



T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FENİL HİDRAZİN YAN GRUPLU
POLİ(*m*-FENOKSİ-İMİN) SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

TAHİR AĞIRGÖTÜREN

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
KİMYA ANABİLİM DALI**

KAHRAMANMARAŞ 2013

T.C.
KAHRAMANMARAŞ SÜTÇÜ İMAM ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

FENİL HİDRAZİN YAN GRUPLU
POLİ(*m*-FENOKSİ-İMİN) SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

TAHİR AĞIRGÖTÜREN

Bu tez,
Kimya Anabilim Dalında
YÜKSEK LİSANS
derecesi için hazırlanmıştır.
KAHRAMANMARAŞ 2013

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü öğrencisi Tahir Ağırgötüren tarafından hazırlanan “Fenil Hidrazin Yan Gruplu Poli(*m*-Fenoksi-İmin) Sentezi, Karakterizasyonu ve Özelliklerinin İncelenmesi” adlı bu tez 29/03/2013 tarihinde oybirliğiyle Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Yrd. Doç. Dr. Hacı Ökkeş DEMİR (DANIŞMAN)

.....

Kimya Bölümü,

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Prof. Dr. Bilal ACEMİOĞLU (ÜYE)

.....

Kimya Bölümü,

Kilis 7 Aralık Üniversitesi

Doç. Dr. Mehmet ASLANTAŞ (ÜYE)

.....

Fizik Bölümü,

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi

Yukarıdaki imzaların adı geçen öğretim üyelerine ait olduğunu onaylarım.

Prof. Dr. M. Hakkı ALMA

.....

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, ayrıca tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışma haricindeki her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

TAHİR AĞIRGÖTÜREN

**FENİL HİDRAZİN YAN GRUPLU POLİ(m-FENOKSİ-İMİN) SENTEZİ,
KARAKTERİZASYONU VE ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

(YÜKSEK LİSANS TEZİ)

TAHİR AĞIRGÖTÜREN

ÖZET

3-((2-fenilhidrazono)metil)fenol(3-PHMP)'nin oksidatif polikondenzasyonu, sodyum hipoklorit, hava oksijeni ve hidrojen peroksit gibi yükseltgenler kullanılarak, sulu bazik ortamda farklı polimerizasyon koşullarında gerçekleştirildi. Polimerin, optik özellikleri ve makromoleküller yapısı; elementel analiz, büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC), Fourier Transform infrared (FTIR), nükleer manyetik rezonans (NMR), absorpsiyon spektroskopisi ve floresans spektroskopisi teknikleri ile karakterize edildi. Polimerin elektrokimyasal özelliği dönüşümlü voltametri (CV) kullanılarak incelendi. 3-PHMP ve poli(3-PHMP)'nin CV ölçümlerine göre elektrokimyasal band boşlukları (E'_g) sırasıyla 2,64 ve 1,94 eV olarak bulundu. Polimerin elektriksel iletkenliği dört nokta prob tekniği ile ölçüldü. Poli(3-PHMP)'nin elektriksel iletkenliğinin $\sim 3,2 \times 10^{-2}$ S/cm olduğu bulundu. Termogravimetrik analiz ile poli(3-PHMP)'nin termooksidatif bozunmaya karşı kararlı olduğu ortaya konuldu. Ayrıca, sentezlenen bileşiklerinin in vitro olarak antimikrobiyal aktiviteleri çeşitli mikroorganizmalar üzerinde test edildi.

Anahtar Kelimeler: Oksidatif polikondenzasyon, konjuge polimerler, floresans özellikleri, yarı iletken polimerler, band boşluğu, 3-((2-fenilhidrazono)metil)fenol.

Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı, Mart / 2013

Danışman : Yrd.Doç.Dr. Hacı Ökkeş DEMİR

Sayfa sayısı : 50

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF POLY (*m*-PHENOXY-IMINE) WITH PHENYL HYDRAZINE PENDENT GROUPS AND INVESTIGATION OF ITS PROPERTIES

(M.Sc. THESIS)

TAHİR AĞIRGÖTÜREN

SUMMARY

Oxidative polycondensation of 3-((2-phenylhydrazono)methyl)phenol (3-PHMP) was studied using oxidants such as sodium hypochlorite, air oxygen and hydrogen peroxide in an aqueous alkaline medium under various polymerization conditions. The macromolecular structure and optical properties of the polymer were characterized with elemental analysis, Size Exclusion Chromatography (SEC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Nuclear Magnetic Resonance (NMR), absorption spectroscopy and fluorescence spectroscopy techniques. An electrochemical property of the polymer was studied using Cyclic Voltammetry (CV) technology. According to the CV measurements, the electrochemical band gaps (E_g') of 3-PHMP and poly(3-PHMP) were found to be 2.64 and 1.94 eV, respectively. Electrical conductivity of the polymer was measured by the four-point probe technique. The electrical conductivity of poly(3-PHMP) was found to be $\sim 3.2 \times 10^{-2}$ S/cm. Thermo Gravimetric Analysis (TGA) revealed poly(3-PHMP) to be stable against thermo-oxidative decomposition. In addition, the in vitro antimicrobial activities of the synthesized compounds were tested on various microorganisms.

Key Words: Oxidative polycondensation, conjugated polymers, fluorescence properties, semi-conductive polymers, band gap, 3-[(2-phenylhydrazono)methyl]phenol.

Kahramanmaraş Sütçü İmam University
Graduate School of Natural and Applied Science
Department of Chemistry, March / 2013

Supervisor : Assis. Prof. Dr. Hacı Ökkeş DEMİR

Page numbers : 50

TEŞEKKÜR

Tez çalışmamda her türlü desteğini ve yardımı benden esirgemeyen, bilgi ve deneyimleriyle bana yol gösteren danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Hacı Ökkeş DEMİR'e, sentezlenen maddelerin antimikrobiyal özelliklerini test eden Doç.Dr. Ashabil AYGAN'a ve imkânlarını kullandığımız Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Biyoloji Bölümü Biyoteknoloji Laboratuvarına, iletkenlik ölçümlerini gerçekleştiren Selçuk Üniversitesinden Yrd. Doç.Dr. İlkey ÖZAYTEKİN'e, sentezlenen maddelerin floresans özelliklerinin ölçümünü gerçekleştiren Atatürk Üniversitesinden Yrd. Doç.Dr. Kadem MERAL'e, tez çalışmalarım süresince deneysel kısımlarda bana yardımcı olan Kilis 7 Aralık Üniversitesinden Çiğdem KÜÇÜKTÜRKMEN ve Mert ÖZHALLAÇ'a teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca, maddi manevi benden hiçbir desteğini esirgemeyen, sonsuz sevgi ve ilgileriyle destekleyen aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖZET.....	I
SUMMARY.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	IX
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	X
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler	3
1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması.....	3
1.2.1. Yapılarına göre.....	3
1.2.2. Zincir şekillerine göre.....	3
1.2.3. Monomer çeşitlerine göre.....	4
1.2.4. Kaynağına göre.....	4
1.2.5. Isıya karşı gösterdikleri davranışlara göre.....	4
1.2.6. Sentez yöntemine göre.....	5
1.3. Polimerlerin Sentezi.....	5
1.3.1. Basamaklı polimerizasyon.....	5
1.3.2. Katılma polimerizasyonu.....	6
1.4. Polimerlerde Mol Kütlesi.....	7
1.4.1. Sayıca ortalama mol kütlesi (M_n)	8
1.4.2. Kütlece ortalama mol kütlesi (M_w).....	8
1.4.3. Viskozite ortalama mol kütlesi (M_v).....	8
1.4.4. z- Ortalama mol kütlesi (M_z)	9
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	10
2.1. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	16
3. MATERYAL VE METOT	19
3.1. Materyal	19

3.1.1. Kimyasallar.....	19
3.1.2. Cihazlar.....	19
3.2. Metot	20
3.2.1. 3-[(2-fenilhidrazono)metil]fenolün sentezi	20
3.2.2. 3-PHMP'in NaOCl ile oksidatif polimerizasyonu	21
3.2.3. 3-PHMP'nin hava oksijeni ile oksidatif polimerizasyonu.....	22
3.2.4. 3-PHMP'nin H ₂ O ₂ ile oksidatif polimerizasyonu.....	22
3.2.5. Sentezlenen maddelerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler.....	22
3.2.6. Mikroorganizma ve antimikrobiyal aktivite tayini.....	24
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	25
4.1. 3-[(2-fenilhidrazono)metil]fenolün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi	25
4.1.1. 3-[(2-fenilhidrazono)metil]fenolün NaOCl ile oksidatif polimerizasyon koşullarının belirlenmesi.....	25
4.1.2. 3-[(2-fenilhidrazono)metil]fenolün hava oksijeni ile oksidatif polimerizasyon koşullarının belirlenmesi	28
4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu	31
4.2.1. Sentezlenen bileşiklerin kimyasal bileşimi, erime noktası ve fiziksel görünümü.....	31
4.2.2. Çözünürlük.....	32
4.2.3. Sentezlenen bileşiklerin UV-Vis spektrumları.....	33
4.2.4. Sentezlenen bileşiklerin FTIR spektrumları	33
4.2.5. Sentezlenen bileşiklerin ¹ H-NMR spektrumları	36
4.2.6. Reaksiyon mekanizması.....	37
4.2.7. Poli(3-PHMP)'nin SEC (büyükölçek ayırma kromatografisi) analizleri	37
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Özelliklerinin İncelenmesi.....	38
4.3.1. Termal özellikleri.....	38
4.3.2. Optik özellikleri.....	39
4.3.3. Elektrokimyasal özellikleri.....	40
4.3.4. Poli(3-PHMP)'nin iletkenlik ölçümleri	41

4.3.5. Poli(3-PHMP)'nin floresans özellikleri.....	42
4.3.6. Sentezlenen bileşiklerin antimikrobiyal aktiviteleri.....	44
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	45
KAYNAKLAR.....	46
ÖZ GEÇMİŞ.....	50

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1. Poli(fenoksi-imin) ve poli(fenoksi-ketimin) yapıları	2
Şekil 1.2. Basamaklı polimerizasyon ile poliamid (Naylon-6,6) elde edilmesi	6
Şekil 1.3. Katyonik polimerleşme	6
Şekil 1.4. Anyonik polimerleşme	7
Şekil 1.5. Koordinasyon polimerleşmesi	7
Şekil 2.1. Poli- <i>p</i> -fenilenin sentezi.....	10
Şekil 2.2. Fenolik bileşiklerin oksidatif polimerizasyonu	10
Şekil 2.3. Aminofenollerin NaOCl ve H ₂ O ₂ ile oksidatif polimerizasyonu sonucu oluşan yapılar.....	11
Şekil 2.4. Aminofenollerin hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonu sonucu oluşan yapılar.....	11
Şekil 2.5. 4-fenoksi fenolün radikal kontrollü oksidatif polimerizasyon reaksiyonu.....	12
Şekil 2.6. Oligosalisilaldehitin sentezi	12
Şekil 2.7. 2- <i>p</i> -tolilazometinfenol ve oligo-2- <i>p</i> -tolilazometinfenol'ün sentezi.	13
Şekil 2.8. 4-[(2-hidroksibenziliden)amino]benzoik asidin sentezi ve oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu.....	14
Şekil 2.9. 4-[(tiyen-2-il-metilen)amino]fenol'ün sentezi ve oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu.....	15
Şekil 2.10. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenolün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu	15
Şekil 2.11. Poli-2-{[(6-aminopiridin-2-il)imino]metil}-fenol sentezi.....	16
Şekil 3.2.1. 3-[(2-fenil hidrazono)metil]fenolün sentezi	21
Şekil 3.2.2. 3-PHMP'nin oksidatif polimerizasyonu.....	22
Şekil 4.1. Polimerizasyon verimi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi; {Süre = 5 saat, [3-PHMP] ₀ = [NaOCl] ₀ = [KOH] ₀ = 0,25 mol / L}	25
Şekil 4.2. Polimerizasyon verimi üzerine KOH konsantrasyonunun etkisi; {Süre = 5 saat, sıcaklık = 70 °C, [3-PHMP] ₀ = [NaOCl] ₀ = [KOH] ₀ = 0,25 mol / L}	26

Şekil 4.3. Polimerizasyon verimi üzerine NaOCl konsantrasyonunun etkisi;	
{Süre = 5 saat, sıcaklık = 70 °C, [3-PHMP] ₀ =[KOH] ₀ =0,25 mol/L.....	27
Şekil 4.4. Polimerizasyon verimi üzerine reaksiyon süresinin etkisi;	
{Sıcaklık = 70 °C, [3-PHMP] ₀ =[NaOCl] ₀ = [KOH] ₀ = 0,25 mol / L}	28
Şekil 4.5. Polimerizasyon verimi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi;	
{Süre = 5 saat, [3-PHMP] ₀ = [KOH] ₀ = 0,25 mol / L ve hava oksijeni	
akış hızı = 0,5 L / saat }	29
Şekil 4.6. Polimerizasyon verimi üzerine KOH konsantrasyonunun etkisi;	
{Süre = 5 saat, sıcaklık = 70 °C, [3-PHMP] ₀ = [KOH] ₀ = 0,25 mol / L	
ve hava oksijeni akış hızı = 0,5 L / saat }	29
Şekil 4.7. Oksijenin akış hızının polimerin verimi üzerine etkisi; {Sıcaklık =70 °C,	
süre = 5 saat ve [3-PHMP] ₀ =[KOH] ₀ =0,25 mol / L}	30
Şekil 4.8. Polimerin verimi üzerine reaksiyon süresinin etkisi; {Sıcaklık = 70 °C,	
[3-PHMP] ₀ = [KOH] ₀ = 0,25 mol / L ve oksijenin akış hızı =0,5 L / saat}	31
Şekil 4.9. 3-PHMP(a) ve poli(3-PHMP)'nin (b) UV spektrumları	33
Şekil 4.10. 3-PHMP(a) ve poli(3-PHMP)'nin (b) FTIR spektrumları	34
Şekil 4.11. 3-PHMP'nin C-H gruplarının numaraları.	35
Şekil 4.12. Poli(3-PHMP) ¹ H-NMR spektrumu (1) ve 3-PHMP (2).....	36
Şekil 4.13. Poli(3-PHMP)'nin oluşum mekanizması	37
Şekil 4.14. TGA-DTG-DTA eğrileri monomerin (1) ve polimerin (2).....	39
Şekil 4.15. 3-PHMP'nin (a) ve poli(3-PHMP)'nin (b) döngüsel	
voltamogramları	41
Şekil 4.16. Poli(3-PHMP)'nin DMF içinde, farklı konsantrasyonlarda (a) uyarılma	
spektrumu λ_{em} =343 nm ve (b) floresans spektrumu λ_{ex} =300 nm... ..	42
Şekil 4.17. DMF içerisinde poli(3-PHMP)'nin floresans bozunması	
(λ_{ex} = 337 nm'de).....	43

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa No

Çizelge 1. Sentezlenen maddelerin elementel analiz, erime ve verim değerleri	32
Çizelge 2. Sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri.....	32
Çizelge 3. Poli(3-PHMP)'nin mol kütlesi dağılım parametreleri.....	38
Çizelge 4. Sentezlenen maddelerin termal bozunma değerleri.....	38
Çizelge 5. Sentezlenen maddeler için elektrokimyasal veriler	40
Çizelge 6. Sentezlenen maddelerin antimikrobiyal aktiviteleri.....	44

SİMGELER ve KISALTMALAR

°C	Derece Santigrad
g	Gram
mL	Mililitre
%	Yüzde
r.t.	Oda Sıcaklığı
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
DMF	N,N'-Dimetil Formamid
DMSO	Dimetil Sülfoksit
FTIR	Fourier Transform Infrared
kob	Koloni Oluşturan Birim
MA	Mol Kütlesi
mmol	Milimol
M_n	Sayıca Ortalama Mol Kütlesi
M_w	Kütlece Ortalama Mol Kütlesi
nm	Nanometre
ns	Nanosaniye
SEC	Büyükölçek Ayırma Kromatografisi
TG	Termogravimetrik Analiz
THF	Tetrahidrofur
UV-Vis	Ultraviyole Görünür Bölge
$^1\text{H-NMR}$	Proton Nükleer Magnetik Rezonans

1.GİRİŞ

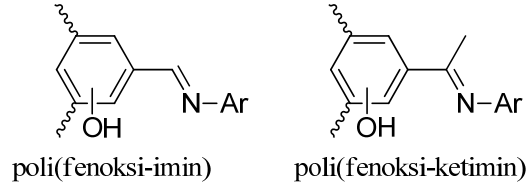
Polimerler konusundaki ilk çalışmalar 19 y.y.'ın ortalarına doğru rastlar. 1839 yılında Goodyear kauçuğu kükürtle vulkanize ederek ebonit'i elde etmiştir. 1846 yılında Schönbein nitroselülozu, 1862 yılında Cross rayonu, 1865 yılında Schutzenberger selüloz asetatı bulmuştur. 1907 yılında Bakeland fenol formaldehitten % 100 sentetik olan bakalit'i elde etmiştir. Yine 1929 yılında Almanya'da polistiren elde edilmiştir. Amerika'da Carothers ve arkadaşları poliadişyon ve polikondenzasyon reaksiyonlarını başarak çeşitli polimerler elde etmişlerdir.

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korrozyona uğramayan maddelerdir. Polimerler, bu üstün özelliklerinden dolayı yalnız kimyacıların değil; makine, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda çalışanların da ilgisini çeken materyallerdir (Saçak, 2008).

Polimerler, kararlı ısısal ve mekaniksel özelliklerinin yanı sıra esnek ve kolay şekillendirilebilen yapıları, kimyasal olarak inert olmaları, korozyona uğramamaları, aleve karşı dayanıklı olmaları gibi üstün özellikleri sayesinde pek çok alanda tercih edilen materyallerdir. Protein, selüloz ve nişasta gibi doğal polimerler çeşitli endüstriyel alanlarda ihtiyacı karşılasa da çok defa yeni tür sentetik polimerlerin hazırlanması önemli bir ihtiyaç olarak karşımıza çıkmaktadır.

Son zamanlarda aktif hidroksil grubu (-OH) ve konjuge bağ sistemleri içeren polifenoller, büyük ilgi uyandırmıştır. Polifenoller, optoelektronik (Iwan ve Sek, 2008; Sharma ve ark., 1996) yarı iletken (Mamedov ve ark., 1997), elektrokromik (Kaya ve ark., 2011), antistatik (Ragimov ve ark., 1997) ve antimikrobiyal (Kaya ve ark., 2002) malzemelerin üretilmesi gibi çok geniş bir uygulama alanı bulmaktadır. Polifenoller, enzimatik polimerizasyon metodu (Akkara ve ark., 1991; Kobayashi ve Higashimura, 2003), oksidatif polikondenzasyon metodu (Mart, 2006) ve altın iyonlarının altın atomlarına indirgenmesi (Hamamoto ve ark., 2009) gibi farklı yöntemlerle sentezlenebilmektedir. Oksidatif polikondenzasyon yöntemi, süstitüe fenoller ve anilin türevlerinin polimerleştirilmesinde kullanılan önemli bir metod olup, birçok araştırma grubu tarafından yaygın olarak kulla-

nılmaktadır (Mamedov ve ark., 1997; Ragimov ve ark., 1997; Mart, 2005; Demir ve ark., 2006; Vural ve ark., 2006). Polifenollerin sübtitüe türevlerinden olan poli(fenoksi-imin) ve/veya poli(fenoksi-ketimin)ler (Şekil 1.1) ; elektriksel, termal, elektrokimyasal ve optik özellikleri sebebiyle son yıllarda oldukça dikkat çekmektedir.



Şekil 1.1. Poli(fenoksi-imin) ve poli(fenoksi-ketimin) yapıları

Bugüne kadar, *o*-sübtütie (Kaya ve ark., 2006; Demir ve ark., 2008) ve *p*-sübtütie (Kaya ve Aydın, 2008; Kaya ve Doğan, 2010) fenoksi iminlerin oksidatif polikondensasyonu detaylı olarak incelenmiş ancak, *m*-sübtütie fenoksi iminlerin oksidatif polikondenzasyonu üzerine yapılan çalışmalar yalnızca birkaç tane ile sınırlıdır (Kaya, 2004). Spektroskopik tekniklerle yapılan yapısal analizler sonucunda, polifenollerde C-C (fenilen) ve C-O-C (oksifenilen) bağlanmalarının (Kaya ve Yıldırım, 2007) olduğu belirtilmiştir. Polifenollerde konjuge yapının devamı açısından C-C bağlanması önem arz etmektedir. Ancak, kısmen de olsa *o*- ve *p*-sübtütie polifenollerde C-O-C bağlanmaları da gözlenmektedir. Bu da polimer zincirindeki konjugasyonu sekteye uğratmaktadır. *m*-sübtütie polifenollerde ise genellikle C-C bağlanmalarının olduğu tespit edilmiştir (Tonami ve ark., 1999; Kaya, 2004). Bu ise *m*-sübtütientlerin polimer zincirinde C-O-C bağlanmalarını önleyerek, konjugasyonu devam ettirdiği anlamına gelmektedir. Ayrıca poli(fenoksi-imin)lerde imin gruplarının bir kısmının oksitlenerek karboksil gruplarına parçalandığı bilinmektedir. *m*-sübtütientlerin bunu önlediğini rapor etmişlerdir (Tonami ve ark., 1999).

Bu bağlamda bu çalışmada, bir *m*-sübtütie monomer olan 3-[(2-fenil hidrazono)metil]fenol monomerinin hazırlanması, hazırlanan bu monomerin bazik ortamda oksidatif polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştirilmesi, reaksiyon verimi üzerine çeşitli parametrelerin etkisinin incelenmesi ve FTIR, UV-Vis, ¹H-NMR, elementel analiz, TG-DTA ve SEC teknikleri kullanılarak ürünlerin karakterize edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca, sentezlenen maddelerin optik, elektrokimyasal ve floresans özelliklerinin incelenmesi amaçlanmıştır.

1.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler:

Polimerler büyük moleküllerden oluşan maddelerdir. Polimer maddeler kendilerini teşkil eden moleküllerin büyüklüğü ve mol kütlesi ile basit maddelerden farklıdır. Polimerlerin mol kütlesi basit maddelerin mol kütlesinden yüz bin defalarca daha fazladır. Onun için polimerin molekülüne makromolekül denir. Polimer moleküllerini oluşturmak üzere birbiriyle kimyasal bağlarla bağlanan küçük moleküllere monomer denir. Monomer maddeler genel olarak yapılarında çift, üçlü bağ, iki ve daha fazla fonksiyonel gruplar bulundurlar. Monomer molekülleri polimeri oluştururken kovalent bağlarla bağlanarak oluştururlar.

Polimerik maddeler insan hayatında çok önemli bir yere sahiptirler. Otomobil parçalarından uzay araçlarına, oyuncaklardan atık su–temiz su borularına, çok yumusak veya sert, çok hafif veya ağır pek çok malzemenin yapımında polimerler kullanılmaktadır. Doğada lif halinde bulunan yün, doğal ipek, pamuk ve keten türü polimerler giyim amacıyla insanlar tarafından ilk çağlardan bu yana kullanılmaktadır. Doğadaki en bol polimer olan selüloz (ağaçlar, bitkiler) insanların kullandığı ilk polimerler arasındadır (Saçak, 2008).

1.2. Polimerlerin Sınıflandırılması

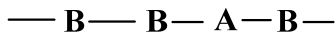
Polimerlerin sahip oldukları farklı özelliklere göre çeşitli sınıflandırmalar yapılmaktadır (Saçak, 2008). Bu sınıflandırmaların bazıları aşağıda verilmiştir:

1.2.1. Yapılarına göre:

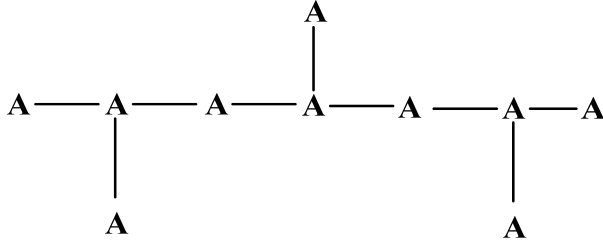
- a) Organik polimerler
- b) İnorganik polimerler

1.2.2. Zincir şekillerine göre:

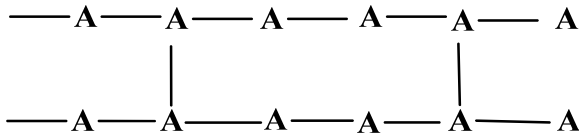
- a) Düz zincirli (Lineer) polimerler



b) Dallanmış polimerler



c) Ağ yapılı polimerler

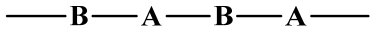


1.2.3. Monomer çeşitlerine göre:

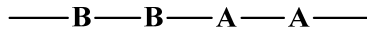
a) Homopolimerler: Tek bir monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler.



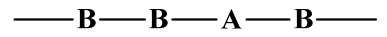
b) Kopolimerler: İki farklı monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler. Bunlar da üç çeşittir.



Ardışık kopolimerler

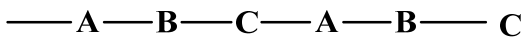


Blok kopolimerler



Rastgele kopolimerler

c) Terpolimerler: Üç farklı monomerin polimerleşmesiyle elde edilirler.



1.2.4. Kaynağına göre:

a) Doğal polimerler

b) Sentetik polimerler

1.2.5. Isıya karşı gösterdikleri davranışlara göre:

a) Termoplastik polimerler

b) Termosetting polimerler

Termoplastikler ısı ve basınç altında yumuşar, akarlar ve böylece çeşitli formlarda şekillendirilebilirler. Bunlar doğrusal yapıdadırlar. Tekrar tekrar eritilip şekillendirilebilirler. Ayrıca uygun çözücülerde çözünebilir ve böylece “çözücü döküm” gibi yöntemlerle çeşitli formlara dönüştürülebilirler. Termosetler ise çapraz bağlı, dolayısıyla çözünmez ve erimez polimerlerdir. Bir kere şekillendirildikten sonra tekrar çözünmez veya eritmekle şekillendirilemezler. Polimerler son kullanış yerlerine göre de plastikler, kauçuklar, fiberler, kaplamalar ve yapıştırıcılar olmak üzere beş ayrı grupta incelenirler (Koyuncu, 2003).

1.2.6. Sentez yöntemine Göre:

a) Kondenzasyon polimerleri

b) Katılma polimerleri

1.3. Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin sentezinde, değişik kimyasal tepkimelerden yararlanılır ve bu tepkimeler genel işleyiş mekanizmaları açısından;

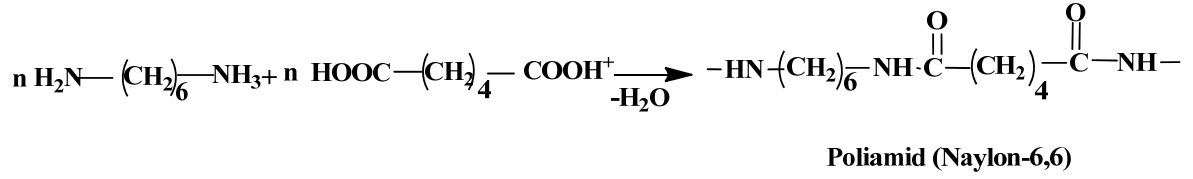
- Basamaklı polimerizasyon

- Katılma polimerizasyonu

Adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Basamaklı polimerizasyonla elde edilen polimerlere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere katılma polimeri denir.

1.3.1. Basamaklı polimerizasyon

En az iki fonksiyonlu grup ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$) içeren monomerlerin aralarından küçük bir molekülün H_2O , HCl , NH_3 gibi ayrılmasıyla oluşurlar. Mesela, poliesterler polikondensasyon polimeridir. Şekil 1.2’de basamaklı polimerizasyon ile poliamid (Naylon-6,6)’nın eldesi gösterilmiştir.



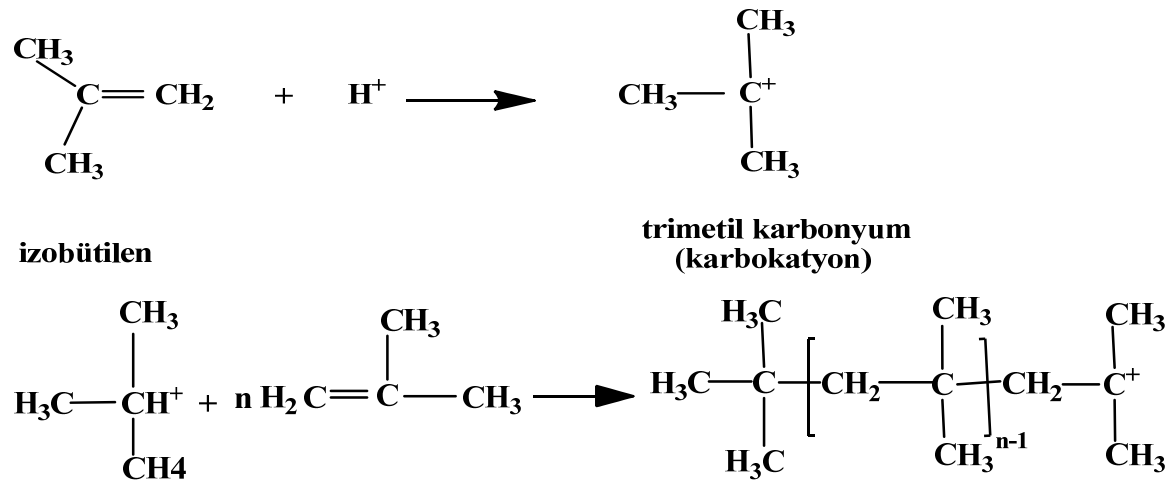
Şekil 1.2. Basamaklı polimerizasyon ile poliamid (Naylon-6,6) elde edilmesi

1.3.2. Katılma polimerizyonu

Moleküldeki ikili veya üçlü bağlarından birinin açılarak moleküllerin birbirine zincirleme bağlanması sonucu polimer oluşmasına katılma polimerleşmesi denir. Katılma polimerleşmeleri ise serbest radikal, anyonik, katyonik, koordinasyon polimerleşmesi ile elde edilebilir. Bu reaksiyonlarda oluşan polimerlerin temel molekülünün kaba formülü ile monomerin kaba formülü aynıdır.

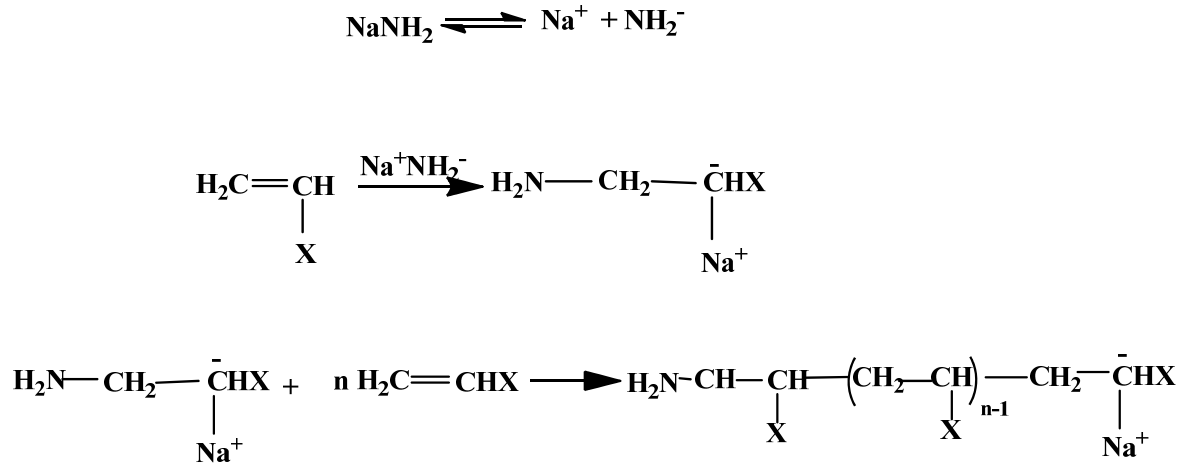
Serbest radikal polimerleşmesi ısı veya ışık yardımıyla serbest radikal üreten başlatıcılar kullanılarak gerçekleştirilir. Bu yolla vinil monomeri polimerleştirilir. En çok bilinen serbest radikal polimerleşmesi başlatıcıları peroksitler, hidroperoksitler ve bazı azo bileşiklerdir.

Katyonik polimerleşmede katalizör olarak karbonyum katyonu oluşturan sistemler, Fridel-Grafts katalizörleri (AlCl_3 , BF_3 , SnCl_4 , TiCl_4) Kuvvetli asitler (H_3PO_4 , H_2SO_4 , HClO_4) kullanılır. Şekil 1.3'te izobütilen'in katyonik polimerleşmesi görülmektedir.



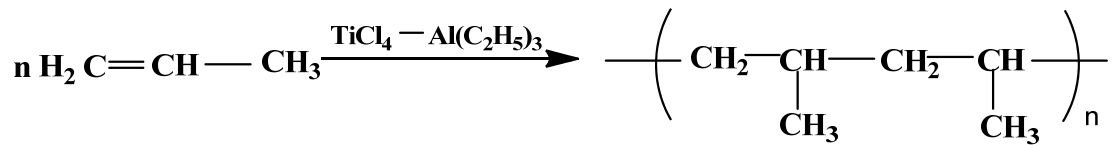
Şekil 1.3. Katyonik polimerleşme

Anyonik polimerleşmede, karbanyon oluşturmak üzere Na, NaH, LiH gibi anyonik katalizörler kullanılır. Stiren, akrilonitril, metilmetakrilat, NaNH₂ katalizörü ortamında anyonik olarak polimerleştirilir. Şekil 1.4'te monomerin NaNH₂ ile anyonik polimerleşmesi görülmektedir.



Şekil 1.4. Anyonik polimerleşme

Koordinasyon polimerleşmede ise Ziegler –Natta katalizörleri kullanılır. Ziegler-Natta katalizörleri olarak TiCl₄—(C₂H₅)₃Al, (C₂H₅)₃AlCl—TiCl₃ , (C₂H₅)₂Mg—VCl₃ gibi katalizör çiftleri kullanılır. Bu metodla örneğin propilenin stereospesifik polimeri elde edilir (Kurbanova ve ark., 1996). Şekil 1.5'te propilen monomerinin TiCl₄— Al (C₂H₅)₃ katalizörü ile polimerleşmesi görülmektedir.



Şekil 1.5. Koordinasyon polimerleşmesi

1.4. Polimerlerde Mol Kütlesi

Bir polimeri tam anlamıyla karakterize edebilmek için önce, ortalama mol kütlesiyle mol kütlesinin dağılımını belirlemek gerekir. Küçük molekülü polimerler ve monomerlerin mol kütleleri, tam ve kesin olarak bilinir. Büyük molekülü polimerlerde ise mol kütlesi ortalama

olarak verilir (Baysal, 1981). Mol kütlesi tayininde kullanılan yöntemler şunlardır; kullanılan yönteme bağlı olarak sayıca ortalama mol kütlesi (M_n), kütlece ortalama mol kütlesi (M_w), viskozite ortalama mol kütlesi (M_v) ve z ortalama mol kütlesi (M_z) gibi değişik mol kütlesi türlerinden söz edilir (Saçak, 2008).

1.4.1. Sayıca ortalama mol kütlesi (M_n)

Son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden faydalanılarak bulunur.

N_x : Kütlesi M_x olan moleküllerin sayısı,

M_x : Herbir molekülün mol kütlesi olmak üzere sayıca ortalama mol kütlesi aşağıdaki şekilde ifade edilir:

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

1.4.2. Kütlece ortalama mol kütlesi (M_w)

Işık saçılması yöntemi ile bulunan molekül ağırlığıdır. Sayıca ortalama mol kütlesine benzer şekilde ağırlıkça ortalama mol kütlesi de,

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

şeklinde ifade edilir.

1.4.3. Viskozite ortalama mol kütlesi (M_v)

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

$$[\eta] = M^\alpha \cdot K$$

Burada “ η ” limit viskoziteyi gösterirken “ α ” ve “K” polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen sabitlerdir. Bilinen polimerler için bu değerler polimer el kitaplarından bulunabilir.

1.4.4. z-Ortalama mol kütlesi (M_z)

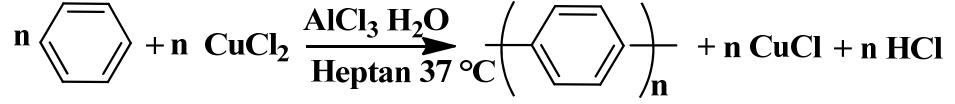
Çok yaygın kullanılmayan bu ortalama değer aşağıdaki matematiksel ifade ile tanımlanabilir:

$$\overline{M_z} = \frac{(\sum N_x M_x^3)}{(\sum N_x M_x^2)}$$

z-Ortalama mol kütlesini tayin etmek için ultrasantrifüj yöntemi kullanılmaktadır. Mol kütlesi dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, molekül dağılımını ifade etmek için heterojenlik indeksi (HI) veya polidisperslik indeksi (PDI) olarak tanımlanan M_w/M_n oranı kullanılır. HI değeri monodispers bir polimer için 1 olup, dar mol kütlesi dağılım değerlerine sahip polimerlerde 2-5, geniş dağılımlarda ise 5-100 arasında değişir. Polimerik maddeyi karakterize etmek için, çoğu kez ortalama mol kütlesi ve heterojenlik indeksi yeterli değildir. Mol kütlesi dağılımını kesin olarak bilmek gerekebilir (Saçak, 2008).

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

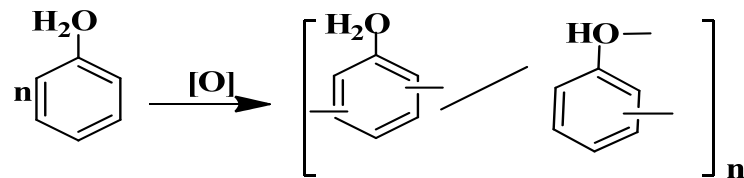
Kovacic (1962), ilk kez Lewis asitleri varlığında, kuvvetli anorganik yükseltgenler yardımıyla aktif çift bağları ve katılma reaksiyonlarına yatkınlığı olmayan benzeni oksidatif polikondensasyona uğratarak poli-*p*-fenileni sentezlemiştir (Şekil 2.1).



Şekil 2.1. Poli-*p*-fenilenin sentezi

Sentezlenen bu poli-*p*-fenilenin hiçbir çözücünde çözünmemesi ve erimemesi kullanım dışı kalmasına neden olmuştur.

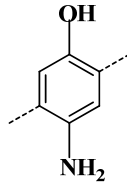
İlerleyen yıllarda yapılan çalışmalarda, poli-*p*-fenilenin bu dezavantajlarını ortadan kaldırmak amacıyla, onların fonksiyonel gruplu türevlerinin setezlenmesi yönünde birçok bilimsel çalışma gerçekleştirilmiştir. Bu fonksiyonel gruplu türevlerinden birisi de polifenollerdir. Polifenoller, fenollerin çeşitli fonksiyonel gruplu türevlerinden yola çıkılarak enzimatik, altın iyonlarının altın atomuna indirgenmesi veya oksidatif polikondensasyon yöntemlerinden birisiyle sentezlenebilmektedir. Oksidatif polimerizasyon, en basit ifade ile -OH, -NH₂, -CHO, -COOH gibi fonksiyonel gruplara sahip aromatik bileşiklerin (polifenoller, polianilinler, Schiff bazları, azo fenol ve azobenzen bileşikleri, aminopridinler ve naftoller vb.) çeşitli yükseltgenler yardımıyla polimerizasyonu (Şekil 2.2) esasına dayanır (Mart, 2006).



Şekil 2.2. Fenolik bileşiklerin oksidatif polimerizasyonu

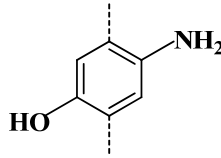
Oksidatif polikondensasyon metodu, sulu bazik veya asidik ortamlarda hava oksijeni, NaOCl ve H₂O₂ gibi ılıman yükseltgenler de denilen yükseltgenler varlığında gerçekleştirilmektedir. Bu yöntemi diğerlerinden avantajlı kılan en önemli özellikleri *i*) hava oksijeni, NaOCl ve H₂O₂ gibi masrafsız ve bol bulunur yükseltgenler kullanılması *ii*) reaksiyon sırasında çevreye zararsız ve basit yapıları H₂O ve KCl gibi yan ürünlerin oluşması ve *iii*) bu yan ürünlerin reaksiyon ortamından kolayca uzaklaştırılabilmeleri şeklinde sıralanabilir.

Bu amaçla, Ragimov ve ark. (1997), yaptıkları çalışmada; *o*-, *m*- ve *p*-aminofenollerin bazik ortamda H₂O₂, NaOCl ve hava oksijeni ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Oksitlendiricilerin değiştirilmesi ile farklı yapıya sahip oligo amino fenollerin oluştuğu tespit edilmiştir. NaOCl ve H₂O₂ ile gerçekleştirilen reaksiyonlarda, aminofenollerin oligomer yapılarında birbirleriyle benzen halkası ve -NH gruplarından (Şekil 2.3), hava oksijeniyle reaksiyonların da ise yalnızca benzen halkalarından birleştiği belirtilmiştir (Şekil 2.4). Ayrıca sentezlenmiş oligo aminofenollerin % 10 katkısı ile polietilen ve polistirenin statik elektrik yükünün 100.000 kez azaldığı rapor edilmiştir.



Şekil 2.3. Aminofenollerin NaOCl ve H₂O₂ ile oksidatif polikondenzasyonu

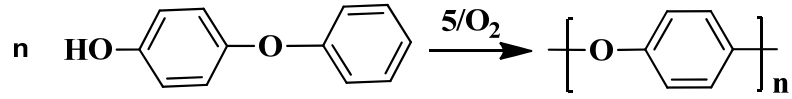
sonucu oluşan yapılar



Şekil 2.4. Aminofenollerin hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonu sonucu

oluşan yapılar

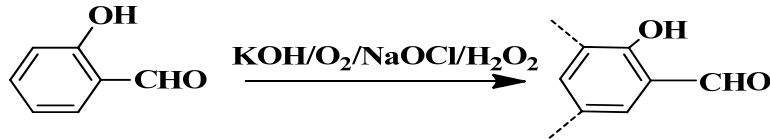
Higashimura ve ark. (2000), 4-fenoksi fenolün radikal kontrollü oksidatif polimerizasyon koşullarını incelemişlerdir (Şekil 2.5).



Şekil 2.5. 4-fenoksi fenolün radikal kontrollü oksidatif polimerizasyon reaksiyonu

Bu çalışmada, fenol monomerlerindeki substituentlerin reaksiyon hızına ve seçiciliğine olan etkisi incelenmiş ve *o*-substituentlerin polimerizasyon reaksiyon hızını ve seçiciliğini diğer konumdaki aynı substituentlere oranla daha fazla etkiledikleri belirlenmiştir (Şekil 2.5).

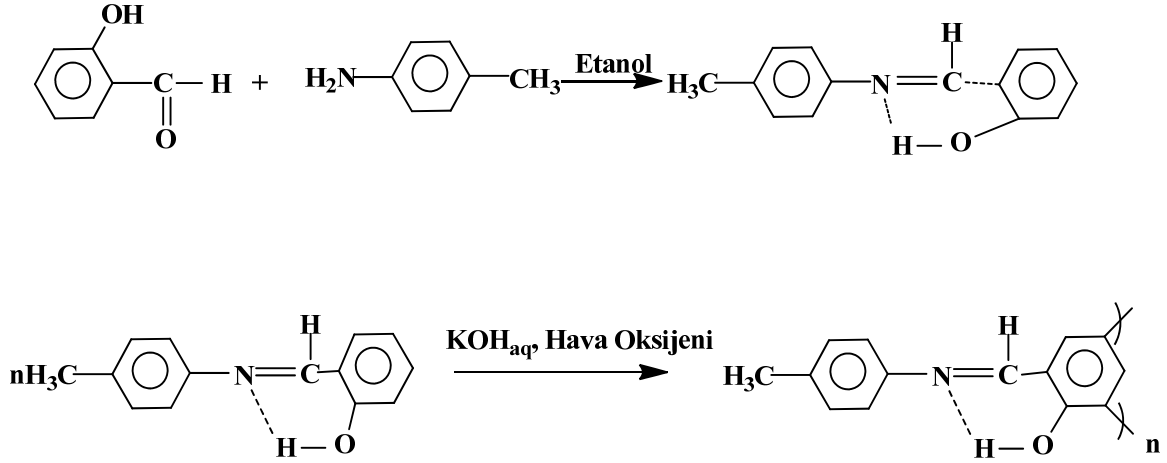
Kaya ve ark. (2001) yaptıkları bir çalışmada; salisilaldehitin hava oksijeni ve sodyum hipokloritle oksidatif polikondensasyon reaksiyonunu araştırmışlardır. Bu çalışmada her iki yükseltgen için de optimum reaksiyon koşullarını tespit etmişler ve sodyum hipokloritin hava oksijeninden daha aktif olduğunu gözlemlemişlerdir. Oligosalisilaldehiti, salisilaldehitin bazik ortamda 85-100 °C sıcaklıkları arasında sodyum hipoklorit ve hava oksijeni ile reaksiyonu sonucu sentezlemişlerdir (Şekil 2.6).



Şekil 2.6. Oligosalisilaldehitin sentezi

Demir (2000), yaptığı çalışmada, fenollerin imin yan gruplu türevlerinin de oksidatif polikondensasyon reaksiyonuna yatkın olduğunu keşfetmiştir. Bu amaçla, 2-*p*-tolilazometinfenolün bazik ortamda hava ve NaOCl oksidantları ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarını incelemiştir (Şekil 2.7). Sentezlenen oligo-2-*p*-tolilazometinfenolün, Cu(II), Co(II), Zn(II) ve Pb(II) iyonları ile oligomer-metal kompleksleri sentezlenmiş, yapı ve özellikleri üzerinde çalışmıştır. Ayrıca sentezlenen oligomer ve oligomer-metal komplekslerin antimikrobiyal aktiviteleri test edilmiştir.

DTA ve TG analizleri ile OTAP ve onun oligomer-metal komplekslerinin termooksidatif bozunmaya karşı dirençli oldukları belirtilmiştir.



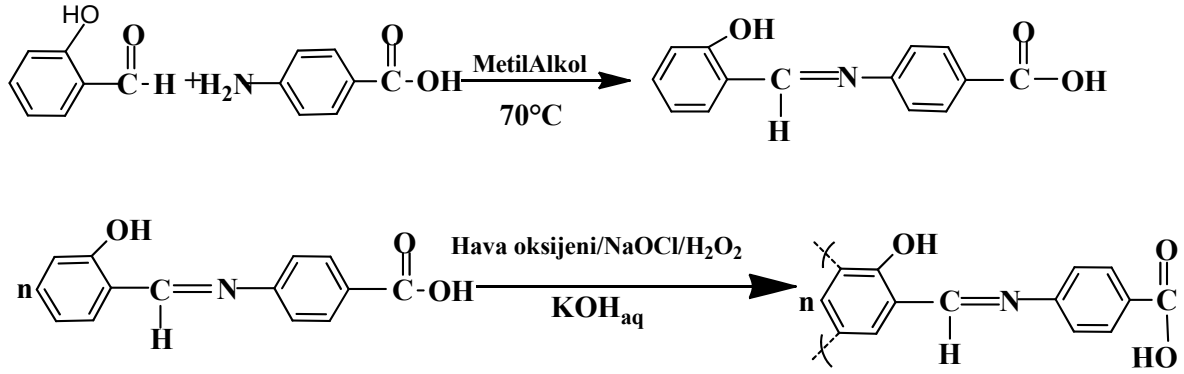
Şekil 2.7. 2-*p*-tolilazometinfenol ve oligo-2-*p*-tolilazometinfenol'ün sentezi

Kaya ve ark. (2002) yaptıkları çalışmada; *o*-fenilazometinfenolün bazik ortamda hava oksijeni ve NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunu ve bazı metal komplekslerini sentezleyerek, termal ve antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir. En yüksek antimikrobiyal aktiviteyi oligomer-metal komplekslerinin gösterdiği görülmüş ve termooksidatif bozunmaya karşı dirençli olduklarını saptamışlardır.

Mart ve ark. (2004) yaptıkları çalışmada; 4-hidroksi benzaldehitin (HBA) 85 °C de bazik ortamda hidrojen peroksitle oksidatif polikondenzasyonundan oligo-4-hidroksi benzaldehiti (OHBA) sentezlemişlerdir. Ürünün karakterizasyonu FTIR, ¹H-NMR, UV-Vis ve elementel analizle yapılmıştır.

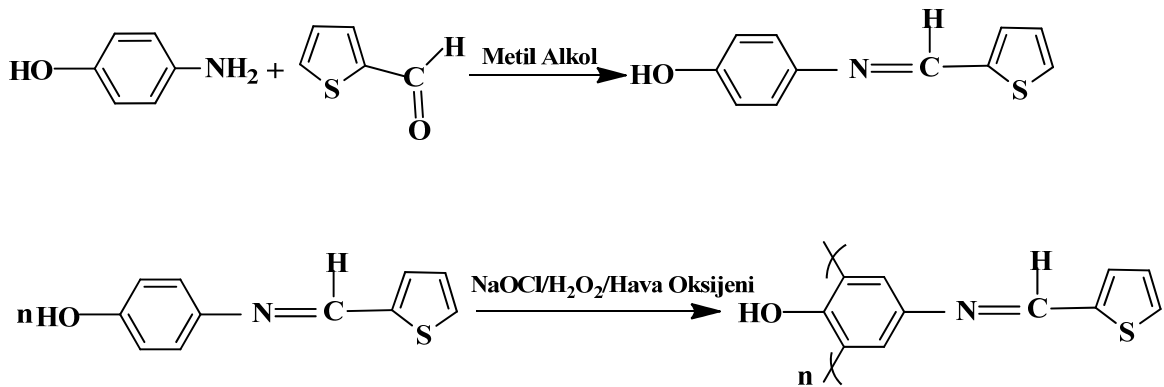
Kaya ve Bilici'nin yapmış oldukları çalışmada, oksidant olarak hava oksijeni, H₂O₂ ve NaOCl kullanarak 4-[(2-hidroksibenziliden)amino]benzoik asidin (4-HBAB) oksidatif polikondenzasyonunu, 40 ve 90 °C aralığında sulu alkali ortamda gerçekleştirmişlerdir (Şekil 2.8). Sentezlenen monomer ve oligomerin yapısı FT-IR, UV-Vis, NMR ve elemental analizi ile doğrulanmıştır. Yapısal Özellikleri TG-DTA, SEC ve çözünürlük testi ile incelenmiştir. Oligofenolün (O-4-HBAB)'nin verimi, oksidant olarak hava oksijeni kullanıldığında % 68, H₂O₂'da % 70 ve NaOCl'da ise % 53 olarak bulunmuştur. SEC analizine göre, oksidant olarak H₂O₂ kullandığında sayıca ortalama molekül ağırlığı (*M_n*) 932, ağırlıkça molekül ağırlığı (*M_w*) 1469 g.mol⁻¹ ve heterojenlik indeksi (HI) 1,576; oksidant olarak, NaOCl kullandığında, *M_n*, *M_w* ve HI sırasıyla 2320, 3015 g.mol⁻¹ ve 1,3; hava oksijeni kullandığında *M_n*, *M_w* ve HI ise sırasıyla 1895, 2560 g mol⁻¹ ve 1,354 bulmuştur. TG anali-

zine göre, 4-HBAB ve O-4-HBAB'nin kütle kaybı sırasıyla 1000 °C'de, % 96,86 ve % 73,10 olarak bulmuştur. Ayrıca, oligomerin elektriksel iletkenliği, HOMO-LUMO değerleri ve band boşluğu değerleri hesaplanmıştır (Kaya ve Bilici, 2006).



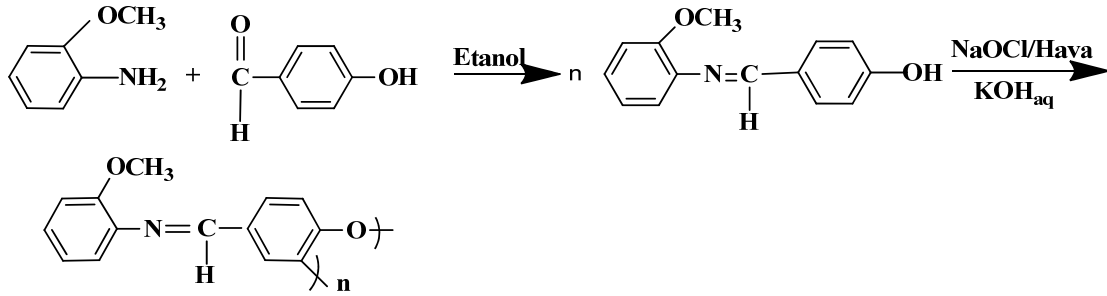
Şekil 2.8. 4-[(2-hidroksibenziliden)amino]benzoik asidin sentezi ve oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu

Kaya ve Aydın tarafından 2008 yılında yapılan bir çalışmada, 4-[(tiyen-2-il-metilen)amino]fenol (4-TMAP)'ün hava oksijeni, H₂O₂ ve NaOCl ile bazik sulu ortamda 40-90 °C arasında polimerizasyon şartları araştırılmıştır (Şekil 2.9). Monomer ve oligomerin yapıları FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve elementel analiz ile belirlenmiştir. Karakterizasyonu ise TGA-DTA, SEC analizi ve çözünürlük testi ile yapılmıştır. Optimum reaksiyon şartlarında, oligo-4-[(tiyen-2-il-metilen)amino]fenol'ün (O-4-TMAP) veriminin oksidant olarak sırasıyla hava, H₂O₂, NaOCl kullanıldığında % 36, % 40 ve % 47 olduğu bulunmuştur. Termogravimetrik analize (TGA) göre 4-TMAP ve O-4-TMAP'ün 1000 °C'deki kütle kayıpları sırasıyla % 58,11 ve % 51,38 olarak bulunmuştur (Kaya ve Aydın, 2008).



Şekil 2.9. 4-[(tiyen-2-il-metilen)amino]fenol'ün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu

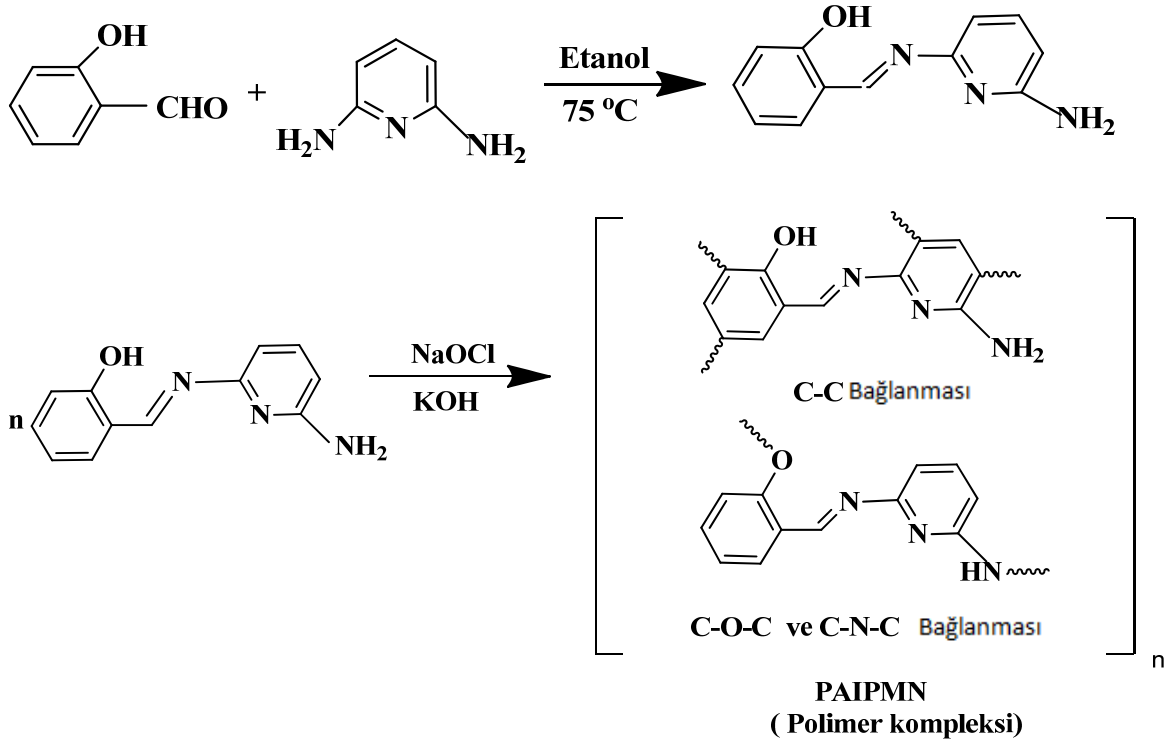
Kaya ve Koça tarafından yapılan çalışmada, 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol (2-MPIMP) hava oksijeni, H_2O_2 ve NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu 50 ve 90 °C arasında sulu bazik ortamda çalışılmıştır (Şekil 2.10). Sentezlenen monomer ve oligomerin yapıları 1H -NMR, ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Vis ve elemental analiz yöntemleriyle aydınlatılmıştır. Karakterizasyonu TGA-DTA, SEC analizi ve çözünürlük testiyle yapılmıştır. Oligo-4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenol (O-2-MPIMP)'ün molekül kütlesi dağılım parametreleri SEC ölçümünden belirlenmiştir. (O-2-MPIMP)'ün sayıca ortalama molekül kütlesi (M_n), kütlece ortalama molekül kütlesi (M_w) ve poli disperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla hava oksidantında 1400, 2350 g.mol⁻¹ ve 1,679 olarak, NaOCl oksidantında ise 1650, 2350 g.mol⁻¹ ve 1,424 olarak bulunmuştur. Termogravimetrik analize (TGA) göre 2-MPIMP ve O-2-MPIMP'ün 1000 °C'deki kalıntıları sırasıyla % 57,09 ve % 59,11 olarak bulunmuştur (Kaya ve Koça, 2009).



Şekil 2.10. 4-[(2-metoksifenilimino)metil]fenolün sentezi ve oksidatif polikondenzasyonu

Doğan ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada azometin içeren fenol polimerleri, poli-2-[(6-aminopiridin-2-il)imino]metil}-fenol (PAPIMP), oksidatif polimerizasyon ve kondenzasyon reaksiyonu vasıtasıyla sentezlemişlerdir (Şekil 2.11). Sulu çözeltiden izole edilmiş polimer, UV-Vis, FTIR, NMR, TG, SEC analizleri ile karakterize edilmiştir. PAPIMP'nin SEC kromatogramlarına göre sayıca molekül ağırlığı (M_n), kütlece molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla 33550, 78900 g mol⁻¹ ve 2,352 olarak belirlendi. Ayrıca, APIMP ve PAPIMP'nin optik band boşluğu (E_g) dönüşümlü voltametri ile hesaplandı. Her bileşenin elektriksel iletkenlikleri dört nokta prob tekniği ile ölçüldü.

TG analizine göre, PAPIMP'nin 300 °C'ye kadar karalı olduğu belirlendi. PAPIMP'nin termal bozunma kinetiği, dört farklı ısıtma oranlarında (5, 10, 15 ve 20 °C/dk) azot atmosferi altında termogravimetrik analiz vasıtasıyla incelendi. PAPIMP'nin termal bozunma için aktivasyon enerjileri, Tang, Flynn-Wall-Ozawa (FWO), Kissenge Akihira-Sunnose (KAS) ve Coast-Redfern metotları (CR) vasıtasıyla sırasıyla 96,97; 105,33; 97,28 ve 88,60 kJ.mol⁻¹ olarak belirlendi; mekanizma fonksiyonu ve ön katsayı faktörü, mastır plot metodu vasıtasıyla belirlendi (Doğan ve ark., 2011).

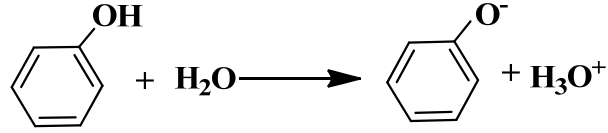


Şekil 2.11. Poli-2-[[[(6-aminopiridin-2-il)imino]metil]-fenol sentezi

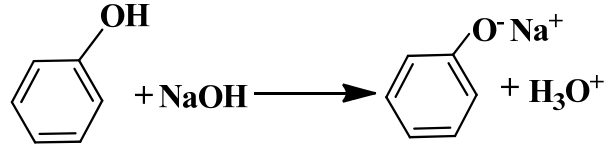
2.1. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları

Oksidatif polikondenzasyon metodu, yapısında -OH grubu ve -NH₂, -CHO, -COOH gibi iaktif fonksiyonel gruplar içeren bileşiklerin NaOCl, H₂O₂, hava oksijeni gibi oksidantlarla sulu bazik ortamda gerçekleştirilen basit bir reaksiyondur. Oksidatif polikondenzasyon metodunun başlıca avantajı, ucuz, kolay olması ve basit yapıda oksidantların kullanılmasıdır (Mart ve ark., 2004).

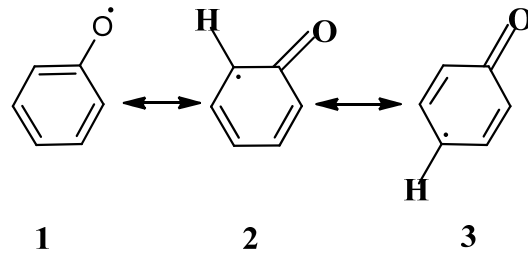
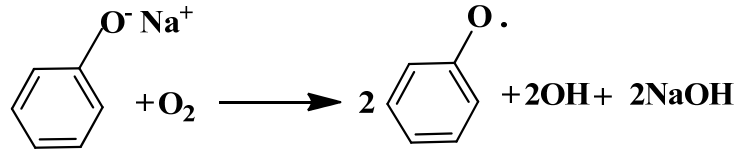
Fenoller polar çözücülerde, örneğin suda, çözünürken, çözücü moleküllerin etkisiyle iyonlaşır.



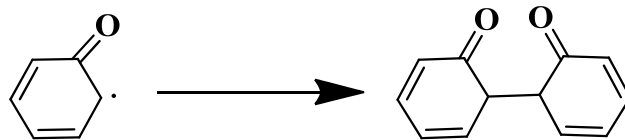
Fenollerin iyonlaşması, bazik ortamda daha kuvvetli olur ve fenolat iyonu oluşur.

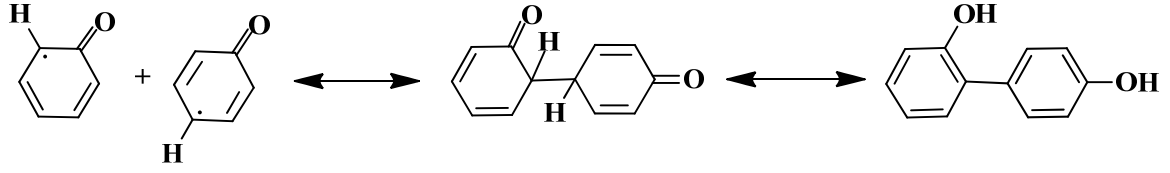


Meydana gelen fenolat anyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallerine dönüşürler.

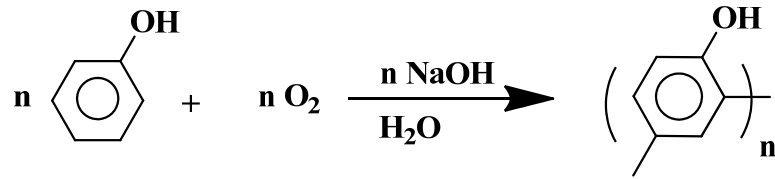


Fenoksi radikalleri üç mezoer şeklinde bulunurlar. Bu mezomerlerden 2 ve 3 daha kararlı olduklarından sonraki aşamada birbirleriyle katılarak dimer (difenol) oluştururlar.





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



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

Fenol < *p*-kresol < oksikinolin < α -naftol < β -naftol < katekol < rezorsinol < hidrokinon fenollerin oksidatif polikondenzasyonunda çözücü olarak apolar çözücüler, dioksan, THF ve su kullanılır. En çok kullanılan çözücü sudur. Aromatik hidrokarbonların oksidatif polikondenzasyonunda ise temel olarak, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar ve onların halojen türevleri kullanılır.

Fenoller yüksek aktivitelerinden dolayı, aromatik bileşiklerden farklı olarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunu katalizörsüz verirler.

Büyükölçek ayırma kromatografisi (SEC): Sentezlenen bileşiklerin SEC analizi Shimadzu VP-10A cihazı ile gerçekleştirildi.

Voltametri: Sentezlenen bileşiklerin döngüsel voltamogramlarının alınması için CH Instruments 660C Electrochemical Analyzer cihazı kullanıldı.

Termal gravimetrik analiz (TGA), Diferansiyal termal analiz (DTA): Sentezlenen bileşiklerin termal analizleri Diamond sistem Perkin Elmer cihazı kullanılarak yapıldı.

İletkenlik ölçümü: Sentezlenen bileşiklerin iletkenlik ölçümleri FPP 470 cihazı kullanılarak yapıldı.

Floresans spektrofotometresi: Sentezlenen polimerin floresans ölçümleri için Shimadzu Spectrofluorophotometer RF-5301 PC cihazı kullanıldı.

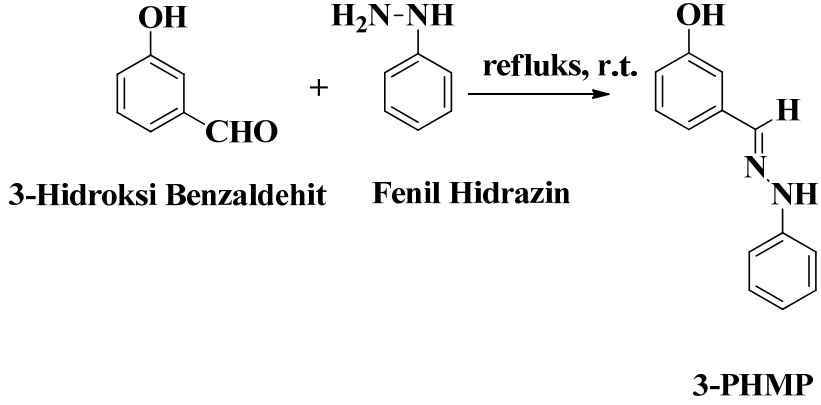
3.2. Metot

3.2.1. 3-[(2-fenilhidrazono)metil]fenolün sentezi

Monomer, standart bir kondenzasyon yöntemi ile hazırlandı (Furniss ve ark., 1989). 1,22 g (10 mmol) 3-hidroksi benzaldehit tartılarak 50 mL'lik balona alındı. 2 mL etil alkol ilave edilerek 3-hidroksi benzaldehitin oda sıcaklığında çözünmesi sağlandı. Çözünme tamamlandıktan sonra yaklaşık 1,08 g (10 mmol) fenil hidrazin ilave edildi. Oda sıcaklığında 30 dakika reaksiyon devam etti. İnce tabaka kromatografisi (TLC) ile reaksiyonun bitip bitmediği kontrol edilerek reaksiyon sona erdirildi. Daha sonra reaksiyona girmemiş fenil hidrazinin fazlasını uzaklaştırmak amacıyla reaksiyon karışımı *n*-hekzan ile yıkanarak süzülde ve kurumaya bırakıldı. 2,06 g sarı renkte bir katı oluştu. Oluşan katı maddenin saflığı tekrar TLC ile kontrol edildi. Tek spot görüldü ve tartıldı (Şekil 3.2.1).

3-PHMP: Verim : % 97. R_f: 0,38 (SiO₂, *n*-hekzan/etilasetet, v/v, 3:1). Erime noktası: 142 °C. ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, δ, ppm): 7,59 (1H, s, CH=N), 7,35-7,20 (4H, m, ArH), 7,19 (1H, bs, OH), 7,16 (1H, d, J = 7,5 Hz, ArH), 7,10 (2H, d, J = 7,6 Hz, ArH), 6,88 (1H, t, J = 7,2 Hz, ArH), 6,78 (1H, dd, J = 7,7; 2,5 Hz, ArH), 4,91 (1H, bs, NH). FTIR (ν_{max}/1/cm): 3472 (O-H), 3307 (N-H), 3053 (C-H aril), 2983-2900 (C-H alifatik), 1593 (HC=N), 1515-1446 (C=C), 1253 (C-N), 1132 (C-O), 1071 (N-N). UV-Vis (λ_{max}/nm): 308 ve 353.

C₁₃H₁₂N₂O için elementel analizi: Teorik olarak (%): C, 73,56; H, 5,70; N, 13,20 (%) Bulunan: C; 72,74; H, 5,65; N, 13,24.

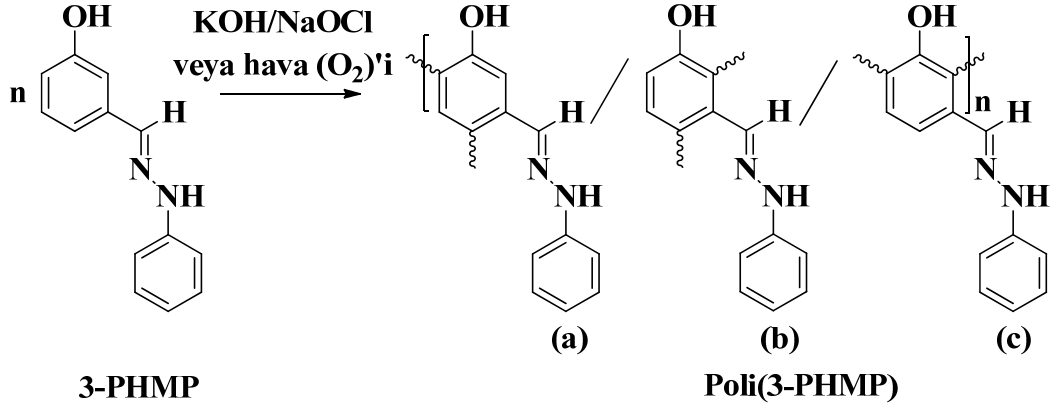


Şekil 3.2.1. 3-[(2-fenil hidrazono)metil]fenolün sentezi

3.2.2. 3-PHMP'in NaOCl ile oksidatif polimerizasyonu

3-PHMP (0,53g, 2,5 mmol), magnetik ısıtıcılı karıştırıcı, termometre, geri soğutucu bağlanmış 50 mL'lik balondan oluşan düzeneğe alındı, üzerine 0,14g (2,5 mmol) KOH tartıldı ve 5 mL su ilave edildi. NaOCl'ün çözeltisi 30 dakika içerisinde damla damla ilave edildi. Reaksiyon çeşitli sıcaklık ve sürelerde gerçekleştirildi. Reaksiyon sona erdikten sonra (1,0 M, 0,5 mL)HCl ile nötrleştirildi. Karışım sıcak su ile (3 kez, 25 mL) yıkanarak ortamdaki mineral tuzlar uzaklaştırıldı. AgNO₃ çözeltisi kullanılarak test edildi. Reaksiyona girmeyen 3-PHMP, dietil eter/*n*-hekzan karışımı (7 mL, v/v, 1:1) ile yıkanarak reaksiyon karışımından ayrıldı. Polimerik ürün, koyu kahve renkli olup toz halindedir. Elde edilen ürün 105 °C'lik bir etüv içerisinde kurutuldu. Safılık, silika plakalar ve erime noktası tayini ile kontrol edilmiştir (Şekil 3.2.2).

Poli(3-PHMP): Verim: % 56. R_f: 0 (SiO₂, *n*-hekzan/etil asetat, v/v, 3:1), R_f: 0,71 (SiO₂, metanol). ¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆, δ, ppm): 7,94-6,32 (10H, m, CH = N, OH, NH ve ArH). FTIR (ν_{max}/1/cm): 3646 (O-H), 3325 (N-H), 3059 (C-H aril), 2988-2904 (C-H alifatik), 1595 (HC=N), 1493-1451 (C = C), 1250 (CN), 1157 (C-O), 1073 (N-H). UV-Vis (λ_{max} / nm): 291 ve 345, C₁₃H₁₀N₂O için elementel analizi: Teorik olarak (%): C, 74,26; H, 4,80; N, 13,33 (%) Bulunan: C, 74,66; H, 4,74; N, 13,26.



Şekil 3.2.2. 3-PHMP'nin oksidatif polimerizasyonu

3.2.3. 3-PHMP'nin hava oksijeni ile oksidatif polimerizasyonu

Magnetik ısıtıcılı karıştırıcı, termometre, geri soğutucu ve hava göndermek için cam boru ile bağlanmış 25 mL'lik üç boyunlu cam balonda (0,14 g, 2,5 mmol, % 10) KOH ve 0,53 g (2,5 mmol) sulu ortamda 3-PHMP çözüldü. Reaksiyon karışımı gerekli sıcaklığa kadar su banyosunda ısıtılıp içerisinden 0,25 ila 1 L/saat hızla hava geçirildi. Suyun reaksiyon karışımında kaybolmaması ve KOH'un havanın CO₂ ile nütürleşmemesi için hava reaksiyon balonundan önce % 20'lik 200 mL KOH'un sulu çözeltisi içeren gaz tutucudan geçirilir. Reaksiyon sonunda ortam HCl (1,0 M, 0,5mL) ile nötrleştirildi. Katı ürün süzüldü ve sıcak suyla (25 mL, üç kez) yıkandı ve mineral tuzları zaklaştırıldı. AgNO₃ çözeltisi ile test edildi. Tepkimeye girmemiş 3-PHMP daha sonra dietil eter/*n*-hekzan karışımı (7 mL, v/v, 1:1) ile yıkanarak reaksiyon ürününden ayrıldı. Polimerik ürün, koyu kahverengi bir toz olup 105 °C bir etüv içerisinde kurutuldu. Saflık, silika plakalar ve erime noktası tayini (Şekil 3.2.2) ile test edilmiştir.

3.2.4. 3-PHMP'nin H₂O₂ ile oksidatif polimerizasyonu

3-PHMP'nin sulu bazik ortamda hidrojen peroksit ile reaksiyon vermediği gözlenmiştir.

3.2.5. Sentezlenen maddelerin karakterizasyonunda kullanılan teknikler

Sentezlenmiş maddelerin UV spektrumları, çözücü olarak DMSO kullanılarak 225-1000 nm aralığında alındı.

FTIR spektrumları ise ATR ile 4000-650 cm⁻¹ aralığında alındı.

^1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumları, 25 °C’de çözücü olarak DMSO- d_6 ve standart olarak da tetrametilsilan kullanılarak kaydedildi.

TG-DTA analizleri, 100 mg’lık toz örnekler alınarak 20-1000 °C aralığında ve 10 °C/dak sıcaklık yükselme hızında yapıldı.

3-[(2-fenilhidrazono)metil]fenolün oksidatif polikondensasyon ürünlerinin mol kütleleri (M_n , M_w) ve mol kütlesi dağılımları (MKD); Büyüklükçe Ayırma Kromatografisi (SEC) metodu ile belirlendi. Bunun için 3,3 mm i.d. x 300 mm boyutunda ve gözenekleri 100 Å olan 7 nm’lik SGX markalı seperonla doldurulmuş iki adet kolon kullanıldı. Yürütücü faz olarak DMF 0,4 mL/dak hızı ile verildi ve 25 °C’de kırma indiside dektöründen yarılanıldı.

Polimerin elektriksel özellikleri FPP 470 Four Point Probu Sistemi kullanılarak, oda sıcaklığında ve atmosfer basıncında dört nokta prob tekniği ile belirlendi. Pelet, hidrolik preste 100 bar/cm² basınç uygulanarak hazırlandı.

Sentezlenen maddelerin döngüsel voltametri ölçümleri (CV) bir “CH instruments 660C Electrochemical Analyzer” cihazı kullanılarak 20 mV/s’lik hızla alındı. Ölçümler Argon atmosferi altında ve oda sıcaklığında elde edildi. Çalışma elektrodu olarak 2 mm çapında platin (camsı karbon) elektrot, platin tel karşıt elektrot ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanıldı. Monomerlerin döngüsel voltametik ölçümleri için 0,1 M Tetrabütülamonyumhekzaflorofosfat (TBAPF₆) içeren asetonitril (CH₃CN) çözeltisi, polimerler için ise 0,1 M’lık TBAPF₆ içeren DMSO çözeltisi kullanıldı. Elektrokimyasal HOMO ve LUMO enerji boşlukları (E_g) yükseltgenme ve indirgenme onset değerlerinden hesaplandı.

Uyarma ve floresans spektrumları Shimadzu RF-5301 PC Spectrofluorophotometer ile alınmıştır. Polimer numuneleri DMF içinde çözüldü ve ölçümler bir 1,0 cm x 1,0 cm boyutlarında bir kuartz küvet kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Floresans yarılanma ömrü için Floresans Bozunmaları Laser Strobe Model Uluslararası Foton Teknolojisi TM-3 florometre ile yürütülmüştür (Gür ve Meral, 2013).

3.2.6. Mikroorganizmalar ve antimikrobiyal aktivite tayini

3-PHMP ve poli(3-PHMP)'nin antimikrobiyal aktiviteleri, Celal Bayar Üniversitesi Biyoloji Bölümünden ve K.Maraş Sütçü İmam Üniversitesi Tıp Fakültesi Mikrobiyoloji Laboratuvarından elde edilen *Sarcina lutea* ATCC 9341NA, *Enterobacter aerogenes* ATCC 13048, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Escherichia coli* ATCC 39628, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Serratia marcescens*, MRSA (Methicillin Resistant *Staphylococcus aureus*), *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumonia*, *Listeria monocytogenes*, *Saccharomyces cerevisiae* ve *Candida albicans* mikroorganizmalara karşı test edildi.

Antimikrobiyal testi, Mueller-Hinton agar ve dekstroz agar Sabouraud kullanılarak disk difüzyon yöntemiyle gerçekleştirildi. Bakteri ve maya kültür süspansiyonları sırasıyla 10^8 kob / mL ve 10^6 kob / mL standart mikroorganizmalarla hazırlanmıştır (Tanış ve ark., 2009). Bütün bileşikler, 100 µg/disk ve 200 µg/disk konsantrasyonda aseton içinde çözündü ve steril bir diske (Whatman No 1, 6 mm çapında) yüklendi (Karcıoğlu ve ark., 2011). Nistatin (100 U) ve kloramfenikol (30 µg/disk) çözücü kontrolü standart olarak, asetonda hazırlandı. Plakalar 30 °C ve 36 °C de 24 saatte inkübe edilmiştir. İnkübasyon sonunda, inhibisyon bölgesinin çapı ölçüldü ve değerlendirildi.

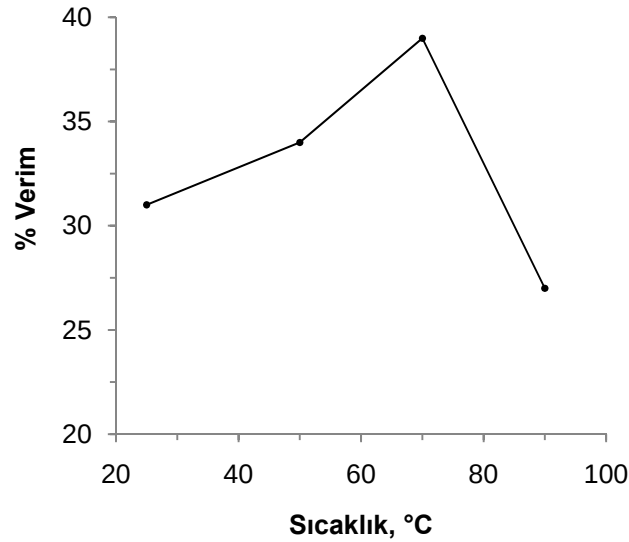
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. 3-[(2-fenilhidrazono)metil]fenolün Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyon Şartlarının Belirlenmesi

3-PHMP'nin oksidatif polikondenzasyonu; asidik, bazik ve organik çözücü ortamları gibi çeşitli ortamlarda araştırıldı. Asidik ve organik çözücü ortamlarında, NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni gibi yükseltgen kullanıldığında polimerizasyon reaksiyonlarının gerçekleşmediği görüldü. Bununla birlikte 3-PHMP'nin, bazik ortamda, sodyum hipoklorit ve hava oksijeni ile polimerleşirken, aynı koşullarda H₂O₂ ile polimerizasyon reaksiyonları gerçekleşmemiştir. Buna ilave olarak KOH ve NaOCl'ün başlangıç derişimleri, hava oksijeni akış hızı, reaksiyon süresi ve sıcaklığı gibi parametrelerin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun verimi üzerine etkileri çalışıldı. Elde edilen sonuçlar, Bölüm 4.1.1 ve 4.1.2'de verilmiştir.

4.1.1. 3-[(2-fenilhidrazono)metil]fenolün NaOCl ile oksidatif polimerizasyon koşullarının belirlenmesi

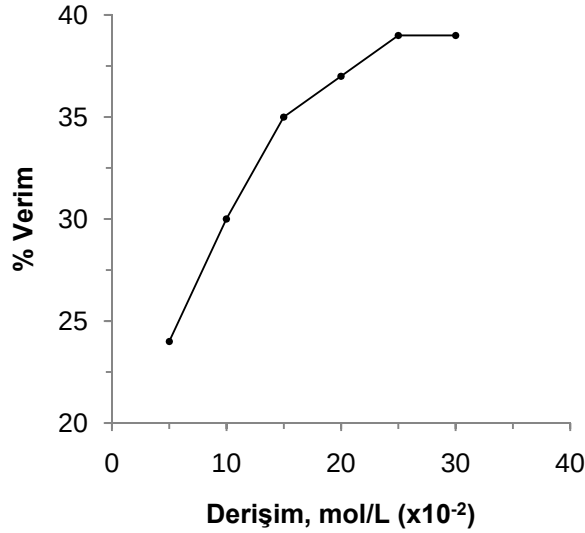
Reaksiyon sıcaklığın, polimerizasyon verimi üzerine etkisi Şekil 4.1' de gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Polimerizasyon verimi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi; {Süre = 5 saat, [3-PHMP]₀=[NaOCl]₀=[KOH]₀=0,25mol / L}

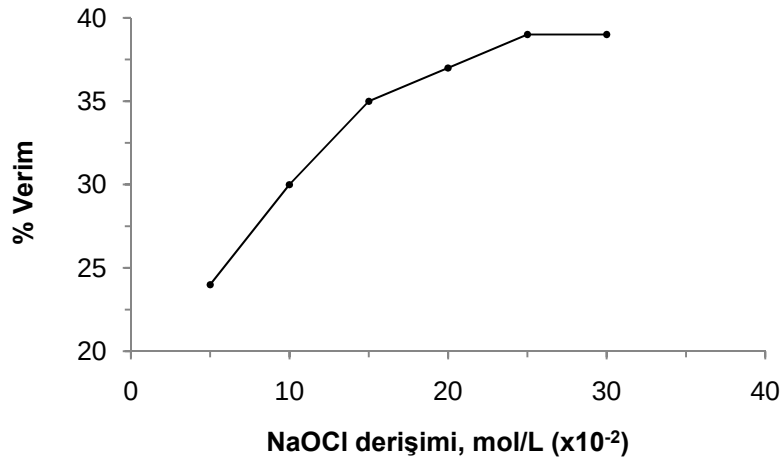
Şekil 4.1’de görüldüğü gibi sıcaklık 25 °C’de iken verim % 31, sıcaklığın arttırılmasıyla veriminde arttığı görüldü. Sıcaklık 70 °C’ye çıkarıldığında ise verimin maksimum olduğu ve % 39 olarak gerçekleştiği görülmüştür. Sıcaklığın 70 °C’nin üzerine çıkarılmasıyla, reaksiyon veriminde düşüş gözlenmiştir ve 90 °C’deki verim % 27 olarak gerçekleşmiştir. 70 °C’den daha yüksek sıcaklıklarda, verimin azalmasının nedeni yüksek reaksiyon koşullarında yapıdaki imin grubunun parçalanarak, başlangıç maddelerine dönüşmüş olabileceği yorumu yapılabilir. Grafikte görüldüğü gibi 3-PHMP’nin bazik ortamda oksidatif polikondenzasyonu için en uygun reaksiyon sıcaklığının 70 °C olduğu tespit edilmiştir.

KOH derişiminin polimerizasyon verimi üzerine etkileri Şekil 4.2’de gösterilmiştir. Poli(3-PHMP)’nin verimi, derişimin değişmesinden etkilenmiştir. Şekil 4.2’de görüldüğü gibi KOH derişimi 0,05 mol/L iken verim % 24, bu derişimden sonra derişiminin artması verimi artırmıştır. KOH derişimi 0,25 mol/L iken verim maksimum olmuş ve % 39 olarak gerçekleşmiştir. Bu derişimden sonra, KOH derişiminin artırılması reaksiyon verimini değiştirmemiştir. 0,3 mol/L derişiminde verimin yine % 39 olduğu görüldü. Grafikte görüldüğü gibi 3-PHMP’nin bazik ortamda oksidatif polikondenzasyonu için en uygun KOH derişiminin 0,25 mol/L olduğu tespit edilmiştir.



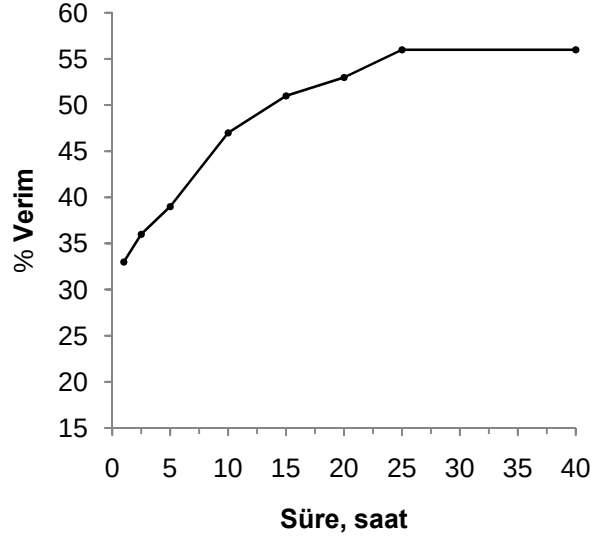
Şekil 4.2. Polimerizasyon verimi üzerine KOH konsantrasyonunun etkisi; {Süre = 5 saat, sıcaklık = 70 °C, [3-PHMP]₀=[NaOCl]₀=[KOH]₀=0,25mol / L}

NaOCl derişiminin polimerizasyon verimi üzerine etkileri Şekil 4.3'te gösterilmiştir. Poli(3-PHMP)'nin verimi, NaOCl derişimin değışmesinden etkilenmiştir. Şekil 4.3'te görüldüğü gibi NaOCl derişimi 0,05 mol/L iken verim % 24, bu derişimden sonra derişiminin artması verimi artırmıştır. NaOCl derişimi 0,25 mol/L iken verim maksimum olmuş ve % 39 olarak gerçekleşmiştir. Bu derişimden sonra, NaOCl derişiminin artırılması reaksiyon verimini değıştirmemiştir. 0,3 mol/L derişiminde verimin yine % 39 olduğu görüldü. Grafikte görüldüğü gibi 3-PHMP'nin bazik ortamda oksidatif polikondenzasyonu için en uygun NaOCl derişiminin 0,25 mol/L olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.3. Polimerizasyon verimi üzerine NaOCl konsantrasyonunun etkisi; {Süre = 5 saat, sıcaklık = 70°C, [3-PHMP]₀=[KOH]₀ = 0,25mol / L}

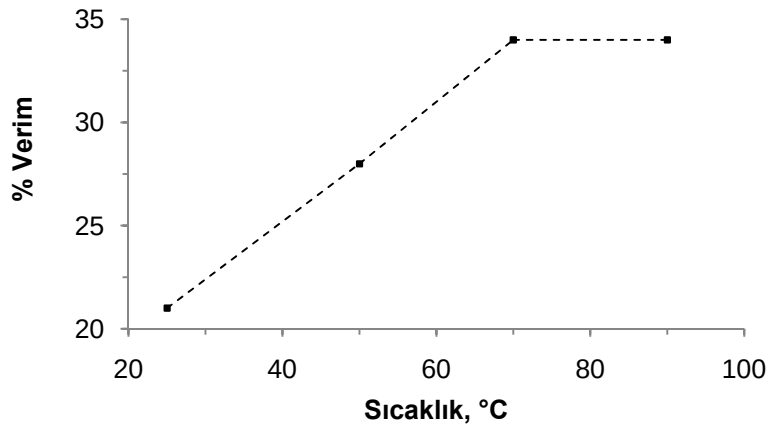
Reaksiyon verimi üzerine sürenin etkileri de incelenmiş ve Şekil 4.4'te gösterilmiştir. Reaksiyon süresi 1 saat olduğunda verim % 33 olarak gerçekleşmiştir. Daha sonra reaksiyon sürenin artmasıyla verimin arttığı görüldü. Reaksiyon süresi 25 saat olduğunda verimin maksimum olduğu (% 56) görülmüştür. Bu süreden sonra çalışılan sürelerin reaksiyon verimini değıştirmedığı görüldü. Grafikte görüldüğü gibi 3-PHMP'nin bazik ortamda oksidatif polikondenzasyonu için en uygun sürenin 25 saat olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.4. Polimerizasyon verimi üzerine reaksiyon süresinin etkisi ; {Sıcaklık = 70 °C, $[3\text{-PHMP}]_0=[\text{NaOCl}]_0=[\text{KOH}]_0=0,25 \text{ mol/L}$ }

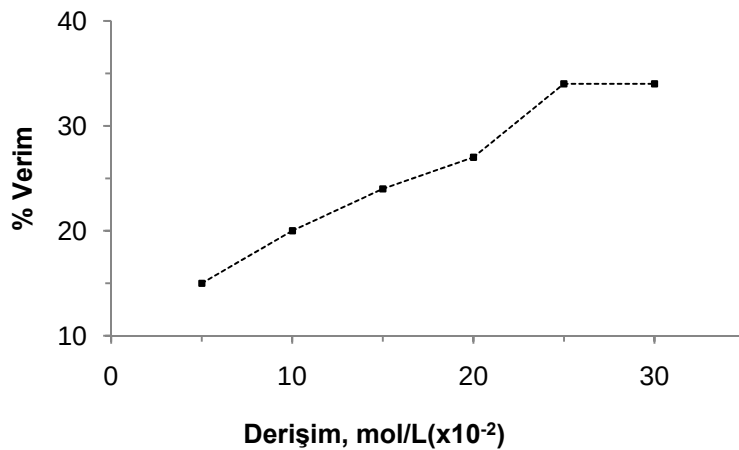
4.1.2.3-[(2-fenil hidrazono)metil]fenolün hava oksijeni ile oksidatif polimerizasyon koşullarının belirlenmesi

Oksidant olarak hava oksijeni kullanıldığında, 3-PHMP'nin oksidatif polikondenzasyonuna sıcaklığın etkileri Şekil 4.5'te gösterilmiştir. Şekil 4.5'te görüldüğü gibi 25 °C'de verimin % 21 olduğu görüldü, reaksiyon sıcaklığının arttırılmasıyla verimin de arttığı görüldü. Sıcaklık 70 °C'ye yükseltildiğinde, verimin maksimum (% 34) olduğu görülmüştür. Bu sıcaklıktan sonra sıcaklık artışının verimi etkilemediği görüldü. Grafikte görüldüğü gibi 3-PHMP'nin bazık ortamda hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonu için en uygun sıcaklığın 70 °C olduğu tespit edilmiştir



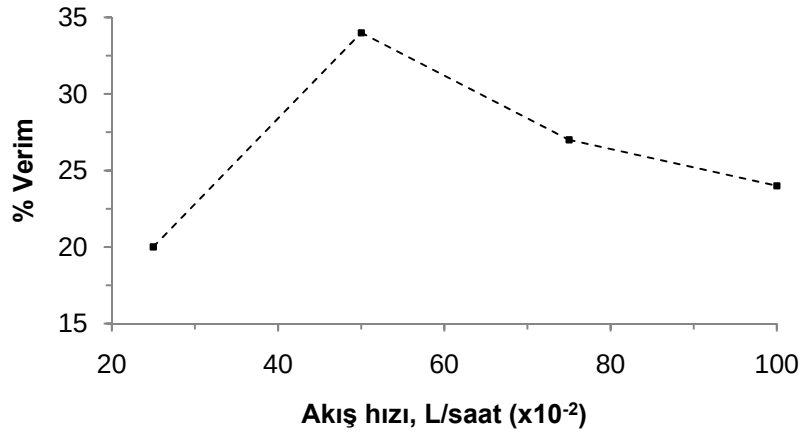
Şekil 4.5. Polimerizasyon verimi üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisi; {Süre = 5 Saat, $[3\text{-PHMP}]_0=[\text{KOH}]_0=0,25\text{ mol / L}$ ve hava oksijeni akış hızı = 0,5 L/saat}

Reaksiyon derişiminin polimerizasyon verimi üzerine etkileri Şekil 4.6'da gösterilmiştir. Sıcaklık, süre ve oksijen akış hızı gibi diğer parametreler sabit tutulup, derişim 0,05 mol/L iken verim % 15 olarak gerçekleşmişken, derişimin artmasıyla veriminde artığı görüldü. Derişim 0,25 mol/L olduğunda verimin maksimum olduğu % 34 görülmüştür. Bu konsantrasyondan sonra verimin değişmediği görülmüştür. Grafiktende görüldüğü gibi 3-PHMP'nin bazik ortamda, hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonu için en uygun KOH derişiminin 0,25 mol/L olduğu tespit edilmiştir. Bu derişim, diğer parametrelerin reaksiyon verimi üzerine etkileri incelenirken, sabit değer olarak alınmıştır.



Şekil 4.6. Polimerizasyon verimi üzerine KOH konsantrasyonunun etkisi; {Süre = 5 saat, sıcaklık = 70 °C, $[3\text{-PHMP}]_0=[\text{KOH}]_0=0,25\text{ mol / L}$ ve hava oksijeni akış hızı = 0,5 L/saat}

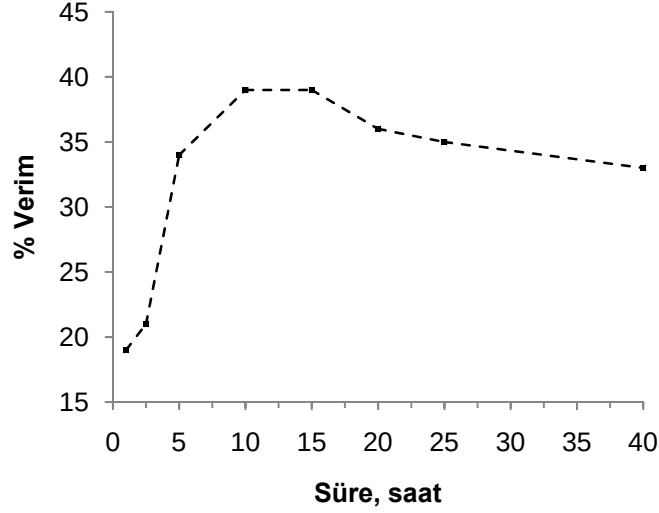
Hava oksijeninin akış hızının polimerizasyon reaksiyon verimi üzerine etkileri Şekil 4.7’de gösterilmiştir. Poli(3-PHMP)’nin verimi, oksijen akış hızının değişmesinden etkilenmiştir. Hava oksijeninin akış hızı 0,25 L/saat iken reaksiyon veriminin % 20 olduğu görülmüştür. Hava oksijeninin akış hızı 0,5 L/saat iken reaksiyon veriminin maksimum olduğu ve % 34 olduğu görüldü. Hava oksijeninin akış hızının daha da artırılmasıyla verimin düştüğü görüldü. Hava oksijeninin akış hızı 0,75 L/saat iken verimin % 27 olarak gerçekleştiği görüldü. Yükseltgen miktarının artmasıyla verimin azaldığı ve bunun nedenin de polimerin monomere depolimerizasyonunun olabileceği bazı çalışmalarda belirtilmiştir (Kaya ve Koça, 2004). Bunun sonucunda verim düşük olarak gerçekleşmiştir. Poli(3-PHMP)’nin fazla oksijenin etkisiyle kısmen başlangıç maddelerine hidroliz olduğu da düşünülebilir. Grafikte görüldüğü gibi 3-PHMP’nin bazik ortamda, hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonu için en uygun hava oksijeni akış hızının 0,5 L/saat olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.7. Oksijenin akış hızının polimerin verimi üzerine etkisi; {Sıcaklık = 70 °C, süre = 5 saat ve $[3\text{-PHMP}]_0 = [\text{KOH}]_0 = 0,25 \text{ mol/L}$ }

Reaksiyon süresinin polimerizasyon reaksiyon verimi üzerine etkileri Şekil 4.8’de gösterilmiştir. Reaksiyon süresi 1 saat iken verim % 19, sürenin artırılmasıyla veriminde arttığı görüldü. Reaksiyon süresi 10 saate çıkarıldığında verimin maksimum olduğu (% 39) görüldü. 15 saat iken verimin yine % 39 olduğu ve değişmediği görüldü. Daha sonra reaksiyon süresinin artırılmasıyla verimin düştüğü görüldü. Reaksiyon süresi 40 saate çıkarıldığında verimin % 33 olduğu görüldü. Bu azalmanın nedeni başlangıç maddelerine hidroliz olabi-

leceğindendir. Grafikte görüldüğü gibi 3-PHMP'nin bazik ortamda, hava oksijeni ile oksidatif polikondenzasyonu için en uygun reaksiyon süresinin 10 saat olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.8. Polimerizasyon verimi üzerine reaksiyon süresinin etkisi; {Sıcaklık = 70 °C, [3-PHMP]₀ = [KOH]₀ = 0,25 mol / L ve oksijenin akış hızı = 0,5 L / saat}

4.2. Sentezlenen Bileşiklerin Karakterizasyonu

Fenol ve süstitüe fenollerin oksidatif polikondenzasyonu ile ilgili yapılan daha önceki çalışmaların NMR ve FTIR analizleri, elde edilen polifenollerin fenilen, oksifenilen ve/veya bunların karışımı şeklinde yapısal birimler içerdiğini göstermiştir (Akkara ve ark., 1991; Kaya ve Bilici, 2006).

Bu çalışmada, sentezlenen bileşiklerin yapıları UV-Vis, FTIR ve ¹H-NMR spektroskopik teknikleriyle aydınlatılmıştır.

4.2.1. Sentezlenen bileşiklerin kimyasal bileşimi, erime noktası ve fiziksel görünümü

3-PHMP monomeri açık sarı renkte olup, toz halindedir ve erime noktası 142 °C dir. Yapı elementlerinin analiz sonuçları, teorik değerlerle uyumaktadır (Çizelge 1).

Çizelge 1. Sentezlenen maddelerin elementel analiz, erime noktası ve verim değerleri

Madde adı/ Özellikler	Erime Noktaları, °C	Verim %	Elementel Analiz Sonuçları					
			% C		% H		%N	
			Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel	Teorik	Deneysel
3-PHMP	142	97	73,56	72,74	5,70	5,65	13,20	13,24
Poli(3-PHMP)	300>	56	74,26	74,66	4,80	4,74	13,33	13,26

Poli(3-PHMP) polimeri koyu kahve renkli olup, toz halinde bir katıdır. Sentez koşullarına bağlı olarak polimerlerin rengi, açık kahveden koyu kahve renge doğru değişmektedir.

4.2.2. Çözünürlük

3-PHMP'nin çözünürlük testleri çeşitli çözücüler içerisinde yapılmıştır. Çözünürlük testleri, 1 mg madde, 1 mL çözücüde çözünerek yapılmıştır. Çözünürlük test sonuçları Çizelge 2'de verilmiştir. 3-PHMP; dietil eter, diklor metan, THF, etanol, etil asetat, kloroform, asetonitril de çok iyi çözünmektedir. Ancak Hekzanda ise çözünmemektedir.

Poli(3-PHMP), etanol de çözünmektedir. Dietil eter ve hekzanda çözünmemektedir. Diklor metan, kloroform, etil asetat, THF, asetonitril de ise kısmen çözünmektedir.

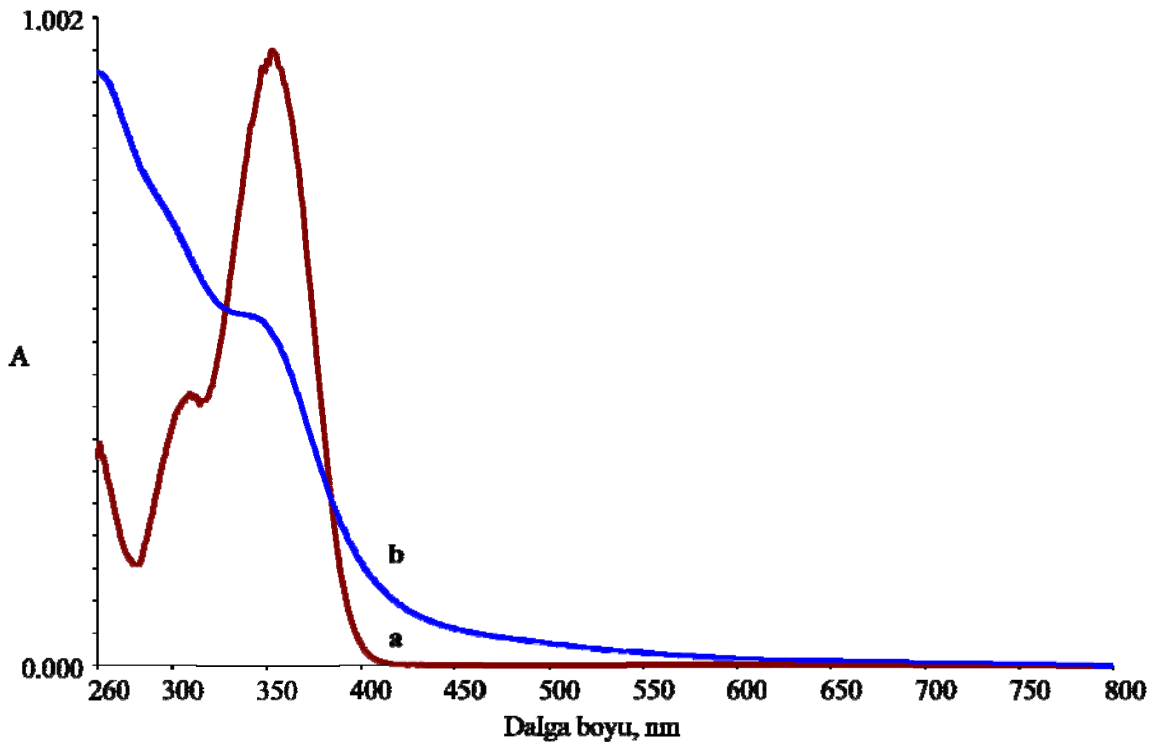
Çizelge 2. Sentezlenen maddelerin çözünürlük testi

Bileşikler	Dietil Eter	Diklor Metan	Kloroform	Etanol	Hekzan	Etil Asetat	THF	Asetonitril
3-PHMP	+	+	+	+	-	+	+	+
Poli(3-PHMP)	-	±	±	+	-	±	±	±
+: çözünmekte ±: kısmen çözünmekte -: çözünmemekte								

Sentezlenen polimerlerin, reaksiyon sonunda reaksiyona girmeden kalan monomerlerden ayrılmasında çözünürlük farkından yararlanılmıştır. Reaksiyona girmeyen 3-PHMP, dietil eter/*n*-hekzan karışımıyla ortamdan uzaklaştırılmıştır. Monomerlerle polimerlerin farklı çözücülerde çözünmesi de polimerizasyon reaksiyonunun gerçekleştiğinin bir kanıtıdır.

4.2.3. Sentezlenen bileşiklerin UV spektrumları

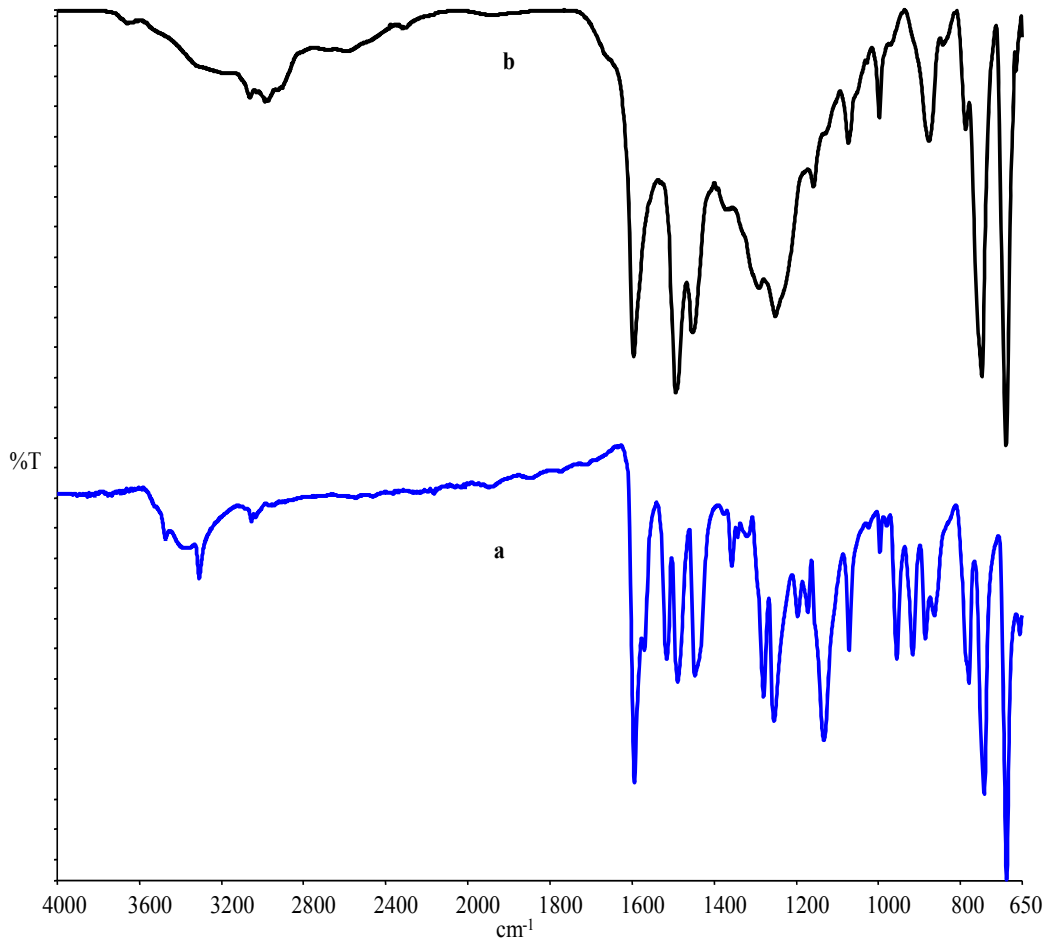
3-PHMP ve poli(3-PHMP) için elektronik absorpsiyon spektrumları, oda sıcaklığında DMSO çözücüsü içinde alındı ve spektral veriler, materyal-metot kısmında sunulmuştur. Monomerin UV-Vis spektrumu incelendiğinde 308 ve 353 nm de iki band gözlemlendi (Şekil 4.9). Bu bandlar sırasıyla benzen (-C=C-) ve azometin (-C=N-) $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine ve fenolik (-OH) ve azometin (-C=N-) gruplarının, $n \rightarrow \pi^*$ geçişlerine yorumlanabilir (Mart, 2005). Bununla birlikte, poli(3-PHMP) de 291 ve 345 nm de benzer geçişler görülür. Monomer ve polimerin UV-Vis spektrumlarının, benzerliği polimerizasyon süresince monomerin yapısını koruduğuna işaret eder. Ayrıca, poli(3-PHMP)'nin spektrumunda gözlenen 690 nm'ye kadar kayma, konjugasyonunun artmasına yorumlanabilir (Bruno ve ark., 2002; Demir ve ark., 2008).



Şekil 4.9. 3-PHMP (a) ve poli(3-PHMP)'nin (b) UV spektrumları

4.2.4. Sentezlenen bileşiklerin FTIR spektrumları

3-PHMP ve polimerinin FTIR spektrumları karşılaştırıldığında fonksiyonel gruplara ait temel piklerin aynı olduğu görülmektedir (Şekil 4.10).



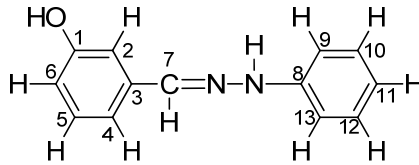
Şekil 4.10. 3-PHMP (a) ve poli(3-PHMP)'nin (b) FTIR spektrumları

3-PHMP'nin FTIR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.10.a); 1593 cm^{-1} 'de azometin grupları için karakteristik olan keskin pik gözlenmektedir. Fenol OH gruplarının kısmen geniş bandları 3472 cm^{-1} 'de, N-H grupları esneme titreşimleri 3307 cm^{-1} 'de, aromatik C-H esneme titreşim gerilimleri 3053 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. 1515 ve 1446 cm^{-1} bölgelerinde ise benzen halkası C=C bağlarının şiddetli bandları gözlemlenmektedir. Fenol C-O ve C-N titreşimleri ise 1132 ve 1253 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.10).

Poli(3-PHMP)'nin FTIR spektrumunu, monomerin FTIR spektrumuna karakteristik bandlar açısından benzemekte ancak, polimerin spektrumunda band sayıları azalmaktadır (Şekil 4.9.b). 1595 cm^{-1} 'deki pik azometin grupları için karakteristik olan şiddetli pike aittir. Bu da polimerik yapıda azometin yan gruplarının korunduğunu göstermektedir. Polimerin assosiyatif fenol OH gruplarının geniş bandları 3646 cm^{-1} 'de aromatik C-H esneme titreşim

gerilimleri 3059 cm^{-1} 'de ve C-H alifatik titreşimleri $2988\text{-}2904\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde ortaya çıkmaktadır. $1493\text{-}1451\text{ cm}^{-1}$ bölgelerinde ise benzen halkası C=C bağlarının şiddetli bandları gözlenmektedir. Fenol C-O ve C-N titreşimleri ise 1157 cm^{-1} ve 1250 cm^{-1} 'de ortaya çıkmaktadır. (Şekil 4.10).

Ayrıca, aromatik benzen halkasında süstitüsyon türlerine bağlı olarak $900\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde bulunan bandların kırmızı ötesi frekansları (Şekil 4.10) değerlendirildiğinde; monomerin FTIR spekturumunda, $742\text{ ve }688\text{ cm}^{-1}$ 'de 5 komşu hidrojen atomuna ait eğilme titreşimleri Şekil 4.10'da atom numaraları açık şekilde verilen 3-PHMP'nin 9-13 numaralı karbon atomlarına bağlı bulunan 5 komşu hidrojene karşı gelirken, 778 cm^{-1} 'deki pik 4-6 numaralı C atomlarına bağlı bulunan 3 komşu H (*m*-süstitüe) atomlarına karşılık gelmekte ve 884 cm^{-1} 'deki pik ise 2 numaralı numaralı C atomuna bağlı bulunan tek bir H atomuna karşılık gelmektedir. Monomerin FT-IR spekturumları Şekil 4.11 daki yapıyı destekler niteliktedir.



Şekil 4.11. 3-PHMP'nin C-H gruplarının numaraları

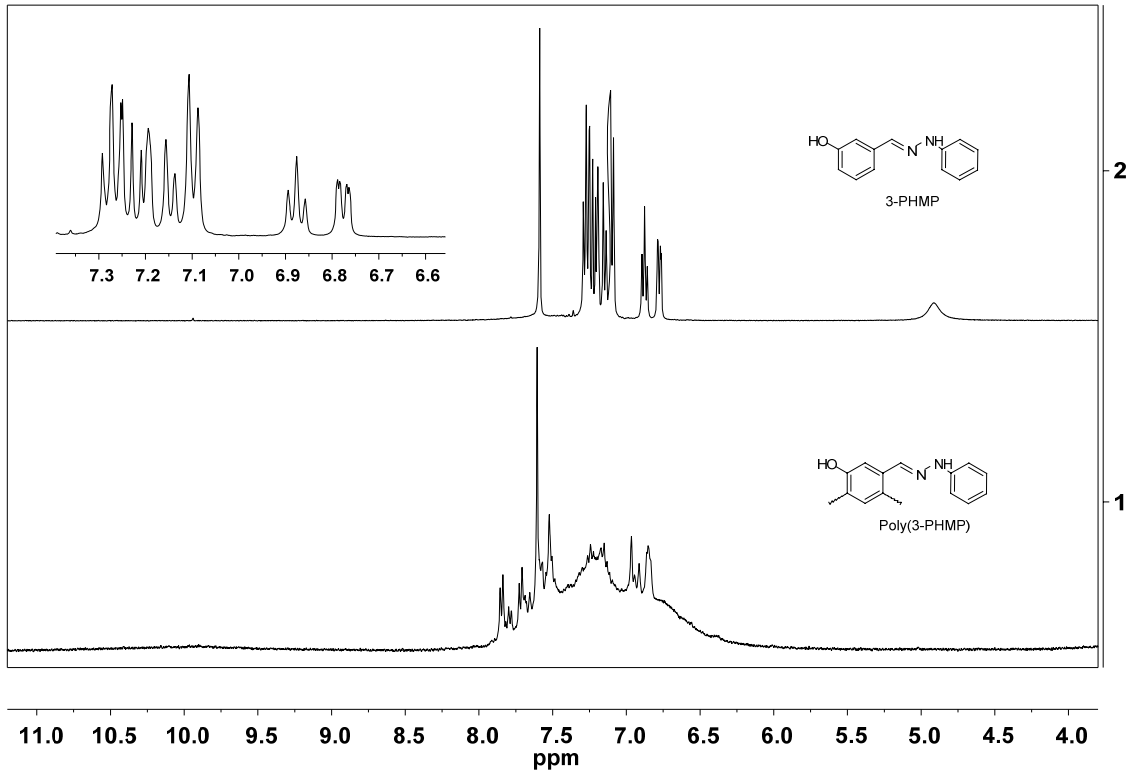
Aromatik benzen halkasında süstitüsyon türlerine bağlı olarak $900\text{-}690\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde bulunan bandların kırmızı ötesi frekansları (Silverstein ve ark., 1991; Socrates, 1994) poli(3-PHMP) açısından değerlendirildiğinde; C atomuna bağlı tek bir H atomuna karşılık gelen $\sim 880\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde pikin şiddeti önemli ölçüde artarken, C atomlarına bağlı 3 komşu H (*m*-süstitüe) atomuna karşılık gelen $\sim 780\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde pikin şiddetinin ise önemli ölçüde azaldığı görülmektedir. Ayrıca, 842 cm^{-1} bölgesinde ise yeni küçük yayvan bir pik oluştuğu görülmüştür. Bu pik, aromatik halkadaki komşu 4-5 (Şekil 3.2.2c) ve/veya 5-6 (Şekil 3.2.2b) numaralı C atomuna bağlı komşu iki hidrojen atomuna denk gelmektedir (Şekil 3.2.2 ve Şekil 4.10). Bütün bu değerlendirmeler ışığında polimerik yapının ağırlıklı olarak Şekil 3.2.2a'da gösterildiği gibi olduğu, aynı zamanda polimerik ana zincirde Şekil 3.2.2b ve Şekil 3.2.2c'deki tekrar eden birimlerinde kısmen olduğunu göstermektedir.

Ayrıca, polimerin FTIR spektrogramunda, 1100-1250 cm^{-1} bölgelerinde herhangi bir yeni pik gözlenmemiştir.

Bu da göstermektedir ki; poli(3-PHMP), literatürlerde verilen değerlerle uyumlu olarak yalnızca fenilen (C-C bağlanması) yinelenen birimleri içermektedir (Ritter ve Reihmann, 2000; Kaya, 2004).

4.2.5. Sentezlenen bileşiklerin ^1H -NMR spektrumları

3-PHMP ve polimerinin ^1H -NMR spektrumları Şekil 4.12'de verilmiştir. 3-PHMP'nin ^1H -NMR analizleri, FTIR spektrogramunu desteklemektedir. DMSO- d_6 da kaydedilen spektrogram değerleri; 7,59 (1H, s, $\text{CH}=\text{N}$), 7,35-7,20 (4H, m, ArH), 7,19 (1H, bs, OH), 7,16 (1H, d, $J = 7,5$ Hz, ArH), 7,10 (2H, d, $J = 7,6$ Hz, ArH), 6,88 (1H, t, $J = 7,2$ Hz, ArH), 6,78 (1H, dd, $J = 7,7; 2,5$ Hz, ArH), 4,91 (1H, bs, NH) ppm olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.12).



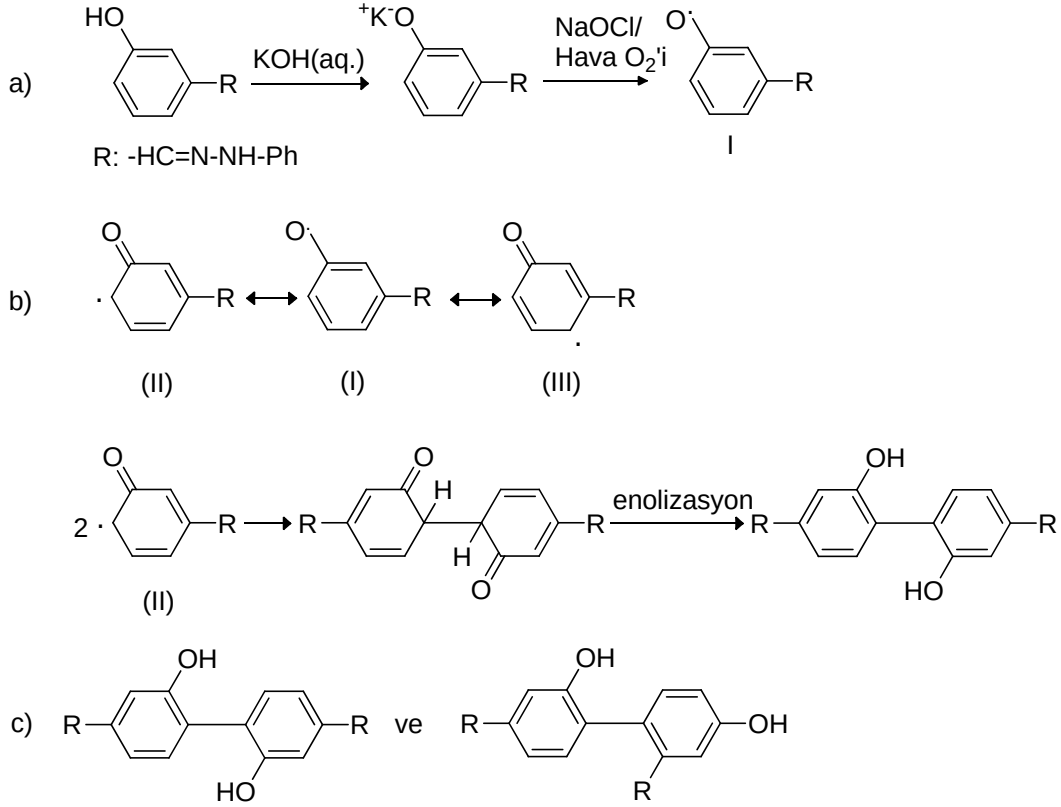
Şekil 4.12. Poli(3-PHMP) (1) ve 3-PHMP (2)'nin ^1H -NMRspektrumları

Poli(3-PHMP)'nin DMSO- d_6 'da kaydedilen ^1H -NMR spektrogram değerleri; 7,94-6,32 (10H, m, $\text{CH}=\text{N}$, OH , NH ve ArH) ppm aralığında multiplet olarak ortaya çıkmaktadır (Şekil 4.12).

4.2.6. Reaksiyon mekanizması

Polifenollerin yapısal analizleri, polimerizasyon sonucunda C-C ve C-O-C bağlanmalarından her ikisininde olduğunu göstermektedir.

Literatür verileri (Ragimov ve ark., 1989; 1997) polimerlerin oksidatif polikondenzasyonu için aşağıdaki mekanizmayı önermeye imkan verir (Şekil 4.13).



Şekil 4.13. Poli(3-PHMP)'nin oluşum mekanizması

4.2.7. Poli(3-PHMP)'nin SEC (büyükölükçe ayırma kromatografisi) analizleri

SEC analizine göre sentezlenen polimerin, sayıca ortalama mol kütlesi (M_n), kütlece ortalama mol kütlesi (M_w) ve heterojenlik indeksi (HI) değerleri Çizelge 3'te verilmiştir. Çizelge 3'te görüldüğü gibi, poli(3-PHMP) bimodal karakterde olup, iki fraksiyon olarak görülmektedir. Ortalama değerlere göre, sentezlenen polifenol oldukça yüksek mol kütlesi değerlerine sahiptir. Elde edilen bu sonuçlar, polimerik yapının oluştuğunun bir başka kanıtıdır.

Bu sonuçlar, diğer *m*-süstitüe poli(fenoksi-imin) ve/veya poli(fenoksi-ketimin)lerin M_n ve M_w değerleri ile kıyaslandığında; poli(3-PHMP)'nin O-B-3'-HA (Kaya, 2004) ve poli(3-PHEP)'den (Demir, 2013) daha uzun zincirli bir polifenol olduğu görülmektedir.

Çizelge 3. Poli(3-PHMP)'nin mol kütlesi dağılım değerleri parametreleri

Bileşikler	Toplam			Fraksiyon I				Fraksiyon II			
	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	HI	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	HI	%	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	HI	%
Poli (3-PHMP) ^a	15,888	16,843	1,06	24,230	25,560	1,05	52	6,850	7,400	1,08	48
Poli (3-PHMP) ^b	17,912	19,893	1,11	22,670	26,920	1,19	39	14,870	15,400	1,04	61

^a NaOCl

^b Hava oksijeni (Benzer tepkime koşullarına rağmen)

4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Özelliklerinin İncelenmesi

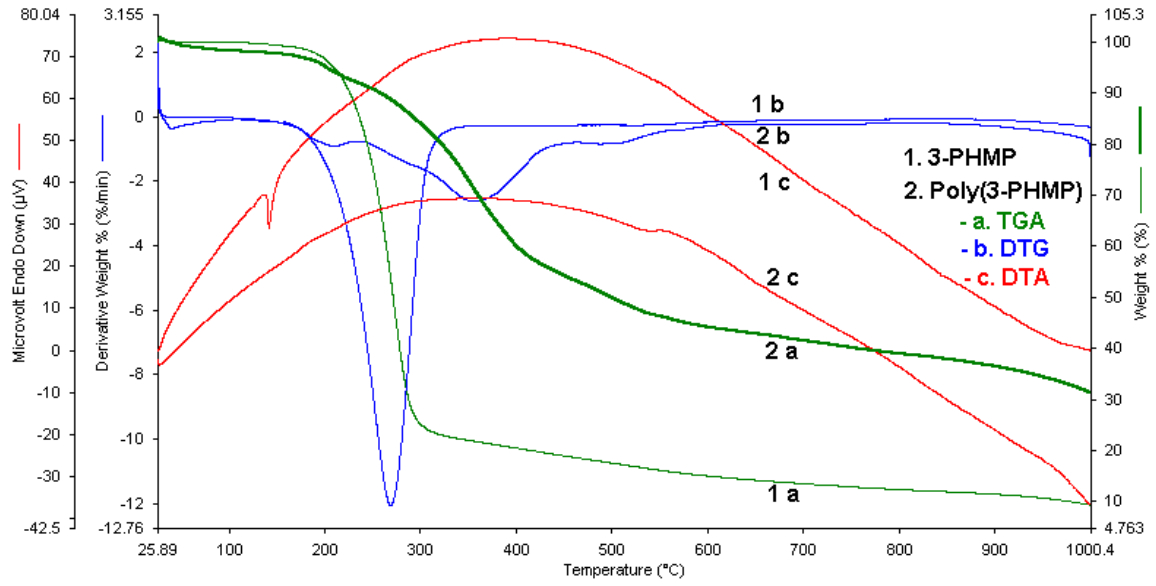
4.3.1. Termal özellikleri

Monomer ve polimerin TGA-DTG-DTA eğrileri Şekil 4.14'de verilmiş olup, elde edilen veriler Çizelge 4'te özetlenmiştir.

Çizelge 4. Monomer ve polimerin termal bozunma değerleri

Bileşikler	T _{başlangıç} (°C)	%50 kütle kaybı (°C)	1000 °C' de Karbon Atık (%)
3-PHMP	123	270	9,3
Poli(3-PHMP)	151	500	32

Polifenoller, higroskopik özellikte oldukları için yapısında absorbe su molekülleri içermektedir (% 2,5) (Bruno ve ark., 2002; Kaya ve ark., 2006). Absorbe su moleküllerinin termal olarak kaybı, poli(3-PHMP)'nin ilk bozunma sıcaklığının 3-PHMP'den daha düşük görünmesine neden olmaktadır.



Şekil 4.14. Monomerin (1) ve polimerin(2) TGA-DTG-DTA eğrileri {Derivative weight % :

kütlece % (türev), Weight % : kütlece %, Mikrovolt endo down : microvolt azalan, Temperature: sıcaklık}

Ancak, sıcaklığın artırılmasıyla, poli(3-PHMP)'nin % 50 kütle kaybı 3-PHMP'nin kinden daha düşük kalmaktadır. Benzer şekilde, poli(3-PHMP)'nin karbon atık miktarı da monomeren den daha yüksek olmuştur. Poli(3-PHMP)'nin ilk bozunma sıcaklığı 3-PHMP ile karşılaştırıldığında, daha düşük olmasına rağmen, polimerin daha yüksek karbon atık ve % 50 bozunma sıcaklığına sahip olduğu görülmektedir. Ayrıca, monomerlerin DTA eğrisin de 142 °C'de bir endotermik pik gözlenmiştir (Şekil 4.14).

4.3.2. Optik özellikleri

3-PHMP ve poli(3-PHMP), UV-Vis bölgesinde absorpsiyon spektrumuna sahiptir (Şekil 4.9). Şekil 4.9'da görülebileceği gibi, poli(3-PHMP) yaklaşık 690 nm'ye kayan geniş bir absorpsiyon bandı gösterir. Poli(3-PHMP)'nin absorpsiyon eşiği 3-PHMP'ye göre konjugasyonu arttığı için daha yüksek dalga boyuna kayar. 3-PHMP ve poli(3-PHMP) için absorpsiyon eşiklerinden (Vanderzande ve ark., 2004) hesaplanan optik band boşluğu (E_g) değerleri sırasıyla 3,15 ve 2,98 eV'dur. Beklenildiği gibi polimer, monomeren den daha düşük optik band boşluğuna sahiptir.

4.3.3. Elektrokimyasal özellikleri

Şekil 4.15, monomer ve polimerin CV eğrilerini gösterir. HOMO-LUMO enerji seviyeleri ve elektrokimyasal band boşlukları (E_g'), aşağıda gösterildiği gibi, oksidasyon onset (E_{ox}) ve redüksiyon onset (E_{red}) değerleri kullanılarak tahmin edildi (Cervini ve ark., 1997).

$$E_{HOMO} = -(4,39 + E_{ox})$$

$$E_{LUMO} = -(4,39 + E_{red})$$

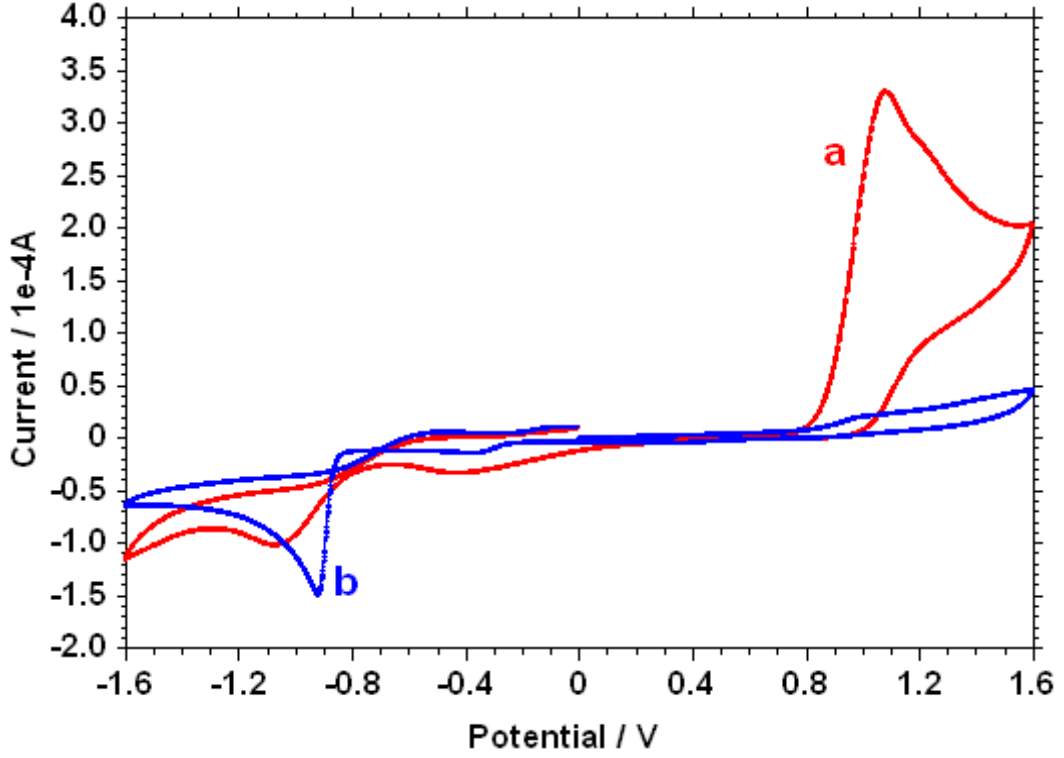
$$E_g' = E_{LUMO} - E_{HOMO}$$

3-PHMP ve poli(3-PHMP), oksidasyon ve redüksiyon bölgelerinin herbirinde elektrokimyasal olarak aktiftir. Monomer ve polimerin elektrokimyasal verileri Çizelge 5'te listelenmiştir.

Çizelge 5. Monomer ve polimer için elektrokimyasal veriler

Bileşikler	$E_{ox}(V)$	$E_{red}(V)$	$HOMO(eV)$	$LUMO(eV)$	$E_g'(eV)$
3-PHMP	1,072	-1,061	-5,972	-3,329	2,64
Poli(3-PHMP)	1,015	-0,927	-5,405	-3,463	1,94

Şekil 4.15 ve Çizelge 5'te görüldüğü gibi, poli(3-PHMP)'nin yapısındaki poli konjugasyondan dolayı monomerle kıyaslandığında daha düşük band boşlukluğuna sahiptir, HOMO enerji seviyesini artırması ve LUMO enerji seviyesinin azalması sonucu daha düşük band boşluklarında gerçekleşir. Poli(3-PHMP) için ölçülen E_g' değeri, diğer NO (Kaya ve Yıldırım, 2007), N2O (Demir, 2012;2013) ve N2O2 (Kaya ve ark., 2010) türü Schiff bazlı polifenollere nazaran düşüktür. Bu polifenoller arasında en düşük band boşluğu 1,52 eV olarak bulundu (Demir, 2012). Yapılan bu çalışmada elde edilen sonuçlar literature değerleri ile uyumludur. Daha düşük band boşluklarının HOMO ve LUMO enerji seviyeleri arasındaki elektronik geçişleri kolaylaştırdığı bilinmektedir. Aynı zamanda, polimerlerin monomerden daha elektro iletken olmasını sağlar.



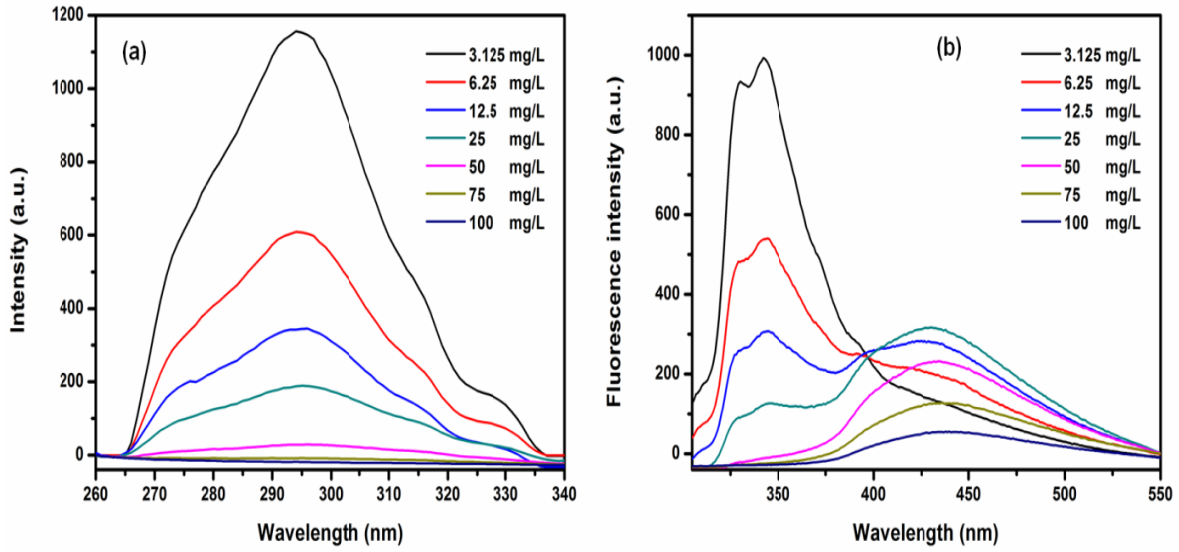
Şekil 4.15. 3-PHMP'nin (a) ve poli(3-PHMP)'nin (b) döngüsel voltamogramları {*Potential* : potansiyel, *Current* : akım}

4.3.4. Poli(3-PHMP)'nin iletkenlik ölçümleri

Poli(3-PHMP)'nin iletkenlik ölçümleri, dört nokta prob tekniğiyle bir elektrometre kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Poli(3-PHMP)'nin iletkenlik değeri yaklaşık $3,2 \times 10^{-2}$ S/cm olarak bulunmuştur. Elde edilen bu sonuca göre; poli(3-PHMP), diğer poli(fenoksi-imin)ler arasında elde edilen en yüksek iletkenlik değeri olan $5,86 \times 10^{-5}$ S/cm den daha düşük değere sahiptir (Kaya ve Koça, 2009). 10^{-2} S/cm civarında elde edilen iletkenlik değeri literatürdeki *o*-, *m*- ve *p*-sübstitüe poli(fenoksi-imin) lerin elde edilen değerleriyle kıyaslandığında poli(3-PHMP)'ye ait değer en yüksek olduğu görülebilir. Bu durum fenilhidrazono yan grubunun konjugasyonu arttırılmasından kaynaklanabilir. Bu özelliğinden dolayı poli(3-PHMP), diğer imin-sübstitüe polifenollerle kıyaslandığında bir adım öne çıkmaktadır. Elde edilen iletkenlik değeri literatürle uyum içerisindedir.

4.3.5. Poli(3-PHMP)'nin floresans özellikleri

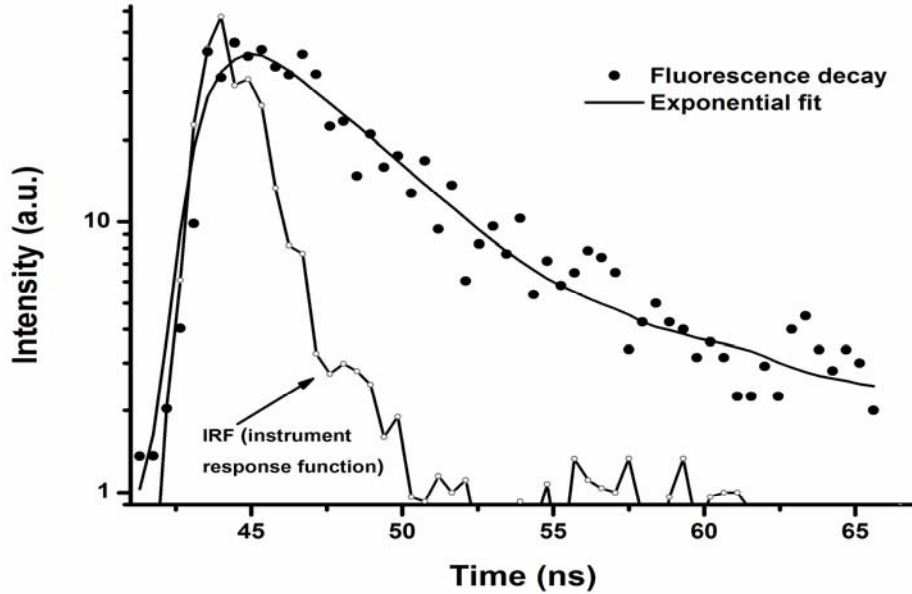
Poli(3-PHMP)'nin, floresans özellikleri oda sıcaklığında DMF içerisinde incelenmiştir. Polimerin floresans spektrumları, floresans özellikleri üzerine polimer konsantrasyonunun etkisi incelenebilsin diye çeşitli konsantrasyonlarda alınmıştır. Bu bağlamda, polimerin konsantrasyonu DMF içerisinde 100,0 mg/L, 3,125 mg/L arasında değiştirilmiştir. Şekil 4.16 poli(3-PHMP)'nin bir DMF çözücüsü içerisindeki uyarılma ve floresans spektrumlarını gösterir.



Şekil 4.16. Poli(3-PHMP)'nin DMF çözelti içinde, farklı konsantrasyonlarda (a) uyarılma spektrumunu $\lambda_{em}=343$ nm ve (b) floresans spektrumu $\lambda_{ex}=300$ nm {Intensity :şiddet, Wavelength : dalga boyu, Fluorescence Intensity : floresans şiddeti}

Şekil 4.16 göz önüne alınacak olursa, floresans ve uyarılma şiddeti poli(3-PHMP)'nin konsantrasyonuna bağlıdır. Çünkü, poli(3-PHMP)'nin DMF'deki düşük konsantrasyonu güçlü floresansa sahiptir. Uyarılma spektrumunda Şekil (4.16a) yaklaşık 295 nm'de, bir uyarılma bandı görüldü ve onun bağıl şiddeti DMF'deki polimerin konsantrasyonunun artmasıyla azaldı. Aksine, polimerin konsantrasyonuna bağlı olarak poli(3-PHMP)'nin floresans özellikleri dikkat çekicidir (Şekil 4.16b). Polimer konsantrasyonunun seyreltilmesiyle yaklaşık 343 nm'de şiddetli bir floresans bandı gözlemlendi. DMF'deki poli(3-PHMP)'nin konsantrasyonu artırıldığında 343 nm'deki floresans bandının azaldığı ve yaklaşık 430 nm'de yeni bir floresans bandı görüldü. Polimerin floresans spektrumundaki

değişiklik, yüksek konsantrasyonlarda DMF içerisindeki poli(3-PHMP)'nin moleküllerinin düzenlenmesine yorumlanabilir. DMF'deki 3-PHMP'nin floresans spekturumu Şekil 4.16a da ilave olarak verilmiştir. DMF'deki 3-PHMP'nin başlıca floresans bandı yaklaşık 393 nm civarındadır ve 3-PHMP'nin floresans şiddeti 3-PHMP'nin artmasıyla güçlü bir şekilde söndürüldü. Poli(3-PHMP)'nin maksimum floresans bandının elde edilen sonuçlarla kıyaslandığında polimerin konjugasyonunun etkisinden dolayı kırmızıya kaydığı gözlemlendi (Şekil 4.16b). Ayrıca, orta ölçekli bir polimer konsantrasyonunda (25,0 mg/L), DMF'deki poli(3-PHMP)'nin floresans yarılanma zamanı belirlensin diye polimer örneklerinin floresans bozulma spekturumu 337 nanometrelik bir uyarılma dalga boyunda kaydedildi.



Şekil 4.17. DMF içerisinde poli(3-PHMP)'nin floresans bozunması ($\lambda_{ex}=337\text{nm}$ 'de) {Intensity : şiddet, Fluorescence decay : floresans bozunma, Exponential fit : üstel uyum, Time : zaman, IRF (Instrument response function) : tepki fonksiyonu}

DMF'deki 3-PHMP'nin floresans bozunmasının üstel analizi kabul edilebilir istatistiksel χ^2 değerleriyle tekli-üstel bozunmalarına bağlanmıştır (Şekil 4.17). Bir sonuç olarak DMF'deki poli(3-PHMP)'nin floresans yarılanma süresi 2,88 ns olarak hesaplanmıştır ($\chi^2=1,12$).

Aynı koşullar altında DMF'deki 3-PHMP'nin yarılanma süresi 0,92 ns olarak bulunmuştur ($\chi^2=1.10$). DMF'deki poli(3-PHMP)'nin daha yüksek yarılanma ömrünün, monomere kıyasla daha yüksek olmasının nedeni, polimerdeki konjugasyonun artmasına yorumlanabilir.

4.3.6. Antimikrobiyal aktiviteleri

Sentezlenen monomer ve polimerin geleneksel disk difüzyon yöntemi ile bazı standart suşlara göre antimikrobiyal aktiviteleri test edildi. Maddelerin antimikrobiyal aktiviteleri Çizelge 6'da sunulmuştur.

Çizelge 6. 3-PHMP ve poli(3-PHMP)'nin antimikrobiyal aktiviteleri

Mikroorganizmalar	3-PHMP		Poli(3-PHMP)		Kontrol	
	100 (µg/disc)	200 (µg/disc)	100 (µg/disc)	200 (µg/disc)	Chl (30 µg/disc)	Nys (100 U)
<i>Sarcina lutea</i> ATCC 9341NA	22	25	0	0	35	NT
<i>E. aerogenes</i> ATCC 13048	0	0	0	0	35	NT
<i>B. subtilis</i> ATCC 6633	17	18	0	0	14	NT
<i>E. coli</i> ATCC 39628	18	28	0	0	21	NT
<i>Serratia marcescens</i> *	0	9	0	0	34	NT
<i>E. feacalis</i> ATCC 29212	25	26	0	15	23	NT
MRSA*	14	16	0	0	44	NT
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> *	0	0	0	0	0	NT
<i>Klebsiella pneumonia</i> *	8	8	0	0	22	NT
<i>Saccharomyces cerevisiae</i>	15	20	0	0	NT	18
<i>Candida albicans</i> *	16	17	0	0	NT	18

Sembol: *, izole klinik. **Kısaltmalar:** NT, Test Edilmedi; Chl, Kloramfenikol (30 µg/disc); Nys, nistatin.

Sonuçlar göstermiştir ki; 3-PHMP *E.aerogenes* ve *Pseudomonas aeruginosa* dışındaki tüm test edilmiş mikroorganizmalara karşı antimikrobiyal aktiviteye sahiptir. Buna karşılık, polimer ise, test edilen mikroorganizmalar üzerinde herhangi bir antimikrobiyal etkiye sahip değildir. Poli(3-PHMP)'nin sadece *E.Feacalis* karşı inhibitör etkisi gözlenmiştir. Çizelge 6'da da görüldüğü gibi, monomer inhibitör etkiye sahip iken, polimer değildir. Bu durum, uzun zincir yapısına sahip polimerin hücre içerisine girememesiyle açıklanabilir.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Fenilhidrazono yan gruplu bir *m*-sübstütie polifenol olan poli(3-PHMP) oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı, süre ve konsantrasyonun polimer verimi üzerine etkili olduğu gözlenmiştir. Yapısında reaktif hidroksil ve imin grubu bulunduran poli(3-PHMP); DMSO, DMF ve etanol gibi polar organik çözücülerde hemen çözünmektedir. Bu özelliği sayesinde reçinelerin sentezi, kopolimer sentezi ve film oluşturma gibi kullanım alanları bulabileceklerdir. Gözlemlenen band boşlukları (1,94 eV), polimerin güneş pili uygulamaları için ümit verici nitelikte olduğunu göstermektedir. Polimer, dikkate değer bir şekilde elektriksel iletkenlik ve iyi floresans özellik göstermektedir. Poli(fenoksi-imin) veya poli(fenoksi-ketimin)lerin floresans yarılanma süreleri bu çalışmayla ilk kez ortaya koyulmuştur. Elektriksel iletkenlik değerleri, oksidatif polikondenzasyon metodunun elektroaktif polimerin eldesi için önemli bir yöntem olduğunu göstermiştir. Poli(3-PHMP), bu özelliklerinden dolayı yarı iletken materyal ve güneş pili hücreleri de kullanım gibi çeşitli alanlarda uygulama imkânı bulabilecektir.

KAYNAKLAR

- Akkara, J.A., Senecal, K.J., Kaplan, D.L., 1991. Synthesis and characterization of polymers produced by horseradish peroxidase in dioxane. *Journal of Polymer Science Pata-Polymer Chemistry*, 29, s.1561-1574.
- Baysal, B., 1981. *Polimer Kimyası*, ODTÜ yayınları. Ankara
- Bruno, F.F., Nagarajan, R., Kumar, J., Samuelson L.A., 2002. Novel enzymatic polyethylene oxide-polyphenol system for ionic conductivity. *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry*, A39, s.1061-1068.
- Cervini, R., Li, X.C., Spencer, G.W.C., Holmes, A.B., Moratti, S.C., 1997. Electrochemical and optical studies of PPV derivatives and poly(aromatic oxadiazoles). *Synthetic Metals*, 84, s.359-360.
- Demir, H.Ö., 2000. *o*-Tolilazometinfenolün oksidatif kondensasyon reaksiyonu ve ürünlerinincelenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Kahramanmaraş. 101s.
- Demir, H.Ö., Kaya, İ., Saçak, M., 2006. Synthesis and characterization of a pyridine-containing Schiff base oligomer. *Chemical Bulletin*, 55, s.1852-1855.
- Demir, H.Ö., Kaya, İ., Saçak, M., 2008. The oxidative polycondensation of 2-[(4-pyridilmethylene)-imino]phenol by molecular O₂ in alkaline medium: synthesis and characterization. *Polymer Bulletin*, 60, s.37-48.
- Demir, H.Ö., 2012. A novel polyphenol: synthesis, characterization and investigation of its thermal and electrochemical properties. *Polymer Journal*, 44, s.699-705.
- Demir, H.Ö., 2013. Ketimine substituted polyphenol: synthesis, characterization and of its thermal and electrochemical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 127, s.5037-5044.
- Doğan, F., Kaya, İ., Bilici, A., 2011. Azomethine-based phenol polymer: Synthesis, characterization and thermal study. *Synthetic Metals* 161, s.79–86.
- Furniss, B.S., Hannaford, A.J., Smith, P.W.G., Tatchell, A.R., 1989. *Vogel's Textbook Practical Organic Chemistry*, Wiley: New York, Fifth Edition Chapter 6.
- Gür, B., Meral, K., 2013. The effect of poly(vinyl alcohol) on the photophysical properties of pyronin dyes in aqueous solution: A spectroscopic study. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 101, s.306-313.
- Hamamoto, K., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., 2009. Polymerization of phenol derivatives by the reduction of gold ions to gold metal. *Reactive & Functional Polymers*, 69, s.694-697.
- Higashimura, H., Kubota, M., Shiga, A., Kodera, M., Uyama, H., Kobayashi, S., 2000. A radical-controlled oxidative polymerization of 4-phenoxyphenol catalyzed by a dicopper complex of a dinucleating ligand. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 161, s.233–237.

- Iwan, A., Sek, D., 2008. Processible polyazomethines and polyketanils: From aerospace to light-emitting diodes and other advanced applications. *Progress in Polymer Science*, 33, s.289-345.
- Karcioğlu, L., Tanış, H., Çömlekcioglu, N., Dıraz, E., Kireççi, E., Aygan, A., 2011. Antimicrobial activity of *salvia trichoclada* in southern Turkey. *International Journal of Agriculture and Biology*, 13, s.134-136.
- Kaya, İ., Vilayetoğlu, A.R., Mart, H., 2001. The Synthesis and properties of oligosalicyl aldehyde and its Schiff base oligomers. *Polymer*, 42, s.4859-4865.
- Kaya, İ., Vilayetoğlu, A.R., Topak, H., 2002. Synthesis of oligo-*ortho*-azomethinephenol and its oligomer-metal complexes: Characterization and application as anti-microbial agents. *Journal of Applied Polymer Science*, 85, s.2004-2013.
- Kaya, İ., 2004. Synthesis, characterization, and optimum reaction conditions of oligo-benzylidene-3'-hydroxyaniline. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 9, s.137-151.
- Kaya, İ., Koyuncu, S., Şenol, D., 2006. Conductivity and band gap of oligo-2-[(4-fluorophenyl) imino methylene] phenol and some of its oligomer-metal complexes. *European Polymer Journal*, 42, s.3140-3144.
- Kaya, İ., Çulhaoğlu, S., Gül, M., 2006. Synthesis, characterization, conductivity and thermal degradation of oligo-2-[(4-morpholin-4-yl-phenyl)imino]methylphenol and its oligomer-metal complex compounds. *Synthetic Metals*, 156, s.1123-1132.
- Kaya, İ., Bilici, A., Saçak, M., 2006. Synthesis, characterization, and antimicrobial properties of oligo-4-[(pyridine-3-yl-methylene) amino] phenol. *Journal of Applied Polymer Science*, 102, s.3327-3333.
- Kaya, İ., Yıldırım, M., 2007. Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity, and band gap of a new aromatic polyether containing an azomethine as a side. *Journal of Applied Polymer Science*, 106, s. 2282-2289.
- Kaya, İ., Aydın, A., 2008. Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gaps of monomer and oligo-4-[(thien-2-ylmethylene)amino]phenol. *Polymers* 71. s.1618-7229.
- Kaya, İ., Bilici, A., Saçak, M., 2010. oxidative polymerization of N₂O₂ type schiff base monomer and Its metal complexes: Synthesis and thermal, optical and electrochemical properties. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 20, s.124-133.
- Kaya, İ., Doğan, F., 2010. Synthesis, characterization, and thermal degradation process of poly-4-[(4-hydroxy-2-methylphenyl)iminomethyl]-2,6-dimethylphenol. *Polimery*, 55, s.646-654.
- Kaya, İ., Yıldırım, M., Aydın, A., 2011. A new approach to the Schiff base-substituted oligo phenols: The electrochromic application of 2-[3-thienylmethylene]aminophenol based co-polythiophenes. *Organic Electronics*, 12, s.210-218.

- Kobayashi, S., Higashimura, H., 2003. Oxidative polymerization of phenols revisited. *Progress in Polymer Science*, 28, s.1015-1048.
- Koça, S., 2004. Oligo-N-2-amino-3-hidroksipridin ve onun Schiff bazı oligomerlerinin optimum reaksiyon şartları ve termal özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Çanakkale. 72s.
- Koça, S., 2009. İmin içeren oligomer bileşiklerinin sentezi, karakterizasyonu ve bazı fiziksel özellikleri. Doktora Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Çanakkale. 198s.
- Kovacic, P., Kyriakis, A., 1962. Polymerisation of benzene to *p*-polyphenyl. *Tetrahedron Letters*, No. 11, s.467-469.
- Koyuncu, S., 2003. Oligo-N-4-aminopiridinil salisilaldimin'in oksidatif polikondenzasyon ile sentezi ve özelliklerinin belirlenmesi. Yüksek Lisans Tezi. Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Çanakkale. 78s.
- Kurbanova, R., Mirzaoglu, R., Karataş, İ., Kara, H., 1996. Polimer Kimyası. Selçuk Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Ders Kitabı No:15, Konya. 17-19.
- Mart, H., Saçak, M., Yürük, H., Şahmetlioğlu, E., Vilayetoğlu, A.R., 2004. Synthesis and properties of novel Schiff base oligomers based on oligo-4-Hydroxybenzaldehyde. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 42, s.1120-1125.
- Mart, H., 2005. Oligo-ortho-chloroazomethinephenol and its metal complexes: Synthesis, characterization, antimicrobial and thermal properties. *Journal of Macromolecular Science Part A: Pure and Applied Chemistry*, 42, s.1197-1206.
- Mart, H., 2006. Oxidative polycondensation reaction. *Designed Monomers and Polymers*, 9, s.551-588.
- Mamedov, B.A., Vidadi, Yu.A., Alieva, D.N., Ragimov, A.V., 1997. Paramagnetism and electrical conductivity centre relation in semiconductor oligoresorcinol. *Polymer International*, 43, s.126-128.
- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A., Mustafaeva, Sh.I., 1989. Oxidative polycondensation of 8-oxyquinoline alcoholate. *Polymer*, Vol.60, s.1851-1855.
- Ragimov, A.V., Mamedov, B.A., Gasanova, S.G., 1997. New efficient dielectric and antistatic materials based on oligoaminophenols. *Polymer International*, 43, s.343-346.
- Ritter, H., Reihmann, M.H., 2000. Enzymatically catalyzed synthesis of photocrosslinkable oligophenols. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201, s.1593-1597.
- Saçak, M., 2008. Polimer Kimyası (4.Baskı). Gazi Kitabevi, Ankara.

- Sharma, G.D., Sandogaker, S.G., Roy, M.S., 1996. Electrical and photoelectrical properties of poly(phenyl azomethine furane) thin films devices. *Thin Solid Films*, 278, s.129-134.
- Silverstein, R.M., Bassler, G.C., Morrill, T.C., 1991. Spectrometric identification of organic compounds, Wiley, New York.
- Socrates, G., 1994. Infrared Characteristic Group Frequencies, John Wiley & Sons, New York.
- Taniş, H., Aygan, A., Dıġrak, M., 2009. Antimicrobial activity of four nigella species grown in southern Turkey. *International Journal of Agriculture and Biology*, 11, s.771-774
- Tonami, H., Uyama, H., Kobayashi, S., Kubota, M., 1999. Eroxidase-catalyzed oxidative polymerization of *m*-substituted phenol derivatives. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 200, s.2365-2371.
- Vanderzande, D., Colladet, K., Nicolas, M., Goris, L., Lutsen, L., 2004. Modelling the short-circuit current of polymer bulk heterojunction solar cells. *Thin Solid Films*, 451, s.7-11.
- Vural, U.S., Mart, H., Demir, H.Ö., Sarıöz, O., Muradoġlu, V., Koç, M.C., 2006. Synthesis and characterization of thermally stable oligomer-metal complexes of copper(II), nickel(II), zinc(II) and cobalt(II) derived from oligo-*p*-nitrophenylazomethine phenol. *Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia*, 20, s.219-226.

ÖZ GEÇMİŞ

Kişisel Bilgiler

Adı, Soyadı : Tahir AĞIRGÖTÜREN

Uyruğu : T.C.

Doğum Tarihi ve Yeri : 01.03.1978 - K.MARAŞ

Telefon : 0 (505) 741 31 42

e-posta : tahirkimya@yahoo.com

İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görevi
2000-	Milli Eğitim Bakanlığı	Öğretmen

Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet Tarihi
Lisans	KSÜ/Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü	2000
Lise	Kahramanmaraş Lisesi	1996

Yabancı Dil

İngilizce

Tezden Yapılan Yayınlar

Demir, H.Ö., Agirgoturen, T., Meral, K., Ozaytekin, I., Aygan, A., Kucukturkmen C., Ozhallac M. 2013. Synthesis of a Novel *m*-Substituted Poly(Phenoxy-Imine) and Investigation of its Fluorescence and Some Properties. Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry, A. 50(7), DOI:10.1080/10601325.2013.792210 (*baskıda*).