

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ TİP FENOL TÜREVLİ MONOMERLERİN ENZİM KATALİZÖRLERİYLE
OKSİDATİF POLİMERİZASYONU

SENEM TAPAN

Temmuz 2012

T.C.
NİĞDE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
KİMYA ANABİLİM DALI

YENİ TİP FENOL TÜREVLİ MONOMERLERİN ENZİM KATALİZÖRLERİYLE
OKSİDATİF POLİMERİZASYONU

SENEM TAPAN

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

Temmuz 2012

Senem TAPAN tarafından Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU danışmanlığında hazırlanan “Yeni tip fenol türevli monomerlerin enzim katalizörleriyle oksidatif polimerizasyonu” adlı bu çalışma jürimiz tarafından Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında Yüksek Lisans tezi olarak kabul edilmiştir.

Başkan : Prof. Dr. Hüseyin YÜRÜK (Niğde Üniversitesi)



Üye : Prof. Dr. İbrahim NARİN (Erciyes Üniversitesi)



Üye : Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU (Niğde Üniversitesi)



ONAY:

Bu tez, Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulunca belirlenmiş olan yukarıdaki jüri üyeleri tarafından/...../20.... tarihinde uygun görülmüş ve Enstitü Yönetim Kurulu'nun/...../20.... tarih ve sayılı kararıyla kabul edilmiştir.

...../...../20...

Doç. Dr. Osman SİVRİKAYA
MÜDÜR

ÖZET

YENİ TİP FENOL TÜREVLİ MONOMERLERİN ENZİM KATALİZÖRLERİYLE OKSİDATİF POLİMERİZASYONU

TAPAN, Senem

Niğde Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

Temmuz 2012, 80 sayfa

Bu çalışmada öncelikle schiff baz türevi 2-(1(benzilimino)etil)fenol monomeri kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlenmiştir ve monomerin kimyasal yapısı UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spektroskopileriyle karakterize edilmiştir. 2-(1(benzilimino)etil)fenol'ün enzimatik oksidatif polimerizasyonu oksitleyici ajan ve katalizör olarak hidrojen peroksit varlığında HRP kullanılarak oda sıcaklığında değişik çözücü ve fosfat tamponlarında (pH: 3, 4, 5, 6, 7, 8) gerçekleştirilmiştir. Optimum şartlar belirlenmiştir. Çalışmalar koyu kahve renkli polimerin, çözücü olarak sulu metanolün kullanıldığı pH: 7 fosfat tamponunda başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermiştir. P(2-(1(benzilimino)etil)fenol)'ün karakterizasyonu UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, GPC analiz teknikleri ve tarama hızı çalışması yoluyla gerçekleştirilmiştir.

Anahtar sözcükler: Enzimatik oksidatif polimerizasyon, horseradish peroksidaz, schiff baz türevi, 2(1(benzilimino)etil)fenol

SUMMARY

OXIDATIVE POLYMERIZATION OF A NEW TYPE PHENOL-DERIVED MONOMERS WITH ENZYME CATALYSTS

TAPAN, Senem

Nigde University

Graduated School of Naturel and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOĞLU

July 2012, 80 pages

In this study schiff base derivate 2-(1-(benzylimino)ethyl)phenol monomer was firstly synthesized by condensation reaction and the chemical structure of the monomer has been characterized by UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR spectroscopies. Enzymatic oxidative polymerization of 2-(1-(benzylimino)ethyl)phenol using horseradish peroxidase (HRP) in the presence of hydrogen peroxide as catalyst and oxidizing agent was carried out in various solvents and phosphate buffers (pH:3,4,5,6,7,8) at room temperature. The optimum conditions were determined. Studies have shown that a dark brown polymer was successfully synthesized by utilizing aqueous methanol as the solvent at pH: 7 phosphate buffer. Characterization of Poly 2-(1-(benzylimino)ethyl)phenol was carried out via UV-vis, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, GPC analysis techniques and study of scan-rate.

Keywords: Enzymatic oxidative polymerization, horseradish peroxidase, schiff base derivate, 2(1(benzylimino)ethyl)phenol

TEŞEKKÜR

Bu konuyu yüksek lisans tezi olarak öneren, bilgi ve tecrübeleriyle çalıőmamın her aőamasında yakın ilgi ve desteğini esirgemeyen değerli hocam sayın Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOğLU'na en içten saygı ve teőekkürlerimi sunarım.

Tez çalıőmam sırasında yardımlarını esirgemeyen hocam sayın Yrd. Doç. Dr. Ersen TURAÇ'a teşekkür ederim.

Yetiőmemde söz sahibi olan Niğde Üniöersitesi Fen Edebiyat Faköltesi Kimya Bölüm Başkanı Prof. Dr. Hüseyin YÜRÜK' e ve tüm hocalarıma teşekkür ederim.

Tez çalıőmamda maddi, manevi desteğini esirgemeyen, hayatımın her aőamasında beni destekleyen sevgili aileme en içten minnet ve őükran duygularıyla sonsuz teőekkürler.

İÇİNDEKİLER DİZİNİ

ÖZET	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER DİZİNİ	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ	x
KISALTMA VE SİMGELER.....	xii
BÖLÜM I. GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	1
1.1 Giriş	1
1.1.1 Yeşil kimya	2
1.1.2 Yeşil kimyanın temel prensipleri	2
1.2 Önceki Çalışmalar.....	5
1.2.1 Azometinfenol polimerlerin enzimatik oksidatif polikondenzasyonu	10
1.3 Çalışmanın Amacı.....	11
BÖLÜM II. GENEL BİLGİLER	12
2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler	12
2.1.1 Monomer ve polimer.....	12
2.1.2 Oligomer	12
2.1.3 Çıkış maddesi	14
2.1.4 Başlatıcı.....	15
2.1.5 Yinelenen birim.....	16
2.1.6 Polimer zinciri.....	16
2.1.7 Zincir konformasyonu	18
2.1.8 Ana zincir ve yan grup	19
2.1.9 Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimer	20
2.1.10 Polimerizasyon derecesi.....	22
2.2 Homopolimer ve Kopolimer	25
2.3 Polimerlerin Sentezi.....	25
2.3.1 Basamaklı polimerizasyon	25
2.3.2 Katılma polimerizasyonu	30
2.4 Polimerlerde Mol Kütlesi Türleri	34
2.4.1 Jel geçirgenlik kromatografisi.....	35

2.5 Polimerlerin Isıl Özellikleri	36
2.5.1 Camsı geçiş sıcaklığı.....	37
2.5.2 Camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörler	39
2.5.2.1 Zincir esnekliği.....	40
2.5.2.2 Yan grup	40
2.5.2.3 Dallanma ve çapraz bağ.....	40
2.5.2.4 Mol kütlesi.....	40
2.6 Isıl Geçişler ve Polimer Özellikleri	40
2.6.1 Diferansiyel ısı analiz (DTA).....	41
2.6.2 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC).....	42
2.6.3 Termogravimetrik analiz (TGA).....	42
2.7 Enzimatik Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları.....	43
2.8 Azometin Bileşikleri	43
2.8.1 Azobenzenlerin sentez yöntemleri	44
2.8.2 Azometin spektroskopik özellikleri	45
BÖLÜM III. MATERYAL VE METOT	47
3.1 Materyal	47
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	47
3.1.2 Kullanılan alet ve cihazlar.....	48
3.2 Metot.....	49
3.2.1 2-(1(benzilimino)etil)fenol'ün (2-BEF) schiff bazının sentezi.....	49
3.2.2 2-(1(benzilimino)etil)fenol'ün (2-BEF) H ₂ O ₂ ile enzimatik oksidatif polimerizasyonu	50
BÖLÜM IV. BULGULAR VE TARTIŞMA	51
4.1 P(2-BEF)' in Yapı ve Özellikleri.....	51
4.1.1 Çözünürlük özellikleri.....	52
4.1.2 2-BEF ve P(2-BEF)' in UV-Vis spektrumları	52
4.1.3 2-BEF ve P(2-BEF)' in FT-IR spektrumları	54
4.1.4 2-BEF ve P(2-BEF)' in ¹ H-NMR ve ¹³ C-NMR spektrumları.....	56
4.1.5 P(2-BEF)' in tarama hızı çalışması	59
4.1.6 P(2-BEF)' in molekül ağırlığı çalışması	60
BÖLÜM V. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	61
5.1 Sonuçlar	61
5.2 Öneriler	61

KAYNAKLAR	64
-----------------	----

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 4. 1 2-(1(benzilimino)etil)fenol'ün EOP reaksiyon şartları ve ürünler	51
Çizelge 4. 2 2-BEF ve P(2-BEF)' in çözünürlük özellikleri.....	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1 Aminofenol'ün değişik oligomer yapıları	6
Şekil 1. 2 Benzoikasit türevlerinin enzimatik polimerizasyonu	8
Şekil 1. 3 Poli- (4-hidroksibenzensülfonat) homopolimeri	8
Şekil 1. 4 O-metoksi fenol'ün enzimatik oksidatif polimerizasyonu	11
Şekil 2. 1 Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimesiyle birbirlerine bağlanması ve polimer molekülünü oluşturması	12
Şekil 2. 2 Radikalik katılma polimerizasyonunda monomerlerin hızla ve tek tek aktif polimer zincirlerine katılması	13
Şekil 2. 3 Basamaklı polimerizasyonda zincir büyümesi	13
Şekil 2. 4 Oligomerin halkalı ve doğrusal yapıları	14
Şekil 2. 5 Kondenzasyon tepkimesi ile naylon 6-6 sentezi	15
Şekil 2. 6 Polietilenin yinelenen birimi (mer).....	16
Şekil 2. 7 Bir polimer zincirinin kısa gösterim şekilleri (polietilen örnek alınmıştır)....	17
Şekil 2. 8 Polietilen molekülünde karbon atomlarının düzgün dörtyüzlü geometrisinde uygun zigzag dizilişi	17
Şekil 2. 9 Polimer zincirlerinin alabileceği bazı konformasyonlar	19
Şekil 2. 10 Farklı yan gruplara sahip polimer örnekleri	20
Şekil 2. 11 Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri	21
Şekil 2. 12 Dallanmış polietilen molekülü.....	22
Şekil 2. 13 Polietilen'in polimerizasyon derecesi.....	23
Şekil 2. 14 Kondenzasyon tepkimesi ile etil asetat oluşumu	26
Şekil 2. 15 İki adımda ilerleyen kondensasyon tepkimesi şeklinde bir adım daha ilerler.....	26
Şekil 2. 16 Yüksek mol kütleli poliesterin genel sentezi.....	27
Şekil 2. 17 Kondenzasyon tepkimesi ile poli(etilen tetraftalat) sentezi.....	28
Şekil 2. 18 Kondenzasyon tepkimesi ile naylon 6-6 sentezi	28
Şekil 2. 19 İki farklı fonksiyonel grubu birlikte taşıyan monomerin kondenzasyon tepkimesi ile polimer oluşumu	29
Şekil 2. 20 Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonda mol kütesinin zamanla değişimi	29
Şekil 2. 21 Benzoil peroksit'in bozulması ile oluşan benzoil oksid radikali	30

Şekil 2. 22 Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi (Akrilonitrilin polimerizasyonu örnek alınmıştır)	32
Şekil 2. 23 Katyonik polimerizasyon.....	33
Şekil 2. 24 Anyonik polimerizasyon.....	33
Şekil 2. 25 Katyonik ve anyonik polimer zincirleri	33
Şekil 2. 26 Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımı.....	34
Şekil 2. 27 Amorf ve yarı-kristal polimerlerde ısı geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri	37
Şekil 2. 28 Amorf, yarı-kristal ve tam kristal maddelerin sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim.....	39
Şekil 2. 29 Poli(etilen teraftalat)ın ısıtma sırasında elde edilen diferansiyel ısı analiz (DTA) eğrisi.....	41
Şekil 2. 30 Diferansiyel ısı analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemler	42
Şekil 2. 31 Schiff bazlarının oluşum mekanizması.....	44
Şekil 2. 32 Azometinfenol benzenlerin cis-trans izomerizasyonu.....	45
Şekil 3. 1 2-hidroksifeniletanon' un açık yapısı.....	47
Şekil 3.2 Benzilamin' in açık yapısı.....	47
Şekil 3.3 2-(1(benzilimino)etil)fenol'ün (2-BEF) schiff bazının sentezi.....	49
Şekil 4.1 2-BEF' in UV-Vis spektrumu.....	53
Şekil 4. 2 P(2-BEF)' in UV-Vis spektrumu.....	54
Şekil 4. 3 2-BEF' in FT-IR spektrumu	55
Şekil 4. 4 P(2-BEF)' in FT-IR spektrumu	55
Şekil 4. 5 2-BEF'in ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 4. 6 P(2-BEF)'in ¹ H-NMR spektrumu.....	57
Şekil 4. 7 2-BEF'in ¹³ C-NMR spektrumu	58
Şekil 4. 8 2-BEF'in EOP reaksiyonunun önerilen yapısı	59
Şekil 4. 9 P(2-BEF)' in farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametre çalışması	60
Şekil 4. 10 P(2-BEF)' in farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametre çalışması	60

KISALTMA VE SİMGELER

2-HFE	2-hidroksifeniletanon
BA	Benzilamin
2-BEF	2-(1(benzilimino)etil)fenol
4-PPMP	4-[(4-fenilazo-fenilimino)metil]fenol
TGA	Termogravimetrik Analiz
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
UV-Vis	Ultraviyole-görünür Bölge
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
¹³ C-NMR	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektrometresi
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
CV	Dönüşümlü Voltamogram
M _m	Monomerin Mol Kütlesi
\bar{M}_n	Sayica- Ortalama Molekül Ağırlığı
M _p	Polimerin Mol Kütlesi
\bar{M}_v	Viskozite- Ortalama Molekül Ağırlığı
\bar{M}_w	Kütlece- Ortalama Molekül Ağırlığı
PDI	Heterojenlik İndisi
D _p	Polimerizasyon Derecesi
T _e	Polimerin Erime Sıcaklığı
T _g	Polimerin Camı Geçiş Sıcaklığı
HRP	Horsradish peroksidaz

SBP	Soybean peroksidaz
EOP	Enzimatik Oksidatif Polimerizasyon
DMF	Dimetilformamit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DCM	Diklorometan
THF	Tetrahidrofuran
E.N.	Erime Noktası
PPO	poli (1,4-oksifenilen)
4-HBA	4-hidroksibenzaldehit

BÖLÜM I

GİRİŞ VE ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

1.1 Giriş

İnsanoğlu yüzyıllardan beri hayatı kolaylaştırmaya ve yaşam kalitesini artırmaya çalışmaktadır. Bu amacı gerçekleştirmek için üretilmekte olan sentetik maddeler artık modern toplumlarda önemli bir yer tutmaktadır.

Dünyamız üretilmekte olan kimyasal maddelerle doludur. Halen bilinen kimyasal madde sayısı 12 milyonun üzerindedir. Her hafta yaklaşık 6.000 yeni kimyasal keşfedilmekte ve bu listeye katılmaktadır. Günlük kullanımda olan madde sayısı 70.000 dolaylarındadır. Bu maddeler günlük yaşantımızı kolaylaştırırken, diğer yandan yarattığı çevre ve sağlık tehlikesiyle insanlığı tehdit etmektedir. Hızlı ve bilinersiz sanayileşmenin yarattığı bu sorunlar 1970'li yıllardan itibaren artmış ve tartişılmaya başlanmıştır. Bu tartişma toplumsal bilincin ve çevre duyarlılığının artmasına bağlı olarak giderek artmaktadır. Tartışmalar maalesef endüstriyel tesislerin ürettikleri atıklar ve atık yönetimi ile sınırlı kalmaktadır.

Sanayi tesisleri üretim esnasında bir miktar da atık üretir. Atıklar sadece endüstriyel tesislerden gelmez. Tüm doğal ve yapay süreçlerin kaçınılmaz bir sonucudur. Bu atıklar ya çevrede depolanır ya da uygun yollarla yok edilir. Atıklar doğru bir şekilde yok edilmediği takdirde çevre ve insan sağlığı için önemli bir tehdit oluşturur. Bu tehlikenin büyüklüğü, sanayileşme oranına ve seçilen teknolojiye önemli ölçüde bağlıdır. Bu atıkların birçoğu insan sağlığına zararlı olup tehlikeli atık olarak sınıflandırılmaktadır [1].

Sadece atığı azaltmak ya da atığı doğru yöntemle gidermek yeterli midir? Elbette ki hayır. Günümüzde sadece atığa bakarak herhangi bir ürünün çevre dostu olduğunu söylemek yeterli ve doğru değildir. Herhangi bir üretim teknolojisinin çevre dostu sayılabilmesi için en azından aşağıdaki üç koşulu sağlaması gerekir:

1. Yenilenebilirlik
2. Bozunabilirlik (Degrade olabilme)
3. Üretim sürecinin temizliği

Son yıllarda kimyasal maddelerin üretimi için çevre dostu teknolojilerin kullanımını sağlamak amacıyla " yeşil kimya " kavramı ortaya atılmış ve programlar başlatılmıştır. Bu kavram hem endüstride hem de akademik çevrelerde giderek taraftar bulmuştur. Konulan uluslararası ödüller de programın yaygınlaşmasına neden olmuştur. Günümüzde sadece yeşil kimya araştırmalarının yayınlandığı bilimsel dergiler mevcuttur [2]. Yeşil kimya yaklaşımı, tüm dünya üniversitelerinde olduğu gibi ülkemizde de kimya ve kimya mühendisliği bölümlerindeki ders programlarına girmeye başlamıştır.

1.1.1 Yeşil kimya

Yeşil kimya; 12 temel ilke üzerine oturtulmuş, kimyasal ürünler ve proseslerde ki çevre ve insan sağlığına zararlı maddelerin oluşumunu önleyici yöntemlerin bulunmasını, planlanmasını ve geliştirilmesini hedefleyen yeni bir akımdır [3].

1.1.2 Yeşil kimyanın temel prensipleri

Yeşil kimyanın temel prensipleri, Anastas ve Warner tarafından ana hatları ile anlatılmış ve aşağıda listelenmiştir [3].

1. Önleme: Bir atığın oluşumunu önlemek, atık oluşuktan sonra onun arıtılması ve temizlenmesinden daha uygundur. Bu nedenle, atık çıktıktan sonra onu nasıl gidereceğimizi kara kara düşünmek yerine, atığın oluşumunu engellemeye çalışmak ana amaç olmalıdır.

2. Atom ekonomisi: Üretim sürecine giren tüm malzemelerin, son ürün içindeki miktarını, enerjisini arttırabilecek şekilde üretim süreçleri tasarlanmalıdır. Bu da ancak en az (minimum) yan ürün ve atığın olduğu süreçler ile olanaklıdır.

3. Tehlikeli kimyasalların azaltılması: Mümkün olduğu kadar, çevre ve insan sağlığına etkisi az olan veya tehlikesiz maddelerin kullanımını ve üretilmesini temin edecek üretim süreçleri tasarlanmalıdır.

4. Güvenli kimyasalların tasarımı: Kimyasal süreçler, o ürünlerden beklenen performansı koruyarak, zehir (toksik) etkilerini en aza düşürecek şekilde tasarlanmalıdır. Çevre ve insan sağlığına zararlı olduğu bilinen kimyasal maddeler

üretilmemelidir. Onların zehir etkilerini en aza düşürecek tasarım çalışmaları yapılmalıdır.

5. Güvenli çözücüler ve yardımcı maddeler kullanımı: Üretim esnasında yardımcı maddelerin (örneğin çözücüler, ayırma maddeleri vb.) mümkünse kullanılmaması veya kullanılmak zorunda kalırsa en tehlikesizinin seçilmesi gereklidir.

6. Enerji tasarrufu: Kimyasal süreçlerin enerji gereksinimleri, çevresel ve ekonomik etkileri göz önüne alınarak belirlenmeli ve en aza indirilmelidir. Üretim süreçleri mümkün olduğu kadar atmosferik basınçta ve oda sıcaklığında gerçekleştirilmelidir. Böylece üretim esnasında daha az enerji harcanmış olur.

7. Yenilenebilir ham madde kullanımı: Teknik ve ekonomik olarak olanaklı olduğu takdirde tükenen kaynaklar yerine yenilenebilir ham madde ve besin kaynakları tercih edilmelidir.

8. Yan ürünlerin azaltılması: Gereksiz işlemler (gereksiz engelleyici grupların kullanımı, koruma/ korumanın kaldırılması, kimyasal/ fiziksel süreçlerin geçici olarak değiştirilmesi gibi) mümkün olduğunca azaltılmalı veya kullanılmamalıdır. Çünkü bu işlemlerin her birinde gereksiz maddeler kullanılır ve atık oluşabilir.

9. Katalizler: Katalizör maddeler (mümkün olduğu kadar seçici olmak koşuluyla) daima stokiometrik kimyasallardan daha üstündür. Üretim sürecinde katalizörler kullanılarak verim artırılabilir.

10. Bozunmanın tasarımı: Kimyasal ürünler, ömrünü tamamladıklarında, doğada atık olarak kalmayıp, çevreye zararlı olmayacak bozunma ürünleri vererek parçalanabilecek şekilde tasarlanmalıdır.

11. Kirliliği önlemenin izlenmesi ve çözümlenmesi: Tehlikeli maddelerin oluşumundan önce üretim sürecinin sürekli izlenmesine ve kontrol edilmesine olanak sağlayacak ileri analitik yöntemlerinin geliştirilmesine çalışılmalıdır.

12. Kazaların önlenmesi için daha güvenli kimya: Bir kimyasal süreçte kullanılacak maddeler ve bu maddelerin fiziksel formu, yangın, patlama veya sızıntı gibi kimyasal kaza risklerini en aza indirecek şekilde seçilmelidir [4-6].

Yeşil kimyanın temel ilkelerine göre, enzimatik oksidatif polimerizasyon (EOP) yeşil polimerizasyon metodu olarak ele alınabilir. Yeşil kimya ve EOP arasındaki benzerlikler aşağıda sıralanmıştır.

i) EOP tek basamakta gerçekleştirilmektedir. Asit/baz, su, oksidant ve monomer gibi bütün gerekli kimyasallar hep birlikte alınır ve EOP seçilen reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilir. Böylece EOP son ürünün sentezinde kullanılan tüm kimyasalları birleştirmiş olur.

ii) EOP' de sentezlenen polimerin ayrılması göreceli olarak daha kolaydır. Bu özelliğin dahil edilmesiyle birçok durumda çözücü olarak su kullanıldığı için EOP organik çözücülerden bağımsız (içermeyen) bir yöntemdir.

iii) EOP ortam sıcaklığında (oda sıcaklığı olsa dahi) gerçekleştirilebilir. Böylece daha az enerji kullanan bir metottür.

iv) EOP' de gereksiz türemeleri oluşturacak önleyici grup (koruma-korumama gibi maddeler) kullanılmaz.

Geleneksel metodlarla karşılaştırıldığında EOP'nin polimerlerin sentezlenmesinin önemli avantajlar içerdiği görülmektedir. Bu avantajlar şu şekilde verilebilir;

i) EOP'nin polimerizasyon prosesi daha uygun reaksiyon şartları içerir.

ii) EOP' de birçok durumda herhangi bir zehirli kimyasal kullanılmaz.

iii) EOP ile hazırlanan oligomerler birçok organik çözücüde çözünür. Elde edilen oligomerlerin bu özelliklere sahip olmaları teknolojik uygulamalar için oldukça önemlidir.

1.2 Önceki Çalışmalar

Turac ve Sahmetlioglu schiffbaz türevi 4-[(4-fenilazo-fenilimino)metil]fenol (4-PPMP) monomerini kondenzasyon reaksiyonuyla sentezlemişlerdir. Oksitleyici ajan olarak hidrojen peroksit, katalizör olarak HRP enzimini kullanmışlardır. 4-PPMP azobenzen türevinin enzimatik oksidatif polimerizasyonu değişik çözücüler ve fosfat tamponlarında, oda sıcaklığında yürütülmüştür. Sonuçlar 290°C erime noktasına sahip siyah bir polimerin başarılı bir şekilde, iyi bir verimle elde edildiğini göstermiştir. 1,4 dioksan kullanılarak pH: 6 da elde edilen P-(4-PPMP) nin karakterizasyonu UV-VİS, FT-IR, ¹H-NMR elemental analiz ve SEC ölçümleri yoluyla yapılmıştır. Polimerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı (\bar{M}_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (\bar{M}_w) ve polidispers indeksi (PDI) sırasıyla 7970,4, 8146,2 ve 1,02 g.mol⁻¹ olarak belirlenmiştir [7].

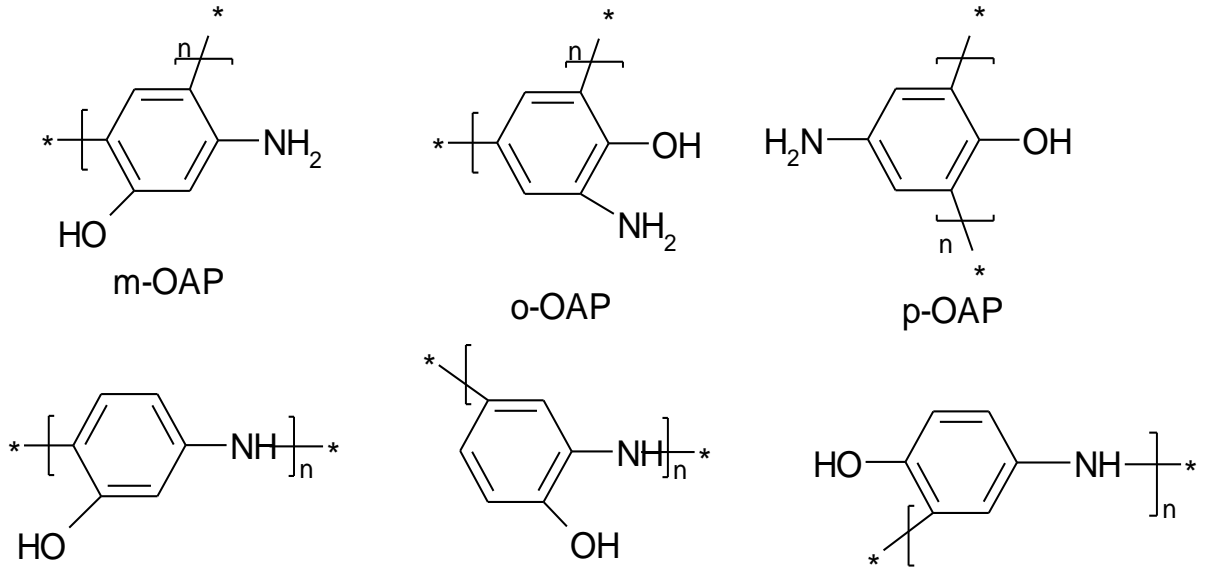
Oguchi ve arkadaşları suda çözünebilir bir polifenolün enzimatik oksidatif polimerizasyonunu, sırasıyla HRP enzim katalizörünün ve hidrojen peroksit oksidantının kullanıldığı bir ortamda ilk kez sentezlemişlerdir. Tampon ve alkol çözücü karışımını N,N-dimetilformamide karşı polimerin çözünebilirliği için geliştirmişlerdir. Sonuçta elde edilen polimerin fenilen ve oksifenilen kısımlardan oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Çözücü yapıları değiştirilerek polimerin molekül ağırlığı ve kısmi molekül ağırlığını kontrol edebilmişlerdir. Polimerin yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu tespit etmişlerdir [8].

Nabid ve Entezami suda çözünebilir iletken polipirolü sülfatlanmış polistiren varlığında HRP enzim katalizörü ile oda sıcaklığında sentezlemişlerdir. HRP enziminin oda sıcaklığında hidrojen peroksidin varlığında çok etkili bir katalizör olduğunu belirtmişlerdir. Sentezlenen polipirolün karakterizasyonunda FT-IR, UV-vis absorpsiyon spektroskopisi, CV kullanmışlardır. Bu çalışmalarla polipirolün iletken ve elektroaktif olduğunu tespit etmişlerdir. İletken polipirol' ün pH: 2–10 tamponları arasında elektrokimyasal çalışmalarını yapmışlardır. Yapının pH: 2 tamponunda polimerleşme için en iyi ortam olduğunu karakterizasyon işlemleri sonucu açıklamışlardır [9].

Tonami ve arkadaşları m-substitute fenolün peroksidaz katalizli oksidatif polimerizasyonunu su ile karışabilen organik çözücünün varlığında, oda sıcaklığında,

atmosferik basınç altında gerçekleştirmişlerdir. m-kresol'ün polimerizasyonunda kataliz olarak HRP enzimini ve soybean peroksidazı kullanmışlardır. HRP ile katalizlenen m-kresol'ün polimerizasyonunun eşit hacimde metanol ve pH: 7 fosfat tamponunda en yüksek verimi verdiğini belirtmişlerdir. Bu ürünün polar çözücülerde (metanol, aseton, DMF ve DMSO gibi çözücülerde) kolayca çözünebildiğini gözlemlemişlerdir. m-substitute monomerinin polimerizasyon davranışlarının enzim çeşidine önemli ölçüde bağlı olduğunu belirtmişlerdir. SBP enzimi kullanıldığında polimerin molekül ağırlığının arttığını; HRP enzimi kullanıldığında polimerin molekül ağırlığının artmadığını ifade etmişlerdir [10].

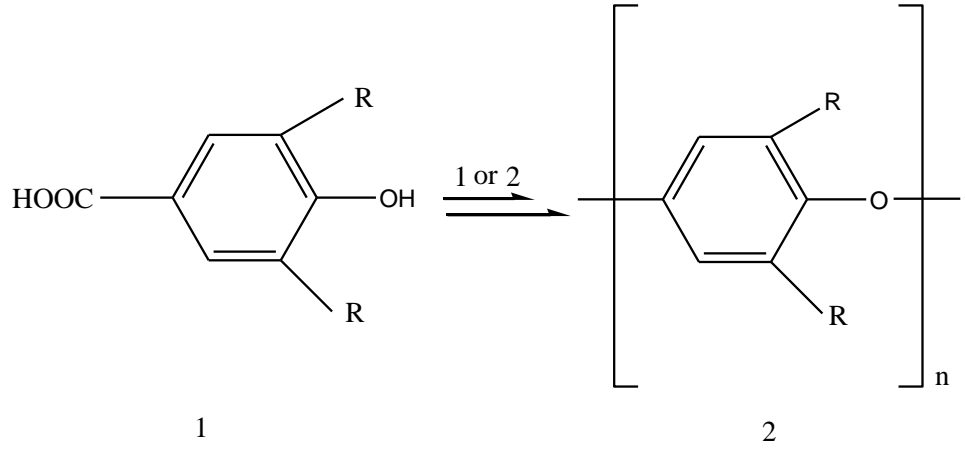
Ragimov ve arkadaşları yaptıkları çalışmada; o-, m- ve p- aminofenollerin bazik ortamda H_2O_2 , NaOCl ve hava oksijeni ile oksidatif polikondensasyon reaksiyonunu gerçekleştirmişlerdir. Yükseltgenlerin değiştirilmesi ile farklı yapıya sahip oligoaminofenollerin oluştuğunu tespit etmişlerdir. Aminofenollerin NaOCl ve H_2O_2 ile reaksiyonundan elde edilen oligomerin yapısının analiz sonuçları ışığında benzen halkası ve $-NH$ bağları; hava oksijeni ile reaksiyonunda ise yalnızca benzen halkaları ile birleşme sonucunda oluştuğunu belirlemişlerdir (Şekil 1.1). Ayrıca sentezlenmiş oligofenollerin % 10 katkısıyla polietilen ve polistirenin statik elektrik yükünün 100.000 kez azaldığını rapor etmişlerdir [11].



Şekil 1. 1 Aminofenol'ün değişik oligomer yapıları

Kaya ve Bilici yaptıkları bir çalışmada 4-[(2-hidroksibenziliden)amino]benzoikasit'in hava oksijeni, H₂O₂ ve NaOCl ile bazik sulu ortamda 40-90°C arasında polimerizasyon koşullarını araştırmışlardır. Monomer ve oligomerin yapı karakterizasyonu için FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, elemental analiz ve SEC metotlarını kullanmışlardır. TG analizine göre 1000°C'deki kütle kaybı oligomerde % 73,10, monomerde ise % 96,86 olarak belirlenmiş böylece oligomerin termal bozunmaya karşı daha dirençli olduğunu tespit etmişlerdir. Ayrıca çalışmada monomer ve oligomerin UV-Vis spektrumlarından optik band boşluklarını hesaplamışlardır ve sırasıyla 3,23 ve 3,09 eV olarak belirlemişlerdir. Dönüşümlü voltametri (CV) analizleri sonucunda maddelerin elektrokimyasal HOMO, LUMO ve elektrokimyasal band boşluğu değerlerini monomer için -6,28, -2,39 ve 3,89, oligomer için -6,36, -2,64 ve 3,72 olarak bulmuşlardır. Ek olarak oligomerin elektriksel iletkenliğini iyotla doplanmasına bağlı olarak ölçmüşler ve oligomerin yarı iletkenlik özelliğine sahip olduğunu belirtmişlerdir [12].

Ikeda ve arkadaşları 4-hidroksibenzoikasit türevlerinin enzimatik polimerizasyonunu oksitleyici kullanarak farklı organik çözücülerde ve oda sıcaklığında sentezlemişlerdir. Çalışmada 4-hidroksibenzoikasit, 3,5-dimetoksi-4-hidroksibenzoikasit ve 3,5-dimetil-4-hidroksibenzoik asit kullanmışlardır. Daha sonra iki monomeri, HRP enzimi kullanarak poli (1,4-oksifenilen) enzimatik oksidatif polimerizasyonu yapmak amacıyla kullanmışlardır. Enzim türünün, polimerizasyon başlangıcını önemli derecede etkilediğini vurgulamışlardır. Çözücü türünün etkilerini molekül ağırlığı ve polimer ürünleri bakımından sistematik olarak araştırmışlardır. 3,5-dimetoksi-4-hidroksibenzoik asitin polimerizasyonunu HRP enzimi ile katalizlemişler, en yüksek verimi asetonun çözücü olarak kullanıldığı pH: 7 fosfat tamponunda gözlemlemişlerdir (Şekil.1.2) [13].



1a:R=H

1b,2b:R=OCH₃

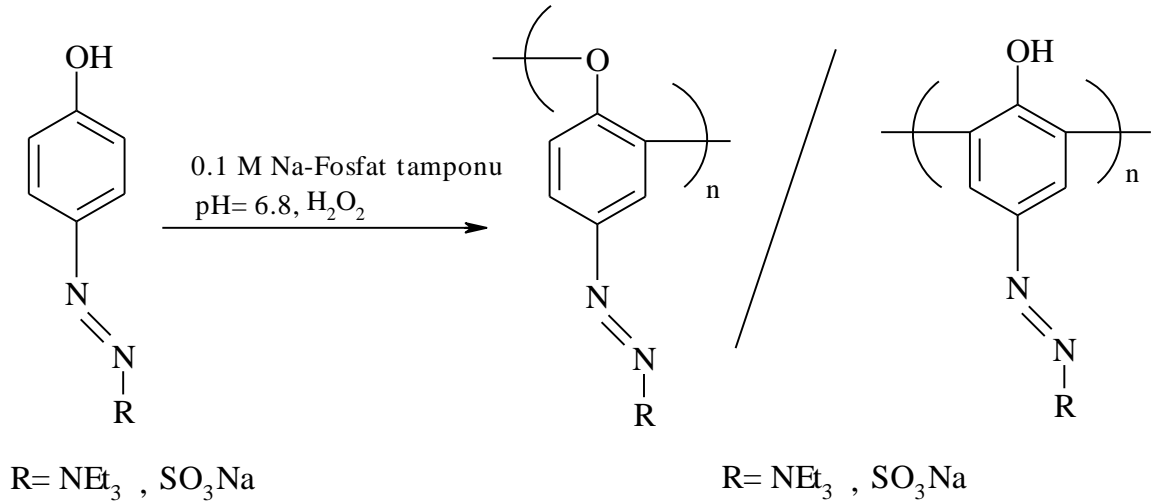
1c,2c:R=CH₃

1): Peroxidase + H₂O₂ , -H₂O , -CO₂

2): Laccase + O₂ , -H₂O , -CO₂

Şekil 1. 2 Benzoikasıit türevlerinin enzimatik polimerizasyonu

Robert ve arkadaşları, enzimatik polimerizasyon yöntemini kullanarak, ilk kez poli- 4- hidroksibenzensülfonat homopolimerini sentezlemişlerdir (Şekil 1.3) [14].



Şekil 1. 3 Poli- (4-hidroksibenzensülfonat) homopolimeri

Çalışmada sentezlenen azo homopolimerinin fotosensitiv özelliği UV ışını kullanılarak belirlenmiştir.

Nabid ve Entezami' nin yapmış olduğu çalışmada suda çözünebilir bir sentezin enzimatik metodu için sülfatlaştırılmış polistiren (SPS) ortamında iletken poli (o-toluen) sentezlemişlerdir. Horseradish peroksidaz enzimini o-tolueni polimerleştirmek için kullanmışlardır, iletken POT/SPS kompleksi uygun elektrik iletkenliği sergilemiştir. Sentezler basit ve şartlar ılımlıdır. Polimerizasyon stokiyometrik monomer miktarı, SBS, hidrojen peroksit ve enzim katalitik miktarıyla pH:4.3 sulu tamponunda oda sıcaklığında yürütülebilmektedir. Ürünlerin UV-Vis absorpsiyon piklerinin pH:4.3 tamponunda 740 nm'de belirgin bir şekilde görüldüğünü tespit etmişlerdir. Polimerin yapısı ve elektrokimyasal davranışları FT-IR ve dönüşümlü voltametre ile araştırılmıştır [15].

Kobayashi ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada bisfenol'ün enzimatik oksidatif polimerizasyonunu kataliz olarak Horseradish ve Soybean peroksidazı (HRP ve SBP) peşpeşe kullanarak organik çözücülerde yürütmüşlerdir. Polifenolün SBP katalizli polimerizasyonun eşit hacimde metanol ve pH: 7 fosfat tamponunda yeni bir sınıf olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Polimerin polar çözücülerde kolayca çözünebilir fakat kloroform, dietileter ve suda çözünemediğini belirlemişlerdir. NMR ve IR analizleri polimerin başlıca fenilen ve oksifenilen kısımlarından oluştuğunu göstermiştir. Enzimin çeşitli etkilerini ve çözücü yapılarını polimerin molekül ağırlığı ve ürünler bakımından sistematik bir şekilde araştırmışlardır. Polimerin temel davranışları, çözünemeyen ürünleri, sıcaklık eğrileri ve ürünlerin termal özellikleri başlangıç polimerinin molekül ağırlığından oluştuğunu tespit etmişlerdir [16].

Mita ve arkadaşları fenol ve türevlerinin lakkaz katalizli oksidatif polimerizasyonunu atmosferik basınç ve oda sıcaklığında sulu organik çözücülerde çalışmışlardır. Pycnopus coccineus türevli lakkaz polimerizasyonda oldukça etkili olmuştur. Elde edilen polimerde fenilen ve oksifenilen birimlerinin olduğunu tespit etmişlerdir [17].

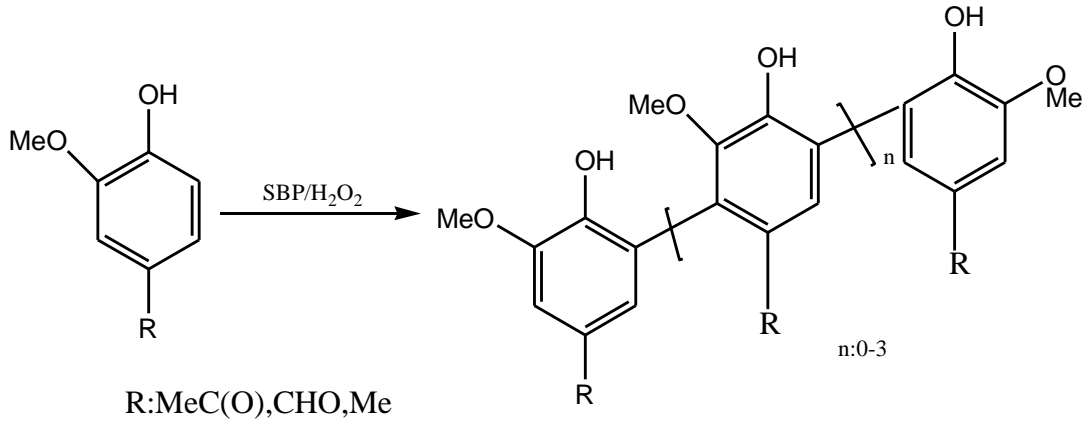
1.2.1 Azometinfenol polimerlerin enzimatik oksidatif polikondenzasyonu

Azofenol türevleri boya moleküllerinin ailesini oluşturur. Bunların fotokromik özellikleri iyi bilinmektedir. Bunlar, cis-trans olmak üzere iki geometrik izomer yapıya sahiptir. Trans form genellikle cis formdan daha karardır. Bu yüzden termal izomerizasyon genellikle cis formdan trans forma doğru meydana gelir. Bununla birlikte ışıklı ortamda yapılan reaksiyonda her iki yöne doğru çevrilme meydana gelir. Bu çevrilme sonucu oluşan etki, optik hafızalar için yeni materyallerin kullanılmasında uygulanabilir [18-20]. Bu gibi materyallerin başarılı bir şekilde kullanılmaları için; lif veya film biçimde olmaları gerekir. Azofenol grupları genellikle polimer ana zincirlerine kovalent bağla yan grup olarak bağlanırlar. Fakat bu metot karmaşık sentez basamaklarını içerdiği için dezavantajlıdır [21, 22]. Ek olarak, kovalent bağ içeren azobenzen polimerlerinin etkisi sınırlıdır. Bu güçlü etki materyallerin ışık seçiciliğinden kaynaklanmaktadır. Bu problemin giderilmesi için alternatif sentetik metodlar geliştirilmiştir. Bu metodlardan biri, azometin polimerleri veya ana zincir azobenzen grubu polimerlerinin sentezidir.

Uyama ve Kobayashi poli esterleri ilk olarak katalizleme yoluyla sentezlemişlerdir. Bu yolla bir çok farklı fonksiyonel grubun sentezlenebileceğini önermişlerdir. Peroksidaz ve laccase bir kataliz olarak çeşitli fenol türevlerinin formaldehit olmaksızın yeni sınıf polifenollerin polimerizasyonu için kullanılabileceğini belirtmişlerdir [23].

Tyagi ve arkadaşları enzimatik oksidatif polimerizasyon metodunu aminoasit diesterler ve poli(etilenglikol)'a bağlı suda çözünen ya da çözünmeyen fonksiyonel grupları içeren polimerlerin sentezi için bir metot olarak önermişlerdir. Kondenzasyon polimerizasyonu *Candida antarctica* lipaseB (Novozyme 435) enzimi tarafından immobilize edilen polimer çözücüsünün çok az bulunduğu şartlar altında katalizlemişlerdir. Sentezledikleri polimerleri suda çözünen ya da çözünmeyen fonksiyonel grupları içeren polimerleri sentezlemek için kimyasal açillemeyle uzun zincirli asit klorürleriyle üretmişlerdir [24].

Moulay tarafından yapılmış olan çalışmada o-metoksifenol'ün EOP'nu SBP enzim kataliziyle oligomerini sentezlemişlerdir. (Şekil.1.4). Elde edilen polimerin molekül ağırlığını \bar{M}_w : 108.000 polimer indeksini PDI:1,06 olarak bulmuşlardır [25].



Şekil 1. 4 O-metoksi fenol'ün enzimatik oksidatif polimerizasyonu

1.3 Çalışmanın Amacı

Yapacağımız çalışma son yıllarda araştırmaların yoğunlaştığı enzimatik polimerizasyon çalışmasıdır. Bu yöntem, basit yapılı ve ucuz oksidantların kullanımı, ürünlerin reaksiyon karışımından kolay ayrılması, çevreyle dost yan ürünlerin oluşması gibi özelliklerinden dolayı önemli avantajlara sahiptir. Çalışmada, yeni tip fenol türevli monomer sentezlenecek, sentezlenen monomerin farklı pH tamponlarında ve farklı çözücülerde ortama H_2O_2 ilave edilerek Horseradish peroksidaz (HRP) enzim kataliziyle enzimatik polimerizasyonu sağlanacaktır. Polimerizasyonun optimum şartları belirlenecektir. Elde edilecek ürünün karakterizasyon işlemleri FT-IR, UV-Vis, 1H -NMR, ^{13}C -NMR ve GPC cihazlarıyla yapılacaktır. Böylece literatüre enzimatik oksidatif polimerizasyon yöntemiyle yapılmış yeni bir malzeme kazandırılacaktır.

BÖLÜM II

GENEL BİLGİLER

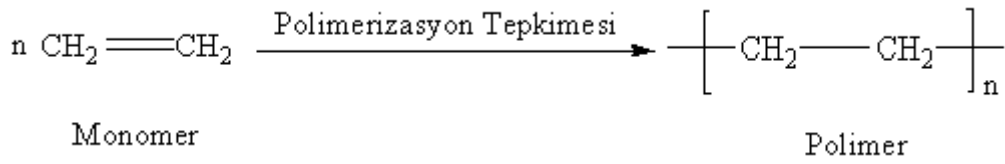
2.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

2.1.1 Monomer ve polimer

Monomer, birbirlerine kovalent bağlarla bağlanarak büyük moleküller oluşturabilen küçük mol kütleli kimyasal maddeler için kullanılan bir tanımlamadır.

Polimer ise, çok sayıda monomerin kovalent bağlarla birbirine bağlanarak oluşturduğu makro molekülün adıdır. Polimer kelimesi, çok anlamına gelen -poly- ve tanecik, küçük parça anlamına gelen -meros- kelimelerinden türetilmiştir.

Monomer molekülleri basitçe gösterildiği gibi polimerizasyon tepkimeleri üzerinden polimer molekülüne dönüşürler. Bir polimer molekülünde yüzlerce, binlerce monomer bulunabilir (Şekil 2.1).



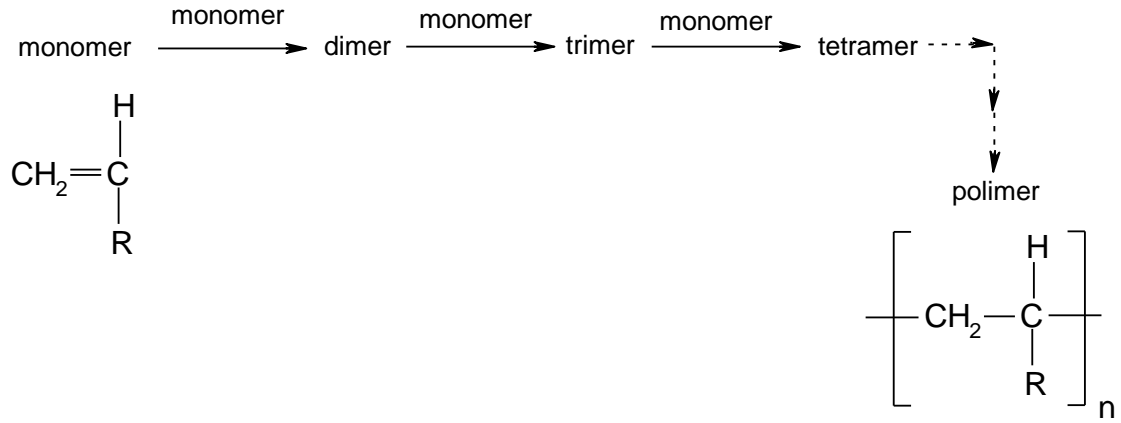
Şekil 2. 1 Monomer moleküllerinin polimerizasyon tepkimesiyle birbirlerine bağlanması ve polimer molekülünü oluşturması

2.1.2 Oligomer

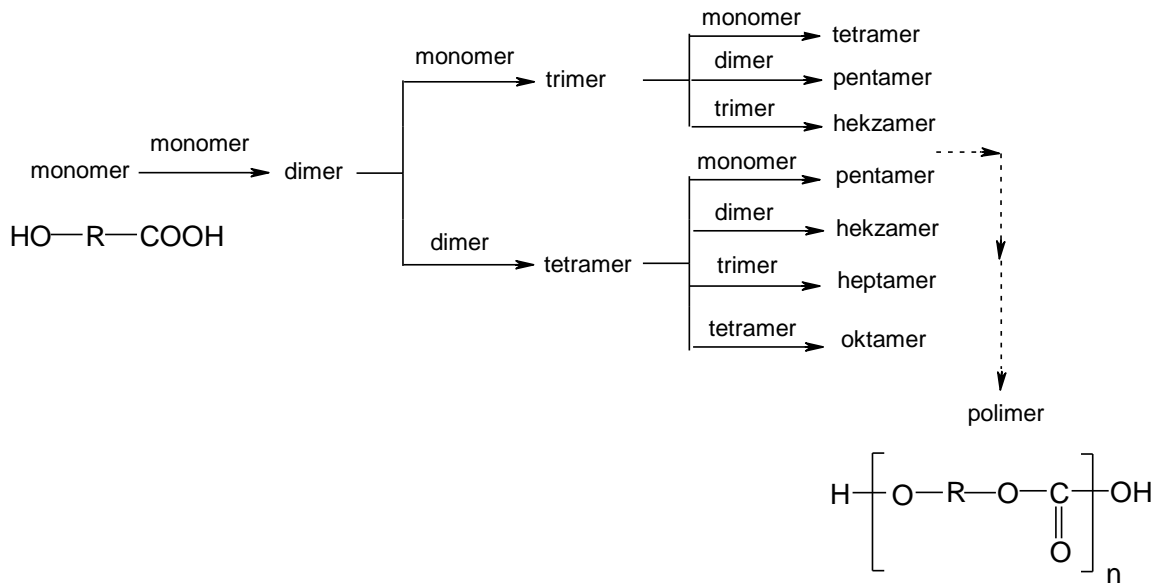
Katılma polimerizasyonunda serbest radikal ve monomer etkileşmesiyle oluşan ilk monomerik aktif merkez diğer bir monomer birimini katarak dimere dönüşür. Dimer bir başka monomer molekülünü katarak trimer, trimer bir monomer katarak tetramer verir ve bu tepkimeler iri bir polimer molekülü oluşturacak şekilde ilerler (Şekil 2.2).

İki farklı fonksiyonel grubu üzerinde bulunduran HO-R-COOH gibi bir monomerin basamaklı polimerizasyonunda da ilk tepkime, iki molekülün bir dimer oluşturması şeklindedir. Daha sonra dimer bir monomer molekülüyle kondenzasyon tepkimesine girerek trimer verebileceği gibi bir başka dimerle etkileşerek tetramere de dönüşebilir. Trimerin verebileceği ileri tepkimeler ise; trimer-monomer (tetramer), trimer-dimer

(pentamer) ve trimer-trimer (hekzamer) etkileşmeleri görülmektedir (Şekil 2. 3). Bu basamaklı polimerizasyonda zincirin büyümesi beklenmez. Polimerizasyon koşulları ve süresine bağlı olarak monomer, dimer, trimer türü küçük moleküller tepkimeye girerek ortamda kalmayabilir.



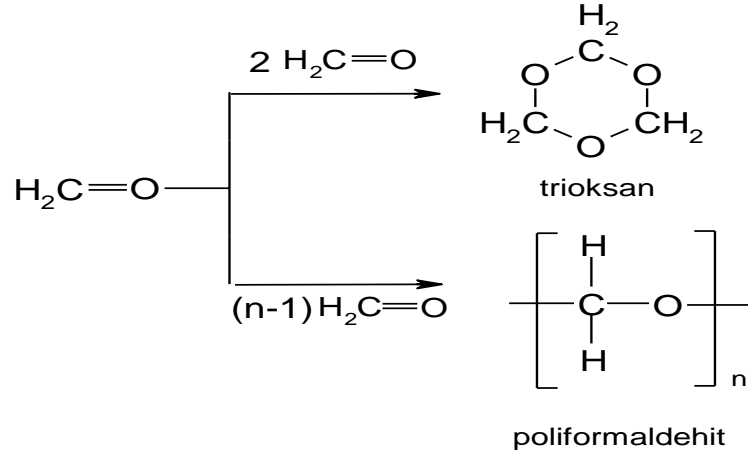
Şekil 2. 2 Radikalik katılma polimerizasyonunda monomerlerin hızla ve tek tek aktif polimer zincirlerine katılması



Şekil 2. 3 Basamaklı polimerizasyonda zincir büyümesi

Düşük mol kütleli polimerler ve oligomerler belli bir mekaniksel dayanımın arandığı alanlarda kullanılamazlar.

Dimerler genelde doğrusal yapıda moleküllerdir. Trimer, tetramer veya daha yüksek oligomerler doğrusal bileşikler olabileceği gibi halkalı yapıda da olabilirler. Örneğin, formaldehitin polimerizasyonu sırasında poliformaldehit yanında aşağıda gösterilen halkalı trimerler (trioksan) oluşur (Şekil 2. 4).

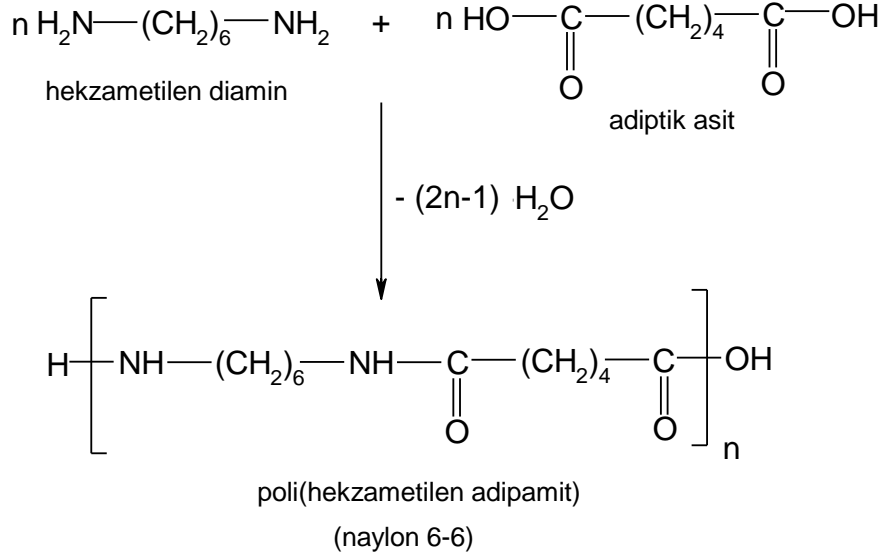


Şekil 2. 4 Oligomerin halkalı ve doğrusal yapıları

2.1.3 Çıkış maddesi

Yinelenen birim (mer), polimer zincirindeki monomerden gelen kimyasal parçanın gösterimidir ve yinelenen birim yapısı yan yana yazılarak polimer molekülüne geçilir. Monomer kelimesi ise bir tane yinelenen birim anlamına gelmektedir. Bu iki açıklamadan, monomerlerin yapılarında hiçbir kimyasal değişim olmadan polimer zincirlerinde yer almaları çıkarılabilir. Katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlerde bu koşul bir dereceye kadar sağlanır. Stiren monomerinden polistirenin yinelenen birimine geçişte bir atom ve ya molekül kaybı söz konusu değildir. Yinelenen birim ile monomer yapıları arasında yalnız çift bağ-tek bağ farkı vardır. Bu nedenle katılma polimerizasyonunda kullanılan kimyasal maddeler için monomer tanımını kullanmak sorun yaratmaz.

İki farklı çıkış maddesinin kullanıldığı basamaklı polimerizasyonda, monomer kavramı tam anlamını vermez. Bir diamin olan heksametilen diamin ile, bir dikarboksilik asit olan adipik asit arasındaki kondenzasyon tepkimesinden aşağıda yinelenen birimi verilen poli(heksametilen adipamit) (nylon 6-6) elde edilir (Şekil 2.5).



Şekil 2. 5 Kondenzasyon tepkimesi ile nylon 6-6 sentezi

Poli(hekzametilen adipamit)in yinelenen biriminin yapısı, sentezde kullanılan hekzametilen diamin ve adipik asitten belirgin farklıdır. Ayrıca tepkime sırasında bir su molekülü kaybı da söz konusudur. Monomer denilebilecek tek bir yapıdan polimere geçilmemiş, iki madde kondenzasyonla birleşerek yinelenen birimi oluşturmuşlardır. Bu nedenle birden fazla madde ile gerçekleştirilen basamaklı polimerizasyonda kullanılan kimyasalları, çıkış maddesi olarak düşünmek daha uygundur. Ancak, bu tür basamaklı polimerizasyon girdileri için de monomer kavramı yaygın olarak kullanılmaktadır.

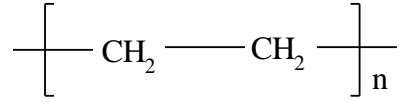
2.1.4 Başlatıcı

Basamaklı polimerizasyon tepkimeleri genelde katalizör kullanılarak hızlandırılır. Örneğin, poliestereleşme tepkimeleri asitlerle katalizlenir. Katalizör olarak kullanılan asit katalizör tanımına uyarak yalnız tepkimeyi hızlandırır ve tepkime sonunda kimyasal yapısı değişmeden ortamda kalır.

Çoğu katılma polimerizasyonu başlatıcı adı verilen kimyasal bileşiklerden yararlanılarak başlatılır. Başlatıcılar polimerizasyonu başlatırken kimyasal yapıları değişir, ayrıca polimer zincirlerine de katılabilirler. Bu nedenle, başlatıcılar bir katalizör değildir [26].

2.1.5 Yinelenen birim

Polietilenin kimyasal gösteriminde parantez içerisinde verilen yapıya yinelenen birim (mer) denir (Şekil 2.6).



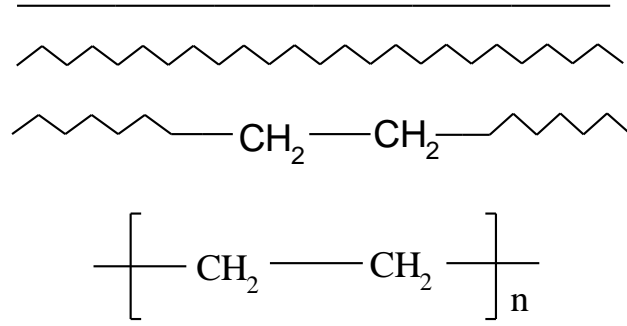
Şekil 2. 6 Polietilenin yinelenen birimi (mer)

Yinelenen birimin yan yana yazılmasıyla polimer molekülüne geçilir. Polietilenin yinelenen biriminin yapısı, küçük moleküllü maddelerin en basit yapılarına benzer şekilde $-\text{CH}_2-$ biçiminde daha kısa verilebilir gibi gözükse de, böyle bir gösterim bazı yanlışlara neden olacağı için kullanılmaz. Örneğin, diazometanın bor triflorür katalizliğinde polimerizasyonu da yinelenen birimi $-\text{CH}_2-$ olan bir polimer elde edilir (polimetilen).

Polimerlerin yinelenen birimlerinin yapısı, polimerin sentezinde kullanılan monomer, çıkış maddesi veya kimyasalların ne olduğuna yönelik ön bilgi verir. Özellikle katılma polimerlerinde polimerin yinelenen biriminden, polimer sentezinde kullanılan monomerin türü kolayca sezinlenir.

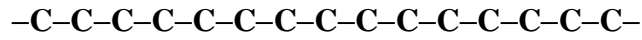
2.1.6 Polimer zinciri

Uzun polimer molekülleri bir zincire, monomer molekülleri de zincir oluşturan halkalara benzetilebilir. Bu nedenle, polimer molekülü yerine çoğu kez polimer zinciri kavramı kullanılır. Polimer moleküllerinin iriliğinden dolayı makromolekül adlandırılması da sıkça kullanılmaktadır. Polimer molekülleri farklı biçim ve yazılımlarla gösterilebilir. Bunlardan bazıları polietilen örnek alınarak verilmiştir (Şekil 2.7).

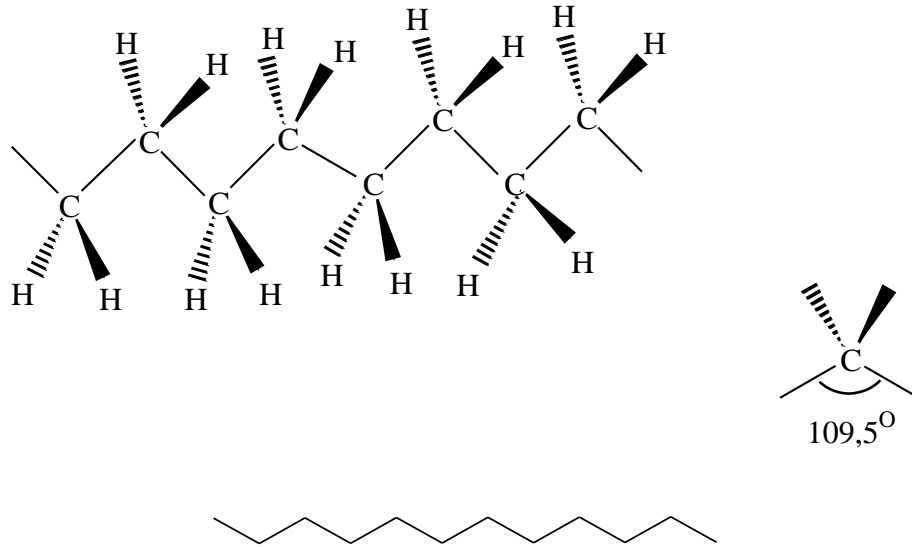


Şekil 2. 7 Bir polimer zincirinin kısa gösterim şekilleri (polietilen örnek alınmıştır)

Polietilen zincirleri üzerindeki karbon atomları,



şeklinde bir doğru boyunca dizilmezler, sp^3 hibritleşmesine uygun biçimde düzgün dörtyüzlü (tetrahedral) geometrisinde düzenlenirler ve zigzag görüntüsünde bir yapı oluştururlar (Şekil 2.8). Her bir karbon atomu sp^3 hibritleşmesi yapar.



Şekil 2. 8 Polietilen molekülünde karbon atomlarının düzgün dörtyüzlü geometrisinde uygun zigzag dizilişi

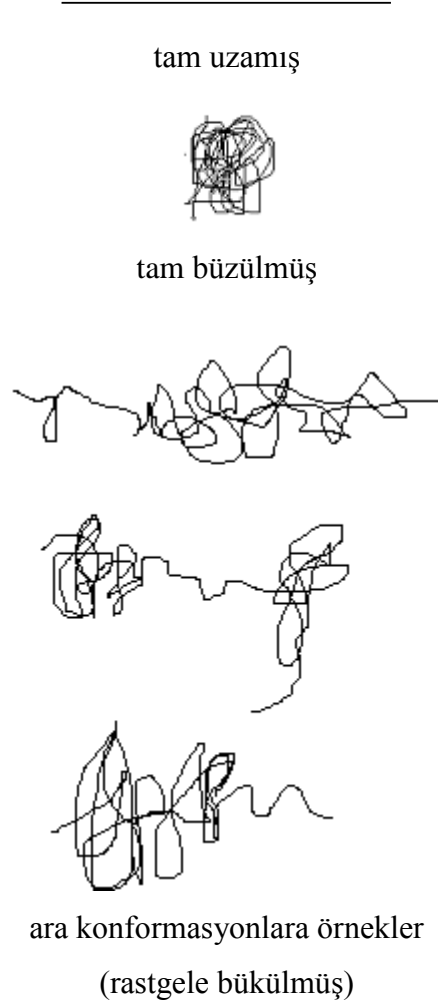
Düzgün dörtyüzlü geometrisinde, karbon-karbon bağı uzunluğu 0,154 nm kadardır. Zigzag diziliminde iki karbon arasındaki uzaklığın bir doğru üzerine izdüşümü yaklaşık 0,126 nm ye düşer. Bu veriden, 10 karbon atomu ve 9 karbon-karbon bağı bulunan dekan molekülünün tam uzamış haldeki boyunun 1,134 nm olduğu hesaplanır. Polietilen zincirinde çok sayıda etilen birimleri bulunur ve 1000 etilen molekülünün bulunduğu gerilmiş bir polietilen zincirinin boyu 125, 874 nm uzunluğuna erişir.

2.1.7 Zincir konformasyonu

Konformasyon, bir molekülün atomları arasındaki bağlar etrafında dönme hareketleriyle alabileceği her türlü geometrik düzenlenmeyi kapsar (bağ kırılması olmadan). Polimer zincirleri buldukları koşullara göre (çözelti, eriyik gibi) bağlar etrafındaki dönmelerle değişik konformasyonlara girerler. Belli bir yükseklikten yere defalarca bırakılan bir zincir parçasının alacağı her bir yeni şekil, polimer moleküllerinin farklı konformasyon yapılarına örneklerdir.

Şekilleri göz önüne alınarak, polimer zincirlerine yönelik iki uç konformasyon tanımlanabilir. Bunlardan birisi zincirin tam uzamış halidir (çubuk gibi) ve iki ucundan çekilerek gerilmiş bir zincir parçası bu konformasyona karşılık gelir. Zincirlerin tam büzülmüş hali (yumak gibi) diğer uç konformasyon türüdür. Tam büzülmüş konformasyon avuç içinde sıkıca yuvarlanmış zincir parçasına benzer.

Polimer zincirleri tam uzamış ya da tam büzülmüş konformasyonlarda bulunabilseler de, genelde, yukarıda bahsedilen iki uç konformasyon arasındaki geometrilere sahiptirler (rastgele bükülmüş) polimer zincirlerinin tam büzülmüş, tam uzamış ve ara konformasyonlarına örnekler verilmiştir (Şekil 2.9).



Şekil 2. 9 Polimer zincirlerinin alabileceği bazı konformasyonlar.

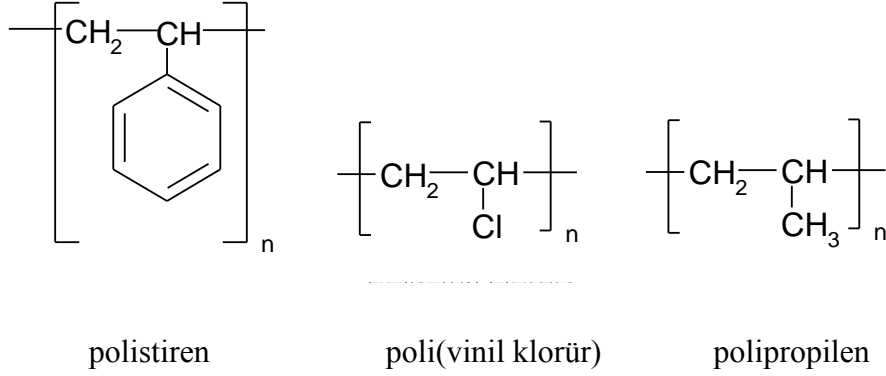
(Tam büzülmüş ve tam uzamış geometriler iki uç konformasyonu gösterir. Ara konformasyon sayısı sınırsızdır.)

2.1.8 Ana zincir ve yan grup

Zincir boyunca birbirine bağlanarak polimer molekülünün iskeletini oluşturan atomlar dizisine ana zincir adı verilir. Polimer ana zincirindeki atomlara ayrıca yan grup denilen bazı kimyasal birimler bağlanmıştır. Örneğin, polietilenin ana zincirini karbon atomları oluşturur, yan gruplarının tamamı hidrojen atomudur. Politetrafloretilede de ana zincirde karbon atomları bulunur, yan gruplar ise flor atomlarıdır.

Polietilen ve politetrafloretilen örneklerinde olduğu gibi yan grupları benzer polimer sayısı fazla değildir, çoğu polimer farklı yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenir. Hidrojenle birlikte polistirende fenil, poli(vinil-klorür)de klor, polipropilende metil yan

grupları vardır (Şekil 2.10). Polimerlerin ana zincirleri boyunca yüzlerce, binlerce atom bulunurken yan gruplardaki atom sayısı azdır.

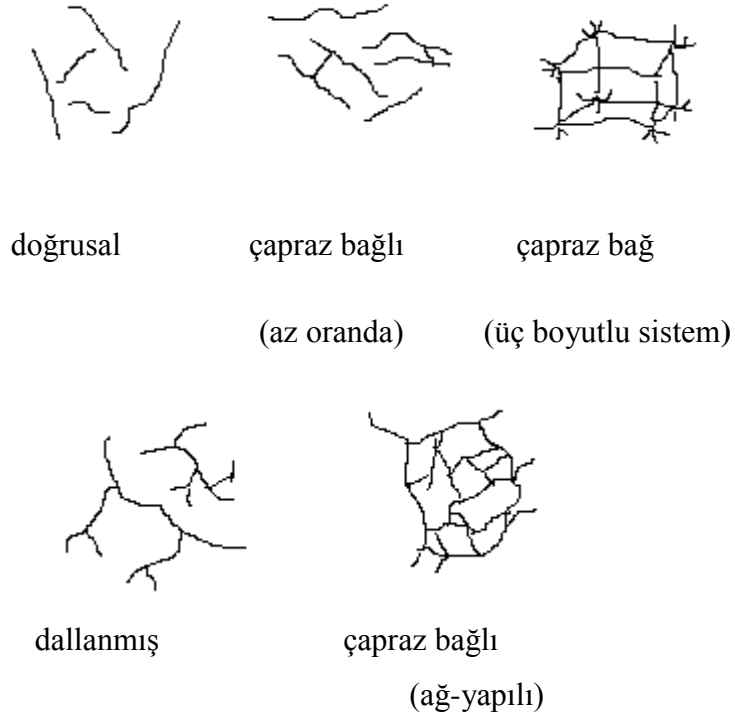


Şekil 2. 10 Farklı yan gruplara sahip polimer örnekleri

2.1.9 Doğrusal, dallanmış ve çapraz bağlı polimer

Ana zincirleri üzerindeki atomlarda yalnız yan grupların bulunduğu polimerlere doğrusal polimer denir. Bu polimerlerin ana zincirleri kovalent bağlarla başka zincirlere de bağlı değildir (Şekil 2.11). Doğrusal polimerler uygun çözücülerde çözünürler, defalarca eritilip yeniden şekillendirilebilirler.

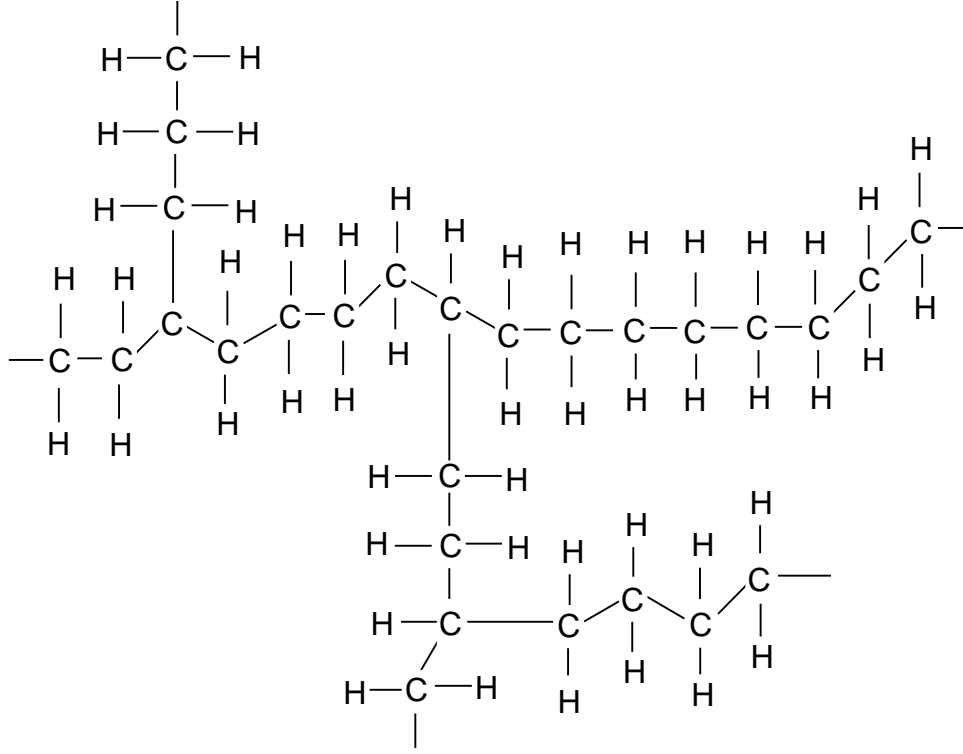
Bazı polimerlerin ana zincirlerine kendi kimyasal yapısıyla özdeş dal görüntüsünde başka zincirler kovalent bağlarla bağlanmıştır (dallanmış polimer). Yan dalların (zincirlerin) boyları birbirlerinden farklı olabileceği gibi, üzerlerinde ayrıca başka dallarda bulunabilir (Şekil 2.11). Yan gruplar, yan dal değildir. Ağ yapı polimerler erimez ve çözünmez [26].



Şekil 2. 11 Polimer zincirlerinde gözlenebilecek zincir biçimleri

Dallanmış polimerlerin özellikleri genelde doğrusal yapılarına yakındır. Örneğin dallanmış polimerler, doğrusal polimerlerini çözen çözücülerde çözünürler. Ancak, çözeltilerinin viskozitesi ve ışık saçma özellikleri doğrusal polimerlerden farklıdır. Kristallenme eğilimlerinin fazlalığı açısından da doğrusal polimerlerden ayrılırlar.

Yüksek basınçlarda üretilen polietilen (yüksek basınç polietileni, alçak yoğunluklu polietilen, AYPE) zincirleri dallanmıştır (Şekil 2.12). Yan dalların engellemesi nedeniyle polimer zincirleri birbirlerine fazlaca yaklaşamaz ve polimerin yoğunluğu $0,920 \text{ g/cm}^3$ gibi düşük düzeyde kalır (yüksek yoğunluklu polietilenin yoğunluğu $0,970 \text{ g/cm}^3$). Aşağıda dallanmış polietilenin zincir yapısı görülmektedir.



Şekil 2. 12 Dallanmış polietilen molekülü

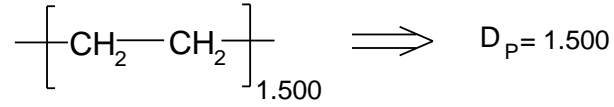
Farklı polimer zincirlerinin değişik uzunluktaki zincir parçalarıyla birbirlerine kovalent bağlarla bağlanması da olasıdır. Çapraz bağlı polimerler denilen bu tip polimerlerde, çapraz bağ sayısının fazla olması ağ yapılı polimer yapısına yol açar. Ağ yapılı polimer örneğinden bir zincirin çekilmesi tüm polimer örneğinin harekete zorlanması anlamına gelir.

Çapraz bağlı polimerler çözünmezler, uygun çözücülerde şişebilirler. Şişme oranı çapraz bağ yoğunluğuyla yakından ilişkilidir. Çapraz bağ yoğunluğu arttıkça polimerin çözücüdeki şişme derecesi azalır. Çoğu çapraz bağlanmada (ağ-yapı) polimer çözücülerden etkilenmez. Düşük oranda çapraz bağ kauçuğumsu davranış için önemli bir kriterdir [26].

2.1.10 Polimerizasyon derecesi

Polimerizasyon derecesi katılma polimerleri ve iki çıkış maddesinden sentezlenen basamaklı polimerler için farklı değerlendirilir.

Katılma polimerlerinde polimerizasyon derecesi (D_p), zincir başına düşen ortalama monomer molekülü sayısı (yinelenen birim veya monomer kalıntısı sayısı) şeklinde tanımlanır. Bu tanım gereği katılma polimerlerinde yinelenen birim sayısına karşılık gelen $-n-$ simgesi polimerizasyon derecesine doğrudan eşittir. Aşağıda polimerizasyon derecesi 1.500 olan polietilen gösterilmiştir (Şekil 2.13).



Şekil 2. 13 Polietilen'in polimerizasyon derecesi

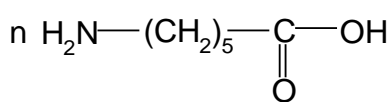
Katılma polimerlerinin mol kütlesi (M_p), polimer zincirlerine katılan monomerlerin kütlesinde bir değişim olmadığından dolayı D_p ile monomerin mol kütlesinin (M_m) çarpımından hesaplanır.

$$M_p = D_p M_m \quad (2.1)$$

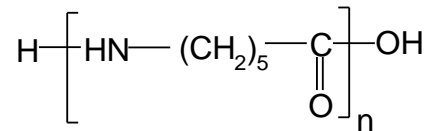
Örneğin, polimerizasyon derecesi 2.000 olan polietilenin mol kütlesi aşağıdaki işlemle 56.000 olarak bulunur. Katılma polimerlerinin mol kütlesinin hesaplamasında, zincir uçlarındaki başlatıcıdan (veya başka moleküllerden) gelen kalıntılar göz önüne alınmaz.

$$M_p = D_p M_m = 28 \times 2.000 = 56.000 \quad (2.2)$$

Kondensasyona girmeye yatkın iki farklı fonksiyonel grubu bulunan 6-aminokaproik asit gibi tek çıkış maddelerinden sentezlenen basamaklı polimerlerin mol kütlesi, katılma polimerlerine benzer şekilde, monomerlerin mol kütlesiyle polimerizasyon derecesinin çarpımından hesaplanır. Öncelikli sonuç için zincir sonlarındaki fonksiyonel grup parçaları da bu çarpıma eklenebilir.



6-aminokaproik asit



poli(6-aminokaproik asit)

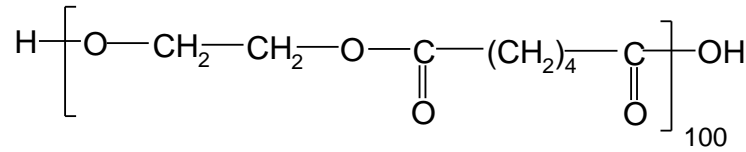
Poli(6-aminokaproik asit)in yinelenen biriminin mol kütlesi (M_{yb}) 113 g/mol dür. Polimerizasyon derecesi 200 olan poli(6-aminokaproik asit)in mol kütlesi,

$$M_p = D_p M_{yb} + 18 = (200 \times 113) + 18 = 22.618 \quad (2.3)$$

İşlemiyle 22.618 olarak hesaplanır.

İki farklı çıkış maddesinden sentezlenen basamaklı polimerlerde polimerizasyon derecesi, bir zincirde bulunan ortalama yapısal birim sayısı şeklinde tanımlanır. Bu tür basamaklı polimerlerin her bir yinelenen biriminde iki çıkış maddesinden gelen iki farklı yapısal birim bulunacaktır. Bu anlamda ortalama yapısal birim, iki çıkış maddesi kalıntısından türemiş iki yeni özdeş yapı olarak düşünülmelidir ve yapısal birimin kütlesi, iki çıkış maddesi kalıntısının kütlelerinin ortalamasına eşittir.

Yinelenen birim sayısı 100 olan poli(etilen adipat)ın bir zincirinde 100 tanesi etilen glikolden ve 100 tanesi adipik asitten gelen toplam 200 kalıntı (yapısal birim) yer alır. Bu nedenle polimerizasyon derecesi 200 dür.



poli(etilen adipat)

(poliester)

Poli(etilen adipat)'ın tek bir yapısal biriminin mol kütlesi yinelenen birimin mol kütlesinin yarısına eşittir ($M_{yb}=86$). Polimerizasyon derecesi 200 olan poli(etilen adipat)'ın mol kütlesi, zincirlerin ucundaki $-\text{H}$ ve $-\text{OH}$ grupları da göz önüne alınarak yapılacak hesaplamayla,

$$M_p = D_p M_{yb} + 18 = (200 \times 86) + 18 = 17.218 \text{ şeklinde bulunur.} \quad (2.4)$$

Ticari polimerlerin D_p değerleri geniş bir aralıkta değişir. Polistirenin 300, poli(vinil klorür)'ün 1.500 dolayında iken, ultra-yüksek mol kütleli polietilende polimerizasyon derecesi 10.000 e kadar yükselir [26].

2.2 Homopolimer ve Kopolimer

Homopolimer, tek tür monomerden çıkılarak sentezlenen polimerlere verilen addır. Örneğin, saf haldeki polietilen, polistiren, politetrafloretillen, poli(vinilklorür) polimerleri birer homopolimerdir.

Kopolimer zincirinde, kimyasal yapısı farklı birden fazla monomer birimi bulunur. En önemli polimerlerden bazıları birden fazla monomerden oluşur. Bu tür polimerlere kopolimer denir. Çeşitli kopolimerler yapılabilir.

2.3 Polimerlerin Sentezi

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

- Basamaklı polimerizasyon
- Katılma polimerizasyonu

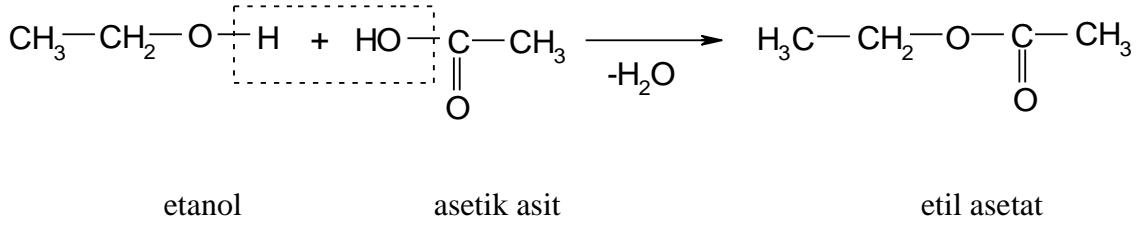
Adları verilen iki temel polimerizasyon yöntemi altında toplanırlar. Basamaklı polimerizasyonla elde edilen polimerlere basamaklı polimer, katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerlere katılma polimeri denir.

2.3.1 Basamaklı polimerizasyon

Basamaklı polimerleri kondensasyon, ester değişimi, üretan oluşumu, Diels-Alder katılması, aromatik nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri gibi tepkimelerle sentezlemek mümkündür. Kondensasyon tepkimeleri basamaklı polimerlerin laboratuvarlarda sentezine veya ticari üretimine en uygun tepkimelerdir. Bu nedenle, basamaklı polimerizasyon yerine çoğu kez kondensasyon polimerizasyonu, basamaklı polimer yerine kondensasyon polimeri kavramları da kullanılır.

Kondensasyon tepkimesinde $-OH$, $-COOH$, $-NH_2$ gibi fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekül birleşir; bu sırada H_2O , NH_3 gibi küçük bir molekül ayrılır. Fonksiyonel grup bir molekülün kimyasal tepkimelerde yer alan kısmını tanımlar.

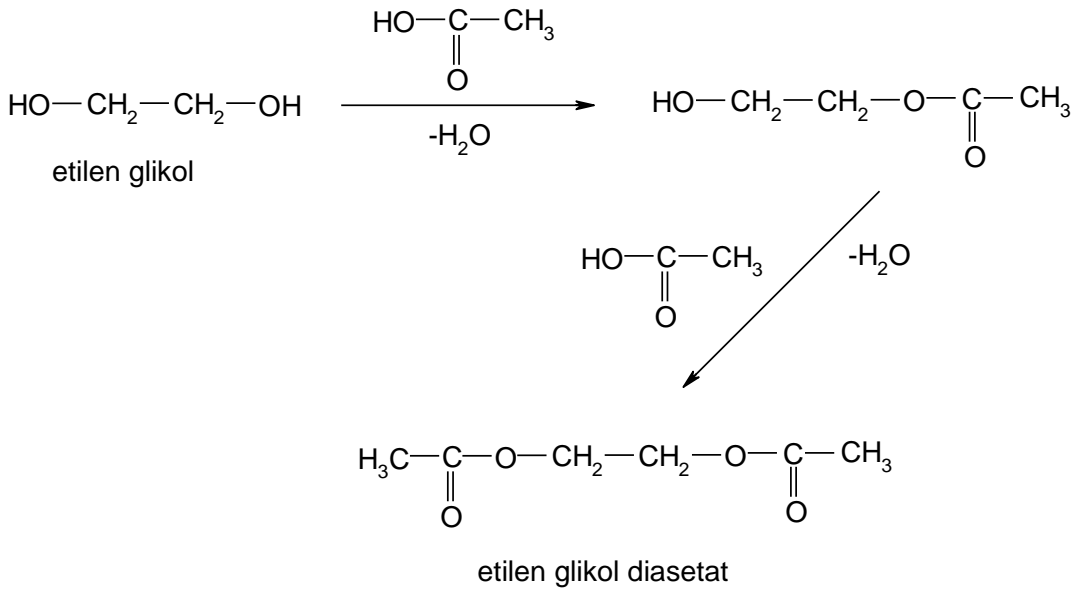
Monofonksiyonel bir alkol olan etil alkol ve yine monofonksiyonel bir asit olan asetik asit,



Şekil 2. 14 Kondenzasyon tepkimesi ile etil asetat oluşumu

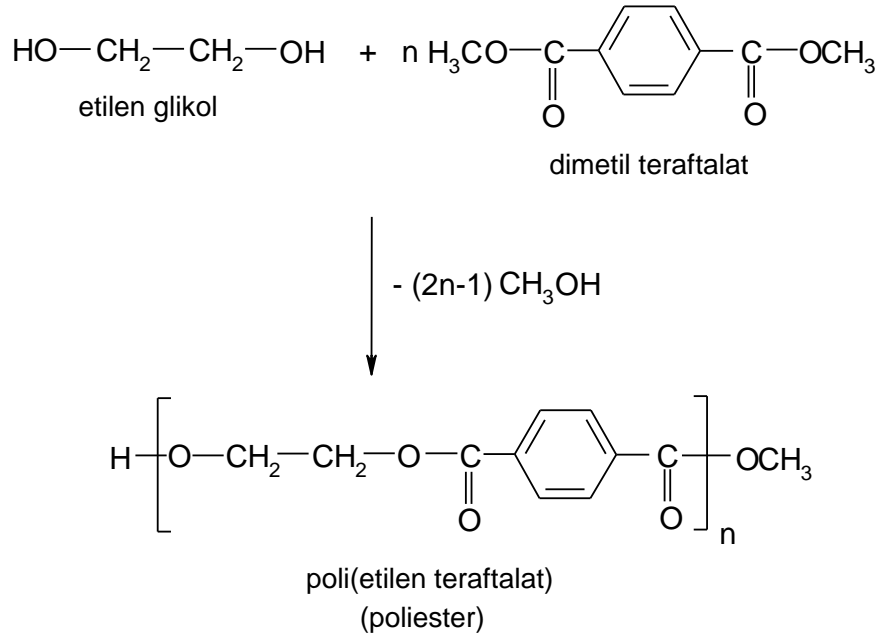
şeklinde ilerleyen kondensasyon tepkimesiyle etil asetat verirler (Şekil 2.14). Tepkime sırasında bir su molekülü açığa çıkar. Ürün olan etil asetatın üzerinde aynı koşullarda tepkimeye girebilecek fonksiyonel grup kalmadığı için yeniden etanol veya asetik asitle etkileşmez.

Alkol veya karboksilik asitten birisi bifonksiyonel seçilirse, örneğin etil alkol yerine etilen glikol kullanılırsa, yukarıdaki kondenzasyon tepkimesi,



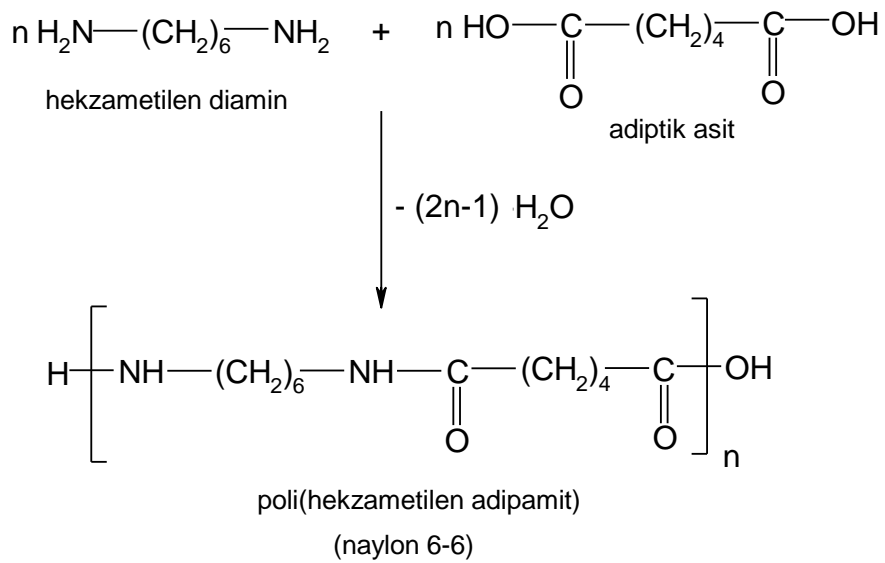
Şekil 2. 15 İki adımda ilerleyen kondenzasyon tepkimesi şeklinde bir adım daha ilerler.

Tepkimeyle daha yüksek mol kütleli bir ester olan etilen glikol diasetat elde edilmiştir. Ancak, etilen glikol diasetatta da ileri kondenzasyon tepkimesine girebilecek fonksiyonel grup yoktur ve tepkime bu adımdan öteye gidemez.



Şekil 2. 17 Kondenzasyon tepkimesi ile poli(etilen teraftalat) sentezi

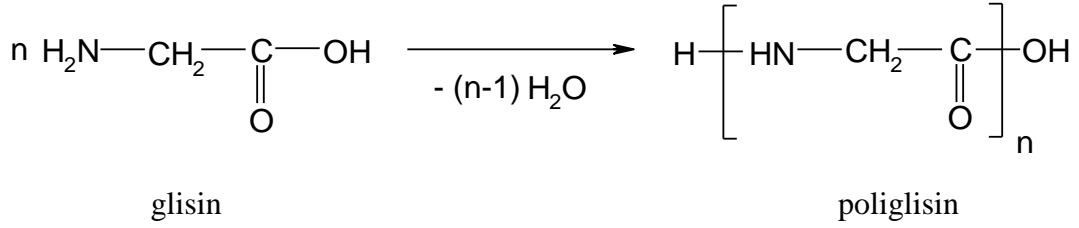
Naylon olarak bilinen poliamitler, diaminlerle dikarboksilik asitlerin kondensasyonundan sentezlenebilir. Naylon 6-6 adı verilen poli(heksametilen adipamit), heksametilen diamin ve adipik asit arasındaki polikondensasyonundan elde edilir (Şekil 2.18). Naylon 6-6 adlandırılmasındaki ilk sayı diaminin, ikincisi dikarboksilik asitin karbon sayısını gösterir.



Şekil 2. 18 Kondenzasyon tepkimesi ile naylon 6-6 sentezi

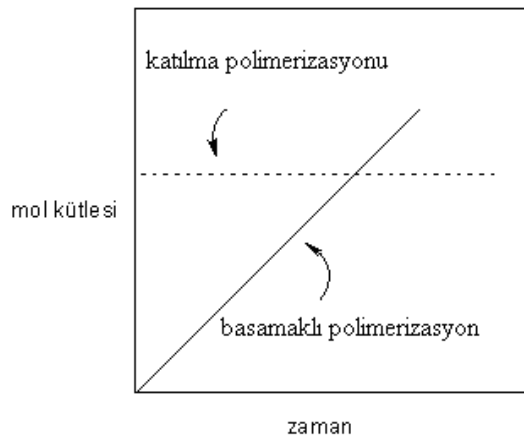
Yukarıda verilen poliester ve poliamit sentez tepkimelerinde, farklı fonksiyonel gruplar taşıyan iki ayrı molekülden çıkılarak polimere geçilmiştir. Polikondensasyon tepkimeleri, kondensasyon tepkimesine girebilecek iki fonksiyonel grubu birlikte taşıyan bir moleküle de gerçekleştirilebilir (Şekil 2.19).

Bir amino asit olan glisin üzerinde karboksil ve amin grupları bulunur. Glisin, bu grupların katıldığı kondensasyon tepkimesiyle polimerleşerek poliglisin verir.



Şekil 2. 19 İki farklı fonksiyonel grubu birlikte taşıyan monomerin kondenzasyon tepkimesi ile polimer oluşumu

Basamaklı polimerizasyonda zincir büyümesi adım adım ve yavaştır. Glisin polimerizasyonundaki ilk tepkime, iki glisin molekülünün birleşmesi şeklindedir. Daha sonra bu molekül glisin molekülü veya kendisi gibi bir başka molekül ile tepkimeye girebilir. Polimerizasyon benzer tepkimelerin yinelenmesiyle ilerler. Polimerizasyonun hemen başlarında ortamda monomer kalmaz, yüksek mol kütleli ürün ancak polimerizasyonun sonlarına doğru elde edilir (Şekil 2.20).



Şekil 2. 20 Katılma polimerizasyonu ve basamaklı polimerizasyonda mol kütlesinin zamanla değişimi

Poli(etilen teraftalat), naylon 6–6 ve poliglisin polimerlerinin kimyasal yapılarından görülebileceği gibi basamaklı polimerlerin zincirleri boyunca yinelenen karakteristik bağlar bulunur (ester, amit bağları gibi). Basamaklı polimerler bu bağların kimyasal yapısı göz önüne alınarak kendi içlerinde ayrıca gruplandırılırlar.

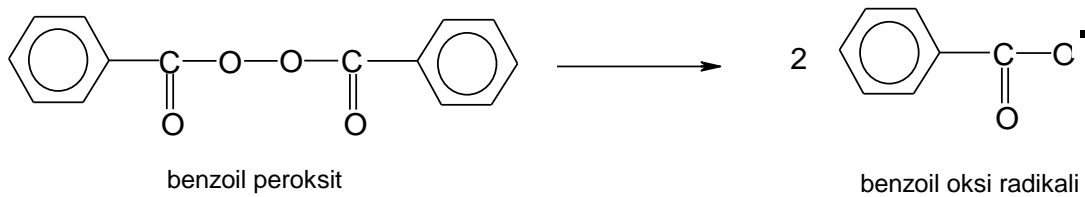
2.3.2 Katılma polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri polimer zincirlerine birer birer ve hızla katılırlar. Hızlı zincir büyümesinden dolayı her aşamada tepkime ortamında yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur.

Katılma polimerizasyonu serbest radikallerden (çiftleşmemiş elektronu bulunan bileşikler) yararlanılarak başlatılabilir (radikalik katılma polimerizasyonu).

Polimerizasyon ortamında farklı kimyasal ya da fiziksel yöntemler kullanılarak serbest radikaller üretmek olasıdır. Örneğin, benzoil peroksit (BPO) ve azobisisobütironitril (AIBN) gibi bazı organik maddeler ısı etkisiyle serbest radikaller verecek şekilde bozunurlar.

Stiren radikalik katılma polimerizasyona yatkın bir monomerdir. Stirenin toluende hazırlanan çözeltisine az miktarda benzoil peroksit katılır (monomere göre kütlece yaklaşık %1) ve karışım 70–80 °C dolayında ısıtılırsa; benzoil peroksit, aşağıdaki tepkimeye göre parçalanır ve iki benzoil oksid radikali verir (Şekil 2.21).



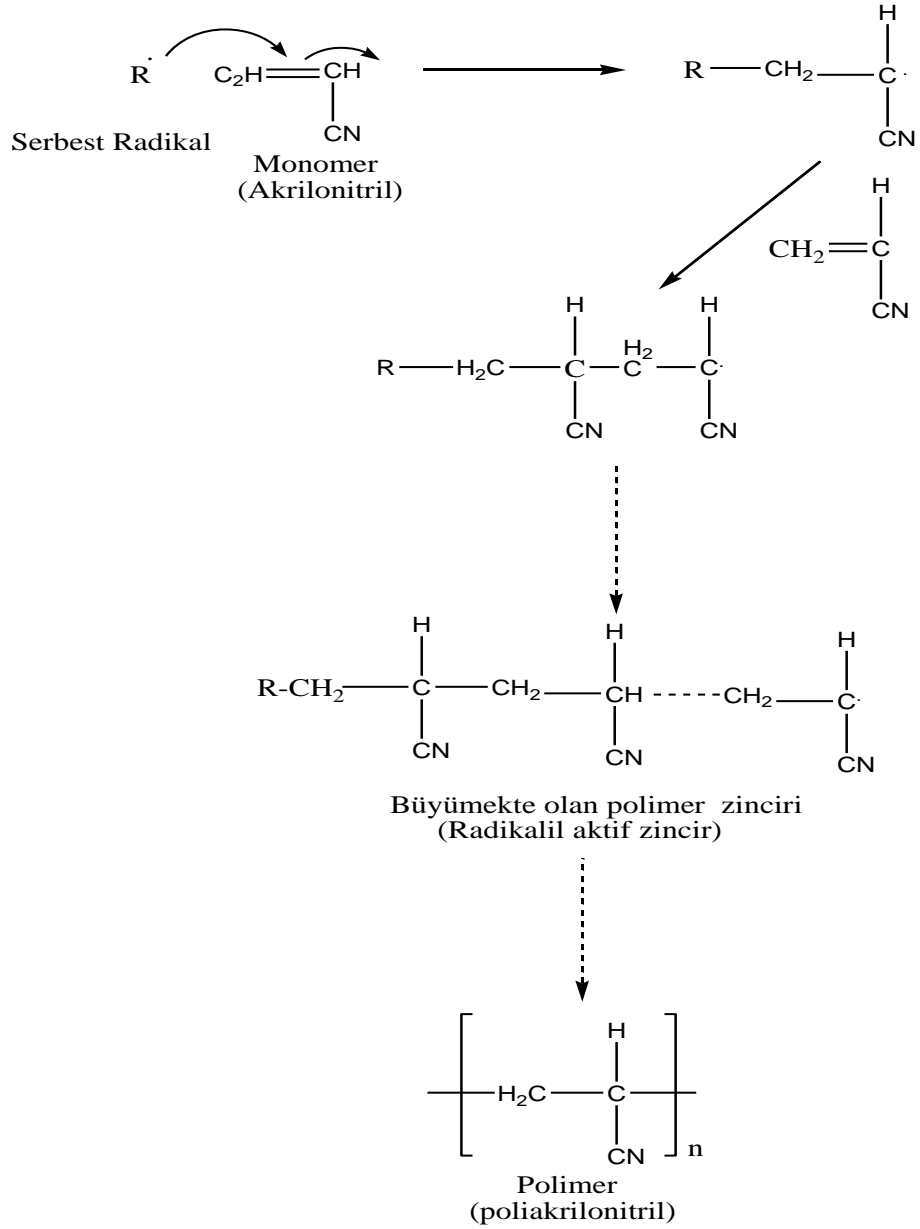
Şekil 2. 21 Benzoil peroksit'in bozulması ile oluşan benzoil oksid radikali

Benzoil oksid radikali (kısaca R•) daha sonra monomerin π -elektronlarının birisi üzerinden monomerle birleşerek ilk monomerik radikali oluşturur (Şekil 2.22). Bu yeni radikalik aktif merkez ikinci bir monomeri benzer şekilde katar ve polimerizasyon monomerleri radikalik aktif zincire ard arda katılmasıyla ilerler.

Basamaklı polimerizasyonda polimerizasyon ortamında bulunan her boy molekül birbirleri ile tepkimeye girerek zinciri büyütebilir. Katılma polimerizasyonunda ise büyüme tepkimeleri yalnız aktif zincirler ve monomer molekülleri arasındadır.

Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleri ile aktifliklerini yitirirler. Polimerizasyon ortamındaki değişik tepkimeler aktif zincirlerin sonlanmasına neden olabilir. Örneğin aktif iki zincir radikaller üzerinden birleşerek sonlanabilir ve monomer katma yeteneği olmayan ölü polimer zincirine dönüşebilir. Bir zincirden diğerine bir atomun aktarılması (genelde hidrojen atomu) bir başka sonlanma türüdür.

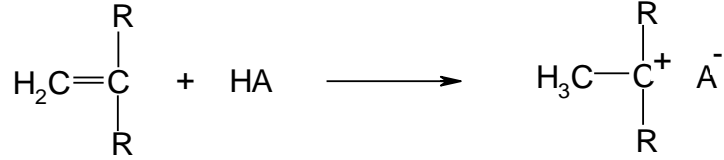
Doymamış bağlar taşıyan olefinler (alkenler), asetilenler, aldehitler veya diğer benzeri bileşikler katılma polimerizasyonu ile polimerleşebilirler. Özellikle vinil klorür, akrilonitril gibi vinil bileşikleri ($\text{CH}_2=\text{CHR}$) katılma polimerizasyonuna yatkındır. Viniliden klorür, metil metakrilat, α -metil stiren türü viniliden bileşikleri de ($\text{CH}_2=\text{CRR}$ veya $\text{CH}_2=\text{CRR}'$) bu yöntemle polimerleşebilirler.



Şekil 2. 22 Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi (Akrilonitrilin polimerizasyonu örnek alınmıştır)

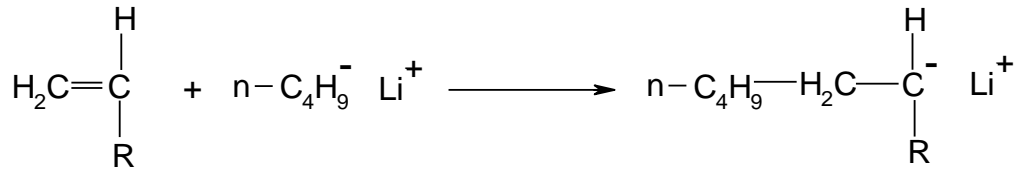
Katılma polimerizasyonunu radikaller dışında iyonik karakterdeki aktif merkezler üzerinden ilerletmek olasıdır (iyonik katılma polimerizasyonu). İyonik katılma polimerizasyonu zincir büyümesini sağlayan aktif merkezin türüne göre ayrıca kationik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir.

Katyonik polimerizasyon, zincir büyümesinden katyonik merkezlerin (genellikle karbonyum) sorumlu olduğu iyonik polimerizasyon türüdür. Polimerizasyon ortamında bir viniliden monomeri yanında HA şeklinde gösterilen kuvvetli bir protonik asit bulunursa,



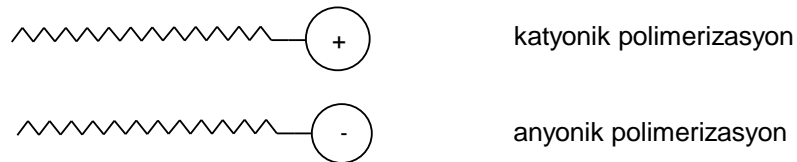
Şekil 2. 23 Katyonik polimerizasyon

Anyonik polimerizasyon, zincir büyümesi anyonik merkezler üzerinden ilerler (genellikle karbanyon). Anyonik polimerizasyonu başlatabilen bileşiklerden birisi n-bütillityumdur. n-bütillityum monomer molekülüne katılarak ilk anyonik aktif merkezi oluşturur (Şekil 2.24).



Şekil 2. 24 Anyonik polimerizasyon

İyonik polimerizasyon tepkimesine giren monomer molekülleri katyonik ve anyonik aktif merkezlere Şekil 2.22’de radikalik katılma için verilen örneğe benzer şekilde ard arda katılırlar ve Şekil 2.25’de basitçe gösterilen aktif polimer zincirlerine dönüşürler [26].



Şekil 2. 25 Katyonik ve anyonik polimer zincirleri

2.4 Polimerlerde Mol Kütlesi Türleri

Polimerlerin mol kütleleri, polimer çözeltilerinin herhangi bir özelliği uygun bir yöntemle izlenerek bulunur. Mol kütlelerini bulmada uygulanan yöntemden elde edilen sonuçlar, polimer çözeltisinin hangi özelliğiyle ilgili ise, mol kütlesi türü de incelenen özelliğe bağlı verilir. Bu nedenle polimerlerde,

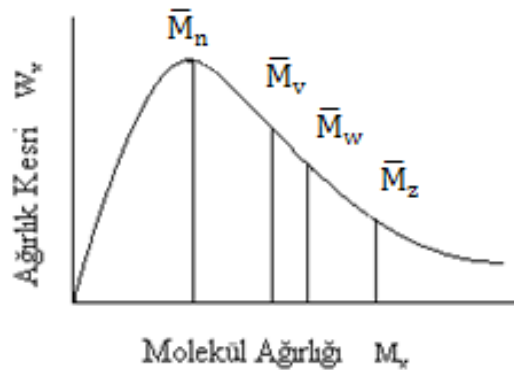
- Sayıca-ortalama mol kütlesi (\bar{M}_n),
- Kütlece-ortalama mol kütlesi (\bar{M}_w),
- Viskozite-ortalama mol kütlesi (\bar{M}_v),
- Z-ortalama mol kütlesi (\bar{M}_z).

Sayıca-ortalama mol kütlesi (\bar{M}_n), donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmatik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. M_n , bir polimer örneğinde bütün moleküllerin toplam w ağırlığını, bütün moleküllerin sayısına bölmekle bulunur.

Kütlece-ortalama mol kütlesi (\bar{M}_w), ışığın saçılması, ultra santrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle elde edilir.

Viskozite-ortalama mol kütlesi (\bar{M}_v), viskozite ölçümlerden elde edilir.

Heterojen (polidispers) bir polimer için $\bar{M}_w > \bar{M}_v > \bar{M}_n$ olur. Molekül ağırlığı dağılımı genişlerse, çeşitli molekül ağırlıkları ortalamaları arasındaki farklar büyür.



Şekil 2. 26 Bir polimer örneğinde molekül ağırlığı dağılımı

Molekül ağırlığı dağılımı gösteren bir polimer örneğinde, heterojenlik indisi olarak tanımlanan \bar{M}_w/\bar{M}_n dağılım eğrisinin (Şekil 2.26) genişliği üzerinde bilgi sağlar. Monodispers bir polimer için heterojenlik indisi birdir. Hemen bütün yapay polimerik maddelerde birden büyüktür. Polimerik maddeyi karakterize etmek için çok kez, ortalama molekül ağırlığı ve heterojenlik indisi yetmez. Molekül ağırlığı dağılımını kesin olarak bilmek gerekebilir. Bunun için çeşitli fraksiyonlandırma işlemleri gerçekleştirilmiştir.

2.4.1 Jel geçirgenlik kromatografisi

Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), temelde polimerleri molekül büyüklüklerine göre kısımlara ayırma (fraksiyonlama) amacıyla kullanılan bir yöntemdir. İlk kez biyokimya alanında kullanılmış ve biyolojik makromoleküller küçük moleküllerden bu yöntemle ayrılmıştır. Jel geçirgenlik kromatografisinin sentetik polimerlere uygulanması 1970'li yıllarda başlamıştır.

Jel geçirgenlik kromatografisi, en basit anlamda , bir ayırma kolonundan oluşur ve uygulamada polimer çözeltileri bu kolondan geçirilir. Ayırma kolonu, belli büyüklüğün altındaki moleküllerin içlerine girmesine izin veren küçük gözeneklere sahip küresel taneciklerle doldurulmuştur. Polimer çözeltisi kolona verildiğinde, küre gözeneklerine girebilecek küçüklükteki polimer molekülleri, gözeneklerin içerisinden dolaşarak ilerleyeceğinden daha uzun yol alarak kolonun altına ulaşır.

Küre gözeneklerine girmeyecek kadar büyük olan polimer molekülleri ise küreler etrafından geçerler ve daha kısa bir yol izleyerek kolon dibine ulaşırlar. Bu nedenle, kolon altından önce iri polimer molekülleri ayrılır.

Ölçümler, kolondan ayrılan çözeltinin bir dedektörle izlenmesi şeklinde yapılır. Bu amaçla genelde iki tip dedektör kullanılır. Diferansiyel refraktometre yaygın kullanılan bir dedektör sistemidir ve çözücü ile çözeltinin kırma indisi farkını ölçer. Kırma indisi farklarının zamana karşı grafiğe geçirilmesiyle doğrudan polimerin mol kütlesi dağılım eğrisi elde edilir.

Dedektör olarak UV-spektrofotometresi de kullanılmaktadır. Bu durumda spektrofotometre uygun bir dalga boyuna ayarlanır (örneğin fenil grubu içeren

polimerlerde aromatik absorpsiyon bölgesine). Ölçümlerden elde edilen absorbans değerleri zamana karşı grafiğe alınarak mol kütlesi dağılım eğrisi çizilir.

Mol kütlesi bulunacak polimerin kimyasal yapısının kalibrasyonda kullanılan polimere benzer olma koşulu, jel geçirgenlik kromatografisinin önemli bir sınırlaması olmuştur. Ayrıca kalibrasyon eğrisinin hazırlanmasında mol kütlesi açısından tek dağılımlı standart polimer örnekleri gereklidir. Kütlece-ortalama mol kütlelerinin sayıca-ortalama mol kütlelerine oranı (\bar{M}_w/\bar{M}_n) 1,5'ten küçük olan polimer örnekleri standart olarak kullanıma uygundur. Birkaç polimer mol kütlesi dağılımı açısından bu koşulu sağlayabilmektedir ve bunlardan en önemlisi polistirendir.

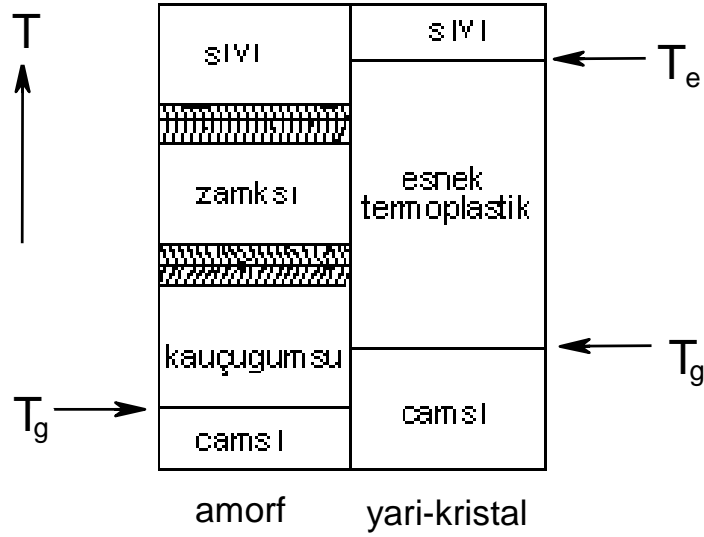
2.5 Polimerlerin Isıl Özellikleri

Polimer zincirleri iri yapılarına karşın polimer örgüsü içerisindeki bazı bölgelerde düzenli bir şekilde istiflenebilirler (kristal bölgeler). Kristal bölgeler polimerlerden son ürünler yapılırken uygulanan işlemler sırasında belli düzeyde kendiliğinden oluşur. Ancak bu aşamada tüm polimer zincirlerinin bir düzen içerisinde paketlenerek tam kristal bir yapı vermesi beklenemez. Bu nedenle, çeşitli amaçlar için kullanılan endüstriyel polimerlerin çoğu amorf ve kristal bölgeleri birlikte örgülerinde bulundurlar (yarı-kristal). Yarı-kristal polimerlerin genel örgüsü, amorf faz içine gömülmüş kristal bölgelerden oluşan bir sisteme benzetilir. Tamamen kristal yapıdaki polimer örnekleri (polimer tek kristali) uygun koşullarda laboratuvarlarda hazırlanabilmektedir. Tamamen amorf polimerler de bulunmaktadır.

Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir. Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılğandırılar (cam gibi). Böyle bir polimer ısıtıldığında camsı geçiş sıcaklığı (T_g) denilen bir sıcaklıkta yumuşayarak kauçuk özelliği gösterir. Polimerin camsı geçiş sıcaklığı üzerinde ısıtılması sürdürülürse; polimer, kauçuğumsu davranışı da bırakarak yavaş yavaş zamk görüntüsü üzerinden yeterince yüksek sıcaklıklarda sıvı halini alır. Ancak; kauçuğumsu, zamksı ve sıvı davranış değişiklikleri arasında kesin sıcaklık değerleri yoktur, geçişler derecelidir. Örneğin, amorf bir madde olan cam, camsı geçiş sıcaklığına kadar ısıtıldığında yumuşamaya başlar, biraz daha yüksek sıcaklıklarda kolayca şekillendirilir, yeterince ısıtılırsa sıvı gibi akar.

Yarı-kristal polimerler de amorf polimerler gibi camsı geçiş sıcaklıkları altında kırılırlar. Bu özelliklerini camsı geçiş sıcaklığına kadar korurlar. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde belli derecede yumuşaklık kazanmakla birlikte kristal yapılarından dolayı esnek termoplastik davranışa geçerler. Erime sıcaklığına kadar (T_e) termoplastik özelliklerini değiştirmezler ve erime sıcaklığında kristal yapıları yıkılarak viskoz bir sıvı verecek şekilde erirler. Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler.

Amorf ve yarı-kristal polimerlerin yukarıda değinilen ısıl değişimleri Şekil 2.27 de basitçe gösterilmiştir.



Şekil 2. 27 Amorf ve yarı-kristal polimerlerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri

Yarı-kristal polimerlerde geçişler belirgin, amorf polimerlerde camsı geçiş dışındakiler derecelidir.

2.5.1 Camsı geçiş sıcaklığı

Doğrusal ve dallanmış zincirlerden oluşan amorf ve yarı-kristalin polimerler camsı geçiş sıcaklığı üzerinde yumuşarlar. Isıtma sürdürülürse yarı-kristal ve kristal polimerler erime noktasında erirler; amorf polimerler ise kauçugumsu, zamksı davranışlar üzerinden sıvılaşır. Bu ısıl geçişler sırasında polimerlerin özgül hacmi (cm^3/g) gibi bazı özellikleri değişir. Bu nedenle, ısıtılmakta olan bir polimer örneğinin özgül hacmi

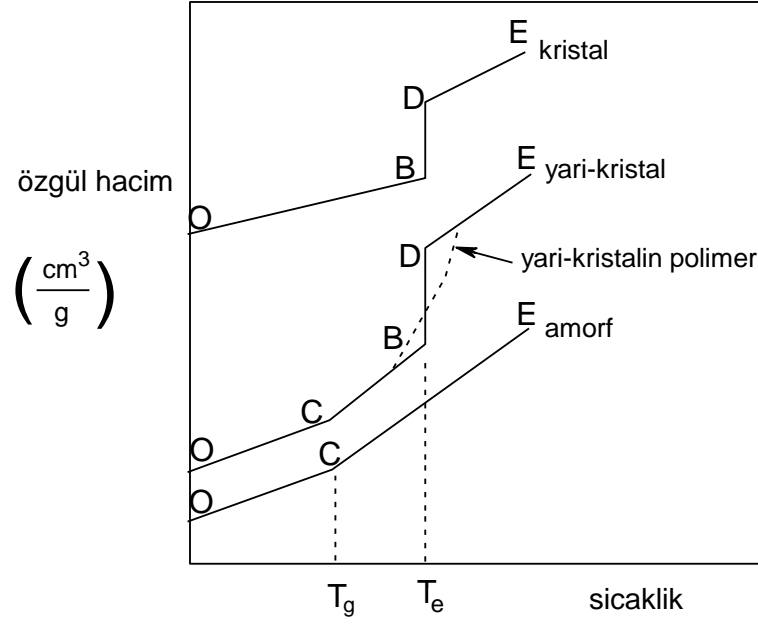
izlenerek, camsı geçiş ve erime sıcaklıkları belirlenebilir. Şekil 2.28’de amorf, yarı-kristal ve kristal maddeler için tipik sıcaklık-özgöl hacim ilişkileri verilmiştir.

Kristal maddelerin (benzen gibi) özgül hacimleri erime noktasına kadar belli bir hızla artar (OB doğrusu). Erime noktasına ulaştığında (B noktası) kristal yapı yıkılarak madde erir. Sistemin sıcaklığı kristalin tamamen erimesini sağlayacak ısı alınana kadar sabit kalır ve erime noktasında hacimlerinde sıçrama şeklinde bir artış (BD doğrusu) gözlenir (su bizmut, antimon dışında). Hal değişiminin gözlendiği bu tür ısıl geçişlere birincil geçişler denir.

Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan amorf bir madde ısıtıldığında yine özgül hacim belli bir hızla artar. Bu artış Şekil 2.28’de OC doğrusuyla verilmiştir. Camsı geçiş sıcaklığı üzerinde (C noktası) özgül hacmin sıcaklıkla değişim hızı yükselir (CE doğrusu) ve sıcaklık-özgül hacim doğrusunda bir kırılma gözlenir. Bu tür geçişte madde hal değiştirmemiş, sabit basınç altındaki ısınma ısısının büyüklüğü değişmiştir (ikincil geçiş).

Ticari polimerler genelde yarı-kristaldir ve örgülerinde kristal bölgeler yanında amorf bölgeler de bulunur. Bu özellikleri nedeniyle yarı-kristalin polimerlerin sıcaklık-özgül hacim grafikleri, amorf ve tam kristal maddelerin grafiklerinin birleşimine benzer. Camsı geçiş sıcaklığına ulaşıldığında (C noktası) polimer örgüsünde amorf bölgelerin katkısıyla özgül hacmin sıcaklıkla artış hızı yükselir (CB doğrusu), erime noktasında (B noktası) polimer erir.

Küçük molekülle kristallerin erime noktaları belirgindir ve erime sıcaklıkları tek bir sayı ile verilir. Polimerler, küçük molekülle maddeler gibi belli bir sıcaklıkta değil, bir sıcaklık aralığında erirler. Erimenin sürdüğü sıcaklık aralığı polimer türüne bağlı olarak 10 °C’ye yayılabilir. Şekil 2.28’de kesikli eğriyle tipik bir yarı-kristal polimerin erime noktasında özgül hacim-sıcaklık değişimi ayrıca gösterilmiştir.



Şekil 2. 28 Amorf, yarı-kristal ve tam kristal maddelerin sıcaklıkla özgül hacimlerdeki değişim

Yarı-kristal polimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları (T_g) ve erime noktaları (T_e) vardır. Polimerin erime ve camsı geçiş sıcaklıkları arasındaki ilişkinin çoğu kez,

$$\frac{T_g}{T_e} = \frac{2}{3} \quad (2.5)$$

bağıntısına uyduğu bilinmektedir. Bu oran polimerden polimere değişiklik gösterebilen yaklaşık bir değer olsa da, T_e veya T_g değeri bilinen bir polimerin diğer geçiş sıcaklığının büyüklüğünün kestirilmesi açısından yararlıdır [26].

2.5.2 Camsı geçiş sıcaklığını etkileyen faktörler

Polimer zincirlerindeki bağlar etrafındaki dönmenini kolay olması, zincirlerin eğilip-bükülme hareketlerini yapabilmeleri için gerekli serbest hacmi azaltır. Buna karşın, iyi istiflenemeyen polimer zincirleri arasında daha fazla serbest hacim kalır. Bu nedenle, bağlar etrafındaki dönme kolaylığını ve serbest hacmin büyüklüğünü etkileyen her polimer özelliği, camsı geçiş sıcaklığını etkiler. Bu tür polimer özellikleri;

- zincir esnekliği
- yan grup
- dallanma ve çapraz bağ

d) mol kütlesi
başlıkları şeklinde incelenebilir.

2.5.2.1 Zincir esnekliği

Zincir esnekliği, polimer zincirinin kimyasal bağlar etrafında dönme yeteneğinin bir ölçüsüdür ve camsı geçiş sıcaklığını en fazla etkileyen faktördür. Esnek zincirlere sahip polimerlerin camsı geçiş sıcaklığı, sert zincirli polimerlerden daha düşüktür.

2.5.2.2 Yan grup

İri yan gruplara (-R) sahip simetrik olmayan monomerlerden sentezlenen polimerlerde bağlar etrafında dönme zordur. Ayrıca, yan grup irileştikçe zincir paketlenmesi zorlaşacağından T_g yükselir.

2.5.2.3 Dallanma ve çapraz bağ

Zincirlerdeki dallanmalar, zincirlerin yaklaşmalarını sınırlayarak genelde serbest hacmi artırıcı yönde etki yaparlar. Bu nedenle, dallanmış polimerlerin T_g si doğrusal yapılarından daha düşüktür. Polimer zincirleri arasındaki çapraz bağlar ise serbest hacmi azaltarak T_g nin yükselmesine neden olur.

2.5.2.4 Mol kütlesi

Polimerlerin mol kütlesinin artışı camsı geçiş sıcaklığını yükseltir. Ancak mol kütlesi belli bir değere ulaştıktan sonra, polimerlerin çoğu fiziksel özelliği gibi camsı geçiş sıcaklığı da fazlaca değişmez.

2.6 Isıl Geçişler ve Polimer Özellikleri

Isı karşısında polimerlerin çoğu Şekil 2.28'de verilen tipik davranışlar verirler. Termoplastik tanımı en genel anlamıyla bu tür ısıl davranışlar gösterebilen maddeler için kullanılır. Çapraz bağ oranı yeterince yüksek polimerlerin T_g ve T_e leri yoktur. Bu tür polimerler yüksek sıcaklıklarda bozunurlar.

Camsı geçiş sıcaklığı altında bulunan termoplastikler sert ve kırılmandır. Camsı geçiş sıcaklığı geçildiğinde yarı-kristalin polimerlerin kristal bölgeleri amorf bölgeler için bağlayıcı görevi yapar ve erime sıcaklığına kadar polimer esnek termoplastik

karakterini korur (polietilen). Erime sıcaklığı üzerinde polimer sıvılaşır. Camı geçiş sıcaklığı altında sert ve kırılğan olan amorf polimerler camı iş sıcaklığı üzerinde elastomer özellikleri gösterirler.

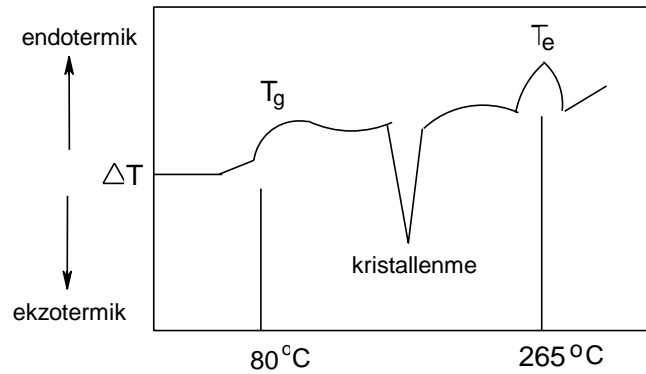
2.6.1 Diferansiyel ısı analiz (DTA)

Diferansiyel ısı analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) camı geçiş sıcaklığının belirlenmesinde yaygın kullanılan aletsel yöntemlerdir.

DTA yönetiminde küçük bir polimer örneği bir referans madde ile birlikte sabit bir hızla ısıtılır (Şekil 2.30). Referans maddenin ölçüm yapılan sıcaklık aralığında herhangi bir ısı geçiş göstermemesi gerekir (alumina gibi). Sabit hızla yapılan ısıtma sırasında, örnek ve referans maddenin sıcaklıkları sürekli ölçülerek karşılaştırılır.

Maddenin birim kütlesinin sıcaklığını 1 K yükseltmek için verilmesi gerekli ısı anlamına gelen özgül ısınma ısısı maddenin bulunduğu koşullardan etkilenir. Maddede gözlenecek erime, kristallenme, camı hal, donma gibi ısı geçişlerde özgül ısınma ısısının değeri değişir. Şekil 2.29'da poli(etilen teraftalat)ın DTA eğrisi verilmiştir.

Şekil 2.29'dan görülebileceği gibi ısı geçişe bağlı olarak özgül ısınma ısısının değiştiği noktada örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkı belirginleşir. Soğutma yapılarak DTA eğrisi çizilirse, Şekil 2.30'da ki eğrinin tersi elde edilir. Buna bağlı olarak donma ve kristallenmede endotermik değil, ekzotermik pikler gözlenir. DTA, çok az örnekle çalışılabilen, hızlı ve 1–2 °C yakınlıkta veri elde edilebilen bir yöntemdir.

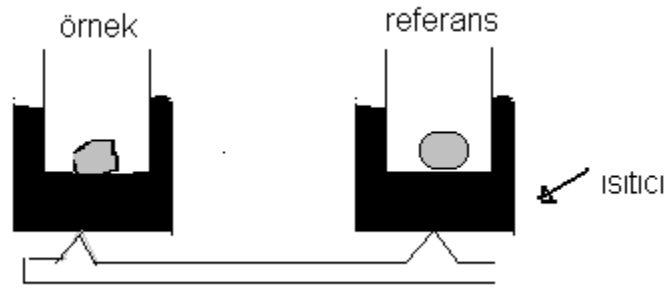


Şekil 2. 29 Poli(etilen teraftalat)ın ısıtma sırasında elde edilen diferansiyel ısı analiz (DTA) eğrisi

Soğutmada endotermik ve ekzotermik pikler yer değiştirir.

2.6.2 Diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC)

DTA yönteminde örnek ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı izlenirken, DSC yönteminde örnek ve referansın sıcaklıklarının eşit olması sağlanır. Erime gibi bir ısıl geçiş noktasına geldiğinde polimer örneği ısı absorplamaya başlar. Tüm örnek eriyinceye kadar da ısı absorpsiyonu sürer. Bu sırada örnek polimerin sıcaklığı sabit kalır, referansın sıcaklığı ise yükselmeye devam eder. Örnek polimer ve referans madde arasında ortaya çıkan bu sıcaklık farkı, polimerin bulunduğu taraftaki ısıtıcıya daha fazla elektrik akımı (ısı) uygulanarak giderilir. Yöntemde, incelikle ölçülebilecek bir nicelik olan elektrik akımı izlendiğinden daha güvenilir geçiş sıcaklıkları elde edilir.



Şekil 2. 30 Diferansiyel ısıl analiz (DTA) ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) yöntemler

2.6.3 Termogravimetrik analiz (TGA)

Termogravimetrik analiz, (TGA) sıcaklık artışına bağlı olarak kütle kayıplarını belirlemede kullanılan bir yöntemdir. Kütle kayıpları, yüksek sıcaklıklardaki buharlaşma ya da gaz haline geçme sonucu veya ürünlerin bozunmaları sonucu ortaya çıkar. Böylece TGA yöntemi buharlaşan ya da gaz haline geçen birimlerin kantitatif miktarını belirlemede ve degradasyon proseslerinin incelenmesinde kullanılır.

Özellikle polimerik maddelerin teknolojik özelliklerinin belirlenmesinde TGA yönteminin büyük önemi vardır. Polimerik maddenin $T_{5\%}$ ve $T_{50\%}$ kütle kayıp sıcaklıklarının yüksek olması, teknolojik önem taşımaları anlamına gelmektedir. Bu amaçla bilimsel çalışmalarda, TGA analizlerinin sonuçlarında $T_{5\%}$ ve $T_{50\%}$ kütle kayıp sıcaklıkları belirtilir [26].

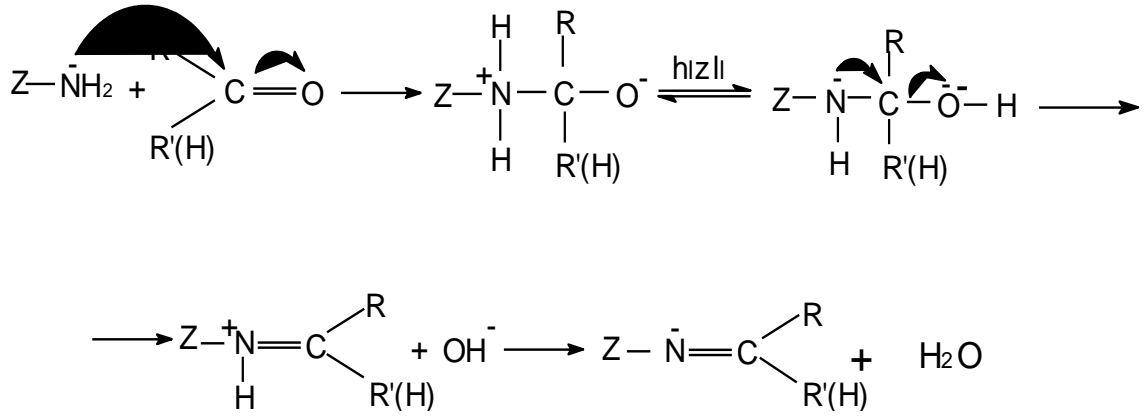
2.7 Enzimatik Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonları

Oksidatif polimerizasyon reaksiyonlarında yükseltgen olarak, özellikle NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni kullanılmıştır. OP, basitçe yapısında amin, aldehit, asit (-NH₂, -CHO, -COOH) ve fenol grubu içeren bileşiklerin yukarıda belirtilen oksidantlarla reaksiyonu sonucu oluşmuştur. Bu metotta polikondenzasyon çoğunlukla sulu bazik ve asidik ortamlarda gerçekleştirilir. OP reaksiyonları toksik reaktifler kullanmaksızın yürümektedir. Diğer metodlarla karşılaştırıldığında OP metodu, basit yapılı ve ucuz oksidantların kullanımı, ürünlerin reaksiyon karışımından kolay ayrılması, polimerlerin yüksek termal kararlılığı, çözünebilir türden polimerlerin elde edilmesi, çevreyle dost yan ürünlerin oluşması (NaCl, H₂O) gibi özelliklerden dolayı önemli avantajlara sahiptir. Poliaromatikler (Schiff baz polimerleri, polifenoller, polianilinler, azofenol polimerleri, poliaminopiridinler ve polinaftoller) ve bu bileşiklerin kopolimerleri ileri teknoloji uygulamalarından dolayı iyi bilinen polimerlerdir. OP yöntemiyle sentezlenen oligomerler paramagnetizm, termal kararlılık, iletkenlik, antimikrobiyal aktivite ve anti statik gibi özelliklere sahiptir [27–36].

2.8 Azometin Bileşikleri

Aldehit ve ketonların uygun reaksiyon şartlarında primer aminlerle kondenzasyonu sonucu meydana gelen ve yapılarında karbon-azot çift bağı bulunan bileşiklere “Schiff bazları” denir. Genel olarak yapılarında karbon-azot çift bağı (C=N) bulunan bileşiklere “Azometin ya da imin bileşikleri” ve karbon-azot çift bağından oluşan fonksiyonel gruba da “Azometin grubu” denir.

Azometin bileşikleri ise ilk kez 1864 tarihinde Schiff tarafından elde edilmiş ve o tarihten beri de Schiff Bazları olarak bilinmektedir [37]. Schiff bazlarının oluşum mekanizması şekil 2.31’de verilmiştir.

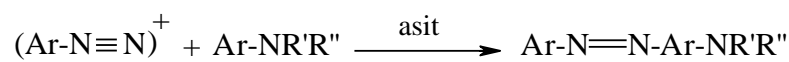
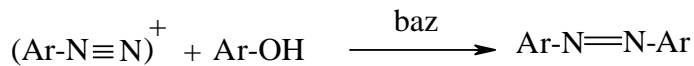


Şekil 2. 31 Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Bu mekanizmaya göre, reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle reaksiyon ortamının susuz olması reaksiyonun tamamlanabilirliğini sağlamaktadır.

2.8.1 Azobenzenlerin sentez yöntemleri

Bir fenol veya aromatik amin ile bir aromatik diazonyum tuzu arasındaki kenetlenme reaksiyonu aromatik azo bileşiklerini hazırlamada en önemli metottur. Diazonyum tuzları, halkaya elektron verici süstitüentlerle aktif hale getirilmiş aromatik halkaya azot kaybetmeden bağlanarak, azo bileşiklerini oluştururlar. Bu reaksiyon sistemine kenetleme (coupling) reaksiyonu denir. Meydana gelen azo bileşikleri katı olduğundan süzülerek ayrılır. Azo boyar maddelerin suda çözünlüklerinin az oluşu nedeniyle pratik bir değeri yoktur. Yapılarına sülfonik asit gruplarının sokulmasıyla suda çözünlük ve böylece büyük endüstriyel önemlerini kazanırlar. Diazonyum bileşikleri, aromatik primer aminlerden veya sülfoksi türevlerinden hazırlanır. Kenetlenme bileşikleri ise aromatik aminler, fenoller veya bunların sülfoksi türevleridir.



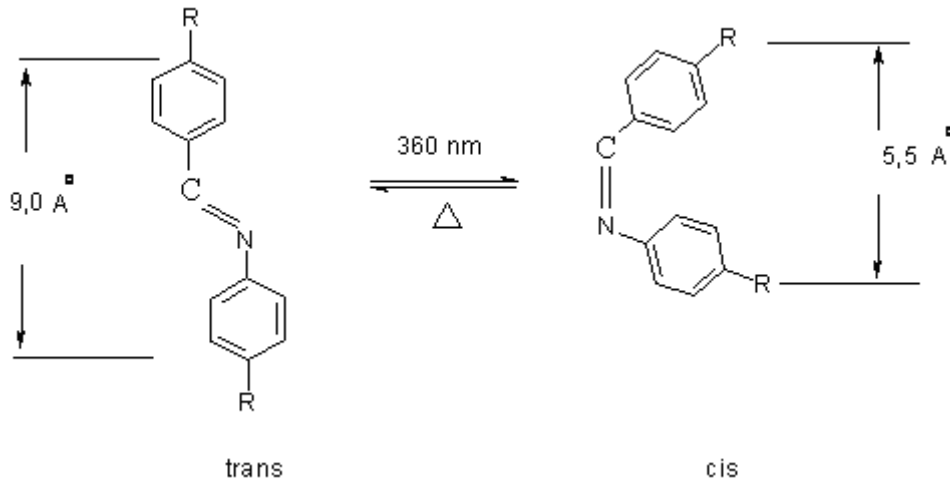
R' ve R'' hidrojen, alkil, aril, arilalkil, alkilaril veya heterosiklik guruplarını temsil eder.

2.8.2 Azometin spektroskopik özellikleri

Azometin bileşiklerinin çift bağdan dolayı geometrik izomerleri vardır ve bütün azo bileşikleri cis- veya trans- izomerden birini içerir (trans hali daha kararlı) Son cis- izomerleri (syn-), trans- izomerleri de (anti-) izomerler şeklinde adlandırılmaktadır.

Cis-(syn-) ve trans-(anti-) azometinlerin ışık absorpsiyonları, dipol momentleri birbirinden farklıdır. Trans- (anti-) azometininin dipol momentini yoktur, cis-(syn-) izomerinin dipol momentini ($\mu=3,0$) dır.

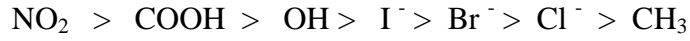
Bu iki izomerin erime noktaları, çözünürlükleri kromotografik davranışları ve kristal yapıları birbirinden farklıdır.



Şekil 2. 32 Azometin fenol benzenlerin cis-trans izomerizasyonu.

Azometin türevlerinin UV-Vis spektrumlarında genelde iki tip band görülür. Ultraviyole bölgesindeki band genelde fenil halkasının elektronlarının uyarılmasından meydana gelir. İkinci band ise, görünür bölgede $-C=N-$ gurubunun elektronlarının uyarılmasından oluşur.

Ultraviyole ve görünür bölgedeki bu bandların yeri ve absorpsiyon yoğunluğu, ortamın polaritesi ve fenil halkası üzerindeki süstitüentin yapısından en çok görünür bölgedeki band etkilenmektedir. Çözücünün polaritesi arttıkça, her iki band daha uzun dalga boyuna kayar. Azometindeki azot atomunun p-elektronları $n \rightarrow \pi^*$ geçişi kabul edilen 360–450 nm arasında zayıf absorpsiyon bandları gösterilir. $n \rightarrow \pi^*$ geçişi yasaklanmış olmasına rağmen π orbitali n orbitaline çok yakın ve aynı atomda olmasından dolayı $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenir. Azometinin görünen rengi $n \rightarrow \pi^*$ geçişi sonucudur. -C=N- grubunun $n \rightarrow \pi^*$ geçiş enerjisi benzen halkası üzerine elektron veren ve elektron çeken grupların bağlanmasından çok etkilenmektedir. 4-hidroksibenzoik asit türevleri üzerine yapılan araştırmada, süstitüent etkisi incelenmiş ve görünür bölgedeki bandın fenil halkası üzerindeki süstitüenten çok fazla etkilendiği bulunmuştur. Farklı süstitüentler arasındaki batokromik etki gösterme sırasının şu şekilde olduğu belirtilmiştir.



Azometin türevlerinin FT-IR spektrumlarında -C=N- gerilmesi, 1600–1650 cm^{-1} arasında gözlenir. Bu band birçok -C=N- bileşiklerinde ya gözlenmez ya da çok zayıftır. Simetrik -C=N- bileşiklerinde ise bu band hiç gözlenmez. Yüksek frekanstaki band asimetric gerilme titreşimine, düşük frekanstaki ise simetrik gerilme titreşimine aittir. Fenolik bileşiklerinin O-H gerilmesi, eğer hidrojen bağı yapmışsa, 3600–3650 cm^{-1} arasında keskin bir pik olarak görülür. Hidrojen bağı yapmamışsa 3200–3400 cm^{-1} arasında geniş bir band verir. Para disüstitüe halkalarda 800–850 cm^{-1} arasında kuvvetli bir band görülür. Azometin türevlerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında para süstitüe azofenol benzenlerde, A_2X_2 tipi protonlar görülür. Para süstitüe olmayan azobenzenlerde, bu tip protonlar bulunmaz. Sentezlenen azobenzen türevlerinin hepsinde, A_2X_2 tipi protonlar bulunur. Çünkü azometin halkasının en az bir tarafı disüstitüedir. Diğer halkada ise, eğer süstitüent para pozisyonunda bulunursa yine A_2X_2 tipi protonlara sahiptir [38–42].

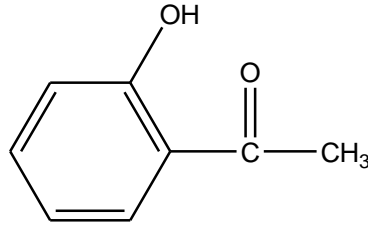
BÖLÜM III

MATERYAL VE METOT

3.1 Materyal

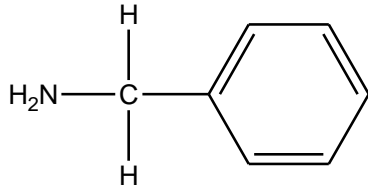
3.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

2-hidroksifeniletanon(2-HFE): Erime noktası: 4 °C, molekül ağırlığı: 136,15 g/mol. Enzimatik oksidatif polikondenzasyon için, çıkış maddesi olarak kullanıldı.



Şekil 3.1 2-hidroksifeniletanon' un açık yapısı

Benzilamin(BA): Erime noktası: -30 °C, molekül ağırlığı: 107,15 g/mol. Enzimatik oksidatif polikondenzasyon için, çıkış maddesi olarak kullanıldı.



Şekil 3.2 Benzilamin' in açık yapısı

Hidrojen peroksit (H₂O₂): 35 %, d: 1,13g/mL. Enzimatik oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda oksitlendirici olarak kullanıldı.

Horseradish peroksidaz (HRP): Enzimatik oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanıldı.

DMF, DMSO, THF, aseton, metanol, toluen, su, kloroform ve 1,4-dioksan sentezlenen polimerin çözünürlük testinde kullanıldı.

Çalışmada kullanılan bütün kimyasallar analitik saflıkta olup Merck firmasından temin edilmiştir.

3.1.2 Kullanılan alet ve cihazlar

¹H-NMR Analizleri: Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Bruker 400 cihazıyla gerçekleştirildi.

¹³C-NMR Analizleri: Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Bruker 400 cihazıyla gerçekleştirildi.

Infrared Spektrumları (FT-IR): Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Spectrum BXII (4000-400cm⁻¹) cihazıyla gerçekleştirilmiştir. FT-IR ile ürünlerin spektrumları çekilirken 400–4000 cm⁻¹ aralığı seçildi.

Ultraviyole-Görünür Bölge Spektrumları (UV-Vis): Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde polimer araştırma laboratuvarında kullanılan Shimadzu Multispec-1501 UV-Vis cihazıyla gerçekleştirildi. UV spektrumları alınırken, çalışma aralığı 200-800 nm seçildi. 0,1 g örnek tartıldı deney tüplerinin içine konularak DMSO'da çözüldü. Cihazın kuvetine konularak çekim yapıldı. Band yüksekliğinin fazla olması durumunda 10 kat seyreltilerek çekim tekrarlandı. Absorbans görülünceye kadar seyreltmeye devam edilerek spektrum çekimi yapıldı.

Scanrate çalışması: Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Kimya Bölümü polimer araştırma laboratuvarında bulunan CH Instruments 660 B Elektrochemical Analyzer cihazıyla gerçekleştirildi. Elektropolimerizasyon çalışması sabit potansiyel elektrolizi ile üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde gerçekleştirildi. Çalışma elektrodu ve karşıt elektrot olarak Pt levha elektrotlar, referans elektrot olarak ise Ag/Ag⁺ elektrodu kullanıldı. Kuartz küvetin içine asetonitril, DCM veya asetonitril çözücülerini ve destek elektrolitleri Lityumperklorat (LiClO₄), Sodyumperklorat (NaClO₄) veya tetra-n-bütillamonyumtetrafluoroborat ile -1.5V, +1.5V aralarında polimerlerin CV'si çekildi. Polimerlerin elektrokimyasal çalışmasında 100–1000 mV/s farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametre uygulaması yapılmıştır.

GPC Analiz Çalışması: Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü polimer araştırma laboratuvarında bulunan Perkin-Elmer Series 200 marka GPC cihazıyla gerçekleştirildi.

Etüv: Müve marka FN 120 model etüv kullanıldı.

Isıtcılı Manyetik Karıştırıcı: Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü polimer araştırma laboratuvarında bulunan VELP-SCIENTIFICA AREX markalı cihaz kullanıldı.

Erime Noktası Tayin Cihazı: Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Electrothermal 9100 cihazıyla gerçekleştirildi.

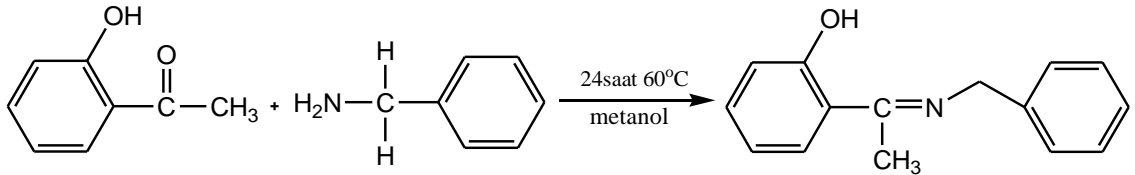
İnce Tabaka Kromatografi: İTK için Merck TLC Aluminium Sheets 60 F 254 hazır plaklar kullanıldı.

pH Metre: pH ölçümleri Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan HANNA pH 211 microprocessor pH metre ile gerçekleştirildi.

3.2 Metot

3.2.1 2-(1(benzilimino)etil)fenol'ün (2-BEF) schiff bazının sentezi

Reaksiyon magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde yağ banyosu içinde iki boyunlu 250 mL'lik balonda geri soğutucu altında gerçekleştirildi. 10 mmol (1,36g) 2-hidroksifeniletanon ve 1,61 gram (15 mmol) benzilamin 50 mL metanol içerisinde çözüldü ve reaksiyon ortamına ilave edildi. Su tutucu olarak balonun içine 10 tane Moleküler Sievis atıldı. Reaksiyon karışımı 60° C sıcaklıkta 24 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Reaksiyon sonunda ürünü saflaştırmak için Heksan/Aseton çözücü sisteminde 8:2 oranında flash kolon kromatografisi (SiO₂ kolon, diklorometan çözücü) uygulandı. Madde etüv içerisinde 60° C'de kurutuldu.



Şekil 3. 3 2-(1(benzilimino)etil)fenol'ün (2-BEF) schiff bazının sentezi

3.2.2 2-(1(benzilimino)etil)fenol'ün (2-BEF) H₂O₂ ile enzimatik oksidatif

polimerizasyonu

Reaksiyon magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerinde iki boyunlu balonda oda sıcaklığında gerçekleştirildi. 0,2253 gram (1 mmol) 2-BEF, eşit karışımda 12,5 mL metanol çözücüsü ve 12,5 mL pH: 7 fosfat tamponuna ilave edilip çözelti oluşturuldu. 10 mg HRP enzimi reaksiyon ortamına ilave edilip çözülmeye kadar magnetik balıkla karıştırıldı. Oksitleyici olarak 4 µl H₂O₂ çözücüsü ortama her 15 dakikada bir toplam 7 kez (toplam 28 µl) mikropipet ile damla damla reaksiyona ilave edilerek reaksiyon 24 saat süreyle devam ettirildi. Reaksiyon sonunda çözücü evaporatörde uçuruldu ve etüvde kurutulmaya bırakıldı. Ürün balondan kazandıktan sonra saf suyla yıkanarak enzimlerden uzaklaştırıldı ve saf polimer elde edildi.

Aynı metotla oksitleyici olarak H₂O₂ kullanarak monomerin farklı çözücülerle(Aseton, Metanol, ve 1,4 Dioksan) ve farklı pH tamponlarında (pH: 3, 4, 5, 6, 7 ve 8) optimum reaksiyon şartları tespit edildi.

BÖLÜM IV

BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1 P(2-BEF)' in Yapı ve Özellikleri

P(2-BEF)'in Bölüm 3.2.2'de belirtilen yöntemle 13 farklı deney çalışması yapılmış ve P(2-BEF) için pH: 7 fosfat tamponu ve metanol çözücüsünde %75 verimle ve \bar{M}_w : 2039 g/mol molekül ağırlığında kahve renkli elde edilen polimerin sentezlendiği ortam optimum şartlar olarak belirlenmiştir. Polimerin tüm karakterizasyon işlemlerinde bu ortamda sentezlenen ürün kullanılarak yapılmıştır. Deneylerin reaksiyon koşulları ve sonuçları Çizelge 4.1'de verilmiştir.

Çizelge 4. 1 2-(1(benzilimino)etil)fenol'ün EOP reaksiyon şartları ve ürünler

	Monomer 2-BEF	HRP Enzimi	Çözücü	pH Fosfat Tamponu	H ₂ O ₂	t	T °C	Ürün
1.	0,2253 g	10 mg	Metanol (12,5 mL)	pH =3 (12,5 mL)	28µl	24	25	Açık sarı
2.	0,2253 g	10 mg	Metanol (12,5 mL)	pH =4 (12,5 mL)	28µl	24	25	Açık sarı
3.	0,2253 g	10 mg	Metanol (12,5 mL)	pH =5 (12,5 mL)	28µl	24	25	Sarı
4.	0,2253 g	10 mg	Metanol (12,5 mL)	pH =6 (12,5 mL)	28µl	24	25	Sarı
5.	0,2253 g	10 mg	Metanol (12,5 mL)	pH =7 (12,5 mL)	28µl	24	25	Koyu kahve
6.	0,2253 g	10 mg	Metanol (12,5 mL)	pH =8 (12,5 mL)	28µl	24	25	Yeşilimsi sarı
7.	0,2253 g	20 mg	Metanol (12,5 mL)	pH =7 (12,5 mL)	28µl	24	25	Kahve
8.	0,2253 g	10 mg	Metanol (15,0 mL)	pH =7 (15,0 mL)	28µl	24	25	Açık kahve
9.	0,1150 g	10 mg	Metanol (15,0 mL)	pH =7 (15,0 mL)	28µl	24	25	Açık kahve
10.	0,1150 g	10 mg	Metanol (15,0 mL)	pH =7 (10,0 mL)	28µl	24	25	Açık kahve
11.	0,05 g	10 mg	Metanol (10,0 mL)	pH =7 (10,0 mL)	28µl	24	25	Kahve

12.	0,05 g	10 mg	Aseton (10,0 mL)	pH =7 (10,0 mL)	28µl	24	25	Sarı
13.	0,05 g	10 mg	1,4 dioksan (10,0 mL)	pH =7 (10,0 mL)	28µl	24	25	Sarı

4.1.1 Çözünürlük özellikleri

Polimer DMF ve DMSO’da tamamen çözünmekte; 1,4 Dioksan, aseton, metanol, hekzan, kloroform, THF, toluen ve suda ise çözünmemektedir. Monomer ise DMF, DMSO, 1,4 Dioksan, aseton, metanol, hekzan, toluen, kloroform ve THF’de tamamen çözünmekte; suda ise kısmen çözünmektedir. Çözünürlük özellikleri Çizelge 4.2’de verilmiştir (++: çözünür, ___ : çözünmez).

Çizelge 4. 2 2-BEF ve P(2-BEF)’ in çözünürlük özellikleri

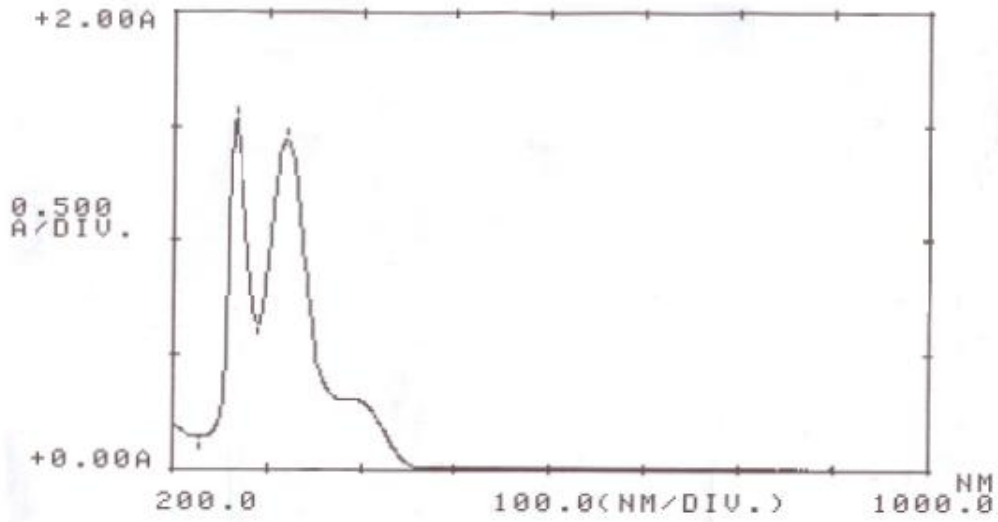
Çözücü	THF	Hekzan	DMSO	Kloroform	1,4dioksan	Metanol	DMF	Aseton	Su	Toluen
2-BEF	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++
P(2-BEF)	___	___	++	___	___	___	++	___	___	___

4.1.2 2-BEF ve P(2-BEF)’ in UV-Vis spektrumları

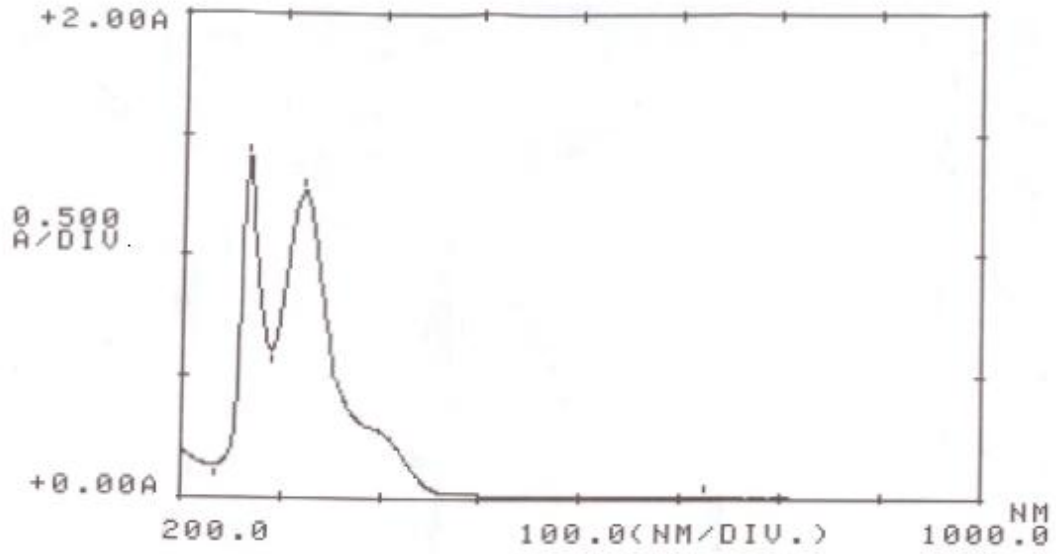
2-BEF ve P(2-BEF)’in UV-Vis spektrum çalışması yapılırken örnek DMSO içinde çözümlenerek incelenmiştir. 2-BEF’ in UV-Vis spektrumunda 266 ve 320 nm’de iki band gözlenmektedir (Şekil 4.1). 266 nm’deki band, benzen halkasının –C=C- bağlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. 320 nm’deki band, –C=N-(azometin) çift bağlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir [43].

2-BEF’ in H₂O₂ ile reaksiyonu sonucu elde edilen P(2-BEF)’ in UV-Vis spektrumunda 290, 321 nm’de iki band gözlenmektedir (Şekil 4.2) [43]. 290 nm’deki band, benzen halkasının –C=C- bağlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. 321 nm’deki band, –C=N-(azometin) çift bağlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. Monomer ve polimerin UV-Visible spektrumlarının karşılaştırılması ürünlerde konjugasyonun arttığı hakkında açıkça bilgiler vermektedir.

Spektrumlar karşılaştırıldığında başlıca farkın P(2-BEF)' in 726 nm'ye kadar ışını görünür bölgede absorbans yapmasıdır. Bunun nedeni polimer molekülünde aromatik halkaların birbirleri ile bağlanıp uzun poliaromatik konjuge sistemi meydana getirmesidir. 2-BEF' in UV-Vis spektrumu ile P(2-BEF)' in UV-Vis spektrumlarındaki absorbans değerlerinin aynı olması, bu maddelerin yapı benzerliğini göstermektedir. Ancak polimerde rezonans etkinin fazla olması nedeni ile pik yayvanlaşmaktadır. Ayrıca polimerin aromatik zincirin ışının etkisi ile biradikal rezonans formuna geçmesi ve π elektronlarının zincir sistemi boyunca kayması, sistemin daha fazla rezonans formları oluşturması nedeni ile küçük değerli aktivasyon enerjisi ile uyarılmasına da bağlamak mümkündür[43].



Şekil 4.1 Şekil 4. 1 2-BEF' in UV-Vis spektrumu

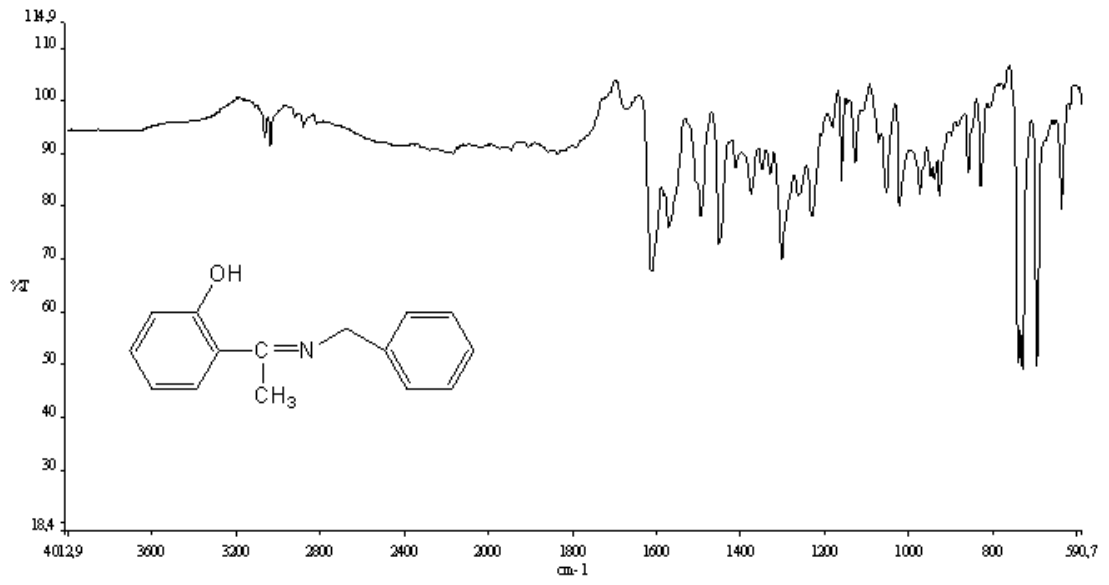


Şekil 4. 2 P(2-BEF)' in UV-Vis spektrumu

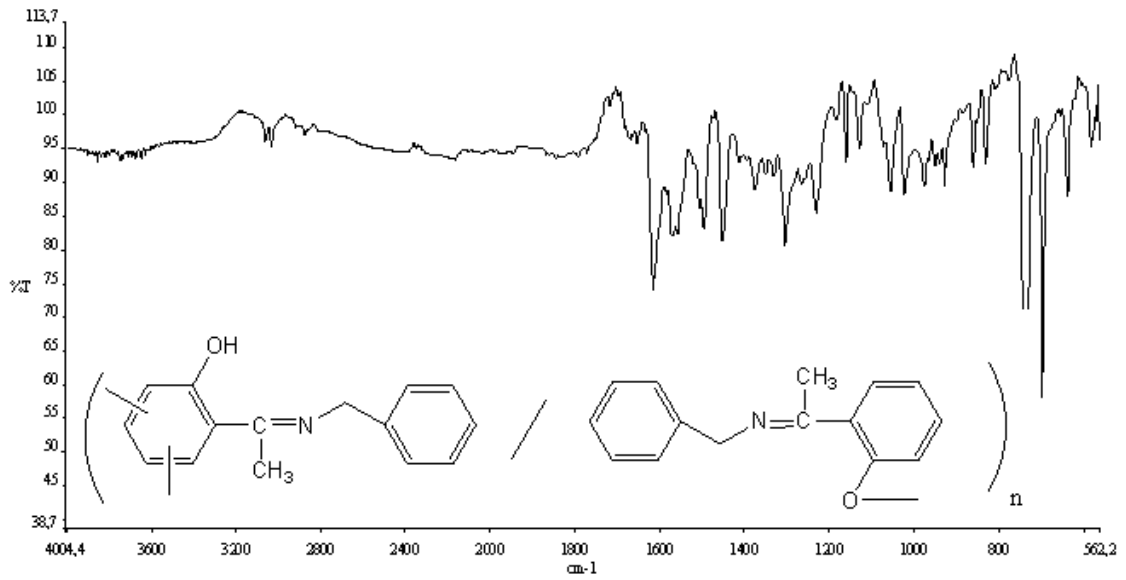
4.1.3 2-BEF ve P(2-BEF)' in FT-IR spektrumları

2-BEF' in FT-IR spektrumunda, 3500 cm^{-1} 'de ki pik rezonanstan dolayı oluşan moleküller arası H bağlarının varlığını kanıtlar. 3061 ve 3035 cm^{-1} 'de aromatik -CH- piki, 2877 cm^{-1} 'de alifatik -CH- piki görülmektedir. 1571 ve 1495 cm^{-1} 'de benzen halkasına ait -C=C- pikleri, 1621 cm^{-1} 'de schiff bazları için spesifik olan -C=N- piki, 1231 cm^{-1} 'de ki pik fenollerde -C-O- gerilmesini ispatlamaktadır. 1304 cm^{-1} 'de ki pik ise O-H eğilme titreşimini kanıtlamaktadır. 697 cm^{-1} 'de bulunan pik 1,2 disubstitue benzenleri göstermektedir (Şekil 4.3) [43].

P(2-BEF) ile 2-BEF'in benzer titreşim verdikleri gözlenmektedir. Aralarındaki fark ise polimerin spektrumundaki piklerin daha geniş bir halde görülmesi ve 2-BEF'in titreşimlerinin P(2-BEF)'e göre daha keskin olmasıdır. Bunun nedeni P(2-BEF)'in yapısının polikonjuge bağ düzeninde olmasıdır. 741 cm^{-1} ve 732 cm^{-1} 'de buluna pikler 1,2,4 trisubstitue benzenlere ait olduğundan polimerleşmeyi doğrulamaktadır (Şekil 4.4) [43]. P(2-BEF)'in FT-IR spektrumunda yayvan olması literatürlerde polimerleşmeye atfedilmektedir [27].



Şekil 4. 3 2-BEF' in FT-IR spektrumu

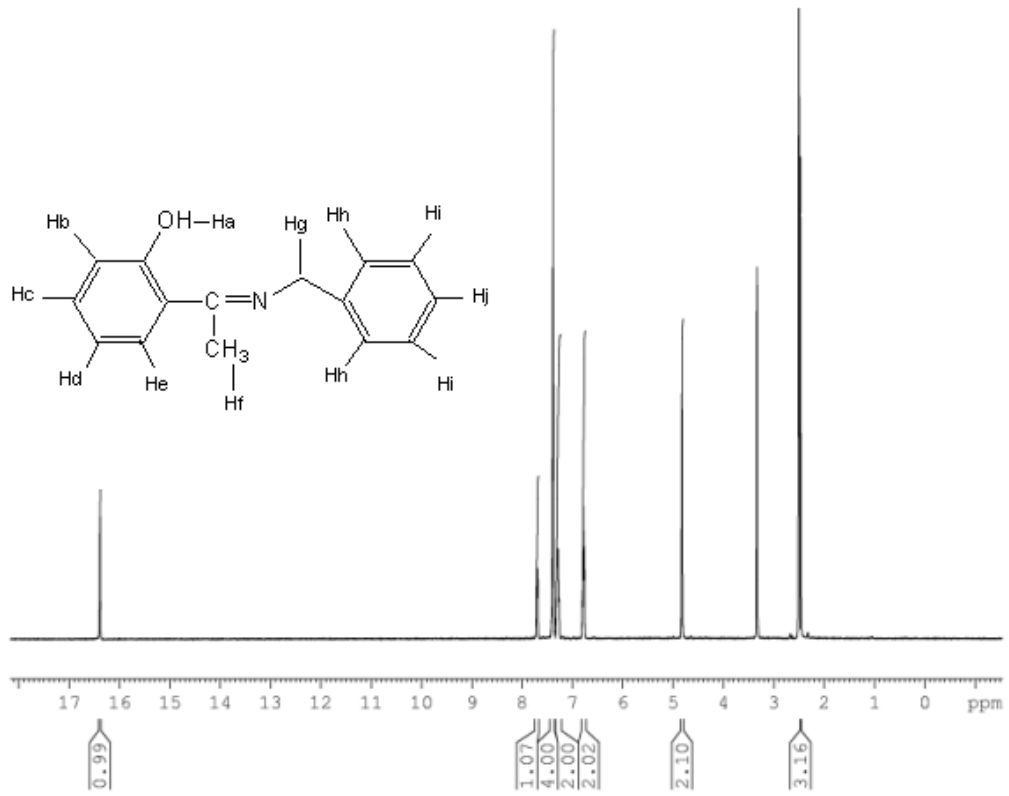


Şekil 4. 4 P(2-BEF)' in FT-IR spektrumu

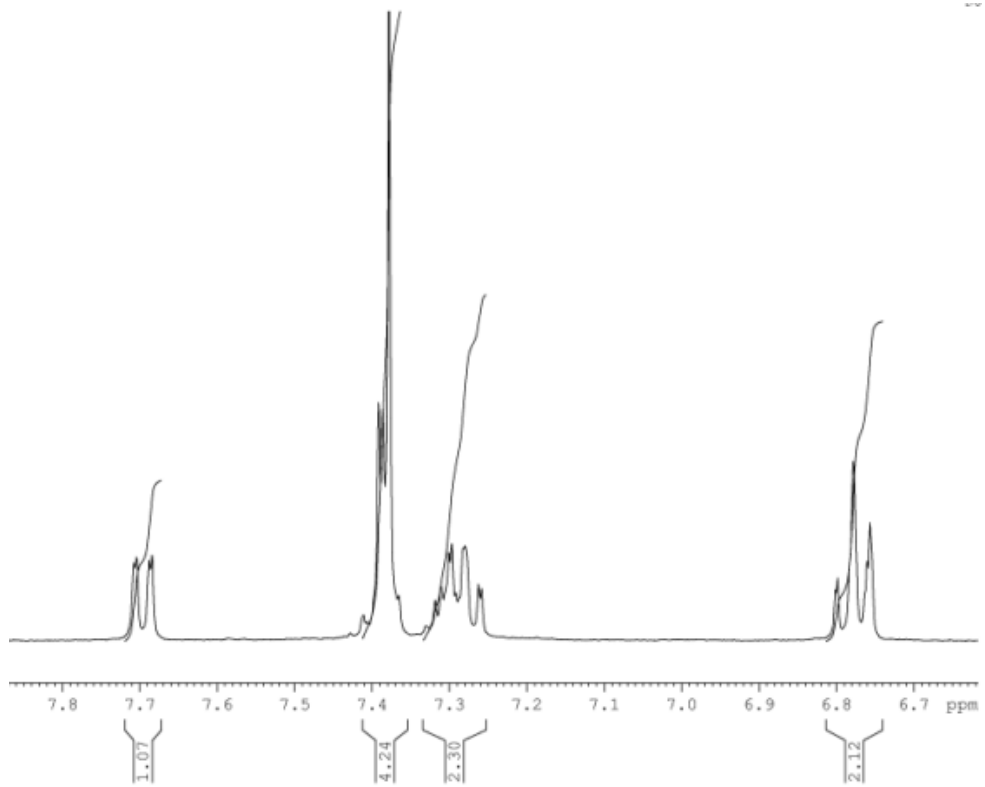
4.1.4 2-BEF ve P(2-BEF)' in ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektrumları

2-BEF' in ¹H-NMR spektrumunda (Şekil 4.5) görüldüğü gibi aromatik halkaya bağlı H_a (OH) protonu 16.38 ppm'de singlet, 7.10 ve 7.59 ppm arlığında sırasıyla H_b protonları dublet, H_c protonları triplet, H_d protonları triplet, H_e protonları dublet olarak gözlemlendi. Aromatik halkaya bağlı H_g protonu 4.82 ppm'de, H_f protonu 3.3 ppm'de singlet olarak gözlemlenmiştir. H_h protonları 7.70 ppm'de dublet, H_j protonları 6.78 ppm'de triplet, H_i protonları ise 7,38 ppm'de triplet olarak gözlemlenmiştir. 2.47 ppm'deki pik çözücü (DMSO) pikine aittir.

P(2-BEF)' in ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde (Şekil 4.6) aromatik halkaya bağlı H_a (OH) protonu 16.38 ppm'de singlet olarak gözlemlendi. 2.47 ppm'deki pik çözücü(DMSO) pikine aittir. Ayrıca aromatik halka protonlarına ait pikler P(2-BEF)' in ¹H-NMR spektrumunda 6.76 ve 7.81 ppm arasında multipler olarak gözlenmiştir. P(2-BEF)' in ¹H-NMR spektrumunun yayvan olması literatürlerde polimerleşmeye atfedilmektedir [27]. Monomer ve EOP ürününün ¹H-NMR'ı karşılaştırıldığında polimerleşmenin karbon ve oksijen atom protonları üzerinden ve aromatik halka üzerinden olabileceğini düşündürmektedir.

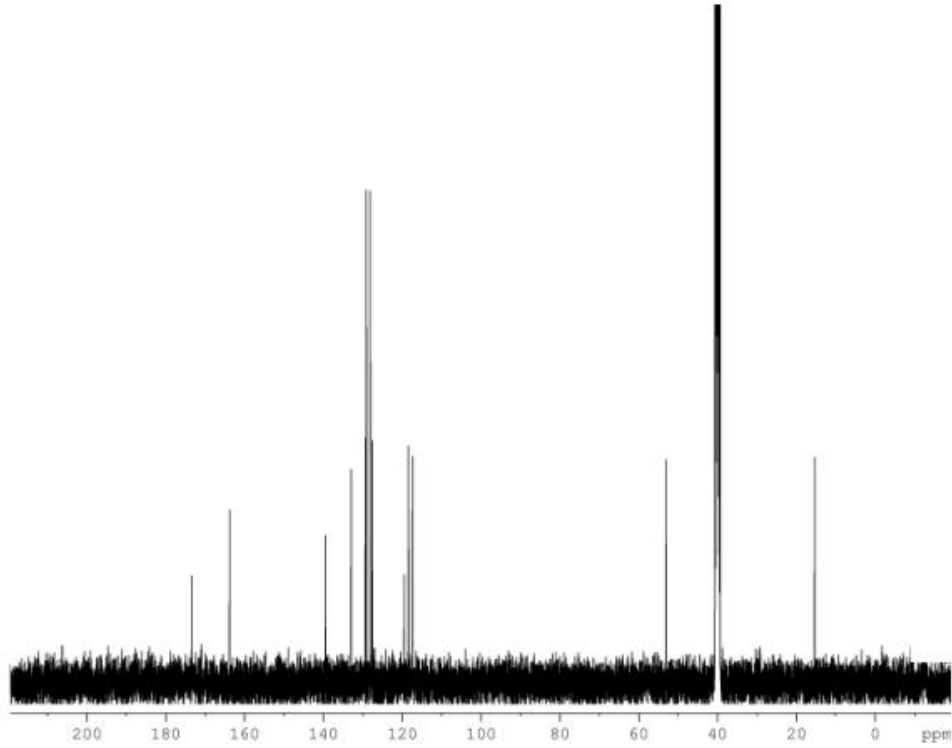


Şekil 4. 5 2-BEF'in ¹H-NMR spektrumu



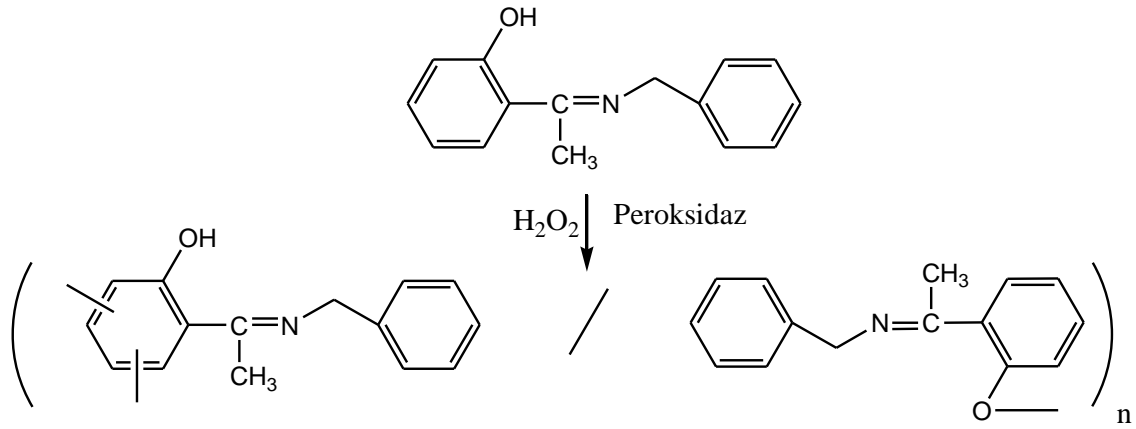
Şekil 4. 6 P(2-BEF)'in ¹H-NMR spektrumu

Elde edilen ^{13}C -NMR spektrum sonuçları P(2-BEF)'in ^1H -NMR spektrumlarını desteklemektedir. 2-BEF'in ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 4.7) görüldüğü gibi 15.28, 53.08, 117.37, 118.43, 119.50, 127.52, 128.08, 129.09, 129.32, 132.91, 139.47, 163.81, 173.39 ppm'de 13 karbon atomuna ait pik gözlenmiştir. Bununla birlikte P(2-BEF)'in ^{13}C -NMR spektrumu tam olarak açık değildir ama temelde benzer ppm'lerde sinyaller görülmüştür. Bu sonuçlardan P(2-BEF)'in 117 ppm'den 139 ppm'e kadar olan pikleri aromatik karbonlara ve 163 ppm'deki pikin fenil grubundaki hidroksile ait olduğu söylenebilir. 40 ppm'deki pik çözücü (DMSO) pikine aittir.



Şekil 4. 7 2-BEF' in ^{13}C -NMR spektrumu

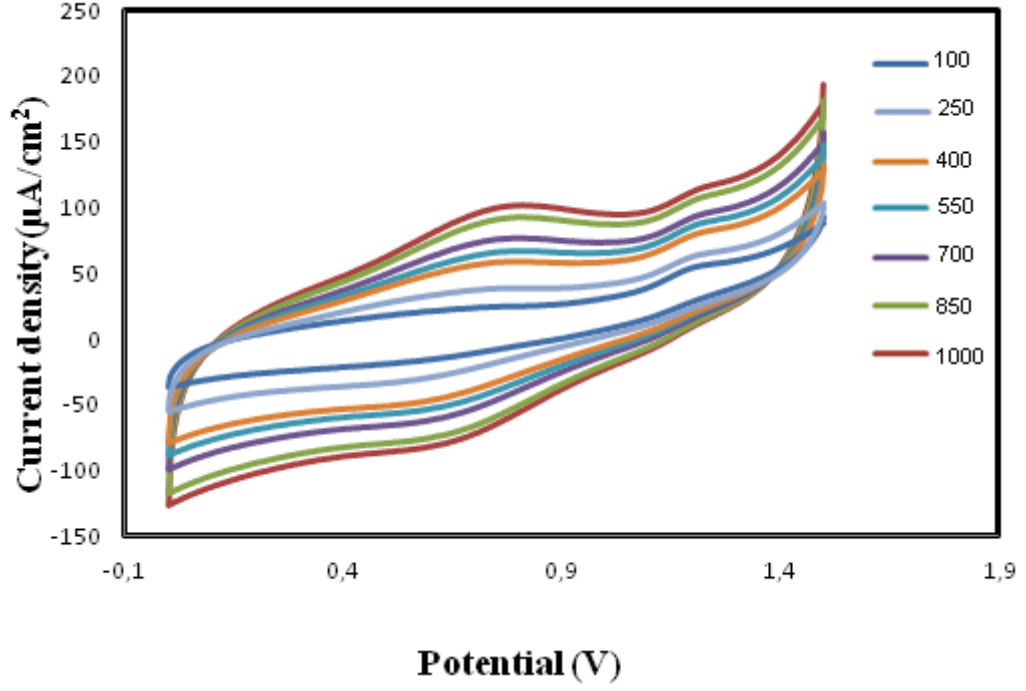
UV-Vis, FT-IR ve $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ analizleri, EOP reaksiyonu sonucu oluşan ürünün yapısını aşağıdaki gibi teklif edilebileceğini göstermektedir (Şekil 4.8).



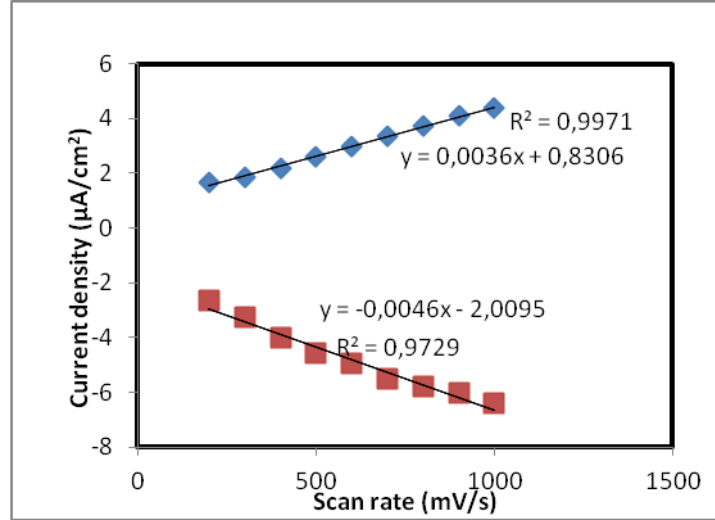
Şekil 4. 8 2-BEF'in EOP reaksiyonunun önerilen yapısı

4.1.5 P(2-BEF)' in tarama hızı çalışması

Elektropolimerizasyon çalışması dönüşümlü voltametre ile üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde gerçekleştirildi. Çalışma elektrodu ve karşıt elektrot olarak Pt levha elektrotlar, referans elektrot olarak ise Ag/Ag^+ elektrodu kullanıldı. Kuartz küvetin içinde 0,1M asetonitril çözücüsü ve 0,1M destek elektrolit Lityumperklorat(LiClO_4) varlığında tarama hızı çalışması yapılmıştır. pH: 7 fosfat tamponunda metanol çözücüsünde optimum şartlarda elde etmiş olduğumuz P(2-BEF)' in 100–1000 mV/s farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametre uygulaması yapılmıştır. P(2-BEF)' in elektrokimyasal çalışmasında anodik pikin 0,63 V ve katodik pikin ise 0,14 V değerlerinde olduğu tespit edilmiştir. P(2-BEF)'in anodik ve katodik lineer değerleri polimerin elektroaktivitesini göstermektedir (Şekil 4.9- 4.10).



Şekil 4. 9 P(2-BEF)' in farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametre çalışması



Şekil 4. 10 P(2-BEF)' in farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametre çalışması

4.1.6 P(2-BEF)' in molekül ağırlığı çalışması

10 ml N,N-DMF çözücüsü içerisine 25mg (0,025g) P(2-BEF) koyup çözüldü. Çözelti filtreden geçirildikten sonra 1 mL/dk çözücü akış hızına ayarlanan cihaza şırınga ile verildi. P(2-BEF)' in ağırlıkça molekül ağırlığı (\bar{M}_w): 2039 g / mol, sayıca molekül ağırlığı (\bar{M}_n): 1157 g / mol, Polimer indeksi (PDI): 1,76 olarak bulundu.

BÖLÜM V

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1 Sonuçlar

2-BEF'in asidik ve bazik ortamda pH: 3–9 arası enzimatif oksidatif polimerizasyon reaksiyon şartları incelendi ve P(2-BEF)'in pH: 7 fosfat tamponu ve metanol çözücüsünde en yüksek verimde optimum şartları elde edildi. 2-BEF'in FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR spektroskopileriyle karakterizasyonu yapıldı. Sentezlenen P (2-(1(benzilimino)etil)fenol)'ün karakterizasyonu UV-vis, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, GPC analiz teknikleri ve tarama hızı çalışması yoluyla gerçekleştirilmiştir.

1. 2-BEF'in asidik ortamda H₂O₂ oksitleyicisi ile enzimatif oksidatif polimerizasyon reaksiyonu vermektedir.
2. 2-BEF'in bazik ortamda H₂O₂ oksitleyicisi ile enzimatif oksidatif polimerizasyon reaksiyonu vermektedir.
3. Enzimatif oksidatif polimerizasyon reaksiyonunda farklı pH tamponları (3, 4, 5, 6, 7, ve 8) ve çözücü türleri (aseton, metanol, 1,4 Dioksan) gibi parametreleri değiştirilmesi sonucunda nötr ortamda pH: 7 tamponu metanol çözücüsünde reaksiyonunun optimum şartı belirlenmiştir. Optimum reaksiyon şartı oksitleyici olarak H₂O₂ varlığında, 25 °C ve 24 saat reaksiyon süresi olarak belirlenmiştir.
4. Optimum şartlarda H₂O₂ oksitleyicisi kullanarak %75 verimle elde edilen P(2-BEF)'in \bar{M}_w : 2039 g/ mol, \bar{M}_n : 1157 g/ mol, PDI: 1,76 olarak bulunmuş ve dar molekül kütle dağılım özelliğine sahip olduğu tespit edilmiştir.

5.2 Öneriler

Enzimatif oksidatif polimerizasyon son yıllarda çok sık tercih edilen polimerleştirme yöntemleri arasında yer almaktadır.

Başlıca nedenleri;

- Polimerleştirme esnasında kullanılan enzimin, enzimatik oksidatif polimerizasyon işleminde kullanılan oksitleyiciler aromatik yapıları polimerleştirirken; ihtiyaç duyulan yüksek sıcaklık ihtiyacını ortadan kaldırması,
- Reaksiyonun oda sıcaklığında gerçekleştirilebilmesi,
- Çözelti ortamında radikalik ürün bırakmaması,
- İnsan sağlığına olumsuz etkilerinin az olması,
- Ekonomik ve kolay bulunabilir oksidant kullanımını kolaylaştırması,
- Çevre dost reaksiyonu,
- Çözünür polimer eldesi,
- Molekül ağırlığı kontrolü,
- Yüksek termal kararlılıklı polimer eldesidir.

Bu çalışma kapsamında, yeni tip fenol türevi olan 2-BEF monomerinin çevreyle dost olan enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonu incelenmiştir. Elde edilen sonuçlar diğer fenol türevlerinin de bu metodla polimerizasyon reaksiyonunun incelenebileceğini göstermiştir. Elde edilen ürünlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesi gerekmektedir. Aynı zamanda oligofenol ve türevleri yapısında fenolik hidroksil grubu içeren oligomerler olduklarından, konjuge π bağlarına sahiptirler. Fenol türevlerinin polimerleri birbirleriyle konjuge bağlarla bağlandıklarından π elektronlarının zincir bağ kayması sonucu iç enerjileri düşer ve yüksek kararlılık kazanırlar. Bu nedenle oligofenoller, paramagnetizm, yarı iletkenlik, elektrokimyasal hücrelerde kullanım ve yüksek enerji etkilerine dayanıklılık gibi özelliklere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı oligofenoller yüksek sıcaklığa dayanıklı inhibitör ve ısıstabilizatörlerin hazırlanmasında, grafit materyaller, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerin sentezinde, yapıştırıcı olarak, fotorezist ve antistatik materyal olarak kullanılabilirler. Bundan dolayı elde edilen ürünlerin cis-trans izomerizasyon deneylerinin yapılması bu polimerlerin optik veri depolama malzemesi olarak kullanılıp kullanılmayacağına dair bilgi verecektir.

Ayrıca, enzimatik oksidatif polikondenzasyon metoduyla hidrojen peroksit varlığında en temiz ve saf yapıllı oligomerler oluşur. Reaksiyonda hiçbir atık meydana gelmez. Dolayısıyla bu deneylerin gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Deniz, V., Geri Dönüşüm Dergisi, Temmuz-Ağustos-Eylül, 2008.
- [2] Green Chemistry. <http://www.rsc.org/greenchem>.
- [3] Anastas, P. T. and Warner, J. C., Green Chemistry: Theory and Practice, Oxford University Press; New York, 1998.
- [4] Anastas, P. T., Kirchoff, M. M. and Williamson, T. C., Catalysis as a Foundational Pillar of Green Chemistry, Applied Catalysis A: General, 221, 3-13, 2001.
- [5] Anastas, P. T., Williamson, T. C., Green Chemistry: An overview, 1996.
- [6] Anastas, P. T., Zimmerman, J. B., Environ. Sci. Technol., 37, 94A, 2003.
- [7] Turac, E. and Sahmetlioglu, E., Oxidative polymerization of poly4-[(4-phenylazo-phenylimino)-methyl]-phenol catalyzed by horseradish peroxidase. Synthetic Metals 160 169–172, 2010.
- [8] Oguchi, T., Tawaki, S.İ., Uyama, H., Kobayashi, S., Soluble polyphenol Macromol. Rapid Commun. 20, 401–403, 1999.
- [9] Nabid, M.R., Entezami, A.A., A Novel Method for Synthesis of Water-Soluble Polypyrrole with Horseradish Peroxidase Enzyme. Jour. of Appl. Poly. Science, Vol. 94, 254–258, 2004.
- [10] Tonami, H., Uyama, H., Kobayashi, S., Kubota, M., Peroxidase-catalyzed oxidative polymerization of m-substituted phenol derivatives. Macromol. Chem. Phys. 200, 2365–2371, 1999.
- [11] Ragimov, A. V., Mamedov, B.A. and Gasanova, S.G., New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols, Polymer International, 43 , 343-346, 1997.
- [12] Kaya, I., Bilici, A., Synthesis, characterization, thermal stability, conductivity and band gap of oligo-4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]benzoic acid. Synthetic Metals, 156: 736-744, 2006.

- [13] Ikeda, R., Sugihara, J., Uyama, H., Kobayashi, S., Enzymatic Oxidative Polymerization of 4-Hydroxybenzoic Acid Derivatives to Poly(phenylene oxide)s. *Polymer International* 47, 295-301, 2006.
- [14] Robert, J.P., Uyama, H., Kobayashi S., Jordan, R., Nuyken, O., First diazosulfonate homopolymer enzymatic polymerization, *Macromolecules. Rapid Commun.*, 24, 185, 2003.
- [15] Mohammad Reza Nabid , Ali Akbar Entezami, Enzymatic synthesis and characterization of a water-soluble, conducting poly(o-toluidine). *European Polymer Journal* 39, 1169–1175, 2003.
- [16] Kobayashi, S., Uyama, H., Takami Ushiwata, Takao Uchiyama, Junji Sugihara, Hideharu Kurioka, Enzymatic oxidative polymerization of bisphenol-A to a new class of soluble polyphenol. *Macromol. Chem. Phys.* 199, 777–782, 1998.
- [17] Mita, N., Tawaki, S., Uyama, H., Kobayashi, S., Laccase-Catalyzed Oxidative Polymerization, *Macromol. Biosci.*, 3, 253-257, 2003.
- [18] Alva, KS., Lee, TS., Kumar, J., Tripathy, SK., Enzymatically synthesized photodynamic polyaniline containing azobenzene groups, *Chem Mater.*, 10, 1270, 1998.
- [19] Robert, J.P., Uyama, H., Kobayashi, S., Jordan, R., Nuyken, O., First diazosulfonate homopolymer enzymatic polymerization, *Macromolecules. Rapid Commun.*, 24, 185, 2003.
- [20] Doi, Y., Harada, Y., Hinatsu, Y., Crystal structures and magnetic properties of fluorite-related oxides Ln(3)NbO(7) (Ln=lanthanides). *Journal of Solid State Chemistry* 18, 709-715, 2009.
- [21] Izumi, A., Nomura, R., Masuda T., Poly(p-phenyleneethhylyene) and heteroaromatic moieties containing poly(phenylene) based conjugated polymers, *Macromoleculesecules*, 34, 4342, 2001.
- [22] Ragimov, A.V., Mamedov, B.A., Mustafayeva, Sh. I., Oxidative polycondensation of 8-oxyquinoline alcoholate, *Polymer*, 30, 1851, 1989.

- [23] Uyama, H., Kobayashi, S., Enzyme-catalyzed polymerization to functional polymers. *Jour. of Mol. Catalysis B: Enzymatic* 19–20, 117–127, 2002.
- [24] Tyagi, R., Kumar, R., Pandey, M.K, Kumar, J., Parmar, V.S, Watterson A.C, Amino Acid and Poly(Ethylene Glycol) Based Self-Organizing Polymeric Systems: Chemo-Enzymatic Synthesis and Characterization. *J.Appl.Phys Science R, Part A: Pure and Applied Chemistry* 45, 957–962, 2008.
- [25] Moulay, S., Polymers with dihydroxy/dialkoxybenzene moieties. *C. R. Chimie* 12, 577-601, 2009.
- [26] Saçak, M., *Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 2004.*
- [27] Kriz, J., Starovoytova L., Trchova M., Konyushenko E.N, Stejskal J., NMR Investigation of Aniline Oligomers Produced in the Early Stages of Oxidative Polymerization of Aniline. *J. Phys. Chem. B*, 113, 6666–6673, 2009.
- [28] Gadzhiev, G.G., Kasumov, F. Kh., Seidov, M.A., Ragimov, A. V., Oxidative polymerization of 2,6-di-phenylphenol, *Doklady-Akadem.Nauk Azeb.*, 43, 8, 50, 1987.
- [29] Ragimov, A.V., Mamedov, B.A. and Gasanova, S.G., New Efficient Dielectric and Antistatic Materials Based on Oligoaminophenols, *Polymer Inter.*, 43, 343-346, 1997.
- [30] Mamedov, B.A., Vidadi, Y.A., Alieva, D.N., Ragimov, A.V., Concerning the ability of oligooxyquinoline to accumulate reversibly bound oxygen. *Polymer Inter.*, 43, 126 , 1997.
- [31] Kaya, I., Vilayetoğlu, A.R. and Mart, H., The Synthesis and Properties of Oligosalicylaldehyde and Its Schiff Base Oligomers, *Polymer.*, 42, 4859–4865, 2001.
- [32] Kaya, I., Vilayetoğlu, A.R., Synthesis and characterization of oligosalicylaldehyde graft-oligoaniline and its beginning oligomers, *J.Appl.Phys Poly. Science.*,85, 218, 2002.
- [33] Kaya, İ., Şenol, D., The Synthesis and Characterization of Oligo-2-hydroxy-1-naphthaldehyde and Its Schiff base oligomers, *J.Appl.Phys Poly. Science.*, 90, 442-450, 2003.

- [34] Kaya, İ. and Koyuncu, S., The Synthesis and Characterization of Oligo-N-4-aminopyridine, Oligo-2-[(pyridine-4-yl-imino)methyl]phenol and Its Some Oligomer–Metal Complexes, *Polym.*, 44, 7299–7309, 2003.
- [35] Yildiz, H.B., Sahmetlioglu, E., Boyukbayram, A.E., Toppare, L., Yagci, Y., Immobilization of tyrosinase and alcohol oxidase in conducting copolymers of thiophene functionalized poly(vinyl alcohol) with pyrrole, *Int. J. Biol. Macromol.* 41, 332–337, 2007.
- [36] Bayramoglu, G., Arica, M.Y., Enzymatic removal of phenol and *p*-chlorophenol in enzyme reactor: Horseradish peroxidase immobilized on magnetic beads, *Jour. of Hazar. Mater.* 156, 148–155, 2008.
- [37] Schiff H., *Ann Chem.*, 131, 118, 1864.
- [38] P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optical Effects in Molecules and Polymers.* Wiley, New York, 1991.
- [39] Menzel, H., Weichart, B., Structural investigations on LB films of "hairy rod" polymers with mesogenic groups in the side chains, *Thin Solid Films.*, 242, 56, 1994.
- [40] Wegner, G., Ultrathin films of polymers: architecture, characterization and properties", *Thin Solid Films.*, 216, 105-116, 1992.
- [41] Knobloch, H., Orendi, H., Büchel, M., Ito, S. and Knoll, W., Anisotropic alignment of a nematic liquid crystal controlled by a polarization sensitive Langmuir-Blodgett command layer, *J. Appl. Phys.*, 76, 8212, 1994.
- [42] Lytel, R., Libscomb, G.F., Stiller, M., Thackara, J.I., Ticknor, A.J., *Nonlinear Optical Effects in Organic Polymers,* Kluwer, Dordrecht, 1989.
- [43] Erdik, E., *Organik Kimyada spektroskopik Yöntemler,* Gazi Kitabevi, ANKARA