

**METOKSİ SÜBSTİTÜE TİYAZOL ARILAMIT
YAN GRUPLU BİR METAKRİLAT POLİMERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Ahmet GÜLDİKEN

DANIŞMAN
Prof. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI
Aralık 2017

Bu tez, Afyon Kocatepe Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Müdürlüğü tarafından 15.FEN.BİL.36 proje numarası ile desteklenmiştir.

**AFYON KOCATEPE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**METOKSİ SÜBSTİTÜE TİYAZOL ARILAMİT
YAN GRUPLU BİR METAKRİLAT POLİMERİNİN
SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU**

Ahmet GÜLDİKEN

DANIŞMAN

Prof. Dr. İbrahim EROL

KİMYA ANABİLİM DALI

ARALIK 2017

TEZ ONAY SAYFASI

Ahmet GÜLDİKEN tarafından hazırlanan “Metoksi Sübstitüe Tiyazol Arilamit Yan Gruplu Bir Metakrilat Polimerinin Sentezi ve Kopolimerizasyonu” adlı tez çalışması lisansüstü eğitim ve öğretim yönetmeliğinin ilgili maddeleri uyarınca 12/12/2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından **oy birliği** ile Afyon Kocatepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Kimya Anabilim Dalı’nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. İbrahim EROL

Başkan : Doç. Dr. Mecit AKSU
Düzce Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi,

İmza

Üye : Prof. Dr. İbrahim EROL
Afyon Kocatepe Üniv. Fen Edebiyat Fakültesi,

İmza

Üye : Doç. Dr. Cemal ÇİFTÇİ
Afyon Kocatepe Üniv. Mühendislik Fakültesi,

İmza

Afyon Kocatepe Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun
...../..... / 2017 tarih ve
.....sayılı kararıyla onaylanmıştır.

.....
Prof. Dr. İbrahim EROL
Enstitü Müdürü

BİLİMSEL ETİK BİLDİRİM SAYFASI
Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmasında;

- Tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Görsel, işitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Başkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- Atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- Ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya başka bir üniversitede başka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

12/12/2017

İmza

Ahmet GÜLDİKEN

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

METOKSİ SÜBSTİTÜE TİYAZOL ARILAMIT YAN GRUPLUBİR METAKRİLAT POLİMERİNİN SENTEZİ VE KOPOLİMERİZASYONU

Ahmet GÜLDİKEN

Afyon Kocatepe Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Prof. Dr. İbrahim EROL

Bu çalışmanın ilk basamağında 2-amino-6-metoksi benzotiyazol, sodyum metakrilat varlığında, asetonitril çözücüsünde, 70-80 °C'de etkileştirilerek yer değiştirme tepkimeleri yardımıyla 2-[(metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat (MBAOM) monomeri sentezlendi ve karakterize edildi. Daha sonra MBAOM monomerinin homopolimeri, cam ampul içerisinde, azot atmosferi altında, azobisizobütironitril (AIBN) başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsünde 65 °C sıcaklıkta sentezlendi. Glisidilmetakrilat (GMA) ve 2-[(metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat (MBAOM) monomerlerinin AIBN başlatıcısı ile 1,4-dioksan çözücüsü varlığında 65 °C sıcaklıkta kopolimerleri sentezlendi. Monomerin, homopolimerin ve kopolimerlerin yapıları, IR, ¹H-NMR ve ¹³C-NMR teknikleri kullanılarak karakterize edildi. Kopolimerdeki monomer bileşimi ¹H-NMR analiz ile belirlendi. Homopolimer ve kopolimerlerin termal davranışları, termogravimetrik analiz (TGA), diferansiyel taramalı kalorimetre (DSC) yöntemleri kullanılarak belirlendi.

2017, x + 54 sayfa

Anahtar Kelimeler: Glisidilmetakrilat (GMA), monomer reaktivite oranları, 2-amino-6-metoksi benzotiyazol, 2-[(metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat (MBAOM) monomeri

ABSTRACT

M.Sc Thesis

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF A NEW METHACRYLATE POLYMERS HAVING PENDANT METHOXY SUBSTITÜED THIAZOL ARYLAMIDE

Ahmet GÜLDİKEN

Afyon Kocatepe University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Prof. Dr. İbrahim EROL

In the first step of this study, 2-[(methoxy-1,3-benzothiazole-2-il)amino]-2-oxoethylmethacrylate (MBAOM) monomers were synthesized by the interaction 2-amino-6-methoxy benzothiazole of in the presence of sodium methacrylate in acetonitrile at 70-80°C via displacement reaction. homopolymer of MBAOM monomer was then synthesized in a glass bulb under nitrogen atmosphere with azobisisobutyronitrile (AIBN) initiator at a temperature of 65°C in a 1,4-dioxane solvent. Copolymers of glycidylmethacrylate (GMA) MBAOM monomers with AIBN initiator in the presence of 1,4-dioxane solvent at 65° C were synthesized. The structures of the monomers, homopolymers and copolymers were characterized by using IR, ¹H-NMR and ¹³C-NMR techniques. The monomer structure in copolymer was determined by ¹H-NMR analysis. The thermal behaviors of homopolymers and copolymers were determined by using thermogravimetric analysis(TGA) and differential scanning calorimetry(DSC) methods.

2017, x + 54 pages

Key Words: Glycidylmethacrylate (GMA), monomer reactivity ratios, 2-amino-6-methoxy benzothiazole, 2-[(methoxy-1,3-benzothiazole-2-il)amino]-2-oxoethyl methacrylate (MBAOM) monomers

TEŐEKKÖR

Yüksek lisans çalışmamın seçimi, planlanması ve yürütülmesi sırasında ilgi ve alakasını desteğini hep sürdüren, bilgi ve hoşgörüsünü hiçbir zaman esirgemeyen Sayın hocam Prof. Dr. İbrahim EROL' a sonsuz saygı ve Őükranlarımı sunuyorum.

Tez çalışmam ve öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleri ile her zaman yanımda olan aileme ayrıca çok teşekkür ederim.

Araştırma süresince yardımlarını esirgemeyen her konuda öneri ve eleştirileriyle yardımlarını gördüğüm, hocalarıma ve tez aşaması sırasında desteklerini esirgemeyen arkadaşlarım Türker DEVECİ, M. Onur HOŐSÖZ ve Hatice ÖCAL' a çok teşekkür ederim.

Ahmet GÜLDİKEN
AFYONKARAHİSAR, 2017

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
TEŞEKKÜR	iii
İÇİNDEKİLER	iv
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ	viii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
1. GİRİŞ	1
2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER	3
2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması.....	3
2.2 Polimerizasyon Prosesleri	3
2.2.1 Çözelti Polimerizasyonu	3
2.3 Homopolimer ve Kopolimer	4
2.4 Polimerleşme Reaksiyonları	4
2.4.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu	5
2.4.2 Katılma Polimerizasyonu	5
2.4.3 Serbest Radikal Polimerizasyonu.....	5
2.4.3.1 Başlatıcılar	6
2.4.3.2 Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler	7
2.4.4 Radikalik Polimerizasyon Kinetiği	8
2.4.4.1 Başlama Basamağı	8
2.4.4.2 Çoğalma Basamağı.....	9
2.4.4.3 Sonlanma Basamağı	10
2.5 Kopolimerizasyon	11
2.5.1 Kopolimerizasyon Çeşitleri.....	13
2.5.1.1 İdeal Kopolimerizasyon	13
2.5.1.2 Seçenekli Kopolimerizasyon	13
2.5.1.3 Blok Kopolimerizasyonu.....	14
2.6 Monomer Reaktivlik Oranlarını hesaplama Yöntemleri	16

2.6.1 Kelen –Tudos (K-T) Yöntemi.....	16
2.6.2 Fineman-Ross (F-R) Yöntemi.....	17
2.6.3 İverted Fineman-Ross Yöntemi	17
2.7 Polimerlerin Termal Özellikleri.....	18
2.7.1 Termogravimetrik Metot (TGA).....	18
2.7.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA).....	19
2.7.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC).....	19
3. BENZATİYAZOL	20
3.1 2-Substitüye Benzotiyazoller Hakkında Genel Bilgiler.....	21
4. METAKRİLAT POLİMERLERİ.....	23
5. BENZOTİYAZOL HAKLASI İÇEREN METAKRİLAT POLİMERLERİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR.....	24
6. MATERYAL ve YÖNTEM	31
6.1 Materyal	31
6.1.1 Kullanılan araç ve gereçler.....	31
6.1.2 Kullanılan kimyasallar	31
6.1.3 Kullanılan cihazlar	32
6.2 Yöntem.....	32
6.3 Sentez.....	32
6.3.1 2-kloro-N-(6-metoksi-1,3-benzatiyazol-2-il)asetamid (KMBA) Bileşiği Sentezi	32
6.3.2 2-[(metoksi-1,3-benzatiyazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat (MBAOM) Monomer Sentezi.....	33
6.3.3 Poli(MBAOM)' in Sentezi.....	34
6.3.4 Poli(MBAOM -ko-GMA) Kopolimer Sentezi.....	34
7. BULGULAR ve TARTIŞMALAR.....	36
7.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu	36
7.1.1 2-kloro-N-(6-metoksi-1,3-benzatiyazol-2-il)asetamid (KMBA) bileşiğinin karakterizasyonu.....	36
7.1.2 2-[(metoksi-1,3-benzatiyazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat (MBAOM) Monomerinin karakterizasyonu	37
7.1.3 Poli(MBAOM) Bileşiğinin karakterizasyonu	39

7.1.4 Poli(MBAOM-ko-GMA) Kopolimerin Karakterizasyonu	41
7.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi	43
7.2.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktivite Oranlarının Hesaplanması.....	43
7.3 Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri	47
7.3.1 Poli(MBAOM) ve Poli(MBAOM-ko-GMA) Polimerlerinin Termal Kararlılıkları.....	47
8. SONUÇ	50
9. KAYNAKLAR	51
ÖZGEÇMİŞ.....	54

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

f	Başlatıcının Etkinlik Faktörü
kd	Başlatıcı Parçalanmasına İlişkin Hız Sabiti
M	Monomer
M•	Monomer Radikali
R•	Ortamdaki Her Tür Radikalin Konsantrasyonu
T _g	Polimerlerin Yumuşama Sıcaklıkları
T _m	Kristal Erime Sıcaklıkları
[I ₂]	Başlatıcı Konsantrasyonu
k	Reaksiyon Hız Sabiti
M _n	Sayıca Ortalama Molekül Ağırlığı
M _w	Ağırlıkça Ortalama Molekül Ağırlığı
r _d	Radikal Üreme Hızı
r _i	Monomerlerin Radikal Çoğalma Hızı
r _t	Sonlanma Hızına Ait Kinetik Eşitlik
K	Polimerizasyon Hız Sabiti
r	Monomer Reaktivite Oranı

Kısaltmalar

AIBN	Azobisisobütironitril
BBS	Başlangıç bozunma sıcaklığı
GMA	Glisidilmetakrilat
DSC	Diferansiyel taramalı kalorimetre
DTA	Diferansiyel termal analiz
TGA	Termogravimetrik analiz
¹³ C-NMR	¹³ C Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
¹ H-NMR	¹ H Nükleer Magnetik Rezonans Spektroskopisi
F-R	Fineman- Ross Yöntemi
K-T	Kelen-Tüdos Yöntemi
FTIR	Infrared Spektroskopisi
KBr	Potasyum Bromür
KMBA	2-kloro-N-(6-metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)asetamid
MBAOM	2-[(metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1 Polivinilklorür (PVC) Homopolimeri	4
Şekil 2.2 Poli(etilenglikoltereftalat) Kopolimeri	4
Şekil 2.3 Benzoilperoksit(a) ve Bisfenilasetilperoksit(b) Başlatıcıları	6
Şekil 2.4 (BPO) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu	6
Şekil 2.5 Azobisisobütironitril (AIBN) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu	7
Şekil 2.6 Radikalik Polimerizasyonda Kullanılan Monomerler	7
Şekil 2.7 Radikallerin Monomere Katılma Reaksiyonu	9
Şekil 2.8 Birleşme ile Sonlanma Reaksiyonu	10
Şekil 2.9 Orantısız Sonlanma Reaksiyonu	10
Şekil 2.10 Radikalik Sonlama Reaksiyonu	10
Şekil 3.1 Benzotiyazolün kimyasal yapısı	20
Şekil 3.2 1,2-benzoizotiyazol ve 2,1-benzoizotiyazol Yapıları	21
Şekil 3.3 Benzotiyazol ve Tiyazol Asitlik Sabitleri	21
Şekil 3.4 2-(4-aminofenil)benzotiyazol Türevleri	22
Şekil 5.1 8-[(6-Sübstitüe benzotiyazol-2-il)aminometil] sübstitüe hidroksikumarin Türevler	24
Şekil 5.2 2-(4-Amino/asetamido fenilsülfonamido) benzotiyazol Türevleri	24
Şekil 5.3 2-(Sübstitüe fenilsülfonamido)-6-sübstitüe benzotiyazol Türevleri	25
Şekil 5.4 2-[(benzotiyazol-2-il)tiyoasetilamino] sübstitüe tiyazol Bileşiği	25
Şekil 5.5 4-(benzotiyazol-2-il-fenoksimetil)kromen-2-on Türevi Bileşikler	26
Şekil 5.6 Benzotiyazol Türevi CP-123,457 Bileşiğinin Kimyasal Yapısı	27
Şekil 5.7 Benzotiyazol Türevi UK-362,091 Bileşiğinin Kimyasal Yapısı	27
Şekil 5.8 Benzotiyazol Türevi UK-370,485 Bileşiğinin Kimyasal Yapısı	28
Şekil 5.9 Benzotiyazol Türevi UK-370,753 Bileşiğinin Kimyasal Yapısı	28
Şekil 5.10 5,6-Disübstitüe-2-(sübstitüe-fenilkarboksamido)benzotiyazol Türevleri	28
Şekil 5.11 Alkil, halo, siyano, alkoksi ve hidroksi-substitüye 2-(4-aminofenil) benzotiyazol Türevlerinin Eldesi	29
Şekil 5.12 2-benzotiyazol formamidoksimlerin Eldesi	29
Şekil 5.13 6-substitüye 2-aminobenzotiyazol Türevlerinin Eldesi	30
Şekil 5.14 Florlanmış 2-(4-aminofenil)benzotiyazollerin Eldesi	30

Şekil 6.1 2-kloro-N-(6-metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)asetamid Bileşiği Sentezi	33
Şekil 6.2 MBAOM Monomer Sentezi.....	33
Şekil 6.3 Poli(MBAOM) Sentezi	34
Şekil 6.4 Poli(MBAOM -ko-GMA) Kopolimer Sentezi	35
Şekil 7.1 2-kloro-N-(6-metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)asetamid (KMBA) Bileşiğinin FTIR Spektrumu	36
Şekil 7.2 2-[(metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat (MBAOM) Monomerine ait FTIR Spektrumu	37
Şekil 7.3 2-[(metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat (MBAOM) Monomerine ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	38
Şekil 7.4 2-[(metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat (MBAOM) Monomerine ait ¹³ C-NMR Spektrumu	38
Şekil 7.5 Poli(MBAOM)' ya ait FTIR Spektrumu	39
Şekil 7.6 Poli(MBAOM)' ya ait ¹ H-NMR Spektrumu.....	40
Şekil 7.7 Poli(MBAOM)' ya ait ¹³ C-NMR Spektrumu	41
Şekil 7.8 Poli(MBAOM-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait FTIR Spektrumu.....	42
Şekil 7.9 Poli(MBAOM-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait ¹ H-NMR(A) ve ¹³ C-NMR(B) Spektrumu	42
Şekil 7.2.1.1 Poli(MBAOM -ko-GMA) Kopolimer Sistemi İçin (ε -η) Grafiği	45
Şekil 7.2.1.2 Poli(MBAOM -ko-GMA) Sistemi İçin (G-H) Grafiği	46
Şekil 7.3.1 Poli(MBAOM)'ya ait TGA Eğrisi.....	48
Şekil 7.3.2 Poli(MBAOM-ko-GMA) (%51 GMA) ya ait TGA Eğrisi	48

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 6.1 Sentezlenen Poli(MBAOM -ko-GMA) Kopolimerlerinin Başlangıç Monomer, Başlatıcı, Çözücü Bileşimleri.....	35
Çizelge 7.1 Kopolimerde Monomerlerin Karışım ve Bileşim Oranları.....	44
Çizelge 7.2 Poli(MBAOM-ko-GMA) Sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tüdos Parametreleri.....	45
Çizelge 7.3 MBAOM ile GMA' in Serbest Radikal Kopolimerizasyonu İçin Monomer Reaktivite Oranları a r_1 MBAOM Monomerinin Reaktivlik Oranı.....	47

1. GİRİŞ

Polimerler çevremizde çok yaygın olarak bulunan maddelerdir. Bu maddelerin tarihi, yerkürenin oluşumu, kullanımı ise insanlık tarihi kadar eskidir. Çünkü insanlar yüzyıllardır bu maddelerin bileşimi ve yapısı hakkında en basit bir bilgiye bile sahip olmadan onlardan çeşitli amaçlarla yararlanmışlardır. Yıllarca, yün, pamuk, deri ve ağaçlar insanların yaşamlarında temel gereksinimleri karşılayan doğal araçlar olmuşlar ve halen de olmaktadır.

Polimerler her şeyden önce insanların temel gereksinimlerini karşılarlar. Bunun yanı sıra insan, hayvan ve bitki organizmalarının yaşamında da önemli roller oynamaktadırlar. Bitkilerde bulunan nişasta ve selüloz gibi polisakkaritler, lignin, protein, pektin vb. maddeler birer doğal polimerlerdir. Örneğin, nükleik asitler organizmada protein sentezi ve irsiyet ile ilgili prosesleri düzenler. Nükleik asitlerin birer polimeri olan proteinlerin insan ve hayvan organizmalarında çok önemli biyolojik görevleri vardır. 3000 den fazla glikoz molekülünden oluşan ve bitkilerde hücre çeperinin temel bileşeni olan selüloz, patates, pirinç gibi bitkilerde bulunan nişasta polimerik yapıdaki doğal polimerlerden biridir.

Polimerler cansız doğada da çok yaygındırlar. Yer kabuğunun büyük bir kısmı polimer şeklinde bulunan silisyum-4-oksit ve alüminyum oksitten ibarettir. Kuvars ve dağ kristali olarak bilinen ametist silisyum-4-oksitten meydana gelmiştir. Elmas ve grafitte saf karbondan oluşmuş olan diğer inorganik polimerlere birer örnektir. Polimerlerin doğada bu kadar çok yaygın olarak bulunmalarına ve insanlar tarafından asırlardır her fırsatta kullanılmalarına karşın, yüzyıllardır onların polimerik özelliklerinin farkına varılamamıştır.

XX. Yüzyılın başlarında bu maddeleri sentezlemek ve özelliklerini incelemek için gerekli yöntemlerin bulunmasıyla polimerler bağımsız bir madde grubu olarak kabul edilmişlerdir.

XX. Yüzyılın olağanüstü maddeleri olarak kabul edilen polimerler neredeyse tüm pozitif bilim dallarında, gündelik yaşamın hemen her kesitinde, bozulan sağlığımızı yeniden kazanmak için yapılan tüm çalışmalarda bir enjektör, bir saydam plastik boru, bir röntgen filmi ve hatta suni bir organ olarak bir polimer maddeyle karşılaşabiliriz. Hatta son zamanlarda canlı organizmaya uyumlu bazı polimerlerden mavi kan adıyla yapay kan yapma, hücre geliştirme çalışmaları bile vardır. Polimerik biyomateryallerin başarıyla üretilmesiyle birlikte yapay organ yapımındaki başarılı çalışmalar polimer kimyasının hızlı bir gelişim içinde olduğunu göstermektedir.

2. POLİMERLER HAKKINDA GENEL BİLGİLER

2.1 Polimerlerin Sınıflandırılması

Polimerleri inceleyebilmek için sınıflandırılmaları gerekir. Amaca uygun olarak aşağıdaki sınıflandırmalar yapılmıştır.

- a. Molekül ağırlıklarına göre (oligomer, makromolekül)
- b. Doğada bulunup bulunmamasına göre (doğal, yapay)
- c. Organik ya da anorganik olmalarına göre (organik, anorganik)
- d. Isıya karşı gösterdikleri davranışa göre (termoplastik, termosetting)
- e. Zincirin kimyasal ve fiziksel yapısına göre (düz, dallanmış, çapraz bağlı)
- f. Zincir yapısına göre (homopolimer, kopolimer)
- g. Sentezlenme şekillerine göre (kondenzasyon, katılma) (Erol 2002).

2.2 Polimerizasyon Prosesleri

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

1. Çözelti Polimerizasyon.
2. Kütle (Yığın veya Blok) Polimerizasyon.
3. Süspansiyon Polimerizasyon.
4. Emülsiyon Polimerizasyon.

2.2.1 Çözelti Polimerizasyonu

Ortamda bir çözücü, monomer ve başlatıcının bulunduğu polimerleşme şeklidir. Bu polimerleştirme sisteminde seçilen çözücüde hem monomer hem de polimer iyice çözünebilir. 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

Katılma polimerizasyonu farklı iki mekanizma üzerinden yürür. Bunlar;

A) Serbest radikal polimerizasyonu.

B) İyonik (anyonik ve katyonik) katılma polimerizasyonu (Erol 2002).

2.4.1 Kondenzasyon Polimerizasyonu

Kondenzasyon polimerleri benzer veya farklı yapıdaki poli-fonksiyonel monomerlerin, genellikle küçük bir molekül çıkararak reaksiyona girmesiyle elde edilir. Burada en önemli koşul monomerlerin poli-fonksiyonel oluşudur. OH, COOH, NH₂ gibi fonksiyonel gruplardan en az iki tane taşıyan monomerler esterleşme, amitleşme, vb. gibi reaksiyonlarla, küçük moleküller çıkararak, kondenzasyon polimerlerini oluştururlar. Bu tür polimerizasyonlara daha genel olarak basamaklı polimerizasyon reaksiyonları da denir. Bu reaksiyonlarda iki ya da daha fazla fonksiyonlu grupları bulunan moleküller kondenzasyon reaksiyonları ile bağlanarak daha büyük molekülleri oluştururlar.

2.4.2 Katılma Polimerizasyonu

Katılma polimerizasyonu, serbest radikal ve iyonik olmak üzere iki şekilde yapılabilir.

2.4.3 Serbest Radikal Polimerizasyonu

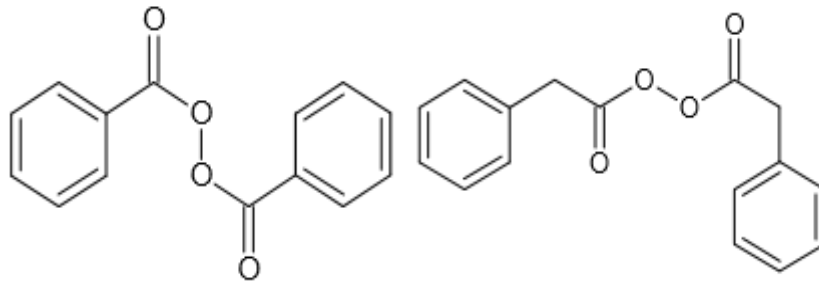
Bu polimerizasyon türünde çok sayıda doymamış moleküller birleşerek büyük bir moleküle oluştururlar. Serbest radikal, bir ya da daha çok sayıda çiftleşmemiş elektron içeren atom ya da atom gruplarına denir. Radikaller, pozitif ya da negatif yük taşımamalarına karşın, ortaklanmamış elektron ve tamamlanmayan oktet'den dolayı çok etkin taneciklerdir. Radikaller yüksek enerjili, çok etkin kısa ömürlü, izole edilmeyen ara ürünlerdir (Fessenden ve Fessenden 2001). Bu süreçte 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 moleküllü birleşmelerin meydana gelmesinde son basamak büyümekte olan polimer zincirinin tamamlanmasıdır (Baysal 1994).

2.4.3.1 Başlatıcılar

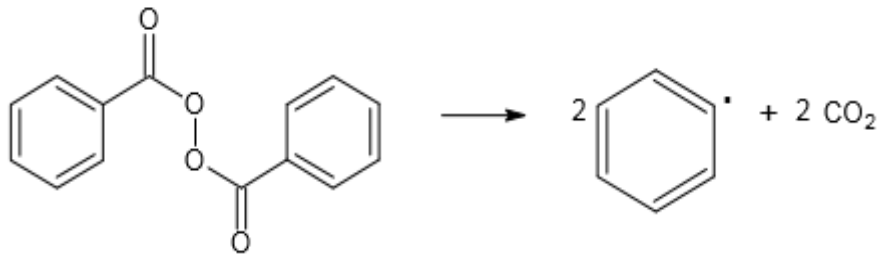
En çok kullanılan başlatıcılar organik peroksitler ve azo bileşikleridir. Radikalik başlatıcılar;

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



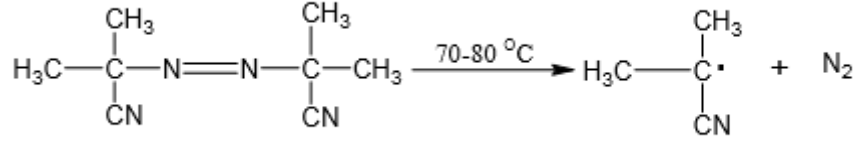
Şekil 2.3 Benzoilperoksit(a) ve Bisfenilasetilperoksit(b) Başlatıcıları

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



Şekil 2.4 (BPO) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu

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

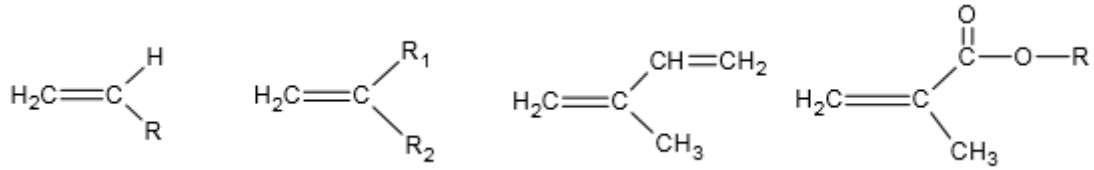


Şekil 2.5 Azobisisobütironitril (AIBN) Başlatıcısının Parçalanma Reaksiyonu

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

2.4.3.2 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.



R: H, Cl, metil, fenil, pridinil, vb.

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 1992). Radikal polimerizasyonlarında, monomer molekülüne yaklaşan bir serbest

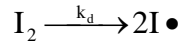
radikaldeki tek elektron, çift bağıın pi elektronunu (spini radikaldeki tek elektronun spinine ters olan elektronu) çekerek, normal bir elektron çifti bağı oluşturur. Bu sırada, aynı spine sahip olan elektron monomerin öbür ucuna itilir ve böylece yeni bir radikal meydana gelmiş olur.

2.4.4 Radikalik Polimerizasyon Kinetiği

2.4.4.1 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. I_2 şeklindeki bir başlatıcı, ısı, ışık ya da bulunduğu ortamın doğasına bağlı olarak, aşağıdaki şekilde parçalanabilir.



Başlatıcının parçalanması ile radikal üreme hızı (r_d);

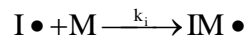
$$r_d = 2k_d f [I_2] \quad (2.1)$$

k_d : Başlatıcı parçalanmasına ilişkin hız sabiti.

f : Başlatıcının etkinlik faktörü.

$[I_2]$: Başlatıcı konsantrasyonu.

Oluşan başlatıcı radikallerinin monomerlerle tepkimesi;



Monomer radikallerin çoğalma hızına (r_i) ait kinetik eşitlik;

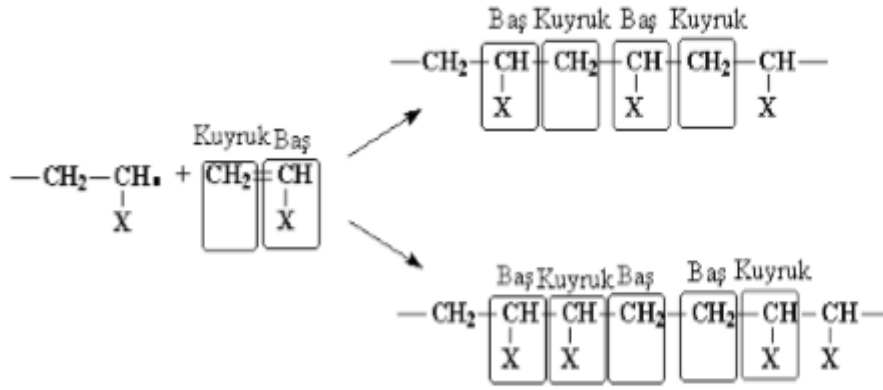
$$r_i = k_i \cdot [I \bullet] [M] \quad (2.2)$$

Eğer sıcaklığın polimerizasyon hızına katkısını da dikkate alacak olursa,

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

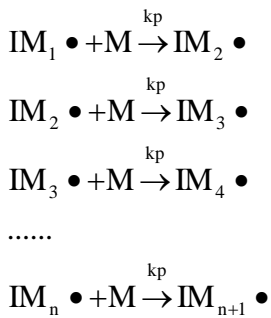
2.4.4.2 Çoğalma Basamağı

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 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;

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

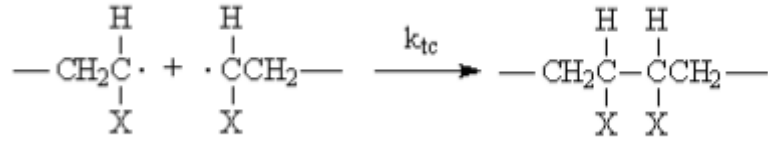
Buradaki $[R \bullet]$ terimi ortamdaki her tür radikalın konsantrasyonudur.

2.4.4.3 Sonlanma Basamağı

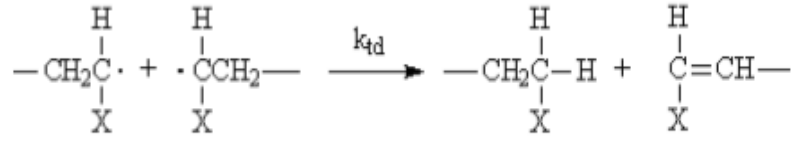
Radikallerin ortadan kalkma aşaması ise, sonlanma basamağı olarak adlandırılır. Sonlanma için iki olası yol söz konusu olabilir (Baysal 1994).

a) Birleşme ile sonlanma

Bu sonlanmada iki zincir birleşerek sonlanma gerçekleşir.

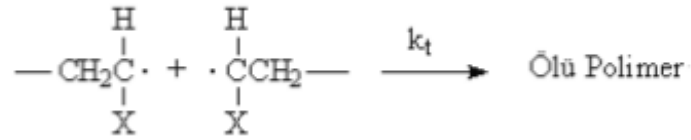


Şekil 2.8 Birleşme ile Sonlanma Reaksiyonu



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;

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

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

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

$$r_t = r_d = 2k_t[R\cdot]^2 \quad (2.7)$$

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

Reaksiyon ortamındaki radikal konsantrasyonu için;

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

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

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

Polimerizasyon hız sabiti K;

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

Çoğalma basamağına ait hız ifadesi;

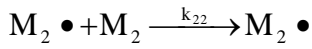
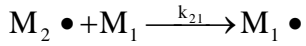
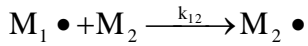
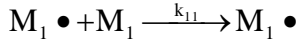
$$r_p = K [I_2]^{1/2} [M] \quad (2.13)$$

2.5.Kopolimerizasyon

İki veya daha fazla monomer birlikte polimerleştiğinde 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 reaktifliklerinin monomere göre çok değiştiği hesaba katılmalıdır. $M_1\cdot$ ve $M_2\cdot$ 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 reaktiflikleri farklıdır. r_1 ve r_2 terimleri monomer reaktiflik oranları olarak adlandırılır ve göreceli olarak monomerlerin homopolimerize veya kopolimerize olma eğilimlerini verir. Eğer $r_1 > 1$ ise M_1 homopolimerize olma eğiliminde, $r_1 < 1$ 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 monomerlerin, polimer zinciri boyunca ardı ardına 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 aşılınmasıyla elde edilen dallı kopolimerler denir (Saçak 2002).



2.5.1 Kopolimerizasyon Çeşitleri

2.5.1.1 İdeal Kopolimerizasyon

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

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

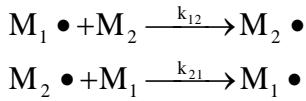
Bu sistemde, büyümekte olan zincirin sonundaki grubun katma hızına bir etkisi bulunmaz. Bu nedenle, farklı monomer birimleri kopolimer zinciri boyunca, başlangıç bileşimine ve iki monomerin göreceli reaktivliğine bağlı olarak rastgele sıralanırlar.

İdeal kopolimerizasyona örnek olarak stiren ve 2-viniltiyofen monomerlerinden oluşan bir kopolimerizasyon karışımı hemen hemen ideal bir sistemdir ($r_1=0.35$ ve $r_2=3.10$, $r_1.r_2=1.09$).

2.5.1.2 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

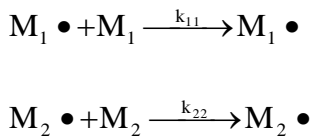
$0 < r_1 \cdot r_2 < 1$ arasında yer alır. $r_1 \cdot r_2$ çarpımı sıfıra yaklaştıkça seçenekli, bire yaklaştıkça ideal polimer oluşturma eğilimini gösterir. $r_1 \cdot r_2$ çarpımının küçülmesi ile seçenekli kopolimere yaklaşıldığı ve bunun sonucu olarakta monomer bileşiminin giderek daha fazlasının her iki bileşiminide içeren kopolimer verdiği görülmüştür. Monomerden birinin reaktifliği öbüründen çok daha büyükse, ilk önce oluşan kopolimer başlıca reaktifliği büyük monomeri içerir. Polimerizasyon ilerledikçe bu monomer harcanacağı için daha sonra, oluşan kopolimerde reaktifliği 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 $r_2=0.07$, $r_1 \cdot r_2 = 0.021$).

2.5.1.3 Blok Kopolimerizasyonu

Bu kopolimerizasyonda monomer reaktivite oranları arasında $r_1 \cdot r_2 > 1$ 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 ve $M_1 \bullet$ radikali ile M_2 monomeri ve $M_2 \bullet$ 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.

i. $r_1 = r_2$ hali

$k_{11} = k_{12} = k_{22} = k_{21}$ olduğundan polimerdeki M_1 ve M_2 ' nin sıralanışı istatikseld olmakla birlikte oranları bunların başlangıçtaki oranlarına eşittir. Bu şekilde ideal veya gelişigüzel kopolimerelde edilir.

ii. $r_1 < 1$ 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.

iii. $r_1 > 1$ ve $r_2 > 1$ hali

$k_{11} > k_{12}$ ve $k_{22} > k_{21}$ olduğundan aynı monomerlerin ard arda katılmasıyla zincir büyür. Bunun sonucu blok kopolimerler elde edilir.

iv. $r_1 < 1$ ve $r_2 = 0$ hali

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

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} = \frac{r_2 - 1}{r_1 - 1}$$

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.

2.6. Monomer Reaktiflik Oranlarını 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 aktiviteye 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 ölçümler, UV, IR ve NMR gibi spektroskopik yöntemlerle kopolimer içindeki monomerlerin birleşim oranı tespit edilir. Reaktiflik oranları değişik yöntemlerle tayin edilir.

2.6.1.Kelen –Tudos (K-T) Yöntemi

Değişik monomer bileşimlerinde düşük dönüşümlü (% 15) kopolimerler hazırlanır. Kopolimer bileşimindeki monomer oranları belirlenir. Burada Kelen-Tudos 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 reaktiflik oranları Kelen–Tudos yönteminde şu formüller yardımıyla hesaplanır.

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

η değerine karşı ε değeri grafiğe geçirilirse aşağıdaki ifadeye göre bir doğru elde edilir.

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

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

2.6.2 Fineman-Ross (F-R) Yöntemi

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

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

2.6.3. Inverted Fineman-Ross Yöntemi

Kelen-Tudos parametreleri kullanılarak (G/F) değerine karşı $(1/F)$ değerleri grafiğe geçirilirse (2.18) ifadesine göre bir doğru denklemi elde edilir. Bu grafiğin eğimi $-r_2$ 'yi koordinat eksenlerini kesen nokta ise r_1 'i verir (Baysal, 1994).

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

2.7 Polimerlerin Termal Özellikleri

Genelde polimerlerde kristal ve amorf bölgeler bir arada bulunmaktadır. Kristal bölgeler malzemeye sertlik ve kırılmalıklık, buna karşılık amorf bölgeler malzemeye tokluk verir. Dolayısıyla malzemenin kristalinite derecesi mekanik özelliklerinde çok önemlidir. Düzenli yapılar ya da lineer zincirler kristal oluşumunu kolaylaştırır. Moleküller arası çekim kuvvetleride kristaliniteyi arttırmaktadır. Polimerlerin termal özellikleri onların erime ve camı geçiş sıcaklıkları ile tanımlanır. Polimer zincirleri camı geçiş sıcaklığı T_g (camı geçiş sıcaklığı)'nin altında donmuş bir yapıda T_g 'nin üzerinde ise kauçuksu durumdadır. Bu sıcaklıkları yan gruplar ya da zincirin sertliği belirlemektedir.

Polimerlerin yumuşama sıcaklıkları T_g ve kristal erime sıcaklıkları T_m (kristal erime noktası) bu maddelerin kullanılabilirlik limitlerini belirleyen önemli büyüklüklerdir. Kısmen kristal bir polimerin katı bir madde olarak kullanılabilmesi için çalışma sıcaklığı hem T_g hemde T_m 'nin altında olmalıdır. Öte yandan bir polimer, plastik olarak kullanılacaksa T_g 'nin üzerinde T_m 'nin 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 amacıyla polimerlerin çeşitli özelliklerinin sıcaklıkla değişimini incelemek gerekir. Gerek T_g gerekse T_m 'nin çabuk ve kolay sonuç alan termal yöntemler arasında Diferansiyel Termal Analiz (DTA) ve Diferansiyel Tarama Kalorimetresi (DSC) en çok kullanılan iki tekniktir.

2.7.1 Termogravimetrik Metot (TGA)

Kontrollü şartlarda maddelerin sıcaklığının değiştirilmesiyle 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 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.

2.7.2 Diferansiyel Termal Analiz (DTA)

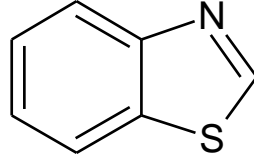
Bu metotta kontrollü şartlarda sıcaklığın bir fonksiyonu olarak örnek bir polimer ile referans maddenin sıcaklığı arasındaki farklar ölçülür. Polimerik numune ısıtılırken ekzotermik bir olay cereyan ederse numunenin sıcaklığı referansın sıcaklığından daha fazla yükselecektir. Endotermik bir olay ise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

2.7.3 Diferansiyel Taramalı Kalorimetre (DSC)

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

3. BENZATİYAZOL

Benzotiyazoller C_7H_5NS moleküler formülüne sahip, benzen ve tiyazol halkalarının kondanse olmasıyla oluşmuş aromatik organik bileşiklerdir. Benzotiyazol halkasının kimyasal yapısı şekil 3.1’ de gösterilmiştir.



Şekil 3.1 Benzotiyazolün kimyasal yapısı

Benzotiyazoller, yapılarında elektronca zengin kükürt ve azot atomları taşıyan antibakteriyel, antifungal ve antiviral özellikler gibi çok geniş biyolojik aktiviteye sahip moleküllerdir (Brantley 2004).

Benzotiyazol iskeleti biyolojik olarak aktif bir şekilde kullanılan birçok bileşik için önemli bir şablon oluşturmaktadır. Bu molekül ve türevlerinin güçlü antitümoral ajanlar, kalmodulin antagonistleri, nörotransmisyonu bloke eden ve nöroprotektif ajan oldukları bilinmektedir. Benzotiyazol tipi bileşiklerin antikanser ilaç geliştirilmesinde önemli bir rol oynadığı düşünülmektedir. Ek fonksiyonel grupların eklenmesiyle modifiye edilen benzotiyazol türevlerinin büyük olasılıkla bu bileşiklerin biyolojik potansiyellerini arttırdığı düşünülmektedir.

Yapılan çalışmalar benzotiyazol halka sisteminin en fazla 2. konumundan süstitüe edildiğini ortaya koymaktadır. 2 süstitüe benzotiyazol ilk olarak 1887 yılında A. Wilhelm Hofmann tarafından sentezlenmiş olup sonrasında biyolojik aktivitelerinin çeşitliliğinden ve siklizasyon mekanizmasının basitliğinden dolayı çeşitlendirilmiştir.

Bazı 2-amino benzotiyazol türevlerinin tümör hücreleri üzerinde sisplatin ile benzer bir şekilde etki eden sitotoksisiteye sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca sentetik olarak elde edilebilen 2-arilbenzotiyazol iskeletinin son yıllarda farklı etki mekanizmalarına sahip antitümöral ajanların geliştirilmesine olanak sağladığı bilinmektedir (Khan 2011).

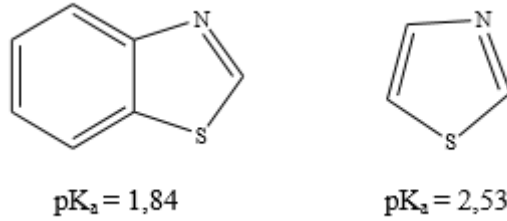
3.1. 2-Substitüye Benzotiyazoller Hakkında Genel Bilgiler

Benzotiyazoller, bisiklik halka sistemleri olup benzen halkasının 1,3-tiyazollerle kaynaşması olarak ifade edilebilir. Benzotiyazollerin, 1,2-azol için olası iki ayrı izomeri, 1,2-benzoizotiyazol ve 2,1-benzoizotiyazoldür (Joule *et al.* 2000) (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 1,2-benzoizotiyazol ve 2,1-benzoizotiyazol Yapıları

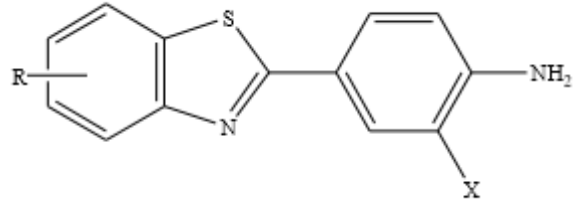
Benzoazoller gibi bisiklik sistemler uygun tek halkalı heterosiklik bileşiklerden daha zayıf bazlardır (Şekil 3.3).



Şekil 3.3 Benzotiyazol ve Tiyazol Asitlik Sabitleri

Azot atomu içeren heteroaromatik bir bileşik olan benzotiyazol ve türevleri ilaç etkin maddesi eldesinde önemli yapılardır. Benzotiyazoller, özellikle fenil-substitüye benzotiyazoller, pirimido benzotiyazol ve benzotiyazol kinolin,imidazobenzotiyazoller, polimerleşmiş benzotiyazoller,antitümör aktivite gösterirler.

Benzotiyazol bileşiklerinin amino türevleri de antikanser ve sitotoksik ajanlar olarak önemli bir yere sahiptir. Alkil-, halo-, siyano-, alkoksi- ve hidroksi-substitüye 2-(4-aminofenil)benzotiyazolllerin in vitro antikanser aktivite çalışmaları yapılmış olup, tümör hücrelerine karşı etkili olduğu bulunmuştur (Choi *et al.* 2006) (Şekil 3.4).



Şekil 3.4 2-(4-aminofenil) benzotiyazol Türevleri (X= H, Me, Cl, Br, I; R= H, F)

Benzotiyazoller antikanser aktivite göstermesinin yanı sıra, antiülser), antibakteriyel enzim inhibisyonu, antitümör, antiparazit, antikonvülsif, antiglutamat / parkinsonizm önleyici, birçok enzim inhibitörü, monoamin oksidaz, lipooksijenaz, siklooksijenaz, asetilkolin esteraz, trombin, proteaz, bitki büyüme düzenleyicileri gibi biyolojik aktivite gösterirler (Güngör vd. 1992).

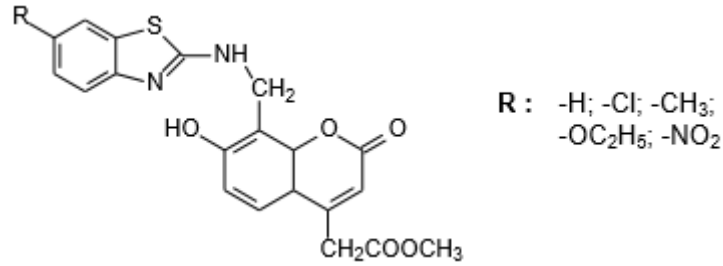
4. METAKRİLAT POLİMERLERİ

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 etilmetakrilat ve türevleri çok önemli ve kullanışlı polimerlerdir.

5. BENZOTİYAZOL HAKLASI İÇEREN METAKRİLAT POLİMERLERİ İLE İLGİLİ ÇALIŞMALAR

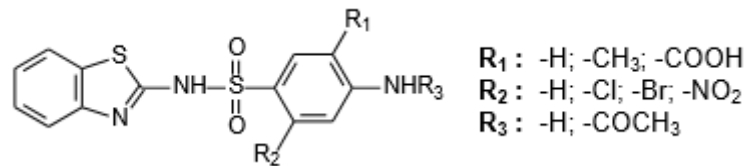
Benzotiyazol türevleri üzerindeki çalışmalar, önemli fizikokimyasal ve biyolojik özellikleri nedeniyle oldukça yaygın olup özellikle 2-aminobenzotiyazol türevleriyle ilgili yapılan kaynak taramasında en çok çalışılan farmakolojik etkinin antikanser etki olduğu görülmüş olup bazı önemli çalışmalara ait bilgiler aşağıda özet olarak verilmiştir.

Bhawsar ve vd. (1996) bazı 8-[(6'-süstitüe benzotiyazol-2'-il)aminometil] süstitüe hidroksikumarin türevlerini sentezlemişler (Şekil 5.1) ve *S. aureus* ve *E. coli*'ye karşı antibakteriyel aktivitelerini incelemişlerdir. Tüm bileşiklerin ılımlı ölçüde antibakteriyel etki gösterdikleri belirlenmiştir.



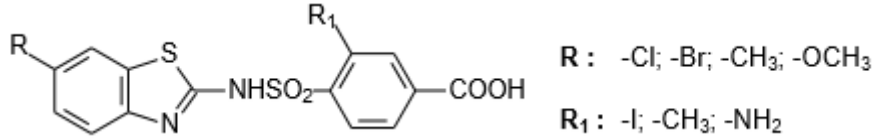
Şekil 5.1 8-[(6'-Süstitüe benzotiyazol-2'-il)aminometil] süstitüe hidroksikumarin Türevleri

Bhusari ve vd. (2000) farklı fonksiyonel gruplar içeren 2-(4-amino/asetamido fenilsülfonamido)benzotiyazol türevlerini sentezlemişler (Şekil 5.2) ve tüm bileşiklerin in vitro antitüberküloz aktivitelerini streptomisin ve izoniazid ile karşılaştırarak incelemişlerdir. İncelenen bileşiklerin arasında, yapıda R₁ konumunda -CH₃ ve R₂ konumunda -Br olan bileşiğin en iyi antitüberküloz etkiyi gösterdiğini belirtmişlerdir. Araştırılan bileşikler içerisinde elektron-çekici süstitüent (-NO₂, -COOH ve halojenler) taşıyan bileşiklerin taşımayanlara oranla daha iyi aktivite gösterdikleri gözlenmiştir.



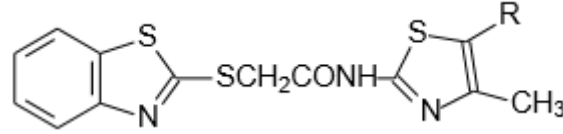
Şekil 5.2 2-(4-Amino/asetamido fenilsülfonamido) benzotiyazol Türevleri

Bhusari vd. (2001) bazı yeni 2-(süstitüfenilsülfonamido)-6-süstitü benzotiyazol türevlerini sentezlemiş ve antibakteriyel aktivitesini incelemişlerdir. Test edilen bu bileşikler içerisinde R konumunda -Br ve R₁ konumunda -I, -CH₃, -NH₂ süstitüsyonu taşıyan bileşikler çok aktif, diğer türevlerde daha az veya ılımlı ölçüde etkili bulunmuştur (Şekil 5.3).



Şekil 5.3 2-(Süstitü fenilsülfonamido)-6-süstitü benzotiyazol Türevleri

Turan-Zitouni ve vd. (2004) bazı 2-[(benzotiyazol-2-il)tiyoasetilamino]tiyazol türevlerini sentezleyerek, bileşiklerin antibakteriyel aktivitesini ve toksisitesini test etmişlerdir (Tablo 5.1). Bileşiklerin incelenen mikroorganizmalara karşı 3,90-62,5 µg/ml MİK aralığında antibakteriyel etkiye sahip oldukları tespit edilmiştir (Şekil 5.4).



Şekil 5.4 2-[(benzotiyazol-2-il)tiyoasetilamino] süstitü tiyazol Bileşiği

Tablo 5.1 MİK (µg/ml) değerleri

Bil. no	R	S.a.	E.c.	B.s.	S.f.	S.e.
1	-CH ₃	3,90	62,5	62,5	31,25	7,81
2	-COOC ₂ H ₅	31,25	62,5	62,5	31,25	62,5
Kloramfenikol		7,81	62,5	31,25	31,25	1,95

S.a.: Staphylococcus aureus (B-767);

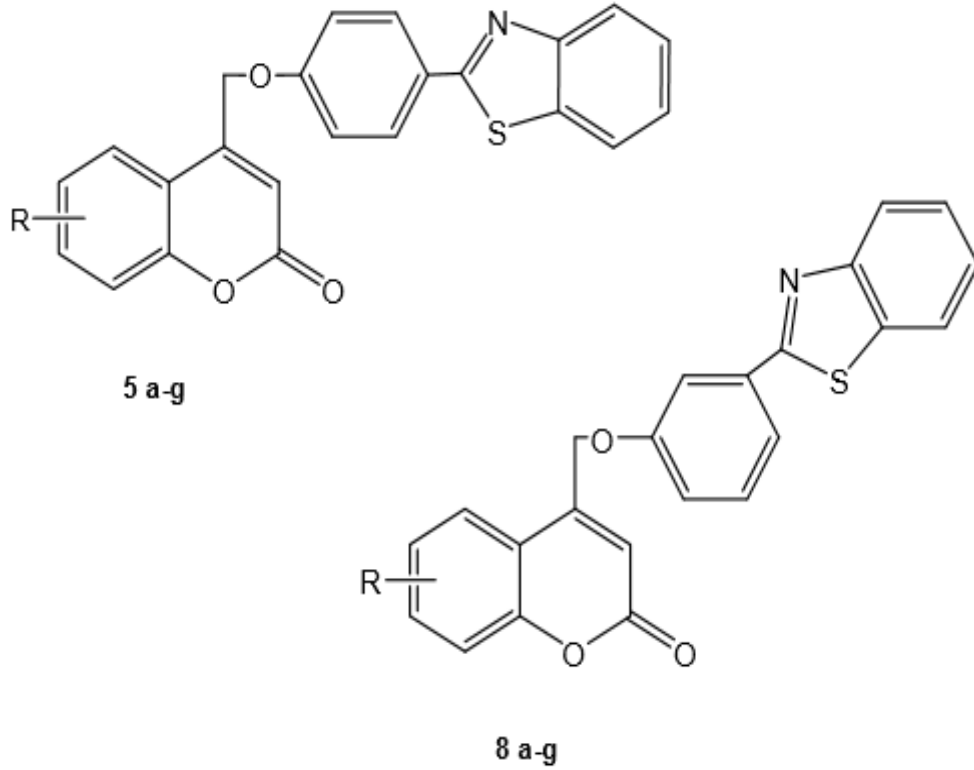
E.c.: Escherichia coli (B-3704);

B.s.: Bacillus subtilis (NRS-744);

S.f.: Streptococcus faecium (B-3502);

S.e.: Staphylococcus epidermidis (B-4268).

Shivashankar ve vd. (2006) 4-(benzotiyazol-2-il-fenoksimetil)kromen-2-on türevi bileşikleri (Şekil 5.5) sentezlemişler ve antibakteriyel aktivitelerini incelemişlerdir. 6. konumda klor, brom ve metoksi grubu taşıyan türevlerin diğer bileşiklerden daha etkili olduğunu saptamışlardır. Bunun yanı sıra konum izomerlerinden; para izomerlerin, meta izomerlerden daha etkili olduklarını bildirmişlerdir.



Bileşik	R
5a, 8a	6-CH ₃
5b, 8b	7-CH ₃
5c, 8c	5,6-C ₆ H ₄
5d, 8d	7,8-C ₆ H ₄
5e, 8e	6-OCH ₃
5f, 8f	6-Cl
5g, 8g	6-Br

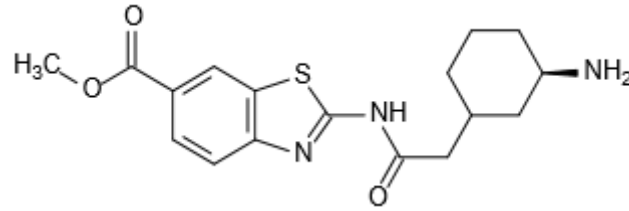
Şekil 5.5 4-(benzotiyazol-2-il-fenoksimetil)kromen-2-on Türevi Bileşikler

Georgopapadakou (2002) bir çalışmasında, 2-amino benzotiyazol türevleri, Metil-2-[2((1R,3R)-3-amino sikloheksil) asetil amino] benzotiyazol-6-karboksilat (CP-123,457) (Şekil5.6)

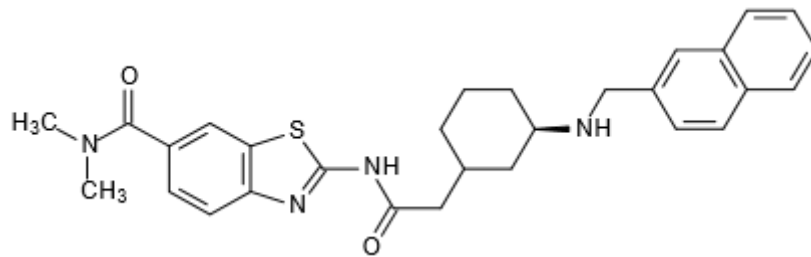
2-[(1R,3R)-3-((2-naftilmetil) amino) sikloheksil]-N-[6-(N,N-dimetil karbamoil) benzotiyazol-2-il] asetamid (UK-362,091) (Şekil 5.7)

N-[6-(N,N-dimetil karbamoil) benzotiyazol-2-il](4-etilsikloheksil) karboksamid (UK-370,485) (Şekil 5.8)

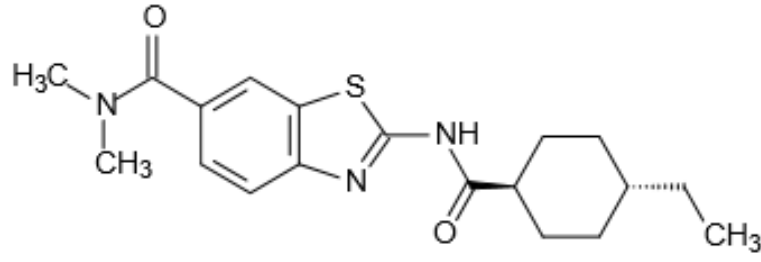
[(3S,1R)-3-((2-naftilmetil) amino) sikloheksil]-N-[6-(N,Ndimetilkarbamoil) benzotiyazol-2-il] karboksamid (UK-370,753) (Şekil 5.9) bileşiklerinin Nmt(9) enzim inhibitörü etkileri ile *Aspergillus* türleri üzerine fungustatik, *Candida albicans* üzerine yüksek fungusid ve *Cryptococcus* türleri üzerine ise, limitli aktivite gösterdiğini bulmuşlardır.



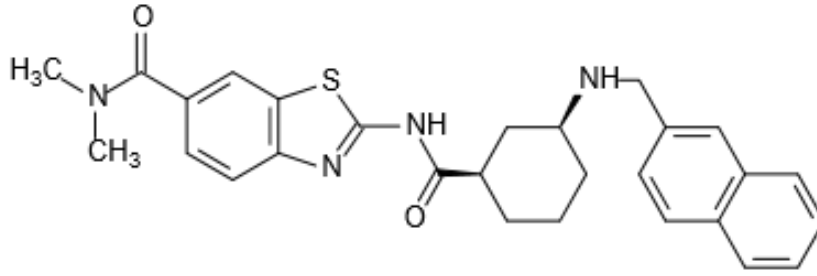
Şekil 5.6 Benzotiyazol Türevi CP-123,457 Bileşiğinin Kimyasal Yapısı



Şekil 5.7 Benzotiyazol Türevi UK-362,091 Bileşiğinin Kimyasal Yapısı

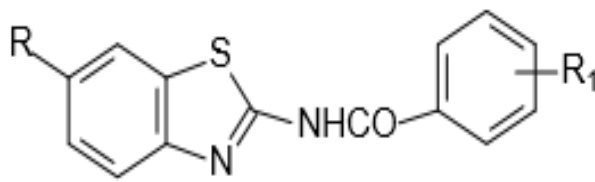


Şekil 5.8 Benzotiyazol Türevi UK-370,485 Bileşiğinin Kimyasal Yapısı



Şekil 5.9 Benzotiyazol Türevi UK-370,753 Bileşiğinin Kimyasal Yapısı

Barde ve vd. (1998), birkaç 5,6-disübstitüe-2-(sübstitüefenilkarboksamido) benzotiyazol türevlerini sentezlemişler (Şekil 5.10) ve *Mycobacterium tuberculosis*, *Salmonella typhi* ve *Staphylococcus aureus*'a karşı antibakteriyel etkili olduğunu saptamışlardır.

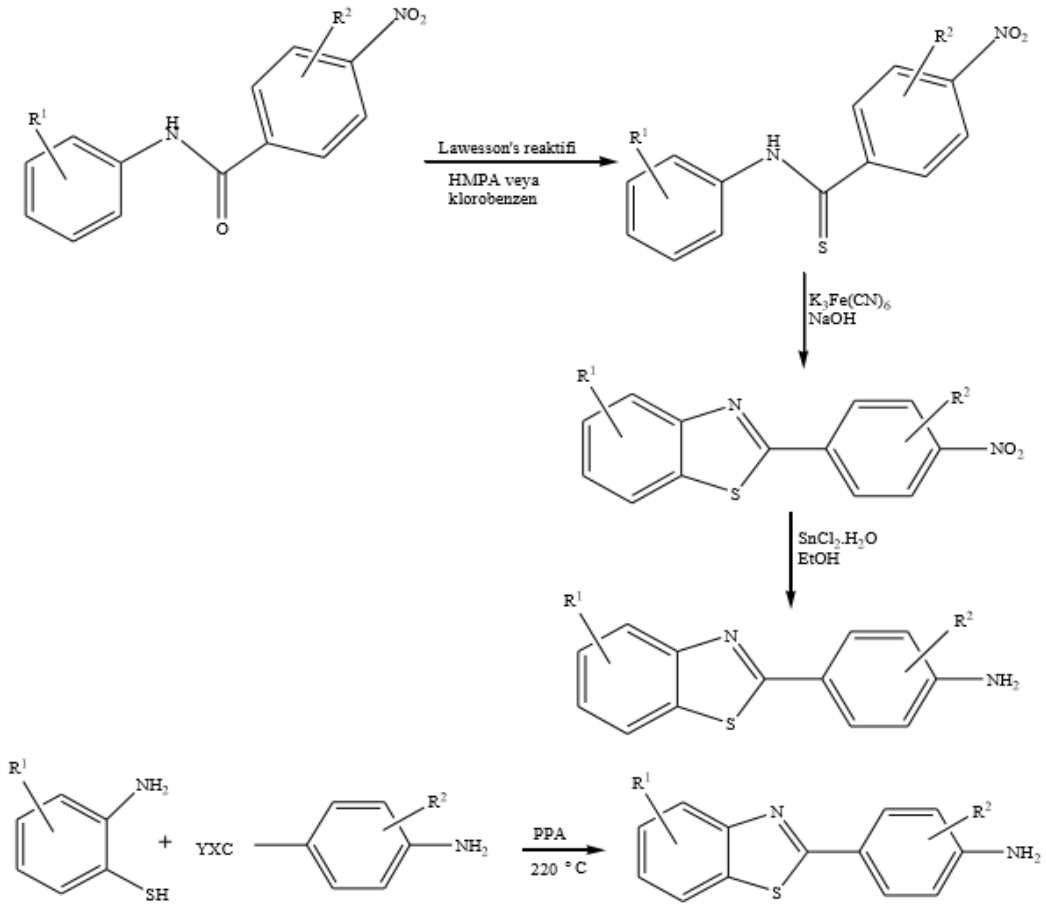


R : 5-Cl; 6-F; 5,6-diCl

R₁ : -H; 2-F; 3-F; 4-F;
2-CF₃; 3-CF₃; 2,6-diF

Şekil 5.10 5,6-Disübstitüe-2-(sübstitüe-fenilkarboksamido)benzotiyazol Türevleri

Shi vd. (1996) alkil, halo, siyano, alkoksi ve hidroksi-substitüye 2-(4aminofenil)benzotiyazollerini, göğüs kanser hücrelerine karşı canlılardaki aktivitelerini değerlendirmişlerdir (Şekil 5.11)



X:O, N Y:OH, N, OMe

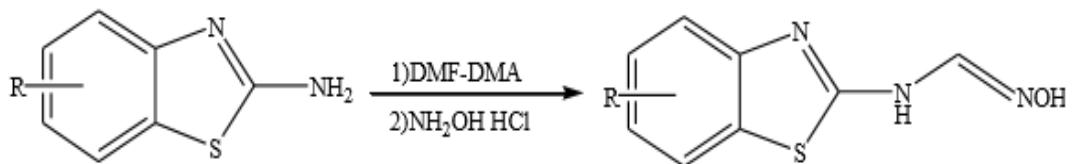
R1=H, 6-Me, 6-OMe, 4,6-di-OMe, 5,6-di-OMe, 5,7-di-OMe, 4-OMe, 5-OMe,
5-benziloksi7-OMe,

6-OH, 5,7-di-OH, 5-OH, 7-OMe

R2=H, 3-Me, 3-Et, 3-Br, 3,5-di-Br, 3-I, 2-Cl, 3-Cl, 3,5-di-Cl, 3-CN, 3-OH

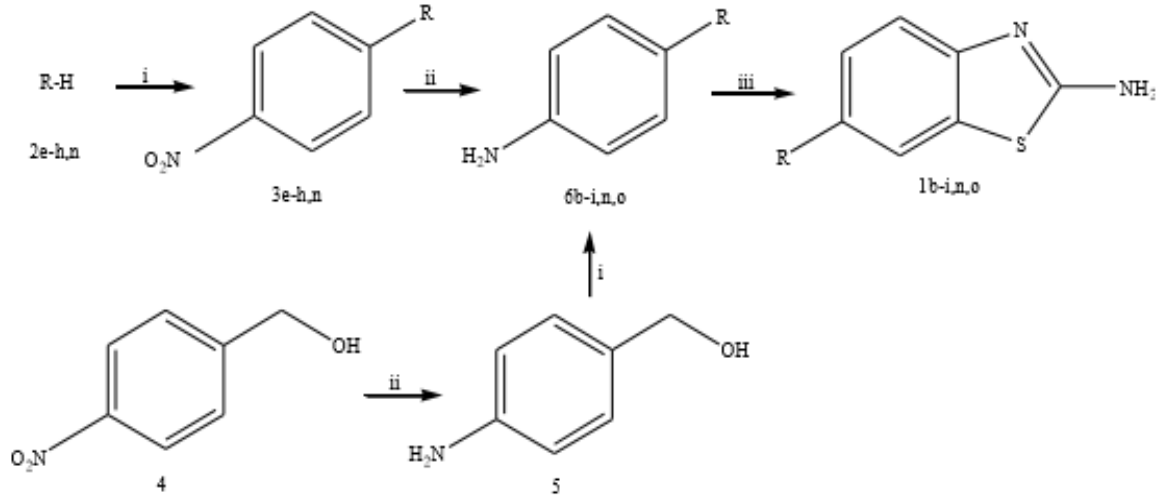
Şekil 5.11 Alkil, halo, siyano, alkoksi ve hidroksi-substitüye 2-(4-aminofenil)benzotiyazol türevlerinin eldesi

Golomba vd. (2012) 2-benzotiyazol formamidokzimlerin sentezini yaparak, kanser hücrelerine karşı yüksek aktivitede bulunduğunu tespit etmişlerdir (Şekil 5.12).



Şekil 5.12 2-benzotiyazol formamidoksimlerin Eldesi

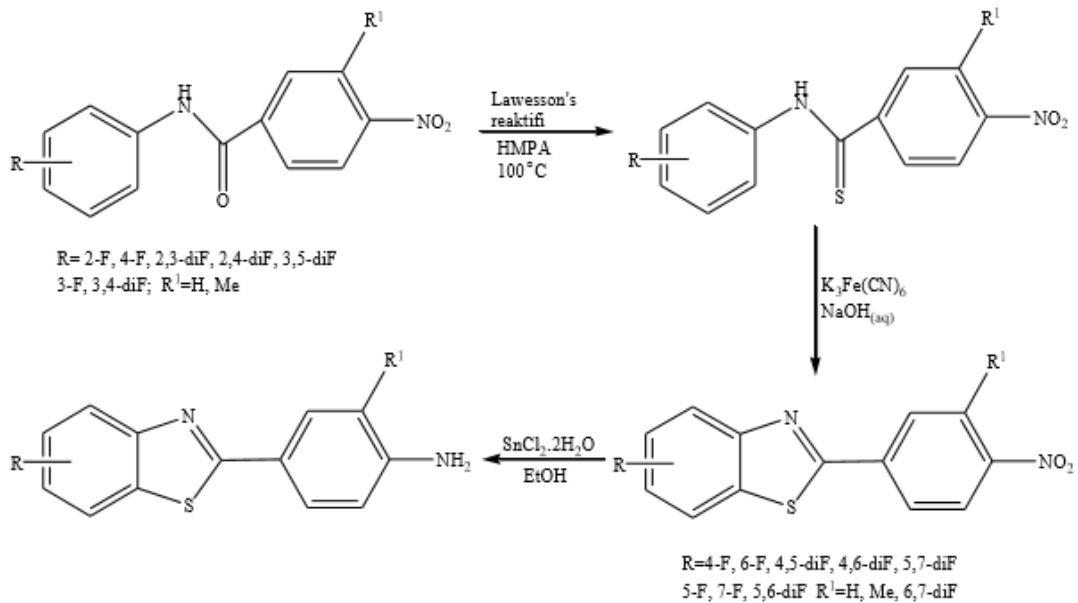
Catalano vd. (2013) 6-substitüye 2-aminobenzotiyazol türevlerini sentezlemiş ve antimikrobiyallere karşı etkilerini araştırmışlardır (Şekil 5.13).



Şekil 5.13 6-substitüye 2-aminobenzotiyazol Türevlerinin Eldesi

Hutchinson vd. (2001) çeşitli florlanmış nitrobenzanilidlerle, florlanmış aminofenilbenzotiyazollerini elde etmişlerdir (Şekil 5.14).

2-(4-Amino-3-metilfenil)-6-hidroksi benzotiyazolün mutajenik aktivitesi araştırılmış olup, florlanmış 2-(4-aminofenil)benzotiyazollerin sitotoksiteleri araştırılmıştır.



Şekil 5.14 Florlanmış 2-(4-aminofenil)benzotiyazollerin Eldesi

6. MATERYAL ve YÖNTEM

6.1 Materyal

6.1.1 Kullanılan araç ve gereçler

- Cam Malzeme olarak; çeşitli ebatlarda balonlar, geri soğutucular, damlatma hunileri, ayırma hunileri, erlenmayerler, beherler, kılcal borular, pipetler, pastör pipetleri.
- Isıtma için; su banyosu, ısıtıcılı mantolar, ısıtıcılar ve yağ banyosu.
- Karıştırma için; manyetik ve mekanik karıştırıcılar, manyetik balıklar.
- Sıcaklık ölçümleri için; -10 ile 200 °C arasını gösteren termometre.
- Soğutucu olarak; su-buz banyosu, buzdolabı
- Çözücü uzaklaştırmak için; evaporatör, vakum pompası.
- Spor, kışkaç.
- Süzgeç kâğıdı

6.1.2 Kullanılan Kimyasallar

- 1,4-dioksan: Homopolimer ve kopolimerlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılan maddedir. Merck firmasından temin edildi.
- Azobisisobütironitril (AIBN): Homopolimerlerin, kopolimerlerin hazırlanması sırasında başlatıcı olarak kullanılan maddedir.
- Azot gazı: Polimerizasyon işleminde ortamdaki havayı uzaklaştırmak için kullanıldı.
- Diklor metan(CH_2Cl_2): Monomer oluşumunda kullanılan çözücüdür. Aldrich firmasından temin edildi.
- Etil alkol: Polimerlerin çöktürülmesinde ve cam malzemelerin temizlenmesinde kullanıldı.
- Kloroasetil klorür: KMBA bileşiğinin eldesinde kullanıldı.
- Potasyum karbonat (K_2CO_3): Açıl bileşiğinin ve monomerin sentezinde kullanılan maddedir. Aldrich firmasından temin edildi.

- Sodyum metakrilat: Monomerinin sentezinde kullanılan maddedir. Aldrich firmasından temin edildi.
- 2-amino-6-metoksi benzotiyazol: MBAOM monomerinin sentezinde kullanıldı, Aldrich firmasından temin edildi.

6.1.3 Kullanılan Cihazlar

- ¹H-NMR ve ¹³C-NMR: Bruker GmbH DPX-200, 200 Mhz yüksek performanslı FT-NMR spektrometre kullanılmıştır. Sakarya Üniversitesi
- DSC: Shimadzu DSC-60H marka cihaz kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi.
- FTIR: Perkin Elmer spektrum BXII FT-IR spektrometre cihazı kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi
- TGA: Shimadzu DTG-60H marka cihaz kullanılmıştır. Afyon Kocatepe Üniversitesi.

6.2 Yöntem

Monomerler ve ara reaktiflerin sentezinde genellikle yer değiştirme tepkimeleri kullanılmıştır. Metakrilat monomerinin sentezi iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Öncelikle 2-amino-6-metoksi benzotiyazol bileşiği ile kloroasetilklorür arasındaki tepkime açıl yer değiştime tepkimesi olup, elde edilen bileşik α -kloro ester bileşiğidir.

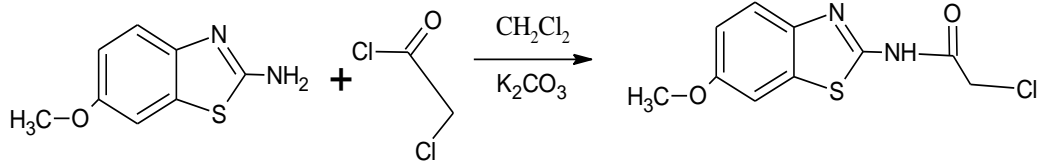
İkinci aşamada ise sodyum metakrilatla olan tepkime bir asit tuzuyla halojen bileşiği arasındaki nükleofilik yerdeğiştirme tepkimesidir. Elde edilen monomer radikalik çözelti polimerizasyonu yoluyla polimerleştirilerek homopolimerleri sentezlenmiştir. Burada başlatıcı olarak azobisisobütironitril (AIBN) ve çözücü olarak 1,4-dioksan kullanılmıştır.

6.3 Sentez

6.3.1.2-kloro-N-(6-metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)asetamid (KMBA) Bileşiği Sentezi

250 ml' lik bir reaksiyon balonuna (0.0277 mol, 5 g) 2-amino-6-metoksi benzotiyazol bileşiği ile potasyum karbonat (0.0277 mol, 3.82 g) ve 50 ml diklorometan çözücüsü

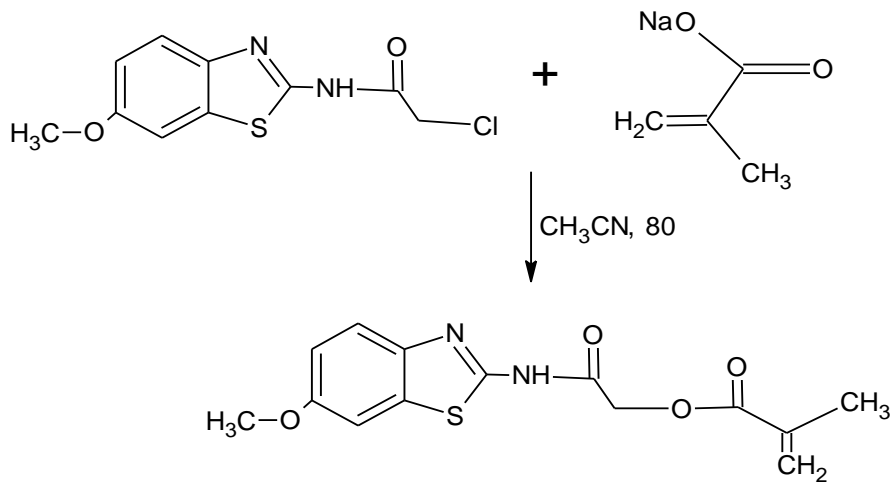
kondu. Daha sonra 0 °C’ de kloroasetilklorür (0.0305 mol, 3.44 g) damla damla karışıma ilave edildi. Reaksiyon oda sıcaklığında 12 saat süreyle reaksiyona devam etti. Reaksiyon sonunda karışım süzülerek inorganik maddeler ortamdan uzaklaştırıldı. Süzüntüden çözücü döner buharlaştırıcı yardımıyla uzaklaştırıldı. Elde edilen madde FTIR ile karakterize edildi. Tepkimeye ait denklem aşağıda görülmektedir.



Şekil 6.1 2-kloro-N-(6-metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)asetamid Bileşiği Sentezi

6.3.2 2-[(metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat (MBAOM) Monomer Sentezi

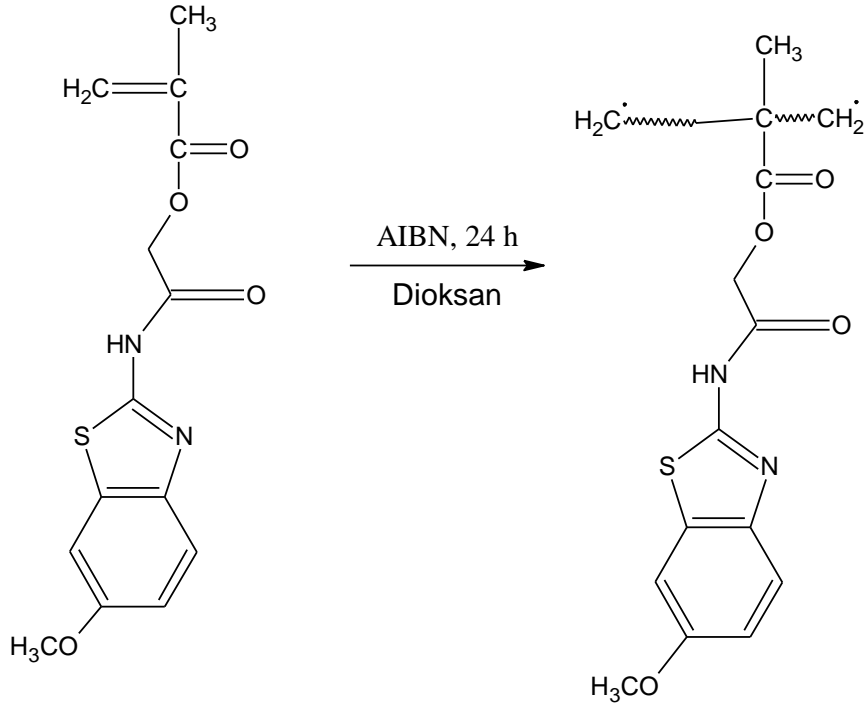
250 ml’ lik bir reaksiyon balonuna (0.022 mol, 5.707 g) KMBA, sodyum metakrilat (0.022 mol, 2.40 g) ve 80 ml asetonitril çözücüsü ilave edildi. Karışım 80 °C’de (reflux) 12 saat süreyle reaksiyona bırakıldı. Reaksiyon katı karışımdan süzülerek ayrıldı. Süzüntü eterle üç defa ekstrakte edilerek MgSO₄ üzerinden kurutuldu. Monomer süzülerek çözücü rotary evaporatör yardımıyla uzaklaştırıldı ve elde edilen katı saf suyla yıkandı. Sentez şeması şekil 6.2’de görülmektedir.



Şekil 6.2 MBAOM Monomer Sentezi

6.3.3 Poli(MBAOM) ' in Sentezi

Bir polimerizasyon tüpüne (1g, 0.0032 mol) MBAOM monomeri, 3 ml 1,4-dioksan çözücüsü eklenerek monomerin çözünmesi sağlandı. Polimerizasyon başlatıcısı olarak, kullanılan monomerin % 2'i oranında 0.02 gr azobisisobütironitril (AIBN) kullanıldı. Polimerizasyon tüpündeki oksijeni ve diğer gazları uzaklaştırmak için çözeltiye 5 dk süre ile azot gazı gönderildi. Daha önceden hazırlanan 65 ± 1 °C sıcaklıktaki yağ banyosunda 24 saat süre ile polimerizasyon gerçekleştirildi (Şekil 6.3). Polimerizasyon sonunda çözeltinin vizkositesinde artış görüldü. Oluşan polimer etil alkolde çöktürüldü ve süzüldü. Saf suyla yıkandı. Polimer 24 saat süre ile 45 °C sıcaklıkta vakumlu etüvde kurutuldu.

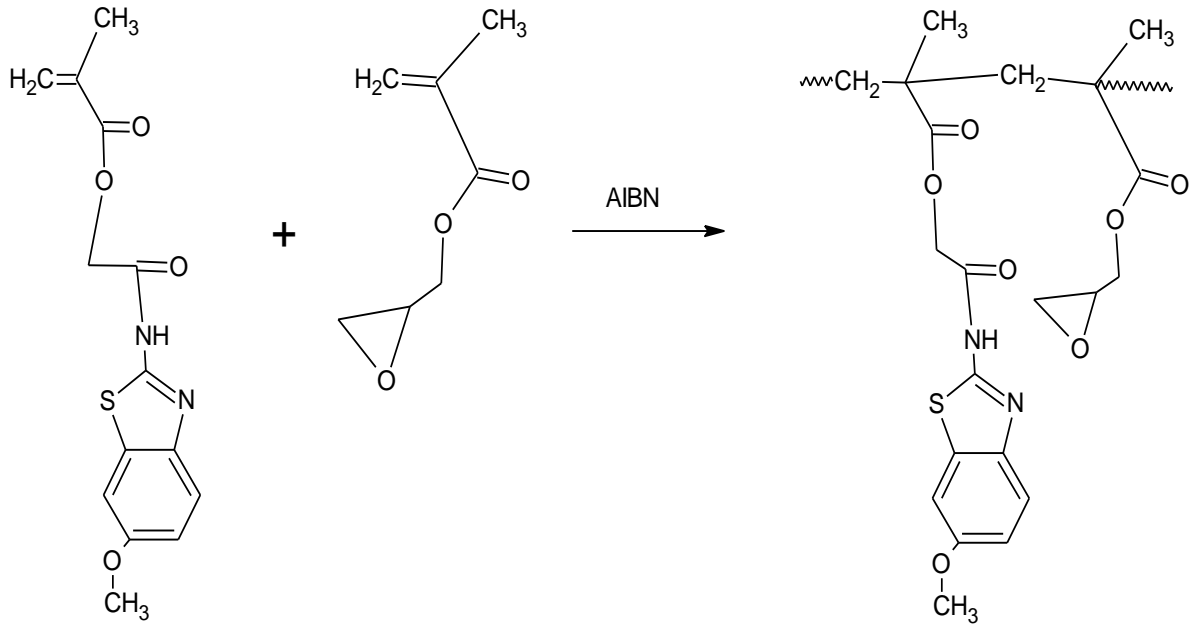


Şekil 6.3 Poli(MBAOM) Sentezi

6.3.4 Poli(MBAOM -ko-GMA) Kopolimer Sentezi

MBAOM ve GMA monomerlerinden farklı miktarlarda alınarak değişik kopolimerler hazırlandı. Alınan monomer, başlatıcı ve çözücü miktarları çizelge 6.1'de verilmiştir. Çizelge 6.1'de verilen miktarlar kullanılarak altı değişik kopolimer hazırlandı. MBAOM ve GMA monomerleri polimerizasyon tüplerine konuldu ve daha sonra

toplam monomer miktarının kütlece % 2'si kadar AIBN başlatıcısı ve ortamdaki monomer miktarının üç katı kadar 1,4-dioksan çözücüsü ilave edildi. Polimerizasyon tüplerinden 5 dakika süre ile azot gazı geçirilip ağızları kapatıldı ve 65 °C sıcaklığa ayarlı yağ banyosunda polimerizasyon reaksiyonu gerçekleştirildi (Şekil 6.4). Polimerizasyon tamamlandıktan sonra kopolimerlerin hepsi etil alkolde çöktürüldü. Çöken ürün süzülüp açık havada kurutulduktan saf suyla yıkandı. Açık havada kurutuldu.



Şekil 6.4 Poli(MBAOM -ko-GMA) Kopolimer Sentezi

Çizelge 6.1 Sentezlenen Poli (MBAOM -ko-GMA) Kopolimerlerinin, Başlangıç, Monomer, Başlatıcı, Çözücü Bileşimleri

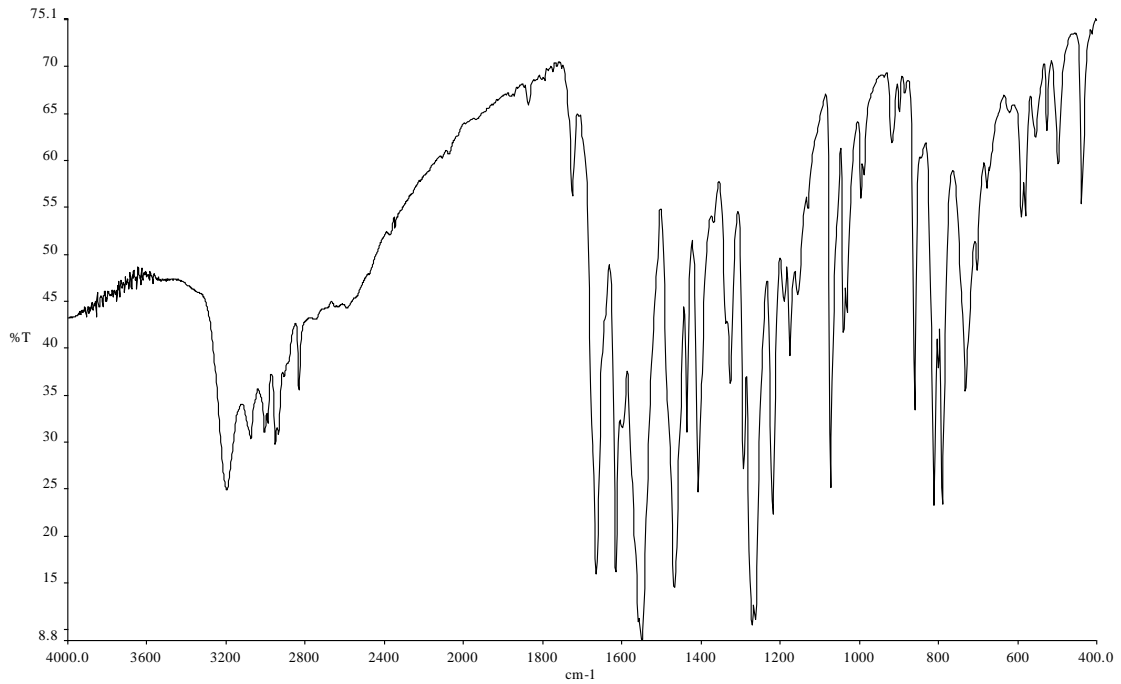
Örnek	MBAOM (%) (mol)	GMA (%)(mol)	MBAOM (gr)	GMA (ml)	AIBN (mg)	1-4- dioksan (ml)
1	15	85	0.2	0.49	0.014	2.17
2	30	70	0.4	0.40	0.016	2.5
3	50	50	0.6	0.26	0.0175	2.61
4	60	40	0.8	0.23	0.020	3.14
5	75	25	1	0.14	0.023	3.45
6	90	10	1.2	0.06	0.025	3.75

7. BULGULAR ve TARTIŞMALAR

7.1 Sentezlenen Bileşiklerin Spektroskopik Yöntemlerle Karakterizasyonu

7.1.1 2-kloro-N-(6-metoksi-1,3-benzotiazol-2-il)asetamid (KMBA) Bileşiğinin Karakterizasyonu

KMBA bileşiği sadece FTIR ile karakterize edilmiş olup bileşiğe ait spektrum şekil 7.1'de görülmektedir.



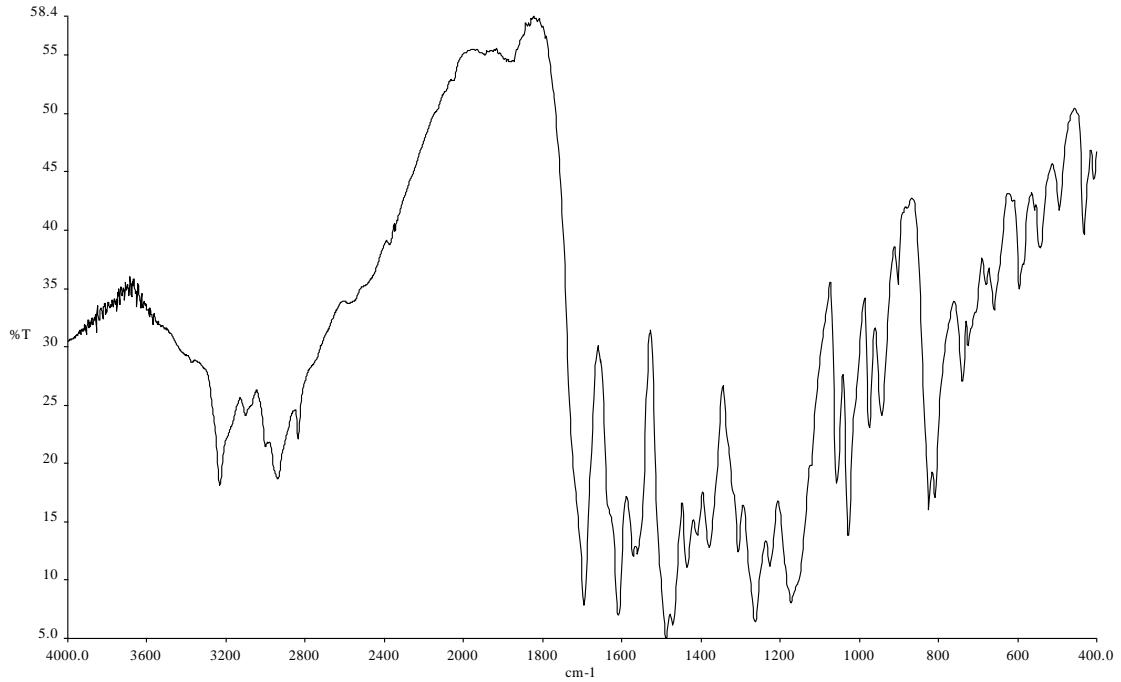
Şekil 7.1 2-kloro-N-(6-metoksi-1,3-benzotiazol-2-il)asetamid (KMBA) Bileşiğinin FTIR Spektrumu

KMBA bileşiğine ait FTIR spektrumunda görülen karakteristik piklerin değerlendirilmesi şöyledir;

- 1681 cm⁻¹ amit karbonil (NHC=O) gerilme titreşimleri
- 2990 cm⁻¹ Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3105 cm⁻¹ Aromatik C-H gerilme titreşimi
- 3235-3240 cm⁻¹ NH gerilme titreşimi
- 1625 C=C cm⁻¹ gerilme titreşimi

7.1.2 2-[(metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat (MBAOM) Monomerinin Karakterizasyonu

MBAOM monomerinin FTIR spektrumu KBr disk ile alınmış olup FTIR spektrumu Şekil 7.2’de gösterilmiş ve değerlendirilmesi yapılmıştır.

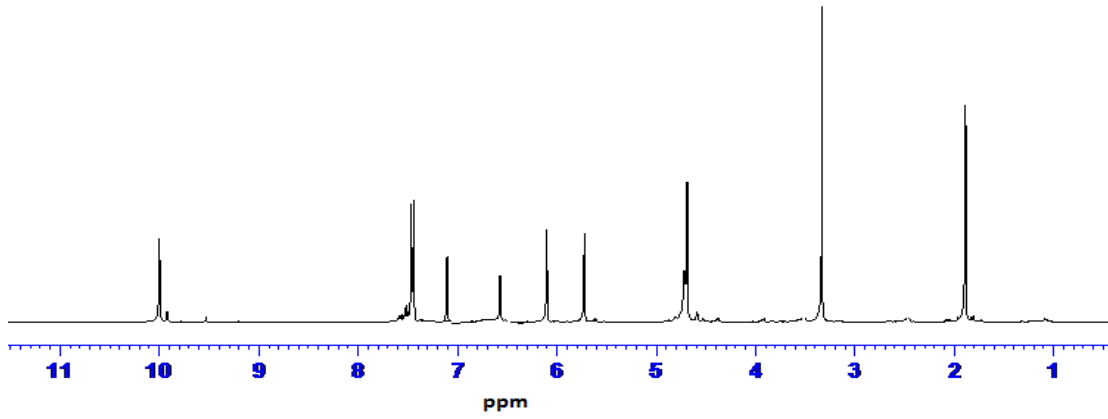


Şekil 7.2 2-[(metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat (MBAOM) Monomerine ait FTIR Spektrumu

Monomere ait FTIR Spektrumunda görülen karakteristik piklerin değerlendirmesi şöyledir;

- 1682 cm^{-1} amit karbonil (NHC=O) gerilme titreşimleri
- 1724 cm^{-1} ester karbonil (OC=O) gerilme titreşimleri
- 2992 cm^{-1} Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100 cm^{-1} Aromatik C-H gerilme titreşimi
- 3235-3240 cm^{-1} NH gerilme titreşimi
- 1633 cm^{-1} ($\text{H}_2\text{C=C-}$) gerilme titreşim bandı
- 1620 C=C cm^{-1} gerilme titreşimi

MBAOM monomerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu şekil 7.3’de görülmektedir.

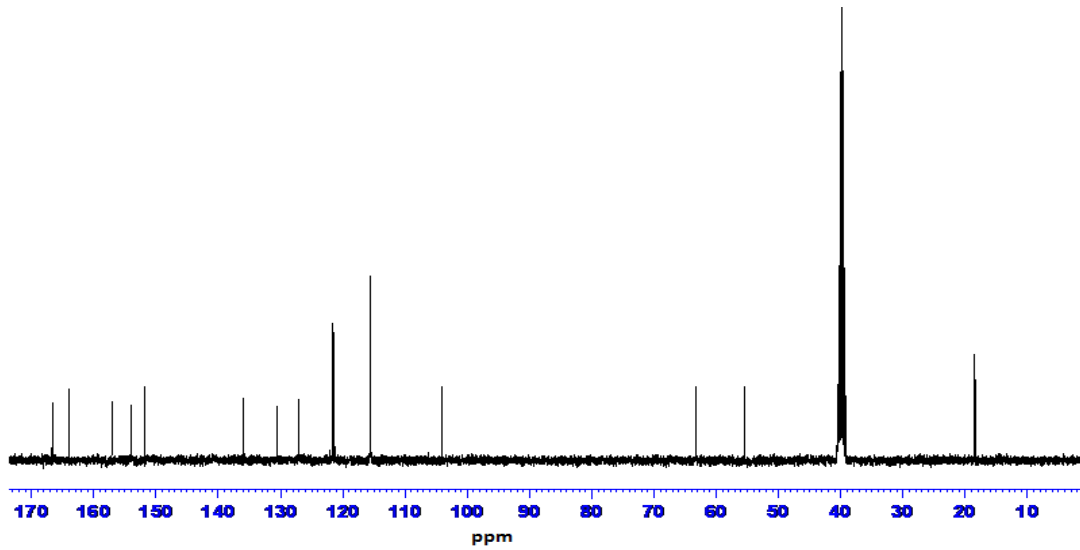


Şekil 7.3 2-[(metoksi-1,3-benzotiazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat (MBAOM) Monomerine ait ^1H -NMR Spektrumu

^1H -NMR spektrumunda görülen karakteristik piklerin değerlendirilmesi şöyledir;

- 5.6 ve 6.2 ($\text{CH}_2=$, 2H) protonları
- 6.5-7.2 ppm (2H, Ar-H) protonları
- 9.8 ppm NH protonları
- 1.9 ppm CH_3 protonları
- 3.65 ppm OCH_3 protonları
- 4.8 ppm metilenoksi(OCH_2) protonları

Aşağıda MBAOM monomerine ait ^{13}C -NMR spektrumu (Şekil 7.4)'da görülmektedir.



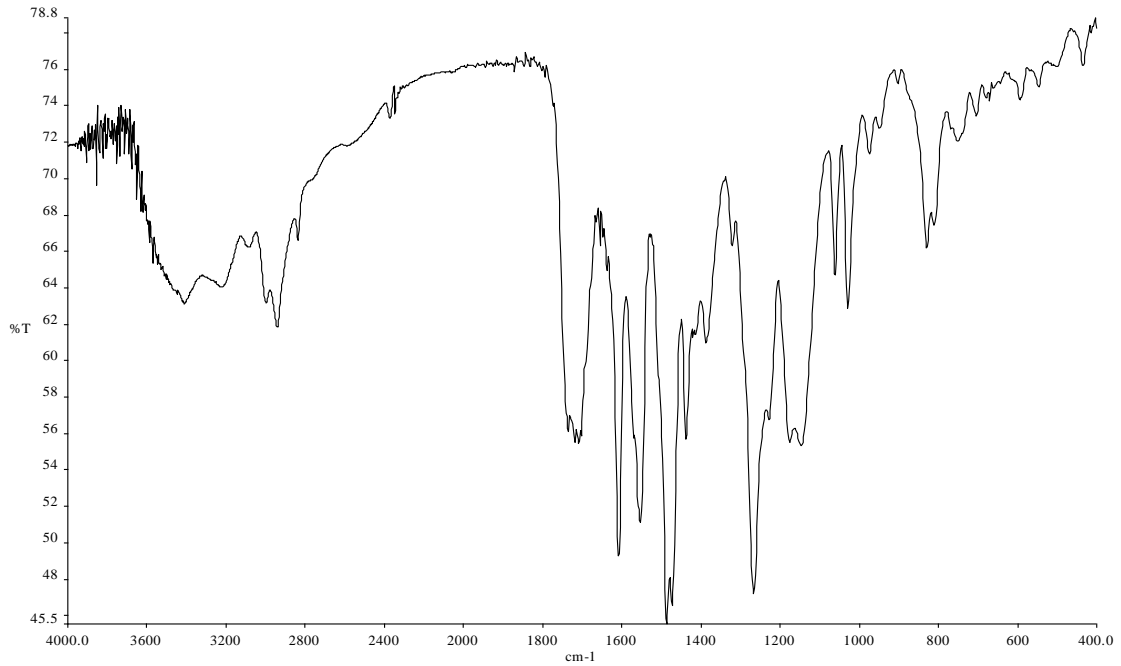
Şekil 7.4 2-[(metoksi-1,3-benzotiazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat (MBAOM) Monomerine ait ^{13}C -NMR Spektrumu

^{13}C -NMR spektrum değerlendirilmesi aşağıdaki gibidir;

- 104-158 ppm aromatik karbonlara ait pikler
- 132 ve 125 ppm ($\text{HC}=\text{C}$) ve ($\text{CH}_2=\text{C}$) karbonları
- 65 ppm metilenoksi(OCH_2) karbonları
- 165-168 ppm amit ve ester karbonil karbonlarna ait pikler
- 19 ppm metil karbonları
- 55 ppm OCH_3 karbonları

7.1.3 Poli(MBAOM) Bileşiminin Karakterizasyonu

Poli(2-[(metoksi-1,3-benzotiyazol-2-il)amino]-2-oksoetil metakrilat (MBAOM)'a ait FTIR spektrumu şekil 7.5' de görülmektedir.



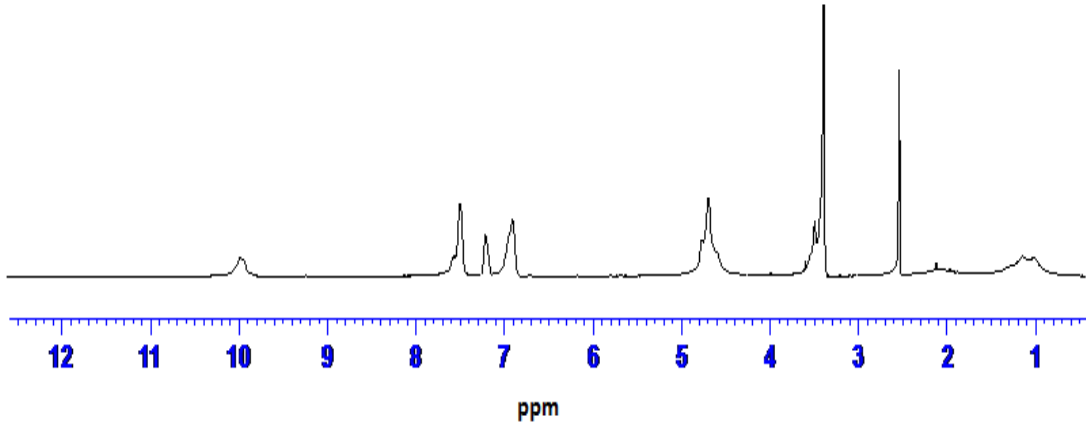
Şekil 7.5 Poli (MBAOM)'ya ait FTIR Spektrumu

Polimere ait FTIR Spektrumunda görülen karakteristik piklerin değerlendirilmesi şöyledir;

- 1682 cm^{-1} amit karbonil ($\text{NHC}=\text{O}$) gerilme titreşimleri
- 1737 cm^{-1} ester karbonil ($\text{OC}=\text{O}$) gerilme titreşimleri
- 2992 cm^{-1} Alifatik C-H gerilme titreşimi
- 3100 cm^{-1} Aromatik C-H gerilme titreşimi

FTIR' de monomere ait 1634 cm^{-1} de görülen -C=C- gerilme titreşim bandının ortadan kaybolması polimerin sentezlendiğine dair en önemli göstergedir. Diğer önemli bir bulgu da ester karboniline ait gerilme titreşim bandının polimerleşmeyle birlikte konjugasyonun ortadan kalkması sonucu daha yüksek enerji bölgesine (1742 cm^{-1}) kaymasıdır.

MBAOM homopolimerine ait $^1\text{H-NMR}$ spektrumu Şekil 7.6' de görülmektedir.

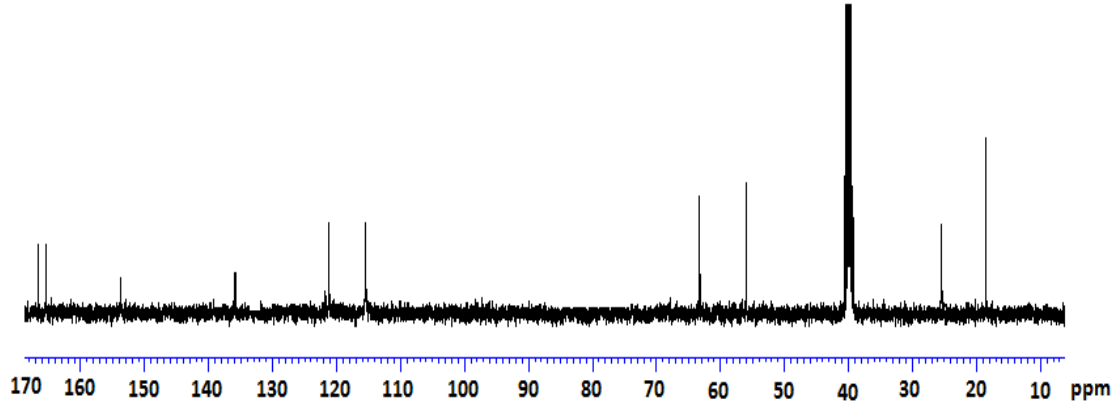


Şekil 7.6 Poli(MBAOM)'ya ait $^1\text{H-NMR}$ Spektrumu

$^1\text{H-NMR}$ spektrumunda görülen karakteristik piklerin değerlendirilmesi şöyledir;

- 6.5-7.2 ppm (2H, Ar-H) protonları
- 10.1 ppm NH protonları
- 2.5 ppm ana zincirdeki CH_2 protonları
- 1.9 ppm CH_3 protonları
- 3.5 ppm OCH_3 protonları
- 4.7 ppm metilenoksi(OCH_2) protonları

MBAOM homopolimerine ait ^{13}C -NMR spektrumu Şekil 7.7' de görülmektedir.



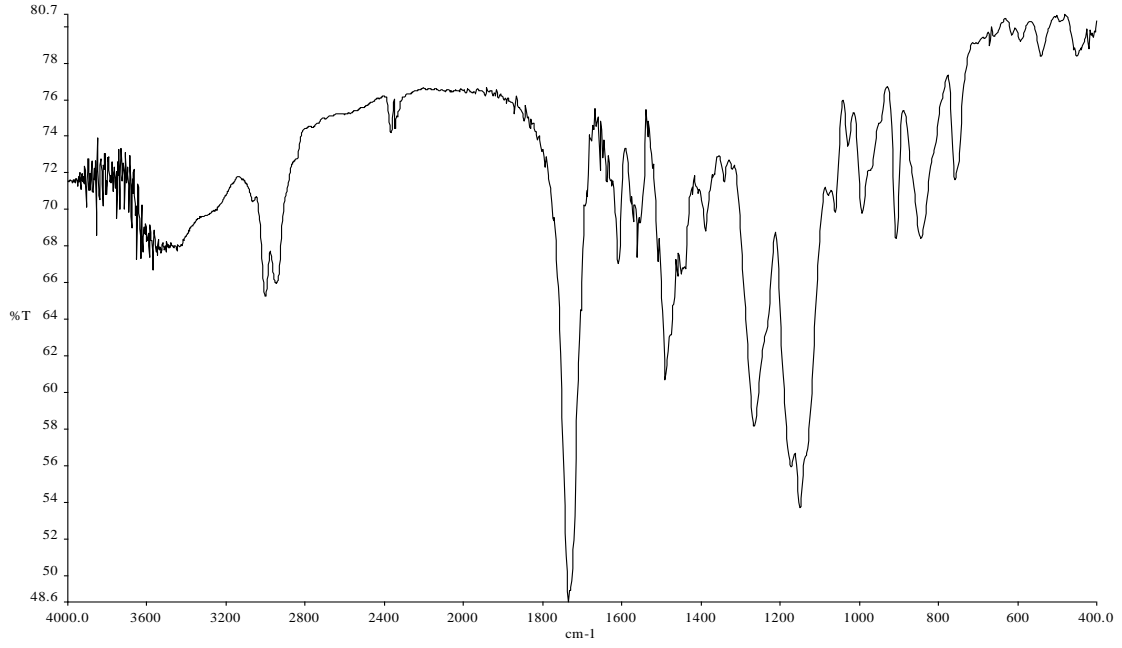
Şekil 7.7 Poli(MBAOM)' ya ait ^{13}C -NMR Spektrumu

^{13}C -NMR spektrumunda görülen karakteristik piklerin değerlendirmesi şöyledir;

- 104-158 ppm aromatik karbonlara ait pikler
- 65 ppm metilenoksi (OCH_2) karbonları
- 165-168 ppm amit ve ester karbonil karbonlarına ait pikler
- 19 ppm metil karbonları
- 25 ppm ana zincirdeki CH_2 protonları
- 55 ppm OCH_3 karbonları

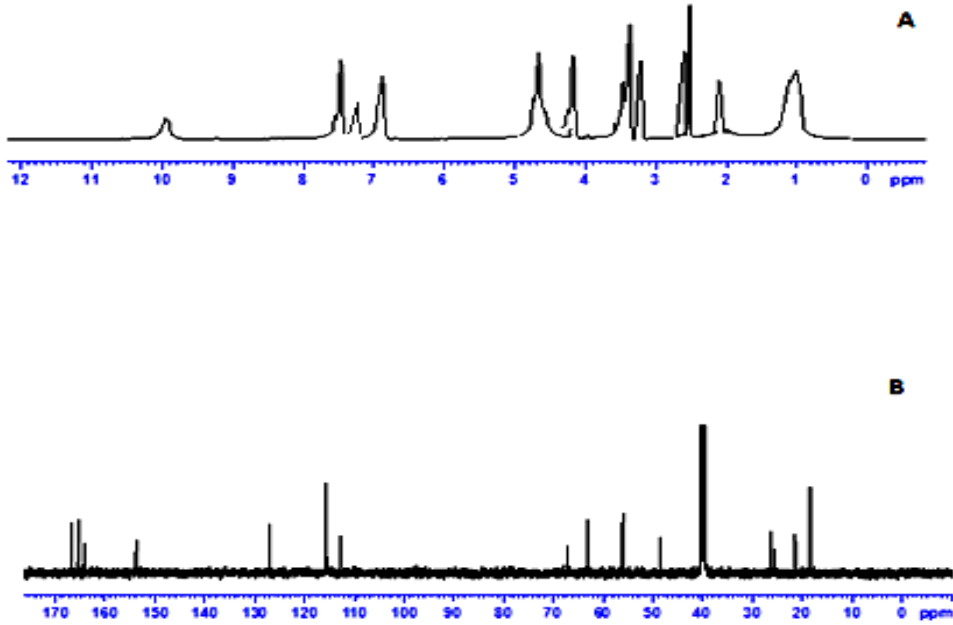
7.1.4 Poli(MBAOM-ko-GMA) Kopolimerin Karakterizasyonu

Kopolimerler FTIR, ^1H ve ^{13}C NMR teknikleri kullanılarak sentezlenmiştir. Şekil 7.8'de Poli(MBAOM-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait FTIR spektrumu görülmektedir. FTIR spektrumunda $1740\text{-}1682\text{ cm}^{-1}$ bölgesinde görülen pikler ester ve amit karbonil titreşimlerini, 3093 cm^{-1} deki pikler aromatik C-H gerilme titreşimlerini, 2905 cm^{-1} deki pikler ise alifatik C-H gerilme titreşimlerini göstermektedir. Ayrıca 1242 cm^{-1} de görülen pik GMA birimlerindeki epoksit halkası gerilme titreşim bandlarına aittir.



Şekil 7.8 Poli(MBAOM-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait FTIR Spektrumu

Şekil 7.9’da Poli(MBAOM-ko-GMA)(0.53:0.47) kopolimerine ait ^1H (a) ve ^{13}C (b)-NMR spektrumları görülmektedir.



Şekil 7.9 Poli(MBAOM-ko-GMA) (0.53:0.47) kopolimerine ait ^1H -NMR(A) ve ^{13}C -NMR(B) Spektrumu

¹H-NMR değerlendirmesi;

- 6.87.7 ppm (Ar-H) protonları
- 9.8 ppm NH protonları
- 1.8 ppm CH₃ protonları
- 2.2 ppm ana zincirdeki CH₂ protonları
- 4.9 ppm metilenoksi(OCH₂) protonları
- 4.2 ve 3.5 ppm epokist halkasına bağlı OCH₂
- 3.3 ppm OCH₃ prtotnları
- 3.2 ppm epoksit halkası içindeki -OCH- protonları
- 2.6 ppm epoksit halkası içindeki -OCH₂- protonları

¹³C-NMR değerlendirmesi;

- 161 ve 163 ppm ester karbonilleri
- 170 ppm amit karbonili
- 50-60 ppm epoksit halka karbonları
- 68-72 ppm OCH₂ karbonları
- 55 ppm OCH₃ karbonları
- 120-135 ppm aromatik halka karbonları

7.2 Monomer Reaktivite Oranlarının Belirlenmesi

7.2.1 Kopolimerlerin Bileşimlerinin Belirlenmesi ve Monomer Reaktiflik Oranlarının Hesaplanması

Hazırlanan kopolimer örneklerinin elementel analiz sonuçlarından yararlanılarak bileşimleri belirlendi. MBAOM birimlerinde bulunan azot değerlerinden yararlanarak kopolimer bileşimindeki MBAOM ve GMA birimlerinin mol sayıları ve mol yüzdeleri hesaplandı. Başlangıç ve bileşim oranları ile N değerleri izelge 7,1' de görülmektedir.

Çizelge 7.1 Kopolimerde Monomerlerin Karışım ve Bileşim Oranları

No	Karışım (% mol oranı)		Dön. (%)	% N	Bileşim (% mol oranı)	
	MBAOM(M ₁)	GMA (M ₂)			MBAOM(m ₁)	GMA(m ₂)
1	15	85	9.50	3.02	19	81
2	30	70	9.25	4.51	31	69
3	50	50	9.50	5.87	45	55
4	65	35	10.25	6.94	59	41
5	75	25	9.95	7.29	64	36
6	90	10	10.70	8.05	77	23

Başlangıç ve kopolimerdeki monomer mol oranlarından faydalanılarak Kelen-Tüdos ve Finemann-Ross parametreleri hesaplandı. Poli(MBAOM-ko-GMA) kopolimeri için ilgili parametreler aşağıda verilen formüllerle hesaplanmıştır.

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

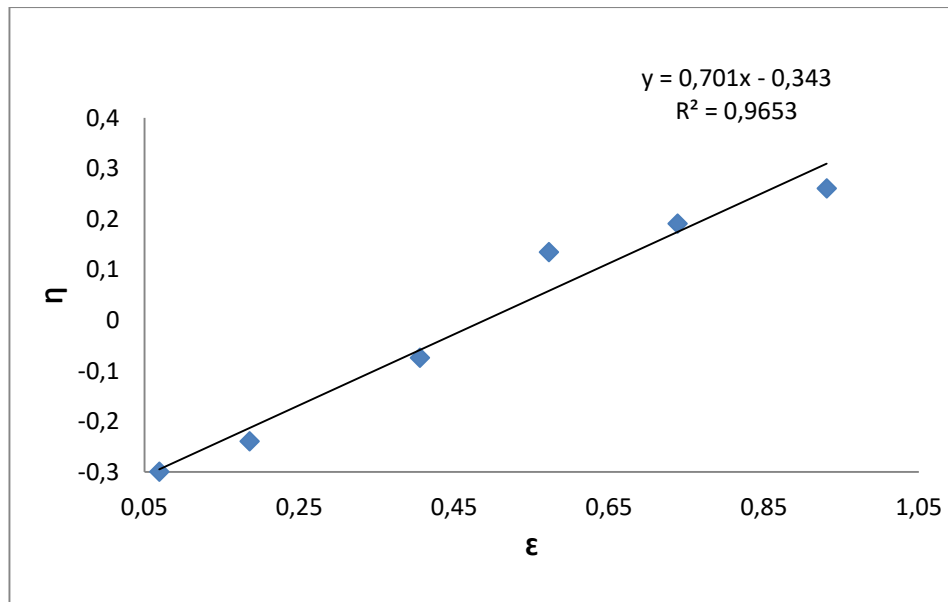
Hesaplamalardan elde edilen değerler çizelge 7.2' de görülmektedir.

Çizelge 7.2 Poli(MBAOM-ko-GMA) Sistemi için Finemann-Ross ve Kelen-Tüdös Parametreleri

	F	f	G	H	η	ε
1	0,1765	0,2346	-0,576	0,1328	-0,299	0,069
2	0,4286	0,4493	-0,525	0,4088	-0,239	0,1857
3	1	0,8182	-0,222	1,2222	-0,074	0,4055
4	1,8571	1,439	0,5666	2,3967	0,1353	0,5722
5	3	1,7778	1,3125	5,0625	0,1915	0,7385
6	9	3,3478	6,3117	24,195	0,2609	0,931

$$\alpha = (H_{\max} \cdot H_{\min})^{1/2} = 1.7923$$

Bu verilerden yararlanarak ($\epsilon - \eta$) grafiği elde edilmiş olup ve Şekil 7.2.1.1' de verilmiştir.



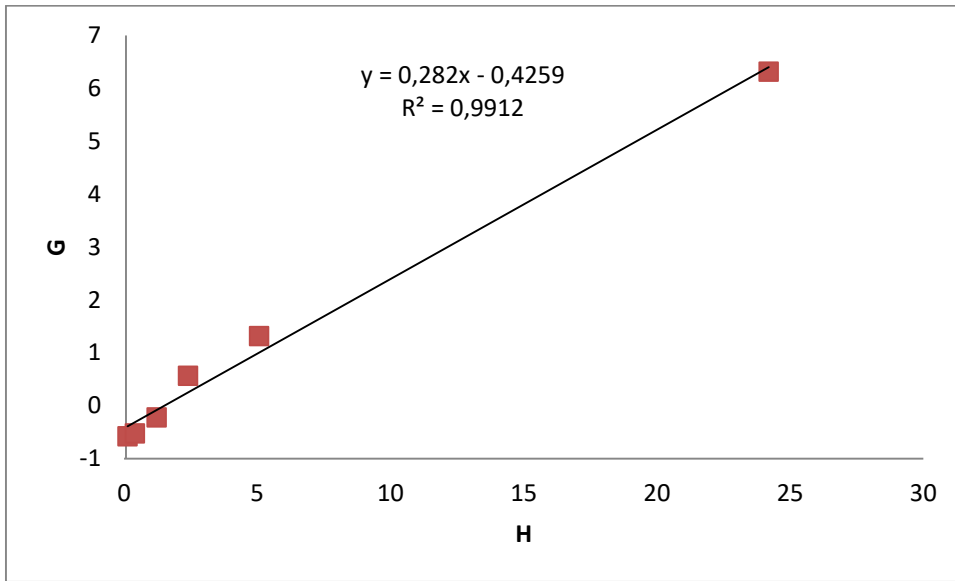
Şekil 7.2.1.1 Poli(MBAOM -ko-GMA) Kopolimer Sistemi İçin ($\epsilon - \eta$) Grafiği

Kelen-Tüdös parametrelerinden (η)'ye karşılık (ε) grafiği çizildiğinde $\eta = (r_1 + \frac{r_2}{\alpha}) \cdot \varepsilon - \frac{r_2}{\alpha}$ denklemine göre bir doğru denklemi elde edilir. Doğru denkleminde yararlanılarak monomer reaktivlik oranları hesaplandı. Kelen-Tüdös yöntemi ile hesaplanan monomer reaktivlik oranları;

MBAOM monomeri için $r_{MBAOM} = 0,36$

GMA monomeri için $r_{GMA} = 0,61$ olarak bulunmuştur.

Hesaplanan G ve H değerleri grafiğe geçirilerek (G) değerine karşı (H) grafiği çizilerek, Finemann-Ross (F-R) yöntemi ile monomerlerin reaktivlik oranları hesaplandı. G-H grafiği Şekil 7.2.1.2' de verilmiştir.



Şekil 7.2.1.2 Poli(MBAOM -ko-GMA) Sistemi İçin (G-H) Grafiği

Hesaplanan G değerleri ile H değerleri grafiğe geçirildiğinde $G = Hr_1 - r_2$ ifadesine göre bir doğru elde edildi. Bu doğru denkleminde yararlanılarak r_{MBAOM} ve r_{GMA} hesaplandı. F-R metoduyla hesaplanan reaktivlik oranı;

MBAOM monomeri için $r_{MBAOM} = 0,28$

GMA monomeri için $r_{GMA} = 0,43$ olarak bulunmuştur.

Her iki yöntemle hesaplanan $r_1.r_2$ değerleri 0.22 ve 0.12' dir. Bu durumda bu monomer karışımları ideal ($r_1.r_2 =1$) ve seçenekli ($r_1.r_2=0$) kopolimerizasyon arasında olup seçenekliye daha yakın davranış gösterirler. Bu durumda bu kopolimer türünün alternatif eğilimli olduğu görülmektedir. MBAOM' nin reaktivite oranı ortalama ($r_{1ort.}=0.32$) ve GMA' nın reaktivite oranı ortalama ($r_{2ort.}=0.52$)' dir. Buradan MBAOM monomerinin daha az aktif olduğu sonucuna varılabilir ve bu yüzden kopolimer, GMA bakımından daha zengindir. Bu durum MBAOM monomerinin yan dalı olan hacimli metoksi aril grubunun sterik etkisinden dolayı MBAOM uçlu radikallerin kendi monomerinden ziyade GMA uçlu radikallere katılma eğiliminde olduğu şeklinde yorumlanabilir. Reaktivite oranlarıyla ilgili bilgiler çizelge 7.3'de görülmektedir.

Çizelge 7.3 MBAOM ile GMA' ın Serbest Radikal Kopolimerizasyonu İçin Monomer Reaktivite Oranları a r_1 MBAOM Monomerinin Reaktivite Oranı

Metod	r_1^a	r_2	r_1r_2	$1/r_1$	$1/r_2$
<i>F-R</i>	0.28	0.43	0.12	3.57	2.33
<i>K-T</i>	0.36	0.61	0.22	2.77	1.64
ortalama	0.32	0.52	0.16	3.12	1.92

^a r_1 MBAOM monomerinin reaktivite oranı

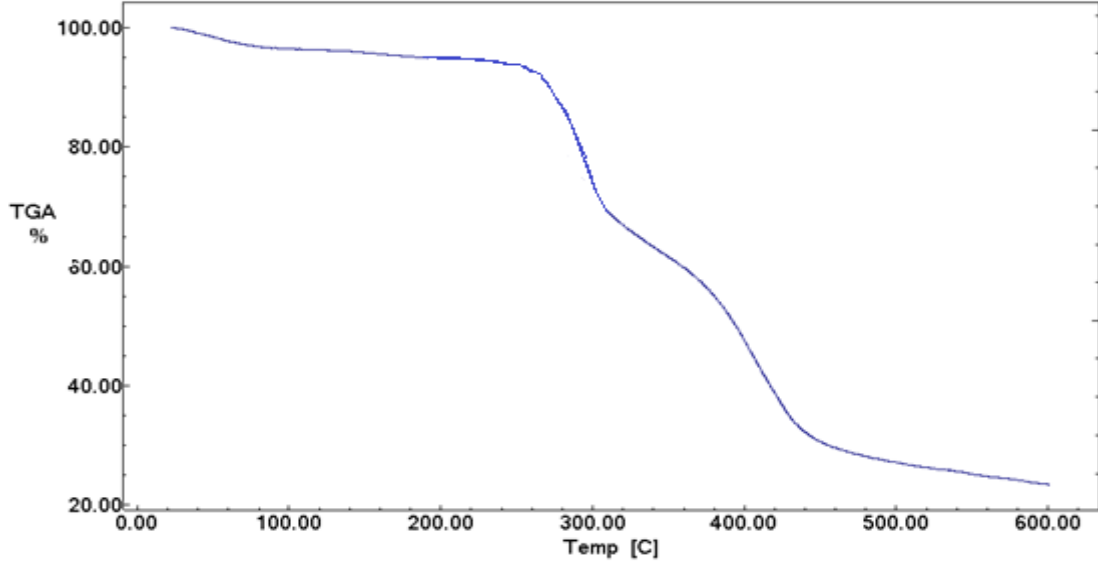
7.3 Homopolimer ve Kopolimerlerin Termal Özellikleri

7.3.1 Poli(MBAOM) ve Poli(MBAOM-ko-GMA) Polimerlerinin Termal Kararlılıkları

Poli(MBAOM) ve Poli(MBAOM-ko-GMA) kopolimerlerinin termal kararlılıkları ve sıcaklıkla ağırlıklarının değişimi termogravimetrik analiz (TGA) ile belirlendi. Bu amaçla alınan 5-7 mg polimer örnekleri 500 °C'ye kadar 20 °C/ dk ısıtma hızıyla ısıtılarak TGA grafikleri elde edildi. Homopolimer ve kopolimerlerin TGA eğrilerinden hesaplanan başlangıç bozunma sıcaklıkları belirlendi.

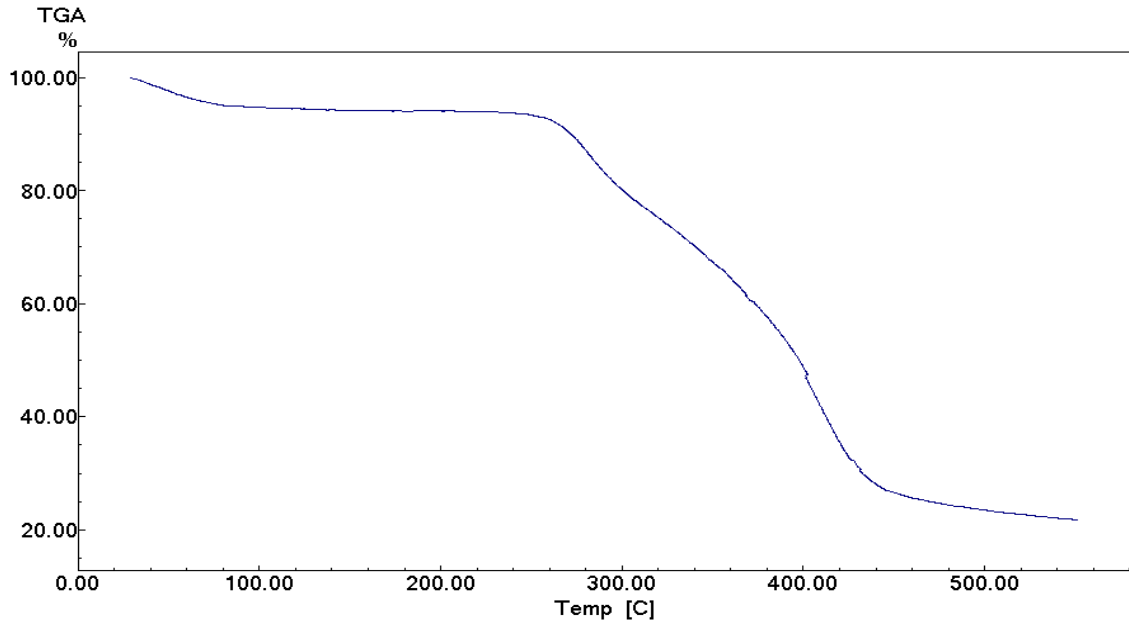
Poli(MBAOM)'ya ait TGA grafiği şekil 7.3.1'de görülmektedir. Homopolimer iki basamaklı bir bozunma eğrisi vermiştir. 1. bozunma basamağı 280 °C' de başlamış olup 300 °C civarında sonlanmaktadır. 2. bozunma ise 340 °C 'de başlayıp 440 °C civarında birmektedir. Homopolimere ait termogramdan %50 kütle kaybının olduğu sıcaklık

değeri ise 385 °C olarak belirlenmiştir. Ayrıca homopolimerin 500 °C' de bırakmış olduğu artık miktarı ise % 24 civarındadır. Poli(GMA) için başlangıç bozunma sıcaklığı 184 °C ve 500 °C'de bırakmış olduğu artık miktarı ise % 2 olarak ölçülmüştür.



Şekil 7.3.1 Poli(MBAOM)'ya ait TGA Eğrisi

Poli(MBAOM-ko-GMA)(49:51) kopolimerlerinin termal kararlılıkları da aynı şartlarda belirlenmiş olup karışımda % 51 GMA içeren kopolimere ait termogram şekil 7.3.2'de görülmektedir.



Şekil 7.3.2 Poli(MBAOM-ko-GMA) (%51 GMA) ya ait TGA Eğrisi

Bu kopolimer örneğinin başlangıç bozunma sıcaklığının 265 °C olduğu ve %50 kütle kaybının ise 380 °C civarında gerçekleştiği görülmektedir. Ayrıca örnek % 19 civarında artık bırakmaktadır. Diğer kopolimer örnekleri de incelendiğinde başlangıç bozunma sıcaklıklarının beklendiği üzere homopolimerlerin değerleri arasında olduğu görülmüştür. Literatürdeki bir çok kopolimer örneğinde de mevcut durum gözlemlenmektedir. Bir kopolimer örneğinin termal davranış karakteristiği genellikle homopolimerinkine benzemektedir.

8. SONUÇ

Çalışmamızda öncelikle yan dalda tiyazol halkası ve metoksi grubu içeren yeni bir metakrilat monomer (MBAOM) ve homopolimeri sentezlendi. Yapılan literatür araştırmasında tiyazol halkası içeren benzer metakrilamit monomer ve polimerlerinin sentezlendiği görülmüştür. Ancak hem tiyazol halkası hemde metoksi grubu ihtiva eden metakrilatlar mevcut değildir. Bizim çalışmamızda ise ilk defa metoksi substitüe aril amit bazlı tiyazol halkası taşıyan bir metakrilat sentezlenmiştir. Monomer ve polimerlerin yapısı IR ve NMR gibi spektroskopik metodlarla karakterize edilmiştir. MBAOM monomerinin kopolimerizasyon özelliklerini incelemek üzere çeşitli bileşimlerde MBAOM monomeri ile ticari bir monomer olan glisidil metakrilat (GMA) monomeri'nin 65 °C'de 1,4 dioksanda serbest radikal polimerizasyonu ile kopolimerleri sentezlendi. Kopolimer bileşimi elementel analiz yardımı ile MBAOM monomerinde bulunan azot oranından yararlanarak belirlendi. Kopolimerlerin reaktivite oranları FR ve KT metodları ile tayin edildi. MBAOM monomerinin daha reaktif olduğu bu yüzden kopolimerlerin MBAOM yönünden zengin olduğu sonucuna varıldı. GMA monomerinin $1/r_1$ değerine bakıldığında daha çok diğer monomeri katma eğiliminde olduğu görülmektedir. $r_1.r_2$ değerinin sıfıra yakın olması bu kopolimerizasyon türünün seçenekli olduğunu göstermektedir. TGA eğrilerinden MBAOM homopolimerinin GMA homopolimerinden daha stabil olduğu görüldü. Bunun nedeni yine MBAOM molekülleri arasında NH gruplarından kaynaklanan hidrojen bağları olduğu söylenebilir. Ayrıca kopolimerdeki MBAOM içeriği arttıkça beklendiği gibi kopolimerlerin termal kararlılığının arttığı görülmüştür. Elde edilen tüm sonuçların literatürdeki metakrilat kopolimeri için elde edilen gerek monomer reaktivite oranları gerekse termal kararlılık değerleri ve yorumlarıyla örtüştüğü görülmektedir.

9. KAYNAKLAR

- Baysal, B. (1994). Polimer Kimyası, Genişletilmiş 2. baskı, Orta Doğu Teknik Üniversitesi, Ankara.
- Akar, A. (1981). Polimer Kimyasına Giriş, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Yayınları, İstanbul.
- Akoyalı, G. (1993). Polimer Ders Notları, Ankara.
- Erol, İ. (2002). 1,2,3,4-Tetrahidronaftalin, Mesitilen Halkaları içeren 1,3 Trisübstitüe Siklobütan Ketoetil Metakrilat Monomer ve Polimerlerinin Sentezi Karakterizasyonu, Doktora Tezi, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Elazığ.
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S. (1992). Organik Kimya, Çeviri: Tahsin Uyar, 1.Baskı, Güneş Kitapevi, Ankara.
- Akar, A. (1981). Polimer Kimyasına Giriş, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi yayımları, İstanbul.
- Saçak, M. (2002). Polimer Kimyası, Gazi Kitapevi, Ankara.
- Kurbanova, R. (1995). Polimer Kimyası Deneyle ve Analizler, Selçuk Üniversitesi Yayınları, Konya
- Brantley, E., Trapani, V., Alley, M. C., Hose, C. D., Bradshaw, T. D., Stevens, M. F. G., Sausville, E. A., Stinson, S. F. (2004). Fluorinated 2-(4-amino-3methylphenyl) benzothiazoles Induce Cyp1a1 Expression, Become Metabolized, and Bind To Macromolecules in Sensitive Human Cancer Cells. Drug Metabolism and Disposition, **32**: 392-1401.

- Khan, K. M., Rahim, F., Halim, S.A., Taha, M., Khan, M., Perveen, S., Haq, Z., Mesaik, M. A., Choudhary, M. I. (2011). Synthesis of novel inhibitors of bglucuronidase based on benzothiazole skeleton and study of their binding affinity by molecular docking, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **19**: 4286–4294.
- Joule, J.A.& Mills, K., (2000). *Heterocyclic Chemistry*, Blackwell Science. UK.
- Choi, S., Park, H., Lee, S., Kim, S., Han, G., Choo, H., (2006), Solid phase combinatorial synthesis of benzothiazoles and evaluation of topoisomerase II inhibitory activity, *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **14**: 1229-1235.
- Bolelli, K. (2007). Bazı Yeni 2-[4-(4-Sübstitüebenzamido/Fenilasetamido) Fenil] Benzotiyazol Türevlerinin Sentez, Yapılarının Aydınlatılması ve Mikrobiyolojik Aktivite Çalışmaları. Yüksek Lisans Tezi, Ankara Üniversitesi Sağlık Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Güngör, T. T., Fouquet, A., Eulon, J. M., Provost, D., Cazes, M. vd. (1992). Cardiotonic agents. Synthesis and cardiovascular properties of novel 2 arylbenzimidazoles and azabenzimidazoles, *Journal of Medicinal Chemistry* **35**: 4455-4463.
- Chen, C., Chen, Y.-J. (2004). Liquid-phase Synthesis of 2-Substituted Benzimidazoles, Benzoxazoles and Benzothiazoles. *Tetrahedron Lett.*, **45(1)**: 113115.
- Shi, D., Bradshaw, T., Wrigley, S., McCall, C., Lalieveld, P., Fichhtner, I. and Stevens, M. (1996); Synthesis of 2-(4-aminophenyl)benzothiazoles and evaluation of their activities against breast cancer cell lines in vitro and in vivo. *Journal of Medicinal Chemistry* **39**: 3375-3384.
- Golomba, L., Jaschenko E., Gulbe A., Shestakova I., Abele E., (2012). Synthesis and evaluation of 2-benzothiazole formamidoximes as novel class of cytotoxic agents, *Heterocyclic Letters*, **2(4)**: 479-484.

Catalano, A., Carocci, A., Defrenza, I., Muraglia, M., Carrieri, A., Bambeke, F. V., Rosato, A., Corbo, F. (2013). 2-aminobenzothiazole derivatives: Search for new antifungal agents, *European Journal of Medicinal Chemistry*, **64**: 357-364.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Ahmet GÜLDİKEN
Doğum Yeri ve Tarihi : Karşiyaka – 29.08.1991
Yabancı Dili : İngilizce
İletişim (Telefon/e-posta) : 0(531) 514 06 86 / ahmet-guldiken@hotmail.com

Eğitim Durumu (Kurum ve Yıl)

Lise : Karşiyaka Teknik Lisesi (2005-2009)
Lisans : Afyon Kocatepe Üniversitesi, Kimya Bölümü,
(2010-2014)

Çalıştığı Kurum/Kurumlar ve Yıl :

Ocak 2015-Kasım 2016 : Ölmezoğlu Yemek Fabrikası (Şuhut/AFYON) -
Sorumlu Yönetici
Aralık 2016-Eylül 2017 : 2.Ordu Gıda Kontrol Mfz.K.lığı (MALATYA) -
Kimya Lab.Sb.