



TÜRKİYE BİLİMSEL VE
TEKNİK ARAŞTIRMA KURUMU

THE SCIENTIFIC AND TECHNICAL
RESEARCH COUNCIL OF TURKEY

SCHIFF BAZI SÜBSTİTÜENTLİ OLİGOFENOLLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

2004-173

PROJE NO : TBAG-2009 (101T020)

Temel Bilimler Araştırma Grubu
Basic Sciences Research Grant Committee

**SCHIFF BAZI SÜBSTİTÜENTLİ OLİGOFENOLLERİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

2004-173

PROJE NO : TBAG-2009 (101T020)

**Doç.Dr. İsmet KAYA
Prof.Dr. Eyüp ÖZDEMİR
Arş.Gör. Dilek ŞENOL
Arş.Gör. Sermet KOYUNCU**

**EYLÜL 2003
ÇANAKKALE**

ÖZET

Bu çalışmada, 2-aminofenol, 3-aminofenol, 4-aminofenol ile benzaldehit'in reaksiyonundan Schiff bazları elde edildi. Daha sonra oligo fenollerle NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijenin oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve onların ürünleri incelendi. Schiff bazı süstitüentli oligo fenoller alkali ortamda 50-100°C arasında 2-aminofenol, 3-aminofenol, 4-aminofenol ile benzaldehit'in oksidatif polikondenzasyonundan sentezlendi. Sentezlenmiş ürünlerin yapıları element analizi, FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR ve UV-Vis spektrumlarındaki verilerinden faydalanarak belirlendi. O-2-HFBA-I, O-2-HFBA-II, O-3-HFBA ve O-4-HFBA'nın büyüklükçe ayırma kromatografisi analizleri (SEC) göre, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidispersite indeksi (PDI) değerleri sırasıyla 2166 g mol⁻¹, 2591 g mol⁻¹, 1,196; 1736 g mol⁻¹, 2509 g mol⁻¹, 1,445; 2372 g mol⁻¹, 4722 g mol⁻¹, 1,990 ve 2155 g mol⁻¹, 4164 g mol⁻¹ ve 1,737 olarak bulundu. Ayrıca, DTA ve TG analizleri oligo-2-hidroksifenilbenzaldimin (O-2-HPBA), oligo-3-hidroksifenilbenzaldimin (O-3-HPBA) ve oligo-4-hidroksifenilbenzaldimin (O-4-HPBA) thermo-oksidatif bozunmaya karşı kararlı olduklarını gösterdi. O-2-HPBA, O-3-HPBA ve O-4-HPBA'nın 1000°C'deki kütle kayıpları sırasıyla %93,63, %59,46 ve %95,87 olarak bulundu. Buna ilaveten, epoksi-oligomer blend karışımlarının termal özellikleri incelendi. Epoksi-oligomer blend karışımının 1000°C'deki kütle kaybı %55 olarak bulundu.

Anahtar Sözcükler: Schiff bazı süstitüentli oligo fenoller, sentez ve karakterizasyon, SEC, DTA-TG.

ABSTRACT

In this study, Schiff bases were obtained with the reaction of 2-aminophenol, 3-aminophenol and 4-aminophenol with benzaldehyde. Then, oxidative polycondensation reaction conditions of oligophenols with air oxygen, H_2O_2 , NaOCl and their products were examined. Oligophenols with Schiff base substitue were synthesized from the oxidative polycondensation of 2-aminophenol, 3-aminophenol, 4-aminophenol with benzaldehyde in the alkaline medium between 50-100°C. The structures of the products were determined using data obtained from element analysis, FT-IR, $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and UV-Vis spectra. According to the size exclusion chromatography (SEC) analyses, the number average molecular weight (M_n), weight average molecular weight (M_w) and polydispersity index (PDI) values of O-2-HPBA-I, O-2-HPBA-II, O-3-HPBA and O-4-HPBA were found to be 2166 g mol $^{-1}$, 2591 g mol $^{-1}$ and 1.196; 1736 g mol $^{-1}$, 2509 g mol $^{-1}$ and 1.445; 2372 g mol $^{-1}$, 4722 g mol $^{-1}$ and 1.990 and 2155 g mol $^{-1}$, 4164 g mol $^{-1}$ and 1.737, respectively. Also, DTA and TG analyses were shown to be stable of oligo-2-hydroxyphenylbenzaldimine (O-2-HPBA), oligo-3-hydroxyphenylbenzaldimine (O-3-HPBA) and oligo-4-hydroxyphenylbenzaldimine (O-4-HPBA) against thermo-oxidative decomposition. The weight loss of O-2-HPBA, O-3-HPBA and O-4-HPBA were found to be 93.63%, 59.46% and 95.87% at 1000°C, respectively. Besides, thermal properties of epoxy-oligomer blend mixtures were studied. The weight loss of epoxy-oligomer blend mixture was found to be 55% at 1000°C.

Keywords: Oligophenols with Schiff bazi substitue, synthesis and characterization, SEC, DTA-TG.

SİMGELER VE KISALTMALAR

<u>Simge</u>	<u>Açıklama</u>
2-HFBA	2-Hidroksifenilbenzaldimin
3-HFBA	3-Hidroksifenilbenzaldimin
4-HFBA	4-Hidroksifenilbenzaldimin
O-2-HFBA	Oligo-2-Hidroksifenilbenzaldimin
O-3-HFBA	Oligo-3-Hidroksifenilbenzaldimin
O-4-HFBA	Oligo-4-Hidroksifenilbenzaldimin
DMF	Dimetilformamid
THF	Tetrahidrofuran
DMSO	Dimetilsülfoksit
H ₂ O ₂	Hidrojen Peroksit
NaOCl	Sodyum Hipoklorit
FT-IR	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
UV-Vis	Ultraviole Görünür Bölge Spektroskopisi
TG	Termogravimetrik Analiz
DTA	Diferansiyel Termal Analiz
NMR	Nükleer Manyetik Rezonans
SEC	Büyükölçek Ayırma Kromatografisi
M _n	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M _w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo No	Tablo Adı	Sayfa No
Tablo 3.1.1	2-Hidroksifenilbenzaldimin (2-HFBA)'in bazik ortamda Hava O ₂ ile oksidatif polikondenzasyonu	22
Tablo 3.1.2	2-Hidroksifenilbenzaldimin (2-HFBA)'in bazik ortamda NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu.....	23
Tablo 3.1.3	3- Hidroksifenilbenzaldimin (3-HFBA)'in bazik ortamda Hava O ₂ ile oksidatif polikondenzasyonu.....	24
Tablo 3.1.4	3-Hidroksifenilbenzaldiminin (3-HFBA)'in bazik ortamda NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu.....	25
Tablo 3.1.5	3-Hidroksifenilbenzaldimin (3-HFBA)'in bazik ortamda H ₂ O ₂ ile oksidatif polikondenzasyonu.....	26
Tablo 3.1.6	4-Hidroksifenilbenzaldimin (4-HFBA)'in bazik ortamda Hava O ₂ ile oksidatif polikondenzasyonu.....	27
Tablo 3.1.7	4-Hidroksifenilbenzaldimin (4-HFBA)'in bazik ortamda NaOCl ile oksidatif poli kondenzasyonu.....	28
Tablo 3.1.8	4-Hidroksifenilbenzaldimin (4-HFBA)'in bazik ortamda H ₂ O ₂ ile oksidatif poli kondenzasyonu.....	29
Tablo 3.2.3.1.	O-2-HFBA'nın ¹ H-NMR spektrumu verileri.....	36
Tablo 3.2.3.2.	O-3-HFBA'nın ¹ H-NMR spektrumu verileri.....	37
Tablo 3.2.3.3.	O-4-HFBA'nın ¹ H-NMR spektrumu verileri.....	39

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil No	Şekil Adı	Sayfa No
Şekil 3.2.1.1.	2-HFBA'nın UV-Vis Spektrumu.....	30
Şekil 3.2.1.2.	O-2-HFBA'nın UV-Vis Spektrumu.....	30
Şekil 3.2.1.3.	3-HFBA'nın UV-Vis Spektrumu.....	31
Şekil 3.2.1.4.	O-3-HFBA'nın UV-Vis Spektrumu.....	31
Şekil 3.2.1.5.	4-HFBA'nın UV-Vis Spektrumu.....	32
Şekil 3.2.1.6.	O-4-HFBA'nın UV-Vis Spektrumu.....	32
Şekil 3.2.2.1.	2-HFBA'nın FT-IR Spektrumu.....	33
Şekil 3.2.2.2.	O-2-HFBA'nın FT-IR Spektrumu.....	33
Şekil 3.2.2.3.	3-HFBA'nın FT-IR Spektrumu.....	34
Şekil 3.2.2.4.	O-3-HFBA'nın FT-IR Spektrumu.....	34
Şekil 3.2.2.5.	4-HFBA'nın FT-IR Spektrumu.....	35
Şekil 3.2.2.6.	O-4-HFBA'nın FT-IR Spektrumu.....	35
Şekil 3.2.3.1.a	O-2-HFBA'nın ¹ H-NMR Spektrumu (0-13 ppm).....	36
Şekil 3.2.3.1.b	O-2-HFBA'nın ¹ H-NMR Spektrumu (5-11 ppm).....	37
Şekil 3.2.3.2.a	O-3-HFBA'nın ¹ H-NMR Spektrumu (0-13 ppm).....	38
Şekil 3.2.3.2.b	O-3-HFBA'nın ¹ H-NMR Spektrumu (5-11 ppm).....	38
Şekil 3.2.3.3.a	O-4-HFBA'nın ¹ H-NMR Spektrumu (0-13 ppm).....	39
Şekil 3.2.3.3.b	O-4-HFBA'nın ¹ H-NMR Spektrumu (5-11 ppm).....	40
Şekil 3.3.1.	O-2-HFBA'nın DTA ve TG eğrisi.....	41
Şekil 3.3.2.	O-3-HFBA'nın DTA ve TG eğrisi.....	42
Şekil 3.3.3.	O-4-HFBA'nın DTA ve TG eğrisi.....	43
Şekil 3.4.1.	2-HFBA'nın başlatıcı olarak (a) Hava O ₂ , (b) NaOCl kullanılmasıyla elde edilen oligomerlerinin MKD eğrileri.....	43
Şekil 3.4.2.	3-HFBA'nın başlatıcı olarak (a) Hava O ₂ , (b) NaOCl, (c) H ₂ O ₂ kullanılmasıyla elde edilen oligomerlerin MKD eğrileri.....	44
Şekil 3.4.3.	4-HFBA'nın başlatıcı olarak (a) Hava O ₂ , (b) NaOCl, (c) H ₂ O ₂ kullanılmasıyla elde edilen oligomerlerin MKD eğrileri.....	44
Şekil 3.5.1.	Epoksi reçinesi oligofenol blend karışımının TG ve DTA eğrisi...	45

İÇİNDEKİLER

Konu Başlığı	Sayfa No
ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
SİMGELER ve KISALTMALAR.....	III
TABLolar DİZİNİ.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	V
İÇİNDEKİLER.....	VI
1. GİRİŞ.....	1
1.1. SCHİFF BAZLARININ ÖZELLİKLERİ ve UYGULAMA ALANLARI.....	2
1.1.1. Schiff Bazlarının Kararlılıkları.....	4
1.1.2. Schiff Bazlarının Tautomerleşmesi.....	7
1.1.3. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı.....	7
1.1.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri.....	7
1.2. SCHİFF BAZI POLİMERLERİ.....	9
1.3. OKSİDATİF POLİKONDENZASYON REAKSİYONU ve SCHİFF BAZI SÜBSTİTÜENTLİ OLİGOFENOLLER.....	11
1.3.1. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Temel Özellikleri.....	11
1.3.2. Schiff Bazı Sübstitüentli Oligofenoller.....	14
2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	19
2.1. Schiff Bazı Sübstitüentli Oligofenollerin Sentezi.....	19
2.1.1. 2-, 3- ve 4-Hidroksifenilbenzaldimin'in Sentezi.....	19
2.1.2. 2-, 3- ve 4-Hidroksifenilbenzaldimin'in Hava O ₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	19
2.1.3. 2-, 3- ve 4 -Hidroksifenilbenzaldimin'in NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	20
2.1.4. 2-, 3- ve 4-Hidroksifenilbenzaldimin'in H ₂ O ₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	20
2.1.5. Epoksi Reçinesi Oligofenol Blend Karışımlarının Hazırlanması.....	21

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	22
3.1. Hidroksifenilbenzaldiminlerin Oksidatif Polikondenzasyonu	22
3.1.1. 2-Hidroksifenilbenzaldimin (2-HFBA)'in Hava O ₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	22
3.1.2. 2-Hidroksifenilbenzaldimin (2-HFBA)'in NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	22
3.1.3. 3-Hidroksifenilbenzaldimin (3-HFBA)'in Hava O ₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	23
3.1.4. 3-Hidroksifenilbenzaldimin (3-HFBA)'in NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	24
3.1.5. 3-Hidroksifenilbenzaldimin (3-HFBA)'in H ₂ O ₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	25
3.1.6. 4-Hidroksifenilbenzaldimin (4-HFBA)'in Hava O ₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	26
3.1.7. 4-Hidroksifenilbenzaldimin (4-HFBA)'in NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	27
3.1.8. 4-Hidroksifenilbenzaldimin (4-HFBA)'in H ₂ O ₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu.....	28
3.2. SENTEZLENEN MADDELERİN YAPI ANALİZLERİ.....	30
3.2.1. 2-, 3- ve 4 -Hidroksifenilbenzaldimin ve oligomerlerinin UV-Vis Spektrumları.....	30
3.2.2. 2-,3- ve 4 -Hidroksifenilbenzaldimin ve oligomerlerinin FT-IR Spektrumları.....	32
3.2.3. 2-, 3- ve 4 -Hidroksifenilbenzaldimin ve Oligomerlerinin ¹ H-NMR Spektrumları.....	36
3.3. OLİGO-2-,3- ve 4-HİDROKSİFENİLBENZALDİMİN'in TERMAL ANALİZLERİ.....	40
3.3.1. O-2-HFBA'nın DTA ve TG Analizleri.....	40
3.3.2 O-3-HFBA'nın DTA ve TG Analizleri.....	41
3.3.3 O-4-HFBA'nın DTA ve TG Analizleri.....	42
3.4. Oligo-2-,3- ve 4 -Hidroksifenilbenzaldimin'in SEC Analizleri.....	43
3.5. Epoksi Reçinesi Oligofenol Blend Karışımlarının Termal Analizi	45

4. SONUÇ.....	46
5. REFERANSLAR.....	47

1. GİRİŞ

İnsanoğlu, yüzyıllardır yeni ve geliştirilmiş özellikleri bulunan malzemelerin hayali ve özlemi içindedir. Bu malzemelerin, çelikten daha hafif ve dayanıklı olması; gerektiğinde bakırdan çok daha iyi iletkenlik göstermesi beklenmektedir. Yirmi birinci yüzyıla girdiğimiz bu yıllarda, böyle “harika” bir malzemenin yine de bazı kusurlarının bulunabileceği, halen uygulanan bazı örneklerden anlaşılmaktadır. Bu harika malzemeler polimerlerden oluşmaktadır.

Polimer kimyasının gelişmesinin en önemli nedenlerinden biri reaktif (reaksiyona giren) polimer ve oligomerlerin kullanım sahasının geniş olmasıdır. Bu tür polimerlerden biri olan polifenoller, oligofenoller ve onların Schiff bazı süstitüentli ürünleri birçok sanayi alanında geniş çaplı kullanılmaktadır. Polifenoller başlıca uzay ve uçak sanayi, roket teknolojisi, elektroniğin gelişmesi alanlarında kullanıldığı gibi, bağlayıcı, tutkal, boya, cam, grafit ve polimer plastiklere karşı da kullanımları mümkündür. Polifeoller, oligofenoller ve bunların Schiff bazı süstitüentli ürünleri, plazmaya, gama ışınlarına, radyasyona, yüksek sıcaklığa dayanıklılık, anti-statik vs. gibi özelliklerinden dolayı endüstride geniş çaplı kullanılmaktadır. Bu yönde 1960’lı yıllardan itibaren yürütülen düzenli araştırmalar, konjuge bağlı oligo ve polifenollerle onların çeşitli türevlerinin sentezlenmesi, sentez yöntemlerinin araştırılması ve teknolojilerin hazırlanması sonucunda farklı uygulama alanlarının bulunması, yıllardan beri pek çok araştırmacının dikkatini çekmiştir.

Poli ve oligofenollerin konjuge bağlı üyelerinin önemli özellikleri olmasına rağmen, bunların azometin ($-HC=N-$) grupları içeren üyelerinin katalizör, kompleks oluşturuvcu ve antimikrobiyal özellik göstermesi gibi önemli niteliklere sahip oldukları günümüzde bilinmektedir. Schiff bazı süstitüentli oligofenoller ve onların türevleri; etkin katalizörler, yarı-iletkenler, sıcaklığa dayanıklı bileşikler ve yeni metal-polimer komplekslerinin oluşumu gibi, birçok bilimsel ve teknik problemlerin çözümünde uygun maddeler olarak kullanılmaktadır. Bunlar göz önüne alındığında bu çalışmanın amaçlarını;

I. Yapısında azometin grupları bulunduran bazı oligofenollerin sentezi ve özelliklerinin incelenmesi,

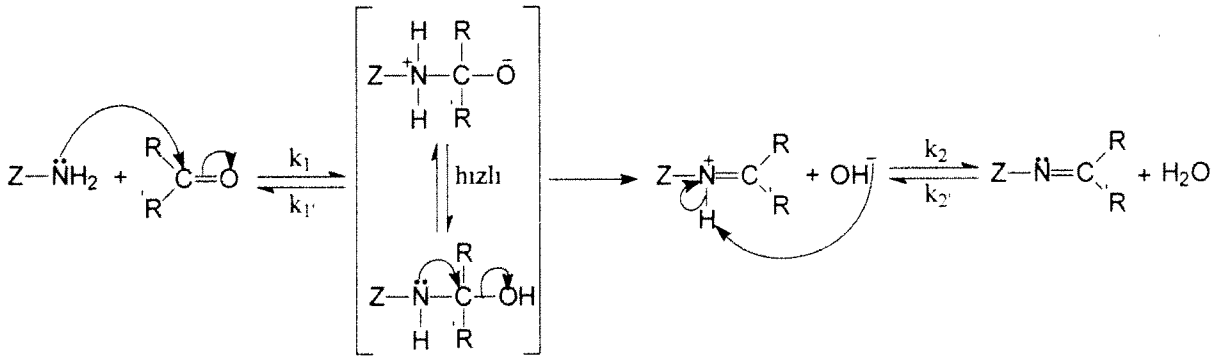
II. Yapısında azometin grupları bulunduran bazı oligofenollerin hava oksijeni, sodyum hipoklorit ve hidrojen peroksit varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu ile sentez şartlarının belirlenmesi olarak belirtebiliriz.

1. 1. SCHİFF BAZLARININ ÖZELLİKLERİ ve UYGULAMA ALANLARI

Primer aminlerle karbonil bileşiklerinin (aldehit ve ketonların) kondensasyonu ile ilk kez 1864'de SCHİFF tarafından elde edilen ve o zamandan beri "Schiff Bazları" adı ile bilinen azometin bileşiklerinin oluşum mekanizmaları ve kompleks oluşturma özellikleri literatürde detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Nitekim Salisilaldehit'in stokiyometrik orandan biraz fazla alınan herhangi bir alifatik primer aminle alkolü veya sulu alkolü ortamda az miktardaki sodyum hidroksit veya sodyum asetat varlığında geçiş metali iyonlarıyla geri soğutucu altında ısıtılması sonucu N-Alkil Salisilaldiminler'in metal kompleksleri yine ilk kez SCHİFF tarafından elde edilmiştir.

Schiff bazlarının reaksiyonu başlıca iki kademede gerçekleşir. Birinci kademede, primer aminle karbonil grubunun kondenzasyonu ile bir karbonil amin ara bileşiği meydana gelir. İkinci kademede ise karbonil amin ara bileşiğinin dehidrasyonu sonucunda Schiff bazı oluşur.



Bu mekanizma, hidrazonların ($>C=N-NH_2$), semikarbazonların ($>C=N-NH-CO-NH_2$) ve oksimlerin ($>C=N-OH$) oluşum mekanizmalarının benzeridir. Ancak fark oksimlerin, hidrazonların ve semikarbazonların aksine, Schiff bazlarının hidrolize yatkın olmaları; yani dehidrasyon kademesinin hız belirleyen adım olarak ortaya çıkmasıdır. Bu mekanizmaya göre reaksiyon kinetiğini şöyle ifade edebiliriz:

Karbinolamin ara ürününün konsantrasyonunun dengede kalacağı kabul edilerek, yani;

$$\frac{d[\text{karbinolamin}]^*}{dt} = 0 \text{ alınırsa,}$$

$$\frac{d[\text{karbinolamin}]^*}{dt} = k_1 [\text{Amin}][\text{karbonil}] - (k_1 + k_2)[\text{karbinolamin}]^* + k_2' [\text{Schiff bazı}] = 0$$

$$[\text{karbinolamin}]^* = \frac{k_1[\text{Amin}][\text{karbonil}] + k_2'[\text{Schiff bazı}]}{k_1 + k_2}$$

şeklinde olur.

Diğer taraftan;

$$\frac{d[\text{Schiff bazı}]}{dt} = k_2[\text{karbinolamin}]^* - k_2'[\text{Schiff bazı}]$$

olduğundan;

$$\frac{d[\text{Schiff bazı}]}{dt} = k_2 \frac{k_1[\text{Amin}][\text{karbonil}] + k_2'[\text{Schiff bazı}]}{k_1 + k_2} - k_2'[\text{Schiff bazı}]$$

olarak bulunur. Zayıf bazik bir ortamda $k_2' \ll 1$ alınabileceğinden,

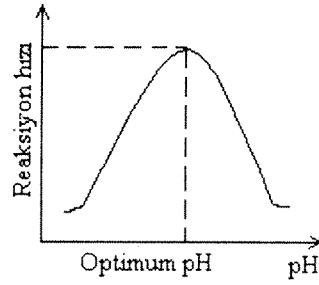
$$\frac{d[\text{Schiff bazı}]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1 + k_2} [\text{Amin}][\text{karbonil}]$$

elde edilir. Şu halde, zayıf bazik ortamda gözlenen hız sabiti;

$$K_a = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_1 + k_2} \text{ olmalıdır.}$$

Reaksiyonun denge sabiti (K) incelendiği zaman, büyük değerler aldığı gözlenir. Bu da reaksiyonun ürünler yönünde ilerlediğini gösterir.

Bu tip kondenzasyonlarda hıza pH'nın önemli etkileri olduğu gözlenmiştir. Reaksiyonda karbonil bileşiği elektrofil (karbokasyon), amonyak türevi ise nükleofildir. Reaksiyon hızı-pH grafiği çizildiğinde bir çan eğrisi elde edilir. Maksimumun seçilen reaktife göre bu çan eğrisinde değiştiği gözlenir. Bu da her reaktif için belirli bir optimum pH değeri olduğunu gösterir.



Örneğin, fenilhidrazin için optimum pH, 4'tür.

Reaksiyon hızını, asidik ve bazik ortamlar içinde incelersek; asidik ortamda proton, karbonil grubunun oksijenine bağlanarak elektrofilik etkinliğini artırır, diğer taraftan reaktifin azotuna bağlanarak $H_3N^+—Z$ oluşturduğu ortaklanmamış elektron çiftlerini bloke eder ve nükleofilik etkinliğini azaltır. Bazik ortamda ise OH^- karbonile katılarak elektrofilik gücün azalmasına sebep olur. Ayrıca nötral ortamda bile reaktifin azotuna bağlanabilen protonu tutarak nükleofilik gücün artmasına neden olur.

İşte reaksiyon üzerindeki asit ve bazların bu zıt etkileri nedeniyle konsantre asidik veya bazik ortamlarda reaksiyon yürümez ve optimum pH ortaya çıkar. Bu nedenle, karbonil kondenzasyonları kullanılan reaktife göre belirlenen ve tamponlaşan ortamlarda yapılır.

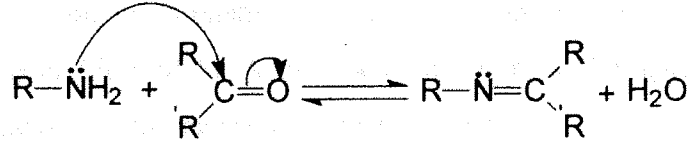
1.1.1. Schiff Bazlarının Kararlılıkları

Yüklü ve yüksüz grupların meydana getirdiği ligandlar, merkez atomuna donör atomlarla bağlanarak koordinasyon bileşiklerini meydana getirirler. Ligandlar, bir donör atomu ile bağlanabildikleri gibi iki veya daha çok donör atom ile de bağlanabilirler. Bu tür ligandlara, iki, üç ve dört dişli ligandlar denir. Koordinasyon kimyasında ligand olarak azometin bağına komşu, orto pozisyonunda $-OH$, $-SH$, $-NH_2$ gibi gruplar bulunduran Schiff bazları kullanılır.

Schiff bazları ilk defa 1930'lu yıllarda Pfeiffer tarafından ligand olarak kullanılmışlardır. Pfeiffer çalışmalarında çoğunlukla *o*-hidroksi aromatik aldehytlerle çeşitli primer aminleri alkol ortamında reaksiyona sokarak Schiff bazı ligandlarını elde etmiştir. Bu ligandları metal tuzları ile reaksiyona sokarak pek çok geçiş metali için Schiff bazı kompleksleri hazırlamıştır (Salman, 1991).

Azot atomunda elektronegatif bir sübstitüent bulunduğu takdirde, azometin bileşiğinin stabilitesi artmaktadır. Örneğin; azot atomunda $-OH$ taşıyan oksimler, $-NH$ taşıyan fenilhidrazon ve semikarbazonlar, azot atomunda alkil veya aril sübstitüenti taşıyan Schiff bazlarına göre hidrolize karşı daha çok dayanıklıdır.

Karbonil bileşikleriyle, primer aminlerin kondenzasyonundan oluşan, N-alkil veya aril süstitüe imin yapısındaki Schiff bazları hidrolize karşı pek dayanıklı değildir. Özellikle düşük pH aralıklarında kendisini meydana getiren karbonil ve amin bileşiklerine ayrılırlar.



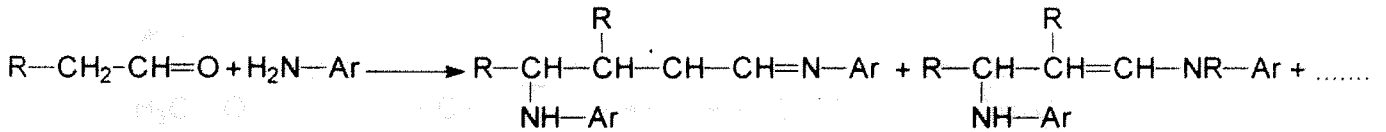
Reaksiyon iki yönlüdür ve denge genel olarak hissedilir bir hızla gerçekleşir. Reaksiyon, azot atomunda en az bir tane çiftleşmemiş elektron içeren elektronegatif atom bulunan aminlerle (örneğin hidroksilamin, semikarbazid veya hidrazinle) yapıldığı takdirde, tam olarak tamamlanır. Bu durumda reaksiyon ürünü kolay hidrolize uğramadığından yüksek verimle izole edilebilir.

Hidrolize yatkın olmalarından dolayı, Schiff bazlarının elde edilmesinde susuz ortamda çalışılır ve reaksiyonda meydana gelen su, azeotrop karışım oluşturan bir çözücü ile uzaklaştırılır. Di-aril ve alkil-aril ketonlardan Schiff bazı elde edilirken reaksiyon suyunun uzaklaştırılması gerekli olduğu halde, aldehitlerden ve di-alkil ketonlardan Schiff bazı eldesinde gerekli değildir. Buradan di-aril ve alkil-aril ketiminlerin hidrolize karşı aldiminlerden ve di-alkil ketiminlerden daha az dayanıklı oldukları sonucuna varılır. Aromatik aldehitler düşük sıcaklıkta ve uygun bir çözücü ortamında aminlerle reaksiyona girerler.

Aromatik aldehitlerin aromatik aminlerle kondenzasyonu, para pozisyonunda elektron çekici bir süstitüentin aldehitte bulunması halinde reaksiyon hızının arttığı, aminde bulunması halinde ise, reaksiyon hızının azaldığı anlaşılmıştır.

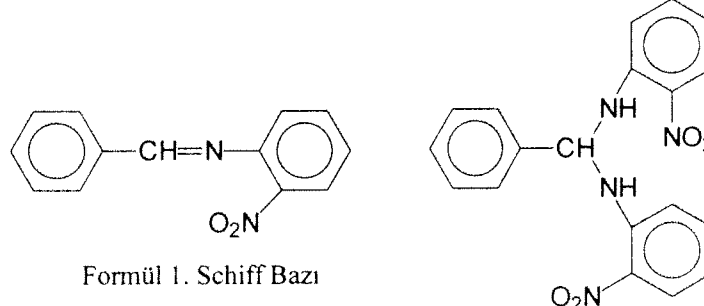
Ketonlardan, özellikle aromatik ketonlardan, Schiff bazı elde edebilmek için yüksek sıcaklık, uzun reaksiyon süresi ve katalizör gereklidir. Ayrıca reaksiyon suyunun uzaklaştırılması ve uygun çözücü seçimi sorunları ortaya çıkar.

Primer aldehitlerden türeyen ve $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{N}-$ grubu taşıyan Schiff bazları kolaylıkla aldol tipi kondenzasyon yaparlar ve reaksiyon ürünleri olarak polimerler oluşur. Reaksiyon dimer veya trimer basamağında durdurulabilir.

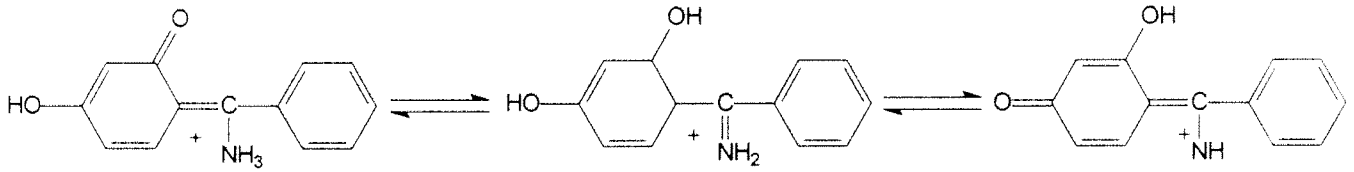


Ultraviyole ışığın aldehitlerden Schiff bazı sentezinde katalizör görevi gördüğü anlaşılmıştır. Daha sonraki araştırmalarda ultraviyole ışığın, eser miktarda aldehiti karboksilik aside yükseltgediği ve bunun esas katalizör görevi gördüğü ortaya konulmuştur .

Schiff bazlarının oluşumunda reaksiyon şartlarının olduğu kadar, kullanılan reaktif oranlarının da önemli olduğu anlaşılmıştır. Örneğin; *o*-nitro anilin aşırı benzaldehitte ısıtılırsa Schiff bazı meydana gelir (Formül 1). Aynı reaksiyon *o*-nitro anilin aşırısı ile yapıldığında Schiff bazı değil, aşağıdaki bileşik meydana gelmiştir. (Formül 2).

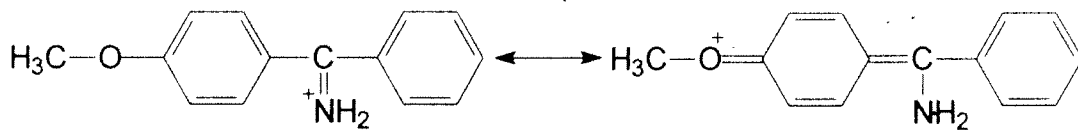


Ayrıca, azometin grubunun reaktivitesinin indüktif etki ile değiştiği de belirlenmiştir. *Orto* ve *para* süstitüe di-aril ketiminler hidrolize karşı daha dayanıklıdır. Bunun nedeninin fenol-imin, keto-amin tautomerizmi olduğu kabul edilir .



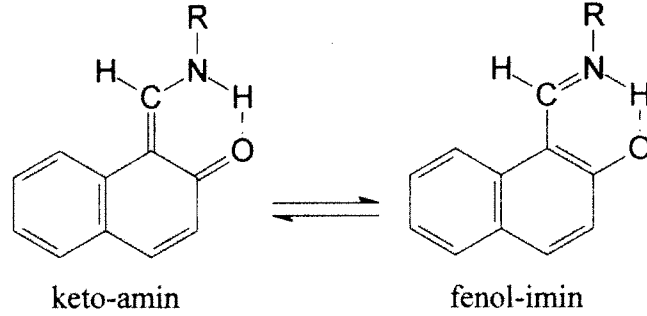
Keto-amin halindeki *orto* ve *para* süstitüe ketiminlerin hidrolizlerinin yavaş olması, keto halinin hidrolize dayanıklı olmasındandır.

Orto ve *para* metoksi süstitüe di-aril ketiminler de oldukça yavaş hidroliz olurlar. Bu bileşiklerin tautomerleşmesi olanaksızdır. Hidrolize karşı dayanıklı oluşlarının nedeni rezonans yapabilmeleridir.



1.1.2. Schiff Bazlarının Tautomerleşmesi

Orto hidroksi grubu içeren aldehyitlerden elde edilen Schiff bazlarında, fenol-imin ve keto-amin olmak üzere iki tip form mevcuttur. Tautomerlik formunun varlığı, ^{13}C -NMR, ^1H -NMR, UV-Vis spektroskopik ve X-ışınları kristallografisi yöntemleri ile belirlenebilir.



Bu bileşiklerdeki tautomerleşme ilk defa Dudek ve Holm tarafından 1961 yılında 1-hidroksi naftaldimin bileşiklerinde gösterilmiştir. Daha sonra bazı alifatik ve aromatik Schiff bazları üzerinde yapılan çalışmalarda bu tautomerleşmenin baskın formunun kloroform gibi polar çözücülerde keto, apolar çözücülerde ise fenol formunun olduğu spektroskopik yöntemlerle bulunmuştur (Salman, 1990).

1.1.3. Schiff Bazlarında Hidrojen Bağı

Orto pozisyonunda $-\text{OH}$ grubu içeren aromatik aldehyitlerden hazırlanan Schiff bazlarında iki tip molekül içi hidrojen bağı ($\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ veya $\text{O} \cdots \text{H}-\text{N}$) oluşmaktadır. Hidrojen bağının tipi molekülün stereo kimyasına ve azot atomuna bağlanmış süstitüe gruba bağlı değildir. Yalnızca kullanılan aldehyitin türüne bağlıdır (Gavranic, 1996).

Hidrojen bağı varlığı FT-IR ve ^1H -NMR spektroskopik yöntemleri ile bulunabilir. Yapısında iki $-\text{OH}$ grubu bulunduran Schiff bazlarında yukarda verilenden farklı olarak $\text{O}-\text{H} \cdots \text{N}$ arasında bir molekül içi hidrojen bağı ve yukarıdaki formülde görüldüğü gibi çift bağ ile hidrojen arasında yalancı (pseudo) altılı halka oluşturabilecek bir yapı da gözlenmiştir. Altılı halkanın, beşli olana nazaran daha kuvvetli olduğu sonucu spektroskopik olarak bulunmuştur.

1.1.4. Schiff Bazlarının Metal Kompleksleri

Azometin bağındaki azot atomunun çiftleşmemiş bir elektron taşıması, bu grubun elektron verici, dolayısıyla bazik karakterde olmasına neden olur. Böylece, Lewis bazı

1.2. SCHIFF BAZI POLİMERLERİ

Polimerlerin, azometin ($-C=N-$) grupları içeren üyeleri “poliazometinler” veya “Schiff bazı polimerleri” olarak bilinirler ve karbonil bileşiklerinin primer aminlerle kondenzasyonu sonucu elde edilirler.

Azometin gruplarının ($-HC=N-$) kimyasal aktifliğinin yüksek olmasından dolayı, ana ve yan zincirde bu grupları içeren polimerler, kimyacıların ilgisini çekmektedir. Bu çeşit polimerler metallerle kompleks oluşturmalarından dolayı polimer şelatların eldesinde büyük önem kazanmışlardır (Patel,1986; Kaya,2002).

Mackay ve Walter birbirlerinden bağımsız olarak yaptıkları çalışmalarda, polimer şelatların yüksek katalizör nitelikleri gösterdikleri sonucuna varmışlardır (Mackay,1994; Walter,1993). Polimer metal şelatların avantajlarını göz önüne alan Rus kimyacılar, p-fenilendiamini ve 2,6-diaminopiridini tetraftalikasit ile kondenzasyona sokarak uygun konjuge bağ sistemli polimer Schiff bazları sentezlemişler ve yapılan termal analizler sonucu bu polimerlerin yüksek sıcaklığa dayanıklılık gösterdiklerini bulmuşlardır.

Anderson ve çalışma grubu çinko-porfirin monomerlerinden çıkarak şablon yöntemi ile siklik, dimer, trimer, tetramer ve doğrusal dimer, tetramer ve oktomer piridin ligandları sentezlemişlerdir (Anderson,1995).

Son yıllarda Schiff bazı polimerlerinin sentezi genellikle “elektro kimyasal polimerizasyon” yöntemiyle yapılmaktadır.

Sun ve çalışma grubunun yaptığı çalışmada, bistiyazol halkaları içeren poli Schiff bazları sentezlenmiş ve bazı özellikleri incelenmiştir. Tetraftalaldehit ve 2,2'-diamino-4,4'-bistiyazol den elde edilen Schiff bazı, siklik voltametri ile film şeklinde polimerleştirilmiştir. Bu polimer filminin H_2 , O_2 ve N_2 ye karşı geçirgen olduğu bulunmuş ve azot içinde yüksek sıcaklıktaki prolizi sonucu elektriksel olarak iletkenlik gösterdiği gözlenmiştir. Ayrıca Au (III), Pt (IV), Pd (II) ve Ag (I) gibi soy metaller için absorplayıcı olarak kullanılabileceği sonucuna da varılmıştır (Sun,1996).

Diaz ve araştırma grubunun yaptığı çalışmada, bir organo selenyum bileşiği olan 2,5-di(oksofenil) selenofenin değişik diaminlerle kondenzasyonundan elde edilen polimerlerin özellikleri FT-IR spektroskopisi ve elementel analiz ile karakterize edilmiştir. Dopingleyici ajan olarak I_2 ve AsF_5 kullanıldığında polimerin iletkenliğinde önemli artış olduğu saptanmıştır. Bu artışın sebebinin, imin bağındaki azotun yüksek elektronegativitesinden dolayı polimer zincirinin oksidasyonunu sağladığı sonucuna varılmıştır (Diaz,1999).

Li ve çalışma grubu tarafından yapılan çalışmada, FeSO_4 ile oluşan Schiff bazı polimer komplekslerinin ferromanyetik özellikleri araştırılmış ve oda sıcaklığında yüksek ferromanyetiklik gösterdikleri bulunmuştur (Li,1994).

Yapılan bir diğer çalışmada N-(3-izopentil)-3,6-diformkarbazol ve 4-[4-[bis (2-aminoetil) amino]fenilazo]nitrobenzen'in kondenzasyonu sonucunda elde edilen poli-azometinin organik çözücülerde iyi çözünebildiği görülmüştür. Ayrıca elde edilen polimerin yüksek fotoiletkenlik gösterdiği de saptanmıştır (Suh, 2000).

1.3. OKSİDATİF POLİKONDENZASYON REAKSİYONU VE SCHİFF BAZI SÜBSTİTÜENTLİ OLİGOFENOLLER

1.3.1. Oksidatif Polikondenzasyon Reaksiyonunun Temel Özellikleri

Aktif fonksiyonlu grup içermelerinden dolayı, Fenoller ve aromatik aminler, aromatik bileşiklerden daha kolay oksidatif polikondenzasyon reaksiyonuna girebilirler. Fenoldeki -OH bağı aromatik -CH bağından daha az enerjili ve daha çok polardır. Bu sebepten, -OH grubu, oksitlenme reaksiyonlarında daha kolay homolitik parçalanmaya uğrar.

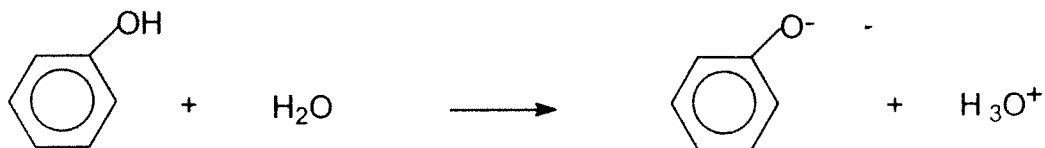
Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarının, bazı özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna, bazı özelliklerine göre de kondenzasyon polimerizasyonuna benzer ve farklı yönleri vardır. Bu özellikler aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Bu reaksiyonlar başlıca aromatik bileşiklerle gerçekleştirilir.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında, oksidantların varlığı önemlidir.
- Bu reaksiyon basamaklı polimerizasyon olup, polimerlerle birlikte küçük moleküllü maddeler de (H_2O , HCl) oluşturur.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında, elektron veren sübstitüentler, reaksiyonun verimini ve monomerlerin aktifliğini artırır.
- Bu reaksiyonlar tersinmezdir ve oluşan polimer zinciri, diğer polimerler ve küçük moleküllü bileşiklerle etkileşmezler.
- Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu süresince ortamda her zaman monomer olur.

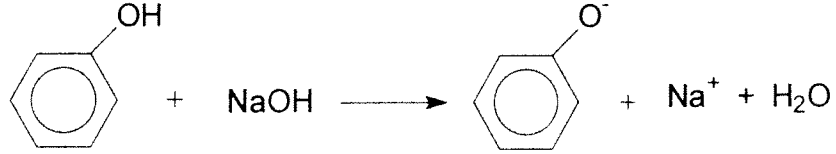
Görüldüğü gibi oksidatif polikondenzasyon reaksiyonları, bazı özelliklerine göre katılma polimerizasyonuna, diğer özelliklerine göre ise kondenzasyon polimerizasyonuna benzerler. Bu sebepten bu prosese literatürde gerek oksidatif polikondenzasyon gerekse de oksidatif polimerizasyon olarak bakılabilir.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunun mekanizması için aşağıdaki yol önerilebilir:

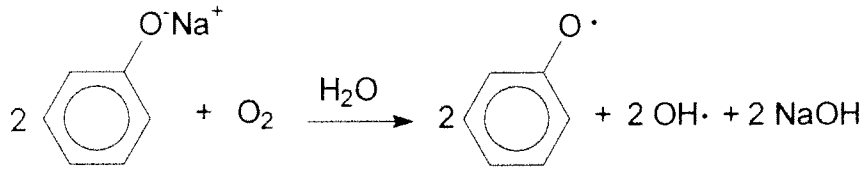
Fenoller polar çözücülerde, örneğin; suda çözünürken, çözücü moleküllerin etkisiyle iyonlaşırlar.



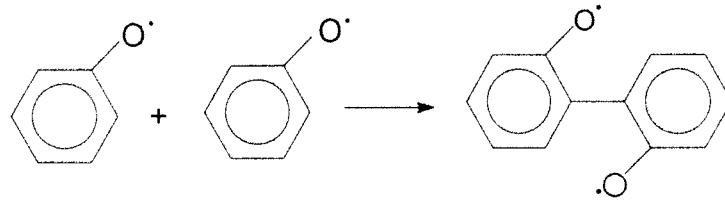
Fenoller, bazik ortamda daha kuvvetli iyonlaşarak fenolat anyonu oluştururlar.



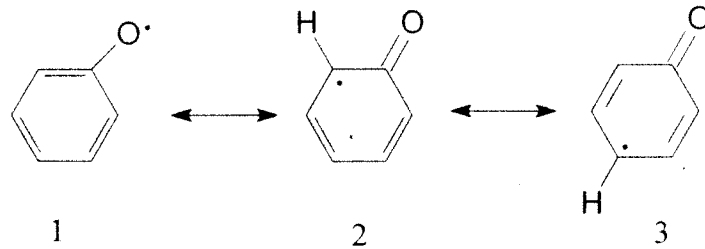
Meydana gelen fenolat anyonları, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında oksidantların etkisiyle fenoksi radikallerine dönüşürler.



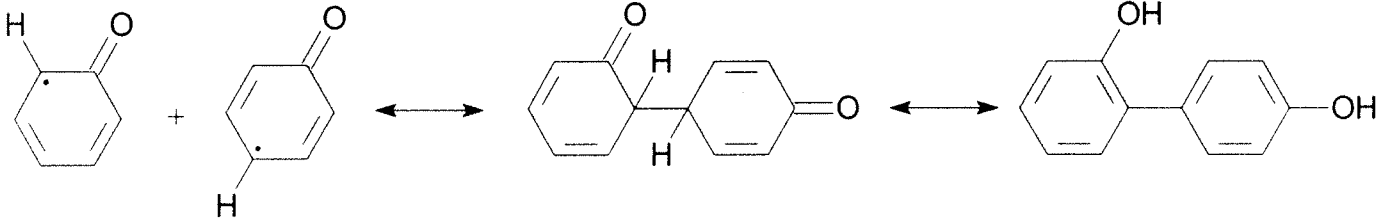
Fenoksi radikaller, birbirleri ile tepkimeye girerek di-fenoksi radikalleri meydana getirirler.



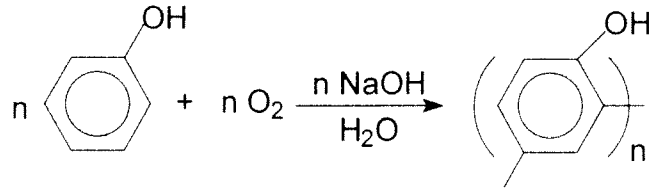
Fenoksi radikalleri, Smith ve Otersen' un hesaplamalarına göre birbirinin mezomeri olan 3 şekilde ortamda bulunabilirler.



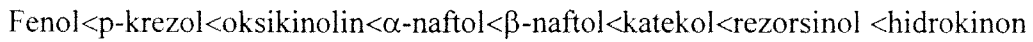
Bu mezomer yapılardan 2 ve 3 daha kararlı olduklarından birbiriyle katılarak dimer yani di-fenol birimlerini meydana getirirler.



Üçüncü aşamada di-fenoller oksitlenerek, fenolilfenoksi radikallerine dönüşürler. Bu dimerik radikal, sonraki basamaklarda birbirleriyle ve ortamdaki fenoksi radikallerine katılmak suretiyle tri ve/veya tetramere dönüşür. Son olarak oksidatif polikondenzasyon sonucu oligofenoller meydana gelir.



Yapılan araştırmalar sonucunda fenollerin, oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında aşağıdaki sıraya göre aktiflik gösterdikleri belirlenmiştir:



Fenolün yapısındaki halkaların ve hidroksil gruplarının sayısı arttıkça aktifliği de artar. Örneğin mono-fenollerin oksitlenmesi için ısıtmak (80-90 °C) gereklidir. Di-fenoller oda sıcaklığında ve büyük bir hızla ısının ortamdaki ayrılmasıyla oksitlenme reaksiyonu verirler. Fenoller yüksek aktivitelerinden dolayı, aromatik bileşiklerden farklı olarak oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunu katalizörsüz verirler.

Oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında en çok kullanılan oksidantlar, organik peroksitler, sodyum hipoklorit, hidrojen peroksit ve hava oksijenidir.

Organik peroksitler varlığında oluşan oligofenoller, düşük verimli karmaşık bir yapıya sahiptir.

Sodyum hipoklorit, (NaOCl) oligofenollerin sentezinde çok yararlı bir oksidanttır. Çünkü onun varlığında yüksek verimle oligofenoller oluşur. Bu reaksiyonlar, 70-90°C' de gerçekleşir. Ancak sodyum hipoklorit reaksiyonunda atık NaCl oluşur.

Hidrojen peroksit varlığında hem temiz hem de saf yapılı oligomerler oluşur. Reaksiyonda hiçbir atık meydana gelmez. Bu reaksiyonun en büyük avantajlarından biri de %0,5 Fe (II) varlığında reaksiyonun 35-40 °C gibi düşük bir sıcaklıkta bile yürüyebilmesidir.

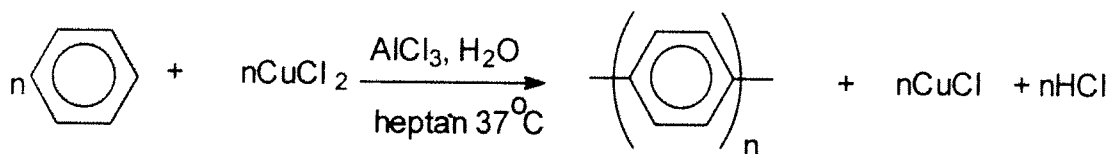
Kullanılan oksidantlardan en önemlisi hava oksijenidir. Hava ucuz ve tehlikesizdir. Havanın varlığında meydana gelen reaksiyonda atık meydana gelmez.

Fenollerin oksidatif polikondenzasyonunda çözücü olarak apolar çözücüler, dioksan, THF ve su kullanılır. En çok kullanılan çözücü sudur. Aromatik hidrokarbonların oksidatif polikondenzasyonunda ise temel olarak, aromatik ve alifatik hidrokarbonlar ve onların halojen türevleri kullanılır.

1.3.2. Schiff Bazı Sübstitüentli Oligofenoller

Oligofenoller yapılarında konjuge bağ ve çeşitli reaksiyonlara girebilen fonksiyonel gruplar içermelerinden dolayı polimer kimyasında önemli bir yere sahiptirler. Bu özelliklerinden dolayı oligofenoller, epoksi reçineleri, izosiyonatlar ve hegzametilentetraaminle kolaylıkla sertleşerek yüksek sıcaklığa dayanıklılık gösterirler. Böylece kimyasal ve mekaniksel özelliklere sahip ağ yapılı polimer materyallere dönüşebilirler.

Kuvvetli anorganik oksidantlar, CuCl₂ ve FeCl₃ varlığında katalizör olarak AlCl₃'ün etkisiyle katılma reaksiyonuna yatkınlığı olmayan benzen poliparafenilene dönüştürülmüştür. (Kovacic, 1971)

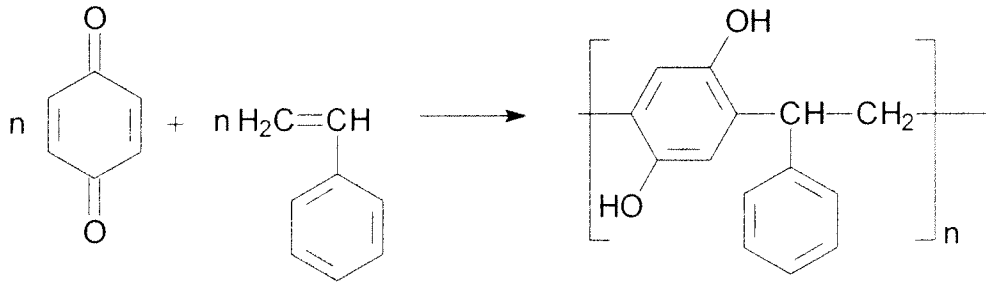


Poliparafenilen'in tuğla renkli, toz şeklinde, katı bir madde olduğu belirlenmiştir. Poliparafenilen'in özellikleri incelendiğinde bilinen polimerler arasında sıcaklığa, plazmaya ve radyasyona en dayanıklı maddeler arasında olduğu saptanmıştır. Poliparafenilen yarı-iletken bir polimer olmasına rağmen, hiçbir çözücüde çözünmediği için çok kullanışlı değildir.

Oligofenoller ilk kez Rus bilim adamı Tryupina ve arkadaşları tarafından sentezlenmiştir. Tryupina ve arkadaşlarının sentezlediği oligofenollerin molekül kütlesi,

4300-9700 olarak belirlenmiş, fenol, p-krezol ve hidrokinonun di-terbütülperekstle 200°C'de polimerleştirilmesiyle elde edilmiştir. Oligofenol'ün sentezinde oksitleyici olarak H₂O₂'nin varlığında 80-100°C'de 5 saat polimerizasyon süresi sonunda çok az miktar (%3) oligomer elde edilmiştir. Krezol, rezorsinol ve hidrokinonun sulu ortamda 70°C'de polimerizasyonu FeCl₃ ün varlığında gerçekleştirilmiştir. Oluşan oligomerin verimi %47-65 olmuş ve molekül kütleleri ise 300 ile 2160 arasında bulunmuştur (Tryupina, 1972).

Oligofenollerin diğer bir üyesi olan oligo hidrokinonların sentezi, ilk kez 1967 yılında Hauser ve çalışma grubu tarafından gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada, AlCl₃ varlığında kinonların, vinil monomerleri ile kopolimerleşmesi araştırılmış ve yüksek molekül ağırlıklı polimerler elde edilmiştir.

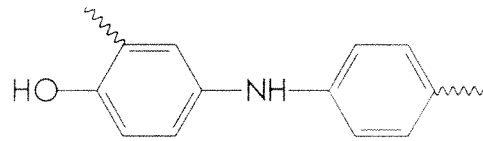


Örneğin yukarıdaki reaksiyonda stiren monomeri ile p-benzokinonun kopolimerizasyonu oligofenol oluşumu ile sonuçlanmış, verim %85-93 olarak bulunmuş ve elde edilen oligomerin molekül kütlesinin 550-620 arasında olduğu, erime noktasının ise 80°C olduğu belirlenmiştir (Hauser, 1967).

Fenollerin oksidatif polikondenzasyonu ve oligofenollerin sentezi alanında araştırmalar 1970'den sonra, A.A Berlin ve A.V. Ragimov'un çalışma grupları tarafından yürütülmüştür. Bu çalışmalarda fenol, p-krezol, α- ve β-naftol, hidrokinon, rezorsinol, katekolün, CuCl₂/AlCl₃, CH₃-NO₂/AlCl₃, NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni yardımıyla oksidatif polikondenzasyon reaksiyonu şartları, mekanizma ve ürünleri, etraflıca araştırılarak, oligofenollerin yeni sentez yöntemleri bulunmuştur (Ragimov, 1983; 1989). Fenol, krezol, naftol ve hidrohidrokinonun, CuCl₂/AlCl₃ ile oksidatif polikondenzasyonunda, çok iyi sonuçlar elde edilmiştir. Dikloretan ortamında, 80°C'de CuCl₂/AlCl₃'ün miktarı monomere göre başlangıçta iki kat fazla kullanıldığında, fenol ve p-krezol %55,4 verimle oligomere dönüşmüşlerdir. Monomer olarak α-naftol ve hidrokinon kullanıldığında ise 15 saat sonunda %98 ve % 74,6 verimle oligomerler oluşmuş ve reaksiyon ortamının bu reaksiyonda oligomerin veriminde büyük etkisi olduğu saptanmıştır.

Ragimov ve arkadaşlarının 1983 yılında, kinon monomerleri üzerine yaptıkları çalışmada, kinonların özel elektron yapılarından dolayı diğer organik bileşiklerden farklı olarak, normal şartlarda çok düşük enerji ile tersinir yükseltgenme reaksiyonuna uğradıkları ve aromatik yapıya dönüştükleri saptanmıştır. (Ragimov, 1983)

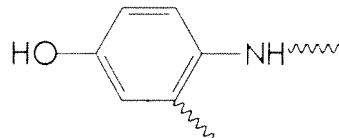
Ragimov ve çalışma grubu NaOCl oksitleyicisini kullanarak rezorsinol ile anilin'in 35-45 °C'de oksidatif polikondenzasyona uğratılması sonucu anilin ile rezorsinol kalıntılarından ibaret ko-oligomer ve oligorezorsinol oluştuğunu belirlemişlerdir (Ragimov, 1994). Ortamda oksitleyici miktarının ve reaksiyon sıcaklığının yükseltilmesi, reaksiyon ürünlerinin ve ko-oligomerlerin veriminin artmasına neden olmuştur. Yapılan GPC ölçümleri sonucu, elde edilen ko-oligomerlerin M_n : 620-5540 ve M_w : 1040-6680 molekül kütle ağırlıklarına ve



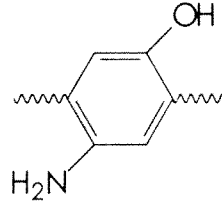
yapı birimlerine sahip oldukları saptanmıştır.

Mamedov ve çalışma grubu rezorsinolün H_2O_2 ve hava oksijeni ile etkileşmesinden, mol kütlesi 650-1200'e eşit olan oligorezorsinol elde etmiş ve yapısını aydınlatmışlardır (Mamedov, 1997). Bu oligomerlerin $1.1 \cdot 10^{18}$ - $2 \cdot 10^{19}$ spin/g paramanyetik parçacıklar içerdiği saptanmış ve elektrikçe yarı-iletken olarak davrandığı bulunmuştur. Elektrik iletkenliğinin kararlı fenoksi radikallerinin artması ile yükseldiği gözlenmiştir. Yapılan ölçümler sonucunda, oligorezorsinolün yapısında bu radikallerin miktarı $1.1 \cdot 10^{18}$ 'den $2 \cdot 10^{19}$ spin/g'a çıktığında elektrik direncinin 10^{-11} 'den 10^{-8} ohm'a düştüğü kanıtlanmıştır.

Ragimov ve çalışma grubunun yaptığı diğer bir çalışmada ise, *p*-, *o*-, *m*-aminofenollerin sulu bazik ortamda NaOCl, H_2O_2 ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları incelenmiştir (Ragimov, 1997). Oksidantın değiştirilmesi ile farklı yapıya sahip oligoaminofenoller sentezlenmiştir. NaOCl ve H_2O_2 varlığında aminofenollerin oligomer yapılarında birbiri ile benzen halkası ve -NH bağları üzerinden polimerleştiği saptanmıştır.



Hava oksijeni varlığında ise yalnızca benzen halkaları üzerinden polimerleştiği yapılan spektroskopik ölçümler sonucu belirlenmiştir.



Son yıllarda, oligofenollerin Schiff bazı sübstitüentli üyelerinin sentezi ve karakterizasyonu İ. Kaya ve çalışma grubu tarafından incelenmektedir.

Kaya ve çalışma grubu, NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni gibi oksidantlar kullanarak, bazik ortamda 2-*p*-tollilazometinfenolün oligomerini sentezlemişlerdir. Bu çalışmada en yüksek dönüşüm, 80 °C’ de bazik ortamda oksitleyici olarak NaOCl kullanılması ile elde edilmiştir. Bu şartlarda elde edilen oligomer iki fraksiyonlu olup, sayıca (M_n) ve ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) değerleri sırasıyla; 625 g/mol ve 1850 g/mol olarak belirlenmiştir. Ayrıca elde edilen oligomerin bazı metal kompleksleri sentezlerek, termal kararlılık ve antimikrobiyal aktivite gibi özellikleri incelenmiştir (Kaya, 2002).

Kaya ve çalışma grubu tarafından yapılan diğer bir çalışmada, salisilaldehitin NaOCl ve hava oksijeni gibi oksidantların varlığında bazik ortamda oligomeri sentezlenmiş ve sentez şartları araştırılmıştır. Ayrıca oligosalisilaldehitin anilin, *o*-toluidin ve nitro anilin ile Schiff bazı oligomerleri sentezlenip termal kararlılıkları incelenmiştir. Bu çalışmanın sonucunda; en iyi oksidantın NaOCl olduğu belirlenmiş ve %70 civarında oligomer oluşumu gözlenmiştir (Kaya, 2001).

Kaya ve çalışma grubu, oligo-*o*-fenilazometinfenolü sentezleyip, bazı metal komplekslerini yaparak, termal ve antimikrobiyal özelliklerini incelemişlerdir. En yüksek antimikrobiyal aktiviteyi ise oligomer metal komplekslerinin gösterdiği görülmüştür.

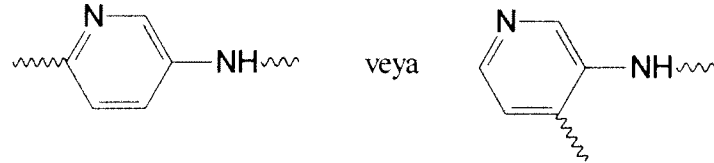
Kaya ve çalışma grubu oligosalisilaldehit ve oligoanilinin Schiff bazı graft oligomerini sentezleyip, yapı ve özelliklerini incelemişlerdir (Kaya, 2002).

Yapılan bir başka çalışmada Oligosalisilaldehit’in dietilenglikol bis(2-aminofenil eter) ve trietilenglikol bis(4-aminofenil eter) ile reaksiyonu sonucu elde edilen yeni tür Schiff bazlarının sentezi yapılmış, sayıca (M_n) ve ağırlıkça (M_w) ortalama molekül ağırlıkları sırasıyla; dietilenglikol bis(2-aminofenil eter) için 1690 g/mol⁻¹ ve 5150 g/mol⁻¹, trietilenglikol bis(4-aminofenil eter) için 1100 g/mol⁻¹ ve 5400 g/mol⁻¹ olarak bulunmuştur (Kaya, 2002).

2-Hidroksi-1-naftaldehitin NaOCl, H₂O₂ ve hava oksijeni varlığında oksidatif polikondezasyon reaksiyonu yardımıyla oligo-2-hidroksi-1-naftaldehit sentezlenip optimum

reaksiyon şartları belirlenmiştir. Ayrıca oluşan ürünün termal özelliklerinin incelenmesi sonucu 1000 °C'de yaklaşık %40 oranında kalıntı bıraktığı ve termal kararlılığının oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir (Kaya, 2003).

Oligo-3-aminopiridinin sentezi ve reaksiyon şartları asidik ve nötr ortamda çalışılmış ve %80 civarında dönüşüm elde edilmiştir. ¹H-NMR ölçümleri sonucu yapıların aşağıdaki gibi olduğu saptanmıştır (Kaya, 2003).



Yapılan çalışmalar sonucunda oligofenoller, yapılarında konjuge π bağları içerdiklerinden dolayı yarı-iletken özellik gösterdikleri gözlenmiştir. Yapılarında -OH, -C=N- gibi grupların bulunması metaller ile ağ yapılı makro moleküller oluşmasına sebep olmaktadır. Ayrıca, oligofenollerin ve oligofenol-metal komplekslerinin, antimikrobiyal aktivite, termal kararlılık, radyasyon ve yüksek enerjiye dayanıklılık, kimyasal reaktivlik, paramagnetizma, boyar madde (tekstil sanayi) olarak kullanım gibi yararlı özelliklerinin olduğu yapılan çalışmalar sonucunda bulunmuştur.

2. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

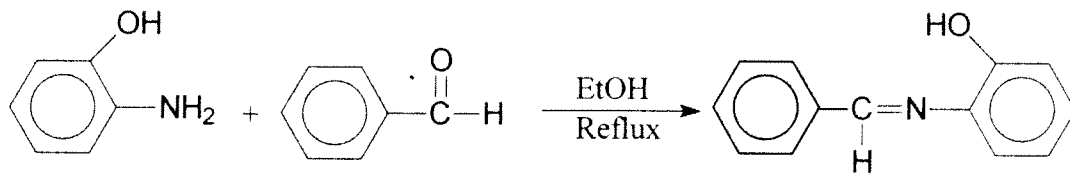
2.1. Schiff Bazı Sübstitüentli Oligofenollerin Sentezi

2-Hidroksifenilbenzaldimin (3,94 g, 0,02 mol) ve KOH (%10) (1,12 g, 0,02 mol)'in sulu çözeltisi içerisinde çözülerek, manyetik karıştırıcılı ısıtıcı üzerinde ve geri soğutucu altında üç boyunlu 100 ml'lik bir balon içerisine yerleştirildi. Deney balonunun bir boyununa termometre takıldıktan sonra reaksiyon ortamına hava göndermek için diğer boyuna bir cam boru takıldı. Havanın reaksiyon ortamındaki akış süresi 8,5 L/s hıza ayarlandı. Reaksiyon ortamındaki suyu kaybetmemek ve KOH'un havadaki CO₂'i nötralize etmesi için hava oksijeni reaksiyon balonuna gönderilmeden önce 200 ml %20'lik KOH çözeltisinden geçirildi. Reaksiyon tamamlandıktan sonra karışım oda sıcaklığında başlangıçta kullanılan baza eşdeğer miktarda asitle nötrleştirildi (%37 HCl). Reaksiyonda oluşan tuz saf suyla yıkanıp uzaklaştırıldıktan sonra ham ürün 105 °C'de etüvde kurutuldu ve % dönüşüm oranları hesaplandı.

Aynı sentez şartları 3-Hidroksifenilbenzaldimin ve 4-Hidroksifenilbenzaldimin için de gerçekleştirildi. Elde edilen oligomerlerin yapıları, UV-Vis, FT-IR ve ¹H-NMR analizleri yapılarak aydınlatılırken, termal davranışları ile molekül kütleleri dağılımı ise DTA-TG ve büyüklükçe ayırma kromatografisi (SEC) verilerinden faydalanarak belirlendi.

2.1.1. 2-, 3- ve 4-Hidroksifenilbenzaldimin'in Sentezi

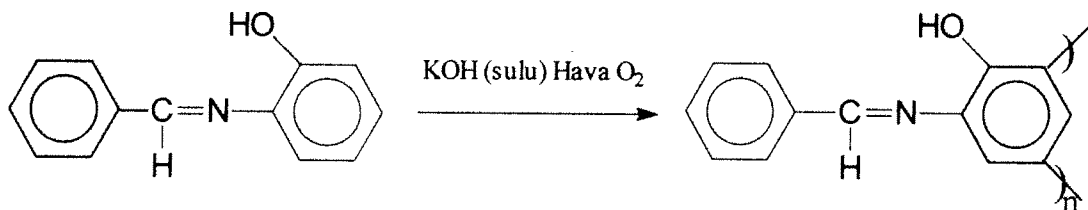
2-Aminofenol (1,09 g 0,01 mol) ve benzaldehit (1,06 g, 0,01 mol, d = 1,05 g mol⁻¹) 100 ml etanol içerisinde bir geri soğutucu altında 70°C'de 3 saat reflux edildi. Daha sonra çökelek süzüldü ve tekrar etil alkolde çözülerek kristallendirildi. Elde edilen ürün etüvde kurutulup verim hesabı yapıldı. Aynı işlemler 3- ve 4-aminofenol ile benzaldehit için de gerçekleştirilip verim hesapları yapıldı.



2.1.2. 2-, 3- ve 4-Hidroksifenilbenzaldimin'in Hava O₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu

2-Hidroksifenilbenzaldimin (HFBA) (0,197 g, 0,001 mol), KOH (0,056 g, 0,001 mol) ile bazik bir ortam meydana getirildikten sonra 25 mL saf su içerisinde çözüldü. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılıp

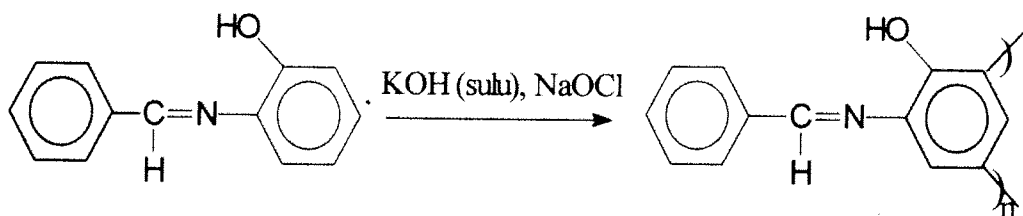
reaksiyon süresi boyunca reaksiyon ortamı içerisinde 8,5 L/saat hızında hava geçirildi. KOH'ın havadaki CO₂ ile nötralleşmemesi için, hava reaksiyon ortamına verilmeden önce % 20'lik NaOH çözeltisi içeren bir gaz tutucudan geçirildi. Reaksiyon sonunda ortamın



nötralleşmesi için eşdeğer miktarda HCl (%37) eklendi ve çöken kısım süzülerek ayrıldı. Katı kısım sıcak destile su ile yıkandıktan sonra, reaksiyona girmeyen monomer etanol ile yıkanarak üründen uzaklaştırıldı, etüvde 110°C'de kurutuldu. Aynı işlemler 3- ve 4-Hidroksifenilbenzaldimin için gerçekleştirildikten sonra verim hesabı yapıldı.

2.1.3. 2-, 3- ve 4 -Hidroksifenilbenzaldimin'in NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

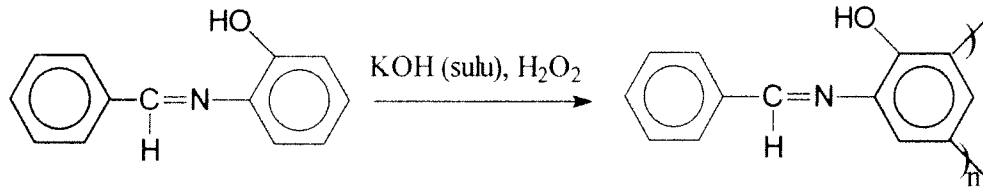
2-Hidroksifenilbenzaldimin (HFBA) (0,197 g, 0,001 mol), KOH (0,056 g, 0,001 mol) ile bazik bir ortam meydana getirildikten sonra 25 mL saf su içerisinde çözöldü. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılıp reaksiyon süresi boyunca reaksiyon ortamına damla damla NaOCl verildi. Reaksiyon sonunda ortamın nötralleşmesi için eşdeğer miktarda HCl (%37) eklendi ve çöken kısım süzölerek ayrıldı. Katı kısım destile sıcak su ile yıkanarak mineral tuzlardan arındırıldı. Reaksiyona girmeyen monomer etanol ile yıkanarak üründen uzaklaştırıldı, etüvde 110°C'de kurutuldu. Aynı işlemler 3- ve 4-Hidroksifenilbenzaldimin için gerçekleştirildikten sonra verim hesaplandı.



2.1.4. 2-, 3- ve 4-Hidroksifenilbenzaldimin'in H₂O₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu

2-Hidroksifenilbenzaldimin (HFBA) (0,197 g, 0,001 mol), KOH (0,056 g, 0,001 mol) ile bazik bir ortam meydana getirildikten sonra 25 mL saf su içerisinde çözöldü. Reaksiyon karışımı geri soğutucu altında manyetik karıştırıcılı ısıtıcı ile belirlenen sıcaklığa kadar ısıtılıp

reaksiyon süresi boyunca reaksiyon ortamına damla damla H_2O_2 ilave edildi. Reaksiyon sonunda ortamın nötralleşmesi için eşdeğer miktarda HCl (%37) eklendi ve çöken kısım süzülerek ayrıldı. Katı kısım destile sıcak su ile yıkanarak mineral tuzlardan arındırıldı. Reaksiyona girmeyen monomer etanol ile yıkanıp üründen uzaklaştırıldı, $110^\circ C$ 'de kurutuldu. Aynı işlemler 3- ve 4-Hidroksifenilbenzaldimin için gerçekleştirildikten sonra verim hesaplandı.



2.1.5. Epoksi Reçinesi Oligofenol Blend Karışımlarının Hazırlanması

Epoksi reçineleri bal kıvamında viskoz maddelerdir. Bunları sertleştirmek için sentezlemiş olduğumuz Schiff bazı sübstitüentli oligofenollerden ağırlık itibariyle ortamda %2 olacak şekilde belli bir miktar alıp epoksi reçinesi ile birlikte 25 ml mutlak etil alkolde çözdükten sonra ortamın homojen olması için bir mekanik karıştırıcı ile on veya onbeş dakika $50-60^\circ C$ 'de karıştırıldı. Blend karışım belli bir süre oda sıcaklığında bekletildikten sonra değişik ebatlardaki metalik kalıplara döküldü ve etüvde $100^\circ C$ 'de 80 dakika, $120^\circ C$ 'de 30 dakika ve $140^\circ C$ 'de 25 dakika bekletildi. Daha sonra elde edilen bu materyaller kalıplardan çıkarıldı.

3. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

3.1. Hidroksifenilbenzaldiminlerin Oksidatif Polikondenzasyonu

3.1.1. 2-Hidroksifenilbenzaldimin (2-HFBA)'in Hava O₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu

2-Hidroksifenilbenzaldimin (2-HFBA)'in, bazik ortamda hava O₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın artmasıyla beraber dönüşüm oranı 70°C'ye kadar artmış ancak bu sıcaklığın üzerinde dönüşüm oranı azalmıştır. 70°C'de sürenin artmasıyla da verimin arttığı açıkça gözlenmektedir. Bu sebepten dolayı 2-Hidroksifenilbenzaldimin (2-HFBA)'in optimum reaksiyon şartının 70°C'de 25 saat olduğu belirlenmiştir. Elde edilen ürün miktarları ve reaksiyon şartları Tablo 3.1.1.'de verilmiştir.

Tablo 3.1.1 2-Hidroksifenilbenzaldimin'in (2-HFBA) bazik ortamda Hava O₂ ile oksidatif polikondenzasyonu

Deney No	T, (°C)	2-AFBA, (mol L ⁻¹)	Hava O ₂ , L saat ⁻¹	KOH, (mol L ⁻¹)	Zaman (saat)	2-HFBA'nın (%) Dönüşümü	Fraksiyon	
							I	II
1	50	0,1015	8,5	0,1015	5	18	10	8
2	60	0,1015	8,5	0,1015	5	19	12	7
3	70	0,1015	8,5	0,1015	5	23	14	9
4	80	0,1015	8,5	0,1015	5	21	12	9
5	90	0,1015	8,5	0,1015	5	13	10	3
6	70	0,5060	8,5	0,5060	10	60	40	20
7	70	1,0150	8,5	0,5060	5	38	28	10
8	70	0,5060	8,5	0,5060	25	68	52	16

3.1.2. 2-Hidroksifenilbenzaldimin (2-HFBA)'in NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

2-Hidroksifenilbenzaldimin (2-HFBA)'in, bazik ortamda NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın artmasıyla beraber dönüşüm oranı artmıştır ve 90°C'de maksimuma ulaşmıştır. Ayrıca 90°C'de sürenin artmasıyla da verimin arttığı açıkça gözlenmektedir. Bunun verilere dayanarak, 2-Hidroksifenilbenzaldimin'in (2-HFBA) optimum reaksiyon şartı 90°C'de 15 saatt olarak bulunmuştur. Elde edilen ürün miktarları ve reaksiyon şartları Tablo 3.1.2'de verilmiştir.

Tablo 3.1.2 2-Hidroksifenilbenzaldimin (2-HFBA)'in bazik ortamda NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu.

Deney No	T, (°C)	2-HFBA, (mol L ⁻¹)	NaOCl, (mol L ⁻¹)	KOH, (mol L ⁻¹)	Zaman (saat)	2-HFBA'nın (%) Dönüşümü	Fraksiyon	
							I	II
1	50	1,015	1,015	1,015	10	60	50	10
2	60	1,015	1,015	1,015	10	64	41	23
3	70	1,015	1,015	1,015	10	68	58	10
4	80	1,015	1,015	1,015	10	76	46	30
5	90	1,015	1,015	1,015	10	90	75	15
6	90	1,015	1,015	1,015	15	96	78	18
7	90	1,015	1,015	1,015	1	92	77	15
8	90	1,015	2,030	1,015	1	56	49	7
9	90	1,015	1,015	2,030	1	63	55	8
10	90	1,015	1,015	1,015	3	94	89	5

3.1.3. 3-Hidroksifenilbenzaldimin (3-HFBA)'in Hava O₂ ile Oksidatif

Polikondenzasyonu

3-Hidroksifenilbenzaldimin'in (3-HFBA), bazik ortamda hava O₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın artmasıyla beraber dönüşüm oranı artmıştır ve 90°C'de maksimumdur. Ayrıca 90°C'de sürenin artmasıyla da verimin azaldığı açıkça gözlenmektedir. Bundan dolayı 3-Hidroksifenilbenzaldimin'in (3-HFBA) optimum reaksiyon şartı 90°C'de 5 saat çalışılmış olanıdır. Elde edilen ürün miktarları ve reaksiyon şartları Tablo 3.1.3'de verilmiştir.

Tablo 3.1.3 3- Hidroksifenilbenzaldimin'in (3-HFBA) bazik ortamda Hava O₂ ile oksidatif polikondenzasyonu.

Deney No	T, °C	Zaman, saat	[3-HPBA] ₀ , mol/L	[KOH] ₀ , mol/L	Hava O ₂ , L/s	3-HFBA'nin % Dönüşümü
1	50	5	0,25	0,25	8,5	60,0
2	60	5	0,25	0,25	8,5	67,0
3	70	5	0,25	0,25	8,5	68,0
4	80	5	0,25	0,25	8,5	78,0
5	90	5	0,25	0,25	8,5	92,0
6	90	5	0,25	0,50	8,5	85,0
7	90	10	0,25	0,25	8,5	82,0
8	90	25	0,25	0,25	8,5	70,0

3.1.4. 3-Hidroksifenilbenzaldimin (3-HFBA)'in NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

3-Hidroksifenilbenzaldimin'in (3-HFBA), bazik ortamda NaOCl ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın artmasıyla beraber dönüşüm oranı artmış ve 50°C'de maksimum dönüşüm sağlanmıştır. Fakat bu noktadan sonra sıcaklığın ve baz miktarının artması verimde önemli sayılacak azalmalara neden olmuştur. Bundan dolayı 3-Hidroksifenilbenzaldimin'in (3-HFBA) optimum reaksiyon şartı 50°C'de 5 saat olanıdır. Elde edilen ürün miktarları ve reaksiyon şartları Tablo 3.1.4'de verilmiştir.

Tablo 3.1.4 3-Hidroksifenilbenzaldimin'in (3-HFBA) bazik ortamda NaOCl ile oksidatif polikondenzasyonu.

Deney No	T, °C	Zaman, saat	[3-HFBA] ₀ , mol/L	[KOH] ₀ , mol/L	[NaOCl] ₀ , mol/L	3-HFBA'nin % Dönüşümü
1	40	2	0,1015	0,1015	0,1015	85
2	50	2	0,1015	0,1015	0,1015	94
3	60	2	0,1015	0,1015	0,1015	83
4	70	2	0,1015	0,1015	0,1015	68
5	80	2	0,1015	0,1015	0,1015	64
6	90	2	0,1015	0,1015	0,1015	61
7	70	5	0,1015	0,1015	0,1015	90
8	50	2	0,1015	0,2030	0,1015	84
9	50	2	0,1015	0,1015	0,2030	86
10	50	5	0,1015	0,1015	0,1015	98
11	50	10	0,1015	0,1015	0,1015	83
12	50	25	0,1015	0,1015	0,1015	80

3.1.5. 3-Hidroksifenilbenzaldimin (3-HFBA)'in H₂O₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu

3-Hidroksifenilbenzaldimin (3-HFBA)'in, bazik ortamda H₂O₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda sıcaklığın artmasıyla beraber dönüşüm oranı artmış ve 80 °C'de maksimum dönüşüm sağlanmıştır. Fakat bu noktadan sonra sıcaklığın ve baz miktarının artması verimde önemli sayılacak azalmalara neden olmuştur. Ayrıca baz oranının iki katına çıkarılması dönüşüme olumlu etki yapmıştır. Bundan dolayı 3-Hidroksifenilbenzaldimin'in (3-HFBA) optimum reaksiyon şartı 1:2 monomer-baz oranında çalışılmış 80 °C'de 2 saat olandır. Elde edilen ürün miktarları ve reaksiyon şartları Tablo 3.1.5'de verilmiştir.

Tablo 3.1.5 3-Hidroksifenilbenzaldimin (3-HFBA)'in bazik ortamda H₂O₂ ile oksidatif polikondenzasyonu

Deney No	T, °C	Zaman, saat	[3-HFBA] ₀ , mol/L	[KOH] ₀ , mol/L	[H ₂ O ₂] ₀ , mol/L	3-HFBA'nin % Dönüşümü
1	60	2	0,25	0,25	0,25	42
2	70	2	0,25	0,25	0,25	60
3	80	2	0,25	0,25	0,25	75
4	90	2	0,25	0,25	0,25	62
5	80	2	0,25	0,50	0,25	78
6	80	2	0,25	0,25	0,50	70
7	80	5	0,25	0,50	0,25	73
8	80	10	0,25	0,50	0,25	70
9	80	25	0,25	0,50	0,25	65

3.1.6. 4-Hidroksifenilbenzaldimin (4-HFBA)'in Hava O₂ ile Oksidatif

Polikondenzasyonu

4-Hidroksifenilbenzaldimin'in (4-HFBA) bazik ortamda hava O₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonunda 50°C'ye kadar dönüşüm oranı artmıştır ancak bu sıcaklığın üzerindeki sıcaklıklarda dönüşüm azalmıştır. Ayrıca 50°C'de sürenin artmasıyla da verimin arttığı açıkça gözlenmektedir. Bundan dolayı 4-Hidroksifenilbenzaldimin'in (4-HFBA) optimum reaksiyon şartı 50 °C'de 25 saat çalışılmış olanıdır. Elde edilen ürün miktarları ve reaksiyon şartları Tablo 3.1.6'da verilmiştir.

Tablo 3.1.6 4-Hidroksifenilbenzaldimin (4-HFBA)'in bazik ortamda Hava O₂ ile oksidatif polikondenzasyonu

Deney No	T, (°C)	4-HFBA, (mol L ⁻¹)	Hava O ₂ , L saat ⁻¹	KOH, (mol L ⁻¹)	Zaman (saat)	4-HFBA'nın (%) Dönüşümü	Fraksiyon	
							I	II
1	40	0,1015	8,5	0,1015	2	56	42	14
2	50	0,1015	8,5	0,1015	2	75	60	15
3	60	0,1015	8,5	0,1015	2	71	54	17
4	70	0,1015	8,5	0,1015	2	68	50	22
5	80	0,1015	8,5	0,1015	2	64	44	20
6	90	0,1015	8,5	0,1015	2	40	22	18
7	50	0,2030	8,5	0,1015	2	54	44	10
8	50	0,1015	8,5	0,1015	5	78	70	8
9	50	0,1015	8,5	0,1015	10	81	75	6
10	50	0,1015	8,5	0,1015	25	82	82	-

3.1.7. 4-Hidroksifenilbenzaldimin (4-HFBA)'in NaOCl ile Oksidatif Polikondenzasyonu

4-Hidroksifenilbenzaldimin'in (4-HFBA), bazik ortamda NaOCl ile 10 saatlik oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında sıcaklığın artmasıyla beraber dönüşüm oranı artmış ve 75°C'de maksimum dönüşüm sağlanmıştır. Fakat bu noktadan sonra sıcaklığın artması verimde önemli sayılacak azalmalara neden olmuştur. Bundan dolayı 4-Hidroksifenilbenzaldimin'in (4-HFBA) optimum reaksiyon şartı 75°C'de 10 saat olanıdır. Elde edilen ürün miktarları ve reaksiyon şartları Tablo 3.1.7'de verilmiştir.

Tablo 3.1.7 4-Hidroksifenilbenzaldimin (4-HFBA)'in bazik ortamda NaOCl ile oksidatif poli kondenzasyonu

Deney No	T, (°C)	4-HFBA, (mol L ⁻¹)	NaOCl, (mol L ⁻¹)	KOH, (mol L ⁻¹)	Zaman (saat)	4-HFBA'nın (%) Dönüşümü
1	50	0,25	0,25	0,25	5	50
2	60	0,25	0,25	0,25	5	49
3	70	0,25	0,25	0,25	5	53
4	70	0,25	0,25	0,25	10	50
5	75	0,25	0,25	0,25	5	41
6	75	0,25	0,25	0,25	10	59
7	80	0,25	0,25	0,25	5	48
8	80	0,25	0,25	0,25	10	54
9	85	0,25	0,25	0,25	5	41
10	85	0,25	0,25	0,25	10	48
11	90	0,25	0,25	0,25	5	50
12	90	0,25	0,25	0,25	10	45
13	95	0,25	0,25	0,25	5	47
14	95	0,25	0,25	0,25	10	66
15	95	0,25	0,25	0,5	10	43
16	95	0,25	0,5	0,25	10	65

3.1.8. 4-Hidroksifenilbenzaldimin (4-HFBA)'in H₂O₂ ile Oksidatif Polikondenzasyonu

4-Hidroksifenilbenzaldimin (4-HFBA)'in, bazik ortamda H₂O₂ ile oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında sıcaklığın artmasıyla beraber dönüşüm oranı azalmıştır ve 50 °C'de maksimum dönüşüm sağlanmıştır. Bundan dolayı 4-Hidroksifenilbenzaldimin'in (4-HFBA) optimum reaksiyon şartı 50°C'de 5 saat süresinde sağlanmıştır. Elde edilen ürün miktarları ve reaksiyon şartları Tablo 3.1.8'de verilmiştir.

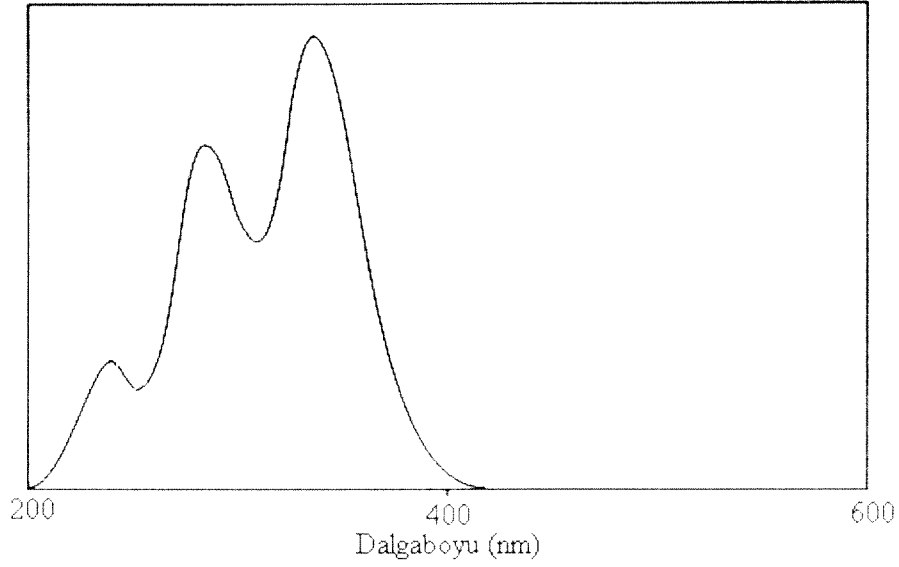
Tablo 3.1.8 4-Hidroksifenilbenzalimin (4-HFBA)'in bazik ortamda H₂O₂ ile oksidatif poli kondenzasyonu

Deney No	T, °C	Zaman. saat	[4-HFBA] ₀ , mol/L	[KOH] ₀ , mol/L	[H ₂ O ₂] ₀ , mol/L	4-HFBA'nın % Dönüşümü
1	50	5	0.25	0.25	0.25	47
2	60	5	0.25	0.25	0.25	40
3	70	5	0.25	0.25	0.25	18
4	70	10	0.25	0.25	0.25	34
5	75	5	0.25	0.25	0.25	18
6	75	10	0.25	0.25	0.25	25
7	80	5	0.25	0.25	0.25	12
8	80	10	0.25	0.25	0.25	20
9	85	5	0.25	0.25	0.25	13
10	85	10	0.25	0.25	0.25	22
11	90	5	0.25	0.25	0.25	16
12	90	10	0.25	0.25	0.25	21
13	95	5	0.25	0.25	0.25	10
14	95	10	0.25	0.25	0.25	25
15	50	5	0.25	0.50	0.25	38
16	50	5	0.25	0.25	0.50	29
17	50	10	0.25	0.25	0.25	45
18	50	25	0.25	0.25	0.25	32

3.2. SENTEZLENEN MADDELERİN YAPI ANALİZLERİ

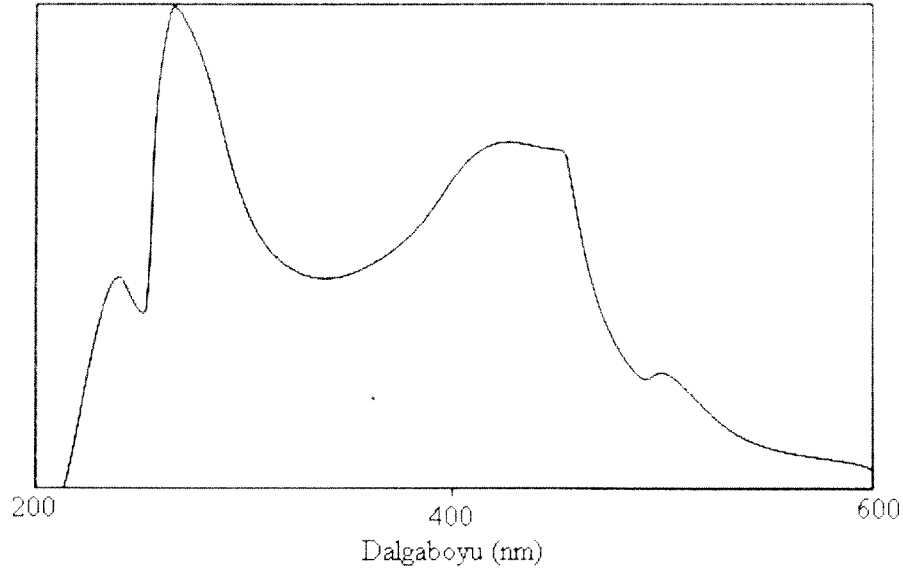
3.2.1. 2-, 3- ve 4 -Hidroksifenilbenzaldimin ve Oligomerlerinin UV-Vis Spektrumları

2-HFBA'nın UV-Vis spektrumuna göre $\lambda_{\max}$ değerleri sırasıyla 240, 276 ve 340 nm'de gözlenmektedir (şekil 3.2.1.1).



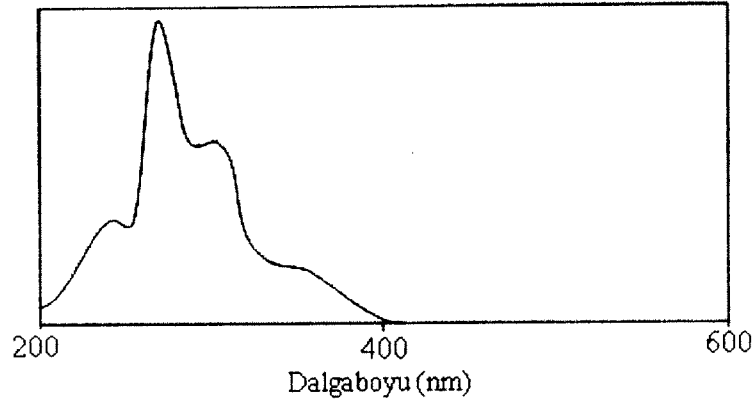
Şekil 3.2.1.1. 2-HFBA'nın UV-Vis Spektrumu

O-2-HFBA'nın UV-Vis spektrumuna göre $\lambda_{\max}$ değerleri sırasıyla 240, 265, 325 ve 444 nm'de gözlenmektedir (şekil 3.2.1.2).



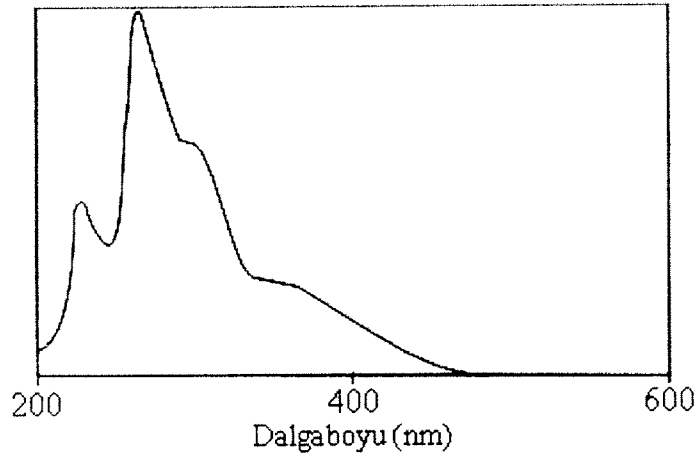
Şekil 3.2.1.2. O-2-HFBA'nın UV-Vis Spektrumu

3-HFBA'nın UV-Vis spektrumuna göre $\lambda_{\max}$ değerleri sırasıyla 226, 265, 300 ve 348 nm'de gözlenmektedir (şekil 3.2.1.3).



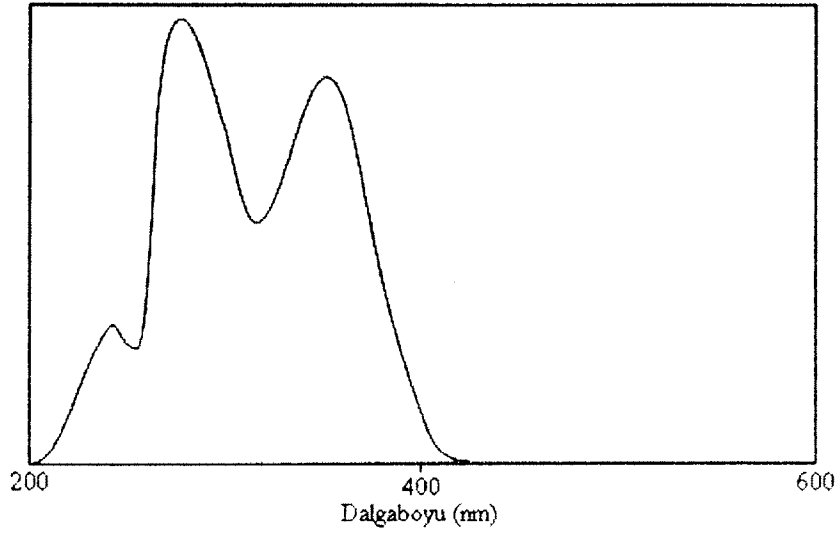
Şekil 3.2.1.3. 3-HFBA'nın UV-Vis Spektrumu

O-3-HFBA'nın UV-Vis spektrumuna göre $\lambda_{\max}$ değerleri sırasıyla 227, 264, 300 ve 351 nm'de gözlenmektedir (şekil 3.2.1.4)



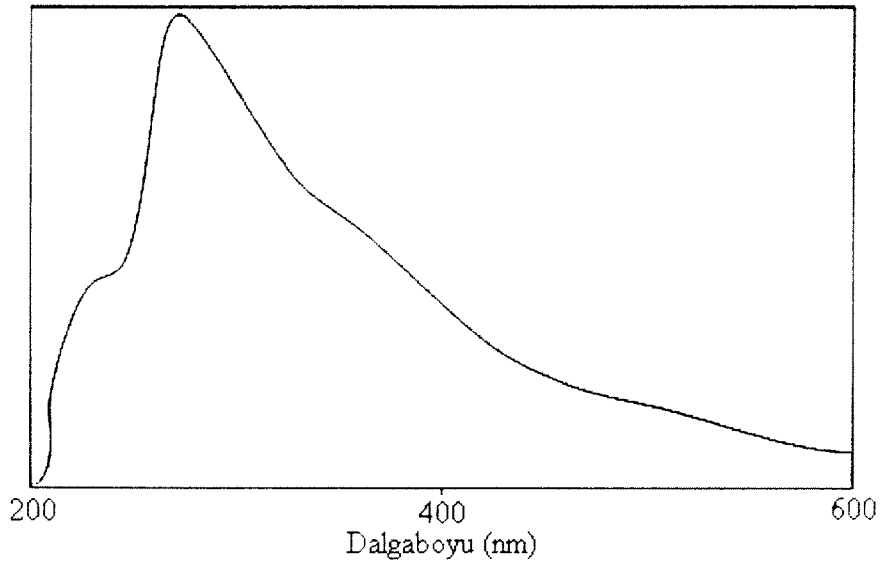
Şekil 3.2.1.4. O-3-HFBA'nın UV-Vis Spektrumu

4-HFBA'nın UV-Vis spektrumuna göre $\lambda_{\max}$ değerleri sırasıyla 242, 275 ve 349 nm'de gözlenmektedir (şekil 3.2.1.5).



Şekil 3.2.1.5. 4-HFBA'nın UV-Vis Spektrumu

O-4-HFBA'nın UV-Vis spektrumuna göre $\lambda_{\max}$ değerleri sırasıyla 233, 271 ve 377 nm'de gözlenmektedir (şekil 3.2.1.6).



Şekil 3.2.1.6. O-4-HFBA'nın UV-Vis Spektrumu

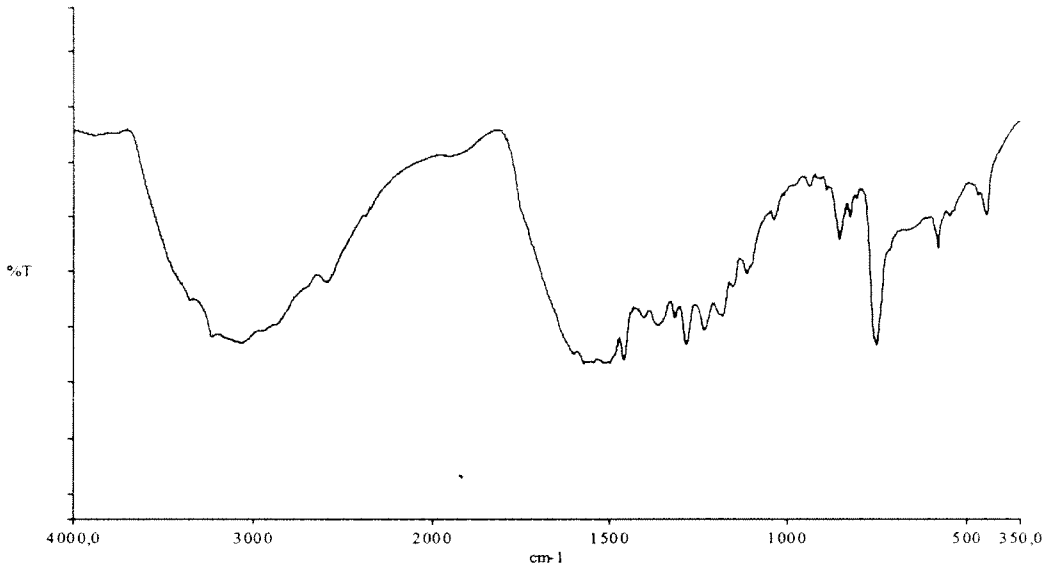
3.2.2. 2-,3- ve 4 -Hidroksifenilbenzaldimin ve oligomerlerinin FT-IR Spektrumları

2-HFBA'nın FT-IR spektrumunda (şekil 3.2.2.1), -OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi 3435 cm^{-1} de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3080 cm^{-1} de, alifatik C-H gerilme titreşimleri sırasıyla $2927\text{--}2876\text{ cm}^{-1}$ de, Schiff bazları için karakteristik Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi 1612 cm^{-1} de ve aromatik C=C gerilme titreşimi ise 1450 cm^{-1} de gözlemlendi.



Şekil 3.2.2.1. 2-HFBA'nın FT-IR Spektrumu

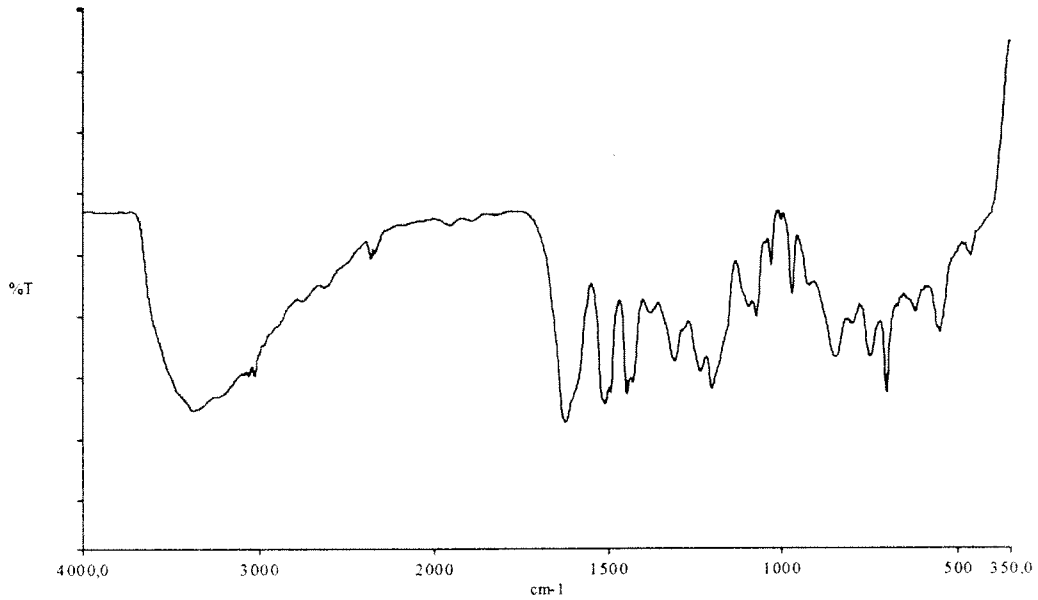
O-2-HFBA'nın FT-IR spektrumunda (şekil 3.2.2.2), -OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi 3415 cm^{-1} de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3035 cm^{-1} de, Schiff bazları için karakteristik Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi 1601 cm^{-1} de ve aromatik C=C gerilme titreşimi ise 1455 cm^{-1} de gözlemlendi.



Şekil 3.2.2.2. O-2-HFBA'nın FT-IR Spektrumu

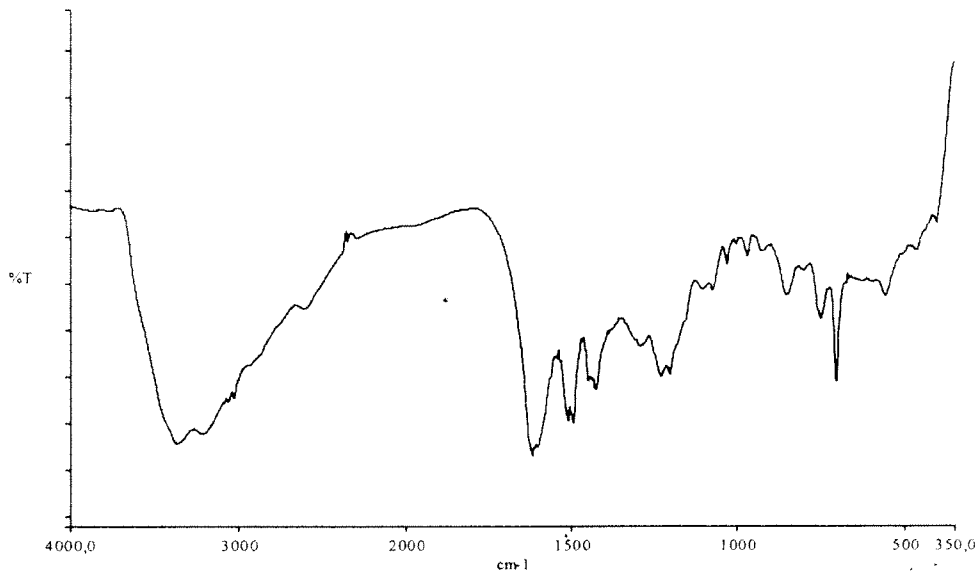
3-HFBA'nın FT-IR spektrumunda (şekil 3.2.2.3), -OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi 3400 cm^{-1} de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3035 cm^{-1} de, Schiff bazları

için karakteristik Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi 1621 cm^{-1} de ve aromatik C=C gerilme titreşimi ise 1480 cm^{-1} de gözlemlendi.



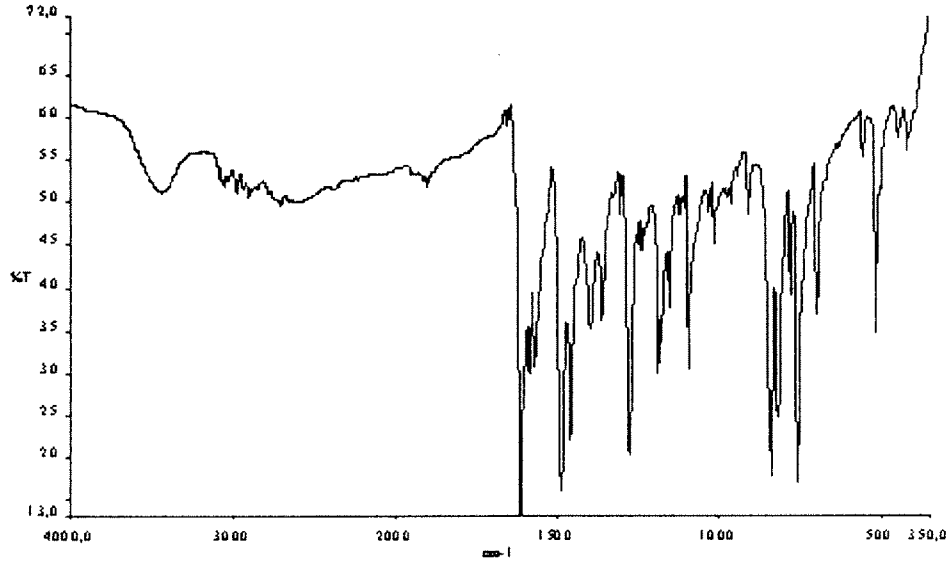
Şekil 3.2.2.3. 3-HFBA'nın FT-IR Spektrumu

O-3-HFBA'nın FT-IR spektrumunda (şekil 3.2.2.4), -OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi 3435 cm^{-1} de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3080 cm^{-1} de, alifatik C-H gerilme titreşimleri sırasıyla 2927 cm^{-1} ve 2876 cm^{-1} de, Schiff bazları için karakteristik Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi 1612 cm^{-1} de ve aromatik C=C gerilme titreşimi ise 1455 cm^{-1} de gözlemlendi.



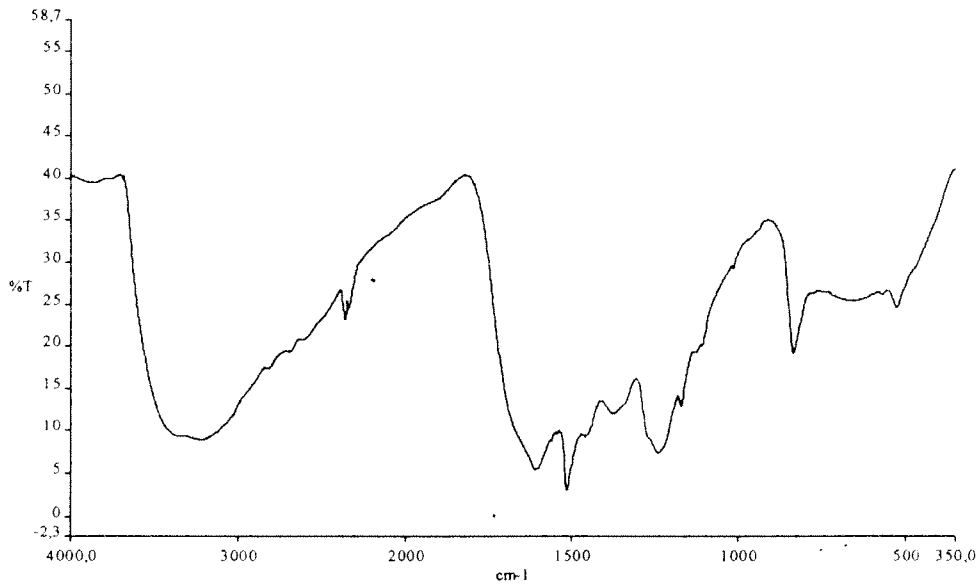
Şekil 3.2.2.4. O-3-HFBA'nın FT-IR Spektrumu

4-HFBA'nın FT-IR spektrumunda (şekil 3.2.2.5), -OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi 3350 cm^{-1} de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3060 cm^{-1} de, Schiff bazları için karakteristik Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi 1605 cm^{-1} de ve aromatik C=C gerilme titreşimi ise 1481 cm^{-1} de gözlemlendi.



Şekil 3.2.2.5. 4-HFBA'nın FT-IR Spektrumu

O-4-HFBA'nın FT-IR spektrumunda (şekil 3.2.2.6), -OH grubuna ait karakteristik gerilme titreşimi 3330 cm^{-1} de, aromatik C-H gerilme titreşimi 3045 cm^{-1} de. Schiff bazları için karakteristik Ar-CH=N (Azometin) gerilme titreşimi 1605 cm^{-1} de ve aromatik C=C gerilme titreşimi ise 1511 cm^{-1} de gözlemlendi.

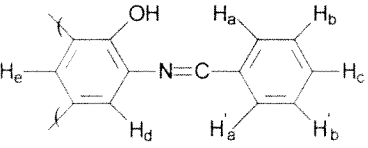


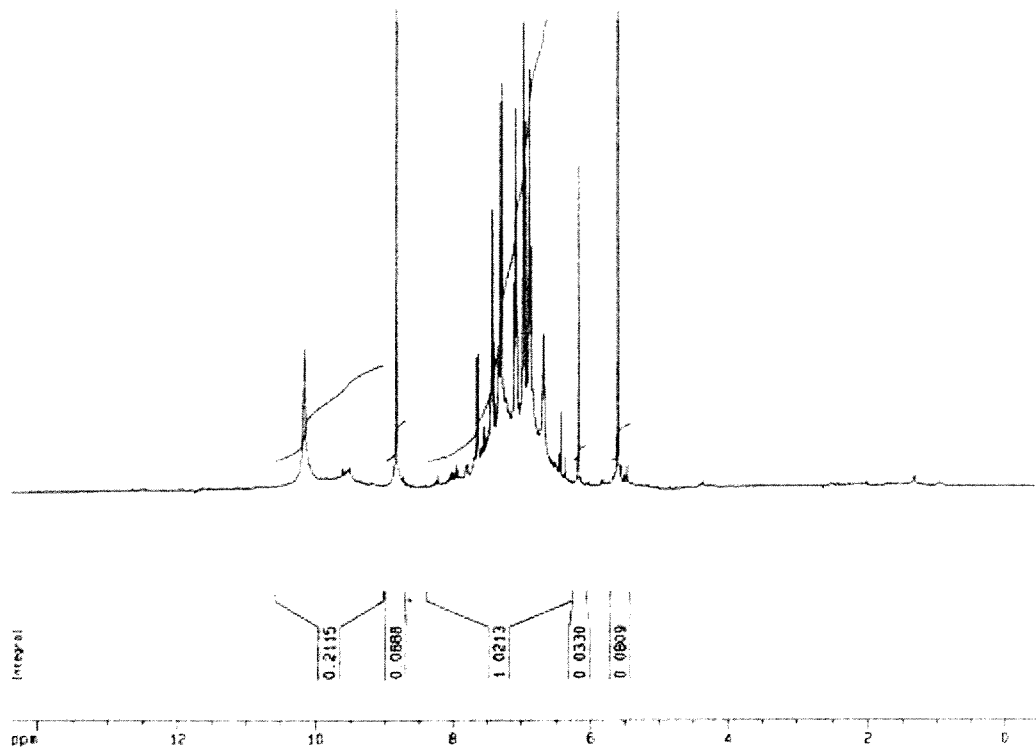
Şekil 3.2.2.6. O-4-HFBA'nın FT-IR Spektrumu

3.2.3. 2-, 3- ve 4 -Hidroksifenilbenzaldimin ve Oligomerlerinin ¹H-NMR Spektrumları

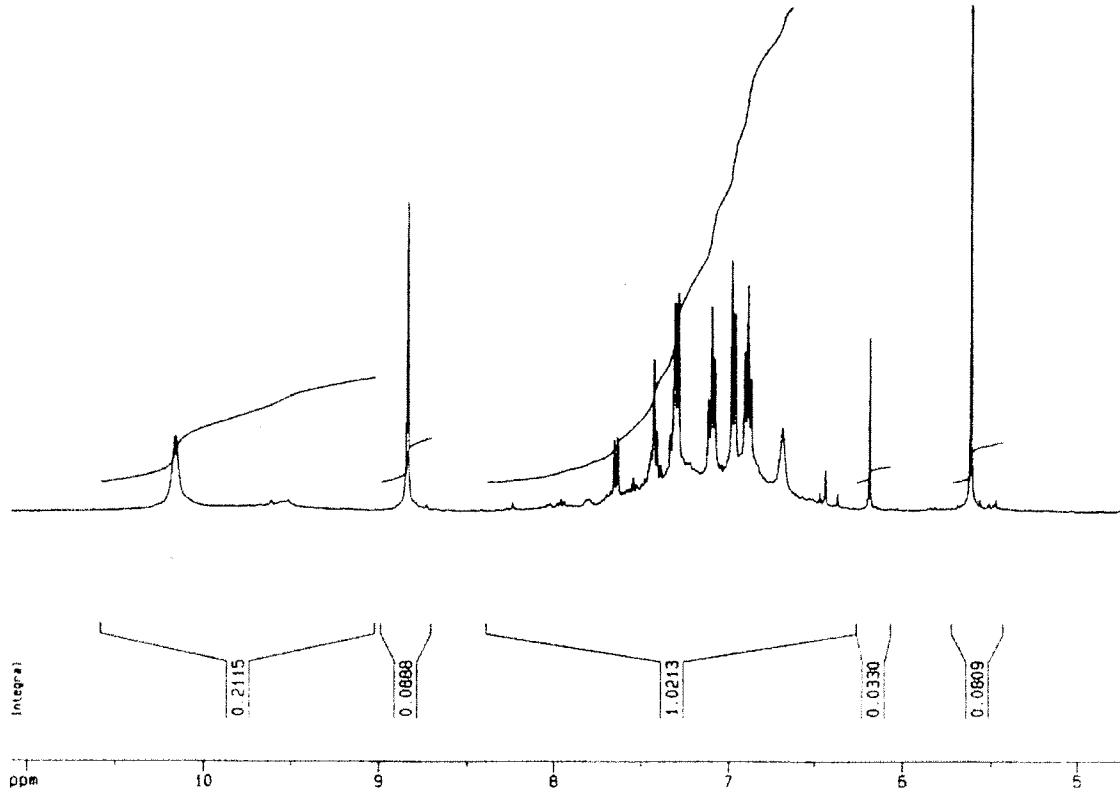
O-2-HFBA'nın ¹H-NMR spektrumuna bakıldığında (şekil 3.2.3.1); spektrumdan beklenen karakteristik –OH, –CH=N- ve aromatik protonlar gözlemlendi. Buna göre; 10,15 ppm'de –OH (tekli, 1H), 9,02 ppm'de –CH=N- (tekli, 1H) gözlenirken, Aromatik protonlar ise 6,50-8,00 ppm'de (çoklu, 7H) gözlemlendi. Bu verilerden yararlanarak O-2-HFBA'nın aşağıdaki yapı birimlerine sahip olduğu sonucuna varıldı.

Tablo 3.2.3.1. O-2-HFBA'nın ¹H-NMR spektrumu verileri

Yapı Birimi	Fonksiyonel Gruplara Bağlı Hidrojenler		
	-OH	-CH=N-	H _a , H _a ', H _b , H _b ', H _c , H _d , H _e
	10,15 ppm	9,02 ppm	6,50-8,00 ppm
	1H Tekli	1H Tekli	7H çoklu



Şekil 3.2.3.1.a O-2-HFBA'nın ¹H-NMR Spektrumu (0-13 ppm)

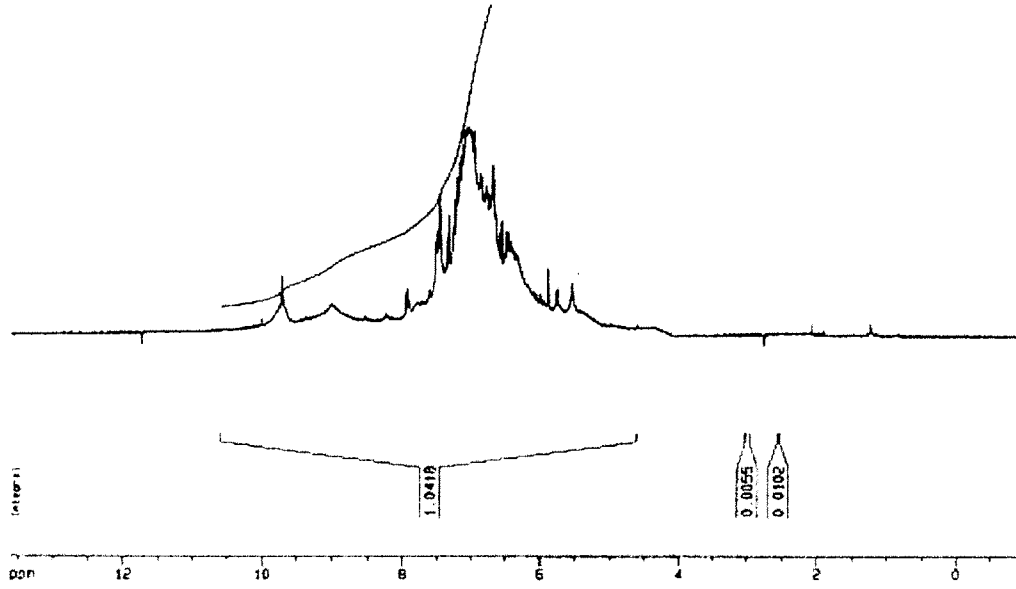


Şekil 3.2.3.1.b O-2-HFBA'nın ^1H -NMR Spektrumu (5-11 ppm)

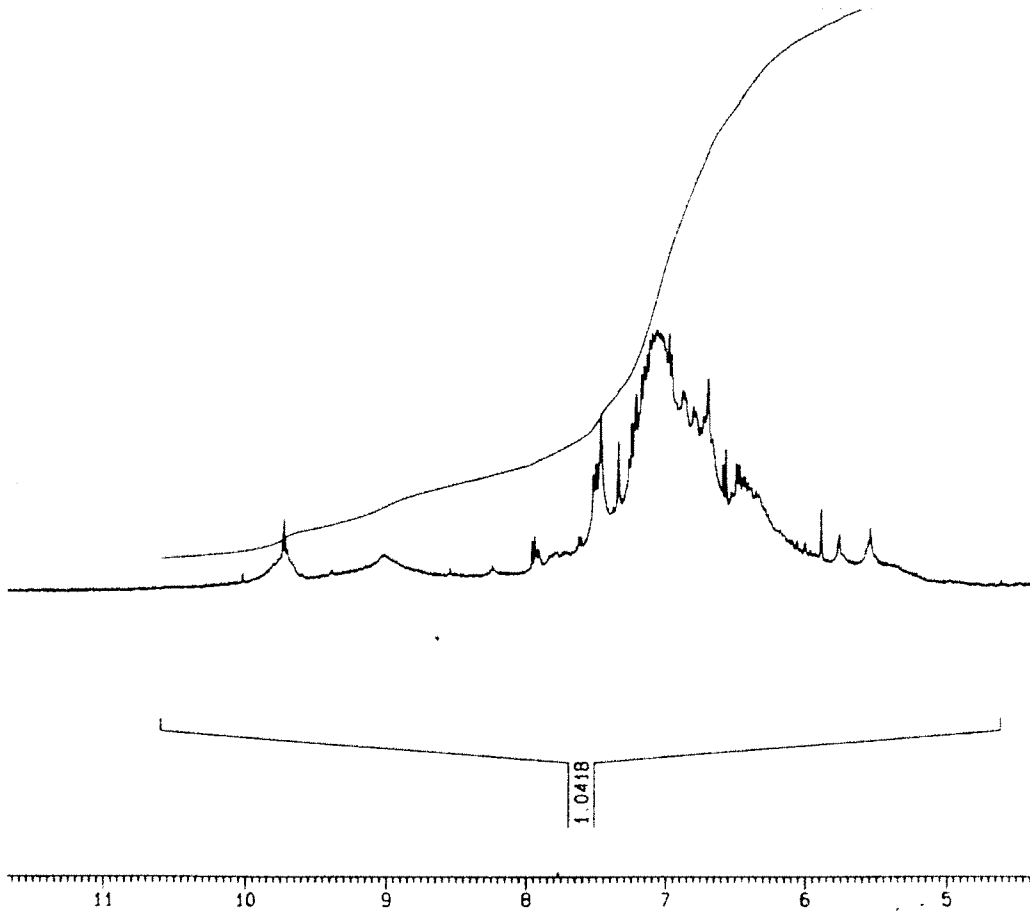
O-3-HFBA'nın ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında (şekil 3.2.3.2); spektrumdan beklenen karakteristik $-\text{OH}$, $-\text{CH}=\text{N}-$ ve aromatik protonlar gözlemlendi. Buna göre; 10,20 ppm'de $-\text{OH}$ (tekli, 1H), 9,02 ppm'de $-\text{CH}=\text{N}-$ (tekli, 1H) gözlenirken, Aromatik protonlar ise 6,54-8,11 ppm'de (çoklu, 6H) gözlemlendi. Bu verilerden yararlanarak O-3-HFBA'nın aşağıdaki yapı birimlerine sahip olduğu sonucuna varıldı.

Tablo 3.2.3.2. O-3-HFBA'nın ^1H -NMR spektrumu verileri

Yapı Birimi	Fonksiyonel Gruplara Bağlı Hidrojenler		
	$-\text{OH}$	$-\text{CH}=\text{N}-$	$\text{H}_a, \text{H}_a', \text{H}_b, \text{H}_b', \text{H}_c, \text{H}_d$
	10,20 ppm	9,02 ppm	6,54-8,11 ppm
	1H	1H	6H
	Tekli	Tekli	çoklu



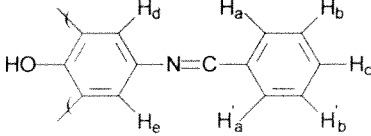
Şekil 3.2.3.2.a O-3-HFBA'nın ^1H -NMR Spektrumu (0-13 ppm)

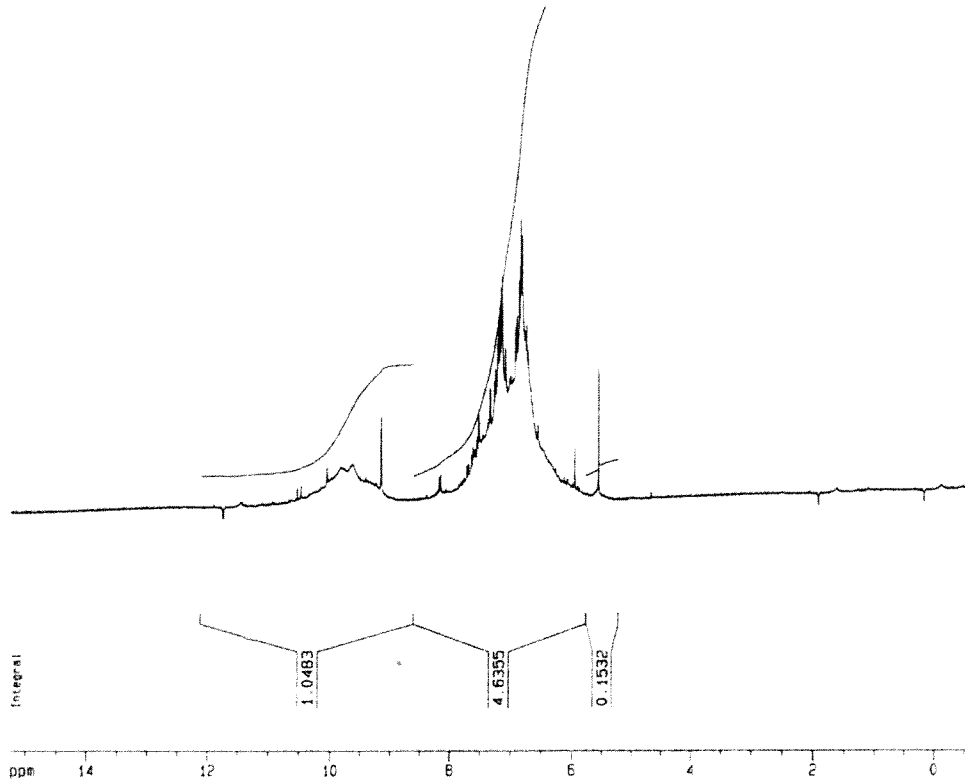


Şekil 3.2.3.2.b O-3-HFBA'nın ^1H -NMR Spektrumu (5-11 ppm)

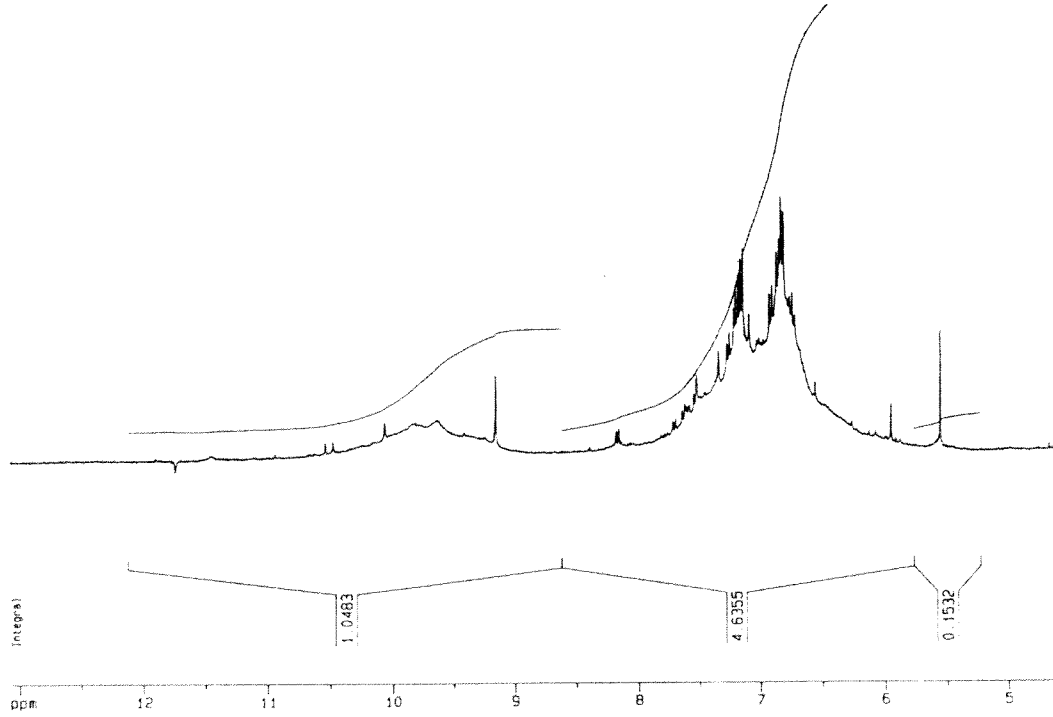
O-4-HFBA'nın ^1H -NMR spektrumuna bakıldığında (şekil 3.2.3.3.); spektrumdan beklenen karakteristik $-\text{OH}$, $-\text{CH}=\text{N}-$ ve aromatik protonlar gözlemlendi. Buna göre; 10,00 ppm'de $-\text{OH}$ (tekli, 1H), 8,90 ppm'de $-\text{CH}=\text{N}-$ (tekli, 1H) gözlenirken, Aromatik protonlar ise 6,50-8,15 ppm'de (çoklu, 7H) gözlemlendi. Bu verilerden yararlanarak O-4-HFBA'nın aşağıdaki yapı birimlerine sahip olduğu sonucuna varıldı.

Tablo 3.2.3.3. O-4-HFBA'nın ^1H -NMR spektrumu verileri

Yapı Birimi	Fonksiyonel Gruplara Bağlı Hidrojenler		
	$-\text{OH}$	$-\text{CH}=\text{N}-$	$\text{H}_a, \text{H}_a', \text{H}_b, \text{H}_b', \text{H}_c, \text{H}_d, \text{H}_e$
	10,00 ppm	8,90 ppm	6,50-8,15 ppm
	1H	1H	7H
	Tekli	Tekli	çoklu



Şekil 3.2.3.3.a O-4-HFBA'nın ^1H -NMR Spektrumu (0-13 ppm)

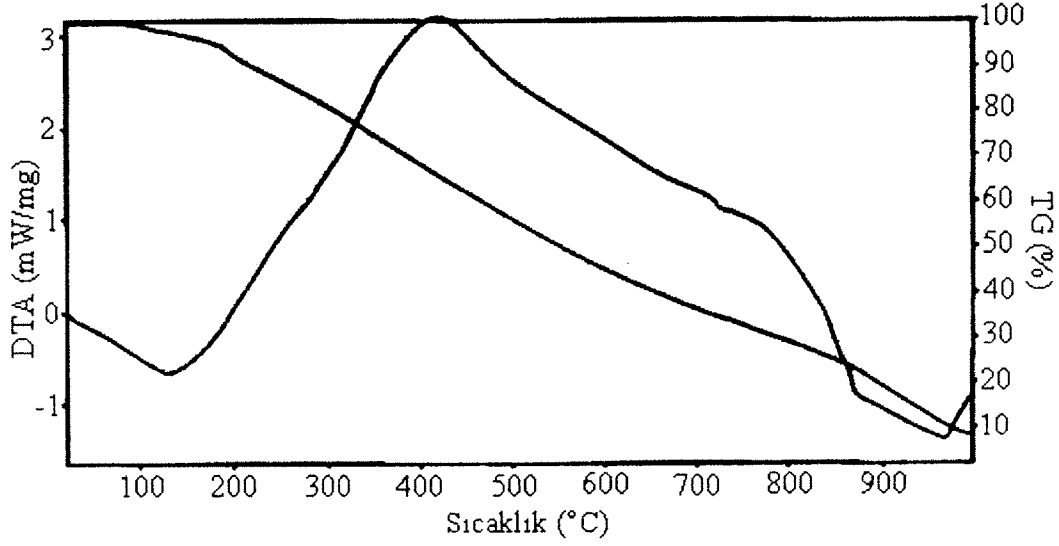


Şekil 3.2.3.3.b O-4-HFBA'nın ^1H -NMR Spektrumu (5-11 ppm)

3.3. OLİGO-2-, 3- ve 4-HİDROKSİFENİLBENZALDİMİN'in TERMAL ANALİZLERİ

3.3.1. O-2-HFBA'nın DTA ve TG Analizleri

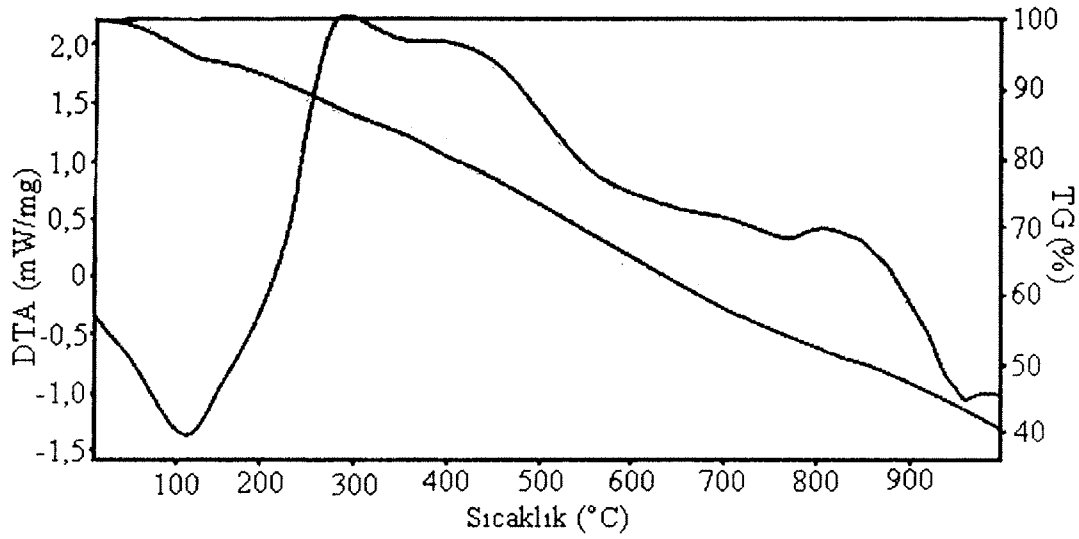
O-2-HFBA'nın DTA-TG eğrisi şekil 3.3.1'de verilmiştir. O-2-HFBA'nın sırasıyla ilk bozunmaya başladığı sıcaklık 170 °C, %5 kütle kaybının olduğu sıcaklık 200 °C, %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık 563 °C ve % 93,63 kütle kaybının olduğu sıcaklık değeri 1000 °C olarak bulunmuştur. O-2-HFBA, 1000 °C'de az bir miktar (%6,37) kalıntı bırakmıştır. Oligomerin uzun konjuge bant sistemlerinin olmasından dolayı, yüksek sıcaklığa karşı monomerlerden daha fazla dayanıklı olduğu görülmektedir. HFBA, 345 °C'de kütlelerinin % 87'sini kaybetmesine rağmen; O-2-HFBA, 563 °C'de kütlelerinin %50'sini kaybetmiştir. O-2-HFBA'nın DTA analizi 20-1000 °C sıcaklık aralığında hava atmosferi altında termal kararlılığını belirlemek için ölçülmüştür (şekil 3.3.1). Şekil 3.3.1, O-2-HFBA'nın DTA-TG eğrisini göstermektedir. O-2-HFBA'nın $T_{\max}$ değeri 414 °C olarak bulunmuştur. DTA ve TG analizlerine göre O-2-HFBA'nın sıcaklığa ve termo-oksidatif bozunmaya karşı dayanıklı olduğu görülmektedir.



Şekil 3.3.1. O-2-HFBA'nın DTA ve TG eğrisi

3.3.2 O-3-HFBA'nın DTA ve TG Analizleri

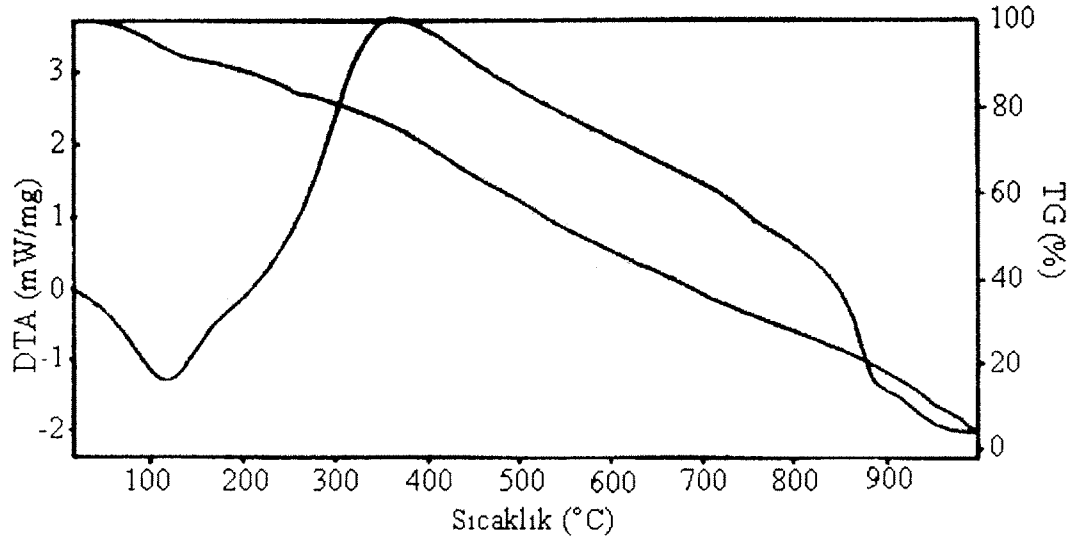
O-3-HFBA'nın DTA-TG eğrisi şekil 3.3.2'de verilmiştir. O-3-HFBA'nın sırasıyla ilk bozunmaya başladığı sıcaklık 120°C, %5 kütle kaybının olduğu sıcaklık 175°C, %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık 852°C ve % 59,46 kütle kaybının olduğu sıcaklık değeri 1000°C olarak bulunmuştur. O-3-HFBA, 1000°C' de yüksek bir miktar (%40,54) kalıntı bırakmıştır. Oligomerin uzun konjuge bant sistemlerinin olmasından dolayı, yüksek sıcaklığa karşı monomerlerden daha fazla dayanıklı olduğu görülmektedir. O-3-HFBA, 500°C' de kütlesinin %28'sini kaybetmiştir. O-3-HFBA'nın DTA analizi 20-1000°C sıcaklık aralığında hava atmosferi altında termal kararlılığını belirlemek için ölçülmüştür (şekil 3.3.2). Şekil 5.3.2, O-3-HFBA'nın DTA-TG eğrisini göstermektedir. O-3-HFBA'nın T_{max} değerleri 291°C ve 800°C olarak bulunmuştur. DTA ve TG analizlerine göre O-3-HFBA'nın sıcaklığa ve termo-oksitatif bozunmaya karşı dayanıklı olduğu görülmektedir.



Şekil 3.3.2. O-3-HFBA'nın DTA ve TG eğrisi

3.3.3 O-4-HFBA'nın DTA ve TG Analizleri

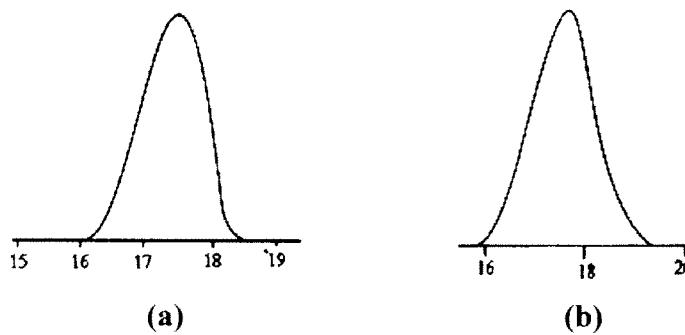
O-4-HFBA'nın DTA-TG eğrisi şekil 3.3.3'de verilmiştir. O-4-HFBA'nın sırasıyla ilk bozunmaya başladığı sıcaklık 120°C, %5 kütle kaybının olduğu sıcaklık 150°C, %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık 575°C ve % 95,87 kütle kaybının olduğu sıcaklık değeri 1000°C olarak bulunmuştur. O-4-HFBA, 1000 °C'de az bir miktar (%4,13) kalıntı bırakmıştır. Oligomerin uzun konjuge bant sistemlerinin olmasından dolayı, yüksek sıcaklığa karşı monomerlerden daha fazla dayanıklı olduğu görülmektedir. 4-HFBA, 340°C'de kütlelerinin %87'sini kaybetmesine rağmen; O-4-HFBA, 575 °C'de kütlelerinin %50'sini kaybetmiştir. O-4-HFBA'nın DTA analizi 20-1000 °C sıcaklık aralığında hava atmosferi altında termal kararlılığını belirlemek için ölçülmüştür (şekil 5.3.3). Şekil 5.3.3, O-4-HFBA'nın DTA-TG eğrisini göstermektedir. O-4-HFBA'nın T_{max} değerleri 361,5 °C ve 905 °C olarak bulunmuştur. DTA ve TG analizlerine göre O-4-HFBA'nın sıcaklığa ve termo-oksidatif bozunmaya karşı dayanıklı olduğu görülmektedir.



Şekil 3.3.3. O-4-HFBA'nın DTA ve TG eğrisi

3.4. Oligo-2-,3- ve 4 –Hidroksifenilbenzaldimin'in SEC Analizleri

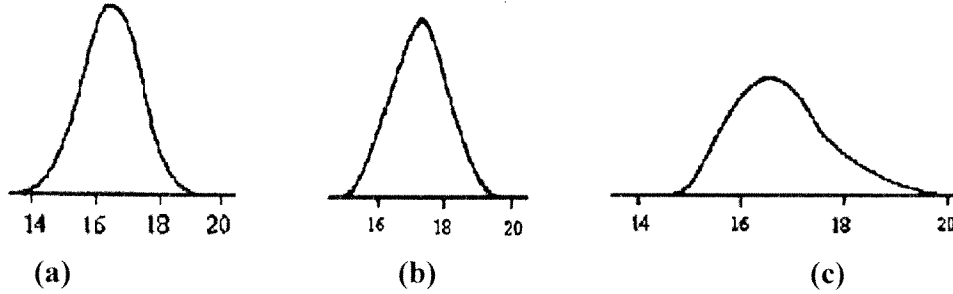
SEC analizlerine göre, 2-HFBA oligomere dönüşmüştür (şekil 3.4.1). O-2-HFBA-I ve O-2-HFBA-II'nin hava oksijeni oksidantına göre, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla 1766 gmol^{-1} , 1929 gmol^{-1} , 1.092 ve 2445 gmol^{-1} , 5818 gmol^{-1} , 2.380 olarak bulunmuştur. O-2-HFBA-I ve O-2-HFBA-II'nin NaOCl oksitleyicisine göre, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla 2166 gmol^{-1} , 2591 gmol^{-1} , 1.196 ve 1736 gmol^{-1} , 2509 gmol^{-1} ve 1.445 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.4.1. 2-HFBA'nın başlatıcı olarak (a) Hava O_2 , (b) NaOCl kullanılmasıyla elde edilen oligomerlerinin MKD eğrileri

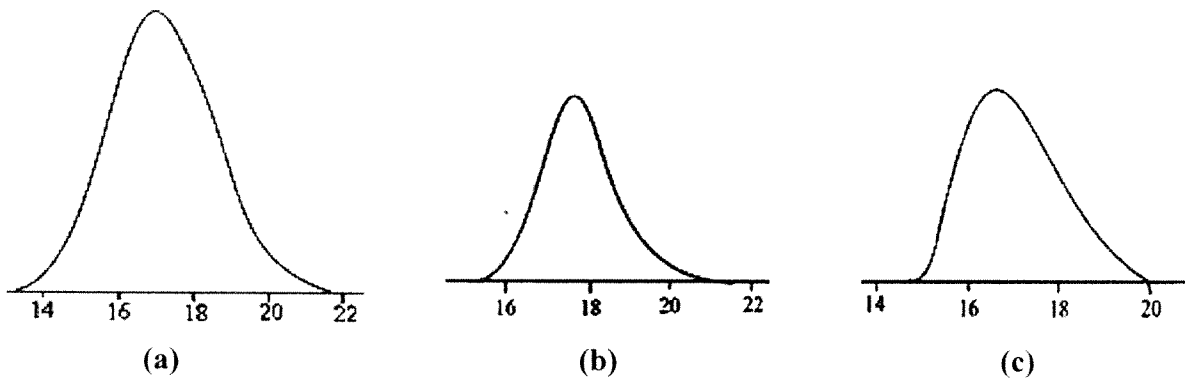
SEC analizlerine göre, 3-HFBA oligomere dönüşmüştür (şekil 3.4.2). O-3-HFBA'nın hava oksijeni oksidantına göre, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla 1964 gmol^{-1} , 3171 gmol^{-1} , 1.615 olarak bulunmuştur. O-3-HFBA'nın NaOCl oksitleyicisine

göre, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla 2643 gmol^{-1} , 5131 gmol^{-1} , 1,942 olarak bulunmuştur. O-3-HFBA'nın H_2O_2 oksitleyicisine göre, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla 2372 gmol^{-1} , 4722 gmol^{-1} , 1,990 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.4.2. 3-HFBA'nın başlatıcı olarak (a) Hava O_2 , (b) NaOCl , (c) H_2O_2 kullanılmasıyla elde edilen oligomerlerin MKD eğrileri

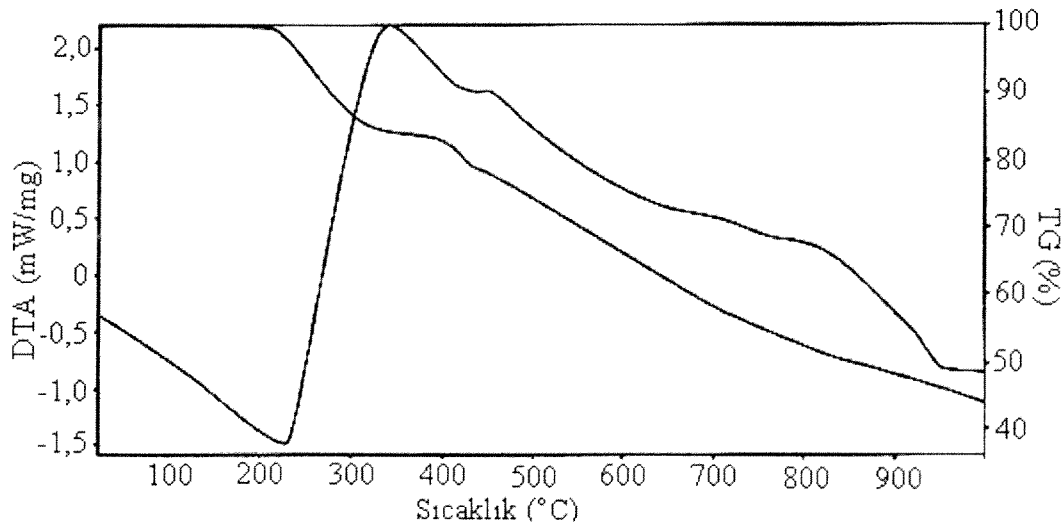
SEC analizlerine göre, 4-HFBA oligomere dönüşmüştür (şekil 3.4.3). O-4-HFBA'nın hava oksijeni oksidantına göre, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla 1852 gmol^{-1} , 3101 gmol^{-1} , 1,675 olarak bulunmuştur. O-4-HFBA'nın NaOCl oksitleyicisine göre, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla 2123 gmol^{-1} , 4073 gmol^{-1} , 1,919 olarak bulunmuştur. O-4-HFBA'nın H_2O_2 oksitleyicisine göre, sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M_w) ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri sırasıyla 2155 gmol^{-1} , 4164 gmol^{-1} , 1,932 olarak bulunmuştur.



Şekil 3.4.3. 4-HFBA'nın başlatıcı olarak (a) Hava O_2 , (b) NaOCl , (c) H_2O_2 kullanılmasıyla elde edilen oligomerlerin MKD eğrileri

3.5. Epoksi Reçinesi Oligofenol Blend Karışımlarının Termal Analizi

Epoksi reçinesi oligofenol karışımı elde edilen materyaller sert olup termal kararlılıkları onların başlangıç hallerine göre oldukça yüksek gözlemlendi. Epoksi reçinenin sertleştirilmesi işleminde termal kararlılığı en yüksek Schiff bazı sübstitüentli oligofenol olan oligo-3-hidroksifenilbenzaldimin kullanıldı. Çünkü onun 1000°C'deki kütle kaybı yaklaşık %60 olarak gözlemlendi. Yani yaklaşık %40 aktif karbon bırakmaktadır. Hazırlanan epoksi Schiff bazı oligomer blend karışımının termal kararlılığının belirlenmesi için hava ortamında oda sıcaklığı ile 1000°C arasında termogramı alındı ve Şekil 3.5.1.'de verildi.



Şekil 3.5.1. Epoksi reçinesi oligofenol blend karışımının TG ve DTA eğrisi

Yukarıdaki termal analiz eğrisi ile en yüksek termal kararlılığa sahip olan oligo-3-hidroksifenilbenzaldiminin termal analiz eğrisi karşılaştırıldığında, epoksi blend karışımın termal kararlılığının daha da yüksek olduğu görülmektedir. Çünkü oligo-3-hidroksifenilbenzaldiminin ilk bozunmaya başladığı sıcaklık 120 °C iken blend karışımınki 220°C olarak gözlemlendi. İlk bozunma sıcaklık değerinin oligofenol'üne nazaran çok yüksek olması Schiff bazı sübstitüentli oligofenollerin epoksi reçineleri sertleştirmek için sanayide kullanılan hekzametilentetraamin'e (hekzamin) bir alternatif olacağını göstermektedir. Sertleştirici olarak kullanılan hekzamin gibi Schiff bazı sübstitüentli oligofenoller de epoksi reçinelerini sertleştirmede iyi bir sertleştirici olarak kullanılabilir. 1000°C'deki kütle kaybı %55 olup aktif karbon kalıntısı yaklaşık %45 olarak gözlemlendi.

4. SONUÇ

Aktif hidroksil (-OH) ve konjuge bağ içeren Schiff-baz sübstitüentli oligofenoller ve onların türevleri değişik alanlarda kullanılmaktadır. Bu yararlı özellikleri olmasına rağmen bu maddelerin oksidatif polikondenzasyon reaksiyon proseslerinin özellikleri ve ürünleri yeni araştırılmaya başlanmıştır. İçerdikleri elektro-donör Schiff-baz sübstitüentlerinden dolayı bu maddelerin -OH grubu, homolitik oksitlenme reaksiyonlarında fenollerden daha yüksek aktiflik gösterirler. Diğer taraftan bu fenollerin yapılarında bulunan azometin (-HC=N-) gruplarının oksidatif polikondenzasyon reaksiyonlarında gösterdikleri değişim hep merak konusu olmuştur. Bu reaksiyon sürecinde azometin (-HC=N-) grupları sabit kalırsa, yüksek molekül kütleli ve kimyasal olarak aktif Schiff-baz sübstitüentli oligofenoller elde edilebilir. Schiff-baz grupları oksidatif bozunmaya uğrarsa oluşacak oligofenollerin aktif olan -CHO, -COOH grupları içermeleri beklenebilir. Bu durumların her ikisinde de çok aktif olan oligofenoller elde edilebilir.

Yapılan bu çalışmada 2-, 3- ve 4-Hidroksifenilbenzaldimin'in oksidatif polikondenzasyon reaksiyon şartları ve oluşan ürünlerin özellikleri incelenmiştir.

2-, 3- ve 4-Hidroksifenilbenzaldimin (HPBA) değişik sıcaklıklarda ve reaksiyon sürelerinde, bazik sulu ortamda hava oksijeni, NaOCl ve H₂O₂ ile etkileşerek koyu kahve renkli radikaller oluşturmuştur. Reaksiyon şartları ve oksidantların türü değişikçe dönüşüm ürünlerinin miktarının değiştiği gözlenmiştir.

Elde edilen sonuçlardan da görüldüğü gibi, yükseltgeyicilere bağlı olarak her bir oligomer için değişik başlangıç konsantrasyonları, zaman ve sıcaklıklar denenerek optimum dönüşüm şartları belirlendi. SEC analizlerine göre, O-2-HFBA, O-3-HFBA ve O-4-HFBA'nın ağırlıkça (M_w) ve sayıca (M_n) ortalama molekül ağırlıkları ve polidisperslik indeksi (PDI) değerleri 1929, 1766 g mol⁻¹, 1,092; 3171, 1964 g mol⁻¹, 1,615; 4073, 2123 g mol⁻¹, 1,919 olarak belirlendi. DTA-TG analizlerine göre, 1000°C' de O-2-HFBA, O-3-HFBA ve O-4-HFBA sırasıyla %92, %60 ve %96 kütle kaybına uğradılar. Ayrıca epoksi reçinesi Schiff bazı sübstitüentli oligofenol blend karışımlarının ilk bozunma sıcaklık değeri 220°C olarak gözlemlendi. Bu değer de, onların epoksi reçineleri sertleştirmede sertleştirici olarak kullanılabileceklerini göstermektedir. Oligofenollerin % 2 gibi bir oranda ortamda bulunması bile sertleştirme işlemi için yeterlidir. 1000°C'de %55 gibi bir kütle kaybının gözlenmesi epoksi Schiff bazı oligomer blend karışımının termal kararlılığının oldukça yüksek olduğunu göstermektedir.

5. REFERANSLAR

1. Aly, K.I. and Khalaf, A.A., New polymer syntheses. IX. Synthesis and properties of new conducting polyazomethine polymers containing main chain cycloalkanone and pyridine moieties, *J.of Appl. Polym. Sci.*, 77-6, 1218, (2000).
2. Anderson, S., Anderson, H.L, Sanders, J.K., Template-directed synthesis of linear and cyclic butadiyne-linked porphyrin oligomers up to a linear octamer, *J. Chem.Soc. Perkin Trans.*, 1-18, 2247, (1995).
3. Catanescu O., Grigoras M., Colotin G., Dobreanu A., Hurduc N. and Simionescu CI, Synthesis and characterization of some aliphatic-aromatic poly (Schiff base)s, *European polymer Journal*, 37-11, 2213, (2001).
4. Diaz, F.R., Moreno, J., Tagle, L.H., East, G.A., Radic, D., Synthesis, characterization and electrical properties of polyimines derived from selenophene, *Synthetic Metals*, 100-2, 187, (1999).
5. Dutta, P.K., Jain, P., Sen, P., Triredi, R., Sen, P.K. and Dutta, J., Synthesis and characterization of a novel polyazomethine ether for NLO application, *European Polymer Journal*, 39-5, 1007, (2003).
6. Gavranic, M.; Kaither, B. and Mestrovic, E., J., Intramolecular N-H O hydrogen bonding, quinoid effect, and partial pi-electron delocalization in N-aryl Schiff bases of 2-hydroxy-1-naphthaldehyde: The crystal structures of planar N-(alpha-naphthyl)- and N-(beta-naphthyl)-2-oxy-1-naphthaldimine, *Chem. Cristallography*, 26-1, 23, (1996).
7. Hauser, M., *J. Org. Chem.*, 32, 1479, (1967).
8. Kaya, İ., Demir, H.Ö. and Vilayetoğlu, A.R., The synthesis and characterisation of planar oligophenol with Schiff base substitute, *Synthetic Metals*, 126-(2,3) 183, (2002).
9. Kaya, İ, and Vilayetoğlu, A.R., Synthesis and characterization of oligosalicylaldehyde-graft-oligoaniline and its beginning oligomers, *J. App. Polymer Science*, 85-1, 218, (2002).

10. Kaya, İ, Vilayetoğlu and Topak, H, Synthesis of oligo-ortho-azomethinephenol and its oligomer-metal complexes: Characterization and application as anti-microbial agents, J. Appl. Polymer Science, 85-9, 2004, (2002).
11. Kaya, İ, Vilayetoğlu, A.R, and Mart, H, The synthesis and properties of oligosalicylaldehyde and its Schiff base oligomers, Polymer, 42-11, 4859, (2001).
12. Kaya, İ., Yıldız, M. and Koyuncu, S., The synthesis and characterization of new oligo(polyether)s with Schiff base type, Synthetic Metals, 128-3, 267, (2002).
13. Kaya, İ., Gülel, R. and Şenol, D., Synthesis, characterization and optimum reaction conditions of oligo-3-aminopyridine and its Schiff base oligomer, International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 289B, accepted for publication, in presss, (2004).
14. Kaya, İ. and Şenol, D., Synthesis and characterization of oligo-2-hydroxy-1-naphthaldehyde and its Schiff base oligomers, J. Appl. Poly. Sci., 90-2, 442, (2003).
15. Kovacic, P., Speight, J.G. and Koch, F.W., Synthesis and properties of polyphenyls and polyphenylenes, J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem., C5-2, 295, (1971).
16. Mackay, S.L.D., Dankert J.R., Affinity of the C9 Molecule for the C5b-8 Complex Compared with that for the complex containing C9 molecules, Infection and Immunity, 62 (7), 2800,(1994).
17. Misra M, Das D, Padhi Kb, Panigrahi AK. and Mohanty AK., Synthesis and characterization of a novel heterocyclic poly (Schiff base sulfide) polymer: Nucleophilic displacement polymerization of N, N '-bis (*p*-chlorobenzylidene)-2,6-diaminopyridine with sodium sulfide, J.Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry ,A35-5- 867, (1998).
18. Patel, K.V., Bhattacharya, P.K., Study of some trinuclear Copper(II) Complexes Involving Catechol Aldehyde And Heteroaromatic Nitrogen Bases, Polyhedron, 5 (3), 731, (1986)
19. Ragimov, A.V., Nagiev,A.Y.,Kuzhev, A.I., and Lioganky, B.I., Gel chromatographic investigation of *p*-benzoquinone and styrene products copolymerized in the presence of BF₃OET₂, Polymer,23-9, 1388, (1983).

20. Ragimov, A.V., Mustafaeva, S.I. and Mamedov, B.A., Oxidative polycondensation of 8-oxyquinoline alcoholate, *Polymer*, 60-10,1851, (1989).
21. Ragimov, A.V., Babayeva, Ş. B. and Mamedov, B.A., Oxidative copolycondensation of aniline with resorcinol in the presence of sodium-hypochlorite *Visokomol. Soyed.*,36-1, 148, (1994).
22. Ragimov, A.V., Mamedov, B.A. and Yasamova, S. Y., New efficient dielectric and antistatic materials based on oligoaminophenols, *Polymer*, 43-4, 343, (1997).
23. Salman, S.R.; Farrant, R.D. and Lindon, J.C., Studies of tautomerism in 2-hydroxynaphthaldehyde schiff-bases by multinuclear magnetic-resonance Spectroscopy *Letters*, 24-9, 1071, (1991).
24. Salman, S.R.; Shawkat, S.H. and Al-Obaidi, G.M., Tautomerism in ortho-hydroxy schiff-bases - effect of alkyl group, *Canadian Journal of Spectroscopy*, 35-2, 25, (1990).
25. Sun WL, Gao XS and Lu FC, Study on syntheses and properties of some novel polyimides containing bisthiazole rings, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 64-12, 325, (1997).
26. Suh, S.C. and Shim, S.C., Synthesis and properties of a novel polyazomethine, the polymer with high photoconductivity and second-order optical nonlinearity, *Synthetic Metals*, 114-1 91, (2000).
27. Tryupina, V.M., Bikkulov, A.Z. and Kovalenko, Y.N., *Sbornik Trudov Enstituta*, 9,20, (1972).
28. Walter, O, Klein, T, Huttner G, Chiral Tripod Ligands - One-Pot Reaction From $\text{Mec}(\text{Ch}_2\text{pph}_2)(3)$ To $\text{Mec}(\text{Ch}_2\text{p}(\text{Ph})(\text{R}))(3)$ - Intermediate Compounds, Diastereoselective Control And Chemistry of Complexes, *J. Organomet. Chem.*, 458 (1-2), 63,(1993)
29. Weng JA, Sun WL, Jiang LM and Shen ZQ, Synthesis and magnetic properties of novel poly (Schiff base)- Fe^{2+} complexes, *Macromolecular Rapid Communications*, 21-15, 1099, (2000).

30. Yousef, U.S., A novel conducting polymer film by electrochemical oxidation of 3-[1-(2-aminophenylimino)-ethyl]-6-methylpyran-2,4-dione Schiff base in aqueous medium, *European Polymer Journal*, 36-8, 1629, (2000).

(30)

1-46

2003

Çanakkale

PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Kodu: TBAG-2009 (101T020)
Proje Başlığı: Schiff Bazı Sübstitüentli Oligofenollerin Sentezi ve Karakterizasyonu
Proje Yürütücüsü ve Yardımcı Araştırmacılar: Doç. Dr.İsmet KAYA Arş.Gör. Dilek ŞENOL, Prof.Dr. Eyüp ÖZDEMİR ve Arş.Gör. Sermet KOYUNCU
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: Çanakkale Onsekiz Mart Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, 17100 Çanakkale
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi:
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: 01.09.2001-01.09.2003
Öz: (en çok 70 kelime) Bu çalışmada, 2-aminofenol, 3-aminofenol, 4-aminofenol ile Benzaldehit'in reaksiyonundan Schiff bazları elde edildi. Elde edilen Schiff bazlarının oligomerleri için NaOCl, H ₂ O ₂ ve hava oksijenin oksidatif poli kondenzasyon reaksiyon şartları ve onların ürünleri incelendi. Schiff bazı sübstitüentli oligo fenoller alkali ortamda 50-100°C arasında alkali ortamda 2-hidroksi fenil benzaldimin, 3-hidroksi fenil benzaldimin ve 4-hidroksi fenil benzaldiminin oksidatif poli kondenzasyonundan sentezlendi. Sentezlenmiş ürünlerin yapıları element analizi, FT-IR, ¹ H-NMR ve UV-Vis spektrumları verilerinden faydalanarak karakterize edildi. SEC analizlerine göre, Schiff bazı sübstitüentli oligo fenollerin sayıca (M _n), ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (M _w) ve heterojenlik indeksi (HI) değerleri oligo-2-hidroksi fenil benzaldimin (O-2-HFBA), oligo-3-hidroksi fenil benzaldimin (O-3-HFBA) ve oligo-4-hidroksi fenil benzaldimin (O-4-HFBA) için sırasıyla ağırlıkça (M _w) ve sayıca (M _n) ortalama molekül ağırlıkları ve heterojenlik indeksi (HI) değerleri 1929, 1766 g mol ⁻¹ , 1,092; 3171, 1964 g mol ⁻¹ , 1,615; 4073, 2123 g mol ⁻¹ , 1,919 olarak belirlendi. DTA-TG analizlerine göre 1000°C'de O-2-HFBA, O-3-HFBA ve O-4-HFBA sırasıyla %92, %60 ve %96 kütle kaybına uğradılar.
Anahtar Kelimeler: oligo-2, 3 ve 4-hidroksi fenil benzaldimin, oksidatif polikondenzasyon, termal analiz.

Projeden Kaynaklanan Yayınlar:**Makaleler:**

- 1- İ. Kaya, The synthesis characterization and optimum reaction conditions of oligo-3-hydroxyphenylbenzalimine, *Polymer Analysis and Characterization*, accepted for publication
- 2- İ. Kaya, S. Koyuncu and D. Şenol, The synthesis characterization and thermal properties of oligo-2-hydroxyphenylbenzalimine, *Journal of Polymer-Plastic and Engineering*, accepted for publication.
- 3- İ. Kaya, D. Şenol and S. Koyuncu, The synthesis characterization and thermal properties of oligo-4-hydroxyphenylbenzalimine, *Reactive and Functional Polymers*, submitted for publication.

Ulusal Kongrelerde Sunulan Bildiriler:

- 1- İ. Kaya, D. Şenol and S. Koyuncu, The synthesis and characterization of oligo-N-2-aminophenylbenzalimine, Page P051, Chemical Physical V, YTU, İstanbul Turkey, 31 October-1 November 2002.
- 2- İ. Kaya, S. Koyuncu and D. Şenol, The synthesis and characterization of oligo-N-4-aminophenylbenzalimine, Page P052, Chemical Physical V, YTU, İstanbul Turkey, 31 October-1 November 2002.
- 3- İ. Kaya, D. Şenol, S.Koyuncu ve E.Özdemir, oligo-3-hidroksifenilbenzaliminin sentezi karakterizasyonu ve optimum reaksiyon şartlarının belirlenmesi, *XVII. Ulusal Kimya Kongresi*, İstanbul, 08-11 Eylül 2003.

Bilim Dalı: Kimya**Doçentlik B. Dalı Kodu:** 201