

Poly-N-Aminorodaninin Elektrokimyasal Sentezi Ve Karakterizasyonu

Ece Altunbaş Şahin^{1*}, Ali Döner², Gülfeza Kardeş³

¹ Mülki Koruma ve Güvenlik Bölümü, Genç MYO, Bingöl Üniversitesi, Bingöl, Türkiye

² Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Mühendislik Fakültesi, Şırnak Üniversitesi, Şırnak, Türkiye

³ Kimya Bölümü, Fen Edebiyat Fakültesi, Çukurova Üniversitesi, Adana, Türkiye

¹ealtunbassahin@gmail.com

(Geliş/Received: 11/07/2018;

Kabul/Accepted: 28/02/2019)

Özet: Bu çalışmada, Poly-N-aminorodanin (pNAR) platin elektrot yüzeyine dönüşümlü voltmetri tekniği kullanılarak sentezlenmiştir. pNAR'nin pembe renkli ve homojen yapıda olduğu tespit edilmiştir. pNAR'nin kimyasal yapısı ve oluşum mekanizması ¹³C-NMR, FT-Infrared spektrumları ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ile belirlenmiştir. pNAR'nin termal özellikleri termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel termal analiz ve diferansiyel taramalı kalorimetri (DSC) teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Polimer filmin termal dayanıklılığını yüksek olduğu bulunmuştur. Polimer filmin yüzey morfolojisi taramalı elektron mikroskopu (SEM), ve atomik kuvvet mikroskopu (AFM) ile belirlenmiştir. Polimer KOH ve dimetil sülfoksit çözeltileri içerisinde çözünmektedir.

Anahtar kelimeler: Elektrokimyasal polimerizasyon, N-aminorhodanin, poly-N-aminorhodanin

Electrochemical Synthesis and Characterization of Poly-N-aminorhodanin

Abstract: Poly-N-aminorhodanin (pNAR) was synthesized on Pt electrode using cyclic voltammetry. The prepared pNAR film is purple color and homogeneous. The pNAR chemical structure was investigated by ¹³C-NMR, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX). The synthesis mechanism of pNAR is based on ¹³C-NMR and FTIR results. Further, thermogravimetric analysis (TGA), differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC) techniques were used to investigate thermal properties of the film. It is found that thermal stability of pNAR films is relatively high. The surface morphology of the polymer film was examined by scanning electron microscopy (SEM) and atomic force microscopy (AFM). It is soluble in (aq) KOH and dimethyl sulfoxide (DMSO).

Key words: Electrochemical polymerization, N-aminorhodanin, poly-N-aminorhodanin

1. Giriş

Modern yaşamın önemli malzemelerinden biri olan polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlıkları iyi maddeler olarak bilinirler. Bu özelliklerinden dolayı elektriksel yalıtkanlığın arandığı kabloların kılıflanması gibi alanlarda önemli kullanım yerleri bulmuşlardır. Kolay işlenmeleri, esneklikleri, estetik görüntüleri, hafiflikleri ve kimyasal açıdan inert olmaları diğer bazı üstün özellikleridir [1-8]. Bu materyallerin kontrollü olarak sentezlenmeleri ve belli bir oksidasyon basamağına getirilmeleri elektrokimyasal tekniklerle kolayca sağlanabilmektedir. Elektrokimyasal olarak aktif ve elektronik iletkenliğe sahip polimerik sistemlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulamaları elektrokimyada en çok çalışılan konulardır. Bu yoğun ilgi için en az iki temel nedenden söz edebiliriz. Birincisi, bu sistemlerin davranışları üzerine odaklanan bilim adamlarının, iletken polimerik materyallerin redoks reaksiyonları sırasında meydana gelen yük taşınmasının ve yük transfer mekanizmasını anlamaya yönelik merakları, ikincisi ise, enerji depolama, elektrokataliz, organik elektrokimya, biyoelektrokimya, fotoelektrokimya, elektroanaliz, sensörler, mikro sistem teknolojileri, mikrodalga görüntüleme teknikleri ve korozyon önlenmesi gibi alanlarda çok geniş uygulama potansiyelini fark edilmiş olmasıdır. Elektronik göstergeler, elektrokimyasal depolama sistemleri, biyosensörler, enerji dönüşümleri, ara bağlantı teknolojisi gibi kullanım alanları vardır. Polimerler, tiofen, pirol, anilin, indol gibi birtakım heterosiklik ve aromatik bileşiklerden kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenebilirler [9-14]. Polimerin özelliklerinin kontrolü ve daha basit olmasından dolayı elektrokimyasal sentez tercih edilir. Yapılan çalışmalarda elektro polimerizasyon mekanizmasının karmaşık olduğu ve polimerin davranışlarının elektro polimerizasyon sürecinin (potansiyel, akım yoğunluğu ve sıcaklık) ve ayrıca elektrolit bileşiminin durumuna bağlı olduğu belirlenmiştir [15-18]. Rodanin ve türevleri heterosiklik tiazol halkasına sahiptirler [19]. Tiyoazolinlerin, yapılarında bulunan N-C-S-den dolayı yüksek aktiviteye sahip olmaları neden ile farmakolojik açıdan da önemlidirler. Elektron-acceptör rodanin ve türevleri, antikonvulsan [20], antibakteriyel [21], antidiyabetik [22], antiviral [23], antimikrobiyal [24-25], antihistaminik [26] hepatit C virüsünün (HCV)

inhibisyonu [27-28], fosfat-1 (JSP-1) [29] ve anti-korozif ajanı olarak kullanılırlar [30]. Bu nedenle, bu bileşiklerin ve onun polimerinin sentezi, büyük önem arz etmektedir.

Sentezlenen renkli iletken polimer filmler dekoratif amaçlı olarak kullanılabilirler. Bununla birlikte literatürde birçok iletken polimerlerin anti-korozyon etkisinin de çalışıldığı belirlenmiştir. [17 - 18]. Özellikle rhodanın türevi iletken polimerlerin bakır metali ile sıkı ve koruyucu filmler oluşturmaktadırlar [18]. Bu etkileşim onların korozyonun hızını kesmede kullanılabileceğini göstermektedir.

Bu çalışmanın amacı, elektro-kimyasal olarak poli-N-aminorodanini (pNAR) sentezleyerek, karakterize etmek ve sentezlenmiş polimer filmin elektrokimyasal ve termal özelliklerini incelemektir.

2.2. Materyal ve Metod

2.1. Elektrokimyasal sentez

Tüm kimyasallar Merck firmasından temin edilmiştir. Kimyasallara ekstra bir saflaştırma yöntemi uygulanmamıştır. Çözeltiler saf su ile hazırlanmış, tüm deneyler oda sıcaklığında, atmosfere açık koşullarda ve CHI 604 D Elektrokimyasal Interface (RO633) kullanılarak yapılmıştır. Platin levha (2 cm^2 yüzey alanlı) ve Ag/AgCl elektrotlar sırası ile karşı ve referans elektrot olarak kullanılmıştır. Platin levha elektrot yüzeyinde N-aminorhodaninin (NAR) polimerizasyonu 0,3 – 1,30 V potansiyel aralığında $0,05 \text{ V s}^{-1}$ tarama hızında ve 0,01 M monomer içeren 0,3 M oksalik asit çözeltisinde gerçekleştirilmiştir.

2.2. Polimer filmin karakterizasyonu

IR spektrumları Perkin-Elmer RX I FTIR spektrofotometresi (seri no:55148) kullanılarak $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ frekans aralığında KBr pellet kullanılarak elde edilmiştir. Termal analiz verileri, $20-780 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklık aralığında, $10 \text{ }^\circ\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızında Pyris Diamond TG / diferansiyel termal analiz (DTA) Perkin Elmer termal analizi ve Pyris 7.0 veri işleme sistemi kullanılarak nitrojen atmosferi altında elde edilmiştir. Polimerin diferansiyel tarama kalorimetrisi (DSC) termogramı, azot atmosferi altında, $10 \text{ }^\circ\text{C dk}^{-1}$ ısıtma hızında $20-450 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında incelenmiştir. Dönüşümlü voltametri tekniği ile Pt levha yüzeyinde sentezlenen filmler, yüzeyden sıyrılarak biriktirilmiş ve karakterizasyon çalışmalarında kullanılmıştır.

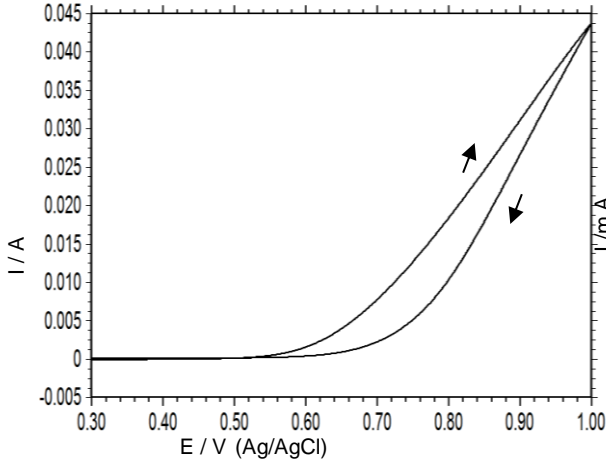
Yüzeylerin element kompozisyonu EDX (Oxford Ling-İsıs) ile analiz edilmiş, taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri yüksek vakumda Carl Zeiss Evo 40 SEM cihazı ile alınmış ve 20 kV EHT, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) görüntüleri alınmıştır. Temassız mod kullanılarak Park SYSTEM ile ve C-NMR spektrumu Bruker 400 MHz ile alınmıştır.

pNAR'ın çözünürlüğü, dimetil sülfoksit (DMSO), aseton (Ac), asetonitril (ACN) ve asidik (H_2SO_4) ve bazik (KOH) çözeltilerde test edilmiştir.

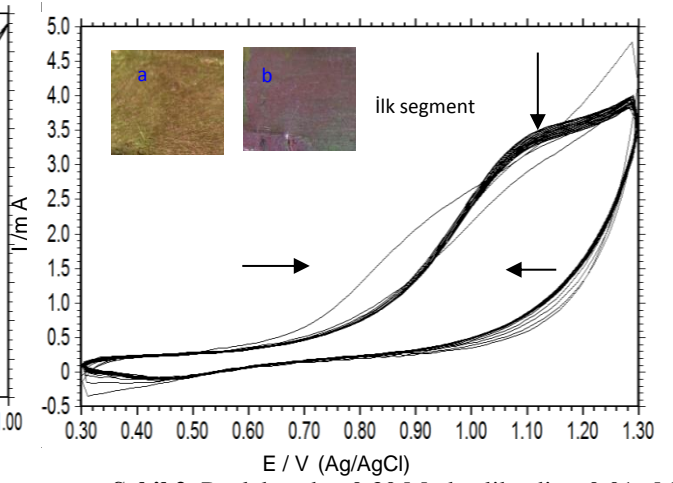
3. Sonuçlar

3.1. Elektrokimyasal sentez

Dönüşümlü voltametri, elektro-polimerizasyon sırasında elektron transferinin geri dönüşümünü ortaya koyan, oksidasyon ve redüksiyona bağlı polimer film elektro-aktivitesini gösteren bir tekniktir. Monomer içermeyen 0,3 M oksalik asit içerisinde platin elektrotun 50 mV s^{-1} tarama hızında alınan dönüşümlü voltamogramı Şekil 1'de verilmiştir. Şekil 1'de görüldüğü gibi akım $0,3 - 0,58 \text{ V}$ aralığında sabittir. Oksijen gazı oluşumuna bağlı olarak $0,60 \text{ V}$ 'tan sonra akımda artış olmuştur. Polimerin elektrokimyasal sentezi 0,01 M monomer içeren 0,3 M oksalik asit çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızında gerçekleştirilmiştir. (Şekil 2). Şekil 2'de açıkça görüldüğü gibi, ileri yönlü taramada ilk döngüde akım $0,30 - 0,55 \text{ V}$ aralığında nispeten sabittir. Monomer oksidasyon piki $0,75 \text{ V}$ da gözlenmektedir. Ters yönlü taramada



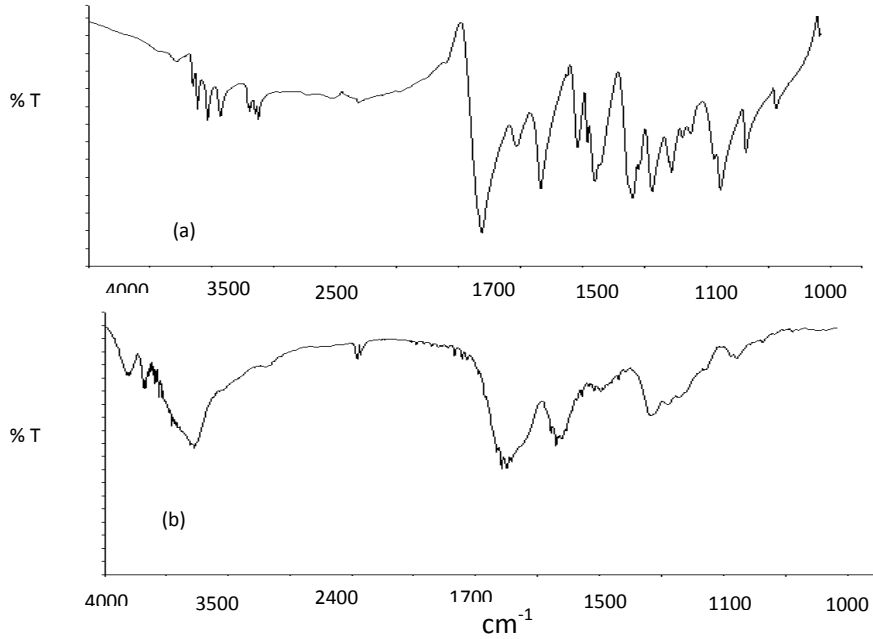
Şekil 1. Pt elektrodun 0,3 M okzalik asit Çözeltilisinde dönüşümlü voltamogram (tarama hızı 50 mV s^{-1}).



Şekil 2. Pt elektrodun 0,30 M okzalik adit + 0,01 M NAR çözeltilisinde dönüşümlü voltamogramları (tarama hızı 50 mV s^{-1}) ve Pt yüzeyindeki polimer filmin farklı sayıda CV ler alınması ile elde edilen fotoğrafları (Şekil 2 nin içerisinde a: 100 döngü, b: 200 döngü).

3.2.FT-Infrared spektrumları

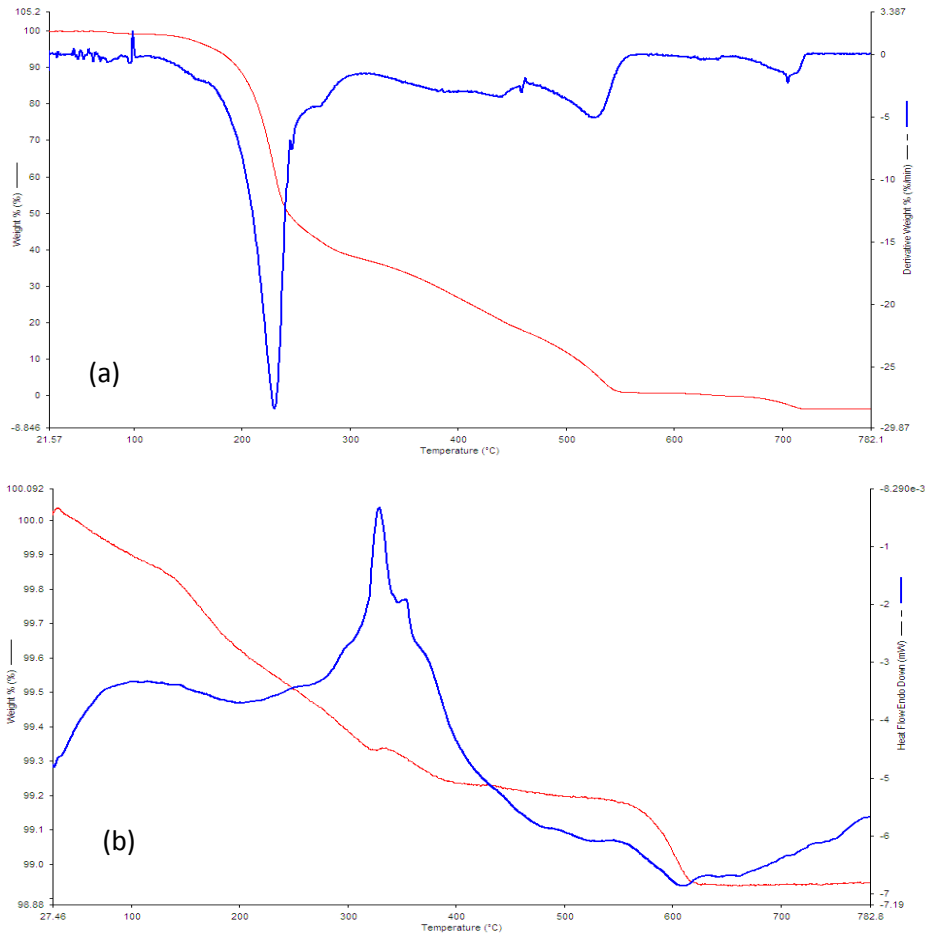
NAR monomeri ve 0,3 M amonyum oksalat + 0,01 M NAR çözeltilisinde, 50 mV s^{-1} tarama hızında 100 döngü ile sentezlenen pNAR'a ait IR spektrumu Şekil 3a ve 3b'de verilmektedir. $3000\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$ deki asimetrik titreşim bandı, monomer halkasındaki $-\text{CH}_2-$ grubunun titreşimlerini gösterir ve bu pikler alifatik C-H gerilimlerinden kaynaklanmaktadır. 1710 ve 1220 cm^{-1} 'deki pikler, C = O ve C = S gerdirme titreşimine bağlıdır, bu da polimerizasyon işlemi sırasında bu grupların değişmediğini göstermektedir. 3410 ve 3290 cm^{-1} 'deki pikler, monomerde alifatik N-H asimetrik ve simetrik $-\text{NH}_2$ grubunun gerilmesi ile ilişkilidir. 3300 cm^{-1} 'de gözlenen geniş bant N-H titreşimine aittir ve bu bant $-\text{NH}_2$ sinyallerini içerir. Bu da polimer oluşurken N-H köprüsünün varlığını göstermektedir.



Şekil 3. NAR (a) ve pNAR (b)'a ait FT-IR spektrumları.

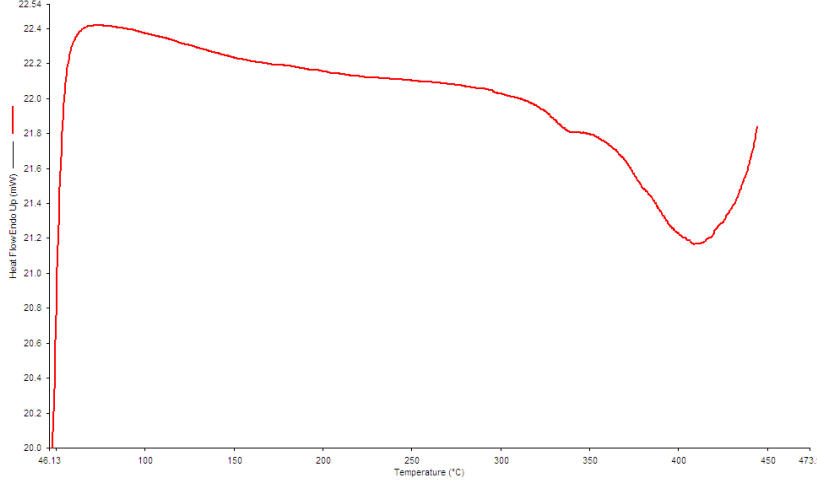
3.3. Termal Analiz

Bir polimerin termal analizi, uygulama sırasındaki performansını tanımlamak için çok önemlidir. İletken polimerler için [31 - 33], özellikle, oda sıcaklığının üzerindeki sıcaklıklarda iletkenliğin bozulması, potansiyel uygulamasını belirleyen önemli bir faktördür. Termal analiz 21, 48 ile 782 ° C arasında azot akışı altında gerçekleştirilmiştir. Polimer, Pt yüzeyinden mekanik olarak uzaklaştırılan termal analiz sonuçları elde edilmiştir (Şekil 4a). Sonuçlarla ilişkilendirilen endotermik ve ekzotermik geçişlere karşılık gelen sıcaklık değerleri Şekil 4b. de görülmektedir. Polimerin varlığını kanıtlamak amacıyla saf NAR ın TGA/DTA eğrileri de elde edilerek Şekil 4a da verilmiştir. Şekil 4a'dan görüldüğü gibi, monomer 230 °C'de maksimum ayrışma oranıyla bir adım ağırlık kaybı göstermiştir. pNAR'ın kütle kaybı ise iki adımda gerçekleşmiştir (Şekil 4b.). 120-220 ° C arasındaki ilk kütle kaybı, neme, dopantlara ve monomer ya da düşük molekül ağırlıklı polimer / oligomer gibi düşük kütle parçaları ile ilişkilendirilebilir. 37,0-550 ° C arasındaki ikinci kütle kaybı ise polimer zinciri bozunmasına bağlanabilir. Kütle kaybı 782,8 ° C'de yaklaşık % 97'ye ulaşır. Bu sonuçlar, pNAR'ın nispeten yüksek termal kararlılığa sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4. NAR (a) and pNAR (b) nin TGA (kırmızı) / DTA (mavi) eğriler.

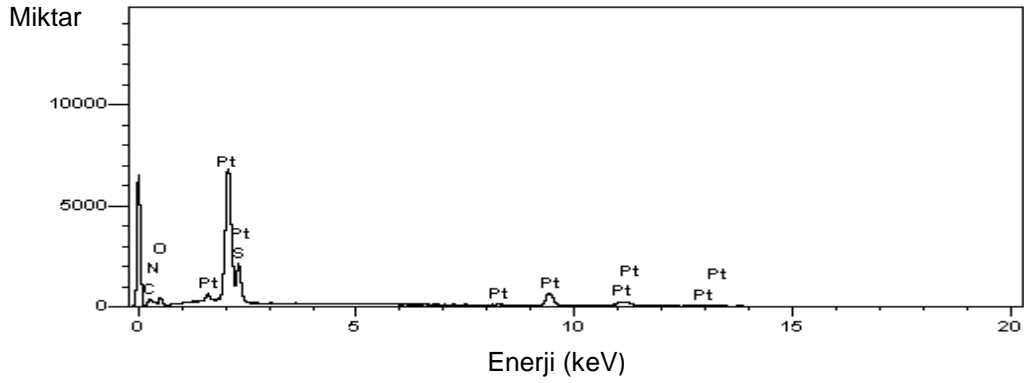
pNAR'ın termal davranışı, 10 ° C dk⁻¹ ısıtma hızında 46-460 ° C sıcaklık aralığında DSC ile incelenmiştir. pNAR'ın DSC termogramları 408 °C'de polimerin erimesine bağlı olarak endotermik pike sahiptir ve pNAR'ın camsı geçiş sıcaklığı 348 ° C olarak bulunmuştur [18] (Şekil 5).



Şekil 5. pNAR'ın DSC eğrisi.

3.4. Enerji dağılımlı X-ray spektroskopi çalışmaları

Platin yüzeyine sentezlenen polimer film, mekanik olarak yüzeyden alınmış ve numunenin EDX spektrumu Şekil 6'da verilmiştir. Şekil 6'da verilen spektrum için bileşimler % 28,8 C,% 23,2 N,% 22,82 O,% 11,69 S ve% 13,82 Pt dir. C,N,S ve O nin yüzdesi Pt den daha fazladır. Bu sonuçlar, polimerin Pt yüzeyinde başarılı bir şekilde sentezlendiğini göstermektedir.

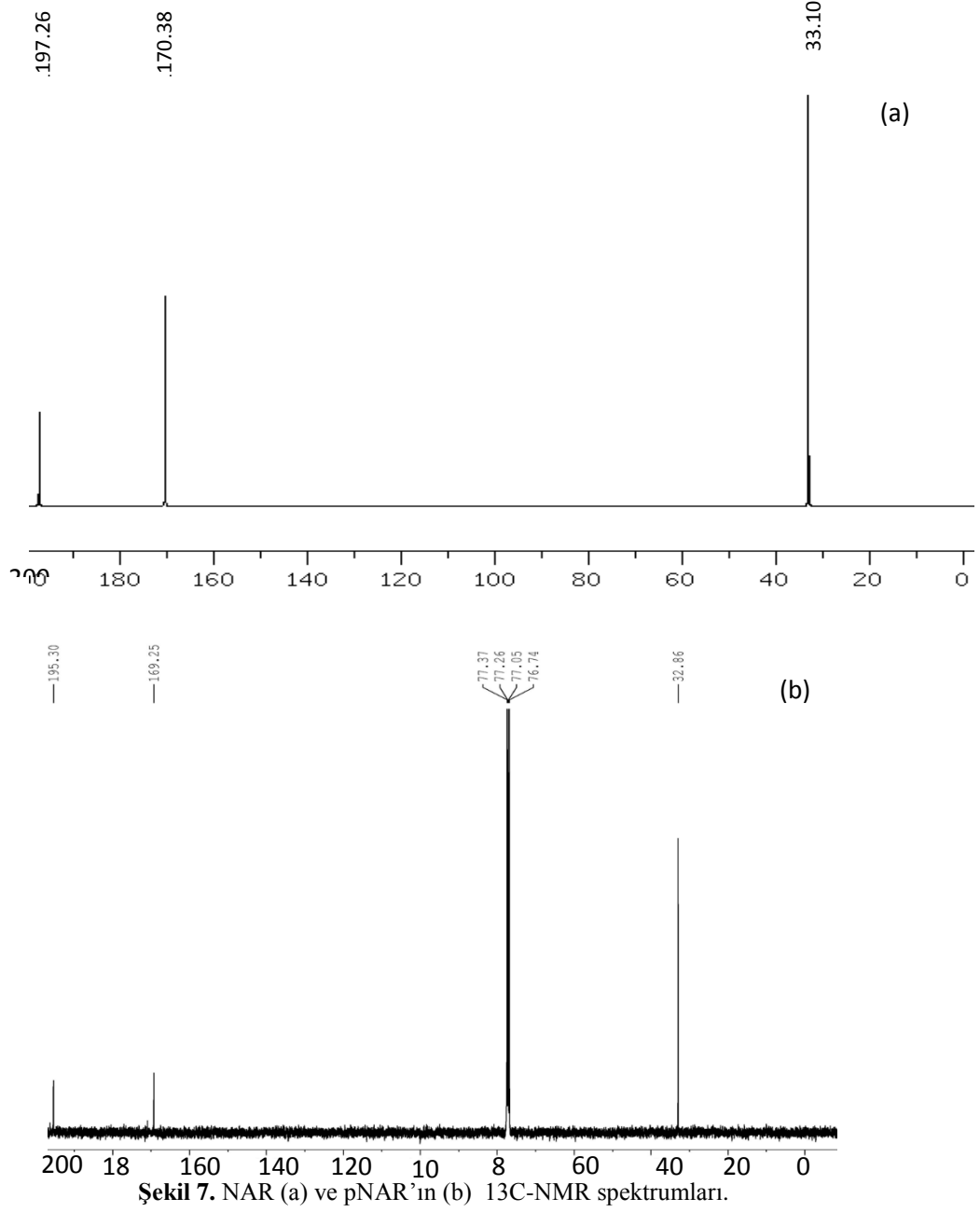


Şekil 6. pNAR'ın EDX sonuçları.

3.5. ¹³C NMR spektrumu

Şekil 7a ve b, sırasıyla NAR ve pNAR'nin ¹³C-NMR spektrumlarını göstermektedir. 32,86 ppm'deki tepe C-S (C1) ile ilişkilendirilebilir. 169,25 ve 195,30 ppm pik değerleri sırasıyla C = O (C2) ve C = S (C3) 'e karşılık gelmektedir [34].

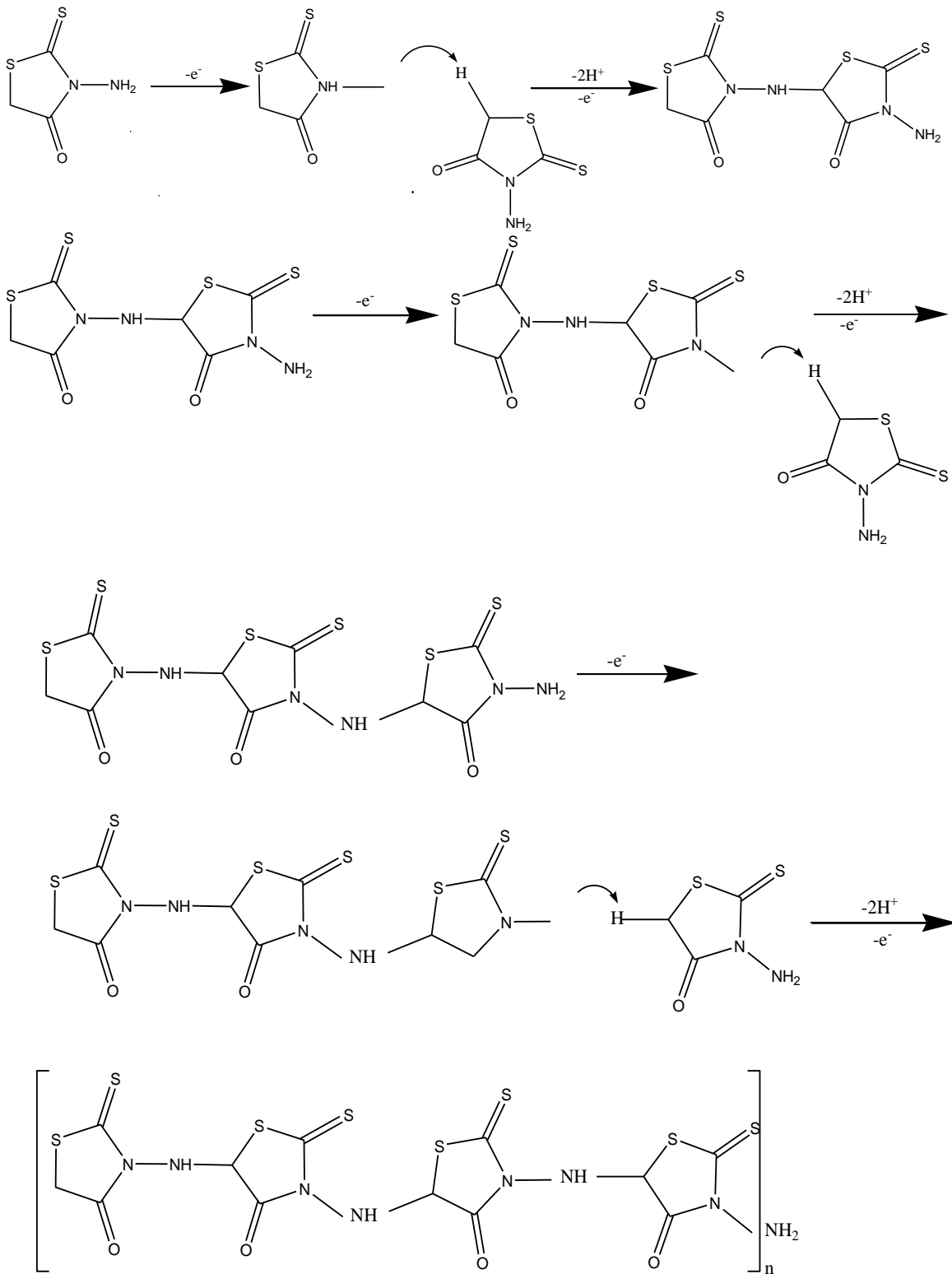
Polimer halkasındaki NH köprüsündeki C atomunun (C5) sinyali 77 ppm'de çoklu pik olarak gözlemlenmiştir. C5 deki değişim, NH köprüsü oluşturmak için C5 ve NH2 nin polimerizasyona katkı sağladığını göstermektedir



Şekil 7. NAR (a) ve pNAR'ın (b) ¹³C-NMR spektrumları.

3.6. Polimerizasyon mekanizması

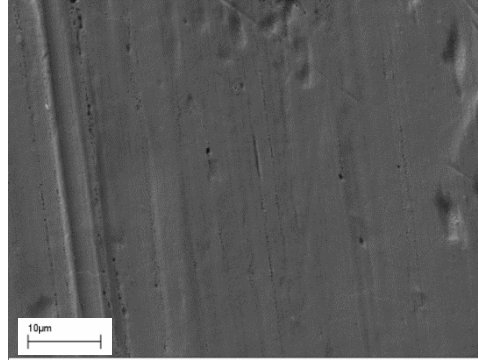
Şema 1 NAR'ın yükseltgenmiş ve indirgenmiş formlarını göstermektedir. Polimerleşme sırasında NAR molekülü dışarıya bir elektron vererek radikal katyonu oluşturur. Oluşan radikal katyonu diğer bir radikal ile birleşerek dimerleşir ve 2H⁺ iyonu oluşur. Oluşan dimer molekülü bir elektronu dışarı vererek tekrar bir radikal katyon oluşturur. Bu radikal katyon başka bir radikal katyon ile birleşir ve tepkime bu şekilde zincirleme olarak devam eder. Benzer polimerleşme mekanizması literatürde polyrhodanin (pRh) de görülmektedir [18].



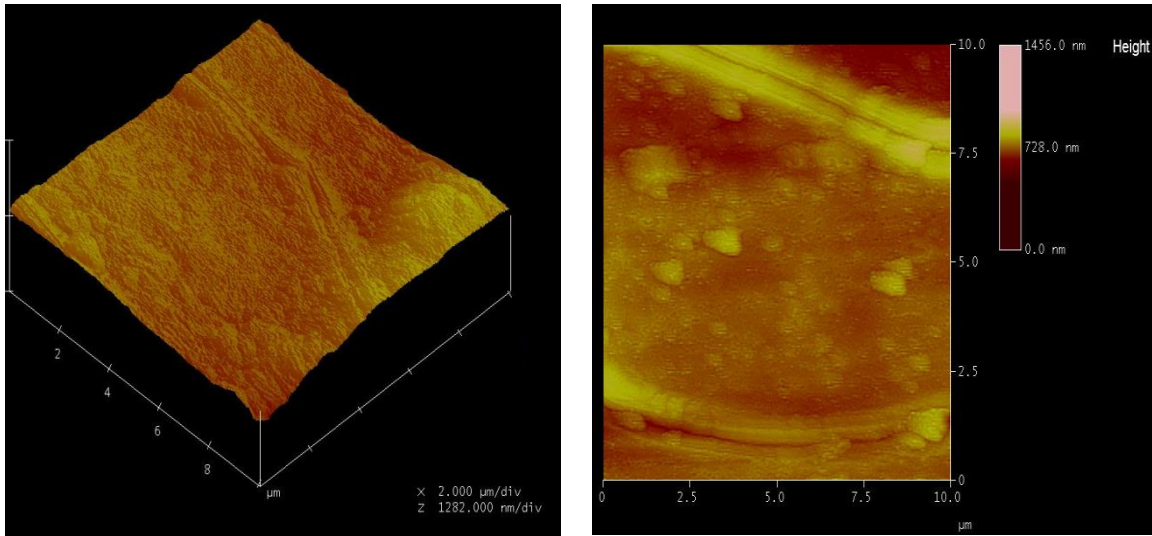
Şema 1 NAR'ın Polimerleşme Mekanizması.

3.7. Yüze morfolojisi

SEM ve AFM teknikleri, polimer filmleri incelemek için güçlü bir araç oluşturabilir. Genellikle, bu materyallerin morfolojik çalışması, SEM ve AFM gibi olağan teknikler ile elde edildi. Bu amaçla pNAR filmi bir platin yüzeyi üzerinde sentezlendi (Şekil 8 ve 9). Şekil 8'den görüldüğü gibi, metal yüzeyler üzerinde oluşturulan polimer film sıkı ve homojen yapıdadır. Polimer filmin üç boyutlu ve iki boyutlu AFM görüntüleri, Şekil 9a ve b'de gösterildiği gibi küresel parçacıklara sahip homojen ve kompakt bir film yapısında olduğunu göstermiştir.



Şekil 8. Pt yüzeyine sentezlenmiş pNAR'ın SEM görüntüsü.



Şekil 9. Pt yüzeyinde sentezlenmiş pNAR'ın üç boyutlu (a) ve iki boyutlu (b) AFM görüntüleri.

3.8. Çözünürlük testleri

Polimerin çözünürlüğü, farklı çözücüler ve çözelti içinde test edilmiştir. Bu amaçla, bir platin elektrot yüzeyinde ($1 \times 1 \text{ cm}^2$), dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak toplam 200 döngü uygulanarak sentezlenmiştir. ve sulu KOH çözeltisi içinde ve dimetilsülfoksit çözünür olduğu bulunmuştur. Polimerin asetonda ve asetonitrilde kısmen çözündüğü, H_2SO_4 de çözünmediği tespit edilmiştir. Polimerin çözünmesi üzerine sarı renkli bir çözelti elde edilmiştir.

4. Sonuçlar

Bu çalışmada, Pt elektrot yüzeyinde dönüşümlü voltametri tekniğinde yararlanılarak pNAR filmler sentezlenmiştir. Elde edilen polimerin, polimerleşme mekanizması belirlenmiş, kimyasal yapısı ise CV, FTIR,

TGA, DSC ve ¹³C-NMR teknikleriyle açıklanmıştır. Elde edilen polimer pembe renktir. Polimerin yüksek termal dayanıklılığa sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca polimerin yüksek kaliteli ve elektrokimyasal olarak kararlı olduğu da tesbit edilmiştir. Elde edilen polimerin, Polimerleşme mekanizması aydınlatıldığında polimerizasyonun -NH₂ grubu ve -CH arasında gerçekleştiği tespit edilmiştir. Termal analiz sonuçları, pNAR'ın nispeten termal dayanıklı olduğunu göstermektedir. Polimerin, aseton ve asetonitrilde kısmen, dimetilsülfoksit ve KOH çözeltilerin de ise tamamen çözündüğü, asidik çözeltilerde ise çözünmediği görülmüştür. Pt yüzeyine sentezlenen polimer filmin yüzey morfolojileri SEM ve AFM teknikleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. SEM ve AFM teknikleri ile Pt yüzeyinde homojen bir film oluşturulduğu kanıtlanmıştır.

Teşekkür

Mali destek için Çukurova Üniversitesi Araştırma Fonu'na teşekkür ederiz (Proje No: FEF2011BAP12).

Kaynaklar

- [1] Shirakawa H. The discovery of polyacetylene film: The dawning of an era of conducting. *Polymers Chem. Int. Ed.* 2001; 40:2575-2580.
- [2] Hsiao S, Liou G, Kung Y, Lee Y. Synthesis and characterization of electrochromic poly(amide-imide)s based on the diimide-diacid from 4,4'-diamino-4''-methoxytriphenylamine and trimellitic anhydride. *Eur. Polym J.* 2010; 46:1355-1366.
- [3] Somboonsub B, Srisuwan S, Invernale MA, Praserttham SP, Scola DA, Sotzing GA. Comparison of the thermally stable conducting polymers PEDOT, PANi, and PPy using sulfonated poly(imide) templates. *Polymer* 2010;51:4472-4476.
- [4] David V, Vinas C, Teixidor F. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) doped with a non-extrudable metallacarborane anion electroactive during synthesis. *Polymer* 2006;47:4694-4702.
- [5] Arslan A, Türkaslan Ö, Tanyel C, Akhmedov IM, Toppare L. Electrochromic properties of a soluble conducting polymer: Poly(1-(4-fluorophenyl)-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole. *Mater. Chem. Phys.* 2007;104:410-416.
- [6] Alvarez-Romero GA, Garfias-Garcia E, Ramirez-Silva MT, Galan-Vidal C, Romero-Romo M, Palomar-Pardave M. Electrochemical and AFM characterization of the electropolymerization of pyrrole over a graphite-epoxy resin solid composite electrode, in the presence of different anions. *Appl. Surf. Sci.* 2006; 252:5783-5792.
- [7] Jiang Y, Xu J, Yu J. Conducting polymeric nanoparticles synthesized in reverse micelles and their gas sensitivity based on quartz crystal microbalance. *Polymer* 2007;48:4459-4465.
- [8] Solmaz R. Electrochemical synthesis of poly-2-aminothiazole on mild steel and its corrosion inhibition performance. *Prog. Org. Coat.* 2011;70:122-126.
- [9] Diaz AF. Electrochemical preparation and characterization of conducting polymers. *Chem. Scr.*, 1981;17:145-148.
- [10] Tourillon G, Garnier F. New Electrochemically generated organic conducting polymers. *J. Electroanal. Chem.*,1982;135:173-178.
- [11] Pringlea JM, Efthimiadisb J, Howletta PC, MacFarlanea DR, Chaplinc AB, Halle SB, Officerc L, Wallaced GG, Forsyth M. Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids. *Polymer* 2004;45:1447-1453.
- [12] Tüken T, Özyılmaz AT, Yazıcı B, Erbil M. Electrochemical synthesis of polyaniline on mild steel in acetonitrile-LiClO₄ and corrosion performance. *Appl. Surf. Sci.* 2004;236:292-305.
- [13] Lakard B, Herlem G, Fahys B. Electrochemical polymerization of 1,2-ethanedithiol as a new way to synthesize polyethylenedisulfide. *Polymer* 2008;49:1743-1747.
- [14] Inzelt G. *Conducting Polymers: A New Era in Electrochemistry*, Springer, Berlin, 1987 (Chapter4).
- [15] Malinauskas A. Electrocatalysis at conducting polymers. *Synth. Met* 1999;107:75-83.
- [16] Inzelt G, Pineri M, Schultze JW, Vorotyntsev MA. Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. *Electrochim. Acta* 2000;45:2403-2421.
- [17] Solmaz R, Kardaş G. Electrochemical synthesis and characterization of poly-2-aminothiazole. *Prog. Org. Coat.* 2009;64:81-88.
- [18] Kardaş G, Solmaz R. Electrochemical synthesis and characterization of a new conducting polymer: Polyrhodanine. *Appl. Surf. Sci.* 2007;253:3402-3407.
- [19] Cutshall NS, Oday C, Prezhdo M. Rhodanine derivatives as inhibitors of JSP-1 Bioorg. *Med. Chem. Lett.* 2005;15:3374-3379.
- [20] Mishra S, Srivastava SK, Srivastava SD. Synthesis of 5-arylidene-2-aryl-3-(phenothiazino/benzotriazolacetamidyl)-1,3-thiazolidine-4-ones as antiinflammatory, anticonvulsant, analgesic and antimicrobial agents. *Indian J. Chem. Sect. B* 1997;36:826-830.
- [21] Foye WO, Tovivich P. N-Glucopyranosyl-5-aralkylidenerhodanines: Synthesis and antibacterial and antiviral activities. *J. Pharm. Sci.* 1977;66:1607-1611.
- [22] Momose Y, Meguro K, Ikeda H, Hatanaka C, Oi S, Sohda T. Studies On Antidiabetic Agents .10. Synthesis And Biological-Activities Of Pioglitazone And Related-Compounds. *Chem. Pharm. Bull.* 1991; 39:1440-1445.

- [23] Sudo K, Matsumoto Y, Matsushima M, Fujiwara M, Konno K, Shimotohno K, Shigeta S, Yokota T. Novel Hepatitis C Virus Protease Inhibitors: Thiazolidine Derivatives. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* 1997;238:643-647.
- [24] Habib NS, Rida SM, Badawey EAM, Fahmy HTY, Ghozlan HA. Synthesis and antimicrobial activity of rhodanine derivatives. *Eur. J. Med. Chem.* 1997;32:759-762.
- [25] Chandrakant GB, Gaikwad NJ. Synthesis and preliminary evaluation of some pyrazine containing thiazolines and thiazolidinones as antimicrobial agents. *Bioorgan. Med. Chem.* 2004;12:2151-2161.
- [26] Vittoria DM, Mazzoni O, Piscopo E, Caligmano A, Bolognese A. Synthesis and antihistaminic activity of some thiazolidin-4-ones. *J. Med. Chem.* 1992;35:2910-2912.
- [27] Sing W, Lee T, Yeo SL, Lim S, Sim P. Arylalkylidene rhodanine with bulky and hydrophobic functional group as selective HCV NS3 protease inhibitor. *Bioorgan. Med. Chem. Lett.* 2001;11:91-93.
- [28] Cutshall NS, O'Day C. Rhodanine derivatives as inhibitors of JSP-1. *M. Bioorgan. Med. Chem. Lett.* 2005;15:3374-3379.
- [29] Altunbas E, Solmaz R, Kardas G. Corrosion behaviour of polyrhodanine coated copper electrode in 0.1 M H₂SO₄ solution. *Mater. Chem. Phys.* 2010;121:354-358.
- [30] Jabeen S, Rex A, Palmer BS, Potter M, Trevor JD, Babur ZC. Low Temperature Crystal Structures of Two Rhodanine Derivatives, 3-Amino Rhodanine and 3-Methyl Rhodanine: Geometry of the Rhodanine Ring. *J Chem Crystallogr* 2009;39:151-156.
- [31] Wessling B, Skotheim TA, Elsenbaumer RL, Reynolds JR. Editors, *Handbook of conducting polymers*, 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1998;p. 467.
- [32] Menon R, Yoon CO, Moses D, Heeger AJ. In: Skotheim TA, Elsenbaumer RL, Reynolds JR, editors. *Handbook of conducting polymers*, 2nd ed.. New York: Marcel Dekker, 1998;p. 27.
- [33] Yuehong P, He X, Xiaoyu L, Hongliu D, Yuxiao C, Guoyue S. Electrochemical synthesis, characterization, and electrochromic properties of poly(3-chlorothiophene) and its copolymer with 3-methylthiophene in a room temperature ionic liquid. *Electrochem. Commun.* 2006;8:1757-1763.
- [34] Casas J, Castellano E, Macias A, Playa N, Sanchez A, Sordo J, Varela J, Lopez E. Methyl- and phenylmercury(II) complexes of 5-(4'-dimethylaminobenzylidene)rhodanine (HDABRd) and 5-(2'-thiophenemethylene)rhodanine (HTRd). The crystal and molecular structure of [HgPh(DABRd)] and [HgMe(TRd)]. *Polyhedron* 2001;20:1845-1850