

**ANKARA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**N,N'-BİS(PİRİDİN-2-İLMETİLİDEN)BENZEN-1,4-DİAMİN SCHİFF BAZININ
OKSİDATİF KONDENSASYON POLİMERİZASYONU VE BAZI
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

Asan A. FADHEL

KİMYA ANABİLİM DALI

**ANKARA
2017**

Her hakkı saklıdır

TEZ ONAYI

Asan A. FADHEL tarafından hazırlanan “N,N'-Bis(Piridin-2-ilmetiliden)Benzen-1,4-Diamin Schiff Bazının Oksidatif Kondensasyon Polimerizasyonu ve Bazı Özelliklerinin İncelenmesi” adlı tez çalışması 19/06/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oy birliği ile Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA ŞAHİN
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Jüri Üyeleri:

Başkan : Prof. Dr. Mehmet SAÇAK
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Gülay BAYRAMOĞLU
Gazi Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Üye : Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA ŞAHİN
Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı



Yukarıdaki sonucu onaylıyorum.

Prof. Dr. Atila YETİŞEMİYEN
Enstitü Müdürü

ETİK

Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez içindeki bütün bilgilerin doğru ve tam olduğunu, bilgilerin üretilmesi aşamasında bilimsel etiğe uygun davrandığımı, yararlandığım bütün kaynakları atıf yaparak belirttiğimi beyan ederim.

19.06.2017



Asan A. FADHEL

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

N,N'-BİS(PİRİDİN-2-İLMETİLİDEN)BENZEN-1,4-DİAMİN SCHİFF BAZININ OKSİDATİF KONDENSASYON POLİMERİZASYONU VE BAZI ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Asan A. FADHEL

Ankara Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA ŞAHİN

2-piridinkarbaldehitin ile p-fenilendiamin' in metanol ortamında kondensasyonu ile N,N'-bis(piridin-2ilmetiliden)benzen-1,4-diamin (2-PMBDA) Schiff bazı sentezlendi. Daha sonra 2-PMBDA' in, metanolde çözünerek hazırlanan çözeltisinde, H₂O₂ yükseltgeni kullanılarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile poli[N,N'-bis(piridin-2ilmetiliden)benzen-1,4-diamin] (poli(2-PMBDA)) hazırlandı. Polimerin verimi ve sayıca ortalama mol kütlesi (M_n), kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) ve heterojenlik indisi (HI) değerleri üzerine yükseltgen türü, yükseltgen derişimi, polimerizasyon sıcaklık ve süresinin etkileri incelendi. Polimerin mol kütlesi dağılımı jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) yöntemi ile belirlendi. Sentezlenen Schiff bazı ve polimerinin yapısı UV-Vis, FT-IR, ¹HNMR spektrumları ile aydınlatıldı. Monomer ve polimerinin termal davranışı ise TG/DTG-DTA teknikleri ile incelendi. Termal analiz ölçümlerine ek olarak polimerin termal bozunma davranışı, 25-600 °C aralığında kaydedilen Termo-IR spektrumlarıyla takip edildi. Farklı sıcaklıklarda iyot ve HCl buharına maruz bırakılan polimerin elektriksel iletkenliğinin değışimi 168 saat (7 gün) boyunca iki nokta tekniğı ile takip edildi. Schiff bazı ve polimerinin seçilen *S.lutea*, *A.baumannii*, *E.faecium*, *E.coli*, *B.subtilis*, *MRSA*, *E.faecalis*, *E.aerogenes*, *E.cloacae*, *K.pneumoniae* bakteri ve *S.cerevisiae*, *C.galabrata* mantarlarına karşı antimikrobiyal aktiviteleri test edildi. 2-PMBDA Schiff bazının bazı metal tuzları ile etkileştirilmesi sonucu kompleks verme özelliğı incelendi.

Haziran 2017, 86 sayfa

Anahtar Kelimeler: Schiff bazı, poliazometinler, hidrojen peroksit, oksidatif polikondenzasyon, iletkenlik, termal analiz ve antimikrobiyal aktivite.

ABSTRACT

Master Thesis

THE OXIDATIVE CONDENSATION POLYMERIZATION OF N,N'-BIS(PYRIDINE-2-YLMETHYLENE)BENZENE-1,4-DIAMINE AND INVESTIGATION OF SOME PROPERTIES

Asan A. FADHEL

Ankara University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA ŞAHİN

N,N'-bis(pyridine-2-ylmethylene)benzene-1,4-diamine (2-PMBDA) schiff base was synthesized by 2-pyridinecarbaldehyde and p-phenylenediamine with condensation in organic medium. The polymer of N,N'-bis(pyridine-2-ylmethylene)benzene-1,4-diamine (poli(2-PMBDA)) were prepared with oxidative polycondensation reaction by using H₂O₂ as oxidant in organic ambient. The effects of oxidant type, oxidant concentration, polymerization temperature and time on the polymer yield and number average molecular weight (M_n), weight average molecular weight (M_w) and polydispersity index (PDI) of the synthesized polymer were investigated. The molecular weight distribution measurements were determined by gel permeation chromatography (GPC) method. The structures of the synthesized monomer and polymer were characterized by their UV-Vis, FT-IR, ¹HNMR spectra. Thermal behaviour of monomer and polymer was examined by TG/DTG-DTA techniques. In addition to thermal analysis curves, the behaviour of thermal degradations of the polymer was also observed by Thermo-IR spectra recorded in the temperature range of 25-600 °C. The electrical conductivity values of the polymer exposed to iodine and HCl vapour at different temperatures for 168 h were monitored by two-point probe technique. Antimicrobial activities of the Schiff bases and polymer were tested against selected *S.lutea*, *A.baumannii*, *E.faecium*, *E.coli*, *B.subtilis*, *MRSA*, *E.faecalis*, *E.aerogenes*, *E.cloacae*, *K.pneumonia* bacteria and *S.cerevisiae*, *C.galabrata* fungi. The property of the result of interaction between the 2-PMBDA Schiff base with some metal salts to form complex was examined.

June 2017, 86 pages

Key Words: Schiff base, polyazomethines, hydrogen peroxide, oxidative polycondensation, conductivity, thermal analysis and antimicrobial activity.

TEŞEKKÜR

Çalışmam sırasında gösterdikleri sonsuz sabırla çalışmalarımı yönlendiren, araştırmalarımın her aşamasında bilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyerek her konuda yardımcı olan danışman hocam sayın Prof. Dr. Meral KARAKIŞLA ŞAHİN'e (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarımın her aşamasında her zaman desteğini gördüğüm, engin fikirleri, bilgi, deneyim ve yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen, değerli sayın hocam Prof. Dr. Mehmet SAÇAK'a (Ankara Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı) teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca laboratuvar çalışmasında bana her türlü desteği veren Arş. Gör. Meryem KALKAN ERDOĞAN ve Ydr. Doç. Dr. Nuray YILMAZ BARAN'a çok teşekkür ederim.

Bu güne gelene kadar her zaman yanımda olduklarını hissettiren, annem Emel BAYRAKTAR, babam Aydın BAYRAKTAR, kardeşlerim Nur, Ali, Meral, Murat'a ve yeğenlerim İpek, Petek, Zeynep ve Mehmet Can'a çok teşekkür ederim.

Asan A. FADHEL

Ankara, Haziran 2017

İÇİNDEKİLER

TEZ ONAY SAYFASI

ETİK.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT	iii
TEŞEKKÜR	iv
SİMGELER DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
1.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler.....	2
1.2 Polimerlerde Mol Kütlesi	2
1.2.1 Mol kütlesi dağılımı	4
1.2.2 Jel geçirgenlik kromatografisi	5
1.3 Polimerlerin Sınıflandırılması	6
1.4 Polimerin Sentezi.....	8
1.4.1 Katılma (Zincir) polimerizasyonu	8
1.4.2 Kondensasyon (basamaklı) polimerizasyonu	9
1.5 Schiff Bazları ve Polimerleri	14
1.5.1 Schiff bazı.....	14
1.5.2 Schiff bazı polimerleri	17
1.5.2.1 Poliiminler (poliazometinler)	17
2. KAYNAK ÖZETLERİ	20
2.1 Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu.....	20
2.2 Poliiminler.....	25
2.2.1 Schiff bazı ve poliiminlerin metal kompleksleri.....	32
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	37
3.1 Materyal	37
3.1.1 Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler	37
3.1.2 Sentez ve karakterizasyon için kullanılan cihazlar	38
3.2 Yöntem	40

3.2.1 N,N'-bis(piridin-2ilmetiliden)benzen-1,4-diamin'ın sentezi.....	40
3.2.2 Poli(2-PMBDA)'ın sentezi	41
3.2.3 2-PMBDA'ın metal komplekslerinin sentezi	41
3.2.4 Mikroorganizma kültürlerinin hazırlanması	42
4. ARAŞTIRMA BULGULARI	43
4.1 2-PMBDA Schiff Bazının Sentezi	43
4.1.1 Çözünürlük	43
4.2 2-PMBDA Schiff Bazının oksidatif polikondenzasyonu üzerine reaksiyon şartlarının etkisi	45
4.2.1 Poli(2-PMBDA)'ın verimi üzerine yükseltgen türünün etkisi	45
4.2.2 Poli(2-PMBDA)'ın verimi üzerine H ₂ O ₂ derişiminin etkisi	46
4.2.3 Poli(2-PMBDA)'ın verimi üzerine polimerizasyon süre ve sıcaklığının etkisi	47
4.3 Reaksiyon Şartlarının Poli(2-PMBDA)'ın Mol Kütlesi Üzerine Etkisi.....	49
4.3.1 Yükseltgen derişiminin etkisi	49
4.3.2 Polimerizasyon süresi ve sıcaklığının etkisi	50
4.4 Poli(2-PMBDA)'ın İletkenliği	52
4.5 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)'ın Antimikrobiyal Etkilerinin Araştırılması	56
4.6 2-PMBDA Schiff Bazı ve Polimerinin Karakterizasyonu	59
4.6.1 UV-Visible spektrumları	59
4.6.2 FTIR spektrumları.....	61
4.6.3 ¹ H-NMR spektrumları	63
4.6.4 Termal bozunma prosesi	66
4.6.5 Termo- FTIR spektrumları.....	68
4.7 Metal Komplekslerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu	70
4.7.1 Mol kütlesi dağılımı	71
4.7.2 UV-Vis spektrumları.....	71
4.7.3 FTIR spektrumları.....	73
5. TARTIŞMA ve SONUÇ	75
KAYNAKLAR	77
ÖZGEÇMİŞ.....	86

SİMGELER DİZİNİ

$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	Amonyum persülfat
$^{\circ}\text{C}$	Derece santigrad
cm	Santimetre
FeCl_3	Demir (III) klorür
g	Gram
H_2O_2	Hidrojen peroksit
HCl	Hidroklorik asit
M	Molarite
MeOH	Metanol
mL	Mililitre
mm	Milimetre
M_n	Sayıca ortalama mol kütlesi
M_w	Kütlece ortalama mol kütlesi
NaOCl	Sodyum hipoklorit
nm	Nanometre
ppm	Milyonda bir kısım
T_g	Camsı geçiş sıcaklığı
π	Pi
%	Yüzde

Kısaltmalar

2-PMBDA	N,N'-bis(piridin-2ilmetiliden)benzen-1,4-diamin
CV	Döngüsel voltametri
DCM	Diklorometan
DMA	Dinamik mekanik analiz
DMF	N,N-dimetil formamit
DMSO	Dimetil sülfoksit
DMSO-d ₆	Dötero-Dimetilsülfoksit
DTA	Diferansiyel termal analiz
DTG	Diferansiyel termogravimetrik analiz
FTIR	Fourier transform infrared spektroskopisi
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
$^1\text{H-NMR}$	Proton nükleer magnetik rezonans spektroskopisi
HI	Heterojenlik indeksi
NMP	N-metil prolidon
Poli(2-PMBDA)	Poli[N,N'-bis(piridin-2ilmetiliden)benzen-1,4-diamin]
SEC	Boyut eleme kromatografisi
TG	Termogravimetrik analiz
THF	Tetrahidrofuran
TMS	Tetrametilsilan
UV-Vis	Ultraviyole görünür bölge spektroskopisi

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1 Mol kütlesi türlerinin büyüklük ilişkisinin mol kütlesi dağılım eğrisi üzerinde gösterimi.....	4
Şekil 1.2 Jel geçirgenlik kromatografisinde kolona gelen polimer örneğinin fraksiyonlara ayrılarak kolondan çıkışı.....	5
Şekil 1.3 Esterleşme, amitleşme, ürean oluşması, aromatik süstitüsyon reaksiyonları	9
Şekil 1.4 Gliserinin di karboksilik asitlerle katılma reaksiyonu ve polimerleri.....	11
Şekil 1.5 Poli-p-fenilenin sentezi	11
Şekil 1.6 Fenolün fenolat anyonuna dönüşmesi.....	13
Şekil 1.7 Fenolat anyonundan fenoksi radikalının oluşması.....	13
Şekil 1.8 Fenoksi radikallerinin birleşerek difenolatın oluşması	13
Şekil 1.9 Polifenol oluşum mekanizması	14
Şekil 1.10 Schiff bazı yapısının genel gösterimi.....	15
Şekil 1.11 Schiff bazının genel oluşum reaksiyonu	15
Şekil 1.12 Schiff baz oluşum reaksiyon mekanizması.....	16
Şekil 1.13 Sentezlenen ilk poliazometinler	18
Şekil 2.1 Oligooksikinolinin sentez tepkimesi.....	21
Şekil 2.2 (a) Oligo-2-aminopiridin ve (b) oligo-4-aminopiridin yapısı	21
Şekil 2.3 Oligoaminofenol ürünlerin kimyasal yapısı.....	22
Şekil 2.4 Bis-(4-aminofenil)eter ile hidroksibenzaldehit türevlerinin kimyasal yapıları, kondensasyon ve oksidatif polikondensasyon sonucu sentezlenen Schiff bazı ve polimerlerinin sentez tepkimeleri	23
Şekil 2.5 Melaminin (a) Schiff bazı türevleri ve (b) polimerlerinin sentezi	24
Şekil 2.6 2-MBAP Schiff bazının sentez tepkimesi.....	25
Şekil 2.7 2-MBAP Schiff bazının polimerizasyon tepkimesi	25
Şekil 2.8 Benzidin ve tereftaldehitin polikondenzasyon reaksiyonu ile poliminin sentez tepkimesi.....	25
Şekil 2.9 MePPD-TA polimerin yapısı	26
Şekil 2.10 1,4-fenilendiamin ve 1,5-naftalindiamin'in dialdehit ile polikondenzasyon tepkimesi	27
Şekil 2.11 Tereftaldehit ve aromatik veya alifatik aminoalkolden bisazometin sentezi ve onun kondensasyon polimerizasyon tepkimesi	28
Şekil 2.12 4,4'-bifenil karbaldehit (BCA) ve 1,5-naftalen diamin (NDA) kullanılarak poliimin sentez tepkimesi.....	28
Şekil 2.13 Strech film özelliği gösteren poli-Schiff bazları	29
Şekil 2.14 1,8-bis(4-formil-2,6-dimetoksifenoksi)oktan ve 2,4-diamin-6-fenil-1,3,5-triazinin reaksiyonu ile oligo azometin sentez tepkimesi.....	30
Şekil 2.15 1,10-fenantrolin-2,9-dikarboksaldehit Schiff bazının sentez tepkimesi	30
Şekil 2.16 1a Schiff bazı yapısı.....	31

Şekil 2.17 1a Schiff baz metal komplekslerin yapıları	32
Şekil 2.18 TBT'nin sentezi	33
Şekil 2.19 TBT metal kompleksinin Cu tuzu ile sentezi [Cu(TBT) ₂]	33
Şekil 2.20 Komplekslerin önerilen yapısı [M = Co(II), Ni(II) ve Cu(II)]	35
Şekil 2.21 Anilin ile benzil-2,4-dinitrofenilhidrazon kondenzasyonundan türetilen schiff bazının kompleks yapısı, M: Cu (II), Co (II), Ni (II) ve Zn (II)	36
Şekil 3.1 N,N'-bis(piridin-2ilmetiliden)benzen-1,4-diamin Schiff bazının sentez reaksiyonu.....	40
Şekil 3.2 Poli(2-PMBDA)'ın sentez reaksiyonu.....	41
Şekil 4.1 Poli(2-PMBDA) veriminin H ₂ O ₂ derişimi ile değişimi {[2-PMBDA] ₀ : 0,1 M, polimerizasyon süresi: 1 saat}	47
Şekil 4.2 Poli(2-PMBDA) veriminin polimerizasyon süre ve sıcaklığı ile değişimi {[2-PMBDA] ₀ = [H ₂ O ₂] ₀ = 0,1 M}	49
Şekil 4.3 Poli(2-PMBDA)'ın elektriksel iletkenliğinin 20°C ve 60°C sıcaklıklarda iyot ile doplama süresi ile değişimi	53
Şekil 4.4 Poli(2-PMBDA)'ın iyotla koordinasyon bileşii.....	54
Şekil 4.5 Poli(2-PMBDA)'ın HCl ile doplanma mekanizması.....	55
Şekil 4.6 Poli(2-PMBDA)'ın elektriksel iletkenliğinin 20°C'de iyot ve HCl ile doplama süresine bağlı olarak değişimi	56
Şekil 4.7 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)'ın MRSA'ya karşı antimikrobiyal etkinliğinin zone çapı ile gösterimi.....	58
Şekil 4.8 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)'ın E.aerogenes ATCC 13048'ya karşı antimikrobiyal etkinliğinin zone çapı ile gösterimi	58
Şekil 4.9 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)'ın B.subtilis ATCC 6633'ya karşı antimikrobiyal etkinliğinin zone çapı ile gösterimi	59
Şekil 4.10 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)'ın C.galabrata'ya karşı antimikrobiyal etkinliğinin zone çapı ile gösterimi	59
Şekil 4.11 (a) 2-PMBDA ve (b) Poli(2-PMBDA)'ın UV-Vis spektrumları	60
Şekil 4.12 (a) 2-PMBDA ve (b) Poli(2-PMBDA)'ın FTIR spektrumları	62
Şekil 4.13 2-PMBDA'ın açık yapısı	63
Şekil 4.14 2-PMBDA'ın ¹ H-NMR spektrumu	64
Şekil 4.15 Poli(2-PMBDA)'ın açık yapısı	65
Şekil 4.16 Poli(2-PMBDA)'ın ¹ H-NMR spektrumu	65
Şekil 4.17 2-PMBDA'ın TGA ve DTG eğrileri.....	67
Şekil 4.18 Poli(2-PMBDA)'ın TGA ve DTG eğrileri.....	68
Şekil 4.19 Poli(2-PMBDA)'ın FTIR-KBr şeklindeki örneklerinin 25-600 °C sıcaklık aralığındaki ısıtma işlemi sırasında her 100 °C'lık sıcaklık artışı sonrası çekilen FTIR- spektrumları.....	69
Şekil 4.20 2-PMBDA ve metal tuzlarının UV-Vis spektrumları	72
Şekil 4.21 2-PMBDA ve metal tuzlarının FTIR spektrumları (a) 2-PMBDA(Co), (b)2-PMBDA(Cu)	74

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4.1 Sentezlenen 2-PMBDA Schiff bazı ve Poli(2-PMBDA) polimerinin erime sıcaklığı değerleri.....	43
Çizelge 4.2 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)'in farklı organik çözücülerdeki kalitatif çözünürlük test sonuçları (1mg/1mL).....	44
Çizelge 4.3 Poli(2-PMBDA)'in verim ve mol kütlesi üzerine yükseltgen türünün etkisi.....	46
Çizelge 4.4 Poli(2-PMBDA)'in mol kütlesi ve HI değerlerinin iki farklı sıcaklıkta H ₂ O ₂ derişimi ile değişimi	50
Çizelge 4.5 Poli(2-PMBDA)'in mol kütlesi dağılımı üzerine polimerizasyon süre ve sıcaklığının etkisi	51
Çizelge 4.6 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)'in bazı bakteri ve mantarlar karşısındaki davranışlarının incelenmesi	57
Çizelge 4.7 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)'in UV-Vis spektrumlarından elde edilen dalga boyu değerleri.....	61
Çizelge 4.8 2-PMBDA Schiff bazı ve metal tuzlarının erime sıcaklıkları.....	70
Çizelge 4.9 2-PMBDA Schiff bazının mol kütlesi üzerine metal tuzlarının türünün etkisi.....	71
Çizelge 4.10 2-PMBDA ve metal tuzlarının UV-Vis spektrumlarından elde edilen dalga boyu değerleri.....	72

1. GİRİŞ

Konjuge polimerler, elektriksel, elektrokimyasal ve optik özelliklerinden dolayı fizik, nanoteknoloji, biyoteknoloji ve elektronik alanlarında çalışan araştırmacıların dikkatini çekmektedir. Ana ve yan zincirlerinde kimyasal yönden aktif azometin grubu bulunduran polimer Schiff bazları, konjuge polimerlerin önemli bir sınıfını oluşturmaktadır.

Ana zincirlerinde azometin grubu içeren polimer Schiff bazları, poliazometinler, Schiff bazı polimerleri veya poli(Schiff baz)ları şeklinde de isimlendirilmektedir. Aromatik poliazometinler veya Schiff baz polimerleri metal-şelat eldesine uygun yapı içermeleri, yarı iletkenlik özelliğe sahip olmaları, ısı kararlılıklarının iyi olması ve optik özellik göstermeleri nedeniyle kimyasal gaz sensörleri, ışık yayan diyotlar, fotovoltaiik cihazlar olarak bilimsel ve teknolojik önemi olan alanlarda ilgi çekmektedirler. Özellikle, konjuge yapılarından dolayı kazandıkları yarı iletken özellikleri farklı dopantlar kullanılarak arttırılabildiği için, elektrik yüklenmelerine karşı koyabilen antistatik ve dielektrik özellik taşıyan malzemelerdir. Aynı zamanda, Schiff bazlarından elde edilen oligomer/polimerik yapılar çeşitli biyolojik aktivite gösterebilen gruplar içerdikleri için mikrobiyal aktivite göstermektedirler. Oligomer/polimer-metal komplekslerinin sentezi analitik ve çevre kimyası açısından da önemli olduğu için bu tür polimer ve oligomerlerin Schiff bazı süstitüentli bileşikleri metal tuzları ile polimer-metal kompleksleri oluşturabildiklerinden dolayı endüstriyel atık sulardan ağır metalleri uzaklaştırmak için de kullanılmaktadırlar.

Ayrıca, azometin oligomer/polimerleri ve hidroksil grubu içeren polimerler grafit ve epoksi malzemeler ile birlikte yarı iletkenlik ve paramagnetizm özellik ve yüksek ısı direnci gösterebilen kopolimer ve kompozit malzemelerin hazırlanmasında da tercih edilmektedirler. Örneğin, termostabilizatörler, yüksek ısıya dirençli inhibitörler, aleve dayanıklı kompozit materyaller, yapışkanlar ve fotoresistler olarak kullanım potansiyeline sahip oldukları bilinmektedir.

NaOCl, H₂O₂ ve oksijen O₂ gibi çeşitli yükseltgenler kullanılarak başlatılan oksidatif polikondensasyon polimerizasyonu farklı fonksiyonel grup içeren azometin monomerleri kullanılarak Schiff bazı polimerlerinin sentezinde yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Bu çalışmada da, N,N'-bis(piridin-2ilmetiliden)benzen-1,4-diamin Schiff bazı monomeri, oksidatif polikondensasyon yöntemi ile polimerleştirilmiştir. Polimerin değişik tekniklerle yapısal ve ısı karakterizasyonları yapıldıktan sonra yarıiletken ve biyolojik özellikleri incelenmiştir. Aynı zamanda polimerlerin uygulama alanlarında etkili bir özellik olan mol kütlesinin de polimerizasyon parameterelerine bağlı olarak değişimi izlenmiştir.

1.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Monomer adı verilen küçük moleküllerin uygun koşullar altında polimerizasyonu sonucu birbirlerine kimyasal bağlarla bağlanmaları ile oluşan yüksek mol kütleli moleküllere polimer denir. Farklı yapılarda polimerler, hafif ve ucuz olmaları, mekanik ve termal açıdan kararlı, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramama gibi sahip oldukları özelliklerinden dolayı birçok alanda tercih edilen malzemelerdir. Doğal polimerlerin modifiye edilmesi ile başlanan ilk sentetik polimer sentezinden sonraki yıllar içinde çok farklı monomerlerin kullanılması ve değişik sentez yöntemlerinin de uygulanması ile farklı yapılarda ve endüstriyel açıdan geniş bir alanda uygulama bulan polimer yapılar sentezlenmiş ve devam etmektedir.

1.2 Polimerlerde Mol Kütlesi

Polimerlerin mol kütlesi polimerin fiziksel özelliklerini etkileyen ve kullanım alanını belirleyen en önemli özelliktir. Polimerizasyon ortamında polimer zincirlerinin uzunlukları kontrol edilemediği için polimerizasyonun her aşamasında ortamda farklı büyüklükte polimer molekülleri bulunur. Bu nedenle, sentezlenen polimerlerin belirlenen mol kütlesi değerleri kesin değil ortalama sayılardır. Polimerlerin mol kütleleri, çeşitli yöntemlerle belirlenir. Kullanılan yöntemde polimerin hangi özelliğinden yararlanılarak sonuç elde ediliyorsa, ortalama mol kütlesi türü de bu özelliğe bağlı olarak verilir (Saçak 2012). Polimerlerde mol kütlesi türleri

- Sayıca ortalama mol kütlesi (M_n),
- Kütlece ortalama mol kütlesi (M_w),
- Viskozite ortalama mol kütlesi (M_v)
- z-ortalama mol kütlesi (M_z)

olarak verilmektedir.

Sayıca-ortalama mol kütlesi (M_n)

Sayıca ortalama mol kütlesi, polimerin tanecik sayısına bağlı olan kaynama noktası yükselmesi, donma noktası alçalması, buhar basıncı düşmesi ve ozmotik basınç gibi sayısal (kolligatif) özelliklerden ve son grup analizlerinden yararlanılarak belirlenir.

Kütlece-ortalama mol kütlesi (M_w)

Polimerlerin kütlece ortalama mol kütlesi değerleri ışık saçılması yöntemi ile belirlenir. Bu yöntemde polimer çözeltisi üzerine ışık gönderilir ve polimer moleküllerinin saçtığı ışığın yoğunluğu ölçülür. Bu saçılma ise polimer moleküllerinin tanecik sayılarına bağlı olmayıp, yalnızca büyüklüğüne bağlıdır (Saçak 2012).

Viskozite-ortalama mol kütlesi (M_v)

Viskozite ortalama mol kütlelerinin belirlenmesinde kullanılan yöntemin esası polimer çözeltilerinin viskozitelerinin ölçümüne dayalıdır. Polimer çözeltisinin viskozluğu, çözeltideki çözücü ve polimer türü ve bunların bulundukları kapla etkileşimi, tanecik sayısı, sıcaklık ve hidrostatik basınç ve mol kütlelerinden etkilenmektedir. Farklı derişimlerde hazırlanan polimer çözeltilerinin ve kullanılan çözücünün viskozimetreden akış sürelerinin ölçümü esastır.

z-Ortalama mol kütlesi (M_z)

Sedimentasyon ve difüzyon yöntemleri kullanılarak belirlenebilen z-ortalama mol kütlesi, çok yüksek mol kütleli polimerlerin mol kütlelerini belirlemek için uygundur (Saçak 2012).

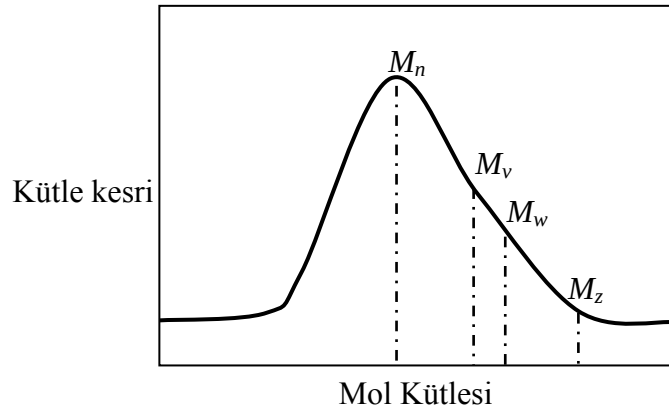
1.2.1 Mol kütlesi dağılımı

Polimerlerin mol kütlesi dağılımı **heterojenlik indisi (HI)** olarak tanımlanan oranın sayısal değeri ile polimer zincir uzunluklarının birbirine göre yakınlığı ifade edilmektedir. Heterojenlik indisinin değeri aşağıdaki eşitlik ile belirlenir.

$$HI = \frac{M_w}{M_n}$$

HI değeri 1'e eşit ise mol kütlesi dağılımı tek dağılımlıdır (monodispers). Fakat sentetik polimerlerde bu rastlanan bir değer değildir. Kontrollü radikalik polimerizasyon ile sentezlenen sentetik polimerlerin bile heterojenlik indisi 1,02-1,1 arasında değerler alır. Bu değere sahip polimerler için dar mol kütlesi dağılım aralığına sahiptir açıklaması doğrudur. Kontrollü olmayan polimerizasyon teknikleri ile sentezlenen polimerlerin heterojenlik indisi 20'ye kadar çıkabilmektedir. Bu tür polimerler ise mol kütlesi dağılım aralığı geniş polimerler olarak tanımlanmaktadır. Örneğin, kondenzasyon polimerizasyonu yöntemi ile sentezlenen polimerler de heterojenlik indisinin yaklaşık 2 olduğu belirlenmiştir.

Polimer sentezinde kullanılan yöntemin örneğin mol kütlesi ve mol kütlesi dağılımı üzerinde etkili olduğu aynı polimer örneğinin farklı yöntemlerle sentezinde gözlenmiştir. Genel olarak sentetik polimerlerin farklı mol kütlesi değerlerinin sıralaması $M_n < M_v < M_w < M_z$ sıralamasına uyduğu bilinmektedir. Mol kütlesi türleri arasındaki bu ilişki şekil 1.1'de gösterildiği gibidir.



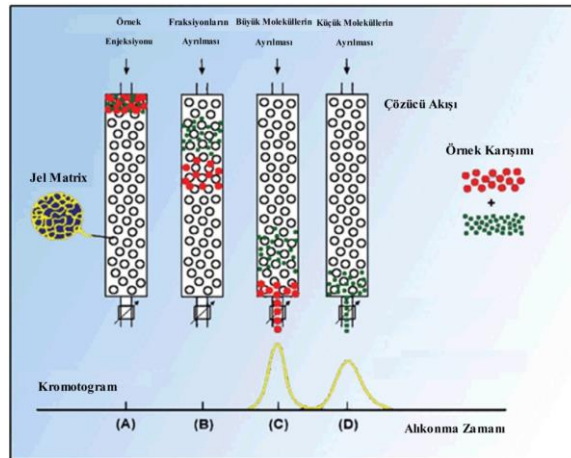
Şekil 1.1 Mol kütlesi türlerinin büyüklük ilişkisinin mol kütlesi dağılım eğrisi üzerinde gösterimi

Mn, Mw ve HI değerlerinin birlikte duyarlı bir şekilde ölçümünü veren yöntem jel geçirgenlik kromatografisi cihazının kullanımı ile verilerin elde edildiği yöntemidir.

1.2.2 Jel geçirgenlik kromatografisi

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), büyüklükçe ayırma kromatografisinin (SEC) bir türü olarak makromolekülleri büyüklüklerine göre ayırmak için kullanılan analitik bir tekniktir.

Jel geçirgenlik kromatografisi cihazının başlıca parçaları pompa, enjektör, ayırma kolonu ve detektördür. Pompa mobil faz olarak işlevi bulunan çözücü ve polimer çözeltisinin kolona gönderilmesini sağlamaktadır. Enjektör ise polimer çözeltisinin pompaya gönderildiği kısımdır. Bu cihazda molekülleri büyüklüklerine göre ayıran asıl bölüm ayırma kolonudur. Kolon belli büyüklükteki polimerik küresel tanecikler ile doldurulmuş hazır bir sistemdir. Bu tanecikler arasında bulunan milyonlarca gözenekler sayesinde belli büyüklüğün altındaki moleküllerin kolondan akış süresi uzatılabilmekte, gözeneklere giremeyecek kadar büyük olan moleküller de küresel taneciklerin etrafından akarak kolonu daha hızlı bir şekilde terk etmektedir (Şekil 1.2). Böylece bir kolona gönderilen polimer çözeltisi farklı mol kütlelerine göre fraksiyonlarına ayrılmaktadır.



Şekil 1.2 Jel geçirgenlik kromatografisinde kolona gelen polimer örneğinin fraksiyonlara ayrılarak kolondan çıkışı

Mol kütlesi dağılımı geniş olan polimer çözeltilerinin mol kütlesi dağılımları, farklı boyutta gözenek dağılımına sahip kürelerle dolu, kolonların ardışık olarak bağlanmasıyla hazırlanan düzeneekten akışı sağlanarak gerçekleştirilebilir.

Mol kütlesinin büyüklüklerine göre ayrılması işlemi diferansiyel refraktometre ve UV-spektrofotometresi gibi dedektör sistemlerinin chaza modüler bağlantısının yapılması ile sağlanır. Yaygın olarak kullanılan diferansiyel refraktometre dedektör sistemi, çözücü ile çözeltilinin kırma indisi farkını ölçer. Elde edilen kırma indisi farklarının alıkonma zamanına karşı grafiğe geçirilmesiyle şekil 1.2’de görülen kromotogramdaki gibi polimerin mol kütlesi dağılım eğrisi elde edilmiş olur.

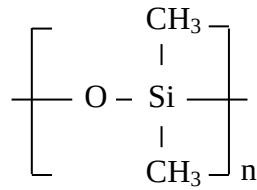
Jel geçirgenlik kromatografisi cihazında elde edilen kromotogramlardan M_n , M_w ve HI hesaplarının yapılabilmesi için polimer çözeltisinden önce mol kütlesi değerleri belli en az 5 standart polimer çözeltisinin cihazda ayrılması gerekir. Bunlara dayanarak hazırlanacak kalibrasyon eğrisi verilerinden bilinmeyen polimer örneklerinin mol kütlesi ve HI ölçümleri gerçekleştirilir. Standart polimer olarak polistiren yaygın bir şekilde kullanılmaktadır.

1.3 Polimerlerin Sınıflandırılması

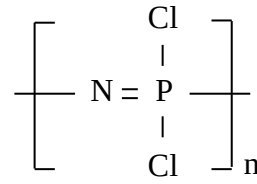
Günümüzde polimerler kaynağına, yapılarına, ısı davranışlarına, mol kütlelerine ve sentez yöntemlerine, sahip oldukları özelliklerine göre çok değişik şekillerde sınıflandırılmaktadırlar. Bu sınıflandırmalardan çalışma konumuza uygun olanlarının bazıları verilmiştir.

Kaynağına göre polimerler: Bu sınıflandırmada polimerler doğal ve sentetik olmak üzere ikiye ayrılır. Doğal kauçuk, selüloz, nişasta, proteinler doğal polimerlerdir. Sentetik polimerler için de polistiren, polietilen, poli(vinil alkol) gibi çok sayıda polimer örnek olarak verilebilir.

Yapılarına göre polimerler: Organik ve inorganik polimerler olarak sınıflandırılabilirdiği gibi kopolimer türleri de olarak da ayrılabilirler. Ana zinciri karbon esaslı olan polimerler organik polimerlerdir. Benzer şekilde ana zincirinde karbon atomu yerine silisyum, fosfor, kükürt gibi atomlar bulunan polimerler ise anorganik polimerler olarak adlandırılır. Polisiloksanlar, polifosfazenler tipik anorganik polimerlere örneklerdir.



poli(dimetilsiloksan)



polidiklorfosfazen

Isısal davranışlarına göre polimerler: Isı karşısında gösterdikleri davranışlar ile birlikte mekanik davranışlarına göre termoplastik, termosetting, elastomer olmak üzere 3 türden oluşan bir sınıflandırma yapılmaktadır. Termoplastik polimerler ısı etkisi ile yumuşayabilen ve eriyebilen polimerler oldukları için yeniden şekillendirilebilmektedirler. Zincirleri arasında çapraz bağlar görülen ve bu nedenle ısı karşısında parçalanabilen ve erimeyen fenol-formaldehit, üre-formaldehit, melamin-formaldehit gibi polimerler ise termosetting grupta yer alırlar. Mekanik kuvvet etkisi altında boyları başlangıçtaki boylarına göre birkaç kat uzayabilen ve kuvvet ortadan kalktığında tekrar eski haline gelebilen polimerler ise elastomerler grubundadır.

Mol kütlelerine göre polimerler: En az 10 monomer biriminin bağlanması ile oluşan yapılar oligomer, 10 birimden fazla sayıda monomerin katılması ile oluşan yapılar ise polimer grubuna katılmaktadır.

Sentez tepkimesine göre polimerler: Genel olarak polimerler kondensasyon (basamaklı) ve katılma (zincir) polimerizasyon yöntemleri ile sentezlenmelerine göre kondensasyon ve katılma polimerleri olmak üzere ikiye ayrılırlar.

1.4 Polimerin Sentezi

Polimerler genel olarak kondensasyon ve katılma polimerizasyonu olmak üzere iki yöntem kullanılarak sentezlenirler.

1.4.1 Katılma (zincir) polimerizasyonu

Katılma (zincir) polimerizasyonunda ise monomer yapısında vinil grupları bulunmaktadır ve monomer molekülleri birbirlerine birer birer ve hızla katılarak polimer oluşumu gerçekleşir. Bu polimerizasyon yönteminde başlama basamağında radikaller, iyonlar veya koordinasyon kompleks sistemleri rol almaktadır. Katılma polimerizasyonu çok hızlı gerçekleşen bir polimerizasyon yöntemidir ve kısa sürede yüksek mol kütlesine (10^5 - 10^7 gibi) sahip polimerler elde edilmektedir. Polimerizasyonun yürüyüşü sırasında başlama basamağından başka büyüme ve sonlanma adımları da mekanizmada yer alan basamaklardır.

Başlama basamağında monomer molekülleri kimyasal veya fiziksel yolla aktiveleştirilerek radikal veya iyonlar haline dönüştürülür. Radikal oluşumu ısı, foto kimyasal veya ışınlama (γ ışınları) kullanılarak sağlanabilir. Polimerizasyon ortamına ısı veya ışık etkisiyle parçalanabilen başlatıcılar, redoks başlatıcılar, iyonik başlatıcılar ve koordinasyon komplekslerinin katılması ve bu yapıların monomeri aktiveleştirilmesi veya yapısına katması ile oluşan aktif türelerin monomer katmayı sürdürmesi ile devam eden polimerleşme zincirinin radikallerin birleşmesi, büyüyen zincirin mono moleküler bir reaksiyonu veya çözücüye transferi gibi farklı yollarla aktivitesini kaybetmesi ile polimer oluşumu sonlanır.

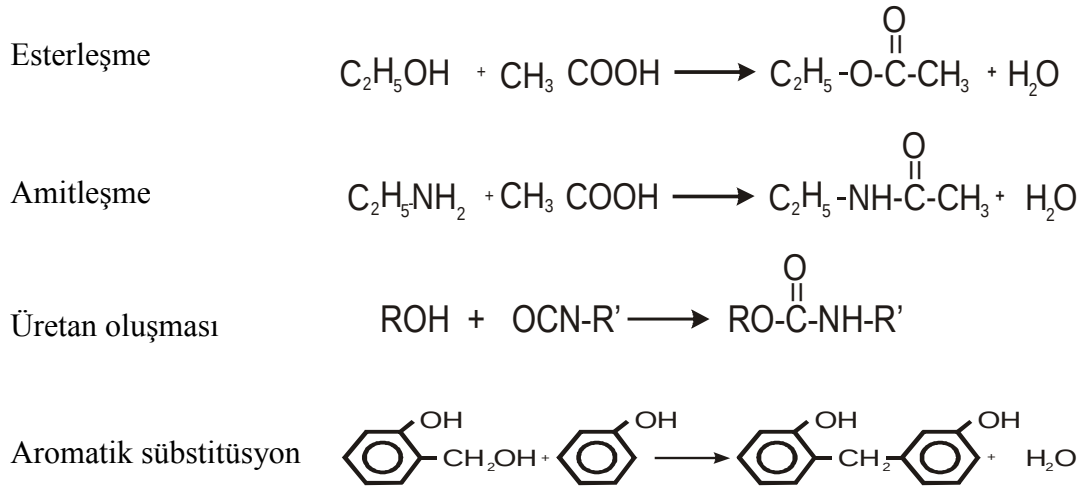
Bu türden polimerizasyonlarda kullanılacak monomerin yapısındaki fonksiyonel gruplar, bu grupların yapıları veya hiçbir grup içermemeleri hangi başlatma mekanizmasının ilerleyeceği veya seçimi hakkında fikir vermektedir. Ayrıca hazırlanacak polimerlerin zincir yapılarının ne türden olması (doğrusal, dallanmış, vb) bekleniyor ise ona uygun başlatıcı seçimi yapılır. Örneğin alkoksi, fenil, vinil gibi elektron-verici gruplar taşıyan monomerler, katyonik mekanizma ile polimerleşirken, nitril, karboksil gibi elektron

çekici grupları taşıyan monomerler anyonik polimerizasyon ile polimerleşirler. Doğrusal ve stereospesifik polimerler elde edilmek isteniyor ise de koordinasyon kompleks polimerizasyonu tercih edilir.

1.4.2 Kondensasyon (basamaklı) polimerizasyonu

Kondensasyon polimerizasyonunda, monomer olarak $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ gibi fonksiyonel grupları içeren moleküller kullanılır. Bu moleküllerin reaksiyonları sırasında aralarından H_2O , NH_3 , CO_2 , N_2 gibi küçük moleküllerin ayrılması ile polimerleşme devam eder.

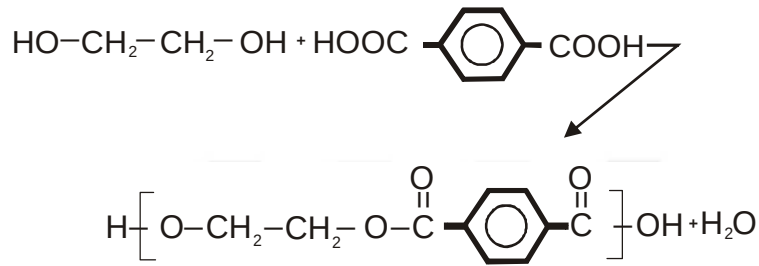
Kondensasyon polimerizasyonu ile polimer elde edilebilmesi için çıkış maddelerinin bu adı geçen fonksiyonel gruplardan en az iki noktadan kondensasyona girebilecek şekilde bulunması gerekir. Kondensasyon tepkimelerinin bu noktalardan ard arda ilerlemesiyle (polikondensasyon) polimer zincirleri oluşur. Bu yöntemle polimerlerin sentezinde; esterleşme, amidleşme, üretan oluşması ve aromatik süstitüsyon gibi özel isimler alan kimyasal reaksiyonlar gerçekleşmektedir (Şekil 1.3).



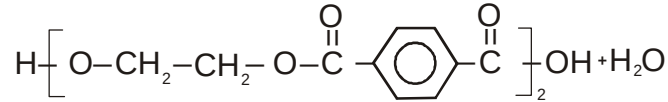
Şekil 1.3 Esterleşme, amitleşme, üretan oluşması, aromatik süstitüsyon reaksiyonları

Kondensasyon polimerizasyonlarına “basamaklı polimerizasyon” da denir. Çünkü bu tür polimerizasyonda önce monomerler birleşir, dimerler oluşur, monomer dimerle birleşir, trimerler oluşur ve böylece adım adım oluşan polimer zincir boyu uzar, Örneğin, polietilenftalat polimerinin esterleşme ile oluşumunu gösteren mekanizma aşağıdaki gibi gösterilmiştir.

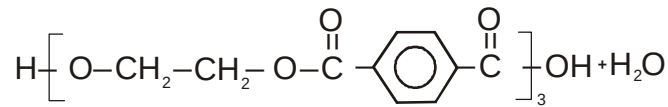
I. aşama; dimer oluşumu



II. aşama; bu dimer trimer ve tetramer oluşumu şeklinde iki yönde reaksiyona girebilir



III. aşama; trimer, tetramer, monomer ve dimerler birleşerek bir pentamer, hekzamer ve oktamer yapılarının oluşumu gerçekleşir.



Kondensasyon polimerizasyonu ile katılm polimerizasyonu arasındaki en önemli fark kondensasyon polimerizasyonu ile polimerlerin mol kütlesi polimerizasyon boyunca yavaş yavaş artar ve sonunda en yüksek değerine ulaşır. Ayrıca ortamda monomer kalmadığı için polimerizasyon sonunda oluşan polimer yapılar hala reaktiftir. Bu özelliklerinden yararlanarak farklı kopolimer yapıların sentezinde ön polimerler veya oligomerler kullanılmaktadırlar.

çözünür özellikte olması için toluen, dimetoksi benzen, naftalin gibi benzenin türevlerini içeren molekülerin polimerizasyonları gerçekleştirilmiştir. Sonraki yıllarda farklı fonksiyonlu gruplar içeren aromatik halkalar da kullanılarak çok değişik oligo ve polimer yapıların sentezi çalışmaları devam etmektedir.

Oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarının özellikleri

Oksidatif polikondensasyon reaksiyonları bazı yönleriyle katılma polimerizasyonuna benzerken, bazı yönleriyle de kondensasyon polimerizasyonuna benzemektedir. Aşağıda sıralan özellikleri ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarının bu iki polimerizasyona da benzerlikleri ortaya konulmuştur.

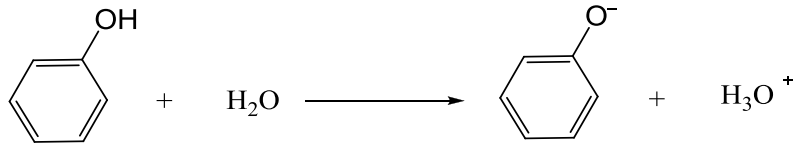
1. Genel olarak aromatik bileşiklerle gerçekleşmektedir.
2. Oksidatif polikondensasyon tepkimelerinde yükseltgen kullanma zorunluluğu vardır.
3. Bu reaksiyonlarda yapıdan, su ve HCl gibi küçük moleküller ayrıldığı için aynı zamanda kondensasyon polimerizasyon reaksiyonu gibi ilerlemektedir.
4. Elektron verici yan gruplar içeren monomerler ile aktifliği artan bir reaksiyonda yüksek polimer verimi elde edilebilmektedir.
5. Polimerizasyonun ilerleyişi sırasında polimerizasyonun her anında ortamda monomer bulunur.

Oksidatif Polikondensasyon Polimerleri

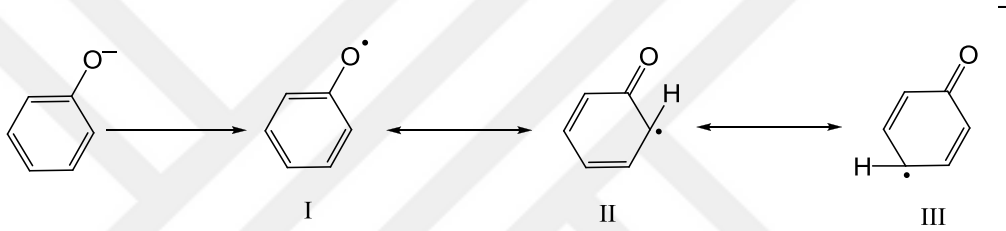
➤ Polifenoller

Polifenoller, üstün termal ve mekanik özelliklere sahip, zincir yapısında OH grupları içeren konjuge polimerlerdir (Higashimura vd. 2000, Ikeda vd. 2000, Xu vd. 2001, Kobayashi and Higashimura 2003, Kurisawa vd. 2003). Fenol bileşikleri, özellikle oksidatif polikondensasyon tepkimesi ile polifenollere dönüştürülmektedir. Polifenollerin sentezinde en çok enzimatik ve oksidatif polikondensasyon reaksiyonları kullanılmaktadır (Kobayashi vd. 2001, Kaya and Koyuncu 2003). Fenoller, yapılarında

bulundurdukları aktif hidroksil grupları sayesinde su ve polar çözücülerde fenolat anyonlarına dönüşerek çözünmektedirler (Şekil 1.6). Daha sonra bu fenolat anyonları oksidatif yükseltgenler yardımıyla şekil 1.7’den görüldüğü gibi kolayca fenoksi radikalleri oluşmaktadır.

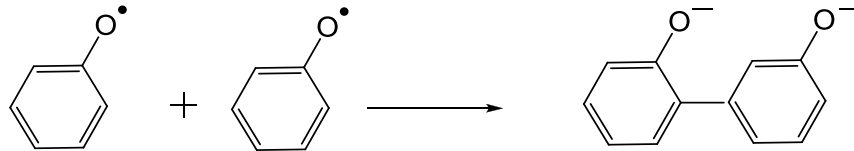


Şekil 1.6 Fenolün fenolat anyonuna dönüşmesi



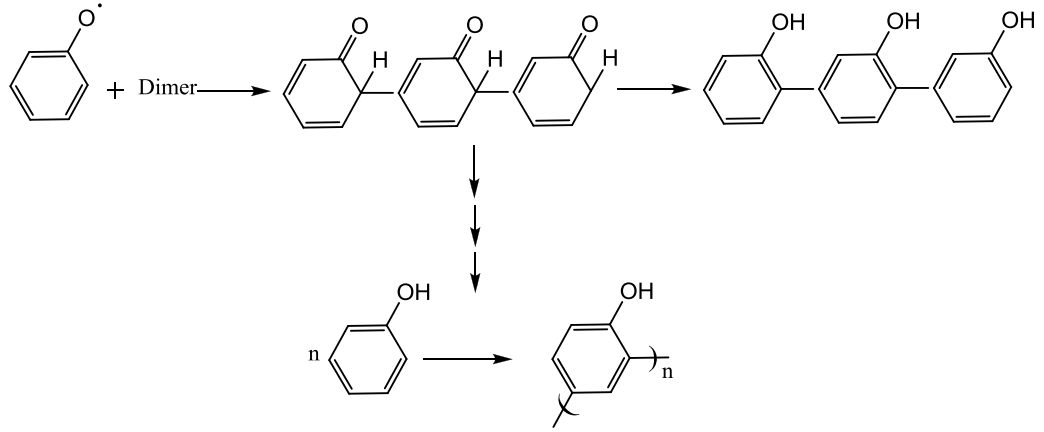
Şekil 1.7 Fenolat anyonundan fenoksi radikalının oluşması

Şekil 1.7’de oluşan aktif fenoksi radikalleri birleşerek kararlı difenol yapısını oluştururlar



Şekil 1.8 Fenoksi radikallerinin birleşerek difenolatın oluşması

Oluşan difenolatlar da yükseltgenler ile yeniden yükseltgenerek fenoksi radikallerine dönüşürler. Bu yeni radikaller ise ortamda bulunan başka bir aktif fenoksi veya difenoksi radikal ile birleşerek dimer veya trimer oluşturarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları ile kahverengi veya siyah renkte polifenoller sentezlenir. Polifenoller genel olarak polar çözücülerde çözünmektedir.



Şekil 1.9 Polifenol oluşum mekanizması

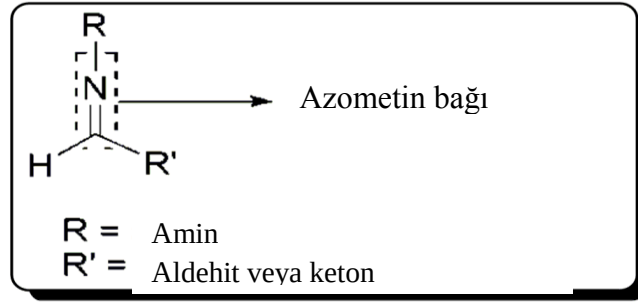
Konjuge polimerler sınıfında yer alan polifenoller, yapılarından ve sahip oldukları özelliklerinden dolayı yarı iletken, yüksek termal kararlılık, paramanyetizm, ve elektrokimyasal özellikler göstermektedirler (Kaya vd. 2002a). Bu üstün özelliklerinden dolayı da termostabilizatörlerde, fotorezistörlerde ve antistatik materyaller olarak kullanım potansiyeline sahiptirler (Van Grieken 1982, Scriven 1983, Kaya vd. 2002a, Kaya vd. 2002b). Bunlara ek olarak, polifenoller antioxidan, antibakteriyel, antiinflammatuar ve antikanser özellikleri ile dikkat çekicidir (Bowden 1999, Bhattacharya vd. 2010, Ferrazzano vd. 2011). Polifenoller, yapılarında aktif hidroksil grubu bulundurdıkları için hava ile yükseltgenme yeteneğine sahiptirler (Ragimov vd. 1997). Ayrıca bazik ortamda kolayca tepkime verebildikleri için alil klorür ve epoksi türevleri ile rekasiyona girerek termoset yapıda polimerler hazırlanabilmektedir (Mamedov 1976, Ragimov 1985b, c, 1986). Ayrıca kolayca halojenlenme ve sülfonlanma reaksiyonları verebilmekte ve amaca uygun fonksiyonlu polimerlerin hazırlanmasında kullanılmaktadırlar.

1.5 Schiff Bazları ve Polimerleri

1.5.1 Schiff bazı

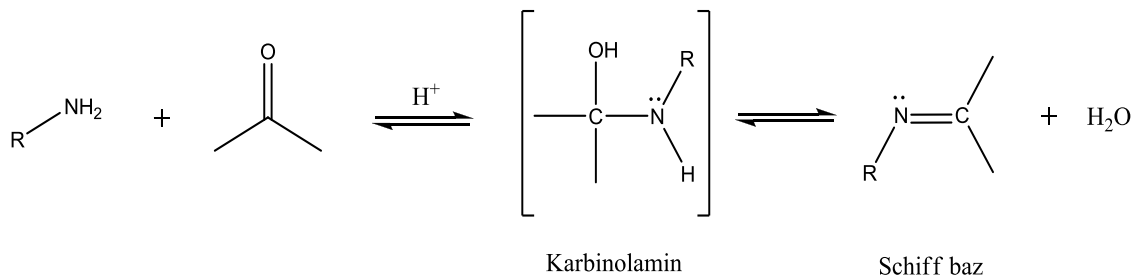
Schiff bazları azometin grubu içeren bileşiklerdir (Şekil 1.10). Schiff bazları ilk defa 1864'de Hugu Schiff tarafından sentezlenmiş ve ligand olarak ilk defa 1930'larda

Pfeiffer ve arkadaşları tarafından kullanılmıştır. Schiff bazlarının antibakteriyel, antimanar, antimikrobiyal, antiviral, antikanser, antimalarial, antitubercular ve antiinflammatory gibi farklı farmkolojik aktivitelere katkıda bulunduğu bilinmektedir (Pignatello vd. 1994). İmin komplekslerinin biyolojik özellikleri geniş bir aralıktadır.



Şekil 1.10 Schiff bazı yapısının genel gösterimi

Schiff bazları çeşitli aminler ile karbonil bileşiklerinin kondenzasyonu ile sentezlenirler (Marvel ve Tarkey 1958, Goodwin ve Bailor 1961, Delman vd. 1967, Sawodny vd. 1978, Dalelio vd. 1979, Patel vd. 1986, El-Sayed Mansour vd. 1991, Khuhawar ve Channer 1995, Khuhawar vd. 1998, Destris Pasini vd. 1999) (Şekil 1.11). Amin ve karbonil grubu içeren bileşiklerin yapısındaki R grubu alifatik gruplar olabildiği gibi aromatik de olmaktadır. Ana zincirinde $-C=C-$ ve $-C=N-$ bağları içeren Schiff bazı yapıların polimerleştirilmesi ile elde edilen konjuge polimerler de Schiff bazının sahip oldukları özellikleri taşıması nedeniyle araştırmacıların dikkatini çekmiştir (Marvel ve Tarkey 1958, Goodwin ve Bailor 1961, Delman vd. 1967, Dalelio vd. 1979, El-Sayed Mansour vd. 1991, Khuhawar ve Channer 1995, Aly Kamal ve Khalef 2000, Grigoras vd. 2000, Grigoras vd. 2001, Catanescu vd. 2001).

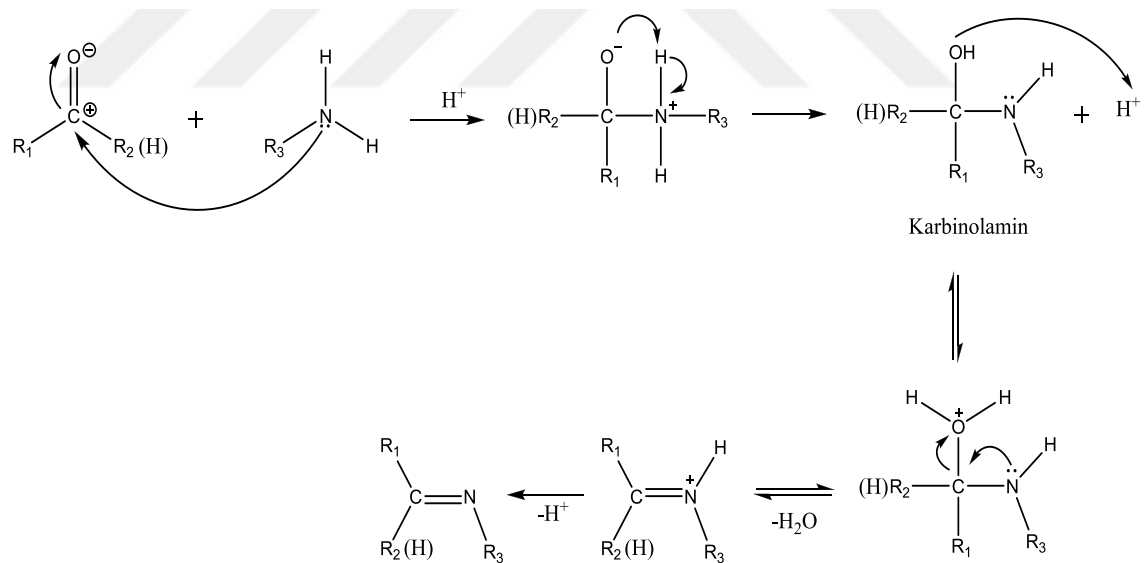


Şekil 1.11 Schiff bazının genel oluşum reaksiyonu

Schiff Bazlarının Oluşum Mekanizması

Karbonil bileşikleri (aldehit ve ketonlar) primer amin grupları ile kondenzasyon reaksiyonları verir ve karbon azot çifte bağı ($\text{HC}=\text{N}$) meydana gelir. Bu bağa imin veya azometin bağı adı verilir. Karbonil bileşiği aldehit ise oluşan bağ azometin veya aldimin, keton ise oluşan bağa imin veya ketimin adı verilir (Atakol 1986, Brown 1995).

Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta nükleofilik olan amin grubunun elektronca yoksun olan karbonil grubuna katılması ile karbinolamin ara ürünü meydana gelir. İkinci basamakta ise, karbinolamin ara ürünün sahip olduğu –OH grubu asit ile protonlanarak reaksiyon ortamından suyun kolayca uzaklaşması sonucu oluşan azot atomu üzerindeki pozitif yük ve oktedini tamamlamış kararlı rezonans yapıda Schiff bazı oluşmaktadır (Şekil 1.12).



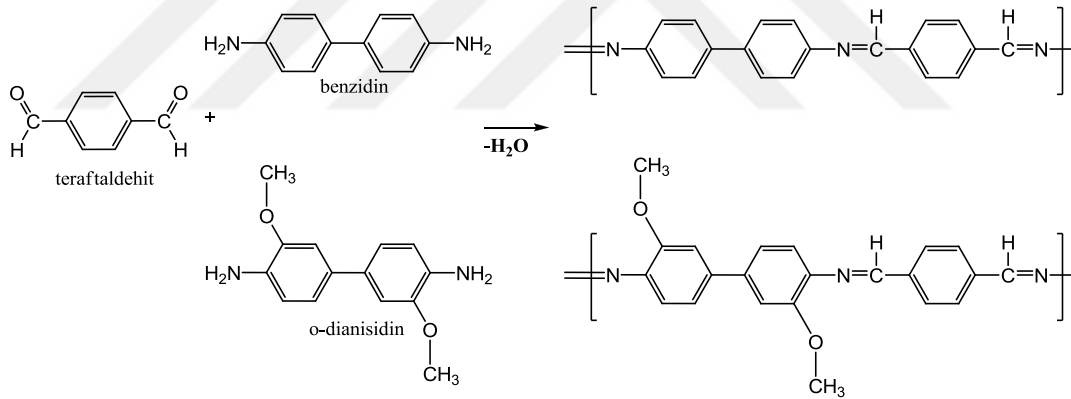
Şekil 1.12 Schiff bazı oluşum reaksiyon mekanizması

Schiff bazı oluşumunda pH çok önemli bir etkidir. pH'nın düşük ya da yüksek olması reaksiyonun yavaş gerçekleşmesine sebep olmaktadır. Reaksiyonun asitliği yüksek olması, aminin nükleofilikliğinin azalmasına ve 1. basamağın yavaş 2. basamağın hızlı yürümesine neden olmaktadır. Buna karşılık asitliğin azalması ile, hidronyum iyonunun

teknoloji alanlarındaki geniş uygulamalarının olmasından dolayı yüksek performans polimerlerinin bir türü olarak belirtilmektedir (Morgan vd. 1987, Choi vd. 2001, Kaya vd. 2002b, Pucci vd. 2004, Iwan and Sek 2008, Marin vd. 2009).

Poliiminlerin (poliazometinler) genel sentezi, amin ve sırasıyla aldehitler ve ketonların kondenzasyonu sonucu sentezlenen Schiff bazı yapıların oksidatif polikondensasyon reaksiyonundan oluşmaktadır. Böylece yapısında azometin gruplarının da yer aldığı konjüge bağ sistemine sahip yapılar ile sıcaklığa dayanıklı ve yarı iletkenlik özelliğe sahip polimerler hazırlanabilmektedir.

Adams ve arkadaşları tarafından teraftaldehit ile benzidin ve *o*-dianisidin kondensasyon polimerizasyonu ile ilk Schiff bazı polimeri sentezlenmiştir (Adams vd. 1923) (Şekil 1.13).



Şekil 1.13 Sentezlenen ilk poliazometinler

Poliazometinlerin sentezinde genellikle, eriyik ve çözeltideki monomerler kimyasal ya da elektrokimyasal olarak polimerleştirilmektedir. Eriyik polimerizasyonunun kontrolünün zor olması ve yan ürünler vermesi gibi bazı dezavantajları bulunmaktadır.

Poliazometinlerin su ve alkol ortamında Lewis asitleri ile sentezlendiği ortamda verimin çok düşük olduğu çözücülerin benzen ve toluen olarak değiştirilmesi ile de verim ve polimerizasyon hızı artırılmış ancak düşük polimerizasyon derecesine sahip polimerler

elde edilebilmiştir. Poliazometinerin sentezinde THF, DMF, DMSO, DMAc, HMPA gibi güçlü polar aprotik çözücüler ve *m*-cresol ve *p*-klorofenol gibi polar protik çözücülerle yüksek verimde ve yüksek mol kütleli polimerler elde edilebilmiştir.

Polimerizasyon sisteminde kullanılabilecek çeşitli katalizörler ile de polimer verimi arttırılabilmektedir. Ayrıca polimer verimini arttırmak için, daimin ve dikarbonil arasındaki nükleofilik atakları arttıracak grupların da yapıda bulunmasına dikkat edilir. Genel olarak sentezlenen poliazometinlerin mol kütlesi 500-2000 g/mol olmakla birlikte iyi bir polimerizasyon sistemi dizaynı, uygun moleküllerin ve ortamın seçimi ile 25000 g/mol'e kadar arttırılabilmektedir (Grigoras ve Catanescu 2004).

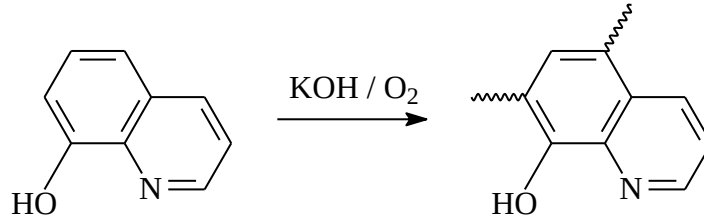
Poliazometinlerde karşılaşılan en büyük problem çözünürlüklerinin düşük olması ve yüksek erime noktasına sahip olmalarıdır. Bu sorunlar poliazometinlerin kullanım alanlarında sanayiye aktarımını sınırlamaktadır. Bu nedenle araştırmacılar bu sorunların üstesinden gelmek için yöntemler geliştirilmeye çalışılmaktadır (Park vd. 1993, Spiliopoulos ve Mikroyannidis 1996).

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1 Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonu

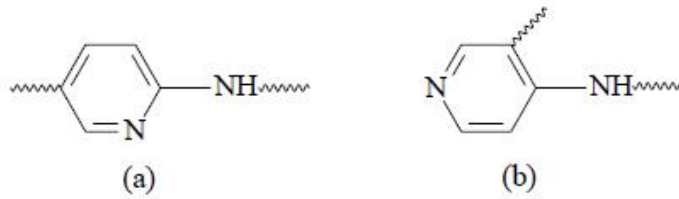
Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları çoğunlukla H_2O_2 , NaOCl ve O_2 gibi ılımlı yükseltgenler olarak adlandırılan yükseltgenler varlığında gerçekleştirilmektedir. Bu yükseltgenler için de polimerleştirme oranı ve polimer verimi açısından en aktif yükseltgenin NaOCl olduğu 2-[(4-metilbenziliden)amino]fenol Schiff bazının polimerizasyonu çalışmasında vurgulanmıştır (Yılmaz Baran vd. 2015). Bu yükseltgenlerin ılımlı olarak tanımlanması ucuz, kolay elde edilebilir, basit yapılı, reaksiyon ortamından kolayca ayrılabilir olmalarından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, bu tür yükseltgenler ile reaksiyon sonunda termal kararlılığı yüksek polimerler ele geçerken çevre dostu yan ürünler oluşması oksidatif polimerizasyonun en önemli avantajlarından biri olmaktadır (Mart 2006). Örneğin H_2O_2 kullanıldığında reaksiyon sonunda ortamda su oluşmaktadır. Fenoller ve bazı Schiff bazları da hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları verebilmektedir. Bu yükseltgen ile de su oluşmakta ve yan ürün oluşumuna rastlanmamaktadır.

Ragimov (1989), 8-oksikinolin alkolatının oksidatif polikondensasyonu moleküler oksijen ile gerçekleştirmiş (Şekil 2.1) ve oligomer yapıda ürün elde ettiklerini ileri sürmüşlerdir. Oligooksikinolin için maksimum verimin 1.5 M bazik ortamda, $6,0 L.h^{-1}$ akış hızında hava oksijeni ile $98\text{ }^{\circ}C$ 'de 7 saat'lik reaksiyon koşullarında oluştuğunu bulmuşlardır. Ürünün mol kütlesi değerleri ise $M_n = 920-1100$ ve $M_w = 4660-4920$ şeklinde bulunmuştur. Oligooksikinolinin; $300\text{ }^{\circ}C$ 'den yüksek sıcaklıklarda kararlı olduğu, paramanyetik özelliğe sahip olduğu ve yarı iletken özellik gösterdiği rapor edilmiştir (Ragimov vd. 1989).



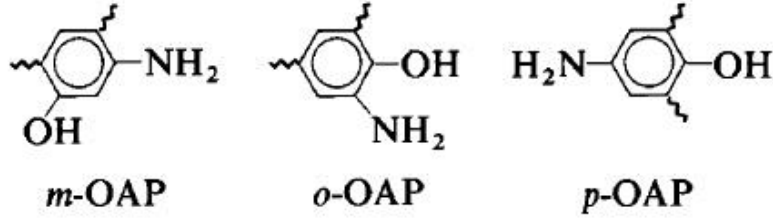
Şekil 2.1 Oligooksikinolinin sentez tepkimesi

2-aminopiridin ve 4-aminopiridin NaOCl yükseltgeni varlığında hem asidik hem de bazik ortamda oksidatif polikondenzasyonu sonucu sırasıyla % 77 ve % 90 verimle, mol kütleleri 7200 - 10050 g/mol arasında değişen şekil 2.2’de yapıları verilen oligomerlerin elde edildiği rapor edilmiştir. Bu çalışmada en uygun polimerizasyon süresinin en fazla 1 saat olduğu belirtilmiştir (Ragimov vd. 1993).



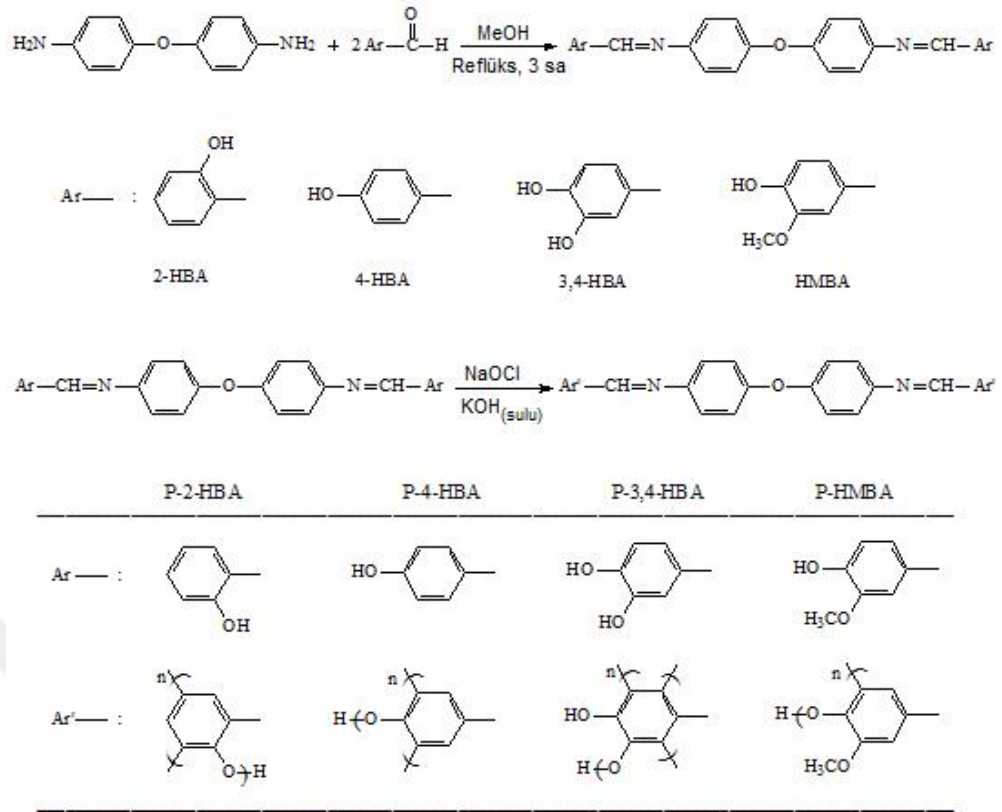
Şekil 2.2.a Oligo-2-aminopiridin, b. oligo-4-aminopiridin yapısı

Ragimov vd. (1997) yılında yaptıkları bir çalışmada, 2-, 3-, ve 4-aminofenollerin H_2O_2 ve NaOCl yükseltgenleri ile oksidatif polikondenzasyonu ile konjuge oligomerler sentezlemişlerdir (Şekil 2.3). Aminofenollerin m-<o-<p- sırasında reaktivlik gösterdiği belirlenmiştir. Oligoaminfenollerin 800-1600 g/mol aralığında değişen mol kütesine sahip olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca oligomer ürünlerin antistatik ve antioksidant özelliklerine vurgu yapılmıştır (Ragimov vd. 1997).



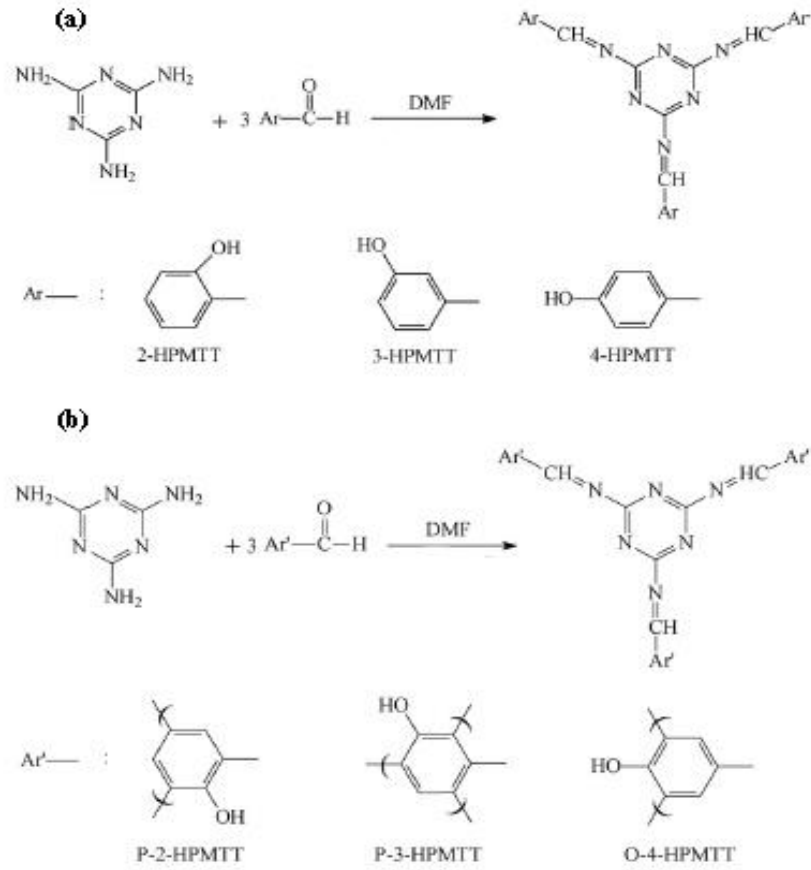
Şekil 2.3 Oligoaminofenol ürünlerin kimyasal yapısı

Kaya ve Yıldırım (2008) yılında yaptıkları bir çalışmada, Salisilaldehit, 4-hidroksibenzaldehit, 3,4- dihidroksibenzaldehit ve 3-metoksi-4-hidroksibenzaldehitin bis(4-aminofenil)eter ile kondenzasyonu sonucunda elde edilen Schiff bazı monomerleri NaOCl yükseltgeni kullanarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları ile şekil 2.4’de gösterilen polimerler sentezlenebilmiştir. Ayrıca, bis(4-aminofenil)eter ve salisilaldehit çıkış maddeleri hazırlanan Schiff bazı ve polimerinin Cu ve Co metal kompleksleri hazırlanabilmiştir. Şekil 2.4’de gösterilen tüm polimer yapılar iyot buharı ile dop edilmiş ve iletkenliklerinin 10^{-10} S/cm değerinden 10^{-5} S/cm değerine kadar ulaştığı rapor edilmiştir (Kaya ve Yıldırım 2008a).



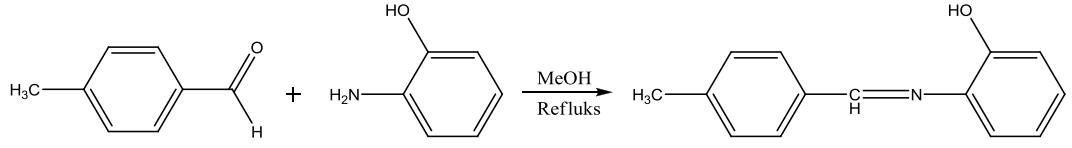
Şekil 2.4 Bis-(4-aminofenil)eter ile hidroksibenzaldehit türevlerinin kimyasal yapıları, kondensasyon ve oksidatif polikondensasyon sonucu sentezlenen Schiff bazı ve polimerlerinin sentez tepkimeleri

Kaya ve Yıldırım tarafından (2009) yılında, melaminin 2-hidroksibenzaldehit, 3-hidroksibenzaldehit, 4-hidroksibenzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonları sonucu melaminin Schiff bazı türevleri ile (Şekil 2.5) melaminin üzerine oligo-2-hidroksibenzaldehit, oligo-3-hidroksibenzaldehit, oligo-4-hidroksibenzaldehit gibi oligo yapıların kondensasyonu sonucu hazırlanan Schiff bazlarının sentezi gerçekleştirilmiştir. Elde edilen tüm oligo ve poli yapıdaki ürünlerin iyot ile dop edilmeleri sonrasında iletkenliklerinin OH grubunun pozisyonuna göre orto>meta>para sıralamasında değiştiği gözlenmiştir. Sentezlenen melamin türevi azometin grubu içeren polifenollerin elektroaktif oldukları ve elektronik, optoelektronik, ve fotovoltaiik malzemelerde kullanım potansiyeline sahip oldukları rapor edilmiştir (Kaya ve Yıldırım 2009a).

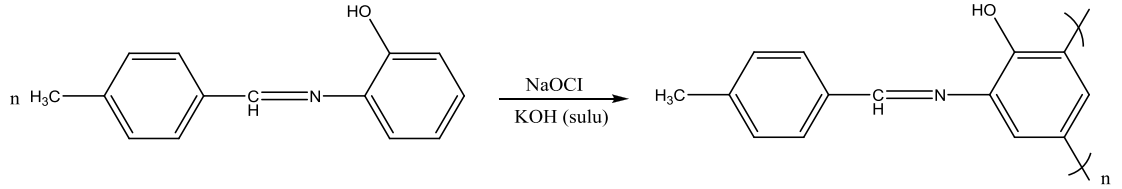


Şekil 2.5 Melaminin a. Schiff bazı türevleri ve b. polimerlerinin sentezi

Yılmaz-Baran vd. tarafından (2015) yılında yapılan çalışmada NaOCl, H₂O₂ ve O₂ yükseltgenleri kullanılarak 2-[(4-metilbenziliden)amino]fenol (2-MBAP)'ün oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile (Şekil 2.6) sulu bazik ortamda azometin grubu içeren poli(2-[(4-metilbenziliden)amino]fenol) sentezlenmiştir (Şekil 2.7). Deneylerde en yüksek verim ve mol kütlesine sahip polimerin NaOCl yükseltgeni ile elde edildiği belirlenmiştir. Polimerin 1000 °C'ye kadar yalnızca % 57,2'sinin bozunduğu için polimerin termal dayanımının çok iyi olduğu vurgulanmıştır. Ayrıca, polimerin termal bozunması 25-800 °C aralığında kaydedilen Termo-IR spektrumları ile izlenmiş ve teorik hesaplamalarla da desteklenerek aydınlatılmıştır. Sentezlenen polimerin iyot buharı ile dop edilmesi sonrası elektriksel iletkenliğinin 10⁸ kat arttığı rapor edilmiştir (Yılmaz Baran vd. 2015).



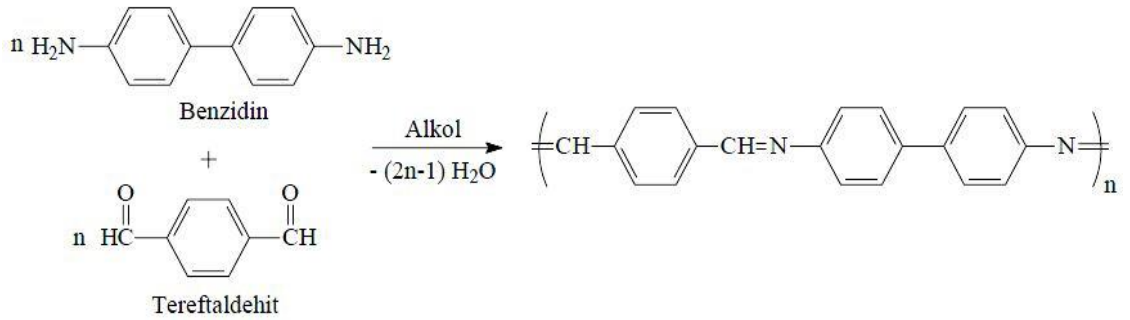
Şekil 2.6 2-MBAP Schiff bazının sentez tepkimesi



Şekil 2.7 2-MBAP Schiff bazının polimerizasyon tepkimesi

2.2 Poliiminler

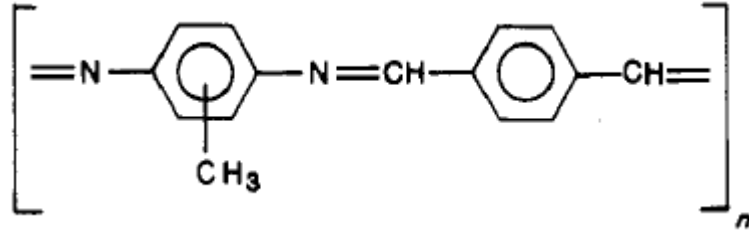
1923 yılında Adams vd. (1923) yılında, teraftaldehit ile benzidin ve dianisidinin polikondenzasyon reaksiyonu ile ilk poliimin polimeri sentezlenmiştir.



Şekil 2.8 Benzidin ve tereftaldehitin polikondenzasyon reaksiyonu ile poliminin sentez tepkimesi

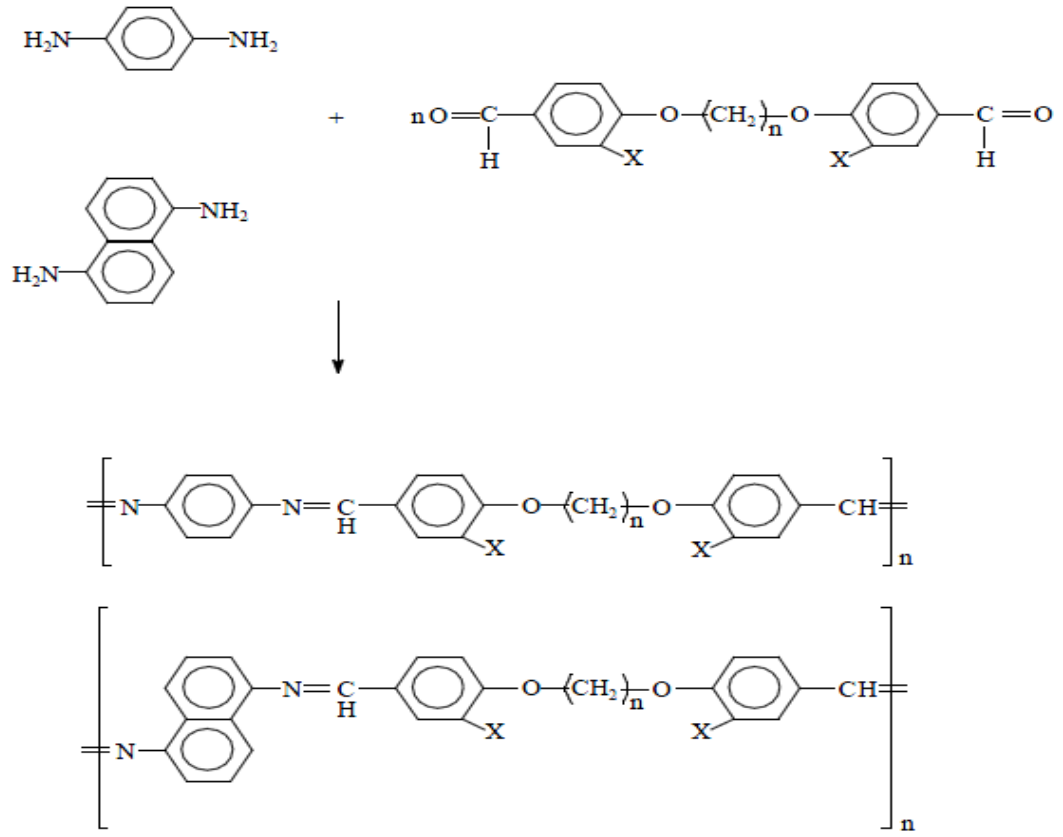
Schiff bazı polimerleri önemli derecede ısısal kararlılığa sahiptirler. Yapılan çalışmalar tereftaldehit ile alifatik diaminlerden elde edilen konjuge olmayan poliiminlerin azot atmosferinde yaklaşık 300 °C'ye kadar, hava atmosferinde ise 250 °C'ye kadar kararlı olduklarını vurgulamıştır. Aromatik poliiminlerin ise daha yüksek ısısal kararlılıkla olduğu, azot atmosferinde 500-550 °C, hava atmosferinde ise 430-480 °C'ye kadar kararlı oldukları gözlenmiştir (D'Alelio vd. 1967).

Morgan vd. (1987) tarafından yapılan çalışmada, çözelti ve eriyik yöntemleri ile çeşitli eriyebilir aromatik poli(azometinler) sentezlenmiştir. Aromatik amin-aldehit reaksiyonlarının çok hızlı olduğu belirlenmiştir. Çoğu poli(azometinler)'in yönlendirilmiş, yüksek mukavemetli, yüksek modüllü elyaflara kolaylıkla döndürülebildiği rapor edilmiştir. Bu tür polimerlerden biri de metil-1,4-fenilendiamin ve tereftalaldehitten reaksiyonundan oluşmaktadır (Şekil 2.9).



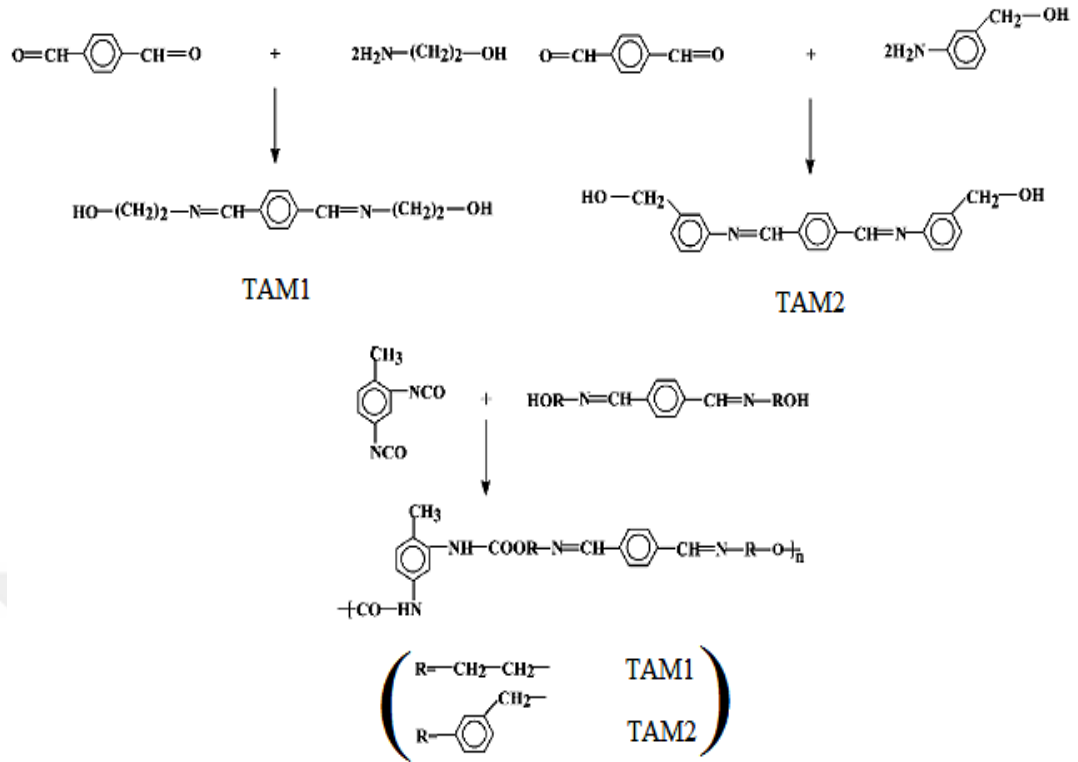
Şekil 2.9 MePPD-TA polimerin yapısı

Catenescu vd. (2001), aromatik diamin ile aromatik dialdehitin p-toluen sülfonik asit katalizörü yardımıyla polikondenzasyonu sonucu polimer elde etmişlerdir (Şekil 2.10). Monomer ve polimerler IR ve ^1H -NMR ile karakterize edilmişlerdir. Termal davranışlarını ise termogravimetrik analizle incelemişlerdir.



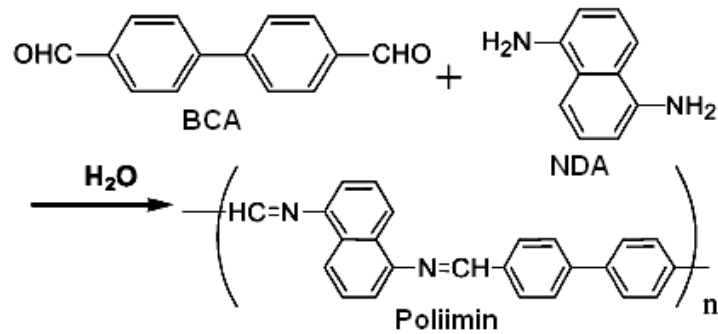
Şekil 2.10 1,4-fenilendiamin ve 1,5-naftalindiamin'in dialdehit ile polikondenzasyon tepkimesi

Buruiana vd. (2002) yapmış oldukları çalışmada, iki yeni bisazometin diol sentezlemişlerdir. Çıkış maddeleri olarak tereftalaldehit ve aromatik veya alifatik aminoalkollerini kullanmışlardır (Şekil 2.11). Bisazometin diolün yapısı, ¹H-NMR, FTIR, UV spektroskopileri ve elemental analiz teknikleriyle karakterize edilmiştir. Bu diol yapılarını kondenzasyon tepkimesinde kullanarak iki tane poliazometin-üretanları sentezlemişlerdir. Bu polimerler ¹H-NMR, IR, UV spektroskopileri, viskozimetre, elemental analiz ve TGA teknikleri ile karakterize edilmiştir.



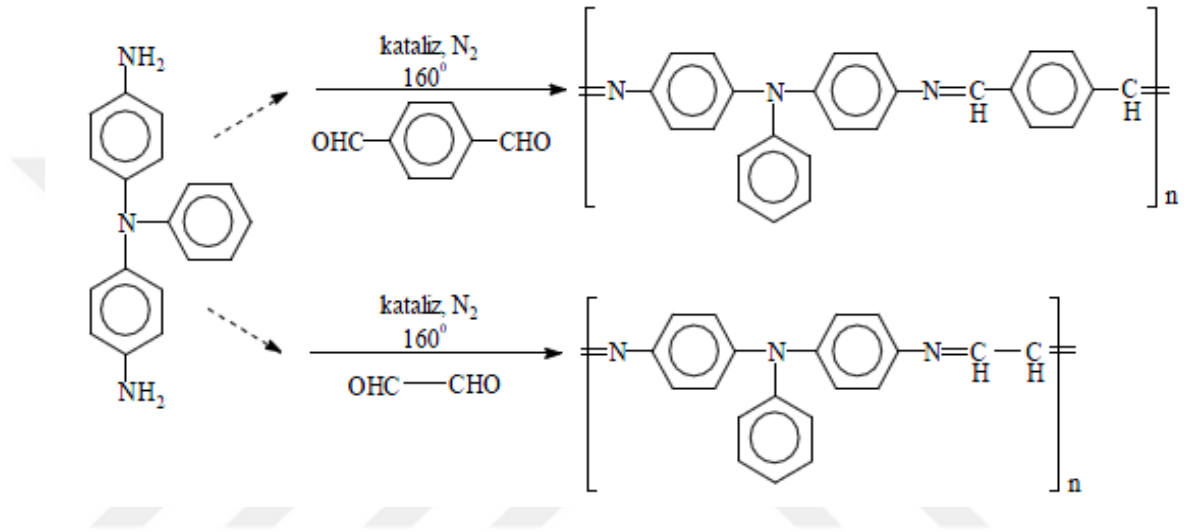
Şekil 2.11 Tereftaldehit ve aromatik veya alifatik aminoalkolden bisazometin sentezi ve onun kondensasyon polimerizasyon tepkimesi

Wang vd. (2003), tarafından yapılan çalışmada uzun π -konjuge yapıları yeni poliiminler substrat üzerinde direkt olarak buhar fazında kaplama polimerizasyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 2.12). Polimerizasyon tepkimesi hava ortamında 75 °C'nin üzerinde filmin sertleştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 2.12 4,4'-bifenil karbaldehit (BCA) ve 1,5-naftalen diamin (NDA) kullanılarak poliimin sentez tepkimesi

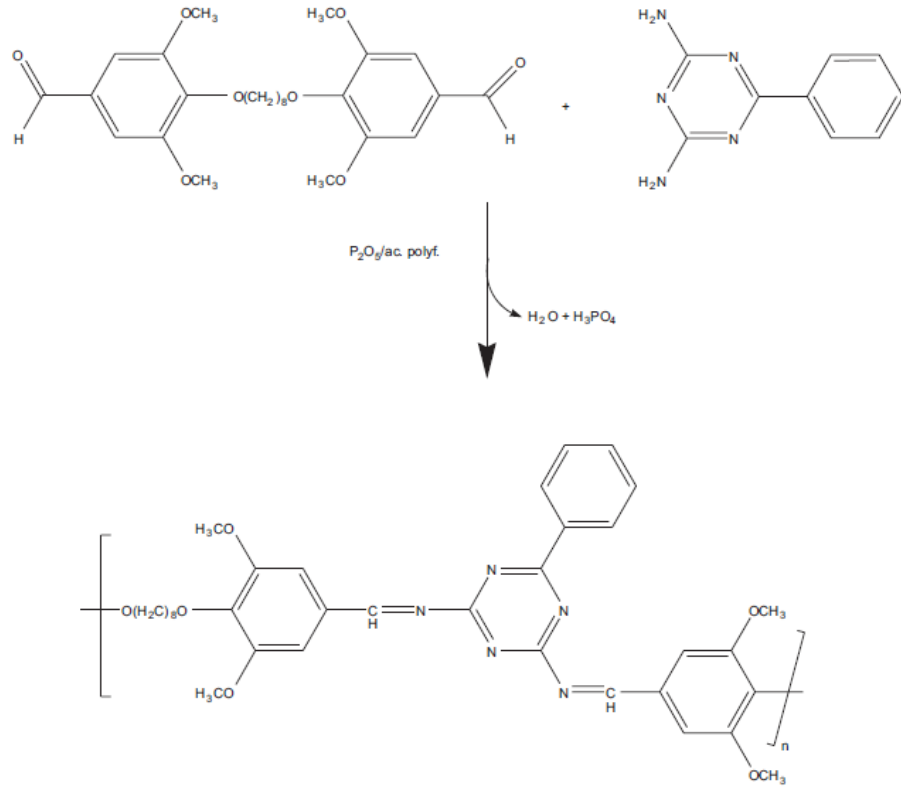
Niu vd. (2004) yaptıkları çalışmada, 4,4-diaminotrifenilamin birimleri içeren poli-Schiff bazı elde etmişler (Şekil 2.13) ve bu polimerlerin polar çözücülerde yüksek çözünürlüğe sahip olduklarını gözlemişlerdir. Polimerler FTIR ve $^1\text{H-NMR}$ spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Polimerlerin termal kararlılıkları TG ve DTA ile incelenmiştir. Elde ettikleri bu poli-Schiff bazlarının strech film halinde bulunduğunu ve iletkenliğinin $\mu=1,68.10^{-2} \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olduğunu belirtmişlerdir.



Şekil 2.13 Strech film özelliği gösteren poli-Schiff bazları

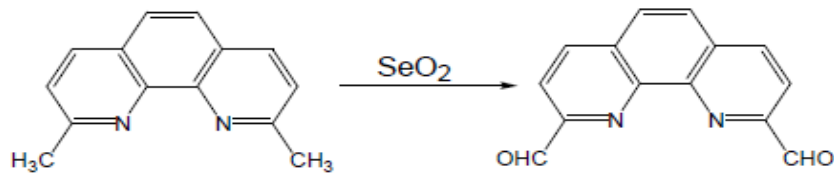
Kaya vd. (2009) alkali ortamda hava, H_2O_2 ve NaOCl yükseltgenleri kullanarak gerçekleştirdikleri oksidatif polikondensasyon reaksiyonu ile oligo-1,4-bis[(2 hidroksilfenil)metilen]fenilendiamin (OHPMPDA) sentezlemişlerdir. Sentezledikleri oligomerin DMSO, DMF and DMAc gibi çözücülerde çözünürlüğünün iyi olduğunu rapor etmişlerdir. Oligomerin iletkenliğinin iyot ile doplanarak arttığını gözlemişlerdir. Oligomerin mol kütlelerinin de yükseltgen türüne göre değişiklik gösterdiği ve hava > NaOCl > H_2O_2 sırasınca arttığını belirlemişlerdir.

Machado vd. (2009) yaptıkları çalışmada konjuge ve konjuge olmayan çözünür oligoazometinler; 1,8-bis(4-formil-2,6-dimetoksifenoksi)oktan ve 2,4-diamin-6-fenil-1,3,5-triazinin reaksiyonu ile sentezlenmiştir (Şekil 2.14). Sentezlenen yapıların karakterizasyonunda FTIR, NMR, termal analizler ve floresans teknikleri kullanılmıştır.



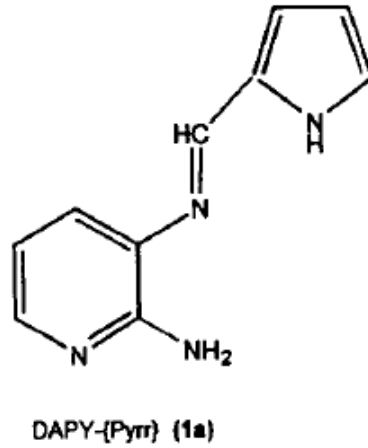
Şekil 2.14 1,8-bis(4-formil-2,6-dimetoksifenoksi)oktan ve 2,4-diamin-6-fenil-1,3,5-triazinin reaksiyonu ile oligo azometin sentez tepkimesi

2-merkap-toanilin, S-alkil/aril ditiokarbazatlar ve tiyosemikarbazit gibi kükürt içeren aminler ile 1,10-fenantrolin-2,9-dikarboksaldehitin tepkimesinden dört yeni Schiff bazı sentezlenmiştir (Arifuzzaman vd. 2013), (Şekil 2.15). Mikrodalga yöntemi de kullanılarak gerçekleştirilen tepkimelerin çok kısa sürede gerçekleştiği ve verimlerde önemli derecede artış olduğu gözlenmiştir. Tepkime ortamı olarak bazı durumlarda, metanolün etanolden daha iyi bir çözücü ortamı olduğu bulunmuştur.

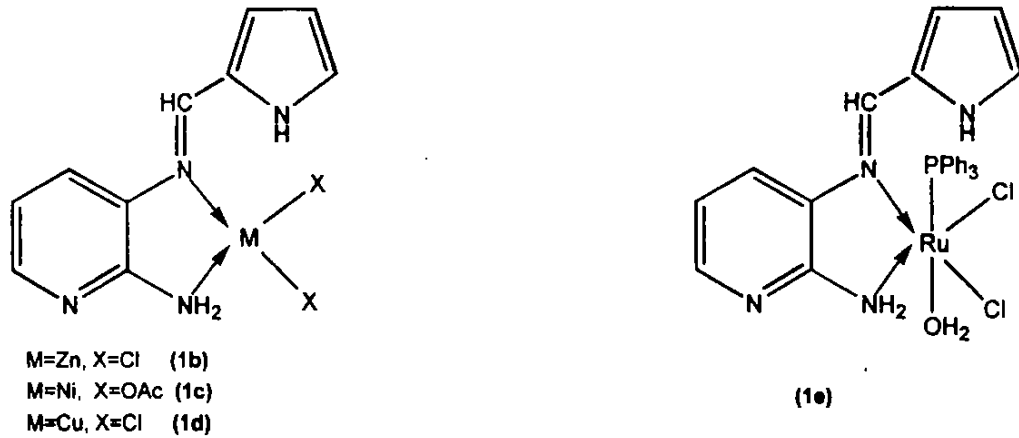


Şekil 2.15 1,10-fenantrolin-2,9-dikarboksaldehit Schiff bazının sentez tepkimesi

2,3-diaminopiridin ile pirol-2-karboksaldehit'in kondenzasyo tepkimesinden Schiff bazı (1a) sentezlenmiştir (Şekil 2.16). Daha sonra bakır (II), demir (II), nikel (II), rutenyum (II) ve çinko (II) tuzları ile Schiff bazının metal kompleksleri (1b-1e) hazırlanmıştır (Şekil 2.17). Schiff bazın metal komplekslerinin antibakteriyel aktivite gösterdiği bulunmuştur. Schiff bazın erime noktası 92 °C iken, schiff bazı metal komplekslerinin erime noktaları 250 °C'den yüksek çıkmıştır. Schiff bazının rengi kahverengi iken metal komplekslerinin renkleri sırasıyla sarı, siyah, kahverengi ve siyah olarak gözlenmiştir. IR spektrumu incelendiğinde, 1a, 1b, 1c, 1d ve 1e'nin azometin grubuna (C=N) ait değerler sırasıyla 1619, 1616, 1565, 1566 ve 1570 cm^{-1} 'dir. Azometin germe bantlarında (1565- 1616 cm^{-1}) tüm metal komplekslerin infrared spektrumları Schiff bazıya kıyasla düşük frekansa kayma göstermektedir. Bu da metalin azometin azotuna koordine olduğunun göstergesidir. İki bakteriye (*Pseudomonas aeruginosa* ve *Salmonella typhi*) karşı Schiff bazı ve komplekslerinin antibakteriyel aktivitesi incelenmiştir. Schiff bazı (1a)'nın *P.aeruginosa* ve *S. typhi*'ye karşı aktif olduğu gözlenmiştir. Schiff bazı metal kompleksleri 1b, 1c, 1d'nin *P.aeruginosa* ve *S. typhi*'ye karşı aktif olmadığı gözlenirken, 1d'nin *P.aeruginosa* karşı aktif ve *S. typhi*'ye karşı aktif olmadığı gözlenmiştir (Jeewoth vd. 2000).



Şekil 2.16 1a Schiff bazı yapısı



Şekil 2.17 1a Schiff baz metal komplekslerin yapıları

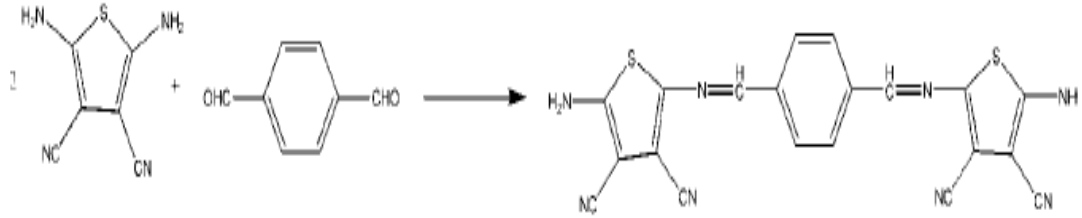
2.2.1 Schiff bazı ve poliiminlerin metal kompleksleri

Chatterjee ve Mitra (2004) 1,2-fenilendiamin ile salisilaldehit, 2- piridinkarboksialdehit yapıların kondenzasyon ile hazırladıkları Schiff bazlarının ruthenium (III) ile kompleksleri sentezlenmiştir. Metanol içerisinde komplekslerin UV-Vis spektrumları kaydedilerek yük aktarma bandları yorumlanarak karakterize edilmiştir. 300 nm' nin altında olan bandlar ligand içerisinde yük aktarmayı işaret etmektedir. Görünür bölgedeki bandlar ise ligand metal yük aktarmayı ($\pi \rightarrow t_{2g}$ origin) göstermektedir. Komplekslerin IR spektrumlarından koordine Schiff baz ligandların (C=N stretch: $1620-1640 \text{ cm}^{-1}$) tipik bandları gözlenmiştir.

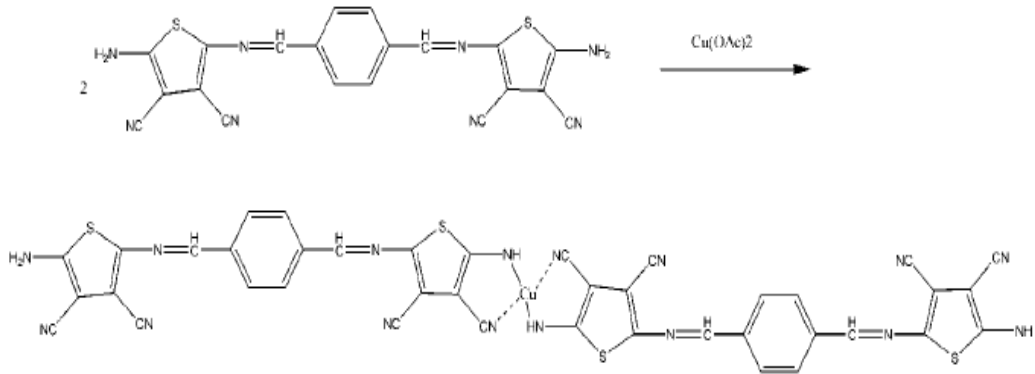
Raman vd. (2001) alkol ortamında o-fenilendiamin ile asetoasetanilitin kondenzasyonu ile %60 verimle sentezlenen soluk sarı Schiff bazını kullanarak Cu(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II) komplekslerini sentezlemişlerdir. Bütün komplekslerin IR ve UV-Vis spektrumları square-planar olduğunu gösterirken, Mn(II) ve VO(II) komplekslerinin sırasıyla octahedral ve square pyramidal geometride olduğunu göstermektedir (Raman vd. 2001).

El-Shekeil vd. (2004), tereftaldehitin 2,5-diamino-3,4-disiyano-tiyofen ile oligomer metal komplekslerinin sentezi, DMF'de yoğunlaştırılması ile başlayarak sistematik olarak

gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.18). Üretilen ditienilenfenilen (di-TBT) oligomeri metal kompleksi $[M(TBT)_2]$ vermek üzere Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd ve Hg'nin metal tuzları ile kompleks oluşturulmuştur (Şekil 2.19). Karşılaştırma için, kompleks içindeki metal iyonu, tereftaldehit'in tienilenfenilen (TBT) ile reaksiyona girmesiyle yedi halka ürünü $B(TBT)_2$ 'yi elde etmek üzere bir fenilen halkası ile yerleştirilmiştir. Farklı geçiş metalleri ve $B(TBT)_2$ 'nin varlığı kimyasal ve fiziksel özelliklerin karşılaştırılmasına izin vermiştir. Bu altı halkalı metal kompleksleri, element analizlere ve metal içeriğine ek olarak FTIR ve elektronik spektrumların incelenmesi ile karakterize edilmiştir. 300-500 K aralığındaki sıcaklık değişimi ile yapısal ve %5 I_2 katkılı malzemelerin DC elektrik iletkenliğinin karşılaştırmalı çalışması, farklı geçiş metalleri ve fenilen halkasının DC elektrik iletkenliği üzerindeki etkisini izlemenize izin vermiştir. Organik oligomer içerisine metal iyonlarının girişi DC elektrik iletkenliğini azaltmıştır. Bu nedenle, TBT oligomer, TBT metal komplekslerine göre daha yüksek DC elektrik iletkenliği göstermektedir. $B(TBT)_2$, metal komplekslerine göre daha ortak düzleme sahip olması ve zincirde TBT'den daha uzun süre kalabilmesi nedeniyle TBT ve metal komplekslerine kıyasla çok daha yüksek bir DC elektrik iletkenliği vermiştir. I_2 doping, hepsinin elektriksel iletkenliğini arttırmıştır.



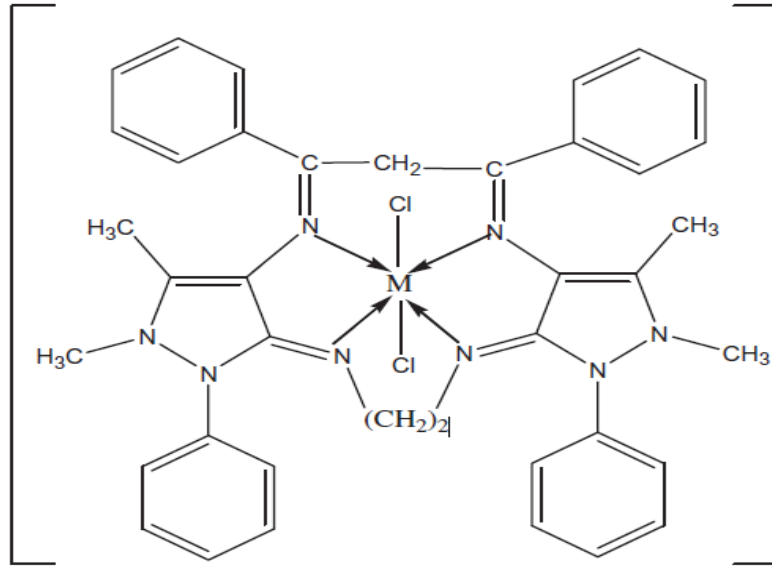
Şekil 2.18 TBT'nin sentezi



Şekil 2.19 TBT metal kompleksinin Cu tuzu ile sentezi $[Cu(TBT)_2]$

El-Sherif ve Eldebss (2011) 2-aminometiltiyofenil-4-bromosalisilaldehit (ATS) Schiff bazı ve Cu(II), Zn(II) ve Ni(II) metal kompleksleri sentezlenmiştir ve IR, ¹HNMR ve TGA elemental analizlerle karakterize edilmiştir. Komplekslerin analitik verileri ML₂ formülünü göstermiştir, M Ni(II), Zn(II) ve Cu(II) iyonlarını temsil ederken L ise protondan arındırılmış schiff bazını temsil etmiştir. IR spektrum ATS'nin azometin-N ve fenolik-oksijen grupları ikidışlı davranışı ile metal iyonlarına bağlanmıştır. Cu(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) and Ni(II) ATS ile olan dengeler spontane, ekso termik ve entropik olarak olumlu rapor edilmiştir. Seçilen bakteriye karşı disk diffusion metodu kullanarak ligand ve metal komplekslerinin antibakteriyal özelliğini göstermiştir. Bileşiklerin hücre zehirlenmesinin colon (HCT116) ve larynx (HEP2) kanser hücrelerine karşı çalışılmıştır. Metal kompleksler gram-negatif'e göre gram-pozitif'e daha çok etkinlik göstermiştir. Hücre duvarının birçok bakterinin yaşaması için önemi olduğundan dolayı bileşiklerin antibakteriyal aktivitesi bakterinin hücre duvarı yapısına bağlı olarak sonuçlanmıştır.

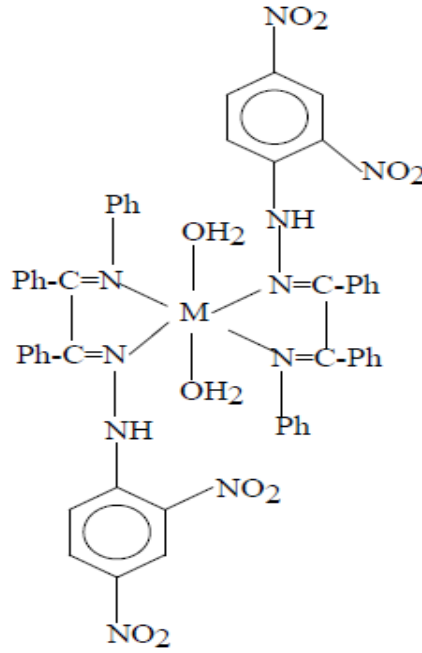
Tyagi vd. (2014) tarafından yapılan bir çalışmada [M(L)Cl₂] komplekslerinde M= Co(II), Ni(II) ve Cu(II), Schiff bazı (4-aminoantipirin ve dibenzoil metanın kondansasyonu ile elde edilen) ve etilendiamin'den oluşan bir makrosiklik Schiff baz ligandı (1,4,5,7,10,11,12,15-oktaaza,5,11,16,18-tetrafenil,3,4,12,13-tetrametil siklooktadesen) sentezlemişlerdir (Şekil 2.20). Kompleksler element analizi, molar iletkenlik ölçümleri, manyetik duyarlılık ölçümleri, IR, elektronik ve EPR spektral araştırmalarıyla karakterize edilirken ligand element analizi, IR, ¹HNMR, EI Kütle ve moleküler modelleme çalışmalarıyla karakterize edilmiştir. Bütün kompleksler elektrolit olmayan bir niteliktedir. Ligand ve metal kompleksleri, ekonomik olarak önemli iki fungal bitki patojeni, örneğin *Macrophomina phaseolina* ve *Fusarium solani*'ye karşı probit analizi ile saptanan LD50 değerleri ile antifungal aktivite göstermiştir



Şekil 2.20 Komplekslerin önerilen yapısı [M = Co(II), Ni(II) ve Cu(II)]

Bagihalli vd.(2008) yaptıkları bir çalışmada kobalt (II), nikel (II) ve bakır (II)'nin bir dizi metal kompleksi 3-substituted-4-amino-5-merkapto-1,2,4-triazol ve 8-formil-7-hidroksi-4-metilkumarin kondansasyonundan türetilmiş yeni sentezlenmiş biyolojik olarak aktif 1,2,4-triazol Schiff bazları ile sentezlemişlerdir. Schiff bazı kompleksleri element analiz, spektroskopik ölçümler (IR, UV-vis, floresans, ESR), manyetik ölçümler ve termal çalışmaları ile karakterize edilmiştir. Komplekslerin elektrokimyasal çalışması da rapor edilmiştir. Tüm kompleksler, yaygın organik çözücüler içinde sınırlı ölçüde çözünürken, DMF ve DMSO çözücülerinde daha fazla çözünürler ve DMF ve DMSO'da elektrolitler değildir. Tüm bu Schiff bazları ve komplekslerinin antibakteriyel (*Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus pyogenes*, *Pseudomonas aeruginosa* and *Salmonella typhi*) ve MIC metodu ile antifungal aktiviteleri (*Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus* and *Cladosporium*) incelenmiştir. Tüm Schiff bazları, tüm mikrobik suşlara karşı potansiyel olarak aktif olarak bulunmuştur.

Raman vd. (2004) yaptıkları bir çalışmada anilin ile benzil-2,4-dinitrofenilhidrazon kondenzasyonundan türetilen Schiff bazının Cu (II), Co (II), Ni (II) ve Zn (II) kompleksleri sentezlemişlerdir (Şekil 2.21). Kompleksler mikroanalitik veriler, molar iletkenlik, manyetik duyarlılık değerleri, IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, UV-Vis, CV ve EPR analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir.



Şekil 2.21 Anilin ile benzil-2,4-dinitrofenilhidrazon kondenzasyonundan türetilen schiff bazının kompleks yapısı

M: Cu (II), Co (II), Ni (II) ve Zn (II)

IR spektrum analizi sonucunda, Schiff baz ligandın benzil-2,4-dinitrofenilhidrazon, anilin ile sırasıyla N-H, C=N ve N-N olarak atanabilen 3100, 1605-1630 ve 920 cm^{-1} bölgelerinde önemli absorpsiyon bantlarına sahiptir. Schiff bazın azometin grubuna bağlı olarak 1605-1630 cm^{-1} deki bantlar, kompleksleşme sonrasında daha düşük frekansa (1580-1590 cm^{-1}) geçtiğini gözlemlenmektedir ve azometin azotunun metal atomuna koordinasyonunu göstermiş ve bu azottan metal atomunun boş d-orbitallerine elektron bağışı ile açıklanabilir. ^1H NMR spektrumu incelendiğinde, Schiff baz ligandının 7.3–7.8 δ (m, Ar-H) ve 10.1 δ (s, N–H) göstermiştir. Zn (II) kompleksinde, azometin azotunun Zn (II) iyonuna bağlanmasını gösteren N-H protonun 10.3 δ 'de biraz aşağı doğru kaydığı gözlemlenmiştir. ^{13}C NMR spektrumu incelendiğinde, spektrumlar 178 ppm'de azometin C = N karbonunu işaret etmiştir.

3. MATERİYAL ve YÖNTEM

3.1 Materyal

3.1.1 Deneylerde kullanılan kimyasal maddeler

ρ -Fenilendiamin ($C_6H_8N_2$), 2-piridinkarbaldehit (C_6H_5NO) kimyasalları, N,N'-bis(piridin-2-ilmetiliden)benzen-1,4-diamin'in sentezi için kullanıldı. Sigma-Aldrich firmasından temin edildi.

Hidrojen peroksit (H_2O_2), amonyum persülfat ($(NH_4)_2S_2O_8$), demir (III) klorür ($FeCl_3$), sodyum hipoklorit ($NaOCl$), polimerizasyon reaksiyonlarında yükseltgen olarak kullanıldı. Sırası ile Merck ve Birpa Kimya firmalarından alındığı gibi kullanıldı.

Metanol (Merck) N,N'-bis(piridin-2ilmetiliden)benzen-1,4-diamin'in sentezinde polimerizasyon ortamı olarak kullanıldı.

Schiff bazı ve polimerinin çözünürlük testlerinde çözücü olarak kullanılan aseton, asetonitril, dimetil formamit, dimetil sülfoksit, N-metil prolidon, etil asetat, diklorometan, 1,4 dioksan ve heptan Merck firmasından temin edildi

Sentezlenen Schiff bazının metal komplekslerinin hazırlanmasında bakır asetat ($Cu(AcO)_2 \cdot H_2O$), kobalt asetat ($Co(AcO)_2 \cdot 4H_2O$), nikel asetat ($Ni(AcO)_2 \cdot 4H_2O$), çinko asetat ($Zn(AcO)_2 \cdot 2H_2O$), kadmiyum asetat ($Cd(AcO)_2 \cdot 2H_2O$), kurşun asetat ($Pb(AcO)_2 \cdot 3H_2O$), mangan asetat ($Mn(AcO)_2$) ve krom klorür ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$) tuzları şeklinde kullanılan kimyasallar Merck firmasından temin edildi.

Çalışmada kullanılan mikroorganizma suşları K.S.Ü, Fen-Edebiyat Fakültesi, Biyoloji Bölümü Mikrobiyoloji Laboratuvarı Kültür Koleksiyonundan alınmıştır. Araştırmada; *S.lutea* ATCC9341NA, *A.baumannii*, *E.faecium*, *E.coli*, *B.subtilis* ATCC 6633,

S.cerevisiae, MRSA, E.faecalis ATCC 29212, E.aerogenes ATCC 13048, E.cloacae ATCC 13047D, K.pneumoniae ve C.galabrata organizmaları için kullanılmıştır.

3.1.2 Sentez ve karakterizasyon için kullanılan cihazlar

Karıştırma ve ısıtma işlemlerinde VELP ve IKA marka ısıtıcılı manyetik karıştırıcı, Radleys marka çoklu ısıtıcılı manyetik karıştırıcı kullanıldı. Polimerizasyon sonrası çözücü uçurulması işlemlerinde Heidolph marka evaporatörden yararlanıldı. Kurutma işlemlerinde ise Memmert marka etüv ve JSR marka vakum etüvü ile çalışmalar tamamlandı.

Ultraviyole-Görünür Bölge (UV-Vis) Spektrofotometresi: Sentezlenen maddelerin UV spektrumları DMSO çözücüsünde hazırlanan çözeltilerinden 260-760 nm dalga boyu aralığında Shimadzu UV-1700 PharmaSpec UV-Vis Spektrofotometresi kullanılarak ölçüldü.

FTIR-ATR Spektroskopisi: Sentezlenen monomer ve polimerin FTIR spektrumları 4000-650 cm^{-1} frekans aralığında Perkin Elmer Spectrum 100 FTIR (Fourier Transform Infrared) Spektrometresi ile kaydedildi.

Infrared (FTIR) Spektrofotometresi: Sentezlenen polimerin Termo-FTIR spektrumları KBr tuzundan pelet hazırlanarak 4000-400 cm^{-1} aralığında Mattson 1000 Spektrometresi ile ölçüldü.

Nükleer Magnetik Rezonans (^1H -NMR) Spektrofotometresi: Örneklerin ^1H -NMR spektrumları 25°C'de DMSO- d_6 'da tetrametilsilan (TMS) iç standardı kullanılarak hazırlanan çözeltilerinden Bruker Avance 500 NMR kullanılarak kaydedildi.

Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC): Sentezlenen polimerin M_n (sayıca ortalama mol kütlesi), M_w (kütlece ortalama mol kütlesi) ve HI (heterojenlik indisi) değerleri; 7,7 mm i.d. x 300 mm boyutunda VA300/7.7 Nucleogel GPC 103-5 ve 104-5 kolonu

takılı Shimadzu Prominence GPC (Gel Permeation Chromatography) cihazında RID (Refractive Index Detector) dedektör sistemi kullanılarak ölçüldü. Hareketli faz olarak 40°C’de 0,5 mL/dk hızla akan DMF ile çalışıldı. Kalibrasyon eğrisi ise, 500 ile 50.000 g/mol aralığında polistiren standartlar kullanılarak oluşturuldu.

Termal Analiz: TG (Termogravimetri) / DTG (Diferansiyel Termogravimetri) ölçümleri azot atmosferinde 30-1000 °C aralığında ve 10 °C/dk ısıtma hızı ile platin kroze kullanılarak EXSTAR S11 7300 TG/DTA cihazı ile yapıldı.

Erime Noktası Tayin Cihazı: Sentezlenen monomer ve polimerin erime noktası Stuart SMP10 cihazı ile belirlendi.

İletkenlik Ölçümleri: Polimerin katı hal elektrik iletkenliği 1687.2 kg/cm² hidrolik basınç altında 3 mm kalınlığında 10 mm çapında hazırlanan diskler üzerinden iki nokta prob tekniği ile ölçülen direnç değerleri eşitlik 1’de yerine konularak hesaplandı. Hazırlanan polimer diskin doplanmadan önceki iletkenliği Keithley 2400, doplama yapıldıktan sonraki iletkenliği ise Thurlby 1503 elektrometreleri ile ölçüldü. Doplama işlemi elektrometreye bağlı bakır elektrotlar arasına tutturulan disklerin, belirlenen sıcaklıkta tutulan iyot ve hidroklorik asit dolu kapalı sistem içine yerleştirilmesi ile direnç değerleri zamanla sürekli kaydedildi.

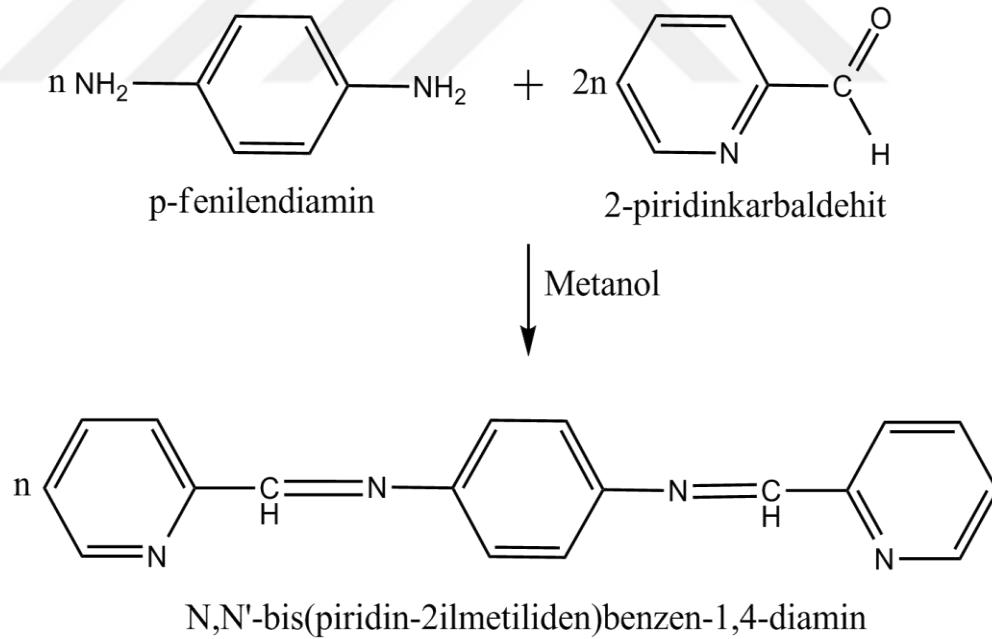
$$\sigma = \frac{l}{R \cdot a} \quad (3.1)$$

Eşitlikte, σ polimerin iletkenliği, R (ohm.cm⁻²) ölçülen direnç, l (cm) diskin kalınlığı ve a (cm²) diskin alanını göstermektedir.

3.2 Yöntem

3.2.1 N,N'-bis(piridin-2ilmetiliden)benzen-1,4-diamin'in sentezi

Reaksiyonlar manyetik karıştırıcılı 6'lı reaksiyon sisteminde geri soğutucu altında tek boyunlu, 100 mL hacimli balonlarda gerçekleştirildi. 0,06 mol p-fenilendiaminin 50 mL metanolde çözülmesi ile hazırlanan karışım reaksiyon balonuna alındı ve magnetik karıştırıcılı sistemde sürekli karıştırılarak homojen çözelti hazırlandı. Reaksiyon ortam sıcaklığı 70°C'e ayarlandıktan sonra karışmakta olan bu çözelti üzerine 0,12 mol 2-piridinkarbaldehitin 5 mL soğuk metanoldeki çözeltisi yavaş yavaş ilave edildi. 5 saat süreyle gerçekleştirilen reaksiyon sonunda çözelti buzdolabına konuldu ve kristallenmeye bırakıldı. Elde edilen ürün parlak ve sarı renkli kristal halindeydi. Kristallenen ürün ayrıldıktan sonra soğuk metanol'de yıkandı ve iki kez etil asetat'da kristallendirildikten sonra oda sıcaklığında kurutuldu ve tartıldı.

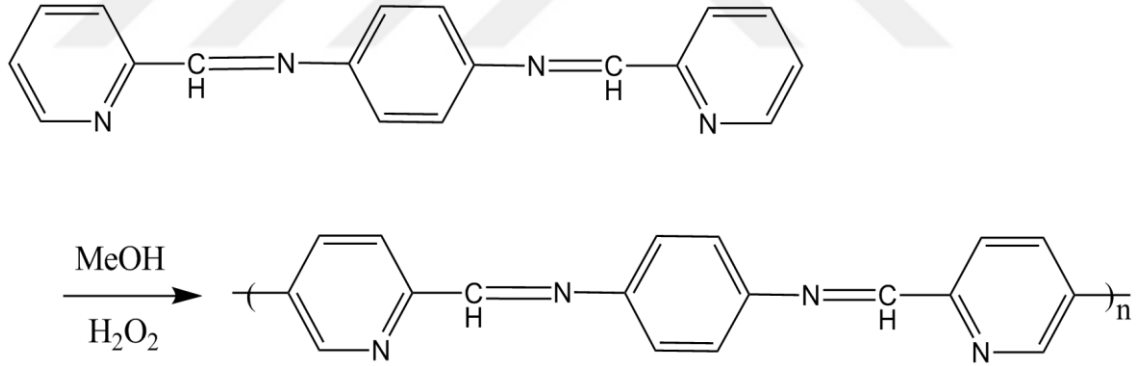


Şekil 3.1 N,N'-bis(piridin-2ilmetiliden)benzen-1,4-diamin Schiff bazının sentez reaksiyonu

3.2.2 Poli(2-PMBDA)'in sentezi

Poli(2-PMBDA), 2-PMBDA'nın organik ortamda yükseltgen kullanılarak polikondenzasyon reaksiyon mekanizması ile sentezlendi. Bu amaçla farklı reaksiyon koşullarında kullanılmak üzere 0,001 mol 2-PMBDA'nın 10 mL metanolde çözülerek hazırlanan çözeltisi 100 mL'lik reaksiyon balonuna konuldu ve karışım istenilen reaksiyon sıcaklığına getirildikten sonra bu çözelti üzerine uygun derişimde yükseltgen çözeltisi damla damla ilave edilerek şekil 3.2'de gösterilen şemaya göre reaksiyon gerçekleştirildi.

İstenilen süre sonunda reaksiyon çözeltisinin evaporatörle çözücüsü uçurulduktan sonra Schiff bazının iyi çözen heptan çözücüsü sıcakta (70°C) yıkandı ve etüvde kurutuldu. Polimer verimleri gravimetrik olarak belirlendi. Polimerizasyonlar farklı sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirildi.



Şekil 3.2 Poli(2-PMBDA)'in sentez reaksiyonu

3.2.3 2-PMBDA'nın metal komplekslerinin sentezi

0,002 mol 2-PMBDA'nın 20 mL metanolde çözünerek hazırlanan çözeltisi üzerine 0,001 mol metal-asetat tuzu [Cu(AcO)₂.H₂O=0,1997 g, Co(AcO)₂.4H₂O=0,2491 g Zn(AcO)₂.2H₂O=0,2195 g, Cd(AcO)₂.2H₂O=0,2665 g, Ni(AcO)₂.4H₂O=0,2487 g, Pb(AcO)₂.3H₂O=0,3794 g, Mn(AcO)₂=0,1730 g, CrCl₃.6H₂O=0,2665 g]'nun 5 mL

metanoldeki çözeltisi ilave edilerek karıştırıldı. Karışım geri soğutucu altında 65°C’de 6 saat karıştırıldıktan sonra oda sıcaklığında soğumaya bırakıldı ancak Schiff bazının renk değişimi izlenerek Zn(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Mn(II) ve Cr(III) tuzları ile hiçbir şekilde kompleks oluşumu belirtisi gözlenmezken Co(II) ve Cu(II) tuzları ile gözlenen koyu kahve renk oluşumu polimer varlığını işaret ettiği için polimer sentezi sonrası uygulanan karakterizasyon işlemleri uygulandı.

3.2.4 Mikroorganizma kültürlerinin hazırlanması

2-PMBDA ve poli(2-PMBDA)’in antimikrobiyal özellikleri, *S.lutea* ATCC 9341NA, *A.baumannii*, *E.faecium*, *E.coli*, *B.subtilis* ATCC 6633, *S.cerevisiae*, MRSA, *E.faecalis* ATCC 29212, *E.aerogenes* ATCC 13048, *E.cloacae* ATCC 13047D, *K.pneumoniae* ve *C.galabrata* mikroorganizmaları ile incelendi. Çalışma, agar kuyu difüzyon (well diffusion) metodu kullanılarak gerçekleştirildi. Antimikrobiyal aktivitesi test edilecek örneklerin DMSO ile iki farklı derişimde (100 µg/mL, 200 µg/mL) çözeltileri hazırlandı. 6 mm çapındaki boş steril antibiyotik diskler (Schleicher & Shüll No: 2668, Almanya) hazırlanan çözeltilerden 25 µL emdirildi. Karşılaştırma amacıyla DMSO emdirilmiş boş diskler ve Chloramphenicol (30 µg), Nystatin (30 µg) standart antibiyotik diskleri kullanıldı.

Test için kullanılan bakteri suşları Mueller-Hinton agara aşılansarak 36±0,1°C’de, mantar suşları ise Sabouraud Dextrose agara aşılansarak 30±0,1 °C’de 24 saat süreyle inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sonrası sterilize edilen besiyer sıcaklığı 45°C’ye soğuduğunda bakteri ve mantar suşları standart inokulumlar ile sırasıyla 10⁸ cfu mL⁻¹ ve 10⁶ cfu mL⁻¹ olacak şekilde aşılandı. Hazırlanan karışım yavaşça karıştırılarak sterilize edilmiş petri kaplarına döküldü. Katılaştıran agar üzerine test edilecek monomer ve polimerin DMSO’da hazırlanan çözeltileri emdirilmiş diskler, steril mantar tıpa yardımıyla 6 mm çapında aralarında 2 cm kalacak şekilde yüklendi. Hazırlanan petri kapları 4 °C’de 2 saat bekletildikten sonra bakteri aşılansanlar 36±0,1°C’de, mantar aşılansanlar ise 30±0,1 °C’de 24 saat inkübasyona bırakıldı. İnkübasyon sonrası disklerin etrafını çevreleyen inhibisyon çapı mm olarak ölçüldü.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1 2-PMBDA Schiff Bazının Sentezi

Organik ortamda p-fenilendiamin ve 2-piridinkarbaldehitin kondensasyon reaksiyonu ile sentezlenen 2-PMBDA Schiff bazı monomeri çözelti ortamında, karakteristik sarı renkli ve kristal yapıda ürün olarak çökerek ayrıldı. 2-PMBDA'nın yine organik ortamda çözünmesiyle hazırlanan çözeltiden monomerin polimerizasyonu ile oluşan ürün de kahverengi renkli ve toz halinde çökerek ayrıldı. Polimerin renginin, genel olarak, Schiff bazı polimerlerinin (polimin polimeri için) tanımlanmasında kullanılan karakteristik renk olduğu literatür bilgileri ve önceki grup deneyimlerine dayanarak söylenebilir. Sentez sonrası yapılan bu ilk gözlemlerden sonra 2-PMBDA'nın ve polimerinin erime sıcaklıkları ölçüldü ve sonuçlar çizelge 4.1'de verildi. İlk anda renk değişiminden başka erime sıcaklıklarında gözlenen farklılıktan dolayı Schiff bazından çıkılarak polimer sentezinde başarıya ulaşılabildiği ancak polimerin erime noktasının Schiff bazından çok yüksek olmaması sebebiyle mol kütlesinin düşük olabileceği sonucu çıkarıldı.

Çizelge 4.1 Sentezlenen 2-PMBDA Schiff bazı ve Poli(2-PMBDA) polimerinin erime sıcaklığı değerleri

Madde Adı	Erime Noktası, °C
2-PMBDA	155
Poli(2-PMBDA)	195

4.1.1 Çözünürlük

2-PMBDA Schiff bazı ve Poli(2-PMBDA) polimerinin çözünürlükleri, seçilen bazı organik çözücülerde kalitatif olarak karşılaştırıldı ve çözünme davranışlarından edinilen gözlemler çizelge 4.2'de sunuldu.

Çizelge 4.2 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)'ın farklı organik çözücülerdeki kalitatif çözünürlük test sonuçları (1mg/1mL)

	Aseton	Asetonitri I	DMF	DMSO	NMP	Dioksan	Heptan	Etil asetat	DCM
2-PMBDA	+	+	+	+	+	+	+	δ-	+
Poli(2-PMBDA)	Δ+	+	+	+	+	-	-	Δ+	+

+: oda sıcaklığında çözünür

δ-: ısı etkisiyle kısmen çözünür

Δ+: ısı etkisiyle çözünür

-: çözünmez

Bu sonuçlara göre 2-PMBDA Schiff bazı oda sıcaklığında etil asetatta ısı etkisiyle kısmen çözünürken, diğer çözücülerde tamamen çözündü. Poli(2-PMBDA); ise asetonitril, DMF, DMSO, NMP ve DCM çözücülerinde oda sıcaklığında çözünürken, aseton ve etil asetat çözücülerinde ısı etkisiyle çözündüğü ve dioksan ve heptan çözücülerinde hiç çözünmediği gözlemlendi.

Elde edilen bu çözünürlük verileri, sentez reaksiyonları sonrası çöken polimerin temizlenmesinde yani reaksiyona girmeden kalan Schiff bazı monomerinin uzaklaştırılması için Schiff bazını çözen ve polimeri çözmeyen çözücünün belirlenmesinde kullanıldı. Bu amaçla reaksiyona girmemiş 2-PMBDA Schiff bazının uzaklaştırılması için heptan çözücüsünün uygun olduğuna karar verildi ve polimerizasyonlar sonrası polimer ürün heptan ile ekstrakte edildikten sonra tartıldı ve diğer işlemler için kullanıldı. Monomerle polimerin farklı çözücülerde çözünmesi de polimer oluşumunun gerçekleştiğinin bir kanıtı olarak ileri sürülebilir.

4.2 2-PMBDA Schiff Bazının Oksidatif Polikondenzasyonu Üzerine Reaksiyon Şartlarının Etkisi

Bu çalışmada, ρ -fenilendiamin'in 2-piridinkarbaldehit ile kondenzasyon reaksiyonundan elde edilen 2-PMBDA Schiff bazının polimerizasyonu oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile gerçekleştirildi. Polimer verimi ve mol kütlesi değerlerinin yükseltgen türü ve derişimi, polimerizasyon süre ve sıcaklığı gibi reaksiyon şartları ile değişimi incelendi. Önceki Schiff bazı polimerizasyonu çalışmalarımızda Schiff bazı monomer derişiminin polimer verimi üzerine önemli bir etkisi olmadığı gözlemlendi için bu değişken etkisi incelenmedi. Schiff bazının sulu bazik ortamda da çözünmemesi nedeniyle, polimerizasyonlar, 2-PMBDA'in iyi çözündüğü metanol ortamında gerçekleştirildi.

4.2.1 Poli (2-PMBDA)'in verimi üzerine yükseltgen türünün etkisi

Metanol ortamında belli derişimde çözülerek hazırlanan 2-PMBDA çözeltisine NaOCl, H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$ ve $FeCl_3$ gibi 4 farklı yükseltgenin Schiff bazının mol sayısına göre belirlenen derişimlerdeki çözeltisinden ilave edilerek polimerizasyonlar başlatıldı. 2-PMBDA'in O_2 yükseltgeni varlığında da polimerizasyonu denendi fakat bu yükseltgenin metanol ortamında polimerizasyonu başlatamadığı saptandı. Polimerizasyonlar sonunda elde edilen ürünlerin yüzde verim değerleri gravimetrik olarak belirlendi. Ayrıca yükseltgen türünün polimerin mol kütlesi üzerinde de etkili olduğu bilinmektedir (Yılmaz Baran vd. 2015). Bu nedenle ön denemeler ve önceki Schiff bazı polimerizasyonu çalışmaları dikkate alınarak belirlenen sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirilen reaksiyonlar sonunda elde edilen ürünün verim ve mol kütlesi değerleri çizelge 4.3'de verildi.

Çizelge 4.3 Poli(2-PMBDA)'ın verim ve mol kütlesi üzerine yükseltgen türünün etkisi

Polimer	Yükseltgen	Verim (%)	M _w	M _n	HI
Poli(2-PMBDA)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	5,10	4618	3492	1,32
	FeCl ₃	22,48	4671	3665	1,27
	NaOCl	30,04	4557	3738	1,21
	H ₂ O ₂	80,13	17264	15471	1,11

{[2-PMBDA]₀: 0,1 M, [(NH₄)₂S₂O₈]: 0,05 M, [FeCl₃]: 0,1 M, [NaOCl]: 0,1 M, [H₂O₂]: 0,1 M, sıcaklık: 70°C, süre: 5 saat}

Çizelgeden görüldüğü gibi, en yüksek polimer verimi ve en yüksek mol kütleli polimer H₂O₂ ile elde edildi. Schiff bazı polimerlerinde yüksek mol kütlesi aranan bir özellik olduğu için deneylere H₂O₂ ile devam edildi. O₂'nin en uygun yükseltgen olarak belirlendiği oksidatif polikondensasyon şartlarında en uygun koşulların da incelenmesiyle 4-(4-piridilmetilidenimino)fenol oligomerinin en yüksek %52.4 verimle sentezlenebildiği bildirilmiştir (Demir vd. 2006).

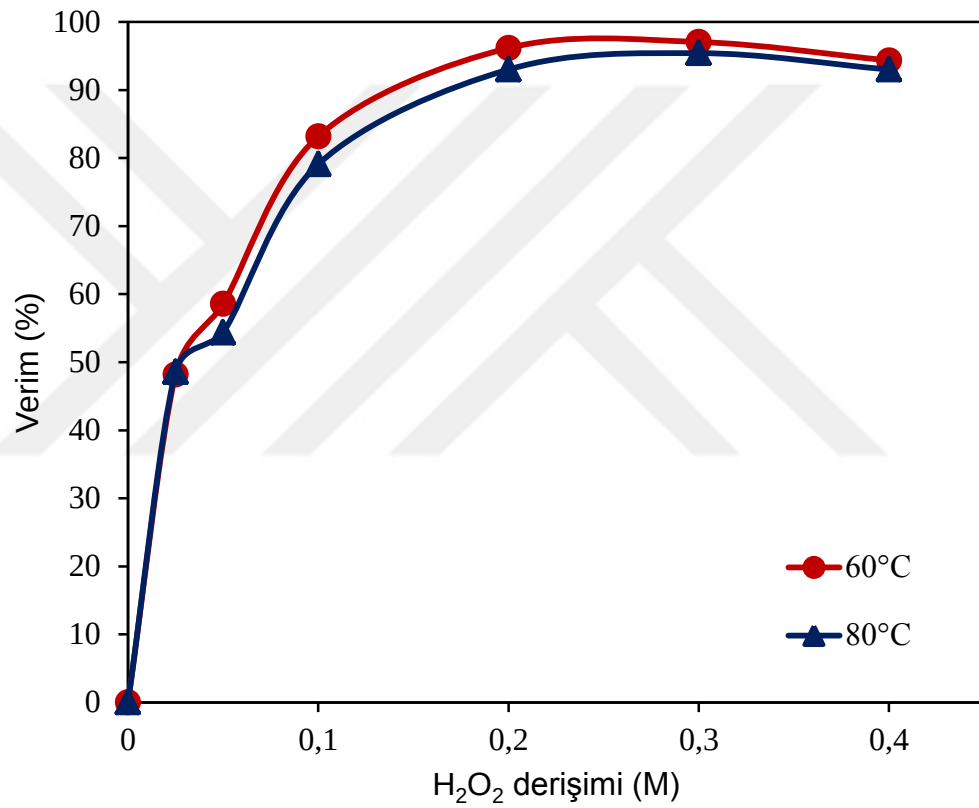
4.2.2 Poli(2-PMBDA)'ın verimi üzerine H₂O₂ derişiminin etkisi

En yüksek verimde ve mol kütlesine sahip Poli(2-PMBDA) polimeri sentez koşullarının belirlenmesinde uygun polimerizasyon ortamı ve yükseltgen türü belirlendikten sonra bu koşulların kullanıldığı ortamda yükseltgen derişiminin de etkisi incelendi. Çünkü literatürde polimer verimi üzerinde yükseltgen derişiminin etkili bir parametre olduğu rapor edilmiştir (Demir vd. 2006, Demir vd. 2008).

H₂O₂ derişiminin 0,025 M'dan 0.4 M'a kadar arttırılması ile Poli(2-PMBDA)'ın veriminin değişimi şekil 4.1'de verildi. Artan yükseltgen derişimi ile polimer veriminin 0,3 M'a kadar arttığı (%97) ve daha yüksek derişimlerde değişmediği gözlemlendi. Belli bir yükseltgen derişimden sonra polimer veriminin sabit kalması birçok çalışmada da rapor edilmiştir. Bu durum ortamda yükseltgen miktarının artması ile polimerin

depolimerizasyona uğraması ile açıklanmaktadır (Kaya ve Koça 2004, Demir vd. 2006, Demir vd. 2008).

H₂O₂ yükseltgen derişiminin arttırılması ile verimin belli bir derişime kadar artması literatürle uyumludur. Örneğin O₂ yükseltgeninin akış hızı 0.1 L/st'den 3.6 L/st'e arttırıldığında 2-[(4-piridilmetilen-imino]fenol polimer veriminin arttığı daha yüksek O₂ derişimlerinde değişmediği gözlenmiştir (Demir vd. 2008).



Şekil 4.1 Poli(2-PMBDA) veriminin H₂O₂ derişimi ile değişimi
{[2-PMBDA]₀: 0,1 M, polimerizasyon süresi: 1 saat}

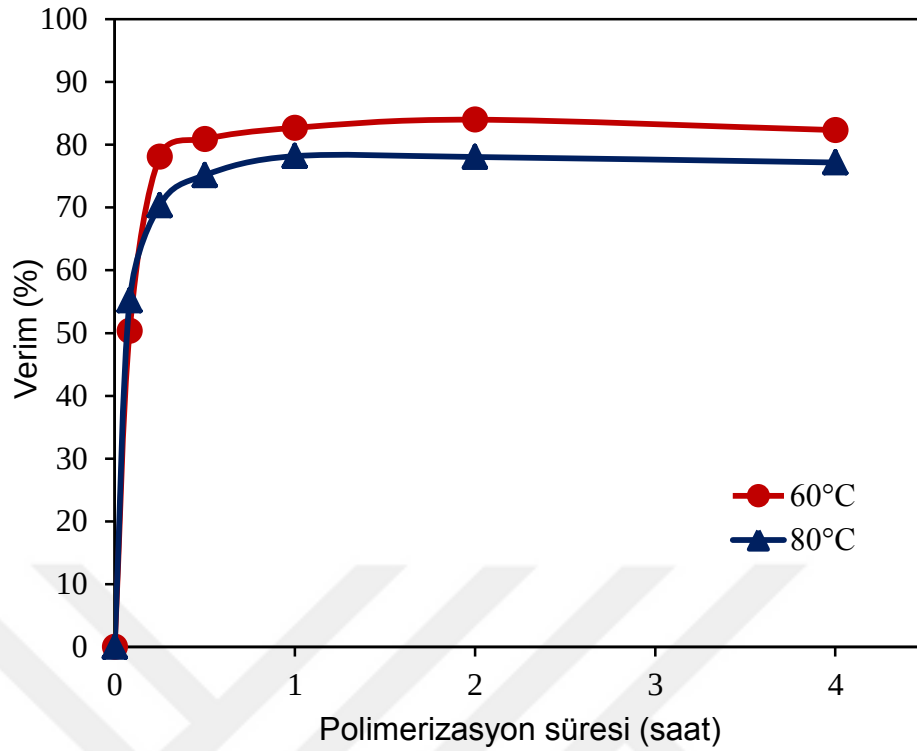
4.2.3 Poli(2-PMBDA)'in verimi üzerine polimerizasyon süre ve sıcaklığının etkisi

Polimerizasyon süre ve sıcaklığının polimer verimi üzerinde etkili olduğu bilindiğinden (Kaya, I vd. 2006, Kaya vd. 2004, Kaya vd. 2008b) organik ortamda sentezlenen Poli(2-

PMBDA)'in verimi üzerine polimerizasyon süre sıcaklığının etkisi incelenmiş ve elde edilen veriler şekil 4.2'de grafiğe geçirildi.

60 °C ve 80 °C sıcaklıklarda 4 saate kadar gerçekleştirilen polimerizasyonlardan görüldü ki her iki sıcaklıkta polimerizasyonun çok hızlı ilerlediği ve 5 dk gibi çok kısa sürede yaklaşık % 50 dolaylarında belirgin bir polimer oluşumu gözlemlendi. 15. dk'da bu değer 60 °C ve 80 °C sıcaklıklar için sırası ile % 78 ve % 70 olarak gözlemlenirken, 30 dakika sonunda verim değerlerinin % 80,9 ve % 75,2 olduğu bulundu. Bu da 1 saat'den daha uzun sürdürülen polimerizasyonlarda verimin değişmediği gözlemlendi. İlk 15 dk içerisinde polimerizasyon sıcaklığı arttıkça polimer verimi de artmıştır. Elde edilen sonuçlar literatürle uyum içerisinde (Demir vd. 2008, Demir vd. 2006, Yılmaz Baran vd. 2015).

60°C ve 80°C sıcaklıklarda sırası ile en yüksek %83,99 ve %78,18 olarak elde edilen verim değerlerinden sıcaklığın verim üzerinde belirgin bir etkisinin olmadığını gösterdi. Yine bu sıcaklıklarda polimerizasyon süresinin arttırılması ile polimer veriminin değişmediği ya da çok az da olsa düştüğü söylenebilir. Bu da önceki çalışmalarda elde edilen sonuçlara dayanarak polimerizasyon sırasında sıcaklık ve süre artışının az da olsa depolimerizasyon tepkimelerine yol açtığı şeklinde yorumlanabilir (Demir vd. 2008, Demir vd. 2006, Kaya vd. 2004). Bu yorum, daha sonra çizelge 4.3'de verilen sıcaklık ve sürenin polimerin mol kütlesi üzerindeki etkilerini gösteren verilerle desteklenmektedir.



Şekil 4.2 Poli(2-PMBDA) veriminin polimerizasyon süre ve sıcaklığı ile değişimi
 $\{[2\text{-PMBDA}]_0 = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,1 \text{ M}\}$

4.3 Reaksiyon Şartlarının Poli(2-PMBDA)'in Mol Kütlesi Üzerine Etkisi

Polimerlerin mol kütlesi dağılımının yükseltgen türü ile değişim gösterdiği bilindiğinden, (Demir vd. 2006, Kaya and Bilici 2006, Yılmaz Baran vd. 2015) organik ortamda sentezlenen polimerlerin polimerizasyonunda kullanılan yükseltgen türünün mol kütlesi üzerine etkileri araştırıldı ve sonuçlar çizelge 4.2'de verildi.

4.3.1 Yükseltgen derişiminin etkisi

H_2O_2 derişimi değiştirilerek (0,025- 0,2 M) farklı sıcaklıklarda sentezlenen Poli(2-PMBDA)'in M_w , M_n ve HI değerlerinin değişimi çizelge 4.4'de verildi. Çizelgeden, incelenen her iki sıcaklıkta da (60°C, 80°C) sentezlenen polimerlerin yükseltgen derişiminin artması ile mol kütlesi değerlerinin önemli ölçüde değişmediği, ancak artan

sıcaklık ile az da olsa bir düşüş olduğu gözlemlendi. Bu sonuçlar da literatürdeki diğer çalışmalar ile uyumludur (Kaya vd. 2004).

Çizelge 4.4 Poli(2-PMBDA)'ın mol kütlesi ve HI değerlerinin iki farklı sıcaklıkta H₂O₂ derişimi ile değışimi

H ₂ O ₂ Derişimi (M)	60 °C			80 °C		
	M _w	M _n	HI	M _w	M _n	HI
0,025	17786	15984	1,11	17163	16682	1,03
0,05	17402	15549	1,11	16892	15229	1,11
0,1	18074	15905	1,13	17264	15471	1,11
0,2	17995	15887	1,13	16661	14993	1,11

{[2-PMBDA]₀= 0,1 M, süre: 1 saat}

4.3.2 Polimerizasyon süresi ve sıcaklığının etkisi

Poli(2-PMBDA)'ın M_w, M_n ve HI değerlerine polimerizasyon süresi ve sıcaklığının etkisi incelendi ve 60°C ve 80°C sıcaklıklarda 4 saate kadar gerçekleştirilen polimerizasyonlar sonunda elde edilen polimerlerin M_w, M_n ve HI sonuçları çizelge 4.5'de verildi. Veriler incelendiğinde, 60°C'de 5 dk polimerizasyon süresinde sentezlenen polimerlerin mol kütlesi değerleri M_w, M_n ve HI sırasıyla, 9876, 8560, 1,15 iken 30 dk'lık polimerizasyon süresi sonunda mol kütlesi değerlerinin artarak 17055, 15402 ve HI değerinin ise değışmeyerek 1,1 değerinde olduğu belirlendi. 60°C'de 30 dk'dan daha uzun sürdürülen polimerizasyonlarda mol kütlesi değerlerinin değışmediği gözlemlendi. 80°C'de ise 5 dk'lık polimerizasyon süresi sonunda elde edilen M_w, M_n ve HI sırasıyla, 13220, 12500 ve 1,08 olarak belirlenirken, 60°C'e göre daha yüksek mol kütlesine sahip polimerler elde edildi. 80°C'de ise 15 dk'dan daha uzun sürdürülen polimerizasyonların mol kütlesi üzerinde etkili olmadığı gözlemlendi. Polimerlerinin sentezi çalışmalarında da polimerizasyon sıcaklığı arttıkça polimer mol kütlesinin arttığı

rapor edilmiştir (Hyon vd. 1997, Kaya 2010). Hyon vd. 1997, polikondensasyon tepkimesi ile poli(laktik asit) sentezlendiği çalışmada mol kütlesinin polimerizasyon süresi ile önemli bir şekilde arttığını, sıcaklığın ise polimer ürün üzerinde doğrudan etkili olmadığını belirtmişlerdir. Bu durumu yüksek sıcaklığın ürünlerin depolimerizasyonuna yol açtığı şeklinde yorumlamışlardır. [(2-merkaptofenil)iminometil]-2-naftol'ün hava ve NaOCl yüksletgenleri ile polimerleştirildiği çalışmada polimerizasyonlar 40°C ve 90°C aralığındaki sıcaklıklarda tamamlanmıştır (Kaya 2010).

Çizelge 4.5 Poli(2-PMBDA)'ın mol kütlesi dağılımı üzerine polimerizasyon süre ve sıcaklığının etkisi

Sıcaklık (°C)	Süre (saat)	Toplam		
		M_w	M_n	HI
60 °C	0,083	9876	8560	1,15
	0,25	13581	12770	1,06
	0,5	17055	15402	1,10
	1	16969	15263	1,10
	2	17068	15351	1,11
	4	16894	15299	1,10
80 °C	0,083	13220	12500	1,08
	0,25	16967	15293	1,10
	0,5	17088	15471	1,10
	1	17151	15486	1,05
	2	17294	15778	1,11
	4	16395	14876	1,09

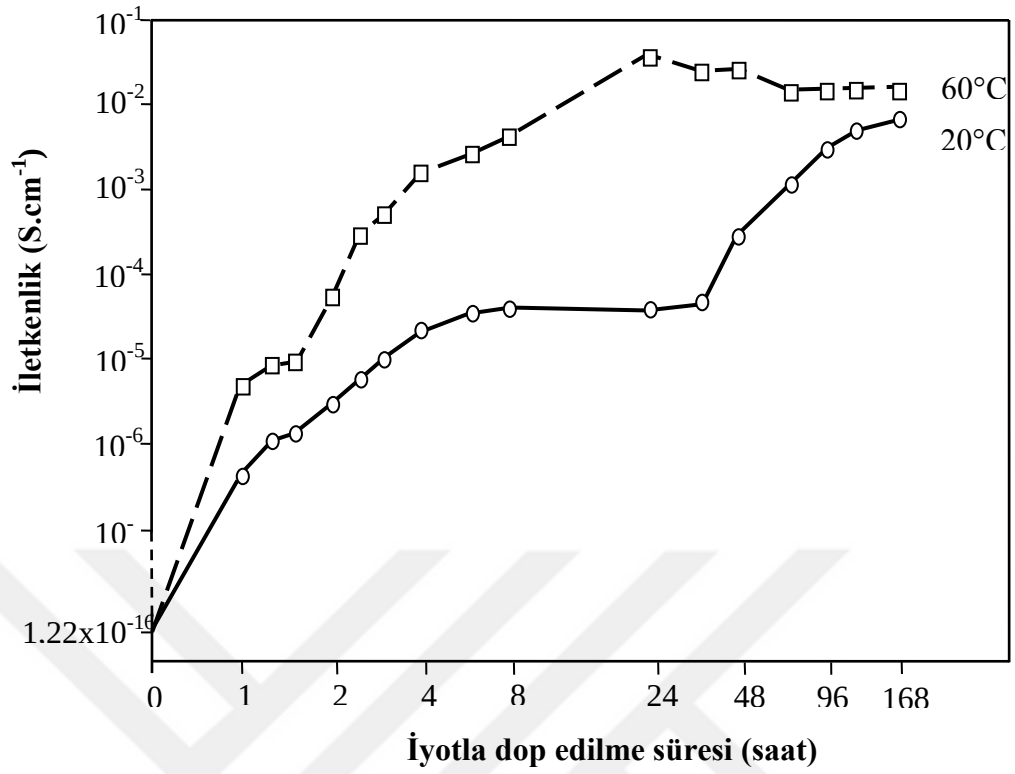
{[2-PMBDA]₀=[H₂O₂]=0,1 M}

4.4 Poli(2-PMBDA)'in İletkenliği

Sentezlendikten sonra pellet haline getirilen Poli(2-PMBDA)'in iletkenliği üzerine iyot buharı ile doplanma süresi ve doplama sıcaklığının etkileri iki nokta tekniği ile incelendi. İncelenen parametrelere göre elde edilen direnç verileri iletkenliğe çevrilerek şekil 4.3'de doplama süresi ve doplama sıcaklığının fonksiyonu olarak grafiğe geçirildi. Bu amaçla işlemler 20 °C ve 60 °C sıcaklıklarda 7 gün süre ile (168 saat) iyot buharı altında tutularak gerçekleştirildi.

Poli(2-PMBDA)'in başlangıçta ölçülen direnç değerinden hesaplanan ($1,27 \times 10^{10}$ Mohm) iletkenliğinin $1,22 \times 10^{-16}$ S/cm olduğu bulundu. İyotla doplama işlemi başlatıldıktan sonra doplama süresi arttıkça iletkenlik değerlerinin sıcaklığa da bağlı olarak çok hızlı bir şekilde arttığı görüldü ve 60 °C sıcaklıkta 96 saat'den sonra değişme gözlenmezken, 20 °C'de ise çok az bir değişim oldu. Örneğin, 1 saat doplama süresi sonunda iletkenlik değerleri 20 °C'de 10^9 kat artarak 10^{-7} S/cm, 60 °C'de ise 10^{11} kat artarak 10^{-5} S/cm değerlerine ulaştığı gözlemlendi. 168 saat doplama sonunda örneklerin iletkenlikleri başlangıçtakine göre 20 °C'de 10^{13} kat artarak 10^{-3} S/cm'e, 60°C'de ise ilk iletkenlik değerine göre 10^{14} kat arttırarak 10^{-2} S/cm değerine ulaştı. Poli(2-PMBDA)'in iletkenliğinin doplama süresi ve sıcaklığı ile gösterdiği bu değişimin liletratürdeki diğer çalışmalar ile de uyumlu olduğu bulunmuştur.

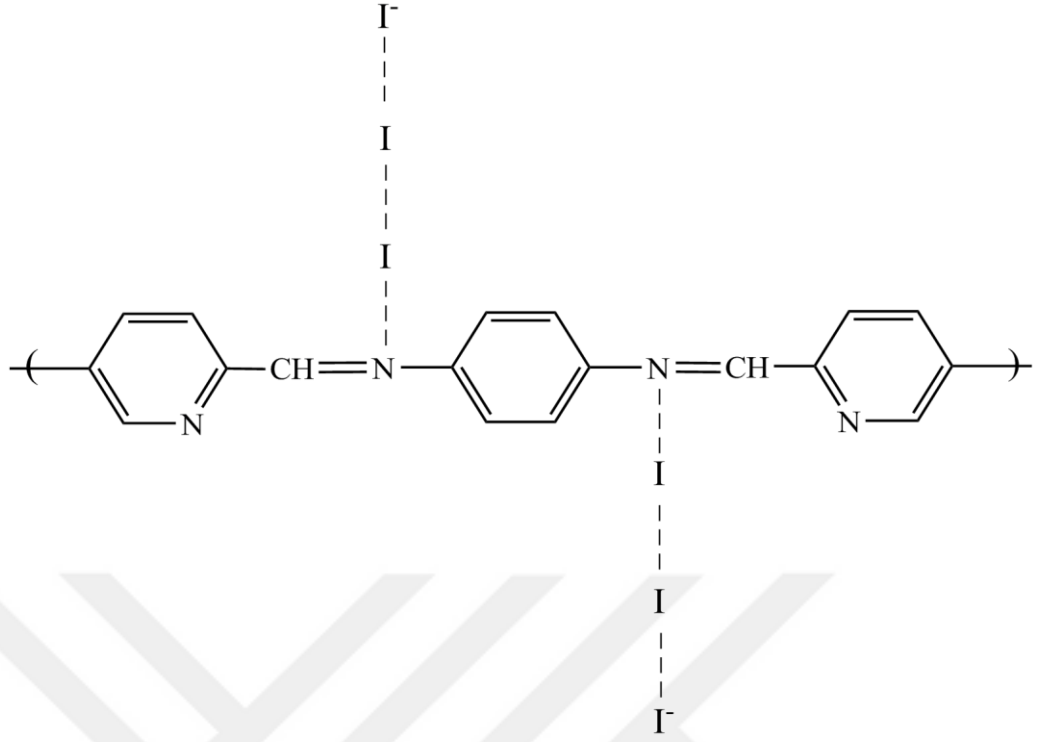
Poli(2-PMBDA)'in gösterdiği bu davranış iletken polimerlerin verdiği tepki ile aynı olup, literatürde 'termal aktiflenmiş davranış' olarak tanımlanmaktadır. Bu durum sıcaklık arttıkça polimer zinciri ve I_3^- anyonları arasındaki yük transfer verimliliğinin artması ile açıklanmıştır (Gök vd. 2006, Sonawane vd. 2008).



Şekil 4.3 Poli(2-PMBDA)'ın elektriksel iletkenliğinin 20°C ve 60°C sıcaklıklarda iyot ile doplama süresi ile değişimi

Diaz vd. (1999), Schiff bazı polimerlerinin iyot buharı ile doplanması için önerdikleri iletkenlik mekanizmasına dayanarak polimer zinciri boyunca tekrarlanan birimde yer alan azometin gruplarındaki azotun elektronegatifliğinin yüksek olmasından dolayı iyot molekülleriyle koordinasyona girdiği söylenebilir (Şekil 4.4) (Diaz vd. 1999). Yapılan diğer çalışmalarda da Schiff bazı polimerlerinde bulunan azometin gruplarındaki azot atomlarının iyotla koordinasyona girdiği rapor edilmiştir (Sakai vd. 1981, Tassaing ve Besnard 1997, Satoh vd. 2005).

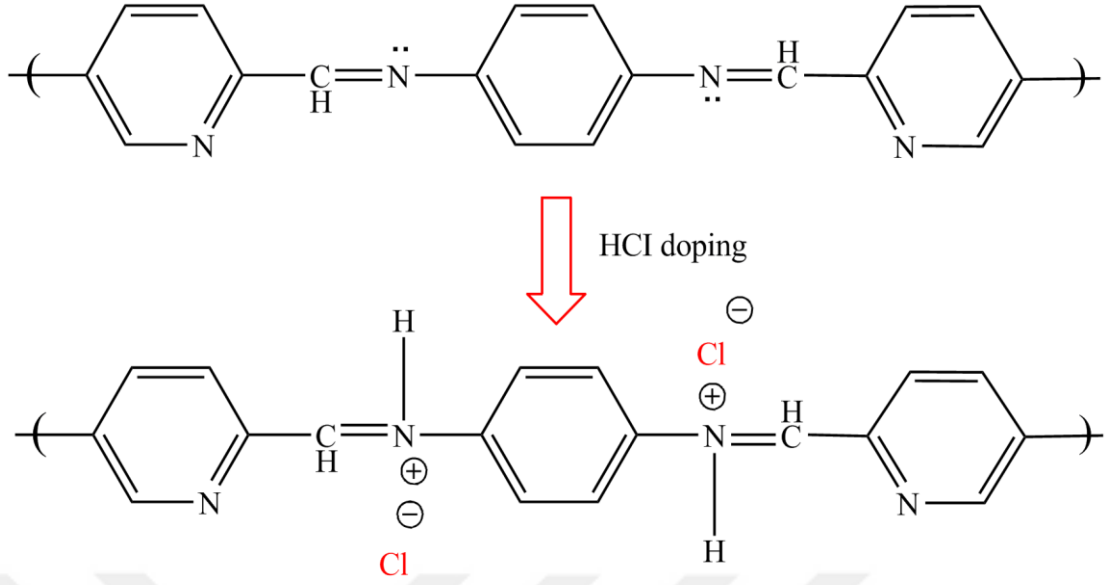
Sonuç olarak, polimerin iletkenliğinde gözlenen artış molekül içi yük transferinin I_3^- iyonları ile kolayca sağlanması ile açıklanabilir. Başlangıçtaki iletkenlik değerinin hızla yükselmesi, ilk anda molekülde yer alan tüm azot atomlarının iyot molekülleri ile hızla koordinasyona girdiği ve daha ileri doplama süresi ile koordinasyon devam etse de iletkenliğe yaptığı katkının yavaşladığı daha sonra tüm azot atomlarının doyması ile değişmediği söylenebilir.



Şekil 4.4 Poli(2-PMBDA)'in iyotla koordinasyon bileşiği

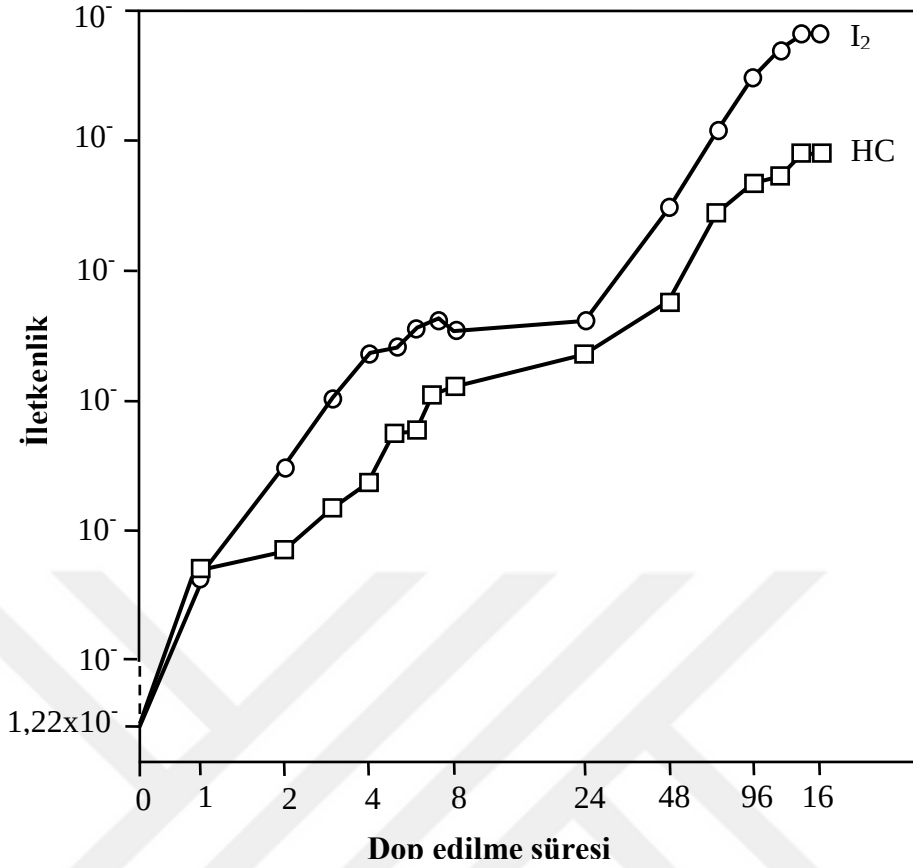
Şekil 4.6 'da ise Poli(2-PMBDA) polimerinin 20 °C'de HCl ile doplama süresine bağlı olarak iletkenlik değerlerinin değişimi iyot ile doplama işlemindeki değişim ile karşılaştırmalı olarak verildi. Poli(2-PMBDA)'in 20 °C'de iyot ve HCl ile doplama sonucunda gösterdiği en yüksek iletkenlik değerleri sırasıyla $6,68 \times 10^{-3}$ ve $7,75 \times 10^{-4}$ olarak ölçüldü ve bu sonuçlara göre Poli(2-PMBDA) bileşiğinin iyotla doplanması ile daha yüksek iletkenliğe sahip olduğu bulundu.

Gasiorowski vd. (2013), poliazometin polimerlerinin HCl ile doplanmasını hidrojenin polimerde yer alan azometin grubunun azotunun eşlenmemiş elektronları ile bağlanarak pozitif yük oluşturduğunu, klorür anyonunun ise bu şekilde azotu stabilize ettiği şekil 4.5'de verilen mekanizmaya göre ileri sürmüşlerdir (Gasiorowski vd. 2013).



Şekil 4.5 Poli(2-PMBDA)'ın HCl ile doplanma mekanizması

İmin polimerlerinin yapısında bulunan azotun kuvvetli π elektron verici olması sebebiyle doplama sırasında iyot gibi elektron alıcılara maruz kalması ile iletkenliğinin belirgin şekilde arttığı açıklanmıştır. HCl ile karşılaştırıldığında da iletkenlikteki artışın iyot da daha yüksek olması nedeniyle iyotun en iyi dopant olduğu sonucuna varılmıştır (Diaz vd. 1999). Benzer şekilde, literatürdeki diğer çalışmalarda da iyot ile doplanmadan sonraki iletkenliğin HCl'e göre daha yüksek olduğu bulunmuştur (Paloheimo vd. 1996, Hosseini ve Pairovi 2005, Lim ve Choi 2006).



Şekil 4.6 Poli(2-PMBDA)'in elektriksel iletkenliğinin 20°C'de iyot ve HCl ile doplama süresine bağlı olarak değişimi

4.5 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)'in Antimikrobiyal Etkilerinin Araştırılması

Yapılarında -CH=N-, -OH ve -COOH gibi kimyasal olarak aktif gruplar içeren maddelerin biyolojik olarak aktif oldukları bilinmektedir (Ragimov vd. 1988, Mustafayeva vd. 1992, Kaya vd. 2002b, Kaya vd. 2002c, Kaya vd. 2006). Bu nedenle, yapılarında -CH=N- grupları bulunduran 2-PMBDA Schiff bazı ve Poli(2-PMBDA)'in mikroorganizmalara karşı aktifliklerinin incelenmesi yapıldı.

Bu amaçla, sentezlenen Schiff bazı ve polimerinin *S.lutea* ATCC 9341NA, *A.baumannii*, *E.faecium*, *E.coli*, *B.subtilis* ATCC 6633, *S.cerevisiae*, MRSA, *E.faecalis* ATCC 29212, *E.aerogenes* ATCC 13048, *E.cloacae* ATCC 13047D, *K.pneumoniae*, *C.galabrata* gibi mikroorganizmalara karşı etkinlikleri incelendi. Sonuç olarak

gösterdikleri antimikrobiyal aktiflikler mikroorganizma türü ile preparat dozuna bağlı olarak değişen zone çapı (mm) dikkate alınarak çizelge 4.6’da listelendi.

Çizelge 4.6 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)’in bazı bakteri ve mantarlar karşısındaki davranışlarının incelenmesi

Mikroorganizmalar	2-PMBDA		Poli(2-PMBDA)	
	a	b	a	b
S.lutea ATCC 9341NA	-	2	-	-
A.baumannii*	8	9	-	4
E.faecium*	-	-	-	-
E.coli*	2	4	-	-
B.subtilis ATCC 6633	4	6	2	2
S.cerevisiae	-	-	-	-
MRSA*	9	16	9	10
E.faecalis ATCC 29212	-	-	-	-
E.aerogenes ATCC 13048	9	9	6	6
E.cloacae ATCC 13047D	6	4	-	-
K.pneumoniae*	4	4	-	-
C.galabrata*	4	4	4	4

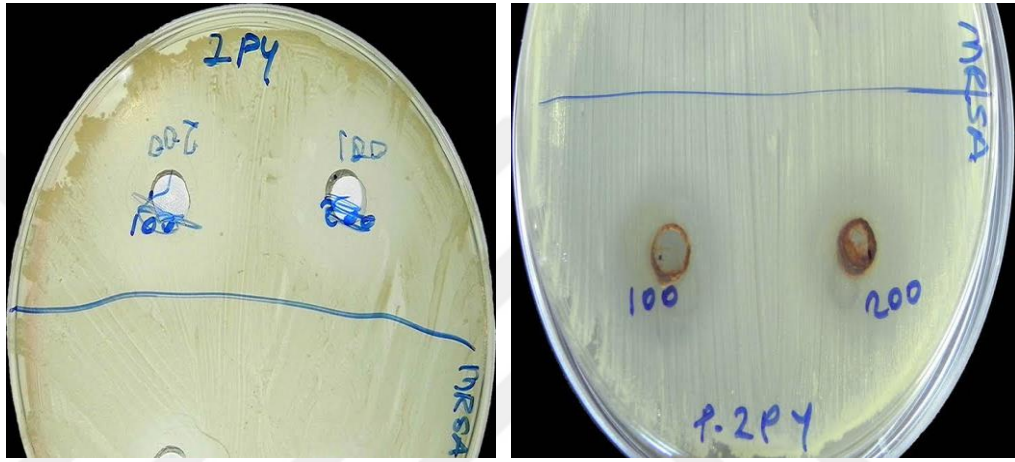
Hazırlanan preparat dozları a= 100 µg, b= 200 µg’dir.

*: klinik izolat

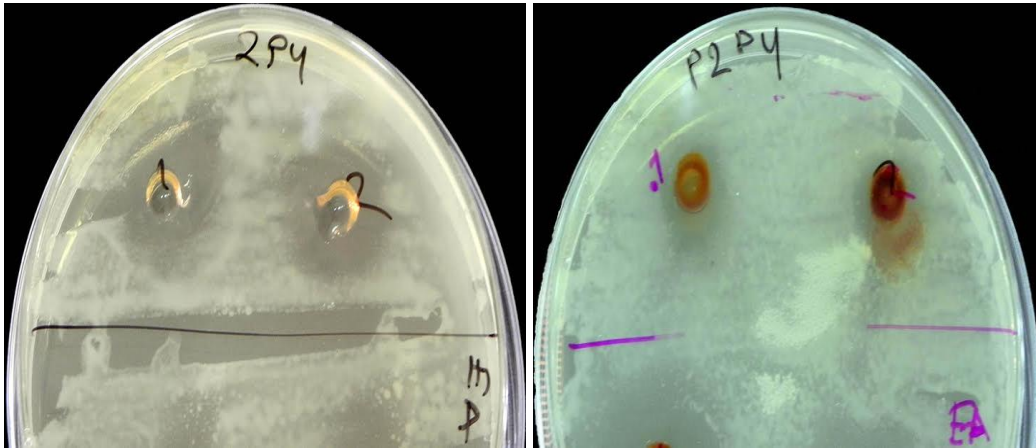
Çizelgedeki veriler incelendiği zaman mikroorganizmaların en düşük derişimdeki değerleri dikkate alınarak değerlendirildiği zaman 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)’in ikisi birlikte klinik izolatlardan olan MRSA, E.aerogenes ATCC 13048 ve B.subtilis ATCC 6633 bakterilerine karşı kısmen de olsa aktivite gösterdikleri en yüksek aktiviteyi de MRSA’a karşı gösterdikleri görüldü (Şekil 4.7-4.10). Genel olarak incelendiği zaman A.baumannii, E.cloacae ATCC 13047D, K.pneumoniae ve E.coli bakterilerine karşı yalnızca 2-PMBDA’in kısmen aktifliği olduğuna da dikkat edilirse Schiff bazının Poli(2-PMBDA)’e göre daha yüksek aktiflik gösterdiği anlaşıldı. Örneğin, E.cloacae ATCC 13047D, K.pneumoniae ve S.lutea ATCC 9341NA bakterilerine karşı Poli(2-PMBDA) aktivite göstermezken, 2-PMBDA’in etkin olduğu belirlendi. Aynı zamanda incelenen

her iki maddenin *E.faecium*, *S.cerevisiae* ve *E.faecalis* ATCC 29212 bakterilerine karşı hiç aktivite göstermediği belirlendi.

Schiff bazı ve polimerinin *C.glabrata* mantarına karşı da az da olsa aktivite gösterdiği belirlenmiştir NO tip Schiff bazı ve polimer/oligomerlerinin antimikrobiyal aktifliklerinin incelendiği bir çalışma da da polimerin Schiff bazından daha düşük aktiflik gösterdiği rapor edilmiştir (Kaya vd. 2009d).



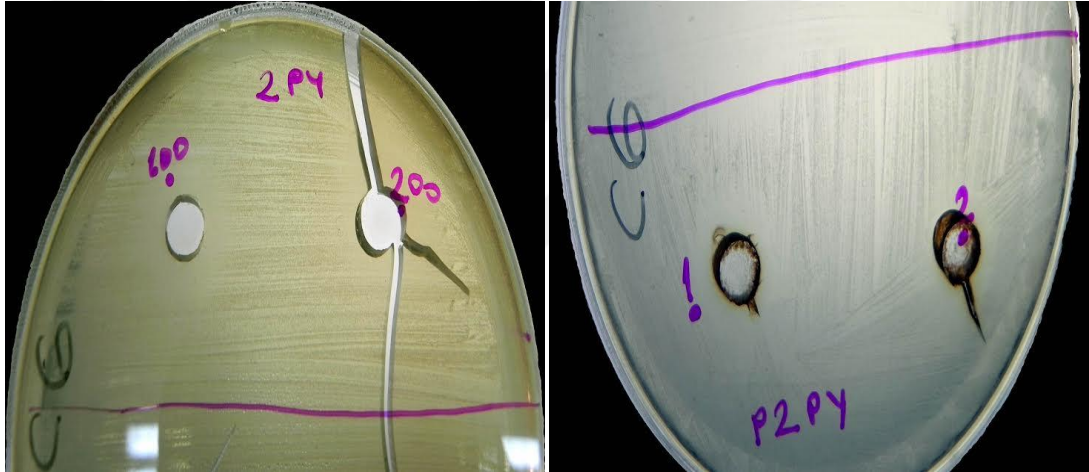
Şekil 4.7 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)'ın MRSA'ya karşı antimikrobiyal etkinliğinin zone çapı ile gösterimi



Şekil 4.8 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)'ın *E.aerogenes* ATCC 13048'ya karşı antimikrobiyal etkinliğinin zone çapı ile gösterimi



Şekil 4.9 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)'in B.subtilis ATCC 6633'ya karşı antimikrobiyal etkinliğinin zone çapı ile gösterimi



Şekil 4.10 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)'in C.galabrata'ya karşı antimikrobiyal etkinliğinin zone çapı ile gösterimi

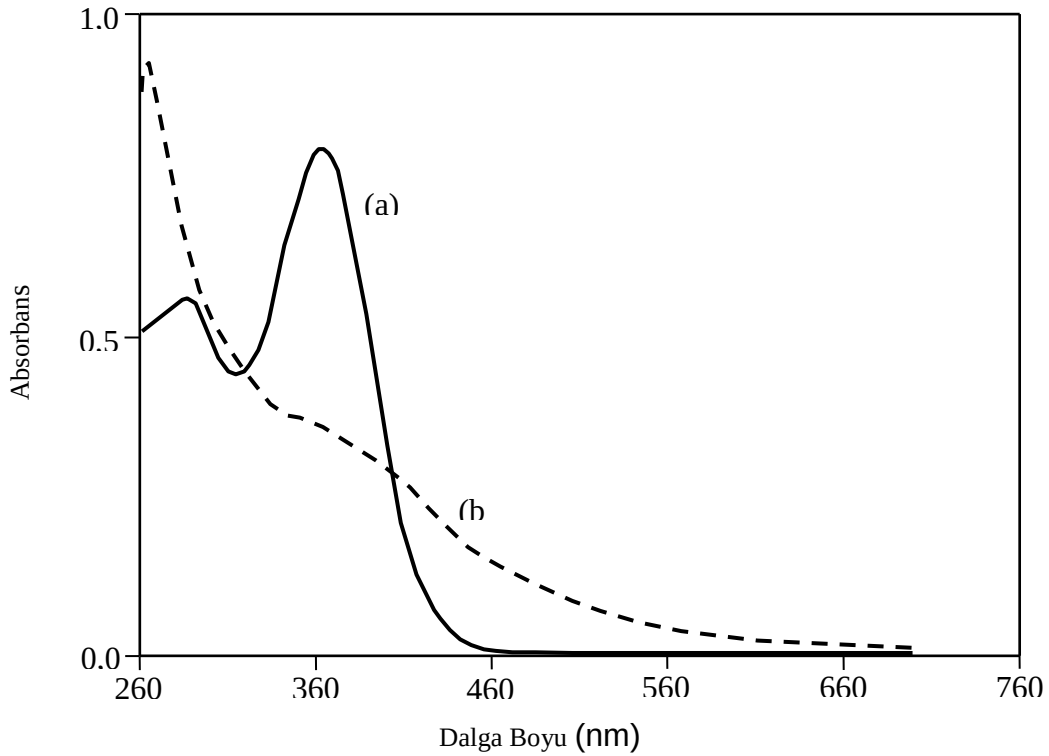
4.6 2-PMBDA Schiff Bazı ve Polimerinin Karakterizasyonu

4.6.1 UV-Visible spektrumları

2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)'in DMSO'da hazırlanan çözeltilerinin 260-760 nm dalga boyu aralığında çekilen UV spektrumları şekil 4.11'de verildi. 2-PMBDA'in bu aralıkta kaydedilen UV-Vis spektrumunda 286 ve 364 nm dalga boyunda iki band gözlemlendi (Çizelge 4.7). 286 nm'de gözlenen band benzen halkasındaki ($-C=C-$) $\pi \rightarrow \pi^*$

geçişlerine, 364 nm’de gözlenen band ise imin grubundaki (-CH=N-) $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine karşılık gelmektedir. Poli(2-PMBDA)’in UV-Vis spektrumunda ise; aynı geçişlere ait pikler daha kısa dalga boyuna kayarak sırayla 265 ve 354 nm dalga boylarında gözlemlendi (Çizelge 4.7). İmin grubunun -CH=N- grup bandının 364 nm’den 354 nm’ye kadar kayması ve bandda gözlenen genişleme polimer yapının varlığını ortaya koyan konjuge π sisteminin uzaması ile açıklanabilir (Cazacu vd. 2004). Literatürde sentezlenen 9 farklı yapıdaki imin polimerlerinde de Schiff baz monomerlerine göre bandların daha kısa dalga boylarına kayması konjuge azometin kromofor gruplarından kaynaklı olarak yorumlanmıştır (Khuhawar vd. 2007).

Aynı zamanda şpektrumdan görülmektedir ki -CH=N- grubunun $n \rightarrow \pi^*$ geçişine ait band monomerinkine göre daha geniştir. Monomer ve polimerin UV-Vis şpektrumları arasında gözlenen bir diğer farklılık ise Poli(2-PMBDA)’in UV şpektrumu 2-PMBDA’in şpektrumuna göre daha geniş bir aralıkta şpektrum vermiştir. Örneğin, Schiff bazının şpektrumu 450 nm’de sonlanırken polimerinin ki 600 nm’e kadar devam etmektedir.



Şekil 4.11.a. 2-PMBDA, b. Poli(2-PMBDA)’in UV-Vis şpektrumları

Çizelge 4.7 2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)'in UV-Vis spektrumlarından elde edilen dalga boyu değerleri

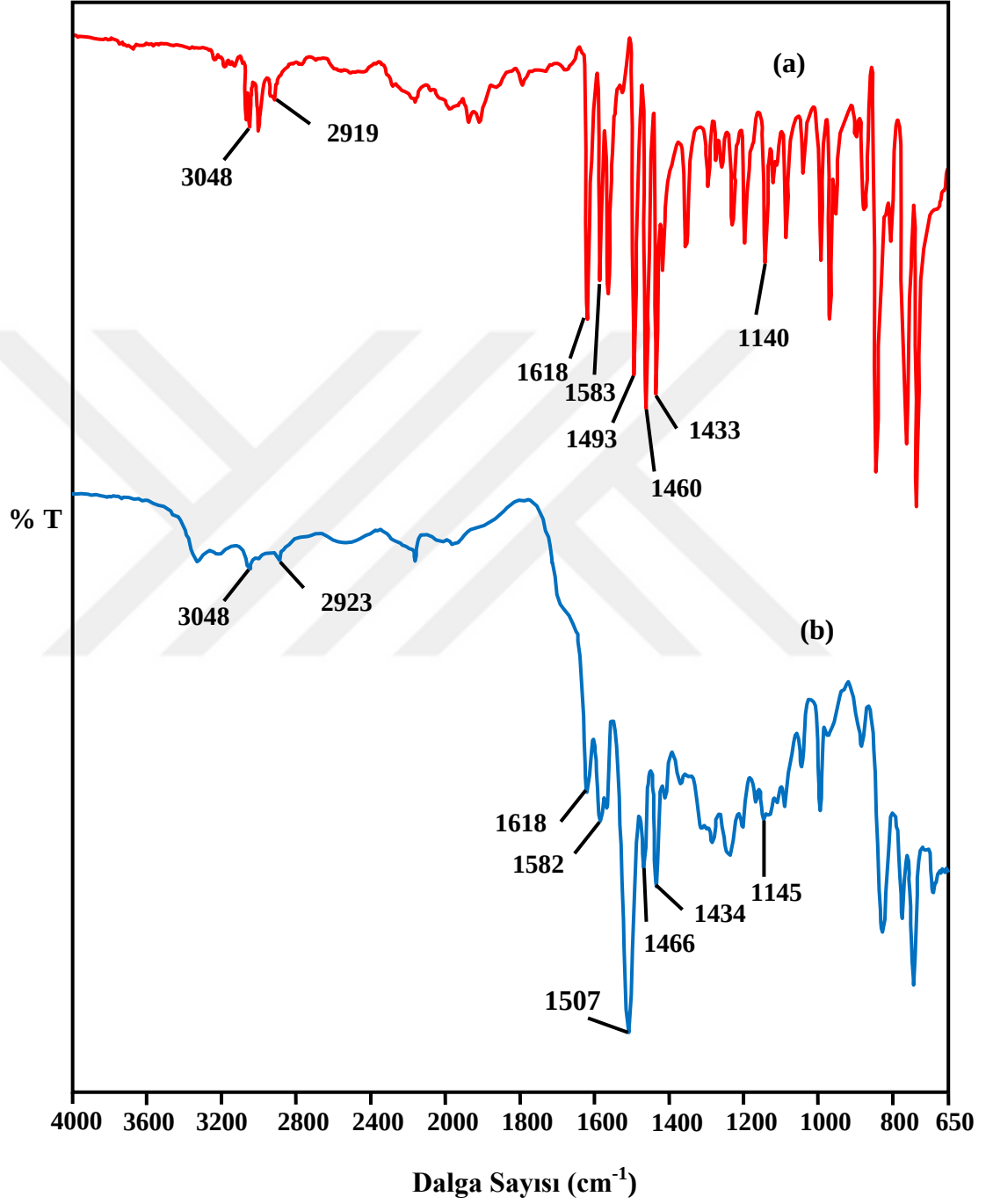
Madde Adı	Dalga Boyu Değerleri (nm)	
	$\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleri (-C=C-)	$n \rightarrow \pi^*$ geçişleri (-CH=N-)
2-PMBDA	286	364
Poli(2-PMBDA)	265	354

4.6.2 FTIR spektrumları

Şekil 4.12 2-PMBDA Schiff bazı ve Poli(2-PMBDA)'in 650-4000 cm^{-1} aralığında kaydedilen ATR-FTIR spektrumlarını gösterir. 2-PMBDA'in FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.12.a); 1618 cm^{-1} de azometin (-CH=N-) gerilme titreşimine ait pikin aromatik daiminler ile 4,4'-diformiltrifenilamin reaksiyonu ile sentezlenen aromatik poliazometinlerdeki C=N grubunun gerilme titreşimi ile (1618 cm^{-1}) ile aynı bulunmuştur (Kaczmarczyk 2013). 1140 cm^{-1} 'deki pik aromatik C=N pikine aittir. 3048-2919 cm^{-1} arasında gözlenen pikler aromatik C-H esneme titreşimi ve alifatik C-H gerilme titreşimine aittir. 1583 cm^{-1} 'de benzen halkasını gösteren piklere ilaveten. 1493, 1460, 1433 cm^{-1} 'deki bandlar da aromatik C=C grubundan kaynaklanmaktadır.

Poli(2-PMBDA)'in FTIR spektrumu da Schiff bazınıniki ile karşılaştırmalı olarak incelendiğinde (Şekil 4.12.b) piklerin sayısında gözlenen azalma ve piklerin genişlemesi Schiff bazından polimere geçişin gerçekleştiği şeklinde yorumlanabilir. Çünkü literatürde de polimer yapısındaki piklerin yayvan bir görüntü almasının bir polimer zincirinde tekrarlanan birimlerin sayısının artması ve farklı kimyasal çevreye sahip fonksiyonlu grupların birbirlerine yakın yerlerde IR sinyalleri vermelerinden kaynaklandığı açıklamaları yapılmaktadır. Bunun yanında polimerin spektrumunda yine Schiff bazında da gözlenen 1618 cm^{-1} deki azometin (-CH=N-) gerilme titreşimi ile birlikte aromatik C-H esneme titreşimi ve alifatik C-H gerilme titreşimlerine rastlanmaktadır (3048-2923 cm^{-1}). Polimer spektrumunda monomere göre bazı karakteristik piklerde gözlenebilecek yüksek dalga sayısına kaymalar da polimerik konjugasyonu doğrulamaktadır (Karakaplan vd. 2008). Ayrıca, azometin (-CH=N-)

grubuna ait bandların polimerde de gözlenmesi, polimerleşme sonucunda Schiff bazı yapısının bozulmadığını göstermektedir.

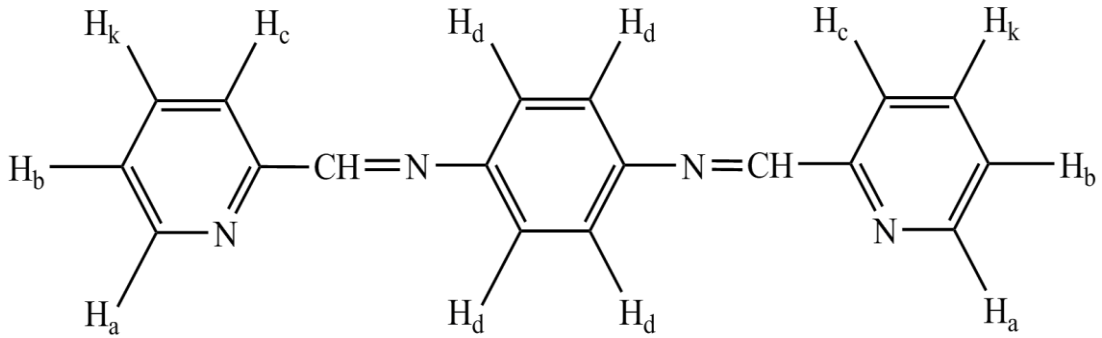


Şekil 4.12.a 2-PMBDA, b.Poli(2-PMBDA)'in FTIR spektrumları

4.6.3 ^1H -NMR spektrumları

Molekül yapılarının aydınlatılmasında kullanılan en yararlı tekniklerden biri olan NMR spektroskopisi ile örneklerin NMR spektrumları DMSO- d_6 'da hazırlanan çözeltileri kullanılarak kaydedildi. Şekil 4.14 ve şekil 4.16'da 2-PMBDA Schiff bazı ve Poli(2-PMBDA) H-NMR spektrumları karşılaştırılarak polimer yapının oluşup oluşmadığı tartışıldı.

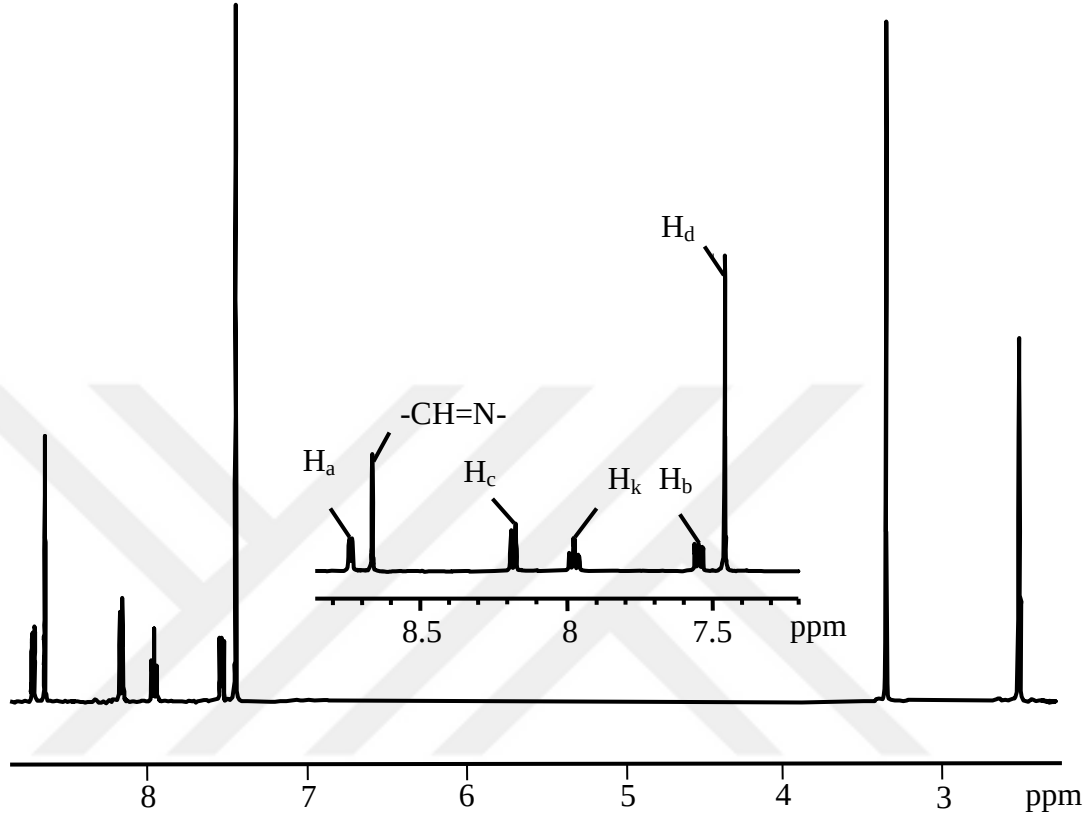
2-PMBDA'nın ^1H -NMR spektrumu şekil 4.13'deki yapı esas alınarak değerlendirildiği zaman (Şekil 4.14) karakteristik $-\text{CH}=\text{N}-$ ve aromatik protonları aranarak incelendiğinde beklenildiği gibi 8,66 ppm'de $-\text{CH}=\text{N}-$ (tekli, 2H) (Kaczmarczyk 2013) ve organik moleküllerin aromatik protonları genellikle 7 ppm aralığında gözlemlendi (Karabacak vd. 2014). 7,55-8,74 ppm arasında aromatik halkaya ait protonlar görüldü. Bu aralıktaki pikler şekil 4.14'deki 2-PMBDA'nın spektrumunda ayrıntılı olarak değerlendirildiği zaman 8,74 (d, 2H, Ar-H_a); 8,66 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{N}-$); 8,18 (d, 2H, Ar-H_c); 7,98 (t, 2H, Ar-H_k); 7,55 (t, 2H, Ar-H_b) ve 7,45 (s, 4H, Ar-H_d) ppm'de pikler görüldü.



Şekil 4.13 2-PMBDA'nın açık yapısı

Schiff bazında 8,66 ppm'de gözlenen $\text{HC}=\text{N}$ grubuna ait imine proton sinyallerinin kimyasal kaymasının Poli(2-PMBDA) yapısında 8,69 ppm'de gözlemlendi. Burada belirgin bir kayma gözlenmemesi imin grubu ile fenil halka sistemi arasındaki elektron

yoğunluğunu arttıran konjügasyonun yeterince yüksek olmamasından kaynaklanmaktadır (Kaczmarczyk 2013).

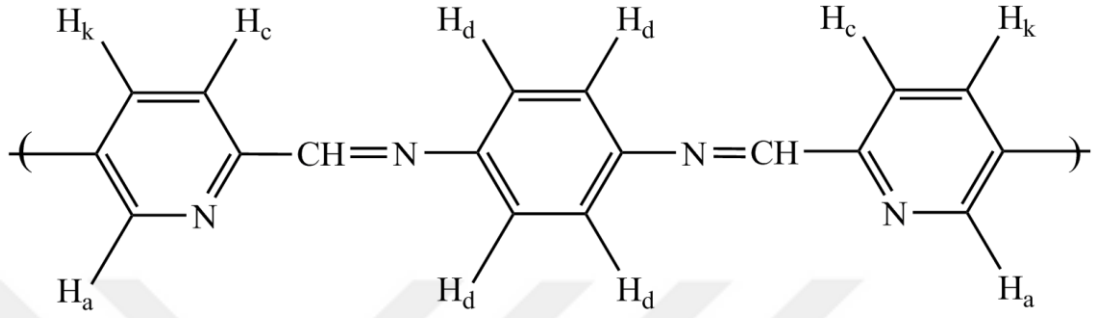


Şekil 4.14 2-PMBDA'nın ^1H -NMR spektrumu

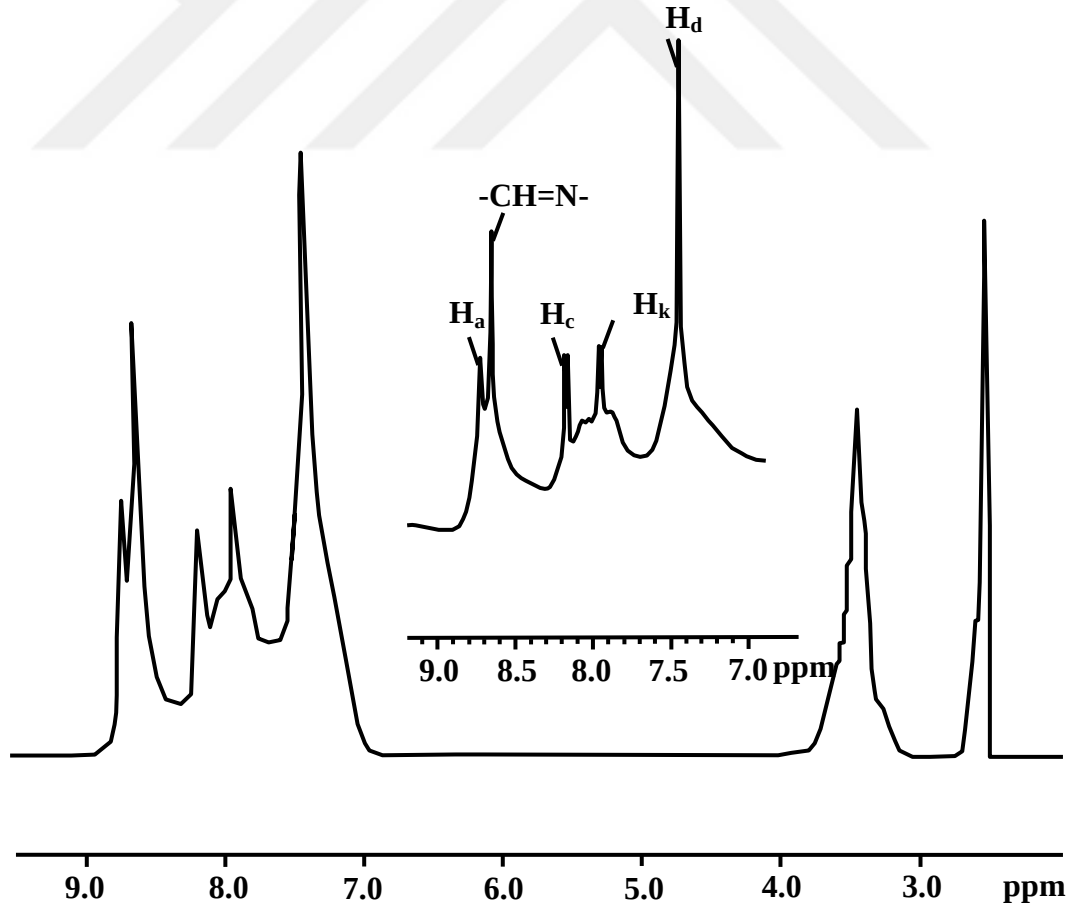
Poli(2-PMBDA)'in ^1H -NMR spektrumunun (Şekil 4.16) incelemeleri doğrultusunda 8,707 (s, 1H, Ar-Ha); 8,69 (s, 2H, -CH=N-); 8,175 (d, 2H, Ar-Hc); 7,95 (d, 2H, Ar-Hk) ve 7,42 (s, 4H, Ar-Hd) ppm'de gözlenen pikler şekil 4.15'de önerilen yapıyı ortaya çıkardı.

Poli(2-PMBDA) ^1H -NMR spektrumundaki verilerine göre; Poli(2-PMBDA) için önerilen yapıda Hb değerinin görünmemesi nedeniyle bağlanmanın 2-PMBDA'nın aromatik -CH=N- göre *para* konumundan C-C bağlanma şekli gerçekleştiğini gösterdi. Ayrıca Poli(2-PMBDA) ^1H -NMR spektrumunda -CH=N- grubunun gözlenmesi de oksidatif polikondenzasyon işlemi sırasında Schiff bazı yapısının polimer yapıda da korunduğunun bir göstergesidir.

Ayrıca ATR-FTIR spektrumlarındakine benzer şekilde monomer ve polimerin ^1H -NMR spektrumları şekilsel anlamda da karşılaştırıldığı zaman monomerde daha keskin pikler gözlenirken, polimerde daha yayvan ve geniş pikler dikkat çekmektedir. Bu da polimer oluşumuna bir delil olarak söylenebilir.



Şekil 4.15 Poli(2-PMBDA)'in açık yapısı

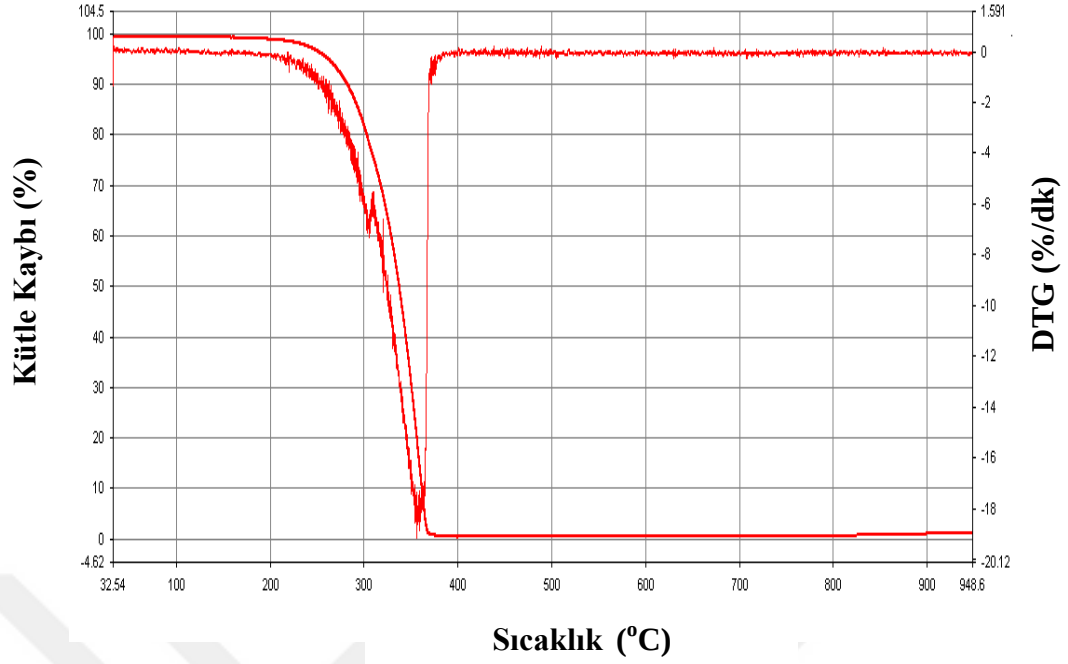


Şekil 4.16 Poli(2-PMBDA)'in ^1H -NMR spektrumu

4.6.4 Termal bozunma prosesi

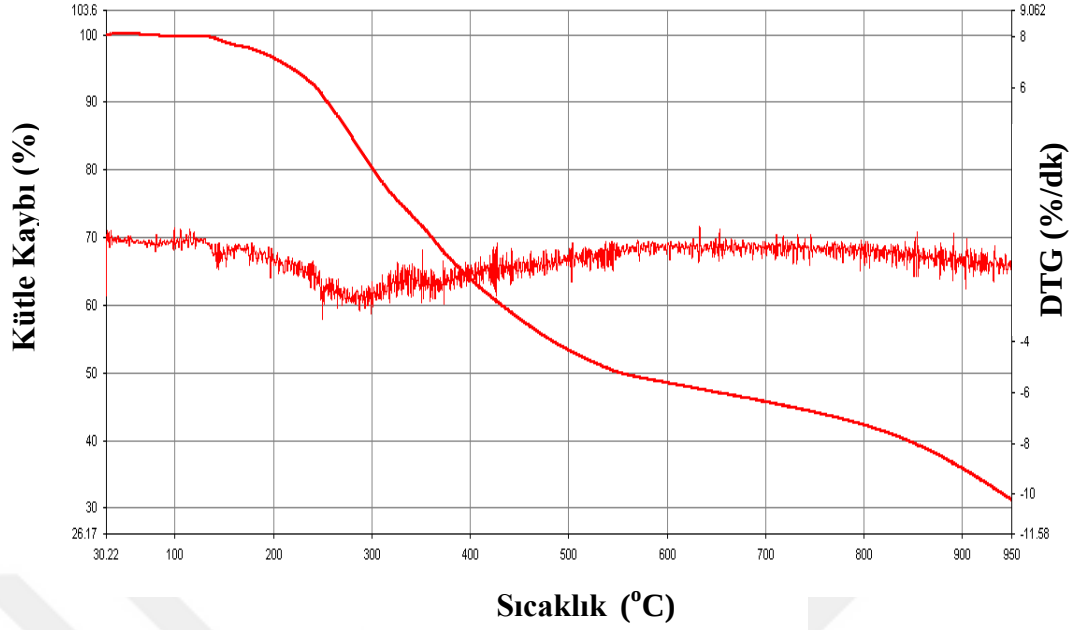
Aromatik konjuge bağ sistemlerine sahip poli- ve oligomer yapıların sıcaklığa karşı dirençli olduğu bilinmektedir. Bu durum π elektronlarının yapı içinde hareketli olması ve çeşitli rezonans durumlarına geçebilmesi ile ilişkilidir (MART 1999). Bu nedenle σ bağlı polimerler 250-300 °C’de tamamen parçalandığı halde, konjuge bağ sistem içeren polimerler 500-600 °C’e kadar, hatta bazı yapılarda 1000 °C’e kadar parçalanmanın tamamen olmadığına dikkat çekilmektedir. TGA-DTG tekniği kullanılarak, birçok çalışmada, poliazometinlerin yüksek sıcaklıklara karşı dayanımlarının olduğu gösterilmiştir (Gök vd. 2006, Kaya vd. 2009b).

2-PMBDA ve Poli(2-PMBDA)’in termal bozunmasına ait TGA-DTG eğrileri 30-950°C aralığında N₂ atmosferinde kaydedildi ve elde edilen termogramlar monomer ve polimer için sırayla şekil 4.17-4.18’de verildi. 2-PMBDA’in termogramında Schiff bazının tamamının tek basamakta karbon artığı bırakmadan bozunduğu gözlemlendi. Şekilden görüldüğü gibi, Schiff bazının 220°C’de bozunmaya başladığı 250 °C’den sonra çok hızlı bir kütle kaybına uğradığı ve keskin bir şekilde 380 °C’de tüm kütesini artık bırakmadan kaybettiği görüldü. DTG eğrisinden de net olarak maksimum bozunma sıcaklığının ise 370 °C olduğu belirlendi.



Şekil 4.17 2-PMBDA'nın TGA ve DTG eğrileri

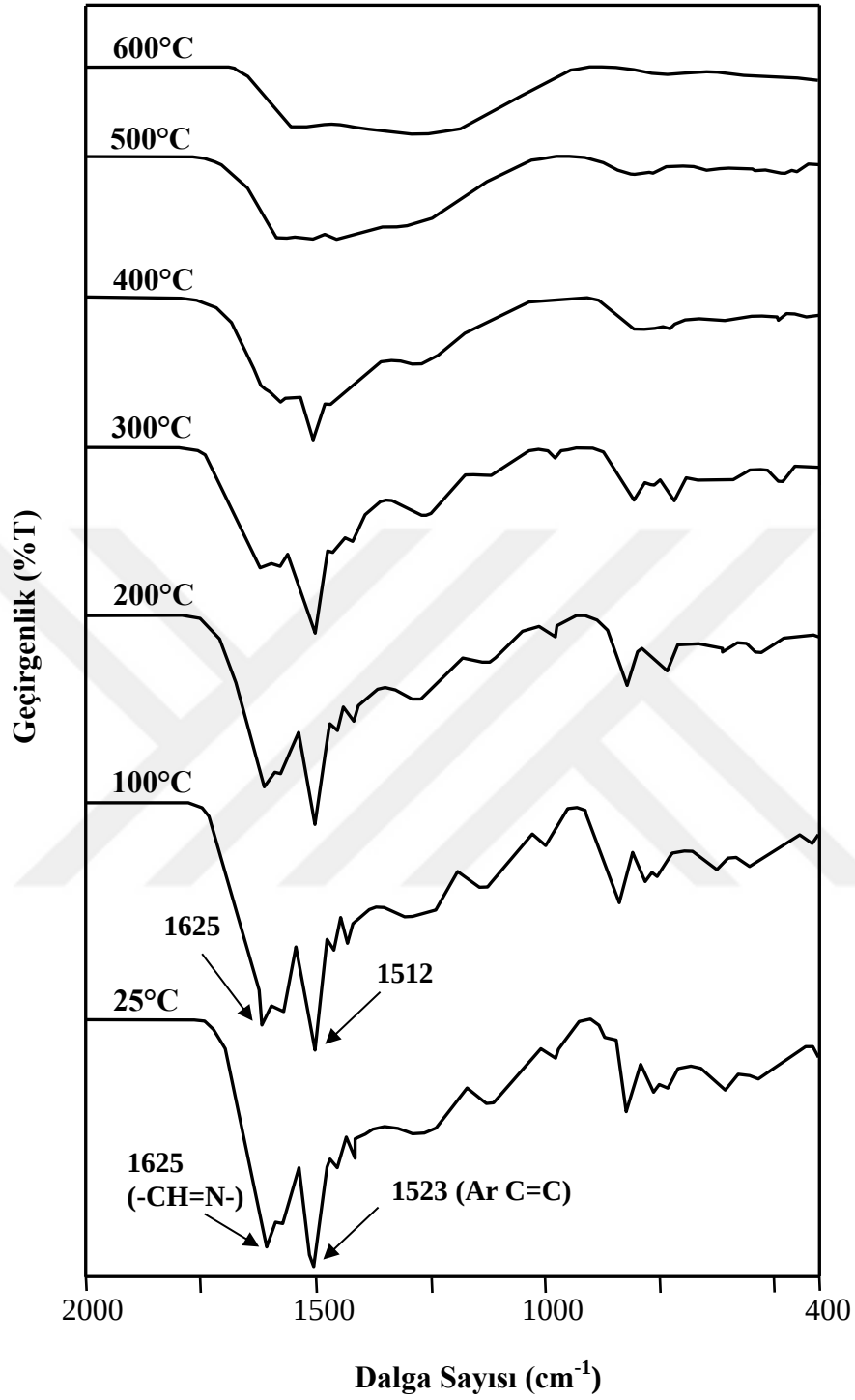
Poli(2-PMBDA)'ın ısı davranışını gösteren şekil 4.18'de ise polimerin 950 °C'e kadar 3 basamakta toplam kütlesinin % 69'unu kaybettiği ve geriye artık bıraktığı gözlemlendi (%31). İlk basamakta kütle kaybının 140 °C'de başladığı ve 140-240 °C sıcaklık aralığında kütlesinin %7,1'ini kaybettiği bulundu. Bu kütle kaybının yapıdaki adsorbe su moleküllerinin uzaklaşmasından kaynaklandığı söylenebilir. İkinci basamakta 240-560 °C sıcaklık aralığında % 42,9'luk bir kütle kaybı gözlemlendi. Bu basamakta polimerin azometin gruplarının ve aromatik C=C yapının bozulduğu düşünülmektedir. Ayrıca şekil 4.19'da verilen Termo-FTIR spektrumları da bu düşüncüyü desteklemektedir. İkinci basamağın sonunda polimer örneğinin % 50'sinin bozulduğu belirlendi. 544 °C'de başlayıp cihazda son sıcaklık olarak sabitlenen 950 °C'e kadar devam eden üçüncü basamakta ise % 19'luk kütle kaybı verdi ve sonuç da bu sıcaklıkta polimerin kütlesinin % 31'i artık olarak kaldı.



Şekil 4.18 Poli(2-PMBDA)'in TGA ve DTG eğrileri

4.6.5 Termo- FTIR spektrumları

Poli(2-PMBDA) örneğinin 25-600 °C aralığındaki ısıl bozunması her 100 °C'lik sıcaklık artışları sonrası FTIR spektrumları çekilerek izlendi ve yapılan bu işlem sonunda çekilen spektrumlar Termo-FTIR spektrumları olarak tanımlanarak her sıcaklık için çekilen spektrumlar şekil 4.19 'da verildi. Bu spektrumlarla seçilen sıcaklık aralığındaki her 100 °C'lik artışlar sonunda polimerde oluşacak yapısal değişiklikler izlendi ve bozulan yapılar belirlenerek yorumlandı. Örneğin, 25-400 °C aralığında sıcaklığın artması ile 1625 cm^{-1} dalga boyu civarındaki -CH=N- fonksiyonel grubuna ait pikin şiddeti azaldı, en son 400°C'de gözlemlendi, Bu gözlem, bu fonksiyonel grubun bu sıcaklık aralığında bozunmadan korunduğunu gösterdi. Bir başka deyişle 500 °C'de -CH=N- grubuna ait pikin artık gözlenmemesi bu grubun 500°C sıcaklıkta yapıda kalmadığını tamamen bozunduğunun belirtisidir. Ayrıca yaklaşık 1520 cm^{-1} 'deki aromatik C=C gruplarından kaynaklanan pikin de 500°C'de kaybolduğu görülmektedir. 500 °C'de azometin grubu, aromatik C=C 'nin bozunması TGA eğrilerinin deki gözlemi de doğrulamaktadır.



Şekil 4.19 Poli(2-PMBDA)’in FTIR-KBr şeklindeki örneklerinin 25-600 °C sıcaklık aralığındaki ısıtma işlemi sırasında her 100 °C’lik sıcaklık artışı sonrası çekilen FTIR- spektrumları

4.7 Metal Komplekslerinin Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Yapısında–OH, CH=N ve =N- gibi gruplar içeren küçük moleküller ve polimerler, bir takım metal iyonları ile kompleks yapılı bileşikler oluşturmaya yatkındırlar. Bu tür komplekslerin kimyasal ve biyolojik proseslerde katalizör olarak kullanım potansiyellerinin olduğu ve literatürde de bu alanda birçok uygulaması olduğu rapor edilmiştir (Du ve Yu 1997, De Clercq vd. 2003, Gupta vd. 2003, Grigoras vd. 2004).

Çalışmamızda, sentezlediğimiz 2-PMBDA Schiff bazının ve polimerinin Zn(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Mn(II) ve Cr(III), Co(II) ve Cu(II) tuzları ile kompleks oluşturma tepkimeleri yardımıyla davranışları incelendi.

2-PMBDA Schiff bazının metanoldeki çözeltisinin Zn, Cd, Ni, Pb, Mn ve Cr metal tuzları ile 65 °C’de 6 saat süre ile karıştırılması sonrasında Schiff bazının renginde herhangi bir dönüşümün olmaması ve herhangi bir çökmenin olmaması sebebiyle kompleks oluşturmadığı sonucuna varıldı. Ancak Co(II) ve Cu(II) asetat tuzları ile Schiff bazının renginden farklı renklerde çökeleklerin ayrılması, Schiff bazının bu metal tuzları ile kompleks yapı oluşturduğunu düşünüldü. Karışımdan ayrılan ve yıkanan çökelekler, kurutulduktan sonra tartıldı. Schiff bazı monomerinin Co(II) ve Cu(II) metal iyonları ile sırasıyla % 34.0 ve % 25,5 verimle gravimetrik olarak bulundu.

Çizelge 4.8’de 2-PMBDA’nın Co(II) ve Cu(II) metal iyonları verdiği ürünlerin erime noktası tayin cihazında okunan erime noktası değerlerinin karşılaştırması yapıldı. Schiff bazının Cu ile vermiş olduğu ürünün ısı dayanımının çok daha yüksek olduğu gözlemlendi.

Çizelge 4.8 2-PMBDA Schiff bazı ve metal tuzlarının erime sıcaklıkları

Madde Adı	Erime Noktası, °C
2-PMBDA	155
2-PMBDA(Co)	197
2-PMBDA(Cu)	>300

4.7.1 Mol kütlesi dağılımı

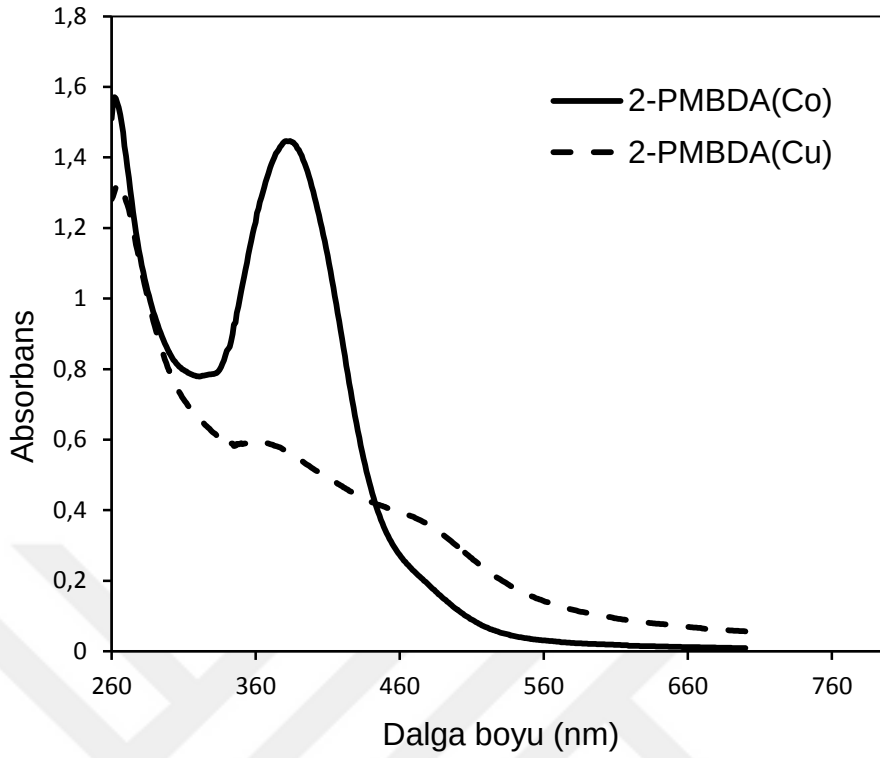
2-PMBDA Schiff bazının Cu(II) ve Co(II) metal tuzları ile vermiş olduğu ürünlerin renklerindeki farklılık ve erime noktası değerlerinin Schiff bazına göre yüksek olması sebebiyle mol kütleleri hakkında bilgi elde edebilmek için DMF’de hazırlanan çözeltilerinden mol kütlesi ölçümleri gerçekleştirildi ve elde edilen sonuçlar çizelge 4.9’da verildi. Çizelgeden görüldüğü gibi Co ile vermiş olduğu yapının oligomer düzeyinde kalan bir yapıya dönüştüğü, ancak Cu ile H₂O₂ ile sentez sırasında ulaşılabilen mol kütlesi kadar yüksek mol kütlesinde polimer yapının elde edildiği gözlemlendi.

Çizelge 4.9 2-PMBDA Schiff bazının mol kütlesi üzerine metal tuzlarının türünün etkisi

Madde Adı	M _w	M _n	HI
2-PMBDA(Co)	1265	1245	1,06
2-PMBDA(Cu)	16769	15369	1,09
Poli(2-PMBDA)-H ₂ O ₂	17264	15471	1,11

4.7.2 UV-Vis spektrumları

2-PMBDA Schiff bazının Co ve Cu metal tuzlarıyla vermiş olduğu ürünler DMSO çözücüsünde hazırlanan çözeltilerinden kaydedilen UV-Vis spektrumları da şekil 4.20’de verildi. UV-Vis spektrumlarından okunan yapıdaki ilgili geçişlere karşılık gelen dalga boyu değerleri ise çizelge 4.10’da listelendi.



Şekil 4.20 2-PMBDA ve metal tuzlarının UV-Vis spektrumları

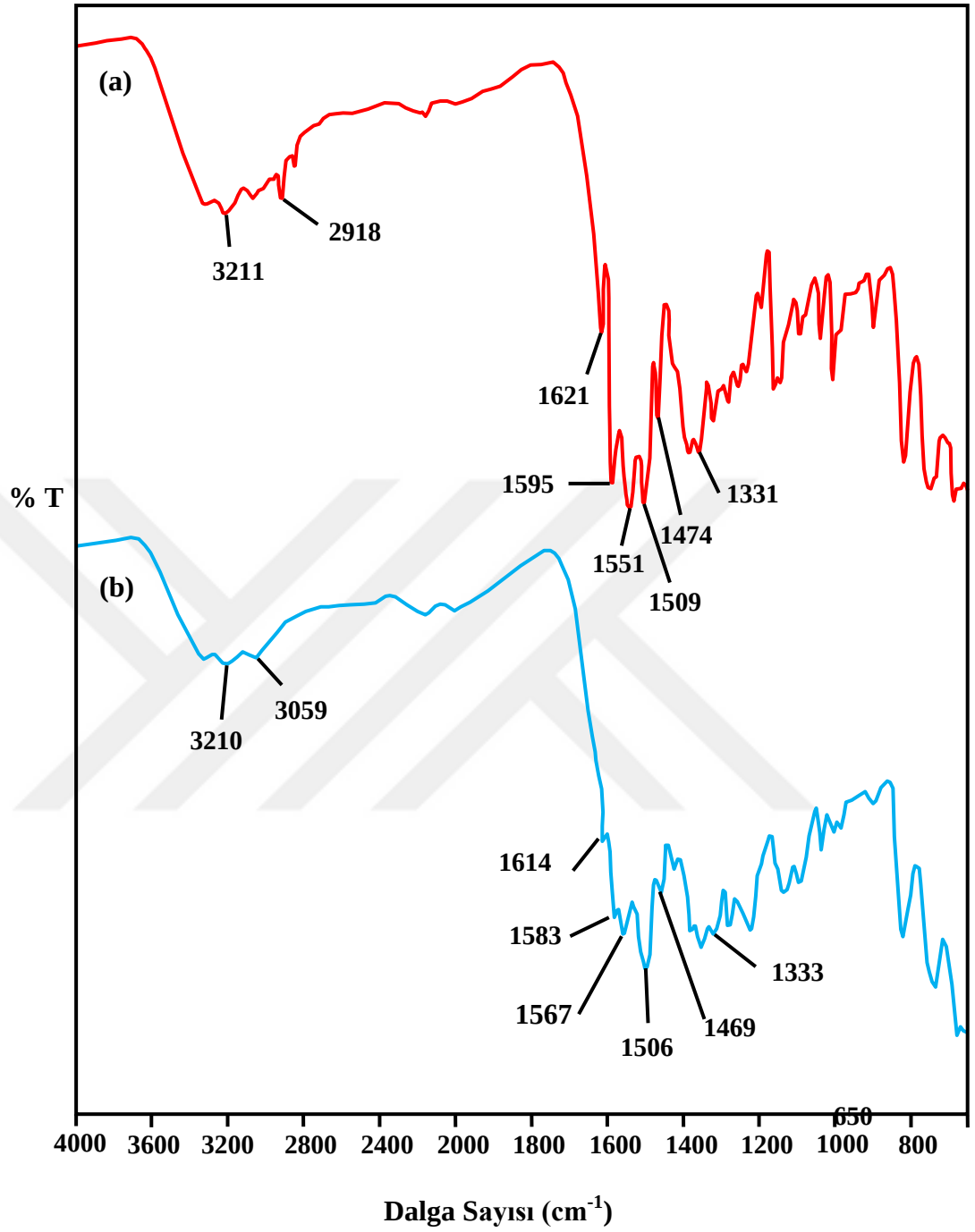
Çizelge 4.10 2-PMBDA ve metal tuzlarının UV-Vis spektrumlarından elde edilen dalga boyu değerleri

Madde Adı	$\pi-\pi^*$ (Benzen) nm	$n-\pi^*$ (Azometin) nm
2-PMBDA(Co)	262	381
2-PMBDA(Cu)	266	363
Poli(2-PMBDA)-H ₂ O ₂	265	354

2-PMBDA ve metal tuzlarının UV-Vis spektrumlarında gözlenen $n-\pi^*$ geçişlerine ait absorbsiyon değerleri karşılaştırıldığı zaman 2-PMBDA(Co)'ın $n-\pi^*$ (azometin) dalga boyu değeri 381 nm iken, 2-PMBDA(Cu)'ın $n-\pi^*$ geçişinin dalga boyu 363 nm olarak gözlemlendi. Bu durumda Schiff bazı polimerine göre Cu tuzuyla elde edilen ürünün azometin pikinin değerinde değişiklik fark edilmedi. 2-PMBDA(Cu) spektrumunda piklerin daha geniş çıkması ve Co'a göre maviye kayması kompleks oluşumu sırasında Schiff bazının polimerleştiğini göstermektedir (Yılmaz Baran vd. 2015).

4.7.3 FTIR spektrumları

Schiff bazının metal tuzlarıyla hazırlanmasında değişimlerin gözleendiği 2-PMBDA(Co) ve 2-PMBDA(Cu) tuzlarının kaydedilen FTIR spektrumları şekil 4.20’de verildi. şekilden görüldüğü gibi her iki spektrumda da fiziksel olarak pik genişlemeleri ve sayısı bakımından Schiff bazından farklı spektrumlar elde edildi. En karakteristik pik olan CH=N grubunun titreşimine ait pik yerlerinde ise Co’da daha büyük dalga boyuna, Cu kompleksinde ise daha düşük dalga boyuna kaymalar dikkat çekti. İki metal iyonlarıyla elde edilen ürünlerin birbirleri ile karşılaştırıldığı zaman da pik yerlerinde belirgin değişiklikler gözleendi. Örneğin alifatik C-H gerilme titreşimine ait pikler 2-PMBDA(Co)’da 2918 cm^{-1} iken, 2-PMBDA(Cu)’da 3059 cm^{-1} ’ye kayması dikkat çekti. Ayrıca benzen halkasını gösteren pikler 2-PMBDA(Co)’da 1595 cm^{-1} iken, 2-PMBDA(Cu)’da 1583 cm^{-1} ’ye kaydığı gözleendi.



Şekil 4.21 2-PMBDA ve metal tuzlarının FTIR spektrumları
a. 2-PMBDA(Co), b. 2-PMBDA(Cu)

Schiff bazı ile etkili bir metal kompleksi hazırlanamadığı için Poli(2-PMBDA) için metal kompleks oluşturma özelliği incelenmedi.

5. TARTIŞMA ve SONUÇ

Bu çalışmada, 2-piridinkarbaldehit ile p-fenilendiamin'in organik ortamda kondenzasyon reaksiyonu sonucunda 2-PMBDA Schiff bazı monomeri sentezlendi ve değişik karakterizasyon teknikleri ile yapısı ispat edildi. Sentezlenen Schiff bazı monomeri, organik ortamda, H₂O₂ yükseltgeni kullanılarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyon ile polimerleştirilebildi. Reaksiyon şartlarına bağlı olarak ([2-PMBDA]₀= 0,1 M, [H₂O₂]₀= 0,30 M, 60 °C ve 1 saat polimerizasyon süresiyle) en yüksek % 97 Poli(2-PMBDA) verimine ulaşıldı.

2-PMBDA Schiff bazının metanoldeki çözeltisinde NaOCl, H₂O₂, (NH₄)₂S₂O₈ ve FeCl₃ yükseltgenleri kullanılarak gerçekleştirilen polimerizasyonda en yüksek verim H₂O₂ yükseltgeni ile elde edildiği için deneylerde bu yükseltgen kullanıldı.

Sentezlenen polimerin mol kütlesi değerleri üzerine yükseltgen türü, yükseltgen derişimi, polimerizasyon sıcaklığı ve süresinin etkileri incelendi. Değişen koşullara bağlı olarak GPC ile Mw, Mn ve HI ölçümleri kaydedildi. En yüksek mol kütlesine [H₂O₂]₀= 0,025 M, 80°C, [2-PMBDA]₀: 0,1 M ve 1 saat polimerizasyon süresi koşullarında ulaşıldı.

Elde edilen polimerin I₂ ve HCl ile farklı sıcaklıklarda doplanması ile elektriksel iletkenliklerinde 10¹³-10¹⁴ kat artış sağlanarak 7,75×10⁻⁴ S/cm-1,50×10⁻² S/cm arasında iletkenlik değerleri verdiği gözlemlendi.

Sentezlenen monomer ve polimerin çeşitli mikroorganizmalara karşı aktivitesi incelendiğinde Schiff bazılarının bazı bakterilere karşı polimerinden daha iyi aktivite gösterdiği bulundu.

Sentezlenen Schiff bazı ve polimerinin yapısal karakterizasyonu UV-Vis., FTIR ve ¹H-NMR spektrumları ile yapıldı.

Schiff bazı ve polimerin TGA sonuçları incelendiğinde; 2-PMBDA tek basamakta bozunurken, Poli(2-PMBDA)'ın 3 basamakta bozunduğu gözlemlendi.

2-PMBDA Schiff bazı, Zn(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II), Mn(II) ve Cr(III) metal tuzları ile, kompleks oluşturma yönünde herhangi bir değişim göstermezken, Cu(II) ve Co(II) tuzları ile tepki vermesinden dolayı yapılan incelemelerde, kompleks oluşumundan ziyade, oligomer ve polimer oluşumunun gerçekleştiği gözlemlendi. Bu nedenlerden dolayı da polimerinin kompleks oluşturma deneyleri yapılmadı.



KAYNAKLAR

- Adams, R., Bullock, J.E. and Wilson, W.C. 1923. Contribution to the Structure of Benzidine. *Journal of the American Chemical Society*, 45 (2); 521-527.
- Aly Kamal I. and Khalef A.A. 2000. New polymers synthesis IX. Synthesis and properties of new conducting polyazomethene polymers containing main chain cycloalkanone and pyridine moieties. *J Appl Polym Sci*;77(6):1218–29.
- Arifuzzaman, M., Karim, M. R., Siddiquee, T. A., Mirza, A. H. and Ali, M. A. 2013. Synthesis and characterization of new Schiff bases formed by condensation of 2, 9-phenanthroline-1, 10-dialdehyde with sulfur-containing amines.
- Atakol, O. 1986. O, O'-dihidroksi Schiff bazlarının geçiş elementleri katyonlarıyla verdiği komplekslerin incelenmesi. Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bagihalli, G. B., Avaji, P. G., Patil, S. A. and Badami, P. S. 2008. Synthesis, spectral characterization, in vitro antibacterial, antifungal and cytotoxic activities of Co(II), Ni(II) and Cu(II) complexes with 1,2,4-triazole Schiff bases. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43 (12); 2639-2649.
- Bhattacharya, A., Sood, P. and Citovsky, V. 2010. The roles of plant phenolics in defence and communication during *Agrobacterium* and *Rhizobium* infection. *Molecular Plant Pathology*, 11 (5); 705-719.
- Bowden, G.H.W. 1999. Controlled environment model for accumulation of biofilms of oral bacteria. In: *Methods in Enzymology*. (ed.)^(eds.), Academic Press, 216-224.
- Brown, J. D. 1995. The elements of language curriculum: A systematic approach to program development. ERIC.
- Buruiana, E. C., Olaru, M. and Simionescu, B. C. 2002. Synthesis and properties of some new polyazomethine-urethanes. *European Polymer Journal*, 38 (6); 1079-1086.
- Catanescu, O., Grigoras, M., Colotin, G., Dobreanu, A., Hurduc, N. and Simionescu, C. I. 2001. Synthesis and characterization of some aliphatic–aromatic poly(Schiff base)s. *European Polymer Journal*, 37 (11); 2213-2216.
- Cazacu, M., Marcu, M., Vlad, A., Rusu, G. I. and Avadanei, M. 2004. Chelate polymers. VI. New copolymers of the some siloxane containing bis (2, 4-dihydroxybenzaldehyd-imine) Me²⁺ with bis (p-carboxyphenyl) diphenylsilane. *Journal of organometallic chemistry*, 689 (19); 3005-3011.

- Chatterjee, D. and Mitra, A. 2004. Synthesis, Characterization and reactivities of Schiff-base complexes of Ruthenium(III). *Journal of Coordination Chemistry*, 57 (3); 175-182.
- Choi, K. H., Lee, K. H. and Jung, J. C. 2001. Synthesis of new poly(amide imide)s with (n-alkyloxy)phenyloxy side branches. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 39 (21); 3818-3825.
- D'Alelio, G. F., Crivello, J. V., Schoenig, R. K. and Huemmer, T. F. 1967. Polymeric Schiff Bases. I. The Synthesis and Evaluation of Polymeric Schiff Bases Prepared by Schiff Base Exchange Reactions. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 1 (7); 1161-1249.
- De Clercq, B., Lefebvre, F. and Verpoort, F. 2003. Immobilization of multifunctional Schiff base containing ruthenium complexes on MCM-41. *Applied Catalysis A: General*, 247 (2); 345-364.
- Delman A.D, Stein, A.A, and Simms B.B. 1967. Synthesis and thermal stability of structurally related aromatic Schiff bases and acid amides. *J Macromol Sci Chem A*;1:147–78.
- Demir, H. Ö., Kaya, İ. and Saçak, M. 2008. The oxidative polycondensation of 2-[(4-pyridylmethylene)-imino] phenol by molecular O₂ in alkaline medium: Synthesis and characterization. *Polymer Bulletin*, 60 (1); 37-48.
- Demir, H. Ö., Kaya, I. and Saçak, M. 2006. Synthesis and characterization of a pyridine-containing Schiff base oligomer. *Russian Chemical Bulletin*, 55 (10); 1852-1855.
- Destris Pasini M, Pelizzi C, Porzio W, Predieri G, Vignali C. 1999. Synthesis and characterization of conjugated polyazines and polyazomethines containing the thienylene moiety and flexible hydrocarbon side chain. *Macromolecules*;32(2):353–60.
- Diaz, F., Moreno, J., Tagle, L., East, G. and Radic, D. 1999. Synthesis, characterization and electrical properties of polyimines derived from selenophene. *Synthetic Metals*, 100 (2); 187-193.
- Du, X.-D. and Yu, X.-D. 1997. Selective epoxidation of unfunctionalized olefins catalyzed by unsymmetric Mn (III)-Schiff base complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 126 (2-3); 109-113.
- El-Sayed Mansour ME, Kaseem A.A, Nour Elgin H, El-Torkhy AA. 1991. Synthesis and properties of some Schiff base polymers containing sulphur. *Macromol Rep A*;28:103–9.

- El-Shekeil, A., Al-Khader, M. and Abu-Bakr, A.O. 2004. Synthesis, Characterization, and DC Electrical Conductivity of Some Oligomer Metal Complexes. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 41 (11); 1267-1284.
- El-Sherif, A.A. and Eldebss, T.M.A. 2011. Synthesis, spectral characterization, solution equilibria, in vitro antibacterial and cytotoxic activities of Cu(II), Ni(II), Mn(II), Co(II) and Zn(II) complexes with Schiff base derived from 5-bromosalicylaldehyde and 2-aminomethylthiophene. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 79 (5); 1803-1814.
- Ferrazzano, G., Amato, I., Ingenito, A., Zarrelli, A., Pinto, G. and Pollio, A. 2011. Plant Polyphenols and Their Anti-Cariogenic Properties: A Review. *Molecules*, 16 (2); 1486.
- Gąsiorowski, J., Głowacki, E.D., Hajduk, B., Siwy, M., Chwastek-Ogierman, M., Weszka, J., Neugebauer, H. and Sariciftci, N. S. 2013. Doping-induced immobile charge carriers in polyazomethine: a spectroscopic study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117 (6); 2584-2589.
- Gök, A., Göde, F. and Türkaslan, B.E. 2006. Synthesis and characterization of polyaniline/pumice (PAn/Pmc) composite. *Materials Science and Engineering: B*, 133 (1); 20-25.
- Grigoras M, Catenescu CO, Colotin G. 2001. Poly (Schiff bases) containing 1,10-binaphthylmoieties: synthesis and characterization. *Macromol Chem Phys*;202(II):2262–6.
- Grigoras, M. and Catenescu, C.O. 2004. Imine oligomers and polymers. *Journal of Macromolecular Science-Polymer Reviews*, C44 (2); 131-173.
- Grigoras M, Cianga I, Farcas A, Nastase G, Ivanoiu M. 2000. Fully conjugated and soluble polyazomethines containing 1,10-binaphthal groups. *Rev Roum Chim*;45(7–8):703–8.
- Goodwin HA, Bailor Jr JC. 1961. Coordination compounds derived from polymeric Schiff bases. *J Am Chem Soc*;83:2467–71.
- Gupta, K., Abdulkadir, H. and Chand, S. 2003. Polymer- immobilized N, N'- bis (acetylacetone) ethylenediamine cobalt (II) Schiff base complex and its catalytic activity in comparison with that of its homogenized analogue. *Journal of Applied Polymer Science*, 90 (5); 1398-1411.
- Hadjoudis, E., Vittorakis, M. and Moustakali-Mavridis, I. 1987. Photochromism and thermochromism of schiff bases in the solid state and in rigid glasses. *Tetrahedron*, 43 (7); 1345-1360.
- Higashimura, H., Kubota, M., Shiga, A., Kodera, M., Uyama, H. and Kobayashi, S. 2000. “Radical-controlled” oxidative polymerization of 4-phenoxyphenol

- catalyzed by a dicopper complex of a dinucleating ligand. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 161 (1–2); 233-237.
- Hosseini, S. H. and Pairovi, A. 2005. Preparation of conducting fibres from cellulose and silk by polypyrrole coating. *Iranian Polymer Journal*, 14 (11); 934.
- Hyon, S.-H., Jamshidi, K. and Ikada, Y. 1997. Synthesis of polylactides with different molecular weights. *Biomaterials*, 18 (22); 1503-1508.
- Ikeda, R., Maruichi, N., Tonami, H., Tanaka, H., Uyama, H. and Kobayashi, S. 2000. PEROXIDASE-CATALYZED POLYMERIZATION OF FLUORINE-CONTAINING PHENOLS. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 37 (9); 983-995.
- Iwan, A. and Sek, D. 2008. Processible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications. *Progress in Polymer Science*, 33 (3); 289-345.
- Jeewoth, T., Li Kam Wah, H., Bhowon, M.G., Ghoorohoo, D. and Babooram, K. 2000. Synthesis and Anti-Bacterial/Catalytic Properties of Schiff Bases and Schiff Base Metal Complexes Derived from 2,3-Diaminopyridine. *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 30 (6); 1023-1038.
- Kaczmarczyk, B. 2013. FTIR study of conjugation in selected aromatic polyazomethines. *Journal of Molecular Structure*, 1048; 179-184.
- Karabacak, M., Kose, E., Atac, A., Asiri, A.M. and Kurt, M. 2014. Monomeric and dimeric structures analysis and spectroscopic characterization of 3, 5-difluorophenylboronic acid with experimental (FT-IR, FT-Raman, ^1H and ^{13}C NMR, UV) techniques and quantum chemical calculations. *Journal of Molecular Structure*, 1058; 79-96.
- Karakaplan, M., Demetgül, C. t. and SerIn, S. 2008. Synthesis and thermal properties of a novel Schiff base oligomer with a double azomethine group and its Co (II) and Mn (II) complexes. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 45 (5); 406-414.
- Kaya, I. and Koyuncu, S. 2003. The synthesis and characterization of oligo-N-4-aminopyridine, oligo-2-[(pyridine-4-yl-imino) methyl] phenol and its some oligomer–metal complexes. *Polymer*, 44 (24); 7299-7309.
- Kaya, I. Bilici, A. and Sacak, M. 2006. Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of oligo-4- (pyridine-3-yl-methylene) amino phenol. *Journal of Applied Polymer Science*, 102 (4); 3327-3333.
- Kaya, I. 2010. Synthesis, Characterization, Conductivity, Band Gap, and Thermal Analysis of Poly-[(2-mercaptophenyl)iminomethyl]-2-naphthol and Its

Polymer–Metal Complexes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 20 (2); 369-379.

- Kaya, I. and Koça, S. 2004. Synthesis, characterization and optimum reaction conditions of oligo-2-amino-3-hydroxypyridine and its Schiff base oligomer. *Polymer*, 45 (6); 1743-1753.
- Kaya, I. and Bilici, A. 2006. Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gap of oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]benzoic acid. *Synthetic Metals*, 156 (9–10); 736-744.
- Kaya, I. and Yıldırım, M. 2008a. Synthesis and characterization of novel polyphenol species derived from bis(4-aminophenyl)ether: Substituent effects on thermal behavior, electrical conductivity, solubility, and optical band gap. *Journal of Applied Polymer Science*, 110 (1); 539-549.
- Kaya, I. and Yıldırım, M. 2009a. Synthesis and characterization of graft copolymers of melamine: Thermal stability, electrical conductivity, and optical properties. *Synthetic Metals*, 159 (15–16); 1572-1582.
- Kaya, I. Yıldız, M. and Koyuncu, S. 2002a. The synthesis and characterization of new oligo(polyether)s with Schiff base type. *Synthetic Metals*, 128 (3); 267-272.
- Kaya I. Vilayetoglu A. R., Topak H. 2002c. Synthesis of Oligo-ortho-azomethinephenol and its Oligomer–Metal Complexes: Characterization and Application as Anti-microbial Agents. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 85, 2004-2013.
- Kaya I. Demir, H. Ö. and Vilayetoğlu, A. R. 2002b. The synthesis and characterisation of planar oligophenol with Schiff base substitute. *Synthetic Metals*, 126 (2–3); 183-191.
- Kaya, I. Bilici, A. and Gül, M. 2008b. Schiff base substitute polyphenol and its metal complexes derived from o-vanillin with 2,3-diaminopyridine: synthesis, characterization, thermal, and conductivity properties. *Polymers for Advanced Technologies*, 19 (9); 1154-1163.
- Kaya, I., Yıldırım, M. and Kamacı, M. 2009b. Synthesis and characterization of new polyphenols derived from o-dianisidine: The effect of substituent on solubility, thermal stability, and electrical conductivity, optical and electrochemical properties. *European Polymer Journal*, 45 (5); 1586-1598.
- Kaya, I. Bilici, A. and Saçak, M. 2009c. New conjugated azomethine oligomers obtained from bis-(hydroxyphenyl)methylenediamine via oxidative polycondensation and their complexes with metals. *Synthetic Metals*, 159 (14); 1414-1421.
- Kaya, I. Emdi, D. and Saçak, M. 2009d. Synthesis, characterization and antimicrobial properties of oligomer and monomer/oligomer–metal complexes of 2-

- [(Pyridine-3-yl-methylene) amino] phenol. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 19 (3); 286-297.
- Khuhawar, M., Shah, A. and Mughal, M. 2007. Preparation and characterization of Schiff base polymers derived from 4, 4'-methylenebis (cinnamaldehyde). *Chinese Journal of Polymer Science*, 25 (04); 399-407.
- Khuhawar MY, Channer AH. 1995. Synthesis and characterization of new Schiff base polymers and their copper (II) and nickel (II) chelates. *Macromol Rep*;32(Suppl. 4):523-30.
- Khuhawar, MY, Channar, AH. and Shah, SW. 1998. Synthesis and thermoanalytical studies of some Schiff base polymers derived from 5,50-methylene-bis(2-hydroxyacetophenone). *Eur Polym J*;34:133-5.
- Kobayashi, S. and Higashimura, H. 2003. Oxidative polymerization of phenols revisited. *Progress in Polymer Science*, 28 (6); 1015-1048.
- Kobayashi, S., Uyama, H. and Kimura, S. 2001. Enzymatic Polymerization. *Chemical Reviews*, 101 (12); 3793-3818.
- Kovacic, P. and Kyriakis, A. 1962. Polymerization of benzene to p-polyphenyl. *Tetrahedron Letters*, 3 (11); 467-469.
- Kurisawa, M., Chung, J.E., Uyama, H. and Kobayashi, S. 2003. Enzymatic Synthesis and Antioxidant Properties of Poly(rutin). *Biomacromolecules*, 4 (5); 1394-1399.
- Lim, H. and Choi, J.-H. 2006. A comparative study of the polyaniline thin films produced by the cluster beam deposition and laser ablation methods. *The Journal of Chemical Physics*, 124 (1); 014710.
- Machado, A.M., Da Motta Neto, J.D., Atvars, T.D.Z. and Akcelrud, L. 2009. Synthesis and photophysical study of a conjugated-non-conjugated oligoazomethine. *Journal of Luminescence*, 129 (7); 720-728.
- Mamedov, A.G., Mirgeydarzade, S.M. and Ragimov, A.V. 1976. Method of preparation of epoxy-polyoxyphenylenes. Patent Russia, 515762, Bull. N 20, pages 2.
- Marin, L., Damaceanu, M.D. and Timpu, D. 2009. New Thermotropic Liquid Crystalline Polyazomethines Containing Luminescent Mesogens. *Soft Materials*, 7 (1); 1-20.
- Mart, H. 1999. Salisilaldehitin Oksidatif Polikondensasyonu. Yüksek Lisans Tezi, K. Maraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kimya Anabilim Dalı, 59, Kahramanmaraş.

- Mart, H. 2006. Oxidative polycondensation reaction. *Designed Monomers and Polymers*, 9 (6); 551-588.
- Marve, CS. and Tarkey, N. 1958. Heat stability studies on chelates from Schiff bases of salicylaldehyde derivatives. *J Am Chem Soc*;80:32–835.
- Morgan, P.W., Kwolek, S. L. and Pletcher, T. C. 1987. Aromatic azomethine polymers and fibers. *Macromolecules*, 20 (4); 729-739.
- Niu, H.J., Huang, Y.D., Bai, X.D. and Li, X. 2004. Novel poly-Schiff bases containing 4,4'-diamino-triphenylamine as hole transport material for organic electronic device. *Materials Letters*, 58 (24); 2979-2983.
- Paloheimo, J., Pal, A. and Stubb, H. 1996. Electrical transport and optical properties of tetraanilinobenzene Langmuir–Blodgett films. *Journal of applied physics*, 79 (10); 7800-7808.
- Park, S.B., Kim, H., Zin, W.C. and Jung, J.C. 1993. Synthesis and properties of polyazomethines having flexible (n-alkyloxy)methyl side chains. *Macromolecules*, 26 (7); 1627-1632.
- Patel MN, Patel MM, Cassidy PE, Fitch JW. 1986. Synthesis of poly Schiff bases and some copper(II) and manganese(II) polychelates. *Inorg Chim Acta*;118:33–5.
- Pignatello, R., Panico, A., Mazzone, P., Pinizzotto, M. R., Garozzo, A. and Fumeri, P. M. 1994. Schiff bases of N-hydroxy-N'-aminoguanidines as antiviral, antibacterial and anticancer agents. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 29 (10); 781-785.
- Pucci, D., Bellusci, A., Crispini, A., Ghedini, M. and La Deda, M. 2004. Synthesis and aggregation phenomena of multifunctional Schiff bases and Ni(II) complexes: an X-ray investigation. *Inorganica Chimica Acta*, 357 (2); 495-504.
- Ragimov, A.V., Ismailova, Ch.O. and Liogonkiy, B.I. 1985c. Propylchlorohydrin ethers of oligo-naphthols and regularities of their synthesis. *Zh. Vysokomolek. soed.*, A, v.27, N.2, p.289-294.
- Ragimov, A., V., Kuliev R, E., Gadzhiev G, G. and Bektashi N, R. 1993. Synthesis and properties of oligoaminopyridines. *Polymer science*, 35 (6); 736-739.
- Ragimov, A. V., Mamedov, B. A. and Gasanova, S. G. 1997. New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols. *Polymer International*, 43 (4); 343-346.
- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A. and Ismailova, Ch.O. 1985b. Kinetic parameters of phenols reaction with epichlorohydrin. *Zh. Kinetika i Kataliz*, v.26, N.1, p.75-78.

- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A. and Ismailova, Ch.O. 1986. Investigation of reaction products of oligooxyarylenes with epichlorohydrin. *Azerb. Khim. Zhurnal*, N.5, p.86.
- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A. and Mustafaeva, S.I. 1989. Oxidative polycondensation of 8-oxyquinoline alcoholate. *Polymer*, 30 (10); 1851-1855.
- Raman, N., Raja, Y.P. and Kulandaisamy, A.1999. Synthesis and characterization of Cu (II), Ni (II), Mn (II), Zn (II) and VO (II) Schiff base complexes derived from o-phenylenediamine and acetoacetanilide. In: ed.^ eds. PROCEEDINGS-INDIAN ACADEMY OF SCIENCES CHEMICAL SCIENCES, 2001. Indian Academy of Sciences; 183-190.
- Raman, N., Ravichandran, S. and Thangaraja, C. 2004. Copper (II), cobalt (II), nickel (II) and zinc (II) complexes of Schiff base derived from benzil-2, 4-dinitrophenylhydrazone with aniline. *Journal of Chemical Sciences*, 116 (4); 215-219.
- Saçak, M. 2012. *Polimer Kimyası*, Altıncı baskı, Gazi Kitabevi, 568, Ankara.
- Sakai, H., Matsuyama, T., Maeda, Y. and Yamaoka, H. 1981. An ¹²⁹I Mössbauer spectroscopic study of iodine doped in poly (vinylpyridines). *The Journal of Chemical Physics*, 75 (10); 5155-5159.
- Satoh, N., Nakashima, T. and Yamamoto, K. 2005. Metal-assembling dendrimers with a triarylamine core and their application to a dye-sensitized solar cell. *Journal of the American Chemical Society*, 127 (37); 13030-13038.
- Sawodny W, Reiderer M, Urban E. 1978. Preparation and thermal stability of polymeric metal chelates with Schiff bases. *Inorg Chim Acta*;29:63–8.
- Scriven, E.F.V. 1983. 4-Dialkylaminopyridines: super acylation and alkylation catalysts. *Chemical Society Reviews*, 12 (2); 129-161.
- Sonawane, Y.S., Kulkarni, M., Kale, B. and Aiyer, R. 2008. Electrical and humidity sensing properties of synthesized hydrophosphoric acid doped polyaniline. *Polymers for Advanced Technologies*, 19 (1); 60-65.
- Spiliopoulos, I.K. and Mikroyannidis, J.A. 1996. Soluble, Rigid-Rod Polyamide, Polyimides, and Polyazomethine with Phenyl Pendent Groups Derived from 4,4''-Diamino-3,5,3'',5''-tetraphenyl-p-terphenyl. *Macromolecules*, 29 (16); 5313-5319.
- Tas, E. Kilic, A., Konak, N. and Yilmaz, I. 2008. The sterically hindered salicylalimine ligands with their copper(II) metal complexes: Synthesis, spectroscopy, electrochemical and thin-layer spectroelectrochemical features. *Polyhedron*, 27 (3); 1024-1032.

- Tassaing, T. and Besnard, M. 1997. Ionization reaction in iodine/pyridine solutions: what can we learn from conductivity measurements, far-infrared spectroscopy, and Raman scattering? *The Journal of Physical Chemistry A*, 101 (15); 2803-2808.
- Tyagi, M. Chandra, S., Akhtar, J. and Chand, D. 2014. Modern spectroscopic technique in the characterization of biosensitive macrocyclic Schiff base ligand and its complexes: Inhibitory activity against plantpathogenic fungi. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118; 1056-1061.
- Van Grieken, R. 1982. Preconcentration methods for the analysis of water by x-ray spectrometric techniques. *Analytica Chimica Acta*, 143; 3-34.
- Wang, X. Ogino, K., Tanaka, K. and Usui, H. 2003. Novel polyimine as electroluminescent material prepared by vapor deposition polymerization. *Thin Solid Films*, 438–439; 75-79.
- Xu, M.-H. Lin, Z.-M. and Pu, L. 2001. Construction of an ortho-phenol polymer. *Tetrahedron Letters*, 42 (36); 6235-6238.
- Yılmaz Baran, N., Demir, H. Ö., Kostekçi, S. and Sacak, M. 2015. Poly-2-[(4-methylbenzylidene)amino]phenol: Investigation of thermal degradation and antimicrobial properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 132 (14); n/a-n/a.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Asan A. FADHEL

Doğum Yeri : Kerkük-Irak

Doğum Tarihi : 26.02.1989

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce, Arapça

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : El-Hariri Lisesi (2003-2006)

Lisans : Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü
(2007-2013)

Yüksek Lisans: Ankara Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı
(Temmuz 2017)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl

Türkiye Halk Sağlığı Kurumu, Stajyer (2012)

Arma İlaç Sanayi ve Ticaret Ltd.Şti, Kalite Kontrol Kimya Laboratuvar Sorumlusu
(2015-2016)