

T.C.
ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
YÜKSEK LİSANS TEZİ

YÜKSEK MOL KÜTLELİ ANTİOKSİDANLARIN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Esratur YÜKSEL

Kimya Anabilim Dalı

Tezin Sunulduęu Tarih: 15/01/2018

Tez Danışmanı:

Doç. Dr. Ali BİLİCİ

ÇANAKKALE

Esranur YÜKSEL tarafından Doç. Dr. Ali BİLİCİ yönetiminde hazırlanan ve 15/01/2018 tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Yüksek Mol Kütleli Antioksidanların Sentezi ve Karakterizasyonu**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oybirliği/oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

JÜRİ

Doç. Dr. Ali BİLİCİ

.....

Başkan

Yrd. Doç. Dr. Fatih DOĞAN

.....

Üye

Yrd. Doç. Dr. Halil İbrahim GEÇİBESLER

.....

Üye

Prof. Dr. Levent GENÇ

Müdür

Fen Bilimleri Enstitüsü

Sıra No:.....

Bu çalışma Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince Desteklenmiştir. Proje Numarası: FYL-2016-674

İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI



Bu tezde görsel, işitsel ve yazılı biçimde sunulan tüm bilgi ve sonuçların akademik ve etik kurallara uyularak tarafımdan elde edildiğini, tez içinde yer alan ancak bu çalışmaya özgü olmayan tüm sonuç ve bilgileri tezde kaynak göstererek belirttiğimi beyan ederim.

Esranur YÜKSEL

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince benden yardımlarını esirgemeyen saygı değer danışman hocam Doç. Dr. Ali BİLİCİ'ye ve hayat boyu desteğini aldığım değerli aileme sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimince desteklenmiştir (Proje Numarası: FYL-2016-674). Antioksidan analizlerin gerçekleştirilmesindeki katkılarından dolayı Yrd. Doç. Dr İbrahim Halil GEÇİBESLER'e, sentezlenen maddelerin çeşitli ölçümlerinin alınmasındaki yardımlarından dolayı Prof. Dr İsmet KAYA'ya teşekkür ederim.

Esranur YÜKSEL
Çanakkale, Ocak 2018

SİMGELER VE KISALTMALAR

1	4-(((7-Hidroksi naftelen-1-il)imino)metil)benzen-1,2-diol
2	4-(((7-Hidroksi naftelen-1-il)imino)metil)benzen-1,3-diol
3	Poly-4-(((7-Hidroksi naftelen-1-il)imino)metil)benzen-1,2-diol
4	Poly-4-(((7-Hidroksi naftelen-1-il)imino)metil)benzen-1,3-diol
HRP	Horse radish peroksidaz
NMP	N-Metil-2-pirolidon
THF	Tetrahidrofuran
DMSO	Dimetil sülfoksit
H ₂ O ₂	Hidrojen peroksit
FT-IR	Forier transform infrared spektroskopisi
UV-GB	Ultraviole görünür bölge spektroskopisi
TG	Termogravimetrik analiz
DTA	Diferansiyel termal analiz
DTG	Diferansiyel termal gravimetri
NMR	Nükleer manyetik rezonans
GPC	Jel geçirgenlik kromatografisi
CV	Döngüsel voltametri
DPPH	2,2-Difenil-1-pikril hidrazil
ABTS	2,2'-Azinobis (3-etilbenzotiyazolin-6-sulfonik asit)
I _{em}	Emisyon şiddeti
λ _{em}	Emisyon dalga boyu
FRAP	Demir iyonları indirgeme gücü
FOX	Demir oksidasyon-ksilenol
FTC	Ferrik tiosiyonat
TEAC	Trolox eşdeğeri antioksidan kapasitesi
HAT	Hidrojen atom transferi
SET	Tek elektron transferi
XPS	X-ışınları fotoelektron spektroskopisi
MCP	Metal bağlama gücü
EC ₅₀	Yarı inhibasyona karşılık gelen konsantrasyon değeri

ÖZET

YÜKSEK MOL KÜTLELİ ANTİOKSİDANLARIN SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Esranur YÜKSEL

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Ali BİLİCİ

15/01/2018, 53

Yapılan çalışmada, fenol esaslı iki fonksiyonel Schiff bazı monomeri, 8-amino-2-naftol ile 2,4 dihidroksi benzaldehit ve 3,4 dihidroksi benzaldehit bileşiklerinin kondenzasyonu ile sentezlendi. Elde edilen bu iki monomerin bazik ortamda, sodyum hipoklorit varlığında oksidatif polimerizasyonları gerçekleştirildi. Monomer ve polimerler UV-GB, FT-IR, NMR, GPC, CV, floresans ve iletkenlik analizleri ile karakterize edildi. Bileşiklerin ısısal stabiliteleri TG/DTG-DTA ölçümleri ile belirlendi.

Hem monomerlerin hemde polimerlerin DPPH serbest radikal süpürüm aktiviteleri incelendi. Sentezlenen bileşikler arasında poli-(4-(((7-hidroksi-1-il) imino) metil) benzen-1,2 diol)'ün (3) en yüksek antioksidan aktiviteye sahip olduğu belirlendi.

Anahtar sözcükler: Oksidatif Polimerizasyon, Schiff Bazı, Antioksidan, Isısal Kararlılık

ABSTRACT

THE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ANTIOXIDANTS WITH HIGH MOLECULAR MASS

Esranur YÜKSEL

Çanakkale Onsekiz Mart University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Master of Science Thesis in Chemistry Science

Advisor: Assoc. Prof. Dr. Ali BİLİCİ

15/01/2018, 53

In here, two Schiff base monomers were obtained by condensation reaction of appropriate amine (8-amino-2-naphtol) and aldehyde compounds (2,4-dihydroxy benzaldehyde and 3,4-dihydroxybenzaldehyde). These monomers obtained were oxidized in presence of sodium hypochloride solution (oxidant). All compounds were characterized with the different analytical techniques including NMR, UV-GB, FT-IR, GPC, fotoluminescence analyses and conductivity measurements. The thermal properties of products were analyzed using TG/DTG-DTA measurements.

In addition, the antioxidant capaties of both monomers and polymers were evaluated using DPPH radical scavenging method. It has been found from that the compound 3,poly(4-(((7-hydroxy-1-yl)imino)methyl)benzene-1,2diol), had highest antioxidant potential among the studied samples.

Keywords: Oxidative Polymerization, Schiff Base, Antioxidant, Thermal Stability

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

TEZ SINAVI SONUÇ FORMU	ii
İNTİHAL (AŞIRMA) BEYAN SAYFASI.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
SİMGELER VE KISALTMALAR	v
ÖZET	vi
ABSTRACT.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
ÇİZELGELER DİZİNİ	xi
BÖLÜM 1	1
GİRİŞ	1
BÖLÜM 2	
ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	2
2.1. Oksidatif Polimerizasyon	2
2.2. Antioksidanlar	6
2.2.1. Antioksidan Analizlerde Yaygın Olarak Kullanılan Metodlar	6
2.2.2. Polimerlerin Antioksidan Kapasitelerini Değerlendirmede Yaygın Olarak Kullanılan Metodlar	8
2.2.3. Fenolik Yapı ve Antioksidan Aktivite Arasındaki İlişki.....	8
BÖLÜM 3	
MATERYAL VE YÖNTEM.....	19
3.1. Materyal	19
3.2. Metot	19
3.2.1. Monomerlerin Sentezi.....	19
3.2.1.1. 4-(((7-Hidroksi naftalen-1-il)imino)metil)benzen-1,2-diol'ün (1) Sentezi.....	19
3.2.1.2. 4-(((7-Hidroksi naftalen-1-il)imino)metil)benzen-1,3-diol'ün (2) Sentezi.....	19
3.2.2. Monomerlerin Oksidasyonu (Kaya ve ark., 2009).....	20
3.2.3. DPPH Serbest Radikal Süpürüm Aktivite Tayini (Blois, 1958)	21
3.2.4. İstatistiksel Analizler	21
3.2.5. Karakterizasyon Teknikleri	22
BÖLÜM 4	
ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA	23
4.1. Monomer 1'in Oksidatif Polimerizasyonu ve Karakterizasyonu	23
4.2. Monomer 2'nin Oksidatif Polimerizasyonu ve Karakterizasyonu	32
4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Analizleri.....	38

4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Bant Boşlukları ve İletkenlik değerleri	39
4.5. Sentezlenen Bileşiklerin DPPH Serbest Radikal Süpürüm Aktivitelerinin Tayini...	40
BÖLÜM 5	42
SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	42
EKLERİ	I
EK 1 İstatistiksel Analiz Sonuçları I.....	II
EK2 İstatistiksel Analiz Sonuçları II.....	XXVII
ÖZGEÇMİŞ	XXXII



ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 2.1. Fenol monomerinin oksidasyonu: Genel gösterim	2
Şekil 2.2. 2,6 dimetil fenolün oksidasyonu ve oluşan ana ürün yapısı	2
Şekil 2.3. Fenolün enzim katalizli oksidasyonu	4
Şekil 2.4. Ticari olarak kullanılan bazı düşük mol kütleli antioksidanlar	10
Şekil 2.5. Maleimit yan grubu içeren bir polifenolün radikalik yolla sentezi	12
Şekil 2.6. Enzimatik prosedür ile sentezlenen 8- Hidroksi kinolinin polimerinin yapısı	12
Şekil 2.7. Enzimatik yöntemle polimerize edilen fenolik monomerler; kersetin ve komferol	13
Şekil 2.8. Enzimatik yöntemle polimerize edilen fenolik monomerler; rutin ve eskulin ..	13
Şekil 2.9. 5-Amino kinolinin enzimatik polimerizasyonu	14
Şekil 2.10. Poli(pirogallik asit)'in yapısı	15
Şekil 2.11. Enzimatik olarak yükseltgenen dihidrokersetin bileşiği	15
Şekil 2.12. Enzimatik yolla yükseltgenen kateşin monomeri	16
Şekil 2.13. Poliguaikol monomerinin HRP katalizli oksidasyon ürünü ve elde edilen kompleks ürünün yapısı	16
Şekil 2.14. Pirogallik asit monomerinin HRP katalizli oksidasyon ürünü ve elde edilen ürünün yapısı	17
Şekil 2.15. Enzimatik yolla sentezlenen 2-hidroksi 5 klor anilin polimeri: önerilen yapı ..	17
Şekil 3.1. Monomer 1'in sentezi	19
Şekil 3.2. Monomer 2'nin sentezi	20
Şekil 3.3. Monomer 1'in oksidasyonu	20
Şekil 3.4. Monomer 2'nin oksidasyonu	20
Şekil 4.1. 1 ve 3 bileşiklerinin DMSO içerisinde kaydedilen UV-GB spektrumları	24
Şekil 4.2. 1 bileşiğinin FTIR spektrumu	25
Şekil 4.3. 3 bileşiğinin FTIR spektrumu	25
Şekil 4.4. 1 bileşiğinin ¹ HNMR spektrumu	27
Şekil 4.5. 1 bileşiğinin ¹³ CNMR spektrumu	27
Şekil 4.6. 3 bileşiğinin ¹ HNMR spektrumu	28
Şekil 4.7. 1 bileşiğinin TG-DTG-DTA eğrileri	29
Şekil 4.8. 3 bileşiğinin TG-DTG-DTA eğrileri	29
Şekil 4.9. 1 ve 3'ün DMSO içerisinde kaydedilen floresans spektrumları	31
Şekil 4.10. 3'ün DMSO içerisinde kaydedilen ve farklı dalga boylarında uyarılan çözeltilerine ait floresans spektrumları	31
Şekil 4.11. 2 ve 4 bileşiklerine ait UV-GB spektrumları	33
Şekil 4.12. 2 ve 4 bileşiklerine ait FTIR spektrumları	33
Şekil 4.13. 2 bileşiğinin ¹³ CNMR spektrumu	34
Şekil 4.14. 4 bileşiğinin ¹ HNMR spektrumu	34
Şekil 4.15. 4 bileşiğinin ¹ HNMR spektrumu	35
Şekil 4.16. 2 bileşiğinin TG-DTG-DTA eğrileri	36
Şekil 4.17. 4 bileşiğinin TG-DTG-DTA eğrileri	36
Şekil 4.18. 2 ve 4'ün DMSO içerisinde kaydedilen floresans spektrumları	37
Şekil 4.19. 4 polimerinin DMSO içerisinde kaydedilen ve farklı dalga boylarında uyarılan çözeltilerine ait floresans spektrumları	38
Şekil 4.20. 1-4 bileşiklerinin DMSO–asetonitril karışımında kaydedilen voltommogramları	38
Şekil 4.21. Monomer ve polimer örnekler için 2,2-difenil pikril hidrazil (DPPH) radikal sönümlleme aktiviteleri	41

ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa No
Çizelge 4.1. 1 ve 3'ün farklı çözücülerdeki çözünürlükleri.....	23
Çizelge 4.2. 2 ve 4'ün farklı çözücülerdeki çözünürlükleri.....	32
Çizelge 4.3. Sentezlenen monomer (1,3) ve polimer (2,4) bileşiklerinin doplama işleminden önce ve sonra ölçülen iletkenlik değerleri	39
Çizelge 4.4. Numunelerin konsantrasyona bağlı DPPH radikali giderme aktiviteleri	41



BÖLÜM 1

GİRİŞ

Polimerler günlük yaşantımızın her alanında yaygın olarak kullandığımız malzemelerdir. Polimerlerin varlığı bilimsel alanda 1930'lu yıllara dayanır. Günümüze kadar yürütülen çalışmalar sayesinde polimer bilimi ayrı bir bilim dalı haline gelmiştir (Saçak, 2008). Polimerlerden elde edilen ürünlerin çok yönlü kullanıma uygun elverişli, hafif, güvenli ve dayanıklı olması bu tür yeni malzemelerin üretimine olan ilgiyi her geçen gün artmaktadır. Gelişen teknoloji ve ihtiyaçlara cevap verebilen malzeme tasarımlarının artmasıyla birlikte polimerik malzemelerde hazırlanması önem kazanmıştır. Özellikle farklı tasarım ve fonksiyonallığa sahip polimerler üzerine yapılan araştırmalar ilgi çekicidir (Seçkin, 2015). Kullanılacak alana göre yapı-özellik ilişkisi gözetilerek (sert ya da esnek yapılabildikleri gibi, katı, gözenekli vb. yapıda da) üretilebilirler. Onları değerli kılan bir diğer özellik, optik, elektrik, elektronik, biyolojik uygulamalar için arzu edilen yapısal özellikleri bünyesinde barındırmalarıdır. Bu yöndeki çalışmalar polimer ve malzeme bilimi alanının uygulamalarını da gün geçtikçe zenginleştirmektedir (Saçak, 2008).

Üstün özelliklere sahip polimerlerin eldesi için reaksiyon şartları kolaylıkla kontrol edilebilen, geniş monomer kitlelerine uygulanabilen, tek adımda yürütülen, ucuz, çevreye dost yöntemler arzu edilir. Bu yöntemler sürekli modifiye edilerek ve yapı özellik ilişkisi gözetilerek yeni tür amaca yönelik polimerik malzemeler elde edilir (Saçak, 2008).

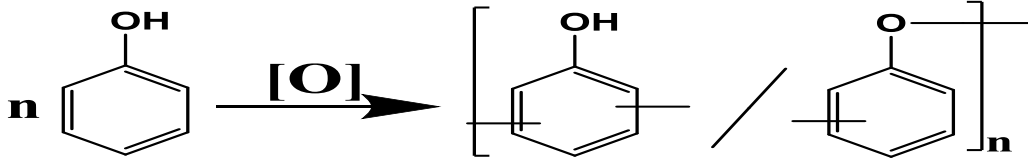
Bu amaçla yaygın olarak kullanılan polimerizasyon tekniklerinden birisi de oksidatif polimerizasyondur.

BÖLÜM 2

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

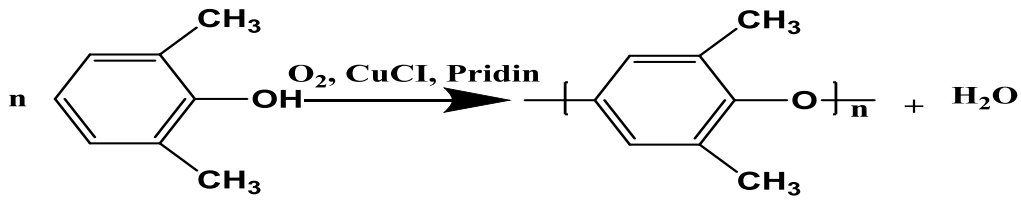
2.1. Oksidatif Polimerizasyon

Bu polimerizasyon metodu ile -OH, -NH₂, -CHO, -COOH gibi fonksiyonel gruplar içeren aromatik bileşikler uygun yükseltgenler ile okside edilir (Mart, 2006).



Şekil 2.1. Fenol monomerinin oksidasyonu: Genel gösterim (Murakami ve ark., 2010)

Yüksek mol kütleli 2,6 dimetil fenol polimerinin oksidatif yolla sentezi bu alanda gerçekleştirilen önemli uygulamalardan birisidir (Hay ve ark., 1959). Polifenilen oksit (PPO), 2,6 dimetil fenolün pridin / bakır(I)klorür varlığında okside edilerek üretilen ilk mühendislikplastiklerinden birisidir (Şekil 2.2). Bu çalışmada, monomerin metil yan grupları yerine hacimli alkil grupları geldiğinde polimer yerine ana ürün olarak karbon karbon bağları ile bir araya gelen dimerik bir ürün (difenil kinon) oluştuğu anlaşılmıştır.



Şekil 2.2. 2,6 dimetil fenolün oksidasyonu ve oluşan ana ürün yapısı (Hay ve ark., 1959)

PPO ilk olarak 1964 yılında ticari olarak üretildi. Fakat daha sonraları yüksek camsı geçiş sıcaklığı bu polimerin işlenme prosesinde bir takım zorlukları da beraberinde getirdi. Yüksek işlenme sıcaklığında meydana gelen oksidatif bozunmayı önlemek için PPO'nun polistiren ile blendleri hazırlandı. Dünya piyasasında yıllık satışı 1 milyon doların üzerinde olan, PPO/polistiren karıştırma oranlarını değiştirilerek farklı Tg değerlerine ait Noryl reçinesi olarak da bilinen ticari ürün geliştirildi (Hay, 1999).

Elde edilen bu polimerik oksidasyon ürününün ticari öneminden dolayı fenolik polimerlerin sentezine yönelik çalışmalar zamanla artış göstermiştir. Literatürde, farklı fonksiyonel gruplar içeren monomerlerin (fenol ve anilin türevleri; fonksiyonel Schiff bazları, azobenzen bileşikleri, aminopridin ve naftol türevi bileşikler vb.) farklı reaksiyon koşulları altında yükseltgenerek elde edilen ürünlerin farklı özelliklerini inceleyen bir çok çalışma vardır. (Hay, 1999; Mart, 2006; Bilici ve ark., 2011).

Poliaromatiklerin sentezi farklı oksidasyon yöntemleri ile gerçekleştirilir. Kimyasal oksidatif polimerizasyon, elektro-oksidatif polimerizasyon, enzim katalizli oksidatif polimerizasyon, foto-oksidatif polimerizasyon bunlar arasında en yaygın olarak kullanılan tekniklerdir. Bu tekniklerin avantaj ve dezavantajları Li ve arkadaşlarının derlemesinde karşılaştırılmıştır (Li ve ark., 2002). Polimerizasyon çalışmaları asidik, bazik veya organik çözücülerde, enzim veya anorganik katalizörler varlığında yürütülmüş, farklı aromatik oligomer ve polimerler başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Bu konuda bir çok makale ve patent yayınlanmış ve bazı yüksek teknoloji polimerleri reaksiyon koşullarında yapılan modifikasyonlarla geliştirilme yoluna gidilmiştir (Mart, 2006; Li ve ark., 2002).

Kimyasal oksidatif polimerizasyon, diğer polimerizasyon tekniklerine göre bazı üstün yönlerle sahip olması bu tekniğin uygulamalarını diğerlerine göre nispeten arttırmıştır. Bunlardan birisi gram skalasında ürünün düşük maliyette sentezini mümkün kılmasıdır (Li ve ark., 2002; Guo ve ark., 2007). Yüksek miktarda ürün sentezinin elektrokimyasal teknikle yapılması çoğu zaman zordur. Bununla birlikte kimyasal oksidatif polimerizasyon yöntemi ile seçici polimerizasyon ürünlerinin eldesi de zordur (Li ve ark., 2002). Tipik bir kimyasal oksidatif polimerizasyon sistemi monomer, oksidant ve reaksiyon çözücü sisteminden (genellikle asidik sulu ortam) oluşur. Bu yöntemle, farklı fonksiyonel gruplar içeren anilin ve fenol türevi monomerler başarılı bir şekilde okside edilebilir (Li ve ark., 2002). Bu sistemde, oksidant monomeri yükseltgeyerek polimer zincirinin büyümesinden sorumludur. Genellikle yüksek oksidant konsantrasyonlarında (diğer reaksiyon koşulları aynı kaldığında) düşük mol kütleli ürünler elde edilir (Li ve ark., 2002). Amonyum, sodyum ve potasyum persülfatlar çözeltileri kimyasal oksidatif polimerizasyonda yaygın olarak kullanılan oksidantlardır. İyot, demir (III) iyonları, seryum amonyum nitrat ve bakır (II) nitrat kullanılan diğer asidik ortam oksidantlarıdır (Li ve ark., 2002). Bazik ortamda yaygın olarak kullanılan oksidantlar ise sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve hava oksijenidir (Mart, 2006). Polimerizasyon ortamı olarak sulu hidroklorik asit çözeltisi en yaygın olarak kullanılanıdır (Li ve ark., 2002). Diğer yandan sulu potasyum hidroksit solüsyonu ise en yaygın kullanılan bazik ortam çözücülerindendir

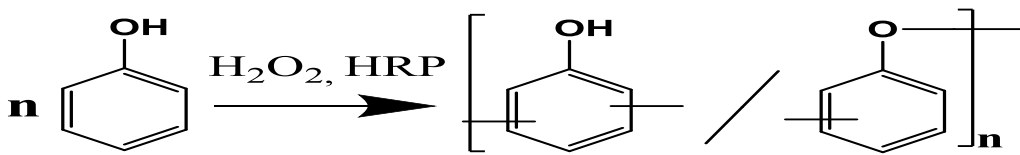
(Mart, 2006).

En çok çalışılan oksidasyon tekniklerden birisi de elektro-oksidatif polimerizasyondur. Bu yöntemin uygulama kolaylıklarından birisi oksidant gerektirmemesi ve uygun bir DC voltajı yada akımı uygulanarak birçok monomerin polimerizasyonunu mümkün kılmasıdır. Polimerizasyon ortamı olarak elektrolit solüsyonu kullanılır ve genellikle üç türü vardır:

- (1) KCl, HCl, LiClO₄, HClO₄, NaNO₃, NaClO₄, KHSO₄, H₂SO₄, Na₂SO₄ ve N(C₂H₅)₄ClO₄ sulu solüsyonları;
- (2) Fosfat, asetat ve borat tampon solüsyonları,
- (3) Asetonitril, metanol ve diklor etan içerisinde hazırlanan LiClO₄, N(C₄H₉)₄ClO₄, N(C₄H₉)₄BF₄, N(C₂H₅)₄ClO₄, N(C₄H₉)₄ClO₄ ve NaClO₄ organik solüsyonları (Li ve ark., 2002).

Bu polimerizasyon tekniği ile elde edilen aromatik polimerler iyi film yapabilme özelliğine sahiptir ve genellikle kimyasal oksidatif polimerizasyon tekniği ile elde edilen polimerlerden yüksek mol kütesine sahiptirler. Ayrıca polimerizasyon koşulları ayarlanarak film kalınlığı ayarlanması mümkündür (Li ve ark., 2002). Bu yöntemde polimerizasyon ve elde edilen ürünün doplanması aynı anda olur ki bu tekniğin bir diğer üstün yönüdür. Polimerizasyon genellikle oda sıcaklığında yürütülür.

Poliaromatiklerin eldesi için bir diğer yöntem enzim katalizli oksidatif polimerizasyondur (Şekil 2.3).



Şekil 2.3. Fenolün enzim katalizli oksidasyonu (Kobayashi ve Makino, 2009; Shoda ve ark., 2016)

Bu metod çevreye dost polimerlerin tek adımda sentezinde etkili olarak kullanılan prosedürlerden birisidir (Shan ve ark., 2003). Düşük mol kütleli ürünlerin reaksiyon ortamında çökerek yüksek mol kütleli ürünlerin eldesini engellemesi ise bu yöntemin dezavantajlarından birisidir. Bununla birlikte reaksiyon koşulları optimize edilerek bu sorunlar giderilebilmesi mümkündür (Liu ve ark., 1999). Uygun templateler kullanılarak polimerizasyon seçiciliği arttırılmakta, zincir dallanmasının önüne geçilebilmekte (çapraz bağ oluşumu) ve daha yüksek çözünürlükte polimer eldesi mümkün olmaktadır (Kim ve

ark., 2007).

Kimyasal oksidatif polimerizasyon için çalışılan monomerlerin büyük bir çoğunluğu da enzim katalizli oksidatif polimerizasyon ile başarılı bir şekilde yükseltgenebilmektedir (Li ve ark., 2002). Bu teknikte en yaygın kullanılan enzimler, oksiredüktaz grubundan Horse Radish Peroksidaz (HRP) olup, çoğu kez polimerizasyon nötral veya zayıf asidik ortamda yürütülür. HRP enzimi demir içeren porfirin tipi bir yapıya sahiptir (Kobayashi ve Makino, 2009). Bu enzim fenol, anilin ve onların türevi aromatik monomerleri etkili bir şekilde okside ettiği bilinir.

Bu polimerizasyon tekniğinin en önemli gereksinimi olan enzimler genellikle pahalı ve oksidasyon ürünleri ise genellikle oligomerlerdir. Bu yönüyle diğer polimerizasyon tekniklerine göre maliyeti daha yüksektir (Li ve ark., 2002; Mart, 2006). Kimyasal oksidatif polimerizasyondan farklı olarak reaksiyon ortamı organik çözücüler veya sulu organik çözücülerdir (Shoda ve ark., 2016). Kullanılan oksidantların sayısı sınırlıdır. En çok kullanılan enzimler Horseradish peroxidaz, lakkaz ve Soybean peroksidazdır. En çok kullanılan oksidantlar ise H₂O₂ ve moleküler oksijendir (Shoda ve ark., 2016).

Enzim katalizli oksidatif polimerizasyon, kimyasal oksidatif polimerizasyona göre nispeten daha sonraları çalışılmaya başlanmıştır. Klibanov ve arkadaşları (1983) bu alandaki çalışmalara öncülük etmişlerdir (Tanaka ve ark. 2004). Fenol ve anilin türevi monomerlerin enzim katalizli oksidatif polimerizasyonu üzerine birçok çalışma mevcuttur. Onların, alkil (Uyama ve ark.,1997), halojen (James, 1994; Ikeda ve ark., 2000), asetat (Ikeda ve ark., 1998), amino (Shan ve Cao, 2000), sülfö (Liu ve ark., 2001) gibi türevlerinin polimerizasyonları başarılı bir şekilde yürütülmüştür. Ayrıca şeker (Wang ve ark., 2002), flavonoid (Khlupova ve ark., 2015), ferrosen (Yamaguchi ve Yamamoto, 2003), azobenzen (Liu ve ark., 2000) ve azometin (Topal ve ark., 2017) gibi yan gruplar taşıyan fenollerin (substitüye fenollerin) polimerizasyonu üzerine de birçok çalışma mevcuttur.

Fotokatalizli oksidatif polimerizasyon ise bu teknikler arasında en zor olanıdır (Li ve ark., 2002). Bu teknikle polimerize edilebilecek monomer sayısı sınırlıdır ve polimerizasyon için elektron transferini mümkün kılacak bir elektroaktif ajan (tris(2,2'- bipiridil)rutenyum gibi) ile görünür bölge ışığı gereklidir. Bu polimerizasyon tekniğinin en önemli özelliği polimerizasyonun katı fazda (çözücü olmadan) yürütülebilir olmasıdır (Li ve ark., 2002).

2.2. Antioksidanlar

2000'li yılların başından beri yürütülen araştırmalarda farklı tür Schiff bazı oligomer ve polimerleri sentezlenerek onları farklı özellikleri incelenmiştir. Bu tür oksidasyon ürünlerinin optik, elektrik, elektronik, termal özellikleri incelenmiş, farklı tür uygulamaları çalışılmıştır (Sahmetlioglu ve ark., 2006; Çanakçı ve ark., 2007; Kaya ve ark., 2009). Bu tür Schiff bazı oligomer ve polimerlerinin antibakteriyel özelliklere sahip olduğunu rapor eden çalışmalar da mevcuttur (Bilici ve ark., 2010). Schiff bazı monomerlerinin antioksidan özelliklerini (Al Zoubi ve ark., 2016; Anouar ve ark., 2013) inceleyen birçok araştırma makalesi olmasına rağmen onların oksidasyon ürünleri olan yüksek mol kütleli üyelerinin (Schiff bazı oligomer ve polimerlerinin) antioksidan uygulamalarına yönelik çalışmalar bildiğimiz kadarıyla mevcut değildir.

Antioksidanlar oksidasyon reaksiyonlarını azaltmak veya ortadan kaldırmak için kullanılan katkı maddeleridir. Antioksidanların gıdalarda koruyucu olarak kullanılmasının yanısıra endüstriyel uygulamalarda da çeşitli malzemelerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini korumak için kullanıldığı bilinir (Zheng ve ark., 2015a, 2015b).

Ticari kullanımı yaygın olan polimerik malzemeler çeşitli fiziksel koşullara maruz kalarak (ısı, ışık ve mekanik stres) yapısında istenmeyen radikallerin oluşumuna sebebiyet verebilir. Bu durum malzemelerin fiziksel özelliklerinde istenmeyen bir takım değişikliklere sebep olur (renkte solma, kırılma ve kurum oluşumu ve esnekliğin azalması gibi). Sonuçta malzemenin kullanım süresinde kısaltmaya sebep olur. İstenmeyen bu radikalik türlerin oluşumunu önlemek veya azaltmak için antioksidan katkı maddeleri kullanımı yaygın olarak tercih edilen bir yöntemdir.

2.2.1. Antioksidan Analizlerde Yaygın Olarak Kullanılan Metodlar

Antioksidan analizlerin yürütülmesinde birçok test kullanılmaktadır. Bunlar içinde en yaygın olarak kullanılanları: ABTS (2,2'-azinobis(3-etil benzoiazolin-6-sulfonik asit), HO• sönmüleme aktivitesi, H₂O₂ sönmüleme aktivitesi, O₂•- sönmüleme aktivitesi, peroksi nitrit (ONOO-) sönmüleme yeteneği, spin tuzaklama, FRAP (demir iyonları indirgeme gücü), FOX (Demir oksidasyon-ksilenol) testi, FTC (ferrik tiyosiyonat), GSHPx (glutasyon peroksidaz), peroksitlerin Hem degradasyonu, TEAC testleri (Trolox eşdeğeri antioksidan kapasitesi), toplam yükseltgeme potansiyeli, TRAP (toplam radikal-yakalama antioksidan parametresi) testi bunlardan bazılarıdır (Craft ve ark., 2012).

Antioksidanların temel görevi radikalik yapıların sönmülenmesinden sorumlu olup kimyasal yapı ve oksidasyon döngüsüne etki ettiği adıma göre genelde birincil

antioksidanlar ve ikincil antioksidanlar olmak üzere iki kısımda sınıflandırılırlar (Saçak, 2008). Fenolik antioksidanların çoğu primer antioksidanlardır ve onların reaksiyonları genellikle hidrojen atom transferi (HAT) ve tek elektron transferi (SET) mekanizmaları ile verilir. Fenolik antioksidanlar metallerle bağ yapma yeteneklerinden dolayı aynı zamanda ikincil antioksidanlar olarak da bilinir (Craft ve ark., 2012).

HAT mekanizmasında antioksidan materyal hidrojen atomu vererek serbest radikalleri sönmölenmesini sağlar. Silva ve arkadaşlarının (2000) bildirdiğine göre antioksidanın boyutu, polaritesi ve kimyasal yapısı onların HAT reaksiyonlarına katılma hızı ve antioksidan kapasitelerini belirlemede önemli rol oynar (Craft ve ark., 2012). Streitwieser ve Heathcock (1981) tarafından yapılan araştırma ile aromatik halkadaki elektron çekici grupların bulunması antioksidan kapasiteyi azaltırken, Howard ve Ingold (1963) tarafından yürütölen bir diğör çalışmada ise tersiyer butil ve metoksi gibi elektron salıcı grupların antioksidan kapasiteyi arttırdığına yönelik sonuçlar elde edilmiştir (Craft ve ark., 2012). Mahoney'in (1969) yaptığı çalışmada aromatik halkada hacimli grupların varlığının aromatik halkadaki radikalik yapıların dimerize olma olasılığını azaltarak HAT mekanizmasının etkinliğini arttırdığını bildirmiştir (Craft ve ark., 2012).

SET mekanizmasında ise antioksidan bir elektron transfer ederek bileşiğın indirgenmesini sağlar. Antioksidan reaksiyonlarında bazen HAT ve SET mekanizmalarından biri ile bazen de her iki mekanizma aynı anda yürör (Craft ve ark., 2012). Migliavacca ve arkadaşlarının (1997) yaptığı çalışmada α -tokoferol'ün HAT ve SET mekanizmalarının birlikte yürödüğü bir antioksidan materyal olduğı bildirilmiştir (Craft ve ark., 2012). Benzer çalışmalar Zhang ve Ji (2006) tarafından da yürütölmüştür. Vitamin E'nin DPPH radikallerini sönmölemesi hem HAT hem de proton kaybı-elektron transferi (SPLET) ile gerçekleştiğı rapor edilmiştir (Craft ve ark., 2012).

SET reaksiyonları genellikle HAT reaksiyonlarından daha yavaş yürör. Bu yüzden bir antioksidan ile serbest radikal arasında bir reaksiyon yürörken HAT mekanizmasının daha baskın olduğı kabul edilir (Craft ve ark., 2012). Örneğın, Evans ve arkadaşları (1992) α -tokoferol ve 4-metoksibenzoiloksi radikalleri arasında SET mekanizmasının etkin olduğunu bildirmişlerdir (Craft ve ark., 2012). Bununla birlikte α -tokoferol'ün radikal sönmöleme yeteneğinin farklı araştırmacılar tarafından (Burton ve Ingold 1981; Nakanishi ve ark., 2002; Zhang ve Ji 2006) HAT mekanizması ile gerçekleşeceğıne yönelik farklı çalışmalar da mevcuttur (Craft ve ark., 2012).

Huang ve arkadaşlarının (2005) çalışmaları ise bir fenolik bileşiğın antioksidan mekanizma profilinin çalışılan antioksidanın yapısı, özellikleri ve reaksiyon ortamı ile

etkileşimine bağlı olduğunu bildirir (Craft ve ark., 2012). Örneğin, fenolik hidroksil grubuna bitişik hacimli grupların olması HAT ve SET mekanizmalarının önceliğinde belirleyicidir.

Evans ve arkadaşları (1992) antioksidan reaksiyon, hidrojen bağının etkin olduğu bir çözücü sisteminde yürüyorsa HAT mekanizmasının etkisinin önemli ölçüde azaldığını bildirmiştir (Craft ve ark., 2012). Sistemde bakır ve demir gibi metal iyonlarının varlığı oksidasyon hızını genellikle artırır. Diğer taraftan, Mira ve arkadaşlarının (2002) bildirdiğine göre fenolik bileşiklerin metalleri bağlama yeteneklerinden dolayı oksidasyonu yavaşlattıkları bilinir.

2.2.2. Polimerlerin Antioksidan Kapasitelerini Değerlendirmede Yaygın Olarak Kullanılan Metotlar

Polimerlerin serbest radikal sönmüleme kapasitelerinin belirlenmesinde en etkin yöntemler DPPH ve ABTS metodlarıdır (Nand ve Kilmartin, 2012). DPPH radikali ve ABTS radikal katyonları renklidir, indirgendiği zaman renksiz hale gelirler. Bu renkli radikaller iletken polimer solüsyonlarına ilavesi ile kısa sürede renksiz hale dönüşürler. Bu dönüşüm UV-GB spektrometresiyle veya elektron spin rezonans spektroskopisiyle (ESR) kolaylıkla takip edilebilir. Bu sayede polimerlerin (özellikle iletken polimerlerin) radikal sönmüleme yetenekleri kolaylıkla belirlenebilir. Oksijen radikal absorbans kapasitesi (ORAC) testi de sentetik polimerlerin antioksidan yeteneklerinin tayininde etkili olarak kullanılan bir diğer metottur (Nand ve Kilmartin, 2012).

2.2.3. Fenolik Yapı ve Antioksidan Aktivite Arasındaki İlişki

Fenolik bileşiklerin yapısı ile onların antioksidan aktiviteleri arasındaki ilişki birçok çalışma ile irdelenmiştir. Bu çalışmalar Craft ve arkadaşlarının (2012) derlemelerinde sunulmuştur. Bu çalışmada değinildiği gibi fenolik yapı ve antioksidan aktivite arasındaki ilişki çok karışık ve aynı anda birçok değişkene bağlıdır. Substrat türü, sıcaklık, ışık, oksijen basıncı, polarite ve metallerin varlığı gibi birçok parametrenin antioksidan aktivite üzerine olan etkisi farklı araştırmacılar (Chen ve Ho, 1997; Chaiyasit ve ark., 2007; Shahidi ve Zhong, 2011) tarafından yapılan çalışmalar ile ortaya konulmuştur (Craft ve ark., 2012). Bu derlemede özetlenen sonuçlar aşağıda verildi.

Hoelz ve arkadaşları (2010), bilinen 15 farklı fenolik antioksidanın yapısı ve antioksidan özelliği arasındaki ilişkiyi incelemişler ve aromatik halkaya doğrudan elektron salıcı grupların bağlı olduğu antioksidanların daha yüksek antioksidan aktiviteye sahip

oldukları anlaşılmıştır (Craft ve ark., 2012).

Kim ve Lee (2004) tarafından yürütülen diğer bir çalışmada ise, fenolik bileşiklerdeki halka sayısının artmasına bağlı olarak antioksidan aktivitenin arttığı bildirilmiştir (Craft ve ark., 2012).

Flavanoid bileşiklerde ise artan hidroksil grubunun sayısına bağlı olarak antioksidan kapasitenin arttığı belirlenmiştir (Lien ve arkadaşlarının, 1999; Craft ve ark., 2012).

Bu tür bileşiklerin yapı aktivite ilişkisinin belirlenmesine yönelik hala kapsamlı araştırmalara, farklı analitik tekniklerin kullanılmasına, farklı test koşullarına çalışılmasına ihtiyaç duyulmaktadır (Craft ve ark., 2012).

Bazı iletken polimerlerin yapısal özellikleri ile antioksidan ilişkileri arasındaki ilişki Nand ve Kilmartin'in (2012) derleme çalışmasında verilmiş ve aşağıdaki sonuçlara değinilmiştir. Polianilinin antioksidan yeteneği birinci dereceden onun oksidasyon seviyesi ile alakalı olduğunu ortaya koymuşlardır (Nand ve Kilmartin, 2012). Polimer indirgenmiş formunda (yüksek benzenoid ve düşük kinoid formu) daha yüksek radikal sönümlene kapasitesine sahipken, artan kinoid kapsam ile birlikte yüksek radikal sönümlene yeteneğinin de azaldığı gözlenmiştir. Düşük pH değeri ile sentezlenen polianilinin asitli ortamda sentezlenen polianiline göre daha yüksek radikal sönümlene yeteneğine sahip olduğu belirlenmiştir. Örneklerin, XPS (x-ışınları fotoelektron spektroskopisi) analizleri sonucunda, düşük pH değerinde sentezlenen polianilinin daha yüksek benzenoid içeriğine ve düşük oksidasyon seviyesine sahip olduğunu ortaya koymuştur (Nand ve Kilmartin, 2012).

Hsu ve arkadaşlarının (2011) çalışmasında da benzer sonuçlar elde edilmiş, polipirol ve polietilendioksitiyofenin (PEDOT) indirgenmiş formlarının radikal sönümlene yeteneklerinin okside veya kısmen okside olmuş hallerine göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Nand ve Kilmartin, 2012). Bununla birlikte yapılan çalışmalar PEDOT'un radikal sönümlene yeteneğinin polianilin ve polipirole göre çok daha az olduğu belirlenmiştir.

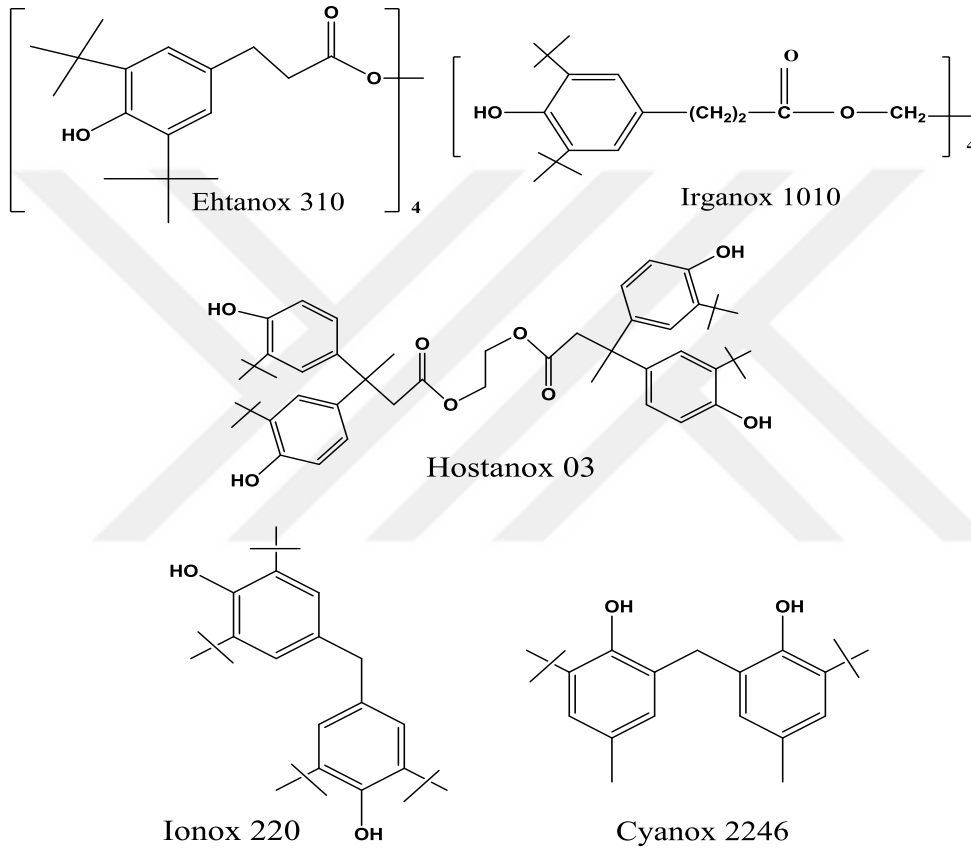
Sentezlenen polimerlerin yüzey alanları, onların radikal sönümlene kapasitelerini etkileyen bir diğer faktördür. Wang ve arkadaşları (2007), polianilinin nanolif yapısının radikal sönümlene yeteneğinin granüler yapıdaki polianilinden daha yüksek olduğunu belirlemiştir. Yüzey alanındaki artmanın radikal sönümlene yeteneğindeki artmaya paralellik gösterdiği gözlemlenmiştir (Nand ve Kilmartin, 2012).

Polimerlerin sıcaklıkla muamelesi onların radikal sönümlene yeteneğini belirleyen bir diğer unsur olmuştur. 200 °C üzerindeki sıcaklıklarda polianilinin radikal sönümlene

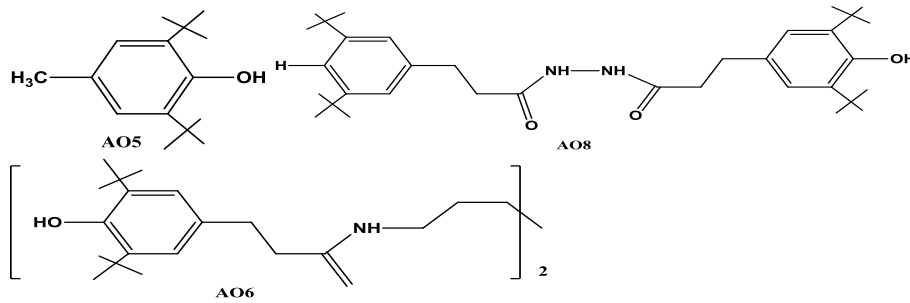
kapasitesinin önemli ölçüde azaldığı belirlenmiştir (Nand ve Kilmartin, 2012).

2.2.4. Düşük Mol Kütleli Antioksidanlar

Endüstriyel polimerlerin kullanımı esnasında maruz kaldığı fiziksel etkilerden kaynaklanan radikalik yapıların oluşumunun önlenmesi veya azaltılması amacıyla kullanılan antioksidanların çoğu düşük molekül kütleli bileşiklerdir. Bunlardan bir kaçı Şekil 2.4’de verilmiştir.



Zaharescu ve ark. (2016)



Richaud ve ark. (2011)

Şekil 2.4. Ticari olarak kullanılan bazı düşük mol kütleli antioksidanlar

Bununla birlikte bu tür yapıların özellikle yüksek mol kütleli plastik maddelere katılmaları bazı istenmeyen durumları ortaya çıkarmaktadır. Düşük molekül kütleli antioksidanlar düşük termal dayanıklılık, yüksek uçuculuk ve difüzyon ve düşük işlenme sorunlarını beraberinde getirmektedir (Zheng ve ark., 2015a, 2015b; Xue ve ark., 2008). En önemli sorunlardan birisi ise polimerik malzemelerin antioksidan katkı maddesi ile molekül ağırlık farkından kaynaklanan homojenizasyon (uyum) problemidir. Eğer, bu uyumsuzluk gerçekleşirse antioksidan madde zamanla plastik malzemenin yüzeyinde birikir. Bu durum ise polimerin yukarıda belirtilen fiziksel özelliklerinin bozulmasına sebep olur (Oh ve ark., 2001).

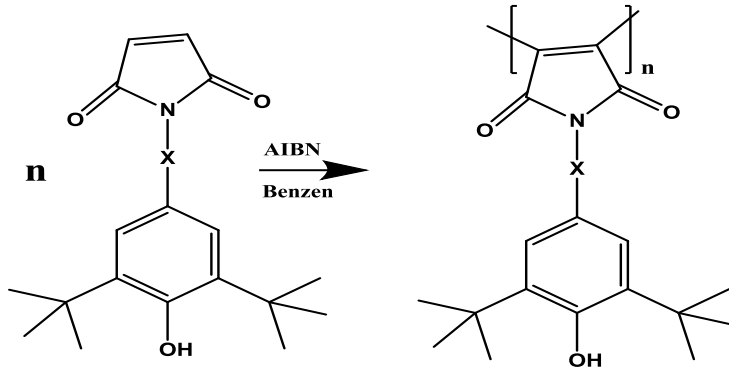
Bu sorun yüksek molekül ağırlıklı antioksidanların katkı maddesi olarak kullanımı ile çözülme yoluna gidilmiştir (Zhu ve ark., 2009; Pan ve ark., 1998; Oh ve ark., 2001). Yapılarında bulundurdıkları fonksiyonel gruplar, yüksek mol kütleli fenolik polimerlerin çıkış maddelerine göre daha yüksek antioksidan potansiyele sahip olabileceğini ortaya koymaktadır (Kurisawa ve ark., 2003).

2.2.5. Yüksek Mol Kütleli Antioksidanlar

Polimerik antioksidanların sentezinde farklı metodolojiler kullanılmaktadır. Bununla birlikte çevreye dost, ekonomik, sentez prosedürü ve izolasyon aşamaları basit yöntemler tercih edilir. Farklı yöntemler kullanılarak çeşitli antioksidan makromoleküller hazırlanmıştır.

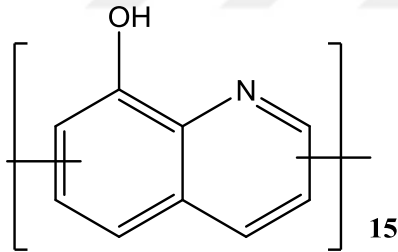
Bu amaçla tercih edilen yöntemlerden birisi serbest radikal polimerizasyonu olmuştur. Puoci ve ark. (2008), ferulik asit-metakrilat kopolimerini tek aşamada radikalik yolla hazırlamış ve sentezlenen ürünün yüksek antioksidan kapasiteye sahip olduğunu rapor etmişlerdir.

Bir diğer çalışmada ise polimerize olabilen maleimit grubu içeren sterik engelli fenolik monomerlerin polimerizasyonu üzerinedir (Şekil 2.5) (Oh ve ark., 2001)



Şekil 2.5. Maleimit yan grubu içeren bir polifenolün radikalik yolla sentezi (Oh ve ark., 2001)

Yüksek mol kütleli antioksidanların hazırlanmasında kullanılan bir başka yöntem de enzimatik polimerizasyondur. Bu yöntemde farklı substitüye gruplar içeren fenol esaslı polimerler kolaylıkla sentezlenebilir. 8- Hidroksi Kinolinin, hidroksil fonksiyonel grubu içeren bir heterosiklik monomerdur. Ncanana ve arkadaşları (2007) tarafından bu bileşiğin lakkaz katalizli enzimatik polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 2.6). 789 g/mol mol kütesine sahip oksidasyon ürününün DPPH radikal söndürme aktivitesi incelenmiştir.

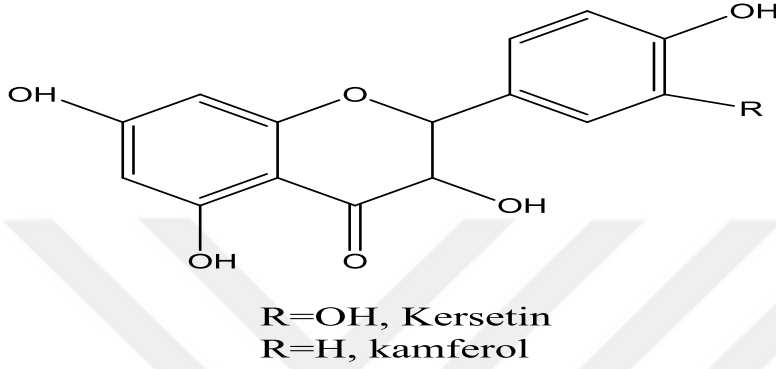


Şekil 2.6. Enzimatik prosedür ile sentezlenen 8-Hidroksi kinolin polimerinin yapısı (Ncanana ve ark., 2007)

Elde edilen polimerin antioksidan etkisinin 2×10^{-3} olduğu, bu alınan etkinlik değeri literatür ile karşılaştırılarak galik asit ($2,6 \times 10^{-3}$), askorbik asit ($11,4 \times 10^{-3}$) ile karşılaştırılabilir ve polimerik ligninden (5×10^{-4}) daha yüksek olduğu bildirilmiştir (Yamaguchi ve ark., 1999)

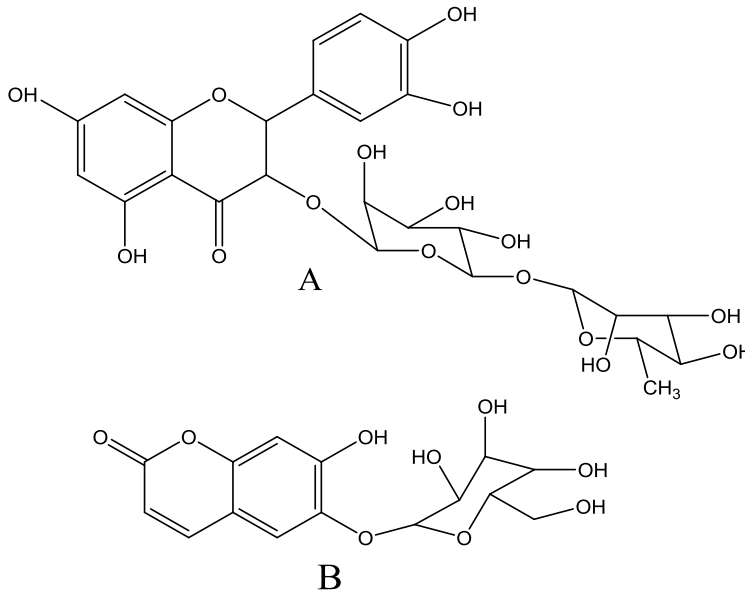
Bu yönüyle elde edilen fenol polimerinin yaygın olarak kullanılan antioksidanlar ile karşılaştırılabilir seviyede olduğunu ve elde edilen oksidasyon ürününün yüksek mol kütesinin uygulama açısından bir takım üstünlükler sunabileceği bildirilmiştir.

Flavonoidler polifenol ailesinin üyelerinden biri olup büyük moleküllü yapılardır. Flavonoidler yüksek antioksidan kapasiteleri ile bilinen bileşik gruplarıdır. Desentis-Mendoza ve arkadaşları (2006), kamferol ve kersetin monomerlerini lakkaz ve tirozinaz enzimleri ile polimerize etmişler ve elde edilen polimerizasyon ürünlerinin düşük konsantrasyonlarda bile yüksek radikal sönmüleme yeteneğine sahip olduğunu belirlemişlerdir (Şekil 2.7).



Şekil 2.7. Enzimatik yöntemle polimerize edilen fenolik monomerler; kersetin ve kamferolün yapıları (Desentis-Mendoza ve ark., 2006)

Chebil ve arkadaşları (2015), rutin ve eskulin monomerlerini lakkaz katalizli ortamda yükseltgeyerek polyrutin and polyesculin'i sentezlemişlerdir (Şekil 2.8).



Şekil 2.8. Enzimatik yöntemle polimerize edilen fenolik monomerler; rutin (a) ve eskulinin (b) yapısı (Chebil ve ark., 2015)

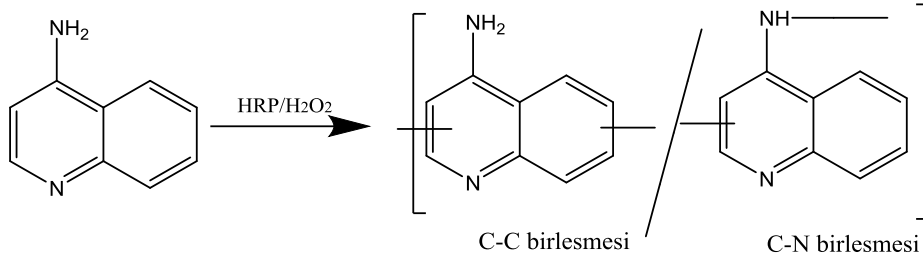
Elde edilen bu polimerizasyon ürünlerinin antioksidan kapasiteleri radikal söndürme aktiviteleri, demir bağlama kapasiteleri, ksantin oksidaz (XO) inhibasyon yetenekleri ve bakır indirgeme aktivite testleri ile belirlenmiştir.

Deneysel çalışma sonuçları rutin enzimatik polimerizasyonu sonucu serbest radikalleri söndürme yeteneğinin azalırken, eskulin monomerinin polimerizasyonu ile bu yeteneğin arttığı belirlenmiştir.

Ayrıca antioksidan kapasitenin polimerizasyon esnasında monomer birimlerinin bağlantı türü ile de (fenilen ve oksifenilen) ilişkili olduğunu göstermektedir. Sentezlenen her iki fenolik polimerin antioksidan test sonuçları yüksek XO (ksantin oksidaz) inhibasyon aktivitesi, demir bağlama ve bakır indirgeme kapasitelerine sahip olduklarını göstermiştir.

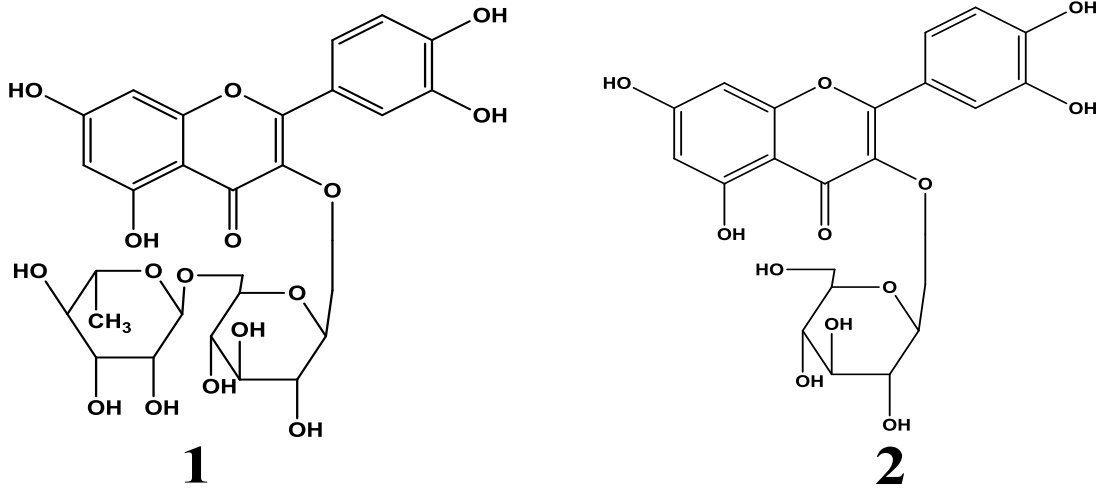
Diğer taraftan fonksiyonel oligoaminofenoller Ragimov ve arkadaşları (1997) tarafından sentezlenmiştir ve bu tür maddelerin anstatik özellikleri incelenmiş ve antioksidan katkı maddesi olarak kullanılma potansiyeline sahip olduğu rapor edilmiştir.

Şekil 2.9’da yapısı verilen 5-aminokinolin monomeri, Bilici ve arkadaşları (2016), tarafından enzimatik olarak HRP/H₂O₂ varlığında oksidasyona uğratılmış ve elde edilen polimerizasyon ürününün monomerine kıyasla daha yüksek DPPH aktivitesine sahip olduğu belirlenmiştir.



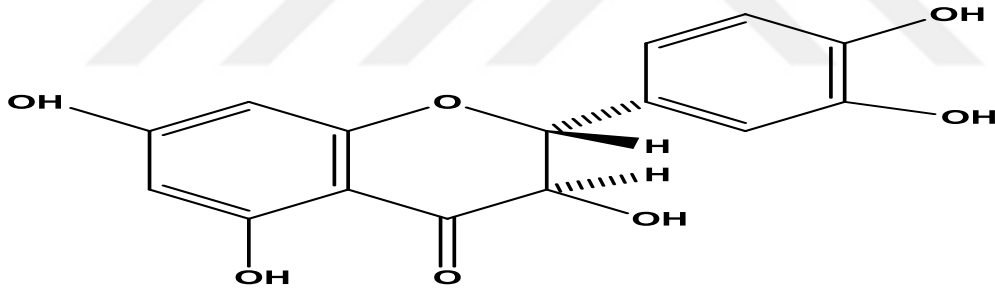
Şekil 2.9. 5-Amino kinolinin enzimatik polimerizasyonu (Bilici ve ark., 2016)

Bir başka flavonoid bileşik olan kersetin-3-rutinositin enzimatik polimerizasyonu ise Kurisawa ve arkadaşları (2003) tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada ayrıca elde edilen ürünün antioksidan özelliklerini incelenmiştir (Şekil 2.10). Oksidasyon ürünlerinin çıkış maddelerine göre daha yüksek antioksidan özellik sergilediği rapor edilmiştir.



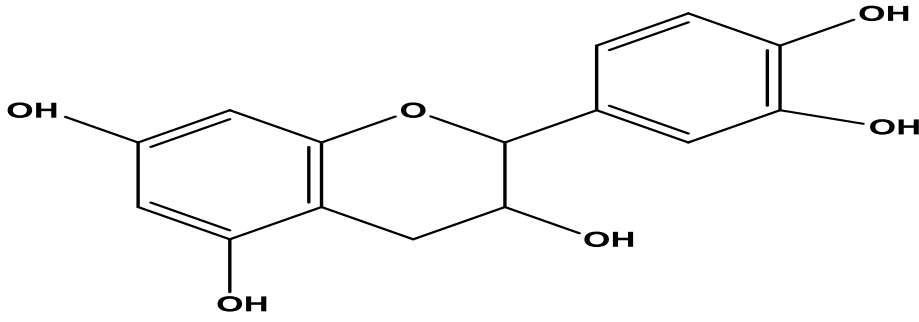
Şekil 2.10. Rutin'in (1) ve rutin türevleri (2) (Kurisawa ve ark., 2003)

Bir başka flavonoid bileşiği, dihidrokersetin monomeri billuribin oksidaz enzimi katalizörlüğünde polimerize edilmiş (Khlopova ve ark., 2015) ve elde edilen oligomerik yapıların DPPH serbest radikallerini inhibe etme yeteneklerinin monomere göre daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Şekil 2.11).



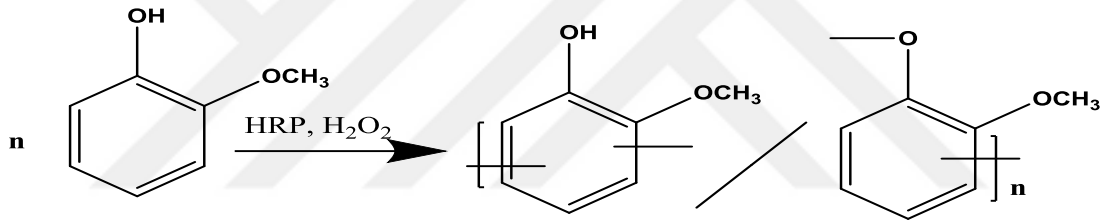
Şekil 2.11. Enzimatik olarak yükseltgenen dihidrokersetin bileşiği (Khlopova ve ark., 2015)

Bir diğer fenolik monomer olan kateşinin enzimatik polimerizasyonu Bruno ve arkadaşları (2010) tarafından gerçekleştirilmiş (Şekil 2.12) ve elde edilen ürünün kolon kanseri hücrelerine karşı monomere oranla daha yüksek inhibitör etkisi gösterdiği rapor edilmiştir (Hollmann ve Arends, 2012).



Şekil 2.12. Enzimatik yolla yükseltgenen kateşin monomeri (Hollmann ve Arends, 2012)

Bir başka çalışmada poliguaikol monomeri peroksidaz ailesinden HRP ve hidrojen peroksit (oksidant) ile oksidasyona uğratılmıştır (Şekil 2.13) (Gao ve ark., 2016). Çalışmanın sonraki aşamasında sentezlenen polimerin polipropilen ile hazırlanan blendlerinin termooksidasyona karşı etkinliği incelenmiştir. Bu tür fenol esaslı yüksek mol kütleli yapıların endüstriyel polimerlerde katkı maddesi olarak kullanılabilecek antioksidan maddeler olabileceği bildirilmiştir.

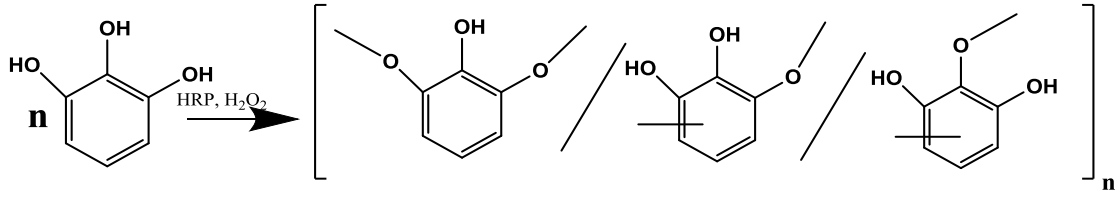


Şekil 2.13. Poliguaikol monomerinin HRP katalizli oksidasyon ürünü ve elde edilen kompleks ürünün yapısı (Gao ve ark., 2016)

Zheng ve arkadaşları 2013 yılında yaptıkları çalışmada ise 4-metoksi fenol'ü HRP katalizörü ile sulu misel ortamında polimerize ederek, mol kütlesi yaklaşık 1000 dalton olan, fenilen ve oksifenilen birimlerinin tekrarlanmasıyla oluşan bir polifenol karışımı elde etmişlerdir. Elde edilen ürünün DPPH radikallerini ve ABTS radikal katyonlarını etkili bir şekilde inhibe ettiği ve bu ürünün antioksidan materyal olarak kullanılma potansiyeli olduğu bildirilmiştir.

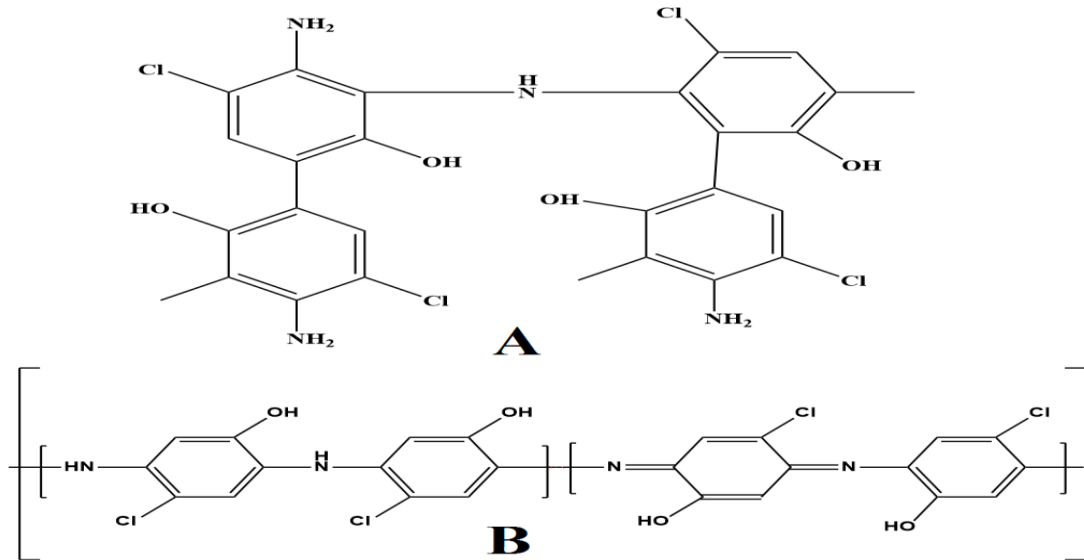
Zheng ve arkadaşları (2015a ve 2015b) tarafından yürütülen iki farklı çalışmada pirogallik asit monomerinin HRP katalizli oksidasyonu üzerinedir. Araştırmacılar, elde edilen ürünün antioksidan özelliklerini test etmişlerdir (Şekil 2.14). Ayrıca, polipirogallik asidin çıkış maddesinden ve diğer ticari olarak kullanılan antioksidanlardan daha yüksek antioksidan özellik sergilediği, bu polimerin PP ile hazırlanan blendlerinin ise monomer, katkılı ve katkısız PP'ye kıyasla daha yüksek termal dayanıklılığa sahip olduğu sonucuna

varmışlardır (Zheng ve ark., 2015a, 2015b).



Şekil 2.14. Pirogallik asit monomerinin HRP katalizli oksidasyonu ve elde edilen ürünün yapısı (Zheng ve ark., 2015b)

Bilici ve arkadaşlarının (2017) yaptıkları çalışmada ise yeni bir anilin türevi polimeri, 2-hidroksi 5-klor anilinden çıkarak tek adımda HRP ve H₂O₂ varlığında sentezlemişlerdir. Sentezlenen bu polimerin (poli-2-hidroksi 5 klor anilin) Şekil 2.15’de verildiği gibi doğrusal ve dallanmış anilin birimlerinin bir araya gelmesiyle oluşan karışım olduğu ileri sürülmüştür.



Şekil 2.15. Enzimatik yolla sentezlenen 2-hidroksi 5-klor anilin polimeri için önerilen yapı (Bilici ve ark., 2017)

Sentezlenen polimerin DPPH serbest radikal ve ABTS radikal katyonlarını söndürme yetenekleri yanında, metal bağlama gücü ve indirgeme gücü aktiviteleri incelenmiştir. Yapılan testler sonucunda polimerin konsantrasyon bağımlı antioksidan aktivite sergilediği anlaşılmıştır.

100 µg/mL konsantrasyon değeri için, monomer ve polimer DPPH radikallerini sırasıyla $82,55 \pm 0,58$ ve $47,22 \pm 2,15$ oranında inhibe etmiştir. Bu çalışmada karşılaştırma için kullanılan referans antioksidanlar olan BHA ve BHT'nin ise aynı radikalleri sırasıyla $73,72 \pm 0,78$ ve $67,49 \pm 1,02$ oranında sönmülediği belirlenmiştir.

Aynı polimerin 100 µg/mL konsantrasyon değerinde şelatlama gücünün $82,14 \pm 2,39$ olduğu ve çıkış maddesi olan monomerinin ise $74,42 \pm 0,55$ olduğu belirlenmiştir. Karşılaştırma için kullanılan referans EDTA'nın aynı konsantrasyonda şelatlama oranının $30,08 \pm 0,81$ olduğu belirlenmiştir.

1 µg/mL konsantrasyon değeri için sentezlenen polimerin ABTS radikal katyonlarını $4,83 \pm 0,96$ oranında inhibe ettiği, konsantrasyonun 600 µg/mL değerine çıktığında ise sönmüleme değerinin $36,86 \pm 1,76$ oranına çıktığı tespit edilmiştir. Bu çalışmada, sentezlenen polimerin PP ile hazırlanan blendlerinin termo-oksidasyona karşı dirençleri incelenmiştir. %1 polimer katkılı blendin oksidasyon başlangıç süresi 3,53 dakika olarak belirlenmiştir. Katkısız ve % 0,5 katkılı PP'nin ise sırasıyla 1,22 ve 2,80 dakika olduğu belirlenmiştir. Bir oksidasyon parametresi olan oksidasyon başlangıç sıcaklığı da polimer içerisindeki katkı miktarının artmasına bağlı olarak yaklaşık 50 °C arttığı belirlenmiştir. Bu tür fenolik polimerlerin endüstriyel polimerlere katkı maddesi olarak kullanılma potansiyeli olduğu bildirilmiştir.

Yukarıdaki çalışmalarda bahsedildiği gibi fenol esaslı polimerlerin yaygın olarak sentezlenmesine ve onların bazı çalışmalarda yüksek antioksidan kapasiteye sahip oldukları belirtilmiş olmasına rağmen Schiff bazı substitüye polifenollerin antioksidan potansiyellerinin belirlenmesine yönelik çalışmalar bildiğimiz kadarıyla bulunmamaktadır. Bu çalışmada, fenol esaslı polimerlerin uygulama alanını genişletmek ayrıca termal dayanımı yüksek, uçucu olmayan, polimerlerle karışabilen, yeni fonksiyonel polimerlerin hazırlanması ve onların antioksidan özelliklerinin incelenmesi hedeflendi.

Bu amaçla, 8-amino-2-naftol ile 2,4 dihidroksi benzaldehit ve 3,4 dihidroksi benzaldehit bileşiklerinin kondenzasyonu yardımıyla iki Schiff bazı monomeri sentezlendi. Sentezlenen fenolik monomerlerin bazik ortamda NaOCI varlığında oksidasyona uğratarak, elde edilen oksidasyon ürünlerinin bazı fiziksel ve kimyasal özellikleri incelendi. Monomer ve polimerik ürünlerin yapıları farklı analitik tekniklerle incelendi (FTIR, UV, ^1H - ^{13}C -NMR, TG-DTA, CV, floresans, iletkenlik ölçümleri ve GPC analizleri). Ayrıca, sentezlenen maddelerin DPPH serbest radikal süpürüm aktiviteleri belirlendi, sonuçlar standart antioksidan madde (vitamin C) ile karşılaştırılarak değerlendirildi.

BÖLÜM 3

MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. Materyal

Bu çalışmada kullanılan çıkış maddeleri (8-amino-2-naftol (%97), 2,4 dihidroksi benzaldehit (%98) ve 3,4 dihidroksi benzaldehit (%97)) ile a çözücüler (metanol, etanol, kloroform, karbontetraklorür, n-hekzan, toluen, n-heptan, dimetilsülfoksit, tetrahidrofuran, benzen, dimetilformamit) Sigma-Aldrich firmasından temin edildi ve deneylerde herhangi bir saflaştırma işlemine tabii tutulmadı. Sodyum hipoklorit çözeltisi (6-14% aktif klorür) ve 2,2-difenill-1-pikril hidrazil çözeltileri ise (DPPH; $\geq$ %90) Merck firmasından temin edildi.

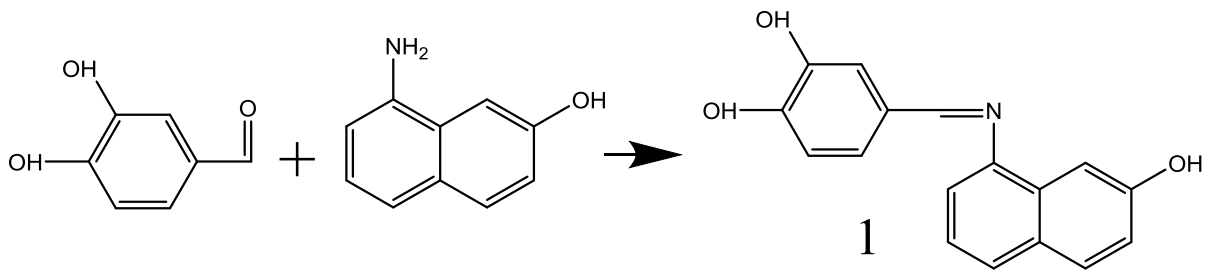
3.2. Metot

3.2.1. Monomerlerin Sentezi

Çıkış maddesi olarak kullanılacak Schiff bazı monomerleri bilinen kondenzasyon yöntemi ile sentezlendi.

3.2.1.1. 4-(((7-Hidroksi naftelen-1-il)imino)metil)benzen-1,2-diol'ün (1) Sentezi

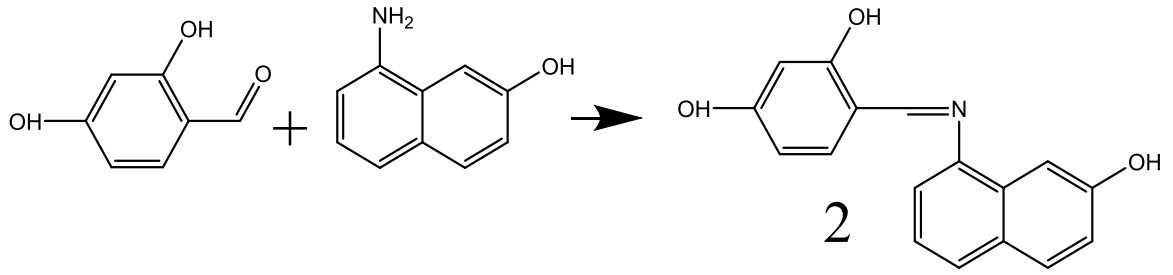
3,4 dihidroksi benzaldehit ve 8-amino 2-naftol bileşiklerinin etanol içerisinde kondenzasyonu ile elde edilen 4-(((7-Hidroksi naftelen-1-il)imino)metil)benzen-1,2-diol bileşiği için genel sentez yöntemi Şekil 3.1.'de verildi. Elde edilen ürün 1 olarak kısaltıldı.



Şekil 3.1. Monomer 1'in sentezi

3.2.1.2. 4-(((7-Hidroksi naftelen-1-il)imino)metil)benzen-1,3-diol'ün (2) Sentezi

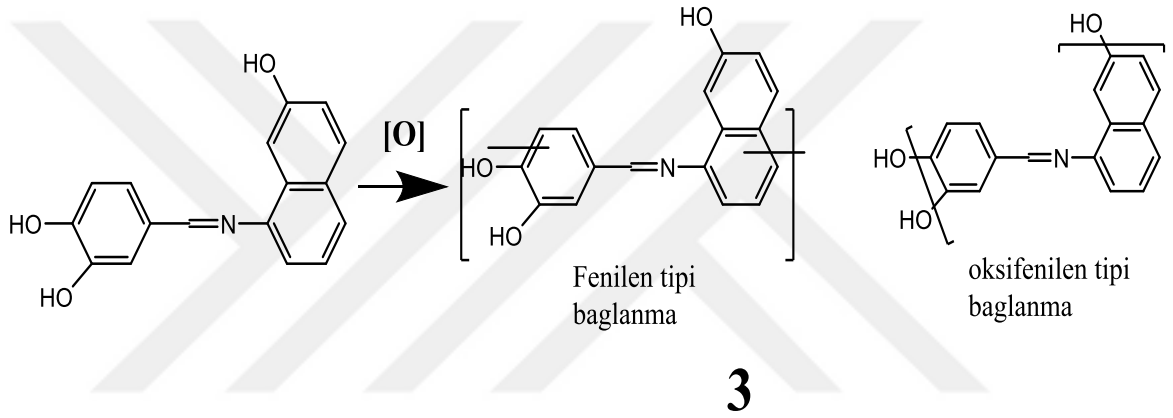
2,4 dihidroksi benzaldehit ve 8-amino 2-naftol bileşiklerinin etanol kondenzasyonu ile elde edilen 4-(((7-Hidroksi naftelen-1-il)imino)metil)benzen-1,3-diol bileşiği için genel sentez yöntemi Şekil 3. 2'de verildi. Elde edilen ürün 2 olarak kısaltıldı.



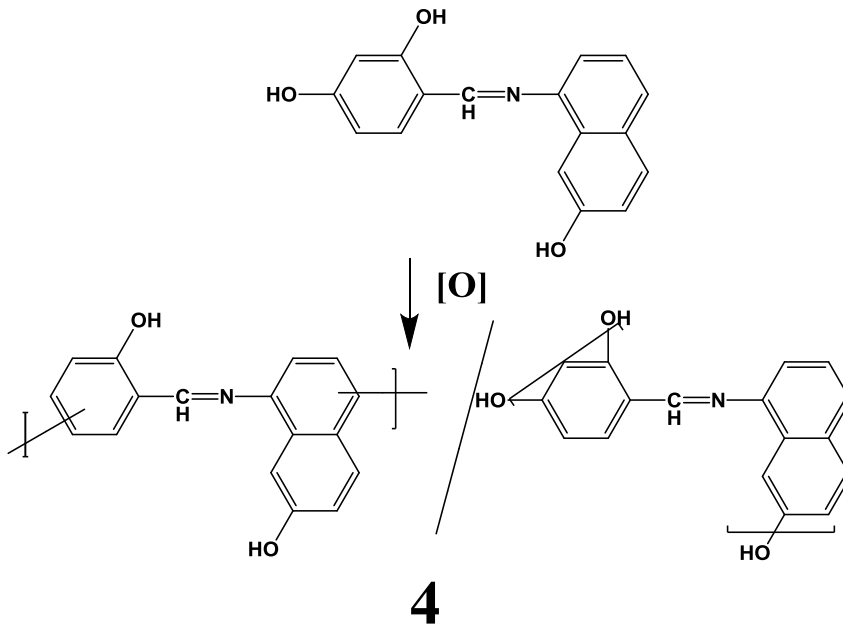
Şekil 3.2. Monomer 2'nin sentezi

3.2.2. Monomerlerin Oksidasyonu (Kaya ve ark., 2009)

Monomerlerin oksidasyonu bazık ortamda, NaOCI ilavesi ile gerçekleştirildi. Genel deneysel prosedür aşağıda verildiği gibidir (Kaya ve ark., 2009).



Şekil 3.3. Monomer 1'in oksidasyonu



Şekil 3.4. Monomer 2'nin oksidasyonu

Kondenzasyon yöntemi ile hazırlanan Schiff bazları 1 ve 2 (0,0025 mol), stokiometrik oranlardaki 0,1 M KOH (0,0025 mol, %10), çözeltisinde çözüldükten sonra 100 mL'lik üç ağızlı reaksiyon balonuna konuldu. Bu balona bir damlatma hunisi ile geri soğutucu ve termometre bağlandı. Monomerlerin alkalın ortamda tamamen çözüldüğü anlaşıldıktan sonra NaOCI (oksidant) çözeltisi, reaksiyon karışımına damla damla yaklaşık bir saatte ilave edildi. Oksidant ilavesi tamamlandıktan sonra reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat daha karıştırıldı ve eşdeğer miktarda asit ilavesi ile çöktürüldü (1 M hidroklorik asit). Süzülen ham ürün sıcak su ile yıkandı (tuzu uzaklaştırmak için). Monomerden gelen safsızlıklar ise uygun organik çözücü ile yıkanarak uzaklaştırıldı ve vakum etüvünde (105°C'de) kurutuldu.

3.2.3. DPPH Serbest Radikal Süpürüm Aktivite Tayini (Blois, 1958)

Numunelerin DPPH serbest radikal sönmüleme yetenekleri Blois metodu ile belirlendi (Blois, 1958). Bunun için önce 2 mM'lık DPPH çözeltisi (etanol içerisinde) bir balon joje içerisine hazırlandı. Daha sonra balon joje etrafı alüminyum folyo ile sarılarak manyetik karıştırıcı yardımı ile 2 saat boyunca karıştırıldı. Analiz için farklı konsantrasyonlarda hazırlanan 0,5 mL numune ve 2,5 mL DPPH radikal çözeltisi deney tüplerine pipetlendi ve karıştırıldı. Bu işlemi takiben, deney tüpleri 25 °C'de inkübatör içerisinde 30 dakika bekletildi ve örneklerin absorbans değerleri UV-GB spektrometresi ile 517 nm'de ölçüldü.

Çalışılan numunelerin DPPH radikali sönmüleme potansiyelleri aşağıdaki denklem yardımı ile hesaplandı.

$$DPPH\ radical\ giderme\ aktivitesi(\%) = \frac{K_{517} - N_{517}}{K_{517}} \times 100 \quad 3.1$$

Verilen eşitlikte K_{517} kontrolün absorbans değerini N_{517} ise numunenin absorbans değerini göstermektedir.

3.2.4. İstatistiksel Analizler

Bileşiklerin antioksidan analiz çalışmaları üç tekrarlı gerçekleştirildi. Veriler ortalama ve standart sapma değerleri hesaplanarak sunuldu (ortalama $\pm$ standart sapma). Çalışılan örnekler arasındaki farklılıklar ANOVA (tek yollu varyans analizi) ve SPSS software version 23 programları kullanılarak analiz edildi ($p < 0,05$).

3.2.5. Karakterizasyon Teknikleri

Çözünürlük testleri oda sıcaklığında 10 mg örneğin 10 mL çözücü içerisinde çözülmesiyle belirlendi. Monomer ve polimer karakterizasyonlarında Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spektrometresi (Perkin Elmer FT-IR Spectrum one, ATR örnekleme aksesuarlı) ve Nükleer Manyetik Rezonans Spektrometresi (NMR) (Bruker AC 400 MHz FT-NMR spectrometer) tekniklerinden yararlanıldı. NMR ölçümleri oda sıcaklığında ve DMSO-d₆ kullanılarak gerçekleştirildi. TMS (Si(Me)₄) iç standart olarak kullanıldı. Oksidasyon ürünlerinin mol kütlesi Shimadzu VP-10A cihazı ve refraktif indeks dedektörü kullanılarak belirlendi. Analizler 55 °C’ de yürütücü faz olarak DMF/metanol (4/1 hacim oranında) karışımı kullanılarak 0,4 cm³/dk’lık akış hızıyla alındı. Kalibrasyon için polistiren standartları kullanıldı (Polymer Laboratories; mol kütleleri 162 ve 60450 g mol⁻¹ arasında standartlar). Sayıca ortalama mol kütlesi (M_n), ağırlıkça ortalama mol kütlesi (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri bilgisayar programıyla belirlendi.

Sentezlenen maddelerin UV-GB ve floresans analizleri sırasıyla Analitic Jena Specord 210 Plus UV-GB spektrofotometresi (çift ışın yollu) ve Shimadzu RF-5301PC spektrofluorofotometre cihazları kullanılarak gerçekleştirildi. UV ölçümleri DMSO içerisinde kaydedildi. Floresans ölçümleri kaydedilirken slit aralığı 5 nm olarak alındı.

CHI 660C Electrochemical Analyzer (CH Instruments, Texas, USA) cihazı elektrokimyasal analizlerin alınmasında kullanıldı. Ölçümler inert atmosferde (argon) ve oda sıcaklığında 100 mV/s’lik tarama hızında kaydedildi. Çalışma hücresinde, platin elektrot (çalışma elektrotu), platin tel (karşıt elektrot) ve gümüş tel (referans elektrot) kullanıldı. Örnekler DMSO-asetonitril karışımında çözüldü.

Örneklerin iletkenlik ölçümlerinin alınmasından önce pellet haline getirildi. Bunun için toz halindeki numuneler yaklaşık 1600 kg/cm²’lik basınç altında 10 dakika bekletildi. Analizler, Keithley 2400 Elektrometresi kullanılarak alındı. Ölçümler numune pelletlerinin iyot buharlarına maruz bırakılmasından önce ve sonra alındı. İyotla doplanma işlemi pelletin 25 °C’de atmosferik basınçta bir desikatör içerisinde iyot buharına doyurulması ile gerçekleştirildi.

Sentezlenen bileşiklerin termal kararlılıklarının belirlenmesinde Perkin Elmer Diamond Thermal Analysis System ve Diferansiyel Perkin Elmer Pyris Sapphire DSC cihazları kullanıldı. TG-DTA ölçümleri azot atmosferinde (20-1000 °C arasında, dakikada 10 °C’lik sıcaklık artışı olacak şekilde) gerçekleştirildi.

BÖLÜM 4

ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

4.1. Monomer 1'in Oksidatif Polimerizasyonu ve Karakterizasyonu

Literatür araştırmaları, oksidasyon ürünleri (3,4) yanında onların çıkış maddesi olarak kullanılan her iki monomerin de (1 ve 2) daha önceden sentezlenmediğini, yeni bileşikler olduğuna işaret etmektedir. Bununla birlikte bu çalışmada yeni tür oksidasyon ürünlerinin sentezi amaçlanmıştır.

8-amino 2-naftol monomerinin 3,4-dihidroksi benzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonu sonucu (Şekil 3.1), 4-(((7-hidroksi-1-il)imino)metil)benzen-1,2 diol (1 olarak kısaltıldı) monomeri elde edildi (%74 verim). 1'in alkali ortamda sodyum hipoklorit çözeltisi ile muamele edilmesi ile kahverenkli oksidasyon ürünü (3 olarak kısaltıldı) elde edildi (Şekil 3.3). 1 monomeri sarı renkli iken, onun oksidasyon ürünü olan 3 kahverenkli idi.

1 ve 3 için çözünürlük testleri 10 farklı çözücü içerisinde yapıldı ve sonuçlar Çizelge 4.1.'de verildi. Çizelgede de görüleceği gibi 1, organik çözücülerin çoğunda kolaylıkla çözünmektedir. Bununla birlikte 3'ün çözünürlüğü aynı çözücülerde daha düşüktü ve özellikle diklormetan, etilasetat gibi çözücülerde hemen hemen hiç çözünmezken, etanol, THF gibi çözücülerde kısmen çözündü. Diğer taraftan DMF, NMP, DMSO gibi polar organik çözücüler ile derişik HCl ve % 10'luk KOH çözeltisi hem 1'i hem de 3'ü kolaylıkla çözdü. 3 için artan mol kütlesine bağlı olarak çözünürlüğün düştüğü söylenebilir (Canakci ve ark., 2007).

Çizelge 4.1. 1 ve 3'ün farklı çözücülerdeki çözünürlükleri

Bileşikler	Benzen	EtOAc	CH ₂ Cl ₂	Etanol	THF	DMF	DMSO	NMP	Derişik HCl	%10'luk KOH
1	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
3	-	-	-	⊥	⊥	+	+	+	+	+

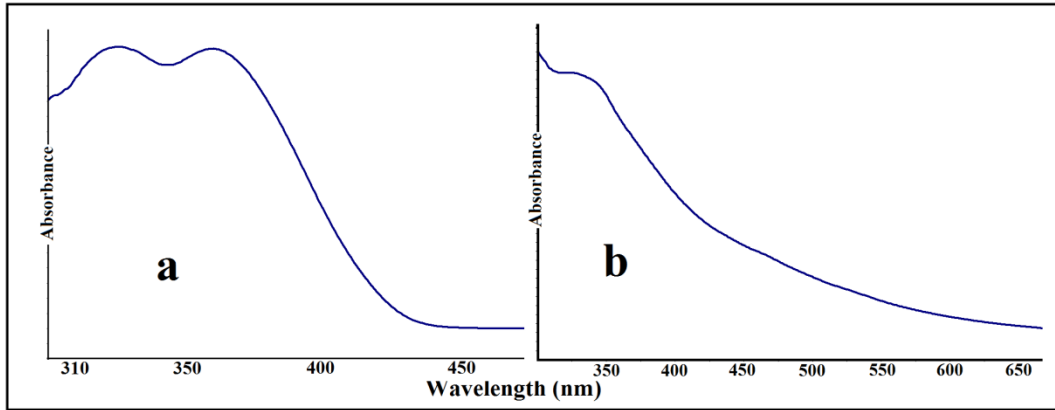
⊥: Kısmen çözünür, +: Çözünür, -: Çözünmez.

Fenolik bileşiklerin oksidasyonu sonucu elde edilen ürünlerin genellikle Şekil 2.1 ve Şekil 3.3 de gösterildiği gibi fenilen ve oksifenilen ünitelerinin birbirine rastgele konumlarda bağlanması ile meydana gelen bir karışım olduğu bilinir (Kobayashi ve Makino, 2009). Bu tür reaksiyonların seçiciliği oldukça düşüktür. Bu yüzden bu çalışmada verilen oksidasyon ürünlerinin de bu şekillerde verildiği gibi bir

karışım (değişik oranlarda fenilen ve oksifenilen birimlerinden oluşan) olması beklenir. Elde edilen ürünün karakterizasyonu, UV-GB, FTIR, NMR teknikleri ile gerçekleştirildi.

Sentezlenen oksidasyon ürünlerinin mol kütleleri jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) metodu ile belirlendi. GPC ölçümlerinde fenolik bileşiklerin doğasından dolayı kaynaklanan ve kolon dolgu maddesi ile hidrojen bağ etkileşimlerinin bir sonucu olarak mol kütlesi belirlenmesinde bir takım sorunlara yol açmaktadır ve daha yüksek değerler bulunmasına sebep olmaktadır. Bu sorun literatürde de (Iwahara ve ark., 2000) işaret edilmiş olup bu tür assasyonu (birleşme) önlemek için % 1'lik LiBr içeren THF çözeltisi yürütücü faz olarak kullanıldı ve 3 no'lu oksidasyon ürününün THF çözünen kısmı için sayıca ortalama mol kütlesi (M_n), ağırlıkça ortalama mol kütlesi (M_w) ve heterojenlik indeks değerleri (HI) sırasıyla 10750, 18700 g/mol ve 1,74 olduğu belirlendi.

1 monomerinin ve onun oksidasyon ürünü olan 3 polimerinin UV-GB spektrumları Şekil 4.1'de verildi.

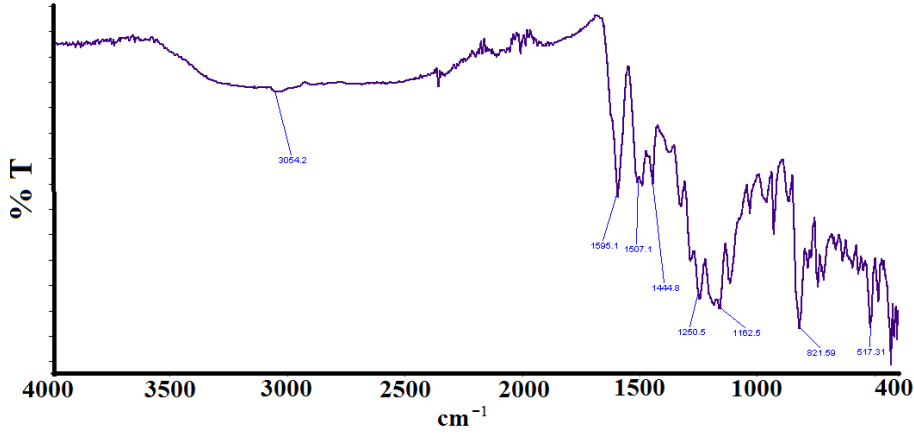


Şekil 4.1. 1(a) ve 3(b) bileşiklerinin DMSO içerisinde kaydedilen UV-GB spektrumları

1'in UV-GB spektrumunda 332 ve 368 nm dalga boyunda maksimuma sahip omuz görüntüsünde bir absorpsiyon bandı gözlemlendi. 332 nm'de gözlenen absorpsiyon bandı aromatik halka ve azometin gruplarının varlığından kaynaklanan π - π geçişlerini ve 368 nm dalga boyundaki absorpsiyon ise aromatik hidroksil grubu ve azometin grubunun varlığından dolayı gözlenen n- π geçişlerine ait absorpsiyonlardır (Demir ve ark., 2013). Şekil 4.1.b'de görülen spektrum polimer 3'e aittir. 650 nm'ye kadar gözlenen bir kuyruklanmanın varlığı polifenoller için karakteristik olup

polimerizasyonun olduğunu gösterir. Bu kuyruklanma farklı konjugasyon uzunluğuna ait birimlerin tekrarlandığına işaret eder (Bruno ve ark., 2002).

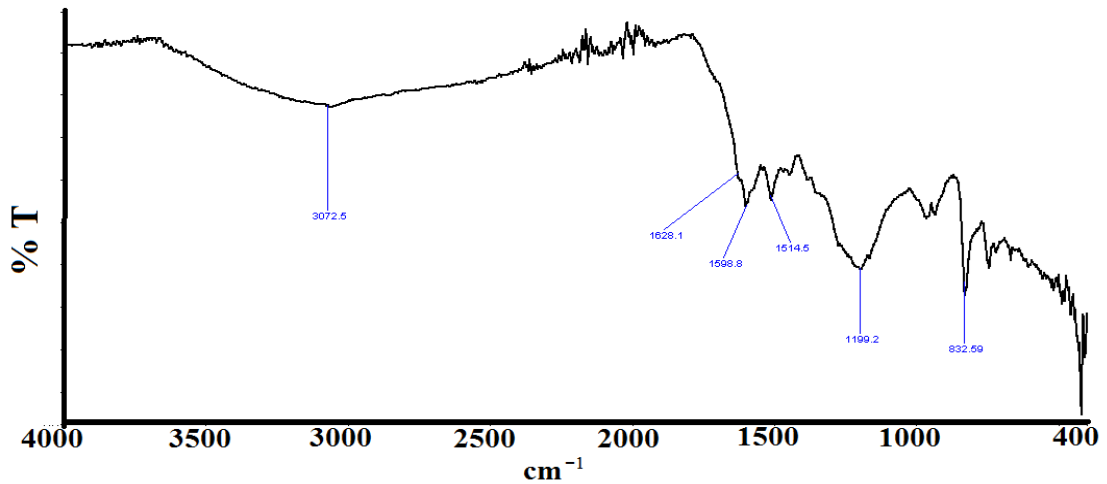
Şekil 4.2, 1 monomerinin FTIR spektrumuna aittir. 1595 cm^{-1} 'de gözlenen şiddetli bir pik azometin grubunun oluşumuna işaret eder. Aldehit karboniline ait 1600 cm^{-1} üzerinde şiddetli bir sinyalin bulunmaması, çıkış maddelerinin tükendiğini ve azometin fonksiyonlu monomerin başarılı bir şekilde sentezlendiğini gösterir.



Şekil 4.2. 1 bileşiğinin FTIR spektrumu

Spektrumda 3054 cm^{-1} de gözlenen titreşim aromatik C=C titreşimlerine aittir. 1595, 1507 ve 1448 cm^{-1} pikleri de aromatik C=C titreşimlerini desteklemektedir. 1250 cm^{-1} de gözlenen pik, C-OH titreşimlerini, 850 ile 650 cm^{-1} arası gözlenen pikler ise aromatik halka substitüsyonlarına ait titreşimlere aittir.

Şekil 4.3, 3 bileşiğinin FTIR spektrumuna aittir. 1 bileşiğinin FTIR spektrumu ile karşılaştırıldığında önemli değişiklikler gözlenir.



Şekil 4.3. 3 bileşiğinin FTIR spektrumu

Piklerin sayısının azalması ve monomerde gözlenen piklerin bant görüntüsü alması polimerizasyonun başarılı bir şekilde yürütüldüğüne bir diğer kanıttır. Bu durum fenol polimerleri için karakteristik olup, birbirine yakın kimyasal çevreye sahip çoklu birimlerin varlığına (polimerizasyona) işaret eder (Liu ve ark., 2000).

1700 cm^{-1} civarında polimer spektrumunda bir pik gözlenmemesi ketonik yapıların (fenolik grupların oksidasyonundan dolayı) önemli ölçüde gözlenmemesi ile yorumlanabilir.

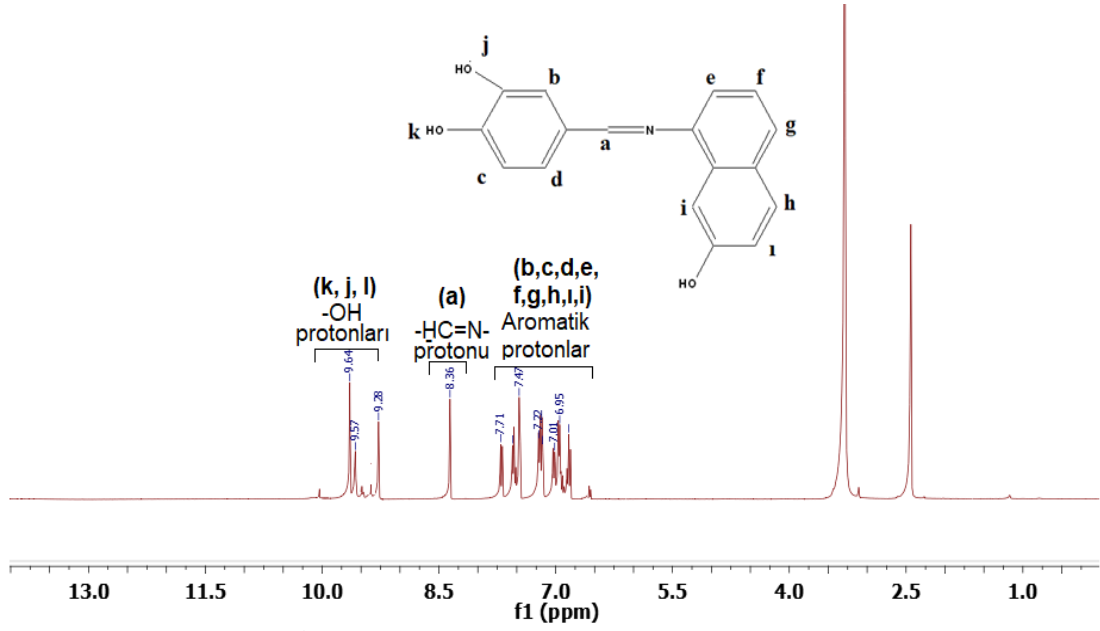
Yukarıda açıklandığı gibi fenol monomerlerinin asidik, bazik, organik çözücüler ile oksidasyonunda genellikle polimerizasyon seçiciliği düşüktür ve polimer zincirleri fenilen ile oksifenilen birimlerinin rastgele tekrarlandığı yapılardan oluşur. Bu düzensiz yapılar birbirine kimyasal olarak yakın çevreye sahip fenilen ve oksifenilen titreşimlerinin varlığı ile karakterize edilir.

Fenolik bileşiklerin oksidatif polimerizasyonu genellikle 1200 cm^{-1} dolaylarında fenoksi grubuna ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$) ait titreşimler sergilemelidir (Liu ve ark., 2000). Bununla birlikte hem fenolik ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OH}$) hem de fenoksi ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$) titreşimlerini kapsayan 1100-1300 cm^{-1} arasında geniş bir band, polimer zincirinin fenilen ve oksifenilen ürünlerinin bir karışımı olduğunu gösterir (Tonami ve ark., 1999).

Diğer yandan polimerizasyon seçiciliği reaksiyon koşullarını optimize edilmesi suretiyle başarılabılır.

Hem monomer hem de polimer 2600 ile 2100 cm^{-1} arasında geniş yayvan bir bandın varlığı her iki yapıda molekül içi hidrojen bağlı (o-hidroksi azometin) yapıların varlığını gösterir (Kaya ve Koyuncu, 2003). Polimerin çözünürlüğünün monomere oranla düşük olması, molekül içi ve/veya moleküller arası hidrojen bağının varlığı ve olası zincirler arası çapraz bağların varlığına bağlanabilir. Diğer yandan 1660 cm^{-1} de görülen omuz şeklinde küçük bir genişlemenin gözlenmesi polimer zincirinde tekrarlanan azometin gruplarının azda olsa hidroliz olduğunu gösterir. Bu hidroliz, bazen bazik reaksiyon ortamının polimerizasyonu sonlandırmak için asit ilavesi kullanılması esnasında ortaya çıkabilmektedir (Kaya ve Koyuncu, 2003).

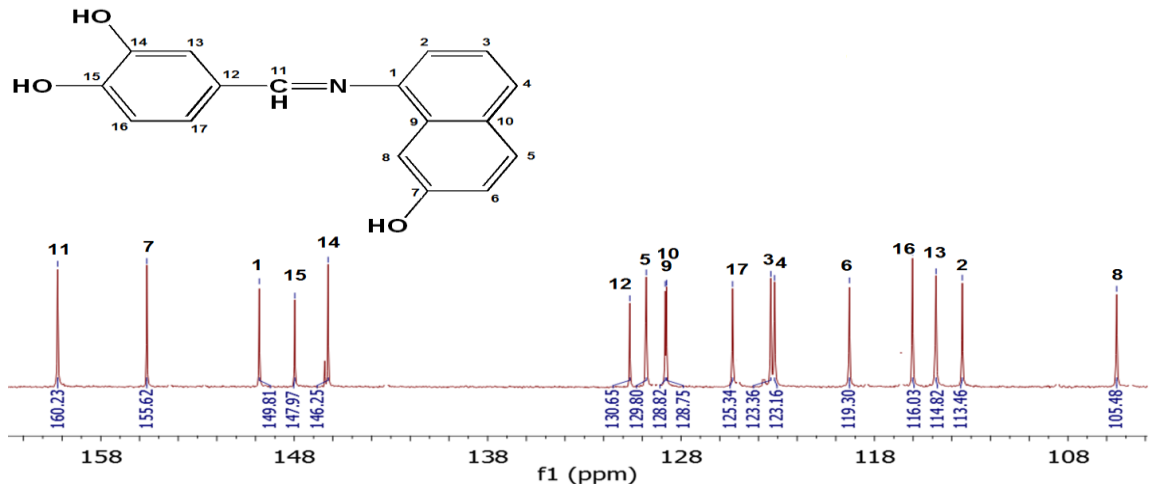
Şekil 4.4, 1 bileşiğinin ^1H NMR spektrumuna aittir. Piklerin işaretlemesi Şekil 4.4 üzerinde verilmiştir. 8,357 ppm'de gözlenen singlet azometin bağının oluşumuna işaret eder. 6,8-7,7 ppm arası aromatik proton sinyalleri ve 9,1 ppm üzerinde ise hidroksil proton sinyallerine gözlenmektedir.



Şekil 4.4. 1 bileşiğinin ¹HNMR spektrumu (d₆-DMSO içerisinde kaydedildi)

Spektrumda aldehit ve amin piklerinin gözlenmemesi, azometin pikinin oluşumu ise FTIR spektrumunu destekler yöndedir.

Monomerin ileri yapısal analizi için ¹³CNMR analizi alınmıştır (Şekil 4.5). Aşağıdaki şekilden de görüldüğü gibi 160 ppm'de beklenen azometin pikinin oluşumu ve 130-145 ppm arasında aromatik amin pikinin gözlenmeyişi, 170-200 ppm aralığında karbonil sinyalinin gözlenmeyişi, monomer oluşumunu doğrular (spektrumun 100-160 ppm arası verildi). Beklenen 17 karbon sinyalinin gözlenmesi monomer sentezinin başarılı olduğunu göstermektedir.

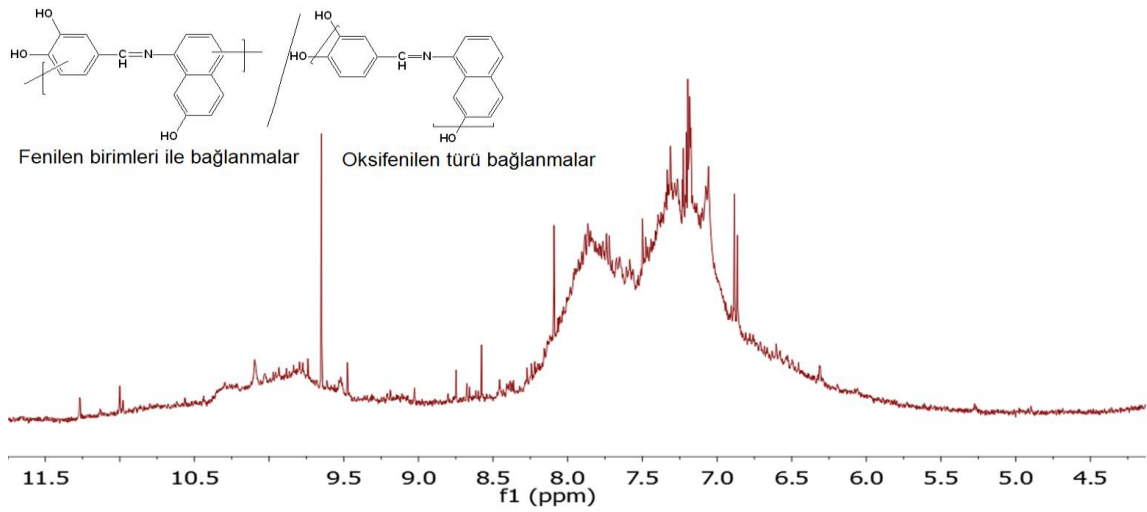


Şekil 4.5. 1 bileşiğinin ¹³CNMR spektrumu (d₆-DMSO içerisinde kaydedildi)

149.81 (C1), 113.46 (C2), 123.36 (C3), 123.16 (C4), 129.80 (C5), 119.30 (C6),

155.62 (C7), 105.48 (C8), 129.82 (C9), 128.75 (C10), 160.23 (C11), 130.65 (C12), 114.82 (C13), 146.25 (C14), 147.97(C15), 116.03 (C16), 125.34 (C17)

Şekil 4.6, fenol polimerleri için karakteristik bir ^1H -NMR spektrumudur. Genişleyen proton sinyalleri polimerizasyonun oluşumuna işaret eder (Liu ve ark., 2000; Canakci ve ark., 2007). 6-8,5 ppm arası gözlenen geniş yayvan proton sinyalleri aromatik protonlara aittir. 9-11,5 ppm arası gözlenen sinyaller ise azometin ve hidroksil fonksiyonle gruplarına aittir.

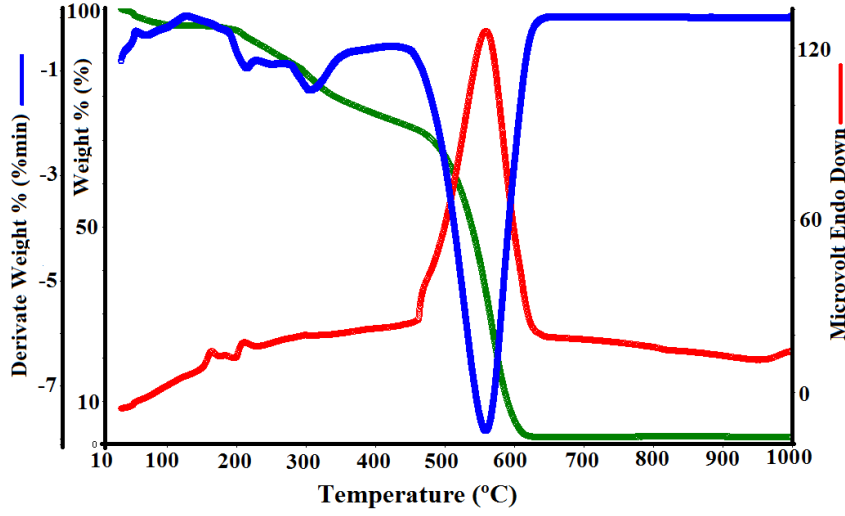


Şekil 4.6. 3 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu (d_6 -DMSO içerisinde kaydedildi)

Polimerizasyon sonucu aromatik bölgede genişleme fenilen ve oksifenilen karışımının zincirde rastgele tekrarlanmasıyla oluşur (Liu ve ark., 2000; Canakci ve ark., 2007) ve FTIR analizleri de bu sonucu destekler. Bu analiz verileri varlığında oksidasyon ürününün farklı oranlarda fenilen ve oksifenilen birimlerinin bir araya gelmesinden oluşan bir karışım olduğu ifade edilebilir.

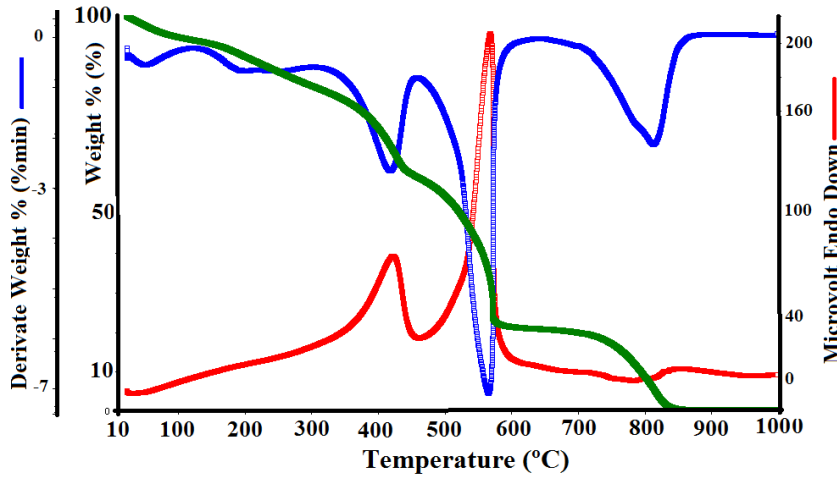
Elde edilen ürünlerin ısısal özellikleri termogravimetrik analizler ile belirlendi. Analizler azot atmosferinde kaydedildi. Monomerin başlangıç bozunma sıcaklığının (T_{on}) 160 °C olduğu belirlendi. % 20 ve % 50 bozunma kütlelerine karşılık gelen sıcaklık değerleri 214 ve 398 °C'dir. Bununla birlikte maksimum reaksiyon hızına karşılık gelen sıcaklıklar (T_{max}) ise sırasıyla 219, 307 ve 598 °C olduğu belirlendi. Monomerin 160 °C'de bozunduğu görülmektedir (Şekil 4.7). Bozunma başlıca üç aşamada tamamlanır. Birinci bozunma adımı, 160 ile 240 °C arasındadır ve bu aralıkta % 10,43 'lük bir kütle kaybı görülür. İkinci bozunma adımı ise 260 ile 340 °C arasındadır ve % 9,27'lik bir kütle kaybına karşılık gelir. Üçüncü bozunma adımı ise

420 ile 630 °C arasındadır ve %78, 3'lük bir kütle kaybı görülür. Geriye kalan yaklaşık % 2'lik kısım ise karbon atığıdır (Li ve ark., 2010).



Şekil 4.7. 1 bileşiğinin TG-DTG-DTA eğrileri

Şekil 4.8, 3 bileşiğinin bozunma karakteristiklerini sergileyen TG-DTG-DTA eğrilerine aittir.



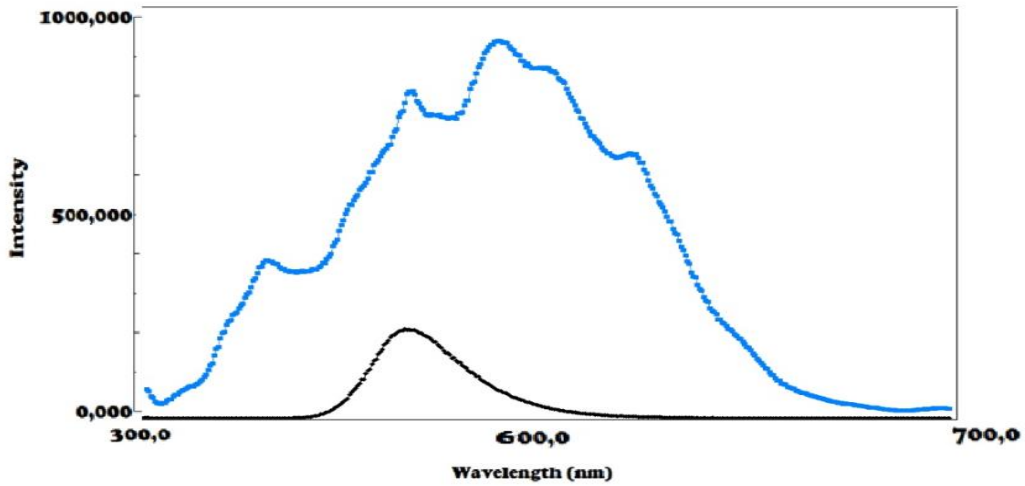
Şekil 4.8. 3 bileşiğinin TG-DTG-DTA eğrileri

Polimerin 3'ün son bozunma sıcaklığında yaklaşık % 3 civarında karbon kalıntısı bıraktığı gözlenmektedir (Şekil 4.8). Yüksek sıcaklıkta görülen karbon kalıntısı düzenli bir grafit türü yapıların oluşumuna bağlanabilir ve farklı aromatik polimerlerin de benzer şekilde yüksek sıcaklıkta karbon kalıntısına sahip oldukları

bildirilmiştir (Li ve ark., 2010). Polimerin başlangıç bozunma sıcaklığı (T_{on}) 120 °C olduğu belirlendi. % 20, 50 bozunma sıcaklıklarının ise sırasıyla 384 ve 548 °C olduğu belirlendi. Polimer 4 maksimumlu bir bozunma sergilemektedir. Maksimum reaksiyon hızına karşılık gelen sıcaklıkları T_{max1} , T_{max2} , T_{max3} ve T_{max4} sırasıyla 154, 411, 553 ve 807 °C olarak belirlendi. Birinci bozunma adımı, 120 ile 180 °C arasındadır ve bu aralıkta % 7,48 'lik bir kütle kaybı görülmektedir. İkinci bozunma adımı, 360 ile 440 °C arasındadır ve bu aralıktaki kütle kaybı %5, 37 'lik bir kütle kaybı görülmektedir. Üçüncü bozunma adımı, 445 ile 610 °C arasındadır ve bu aralıkta % 45,11'lik bir kütle kaybı görülmektedir. Dördüncü bozunma adımı, 730 ile 850 °C arasındadır ve bu aralıkta % 42,05'lik bir kütle kaybı görülmektedir. 3'ün dekompozisyonu yaklaşık 400 ve 600°C arasında gözlenen iki endotermik maksimuma sahip pik ile karakterize edilmekte olup, bu pikler polimer zincirindeki sırasıyla oksifenilen ve fenilen birimlerinin bozulmasına karşılık gelebilir (Peng ve ark., 2009). Diğer fenol polimerleri içinde benzer termogram eğrilerinin gözlenmesi (Bilici ve ark., 2013; Peng ve ark., 2009) polifenol yapısının oluşumunu destekleyen bir diğer kanıttır. Genel olarak ısıtma esnasında meydana gelen bağ bozunmaları endotermik, bağ oluşumları ise ekzotermik proseslerdir (Conklin ve ark., 1995). Bu ekzotermik pik ısıtma esnasında bağ kırılma ve yeniden bağ oluşumuna (çapraz bağ gibi) karşılık gelen pik olduğu düşünülmektedir ve genellikle doymamış gruplar içeren (azometin, alken ve alkin) yapıların bozunması bu ekzotermik pik ile karakterize edilir (Li ve ark., 2003). Oksidasyon sonucu oluşan zincir konformasyonundaki bozulmalar veya aşırı oksidasyon sonucu meydana gelen substitue grup etkilerinden dolayı düşük sıcaklıkta bozunmuş olabilir.

Literatürde farklı fenol esaslı polimerin floresans özellikleri hakkında çalışmalar yapılmıştır. Fenol esaslı polimerlerin çoğunun mavi renk emisyonuna sahip olduğu rapor edilmiştir (Bilici ve ark., 2011; Bilici ve ark., 2013; Lu ve ark., 2009).

Sentezlenen 1 ve 3 bileşiklerinin floresans özellikleri floresans spektroskopisi kullanılarak DMSO içerisinde kaydedildi. Şekil 4.9. sentezlenen monomer ve polimerin DMSO içerisinde kaydedilen floresans spektrumlarına aittir.

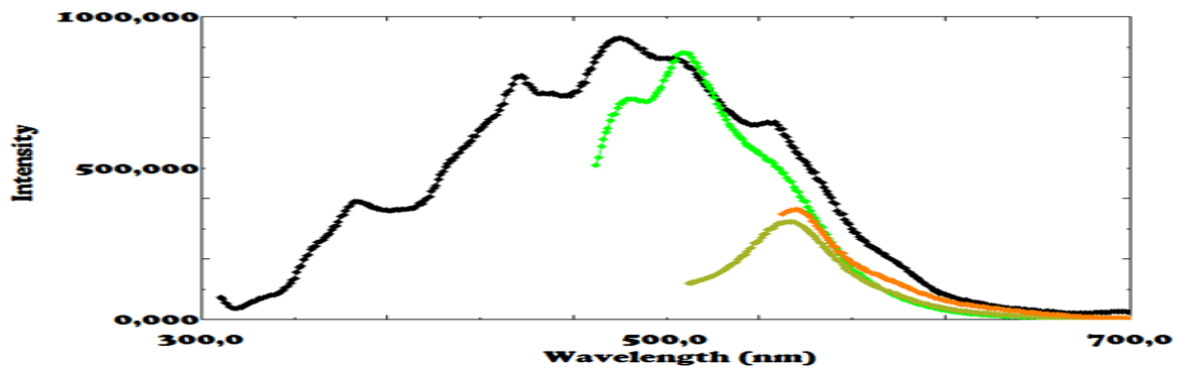


Şekil 4.9. 1 (mavi renkli) ve 3'ün (siyah renkli) DMSO içerisinde kaydedilen floresans spektrumları

Şekil 4.9'de görüldüğü gibi 1mg/ml derişimde hazırlanan 1 bileşiğinin çözeltisinin 307 nm'de uyarıldığında 477 nm'de ($I_{em}=220$) bir emisyon verirken onun oksidasyon ürünü olan 3'ün 298 nm'de uyarıldığında 4 emisyon maksimumu verdiği ($\lambda_1=366$ nm ($I_{em};337$), $\lambda_2=393$ nm ($I_{em};809$), $\lambda_3=479$ nm ($I_{em};933$) ve $\lambda_4=546$ nm ($I_{em} 659$)) görülmektedir. Monomerden farklı olarak polimerin spektrumunun geniş bir emisyon aralığına yayılmıştır.

Son zamanlarda bazı Schiff bazı monomer ve polimerlerinin de ekzitasyon bağımlı emisyon spektrumu verdiği belirlenmiştir (Kaya ve Kılavuz, 2015). Bu yüzden bu çalışmada sentezlenen polimerinde bu geniş emisyon spektrumu göz önüne alınarak farklı dalga boylarında uyarılmasıyla elde edilen emisyon spektrumları kaydedilmiştir.

Şekil 4.10, 3'ün DMSO içerisinde farklı dalga boylarında uyarılmış emisyon spektrumlarını göstermektedir.



Şekil 4.10. 3'ün DMSO içerisinde kaydedilen ve farklı dalga boylarında uyarılan çözeltilerine ait floresans spektrumları

Şekil 4.9’de 298 nm’de uyarılan polimer çözeltisinin dört farklı maksimuma sahip bir spektrum verdiği belirtilmişti. Aynı çözelti 460 nm’de uyarıldığında (yeşil renkli spektrum) 566 nm ($I_{em}:884$) maksimumlu bir emisyon verirken, 500 (turuncu renkli spektrum) ve 540 nm’de (koyu yeşil renkli spektrum) uyarıldığında ise sırasıyla 556 ($I_{em}:363$) ve 558 nm’de ($I_{em}:319$) emisyon verdikleri gözlenmektedir(Şekil 4.10). Bu şekilde görüldüğü gibi 3’ün DMSO çözeltisinin artan uyarılma dalga boylarına göre emisyon dalga boylarında arttığı ancak emisyon şiddetlerinin azaldığı görülmektedir. Monomerik yapı için (1 bileşiği) gözlenmeyen bu durum farklı polimerik sistemlerde de gözlenmiştir (Qu ve ark., 2004; Vaganova ve ark., 2000). Bunun sebebi oksidasyon ürününün zincir uzunluklarının farklı tekrarlanan birimlerinden oluşmasıdır.

4.2. Monomer 2’nin Oksidatif Polimerizasyonu ve Karakterizasyonu

Bu çalışmada sentezlenen bir diğer monomer ise 8-amino 2-naftol monomerinin 2,4 dihidroksi benzaldehit çıkış maddelerinden elde edilen kondenzasyon ürünüdür ve 2 olarak kısaltılmıştır. 2 monomerik bileşiğinin oksidasyon ürünü ise 4 olarak kısaltıldı ve her iki bileşiğe ait spektral bulgular aşağıda verildi.

2 ve 4 bileşiklerinin sentezi sırasıyla Şekil 3.2 ve 3.4’de özetlendi.

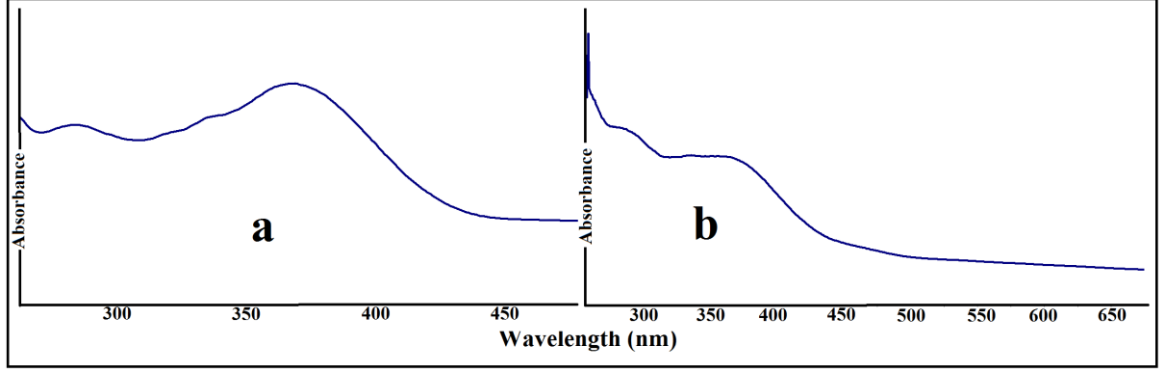
2 ve 4 bileşikleri için için yürütülen çözünürlük test sonuçları Çizelge 4.2’de sunuldu. Görüldüğü gibi 2 organik çözücülerin çoğunda kolaylıkla çözünürken, 4’ün çözünürlüğü aynı çözücülerde daha düşüktür. 4, özellikle hekzan içerisinde hemen hemen hiç çözünmezken, etanol, THF gibi polar karakterli çözücülerde kısmen çözündü. Diğer taraftan DMF, DMSO gibi polar organik çözücülerde kolaylıkla çözündü. Hem monomer hem de polimerin asidik ve bazik çözücülerde (Derişik HCl ve %10’luk KOH çözeltileri içerisinde) kolaylıkla çözündüğü gözlemlendi. Ayrıca 4 polimeri 3 polimeri ile karşılaştırıldığında, benzer organik çözücülerde (DMF, THF, etanol gibi) çözünürlüğü daha yüksekti. Bu durum 4’ün mol kütlesinin düşük olmasından kaynaklanabilir. Oksidasyon ürünü 4 için GPC analizleri ile belirlenen M_n ve M_w değerlerinin 1600 ve 2300 g/mol olduğu belirlendi.

Çizelge 4.2. 2 ve 4’ün farklı çözücülerdeki çözünürlükleri

Bileşikler	n-Hegzan	CHCl ₃	CH ₂ Cl ₂	Etanol	THF	DMF	DMSO	Dietileter	Derişik HCl	%10’luk KOH
2	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+
4	-	⊥	⊥	⊥	⊥	+	+	-	+	+

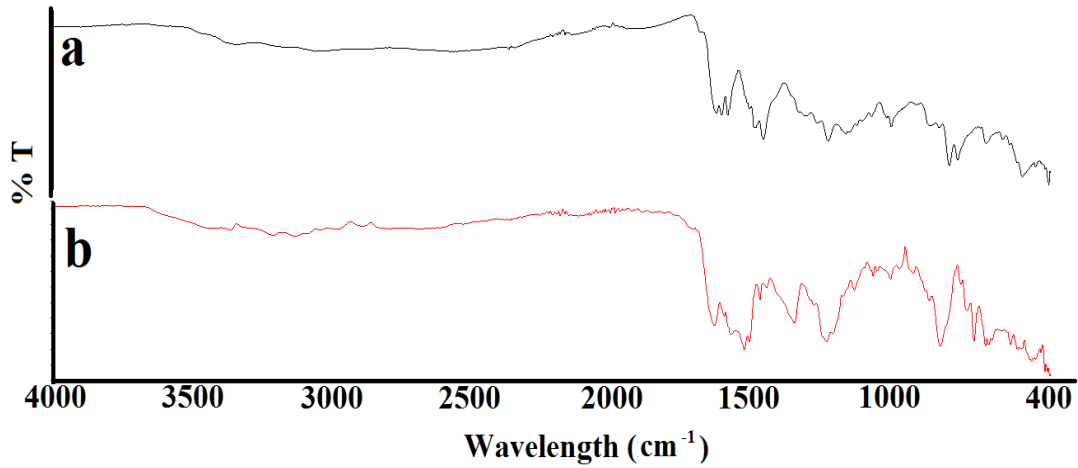
⊥: Kısmen çözünür, +: Çözünür, -: Çözünmez

Şekil 4.11 monomer ve polimerin DMSO içerisinde kaydedilen UV-GB spektrumlarına aittir. Polimerde gözlenen 650 nm'ye kadar kuyruklanma polimerizasyonun olduğuna işaret etmektedir (Bruno ve ark., 2002).



Şekil 4.11. 2 (a) ve 4 (b) bileşiklerine ait UV-GB spektrumları

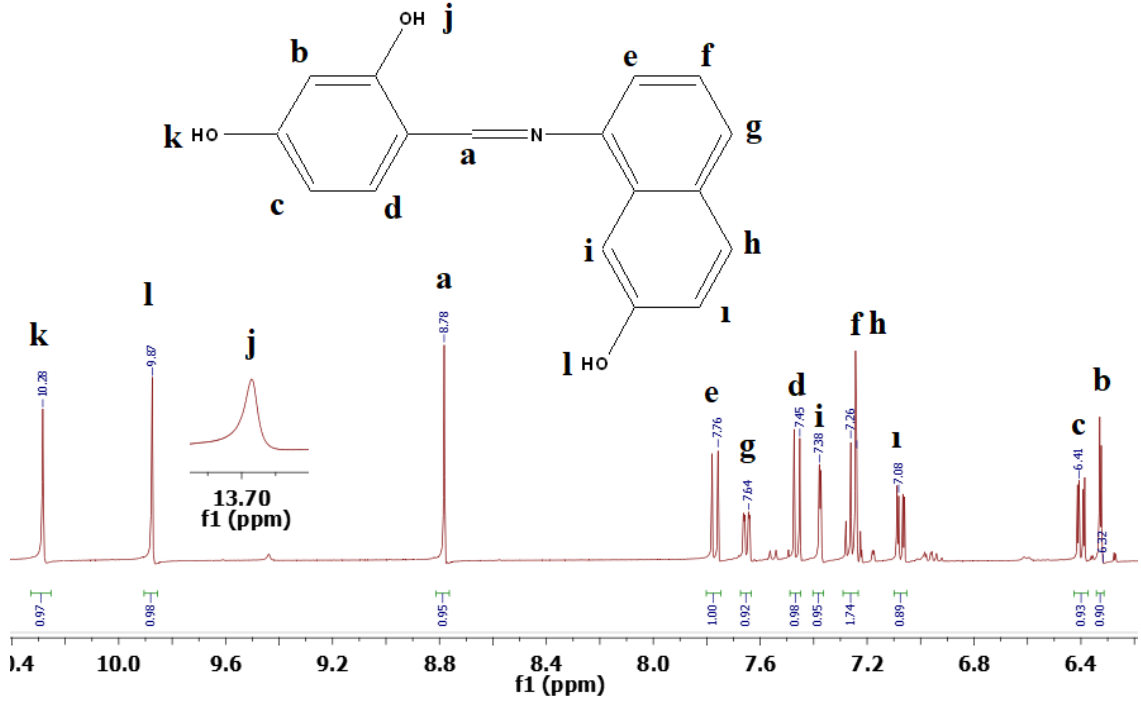
Şekil 4.12, monomer ve polimerin FTIR spektrumlarına aittir. 1650 cm^{-1} üzerinde şiddetli karbonil pikinin olmaması, $3200\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ arasında çatallı amin pikinin gözlenmemesi ve 1603 cm^{-1} de gözlenen azometin pikinin varlığı monomer oluşumunu desteklemektedir. Şekil 4.12'de verilen polimer spektrumunda ise genişleme ve yayvanlaşmanın oluşması ve pik sayısında azalma ise polimerizasyonun oluşumuna işaret etmektedir (Liu ve ark., 2000).



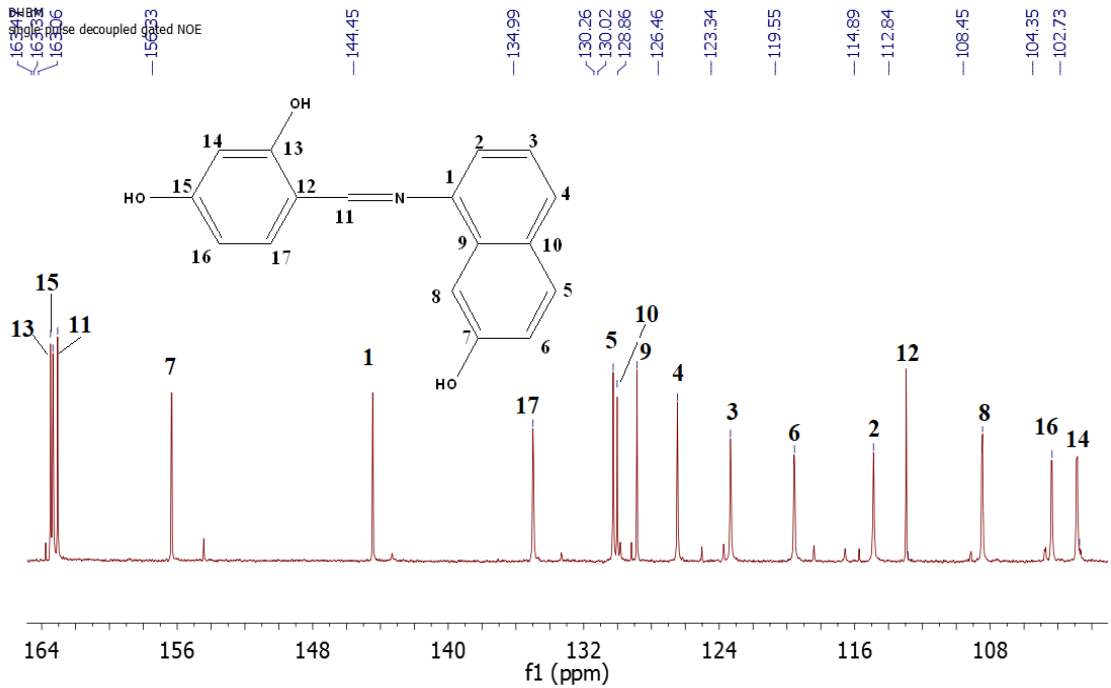
Şekil 4.12. 2(a) ve 4(b) bileşiklerine ait FTIR spektrumları

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14, sırasıyla monomerin $^1\text{HNMR}$ ve $^{13}\text{CNMR}$ spektrumlarına aittir. 2 bileşiğinin $^1\text{HNMR}$ spektrumu incelendiğinde 6,3 ile 7,8 arası

sinyaller aromatik proton sinyallerine aittir. 8,78 ppm’de gözlenen siglet azometin proton sinyallerine aittir. 9,87 ve 10,28 ppm sinyalleri ise hidroksil proton sinyallerine aittir. $^{13}\text{CNMR}$ spektrumunda beklenen 17 sinyalin gözlenmesi ve 163 ppm’de azometin sinyalinin varlığı monomer oluşumunu doğrular.



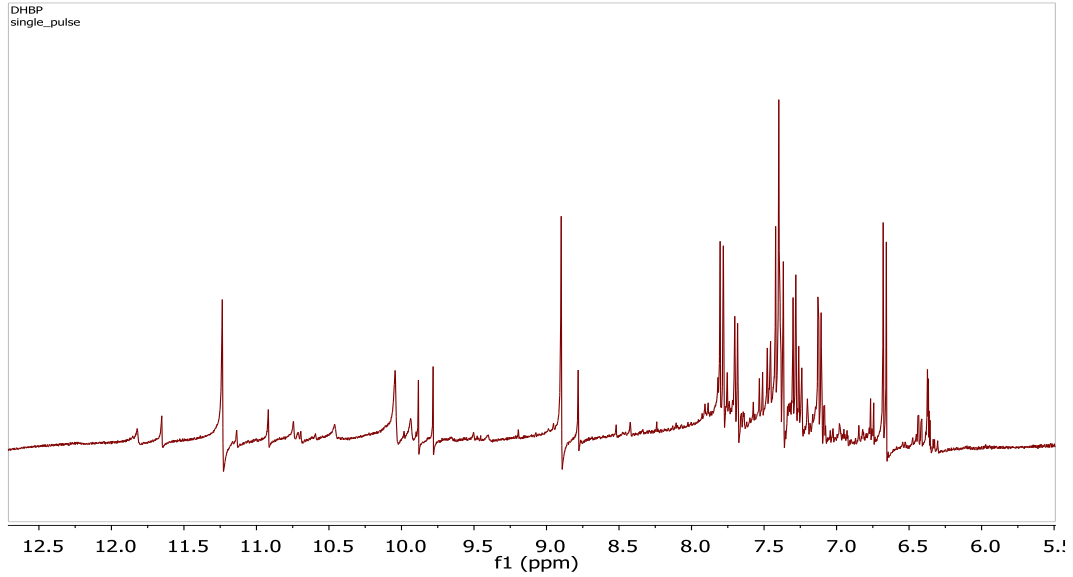
Şekil 4.13. 2 bileşiğinin ^1H NMR spektrumu



Şekil 4.14. 2 bileşiğinin ^{13}C NMR spektrumu

Şekil 4.15, polimerin d₆-DMSO içerisinde kaydedilen ¹HNMR spektrumuna aittir.

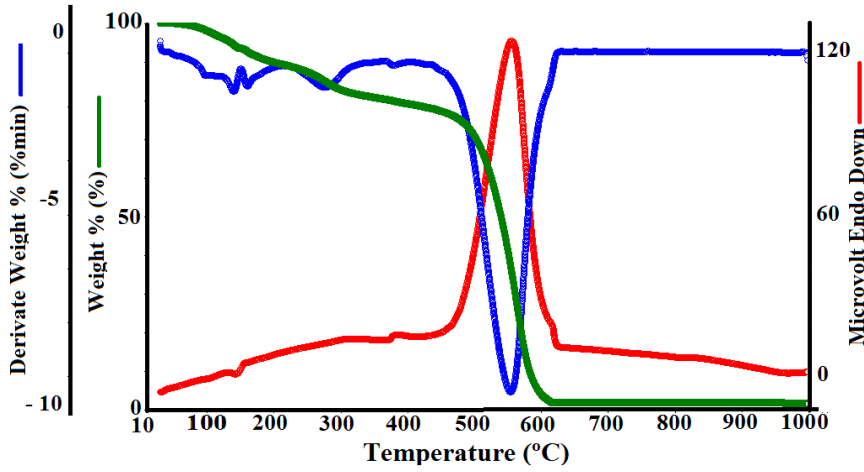
6-8,5 ppm arasında pikler farklı kimyasal çevreli aromatik proton sinyallerine aittir ve oksidasyon prosesinin başarılı olduğuna işaret eder. 8,5-11,5 ppm arası sinyaller hidroksil ve azometin proton sinyallerine aittir.



Şekil 4.15. 4 bileşiğinin ¹HNMR spektrumu

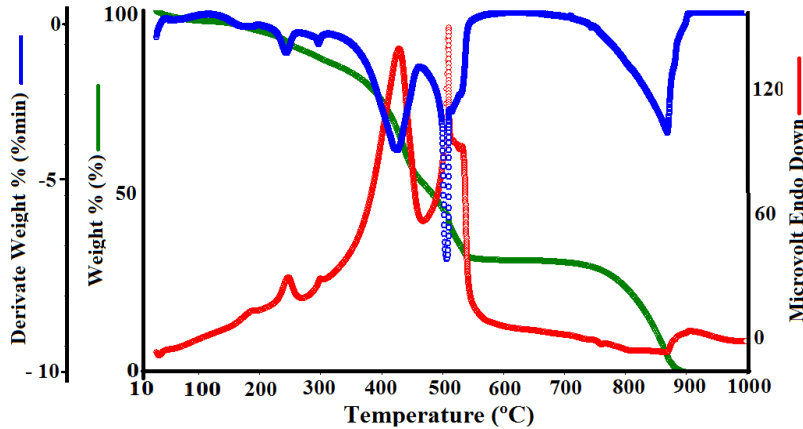
Bu spektrumda keskin sinyallerin gözlenmesi elde edilen oksidasyon ürününün düşük mol kütlesine sahip olduğuna işaret eder. Ayrıca Şekil 4.15’de görüldüğü gibi çoklu ve kompleks proton sinyallerinin varlığı Şekil 3.4’de önerildiği gibi monomerik birimlerin farklı konumlarda C-C ve C-O bağları ile biraraya geldiğini gösterir.

Şekil 4.16 ve 4.17 sırasıyla monomerve polimerin azot atmosferinde kaydedilen termogravmetrik analiz sonuçlarını gösteren eğrilere aittir.



Şekil 4.16. 2 bileşiğinin TG-DTG-DTA eğrileri

Monomerin başlangıç bozunma sıcaklığının 90 °C olduğu belirlendi. Maksimum reaksiyon hızına karşılık gelen sıcaklıkları T_{max1} , T_{max2} ve T_{max3} sırasıyla 112, 254 ve 590 °C'dir. Bu sıcaklıktaki bozunma ekzotermik bir pik ile karakterize edilmektedir. % 20, %50 bozunma sıcaklıkları sırasıyla 488 ve 540 °C olduğu anlaşıldı. Monomer başlıca üç adımda bozunduğu gözlemlendi. Birinci adım 90 ile 130 °C arasında olup % 7,62 'lik kütle kaybına karşılık gelmektedir. Bu kütle kaybı monomerdeki absorbe suyun uzaklaştırılmasına karşılık gelen sıcaklıktır. İkinci adım 190 ile 270 °C arasında olup % 9,37 'lik kütle kaybına karşılık gelmektedir. Üçüncü bozunma adımı 405 ile 630 °C arasında olup % 81,01'lik kütle kaybına karşılık gelmektedir. Geriye kalan % 2'lik kısım karbon atığıdır.

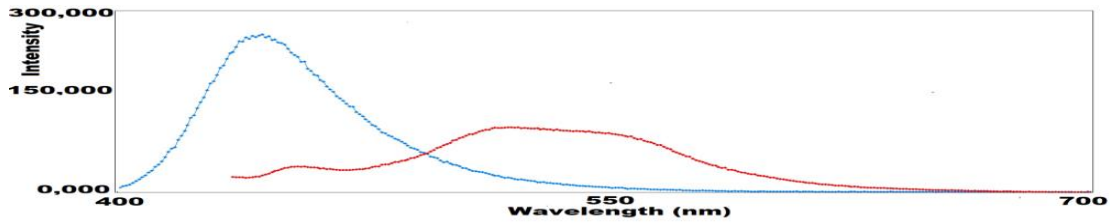


Şekil 4.17. 4 bileşiğinin TG-DTG-DTA eğrileri

Şekil 4.17. 4 bileşiğinin bozunma karakteristikleri hakkında bilgi veren termogram eğrilerine aittir. Bu şekilde görüldüğü gibi 4'ün bozunma sıcaklığı (T_{on}) 190 °C'dir. % 20, % 50 bozunma sıcaklıkları ise sırasıyla 386 ve 500 °C'dir.

Polimer dört bozunma adımında bozunmaktadır. Maksimum reaksiyon hızına karşılık gelen sıcaklıkları $T_{\max1}$, $T_{\max2}$, $T_{\max3}$ ve $T_{\max4}$ sırasıyla 198, 359, 477 ve 845 °C'dir. Birinci basamak 190 ile 210 °C arasında olup % 4,15'lik kütle kaybına karşılık gelmektedir. İkinci basamak ise 305 ile 410 °C arasında olup bu aralıkta oksidasyon ürününün % 21,11'lik kısmı bozunmaktadır. Üçüncü basamakta ise % 19,29'luk kütle kaybı gözlenmektedir ve bu kütle kaybı 415 ile 520 °C arasında gerçekleşir. Dördüncü basamak 770 ile 890 °C arasında olup bu aralıkta yaklaşık %51.44'lük kütle kaybı gözlenmektedir. 4 bileşiğinin 120 °C'ye kadar % 2,8 oranındaki kütle kaybı bünyesinde kristal suyun varlığından kaynaklanır. DTG eğrisinde 245, 430 ve 509 °C'de üç ekzotermik pik gözlenmektedir.

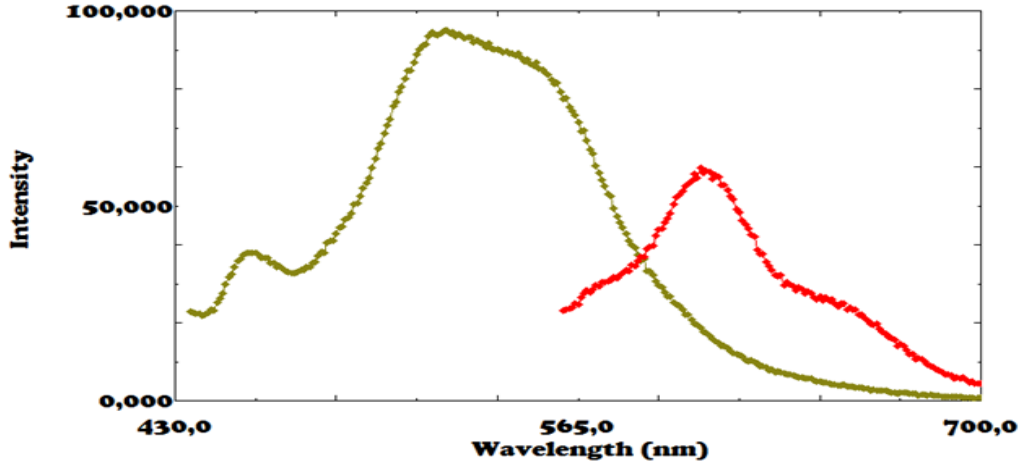
Şekil 4.18., 2 ve 4 bileşiklerinin DMSO içerisinde kaydedilen floresans spektrumlarına aittir. 4 bileşiğinin 2'ye göre daha yüksek dalga boyunda fakat daha düşük şiddette emisyon verdiği bu şekilden net olarak görülmektedir. Bu gözlemler 1 ve 3 bileşikleri için elde edilen spektral bulgulardan farklılık göstermektedir.



Şekil 4.18. 2 (mavi renkli) ve 4'ün (kırmızı renkli) DMSO içerisinde kaydedilen floresans spektrumları

2'nin DMSO çözeltisi, 312 nm'de uyarıldığında 444 nm'de ($I_{em}=229$) bir emisyon verirken onun oksidasyon ürünü olan 4 bileşiği 423 nm'de uyarıldığında 455 ($I_{em}=37$) ve 487 nm ($I_{em}=93$) maksimumlu geniş bir emisyon verdiği görülmektedir. Monomer, uyarılan dalga boyunda mavi renk sergilerken, 4 bileşiğinin mavi-yeşil arası bir renk sergilediği görüldü.

Bununla birlikte farklı dalga boylarında uyarılan 3 bileşiği geniş bir aralıkta emisyon verirken (mavi, yeşil ve turuncu), 4 bileşiği farklı dalga boylarında uyarıldığında iki farklı renk emisyonu (mavi ve yeşil) verdiği gözlenmiştir (Şekil 4.19).

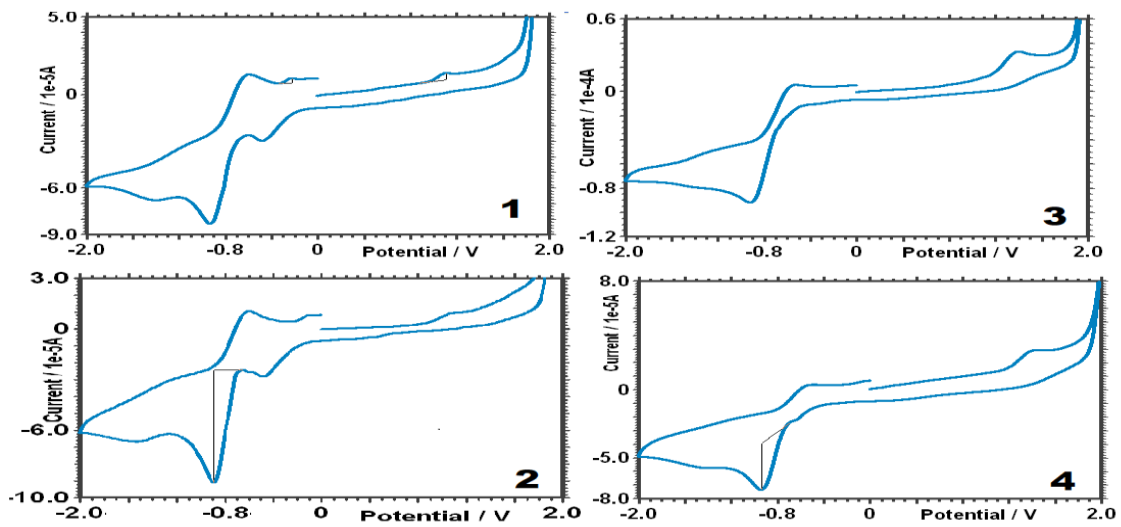


Şekil 4.19. 4 polimerinin DMSO çerisinde kaydedilen ve farklı dalga boylarında uyarılan çözeltilerine ait floresans spektrumları

Polimerin monomere göre emisyon şiddetinin azalması yapısında bulunan hidroksil gruplarının bir kısmının oksidasyon sonrası karbonil gruplara yükseltgenmesinden kaynaklanabilir. Bilindiği gibi bu gruplar sönmüleyici özelliğe sahiptir ve düşük emisyon değerlerinden sorumlu olabilmektedirler (Ranger ve ark., 1997; Bilici ve ark., 2013).

4.3. Sentezlenen Bileşiklerin Elektrokimyasal Analizleri

Bu çalışmada elde edilen monomer ve okside bileşiklerin karakterizasyonunda kullanılan bir diğer teknik döngüsel voltametridir. Şekil 4.20 sentezlenen bileşiklerin DMSO –asetonitril karışımında 100 mv/s tarama hızında kaydedilen voltammogramlarına aittir.



Şekil 4.20. 1-4 bileşiklerinin DMSO–asetonitril karışımında (4:1) kaydedilen voltammogramları

2 monomerinin 1,1082 V'da bir oksidasyon piki gözlemlendi . Bu monomerin -0,8912 ve -1,4920 V'da ise indirgenme pikleri gözlemlendi.

Bu bileşiğin oksidasyon ürünü olan 4 ise 1,44 V'da oksidasyon piki gözlenirken -0,94 V ve -1,53V'de olmak üzere iki tane indirgenme piki sergiledi.

Deneysel ölçümler aynı şartlarda diğer kondenzasyon ürünü olan 1 monomeri ile tekrarlandığında ise 1,1004 V'da bir oksidasyon piki ve -0,9226 V ve -1,4656V'da ise iki indirgenme piki gözlenmiştir.

3 ile yürütülen elektrokimyasal ölçümler sonucu 1,3973 V'da bir oksidasyon piki ve -0,9216 V ve -1,4459 V'da ise iki indirgenme piki gözlenmiştir.

Elde edilen voltammogramlardan oksidasyon ürünlerinin (3ve 4) beklenildiği gibi monomerlerine kıyasla daha yüksek potansiyelde anodik sinyal verdikleri görülmektedir ve bu durum onların oksidasyona karşı daha dirençli olduklarını göstermektedir.

Monomer ve polimer için gözlenen oksidasyon pikleri yapıdaki fenolik grupların oksidasyonu ile açıklanırken indirgenme pikleri ise okside olmuş gruplar ile azometinik grupların indirgenmesine bağlanabilir (Benramdane ve ark 2015).

4.4. Sentezlenen Bileşiklerin Optik Bant Boşlukları ve İletkenlik değerleri

Bileşiklerin katı hal iletkenlik analizleri dört nokta prob tekniği ile belirlendi. Preslenen numunelerin doplanmamış halde ve 1 gün iyot buharı ile doyurulduktan sonraki iletkenlik değerleri belirlendi. Ayrıca numunelerin çözelti halinde (DMSO içerisinde) kaydedilen UV-GB spektrumlarından hesaplanan ($E_g^{op}=1242/\lambda_{on}$ eşitliği, (Costa ve ark., 2016)) optik bant boşluğu değerleri Çizelge 4.3'de verildi.

Çizelge 4.3. Sentezlenen monomer (1,3) ve polimer (2,4) bileşiklerinin doplama işleminden önce ve sonra ölçülen iletkenlik değerleri

Bileşik adı	Doplanmamış İletkenlik değeri (S/cm)	Doplanmış İletkenlik değeri (S/cm)	Optik bant boşluk değeri (eV)	λ_{max} (nm)
1	$3,21 \times 10^{-9}$	$1,17 \times 10^{-7}$	2,92	425
3	$8,19 \times 10^{-8}$	$3,32 \times 10^{-5}$	2,57	483
2	$7,47 \times 10^{-9}$	$2,08 \times 10^{-7}$	2,79	445
4	$5,21 \times 10^{-8}$	$5,44 \times 10^{-6}$	2,61	475

Çizelge 4.3 den anlaşılacağı gibi monomer bileşikler (1 ve 2) yaklaşık 10^{-9} S/cm iletkenlik değerine sahip iken, iyot buharlarına maruz bırakıldıklarında iletkenliklerinde yaklaşık 10^2 kat bir artış gözlemlendi. Oksidasyon ürünlerinin de (3 ve 4) doplama işleminden önce iletkenlik değeri monomerler bileşikleriyle hemen hemen yakın değerlere sahipti. Doplama işlemi iletkenliklerinde azda olsa bir artışa sebep oldu (10^2 kat).

4.5. Sentezlenen Bileşiklerin DPPH Serbest Radikal Süpürüm Aktivitelerinin Tayini

Polifenoller etkin hidrojen vericileri olarak bilinir ve onların antioksidan aktiviteleri genellikle hidrojen transferi ve tek elektron transferi olmak üzere iki mekanizma ile verilir (Huang ve ark., 2005; Taresco ve ark., 2015).

Literatür verileri antioksidan aktivite ile polimerizasyon derecesi arasında pozitif bir ilişki olduğunu ortaya koymuştur. Diğer bir deyişle artan mol kütlesine bağlı olarak antioksidan aktivitede artış olduğu bildirmiştir. Örneğin, Spranger ve arkadaşları (2008) kateşinlerin antioksidan aktivitelerinin mol kütlesinin artmasına bağlı olarak arttığını rapor etmiştir (Bilici ve ark., 2017). Benzer bir etki, Yamuguchi ve arkadaşları (1999) tarafından da bildirilmiştir. Onlara göre, en yüksek antioksidan aktivite en yüksek polimerizasyon derecesine sahip polifenollerde tespit edilmiştir.

Bu nedenle, çalışmada azometin substitüye fenol monomer ve onların yüksek mol kütleli oksidasyon ürünlerinin antioksidan çalışmaları hedeflendi. Ayrıca giriş kısmında değinildiği gibi bu tür oksidasyon ürünlerinin düşük mol kütleli ürünlerde gözlenen bir takım sorunları da (buharlaşıma, ticari polimerlerle karışmama vb) çözme potansiyeline sahip olması bu analizlerin yürütülmesinin bir diğer sebebidir.

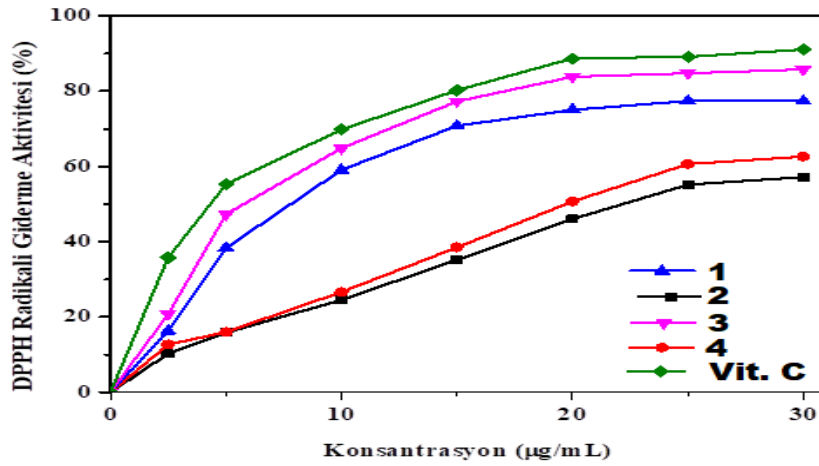
Sentezlenen bileşiklerin antioksidan özelliklerini test etmek için, polimerlerin antioksidan analizlerini yürütmekte de en yaygın kullanılan yöntemlerden birisi olan, DPPH radikal süpürüm aktivitesi incelenmiştir (Nand ve Kilmartin, 2012).

DPPH radikal süpürüm aktivite tayini hızlı ve etkin kullanılan analiz yöntemlerinden birisidir. DPPH radikalleri mavi-pembe renkli bir solüsyondur ve 517 nm’de güçlü absorpsiyon verir. Etkin elektron vericiler bu solüsyon ilave edildiğinde renk birden sarıya döner. Bu renk değişimi, test edilen maddenin DPPH radikallerini söndürme potansiyeli ile orantılıdır (Rostom ve ark., 2015).

Şekil 4.21 sentezlenen monomer ve polimerler ve vitamin C’nin (standart madde) konsantrasyon bağımlı DPPH radikal süpürüm etkinliklerini gösteren

grafiklere aittir. Sonuçlar ayrıca Çizelge 4.4.'de toplu olarak verildi.

Şekil 4.21'de gösterildiği gibi numunelerin DPPH radikaline karşı etkinlikleri incelendiğinde 1 ve 3 numunelerinin 2 ve 4 numunelerinde göre yüksek aktivite gösterdiklerini söylemek mümkündür. Özellikle 3 numunesi pozitif kontrol Vit. C'ye (askorbik asit) yakın bir aktivite göstermiştir. Numunelerin 25 µg/mL'lik konsantrasyonlardaki DPPH radikali giderme potansiyellerinin vitamin C (%89,15) > 3 (%84,78) > 1 (%77,41) > 4(%60,62) > 2 (%55,15) şeklinde olduğu gözükmemektedir. Numunelerin konsantrasyona bağlı olarak DPPH radikali giderme aktiviteleri istatistiksel olarak ($p<0,05$) değerlendirilmiş olup Çizelge 4.4'te verilmiştir. Pozitif kontrol olarak vitamin C (askorbik asit) kullanılmıştır.



Şekil 4.21. Monomer ve polimer örnekler için DPPH radikal sönümlenme aktiviteleri. Referans antioksidan: Vitamin C (Vit. C)

Çizelge 4.4. Numunelerin konsantrasyona bağlı DPPH radikali giderme aktiviteleri

	2,5 µg/mL	5 µg/mL	10 µg/mL	15 µg/mL	20 µg/mL	25 µg/mL	30 µg/mL
2	10,22±0,74 ^a	15,79±0,35 ^a	24,47±0,37 ^a	35,15±0,62 ^a	46,02±0,78 ^a	55,15±0,68 ^a	57,16±0,30 ^a
4	12,62±0,64 ^b	16,00±0,61 ^b	26,57±0,80 ^b	38,48±0,78 ^b	50,66±0,46 ^b	60,62±0,32 ^b	62,57±0,25 ^b
1	16,27±0,23 ^c	38,36±0,66 ^c	59,07±0,79 ^c	70,80±0,33 ^c	75,04±0,25 ^c	77,41±0,39 ^c	77,41±0,48 ^c
3	20,72±0,51 ^d	47,24±0,44 ^d	64,85±0,53 ^d	77,31±0,34 ^d	83,80±0,24 ^d	84,78±0,24 ^d	85,76±0,44 ^d
Vit. C	35,76±0,26 ^e	55,25±0,71 ^e	69,82±0,23 ^e	80,25±0,48 ^e	88,75±0,23 ^e	89,15±0,17 ^e	91,10±0,15 ^e

Sonuçlar üç tekerrürlü olarak gerçekleştirilmiş olup ortalama ± standart sapma olarak verilmiştir. Aynı sütundaki a-e harfleri istatistiksel olarak 0,05 düzeyinde anlamlı ve farklı kılınmıştır ($p<0,05$).

Bu veriler 3'ün DPPH radikallerini sönümlemesinde etkili bir elektron veya hidrojen vericisi olduğuna işaret etmektedir.

BÖLÜM 5

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu çalışmada azometin yan grubu taşıyan, 2 yeni fenolik polimer sentezlendi ve karakterize edildi. Elde edilen bileşiklerin yapısı spektral yöntemlerle (UV-GB, FTIR, NMR) aydınlatıldı. Polimerlerin fenilen ve oksifenilen birimlerinden oluşan bir karışım olduğu belirlendi. Benzer deneysel şartlarda okside edilen monomerlerden 1'ün oksidasyon ürününün daha yüksek mol kütlesine sahip olduğu anlaşıldı (10750 g/mol). Bununla 2'nin oksidasyon ürünü oligomerik karışımlardan oluşmaktadır.

Elde edilen bileşiklerin ısısal dayanıklılıkları azot atmosferinde alınan termogravimetrik analizler ile belirlendi. Sentezlenen her iki monomer üç adımda bozunurken polimerlerin dört adımda bozunduğu belirlendi. 1 ve 2 monomerlerinin TG eğrilerinin birbirine çok benzediği görülmektedir. Bu ise sentezlenen bileşiklerin izomer yapıda olması ile açıklanabilir.

Floresans analizleri sonucunda oksidasyon ürünlerinin monomerlerine göre kırmızıya kayan spektrumlar verdiği görüldü. Ayrıca her iki monomer spektrumun mavi alanda ve nispeten dar bir aralıkta emisyonlar vermesine rağmen onların oksidasyon ürünleri olan 3 ve 4'ün ise daha geniş bir aralıkta emisyon verdikleri anlaşıldı. Özellikle, 3 spektrumun 350-650 nm bölgesi arasında bir aralığa yayılan emisyonu sahip olduğu görüldü. Farklı dalga boylarında uyarılan 3 bileşiğinin çözeltisinin mavi, yeşil ve turuncu renk emisyonları sergilemesine rağmen 4 bileşiği sadece mavi-yeşil aralığında renk emisyonları sergilediği görüldü.

Sentezlenen monomer ve polimerlere ait bant boşlukları UV-GB spektrumundan yararlanılarak ölçüldü. 1, 2 ile 3, 4 bileşikleri için sırasıyla 2,92, 2,79 ve 2,57, 2,61 eV olduğu bulundu.

Ürünlerin iletkenlik ölçümleri dört nokta-prob tekniği ile ölçüldü. Toz halinde preslenerek pellet haline getirilen 1, 2, 3 ve 4 örnekleri için doplanmadan ve iyotla 72 saat doplama sonucunda ölçümler alındı ve doplama işleminden sonra polimerlerin monomerlerine kıyasla yaklaşık 10^2 ile 10^3 kat iletkenlik değerlerinde artış olduğu tespit edildi. Polimerlerin 72 saat doplama işleminden sonra 10^{-5} ile 10^{-7} S/cm aralığında iletkenlik kapasitesine sahip oldukları anlaşıldı.

Sentezlenen tüm bileşiklerin DPPH aktiviteleri incelendi. Testler sonucunda 1 ve 3 numunelerinin 2 ve 4 numunelerinde göre yüksek aktivite gösterdikleri anlaşıldı. Özellikle 3, vitamin C'ye (askorbik asit) yakın bir DPPH radikallerini sönmleme

yeteneğine sahiptir. Numunelerin 25 µg/mL'lik konsantrasyonlardaki DPPH radikali giderme potansiyellerinin vitamin C (%89,15) > 3 (%84,78) > 1 (%77,41) > 4(%60,62) > 2 (%55,15) şeklinde olduğu belirlendi. Yüksek mol kütlesi ve etkin antioksidan kapasitesi göz önüne alındığında, 3 ürününün poliolefilen gibi endüstriyel polimerlerde antioksidan katkı maddesi olarak kullanım potansiyeli olduğu ifade edilebilir.

KAYNAKLAR

- Al Zoubi W., Al-Hamdani A.A.S., Kaseem M., 2016. Synthesis and Antioxidant Activities of Schiff Bases and Their Complexes: A Review. *Appl. Organometal. Chem.*, 30: 810–817.
- Anouar E.H., Raweh S., Bayach I., Taha M., Baharudin M.S., Di Meo F., Hasan M.H., Adam A., Ismail N.H., Weber J.F., Trouillas P., 2013. Antioxidant Properties Of Phenolic Schiff Bases: Structure-Activity Relationship And Mechanism Of Action. *J. Comput. Aided. Mol. Des.*, 27 (11): 951-64.
- Benramdane R., Benghanem F., Ourari A., Keraghel S., Bouet G., 2015. Synthesis and characterization of a new Schiff base derived from 2,3 diaminopyridine and 5-methoxysalicylaldehyde and its Ni(II), Cu(II) and Zn(II) complexes. Electrochemical and electrocatalytical studies. *J. Coord. Chem.* 68 (3): 560-572
- Bilici A., Kaya I, Sacak M., 2010. Oxidative Polymerization of N₂O₂ Type Schiff Base Monomer and Its Metal Complexes: Synthesis and Thermal, Optical and Electrochemical Properties. *J. Inorg. Organomet. Polym.* 20: 124–133.
- Bilici A., Kaya I., Senol D., 2011. Phenol side-groups-containing fluorene polymer synthesized by catalytic oxidative polymerization, *Polym. Adv. Tech.*, 22 (12): 1953-1958.
- Bilici A., Dogan F., Yıldırım M., Kaya I., 2013. Facile synthesis of self-stabilized polyphenol nanoparticles, *Mat. Chem. Phy.* 140; 66-74.
- Bilici A., Geçibesler İ.H., Kaya İ., 2016. Enzymatic Synthesis of 5-amino Quinoline Oligomers and Evaluation of Their Free Radical Scavenging Activity. *Can. J. Chem.*, 95 (1): 7-15.
- Bilici A., Geçibesler İ.H., Cogal Y., Kaya İ., 2017. Biocatalytic Synthesis of a Novel Polyaniline Derivative and Its Usage for Polypropylene Stabilization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56 (33); 9266–9274.
- Blois M.S., (1958). Antioxidant determinations by the use of a stable free radical. *Nature*, 181 (4617), 1199-1200.
- Bruno F.F., Nagarajan R., Kumar J., Samuelson L.A. (2002). Novel Enzymatic

- Polyethylene oxide-Polyphenol System For Ionic Conductivity, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, 39 (10); 1061–1068.
- Bruno F.F., Trotta A., Fossey S., Nagarajan S., Nagarajan R., Samuelson L.A., Kumar J., 2010. Enzymatic synthesis and characterization of poly quercetin. *J. Macromol. Sci. Part A*, 47;1191-1196.
- Burton G.W., Ingold K.U., 1981. Autoxidation Of Biological Molecules. 1. The Antioxidant Activity Of Vitamin E and Related Chain-Breaking Phenolic Antioxidants In Vitro. *J. Am. Chem. Soc.*, 103 (21): 6472–6477.
- Canakci D., Tuncel M., Mart H., Serin, S., 2007. New Soluble Azophenol Polymers Prepared by Oxidative Polycondensation. *Polym. Int.*, 56 (12): 1537-1543.
- Chaiyasit W, Elias RJ, McClements DJ, Decker EA. 2007. Role of physical structures in bulk oils on lipid oxidation. *Crit Rev Food Sci Nutr.*, 47: 299–317.
- Chebil L., Rhouma G.B., Chekir-Ghedira L., Ghoul M., 2015. Enzymatic Polymerization of Rutin and Esculin and Evaluation of the Antioxidant Capacity of Polyrutin and Polyesculin. Ekinci D., *Biochemistry, Genetics and Molecular Biology*, Intechopen, DOI: 10.5772/60413.
- Chen J.H., Ho C.T., 1997. Antioxidant activities of caffeic acid and its related hydroxycinnamic acid compounds. *J. Agric. Food Chem.*, 45; 2374–23788.
- Conklin J.A., Huang S.C., Huang S.M., Wen T., Kaner R.B., 1995. Thermal Properties of Polyaniline and Poly(aniline-co-o-ethylaniline). *Macromolecules*, 28; 6522-6527.
- Costa JCS, Taveira RJS, Lima CFRAC, Mendes A, Santos LMNBF (2016) Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Opti Mat* 58: 51–60.
- Craft B.D., Kerrihard A.L., Amarowicz R., Pegg R.B., 2012. Phenol-Based Antioxidants and the In Vitro Methods Used for Their Assessment, *Compr. Rev. Food. Sci. Food Saf.*, 11 (2): 148-173.
- Demir H.O., 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. *J Macromol. Sci.Part A Pure and Appl.Chem.*, 50; 709–719.

- Desentis-Mendoza R.M., Hernandez Sanchez H., Moreno A., Emilio R.D.C., Chel-Guerrero L., Tamariz J., Jaramillo-Flores M.E., 2006. Enzymatic Polymerization of Phenolic Compounds Using Laccase and Tyrosinase from *Ustilago maydis*, *Biomacromolecules*, 7 (6): 1845-1854.
- Evans C., Scaiano J.C., Ingold K.U., 1992. Absolute Kinetics Of Hydrogen Abstraction From α -tocopherol by Several Reactive Species Including An Alkyl Radical. *J Am. Chem. Soc.*, 114: 4589–93.
- Gao Y., Jiang F., Zhang L., Cui Y., 2016. Enzymatic Synthesis of Polyguaiacol and its Thermal Antioxidant Behavior in Polypropylene. *Polym. Bull.*, 73; 1343–1359.
- Guo S., Dong S., Wang E., 2007. Gram-Scale, Low-Cost, Rapid Fabrication of High-Quality Width-Controlled One-Dimensional Conducting Polymer Nanobelts. *Chem. Mater.*, 19 (19): 4621–4623.
- Hay A.S., Stafford H.S., Endres G.F., Eustance J.W., 1959. Polymerization by Oxidative Coupling. *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (23): 6335-6336.
- Hay A.S., 1999. Poly(phenylene oxide)s and poly(arylene ether)s derived from 2,6-diarylphenols. *Prog. Polym. Sci.* 24: 45–80.
- Hoelz L.V.B., Horta B.A.C, Araujo J.Q., Albuquerque M.G., de Alencastro R.B., da Silva J.F.M., 2010. Quantitative structure-activity relationships of antioxidant phenolic compounds. *J. Chem. Pharm. Res.* 2 (5); 291-306.
- Hollmann F., Arends I.W.C.E., 2012. Enzyme Initiated Radical Polymerizations. *Polymers*, 4; 759-793
- Howard J.A., Ingold K.U., 1963. The Inhibited Autoxidation Of Styrene. Part III. The Relative Inhibiting Efficiencies of *ortho*-alkyl phenols. *Can. J. Chem.*, 41 (11): 2800–2806.
- Huang D., Ou B., Prior R.L., 2005. The Chemistry Behind Antioxidant Capacity Assays. *J. Agric. Food. Chem.*, 53 (6): 1841–56.
- Hsu C.F., Peng H., Basle C., Travas-Sejdic J., Kilmartin P.A., 2011. ABTS(center dot+) Scavenging Activity of Polypyrrole, Polyaniline and Poly(3,4-ethylenedioxythiophene). *Polym. Int.*, 60 (1); 69-77.

- Ikeda R., Maruichi N., Tonami H., Tanaka H., Uyama H., Kobayashi S., 2000. Peroxidase-Catalyzed Polymerization of Fluorine-Containing Phenols. *J. Macromol. Sci. Part A Pure. Appl. Chem.*, 37 (9): 983-995.
- Ikeda R., Sugihara J., Uyama H., Kobayashi S., 1998. Enzymatic Oxidative Polymerization of 4-hydroxybenzoic Acid Derivatives to Poly(phenylene oxide)s. *Polym. Int.*, 47 (3): 295-301.
- Iwahara K., Honda Y., Watanabe T., Kuwahara M., 2000. Polymerization of Guaiacol by Lignin-degrading Manganese Peroxidase from *Bjerkandera Adusta* in Aqueous Organic Solvents. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 54; 104-111.
- James A.N. 1994. Kinetics of Horseradish Peroxidase-Catalysed Polymerization and Precipitation of Aqueous 4-chlorophenol. *J. Chem. Technol. Biot.*, 60 (2): 203-215.
- Kaya İ., Kılavuz E., 2015. Novel Multicolor Schiff Base Polymers Prepared via Oxidative Polycondensation. *J Fluoresc.*, 25: 663–673.
- Kaya İ., 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: 7299–7309.
- Kaya İ., Yıldırım M., Kamacı M., 2009. 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. *J.*, 45 (5): 1586-1598.
- Khlopova M.E., Vasil'eva I.S., Shumakovich G.P., Morozova O.V., Chertkov V.A., Shestakova A.K., Kisin A.V., Yaropolov A.I., 2015. Enzymatic Polymerization of Dihydroquercetin Using Bilirubin Oxidase, *Biochemistry-Moscow*, 80 (2): 233-241.
- Kim D.O., Lee C.Y., 2004. Comprehensive Study on Vitamin C Equivalent Antioxidant Capacity (VCEAC) of Various Polyphenolics in Scavenging a Free Radical and Its Structural Relationship. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 44; 253–73.
- Kim S.C., Huh P., Kumar J., Kim B., Lee, J.O., Bruno F.F., Samuelson L.A., 2007. Synthesis of Polyaniline Derivatives via Biocatalysis. *Green Chem.*, 9: 44-48.

- Klibanov A.M., Tu T.M., Scott K.P., 1983. Peroxidase Catalyzed Removal of Phenols from Coal-Conversion Waste-Waters. *Science*, 221; 259-261.
- Kobayashi S., Makino A., 2009. Enzymatic Polymer Synthesis: An Opportunity for Green Polymer Chemistry. *Chem. Rev.*, 109 (11): 5288-5353.
- Kurisawa M., Chung J.E., Kim Y.J., Uyama H., Kobayashi S., 2003. Amplification of Antioxidant Activity and Xanthine Oxidase Inhibition of Catechin by Enzymatic Polymerization. *Biomacromolecules*, 4 (3): 469-471.
- Li X.G., Duan W., Huang M.R., Yang Y.L., Zhao D.Y., 2003. Preparation and Solubility of a Partial Ladder Copolymer from p-phenylenediamine and o-phenetidine. *Polymer*, 44; 6273–6285
- Li X.G., Huang M.R., Duan W., 2002. Novel Multifunctional Polymers from Aromatic Diamines by Oxidative Polymerizations. *Chem. Rev.*, 102 (9): 2925-3030.
- Li X.G., Liu Y.W., Huang M.R., Peng S., Gong L.Z., Moloney M.G., 2010. Simple Efficient Synthesis of Strongly Luminescent Polypyrene with Intrinsic Conductivity and High Carbon Yield by Chemical Oxidative Polymerization of Pyrene. *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 4803- 4813.
- Lien E.J., Ren S., Bui H.H., Wang R., 1999. Quantitative Structure-Activityrelationship Analysis of Phenolic Antioxidants. *Free Radic. Biol. Med.* 26; 285–294.
- Liu W., Bian S., Li L., Samuelson L., Kumar J., Tripathy S., 2000. Enzymatic Synthesis of Photoactive Poly(4-phenylazophenol). *Chem. Mater.*, 12; 1577-1584.
- Liu W., Cholli A.L., Kumar J., Tripathy S., 2001. Mechanistic Study of The Peroxidase-Catalyzed Polymerization of Sulfonated Phenol. *Macromolecules* 34, 3522-3526.
- Liu W., Cholli A.L., Nagarajan R., Kumar J., Tripathy S., Bruno F.F., Samuelson L., 1999. The Role of Template in the Enzymatic Synthesis of Conducting Polyaniline. *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (49): 11345–11355.
- Lu B., Zeng L., Xu J., Le Z., Rao H., 2009. Electrosynthesis of Highly Conducting poly(1,5-dihydroxynaphthalene) in BF₃Et₂O. *Europ. Polym. J.*, 45; 2279–2287
- Mahoney L.R., 1969. Antioxidants. *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 8: 547-55.

- Mart H., 2006. Oxidative Polycondensation Reaction. *Des. Monomers Polym.*, 9 (6): 551-588.
- Migliavacca E., Carrupt P.A., Testa B., 1997. Theoretical Parameters to Characterize Antioxidants. Part 1. The Case of Vitamin E and Analogs. *Helv. Chim. Acta.*, 80 (5): 1613–26.
- Mira L., Tereza Fernandez M., Santos M., Rocha R., Florencio M.H., Jennings K.R., 2002. Interactions of Flavonoids With Iron and Copper Ions: a Mechanism for Their Antioxidant Activity. *Free Rad. Res.*, 36; 1199-208.
- Murakami S., Akutsu Y., Habaue S., Haba O., Higashimura H., 2010. Oxidative Coupling Polymerization of p-alkoxyphenols with Mn(acac)₂-ethylenediamine Catalysts. *Natural Science* 2 (8): 803-808.
- Nakanishi I., Fukuhara K., Shimada T., Ohkubo K., Iizuka Y., Inami K., Mochizuki M., Urano S., Itoh S., Miyata N., Fukuzumi S., 2002. Effects of Magnesium Ion on Kinetic Stability and Spin Distribution of Phenoxyl Radical Derived from A Vitamin E Analogue: Mechanistic Insight into Antioxidative Hydrogen-Transfer Reaction of Vitamin E. *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.*, 2: 1520–1524.
- Nand A.V., Kilmartin P.A., 2012. Synthetic Polymers with Antioxidant Properties. Cirillo G. and Iemma F., Eds. *Antioxidant Polymers: Synthesis, Properties, and Applications*, (1st edition). Scrivener Publishing, 333-354.
- Nand A.V., Ray S., Easteal A.J., Waterhouse G.I.N., Gizdavic-Nikolaidis M., Cooney R.P., Travas-Sejdic J., Kilmartin P.A., 2011. Factors Affecting the Radical Scavenging Activity of Polyaniline. *Synth. Met.*, Vol. 161 (13-14); 1232-1237.
- Ncanana S., Burton S., 2007. Oxidation of 8-hydroxyquinoline Catalyzed by Laccase from *Trametes Pubescens* Yields an Antioxidant Aromatic Polymer. *J. Mol. Cat B Enzym*, 44 (2): 66–71.
- Oh D.R., Kim H.K., Lee N., Chae K.H., Kaang S., Lee M.S., Kim T.H., 2001. Synthesis of New Polymeric Antioxidants, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 22 (6); 629.
- Pan J.Q., Liu N.C., Lau W.W.Y., 1998. Preparation and Properties of New Antioxidants with Higher MW. *Polym Degrad Stab.*, 62 (1); 165–70.

- Peng Y., Liu H., Zhang X., Li Y., Liu S., 2009. CNT Templated Regioselective Enzymatic Polymerization of Phenol in Water and Modification of Surface of MWNT Thereby. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 47; 1627–1635.
- Puoci F., Iemma F., Curcio M., Parisi O.I., Cirillo G., Spizzirri U.G., and Picci N., 2008. Synthesis of Methacrylic-Ferulic Acid Copolymer with Antioxidant Properties by Single-Step Free Radical Polymerization. *J. Agric. Food Chem.* 56; 10646–10650.
- Qu L., Shi G., 2004. Crystalline Oligopyrene Nanowires with Multicolored Emission *Chem. Commun.*, 24; 2800-2801.
- Ragimov A.V., Mamedov B.A., Gasanova S.G., 1997. New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols. *Polym. Int.* 43; 343-346.
- Ranger M., Rondeau D., Leclerc M., 1997. New Well-Defined Poly(2,7-fluorene) Derivatives: Photoluminescence and Base Doping. *Macromolecules*, 30; 7686-7691.
- Richaud E., Fayolle B., Verdu J., 2011. Polypropylene Stabilization by Hindered Phenols e Kinetic Aspects *Polym. Deg. Stab.*, 96; 1-11.
- Rostom S.A.F., Bekhit A.A., 2015. Microwaveassisted Synthesis of Certain Pyrrolylpyridines, Some Derived Ring Systems and Their Evaluation as Anticancer and Antioxidant Agents. *Europ. J. Med.Chem.*, 92; 712-722.
- Saçak M., 2008. *Polimer Kimyası (4. Baskı)*. Gazi kitabevi, Ankara. ISBN, 978-975-8640-27-0.
- Sahmetlioglu E ., Arikan U., Toppare L., Yuruk H., Mart H., 2006. Synthesis and Characterization of Conducting Graft Copolymers Based On Oligophenols. *J. Macromol. Sci. Part A Pure. Appl. Chem.*, 43 (10): 1523-1530.
- Seçkin T., 2015. *Polimer Kimyası, Fonksiyonel Yaklaşım ve Uygulamaları (1. Baskı)*. Seçkin Yayıncılık, Ankara. 978-975-02-3275-6.
- Shahidi F., Zhong Y., 2011. Revisiting the Polar Paradox Theory: a Critical Overview. *J Agric Food Chem* 59; 3499–3504.
- Shan J., Cao S., 2000. Enzymatic Polymerization of Aniline and Phenol Derivatives

- Catalyzed by Horseradish Peroxidase in Dioxane. *Polym. Adv. Technol.* 11 (6): 288-293.
- Shan J., Han L., Bai F., Cao S., 2003. Enzymatic Polymerization of Aniline and Phenol Derivatives Catalyzed by Horseradish Peroxidase in Dioxane (II). *Polym. Adv. Technol.*, 14: 330-336.
- Shoda, S.; Uyama, H.; Kadokawa, J.; Kimura, S.; Kobayashi, S., 2016. Enzymes As Green Catalysts for Precision Macromolecular Synthesis. *Chem. Rev.*, 116 (4): 230-2413.
- Silva F.A.M., Borges F., Guimaraes C., Lima J.L.F.C., Matos C., Reis S., 2000. Phenolic Acids and Derivatives: Studies on The Relationship Among Structure, Radical Scavenging Activity and Physicochemical Parameters. *J. Agric. Food Chem.*, 48 (6): 2122-6.
- Spranger I., Sun B., Mateus A.M., Freitas V., Ricardo-daSilva, J.M., 2008. Chemical Characterization and Antioxidant Activities of Oligomeric and Polymeric Procyanidin Fractions from Grape Seeds. *Food Chem.*, 108, 519-532.
- Streitwieser A.J., Heathcock C.H., 1981. *Introduction to Organic Chemistry*. 2nd ed. New York: Macmillan Publishing Co., Inc. 1258 p.
- Tanaka T., Takahashi M., Hagino H., Nudejima S., Usui H., Taniguchi M., 2004. Enzymatic Oxidative Polymerization of Phenols by Laccase from *Trametes* sp Ha1. Asian Pacific Confederation of Chemical Engineers Congress Program and abstracts Session ID: 3P-01-090.
- Taresco V., Crisante F., Francolini I., Martinelli A., D'Ilario L., Ricci-Vitiani L., Buccarelli M., Pietrelli L., Piozzi A., 2015. Antimicrobial and Antioxidant Amphiphilic Random Copolymers to Address Medical Device-Centered Infections. *Acta Biomater.*, 22: 131-140.
- Tonami H., Uyama H., Oguchi T., Higashimura H., Kobayashi S., 1999. Synthesis of a Soluble Polyphenol by Oxidative Polymerization of Bisphenol-A using Iron-Salen Complex as Catalyst. *Polym. Bull.* 42: 125-129.
- Topal Y., Tapan S., Gokturk E., Sahmetlioglu E., 2017. Horseradish Peroxidase-Catalyzed Polymerization of *ortho*-imino-phenol: Synthesis, characterization, Thermal Stability and Electrochemical Properties. *J. Saudi Chem. Soc.*, 21 (6): 731-740.

- Uyama H., Kurioka H., Sugihara J., Komatsu I., Kobayashi S., 1997. Oxidative Polymerization of *p*-Alkylphenols Catalyzed by Horseradish Peroxidase. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 35 (8): 1453-1459.
- Wang J., Zhu L.H., Li J., Tang H.Q., 2007. Antioxidant Activity of Polyaniline Nanofibers. *Chin. Chem. Let.*, 18 (8): 1005–1008.
- Wang Q., Dordick J.S., Linhardt R.J., 2002. Synthesis and Application of Carbohydrate-Containing Polymers. *Chem. Mater.*, 14 (8): 3232-3244.
- Xue B., Ogata K., Toyota A., 2008. Synthesis of Polymeric Antioxidants Based On Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP) and Their Antioxidant Ability For Preventing Polypropylene (PP) From Thermal Oxidation Degradation. *Polym. Degrad. Stab.*, 93: 347-352.
- Vaganova E.; Rozenberg M.; Yitzchaik S., 2000. Multicolor Emission in Poly(4-vinylpyridine) Gel. *Chem. Mater.*, 12: 261-263.
- Yamaguchi I., Yamamoto T., 2003. Enzymatic Polymerization of a Ferrocenophane to Give Poly(oxyphenylene) with Ferrocenophane Pendant Groups. *Inorganica Chim., Acta.*, 348: 249-253.
- Yamaguchi F., Yoshimura Y., Nakazawa H., Ariga T., 1999. Free Radical Scavenging Activity of Grape Seed Extract and Antioxidants by Electron Spin Resonance Spectrometry in an H₂O₂/NaOH/DMSO System. *J. Agric. Food Chem.*, 47: 2544-2548.
- Zhang H.Y., Ji H.F., 2006. How Vitamin E Scavenges DPPH Radicals In Polar Protic Media. *New. J. Chem.*, 30: 503-4.
- Zheng K., Duan H., Zhang L., Cui Y., 2013. Synthesis of poly(4-methoxyphenol) by Enzyme-Catalyzed Polymerization and Evaluation of Its Antioxidant Activity *New J.Chem.*, 37: 4185-4191.
- Zheng K.; Tang H.; Chen Q.; Zhang L.; Wu Y.; Cui Y., 2015a. Enzymatic Synthesis Of A Polymeric Antioxidant For Efficient Stabilization Of Polypropylene. *Polym. Degrad. Stab.*, 112: 27-34.
- Zheng K., Zhang L., Gao Y., Wu Y., Zhao W., Cui Y., 2015b. Enzymatic Oxidative

Polymerization of Pyrogallol for Preparation of Hindered Phenol Antioxidant.
J. Appl. Polym. Sci., 132 (12): 41591-41599.

Zhu L., Chen J., Xu L., Lian X., Xu K. , Chen M., 2009. Synthesis of 3,5-Ditert-butyl-4-hydroxybenzoates And Their Thermal Antioxidation Behavior For Polypropylene.
Polym. Degrad. Stab., 94 (11): 1906–1913.

Chen JH, Ho C-T. 1997. Antioxidant activities of caffeic acid and its related hydroxycinnamic acid compounds. J Agric Food Chem 45:2374–8

Zaharescu T., Zen H.A., Marinescu M., Scagliusi S.R., Cardoso E.C.L., Lugao A.B., 2016. Prevention of Degradation of γ -irradiated EPDM Using Phenolic Antioxidants. Chem. Papers, 70 (4): 495–504.



EKLERİ

EK 1 İstatistiksel Analiz Sonuçları I

ONEWAY dpph2 dpph5 dpph10 dpph15 dpph20 dpph25 dpph30 mş̇a7 mş̇a15 mş̇a30 mş̇a4
5 mş̇a60 abts4 abts8abts12 abts16 abts20 abts24 iga2 iga5 iga7 iga10 iga12 iga15
iga20 BY V AR00001

/STATISTICS DESCRIPTIVES

/MISSING ANALYSIS

/POSTHOC=DUKEY ALPHA(0.05). Oneway [DataSet0] Descriptives

		N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	95% Confidence Interval for Mean		Minimum	Maximum
						Lower Bound	Upper Bound		
dpph2	1,00	3	10,2293	,74504	,43015	8,3785	12,0801	9,45	10,93
	2,00	3	12,6215	,64897	,37468	11,0093	14,2336	11,93	13,22
	3,00	3	16,2725	,23130	,13354	15,6979	16,8471	16,06	16,52
	4,00	3	20,7289	,51796	,29904	19,4422	22,0156	20,16	21,17
	5,00	3	35,7608	,26035	,15031	35,1140	36,4075	35,46	35,92
	Total	15	19,1226	9,37089	2,41955	13,9332	24,3120	9,45	35,92
dpph5	1,00	3	15,7976	,35061	,20243	14,9266	16,6685	15,47	16,17
	2,00	3	16,0007	,61094	,35272	14,4831	17,5184	15,35	16,56
	3,00	3	38,3637	,66331	,38296	36,7160	40,0115	37,60	38,77
	4,00	3	47,2414	,44406	,25638	46,1383	48,3445	46,74	47,60
	5,00	3	55,2581	,71965	,41549	53,4704	57,0458	54,54	55,98
	Total	15	34,5323	16,69863	4,31157	25,2849	43,7797	15,35	55,98
dpph10	1,00	3	24,4737	,37081	,21409	23,5525	25,3948	24,13	24,86
	2,00	3	26,5787	,80665	,46572	24,5749	28,5826	25,82	27,43
	3,00	3	59,0744	,79907	,46134	57,0893	61,0594	58,37	59,94
	4,00	3	64,8581	,53071	,30641	63,5398	66,1765	64,33	65,39
	5,00	3	69,8219	,22853	,13194	69,2542	70,3896	69,61	70,06
	Total	15	48,9614	20,13497	5,19883	37,8110	60,1117	24,13	70,06
dpph15	1,00	3	35,1570	,62763	,36236	33,5978	36,7161	34,53	35,79
	2,00	3	38,4881	,78690	,45432	36,5333	40,4428	38,02	39,40
	3,00	3	70,8081	,33335	,19246	69,9800	71,6362	70,43	71,03
	4,00	3	77,3129	,34214	,19753	76,4630	78,1628	76,96	77,64
	5,00	3	80,2593	,48230	,27846	79,0612	81,4574	79,73	80,66
	Total	15	60,4051	20,21540	5,21959	49,2101	71,6000	34,53	80,66
dpph20	1,00	3	46,0237	,78366	,45245	44,0770	47,9705	45,21	46,78
	2,00	3	50,6661	,46954	,27109	49,4997	51,8325	50,13	51,02
	3,00	3	75,0489	,25982	,15001	74,4034	75,6943	74,78	75,30
	4,00	3	83,8077	,24697	,14259	83,1942	84,4212	83,54	84,03
	5,00	3	88,7538	,23120	,13349	88,1795	89,3282	88,57	89,01
	Total	15	68,8600	17,99219	4,64556	58,8963	78,8238	45,21	89,01
dpph25	1,00	3	55,1566	,68254	,39407	53,4610	56,8521	54,42	55,77
	2,00	3	60,6223	,32603	,18823	59,8125	61,4322	60,34	60,98
	3,00	3	77,4157	,39279	,22678	76,4400	78,3915	77,05	77,83
	4,00	3	84,7863	,24606	,14207	84,1751	85,3976	84,52	85,00
	5,00	3	89,1584	,17936	,10355	88,7128	89,6039	88,98	89,34
	Total	15	73,4279	13,81563	3,56718	65,7770	81,0787	54,42	89,34
dpph30	1,00	3	57,1693	,30557	,17642	56,4102	57,9284	56,86	57,47
	2,00	3	62,5781	,25626	,14795	61,9415	63,2147	62,29	62,78

	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	95% Confidence Interval for Mean		Minimum	Maximum
					Lower Bound	Upper Bound		
3,00	3	77,4154	,48713	,28125	76,2052	78,6255	76,85	77,73
4,00	3	85,7643	,44484	,25683	84,6593	86,8694	85,37	86,25
5,00	3	91,1004	,15500	,08949	90,7153	91,4854	90,95	91,26
Total	15	74,8055	13,52291	3,49160	67,3167	82,2942	56,86	91,26
mşa7	3	22,2615	,20260	,11697	21,7582	22,7648	22,11	22,49
2,00	3	30,5671	1,98461	1,14581	25,6371	35,4972	29,35	32,86
3,00	3	6,2238	1,16567	,67300	3,3281	9,1195	4,88	6,92
4,00	3	15,8837	,26569	,15339	15,2237	16,5437	15,58	16,07
5,00	3	8,6920	1,26774	,73193	5,5427	11,8412	7,27	9,71
Total	15	16,7256	9,28649	2,39776	11,5829	21,8683	4,88	32,86
mşa15	3	29,7907	1,68477	,97270	25,6055	33,9759	28,33	31,63
2,00	3	51,0817	1,07915	,62305	48,4010	53,7625	50,00	52,16
3,00	3	15,2254	,10537	,06083	14,9636	15,4871	15,12	15,33
4,00	3	22,3827	1,06847	,61688	19,7285	25,0369	21,45	23,55
5,00	3	21,7332	1,91235	1,10410	16,9826	26,4837	19,64	23,38
Total	15	28,0427	12,89400	3,32922	20,9023	35,1832	15,12	52,16
mşa30	3	49,6516	1,07762	,62216	46,9747	52,3286	48,44	50,51
2,00	3	71,9467	,87734	,50653	69,7672	74,1261	71,07	72,83
3,00	3	40,8278	1,06732	,61622	38,1764	43,4792	39,79	41,92
4,00	3	48,3585	3,26274	1,88374	40,2534	56,4636	45,29	51,79
5,00	3	44,9261	1,14397	,66047	42,0843	47,7679	43,64	45,82
Total	15	51,1421	11,31850	2,92242	44,8742	57,4101	39,79	72,83
mşa45	3	58,8964	1,28418	,74142	55,7063	62,0864	57,44	59,86
2,00	3	84,8967	,97051	,56032	82,4859	87,3076	83,93	85,87
3,00	3	47,0468	2,75904	1,59293	40,1929	53,9006	44,95	50,17
4,00	3	55,5934	1,35517	,78241	52,2270	58,9598	54,18	56,88
5,00	3	53,2649	1,20306	,69459	50,2763	56,2535	52,16	54,55
Total	15	59,9396	13,59573	3,51040	52,4106	67,4687	44,95	85,87
mşa60	3	60,2690	1,13334	,65434	57,4536	63,0844	59,17	61,43
2,00	3	90,6515	,89087	,51435	88,4384	92,8645	90,00	91,67
3,00	3	50,5206	,69145	,39921	48,8030	52,2383	49,83	51,21
4,00	3	56,3047	2,06042	1,18958	51,1863	61,4230	54,55	58,57
5,00	3	53,6207	1,40820	,81302	50,1225	57,1188	52,00	54,55
Total	15	62,2733	15,09834	3,89837	53,9121	70,6345	49,83	91,67
abts4	3	23,4332	,27248	,15732	22,7564	24,1101	23,16	23,71
2,00	3	37,1935	,36046	,20811	36,2980	38,0889	36,92	37,60
3,00	3	32,0163	,27248	,15732	31,3395	32,6932	31,74	32,29
4,00	3	50,6812	,36046	,20811	49,7858	51,5766	50,27	50,95
5,00	3	6,8120	,36046	,20811	5,9166	7,7074	6,54	7,22
Total	15	30,0272	15,10453	3,89997	21,6626	38,3919	6,54	50,95
abts8	3	38,5559	,27248	,15732	37,8790	39,2327	38,28	38,83
2,00	3	51,0899	,27248	,15732	50,4130	51,7668	50,82	51,36
3,00	3	43,5967	,27248	,15732	42,9199	44,2736	43,32	43,87
4,00	3	71,9346	,13624	,07866	71,5962	72,2730	71,80	72,07
5,00	3	22,4796	,36046	,20811	21,5841	23,3750	22,21	22,89
Total	15	45,5313	16,76771	4,32940	36,2457	54,8170	22,21	72,07
abts12	3	48,9101	,49122	,28361	47,6898	50,1303	48,50	49,46
2,00	3	62,6703	,95368	,55061	60,3012	65,0394	61,58	63,35
3,00	3	55,1771	,81744	,47195	53,1465	57,2077	54,36	55,99
4,00	3	80,6540	1,24866	,72091	77,5521	83,7558	79,56	82,02
5,00	3	34,0599	,85082	,49122	31,9464	36,1735	33,11	34,74
Total	15	56,2943	15,94805	4,11777	47,4625	65,1260	33,11	82,02

		N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	95% Confidence Interval for Mean		Minimum	Maximum
						Lower Bound	Upper Bound		
abts16	1,00	3	55,9946	,54496	,31463	54,6408	57,3483	55,45	56,54
	2,00	3	67,3025	,72091	,41622	65,5116	69,0933	66,49	67,85
	3,00	3	61,5804	,54496	,31463	60,2266	62,9341	61,04	62,13
	4,00	3	87,6022	,62433	,36046	86,0513	89,1531	86,92	88,15
	5,00	3	40,0545	,75855	,43795	38,1702	41,9388	39,37	40,87
	Total	15	62,5068	16,04593	4,14304	53,6209	71,3928	39,37	88,15
abts20	1,00	3	62,5341	,81744	,47195	60,5034	64,5647	61,72	63,35
	2,00	3	70,1635	,72091	,41622	68,3726	71,9543	69,62	70,98
	3,00	3	66,0763	1,78157	1,02859	61,6506	70,5020	64,85	68,12
	4,00	3	93,0518	,72091	,41622	91,2609	94,8426	92,23	93,60
	5,00	3	43,5967	,36046	,20811	42,7013	44,4922	43,19	43,87
	Total	15	67,0845	16,43506	4,24351	57,9830	76,1859	43,19	93,60
abts24	1,00	3	65,3951	1,02859	,59386	62,8399	67,9502	64,44	66,49
	2,00	3	73,9782	2,68361	1,54938	67,3117	80,6447	70,98	76,16
	3,00	3	69,0736	1,78677	1,03159	64,6350	73,5121	67,17	70,71
	4,00	3	94,1417	,85082	,49122	92,0281	96,2552	93,19	94,82
	5,00	3	45,0954	1,24866	,72091	41,9935	48,1972	43,73	46,19
	Total	15	69,5368	16,36003	4,22414	60,4769	78,5967	43,73	94,82
iga2	1,00	3	,1600	,00300	,00173	,1525	,1675	,16	,16
	2,00	3	,1810	,00872	,00503	,1593	,2027	,17	,19
	3,00	3	,0710	,00300	,00173	,0635	,0785	,07	,07
	4,00	3	,2560	,00400	,00231	,2461	,2659	,25	,26
	5,00	3	,4970	,00361	,00208	,4880	,5060	,49	,50
	Total	15	,2330	,14970	,03865	,1501	,3159	,07	,50
iga5	1,00	3	,2830	,00624	,00361	,2675	,2985	,28	,29
	2,00	3	,4240	,00755	,00436	,4052	,4428	,42	,43
	3,00	3	,1460	,00458	,00265	,1346	,1574	,14	,15
	4,00	3	,4850	,00458	,00265	,4736	,4964	,48	,49
	5,00	3	,6880	,00200	,00115	,6830	,6930	,69	,69
	Total	15	,4052	,19025	,04912	,2998	,5106	,14	,69
iga7	1,00	3	,3240	,00600	,00346	,3091	,3389	,32	,33
	2,00	3	,5380	,00819	,00473	,5177	,5583	,53	,55
	3,00	3	,1950	,00346	,00200	,1864	,2036	,19	,20
	4,00	3	,5910	,00889	,00513	,5689	,6131	,58	,60
	5,00	3	,7550	,00529	,00306	,7419	,7681	,75	,76
	Total	15	,4806	,20547	,05305	,3668	,5944	,19	,76
iga10	1,00	3	,3650	,00300	,00173	,3575	,3725	,36	,37
	2,00	3	,5820	,00529	,00306	,5689	,5951	,58	,59
	3,00	3	,2540	,00755	,00436	,2352	,2728	,25	,26
	4,00	3	,6360	,00900	,00520	,6136	,6584	,63	,65
	5,00	3	,8000	,00557	,00321	,7862	,8138	,79	,81
	Total	15	,5274	,20196	,05215	,4156	,6392	,25	,81
iga12	1,00	3	,4050	,00300	,00173	,3975	,4125	,40	,41
	2,00	3	,6400	,01311	,00757	,6074	,6726	,63	,65
	3,00	3	,3130	,00361	,00208	,3040	,3220	,31	,32
	4,00	3	,6710	,00458	,00265	,6596	,6824	,67	,68
	5,00	3	,8340	,00624	,00361	,8185	,8495	,83	,84
	Total	15	,5726	,19542	,05046	,4644	,6808	,31	,84
iga15	1,00	3	,4160	,00458	,00265	,4046	,4274	,41	,42
	2,00	3	,6800	,00361	,00208	,6710	,6890	,68	,68
	3,00	3	,3350	,01054	,00608	,3088	,3612	,33	,35
	4,00	3	,7260	,00954	,00551	,7023	,7497	,72	,73

	N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	95% Confidence Interval for Mean		Minimum	Maximum
					Lower Bound	Upper Bound		
5,00	3	,8480	,01179	,00681	,8187	,8773	,84	,86
Total	15	,6010	,20077	,05184	,4898	,7122	,33	,86
iga20	1,00	,4440	,00656	,00379	,4277	,4603	,44	,45
	2,00	,6990	,00557	,00321	,6852	,7128	,69	,71
	3,00	,3470	,00361	,00208	,3380	,3560	,34	,35
	4,00	,7480	,00361	,00208	,7390	,7570	,75	,75
	5,00	,8580	,00624	,00361	,8425	,8735	,85	,87
	Total	15	,6192	,19903	,5090	,7294	,34	,87

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
dpph2	Between Groups	1226,659	4	306,665	1122,653	,000
	Within Groups	2,732	10	,273		
	Total	1229,391	14			
dpph5	Between Groups	3900,515	4	975,129	2952,718	,000
	Within Groups	3,302	10	,330		
	Total	3903,817	14			
dpph10	Between Groups	5672,316	4	1418,079	4027,318	,000
	Within Groups	3,521	10	,352		
	Total	5675,837	14			
dpph15	Between Groups	5718,327	4	1429,582	4849,542	,000
	Within Groups	2,948	10	,295		
	Total	5721,275	14			
dpph20	Between Groups	4530,029	4	1132,507	5570,352	,000
	Within Groups	2,033	10	,203		
	Total	4532,062	14			
dpph25	Between Groups	2670,565	4	667,641	4075,171	,000
	Within Groups	1,638	10	,164		
	Total	2672,203	14			
dpph30	Between Groups	2558,933	4	639,733	5173,744	,000
	Within Groups	1,236	10	,124		
	Total	2560,169	14			
mşa7	Between Groups	1193,312	4	298,328	212,598	,000
	Within Groups	14,033	10	1,403		
	Total	1207,344	14			
mşa15	Between Groups	2309,946	4	577,486	327,639	,000
	Within Groups	17,626	10	1,763		
	Total	2327,572	14			
mşa30	Between Groups	1763,470	4	440,867	146,718	,000
	Within Groups	30,049	10	3,005		
	Total	1793,518	14			

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
mşa45	Between Groups	2560,841	4	640,210	237,341	,000
	Within Groups	26,974	10	2,697		
	Total	2587,815	14			
mşa60	Between Groups	3173,868	4	793,467	451,625	,000
	Within Groups	17,569	10	1,757		
	Total	3191,437	14			
abts4	Between Groups	3192,978	4	798,244	7414,810	,000
	Within Groups	1,077	10	,108		
	Total	3194,054	14			
abts8	Between Groups	3935,444	4	983,861	13251,525	,000
	Within Groups	,742	10	,074		
	Total	3936,186	14			
abts12	Between Groups	3552,562	4	888,140	1082,559	,000
	Within Groups	8,204	10	,820		
	Total	3560,766	14			
abts16	Between Groups	3600,450	4	900,112	2164,915	,000
	Within Groups	4,158	10	,416		
	Total	3604,608	14			
abts20	Between Groups	3771,533	4	942,883	940,711	,000
	Within Groups	10,023	10	1,002		
	Total	3781,556	14			
abts24	Between Groups	3719,636	4	929,909	338,509	,000
	Within Groups	27,471	10	2,747		
	Total	3747,106	14			
iga2	Between Groups	,314	4	,078	3186,037	,000
	Within Groups	,000	10	,000		
	Total	,314	14			
iga5	Between Groups	,506	4	,127	4458,137	,000
	Within Groups	,000	10	,000		
	Total	,507	14			
iga7	Between Groups	,591	4	,148	3325,493	,000
	Within Groups	,000	10	,000		
	Total	,591	14			
iga10	Between Groups	,571	4	,143	3462,510	,000
	Within Groups	,000	10	,000		
	Total	,571	14			
iga12	Between Groups	,534	4	,134	2628,502	,000
	Within Groups	,001	10	,000		
	Total	,535	14			
iga15	Between Groups	,564	4	,141	1878,560	,000
	Within Groups	,001	10	,000		
	Total	,564	14			

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
iga20	Between Groups	,554	4	,139	4984,824	,000
	Within Groups	,000	10	,000		
	Total	,555	14			

Post Hoc Tests Multiple Comparisons Tukey HSD

Dependent Variable	(I) VAR00001	(J) VAR00001	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
dpph2	1,00	2,00	-,39213*	,42674	,002	-3,7966	-,9877
		3,00	-,604319*	,42674	,000	-7,4476	-4,6388
		4,00	-,10,49959*	,42674	,000	-11,9040	-9,0952
		5,00	-,25,53142*	,42674	,000	-26,9359	-24,1270
	2,00	1,00	2,39213*	,42674	,002	,9877	3,7966
		3,00	-,3,65106*	,42674	,000	-5,0555	-2,2466
		4,00	-,8,10746*	,42674	,000	-9,5119	-6,7030
		5,00	-,23,13930*	,42674	,000	-24,5437	-21,7349
	3,00	1,00	6,04319*	,42674	,000	4,6388	7,4476
		2,00	3,65106*	,42674	,000	2,2466	5,0555
		4,00	-,4,45640*	,42674	,000	-5,8608	-3,0520
		5,00	-,19,48823*	,42674	,000	-20,8927	-18,0838
	4,00	1,00	10,49959*	,42674	,000	9,0952	11,9040
		2,00	8,10746*	,42674	,000	6,7030	9,5119
		3,00	4,45640*	,42674	,000	3,0520	5,8608
		5,00	-,15,03183*	,42674	,000	-16,4363	-13,6274
	5,00	1,00	25,53142*	,42674	,000	24,1270	26,9359
		2,00	23,13930*	,42674	,000	21,7349	24,5437
		3,00	19,48823*	,42674	,000	18,0838	20,8927
		4,00	15,03183*	,42674	,000	13,6274	16,4363
dpph5	1,00	2,00	-,20317	,46922	,992	-1,7474	1,3411
		3,00	-,22,56616*	,46922	,000	-24,1104	-21,0219
		4,00	-,31,44387*	,46922	,000	-32,9881	-29,8996
		5,00	-,39,46057*	,46922	,000	-41,0048	-37,9163
	2,00	1,00	,20317	,46922	,992	-1,3411	1,7474
		3,00	-,22,36299*	,46922	,000	-23,9072	-20,8188
		4,00	-,31,24071*	,46922	,000	-32,7849	-29,6965
		5,00	-,39,25740*	,46922	,000	-40,8016	-37,7132
	3,00	1,00	22,56616*	,46922	,000	21,0219	24,1104
		2,00	22,36299*	,46922	,000	20,8188	23,9072
		4,00	-,8,87772*	,46922	,000	-10,4219	-7,3335
		5,00	-,16,89441*	,46922	,000	-18,4386	-15,3502
	4,00	1,00	31,44387*	,46922	,000	29,8996	32,9881
		2,00	31,24071*	,46922	,000	29,6965	32,7849
		3,00	8,87772*	,46922	,000	7,3335	10,4219
		5,00	-,8,01670*	,46922	,000	-9,5609	-6,4725
	5,00	1,00	39,46057*	,46922	,000	37,9163	41,0048
		2,00	39,25740*	,46922	,000	37,7132	40,8016

Dependent Variable	(I) VAR00001	(J) VAR00001	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
dpph10		3,00	16,89441 [*]	,46922	,000	15,3502	18,4386
		4,00	8,01670 [*]	,46922	,000	6,4725	9,5609
	1,00	2,00	-2,10508 [*]	,48450	,010	-3,6996	-,5105
		3,00	-34,60070 [*]	,48450	,000	-36,1952	-33,0062
		4,00	-40,38447 [*]	,48450	,000	-41,9790	-38,7899
		5,00	-45,34826 [*]	,48450	,000	-46,9428	-43,7537
	2,00	1,00	2,10508 [*]	,48450	,010	,5105	3,6996
		3,00	-32,49562 [*]	,48450	,000	-34,0902	-30,9011
		4,00	-38,27939 [*]	,48450	,000	-39,8739	-36,6848
		5,00	-43,24318 [*]	,48450	,000	-44,8377	-41,6486
	3,00	1,00	34,60070 [*]	,48450	,000	33,0062	36,1952
		2,00	32,49562 [*]	,48450	,000	30,9011	34,0902
		4,00	-5,78377 [*]	,48450	,000	-7,3783	-4,1892
		5,00	-10,74756 [*]	,48450	,000	-12,3421	-9,1530
	4,00	1,00	40,38447 [*]	,48450	,000	38,7899	41,9790
		2,00	38,27939 [*]	,48450	,000	36,6848	39,8739
		3,00	5,78377 [*]	,48450	,000	4,1892	7,3783
		5,00	-4,96379 [*]	,48450	,000	-6,5583	-3,3693
	5,00	1,00	45,34826 [*]	,48450	,000	43,7537	46,9428
		2,00	43,24318 [*]	,48450	,000	41,6486	44,8377
		3,00	10,74756 [*]	,48450	,000	9,1530	12,3421
		4,00	4,96379 [*]	,48450	,000	3,3693	6,5583
dpph15	1,00	2,00	-3,33112 [*]	,44331	,000	-4,7901	-1,8721
		3,00	-35,65117 [*]	,44331	,000	-37,1101	-34,1922
		4,00	-42,15595 [*]	,44331	,000	-43,6149	-40,6970
		5,00	-45,10230 [*]	,44331	,000	-46,5613	-43,6433
	2,00	1,00	3,33112 [*]	,44331	,000	1,8721	4,7901
		3,00	-32,32005 [*]	,44331	,000	-33,7790	-30,8611
		4,00	-38,82483 [*]	,44331	,000	-40,2838	-37,3659
		5,00	-41,77118 [*]	,44331	,000	-43,2302	-40,3122
	3,00	1,00	35,65117 [*]	,44331	,000	34,1922	37,1101
		2,00	32,32005 [*]	,44331	,000	30,8611	33,7790
		4,00	-6,50478 [*]	,44331	,000	-7,9638	-5,0458
		5,00	-9,45113 [*]	,44331	,000	-10,9101	-7,9922
	4,00	1,00	42,15595 [*]	,44331	,000	40,6970	43,6149
		2,00	38,82483 [*]	,44331	,000	37,3659	40,2838
		3,00	6,50478 [*]	,44331	,000	5,0458	7,9638
		5,00	-2,94636 [*]	,44331	,000	-4,4053	-1,4874
	5,00	1,00	45,10230 [*]	,44331	,000	43,6433	46,5613
		2,00	41,77118 [*]	,44331	,000	40,3122	43,2302
		3,00	9,45113 [*]	,44331	,000	7,9922	10,9101
		4,00	2,94636 [*]	,44331	,000	1,4874	4,4053
dpph20	1,00	2,00	-4,64240 [*]	,36816	,000	-5,8540	-3,4308
		3,00	-29,02513 [*]	,36816	,000	-30,2368	-27,8135
		4,00	-37,78393 [*]	,36816	,000	-38,9956	-36,5723
		5,00	-42,73006 [*]	,36816	,000	-43,9417	-41,5184
	2,00	1,00	4,64240 [*]	,36816	,000	3,4308	5,8540
		3,00	-24,38273 [*]	,36816	,000	-25,5944	-23,1711
		4,00	-33,14153 [*]	,36816	,000	-34,3532	-31,9299
		5,00	-38,08767 [*]	,36816	,000	-39,2993	-36,8760

Dependent Variable	(I) VAR00001	(J) VAR00001	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
	3,00	1,00	29,02513 [*]	,36816	,000	27,8135	30,2368
		2,00	24,38273 [*]	,36816	,000	23,1711	25,5944
		4,00	-8,75880 [*]	,36816	,000	-9,9704	-7,5472
		5,00	-13,70494 [*]	,36816	,000	-14,9166	-12,4933
	4,00	1,00	37,78393 [*]	,36816	,000	36,5723	38,9956
		2,00	33,14153 [*]	,36816	,000	31,9299	34,3532
		3,00	8,75880 [*]	,36816	,000	7,5472	9,9704
		5,00	-4,94613 [*]	,36816	,000	-6,1578	-3,7345
	5,00	1,00	42,73006 [*]	,36816	,000	41,5184	43,9417
		2,00	38,08767 [*]	,36816	,000	36,8760	39,2993
		3,00	13,70494 [*]	,36816	,000	12,4933	14,9166
		4,00	4,94613 [*]	,36816	,000	3,7345	6,1578
dpph25	1,00	2,00	-5,46578 [*]	,33049	,000	-6,5534	-4,3781
		3,00	-22,25915 [*]	,33049	,000	-23,3468	-21,1715
		4,00	-29,62976 [*]	,33049	,000	-30,7174	-28,5421
		5,00	-34,00181 [*]	,33049	,000	-35,0895	-32,9142
	2,00	1,00	5,46578 [*]	,33049	,000	4,3781	6,5534
		3,00	-16,79336 [*]	,33049	,000	-17,8810	-15,7057
		4,00	-24,16398 [*]	,33049	,000	-25,2516	-23,0763
		5,00	-28,53603 [*]	,33049	,000	-29,6237	-27,4484
	3,00	1,00	22,25915 [*]	,33049	,000	21,1715	23,3468
		2,00	16,79336 [*]	,33049	,000	15,7057	17,8810
		4,00	-7,37061 [*]	,33049	,000	-8,4583	-6,2830
		5,00	-11,74267 [*]	,33049	,000	-12,8303	-10,6550
	4,00	1,00	29,62976 [*]	,33049	,000	28,5421	30,7174
		2,00	24,16398 [*]	,33049	,000	23,0763	25,2516
		3,00	7,37061 [*]	,33049	,000	6,2830	8,4583
		5,00	-4,37206 [*]	,33049	,000	-5,4597	-3,2844
	5,00	1,00	34,00181 [*]	,33049	,000	32,9142	35,0895
		2,00	28,53603 [*]	,33049	,000	27,4484	29,6237
		3,00	11,74267 [*]	,33049	,000	10,6550	12,8303
		4,00	4,37206 [*]	,33049	,000	3,2844	5,4597
dpph30	1,00	2,00	-5,40879 [*]	,28711	,000	-6,3537	-4,4639
		3,00	-20,24607 [*]	,28711	,000	-21,1910	-19,3012
		4,00	-28,59506 [*]	,28711	,000	-29,5400	-27,6502
		5,00	-33,93111 [*]	,28711	,000	-34,8760	-32,9862
	2,00	1,00	5,40879 [*]	,28711	,000	4,4639	6,3537
		3,00	-14,83729 [*]	,28711	,000	-15,7822	-13,8924
		4,00	-23,18628 [*]	,28711	,000	-24,1312	-22,2414
		5,00	-28,52233 [*]	,28711	,000	-29,4672	-27,5774
	3,00	1,00	20,24607 [*]	,28711	,000	19,3012	21,1910
		2,00	14,83729 [*]	,28711	,000	13,8924	15,7822
		4,00	-8,34899 [*]	,28711	,000	-9,2939	-7,4041
		5,00	-13,68504 [*]	,28711	,000	-14,6299	-12,7401
	4,00	1,00	28,59506 [*]	,28711	,000	27,6502	29,5400
		2,00	23,18628 [*]	,28711	,000	22,2414	24,1312
		3,00	8,34899 [*]	,28711	,000	7,4041	9,2939
		5,00	-5,33605 [*]	,28711	,000	-6,2810	-4,3911
	5,00	1,00	33,93111 [*]	,28711	,000	32,9862	34,8760
		2,00	28,52233 [*]	,28711	,000	27,5774	29,4672

Dependent Variable	(I) VAR00001	(J) VAR00001	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
mşa7	1,00	3,00	13,68504*	,28711	,000	12,7401	14,6299
		4,00	5,33605*	,28711	,000	4,3911	6,2810
		2,00	-8,30563*	,96721	,000	-11,4888	-5,1224
		3,00	16,03773*	,96721	,000	12,8545	19,2209
		4,00	6,37778*	,96721	,000	3,1946	9,5610
	2,00	5,00	13,56954*	,96721	,000	10,3864	16,7527
		1,00	8,30563*	,96721	,000	5,1224	11,4888
		3,00	24,34335*	,96721	,000	21,1602	27,5265
		4,00	14,68341*	,96721	,000	11,5002	17,8666
		5,00	21,87517*	,96721	,000	18,6920	25,0583
	3,00	1,00	-16,03773*	,96721	,000	-19,2209	-12,8545
		2,00	-24,34335*	,96721	,000	-27,5265	-21,1602
		4,00	-9,65994*	,96721	,000	-12,8431	-6,4768
		5,00	-2,46818	,96721	,154	-5,6514	,7150
	4,00	1,00	-6,37778*	,96721	,000	-9,5610	-3,1946
		2,00	-14,68341*	,96721	,000	-17,8666	-11,5002
		3,00	9,65994*	,96721	,000	6,4768	12,8431
		5,00	7,19176*	,96721	,000	4,0086	10,3749
	5,00	1,00	-13,56954*	,96721	,000	-16,7527	-10,3864
		2,00	-21,87517*	,96721	,000	-25,0583	-18,6920
		3,00	2,46818	,96721	,154	-,7150	5,6514
		4,00	-7,19176*	,96721	,000	-10,3749	-4,0086
mşa15	1,00	2,00	-21,29106*	1,08400	,000	-24,8586	-17,7235
		3,00	14,56529*	1,08400	,000	10,9978	18,1328
		4,00	7,40798*	1,08400	,000	3,8405	10,9755
		5,00	8,05753*	1,08400	,000	4,4900	11,6250
	2,00	1,00	21,29106*	1,08400	,000	17,7235	24,8586
		3,00	35,85634*	1,08400	,000	32,2888	39,4239
		4,00	28,69903*	1,08400	,000	25,1315	32,2666
		5,00	29,34858*	1,08400	,000	25,7811	32,9161
	3,00	1,00	-14,56529*	1,08400	,000	-18,1328	-10,9978
		2,00	-35,85634*	1,08400	,000	-39,4239	-32,2888
		4,00	-7,15731*	1,08400	,000	-10,7248	-3,5898
		5,00	-6,50776*	1,08400	,001	-10,0753	-2,9402
	4,00	1,00	-7,40798*	1,08400	,000	-10,9755	-3,8405
		2,00	-28,69903*	1,08400	,000	-32,2666	-25,1315
		3,00	7,15731*	1,08400	,000	3,5898	10,7248
		5,00	,64955	1,08400	,972	-2,9180	4,2171
	5,00	1,00	-8,05753*	1,08400	,000	-11,6250	-4,4900
		2,00	-29,34858*	1,08400	,000	-32,9161	-25,7811
		3,00	6,50776*	1,08400	,001	2,9402	10,0753
		4,00	-,64955	1,08400	,972	-4,2171	2,9180
mşa30	1,00	2,00	-22,29504*	1,41536	,000	-26,9531	-17,6370
		3,00	8,82384*	1,41536	,001	4,1658	13,4819
		4,00	1,29309	1,41536	,885	-3,3650	5,9512
		5,00	4,72552*	1,41536	,046	,0675	9,3836
	2,00	1,00	22,29504*	1,41536	,000	17,6370	26,9531
		3,00	31,11887*	1,41536	,000	26,4608	35,7769
		4,00	23,58813*	1,41536	,000	18,9301	28,2462
		5,00	27,02056*	1,41536	,000	22,3625	31,6786

Dependent Variable	(I) VAR00001	(J) VAR00001	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
	3,00	1,00	-8,82384*	1,41536	,001	-13,4819	-4,1658
		2,00	-31,11887*	1,41536	,000	-35,7769	-26,4608
		4,00	-7,53074*	1,41536	,002	-12,1888	-2,8727
		5,00	-4,09832	1,41536	,092	-8,7564	,5597
	4,00	1,00	-1,29309	1,41536	,885	-5,9512	3,3650
		2,00	-23,58813*	1,41536	,000	-28,2462	-18,9301
		3,00	7,53074*	1,41536	,002	2,8727	12,1888
		5,00	3,43243	1,41536	,185	-1,2256	8,0905
	5,00	1,00	-4,72552*	1,41536	,046	-9,3836	-,0675
		2,00	-27,02056*	1,41536	,000	-31,6786	-22,3625
		3,00	4,09832	1,41536	,092	-,5597	8,7564
		4,00	-3,43243	1,41536	,185	-8,0905	1,2256
mşa45	1,00	2,00	-26,00039*	1,34100	,000	-30,4137	-21,5870
		3,00	11,84958*	1,34100	,000	7,4362	16,2629
		4,00	3,30297	1,34100	,176	-1,1104	7,7163
		5,00	5,63147*	1,34100	,012	1,2181	10,0448
	2,00	1,00	26,00039*	1,34100	,000	21,5870	30,4137
		3,00	37,84997*	1,34100	,000	33,4366	42,2633
		4,00	29,30335*	1,34100	,000	24,8900	33,7167
		5,00	31,63186*	1,34100	,000	27,2185	36,0452
	3,00	1,00	-11,84958*	1,34100	,000	-16,2629	-7,4362
		2,00	-37,84997*	1,34100	,000	-42,2633	-33,4366
		4,00	-8,54661*	1,34100	,001	-12,9600	-4,1333
		5,00	-6,21811*	1,34100	,006	-10,6315	-1,8048
	4,00	1,00	-3,30297	1,34100	,176	-7,7163	1,1104
		2,00	-29,30335*	1,34100	,000	-33,7167	-24,8900
		3,00	8,54661*	1,34100	,001	4,1333	12,9600
		5,00	2,32851	1,34100	,456	-2,0848	6,7419
	5,00	1,00	-5,63147*	1,34100	,012	-10,0448	-1,2181
		2,00	-31,63186*	1,34100	,000	-36,0452	-27,2185
		3,00	6,21811*	1,34100	,006	1,8048	10,6315
		4,00	-2,32851	1,34100	,456	-6,7419	2,0848
mşa60	1,00	2,00	-30,38245*	1,08226	,000	-33,9442	-26,8207
		3,00	9,74839*	1,08226	,000	6,1866	13,3102
		4,00	3,96436*	1,08226	,028	,4026	7,5262
		5,00	6,64836*	1,08226	,001	3,0866	10,2102
	2,00	1,00	30,38245*	1,08226	,000	26,8207	33,9442
		3,00	40,13085*	1,08226	,000	36,5691	43,6926
		4,00	34,34682*	1,08226	,000	30,7850	37,9086
		5,00	37,03081*	1,08226	,000	33,4690	40,5926
	3,00	1,00	-9,74839*	1,08226	,000	-13,3102	-6,1866
		2,00	-40,13085*	1,08226	,000	-43,6926	-36,5691
		4,00	-5,78403*	1,08226	,002	-9,3458	-2,2222
		5,00	-3,10003	1,08226	,097	-6,6618	,4618
	4,00	1,00	-3,96436*	1,08226	,028	-7,5262	-,4026
		2,00	-34,34682*	1,08226	,000	-37,9086	-30,7850
		3,00	5,78403*	1,08226	,002	2,2222	9,3458
		5,00	2,68399	1,08226	,171	-,8778	6,2458
	5,00	1,00	-6,64836*	1,08226	,001	-10,2102	-3,0866
		2,00	-37,03081*	1,08226	,000	-40,5926	-33,4690

Dependent Variable	(I) VAR00001	(J) VAR00001	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
abts4		3,00	3,10003	1,08226	,097	-,4618	6,6618
		4,00	-2,68399	1,08226	,171	-6,2458	,8778
	1,00	2,00	-13,76022 [*]	,26790	,000	-14,6419	-12,8785
		3,00	-8,58311 [*]	,26790	,000	-9,4648	-7,7014
		4,00	-27,24796 [*]	,26790	,000	-28,1296	-26,3663
		5,00	16,62125 [*]	,26790	,000	15,7396	17,5029
	2,00	1,00	13,76022 [*]	,26790	,000	12,8785	14,6419
		3,00	5,17711 [*]	,26790	,000	4,2954	6,0588
		4,00	-13,48774 [*]	,26790	,000	-14,3694	-12,6061
		5,00	30,38147 [*]	,26790	,000	29,4998	31,2632
	3,00	1,00	8,58311 [*]	,26790	,000	7,7014	9,4648
		2,00	-5,17711 [*]	,26790	,000	-6,0588	-4,2954
		4,00	-18,66485 [*]	,26790	,000	-19,5465	-17,7832
		5,00	25,20436 [*]	,26790	,000	24,3227	26,0860
	4,00	1,00	27,24796 [*]	,26790	,000	26,3663	28,1296
		2,00	13,48774 [*]	,26790	,000	12,6061	14,3694
		3,00	18,66485 [*]	,26790	,000	17,7832	19,5465
		5,00	43,86921 [*]	,26790	,000	42,9875	44,7509
	5,00	1,00	-16,62125 [*]	,26790	,000	-17,5029	-15,7396
		2,00	-30,38147 [*]	,26790	,000	-31,2632	-29,4998
		3,00	-25,20436 [*]	,26790	,000	-26,0860	-24,3227
		4,00	-43,86921 [*]	,26790	,000	-44,7509	-42,9875
abts8	1,00	2,00	-12,53406 [*]	,22248	,000	-13,2663	-11,8019
		3,00	-5,04087 [*]	,22248	,000	-5,7731	-4,3087
		4,00	-33,37875 [*]	,22248	,000	-34,1109	-32,6466
		5,00	16,07629 [*]	,22248	,000	15,3441	16,8085
	2,00	1,00	12,53406 [*]	,22248	,000	11,8019	13,2663
		3,00	7,49319 [*]	,22248	,000	6,7610	8,2254
		4,00	-20,84469 [*]	,22248	,000	-21,5769	-20,1125
		5,00	28,61035 [*]	,22248	,000	27,8782	29,3425
	3,00	1,00	5,04087 [*]	,22248	,000	4,3087	5,7731
		2,00	-7,49319 [*]	,22248	,000	-8,2254	-6,7610
		4,00	-28,33787 [*]	,22248	,000	-29,0701	-27,6057
		5,00	21,11717 [*]	,22248	,000	20,3850	21,8494
	4,00	1,00	33,37875 [*]	,22248	,000	32,6466	34,1109
		2,00	20,84469 [*]	,22248	,000	20,1125	21,5769
		3,00	28,33787 [*]	,22248	,000	27,6057	29,0701
		5,00	49,45504 [*]	,22248	,000	48,7228	50,1872
	5,00	1,00	-16,07629 [*]	,22248	,000	-16,8085	-15,3441
		2,00	-28,61035 [*]	,22248	,000	-29,3425	-27,8782
		3,00	-21,11717 [*]	,22248	,000	-21,8494	-20,3850
		4,00	-49,45504 [*]	,22248	,000	-50,1872	-48,7228
abts12	1,00	2,00	-13,76022 [*]	,73955	,000	-16,1941	-11,3263
		3,00	-6,26703 [*]	,73955	,000	-8,7010	-3,8331
		4,00	-31,74387 [*]	,73955	,000	-34,1778	-29,3099
		5,00	14,85014 [*]	,73955	,000	12,4162	17,2841
	2,00	1,00	13,76022 [*]	,73955	,000	11,3263	16,1941
		3,00	7,49319 [*]	,73955	,000	5,0593	9,9271
		4,00	-17,98365 [*]	,73955	,000	-20,4176	-15,5497
		5,00	28,61035 [*]	,73955	,000	26,1764	31,0443

Dependent Variable	(I) VAR00001	(J) VAR00001	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
	3,00	1,00	6,26703 [*]	,73955	,000	3,8331	8,7010
		2,00	-7,49319 [*]	,73955	,000	-9,9271	-5,0593
		4,00	-25,47684 [*]	,73955	,000	-27,9108	-23,0429
		5,00	21,11717 [*]	,73955	,000	18,6832	23,5511
	4,00	1,00	31,74387 [*]	,73955	,000	29,3099	34,1778
		2,00	17,98365 [*]	,73955	,000	15,5497	20,4176
		3,00	25,47684 [*]	,73955	,000	23,0429	27,9108
		5,00	46,59401 [*]	,73955	,000	44,1601	49,0279
	5,00	1,00	-14,85014 [*]	,73955	,000	-17,2841	-12,4162
		2,00	-28,61035 [*]	,73955	,000	-31,0443	-26,1764
		3,00	-21,11717 [*]	,73955	,000	-23,5511	-18,6832
		4,00	-46,59401 [*]	,73955	,000	-49,0279	-44,1601
abts16	1,00	2,00	-11,30790 [*]	,52648	,000	-13,0406	-9,5752
		3,00	-5,58583 [*]	,52648	,000	-7,3185	-3,8531
		4,00	-31,60763 [*]	,52648	,000	-33,3403	-29,8749
		5,00	15,94005 [*]	,52648	,000	14,2074	17,6727
	2,00	1,00	11,30790 [*]	,52648	,000	9,5752	13,0406
		3,00	5,72207 [*]	,52648	,000	3,9894	7,4548
		4,00	-20,29973 [*]	,52648	,000	-22,0324	-18,5670
		5,00	27,24796 [*]	,52648	,000	25,5153	28,9806
	3,00	1,00	5,58583 [*]	,52648	,000	3,8531	7,3185
		2,00	-5,72207 [*]	,52648	,000	-7,4548	-3,9894
		4,00	-26,02180 [*]	,52648	,000	-27,7545	-24,2891
		5,00	21,52589 [*]	,52648	,000	19,7932	23,2586
	4,00	1,00	31,60763 [*]	,52648	,000	29,8749	33,3403
		2,00	20,29973 [*]	,52648	,000	18,5670	22,0324
		3,00	26,02180 [*]	,52648	,000	24,2891	27,7545
		5,00	47,54768 [*]	,52648	,000	45,8150	49,2804
	5,00	1,00	-15,94005 [*]	,52648	,000	-17,6727	-14,2074
		2,00	-27,24796 [*]	,52648	,000	-28,9806	-25,5153
		3,00	-21,52589 [*]	,52648	,000	-23,2586	-19,7932
		4,00	-47,54768 [*]	,52648	,000	-49,2804	-45,8150
abts20	1,00	2,00	-7,62943 [*]	,81744	,000	-10,3197	-4,9392
		3,00	-3,54223 [*]	,81744	,010	-6,2325	-,8520
		4,00	-30,51771 [*]	,81744	,000	-33,2080	-27,8275
		5,00	18,93733 [*]	,81744	,000	16,2471	21,6276
	2,00	1,00	7,62943 [*]	,81744	,000	4,9392	10,3197
		3,00	4,08719 [*]	,81744	,004	1,3969	6,7775
		4,00	-22,88828 [*]	,81744	,000	-25,5785	-20,1980
		5,00	26,56676 [*]	,81744	,000	23,8765	29,2570
	3,00	1,00	3,54223 [*]	,81744	,010	,8520	6,2325
		2,00	-4,08719 [*]	,81744	,004	-6,7775	-1,3969
		4,00	-26,97548 [*]	,81744	,000	-29,6657	-24,2852
		5,00	22,47956 [*]	,81744	,000	19,7893	25,1698
	4,00	1,00	30,51771 [*]	,81744	,000	27,8275	33,2080
		2,00	22,88828 [*]	,81744	,000	20,1980	25,5785
		3,00	26,97548 [*]	,81744	,000	24,2852	29,6657
		5,00	49,45504 [*]	,81744	,000	46,7648	52,1453
	5,00	1,00	-18,93733 [*]	,81744	,000	-21,6276	-16,2471
		2,00	-26,56676 [*]	,81744	,000	-29,2570	-23,8765

Dependent	Variable	(I) VAR00001	(J) VAR00001	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
							Lower Bound	Upper Bound
abts24	1,00	2,00	3,00	-22,47956 [*]	,81744	,000	-25,1698	-19,7893
			4,00	-49,45504 [*]	,81744	,000	-52,1453	-46,7648
			5,00	20,29973 [*]	1,35328	,000	15,8460	24,7535
			3,00	-3,67847	1,35328	,120	-8,1322	,7753
			4,00	-28,74659 [*]	1,35328	,000	-33,2004	-24,2928
	2,00	1,00	3,00	8,58311 [*]	1,35328	,001	4,1293	13,0369
			4,00	4,90463 [*]	1,35328	,030	,4509	9,3584
			5,00	-20,16349 [*]	1,35328	,000	-24,6173	-15,7097
			3,00	28,88283 [*]	1,35328	,000	24,4291	33,3366
			4,00	3,67847	1,35328	,120	-,7753	8,1322
	3,00	1,00	2,00	-4,90463 [*]	1,35328	,030	-9,3584	-,4509
			4,00	-25,06812 [*]	1,35328	,000	-29,5219	-20,6143
			5,00	23,97820 [*]	1,35328	,000	19,5244	28,4320
			2,00	28,74659 [*]	1,35328	,000	24,2928	33,2004
			3,00	20,16349 [*]	1,35328	,000	15,7097	24,6173
	4,00	1,00	2,00	25,06812 [*]	1,35328	,000	20,6143	29,5219
			3,00	49,04632 [*]	1,35328	,000	44,5926	53,5001
			5,00	-20,29973 [*]	1,35328	,000	-24,7535	-15,8460
			2,00	-28,88283 [*]	1,35328	,000	-33,3366	-24,4291
			3,00	-23,97820 [*]	1,35328	,000	-28,4320	-19,5244
iga2	1,00	2,00	3,00	-0,02100 [*]	,00405	,003	-,0343	-,0077
			4,00	,08900 [*]	,00405	,000	,0757	,1023
			5,00	-,09600 [*]	,00405	,000	-,1093	-,0827
			3,00	-,33700 [*]	,00405	,000	-,3503	-,3237
			4,00	-,02100 [*]	,00405	,000	-,0343	-,0077
	2,00	1,00	3,00	,08900 [*]	,00405	,000	,0757	,1023
			4,00	-,09600 [*]	,00405	,000	-,1093	-,0827
			5,00	-,33700 [*]	,00405	,000	-,3503	-,3237
			3,00	-,02100 [*]	,00405	,000	-,0343	-,0077
			4,00	,08900 [*]	,00405	,000	,0757	,1023
	3,00	1,00	2,00	-,09600 [*]	,00405	,000	-,1093	-,0827
			4,00	-,33700 [*]	,00405	,000	-,3503	-,3237
			5,00	-,02100 [*]	,00405	,000	-,0343	-,0077
			3,00	,08900 [*]	,00405	,000	,0757	,1023
			4,00	-,09600 [*]	,00405	,000	-,1093	-,0827
	4,00	1,00	2,00	-,33700 [*]	,00405	,000	-,3503	-,3237
			3,00	-,02100 [*]	,00405	,000	-,0343	-,0077
			4,00	,08900 [*]	,00405	,000	,0757	,1023
			5,00	-,09600 [*]	,00405	,000	-,1093	-,0827
			3,00	-,33700 [*]	,00405	,000	-,3503	-,3237
iga5	1,00	2,00	3,00	,02100 [*]	,00405	,003	,0077	,0343
			4,00	,11000 [*]	,00405	,000	,0967	,1233
			5,00	-,07500 [*]	,00405	,000	-,0883	-,0617
			3,00	-,31600 [*]	,00405	,000	-,3293	-,3027
			4,00	-,08900 [*]	,00405	,000	-,1023	-,0757
	2,00	1,00	3,00	-,11000 [*]	,00405	,000	-,1233	-,0967
			4,00	-,18500 [*]	,00405	,000	-,1983	-,1717
			5,00	-,42600 [*]	,00405	,000	-,4393	-,4127
			3,00	-,08900 [*]	,00405	,000	-,1023	-,0757
			4,00	-,11000 [*]	,00405	,000	-,1233	-,0967

Dependent Variable	(I) VAR00001	(J) VAR00001	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
	3,00	1,00	-,13700 [*]	,00435	,000	-,1513	-,1227
		2,00	-,27800 [*]	,00435	,000	-,2923	-,2637
		4,00	-,33900 [*]	,00435	,000	-,3533	-,3247
		5,00	-,54200 [*]	,00435	,000	-,5563	-,5277
	4,00	1,00	,20200 [*]	,00435	,000	,1877	,2163
		2,00	,06100 [*]	,00435	,000	,0467	,0753
		3,00	,33900 [*]	,00435	,000	,3247	,3533
		5,00	-,20300 [*]	,00435	,000	-,2173	-,1887
	5,00	1,00	,40500 [*]	,00435	,000	,3907	,4193
		2,00	,26400 [*]	,00435	,000	,2497	,2783
		3,00	,54200 [*]	,00435	,000	,5277	,5563
		4,00	,20300 [*]	,00435	,000	,1887	,2173
iga7	1,00	2,00	-,21400 [*]	,00544	,000	-,2319	-,1961
		3,00	,12900 [*]	,00544	,000	,1111	,1469
		4,00	-,26700 [*]	,00544	,000	-,2849	-,2491
		5,00	-,43100 [*]	,00544	,000	-,4489	-,4131
	2,00	1,00	,21400 [*]	,00544	,000	,1961	,2319
		3,00	,34300 [*]	,00544	,000	,3251	,3609
		4,00	-,05300 [*]	,00544	,000	-,0709	-,0351
		5,00	-,21700 [*]	,00544	,000	-,2349	-,1991
	3,00	1,00	-,12900 [*]	,00544	,000	-,1469	-,1111
		2,00	-,34300 [*]	,00544	,000	-,3609	-,3251
		4,00	-,39600 [*]	,00544	,000	-,4139	-,3781
		5,00	-,56000 [*]	,00544	,000	-,5779	-,5421
	4,00	1,00	,26700 [*]	,00544	,000	,2491	,2849
		2,00	,05300 [*]	,00544	,000	,0351	,0709
		3,00	,39600 [*]	,00544	,000	,3781	,4139
		5,00	-,16400 [*]	,00544	,000	-,1819	-,1461
	5,00	1,00	,43100 [*]	,00544	,000	,4131	,4489
		2,00	,21700 [*]	,00544	,000	,1991	,2349
		3,00	,56000 [*]	,00544	,000	,5421	,5779
		4,00	,16400 [*]	,00544	,000	,1461	,1819
iga10	1,00	2,00	-,21700 [*]	,00524	,000	-,2342	-,1998
		3,00	,11100 [*]	,00524	,000	,0938	,1282
		4,00	-,27100 [*]	,00524	,000	-,2882	-,2538
		5,00	-,43500 [*]	,00524	,000	-,4522	-,4178
	2,00	1,00	,21700 [*]	,00524	,000	,1998	,2342
		3,00	,32800 [*]	,00524	,000	,3108	,3452
		4,00	-,05400 [*]	,00524	,000	-,0712	-,0368
		5,00	-,21800 [*]	,00524	,000	-,2352	-,2008
	3,00	1,00	-,11100 [*]	,00524	,000	-,1282	-,0938
		2,00	-,32800 [*]	,00524	,000	-,3452	-,3108
		4,00	-,38200 [*]	,00524	,000	-,3992	-,3648
		5,00	-,54600 [*]	,00524	,000	-,5632	-,5288
	4,00	1,00	,27100 [*]	,00524	,000	,2538	,2882
		2,00	,05400 [*]	,00524	,000	,0368	,0712
		3,00	,38200 [*]	,00524	,000	,3648	,3992
		5,00	-,16400 [*]	,00524	,000	-,1812	-,1468
	5,00	1,00	,43500 [*]	,00524	,000	,4178	,4522
		2,00	,21800 [*]	,00524	,000	,2008	,2352

Dependent Variable	(I) VAR00001	(J) VAR00001	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
iga12		3,00	,54600 [*]	,00524	,000	,5288	,5632
		4,00	,16400 [*]	,00524	,000	,1468	,1812
	1,00	2,00	-,23500 [*]	,00582	,000	-,2542	-,2158
		3,00	,09200 [*]	,00582	,000	,0728	,1112
		4,00	-,26600 [*]	,00582	,000	-,2852	-,2468
		5,00	-,42900 [*]	,00582	,000	-,4482	-,4098
	2,00	1,00	,23500 [*]	,00582	,000	,2158	,2542
		3,00	,32700 [*]	,00582	,000	,3078	,3462
		4,00	-,03100 [*]	,00582	,002	-,0502	-,0118
		5,00	-,19400 [*]	,00582	,000	-,2132	-,1748
	3,00	1,00	-,09200 [*]	,00582	,000	-,1112	-,0728
		2,00	-,32700 [*]	,00582	,000	-,3462	-,3078
		4,00	-,35800 [*]	,00582	,000	-,3772	-,3388
		5,00	-,52100 [*]	,00582	,000	-,5402	-,5018
	4,00	1,00	,26600 [*]	,00582	,000	,2468	,2852
		2,00	,03100 [*]	,00582	,002	,0118	,0502
		3,00	,35800 [*]	,00582	,000	,3388	,3772
		5,00	-,16300 [*]	,00582	,000	-,1822	-,1438
	5,00	1,00	,42900 [*]	,00582	,000	,4098	,4482
		2,00	,19400 [*]	,00582	,000	,1748	,2132
		3,00	,52100 [*]	,00582	,000	,5018	,5402
		4,00	,16300 [*]	,00582	,000	,1438	,1822
iga15	1,00	2,00	-,26400 [*]	,00707	,000	-,2873	-,2407
		3,00	,08100 [*]	,00707	,000	,0577	,1043
		4,00	-,31000 [*]	,00707	,000	-,3333	-,2867
		5,00	-,43200 [*]	,00707	,000	-,4553	-,4087
	2,00	1,00	,26400 [*]	,00707	,000	,2407	,2873
		3,00	,34500 [*]	,00707	,000	,3217	,3683
		4,00	-,04600 [*]	,00707	,001	-,0693	-,0227
		5,00	-,16800 [*]	,00707	,000	-,1913	-,1447
	3,00	1,00	-,08100 [*]	,00707	,000	-,1043	-,0577
		2,00	-,34500 [*]	,00707	,000	-,3683	-,3217
		4,00	-,39100 [*]	,00707	,000	-,4143	-,3677
		5,00	-,51300 [*]	,00707	,000	-,5363	-,4897
	4,00	1,00	,31000 [*]	,00707	,000	,2867	,3333
		2,00	,04600 [*]	,00707	,001	,0227	,0693
		3,00	,39100 [*]	,00707	,000	,3677	,4143
		5,00	-,12200 [*]	,00707	,000	-,1453	-,0987
	5,00	1,00	,43200 [*]	,00707	,000	,4087	,4553
		2,00	,16800 [*]	,00707	,000	,1447	,1913
		3,00	,51300 [*]	,00707	,000	,4897	,5363
		4,00	,12200 [*]	,00707	,000	,0987	,1453
iga20	1,00	2,00	-,25500 [*]	,00431	,000	-,2692	-,2408
		3,00	,09700 [*]	,00431	,000	,0828	,1112
		4,00	-,30400 [*]	,00431	,000	-,3182	-,2898
		5,00	-,41400 [*]	,00431	,000	-,4282	-,3998
	2,00	1,00	,25500 [*]	,00431	,000	,2408	,2692
		3,00	,35200 [*]	,00431	,000	,3378	,3662
		4,00	-,04900 [*]	,00431	,000	-,0632	-,0348
		5,00	-,15900 [*]	,00431	,000	-,1732	-,1448

Dependent Variable	(I) VAR00001	(J) VAR00001	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
	3,00	1,00	-,09700*	,00431	,000	-,1112	-,0828
		2,00	-,35200*	,00431	,000	-,3662	-,3378
		4,00	-,40100*	,00431	,000	-,4152	-,3868
		5,00	-,51100*	,00431	,000	-,5252	-,4968
	4,00	1,00	,30400*	,00431	,000	,2898	,3182
		2,00	,04900*	,00431	,000	,0348	,0632
		3,00	,40100*	,00431	,000	,3868	,4152
		5,00	-,11000*	,00431	,000	-,1242	-,0958
	5,00	1,00	,41400*	,00431	,000	,3998	,4282
		2,00	,15900*	,00431	,000	,1448	,1732
		3,00	,51100*	,00431	,000	,4968	,5252
		4,00	,11000*	,00431	,000	,0958	,1242

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

Homogeneous Subsets

dpph2

Tukey
HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
1,00	3	10,2293				
2,00	3		12,6215			
3,00	3			16,2725		
4,00	3				20,7289	
5,00	3					35,7608
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

dpph5

Tukey
HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
1,00	3	15,7976			
2,00	3	16,0007			
3,00	3		38,3637		
4,00	3			47,2414	
5,00	3				55,2581
Sig.		,992	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

dpph

Tukey "

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
1,00	3	24,4737				
2,00	3		26,5787			
3,00	3			59,0744		
4,00	3				64,8581	
5,00	3					69,8219
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

dpph15

Tukey "
HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
1,00	3	35,1570				
2,00	3		38,4881			
3,00	3			70,8081		
4,00	3				77,3129	
5,00	3					80,2593
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tukey "
HSD^a

dpph20

dpph

Tukey "

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
1,00	3	46,0237				
2,00	3		50,6661			
3,00	3			75,0489		
4,00	3				83,8077	
5,00	3					88,7538
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
1,00	3	55,1566				
2,00	3		60,6223			
3,00	3			77,4157		
4,00	3				84,7863	
5,00	3					89,1584
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

dpph30

Tukey "

HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
1,00	3	57,1693				
2,00	3		62,5781			
3,00	3			77,4154		
4,00	3				85,7643	
5,00	3					91,1004
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

m_{sa}7
dpph

Tukey^a
HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
3,00	3	6,2238			
5,00	3	8,6920			
4,00	3		15,8837		
1,00	3			22,2615	
2,00	3				30,5671
Sig.		,154	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.



mşa

Tukey ^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
3,00	3	15,2254			
5,00	3		21,7332		
4,00	3		22,3827		
1,00	3			29,7907	
2,00	3				51,0817
Sig.		1,000	,972	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

mşa30

Tukey ^a
HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
3,00	3	40,8278			
5,00	3	44,9261	44,9261		
4,00	3		48,3585	48,3585	
1,00	3			49,6516	
2,00	3				71,9467
Sig.		,092	,185	,885	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

mşa

Tukey ^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
3,00	3	47,0468			
5,00	3		53,2649		
4,00	3		55,5934	55,5934	
1,00	3			58,8964	
2,00	3				84,8967
Sig.		1,000	,456	,176	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
3,00	3	50,5206			
5,00	3	53,6207	53,6207		
4,00	3		56,3047		
1,00	3			60,2690	
2,00	3				90,6515
Sig.		,097	,171	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

abts4

Tukey ^a

HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
5,00	3	6,8120				
1,00	3		23,4332			
3,00	3			32,0163		
2,00	3				37,1935	
4,00	3					50,6812
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

mşabts8

Tukey
HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
5,00	3	22,4796				
1,00	3		38,5559			
3,00	3			43,5967		
2,00	3				51,0899	
4,00	3					71,9346
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.



abts12

Tukey^a
HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
5,00	3	34,0599				
1,00	3		48,9101			
3,00	3			55,1771		
2,00	3				62,6703	
4,00	3					80,6540
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

abts16

Tukey^a
HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
5,00	3	40,0545				
1,00	3		55,9946			
3,00	3			61,5804		
2,00	3				67,3025	
4,00	3					87,6022
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tukey^a
HSD^a

abts20

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
5,00	3	43,5967				
1,00	3		62,5341			
3,00	3			66,0763		
2,00	3				70,1635	
4,00	3					93,0518
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

abts24

Tukey^a
HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05			
		1	2	3	4
5,00	3	45,0954			
1,00	3		65,3951		
3,00	3		69,0736		
2,00	3			73,9782	
4,00	3				94,1417
Sig.		1,000	,120	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

iga2

Tukey^a
HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
3,00	3	,0710				
1,00	3		,1600			
2,00	3			,1810		
4,00	3				,2560	
5,00	3					,4970
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tukey^a
HSD^a

iga5

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
3,00	3	,1460				
1,00	3		,2830			
2,00	3			,4240		
4,00	3				,4850	
5,00	3					,6880
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.



iga

Tukey ^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
3,00	3	,1950				
1,00	3		,3240			
2,00	3			,5380		
4,00	3				,5910	
5,00	3					,7550
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

iga10

Tukey ^a
HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
3,00	3	,2540				
1,00	3		,3650			
2,00	3			,5820		
4,00	3				,6360	
5,00	3					,8000
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

iga12
lga

Tukey^a
HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
3,00	3	,3130				
1,00	3		,4050			
2,00	3			,6400		
4,00	3				,6710	
5,00	3					,8340
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

iqa1

Tukey ^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
3,00	3	,3350				
1,00	3		,4160			
2,00	3			,6800		
4,00	3				,7260	
5,00	3					,8480
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.



Tukey HSD^a

iga20

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
3,00	3	,3470				
1,00	3		,4440			
2,00	3			,6990		
4,00	3				,7480	
5,00	3					,8580
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

EK2 İstatistiksel Analiz Sonuçları II

ONEWAY DPPH MŞA ABTS İGA BY VAR00001

/STATISTICS DESCRIPTIVES

/MISSING ANALYSIS

/POSTHOC=TUKEY ALPHA(0.05).

Oneway [DataSet0] Descriptives

		N	Mean	Std. Deviation	Std. Error	95% Confidence Interval for Mean		Minimum	Maximum
						Lower Bound	Upper Bound		
DPPH	1,00	3	23,5579	,22123	,12773	23,0084	24,1075	23,39	23,81
	2,00	3	21,2831	,03145	,01816	21,2050	21,3613	21,25	21,30
	3,00	3	12,7120	,04816	,02781	12,5924	12,8316	12,67	12,76
	4,00	3	10,4032	,06044	,03489	10,2531	10,5533	10,36	10,47
	5,00	3	8,0814	,05019	,02898	7,9567	8,2061	8,04	8,14
	Total	15	15,2075	6,32634	1,63345	11,7041	18,7110	8,04	23,81
MŞA	1,00	3	39,9648	,91802	,53002	37,6843	42,2453	39,42	41,02
	2,00	3	22,8116	,10780	,06224	22,5438	23,0794	22,69	22,90
	3,00	3	51,7082	,92803	,53580	49,4028	54,0135	50,68	52,49
	4,00	3	43,8349	1,46751	,84727	40,1894	47,4804	42,24	45,13
	5,00	3	46,7672	,39834	,22998	45,7777	47,7567	46,46	47,22
	Total	15	41,0173	10,25254	2,64720	35,3397	46,6950	22,69	52,49
ABTS	1,00	3	15,0253	,01805	,01042	14,9805	15,0702	15,01	15,04
	2,00	3	11,3483	,05750	,03320	11,2054	11,4911	11,31	11,41
	3,00	3	13,2306	,23794	,13737	12,6396	13,8217	12,99	13,47
	4,00	3	6,6481	,08632	,04984	6,4337	6,8625	6,55	6,72
	5,00	3	23,1627	,37307	,21539	22,2359	24,0894	22,75	23,49
	Total	15	13,8830	5,60770	1,44790	10,7775	16,9884	6,55	23,49
İGA	1,00	3	18,8784	,18738	,10819	18,4129	19,3439	18,69	19,06
	2,00	3	9,9925	,07949	,04589	9,7951	10,1900	9,90	10,06
	3,00	3	24,9542	,45309	,26159	23,8287	26,0797	24,50	25,41
	4,00	3	8,6507	,02444	,01411	8,5899	8,7114	8,63	8,68
	5,00	3	4,4469	,03418	,01974	4,3619	4,5318	4,41	4,47
	Total	15	13,3845	7,71829	1,99285	9,1103	17,6588	4,41	25,41

ANOVA

		Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
DPPH	Between Groups	560,199	4	140,050	11986,071	,000
	Within Groups	,117	10	,012		
	Total	560,316	14			
MŞA	Between Groups	1463,549	4	365,887	454,194	,000
	Within Groups	8,056	10	,806		
	Total	1471,605	14			
ABTS	Between Groups	439,834	4	109,959	2657,619	,000
	Within Groups	,414	10	,041		
	Total	440,248	14			
İGA	Between Groups	833,510	4	208,378	4192,913	,000
	Within Groups	,497	10	,050		
	Total	834,007	14			

Post Hoc Tests Multiple Comparisons Tukey HSD

Dependent Variable	(I) VAR00001	(J) VAR00001	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
DPPH	1,00	2,00	2,27480*	,08826	,000	1,9843	2,5653
		3,00	10,84594*	,08826	,000	10,5555	11,1364
		4,00	13,15473*	,08826	,000	12,8643	13,4452
		5,00	15,47653*	,08826	,000	15,1861	15,7670
	2,00	1,00	-2,27480*	,08826	,000	-2,5653	-1,9843
		3,00	8,57114*	,08826	,000	8,2807	8,8616
		4,00	10,87993*	,08826	,000	10,5895	11,1704
		5,00	13,20172*	,08826	,000	12,9113	13,4922
	3,00	1,00	-10,84594*	,08826	,000	-11,1364	-10,5555
		2,00	-8,57114*	,08826	,000	-8,8616	-8,2807
		4,00	2,30879*	,08826	,000	2,0183	2,5993
		5,00	4,63058*	,08826	,000	4,3401	4,9211
	4,00	1,00	-13,15473*	,08826	,000	-13,4452	-12,8643
		2,00	-10,87993*	,08826	,000	-11,1704	-10,5895
		3,00	-2,30879*	,08826	,000	-2,5993	-2,0183
		5,00	2,32180*	,08826	,000	2,0313	2,6123
	5,00	1,00	-15,47653*	,08826	,000	-15,7670	-15,1861
		2,00	-13,20172*	,08826	,000	-13,4922	-12,9113
		3,00	-4,63058*	,08826	,000	-4,9211	-4,3401
		4,00	-2,32180*	,08826	,000	-2,6123	-2,0313
MŞA	1,00	2,00	17,15319*	,73284	,000	14,7414	19,5650
		3,00	-11,74338*	,73284	,000	-14,1552	-9,3316
		4,00	-3,87009*	,73284	,003	-6,2819	-1,4583
		5,00	-6,80238*	,73284	,000	-9,2142	-4,3906
	2,00	1,00	-17,15319*	,73284	,000	-19,5650	-14,7414
		3,00	-28,89657*	,73284	,000	-31,3084	-26,4847
		4,00	-21,02327*	,73284	,000	-23,4351	-18,6114
		5,00	-23,95557*	,73284	,000	-26,3674	-21,5437

Multiple Comparisons
Tukey HSD

Dependent Variable	(I) VAR00001	(J) VAR00001	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
	3,00	1,00	11,74338*	,73284	,000	9,3316	14,1552
		2,00	28,89657*	,73284	,000	26,4847	31,3084
		4,00	7,87329*	,73284	,000	5,4615	10,2851
		5,00	4,94100*	,73284	,000	2,5292	7,3528
	4,00	1,00	3,87009*	,73284	,003	1,4583	6,2819
		2,00	21,02327*	,73284	,000	18,6114	23,4351
		3,00	-7,87329*	,73284	,000	-10,2851	-5,4615
		5,00	-2,93230*	,73284	,017	-5,3441	-,5205
	5,00	1,00	6,80238*	,73284	,000	4,3906	9,2142
		2,00	23,95557*	,73284	,000	21,5437	26,3674
		3,00	-4,94100*	,73284	,000	-7,3528	-2,5292
		4,00	2,93230*	,73284	,017	-,5205	5,3441
ABTS	1,00	2,00	3,67706*	,16608	,000	3,1305	4,2237
		3,00	1,79469*	,16608	,000	1,2481	2,3413
		4,00	8,37722*	,16608	,000	7,8306	8,9238
		5,00	-8,13734*	,16608	,000	-8,6839	-7,5908
	2,00	1,00	-3,67706*	,16608	,000	-4,2237	-3,1305
		3,00	-1,88237*	,16608	,000	-2,4290	-1,3358
		4,00	4,70016*	,16608	,000	4,1536	5,2468
		5,00	-11,81440*	,16608	,000	-12,3610	-11,2678
	3,00	1,00	-1,79469*	,16608	,000	-2,3413	-1,2481
		2,00	1,88237*	,16608	,000	1,3358	2,4290
		4,00	6,58253*	,16608	,000	6,0359	7,1291
		5,00	-9,93203*	,16608	,000	-10,4786	-9,3854
	4,00	1,00	-8,37722*	,16608	,000	-8,9238	-7,8306
		2,00	-4,70016*	,16608	,000	-5,2468	-4,1536
		3,00	-6,58253*	,16608	,000	-7,1291	-6,0359
		5,00	-16,51457*	,16608	,000	-17,0612	-15,9680
	5,00	1,00	8,13734*	,16608	,000	7,5908	8,6839
		2,00	11,81440*	,16608	,000	11,2678	12,3610
		3,00	9,93203*	,16608	,000	9,3854	10,4786
		4,00	16,51457*	,16608	,000	15,9680	17,0612
IGA	1,00	2,00	8,88584*	,18202	,000	8,2868	9,4849
		3,00	-6,07582*	,18202	,000	-6,6749	-5,4768
		4,00	10,22772*	,18202	,000	9,6287	10,8268
		5,00	14,43152*	,18202	,000	13,8325	15,0306
	2,00	1,00	-8,88584*	,18202	,000	-9,4849	-8,2868
		3,00	-14,96166*	,18202	,000	-15,5607	-14,3626
		4,00	1,34188*	,18202	,000	-,7428	1,9409
		5,00	5,54569*	,18202	,000	4,9466	6,1447
	3,00	1,00	6,07582*	,18202	,000	5,4768	6,6749
		2,00	14,96166*	,18202	,000	14,3626	15,5607
		4,00	16,30354*	,18202	,000	15,7045	16,9026
		5,00	20,50735*	,18202	,000	19,9083	21,1064
	4,00	1,00	-10,22772*	,18202	,000	-10,8268	-9,6287
		2,00	-1,34188*	,18202	,000	-1,9409	-,7428
		3,00	-16,30354*	,18202	,000	-16,9026	-15,7045
		5,00	4,20381*	,18202	,000	3,6048	4,8029
	5,00	1,00	-14,43152*	,18202	,000	-15,0306	-13,8325
		2,00	-5,54569*	,18202	,000	-6,1447	-4,9466

Multiple Comparisons

Tukey HSD

Dependent Variable	(I) VAR00001	(J) VAR00001	Mean Difference (I-J)	Std. Error	Sig.	95% Confidence Interval	
						Lower Bound	Upper Bound
		3,00	-20,50735*	,18202	,000	-21,1064	-19,9083
		4,00	-4,20381*	,18202	,000	-4,8029	-3,6048

*. The mean difference is significant at the 0.05 level.

Homogeneous Subsets

DPPH

Tukey HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
5,00	3	8,0814				
4,00	3		10,4032			
3,00	3			12,7120		
2,00	3				21,2831	
1,00	3					23,5579
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

MŞA

Tukey HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
2,00	3	22,8116				
1,00	3		39,9648			
4,00	3			43,8349		
5,00	3				46,7672	
3,00	3					51,7082
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

XXX

ABTS

Tukey^a
HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
4,00	3	6,6481				
2,00	3		11,3483			
3,00	3			13,2306		
1,00	3				15,0253	
5,00	3					23,1627
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

Tukey HSD^a

VAR00001	N	Subset for alpha = 0.05				
		1	2	3	4	5
5,00	3	4,4469				
4,00	3		8,6507			
2,00	3			9,9925		
1,00	3				18,8784	
3,00	3					24,9542
Sig.		1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

iGA

Means for groups in homogeneous subsets are displayed.

a. Uses Harmonic Mean Sample Size = 3,000.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Esranur YÜKSEL

Doğum Yeri : Çan/ÇANAKKALE

Doğum Tarihi : 07/03/1989

EĞİTİM DURUMU

Lisans Öğrenimi : Pamukkale Üniversitesi Eğitim Fakültesi Fen
Bilimleri Öğretmenliği

Yüksek Lisans Öğrenimi : Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen
Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalı

Bildiği Yabancı Diller : İngilizce

BİLİMSEL FAALİYETLERİ

- a) Yayınlar -SCI -Diğer
- b) Bildiriler -Uluslararası -Ulusal
- c) Katıldığı Projeler

İŞ DENEYİMİ

Çalıştığı Kurumlar ve Yıl : Mili Eğitim Bakanlığı Kapaklı Belediye Orta Okulu'nda
Öğretmen, 4yıl

İLETİŞİM

E-posta Adresi : esranur_yuksel@hotmail.com