

ENZİMATİK OKSİDATİF POLİMERİZASYON İLE *ORTO*- HİDRAZON-FONKSİYONLU OLİGOFENOL SENTEZİ

Ersen TURAÇ (ORCID: 0000-0002-3543-4728)*

Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi, Niğde, Türkiye

Geliş / Received: 26.12.2016

Düzeltilmelerin gelişi / Received in revised form: 10.04.2017

Kabul / Accepted: 11.04.2017

ÖZ

Hidrazon fonksiyonlu oligofenol, (*E*)-2-(1-(2-fenilhidrazon)etil)fenol [FHEF] enzimatik oksidatif polimerizasyon yöntemiyle sentezlenmiştir. Yan zincirinde hidrazon fonksiyonel grubu içeren fenol türevinin enzimatik oksidatif polimerizasyonunda; katalizör olarak Horseradish peroksidaz (HRP) enzimi, yükseltgeyici olarak ise Hidrojen peroksit (H₂O₂) kullanılmıştır. Polimerleşme üzerine reaksiyon sıcaklığı, reaksiyon pH'sı ve çözücü sistemleri gibi değişik parametrelerin etkileri çalışılmıştır. Sentezlenen oligomerin karakterizasyonu nükleer magnetic rezonans (¹H ve ¹³C NMR), infrared spektroskopisi (FT-IR), jel geçirgenlik kromatografisi (GPC), ultraviyole spektroskopisi (UV-Vis), dönüşümlü voltametri (CV) ve termogravimetrik analiz (TGA/DTA) teknikleri ile yapılmıştır.

Anahtar Kelimeler: Enzimatik oksidatif polimerleşme, horseradish peroksidaz, hidrazon, hidrojen peroksit

SYNTHESIS OF *ORTHO*-HYDRAZONE-FUNCTIONALIZED OLIGOPHENOL VIA ENZYMATIC OXIDATIVE POLYMERIZATION

ABSTRACT

Hydrazone substituted oligophenol was synthesized via enzymatic oxidative polymerization of (*E*)-2-(1-(2-phenylhydrazono)ethyl)phenol [PHEP]. Enzymatic polymerization catalyzed by Horseradish peroxidase (HRP) enzyme and hydrogen peroxide (H₂O₂) oxidizer yielded oligophenol with hydrazone functionality on the side-chain. Effects of various factors including solvent system, reaction pH and temperature on the polymerization were studied. Synthesized oligomer was characterized by nuclear magnetic resonance (¹H and ¹³C NMR), fourier transform infrared (FT-IR), gel permeation chromatography (GPC), ultraviolet-visible (UV-Vis), cyclic voltammetry (CV) and thermogravimetric analysis (TGA/DTG).

Keywords: Enzymatic oxidative polymerization, Horseradish peroxidase, hydrazone, hydrogen peroxide

1. GİRİŞ

Fenollerin enzimatik oksidatif polimerizasyonu, son zamanlarda birçok polimer araştırma grubu tarafından araştırılmaktadır. Enzimler yenilenebilir hammaddelerden türetilmiştir (örneğin, yabanturpu kökünden elde edilen yabanturpu peroksidaz (Horseradish peroksidaz (HRP)) enzimi gibi). Bu enzimleri, klasik polimerleşme başlatıcılarına göre çevre dostu ve yeşil (green) katalizörler olarak düşünmüşlerdir [1]. Fenollerin enzimatik polimerleşmesini ilk kez Dordick ve arkadaşları rapor etmişlerdir. Dordick ve arkadaşları yaptıkları çalışmalarda HRP enzimini kullanarak sulu organik çözücü ortamında fenollerin enzimatik oksidatif polimerleşmesini gerçekleştirmişlerdir. Fenoller, aminler, indoller, fenolik asitler ve sülfonatlar gibi çeşitli organik ve inorganik

*Corresponding author / Sorumlu yazar: +90 388 225 4051; e-mail / e-posta: ersenturac@ohu.edu.tr

E. TURAC

elektron verici bileşikler, H₂O₂ ve peroksidaz katalizörüyle yükseltmişlerdir. Yapmış oldukları çalışmalarda; anilin ve fenol türevi değişik poliaromatik malzemeleri sentezlemişlerdir. Elde ettikleri ürünler ılıman reaksiyon şartları altında gerçekleştirmişler ve oksidoredüktaz enzimlerini kullanmışlardır [2]. Bu metodu, toksik bir bileşik olan formaldehit komonomeri kullanılmaksızın fenollerin peroksidaz katalizörüyle polimerleştirilmeleriyle elde edilen fenolik reçinelerin (fenol-formaldehit reçinesi) sentezi için alternatif bir yol olarak önermişlerdir [3-5]. Fenolik polimer ürünlerinin sentezinin sulu ortam şartlarında mümkün kılınması yeşil kimya açısından önemli bir gelişme olarak rapor edilmiştir. Peroksidaz katalizli polimerizasyon fenolik monomerlerin, öncelikli olarak *orto* yoluyla ve *para* bağlanmanın da oluşması ile gerçekleştirilmiştir. Polifenol ürünündeki oksifenilen ve fenilen tekrarlanan birimlerin oluşumunda karbon-oksijen ve karbon-karbon bağlarının oluştuğunu rapor etmişlerdir [2].

Enzimatik oksidatif polimerizasyona farklı türlerdeki fenolik monomerler uygulanmıştır [6]. Farklı fonksiyonel gruplara sahip fenol türevleri enzimatik polimerizasyon metodu kullanılarak kemoseçimli olarak polimerleştirilmiştir. Örneğin metakriloil grublu fenolik bir bileşiğin enzimatik polimerizasyonunda, metakriloil grupları polimerleşmeye dahil olmadan sadece fenol grubunun polimerleşmesini enzimlerin kemoseçiciliğinin mümkün kıldığından bahsedilmiştir. Böylece yan zincirinde metakriloil grup olan polifenolü yüksek verimde elde etmişlerdir [7]. Bunun yanında enzimatik polimerizasyonu, iletken polimerleri sentezlemek [8, 9] ve atık sudan fenolü çıkarmak için de verimli bir şekilde kullanmışlardır [10-12].

Hidrazon fonksiyonel grup içeren bileşikler, organik sentezler, biyomedikal uygulamalar, supramoleküler kimya, metal kovalent bağlı organik yapılar, ilaç salınım sistemleri uygulamaları, dinamik kombinasyon kimyası, boya ve boşluk transfer malzemeleri gibi çeşitli alanlarda bolca kullanmışlardır [13]. Hidrazon grubu içeren polimerleri ilaç salınım sistemlerinde yaygın bir şekilde kullanmışlardır. Hidrazon grubunun pH'a duyarlı olduklarını ve asidik ortamda hidrolize olabileceklerini rapor etmişlerdir [14]. İlaçların da genellikle bu şekildeki hidrazon gruplu polimerlere konjuge edildiklerini belirtmişlerdir. Hidrazon içeren polimerik keselerin fizyolojik pH'da kararlı oldukları ve pH düştüğünde hidrazondaki bağların kırılıp ilacı serbest hale getirdiklerini beyan etmişlerdir [15]. Bazı raporlarda polifenollerin yüksek termal kararlılık gösterdiğini söylemişlerdir [16, 17].

Bu çalışmada, yüksek termal dirence sahip yeni bir polifenol ürününün sentezlenmesi hedeflenmiştir. Çalışmamızın amacı bir yandan polifenollerin yan zincirindeki hidrazonun etkisini araştırmak iken, diğer yandan da sentezlenen hidrazon fonksiyonlu polifenolün yapısı ile termal özellikleri arasındaki ilişkiyi tartışmaktır. Literatürde aminofenollerin (örneğin, hem fenolik OH hem de anilink -NH₂ grupları içeren 4-aminofenolün) HRP enzimi ile polimerleştirildiğini rapor etmişlerdir. Amin fonksiyonel grubu içeren monomerlerin polimerleşme sırasında amin grupları üzerinden yan reaksiyonlar vererek dallanmalara sebebiyet vermekte olduklarını belirtmişlerdir [18]. Yaptığımız çalışmada, hidrazon fonksiyonlu bir fenolün enzimatik oksidatif polimerleşme esnasındaki kimyasal seçiciliği tanımlanmıştır. Enzimatik oksidatif polimerizasyon stratejisi içerisinde hem fenolik -OH hem de hidrazon fonksiyonel grupları içeren (*E*)-2-(1-(2-fenilhidrazon)etil)fenol [FHEF] monomerinin polimerizasyonu gerçekleştirilmiştir. Polimerizasyonda HRP enzimi ve yükseltgeyici olarak H₂O₂ kullanılmıştır. Reaksiyon organik çözücü/pH tamponunda (1:1 hacim %) farklı sıcaklıklarda ve açık hava koşullarında gerçekleştirilmiştir. Reaksiyonda optimum koşullar, Metil alkol (MeOH)/pH: 6 tampon (1:1 hacim %) ortamı ve 25°C reaksiyon sıcaklığı olarak bulunmuştur. Optimum şartlarda sentezlenen oligomerin yapısı CV, FT-IR, GPC, NMR (¹H ve ¹³C), TGA/DTA ve UV-Vis analizleri ile aydınlatılmıştır.

2. MATERYAL VE METOT

2.1. Materyal

2.1.1. Kullanılan Kimyasallar

Safsızlık içermeyen 2-hidroksiasetofenon (katalog #804310), *N,N'*-dimetilformamid (*N,N'*-DMF, katalog #110983), dimetilsülfoksit (DMSO, katalog #802912), tetrahidrofuran (THF, katalog #108114), aseton (katalog #100013), 1,4-dioksan (katalog #103115) ve metanol (MeOH, katalog #106007) Merck (Darmstadt, Almanya), fenilhidrazin (katalog #P26252), fosfat tamponları (pH= 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 ve 9,0) etanol (EtOH, katalog #34923) ve hidrojen peroksit (H₂O₂, katalog #18304) Sigma-Aldrich (St. Louis, Missouri, ABD) ve Horseradish peroksidaz (HRP) enzimi (practical grade II, katalog #A3800) AppliChem (Darmstadt, Almanya) firmalarından satın alınmıştır.

2.1.2. Kullanılan Cihazlar

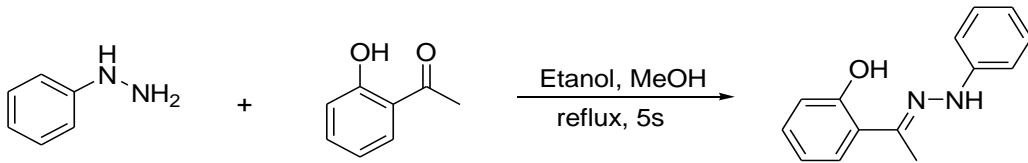
^1H ve ^{13}C NMR analizleri Bruker 400 cihazıyla (Billerica, Massachusetts, ABD) gerçekleştirildi. Çözücü olarak CDCl_3 ve Tetrametilsilan (TMS) standardı kullanılarak çalışılmıştır. Infrared spektrumları (FT-IR) Perkin Elmer Spectrum 400 cihazıyla (Waltham, Massachusetts, ABD) gerçekleştirilmiştir. Spektrum çekimlerinde ATR ünitesi ile direkt analiz yapılmıştır. Ultraviyole-görünür bölge spektrumları (UV-Vis) Shimadzu 160 A double beam UV cihazıyla (Kyoto, Japonya) gerçekleştirilmiştir. UV-Vis spektrumu örnekler 2×10^{-4} M olacak şekilde THF'de çözülerek, 200-800 nm aralığında gerçekleştirilmiştir. Tarama hızı çalışması CHI 600B voltmetre cihazı (Austin, ABD) ile gerçekleştirilmiştir. Çalışma, üç elektrotlu bir elektroliz hücresinde yürütülmüştür. Çalışma ve karşıt elektrot olarak platin elektrot, referans elektrot olarak da Ag/Ag^+ elektrodu kullanılmıştır. Destek elektrolit olarak ise lityumperklorat (LiClO_4) kullanılmıştır. Tarama hızı çalışması, -1,5 V, +1,5 V aralığında dönüşümlü voltmetri ile 100-1000 mV/s aralığında farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir. Termal analiz çalışmaları (TGA) Perkin Elmer Pyrisdiamond 6.0 model Termogravimetrik ve Diferansiyel Termal Analiz (TG/DTA) cihazı (Waltham, Massachusetts, ABD) ile yapılmıştır. Termal analiz çalışması azot gazı altında tarama sıcaklığı $10^\circ\text{C}/\text{dak}$ olarak ayarlanmış $25-1000^\circ\text{C}$ aralığında gerçekleştirilmiştir. Jel geçirgenlik kromatografisi çalışmaları Perkin Elmer Series 200 GPC cihazıyla gerçekleştirilmiştir. 0,01 M LiCl DMF çözücüsü içerisinde 25 mg numune çözüldükten sonra $0,45 \mu\text{m}$ gözenekli filtreden geçirilmiştir. Daha sonra 1 mL/dk çözücü akış hızında cihaza verilmiştir. Cihazın kalibrasyonunda standart olarak polistiren kullanılmıştır.

2.2. Metod

2.2.1. (E)-2-(1-(2-fenilhidrazon)etil)fenol [FHEF] Sentezi

Monomerin sentezi literatürde daha önceden rapor edilen prosedüre uygun olarak gerçekleştirilmiştir [19]. Reaksiyon ısıtıcılı manyetik karıştırıcı üzerinde yağ banyosu içerisinde iki boyunlu 250 mL'lik balonda geri soğutucu altında gerçekleştirilmiştir. Su tutucu olarak balonun içerisine 10 tane moleküler sieves ilave edilmiştir. 1,08 g (10 mmol) fenilhidrazin ve 1,36 g 2-hidroksiasetofenon 50'şer mL etanol içerisinde çözülerek reaksiyon balonuna ilave edilmiştir. Daha sonra karışım 60°C sıcaklıkta 5 saat reflaks edilmiştir. Reaksiyon karışımı süzülüş ve monomer etanolde geri kristallendirme yöntemiyle elde edilmiştir. FHEF sentez şeması Şekil 1'de verilmiştir.

FHEF FT-IR (KBr) spektrumu: 3360 cm^{-1} ($=\text{N}-\text{NH}$), 3063 cm^{-1} (aromatik, $=\text{CH}$), 1605 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{N}-$), 1499 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$), 1292 cm^{-1} ($-\text{C}-\text{O}$), 748 cm^{-1} , 739 cm^{-1} , 686 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 12,58 (s, H1), 12,35 (s, H7), 7,43 (d, H8), 7,32 (t, H9), 7,25 (t, H3), 7,05 (d, H10 ve H4), 6,96 (t, H2), 6,90 (t, H5), 2,37 (s, H6). ^{13}C NMR (200 MHz, CDCl_3) δ : 159 ppm (C1), 143 ppm (C7), 130 ppm (C9), 129 ppm (C11), 127 ppm (C3), 121 ppm (C5), 120 ppm (C6), 119 ppm (C12), 118 ppm (C2 and C4), 113 ppm (C10), 11 ppm (C8). FHEF UV-Vis spektrumu: 245, 271, 302, 339 nm.



Şekil 1. FHEF elde edilme reaksiyonu

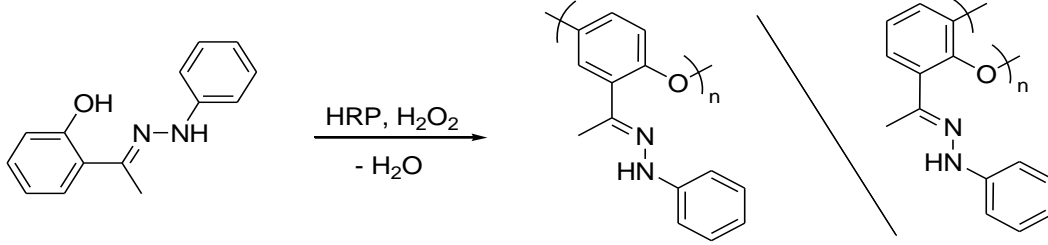
2.2.2. (E)-2-(1-(2-fenilhidrazon)etil)fenol [FHEF] Enzimatik Oksidatif Polimerleşmesi

Oligomerin sentezi literatürde daha önce rapor edilen prosedüre uygun olarak yapılmıştır [20]. Reaksiyon manyetik karıştırıcı üzerinde 50 mL'lik bir beherde oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. 10 mL metanol içerisinde 0,05 g (0,22 mmol) FHEF ve 10 mL pH 6 fosfat tamponu ve 10 mL metanol içerisinde 1 mg HRP enzimi çözülmüştür. Daha sonra karıştırılarak manyetik karıştırıcı üzerine alınmış ve oda sıcaklığında karıştırılmıştır. Reaksiyon ortamına 15'er dakika aralıklarla bir mikropipet yardımıyla 0,004 mL H_2O_2 ilave edilmiştir (toplamda 0,028 mL H_2O_2 ilave edilmiştir). Reaksiyon, 24 saat sonra sonlandırılmış ve santrifüj edilmiştir. Reaksiyona girmemiş monomerlerin uzaklaştırılması için saf su ile yıkama işlemi yapılmış ve ürün süzgeç kağıdından süzümüştür. Oligo(FHEF) sentez şeması Şekil 2' de verilmiştir.

Oligo(FHEF) FT-IR (KBr) spektrumu: 3352 cm^{-1} ($=\text{N}-\text{NH}-$), 3054 cm^{-1} (aromatik, $=\text{CH}-$), 1599 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{N}-$), 1493 cm^{-1} ($-\text{C}=\text{C}-$), 1297 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$), 743 cm^{-1} , 687 cm^{-1} . ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 12,61 (s, H1), 12,43 (s,

E. TURAÇ

H7), 7,55 (m, H3, H8 ve H9), 7,10 (m, H2, H4, H5 ve H10), 2,32 (s, H6). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ: 162 ppm (C1), 151 ppm (C7), 147 ppm (C9), 131 ppm (C11), 129 ppm (C5), 123 ppm (C3), 121 ppm (C6), 120 ppm (C12), 119 ppm (C4), 117 ppm (C2 ve C10), 15 ppm (C8). Oligo(FHEF) UV-Vis spektrumu: 246, 268, 295, 343 nm.



Şekil 2. Oligo(FHEF) sentez şeması

3.BULGULAR VE TARTIŞMA

Fenolik bileşiklerin sulu çözeltilerde zayıf olarak çözüldüğü, bunda fenollerin enzimatik polimerizasyonu için sulu ortamın kullanımını sınırladığı bilinmektedir. Polimerleşme esnasında oluşan dimer ve trimer haldeki fenollerin suda daha az çözüldüğünü rapor etmişlerdir. Bu nedenle oligofenollerin oluşması için başka bir polimerleşme tepkimesinin olmadığından bahsetmişlerdir. Diğer yandan, fenolik bileşiklerin peroksidad katalizörleri ile polimerizasyonunda, organik çözücüler kullanılmadan tampon çözelti içerisinde polimer ürünün elde edilemeyeceğinden söz etmişlerdir. Bu yüzden fenollerin enzimatik polimerleşmesini aseton/su, 1,4-dioksan/su gibi sulu organik çözücülerde gerçekleştirmişlerdir. Reaksiyon ortamına organik çözücülerin eklenmesinin, fenollerin polimerizasyonunu arttırdığını rapor etmişlerdir [21].

Fenoksi radikallerinin, bir fenol türevinin peroksidad enzimi ve H₂O₂ yükseltgeyicisi varlığında bir elektronunun yükseltgenmesi sonucu üretilebildiğinden ve bu radikallerin birleşme veya transfer reaksiyonları ile polimerleşmeyi gerçekleştirdiğinden bahsetmişlerdir [22]. Sentezlenen polifenol yapılarının, fenollerin karbon-oksijen (oksi-orto), karbon-karbon (orto-orto, orto-para veya para-para) kenetlenmelerinden oluşan oksifenilen ve fenilen tekrar birimlerinden oluştuğunu gözlemlemişlerdir [23].

Çalışmamızın amacı, orto-fenilhidrazon fonksiyonel grubu içeren bir fenol türevinin enzimatik oksidatif polimerizasyonu gerçekleştirmek ve sentezlenen oligomerin yapısını aydınlatmaktır. FHEF monomeri, enzimatik oksidatif polimerizasyon şartları altında kemoseçimli olarak polimerleştirilmiştir ve sadece fenolik kısım, hidrazon grubu ile bir yan reaksiyona girmeden oksidatif bağlama işlemine tabi tutulmuştur. Bilindiği üzere kemoseçimli reaksiyonlarda birden fazla fonksiyonel grubun varlığında sadece bir tane fonksiyonel grubun seçimli olarak reaktivite göstermesi ve diğerlerinin reaksiyon ortamında inert olarak kalması beklenir. Yaptığımız denemeler sonucunda hidrazon fonksiyonel grubunun polimerleşme reaksiyonunda herhangi bir değişime uğramadığı tespit edilmiştir, dolayısıyla hidrazon fonksiyonel grubunun polimerleşme üzerine etkisinin olmadığı düşünülmektedir.

Hidrazon fonksiyonel grup içeren bileşiklerin endüstride çok çeşitli alanlarda kullanıldığından bahsetmiştik [13]. Elde ettiğimiz hidrazon grubu içeren oligomerler bu anlamda önem taşımaktadır. Hidrazon fonksiyonlu polifenollerin bu tip uygulamalardaki kullanılabilirliği çalışmamızın ileri aşamalarında önem taşımaktadır.

HRP enzimi kullanılarak yapılan FHEF'nin enzimatik oksidatif polimerizasyonunda optimum şartların belirlenmesi için geniş bir tampon pH aralığı, farklı çözücü sistemleri ve reaksiyon sıcaklıkları çalışılmıştır. Tüm polimerleşme reaksiyonları yükseltgeyici olarak H₂O₂ kullanılarak açık hava koşullarında organik çözücü/fosfat tamponu (1:1 hacim%) ortamında gerçekleştirilmiştir. Öncelikle, monomerin 30°C sıcaklıkta, uygun bir çözücü sistemi ve pH'daki enzimatik oksidatif polimerizasyonu araştırılmıştır (Tablo 1). Polimerizasyonda organik çözücünün etkisini belirlemek için dört farklı sulu organik çözücü sistemi kullanılmıştır (MeOH, aseton, THF ve 1,4-dioksan). Sonuçlar FHEF'nin enzimatik oksidatif polimerizasyonunda en uygun çözücü sisteminin MeOH/pH 6 tamponunun olduğunu göstermiştir (Tablo 1, Deney no: 2). Diğer çözücü sistemlerinde oligomerlerin verimi ve molekül ağırlığı düşük çıkmıştır. Bu yüzden polimerizasyonda yardımcı çözücü olarak MeOH seçilmiştir. Daha sonra polimerleşme üzerine reaksiyon pH'sı ve reaksiyon sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. Reaksiyon pH'sının etkisini araştırmak için beş farklı pH'da (pH: 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 ve 9,0) çalışılmıştır. HRP enziminin pH≈3'te katalitik olarak aktif olmadığı bilinmektedir, bu yüzden pH <5,0 şartlarında çalışılmamıştır [24]. Literatürde, bazik bölge ve pH >9,0'da HRP enziminin daha düşük katalitik aktivite gösterdiğini rapor etmişlerdir [25]. Bu yüzden pH >9,0 olduğu şartlarda polimerizasyon düşünülmemiştir. Optimum polimerizasyon pH'sı sulu MeOH'da 6 olarak belirlenmiştir (Tablo 1, deney no:2).

ENZİMATİK OKSİDATİF POLİMERİZASYON İLE ORTO-HİDRAZON-FONKSİYONLU OLİGOFENOL SENTEZİ

Polimerizasyon verimi ve oligomerin molekül ağırlığı pH >6,0 ve pH <6,0 olduğunda azalmıştır. Düşük verimin sebebi, tepkimeye girmeyen FHEF'nin ve HRP'nin ayrılması için gerçekleştirilen sonlanma prosedürü sırasında çözeltideki düşük molekül ağırlıklı oligomerlerin ayrılması olabilir.

Tablo 1. FHEF'nin HRP enzimi ve H₂O₂ ile 30°C'de açık hava koşullarında enzimatik oksidatif polimerizasyonu

Deney No*	Çözücü	pH Tamponu	Verim (%)	M _n (g/mol)	PDI
1	MeOH	5,0	60	4.800	1,17
2	MeOH	6,0	76	5.500	1,12
3	MeOH	7,0	67	5.100	1,15
4	MeOH	8,0	58	4.600	1,08
5	MeOH	9,0	52	3.700	1,14
6	Aseton	5,0	51	2.400	1,13
7	Aseton	6,0	55	2.700	1,17
8	Aseton	7,0	48	1.600	1,20
9	Aseton	8,0	41	1.300	1,19
10	Aseton	9,0	31	1.100	1,25
11	THF	5,0	43	3.800	1,26
12	THF	6,0	49	4.100	1,68
13	THF	7,0	45	4.000	1,52
14	THF	8,0	39	3.800	1,34
15	THF	9,0	33	3.300	1,27
16	1,4-dioksan	5,0	57	3.500	1,29
17	1,4-dioksan	6,0	58	3.700	1,45
18	1,4-dioksan	7,0	55	3.100	1,66
19	1,4-dioksan	8,0	46	2.200	1,57
20	1,4-dioksan	9,0	39	1.700	1,36

*Tüm polimerleşme tepkimeleri organik çözücü/fosfat tamponu (1:1 hacim%) ortamında 30°C'de 24 saatte açık hava koşullarında gerçekleştirilmiştir. PDI, polidispersite indeksi.

Polimerizasyonda optimum pH ve çözücü sistemi belirlendikten sonra optimum reaksiyon sıcaklığını belirlemek için çalışılmıştır. Polimerleşme üzerine reaksiyon sıcaklığının etkisini belirlemek için yapılan çalışma Tablo 2'de özetlenmiştir. Reaksiyon sıcaklığı 25°C de FHEF'nin polimerizasyonu için en yüksek verim (%79) ve sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n= 6.100 g/mol) bulunmuştur (Tablo 2, deney no:22). Daha yüksek ve daha düşük reaksiyon sıcaklıkları verimi ve molekül ağırlığını azaltmaktadır. Literatürde, HRP enziminin ≥60°C olduğu sıcaklık değerlerinde termal olarak aktif olmadıklarını belirtmişlerdir [26]. Bu yüzden polimerizasyonda 55°C'den yüksek sıcaklıklarda çalışılmamıştır.

Tablo 2. pH:6,0'da FHEF'nin polimerizasyonuna reaksiyon sıcaklığının etkisi

Deney No*	T (°C)	Verim (%)	M _n (g/mol)	PDI
21	20	72	5.600	1,14
22	25	79	6.100	1,09
23	30	76	5.500	1,12
24	35	68	5.300	1,07
25	40	57	4.600	1,17
26	45	49	4.100	1,10
27	55	32	2.100	1,19

*Tüm polimerleşme tepkimeleri MeOH/pH:6,0 (1:1 hacim%) ortamında 30°C de 24 saatte açık hava koşullarında gerçekleştirilmiştir. PDI, polidispersite indeksi.

E. TURAÇ

Polimerleşme için optimum reaksiyon koşulları, MeOH/pH 6,0 (1:1 hacim%) çözücü sistemi ve 25°C reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir ve bu şartlarda sentezlenen oligomerin karakterizasyon işlemleri yapılmıştır.

3.1. FHEF ve Oligo(FHEF) Çözünürlük Özellikleri

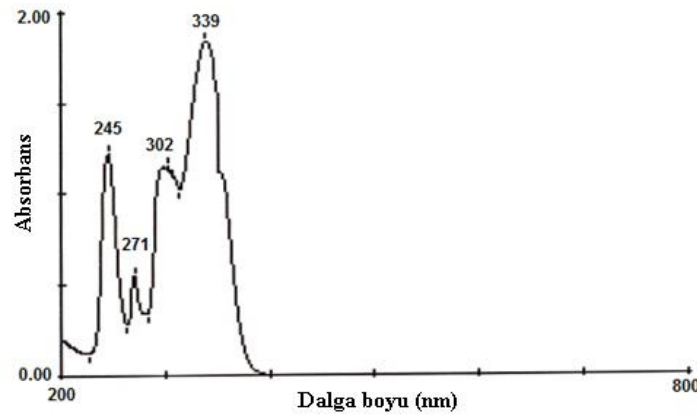
FHEF monomeri; metanol, DMF, DMSO, THF, 1,4-dioksan, aseton, kloroform, etanol, KOH, H₂SO₄ ve toluende tamamen çözünürken suda ise çözünmemiştir. Oligo(FHEF); DMF, DMSO, THF, aseton, H₂SO₄ ve kloroformda tamamen çözünürken, metanol, etanol ve suda çözünmemiştir. KOH ve toluende ise kısmen çözünmüştür. FHEF ve Oligo(FHEF) çözünürlük özellikleri Tablo 3'te verilmiştir.

Tablo 3. FHEF ve Oligo(FHEF) çözünürlük özellikleri (++: çözünür; +: kısmen çözünür; --: çözünmez)

	DMF	THF	DMSO	Metanol	Etanol	1,4-dioksan	Aseton	Kloroform	Toluen	KOH	H ₂ SO ₄	Su
FHEF	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	++	--
Oligo(FHEF)	++	++	++	--	--	++	++	++	+	+	++	--

3.2. FHEF ve Oligo(FHEF) UV-vis Spektrumları

FHEF ve Oligo(FHEF) UV-vis spektrum çalışması, THF çözücüsü içerisinde incelenmiştir. FHEF UV-vis spektrumunda, 245, 271, 302 ve 339 nm'lerde absorpsiyon bandları gözlenmiştir. 245 ve 271 nm'deki bandlar hidrazonun (=N-NH-) gruplarındaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir, 302 ve 339 nm'deki bandlar ise sırasıyla, fenolik -OH gruplarının $n \rightarrow \pi^*$ ve fenil halkasındaki (-C=C-) bağındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir [27]. FHEF UV-vis spektrumu Şekil 3'te verilmiştir.

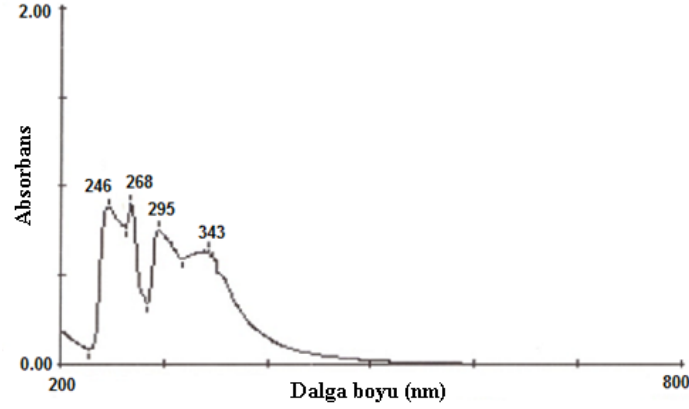


Şekil 3. FHEF UV-Vis spektrumu

Optimum şartlarda sentezlenen Oligo(FHEF) (Tablo 2, deney no:22) UV-vis spektrumunda, 246, 268, 295 ve 343 nm'lerde bantlar gözlenmiştir. 246 ve 268 nm'deki bantlar hidrazon (=N-NH-) gruplarındaki $n \rightarrow \pi^*$ geçişleridir, 295 ve 343 nm'deki bantlar ise sırasıyla fenolik -OH gruplarının $n \rightarrow \pi^*$ ve fenil halkasındaki (-C=C-) bağındaki $\pi \rightarrow \pi^*$ geçişlerine aittir. Oligo(FHEF) UV-vis spektrumu Şekil 4'de verilmiştir.

FHEF ve Oligo(FHEF) UV-vis spektrumları karşılaştırıldığında, absorbans değerlerinin yaklaşık aynı olduğu gözlenmiştir. Bu, monomer ve polimer yinelenen birimlerinin benzerliğinden kaynaklanmaktadır. Bunun dışında, Oligo(FHEF) UV-vis spektrumunda piklerin yayvanlaştığı ve yaklaşık 590 nm'ye kadar ışını absorbe ettiği gözlenmiştir. Literatürde kırmızıya kayma (batokromik etki) olarak adlandırılan bu durum, benzen halkasına π elektronları içeren bir substituentin bağlandığını göstermektedir. Bu da polimer molekülünde aromatik halkaların birbirleri ile bağlanıp uzun poliaromatik konjuge sistem meydana getirdiğini göstermektedir [28].

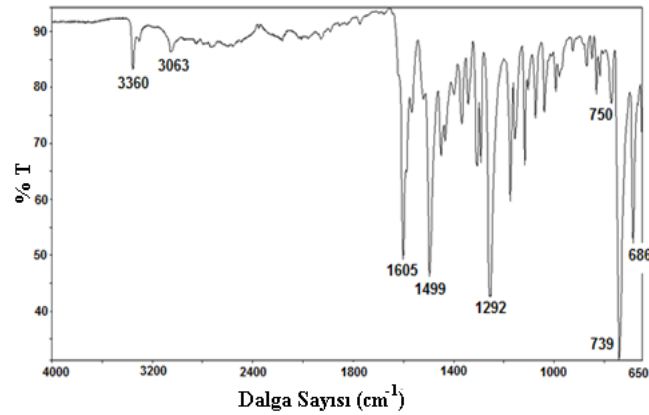
ENZİMATİK OKSİDATİF POLİMERİZASYON İLE ORTO-HİDRAZON-FONKSİYONLU OLİGOFENOL SENTEZİ



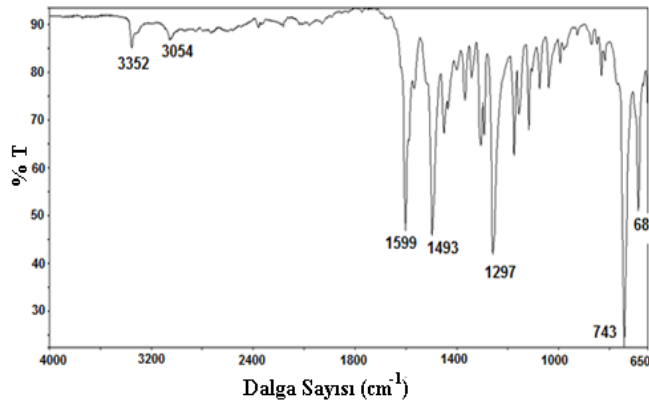
Şekil 4. Oligo(FHEF) UV-vis spektrumu

3.3. FHEF ve Oligo(FHEF) FT-IR Spektrumları

FHEF FT-IR spektrumu incelendiğinde, 3360 ve 1605 cm^{-1} 'deki titreşim pikleri sırasıyla hidrazon grubundaki $-\text{NH}$ ve $-\text{C}=\text{N}-$ gruplarına ait titreşimlerdir. 3063 cm^{-1} ve 1292 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla fenil grubundaki $\text{C}-\text{H}$ ve $\text{C}-\text{O}$ grubuna aittir (Şekil 5). Oligomer için de benzer pikler gözlenmiştir. Oligo(FHEF) FT-IR spektrumu incelendiğinde 3352 ve 1599 cm^{-1} 'deki pikler sırasıyla oligomerdeki $-\text{NH}$ ve $-\text{C}=\text{N}-$ gruplarına ait bantlardır. Monomer ile karşılaştırıldığında, oligomerdeki 750 cm^{-1} 'deki pikin kaybolması tekrarlanan birimdeki fenolik parçaların *-orto* veya *-para* pozisyonlar yardımıyla kenetlendiğini ve 1,2-sübstitüe yönlennmeyi göstermiştir. Böylece trisübstitüe benzenin polimerizasyonunu kanıtlanmıştır (Şekil 6) [29].



Şekil 5. FHEF FT-IR spektrumu

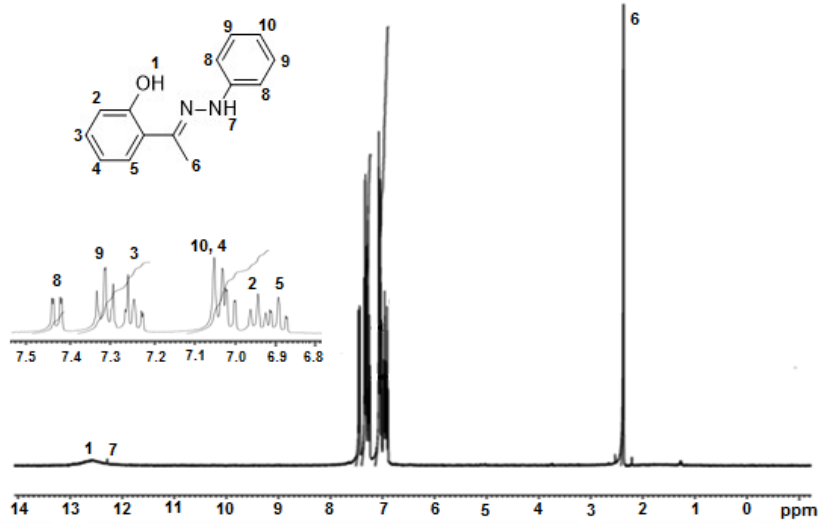
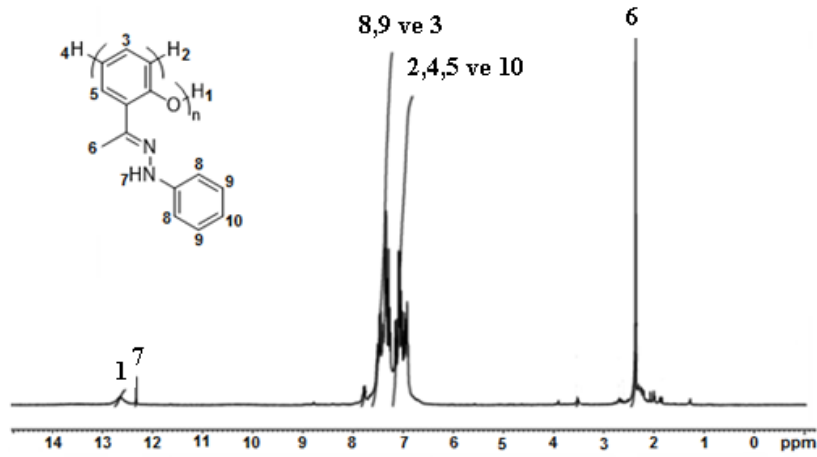


Şekil 6. Oligo(FHEF) FT-IR spektrumu

E. TURAÇ

3.4. FHEF ve Oligo(FHEF) ¹H-NMR Spektrumları

FHEF ¹H-NMR spektumunda (Şekil 7) görüldüğü gibi fenolik –OH (H1) protonu 12,58 ppm’de singlet, 12,40 ve 2,37 ppm’de görülen singlet pikler sırasıyla hidrazon grubundaki (=N–NH–, H7) ve metil (–CH₃, H6) protonlarına aittir, bu da hidrazon fonksiyonel grubunun oluşumunu doğrulamıştır. 6,91 ve 7,45 ppm arasındaki bölgede görülen pikler monomerdeki aromatik protonlara aittir. Oligomerin ¹H-NMR spektumunda (Şekil 8) monomerdeki gibi benzer proton pikleri görülmüştür. 12,61 ppm’deki singlet pik fenolik –OH (H1) protonuna aittir. 12,35 ve 2,32 ppm’deki pikler sırasıyla hidrazon grubundaki (=N–NH–, H7) ve metil (–CH₃, H6) protonlarına aittir. Oligomerin aromatik protonları aşağı alana doğru kayarak 7,60 ile 6,90 ppm arasında gözlenmiştir. Oligomerin ¹H-NMR spektumundaki yayvanlaşma literatürde önceki çalışmalarda da gözlemlenmiş ve polimerizasyonun gerçekleştiğinin bir kanıtı olarak yorumlanmıştır [30].

Şekil 7. FHEF ¹H-NMR spektumuŞekil 8. Oligo(FHEF) ¹H-NMR spektumu

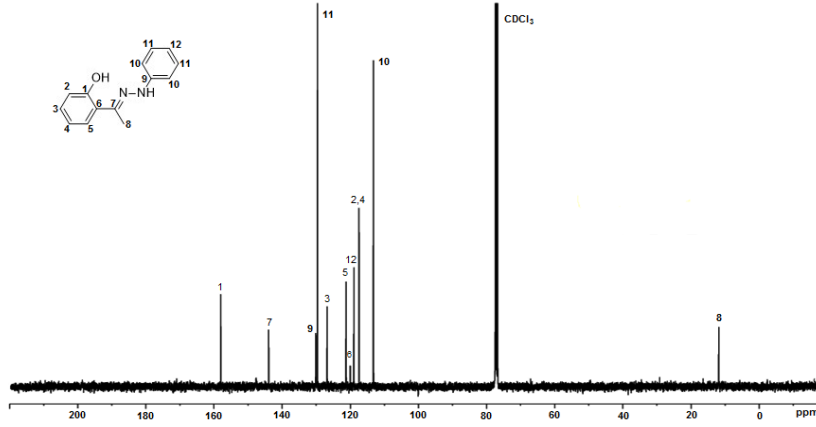
3.5. FHEF ve Oligo(FHEF) ¹³C-NMR Spektrumları

Monomer ve oligomerin yapıları ¹³C-NMR spektumu ile de doğrulanmıştır. Monomerin ¹³C-NMR spektumu Şekil 9’da verilmiştir. 159 ve 143 ppm’deki pikler sırasıyla fenoldeki C1 ve imin yapısındaki (–C=N–, C7)’ye aittir ve monomerin yapısını doğrulamıştır. 11 ppm’deki pik ise metil (CH₃–) grubuna ait C8 pikidir. 113 ve 130 ppm arasındaki bölgede görülen pikler ise yapıdaki aromatik karbon atomlarına aittir. Oligomerin ¹³C-NMR spektumunda, monomerin spektumunda görülen benzer ¹³C pikleri görülmüştür (Şekil 10). 161 ve 151

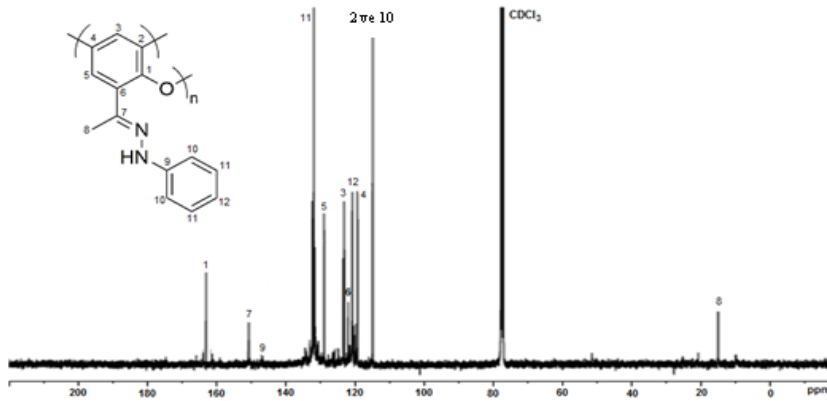
ENZİMATİK OKSİDATİF POLİMERİZASYON İLE ORTO-HİDRAZON-FONKSİYONLU OLİGOFENOL SENTEZİ

ppm'deki pikler sırasıyla fenoldeki C1 ve imin yapısındaki ($-C=N-$, C7)'ye aittir. 15 ppm'deki pik ise metil (CH_3-) grubuna ait C8 pikidir. Oligomerdeki aromatik karbonlara ait pikler ise 117 ve 147 ppm arasında gözlenmiştir.

1H -NMR ve ^{13}C -NMR spektrumlarında gözlenen tüm pikler monomer ve oligomerin muhtemel yapılarını doğrulamıştır.



Şekil 9. FHEF ^{13}C -NMR spektrumu



Şekil 10. Oligo(FHEF) ^{13}C -NMR spektrumu

3.6. Oligo(FHEF) Elektrokimyasal Analizi

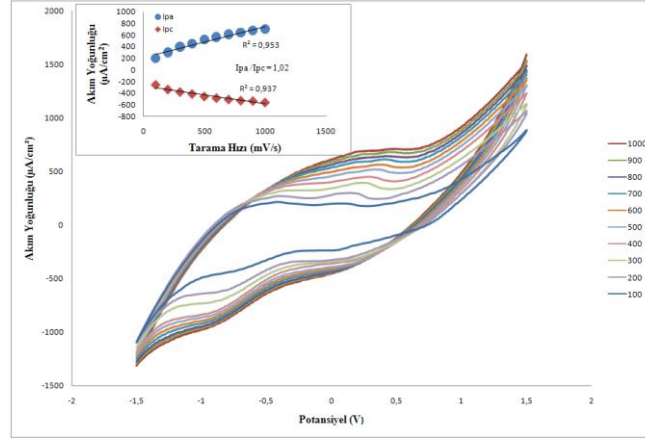
Oligomerin elektrokimyasal karakterizasyonu dönüşümlü voltametri tekniği ile yapılmıştır (Şekil 11). Oligo(FHEF) için anodik ve katodik bölgede sırasıyla 0,20 V ve -0,80 V olarak bir yükseltgenme ve bir indirgenme piki gözlemlenmiştir. Tarama hızı çalışması ise dönüşümlü voltametre ile -1,5, +1,5 aralığında oligo(FHEF)'in 100 ile 1000 mV/s arasında farklı tarama hızlarında gerçekleştirilmiştir (Şekil 11). Oligo(FHEF) anodik ve katodik lineer değerleri polimerin elektroaktifliğini göstermektedir. Akım yoğunluğu, Randles-Sevcik eşitliği ile açıklanmaktadır [31,32]. Anodik ve katodik piklerin lineer olarak artması iletkenliğin difüzyon ile değil polimer üzerinden gerçekleştiğini göstermektedir [33-35]. Bununla birlikte, çoğu iletken polimer filmi elektrot yüzeyinde lokalize edilebilir (bu sadece aşırı derecede kalın olmayan, aşırı derecede kompakt olmayan, son derece küçük difüzyon katsayılarına sahip büyük katkılı iyonlarla katılanmamış iletken polimer filmleri içindir). Bu yüzden I_p (akım yoğunluğu) iletken polimerlerin çoğu için v (tarama hızı) ile orantılıdır [31,32]. Akım duyarlılıkları (I_{pa} ve I_{pc}), elektroaktif ve elektrot yüzeyine iyi yapışmış polimer filmlerde doğrudan tarama hızı ile orantılıdır [36-37].

3.7. Oligo(FHEF) Termal Özellikleri

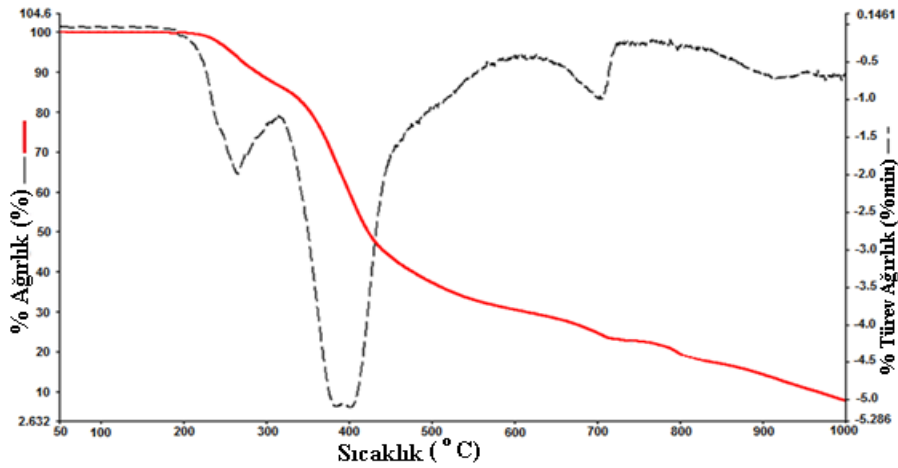
Oligo(FHEF) Şekil 12'de verilen TGA/DTA eğrileri incelendiğinde, $T_{5\%}$ kütle kayıp sıcaklığı 270°C, $T_{50\%}$ kütle kayıp sıcaklığı 420°C olarak gözlenmiştir. 1000°C sıcaklıkta ise oligomerin %7'si kalmıştır. Bu sonuçlar

E. TURAC

oligo(FHEF)'in yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu göstermiştir [38]. Oligomerin DTA analizinde görülen endotermik pikler ise 398°C'de erime sıcaklığı (T_e) ve 702°C'de bozunma sıcaklığıdır (T_d). DTA'da 272°C'de görülen pik ise oligo(FHEF)'in camsı geçiş sıcaklığıdır (T_g).



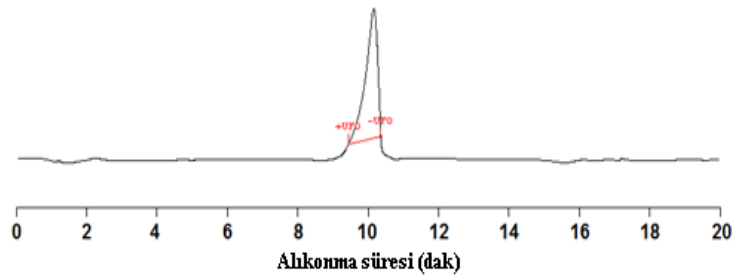
Şekil 11. Oligo(FHEF) dönüşümlü voltamogramı ve tarama hızı çalışması



Şekil 12. Oligo(FHEF) TGA/DTA eğrileri

3.8. Oligo(FHEF) Molekül Ağırlığı Çalışması

Oligomerlerin molekül ağırlığı GPC kullanılarak bulunmuştur. Oligomerlerin sayıca ortalama molekül ağırlığı birkaç bin aralığındadır. En yüksek sayıca ortalama molekül ağırlığı (M_n) 6.100 g/mol ($DP \approx 27$, Tablo 2, deney no:22) olarak bulunmuştur. Polidispersite indeks değeri ise 1,09 olarak bulunmuştur. Bu sonuç polimerizasyon boyunca oluşan oligomerlerin molekül ağırlığı dağılımının dar olduğunu göstermiştir (Şekil 13).



Şekil 13. Oligo(FHEF) GPC analizi

4. SONUÇLAR

FHEF'nin enzimatik oksidatif polimerizasyon reaksiyonu, farklı pH tamponları (5,0, 6,0, 7,0, 8,0, 9,0), farklı organik çözücüler (aseton, metanol, 1,4-dioksan, THF) ve farklı reaksiyon sıcaklıklarında (25 ve 30°C) H₂O₂ oksidantı kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Oligo(FHEF)'in sentezi için optimum reaksiyon koşulları; MeOH/pH 6,0 (1:1 hacim%) çözücü sistemi ve 25°C reaksiyon sıcaklığı olarak belirlenmiştir. Bu reaksiyon şartları altında fenolik monomer kemoseçimli olarak polimerleştirilmiştir. *Orto*-hidrazon yan zincirine sahip yeni bir oligofenol sınıfı %79 verimle üretilmiştir ve sayıca ortalama molekül ağırlığı ($M_n = 6.100$ g/mol, $DP \approx 27$, $PDI = 1,09$) olarak bulunmuştur. Termal analiz sonuçlarına göre uzun konjuge oligomer zincirine sahip oligo(FHEF)'in yüksek termal kararlılığa sahip olduğu görülmüştür. Dönüşümlü voltametri çalışması ile oligomerin elektroaktif karaktere sahip olduğu kanıtlanmıştır. Bu sonuçlar hidrazon fonksiyonlu oligofenollerin gelecek araştırmalar için yol gösterici olacağını göstermektedir.

KAYNAKLAR

- [1] KOBAYASHI, S., "Green Polymer Chemistry: New Methods of Polymer Synthesis Using Renewable Starting Materials", *Structural Chemistry*, 28(2), 461-474, 2016.
- [2] DORDICK, J.S., MARLETTA, M.A., KLIBANOV, A.M., "Polymerization of Phenols Catalyzed by Peroxidase in Nonaqueous Media", *Biotechnology and Bioengineering*, 30(1), 31-36, 1987.
- [3] ZERVA, A., MANOS, N., VOUYIOUKA, S., CHRISTAKOPOULOS, P., TOPAKAS, E., "Bioconversion of Biomass-Derived Phenols Catalyzed by Myceliophthora thermophila Laccase", *Molecules*, 21(5), 550, 2016.
- [4] GAO, Y., JIANG, F., ZHANG, L., CUI, Y., "Enzymatic Synthesis of Polyguaiacol and its Thermal Antioxidant Behavior in Polypropylene", *Polymer Bulletin*, 73, 1343-1359, 2016.
- [5] KUMBUL, A., GOKTURK, E., SAHMETLIOGLU, E., "Synthesis, Characterization, Thermal Stability and Electrochemical Properties of Ortho-Imine-Functionalized oligophenol via Enzymatic Oxidative Polycondensation", *Journal of Polymer Research* 23, 52, 2016.
- [6] NANAYAKKARA, S., ZHAO, Z., PATTI, A.F., HE, L., SAITO, K., "Immobilized Horseradish Peroxidase (I-HRP) as Biocatalyst for Oxidative Polymerization of 2,6-Dimethylphenol", *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2(8), 1947-1950, 2014.
- [7] UYAMA, H., LOHAVISAVAPANICH, C., IKEDIA, R., KOBAYASHI, S., "Chemoselective Polymerization of a Phenol Derivative Having a Methacryl Group by Peroxidase Catalyst", *Macromolecules*, 31, 554-556, 1998.
- [8] NABID, M.R., ENTEZAMI, A.A., "Enzymatic Synthesis and Characterization of a Water-Soluble, Conducting Poly(o-toluidine)", *European Polymer Journal*, 39, 1169-1175, 2003.
- [9] NABID, M.R., ENTEZAMI, A.A., "Synthesis of Water-soluble and Conducting Poly(2-ethylaniline) by Using Horseradish Peroxidase", *Iranian Polymer Journal*, 12(5), 401-406, 2003.
- [10] MOULAY, S., "Polymers with Dihydroxy/Dialkoxybenzene Moieties", *Comptes Rendus Chimie*, 12, 577-601, 2009.
- [11] PRADEEP, N.V., ANUPAMA, A., HAMPANNAVAR, U.S., "Polymerization of Phenol using Free and Immobilized Horseradish Peroxidase", *Journal of Environment and Earth Science*, 2(1), 31-36, 2012.
- [12] NARAYAN, A.V., PUSHPA, A., "Enzyme Based Processes for Removal of Phenol from Waste Water: Current Status and Future Challenges", *Journal of Environmental Research and Development*, 7(2), 724-728, 2012.
- [13] SU, X., APRAHAMIAN, I., "Hydrazone-based Switches, Metallo-Assemblies and Sensors", *Chemical Society Reviews*, 43, 1963-1981, 2014.
- [14] BRINKHUIS, R.P., VISSER, T.R., RUTJES, F.P.J.T., VAN HEST, J.C.M., "Shedding the Hydrophilic Mantle of Polymersomes", *Polymer Chemistry*, 2, 550-552, 2011.
- [15] GU, Z., "Bioinspired and Biomimetic Polymer Systems for Drug and Gene Delivery", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2014.
- [16] YILDIRIM, P., GOKTURK, E., TURAC, E., DEMIR, H.O., SAHMETLIOGLU, E., "Chemoenzymatic Polycondensation of Para-Benzylamino Phenol", *Chemical Papers*, 70(5), 610-619, 2016.
- [17] SAHMETLIOGLU, E., MART, H., YURUK, H., SURME, Y., "Synthesis and Characterization of Oligosalicylaldehyde-Based Epoxy Resins", *Chemical Papers*, 60(1), 65-68, 2006.

E. TURAC

- [18] SHAN, J.N., HAN, L.Y., BAI, F.L., CAO, S.K., “Enzymatic Polymerization of Aniline and Phenol Derivatives Catalyzed by Horseradish Peroxidase in Dioxane(II)”, *Polymers for Advanced Technologies*, 14, 330–336, 2003.
- [19] KOLCU, F., KAYA, I., “Synthesis and Characterization of Conjugated Polyphenols Derived from Azomethine Formation Containing Terephthaldehyde via Oxidative Polycondensation”, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 53(7), 438-451, 2016.
- [20] DOGAN, F., KAYA, I., TEMIZKAN, K., “Multi-response Behavior of Aminosulfonaphthole System”, *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 133, 234–245, 2016.
- [21] LIU, W., BIAN, S., LI, L., SAMUELSON, L., KUMAR, J., TRIPATHY, S., “Enzymatic Synthesis of Photoactive Poly(4-phenylazophenol)”, *Chemistry of Materials*, 12(6), 1577-1584, 2000.
- [22] KOBAYASHI, S., HIGASHIMURA, H., “Oxidative Polymerization of Phenols Revisited”, *Progress in Polymer Science*, 28, 1015-1048, 2003.
- [23] MITA, N., TAWAKI, S.I., UYAMA, H., KOBAYASHI, S., “Enzymatic Oxidative Polymerization of Phenol in an Aqueous Solution in the Presence of a Catalytic Amount of Cyclodextrin”, *Macromolecular Bioscience*, 2(3), 127-130, 2002.
- [24] IKEDA, R., SUGIHARA, J., UYAMA, H., KOBAYASHI, S., “Enzymatic Oxidative Polymerization of 4-Hydroxybenzoic acid Derivatives to Poly(phenylene oxide)s”, *Polymer International*, 47(3), 295-301, 1998.
- [25] ZHENG, K., ZHANG, L., GAO, Y., WU, Y., ZHAO, W., CUI, Y., “Enzymatic Oxidative Polymerization of Pyrogallol for Preparation of Hindered Phenol Antioxidant”, *Journal of Applied Polymer Science*, 132(12), 41591, 2015.
- [26] ISCI, I., GOKTURK, E., TURAC, E., SAHMETLIOGLU, E., “Chemoenzymatic Polymerization of Hydrazone Functionalized Phenol”, *Polymer Science, Series B*, 58(4), 411–420, 2016.
- [27] DINESHKUMAR, S., MUTHUSAMY, A., CHANDRASEKARAN, J., “Temperature and Frequency Dependent Dielectric Properties of Electrically Conducting Oxidatively Synthesized Polyazomethines and their Structural, Optical, and Thermal Characterizations”, *Journal of Molecular Structure*, 1128, 730-740, 2017.
- [28] KOCAK, A., KUMBUL, A., GOKTURK, E., SAHMETLIOGLU, E., “Synthesis and Characterization of Imine-Functionalized Polyphenol via Enzymatic Oxidative Polycondensation of a Bisphenol Derivative”, *Polymer Bulletin*, 73(1), 163–177, 2016.
- [29] KUPRIYANOVICH, Y.N., SUKHOV, B.G., MEDVEDEVA, S.A., MIKHALEVA, A.I., VAKUL'SKAYA, T.I., MYACHINA, G.F., TROFIMOV, B.A., “Peroxidase-Catalysed Synthesis of Electroconductive Polypyrrole”, *Mendeleev Communications*, 18(1), 56-58, 2008.
- [30] TURAC, E., SURME, Y., SAHMETLIOGLU, E., VAROL, R., NARIN, I., TOPPARE, L., “Synthesis and characterization of Water-Soluble Oligosalicylaldehyde-Sulfanilic Acid and Its Cu(II), Co(II), Pb(II) Complexes”, *Journal of Applied Polymer Science*, 110, 564-568, 2008.
- [31] CHANDRASEKHAR, P., “Conducting Polymers, Fundamentals and Applications: A Practical Approach”, Springer US, 1999.
- [32] SKOTHEIM, T.A., ELSENBAUMER, R.L., REYNOLDS, J.R., “Handbook of Conducting Polymers”, Second Edition; Marcel Dekker inc., New York, 1998.
- [33] AK, M., GANCHEVA, V., TERLEMEZYAN, L., TANYELI, C., TOPPARE, L., “Synthesis Of A Dipyrromethane Functionalized Monomer And Optoelectrochromic Properties of Its Polymer”, *European Polymer Journal*, 44, 2567–2573, 2008.
- [34] SARANYA, K., RAMEEZ, M.D., SUBRAMANIA, A., “Developments in Conducting Polymer Based Counter Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells – An overview”, *European Polymer Journal*, 66, 207–227, 2015.
- [35] ABD-EL-AZİZ, A.S., DALGAKIRAN, S.S., BICHLER, L., “Novel Synthesis and Electropolymerization of Metallo-Conjugated Thiophene Derivatives”, *European Polymer Journal*, 48, 1901–1913, 2012.
- [36] TURAC, E., SAHMETLIOGLU, E., DEMIRCAN, A., TOPPARE, L., “Synthesis and Characterization of Conducting Copolymer of Trans-1-(4-methyl-3'-thienyl)-2-(ferrocenyl)ethene with EDOT”, *Journal of Applied Polymer Science*, 126, 808–814, 2012.
- [37] TURAC, E., AK, M., SAHMETLIOGLU, E., SENER, M.K., KAYA, M.A., “Synthesis and Characterization of poly{2-[3-(1H-pyrrol-2-yl)phenyl]-1H-pyrrole} and Its Copolymer with EDOT”, *Russian Journal of General Chemistry*, 81(12), 2510–2516, 2011.
- [38] KUMBUL, A., GOKTURK, E., TURAC, E., SAHMETLIOGLU, E., “Enzymatic Oxidative Polymerization of Para-Imine Functionalized Phenol Catalyzed by Horseradish Peroxidase”, *Polymers for Advanced Technologies*, 26(9), 1123-1129, 2015.