



**T.C.**

**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**

**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

**MATEMATİK VE FEN BİLİMLERİ EĞİTİMİ ANABİLİMDALI**

**KİMYA EĞİTİMİ TEZLİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI**

**TİYOFEN İÇEREN SCHIFF BAZI POLİMERLERİNİN SENTEZİ,**

**KARAKTERİZASYONU VE**

**ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ELİFNUR KARATAĞ**

**Tez Danışmanı**

**Doç. Dr. AYSEL AYDIN KOCAEREN**

**ÇANAKKALE – 2023**





ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ  
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ  
MATEMATİK VE FEN BİLİMLERİ EĞİTİMİ ANABİLİMDALI  
KİMYA EĞİTİMİ TEZLİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI

**TİYOFEN İÇEREN SCHİFF BAZI POLİMERLERİNİN SENTEZİ,  
KARAKTERİZASYONU VE  
ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ELİFNUR KARATAĞ

Tez Danışmanı

Doç. Dr. AYSEL AYDIN KOCAEREN

Bu çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Bilimsel Araştırma Koordinasyon  
Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: FYL-2022-4007

ÇANAKKALE, 2023



**T.C.**  
**ÇANAKKALE ONSEKİZ MART ÜNİVERSİTESİ**  
**LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ**

Elifnur KARATAĞ tarafından Doç. Dr. Aysel AYDIN KOCAEREN yönetiminde hazırlanan ve **31/01/2023** tarihinde aşağıdaki jüri karşısında sunulan “**Tiyofen İçeren Schiff Bazı Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Antibakteriyel Özelliklerinin İncelenmesi**” başlıklı çalışma, Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü **Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Anabilim Dalı**’nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

**Jüri Üyeleri**

**İmza**

Doç. Dr. Aysel AYDIN KOCAEREN

.....

(Danışman)

Prof. Dr. Kamil ŞİRİN

.....

Doç. Dr. Dilek ŞENOL BAHÇECİ

.....

Tez No : .....

Tez Savunma Tarihi : 31/01/2023

.....  
Doç. Dr. Yener PAZARCIK

Enstitü Müdürü

## ETİK BEYAN

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kuralları'na uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada; tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi, tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu, tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi, kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı, bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu, bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi taahhüt ve beyan ederim.

Elifnur KARATAĞ

31.01.2023

## TEŞEKKÜR

Bu tezin gerçekleŐtirilmesinde, çalıŐmalarım boyunca benden bir an olsun yardımlarını esirgemeyen moral ve motivasyonumu sürekli yüksek tutan saygı değer danışman hocam Doç. Dr.Aysel AYDIN KOCAEREN' e, tezime yaptıkları katkılardan dolayı Prof. Dr. Kamil ŞİRİN' e, Doç. Dr. Dilek ŞENOL BAHÇECİ' ye ve Dr. Öğretim Üyesi Neslihan DEMİR' e teşekkür ederim.

Tez çalıŐmam süresince tüm zorlukları benimle göğüsleyen hayatımın her evresinde bana destek olan yol arkadaŐım Mustafa ÜNAL'a, yine yardımlarını esirgemeyen arkadaŐım ağrı YİğİT'e, çalıŐmam boyunca hem maddi hem manevi yardımlarını esirgemeyen değerli ailem Saliha ve Ramazan KARATAğ'a sonsuz teŐekkürlerimi sunarım.

Elifnur KARATAğ  
anakkale, Ocak 2023

## ÖZET

# TİYOFEN İÇEREN SCHIFF BAZI POLİMERLERİNİN SENTEZİ, KARAKTERİZASYONU VE ANTİBAKTERİYEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Elifnur KARATAĞ

Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü

Matematik ve Fen Bilimleri Eğitimi Anabilim Dalı Yüksek Lisans Tezi

Danışman: Doç. Dr. Aysel AYDIN KOCAEREN

31/01/2023, 61

Tez çalışmasında, 3-[[3-hidroksi naftalen-2-il)imino]metil]benzen-1,2-diol (A1) ve 4-[[3-hidroksi naftalen-2-il)imino]metil]benzen-1,2,3-triol (A2) Schiff bazları, başlangıç bileşikleri 3-aminonaftalen-2-ol ile 2,3-dihidroksibenzaldehit ve 2,3,4-trihidroksibenzaldehit kullanılarak kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlendi. Sentezlenen Schiff bazlarının polimerleri (poli-3-[[3-hidroksinaftalen-2-il)imino]metil]benzen-1,2-diol ve poli-4-[[3-hidroksinaftalen-2-il)imino]metil]benzen-1,2,3-triol) ise sulu alkali ortamda amonyum persülfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlendi. Poli-3-[[3-hidroksinaftalen-2-il)imino]metil]benzen-1,2-diol (B1) ve poli-4-[[3-hidroksinaftalen-2-il)imino]metil]benzen-1,2,3-triol (B2) Schiff bazı polimerleri ve 3,4-dibromo tiyofen (S) arasındaki reaksiyonlardan elde edilen yeni tip polimerler (B1-S ve B2-S) iki aşamalı bir sentez sürecine sahiptir. Bu polimerler ise HBr eliminasyonu ile THF çözücüsü içerisinde elde edildi. Sentezlenen polimerler ve Schiff bazlarının yapısal karakterizasyonu işlemleri FT-IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, TG ve DTG ve MALDI-TOF MS gibi analiz teknikler kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sentezlenen bileşiklerin SEM görüntüleri 100, 30, 5 ve 1 µm gibi farklı boyutlarda kaydedildi. A1 olarak kısaltılan Schiff bazının SEM görüntülerine bakıldığında 30 µm' de yüzey morfolojisinin küresel şekilde ve damlacıklı yapıda, 1 µm' de ise iplikli bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir. Tez çalışmasının odak noktası olan antibakteriyel aktivite özelliklerinin araştırılması için polimerler ve Schiff bazı monomerleri bazı bakteri türlerine

karşı test edildi. Sentezlenen polimerler ve Schiff bazlarının antibakteriyel özelliklerini araştırmak için minimum inhibitör konsantrasyon (MIC) yöntemi kullanıldı. Elde edilen MIC test sonuçlarına göre sentezlenen polimerler *P. vulgaris* NRRL-B-123 bakterilerinin bulunduğu yüzeylerde antimikrobiyal aktivite gösterdikleri görülmüştür.

**Anahtar Kelimeler:**Schiff bazı, oksidatifpolimerizasyon, tiyofen, minimum inhibitör konsantrasyon (MIC), HBr eliminasyonu.





## ABSTRACT

### INVESTIGATION OF THEIR ANTIBACTERIAL PROPERTIES AND CHARACTERIZATION, SYNTHESIS OF SCHIFF BASE POLYMERS CONTAINING THIOPHENE

Elifnur KARATAĞ

ÇanakkaleOnsekiz Mart University

School of Graduate Studies

Master of Science Thesis in Department of Mathematics and Science Education

Advisor: Assoc. Prof. Aysel AYDINKOCAEREN

31/01/2023, 61

In this study, 3-[[3-hydroxynaphthalen-2-yl)imino]methyl]benzene-1,2-diol (A1) and 4-[[3-hydroxynaphthalen-2-yl)imino]methyl] benzene-1,2,3-triol (A2) Schiff bases were synthesized by condensation reaction with the starting compounds such as 3-amino naphthalene-2-ol, 2,3-dihydroxybenzaldehyde and 2,3,4-trihydroxybenzaldehyde. Polymers of synthesized Schiff bases (poly-3-[[3-hydroxy-naphthalen-2-yl)imino]methyl]benzene-1,2-diol and poly-4-[[3-hydroxy-naphthalen-2-yl)imino]methyl]benzene-1,2,3-triol) were synthesized by oxidative polycondensation reaction in the presence of ammonium persulfate ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) in aqueous alkaline medium. Poly-3-[[3-hydroxynaphthalen-2-yl)imino]methyl]benzene-1,2-diol (B1) and poly-4-[[3-hydroxy naphthalen-2-yl)imino]methyl]benzene-1,2,3-triol (B2) are Schiff base polymers, that were used to synthesize new type of polymers (B1-S and B2-S) obtained by using 3,4-dibromo thiophene (S). It had two-step synthesis process. These polymers were obtained in THF solvent by elimination of HBr. Structural characterization of synthesized polymers and Schiff bases were performed using analytical techniques such as FT-IR, UV-Vis, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR, TG and DTG and MALDI-TOF MS. SEM images of the synthesized compounds were recorded at different sizes such as 100, 30, 5 and 1 μm. When the SEM images of the Schiff base, abbreviated as A1, are examined, it is seen that the surface morphology was spherical and droplet at 30 μm, and it had a filamentous surface at 1 μm. In order to investigate their antibacterial activity properties, which is the

focus of the study, polymers and Schiff base monomers were tested against some bacterial species. The minimum inhibitory concentration (MIC) method was used to investigate the antibacterial properties of the synthesized polymers and Schiff bases. According to the obtained MIC test results, it was observed that the synthesized polymers showed antimicrobial activity on the surfaces where *P. vulgaris* NRRL-B-123 bacteria were found.

**Keywords:** Schiff base, oxidative polymerization, thiophene, minimum inhibitory concentration (MIC), HBr elimination.



# İÇİNDEKİLER

	<b>Sayfa No</b>
JÜRİ ONAY SAYFASI	i
ETİK BEYAN	ii
TEŞEKKÜR	iii
ÖZET	iv
ABSTRACT	vi
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR	x
TABLolar DİZİNİ	xi
ŞEKİLLER DİZİNİ	xii

## BİRİNCİ BÖLÜM

### GİRİŞ

1

#### 1.1. Schiff Bazları

1

##### 1.1.1. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri

3

##### 1.1.2. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri

3

##### 1.1.3. Schiff Bazlarının Antibakteriyel Özellikleri

4

## İKİNCİ BÖLÜM

### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

6

#### 2.1. Schiff Bazlarının Genel Özellikleri

6

#### 2.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

7

#### 2.3. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri

11

#### 2.4. Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

13

<b>ÜÇÜNCÜ BÖLÜM</b>		
<b>MATERYAL VE YÖNTEM</b>		16
3.1. Materyaller		16
3.2. Schiff Bazlarının Yapı Tayininde Kullanılan Analiz Yöntemleri		16
3.2.1. FT-IR Analizinin Tanımı		16
3.2.2. UV-Vis Analizinin Tanımı		16
3.2.3. NMR Analizinin Tanımı		16
3.2.4. MALDI-TOF MS Analizinin Tanımı		16
3.2.5. SEM Analizinin Tanımı		17
3.3. Karakterizasyon Teknikleri		17
3.4. A1 ve A2 Olarak İsimlendirilen Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi		17
3.5. B1 ve B2 Olarak İsimlendirilen Schiff Bazı Polimerlerinin Sentezi		18
3.6. B1-S ve B2-S Olarak İsimlendirilen ve Tiyofen İçeren Polimerlerin Sentezi		19
<b>DÖRDÜNCÜ BÖLÜM</b>		21
<b>ARAŞTIRMA BULGULARI</b>		
4.1. FT-IR Analizleri		21
4.2. UV Analizleri		25
4.3. NMR Analizleri ( <sup>1</sup> H-NMR ve <sup>13</sup> C-NMR)		28
4.4. Polimerleşme Mekanizması		34
4.5. Isısal Kararlılık		37
4.6. Kütle Analizi		45
4.7. Yüzey Özellikleri		50
4.8. Antibakteriyel Özellikler		52
<b>BEŞİNCİ BÖLÜM</b>		54
<b>SONUÇ VE ÖNERİLER</b>		
SONUÇLAR VE TARTIŞMA		54
KAYNAKÇA		56
ÖZGEÇMİŞ		I

## SİMGELER VE KISALTMALAR

AMP	Antimikrobiyalpeptit
ROMP	Metatez Polimerizasyonu
IONP	Nanopartikülleri
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
Kg	Kilogram
G	Gram
%	Yüzde oranı
FT-IR	Foruer Dönüşümlü Kıızıl Ötesi Spektrometresi
TGA	Termogravemetrik Analiz
UV	Ultra Viyole
A1	3-{{(3-hidroksinaftalen-2-il)imino}metil}benzen-1,2-diol
A2	3-{{(3-hidroksinaftalen-2-il)imino}metil}benzen-1,2-dio ol
B1	Poli-3-{{(3-hidroksinaftalen-2-il)imino}metil}benzen-1,2-diol
B2	Poli-4-{{(3-hidroksinaftalen-2-il)imino}metil}benzen-1,2,3-triol
B1-S	Poli-3-{{(3-hidroksinaftalen-2-il)imino}metil}benzen-1,2-diol
B2-S	Poli-4-{{(3-hidroksinaftalen-2-il)imino}metil}benzen-1,2,3-triol
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	Amonyum persülfat
MALDI-TOF	Matriks destekli lazer iyonizasyonu
MIC	Minimum İnhibitör Konsantrasyonu
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
DTG	DiferansiyalTermalTermogravemetrik
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans

## TABLÖLAR DİZİNİ

<b>Tablo No</b>	<b>Tablo Adı</b>	<b>Sayfa No</b>
<b>Tablo 1</b>	Sentezlenen Bileşiklerin Elektronik Yapı Parametreleri	26
<b>Tablo 2</b>	Sentezlenen Bileşiklerin Isısal Bozunma Değerleri	39
<b>Tablo 3</b>	A1, B1, B2, B1-S ve B2-S'in Minimum İnhibitör Konsantrasyonları (MIC, µg/mL)	53



## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 1	Shiff Bazı Oluşum Tepkimesinin Genel Gösterimi	1
Şekil 2	İminleşme Tepkimesi Mekanizması	2
Şekil 3	Transaminasyon Reaksiyonu	4
Şekil 4	İmin Grubuna Bağlı Sübstienler	6
Şekil 5	Altılı Halkayla Yapının Kararlı Hale Gelmesi	7
Şekil 6	Primer Aminden Oluşan İminler	8
Şekil 7	Anilinden Oluşan İminler	8
Şekil 8	Hidrazinden Meydana Gelen Hidrazon Ve Azin Yapılar	8
Şekil 9	Hidroksi Aminden Elde Edilen Oksi-İminler	9
Şekil 10	AminoAsitten Üretilen İmin Yapılar	9
Şekil 11	Süstitüe Aromatik Aminlerden Sentezlenen İmin Yapılar	9
Şekil 12	Diaminlerden Üretilen İmin Yapılar	10
Şekil 13	Prodoksal	12
Şekil 14	Schiff Bazı Sentezinin Birinci Adımı	13
Şekil 15	Schiff Bazı Sentezinin İkinci Adımı	14
Şekil 16	Nitrillerin Tepkimesinden Elde Edilen Schiff Bazı	14
Şekil 17	Orgonometrik Bileşikler ve C-N Bağlı Yapılardan Schiff Bazı Eldesi	15
Şekil 18	Metal Amitten İmin Eldesi	15
Şekil 19	A1 ve A2 Olarak Kısaltılan Schiff Bazlarının Sentezi	18
Şekil 20	B1 ve B2 Schiff Bazı Polimerlerinin Sentezi	19
Şekil 21	B1-S ve B2-S Olarak Kısaltılan Polimerlerin HBr Eliminasyon Reaksiyonu ile Sentez Yolu	20
Şekil 22	A1 Ve B1' in FT-IR Spektrumları	22
Şekil 23	B1 Ve B1-S' in FT-IR Spektrumları	23
Şekil 24	A2 ve B2' in FT-IR spektrumları	24
Şekil 25	B2 ve B2-S' in FT-IR spektrumları	24
Şekil 26	A1, B1 ve B1-S' in UV spektrumları	27
Şekil 27	A2, B2 ve B2-S' in UV spektrumları	28
Şekil 28	A1' in <sup>1</sup> H-NMR spektrumu	29

<b>Şekil 29</b>	B1' in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu	30
<b>Şekil 30</b>	B1-S' in <sup>1</sup> H-NMR Spektrumu	31
<b>Şekil 31</b>	A1' In <sup>13</sup> C-NMR Spektrumu	32
<b>Şekil 32</b>	Tiyofen Halkalarının B1 Polimer Zincirlerine Olası Bağlanma Mekanizması	35
<b>Şekil 33</b>	OHQBileşiğinin Olası Rezonans Yapıları	36
<b>Şekil 34</b>	A1 Olarak Kısaltılan Schiff Bazının Rezonans Yapıları	37
<b>Şekil 35</b>	A1, B1 ve B1-S' in TGEğrileri	41
<b>Şekil 36</b>	A1, B1 ve B1-S' in DTGEğrileri	42
<b>Şekil 37</b>	A2, B2 ve B2-S' in TG Eğrileri	44
<b>Şekil 38</b>	A2, B2 ve B2-S' in DTG Eğrileri	45
<b>Şekil 39</b>	B1' in MALDI-TOF MS Spektrumu	47
<b>Şekil 40</b>	B1-S' in MALDI-TOF MS Spektrumu	48
<b>Şekil 41</b>	B2' in MALDI-TOF MS Spektrumu	49
<b>Şekil 42</b>	B2-S' in MALDI-TOF MSSpektrumu	50
<b>Şekil 43</b>	100, 30, 5 ve 1 µm' de A1 (A, B, C, D), B1 (E, F, G, H) ve B1-S (I, J, K, L)' in SEM Görüntüleri	51
<b>Şekil 44</b>	30, 10, 5 ve 1 µm' de A2 (A, B, C, D), B2 (E, F, G, H) ve B2-S (I, J, K, L)' in SEM Görüntüleri	52

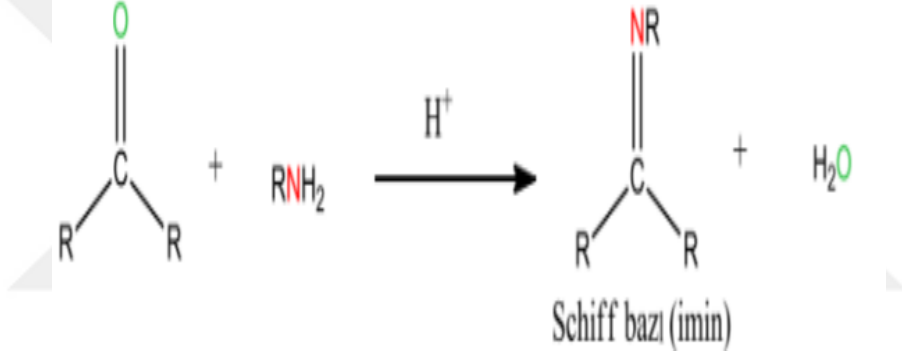


# BİRİNCİ BÖLÜM

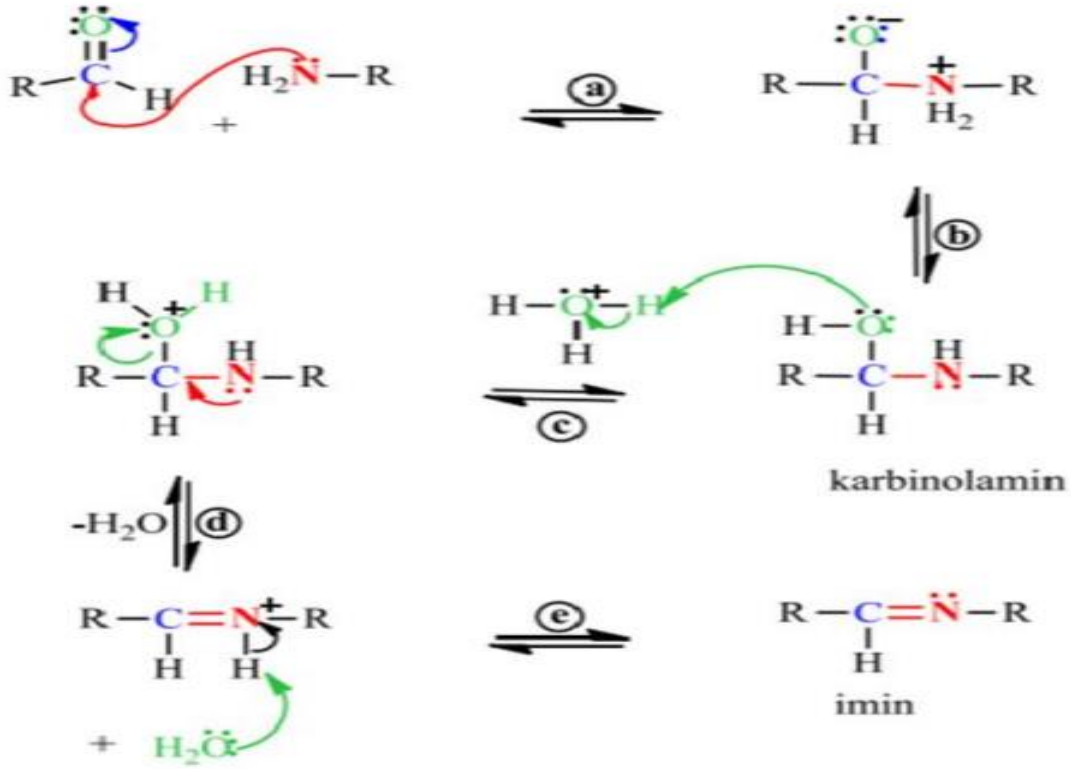
## GİRİŞ

### 1.1. Schiff Bazları

Schiff bazı türevleri, organik bileşikler sınıfında iyi bilinen kondenzasyon ürünleridir. Bu tür moleküllerin endüstride ve biyolojik uygulamalardaki önemi giderek artmaktadır. Farmakolojik ve biyolojik çalışmalar söz konusu olduğunda Schiff bazı türevleri geniş bir uygulama alanına sahiptir. Schiff bazı bileşiklerinin temeli, yapıdaki biyoaktivite için önemli bir özellik taşıyan imin (-C = N) bağına dayanmaktadır. Aynı zamanda sentezlenen birçok Schiff bazı bileşiklerinin yapısında azot atomunun varlığı, biyolojik aktivite göstermesi nedeniyle büyük ilgi görmektedir. Şekil 1’de imin bağı oluşumu, Şekil 2’de ise iminleşme tepkimesi mekanizması gösterilmiştir(Hornback, 2006).



Şekil 1. Schiff bazı oluşum tepkimesinin genel gösterimi



Şekil 2. İminleşme tepkimesi mekanizması (Hornback, 2006)

Bu tez çalışmasında, hidroksil grupları (-OH grupları) içeren bileşikler kullanılarak Schiffbazları elde edilmiştir. Schiffbazlarından yola çıkarak Schiff bazı polimerleri sentezlenmiştir. Schiff bazı polimerleri sulu bazik ortamda oksidatif polimerleşme yöntemi ile elde edilmiştir. Sentezlenen Schiffbazı polimerleri (B1 ve B2) kullanılarak 3,4-dibrom tiyofen bileşiği ile HBr eliminasyonu sonucunda tiyofen köprülü yeni tip polimerler üretilmiştir. Oksidatif polimerleşme işlemi amonyum persülfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) oksidanı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemin genellikle hedeflenen ürünün reaksiyon ortamında çökerek elde edilmesi avantajının yanında yöntemin polimerik ürünün genellikle yüksek molekül ağırlıklı ve yüksek ısıl kararlılığa sahip olması gibi **önemli avantajları** vardır.

Bu konuyla ilgili literatüre kazandırılan çalışmalar mevcuttur. Oksidatif polimerleşme reaksiyonu ile bileşiklere ısıl kararlılık kazandırıldığı düşünülmektedir. Polimerleşme mekanizmasına dayalı olarak C-C/C-O-C üzerinden ilerleyen reaksiyon sonucu elde edilen polimerlerin ısıl kararlılıklarının yüksek olduğu söylenebilir (Kocaeren, 2016).

Ayrıca literatürde, Schiff bazı bileşiklerinin antibakteriyel özelliklerinin araştırılması üzerine çalışmalar da yer almaktadır. Özellikle, Staphylococcus Aureus ve Escherichia Coli gibi bakterilere karşı polimerlerin antibakteriyel etkinlik göstermeleri onların kullanım alanlarını daha da arttırmaktadır. Uygulama alanında bazı polimerik malzemelerin bakteri sensörü olarak kullanımlarının mümkün olabileceği söylenebilir. Gıda ve suya karşı bakteriyel kontaminasyon, ekonomik alanda üretim ve halk sağlığı açısından büyük önem sahiptir. Bazı polimerlerin bakteri tutucu veya seçici özelliğinden dolayı gıda endüstrisinde kullanımı mümkündür. Bunun yanında antibakteriyel polimer ve Schiff bazları ambalajlama ve paketleme gibi endüstriyel alanlarda da önemli avantajlar sunmaktadır.

### **1.1.1. Schiff Bazlarının Kimyasal Özellikleri**

Metal kompleksi alanındaki ligantlar uzun yıllardan beri ilgi odağıdır. N, S, O atomlarının metallerin işleyişinde kilit bir rol oynadığı bilinmektedir. N, S, O atomlarını içeren ligantların büyük ölçüde biyolojik aktivite gösterdikleri ve metal iyonlarına çok farklı şekillerde bağlandıkları için ilgi odağı oldukları da söylenmektedir. Schiff bazları karbonil bileşiklerin, aminlerin farklı şartlarda buldukları çözücülerin içinden su moleküllerinin ayrılmasıyla elde edilebilmektedir. Schiff bazları kararlı yapıda olduğu halde bozduğu zaman saflaştırma yöntemlerine dikkat edilmelidir. Schiff bazlarının ortak yapısal özelliği  $RHC=N-R'$  formülündeki azometin grubudur. Formülde bulunan R ve R'ler alkil, aril, sikloalkil gruplarıdır. Schiff bazları alkali metallere karşı kararlı özellik gösterebildikleri (Çakran ve Demetgül, 2022) halde düşük pH aralıklarında hidrolize uğrayabilmektedir. Hidroliz sonucunda Schiff bazı türevi bileşikler amin ve karbonil bileşiklerine dönüşmektedir. Bu ayrılma tepkimesi çift yönlüdür. Azotta minimum bir tane çiftleşmemiş elektronegatif atom içeren amin olursa tepkime tamamen tamamlanacağı için hidroliz gerçekleşmez ve oluşan yapı yüksek miktarda bir verimle izole edilebilir. Azometin grubuna etki eden durumlardan biri de indüktif etkidir (Şenol, 2017). Bileşiklerin tautomerleşmesi mümkün olmayacağı için rezonans yapabilmesinden dolayı hidrolize karşı dayanıklı bir yapıya sahip olur.

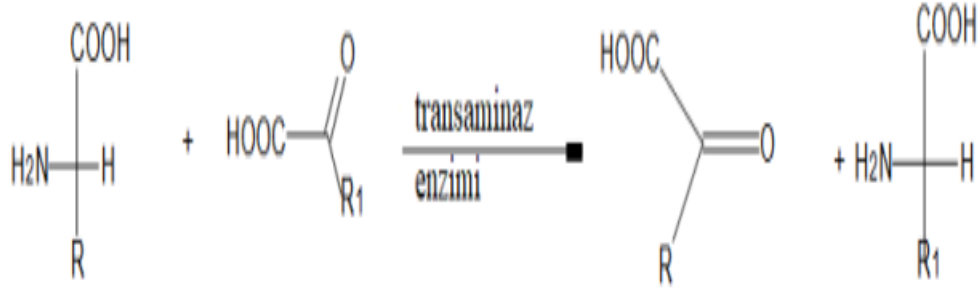
### **1.1.2. Schiff Bazlarının Fiziksel Özellikleri**

Schiff bazları kararlı bileşikler oluşturdukları çözücülerde iyi çözüldükleri için ligant yapısında kullanılmaktadır. Schiff bazlarının iki veya dört dışli hareket eden

ligantalara sahip olmasından dolayı ilgi odağı olmuştur. Literatürde, azo-2,2'-bispiridin ligantları sayesinde birbirine bağlanan çift çekirdekli Ni(II) ve Cu(II) yapılarının üretimi ile X-Ray ve manyetik özellikleri incelenmiştir. Yapılan bu çalışmada, *o*-fenilen diamin, salisildehit ve 2-hidroksi-1- naftaldehit ile kondenzasyon tepkimesinden elde edilen dört dişli Schiff bazının tepkimesinin incelenmesi gerçekleştirilmiştir (Doherty vd.,1998; Chohan vd., 2001).

### 1.1.3. Schiff Bazlarının Antibakteriyel Özellikleri

Schiff bazlarının dikkat çeken biyolojik aktivitelerinden biri aminoasit biyosentezinde rol oynamalarıdır. Schiff bazları  $\alpha$ -amino asitlerin  $RCH(NH_2)COOH$  biyosentezinde önemli rol oynayan ara bileşiklerdir. Besinlerin yeterli miktarda alındığı halde aminoasidi bulundurmama durumunda mekanizma fazla bir aminoasidin transaminasyon reaksiyonuyla ihtiyaç duyulan aminoaside dönüşümü sağlanmaktadır. Şekil 3'te transaminasyon reaksiyonu gösterilmektedir.



Şekil 3. Transaminasyon reaksiyonu

Bu tez çalışmasında, sentezlenen polimerlerin antibakteriyel özelliklerinin araştırılarak bileşiklerin bazı bakteri türlerine karşı etkinlik gösterip göstermediği incelenmiştir. Özellikle, koronavirüs salgını döneminde antibakteriyel özelliklere sahip ürünlere duyulan ihtiyaç oldukça artmıştır. Bu nedenden dolayı antibakteriyel özellik gösteren malzemelerin kullanımının yaygın hale gelmeye başlaması söz konusudur. Hatta antikanser özellikli polimerlere yönelik araştırmalar günden güne artış göstermektedir. Bu noktadan hareketle, bu tezde tiyofen birimi içeren polimerlerin bazı özelliklerinin

incelenmesi ve teknoloji odaklı antibakteriyel özellikli malzemelere alternatifler oluşturmak için uygulama alanına yeni üyeler kazandırılması amaçlanmıştır.

Tez çalışması kapsamında ulaşılmak istenen diğer amaç ve hedefleri ise şu şekilde sıralamak mümkündür.

1. Tiyofen içeren Schiff bazı polimerlerini uygun sentez yöntemleriyle sentezlemek,
2. Sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatmak ve karakterize etmek,
3. Fonksiyonel grup olarak bileşiklerin yapılarında var olan hidroksil (-OH) gruplarının pozisyonlarının durumunu incelemek ve malzemelerin özelliklerine katkısını araştırmak,
4. Oksidatif polimerleşme ile elde edilen malzemelerin ısıl özellik ve dayanıklılıklarını araştırmak,
5. Bileşiklerin antibakteriyel özelliklerinin araştırılmasından sonra olumlu sonuçlar elde etmek ve buna bağlı olarak ilgili uygulama alanına yeni üyeler kazandırmak,

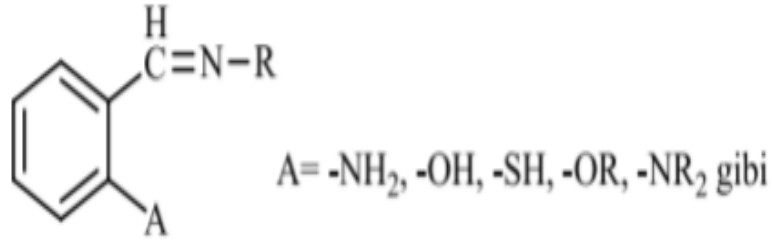
Bu tezin amacı literatürde olmayan Schiff bazlarını ve polimerlerini sentezleyip bu bileşiklerin antibakteriyel özelliklerini incelemek üzerine odaklanmaktadır.

## İKİNCİ BÖLÜM

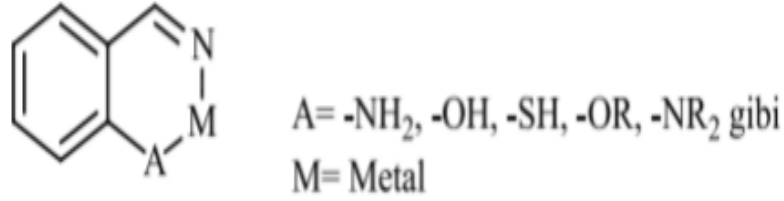
### ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

#### 2.1. Schiff Bazlarının Genel Özellikleri

Schiff bazları ilk kez 1864 yılında U. Schiff tarafından primer aminlerlealdehit ve ketonların tepkimesinden elde edilmiştir. Sentezlenen bileşikler, elde eden kişinin hatrına Schiff bazı olarak isimlendirilmiştir.Yapılarından dolayı birden fazla Schiff bazı üretilmiş ve yapıları incelenmiştir.İlk kez Pfeiffer tarafından ligant olarak kullanılmıştır(Pfeiffer ve ark., 1951).Schiff bazları oluşurken metal iyonlarına elektron vermektedir.Bu elektronlar, N atomunun veya diğer bağlı gruplardaki serbet halde bulunan elektron çiftleridir.Schiff bazları iyi bir ligant olarak düşünülür ancak her Schiff bazı iyi bir ligant değildir. Örneğin, ArCH=N-Ar, ArCH=N-R gibi gruplarda en iyi ligantlar imine *orto* pozisyonunda elektron verici grupların bağlı olduğu Schiff bazlarıdır(Koç ve Lazarus, 2001).*Orto* konumunda bulunan gruplar beşli, altılı halka oluşmasında önemli rol oynamaktadırlar.Şekil 4' te N atomu ile A grubu tepkimeye girmektedir, Şekil 5'te gösterilen altılı halka oluşumu yapının kararlılığını arttırmaktadır(Canel vd., 1998).



Şekil 4. İmin grubuna bağlı süstitüentler



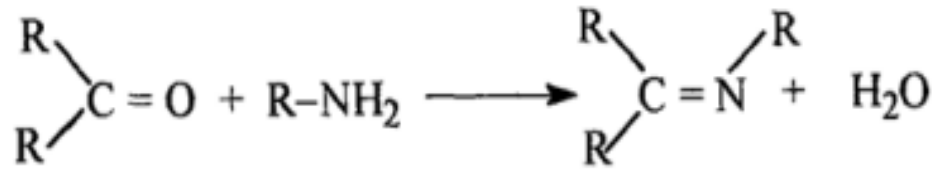
Şekil 5. Altılı halkayla yapının kararlı hale gelmesi

İminleşme tepkimesinde aldehitlerle ketonlar karşılaştırıldığı zaman tepkime ketonlarda daha yavaş gerçekleşmektedir. Ketonlarda katalizör olarak asit kullanılırsa uzun süren tepkime sonucunda suyun ortamı terk etmesiyle yüksek verime sahip olan Schiff bazlarının elde edilebileceği söylenebilir (Demiral vd., 2005; Yorulmaz, 2005).

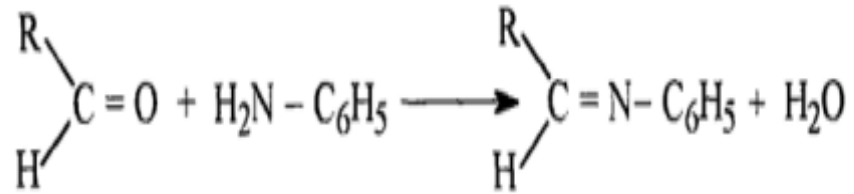
Schiff bazlarının ısısal ve kimyasal özellikleri NO gibi atomlar aracılığıyla bağlanma gerçekleştirdiği için araştırmacıların ilgi odağı olmuştur (Costamagna vd., 1992). Birden fazla manyetik özellik ve katalitik aktiviteye sahip Schiff bazlarına ek olarak, bu kompleksler içinde metal içeren proteinler ve enzimler önemli ölçüde rol oynayabilmektedir (Jacobsen ve ark., 1991). N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>'nin atom verici olduğu dört dişe sahip Schiff bazlarının metal iyonlarıyla koordineye sahip olduğu iyi bilinmektedir. Bu yüzden bu yapıların oksidatif katalizleri birçok araştırmacı tarafından incelenmiştir. Salisilaldehit ve diamine içeren yapıların kompleksleri de araştırmacılar tarafından büyük ilgi görmektedir. Bunun nedeni ise salisilaldehit yapısındaki oksijenin organik bir yapıya yerleştirilirken iyi bir katalitik yapıya sahip olmasındandır (Abd-Elzaher, 2001).

## 2.2. Schiff Bazlarının Sınıflandırılması

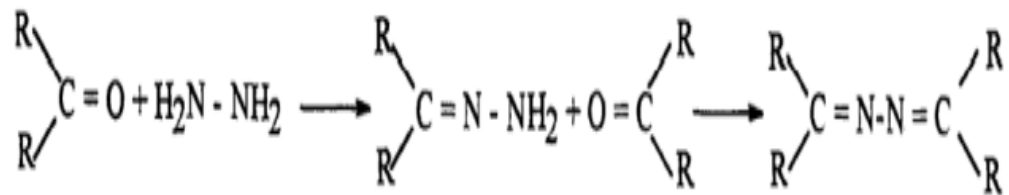
Schiff bazlarının katagorize edilmesi sentezlediği bileşikler baz alınarak yapılabilmektedir. Şekil 6'da primer aminden, Şekil 7'de anilinden Şekil 8'de hidrazinden Şekil 9'da hidroksi aminden Şekil 10'da aminoasitten Şekil 11'de substitüe aromatik aminden Şekil 12'de diaminden üretilen imin yapıları gösterilmiştir.



Şekil 6. Primer amininden oluşan iminler

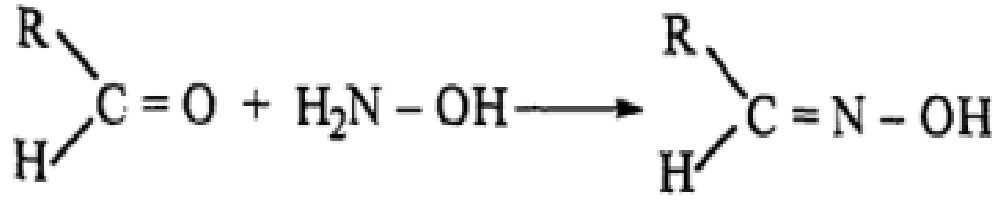


Şekil 7. Anilinden oluşan iminler

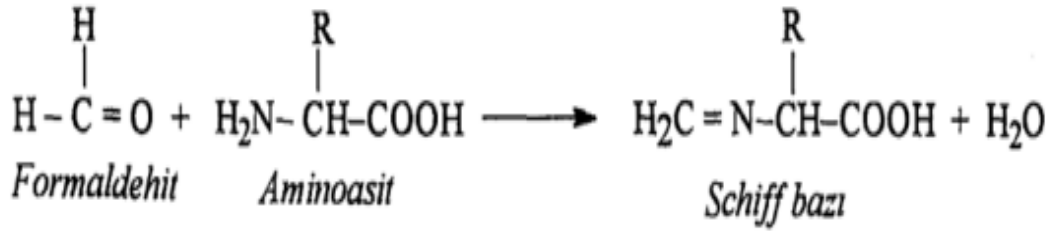


Şekil 8. Hidrazinden meydana gelen hidrazon ve azin yapılar

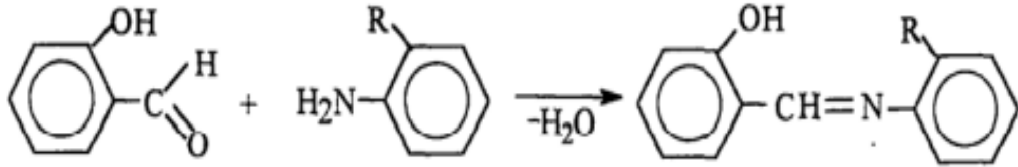




Şekil 9. Hidroksi aminden elde edilen oksiminler

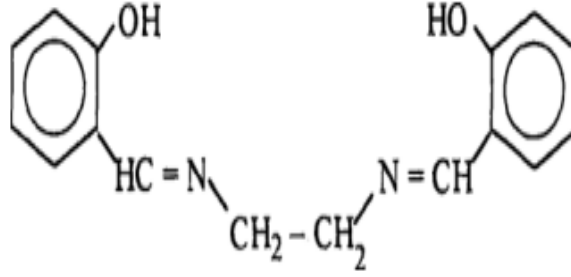


Şekil 10. Amino asitten üretilen imin yapılar



Şekil 11. Sübstitüe aromatik aminlerden sentezlenen imin yapılar

Diaminlerden üretilen imin grubunun en popüler örneği bir Schiff bazı türü olan N,N'-Etilenbis-salisiliden-diimin (salen)'dir. Etilendiaminden türediği bilinen salen yapısının alifatik poliaminlerden türetilmiş birden fazla homolog yapıda bileşiği bulunmaktadır.



Şekil 12. Diaminlerden üretilen imin yapılar

Polimerizasyon ürünü olan polimer bileşiklerinin, polimer teknolojisinde geniş kullanım alanına sahip olmasından dolayı günümüze kadar kapsamlı çalışmalar yürütülmüştür. Bugüne kadar polimerlerin sentezi için değişik yöntemler kullanılmıştır. Tiyofen, pirol, karbazol gibi gruplar taşıyan monomerlerin onların polimerlerine dönüşümü için kimyasal polimerizasyon, enzimatik polimerizasyon, oksidatif polimerizasyon (Özbülül ve ark., 2006) ve elektro-kimyasal polimerizasyon gibi metotların etkin bir şekilde kullanıldığı birçok çalışma mevcuttur (Kocaeren, 2016; Kocaeren, 2015). Schiff bazları ve metal kompleksleri ile farklı çalışmalar yapılarak elde edilen ürünler çeşitli alanlarda kullanılmaktadır. Schiff bazları, ilaç ve parfüm sanayiinde kullanılmaktadır (Baran ve ark., 2015). Schiff bazlarının metallerle kompleks verebilme özelliklerine sahip olmalarından dolayı metal miktarlarının tayininde de kullanımı yaygınlaşmaktadır. Başta polimer ve gıda sanayiinde kullanılmakta olan bu kompleks bileşenler, eczacılıkta oksidasyon sürecini engelleyen bir koruyucu ajan olarak kullanılmaktadır (Holla, 2003). Bu moleküllerin antiviral özelliğinden dolayı kullanımı yanında antibakteriyel ve antifungal etkileri de onların kullanımını yaygın hale getirmektedir ve bu nedenle kompleks bileşikler etkili ajan olarak kabul edilmektedir (Caramella ve ark., 2022; Erturk, 2020).

Bazı gıdalarda, mikroorganizmaların gelişmesini ve baskın hale geçmesini belli ölçülerde de olsa engelleyebilen antimikrobiyal aktiviteye sahip bazı doğal maddeler (inhibitörler) bulunmaktadır. Antimikrobiyal maddeler, mikroorganizma gelişimini engelleyen biyolojik kökenli maddelerdir. Bu maddeler, mikroorganizmanın ölümüne sebep olan "bakterisit" ve "fungisit" gibi maddeler olabildikleri gibi, mikroorganizmanın çoğalmasını engelleyici "bakteriostatik" veya "fungustatik" gibi maddeler de olabilirler. Mikroorganizmalar tarafından üretilen, doğal ürünler olan antimikrobiyaller, seçici toksisiteye sahip olmalarından dolayı çok düşük konsantrasyonlarda bile

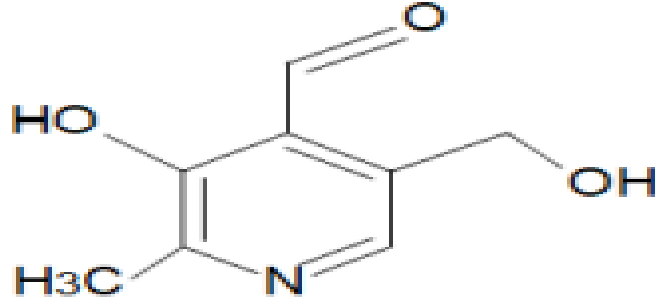
mikroorganizmaya zarar verirler. Tez çalışması kapsamında sentezlenen Schiff bazları ve polimerlerinin antibakteriyel özellikleri araştırılmış elde edilen sonuçlar, literatüre yeni antibakteriyel ajanlar kazandırıldığını göstermiştir.

Dünya çapında bakteriyel patojenler insan ve veterinerlikte hastalık ve ölümlerin ana nedenidir. Özellikle antibiyotiğe dirençli patojenlerin ortaya çıkışı, bu sorunun ciddiyetini arttırmıştır. Buna ek olarak, gıda ve suya karşı mikrobiyal kontaminasyon üretim ve ekonomik güvenlik açısından büyük zararlar görmektedir. Antimikrobiyal peptitlerin (AMP) hücreleri çözünmeden, bakterilere yapıştığı bildirilmiştir (Selvi, 2012). Bu ilkeye dayanarak, son yıllarda birçok biyosensör geliştirilmiştir. Doğal biyolojik numunelerde patojenlerin tespit edilmesi ve tanımlanması için kullanılan nanoparçacıkların boyutu ve özellikleri, sensörün algılamasını yükselterek hassasiyetin artmasına neden olmaktadır. Selvi tarafından yapılan çalışmada, AMP türevlerinden daha stabil olan katyonik kopolimerler Halka Açılma Metatez Polimerizasyonu (ROMP) yöntemi ile sentezlenmiş ve sonra demir oksit nanopartikülleri (IONP) yüzeyine kovalent olarak bağlayarak bakteri analizi için sensör uygulaması yapılmıştır. Kopolimerlerin ve IONP'nin karakterizasyonu için  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ve  $^{31}\text{P}$ -NMR, FT-IR ve TGA teknikleri kullanılmıştır. Kopolimerlerin antibakteriyel özellikleri için, yüzey üzerinde bakteri analizi testi yapılmıştır. Kopolimerler, altın elektrotlar üzerine kaplanmış ve Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi kullanılarak bakterilerin tespiti yapılmıştır (Selvi, 2012). Tepkimeyegiren ligant ve metal tuzunun molar oranı gibi faktörler komplikenin yapısı üzerinde etkilidir (Yardan, 2010).

### **2.3. Schiff Bazlarının Biyolojik Aktiviteleri**

Yukarıda Şekil 3'te gösterilen transaminasyon reaksiyonu organizmalar için büyük bir öneme sahip bir sıra imindir ve bunların ara ürününden meydana geldiği düşünülmektedir (Fessender ve Fessender, 1992).

Schiff bazı üretiminde önemli bir yere sahip N-alkilsalisilaldehit yapısına sahip olan pridoksal, moleküllerin aydınlatılmasında önemli bir bileşiktir ve Şekil 13'te yapısı gösterilmektedir.



Şekil 13. Pridoksal

Serbest halde bulunan Schiff bazı ligantları, metal kompleksleri agar kuyusu difizyon yöntemiyle bakteri ve fungal türlere karşı antimikrobiyel aktivitelerini incelemek için laboratuvar ortamlarında incelemektedir. Antimikrobiyel aktiviteler inhibisyon bölgelerinin çapının mm olarak ölçülmesi sonucu değerlendirilebilmektedir. Sonuçların genelinde Schiff bazlarının ve komplekslerinin küçük aktivitelere sahip olduğu aynı şartlarda aynı bakterilere karşı daha fazla aktivite gösterdikleri bilgisine ulaşılmıştır(Borisova vd., 2007).

Schiff bazları doğada bulunan sistemlerle olan benzerliğinden dolayı büyük öneme sahiptir, bu özellik biyolojik tepkimelerin yapısının incelenmesinde önemli bir fayda sağlayabilir(Mohamed ve ark., 2006).

Kaushik ve arkadaşları metil antranilatı baz alarak Schiff bazı sentezlemişler ve bu Schiff bazının bazı bakterilere karşı antibakteriyel aktive gösterdiklerini tespit etmişlerdir(Kaushik ve ark.,2016).

Demetgül ve arkadaşları çalışmalarında 4-aminobenzilamin ve salisilaldehitten 3 tane Schiff bazı sentezlemişler ve bu sentezledikleri Schiff bazlarının Ni(II), Co(II),Cu(II) gibi metallerle olan yapılarını da sentezlemişlerdir.Bakterilere karşı biyolojik kararlılıklarını test etmişler ve FT-IR,UV-vis gibi yöntemlerle yapılarını incelemişlerdir(Demetgül ve ark.,2009).

Yılmaz Baran ve arkadaşları yapısında tiyofen ve siklobütan bulunduran tiyozol bazlı Schiff bazı sentezlemişlerdir. Bu sentezlenen bileşiklerin yapılarını aydınlatılmak için NMR, FT-IR ve elemental analiz gibi ölçümler yapıp bu maddelerin mononükleer yapıda olduğu kanısına ulaşmışlardır(Yılmaz Baran ve ark., 2015).

Pandeya ve arkadaşları agar seyreltme yöntemini kullanarak isatin türevi Schiff bazlarının antibakteriyel aktivite gösterdikleri konusunda rapor hazırlamışlardır (Pandeya ve ark.,1999).

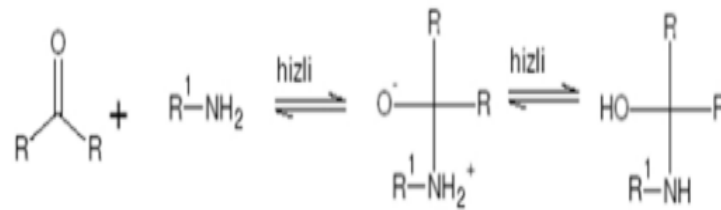
*o*-aminofenol ve salisilaldehitten üretilen Schiff bazları ve bu Schiff bazlarının geçiş metalleri ile reaksiyonundan kompleksler sentezlenmiş ve bu komplekslerin yapısal özellikleri incelenmiştir (Martell vd.,1958).

Thaker çalışmasında template etkisinden yararlanarak Schiff bazı üretmiş ve bu ürettiği Schiff bazlarının yapısını UV,X-RAY ve FT-IR gibi yöntemleri kullanarak incelemiştir(Thaker,1986).

## 2.4.Schiff Bazlarının Sentez Yöntemleri

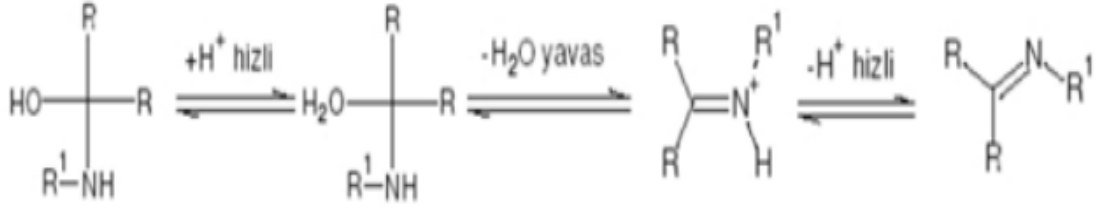
Aldehit ve keton yapılarının primer aminlerle tepkimesinden elde edilen Schiff bazlarında en çok kullanılan yöntem, alifatik veya aromatik aldehit yada ketonların alifatik aromatik primer yapılarla meydana gelen tepkimesidir. Bu tepkime çeşitli ortamlarda gerçekleşebilmektedir. Örneğin, gaz halinde bulunan primer aminin keton üzerinden geçmesi sağlanarak direkt tepkimeden, bazı aminlerde düşük kaynama noktasına sahip çözücüler kullanılarak suyun ortamdan uzaklaştırılmasıyla elde edilebilirler. Sulu çözelti halindeki aminlerin keton yapılarla doğrudan tepkimesi sonucunda NaOH veya KOH'un katalizör olarak kullanılmasıyla düşük sıcaklıkta tepkime gerçekleştirilerek üretilebilmektedir (Fessenderve Fessender, 1992).

Bu yollarla imin oluşumu iki basamakta gerçekleşmektedir. İlk adımda nükleofilik özelliğe sahip olan imin yapılar kısmi pozitif yüke sahip olan karbonil grubuna katılarak tepkimeyi gerçekleştirmektedir ve daha sonra azot atomu bir proton kaybetmektedir. Azot atomundan kopan proton oksijen atomuna bağlanmaktadır. Şekil 14'te imin yapısının oluşumunun ilk adımı, Şekil 15'te ikinci adımı gösterilmektedir.



Şekil 14. Schiff bazı sentezinin birinci adımı

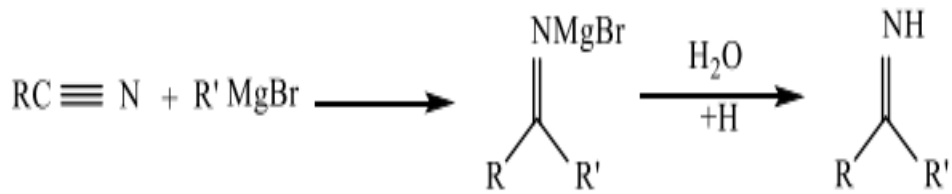
İkinci adımda OH grubunun protonlanması sağlanarak ortamdan su ayrılması sağlanıp amin elde edilmektedir.



Şekil 15. Schiff bazı sentezinin ikinci adımı

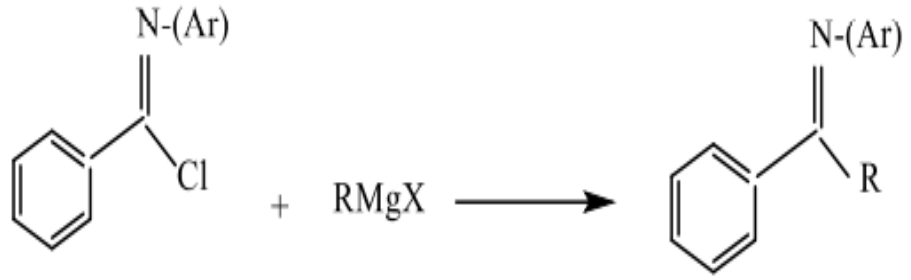
İmin oluşumu pH'a bağlı olan bir tepkimedir ve eğer ilk adımda çözelti çok asidik olursa amin derişimi azalır ve reaksiyon yavaşlar. İkinci adımda OH grubu su olarak ayrıldığı için ortamdaki asit derişiminin artma durumu ikinci adımın hızını da arttıracaktır. Aromatik amin ve aromatik aldehytlerde gerçekleşen tepkimelerde aminlerin *para* pozisyonda bulunması tepkime hızını arttırmaktadır. Tepkimedeki amin yapılar baz alındığında aminin zayıf olmasının tepkime hızını da azaltacağını göstermektedir (Fessender ve Fessender, 1992).

Organometalik bileşiklerin nitril yapılarla tepkimesinden amin yapılar elde edilebilmektedir. Arada oluşan katılma ürünlerinin ketonlarla hidroliz olmasına engel olmak için su bulunmayan ortama amonyak izolasyonu yapılabilir (Fessender ve Fessender, 1992). Şekil 16'da bu yöntemle elde edilen Schiff bazı gösterilmektedir.



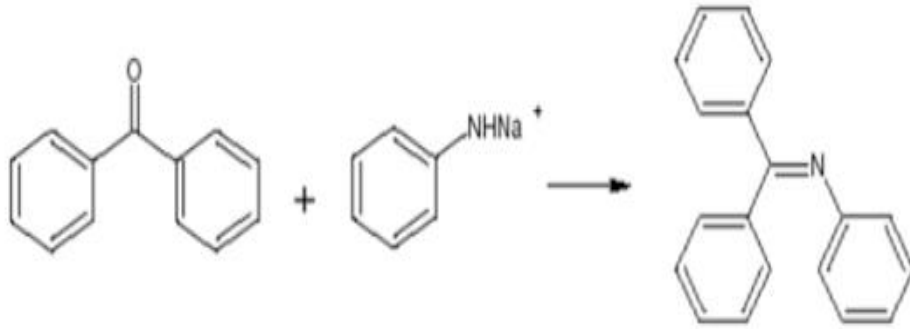
Şekil 16. Nitrillerin tepkimesinden elde edilen Schiff bazı

Şekil 17' de organometalik bileşikler ve -C=N- bağlı yapıların tepkimesinden Schiff bazı eldesinin mümkün olduğu gösterilmiştir.



Şekil 17. Organometalik bileşikler ve -C=N-bağlı yapılardan Schiff bazı eldesi

Metal amitlerin eldesinden iminler elde edilebilir(Schmidtve Duman, 2007; Duman, 2007).Elde edilen imin yapısı Şekil 18’de gösterilmiştir.



Şekil 18. Metal amitten imin eldesi

## ÜÇÜNCÜ BÖLÜM

### MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyaller

3-aminonaftalin-2-ol,3,4-dibromotiyofen,2,3-dihidroksibenzaldehit,2,3,4-trihidroksibenzaldehit, metanol, THF, DMSO, amonyum persülfat ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), hidroklorikasit (HCl, 37%) ve KOH Isolab Chemicals firmasından tedarik edildi. Tüm kimyasallar herhangi bir saflaştırma işlemi yapılmadan alındığı gibi kullanıldı.

#### 3.2. Schiff Bazlarının Yapı Tayininde Kullanılan Analiz Yöntemleri

##### 3.2.1. FT-IR Analizinin Tanımı

FT-IR bir titreşim spektroskopisidir. Işığın yoğunluğuna göre dalga boyunu ölçen bir kimyasal analiz yöntemidir. FT-IR analizinde hızlı ve yüksek çözünürlükte spektrumlara ulaşılabilir. Organik bileşiğin yapısındaki fonksiyonel grupları, yapılar arasındaki benzerlik ve farkları görmeye yardımcı olur. Analiz süresinin kısa olmasından dolayı tercih edilen bir yöntemdir.

##### 3.2.2. UV-Vis Analizinin Tanımı

UV analizi bir ışının örnekten geçtikten sonra şiddetinin ölçülmesine dayalı bir analiz yöntemidir. UV analizi fonksiyonel grup tayininde ve bu grupları taşıyan bileşiklerin nicel tayininde kullanılır.

##### 3.2.3. NMR Analizi Tanımı

Atom çekirdeğinin belirli manyetik özelliklerini kullanarak yapılan bir araştırma yöntemidir. Yapıda bulunan moleküllerin fiziksel ve kimyasal özelliklerini belirler. NMR analizi örneklerin katı, sıvı gibi farklı hallerinde kolay kullanılabilmesinden dolayı tercih edilen bir yöntemdir.

##### 3.2.4. MALDI-TOF MS Analizinin Tanımı

MALDI-TOF MS mikroorganizmaların belirlenmesinde kullanılan hızlı bir analiz yöntemidir. Bakterilerin tanımlanmasında büyük rol oynar (Srivastava vd., 1996; Edwards ve ark., 1996).



### 3.2.5. SEM Analizinin Tanımı

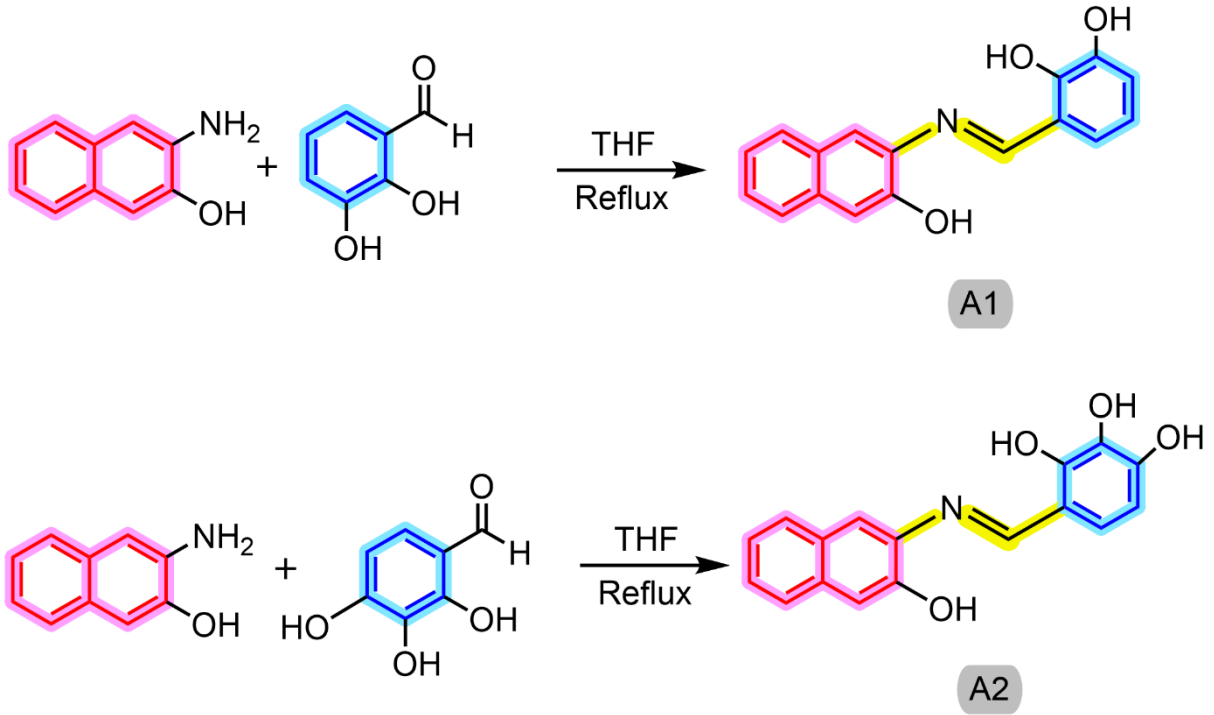
Taramalı elektron mikroskobu, yüksek yüzey görüntüsü alabilmenin dışında moleküllerin kimyasal yapıları hakkında da bilgi alınabilen bir analiz yöntemidir. Diğer analiz yöntemlerinden farkı ise incelenecek numune miktarının çok az olmasında dahi yüksek çözünürlükte sonuçlara ulaşılmasıdır.

### 3.3. Karakterizasyon Teknikleri

Sentezlenen bileşiklerin UV ölçümleri, spektrofotometre olarak AnalytikJena marka cihaz kullanılarak metanol çözücüsü içerisinde gerçekleştirilmiştir. Ölçüm aralığı 250 ve 1100 nm olarak seçilmiş sentezlenen maddelerin oda sıcaklığında UV ölçümleri alınmıştır. FT-IR spektrumları Perkin Elmer FT-IR Spectrumone (ATR örnekleme aksesuarı  $4000-550\text{cm}^{-1}$ ) ile elde edilmiştir. Tüm bileşiklerin NMR analizleri Jeol Ecx-400 marka cihaz kullanılarak yapılmıştır. Bileşiklerin çözünürlüğü dimetilsülfoksit  $d_6$  (DMSO- $d_6$ )’ da iyi olduğu için NMR ölçümlerinde çözücü olarak tercih edilmiştir. Termogravimetrik analizler Perkin ELMER TGA 8000 model cihaz kullanılarak yapılmıştır. Ölçümler,  $N_2$  gazı altında  $30^\circ\text{C}$ ’ den  $800^\circ\text{C}$ ’ye dakikada  $10^\circ\text{C}$  ısıtılarak gerçekleştirilmiştir. Bruker microflex LT MALDI-TOF MS model kütle spektroskopisi cihazı moleküler ağırlık ölçümünde kullanılmıştır. Matrix olarak  $\alpha$ -siyano-4-hidroksisinnamik asit (CHCA) ve 2,5-dihidroksibenzoik asit (DHB) kullanılmıştır.

### 3.4.A1 ve A2 Olarak İsimlendirilen Schiff Bazı Bileşiklerinin Sentezi

Sırasıyla (A1) ve (A2) olarak kısaltılan 3-[[3-hidroksinaftalen-2-il)imino]metil}benzen-1,2-diol ve 4-[[3-hidroksinaftalen-2-il)imino]metil}benzen-1,2,3-triol Schiff bazları kondenzasyon reaksiyonu ile sentezlendi. Bu reaksiyonlar, başlangıç bileşikleri olarak 3-aminonaftalen-2-ol ile 2,3-dihidroksibenzaldehit ve 2,3,4-trihidroksibenzaldehit kullanılarak gerçekleştirildi. Kimyasal sentez için öncelikle ayrı ayrı 3-aminonaftalen-2-ol (0.01 mol; 1.59 g) ve 2,3-dihidroksibenzaldehit (0.01 mol; 1.38 g) ve 2,3,4-trihidroksibenzaldehit (0.01 mol; 1.54 g) tartıldı ve yine ayrı ayrı reaksiyon balonlarına alındı. Ardından 20 mL THF reaksiyon balonuna eklendi. Bu reaksiyon karışımları,  $70^\circ\text{C}$ ’ de (Şekil 19) geri soğutucu altında 3 saat kaynatıldı. Reaksiyon ortamında çöken Schiffbazları süzüldü, metanolden yeniden kristallendirildi ve  $60^\circ\text{C}$ ’ de etüvde kurutuldu. Elde edilen Schiffbazlarının (A1 ve A2) verimleri yaklaşık %96 olarak hesaplandı.

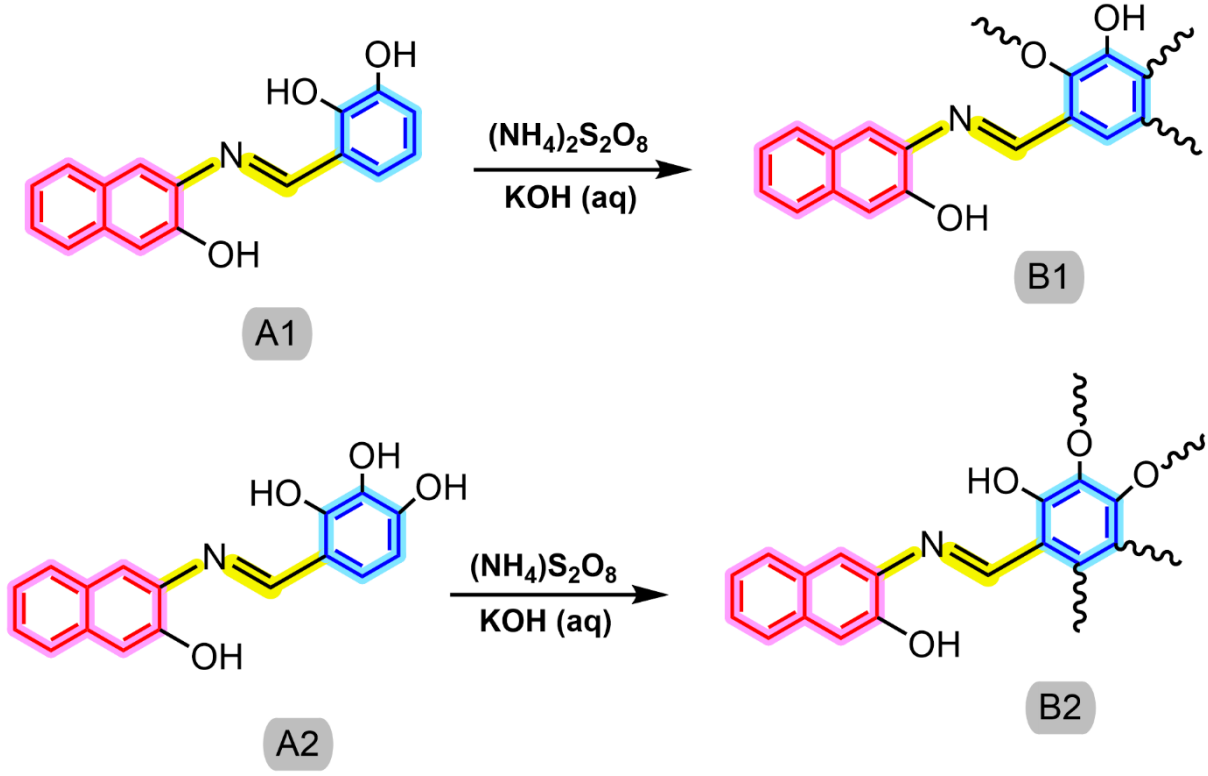


Şekil 19.A1 ve A2 olarak kısaltılan Schiff bazlarının sentezi

### 3.5. B1 ve B2 Olarak İsimlendirilen Schiff Bazı Polimerlerinin Sentezi

Sırasıyla B1 ve B2 olarak kısaltılan poli-3-[[3-hidroksinaftalen-2-il)imino]metil}benzen-1,2-diol ve poli-4-[[3-hidroksinaftalen-2-il)imino]metil}benzen-1,2,3-triol Schiff bazı polimerleri, 3-[[3-hidroksinaftalen-2-il)imino]metil}benzen-1,2-diol ve 4-[[3-hidroksinaftalen-2-il)imino]metil}benzen-1,2,3-triol ile  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ' in sulu çözeltisi varlığında oksidatifpolikondenzasyon reaksiyonu ile sentezlendi (Grigoras, 2004). Bu reaksiyonlar için ilk önce 0.1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 'in sulu çözeltisi hazırlandı. Daha sonra A1 (0.001 mol; 0.279 g) ve A2 (0.001 mol; 0.295 g) Schiffbazları ayrı ayrı 100 mL'lik iki boyunlu yuvarlak tabanlı bir reaksiyon balonuna yerleştirildi ve Schiff bazları sulu 0.001 mol KOH (%10) çözeltisinde çözüldü. Reaksiyon düzeneği bir geri soğutucu, manyetik karıştırıcı ve 0.1 M  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  çözeltisi içeren bir ayırma hunisi ile hazırlandı ve daha önce  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ' den hazırlanan sulu çözelti, ayrı ayrı ortam sıcaklığında reaksiyon karışımlarına damla damla ilave edildi (Şekil 20). Reaksiyon karışımları, oda sıcaklığına kadar soğutuldu ve ardından 0.001 mol HCl (%37) ilave edildi. Mineral tuzların ve reaksiyona girmemiş monomerlerin ayrılması için karışım süzüldü, 100 mL sıcak su ile

yıkandı ve ardından 60°C’ de bir etüvde kurutuldu (Baran, 2015). Elde edilen Schiff bazı polimerlerinin (B1 ve B2) verimleri yaklaşık %60-65 olarak hesaplanmıştır.



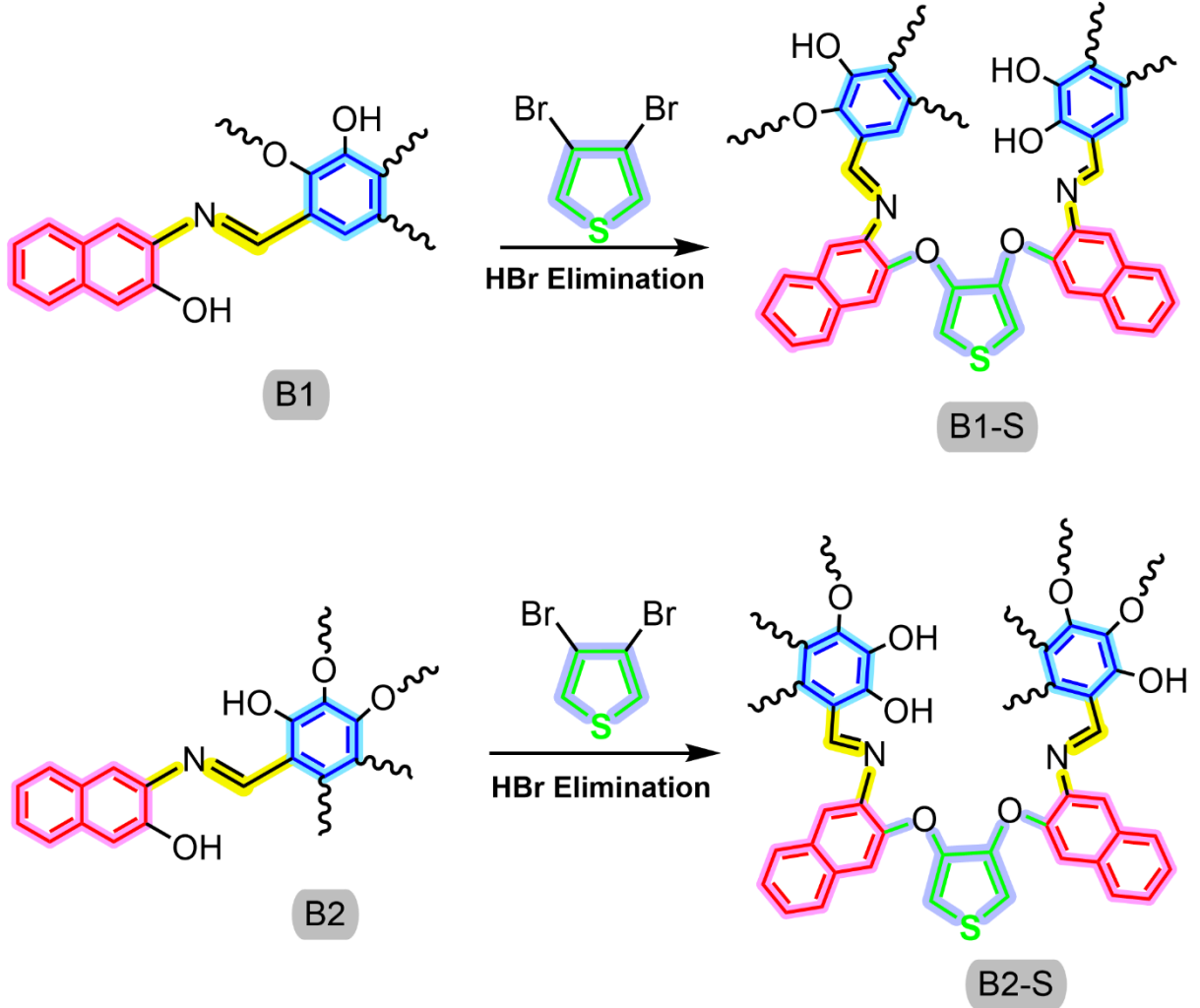
Şekil 20.B1 ve B2 olarak kısaltılan Schiff bazı polimerlerinin sentezi

### 3.6. B1-S ve B2-S Olarak İsimlendirilen ve Tiyofen İçeren Polimerlerin

#### Sentezi

Poli-3-[[3-hidroksinaftalen-2-il]imino]metil}benzen-1,2-diol (B1) ve poli-4-[[3-hidroksinaftalen-2-il]imino]metil}benzen-1,2,3-triol (B2) Schiff bazı polimerleri ve 3,4-dibromo tiyofen (S) arasındaki reaksiyonlardan elde edilen polimerler (B1-S ve B2-S) iki aşamalı bir sentez sürecine sahiptir. İlk aşamada,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.005 mol; 0.6900 g) ve B1 (0.0025 mol; 0.6875 g) ve B2 (0.0025 mol; 0.7275 g) ayrı ayrı tartıldı ve 20 mL THF içeren bir reaksiyon balonuna yerleştirildi. Daha sonra bu reaksiyon karışımları ısıtılarak THF (20 mL) içerisinde çözüldü, karışımlar 1 saat boyunca karıştırıldı. İkinci aşamada bu reaksiyon karışımlarına 3,4-dibromo tiyofen (S) (0.242 g, 0.001 mol) ilave edildi. Karışımlar, çözücünün (THF) kaynama noktasında manyetik bir ısıtıcıda karıştırıldı. Reaksiyonlar tamamlandıktan sonra bu reaksiyon çözeltileri 200 mL su içine döküldü, çöken ham ürünler toplandı ve süzüldü. Elde edilen bileşik, 60°C’ de bir etüvde kurutuldu

(Verim %50). B1-S ve B2-S, koyu kahverengi renkli bir toz olarak elde edildi. Ek olarak bileşiklerin kimyasal yapıları Şekil 21’ de gösterilmiştir.



Şekil 21. B1-S ve B2-S olarak kısaltılan polimerlerin HBreliminasyon reaksiyonu ile sentez yolu

## DÖRDÜNCÜ BÖLÜM

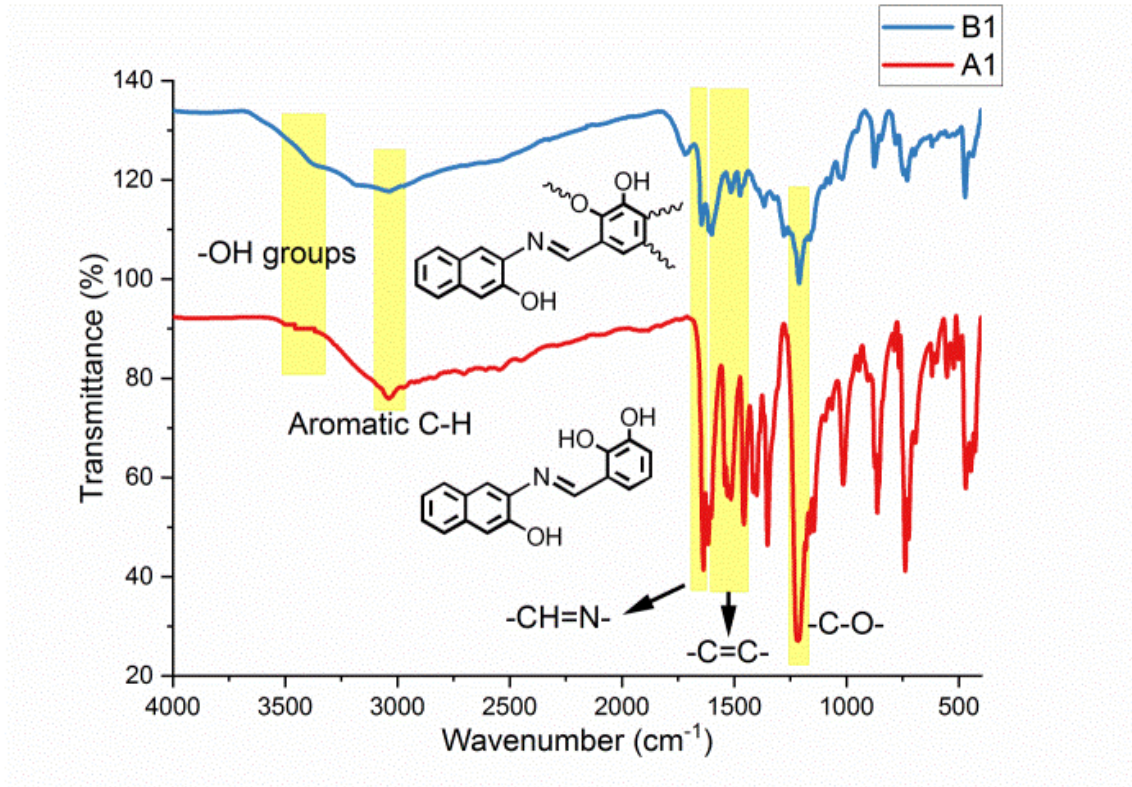
### ARAŞTIRMA BULGULARI

Tez çalışması kapsamında bileşiklerin yapılarını aydınlatmak için FT-IR, UV, NMR, MALDI-TOF MS, SEM gibi analiz yöntemleri kullanıldı.

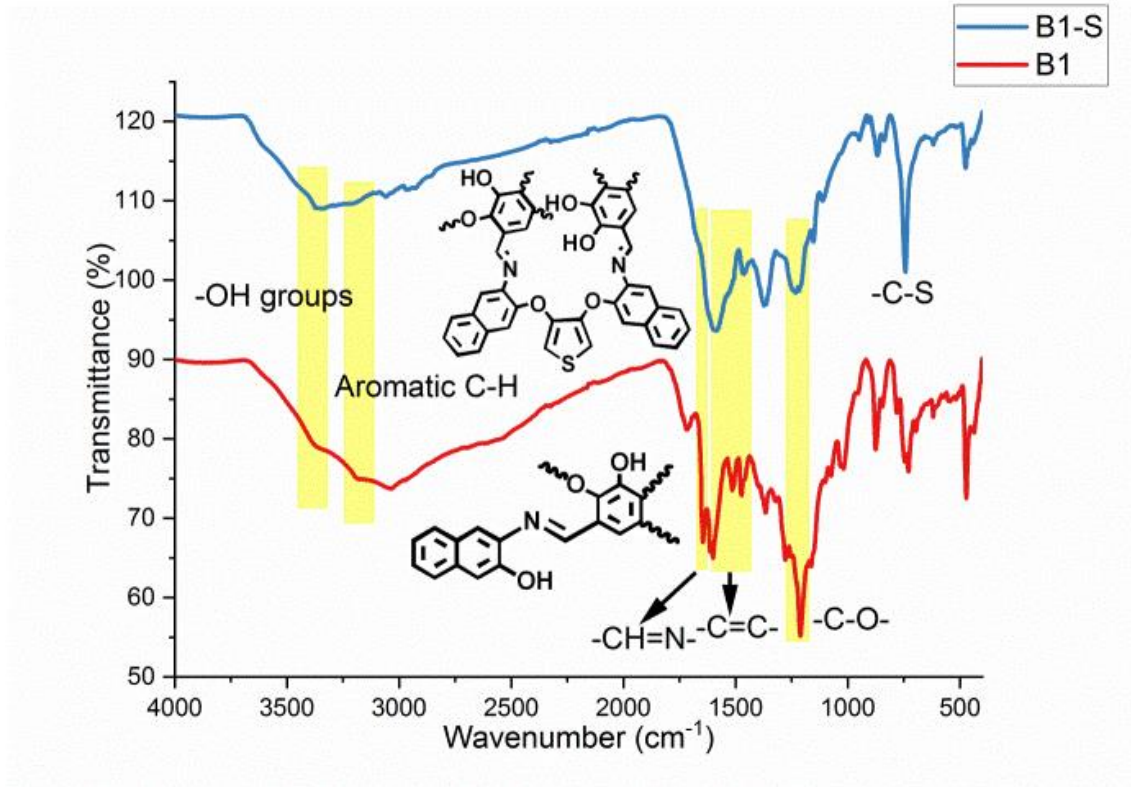
#### 4.1. FT-IR Analizleri

Sentezlenen bileşiklerin FT-IR analizleri, Perkin Elmer FT-IR Spectrum one (ATR örnekleme aksesuarı  $4000\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ ) cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Schiffbazlarının yapılarını aydınlatmak amacıyla ürünlerin oluşup oluşmadığını anlamak ve yapıların doğruluğunu desteklemek amacıyla FT-IR analizleri yapılmıştır. Şekil 22, sırasıyla A1, B1 ve B1-S' in FT-IR spektrumlarını göstermektedir. A1 ve A2 olarak adlandırılan Schiff bazlarının FT-IR spektrumlarına göre aromatik -OH gruplarına ilişkin pikler  $3358$  ve  $3333\text{ cm}^{-1}$  de elde edilmiştir. A1 ve A2 bileşiklerindeki benzen halkalarının aromatik C-H pikleri sırasıyla  $3044$  ve  $3026\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. Schiff bazlarının oluşumunu kanıtlayan -CH=N- (azometin) bağına ait pikler, A1 ve A2 için sırasıyla  $1637$  ve  $1638\text{ cm}^{-1}$  de elde edilmiştir. Schiff bazlarının yapılarındaki -C=C- gruplarına ilişkin aromatik halkaların esneme pik değerleri sırasıyla A1 için  $1616$ ,  $1541$  ve  $1513\text{ cm}^{-1}$  ve A2 için  $1593$ ,  $1543$  ve  $1527\text{ cm}^{-1}$  olarak kaydedilmiştir. Bir diğer karakteristik pik olan C-O gerilme pikleri ise A1 için  $1215\text{ cm}^{-1}$  ve A2 için  $1291\text{ cm}^{-1}$  de gözlenmiştir. B1 ve B2 polimerlerinin FT-IR spektrumlarına bakıldığında ise kondenzasyon reaksiyonunun başarıyla tamamlandığını gösteren en önemli kanıt -CH=N- (azometin) bağının oluşmasıdır ve ayrıca bu gruba ait (-CH=N-) pikler  $1645$  ve  $1689\text{ cm}^{-1}$  de görülmektedir. B1 ve B2 polimerleri için -C-O gerilme karakteristik pikleri sırasıyla  $1211\text{ cm}^{-1}$  ve  $1364\text{ cm}^{-1}$  değerlerinde görülmektedir. Aromatik -OH gruplarına bağlı pikler, her iki polimer (B1 ve B2) bileşikleri için  $3370\text{ cm}^{-1}$  de elde edilmiştir (Şekil 22). Schiff bazları, onların polimerleri ile karşılaştırıldığında -CH=N-, -OH grupları ve C-O gerilmeleri gibi karakteristik piklerin sentezlenen bileşiğin yapısına göre daha düşük veya daha yüksek dalga boylarına kaydığı görülebilmektedir (Panda, 2022). Örneğin, A1 ve B1 bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında -CH=N- değerleri karşılaştırılırsa, B1' in daha yüksek dalga boylarına kaydığı görülmektedir. Bu durum polimerik yapıdaki bileşiklerin polikonjugasyona sahip olması ile açıklanabilmektedir. Buna ek olarak, B1-S ve B2-S polimerlerinin tiyofen halkalarındaki C-S bağının pikleri sırasıyla  $744$  ve  $615\text{ cm}^{-1}$  de kaydedilmiştir (Baran ve Menteş, 2015; Kocaeren, 2016). C-S gerilme piklerinin

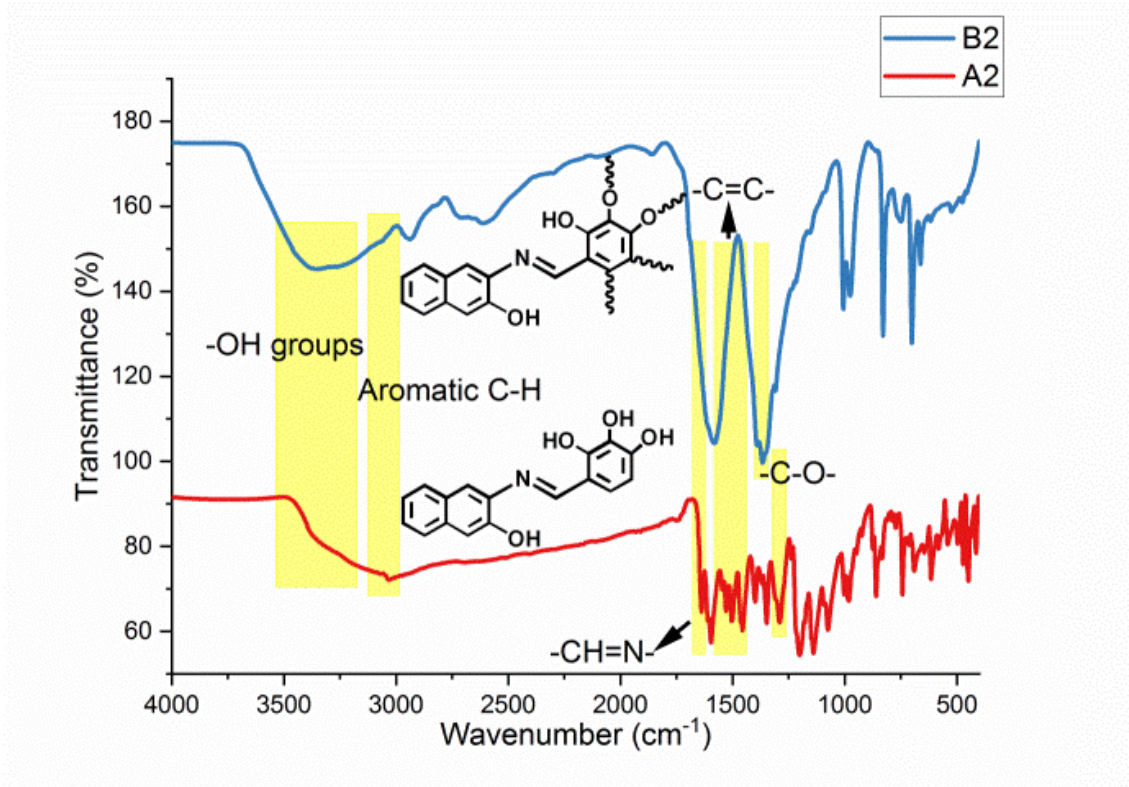
varlığı(Şekil 23), B1-S ve B2-S gibi yeni tip polimerlerin, B1 ve B2 polimerik bileşiklerden HBreeliminasyon reaksiyonu ile elde edildiğinin kanıtıdır. Ayrıca, polimerlerin FT-IR spektrumlarının yayvan ve geniş olması da polimerleşme olduğunu açıkça göstermektedir. Sonuç olarak, elde edilen FT-IR analiz sonuçlarına göre, hedeflenen Schiffbazları, onların polimerleri ve tiyofen grupları içeren yeni tür polimerlerin (Şekil 24 ve Şekil 25) başarılı bir şekilde sentezlendiği açıkça görülmektedir.



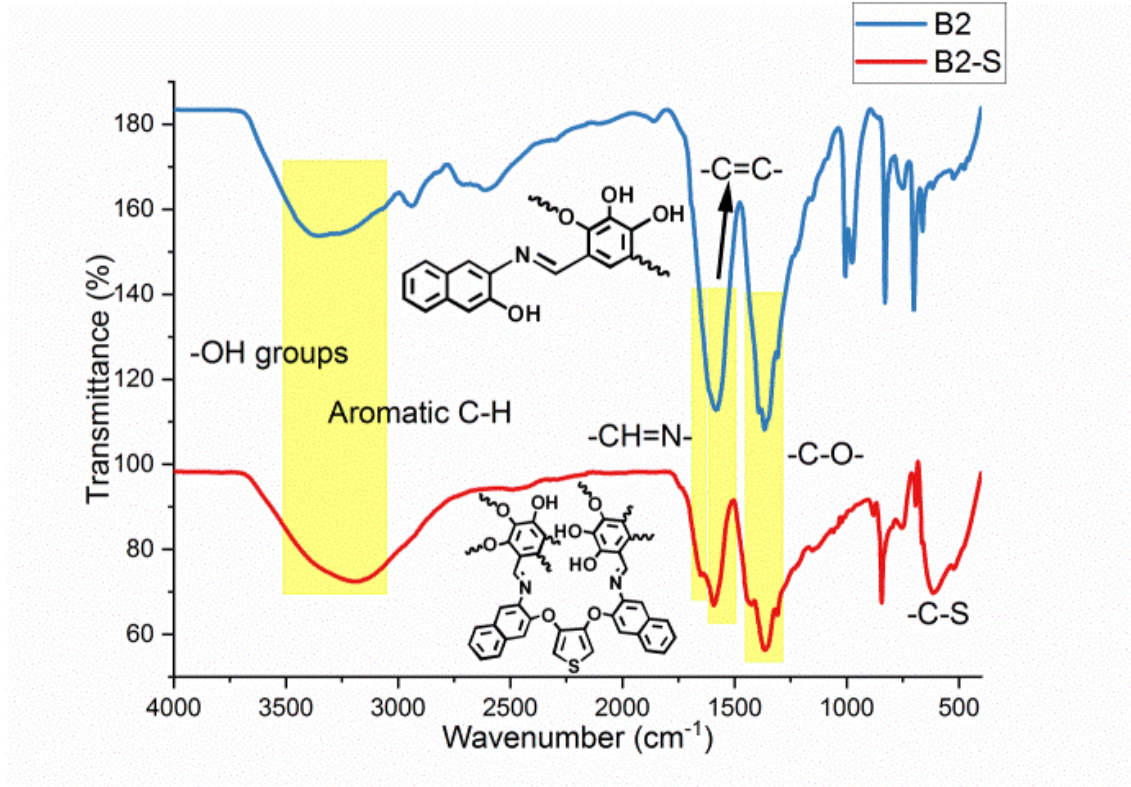
Şekil 22. A1 ve B1' in FT-IR spektrumları



Şekil 23. B1 ve B1-S' in FT-IR spektrumları



Şekil 24.A2 veB2' in FT-IR spektrumları



Şekil 25.B2 veB2-S' in FT-IR spektrumları



Sentezlenen bileşiklerin FT-IR verileri aşağıda toplu olarak verilmiştir.

**(A1): FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3358 (Aromatic –OH groups), 3044 (C–H aromatic);1637 (-CH=N-); 1616, 1541, 1513 (–C=C– phenyl); 1215 (-C–O).

**(A2): FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3333 (Aromatic –OH groups), 3026 (C–H aromatic);1638 (-CH=N-); 1593, 1543, 1527 (–C=C– phenyl); 1291 (-C–O).

**(B1):FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3370 (Aromatic –OH groups), 3173, 3038 (C–H aromatic);1645 (-CH=N-); 1612, 1599, 1513 (–C=C– phenyl); 1211 (-C–O).

**(B2):FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3370 (Aromatic –OH groups), 3057 (C–H aromatic);1689 (-CH=N-); 1581 (–C=C– phenyl); 1364 (-C–O).

**(B1-S):FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3351 (Aromatic –OH groups), 3198, 3057 (C–H aromatic);1658 (-CH=N-); 1589, 1463, (–C=C– phenyl); 1227 (-C–O); 744 (-C-S).

**(B2-S):FT-IR (cm<sup>-1</sup>):** 3326 (Aromatic –OH groups), 3192 (C–H aromatic);1649 (-CH=N); 1592, 1433, (–C=C– phenyl); 1365 (-C–O); 615 (-C-S).

#### 4.2. UV Analizleri

Sentezlenen bileşiklerin UV ölçümleri, spektrofotometre olarak AnalytikJena marka cihaz kullanılarak metanol çözücüsü içerisinde gerçekleştirilmiştir.Ölçüm aralığı 250 ve 1100 nm olarak seçilmiş ve sentezlenen maddelerin oda sıcaklığında (25°C) UV ölçümleri alınmıştır. UV spektroskopik çalışmalar sonucunda A1, A2, B1, B2, B1-S ve B2-S bileşiklerinin UV spektrumları kaydedilerek elde edilen pikler üzerinden elektronik geçişler ile ilgili değerlendirmeler yapılmaya çalışılmıştır. Sentezlenen bileşiklerin UV ölçümlerine ait spektral veriler Tablo 1’ de verilmiştir.Elde edilen verilere göre, sentezlenen polimerler, onların Schiff bazları ile karşılaştırıldığında polimerlerin absorpsiyon bantlarında kırmızıya kayma meydana gelmektedir. Bunun nedeni, polimerlerin HOMO seviyesini artıran ve LUMO enerji seviyelerini azaltan polikonjuge yapılarından dolayı daha düşük bant boşluklarına neden olmasıdır. Monomerlerin ve polimerlerin optik bant boşlukları (E<sub>g</sub>) literatürde olduğu gibi hesaplanmıştır (Caremella, 2022).Elde edilen sonuçlara göre, B1-S dışında kalan ve sentezlenen polimerlerden beklenildiği gibi onların Schiff bazlarına göre optik bant boşluk

seviyelerinde azalmamaya geldiği belirlenmiştir. Bu da literatürde geçen bilgi ile uyuşmaktadır (Erturk, 2020).

Tablo1.

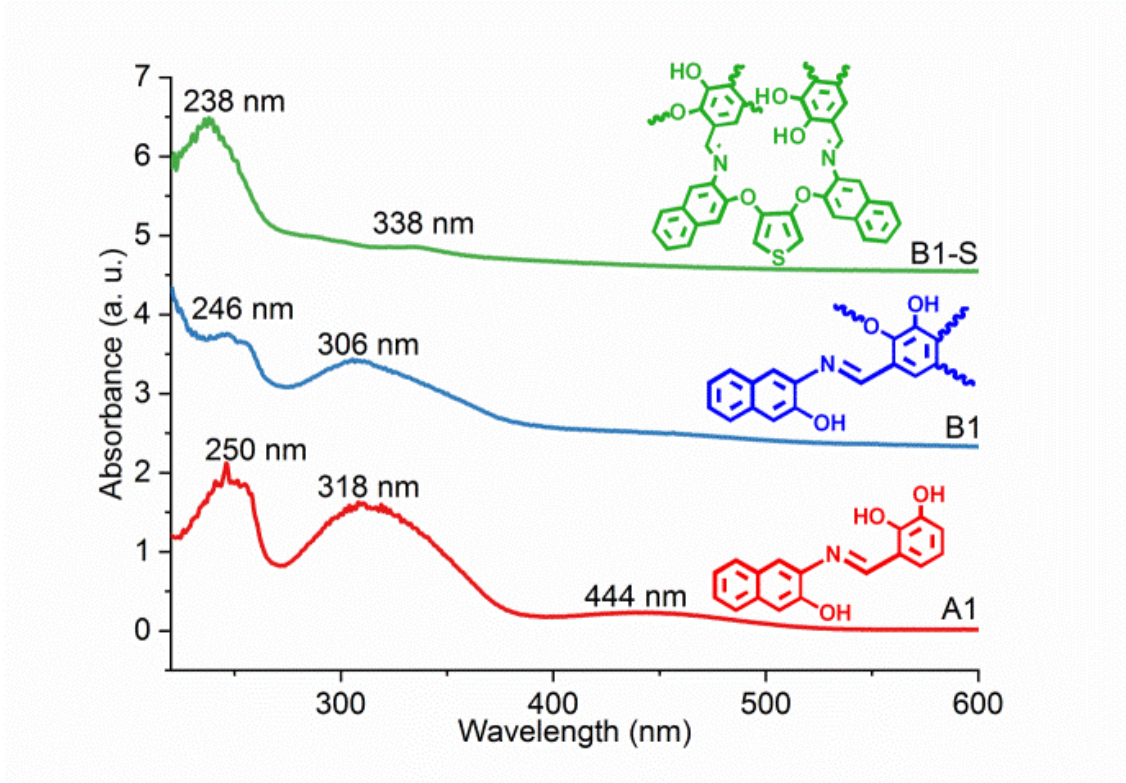
Sentezlenen Bileşiklerin Elektronik Yapı Parametreleri

<b>Bileşikler</b>	<b><math>E_g</math>(eV)</b>	<b><math>\lambda_{onset}</math>(nm)</b>	<b><math>\lambda_{max}</math> (nm)</b>
<b>A1</b>	1.97	629	250, 318, 444
<b>A2</b>	2.39	519	263, 350, 421
<b>B1</b>	1.88	660	246, 306, 458
<b>B2</b>	2.21	561	260, 350, 428
<b>B1-S</b>	2.67	465	238, 291, 338
<b>B2-S</b>	1.68	740	228, 284, 403

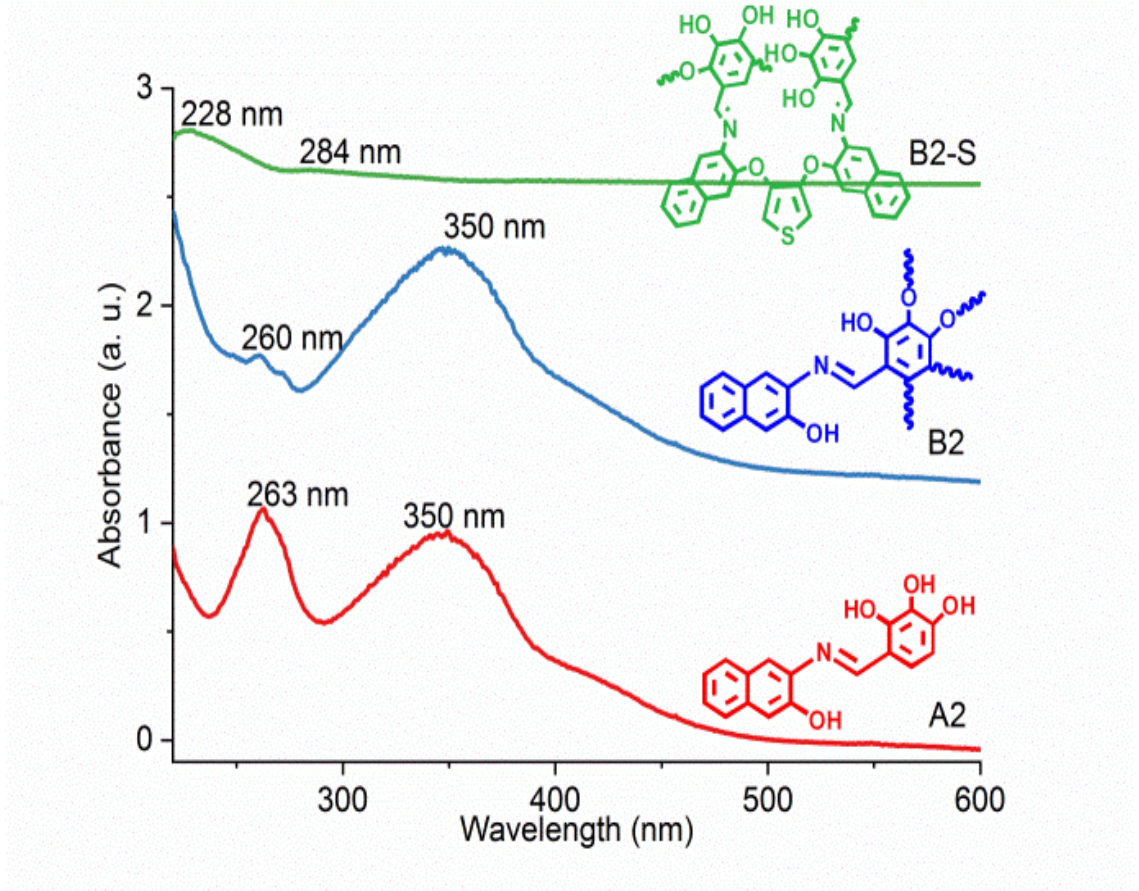
E<sub>g</sub>: Optik bant boşluğu,  $\lambda_{onset}$ : Onset dalga boyu,  $\lambda_{max}$ : Maksimum dalga boyu.

Şekil 26' ya bakıldığında, polimerlerin -CH=N- grubuna ait bandın kayması, polimerik konjugeli  $\pi$  sisteminin oluşumunun kanıtıdır. Başka bir deyişle, A1 ve B1' in UV spektrumlarında -CH=N- grubu bandının 444 nm' den 458 nm' ye kayması, yukarıda bahsedildiği gibi polimerik konjugeli  $\pi$  elektron sisteminin oluşumu ile ilgilidir (Panda, 2022). Bu aynı zamanda bileşiklerin FT-IR spektrumları ile de doğrulanmaktadır. FT-IR spektrumlarında, -CH=N- bağının gerilme pikinde önemli kaymalar vardır. Örneğin, A1 ve B1 bileşiklerinin FT-IR spektrumlarında -CH=N- grubuna ait pik değerleri karşılaştırılırsa, B1' inki yukarıda bahsedildiği gibi daha yükseğe kaymıştır (Şekil 27). Ayrıca Tablo 1' deki bileşiklerin sırasına göre 250, 263, 246, 260, 291 ve 284 nm dalga boylarında fenolik ve hidroksi naftalin gruplarının R bantları gözlenmektedir. Bu pikler  $\pi$  - $\pi^*$  elektronik geçişleri ile ilgili piklerdir. Burada fenolik, -oksitiyofen ve -hidroksi naftalin gibi gruplardaki O atomları üzerindeki ortaklaşmamış elektron çiftlerinden dolayı n- $\pi^*$  geçişlerinden de söz edilebilmektedir. Literatüre göre, yaklaşık 320 ve 356 nm' deki absorpsiyon bantların  $\pi^*$  geçişleriyle ilişkilidir. Buna göre, A1 için 318, A2 ve B2 için 350, B1-S için 338 nm'

deki pikler  $n \rightarrow \pi^*$  geçişlerine işaret etmektedir. Burada "n" elektronları (bağ yapmamış elektronlar), molekülün oksijeninde (O atomu) bulunanlardır. Böylece, n' den  $\pi^*$ ' ye geçiş, ortaklaşmamış  $e^-$  çiftlerinden birinden, bir elektronun  $\pi^*$  orbitaline uyarılmasına karşılık gelmektedir (Ertürk, 2020).



Şekil 26. A1, B1 ve B1-S' in UV spektrumları

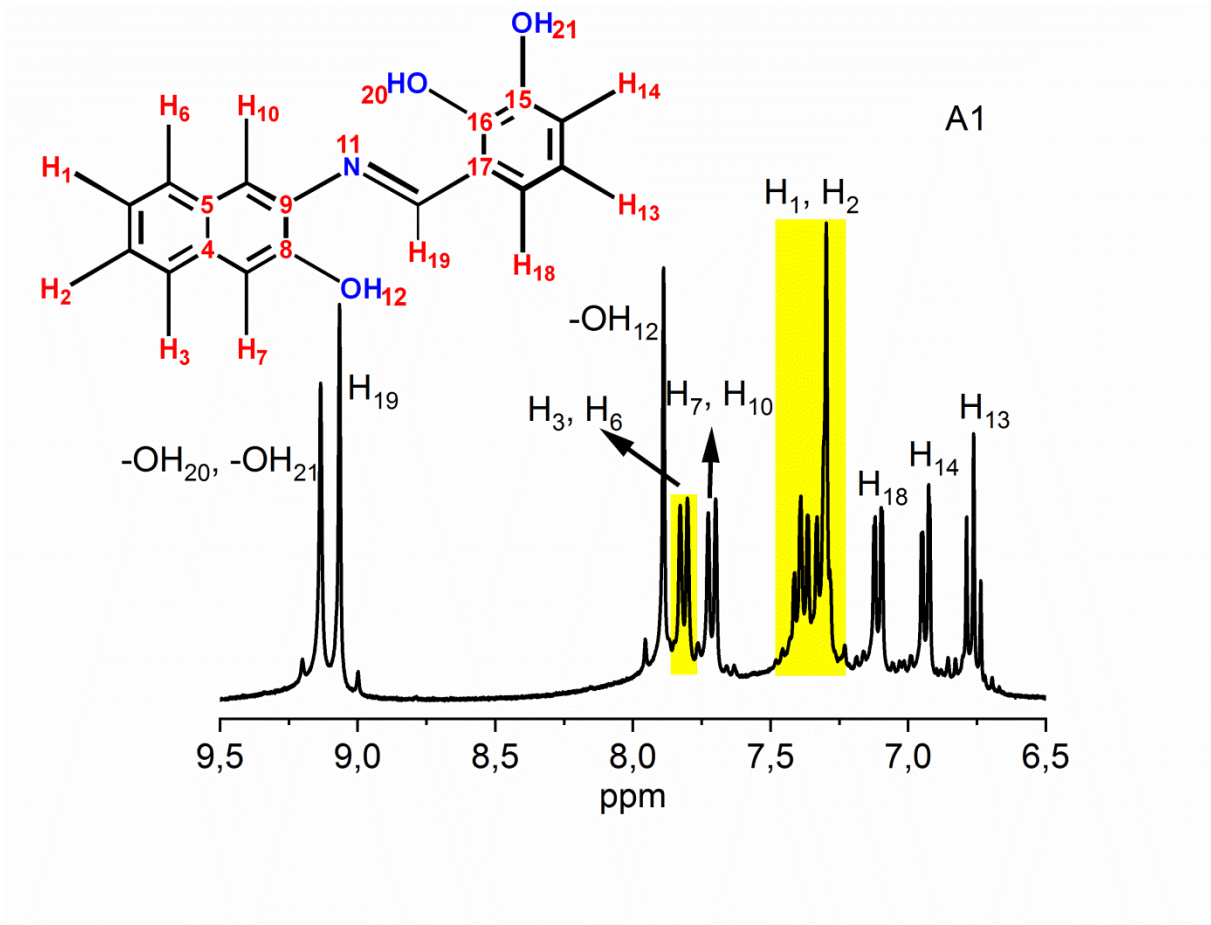


Şekil 27. A2, B2 ve B2-S' in UV Spektrumları

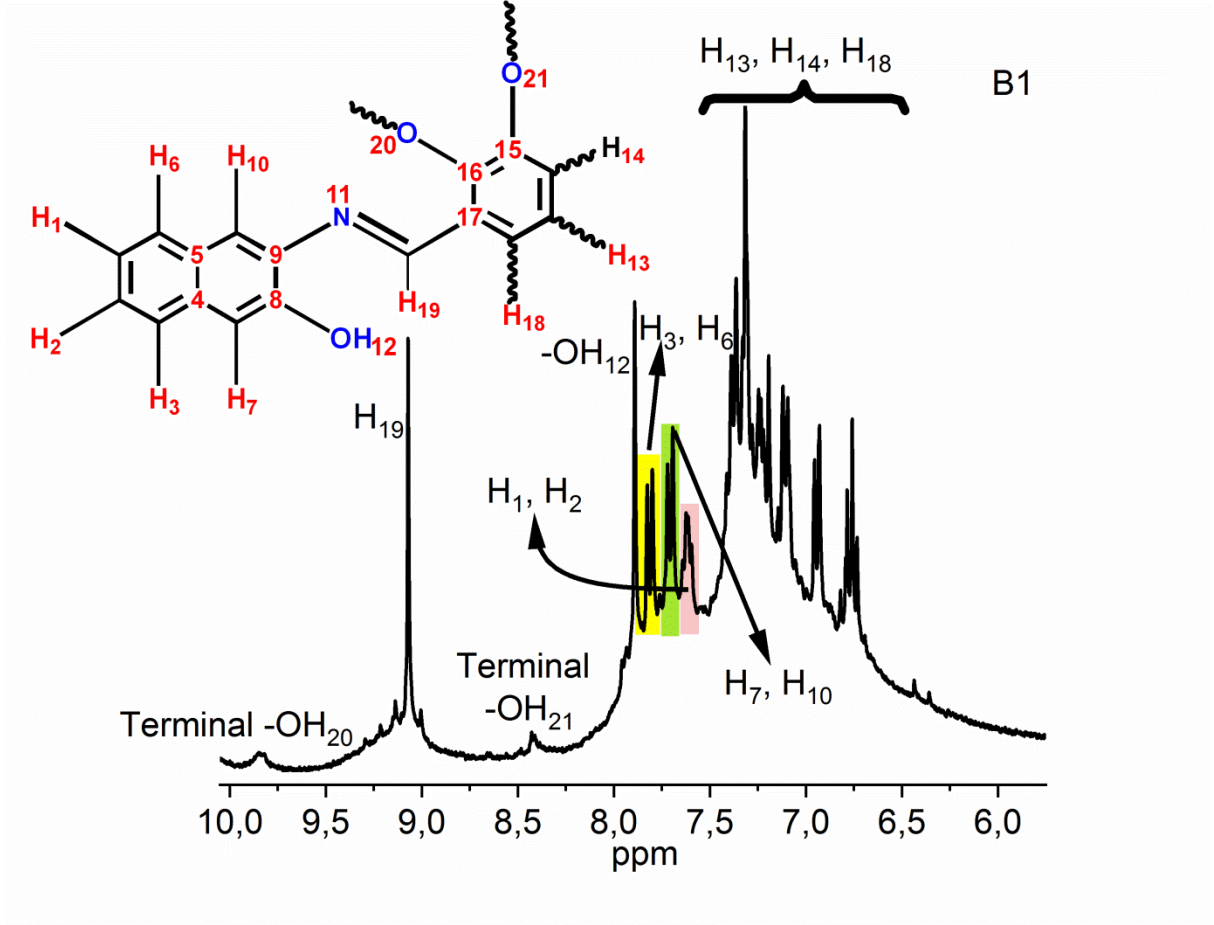
#### 4.3. NMR Analizleri( $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ )

A1, B1 ve B1-S' in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumları sırasıyla Şekil 28, 29 ve 30' da verilmiştir. A1 ve B1' in elde edilen  $^1\text{H-NMR}$  analizindeki spektral verilere göre, fenolik -OH ve -CH=N- gruplarının sinyalleri sırasıyla 9.12927, 7.88440 ppm ve 9.82804, 8.41851 ve 7.89606 ppm (aromatik -OH grupları); 9.06703 ve 9.08112 ppm (-CH=N- grupları) (Şekil 28). B1' in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu detaylı olarak incelendiğinde 20 ve 21 numaralı -OH gruplarına ait piklerin şiddetinin azaldığı görülmektedir (Şekil 29) (Baran, 2015). Bu durum, polimerizasyonun bu gruplar üzerinden ilerlediğinin en önemli kanıtıdır. B1-S' in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda, -OH ve -CH=N- gruplarına ait 9.20541 ve 8.87277 ppm' deki H (proton) pik değerleri, terminal -OH grupları olarak adlandırılmaktadır (Şekil 30) (Schiff,

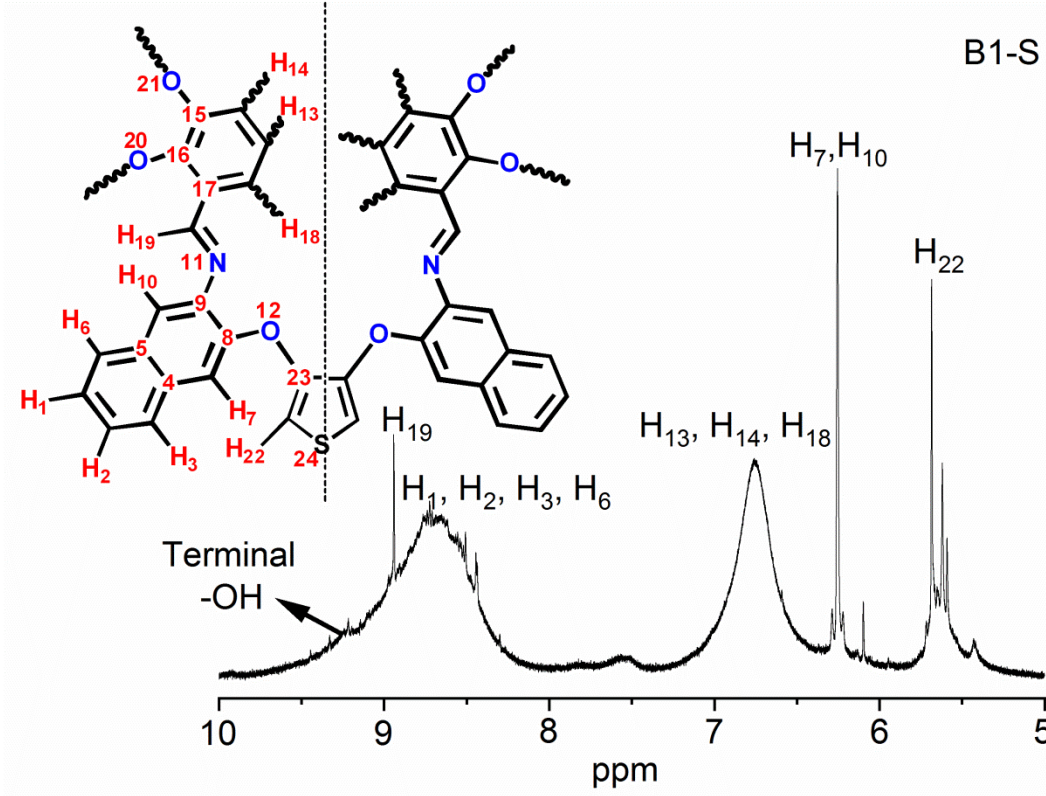
1869). B1-S' in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumu, A1 ve B1 bileşikleri ile karşılaştırıldığında önemli değişiklikler göze çarpmaktadır. Örneğin, tiyofen grubuna ait H piklerinin varlığı B1-S yapısında mevcuttur ve bu pikler değer olarak 5.65012 ppm' de gözlenmektedir (Baran, 2015). Tiyofen halkasındaki aromatik H piklerinin bu kadar düşük bölgeye kaymasının nedeni olarak polimerleşme ürünü (B1 ve B2) olan makromolekül bir bileşik üzerinden yeni tip polimerler (B1-S ve B2-S) elde edilmesinde zaten uzun zincirli bir yapıya daha farklı grupların katılmasından dolayı olabileceği düşünülmektedir. B1-S' in  $^1\text{H-NMR}$  spektrumundaki diğer önemli fark, beklenildiği gibi polimerizasyon sonucunda belirgin -OH gruplarının olmamasıdır. Bu durum polimerizasyon reaksiyonunun -OH grupları üzerinde gerçekleştiğini ortaya koymaktadır. Ek olarak, FT-IR analizinde de gözleendiği gibi benzen ve naftalin türevi aromatik bileşiklerin -C=C- ve -C-O-C- bağ içeren grupların piklerinin geniş bir şekilde gözlemlenmesi polimerizasyonu desteklemektedir. Ayrıca 13, 14 ve 18 numaralı H' ler üzerinden polimerleşmenin gerçekleştiğini söylemek mümkündür. Bu durum, A1'in aynı numaralı piklerine ve bu değerlerdeki kaymalarına bakıldığında daha net anlaşılabilir. Monomerik yapıdaki bileşiklerin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumları ve spektrumlarından elde edilen veriler de polimerizasyon reaksiyonunun 13, 14 ve 18 numaralı H' ler üzerinden ilerlediğini ortaya koymaktadır.



Şekil28.A1' in <sup>1</sup>H-NMR Spektrumu



Şekil 29.B1' in  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

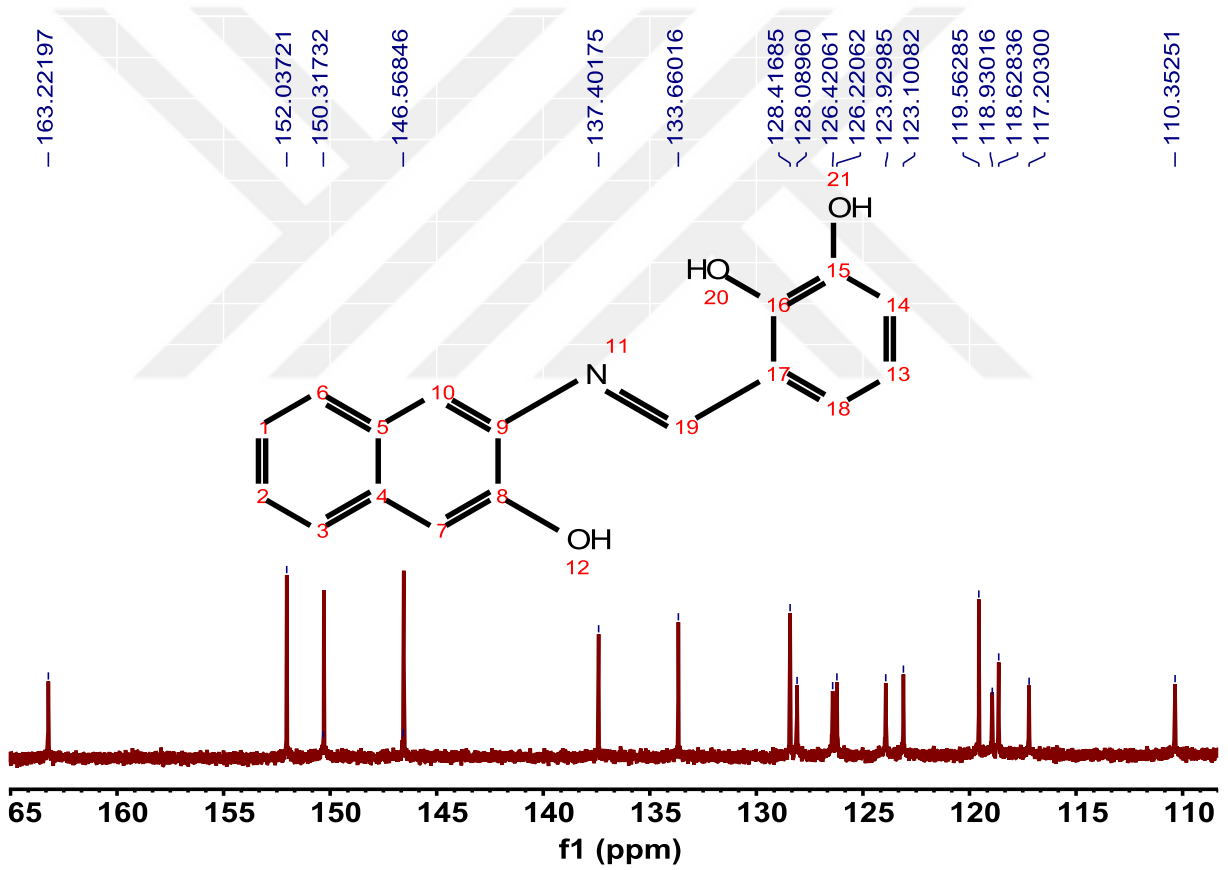


Şekil 30.B1-S' in  $^1\text{H-NMR}$  Spektrumu

A1' in  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu incelendiğinde, A1 yapısının oluştuğunu gösteren ilk kanıt,  $-\text{CH}=\text{N}-$  grubundaki C atomuna aittir. Bu sinyalin değeri, 163.22197 ppm' de gözlenirken  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda C19 olarak numaralandırılmıştır. B1' in  $^{13}\text{C-NMR}$  spektral verilerinin Schiff bazı (A1) ile karşılaştırıldığında B1' in oldukça farklı olduğu görülmektedir. Ayrıca, polimerin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektral verilerinden de anlaşıldığı gibi, oksidatif polimerizasyon nedeniyle bazı piklerin farklı bölgelere kaydığı ve ayrıca C-C bağlanması ile yeni piklerin oluştuğu söylenebilmektedir. Örneğin, B1' in  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumunda 128.28945 ppm' de yeni bir pik ortaya çıkmıştır (Schiff, 1869). B1-S polimerinin  $^{13}\text{C-NMR}$  spektrumu bakıldığında ise 128.589581 ve 126.56204 ppm' de C-C bağlanması ile ilgili yeni pikler gözlenmektedir (Mighani, 2020). Bununla birlikte, bileşiklerin NMR spektral veri sonuçları, polimer zincirlerinin oluşumunu doğrulamaktadır. Fenolik ( $-\text{OH}$ ) ve azometin grupları ( $-\text{CH}=\text{N}-$ ) içeren Schiff bazı türevleri polimerize edilmiştir ve sonuçları literatürdeki gibi rapor edilmiştir (Şekil 31). Tüm NMR spektral verileri



birlikte değerlendirildiğinde, A1' in esas olarak C-O-C birleşme mekanizması ile polimerize edildiği söylenebilmektedir. <sup>1</sup>H-NMR sonuçları, A1' in polimerizasyonunun fenolik -OH gruplarının *ortho*- ve *para*- pozisyonlarından yansıyan, C-O-C birleşmesi yolu ile -OH grubu üzerinden katyon-radikal birimlerinin oluşması ile yürüyen bir mekanizma sayesinde ilerlemektedir (Turan, 2012). B1 ve B1-S' in <sup>1</sup>H-NMR spektrumlarındaki gözlenen -OH gruplarına ait piklerin hem şiddetinin düşük hem de yayvan olması polimerleşme reaksiyonunun doğrudanlığı gibi bileşiğin polimerik yapıda olduğunu da göstermektedir. Sonuç olarak, polimerizasyon işleminin (Ayyagari vd., 1995) monomer birimlerinin C-O-C şeklinde bağlanmasıyla ilerlediğini söylemek mümkündür (Sun, 2002).



Şekil 31. A1' in <sup>13</sup>C-NMR Spektrumu

Sentezlenen bileşiklerin NMR verileri aşağıda toplu olarak yer almaktadır.

(A1): <sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ<sub>H</sub> ppm, 9.12927 (s, 2H, -OH<sub>20</sub>, -OH<sub>21</sub>); 9.06703 (s, 1H, H<sub>19</sub>); 7.88440 (s, 1H, -OH<sub>12</sub>); 7.83105-7.80437 (d, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>); 7.72435 (s, 1H, H<sub>7</sub>); 7.69767 (s,

1H, H<sub>10</sub>); 7.38919-7.36251-7.32694-7.30027 (m, 2H, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>); 7.12243-7.09233 (d, 1H, H<sub>18</sub>); 6.95280- 6.92612 (d, 1H, H<sub>14</sub>); 6.78385-6.76607-6.73939 (t, 1H, H<sub>13</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$  ppm):** C19: 163.22197, C8: 152.03721, C16: 150.31732, C15: 146.56846, C9: 137.40175, C4: 133.66016, C5: 128.41685, C6: 128.08960, C3: 126.42061, C2: 126.22062, C1: 123.92985, C18: 123.10082, C10: 119.56285, C17: 118.93016, C13: 118.62836, C14: 117.20300, C7: 110.35251.

**(A2): <sup>1</sup>H-NMR (DMSO<sub>d6</sub>):  $\delta$ <sub>H</sub> ppm,** 9,62152 (s, 2H, -OH<sub>20</sub>, -OH<sub>21</sub>); 8.92321 (s, 1H, H<sub>19</sub>); 8.40510 (s, 1H, -OH<sub>14</sub>); 7.89826 (s, 1H, -OH<sub>12</sub>); 7.79814-7.77256 (d, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>); 7.70862 (s, 1H, H<sub>7</sub>); 7.68219 (s, 1H, H<sub>10</sub>); 7.36546-7.33867-7.31954-7.28281 (m, 2H, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>); 6.94604-6.91670 (d, 1H, H<sub>18</sub>); 6.37615- 6.34701 (d, 1H, H<sub>13</sub>).

**(B1):<sup>1</sup>H-NMR (DMSO<sub>d6</sub>):  $\delta$ <sub>H</sub> ppm,** 9,82804 (terminal, 1H, -OH<sub>20</sub>); 9.08112 (s, 1H, H<sub>19</sub>); 8.41851 (terminal, s, 1H, -OH<sub>21</sub>); 7.89606 (s, 1H, -OH<sub>12</sub>); 7.82255-7.80882 (d, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>); 7.71767 (s, 1H, H<sub>7</sub>); 7.69218 (s, 1H, H<sub>10</sub>); 7.64039-7.62390-7.61305 (m, 2H, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>); 7.36365-7.31571 (terminal protonlar, d, 1H, H<sub>18</sub>); 7.12398-7.0969 (terminal protonlar, d, 1H, H<sub>14</sub>); 6.77895-6.76052-6.73313 (terminal protonlar, t, 1H, H<sub>13</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$  ppm):** C19: 163.16138, C8: 151.89021, C16: 150.44642, C15: 146.98686, C9: 137.30075, C4: 133.47047, C5: 127.91365, C6: 126.56001, C3: 123.78361, C2: 123.10784, C1: 120.32947, C18: 119.54859, C10: 118.60542, C17: 117.75163, C13: 117.20300, C14: 110.64551, C7:109.29143, C-C bağlanma: 128.28945.

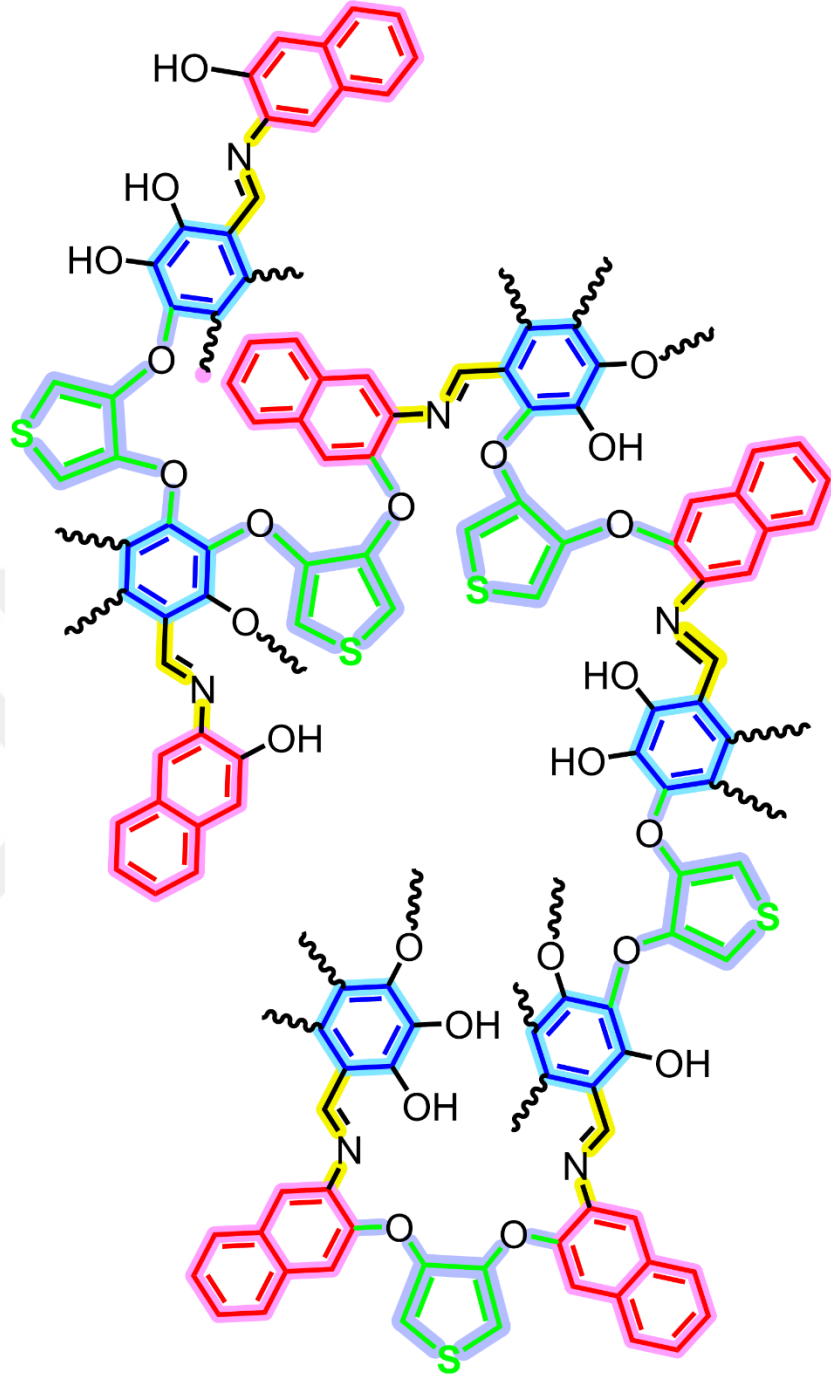
**(B2):<sup>1</sup>H-NMR (DMSO<sub>d6</sub>):  $\delta$ <sub>H</sub> ppm,**9.07691 (terminal, s, 2H, -OH<sub>20</sub>, -OH<sub>21</sub>); 8.89218 (s, 1H, H<sub>19</sub>); 8.52273 (terminal, s, 1H, -OH<sub>14</sub>); 7.86696 (s, 1H, -OH<sub>12</sub>); 7.78296-7.75521 (d, 2H, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>); 7.67309 (s, 1H, H<sub>7</sub>); 7.64645 (s, 1H, H<sub>10</sub>); 7.34563-7.29723-7.27303 (t, 2H, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>); 6.91458-6.88072 (terminal protonlar, d, 1H, H<sub>18</sub>); 6.34231-6.31522 (terminal protonlar, d, 1H, H<sub>13</sub>).

**(B1-S):<sup>1</sup>H-NMR (DMSO<sub>d6</sub>):  $\delta$ <sub>H</sub> ppm,**9.20541 (terminal, s, 1H, -OH<sub>20</sub>, -OH<sub>21</sub>); 8.87277 (s, 1H, H<sub>19</sub>); 8.7666- 8.74401- 8.51532- 8.5059- 8.48705- 8.46550 (m, 4H, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>); 6.80822 (terminal protonlar, m, 3H, H<sub>13</sub>, H<sub>14</sub>, H<sub>18</sub>); 6.30176 (s, 2H, H<sub>7</sub>, H<sub>10</sub>);5.65012 (s, 1H, H<sub>22</sub>). **<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-*d*<sub>6</sub>,  $\delta$  ppm):** C19: 163.20652, C16: 160.42818, C15: 159.07689, C8:151.79212, C23:146.61172, C9: 139.70299, C4: 134.52164, C13: 132.41985, C5: 130.69245, C10: 122.05657, C7: 113.42158, C22: 105.46123, C-C bağlanma: 128.589581 ve 126.56204.

(B2-S):<sup>1</sup>H-NMR (DMSO<sub>d6</sub>): δ<sub>H</sub> ppm, 9.15542 (terminal, s, 1H, -OH grupları (-OH<sub>14</sub>, -OH<sub>20</sub>, -OH<sub>21</sub>)); 8.85024- 8.55781 (m, 5H, H<sub>1</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>6</sub>, H<sub>19</sub>); 7.63822 (terminal protonlar, d, 2H, H<sub>13</sub>, H<sub>18</sub>); 7.25176 (s, 2H, H<sub>7</sub>, H<sub>10</sub>); 6.59112 (s, 1H, H<sub>22</sub>).

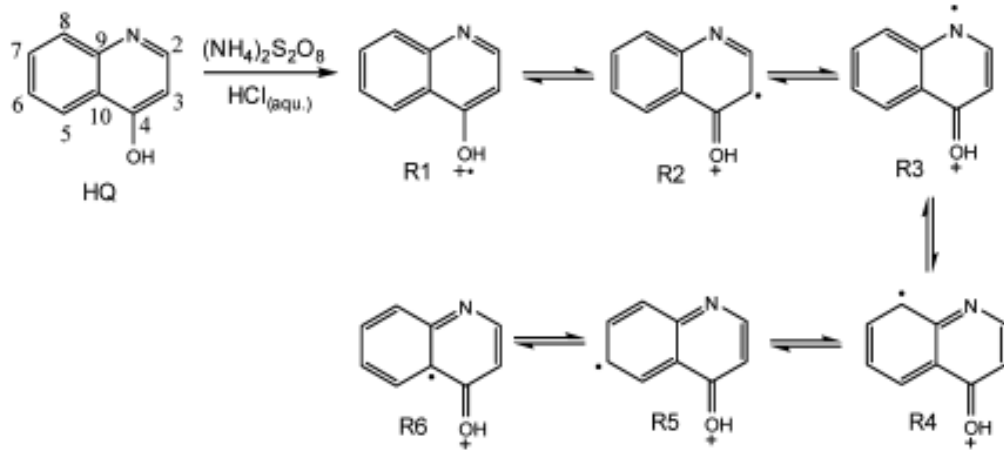
#### 4.4. Polimerleşme Mekanizması

Poli-3-[[3-hidroksinaftalen-2-il)imino]metil]benzen-1,2-diol (B1) ve poli-4-[[3-hidroksinaftalen-2-il)imino]metil]benzen-1,2,3-triol (B2) Schiff bazı polimerleri yukarıda da bahsedildiği gibi C-O-C bağlanması ile sentezlenen iki üründür. Bağlanma seçiciliği üzerine reaksiyon mekanizması ilgili makaleler incelenmiştir. Literatürde geçene ve C-O-C bağlanma seçiciliği için nüçolası reaksiyon mekanizması önerilmiştir (Şekil 32); (i) Schiff bazı monomerlerinin bir elektron oksidasyonundan kaynaklanan Schiff bazı ikameliserbestfenoksi (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-OH<sup>•</sup>) kation radikallerinin bağlanması, (ii) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ve H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> gibi oksidanlar kullanılarak birbirinin *orto* pozisyonuna koordine edilmiş fenoksi kation radikallerinin bağlanması, ve (iii) KOH kullanılarak oluşturulan fenoksi anyon aracılığıyla bağlanma. C-C bağlanmasının bölgesel seçiciliği, bazı spesifik fenollerin ve Schiff bazı monomerlerinin polimerizasyonunda bulunur. Schiff bazı polimerleri (B1 ve B2) oksidatif olarak elde edildikten sonra HBr eliminasyonu ile polimer zincirleri arasında tiyofen köprüleri oluşmuştur. B1 polimer yapısı içindeki tiyofen gruplarının bağlanma pozisyonları Şekil 32' de gösterilmiştir.



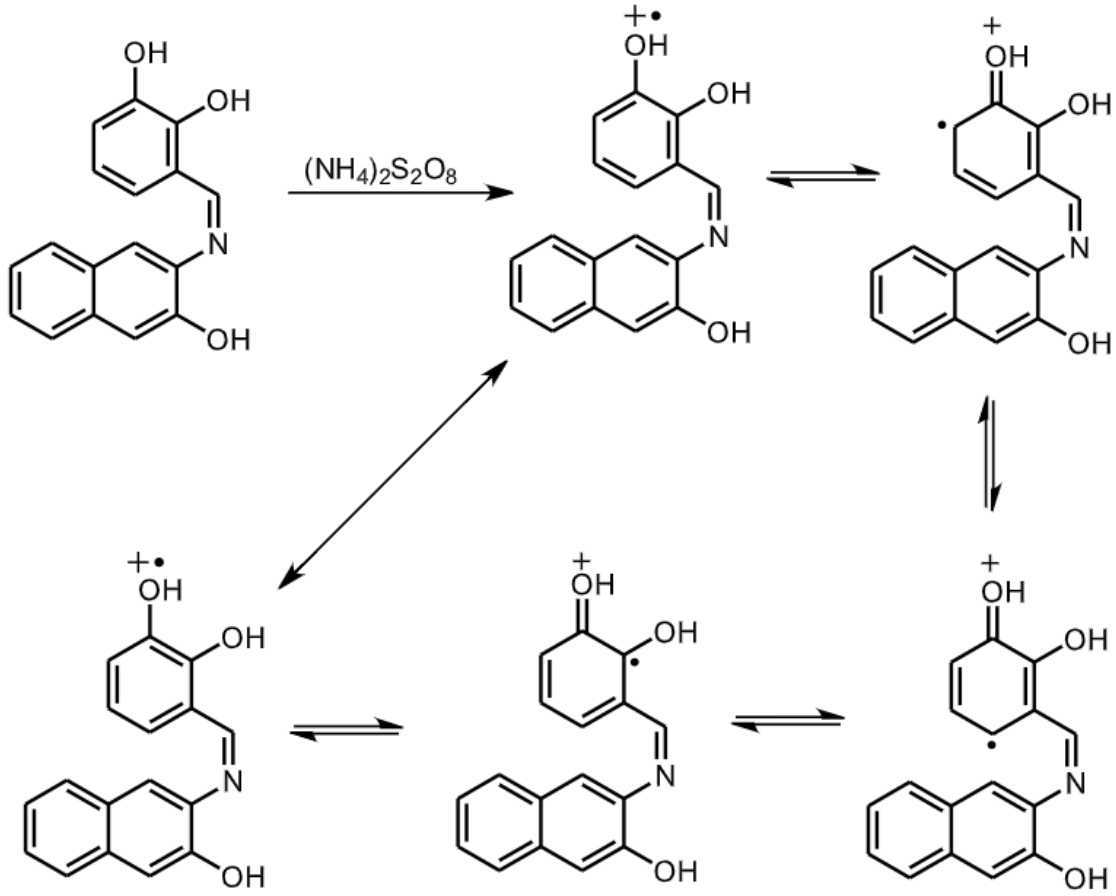
Şekil 32. Tiyofen Halkalarının B1 Polimer Zincirlerine Olası Bağlanma Mekanizması

Literatüregöre Bilici ve arkadaşları tarafından yayınlanan makalede, oksidan olarak  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  (amonyum persülfat) kullanılarak oligo (4-hidroksikinolin) (OHQ) polimer sentezlenmiştir. Şekil 33' te sentezlenen polimerin olası rezonans formları gösterilmektedir (Bilici ve ark., 2012).



Şekil 33.OHQ bileşiğinin olası rezonans yapıları

Oksidatif polimerizasyon (OP) işlemi araştırmacılar tarafından  $\text{HCl}$  ortamında gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmaya göre, amonyum persülfatlı aromatik monomerlerin oksidatif polimerizasyon ile katyon-radikal bir mekanizma yoluyla ilerlediğinin yaygın olarak kabul edildiği bilgilendirilmiştir (Turan, 2012). Ek olarak, oksidasyon sırasında ortaya çıkan katyon-radikal aramaddelerinin çoklu rekombinasyonunu içerir ve daha sonraki katyon-radikal çeşitli rezonans formlarında stabilize edilir. Şekil 34, tez kapsamında sentezlenen polimerlerin elde edilmesinde monomerlerin rezonans yapılarını göstermektedir. Literatürdeki çalışmalar da göz önüne alındığında, bu oluşan katyon-radikal birimlerin birleşmesi ile polimerleşmenin gerçekleştiği düşünülmektedir.



Şekil 34. A1 olarak kısaltılan Schiff bazının rezonans yapıları

#### 4.5. Isısal Kararlılık

Bileşiklerin (TG-DTG) termal bozunma sıcaklık verileri Tablo 2' de özetlenmiştir. TG sonuçlarına göre A1, A2, B1, B2, B1-S ve B2-S' in ilk bozunma sıcaklıkları ( $T_{on}$ ) sırasıyla 142.00, 132.70, 180.00, 181.85, 183.02 ve 130.61°C' dir. 100°C' nin altında kalan 47.55, 63.88 35.60, 34.02 ve 42.99°C gibi pik değerlerinin monomerlerin sentezinde kullanılan organik çözücünden kaynaklandığı ve polimerler için ise sulu ortandan dolayı gözlemlendiği söylenebilir. TG analiz sonuçları (Şekil 35 ve Şekil 37) B1, B2 ve B1-S' in en yüksek ilk bozunma sıcaklıklarına sahip olduğunu göstermektedir. Bu durum polimer zincirlerinin yapısından ve polimerleşmenin C-C/C-O-C birleşmesi yapan birimlerden kaynaklanmaktadır. Daha düşük sıcaklıklarda bozunma gösteren bileşiklerin yapılarında C-O-C gibi grupların daha çok olduğu söylenebilir. Çünkü C-O-C grubunun

ısısal kararlılığı C-C birleşmesine göre daha azdır (Kaya ve ark., 2021). Ayrıca B2 polimeri, Schiffbazımonomerinden (A2) dahayüksek ilk bozunma sıcaklığına ( $T_{on}$ ) sahiptir ve bu nedenle onun ısısal kararlılığının daha yüksek olduğu söylenebilir (Panda ve ark., 2022). İlk bozunma sıcaklığı ( $T_{on}$ ), tekbaşınabileşiklerin ısısal kararlılığı hakkında fazla bilgi vermez. Bu nedenle, bileşiklerin maksimum bozunma sıcaklıklarının yanı sıra %20 ve %50 kütle kayıplarının meydana geldiği sıcaklıklarında incelenmesi gerekir. Aynı zamanda bileşiklerin 800°C'deki kalıntı miktarları da sentezlenen bileşiklerin ısısal kararlılıkları hakkında bilgi vermektedir. Örneğin Şekil 37'ye bakıldığında 800°C'de sentezlenen B2-S polimerinin kalıntı miktarının başlangıç bileşiklerinden daha iyi olduğu ve B2-S polimerinin diğerlerine kıyasla daha iyi ısısal kararlılığa sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca bu polimer (B2-S) yüksek sıcaklığa dayanıklı malzemelerin üretiminde kullanılabilir (Kocaeren, 2016). Ayrıca B-2'nin %50 ağırlık kaybına karşılık gelen sıcaklığı monomerinden (A2) dahayüksektir. Bu veriler, ayrıca B2'nin A2'den daha fazla ısısal kararlılığa sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bileşiklerin Şekil 36 ve 38'deki DTG eğrilerine bakıldığında B1 ve B2 polimerleri için üç farklı bölgede bozunmaların gerçekleştiği görülmektedir.

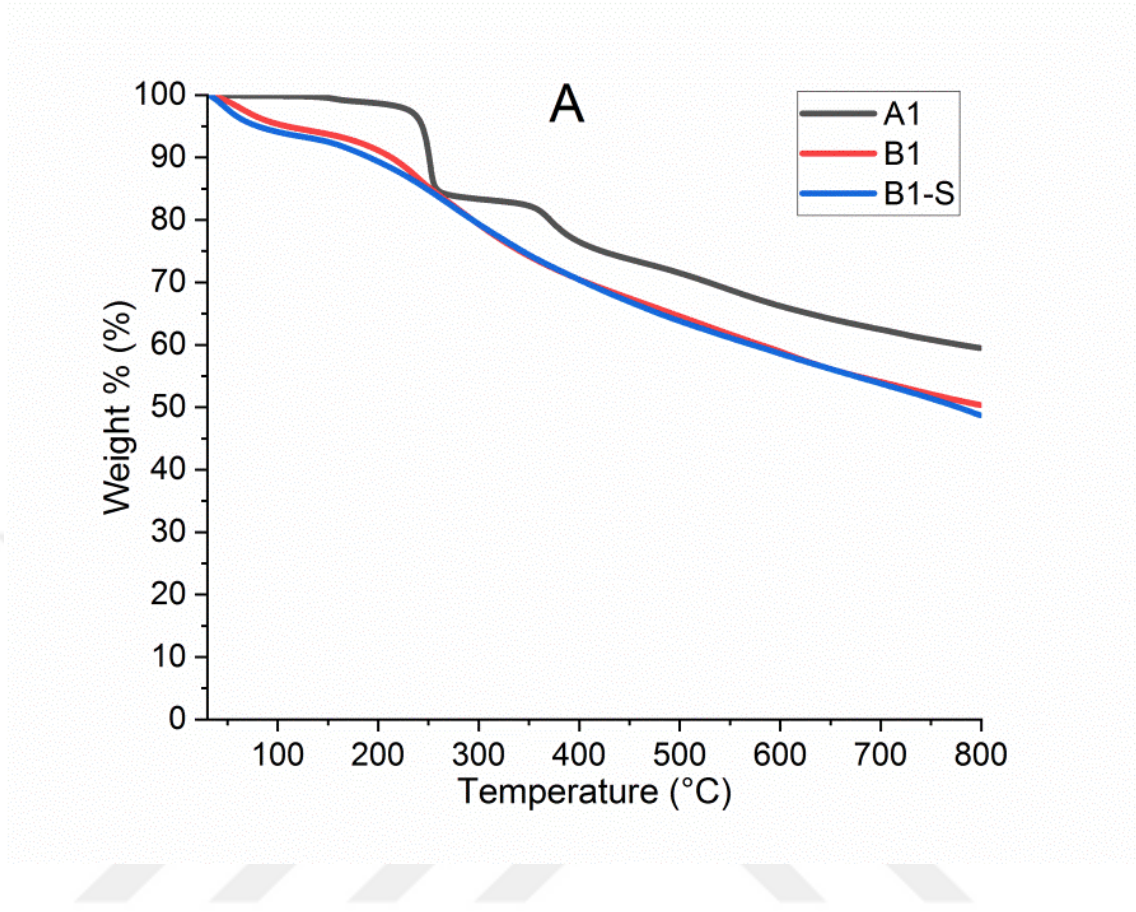
Tablo 2.

## Sentezlenen Bileşiklerin Isısal Bozunma Değerleri

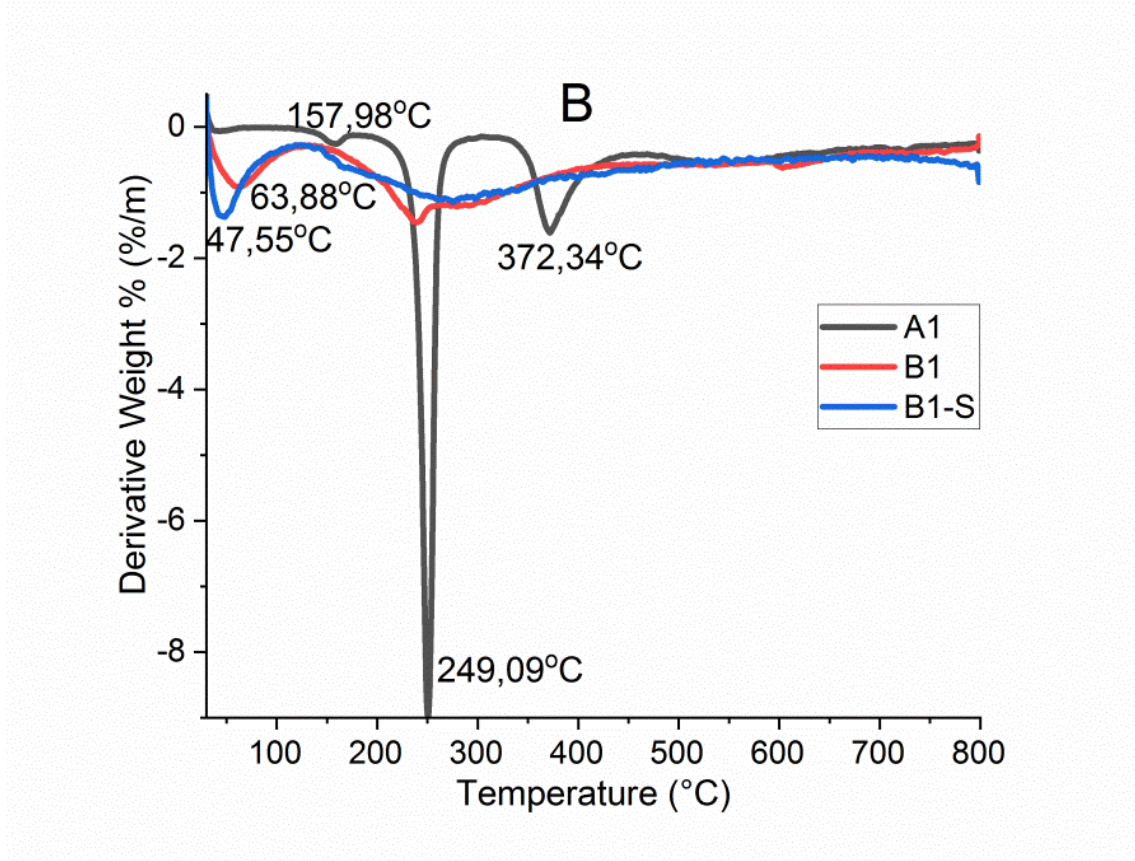
<b>Bileşikler</b>	<b>T<sub>on.</sub></b>	<b>T<sub>max.</sub></b>	<b>20% Kütle kaybı</b>	<b>50% Kütle kaybı</b>	<b>% Karbon kalıntısı (800°C)</b>
<b>A1</b>	142.00	157.98, 249.09, 372.34, 543.33	364.47	---	59.49
<b>A2</b>	132.70	146.04, 294.57	293.40	646.72	42.89
<b>B1</b>	180.00	63.88, 238.74, 605.48	285.72	779.96	50.38
<b>B2</b>	181.85	193.80, 264.02	265.69	752.32	47.95
<b>B1-S</b>	183.02	47.55, 277.54	284.72	758.14	48.72
<b>B2-S</b>	130.61	42.99, 90.74, 136.39, 163.95, 791.39	195.54	---	57.86

T<sub>max.</sub>:Maksimumbozunma sıcaklığı, T<sub>on.</sub>:İlk bozunma sıcaklığı.



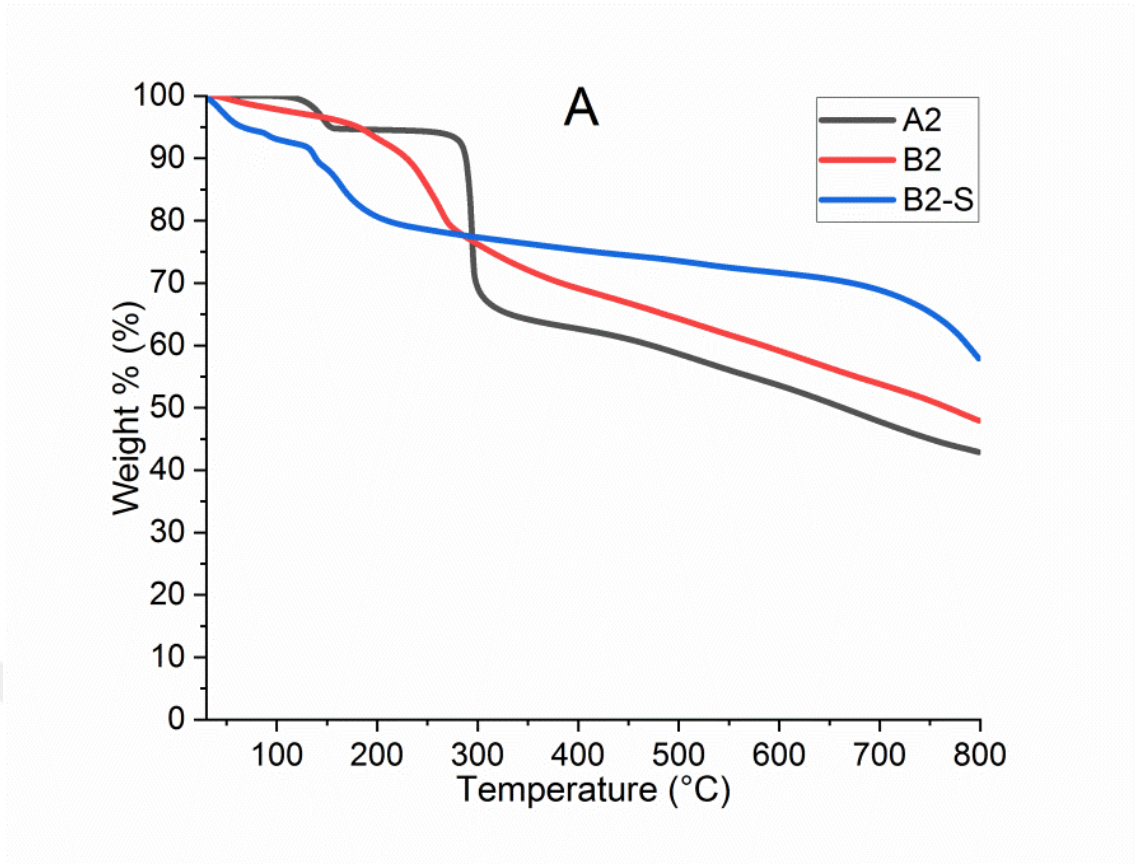


Şekil 35.A1, B1 ve B1-S'in TGEğrileri

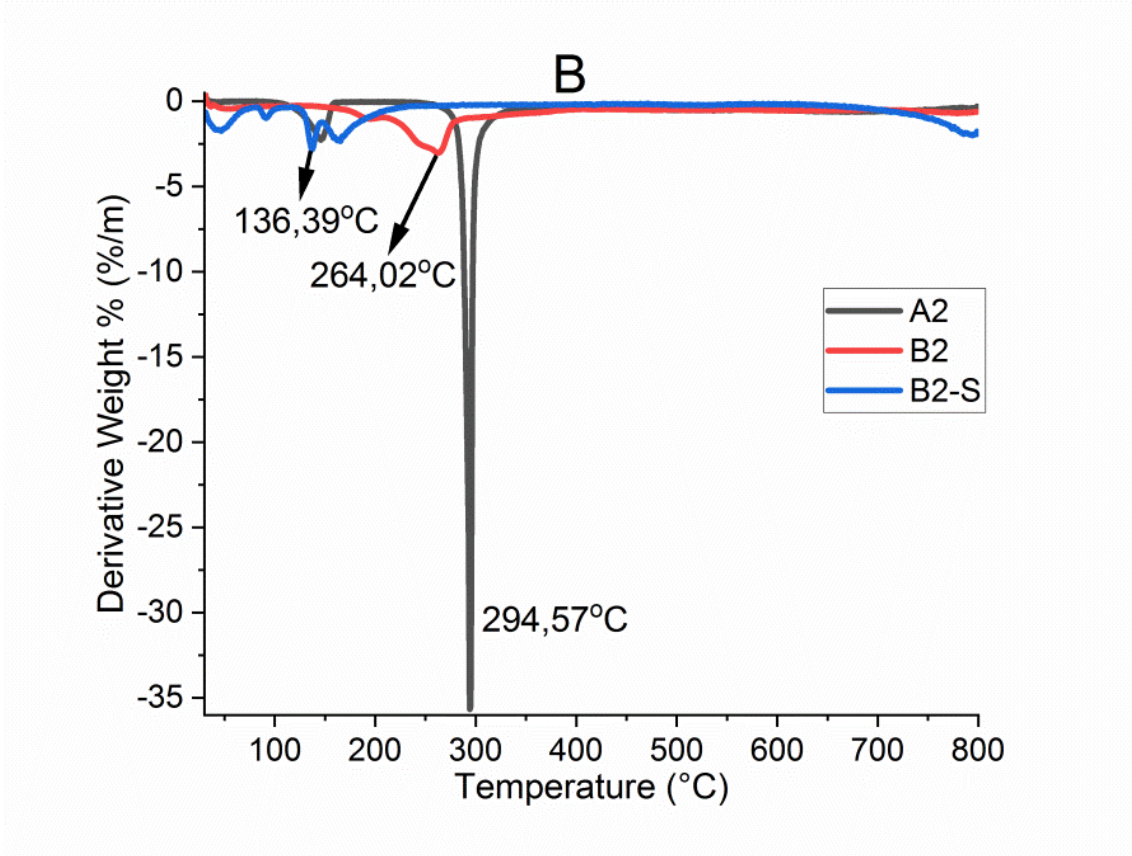


Şekil 36.A1, B1 ve B1-S' in DTG Eğrileri





Şekil 37.A2, B2 ve B2-S'in TG Eğrileri



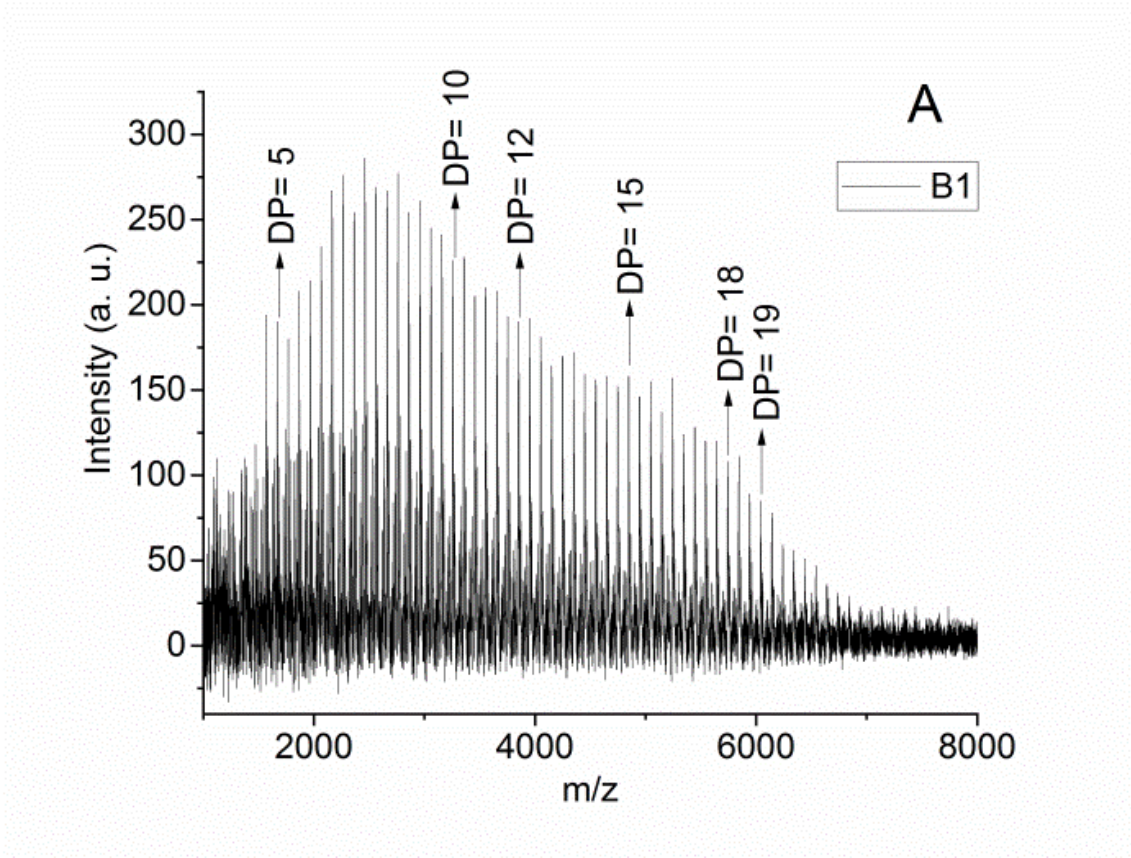
Şekil 38.A2, B2 ve B2-S' in DTG eğrileri

#### 4.6. Kütle Analizi

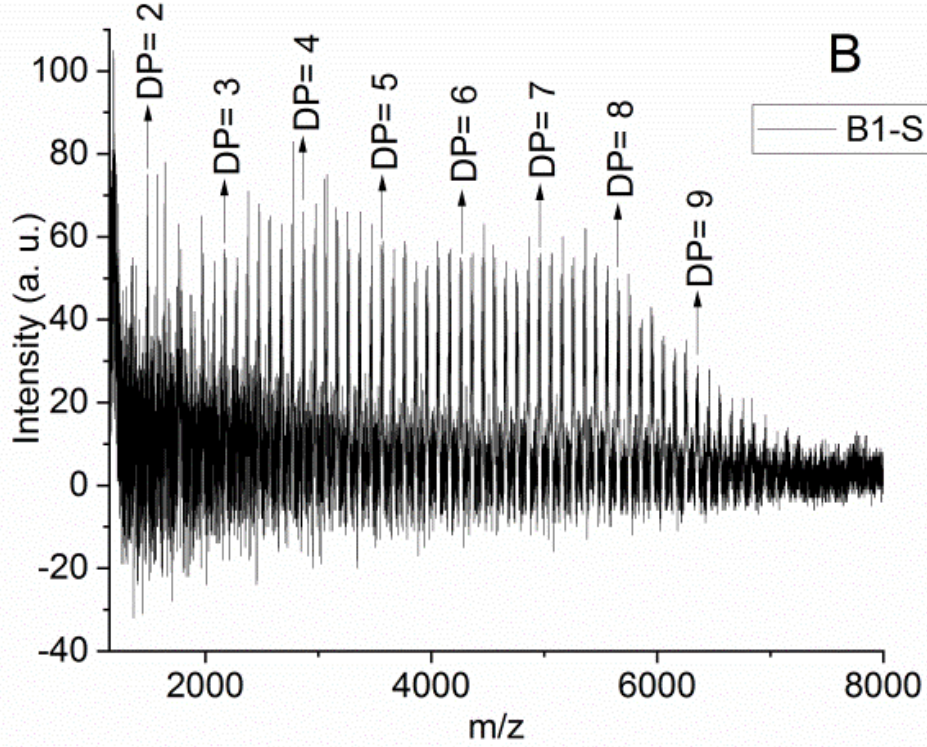
Sentezlenen polimerlerin molekül ağırlıklarını belirlemek için önce Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC) analizi yapılmış, fakat analiz sonucunda anlamlı bir kromatogram elde edilemediği ve polimerik bileşiklerin tam anlamıyla çözünmesi gerçekleşmediği için MALDI-TOF MS analizi yapmaya ihtiyaç duyulmuştur.

Matris destekli lazer desorpsiyon iyonizasyon akış süresi kütle spektrometresi (MALDI-TOF MS) (Matriks assisted laser desorption ionization time of flight massspectrometry) (Uysul vd., 2019) ile Schiff bazı polimerlerinin (B1 ve B2) ve ayrıca tiyofen grupları içeren polimerlerin (B1-S ve B2-S) yapısal karakterizasyonu için kullanıldı. Kütle spektrometresi ile bir homolog karışımdaki her bir farklı bileşen için molekülün kütlesine bakılabilir ve bu nedenle MALDI-TOF MS yöntemi hem yapısal hem de son grup analizi için uygundur. Kütle spektrometresi, yakın zamanda tanıtılan, yüksek duyarlılığa sahip olan ve sentetik doğal makromoleküllerde bulunan geniş moleküler

ağırlık dağılımı (MWD) (Hillenkamp vd., 1991; Karas, 1987) gibi karmaşık karışımlarda bile çok büyük moleküllerin desorpsiyonuna ve iyonlaşmasına izin veren bir analiz tekniğidir. Bu nedenle, tez çalışmasında polimerlerin molekül ağırlıklarını incelemek için önce Jel Geçirgenlik Kromatografisi (GPC-Gel Permeation Chromatography) tercih edilmiş, fakat analiz sırasında çözünürlük konusunda sorun yaşandığı için ve sonuç elde edilemediğinden dolayı polimerik ürünlerin yaklaşık moleküler ağırlıklarını belirlemek için MALDI-TOF MS yöntemi kullanılmıştır. B1, B1-S, B2 ve B2-S' in elde edilen MALDI-TOF MS spektrumları aşağıda sırasıyla Şekil 39, 40, 41 ve 42' de verilmiştir. Matris (Montoudo, 1996) olarak DHB kullanılarak incelendiğinde B1' in yaklaşık 19 tekrar eden monomerik birimi olduğu görülebilir (Şekil 39). B1-S' in MALDI-TOF MS spektrumunda görüldüğü gibi yaklaşık 9 tekrar eden monomerik birimin olduğu söylenebilir. Ayrıca spektrumların oldukça gürültülü olduğu da görülmektedir. Bu durumun analiz sırasında polimerik yapıdan kopan irili ufaklı fonksiyonel gruplardan kaynaklandığı söylenebilir. Kütle spektrometrik sonuçlarına göre B1, polimerik yapılı bir bileşik iken B1-S' in oligomerik yapıya sahip olduğu ve B1-S' in sentezindeki HBr eliminasyon reaksiyonu sırasında B1' den senteze başlandığı düşünülürse B1-S oluşurken B1 polimerik yapısının parçalandığı şeklinde bir yorum yapılabilir.



Şekil 39.B1' in MALDI-TOF MS Spektrumu



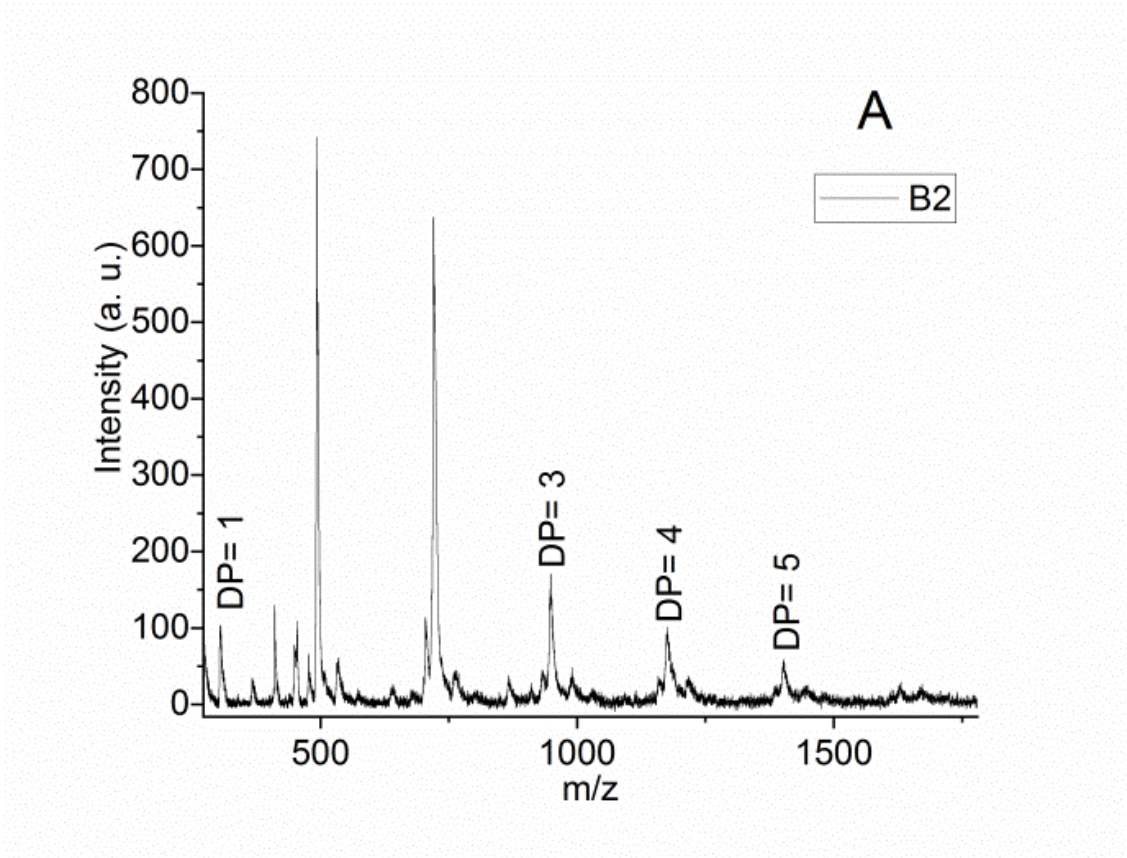
Şekil 40. B1-S' in MALDI-TOF MS Spektrumu

Teorik olarak, HBreeliminasyon reaksiyonunun bir sonucu olarak tiyofen halkasını B1 polimerik yapısına dahil ederek tiyofen köprüleri sayesinde daha büyük moleküler kütleyle sahip yeni bir polimer türü elde etmek amaçlandı. Ancak MALDI-TOF MS sonuçlarına baktığımızda polimerik zincirler arasına giren tiyofen halkası ile makromoleküler bir yapıya ulaşılamadığı B1-S' in MALDI-TOF MS spektrumundan anlaşılmaktadır. Yine, MALDI-TOF MS analizi sonuçlarına göre, B1 polimerinden B1-S polimeri elde edilmek istendiğinde polimerik yapının bozunduğu zincirlerin kırıldığı, tiyofen biriminin polimer zincirine katılımının düşük düzeyde olduğu ve daha kısa zincir yapıları oligomerik düzeyde bileşiğin oluştuğu söylenebilir. B1-S polimerinin yapısının oluştuğu karakterizasyon işlemlerinden (FT-IR ve NMR gibi) net şekilde doğrulanmıştır. B1-S' in oluşumu sırasında parçalanma veya daha kısa zincirli oligomerik düzeyde yapının oluşmasının nedeni; B1' e ait  $^1\text{H-NMR}$  spektrumunda görüldüğü gibi B1' in yapısındaki -OH grupları üzerinden ilerleyen polikondenzasyon reaksiyonu sonucu yeterli H atomunun olmaması olarak yorumlanabilir.

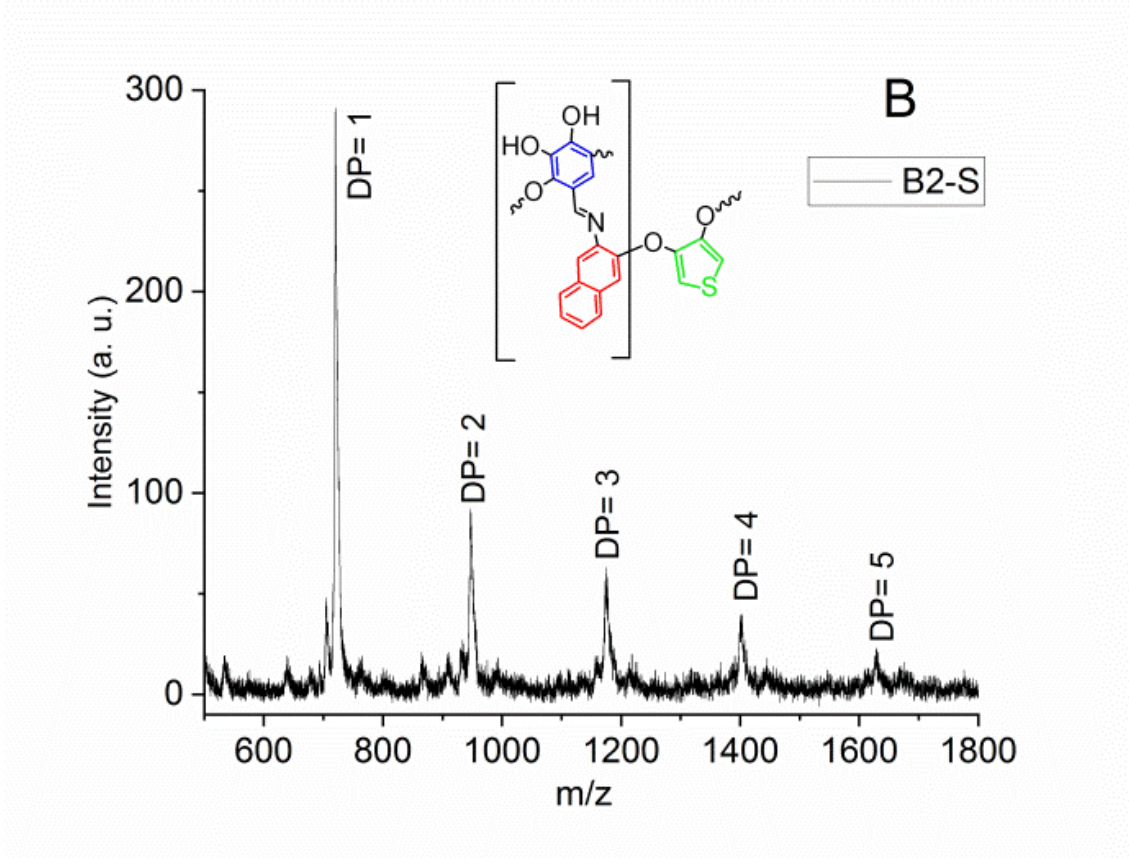
B2 ve B2-S' in MALDI-TOF MS spektrumları her iki bileşik için de 226 m/z aralıklarla yaklaşık 5 tekrar eden monomerik birimin varlığını gösterir (Şekil 41). B2-S'



in spektrumunda görüldüğü gibi B2' ye benzer 5 tekrar eden monomerik birim mevcuttur. Bu sonuca göre, B2 ve B2-S' in (Şekil 41 ve 42) oligomerik yapıya sahip olduğu söylenebilir. Literatürde diğer fenol bazlı oligomerler ve polimerler için de benzer çalışmalar bildirilmiştir (Iwahara ve ark., 2000).



Şekil 41. B2' in MALDI-TOF MS Spektrumu

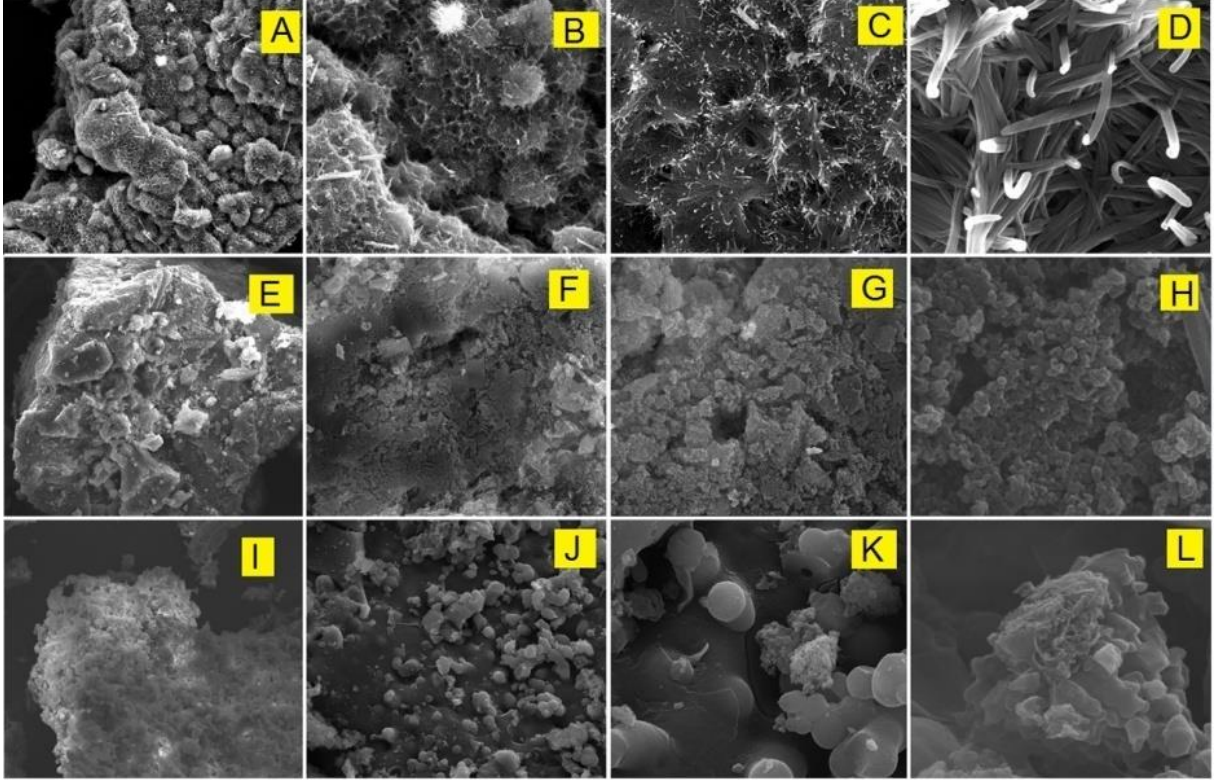


Şekil 42.B2-S' in MALDI-TOF MSSpektrumu

#### 4.7. YüzeYOzellikleri

Taramalı elektron mikroskobu sentezlenen bileşiklerin yüzeY morfolojilerini analiz etmek için kullanılır(Kocaeren, 2016). Şekil 43' te A1 (A, B, C, D), B1( E, F, G, H), B1-S'in(I, J, K, L) SEM görüntüleri 100,30, 5, 1 µm gibi farklı boyutlarda gösterilmektedir. Şekil 43A ve B'de görüldüğü gibi, Schiff bazı A1 küresel özellikli yapıdadır ve damlacıklı yüzeYe sahip olduğusöylenelir.Ek olarak Şekil 43C' de kuş yuvası gibi içi boş ve çalı benzeri yapılara benzetilebilir. Şekil 43D, A1'in halı ipliklerine benzer ipliksi bir yapıya sahip olduğunu ve homojen bir yüzeY sergilediğini göstermektedir. B1' in SEM görüntüleri Şekil 43 E,F,G,H' de gösterilmektedir. YüzeY morfolojisi heterojen ve içi boş bir yapıya sahiptir. Özellikle Şekil 43 H,B1' in yapısının boyut olarak birbirine yakın küçük top şeklindeki yapılardan oluştuğunu göstermektedir. B1-S' ye ait SEM görüntüleri (Şekil 43J, K ve L) futbol topu gibi yuvarlak yapılar içermektedir.Bu yapıların HBr eliminasyon reaksiyonu ile B1'e eklenen tiyofen grupları sebebiyle oluştuğu söylenebilir.Literatürdeki benzer çalışmalar incelendiğinde tiyofen içeren yapıların SEM görüntülerinde bu tür yuvarlak yapıları görmek

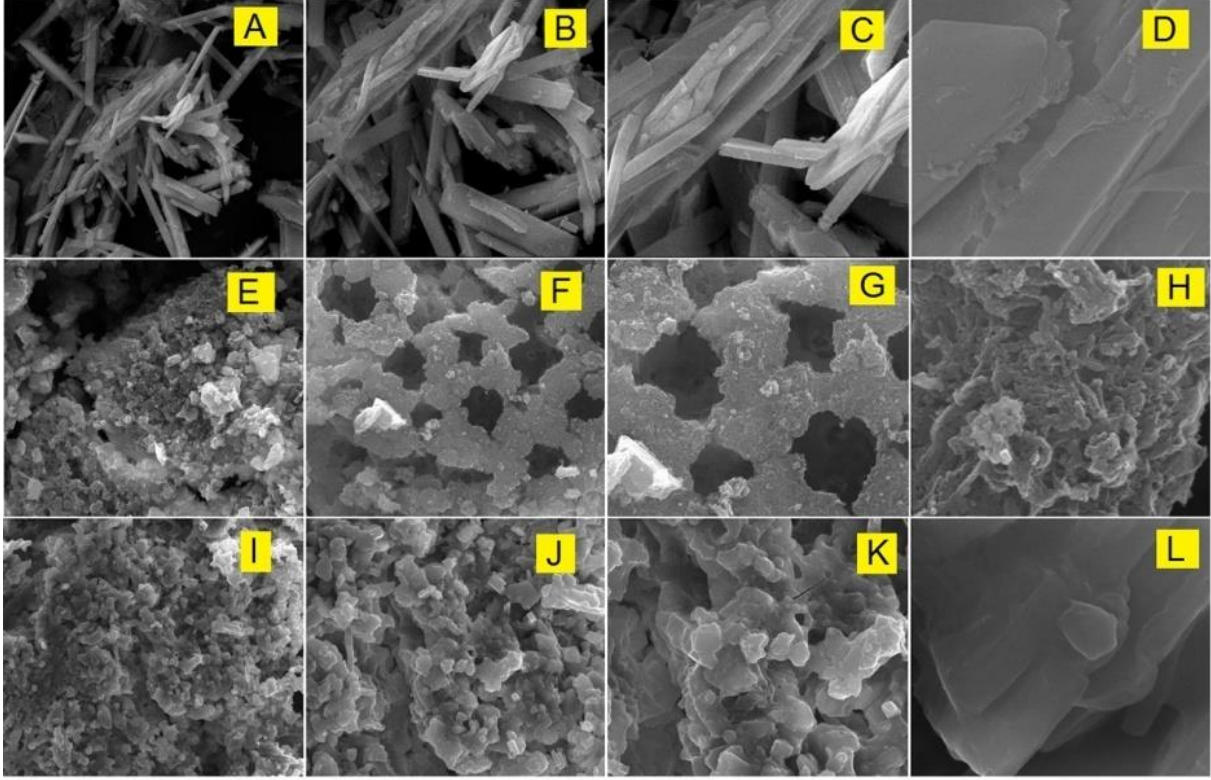
mümkündür(Koaceren, 2016).Sonuç olarak, sentezlenen A1 Schiff bazı tabanlı bileşiklerin SEM görüntülerinin birbirinden farklı olduğu açıkça söylenebilir. Dolayısıyla hedeflenen ürünlerin yüzey morfolojilerinin farklı olması sentezlerin başarılı şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.



Şekil 43.100, 30, 5 ve 1 $\mu$ m'de A1 (A, B, C, D), B1 (E, F, G, H) ve B1-S (I, J, K, L)'in SEM görüntüleri

Şekil 44'te A2 (A,B,C,D), B2(E,F,G,H) ve B2-S'in (I,J,K,L) SEM görüntüleri 30,10, 5 ve 1  $\mu$ m gibi farklı boyutlarda gösterilmektedir. A2' nin SEM görüntülerine bakıldığında 30 ve 10  $\mu$ m boyutlarında iğneye benzer sivri yapılar görülmektedir (Şekil 44 A,B,C). Şekil 44D, kırık ve üst üste istiflenmiş tahta parçalarını andırmaktadır. B2'nin SEM görüntüleri olan Şekil 44 E,F,G içi boş ve heterojen bir yapıya sahiptir ayrıca bu boşluklar simetrik ve belirgin bir şekilde görülmektedir. B2-S' in SEM görüntüleri (Şekil 44I,J,K) B1-S'inkine benzer yuvarlak top benzeri küresel yapılar içermektedir. Sonuç olarak, B1-S ve B2-S yapıları benzer olduğu için SEM görüntülerinin de benzer olması beklenmektedir.Yukarıda bahsedildiği gibi top benzeri yapılar muhtemelen tiyofen gruplarının varlığından kaynaklanmaktadır. Şekil 44L yuvarlak küre gibi yapıların 1  $\mu$ m

boyutundaköşeli olduğunu ortaya koymaktadır.Tüm A2 türevli bileşiklerin yüzey morfolojileri birbirleriyle karşılaştırıldığında aynı büyüklükte birbirinden farklı olduğu açıkça görülmektedir.Bu da hedeflenen sentezlerin başarıyla gerçekleştirildiğini göstermektedir.



Şekil 44.30, 10, 5 ve 1  $\mu\text{m}$ 'de A2 (A, B, C, D), B2 (E, F, G, H) ve B2-S (I, J, K, L)'in SEM Görüntüleri

#### 4.8. Antibakteriyel Özellikler

Antibakteriyel aktivite yöntemlerini belirlemek için çeşitli *invitro* testler kullanılmaktadır. Bir bileşiğin antibakteriyel aktiviteye sahip olup olmadığını anlamak için minimum inhibitör konsantrasyon (MIC) ve minimum bakterisidal/fungisit konsantrasyon (MB(F)C) yöntemleriyle belirlemek mümkündür (Bilici vd., 2012). Yapısında N ve O bulunduran ve elektron verici yapıya sahip Schiff bazı ve polimerlerinin bakteri veya mantarların enzim üretimini engellediği bilinmektedir.Bu süreçte Schiff bazı ve polimerleri spor zarının lipit tabakasını difüze ederek bakteri veya mantarların enzimlerinin aktivitesi için gerekli olan serbest hidroksil grupları ile etkileşime girmektedir (Baran ve Menteş, 2015). Bu tez çalışmasında, *Pseudomonasaeruginosa* ATCC 27853,

*Escherichiacoli* ATCC 25922, *Proteusvulgaris* NRRL-B-123, *Escherichiacoli* NRRL-B-3704 Gr (-) bacteria and *Staphylococcus aureus* ATCC 25923, *Enterococcus faecalis* ATCC 29212, *Bacillus subtilis* ATCC 6633, *Listeria monocytogenes* ATCC 7644 Gr (+) türü bakteriler, sentezlenen Schiff bazı ve polimerlerinin biyolojik aktivitelerini araştırmak için testlerde kullanılmıştır. Klinik (Isenberg, 1998) ve laboratuvar enstitüsü standartlarına (Riquelme, 2015) (CLSI) göre, sentezlenen Schiff bazlarının ve bunların oksidatif polimerlerinin antimikrobiyal aktiviteleri sıvı mikrodilüsyon yöntemiyle minimum inhibisyon konsantrasyonu (MIC) için 96 kuyulu analiz yöntemiyle tarandı. Antimikrobiyal analiz sonuçları sentezlenen Schiff bazı A2 ve polimer B2-S dışındaki bileşikler için *Eaecalis* ATCC 29212 (62.5 µg/mL) bakteri türüne karşı etkili olduklarını göstermiştir. Ek olarak, yapılan test sonuçlarına göre Schiff bazı A1 ve polimer B1-S dışındaki diğer bileşikler bakteri *P. vulgaris* NRRL-B-123 (Gr -)' e karşı daha etkili olduğu, sırasıyla A2, B1, B2 ve B2-S bileşikleri için 62,5 15,625, 31,25 ve 62,5 µg/mL konsantrasyonlarında aktivite gösterdiği belirlenmiştir. Özellikle B1 ve B2 polimerlerinin *P. vulgaris* NRRL-B-123 (Gr -)'e karşı daha iyi antimikrobiyal aktivite gösterdiği açıkça söylenebilir. Tablo 3' te 31,25 ve 15,625 µg/mL gibi daha düşük konsantrasyonlarda polimerlerin aktivitelerinin iyi olduğu görülmektedir. Başka bir deyişle, B1 ve B2 gibi polimerler *P. vulgaris* NRRL-B-123 (Gr -) bakterisi barındıran yüzeyler için antibakteriyel ajanlar olarak kullanılabilir.

Tablo 3.

A1, B1, B2, B1-S ve B2-S'in Minimum İnhibitör Konsantrasyonları (MIC, µg/mL)

Mikroorganizmalar	A1	A2	B1	B2	B1-S	B2-S
<i>B. subtilis</i> ATCC 6633 (Gr +)	125	125	125	125	125	125
<i>E. faecalis</i> ATCC 29212 (Gr +)	62.5	125	62.5	62.5	62.5	125
<i>S. aureus</i> ATCC 25923 (Gr +)	125	125	125	125	62.5	125
<i>L. monocytogenes</i> ATCC 7644 (Gr +)	125	125	125	125	125	125
<i>E. coli</i> NRRL-B-3704 (Gr -)	125	250	125	250	125	125
<i>E. coli</i> ATCC 25922 (Gr -)	250	250	250	125	125	125
<i>P. aeruginosa</i> ATCC 27853 (Gr -)	250	250	125	125	125	125

<i>P. vulgaris</i> NRRL-B-123 (Gr -)	125	62.5	15.625	31.25	125	62.5
--------------------------------------	-----	------	--------	-------	-----	------

## BEŞİNCİ BÖLÜM

### SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Tez çalışmasında, öncelikli olarak A1 (3-[[[(3-hidroksi naftalen-2-il)imino]metil]benzen-1,2-diol) ve A2 (4-[[[(3-hidroksi naftalen-2-il)imino]metil]benzen-1,2,3-triol) olarak adlandırılan Schiff bazlarının sentezi gerçekleştirildi. Daha sonra  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 'insulu çözeltisi oksidan olarak kullanılarak B1 ((poli-3-[[[(3-hidroksinaftalen-2-il)imino]metil]benzen-1,2-diol) ve B2 (poli-4-[[[(3-hidroksinaftalen-2-il)imino]metil]benzen-1,2,3-triol)) olarak kısaltılan polimerler elde edildi. B1-S ve B2-S polimerleri ise iki aşamalı sentez işlemi ile Schiff bazı polimerleri (B1 ve B2) ve 3,4 dibromotiyofen(S) kullanılarak sentezlendi. Tüm sentezlenen bileşiklerin yapıları ve karakterizasyonu FT-IR, UV ve NMR ( $^1\text{H}$ - ve  $^{13}\text{C}$ -NMR) gibi teknikler kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen veriler ışığında bulgular yorumlanarak sentezlerin başarıyla gerçekleştirildiği sonucuna ulaşılmıştır.

Çalışmada sentezlenen Schiff bazları ve polimerlerin antibakteriyel özelliklerinin incelenmesinin yanı sıra, bileşiklerin yapılarında bulunan OH fonksiyonel grup sayısının bileşiklerin analiz sonuçları üzerindeki etkisinin araştırılması da amaçlanmıştır. Elde edilen antibakteriyel test sonuçlarına göre, Schiff bazı A1 ve polimer B1-S dışındaki diğer bileşikler bakteri *P. vulgaris* NRRL-B-123 (Gr -)' e karşı daha etkili olduğu, sırasıyla A2, B1, B2 ve B2-S bileşikleri için 62,5 15,625, 31,25 ve 62,5  $\mu\text{g/mL}$  konsantrasyonlarında aktivite gösterdiği belirlendi. Özellikle B1 ve B2 polimerlerinin *P. vulgaris* NRRL-B-123 (Gr -)' e karşı daha iyi antimikrobiyal aktivite gösterdiği açıkça söylenebilir.

A1, B1 ve B1-S' in SEM görüntüleri sırasıyla 100, 30, 5, 1  $\mu\text{m}$  gibi farklı boyutlardaki yapılar olarak kaydedildi. Bileşiklerin SEM görüntülerine göre Schiff bazı A1 küresel özellikli yapıdadır ve damlacıklı yüzeye sahip olduğu söylenebilir. 5  $\mu\text{m}$ ' de kuş yuvası gibi içi boş ve çalı benzeri yapılar benzetilebilir. B1 için yüzey morfolojisi heterojendir ve ayrıca içi boş bir yapıya sahiptir. B1-S' in SEM görüntüleri futbol topuna benzemektedir. A2' nin SEM görüntülerine bakıldığında ise 30 ve 10  $\mu\text{m}$  boyutlarında iğneye benzer sivri yapılar görülmektedir.

Sentezlenen bileşiklerin 800°C' deki kalıntı miktarlarına göre kararsızlığı dikkate alındığında B1-S ve B2-S dışındaki A1, A2, B1, B2 bileşiklerinin yapılarındaki -OH

gruplarının sayısı arttıkça bunların kalıntı miktarlarının azaldığı görülmektedir. B bileşikteki  $-OH$  gruplarının sayısının arttığı polimerik yapıların bozunmasının daha kolay olduğu anlamına gelir. A2 hariç diğer bileşikler için  $800^{\circ}C$ 'de yaklaşık %50 kalıntı bıraktıklarından ısıl kararlılıklarının iyi olduğu söylenebilir.



## KAYNAKÇA

- Abd-Elzaher, M. M. (2001). Spectroscopic characterization of some tetradentate Schiff bases and their complexes with nickel, copper and zinc. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 48(2), 153-158.
- Ayyagari, M. S., Marx, K. A., Tripathy, S. K., Akkara, J. A., & Kaplan, D. L. (1995). Controlled free-radical polymerization of phenol derivatives by enzyme-catalyzed reactions in organic solvents. *Macromolecules*, 28(15), 5192-5197.
- Baran, T., & Menteş, A. (2015). Cu (II) and Pd (II) complexes of water soluble O-carboxymethyl chitosan Schiff bases: Synthesis, characterization. *International journal of biological macromolecules*, 79, 542-554.
- Bilici , A., Doğan, F., Yıldırım, M., & Kaya, I. (2012). Tunable multicolor emission in oligo(4-hydroxyquinoline). *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(37), 19934–19940.
- Borisova, N. E., Reshetova, M. D., & Ustynyuk, Y. A. (2007). Metal-free methods in the synthesis of macrocyclic Schiff bases. *Chemical reviews*, 107(1), 46-79.
- Canel, C., Lopes-Cardoso, M. I., Whitmer, S., van der Fits, L., Pasquali, G., van der Heijden, R., ... & Verpoorte, R. (1998). Effects of over-expression of strictosidine synthase and tryptophan decarboxylase on alkaloid production by cell cultures of *Catharanthus roseus*. *Planta*, 205, 414-419.
- Ceramella, J., Iacopetta, D., Catalano, A., Cirillo, F., Lappano, R., & Sinicropi, M. S. (2022). A review on the antimicrobial activity of schiff bases: Data collection and recent studies. *Antibiotics*, 11(2), 191.
- Chohan, Z. H., & Praveen, M. (2001). Synthesis, characterization, coordination and antibacterial properties of novel asymmetric 1, 1'-disubstituted ferrocene derived Schiff base ligands and their Co (II), Cu (II) Ni (II) and Zn (II) complexes. *Applied organometallic chemistry*, 15(7), 617-625.
- Costamagna, J. U. A. N., Vargas, J. U. A. N., Latorre, R., Alvarado, A., & Mena, G. (1992). Coordination compounds of copper, nickel and iron with Schiff bases



- derived from hydroxynaphthaldehydes and salicylaldehydes. *Coordination Chemistry Reviews*, 119, 67-88.
- Çakran, H. S., & Demetgöl, C. (2022). Asimetrik Schiff bazı ve geçiş metal komplekslerinin sentezi ve karakterizasyonu. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 12(3), 1743-1757.
- Demetgöl, C., Karakaplan, M., Serin, S., & Dıđrak, M. (2009). Synthesis, characterization, and biological properties of Ni(II), Co(II), and Cu(II) complexes of Schiff bases derived from 4- aminobenzylamine. *Journal of Coordination Chemistry*, 62, 3544-355.
- Demiral, M. A., Aydin, M., & Yorulmaz, A. (2005). Effect of salinity on growth chemical composition and antioxidative enzyme activity of two malting barley (*Hordeum vulgare* L.) cultivars. *Turkish Journal of Biology*, 29(2), 117-123.
- Doherty, S., Errington, R.J., Housley, N., Ridland, J., Clegg, W., & Elsegood, M.R.J. (1998). N-Alkoxy- b- ketoiminate complexes of group 4 and 5: Synthesis and characterization of the complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*, 18, 1018.
- Duman, H. (2007). Fenantrolin türevi bir schiff bazı ve geçiş metal komplekslerinin sentezi spektroskopik ve termal analizi. Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Edwards, M. A., Manly, P., & Tobias, M. A. (1996). The Zoological Society of London, 1-747.
- Erturk, A. G. (2020). Synthesis, structural identifications of bioactive two novel Schiff bases. *Journal of Molecular Structure*, 1202, 127299.
- Fessender, R. J., & Fessender, J. S. (1992). *Organik Kimya*, Güneş Kitabevi (çeviri editörü: Uyar, T.), Dördüncü Baskı, Ankara, Türkiye, 115-151.
- Grigoras, M., & Catanescu, C. O. (2004). Imine oligomers and polymers. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44(2), 131-173.
- Hillenkamp, F., Karas, M., Beavis, R. C., & Chait, B. T. (1991). Matrix-assisted laser desorption/ionization mass spectrometry of biopolymers. *Analytical chemistry*, 63(24), 1193A-1203A.

- Holla, B. S., Veerendra, B., Shivananda, M. K., & Poojary, B. (2003). Synthesis characterization and anticancer activity studies on some Mannich bases derived from 1, 2, 4-triazoles. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 38(7-8), 759-767.
- Hornback, M. L., & Roop, R. M. (2006). The *Brucella abortus* xthA-1 gene product participates in base excision repair and resistance to oxidative killing but is not required for wild-type virulence in the mouse model. *Journal of bacteriology*, 188(4), 1295-1300.
- Isenberg, H. D. (1998). *Essential procedures for clinical microbiology* (pp. 216-221). Washington, DC: ASM press.
- Iwahara, K., Honda, Y., Watanabe, T., & Kuwahara, M. (2000). Polymerization of guaiacol by lignin-degrading manganese peroxidase from *Bjerkandera adusta* in aqueous organic solvents. *Applied microbiology and biotechnology*, 54(1), 104-111.
- Jacobsen, S. E., Monteros, C., Christiansen, J. L., Bravo, L. A., Corcuera, L. J., & Mujica A. (2005). Plant responses of quinoa (*Chenopodium quinoa* Willd.) to frost at various phenological stages. *European Journal of Agronomy*, 22, 131-139.
- Karas, M., Bachman, D., Bahr, U., & Hillenkamp, F. (1987). Matrix-assisted ultraviolet laser desorption of non-volatile compounds. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 78, 53-68.
- Kaushik, P., Dowling, K., McKnight, S., Barrow, C. J., Wang, B., & Adhikari, B. (2016). Preparation, characterization and functional properties of flax seed protein isolate. *Food chemistry*, 197, 212-220.
- Kaya, E., Erdoğan, E., Bursal, E., & Canpolat, E. (2021). Synthesis, characterization, optical, morphological, and antioxidant properties of oligo (2-ethoxy-6-(((2-hydroxyphenyl) imino) methyl) phenol) obtained by oxidative polycondensation. *Iranian Polymer Journal*, 30(3), 285-295.
- Koç, O. N., & Lazarus, H. M. (2001). Mesenchymal stem cells: heading into the clinic. *Bone marrow transplantation*, 27(3), 235-239.
- Kocaeren, A. A. (2015). Electrochemical synthesis and electrochromic application of a novel polymer based on carbazole. *Organic Electronics*, 24, 219-226.

- Kocaeren, A. A. (2016). Synthesis and characterization of novel polymers based on carbazole with NaOCl and FeCl<sub>3</sub> oxidants. *Iranian Polymer Journal*, 25, 15-24.
- Martell, A. E., Belford, R. L., & Calvin, M. (1958). Influence of fluorine substitution on the properties of metal chelate compounds—II copper (II) chelates of tetradentate ligands. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 5(3), 170-181.
- Mighani, H. (2020). Schiff Base polymers: synthesis and characterization. *Journal of Polymer Research*, 27(6), 1-18.
- Mohamed, G.G., Omar, M.M., & Hindy, A.M. (2006). Metal complexes of Schiff bases: preparation, characterization, and biological activity. *Turkish Journal of Chemistry*, 30, 361-382.
- Montoudo, G., Montaudo, M. S., Puglisi, C., Samperi, F., Spassky, N., LeBorgne, A., & Wisniewski, M. (1996). Evidence for ester-exchange reactions and cyclic oligomer formation in the ring-opening polymerization of lactide with aluminum complex initiators. *Macromolecules*, 29(20), 6461-6465.
- Özbülül, A., Mart, H., Tunçel, M., & Serin, S. (2006). A new soluble Schiff base polymer with a double azomethine group synthesized by oxidative polycondensation. *Designed monomers and polymers*, 9(2), 169-179.
- Panda, L., & Duarte-Sierra, A. (2022). Recent Advancements in enhancing antimicrobial activity of plant-derived polyphenols by biochemical means. *Horticulturae*, 8(5), 401 (1 of 19).
- Pandeya, S. N., Sriram, D., Nath, G., & DeClercq, E. (1999). Synthesis, antibacterial, antifungal and anti-HIV activities of Schiff and Mannich bases derived from isatin derivatives and N-[4-(4'-chlorophenyl) thiazol-2-yl] thiosemicarbazide. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 9(1), 25-31.
- Pfeiffer, H. H. (1951). Polarisationsoptische Untersuchungen am Spindelapparat mitotischer Zellen. *Cytologia*, 16(2), 194-200.
- Riquelme, N., Von Lücken, C., & Baran, B. (2015). Performance metrics in multi-objective optimization. In 2015 Latin American computing conference (CLEI) (pp. 1-11). IEEE.

- Schiff, H. (1869). Untersuchungen über salicinderivate. Justus Liebigs Annalen der Chemie, 150(2), 193-200.
- Schmidt, H. D., & Duman, R. S. (2007). The role of neurotrophic factors in adult hippocampal neurogenesis, antidepressant treatments and animal models of depressive-like behavior. Behavioural pharmacology, 18(5-6), 391-418.
- Selvi, C., & Nartop, D. (2012). Novel polymer anchored Cr (III) Schiff base complexes: Synthesis, characterization and antimicrobial properties. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 95, 165-171.
- Srivastava, P., Edwards, D. R., Daniel, T. C., Moore Jr, P. A., & Costello, T. A. (1996). Performance of vegetative filter strips with varying pollutant source and filter strip lengths. Transactions of the ASAE, 39(6), 2231-2239.
- Sun, Q. P., & Li, Z. Q. (2002). Phase transformation in superelastic NiTi polycrystalline micro-tubes under tension and torsion—from localization to homogeneous deformation. International Journal of Solids and Structures, 39(13-14), 3797-3809.
- Şenol, D. (2017). Elektron salıcı ve electron çekici grup içeren Schiff bazı polimer boyaların sentez ve karakterizasyonu. Hacettepe Journal of Biology and Chemistry, 45(1), 67-80.
- Thaker, A. M., & Anjaria, J. V. (1986). Antimicrobial and infected wound healing response of some traditional drugs. Indian Journal of Pharmacology, 18(3), 171-174.
- Turan, N., Kaya, E., Gündüz, B., Çolak, N., & Körkoca, H. (2012). Synthesis, characterization of poly (E)-3-amino-4-((3-bromophenyl) diazenyl)-1H-pyrazol-5-ol: investigation of antibacterial activity, fluorescence, and optical properties. Fibers and Polymers, 13(4), 415-424.
- Uysul, A., Kurt, Ş., Soylu, S., Soylu, E. M., & Kara, M. (2019). Yaprağı yenen sebzelerdeki mikroorganizma türlerinin MALDI-TOF MS (Matris Destekli Lazer Desorpsiyon / İyonizasyon Uçuş Süresi Kütle Spektrometresi) tekniği kullanılarak tanınması. Yüzüncü Yıl University Journal of Agricultural Sciences, 29(4), 595-603.
- Yardan, A. (2010). Çok dişli Schiff bazlarının sentezi ve bazı geçiş metalleri (M= Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ve Cu<sup>2+</sup>) ile yaptığı koordinasyon bileşiklerinin hazırlanması, yapılarının

aydınlatılması ve termal davranışlarının incelenmesi.Balıkesir Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Balıkesir.

Yılmaz Baran, N., Demir, H. Ö., Kostekçi, S., & Sacak, M. (2015). Poly-2-[(4 methylbenzylidene) amino] phenol: Investigation of thermal degradation and antimicrobial properties. Journal of Applied Polymer Science, 132(14), n/a-n/a.

Yorulmaz, E. (2005). Schiff bazlarının termal yöntemlerle incelenmesi. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi,Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.



