bozunma sıcaklıkları sırasıyla 138°C ve 854°C olduğu anlaşıldı. Hem 2-PMAP'ın hem de O-2-PMAP'ın DTA-TG analizleri bu maddelerin yüksek sıcaklığa karşı dayanıklı olduklarını gösterdi.

7. SUMMARY

In this study, 2-[(pyridine-2-yl-methylene)amino]pyridine-3-ol was synthesized from the condensation reaction of 2-Amino-3-hydroxy pyridine and 2-pyridine carbaldehyde. Oxidative polycondensation reaction conditions and properties of the products were studied by using different oxidants. Oxidative polycondensation reaction of 2-[(pyridine-2-yl-methylene)amino]pyridine-3-ol was made in alkaline medium by using NaOCl, H₂O₂ and air O₂. Maximum yield was obtained by using NaOCl oxidant. The structures of products were clarified by FT-IR, DTA-TG, ¹H-NMR and SEC techniques. The number average molecular weight, mass average molecular weight and polydispersity index values of O-2-PMAP were determined by size exclusion chromatography (SEC). DTA-TG analyses of 2-PMAP and O-2-PMAP showed that they were resistant against to high temperature.

8. KAYNAKLAR

- 1- BERLİN, A.A., RAGİMOV, A.V., 1962, İsvestica AN SSSR OKN, 1839.
- 2- CATANESCU, O., GRİGORAS, M., COLOTİN, G., DOBREANU, A., HURDUC, N., SİMİONESCU, C.I., 2001, European Polymer Journal, 37, 2213-2216.
- 3- DUTTA, P.K., JAİN, P., SEN, P., TRİREDİ, R., 2003, European Polymer Journal, 39 (5), 1007-1011.
- 4- GAVRANİC, M., KAİTHER, B., MESTROVİC, E., 1996, Journal of Chemical Cristallograpy, 26 (1).
- 5- KASSEM, A.A., EL-SAYED, M.E., EL-DİN, H.N., EL-TOUKHY, A.A., KANDİL, S.H., 1992, European Polymer Journal, 28 (10), 1231-1236.
- 6- KAYA, İ., VİLAYETOĞLU, A.R., MART, H., 2001, Polymer, 42- 4859-4865.
- 7- KAYA, İ., DEMİR, H.Ö., VİLAYETOĞLU, A.R., 2002a, Synthetic Metals, 126, 183-191.
- 8- KAYA, İ., YILDIZ, M., KOYUNCU, S., 2002b, Synthetic Metals, 128, 267-272.
- 9- KAYA, İ., ŞENOL, D., 2003, Journal of Applied Polymer Science, 90 (2), 442-450.
- 10- KAYA, İ., KOÇA, S., 2004a, Polymer, 45, 1743-1753.
- 11- KAYA, İ., CİHANGİROĞLU, N., 2004b, Journal of Polymer Research, 11, 37-42.
- 12- KAYA, İ., ERÇAĞ, A., ŞENOL, D., KOYUNCU, S., 2005, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 44, 1-10.
- 13- KHLEBNİKOV, B.M., YUDKİN, B.I., 1976, Polymer Science U.S.S.R., 18 (3), 603-609.
- 14- KOPYLOV, V.V., BAİKANA, N.D., PRAVEDNİKOV, A.N., 1973, Polymer Science U.S.S.R., 15 (8), 1968-1976.
- 15- Lİ, W., WAN, M., 1994, Solid State Communications, 92 (8), 629-633.
- 16- MART, H., YÜRÜK, H., SAÇAK, M., MURADOĞLU, V., VİLAYETOĞLU, A.R., 2004, Polymer Degradation and Stability, 83, 395-398.
- 17- MARVEL, C.S, TARKÖY, N., 1958, Journal of American Chemical Society, 80 (24), 6699.
- 18- MAURYA, M.R., KUMAR, A., MANİKANDAN, P., CHAND, S., 2004, Applied Catalysis A: General, 277, 45-53.
- 19- PANNEERSELVAM, E.H., NAİR, R.R., VİJAYALAKSHMİ, G., SUBRAMANİAN, E.H., SRİDHAR, S.K., 2005, European Journal Of Medicinal Chemistry, 40, 225-229.

- 20- PATEL, M.N., CASSIDY, P.E., FITCH, J.W., 1986, *Inorganica Chimica Acta*, 118 (1), 33-35.
- 21- PRATT, E.F., KAMLET, M.J., 1961, *Journal of Organic Chemistry*, 23, 535-539.
- 22- RAGIMOV, A.V., MAMEDOV, B.A., LIÖGON'KIĬ B.I., 1977, *Polymer Science U.S.S.R.*, 19 (11), 2922-2928.
- 23- RAGIMOV, A.V., MAMEDOV, B.A., MUSTAFAEVA, S.I., 1989, *Polymer*, 30 (10), 1851-1855.
- 24- RAJENDRA, P., ABBO, H.S., TITINCHI, S.J., CHAND, S., 2004, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 225, 225-232.
- 25- SAIN, B., SHARMA, V.B., JAIN, S.L., 2004a, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 212, 55-59.
- 26- SAIN, B., SHARMA, V.B., JAIN, S.L., 2004b, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 219, 61-64.
- 27- SALMAN, S.R., SHAWKAT, S.H., AL-OBAIDI, G.M., 1990, *Canadian Journal of Spectroscopy*, 35 (2), 25-27.
- 28- SALMAN, S.R., FARRAND, R.D., LINDON, J.C., 1991, *Spectroscopy Letters*, 24(9), 1071-1078.
- 29- SCHIFF, H., 1869, *Annalen Der Chemie*, 150, 193-200.
- 30- TRYUPINA, V.M., BILLUKOV, A.Z., KOVALENKO, Y.N., 1972, *Sbornik Trudov Enstituta*, N9, 207.
- 31- YOUSEF, U.S., 2000, *European Polymer Journal*, 36 (8), 1629-1644.
- 32- YUDKIN, B.I., KHLEBNIKOV, B.M., STEPHUN, N.G., 1975, *Polymer Science U.S.S.R.*, 17 (5), 1195-1198.
- 33- WAGNER, E.C., 1954, *Journal of Organic Chemistry*, 19, 1862-1879.
- 34- XIAOCHANG, L., CHUNSEN, L., SHIJIN, L., 1993, *Synthetic Metals*, 60, 285-288.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı: Süleyman ÇULHAOĞLU

Doğum Yeri ve Yılı: Aydın / Nazilli - 03.01.1979

Adres: Zafer Mah. 87 / 1 Sok. Konak 3 Apt. Kat: 2 Daire: 3 Nazilli / AYDIN

Eğitim durumu

1985-1990: Nazilli Beş Eylül İlk Okulu

1990-1993: Nazilli Mehmet Akif Ersoy Orta Okulu

1993-1996: Nazilli Anadolu Öğretmen Lisesi

1996-1997: Nazilli Lisesi

1998-2002: ÇANAKKALE- Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat
Fakültesi- Kimya Bölümü

Bilimsel Faaliyetler

a- Bilimsel Makaleler

1- İ.Kaya and S. Çulhaoğlu, The Oxidative Polycondensation of 4-hydroxyphenyl-benzaldehyde Using Oxygen, NaOCl and H₂O₂: Synthesis and Characterisation, *Journal of Polymer Research*, 12 (2) 113-119 (2005).

b- Kitaplar

1- İ. Kaya and S. Çulhaoğlu, The synthesis and characterisation of oligo-2- [(pyridine-2-yl-methylene)amino]pyridine-3-ol, *Horizons in Polymer Research*, chapter 11 (2005).

c- Bildiriler (Poster)

1- XVI. Ulusal Kimya Kongresi 10-13 Eylül 2002, Konya, Sayfa No: 917.

2- XVII. Ulusal Kimya Kongresi 8-11 Eylül 2003, İstanbul, Sayfa No: 751.

3- XVIII. Ulusal Kimya Kongresi 5-9 Temmuz 2004 Kars, Sayfa No: 1102.

4- 2nd International Aegean Physical Chemistry Days, Balıkesir, Page No: 34

TEŞEKKÜR

Lisans ve yüksek lisans eğitimim boyunca bana destek olan, ilgisini ve sevgisini esirgemeyen, bu çalışmanın her anında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, Sayın Hocam Doç. Dr. İsmet KAYA'ya hayat boyu saygı ve şükranlarımı sunarım.

Hayatım boyunca maddi ve manevi desteğini her zaman hissettiğim ve inandığım Babama, Anneme ve Ablama teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarımda maddelerimin GPC ile DTA-TG ölçümlerini yapan Arş. Gör. Dilek ŞENOL'a teşekkürler ederim.

Benden manevi desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve çalışmalarına yardımcı olan arkadaşım Gülşah SARUHAN'a teşekkür ederim.

