

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

SCHIFF BAZI TAKILI POLİMERLERİN SENTEZİ

**Tezi Hazırlayan
Erkan TOKMAK**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Dilek NARTOP**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Kasım 2017
NEVŞEHİR**

**T.C.
NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

SCHIFF BAZI TAKILI POLİMERLERİN SENTEZİ

**Tezi Hazırlayan
Erkan TOKMAK**

**Tez Danışmanı
Doç. Dr. Dilek NARTOP**

**Kimya Anabilim Dalı
Yüksek Lisans Tezi**

**Kasım 2017
NEVŞEHİR**

Doç. Dr. Dilek NARTOP danışmanlığında Erkan TOKMAK tarafından hazırlanan **“Schiff Bazı Takılı Polimerlerin Sentezi”** başlıklı bu çalışma, jürimiz tarafından Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim Dalında **Yüksek Lisans Tezi** olarak kabul edilmiştir.

08/11/2017

JÜRİ

Başkan : Doç.Dr. Aslıhan KARATEPE

Üye : Doç.Dr. Sezen AKSÖZ

Üye : Doç. Dr. Dilek NARTOP

ONAY:

Bu tezin kabulü Enstitü Yönetim Kurulunun **15/11/2017** tarih ve **51-445** sayılı kararı ile onaylanmıştır.



TEZ BİLDİRİM SAYFASI

Tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada yer alan bütün bilgilerin bilimsel ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.



Erkan TOKMAK

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans öğrenimim ve tez çalışmam süresince tüm bilgilerimi benimle paylaşmaktan kaçınmayan, her türlü konuda desteğini benden esirgemeyen ve tezimde büyük emeği olan, aynı zamanda kişilik olarak da bana çok şey katan Sayın Hocam Doç. Dr. Dilek NARTOP'a,

Maddi ve manevi olarak her zaman desteklerini hissettiren değerli AİLEME,

Desteklerinden dolayı Sayın Prof. Dr. Fatma KARİPCİN ve Sayın Doç. Dr. Aslıhan KARATEPE' ye,

GPC analizlerinin alınmasını sağlayan Düzce Üniversitesi Öğretim Üyeleri Sayın Yrd. Doç. Dr. Sema ALLI ve Sayın Yrd. Doç. Dr. Abdülkadir ALLI'ya,

Teknik ve idari yardımlarından dolayı Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Rektörlüğü'ne, Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığı'na, Kimya Bölüm Başkanlığı'na ve Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'ne teşekkür ederim.

SCHIFF BAZI TAKILI POLİMERLERİN SENTEZİ
(Yüksek Lisans Tezi)

Erkan TOKMAK

NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2017

ÖZET

Tez çalışmasında, öncelikle iki yeni Schiff bazı içeren polimer, polistiren-A-NH₂ ve 5-nitro-2-tiyofenkarboksaldehit / 5-(2-nitrofenil)-2-furankarboksaldehit'in kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlendi.

Ardından, elde edilen polimerlerin karakterizasyonu Element Analizi, Fourier Dönüşüm Kızılötesi (FT-IR), Jel Geçirgenlik Kromatografi (GPC) ve Termogravimetrik Analiz (TGA) yöntemleri ile gerçekleştirildi.

Anahtar Kelimeler: *Polistiren-A-NH₂, 5-nitro-2-tiyofenkarboksaldehit, 5-(2-nitrofenil)-2-furankarboksaldehit, Schiff bazı içeren polimer*

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Dilek NARTOP

Sayfa Adedi: 30

**SYNTHESIS OF SCHIFF BASE ATTACHED POLYMERS
(M. Sc. Thesis)**

Erkan TOKMAK

**NEVŞEHİR HACI BEKTAŞ VELİ UNIVERSITY
GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES**

November 2017

ABSTRACT

In this work, we have investigated two new Schiff base containing polymers, polystyrene-A-NH₂ (PA) and 5-nitro-2-thiophenecarboxaldehyde (PA-TK) / 5-(2-nitrophenyl)-2-furancarboxaldehyde (PA-FK) by condensation reaction.

Characterization of the resulting polymers was then carried out by Elemental Analysis, Fourier Transform Infrared (FT-IR), Gel Permeation Chromatography (GPC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) methods.

Keywords: *Polystyrene-A-NH₂, 5-nitro-2-thiophenecarboxaldehyde, 5-(2-nitrophenyl)-2-furancarboxaldehyde, Schiff base containing polymer*

Supervisor of Thesis: Assoc. Prof. Dilek NARTOP

Page Number: 30

İÇİNDEKİLER

KABUL VE ONAY SAYFASI	i
TEZ BİLDİRİM SAYFASI	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT.....	v
İÇİNDEKİLER	vi
TABLolar LİSTESİ.....	vii
ŞEKİLLER LİSTESİ	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	x
1. BÖLÜM	
GİRİŞ	1
2. BÖLÜM	
KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	2
2.1. Schiff Bazları.....	2
2.1.1. Schiff bazlarının özellikleri.....	3
2.1.2. Schiff bazlarının kullanımı ve önemi	4
2.2. Polimerler	5
2.2.1. Polimerlerin özellikleri.....	5
2.2.2. Polimerlerin sınıflandırılması.....	6
2.3. Schiff Bazı Takılı Polimerler	7
3. BÖLÜM	
MATERYAL ve METOD.....	19
3.1. Kimyasal Maddeler	19
3.2. Cihazlar	19

3.2.1.	Fourier dönüşüm infrared spektrofotometresi (FT-IR)	19	
3.2.2.	Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)	19	
3.2.3.	Termal analiz cihazı (TGA)	19	
4. BÖLÜM			
DENEYSEL ÇALIŞMA			20
4.1.	(PA-TK) Polimerinin Sentezi	20	
4.2.	(PA-FK) Polimerinin Sentezi	20	
5. BÖLÜM			
SONUÇLAR VE TARTIŞMA			21
5.1.	Sonuçlar	21	
5.1.1.	Schiff bazı takılı polimerlerin karakterizasyonu	21	
5.1.1.1.	(PA-TK) polimeri	22	
5.1.1.2.	(PA-FK) polimeri	24	
5.2.	Sonuçların Değerlendirilmesi ve Öneriler	26	
KAYNAKLAR			27
ÖZGEÇMİŞ			30

TABLULAR LİSTESİ

Tablo 5.1.	Schiff bazı takılı polimerlerin bazı analitik verileri ile fiziksel özellikleri.....	21
Tablo 5.2.	(PA-TK) polimerinin bazı önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})....	22
Tablo 5.3.	(PA-TK) polimerinin termal analiz verileri.....	22
Tablo 5.4.	(PA-FK) polimerinin bazı önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})....	24
Tablo 5.5.	(PA-FK) polimerinin termal analiz verileri.	25

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1.	Schiff bazı oluşumuna ait mekanizma.....	2
Şekil 2.2.	pH'ın Schiff bazlarına etkisi	2
Şekil 2.3.	Naylon oluşumu.....	7
Şekil 2.4.	Akrilik polimer oluşumu	7
Şekil 2.5.	Önerilen metal kompleks yapıları.....	8
Şekil 2.6.	Hazırlanan yeni komplekslerin önerilen yapıları.....	9
Şekil 2.7.	Oligosalisilaldehit sentezi.....	9
Şekil 2.8.	OSA' nın Schiff bazı sentezi.....	10
Şekil 2.9.	Antifungal özelliğe sahip Schiff bazları.....	10
Şekil 2.10.	Schiff bazı metal kompleksleri için önerilen yapı.....	12
Şekil 2.11.	Ligand ve komplekslerinin hazırlanması.....	13
Şekil 2.12.	Ligandın reaksiyon mekanizması	14
Şekil 2.13.	Metal kompleksler	14
Şekil 2.14.	Komplekslerin oluşum mekanizması.....	16
Şekil 2.15.	Kompleks reaksiyon mekanizması	17
Şekil 4.1.	Schiff bazı takılı polimerlerin sentezi	20
Şekil 5.1.	(PA-TK) polimerine ait IR spektrumu.....	22
Şekil 5.2.	(PA-TK) polimerinin TGA eğrisi.....	23
Şekil 5.3.	(PA-TK) polimerinin GPC kromogramı.....	24
Şekil 5.4.	(PA-FK) polimerinin IR spektrumu.....	24
Şekil 5.5.	(PA-FK) polimerinin TGA eğrisi.....	25
Şekil 5.6.	(PA-FK) polimerinin GPC kromogramı.....	26

SİMGELER VE KISALTMALAR

v	Gerilme titreşimi
g	Gram
mL	Mililitre
mmol	Milimol
IR	Infrared (Kızılötesi)
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
TGA	Termogravimetrik Analiz
DMF	Dimetilformamit
PA	Polistiren-A-NH ₂
TK	5-Nitro-2-tiyofenkarboksaldehit
FK	5-(2-Nitrofenil)-2-furankarboksaldehit

1. BÖLÜM

GİRİŞ

Yapısında (-C=N-) grubu bulunduran bileşikler, ilk olarak 1864 yılında Schiff adlı bilim adamı tarafından sentezlendiği için “Schiff Bazları” olarak bilinmektedirler [1]. Schiff bazları, $RCH=NR'$ genel formülüyle gösterilirler, formüldeki R ve R' aril veya alkil sübtütientleri ifade eder.

Schiff bazları yapılarında bulunan donör atomlarının sayısına bağlı olarak çok dişli ligant olarak davranabilirler. İçerdikleri azot atomları üzerindeki elektron çiftlerini metale vererek kompleks oluşturabilirler. Azometin gruplarına yakın konumda yer değiştirebilir hidrojen atomu içeren başka fonksiyonel gruplar (hidroksil gibi) taşımaları oluşturdukları halkalı komplekslerin kararlılıklarını artırır.

Polimerler, monomer moleküllerinin kovalent bağlar ile bağlanarak polimerizasyon tepkimeleri sonucu oluşturdukları, fiziksel ve kimyasal özellikleri bakımından küçük moleküllü maddelerden ayrılan yüksek mol kütleli maddelerdir. İmin (-CH=N-) grubu içeren polimerler, polimerik-Schiff bazları (ya da poliazometinler) olarak adlandırılırlar. Antimikrobiyal özellikleri, kimyasal dirençleri, yarı-iletken ve iletken özellikleri, termal kararlılıkları, optik, elektrik ve katalitik özellikleri sebebiyle Schiff bazı polimerleri ile ilgili çalışmalar önem kazanmıştır [2-6].

Bu çalışma kapsamında, kondenzasyon yöntemi ile yeni polimer bağlı Schiff bazlarınının sentezi gerçekleştirilmiştir. Polistiren-A-NH₂ ve 5-nitro-2-tiyofenkarboksaldehit / 5-(2-nitrofenil)-2-furankarboksaldehit arasında gerçekleşen reaksiyon sonucu oluşan poli-Schiff bazlarının yapıları spektroskopik yöntemler ile aydınlatılmıştır.

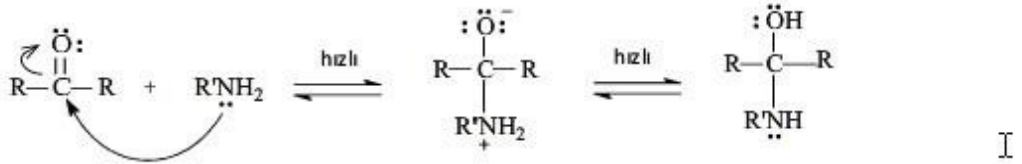
2. BÖLÜM

KURAMSAL TEMELLER VE KAYNAK ARAŞTIRMASI

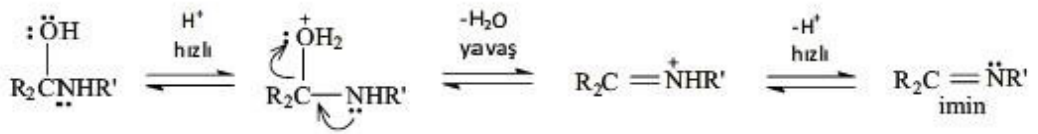
2.1. Schiff Bazları

Karbonil bileşikleriyle primer aminlerin katılma-ayrılma reaksiyonu sonucu oluşan Schiff bazlarının sentezi iki basamakta gerçekleşir. Birinci basamak, primer amin ile karbonil grubu kondensasyonu sonucu bir karbinolamin ara bileşiği oluşumunu, ikinci basamak ise ara bileşiğin dehidratasyonu sonucu Schiff bazı oluşumunu içerir [7].

Basamak 1. *Katılma:*

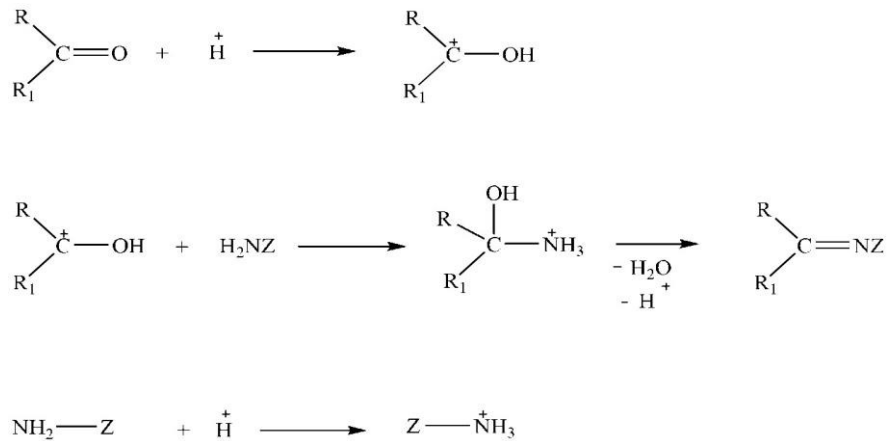


Basamak 2. *Ayrılma :*



Şekil 2.1. Schiff bazı oluşumuna ait mekanizma

Azometin bileşiklerinin oluşması ortamın pH'ı ile yakından ilişkilidir. Bunun nedeni kondenzasyon reaksiyonlarının katılma-ayrılma mekanizması üzerinden yürümesidir. Reaksiyonun pH'a bağlılığını gösteren mekanizma aşağıda verilmiştir:



Şekil 2.2. pH'm Schiff bazlarına etkisi

Reaksiyonlarda önemli rol oynayan H^+ aşırılığından kaçınmak önemlidir. Aksi takdirde nükleofile proton katılması sonucu etkin olmayan bir amonyum iyonu oluşabilir. Bu durum ise azot atomu üzerindeki ortaklanmamış elektron çiftininin kaybedilmesine ve azotun karbonil karbonuna bağlanamamasına yol açar. Schiff bazlarının kendilerini oluşturan amin ve karbonil bileşiklerinin karakterlerine bağlı olarak optimum pH veya asiditeleri mevcuttur. Optimum alandan uzaklaşma Schiff bazlarının hidroliz olarak kendilerini oluşturan bileşenlere ayrışma olasılığı ile sonuçlanır [8].

2.1.1. Schiff bazlarının özellikleri

Schiff bazlarında $-C=N-$ bağı etrafındaki dönme, $-C=C-$ bağındakine göre daha kolay olmaktadır, bu durum stereoizomerlerin birbirine dönüşebilmesini sağlamaktadır. Çünkü daha elektronegatif olan azot atomu, azometin bağında polarizasyona neden olmaktadır. Ancak Schiff bazları stereoizomerleri aralarındaki enerji farkının çok az olması birkaç istisna dışında izole edebilmelerini mümkün kılmamaktadır. Ancak azot atomu etrafındaki elektronegatif bir grubun varlığı azometin bağı etrafındaki dönme kolaylığını azaltacağı için bu tür stereoizomerleri izole etmek mümkün olabilir [9].

Schiff bazlarının kararlılığı azot atomunda hidrojen içermemelerinden kaynaklanmaktadır. Salisilaldimin bileşiğinin o-konumunda bulunan hidroksil grubundaki protonun ayrılması ile hidrojen üzerindeki yük anyonik bir uç oluşturur. Kısmi bir çift bağ özelliği gösteren bu fenolik oksijen, bağlı bulunduğu benzen halkası ile rezonansa girerek halkayı elektronca zenginleştirir. Aromatik halkada bulunan elektron çekici ya da elektron verici sübstitüentler de rezonans sebebiyle etkilenirler. Bu şekilde bir elektron çifti taşıyan azot atomu üzerinde de negatif yük birikimi oluşur [10].

Azot atomunda elektronegatif bir sübstitüentin bulunması azometin bileşiğinin kararlılığını artırmaktadır. Örneğin, azot atomlarında hidroksil içeren oksim, $-NH$ grubu içeren fenilhidrazon ve semikarbazon bileşikler, azot atomlarında alkil / aril sübstitüent bulunduran Schiff bazlarına kıyasla hidrolize daha çok dayanıklıdır. Schiff bazları alkalilere karşı kararlıdır. Düşük pH aralıklarında ise hidroliz olarak oluştukları amin ve karbonil bileşiklerine ayrışır. Bu reaksiyon iki yönlü olarak gerçekleşir. Azot atomu üzerinde en az bir tane ortaklanmamış elektron bulunduran elektronegatif bir

atom içeren amin kullanılması durumunda ise reaksiyon tümüyle tamamlanır, hidroliz gerçekleşmez ve yüksek verimle izole edilebilirler.

İndüktif etki, azometin grubunun reaktivitesine etki eden bir diğer faktördür. Fenolimin, keto-amin tautomerizminden ötürü orto ve para süstitüe diaril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklı olurlar. Azometin bileşiklerinin hidrolize karşı dayanıklılıklarına sebep olan diğer bir etken ise sterik etkilerdir. Orto pozisyonunda bulunan bir substitüent yapıyı, *m*- ve *p*- pozisyonlarında bulunduğu konumlara göre hidrolize karşı dayanıklı hale getirir.

Azometin grubundaki azot atomunun nükleofil oluşu Schiff bazlarında bir karbondaki protonun diğer karbona aktarıldığı bir tautomerizm ortaya çıkarır. Pridoksal ve α -aminoasitler arasındaki transaminasyon ile aynı olması bakımından bu türdeki tautomerizm, biyolojik bir öneme sahiptir [11].

2.1.2. Schiff bazlarının kullanımı ve önemi

Schiff bazları çok yaygın kullanılan organik bileşiklerdendir. Pigment ve boyalar, katalizörler, organik sentezde ara ürünler ve polimer stabilizatörler olarak kullanılmaktadırlar [12]

Schiff bazları ile bazı geçiş metal kompleksleri antitümör, antifungal, antimikrobiyal, antiülser, antibakteriyel, antikanser ve antioksidant özelliklere sahiptirler. Özellikle platin bileşikleri, salisilaldehit ve propan, bütan, pentan amin çıkışlı Schiff bazları ve galyum kompleksleri kanser kemoterapisinde yaygın olarak kullanılmaktadırlar.

Schiff bazı metal komplekslerinin antikanser özelliklerinin belirlenmesi ile önemleri daha da artırmış ve çeşitli kanserli hücreler üzerindeki etkileri ve antikanser ajanı olarak kullanılmaları üzerine olan araştırmalar yoğunlaşmıştır.

Schiff bazlarının asitli ortamda korozyona karşı inhibitör etkileri, lüminesans özellikleri, fotolüminesans özellikleri ve sıvı kristal teknolojisinde kullanılabilme gibi özellikleri de bulunmaktadır.

2.2. Polimerler

2.2.1. Polimerlerin özellikleri

Birbirlerine kovalent bağlarla belirli bir düzen içinde bağlanan küçük mol kütleli kimyasal moleküllere *monomer* adı verilir. Monomer birimleri, polimer içinde tekrarlanmakta olup, iki monomerin kimyasal bağ ile birleşmesiyle *dimer*, üç monomerin birleşmesi ile *trimer* molekülleri oluşur. Çok sayıda monomer biriminin polimerleşme reaksiyonları ile bağlanması ile oluşan büyük moleküller ise *polimerler* olarak adlandırılırlar.

Tek bir monomer türünden oluşan *homopolimerler* en basit polimer türleri olup, $X(A)_nY$ genel formülü ile gösterilirler. A tekrarlanan birimi, X ve Y zincir başındaki ve sonundaki grupları ifade eder. n ise polimer zincirindeki tekrarlanan birim sayısını gösteren polimerizasyon derecesidir.

Polimer molekülleri arasındaki Van Der Walls çekim kuvvetlerinin büyük olması sebebiyle erime ve kaynama noktaları da monomerlere oranla yüksek olur. Bu özellik ise polimerlere sertlik, sağlamlık ve dayanıklılık getirir [13].

İnsanların günlük yaşantılarında kullandığı yiyecek, giyecek, yapı ve taşıt malzemelerinin temel ögesi doğal polimerik maddelerdir. Kullanılan neredeyse tüm maddelerin (ağaç, et, kâğıt, yün, deri, pamuk, ipek, kauçuk...) temeli doğal organik ürünlerdir. Bu doğal organik polimerler; selüloz, lignin, reçine, nişasta, protein gibi bileşikler olup son derece karmaşık yapıya sahiptirler. Değişik ve üstün özellikler göstermeleri ise moleküllerin büyük ve karmaşık yapıya olmalarından ötürüdür.

2.2.2. Polimerin sınıflandırılması

Polimerler, elde edilme şekline göre doğal, sentetik ve yarı sentetik olabilir. Kimyasal bileşimlerine göre *organik polimerler* ve *anorganik polimerler* şeklinde ayrılabilirler.

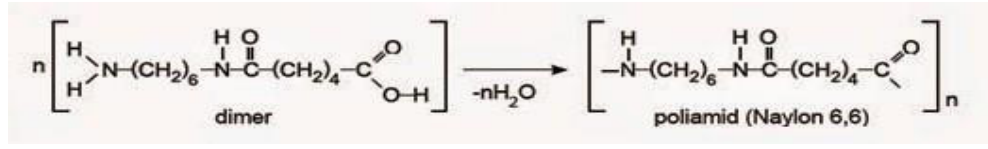
Organik polimerler yapılarında karbon atomu yanısıra hidrojen, oksijen, azot ve halojen atomları içeren polimerlerdir. Polimer zinciri üzerindeki dizili atomlar aynı türden ise *homozincir polimerler*, farklı türden ise *heterozincir polimerler* olarak adlandırılırlar. En az 2 değerlikli olan atomlar polimer ana zinciri üzerinde yer alabilirler. Ve bu ana zincir üzerinde bulunan atomlar arasındaki bağ enerjisi yeterli ise ancak kararlı yapılar elde edilebilir. Organik polimerler, içerdikleri organik maddelerin isimlerine göre de alifatik ve aromatik gibi alt gruplara ayrılabilirler.

Anorganik polimerlerde ise, homo ve hetero zincir yapıları, ana zincirde karbon atomu yerine yer alan periyodik tablo IVA-VIA grup elementleri oluşturur. Anorganik polimerlerin ana zincirdeki atomları arasındaki bağ enerjileri genellikle organik polimerlerden yüksektir. Bu nedenle anorganik polimerler daha yüksek ısı ve mekanik özellik gösterebilmektedirler. Alümina-silikat örnek olarak verilebilirler.

Ana zincirde karbon atomu taşımayan fakat yan zincirlerde karbonlu bileşikler içeren polimerler ise *elemento-organik polimerlerdir*. Polisiloksanlar bu gruba örnektir.

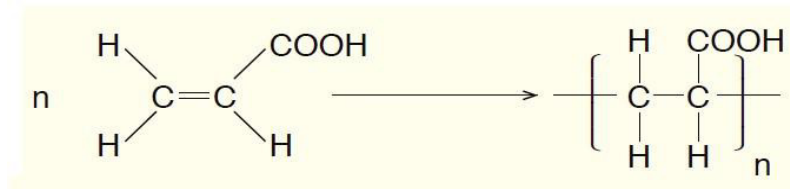
Polimerler sentezlenme yöntemlerine göre de sınıflandırılabilirler. Polimer moleküllerinin monomer birimlerinden çıkılarak sentezlenmesi olarak adlandırılan polimerleşme tepkimelerinin, mekanizma işleyiş farklılığına göre de, kondenzasyon (basamaklı) polimerizasyonu, katılma (zincir) polimerizasyonu ve koordinasyon polimerizasyonu şeklinde üç gruba ayrılırlar.

Kondenzasyon polimerleri belirli yapılardaki poli-fonksiyonel monomerlerin tepkimeye girmesiyle ve küçük bir molekülün yapıdan ayrılması yolu ile oluşurlar. OH, COOH, NH₂ gibi fonksiyonel grupların en az iki tanesini içeren monomerler, esterleşme, amidleşme gibi reaksiyonlar ile, küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Küçük molekül ayrılması olmadan direk monomerlerin katılması şeklinde yürüyen polimerizasyon tepkimeleri de kondenzasyon polimerleri olarak kabul edilirler. Kaprolaktam halka açılması ile Naylon 6 eldesi örnek olarak verilebilir.



Şekil 2.3. Naylon oluşumu

Çok sayıda doymamış molekülün etkileşmesiyle oluşan büyük moleküllerde monomer birimlerinin tek bağlarla bağlanması ve hızlı zincir büyümesi şeklindeki katılma polimerizasyonu ile elde edilen polimerler *katılma polimerleri* olarak tanımlanırlar.



Şekil 2.4. Akrilik polimer oluşumu

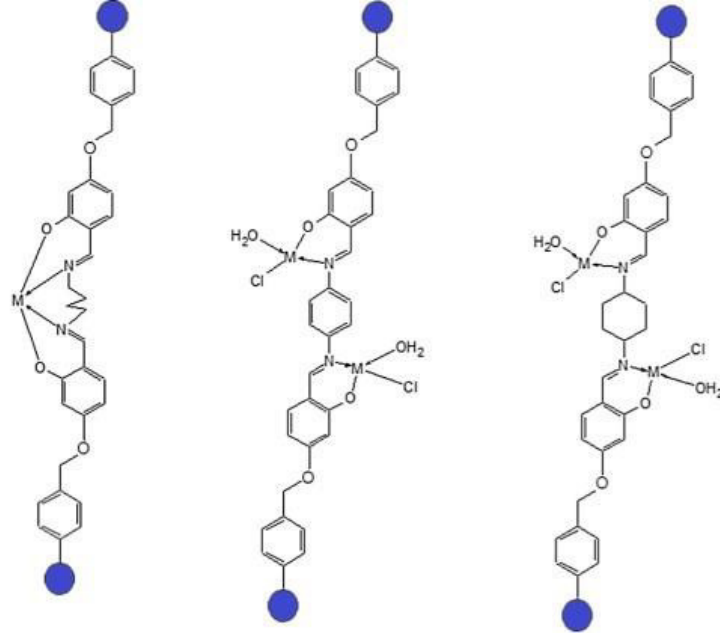
Polimer sentezi için stereo spesifik katalizörler olan Ziegler-Natta katalizörlerinin kullanıldığı koordinasyon polimerizasyonu sonucu oluşan polimerler *ise koordinasyon polimerleridir* [14].

2.3. Schiff Bazı Takılı Polimerler

Schiff bazı içeren polimerler üzerine yapılan literatür araştırması aşağıda verilmiştir.

Erkenez ve çalışma arkadaşı, 2,4-dihidroksibenzaldehidin etanol çözeltisindeki diaminler ile reaksiyonundan üç adet polimer bağlı Schiff bazı ligandı ile Cu (II), Co (II) ve Ni (II) geçiş metal komplekslerini sentezleyerek, yapılarını analitik ve spektroskopik verilerle aydınlatmışlardır. Ayrıca, farklı çözücü ve konsantrasyonlarda serbest Schiff bazı ligandlarının elektrokimyasal ve fotofiziksel özelliklerini araştırmışlardır. Yaptıkları elektrokimyasal çalışmalar sonucu ligandların geri çevrilebilir ve geri dönüşsüz redoks işlemleri gösterdiklerini belirlemişlerdir. Metal komplekslerinin alken epoksidasyonu ve alkan oksidasyon reaksiyonlarını yapmışlardır. Substrat olarak kullandıkları sikloheksen, stiren, sikloheksan ve siklooktanın düşük katalitik aktiviteleri gösterdiklerini belirlemişlerdir. Metal komplekslerinin oksidasyon reaksiyonlarında

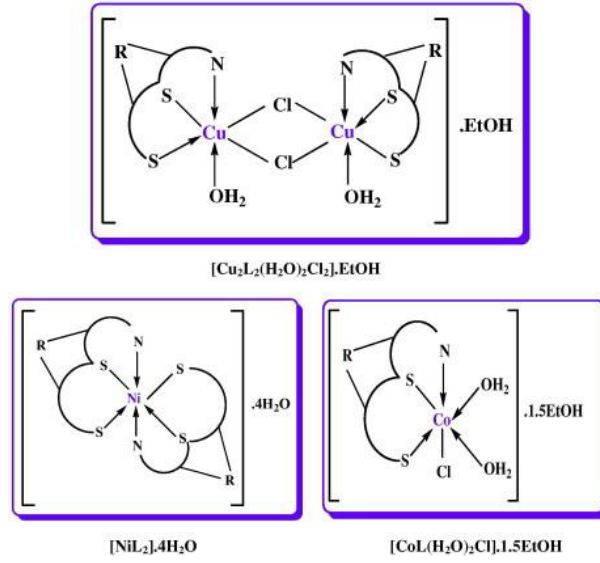
seçiciliklerini olmadığını tespit etmişlerdir. Polimer bağlı Schiff bazı ligantları ve metal komplekslerinin yüksek sıcaklıklarda yüksek termal kararlılığa sahip olduklarını söylemişlerdir [15].



Şekil 2.5. Önerilen metal kompleks yapıları

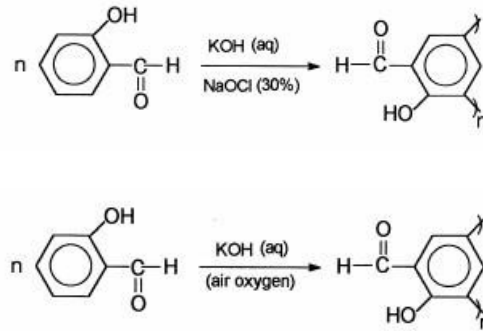
Jeevadasan ve çalışma arkadaşları, Schiff bazları ve metal komplekslerinde organik fotovoltaik malzemeler olarak incelemeler yaparak potansiyel fotovoltaik özelliklere sahip Schiff bazlarını araştırmışlardır [16].

Alias ve çalışma arkadaşları, potasyum 2-N(4-N,N-dimetilaminobenziliden)-4-trityokarbonat-1,3,4-tiadiazol'den türetilen Schiff bazı ile Cu, Ni ve Co(II) komplekslerinin sentezi, fiziksel karakterizasyonu (elemental analiz, FT-IR, UV-vis, TGA, manyetik duyarlılık, iletkenlik ölçümleri...) ve biyolojik değerlendirilmesi ile ilgili çalışma yapmışlardır. Metal kompleksleri için oktahedral geometri önermişlerdir. Schiff bazı ve komplekslerinin *Pseudomonas aeruginosa* (gram negatif) ve *Staphylococcus aureus*'a (gram pozitif) karşı antibakteriyel aktivitelerini incelemişler ve Ni(II) kompleksinin diğerlerine oranla yüksek aktiviteye sahip olduğunu belirlemişlerdir [17].

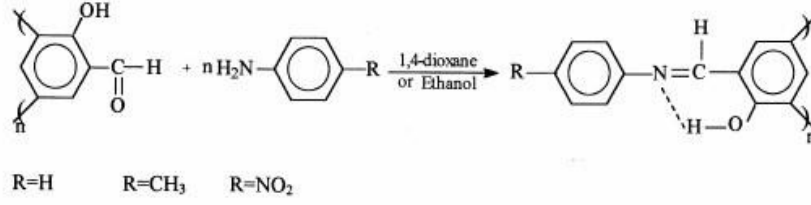


Şekil 2.6. Hazırlanan yeni komplekslerin önerilen yapıları

Kaya ve çalışma arkadaşları, bazik ortamda NaOCl ve hava oksijeni ile salisilaldehitin oksidatif polikondenzasyonu ile oligosalisilaldehit sentezlemiştir. Ayrıca, oligosalisilaldehitin, p-nitroanilin, anilin ve p-toluidinle tepkimesi sonucu oligomer Schiff bazlarını elde etmişlerdir. Elde ettikleri oligosalisilaldehit ve oligomer Schiff bazlarının termooksidatif bozunmaya dirençli olduklarını termogravimetrik analizle tespit etmişlerdir [18].



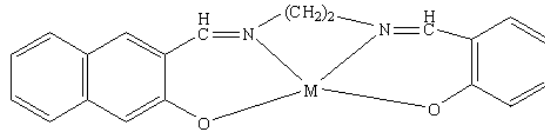
Şekil 2.7. Oligosalisilaldehit sentezi [18]



Şekil 2.8. OSA' nın Schiff bazı sentezi

Mart ve çalışma arkadaşları, 4-hidroksibenzaldehitin bazik ortamda H_2O_2 ile tepkimesinden oligo-4-hidroksibenzaldehiti ve oligo-4-hidroksibenzaldehit ile bazı aromatik aminlerin kondenzasyon tepkimesinden ise oligomer Schiff bazlarını sentezlemişlerdir. Elde edilen bileşiklerin termal kararlılıklarını termogravimetrik analizle incelemişlerdir [19].

Patel ve çalışma arkadaşları, bazı Schiff Bazı ligantların Cu(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezleyerek spektral, manyetik ve antifungal özelliklerini incelemişlerdir [20].



Şekil 2.9. Antifungal özelliğe sahip Schiff bazları

Özkan ve çalışma arkadaşları, destek maddesi olarak sentezledikleri polimer içeren Schiff bazları ile Pt(II) ve Pt(IV) kompleksleri üzerine asetilkolinesteraz enziminin immobilizasyonu gerçekleştirilmiş ve pestisit tayini için kullanmışlardır [21].

Dönmez ve çalışma arkadaşları, poli(stiren) bağlı glisin-Pt(IV) içeren karbon pasta elektrotlar hazırlayarak, glukozun amperometrik olarak tayini için kullanmışlardır [22].

Yousif ve çalışma arkadaşı, 2N-salisiliden-5-(p-nitro fenil)-1,3,4-tiadiazol ligandı ile çeşitli komplekslerini sentezleyerek, element analizi, $^1H/^{13}C$ -NMR, FTIR, UV-Vis

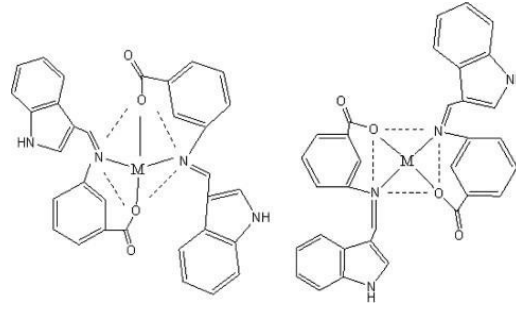
kütle spektroskopisi, manyetik duyarlılık ve iletkenlik ölçümleri ile yapılarını karakterize etmişlerdir. Ayrıca, çeşitli bakteri suşlarına bileşiklerin antibakteriyel aktivitelerini incelemişlerdir [23].

Selvi ve çalışma arkadaşı, polimer bağlı 4-benziloksibenzaldehit, aminofenol türevleri ve Cr(III) tuzundan elde ettikleri poli-Schiff bazı ve komplekslerinin biyolojik antibakteriyel aktivite özelliklerini araştırmışlardır [24].

Singh ve çalışma arkadaşları, N-(asetoasetanilid)-1,2-diaminoetan ve N,N'-bis (asetoasetanilid)-trietilentetraamin Schiff bazları ve krom komplekslerini elde etmişler ve poli vinil klorür tabanlı membran sensörlerinin Cr(III)' e karşı seçicilik özelliklerini incelemişlerdir [25].

Kathiresan ve çalışma arkadaşları, sentetik küçük ilaçların DNA hedefine yönelik biyolojik tercihini değerlendirme amaçlı 2,4-diiyodo-6-((piridin -2-ilmetilimino)metil)fenol ligandının Cu (II), Co (II), Ni (II) ve Zn (II) komplekslerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Kompleksler ile DNA arasındaki etkileşim eğilimini tris-HCl tamponu pH 7.1 ile inceleyerek etkileşim modelini moleküler yerleştirme değerlendirmeleri ile doğrulamışlardır. Ayrıca, komplekslerin çeşitli patojenlere karşı belirgin etkinliklerinin olduğunu gösteren antimikrobiyal incelemeler de yapmışlardır [26].

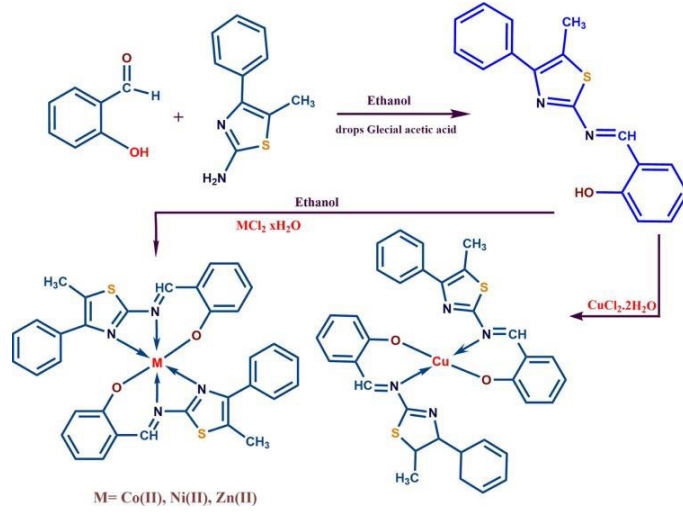
Nair ve çalışma arkadaşları, indol-3-karboksaldehit ve m-aminobenzoik asit çıkışlı bazı heterosiklik Schiff bazı Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerinin eldesi, karakterizasyonu, antifungal, antibakteriyel özellikleri ve DNA bölünmesi üzerine çalışma yapmışlardır. IR, UV-Vis, toz XRD, SEM, manyetik moment ile yapıları belirlemişlerdir. Sentezledikleri ligant ve komplekslerinin antimikrobiyal aktivitelerini ise disk difüzyon yöntemi ile araştırmışlardır. Grup tarafından ayrıca, ligant ve komplekslerinin nükleaz aktivitesi, H₂O₂ varlığında jel elektroforezi kullanılarak CT DNA üzerinde denenmiş ve Cu (II) kompleksinin, ligant ve diğer komplekslere oranla daha güçlü nükleaz etkinliği gösterdiği belirlenmiştir [27].



Şekil 2.10. Schiff bazı metal kompleksleri için önerilen yapı

Kavitha ve çalışma arkadaşı, hidrojen benzoksazinden türetilen ONNO tetradentat Schiff baz ligandı ve Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II) komplekslerini elde etmişlerdir. Zn(II) kompleksi dışındaki tüm komplekslerin paramanyetik yapıda olduklarını belirlemişlerdir. Bu çalışmada, konvansiyonel ve mikrodalga yöntemleri ile sentez gerçekleştirilmiştir. Mikrodalga yardımcı sentez sürecinde reaksiyon süresinin saatlerden dakikalara indiği, ürünün geleneksel yöntemle karşılaştırıldığında daha iyi verimle elde edildiği ve katalizör kullanımının en aza indirildiği görülmüştür [28].

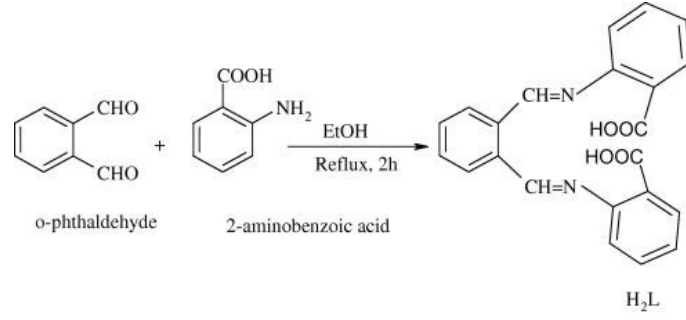
Abd-Elzaher ve çalışma arkadaşları, sentezledikleri tiyazol içeren Schiff bazı komplekslerinin yapılarını element analizi, manyetik duyarlılık, molar iletkenlik, IR, ^1H ve ^{13}C -NMR, kütle ve ESR spektroskopisi ile aydınlatmışlardır. Bileşiklerin antikanser aktivite özelliklerini, farklı insan tümör hücrelerine (göğüs kanseri MCF-7, karaciğer kanseri HepG2, akciğer kanseri A549 ve kolorektal kanser HCT116 ile referans ilaç olarak doxorubisin) karşı araştırmışlardır. Çalışmalarında, Zn(II) kompleksinin, dört hücre hattında (HepG2, MCF7, A549, HCT116) insan TRK' ya karşı sırasıyla 80, 70, 61 ve 64 oranında, tedavi edilmemiş hücrelerdeki inhibisyona kıyasla güçlü bir inhibisyon gösterdiğini ortaya koymuşlardır [29].



Şekil 2.11. Ligand ve komplekslerinin hazırlanması

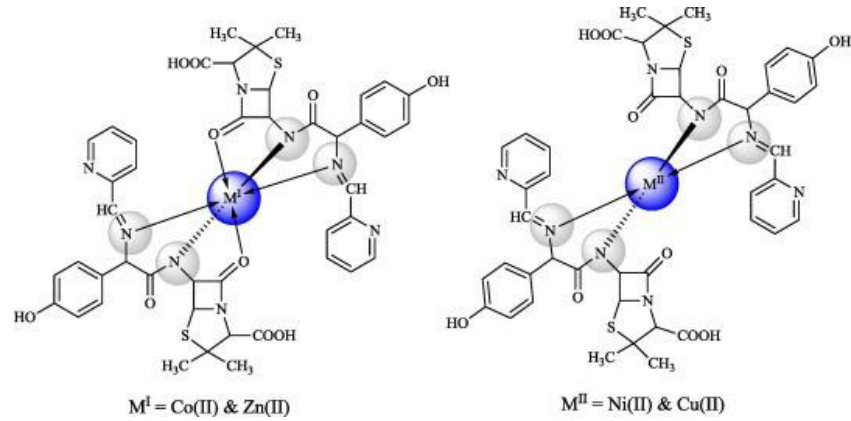
Emara ve çalışma arkadaşları, etilendiamin, salisiladihit, o-hidroksiasetofenon, asetilaseton arasında 1: 2 molar oranında gerçekleşen kondenzasyon reaksiyonu sonucu bazı tetradentat Schiff bazları ile Mn(II), Co(II) ve Ni(II) komplekslerini elde etmişlerdir. DMF ve kloroform çözeltilerinde, ligand ve kompleksler için oksijen emilim-desorpsiyon proseslerini araştırmışlardır. Komplekslerin DMF’de önemli oksijen afinitesi gösterdiklerini ve Co(II) komplekslerinin Mn(II) ve Ni(II)’ye göre daha etkin olduklarını gözlemlemişlerdir. Piridin bazın varlığının ise oksijen afinitesini açıkça arttırdığını tespit etmişlerdir [30].

Abdallah ve çalışma arkadaşları, o-ftaldehit ve 2-aminobenzoik asitten elde ettikleri tetradentat N₂O₂ Schiff bazı ve metal komplekslerin karakterizasyonunu çeşitli spektroskopik teknikler (element analizi, manyetik moment, molar iletkenlik, IR, ¹H-NMR, ESR ve TGA kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Cr(III), Fe(III), Co(II) ve Ni(II) komplekslerinin oktahedral, Cu(II) kompleksinin karedüzlem, Co(II) kompleksinin trigonal bipiramidal, Mn(II), Ni(II) ve Zn(II) komplekslerinin ise tetrahedral geometride olduklarını belirlemişlerdir. Ayrıca, gerçekleştirdikleri biyolojik aktivite çalışmaları sonucunda ise metal komplekslerin liganta oranla daha fazla bakteri türüne karşı ve daha güçlü antibakteriyel etki gösterdiklerini ortaya koymuşlardır [31].



Şekil 2.12. Ligandın reaksiyon mekanizması

Chaudhary ve çalışma arkadaşları, amoksisilin ve pikolinaldehit'ten türetilmiş Schiff bazı Co(II), Ni(II), Cu(II) ve Zn(II)' nin metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Ligand ve kompleksleri, FT-IR, $^1H / ^{13}C$ -NMR, UV-vis, kütle spektrumu, EPR, TGA / DTA, PXRD, manyetik moment ölçümü, elemental analiz, iletkenlik ve antibakteriyel aktivite gibi fiziksel ve spektral tekniklerle karakterize etmişlerdir. Komplekslerin yüzey morfolojisini ise SEM analizi ile değerlendirmişlerdir. Spektral çalışma ile Co(II) ve Zn(II) kompleksleri için oktahedral geometriyi ve Cu(II) kompleksi için tetrahedral geometriyi öngörmüşlerdir. Kinetik parametreler Coats-Redfern denkleminde çıkarılmıştır. Ayrıca dört insan patojen klinik bakteri suşuna karşı ligand ve metal komplekslerin antibakteriyel aktivitelerini çalışmışlardır [32].



Şekil 2.13. Metal kompleksler

Shahraki ve çalışma arkadaşları, Schiff yeni bir tetradentat Schiff bazı ligandı ile Zn(II) metal kompleksini sentezlemiş ve karakterize etmişlerdir. Sitotoksite analizi sonuçlarına göre, hazırladıkları kompleksin meme kanseri hücre dizisinde

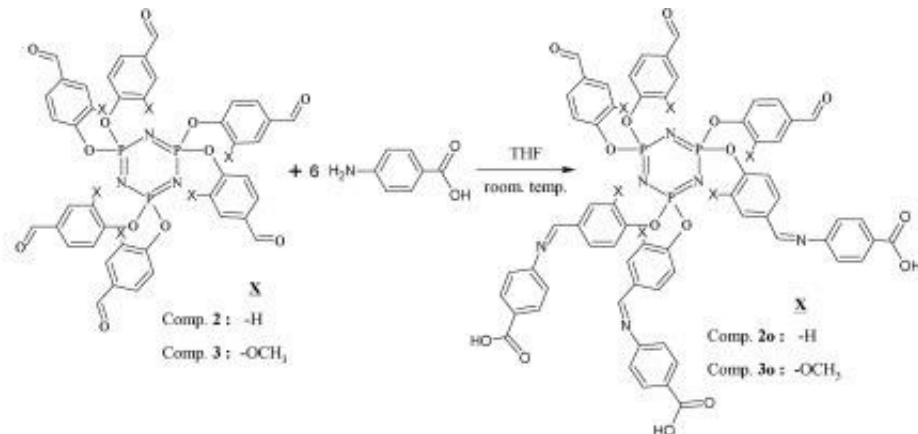
sitotoksositeye neden olduğunu ortaya koymuşlardır. Zn(II) kompleksinin insan serum albüminine (HSA) bağlanmasını, spektroskopik ve moleküler yerleştirme yöntemleri kullanılarak araştırmışlardır. Floresans verileri ile, Zn(II) kompleksinin statik söndürme mekanizması ile protein flüoresanını söndürdüğünü göstermişlerdir. Bağlanma sabiti (Kb), bağlanma yeri sayısı (n) ve termodinamik parametreleri hesaplanmış ve Zn(II) kompleksinin bağlanma yeri ile hidrojen bağı ve Vander Waals etkileşimleri yoluyla insan serum albüminine bağlandığını göstermişlerdir. Protein ligandı yerleştirme analizi ile, Zn(II) kompleksinin HSA alt bölgesinde bulunan kalıntılara bağlandığını teyit etmişlerdir. Elde ettikleri Zn(II) kompleksini, ZnO nanoparçacıklarının hazırlanması için kullanılmış ve bunların fotokatalitik aktivitelerini, UV-vis ışınlaması olmadan etidyum bromidin (EBr) fotokatalitik bozunması yoluyla incelemişlerdir. Sonuç olarak ise bu nanoparçacıkların fotokatalitik bozunum için umut verici malzemeler olduğunu göstermişlerdir [33].

Baran, o-karboksimetil kitosan Schiff bazı içeren yeni bir heterojen Pd(II) katalizörünü, Suzuki bağlanma reaksiyonları için tasarlamıştır. Sentezlediği katalizörün yapısını, FT-IR, TG / DTG, ICP-OES, SEM / EDAX, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, GC / MS, XRD ve manyetik moment teknikleri ile karakterize etmiştir. Heterojen katalizörün yeniden kullanılabilirliğini ve katalitik davranışını, Suzuki reaksiyonlarına karşı test etmiştir. Testler sonucu olarak, yüksek seçicilik elde edilmiş ve homo bağlamanın yan ürünleri spektrumlarda görülmemiştir. Tekrar kullanılabilirlik testlerinde katalizörlerin birkaç kez kullanılabilceği belirlenmiştir. Çok kısa tepki süresi ve çok düşük katalizör yükü ile, kitosan Schiff bazı Pd(II) kompleksi yüksek TON ve TOF değerleri vermiştir. Bu bulgular Schiff bazlı Pd(II) katalizörünün Suzuki çapraz bağlama reaksiyonları için uygun olduğunu göstermiştir [34].

Messai ve çalışma arkadaşları, asetilaseto, lösin aminoasit çıkışlı şiral tridentat Schiff bazı ile Cu(II) koordinasyon polimerini sentezlemişler ve manyetik ve elektronik özelliklerini incelemişlerdir [35].

Dubey ve çalışma arkadaşları, mezojenik Schiff bazlarının iki homolog serisini; N-4-(alkoksi)-(fenil-3-hidroksi-4-(4-(5-metilbenzimidazol))-2-alkoksisalisilamin) benzoat ve N-benzimidazol parçası içeren 4'-(5-metil-benzimidazol)-fenil-4-alkoksisalisilamin'i hazırlamışlar ve moleküler yapılarını FT-IR, NMR ve ESI-MS spektrometrisi ile incelemişlerdir. Mezojenik davranış polarize edici optik mikroskopi (POM), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve değişken sıcaklıkta toz X-ışını kırınımı (PXRD) tekniklerinden oluşur. Her seriyi temsilen yapılan elektrokimyasal çalışmalar sonucu ise, 1.26 eV ve 1.22 eV elektrik band aralığı gözlenmiştir [36].

Aslan ve çalışma arkadaşları, önceden sentezlenmiş olan (N_2 atmosferi altında-solvent içinde) hekza(4-formil-fenoksi)siklotrifosfazen ve hekza(4-formil-2-metoksi-fenoksi)siklotrifosfazen bileşiklerini, oda şartlarında, aynı yöntem ile, Ar veya N_2 atmosferi elde etmişlerdir. Ardından, bu bileşiklerin, hidroksil, siyano, merkapt, heterosiklik, karboksil, klor gibi farklı gruplara sahip anilin türevi ile reaksiyonu sonucu, altı adet organik olmayan siklik asit içeren organosiklotrifosfazen türevlerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını FT-IR, 1H -NMR ve ^{31}P -NMR kullanılarak belirlemişlerdir. Ayrıca, bileşikler, UV ve floresans emisyon spektroskopisi ile fotofiziksel olarak incelenmiştir. Fotofiziksel çalışmalar elde edilen bileşiklerin lüminesans özelliklerine ve büyük Stoke kaymalarına sahip olduğunu göstermiştir. Bazı bileşiklerin 390-800 nm aralığında oldukça büyük Stoke's kaymalarına sahip mavi-kırmızı emisyon zirvesi gösterdiği belirlenmiştir [37].



Şekil 2.14. Komplekslerin oluşum mekanizması

Yuan ve çalışma arkadaşları, UiO-66-Schiff bazı sentetik atık su kobalt emme davranışını araştırmak için sentetik modifikasyon yöntemi ile yeni metal-organik çerçeveler (MOF) sentezlemişlerdir. Termodinamik ve kinetik parametreler, spontan, endotermik ve sahte ikinci dereceden kimyasal adsorpsiyon için sorpsiyon işlemini göstermiştir. Sentetik MOF'lerin rejener kullanılabilirlik gösterdiğini belirlemişlerdir. Bu çalışma, sulu çözeltilerden Co(II) iyonlarının MOF emişinde Schiff bazı modifikasyonu geliştirilmesi için kolay bir yaklaşım sunmaktadır ve radyonüklidlerin seçici olarak çıkarılması için yeni MOF tasarımları hakkında teorik ve pratik rehberlik sağlamaktadır [38].

İftikfar ve çalışma arkadaşları, dinitro bileşiklerinin indirgenmesi ile hazırlanan salisilaldehit ile, yarı aromatik diaminlerin reaksiyonu sonucu elde ettikleri bileşiklerin Cu(II) metal komplekslerini sentezlemişlerdir. Sentezlenen bileşiklerin yapısal ve fiziksel özellikleri ise spektroskopik teknikler (infrared, elektronik ve NMR) ile incelemişler ve tetradentat Schiff bazlarının, fenolik oksijen ve azometin azotu üzerinden metal iyonuna bağlandığını belirlemişlerdir. Tek kristal X-ışını kristalografisi analizi yanısıra termogravimetrik analiz (TGA) ile Cu(II) komplekslerinin termal davranışlarını da incelemişlerdir. Ayrıca bileşiklerin antibakteriyel, antifungal, antitümör etkileri, tuzlu su karides öldürücü, DPPH serbest radikal süpürücü özellikleri ve DNA hasar analizleri için araştırma yapmışlardır. Bu Schiff bazlarının ve Cu(II) komplekslerinin, potansiyel ilaç olarak biyolojik alandaki önemini vurgulamışlardır [39].



Şekil 2.15. Kompleks reaksiyon mekanizması

Yıldız ve çalışma arkadaşları, yeni bir kolorimetrik katyon sensörü olarak polietileniminhidroklorit bazlı Schiff bazı sentezlemişler ve yapısını FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, LC-MS ve UV-vis spektroskopik yöntemleri ile karakterize

etmişlerdir. Tasarlanan sensörün, çeşitli metal iyonları arasında özellikle Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} ve Fe^{3+} iyonları için oldukça seçici olduğunu belirlemişlerdir. Fe^{2+} iyonunun Fe^{3+} iyonuna oksidasyonu için, sentezlenen Schiff bazının oldukça seçici bir kimyasal sensör görevi üstlendiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca, polietileniminhidroklorit bazlı Schiff bazının antimikrobiyal aktivitesini minimum inhibisyon konsantrasyonu (MIC) için test etmişlerdir. İlâveten, yaptıkları DNA bölünme çalışması ile Schiff bazının herhangi bir harici ajan olmadan DNA'yı başarıyla parçalayabildiğini göstermişlerdir [40].

Jayamani ve çalışma arkadaşları, asiklik Schiff baz ligandı, N,N'-bis(2-hidroksi-1-naftil)-1,4-bis(3-iminopropil)piperazinin, mononükleer Cu(II) ve Ni(II) komplekslerini sentezleyerek karakterize etmişlerdir. Ligandın moleküler yapısını, tek kristal X-ışını kırınımı analizi ile doğrulamışlardır. Komplekslerin, sığır serum albümin proteini için iyi bağlanma özelliği gösterdiklerini belirlemişlerdir. Bağlanma etkileşimleri çeşitli spektral analizler (dairesele dikroizm, absorpsiyon, floresan) ile araştırılmıştır [41].

3. BÖLÜM

MATERYAL VE METOD

3.1. Kimyasal Maddeler

Polistiren-A-NH₂, 5-nitro-2-tiyofenkarboksilaldehit, 5-(2-nitrofenil)furfural, dimetilformamit (DMF) maddeleri Sigma-Aldrich firmasından, aseton Merck firmasından temin edildi.

3.2. Cihazlar

3.2.1. Infrared spektrofotometresi (FT-IR)

Schiff bazı takılı polimerlerin IR spektrumları, 4000-400 cm⁻¹ aralığında, Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR spektrofotometresi ile alındı.

3.2.2. Jel geçirgenlik kromatografisi (GPC)

Schiff bazı takılı polimerlerin mol kütleleri (M_w ve M_n) Tosoh marka EcoSEC HLC-8320 GPC sistemi ile belirlendi.

3.2.3. Termal analiz cihazı (TGA)

Schiff bazı takılı polimerlerin termogramları, Perkin Elmer marka termal analiz cihazı ile 10-910 °C sıcaklık aralığında, 10 °C/dakika ısıtma hızı ile azot atmosferi altında alındı.

4.BÖLÜM

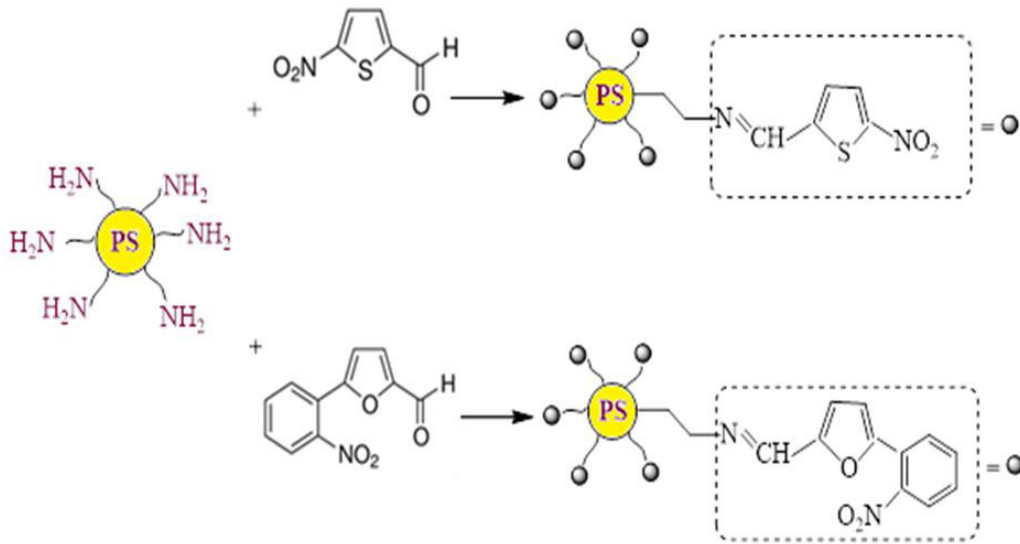
DENEYSEL ÇALIŞMA

4.1. (PA-TK) polimerinin sentezi

20 mL DMF’de çözünen 0,50 g polistiren-A-NH₂ (PA) (1 g, 0,8-1,2 mmol/g -NH₂ yüklü) üzerine 10 mL DMF’de çözünen 0,20 g 5-nitro-2-tiyofenkarboksaldehit (TK) 70°C sıcaklıkta ve geri soğutucu altında ilave edildikten sonra 3,5 saat kaynatma ve karıştırma işlemine devam edildi. Reaksiyon sonucu elde edilen karışım oda sıcaklığında çöktürüldü. Tepkimeye girmeyen kısımların uzaklaştırılması için aseton ile yıkama işlemi yapıldı ve etüvde 24 saat kurutuldu.

4.2. (PA-FK) polimerinin sentezi

20 mL DMF’de çözünen 0,50 g polistiren-A-NH₂ (PA) (1 g, 0,8-1,2 mmol/g -NH₂ yüklü) üzerine 10 mL DMF’de çözünen 0,28 g 5-(2-nitrofenil)-2-furankarboksaldehit (FK) 70°C sıcaklıkta ve geri soğutucu altında ilave edildikten sonra 3,5 saat kaynatma ve karıştırma işlemine devam edildi. Reaksiyon sonucu elde edilen karışım oda sıcaklığında çöktürüldü. Tepkimeye girmeyen kısımların uzaklaştırılması için aseton ile yıkama işlemi yapıldı ve etüvde 24 saat kurutuldu.



Şekil 4.1. Schiff bazı takılı polimerlerin sentezi.

5. BÖLÜM

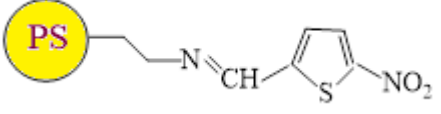
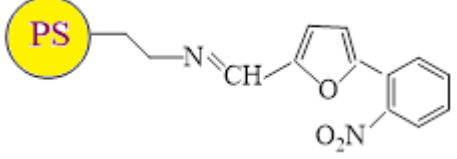
SONUÇLAR VE TARTIŞMA

5.1. Sonuçlar

5.1.1. Schiff bazı takılı polimerlerin karakterizasyonu

Schiff bazı takılı polimerlere ait bazı fiziksel özellik ve analitik veriler Tablo 5.1.'de verilmiştir. Polimerlerin ağırlıkça ortalama mol kütle (M_w) ve sayıca ortalama mol kütle (M_n) değerleri ile molekül ağırlığı dağılımlarını (M_w/M_n) veren polidispersite indeksi (PDI) jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ile belirlenmiştir. Ağırlıkça ortalama mol kütlesi (M_w) değerleri ayrıca element analiz sonuçlarına göre bulunmuştur.

Tablo 5.1. Schiff bazı takılı polimerlerin bazı analitik verileri ile fiziksel özellikleri

Bileşik	Renk, M_w ^a	Kimyasal Formül	(M_w , M_n), PDI
 PA-TK	Sarı, 702	$[(C_8H_8)_4(C_{15}H_{14}N_2O_2S)]$	(763, 647), 1,18
 PA-FK	Sarı, 866	$[(C_8H_8)_5(C_{21}H_{18}N_2O_3)]$	(876, 595), 1,47

^aElement analizi ile belirlenen

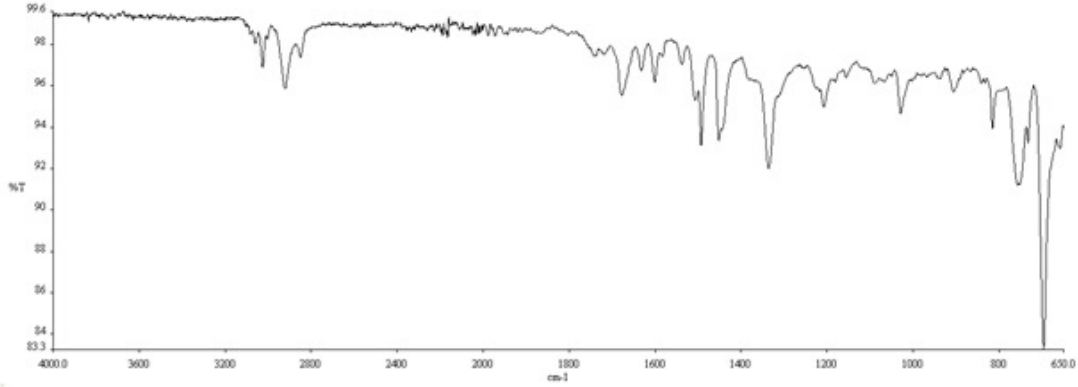
5.1.1.1. (PA-TK) polimeri

(PA-TK) polimerinin bazı önemli IR spektrum verileri Tablo 5.2’de, spektrum Şekil 5.1’de verilmiştir.

Tablo 5.2. (PA-TK) polimerinin bazı önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{alifatik}}$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CSC})$
3015	2889	1600	1546	697

(PA-TK) polimerine ait aromatik $\nu(\text{CH})$, alifatik $\nu(\text{CH})$ ve aromatik $\nu(\text{C}=\text{C})$ titreşimleri 3015 cm^{-1} , 2889 cm^{-1} ve 1546 cm^{-1} ’de gözlenmiştir. Amin grubu içeren polistiren-A- NH_2 polimerine, 5-nitro-2-tiyofenkarboksaldehit’in katılması ile oluşan imin grubunun varlığı 1600 cm^{-1} ’de ortaya çıkan $\nu(\text{CH}=\text{N})$ gerilme titreşimi ile doğrulanmıştır. 697 cm^{-1} ’deki pik ise $\nu(\text{CSC})$ titreşim frekansı olarak belirlenmiştir.



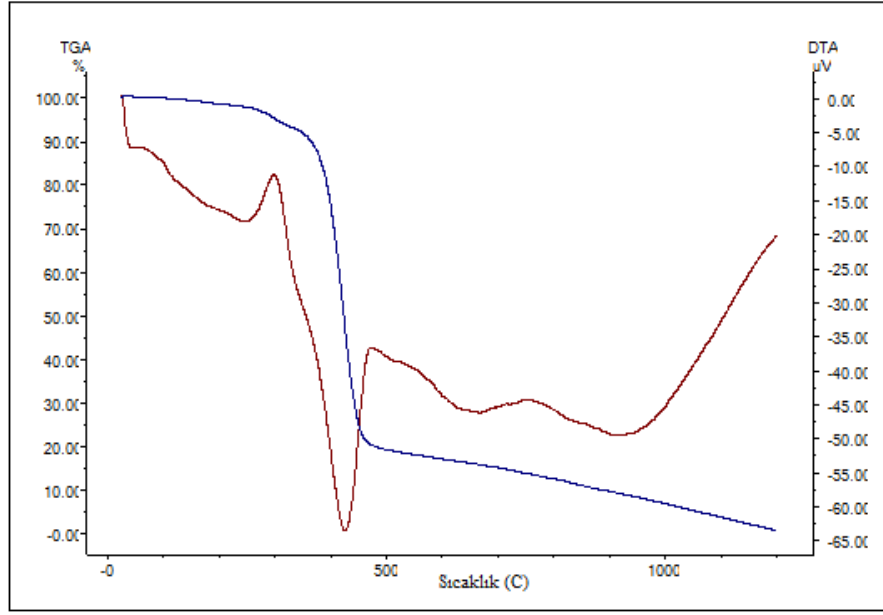
Şekil 5.1. (PA-TK) polimerine ait IR spektrumu

(PA-TK) polimerinin termal analiz verileri Tablo 5.3’de, TGA eğrisi Şekil 5.2’de verilmiştir.

Tablo 5.3. (PA-TK) polimerinin termal analiz verileri

T_i ($^{\circ}\text{C}$)	$T_{1/2}$ ($^{\circ}\text{C}$)	T_s ($^{\circ}\text{C}$)	Kalan kütle %
238,61	434,06	899,65	11,55

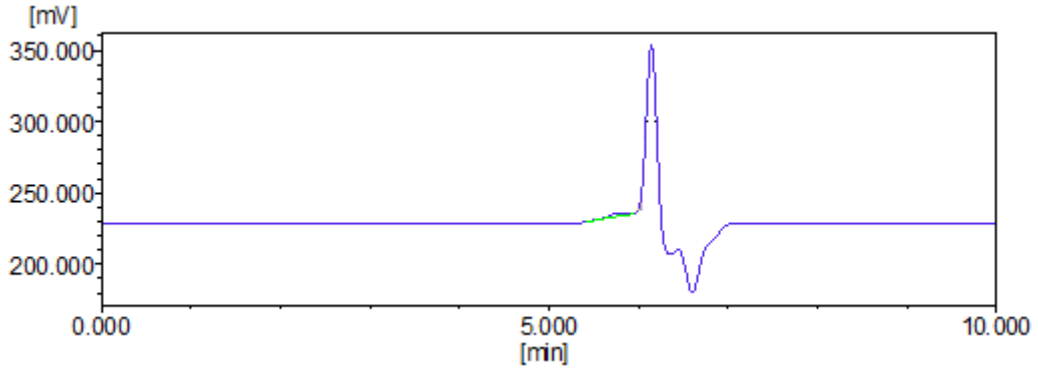
(PA-TK) polimeri %88,45 kütle kaybı ile tek adımda ayrılmaktadır. Başlangıç bozunma sıcaklığı (T_i): 238,61 °C, yarı bozunma sıcaklığı ($T_{1/2}$): 434,06 °C ve son bozunma sıcaklığı (T_s): 899,65 °C'dir. Ayrışma sıcaklık değerlerinin yüksek olması (PA-TK) polimerinin termal olarak kararlılığının bir göstergesidir.



Şekil 5.2. (PA-TK) polimerinin TGA eğrisi

(PA-TK) polimerinin jel geçirgenlik kromatografisi sonuçları Tablo 5.1'de, GPC kromogramı Şekil 5.3'de verilmiştir.

(PA-TK) polimerinin jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlenen ağırlıkça ortalama mol kütle değeri (M_w): 763 ve sayıca ortalama mol kütle değeri (M_n): 647'dir. Polidispersite indeksini (PDI) belirleyen molekül ağırlığı dağılımları ise (M_w/M_n): 1,18 olarak bulunmuştur. Bu değer 1'e yakın olması (PA-TK) polimerinin zincir uzunluklarının birbirine yakın olduğunu bir göstergesidir.



Şekil 5.3. (PA-TK) polimerinin GPC kromogramı

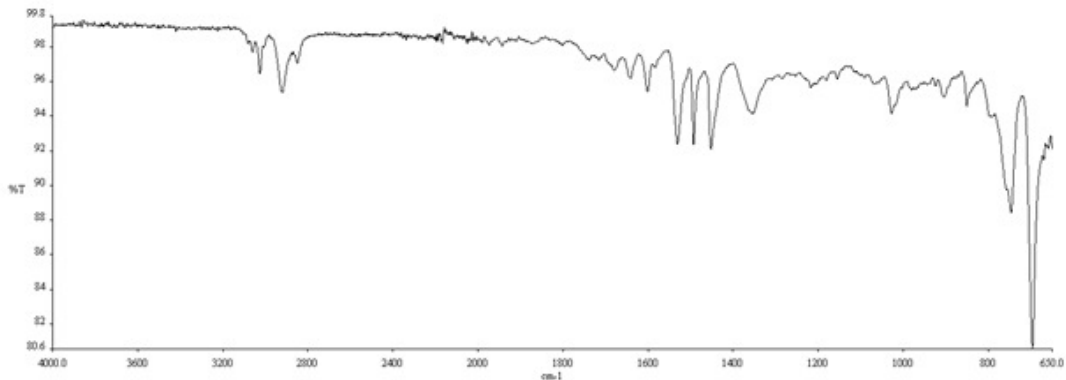
5.1.1.2. (PA-FK) polimeri

(PA-FK) polimerinin bazı önemli IR spektrum verileri Tablo 5.4'de, spektrum Şekil 5.4'de verilmiştir.

Tablo 5.4. (PA-FK) polimerinin bazı önemli IR titreşim frekansları (cm^{-1})

$\nu(\text{CH})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CH})_{\text{alifatik}}$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{aromatik}}$	$\nu(\text{CO})_{\text{furan}}$	$\delta(\text{CO})_{\text{furan}}$
3031	2892	1602	1544	1502	856

(PA-FK) polimerine ait aromatik $\nu(\text{CH})$, alifatik $\nu(\text{CH})$ ve aromatik $\nu(\text{C}=\text{C})$ titreşimleri 3031 cm^{-1} , 2892 cm^{-1} ve 1544 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Amin grubu içeren polistiren-A- NH_2 polimerine, 5-(2-nitrofenil)-2-furankarboksaldehit'in katılması ile oluşan imin grubunun varlığı 1602 cm^{-1} 'de ortaya çıkan $\nu(\text{CH}=\text{N})$ gerilme titreşimi ile doğrulanmıştır. Furan halkasına ait $\nu(\text{CO})_{\text{furan}}$ ve $\delta(\text{CO})_{\text{furan}}$ titreşimleri ise 1502 cm^{-1} ve 856 cm^{-1} 'de gözlenmiştir.



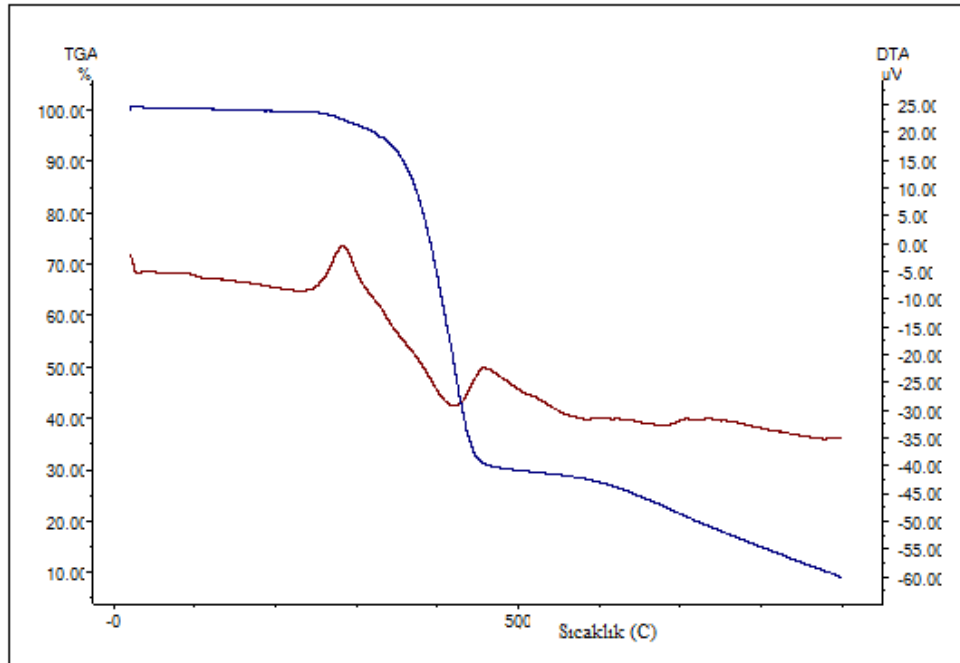
Şekil 5.4. (PA-FK) polimerinin IR spektrumu

(PA-FK) polimerinin termal analiz verileri Tablo 5.5’de, TGA eğrisi Şekil 5.5’de verilmiştir.

Tablo 5.5. (PA-FK) polimerinin termal analiz verileri

T_i (°C)	$T_{1/2}$ (°C)	T_s (°C)	Kalan kütle %
241,61	421,07	868,22	11,39

(PA-FK) polimeri %88,61 kütle kaybı ile tek adımda ayrışmaktadır. Başlangıç bozunma sıcaklığı (T_i): 241,61 °C, yarı bozunma sıcaklığı ($T_{1/2}$): 421,07 °C ve son bozunma sıcaklığı (T_s): 868,22 °C’dir. Ayrışma sıcaklık değerlerinin yüksek olması (PA-TK) polimerin termal olarak kararlılığının bir göstergesidir.

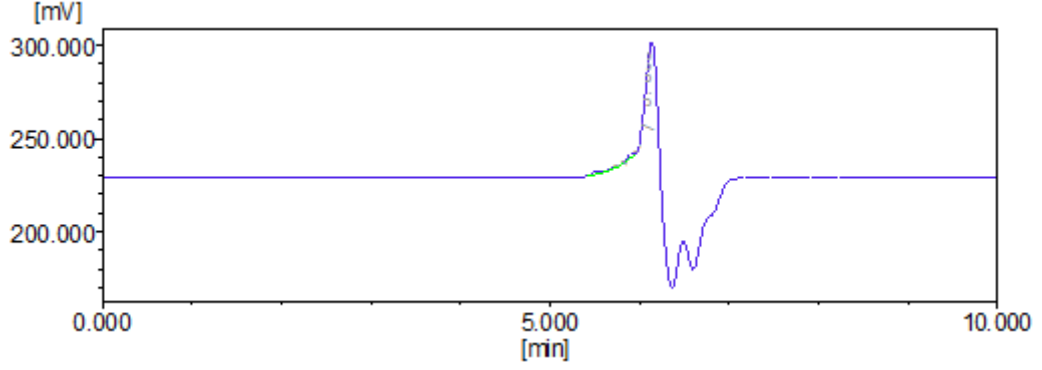


Şekil 5.5. (PA-FK) polimerinin TGA eğrisi

(PA-FK) polimerinin jel geçirgenlik kromatografisi sonuçları Tablo 5.1’de, GPC kromogramı Şekil 5.6’da verilmiştir.

(PA-FK) polimerinin jel geçirgenlik kromatografisi ile belirlenen ağırlıkça ortalama mol kütle değeri (M_w): 876 ve sayıca ortalama mol kütle değeri (M_n): 595’dir. Polidispersite indeksini (PDI) belirleyen molekül ağırlığı dağılımları ise (M_w/M_n): 1,47

olarak bulunmuştur. Bu değerin 1'e yakın olması (PA-FK) polimerinin zincir uzunluklarının birbirine yakın olduğunun bir göstergesidir.



Şekil 5.6. (PA-FK) polimerinin GPC kromogramı

5.2. Sonuçların Değerlendirilmesi ve Öneriler

Tez çalışması ile, Schiff bazı takılı iki yeni polimer, polistiren-A-NH₂ ile 5-nitro-2-tiyofenkarboksaldehit / 5-(2-nitrofenil)-2-furankarboksaldehit arasındaki kondenzasyon reaksiyonu sonucu sentezlendi.

Element analizi, fourier dönüşüm kızılötesi, jel geçirgenlik kromatografi ve termogravümetrik analiz metotları ile sentezlenen polimerlerin yapıları aydınlatıldı.

Elde edilen modifiye polimerlerin, metal seçicilikleri, katalitik özellikleri, mekanik özellikleri, termal kararlılıkları, antimikrobiyel özellikleri, ilaç salınım özellikleri, enzim immobilizasyon özellikleri, floresans özellikleri gibi değişik yönlerinin araştırılarak farklı kullanım alanlarına sunulabilecek olması çalışmamızın önemini ortaya koymaktadır.

KAYNAKLAR

1. Pfeiffer, P., Breith, E., Lubbe, E., Tsumaki, T., “Tricyclische orthokondensierte nebenvolenzringe”, *Ann. Der. Chem.*, 503 (1), s.84-127, 1933.
2. Paşa S., “Tiyo Schiff bazları ve komplekslerini sentezi, karakterizasyonu, katalitik etkilerinin incelenmesi ve diyot uygulamaları”, *Dicle Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Diyarbakır, 2010.
3. Saçak M., “Polimer Kimyası, Baskı 1”, *Fersa Matbaacılık*, Ankara, 2002.
4. Dyer, E., Anderson, C.C., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 5, s. 1659, 1967.
5. Phatak P, Jolly V S, Sharma K P., Synthesis and biological activities of some new substituted arylazo Schiff bases, *Orient. J. Chem.*, 16 (3), s. 493-494, 2000.
6. Demirel B., “Poli Schiff Bazı Komplekslerinin Sentez ve Karakterizasyonu”, *Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, Nevşehir, 2016.
7. Özbülbül, A., “Oligofenol esaslı yeni tip oligomer schiff bazlarının sentezi ve karakterizasyonu”, *Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s. 2-3, Adana, 2006.
8. Bayram M., “Beş koordinasyonlu Galyum(III) kompleksinin sentezi ve spektroskopik özelliklerinin incelenmesi”, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s. 6-7, Konya, 2015.
9. Öztürk N.S., *İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi*, 1988.
10. Ertürk A., “Schiff bazı ligantları ve metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının incelenmesi”, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s. 2-3, Konya, 2015.
11. Ertürk A., “Schiff bazı ligantları ve metal komplekslerinin sentezi ve yapılarının incelenmesi”, *Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi*, s. 3-4, Konya, 2015.
12. Ruiz, S.G., “Novel gallium(III) complexes containing phthaloyl derivatives of neutral aminoacids with apoptotic activity in cancer cells”, *Journal of Organometallic Chemistry*, 694 (14), s. 2191–2197, 2009.
13. Saçak M., “Polimer kimyası” Gazi Kitabevi, s.2-3, Ankara, 2012.
14. <http://kimya.uzerine.com/index.jsp?objid=2589>

15. Erkenez T., Tümer M., May. 9, *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (5), s. 583-750, 2015.
16. Jeevadason A.W., Murugavel K.K., Neelakantan M.A., “Renewable and Sustainable Energy Reviews”, 36, s. 220-227, 2014.
17. Alias M., Cassum H., Shakir C., Apr., *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, 15, s. 28-34, 2014.
18. Kaya., Vilayetoğlu A.R. and Marth H., “The synthesis and properties of oligosalicylaldehyde and its Schiff base oligomers.” *Polymer*, 42 (11), s. 4859–4865, 2001.
19. Mart H., Yürük H., Saçak M., Muradoğlu V. and Vilayetoğlu A.R., “The synthesis, characterization and thermal stability of oligo-4- hydroxybenzaldehyde”, *Polymer Degradation and Stability*, 83 (3), s. 395-398, 2004.
20. Patel, V., K., Jejurkar, C.R., *Indian Journal of Chemistry*, 28, s. 19-721, 1989.
21. Özkan H.E., Kurnaz Y.N., Tümtürk H., Sarı N., “Immobilization of acetylcholinesterase on Pt(II) and Pt(IV) attached nanoparticles for the determination of pesticides”, *Dalton Trans.*, s. 44, 2015.
22. Dönmez S., Arslan F., Sarı N., Kurnaz Yetim N., Arslan H., “Preparation of carbon paste electrodes including polystyrene attached glycine-Pt(IV) for amperometric detection of glucose”, *Biosensors and Bioelectronics*, 54, s. 146–150, 2014.
23. Yousif E., Majeed A., Al-Sammarræ K., Salih N., Salimon J., Abdullah B., May., *Arabian Journal of Chemistry*, 10 (2), s.1639-1644, 2017.
24. Selvi, C., Nartop, D., “Novel polymer anchored Cr(III) Schiff base complexes: Synthesis, characterization and antimicrobial properties”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 95, s. 165–171, 2012.
25. Singh A.K., Gupta V.K., Gupta B., Feb. *Analytica Chimica Acta*, 585 (1), s. 171-178, 2007.
26. Kathiresan S., Anand T., Muges S., Annaraj J., July, *Journal of Photochemistry and Photobiology*, 148, s. 290-301, 2015.
27. Nair M. S., Arish D., Joseyphus R., S., Jan., *Journal of Saudi Chemical Society*, 16 (1), s. 83-88, 2012.
28. Kavitha N., Lakshmi P. V. A., Jan., *Journal of Saudi Chemical Society*, 21 (1), s. 457-466, 2017.

29. Abd-Elzaher M. M., Labib A. A. Mousa H. A., Moustafa S. A., Ali M. M., El-Rashedy A. A., March, *Beni-Suef University Journal of Basic and Applied Sciences*, 5 (1), s. 85-96, 2016.
30. Emara A. A. A., Ali A. M., El-Asmy A. F., El-Sayed M. R., Dec., *Journal of Saudi Chemical Society*, 18 (6), s. 762-773, 2014.
31. Abdallah S. M., Zayed M. A., Mohamed G. G., Apr., *Arabian Journal of Chemistry*, 3 (2), s. 103-113, 2010.
32. Chaudhary N. K., Mishra V., Oct., *Journal of Saudi Chemical Society*, 2017.
33. Shahraki S., Heydari A., Dec., *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 160, s. 564-571, 2017.
34. Baran T., Aug., *Journal of Molecular Structure*, 1141, s. 535-541, 2017.
35. Messai A., Bilge D., Bilge M., Parlak C., June, *Journal of Molecular Structure*, 1137, s. 349-353, 2017.
36. Dubey R., Yerrasani R., Karunakar M., Singh A. K., Gupta R., Ganesan V., Rao T. R., Aug., *Journal of Molecular Liquids*, 240, s. 106-114, 2017.
37. Aslan F., Öztürk A. İ., Söylemez B., June, *Journal of Molecular Structure*, 1137, s. 387-395, 2017.
38. Yuan G., Tian Y., Liu J., Tu H., Liao J., Yang J., Yang Y., Wang D., Liu N., Oct., *Chemical Engineering Journal*, 326, s. 691-699, 2017.
39. İftikfar B., Javed K., Khan M. S. U., Akhter Z., Mirza B., Mckee V., Mar., *Journal of Molecular Structure*, 1155, s. 337-348, 2017.
40. Yıldız M., Demir N., Ünver H., Şahiner N., Nov., *Sensor and Actuators B. Chemical*, 2525, s. 55-61, 2017.
41. Jayamani A., Sethupathi M., Ojwach S. O., Sengottuvelan N., Oct., *Inorganic Chemistry Communications*, 84, s. 144-149, 2017.

ÖZGEÇMİŞ

Erkan TOKMAK 1988 yılında Ordu ili Akkuş ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini Afyonkarahisar'da tamamladı. 2007 yılında Cumhuriyet Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümünden 2011 yılında mezun oldu. 2013 yılında Kırklareli Lüleburgaz ilçesinde askerlik görevini tamamladıktan sonra 2014 yılında İçişleri Bakanlığı'nda memur olarak göreve başladı. Yine aynı yılda Nevşehir Hacı Bektaş Veli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalında Yüksek Lisansa başladı. 2014'ten 2016' ya kadar Nevşehir'de görev yaptıktan sonra Adıyaman Kahta ilçesinde görevine devam etmektedir. 2017 yılında yüksek lisansını tamamladı.

Adres: Yavuz Selim Mah. 5027 Sok. Emir Berat Sitesi No:2/1 Kat: 4 Daire: 8
Adıyaman/Kahta

Telefon: 05066530701

e-posta: erkantokmak@icloud.com

