



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

AZOMETİN GRUBU İÇEREN YENİ MONOMERLERİN ENZİMATİK OKSİDATİF
POLİMERİZASYONU

YASEMİN TOPAL

Temmuz 2012

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

AZOMETİN GRUBU İÇEREN YENİ MONOMERLERİN ENZİMATİK OKSİDATİF
POLİMERİZASYONU

YASEMİN TOPAL

Yüksek Lisans Tezi

Danışman

Prof. Dr. Hüseyin YÜRÜK

Temmuz 2012

Yasemin TOPAL tarafından Prof. Dr. Hüseyin YÜRÜK danışmanlığında hazırlanan “Azometin grubu içeren yenimonomerlerin enzimatik 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

AZOMETİN GRUBU İÇEREN YENİ MONOMERLERİN ENZİMATİK OKSİDATİF POLİMERİZASYONU

TOPAL, Yasemin
Niğde Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Prof. Dr. Hüseyin YÜRÜK

Temmuz 2012, 79 sayfa

Bu çalışmada iki farklı azometin fenol türevleri yapılarından p-toluidin ve 2-hidroksibenzaldehitten 2-[(p-tolimino)metil]fenol sentezlenmiştir. Sentezlenen 2-[(p-tolimino)metil]fenol H₂O₂ oksidantı varlığında farklı çözücü (aseton, metenol, etanol, DMF, 1,4 -dioksan ve THF) ve farklı pH tamponlarında(3, 4, 5, 6, 7 ve 8) enzimatik oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları ile P-[2-(p-tolimino)metil]fenol sentezlendi. Elde edilen ürünlerin karakterizasyonları FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA/DTA, GPC ve elektriksel iletkenlik analiz yöntemleri ile yapıldı.

Anahtar Sözcükler: Enzimatik oksidatif polimerizasyon, poli-2-[p-toliiminometil] fenol, termal analiz, iletkenlik ve bant boşluğu

SUMMARY

AZOMETHINE GROUPS CONTAINING OF NEW GROUP MONOMERS ENZYMATIC OXIDATIVE POLYMERIZATION

TOPAL, Yasemin

Nigde University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor : Prof. Dr. Hüseyin YÜRÜK

July 2012, 79 pages

In this study enzymatic oxidative polymerization (EOP) the reaction of two different types of azomethine phenol derivatives p-toluidine and 2-hydroxybenzaldehyde was investigated in different solutions (acetone, methanol, ethanol, DMF, 1,4-dioxane and THF) and different pH buffers (pH 3, 4, 5, 6, 7 and 8) in the presence of H₂O₂ as the oxidant by changing parameters. Additionally the structure obtained in optimum conditions in different reaction temperature conditions were investigated. Characterization studies of products were carried out by FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, TGA/DTA ve GPC spectroscopic techniques.

Keywords: Enzymatic oxidative polymerization, poly-[2-((p-tolylimino)methyl)] phenol, thermal analysis, conductivity and band gap

TEŞEKKÜR

Tez aŐamasında ve yüksek lisans yapmamda çok büyük emekleri olan, çalıŐmamda beni yönlendiren, tecrübelerini, desteğini ve manevi yardımını hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam sayın Prof. Dr. Hüseyin YÜRÜK' e en içten saygı ve teŐekkürlerimi bir borç bilirim.

Ayrıca tezimin deneysel çalıŐmaları sırasında gerek malzemelerin hazırlanmasında, sentezlenmelerinde ve analizlerinde bana daima yardımcı olan ve gerekse bu çalışma boyunca yardımını esirgemeyen Doç. Dr. Ertuğrul ŞAHMETLİOğLU' na yardımlarından dolayı teŐekkürü bir borç bilirim.

Tez aŐamasında gösterdiği ilgi ve yardımlarından dolayı ayrıca Yrd. Doç. Dr. Ersen TURAÇ' a teşekkür ederim.

Son olarak, özellikle hayatım boyunca her koŐulda maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen ve üzerimde çok büyük emekleri olan canım aileme teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

ÖZET	iii
SUMMARY	iv
TEŞEKKÜR.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	x
KISALTMA VE SİMGELER.....	xii
BÖLÜM I. GİRİŞ.....	1
BÖLÜM II. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR	4
BÖLÜM III. GENEL BİLGİLER	11
3.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler	11
3.2 Polimerlerin Sentezi.....	12
3.2.1 Basamaklı polimerizasyon	13
3.2.2 Katılma (zincir) polimerizasyonu	17
3.2.3 Radikalik katılma reaksiyonu	19
3.3 Oligomer	21
3.4 Oligofenoller	21
3.6 Molekül Ağırlığı.....	25
3.6.1 Polimerizasyon derecesi.....	27
3.6.2 Polimerlerin ısı özellikleri.....	27
3.6.3 Polimerlerin ısı (termal) analizleri.....	30
3.6.5 Enzimatik oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları	31
3.7 Azometin Bileşikleri.....	32
3.7.1 Azometin bileşikleri hakkında genel bilgiler	32
3.7.2 Azometin spektroskopik özellikleri.....	33

3.7.3 Schiff bazları	34
3.7.3.1. Schiff bazları sentezi	35
BÖLÜM IV. MATERYAL VE METOD	37
4.1. Materyal	37
4.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler	37
4.1.2 Kullanılan alet ve cihazlar	38
4.2 Metod	39
4.2.1 2-[(p-tolilimino)metil]fenol' ün (2-PMP) schiff bazının sentezi.....	39
4.2.2. 2-[p-toliiminometil]fenol (2-PMP)' nin H ₂ O ₂ ile enzimatik oksidatif polikondenzasyonu	40
BÖLÜM V. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	41
5.1 P-(2-PMP)' nin Yapı ve Özellikleri	41
5.1.1 2-PMP ve P-(2-PMP)' nin çözünürlük özellikleri.....	42
5.2 Sentezlenen Maddelerin UV-Vis Spektrumları.....	42
5.2.1 2-[p-toliiminometil]fenol' ün UV-Vis spektrumu	43
5.3 Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları	44
5.3.1 2-[p-toliiminometil]fenol' ün FT-IR spektrumu.....	44
5.3.2 Poli-[(2-p-toliiminometil]fenol' ün FT-IR verileri	46
5.4 Sentezlenen Maddenin ¹ H-NMR Spektrumları.....	47
5.4.1 2-[(p-toliimino)metilfenol]' ün ¹ H-NMR spektrumu	47
5.4.2 Poli-(2-(p-toliiminometil))fenol'ün ¹ H-NMR spektrumu.....	48
5.5 Sentezlenen Maddenin ¹³ C-NMR Spektrumu.....	50
5.5.1 2-[p-toliiminometil]fenol'ün ¹³ C-NMR spektrumu.....	50
5.5.2 P-(2-PMP)' nin ¹³ C-NMR spektrumu	52
5.6 P-(2-PMP)' nin Termogravimetrik analiz eğrisi.....	53
5.6.1 Sentezlenen polimerin elektriksel iletkenliğinin incelenmesi	54

5.6.2 P-(2-PMP)' nin moleköl ağırlığı çalışması	56
5.6.3 P-(2-PMP)' nin tarama hızı çalışması.....	56
BÖLÜM VI. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	58
6.1 Sonuçlar	58
6.2 Öneriler	60
KAYNAKLAR	61

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 3.1 Termal analiz yöntemleri	31
Çizelge 5.1 2-[(p-toliimino)metil fenol] 'ün EOP reaksiyonları.....	42
Çizelge 5.2 2-PMP ve P-(2-PMP)' nin çözünürlük özellikleri	42
Çizelge 5.3 2-PMP' nin FT-IR verileri.....	45
Çizelge 5.4 P-(2-PMP)' nin FT-IR verileri.....	46
Çizelge 5.5 2-PMP' nin ¹ H-NMR verileri	48
Çizelge 5.6 P-(2-PMP)' nin ¹ H-NMR verileri	49
Çizelge 5.7 2-(PMP)' nin ¹³ C-NMR verileri.....	51
Çizelge 5.8 P-(2-PMP)' nin ¹³ C-NMR verileri	52

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1. Oligorezorsinol'ün sentezi	7
Şekil 2.2 Polikardol' ün enzimatik oksidatif polimerizasyonu	7
Şekil 2.3 O-Metoksi fenol' ün enzimatik oksidatif polimerizasyonu	8
Şekil 2.4 Enzim katalizli oksidatif polimerizasyon ile polifenollerin sentezi	9
Şekil 2.5 Cu5PHAZOSALOPHEN(II) nin yapısı.....	10
Şekil 3.1 Kondenzasyon tepkimesi ile etil asetat oluşumu.....	14
Şekil 3.2 Etilen glikolden kondenzasyon tepkimesi sonucu oluşan etilen glikol diasetat	14
Şekil 3.3 Yüksek mol kütleli poliesterin genel sentezi	15
Şekil 3.4 Kondenzasyon tepkimesi ile poliester sentezi.....	16
Şekil 3.5 İki farklı fonksiyonel grubu birlikte taşıyan monomerin kondenzasyon tepkimesi ile polimer oluşumu	16
Şekil 3.6 Molekül ağırlığının reaksiyon zamanına bağlı değişimi.....	18
Şekil 3.7 Benzoil peroksit' in bozulması ile oluşan benzoiloksi radikali.....	19
Şekil 3.8 Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi.....	20
Şekil 3.9 Oligomer sentezi.....	21
Şekil 3.10 Bazik ortamda fenolün iyonlaşmasıyla meydana gelen fenolat iyonu	22
Şekil 3.11 Fenolat iyonundan fenoksi radikalinin oluşumu	23
Şekil 3.12 Fenoksi radikallerinden difenol oluşumu.....	23
Şekil 3.13 Fenoksi radikallerinden meydana gelen mezomer oluşumları.....	23
Şekil 3.14 Difenoller oksitlenmesinden fenolilfenoksi radikalleri oluşumu	24
Şekil 3.15 Oligofenol oluşumu	24
Şekil 3.16 Mol kütlesi türlerinin büyüklük ilişkisinin mol kütlesi dağılım eğrisi üzerinde gösterimi.....	26
Şekil 3.17 Molekül ağırlığı hesaplamada uygulanan yöntemler.....	27

Şekil 3.18 Amorf ve yarı-kristal polimerlerde ısı geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri	29
Şekil 3.19 Amorf, yarı-kristal ve tam kristal maddelerin sıcaklıkla özgül hacimlerindeki değişimi	30
Şekil 3.20 Schiff bazlarının oluşum mekanizması	35
Şekil 3.21 Schiff bazlarının sentezi	36
Şekil 4.1 2-Hidroksibenzoik asit(2-HBA)	37
Şekil 4.2 p-toluidin	37
Şekil 4.3 2-[(p-tolilimino)metil]fenol' ün (2-PMP) schiff bazının sentezi	40
Şekil 4.4 2-[(p-toliiminometil)]fenol' ün sentezi	40
Şekil 4.5 Poli-[2-(p-toliiminometil)fenol]' ün sentezi	41
Şekil 5.1 2-PMP' nin UV-Vis spektrumu	43
Şekil 5.2 P-(2-PMP)' nin UV-Vis spektrumu	44
Şekil 5.3 2-PMP' nin FT-IR spektrumu	45
Şekil 5.4 P-(2-PMP)' nin FT-IR spektrumu	46
Şekil 5.5 2-PMP' nin ¹ H-NMR spektrumu	47
Şekil 5.6 P-(2-PMP)' nin ¹ H-NMR spektrumu	49
Şekil 5.7 2-(PMP)' nin ¹³ C-NMR spektrumu	51
Şekil 5.8 P-(2-PMP)' nin ¹³ C-NMR spektrumu	52
Şekil 5.9 2-PMP' nin EOP reaksiyonunun önerilen yapısı	53
Şekil 5.10 P-(2-PMP)' nin termogravimetrik analiz eğrisi	54
Şekil 5.11 P-(2-PMP)' nin elektriksel iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi	54
Şekil 5.12 P-(2-PMP)' nin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltmetre çalışması ..	56

KISALTMA VE SİMGELER

ACN	Asetonitril
AIBN	Azobisisobütironitril
¹³ C-NMR	Karbon Nükleer Magnetik Rezonans
DCM	Diklorometan
DMF	Dimetilformamit
DSC	Diferansiyel Taramalı Kalorimetri
TGA/DTA	Termogravimetrik Analiz
DMSO	Dimetilsülfoksit
FT-IR	Fourier transform infrared spektrometresi
2-PMP	2-[(p-toliimino)metil]fenol
HRP	Horseradish peroksidaz
¹ H-NMR	Proton Nükleer Magnetik Rezonans
\bar{M}_n	Sayıcı Ortalama Molekül Ağırlığı
\bar{M}_v	Viskozite Ortalama Molekül Ağırlığı
\bar{M}_w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
EOP	Enzimatik oksidatif polikondenzasyon
PDI	Heterojenlik İndisi
SBP	Soybean peroksidaz
SPS	Stiren-bütadien kauçuğu
T _e	Polimerin Erime Sıcaklığı
T _g	Polimerin Camsı Geçiş Sıcaklığı
UV-Vis	Ultraviyole-görünür bölge
2-HBA	2-hidroksibenzaldehit
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi

BÖLÜM I

GİRİŞ

Enzim tarafından katalizlenen polimerizasyon, polimer sentezi için son yıllarda sıkça çalışılmaktadır. Poliaromatiklerin enzimatik sentezi, katalist olarak oksidoredüktazlar kullanılarak fenol ve anilin türevlerinin oksidatif polimerizasyonu tarafından gerçekleştirilmektedir ve polifenollerin enzimatik sentezi geniş bir şekilde araştırılmaktadır. Yüksek verimde ürünler veren çeşitli fenol türevleri, oksidatif olarak yeni bir fonksiyonel grup üretmek amacıyla optimum şartlar altında peroksidaz katalisti tarafından oksidatif olarak polimerize edilmektedir [1,2]. Enzimatik olarak sentezlenen polifenoller genellikle fenilen ve oksifenilen birimlerinden oluşur ve kullanılan oksidantların basit yapılı, ucuz ve kolay bulunabilir olması, reaksiyon ürünlerinin reaksiyon karışımından kolay ayrılması, polimerlerin yüksek termal kararlılığı ve toksik kimyasalların kullanılmaması nedeniyle sıkça kullanılmaktadır [3]. Polimerin yapısı, molekül ağırlığı değiştirilerek kontrol edilebilir [4]. Enzimatik oksidatif polimerizasyon (EOP) elektronik ve optik olarak aktif polimerler araştırılmaktadır. EOP yönteminde polikondenzasyon genellikle sulu asidik ya da bazik ortamlarda yürütülür [5,6].

Polifenoller her molekülde birden fazla fenol grubunun bulunduğu bileşiklerdir. Polifenoller genelde bitkilerde bulunur ve bitkilerin renklenmelerinden, örneğin sonbahardaki yaprak renklerinden sorumludurlar. Antioksidan polifenollerin serbest radikal üretimi artışını azaltmalarından dolayı kardiyovasküler hastalık ve kanser risklerini de azalttığına dair bulgular vardır. Ayrıca, ağır ve radyoaktif metalleri şelatlama konusunda polifenoller oldukça etkilidir. Diğer deyişle polifenoller çeşitli reaktif oksijen türlerini hücrelerden uzaklaştırarak metabolizmayı zinde tutarlar. Reaktif oksijen türleri olarak serbest oksijen, peroksinitrit ve hidrojen peroksit sayılabilir. Reaktif oksijen türlerini yok etmek insan için birçok fayda sağlayabilmektedir ve bu türler iyon taşıma sistemiyle beraber oksidatif sinyallemede rol oynamaktadırlar [7,8].

Oligofenoller ve türevleri antimikrobiyal aktivite ve antistatik, paramagnetizma, yarı iletkenlik, elektrokimyasal hücre ve yüksek enerjiye karşı dayanıklılık gibi birçok yararlı özelliklere sahiptirler. Endüstriyel alanda bu özelliklerinden dolayı oligofenoller yüksek sıcaklığa dayanıklı kompozitlerin, epoksi oligomer ve blok kopolimerlerin, yapıştırıcıların, fotoresist ve antistatik materyallerin hazırlanmasında

kullanılmaktadırlar. Oligofenollerin halojenli türevleri ateşe dayanıklı materyallerin üretiminde kullanılabilirdiği gibi Schiff bazı türevli oligofenoller de antimikrobiyal madde olarak kullanılabilir. Ayrıca konjuge bağlı oligofenoller yarı iletkenlik özellik gösterirler ve elektronik, opto-elektronik, fotokromik gibi maddelerin hazırlanmasında kullanılabilirler. Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($-C=N$) olarak da bilinmektedir. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur [9].

Azometin grubu fenol türevlerinin enzimatik oksidatif polimerizasyon yoluyla sentezlenmektedir ve azometin fenol türevi polimerleri yeni tip fotokromik özelliği taşıdığı düşünülmektedir [10]. Bu metod azofenol ve azobenzen türevlerinin polimerizasyonunda da kullanılmaktadır. Azo bileşiklerinin ilk sentezlenen üyesi azobenzendir ve azobenzen, Mitscherlich tarafından nitrobenzenin metil alkollü ortamda sodyum hidroksit ile etkileştirilmesi sonucu elde edilmiştir. İndirgen olarak sodyum amalgamı, sodyum alüminyum hidrür, sodyum sülfid veya D-glukoz kullanılmıştır. Bakır tuzları ile katalizlenmiş diazonyum tuzlarından azo benzenlerin sentezi için çok sayıda çalışma yapılmıştır. Azobenzenlerin, ışığa duyarlı kromoforlardır ve UV ışığının bu moleküllerin absorpsiyon davranışları üzerinde kuvvetli bir etkisi olmasından dolayı, bu ışık altında moleküller cis-trans izomerlerini oluştururlar. Ayrıca azobenzenlerin optik bellekler ve bilgi transdüörleri için üretilecek yeni malzemelerde kullanılmasını sağlamaktadırlar. Böyle moleküllerin başarılı bir şekilde kullanılabilmesi için gerekli işlevselliğe sahip olması gerekmektedir. Böylece, bu maddelerin kullanılabilmesi için ince tabaka yada film şeklinde bulunabilmesi gereklidir ve para konumunda $-CN$, $-CH_3O$, $-SO_3$ ve $-COOH$ gruplarını içeren homopolimerler, enzim katalizli polimerizasyonda hazırlanabilmektedir.

Fenollerde ve aromatik aminlerde halkaya bağlı metil grubunun bulunması bileşiğin kenetlenme aktivitesini artırırken, nitro ve sülfü gruplarının varlığı aktivitenin azalmasına neden olmaktadır. Aynı zamanda böyle gruplar fenol- fenolat dengesini anyon tarafına kaymasına neden olmaktadır. Bu olay aromatik halka karbonları üzerindeki elektron yoğunluğunun azalması sonucu oluşmaktadır [10-11]. Genellikle

kenetlenmeler hidroksil grubu için para konumundan gerçekleşmektedir.

Çalışmanın amacı şu şekildedir;

- i. Konjuge bağ yapısına sahip Schiff bazı türevli polifenoller olan ve Poli-2-[(p-toliimino)metil]fenol' ün sentezi ve optimum reaksiyon şartlarını belirlemek,
- ii. Sentezlenen bu polimerlerin termal, elektrokimyasal, optik ve elektriksel özellikler gibi fiziksel özelliklerinin belirlemek,
- iii. Elde edilen ürünlerin karakterizasyon işlemleri FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, TGA/DTA, GPC ve elektriksel iletkenlik cihazlarıyla yapıp, literatüre enzimatik oksidatif polimerizasyon yöntemiyle yapılmış malzemeler olarak kazandırmaktır.

BÖLÜM II

ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Kurisawa ve arkadaşları katezinin bir polar organik çözücü ve tampon içeren bir karışım içerisinde flavonoid türevli polimerinin enzimatik polimerizasyonunu gerçekleştirmişlerdir. Akrilamidlerin polimerizasyonu için katalist olarak kullanılan Myceliophthora laccase'ın polimerizasyon için yüksek katalitik aktivite gösterdiğini bulmuşlardır. Aseton çözücüsü ve pH: 5 tampon karışımında kullanarak asetat tamponunun etkinliği arttırıldığını ve bu seçici şartlar altında DMF çözücülü polimer en iyi ürün elde edildiğini ispatlamışlardır. Ürün parametlerinin reaksiyon etkileri, çözünülebilirlik ve polimerin molekül ağırlığı sistematik olarak araştırmışlardır. Polimerin radikal özelliklerini ESR spektroskopisi aracılığı ile tespit etmişlerdir. Polimerin önemli derecede süperoksit aktivite özelliği gösterdiğini ispatlamışlardır [12].

Chen ve arkadaşları lipaz katalisti tarafından immobilize edilen ortamda 1,4-dioksan-2-bir' in polimerizasyonu enzim miktarı ve reaksiyon sıcaklığının bu polimer üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Hem monomerin dönüşümü hemde poli (1,4-dioksan-2-bir)' in sayıca molekül ağırlığının enzim miktarına bağlı olduğunu ve polimerleşmenin maksimum 80 °C' de olduğunu belirtmişlerdir. Polimerizasyonun başlangıcında su moleküllerinin başlatıcı olarak davrandığını gözlemlemişlerdir. Reaksiyonun linear kondenzasyon oluşturduğu ve zamanla reaksiyon içerisinde su açığa çıkardığını ifade etmişlerdir. Aşırı suyun zincir oluşumu sırasında açığa çıkmış bölünme aracı olabileceğini düşünmektedirler. Elde ettikleri poli (1,4-dioksan-2-bir)' in 58,000 gibi yüksek molekül ağırlığında olduğunu tespit etmişlerdir [13].

Mita ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada fenol ve türevlerinin organik çözücülerde laktaz katalizi aracılığıyla gerçekleştirdikleri enzimatik oksidatif polimerizasyonunu göstermişlerdir. Lakkazın etkisini Pycroporus coccineus bitkisini kullanarak türetmişlerdir ve karışımın fenilen ve oksifenilen kısımları oluşurken polifenol üretimlerinin polimerizasyonu içerdiğini, polimerin kısmi oranları çözücü ve monomer substituentlerinin seçiciliğini içerebileceğini belirtmişlerdir [14].

Kobayashi ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada Bisfenol'ün enzimatik oksidatif polimerizasyonu organik çözücülerde Horseradish Peroksidaz ve Soybean Peroksidaz (HRP ve SBP)' ı peşpeşe kataliz olarak kullanarak yürütmüşlerdir. SBP ile

katalizlenen polimerizasyonunu metanol çözücüsünde ve pH: 7 fosfat tamponunda gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen polimer aseton, metanol, N,N-dimetilformamid ve dimetil sülfoksit gibi polar çözücülerde kolayca çözüldüğünü, fakat kloroform, dietileter ve suda çözünmediğini göstermişlerdir. NMR ve IR analizleri polimerin başlıca fenilen ve oksifenilen kısımlarından oluştuğunu belirtmişlerdir. Enzimin çeşitli etkileri ve çözücü yapıları polimerin molekül ağırlığı ürünleri bakımından sistematik olarak araştırmışlardır. Polimerin temel davranışları çözünemeyen ürünleri, sıcaklık eğrileri ve ürünlerin termal özellikleri başlangıç polimerinin molekül ağırlıklarından oluştuğunu öne sürmüşlerdir. Basit polifenolün çapraz bağlı reaksiyonu epoksi reçinesiyle çözünemeyen polimer materyali yüksek termal denge gösterdiğini belirtmişlerdir [15].

Nabid ve arkadaşları, suda çözünebilir iletken poli(o-toluidin) (POT)' i sülfonatlanmış polistiren varlığında (SPS) HRP enzimiyle polimerize etmişlerdir ve elde ettikleri POT/SPS kompleksinin elektriksel iletkenlik gösterdiğini ispatlamışlardır ve POT' un emeraldin tuz formunun oluştuğunu göstermişlerdir. Polimerin elektrokimyasal yapısını, davranışını tarama hızı çalışması ve FT-IR ile incelemişlerdir. [16].

Young-Jin Kim ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada fenolün peroksidazla katalizlenmesini oksidatif polimerizasyon ile açıklamışlardır. Poli(etilenglikol) monododesil eterin sulu ortamda gerçekleştiğini göstermişlerdir ve fenolün polimerizasyonunu UV-Vis ölçümleri ile kanıtlamışlardır. Reaksiyon esnasında, bir kompleks polimerin ve Poli(etilenglikol) monododesil eterin sonuçta çıktığını belirtmişlerdir. Poli(etilenglikol) monododesil eterin miktarı Poli(etilenglikol) zincirlerinin polimerizasyonu güçlü bir şekilde etkilediğini açıklamışlardır. Poli(etilenglikol)' ün, Poli(etilenglikol) monododesil eterin polimerizasyonunun kısmi seçiciliğini önemli derecede arttırdığını ve fenilen kısımlarının yaklaşık % 90' a kadar kapattığını belirtmişlerdir. FT-IR, DSC ve XRD analizleri ile polifenol ve Poli(etilenglikol) monododesil eterin hidrojen sınır etkileşimlerinin olduğunu açıklamışlardır [17].

Kenneth ve arkadaşları organik bir çözücüde gerçekleştirilen enzim katalizli reaksiyon tarafından fenol türevlerinin serbest radikal polimerizasyonunu incelemişlerdir. Molekül ağırlığının 1000-3000 arasında değişiklik gösterdiğini, ortamdaki reaksiyon bileşenlerinin ve çözünürlük parametreleri kullanılarak molekül ağırlığı üzerindeki

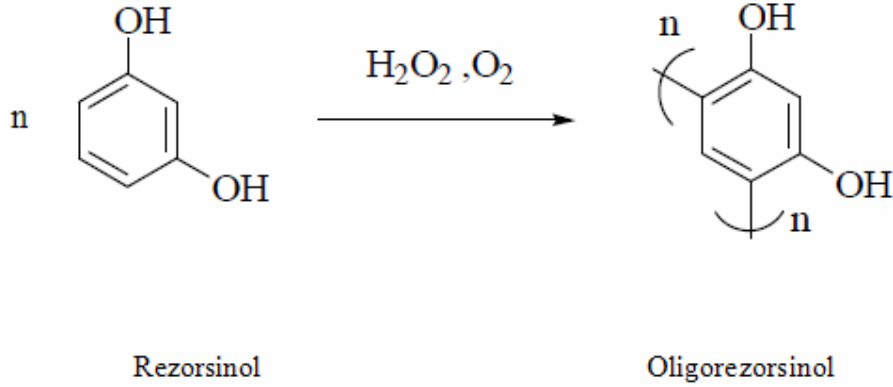
etkisini çalışmışlardır. Polimerlerin yapısal karakterizasyonunu ^{13}C -NMR, UV-Vis, FT-IR ile yapmışlardır [18].

El-Kaoutit ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada polipirolün nano-karakterizasyonu HRP enzimi olmaksızın ve pirol grafit başlangıcını araştırmışlardır. Atomik güç mikroskopisi (AFM), hücre elektrotu ve potansiyel kontrollünü (ECAFM) göstermişlerdir. Polipirolün elektro-sentezini dönüşümlü voltmetre ile incelemişlerdir ve polipirolün nanopartiküllerini de benzer şekilde araştırmışlardır. HRP' nin elektro-immobilizasyonu bu zayıf film üzerinde bir sabit potansiyelde yapmışlardır. Homojen olmayan kısımları ve özel kısımlarını farklı tarama hızlarında film üzerinde incelemişlerdir. Polipirolün yüzey taramalarının parametreleri ve elektro-immobilizasyonu incelendiğinde, polipirolün iletken polimer özellik gösterdiğini açıklamışlardır [19].

Fukuoka ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada pozitif fotodirence bağlı enzimatik oksidatif polimerizasyon ile sentezlenen polifenol geliştirmişlerdir. Polifenolden oluşan zayıf fotodirenç özelliği gösteren film ve diazokinon türevi epoksi reçinelerini UV ışınlarına maruz bırakmışlardır. Polifenoller, farklı bisfenol monomeleri ile kıyaslandığında fotodirencinin yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Hassaslık polifenol yapılarının zincirlerinde kontrol edilebileceğini dahası mevcut fotodirenç gösterebileceğini belirtmişlerdir [20].

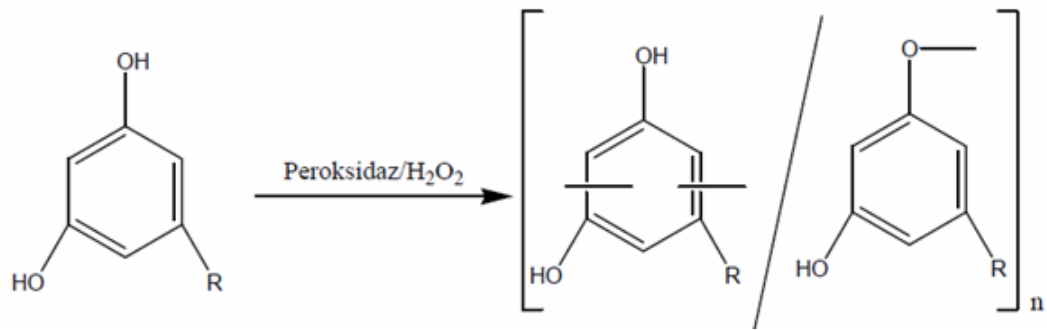
Uyama ve arkadaşlarının yapmış olduğu çalışmada glikozla divinil asit ester dikarboksilik'in lipaz katalizli polimerizasyonunu göstermişlerdir. Vinil esterlerin polimerizasyonu için divinil asetat ve divinil adipat kullanmışlardır. *Candida antactita*, *Mucormiehei*, *Pseudomonascepacia* ve *P.Fluorescen'* den lipaz türetmişlerdir. Mevcut polimerizasyonda yüksek katalitik aktivite gösterebileceğini, bunun çözücü etkisi, reaksiyon sıcaklığı ve enzim miktarına bağlı olabileceğini sistematik olarak araştırmışlardır. Divinil adipate, 1,4 bütandiol ve *P.cepacialipase'* in birleşimi sonucu polimer ürününün en yüksek molekül ağırlığı divinil sebasatın divinil adipatından daha yüksek olduğunu belirtmişlerdir. Alkilglükolün metilen zincir uzamasının aynı zamanda polimerizasyon davranışını da etkilediğini belirtmişlerdir. Divinil sebasatın, cis-2-butire-1,4 diol ve 2-bütül-1,4-diol enzimatik polimerizasyonu ile sonuçlandığını açıklamışlardır [21].

İbragimov ve arkadaşları, Resorsinol'ün H_2O_2 ve hava oksijeniyle oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu sonucu Şekil 2.1' de gösterildiği gibi oligorezorsinol sentezlenmiştir [22].



Şekil 2.1 Oligorezorsinol' ün sentezi

Kato ve arkadaşları ilk kez kardol türevlerinin enzimatik oksidatif polimerizasyonunu eşit karışımda ter-bütanol çözücüsü ve pH: 7 tamponunda coprinus cinereus (CiP) enzim ile gerçekleştirmişlerdir. Polimerin molekül ağırlığını 5600 g/mol, PDI: 2,6 reaksiyonun verimini % 66 olarak bulmuşlardır. Polikardonol' ün molekül ağırlığının H_2O_2 katalizine ve reaksiyon süresine bağlı olduğunu gözlemlemişlerdir. Polikardol' ün termal sıcaklığının 400 °C'de tamamen bozunduğu % 10 kalıntısının 178 °C'de olduğunu tespit etmişlerdir ve polimerizasyon Şekil 2.2' de verilmiştir [23].



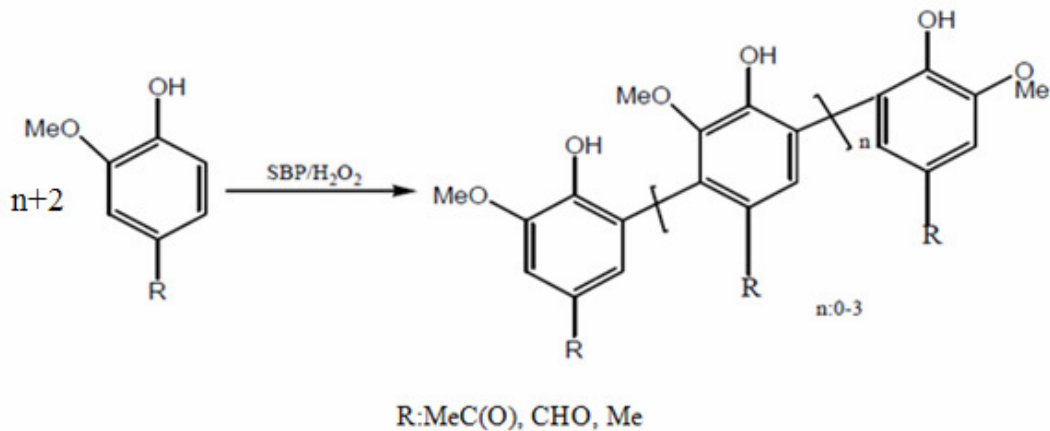
Şekil 2.2 Polikardol' ün enzimatik oksidatif polimerizasyonu

D'Alelio ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarda tereftaldehit ile alifatik diaminlerden elde edilen konjuge olmayan poliiminlerin azot atmosferinde yaklaşık 300 °C'ye kadar, hava atmosferinde ise 250 °C'ye kadar kararlı olduklarını göstermiştir. Aromatik

poliiminlerin ise daha yüksek ısısal kararlılıkla azot atmosferinde 500-550 °C, hava atmosferinde ise 430-480 °C' ye kadar kararlı olduklarını gözlemlemiştirler [24].

Simionescu' nun yaptığı bir çalışmada elektrokimyasal oksidasyon yönteminde ince film halinde polimerlerin hızlı ve basitçe elektrot yüzeyinde sentezlenebilmesi, polimerizasyon hızı ve aktif merkez konsantrasyonunun kontrolü yöntemi avantajlı hale getirdiği vurgulanmıştır. Azometin bağı içeren monomerlerin kimyasal polimerizasyonunda $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, $\text{FeCl}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, susuz FeCl_3 ve $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ gibi bir çok inorganik oksidantın kullanıldığı, bunlardan ilk ikisinin düşük oksidasyon potansiyeli nedeniyle (Ag/Ag^+ elektroda karşı yaklaşık 0,8eV) sadece pirol monomerlerini polimerleştirebildiği, tiyofen türevlerinin daha güçlü oksidantlara ihtiyaç duyduğunu belirtmişlerdir. Ayrıca poliiminlerin ısısal özellikleri, opto-elektronik özellikleri, elektriksel ve mekaniksel özellikleri gibi nitelikleri incelemişler ve poliazometinlerin konjuge bağ sistemine sahip olmaları nedeniyle elektriksel iletkenlik gösterdikleri ifade etmişlerdir [25].

Moulay tarafından yapılmış olan çalışmada o-metoksifenol' ün enzimatik oksidatif polimerizasyonunu Soybean Peroksidaz (SBP) enzim kataliziyle gerçekleştirmişlerdir ve elde etmiş olduğu polimerin molekül ağırlığını \bar{M}_w : 108,000 polimer indeksini PDI: 1,06 olarak bulmuştur ve oksidatif polimerizasyon reaksiyonu Şekil 2.3' de verilmiştir [26].

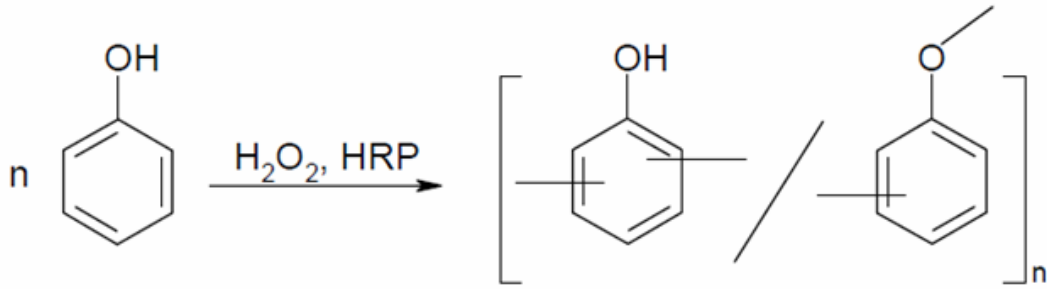


Şekil 2.3 O-Metoksi fenol' ün enzimatik oksidatif polimerizasyonu

Tonami ve arkadaşları peroksidazla katalizlenen m-substitue fenolün oksidatif polimerizasyonunu su ile karışabilen organik çözücünün varlığında gerçekleştirmişlerdir ve m-kresol' ün polimerizasyonunda kataliz olarak HRP enzimini kullanmışlardır. HRP ile katalizlenen m-kresol' ün polimerizasyonu metanol ve fosfat pH: 7 tamponunun eşit karışımında en yüksek ürünü verdiğini belirtmişlerdir. Bu ürünün polar çözücülerde (metanol, aseton, DMF ve DMSO) gibi çözücülerde kolayca çözünebildiğini gözlemlemişlerdir. m-substitue monomerinin polimerizasyon davranışları önemli ölçüde enzim çeşidine bağlı olduğunu rapor etmişlerdir. SBP enzimi kullanıldığı polimerin molekül ağırlığını arttırdığını ancak HRP enzim kullanıldığı polimerin molekül ağırlığını arttırmadığını ifade etmişlerdir [27].

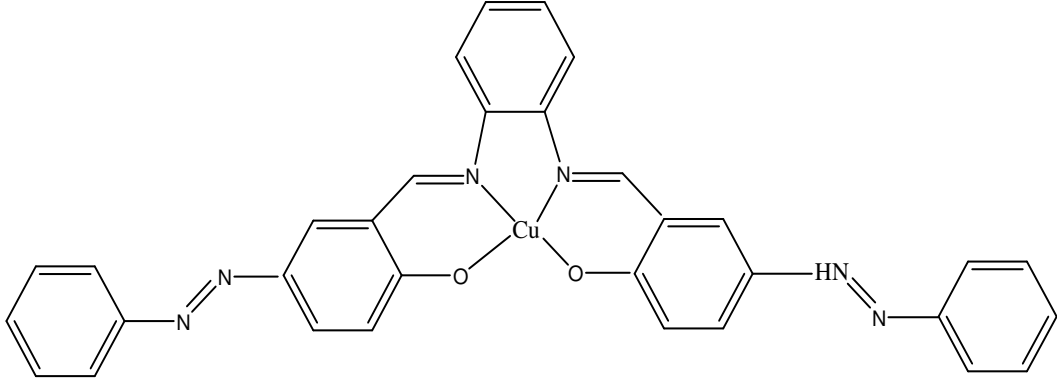
Alva ve arkadaşları, EOP ile azo grubu bağlı polimerler hazırlamışlardır. Bu çalışmalar 4, 4- diaminoazobenzen yeni bir fotodinamik polimer vermiştir. 2001 yılında Liu ve arkadaşları, EOP kullanarak azofenol homopolimerleri sentezlemişlerdir [28].

EOP'nin öncülerinden biri olan Kobayashi ve arkadaşları, 1,4-dioksan/ tampon çözeltide fenollerin EOP' sinin yeni bir çeşit fenol reçine grubu oluşturduğunu bulmuştur. Şekil 2.4' te görüldüğü gibi hazırlanan polifenol, TGA sonuçlarına göre 350 °C' nin üstünde yüksek kararlılık gösterdiği rapor edilmiştir [29].



Şekil 2.4 Enzim katalizli oksidatif polimerizasyon ile polifenollerin sentezi

Khandar ve arkadaşları, Di veya triaminler ile 5-fenilazo salisilaldehitin kondenzasyonu sonucu Schiff bazlarını sentezlemişler. Ligandların Cu(II) iyonu ile komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen Cu(II) iyonu ile kompleksleri Şekil 2.5' te verilmiştir. Ligandların ve komplekslerin yapısını UV- Vis, FT- IR, X- Ray ve elementel analiz ile karakterize etmişlerdir [30].



Şekil 2.5 Cu5PHAZOSALOPHEN(II) nin yapısı

Ikeda ve arkadaşları 4-hidroksibenzoik asit türevlerinin enzimatik polimerizasyonunu oksitleyici kullanarak farklı organik çözücülerde ve oda sıcaklığında sentezlemiştir. Çalışmada 4-hidroksibenzoik asit, 3,5-dimetoksi-4-hidroksibenzoik asit ve 3,5-dimetil-4-hidroksibenzoik asit kullanmışlardır. Devamında adı geçen üç monomeri, HRP enzimi kullanarak poli (1,4-oksifenilen) enzimatik oksidatif polimerizasyonu yapmak amacı ile kullanmışlardır. Katalizör olarak Soybean ve Coprinus cinerius peroksidazları, Pycnopus coccineus ve Myceliophthore laccases polimerizasyon için uygun olduğunu belirtmişler ve 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 pH: 7 fosfat tamponunda, asetonun çözücü olarak kullanıldığı ortamda gözlemlemişlerdir [31].

BÖLÜM III

GENEL BİLGİLER

3.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimerler hayatımız için yaşamsal önemi olan büyük moleküllerdir. Vücudumuzda bulunan polimerler, protein ya da enzimler gibi biyolojik kimyasallar iken bitkilerde bulunan polimerler ise selüloz ya da nişasta gibi moleküllerdir. Ancak gündelik hayatta en çok duyulan ya da bilinen polimerler plastikler ve kauçuklardır [32].

Polimerin ne demek olduğunu açıklarken monomer ve polimer terimlerini beraber açıklamak daha doğru olur. Monomer, birbirine kovalent bağlarla bağlanarak daha büyük moleküller oluşturabilen küçük bir moleküldür. Polimer ise birden çok monomerin birbirine kovalent bağlarla bağlanması sonucu oluşan büyük moleküldür (makro-molekül). Zaten polimer kelimesinin kökünü incelediğimizde, poly çok anlamına gelir ve meros küçük parça demektir. Monomerlerin birbirleriyle bağlanarak polimer oluşturduğu kimyasal reaksiyona “polimerizasyon” adı verilir. Çok sayıda monomerin oluşturduğu uzun polimer molekülü bir zincire benzediği için, polimer zinciri olarak da adlandırılır. Hatta polimer molekülü yerine polimer zinciri terimini kullanmak çok yaygındır. Polimer molekülü boyunca peşpeşe bağlanarak zincirin ana iskeletini oluşturan kısma “ ana zincir” denir. Ana zincir genellikle karbon-karbon bağlarından oluşan bir iskelet oluştursa da oksijen gibi başka atomlar içeren ana zincirler de mevcuttur. Polimer ana zinciri yerine kullanılan polimer omurgası terimi de oldukça yaygındır [33].

Polimerin zincirinin sadece düz bir ana zincirden oluşmadığı durumlar da vardır. Ana zincirdeki atomlara bağlanan ve zincirden ayrı başka bir kısa yan molekül oluşturan kısımlara yan gruplar adı verilir. Birçok polimer farklı yan gruplara sahip monomerlerden sentezlenir. Polimer zincirinin üzerindeki yan gruplar, gruptaki molekülün büyüklüğüne, esnekliğine ve fiziksel kuvvet etkileşimlerine göre polimerin fiziksel hali ve mekanik özellikleri başta olmak üzere, bütün fiziksel özelliklerini etkiler. Polimerik maddeler için ileri sürülen uzun zincir kavramı bu maddeler kimyasının ve fiziğinin hızla gelişmesine uygun bir çıkış noktası sağlamıştır.

Doğal polimerik maddeler, yiyeceklerin, giyeceklerin, yapı ve taşıt malzemesinin temel öğesidir. İnsanın günlük gereksinimleri ya da yararlandığı hemen hemen tüm maddeler, doğal organik ürünlerden sağlanır. Ağaç, et, kâğıt, yün, deri, pamuk, ipek, kauçuk gibi günlük yaşıntıda kullandığımız bu maddelerden çokça örnek verilebilir. Bu tür maddelerin temeli olan doğal organik polimerler: selüloz, lignin, reçine, nişasta, proteinler v.b. gibi bileşikler canlı evrenin ürünleri olup yapıları son derece karmaşık moleküllerden oluşmuştur. Moleküllerin büyük ve karmaşık oluşu bu maddelerin son derece değişik ve üstün özellikler göstermelerine yol açarlar. Sentetik (yapay) polimerlere örnek olarak; plastikler, fiberler, elastomerler, reçineler, yapıştırıcılar verilebilir.

1930' lardan başlamak üzere, özellikle II. Dünya Savaşı' ndan sonra, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenir. Bunun nedeni, polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerinin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanımına sunulmasıdır. Temel yapıları polimer olan bu malzemelerin, insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzdede hızla sürmektedir. Örneğin, Kevlar ve Nomex karışımından kurşun geçirmez yelekler yapılmakta, optik özellikleri camdan iyi olan poli(metil metakrilat)tan yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar hazırlanabilmektedir.

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Polimer kimyasında karşılaşılan en önemli sorun, küçük mol kütleli maddelere yönelik kimyasal ve fiziksel temel kuram veya tekniklerin, iri ve karmaşık yapıdaki polimer molekülleri üzerine uygulanmasındaki güçlüktür [34].

3.2 Polimerlerin Sentezi

Polimerlerin yapısal ve bileşimsel farklarının yanı sıra, polimer moleküllerinin sentez mekanizması da çok önemlidir. 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.

3.2.1 Basamaklı polimerizasyon

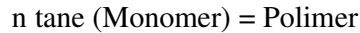
Basamaklı polimerleri kondenzasyon, ester değişimi, üretiler oluşumu, Diels-Alder katılması, aromatik nükleofilik yerdeğiştirme tepkimeleri gibi tepkimelerle sentezlemek mümkündür. Kondenzasyon tepkimeleri basamaklı polimerlerin laboratuvarlarda sentezine veya ticari üretimine en uygun tepkimelerdir.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

Kondenzasyon 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.

Yani, önce iki monomer birleşip dimeri oluşturur; sonra dimere bir monomer daha eklenir ve trimer oluşur; trimere bir dimer eklenir pentamer oluşur ve bu büyüme basamak basamak devam eder.



.....



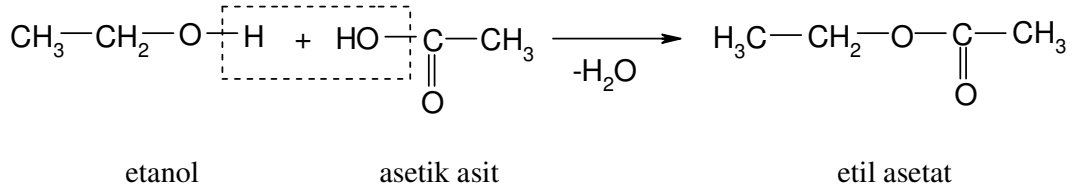
Bu sentez mekanizmasından dolayı polimer molekülünün büyüme hızı yavaştır. Basamaklı polimerizasyonunu katılma polimerizasyonundan ayıran en karakteristik özelliği, farklı büyüklükteki bütün moleküllerin polimerizasyon sırasında birbiriyle reaksiyona girmesidir. Basamaklı polimerizasyona örnek olarak polikarbonat sentezi verilebilir.

Örneğin, dikarboksilli asitler ile glikollerden poliesterlerin, dikarboksilli asitler ile diaminlerden poliamidlerin oluşmasında yan-ürün olarak su çıkar. Reaksiyona giren

maddelerin yapısına göre sudan başka amonyak, karbon dioksit, sodyum bromür, klorlu hidrojen, azot, metanol v.b. küçük moleküllerde meydana gelir.

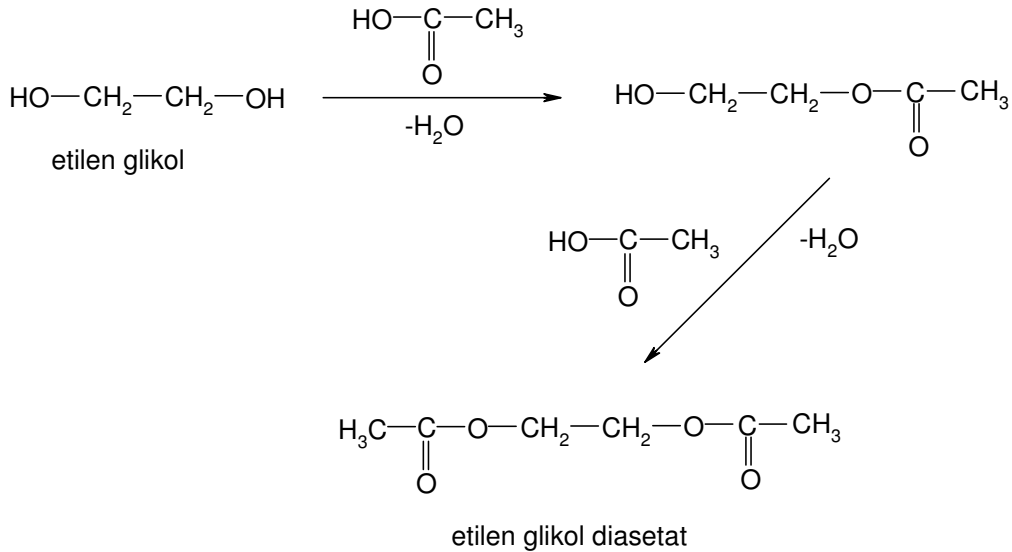
ϵ -Kapolaktam'dan naylon-6' nin oluşması bir halka açılması reaksiyonu olup herhangi bir yan-ürün vermeksizin ilerler. Bu nedenle bu tür reaksiyonlar gerçek anlamda bir polikondensasyon reaksiyonu olmadıkları halde basamaklı reaksiyon bölümüne girerler. Polimer zincirlerin bölünüp yeniden düzenlenmesine yol açan bazı ara değişim reaksiyonları da basamaklı reaksiyonlar bölümünde incelenebilir [35].

Monofonksiyonel bir alkol olan etil alkol ve yine monofonksiyonel bir asit olan asetik asit Şekil 3.1' de verilen kondenzasyon tepkimesiyle etil asetat verirler.

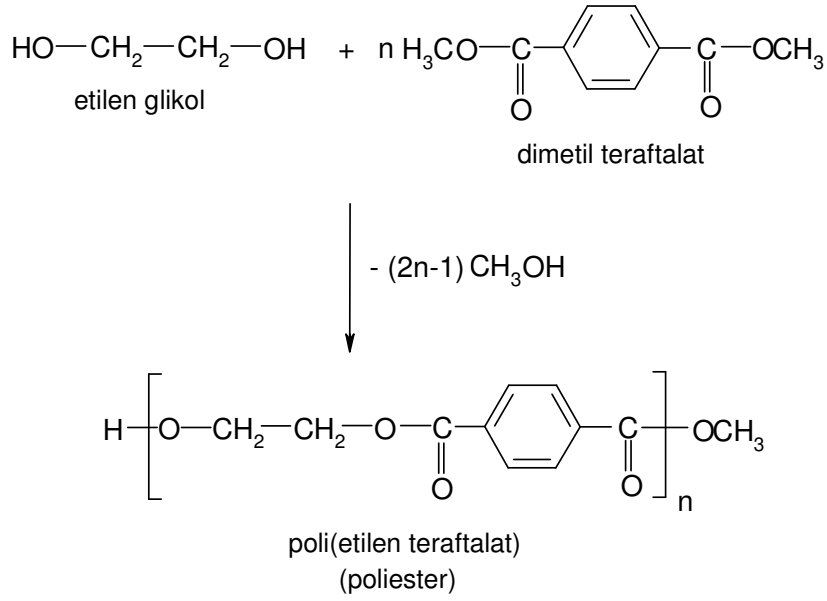


Şekil 3.1 Kondenzasyon tepkimesi ile etil asetat oluşumu
Tepkime sırasında bir su molekülü açığa çıkar. Ürün olan etil asetatın üzerinde aynı koşullarda tepkimeye girebilecek fonksiyonel grup kalmadığı için yeniden etanol veya asetik asitle etkileşmez.

Alkol veya karboksilik asitten birisi bifonksiyonel seçilirse, örneğin etil alkol yerine etilen glikol kullanılırsa Şekil 3.2' deki gibi etilen glikol diasetat oluşur.

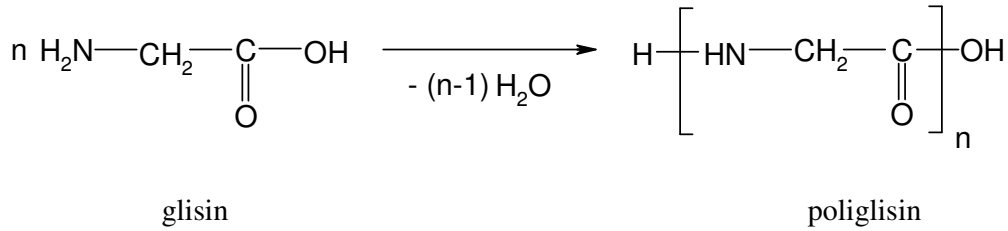


Şekil 3.2 Etilen glikolden kondenzasyon tepkimesi sonucu oluşan etilen glikol diasetat



Şekil 3.4 Kondenzasyon tepkimesi ile poliester sentezi

Bir amino grup asit olan glisin üzerinde karboksil ve amin grupları bulunur. Glisin, bu grupların katıldığı kondenzasyon tepkimesiyle polimerleşerek poliglisin verir (Şekil 3.5).



Şekil 3.5 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.

Polikondensasyon reaksiyonlarının başka bir özelliği de reaksiyonların tersinir olmasıdır. Reaksiyon ürünlerinin ortamdaki uzaklaştırılması ile reaksiyon polimer yönüne kayar ve böylece ürünün molekül ağırlığı yükseltilir. Bu tür reaksiyona girecek

fonksiyonel gruplar eşdeğer miktarda kullanılmazsa yüksek molekül ağırlıklarına çıkılamayabilir [36].

3.2.2 Katılma (zincir) polimerizasyonu

Katılma (zincir) polimerizasyonunda ise durum biraz farklıdır. Bu mekanizmada polimerizasyonun başlaması için radikallerin oluşması gerekir. Radikal oluşturmak için ise başlatıcı kimyasallara ihtiyaç vardır. Radikaller bir kez oluştuğundan sonra bir radikal grup başka bir monomere eklenerek bu monomeri reaktif hale getirir. Daha sonra bu reaktif monomer (yani yeni radikal grup) başka bir monomere bağlanır ve bu böylece devam ederek polimer zincirinin büyümesi gerçekleşir. 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.

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.

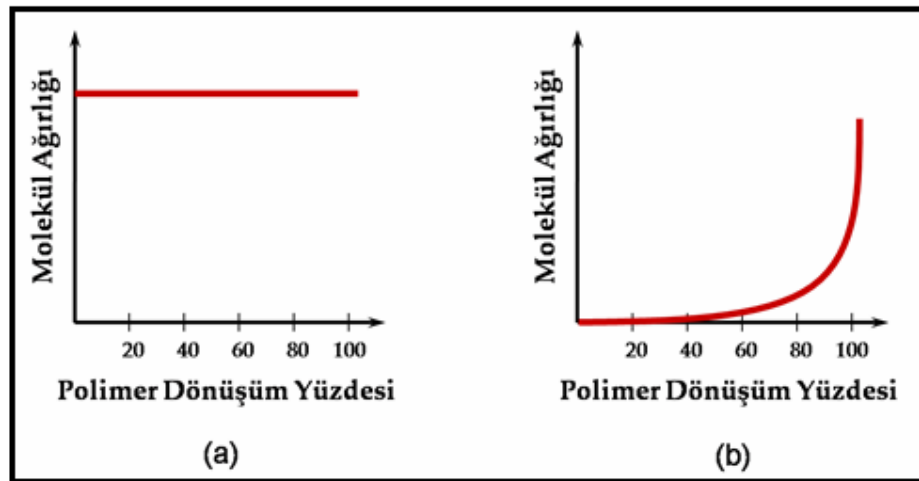
Aktif polimer zincirleri sonlanma tepkimeleri ile aktifliklerini yitirirler. Polimerizasyon ortamındaki değişik tepkimeler aktif zincirlerin sonlanmasına neden olabilir. Örneğin aktif iki zincir radikaller üzerinden birleşerek sonlanabilir ve monomer katma yeteneği olmayan ölü polimer zincirine dönüşebilir. 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 [37]. Ancak 1,2-dikloroetilendeki gibi etilenin her iki karbon atomunda yapılan substitusyon, genel olarak polimerleşmeyen bir monomer verir (Bu gibi monomerlerden bazıları kopolimerizasyon reaksiyonlarına katılabilir). $\text{CF}_2 = \text{CXY}$ tipindeki bazı monomerlerin

de polimerleştığı bilinmektedir. Monosubstitue etilenlerde – COOH, - Cl, -CN gibi grupların polimerleşme eğilimini artırdıkları, alkil gruplarının ise bu eğilimi düşürdüğü bilinmektedir. Substitue grupların etkinlik sırası ; - C₆H₅ > - CH = CH₂ > - COCH₃ > - CN > - COOR > - Cl > - CH₂Y > - COOCH₃ > - OR, şeklinde verilmiştir.

Doymamış monomerlerin polimerizasyonu tipik bir zincir reaksiyonudur. Katılma (zincir) polimerizasyonunun en önemli özelliği zincir büyümesinden sorumlu olan aktif merkesin, çok sayıda monomer birimlerin katılması sırasında, tek bir polimer molekülüne bağlı kaldığı belirtilmektedir. Böylece reaksiyonun daha başlangıcında polimer moleküllerinin oluştuğu ve sistemde monomerle, yüksek molekül ağırlıklı polimer moleküllerinin dışında hemen hiçbir ara molekülün bulunmadığı görülür.

Tipik bir basamaklı polimerizasyon ile katılma polimerizasyonu reaksiyonlarının en büyük farkını polimerin molekül ağırlığının reaksiyon zamanına bağlı değişiminde ve reaksiyon dönüşüm yüzdesinde görürüz. Şekil 3.6 (a)' da gösterdiğimiz gibi, katılma polimerizasyonu mekanizmasında yüksek molekül ağırlıklı polimer, reaksiyon başlar başlamaz oluşur ve reaksiyon sırasında sadece monomer, radikaller ve yüksek molekül ağırlıklı polimer görülür. Şekil 3.6 (b)' de verilen tipik basamaklı polimerizasyon mekanizmasında ise uzun polimer zincirleri reaksiyonun en son aşamalarında ve yüksek dönüşüm yüzdesinde görülür. Herhangi bir aşamada reaksiyonun içine bakıldığında, her türlü molekül ağırlığında -mer grupları görülür: monomer, tetramer, trimer, oktamer gibi [38].

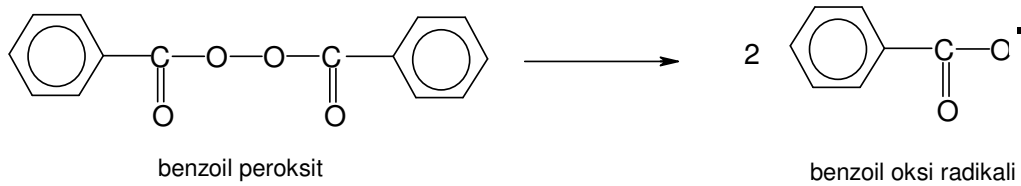


Şekil 3.6 Molekül ağırlığının reaksiyon zamanına bağlı değişimi

Zincir reaksiyonunu başlatan aktif merkezlerin, serbest radikal, kation veya anyon niteliğinde olduğu denel olarak saptanmıştır.

3.2.3 Radikalik katılma reaksiyonu

Stiren, radikalik katılma polimerizasyona yatkın bir monomerdır. Stirenin toluende hazırlanan çözeltisine az miktarda benzoil peroksit katılır (monomere göre kütlece yaklaşık %1) ve karışım 70–80 °C dolayında ısıtılırsa; benzoil peroksit, Şekil 3.7’ deki tepkimeye göre parçalanır ve iki benzoiloksi radikali verir.



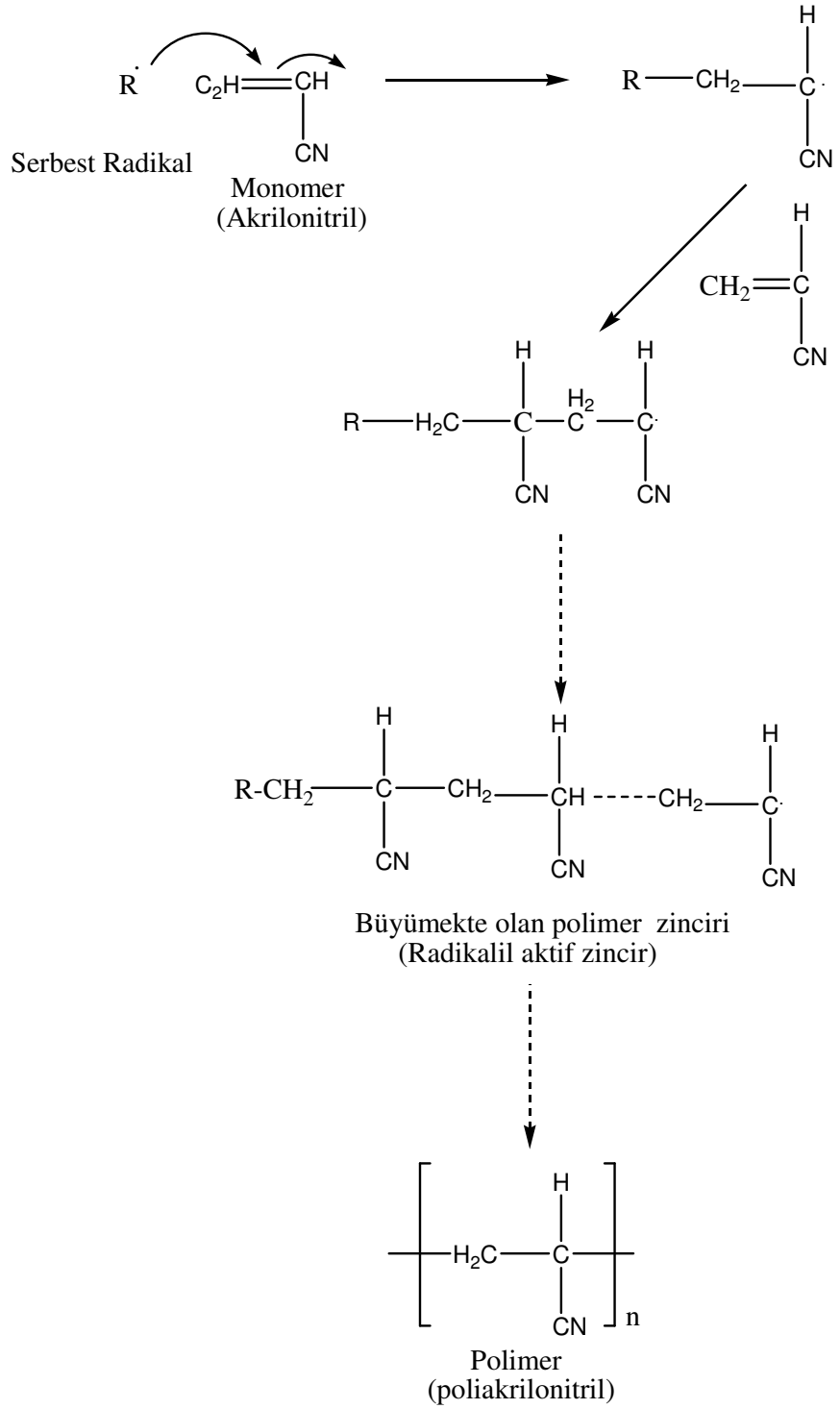
Şekil 3.7 Benzoil peroksit’ in bozulması ile oluşan benzoiloksi radikali

Benzoil oks radikali (kısaca R•) daha sonra monomerin π -elektronlarının birisi üzerinden monomerle birleşerek Şekil 3.8’ de görüldüğü gibi ilk monomerik radikali oluşturur. 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, aldehytler 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.



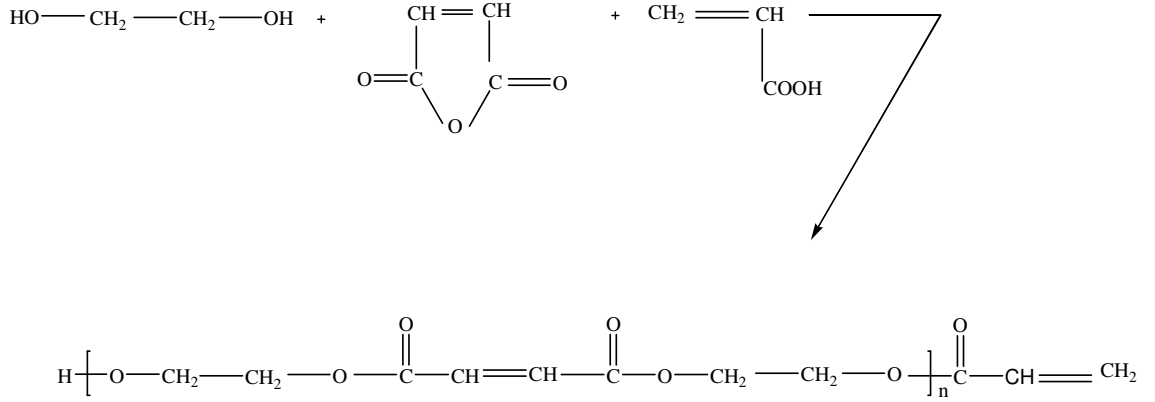
Şekil 3.8 Radikalik katılma polimerizasyonunun ilerleyişi

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 katyonik katılma polimerizasyonu ve anyonik katılma polimerizasyonu şeklinde iki başlık altında incelenir [39].

3.3 Oligomer

Kondenzasyon işlemini tam tamamlamamış, molekül ağırlıkları düşük ürünlere ‘oligomer’ denir. Polikondenzasyon reaksiyonlarının bu özelliklerinden yararlanarak teknikte yararlı olan oligomerler elde edilir. Oligoester akrilatları bu oligomerlere örnek gösterilebilir. Şekil 3.9’ da görüldüğü gibi oligomerleri elde etmek için di- ve poliglikoller ftalik anhidritle ve akrilik asitlerle polikondenzasyon reaksiyonlarına sokulurlar [40].



Şekil 3.9 Oligomer sentezi

Oligomerler, ester akrilatlar yapılarında reaktif doymamış bağlar içerdiklerinden ve sıvı ya da düşük sıcaklıklarda eriyen ve çözünür maddeler olduklarından çok kolaylıkla 3 boyutlu polimerlere çevrilebilirler. Yani bu oligomerler çok basit bir teknoloji ile gerekli malzemelere dönüştürülebilirler. Bu malzemeler 3 boyutlu yapılarından dolayı yüksek mekaniksel, kimyasal ve ısıl dirence sahip olurlar.

3.4 Oligofenoller

Oligofenoller, poliarilenlerin oksitürevleri olup, makromolekülleri konjüge bağ sistemine sahip moleküllerdir. Poliarilenlerde olduğu gibi π - bağ elektronlarının kayması sonucu rezonans enerjisinin azalmasıyla başlar. Bu sebepten oligofenoller poliarilenler gibi; paramagnetik, elektrik yarıiletkenlik, yüksek enerji etkilerine kararlılık gibi özel niteliklere sahiptirler. Poliarilenlerden farklı olarak oligofenoller

çeşitli kimyasal reaksiyonlara sokulur, imal teknolojisi için önemli olan erime ve çözünme özelliğine sahiptirler. Oligofenollerin yapışkanlık özelliği de onların teknikte kullanımı için çok önemlidir.

Yapılarında çeşitli reaksiyonlara sokulabilen fonksiyonel gruplar içermelerinden dolayı oligofenoller fenol-formaldehit ve epoksi reçinelerle, izosiyanatlarla, heksametilen tetraaminle kolaylıkla sertleşerek yüksek sıcaklığa dayanıklı, kimyasal ve mekaniksel özelliklere sahip ağ yapılı polimer materyallere dönüşebilirler.

Oligofenoller günümüzde başlıca üç yöntemle sentezlenirler;

- Kinonların polimerizasyonu ve polikondenzasyonu reaksiyonu ile
- Fenollerin polikondenzasyon reaksiyonu ile
- Fenollerin oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile.

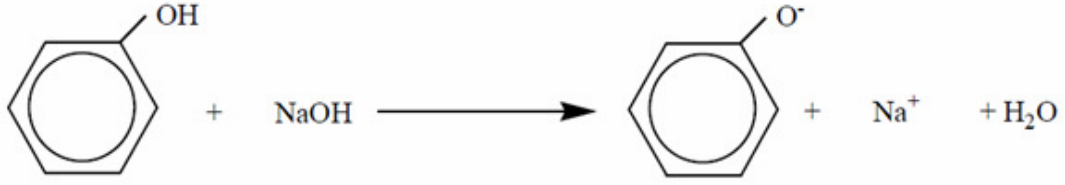
Fenoller ve aromatik aminler aktif fonksiyonlu grup içerdiklerinden aromatik hidrokarbonlardan daha kolay oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarına katılırlar. Fenollerde olan O-H bağı aromatik C-H bağından daha az enerjili ve daha çok polardır. Bu sebepten OH grubu oksitlenme reaksiyonlarında daha kolay homolitik parçalanmaya uğrar.

Fenoller, polar çözücülerde, örneğin suda çözünürken, çözücü moleküllerinin etkisiyle Şekil 3.10' da gösterildiği gibi iyonlaşırlar.



Şekil 3.10 Bazik ortamda fenolün iyonlaşmasıyla meydana gelen fenolat iyonu

Fenollerin iyonlaşması, bazik ortamda daha kuvvetli oluşur ve Şekil 3.11' de gösterildiği gibi fenolat iyonu meydana gelir.



Şekil 3.11 Fenolat iyonundan fenoksi radikalinin oluşumu

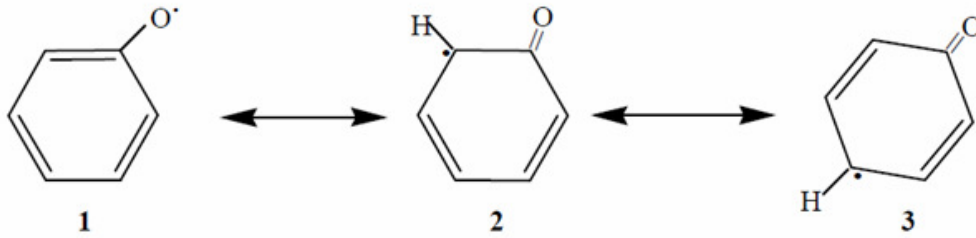
Fenolat iyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksitlendiricilerin etkisiyle fenoksi radikallere dönüşür.

Şekil 3.12' de görüldüğü gibi fenoksi radikaller birbirleri ile katılarak difenol oluştururlar.



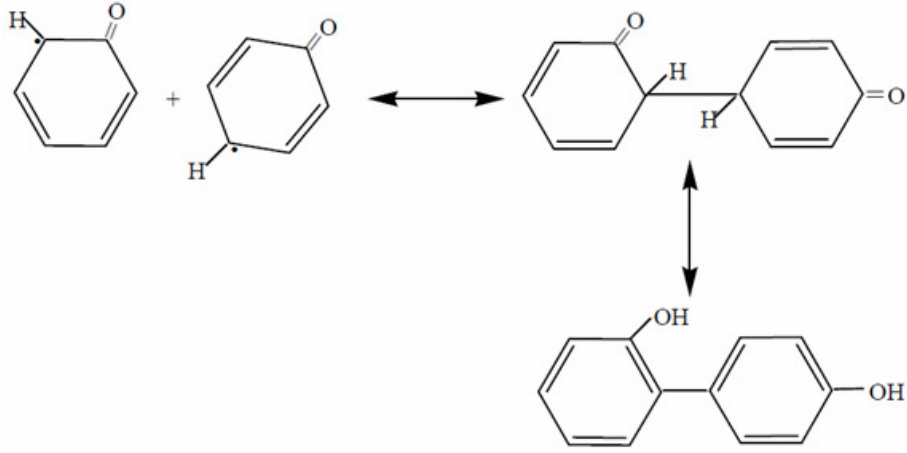
Şekil 3.12 Fenoksi radikallerinden difenol oluşumu

Fenoksi radikaller, Smith ve Oterson un hesaplamalarına göre Şekil 3.13' da gösterildiği gibi 3 mezomer şeklinde olur.



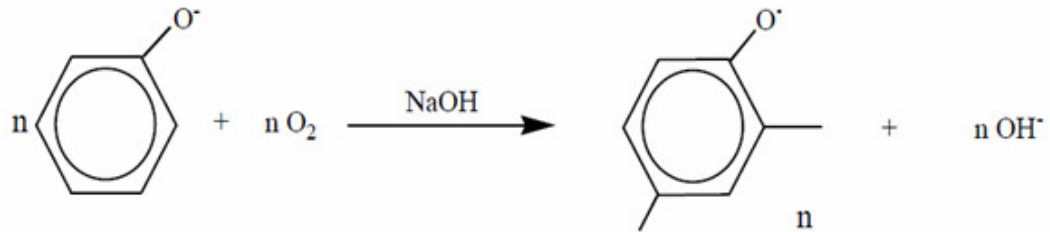
Şekil 3.13 Fenoksi radikallerinden meydana gelen mezomer oluşumları

Bu mezomerlerden 2 ve 3 daha kararlı olduğundan bunlar birbirleriyle katılarak Şekil 3.14' de gösterildiği gibi dimer (difenol) verirler.



Şekil 3.14 Difenoller oksitlenmesinden fenolilfenoksi radikalleri oluşumu

Üçüncü aşamada difenoller oksitlenerek fenolilfenoksi radikallere dönüşürler. Bu dimerik radikal sonraki basamaklarda birbirleriyle ve fenoksi radikalleriyle katılarak tri ve tetramere çevrilirler. Son olarak oksidatif polikondenzasyon prosesinin sonucu olarak Şekil 3.15’ de gösterildiği gibi oligofenoller oluşurlar.



Şekil 3.15 Oligofenol oluşumu

Fenoller, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında aşağıdaki sıraya göre aktiflik gösterirler: Fenol < p-kresol < oksikinolin < α-naftol < β- naftol < katekol < rezorsinol <hidrokinon. Fenolün yapısındaki halkaların ve hidroksil gruplarının sayısı arttıkça aktifliği de artar. Örneğin monofenollerin oksitlenmesi için ısıtmak (80- 90 °C) gereklidir. Difenoller, oda sıcaklığında ve büyük bir hızla ısının ayrılmasıyla oksitlenme reaksiyonu verirler. Fenoller, yüksek aktifliklerinden dolayı, aromatik bileşiklerden farklı olarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunu katalizörsüz verirler [41].

3.6 Molekül Ağırlığı

Bir polimerin molekül ağırlığı, polimerin elde edilmesinde ve endüstride uygulanmasında büyük önem taşır. En yüksek saflıkta hazırlanan bir polimer bile, çeşitli molekül ağırlıklı moleküllerin bir karışımıdır. Bu nedenle polimerlerde ortalama molekül ağırlığı söz konusudur. Bir polimer örneğinin ortalama molekül ağırlığını belirtmek için çeşitli fiziksel yöntemler gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemlerin hepsi aynı molekül ağırlığı ortalamasını vermez. Bazı yöntemler yüksek molekül ağırlığındaki polimerlere eğilim gösterirken, diğer metodlar düşük molekül ağırlığındaki polimer zincirlerine meyilli olabilir. Böylece, farklı ortalama değerler çıkar.

Sayıcı ortalama molekül ağırlığı (\bar{M}_n), donma noktası alçalması (kriyoskopi), kaynama noktası yükselmesi (ebüliyoskopi), osmatik basınç, buhar basıncı düşmesi gibi kolligatif özelliklerin ölçülmesine dayanan yöntemlerle elde edilir. \bar{M}_n , bir polimer örneğinde bütün moleküllerin toplam w ağırlığını Denklem 3.1' de belirtildiği gibi bütün moleküllerin sayısına bölmekle bulunur.

$$\bar{M}_n = \frac{w}{\sum_i n_i} = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} = \sum_i X_i M_i \quad (3.1)$$

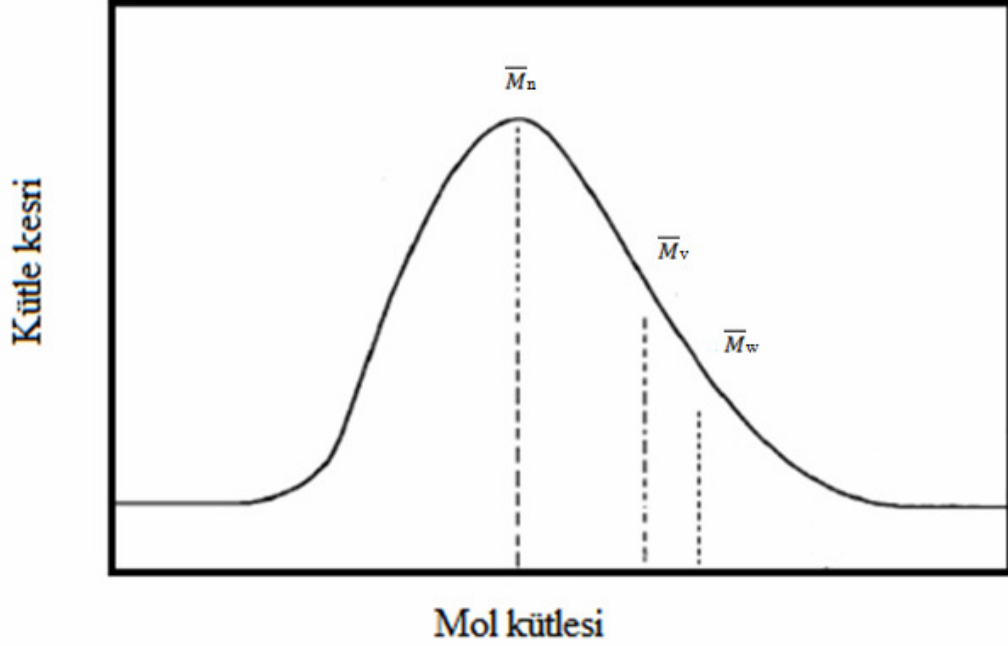
Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (\bar{M}_w), ışığın saçılması, ultra santrifüj ile sedimentasyon gibi dağılımda büyük moleküllerin taşıdığı ağırlığı yansıtan yöntemlerle Denklem 3.2' deki gibi hesaplanır.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i c_i M_i}{\sum_i c_i} = \frac{\sum_i c_i M_i}{c} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} = \sum_i w_i M_i \quad (3.2)$$

Viskozite ortalama molekül ağırlığı (\bar{M}_v), viskozite ölçümlerinden Denklem 3.3' deki gibi hesaplanır.

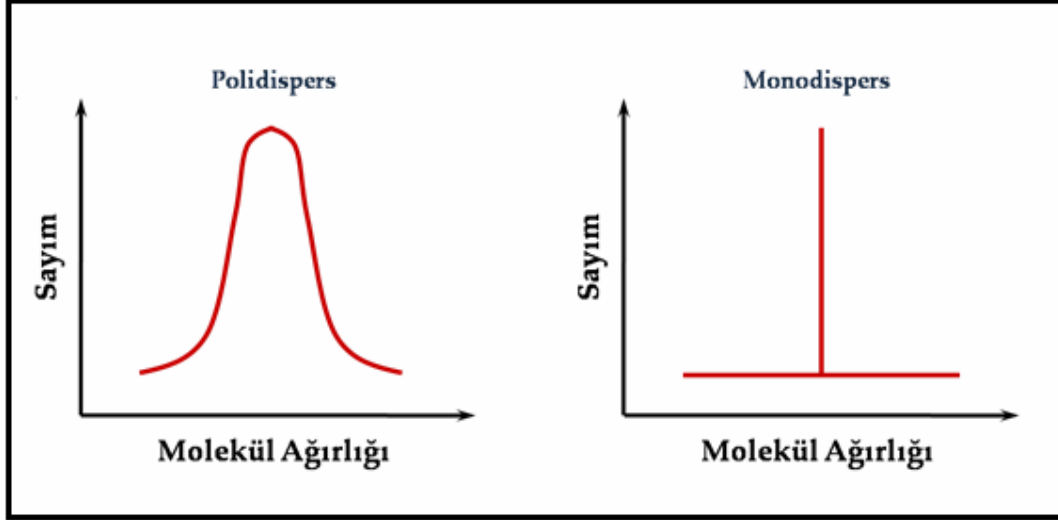
$$\bar{M}_v = [w_i M_i^a]^{1/a} \quad (3.3)$$

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 Şekil 3.16' da gösterildiği gibi büyür.



Şekil 3.16 Mol kütlesi türlerinin büyüklük ilişkisinin mol kütlesi dağılım eğrisi üzerinde gösterimi

Polimerlerin molekül ağırlığından bahsederken önemle vurgulanması gereken bir nokta polimer makro-moleküllerinin tek bir molekül ağırlığına sahip olmamalarıdır. Polimerleri sentezlerken kullanılan reaksiyona bağlı olarak, bir polimerin molekül ağırlığı aslında küçük moleküller gibi monodispers değil, polidispers' tir [42]. Yani sentez sırasında bağlanan monomerler, tek bir molekül ağırlığına sahip polimerleri değil, birçok farklı molekül ağırlığına sahip polimerler oluştururlar. Molekül ağırlığı hesaplamada ve bu ortalama değerin verilmesindeki uygulanan özelliklere göre, ışık kırılmasına göre, ya da ağırdalığın değişimine dayanarak hesaplanan yöntemler Şekil 3.17' de verilmiştir.



Şekil 3.17 Molekül ağırlığı hesaplamada uygulanan yöntemler

Bir çözelti içindeki polimerin molekül ağırlığını hesaplamak için bir çok farklı yöntem vardır. Bu yöntemler bağlaşik özelliklere göre, ışık kırılmasına göre, ya da ağıdalığın değişimine dayanarak hesaplama yapılmasını sağlar. Her bir ölçüm metodu için farklı molekül ağırlıkları hesaplanır çünkü her metodun meyilli olduğu ölçülebilir bir polimer büyüklüğü vardır.

3.6.1 Polimerizasyon derecesi

Bir zincirin büyüdüğü ortalama boyu tarif eder. Polimer bir tip monomer içerirse polimerizasyon derecesi zincirde bulunan moleküller veya merlerin ortalama sayısıdır. Ticari plastiklerde bu sayı 75 ile 750 arasında değer alır.

$$\text{Polimerizasyon Derecesi} = \frac{\text{Polimerin molekül ağırlığı}}{\text{Merin molekül ağırlığı}} \quad (3.4)$$

3.6.2 Polimerlerin ısı özellikleri

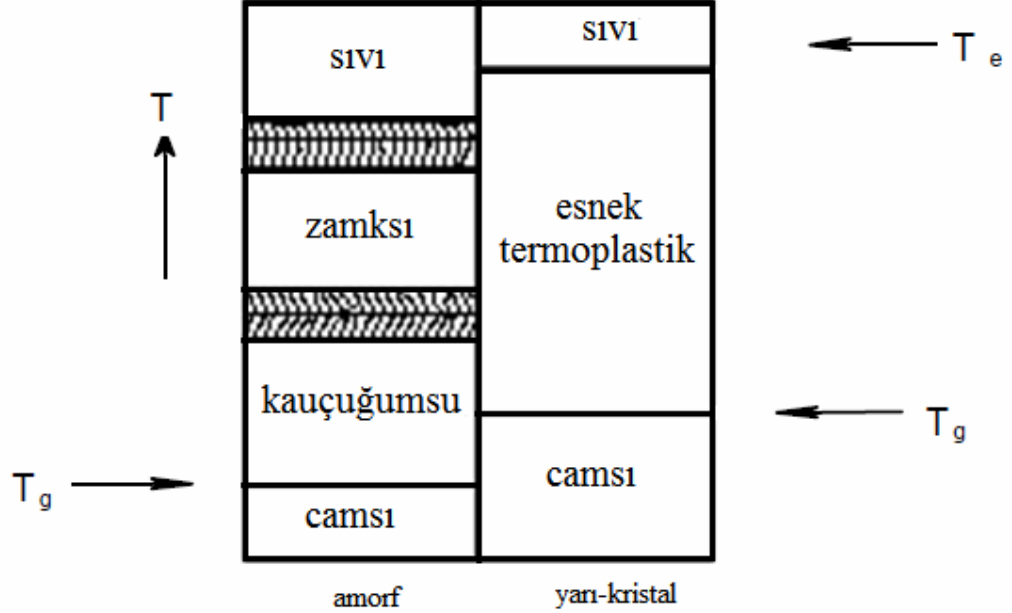
Doğrusal bir polimer, yeterince yüksek sıcaklıklarda amorf, kauçuksu bir eriyiktir. Zincirler birbiri içine giren yumak görünümünde olup, bir konformasyondan öbürüne rastgele dönme ve bükülme evinimleri yaparlar.

Yeterince düşük sıcaklıklar da ise aynı polimer sert bir katıdır. Bir polimer soğutulduğu zaman birbirinden bütünü ayrı iki mekanizma ile katılaşabilir. Bunlardan biri kristallenme, öbürü ise camsılaşmadır. Bazı polimerlerde kristallenme önemli bir olay olduğu halde, bazılarında camsılaşma öne geçer. Polimer zincirleri iri yapılarına karşın polimer örgüsü içerisinde 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 laboratuarlarda hazırlanabilmektedir. Tamamen amorf polimerler de bulunmaktadır. Bir polimerin ısı karşısındaki davranışı kristal, yarı-kristal ya da amorf olmasıyla yakından ilişkilidir [42-45].

Amorf polimerler yeterince düşük sıcaklıklarda sert ve kırılabilirler (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 kırılabilirler. 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.

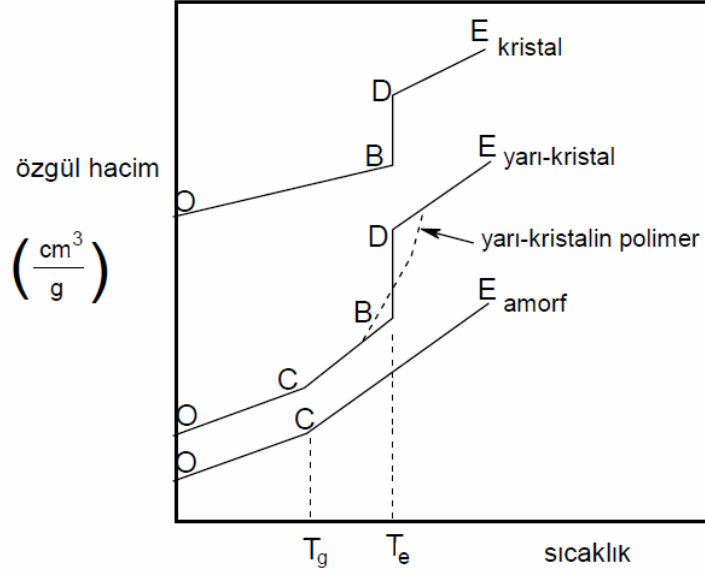
Tam kristal polimerler serttirler, camsı geçiş göstermezler, belli bir sıcaklıkta erirler. Şekil 3.18’ de görüldüğü gibi amorf ve yarı-kristal polimerlerin ısıl değişimleri gösterilmiştir.



Şekil 3.18 Amorf ve yarı-kristal polimerlerde ısıl geçişler sırasında gözlenen davranış değişiklikleri

Herbir ısıl geçiş sırasında polimerin özgül hacmi ve ısı kapasitesi değişime uğrar. Şema da görüldüğü gibi amorf ve yarı-kristal polimerlerin ısıl geçişleri farklı davranış gösterir. Birincil-derece ısıl geçiş olan T_e , özgül ağırlıkta sürekli olmayan değişim gösterirken, ikincil-derece geçiş olan T_g ise özgül ağırlığın sadece sıcaklık katsayısında değişim gösterir. Bu tanımı açıklamak gerekirse, polimerin kristal kısımları T_e noktasında erimeye başladıklarında sıcaklık sabit kalırken özgül hacimde sıçrama görünür. Amorf kısmın camsı geçiş sıcaklığına yaklaşırken özgül hacim sıcaklıkla beraber artar ve camsı geçiş sıcaklığında bu artış hızlanarak doğrudan bir kırılma görülür. İkincil-geçiş olarak adlandırılan bu tip geçişlerde malzeme hal değiştirmez, sadece sabit basınç altında ısınma ısısında Şekil 3.19’ deki gibi değişim olur [42-45].

Camsı geçiş sıcaklığı erime sıcaklığı kadar kesin olarak anlaşılmış bir ısıl geçiş değildir. Sadece termodinamik etkenlere değil kinetik etkenlere de kuvvetli bir şekilde bağlıdır. Mesela, bir polimeri hızlı soğuturken ulaşacağı camsı geçiş sıcaklığı, yavaş soğuturken ulaşacağı camsı geçiş sıcaklığından daha yüksektir.



Şekil 3.19 Amorf, yarı-kristal ve tam kristal maddelerin sıcaklıkla özügöl hacimlerindeki değışimi

Polimerin erime ve camısı geçiş sıcaklıkları arasındaki ilişkinin çoğu kez,

$$\frac{T_g}{T_e} = \frac{2}{3} \quad (3.5)$$

Bu oran polimerden polimere değışiklik gösterebilen yaklaşık bir değeri olsa da, T_e veya T_g değeri bilinen bir polimerin diğeri geçiş sıcaklığının büyüklüğünün kestirilmesi açısından yararlıdır.

3.6.3 Polimerlerin ısı (termal) analizleri

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

DTA yönteminde örnek ve referans madde arasındaki sıcaklık farkı izlenirken, DSC yönteminde örnek ve referansın sıcaklıklarının eşit olması sağlanır. Erime gibi bir ısı geçiş noktasına geldiğinde polimer örneği ısı absorplamaya başlar. Tüm örnek eriyinceye kadar da ısı absorpsiyonu sürer.

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. Başlıca termal analiz yöntemleri Çizelge 3.1’ de verilmiştir.

Çizelge 3.1 Termal analiz yöntemleri

Termal Analiz Yöntemi	Ölçülen Özellik
Diferensiyel Scanning	Öz ısı ve geçiş entalpisi-Sıcaklık
Diferensiyel Termal	Örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkı-Sıcaklık
Termogravimetrik	Örnek ve referans arasındaki sıcaklık farkı-Sıcaklık
Termomekanik Özellik(TMA)	Sıcaklıkla örneğin mekanik tepkileri

Kalorimetrik ve diferansiyel termal analizleri yanında, termogravimetrik, termomekanik, elektriksel termal ve akışkan gaz analizleride uygulanmaktadır. Bu yöntemlerle ısıtma, tavlama, kristallenme sırasındaki entalpi değişiklerinden başka, sistemin ısıya karşı tepkileride incelenebilmektedir.

3.6.5 Enzimatik oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları

Enzimatik oksidatif polimerizasyonu (EOP) metodunda genellikle Horseradish Peroksidaz (HRP) ve Soybean Peroksidaz (SBP) vb. enzimleri katalizör olarak kullanılmaktadır ve bunun yanı sıra NaOCl, H₂O₂ vb. maddelerinde oksidant özelliğinden faydalanılmaktadır. Bu polimerizasyon tek basamakta gerçekleştirilmektedir. Asit/baz, su, oksidant, monomer gibi bütün gerekli kimyasallar hep birlikte alınır ve enzimatik oksidatif polimerizasyon için seçilen reaksiyon sıcaklığında gerçekleştirilir. Böylece EOP son ürünün sentezinde kullanılan tüm kimyasalları birleştirmiş olur. EOP’nin polimerlerin sentezlenmesinde önemli avantajlar içerdiği görülmektedir. Bu avantajlar şu şekilde verilebilir; EOP’nin polimerizasyon prosesi daha uygun reaksiyon şartları içerir. EOP’ de birçok durumda herhangi bir zehirli kimyasal kullanılmaz. EOP ile hazırlanan oligomerler birçok organik çözücüde çözünür. Elde edilen oligomerlerin bu özelliklere sahip olmaları teknolojik uygulamalar için oldukça önemlidir. Elektrokimyasal analizleri ve optik band boşlukları kıyaslandığında oligomer ve metal komplekslerine ait band boşluklarının monomere kıyasla daha düşük değerlerde olduğu görülmekte, bu da oligofenollerin yarı iletkenlik özelliğini açıklamaya yardımcı olmaktadır. Poliiminlerin ısısal özellikleri, opto-elektronik özellikleri, elektriksel ve mekanik özellikleri gibi nitelikleri ve poliazometinlerin “konjuge bağ sistemi” ne sahip olmaları nedeniyle elektriksel iletkenlik göstermektedirler. Sentezlenen bu polimer sınıfına ait maddelerin; termal

kararlılık, yarı iletkenlik, paramagnetizm, antimikrobiyal aktivite gibi özelliklere sahip oldukları görülmüştür. Yukarıda bahsedilen özelliklerinden dolayı poliaromatikler ileri teknoloji polimerlerinin önemli bir sınıfıdır. Ancak geleneksel yöntemlerle sentezlendiklerinde bu polimerler önemli çözücülerdeki çözünürlüklerinin sınırlı olması ve zayıf mekanik özellikler göstermelerinden kaynaklanan moleküler yapılarının belirlenmesindeki zorluklar gibi bazı önemli özelliklerini kaybederler ve bu nedenler pratikte kullanılmalarını güçleştirir. Yukarıda bahsedilen zorluklardan dolayı fenollerin ve anilinlerin EOP sonuçları, EOP'nin tercih edilebilir bir metot olduğunu göstermiştir. Geleneksel metodlarla karşılaştırıldığında EOP'nin yukarıda bahsedilen polimerlerin sentezlenmesinde önemli avantajlar içerdiği görülmektedir [46].

3.7 Azometin Bileşikleri

3.7.1 Azometin bileşikleri hakkında genel bilgiler

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. Schiff bazı polimerleri veya poliazometinler olarak da bilinen poliiminler özellikle son yıllarda kullanışlı özellikleri ve geniş kullanım alanlarıyla dikkat çekmektedir.

Aromatik diazo bileşiklerinin fenol veya aromatik aminlerle kenetlenmesi sonucu oluşan bu boyar maddelerden, asidik hidroksil grubu içerenlere asidik azo boyar maddeler, bazik amin veya dialkil amin grubu içerenlere ise bazik azo boyar maddeler denilmektedir [47]. Alkil gruplarının bağlı olduğu bileşikler alifatik azo bileşikleri olarak adlandırılmaktadır. Hem aril hem de alkil gruplarını birlikte bulunduran pek çok azo bileşiği bulunmaktadır.

Aromatik azo bileşikleri genellikle renkli katı maddelerdir. Fonksiyonel gruplara bağlı olarak renkleri sarı, kırmızı, mor ve mavi arasında değişebilir. Azo bileşiğinde karboksilik asit veya sülfanilik asit grupları varsa bu grupları içeren azo bileşiğinin renginin kalıcılığı artar. Molekülde azo grubu sayısının artması rengin daha koyu ve daha mat olmasına neden olduğundan trisazo boyarmadesi çok azdır [48]. Fenoller ve aromatik aminler aktif fonksiyonlu grup içerdiklerinden diğer aromatik

hidrokarbonlardan daha kolay oksidatif polikondensasyon reaksiyonlarına katılırlar. Fenoldeki O–H bağı, aromatik C–H bağından daha az enerjili ve daha çok polardır. Bu sebepten – OH grubu oksitlenme reaksiyonlarında daha kolay homolitik parçalanmaya uğrar. Aromatik aminlerin para pozisyonunda elektron çekici süstitüentler taşıması aromatik aldehitlerle reaksiyon hızını düşürür. Aynı şey aromatik aldehitlerle olursa reaksiyon hızı yükselir. Aromatik aldehitler ve ketonlar oldukça kararlı azometin bağı içerebilirler. Azometinler syn ve anti izomerleri halinde teşekkül ederler. Ancak bu izomerler arasındaki enerji farklarının çok düşük olması, bunların izolasyonunu hemen hemen imkansız kılar [49].

3.7.2 Azometin spektroskopik özellikleri

Azometin türevlerinin absorpsiyon spektrumlarında genelde görülen band tipi iki çeşittir. Bunlardan birincisi ultraviyole bölgesindeki band genelde fenil halkasının elektronlarının uyarılmasından meydana gelmektedir. İkinci band ise, görünür bölgede -C=N- grubunun elektronlarının uyarılmasından oluşmaktadır.

Ultraviyole ve görünür bölgedeki bu bantların yeri ve absorpsiyon yoğunluğu, ortamın polaritesi ve fenil halkası üzerindeki süstitüentin yapısına ve pozisyonuna bağlıdır. Süstitüentin yapısından en çok görünür bölgedeki bant etkilenmektedir. Çözünün polaritesi arttıkça her iki bant daha uzun dalga boyuna kayar. Örneğin, p-hidroksi azobenzen türevleri için; Etil alkol –Eter-Kloroform-Karbontetraklorür = Sikloheksan sırası gözlenmiştir.

Burada incelenen geçişler genelde $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişleridir. Azobenzendeki azot atomunun π elektronları $n \rightarrow \pi^*$ geçişi kabul edilen, 360- 450 nm arasındaki zayıf absorpsiyon bantları gösterirler. $n \rightarrow \pi^*$ olmasına rağmen p orbitali n orbitaline çok yakın ve aynı atomda olmasından dolayı $n \rightarrow \pi^*$ geçişi gözlenir. Azometin 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.

Süstitüent etkisi incelendiğinde görünür bölgedeki bandın fenil halkası üzerindeki süstitüentten çok fazla etkilendiği belirtilmektedir. Farklı süstitüentler arasındaki batokromik etki gösterme sırası şu şekildedir: $\text{NO}_2 > \text{COOH} > \text{OH} > \text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{CH}_3$.

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.

Azobenzen türevlerinin IR spektrumlarında $-\text{C}=\text{N}-$ gerilmesi, $1600-1650\text{ cm}^{-1}$ arasında gözlenir. Bu band birçok $-\text{C}=\text{N}-$ bileşiklerinde ya gözlenmez ya da çok zayıftır. Simetrik azo bileşiklerinde ise bu bant hiç gözlenmez. Ar- NH_2 bileşiklerinin C-N gerilmesi $1280-1330\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlenir. Yüksek frekanstaki bant asimetrik gerilme titreşimine, düşük frekanstaki ise simetrik gerilme titreşimine aittir. Fenolik bileşiklerin O-H gerilmesi, eğer hidrojen bağı yapmışsa, $3600-3650\text{ cm}^{-1}$ arasında geniş bir bant olarak görülür. Hidrojen bağı yapmamışsa $3200-3400\text{ cm}^{-1}$ keskin bir pik gözlenir. Para disüstitüe halkalarda $800-850\text{ cm}^{-1}$ arasında kuvvetli bir bant görülür [50].

3.7.3 Schiff bazları

Koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılan ve $\text{C}=\text{N}$ grubu içeren bileşikler, ilk defa 1864 yılında Schiff tarafından sentezlendiği için “Schiff Bazları” olarak bilinmektedir. Schiff bazları $\text{RCH}=\text{NR}$ genel formülüyle gösterilebilir. Bu formülde R aril veya alkil süstitüentleridir. Schiff bazları aminotiyoller, o- amino fenoller, amino asitler ve aminoalkollere asetil aseton veya salisilaldehitin katılmasından türetilir [51].

Schiff bazları iyi bir azot donör ligandı ($-\text{C}=\text{N}-$) olarak da bilinmektedir [52]. Bu ligandlar koordinasyon bileşiğinin oluşumu sırasında metal iyonuna bir veya daha çok elektron çifti vermektedir. Schiff bazlarının oldukça kararlı 4, 5 veya 6 halkalı kompleksler oluşturabilmesi için azometin grubuna mümkün olduğu kadar yakın ve yer değiştirebilir hidrojen atomuna sahip ikinci bir fonksiyonel grubun bulunması gereklidir. Bu grup tercihen hidroksil grubudur. Schiff bazlarının ve metal komplekslerinin kullanım alanı oldukça geniştir. Son yıllarda yapılan çalışmalarda bazı bakterilere karşı antimikrobiyal aktivitelerinin olduğu tespit edilmiştir.

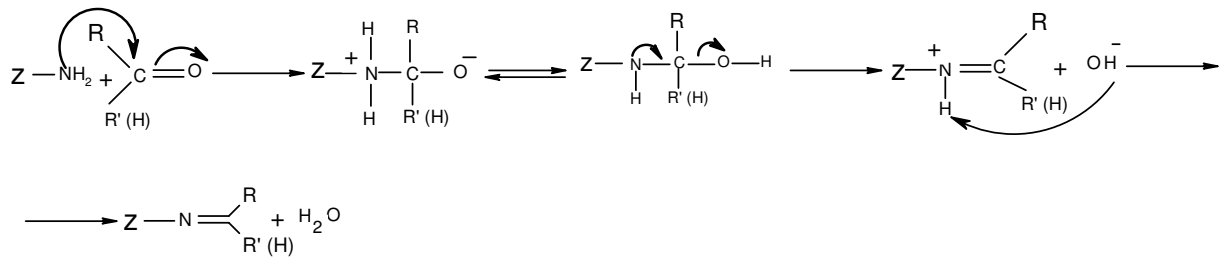
Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının iki ana basamaktan oluştuğu anlaşılmıştır. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubun kondenzasyonundan bir karbonil amin ara bileşiği meydana gelir. İkinci

basamakta ise bu karbonil amin ara bileşiğinin dehidratasyonu sonunda Schiff bazı oluşur. Bu mekanizma hidrazonların, semikarbazonların ve oksimlerin oluşum mekanizmalarının benzeridir.

Aromatik aminlerin Schiff bazları kemoterapi alanında, bazı kimyasal tepkimelerde oksijen taşıyıcı olarak, polimer teknolojisinde antistatik madde olarak ve yapılarındaki bazı grupların özellikleri nedeniyle boyarmadde endüstrisinde kullanılmaktadır.

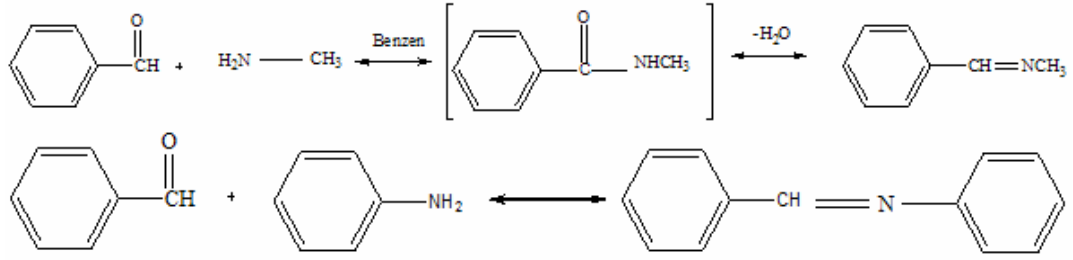
3.7.3.1 Schiff bazları sentezi

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin tepkimesinden elde edilen Schiff bazlarının sentezi iki ana basamakta gerçekleşmektedir. Birinci basamakta, primer aminle karbonil grubunun kondensasyonundan bir karbinolamin ara bileşiği, ikinci basamakta ise ara bileşiğin dehidratasyonundan Schiff bazı oluşur [53]. Azometin bileşikleri ilk kez 1864 yılında Schiff tarafından elde edilmiş ve o tarihten itibaren de Schiff bazları olarak bilinmektedir. Schiff bazlarının oluşum mekanizması Şekil 3.20’ de verilmiştir. Bu mekanizmaya göre reaksiyon sonucu bir mol su oluşmaktadır. Reaksiyon ortamında su bulunması reaksiyonu sola kaydırır. Bu nedenle reaksiyon ortamının susuz kalması reaksiyonun tamamlanabilirliğini sağlamaktadır. Schiff bazları koordinasyon kimyasında ligand olarak kullanılır. Ligandın yapısında azometin bağına komşu orto pozisyonunda - OH, - SH gibi gruplar varsa bunlar metalle birlikte altılı halka oluşturdukları için dayanıklı kompleksler oluşturabilirler.



Şekil 3.20 Schiff bazlarının oluşum mekanizması

Amonyak ile elde edilen Schiff bazları dayanıklı değildir ve bekletildiğinde polimerleşebilir. Bunun yerine birincil aminler kullanıldığında daha dayanıklı bileşikler elde edilebilir. İmin oluşumu Şekil 3.21’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.21 Schiff bazlarının sentezi

Çok asidik çözeltilerde amin derişimi ihmal edilecek kadar azalır. Aromatik aminler, azot üzerindeki elektron çiftinin aromatik halkaya doğru yönelmesinden dolayı alifatik aminlere göre daha zayıf bazlardır.

Alifatik amin bileşiklerinin azot atomlarının kuvvetli bazik karakteri nedeniyle alifatik aminlerden sentezlenen Schiff bazları ve metal kompleksleri kuvvetli asidik ortamlarda hidrolitik bozunmaya uğrarlar. Bununla birlikte orto ve meta fenilen diaminlerden türetilen Schiff bazlarının pH: 2,5 civarında bile bozunmadıkları tespit edilmiştir. En uygun pH: 3-4 civarı olmalıdır [54].

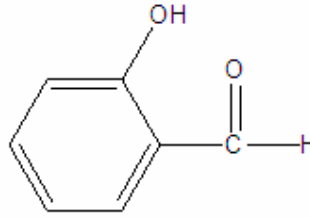
BÖLÜM IV

MATERYAL VE METOD

4.1 Materyal

4.1.1 Kullanılan kimyasal maddeler

2-Hidroksibenzaldehit (2-HBA): Merck firmasından temin edilip 2-[(p-toliiminometil]fenol' ün sentezinde kullanıldı. Enzimatik oksidatif polikondenzasyon için, çıkış maddesi olarak kullanıldı. Molekül şekli Şekil 4.1' de verilmiştir.



Şekil 4.1 2-Hidroksibenzoik asit(2-HBA)

p-Toluidin: Merck firmasından temin edilip 2-[(p-toliiminometil]fenol' ün sentezinde kullanıldı. Molekül şekli Şekil 4.2' de verilmiştir



Şekil 4.2 p-toluidin

Hidrojen peroksit (H₂O₂): Merck firmasından temin edilip enzimatik oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda oksitlendirici olarak kullanıldı.

Fosforik asit (H₃PO₄): Merck firmasından temin edilip enzimatik oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda asidik ortam oluşturulması amacıyla kullanıldı.

Horseradish Peroksidaz (HRP): Merck firmasından temin edilip enzimatik oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda katalizleyici olarak kullanıldı.

DMF, DMSO, DCM, THF, aseton, metanol, etanol, su, kloroform ve 1,4-dioksan Merck firmasından temin edilip sentezlenen maddelerin çözünürlük testleri için kullanıldı.

4.1.2 Kullanılan alet ve cihazlar

Infrared spektrumları (FT-IR): Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan Spectrum BXII (4000- 400cm⁻¹) cihazıyla gerçekleştirildi.

¹H-NMR analizleri: Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Bruker 400 FT-NMR cihazıyla 25 °C’de çözücü olarak DMSO-d₆ kullanılarak ve iç standart olarak Tetrametilsilan (TMS) kullanılarak gerçekleştirildi.

Ultraviyole-görünür bölge spektrumları (UV-Vis): Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde kullanılan Shimadzu 160 A double beam UV cihazıyla gerçekleştirildi. UV spektrumları alınırken, çalışma aralığı 200- 800 nm seçildi. 0,1 g örnek tartıldı deney tüplerinin içine konularak DMSO’ da çözüldü. Cihazın küvetine konularak çekim yapıldı. Band yüksekliğinin fazla olması durumunda 10 kat seyreltilerek çekim tekrarlandı. Absorbans görülünceye kadar seyreltmeye devam edilerek spektrum çekimi yapıldı.

Tarama Hızı Çalışması : Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya bölümünde kullanılan “CH Instrument 660B Electrochemical 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 çözücüleri ve destek elektrolitler lityumperklorat (LiClO₄), sodyumperklorat (NaClO₄) veya tetra-n-bütillamonyumtetrafluoroborat ile -1,5V - +1,5V aralarında polimerlerin dönüşümlü voltammogramları çekildi. Polimerlerin elektrokimyasal çalışmasında 100- 1000 mV/s farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltmetre uygulaması yapılmıştır.

TGA/DTA: Erciyes Üniversitesi Teknoloji Araştırma ve Uygulama Merkezinde Perkin-Elmer pyrisdiamond 6,0 model (TGA/DTA) cihazında gerçekleştirildi. Analizler 100 mL/dk akış hızında gerçekleştirildi. TGA ölçümü için 10 °C/dk ısıtma hızı ile 1000 °C’ ye kadar ısıtma sağlanmış ve alümina kroze kullanıldı.

Elektriksel iletkenlik analiz çalışması: Niğde Üniversitesi Fizik Bölümü Yenilenebilir Enerji ve Materyal Bilimi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi. Güç kaynağı olarak Keithley 2400, data eldesi için de Keithley 7700-2 Scan kart içeren Keithley 2700 multimetre, dataların bilgisayara aktarılması ve cihazların kontrolü için ise Keithley 488.2 Interface kart kullanıldı. Bütün ölçüm DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı.

GPC analiz çalışması: Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü polimer araştırma laboratuvarında bulunan Perkin Elmer Series 200 Marka GPC cihazıyla gerçekleştirildi.

Etüv: Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü polimer araştırma laboratuvarında bulunan müve marka FN 120 model etüv kullanıldı.

Isıtıcı manyetik karıştırıcı: Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü polimer araştırma laboratuvarında bulunan” Velp - Scientifica Arex” marka ısıtıcı manyetik karıştırıcı kullanıldı.

Erime noktası tayin cihazı: Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan “Electrothermal 9100” cihazıyla gerçekleştirildi.

İnce tabaka kromatografi: Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan “Merck TLC Aluminium Sheets 60 F 254” marka materyaliyle gerçekleştirildi.

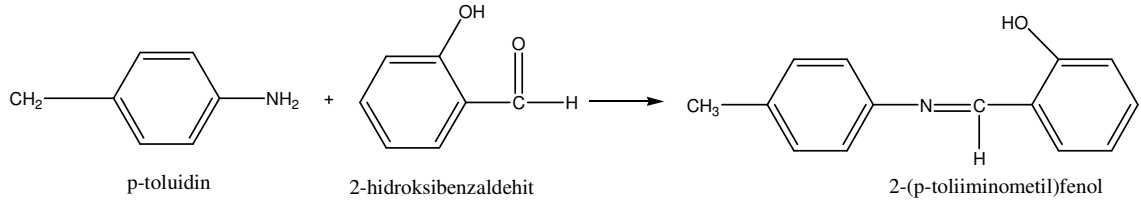
pH Metre: Niğde Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünde bulunan “HANNA pH 211 microprocessor pH meter” cihazıyla gerçekleştirildi.

4.2 Metod

4.2.1 2-[(p-tolilimino)metil]fenol' ün (2-PMP) schiff bazının sentezi

Reaksiyon magnetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde yağ banyosu içinde iki boyunlu 250 mL' lik balonda geri soğutucu altında gerçekleştirildi. 10 mmol 2-hidroksibenzaldehit 50 mL etanol içerisinde çözüldü ve reaksiyon ortamına ilave edildi. Su tutucu olarak balonun içine 10 tane moleküler sievis atıldı. 10 mmol p-toluidin 50 mL etanol içerisinde çözüldü ve reaksiyon ortamına ilave edildi.

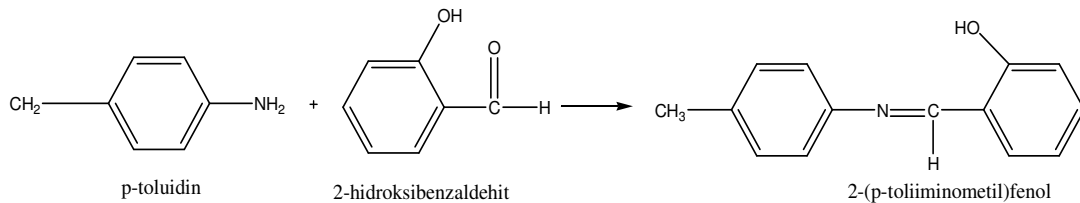
Reaksiyon karışımı 60 °C sıcaklıkta 4 saat geri soğutucu altında reflaks edildi. Reaksiyon sonunda ürünü saflaştırmak için hekzan/aseton çözücü sisteminde 9:1 oranında flash kolon kromatografisi (SiO₂ kolon, diklorometan çözücü) uygulandı. Madde etüv içerisinde 60° C' de kurutuldu.



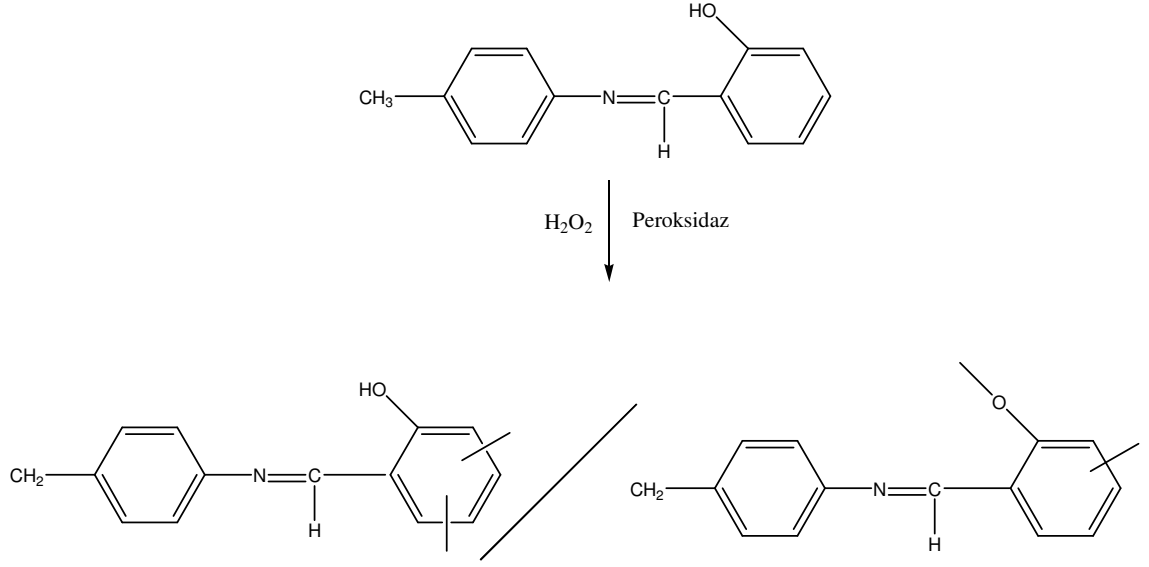
Şekil 4.3 2-[(p-tolilimino)metil]fenol' ün (2-PMP) schiff bazının sentezi

4.2.2 2-[p-toliiiminometil]fenol (2-PMP)' nin H₂O₂ ile enzimatif oksidatif polikondenzasyonu

Reaksiyon magnetik karıştırıcı ısıtıcı üzerine 50 mL' lik bir beherde oda sıcaklığında gerçekleştirildi. 0.0750 gram (10 mmol) monomer 10 mL metanol içerisinde çözüldü. 0.0010 gram (10 mmol) HRP enzimi 10 mL pH: 4 fosfat tamponunda çözüldü. Enzim üzerine monomer ilave ederek bu çözeltiler birbirleriyle karıştırılarak manyetik karıştırıcı içerisinde oda sıcaklığında balık yardımıyla karıştırılmaya başlandı. 15 er dakika arayla bir mikropipet yardımıyla 0.004 mL (H₂O₂) ilave edilmek suretiyle toplam 28 µl H₂O₂, toplamda 2 saat boyunca ortama ilave edildi. Daha sonra 4 saat manyetik karıştırıcıda ve oda sıcaklığında karışmaya devam edildi. Toplam 6 saat süren bu işlem sonucunda santrifuj edildi ve süzgeç kağıdı yardımıyla suyla yıkanarak reaksiyona girmemiş monomerler uzaklaştırıldı ve saf polimer elde edildi.



Şekil 4.4 2-[(p-toliiiminometil]fenol' ün sentezi



Şekil 4.5 Poli-[2-(p-toliiiminometil)fenol]' ün sentezi

Aynı metodla monomer farklı çözücüler (aseton, metanol, etanol, DMF, 1,4-dioksan, THF ve farklı pH tamponlarında (pH: 3, 4, 5, 6, 7 ve 8), oksitleyici olarak H_2O_2 kullanarak optimum reaksiyon şartları tespit edildi.

BÖLÜM V

BULGULAR VE TARTIŞMA

5.1 P-(2-PMP)' nin Yapı ve Özellikleri

P-(2-PMP)' nin Bölüm 4.2.2' de belirtildiği yöntemle 6 farklı deney çalışması yapılmış en yüksek verimde elde ettiğimiz kahve renkli ürünü optimum şartlar bakımından göz

önünde bulundurduk. P-(2-PMP) için pH: 4 tamponu ve metanol çözücüsünde % 59 verimle ve \overline{M}_w : 2926 g/mol molekül ağırlığında kahverenkli 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 5.1’ de verilmiştir.

Çizelge 5.1 2-[(p-toliimino)metil fenol]’ ün EOP reaksiyonları

	Monomer (2PMP)	H ₂ O ₂	Çözücü	pH:Fosfat Tamponu	HRP(Enzim)	t (s)	T (°C)	Ürün	Yüzde Verim
1.	0.35 mmol	0.004mL	Metanol (10 mL)	pH: 3 (10 mL)	10 mg	6	25	Koyu sarı	38, 9
2.	0.35 mmol	0.004mL	Metanol (10 mL)	pH: 4 (10 mL)	10 mg	6	25	Kahverengi	59, 2
3.	0.35 mmol	0.004mL	Metanol (10 mL)	pH: 5 (10 mL)	10 mg	6	25	Koyu sarı	34, 6
4.	0.35 mmol	0.004mL	Metanol (10 mL)	pH: 6 (10 mL)	10 mg	6	25	Açık kahve	41, 6
5.	0.35 mmol	0.004mL	Metanol (10 mL)	pH: 7 (10 mL)	10 mg	6	25	Koyu sarı	57, 6
6.	0.35 mmol	0.004mL	Metanol (10 mL)	pH: 8 (10 mL)	10 mg	6	25	Koyu sarı	50, 7

5.1.1 2-PMP ve P-(2-PMP)’ nin çözünürlük özellikleri

P-(2-PMP) koyu kahve renkli toz halinde polimerdir. Polimerin çözünürlük testleri 25 °C’ de 1 mg örnek ve 1 mL çözücü kullanılarak deney tüplerinde gerçekleştirildi. Yapılan çözünürlük denemeleri sonucunda polimeri DMF, DMSO, 1,4 Dioksan, aseton, metanol, kloroform, toluen de çözüldüğü, suda çözünmediği gözlenmiştir. Monomer ise DMF, DMSO, 1,4-dioksan, aseton, metanol ve toluende tamamen çözüldüğü, kloroformda kısmen çözüldüğü, suda ise çözünmediği gözlenmiştir. Çözünürlük özellikleri Çizelge 5.2’ de verilmiştir.

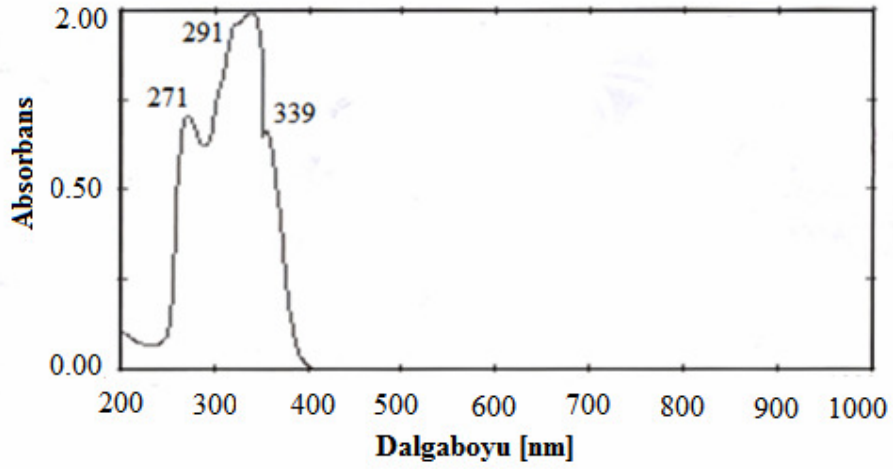
Çizelge 5.2 2-PMP ve P-(2-PMP)’ nin çözünürlük özellikleri

	DMF	DMSO	1,4-DİOKSAN	ASETON	METANOL	KLOROFORM	TOLUEN	SU
MONOMER	+	+	+	+	+	+(kısmen)	+	-
POLİMER	+	+	+	+	+	+	+	-

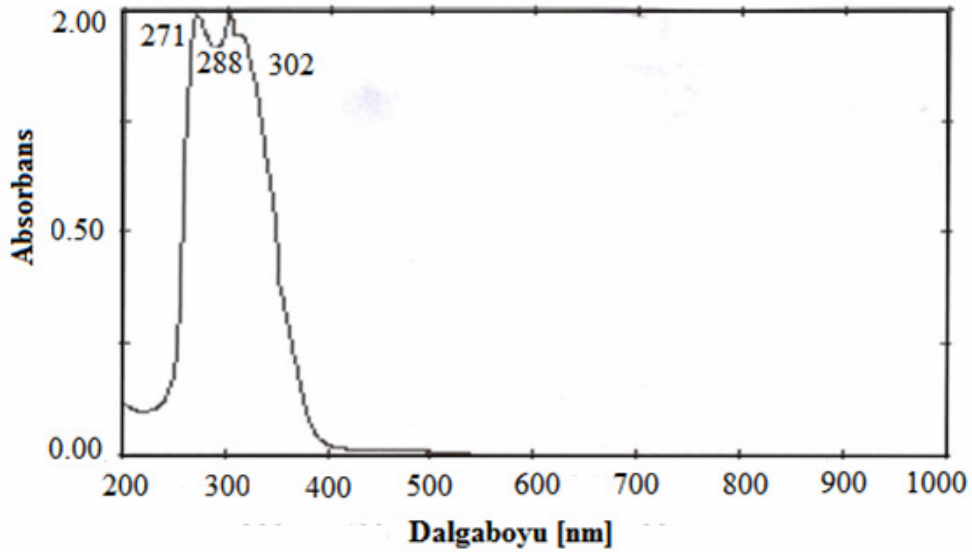
5.2 Sentezlenen Maddelerin UV-Vis Spektrumları

5.2.1 2-[p-toliiminometil]fenol' ün UV-Vis spektrumu

2-PMP ve P-(2-PMP) UV-Vis spektrum çalışması yapılırken örnek DMSO içinde çözülerek incelenmiştir. 2-PMP ve P-(2-PMP)' nin UV-Vis spektrumunda 339 ve 302 nm' de iki band gözlenmektedir. P-(2-PMP)' de 302 nm' deki band, benzen halkasının –C=C- ve –C=N- (azometin) bağlarındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. 2-PMP' de 339 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 Şekil 5.1' de verilmektedir [55].



Şekil 5.1 2-PMP' nin UV-Vis spektrumu



Şekil 5.2 P-(2-PMP)' nin UV-Vis spektrumu

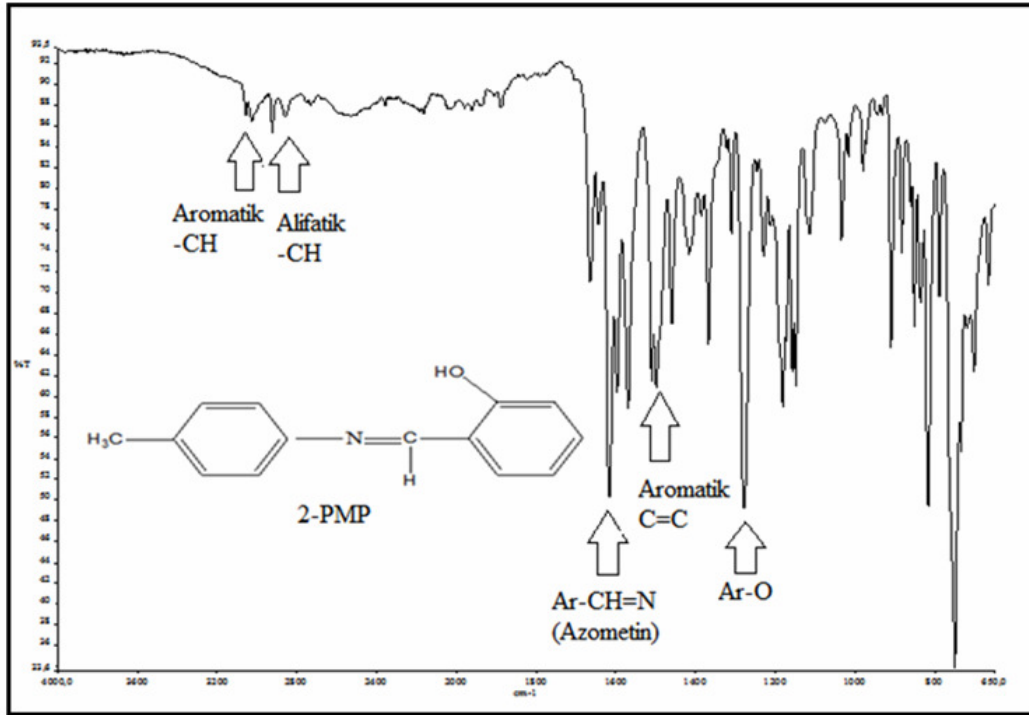
Spektrumlar karşılaştırıldığında başlıca fark P-(2-PMP)' nin görünür bölgede absorban yapmasının nedeni polimer molekülünde aromatik halkaların birbirleriyle bağlanıp uzun poliaromatik konjuge sistemi meydana getirdiğini göstermektedir. 2-PMP' nin ile P-(2-PMP)' nin UV-Vis spektrumlarındaki dalgaboyu değerlerinin aynı olması bu maddelerin yapı benzerliğini göstermektedir. Ancak polimerde rezonans etkinin fazla olması nedeni ile Şekil 5.2' de görüldüğü gibi pik yayvanlaşmaktadır [56]. Ayrıca polimerin aromatik zincirin ışının etkisi ile biradikal rezonans formuna geçmesi ve π elektronlarının zincir sistemin daha fazla rezonans formları oluşturması nedeni ile küçük değerli aktivasyon sistemi boyunca kayması sistemin daha fazla rezonans formları oluşturması nedeni ile küçük değerli aktivasyon enerjisi ile uyarılmasına da bağlamak mümkündür. Bu sebepten dolayı, 2-PMP' nin benzen ve fenol gibi monomerlerden farklı olarak, P-(2-PMP)' da olduğu gibi bu monomerlerin oligomerleri koyu kahve renklidir.

5.3 Sentezlenen Maddelerin FT-IR Spektrumları

5.3.1 2-[p-toliiminometil]fenol' ün FT-IR spektrumu

2-PMP' nin IR spektrumuna bakıldığında aromatik halkaya ait C=C gerilme titreşimleri 1512, 1479 ve 1445 cm^{-1} de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi ise 1280 cm^{-1} de gözlenmektedir. 3035 cm^{-1} de aromatik C-H gerilme titreşimi, 2921 cm^{-1} de ise $-\text{CH}_3$

grubuna ait alifatik C-H gerilme titreşimi görülmektedir. 1580 cm^{-1} de ise imin bağına ait karakteristik pik görülmektedir. P-(2-PMP)'nin IR spektrumunda monomere benzer pikler gözlenmekle beraber polikonjuge yapı nedeniyle frekans değerlerinde bazı kaymalar görülür. Buna göre P-(2-PMP)'ye ait spektrumda halka içi C=C bağına ait gerilme titreşimi 1479 cm^{-1} ve 1445 cm^{-1} de, fenol halkasına ait Ar-O gerilme titreşimi 1280 cm^{-1} de, aromatik ve alifatik (CH_3) C-H gerilme titreşimi 3035 cm^{-1} ve 2921 cm^{-1} de, imin grubuna ait $-\text{C}=\text{N}-$ gerilme titreşimi ise 1580 cm^{-1} de görülmektedir [57].

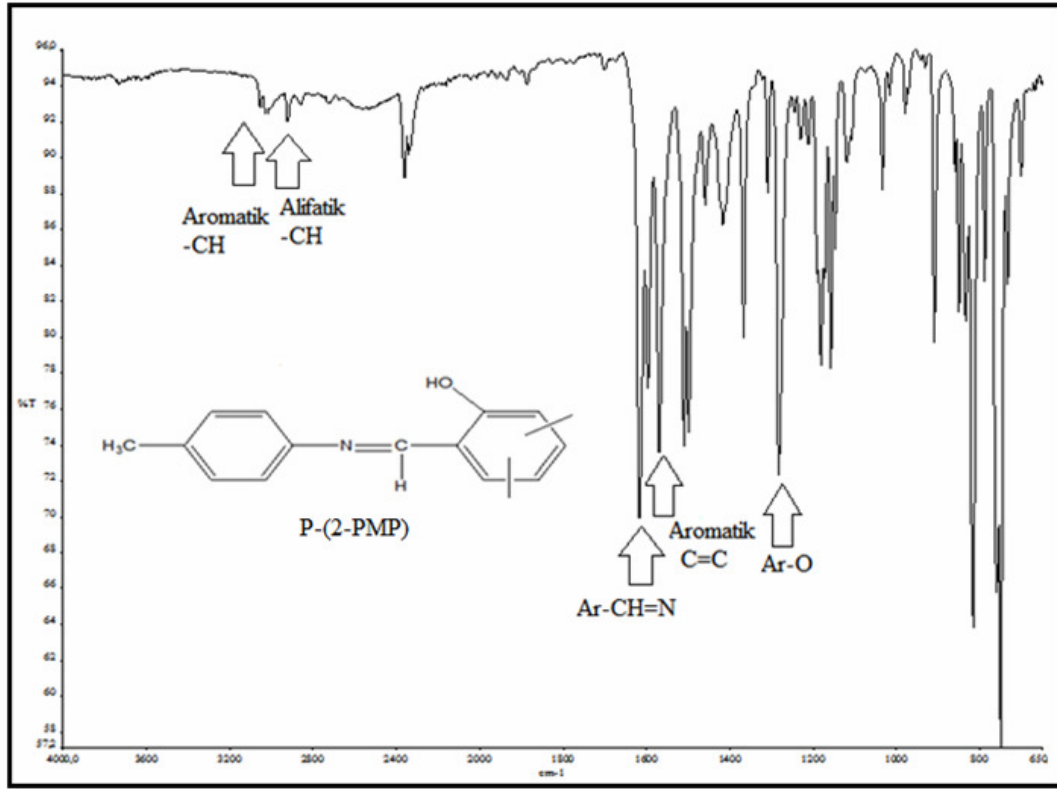


Şekil 5.3 2-PMP' nin FT-IR spektrumu

Çizelge 5.3 2-PMP' nin FT-IR verileri

Frekans (cm^{-1})	Titreşim türü
3027	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2916	Alifatik C-H gerilme titreşimi ($-\text{CH}_3$)
1605	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1587, 1504, 1441	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1283	Ar-O gerilme titreşimi
1240	O-H eğilme titreşimi

5.3.2 Poli-[(2-p-toliiminometil]fenol' ün FT-IR verileri



Şekil 5.4 P-(2-PMP)' nin FT-IR spektrumu

Çizelge 5.4 P-(2-PMP)' nin FT-IR verileri

Frekans (cm ⁻¹)	Titreşim türü
3035	Aromatik C-H gerilme titreşimi
2921	Alifatik C-H gerilme titreşimi (-CH ₃)
1580	Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi
1512, 1479, 1445	Aromatik C=C gerilme titreşimleri
1280	Ar-O gerilme titreşimi
1211	O-H eğilme titreşimi

2-[(p-toliiminometil]fenol] (2-PMP)' e ve polimerine poli-[(2-p-toliiminometil]fenol' e P-(2-PMP) ait FT-IR spektrumları incelendiğinde iki spektrum arasındaki en belirgin fark monomere ait spektrumdaki piklerin daha keskin oluşudur. Bunun nedeni polikonjuge bağ yapısına sahip olan polimerin daha geniş dalga sayısı aralığında infrared ışığı absorblamasıdır. Yapıdaki -OH' a bakıldığında moleküldeki karbona çifte bağ ile bağlı oksijenin (karbonil deneni kısmın), tersinir reaksiyonla -OH' a

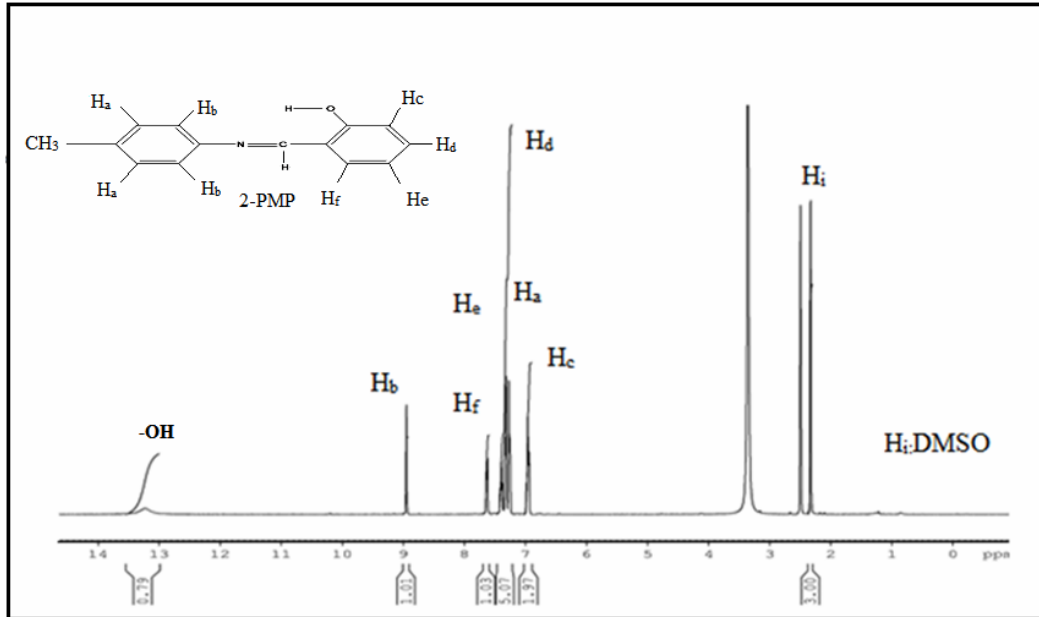
dönüşebileceği ve o çifte bağın yerine tek bağ gelmesi durumu olan keto - enol tautomerizminin gerçekleşebileceği söylenebilir.

Bu durum polimerizasyon mekanizmasını açıklamada yardımcı olmakta ve oksifenilen radikallerinin de polimerizasyona katıldığını, böylece polimerleşmede halkalar arası C-C birleşmesinin yanında oksifenilen radikali üzerinden de gerçekleştiğini doğrulamaktadır. Polimere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu da ileride açıklanacağı gibi bu mekanizmayı desteklemektedir.

5.4 Sentezlenen Maddenin $^1\text{H-NMR}$ Spektrumları

5.4.1 2-[(p-toliimino)metilfenol]'ün $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

2-[(p-toliimino)metil]fenol'ün $^1\text{H-NMR}$ analizi SiMe_4 (TMS)' in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak DMSO-d_6 kullanıldı. Spektrum Şekil 5.5' de verilmiştir.



Şekil 5.5 2-PMP' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Çizelge 5.5 2-PMP' nin ¹H-NMR verileri

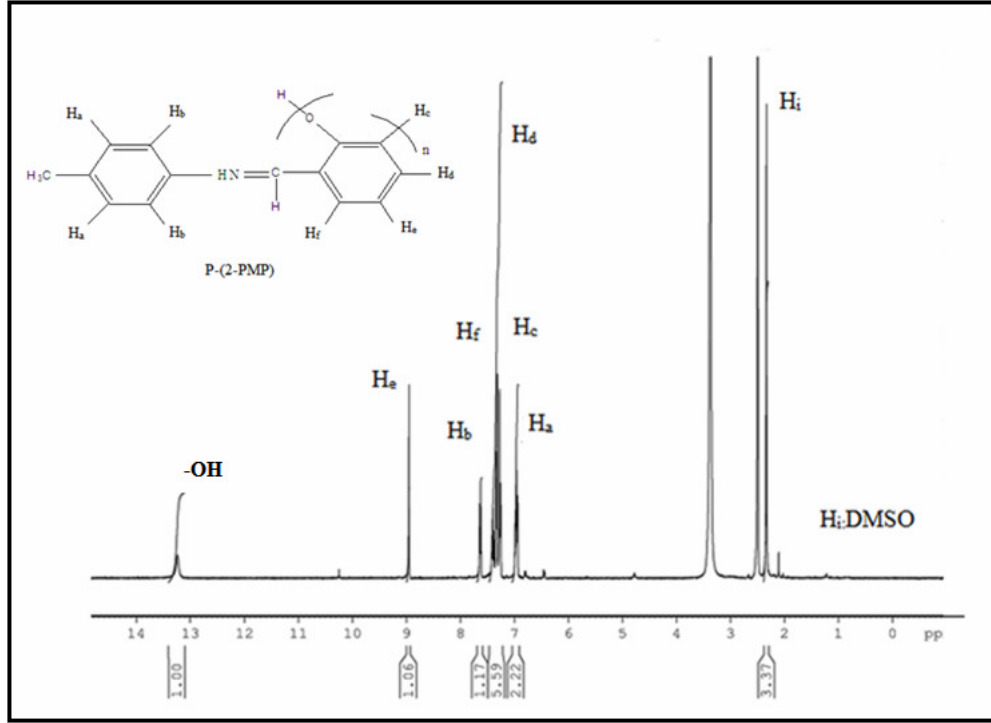
Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojenler								
-OH	CH=N-	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf	-CH ₃
13,24	8,95	7,25	7,64	6,76	6,98	7,13	6,94	2,33
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	3H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	Tekli	Tekli	Tekli	Tekli	Tekli

2-PMP' nin ¹H-NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki -OH, -CH=N- ve -CH₃ grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlenmektedir.

Buna göre; 13,24 ppm' de -OH (Tekli, 1H), 8,95 ppm' de -CH=N- (Tekli, 1H), 2,33 ppm' de -CH₃ (Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar 6,98 ppm (Tekli, 1H), 6,94 ppm (Tekli, 1H), 6,98 ppm (Tekli, 1H), 7,13 ppm (Tekli, 1H) ve 7,64 ppm (İkili, 1H) olarak gözlenmiştir. Spektrumdaki integrasyon alanları incelendiğinde He ve Hf olarak simgelenen protonların 7,13 ppm' de tekli pik halinde yer aldığı görülür.

5.4.2 Poli-[2-(p-toliiminometil)fenol]' ün ¹H-NMR spektrumu

Poli-2-[(p-toliimino)metil]fenol' ün ¹H-NMR analizi SiMe₄ (TMS)' in iç standart olarak kullanıldığı 400 MHz lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak DMSO-d₆ kullanıldı. Spektrum Şekil 5.6' da verilmiştir.



Şekil 5.6 P-(2-PMP)' nin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Çizelge 5.6 P-(2-PMP)' nin $^1\text{H-NMR}$ verileri

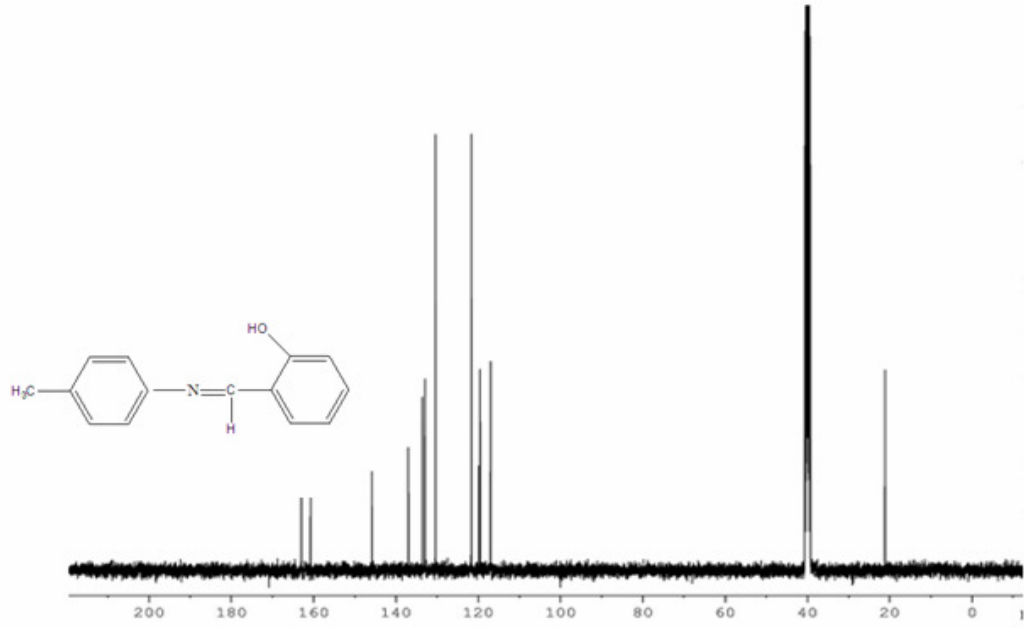
Fonksiyonel gruplara bağlı hidrojenler								
-OH	CH=N-	Ha	Hb	Hc	Hd	He	Hf	-CH ₃
13,31	7,78	6,90	7,19	6,96	7,27	7,64	7,32	2,31
ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	1H	3H
Tekli	Tekli	İkili	İkili	Tekli	Tekli	Tekli	Tekli	Tekli

P-(2-PMP) ^1H -NMR spektrumu incelendiğinde yapıdaki $-\text{OH}$, $-\text{CH}=\text{N}-$ ve $-\text{CH}_3$ grubu protonlarına ait karakteristik pikler ve aromatik protonlar gözlenmektedir. Buna göre 13,31 ppm' de $-\text{OH}$ (Tekli, 1H), 7,78 ppm' de $-\text{CH}=\text{N}-$ (Tekli, 1H), 2,31 ppm'de $-\text{CH}_3$ (Tekli, 3H) gözlenirken aromatik protonlar; 6,90 ppm (İkili, 1H), 6,96 ppm (Tekli, 1H) 7,19 ppm (İkili, 1H), 7,27 ppm (Tekli, 1H) ve 7,64 ppm (Tekli, 1H) olarak gözlenmiştir. Spektrumdaki piklerin integral alanları incelendiğinde imin protonunun integrasyon alanının $-\text{OH}$ pikine ait integrasyon alanından daha fazla olduğu görülür. Bu sonuca göre reaksiyon mekanizması için önerilen olası iki durumun da polimerleşmede gerçekleştiği anlaşılmaktadır. Reaksiyon mekanizmasında fenolik $-\text{OH}$ grubuna göre orto konum radikallerinin yanısıra oksifenilen radikallerinin de reaksiyona katıldığı ve her iki rezonans formunun polimer yapısında yer aldığı anlaşılmaktadır [58].

5.5 Sentezlenen Maddenin ^{13}C -NMR Spektrumu

5.5.1 2-[p-toliiminometil]fenol' ün ^{13}C -NMR spektrumu

2-[(p-toliimino)metilfenol]' ün ^{13}C -NMR analizi SiMe_4 (TMS)' ın iç standart olarak kullanıldığı 100, 6 MHz lik bir cihazla gerçekleştirildi. Çözücü olarak dötero DMSO- d_6 kullanıldı. Spektrum Şekil 5.7' de verilmiştir. Elde edilen ^{13}C -NMR spektrumu sonuçları 2-PMP' nin ^1H -NMR spektrumlarını desteklemektedir. 2-PMP' nin ^{13}C -NMR spektrumunda (Şekil 5.7)' de görüldüğü gibi 117, 121, 130, 136, 160 ve 163 ppm'de 7 karbon atomuna ait pikler gözlenmiştir. Bu sonuçlardan 2-PMP' nin 117 ppm'den 160 ppm' e kadar olan pikleri aromatik karbonlara ve 163 ppm' deki pikin aldehit grubundaki karbona ait olduğu gözlenmektedir. 160 ppm' deki pik yapının oksijen üzerinden polimerleşebileceğini göstermektedir [59].

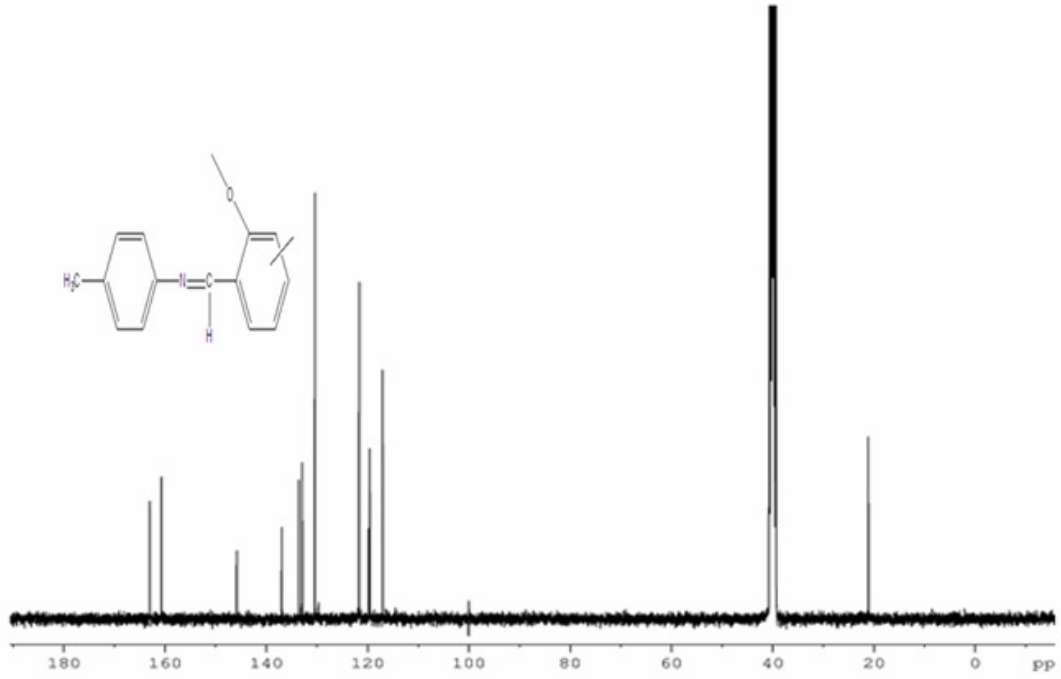


Şekil 5.7 2-(PMP)' nin ^{13}C -NMR spektrumu

Çizelge 5.7 2-(PMP)' nin ^{13}C -NMR verileri

	δ ppm		δ ppm		δ ppm		δ ppm
C1	160,74	C4	132,91	C9	117,01	C12-H	121,68
C2, C6-H	130,41	C7-H	163,03	C10-H	133,53	C13-H	130,41
C3, C5-H	132,91	C8	145,84	C11-H	136,97	C14-H3	21,08

5.5.2 P-(2-PMP)' nin ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 5.8 P-(2-PMP)' nin ^{13}C -NMR spektrumu

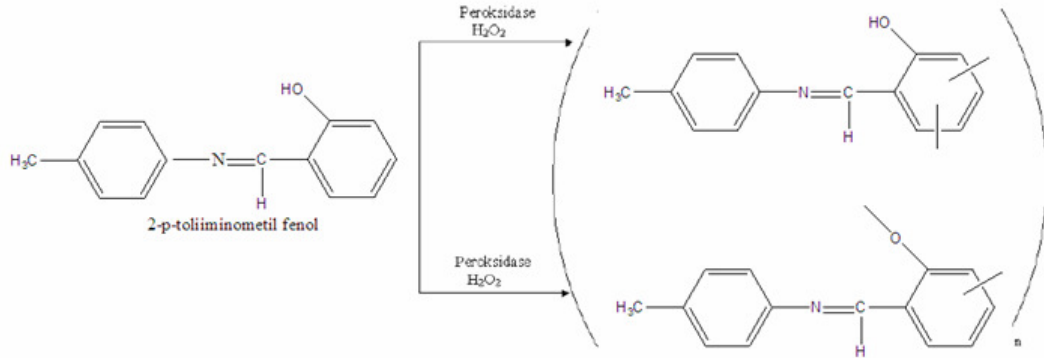
Çizelge 5.8 P-(2-PMP)' nin ^{13}C -NMR verileri

P-(2-PMP)

	δ ppm		δ ppm		δ ppm		δ ppm
C1	160,72	C4	133,53	C9	117,09	C12-H	145,83
C2, C6-H	130,04	C7-H	163,04	C10-H	133,53	C13-H	119,54
C3, C5-H	132,93	C8	145,86	C11-H	136,98	C14-H3	21,07

2-PMP' ye ait tabloda yer alan verilerle P-(2-PMP)' ye ait tablodaki veriler karşılaştırıldığında polimerizasyonda 2 ve 6 numaralı C' lara ait kimyasal kayma değerlerinin 119, 54 ppm' den 130, 04 ve 129, 67 ppm değerlerine kaydığı görülür. Polimerde terminal (uç) pozisyonda bulunan birimlere ait 2 ve 6 numaralı C' lara hidrojen bağlı olduğundan bunlara ait kimyasal kayma değeri monomere çok yakındır (119, 53 ppm). Yapıdaki diğer karbon atomları için monomer ve polimerde gözlenen kimyasal kayma değerleri ise birbirine çok yakındır. Bunun nedeni bu karbon atomlarının polimerizasyonda aktif merkez olarak yer almamalarıdır.

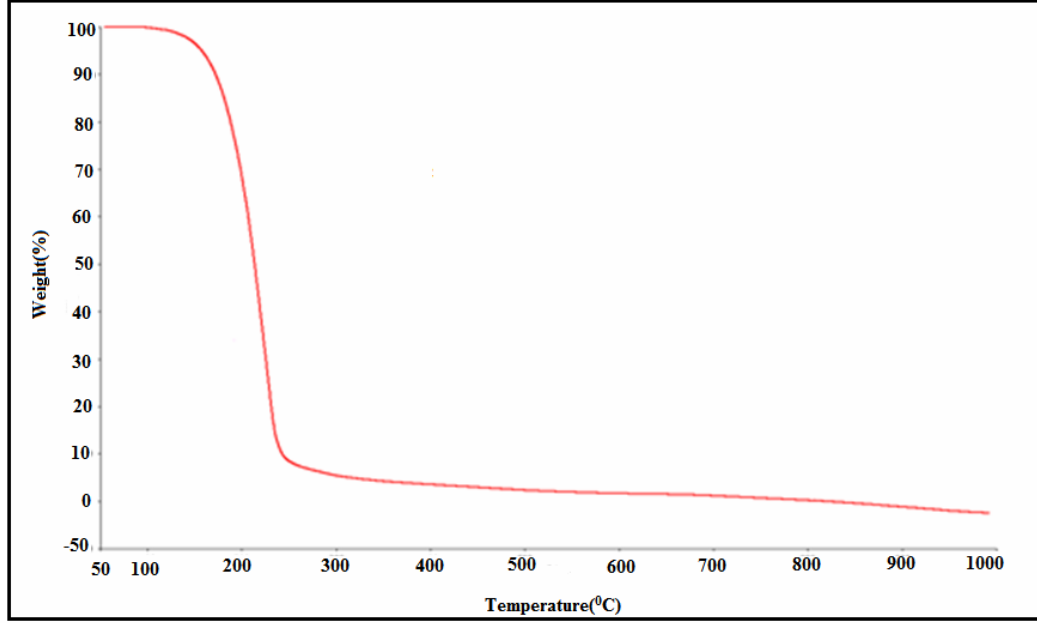
UV-Vis, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ analizleri, EOP reaksiyonu sonucu oluşan ürünün yapısının Şekil 5.9' da gösterildiği gibi teklif edileceğini göstermektedir.



Şekil 5.9 2-PMP' nin EOP reaksiyonunun önerilen yapısı

5.6 P-(2-PMP)' nin Termogravimetrik Analiz Eğrisi

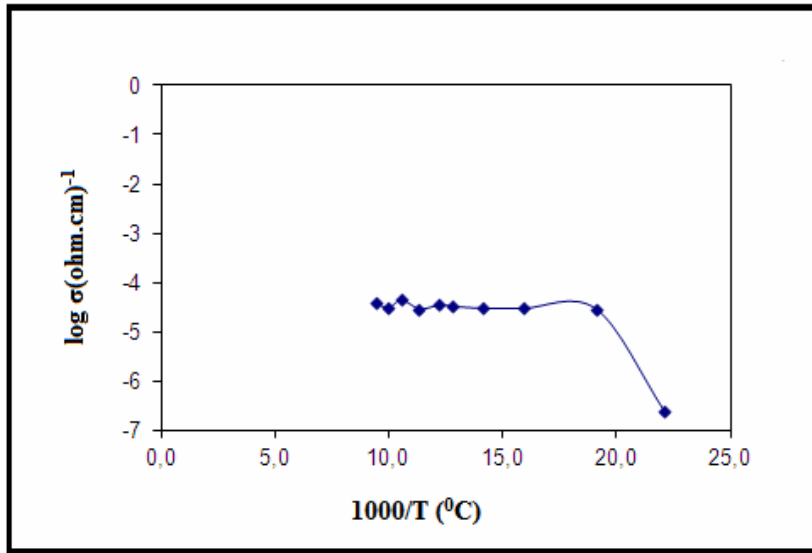
P-(2-PMP)' nin Şekil 5.10' da verilen TGA eğrisinde görüleceği gibi, yapının $250\text{ }^\circ\text{C}$ de tamamen bozunduğunu gözlenmektedir. Bu sıcaklık P-(2-PMP)' nin termooksidatif bozunmaya karşı çok fazla dirençli olmadığını gösterir.



Şekil 5.10 P-(2-PMP)' nin termogravimetrik analiz eğrisi

5.6.1 Sentezlenen polimerin elektriksel iletkenliğinin incelenmesi

P-(2-PMP)' nin iyot ile doplanmasına bağlı olarak zamanla iletkenliğindeki değişim bir "Keithley 2400" model elektrometreyle ölçülmüş ve zamana bağlı iletkenlik değerleri Şekil 5.11' de grafik şeklinde verilmiştir.



Şekil 5.11 P-(2-PMP)' nin elektriksel iletkenliğinin sıcaklıkla değişimi

Örneklerin elektriksel öz dirençlerinin sıcaklıkla nasıl değiştiklerini tespit etmek için yapılan elektriksel iletkenlik ölçümleri Niğde Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Yenilenebilir Enerji ve Materyal Bilimi Araştırma Laboratuvarında gerçekleştirildi. Toz numunelerin elektriksel iletkenlikleri four-point probe DC iletkenlik ölçüm tekniği ile ölçüldü. Bütün ölçüm DAQ (Data Acquisition) kontrol sistemi ile yapıldı. Bu sistem PC, IEEE-488. 2 Bus, Interface kart, scan kartlı multimetre, programlanabilir güç kaynağı ve bu amaç için yazılmış bilgisayar programlarından oluşmaktadır. Bütün cihazlar GPIB protokolünü destekleyen uygun portlara sahiptir.

Toz numuneler 13 mm çaplı tabletler şeklinde 5-6 ton basınç altında ve yaklaşık 1mm kalınlığında çelik kalıpta preslendi. Paletler 10s ve 700 °C sıcaklıkta kül fırında ısıl işleme tabi tutuldu. Isıl işlem sonucunda tabletler daha sert duruma getirilmiş, safsızlıklardan arındırılmış ve kümelerin oluşmaları sağlanmış oldu. Bu tabletler daha sonra iletkenlik ölçümü için yüksek ısıya dayanıklı (1500 °C) ve yüksek sıcaklıkta iletkenlik göstermeyen alüminadan yapılmış iletkenlik ölçüm kitine yerleştirilerek iletkenlikleri ölçüldü. Kontaklar 0.5 mm çaplı platin teller numune üzerine temas edecek şekilde yerleştirildi.

Güç kaynağı olarak Keithley 2400, data eldesi için de Keithley 7700-2 Scan kart içeren Keithley 2700 multimetre, dataların bilgisayara aktarılması ve cihazların kontrolü için ise Keithley 488.2 Interface kart kullanıldı. Veriler tek tek kontrol edildi ve grafik haline getirildi. Sistemin sıcaklığını belirleyebilmek için numune yakınlarına (1-2cm) K tipi termal çift yerleştirildi ve sıcaklık değerleri multimetreden bilgisayar kontrollü olarak alındı.

Schiff bazı polimerlerinin iyotla doplanmasına bağlı iletkenlik mekanizmasında polimerdeki imin gruplarında yer alan azot atomu yüksek elektronegatifliği nedeniyle iyot molekülüyle koordinasyona girer. Bunun sonucu olarak molekül içi yük transferi daha kolay olur ancak polimerin iletkenliğinde azalma gözlenir. İlk zamanlar polimerle iyot molekülleri arasında bu artan koordinasyona bağlı olarak iletkenlik değeri hızla yükselirken zamanla moleküldeki tüm azot atomları iyot molekülleriyle koordinasyona girdiği için iletkenlik artışı yavaşlamakta ve durmaktadır.

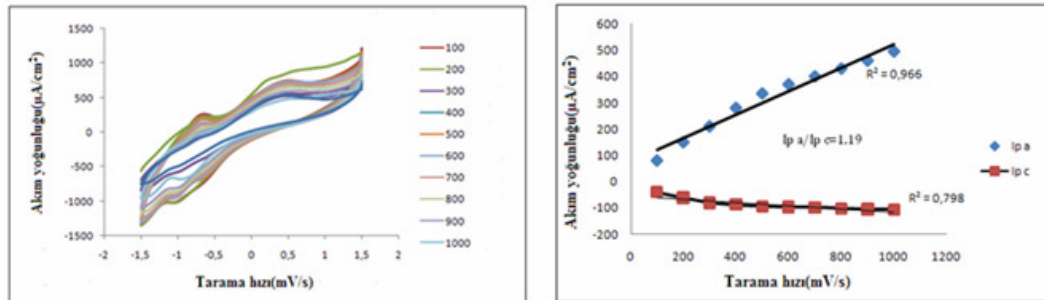
Polimerin ilk baştaki hızlı iletkenlik artışının zamanla yavaşlaması ve durması polimerde iyot ile koordinasyona girecek azot atomu sayısının azaldığının göstergesidir [60]. Bunun nedeni P-(2-PMP)' de CH_3 grubu para pozisyonunda olduğundan sterik engel oluşturmaz ve koordinasyon daha rahat gerçekleşir.

5.6.2 P-(2-PMP)' nin molekül ağırlığı çalışması

0,01 M LiCl N,N-DMF çözücüsü içinde hazırlanan çözeltiye 25 mg (0,025g) P-(2-PMP) ilave edildi. Çözücüyü membrandan geçirdikten sonra 1 mL/dk çözücü akış hızında cihaza verildi. P-(2-PMP)' nin ağırlıkça molekül ağırlığı (\bar{M}_w): 2926 g/mol, sayıca molekül ağırlığı (\bar{M}_n): 2606 g/mol, polimer indeksi(PDI): 1,12 olarak bulundu.

5.6.3 P-(2-PMP)' nin 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. Pt levhanın üzerine 0,1 M DMSO çözücü içerisinde çözülen polimerden beş damla damlatarak çözücüsü buharlaştırıldı ve levha kaplandı. Kuartz küvetin içine 0, 1 M DMSO çözücü ve 0, 1 M destek elektrolit Tetra-n-bütülamonyumtetrafluoroborat(TBATFB) ilave edildi. pH: 4 tamponu metanol çözücüsünde optimum şartlardaki elde etmiş olduğumuz P-(2-PMP) aynı akımla - 1,5V - + 1,5V aralarında polimerin dönüşümlü voltammogramları alındı (Şekil 5.12). P-(2-PMP)' nin elektrokimyasal çalışmasında 100-1000 mV/s tarama hızlarında dönüşümlü voltametre uygulaması yapılmıştır. P-(2-PMP)' nin anodik ve katodik linear değerleri polimerin elektroaktivitesini göstermektedir.



Şekil 5.12 P-(2-PMP)' nin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametre çalışması

2-PMP, P-(2-PMP)' nin voltametik ölçümleri "CH instruments 660B Electrochemical Analyzer" cihazıyla gerçekleştirildi. 2-PMP ve polimerine P-(2-PMP) ait elektrokimyasal analiz sonuçları polimerlerdeki band boşluğunun monomerlere kıyasla daha düşük olduğunu göstermektedir. İletkenlik mekanizmasının açıklanması için kullanılan "band kuramı" na göre dolu molekül orbitalleri ile boş molekül orbitalleri arasındaki enerji düzeyinin artışı elektronların dolu molekül orbitallerinden boş molekül orbitallerine geçişini zorlaştırdığından iletkenliğin azalmasına sebep olmaktadır. Bu durum polikonjuge yapılı P-(2-PMP)' nin iletkenliklerinin monomerlerinden daha yüksek olduğunu gösterir.

BÖLÜM VI

SONUÇLAR VE ÖNERİLER

6.1 Sonuçlar

Yapısında aktif hidroksil (-OH) ve konjuge bağ içeren Schiff-baz süstitüentli oligofenoller ve onların türevleri çeşitli kullanım alanlarına sahiptir. Bugüne kadar bu alanda yapılan çalışmalarda sentezlenen bu polimer sınıfına ait maddelerin termal kararlılık, yarı iletkenlik, paramagnetizm, antimikrobiyal aktivite gibi özelliklere sahip oldukları görülmüştür. Bu maddelerin polikondenzasyon reaksiyonu ile elde edilme prosesleri ise henüz yeni yeni araştırılmaya başlanmıştır. İçerdikleri elektro-donör (-C=N-) imin grubundan dolayı bu maddelerin -OH grubu, homolitik oksitlenme reaksiyonlarında fenollerden daha yüksek aktiflik gösterirler. Diğer taraftan bu fenollerin yapılarında bulunan azometin (-HC=N-) gruplarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında gösterdikleri değişim hep merak konusu olmuştur. Bu reaksiyon sürecinde azometin (-HC=N-) grupları sabit kalırsa, yüksek molekül kütleli ve kimyasal olarak aktif Schiff bazı süstitüentli oligofenoller elde edilebilir. İmin bağı oksidatif bozunmaya uğrarsa oluşacak oligofenollerin aktif olan -CHO, -COOH grupları içermeleri beklenebilir. Bu durumların her ikisinde de çok aktif olan oligofenoller elde edilebilir.

Yapılan bu çalışmada p-toluidin ve 2-hidroksibenzaldehit ile kondenzasyon reaksiyonundan elde edilen Schiff bazlarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve oluşan ürünlerin özellikleri incelenmiştir.

2-PMP' nin asidik ve bazik ortamda pH: 3-8 arası enzimatik oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiş ve P-(2-PMP)' nin pH: 4 tamponu metanol çözücüsünde en yüksek verimde optimum şartları elde edildi. 2-PMP' nin FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR ve GPC yöntemleri ile karakterizasyonu yapıldı. Sentezlenen P-(2-PMP)' nin; FT-IR, UV-Vis, ¹H-NMR, TGA ve GPC yöntemleri ile karakterize edilmiştir.

Ayrıca P-(2-PMP)' nin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametre çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

2-PMP' nin asidik ve bazik ortamda H₂O₂ oksitlendiricisi ile enzimatik oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu vermektedir.

Enzimatik oksidatif polikondenzasyon reaksiyonundan oksitleyici olarak H_2O_2 kullanılarak farklı pH tamponları (3, 4, 5, 6, 7 ve 8) ve farklı çözücü türlerinde (aseton, metanol, etanol, THF, 1,4-dioksan ve DMF) reaksiyon şartları incelenmiştir.

2-PMP' nin pH: 4 tamponu ve metanol karışımında reaksiyonun optimum olduğu belirlenmiştir. 25 °C ve 6 saat reaksiyon süresinin en uygun şart olduğu belirlenmiştir. Elde edilen polimerin \overline{M}_w : 2926 g/mol \overline{M}_n : 2606 g/mol PDI: 1,12 ve verimi %59' dur. P-(2-PMP)' nin termogravimetrik analizinde ise 250 °C' nin üzerinde tamamen bozulduğu tespit edilmiştir. Bu değer oligomerin termooksidatif bozunmaya karşı çok fazla dirençli olmadığını göstermektedir.

2-PMP' nin FT-IR, UV-Vis, 1H -NMR, TGA ve GPC yöntemleri ile karakterizasyonu yapıldı. Sentezlenen P-(2-PMP)' nin; FT-IR, UV-Vis, 1H -NMR, TGA ve GPC yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Ayrıca P-(2-PMP)' nin farklı tarama hızlarında dönüşümlü voltametre çalışması yapılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda aşağıdaki sonuçlar elde edilmiştir.

i) 2-PMP' nin asidik ortamda polikondenzasyon reaksiyonu vermektedir.

ii) 2-PMP' nin bazik ortamda polikondenzasyon reaksiyonu vermektedir.

iii) Enzimatik oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda farklı pH tamponları (3, 4, 5, 6, 7 ve 8) ve çözücü türleri (aseton, metanol, etanol, THF, 1,4-dioksan ve DMF) gibi parametreleri değiştirilmesi sonucunda H_2O_2 oksitleyicisi kullanarak P-(2-PMP)' nin optimum şartı; % 59 verimle asidik ortamda pH: 4 tamponu metanol çözücüsünde \overline{M}_w : 2926 g/mol \overline{M}_n : 2606 g/mol PDI: 1,12 elde edildi.

iv) P-(2-PMP)' nin termogravimetrik analiz sonucu; 250 °C' nin üzerinde bozunduğunu ve bu değerler polimerin termooksidatif bozunmaya karşı çok fazla dirençli olmadığını göstermektedir.

6.2 Öneriler

Enzimatik oksidatif polimerizasyon son yıllarda çok sık tercih edilen polimerleştirme yöntemleri arasında yer almaktadır. Bu çalışma kapsamında, azometinfenol türevlerinin insan sağlığına etkilerinin az olması, ekonomik ve kolay bulunabilir oksidant kullanımı, molekül ağırlığı kontrolü, iyi çözünür polimer eldesi, yüksek termal kararlılıklı polimer eldesi ekonomik ve çevreyle dost bir metot olan enzimatik oksidatif polikondenzasyon yöntemiyle polimerizasyon reaksiyonu incelenmiştir. Bunun başlıca sebepleri polimerleştirme esnasında çok az miktarda enzim kullanmamız ve bu enzim radikalik yapıları ortadan kaldırarak ortamda sadece suyun kalmasını sağlaması. Elde edilen sonuçlar diğer azometin türevlerinin de bu metodla polimerizasyon reaksiyonunun incelenebileceğini göstermiştir. Elde edilen ürünlerin molekül ağırlıklarının belirlenmesi gerekmektedir. Ayrıca, elde edilen ürünlerin cis-trans izomerizasyon deneylerinin yapılması bu polimerlerin optik veri depolama malzemesi olarak kullanılıp kullanılmayacağına dair bilgi verecektir. Enzimatik oksidatif polikondenzasyon metoduyla sentezlenen oligomerlerde, çoğunlukla fonksiyonel grupların (-CHO, -OH v.b.) korunması, bu fonksiyonel grupların verdiği her türlü kimyasal reaksiyonların (epoksileşme, aşı kopolimer sentezi gibi) oluşumu için çıkış maddeleri olarak kullanılmasına olanak sağlayabilir. Hem Oligo-P-(2-PMP)' nin hemde oligomer Schiff bazı türevlerinin termooksidatif dayanıklılıklarının iyi olması nedeniyle bu maddeler diğer teknolojik polimerlerin termal dayanıklılığını arttırabilir. Dolayısıyla bu deneylerin de gerçekleştirilmesi önerilmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Uyama, H., Kurioka, H., Sugihara, J., Komatsu and Kobayashi, S., Oxidative Polymerization of p-Alkylphenols Catalyzed by Horseradish Peroxidase, *J.Appl. Phys Part A: Polymer Chemistry*, 35, 1453 - 1459, 2000.
- [2] Tonami, H., Uyama, H., Kobayashi, S., Rettig, K. and Ritter, H., Chemoenzymatic synthesis of a poly(hydroquinone), *Macromol. Chem. Phys*, 200, 1998- 2002, 1999.
- [3] Kobayashi, S., Uyama, H., Ushiwata, T., Uchiyama, T., Sugihara, J. and Kurioka, H., Enzymatic oxidative polymerization of bisphenol-A to a new class of soluble polyphenol, *Macromol. Chem. Phys.* 199, 777- 782, 1998.
- [4] Kobayashi, S., Enzymatic Polymerization: A New Method of Polymer Synthesis *J.Appl.Phys: Part A: Poly. Chem.* 37, 3041- 3056, 1999.
- [5] Nadolinny, VA., Ivanova, VN. and Korenev, SV., Photochemical stability of nitroxyl derivatives, *Russian Journal of Inorganic Chemistry* 53, 60-67, 2008.
- [6] Doi, Y., Harada, Y. and Hinatsu, Y., Crystal structures and magnetic properties of fluorite-related oxides $\text{Ln}(3)\text{NbO}(7)$ (Ln=lanthanides) *Journal of Solid State Chemistry* 18, 709-715, 2009.
- [7] Liu,W., Lee, S.H., Yang, S., Bian, S., Li, L., Samuelson, L.A., Kumar, J. and Tripathy, S.K., Enzymatic polimerization of azophenol derivatives, *J. Macromolecules Science. Pure Appl. Chem.*, 38, 12, 1355-1370, 2001.
- [8] Kobayashi, S . and Higashimura, H., Oxidative polymerization of phenols revisited *Prog, Polym. Sci*, 28 1015- 1048, 2003.
- [9] Liu, W., Bian, S., Li, L., Samuelson, L., Kumar, J. and Tripathy, S. Enzymatic Synthesis of Photoactive Poly(4-phenylazophenol), *Chem. Mater.*, 12, 1577- 1584, 2000.
- [10] Ragimov, A.V., Mamedov, B.A. and Mustafayeva, Oxidative polycondensation of 8-oxyquinoline alcoholate, *Polymer*, 30, 1851, 1989.
- [11] Ikeda, R., Sugihara, J., Uyama, H. and Kobayashi, S., Enzymatic Oxidative Polymerization of 4-Hydroxybenzoic Acid Derivatives to Poly(phenylene oxide)s *Polymer International*, 47, 295-301, 1998.

- [12] Motoichi Kurisawa, Joo Eun Chung, Hiroshi Uyama, Shiro Kobayashi “Laccase-catalyzed Synthesis and Antioxidant Property of Poly(catechin)” *Macromol, Biosci.*, 3, 758–764, 2003.
- [13] Chen, R-Y., Zhang, Y-R., Wang, Y-Z., Synthesis of poly (1,4-dioxan-2-one) catalyzed by immobilized lipase *CA Jour. of Mol. Catalysis B: Enzymatic* 57, 224-228, 2009.
- [14] Naruyoshi Mita, Shin-ichiro Tawaki, Hiroshi Uyama, Shiro Kobayashi “Laccase-Catalyzed Oxidative Polymerization of Phenols” *Macromol. Biosci.*, 3, 253–257, 2003.
- [15] Shiro Kobayashi, Hiroshi Uyama, 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.
- [16] 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.
- [17] Young-Jin Kim, Hiroshi Uyama, Shiro Kobayashi “Peroxidase-Catalyzed Oxidative Polymerization of Phenol with a Nonionic Polymer Surfactant Template in Water” *Macromol. Biosci.*, 4, 497–502, 2004.
- [18] Kenneth A. Marx center for Intelligent Biomaterials, Department of Chemistry, University of Massachusetts, Lowell, Massachusetts 01854 Quartz Crystal Microbalance: A Useful Tool for Studying Thin Polymer Films and Complex Biomolecular Systems at the Solution–Surface, 2000.
- [19] Mohammed ElKaoutit, Ahmed Hosny Naggar, Ignacio Naranjo-Rodriguez, Manuel Dominguez, Jose Luis Hidalgo-Hidalgo de Cisneros “Electrochemical AFM investigation of horseradish peroxidase enzyme electro-immobilization with polypyrrole conducting polymer” *Synthetic Metals*, 2008.
- [20] Tokuma Fukuoka, Joji Kadota, Hiroshi Uyama, Kiichi Hasegawa, Shiro Kobayashi “New Positive-Type Photoresists Based on Enzymatically Synthesized Polyphenols” *Macromol. Rapid Commun.*, 25, 441–444, 2004.
- [21] Hiroshi Uyama, Shigeru Yaguchi, Shiro Kobayashi “Lipase-Catalyzed Polycondensation of Dicarboxylic Acid–Divinyl Esters and Glycols to Aliphatic

Polyesters'' Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 37, 2737–2745, 1999.

[22] Ibragimov, E.I. Mamedov, G. Alev, S. Mekhtieva, S. A.Guseinov, SH. Z. Mekhtieva, N. N. Mamedov Chemistry of Allyl Systems. Part 5. Ketopropenylation of Secondary Amines with 2,3-Dihalo-1-propenylketones, 2010.

[23] Kato, M., Toshima, K., and Matsumura, S., Direct Enzymatic Synthesis of a Polyester with Free Pendant Mercapto Groups Biomacromolecules 10, 366-373, 2009.

[24] Polymeric Schiff Bases XVI. Alternative syntheses for the iminobenzylidene polymers. F. D'Alelio, F. R. Neyers, W. 3. Strazik Department of Chemistry, University of Notre Dame and R. L. Germonprez, Notre Dame, Indiana 46556, 2002.

[25] Simionescu, C. I., Grigoras, M., Cianga, I., Diaconu, I., Farcas, A. Chemical Synthesis of Some Schiff Base-Type Polymers Containing Pyrrole Units. Polym. Bull., 32 (3): 257-264, 1994.

[26] Moulay, S., Polymers with dihydroxy/dialkoxybenzene moieties C. R. Chimie 12, 577-601, 2009.

[27] Hiroyuki Tonami, Hiroshi Uyama, Shiro Kobayashi, Masaaki Kubota "Peroxidase-catalyzed oxidative polymerization of m-substituted phenol derivatives'' Macromol. Chem. Phys., 200, 2365–2371, 1999.

[28] Alva, KS., Lee, TS., Kumar, J. and Tripathy, SK., Enzymatically synthesized photodynamic polyaniline containing azobenzene groups, Chem Mater., 10, 1270, 1998.

[29] Kobayashi, S., Oguchi, T., Tawak,i S-İ. and Uyama, H., Soluble polyphenol Macromol. Rapid Commun., 20, 401- 403, 1999.

[30] Khandar ,A.A; Hosseini-Yazdi, S. A.; Wessal, N. "Preparation of supported nickel-alumina catalysts for methane to syngas conversion and study of metal-support interaction by X-ray diffraction'' 13th Iranian Chemistry and Chemical Engineering congress, 16-18 Feb., Tehran, Iran, 1999.

[31] Ryohei Ikeda, Junji Sugihara, Hiroshi Uyama and Shiro Kobayashi "Enzymatic Oxidative Polymerization of 4-Hydroxybenzoic Acid Derivatives to Poly(phenylene oxide)s'' Polymer International 47, 295-301, 1998.

[32] Saçak, M ., Polimer Kimyası, Gazi kitabevi, Ankara, 485, 2002.

- [34] Stephen, L. Rozen, Fundamental Principles of Polymeric Materials, Awiley Interscienc Pub., Missouri, 420, 1996.
- [35] Saçak, M ., Polimer Kimyası, Gazi kitabevi, Ankara, 1-3, 2002.
- [36] Saçak, M ., Polimer Kimyası, Gazi kitabevi, Ankara, 13-15, 2002.
- [37] Saçak, M ., Polimer Kimyası, Gazi kitabevi, Ankara, 16-23, 2002.
- [38] Saçak, M ., Polimer Kimyası, Gazi kitabevi, Ankara, 17, 21, 2002.
- [39] El-Kaoutit, M., Naggar, A,H., Rodriguez, Dominguez, M. and Cisneros, J.L., Electrochemical AFM investigation of horseradish peroxidase enzyme electro-immobilization with polypyrrole conducting polymer Syn. Met., 159, 541–545, 2009.
- [40] Saçak, M., Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 110-122, 2002.
- [41] Saçak, M ., Polimer Kimyası, Gazi kitabevi, Ankara, 345-351, 2002.
- [42] Raginov, A.V., Mamedov , B.A., Mustafaeva M, S.I., Polymer, 60: 1851-1867, 1989.
- [43] Saçak, M., Polimer Kimyası, Gazi Kitabevi, Ankara, 127-131, 2004.
- [44] Mark H.F., Whitby G.S., Collected Papers of Wallace Hume Carothers on High Polymeric Substances, Interscience, New York,1940.
- [45] Kelen T., Tüdös F., Analysis of the Linear Methods for Determining Copolymerization Reactivity Ratios. I. A New Improved Linear Graphic Method, J. Macromol. Sci. Chem., A9 (1), 1-27 , 1975.
- [46] Delibaş, A., (Ari)Oksikarbonil ve (Ari)Amit Yan Dallı Metakrilat Polimerlerin Sentezi ve Karakterizasyonu , Erciyes Üniversitesi, Fen Bil. Enst., Doktora Tezi, 24-27s, Kayseri, 2008.
- [46] Mandelkern L., Crystallization of Polymers, Mc- Graw- Hill Book Co., New York, 1964.
- [47] Robert, J.P., Uyama, H., Kobayashi, S., Jordan, R. and Nuyken, O., First diazosulfonate homopolymer enzymatic polymerization, Macromolecules. Rapid Commun., 24, 185, 2003.

- [48] Izumi, A., Nomura, R. and Masuda, T., Poly(p-phenyleneethhylene) and heteroaromatic moieties containing poly(phenylene) based conjugated polymers, *Macromoleculseculus*, 344-342 , 2001.
- [49] Kaya, İ. and Şenol, D., The Synthesis and Characterization of Oligo-2-hydroxy-1-naphtaldehyde and Its Schiff base oligomers, *J. Appl. Phys Poly. Science.*, 442-450, 1990.
- [50] Kaya, I. and Vilayetoğlu, A.R., Synthesis and characterization of oligosalicylaldehyde graft-oligoaniline and its beginning oligomers *J.Appl.Phys Poly. Science.*,85, 218, 2002.
- [51] J. Costmagna, R. Vargas, A. Alvarado, G. Mena, *Coord. Chem. Rev.* 119, 67, 1992.
- [52] M.Serin, B.Küçüködük, Türkiye Florasındaki C4 Karesi için Yeni Kayıtlar(Hadim-Konya). Selçuk Üniv. Fen-Ed. Fak. Fen Derg., Sayı 1. Cilt 7 sf. 99-102, 1988.
- [53] Erdik. E., *Organik Kimyada spektroskopik Yöntemler*, Gazi Kitabevi, Ankara, 1993.
- [54] Uçan, S. Y., İminooksimli Schiff Bazlarının Sentezi ve Geçiş Metal Komplekslerinin İncelenmesi., Niğde Üniversitesi, Fen Bil. Enst., Doktora Tezi, 62s, Niğde, 2002.
- [55] Kriz, J., Starovoytova, L., Trchova, M., Konyushenko, E.N., and 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.
- [56] Gadzhiev, G.G. , Kasumov, F. Kh., Seidov, M.A. and Ragimov, A. V., Oxidative polimerization of 2,6-di-phenylphenol, *Doklady-Akadem.Nauk Azeb.*, 43, 8, 50. 1987.
- [57] Yıldız, A., Genç, Ö. *Enstrümantal Analiz*, Hacettepe Üniversite Yayınları,Ankara, 1993.
- [58] Liu, W., Bian, S., Li, L., Samuelson, L., Kumar, J., and Tripathy, S. Enzymatic Synthesis of Photoactive Poly(4-phenylazophenol) *Chem. Mater.* 12, 1577–1584, 2000.

[59] Robert, J.P., Uyama, H., Kobayashi, S., Jordan, R., and Nuyken, O., First diazosulfonate homopolymer enzymatic polymerization, *Macromolecules. Rapid Commun.*, 24, 185, 2003.