

YAN DALDA FURAN HALKASI ve OKSİM ESTERLERİ TAŞIYAN

YENİ METAKRİLAT MONOMER ve POLİMERLERİNİN

SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

YÜKSEK LİSANS TEZİ

ÖZKAN ŞEN

DANIŞMAN

Doç. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2009

AFYONKARAHİSAR KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

YAN DALDA FURAN HALKASI ve OKSİM ESTERLERİ
TAŞIYAN YENİ METAKRİLAT MONOMER ve
POLİMERLERİNİN SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU

ÖZKAN ŞEN

DANIŞMAN

Doç. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

HAZİRAN 2009

ONAY SAYFASI

Doç. Dr. İbrahim EROL danışmanlığında,
Özkan ŞEN tarafından hazırlanan

**“YAN DALDA FURAN HALKASI ve OKSİM ESTERLERİ TAŞIYAN YENİ
METAKRİLAT MONOMER ve POLİMERLERİNİN SENTEZİ ve
KARAKTERİZASYONU ”**

başlıklı bu çalışma lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri
uyarınca

...../...../2009

tarhinde aşığıdaki jüri tarafından

..... Anabilim Dalında

lisansüstü tezi olarak oy birliğı/oy çokluğu ile kabul edilmiştir.

Ünvanı, Adı, Soyadı

İmza

Başkan : Doç Dr. İbrahim EROL

Üye :Yrd. Doç.Dr. Meltem DİLEK

Üye :Yrd. Doç.Dr.Mehmet KARABACAK

Afyonkarahisar Kocatepe üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve
..... Sayılı kararıyla onaylanmıştır.

İÇİNDEKİLER

ONAY SAYFASI	i
İÇİNDEKİLER	ii
ÖZET	vvi
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	viii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ	ix
1. Simgeler	ix
2. Kısaltmalar	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
ÇİZELGELER DİZİNİ	xvii
1. GİRİŞ	1
2. GENEL BİLGİLER	2
2.1. Polimerizasyon Prosesleri	2
2.1.1. Çözelti polimerizasyonu	3
2.2. Homopolimer ve Kopolimer	3
2.3. Polimerleşme Reaksiyonları	4
2.3.1. Serbest radikal polimerizasyonu	4
2.3.1.1. Başlatıcılar	5
2.3.1.2. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler	6
2.3.2. Radikalik polimerizasyon kinetiği	7
2.3.2.1. Başlama basamağı	7
2.3.2.2. Çoğalma basamağı	8
2.3.2.3. Sonlanma basamağı	9
a) Birleşme ile sonlanma	9
b) Orantısız sonlanma	10
2.4. Kopolimerizasyon	12
2.4.1. Kopolimerizasyon çeşitleri	13
2.4.1.1. İdeal kopolimerizasyon	13
2.4.1.2. Seçenekli kopolimerizasyon	14
2.4.1.3. Blok kopolimerizasyonu	15

2.5. Monomer Reaktivlik Oranlarının Hesaplama Yöntemleri	16
2.5.1. Kelen–Tüdos (K-T) yöntemi	17
2.5.2. Fineman-Ross (F-R) yöntemi	18
2.5.3. Inverted Fineman-Ross yöntemi	18
2.6. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı	18
2.7. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi	19
2.7.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)	20
2.7.2. Termogravimetrik metod (TGA)	20
2.7.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)	21
3. FURAN VE TÜREVLERİ	22
3.1. Furan'ın Yapısı	22
3.2. Adlandırma ve Önemli Türevler	24
3.3. Reaksiyonları	28
3.3.1. Elektrofil Reaktiflerle Reaksiyonları	28
3.3.1.1. Nitrolama	28
3.3.1.2. Sülfolandırma	29
3.3.1.3. Halojenleşme	29
3.3.1.4. Açillendirme	30
3.3.1.5. Aldehit ve Ketonlarla Reaksiyonu	31
3.3.2. Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları	32
3.3.3. Diels-Alder Reaksiyonu	33
3.4. Hidroksifuranlar ve Aminofuranlar	33
3.5. Furan Karboksilli Asidler	34
3.6. Furan Aldehitler	35
3.7. Furan ve Türevlerinin Elde Edilişi	36
3.7.1. Furan'ın Elde Edilmesi	36
3.7.2. Furfural Elde Edilmesi	36
3.7.3. Benzofuranlar ve İlgili Bileşikler	37
3.8. Furan Bileşikleri üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar	38
4. OKSİM ESTERLERİ VE METAKRİLAT POLİMERLER	41
4.1. Oksimler	41

4.1.1. Oksimlerin Adlandırılması	43
4.1.2. Oksimlerin Geometrik İzomerleri	45
4.1.3. Oksimlerin Özellikleri	46
4.1.4. Oksimlerin Eldesi	47
4.1.4.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan	47
4.1.4.2. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan	48
4.1.4.3. Nitrolama Yöntemiyle	48
4.1.4.4. Alifatik Nitro Bileşiklerinin İndirgenmesinden	49
4.1.4.5. Disiyan-di-N-Oksit Katılmasıyla	49
4.1.5. Oksimlerin Kullanım Yerleri	50
4.1.6. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri	51
4.1.7. Oksim Bileşikleri üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar	53
4.2. Metakrilat Polimerleri	55
4.2.1. Sodyum Metakrilat ve Oksoetil Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar	55
5. MATERYAL ve YÖNTEM	62
5.1. Materyal	62
5.1.1. Kullanılan araç ve gereçler	62
5.1.2. Kullanılan kimyasallar	62
5.1.3. Kullanılan cihazlar	63
5.2. Yöntem	64
5.3. Sentez	64
5.3.1 [(5-Bromo-1-Benzofuran-2-il)(Fenil)]Metanonun Sentezi	64
5.3.2. 1-[(5-Bromo-1-Benzofuran-2-il)]-N-Hidroksi-1-Fenilmetaminin Sentezi	65
5.3.3 (5-Bromo-1-Benzofuran-2-il)(Fenil)-O-Metakrilketoksim (BPMKO) Monomerinin sentezi	65
5.3.4 2-Okso-2-[4-(Fenilkarbonil)Fenoksi]Etil Metakrilat(BOEMA) Monomerinin Sentezi	66
5.3.5. Poli(BPMKO)'nın Sentezi	66
5.3.6. Poli(BPMKO-co-BOEMA)'ların sentezi	67
6. BULGULAR	69

6.1. Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu	69
6.1.1.(5-Bromo-1-Benzofuran-2-il)(Fenil)]metanon bileşiğinin karakterizasyonu	69
6.1.2. 1-[(5-bromo-1-Benzofuran-2-il)]-N-Hidroksi-1-Fenilmetamin	69
6.1.3. (5-Bromo-1-Benzofuran-2-il)(Fenil)-O-Metakrilketoksim Monomerinin (BPMKO) Karakterizasyonu	70
6.1.4. Poli(BPMKO)'nun karakterizasyonu	72
6.1.5. Poli(BPMKO-co- BOEMA)'ların karakterizasyonu	74
6.2. Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri	76
6.2.1. Poli(BPMKO), Poli(BPMKO-co- BOEMA) ve Poli(BOEMA) Polimerlerinin Camsı Geçiş Sıcaklıkları	76
6.2.2. Poli(BPMKO), Poli(BPMKO-co-BOEMA) ve Poli(BOEMA) Polimerlerinin Termogramları	80
6.3. Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi	82
6.3.1.Kopolimerlerin Bileşiminin Belirlenmesi ve Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması	82
7. SONUÇ	87
KAYNAKLAR	90
ÖZGEÇMİŞ	xvii

ÖZET

YÜKSEK LİSANS TEZİ
YAN DALDA FURAN HALKASI ve OKSİM ESTERLERİ TAŞIYAN YENİ
METAKRİLAT MONOMER VE POLİMERLERİNİN
SENTEZİ ve KARAKTERİZASYONU
ÖZKAN ŞEN

AFYONKARAHİSAR KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman: Doç. Dr. İbrahim EROL

Bu tez çalışmasında önce (5-bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)-O-metakrilketoksim (BPMKO) monomeri sentezlendi ve karakterize edildi. Bu monomerle 2-Okso-2-[4-(Fenilkarbonil)Fenoksi]Etil Metakrilat (BOEMA) monomerinin 1,4 dioksan çözücüsünde AIBN başlatıcısı ile 60 ± 1 °C sıcaklıkta kopolimerizasyonu gerçekleştirildi. Kopolimerler IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleri ile karakterize edildi. Elementel analiz ile kopolimerdeki BPMKO ve BOEMA bileşimi belirlendi. Monomer reaktivite oranları, Kelen-Tüdos (K-T) ve Fineman Ross (F-R) metodları kullanılarak hesaplandı. Kopolimerlerin termal davranışları, diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ve termogravimetrik analiz (TGA) ile incelendi.

2009, 89 Sayfa

Anahtar Kelimeler: (5-Bromo-1-Benzofuran-2-il)(Fenil)-O-Metakrilketoksim (BPMKO); Metakrilat; Monomer reaktivite oranları, Termal özellikleri.

ABSTRACT

M. Sc. Thesis

SYNTHESIS and CHARACTERIZATION OF NEW METHACRYLATE MONOMER AND POLYMER INCLUDED IN BRANCH SIDE FURAN RING and OXIME

ÖZKAN ŞEN

Afyon Kocatepe University

Institute for the Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. İbrahim EROL

In the this thesis, firstly (5-Bromo-1-Benzofuran-2-yl)(Phenil)-O-Methacrylketoxime (BPMKO) monomer was prepared and characterized. The free radical copolymerization of this monomer with 2-Oxo-2-[4-(Phenylcarbonyl)Phenoxy]Ethyl Metacrylate (BOEMA) was carry out in 1,4 dioxane solvent by using AIBN initiator at 60 ± 1 °C. The copolymers were charecterized by IR, $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ techniques. Elemental analysis was used to determine the molar fraction of BPMKO and BOEMA in the copolymers. The monomer reactivity ratios were calculated according to the general copolymerization equation using Kelen-Tüdös (K-T) and Fineman-Ross (F-R) linearization methods. The thermal behaviours of copolymers with various compositions were investigated by differantial scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA).

2009, 89 Pages

Keywords: : (5-Bromo-1-Benzofuran-2-il)(Phenil)-O-Metakrilketoxime BPMKO, Methacrylate; Monomer reactivity ratios, thermal properties.

TEŞEKKÜR

Bu alıŐma Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Edebiyat Fakóltesi Kimya Bölümü öğretim üyelerinden Doç.Dr. İbrahim EROL yönetiminde hazırlanarak Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü' ne yüksek lisans tezi olarak sunulmuŐtur.

Yüksek lisans çalıŐmamın seçimi, planlanması ve yürütölmesi sırasında ilgi ve alakasını esirgemeyen, bilgi ve hoşgörülerinden yararlandığım Sayın Hocam Doç.Dr. İbrahim EROL' a sonsuz saygı ve Őükranlarımı sunarım.

Tez çalıŐmam ve öğrenim hayatım boyunca maddi manevi destekleri ile her zaman yanımda olan aileme sonsuz teşekkür ederim.

Özkan ŞEN

AFYONKARAHİSAR, Haziran 2009

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

1. Simgeler

f	Başlatıcının etkinlik faktörü
kd	Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti
M	Monomer
M•	Monomer radikali
n	M sayıca ortalama molekül ağırlığı
w	M ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı
V	M Viskozite ortalama molekül ağırlığı
[R•]	Ortamdaki her tür radikalin konsantrasyonu
Tg	Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları
Tm	Kristal erime sıcaklıkları
[I ₂]	Başlatıcı konsantrasyonu

2. Kısaltmalar

AIBN	Azobisisobütironitril
AN	Akrilonitril
BBS	Baslangıç bozunma sıcaklığı
BPO	Benzoilperoksit
DMSO	Dimetilsülfoksit
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	Diferansiyel termal analiz
MSOEMA	2-(3-mesitil-3-metil-1-siklobütil)-2-oksoetil metakrilat
PVC	Polivinilklorur
TGA	Termogravimetrik analiz
BPMKO	(5-Bromo-1-Benzofuran-2-il)(Fenil)-O Metakrilketoksim
BOEMA	2-Okso-2-[4-(Fenilkarbonil)Fenoksi]Etil Metakrilat

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa No
Şekil 2.1. Polivinil klorür(PVC) homopolimeri	3
Şekil 2.2. Poli(etilenglikotereftalat) kopolimeri	4
Şekil 2.3. Benzoil peroksit ve AIBN(Azobisisobütironitril) başlatıcıları	5
Şekil 2.4. Benzoil peroksit başlatıcısının parçalanma reaksiyonu	5
Şekil 2.5. AIBN başlatıcısının parçalanma reaksiyonu	6
Şekil 2.6. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler	6
Şekil 2.7. Radikallerin monomere katılma katılma reaksiyonu	8
Şekil 2.8. Birleşme ile sonlanma reaksiyonu	9
Şekil 2.9. Orantısız sonlanma reaksiyonu	10
Şekil 2.10. Radikalik sonlanma reaksiyonu	10
Şekil 3.1. Furanın genel yapısı	22
Şekil 3.2. Furanın halka yapısı	22
Şekil 3.3. Furan halkasının rezonansı	23
Şekil 3.4. Furanın halkasının rezonansı	23
Şekil 3.5. Furanın bağ uzunlukları	24
Şekil 3.6. Furan halkasında adlandırma	24
Şekil 3.7. Silvan	25
Şekil 3.8. 2,5 Dimetilfuran	25
Şekil 3.9. 2-Furoik Asid	25
Şekil 3.10. Furfural	25
Şekil 3.11. 2,3-dihidrofuran	25
Şekil 3.12. 2,5-dihidrofuran	25
Şekil 3.13. Asetamit tetrahidrofuran	25
Şekil 3.14. furfural alkol	25
Şekil 3.15. Tetrahidrofurfural alkol	25
Şekil 3.16. Benzofuran (kumaron)	26
Şekil 3.17. İzobenzofuran	26
Şekil 3.18. Dibenzofuran	26

Şekil 3.19. Maleik Anhidrid	26
Şekil 3.20. L-Askorbik asid (C vitamini)	26
Şekil 3.21. β -D-Fruktofuranos	26
Şekil 3.22. Kumaran	27
Şekil 3.23. Ftalan	27
Şekil 3.24. Ftalid	27
Şekil 3.25. Ftalik Anhidrid	27
Şekil 3.26. Furfuril tiol	27
Şekil 3.27. Nitrofurazan	27
Şekil 3.28. Nitrolama	28
Şekil 3.29. Furanın süllfolandırılması	29
Şekil 3.30. Halojenleşme	30
Şekil 3.31. Bromlama	30
Şekil 3.32. Piridinyum-furan-2-sülfonat	30
Şekil 3.33. Furan-2-sülfonikasio	30
Şekil 3.34. Furanın aldehit ve ketonlarla reaksiyonu	31
Şekil 3.35. Furanın oksijenle yükseltgenmesi	22
Şekil 3.36. Furanın bromla yükseltgenmesi	32
Şekil 3.37. Furanın indirgenmesi	32
Şekil 3.38. Furanın Diels-Alder katılma ürününün oluşumu	33
Şekil 3.39. Furanonun dönüşümleri	34
Şekil 3.40. 3-Hidroksifuranın dönüşümü	34
Şekil 3.41. Furan karboksilli asit	35
Şekil 3.42. Furoikasitlerin halojenlenmesi	35
Şekil 3.43. Furan aldehitler	35
Şekil 3.44. Furfuralın indirgenmesi ve yükseltgenmesi	36
Şekil 3. 45. Furan ve türevlerinin elde edilmesi	36
Şekil 3. 46. Furfural eldesi	37
Şekil 3. 47. Benzofuran eldesi	37
Şekil 3. 48. Kumaron eldesi	38
Şekil 3. 49. Dibenzofuran eldesi	38

Şekil 3.50. 2-Hidroksimetil-5-furanakrilik asit etil ester eldesi	39
Şekil 3.51. Kloradifloroketon aldehit 2,2-difloro 2-halo-1-furan-2-il etanon	40
Şekil 4.1. n-Bütüldoksim	43
Şekil 4.2. <i>Syn</i> -benzaldoksim	44
Şekil 4.3. <i>Anti</i> -benzaldoksim	44
Şekil 4.4. <i>Syn</i> -p-tolilfenil ketoksim	44
Şekil 4.5. <i>Syn</i> - benzaldoksim	44
Şekil 4.6. <i>Amphi</i> - benzaldoksim	44
Şekil 4.7. <i>Anti</i> - benzaldoksim	44
Şekil 4.8. Benzildioksimin stereoizomerleri	45
Şekil 4.9. Dimetilglioksimin hidroklorür tuzu	47
Şekil 4.10. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları	48
Şekil 4.11. Ketiminlerden oksim eldesi	48
Şekil 4.12. Nitrolama yöntemiyle oksim eldesi	49
Şekil 4.13. Alifatik nitro bileşiklerinin indirgenmesi	49
Şekil 4.14. Siyanojen-di-N-oksit ile oksim eldesi	50
Şekil 4.15. Geranil ve neril metakrilatın sentezinde oksim esterlerinin açıl transfer maddesi olarak kullanılması	54
Şekil 4.16. <i>p</i> -Siyanobenzoil oksim antraquinon bileşiğinin Uv ışığı altında parçalanma reaksiyonu	55
Şekil 4.17. 2-Hidroksi etil metakrilat monomerinin sentezi	56
Şekil 4.18. 2-Hidroksi etil metakrilatın stirenle kopolimerleşme reaksiyonu	56
Şekil 4.19. 3-Hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat monomerinin sentezi	57
Şekil4.20. 3-Hidroksi-4-benzoilfenil metakrilatın metil metakrilat ile kopolimerleşme reaksiyonu	57
Şekil 4.21. 3-Hidroksi-4-benzoilfenil metakrilatın bakır ve nikel metalleri ile reaksiyonu	58
Şekil 4.22 2-[3-(6-Tetraino)-3-metil-1-siklobütan]-2-hidroksi etil metakrilat (TSHEMA) monomerinin sentezi	59
Şekil 4.23. 2-[3-(6-Tetraino)-3-metil-1-siklobütan]-2-okso etil metakrilat (TSOEMA) monomerinin sentezi	59

Şekil 4.24. 2-[3-(6-Tetraino)-3-metil-1-siklobütan]-2-okso etil metakrilat (TSOEMA) monomerinin stiren ile kopolimerizasyonu	60
Şekil 4.25. [2-Okso-2-(4 metil) fenil amino] etil metakrilat (PEMA) monomerinin sentezi	60
Şekil 4.26. [2-Okso-2-t-bütil amino] etilen metakrilat (TBAMA) monomerinin sentezi	61
Şekil 5.1 [(7-Bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)]metanon	64
Şekil 5.2 1-[(5-bromo-1-benzofuran-2-il)]-N-hidroksi-1-fenilmetamin	65
Şekil 5.3 (5-Bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)-O-metakrilketoksim (BPMKO)	66
Şekil 5.4. (5-Bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)-O-metakrilketoksim (BPMKO) Homopolimeri	66
Şekil 5.5. Poli(BOEMA-co-BPMKO) kopolimerinin Sentezi	67
Şekil 6.1. [(7-Bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)]metanon bileşiğinin KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu	69
Şekil 6.2. 1-[(5-bromo-1-Benzofuran-2-il)]-N-hidroksi-1-fenilmetamin bileşiğinin KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu	70
Şekil 6.3. (5-Bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)-O-metakrilketoksim monomerinin (BPMKO) KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu	70
Şekil 6.4. ((5-Bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)-O-metakrilketoksim (BPMKO) monomerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu	71
Şekil 6.5. (5-Bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)-O-metakrilketoksim (BPMKO)monomerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu	72
Şekil 6.6. Poli(BPMKO) homopolimerinin KBr diskleri ile hazırlanmış IR spektrumu	73
Şekil 6.7. Poli(BPMKO) homopolimerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu	74
Şekil 6.8. Poli(BOEMA-co-BPMKO) (% 10 BPMKO-co-% 90 BOEMA) kopolimerinin KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu	75
Şekil 6.9. Poli(BOEMA-co-BPMKO) (% 10 BPMKO-co-% 90 BOEMA) kopolimerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹ H-NMR spektrumu	75

Şekil 6.10. Poli(BOEMA-co-BPMKO) (% 10 BPMKO-co-% 90 BOEMA) kopolimerinin DMSO-d ₆ çözücüsündeki ¹³ C-NMR spektrumu	76
Şekil 6.11. Poli(BOEMA) homopolimerine ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrisi	77
Şekil 6.12. Poli(BOEMA-co-BPMKO) (% 90 BOEMA-% 10 BPMKO) kopolimerine ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrisi	78
Şekil 6.13. Poli(BOEMA-co-BPMKO) (% 75 BOEMA-% 25 BPMKO) kopolimerine ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrisi	78
Şekil 6.14. Poli(BOEMA-co-BPMKO) (% 50 BOEMA-% 50 BPMKO) kopolimerine ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrisi	79
Şekil 6.15. Poli(BOEMA) homopolimerine ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrisi	79
Şekil 6.16. Poli(BOEMA) homopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi	81
Şekil 6.17. Poli(BOEMA-co-BPMKO) (%60 / % 40) kopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi	81
Şekil 6.18. Poli(BPMKO) homopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi	82
Şekil 6.19. Başlangıç BPMKO (M ₁) monomer bileşimine karşın kopolimerdeki BPMKO (m ₁) monomer bileşimi	84
Şekil 6.20. Poli (BPMKO-co-BEOMA) kopolimer sistemi için (K-T) parametrelerinden (η-ε) grafiği	86
Şekil 6.21. Poli (BPMKO-co-BOEMA) kopolimer sistemi için (K-T) parametrelerinden (G-H) grafiği	86

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 5.1. Sentezlenen poli(BPMKO -co- BOEMA) kopolimerlerinin başlangıç monomer, başlatıcı ve çözücü bileşimleri	68
Çizelge 6.1. Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları	77
Çizelge 6.2. Poli(BPMKO-co-BOEMA) kopolimerlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları (BBS) ve termal davranışları	80
Çizelge 6.3. Poli(BPMKO-co-BOEMA) kopolimerlerindeki N (azot) elementel analiz sonuçları	82
Çizelge 6.4. Kopolimerdeki BPMKO ve BOEMA birimlerinin yüzde bileşimi	84
Çizelge 6.5. Poli(BPMKO-co-BOEMA) sistemi için (F-R) ve (K-T) parametreleri	85

1. GİRİŞ

Sentetik polimerlerin ticari boyutlarda üretiminin başlamasından önce insanlar; giyinme ve dokunma amaçlı gereksinimlerini yün, pamuk, keten türü doğal liflerden sağlamışlar, günlük hayatta yararlandıkları eşya ve malzemelerin yapımında çelik, cam, odun, taş, tuğla, çimento gibi maddeleri kullanmışlardır.

İnsanoğlu varoluşundan beri polimer türü maddelerle ilgilenmiştir. Öyle ki, ağacın temelini teşkil eden selüloz, buğdayın ve patatesin yapısındaki nişasta v.b. polimer maddelerdir. Yine bugün yatak süngerinden diş fırçasına, gömlekten yapıştırıcıya, plastik torbadan otomobillerin iç aksamına kadar yaşantımıza giren bu sentetik polimerler, ülke ekonomisinde büyük yer tutarlar.

1930' lardan başlamak üzere, özellikle II. Dünya Savaş' ından sonra, insanlar tarafından yapılmış ürünlerin çeşitliliğinde belirgin bir artış gözlenir. Bunun nedeni, polimer kimyasındaki gelişmelere bağlı olarak değişik plastik, lif, elastomer türlerin sentetik yöntemlerle üretilmesi ve kullanıma sunulmasıdır. Temel yapıları polimer olan malzemelerin insanların yaşamlarını kolaylaştırıcı etkileri günümüzde de hızla sürmektedir. Örneğin, kevlar ve nomex karışımından kurşun geçirmez yelekler yapılmakta, optik özellikleri camdan daha iyi olan poli(metil metakrilat)' tan yeterli ışık geçirgenliğine sahip 33 cm kalınlığına kadar levhalar hazırlanabilmektedir.

Polimer konusundaki ilk çalışmalar 19. yy' ın ortalarına rastlar. Kükürtle vulkanize edilmiş kauçuk olan ebonit, 1839 yılında Goodyear tarafından yapıldı ve patenti alındı. 1910 yılında Belçika' lı Baekeland, bakalit diye bilinen bileşiği keşfetti ve üretime geçildi. Fakat polimer kavramı henüz ortaya atılmamıştı. Örneğin doğal kauçuğun, iki izopren molekülünden oluşan bir halka yapısında olduğuna inanılıyordu. 1920-30 yılları arasında Alman kimyacı H. Staudinger "Makromolekül" hipotezini ortaya attı ve deneysel olarak ispatladı. Son 35 yıl içinde ise çok büyük gelişmeler oldu. 1978 yılında, dünya yapay polimer üretimi yaklaşık 60 milyon tona çıktı. 1990' lı yıllarda yıllık ortalama üretim 140 milyon ton civarında olmuştur.

Polimerler, monomer denem maddelerin uygun şartlarda birbirleriyle reaksiyonu sonucu oluşurlar. Monomerin polimer içindeki haline de mer denir. Polimer molekülünde yer alan mer sayısı en az 2, en çok da sonsuz olabilir. Genellikle bu sayı 10^2-10^6 civarındadır. Bu sayının küçük olduğu alt sınırdaki yer alan (Küçük molekül ağırlıklı) polimerlere oligomer denir. Bu sayının çok yüksek olduğu st sınır bölgesinde yer alan polimerler için ise, genellikle makromolekül kelimesi kullanılmaktadır. O halde polimerler, büyüklük düşünüldüğünde, oligomerden makro moleküle kadar olan bölge için genel bir adlandırma şekli olmaktadır. Başlıca sentetik (yapay) polimerik maddeler, plastikler, fiberler, elastomerler, reçineler, yapıştırıcılar v.b. polimerleri kapsar.

Polimerler; hafif, ucuz, mekanik özellikleri çoğu kez yeterli, kolay şekillendirilebilen, değişik amaçlarda kullanıma uygun, dekoratif, kimyasal açıdan inert ve korozyona uğramayan maddelerdir. Bu stn özelliklerinden dolayı, yalnız kimyacıların değil; makina, kimya, tekstil, endüstri ve fizik mühendisliği gibi alanlarda alışanlarında ilgisini çeken materyallerdir. Tıp, biyokimya, biyofizik ve moleküler biyoloji açısından da polimerlerin önemi büyüktür.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Polimerizasyon Prosesleri

Monomerlerden polimer molekülleri elde edilmesi için değişik prosesler kullanılır. Bu prosesler başlıca dört grupta incelenebilir:

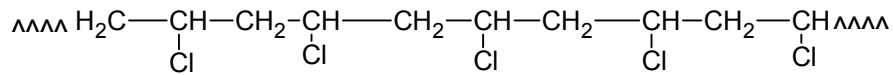
1. ozelti Polimerizasyonu.
2. Ktle (Yığın veya Blok) Polimerizasyonu.
3. Süspansiyon Polimerizasyonu.
4. Emülsiyon Polimerizasyonu.

2.1.1. Çözelti polimerizasyonu

Ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerleşme şeklidir. Bu polimerleştirme sisteminde seçilen çözücünde hem monomer hem de polimer iyice çözünebilmelidir. Bu prosesin en önemli avantajı, çözücü veya seyreltici etkisi ile ortam viskozitesinin düşük kalması, dolayısıyla sıcaklık kontrolünün kolaylıkla yapılabilmesidir. Ayrıca bu yaklaşımda ölü polimerlere radikal polimeri transferi ile oluşabilecek çapraz bağlanma ve dolayısıyla jelleşme önlenmektedir. Ancak çözücünün varlığı nedeniyle hem polimerizasyon hızı yavaşlar, hem de çözücüye zincir transfer reaksiyonları sonucu molekül ağırlığında önemli bir oranda düşme gözlenir. Ayrıca çözücünün ürünlerden ayrılması için uygulanacak yardımcı işlemler proses işletme ve yatırım maliyetlerini artırır. Akrilonitril, vinilasetat, etilen, vb. bu metoda göre polimerleştirilebilir.

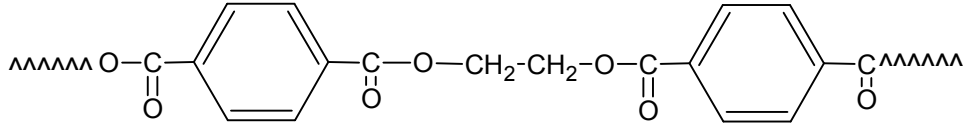
2.2. Homopolimer ve Kopolimer

Aynı monomer birimlerinin birbirlerine bağlanması ile oluşan polimere homopolimer adı verilir. Örneğin polietilen, polistiren, polivinil klorür (PVC), polimerleri birer homopolimerdirler.



Şekil 2.1. Polivinil klorür(PVC) homopolimeri

İki veya daha çok monomerden meydana gelen yani yinelenen birimi birden fazla olan polimere kopolimer denir. Kopolimer iki çeşit homopolimerin bir karışımı olmayıp her kopolimer molekülünde, farklı monomer birimleri kimyasal bağlarla bağlanmışlardır. Üç farklı monomerin birbirine bağlanmasıyla oluşan polimere ise terpolimer denir. Etilen glikol ve tereftalik asit reaksiyonunda oluşan poli(etilenglikol tereftalat) polimeri bir kopolimeridir (Baysal, 1994).



Şekil 2.2. Poli(etilenglikoltereftalat) kopolimeri

2.3. Polimerleşme Reaksiyonları

Monomerlerin polimerlere dönüşmesi iki yolla yapılır. Bunlar;

1- Kondenzasyon polimerizasyonu.

2- Katılma polimerizasyonu.

Katılma polimerizasyonu farklı iki mekanizma üzerinden yürür. Bunlar;

A) Serbest radikal polimerizasyonu.

B) İyonik (anyonik ve katyonik) katılma polimerizasyonu.

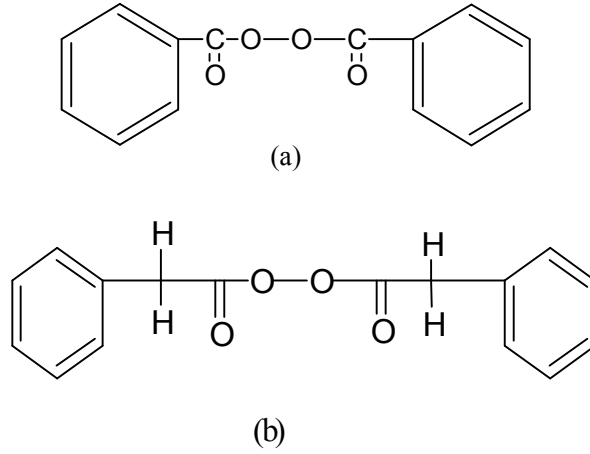
2.3.1. Serbest radikal polimerizasyonu

Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir molekül oluştururlar. Serbest radikal, bir yada daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom yada atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif yada negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktet' den dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü, izole edilmeyen ara ürünlerdir (Fessenden ve Fessenden 1992). Bu prosede her bir makromolekülün meydana gelmesi birkaç basamakta olur. Önce polimerleşme reaksiyonu için kullanılan katalizör uygun bir şartta (ısı veya ışık yardımıyla) serbest radikallere ayrılır. Sonra bunlar monomer molekülleri ile birleşerek onları aktifleştirir. Aktifleşmiş monomer molekülleri, yeni monomer molekülleriyle birleşip, polimer zincirinin büyümesine sebep olur. Makromoleküllerin büyümesinin herhangi bir kademesinde zincirin sonunda serbest radikal uç meydana gelir. Böylece, yüksek molekülü birleşmelerin meydana gelmesinde son basamak büyümekte olan polimer zincirinin tamamlanmasıdır (Baysal 1994).

2.3.1.1. Başlatıcılar

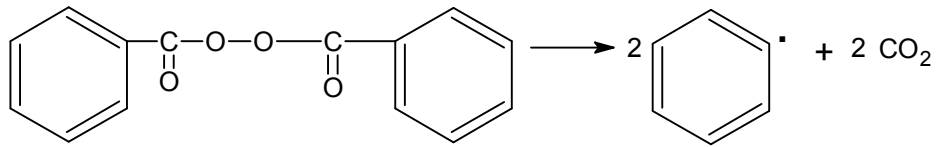
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar;

A) Peroksid Bileşikleri: Gerek endüstriyel, gerekse temel araştırmalarda üstün kimyasal başlatıcılar arasında peroksi bileşikleri yer alırlar. Benzer bileşikler olan benzoilperoksit ve bisfenilasetilperoksit peroksitlere birer örnektir. Bisfenilasetilperoksit bileşiği 0°C de parçalanırken, benzoilperoksit 70°C' de parçalanır.



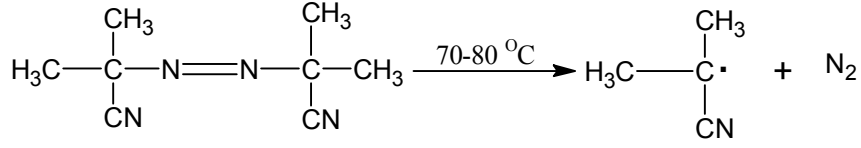
Şekil 2.3. Benzoilperoksit (a) ve Bisfenilasetilperoksit (b) başlatıcıları

Benzoilperoksit yağda çözünebilir başlatıcılarla çalışılırken kullanılır. Benzoilperoksit en basit diarilperoksit olup, 60–70 °C sıcaklıkta ısıtıldığında, fenil radikallerini oluşturarak parçalanır.



Şekil 2.4. Benzoilperoksit (BPO) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

B) Azobisisobütironitril (AIBN); 60-70°C arasında ısıtılınca iki eşdeğer radikal verir.

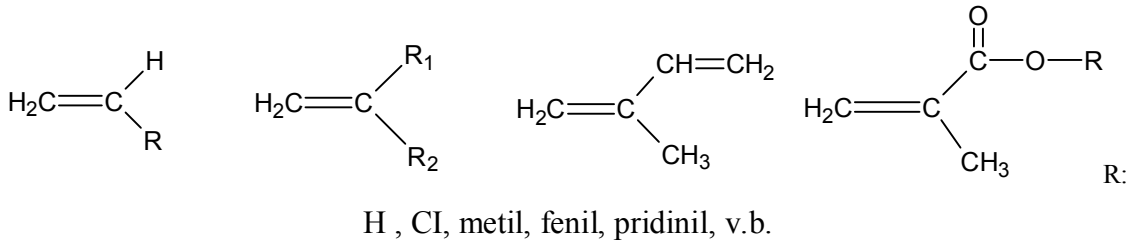


Şekil 2.5. Azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısının parçalanma reaksiyonu

- C) Dikünil peroksit.
- D) N – Nitrosoakrilanilit.
- E) p-Brombenzen diazo hidroksit.
- F) Trifenilmetil azobenzen.
- G) Tetrafenil süksinonitril.
- H) Persülfatlar.

2.3.1.2. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler

Genel olarak monomerlerin yapıları aşağıdaki gibi olabilir. Olefinik yapıdakiler, monosüstitüe alkenler, 1,1-disüstitüe alkenler veya konjuge alkenler (alkadienler) şeklinde olabilirler.



Şekil 2.6. Radikalik polimerizasyonda kullanılan monomerler

Monomerdeki (C=C) bağındaki karbon atomunun bir s ve iki p orbitalleri hibritleşerek üç trigonal orbital verir. Bu orbitaller komşu atomların ters spinli orbitalleri ile bağ oluştururlar. Trigonal orbitaller de bağlar aynı düzlemde bulunur. Çift bağlardan biri pi, diğeri sigma bağıdır. Pi bağları, sigma bağlarından %30 kadar daha zayıftır (Fessenden ve Fessenden, 1992). Radikal polimerizasyonlarında, monomer molekülüne yaklaşan bir

serbest radikaldeki tek elektron, çift bağıın pi elektronunu (spini radikaldeki tek elektronun spinine ters olan elektronu) çekerek, normal bir elektron çifti bağı oluşturur. Bu sırada, aynı spine sahip olan elektron monomerin öbür ucuna itilir ve böylece yeni bir radikal meydana gelmiş olur.

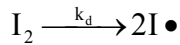
2.3.2. Radikalik polimerizasyon kinetiği

2.3.2.1. Başlama basamağı

Radikalik polimerizasyonun başlaması için gerekli olan radikaller termal olarak ortaya çıkabildikleri gibi radyasyon etkisi veya kimyasal olarak da oluşturulabilir.

Radikal başlatıcı, bir monomerle reaksiyona girerek aktif bir merkez oluşturur. Bu merkez aktivitesini yeterli bir süre muhafaza ederek bir polimer zincirinin oluşmasını sağlarlar. Serbest radikal üreten maddelerle başlatılan polimerizasyonlar termal polimerizasyonlardan daima çok daha hızlıdır. Serbest radikaller, çift bağıdaki elektronlarından biri ile monomere bağlanırken, diğer elektronun çiftleşmemiş olarak ayrıldığı kabul edilmiştir.

I₂ şeklindeki bir başlatıcı, ısı, ışık ya da bulunduğu ortamın doğasına bağlı olarak, aşağıdaki şekilde parçalanabilir.



Başlatıcının parçalanması ile radikal üreme hızı (r_d);

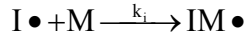
$$r_d = 2k_d f [I_2] \quad (2.1)$$

k_d : Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti.

F : Başlatıcının etkinlik faktörü.

[I₂] : Başlatıcı konsantrasyonu.

Oluşan başlatıcı radikallerinin monomerlerle tepkimesi;



Monomer radikallerin çoğalma hızına (r_i) ait kinetik eşitlik;

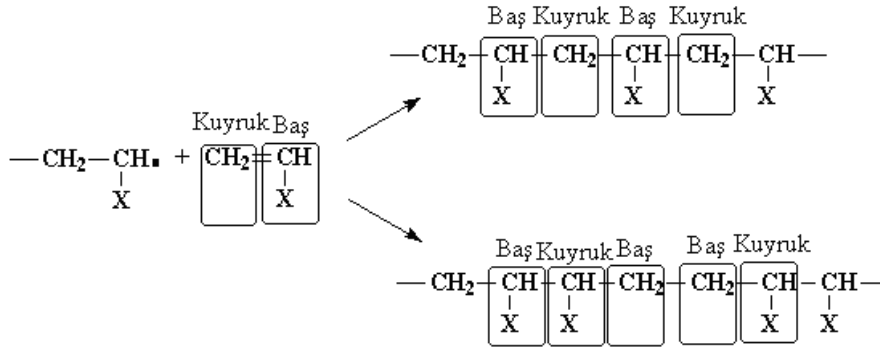
$$r_i = k_i \cdot [I \bullet] [M] \quad (2.2)$$

Eğer sıcaklığın polimerizasyon hızına katkısını da dikkate alacak aldığımızda şöyle olur;

$$r_i = r_d = 2k_d f [I_2] + r_{i, \text{Termal}} \quad (2.3)$$

2.3.2.2. Çoğalma basamağı

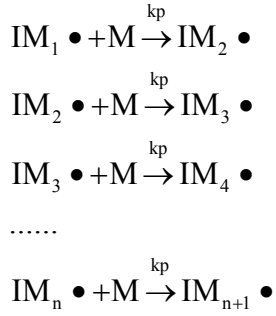
Reaksiyonun ilerlemesi sırasında monomer zinciri aşağıdaki şekilde görüldüğü gibi baş-kuyruk, baş-baş veya kuyruk-kuyruk birleşmesiyle ilerleyebilir. Her iki tip zincir içerisinde rastlantısal olarak tekrarlanabilir.



Şekil 2.7. Radikallerin monomere katılma katılma reaksiyonu

Monomer radikaline diğer monomerlerin katılması aşamasıdır. Bu reaksiyonlardaki hız

sabitinin değeri, pek çok kimyasal reaksiyon hız sabitine göre oldukça fazladır.



Büyüyen bir aktif zincirin ortalama ömrü çok kısadır. Bin monomer içeren bir zincir 10^{-2} - 10^{-3} saniyede oluşur (Akar, 1981). Çoğalma basamağına ait kinetik eşitlik;

$$r_p = k_p[M][R\bullet] \quad (2.4)$$

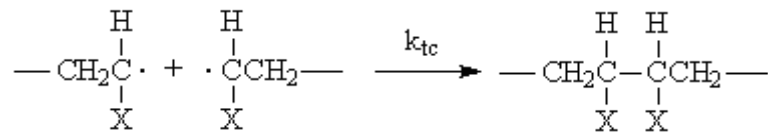
Buradaki $[R\bullet]$ terimi ortamdaki her tür radikalin konsantrasyonudur.

2.3.2.3. Sonlanma basamağı

Radikallerin ortadan kalkma aşaması ise, sonlanma basamağı olarak adlandırılır. Sonlanma için iki olası yol söz konusu olabilir (Baysal, 1994).

a) Birleşme ile sonlanma

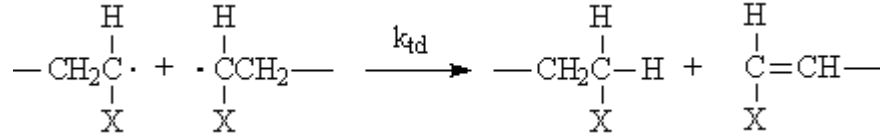
Bu sonlanmada iki zincir birleşerek sonlanma gerçekleşir.



Şekil 2.8. Birleşme ile sonlanma reaksiyonu

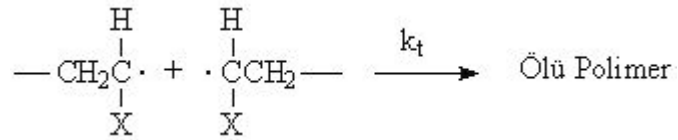
b) Orantısız sonlanma

Hidrojen transferi ile iki polimer molekülü meydana gelir.



Şekil 2.9. Orantısız sonlanma reaksiyonu

Sonlanma nasıl olursa olsun, sonuçta ölü polimerler meydana gelir.



Şekil 2.10. Radikalik sonlama reaksiyonu

Sonlanma hızına (r_t) ait kinetik eşitlik;

$$k_t = k_{tc} + k_{td} \quad (2.5)$$

$$r_t = 2k_t[\text{R}\cdot]^2 \quad (2.6)$$

Ortamdaki radikal konsantrasyonu ne kadar fazla olursa, radikal moleküllerin sonlanma hızları o derece fazla olacaktır. Böylece bu oluşacak polimerin kararlı hal koşulu nedeniyle radikallerin oluşumu ile tükenme hızının değişmeyeceğinden mol tartısı radikal konsantrasyonunun artması ile azalır.

$$r_i = r_d = 2k_t[R\bullet]^2 \quad (2.7)$$

$$r_d = 2k_d f[I_2] \quad (2.8)$$

Reaksiyon ortamındaki radikal konsantrasyonu için;

$$[R\bullet] = \sqrt{\frac{2k_d f[I_2]}{2k_t}} \quad (2.9)$$

$$r_p = k_p[M][R\bullet] \quad (2.10)$$

$$r_p = k_p \sqrt{\frac{k_d f}{k_t}} [I_2]^{1/2} [M] \quad (2.11)$$

Polimerizasyon hız sabiti K;

$$K = k_p \sqrt{\frac{k_d f}{k_t}} \quad (2.12)$$

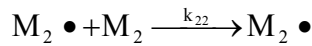
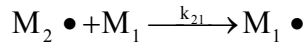
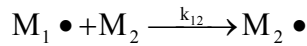
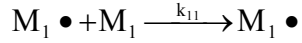
Çoğalma basamağına ait hız ifadesi;

$$r_p = K[I_2]^{1/2} [M] \quad (2.13)$$

2.4. Kopolimerizasyon

İki veya daha fazla monomer birlikte polimerleştğinde kompleks bir polimer oluşur. Kopolimerlerin fiziksel özellikleri homopolimerlerden farklıdır ve bu farkın ölçüsü kopolimerin bileşimine bağlıdır. Kopolimerizasyon teknolojik bakımdan büyük önem taşır. Polimer kimyacı, istenilen özelliklerdeki bir polimerik ürünü daha geniş bir hareket serbestliği içinde tasarlayıp hazırlayabilir. Çünkü kopolimere giren monomerlerin çeşitleri ile göreceli miktarlarının değiştirilebilmesi, hemen hemen sınırsız sayıda farklı özellikteki polimerlerin yapılması olanağını getirmektedir (Baysal 1994).

Polimerizasyon ortamında birden fazla monomer bulunduğu zaman homopolimer yanında kopolimerde meydana gelir. Kopolimerizasyonun mekanizması homopolimerizasyonunkine benzer fakat çeşitli monomerlerin reaktivliklerinin monomerden monomere göre çok değiştiği hesaba katılmalıdır. $M_1 \bullet$ ve $M_2 \bullet$ radikalleri aşağıdaki şekillerde reaksiyon verebilir.



$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \text{ ve } r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

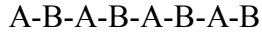
Genel olarak bu iki oranın farklı olacağını söylenebilir. Çünkü kullanılan monomerler reaktivlikleri farklıdır. r_1 ve r_2 terimleri monomer reaktivlik oranları olarak adlandırılır ve göreceli olarak monomerlerin homopolimerize veya kopolimerize olma eğilimlerini verir. Eğer $r_1 > 1$ ise M_1 homopolimerize olmayı, $r_1 < 1$ ise kopolimerize olmayı tercih eder.

Monomerlerin diziliş sırasına göre dört tür kopolimer elde edilebilir. Reaksiyon ortamında A ve B iki ayrı cins monomer olsun.

1) İki ayrı cins monomerin zincir boyunca dağınık sıralanmasıyla oluşmuş kopolimer



2) A ve B monomerlerinin, polimer zinciri boyunca ardarda sıralanarak oluşturduğu polimerler:



3) A monomerinden oluşmuş polimer bloklarının B monomerinden oluşmuş polimer bloklarına bağlanmasıyla meydana gelen blok polimerler.



4) A monomerlerinden oluşan makromolekül zincirine, B monomerlerinden oluşmuş oligomerlerin aşılmasıyla elde edilen dallı kopolimerler.



2.4.1. Kopolimerizasyon çeşitleri

2.4.1.1. İdeal kopolimerizasyon

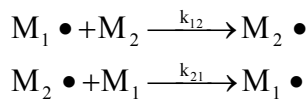
Bir kopolimerizasyon sisteminde, büyümekte olan $M_1 \bullet$ ve $M_2 \bullet$ radikal türlerinin iki monomerden birini veya öbürünü katmak için aynı ilgi göstermeleri halinde ideal kopolimerler elde edilir.

Burada $\frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{k_{21}}{k_{22}}$, $r_1 = \frac{1}{r_2}$

Bu sistemde, büyümekte olan zincirin sonundaki grubun katma hızına bir etkisi bulunmaz. Bu nedenle, farklı monomer birimleri kopolimer zinciri boyunca, başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktivliğine bağlı olmak üzere rastgele sıralanırlar. İdeal kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve 2-viniltiofen monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon karışımı hemen hemen ideal bir sistemdir ($r_1=0,35$ ve $r_2=3,10$, $r_1 r_2=1,09$).

2.4.1.2. Seçenekli kopolimerizasyon

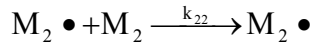
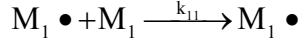
Seçenekli kopolimerizasyonda, büyümekte olan her radikal özellikle öbür monomerle reaksiyon vermek ister. Kopolimer içinde monomerler düzgün bir biçimde seçenekli olarak sıralanırlar. Seçenekli kopolimerizasyondaki monomerlerin reaktivlik oranları arasında $r_1=r_2=0$, $r_1 r_2=0$ ilişkisi vardır. Çoğu kopolimerlerde reaktivlik parametreleri $0 < r_1 r_2 < 1$ arasında yer alır. $r_1 r_2$ çarpımını sıfıra yaklaştıkça seçenekli, bire yaklaştıkça ideal polimer oluşturma eğilimini gösterir. $r_1 r_2$ çarpımının küçülmesi ile seçenekli kopolimere yaklaşıldığı ve bunun sonucu olarakta monomer bileşiminin giderek daha fazlasının her iki bileşiminide içeren kopolimer verdiği görülmüştür. Monomerden birinin reaktivliği öbüründen çok daha büyükse, ilk önce oluşan kopolimer başlıca reaktivliği büyük monomeri içerir. Polimerizasyon ilerledikçe bu monomer harcanacağı için daha sonra, oluşan kopolimerde reaktivliği düşük olan monomerin fazlası bulunur.



Burada reaksiyon hız sabitleri arasında $k_{12} \gg k_{11}$, $k_{21} \gg k_{22}$ ilişkisi vardır. Böylece M_1 ve M_2 temel moleküllerinin arka arkaya sıralandığı, bir makromolekül oluşur. Seçenekli kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve dietil fumarat monomerlerinin karışımı için hesaplanan monomer reaktivite oranları ($r_1=0,30$ ve $r_2=0,07$, $r_1 r_2=0,021$) şeklindedir.

2.4.1.3. Blok kopolimerizasyonu

Bu kopolimerizasyonda monomer reaktivite oranları arasında $r_1 r_2 > 1$ bağıntısı vardır. Blok kopolimerizasyonuna ender rastlanır. Eğer r_1 ve r_2 birden çok büyükse her iki monomer, aynı zamanda homopolimer vererek polimerleşir.



Buna göre M_1 monomeri $M_1 \bullet$ radikali ile M_2 monomeri $M_2 \bullet$ radikali ile birleşerek, yalnız M_1 ve M_2 temel moleküllerinden oluşan bir blok kopolimeri elde edilir. Blok kopolimerde reaksiyon hız sabitleri arasında $k_{11} \gg k_{12}$ ve $k_{22} \gg k_{21}$ ilişkisi vardır.

Reaktivite oranlarının hesaplanması sonucu bulunan r_1 ve r_2 değerleri şu şekilde kıyaslanır.

1) $r_1 = r_2$ hali

$k_{11} = k_{12} = k_{22} = k_{21}$ olduğundan, polimerdeki M_1 ve M_2 'nin sıralanışı istatistiksel olmakla beraber, oranları bunların başlangıçtaki oranlarına eşittir. Bu şekilde ideal veya gelişigüzel kopolimer elde edilir.

2) $r_1 < 1$ ve $r_2 < 1$ hali

$k_{11} < k_{12}$ ve $k_{22} < k_{21}$ olduğundan, her büyüyen uç son grubundakinden farklı bir monomerle birleşmeye çalışır. r_1 ve r_2 birden ne kadar küçük ise M_1 ve M_2 'nin polimerdeki dizilişi o kadar düzenli olur. Böylece "alternatif" kopolimerler oluşur.

3) $r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ hali

Bu durumda $k_{11} > k_{12}$ ve $k_{22} > k_{21}$ olduğundan, aynı monomerlerin ardarda katılmasıyla zincir büyür. Bunun sonucu "blok kopolimerler" elde edilir.

4) $r_1 < 1$ ve $r_2 = 0$ hali

Bu durumda M_1 monomeri bulunduğu sürece kopolimer oluşur. M_1 bitince tepkime durur. Bu hal için kopolimer eşitliği:

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1} \quad (2.14)$$

Bu noktada kopolimerdeki monomerlerin oranı, başlangıçtaki monomerlerin oranına eşit olur. Buna "azeotropik bileşim" denir. Bunun dışındaki noktalarda bir monomer diğerine kıyasla daha çabuk azaldığından, ortamdaki monomer derişimleri devamlı değişir. Bu nedenle polimerdeki monomerlerin oranları ve sıralanışı da değişir.

2.5. Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplama Yöntemleri

Değişik monomer bileşimlerinden düşük dönüşümlü (pratikte %15 kadar dönüşümlüler kabul edilmektedir) kopolimerler hazırlanarak reaktiflik oranları tayin edilebilir (Erol 1997). İki monomer kopolimerize olurken her bir monomerin zincire bağlanma eğilimi farklı olabilir. Bunun nedeni kullanılan monomerlerin farklı aktivitelere sahip olmalarındandır. Genel olarak iyi kopolimerleşme olması için monomerlerin aktiflikleri birbirine yakın olmalıdır (Akar 1981).

Reaktiflik parametrelerinin (r_1 ve r_2) deneysel olarak belirlenebilmesi için monomerlerin çeşitli oranlardaki başlangıç karışımları hazırlanarak düşük dönüşümlü kopolimerizasyona uğrattılır. Elde edilen kopolimerler analiz edilir. Elementel analiz reaktif grupların belirlenmesini kapsayan kimyasal analiz, radyoaktif izleme tekniği,

fiziksel ölçmeler, UV, IR ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle kopolimer içindeki monomerlerin bileşim oranı tesbit edilir. Reaktivlik oranları değişik yöntemlerle tayin edilir.

2.5.1. Kelen–Tüdos (K-T) yöntemi

Değişik monomer bileşimlerinde, düşük dönüşümlü (%15) kopolimerler hazırlanır. Kopolimer bileşimindeki monomer oranları belirlenir. Burada Kelen-Tüdos parametreleri;

M_1 : Başlangıç monomer karışımı içindeki birinci monomerin mol sayısı.

M_2 : Başlangıç monomer karışımı içindeki ikinci monomerin mol sayısı.

m_1 : Kopolimer bileşimindeki birinci monomerin mol sayısı

m_2 : Kopolimer bileşimindeki ikinci monomerin mol sayısı olmak üzere.

Monomer reaktivlik oranları Kelen-Tüdos yönteminde şu formüller yardımıyla hesaplanır.

$$\left. \begin{aligned} f &= \frac{m_1}{m_2}, & F &= \frac{M_1}{M_2}, & H &= \frac{F^2}{f}, & G &= \frac{F(f-1)}{f} \\ \alpha &= \sqrt{H_{MAX} \cdot H_{MIN}}, & \varepsilon &= \frac{H}{H+\alpha}, & \eta &= \frac{G}{H+\alpha} \end{aligned} \right\} \quad (2.15)$$

η değerine karşı ε değeri grafiğe geçirilirse (1.16) ifadesine göre bir doğru elde edilir.

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \cdot \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha} \quad (2.16)$$

Bu doğrunun eğimi $\left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right)$ ve koordinat eksenleri kesen nokta $\left(-\frac{r_2}{\alpha}\right)$ verecektir. Bu veriler kullanılarak r_1 ve r_2 değerleri hesaplanır.

2.5.2. Fineman-Ross (F-R) yöntemi

Kelen-Tüdös parametreleri için hesaplanan G ve H değerlerinin grafiğe geçirilirse (2.17) ifadesine göre bir doğru denklemi elde edilir. Bu doğrunun eğimi r_1 , koordinat eksenleri kesen nokta ise r_2 ' yi verir.

$$G = H.r_1 - r_2 \quad (2.17)$$

2.5.3. Inverted Fineman-Ross yöntemi

Kelen-Tüdös parametreleri kullanılarak, (G/F) değerlerine karşı, (1/F) değerleri grafiği çizilirse (2.18) ifadesine bir doğru denklemi elde edilir. Bu grafiğin eğimi $-r_2$ koordinat eksenlerini kesen nokta r_1 verir (Baysal 1994).

$$\frac{G}{F} = -r_2 \left(\frac{1}{F}\right) + r_1 \quad (2.18)$$

2.6. Polimerlerde Molekül Ağırlığı Kavramı

Küçük moleküllü maddeler ve monomerlerin molekül ağırlıkları, tam ve kesin olarak bilinir. Aynı bir maddenin bütün molekülleri aynı molekül ağırlığına sahiptir. Örneğin, bir stiren şişesi içindeki bütün stiren moleküllerinin ağırlığı 104 g/mol dür. Fakat stiren polimerleştğinde polistiren moleküllerinin ağırlıkları birbirine eşit değildir. Bu nedenle polimerlerin molekül ağırlıkları ortalama olarak verilir. Molekül ağırlığı tayininde temel alınan özelliğe göre ortalama molekül ağırlıkları vardır (Akar 1981, Baysal 1994). Bunlardan başlıcaları şunlardır:

Sayıcı ortalama molekül ağırlığı (\overline{M}_n), son grup analizleri ve seyreltik çözelti özelliklerinden faydalanılarak bulunur. N_X : Ağırlığı M_X olan moleküllerin sayısı, M_X ; herbir molekülün molekül ağırlığı olmak üzere sayıca ortalama molekül ağırlığı aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_x \cdot M_x}{\sum N_x} \quad (2.19)$$

Ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı (\overline{M}_w), ışık saçılması yöntemi ile bulunan molekül ağırlığıdır. Sayıca ortalama molekül ağırlığına benzer şekilde ağırlıkça ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_x \cdot M_x^2}{\sum N_x \cdot M_x} \quad (2.20)$$

Viskozite ortalama molekül ağırlığı (\overline{M}_v), viskozite ölçümü ile bulunan molekül ağırlığıdır. a: sıcaklık, polimer ve çözücüye bağlı olarak değişen bir sabit olmak üzere viskozite ortalama molekül ağırlığı, aşağıdaki şekilde ifade edilir:

$$\overline{M}_v = \left[\frac{\sum N_x \cdot M_x^{a+1}}{\sum N_x M_x} \right]^{\frac{1}{a}} \quad (2.21)$$

2.7. Polimerlerin Termal Özelliklerinin İncelenmesi

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hem de T_m ' in altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa daima T_g 'nin üzerinde T_m ' in altında bir sıcaklıkta bulunmalıdır. Erime sıcaklığı T_m ' de polimer katı halden sıvı hale dönüşür. Yumuşama sıcaklığı T_g ' de ise katı halden elastik hale geçiş olur.

Isısal geçişleri belirlemek amacı ile, polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Gerek T_g gerekse T_m' in belirlenmesinde çabuk ve kolay sonuç alınan termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

2.7.1. Diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

Kararlı çevre şartlarında tutulan bir çift mikro kalorimetreden ibarettir. Bunlardan biri incelenen örneğe, diğeri referans maddeye aittir. Örnek ve referans kalorimetrelerin ısıtıcıları elektrik güç ilavesi ile yaklaşık aynı programlanmış sıcaklıkta sabit tutulur. İki kalorimetreye bağlanmış güçler arasındaki fark, örnekdeki enerji değişim hızını ölçer ve zamanın bir fonksiyonu olarak kaydeder.

2.7.2. Termogravimetrik metod (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesi ile ağırlığındaki değişimin ölçümüne termogravimetri denir. Bir TG deneyinde ölçülen değişkenler; ağırlık, zaman ve sıcaklıktır. Polimerlerin termal kararlılığının ölçülmesinde genellikle termogravimetrik analiz tekniği kullanılır. Termogravimetri, bir polimer örneğinin ağırlık kaybını, zamanın ve sıcaklığın bir fonksiyonu olarak izleme tekniğidir. Eğer sabit bir ısıtma hızında sıcaklıkla ağırlık kaybı incelenecekse buna dinamik termogravimetri; sabit bir sıcaklıkta zamanın bir fonksiyonu olarak ağırlık kaydediliyorsa buna izotermal termogravimetri denir. Termogravimetrik analiz sonunda bir polimerin bozunmaya başladığı sıcaklık ve % 50 ağırlık kaybının meydana geldiği sıcaklık (yarı ömür sıcaklığı) kolaylıkla belirlenebilir. Ayrıca değerlendirme tekniklerinden yararlanarak polimerin termal bozunma tepkimesinin derecesi ve aktifleşme enerjisi gibi büyüklükler de hesaplanabilir.

2.7.3. Diferansiyel termal analiz (DTA)

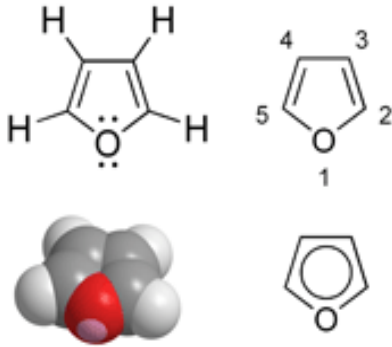
Bu metotta, kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise ters yönde bir sıcaklık farkı meydana gelir. DTA ölçümlerinde katı ve sıvı örnekler kullanılabilir.

3. FURAN VE TÜREVLERİ

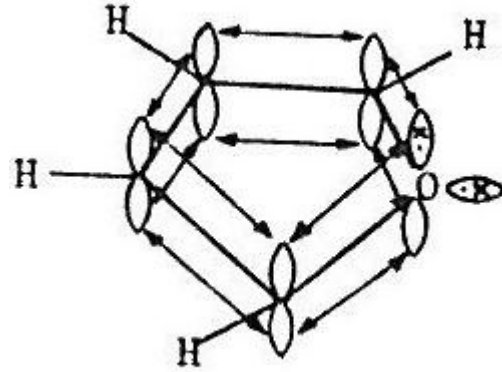
1870 yılında bulunan furan, laboratuarda genellikle furan-2-karboksilli asitin dekarboksilasyonundan, endüstride ise, furfural (furan-2-aldehit)ın dekarboksilasyonundan elde edilen ve k.n. 31⁰C olan renksiz bir bileşiktir. Odun destilasyonunda ısıl bozunma sonucu oluştuğu gibi, az miktarda taş kömürü katranında da bulunur. HCl ile ıslatılmış bir cam yongası furan buharları ile yeşile boyanır. Furan ve basit türevleri hoş kokulu ve oldukça karalı bileşiklerdir. Çok geniş bir kullanılış alanı olan çözgen tetrahydrofuran ve özellikle polimer endüstrisinde kullanılan furfural önemli furan türevlerindedir.

3.1. Furan'ın Yapısı

Furanın yapısı tamamen pirrol yapısına analogdur. Pirroldeki -NH- yerine -O- girmesiyle furan türetilir. Furanda da bütün karbon atomları ve oksijen atomu sp² – hibridize haldedir.



Şekil 3.1 Furanın Genel Yapısı

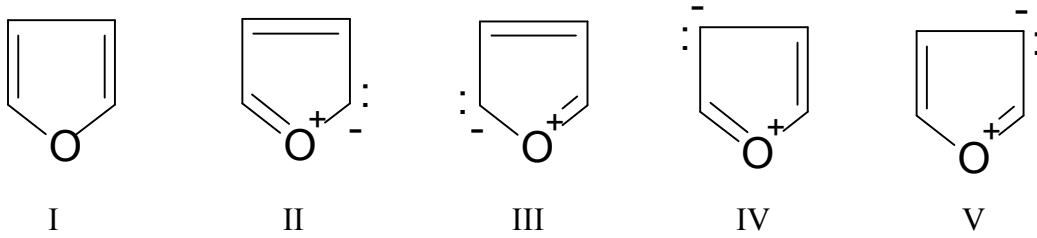


Şekil 3.2 Furanın Halka Yapısı

Oksijen atomu komşu iki karbon atomuna ve karbon atomları komşu karbon, oksijen ve hidrojen atomlarına birer elektron taşıyan sp² –hibrid orbitallerini kullanarak σ bağları ile bağlanmışlardır. Karbon atomlarının henüz kullanılmayan ve halka düzleminin üstünde ve altında bu düzleme dik olmak üzere birer balon meydana getiren bir p

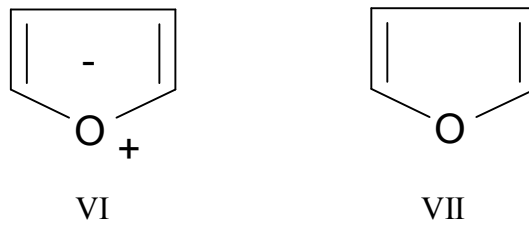
orbitalindeki (örneğin $2p_z$) birer elektronu ile, oksijen atomunun benzer konumdaki bir p orbitalindeki (örneğin $2p_z$) iki elektronun, halka düzleminin üstünden ve altından girişim yapmasıyla, halkada aromatikliği sağlayan ve topluca 6π elektronuna karşın olan bir elektron bulutu oluşur. Oksijen atomunun iki elektron sp^2 hibrid orbitali ise halka düzleminde ve ortaklanmamış elektron çifti halinde oksijen üzerinde yer alır. Halka açıları pirroldekine çok yakındır.

Pirrolde olduğu gibi, furanda da aromatik rezonans halka atomlarında kısmi negatif (karbon atomlarında) ve kısmi pozitif (oksijen atomunda) yüklerin ortaya çıkmasına neden olur. Furan, I, II, III, IV, ve V ile gösterilen kanonik yapıların bir rezonans halka hibridi olarak kabul edilebilir. Furan'da rezonans ileri gelen ve pozitif yükün oksijen üzerinde bulunduğu kanonik yapıların (I, II, III, IV ve V) kararlılığı, oksijenin azottan daha elektronegatif olması nedeniyle, bu yapılarla karşın olan ve pirrol için yazılan kanonik yapılarından daha düşüktür.

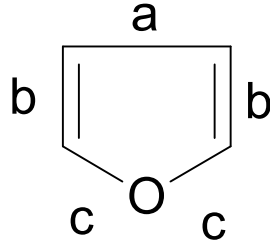


Şekil 3.3 Furan Halkasının Rezonansı

Halka aromatik rezonansı da belirlemek amacıyla furan, VI ve VII yapıları ile gösterilebilir.



Şekil 3.4 Furan Halkasının Rezonansı



Şekil 3.5 Furan Halkasındaki Bağ Uzunlukları

Furanda bağ uzunlukları aşağıda gösterildiği şekildedir.

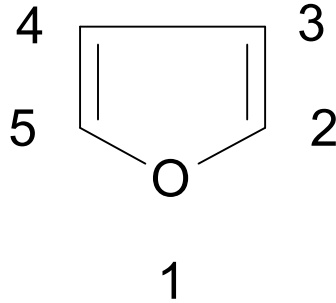
a bağı : 1,44 Å⁰

b bağları : 1,35 Å⁰

c bağları : 1,37 Å⁰

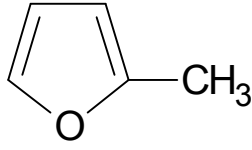
3.2. Adlandırma ve Önemli Türevler

Furanda halka üyelerinin adlandırılması aşağıda gösterildiği gibidir.



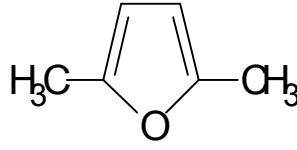
Şekil 3.6 Furan Halkasında Adlandırma

Furandan türeyen alkil grubuna “fural”, 2-metilfuran’dan türeyen alkil grubuna ise ”furfural” grubu adı verilir, ki bu sonuncusu ‘benzil’ grubu ile analogdur. Furanın metil türevlerine 2- metilfuran ve 4,5-dimetilfuran örnek olarak verilebilir.



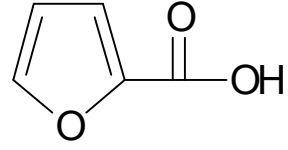
Silvan(2- Metilfuran)

Şekil 3.7



2,5 Dimetilfuran

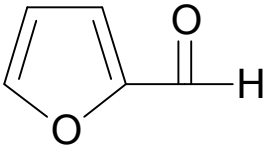
Şekil 3.8



2-Furoik Asit (piromuhat asit)

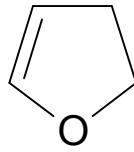
Şekil 3.9

Furan-2-karboksilli asite piromuhat asiti de denilir. Furan-2-aldehit ise furfural (veya furfurol) adı ile bilinir.



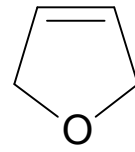
Furfural

Şekil 3.10



2,3-dihidrofuran

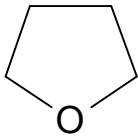
Şekil 3.11



2,5-dihidrofuran

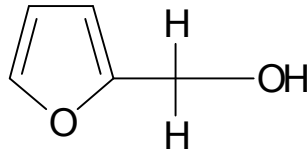
Şekil 3.12

Dihidrofuranlar Δ^2 -ve Δ^3 - dihidrofurandır. Tamamen indirgenmiş furan halkası ise tetrahidrofuran adını alır. Furanın önemli iki türevi de furfuril alkol ve tetrahidrofurfuril alkoldür.



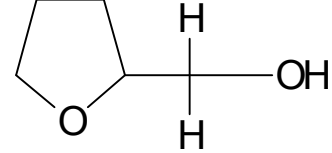
Tetrahidrofuran

Şekil 3.13



Furfuril alkol

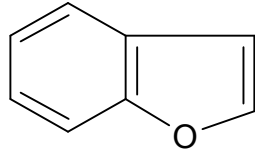
Şekil 3.14



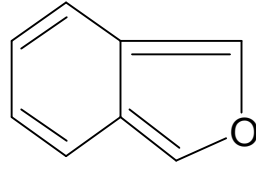
Tetrahidrofurfuril alkol

Şekil 3.15

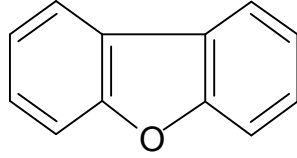
Furanın 2,3- ve 3,4- benzo- olmak üzere iki tane monobenzotürevi vardır ki bunlardan birincisi “benzofuran” ,diğeri ise “izobenzofuran” olarak bilinir.



Şekil 3.16 Benzofuran (kumaron)

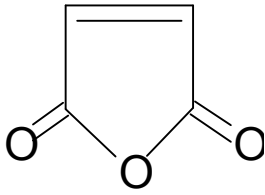


Şekil 3.17 İzobenzofuran

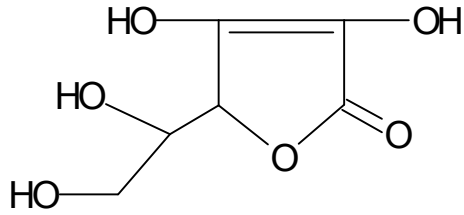


Şekil 3.18 Dibenzofuran (Difeniloksid)

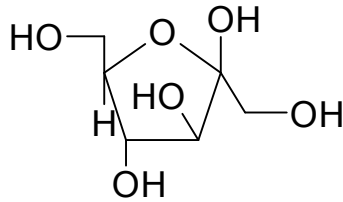
İndirgenmiş furan halkaları : Birçok önemli anhidritlerin, laktonların, yarı asetallerin ve eterlerin yapısında bulunur. Örneğin, maleik anhidrid, L- askorbik asit (bir γ -lakton) ve fruktoz (bir halkalı yarı asetal) gibi.



Şekil 3.19 Maleik Anhidrit

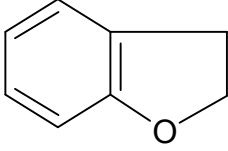


Şekil 3.20 L-Askorbik asit (C vitamini)

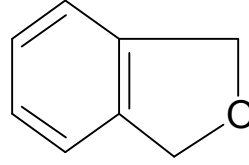


Şekil 3.21 β -D-Fruktofuranoz (fruktoz)

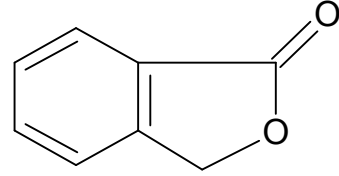
2,3-dihydrobenzofurana “kumaran” ve 1,3-dihydroizobenzofurana “ftalan” adı verilir. Bir lakton olan “Fftalid” ve bir anhidrit olan ftalik anhidrit birer ftalan türevidirler.



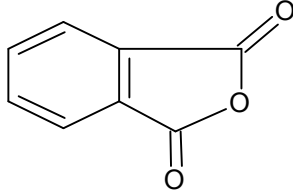
Şekil 3.22 Kumaran



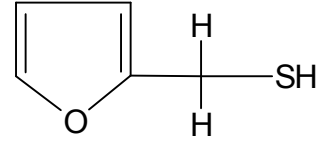
Şekil 3.23 Ftalan



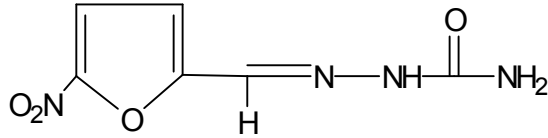
Şekil 3.24 Ftalid



Şekil 3.25 Ftalik Anhidrid



Şekil 3.26 Furfuril tiol



Şekil 3.27 Nitrofurazan

Furfuril tiol kavrulmuş kahveye koku veren maddedir. Nitrofurazan ise bir bakterisid olarak değer taşır.

3.3. Reaksiyonları

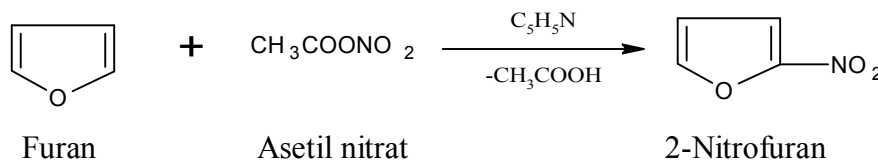
Furan, pirrol gibi, başlıca elektrofilik substitüsyon reaksiyonlarını verir. Ayrıca, pirrol ve tiyofenden daha düşük aromatik karaktere sahip olduğu için, farklı olarak, katılma reaksiyonlarında verir. Nitekim, furanların Diels-Alder reaksiyonlarını vermeleri düşük aromatik karakterlerini ve dien özelliklerini göstermektedir. Furanda elektrofilik substitüsyon kolaylıkla vukubulur, nükleofil reaktiflerle ise az sayıda reaksiyonu bilinmektedir. Furan, der. H_2SO_4 ile halka açılmasına uğrayarak bozunduğu halde HCl 'e dayanıklıdır. Furan, $AlCl_3$ gibi kuvvetli Lewis asitleri ile de bozunmaya uğrar.

3.3.1. Elektrofil Reaktiflerle Reaksiyonları

Furan halkasında elektrofilik substitüsyon benzen halkasındakinden daha kolaylıkla vukubulur. Furanın elektrofilik substitüsyondaki reaktivitesi pirroldekine yakındır. Pirrol gibi furanda da elektrofilik substitüsyon çok büyük oranda –eğer dolu değilse – α - yerinde vukubulur ve bu, aynı nedenden ileri gelir. α -Substitüsyonuna, halkada bulunabilen diğer substituentlerin yönetici etkisi genellikle yoktur.

3.3.1.1. Nitrolama

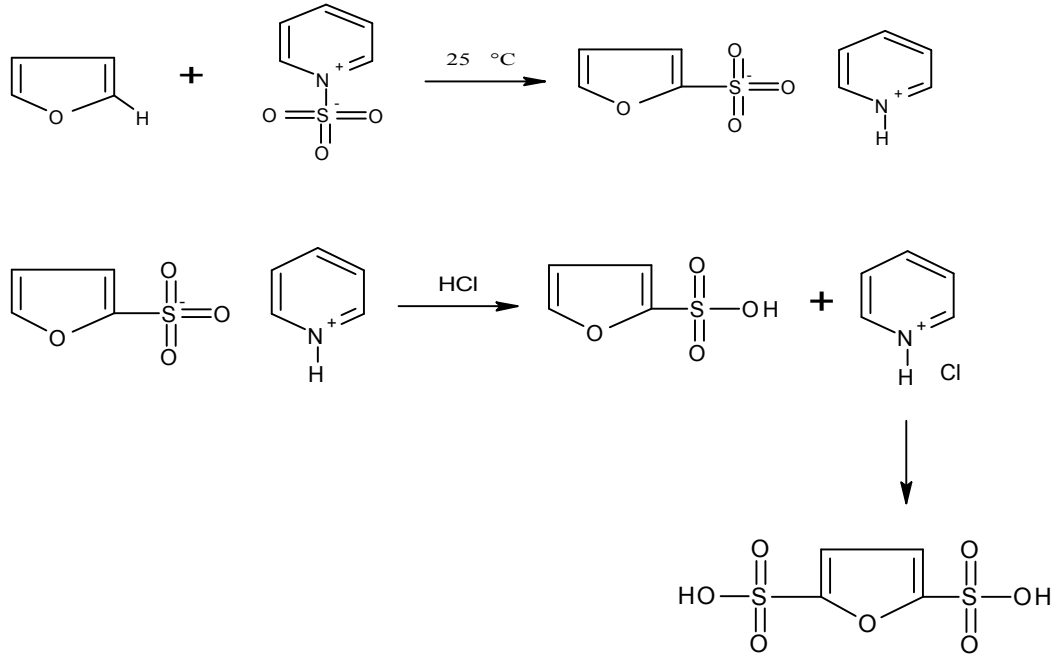
Furan, der. H_2SO_4 ile kuvvetli asitlerin birçoğu ile bozunduğu için nitrolamada ılımlı bir reaktif olan Asetilnitrat kullanılır. Düşük sıcaklıkta (-5^0 / -30^0) yapılan bu nitrolamadan önce bir katılma ürünü ele geçer ki bunun piridin ile muamelesinden 2-Nitrofuran elde edilir.



Şekil 3.28 Furanın Nitrolanması

3.3.1.2. Sülfolandırma

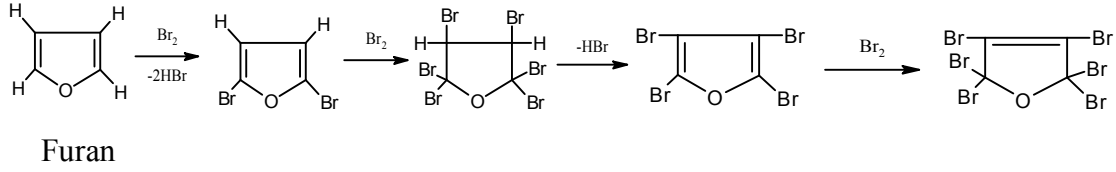
Sülfürük asit etkisiyle furan halka açılmasıyla ilgili reçineleştiği için, sülfolandırma reaksiyonu piridinyum-1-sülfonat kullanılarak yapılır. Bu reaksiyonda furan-2-sülfonik asit elde edildiği gibi, sülfolandırma daha da ileri giderek furan-2,5-disülfonik asit de oluşabilir.



Şekil 3.29 Furanın Sülfolandırılması

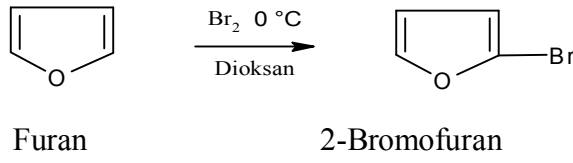
3.3.1.3. Halojenleşme

Furanın Cl_2 ve Br_2 ile reaksiyonu oda sıcaklığında bile çok şiddetli olarak vukubulur ve poli halojeno türevleri oluşur. I_2 ile ise reaksiyon vermez. Furanın katılma ürünlerini de içeren polihalojeno türevlerini de oluşturması, tiyofen ve pirrol' den daha düşük aromatik karakter taşımasından ve katılma ürünleri verme yatkınlığından ileri gelir. Örneğin, furanın bromlandırılmasında sırasıyla, aşağıdaki ürünler oluşur.

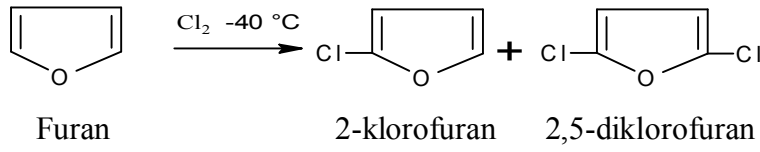


Şekil 3.30 Halojenleşme

Bununla beraber, çok daha ılımlı koşullar altında, furanın monobromo- ve türevlerinin elde edilmesi olanağı vardır



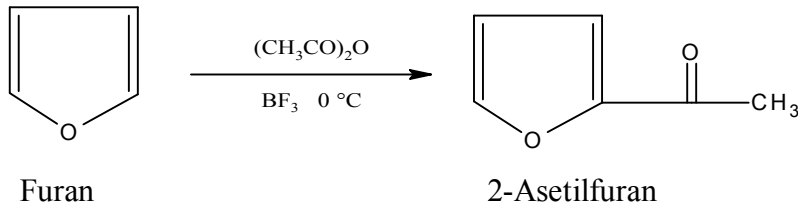
Şekil 3.31 Bromlama



Şekil 3.32 Klorlama

3.3.1.4. Açillendirme

Furan, Fridel-Crafts açillendirmesi koşulları altında ılımlı katalizörler (örneğin: BF_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , I_2) kullanılarak kolaylıkla açillendirilebilir. Bu açillendirme, hemen tamamiyle, C-2' de vukubulur.



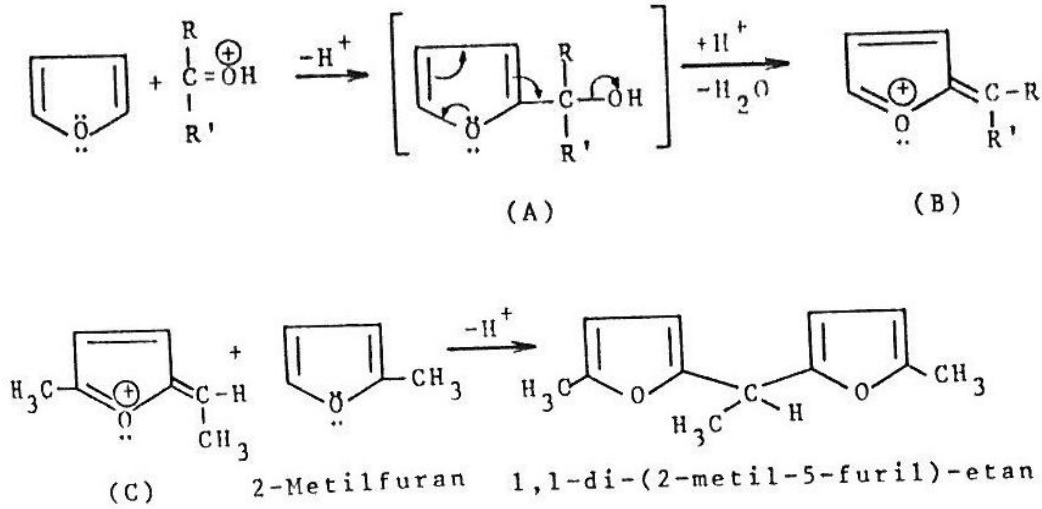
Şekil 3.33 Açillendirme

Houben-Hoesch keton sentezi ile de, pirrollerde olduğu gibi, furanların açil türevleri elde edilir.

Fridel-Crafts açillendirmesi ile olumlu sonuçlar alınmasına karşın, Fridel-Crafts alkilendirmesi furanlar için iyi sonuç vermez ve kataliz etkisiyle, kısmen polarizasyona kısmende poli alkil türevlerinin oluşumuna yol açar.

3.3.1.5. Aldehit ve Ketonlarla Reaksiyonu

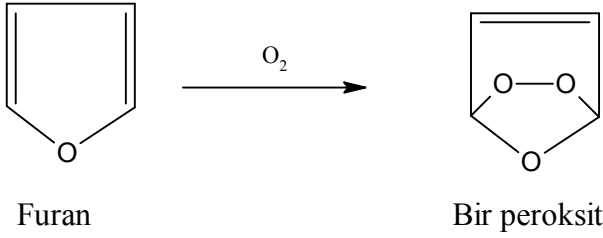
Furanların aldehit ve ketonlarla reaksiyonları pirroldekine benzer. Aldehit yada ketonların konjuge asitleri ile furandan oluşan ilk ürün bir alkoldür. Bu alkol (A), genellikle izole edilemez ve hidroksil kaybıyla bir kation (B) verir. Eğer bu kation rezonans ile kararlılık kazanmışsa, genellikle reaksiyonda son üründür. Ama çok defa (B) katyonu bir elektrofil gibi hareket ederek bir başka furan halkasına saldırabilir. Örneğin, 2-metilfuranın asetaldehit ile asidik ortamda reaksiyonunda ($R=H$ ve $R'=CH_3$) (B) tipinden kation (C) intermediat olarak ortaya çıkar ve bir mol 2-metilfuran ile daha reaksiyon vererek 1,1-di(2-metil-5-furfuril)-etan oluşturur.



Şekil 3.34 Furanın Aldehit ve Ketonlarla Reaksiyonu

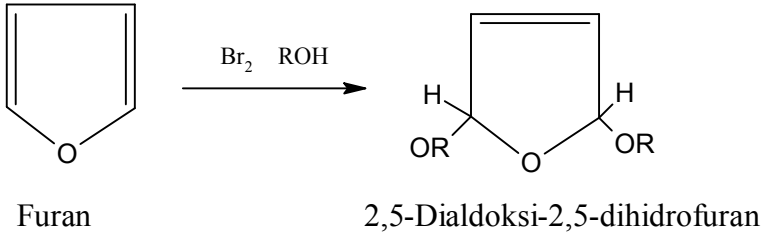
3.3.2. Yükseltgenme ve İndirgenme Reaksiyonları

Furanlar kolaylıkla yükselebilen bileşiklerdir ki oksidanların bir çoğu ile tamamen parçalanma gösterirler. Furana hava yada O_2 etkisiyle bir peroksit izole edilebilir.



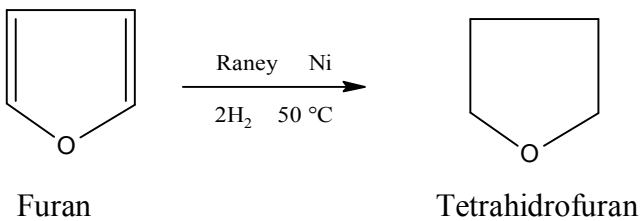
Şekil 3.35 Furanın Oksijenle Yükseltgenmesi

Furanın ılımlı bir yükseltgen olan Br_2 ile alkollü ortamda yükseltgenmesi ise 2,5-dialkoksi-2,5-dihidrofuran oluşumu ile sonuçlanır.



Şekil 3.36 Furanın Bromla Yükseltgenmesi

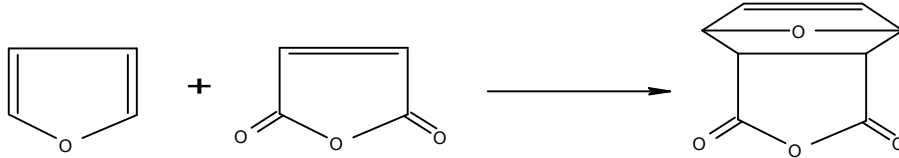
Furanın Raney nikel ile katalitik olarak indirgenmesinden önemli bir çözücü olan ve örneğin, hidroborasyonlarda, aril magnezyum halojenürlerin hazırlanmasında ve $LiAlH_4$ ile indirgenmelerde çözücü olarak kullanılan tetrahidrofuran elde edilir.



Şekil 3.37 Furanın İndirgenmesi

3.3.3. Diels-Alder Reaksiyonu

Furanlar düşük rezonans enerjisine sahip ve kuvvetli difenoller ile reaksiyon verebilmek için yeterli dien karakteri gösteren bileşiklerdir. Nitekim furan, bir dien olarak, maleik anhidrit ile Diels-Alder katılma ürünü oluşturur.



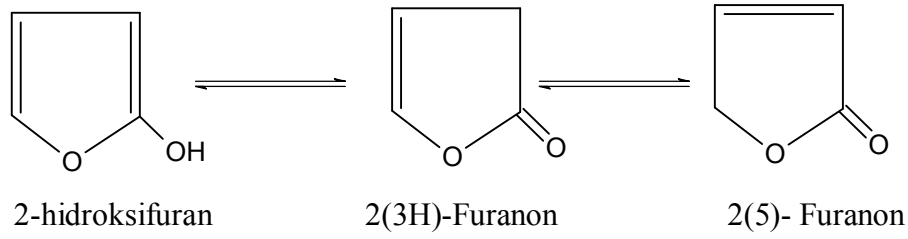
Şekil 3.38 Furanın Diels-Alder Katılma Ürününün Oluşumu

Maleik anhidrid gibi kuvvetli bir dienofil olan benzin de furan ile reaksiyonun verir. Ayrıca, p-Kinon ve dimetilasetilendikarboksilat da furan ile Diels-Alder reaksiyonunu verirler. Ancak, akrolein ya da metil akrilat gibi biraz daha az reaktif dienofiller ile furan arasında reaksiyon vukubulmaz. Bu reaktiflerin furan halkası ile Diels-Alder reaksiyonunu verebilmeleri için, furan halkasının örneğin $-OCH_3$ gibi bir substituent ile aktifleştirilmiş olması gerekir.

Benzofuranlar, furan halkası benzen halkası tarafından daha kararlı hale getirildiği için Diels-Alder reaksiyonunu vermezler. Buna karşın, izobenzofuranlarda benzen halkasının kararlılığı azaltıcı yönde etkisi vardır ve bu nedenle de izobenzofuranlar Diels-Alder reaksiyonunu verirler.

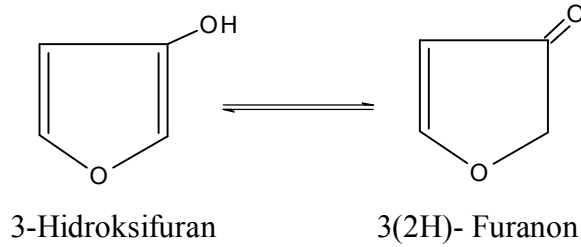
3.4. Hidroksifuranlar ve Aminofuranlar

Gerek 2-hidroksifuranların ve gerekse 3-hidroksifuranların hemen tamamıyla aromatik olmayan tautomerik karbonil şekilleri halinde buldukları fiziksel kanıtlarla gösterilmiştir.



Şekil 3.39 2-Hidroksifuranın Dönüşümü

Bunlardan 2(3H)-furanon bir β , δ -doymamış, lakton ve 2(5)-furanon bir α , β -doymamış laktondur. Bunların herikisi de bilinen bileşiklerdir ve trietilamin (C_2H_5)₃N etkisiyle yukarıdaki denge karışımına dönüştürülürler ki bu denge karışımında başlıca bulunan lakton α , β doymamış laktondur.



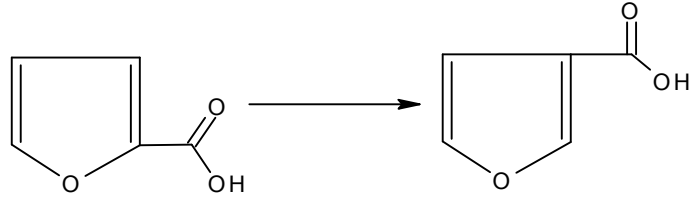
Şekil 3.40 3-Hidroksifuranın Dönüşümü

3(2H)-furanon ise nisbeten daha düşük kararlılık gösteren bir bileşiktir.

2-Aminofuranlar, genellikle, çok kararsız bileşiklerdir ve elektron çekici substitüent içeren bazı furanların 2- amino – türevleri elde edilebilmiştir. Bazı 3-Aminofuranlar da bilinmektedir.

3.5. Furan Karboksilli Asitler

Furoik asitler adı verilen furan karboksilli asitler, Yaklaşık olarak 200 °C' ye ısıtılmakla dekarboksilasyona uğrayarak furana dönüşen bileşiklerdir. Bu dekarboksilasyon C-2' de, C-3' e göre daha kolaylıkla vuku bulur.

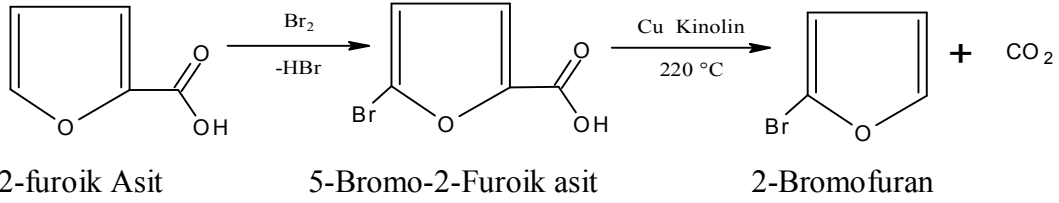


2-Furoik Asit

3-Furoik Asit

Şekil 3.41 Furan Karboksilli asit

Genellikle doğrudan doğruya elde edilmeleri güç olan bazı halojenofuranların elde edilmesi için, önce furoik asitlerin halojenlendirilmelerine ve bunu izleyerek, halojenofuroik asitlerin dekarboksilasyonuna başvurulabilir. Örneğin,



2-furoik Asit

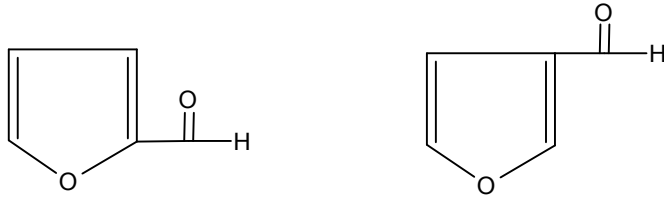
5-Bromo-2-Furoik asit

2-Bromofuran

Şekil 3.42 Furoik asitin halojenlenmesi furan

3.6. Furan Aldehitler

Furan aldehitlerin reaksiyonları benzaldehitin reaksiyonlarına çok benzer. Endüstride geniş ölçüde elde edilen ve kullanılan furan-2-aldehit (furfural), birçok furan türevinin elde edilmesinde önemli bir başlangıç maddesi olarak kullanılır.



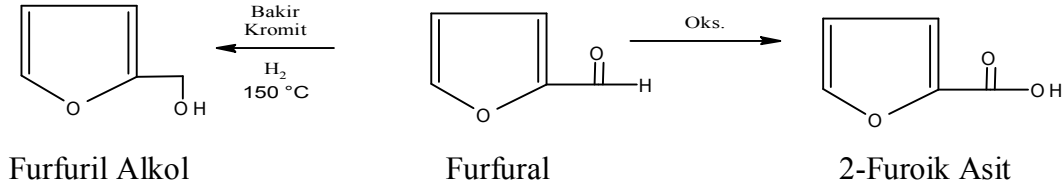
Furan-2-aldehit

Furan-3-aldehit

Şekil 3.43 Furan Aldehitler

Polimer endüstrisinde olduğu gibi petrol endüstrisinde de furfuralın değeri büyüktür.

Furfuralın indirgenmesinden furfuril alkol, yükseltgenmesinden ise 2-furoik asit oluşur.

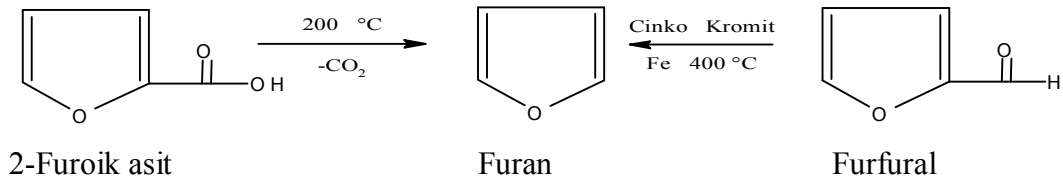


Şekil 3.44 Furfuralın İndirgenmesi ve Yükseltgenmesi

3.7. Furan ve Türevlerinin Elde Edilişi

3.7.1.Furan' ın Elde Edilmesi

Furanın laboratuarlarda elde edilmesi için en bilinen yöntem 2-furoik asitin 200 °C' de dekarboksilasyonudur. Endüstride ise furan furfural' ın 400°C' deki katalitik dekarboksilasyonundan elde edilir.

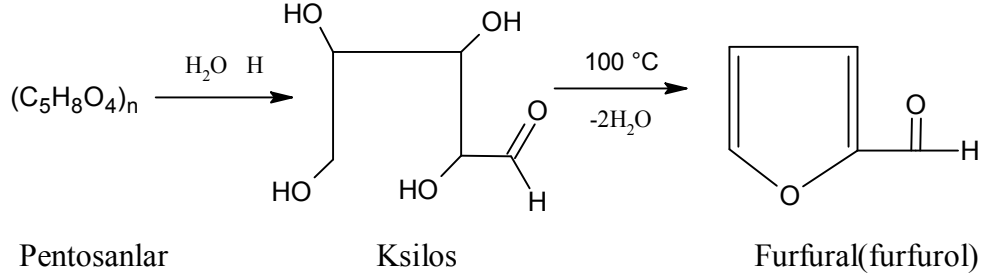


Şekil 3.45 Furan ve Türevlerinin Elde Edilmesi

3.7.2. Furfural Elde Edilmesi

Furfural (furan-2-aldehit) furanın çok önemli bir türevi olup kepek, mısır koçanı, pamuk tohumu kabuğu, yer fıstığı kabuğu ve fındık kabuğu gibi pentosanlar içeren doğal ürünlerden elde edilir. İlk kez 1840 da kepeğin (Latince'de Furfur, kepek demektir) seyreltik H₂SO₄ ile destillenmesinden ele geçmiştir. Furfural, pentosanların asitlerle hidrolizinden oluşan Ksilos'un asitle katalizlenen dehidrasyonu sonucu oluşur.

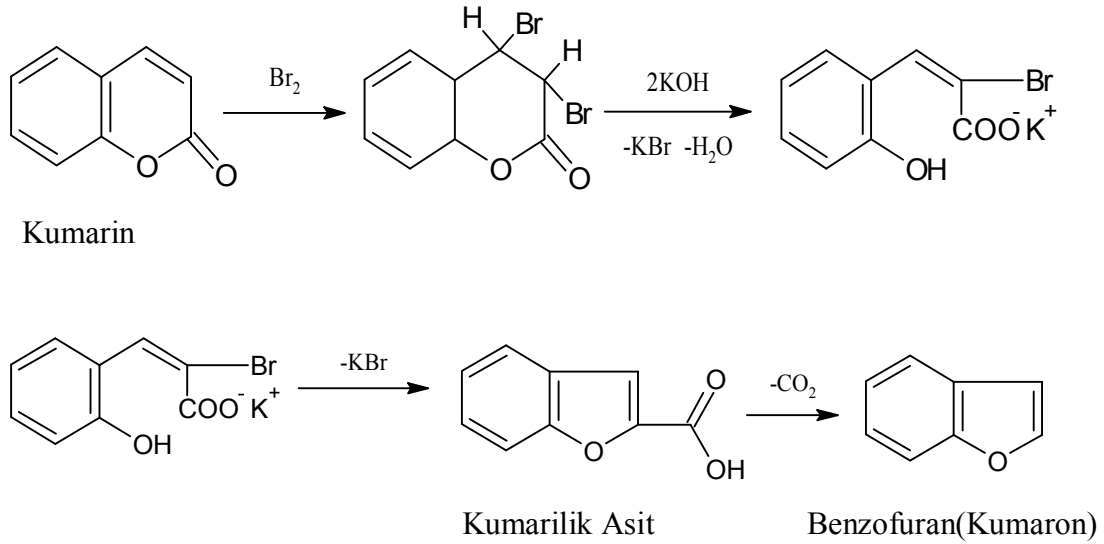
Asit olarak H₂SO₄ yada HCl in kullanıldığı bu reaksiyonun yürüyüşü büyük bir olasılıkla aşağıdaki şekildedir;



Şekil 3.46 Furfural Eldesi

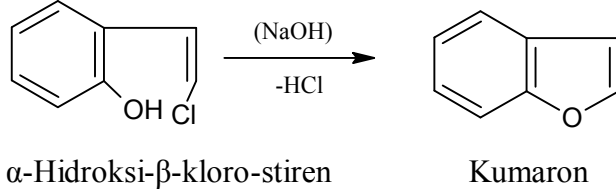
3.7.3 Benzofuranlar ve İlgili Bileşikler

Benzofurana kumarinin önce Br₂ ve bunu izleyerek KOH (ya da NaOH) ile muamelesinden ele geçen benzofuran-2-karboksilli asit (kumarilik asit)' in dekarboksilasyonundan elde edildiği için kumaron adı verilmiştir.



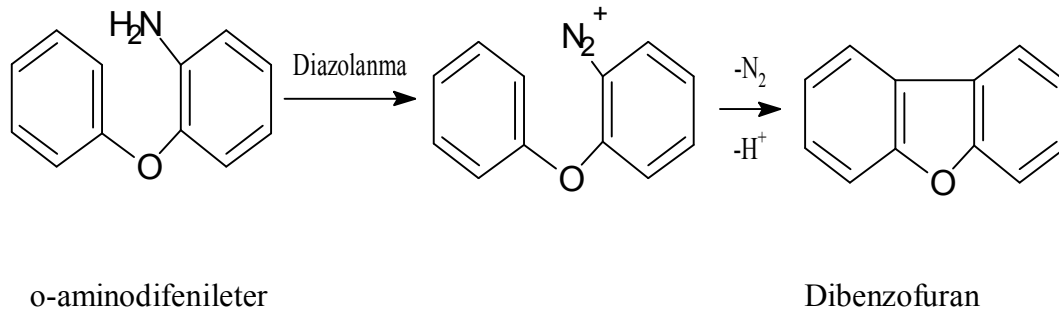
Şekil 3.47 Benzofuran Eldesi

Benzofuran, çeşitli o-substitue-fenollerin veya fenolik eterlerin halka kapanmasıyla elde edilebilir. Örneğin, o-hidroksi-β-klorostirenin alkali hidroksitlerle ısıtılması sonucu benzofuran oluşur.



Şekil 3.48 Kumaron Eldesi

Dibenzofuran, difenilen oksit olarak da adlandırılır ve bir difenil eter olarak da düşünülebilir. Dibenzofuran halka sistemi morfin strüktüründe bulunur. Fenolün ya da difenil eterin ısı bozunmasından oluştuğu gibi, o-aminodifenil eterin diazolanması üzerinden elde edilebilir.



Şekil 3.49 Dibenzofuran Eldesi

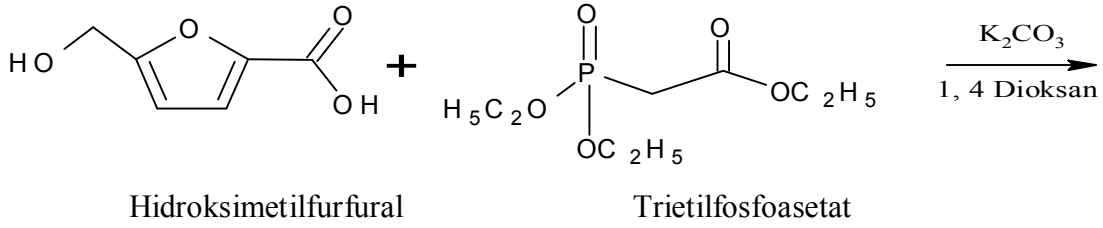
3.8 Furan Bileşikleri üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar

İçli ve arkadaşları poli (2,5-di-(tienil)-furan (PSOS)'ı etanol çözücüsünde destekleyici elektrolit olarak LiClO_4 ile anodik polimerizasyon yoluyla sentezlemişler ve elektrokimyasal ve spektroelektrokimyasal özelliklerini sırasıyla elektro analitiksel ve U.V teknikleriyle incelemişlerdir (İçli 2007).

Talu ve arkadaşları furan ve tiyofenin iletken bipolimer ve homopolimerlerini susuz ortamda azotlu ortamda LiClO₄ elektrolitiyle destekleyerek sentezlemişler ve yapısal özellik analizlerini FTIR ile, polimerlerin yüzey analizlerini electron tarama mikroskopi (SEM) ile, polimerlerin elektrokimyasal özelliklerini siklik voltametri (CV) ile tayin etmişlerdir (Talu 2001).

Gonzales ve arkadaşları polifuranın (PFu) sentez metodlarını ve çekirdek mekanizmalarını elektrokimyasal, yapısal, biçimsel ve manyetik özelliklerini derlemişlerdir (Gonzales-Tejera 2008).

Lasseuguette ve arkadaşları furan halkası ve ester içeren monomeri sentezlemiş ve polimerleştirerek yapılarını IR ve NMR ile tayin etmişlerdir (Lasseuguette 2005).



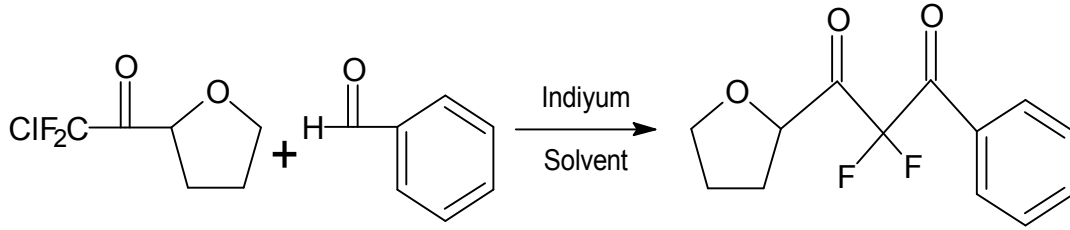
CCOC(=O)CC1=CC=C(O1)CO

Şekil 3.50 2-Hidroksimetil-5-furanakrilik asit etil ester eldesi

Eljarrat ve arkadaşları İspanya' nın sahil kesimlerinden ve nehirlerden alınan kaya parçalarından Soxhlet ekstraksiyonu ile polibromlu difenileterler (PBDEs), poliklorinli dibenzo-p-dioksinler (PCDDs), dibenzofuranlar (PCDFs) ve bifenilleri (PCBs) ayırmışlar ve toksite özelliklerini belirlemişlerdir (Eljarrat 2004).

Nakano ve arkadaşları ana zincirde dibenzo[d,d']benzo[1,2-b:4,5-b']difuran (DBBDF)' lı birim ile π -konjugeli yeni polimer sentezleyip ve p-dietinilbenzen ve 2,7-dietinilfluorinli kopolimerlerini de sentezleyerek U.V spektrumlarıyla karakterize etmişlerdir (Nakano 2008).

İndiyum 1990' lı yıllarda sulu ortamda organik reaksiyonları desteklemek için benzersiz olarak kullanıldı. Jin Chung ve arkadaşları 2,2-difloro 2-halo-1-furan-2-il etanonu sulu ortamda indiyum kullanarak ve farklı aldehytler ile reformatsky reaksiyonu ile sentezlemişler ve karakterizasyonlarını NMR ve GC-MS ile belirlemişlerdir (Chung 2001).



Şekil 3.51 Kloradifloroketon aldehyt 2,2-difloro 2-halo-1-furan-2-il etanon eldesi

4. OKSİM ESTERLERİ VE METAKRİLAT POLİMERLER

4.1. Oksimler

Oksimler, oksi ve imin kelimelerinin türetilmesiyle meydana gelmiş olan bir gruptur. Oksim grubu OH grupları nedeniyle zayıf asidik, C=N grupları nedeniyle ise zayıf bazik karaktere sahip amfoter maddelerdir. Oksimlerde -OH grubunun C=N etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. C=N grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır. Bu amfoter özellikteki maddeler mineral asitlerde ve kuvvetli bazların seyreltik çözeltilerinde çözünürler. Genellikle oksimler renksiz, orta derecelerde eriyen maddelerdir. Sudaki çözünürlükleri çok azdır ve oldukça kararlı maddelerdir. Ancak uzun süre ışık ve havadan korunmadıkları zaman bazı bozulmalar sonucu ana karbonil bileşiği ve azotlu organik maddeler meydana gelebilir. Ayrıca kuvvetli ısıtılarda da bozunmaya uğrar. Örneğin benzofenon oksim, ısı ile bozduğunda azot, amonyak, benzofenon ve imine ayrışır.

Vic-dioksimler, yumuşak asidik hidroksi grupları ve hafif bazik azometin (imin) gruplarının varlığından dolayı amfoterik liganlar olup, merkezlerinde Kobalt (II), Kobalt (III), Paladyum (II), Bakır (II) ve Nikel (II) gibi geçiş metalleri olan atomlar kare düzlem, kare piramit ve oktahedral geometrik yapıdaki bileşikler meydana getirirler. Molekül içi hidrojen bağları ile kararlı hale gelmiş olan bu bileşiklerin yarı iletken özelliklerinden faydalanılabilir. Son zamanlarda manyetik etkileşimleri incelemek amacıyla, iki hidrojen köprüsüyle süstitue olmuş metal komplekslerin çok çekirdekli bileşikler elde edilmiştir.

Vic-dioksimler ve bunların türevlerinin meydana getirdiği ligandlar çok önemli bir sınıf olup, geçiş metalleri ile kompleksler oluştururlar. Bazı oksimlerden organik, analitik, inorganik, biyokimya ve endüstriyel kimya değişik amaçlar için genişçe yararlanılmaktadır.

Geçiş metalleri ile oksimlerin meydana getirmiş olduğu bileşikler ilk olarak Tschugaev tarafından 1907 yılında hazırlanmış olup, günümüze kadar bir çok bileşik yapılmıştır.

Dioksim ligandları ile geçiş metal komplekslerinin kimyası bir çok incelemenin konusu olmaktadır. Visinal dioksimler örneğin; B₁₂ vitaminin indirgenme biyo işlevini gören bir model bileşik olarak epeyce ilgi çekmektedir. MN₄ şeklinde bir çekirdek yapıda olan koordinasyon bileşiklerinin öneminden dolayı vic-dioksim kompleksleri fazlaca incelenmektedir. Diamino glioksimlerin kristal yapıları 1889 yılında bilinmesine rağmen ancak 1963 yılında tanımlanabilmiştir. Geçiş metalleriyle kombine olan polimerik maddelere ilginin arttığı apaçıktır. Polimerik metal kompleksleri ilginç ve önemli karakteristik özellikler gösterir. Özellikle kataliz, yarı-iletkenler, ısıya dayanıklı maddeler ve gaz ayırıcıları alanlarında çok çalışılmaktadır.

Vic-dioksimlerle günümüze kadar simetrik iki substitüentli ve tek substitüentli glioksimler üzerinde birçok çalışma yapılmıştır. Özellikle tek substitüentli glioksimler üzerinde bir çok çalışma başarıyla gerçekleştirilmiştir. Vic-dioksimlerin bu yer değiştirme şekli bileşiklerin ve onların komplekslerinin çözünürlüğünü, yapısını ve kararlılığını etkiler.

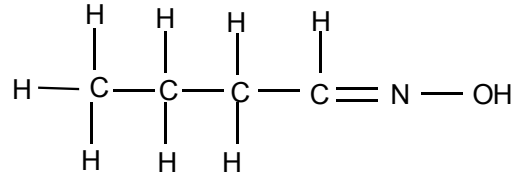
Birçok visinal dioksim; anti-kloroglioksim, anti-klorofenilglioksim ve anti-dikloroglioksim ile bunlara karşılık gelen aminlerin reaksiyonu ile N,N veya N,O yerlerinden koordine olarak sentezlenebilir. Oksimler genellikle heterosikliklerin bir türü için çok yönlü bileşikler olarak bilinirler. Pek çok halkalı yapıları içeren oksimlere literatürde çokça rastlanılır.

Oksim ligandlarının değişik geometrileri ve substituentlerindeki düzen nedeniyle bu ligandlar üzerinde genişçe çalışılmaktadır. Ayrıca oksimler analitiksel belirteç görevi ile birlikte, kimyasal işlemlerde de katalizör olarak da kullanılır. Bununla birlikte dioksim ligandları geçiş metal ve başka iyonlar için başarılı bir sıralayıcı madde özelliğine de sahiptir.

Visinal dioksim metal kompleksleri, koordinasyon kimyasının ilk çalışma alanı olup, geçmiş yüzyıl boyunca geniş bir şekilde üzerinde araştırmalar yapılmıştır. O zamandan günümüze bir çok makrosiklik ve BF_2^+ -köprü oksimler sentezlenmiştir. Son zamanlarda metal içeren oksim komplekslerin tıpta kullanılmasıyla birlikte, Teknesyum (V) ve Bakır(II)'nin oksimlerle oluşturduğu kompleksler yaygın olarak beyinsel ve iç kalp zarını görüntüleyen madde olarak da kullanılmaktadır.

4.1.1. Oksimlerin Adlandırılması

“Oksim” ismi, oksimin isminin kısaltılmasıyla elde edilir. Eskiden kolaylık sağlamak amacıyla bazı aldehit ve ketonlardan meydana gelen oksimler bu aldehit ve ketonların isimlerinin sonuna “oksim” kelimesi eklenerek isimlendiriliyordu. Örneğin n-bütildoksim Şekil 4.1.'de gösterilmektedir.

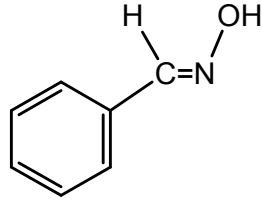


Şekil 4.1. n-bütildoksim

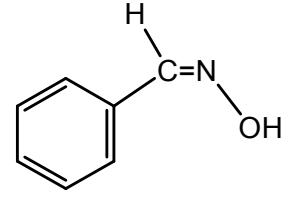
Oksimler, aldehit veya keton gruplarındaki oksijenin yer değiştirmesi ile aldehit veya ketonlardan oluşur. Oksim grubu doğada amfiprotik karakterde bulunur. Oksimlerde -OH grubunun $\text{C}=\text{N}$ etrafındaki pozisyonu geometrik izomeriye neden olmaktadır. $\text{C}=\text{N}$ grubu etrafında dönme zorluğu nedeniyle de bu izomerlerin ayrı ayrı izolasyonu mümkün olmaktadır. Organik kimyada geometrik izomeri termlerinde kullanılan *cis* ve *trans* terimleri mono oksimlerde *syn* ve *anti* olarak verilmektedir.

Bu durumda aldoksimlerde *syn*- formunda, H atomu ve OH grubu aynı tarafta bulunurlar. Bu iki grup, ters taraflarda bulunduğunda konfigürasyon anti formundadır. Şekil 4.2.'de *syn*-, Şekil 4.3.'de *anti*-benzaldoksim gösterilmektedir. Keton türevleri ve ketoksim grupları bulunan maddelerde ise bu ekler, referans olarak kullanılan

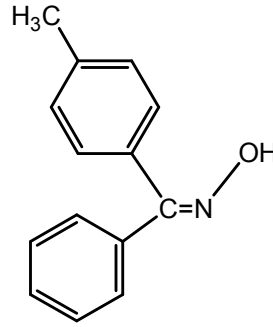
sübstitüentlerin yerine göre seçilir. Şekil 3.4.'de *syn*-p-tolilfenil ketoksim veya *anti*-fenil-p-tolil ketoksimi belirtmektedir.



Şekil 4.2. *Syn*-benzaldoksim

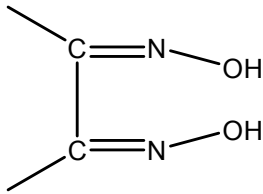


Şekil 4.3. *Anti*-benzaldoksim

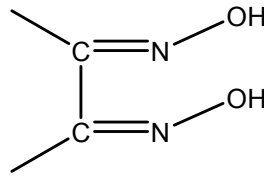


Şekil 4.4. *Syn*-p-tolilfenil ketoksim veya *anti*-fenil-p-tolil ketoksim

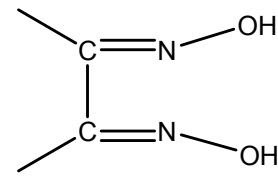
α -dioksimlerde ise bu ekler, OH gruplarının birbirine göre pozisyonlarına bağlı olarak değişmektedir (Şekil 4.2., Şekil 4.3. ve Şekil 4.4.).



Şekil 4.5. *Syn*-



Şekil 4.6. *Amphi*-



Şekil 4.7. *Anti*-

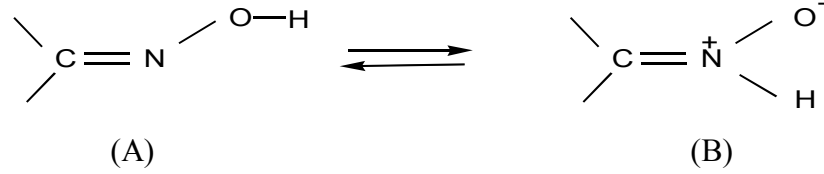
Genellikle oksim konfigürasyonlarında *anti*-formu, *amphi*-formuna nazaran daha düşük enerjili, yani daha karardır. Aromatik aldehit ve ketoksimlerin geometrik izomerleri izole edildiğinde birbirine dönüşebildikleri görülür. Oksim stereoizomerlerinin birbirine dönüşümü tuz teşkilinden sonra olur. *Amphi* ve *syn* formları HCl ile reaksiyona girerek hidroklorür oluşumunu takiben *anti*-formuna dönüşebilmektedirler.

Çeşitli makrosiklik halka içeren çok sayıdaki *vic*-dioksim bileşiklerinde genellikle en

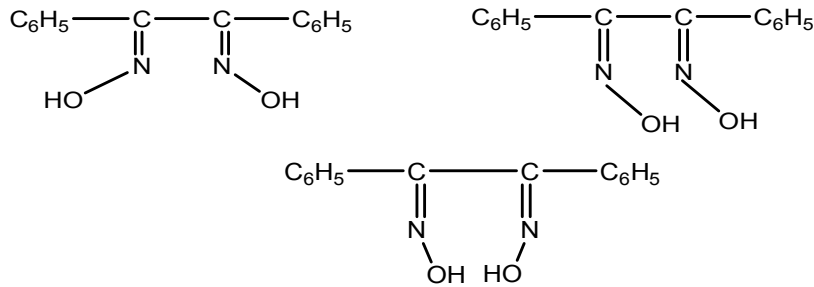
kararlı form olan *anti*-formu izole edilebilmiştir. *Anti*-formlarda erime noktaları, *amphi*- ve *syn*- formlarına göre daha yüksektir. Örneğin; benzildioksimin erime noktaları incelendiğinde *anti*-benzildioksim için 273 °C, *syn*-benzildioksim için 206 °C ve *amphi*-benzildioksim için 166 °C olarak bulunmuştur. Karbon atomuna asimetrik grupların bağlanması ile oluşan geometrik izomerizasyon oksimlerin farklı asidik karakter göstermelerine de neden olur. Örneğin; *anti*-formlar, *amphi*-formlara göre daha asidiktir.

4.1.2. Oksimlerin Geometrik İzomerleri

Oksimler, şekilde görüldüğü gibi A ve B ile gösterilen iki yapı arasında denge oluşturan bileşiklerdir.



O-H bağı varlığında dimetilglioksim üzerinde yapılan X-ray difraksiyon çalışması Şekil B' nin lehine gerçekleşmiştir. Oksimler katı halde hidrojen bağları ile bir arada tutulurlar. Oksimlerdeki izomeri ilk defa Werner tarafından tanımlanmıştır. Monooksimlerde iki izomeri, dioksimlerde üç izomeri vardır. Benzil dioksimin stereoizomeri için bu özellik Şekil 4.8' de gösterilmiştir.



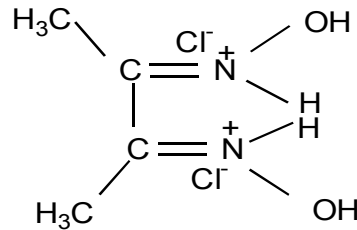
Şekil 4.8. Benzildioksimin Stereoizomerleri

İzomerler kromatografik veya spektroskopik yöntemlerle belirlenebilirler. Toul, Soules ve arkadaşları tarafından benzil- α -monoksim, furilmonoksim, furildioksim ve bunların izomerlerinin DMG içindeki dimetilmonoksimin ayrılmasında ve bu yapıların aydınlatılmasında TLC (ince tabaka kromatografisi) başarılı bir şekilde kullanılmıştır. Böylece 2,2-di-pridiloksimlerinin çeşitli izomerlerini ayırmış ve aydınlatmışlardır. Stereo izomerlerinin birbirine dönüşümü ile ilgili literatürde rastlanan en önemli husus, farklı geometrik izomerizasyonun tuz oluşumundan sonra meydana geldiğidir. *Syn*- ve *amphi*- izomerleri HCl ile reaksiyona girerek *anti*- izomerlerinin hidroklorürlerini oluştururlar.

4.1.3. Oksimlerin Özellikleri

Oksimler çoğunlukla renksiz olup, orta derecede eriyen katı maddelerdir. Suda bir dereceye kadar çözünürler. Oksimler içerisinde sadece molekül ağırlıkları küçük olanlar uçucudur.

Zayıf asidik özellik gösterdiklerinden dolayı sulu NaOH'de çözünürler ve H₂O ile çökerler. α -Dioksimler sulu çözeltilerinde asidik özellik gösterirler. Glioksimde pKa = 10,7 olup, sulu çözeltide asidik özellik gösterirler. Amit oksimlerde, molekülün bazikliği hafifçe artmasına rağmen, bu oksimler de amfoterdir. Oksimler, çift bağdan dolayı çok zayıf bazik özellik gösterirler. Hidroksil grubu amin grubundan 10 kat daha az baziktir. Oksimlerin çoğu konsantre mineral asit çözeltilerinde çözünürler. Fakat çoğu durumlarda su ile seyreltilmekle çökerler ve böylece kristal halde hidroklorür tuzları izole edilebilir. Şekil 4.9'de DMG'nin HCl ile oluşturduğu "dimetilglioksim hidroklorür tuzu" gösterilmektedir.



Şekil 4.9. Dimetilglioksimin Hidroklorür Tuzu

Oksimlerin IR spektrumlarında; 3600-3400 cm⁻¹'de O-H gerilmesi, 1600-1665 cm⁻¹'de C=N gerilme absorpsiyonu, 940-885 cm⁻¹'de N-O gerilme absorpsiyon bandları görülür.

Vic-dioksimlerde O-H gruplarının birbirlerine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür. O-H gerilme titreşimleri, *anti*- formundaki oksimlerde *amphi*- formundaki oksimlere nazaran daha yüksek frekansta bulunur. Klorogliksim, diklorogliksimler ve *p*-tolilklorogliksim ve metal kompleksleri, yüzyıla yaklaşan bir süredir ilgi odağı olmuştur. Gerek bazı komplekslerin biyolojik sistemlerle olan ilişkisi, gerekse anti-dioksimlerin analitik amaçla kullanılabilirliği ilginin canlı kalışının sebepleridir.

Dimetilgliksimin B₁₂ vitamini için bir model bileşik olarak kullanılabileceği anlaşıldıktan sonra vic-dioksimlere olan ilgi önemli ölçüde artmıştır. Bu oksimin Co(III) kompleksi ilk defa 1907 yılında Tschugaev tarafından izole edilmiş, daha sonra yapılan çalışmalarda oktahedral yapıdaki bu komplekslerin dimetilgliksim molekülündeki dört azot ile birlikte aksel doğrultuda bir ligand (piridin, trifenil, fosfin vs.) ve bir halojen ile koordinasyon bağı oluşturduğu anlaşılmıştır.

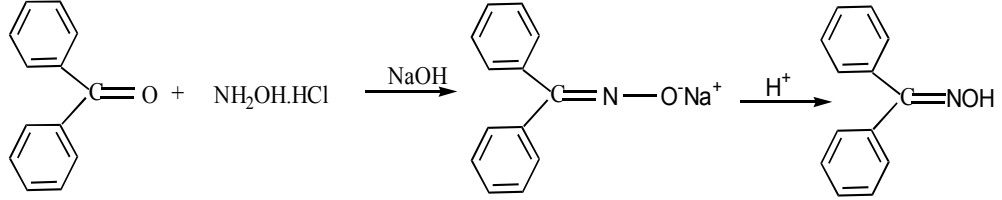
Farklı donör grupların monoksim, *vic*-dioksim, amino gliksim, *p*-tolilgliksim ve fenil gliksimler üzerindeki etkileri incelemek amacıyla değişik ligandlar sentezlenmiş ve bunların metal kompleksleri izole edilmiştir.

4.1.4. Oksimlerin Eldesi

4.1.4.1. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

Eskiden beri oksimler, bu yolla elde edilmektedir. Reaksiyon sulu alkollü ortamda, oda sıcaklığından kaynama sıcaklığı şartlarına kadar ve optimum pH' larda aşağıdaki reaksiyonlarda görüldüğü şekilde gerçekleştirilir. Aldehit ve ketonların hidroksilamin ile reaksiyonları Şekil 4.10' da gösterilmektedir. Oksim oluşumu sırasında reaksiyon ortamının bazikliği büyük önem taşır. Reaksiyon hızının çözelti pH' na bağlı olarak değişimi incelendiğinde, nötral noktaya yakın bir yerde hızın maksimum olduğu

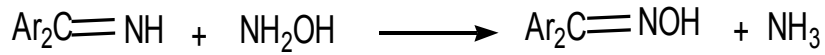
gözlenir. Hidroksilamin hidroklorüre uygun bir bazın ilavesi tampon etkisi yaratır.



Şekil 4.10. Aldehit ve Ketonların Hidroksilamin ile Reaksiyonları

4.1.4.2. Ketiminlerin Hidroksilamin ile Reaksiyonundan

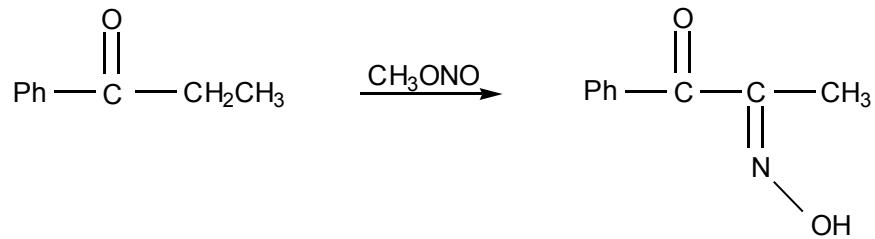
Oksimler, ketonlara nazaran ketiminlerden daha kolay elde edilebilirler.



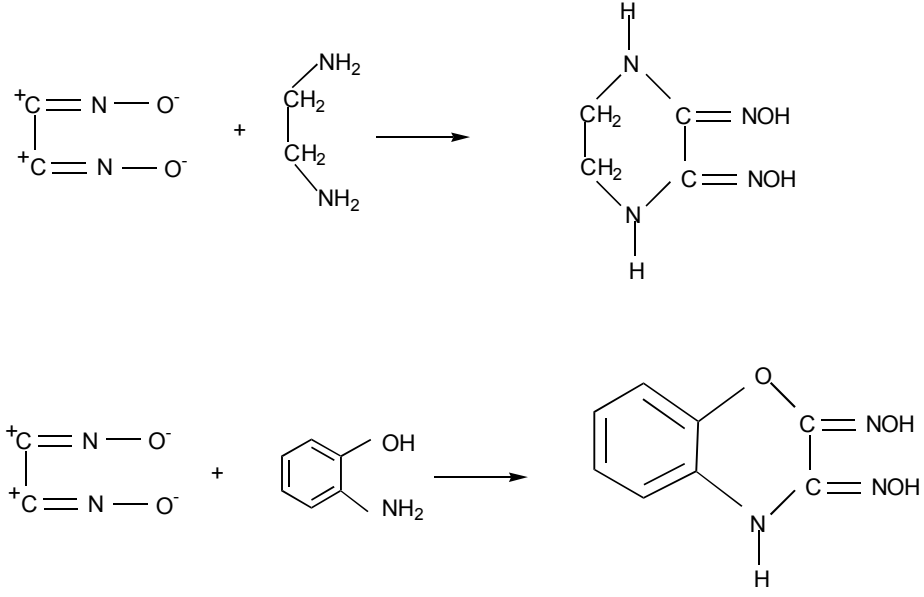
Şekil 4.11. Ketiminlerden Oksim Eldesi

4.1.4.3. Nitrolama Yöntemiyle

Şekil 4.12.' de gösterilen bu yolla ketonlardan α -ketoksimlerin hazırlanması mümkündür. Reaksiyonda aktif metilen gruplarına ihtiyaç duyulur.



Şekil 4.12. Nitrolama yöntemiyle oksim eldesi



Şekil 4.14. Siyanojen-di-N-oksit ile oksim eldesi

Bu reaksiyonlar diklorglioksimin metilen klorür, kloroform, toluen gibi çözücülerdeki süspansiyonunun 0 °C' nin altında 1 N Na₂CO₃ çözeltisi ile reaksiyonundan elde edilen disiyan-di-N-oksit çözeltisinin -10 °C' de söz konusu maddelere katılması ile gerçekleştirilmektedir.

4.1.5. Oksimlerin Kullanım Yerleri

Oksimler, aldehit ve ketonlar ile hidroksilaminlerin kondenzasyon ürünleridir. Tarımda, eczacılıkta, yakıt sanayinde ve birçok alanlarda hem son ürün, hem de ara ürün olarak kullanılmaktadır.

Oksim bileşikleri, şelat oluşturabilme, oksijen tutma, biyolojik olarak kendiliğinden parçalanabilme gibi özellikleri yanında fotokimyasal ve biyolojik reaksiyonlarda gösterdikleri olağanüstü etkileri sayesinde geniş olarak tanınmakta ve değişen teknolojiye bağlı olarak yeni kullanım alanları bulunmaktadır. Bunlardan bazıları; anti-oksidadant ve polimer başlatıcı reaktifleri olarak, yakıtlarda oktan miktarının artırılmasında, boyar maddelerde ara ürün olarak, değerli metallerin geri kazanılmasında, deri ve dokuma sanayinde yumuşaklığı, su geçirmeme özelliğini sağlamada, böcek ilaçlarında, bazı antibiyotik ilaçlarda (örneğin, Sefalos Porinler),

hormonlarda, fotoğrafçılıkta katkı maddeleri olarak, UV-stabilizatörlerinde, tatlandırıcılarda, parfümlerde vs. kullanılmalarıdır.

Koordinasyon bileşiklerinin biyolojik yapılardaki önemi, sanayideki kullanım oranının ve alanının günden güne artması, son zamanlarda kanser araştırmalarında anti-tümör etkilerinin vic-dioksim kompleksleri üzerindeki araştırmaların yoğunlaşmasına sebep olmuştur. Oksimler organik, analitik, anorganik, endüstriyel ve biyokimyanın bir çok alanında değişik amaçlarla kullanılmaktadır. Bazı oksim ve onların çeşitli alkil, oksi alkil ve amino türevleri fizyolojik ve biyolojik aktif özelliklere sahip oldukları, ayrıca motor yağlarının, boyaların, epoksit reçinelerinin vs. bazı özelliklerinin iyileştirilmesi için katkı maddesi olarak kullanıldıkları bilinmektedir. Laboratuarlardaki kullanımının yanında, kemirici ve yırtıcı hayvanları öldürmek için de kullanılır.

4.1.6. Oksimlerin Spektroskopik Özellikleri

Spektroskopik tekniklerin gelişmesi ile oksimlerin yapısı hakkında daha fazla bilgi sahibi olunmuş, izomerlerin birbirlerine dönüşümleri geniş ölçüde incelenmiştir. X-ışını difraksiyon (kırınım) çalışmaları ile birçok oksimin ve metal komplekslerinin yapıları kesin olarak belirlenmiştir. Ayrıca oksimlerin yapılarını aydınlatmada IR ve ¹H-NMR spektrumlarında geniş ölçüde yardımcı olurlar.

Aldoksimler ve ketoksimler için IR spektroskopisindeki karakteristik bandlar 3300-3130 cm⁻¹ de $\nu(\text{OH})$, 1660-1600 cm⁻¹ de $\nu(\text{C=N})$, 1000-930 cm⁻¹ de $\nu(\text{N-O})$ titreşimlerine aittir. Seyreltik çözelti halinde IR spektrumu alındığında oksimin (O-H) grubuna ait gerilme titreşimleri O-H grubunun serbest olması sebebiyle 3600-3500 cm⁻¹ aralığında gözlenir. Vic-dioksimlerde (O-H) gruplarının birbirlerine göre üç farklı pozisyonda bulunmaları mümkündür (Şekil 4.2, 4.3, 4.4). Örneğin; *anti*-dioksimlerde (OH) grupları birbirlerine zıt doğrultularda yönlenmişlerdir ve *amphi*-formundakilere nazaran daha yüksek frekansta bulunmaktadır.

Doymuş, konjuge olmayan oksimlerde $\nu(\text{C=N})$ bandı 1685-1650 cm⁻¹ de görülürse de vic-dioksimlerde söz konusu band 1600 cm⁻¹ yakınlarına kadar kayabilir. *Anti*-

gliksimlerde $\nu(\text{C}=\text{N})$ titreşiminin 1620 cm^{-1} civarında zayıf bir band olarak görülmesi, merkez simetrik bir yapıya sahip olmalarından ileri gelmektedir.

Vic-dioksimlerde $\nu(\text{N}-\text{O})$ bandı $970-925 \text{ cm}^{-1}$ arasında şiddetli bir absorpsiyon gösterir. N-O frekansı konjugasyona bağlı olarak önemli bir değişiklik göstermez, ancak oksim grubuna bağlı substitüentlerin niteliğine göre değişir. Örneğin; dimetilgliksimlerde 952 cm^{-1} , *anti*-klorogliksimlerde 978 cm^{-1} , *anti*-diklorogliksimlerde 1000 cm^{-1} dir.

$^1\text{H-NMR}$ spektrumlarında oksimlerin hidroksil protonlarına ait kimyasal kaymalar, oksim grubuna bağlı substitüentlere göre karakteristik olan değerler göstermiştir. Alifatik ve alisiklik keton ve aldehitlerin oksimleri için tespit edilen (OH) kimyasal kaymaları $11.0-10.0 \text{ ppm}$ arasında değerler olarak ölçülmüştür.

Vic-dioksimlerde stereoizomerlerin tanınmasında $^1\text{H-NMR}$ spektrumları özellikle yararlı olmaktadır. *Anti*-dioksimlerde (O-H) piki geniş bir singlet halinde ortaya çıkarken, *amphi*-dioksimlerde (O-H \cdots N) oluşumu nedeniyle protonlardan bir tanesi daha zayıf alana kaymakta, diğeri ise normal yerinde çıkmakta ve böylece iki singlet olarak görülmektedir. Ayrıca simetrik olarak substitue olmamış vic-dioksimlerde (O-H) protonları iki ayrı singlet halinde görülmektedir.

Gliksimler alkol, su gibi çözücülerde 230 nm civarında tek geniş bir band verirler. Bu band çözeltinin pH' na bağlıdır. Eğer $\text{pH}=7$ den büyükse 230 nm ' deki molar absorptivite azalır ve 280 nm ' de yeni bir maksimum pik ortaya çıkar. Bu yeni band sulu tampon çözeltilerde gliksim anyonundan ileri gelebilir şeklinde yorumlanmaktadır. Ayrıca *amfi*-klorogliksim asitle muamele edilirse *anti*-formuna dönüşmektedir.

Oksimlerin *s-cis* formları genellikle aynı dalga boyunda *s-trans* formuna göre daha az intensite gösterirler. Yalnızca metil gliksimler, gliksimlere nazaran daha düşük dalga boylarında absorpsiyon yaparlar.

Alkil sübstitue glioksimler 0,1 N NaOH çözeltisinde oda sıcaklığında dayanıklıdır, fakat bu durum zamana bağlı olarak değişir. *Anti*-kloroglioksim durumunda bu değişiklik küçük bir değişiklikle kendini gösterir. Fakat *amphi* izomer halinde tüm spektrum hemen hemen bütünüyle değişir. 2,5 saat sonunda *anti*-kloroglioksim spektrumuyla aynı hale gelir. 0,1 N NaOH çözeltisindeki *anti*-kloroglioksim zamana bağlı olarak yavaşça azalan bir spektrum verir.

4.1.7. Oksim Bileşikleri üzerine yapılmış olan bazı çalışmalar

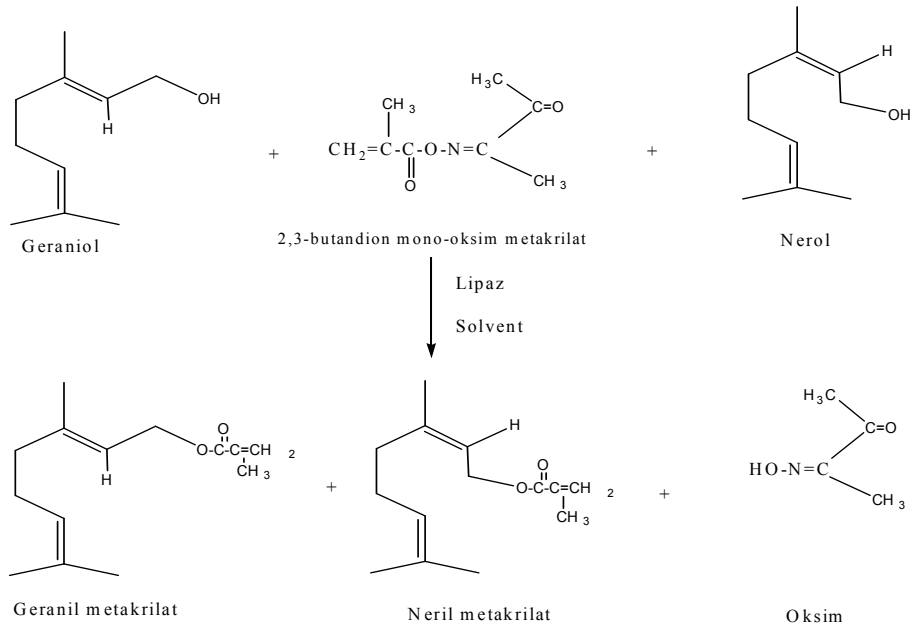
Gök; dört aza veya diaza-ditiyo gruplarını içeren bazı liganlar sentezlemiş ve bunların üç çekirdekli komplekslerinin formunu göstermiştir. Gök ve diğer bilim adamları ayrıca dioksim gruplarına bağlı aza bileşiklerine daha az benzeyen bileşikler sentezlemişlerdir. *Vic*-dioksimlerle geçiş metallerin meydana getirdiği komplekslerin olağanüstü kararlılıkları ve eşsiz elektronik özelliklerinden dolayı yapının düzlemsel olmasına katkı yapar ve buda hidrojen bağları tarafından kararlı kılınmıştır.

Lees ve arkadaşları, Ni(II) ile mono oksimler olarak koordine olan kinolin-2-aldoksim ve izo-kinolin-3-aldoksimin sentezini ve kompleksleşme karakteristiğini açıklamışlardır. Onlar Infrared (IR) ve yansıma spektra yoluyla bu bileşikleri incelemişlerdir. Mohan ve arkadaşları, bazı başka Ni(II) tuzları ile mono oksim kompleksleri üzerinde çalışmalar yapmışlar ve bu kompleksleri karakterize etmişler.

Bouet, üç yeni β -furfuraldoksimler ve bunların Cd(II) ile olan kompleksleri hazırlamış ve bunları da IR ve NMR cihazları ile incelemiştir.

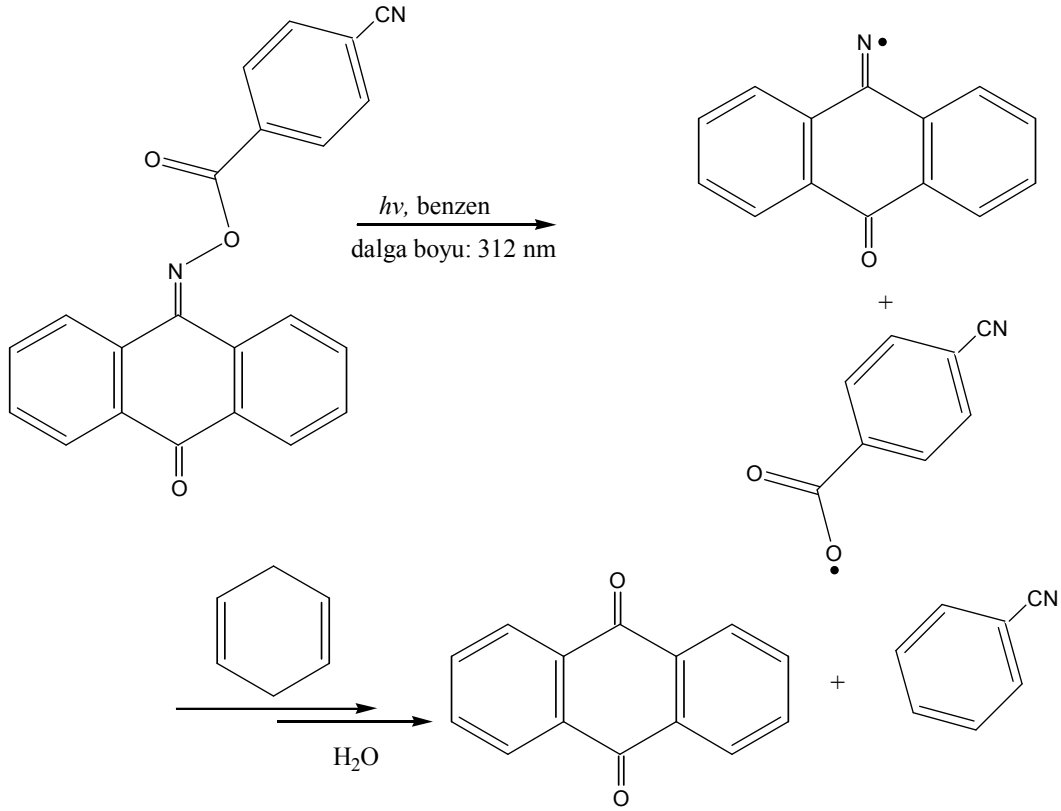
Riggle ve arkadaşları, 1-(2-*pridinil*) etanone oksim ile Ni(II) kompleksinin sentezini ve X-ışınlarının yapıları üzerinde inceleme yapmış ve ayrıca bu komplekslerin Pt(II) kompleksleriyle kıyaslamaları üzerinde çalışmışlardır. Lopez-Garzon ve arkadaşları, Z-2-benziltiyo-4-hidroksiiminometil-1-*p*-metoksifenilimidazol metal komplekslerinin yapıları ve sentezi üzerinde çalışmışlardır.

Dioksim ligandları, bir oksim protununun ayrılması yoluyla nötral dioksimler yada mono anyonik dioksimler metal iyonlara koordine olarak meydana gelirler. Dioksim ligandlarının koordinasyon kimyası, genellikle 3d orbitallerine sahip metal iyonlar üzerinde çalışırken, Rutenyum'un dioksim kimyası üzerinde pek fazla çalışılmamıştır. Athawale ve çalışma grubu, oksim ester grubu taşıyan bileşiklerin açıl transfer maddesi olarak kullanılabilirliğini belirlemişlerdir. Athawale ve Manjrekar açıl transfer ajanı olarak 2,3-butandion mono-oksime metakrilat bileşimini kullanarak geranil metakrilat ve neril metakrilat maddelerini sentezlemişlerdir. (Athawale 2002)



Şekil 4.15. Geranil ve neril metakrilatın sentezinde oksim esterlerinin açıl transfer maddesi olarak kullanılması

Jih Ru Hwu ve arkadaşları oksim esteri ihtiva eden bileşik üzerine belirli dalga boyunda (312 nm) Uv ışığı göndererek C=N-O bağının parçalandığı gözlenmiş ve radikal oluşumu sağlanmıştır. Oluşan bu radikallerin DNA çift sarmal yapısında yarıklar oluşturduğu ve DNA yapısını bozduğu tespit edilmiştir (Hwu 2003).



Şekil 4.16. *p*-siyanobenzoil oksim antraquinon bileşiğinin Uv ışığı altında parçalanma reaksiyonu

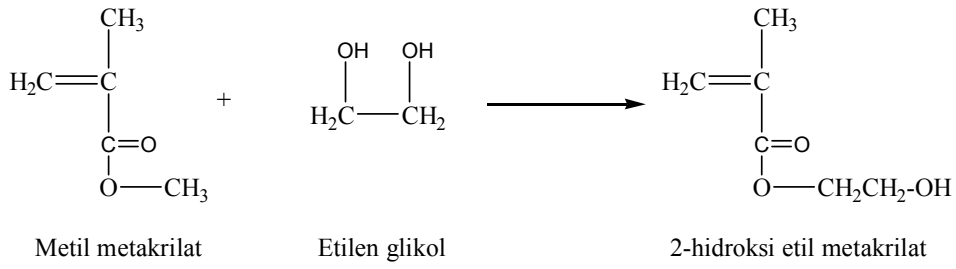
4.2. Metakrilat Polimerleri

Metakrilat polimerleri endüstride ve tıp alanında en çok kullanılan polimerlerdir. Özellikle 2-hidroksi etil metakrilat 1936 yılında sentezlendikten sonra günümüze kadar çeşitli özelliklerini içeren 2500' ün üzerinde çalışma yapılmıştır. Bu açıdan sodyum metakrilat, 2-hidroksi etil metakrilat ve türevleri çok önemli ve kullanışlı polimerlerdir.

4.2.1. Sodyum Metakrilat ve Oksoetil Metakrilat Polimerleri Üzerine Yapılan Çalışmalar

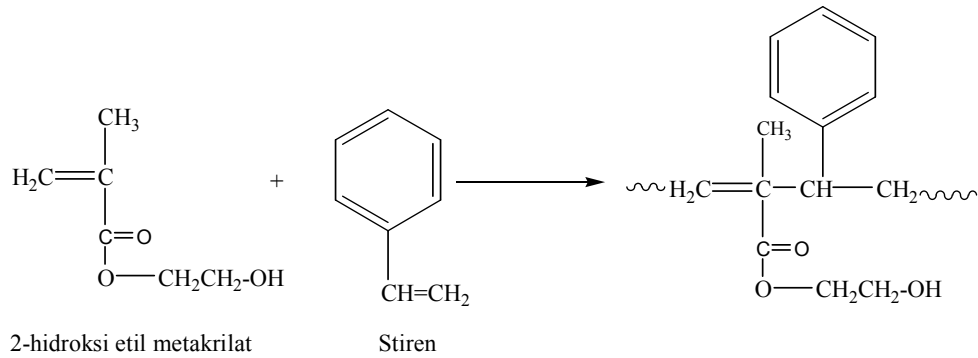
1936 yılında bir araştırma grubu metil metakrilat ile etilen glikölü etkileştirerek 2-hidroksi etil metakrilatı sentezlediler. Aynı yıl 2-hidroksi etil metakrilat ile bilinen

monomerlerin kopolimerleri elde edildi.



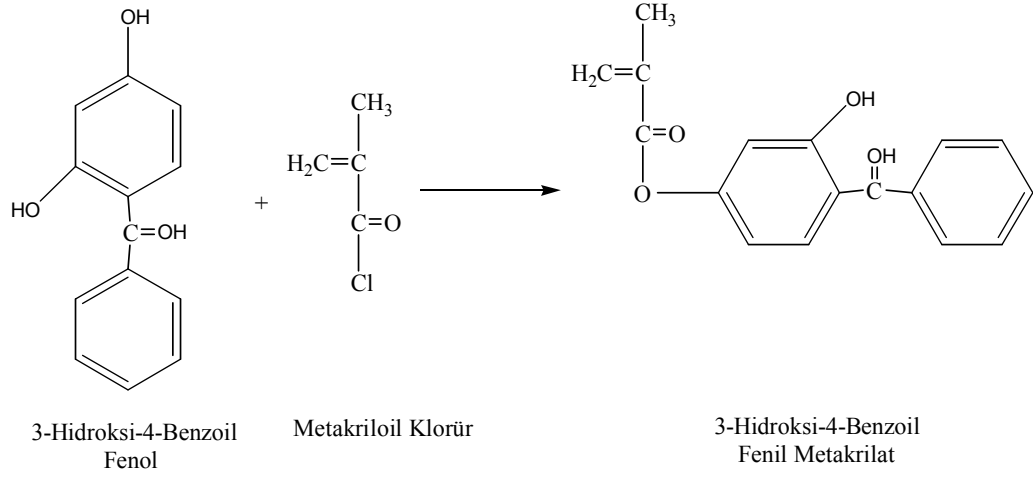
Şekil 4.24. 2-hidroksi etil metakrilat monomerinin sentezi

1964 yılında polimer kimyasında özellikle kopolimerler üzerine yoğun çalışmalar devam etmiştir. Özellikle metakrilatların stiren ve akrilonitril ile kopolimerlerinin değişik yöntemlerle sentezi üzerine yoğun çalışmalar yapılmıştır.

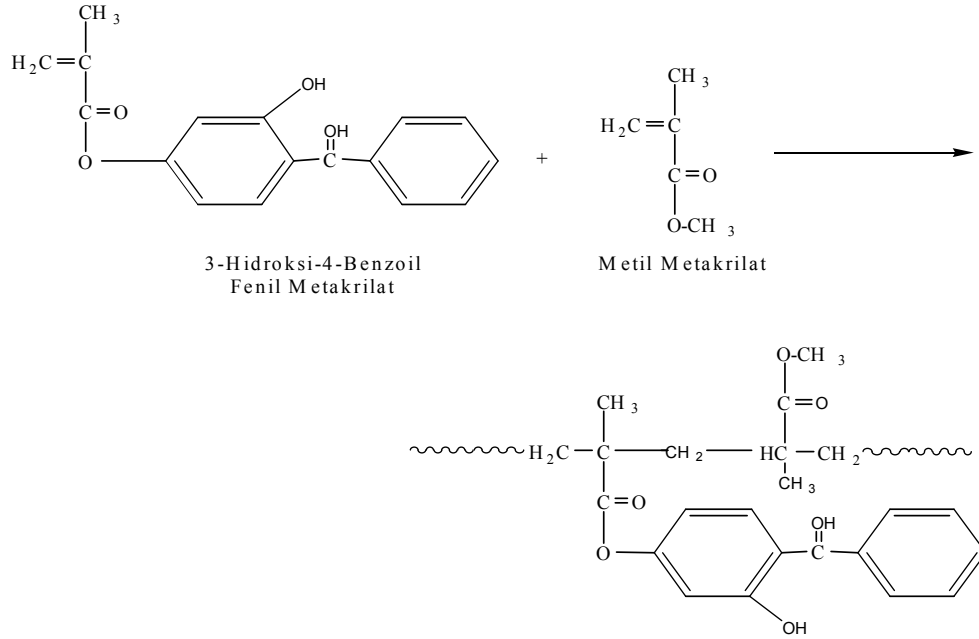


Şekil 4.18. 2-hidroksi etil metakrilatın stirenle kopolimerleşme reaksiyonu

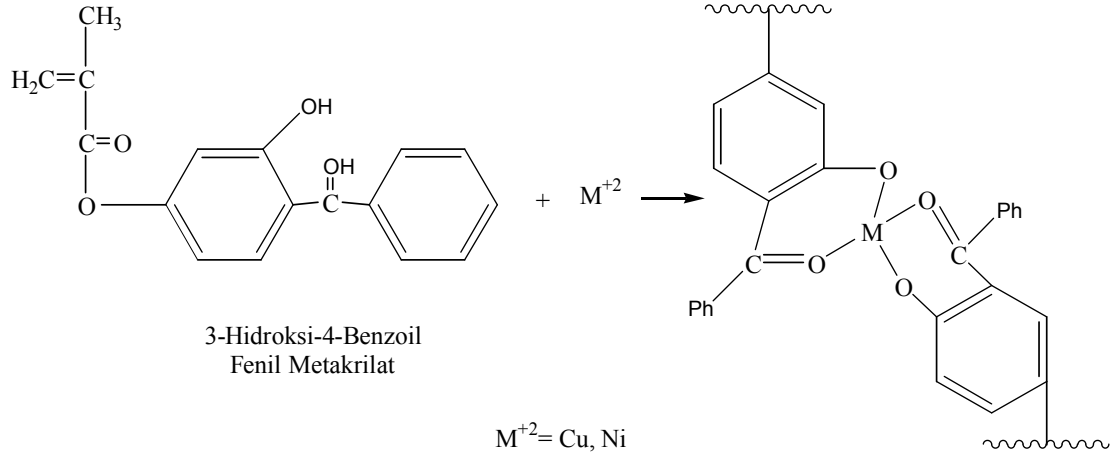
Reddy ve arkadaşları 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat monomerini sentezlemişlerdir. Bu amaçla 3-hidroksi-4-benzoilfenol ile metakriloyl klorürü trietil amin beraberinde etkileştirmişlerdir. Oluşan monomerin metil metakrilatla kopolimerinide elde etmişlerdir. Ayrıca bu monomer yan dalda kompleks oluşumuna imkan sağlayan elektron donör gruplar taşımaktadır. Bu nedenle bu monomerin Cu(II) ve Ni(II) kompleksleri de sentezlenmiştir (Reddy 1999).



Şekil 4.19. 3-Hidroksi-4-benzoilfenil metakrilat monomerinin sentezi



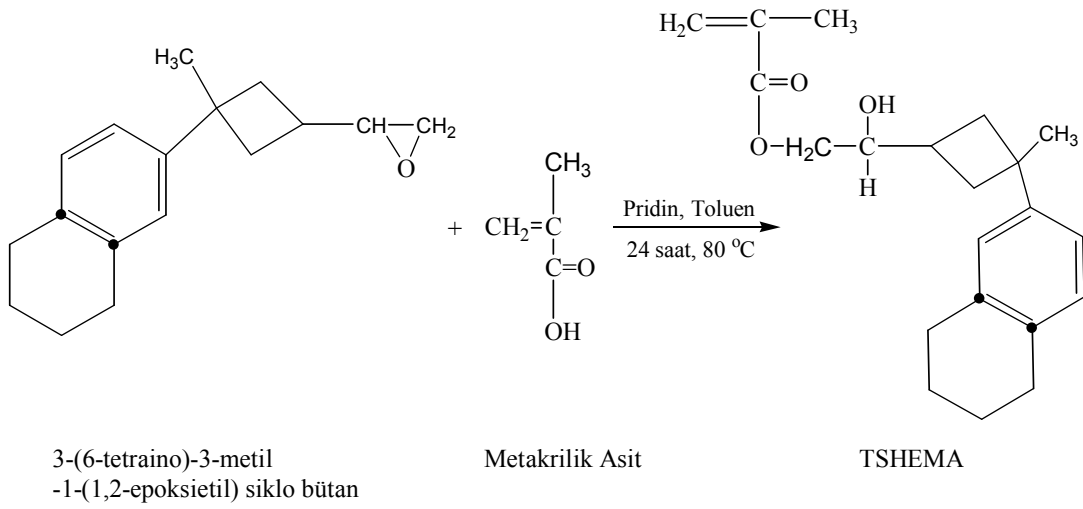
Şekil 4.20. 3-Hidroksi-4-benzoilfenil metakrilatın metil metakrilat ile kopolimerleşme reaksiyonu



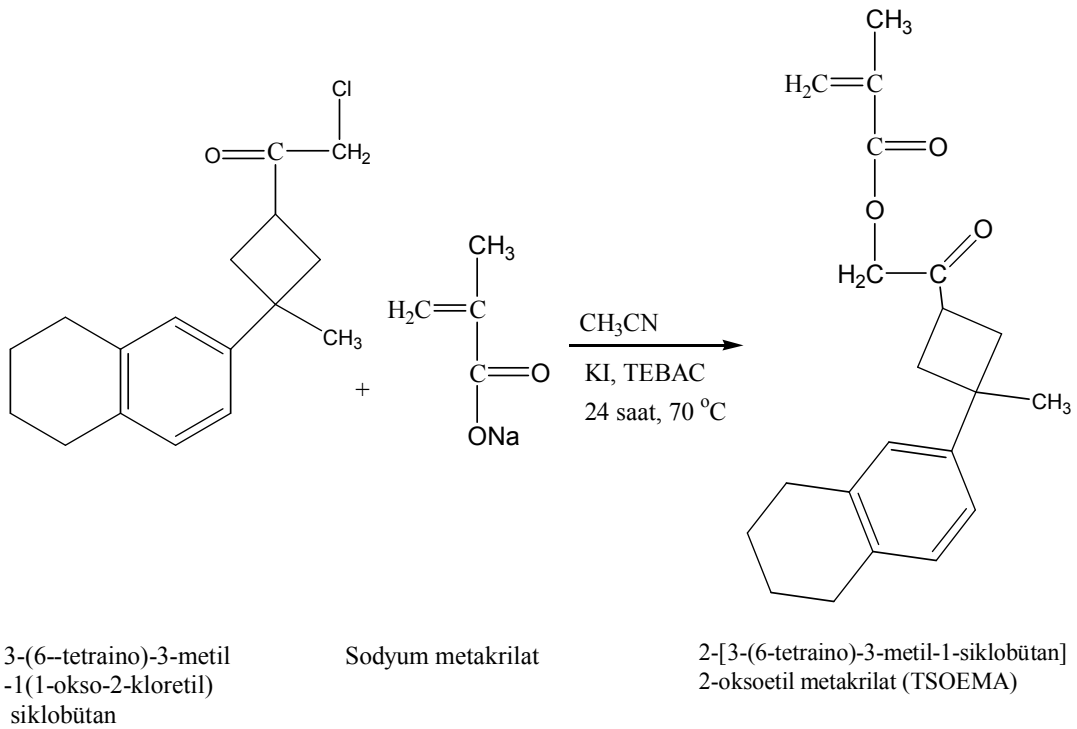
Şekil 4.21. 3-hidroksi-4-benzoilfenil metakrilatın bakır ve nikel metalleri ile reaksiyonu

Erol tarafından 2-(3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütil)-2-hidroksi etil metakrilat (TSHEMA), 2-(3-(6-tetralino)-3-metil-1-siklobütil)-2-okso etil metakrilat (TSOEMA) ve 2-(3-mesitil-3-metil-1-siklobütil)-2-oksoetil metakrilat (MSOEMA) monomerleri sentezlemiştir. TSOEMA ve MSOEMA' nın stiren (ST) ve akrilonitril (AN) ile kopolimerleri AIBN başlatıcısı kullanılarak 1,4-dioksan çözücüsünde 65 °C' de kopolimerlerini gerçekleştirmiştir (Erol 2002).

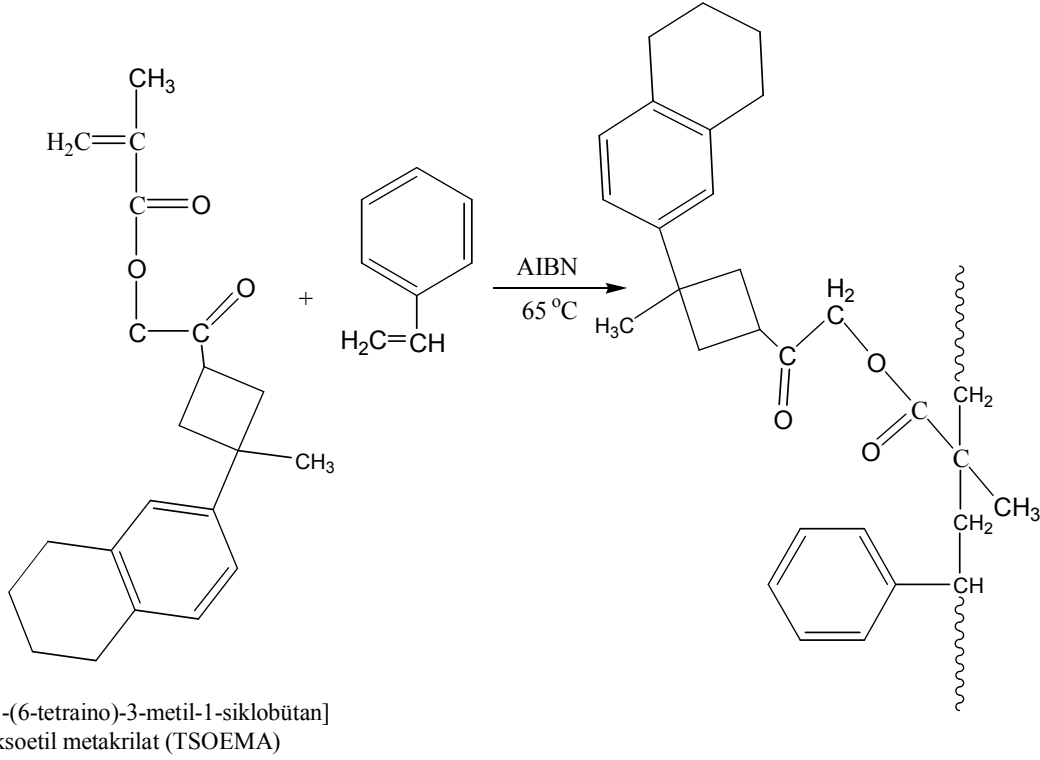
Poli(TSOEMA-co-ST) kopolimer sistemi için monomer reaktivite oranlarını hesaplamıştır. $r_{ST}=1.11$ ve $r_{TSOEMA}= 0.24$ değerini bulmuştur. TSOEMA ve TSHEMA homopolimerinin yumuşama sıcaklıkları (Tg) sırasıyla 86 °C, 110 °C olarak bulunmuştur.



Şekil 4.22 2-[3-(6-tetrahydro-3-metil-1-siklobütan]-2-hidroksi etil metakrilat(TSHEMA) monomerinin sentezi

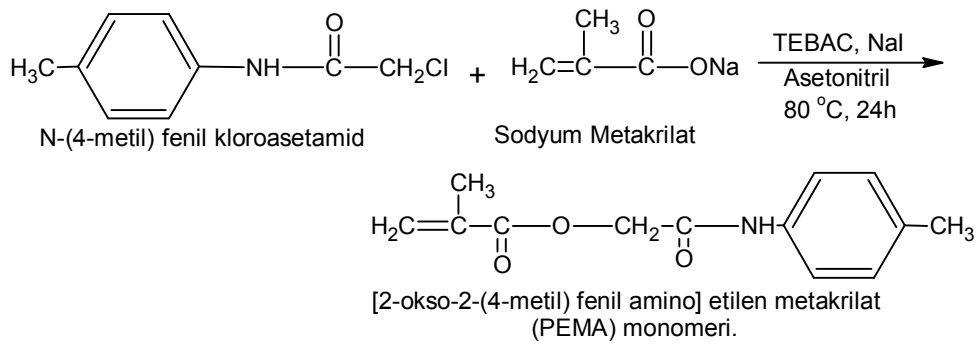


Şekil 4.23. 2-[3-(6-tetrahydro-3-metil-1-siklobütan]-2-okso etil metakrilat(TSOEMA) monomerinin sentezi

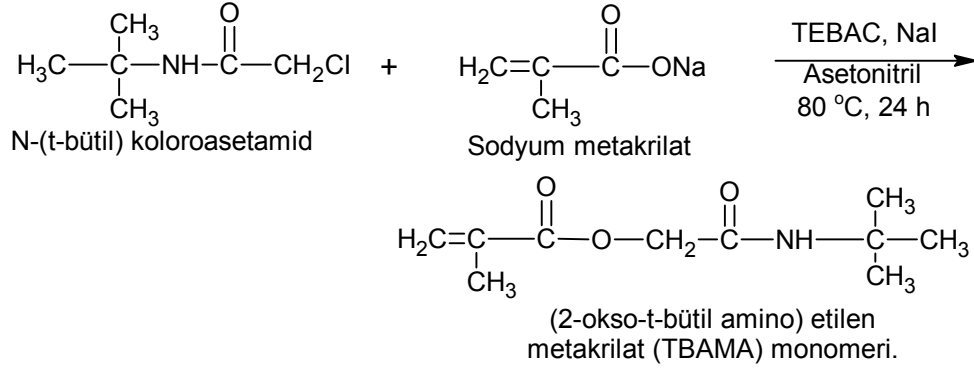


Şekil 4.24. 2-[3-(6-tetrahydro-3-metil-1-siklobütan)]-2-okso etil metakrilat(TSOEMA) monomerinin stiren ile kopolimerizasyonu

Yavuz tarafından, [2-okso-2-(4-metil) fenil amino] etilen metakrilat (PEMA) ve (2-okso-2-t-bütül amino) etilen metakrilat (TBAMA) monomerleri sentezlenmiştir (Yavuz 2005).



Şekil 4.25. [2-okso-2-(4 metil) fenil amino] etil metakrilat(PEMA) monomerinin sentezi



Şekil 4.26. [2-okso-2-t-bütül amino] etilen metakrilat(TBAMA) monomerinin sentezi

Bu tezde asıl amaç yan dalda benzofuran halkası ve oksim esteri taşıyan yeni metakrilat polimerlerinin sentezlenmesidir. Yapılan literatür çalışmasında yan grup olarak oksim esteri taşıyan metakrilat polimerleri tez olarak Erol ve Köroğlu tarafından hazırlanmıştır. Tezin sonuç bölümünde özellikle bu grupların polimerin yapısını oldukça değiştirdiği, özellikle önemli oranda biyolojik aktivite kattığı gözlenmiştir. Bu tür bir yapının polimerik bir molekülde olması UV ışığa altında parçalanarak çapraz bağlar oluşturabileceği anlamında gelmektedir. Yine yapılan literatür çalışmalarında yan dalda benzofuran gibi önemli bir grubu taşıyan metakrilat polimerlerine rastlanmamıştır. Bu grubu taşıyan birçok bileşiğin ilaç özelliği gösterdiği bilinmektedir. Bu tezin ana amacı oksim esteri ve benzofuran gibi iki önemli grubu taşıyan bir monomerin kopolimerizasyon davranışını incelemektir.

5. MATERYAL ve YÖNTEM

5.1. Materyal

5.1.1. Kullanılan araç ve gereçler

- Cam malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, değişik soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, huniler, erlenmayerler, beherler, bütretler, kılcal borular, geri soğutucular.
- Mağnetik ve mekanik karıştırıcılar, mağnetik balıklar.
- Soğutucu olarak su-buz banyosu, buz dolabı.
- Sıcaklık ölçümleri için -10 °C ile 200 °C arasını gösteren termometre.
- Isıtma için; su banyoları, ısıtıcı mantolar, termostat ve yağ banyosu.

5.1.2. Kullanılan kimyasallar

- **5-Brom-2-hidroksi benzaldehit:** (5-Bromo-1-benzofuran)(fenil)-O-metakril ketoksim (BPMKO) sentezinde kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **4-Hidroksi benzofenon:** 2-Okso-2-[4-(fenilkarbonil)fenoksi]etil metakrilat (BOEMA) monomerinin sentezinde kullanılan madde Merck firmasından temin edildi.
- **Hidroksilamin hidroklorür (NH₂OH.HCl):** Oksim bileşiklerinin sentezinde kullanılan madde Merck firmasından temin edildi.
- **Sodyum Hidroksit(NaOH):** Oksim bileşiklerinin sentezinde kullanılan madde Merck firmasından temin edildi.
- **1,4-dioksan:** Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Potasyum Karbonat (K₂CO₃):** Açıl bileşiklerinin sentezinde kullanılan madde Aldrich firmasından temin edildi.

- **Asetonitril (CH₃CN):** Monomerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Mağnezyum sülfat (MgSO₄):** BPMKO monomerinin saflaştırılmasında kurutucu olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edilmiştir.
- **Azobisizobütironitril (AIBN):** Homopolimerlerin ve kopolimerlerin hazırlanmasında başlatıcı olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Etil alkol:** Polimerlerin çöktürülmesinde ve cam malzemelerinin temizlenmesinde kullanıldı (yerli).
- **n-hekzan:** Polimerlerin çöktürülmesinde kullanıldı (yerli).
- **Diklormetan:** Polimerlerin saflaştırılmasında çözücü olarak kullanılan madde, Merck firmasından temin edildi.
- **Dietil eter:** BPMKO monomerinin saflaştırma işleminde çözücü olarak kullanılan madde, Fluka firmasından temin edilmiştir.
- **Azot Gazı:** Polimerizasyon işleminde ortamdaki havayı uzaklaştırmak için kullanıldı.

5.1.3. Kullanılan cihazlar

- **¹H-NMR ve ¹³C-NMR:** BRUKER GmbH DPX-400, 400 Mhz yüksek performanslı FT-NMR spektrometre AUBİBAM Anadolu Üni. Lab. (Eskişehir).
- **FT-IR:** Perkin Elmer spektrum BXI FT-IR spektrometre Kocatepe Üniversitesi (Afyonkarahisar).
- **Elemental Analiz:** CHNS-932 LECO TÜBİTAK Enstrümental Analiz Laboratuvarı (Ankara).
- **TGA-DSC:** SHİMADZU DTG-DSC 60H Afyon Kocatepe Üniversitesi (Afyonkarahisar).
- **UV:** SHIMADZU UV (600), Anadolu Üniversitesi (Eskişehir)

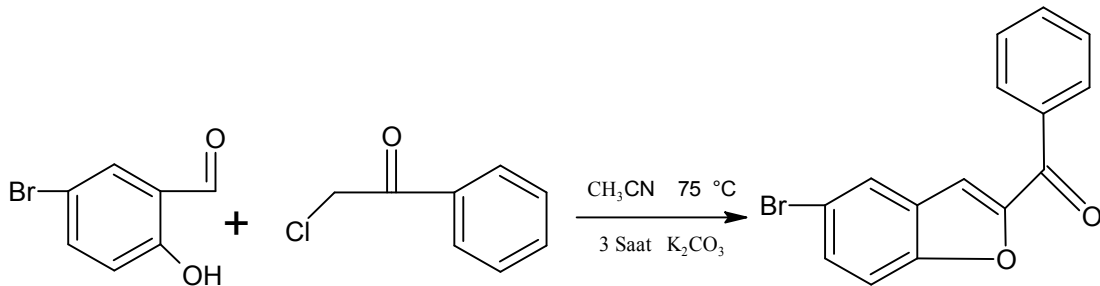
5.2. Yöntem

Karbonil bileşiklerinin açıl klorürüleri ile katılma-ayrılma tepkimeleri sonucunda halka kapanması sonucu furan keton oluşur (İkizler A, 1996). Monomerin sentezinin ilk basamağında bromlu benzaldehit bileşiği ile fenasil klorür tepkimeye sokularak bir furan keton bileşiği elde edilmiştir. Daha sonra bu bileşik hidroksilamin hidroklorür ile etkileştirilerek oksim bileşiğine dönüştürülmüştür. Oksimlerin asitlik özelliğinden yararlanılarak metakriloilklorür ile yerdeğiştirme tepkimesi sonucu yeni bir metakrilat esteri sentezlenmiştir. Elde edilen monomer, radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla polimerleştirilerek homopolimeri sentezlenmiştir. Ardından elde edilen monomerin 2-Okso-2-[4-(Fenilkarbonil)Fenoksi]Etil Metakrilat (BOEMA) monomeriyle değişik oranlarda kopolimerleri radikalik çözelti polimerizasyonu ile sentezlenmiştir.

5.3. Sentez

5.3.1 [(5-Bromo-1-Benzofuran-2-il)(Fenil)]Metanonun Sentezi

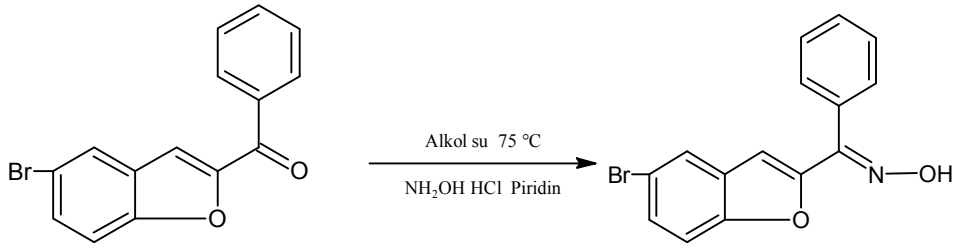
250 ml'lik bir reaksiyon balonuna (0.0497 mol, 10 gr) 2-hidroksi-5-brom benzaldehit, potasyum karbonat (0.0497 mol, 6.86 gr), ve 80 ml asetonitril çözücüsüne bırakıldı. Karışıma bağlı damlalığa asetonitrilde çözülmüş fenasilklorür (0.0497 mol, 7.69 gr) konuldu ve damla damla 30 dakikada ilave edilerek 75 °C' de geri soğutucu altında 3 saat süre ile reaksiyon gerçekleştirildi. Çöken tuz süzülerek ayrıldı ve çözücü evaporatörde 80 °C' de buharlaştırıldı. Ürün etüvde 45 °C' de 24 saat süre ile kurutuldu. Ürün suda çözünmez. Ürün kütlesi: 9.5 gr. verim: % 65



Şekil 5.1 [(5-Bromo-1-Benzofuran-2-il)(Fenil)]Metanon Sentezi

5.3.2. 1-[(5-Bromo-1-Benzofuran-2-il)]-N-Hidroksi-1-Fenilmetaminin Sentezi

250 ml' lik bir reaksiyon balonuna (0,031 mol, 9,5gr) (5-bromonaftalin-2-il) fenilmetanon, hidroksilamin hidroklorür (0.031 mol, 2,20 gr), 13 ml piridin, 15 ml su ve 50 ml etil alkol ilave edildi. Karışım 75 °C' de geri soğutucu altında 12 saat süre ile karıştırıldı. Daha sonra oksim bileşiği soğuk su içerisine döküldü. Karışımın üzerine bir miktar etil alkol eklenerek çökmesi sağlandı. Ürün suda çözünmez. Ürün kütlesi: 8,55 gr. olup verim: % 85. dir

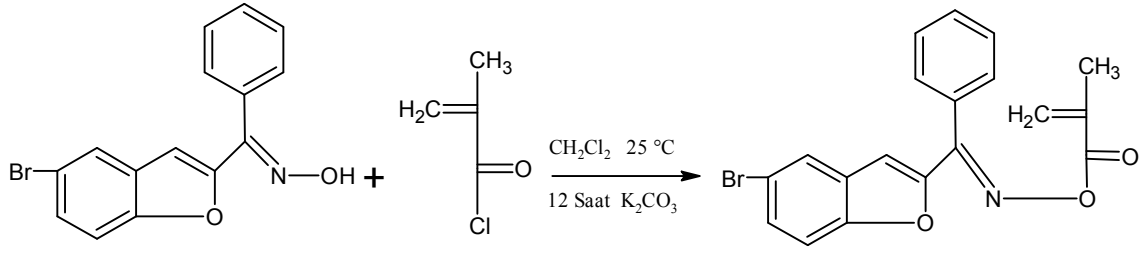


Şekil 5.2 . 1-[(5-Bromo-1-Benzofuran-2-il)]-N-Hidroksi-1-Fenilmetamin'in Sentezi

5.3.3 (5-Bromo-1-Benzofuran-2-il)(Fenil)-O-Metakrilketoksim (BPMKO)

Monomerinin sentezi

250 ml' lik bir reaksiyon balonuna (0.0269 mol, 8.55 gr. [(5-bromo-1-benzofuran-2-il)]-N-hidroksi-1-fenilmetamin, potasyum karbonat (0.0269 mol, 3.72 gr) ve 100 ml diklor metan çözücüsü bırakıldı. Reaksiyon ekzotermik olduğu için reaksiyon 0 °C' deki buz-su banyosunda yapıldı ve 0 °C' de damla damla metakriloklorür (0.029 mol, 2.87 ml) 15 dakikada ilave edildi. Metakriloklorür ilavesi bittikten sonra buz-su banyosu kaldırıldı ve reaksiyon 12 saat oda koşullarında (25°C) devam etti. Çöken tuz süzme ile ayrıldı ve çözücü evaporatörde 35 °C' de uzaklaştırıldı. Ürün etüvde 45 °C sıcaklıkta 24 saat süre ile kurutuldu. Suda çözünmeyen ürün kütlesi: 6.85 gr. olup verim: % 66' dir



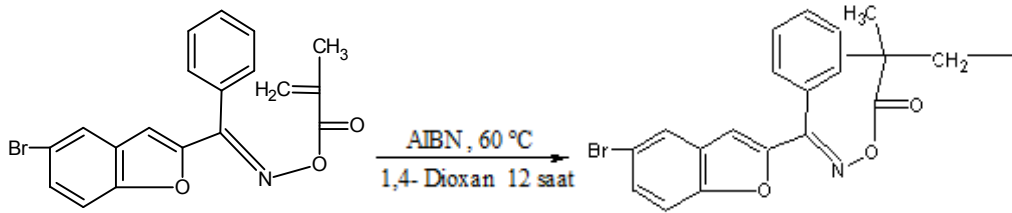
Şekil 5.3 BPMKO Eldesi

5.3.4 2-Okso-2-[4-(Fenilkarbonil)Fenoksi]Etil Metakrilat(BOEMA) Monomerinin Sentezi

BOEMA monomeri literatürde belirtildiği gibi sentezlenmiş ve kullanılmıştır. (Erol, Uygun, 2009).

5.3.5. Poli(BPMKO)'nın Sentezi

Bir polimerizasyon tüpüne (1 gr, 0,0025 mol) (BPMKO) monomeri, 3 ml 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı olarak, kullanılan monomerin % 0,2' si oranında 0,005 gr azobisisobütironitril (AIBN) başlatıcısı kullanıldı. Polimerizasyon tüpündeki oksijeni ve diğer gazları uzaklaştırmak için çözeltiye 15 dk süre ile azot gazı gönderildi. Daha önceden hazırlanan 60 ± 1 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda 12 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi. Reaksiyon sonunda çözeltini vizkositesinde artış görüldü. Oluşan ürün etil alkolde çöktürüldü ve süzme işlemi ile etil alkolden ayrıldı. Ürün diklor metanda çözülerek tekrar etil alkolde çöktürülerek saflaşması sağlandı. Ürün 24 saat süre ile 45 °C sıcaklıkta vakumlu etüvde kurutuldu. Ürün kütlesi:0,80 gr. olup verim: % 80' dir.

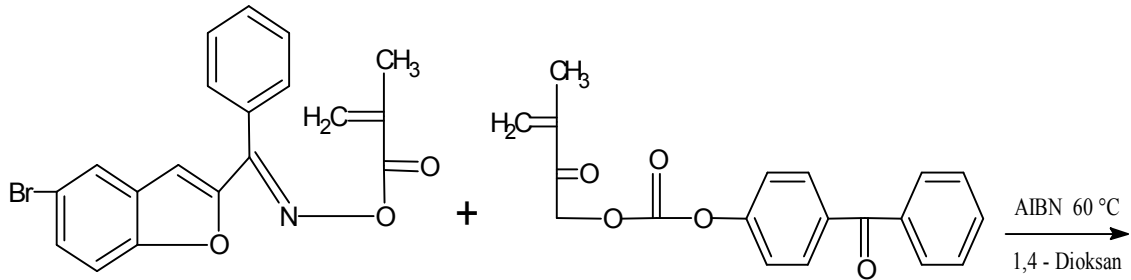


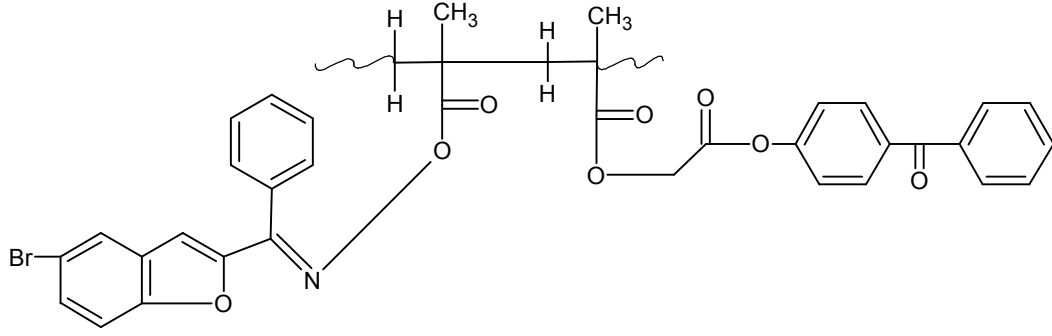
Şekil 5.4. Poli(BPMKO)

5.3.6. Poli(BPMKO-co-BOEMA)'ların sentezi

BPMKO ve BOEMA monomerlerinden farklı miktarlarda alınarak değişik kopolimerler hazırlandı. Alınan monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları Çizelge 5.1.' de verilmiştir.

Çizelge 5.1.' de verilen miktarlar kullanılarak 6 değişik kopolimer hazırlandı. BPMKO ve BOEMA monomerleri polimerizasyon tüplerine konuldu ve daha sonra toplam monomer miktarının molce % 2' si kadar AIBN başlatıcısı ve ortamdaki monomer miktarının 3 katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon tüplerinden 10 dk süre ile azot gazı geçirilip ağızları kapatıldı ve 60 ± 1 °C' de sıcaklığa ayarlı yağ banyosunda polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. BPMKO miktarı arttıkça reaksiyon süresi uzatıldı. Polimerizasyon tamamlandıktan sonra kopolimerlerin hepsi etil alkolde çöktürüldü. Çöken ürün süzülüp açık havada kurutulduktan sonra diklormetanda çözülüp tekrar etil alkolde çöktürüldü. Aynı işlem her bir kopolimer için 3 kez tekrarlandı. Elde edilen kopolimerler önce açık havada kurutulduktan sonra vakumlu etüvde 45 °C' de sabit tartıma gelene kadar kurutuldu.





Şekil 5.5. Poli(BPMKO-co-BOEMA) kopolimerinin Sentezi

Çizelge 5.1. Sentezlenen poli(BPMKO -co- BOEMA) kopolimerlerinin başlangıç monomer, başlatıcı, ve çözücü bileşimleri

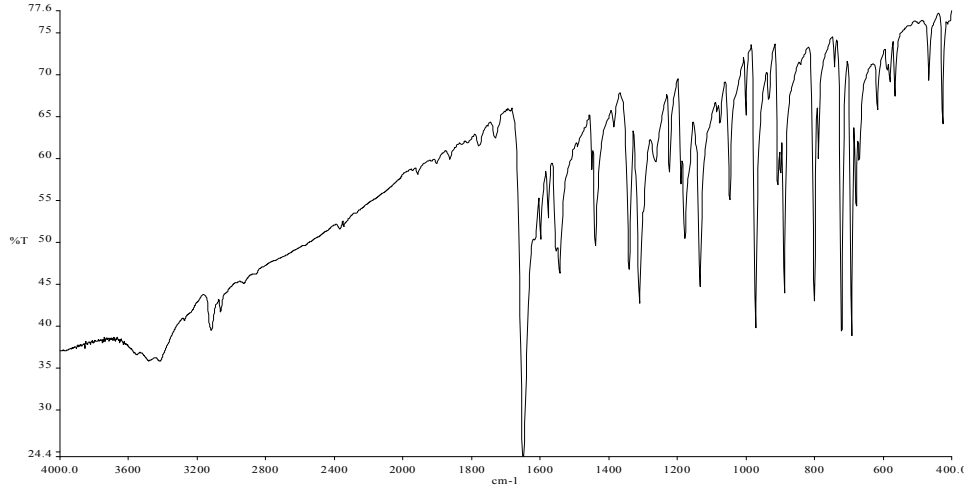
Örnek	BPMKO(%) (mol)	BOEMA (%) (mol)	BPMKO (gr)	BOEMA (gr)	AIBN (mg)	1,4-dioksan (ml)
1	10	90	0,08	0,60	0,013	2,04
2	25	75	0,20	0,50	0,014	2,19
3	40	60	0,33	0,40	0,014	1,83
4	50	50	0,37	0,30	0,012	2,01
5	70	30	0,57	0,20	0,014	2,31
6	85	15	0,70	0,10	0,018	2,40

6. BULGULAR

6.1. Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

6.1.1. [(5-Bromo-1-Benzofuran-2-il)(Fenil)]metanon bileşiğinin karakterizasyonu

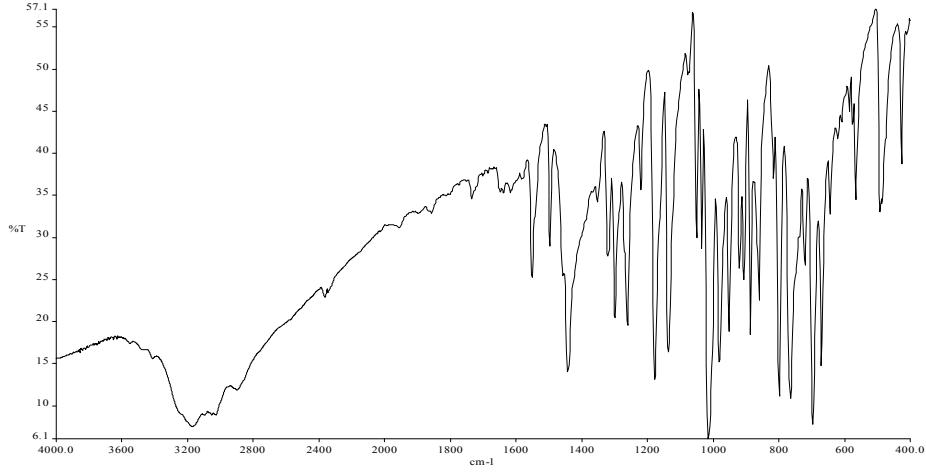
Bu bileşiğin IR spektrumu KBr disk ile alınmış ve IR spektrumu Şekil 6.1.'de verilmiştir. Bileşiğin oluştuğuna dair en önemli pik 1700 cm^{-1} de çıkan keton (C=O) pikidir. Ayrıca 3100 cm^{-1} ve 1600 cm^{-1} de çıkan pikler aromatik grupları karakterize etmektedir. 1250 cm^{-1} deki pik ise halkalı eter (C-O-C) gruplarını göstermektedir.



Şekil 6.1. [(7-Bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)]metanon bileşiğinin KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu

6.1.2. 1-[(5-bromo-1-Benzofuran-2-il)]-N-Hidroksi-1-Fenilmetamin

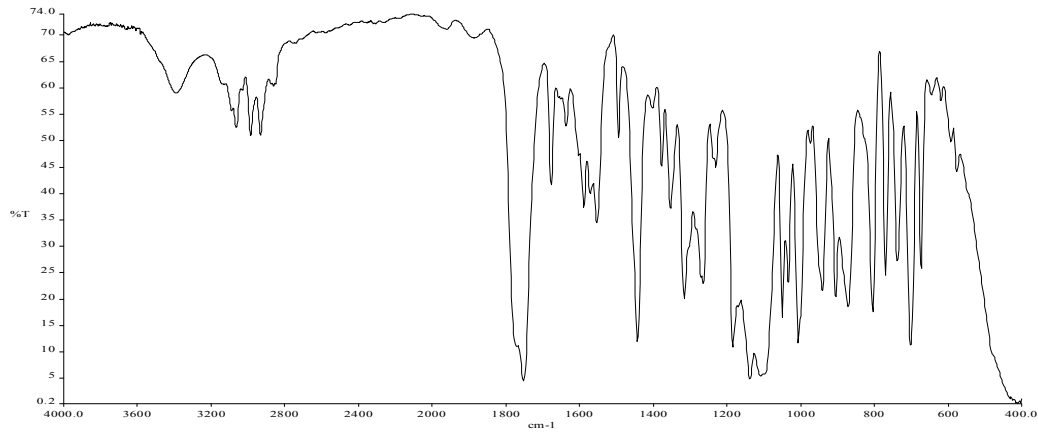
Bileşiğe ait IR spektrumu Şekil 6.2 de görülmektedir. Spektrumdaki en önemli pik 3500 cm^{-1} de OH gerilme titreşim bandlarıdır. Ayrıca 1600 cm^{-1} civarında çıkan C=N gerilme titreşimleri bu bileşiği karakterize etmektedir.



Şekil 6.2. 1-[(5-Bromo-1-benzofuran-2-il)]-N-hidroksi-1-fenilmetamin bileşiğinin KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu

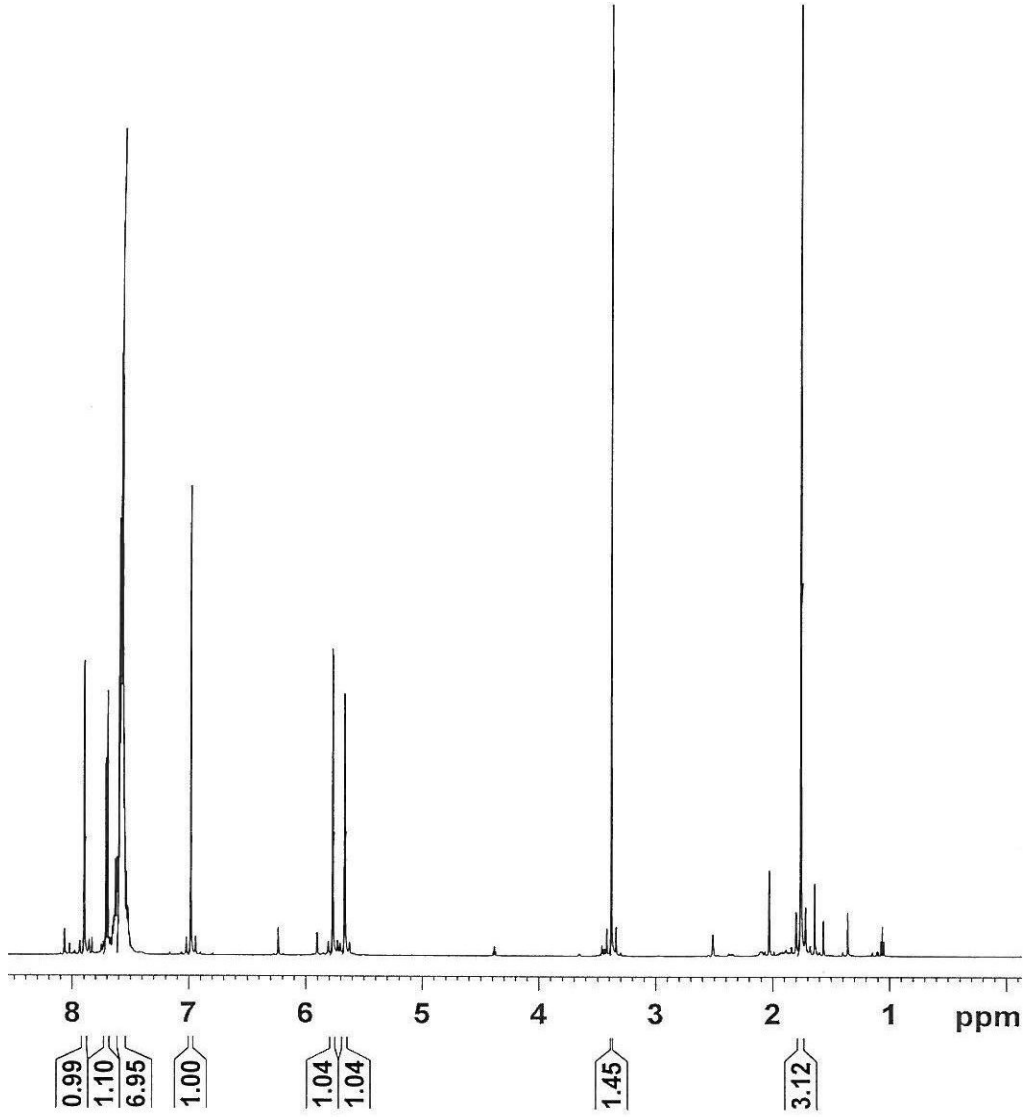
6.1.3. (5-Bromo-1-Benzofuran-2-il)(Fenil)-O-Metakrilketoksim Monomerinin (BPMKO) Karakterizasyonu

Monomerinin IR spektrumu Şekil 6.3 görülmekte olup 1774 cm^{-1} civarındaki pik metakrilattan gelen oksim ester karboniline ait olan piktir. Yine monomerin oluştuğuna dair en önemli piklerden birisi de 1630 cm^{-1} ' de çıkan alifatik ($\text{CH}_2=\text{C}$) çift bağına ait olan piktir.



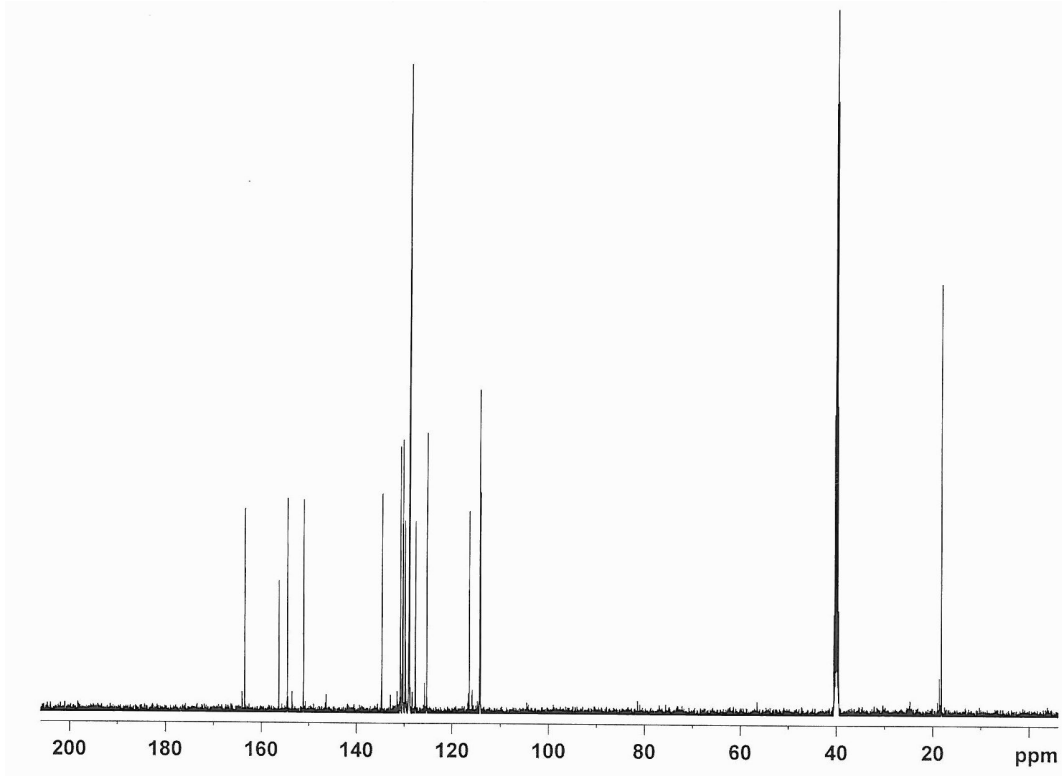
Şekil 6.3. (5-Bromo-1-benzofuran-2-il)(Fenil)-O-metakrilketoksim monomerinin (BPMKO) KBr disk ile hazırlanmış IR spektrumu

BPMKO monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, DMSO-d_6 çözücüsünde alınmış olup Şekil 6.4.'de verilmiştir. BPMKO monomerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi; 6.4-7.8 ppm (aromatik halka protonları), 5.6 ppm (1H, $\text{CH}_2=$), 5.8 ppm (1H, $\text{CH}_2=$), 1.9 ppm(3H, CH_3). $^1\text{H NMR}$ daki özellikle 5.6 ve 5.8 ppm deki sinyaller monomerini oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 6.4. (5-Bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)-O-metakrilketoksim (BPMKO) monomerinin DMSO-d_6 çözücüsündeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

BPMKO monomerinin ^{13}C -NMR spektrumu DMSO-d₆ çözücüsünde alınmış olup Şekil 6.5.' de verilmiştir. ^{13}C -NMR spektrumunda görülen piklerin kimyasal kayma değerleri ve değerlendirilmesi; 167 ppm (C=O, ester), 133 ppm (=C), 124.1 ppm (CH₂=), 127-138 ppm (aromatik karbonlar), 13 ppm(CH₃).

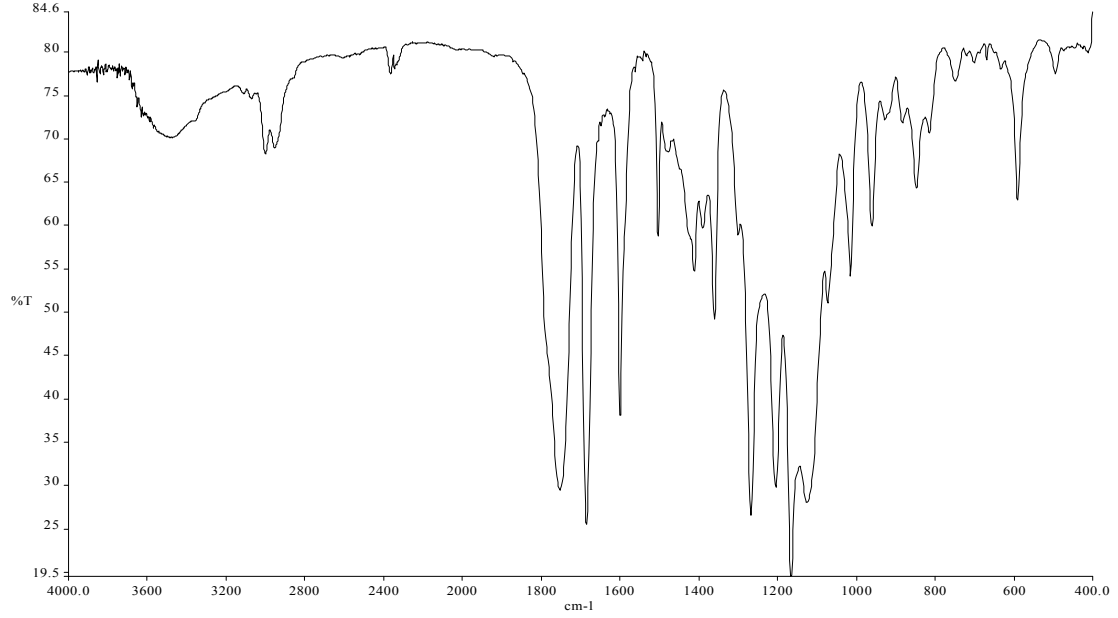


Şekil 6.5. (5-Bromo-1-benzofuran-2-il)(fenil)-O-metakrilketoksim (BPMKO) monomerinin DMSO-d₆ çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu

6.1.4. Poli(BPMKO)'nun karakterizasyonu

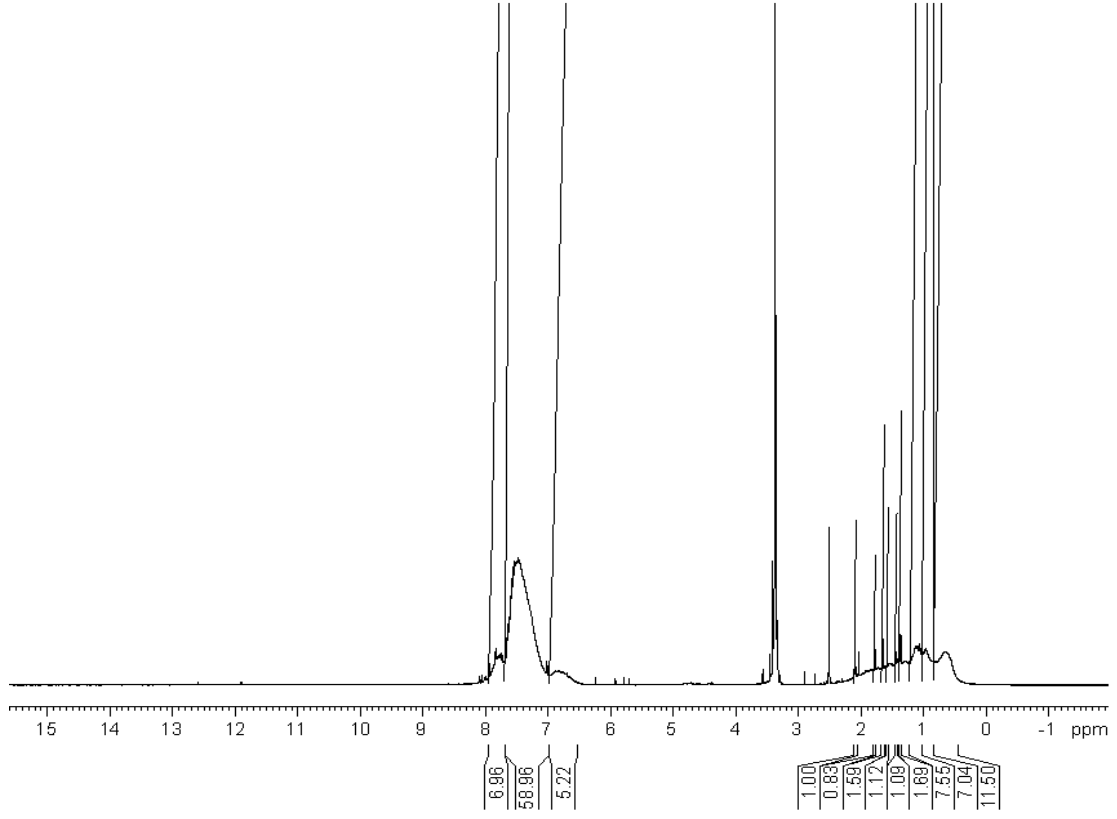
Bu bileşiğin IR spektrumu KBr disk ile alınmış olup IR sepkrumu şekil 6.6.' da verilmiştir. BPMKO homopolimerinin IR spektrumunda görülen başlıca pikler ve değerlendirilmesi; 1781 cm⁻¹ (C=O, oksim ester karbonili gerilme titreşimi), 1620 cm⁻¹ (aromatik C=C gerilme titreşimi), 1565 cm⁻¹ (C=N gerilme titreşimi).

BPMKO monomeri 1,4-dioksan çözücüsünde, 60 ± 1 °C sıcaklıkta, AIBN başlatıcısı ile yaklaşık 24 saat süre ile polimerleştirilmiştir. ^1H NMR spektrumlarında çift bağlara ait sinyaller kaybolmuştur.



Şekil 6.6. Poli(BPMKO) homopolimerinin KBr diskleri ile hazırlanmış IR spektrumu

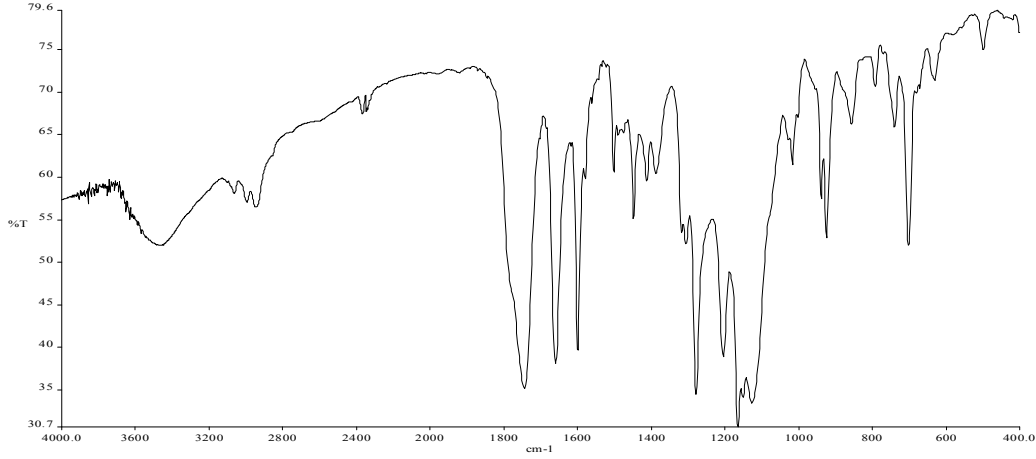
Homopolimere ait ^1H -NMR spektrumu Şekil 6.7' de verilmiştir. Spektrumdaki en önemli pik 7-8 ppm' de görülen aromatik protonlara ait piktir. Ayrıca 3.5 ppm' de görülen OCH_3 pikleri polimeri karakterize etmektedir. Yine 0.9-2.0 ppm' de gözlenen pikler ana zincirde bulunan CH_2 ve CH_3 hidrojenlerin aittir.



Şekil6.7. Poli(BPMKO)' nun DMSO-d₆ çözücüsündeki ¹H-NMR spektrumu

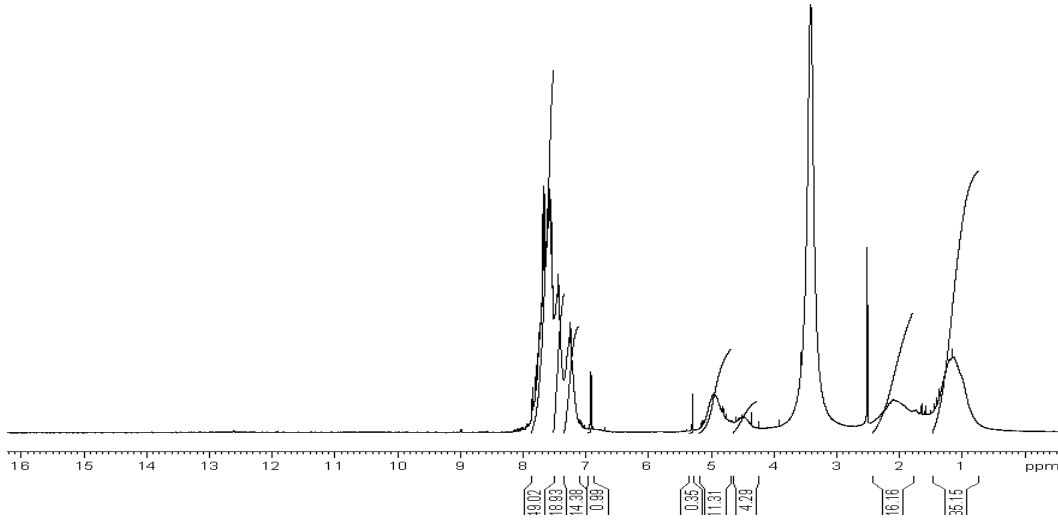
6.1.5. Poli(BPMKO-co- BOEMA)'ların karakterizasyonu

Poli(BPMKO-co-BOEMA) kopolimerinin IR spektrumu Şekil 6.8.' de verilmiştir. IR spektrumunda BPMKO birimlerinden kaynaklanan 1785 cm⁻¹(oksim ester karbonil gerilim titreşimi), ve BOEMA birimlerine ait 1740 ve 1780 cm⁻¹ de ester karbonil pikleri, 1567 cm⁻¹ de (-C=N gerilme titreşimi), 3100-3300 ve 1608 cm⁻¹ 'de BPMKO ve BOEMA birimlerine ait aromatik halkalardaki C-H ve C=C bandlarına ait pikler gözlenmiştir.



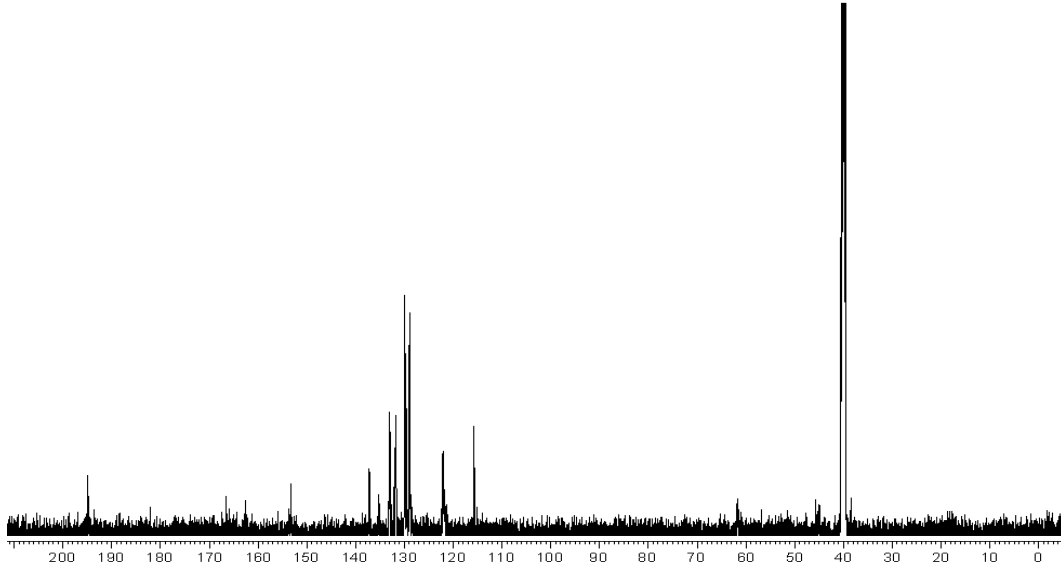
Şekil 6.8. Poli(BPMKO-co- BOEMA) (% 10 BPMKO-co-%90 BOEMA) kopolimerinin KBr diskleri ile hazırlanmış IR spektrumu

Poli(BPMKO-co-BOEMA) kopolimerinin $^1\text{H-NMR}$ spektrumu, DMSO-d_6 çözücüsünde alındı ve Şekil 6.9.' da verilmiştir. Kopolimere ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumunda görülen başlıca pikler, bu piklerin kimyasal kayma değerleri ve değerlendirilmesi; 7.0-7.9 ppm (aromatik protonları), 4.6 ppm ($-\text{OCH}_2$ protonları), 0.6-2.2 ppm (diğer alifatik protonları).



Şekil 6.9. Poli(BPMKO -BOEMA) (% 10 BPMKO-co-% 90 BOEMA) kopolimerinin DMSO-d_6 çözücüsündeki $^1\text{H-NMR}$ spektrumu

Poli(BPMKO-co-BOEMA) kopolimerinin ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 6.10.' da verilmiştir. Görülen piklerin Kimyasal kayma değerleri 63 ppm ($-\text{OCH}_2$), 124-135 ppm (aromatik halka karbonları), 195-165 ppm (oksim ve metakrilik ester karbonları, $\text{C}=\text{O}$)



Şekil 6.10. Poli(BPMKO-co- BOEMA) (% 10 BPMKO-co-% 90 BOEMA) kopolimerinin DMSO- d_6 çözücüsündeki ^{13}C -NMR spektrumu

6.2. Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri

6.2.1. Poli(BPMKO), Poli(BPMKO-co- BOEMA) ve Poli(BOEMA)

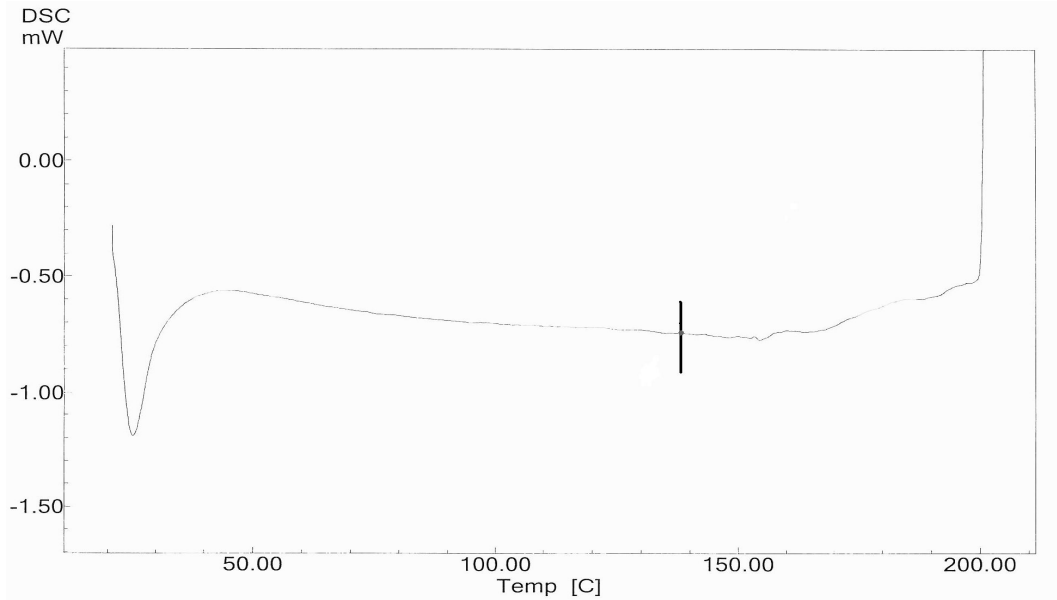
Polimerlerinin Camsı Geçiş Sıcaklıkları

Poli(BOEMA), poli(BPMKO) homopolimerleri ve poli(BPMKO-co-BOEMA) kopolimerlerinin yumuşama sıcaklıkları diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) ile belirlendi. Bu eğriler Şekil 6.11., 6.12., 6.13., 6.14., 6.15.' de verilmiştir. Bu eğrilerden bulunan camsı geçiş sıcaklık değerleri Çizelge 6.1.' de verilmiştir.

Çizelge 6.1. Sentezlenen homopolimer ve kopolimerlerin camsı geçiş sıcaklıkları

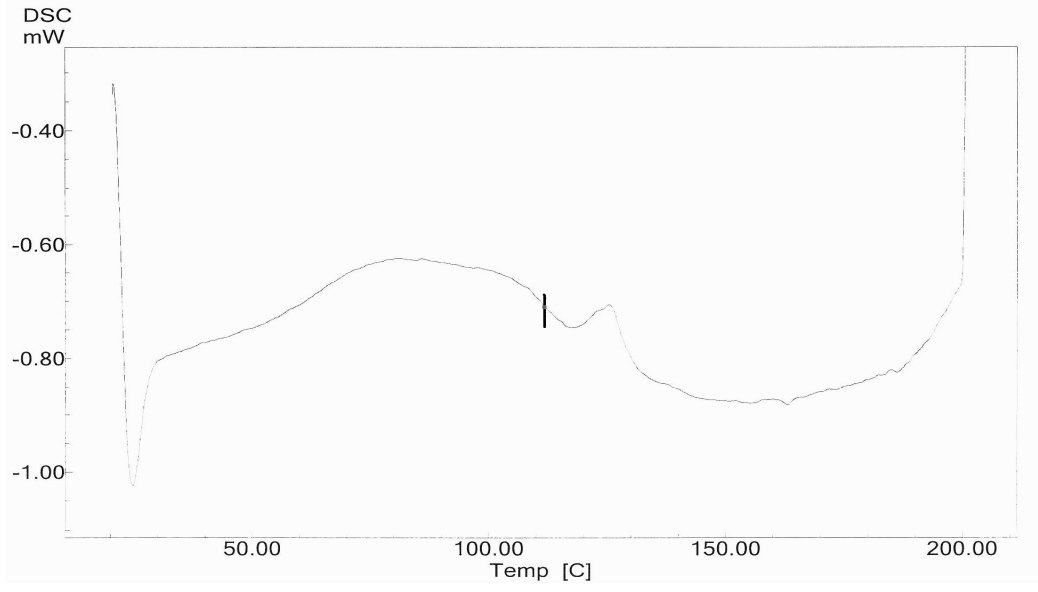
Polimerler		Tg(°C)
Poli(BPMKO) Homopolimer		136.0
Poli(BOEMA) Homopolimer		95.0
% 69 BPMKO	% 31 BOEMA	130.0
% 60 BPMKO	% 40 BOEMA	127.6
% 39 BPMKO	% 61 BOEMA	124.0
% 29 BPMKO	% 71 BOEMA	120.0
% 15 BPMKO	% 85 BOEMA	112.0
% 6 BPMKO	% 94 BOEMA	98.0

Tg değerleri poli(BPMKO) homopolimeri için 136°C, poli(BOEMA) homopolimeri için 95 °C olarak bulunmuştur. Çizelge 6.1.' de de görüleceği üzere kopolimer bileşiminde BOEMA miktarındaki artış ile birlikte Tg değerlerinde azalma kendini göstermektedir.

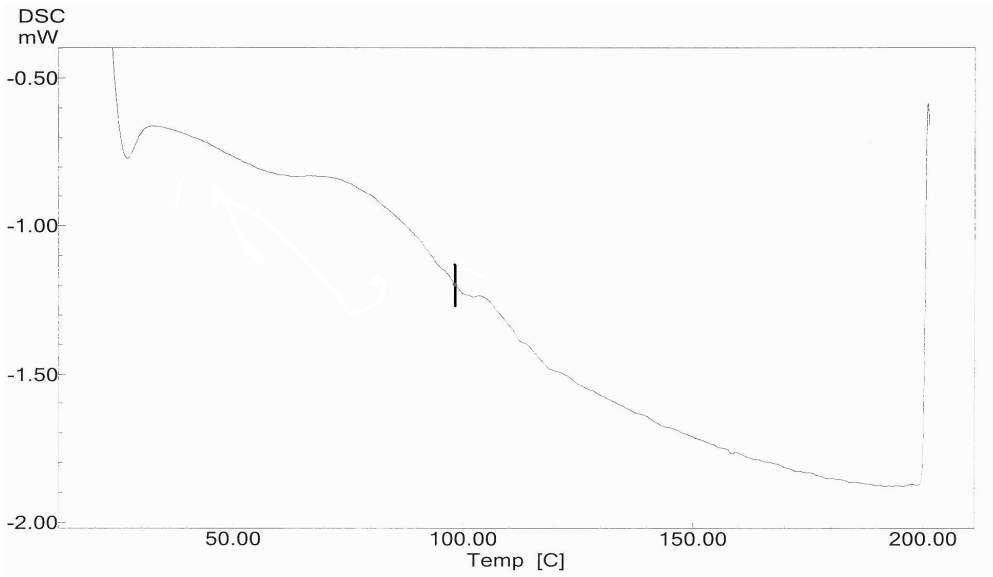


Şekil 6.11. Poli(BPMKO) homopolimerine ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC)

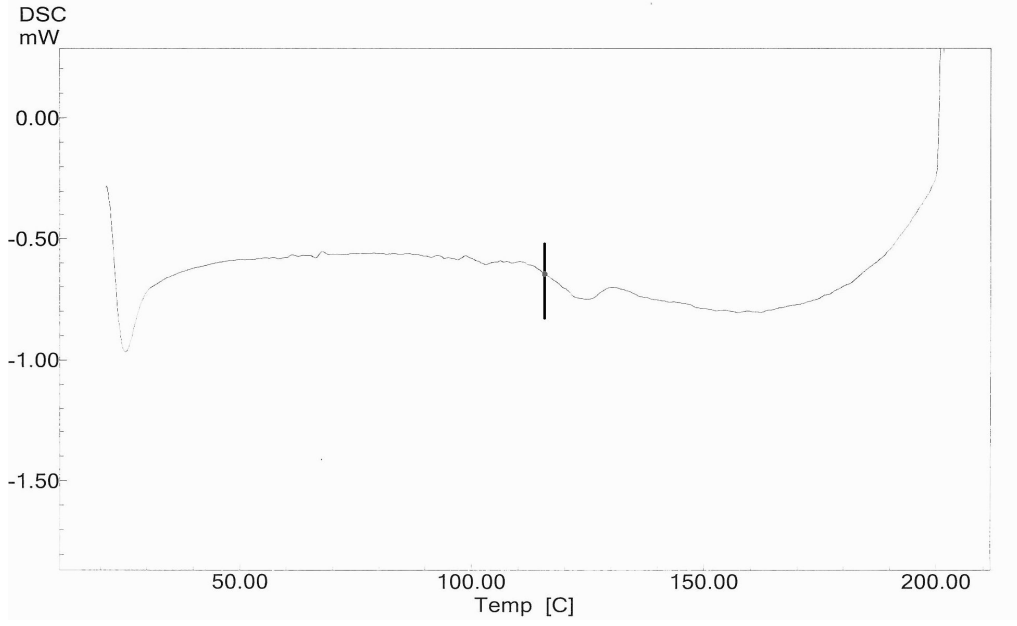
eğrisi



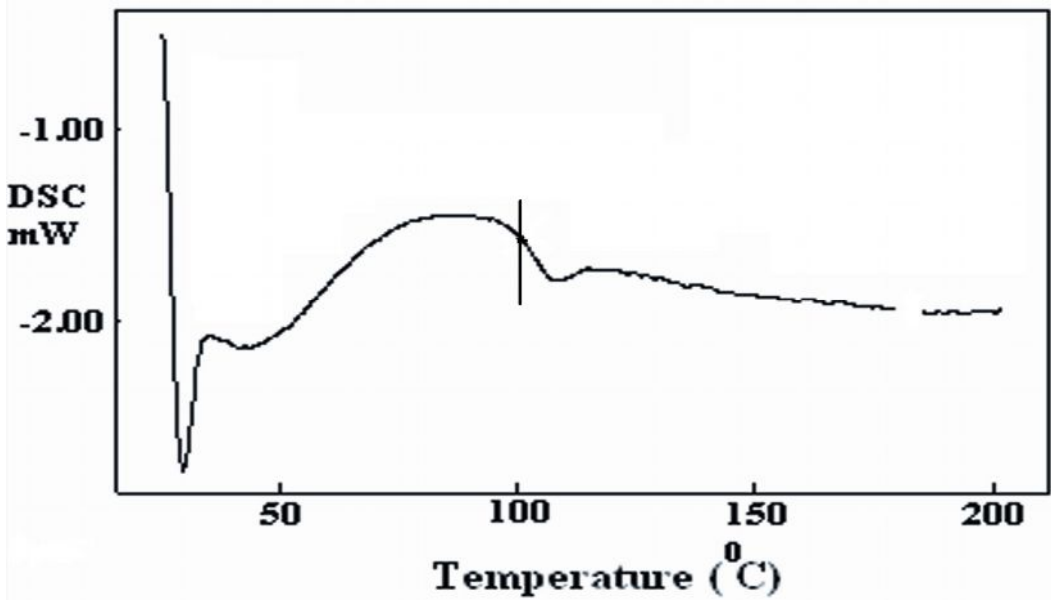
Şekil 6.12. Poli(BPMKO-co-BOEMA) (% 6 BPMKO - % 94 BOEMA) kopolimerine ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrisi



Şekil 6.13. Poli(BPMKO-co-BOEMA) (% 15 BPMKO - % 85 BOEMA) kopolimerine ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrisi



Şekil 6.14. Poli(BPMKO-co-BOEMA) (% 39 BPMKO - % 61 BOEMA) kopolimerine ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrisi



Şekil 6.15. Poli(BOEMA) homopolimerine ait diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) eğrisi

Homopolimerlerin yumuşama sıcaklık değerleri bilinen metakrilatlardan uyumludur. Poli(BPMKO)' nun Tg değeri poli(BOEMA) ya göre yüksektir. Bunun nedeni hacimli benzofuran halkasıdır. Bu halka hacimli olmasından dolayı serbest hacmi düşürmekte bunun sonucu olarakta Tg yükselmektedir. Kopolimerlerin Tg değerleri ise BPMKO birimlerinin kopolimer içerisindeki artışıyla birlikte artmaktadır. BPMKO birimleri kopolimer yapısına girmekle moleküller arasındaki serbest hacim azalmakta ve buna Tg değerlerini artırmaktadır. Tüm kopolimerlerin Tg değerleri kendilerini oluşturan homopolimerin Tg değerleri arasındadır.

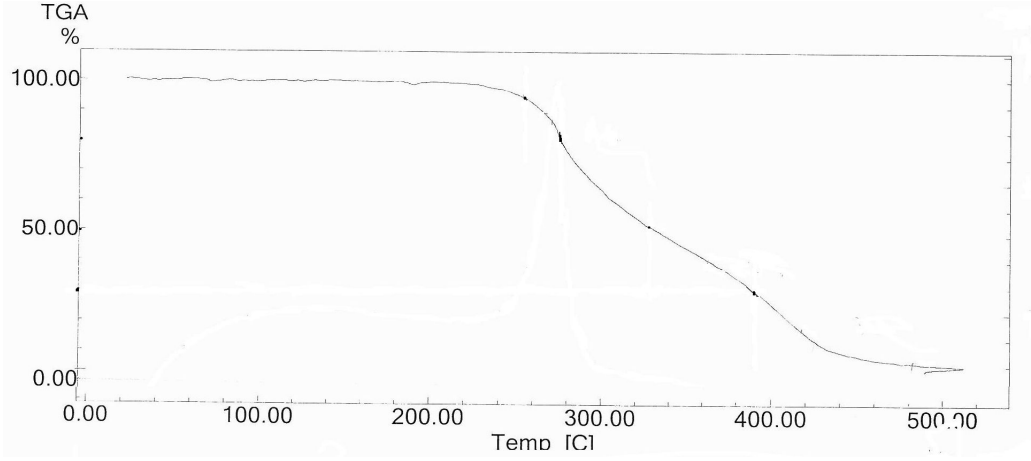
6.2.2. Poli(BPMKO), Poli(BPMKO-co-BOEMA) ve Poli(BOEMA) Polimerlerinin Termogramları

Poli(BPMKO), Poli(BPMKO-co-BOEMA) ve Poli(BOEMA) polimerlerinin termogravimetrik analizleri (TGA) yapıldı. Homopolimerlerin ve kopolimerlerin Şekil 6.16., 6.17. ve 6.18' de verilen TGA eğrilerinden hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları ve belirli sıcaklıklardaki kütle kayıpları Çizelge 6.2.' de verilmiştir.

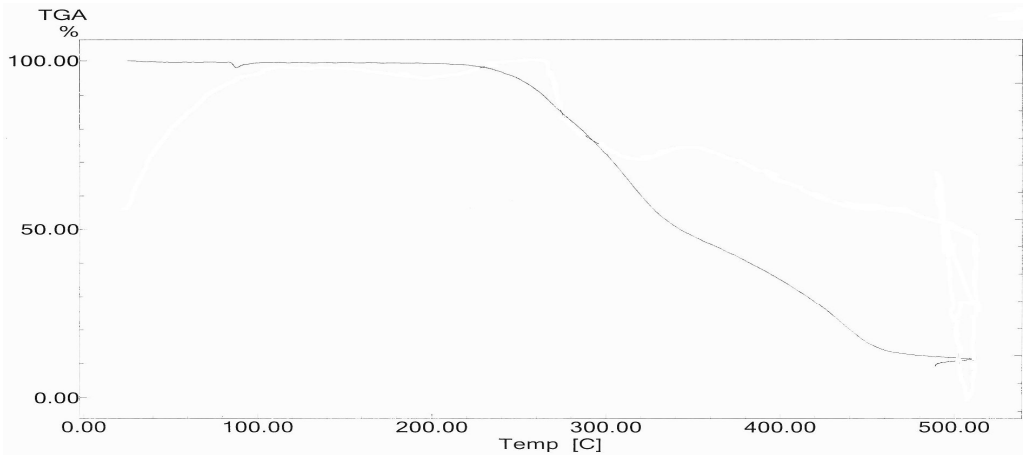
Çizelge 6.2. Poli(BPMKO-co-BOEMA) kopolimerlerinin başlangıç bozunma sıcaklıkları (BBS) ve termal davranışları

Polimerler	Farklı Sıcaklıklarda (°C) Kütle Kayıpları (%)				450 °C'deki Artık Kütle Mik.(%)
	BBS (°C)	20	50	70	
Poli(BPMKO)	256	278	345	420	5
Poli(BOEMA)	220	310	335	397	14
Poli(BPMKO-co-BOEMA)					
6 / 94	228	294	338	398	6
29 / 71	234	285	340	410	8
69 / 31	247	281	343	415	12

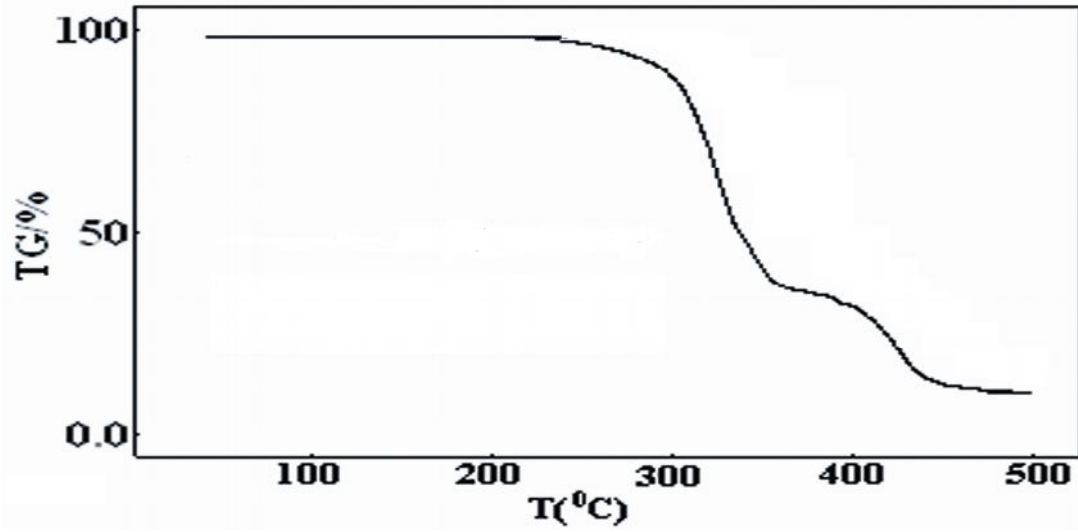
Poli(BPMKO) homopolimerinin termal bozunma sıcaklığı 256 °C olarak tespit edilmiştir. BOEMA homopolimerinin başlangıç bozunma sıcaklığı ise 220°C' dir. Çizelge 6.2.'de de görüleceği üzere kopolimer bileşiminde BPMKO miktarı azalma gösterdikçe kopolimerin başlangıç termal bozunma sıcaklığı azalma eğilimi göstermektedir.



Şekil 6.16. Poli(BPMKO) homopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi



Şekil 6.17. Poli(BPMKO-co-BOEMA) (% 29 BPMKO - % 71 BOEMA) kopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi



Şekil 6.18. Poli(BOEMA) homopolimerine ait termogravimetrik analiz (TGA) eğrisi

6.3. Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

6.3.1. Kopolimerlerin Bileşiminin Belirlenmesi ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması

Hazırlanan kopolimer örneklerinin elementel analizleri Tübitak laboratuvarlarında (ANKARA) yapıldı. Poli(BPMKO-co-BOEMA) kopolimerlerinin elementel analiz sonuçları Çizelge 6.3' de verilmiştir.

Çizelge 6.3. Poli(BPMKO-co-BOEMA) kopolimerlerindeki N elementel analiz sonuçları

Örnek no.	BPMKO (M ₁)	BOEMA (M ₂)	%N
1	0,10	0,90	0,29
2	0,75	0,25	0,75
3	0,60	0,40	1,35
4	0,50	0,50	1,76
5	0,30	0,70	2,49
6	0,15	0,85	2,81

Elementel analiz sonuçlarındaki azot yüzdelerinden faydalanarak kopolimer bileşimindeki BPMKO ve BOEMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Azot sadece BPMKO monomerinin yapısında bulunduğundan kopolimerdeki azot miktarı ölçülerek BPMKO monomerinin kopolimerdeki miktarı bulunabilir. Bu değerler Çizelge 6.3' deki birinci kopolimer örneği için aşağıda görüldüğü gibi hesaplandı.

$$\%N=0,21$$

Azotun Atom-gr. Miktarı

1 Atom-g. Azot	14 g. ise
X	0,21 g.

$$X= 0,015 \text{ atom-g.}$$

1 mol BPMKO monomeri	1 Atom-g Azot içerirse
X	0,015 Atom-g Azot içerir

$$X=0.015 \text{ mol BPMKO monomeri.}$$

$$\text{BPMKO monomerin gram miktarı} = 0,015 \times 385 = 5,775 \text{ g.}$$

$$\text{BPMKO monomerinin gram miktarı} = 100 - 5,775 = 94,225 \text{ g.}$$

$$\text{BOEMA mol sayısı} = 94,225/324 = 0,290 \text{ mol.}$$

$$\% \text{BPMKO monomeri} = (0,015 / 0,305) \times 100 = 4,9$$

$$\% \text{BOEMA monomeri} = (0,290 / 0,305) \times 100 = 95,1$$

Diğer kopolimer örnekleri içinde aynı hesaplama yöntemi kullanılarak kopolimerdeki BPMKO ve BOEMA birimlerinin miktarları hesaplandı. Bulunan sonuçlar Çizelge 6.4' de verilmiştir.

Çizelge 6.4. Kopolimerdeki BPMKO ve BOEMA birimlerinin yüzde bileşimi

Örnek no.	BPMKO (M_1)	BOEMA (M_2)	Element Analizi %N	BPMKO (m_1)	BOEMA (m_2)
1	0,100	0,900	0,29	0,059	0,941
2	0,250	0,750	0,75	0,150	0,850
3	0,400	0,600	1,35	0,286	0,714
4	0,500	0,500	1,76	0,390	0,610
5	0,700	0,300	2,49	0,597	0,403
6	0,850	0,150	2,81	0,694	0,306

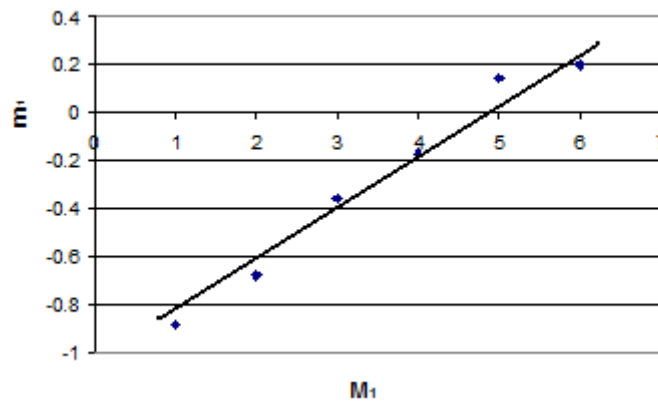
M_1 : Başlangıç monomer karışımındaki BPMKO monomerinin mol sayısı.

M_2 : Başlangıç monomer karışımındaki BOEMA mol sayısı.

m_1 : Kopolimerdeki BPMKO birimlerinin mol sayısıdır.

m_2 : Kopolimerdeki BOEMA birimlerinin mol sayısıdır.

Başlangıç BPMKO monomer bileşimine (M_1) karşı Poli(BPMKO-co-BOEMA) kopolimerdeki BPMKO monomer bileşimi (m_1) grafiği Şekil 6.19.'da verilmiştir.



Şekil 6.19. Başlangıç BPMKO (M_1) monomer bileşimine karşın kopolimerdeki BPMKO (m_1) monomer bileşimi

Çizelge 6.4'deki 1 nolu Poli(BPMKO-co-BOEMA) kopolimer örneği için Kelen-Tüdos parametreleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır:

$$\alpha = \sqrt{H_{MAX.}} \cdot \sqrt{H_{MIN.}} = 1,670$$

$$H = \frac{F^2}{f} = 0,241$$

$$F = \frac{M_1}{M_2} = 0,111$$

$$\eta = \frac{G}{\alpha + H} = 0,890$$

$$f = \frac{m_1}{m_2} = 0,063$$

$$\varepsilon = \frac{H}{\alpha + H} = 0,106$$

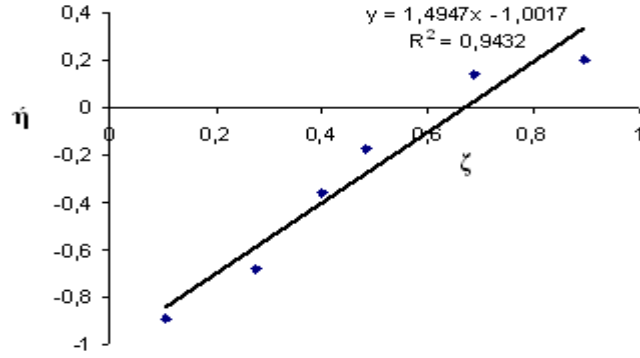
$$G = \frac{F(f-1)}{f} = 1,662$$

Diğer Poli(BPMKO-co-BOEMA) kopolimer örnekleri için aynı hesaplamalar yapılarak elde edilen sonuçlar Çizelge 6.5' de verilmiştir.

Çizelge 6.5. Poli(BPMKO-co-BOEMA) sistemi için (F-R) ve (K-T) parametreleri

Örnek no.	F=M ₁ /M ₂	f=m ₁ /m ₂	G=F(f-1)/f	H=F ² /f	η=G/(α+H)	ε=H/(α+H)
1	0,111	0,063	-1,662	0,197	-0,890	0,106
2	0,33	0,176	-1,559	0,630	-0,678	0,274
3	0,666	0,400	-1,000	1,112	-0,359	0,399
4	1,000	0,640	-0,563	1,563	-0,174	0,483
5	2,333	1,481	0,758	3,675	0,142	0,688
6	5,666	2,268	3,168	14,156	0,200	0,894
Poli(BPMKO-co-BOEMA) sistemi için α = 1,670						

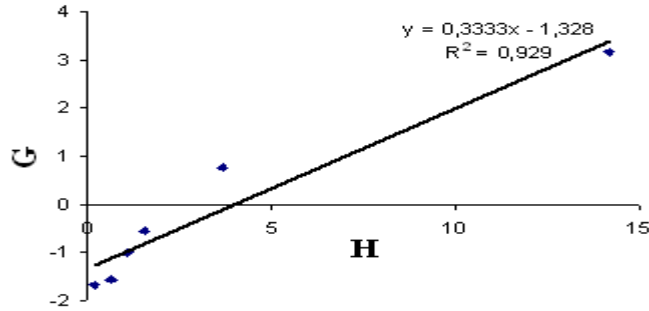
Poli(BPMKO-co-BOEMA) kopolimerleri için Kelen-Tüdos parametrelerinden (η-ε) grafiği çizilerek Şekil 6.20' de verilmiştir.



Şekil 6.20. Poli (BPMKO-co-BOEMA) kopolimer sistemi için (K-T) parametrelerinden (η - ϵ) grafiği

Kelen-Tüdös yöntemi ile hesaplanan monomer reaktivite oranları; BPMKO monomeri için $r_{\text{BPMKO}}=0,49$ BOEMA monomeri için $r_{\text{BOEMA}}=1,67$ olarak bulunmuştur.

Fineman-Ross parametrelerinden (G) değerine karşı (H) değerleri grafiği çizildiğinde, Fineman-Ross(F-R) yöntemi ile monomer reaktivite oranları hesaplandı. Kelen-Tüdös parametrelerinden G-H grafiği şekil 6.21' de verilmiştir.



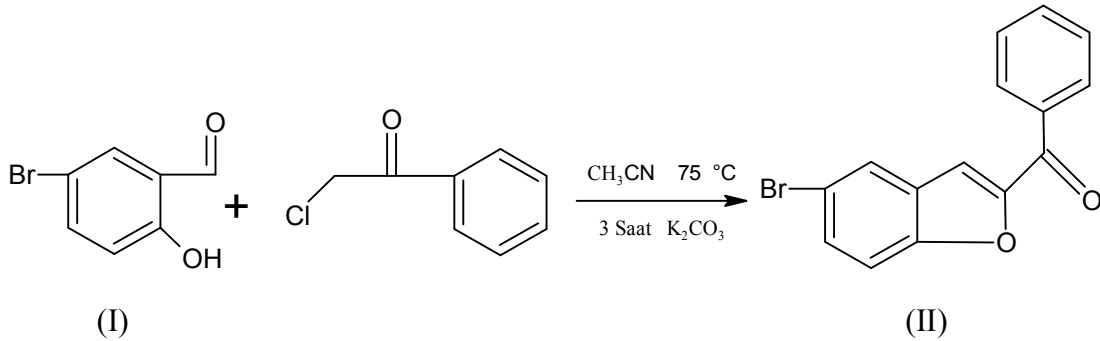
Şekil 6.21. Poli (BPMKO-co-BOEMA) kopolimer sistemi için (K-T) parametrelerinden (G-H) grafiği

Fineman-Ross yöntemi ile hesaplanan monomer reaktivite oranları: BPMKO monomer için $r_{\text{BPMKO}}=0,33$, BOEMA monomeri için $r_{\text{BOEMA}}=1,32$ olarak bulunmuştur.

7. SONUÇ

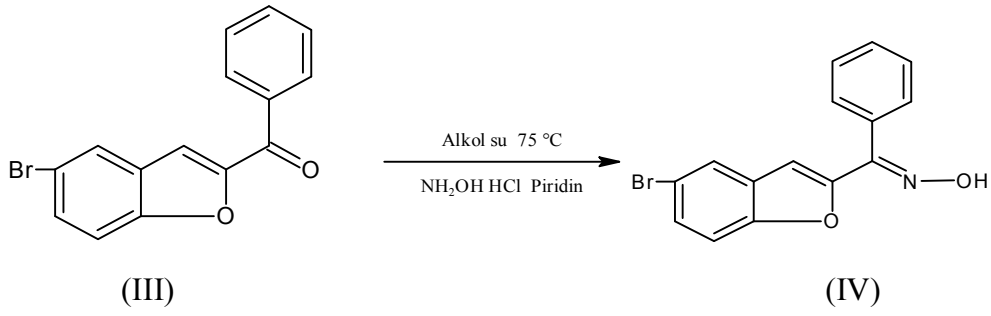
Bu tez çalışmasında sentezlenen monomerler birer metakrilat türevidir. Literatürde metakrilat monomerlerinin modifikasyonu üzerine birçok çalışma mevcuttur. Erol ve Soykan tarafından bu anlamda yapılan çalışmalarda yan dalda ester grubu taşıyan yeni metakrilatlar sentezlenmiş ve yayınlanmıştır. Bu çalışmada da yan dalda furan halkası ve oksim esteri taşıyan yeni metakrilat sentezlenmiş ve yan dalda keton taşıyan bir monomer olan BOEMA ile kopolimerleri hazırlanmıştır.

Monomer sentezinde çıkış maddesi olarak 5-brom-2-hidroksibenzaldehit ve 4-hidroksibenzofenon bileşikleri kullanılmış ve BPMKO monomeri sentezi 3 basamakta gerçekleştirilmiştir. BPMKO monomerinin birinci basamağında 5-brom-2-hidroksibenzaldehit fenasil klorürle tepkimeye girerek benzofuran halkası içeren bir keton sentezlenmiştir.

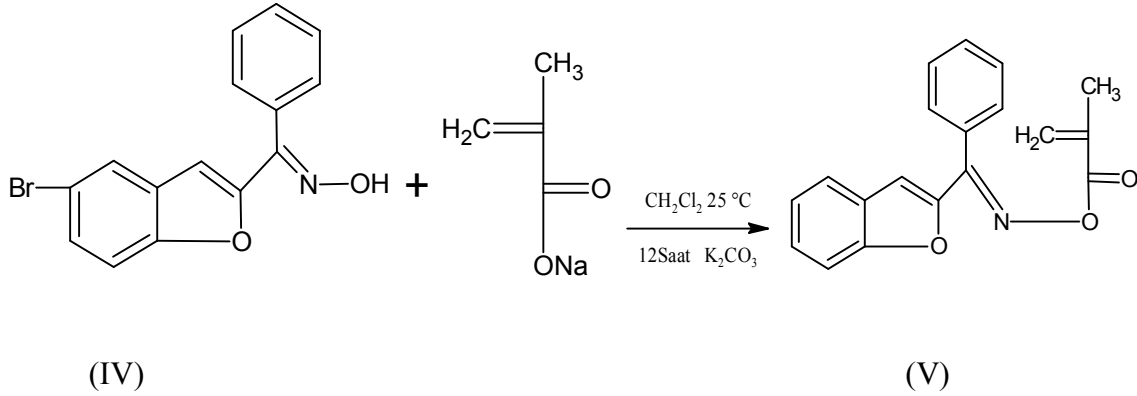


[(7-Bromo-1-Benzofuran-2-il)(Fenil)]Metanon Sentezi

İkinci aşamada furan keton bileşiği hidroksilamin hidroklorürle katılam-ayırılma tepkimesi üzerinden oksim türevine dönüştürülmüştür. Bu bileşiğin oluştuğunun en büyük kanıtı IR spektrumunda 1683 cm^{-1} 'deki (C=O) keton gerilme titreşiminin kaybolması ve 1565 cm^{-1} 'deki (C=N) gerilme titreşiminin gözlenmesidir.



Üçüncü aşamada ise sentezlenen oksim bileşiği diklormetan çözücüsü (CH_2Cl_2) içerisinde oda sıcaklığında metakriol klorür ile etkileştirilerek, bir yer değiştirme tepkimesi sonucunda yeni monomere (BPMKO) dönüştürülmüştür. IR, $^1\text{H-NMR}$ ve $^{13}\text{C-NMR}$ teknikleri kullanılarak monomer karakterize edilmiştir BPMKO monomeri için alınan IR spektrumlarına bakıldığında sırasıyla; 1785 cm^{-1} civarında metakrilattan gelen (C=O) ester gerilme titreşimi ve 1633 cm^{-1} de görülen (C=C) gerilme titreşim bandları karakteristik bandlardır.



BPMKO ve BOEMA monomerleri 1,4-dioksan çözücüsü içerisinde $60\pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta AIBN başlatıcısı ile yaklaşık 24 saatte polimerleştirilmiştir. Poli(BPMKO) ve Poli(BOEMA)'nın IR ve NMR spektrumlarında çift bağlara ait olan sinyaller kaybolmuştur. Yani IR' de (C=C) çift bağlarına ait olan 1630 cm^{-1} civarındaki sinyaller ve $^1\text{H-NMR}$ spektrumlarındaki 5.6-6.2 ppm sinyalleri ortadan kaybolmuştur. Özellikle IR spektrumunda polimerizasyon sonucu ortadan kalkan konjugasyon nedeni ile ester sinyalleri daha yüksek enerji bölgesinde ortaya çıkmıştır.

Poli(BPMKO) 'nın termal bozunma sıcaklığı 136 °C iken bu değer poli(BOEMA) için 95 °C olarak tespit edilmiştir. Kopolimer sistemlerine bakıldığında monomer bileşiminde BPMKO miktarı arttıkça polimerlerin termal dayanıklılıkları ve yumuşama sıcaklıkları artmaktadır.

BPMKO monomerinin BOEMA ile yapmış olduğu kopolimerlerde F-R ve K-T yöntemlerine göre hesaplanan monomer reaktivite oranları $r_{\text{BPMKO}}= 0,49$, $r_{\text{BOEMA}}=1,67$ (Kelen-Tüdös); $r_{\text{BPMKO}}= 0,33$ $r_{\text{BOEMA}}=1,32$ (Fineman-Ross) olarak bulunmuştur. Monomerler yaklaşık olarak aynı aktifliğe sahiptirler ve her iki monomerde kendi monomeri kadar diğer monomeri katma eğilimindedir. Bu yüzden her iki monomerin kopolimer içerisindeki dağılımı istatistiksel olup, ideal kopolimer eğilimindedir.

KAYNAKLAR

Akar, A., 1981, "Polimer Kimyasına Giriş". İ.T.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, 400s, İstanbul.

Akovalı, G., 1993, "Polimer Ders Notları", Ankara.

Athawale, V., Manjrekar, N., Athawale, M., 2002, "Lipase-catalyzed synthesis of geranyl methacrylate by transesterification: study of reaction parameters", Tetrahedron Letters, vol. 43, pp. 4797-4800.

Balasubramanian, S., And Reddy, S. R., 1995, "5-indanyl Acrylate Monomer; Synthesis, Characterization and Copolymerization with Glycidyl Methacrylate", European Polymer Journal, vol. 32, pp. 1073-1077.

Baysal, B., 1994. "Polimer Kimyası" ODTÜ. Fen-Edebiyat Fakültesi Yayınları, 442s, Ankara.

Bengough, W. I., Henderson, N. K, And Patsavoudis, D., 1996, "Polymerization of Methylmethacrylate, Styrene, Vinyl Chloride and Vinylacetate, Initiated by Bromobenzene", European Polymer Journal, vol. 5, pp. 463-470.

Coşkun, M., And Demireli, K, 1997, "Thermal Degradation of Poly[2-(3-chloro-3-methylcyclobutyl)-2-hydroxyethyl] methacrylate", Polymer Degradation on Stability, vol. 58, pp. 187-192.

Coşkun. M., Demireli. K., Erol. İ., And Ahmedzade. M., 1997, "Thermal Dagradaion of Poly[2-(3-cloryl-3-methylcyclorobutyl)-2-hyroxyethyl methacrylate]" Polymer Degradation on Stability, vol. 61, pp. 493-497.

- Değirmenci, M., 1998, “Yan Dalda Keton İçeren 2-(3-tolil-3-metil siklobütül)-2-oksietil Metakrilat Monomeri ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu”, Fırat üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 85s.
- Eljarrat, E., De La Cal, A., David Larrazabal, D., Begon a Fabrellas, B., Amadeo Rodriguez Fernandez-Alba, A.R., Borrull, F., Marce, R. M., Barcelo, D., 2005, “Occurrence of polybrominated diphenylethers, polychlorinated dibenzo-p-dioxins, dibenzofurans and biphenyls in coastal sediments from Spain”, vol. 136, pp. 493-501.
- Erol İ., 2002, “1,2,3,4-Tetrahidronaftalin, Mesitilen Halkaları içeren 1,3,3-Trisübstitüe Siklobütan Ketoetil Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu”, Fırat üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ, 102s.
- Erol, İ., 1997, “Siklobütan Halkası ve Mezitil İçeren 2-hidroksietilen Metakrilat Monomeri ile Bunun Homopolimer ve Kopolimerlerinin Sentezi ve Karakterizasyonu”, Fırat üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Elazığ, 47s.
- FESSENDEN, R.J. And FESSENDEN, J.S., 1992, “Organik Kimya”, Çev.Tahsin Uyar, Güneş Kitapevi, I. Baskı, 1226s, Ankara.
- Gonzalez-Tejera, M.J., Sanchez de la Blanca, E., Carrillo, I.,2008, “Polyfuran conducting polymers: Synthesis, properties, and applications”, Synthetic Metals, vol. 158, pp. 165–189.
- Htl, D.J.T., Moss, N. G., Pomery, P. J., And Whitaker, A. K., 2000, “Copolymer Hydrages of 2-hydroxyethyl methacrylate; Synthesis, Characterization and Uptake of water”, Polymer, vol. 4, 1287-1296.

- Hwu, J.R., Tsay, Shwu-Chen., Hong, S.C., Leu, Yi-Jing., Liu, Chih-Fen., Chou, Shang-Shing P., 2003, “Oxime esters of anthraquinone as photo-induced DNA-cleaving agents for single- and double-strand scissions”, *Tetrahedron Letters*, vol. 442003, pp. 2957-2960
- Koroğlu, A.M., 2006, “Yan Dalda Oksim Esteri Tasıyan Yeni Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Stirenle Kopolimerizasyonu”, *Yuksek Lisans Tezi, Afyon Kocatepe Universitesi, Fen Bilimleri Enstitusu*,
- İkizler, A., 1993, “Heterohalkalı Bileşikler ” 247s.
- İçli, M., Cihaner, A., Önal, M. A., 2007, “Anodic polymerization of 2,5-di-(2-thienyl)-furan in ethanol”, *Electrochimica Acta*, vol. 52, pp. 8039-8043.
- Lasseguette, E., Gandini, A., Mohamed Naceur Belgacem, M.N., Timpe, H.J., 2005, “Synthesis, characterization and photocross-linking of copolymers of furan and aliphatic hydroxyethylesters prepared by transesterification”, vol. 46, pp. 5476-5483.
- Mcneill, I.C., Guyot, A., Bert, M., Michel, A., And Neil, D., 1971, “Thermal Degradation of Graft Copolymers of PVC Prepared by Mastication with Styrene and Methyl Methacrylate, and of Further PVC Mixtures and vinyl Chloride Copolymers”, *European Polymer Journal*, vol. 7, pp. 453-469.
- Nakano, K., Takahashi, M., Kawaguchi, K., Nozaki, K., 2009, Synthesis of π -conjugated copolymer with dibenzo[*d,d'*]benzo[1,2-*b*:4,5-*b'*]difuran unit in the main chain” *Synthetic Metals*, in press
- Reddy, R.V.A., Reddy, S.P., Reddy, G.H., 1999, “Synthesis and Characterization of Copolymers of 3-hydroxy-4-benzoylphenyl Methacrylate with Methyl Methacrylate and Their Metal Chelate”, *European Polymer Journal*, vol. 35, pp. 965-971.

- Saçak, M., 2004, ‘‘Polimer Kimyası’’, Gazi Kitabevi Yayınları, 2. Baskı, 524s, Ankara.
- Soykan, C, Coşkun, M., And Ahmedzade, M., 2000, ‘‘Synthesis and Characterization of Phenacyl Methacrylate-acrylonitrile Copolymers and Determination of Monomer Reactivity Ratios’’ Polymer International. Vol. pp. 49, 479-484.
- Talu, M, Kabasakaloğlu, M, Yıldırım, F. Sarı, B., 2001, ‘‘Electrochemical synthesis and charectization of homopolymers of polyfuran and polythiophene and bipolymer films polyfuran/polythiophene and polityhiophene/polyfuran’’, Applied Surface Science, vol. 181, pp. 51-60.
- Taş, E., ‘‘Aminooksim Türevlerinin Sentezi, Karakterizasyonu ve Bazı Metallerle Komplekslerinin İncelenmesi’’, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, Elazığ, 1997, 101s.
- Yavuz, F., ‘‘Yan Dalda T-Bütıl Amin ve P-Toluidin Tabanlı Amid Grubu Taşıyan Yeni Metakrilat Monomerleri ve Polimerlerinin Sentezi ve Stirenle Kopolimerizasyonu’’, Harran Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Şanlıurfa, 2005, 73s.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Özkan ŞEN

Doğum Yeri : ESKİŞEHİR

Doğum Tarihi : 12.06.1985

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu : (Kurum ve Yıl)

İlköğretim : 19 Mayıs İlköğretimokulu (1991-1999)

Lise : Süleyman Çakır Lisesi (1999-2002)

Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2003-2007)

Yuksek Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi (2007-2009)

Yayımları (SCI ve diğer):